

ウエットエンドの最適化による環境負荷低減

ソマル株式会社 製紙薬品技術部 ○但木 孝一、朝田 知子、加藤 美穂、黒瀬 茂

Reduction in Effluent Load by Proper Wet-end Chemistry

Koichi Tadaki, Tomoko Asada, Miho Kato, and Shigeru Kurose

Chemicals for Pulp & Paper Technical Dept., Somar Corporation

In recent paper industry, global environmental protection is a big concern beside productivity, runability and quality improvement. Increased recycled fiber usage promoted by global resource protection and environmental concern brings more foreign materials such as pitch and anionic trash in papermaking system.

At Somar we have been working on wet-end improvement agent “REALIZER A Series” as functional coagulant which maximizes the effect of variety of wet-end chemicals. Latest polymer technology help us to develop another functional retention aids as “REALIZER R Series” and “REXER FX Series” which are effective in fine and ash retention. Synergistic effect of the combination of these chemicals to improve wet-end performance is referred as “AXISZ SYSTEM”. In addition to these chemical developments, long experience in slime control technology in papermaking process at Somar helps us to develop most effective biocide system “CURECIDE SYSTEM”. The optimum wet-end control system could be built though the use of our chemical system which gives maximum effect with minimum chemical dosage. Possible reduction in many wet-end chemicals contributes lowering effluent load as well.

This paper describes the effect of reduction in effluent load by optimizing wet-end operation using “AXISZ SYSTEM” and “CURECIDE SYSTEM”.

1. はじめに

近年、製紙業界では生産性、操業性、品質の向上だけでなく地球環境への配慮が大きな課題となっている。そのため抄紙系内では、工場排水に起因する環境への負荷低減のためのクロード化が急速に進んでいる。また地球資源及び環境面から古紙配合率が高まり、抄紙系内のピッチ成分やアニオントラッシュ等の夾雑物が増加している。一方、微細繊維や灰分の割合が高まり歩留りが大きく低下し、操業上問題が生じるケースも増えている。このように抄紙条件は、年々厳しさを増しており、ウエットエンドでの各種薬剤の本来の効果を発揮するのが難しくなっているため、これまでに無い高機能な薬剤が必要とされてきている。

弊社では、厳しいウエットエンド条件下で各種添加薬剤の効果を最大限に引き出すために高機能化した凝結剤として、ウエットエンド改質剤「リアライザーAシリーズ」を開発してきた。更に微細繊維や灰分の歩留りに効果的な高機能な歩留り剤「リアライザーRシリーズ」

「レクサーFXシリーズ」の開発にも最新のポリマー合成技術を導入して取り組んできた。これらの最新の薬剤から構成されるウエットエンド改質システムが「アクシーズシステム」である。更に長年に亘り培ってきた抄紙工程でのスライムコントロール技術を集約した微生物コントロールシステム「キュアサイドシステム」を構築し、ウエットエンドのトータルの最適化を検討している。これらは、最小限の添加量で最大限の効果を発揮し同時に各種ウエットエンド添加薬剤の削減も可能であるため環境負荷低減に貢献できるシステムである。

以下に「アクシーズシステム」、「キュアサイドシステム」によるウエットエンドの最適化及び環境負荷低減効果について紹介する。

2. ウエットエンドの最適化

中性抄紙化に伴い硫酸バンドの凝結効果が大きく低下し、抄紙系内のアニオントラッシュやピッチ成分が増加し、抄紙マシンの汚れトラブル等が生じやすくなっている。また古紙や填料配合の増加により従来の歩留り剤での歩留り制御が困難になりつつある。その影響で紙力剤やサイズ剤等の各種添加薬剤の歩留りも低下している。このため白水負荷が上昇し、微生物の栄養源が豊富になりスライムトラブルも発生しやすく、操業性、生産性、紙質の低下だけでなく、各種添加薬剤の増添によるコストアップになっている。これらのトラブルは、ウエットエンドを最適化することにより改善する必要がある。

2.1 「アクシーズシステム」の概要

弊社のウエットエンド改質システム「アクシーズシステム」は、図1に示すようにアニオントラッシュやピッチトラブルの対策として有効的である高機能な凝結剤「リアライザーAシリーズ」と、微細繊維や灰分の歩留り向上に特化した高機能なカチオン性歩留り剤「リアライザーRシリーズ」とアニオン性歩留り剤「レクサーFXシリーズ」の3種類のポリマーから成り立っている。各種薬剤の組み合わせにより様々なメリットが得られる。



図1 アクシーズシステムの構成及び特徴

2.2 「キュアサイドシステム」の概要

弊社の新規スライムコントロールシステム「キュアサイドシステム」は、次亜塩素酸ソーダに代表される現在の無機酸化系によるスライムコントロール性能を向上させるために新規に開発したシステムである（図2）。

「キュアサイド」は、次亜塩素酸ソーダ溶液と混合添加することにより、強力な殺菌効果と優れた抑制効果を生み出し細菌、カビなどの幅広い微生物に対して低添加量で効果を発揮する。

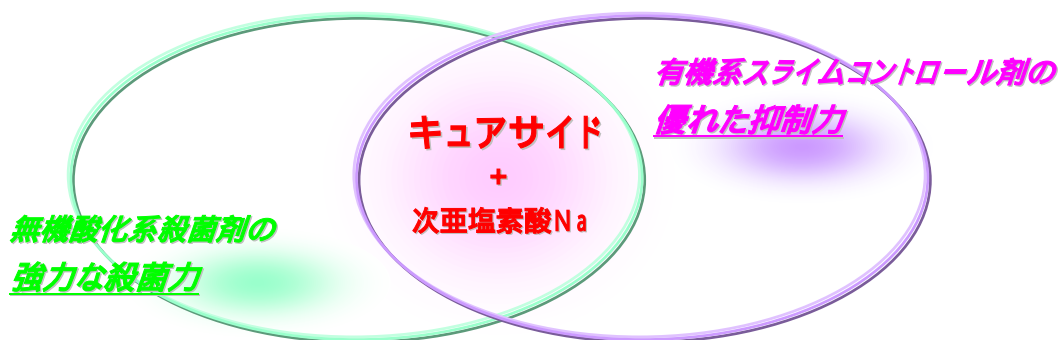


図2 キュアサイドシステムの構成及び特徴

3.高機能凝結剤「リアライザーAシリーズ」の効果

DIP等の配合が高まると抄紙系内に持ち込まれるピッチトラブルの原因物質が増加する。特に粘着性を有するピッチは、疎水的なものが主成分であることが多い。「リアライザーAシリーズ」は、これらの疎水性ピッチ対策をメインに開発したものである。これまでの凝結剤は、アニオントラッシュの封鎖や濁度成分の低減が主な働きとされて来たが、「リアライザーAシリーズ」は、疎水性ピッチ成分のパルプ繊維への定着性に重きを置いているのが特徴である。ここでの疎水性ピッチ成分は、酢酸ビニル、スチレン、アクリレート系物質などであるが、どれも表面電荷がニュートラル状態に近く、強い疎水性を示すものである（表1）。このような物質をパルプ繊維に定着させるためには、従来のカチオン電荷密度の高いタイプの凝結剤では難しいと考えられる。「リアライザーAシリーズ」は、凝結剤ポリマーに疎水基を多く導入して疎水性ピッチ成分との間に働く疎水性相互作用を利用しピッチ成分をトラップしていく機能を付加させた凝結剤である。

表1 抄紙工程の主なピッチトラブルの原因物質

	ピッチ原因物質 (Py-GC/MS 分析結果)	有効的なリアライザーAシリーズ
ライナーマシン	酢酸ビニル、スチレン、アクリレート系物質	リアライザーA3200
新聞マシン	酢酸ビニル、スチレン、2-エチルヘキシルアクリレート	リアライザーA2300
コートブローク	ラテックス由来のスチレン、ブタジエン等	リアライザーA1500

3.1 抄紙マシンのピッチトラブル改善策

ここでは、A社の酸性抄造新聞マシンでのリアライザーA2300導入までの経緯を例に最適な薬剤の選定法や添加方法について紹介する。ドライヤーパートへのピッチ付着量が多いマ

シンであったため、第一ステップとして、ドライヤードクター付着物の分析を行いピッチトラブルの原因物質が酢酸ビニル等の粘着性ピッチであることを特定した(図3)。

第二ステップとして原料紙料を用いてポリマーの構造、分子量、カチオン電荷密度の異なる数種のリアライザーAシリーズの中から最適な薬剤を選定するためのラポテストを実施した(表2)。疎水性ピッチの低減率からリアライザーA2300、300ppm添加が最適と判断した(図4)。この結果を踏まえ、3日間のショートラン実機テストを行い、ラポテストの結果との相関性を確認した。最終ステップとしてロングラン実機テストを行い、問題であったドライヤー部分のピッチ付着量が低減し、紙上欠点数も激減した。



図3 A社新聞マシンのドライヤー付着物分析結果

表2 最適なリアライザーAシリーズの選定(300ppm 添加)

	疎水性ピッチ 低減率(%)	濁度 低減率(%)	かち要求量 低減率(%)
リアライザーA1300	36.7	65.4	37.5
リアライザーA1500	38.9	90.2	40.1
リアライザーA2200	35.5	88.4	31.1
リアライザーA2300	40.0	86.6	28.3

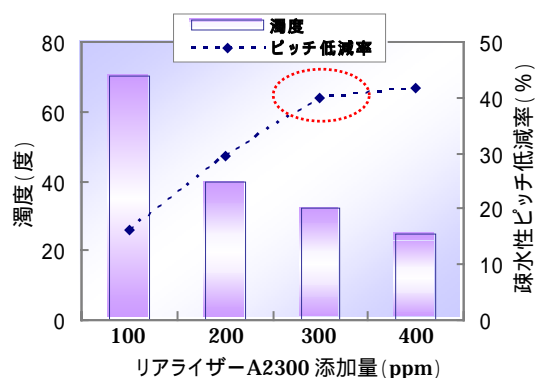


図4 リアライザーA2300の最適添加量の検討

3.2 「リアライザーAシリーズ」による新聞マシンの安定化

前項のロングラン実機テストの結果を例に、リアライザーA2300による新聞マシンの安定化について説明する。凝結剤やピッチコントロール剤による抄紙マシンのピッチや紙上欠点数を低減させるための重要なポイントは、ウェットエンド物性の測定項目にある。古くから濁度や系内電荷の変化がピッチ付着量や紙上欠点数と相関が高いとされてきているが、これまでの我々の多くの試験結果から濁度やカチオン要求量の変化が、抄紙マシンのピッチ付着量や紙上欠点数の変化と相関しないケースが多いことが分かっている。そこで弊社独自の抄紙系内の疎水性ピッチ成分の定量方法を導入したところ、表3に示すようにドライヤードクターへのピッチ付着量の変化と高い相関性が得られた。しかし濁度との相関性は高いものではなかった。図5に示すようにリアライザーA2300を300ppm連続添加した結果、ドライヤードク

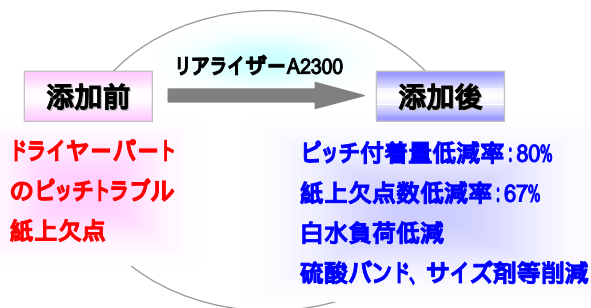


図5 リアライザーA2300の添加効果

ターへのピッチ付着量が最大80%程度低減した。その結果、紙上欠点トラブルが大きく低減しマシンの操業が安定したと同時に、硫酸バンド、サイズ剤、消泡剤等の各種添加薬剤の削減ができた。また白水負荷も大きく低減し、環境負荷低減に大きく貢献できた。

表3 A社新聞マシンでのリアライザーA2300 添加時の経時変化(300ppm 添加)

	ドライヤードクター 付着量(g/8h)	ドライヤードクター 付着量低減率(%)	濁度 (度)	濁度低減率 (%)	疎水性ピッチ 低減率(%)
ブランク	16.8	-	106	-	-
添加 8 時間後	14.4	14.3	23	78.3	19.5
添加 24 時間後	6.4	61.9	25	76.4	32.6
添加 3 日後	3.2	81.0	26	75.5	48.1
添加 7 日後	3.3	80.4	22	79.2	47.0

3.3 「リアライザー A シリーズ」によるコートブローク処理

コートブローク由来のホワイトピッチ低減及び灰分歩留向上のために行ったラボテストの例を紹介する(表4)。コートブロークに対してリアライザー A シリーズを200~300ppm添加し、系内のピッチ成分の挙動及び白水負荷を調査した。リアライザーA1500を300ppm添加し疎水性ピッチは、66.9%低減した。またブランクと比較して、灰分歩留りが12.5ポイント向上し、CODも31.4%低下した。排水負荷低減も可能なことを示唆する結果となった。

表4 コートブロークに対するリアライザーAシリーズの添加効果

	疎水性ピッチ 低減率(%)	濁度 (度)	おむろ要求量 ($\mu\text{eq/L}$)	全歩留り (%)	灰分歩留り (%)	COD (mg/L)
ブランク	-	890	54.8	69.5	32.1	80.8
A1300 200ppm	58.7	389	30.2	71.2	36.4	61.2
A1300 300ppm	64.7	354	27.5	72.7	38.3	58.6
A1500 200ppm	60.4	335	23.5	73.8	42.4	56.0
A1500 300ppm	66.9	301	18.6	74.2	44.6	55.4

4. 高機能歩留り向上剤「リアライザー R シリーズ」の効果

「リアライザー R シリーズ」は、微細繊維や灰分濃度の高い系で有効的に働く高機能な歩留り剤である。そのポリマー合成には、最新の合成手法を導入しているため、高濃度で且つ長期安定性に優れている。また酸性、中性抄造何れの条件においても、低添加量で高歩留りが得られるためコスト及び環境負荷低減が可能である。

「リアライザー R シリーズ」は、シェアに強い特殊なポリマー構造を持たせてあるため、ハイスピードマシンの高シェア下でも高い歩留り効果を発揮できる。特に填料の歩留り向上は、これまでの歩留り向上剤と比較して顕著なものである。

4.1 「リアライザーRシリーズ」による生産性・操業性の向上

填料を高配合化した抄紙マシンでは、歩留りの低下により、白水負荷が高まるケースが多くなっている。この問題に対して従来、歩留りを向上させるために、歩留り剤の増添やデュアル添加の歩留り向上システム等が提案、適用されているが、ここでは「リアライザーRシリーズ」で効率良く解決した例を紹介する。

炭酸カルシウム高配合時の灰分歩留りの低下が著しく、それまで使用していた歩留り剤の増添では、灰分歩留り向上が困難であったコート原紙マシンで、図6に示すように歩留り剤をリアライザーR300に切り替えた結果、灰分歩留りを15.6ポイント向上させることができた。同時に歩留り剤の添加量を32%削減でき、白水SS濃度、CODが大きく低下した。微細繊維の歩留り向上とインレット紙料の濃度が大きく低下したこともあり、地合いに悪影響を及ぼすことは全く無かった。

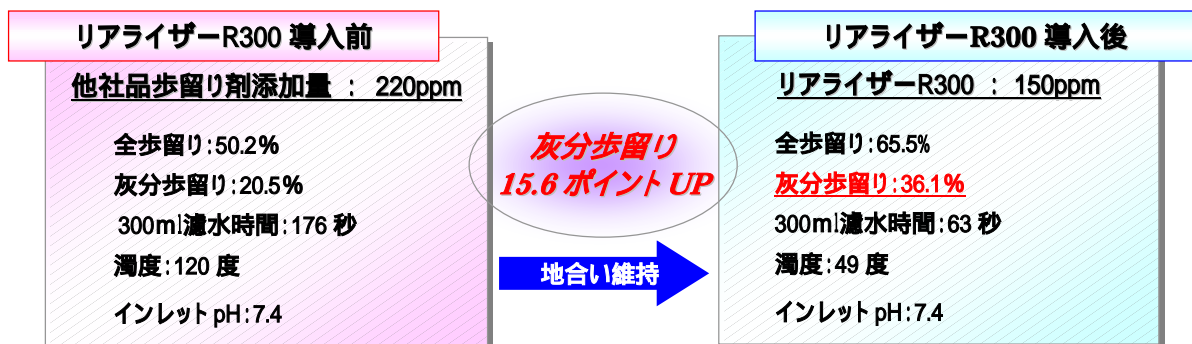


図6 コート原紙マシンでのリアライザーR300の添加効果

4.2 「アクシーズシステム」のライナーマシンへの適用

古紙配合率増加に伴い歩留り及び抄速の低下が問題になっていたB社ライナーマシンへの「アクシーズシステム」を適用した例を紹介する。各層の紙料を用いたラボテストの結果、高機能カチオン性歩留り剤「リアライザーR100」と高機能アニオン性歩留り剤「レクサーFX40」のデュアルポリマー添加からなる「アクシーズシステム」が最適であった。このシステムは、ベントナイトやコロイダルシリカ等の無機物を添加する「マイクロパーティクルシステム」と比較して、低添加量で高歩留りが得られ、且つ抄速向上が可能なデュアルシステムである。また特殊なポリマー合成技術で製品濃度を高濃度化しているため、長期安定性及び溶解性に優れている。

多層抄きのライナーマシンでは、各層において系内の電荷、ピッチ成分の状態が大きく異なるため、最適な歩留り向上剤を選定するのは大変難しい(表5)。このような場合、弊社の高機能歩留り剤「リアライザーRシリーズ」と「レクサーFXシリーズ」を組み合わせることによりこれらの課題を解決可能である。

表6にアクシーズシステム実機テスト時のウエットエンド物性を示した。リアライザーR100を50~100ppm、レクサーFX40を50~100ppm添加し、各層の歩留りを表層で26.9ポイント、中層で23.1ポイント、裏層で19.2ポイント向上させることができた(図7)。各層の歩留りをバランス良く向上させることにより、白水負荷が大きく低減し、紙上欠点数も低下した。同時に濾水・搾水性も向上し、抄速向上と蒸気使用量の低減に至った。

表5 B社ライナーマシン各層のウエットエンド状態(アクシーズシステム適用前)

	pH	濁度 (度)	加わり要求量 (μ eq/L)	全歩留り (%)	主なピッチ成分 (Py/GC-MS)
表層	5.91	28.5	1.8	62.03	酢酸ビニル、スチレン
中層	5.82	59.2	25.3	65.32	酢酸ビニル、アクリレート系物質
裏層	5.97	50.4	19.5	70.05	スチレン、メチルスチレン

表6 アクシーズシステム適用後のウエットエンド状態

	リアライザー R100(ppm)	レクサー FX40(ppm)	濁度 (度)	加わり要求量 (μ eq/L)	全歩留り (%)	疎水性ピッチ低減率 (%)
表層	50	100	13.7	1.3	88.92	37.8
中層	100	50	20.6	5.7	83.42	46.3
裏層	75	75	16.6	7.2	89.25	35.6

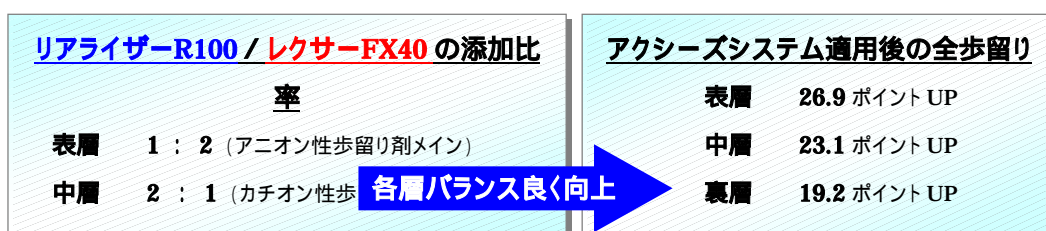


図7 アクシーズシステムによるライナーマシン歩留り向上

5. 新規スライムコントロールシステム「キュアサイドシステム」の特徴

昨今では、抄紙系白水の微生物トラブル(スライムトラブル)管理コスト低減のため、スライムコントロール剤として無機酸化剤である次亜塩素酸ソーダ溶液等を有機系スライムコントロール剤と併用、または単独で使用するケースが増えている。しかし、無機酸化剤系殺菌剤は、白水中の有機物との反応性が非常に高いため処理効率が悪く、薬剤使用量の増加を招いている。

弊社が開発した新規スライムコントロール剤「キュアサイド」は、次亜塩素酸ソーダ溶液と混合して添加することにより、強力な殺菌効果と優れた抑制的效果を生み出すことが可能である。つまり、系内の次亜塩素酸を安定化し得られる抑制的效果により処理効率が向上し、結果として、薬剤使用量を削減することができる。また、強力な殺菌力を持つことから、従来の有機系スライムコントロール剤と比べても、使用量を削減することが可能である。

新規スライムコントロール剤「キュアサイド」は、次亜塩素酸ソーダの効果を最大限に引き出し、無機酸化剤系殺菌剤の過剰添加、または従来型有機系スライムコントロール剤の大量投与による環境負荷を大幅に低減することができる画期的な薬剤である。

5.1 無機酸化剤系殺菌剤の特徴

無機酸化剤系殺菌剤は、有機系スライムコントロール剤に比べ安価であり殺菌力もあることからよく使用されるが、次のような問題点もあり、環境負荷低減を考慮した薬剤とは言いがたい(図8)。

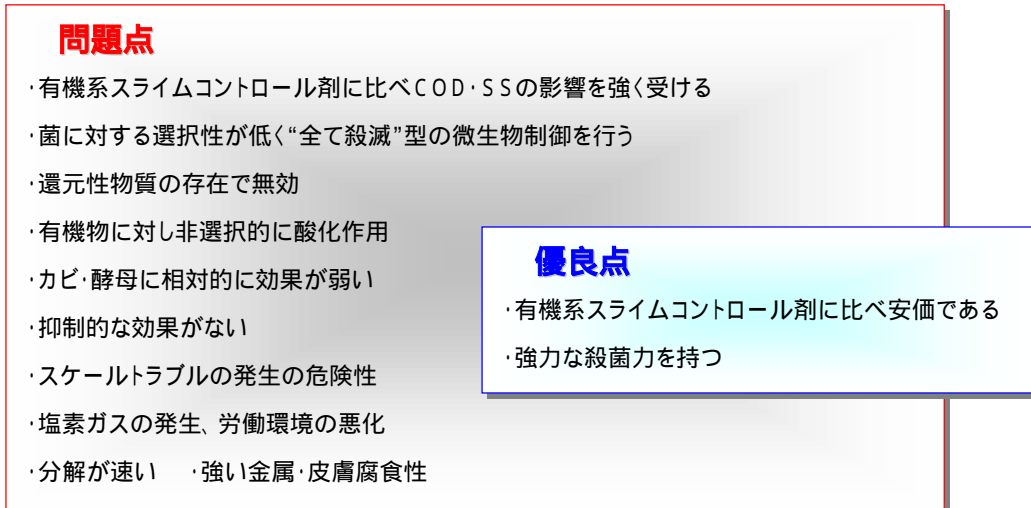


図8 無機酸化剤系殺菌剤の問題点と優良点

5.2 「キュアサイドシステム」の化学的作用

「キュアサイド」と次亜塩素酸ソーダ溶液を混合し白水中に添加すると、強殺菌剤と中間体である安定化ハロゲンを形成する。安定化ハロゲンは、遊離次亜塩素酸に比べ、白水中に存在する有機物との反応性が低いという利点がある。また安定化ハロゲンは、徐々に次亜塩素酸を放出する。つまり、活性ハロゲンの寿命と持続性を増加させることにより、効率的な殺菌効果と抑制効果が得られる(図9)。

強力な殺菌効果と抑制効果を併せ持つことにより、細菌だけでなく、従来の無機酸化剤系殺菌剤では得られなかった、カビに対しての高い効果が得られる。安全性においても、従来の無機酸化剤系殺菌剤に比べ、刺激性、金属腐食性が弱い。又、危険物、劇毒物に該当しないので安心して使用ができる。「キュアサイド」は、無機酸化剤系殺菌剤と有機系スライムコントロール剤の長所を兼ね備えた薬剤である。

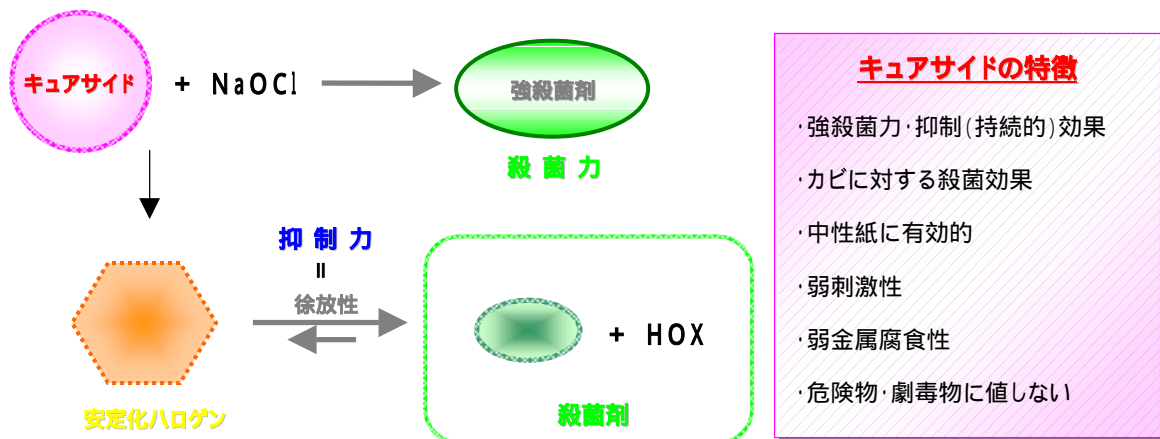
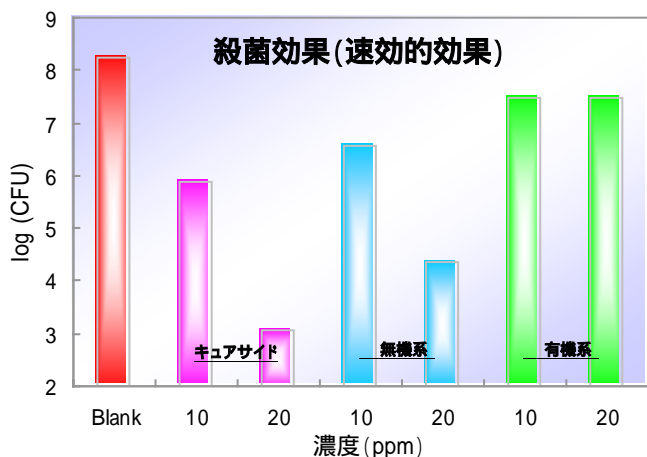


図9 キュアサイドシステムの化学的作用及び特徴

5.3 「キュアサイドシステム」の効果

C社の白水に対して、「キュアサイド」と次亜塩素酸ソーダ溶液を混合添加する「キュアサイドシステム」と、従来からある無機酸化剤系殺菌剤及び有機系スライムコントロール剤との薬剤効果を比較したラボテスト結果を報告する。図10、11、12に示したように、新規スライムコントロール剤「キュアサイド」は、殺菌・抑制効果（＝効果の速効性、持続性）を併せ持ち、且つカビに対しても殺菌効果がある。



薬剤	濃度	菌数
Blank	-	1.7×10^8
キュアサイド	10ppm	7.5×10^5
	20ppm	1.2×10^3
無機系	10ppm	3.6×10^6
	20ppm	2.2×10^4
有機系	10ppm	3.1×10^7
	20ppm	2.9×10^7

各供試スライムコントロール剤の規定濃度を添加、30分間振盪接触させ、菌数を測定

図10 キュアサイドシステムのラボ評価結果

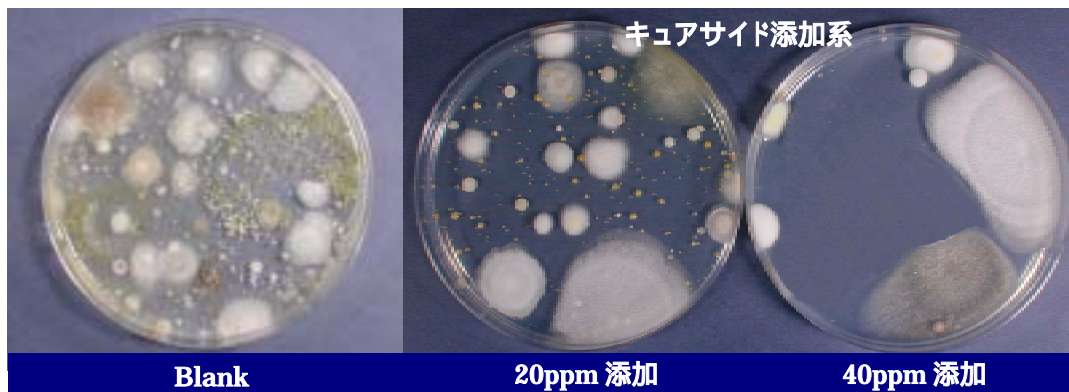
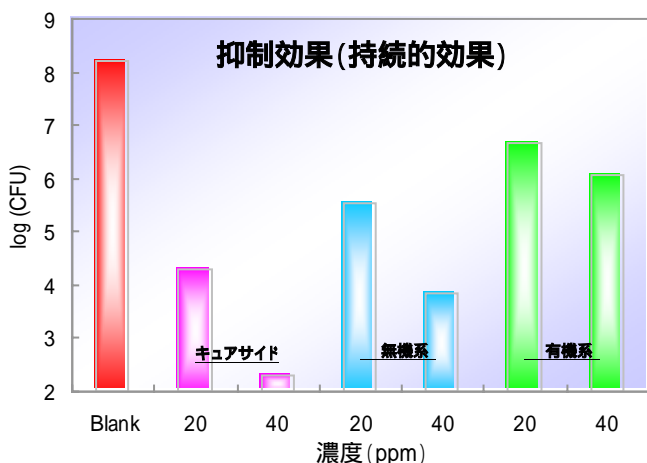


図11 キュアサイドのカビに対する殺菌効果



薬剤	濃度	菌数
Blank	-	1.6×10^8
キュアサイド	20ppm	2.0×10^4
	40ppm	2.0×10^2
無機系	20ppm	3.4×10^5
	40ppm	6.7×10^3
有機系	20ppm	4.8×10^6
	40ppm	1.2×10^6

各供試スライムコントロール剤の規定濃度を添加、30分間振盪接触後、試料1mlを加え、更に30分間振盪接触させ、菌数を測定

図12 キュアサイドシステムのラボ評価結果

5.4 「キュアサイドシステム」添加設備概要

「キュアサイドシステム」は、「キュアサイド」(薬液)と次亜塩素酸ソーダ溶液を希釈混合した後、抄紙マシンへ間欠添加(衝撃添加)する事により優れた効果を発揮するシステムである。そのため最適な添加環境を整え、安全に添加できる自動添加装置を使用する必要がある。キュアサイドシステム自動添加装置は、扱い易さと堅牢性、並びに保守の容易さを同時に実現したシンプル且つコンパクトな装置である。

6. まとめ

「アクシーズシステム」の適用によりウェットエンド物性の大幅な向上及び各種添加薬剤の削減が可能である。また「キュアサイドシステム」を適用することにより、スライムコントロール剤の添加量を最小限に抑えられる。これらのシステムによるウェットエンドの最適化により、最小限のコストで環境負荷低減を考慮した抄紙マシンの安定操業が可能である(図13)。弊社では今後も、環境負荷低減に重きを置いた新規薬剤及び新規システムの開発に取り組んでいきたいと考えている。

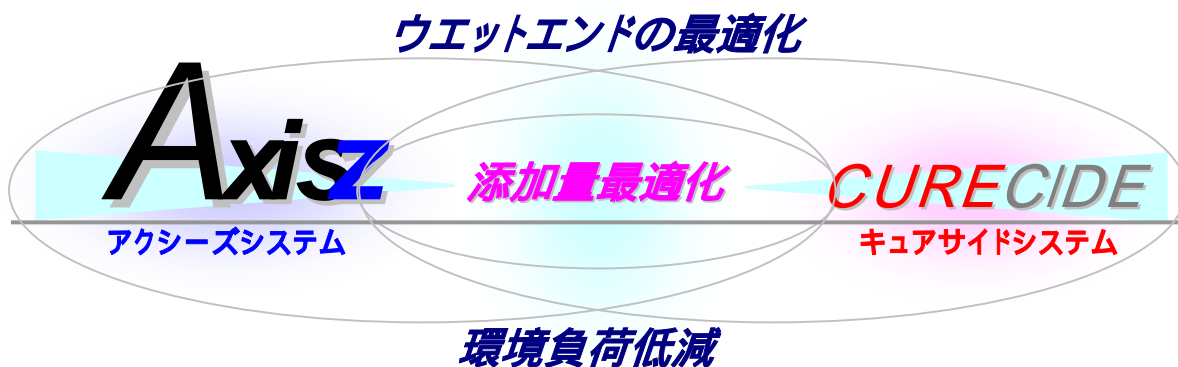


図13 アクシーズシステムとキュアサイドシステムによる環境負荷低減

参考文献

- 1) 但木孝一、常川謙二、新井修一 平成13年度紙パルプ年次大会講演要旨集、549(2001)
- 2) 但木孝一、朝田知子、常川謙二 平成14年度紙パルプ年次大会講演要旨集、221(2002)
- 3) 谷口昌、但木孝一、黒瀬茂 平成15年度紙パルプ年次大会講演要旨集、447(2003)
- 4) R.Rahbari, J.Francois : *Polymer*, **29**,845(1988)
- 5) K.Nishida, K.Kaji, T.Kanaya : *Polymer*, **42**,8657(2001);**43**,1295(2002)
- 6) J.Nagaya, A.Minakata, A.Tanioka : *Colloids & Surfaces A*, **148**,163 (1999)
- 7) 上条康幸、宮西孝則 紙パルプ技協誌 **56**, (6),110 (2002)
- 8) 田中浩雄 紙パルプ技協誌 **52**, (12),1657 (1998)