フローテーション法脱墨剤の開発 —脱墨機構に関する考察—

ライオン株式会社 正水孝二, 田井雄二, 萩原雅明, 浮海紀之

Development of Deinking Agents for Flotation Systems

Kohji Masamizu, Yuji Tai, Masaaki Hagiwara and Toshiyuki Ukigai
Lion Corporation

Following the recent worldwide demand for high-quality recycled pulp, the technology for deinking equipment and deinking agents has made remarkable progress.

Particularly, there is a great demand for new, efficient deinking agents designed for state of the art equipment coming into use by various paper manufacturers.

In response to this demand, a laboratory evaluation method was developed to measure deinking agent efficiency. By introducing the concepts of ink removal energy in the pulping process, agitation Reynolds number and gas-liquid ratio in the flotation process, a method capable of providing experimental conditions suitable to represent actual mill systems was achieved. Using this evaluation method, new deinking agents were developed having excellent ink removal and ink collection efficiency and rapid foam collapse after flotation. By utilizing the developed evaluation method and controlling the addition of alkyleneoxide to a high alcohol, the above-mentioned properties can be fitted to individual mill systems. Newly developed high-alcohol-type EOPO copolymers (single-chain type) are compared to fatty acid and oil & fat type EOPO copolymers (double-chain type) using the described laboratory method.

1. はじめに

脱墨処理技術は省資源、省エネルギーだけでなく、森林資源保護に代表される地球環境問題と都市ゴミに代表される廃棄物問題からも、古紙を利用しようという動きが広まり世界的に注目されている技術である。古紙リサイクルを一層促進させるためには、新聞用紙への古紙配合率の増大及び上質紙への高度利用が不可欠であり、そのため高品質再生パルプが求められている。この要求を満たすためには、各製紙メーカーの装置特性に最適な機能を有する脱墨剤の選定が重要である。そこで、離解工程ではインキ剥離エネルギーという新しい指標を、また、フローテーション工程では攪拌レイノルズ数と気液比の概念を導入し、実機と相関

性の高いラボ評価方法を確立した。さらに、この評価法を用いて、高級アルコールへのアルキレンオキサイドの付加構造を規制することにより、インキ剥離性、インキ捕集性及びフローテーション後の泡切れ性に優

1994 Recycling Symposium ('94.5.18 於ボストン)で発表したものを TAPPI Press の了解を得て掲載した。

Table 1 Deinking Trend in Japan

Item \ Year		1970	1980	1990
Waste Newspaper	Basis Weight (g/m ²)	52	49	46
	Ledger	Little	→	→ Much
	Printing Method	Letter Press	→ Letter Press/Offset	→ Offset
	Ink Removal Property	Easy	→	→ Difficult
Equipment	Pulper/Kneader Mechanical Power	Weak	→	→ Strong
	Flotator Amount of Foam	Low	→	→ High
Deinking Agent		Conventional Anionic Type Fatty Acid Oil & Fat Type EOPO Conventional Nonionic Type High-Alcohol Type EOPO		

れた新しいタイプの脱墨剤を開発した。

本報では最近開発した新規高級アルコール系 EOPO 体 (1 鎖型) と汎用の脂肪酸及び油脂系 EOPO 体 (2 鎖型) の界面特性を種々比較検討し、興味深い知見が得られたので報告する。

2. 日本における脱墨の動向

日本における脱墨を取り巻く環境変化を整理し表 1 に示した。脱墨される古紙は新聞が主であり、新聞の印刷形式、印刷インキの動向としては、より早くより美しい印刷へ、また手の汚れない新聞を目指して、より強くインキがパルプ繊維に付着する印刷へと向かっている。特にここ 10 年間に活版からオフセット印刷へとほぼ完全に移行した。これに伴って設備はパルパーやニーダーなどの機械力が強くなっている。またフローテーターは剥離したインキを効率よく除去するために、高発泡タイプの機種が種々開発されている。脱

墨剤はインキ剥離性とインキ捕集性に優れ、しかもフローテーション後の泡切れ性の良いものが要求されている。これを満たすため脱墨剤は汎用アニオン、汎用非イオンから脂肪酸、油脂 EOPO 体になり、さらに高級アルコール EOPO 体へと移行している。

3. 実機に相関するラボ評価方法

フローテーション法脱墨工程は図 1 のようになっており、脱墨剤が最も関与する処理工程は離解工程とフローテーション工程である。離解工程での脱墨剤の作用はパルパーの中に古紙とアルカリを加えて攪拌し、古紙からインキを剥離することである。つまり、脱墨剤にはインキに対するぬれ性、浸透性及び乳化分散性等の界面特性が要求される。フローテーション工程での脱墨剤の作用は、古紙から剥離された微細インキを適度な大きさのインキ集合体として、泡界面に吸着させ、フロースとして系外へ除去させることである。つま

Fig. 1 Deinking Process

Fig.2 Development of Deinking Agent

り、インキ同士の凝集性を高める界面特性が要求される。なお、インキ除去工程でこのようにパルプスラリー中に空気を吹き込むフローテーション法の他に、大量の水を使い希釈・脱水することにより、剥離したインキを除去する洗浄法がある。両者を比較すると、フローテーション法の方が①パルプの歩留りが良い②コストが安い③使用する水の量が少ないなどの利点がある。

脱墨剤開発のアプローチ方法は、図2に示すようにユーザーの要求する紙の品質、使用する脱墨処理設備の機能及び操業状態を十分に把握することから始まる。薬品メーカーとしては、界面科学的アプローチ法により要求品質に対応した界面特性を把握し、その特性を最大限に発揮する脱墨剤の分子設計に重点を置いている。その研究の手法は将来においても変わらない。しかしながら、工場における実機性能評価では、必ずしも期待通りの性能が得られずに目的を達成できない場合があった。そこで、各工場・ラインの脱墨設備の機能と特性に合わせ、最適な脱墨剤を提供するという薬品メーカーの立場から、実機における処理工程の化学

工学的解析を充分に行い、実機を精度良く再現したラボ評価方法を確立した。そして、界面化学と化学工学的手法の両面から高性能脱墨剤の開発及び選定を行っている。そのため、離解工程にはインキ剥離エネルギーという新しい概念を導入した。パルプ単位当たりのインキの剥離に消費されるインキ剥離エネルギーが実機とラボで同一なら、インキ剥離量も等しくなると仮定してラボの処理時間を調整している。インキ剥離エネルギーとは原料古紙からインキを剥離するエネルギーと定義し、このエネルギーを算出するには、パルパーにおけるエネルギー収支を明らかにする必要がある。パルパーにおけるエネルギー収支は図3のように表わされる。電動モーターなどからパルパーに供与された動力エネルギーは、①インキ剥離エネルギー、②パル

Fig.3 Energy Balance in Pulper

Fig.4 Ink Removal Energy

Fig.5 Relationship between Pulper Retention Time and Ink Removal Energy

プスラー温度上昇エネルギー、③装置温度上昇エネルギー、④放熱エネルギーの4種類のエネルギーに変換されて消費される。これらのエネルギーの値を計算することで、インキ剥離エネルギーを算出している。図4にはこれらのエネルギーの測定値から計算されたインキ剥離エネルギーを示した。1例として、図5に示すようにパルパーの実機での処理時間14分が、インキ剥離エネルギーを一定にすることにより、対応するラボ装置での処理時間が8分となる。

次にフローテーション工程では、実機とラボの攪拌レイノルズ数と気液比が同一ならばインキ捕集量も等しくなると仮定し、ラボフローテーターの攪拌回転数と処理時間を調整している。1例として表2に示す。

攪拌レイノルズ数と気液比を一定にすることにより、実機の攪拌回転数300がラボでは1,875、空気流量22が0.0013、処理時間9分が5分となる。いずれにしても、脱墨工程は非常に複雑な系であり、フローテーション時の泡径などの因子を取り組んで、さらに評価の精度を高める必要がある。

4. 脱墨剤の構造と性能

これまでのラボ評価法を活用して最近開発した新しいタイプの高級アルコール系脱墨剤と汎用の脂肪酸及び油脂系脱墨剤を性能比較評価したが、その実験結果をもとに脱墨剤の構造と性能について解説する。

最初に脱墨剤開発の課題を表3に整理した。オフセットインキの増加に伴ってインキがパルプ繊維に強く付着して取れにくくなっていることと、古紙再生パルプの高度利用により、未剥離インキをより少なくするためにインキ剥離力を向上させる必要がある。一方、離解工程での装置の機械力が強くなり、剥離したインキが微細化され、フローテーション時の処理が難しくなっている。このため脱墨剤に関してはインキ捕集力を向上させる必要がある。さらに、フローテーターがインキの除去効率を高めるために高発泡タイプのものに置き変わっていること、また塗工紙の中に泡安定効果をもたらす水溶性ポリマーの使用量が増えていることにより泡切れ性が悪くなっている。そこで、実際の操業でも泡トラブルを起こすことがあり、フローテ-

Table 2 Agitation Reynold's Number (NRe) and Gas-Liquid Ratio
Agitation Reynold's Number (NRe)

$$NRe = (D)^2 \times N \times \rho \times (\mu)^{-1}$$

Gas-Liquid Ratio

G/L

	Mill	Laboratory
Agitation Reynold's Number [—]	1.2×10^6	1.2×10^6
Gas-Liquid Ratio [—]	1.6	1.6
Mixing Paddle Rate [1/min]	300	1,875
Air Flow Rate [m ³ /min]	22	0.0013
Retention Time [min]	9	5

Table 3 Development of Deinking Agents

Problem	Approach
Difficulty in Deinking Old Waste Newsprint	Improvement of Ink Removal Efficiency
	Improvement of Ink Collection Efficiency
High Foaming	Foam Collapse

Table 4 Typical Deinking Agents

	Classification	Structure
Anionic	Fatty Acid	Hydrophobic Group Carboxyl Group
Nonionic	Single Chain High-Alcohol Type	Hydrophobic Group EO/PO
	Double Chains Oil & Fat Type	Hydrophobic Group EO/PO

Fig.6 Type of Ink on Pulp Sheet

ション後の泡切れ性の改善が重要な課題の一つになっている。

現在、使用されている代表的な脱墨剤としては表4に示すようにアニオンとして脂肪酸、非イオンとして疎水基の1鎖型には高級アルコール系、2鎖型には油脂系がある。これから、この3つの脱墨剤を使用して構造と性能との関係を説明する。実験データを説明する時に、パルプシート上のインキの種類について図6に示すように未剥離インキと残インキというが、未剥離インキとは脱墨剤のインキ剥離力を観察するため離解後に十分に水洗いし、剥離したインキをすべて除去した後に残っているインキのことである。一方、フローテーション後のパルプシートに残ったインキのことを残インキという。残インキとは未剥離インキと未捕集インキの総和である。

離解工程ではインキの剥離力について解析した。具体的にはパルパーに加えられた機械力と剥離できなかった未剥離インキの量を測定し図7にインキ剥離エネ

Fig.7 Relationship between Removal Energy and Percent Area of Non-Removed Ink

ルギーと未剥離インキ面積率の関係を示した。この図のようにインキ剥離力は脱墨剤の種類によって異なり、高級アルコール系が最も強く、油脂系、脂肪酸の順になっている。特に機械力が低～中領域で高級アルコール系が優れていることがわかる。インキ剥離エネルギーは低濃度パルパー、高濃度パルパー、低濃度パルパー+ニーダー、高濃度パルパー+ニーダーの順になっており、エネルギーの数値は図の位置のレベルである。また図8にはインキ剥離エネルギー20 kcal/kgで離解した後に測定されたインキ剥離力を示した。このインキ剥離という機能を界面科学的に明らかにするために、ぬれ性、浸透力、界面張力を測定した。

まず、インキのぬれ性について測定した結果を説明する。実験としては、ガラス表面にオフセットインキを塗り、乾燥後に脱墨剤水溶液を1滴落とし、その接

Fig.8 Ink Removal Efficiency

Fig.10 Permeability

Fig.9 Wettability

触角を測定した。つまり、この接触角が大きければぬれ性が悪く、小さければぬれ性が良いことになる。図9のように脱墨剤の種類によってぬれ性に大きな差があり、高級アルコール系が最も良好であった。

第2にインキとセルロース界面への脱墨剤水溶液の浸透力を測定した。浸透力とは図10のように内部にしみ込む力で、実験としてはオフセット印刷紙面のベタ面に脱墨剤水溶液を1滴落とし、液滴が完全に内部に浸透するまでの時間を測定した。従って短ければ短い程、浸透力が強いということを示す。この実験結果でも高級アルコール系は最も浸透力が強いことがわかる。次が油脂系、脂肪酸の順になった。

第3に界面張力を測定した。界面張力とは液体／液体または液体／個体間の界面を打ち破るのに要する力で、脱墨剤にはこの界面張力を小さくする作用がある。インキとの界面張力が小さくなればなるほどパルプからはがれ易くなる。実際の界面張力の測定はスピニングドロップ法により求めた。原理は水溶液中に油滴を置き、水平管内で回転されると油滴は横に伸びて変形する。つまり、界面張力が小さくなればなるほど油滴は横に伸びる。この変形力は油滴と水溶液との2液間

Fig.11 Interfacial Tension

の界面張力とバランスし、2液間の密度差、回転の角速度、油滴径より求められる。この実験では油滴にインキ成分の一つであるアマニ油を用い、アマニ油に対する界面張力を測定すると、図11のように高級アルコール系が最も小さく、ついで油脂系、脂肪酸の順になった。図12はアマニ油に対する界面張力とインキ剥離力との関係を見たものであるが、このように極め

Fig. 12 Relation between Interfacial Tension and Ink Removal Efficiency

Measurement

Ink Particle : Dried Powder of Offset Ink (<40 μ)
 Consistency : Deinking Agent / Alkali Salt = 40/200ppm
 Temperature : 25°C

Fig. 15 Zeta-Potential

Fig. 13 Ink Collection Efficiency

Fig. 16 Relationship between Zeta-Potential and Ink Collection Efficiency

Fig. 14 Zeta-Potential

て高い相関が得られている。

フローテーション工程ではインキの捕集力を解析した。この工程でパルプスラリーは希釈され、脱墨剤は微細な剥離インキを泡の気液界面に凝集・付着させ適度な大きさにして、インキを系外に除去する作用がある。図 13 は脱墨剤の種類とインキ捕集力との関係を見たもので、インキ捕集力は脂肪酸が一番強く、次の

で高級アルコール系、油脂系の順になっている。このように前記した剥離力とは挙動が異なっている。

ここで再びインキ捕集という機能を界面科学的に明らかにするためにゼータ電位を測定した。ゼータ電位は溶液中における粒子表面の電位のことで粒子の帯電状態を示す。図 14 に示すようにゼータ電位が高ければ高いほど粒子同志は強く反発し分散安定性は良くなる。一方、電位が 0 に近づけば近づくほど分散系は不安定になり凝集する。ゼータ電位の測定は電気泳動法を用いた。原理は試料を注入したセルの両端に電圧をかけ、移動する粒子を顕微鏡により観察し、顕微鏡に取り付けられたプリズムの回転速度と粒子の移動速度を同調させて速度を読み取り、計算式を使ってゼータ電位を算出する。この実験では、粒子にオフセットインキの乾燥粉末品を用い、インキ粒子に対するゼータ電位を測定した。測定結果は図 15 のように脂肪酸が一番小さく、次いで高級アルコール系、油脂系の順になった。これまで求めてきたインキ粒子に対するゼータ電位とインキ捕集力の関係を求めたのが図 16 であ

Fig. 17 Foam Collapse

Fig. 18 Effect of Deinking Agents on Brightness and Residual Ink

Table 5 Evaluation of Deinking Agent

		Fatty Acid	Oil & Fat Type	High-Alcohol Type
Ink Removal Efficiency		D	B	A
Ink Collection Efficiency		A	C	B
Foam Collapse		A	C	B
Regenerated Pulp	Brightness	C	B~C	B
	Residual Ink	C	B~C	A~B

A : Excellent B : Good C : Fair D : Poor

る。両者の相関に関しても非常に高いという結果が得られている。

泡切れ性については、フローテーターで発泡させた泡をメスシリンダーに採取後、経時での体積変化を測定した。経時後の泡量を初期泡量で割ることにより相対泡量とした。従って、相対泡量が小さくなればなるほど泡切れ性が良好といえる。図 17 のように、泡切れ性については脂肪酸が最も優れており、次いで高級アルコール系、油脂系となる。

最終パルプシートの白色度と残インキ面積率を図 18 に示した。高級アルコール系を使用することによりパルプの白色度が高くかつ残インキ面積率の低い良質な紙が得られている。

以上の結果をまとめると表 5 のように、インキ剥離力が最も強いのが高級アルコール系、インキ捕集力が最も強いのが脂肪酸、泡切れ性が良好なのは脂肪酸と高級アルコール系である。このように高級アルコー

ル系脱墨剤を使用することにより、再生パルプシートの白色度が高く残インキ量も低減でき、従来にない高品質な再生紙が得られている。

おわりに

本報では脱墨剤の製造メーカーの立場から、実機との相関性が比較的高いラボ評価方法の確立とこの評価方法を使用して開発した新規高級アルコール系脱墨剤についての界面特性、評価結果について紹介させて頂いた。

離解工程でのインキとセルロース界面へのぬれ・浸透性、乳化分散性、またフローテーション工程でのインキ捕集性といった二律背反する界面特性が要求される高性能脱墨剤の開発にはますます高度な分子設計が必要となり、まだまだ解決しなければならない技術課題は多いが、今後とも古紙リサイクル促進に向け新たな技術課題に積極的に取り組む所存である。