脱墨剤の最近の動向について

花王株式会社化学品研究所 江戸 武, 城石 高伸

Recent Trend and Development on Deinking Agents

Takeshi Edo and Takanobu Shiroishi

Performance Chemicals Research Lab., Kao Corporation

江戸 武

城石高伸

The deinking of old news paper (ONP) has been practiced for several decades and recognized to be important in the meaning of environmental protection. Deinking technology has been progressing chemically and/or mechanically in production of high quality paper.

The deinking agents are the chemical species which are classified in surface active agent and have an important role during flotation deinking process such as penetrability, ink coagulation ability, foaming ability, and so on. By changing the molecular configuration of the deinking agents, we succeeded in developing a new deinking agent that has a higher penetrability. The higher the penetrability of the deinking agent, the lower the amount of nondetached ink. It is particularly effective against offset printing paper which is favored in the newsprint market in Japan. Furthermore, we could detect a direct evidence of interaction between ink and the new deinking agent by using quartz-crystal microbalance and photoacoustic spectroscopy. The new deinking agent is now in use at some deinking mills in Japan.

On the other hand, it is well known that flotation method is poor in removing fine ink particles, approximately under $10\mu\text{m}$. In spite of these particles strongly related to the products quality, they have little affinity for air bubble and making conventional flotation operations ineffective for ink removal. In order to remove the fine ink particles efficiently, it should be coagulated during the flotation process. Considering the problems associated with fine ink particles, we have developed a new type of deinking agent. In this report we also propose a new approach for ink coagulation method by flotation deinking.

1. はじめに

地球環境保護といったグローバルな視点から、古紙の再生利用が注目されるようになって久しい。それは古紙の再生利用が省エネルギー、森林資源保護、紙原料の確保、あるいは都市ごみ対策などと直接、または

間接的に関わっており、地球生態系の維持にとっては非常に重要な技術だからである。

古紙の再生利用には2つの方法がある。一つは古紙をパルパーで離解しパルプ化して、そのまま板紙等の原料として使用する方法と、パルプ化した後に、さらに印刷インキを除去して使用する方法である。後者の

処理を特に脱墨と呼び、この時に使用される脱墨処理の目的に特化された界面活性剤を脱墨剤と呼ぶ。

脱墨処理の方法には大きく分けて、フロテーション法と洗浄法がある。洗浄法とは、パルプスラリーを大量の水で希釈してろ過脱水する操作を繰り返すことにより、遊離したインキ粒子を洗い流す方法である。一方、フロテーション法とは、パルプスラリー中に気泡を連続的に注入し、インキ粒子を気泡粒子に吸着させ、その凝集体を液面に浮上濃縮させた後、系外に除去する方法である。この両者を比較すると、フロテーション法のほうが、①パルプの歩留りが良い。②用水使用量が少ない。③設備面積が少ない。④トータル薬品コストが低い、等の長所を有しており、世界的にもフロテーション法が主流となってきた。

図1に脱墨プロセスの概略図を示す。脱墨剤、漂白剤、アルカリなどの薬剤は離解、熟成、脱墨の工程で添加される。これらの薬剤は、主にパルプ濃度の高い工程へ添加して、パルプと薬剤の接触効率を高め、さらに処理温度を上げることにより効果が十分発揮されるように工夫されている。

2. 脱墨剤の働きと種類

脱墨剤は、分子構造的には長鎖アルキルよりなる疎水部分と、エチレンオキシド等からなる親水部分を併せもつ界面活性剤である。

脱墨剤の界面活性剤としての働きからみたフロテーション法の概念図を図2に示す。大きく分けて、パルプからインキを剥離する工程と剥離したインキを系外へ排出する工程よりなる。脱墨剤は通常、離解工程で添加され、機械力によるセルロースからのインキの剥離を助ける働きをする。一般にこの工程での脱墨剤添加量は古紙重量に対し0.1～0.4%である。また、アルカリ剤を一般に併用する。

フロテーション工程では、セルロースから剥離したインキ粒子を安定的かつ多量に除去するために、インキ粒子を気泡に効率よく吸着させなければならない。そのためには、インキ粒径を10～30 μm の大きさに

制御する必要があると言われており、剥離工程で数 μm に分散したインキ粒子を凝集させる働きが脱墨剤には要求される。

このように、フロテーション法における脱墨剤は、離解工程では古紙からのインキの剥離・分散、フロテーション工程ではインキの凝集といった相反する機能の高度なバランスが必要である。

表1に各種の脱墨剤の分類と特徴を示した。汎用非イオン活性剤(I)は、主として洗浄法脱墨に使用される。II型の脂肪酸タイプの脱墨剤はインキ凝集性が強いが、インキ剥離性に劣り、さらに固形物であるため現場での操作性も劣る。その他III～V型に属する脱墨剤は、脂肪酸、油脂、高級アルコールのアルキレンオキシド付加化合物である。これらは、強い湿潤性あるいは浸透性を持つので、インキ剥離性に優れるがフロータにおけるインキ凝集性は脂肪酸には及ばない。このように、各脱墨剤にはそれぞれの特徴があり、システムや原料古紙の条件にマッチしたものを選択する必要がある。

一方、脱墨業界を取り巻く環境も変化してきており、それにとまって主流として使用される脱墨剤も移り変わってきている(図3)。脱墨の原料古紙の大部分を占める新聞用紙について見てみると、近年の新聞紙軽量化(坪量46 g/m^2 から43 g/m^2)に伴って印刷インキの古紙中の重量比率が増加している。また、印刷方式もここ数年で、凸版印刷からオフセット印刷へ90%以上移行している。オフセットインキは、凸版インキに比べインキ成分中の樹脂分が多く(オフセットインキ:11～13%、凸版インキ:3～5%)、これが熱、酸素によって劣化(重合・固化)してインキがより強固にパルプに付着するため剥離が困難となる。このことより、新聞古紙インキの難剥離化が問題となっている。また、脱墨工程中の用水のクローズ化に伴って泡トラブル等も問題となっており、フロテーション後の泡切れも必要条件となってきた。

このような要求に伴い、脱墨剤も汎用非イオン性のものから、脂肪酸、脂肪酸誘導体、油脂誘導体を経て、

図1 脱墨プロセス

図 2 フロテーション法での脱墨剤の働き

表 1 各種脱墨剤の分類

		脱 墨 性 能				作 業 性	
		白色度	遊 離 インキ 除去性	インキ 剥離性	粘着物 除去性	対 硬 水 性	ハンド リング
汎用ノニオン活性剤	I	△	△	○	△	○	◎
脂肪酸, 脂肪酸エマルジョン	II	◎	◎	△	×	×	△~×
脂肪酸誘導体	III	○	○	○	○	○	◎
油脂誘導体	IV	○~◎	○~◎	○~◎	○	○	◎
高級アルコール誘導体	V	○~◎	○~◎	◎	◎	○	◎

図3 脱墨剤市場環境の変化と脱墨剤の変遷

現在は高級アルコール誘導体が主流となってきている。

3. 脱墨剤の開発と性能評価

前節で、脱墨剤にはさまざまな種類があり、また市場の要求も変化してきていることを述べた。それに対し、我々脱墨剤メーカーは界面科学的な挙動解析を基盤として、脱墨剤分子中の疎水性の長さ、広がり、親水基-疎水基部分のバランス調節を行うことで、ユーザーニーズに合致した脱墨剤の開発を行っている。

今回は、新聞インキのオフセット化に対応した脱墨剤の開発の例を紹介する。前節で、オフセットインキによる難剥離化が進んでいることを述べたが、図4は凸版印刷新聞古紙とオフセット印刷新聞古紙を加熱下で保存してモデル的に熱劣化させた古紙を、同条件で脱墨処理した後、その保存時間と白色度、未剥離インキの関係を比較したものである。オフセットインキは、劣化するに従ってインキが剥離しにくく脱墨性が極端に悪くなることがわかる。

3.1 界面科学的考察

オフセット化に対応する脱墨剤には、非常に高いインキ剥離性が求められる。

インキ剥離の現象を界面科学的に見ると、インキ・セルロース界面を引き剥がし、新しく脱墨剤溶液との界面を作る仕事である（図5）。このときに必要なエネルギー W_w は次式で表せる。

$$W_w = \gamma_{CD} + \gamma_{DI} - \gamma_{CI}$$

γ_{CD} ：脱墨剤溶液とセルロース繊維の界面張力

γ_{DI} ：脱墨剤溶液とインキとの界面張力

γ_{CI} ：インキとセルロース繊維との界面張力

剥離をし易くすることは W_w を小さくすることである。 γ_{CD} 、 γ_{CI} はほぼ一定とすると、この式よりインキと脱墨剤溶液との界面張力（ γ_{DI} ）を小さくすればインキ剥離に必要なエネルギーが小さくなることが判る。

さらに、この界面張力 γ_{DI} は以下のような式で表せる。

$$\gamma_{DI} = \gamma_D + \gamma_I - 2\epsilon_{DI}$$

γ_D ：脱墨剤溶液の表面張力

γ_I ：インキの表面張力

ϵ_{DI} ：脱墨剤溶液とインキとの分子間力

ここで、 γ_I は一定であるから、脱墨剤溶液の表面張力を小さくするか、脱墨剤溶液とインキとの分子間引力を大きくすれば γ_{DI} が小さくなり、インキの剥離が容易になることがわかる。

図 4 新聞古紙の劣化度合いと脱墨性の相関

図 5 インキ剥離のモデル

図 6 インキ剥離と表面張力

具体的には、インキへの吸着・浸透性が強く、表面活性能力の大きな剤が求められる。図6はさまざまな脱墨剤の表面張力とインキ剥離性の相関を示したものである。表面張力の低い脱墨剤物は、一般にインキ剥離性が良好であり、表面張力の低下能がインキ剥離に

大きく関わっていることがわかる。

一般に、従来の脱墨剤で強い浸透性をもつものは、フロテーション時の泡レベルが高く、泡切れが悪いため泡トラブルを起こす傾向にあった。しかし、我々は、浸透性の高い基本骨格を維持しつつ、特殊な分子配列を導入することで泡切れ性を改良できることを見出した。そこで、この新しい構造をもつ化合物について、インキへの濡れ性、吸着性、及びインキへの浸透性といった評価をもとに新規脱墨剤の最適化を行ったので紹介したい。なお、本稿では、以前は主流的な脱墨剤であった油脂誘導体を対照として比較を示す。

3.2 濡れ性及び吸着性

脱墨剤がインキを剥離する場合、まず対象物であるインキ・セルロース界面へ吸着し濡れ広がり、表面張力を引き下げなければならない。

脱墨剤溶液の劣化インキ表面上の接触角を測定したところ、新規脱墨剤が 24 ± 2 、油脂誘導体が 32 ± 2 で新規脱墨剤の劣化インキへの濡れ性が高く、劣化インキへの親和性が高いことがわかる。

また、さらに水晶振動子法による劣化インキ表面への脱墨剤の吸着量を測定した(図7)。この結果、新規脱墨剤は油脂誘導体より吸着速度が速く、吸着量も約1.5倍であることがわかる。

3.3 浸透性

脱墨剤の劣化インキ内への浸透性を光音響分光法によって測定した(図8)。この方法により、インキ表面上に滴下した脱墨剤がインキ表面から深さ方向にどのくらい深く、さらにどのくらい速く浸透するかを見ることができる。新規脱墨剤は油脂誘導体に比べてより深く劣化インキ中に浸透し、また、初期浸透速度も50倍である。

図 7 水晶振動子法による劣化インキへの脱墨剤吸着量の測定

このように、新規脱墨剤は吸着性、浸透性のいずれも新規脱墨剤が良好であり、劣化オフセットインキとの親和性に優れていることがわかる。

3.4 脱墨性—ラボスケール

以上の界面科学的評価を経て最適化された新規脱墨剤について、実際にラボスケールで脱墨試験を行ったところ白色度、未剥離インキ量とともに従来の脱墨剤より高いレベルにあり、難剥離インキに対して十分な効果を示すことがわかった（図 9, 10）。

3.5 脱墨性—実機スケール

従来の油脂誘導体型脱墨剤を使用していた脱墨工場において実機試験を行った。新規脱墨剤を実際に添加した試験期間では、明らかにインキ剥離性が向上し、白色度が一定でもし値の高い明るい脱墨パルプが得られ、ラボでの評価結果を裏付けていた（図 11, 12）。また、フロテータ後の泡切れも良好であったことが確認された。

図 9 各脱墨工程における白色度—ラボ試験

図 8 光音響分光法による脱墨剤のインキへの浸透性の測定

	初期浸透速度
新規脱墨剤	480.0
油脂誘導体	10.0

今回は、特に剥離に注目した解説を行ったが、脱墨剤の開発は、機械的性質（例えばフロテータ起泡量、気泡径、処理時間）や、溶液特性（pH、温度、硬度）等の変動因子を考慮して行う必要がある。

4. 今後の脱墨剤の開発方向

この新規脱墨剤はその優れた性能によって、現在は複数の製紙会社で使用されている。今後もこのような強いインキ剥離型の脱墨剤が主流を占めるとされる。しかし、一方ではこれらは脱墨工程内でのインキの微細化を進めることが懸念される。よって、今後さらに

図 10 各工程の残インキ面積率—ラボ試験

図 11 残インキ実機試験

図 12 脱墨パルプ品質—実機試験

高い脱墨パルプ品質を得るためには、剥離インキをより効率的に凝集してフロテータで除去するインキ除去性の良い脱墨剤の開発が急務であると考えている。

従来、微細なインキは白色度の低下に大きく影響していると言われてきた。図 13 は粒子径が白色度に及ぼす影響を示している。これによると、大きな粒径 (50 μm) はその存在量が増えても白色度に大きな影響はあまり無いが、粒径が小さくなるにつれてその影響が大きくなり、粒径 2 μm のものは 0.5% の存在量

図 13 各粒径域のインキ量と白色度の関係

図 14 フロテーション前後のインキ粒径分布

でも、50 μm より 5 ポイント以上白色度が低下する。

最近、我々は微細インキの測定システムを構築し、これまで測定不能であった微細領域のインキ粒径を測定することを可能とした。図 14 は現行の脱墨剤でフロテーションを行い、その前後のインキ粒径分布をその装置によって測定したものである。10~30 μm 領域のインキはほぼ完全に除去されているのに対し、4 μm 以下の微細インキは現行の脱墨剤では困難であることを確認した。現在我々は、この測定法を駆使して、微細インキを効率的に除去する全く新しいタイプの凝集脱墨剤についての開発を進めているところである。

参考文献

- 1) 岡田英三郎：紙パ技協誌，47 (1) 116，1993
- 2) F. Togashi and E. Okada：TAPPI Proceedings, 1989 Pulping Conference, p. 343
- 3) 高橋広通：油化学，42 (10) 834，1993
- 4) 高橋広通：紙パルプ技術タイムス，38 (5) 25，1995