座談会 「脱インキの化学」

司 会 者：東京農工大学名誉教授	大江礼三郎
パネリスト：花王(株)海外事業センター	岡田英三郎
ライオン(株)研究開発本部	正水 孝二
ハリマ化成(株)中央研究所	東塚 淳生
栗田工業(株)薬品事業部	杉 卓美
三菱ガス化学(株)東京研究所	腰塚 哲夫
	(順不同)

Panel Discussion on “Deinking Chemistry”

Chairman : Tokyo Univ. of Agr. & Techn., Prof. Emeritus	Raysabro OYE
Panelist : Kao Corp., Overseas Business Center	Eisaburoh OKADA
Lion Corp., R & D Headquarters	Kohji MASAMIZU
Harima Chemicals Inc., Central Laboratory	Atsuo TOUTUKA
Kurita Water Ind. Co., Ltd., Chemical Division	Takumi SUGI
Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokyo Research Laboratory	Tetsuo KOSHITSUKA

大江

正水

岡田

東塚

杉

腰塚

司会者：古紙のリサイクルの必要性は、かつては経済性から、現代では資源、環境、ゴミ問題の各面から強調されております。しかし、これまで向上してきた古紙利用率はここにきて停滞しているのが現状であります。不況の進行、パルプ価格の暴落もありますが、古紙利用率が53%とすでにかなり高い水準にある事も一因と思われます。段ボールなどの板紙の古紙利用率は86%となっておりまして、今後、さらに古紙利用を進めるためには新聞用紙、印刷・情報用紙、衛生用紙への古紙繊維の配合を高める必要があるわけですが、それには古紙の脱インキ処理技術の一層の向上が不可欠と考えられます。そこで「脱インキ処理の化学」について理解を深めるため、今回の座談会を企画いたしました。

第1部 脱インキの化学の基本

脱インキは洗濯である

司会者：よく、脱インキは洗濯と同じであると言われますが、そう考えてよいのでしょうか？ 脱インキのユニット・プロセスとしてパルピング・脱水・ニーディング・ソーキング・フロテーション・洗浄・精選・除塵の工程があり、古紙の種類、目的とする製品に合わせて色々に組み合わせられていて、テラーメードのプロセスはないと言われますが、脱インキの各工程で起こる化学作用を解り易くお話し頂けないでしょうか。

A：脱インキは基本的には洗濯と同じ原理と考えます。今日では洗濯は酵素を使うことが主流になっていますが、それまでの洗濯に使われた薬品と脱インキ剤とは化学的には同じです。

脱インキのプロセスは大きく見て、紙からインキを剥（はが）す工程と剥したインキを系外に出す2つの工程からなっていると考えられます。インキを剥すのにはパルピング、ソーキング、ディスページョンを使います。遊離インキの排出はフロテーション、洗浄で行われます。どのような化学反応が起こっているかではありますが、我々は界面現象として理解しております。

図 1 脱インキのユニット・プロセス

す。未だ充分に解明されている訳ではありませんが、まず、脱インキ剤がよく紙の繊維内に浸透し、インキを剥離し易い状態にする、これが重要と考えております。勿論、この時にかなりの部分のインキに剥離が起こっております。次に熟成工程ですが、欧米ではあまり重視されておられませんし、ここで起こる作用は解明されてはおりませんが、脱インキ薬品を充分に作用させる重要な工程と考えております。この辺りの工程になると、インキがかなり剥離してくるので、そのインキを再付着させない、分散させることが必要です。ディスページョン、ニーディングでの化学反応もよく解っていませんが、機械的作用が激しく、化学反応のエネルギーはあまり重要視されないのではないのでしょうか。フロテーションの工程では、剥離したインキを泡に乗せる、そして遊離したインキを取れ易い大きさ、10から50 μ に制御することが重要になります。インキが繊維に再付着しない、繊維が泡に付着しないようコントロールすることも必要です。洗浄、脱水工程はインキが水と共に流れ出すよう分散させることが重要と思います。また、クリーナ、スクリーンで化学的にどういことが起こっているかはまだ解明されておられません。

E：脱インキにおいては、確かに機械的エネルギーの方が化学的エネルギーよりも大きいと思いますが、界面活性剤の作用を考えると、熟成工程でも取れなかったインキを剥離するとか、あるいは濡れ性、浸透性が強過ぎるとインキを次工程のフロテーションで取れ易い大きさよりも細かくしてしまうとか、薬剤メーカーとしては厄介な工程であると思います。

司会者：只今も熟成、ソーキングのことが出ましたが、我が国ではポピュラーに使われてますが、メインの作用は浸透の促進と考えてよいのでしょうか？

A：ソーキングのプロセスについて、化学的な中味を調べたデータは少ないのですが、温度、時間がかかっているの、脱インキの化学に有利な条件を作っていると考えております。

司会者：薬品として苛性ソーダの役割は大きいと思いますが、その辺についてお話し下さい。

E：苛性ソーダについて、作用と添加量の2つを考えてみますと、苛性ソーダを入れると入れないとは非常に大きな差があります。苛性ソーダのアルカリ性によってはセルロース繊維が膨潤しますので、インキとの接触面でズレを起こさせ、剥離し易くします。インキの方から見ると、ベキクルは顔料を分散させていると同時に、繊維に付着させるバインダーですが、成分的には樹脂や植物油でエステル結合を持っているの

図2 アルカリの添加効果

で、アルカリで鹼化、加水分解され、脱インキされ易くなります。

添加量は基本的には量よりもパルパー内、その他の工程のpHを一定に保つことが重要だと思います。一般に界面活性剤の2~5倍といったかなり多い量が使われております。pHが11以上ですとアルカリ焼けを起こしたり、新聞古紙ですと機械パルプの中のリグニンが発色してアルカリ焼けが起こり、白色度が低下することがあります。量としてはパルプに対して脱インキ剤が0.3%位だと、アルカリは0.6~1.5%程度使われます。アルカリには苛性ソーダの他に珪酸ソーダもあって、苛性ソーダが1%とすると、珪酸ソーダも同じ位使われています。

離解条件：パルプ濃度5%，温度40℃，時間10分
100%苛性ソーダ0~3%，40%珪酸ソーダ
0~9%，60%過酸化水素1%，100%脱インキ剤0.4%

フローテーション条件：パルプ濃度1%，温度35℃，
時間6分，気液比3

図3 アルカリ量と白色度及び不透明度

過酸化水素は酵素に用心のこと

司会者：珪酸ソーダのことが出ましたが、これは過酸化水素と関係が深いので、過酸化水素のことに入りたいと思います。

B：過酸化水素は水素イオンとパーヒドロキシイオンに解離しますが、アルカリになる程、漂白に有効なパーヒドロキシイオンが多くなります。過酸化水素は不安定で鉄、銅、マンガンの3つの重金属で急速に分解されます。これを防止するため、珪酸ソーダを使いますが、見逃してはいけないのは、これには界面活性剤のような作用があって、汚れを分散させて再吸着を防いで、洗浄効果を助けます。珪酸ソーダはパルパーや熟成タワーで入れる例が多いのですが、過酸化水素や他の薬品の浸透をよくしてインキや汚れを分散させます。

過酸化水素はパルプ濃度が低いと反応速度が遅く、薬品濃度が低いと効率が悪くなります。昔はパルパーに添加されておりましたが、これだとパルプ濃度が低く、反応時間も短く、パルパー後に脱水し排水を循環すると、汚れや重金属が蓄積してきて、過酸化水素が分解するので好ましくないのです。熟成タワーで添加するようになってきております。我々としては、パルパーでは苛性ソーダ、珪酸ソーダ、界面活性剤だけとし、脱水してから熟成タワーで漂白するようにしております。

珪酸ソーダの量ですが、パルプ工場では作業のし易さということで、過酸化水素と珪酸ソーダの比率を1:2とか1:1とか一定比率で加えていた例がありますが、実際の珪酸ソーダの役割は、重金属の封鎖剤と汚れの分散であるので、系内の重金属に対して一定量が必要です。珪酸ソーダは過酸化水素と関係なしに一定量を添加するように御指導しております。工場によってですが、大体、3号珪酸ソーダとして3~5%入れて貰っています。

過酸化水素を使っている人はよく分っていますが、

図4 過酸化水素と珪酸ソーダの性質

FAS[二酸化チオ尿素(Formamidine sulfinic acid)][$(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$]

ハイドロサルファイト[亜ニチオン酸ナトリウム][$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$]

図 6 還元漂白剤 FAS とハイドロサルファイトの作用

もたれるのではないのでしょうか。

司会者：FAS は特定の色素に効くという話もありますが？

B：確かに若干の差はあるようです。基本的にはハイドロサルファイトも FAS も解離して NaHSO_3 (スルフィン酸) を作り、これが還元漂白に作用するので同じ筈です。ただ、FAS の方が空気に鈍感なので、ハイドロサルファイトですと濃度のアップフローの漂白タワーが必要ですが、FAS であると在来のダウンフローのタワーでもそこそこ使えるということがあります。

司会者：結局のところ、脱インキパルプの漂白には、今後も過酸化水素が主体で進むと考えてよいのでしょうか？ただ、印刷・情報用紙として高白色度を望まれる場合はどうなりましょうか？

B：新聞 DIP の場合には過酸化水素が主体であることは、その通りだと思います。高白色度となると、過酸化水素は次亜塩素酸ソーダに不敵わないので、あまり手をつけておりませんが、上質系古紙の関係でトイレットロール用については殆ど開発は終わっておりま

す。これ迄、地球釜を使って、亜硫酸ソーダで 120°C で処理していたものを、温度を 60°C に下げて還元漂白剤のハイドロサルファイトで処理する方法を、この 5 年来やって来ておりまして、岐阜地区はこれに変わりましたし、富士地区でも何社か、全国で 20 数社で採用されております。

脱インキ剤の種類

司会者：次に、界面活性剤が脱インキに使われておりますが、それについて、よく知られている一覧表があります。脱インキ剤の種類と性能について、歴史的経過と内容をお話したいのですが。

A：表 1 は、数年前に考え方を整理するために作られたものです。一番上のノニオン活性剤は主に洗浄法に使われている脱インキ剤を意識しています。2 番目は脂肪酸系で、古くはオレイン酸系のものが日本に紹介されました。オレイン酸は炭素数 18 の脂肪酸で二重結合を持っております。その後、二重結合のないステアリン酸が脂肪酸系で使われましたが、これは固体であるのでハンドリングが面倒で、石鹼かすが出てきて装置を汚すことがありますし、最近の高白色度、高品質の脱インキパルプ用ではインキの取れが悪いなど、3 つの理由で次のものが出てきました。表の脂肪酸誘導体、高級アルコール誘導体は歴史的には以前からあったものですが、脱インキ用に改良されて出てきたものです。もう一つは 5 番目の油脂誘導体です。

界面活性剤の世界はどうもブラックボックスと言われておりますが、必ずしもそうではないと思っています。

司会者：それは原料が天然物で混合物であるために、一般に脱インキ剤の中味に化学名が使われていないのでしょうか？

表 1 脱インキ剤の種類と特徴

		脱インキ性能				操業性	
		白色度	遊離インキ除去性	未剥離インキ除去性	粘着物除去性	耐硬水性	ハンドリング
I	ノニオン活性剤	△	△	○	?	○	◎
II	脂肪酸系	◎	◎	△	×	×	△～×
III	脂肪酸誘導体	○	○	○	○	○	◎
IV	高級アルコール誘導体	○～◎	○～◎	○～◎	○	○	◎
V	油脂誘導体	◎	○～◎	◎	◎	○	◎

優れる◎>○>△>×劣る

ノニオン活性剤	ノルフェノールポリエチレンオキシド $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$
脂 肪 酸	ステアリン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ オレイン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
脂肪酸誘導体	ステアリン酸ポリエチレンオキシド $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$
高級アルコール誘導体	ステアリルアルコールポリエチレンオキシド $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$
油脂誘導体	油脂ポリエチレンオキシド $\text{Fatty-O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$

図 7 脱インキ剤の化学構造例

A：原料としては主に天然の牛脂、やし、パームなどの油脂をアルカリで鹼化して、脂肪酸を取り、これを蒸留して一部を脱インキ剤に利用します。これが脂肪酸系の脱インキ剤で、欧米ではよく使われております。これは凝集性が強いのでコレクター型と呼んでおります。

脂肪酸を還元すると高級アルコールになる訳ですが、現在は油脂から直接生産しております。高級アルコールは石油系からも作れますが、我々が通常、使用しているのは油脂アルコール、天然アルコールと呼んでおります。

脂肪酸はそのまま、あるいは少し変性して脱インキ剤としておりますが、これにアルキレンオキシド(AO)(エチレンおよびプロピレンオキシド[EO, PO])を付加して脂肪酸、アルコール、油脂の誘導体にしております。これらはアルキル基にアルキレンオキシドが付加した非イオン活性剤で、表のノニオン活性剤と同じ意味ですが、業界では一般に使い分けております。脱インキ剤メーカーは何をしているかと申しますと、アルキル基の種類や組成、つまり枝分かれや二重、三重結合の有無や、アルキル基とアルキレンオキシドの組み合わせ、アルキレンオキシドの量、つまりモル比、全体の分子量、さらに最近の特許などによりますと、分子をどう配列するか、組み合わせを検討致します。これによって脱インキ剤の性能が決まってきます。現在、技術はここまで来ております。性質には良い方向だけとは限らないので、矛盾したものもありますので、性能のバランスをとることが重要です。特に重要なのはインキ除去性で、よく剥離し、よく凝集する、また起泡性と破泡性を制御する、残留性、勿論、コストも重要で、現場でのハンドリング、安全性、公害がないことなどを構造を変えながら、各社工夫を凝らしております。一種類でうまくゆかない場合

は、2～3種類あるいはもっと色々なものを混ぜることも当然、行われております。

これが脱インキ用界面活性剤のあらましですが、表には効果を○、△などの記号で示しておりますが、はっきり言って、脂肪酸系の脱インキ剤はインキに対してコレクターとして凝集力が優れております。後の誘導体の方ですが、ディस्पレクタと呼んでおりますが、ヨーロッパのメーカーで言い出したのですが、インキに対してディスパージョン(分散)とコレクター(凝集)の両方の作用があります。

司会者：ディस्पレクタというのは新造語ですね。

A：3～4年前に出来た言葉です。

司会者：話が戻りますが、トール油からも脂肪酸が取れますが。

D：トール油脂脂肪酸と言われていて、二重結合のあるオレイン酸やリノール酸が主体で、10年前まで使われておりましたが、現在ではあまり使っておりません。アルキル基の種類で追加すると、ステアリン酸系のもの以外に、ロジン、樹脂酸、これは酸誘導体、それから高不飽和脂肪酸から誘導される特殊脂肪酸とか、水酸基とカルボキシル基の両方を持ったヒドロキシ脂肪酸などが使われていて、それぞれ特徴のある商品になっております。

司会者：脂肪酸系というのは脂肪酸そのものですか？

D：先程のお話ではそのようになりますが、実際にはハンドリングのため、石鹼にした形とか、乳化したタイプとか色々あると思います。

司会者：表の脂肪酸の誘導体というのには、鹼化や硫酸化などは含まれていないのですか？

A：その通りで、ここの誘導体とはアルキレンオキシドを付加した非イオン活性剤です。一番上のノニオン活性剤はノルフェノールをアルキル基としてアルキレンオキシドを付加したものです。その意味では2番の脂肪酸はアニオン活性剤になります。

司会者：5番目は油脂に直接、アルキレンオキシドを付加したものとすると、メーカーによって原料の組成の差による違いがあるものでしょうか？

D：原料の差というより、油脂自体には反応点を持っていないので、多価アルコール、アミン化合物を共存させてエステル交換させるなどして反応点を作っておりますが、それが各社各様の技術として持っておられるようです。

A：勿論、各社によって脂肪酸のアルキル分布をどう持たせるかということがあります。現在では技術が進んで脂肪酸も精製されたものから出発し、各社どのようなアルキル分布を持つのが良いか、同じ脂肪酸とい

っても客筋に合うように選択しております。

司会者：つまり商品差別性があるということですね。

脱インキ剤の製品差別性

司会者：表のノニオン活性剤の場合には、アルキル基がノニルフェノールであるとする、天然原料から出発したもの比べ、商品による差は小さいのではないのでしょうか？

A：確かに天然原料のものに比べればそうかも知れませんが、AOのモル数、分布の違いもあり、必ずしもそうは言えません。

E：ノニオン活性剤は在来の洗浄法で使われ、フローテーションでは使われていない。脂肪酸タイプのものはカルボン酸としてカルシウムと塩を作るなど、コレクターとしての機能が優れていてそれなりに使われている。3, 4, 5番については各社各様で、この序列については一定していないと思います。それは自分達はどういうタイプが良いかという信念の下に突き詰めていくと、日進月歩でして現在、表にある序列は変わりつつあると思います。

油脂誘導体ですが、作り方で色々あるというお話でしたが、疎水基的には1鎖ではなく、2鎖のものが主流になってきております。アルキル基の鎖長ですと3番、4番は1鎖で、それに親水基を色々変えているのと、油脂系のは疎水基が2つでアルキレンオキシサイドのところを工夫しているのと、大きく分けると非イオンはそんなところでしょうか。

司会者：今、アルキレンオキシサイドとして、エチレンオキシサイドの他にプロピレンオキシサイドも使われているのですか？

E：両方使っております。プロピレンオキシサイドの方

図 8 脱インキ剤の化学構造と脱インキ性能

がエチレンオキシサイドよりも疎水性があるので、それを使って微妙なHLバランスを取っています。

司会者：原料古紙は使っているプラントによって皆、違っていると思いますが、例えば、新聞では地域によって用紙、印刷方式が違うのですが、それによる界面活性剤の脱インキ効果にはかなりの差があるものなのではないでしょうか？ それとも幅の広いものなのではないでしょうか？

E：理想的にはどこでも使えるものが良いのですが、古紙の種類よりも薬品を使用する条件、使用量や温度、機械力などの兼ね合いによってかなり変わって来ると理解しております。

司会者：工場によって脱インキ剤の評価が違うこともあるでしょうね。

E：工場というより、極端にはラインによって、パルパーとニーダーの組み合わせ、フローテーションの種類によって違って来る場合があります。

司会者：次に新しい脱インキ剤として酵素の利用が言われておりますね、家庭用洗剤としてはかなり普及しておりますが。

A：酵素が脱インキに使えないかというと、そうは思いません。ジーンズ処理にセルラーゼを使うことは工業的に非常に成功しておりますし、酵素を工業的に使うことは今後、どんどん増えていくと思います。脱インキ用となると、今のところ各社、アンダーテーブルで検討中で、世界的に一生懸命やっているのに、誰も何とも言い出さないのは、難しいということなのでしょう。

司会者：酵素のタイプとしては、リパーゼ型もありますが、セルラーゼ型が多いのでしょうか？

A：そういう理解が違っているのも、酵素は色々なものが混ざっているのも、それぞれ基質特異性があるので、その最適点を把握するのが大事で、いきなりぶち込んでうまく行かぬか、行かないかというのでは、まず駄目だと思います。

E：特異性がありますから、家庭用でも今は何種類か混ぜた商品を使用して頂いております。最初に入れることが革新的であったので1種類でしたが、汚れの成分が多いので、洗浄力を上げるため何種類かを混ぜております。

第2部 現場の脱インキ化学

脱インキの季節性

司会者：それでは第2部として「現場の脱インキ化

学」に入りたいと思います。新聞の場合、オフセット化が進みましたが、オフでも印刷機によっても方式が違いますが、印刷方式の脱インキへの影響はどうでしょうか？ 解決されたかと考えてよいものでしょうか？ 色々問題が発生しているのでしょうか？
A: 現場で一番、大きな問題は様々なものが混ざってくる原料のウェイピングでして、個々の問題については一応解決されていると思います。最近、問題になっているのはオフセットの経日変化があります。これも原料のウェイピングとも考えられますが、現場的に1カ月、3カ月の新聞ということで対応することが大き

図 9 印刷形式と白度

な問題ではないでしょうか。

司会者: 凸版印刷のもでも時間が経過するとインキが取れ難くなる。

A: オフセットの方がその傾向が強いと言えます。

B: 第 59 回の紙パルプ技術協会の研究発表会で発表しましたように、代表 3 社の新聞について検討しましたが、1 社はオフでも経時変化はありませんでした。ただその会社の凸版のものはニーダーに掛けたところ、インキが細かくなり過ぎ、経時変化のせいではありませんが、白色度が低くなったということがありましたので、一概にオフだから、凸だからということはいえないと思います。ただ過酸化水素の月毎の需要に面白いことがありまして、過酸化水素の使用量は気候が暖かくなると増えて参ります。10 月から 11 月頃まで大量に使って頂いているのが、冬になるとぐっと下がって参ります。古紙の保管方法、濡れなど色々あると思いますが、夏場に保管すると、倉庫の中でも暑いので、オフのインキが固まって離れ難くなり、白色度が上がらなくなります。ということで夏場に過酸化水素の需要が上がるという顕著な傾向があります。冬場に比べ、夏場に倍も使うという例も見られます。これはニーダーが導入されても解決されていないと見ています。

司会者: 活性剤の方は月間変動は如何なものでしょうか？

C: 私の少ない経験では、あまり無いのではないのでしょうか。界面活性剤を多くすると、泡立ちとか色々影響があるので、対症療法として過酸化水素の増量で対処しているのだと思います。脱インキ剤のオフ化への対応としては、以前に比べれば良くなっていますが、真の対応とまではなっていないと考えています。

図 10 経時変化が白度へ及ぼす影響

E: 界面活性剤を変えると、色々操業に影響がありますが、一定白色度の製品にするためには、後工程で使われる漂白剤でコントロールするしか実操業では手がないと思います。

司会者: 軽量化が進んで 42 g/m^2 が 8 割位になりましたが、相対的にインキ量が増えた訳ですし、一方、ゲートロールによる塗工とか、ピグメントの使用などがありますが、この軽量化の影響はどうでしょうか？

A: 軽量化で脱インキが変わったかという点、大きくは変わっていないと思います。ゲートロールの使用のためと思いますが、インキはやや取れ易くなっている傾向が出ています。紙を実際に頂いてきて試験したところでは、ゲートロールで澱粉など水溶性高分子を使うと、フローテーターでの泡が安定化してきて、消え難い傾向が出てきました。そのため、非常に大きな問題の一つですが、泡に脱インキされた繊維が付着してきて、歩留が落ちてきているのではないかと心配が出てきました。もう一つ、使う方からいいますと、軽量化によって紙の腰がなくなってきました。もともと脱インキパルプはアルカリでリグニン、ヘミセルロースが抜けていて腰が無いので、アルカリ性脱インキから中性にするようにして解決を図る工夫は無いのか、これが軽量化にともなうタームではないかと思っています。

E: その通りだと思いますが、そこで薬剤を開発しているメーカーはどうなるかという点、こういうことに関連して歩留を落とさない泡の少ない、泡切れ性のよい脱インキ剤の開発が望まれてきている、そういうことで最適薬剤の機能も変わってきていると思います。

司会者: 脱インキパルプとして段々、高白色度のものが望まれてきているし、カラー化も進んできていますが、これに対して漂白についての御意見は。

B: 高白色度化ということで、ラボテストに限ってお話させて頂きますと、現在、過酸化水素と還元漂白剤を併用して、我々のラボですと 78% の白色度のものまで出ています。ただ、ニーダーでインキが細かくなり過ぎる問題があって、そうなるとフローテーションで細かいインキが取りきれず、その後、洗浄でインキを取ることにすると、かなりの水の量がいることになります。実際、やっておられるところも何社かありますが、水の問題、歩留の低下、その辺が問題だと聞いております。

脱インキにも文化の違い

司会者: 脱インキからだけでは言えませんが、白色度と残留インキからみて、新聞用紙の場合、古紙をどこまで配合出来るか、御意見を伺いたい。というのは最

近のヨーロッパでは新聞古紙 100% による計画が伝えられておりますので。

A: 私は基本的には 100% は可能だと思いますし、実際に生産されています。しかし、パルプそのものも劣化していくので、60~70% が経済的に見合った点ではないでしょうか。

司会者: 勿論、輸入紙の多いドイツと違って、自給自足型の場合、パルプを補充する必要があるので 100% の必要はないのですが。しかし、70% はかなり高い数字ですね。

A: 技術的には今では実際に可能ではないでしょうか。新聞社での印刷テストが行われたと聞いております。

E: 今のところ問題は無くても、実操業となると、紙力の低下など新しい問題が発生するのではないかと思います。

司会者: 諸外国の例も参考になるかと思いますが、その事情に詳しい方をお願い致します。

A: よく海外の DIP と日本の DIP はどう違うか質問を受けることがありますが、これは日本の文化と西洋の文化とどちらが優れているかと聞かれるようなもので、DIP に対する考え方が欧米と日本では違うように思います。この違いは文化の差が根底にあるように思います。一貫して日本の脱インキ技術は残インキをなんとか取ろうとして、いわゆる残インキゼロ、バージンパルプに近づけようと、製紙メーカー、機械メーカー、薬品メーカーが一緒になって追っかけてきた。一方、欧米では目に見えなくなれば、インキが残っていても良いのではないかと、この差があるのではないのでしょうか。要求品質が違う。それが一つ。もう一つは、原料古紙が日本とヨーロッパで違います。ヨーロッパと、アメリカは西海岸、東海岸とも、基本的に日本よりもインキは取れ易い。結局、原料面と DIP 品質要求が違うので、どちらがどうと言い難く、比較出来ません。もう一つ、欧米では水の量をかなり絞っております。日本で現在の性能を維持して、清水比を 10 以下にするのはかなり困難と考えられます。それから海外を歩くと、日本のシステムの方が複雑と言うと語弊がありますが、確かりとしていて、欧米の方が簡単なシステムを動かしているように見えます。そして、この複雑な設備を動かす現場技術者の質の高さがあると思います。要するに、文化の差、労働環境の差が、ここに出ているように思います。

司会者: インキの取れ易さについて伺いたいのですが。

A: 基本的には印刷インキが違うようです。これはインキメーカーに足繁く通って聞いても分らない。オフはオフでも海外の場合が取れ易いようです。恐らく樹

脂が違うのでしょう。

E: ここで2つ程伺いたいのですが。欧米と言う場合、ヨーロッパと北米を同じように考えてよいのでしょうか。日本はニーダーを、欧州ではデスパーザーを多く使っておりますが、北米はどちらに向かうのでしょうか。もう一つは製品ですが、可視インキゼロというのは印刷紙が主の場合でしょうか。

A: 北米でもカナダはヨーロッパのシステムを採用しています。アメリカは今のところ、どちらかという和日本に近い、ディスプレイターを使うシステムが入っています。ディスクのデスパーザーはヨーロッパ系の機械メーカーが得意にしているの、それが入っているところは使っています。最近、アメリカを見ているとニーダーを取り入れている会社が増えていると理解しております。メキシコはこれからですが、ここはフランス、スペインの影響を受けているので、ヨーロッパ型にいきそうです。カナダ、ヨーロッパ、特にドイツは新聞が中心ですが、アメリカも新聞が多いのですが、上質系がかなり増えて行くと、私は予測してお

ります。統計をとると上質系が足りない、新聞はほぼ充足されて来ていますが、上質系はトイレットから色々なものがあり、これがどこまで残インキが許容されるのかということがあります。バリエティが広いと見ております。

残インキ量については、私の信念では、残インキをゼロにした方が後々、紙にした時に使い易いので、日本方式の方が良いのではないかと思います。

司会者: 今朝の新聞の投書欄に、ドイツに留学した学生がドイツでは再生紙をもっと使っている、トイレットペーパーの色が悪くても気にしないというのがありますが、日本人の潔癖な性格から高白色度でないといけなのではないのでしょうか？

A: 私どものオフィスでも、最初は色のついたコピー用紙が出ていましたが、最近は白くなっています。私がよく引く例なんです、ドイツ人に日本の新聞に比べ、ドイツの新聞は手汚れが激しいと言うと、それは手を洗えば済むことではないかと言う返事で、合理的というか、これも文化の差ではないでしょうか。

現場での苦勞

司会者: その辺が脱インキし難いことに繋がっているのでしょうか。

新聞の脱インキで色々御苦勞されたと思いますが、エピソードなど伺いたいのですが。

A: 数年前からオフセット化が進んだのと、高白色度が同時に進行し、カラー印刷も出てきて、DIPに対する品質要求が急速に高まって苦勞しましたが、有難いことにニーダーという技術が出てきて、それと一緒にこの問題にかなりチャレンジ出来ました。これが日本の脱インキ技術を上げたのではないかと思います。ニーダーの導入に伴って、インキが微細化す

図 11 各国の新聞古紙の脱インキ性

表 2 古紙／設備／脱インキ剤の動向

年		1970	1980	1990
古紙	印刷形式	活版	→活版/オフセット→	オフセット
	インキ剥離性	易	→	→ 難
	チラシ混入量	少	→	→ 多
設備	パルパーニーダー機械力	弱	→	→ 強
	フローテーター発泡量	少	→	→ 多
脱インキ剤		汎用アニオン 脂肪酸 油脂 EOPO 体 汎用非イオン 高アル EOPO 体		

るという問題が出てきました。これもはっきり言って、充分解決出来たとは言えませんが、それなりに技術が日本の中で育ったと思います。

B: ニーダーでインキが微細になったということですが、私もあるところで、過酸化水素の漂白段の前段にニーダーを入れたところ、白色度が下がったということです。製品を見たところ黒ずんでおります。過酸化水素で直らないかということでしたが、これはフローテーションでインキが取れないからで、脱インキ剤の仕事の範囲なので、そちらに検討をお願いしたところ、色々やって頂きましたが、インキが増えたためにフローテーションの能力をオーバーしていたので、結局、脱インキ剤や過酸化水素ではなく、装置で解決しました。その時はニーダーが入った初期の頃であったのですが、今後もそういう問題が起こって来るかなと思った経験があります。

漂白の面では、よく熟成タワーのところで白色度が上がらないので見てくれということがあります。問題は漂白に入る前のところにあって、インキが取れていないと残留インキと過酸化水素が熟成タワーに入って反応するため白色度が上がらない。そのため、目的の白色度にするため、過酸化水素を必要以上に添加することになります。熟成段に入る前にインキをよく取って欲しいと言っております。もし後段で漂白出来れば、過酸化水素の原単位が非常に下がる例があります。それからインキの過酸化水素に対する影響ですが、我々のラボで、あるところから原紙とそれに印刷したもので、原紙白色度が全く同じものを使って、同じに漂白したところ、原紙だと3時間経っても過酸化水素が40%残っているのに対して、脱インキ後ですが、インキが残っている紙では1時間後で過酸化水素が10%位しか残存していなかった程度の差がありました。白色度の向上にはインキの過酸化水素への影響を考慮する必要があります。

司会者: 残インキの話が出ましたが、残インキ量の測定は画像解析で求めているのですか？

残インキ量と漂白による繊維の白さとの関係で、粒子が細かいと白色度は高くても、目では灰色に見えることはありませんか？

B: インキが残っていますとむしろ青っぽく見えますが、白色度は低い。横軸に白色度、縦軸にインキの残面積を取りますと、大体ニアの関係があります。そこで残インキ面積がたとえば0.5%であると、御社の古紙装置では、いくら過酸化水素を加えても、もう白色度は上がりませんと言えます。残インキ面積が0.2%のシステムであると、過酸化水素を増やせば白

色度は70%まで上げられますが、後はいくら繊維を白くしようとしても白色度は上げられませんよと言えます。インキが残っていると白色度の天井が決められてしまうということも、色々やっている内に分かったことです。

E: インキ成分の何が過酸化水素の分解を促進しているのでしょうか？

B: 一つ一つ調べた訳ではないのですが、過酸化水素は非常に不安定なものですので、炭素、たとえば活性炭は過酸化水素の分解剤になる位ですので、インキにカーボンがあれば分解されます。ベキクルの酸化もあります。詳細は分っておりません。

C: 苦労というわけではありませんが、現場における脱インキということで、もう一つ考えておかねばならないことは、水の循環があると思います。たとえば、パルパーで苛性ソーダを対パルプ1%添加したとします。それを脱水して水をパルパーに戻すとすると、アルカリの量が増えてきて、インキの剥離はよくなるが、アルカリ焼けが起こるかも知れません。パルパー後の脱水の循環系、フローテーション後の洗浄水の戻しで、界面活性剤の濃度の上昇、インキ自体の濃縮が起こります。界面活性剤の種類によっては、濃度が上がると白色度が下がるもの、逆に良くなるものがあるといった具合で、水をどう前に戻してやるか、系内のアルカリ濃度がいくらになっているかを把握することは、経験だけでなく、化学的に脱インキを進める上で重要であると思います。水の流れは現場では特に大事なファクターではないでしょうか。

D: 私も水の流れは非常にあると思います。極端に言うと、工場内の水がどれ位で完全に新水に置き換わるかが分れば、一旦、ショックがあった時、どれ位で回復するかが分ってきますし、ある程度、推測出来ます。水の循環度、清浄度が大事だと思います。

E: 苦労ばかりしてますが、最近は無くなりましたが、数年前には現場試験で泡が溢れて消えなくて、製紙メーカーに迷惑をかけました。あと困るのは、我々のラボテストのデータと先方の実機との相関がないことがあります。これは我々の問題として片づけますが、先方のラボと実機との相関がなくて非常に困ったという実例があります。その時は周辺のデータを取りながら一緒に考えると言う形で納得して頂きます。正直いって両方の間に入って非常に困りますね。全ての条件で良いものが開発出来れば良いのですが、なかなかそうはいかず、ある条件にぴったりでないといけなくなると、苦労致します。原料古紙のふれもあるので、ロングランでテストして頂ければ良いのですが、現場

ではそうもいきませんので、厳しい条件でやらせて頂いております。

司会者：普通、ロングランというところの位の期間ですか？

E：恐らく1ヶ月位で、そのまま採用になることもありますが、最近は夏場が厳しいということで、冬場でテストしてOKでも、一番、厳しい夏場に持ち込まれるケースが結構あります。

司会者：漂白の方ではラボテストと現場の差は如何ですか？

B：GPのテストですと比較的近い結果になりますが、DIPの場合は洗浄をどの程度にするか、インキのフローテーションをどの位にするかで随分、違って来るので、その辺を十分、打合わせておいてやることです。もう一つは漂白前のサンプルを貰ってきて、一寸、日数が経ってしまうとカタラーゼが発生することがあります。そして実験しますと全然、白色度が上がらないことがあります。そういう結果をもっていくと、カタラーゼの発生を知らないで現場とラボと結果が合ないということがあります。我々としては、漂白する前にある条件でカタラーゼを潰す、そしてラボテストをすると漂白に関しては、現場テストの条件に近いものが出せます。そして安全を見て、試運転の立ち上りの時、薬品を一寸、余分に使って段々に減らして行くというのが一般的です。

再生紙のための脱インキ

司会者：それでは次に印刷用紙古紙・OA古紙に入りたいと思います。

再生紙を使うようにとの声は高いのですが、回収、その他でなかなか進んでいないようですが、脱インキもまた新聞と違った性格があると思います。印刷方式と脱インキ性の関係はよく言われていることですが、それはそれとして、塗工紙は塗工層が剥離するので脱インキし易いと言われますが、大体、そう考えて宜しいのでしょうか？ 塗工紙の場合、顔料が多いので、排水、スラッジの問題が出るとありますが。それから問題にされるのは感熱紙、感圧紙、フレキソ印刷の問題、なおインキジェットも水性インキではないかと思いますが、大ざっぱな取り上げ方ですが御意見を伺いたいのですが。

A：一般的な理解としては、感熱紙、感圧紙、フレキソ印刷古紙は個々に処理するのであれば比較的容易で、混ざった場合に何に照準を当てるかが難しいのではないのでしょうか。実際には、単品で発生するケースは少ないと思いますが、私の理解では5%以内であれば、

通常の色上模造古紙に混ぜても殆ど問題なしに処理出来ると考えております。新聞のフレキソについては、今のところ学会の報告を見ていまして、排水処理のところでポリマーを併用してやれば、なんとか出来るということが出てますが、ただ顧客としては現在のフローテーターで処理出来ないかとの要望が多いので、特にアメリカ、カナダ、そこから輸入している韓国とかで問題が発生しつつあります。それなりの技術は開発されつつあるのではないかと理解しております。UV硬化インキはプラントメーカーのパイロットテストで、現場ではないのですが、ものの見事に通常のシステムで取れるのでびっくりしました。パルプピングで出てきた時はどうなるかと思ったのですが、要するに脱インキ剤で取れるというのではなく、機械的にスクリーン、クリーナーで非常にきれいに取れるようです。ただ現場の経験ではありませんので、何とも申し上げられません。

B：上質系の古紙については、トイレットロールの家庭紙ということで、あちこち見させて頂いておりますが、その中で感熱紙については、家庭紙ですけれど、色々洗浄とかで問題があると思いますが、時々、製品がドライヤーで黒くなることがあると聞いております。中性紙については以前、排水で発泡する問題があって処理が難しいと言われたことがありましたが、最近は何故か問題が少なくなりました。排水処理の時、硫酸ばん土とか塩化アルミとか酸性物質を入れたためでしょう。

C：印刷用紙古紙についてはあまり経験がありません。トナーインキの場合、温度、アルカリの量とかでテーブルテストとしては基本的に脱インキ出来ます。実際、2、3日やっておられるところもあるようです。当然、上質紙に再利用することになると思います。インキの種類も各社によって変わっていて、取れ難いものもあるようですが、温度を上げることで一応処理出来ると聞いております。

司会者：オフセット印刷インキのベヒクルが天然のものに移行していますが。

D：その通りでして、大豆油系の方が取れ易いことがあります。日本では価格が高いのと硬化速度が遅い、乾燥性が落ちるので使われていないようですが、アメリカではそこそこ使われているようです。

日本の場合、ベヒクルの成分には、ロジンフェノール、あとは増量剤として石油樹脂、アルキッド樹脂、桐油、亜麻仁油が使われております。オフセットインキですと枚葉印刷用に比べ輪転印刷用は乾燥速度を上げるため、油成分を減らすとかインキ配合に特徴があ

るようです。

水性インキについては、高分子や吸着性の顔料に吸着させて排水を処理するとかの報告がありますが、高分子で確かに吸着は出来ても、分離する上で若干、問題があるように聞いております。

トナーインキは一般にはスチレンとポリアクリレートの共重合体がバインダーとして使われているのですが、最近ではカラーコピーにポリエステル系、つまりテレフタル酸と2価のアルコールのポリエステルが使われています。一般的にスチレン系のトナーはアルカリで鹼化される成分がないので取れ難いと言われていますが、実際にはニードラーとか高温処理などで対応されているようです。

E: トナーインキの種類と脱インキ性ですが、脱インキ剤のメーカーの立場から申しますと、トナーインキはインキそのものと、スチレン、アクリル樹脂などの2つの成分のガラス転移点を測ってみますと、50~70℃位で、装置の条件、タワーの熟成温度を80℃に上げることが考えられます。脱インキ剤としては、こういう熱可塑性樹脂を落とすためには、若干、浸透性の強い、剥離力の強いものに着目して開発を進めております。

脱インキに後遺症はあるか

司会者: さて脱インキ処理で、例えば界面活性剤が残留して製品の紙に影響があったりするものでしょうか？

D: 脱インキ処理によって繊維の構造に影響することもあります。また表面に薬剤が作用して次工程に影響することもあります。最近は洗浄がよくなったので表面吸着によるトラブルは殆どないようです。しかし、脱インキ工程の用水が抄紙機に行ったために、サイズが効かなくなったということは実際にあったようです。

司会者: 次に排水などに関連しますが、脱インキでダイオキシンの問題になるようなことは、どうでしょうか？

B: 実際には富士地区などでは酸素系のものでない、次亜塩素酸ソーダを使うならばpHを上げるようにとの指針が出ています。しかし、コスト面がありますので、次亜塩素酸ソーダを使っているところが多いです。AOXは次亜塩素酸で発生しますが、ダイオキシンはBKPの塩素漂白で出るので、家庭紙の場合、問題ないと思います。

司会者: 脱インキの排水処理でスメクタイトを使用する報告が学会でありましたが、実際には如何なもので

しょうか？

C: 排水処理という観点では使われていないと思います。

司会者: 界面活性剤は結局は最終の排水に行くと思いますが、家庭用洗剤では分解性が言われておりましたが、この点などは如何でしょうか？

C: 確かに問題になっているところは幾つかあります。凝集沈殿のケースが多いと思いますが、そこで浮き種が出来てしまう。一つは界面活性剤が残っていることと、炭酸カルシウムが総合排水で硫酸ばん土で処理されるため、炭酸ガスが出て来るためと言われています。現実には消泡剤を使う対症療法でやっております。ただ、破泡性の優れた界面活性剤はフローテーターだけでなく、後の工程での発泡対策としても必要だと思います。もう一つは新聞は一層ですから良いのですが、白板紙などは表下にDIPを使い、回収した水が中層、裏層の希釈水に使われます。中層、裏層では、フローテーターなどインキを取る装置がついておりませんので、パルパーで取れたインキが泡に濃縮され、白板に目玉と言うか、泡にインキが乗かって障害となる例があります。その意味でも破泡性のよい界面活性剤が必要だと思います。

司会者: アルキルフェノール系の界面活性剤は、分解すると最終的にフェノールが出て来るので良くないという記事を見たことがあります。油脂系であれば問題ないと考えて宜しいのでしょうか？

A: ヨーロッパの場合はほとんど脂肪酸系が使われているので、ノニオンタイプの脱インキ剤は排水に良くない、生分解的に良くないという言い方をしている人がおります。ただ日本の場合は、従来は総合排水で処理されていたから、それからすると脱インキに使われる水の量は工場の規模にもよりますが、それ程多くないということで、浮き種のことは経験したことがありますが、分解性とか安全性については、これ迄、問題になったことがありません。今後は分りませんけれど。

脱インキ工程での水の循環は大事なことと思いますが、色々な方法が学会でも提案されておまして、一寸検討すると分るのですが、コスト的に倍とかいうのではなく、10倍といったのでは効果はあっても使用出来ないと思います。一方、顧客さんを回ると、従前の処理方法に対して満足度が低いのも実態です。技術として十分に確立していないので、お金をかければ良いのですが、要するに薬品コストが10倍になっても、それに見合うだけのことがあれば、製紙工場でも採用する。それは何かというと、脱インキ全体を見てそれによって性能が上がるとか、当然、そこでもインキが

取れる訳ですから、もとの負荷が掛からずに済む。生産が上がるとか、性能が上がるとか、はっきりすれば、ある程度、循環水の排水系にもお金をかけることが可能になる。その辺の技術が装置を含めて今後、検討されなければならないと考えております。色々お聞きしても、これからの技術という気がします。

将来に向かって

司会者：それでは、これから今後の脱インキ技術への期待についてお聞きしたいと思います。

A：私はずばり水の問題だと思っております。界面活性剤を使った脱インキ技術は進展するとは思いますが、従来は一回テストすると白色度が2ポイント、3ポイント上がったということもありましたが、最近では本当にどこに差があるのかなあ、というように技術的に飽和状態になってきたのではないかと、私は思っております。DIPはバージンパルプとは違うので、それはそれとして使いこなすことで良いと思います。中性脱インキということもありますが、それは新しい技術だと喜べば良いので、脱インキパルプはそれなりに使いこなして行けばうまく行くと思います。この活性剤を使った技術は、一つの転換点に来ていると思います。もう少し大きく脱インキの技術を見てみると、如何に水を少なくしていくか、これは不可能な問題ではなく、まだ取り組みが十分でないのが実態ではないでしょうか。まだまだ技術の可能性としては沢山あると思います。私どもがお役に立つかどうか分かりませんが、この辺を今後の期待ということにしたいと思えます。

B：過酸化水素メーカーとしては、脱インキ技術の良いものが開発されれば、その分、過酸化水素が減るという矛盾したことになりますが、古紙の使用量の拡大からみれば、脱インキ技術が向上すれば、色々な分野に古紙が使えるので、過酸化水素も結局は伸びることになると思っております。脱インキ技術はまだまだ不十分で、水のリサイクルとか、漂白装置も不十分なところがありますので、これから色々開発してゆきたいと考えております。それで特に新聞古紙の高白色度化を考えると、微細インキを取る、現状は洗浄で取るということですが、もう少し微細インキが取れる脱インキ剤、脱インキ剤と他の薬品との組み合わせの開発を期待致します。それから脱インキだけでなく、消費者のニーズもあるのだと思いますが、日本のインキは取れ難くなってきているので、インキメーカーもこの状況を知って、環境問題に対応して欲しいと考えております。

C：やはり水の問題が当面、出来ることではないかと思えます。高白色度の脱インキパルプを目指した場合、フローテーションで取れない微細インキを如何に取るかが問題になります。そこで、今後、微細インキを除く工程として、洗浄工程での技術が重要になると思います。洗浄工程において正常な水を多く使えば当然、高品質のパルプが得られますが、日本においてこれ以上、清水を多く使用することは困難です。そこで水を清浄にして再利用する技術が脱インキで重要だと思います。

今、水を戻しているといっても、希釈水が必要なので戻しているといった程度なのかもしれません。それをもっときれいな水で、我々の技術としてはそれが脱インキパルプの品質向上に繋がることがはっきり示せるような排水処理、薬剤を開発して行きたいのが一つです。もう一つは、OA古紙でリサイクルで、如何にシステムとしてリサイクルするように出来るかが重要ではないかと考えております。

D：私も水の問題が一番、大事ではないかと思えます。それとバージンパルプとは違うとはいっても、出来るだけそれに近づける努力が必要だと思います。剥離し易いインキの話がありましたが、私どもではインキ用の樹脂、紙用薬品を扱っているので、DIPを使いこなすための紙薬剤とか、脱インキし易い印刷インキの開発とか、脱インキについて総合的な対応が必要と思っております。

E：私は界面化学的な観点からの基礎研究と、化学工学的な装置特性を含めた、一例を上げると、泡径をどれだけ細かくすれば微細インキが取れるものか、といった基礎的な研究を重視しております。さらに、インキの面から申しますと手を汚さず、しかも脱インキはし易いといった、相反する現象かも知れませんが、そういうことはインキメーカーと共同でやるとか、今後はインキメーカー、酵素メーカー、装置メーカー、薬剤メーカー、勿論、製紙メーカーを含めて共同研究をするなり、意見交換をするなり、総合的に基礎研究をもっと充実しないと、次の大きな飛躍はないのではないかと考えております。または是非、そういう関係で仕事を進めて行き、脱インキ技術が向上して行くことを期待しております。

司会者：今日は長時間に亘って、大変、実のある興味深いお話を伺うことが出来ました。脱インキ技術の将来を心強く思った次第であります。本日はどうも有り難うございました。