スタイラスを応用したウェットエンド化学*

株式会社イー・シー・シー・インターナショナル 技術サービス部 岡 川 章 夫

Application of Stylus on Wet End Chemistry

Akio Okagawa

Technical Service Dev., ECC International Ltd.

Drainage/retention aids have been used for many years to increase paper making productivity by controlling pulp freeness and raising pulp and filler retention. But it is well known that the improvement of drainage and retention brings on the deterioration of formation. As a method for preventing this situation the microparticle system was introduced about fifteen years ago. Its effect on neutral paper has been recognized and it somehow is able to repress formation deterioration.

ECCI has developed a new, more effective system, the Integra System, for drainage, retention and formation. This method uses two organic chemical components and is effective on both acidic and neutral papers. First chemical used is the emulsion of ultra high molecular polyacrylamide (Hydraid) whose molecular weight ranges from fifteen to twenty million. The second component is modified ligno-sulphonate (Stylus) with medium molecular weight. This presentation describes system future, the experimental results using standard pulps, pilot scale test result and the operational experience in a board mill.

Keywords : Retention/drainage aids, Formation, High molecular weight PAM, Hydraid, Ligno-sulphonate, Stylus

1. ウェットエンドでの歩留・濾水剤の役割

近年の紙料の多様化、特に古紙の利用率の拡大はウェットエンド化学に大きな変革をもたらした。パルプ中のファインや填料の歩留を上げるための薬品、濾水性を向上させる薬品等の開発によりマシンの操作性が大幅に改善された。初期の歩留剤は単純な凝集剤である。その代表的な薬品が硫酸バンドであり、安価なことから応用範囲が広いことから世界中に広がり現在の酸

性抄紙の基礎を築き上げた。しかしその後の各種機械パルプの開発や古紙利用の拡大は硫酸バンドの応用に限界があることが指摘され、1960年代の中頃には合成高分子の凝集剤の開発が始まり、酸性抄紙の見直しに伴う中性抄紙の要求を満たすものとして歩留・濾水剤の使用が一般的になってきた。

歩留・濾水剤の主な役割はパルプ紙料中の微細繊維（ファイン）や填料粒子を長繊維と伴に凝集させて歩留を向上させると同時に、紙層構造形成過程で濾水性を改善しマシン操作性を向上させ、生産性をあげることにある。これを達成させる凝集のメカニズムは使用

*平成9年度年次大会講演（講演 No.B1-28）

する薬品により粒子表面の電荷を中和させるコアグレーションと高分子の架橋によるフロクキュレーションとに大別することができる。硫酸バンドや分子量の小さい高荷電の高分子（例えば poly-DMDAAC）などは粒子表面の電荷を中和してファインや填料を凝集させる。一方各種の水溶性ポリマーは粒子間を架橋してフロクを形成する。最も一般的な合成高分子系の歩留・濾水剤はポリアクリルアミドを骨格にし加水分解、エステル化、共重合などの手法によりアニオン、カチオンの電荷を持たせている。

微細繊維や填料の凝集と同時に長繊維分も凝集してフロクを形成するが、その大きさや形は添加するポリマーの種類や添加量によって様々なものが出来る。歩留が向上すると一般には地合が悪くなることは良く知られている事実である。よい地合を作るにはパルプや填料が紙層中に均一に分散されることが要求される。分散と凝集は相反することであり両者を同時に満足させることは非常に困難である。しかもそれを一つの薬品で達成させることは全く不可能である。従って地合の低下が許容される範囲内での添加となり歩留剤の効果を最大限に利用しているとは限らない。このジレンマを改善する方法として二つの薬品を使うデュアルシステムが開発された。それらの多くはカチオン性の高分子と無機の微粒子を組合わせたものである。このようなマイクロパーティクルシステムの特徴は無機質の微粒子を使うために抄紙機械への付着物の原因になりやすいことと薬品が比較的高価なことである。またそれらは中性抄紙の限られた条件下で効果を発揮するものである。

これらの問題点を解決すべく ECCI 社が開発した全溶液系の“インテグラシステム”を以下に紹介する。

2. エマルションポリマーとリグニン スルホン酸

PAM 系高分子の効率を最大限に引出すために分子量を可能な限り大きくすること、作業性を向上させるために有効成分を出来るだけ高くすることの2つの課題がある。ECCI 社はエマルションポリマーの開発によりこれを達成した。“ハイドレイド”は有効成分25%のエマルションで、分子量も1,500 万から2,000 万と非常に高く電荷密度も様々なものがある。分子量が非常に高いために既存の同様な PAM 系ポリマー凝集剤と比較してファインや填料を凝集させるフロク形成能力が高く歩留向上が著しい。従って通常の使用条件では既存のポリマーに比較して添加量が少なく同様の歩留効果が得られる。

“スタイラス”は木材中のリグニンを原料として水に溶解する中程度の高分子量に調製された薬品である。化学的にはポリリグニンスルホン酸ソーダである。リグニンスルホン酸はその特性を利用して様々な分野で利用されている。クラフトリグニンあるいはサルファイトリグニンを原料として、多糖類の分解・除去、金属との錯体形成、加水分解、酸化反応、高分子化等などの変性を行うことにより様々な用途が開発されている。例えば染料の分散、微粒子の凝集防止、浮遊選鉱助剤、金属錯体形成能力を利用した工業用水処理剤、エマルションの分散安定剤、飼料の結合剤などである。さらにはリグニンと他のモノマーを共重合させた各種のポリマーも開発されている。その内でリグニンスルホン酸の分散能力に注目し PAM 系高分子で形成されたフロクの分散安定に応用できないかと考えた。様々な思考錯誤を繰返しながら分子量やスルホン化度を変えてその効果を確認し、歩留・濾水と地合を最大限にバランスさせるようリグニンスルホン酸ソーダを開発することに成功した。

3. インテグラシステムの開発

3.1 インテグラシステム

上述のコンセプトから生まれた ECCI のデュアルシステムをインテグラシステムと呼び、その特徴を列記すると以下の通りである。

- (1) 第一成分は分子量が1,500 万から2,000 万の超高分子 PAM で、有効成分が25%エマルションである。
- (2) 第二成分は変性リグニンスルホン酸ソーダである。
- (3) pH 依存性が少なく、酸性・中性ともに使用可能である。
- (4) 濾水・歩留の向上にも拘わらず地合が維持される。
- (5) ワイヤパートのみならずプレスパートでの脱水効率が向上する。
- (6) 無機物質を含まない完全有機系であるのでデポジット心配がない。

インテグラシステムでは始めに超高分子のハイドレイドを抄紙原料に添加し紙料中の微細繊維や灰分をパルプと伴に大きなフロクを作り、それが加圧スクリーンを通過することにより細かなフロクに分断される。その状態でスタイラスを添加することによりその分散効果が働いて柔らかな均一なフロク状態に安定分散することによりワイヤー上での地合形成が達成される。マイクロパーティクルシステムでは無機粒子によ

る再凝集が起こり強固なフロックを形成するので地合形成が困難になる。

3.2 パイロットマシン試験

酸性および中性条件でいわゆるマイクロパーティクルシステムとインテグラスシステムの比較をパイロットマシンで行った結果を示す。パイロットマシンはコンバーフローヘッドボックス付きのベルボンドフォーマを使い抄速 910 m/min. で実験した。それぞれのパルプ配合比率を表 1 に示す。

パイロットマシンでの濾水特性を図 1 に示す。ヘッドボックスから下流に移動するに従って紙の水分が減少していくが、ポリマー単独でスクリーンの前に添加した場合は濾水にほとんど影響はない。しかしデュアルシステムのポリマー・ベントナイト系およびインテグラスシステムでは明らかに濾水性が向上する。中でもインテグラスシステムが最も濾水性が向上した。これはスタイラスによるフロックの均一化により紙層中の水の透過が容易になったことと、リグニンの疎水性が働

いてフロックの水保持能力が低下したためと考えられる。

図 2 にパルプおよび填料のワンパスリテンションの結果を示す。ポリマー単独の場合、添加場所をスクリーン後、スクリーン前、さらにファンポンプ前のように順次上流に移動させていくと、紙料がせん断応力に曝されるに伴って歩留が減少していく。インテグラスシステムでも同様な傾向を示し、スクリーン前後でハイドレイド・スタイラスを添加した場合が最も歩留が上昇した。

通常の抄紙では濾水・歩留と地合は逆比例するものである。図 3 に上記のそれぞれの条件における濾水と地合の比較を示した。ポリマー単独添加の場合にスクリーン後ヘッドボックス直前の添加では地合を維持することはできるが濾水の向上が全く期待できない。更に添加を上流に移動すれば、わずかな濾水の向上は見られるが実用性はあまりない。

インテグラスシステムでは地合の低下を最小限に抑えて、且つ歩留・濾水の向上を達成できることができる。この際、ポリマーとリグニンの添加比率・添加場所を適切に選択することにより、濾水・歩留と地合を同時に最適化することが可能である。

表 1 に示したパルプ配合を使って中性抄紙と酸性抄紙でのインテグラスシステムの効果を図 4, 5 に比較した。中性抄紙ではポリマー単独でスクリーン前に添加した場合、濾水が全く向上しないが地合は良い。インテグラスシステムが明らかに濾水・歩留ともに優れている。地合についてもマイクロパーティクルシステムと変わりなく、地合維持の効果が発揮されている。一方酸性抄紙ではポリマー単独、マイクロパーティクルシステム共に濾水は改善されるどころか反対に悪影響を及ぼす。歩留・地合を維持しながら濾水を向上できるのがインテグラスシステムの特徴である。

4. 応用事例

4.1 板紙操業経験

100%古紙（段古紙、新聞古紙、上質古紙の混合）を原料として坪量 488 g/m²、抄速 152 m/min で板紙を生産している工場でのポリマー単独とインテグラスシステムでの操業経験を比較した。代表的な結果として円網バットの水位とリール巻取り速度を図 6, 7 に示す。ブリットジャーによる歩留測定やショッパーリグラー濾水計での測定はポリマー単独の方が良い結果示したが、図からも明白のように実機操業ではバットの水位が下がり、リール巻取り速度も上昇しインテグラスシステムの効果を確認することができた。

表 1 パイロットマシン試験のパルプ配合

	中性紙料 1	中性紙料 2	酸性紙料
LBKP	75	60	60
NBKP	25	20	20
古紙	—	20	20
填料	20%CaCO ₃	20%CaCO ₃	20%カオリン
pH	7.2	7.2	5.0

図 1 ガンマ線計測によるパイロットマシンでの濾水曲線

	ファンボンプ 前	スクリーン前	スクリーン後
ポリマー 1			ハイト・レイト*
ポリマー 2		ハイト・レイト*	
ポリマー 3	ハイト・レイト*		
インテグラ 1		ハイト・レイト*	スタイラス
インテグラ 2	ハイト・レイト*		スタイラス
インテグラ 3	ハイト・レイト*	スタイラス	

図 2&3 パイロットマシンでの薬品添加場所と歩留、灰分歩留（左）および濾水・地合（右）

図 4&5 パイロットマシンでの中性抄紙（左）と酸性抄紙（右）の比較

図 6&7 板紙マシンのバット平均水位とリール巻取り速度

図 8 新聞用紙マシンでの濾水・地合に及ぼすスタイラスの効果

4.2 新聞用紙操業経験

北米での典型的な新聞用紙工場でインテグラシステムを使つての操業では地合を維持しながら濾水性を著しく向上させることができた。パルプ配合は25%NKP

に残りはGP, TMP, DIPで構成されており, 8%のカオリン填料, pH=4.8, ペロイト社ベルベイマシン, 抄速1,020 m/分で操業している。この場合の地合と濾水に及ぼすスタイラスの効果を図8に示す。

5. ま と め

ここで紹介したECCIが新たに開発した二成分系のインテグラシステムは, 従来のデュアルシステムの代表的なマイクロパーティクルシステムに比較しても更に効率が良く米国・欧州ではすでに2年前から広範囲な抄紙系で実用化されている。日本国内でも板紙のみならず中質紙や新聞用紙の各方面から注目されている新しい技術である。超高分子エマルジョンとリグニンスルホン酸ソーダの組合せによるこのシステムは中性抄紙と酸性抄紙のいずれの条件でも同様な効果が期待できる画期的なシステムである。