

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4914146号  
(P4914146)

(45) 発行日 平成24年4月11日(2012.4.11)

(24) 登録日 平成24年1月27日(2012.1.27)

(51) Int.Cl.

F 1

CO2F 1/50	(2006.01)	CO2F 1/50	531P
CO2F 1/76	(2006.01)	CO2F 1/50	51OA
D21H 17/66	(2006.01)	CO2F 1/50	52OA
D21H 21/04	(2006.01)	CO2F 1/50	52OJ
D21F 1/66	(2006.01)	CO2F 1/50	54OB

請求項の数 2 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2006-219070 (P2006-219070)

(22) 出願日

平成18年8月11日 (2006.8.11)

(65) 公開番号

特開2008-43836 (P2008-43836A)

(43) 公開日

平成20年2月28日 (2008.2.28)

審査請求日

平成21年7月14日 (2009.7.14)

(73) 特許権者 000154727

株式会社片山化学工業研究所  
大阪府大阪市東淀川区東淡路1丁目6番7号

(73) 特許権者 505112048

ナルコジャパン株式会社  
東京都港区高輪3丁目23番17号

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

(72) 発明者 中村 佳介

大阪府大阪市東淀川区東淡路1丁目6番7号 株式会社片山化学工業研究所内

(72) 発明者 長谷川 寛

大阪府大阪市東淀川区東淡路1丁目6番7号 株式会社片山化学工業研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 製紙工程水の殺菌方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

製紙工程の白水ラインに流入するように設けられかつ上流側から (a) 次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加ポイントおよび (b) 硫酸アンモニウム水溶液の添加ポイントの順に有効成分の添加ポイントが設けられた希釀水ラインの希釀水に、(a) 成分と (b) 成分とを添加して、前記希釀水ライン中で (a) 成分と (b) 成分との混合水溶液を調製し、前記混合水溶液を製紙工程の白水に添加することからなり、前記製紙工程の白水に対して前記 (a) 成分の濃度が有効塩素濃度として 3000 ~ 9000 mg/L、前記 (b) 成分の濃度が 4000 ~ 10000 mg/L であって、かつ前記 (a) 成分中の塩素と前記 (b) 成分中の窒素とのモル比が 1 : 1 ~ 1 : 2 であることを特徴とする製紙工程水の殺菌方法。

## 【請求項 2】

前記混合水溶液の pH が 8 以上である請求項 1 に記載の製紙工程水の殺菌方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、製紙工程水の殺菌方法に関する。さらに詳しくは、この発明は、抄紙工程水などの製紙工程水を殺菌するために次亜塩素酸ナトリウムを使用する場合に、紙製品の白色度を向上させる目的で添加されている染料に影響することなく、製紙工程水を殺菌することのできる方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

紙パルプ製造工程では、原料となる木材に由来するセルロース、リグニン、ヘミセルロース、糖類などを栄養源として多くの微生物が製紙工程水中に繁殖する。これらの微生物が製紙工程中のパイプラインやピットなどの壁面に付着してスライムを形成し、スライムが原因となって紙切れによる生産効率の低下が生じたり、あるいは、紙製品の品質低下がもたらされることは、従来からよく知られている。これらの障害を防ぐために、種々の有機系殺菌剤が使用されているが、経済性や環境影響性の点からその使用量が制限される。そこで、酸化剤を用いた工業用水系の微生物制御方法が種々提案されている。

**【0003】**

10

特開平5-146786号公報（特許文献1）には、高い塩素要求水における微生物を殺害し、そして生物汚染を制御するための方法であって、酸化体およびアンモニウム塩を混合し、そしてその混合物をすぐに、処理されるべき水性システムに添加することを含んで成る水の消毒のための方法およびその組成物が提案されている。さらに、酸化体として次亜塩素酸ナトリウム、アンモニウム塩として臭化アンモニウムからなる組成物による、ペーパーミル、スターチサイジングにおける生物汚染の制御を確認した試験例14では、上記組成物はサイジング混合物に添加されるブルー染料と適合でき、次亜塩素酸ナトリウム単独の場合とは異なって、ブルースターチを漂白しなかったことが記載されている。しかしながら、製紙工程水における染料への影響性については触れられていない。

**【0004】**

20

また、特許第3497171号公報（特許文献2）には、酸化剤とアミン源を混合することによって製造した殺生物有効成分を液体に添加することによって、液体中の生物の増殖を阻害する液体処理方法であって、特定濃度に希釈した酸化剤およびアミン源を連続的に混合して殺生物有効成分を管路内で製造しながら、被処理液体中へ連続的に注入する方法およびそのための装置が提案されている。しかしながら、殺生物有効成分の染料への影響性に関する記載はない。

**【0005】**

一方、塩素とアンモニアから発生させた結合塩素による殺菌効果は、特開昭64-43392号公報（特許文献3）に記載されているように古くから公知であり、製紙工程水のような塩素要求量の高い水系においても優れた殺菌効果が得られ、かつ、経済的でもあることから汎用されている。製紙工程水の殺菌を行なう場合は、塩素要求量として消費される次亜塩素酸ナトリウムのような酸化剤の添加量に、殺菌効果を得るのに必要な酸化剤をさらに上乗せして添加するのが一般的である。また、塩素要求量は工場や装置ごとに異なることから、しばしば過剰な添加量の酸化剤が製紙工程水に供給されてしまい、このことが、紙製品の白色度を向上させる目的で添加されている染料を漂白してしまうという悪影響を引き起こしていた。ここで塩素要求量とは、JIS K 0101「工業用水試験方法」に規定されている通り、試料に塩素を加え、一定時間反応させた後の残留塩素が所定の濃度になるために必要な塩素の添加量のことである。

30

**【0006】**

【特許文献1】特開平5-146785号公報

40

【特許文献2】特許第3497171号公報

【特許文献3】特開昭64-43392号公報

**【発明の開示】**

【発明が解決しようとする課題】

**【0007】**

この発明は、製紙工程水を殺菌するために次亜塩素酸ナトリウムを使用する場合に、紙製品の白色度を向上させる目的で添加されている染料に影響することなく、確実に製紙工程水を殺菌することのできる方法を提供することを課題とする。

**【課題を解決するための手段】****【0008】**

50

この発明の発明者らは、上記課題を解決するために検討した結果、(a)次亜塩素酸ナトリウム水溶液と、(b)硫酸アンモニウム水溶液および塩化アンモニウム水溶液から選ばれた少なくとも1種とを添加することによって、塩素要求量に影響されることなく確実に殺菌効果が得られ、かつ、染料への影響性が非常に小さいことを見出した。特に染料への影響性は、従来技術において染料への影響性が小さいことが知られている次亜塩素酸ナトリウムと臭化アンモニウムとを組合せる場合よりもはるかに小さいものであり、意外な事実であった。

#### 【0009】

かくして、この発明によれば、製紙工程の白水ラインに流入するように設けられかつ上流側から(a)次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加ポイントおよび(b)硫酸アンモニウム水溶液の添加ポイントの順に有効成分の添加ポイントが設けられた希釀水ラインの希釀水に、(a)成分と(b)成分とを添加して、前記希釀水ライン中で(a)成分と(b)成分との混合水溶液を調製し、前記混合水溶液を製紙工程の白水に添加することからなり、前記製紙工程の白水に対して前記(a)成分の濃度が有効塩素濃度として3000~9000mg/L、前記(b)成分の濃度が4000~10000mg/Lであって、かつ前記(a)成分中の塩素と前記(b)成分中の窒素とのモル比が1:1~1:2であることを特徴とする製紙工程水の殺菌方法が提供される。

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

この発明の製紙工程水の殺菌方法は、塩素要求量に影響されることなく確実に殺菌効果が得られ、かつ、紙製品の白色度を向上させる目的で添加されている染料への影響性が小さいことから、産業上極めて有用である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0011】

この発明の方法で使用する(a)次亜塩素酸ナトリウム水溶液としては、市販されている9~14%水溶液を好適に用いることができる。また、(b)硫酸アンモニウム水溶液および/または塩化アンモニウム水溶液としては、市販されている硫酸アンモニウムおよび/または塩化アンモニウムを適宜水で希釀して、所望の濃度になるように調製すればよい。

#### 【0012】

この発明の方法では、殺菌効果および染料影響性の点から、製紙工程水に添加する(a)次亜塩素酸ナトリウム水溶液の濃度は有効塩素濃度として3000~9000mg/L、好ましくは6000~9000mg/L、(b)硫酸アンモニウム水溶液および/または塩化アンモニウム水溶液の濃度は、4000~10000mg/L、好ましくは7000~10000mg/Lであって、かつ、(a)成分中の塩素と(b)成分中の窒素のモル比を1:1~1:2とするのがよい。

#### 【0013】

また、この発明の方法では、(a)次亜塩素酸ナトリウム水溶液と、(b)硫酸アンモニウム水溶液および塩化アンモニウム水溶液から選ばれた少なくとも1種とを、同時にまたは別々に製紙工程水に添加する。このとき、予め希釀水に(a)成分と(b)成分とを混合して混合溶液を調製し、当該混合溶液を製紙工程水に添加するのが好ましい実施態様である。上記実施態様を連続的に行なう例として、製紙工程水ラインに流入する希釀水ラインを設け、当該希釀水ライン中の希釀水に、この発明の方法の有効成分である(a)成分、(b)成分が添加されるように、(a)成分添加ポイント、(b)成分添加ポイントを設ける実施態様が挙げられる。このとき、希釀水に対しては、(a)成分を添加した後に(b)成分を添加するのが染料影響性の点から好ましいので、当該希釀水ラインには、希釀水上流側から(a)成分添加ポイント、(b)成分添加ポイントの順に有効成分添加ポイントを設けるとよい。こうすることで、希釀水ライン中において、最終的に(a)成分と(b)成分との混合溶液が調製でき、当該混合溶液を製紙工程水ラインに流入させることができる。また、上記実施態様において、より効率よく確実な殺菌処理を行なうため

10

20

30

40

50

には、希釈水中の塩素濃度を測定するための塩素計や、(a)成分と(b)成分との混合溶液のpHを測定するためのpH計を希釈水ラインに適宜設置するとよい。

#### 【0014】

この発明の方法において、予め希釈水に(a)成分と(b)成分とを混合して混合溶液を調製する場合には、当該混合溶液のpHを8以上とするのが、殺菌効果および染料影響性の点から好ましい。当該混合溶液のpHが8未満の場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ剤を添加し、当該混合溶液のpHを8以上に調整した後、製紙工程水に添加するとよい。

#### 【0015】

また、この発明の方法は、この発明の効果を阻害しない限りにおいて、公知の殺菌剤を併用添加することもできる。10

#### 【0016】

この発明を以下の試験例により説明するが、この発明が、これらの試験例により限定されるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0017】

##### (試験例1) 白水における殺菌効果確認試験

某製紙工場のPDF白水( $pH = 7.91$ 、ORP = 438mV、菌数 =  $1 \times 10^7$ cfu/mL、アンモニア性窒素、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素は不検出)を供試白水とし、表1に示す各供試薬剤をそれぞれの濃度で添加、15分間接触させた後、白水中の菌数を測定した。その結果を表1に示す。表中の菌数はLog値である。20

なお、次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)溶液と硫酸アンモニウム( $(NH_4)_2SO_4$ )溶液あるいは次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)溶液と臭化アンモニウム( $NH_4Br$ )溶液とを混合した供試薬剤は、それぞれの成分中の塩素および窒素のモル比が、塩素:窒素 = 1:1となるように調製した。以下の試験例においても同様とする。

#### 【0018】

#### 【表1】

供試薬剤	供試薬剤添加量			
	1.4mg/L	2.8mg/L	4.2mg/L	5.6mg/L
実施例 NaOCl+(NH4)2SO4	6.4	4.2	<3	<3
比較例1 NaOCl+NH4Br	6.4	6.1	3.5	<3
比較例2 NaOCl	6.4	3.7	<3	<3
供試薬剤	供試薬剤添加量			
	4mg/L	8mg/L	16mg/L	32mg/L
比較例3 DBNPA	4.7	<3	<3	<3
ブランク -			7.4	

比較例3 : DBNPA : 2, 2-ジプロモ-2-ニトリロプロピオンアミド

#### 【0019】

##### (試験例2) 白水中の染料への影響性確認試験

試験例1で用いた白水に、製紙用青色染料または製紙用赤色染料を添加したものを供試白水とし、表2に示す各供試薬剤をそれぞれの濃度で添加、90分間接触させた後、それぞれの吸光度を測定して、ブランクの吸光度(=0.5)に対する染料退色率を算出した。その結果を表2(青色染料)および表3(赤色染料)に示す。40

#### 【0020】

【表2】

供試薬剤	供試薬剤添加量			
	2.7mg/L	5.4mg/L	10.8mg/L	
実施例	NaOCl+(NH4)2SO4	4%	8%	8%
比較例1	NaOCl+NH4Br	80%	88%	88%
比較例2	NaOCl	98%	98%	99%

【0021】

【表3】

供試薬剤	供試薬剤添加量	
	2.7mg/L	5.4mg/L
実施例	NaOCl+(NH4)2SO4	54%
比較例1	NaOCl+NH4Br	98%
比較例2	NaOCl	99%

【0022】

試験例1および試験例2の結果より、殺菌効果は実施例と比較例との間にほとんど差はないが、染料影響性は実施例と比較例との間に顕著な差があることがわかる。

【0023】

(試験例3) 塩素要求量の異なる白水における殺菌効果確認試験

国内の5製紙工場から採取した製紙工程白水をろ過したもの、および供試菌(菌種:Pseudomonas spp.)を添加した液体培地溶液を試料とし、それぞれの塩素要求量をJIS K 0101-1998「工業用水試験方法」に準拠して測定した。その結果を図1に示す。

一方、各供試白水および培地溶液に、表4に示す供試薬剤をそれぞれの濃度で添加して、30で60分間接触させた後、菌数を測定した。その結果を表4に示す。表中の菌数はLog値である。

【0024】

【表4】

供試 白水	供試薬剤添加量	実施例	比較例2	比較例4
		NaOCl+(NH4)2SO4	NaOCl	NaOBr
O社	5.4mg/L	<3	6.7	6.3
	10.8mg/L	<3	6.5	6.5
C社	2.7mg/L	<3	6.2	6.3
H社	5.4mg/L	<3	6	6
	10.8mg/L	<3	<3	<3
M社	5.4mg/L	<3	<3	<3
N社	2.8mg/L	<3	<3	NT
	4.2mg/L	<3	<3	NT
	5.6mg/L	<3	<3	NT
培地溶液	2.7mg/L	<3	6.1	6.4
	4.0mg/L	<3	6	6
	16.1mg/L	<3	<3	<3

【0025】

図1および表4の結果より、比較例では、塩素要求量の変動により殺菌効果が変化するが、実施例では、塩素要求量の変動に影響されることなく一定の殺菌効果が得られていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】図1は、試験例3で用いた供試白水および培地溶液の塩素要求量を示す図である。

。

10

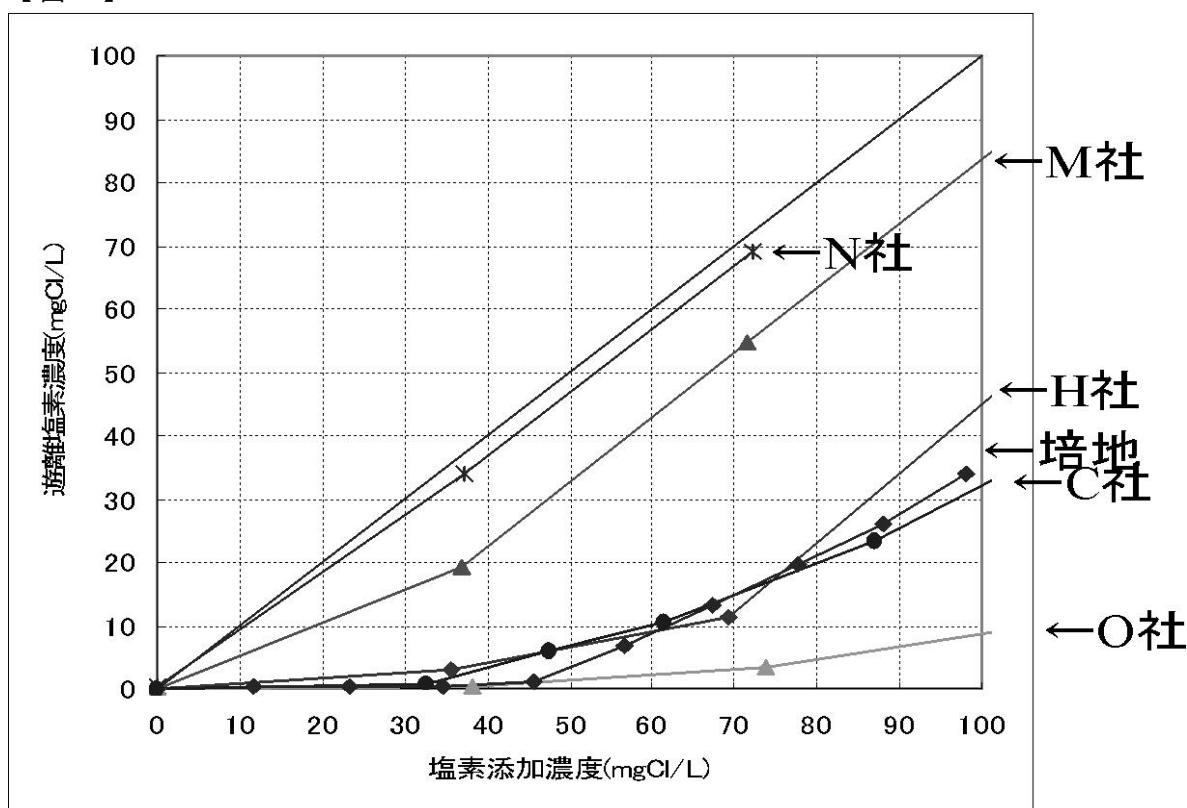
20

30

40

50

【図1】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I  
C 0 2 F 1/76 A  
D 2 1 H 17/66  
D 2 1 H 21/04  
D 2 1 F 1/66

審査官 片山 真紀

(56)参考文献 特開平05-146785 (JP, A)

特表平10-506835 (JP, A)

特開2006-232687 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 2 F 1 / 5 0  
C 0 2 F 1 / 7 6  
A 0 1 N 5 9 / 0 0 - 2 6  
D 2 1 F 1 / 6 6  
D 2 1 H 1 7 / 6 6  
D 2 1 H 2 1 / 0 4