

パルプ洗浄工程におけるシリコーン消泡剤の動向

三浦 太裕

東レ・ダウコーニング(株)スペシャルティケミカルズ事業本部研究開発部門ライフサイエンス開発部消泡剤開発グループ主任研究員

Trend in Silicone Antifoam for Pulp Washing Process

Takahiro Miura

Senior Development Specialist, Antifoam Development Group, Life Science Development Dept,
Japan Specialty Chemicals Business, Dow Corning Toray Co., Ltd.

ABSTRACT

Twenty years have passed since Dow Corning Corporation introduced water dispersible silicone antifoam, oil in water emulsion, to the pulp manufacturing industry. Thanks to the great efforts of pulp and paper chemical suppliers and paper companies, market share of silicone antifoam in the pulp washing process reached to 30% in Japan whereas 90%, 50% and 60% in North Europe, South Europe and North America, respectively. In this paper technical achievements by Dow Corning Corporation and the supportive voices of pulp companies are briefly summarized to emphasize the value of water dispersible silicone antifoam in the application.

1. はじめに

当社が KP や SP などのケミカルパルプ洗浄工程用に、黒液に均一分散するシリコーンエマルジョン型の消泡剤を紹介して 20 年が経過した。消泡剤メーカーのご尽力と製紙メーカーの多大なご協力により、現在この用途でのシリコーン消泡剤の使用量は日本全体の 30% 程度ま

で拡大したが、いまだ鉱物油系の消泡剤が主に使用されている。北欧では 80～90%、南欧では 50%、北米では 60% がシリコーン系に置き換わっており、シリコーンへのさらなる移行が拡大中とのことである。

本稿では本用途でのシリコーン系消泡剤の特徴を再度まとめ、当社の新材料開発の動向についてご紹介したいと思う。

2. シリコーン系消泡剤の特長

表 1 に KP 用に使用されている代表的な消泡剤の組成と特徴（利点と難点）を示す。

鉱物油系からシリコーン系に置き換えた製紙メーカーによると、消泡剤の減量による消泡剤コスト・物流コスト（発注頻度の削減、保管スペースの削減）の低

表 1 KP 洗浄工程用消泡剤

タイプ	組成	特徴		
		利点	難点	
鉱物油系 (水拡張型, オイルフリー型など)	鉱物油や植物油, 疎水化シリカ, EBS, 拡張溶剤, 乳化剤, 水	<ul style="list-style-type: none"> ・安価 ・選択性小 ・ノックダウン良 	<ul style="list-style-type: none"> ・大量使用 ・水に分散せず ・ピッチ (EBS, オイル) 	
シリコーン	オイルベース (W/O 型)	シリコーンコンパウンド, 拡張溶剤, 乳化剤, 水	<ul style="list-style-type: none"> ・添加量少 ・ノックダウン良 ・ダイオキシシンフリー 	<ul style="list-style-type: none"> ・水に分散せず ・ピッチ
	機械乳化エマルジョン (O/W 型)	シリコーンコンパウンド, 炭化水素系界面活性剤 (乳化剤), 添加剤, 増粘剤, 防腐剤, 水	<ul style="list-style-type: none"> ・添加量少 ・ノックダウン良 ・ダイオキシシンフリー ・水希釈可 	<ul style="list-style-type: none"> ・ピッチ ・耐熱, 耐せん断性に劣る ・凍結 ・腐敗
	自己乳化型ベースのエマルジョン (O/W 型)	シリコーンコンパウンド, シリコーン系界面活性剤 (乳化剤), 添加剤, 増粘剤, 防腐剤, 水	<ul style="list-style-type: none"> ・添加量少 ・持続性良好 ・ダイオキシシンフリー ・水希釈可 ・耐熱, 耐せん断性が良好 	<ul style="list-style-type: none"> ・凍結 ・腐敗

減もさることながら、シリコーン系乳化剤を配合した自己乳化型ベースのエマルジョンを使用することでピッチの低減によるパルプ品質の向上、ピッチ分散剤の減量、漂白設備のボイルアップによるクリーニング頻度の低下、また濾水性が向上し、ソーダロスや漂白薬剤の減量、黒液の希釈率が抑えられることによるエネルギー消費の削減を上げられたとの声を聞いている。

鉱物油系消泡剤やオイルベースのシリコーンは黒液表面にオイル状に拡散するためパルプの流れに従って移動するが、エマルジョン型のシリコーンは水に分散するため濾水の流れに従って移動する。したがって、鉱物油系消泡剤の添加場所(位置、数)、添加量などのプロセスは時間をかけて検討する必要がある。またシリコーン系消泡剤の添加量は鉱物油系の5分の1から10分の1に減量される関係で少量の添加量を厳密にコントロールできる精密なポンプが必要となり、添加場所も増加する可能性があるため若干の初期投資が求められるが、上記のメリットにより十分リカバーできる結果が得られている。

3. 当社におけるシリコーン消泡剤の開発動向

3-1. 消泡用コンパウンドの性能改善

表1に示したように、シリコーンエマルジョンの重要な成分は消泡能力の基本となるシリコーンコンパウンドと高温・高アルカリ(KP)または酸性(SP)環境でのエマルジョン安定性を付与するシリコーン系乳化剤である。過去20年間における当社のコンパウンド技術を、歴史的に「第1世代」「第2世代」「第3世代」「第4世代」として、それぞれをエマルジョン化してKP黒液での消泡性を評価した(図1)。

おおむねシリコーン消泡剤の特長として、添加してから長時間発泡を抑える性

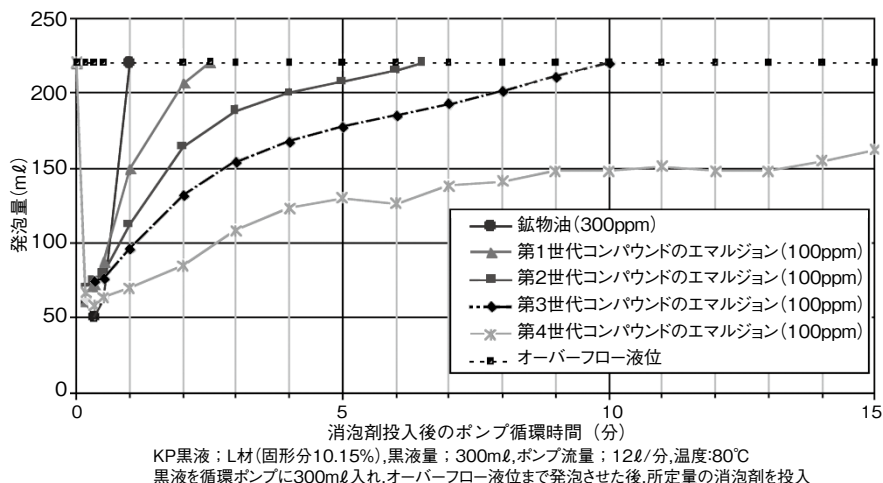


図1 シリコーンコンパウンドの消泡性能の改善 (ポンプ循環試験)

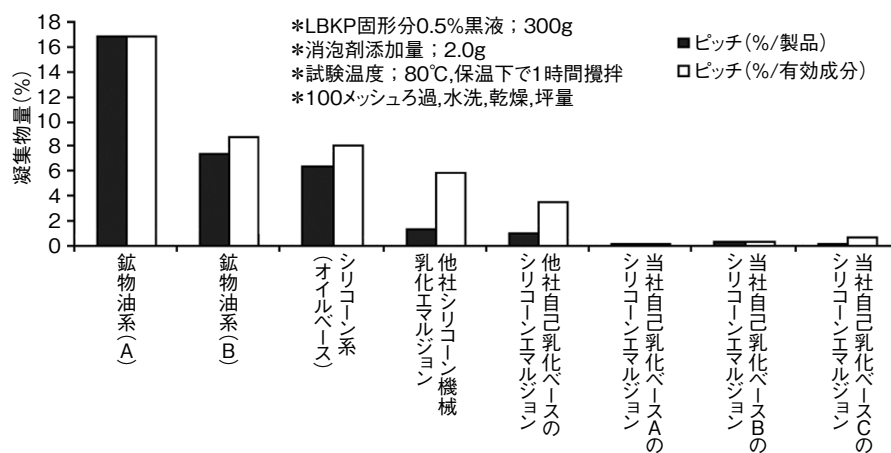


図2 KP用消泡剤の黒液での安定性 (簡易ピッチ試験)

能(持続性)が優れるため、発泡量を管理レベル以下にコントロールするのに、少量または低頻度の添加で済むことになる。鉱物油系消泡剤と比較して製品/製品で3分の1(エマルジョンの固形分は30%のため、有効成分比では10分の1)で対等な効果を示し、新開発の第3世代、第4世代のコンパウンドでは更なる持続性の改善が行われ、より少量の添加で十分な効果を発揮するため、消泡剤のコストダウン、オイルピッチの低減、パルプへのシリコーンのキャリアオーバー量の減少が可能となる。

3-2. シリコーンエマルジョンの安定性の改善

KP洗浄工程は約80℃の高温工程であり、乳化剤の設計、乳化処方を最適化

しないと容易にエマルジョン破壊を起し、設備の汚染、パルプへの付着、残留によりピッチトラブルの原因となったり、最終品である紙の品質に大きなトラブルを引き起こしたりする。

図2に各種消泡剤の黒液での安定性試験(簡易ピッチ試験)の結果を示す。一般的に黒液中の界面活性物質(リグニン・スルホン酸ナトリウム、石鹸)は発泡の原因物質であるが、消泡剤の分散剤としても機能するため、希薄黒液でのピッチ試験が条件的には厳しい。図2から、オイルベースの消泡剤はピッチ(凝集物)の発生量が多く、とくに添加量を増やした場合はピッチトラブルの可能性が高いと思われる。またシリコーン系自己乳化型ベースのエマルジョンでも製品

によっては機械乳化型のシリコンエマルジョン程度の安定性しかなく、製品の選定には事前の評価が必要と思われる。

当社はシリコンのオイルスポットが致命的なトラブルとなる繊維染色工程や水性塗料・インキ向けの消泡剤開発を長年行っている関係で、油性成分であるシリコンコンパウンドを安定に乳化分散させるための乳化剤、乳化処方、乳化工程を有していると自負している。

3-3. シリコン消泡剤の置換えについて

前述のように、エマルジョン型の消泡剤は濾水に分配される割合が高いため、添加場所の検討は非常に重要である¹⁾。海外の日産1,500tレベルの、2連のディフューザー、2連のドラムウォッシャーを備えたパルプ工場の例では、鉱物油系消泡剤の場合、4ヵ所添加だったものを、18ヵ月の切替え期間を掛けてシリコン消泡剤の添加方法を検討し、最終的に11ヵ所の添加場所を設定したとのことである。

消泡剤の減量、パルプへのシリコー

ンのキャリアオーバーの減量には、1ヵ所の添加量を極力抑え、添加箇所を増やした方が良い傾向がある。シリコン消泡剤に置き換えた海外の製紙会社からサンプリングされた20種類のパルプを分析したところ2~30ppm(平均11ppm)のシリコンが残留しており、さらに適切なシリコン消泡剤の選定、添加プロセスの最適化により残留シリコン量を50~85%減少できたとの報告もある²⁾。

またチップの保管環境の影響だと思われるが、一般的に夏場よりも冬場の発泡が厳しい傾向があり、実機での切替え試験は冬場の実施が望ましいと思われる。

4. おわりに

KP洗浄工程での発泡は木材の種類、蒸解条件、黒液の固形分濃度(必ずしも濃黒液の発泡性が高いとは限らない)など化学的な要素と、ウォッシャーの種類(ドラム式、プレス式、ディフューザー式)、操業率(高稼働時の方が発泡トラブルが多い)などプロセス上の要素が絡

み合い、非常に複雑であるため、適切な製品開発にはそれぞれの要素に対する科学的理解と性能設計が必要である。

当社はシリコンメーカーの立場からエンドユーザーの声を伺い、紙パルプの品質向上、生産性向上、コスト削減、環境負荷の低減のために分子レベルの合成を含め新素材、新技術の開発に尽力したいと思う。紙パルプ産業向けのシリコン材料に関しては、当社のホームページを閲覧されたい³⁾。

参考文献

- 1) Glenn Mudaly, "BOWATER THUNDER BAY, ONTARIO, KRAFT MILL REDUCES DEFOAMER USAGE WITH NEW SILOXANE TECHNOLOGY", PAPTAC 92nd Annual Meeting (2006)
- 2) Alan B. Rosenberg, "REDUCE THE CARRYOVER", Pulp & Paper International (PPI), July (2009)
- 3) <http://www.dowcorning.co.jp>