パルプ懸濁液中でのフロキュレーションのフラクタル解析 — 一步留り向上剤の影響 —

三菱製紙(株)中央研究所 鍛治裕夫, 門間憲司, 桂 徹

Fractal Analysis of Flocculation in Suspensions : Effect of Retention Aids

H. Kaji, K. Monma and T. Katsura
Mitsubishi Paper Mills, Ltd.

A number of factors affect flocculation. The influences on flocculation by these factors have been estimated by the coefficient of variation of the transmitted light intensity or gray level and the distribution of floc size. These factors affect not only the floc size distribution but also the shape of flocs. It was found that the fractal dimension can express the floc shape of areas which vary from 1 mm^2 to 300 mm^2 .

The energy given to a pulp slurry on a paper machine can be divided into two processes : one used to weaken and/or activate the network and rupture the flocs, the others used to build-up the flocs. As the floc formation proceeds, the shape of flocs tends to become simpler. On the other hand, as the dispersion proceeds, the shape of flocs tends to be more complicated. The shape of flocs is a result of the equilibrium of the forming and dispersion processes. When we compare single and dual system in retention aid, the flocs in dual system have simpler shape and smaller average floc size than single system at the same level of coefficient of variation. The difference in behavior of floc size distribution and floc shape against the shear force may be caused by the difference in the mechanism of flocculation. The shape of the floc is a good index to describe the conditions of the slurry such as the distribution of floc size and the coefficient of variation.

Keywords : Flocculation, Image analysis, Fractal dimension, Floc size distribution, Single system, Dual system.

1. 緒 言

地合の良好な紙を製造する上では、パルプスラリー中のパルプ繊維のフロキュレーションをコントロールすることは重要なことである。製造上における様々な因子がパルプ繊維のフロキュレーションに影響を与えるということはよく知られていることであり、これらの因子がどのようにパルプ繊維のフロキュレーションに影響を与えるかを知る為には、定量的な評価法が必要である。すでに、多くの報文の中でパルプ繊維のフロキュレーションを評価し、制御する方法について検

討、議論されてきた^{1,2,3)}。

最近になって、フロキュレーションにも大きく分けて以下の3つのタイプがあると考えられるようになってきた。

- ① 繊維のフロキュレーション
- ② 填料や微細繊維のフロキュレーション
- ③ 填料や微細繊維の繊維への吸着

これら3つのタイプのフロキュレーションは、その形成機構の観点からみて異なっている⁴⁾。これらの理論に加えて、Steen⁵⁾はフロクの形成と離解の平衡としてフロキュレーションの機構を詳細に述べている。彼はフロキュレーションと様々なスケールでの乱流エネルギーとの間に関係があることを示している。

一般に“凝集”においては、異なる凝集過程は異な

¹'92 PAN-PAC PPTC ('92.9.8~10, 於東京) で講演したものの一部加筆した。

る粒径サイズ分布や異なる形態を有する凝集物を生み出す⁶⁾。我々は前報においてフラクタル次元を使ってフロクの複雑な形態を表現することが可能であり、フロクの形態に関してフラクタル次元とフロクのサイズ分布は、フロクの形成過程と離解過程との間での平衡によって決まることを報告した⁷⁾。

一方、歩留り向上剤に関しての技術に関しては、めざましい進歩があり、数多くの種類の歩留り向上剤が開発されてきた⁸⁾。そしてこれらの歩留り向上剤は、シングルシステムとデュアルシステムの二つに大別される。

シングルシステムにおいては、アニオン性かカチオン性のポリマーが使用されるが、主にこれらポリマーによる橋架け効果によってフロキュレーションが起こる。シングルシステムにおいて生成された大きく且つ強く結合したフロクは、水力学的な剪断力に対してある程度耐える。しかしながら、これらフロクが一旦破壊されると、再びフロク化する能力は著しく低下してしまう。

デュアルシステムにおいては数多くの組合せが使われている。これらの中で、我々はアライドコロイド社によって開発された“ハイドロコールシステム（ポリマー／ベントナイトシステム）”について本報告の中で取り扱うことにした。通常、適度に電荷をおびた高分子量のカチオン性ポリアクリルアミドが0.04～0.10%、高膨潤性のベントナイト（表面積が400～800 m²/g）が0.20～0.40%添加される。この“ハイドロコールシステム”の詳細なメカニズムについてはあまり述べられていないが、一般に以下のような2段階の過程をふまえて歩留り向上剤としての効果を発揮すると考えられている。最初に、ポリマーによる橋架け効果によってフロクがつくられる。これらのフロクはファンポンプなどでの高剪断力によって破壊されて小さなカチオン性の“マイクロフロク”を生成する。次に添加されたベントナイトと“マイクロフロク”上のポリマーとの間で結合が生じ再フロク化がすすむ。

このように、シングルシステムとデュアルシステム（“ハイドロコールシステム”）との間でのフロク生成の機構に大きな差がある。本報告においては、フロクの生成機構が異なると考えられているこれら歩留り向上剤が様々な剪断力下で生成するフロクの形態にどのように影響するかを検討したので報告する。

Fig. 1 Schematic of the flocculation measurement system.

2. 実 験

2.1 実験装置

本実験においては、Ebeling ら^{1,2)}が使用した実験装置と同じような装置を使用した。装置の概略図を図1に示す。前報において示したように、パルプスラリーはポンプを使ってスラリータンクからホモジナイザーに送られる。ホモジナイザーは同心の二つの円筒によって構成されている。外筒は固定されており、内筒の方はスラリーの流れ方向に対して反対の方向に回転するようになっており、内筒の回転速度をかえることで、スラリータンクから送られてきたパルプスラリーに任意の大きさの剪断力をこのホモジナイザーで与えることができる。本実験においてはシェアーをおおよそ次式で近似できると仮定した。

$$\text{シェアー} = Vc / (\text{内筒と外筒の間隙}) \quad \cdots \cdots (1)$$

上式において Vc は内筒の周速度を示しており、内筒と外筒の間隙は 3.0 mm である。

ホモジナイザーにおいて剪断力を与えられた後、パルプスラリーは透明なアクリル製観察セルを流れていく。測定精度をあげる為に以下のような改良を測定装置に施した。

- ・観察セルの間隙を 3.5 mm にした。
- ・異なる剪断力が与えられるように、内筒の回転速度がかえられるようにした。
- ・観察セル内で外壁に近い部分の流れが遅れぎみになるので、観察セル内での流れかたを均一にする為に、図2に示すようなガイダーを観察セルに付けた。
- ・電磁流量計を設置して、観察セル内でのスラリーの流速が一定になるようにした。

Fig. 2 Schematic of the observation cell.

2.2 フロキュレーションの測定

フロキュレーションを測定する為に本報告においては2つの測定法を用いた。一つめの方法ではレーザー光の透過強度の変動を測定した。二つめの方法ではCCDカメラと画像解析装置を使って測定した。

レーザー光変動法

我々は以前、半導体レーザー装置を使った際に、パルプスラリーの濃度と次式で定義される見かけの透過度Aとの間に直線関係があることを報告した⁷⁾。

$$A = (\log(I_f) / \log(I_w)) \quad \dots\dots(2)$$

If: スラリーが流れた時のレーザーの透過強度

Iw: 水だけが流れた時のレーザーの透過強度

半導体レーザー装置を使用した理由としては、装置自身が①安価であること、②光学系の調整がしやすいこと、③レーザー強度と実際のスラリー濃度との関係が単純であったことが挙げられる。半導体レーザー装置はホモジナイザーの出口から70 cmはなれた所に設置した。半導体レーザー装置の検出器のデータ取り込み速度としては2.0 msであった。観察セル内でのパルプスラリーの平均流速は0.5 m/秒であった。

半導体レーザー装置の信号から計算されたパルプスラリーの濃度変動係数(COV)をフロキュレーションの指標として用いた。

CCD-画像解析法

フロキュレーションを測定する方法として、CCDカメラと画像解析装置を使う方法も用いた。アクリルセル内のフロクの写真はCCDカメラ(キャノンRC-701)を使ってシャッタースピード1/2,000秒で撮影された。フロクを撮影した撮影領域は、ホモジナイザーから70 cm離れた地点であり、図3に示すように均一に照明するようにした。

Fig. 3 Schematic of the lighting condition.

Photo. 1

Photo. 2

フロクの画像は画像解析装置(ニレコ製 Luzex 1000)に送り、256階調をもつ512×512画素のデジタル画像へ変換した(写真1)。計測領域としては40×40 mmの範囲について行うことにした。この計測領域について輝度レベルの度数分布と平均輝度レベルを計算し、写真1に示したようなデジタル画像を写真2に示したような2値画像が得られた。この2値画像中には1画素からなる小さな粒子が残るが、これら粒子はフィルター処理によって除去した。以上述べたような

画像処理を経て得られた粒子を本報告では“フロック”と定義した。フロックの「フラクタル次元」を計算する為にそれぞれのフロックの面積 S_n と周囲長 X_n を 1,000 個以上のフロックについて測定した。

フロックのフラクタル次元の計算

フロックの外縁における形態の複雑さに関するフラクタル次元を計算する為には、以下のような手順によって計算を行った。そもそも「フラクタル次元」という言葉は Mandelbrot によって海岸線の複雑さを定量化する為に提唱された⁹⁾。後に彼は多くの物理的現象、数学的解釈とフラクタルの挙動との関係について研究した。フラクタル次元の重要な特徴としては「自己相似性」である。フラクタル次元の計算方法についてはいくつかあるが、本報告においては「周囲長×面積」関係を使った計算方法を用いた。

パルプフロックの形態についてのフラクタル次元 D は次式の関係によって計算された。

$$S_n^{1/2} \propto X_n^{1/D} \quad \dots\dots(3)$$

ここで S_n は個々のフロック粒子の面積である。一方、 X_n は個々のフロック粒子の周囲長である。上式の関係が成り立つ場合、 $\log(S_n)$ と $\log(X_n)$ とをプロットすると両者の間には直線関係が見いだせる。最小自乗法によって求められた $\log(S_n)$ と $\log(X_n)$ との間に認められる直線の傾き a とパルプフロックの形態についてのフラクタル次元 D との間には以下のような関係が成り立つ。

$$D = 2/a \quad \dots\dots(4)$$

2.3 原料の調成

歩留り向上剤がフロックの形態にどのように影響するかを調べる為に 2 つの実験を行った。

PAM の分子量の影響

3 種類の同じ電荷密度をもった、分子量の異なる(分子量=100 万, 500 万, 1,000 万) カチオン性ポリアクリルアミド (PAM) を歩留り向上剤として使用した。これら歩留り向上剤を使用する条件としては、糸内のゼーター電位を -3.0 mV 付近にする為に、0.50% の LBKP (CSF=450 ml) のパルプスラリーに対パで 1.0% のカチオン化澱粉を事前に添加した。このようにカチオン化澱粉を添加することで、歩留り向上剤が最も効果的に作用するようにした。これら歩留り向上剤はホモジナイザー直前で連続的に添加した。これら歩留り向上剤の添加量は 100 ppm であった。

シングルシステムとデュアルシステムの比較

シングルシステムとしては分子量=1,000 万のカチオン性ポリアクリルアミドを歩留り向上剤として使用した。デュアルシステムとしてはカチオン性ポリアク

リルアミドと変性ベントナイトを歩留り向上剤として使用した。これら歩留り向上剤を使用する場合には、0.50% の LBKP (CSF=450 ml) のパルプスラリーに対パで 1.0% のカチオン化澱粉と対パで 2.5% の軽質炭酸カルシウムをチェストで添加した。

シングルシステムにおいては 100 ppm の歩留り向上剤をホモジナイザー直前で連続的に添加した。

デュアルシステムにおいてはカチオン性ポリアクリルアミドをチェストで 150 ppm と 225 ppm 添加した。600 ppm の変性ベントナイトはホモジナイザー直前で連続的に添加した。

3. 結果および考察

3.1 フラクタル次元の計算

図 4 はフロックの面積 S_n と周囲長 X_n との関係について示したものである。 $\log(X_n)$ と $\log(S_n)$ の間には直線関係が見られた。式(2)は無限の範囲で適用できるはずであるが、様々な物理現象への適用を考える場合には、フラクタル次元の適用できる範囲を考えなければならない¹⁰⁾。本研究においてはフラクタル次元が適用できるフロック面積の範囲としては $1 \text{ mm}^2 \sim 300 \text{ mm}^2$ の間であった。

3.2 他の形状係数との比較

フラクタル次元と他の形状を表現する為の指数との比較を行った。例えば以下のような形状係数 S が粒子の形態の複雑さを表す指標としてしばしば使われるが、

$$S = (\text{フロックの周囲長})^2 / \{4\pi \times (\text{フロック面積})\} \quad \dots\dots(5)$$

図 5 に示すように、このような形状を表現する指標はフロックの面積に依存している。一方、フラクタル次元については、図 4 に示すようにフロックの面積と

Fig. 4 The relationship between floc area and floc perimeter.

Fig. 5 The relationship between floc area and shape index.

は独立した表現方法であることがわかる。このように、従来使用されていたような形状を表現する指標では複雑な凝集体の形態を表現しきれないことがわかる。

3.3 歩留り向上剤の影響 (シングルシステム)

図6は濃度変動係数 (COV) に対しての歩留り向上剤の影響を示したものである。非常に低い剪断力下ではポリアクリルアミドの分子量が上がるにつれてフロキュレーションが進む。しかしながら、剪断力が大きくなるにつれて分子量によるフロキュレーションの差が小さくなっていく。

図7はフロックの形態のフラクタル次元に対しての歩留り向上剤の影響を示したものである。非常に低い剪断力下ではポリアクリルアミドの分子量があがるにつれて、フロックのフラクタル次元は低下する。この場合、高分子量のポリアクリルアミドは強い凝集力を

Fig. 6 The effect of PAM with different molecular weights on floc formation under various shear rates.

Fig. 7 The effect of PAM with different molecular weights on the floc formation under various shear rates.

示し、微細繊維や填料と繊維との間に強い凝集力を生み出す。このようなフロックに剪断力が与えられるとフロックの外縁でフロックをつくらうとする動きとフロックを壊そうとする動きの競争反応が始まり、様々な形態をもったフロックがつくり出される。

更に我々はフロックサイズの分布についても測定した。

図8は同じ添加量で異なる分子量をもったポリアクリルアミドを添加した時のフロックサイズの分布の変化を示したものである。異なる分子量のポリアクリルアミドを添加した場合、フロックの面積は1mm²

Fig. 8 The change of floc size distribution by the addition of PAM with different molecular weight.

～300 mm²の間で大きく変化した。分子量の大きいポリアクリルアミドを添加する程、フロックサイズの分布が広がっていく（凝集が進み、大きいフロックが成長していく）。

一方、図9に示すように、高分子量のカチオン性ポリアクリルアミドを含むスラリーに剪断力が与えられると上記とは反対の傾向が見られる。剪断力が大きくなると、フロックの破壊は大きなフロックの破壊から小さなフロックの破壊へと移行する。このことは、剪断力が増加するにつれて、スラリー内により小さな渦が生じることによって引き起こされたと考えられる。即ち、スラリー内に存在する渦の強さもさることながら渦の分布も変化したと思われる。これらの渦は繊維や微細繊維が凝集したフロックをとき解し破壊していく。この段階で様々なスケールでフロックをつくろうとする動きとフロックを破壊しようとする動きの競争が起きていると考えられる。

次に図10はシングルシステムにおける濃度変動係数(COV)とフロックの形態に対するフラクタル次元との関係についてプロットしたものである。歩留り向上剤の分子量が異なり、凝集力が異なっても、歩留り向上剤の種類に関係なく濃度変動係数とフロックの形態に対するフラクタル次元の間には直線関係が見られた。このことは、分子量の異なるカチオン性ポリマーによる歩留り機構が程度の差はあるものの（凝集力の差はあるものの）、同じ歩留り機構でこれら異なる種類のポリマーが作用していることを示唆している。

3.4 シングルシステムとデュアルシステムの比較

図11はシングルシステムとデュアルシステムでの濃度変動係数(COV)に対する歩留り向上剤の影響に

Fig. 9 The change of floc size distribution under various shear force (PAM m.w.=10 million; the dosage 100 ppm).

Fig. 10 The relationship between COV and FD in the case of cationic-PAM. (the dosage : 100 ppm)

Fig. 11 The change in floc formation under various shear rate with dual system.

について示したものである。この実験においては、「実験」の項でも述べたように、0.50%のLBKPのスラリーの中に対パルプ2.5%の軽質炭酸カルシウムを含んでいる。シングルシステムおよびデュアルシステムにおいてもホモジナイザーから与えられる剪断力に対して同じような挙動を示した。デュアルシステムにおいては、予想どおりカチオン性ポリマーの増量によって濃度変動係数が大きくなった（即ちフロック化が進んだ）。本実験においては、シングルシステムにおいて100 ppmのカチオン性ポリアクリルアミド（分子量=1,000万）を使用した場合とデュアルシステムにおいて225 ppmのカチオン性ポリアクリルアミド+600 ppmの変性ベントナイトを使用した場合がほぼ同じ濃度変動係数を示した。

Fig. 12 The change in Fractal dimension under various shear rate with dual system.

図12はシングルシステムとデュアルシステムでのフラクタル次元に対する歩留り向上剤の影響について示したものである。ホモジナイザーからの剪断力が増加するにつれてシングル、デュアルシステム共にフラクタル次元が増加する傾向にあるが、シングルシステムの方が、剪断力に対する変化の度合いが大きい。

図13は両リテンションシステムの濃度変動係数とフラクタル次元との関係について比較した結果である。まず、シングルシステムにおいては図10で見られたのと同じような傾向が見られる。しかしながら、填料として軽質炭酸カルシウムを含んだスラリー系でのフロックは図10におけるLBKPのみのスラリー系のフロックに比べ、同じ濃度変動係数 (COV) レベルでの

Fig. 13 The comparison between single and dual system.

フロックの形態がより単純であること（即ちフロックの形態のフラクタル次元が低いこと）がわかる。このことは、填料のように非常に細かい粒子がフロックを構成する要素として含まれると、繊維と繊維の絡まったフロックの間隙を填料が埋めるようなフロック構成される為と考えられる。

一方、デュアルシステムをシングルシステムと比較した場合には、デュアルシステムのフラクタル次元は、シングルシステムのように濃度変動係数の変化に対してのフラクタル次元の変化がそれほど大きくない。この理由としては、シングルシステムとデュアルシステムでの歩留りシステムの機構の差が考えられる。シングルシステムにおいては、フロキュレーションがポリマーの橋架け効果によって支配的に引き起こされ、剪断力が与えられると、微細繊維や填料をはじめ繊維がフロックの外縁から引きちがれていく。デュアルシステムにおいては、予め高剪断力下にさらされた“マイクロフロック”が、マイクロフロック上にあるポリマーと変性ペントナイトの間で改めて再フロック化する機構をとっている。デュアルシステムのようにフロックを構成している単位がある程度“グループ化”していると、フロックの形態も剪断力によって大きく変化しないのではないかと考える。

更に、図14及び図15は同じ濃度変動係数でのフロック面積の累積確率密度曲線である。これらの結果から、デュアルシステムの方がシングルシステムに比べて剪断力の大きさによらず、比較的細かいフロックをつくる事がわかる。

Fig. 14 The comparison of floc size distribution between single and dual system. (at tangential velocity 0.5 m/min)

Fig. 15 The comparison of floc size distribution between single and dual system. (at tangential velocity 235.6 m/min)

4. 結 論

本実験により、フラクタル次元を使うことでパルプフロクの複雑な形態を表現することが可能であることがわかった。フロクのフラクタル次元およびフロクの粒子分布が、フロクの生成過程とフロクの破壊過程がどのように平衡に達したかによって影響されることがわかった。

歩留り向上剤の中でシングルシステムとデュアルシステムを同じ濃度変動係数レベルで比較した場合、デュアルシステムで出来るフロクの方が、より小さい平均粒子径で、より形態の単純なフロクを形成することがわかった。スラリーに与える剪断力を変化させた時の濃度変動係数とフラクタル次元の関係がシングルシステムとデュアルシステムで異なる理由としてはフロキュレーションの生成機構が異なる為と考えられる。

将来的には従来使用されている濃度変動係数を使っ

た解析に加え、フロクの形態解析を加えることで、紙の製造工程をより巧みにコントロールすることが可能になると考えられる。

参考文献

- 1) Jokinen, O. and Ebeling, K., Paperi ja Puu, "Flocculation Tendency of Papermaking Fibers" No. 5 : 317 (1985)
- 2) Jokinen, O. and Palonen, H., Paperi ja Puu, "Interdependence of Retention and Formation in the Manufacture of SC Paper" No. 11 : 801 (1986)
- 3) Takeuchi, N., et al., Japan Tappi Journal, "Research and Development of high consistency forming (1)" 42 (3) : 61 (1988)
- 4) Versluijs, R., Paper Technology, "Controlling the Flocculation of Fibers and Fillers" July : 18 (1990)
- 5) Steen, M., Trans. of 9th Intl. Fundamental Research Symp. (Vol. 1), Bz. Pap. Board Ind. Fed., London, 251 (1989)
- 6) Aratani, T., Kagaku Kougaku Ronbunshu, "Evaluation of Floc Form by Fractal Dimension", 14 (3) : 395 (1988)
- 7) H, Kaji, K, Monma. and T, Katsura., 1991 International Paper Physics Conference Proceedings Book 1 "Fractal analysis of flocculation in pulp suspension (I)" : 291 (1991)
- 8) R. I. S. Gill, Paper Technology, "Developments in retention aid technology", August : 34 (1991)
- 9) Takayasu, H., "Fractal", Asakura Shoten Ltd., Tokyo, 1986
- 10) Turcotte, L., Ann. Rev. Fluid Mech., "Fractals in Fluid Mechanics", 20 : 5 (1988)