微生物対策と水の有効利用*

栗田工業株式会社 水処理事業部 杉 卓 美

Fungicide and Water Reuse in the Pulping Process

Takumi Sugi

Water Treatment Division, Kurita Water Industries Ltd.

Main biological problem in pulping process is fungi deposition on pulp sheet. Fungicides are generally used to prevent fungi deposition. Fungicides and the application method are described.

In addition, it is becoming more important to recover the effluent and reuse it in the deinking process. But this effluent is difficult to treat because it has high pH and contains fine suspended solids. The coagulation method, using a high charged cationic polymer can get rid of fine particles and give clear recycling water. As a result it has such advantages as high brightness, high strength of DIP and preventing pitch problem.

分類：W₁₃ スライムコントロール剤，G₅ 脱インキ，X₄ 排水

1. はじめに

パルプ化工程における微生物障害としては、パルプのカビによる汚染、脱墨工程における漂白剤の分解、スライム障害などがある。これらの微生物障害は、抄紙工程におけるスライム障害とは状況が異なっており対策も異なる。

一方、パルプ化工程では大量の水が使用されている。特に近年、脱墨処理設備の新設、増強に伴い、脱墨工程での水の使用量が増大し、水の確保が重要な課題となっている。同時に排水量も増加し、排水処理の負荷もいっそう増大している。脱墨工程の排水は、抄紙工程から排出されている水と異なり、pHが高く、界面活性剤を含み、微細の繊維、填料を多く含むなど、処理しにくい水でもある。しかし、水の確保、排水量低減の観点から、大量に排出される水は再利用されるべ

きであり、また、再利用するにあたり、効率よく処理する必要がある。

本セミナーでは微生物障害に関してはパルプの防カビ処理を中心に、また、水の有効利用として脱墨工程排水の再利用について概説する。

2. 微生物対策

2.1 パルプの防カビ¹⁾

2.1.1 カビによる障害

KP, TMP, DIPは通常水分を約50%含有した湿潤パルプとして利用されている。これらのパルプが外販されたり、他工場で使用される場合、使用されるまでかなりの日数が経過する。特に、5～9月の梅雨期をはさんだ滞貨時にカビ汚染の問題が生じる。つまり、パルプシート上に黒色、緑色、茶色などのカビの発育(写真1)に伴うシミが生じて商品価値が低下するとともに、セルロースが分解されて、パルプ強度が低下する場合もある。特に、栄養源を多く含む脱墨パルプ

*「パルプ化工程使用薬品セミナー」講演

写真1 パルプに発生するカビ

(Aspergillus)

(Penicillium)

図1 カビの形態

の場合、カビが発生しやすい。

2.1.2 カビの種類と生育条件

カビは菌体が糸状を呈するので糸状菌ともいわれ、菌糸からなる菌糸体と、それから伸びる気中菌糸の先端に形成される胞子とからなる(図1, 写真2)。カビに種々の色調があるのは、これらの胞子の色によるものである。

パルプ上に生育しやすいカビとしては、セルロース分解菌として知られる *Trichoderma* sp. の他、一般的なカビとして *Aspergillus* sp., *Mucor* sp., *Penicillium* sp., *Rhizopus* sp. などが見出されている。

写真2 カビの菌糸

表1 カビと細菌の生育条件

生育条件	か び	細 菌
酸 素	主として好気性(食品の表面に発生)	嫌気的なものも多い
生育速度	おそい(3,4日後可視的となる)	はやい
最適生育温度	低い(20~25℃)	高い(30~37℃)
死滅温度	低い(平均60℃)	高い菌もある(80℃以上)
水分活性 (A_w)	乾燥, 高塩, 高糖濃度など 低湿に強い (A_w 0.70以上生育)	好湿 (A_w 0.90以上生育)
酸 度	低pH濃度(酸性)に強い	酸性側では生育しにくい
そ の 他	薬剤や光線照射に強い	一般に薬剤や光線照射に弱い

カビと細菌の生育条件の比較を表1に示す。白水と比較して温度が低く、水分や栄養源が少ないパルプ上においては、細菌よりむしろカビの方が生育しやすい。

2.1.3 防カビ方法

実用的な方法として、防カビ剤をパルプに内添する方法、外添する方法がとられている。

(1) 防カビ剤

一般に使用されている防カビ素材を表2に示す。ベンズイミダゾール系、ダコニール、IPBCなどが主に使用されている。これらの素材は、殺カビ作用より、増殖抑制作用を有しており、低濃度ではあるが長期間にわたりパルプ内に残留し、カビの増殖を抑制する。

また、次項で記すように、パルプへの歩留を向上させるため水に難溶性の素材が一般に用いられる。さらに、抗菌スペクトルを広げるため数種の防カビ素材を配合して製剤化される。

(2) 添加方法

a. 内添法

原料パルプスラリーに防カビ剤（0.05～0.1% 対パルプ）を添加し、脱水工程を経て湿潤パルプとして引き上げられたときに、有効濃度の防カビ剤が含有されるようにする方法である。長所として

①添加作業が簡便

②シート全体に均一に処理できる

等がある反面、

③シートへの歩留

が問題となる。歩留を向上させるため、水に溶解しにくい防カビ素材が懸濁液の形に製剤され（フロアブル剤）使用されている。

b. 外添法

通常プレス工程で防カビ剤の希釈液を散布する方法である。長所としては

①薬剤の損失が少ない

等がある反面

②薬剤ミスト飛散時の吸入、経皮毒性、臭気

③シート切断面への処理不十分

等の問題がある。

2.1.4 評価方法

一般に加速試験方法として、JIS Z 2911「カビ抵抗性試験方法」に準じた方法が実施されている。この方法は、内添あるいは外添法で机上で作成した防カビ処理済みのパルプシートを寒天培地上に置き、カビの発生の有無を観察する方法である。パルプ内にカビが少ない場合は、上からカビの胞子を添加して評価する。

評価結果を写真3に示す。防腐防カビ剤フィブサイド（FS-KF 583）が添加されたパルプはカビの発生が

認められない。なお、フィブサイドは、良好な防カビ作用は有しているが、水溶性のためパルプ用防カビ素材として適用できなかったMIT（表2）を、包接化（図2）することにより、水溶性を低減させ歩留向上を図った商品である。

2.2 漂白剤（ H_2O_2 ）の分解

生物は一般に過酸化水素を分解するカタラーゼを生産する。特殊な例ではあるが、脱墨工程のタワー内にカタラーゼを多く生産するスライムが発生し、添加された過酸化水素が分解され白色度が向上しない場合がある。タワー内 pH は高いため、高 pH で分解せず、かつ、高 pH ほど殺菌速度が向上するスライムコントロール剤（クリノックス 710）が使用される。

3. 脱墨工程排水の再利用

3.1 脱墨工程における水の循環

図3に脱墨工程のフロー図を示す。脱墨工程は原料古紙をスラリー化し、インキをパルプから剥離させる離解、ニーディングの工程、過酸化水素などでパルプを漂白する漂白工程、インキとパルプを分離するフローテーション、洗浄の工程からなる。

離解、ニーディングの工程では、バルパーでの離解促進、ニーダーでのインキ剥離を目的として、苛性ソーダ、ケイ酸ソーダなどのアルカリ薬剤と界面活性剤（脱墨剤）が使われている。フローテーションの工程では、インキがパルプより疎水性が強いを利用して、パルプスラリーにエアーを送り込みインキだけを浮上させる目的で、界面活性剤（脱墨剤）が使用されている。洗浄工程はパルプスラリーの濃縮（脱水）と希釈を繰り返して、パルプからインキを洗い流す工程であり、パルプの希釈水や洗浄機のシャワー水として大量の水を使用している。

このように種々の薬剤を用い、大量の水を使用する脱墨工程では、脱水機からのろ液、フローテーターでの浮上スカム（フロス）などの排水が生ずるが、

①添加薬剤の再利用

②新水使用量の削減

③pHが高い水なので排水処理が困難

などの点から、排水は再び脱墨工程に戻され、循環使用されている場合が多い。

水の循環系は前段と後段の2系列に大別される。前段とは、バルパーとニーダーの間にあるシリンドープレスなどの脱水機から出てくるろ液（前段白水）を、再びバルパーでの仕込水や、バルパー後の希釈水に戻す循環系である。後段とは、フローテーターの後にあるエキストラクターやバルプレスフィルターなどの洗

表 2 防カビ素材

化合物 No	防カビ剤有効成分 の構造式	化合物名	化合物 No	防カビ剤有効成分 の構造式	化合物名
I		2-チアゾール-4-イル ベンズイミダゾール (チアペンダソール)	VII		2,3,5,6-テトラクロロ -4-(メチルスルホニ ル)ピリジン
II		メチルベンズイミダゾ ール-2-イルカルバメ ート	VIII		2-n-オクチル-4-イソ チアゾリン-3-オン
III		N-ジクロロフルオロ メチルチオ-N: N'-ジ メチル-N-フェニルス ルファミド	IX		ジヨードメチル-P-ト リルスルホン
IV		テトラメチルチウラム ジサルファイド	X		3-ヨード-2-プロピ ニルブチルカーバメート (IPBC)
V		N-(トリクロロメチル チオ)-4-シクロヘキセ ン-1,2-ジカルボキシ イミド	XI		5-クロロ-2-メチル-4- イソチアゾリン-3-オ ン、2-メチル-4-イソチ アゾリン-3-オン (MIT)
VI		2,4,5,6-テトラクロロ 1,3-イソフタロニトリ ル(ダコニール)	XII		10,10-オキシビスフェ ノキシアルシン

図 2 MIT の結晶格子状包接化合物

写真 3 防カビ試験評価結果

浄機から出るろ液（後段白水）を，タワー出口の希釈水や，洗浄機での希釈水に使用する循環系である。

3.2 脱墨排水の特徴

脱墨工程からの主な排水としては，1) 前段白水の余剰水，2) フロス，3) 後段白水の余剰水の 3 つがある。表 3 に各排水と抄紙系排水の水質分析結果を示す。脱墨工程の排水は次のような特徴を有している。

- ① アルカリ薬剤を使用しているため pH が高い。
- ② インキ，灰分などの微細な SS が多くコロイド状に分散している。
- ③ 新聞紙の原料である機械パルプ由来のリグニン，コート紙由来のラテックス，脱墨工程で添加されるアルカリ薬剤などにより，アニオン性の成分が非常に多く，ゼータ電位は低くなっている。

特に前段白水は高 pH で，アニオン性成分，灰分がともに多い高濃度の排水である。フロスはインキと界面活性剤が多く，発泡しやすい排水である。後段白水は比較的繊維分があり，前段白水を希釈したような排

図 3 脱墨工程のフロー

表 3 脱墨工程排水と抄紙白水の水質

	pH	SS (mg/L)	灰分 (mg/L)	ゼータ電位 (mV)	コロイド当量 (meq/g)
前段白水	10.5	7,500	5,800	-35	-0.6
フロス	9.4	15,200	9,730	-25	-0.3
後段白水	8.9	1,600	530	-22	-0.2
中性上質紙白水	7.3	2,300	1,000	-11	-0.04
酸性上質紙白水	5.1	2,000	800	0	0
クラフト紙白水	4.9	650	100	-3	-0.01

水であり、非常に水量が多い。

3.3 前段・後段白水の処理方法

一般に、凝集処理を行い加圧浮上または沈降処理で固液分離するか、フローテーション処理を行う。凝集にはアニオン―カチオンの反応であるイオン結合の力に加えて、水素結合の力を利用する場合もある。

脱墨工程排水の凝集処理は抄紙系の白水回収と比較して以下の特徴がある。

- ①インク、灰分、ラテックスなどの微細な粒子が分散状態にあるので、高分子ポリマーだけでは凝集しない。そこで、硫酸バンド、カチオン性荷電調整剤、ベントナイトなどで一次凝集させてから、高分子ポリマーで二次凝集させる必要がある。
- ②ただし、非常にアニオン性成分が多いので、荷電中和に硫酸バンドやカチオン性荷電調整剤が多量に必要である。
- ③pHが高いので、カチオンポリマーを使用する場合は、高pH域でもカチオン価を失わない4級アミン系でなければならない。
- ④処理水を脱墨工程で再利用する場合は、アルカリ薬剤と反応してpHを低下させたりアルミ、シリカスケールを発生させたりするので、硫酸バンドは使用できない。

表4に主な処理方法を示す。硫酸バンドまたはカチオン性荷電調整剤で一次凝集し、高分子アニオンポリマーで二次凝集させるのが一般的であり、その概念図を図4に示す。

ベントナイトやノニオンポリマーなどによる水素結合を利用した処理は、イオン結合を利用した処理より除濁性が劣るが、排水の水質（pH、アニオン性）の影響を受けにくく、薬剤添加量が少なくすむ場合が多い。

3.4 処理例

3.4.1 新聞古紙

図5に新聞古紙脱墨工程の前段白水を、ハイホルダー603（カチオン性荷電調整剤）とハイホルダー356（アニオンポリマー）で凝集させ、加圧浮上処理したときの、処理水とハイホルダー603添加量の関係を示す。同じく後段白水を、ハイホルダー603とハイホルダー342（低カチオンポリマー）処理した時の結果を示す。

pHが高く、アニオン性成分が多い前段では、ハイホルダー603を80 mg/L添加することにより、約90%のSSが除去できた。比較的pHが低くアニオン性成分が少ない後段では、ハイホルダー603を13 mg/L添加することにより効果を示し、得られた処理

表4 主な脱墨排水の処理方法

一次凝集	二次凝集	前段	フロス	後段	再利用
硫酸バンド(イオン結合)	アニオンポリマー(イオン結合)	△	◎	○	×
カチオン性荷電調整剤(イオン結合)	アニオンポリマー(イオン結合)	○	○	○	○
カチオン性荷電調整剤(イオン結合)	低カチオンポリマー(イオン・水素結合)	×	△	○	○
ベントナイト(水素結合, ファンデルワールス力)	ノニオンポリマー(水素結合)	△	△	△	○

図4 凝集処理の概念図³⁾

水SSも10 mg/L以下で、シャワー水として使用できるレベルであった。

3.4.2 上質古紙

SSとして2650 mg/Lの上質古紙脱墨工程の前段白水（pH 8.5）、ハイホルダー 603（30 mg/L）とハイホルダー EA 343（アニオンポリマー：6 mg/L）とで加圧浮上処理することにより、SSとして18 mg/

Lの良好な処理水が得られた。

3.5 処理水再利用のメリット

図6に前段および後段の処理水を再利用した場合のフローを示す。

このようにして排水を処理し再利用した場合、以下のメリットが考えられる。

①節水および排水処理の負荷軽減

処理水を脱墨工程の希釈水やシャワー水に再利用することにより、新水の使用量が低減できる。排水量も減り、排水処理の負荷も軽減できる。

②添加薬品の回収

前段白水をそのまま排出している場合と比較して、硫酸バンドを使わずに（pHを下げずに）インキや灰分を除去した処理水をパルパー仕込水に使うことができ、苛性ソーダ、脱墨剤などの添加薬品が再利用できる。

③脱墨パルプの品質向上

脱墨工程の前段、後段で水を循環使用している場合、インキや灰分やピッチなどのアニオン性のコロイド状物質が系内で濃縮し、フローテーションや洗浄での脱インキ効率を低下させている。前段または後段の白水を処理し、インキや灰分などのSSを除去した清浄な水を回収することにより、DIPの白色度向上、灰分低下、抄紙機でのピッチトラブル低減、ろ水性向上、製品の紙力向上などが期待できる。

表5に前段白水処理を想定したテーブルテストの結果を示す。前段の処理を行うことにより、脱墨パルプの白色度が約1.5%向上した。さらに灰分が1.4%下がることにより、比引裂強度の増加、フリ

加圧浮上装置 ポセイドン（相川鉄工）

原水水质 前段 SS：1,300～1,500 mg/L pH：10.5～11.0

後段 SS：1,000～1,300 mg/L pH：9.1～9.3

凝集剤 前段 荷電調整剤 ハイホルダー 603

ポリマー ハイホルダー 356：4 mg/L

後段 荷電調整剤 ハイホルダー 603

ポリマー ハイホルダー 342：3 mg/L

図5 脱墨排水の加圧浮上処理効果

図6 脱墨工程排水を再利用するフロー

表 5 処理水使用による DIP の品質改善

パルパー希釈水			DIP 品質				
	SS (mg/L)	灰分 (mg/L)	白色度 (%)	裂断長 (km)	比引裂き強度 (mN・m ² /g)	灰分 (%)	CSF (ml)
原 水	8,500	6,130	52.2	2.7	0.89	4.2	230
処理水	720	410	53.8	2.6	0.96	2.8	280

写真 4 ピッチの除去効果 (左：処理前, 右：処理後)

ーネスの上昇が得られた。また、写真 4 にコロイド状ピッチが減少した様子を示す。

④脱墨工程の操作性向上

洗浄機のシャワー水に、抄紙系の白水回収水や総合排水の処理水を利用すると、抄紙系や排水処理工程で使用している硫酸バンド由来のアルミスケールや、pH 低下によるシリカスケールが発生し、頻繁にエキストラクターなどの洗浄機を洗浄しなければならない場合がある。硫酸バンドを用いずに後段白水を処理し洗浄機のシャワー水に用いれば、スケールの発生が減り、洗浄回数を減らすことが出来る。

以上の結果、新水を増やすことなく古紙の配合率を向上することができ、コストメリットが得られるだけでなく、地球環境の維持にも寄与できる。

4. おわりに

パルプ化工程での微生物障害はパルプ化工程のみな

らず、抄紙工程のスライム障害にも影響を与える。したがって、障害の影響が少ないとって軽視すべきではない。

一方、脱墨パルプの白色度向上において、フローターでの脱インキ効率は限界にきている。さらに品質を向上させるためには、清浄な水を回収・再利用し、フローターで除去できないコロイド状のインキ粒子を洗浄、加圧浮上などで除去する必要がある。脱墨パルプの歩留を考慮すると困難な課題であるが、装置・薬品を組み合わせた総合技術として完成させたい。

参考文献

- 1) 日本防菌防バイ学会編：防菌防バイハンドブック, 1986
- 2) 三枝, 杉, 石田：紙パルプ技術タイムス (6) (1997)
- 3) 杉：紙パ技協誌, 51 (33) (1997)