

# 再生紙の強度増加を目的とした古紙処理方法に関する研究

製紙科 深沢博之 河部千香 齊藤将人

## Improvement on paper strength of recycled paper

Hiroyuki Fukasawa, Chika Kawabe and Masato Saito

It is well known that the strength of recycled paper is inferior to the one of paper made with fresh pulp. Improvement on the strength of recycled paper is very important to achieve a reduction in costs for making recycled paper and to find a new market for products. We examined some methods of soaking the recycled pulp in sodium hypochlorite aqueous solution in the process of turning waste paper into recycled paper. As a result, it was found that the strength of recycled paper was increased to soak the recycled pulp in sodium hypochlorite aqueous solution under the condition of pH 10 or above.

### 1. はじめに

国内における古紙利用率は62%を超えており<sup>1)</sup>、現在の日本における製紙原料の主役は、木材などから製造されるフレッシュパルプではなく古紙からリサイクルされる古紙パルプと言える。国内の古紙利用率がここまで向上してきた理由として、世界的にもトップレベルにある古紙処理技術が大きく寄与していることは間違いないが、何度もリサイクルされたパルプは劣化し、再生紙の強度低下は避けられない。

日本製紙連合会は、資源の有効利用や地球温暖化防止への貢献などから「2015年度までに古紙利用率64%の目標達成に努める」という努力目標を掲げており、今後、さらに古紙利用量は増大することが予想される。紙製品中の古紙比率が高くなると、強度が低下することによる製品用途の限定や、強度低下を補うための薬品使用量増加によるコストアップなどが考えられる。従って、より簡便な方法で再生紙の強度増加を図ることが重要となる。

そこで、本研究では、これまでの予備実験などから効果が予想された次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)を用いて、再生紙の強度増加手法を開発することを目的として検討した。

### 2. 実験

#### 2.1 実験用古紙

市販のLBKP(ろ水度680mlCSF)を相川鉄工(株)製ダブルディスクリファイナーAW14-150でろ水度360mlCSFまで叩解した。この紙料を川之江造機(株)製連続抄紙機ケメラで、抄速5m/分、坪量120g/m<sup>2</sup>程度となるように抄紙し、回転ドライヤーで120℃、2分乾燥した。乾燥した紙は23℃、50%r.h.で調湿した後、パルパーで離解し、再びケメラ、回転ドライヤーで同様に抄紙、乾燥を行った。この操作を繰り返し、抄紙、乾燥を5回行った紙を実験用古紙として用いた。

#### 2.2 次亜塩素酸ナトリウム水溶液への浸漬

2.1節の実験用古紙を絶乾重量で100gとり、水を2,000g加えてJIS P8220に規定された標準離解機を用いて10分離解した。紙料をろ布で脱水した後、パルプ濃度5wt%となるように加水し、次亜塩素酸ナトリウム(関東化学(株)製、有効塩素5%以上、鹿1級)を所定量添加した後、ビニール袋に密封し、40℃のウォーターバス中で一定時間浸漬した。この時、次亜塩素酸ナトリウムを添加した後にpH調整しない場合と、pHが10以上となるように水酸化ナトリウムを添加した場合についてそれぞれ実験を行った。

#### 2.3 手すきシートの作製と物性試験

2.2で浸漬した紙料は、ろ布で脱水後に、加水に

より希釈後ろ布で脱水することで洗浄した。洗浄は3回行なった。洗浄後の紙料は加水により2,000gとし、JIS P8220に規定された標準離解機で2分離解した。その後、パルプ濃度を1 wt%程度に希釈し、25cm×25cmの角形シートマシンで絶乾坪量が64g/m<sup>2</sup>となるように手すきシートを作製した。乾燥は回転ドライヤーで100℃、2分とした。

手すきシートは23℃、50%r.h.で調湿した後、引張特性はJIS P8113、耐折強さはJIS P8114、吸水度はJIS P8141（ただし浸漬時間は5分）の方法で測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 次亜塩素酸ナトリウム水溶液への浸漬（pH調整しない場合）

紙料に有効塩素濃度で対パルプ0.0～2.0%の次亜塩素酸ナトリウムを添加し、それ以外の薬品などはまったく添加せずに40℃で浸漬した後、手すきシートを作製した。手すきシートの比引張強さを測定した結果を図1に示す。

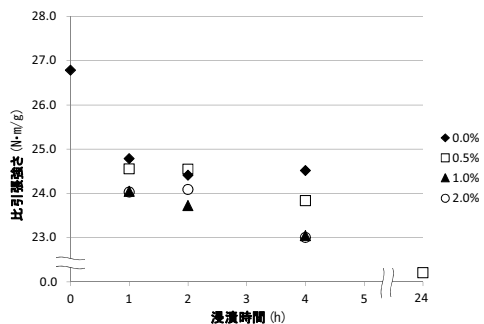


図1 各濃度の次亜塩素酸ナトリウム水溶液への浸漬時間と比引張強さの関係（pH調整しない場合）

いずれの次亜塩素酸ナトリウム濃度においても、浸漬時間が長くなるにつれて比引張強さは低下した。次亜塩素酸ナトリウム濃度が1.0%と2.0%では、比引張強さに差はなく、次亜塩素酸ナトリウムの効果は1.0%程度で十分発揮されていると考えられる。また、同じ浸漬時間で比較すると、次亜塩素酸ナトリウム濃度が高いほど比引張強さが低くなる傾向を示した。

再生紙製造現場におけるヒアリングにおいても、次亜塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬すると再生紙の強度が低くなる、という意見が多く、今回の結果と

一致していた。

#### 3.2 次亜塩素酸ナトリウム水溶液への浸漬（pH調整した場合）

次亜塩素酸ナトリウムは、水溶液中ではpHに依存して存在形態が異なることが知られている<sup>2)</sup>。すなわち、pHが8～10程度と高い場合には次亜塩素酸イオン(OCl<sup>-</sup>)濃度が高く、pHが5～6付近では次亜塩素酸(HOCl)濃度が高くなり、それ以下のpHになると塩素(Cl<sub>2</sub>)濃度が高くなる。3.1の実験では、pH調整をしていないため、添加した次亜塩素酸ナトリウムは次亜塩素酸になっていたと考えられる。そこで、次亜塩素酸ナトリウムを添加した後、速やかに水酸化ナトリウムでpHが10以上となるようにpH調整をして3.1と同様に浸漬、抄紙、比引張強さの測定を行った。その結果を図2に示す。ここで0.0%は、次亜塩素酸ナトリウムを添加せずに水酸化ナトリウムでpHを10以上に調整したのみの紙料である。

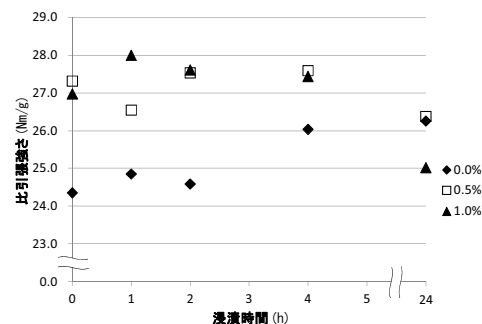


図2 各濃度の次亜塩素酸ナトリウム水溶液への浸漬時間と比引張強さの関係（pH調整した場合）

図2には示していないが、次亜塩素酸ナトリウムも水酸化ナトリウムも添加しなかったときの比引張強さは25.8N・m/gであり、次亜塩素酸ナトリウム添加量が0.0%、すなわち水酸化ナトリウムだけを添加して浸漬すると比引張強さは低下した。これはアルカリに浸漬すると比引張強さが低下したという八重澤の報告<sup>3)</sup>と一致している。また、次亜塩素酸ナトリウムを添加すると、明らかに添加しなかった場合に比べて比引張強さが高いことがわかる。次亜塩素酸ナトリウムを添加すると、40℃で浸漬する時間が短くても比引張強さは高くなり、今回の実験では次亜塩素酸ナトリウム添加量1.0%、浸漬時間1時間の場合に最大の比引張強さを示した。浸漬時間

## 【報告】

が2時間、4時間では1時間の場合より比引張強さは低下傾向を示し、24時間では明らかに低下した。

以上の結果より、pHを10以上にして次亜塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬することで、再生紙の比引張強さを高くすることが可能であることがわかった。しかし、24時間浸漬すると次亜塩素酸ナトリウム1.0%の場合には、次亜塩素酸ナトリウムも水酸化ナトリウムも添加しなかったときの比引張強さよりも低い値を示しており、再生紙の比引張強さは低下したと言える。

### 3.3 次亜塩素酸ナトリウムの効果

紙の強度はパルプ繊維間の水素結合の影響が最も大きいことが知られている。パルプ繊維が柔軟であればパルプ同士の接触面積が大きくなることで、また、パルプ繊維表面の水酸基の数が多ければ水素結合の結合能力が上がることで紙の強度が向上する。リサイクルを繰り返したパルプは、角質化することで繊維の柔軟性が失われ、パルプ繊維同士の水素結合の結合能力も劣ると言われている。そこで、簡易的に繊維の柔軟性とパルプ繊維表面の状態を調べるために、耐折強さとクレム吸水度を測定した。その結果を図3及び図4に示す。

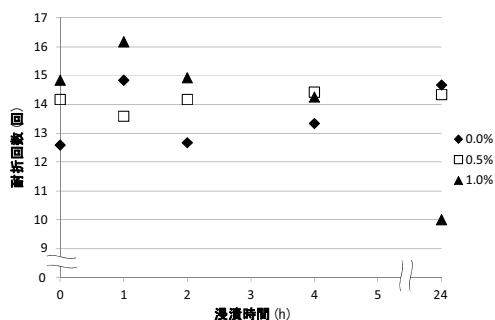


図3 各濃度の次亜塩素酸ナトリウム水溶液への浸漬時間と耐折強さの関係 (pH調整した場合)

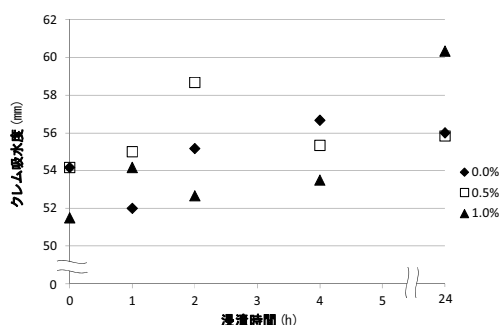


図4 各濃度の次亜塩素酸ナトリウム水溶液への浸漬時間とクレム吸水度の関係 (pH調整した場合)

図3より、次亜塩素酸ナトリウムが0.0、0.5%のとき耐折強さに大きな変化は見られないが、1.0%の場合24時間浸漬すると明らかに耐折強さが低下しており、パルプ繊維の柔軟性が低下していることが示唆される。また、図4より、クレム吸水度は次亜塩素酸ナトリウム添加量に関わらず、浸漬時間が長くなると吸水度が高くなる傾向を示している。パルプ繊維表面の水酸基による水素結合能力が高いということは、パルプ繊維表面の親水性が高いことになり、結果的にクレム吸水度は高い値を示すと考えられる。従って、次亜塩素酸ナトリウム水溶液への浸漬によって、パルプ表面の水素結合能力は向上したと思われる。

これらの結果より、次亜塩素酸ナトリウムがリサイクルパルプに与える影響として、①繊維の柔軟性の低下、②繊維表面の水素結合能力の向上、の二つが考えられる。①は再生紙の強度を低下させる要因で、②は再生紙の強度を増加させる要因である。①と②の効果が同時に生じた結果として、強度が増加したり低下したりすると考えられる。pHを10以上にしなかった実験(図1)では比引張強さは低下したことから、繊維の柔軟性を失わせるのは、次亜塩素酸イオン( $\text{OCl}^-$ )ではなく、次亜塩素酸( $\text{HOCl}$ )による効果の可能性がある。pHを10以上にした場合でも、添加した次亜塩素酸ナトリウムの濃度が高いほど、浸漬時間が長いほど強度が低下する傾向が見られ、pHが高い領域でもわずかに存在する次亜塩素酸が強度低下に影響していることが予想されるが、詳細についてはわからない。pHを厳密に制御した実験などにより効果を確認する必要がある。

図5に、再生紙の電子顕微鏡像の一例を示した。図5で次亜塩素酸ナトリウムを添加した場合は、いずれもpHを10以上にして1時間浸漬したときである。今回の再生紙では、電子顕微鏡像に大きな差は見られず、繊維の柔軟性の変化などはわからなかった。

## 4. まとめ

次亜塩素酸ナトリウムを用いて再生紙の強度増加

【報告】

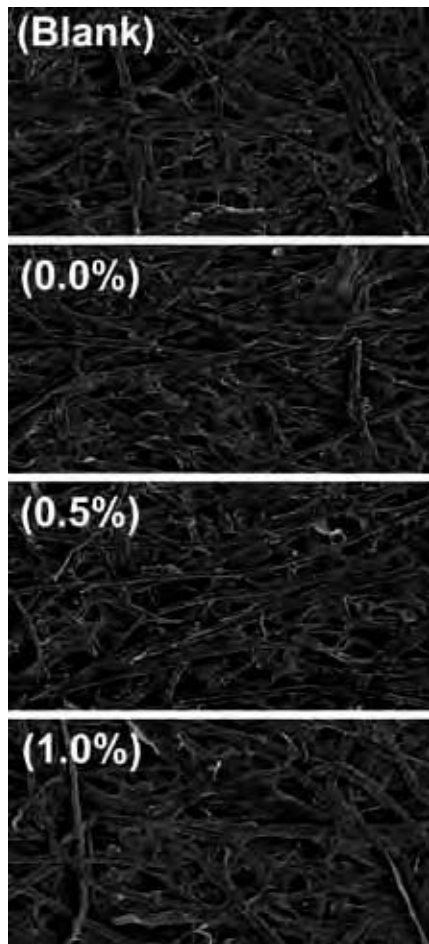


図5 再生紙の電子顕微鏡像

(Blank) : 次亜塩素酸ナトリウム0.0%、NaOH添加なし  
 (0.0%) : 次亜塩素酸ナトリウム0.0%、NaOH添加あり  
 (0.5%) : 次亜塩素酸ナトリウム0.5%、NaOH添加あり  
 (1.0%) : 次亜塩素酸ナトリウム1.0%、NaOH添加あり

手法を検討した結果、pHを10以上に制御して次亜塩素酸ナトリウム水溶液に数時間程度浸漬することで再生紙の強度が増加することがわかった。しかし、浸漬する時間が長くなると、一度高くなった強度が低下することが確認できた。次亜塩素酸ナトリウムによって強度が変化する原因としては、①繊維の柔軟性の低下、②繊維表面の水素結合能力の向上、の二つが考えられた。すなわち、再生紙の強度を増加させる効果と低下させる効果が同時に起こっていることが予想された。

次亜塩素酸ナトリウムは古紙処理工程ではリサイクルパルプの漂白を目的として使われている。今回の実験から、過剰な次亜塩素酸ナトリウム添加と長い浸漬時間は、再生紙の強度低下を生じることが示唆されており、古紙処理工程での実用化を考えるとときには、漂白の効果と再生紙強度変化の効果の両方

を考慮する必要があることがわかった。また、古紙処理工程での水酸化ナトリウムの使用は、主にパルパーで古紙を離解する際の効率化を目的に添加させるため、pH制御という観点で行なっているわけではない。従って、再生紙の強度増加を図るためには、古紙の離解のみならずpH制御という目的も考えて、水酸化ナトリウムの添加量を決定する必要がある。近年、再生紙には高い白色度を要求されないことも増えており、本来、漂白のために設置した漂白タワーが単純な原料ストックのための設備として利用されている工場もある。漂白タワーは、次亜塩素酸ナトリウムなどの薬品使用を前提に設計されているので、今回の結果を実用化するには、漂白タワーを活用することが可能である。

次亜塩素酸ナトリウムがリサイクルパルプにどのように作用して再生紙の強度変化が生じるのか、というメカニズムについて、今回の検討では詳細が明らかになっていない。古紙処理工程での次亜塩素酸ナトリウムは、ダイオキシン発生源を排除するためなどの脱塩素の動向から、大手製紙会社などでは使用を控える傾向がある。今後は、再生紙強度が変化するメカニズムをより詳細に解明して、次亜塩素酸ナトリウム以外で同様の効果が得られる薬品の検討も必要と思われる。

謝辞

本研究を行うにあたり、実験や考察など多岐に渡りご指導を頂いた静岡大学農学部鈴木恭治教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) 日本製紙連合会：古紙の利用率及び回収率の推移 (2012)；<http://www.jpa.gr.jp/states/used-paper/index.html>
- 2) Christopher J.Biermann：Handbook of Pulping and Papermaking, 379, Academic Press (1996).
- 3) 八重澤貴志：リサイクルにおけるパルプ物性変化, 紙パ技協誌, 61 (12), 78 (2007).