

硫酸アルミニウム削減下における トータルウェットエンドシステム

～ロジン系エマルジョンサイズ剤の最適な使用方法“Co-mingle®”～

Total wet end system with reduced Alum dosage for Linerboard
~Co-mingle®, optimal application method of rosin dispersed size~



中村亮太 / 研究開発カンパニー 研究開発センター 製紙用薬品開発室
Ryota Nakamura Paper Chemicals Development, R&D Center, R&D Company

1 はじめに

日本国内における紙・板紙の生産量はリーマン・ショック後の2009年以降大きく減少し、その後もペーパーレス化の煽りを受けて印刷・情報用紙や新聞用紙などは減少傾向にある。一方、段ボールなどに加工される板紙は食品分野・家電向けが堅調なことに加え、eコマースの普及などを背景に増加傾向で推移している。しかし、板紙の生産状況に目を向けると、1) 古紙回収からの雑誌古紙配合比率の上昇による填料（炭酸カルシウム）混入量の増加、2) 環境対応（排水対応）からの抄紙工程のクローズド化による抄紙系の電気伝導度上昇、3) 生産効率の向上を目的とした抄紙速度の高速化による強脱水等、抄紙環境は年々悪化している。これらの影響を受けて、抄紙系に添加される製紙用薬品（内添薬品）においては目的とする効果が得られ難い環境になってきている。一方、製紙会社各社では、抄紙条件の合理化や薬品コスト削減による収益改善の要求が年々高まっており、費用対効果に優れた薬品や薬品処方の提案が必要不可欠となっている。

抄紙工程で使用される硫酸アルミニウム（以下、Alum）は、内添薬品のパルプ繊維への定着助剤としての効果に加え、抄紙系の清浄化、脱水性の改善等の効果があり、かつ薬品コストが安価であるため、古くから使用されている。特に板紙では、耐水性付与を目的としてロジン系エマルジョンサイズ剤がよく用いられ、高いサイズ効果を発揮するためにAlumが必要不可欠となっている。しかし、過剰なAlumの使用は抄紙系の電気伝導度上昇による内添薬品の効果低下や、抄紙系内のカルシウムイオンとの作用による石膏スケール形成（成紙や設備汚れの原因）に繋がっている。

板紙の抄紙工程ではAlum削減による薬品処方の適正化が必要となっているものの、Alumの使用量が少ない環境下ではロジン系エマルジョンサイズ剤によるサイズ効果が十分に得られないという課題を抱えている。当社は、板紙の抄紙工程が抱えるさまざまな問題に対して、抄紙工程全

体を捉えた薬品処方（トータルウェットエンドシステム）を最適化する中で、ロジン系エマルジョンサイズ剤の新規添加方法“Co-mingle®”の導入を提案している。本報告では、当社が提案しているCo-mingle®を適用したAlum削減下のサイジングシステムについて、製紙会社での適用事例を交えて紹介する。

2 新規添加方法Co-mingle®の開発コンセプト

ロジン系エマルジョンサイズ剤とAlumを用いたサイジングシステムにおけるサイズ発現機構に関しては、さまざまな研究がなされている¹⁾。一般的に、ロジン系エマルジョンサイズ剤のサイズ発現は、パルプ繊維上へのエマルジョンサイズ剤の定着と、抄き上がった湿紙の乾燥工程におけるロジン成分のアルミニウム塩（アルミニウムロジネート）の形成によって達成される。このとき、Alumはイオニックな相互作用によってエマルジョンサイズ剤をパルプ繊維上へ定着させる定着剤としての役割と、熔融・マイグレーションしたロジン成分とアルミニウムロジネートを形成してパルプ繊維上へロジン成分を固着させる役割を担っており^{2) 3)}、得られるサイズ性はAlum添加量の影響を受けることがわかっている。

上述したサイズ発現機構の効率化について種々検討を重ねた結果、ロジン系エマルジョンサイズ剤のパルプ繊維への定着と、繊維上でのアルミニウムロジネート形成を効率化する手法として、エマルジョンサイズ剤の新規添加方法Co-mingle®を開発した。Co-mingle®の設計コンセプトを以下にまとめる。

【設計コンセプト】

- ①アニオン性のロジン系エマルジョンサイズ剤とAlumを相互作用させ、エマルジョン粒子表面をカチオン性に帯電転換させることで、アニオン性のパルプ繊維への自己定着を可能にする。
- ②アニオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤とAlumを直

接作用させることで、必要最低限のAlum量でエマルジョンサイズ剤を効率よくパルプ繊維へ定着させる。

③ロジン系エマルジョンサイズ剤が溶融・マイグレーションする乾燥工程において、粒子から溶け出したロジン成分とAlumとのアルミニウムロジネートの形成を促進し、高いサイズ性を発揮させる。

図1に示すように、エマルジョンサイズ剤とAlumの従来の添加方法とCo-mingle®との相違点はAlumの使用方法にある。パルプ繊維へのエマルジョンサイズ剤の定着工程において、従来法ではエマルジョンサイズ剤とAlumは別々に添加され、先に添加したAlumがパルプ繊維上でカチオン性部位（アニオン性エマルジョンサイズ剤の定着点）を形成させることが必要であるのに対し、Co-mingle®ではエマルジョンサイズ剤とAlumをあらかじめ混合処理して添加する。これにより、アニオン性のパルプ繊維への自己定着が可能となるカチオン性粒子を形成することができる。さらに、定着したエマルジョンサイズ剤粒子の近傍には十分なAlumが存在しているため、乾燥工程の熱によって溶融したロジン成分とAlumが反応し、効率良くアルミニウムロジネートを形成させることができると考えている。

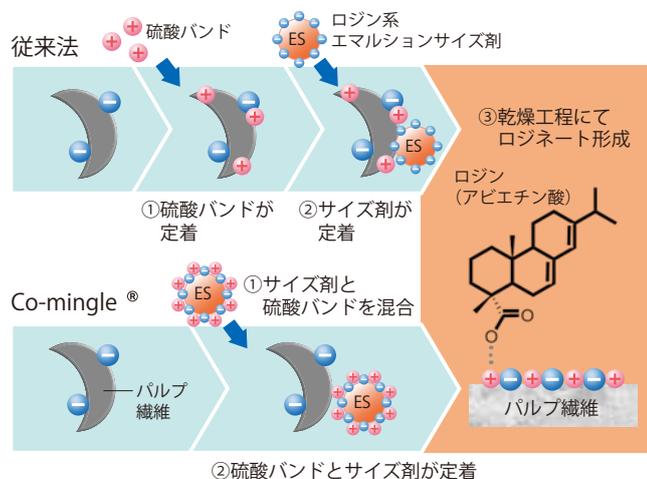


図1 パルプ繊維へのロジン系エマルジョンサイズ剤の定着機構（上段：従来法、下段：Co-mingle®）

3 Co-mingle®用エマルジョンサイズ剤「ハーサイズCESシリーズ」

写真1に一般的なアニオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤（従来品）とAlumを混合した際のエマルジョンサイズ剤粒子の分散状態を示した。各薬品は濃度1%に希釈したものを同体積比で混合している。一般的なアニオン性ロジン系エマルジョンサイズ剤では、Alumと接触すると速やかに沈降物を生成する。これは、エマルジョンサイズ剤粒子とAlumがイオニックに相互作用することで粗大な凝集物になるためである。このような凝集物を生成する場合、

パルプ繊維上にエマルジョンサイズ剤粒子を均一に分布させることができず、アルミニウムロジネートを形成した場合でも安定したサイズ効果が得られ難いと考えられる。

次に、ハーサイズCESシリーズとAlumを同様に混合した場合、写真2に示したように比較的安定な分散状態を維持した。ハーサイズCESシリーズは、アニオン性のエマルジョンサイズ剤でありながらAlumとの過剰なイオンの相互作用を抑制できるため、パルプ繊維上でのエマルジョンサイズ剤粒子の均一な分布とともにアルミニウムロジネートの形成を促進できると考えている。



写真1 従来品とAlumの混合状態



写真2 ハーサイズCESシリーズとAlumの混合状態

4 Alumの削減下におけるCo-mingle®の適用

Alumを削減することによって生じると考えられるメリットとデメリットを表1に示した⁴⁾。品質面で懸念されるサイズ性の低下は、ハーサイズCESシリーズを用いたCo-mingle®を適用することで解決可能と考えられる。

表1 Alum削減により生じるメリットとデメリット

	メリット	デメリット
操業面	1) 白水の電気伝導度の低下 2) 石膏スケールの減少 3) 臭気の低減 4) 設備腐食の抑制	1) ピッチトラブルの増加 2) 濾水・歩留まりの低下
品質面	5) 紙力の向上	3) サイズ性の低下

図2にAlum削減下における従来の添加方法（従来法）とCo-mingle®を使用した場合の相違点（イメージ図）を示した。Alum削減下では、ロジン系エマルジョンサイズ剤の定着点となるAlumがパルプ繊維上に十分に存在していないと考えられる。このような状況ではAlumによるイオニックな相互作用が得られず、エマルジョンサイズ剤はパルプ繊維上に定着できない。一方、Co-mingle®ではエマルジョンサイズ剤の粒子表面に存在するAlumにより、パルプ繊維上へのエマルジョンサイズ剤の自己定着が可能となる。このため、少量のAlumの使用量でもパルプ繊維への定着が可能である。

乾燥工程におけるサイズ発現においても、Co-mingle®は従来法より優位と考えられる。Alum削減下では、乾燥工程においてロジン成分が溶融・マイグレーションする際、

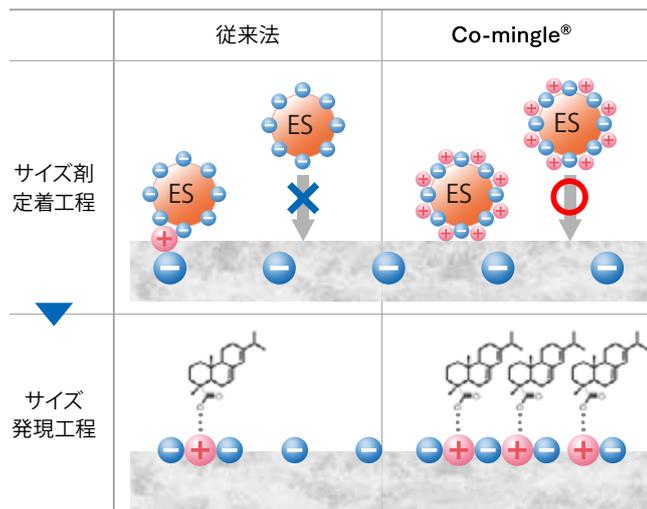


図2 Alum削減下のサイズ発現機構の比較

ロジン成分とAlumの接触確率が著しく低下し十分なアルミニウムロジネートの形成ができない。しかし、Co-mingle®ではアルミニウムロジネート形成に必要なAlumがエマルジョンサイズ剤粒子近傍に存在することから、効率良くアルミニウムロジネートを形成でき、サイズ発現が可能となる。

Alum使用量によるサイズ性について、汎用サイズ剤（以下、汎用品）を用いた従来法とハーサイズCESを用いたCo-mingle®との効果を手抄き紙にて確認した。手抄き紙は、段ボール古紙を用いてAlum（対パルプ6.0%、および2.0%）、乾燥紙力増強剤（PAM、対パルプ0.2%）、エマルジョンサイズ剤（汎用品、ハーサイズCESとも対パルプ0.2%）を添加し、抄紙pH6.8にて坪量80g/m²とした。

得られた手抄き紙のCobb吸水度（任意時間における水の吸収量）を図3に示した。Alum6.0%条件において、得られるCobb吸水度は従来法47g/m²に対してCo-mingle®40g/m²であった。Alum2.0%として使用量を削減した条件ではCobb吸水度が従来法は66g/m²となり、サイズ性が大きく悪化した。しかし、Co-mingle®ではAlum使用量を削減した条件でもCobb吸水度は43g/m²となり、良好なサイズ性を維持できた。

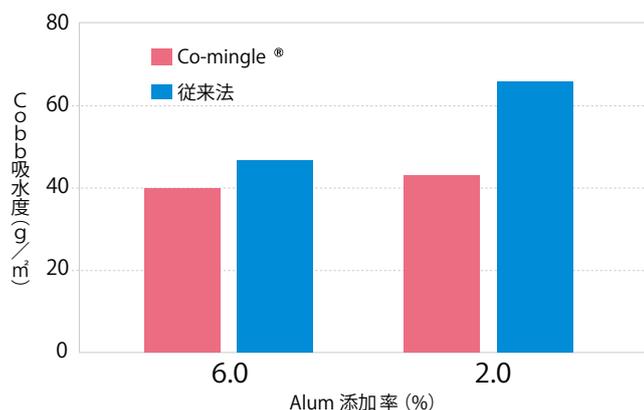


図3 Alum削減下におけるサイズ効果比較

5 実機におけるCo-mingle®の適用事例

ここでは、実際の製紙会社の板紙抄紙系を対象としたCo-mingle®のテスト結果を一例として紹介する。当該製紙会社では石膏スケール対策としてAlum削減の要望があり、ライナー銘柄（ジュートライナー、坪量約160g/m²）を対象にAlum削減下におけるCo-mingle®の効果をハーサイズCESシリーズで検証した。現行処方弱酸性ロジン系エマルジョンサイズ剤（現行品）が種箱に添加される一般的なサイズ剤処方である。なお、実機テストでは弱酸性タイプのハーサイズCES-306を使用してCo-mingle®を適用した。

図4に実機テスト中のCobb吸水度と薬品添加率（ロジン系エマルジョンサイズ剤、Alum）の推移を示した。まず、現行処方からCo-mingle®への処方切り替えとして、①に示す区間がサイズ剤処方のみを切り替えた条件である。ここでは、Co-mingle®適用中もAlumやロジン系エマルジョンサイズ剤の使用量は現行処方と同等としている。次に、②に示す区間では薬品の減添を行った。このとき、ロジン系エマルジョンサイズ剤の減添と併せてAlumも減添している。ロジン系エマルジョンサイズ剤を約20%、Alumを約15%減添した条件においてもCobb吸水度は減添前と同程度の値で推移した。さらなる減添ではCobb吸水度の上昇（サイズ性の悪化）が確認されたものの、結果としてロジン系エマルジョンサイズ剤を約30%、Alumを約40%減添した条件においても目標とした範囲内のサイズ性を付与できた。

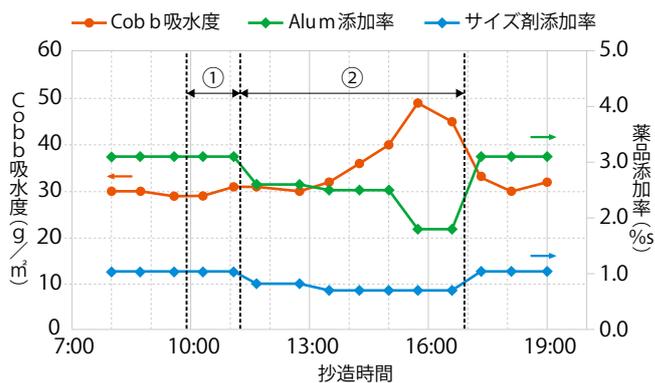


図4 Alum削減下におけるCo-mingle®実機テスト結果

本テスト結果を基に薬品コストを試算した結果を表2に示した。ここでは、従来のサイズ剤処方による薬品コスト指数を100とし、Co-mingle®を適用した場合に期待できるコストを指数で示した。また、比較として同程度のサイズ度を得るために必要な中性サイズ剤（AKDサイズ剤）を使用した場合に予想されるコストも示した。結果として、Co-mingle®を適用することで大幅なAlumの削減と薬品コストの低減が期待できることがわかった。

表2 Alum削減下における薬品コスト比較

サイズ剤種と使用方法	Alum %	サイズ剤 %	薬品コスト指数
ロジン系 エマルジョン サイズ剤	従来法	6.2	1.00
	Co-mingle®	3.5	0.70
AKDサイズ剤	従来法	0.0	0.25

6 Alum削減下における トータルウェットエンドシステム

上述した結果から、Alum削減下で懸念されるサイズ性の低下は、ハーサイズCESシリーズを用いたCo-mingle®の適用によって解決できることが示唆された。また、当社では、Alum削減下で懸念される、①ピッチトラブルの増加、②濾水・歩留まりの低下、といった課題にも取り組んでいる。これらへの対策となるトータルウェットエンドシステムとして、①ピッチトラブルに対してはピッチコントロール剤ASシリーズ、②濾水・歩留まりの低下に対しては弊社ハーמידKSシリーズの適応を提案している。

6-1 ピッチトラブルへの対応

Alumの削減下、板紙抄紙系において生じるピッチトラブルは、主に古紙に含まれる接着剤などの合成高分子系樹脂に由来するものが多く確認されている。ピッチコントロール剤ASシリーズは、このピッチの原因となる樹脂を微細な状態で安定化するとともに粘着性を抑制し、紙に定着させる機能を持つPAM系ピッチコントロール剤である。

古紙系への適用性が高いピッチコントロール剤AS-50とモデルピッチを使用し、ピッチ付着性試験を実施した結果を図5に示した。なお、試験は既報に従って行い、試験結果はAlum使用量と試験片へのピッチ付着量の関係として示した⁴⁾。

AS-50未添加（ブランク）ではAlum使用量の削減ともなってピッチ付着量が増加するものの、AS-50を使用することでピッチ付着量は大幅に減少することが確認できている。

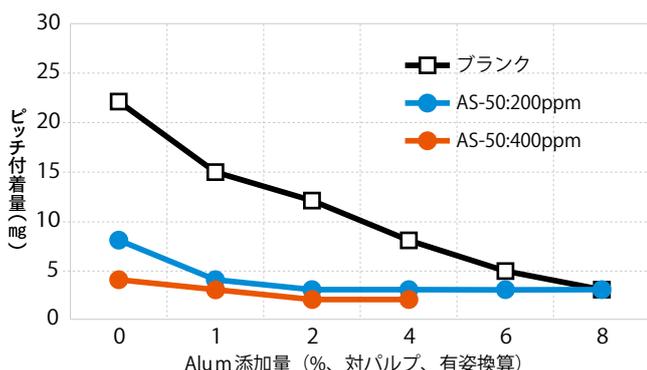


図5 Alum使用量とピッチ付着量

6-2 濾水・歩留まりの低下への対応

Alumの削減下ではAlumによる繊維の凝集効果や薬剤の定着効果が低下し、濾水・歩留まりの低下が生じる。紙力増強剤ハーמידKSシリーズは、このようなAlum削減下においてもパルプ繊維への定着性が高く、濾水・歩留まりの改善が可能である。

弱酸性系への適用性が高いハーמידKS2、およびKS2と同等の分子量やイオン量を有する従来型のPAM系紙力増強剤（従来品）を使用し、Alum未添加における濾水性（CSF：カナディアン・スタンダード・フリーネス）を評価した結果を図6に示した。従来品では添加量を0.5%まで増やしても濾水性の上昇はほとんど見られなかった。しかし、ハーמידKS2では添加量の増加にともなって濾水性の向上が確認されている。

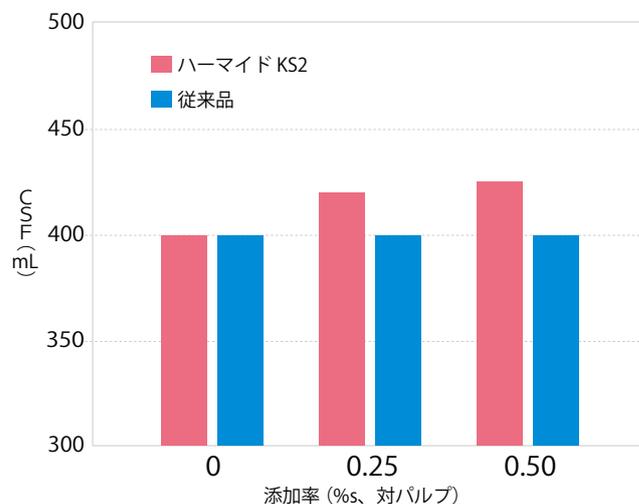


図6 乾燥紙力剤の添加量と濾水性 (CSF)

7 おわりに

日本国内において使用比率の高いロジン系エマルジョンサイズ剤について、新規サイジングシステムであるCo-mingle®を適用することにより、Alum削減下においても薬品減添効果とコストメリットが得られることを紹介した。また、ロジン系エマルジョンサイズ剤は、世界各国で使用されている主要な製紙用薬品の1つであるとともに、松から得られる“松やに”を原料とする環境や人に優しい製品である。私たちは「自然の恵みをくらしに活かす」というハリマ化成グループの企業理念のもと、天然由来であるロジンを有効利用し、さまざまな抄紙系の変化や製紙会社の要求に対応できるような製品開発に努めていく所存である。

<参考文献>

- 磯貝明「紙パ技協誌. 52 (12) 24-32」(1998)
- 磯貝明「紙パ技協誌. 48 (3) 20-32」(1994)
- Davison R.W.「J.Pulp Pap.Sci. 14 (6) J151-J159」(1988)
- 瀬崎崇生、吉本康秀「紙パ技協誌. 60 (8) 29-37」(2006)