スライムコントロール剤*

栗田工業株式会社 紙パ総括部 杉 卓 美

Slime Control Agent

Takumi Sugi

KURITA WATER INDUSTRIES LTD.

The trend in paper making is to reduce fresh water consumption, use more recycled fiber in the furnish, maintain the pH of the papermachine at neutral. These changes tend to increase slime deposits.

Slime deposits are containing highly diverse microflora along with fibers, fines, fillers and additives. Biocides are generally used to control slime deposition and bromine-compounds are the standard chemicals. In addition, a new monitoring tool, Slime Monitor, is developed to establish a suitable slime control program in paper mills. It allows on-line, real-time measurement of slime deposition and ensures that the minimum possible amount of biocide is used to the greatest possible effect.

1. はじめに

人類は昔から微生物と共に生きてきた。酒やヨーグルト、納豆などの食品の製造には微生物が利用されているし、廃棄物の処理にも活性汚泥として微生物のすばらしい能力が活用されている。また、我々の身体の中にも数十億個以上の微生物が存在し、我々の生命そのものを支えている。一方、微生物は我々に様々な障害も与える。身近にある障害としては、病原性微生物による健康障害、腐敗菌による食物の腐敗、変質がある。紙パルプ産業においても抄紙工程におけるスライム障害、塗工工程における塗工液の腐敗など、微生物障害が発生している。

さて、紙パルプ産業では近年、古紙の使用量増加、塗工紙の生産量増加（コートブロークの増加）による栄養源の混入量増大、クローズド化による栄養源の濃

縮、中性抄紙化に伴う pH の上昇、生産性向上のための連操期間の延長など、ますます、微生物障害が発生しやすい環境となってきた。また、新聞用紙に代表される軽量紙化、新設マシンに代表される高速抄紙化などにより、わずかなスライムの付着でも斑点の発生や、紙切れに結びつく。さらに、品質向上のために水希釈タイプのインレットが開発され普及しつつあるが、本装置の場合水希釈用の細いチューブが組み込まれており、チューブ内でスライムが発生すると直ちにスライム障害に結びつくなど、新たなスライム障害が懸念されてきている。

本報では、抄紙系内に発生する種々のデポジットのなかで、微生物に起因するスライムについてその発生要因と処理対策、新しいモニタリング技術、処理例などについて概説する。

*第4回製紙技術セミナー講演

2. スライムの形成と障害

2.1 スライムの定義

スライムとは「生物体と非生物体の両方を含み、水中の固体表面に形成された粘ちょうでゼラチン状のフィルムである」と定義されている。抄紙工程に発生するスライムは、微生物が産出するゼラチン状の粘質物中に、生物体として細菌、糸状細菌、カビ、酵母を、非生物体としてパルプ繊維、填料等を含んでいる。

2.2 スライムの形成

系内の栄養が希薄な場合、一般に微生物は固体表面で付着増殖する。これは水中に溶けている希薄な栄養源を摂取するよりも、固体表面に吸着濃縮された栄養源を利用する方が、微生物にとって効率的なためと考えられている。したがって、栄養が希薄な白水系では白水中よりインレット、白水サイロ、スクリーンなどの壁面での増殖量の方が多くなる。

スライムの形成過程については、図1のようなモデルが考えられている。

(1) 微生物の初期付着

固体表面に微生物が付着する段階であり、一般に吸着現象であると考えられている。

(2) 付着微生物の増殖

壁面に付着した微生物が安定的に増殖する段階であり、微生物は多糖類を主成分とした粘質物を産出しながら、パルプや填料を含んだスライム層を形成する。

(3) スライム層の脱落

スライム層がある厚さ以上になると、スライム底部

図1 スライム形成過程のモデル

が嫌気状態となり付着力が低下する。その結果流速などの影響によりスライムが剥離する。

スライムが剥離すると、紙面に斑点や欠点を生じさせ(写真1)品質低下の原因となり、場合によっては紙切れを起こし生産性を低下させる。

2.3 スライム構成微生物

2.3.1 細菌類

スライムを構成する微生物の多くは細菌類であり、*Pseudomonas* sp., *Zoogloea* sp. など菌体外粘質物を生成しながらゼラチン状の塊に成長する、いわゆるズーグレア状細菌(写真2)がもっとも一般的である。細菌は通常 $0.5 \times 1 \mu\text{m}$ の大きさでスライム 1g (dry) 中に $10^{11} \sim 10^{12}$ 個含まれている。その他、糸状細菌であるスファエロチルス、高濃度のパルプが滞留する系では、嫌気条件で硫酸塩を還元して硫化水素を発生する硫酸塩還元菌が検出される。また、ピンク色の硬いスライムを形成するピンク細菌が発生する場合もある。

2.3.2 カビ類、酵母類

白水 pH が低く、古紙を原料とする新聞用紙、中質

写真1 スライム斑点

写真2 スライムの顕微鏡写真
($\times 100$) ズーグレア状細菌、糸状細菌

写真 3 カビの菌糸・孢子 (×400)

紙製造工程では、白水温度が低下して細菌類の活性が落ちる冬季に、カビを主体とするスライムが発生する場合がある。カビスライムはフジツボやアワビのような形態をとり、比較的堅いスライムとなる。

カビは直径 $10\ \mu\text{m}$ 、長さ $200\sim400\ \mu\text{m}$ の糸状の菌糸を有し、顕微鏡観察で確認できる (写真 3)。構成微生物としては、アオカビ (*Penicillium* sp.)、チチカビ (*Geotrichum* sp.) などが検出される。

酵母類は直径 $20\ \mu\text{m}$ の球状あるいは桿状の形状をしており、細菌類よりはるかに大きい。赤色酵母 (*Rhodotorula* sp.) はピンク色を呈し、ピンクスライムの原因菌の一つである。

2.4 抄紙条件とスライムの増殖 (図 2)

2.4.1 温度

細菌類の至適温度領域は $30\sim40^\circ\text{C}$ 、カビ類の至適温度領域は $20\sim30^\circ\text{C}$ である。したがって、白水温度の低い冬季は、細菌によるスライム障害より、カビスライムによる障害が発生しやすい。一方、白水温度が高い夏季は、菌の増殖も活発になるが、スライムコントロール剤の効果も高くなり (3.3 参照) スライム障害は起きにくい。菌の活性が高まり、スライムコントロール剤の効果やや低下する春、秋にスライム障害が起きる場合が多い。

2.4.2 pH

細菌類は pH $6\sim8$ 、カビ類は pH $4.5\sim6$ が至適 pH である。したがって、酸性抄紙から、中性抄紙に変化すると、白水中の菌数は 100 倍に、スライムの成長速度も $4\sim5$ 倍となる (表 1)。カビスライムは酸性抄紙の系で発生しやすい。

図 2 スライムの生育条件

表 1 抄紙条件の変化とスライムの発生

項目 \ 年	1985 年 (酸性抄紙)	1989 年 (中性抄紙)
pH (25℃)	4.5	7.8
菌数 (mL ⁻¹)	10^{5-6}	10^{7-8}
BOD (mgO/L)	50~100	100~200
連続期間 (日)	30	7

2.4.3 BOD (栄養源濃度)

BOD として 25 ppm 以上の系でスライムの増殖が激しい。一般に白水中の BOD は 25 ppm 以上であり、スライムの増殖に適した系となっている。ただ、BOD が数 ppm の系でも増殖速度が低下するだけで、スライムの増殖は起こる。

3. スライムコントロール

3.1 スライムコントロールの概念

スライムコントロールとは壁面に付着するスライムの増殖をコントロールすることであって、白水中の菌数をコントロールすることではない。スライムコントロールの概念図を図 3 に示すが、一般的に殺菌作用、増殖抑制作用のあるスライムコントロール剤を間欠的に添加し、壁面に付着したスライムにダメージを与えることによりスライムの増殖をコントロールする。

3.2 スライムコントロール剤の素材

一般に使用されているスライムコントロール剤の素

図3 スライム処理概念図

表2 スライムコントロール剤の素材

略称	素材名	化学構造式
MBT	メチレンビスチオシアネート	NCSCH_2SCN
DBNPA	2,2-ジブロモ-3-ニトロプロピオンアミド	$\text{Br}-\text{C}(\text{Br})-\text{CONH}_2$
DBNE	2,2-ジブロモ-2-ニトロエタノール	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{Br})_2-\text{OH}$
BBAB	ビス-1,4-プロモアセトキシ-2-ブテン	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{Br}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{Br}$
MIT	5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	$\text{H}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$ $\text{Cl}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$ S
ジチオール	4,5-ジクロロ-1,2-ジチオラン-3-オン	$\text{Cl}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$ $\text{Cl}-\text{C}-\text{S}$ S
CFIPN	5-クロロ-2,4,6-トリフルオロイソフタロニトリル	CN F Cl F CN
HBDS	ヘキサブロモジメチルスルホン	$\text{Br}_3\text{C}-\text{S}(\text{O})_2-\text{CBr}_3$
TCS	3,3,4,4-テトラクロロテトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド	$\text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{Cl}$ $\text{H}_2\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2$ O
BNP	2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1,3ジオール	$\text{HOCH}_2-\text{C}(\text{Br})(\text{NO}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$
BIT	ベンゾイソチアゾリン-3-オン	$\text{C}=\text{O}$ NH S
GA	グルタルアルデヒド	$\text{OHCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

材を表2に示す。

3.2.1 塩素剤

次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素、塩素化イソシアヌル酸など塩素系の薬剤は、優れた殺菌作用を有している。しかし、酸化力が強いので、パルプの色調を変えたり、染料を脱色するなど紙質に影響を与える場合が多い。また、酸性領域では強力な殺菌作用を示すが、pHが7以上になると急激に効果が低下する。さらに、菌と反応する前に白水中の有機成分と反応して分解し、効果を発揮しない場合もある。カビに対する効果も弱く、適用できる系は限定される。

3.2.2 有機系殺菌剤

DBNPAは細菌に対して優れた殺菌作用を発揮する素材であり、中性抄紙系、古紙配合系などスライムポテンシャルが高い系で主剤として使用されている。ただ、カビに対する効果は弱く殺カビ剤等と配合して製剤されている。

ジチオールも優れた殺菌剤であり、カビに対しても良好な殺カビ作用を示す。しかし、殺菌効果はDBNPAより劣り、中性抄紙系で単独で使用されることは少ない。

3.2.3 有機系増殖抑制剤

MBT、MITは細菌、カビなどに広い抗菌スペクトルを有する増殖抑制剤である。しかし、殺菌作用が弱く上記殺菌剤と配合して使用されている。

BBABに代表されるプロモ酢酸エステル系抗菌剤は増殖抑制作用を有し、さらに、壁面付着性を有しているため、注入を停止した後も器壁に残留しスライムの増殖を防止する。

DBNEも増殖抑制作用を有し、注入時間を長くとると殺菌作用も発揮する。

3.2.4 殺カビ剤

BBAB、ジチオール、CFIPNは優れた殺カビ作用を有しており、カビスライムに対して使用されたり、殺菌剤と配合して使用されている。

3.3 抗菌特性

(1) 濃度、接触時間と効果

抄紙系においてスライムコントロール剤は間欠注入で添加されている。このような系で同一コストでの処理を考えると、低濃度長時間注入する方法と、高濃度短時間注入する方法とがある。どちらの方法を選択するかは上記抗菌素材の抗菌特性を知った上で決める必要がある。例えば、DBNPAは添加時間を長くするより添加濃度を上げた方が、殺菌力が強まる特性を有しており、短時間高濃度注入法に適している。一方、ジチオールは低濃度長時間注入法に適している。

(2) 温度と効果

抗菌作用は抗菌剤と菌との化学反応であり、白水温度が上がるほど殺菌速度も向上する。したがって、白水温度が上昇する夏季にはスライムコントロール剤の効果は向上し、逆に白水温度が下がる冬季には効果が低下する。また、素材により温度の影響を受ける度合いが異なり、通常の温度では殺菌作用がなくても、45℃以上で強い殺菌作用を示す素材もある。

このように対象とする菌種、温度、pH、添加方法等を考慮して適切なスライムコントロール剤を選定する必要がある。

4. スライムコントロール剤の選定から

実機適用まで

スライムコントロールは人が病気になったとき医者が行う対応に似ている。つまり的確な診断を行って原因を確定し、実機に適した的確な処方を見出す。そして、アフターケアをきちんと行って、障害の再発を防ぐ必要がある。

4.1 的確な診断

(1) 障害の原因はスライムか？→→斑点、欠点、付着物の分析

一般にニンヒドリン分析で判定するが、微量の場合はEPMA分析を用いることによりスライムが主原因か否かの判断が可能である。

(2) スライムの場合菌種は？→→顕微鏡観察（写真2, 3）、微生物試験

(3) 処理すべき場所の特定→→全系の菌数測定、SD立ち会い

障害となる菌は用水、原料、添加物等あらゆる場所から抄紙系内に混入する。特に

- ・損紙系（コートブロックなど塗工面からのデンプンの混入）
- ・古紙系（カビの混入）
- ・各種内添剤（染料、歩留剤希釈ライン等）
- ・回収系（シャワー系にスライムが付着すると直接ワイヤーに乗る）

の汚れ、菌数を確認し、処理すべき系を特定する。

4.2 的確な処方（有効な濃度を必要な時間系内に保持する）

(1) 薬剤、注入濃度、注入時間の選定→→菌種、薬剤特性、殺菌試験

殺菌試験の例を表3に示す。

経験的に90～99%殺菌した濃度を有効濃度としている。表3の結果、スライムコントロール剤を系内に30 mg/L、15分間保持して壁面のスライムと接触さ

表3 白水を用いた殺菌試験

クリセーフ 281 (mg/L)	菌数 (CFU/mL)
無添加	6.7×10^6
10	3.2×10^6
20	7.0×10^5
30	4.9×10^4

接触時間：15分、pH 7、35℃

せることによりスライムコントロールが可能となる。

(2) 最適添加方法の決定→→水バランスを考慮した添加方法

種口のスライムコントロール剤を添加し、ファンポンプからスクリーン、インレット、白水サイロに至る一次循環系を処理する場合（図4）、一次循環系での濃度変化は一次循環系の保有水量と一次循環系に流入する水量のバランスによって決まる。例えば上記のようにスライムコントロール剤を一次循環系で30 mg/L、15分間保持しようとする場合、流入水量に対して30 mg/L添加しても、一次循環系で30 mg/Lに到達することはない。

図5のように保有水量150 m³、流入水量450 m³/Hrの系においてスライムコントロール剤を30 mg/L、15分保持するためには流入水量当たり85 mg/L添加する必要がある。

一方、保有水量、流入水量が明確でない場合も多く、その場合トレーサーを使用してその濃度変化から保有水量、流入水量を計算する方法が確立されている。

4.3 アフターケア

(1) 効果の把握→→

- ・薬剤濃度の測定

図4 一次循環系のフロー

図5 一次循環系での薬剤濃度変化

- ・菌数測定, ATP 測定による殺菌効果の確認
- ・スライムモニターによるスライム付着量の確認

白水中にはスライムコントロール剤を分解させる成分(還元漂白剤など)が含まれている場合もあり, 薬剤を計算値通り系内に保持できないことがある。そこで, スライムコントロール剤の系内での有無を確認することが重要であり, いくつかの素材については薬剤濃度を簡易に測る方法が開発されている。

効果の把握は一般に薬注時の白水中の菌数測定で行われる。経験的に90%殺菌されていれば有効と判断されているが, スライムの菌数を測定しているわけではなくあくまでも間接的な効果確認法である。そこでスライムの付着量を直接測定するモニタリング法が開発され, スライム処理の適正化, コストダウンに利用されている。本法については後述する。

(2) 年間管理→→

- ・耐性菌対策
- ・夏季・冬季対策など年間処理プログラムの作成

5. スライムモニターを用いたスライム処理の適正化

前述したようにスライムコントロールとは壁面に付着するスライムをコントロールすることである。しかし, 従来はスライムの付着を直接測定する方法がなかったため, 間接的に白水を用いた評価方法を行っていた。そのため殺菌効果が同じでもスライム付着量に差

があったり, 添加回数の決定などを経験に頼り, 過剰処理となっている系も多い。近年スライムの付着量をリアルタイムでモニタリングする装置が開発され, この装置を適用することにより, 改善処理, コストダウンが可能となっている。

5.1 原 理

図6, 図7に示すように, 白水を導いた槽内でローターを一定速度で回転させ, ローターにスライムが付着したときの界面での抵抗を, トルクの変化として測定することにより付着量を測定する。スライム厚さ30~300 μ mの範囲で厚さとトルクとの間に相関関係が得られる。このトルク値はコントローラー, パソコンを介してリアルタイムで表示される。

5.2 適 用 例

(1) 実機のスライムトラブルをモニタリングした例
本系では8日後にマシンの汚れが認められ, 11日

図6 スライムモニターの原理

図7 スライムモニターの概要

図9 処理効果の改善

図8 スライムトラブルの事前検知

図10 薬注量増によるスライムコントロール

後にスライムトラブルが発生した。図8に示す結果より、スライムモニターが実機におけるスライムの増殖を反映していることがわかる。また、5日目頃からスライムが付着し始めたことを検知したことより、実機汚れの事前検知が可能と判断された。

(2) 処理効果の改善・コストダウン (図9)

薬注前後の菌数測定ではA薬剤、B薬剤とも同等の結果であったが、スライムの付着量では差があり、B薬剤を用いることによりスライムの付着量を低減できることを定量的に示した。なお、最終的には、A薬剤でもスライム障害が起こっていないことより、B薬剤の注入量を低減し、A薬剤の増加曲線に合わせ処理コストの低減につながった。

(3) スライムモニターを用いた薬注量の変化

図10はスライム付着が検知された段階 (約220時間) で、スライムコントロール剤を増やすことにより、スライムの増加を抑えた例である。この例ではスライムモニターのグラフをみて手で添加量を調整したが、今後、スライムモニターと薬注ポンプとを連動させ、自動的に薬注量を変化させることにより、低コストで長期間安定したスライム処理が実現できることめざしている。

6. 新しい適用例

6.1 水希釈式インレット

幅方向のプロファイル改善のため、水希釈方式のインレットが普及しつつある。本方式の場合、多数の細かいチューブを通して白水やクリアー水がインレット内に引き込まれるため、このチューブにスライムが詰まったり、スライムが剥離するとすぐに品質に影響がでる。したがって、この希釈ラインのスライム処理を確実にを行う必要がある。現状、このラインにスライムコントロール剤を連続注入したり、添加回数を増やして対処しており、コストアップにつながっている。弊社ではスライムモニターを用いて適切な濃度、添加回数を決めることにより、本系におけるスライム処理仕様を確立し、コストダウンにつなげている。

6.2 白水回収系の処理

白水は加圧浮上等の一次処理、二層ろ過等の二次処理を経てSSを除去し、ワイヤーシャワー水に再利用される。このような回収水では、SSは除去されているものの、溶存している栄養源は除去されず、スライムが増殖しやすい系である。このシャワーラインでスライムが増殖すると、剥離してワイヤー上に乗り、斑点の発生に直接結びつく。本系は水量が多く一過式でもあり、コストダウンのため、塩素とスライムコントロール剤の併用処理が行われる。図11に示すように、

図 11 回収系の処理例

塩素単独処理 (0.2~0.5 mg/L 検出) では1ヶ月後にかなりスライムの付着が認められたが、スライムコントロール剤 (50 mg/L, 30 分, 2 回/日) との併用処理では全くスライムの付着は認められなかった。

さらに、二層ろ過装置もスライムによる詰まりがなく、長期にわたり安定処理が可能となった。

7. 安全対策

スライムコントロール剤は一般に皮膚刺激性が強く、

接触してそのままにしておくと炎症や水疱を起こす。したがって、薬注ラインは二重配管にする、換気の良い場所にタンクを設置する、保護具（ゴーグル、ゴム手袋、ヘルメット、長袖の作業着）を必ずつけて作業をする、洗浄用の石けん、水を用意しておくなど、取り扱いには十分注意する必要がある。

8. おわりに

微生物の生態は生育条件により変化している。つまり、各マシンごとにスライムは異なっており、スライム処理仕様も異なってくる。したがって、そのマシンに適したスライム処理仕様を確立するためには、マシン関係者とスライムコントロール剤メーカーとが緊密に情報を提供しあいながら、共同で処理仕様の改善を進めていく必要がある。本セミナーでの説明を参考にいただき、具体的なマシンでスライム処理を共同で改善できれば幸いである。