

# スライムコントロール剤と歩留りシステムによる抄紙マシンの汚れ対策

ソマール株式会社\*<sup>1</sup> 技術本部 技術開発部 木村 雄\*<sup>2</sup>

## Clean Paper Machine Operation by Proper Slime Control and Retention Aid System

*Yu Kimura*\*<sup>2</sup>

Technical Div., Technical Dept., SOMAR Corporation\*<sup>1</sup>

### Abstract

In recent years, the usage of wastepaper pulp and recycled water has increased in paper machines in order to reduce environmental burden. This increase has brought a lot of troubles in paper making process and paper quality itself. These troubles are caused by microorganisms, residual paper making aids, pigments and stickies which originate from wastepaper. Therefore, we have developed "CURECIDE System (slime control agent)" for microbial deposits and "AXISZ System (retention aid / coagulant)" for the deposits which come from papermaking aids and stickies.

"CURECIDE System" is composed of a variety of slime control agents. These agents are mixed with sodium hypochlorite when they are dosed. This system can generate both general inorganic and organic biocides. The organic biocide is very excellent in not only long-time effectiveness as bactericide but also anti-fungal effect. Fungi grow fast with starches, but starches which derive from wastepaper pulp are increasing. This trend helps increment of microbial deposits. "CURECIDE" and sodium hypochlorite are transported to the machine side in two separated pipes and are mixing just before added to paper machine. In this way, there is no decrease in the sterilizing effect. Our on-machine trial shows that the number of microorganisms reduces greatly. Consequently, the paper defects decline as well.

"REALIZER FX77", retention aid which is one of the compositions of "AXISZ System" is very effective for the deposits from stickies and papermaking aids. "REALIZER FX77" is a high-performance retention aid which is incorporated with "Reactive Polymer Technology". "Reactive Polymer Technology" is able to bind both stickies and residual paper making aids to pulp fibers even if the retention aid polymer is broken by machine shear. To add "REALIZER FX77" improves the retention of internal sizing aids. Hence, the number of paper defects which are caused by the residual sizing aids can be greatly reduced.

### 1. はじめに

近年、環境負荷低減のために古紙配合率が高まり、また製紙工場内で使用される水の再利用率の上昇などから、抄紙マシン内は従来と比較して有機物・無機物が豊富になっており、汚れに起因するトラブルが発生しやすい環境となっている。更に、白水系内に有機物・無機物が蓄積することで、紙力剤・サイズ剤などの各種内添薬剤の効果が発揮されにくくなり、その影響で薬剤添加量が増加し汚れトラブルを更に促進させる原因になっている。このように、原料面・水の再利用率・各種内添薬剤の過剰添加など様々な要因が重なり、今まで以上に抄紙マシン内を清浄に維持する処理技術が求められている。

\*<sup>1</sup> 〒340-0003 埼玉県草加市稲荷 5-19-1 / 19-1, Inari5-Chome. Soka, Saitama, 340-0003. Japan

\*<sup>2</sup> E-mail: kimura.yu.9c@somar.co.jp

抄紙マシンの汚れ成分として、微生物由来のものと同微生物由来のもの2つに分類することができる(図1)。実際に発生する汚れはどちらか単一の成分のみで構成されているものではなく、微生物由来の汚れと同微生物由来の汚れが混在した状態で存在することが多く、両方の汚れ対策を実施し、清浄化対策を進めていくことが重要である。

弊社では抄紙マシン内の汚れや欠点の成分分析を実施することで汚れ原因を特定し、マシン清浄化に最適な改善策を種々提案している。本稿においては、微生物が介在する汚れ対策として高機能スライムコントロール「キュアサイドシステム」、同微生物汚れ対策として歩留り向上システム「アクシーズシステム」を用いた抄紙マシン内の汚れ対策について紹介する。

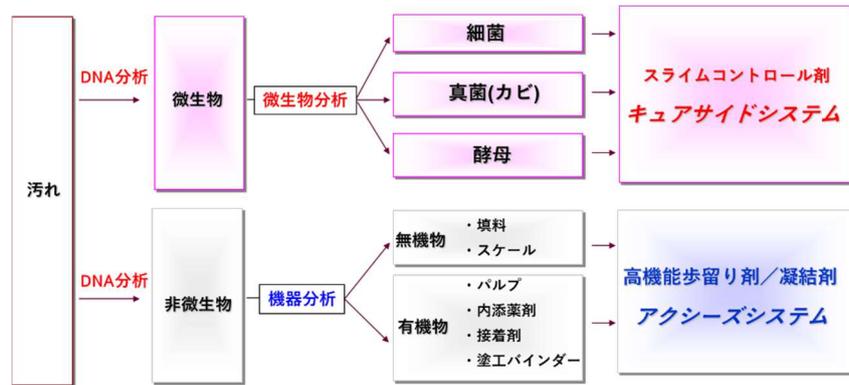


図1 抄紙マシン内の汚れ原因成分と対応薬剤

## 2. 微生物由来の汚れ (スライムによる汚れ発生)

スライムとは微生物の作用により、抄紙工程に発生する粘着性付着物の総称である。スライム形成過程は、まず初めに配管表面などに微生物が付着し、微生物が増殖しながら多糖類を主成分とした粘性物質を生成しスライムレイヤー (バイオフィルム) を形成する(図2)。初期のスライムレイヤーは微細な大きさであるが、粘着性により周囲のパルプ・填料・ピッチ成分などを巻き込むことで大きくなっていく。大きくなったスライムレイヤーが剥がれ落ちることで以下のようなトラブルを発生させる。①紙に抄き込まれることで紙面欠陥の発生。②各種フィルターを詰まらせフィルターの機能低下や洗浄頻度の増加。③脱水用フェルトを詰まらせ脱水効率の低下、乾燥効率低下による断紙の発生。④シャワーノズルの詰まりが発生し正常な洗浄機能が低下。⑤微生物の代謝物 (硫化水素・脂肪酸・イソ吉草酸など) により臭気の発生。このようなトラブル対策のためにも適切なスライムコントロール処理は重要視されてきている。

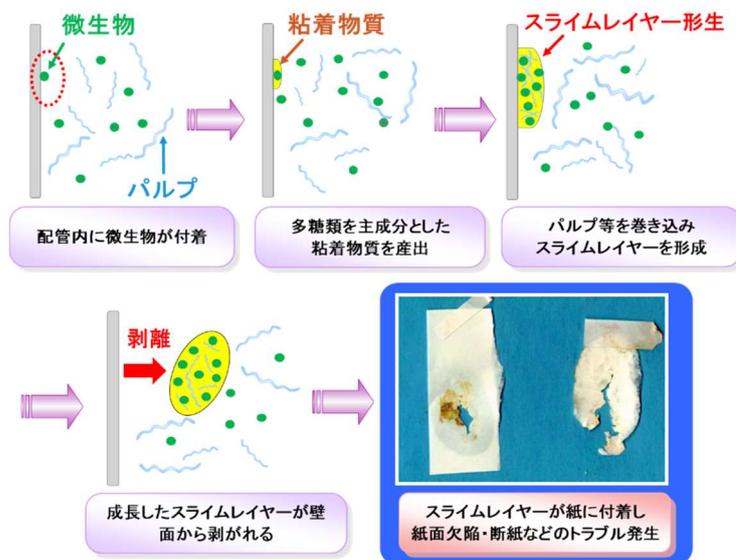


図2 スライムによる紙欠陥の発生フロー

### 3 スライム対策について

抄紙マシンの微生物トラブル対策として、以前は有機系殺菌剤が多く使用されていたが、現在はスライムコントロール剤に次亜塩素酸ナトリウムの酸化力を利用した無機酸化系殺菌システムの使用が増えている。しかし、無機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、微生物以外の成分も酸化させてしまいうという欠点を抱えている。更に近年、水の再利用率の上昇などの影響により、無機系殺菌剤と反応する溶存有機物が増大している環境にあり、添加量も年々増大している問題がある。

そのような状況下で各抄造銘柄において白水中の有機物量の推移をまとめた一例が表1である。弊社では無機系殺菌剤と反応する溶存有機物量を還元性物質濃度として算出し系内管理を実施している。同一マシンで10年前に測定した白水の還元性物質濃度と比較して、現在は約40%程度高くなっていることが分かる(表1)。また、白水のNTU濁度の数値も高くなる傾向を示している。弊社では白水中に有機物蓄積が発生しても、従来同様のスライムコントロール効果を発揮することが可能な「キュアサイドシステム」を開発し微生物管理を進めている。

表1 白水の還元性物質濃度・濁度の変化

|                  | 2009年測定 | 2019年測定 |
|------------------|---------|---------|
| 白水 還元性物質濃度 (ppm) | 38.9    | 54.4    |
| 白水 NTU濁度 (度)     | 62.2    | 121.7   |

#### 3.1 キュアサイドシステムの特徴

一般的な無機酸化系殺菌システムは次亜塩素酸ナトリウムと混合し「無機殺菌成分」を発生させる薬剤である。「キュアサイドシステム」も次亜塩素酸ナトリウムと混合して使用するが、殺菌成分として「無機殺菌成分」だけではなく、「有機殺菌成分」も発生させることが大きな特徴である(図3)。この「有機殺菌成分」により大きく2つの効果を付与することが可能となっている。

【無機酸化系殺菌システム】



【キュアサイドシステム】

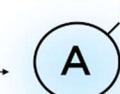


無機殺菌成分



X:ハロゲン

無機殺菌成分



有機殺菌成分



強力な殺菌効果

薬剤効果の持続性  
殺カビ効果

図3 キュアサイドの成分特徴

1つ目は薬剤の安定性を向上させることができる点である。白水中に還元性物質が多く混入してきても薬剤効果を維持することができ、殺菌効果を発揮することが可能となっている。図4と表2に模擬的に白水中の還元性物質を増加させた場合のORP(酸化還元電位)の推移と菌数の変化を示した。キュアサイドは還元性物質が多く存在する系内においても、ORPを持続させることができ、一般的な無機酸化系殺菌システムと比較して大幅に殺菌効果を向上させることが可能である。

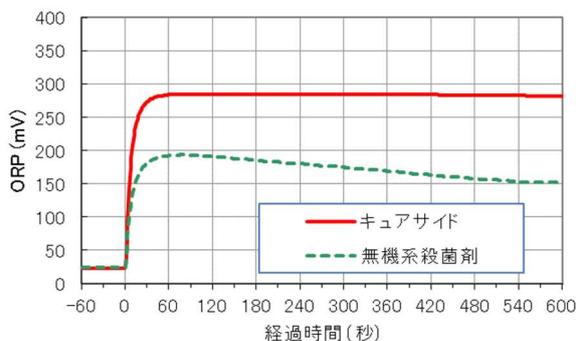


図4 白水のORP推移

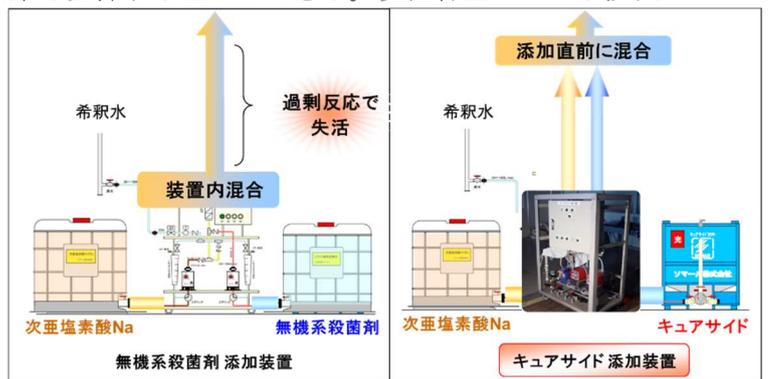
表2 キュアサイドと従来品の効果比較まとめ

| 還元性物質濃度:60ppm<br>薬剤添加量:60ppm | 添加後10分後 微生物状況                       |          | ORP (mV)<br>10分後 |
|------------------------------|-------------------------------------|----------|------------------|
|                              | 菌数                                  | カビ数      |                  |
| 無添加                          | $1.8 \times 10^7$                   | 28       | —                |
| 無機系殺菌剤                       | $2.6 \times 10^6$                   | 10       | 155              |
| <b>キュアサイド</b>                | <b><math>3.3 \times 10^3</math></b> | <b>0</b> | <b>282</b>       |

2つ目として「キュアサイドシステム」は「無機殺菌成分」と「有機殺菌成分」を発生させることで、白水中に存在しているより幅広い種類の微生物を殺滅することが可能である。特にこの「有機殺菌成分」は、一般的な無機酸化系殺菌システムが比較的効果を発揮しにくい真菌（カビ）に対して高い殺菌効果を持っている。真菌（カビ）は澱粉が存在している系内で増殖しやすく、近年の古紙配合率の増加により古紙由来の澱粉が多く含まれるようになった抄紙マシン内の殺カビ対策として非常に有効である。

「キュアサイドシステム」は添加方法にも特徴がある。スライムコントロール剤と次亜塩素酸ナトリウムが接触後に発生する「無機殺菌成分」は時間経過により加水分解が進み殺菌効果が低下していく。従来のシステムでは添加装置内で2液を混合後に送り出すため、装置から離れた添加位置では殺菌効果が低下した状態で抄紙マシンへ添加されている(図5)。「キュアサイドシステム」では専用添加装置で「キュアサイド」と次亜塩素酸ナトリウムをそれぞれ別の配管で送り出し、添加される直前で混合する「先端混合技術」を採用している。そのため、添加位置が添加装置から離れていても薬剤効果が失活することなく100%の殺菌効果を発揮することができる。現在管理している抄紙マシンでは添加装置から100m以上離れた添加位置でも高い殺菌効果やORP値の上昇を確認することができている。

このように「キュアサイドシステム」は無機系殺菌剤と有機系殺菌剤の長所を兼ね備えた「無機+有機のハイブリッド型スライムコントロールシステム」であり、次亜塩素酸ナトリウムとの混合方法を最適化することで常に高い殺菌効果を発揮できる特徴がある。次に「キュアサイドシステム」をスライムコントロール剤として適用した抄紙マシンの汚れ改善の取り組み例を紹介する。



- ◆ 配管長が長いと過剰反応により薬剤失活
- ◆ 独自の先端混合技術で薬剤効果を最大限に発揮
- ◆ 薬剤の最大限の力を引き出せない
- ◆ 100m以上の配管で添加実績あり

図5 キュアサイド添加システムの特徴

### 3.2 キュアサイドシステムによる微生物汚れ対策

従来 A 工場洋紙マシンは次亜塩素酸ナトリウムと混合して使用する無機酸化系殺菌システムを使用していたが、操業と共に紙面欠陥が増加していることを問題視しており、白水系内の最適化のために系内調査から取り組みを開始した。

その紙面欠陥の分析結果からは填料成分の検出と共に微生物 DNA が検出されており、微生物由来の紙面欠陥であることが推察された。継続的に白水 ORP を測定したところ、操業と共に ORP のベースラインが著しく低下していることが分かった。また、嫌気性腐敗の指標となる硫酸還元性細菌の数が操業と共に増加していることからスライムコントロール剤が白水系内を十分に殺菌できていないと考えられた。この数年間で水の再利用率を高めた影響により、従来は 30ppm 程度であった還元性物質濃度が、現在は 60ppm と 2 倍も高く推移していることが原因で、従来とおりの添加処方では微生物管理が不十分になっていることが分かった。そこで、「キュアサイドシステム」を適用することで抄紙マシン内を清浄化し、操業性を改善できないか検討した。

添加場所は従来と同様の白水サイロ・CP タンクの二か所添加から管理を開始した。「キュアサイドシステム」は「無機+有機のハイブリッドタイプ」であるため還元性物質濃度が高い白水に対しても安定に殺菌効果を発揮することが可能である。こちらの洋紙マシンにおいてはキュアサイドシステムの適用により、操業と共に低下していた ORP 値を上昇させることができ、嫌気性腐敗の指標である硫酸還元性細菌も低レベルで維持することができた(図6)。

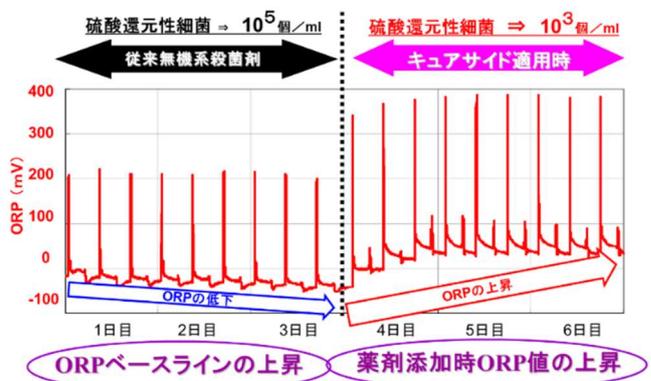


図6 実機での ORP 推移と硫酸還元菌数変化

更にマシンの工程調査を進める中で、回収系の回収白水タンクに汚れが多く付着していることが分かった。回収白水タンクはマシン停止毎に洗浄を実施していたが、タンクの保有水量が大きく、嫌気性腐敗が発生していた。タンク内の汚れは微生物が原因であることが確認されたため、「キュアサイドシステム」を適用することとなった。タンク容量が大きく薬剤費用の上昇が懸念されたが、1回/日 40ppm の少量添加でタンク内を含む回収系全体を清浄化することができた。その結果シャワーラインの正常化が達成され、微生物由来の紙面欠陥数も低減させることができた。

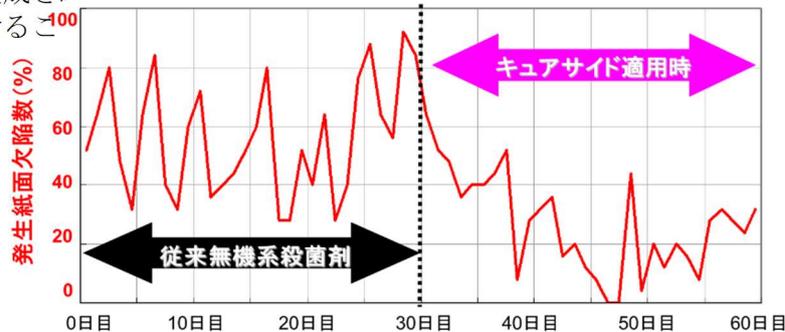


図7 実機での紙面欠陥数の変化

「キュアサイドシステム」は薬剤や混合方法の特徴によって高い殺菌効果を発揮することが可能であり、実機試験でも菌数の低下や紙面欠陥の発生を低減させることが可能であることが分かった。古紙原料には微生物が多く存在するため、今後古紙配合率がさらに上昇し白水環境が悪化した場合、キュアサイドを添加することで、効率的に操業性を改善することが可能である。

#### 4. 非微生物由来の汚れ

これまでは微生物由来の汚れ対策について述べたが、図1に示した様に非微生物由来の成分も汚れの原因となる。非微生物由来の汚れ成分の例として填料・スケールなどの無機物、パルプ・内添薬剤・接着剤・塗工バインダーなどの有機物が存在する。

近年は古紙配合率が増加しており、パルプ繊維が短くなっているため、パルプの歩留りだけでなく、各種内添薬剤の歩留りも低下している傾向がある。内添薬剤の歩留りが低下すると添加量をさらに増やして対応するケースが多く、薬剤コストの増加や薬剤由来の汚れが発生しやすくなる。

弊社では歩留り向上システムの「アクシーズシステム」を適用することでウエットエンドを最適化し、操業性の改善を進めている。

#### 5. 歩留り向上システム「アクシーズ」について

弊社では「アクシーズシステム」として高機能アニオン性歩留り剤の「リアライザーFXシリーズ」、高機能カチオン性歩留り剤の「リアライザーRシリーズ」、多機能凝結剤の「リアライザーAシリーズ」を開発し様々なマシン条件に対応できる歩留り向上システムを開発している。これらの歩留り剤・凝結剤は単独で使用しても高い効果を発揮するが、2種類以上を組み合わせることでより高い汚れ対策効果を発揮することができる。

近年は、これらの「リアライザーFXシリーズ」「リアライザーRシリーズ」「リアライザーAシリーズ」に「リアアクティブポリマー」と「特殊モノマー」を導入した新規グレードの開発・展開に力を入れている。



図8 アクシーズシステムのイメージ図

### ① リアクティブポリマー

歩留り剤ポリマーはスクリーンなどでシエアを受けるとポリマー鎖が切れて低分子量化するため歩留り効果が低下してしまう。ポリマー鎖を長くして対応しようとする、歩留り剤の粘度が上昇しパルプへ添加した際の分散性が低下し、地合いの悪化などを引き起こす原因になる。

この問題を解決するために、「リアクティブポリマー」という新技術を導入している(図9)。「リアクティブポリマー」はシエアを受けて切れた低分子量ポリマーを有効活用する技術であり、切れた低分子量ポリマーに内添薬剤や汚れ成分を定着できるような構造を持たせることで、今まで以上に汚れ対策の効果を持った歩留り剤になっている。

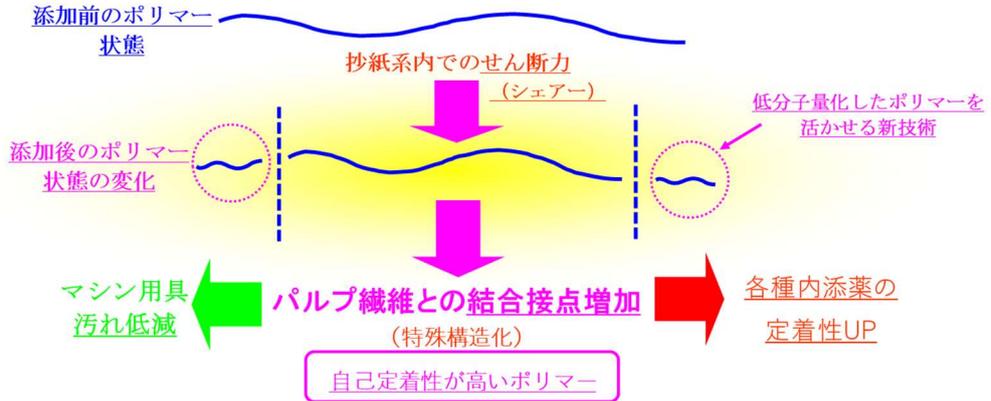


図9 リアクティブポリマーのイメージ図

### ② 特殊モノマーの導入

内添薬剤の中でも添加量の多い紙力剤・サイズ剤はパルプに定着せずに系内を循環することで汚れの原因になりやすい。近年開発しているリアライザーシリーズは内添薬剤の定着性を高める特殊モノマーを導入している(図10)。

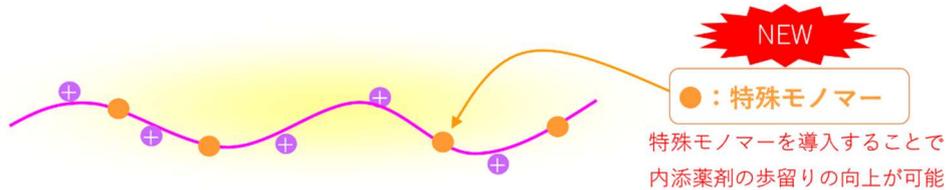


図10 特殊モノマーのイメージ図

## 5. 1 高機能アニオン性歩留り剤「リアライザーFX77」の導入例

本稿では、一例として高機能アニオン性歩留り剤「リアライザーFX77」について紹介する。「リアライザーFX77」は、高分子量タイプの歩留り剤であるが「リアクティブポリマー」の技術を導入したことで、パルプ繊維の歩留りを高めるだけでなく内添薬剤の定着性も改善できる効果を持っている。

B工場ライナーマシンは表層にロジン系サイズ剤、全層に紙力剤を添加している。このマシンでは直径約1cmの紙面欠陥が多発していた(写真1)。成分分析の結果、欠陥部からは「ロジン系サイズ剤」の成分が検出された。表層にはロジン系サイズ剤が添加されているが、サイズ剤の歩留りが低いため紙面欠陥の原因になっていると考え、サイズ剤定着性向上のために「リアライザーFX77」の添加試験を行った。

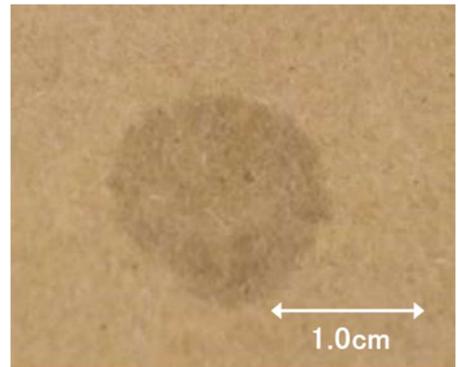


写真1 ライナー原紙の紙面欠陥

従来歩留り剤はスクリーン前にカチオン性ポリマー，スクリーン後にコロイダルシリカの2液を使用していた。「リアライザー-FX77」は単独で使用しても高い歩留りを発揮できる薬剤であり，薬剤自体の分散性も高い。そのため現行の2液添加からスクリーン後に「リアライザー-FX77」を1液添加に置き換える試験を行った(図11)。

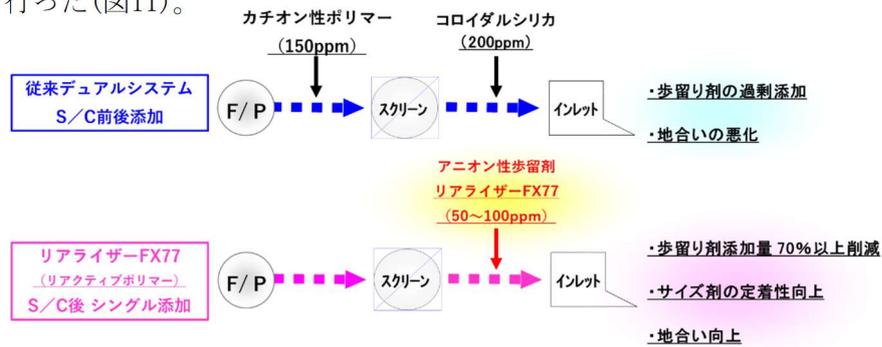


図 11 従来品とリアライザー-FX77 の添加位置・添加量の違い

実機試験の結果を表3に示す。「リアライザー-FX77」の添加量を増やしていくにつれてCODやNTU濁度の数値が大きく低下していった。100ppmまで添加量を増やすことでCODは約36%低減，NTU濁度は約50%低減することができた。これはサイズ剤や紙力剤などの内添薬剤が「リアライザー-FX77」によってパルプ繊維に定着しやすくなったためだと推測した。実際に従来の歩留り剤使用時に多発していたサイズ剤由来の紙面欠陥数が「リアライザー-FX77」使用時には大きく低下することが確認された。また、「リアライザー-FX77」使用時には全歩留りや灰分歩留りの値も大きく改善されたが，地合い指数は低下せず良好な値が確認された。「リアクティブポリマー」の技術を導入しポリマー構造を特殊化したことで，歩留りと地合いの改善に加えて汚れ対策が可能な薬剤になっている。さらに従来2液使用していた歩留り剤を「リアライザー-FX77」1液に置き換えたことで，トータルの使用量も少なくなり，歩留り剤のコストも削減することができた。

表 3 従来品とリアライザー-FX77 の効果比較

|                                       | 歩留り剤<br>添加量(ppm)     | SS<br>(%)* | COD<br>(ppm)* | NTU濁度<br>(度)* | カチオン要求量<br>( $\mu$ eq/L)* | ゼータ電位<br>(mV)* | 全歩留り<br>(%) | 灰分歩留り<br>(%) | 地合い<br>指数(-) |
|---------------------------------------|----------------------|------------|---------------|---------------|---------------------------|----------------|-------------|--------------|--------------|
| カチオン性ポリマー/<br>コロイダルシリカ<br>(従来品デュアル添加) | 150/200<br>(S/C前後添加) | 0.142      | 950           | 125           | 33.0                      | -1.7           | 65.8        | 23.5         | 25.4         |
| リアライザー-FX77<br>(アニオン性歩留り剤<br>シングル添加)  | 50<br>(S/C後添加)       | 0.067      | 890           | 90            | 32.6                      | -1.8           | 66.9        | 25.0         | 35.7         |
|                                       | 80<br>(S/C後添加)       | 0.062      | 720           | 75            | 32.5                      | -2.0           | 74.8        | 35.5         | 32.4         |
|                                       | 100<br>(S/C後添加)      | 0.059      | 610           | 62            | 31.8                      | -2.2           | 81.5        | 42.6         | 29.0         |

■地合い指数：数値が大きい方が地合い良好

※白水についての測定結果

## 6. まとめ

今後さらなる環境負荷低減の取り組みにより，古紙配合率や水の再利用率が上昇し，抄紙マシン内は汚れが発生しやすい状態がさらに続くと考えられる。本文中でも述べた通り，汚れを防止するには微生物・非微生物の両方への対策が重要である。弊社の高機能スライムコントロール剤「キュアサイドシステム」，高機能歩留り剤・多機能凝結剤からなる「アクシーズシステム」を使用することで抄紙マシンの汚れ問題を効果的に低減することができる。今後も更なる開発・改良によって抄紙マシンの汚れの低減ができるような薬剤を開発していきたい。

## References

- 1) Shigeru Kurose, Koichi Tadaki and Munetoshi Yamaji:Japan Tappi J. **58**(2)15-26 (2004)
- 2) Koichi Tadaki, Yohei Miyoshi, Yoko Fujiwara and Kaori Sugasaki:Japan Tappi J. **72**(5)39-45 (2018)
- 3) Yohei Miyoshi, Koichi Tadaki, Kazutaka Kasuga and Miho Kato:Japan Tappi J. **73**(4)12-17 (2019)