

ウエットエンド改質剤「リアライザー」による抄紙条件の最適化

ソマール株式会社 FC 部 ○但木 孝一、常川 謙二、新井 修一、谷口 昌

Optimization of Wet-end Operation by “Realizer”

Koichi Tadaki, Kenji Tsunekawa, Shuichi Arai, Masa Taniguchi

FC Department, Somar Corporation

Neutral papermaking and high recycle fiber usage in recent years make papermaking more troublesome. Conversion of acid to neutral papermaking reduced popular use of alum. Also recycle fiber usage and worldwide concern in environmental problem brought various contaminations, anionic trash and unwanted ions in papermaking process, which would harm wet-end operation. These harmful materials could deposit on papermaking equipment, and lower machine speed, fiber retention and paper quality. As a result production rate and runnability of paper machine is affected.

“Realizer” developed by Somar will give a solution to the problems associated with wet-end operation. The new chemical assists retention of other wet-end chemicals, thus reducing total chemical usage. It also improves drainage and fiber retention. Optimization of wet-end operation using “Realizer” can be achieved by proper selection of cationic charge, molecular weight and molecular weight distribution. It depends on stock characteristics and other chemical usage. Maximization of the effect with “Realizer” is demonstrated.

1. はじめに

近年の抄紙条件は、中性抄紙化に伴いますます厳しくなっている。これまで酸性抄紙条件下で大量に使用されてきた硫酸バンドの効果が中性抄紙条件下では、大きく低下している。また、世界的な環境問題に対する関心の深さなどにより故紙の使用が増加し、抄紙系に持ち込まれるコンタミネーション、アニオントラッシュ、夾雑物など抄紙工程に悪影響を及ぼす様々な弊害物質が増加している。これらは、スケールやピッチと言った抄紙マシンの汚れ問題を引き起こすばかりでなく抄紙速度、歩留り、紙質などの低下をもたらし、生産性、操業性を大きく損ねる要因の一つとなっている。

従来の酸性抄紙条件下において、これらの弊害物質の多くは硫酸バンドの添加により改善されてきた。そして酸性抄紙条件下での硫酸バンドは、無くてはならない薬剤として重宝されてきた。

しかし中性化へ移行するに従い、硫酸バンドの効果が低下し、それに伴い抄紙マシンに悪影響をもたらす弊害物質が十分に捕獲されなくなっている。また、各種薬剤の定着率の低下に伴い、薬剤が過剰に添加されるため結果としてマシンの汚れや生産性の低下などの悪循環を引き起こすことになっている。

我々が「ウエットエンド改質剤 *REALIZER*」を開発した目的は、ますます厳しくなる抄紙条件に対し、アニオントラッシュなどの弊害物質の封鎖を効率良く行い、各種ウエットエンド薬剤の定着率を高め、余分な薬剤を削減し、抄紙条件を最適化させること。また、それと同時に歩留り、濾水性などのウエットエンド物性を改善し最終的に生産性、操業性を向上させることである。

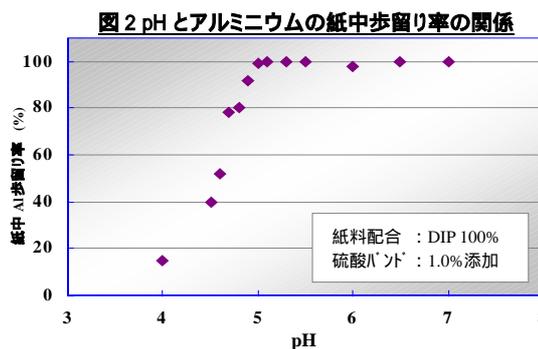
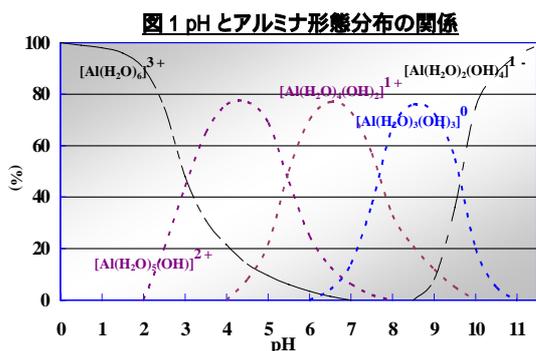
2. 中性抄紙への移行

中性抄紙条件下での硫酸バンドは、極端にその凝結能力が損なわれるためアニオントラッシュなどの夾雑イオンを捕獲する能力が弱くなっている。そのため中性抄紙条件下では、硫酸バンド本来の効果を発揮できなくなり、新たに中性条件下で効果のある薬剤が必要とされてきている。

2.1 硫酸バンドの効果

図1は pH とアルミナ形態分布の関係を表している。pH の低い状態での硫酸バンドは、3価の陽イオンとして存在するため、凝結効果が大きいことが伺える。そのため酸性抄紙条件下では、その効果を最大限に発揮できる。

一方、pH が高くなるに従い、硫酸バンドのアルミニウムイオンは水酸化物の錯イオンとなり、帯電価数も減少していく。これは硫酸バンドの凝結効果が小さくなって行くことを意味し、pH 6 以上になると硫酸バンドのほとんどが、1価の陽イオンとして振る舞うことになり凝結効果が大きく低下する。



DIP に硫酸バンドを 1.0% 添加した際の pH とアルミニウムイオンの紙中歩留り率の関係を図2に示した。pH 5 以上になると、アルミニウムイオンの紙中歩留り率は、ほぼ 100% に達している。これは硫酸バンドが、凝結能力を失った水酸化アルミニウムの凝集体を形成し、パルプ繊維間に物理的に吸着するためである。また pH 4.5 以下になると硫酸バンドの凝結能力は高まるが、その歩留りが低く紙中よりむしろ白水中に存在する確率が高くなるこ

とを示している。このように硫酸バンドの形態及び効果は、pHにより大きく左右される。また紙中に歩留らなかつた硫酸バンドがスケールなどの汚れ発生要因の一つになることも考えられる。

2.2 中性抄紙とマシンの汚れ

上述したように中性抄紙化にともない、硫酸バンドの効果が小さくなり、各種抄紙用薬剤の定着率が低下する。定着率の低下は、それを補うために過剰な薬剤の添加を招き、結果的にマシンの汚れや断紙の原因になってくる。

pHが高い状態での硫酸バンドには、パルプや微細繊維の表面電荷を中和するのに十分な能力が無いため、紙力剤やサイズ剤等の定着効率が低下し、紙質維持のために余分な薬剤を添加せざるを得なくなる。

最適な **REALIZER** を選択することにより、抄紙条件を最適化し、過剰な薬剤の削減を行い、汚れの軽減を図ると共にウェットエンド物性を向上させ、中性抄紙での生産性、操業性を向上させることが可能である。

2.3 抄紙条件最適化のための手法

中性抄紙条件下では、硫酸バンドにかわる凝結能力をもつ薬剤の必要性が求められているが凝結効果を高めるだけでは、最適な抄紙条件を得ることはできない。

各種パルプや白水中に含まれるアニオントラッシュや夾雑物は、すべての系において共通ではなく、使用される原料や損紙配合量、添加薬剤などにより大きく違ってくる。これらの違いは、効率良く作用する薬剤が酸性条件下での硫酸バンドのように一種類で補えられるものではないことを示している。

我々は、様々な条件下で添加薬剤を最小限に抑えることのできるリアライザーを種々開発し、それぞれのパルプ原料または、抄紙条件を最適化させる方法を検討してきた。

3. 最適なリアライザーの選択

リアライザーの分子構造は、分子量、分子量分布、カチオン化度をコントロールしやすいように設計されているため、様々な問題に対応が可能である。パルプや白水の状態、マシンの特性を理解し、最適なリアライザーを選択することが、抄紙条件最適化プロセスの *-Stage* になる。



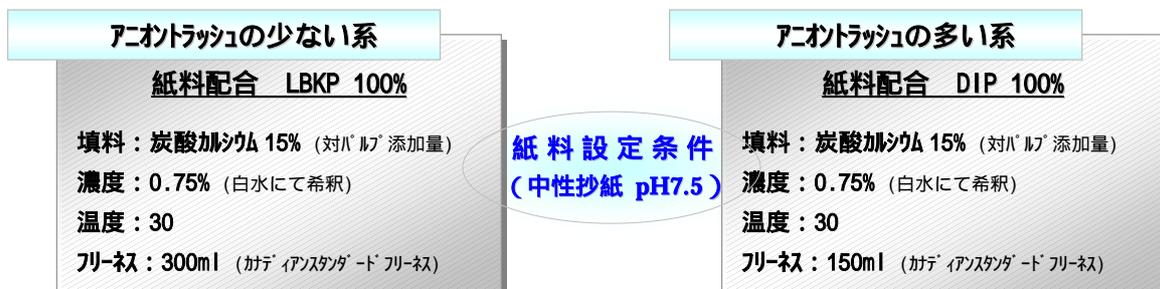
図3 REALIZERによる抄紙条件の最適化プロセス

3.1 最適なカチオン化度

PCD(Particle Charge Detector)によるカチオン要求量の測定は、パルプや白水の電荷状態を比較的簡単に判断できるため、近年ではその普及率が高まっている。カチオン要求量は、

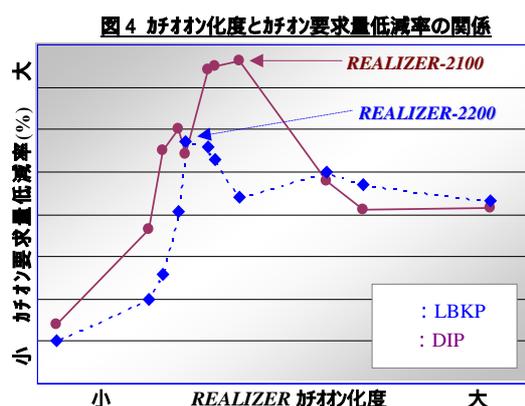
リアライザーやその他のウェットエンド薬剤の添加量を調節し、パルプや白水の電荷状態を最適化する際の指標として重要である。

リアライザーのカチオン化度とパルプスラリーのカチオン要求量低減率との関係を以下の2種類のパルプについて検討した結果を図4に示した。



LBKPについてカチオン要求量低減率の最も高かったリアライザーは、*REALIZER-2200*であった。またDIPについてカチオン要求量低減率の最も高かったリアライザーは、*REALIZER-2100*であった。

LBKPと比較してDIPのピークの方が、高いカチオン化度側にシフトしているのは、系内のアニオン性物質が多く、その中和のためにより高い電荷密度のリアライザーが必要とされたためと考えられる。これらのことは、各パルプスラリーの系内負電荷の中和に、最適なカチオン化度をもつリアライザーが存在することを示していると考えられる。



3.2 最適な分子量と分子量分布

上記カチオン化度と同様に、各パルプスラリーの系内負電荷の中和に、最適な分子量をもつリアライザーが存在することが分かった。リアライザーの分子量を大きく設定した場合、主にパルプ繊維の表面にリアライザーが吸着するため、パルプ表面電荷の中和剤として働き、逆に分子量を小さく設定した場合、パルプ繊維内部にまで、リアライザーが浸透するため、内部電荷の中和剤として働くことになる。これらのパルプ表面電荷と内部電荷の中和をバランス良く行うために、リアライザーの分子量及び分子量分布を最適な状態にコントロールしている。図5にリアライザーの分子量とパルプ繊維への吸着状態の関係を示した。

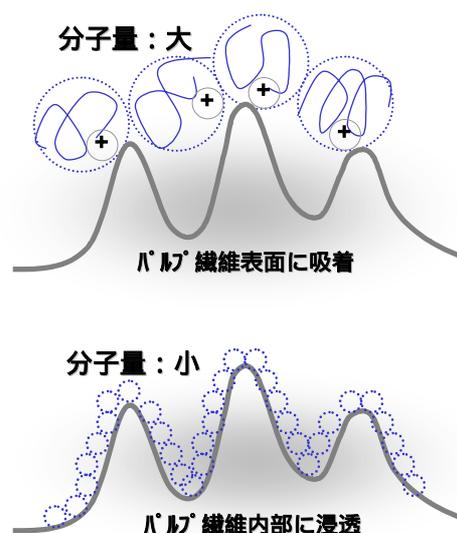


図5 分子量と吸着状態の関係

3.3 歩留り・濾水性への影響

表1に示すように、カチオン要求量低減率が最も高いリアライザーが、歩留りと濾水性に関しても優れた結果を示した。系内負電荷がリアライザーにより中和されると、パルプ繊維間の電荷的反発が減少し、凝集性が高まると同時にパルプ繊維表面にアニオントラッシュが吸着しやすくなる。そのためアニオントラッシュの影響で効果が低下していた硫酸バンド、歩留り剤、カチオン化澱粉などのウエットエンド薬剤の効果を向上させることができる。このように系内の電荷状態とウエットエンド物性との間には密接な関係が認められた。

表1 好む要求量低減率と歩留り・濾水性の関係～LBKPの結果～

好む要求量低減率	小 ← → 大				
OPR (%)	77.6	77.5	78.1	78.3	78.4
微細繊維歩留り (%)	62.2	62.0	63.5	64.9	65.1
灰分歩留り (%)	45.3	46.7	47.4	49.2	51.3
350ml 濾水時間 (秒)	320	311	306	305	294

- 添加薬剤 -
 REALIZER : 150ppm
 硫酸バンド : 0.5%
 紙力剤 : 1.0%
 歩留り剤 : 250ppm
 サイズ剤 : 0.3%

REALIZER 添加
 ↓
好む要求量 DOWN
 ↓
各種薬剤の効果 UP

3.4 電荷の中和と架橋的作用の関係

リアライザーのカチオン化度と分子量を最適化することは、系内負電荷の中和作用とパルプ繊維間での架橋的作用のバランスをとるために重要である。リアライザーの分子量を大きく設定すると、パルプ繊維間での架橋的作用が強まるため凝集性が高まる。一方で、カチオン化度を高く設定すると、電荷中和作用が強まるため系内負電荷の中和が効率良く行われる。従ってウエットエンドでの問題に応じてカチオン化度と分子量を最適化する必要がある。

4. リアライザーによるウエットエンドの最適化

近年、故紙やコートブロークの利用が増える中、ウエットエンドでは、数多くの問題が発生している。特にマシン系内での汚れは、深刻な問題となっている。汚れの原因は、大きく以下の2系統に分けられる。



いずれの場合も原因物質を除去することが、問題解決への最善策と考えられるが、実際の所は非常に難しい問題である。

原料由来の汚れの場合、故紙中の異物、パルプ由来のピッチ成分、コートブロークからの塗工カラー成分など、多くがアニオン性物質の原因で、汚れの問題が引き起こされている。このような問題の多くは、これまで硫酸バンドの凝結作用により解決されてきた。しかしながら、中性抄紙条件での硫酸バンドは、凝結作用が十分でないばかりでなく、スケール問題を発生させる原因にもなり得る。そこで近年、高分子系凝結剤の導入が試みられている。こ

れまでの高分子凝結剤は、アニオン性物質の電荷中和作用に重点がおかれてきたが、リアライザーは、各種薬剤の定着性を向上させるために、カチオン化度、分子量、分子量分布を最適化している。そのため、各種添加薬剤の量を最小限に抑えることができる。

薬剤由来の汚れの場合、添加されている各種薬剤の歩留りが低いため、白水負荷が上昇し結果として、ピッチやスケールと言った汚れの問題が引き起こされている。このようなケースでは、まずリアライザーの添加によりアニオン性物質の電荷を中和し、各種薬剤の効果を発揮しやすい状態に整え、次に各種薬剤の添加量を削減し、ウェットエンドを最適な状態に改善していく。最終的に白水負荷が低減し、汚れの問題を解決することができる。(図6参照)

このようにリアライザーにより各種添加薬剤の添加量を最適化することが、抄紙条件最適化プロセスの *-Stage* になる。

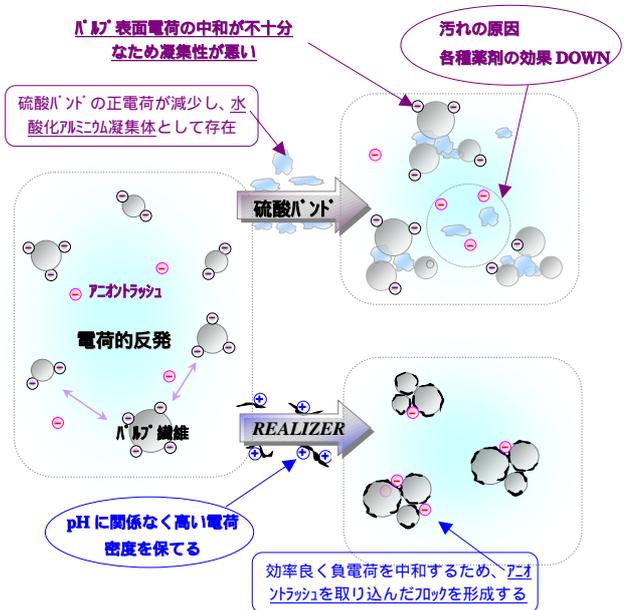


図6 中性抄紙条件下での系内負電荷の状態

4.1 硫酸バンドの削減

中性抄紙条件下での硫酸バンドは、水酸化アルミニウムの状態で存在する確率が高いため正電荷が大きく低下し、凝結効果が低くなっている。またスケールなどのトラブルを引き起こす要因にもなっている。そこで中性抄紙条件下でのリアライザーによる硫酸バンドの削減をLBKP、DIPについて検討した。表2より REALIZER を 100~150ppm 添加することで、硫酸バンドを 30~70%削減して、各物性値をブランクより向上させることが可能であった。

4.2 紙力剤の削減

紙力剤は、微細繊維に吸着しやすいため微細繊維歩留りを向上させることが紙力剤の効果を発揮させる上で重要である。そこでリアライザーによる紙力剤の削減をLBKPについて検討した。表2より REALIZER を 150ppm 添加することで、紙力剤を最大 35%削減して、微細繊維歩留り、裂断長をはじめとする各物性値をブランクより向上させることが可能であった。

4.3 歩留り剤・濾水向上剤の削減

歩留り剤・濾水向上剤は、パルプ繊維間での架橋的作用が強いため大きなフロックを形成し、地合いなどの紙質に大きな影響を及ぼすため、添加量をできるだけ低く抑えるのが一般的である。地合いを崩さずに、歩留りや濾水性を向上させることを目的に開発されたデュアルシステムは、現在多くの抄紙マシンで採用されている。これは、歩留り剤の機能だけではコントロールできない点を他の薬剤で補足すると言った、機能を分散化したシステムの代表

と言える。現在のウエットエンドでは、このように機能を分散化した様々な薬剤が添加されており、その効果を発揮している。しかし、その一方で新たな問題が生じているのも現状である。今必要なのは、多種類の薬剤の効果を十分に引き出せる状態を整えることにより、各薬剤添加量のバランスを取って、出来るだけ少量の薬剤でマシンを安定させることである。

リアライザーによる LBKP、DIP での歩留り剤の削減を検討した。表 2 よりリアライザーを 50～150ppm 添加することで歩留り剤を 14%～33%削減して、各物性値をブランクより向上させることが可能であった。

4.4 ウエットエンド薬剤の削減

硫酸バンド、紙力剤、歩留り剤を同時に削減した結果を表 2 に示した。LBKP にリアライザーを 150ppm 添加した場合、硫酸バンドを最大 30%、紙力剤を最大 25%、歩留り剤を最大 14%を同時に削減可能であった。また DIP にリアライザーを 75ppm 添加した場合、硫酸バンドを最大 50%、歩留り剤を最大 20%を同時に削減可能であった。これだけのウエットエンド薬剤を削減しても、歩留り、濾水性などの各物性を向上させることが可能であった。コストメリット、生産性の向上、紙質の向上などのメリットに加え、トータル添加薬剤量削減などによる系内のピッチヤスケールと言った汚れ問題の低減は、最大のメリットとも言える。

表 2 REALIZER によるウエットエンド薬剤の削減

削減薬剤	LBKP (REALIZER-2200 添加)					DIP (REALIZER-2100 添加)			
	ブランク ~LBKP~	硫酸バンド 削減系	紙力剤 削減系	歩留り剤 削減系	3 剤同時 削減系	ブランク ~DIP~	硫酸バンド 削減系	歩留り剤 削減系	2 剤同時 削減系
REALIZER (ppm)	-	150	150	150	150	-	100	50	75
硫酸バンド (%)	1.0	0.7	1.0	1.0	0.7	1.0	0.3	1.0	0.5
紙力剤 (%)	1.0	1.0	0.65	1.0	0.75	-	-	-	-
歩留り剤(ppm)	350	350	350	300	300	150	150	100	120
OPR (%)	76.4	78.7	78.4	78.0	77.3	66.9	71.0	69.1	67.5
微細繊維歩留り (%)	65.7	69.0	68.3	67.9	66.8	52.6	58.2	55.9	53.4
灰分歩留り (%)	63.9	65.0	66.5	66.2	64.3	45.7	52.8	50.2	48.8
濾水時間 (秒)	150	147	143	150	153	243	230	218	204
裂断長 (km)	2.08	2.25	2.18	2.40	2.22	2.27	2.40	2.40	2.30
比破断強さ (-)	-	-	-	-	-	1.39	1.51	1.45	1.57

: LBKP は 400ml、DIP は 300ml 濾水時間

抄紙条件 (坪量 60～65g/m²)
 ドラム式ドライヤー: 95、3 分間
 プレス: 5.25kg/cm² (5 分 1 回、2 分 1 回)

5. リアライザーによる紙質の向上

リアライザーによる抄紙条件の最適化プロセス -Stageでは、紙質の向上が目的となる。ウエットエンドでのフロック状態の変化が、紙質にどのような影響を及ぼすかを検討した結果を報告する。

5.1 フロック状態と地合いの関係

リアライザーの添加により電荷的反発が弱まったパルプ繊維同士は、接近しやすくなるため空隙の少ない引き締まったフロックを形成する。また、このフロックは、結合水を持ちにくいいため濾水性、搾水性に優れている。フロックの空隙が結合水で占められてしまうと、ワイヤーパートでの濾水やプレスパートでの搾水により除去することができなくなる。¹⁾また、リアライザーの添加により、歩留り剤などの大きなフロックを形成させる薬剤を削減できるため細かく均一なフロックの形成が可能になる。これらのことより、抄紙した際の地合いを向上させることができる。(図7参照)

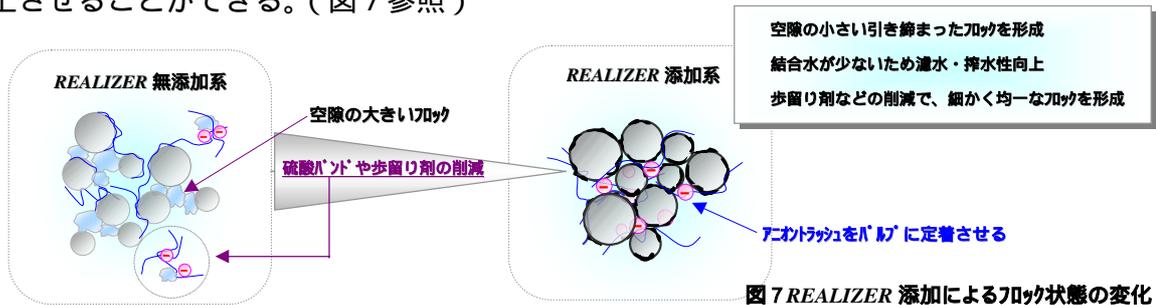


図7 REALIZER 添加によるフロック状態の変化

図8からリアライザー添加系は、OPRを低下させることなく、地合いを向上させていることが分かる。(地合いインデックスは、大きい値ほど地合いが良好なことを表している。)

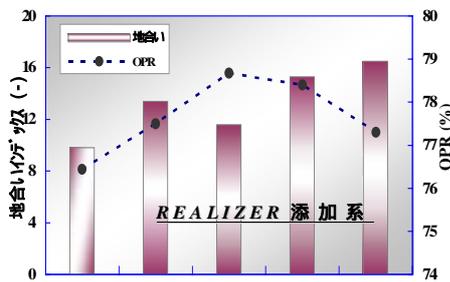


図8 地合いとOPRの関係 ~LBKP~

	REALIZER (ppm)	紙力剤 (%)	硫酸バンド (%)	サイズ剤 (%)	歩留り剤 (ppm)	地合いインデックス(-)	OPR (%)
ブランク	-	1.0	1.0	0.30	350	9.8	76.4
1剤削減系	150	0.75	1.0	0.30	350	13.4	77.5
2剤削減系	150	0.75	0.7	0.30	350	11.6	78.7
3剤削減系	150	0.75	0.7	0.25	350	15.3	78.4
4剤削減系	150	0.75	0.7	0.25	300	16.5	77.3

~ 地合い・歩留り向上 ~

紙力剤 25%、硫酸バンド 30%、サイズ剤 17%、歩留り剤 14%削減可能

5.2 サイズ度・紙力の向上

中性抄紙条件で定着機構の異なるAKDサイズ剤と中性ロジンサイズ剤について、リアライザーによるサイズ度と紙力の変化について検討した。

5.2.1 AKDサイジングと紙力の関係

AKDは、ASAサイズ剤と同様に水との反応性が高いため、加水分解を起こしサイズ剤としての機能が低下しやすい。また、高収率パルプに対するサイズ効果が良くないといった欠点を持っている。後者に関しては、高収率パルプ中のアニオントラッシュにより、AKDサイズ剤の定着性が低下するためと考えられる。また、アニオントラッシュ封鎖のために添加されている硫

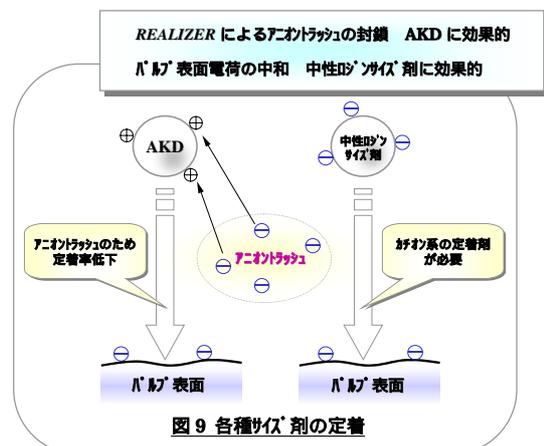


図9 各種サイズ剤の定着

酸バンドは、AKDサイジングを阻害する方向に働くことが報告されている。²⁾また、内添サイズ剤は、添加量を増やすことにより、サイズ度を向上させることができるが、紙力の低下を伴うことも報告されている。³⁾AKDサイズ剤添加系でリアライザーにより、各種薬剤を削減した時のステキヒトサイズ度と裂断長の変化について図10に示した。*REALIZER*を50～100ppm添加することにより硫酸バンドを50%、カチオン性歩留り剤を33%、AKDサイズ剤を10%削減できた。これはリアライザーが、アニオントラッシュを効率良く中和するためAKDの定着性が高まりサイズ度が向上したためと考えられる。(図9参照)しかしながら、AKDサイズ剤を25%まで削減すると、サイズ度の低下が見られた。またプランクと比較して*REALIZER*を添加した系の方が、裂断長の向上が見られた。これはリアライザーにより硫酸バンド、歩留り剤、サイズ剤などの定着性が向上すると同時に、パルプ繊維間の結合力も強められたためと考えられる。

5.2.2 中性ロジンサイズ剤の定着性向上

中性ロジンサイズ剤は、AKDやASAサイズ剤と比較して加水分解を起こしにくい利点があるが添加量が多いという欠点があり、添加量を減らすための検討がなされている。⁴⁾また、中性ロジンサイズ剤の定着には、カチオン系定着剤が必要とされている。(図9参照)

中性ロジンサイズ剤添加系でリアライザーにより各種薬剤を削減した時のステキヒトサイズ度と裂断長の変化について図11に示した。中性ロジンサイズ剤は、17%削減が可能であった。これはAKDサイズ剤の削減率を上回っていた。粒子表面がアニオン性である中性ロジンサイズ剤のパルプ繊維への定着に、リアライザーが効果的に働いたためと考えられる。また定着の強さは、サイズ度の経時変化の結果に表れた。リアライザーにより、サイズ剤とパルプ繊維との結合力が強まるためサイズ度の経時劣化を小さくすることができた。

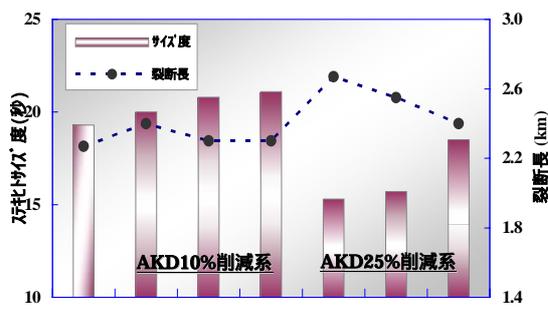


図10 AKDサイジングと裂断長の関係 ~DIP~

	<i>REALIZER</i> (ppm)	硫酸バンド (%)	AKD (%)	歩留り (ppm)	サイズ度 (秒)	裂断長 (km)
プランク	-	1.0	0.20	150	19.3	2.27
AKD 10% 削減	50	0.5	0.18	100	20.0	2.40
	75	0.5	0.18	100	20.8	2.30
	100	0.5	0.18	100	21.1	2.30
AKD 25% 削減	50	0.5	0.15	100	15.3	2.67
	75	0.5	0.15	100	15.7	2.55
	100	0.5	0.15	100	18.5	2.40

紙力を落とさずにサイズ度アップ
紙質の向上とコストの両立

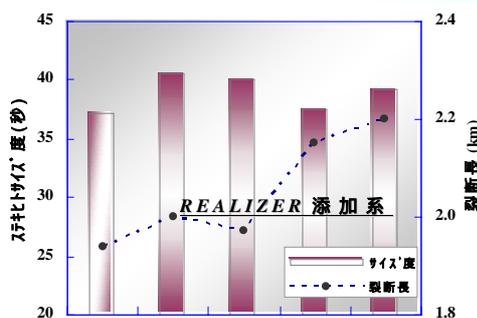


図11 中性ロジンサイジングと裂断長の関係 ~LBKP~

	<i>REALIZER</i> (ppm)	紙力剤 (%)	硫酸バンド (%)	中性ロジン サイズ剤(%)	歩留り (ppm)	サイズ度 (秒)	裂断長 (km)
プランク	-	1.0	1.0	0.30	350	37.1	1.94
1剤削減系	150	0.75	1.0	0.30	350	40.5	2.00
2剤削減系	150	0.75	0.7	0.30	350	40.1	1.97
3剤削減系	150	0.75	0.7	0.25	350	37.5	2.15
4剤削減系	150	0.75	0.7	0.25	300	39.2	2.20

6. まとめ

カチオン化度、分子量、分子量分布の最適なりライザーを選択することにより各種ウエットエンド薬剤の削減とウエットエンド物性値及び紙質の向上を同時に達成することができた。これらの結果よりコストメリット、生産性、操業性の向上が可能と考えられる。

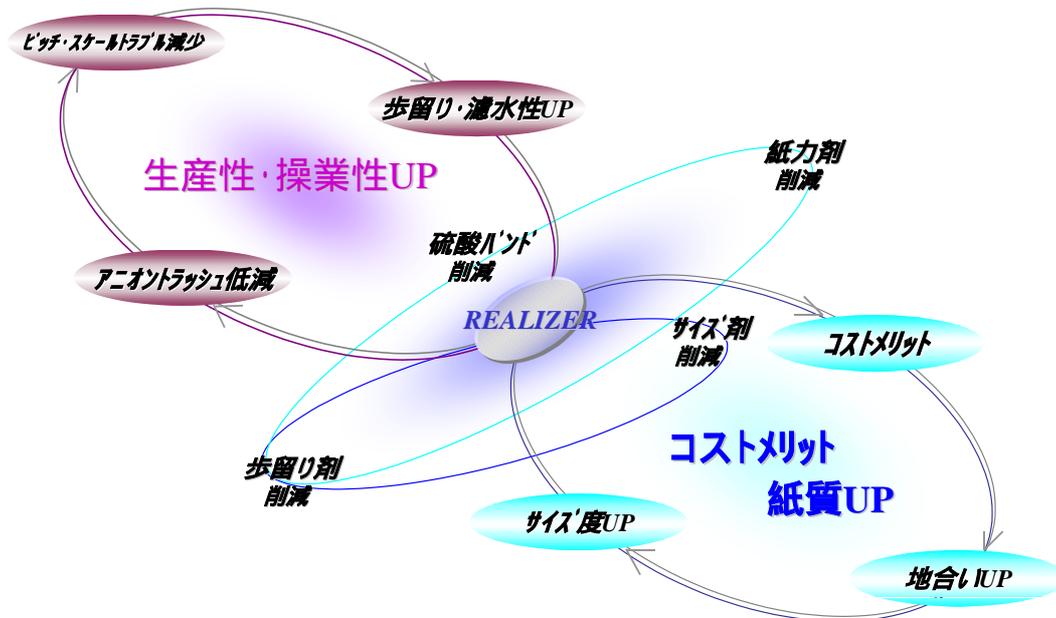


図 12 REALIZER によるウエットエンド薬剤の削減効果

参考文献

- 1) Peter D. Buikema 紙パ技協誌 50、(7)、49 (1996)
- 2) 中村勝則 第4回製紙技術セミナー要旨集、123(1998)
- 3) 西村紀彦 平成12年度紙パルプ年次大会講演要旨集、317(2000)
- 4) 稲岡和茂、岩佐哲、中田智彦 紙パ研究発表会要旨集、38(2000)
- 5) 「吸着の科学」、丸善株式会社
- 6) 「Zeta Potential 微粒子界面の物理化学」、サイエンティスト社
- 7) 「分散・凝集の化学」、産業図書
- 8) 「コロイドと界面の科学」、三共出版