

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5729399号
(P5729399)

(45) 発行日 平成27年6月3日(2015.6.3)

(24) 登録日 平成27年4月17日(2015.4.17)

(51) Int.Cl.

F 1

D21H 21/04	(2006.01)	D21H 21/04
C02F 1/50	(2006.01)	C02F 1/50 510C
C02F 1/76	(2006.01)	C02F 1/50 520P
D21H 21/36	(2006.01)	C02F 1/50 531P
A01P 3/00	(2006.01)	C02F 1/50 532E

請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2013-15666 (P2013-15666)

(22) 出願日

平成25年1月30日 (2013.1.30)

(65) 公開番号

特開2014-145145 (P2014-145145A)

(43) 公開日

平成26年8月14日 (2014.8.14)

審査請求日

平成26年8月27日 (2014.8.27)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000001063

栗田工業株式会社

東京都中野区中野四丁目10番1号

(74) 代理人 100120891

弁理士 林 一好

(74) 代理人 100131705

弁理士 新山 雄一

(72) 発明者 日▲高▼ 勝彦

東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田

工業株式会社内

(72) 発明者 杉 韶美

東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田

工業株式会社内

審査官 長谷川 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】紙パルプ水系におけるスライム抑制方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機系酸化性殺菌剤が添加される紙パルプ水系に給水される工業用水または再利用水に、スルファミン酸化合物もしくはその塩、または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物もしくはその塩と、を添加する工程を含み、

前記無機系酸化性殺菌剤が、塩素系酸化剤とアンモニウム塩との混合物、または塩素系酸化剤とアミノ化合物との混合物を含む、紙パルプ水系におけるスライム抑制方法。

【請求項2】

前記紙パルプ水系に給水される水に、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩との混合物を添加する、請求項1に記載のスライム抑制方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紙パルプ水系におけるスライムを抑制する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

製紙パルプ製造工程の水には、木質の成分やデンプンなどのCOD成分が豊富に含まれ、工業用水などに比べて菌数が多い。そのためスライムが生育しやすく、紙パルプの品質や生産性を悪化させる。

【0003】

10

20

近年、紙パルプ水系ではスライムを抑制するために、高い殺菌力を有する無機系の酸化性殺菌剤が使用されている。しかし、これらの無機系酸化性殺菌剤は、酸化力が高く、紙パルプ水系の設備を腐食するリスクが高い。無機系酸化性殺菌剤の添加量を少なくすれば、紙パルプ水系の設備を腐食するリスクを小さくすることができるが、菌数の高い紙パルプ水系ではスライムを十分に抑制できなくなる。

【0004】

近年、塩素系酸化剤とスルファミン酸またはその塩との混合物が、殺菌力はほとんど有してはいるが、スライムの生育を抑制する剤として、使用しうることがわかった（特許文献1）。塩素系酸化剤とスルファミン酸またはその塩との混合物は、菌数が少ない水系において、スライムを抑制、またはスライムを剥離し得るとともに、無機系酸化性殺菌と比べて、酸化力が低いため、紙パルプ水系の設備を腐食するリスクが低い。しかし、塩素系酸化剤とスルファミン酸またはその塩との混合物を単独で添加をしても、菌数が多い紙パルプ水系において、十分なスライム抑制効果を有しない。10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2003-267811号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明は、製紙パルプ製造工程において、スライムを抑制できる一方で、紙パルプ水系の設備の腐食を抑制することができるスライム抑制方法を提供することを目的とする。20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、紙パルプ水系に給水される水に、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩とを添加することで、紙パルプ水系への無機系酸化性殺菌剤の量を少なくして、スライムを抑制することができるを見出した。

【0008】

具体的には、本発明は以下の方法を提供する。30

【0009】

（1）無機系酸化性殺菌剤が添加される紙パルプ水系に給水される水に、スルファミン酸化合物もしくはその塩、または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物もしくはその塩と、を添加する紙パルプ水系におけるスライム抑制方法。

【0010】

（2）前記紙パルプ水系に給水される水に、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩との混合物を添加する、（1）に記載のスライム抑制方法。

【0011】

（3）前記無機系酸化性殺菌剤が、塩素系酸化剤とアンモニウム塩との混合物、または塩素系酸化剤とアミノ化合物との混合物を含む、（1）または（2）に記載のスライム抑制方法。40

【0012】

（4）前記給水される水が工業用水または再利用水である、（1）～（3）いずれかに記載のスライム抑制方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、紙パルプ水系に給水される水および製紙パルプ製造工程の水の双方におけるスライムを抑制できる一方で、紙パルプ水系の設備の腐食を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【0014】

【図1】本発明の一実施形態に係る製紙パルプ工程におけるスライム抑制方法を示す図である。

【図2】従来の製紙パルプ工程におけるスライム抑制方法を示す図である。

【発明を実施するための形態】**【0015】**

以下、本発明の実施形態について説明するが、これにより本発明が制限されるものではない。

【0016】

本発明は、製紙パルプ製造工程の無機系酸化性殺菌剤が添加される紙パルプ水系に給水される水に、スルファミン酸化合物もしくはその塩、または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物もしくはその塩と、を添加するスライム抑制方法である。 10

【0017】

製紙パルプ製造工程は、公知のものであってよく、例えば、木材パルプ、古紙パルプなどのパルプ化工程、調成工程、抄紙工程などを含む。パルプ化工程は、木材、古紙などをパルプ化する工程であり、調成工程は、各パルプを混合した紙料を調製する工程であり、抄紙工程は、水で薄めた原料から紙を抄く工程である。

【0018】

紙パルプ水系に給水される水は、製紙パルプ製造工程で使用される水を意味し、特に制限されないが、例えば、上水道水、冷却水、河川水、地下水などを含む工業用水や、製紙パルプ製造工程の排水を固液分離や生物処理を行って得られる再利用水の1以上であってよい。 20

【0019】

第1の実施形態において、製紙パルプ製造工程の無機系酸化性殺菌剤が添加されスライム抑制が行なわれる紙パルプ水系に給水される水に、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩とを添加する。

【0020】

塩素系酸化剤は、特に制限されないが、コスト、取扱性、安全性、水に対する溶解度などの面から、次亜塩素酸またはその塩（例えば、次亜塩素酸ソーダ）の1以上であってよく、次亜塩素酸ソーダが特に好ましい。次亜塩素酸ソーダとしては、一般に流通している12%次亜塩素酸ソーダを用いることができる。次亜塩素酸ソーダは、酸化力が非常に高く、紙パルプ水系の設備を腐食しやすいが、スルファミン酸化合物またはその塩と併用されることで、紙パルプ水系の設備の腐食を抑制できる。なお、工業用水や再利用水は、一般的に次亜塩素酸ソーダによる簡易な処理が行われており、本発明においては水系に残留する次亜塩素酸ソーダを塩素系酸化剤として利用してもよい。 30

【0021】

スルファミン酸化合物は、特に制限されないが、スルファミン酸、クロロスルファミン酸などであり、その塩は、スルファミン酸アンモニウムなどである。スルファミン酸化合物またはその塩は、これらの1以上であってよい。ヒドラジンのように有毒ではなく、安全性が高いため、スルファミン酸が特に好ましい。 40

【0022】

塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩の添加方法は、特に制限されないが、混合物として添加してもよく、またはそれぞれを同じ場所もしくは異なる場所にそれらが添加後に混ざりあう態様で添加してもよい。塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物が混ざり合うことで、塩素系酸化剤の酸化力が抑制された安定な化学種が形成されていることが推測される。そのため、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩は、安定な化学種が大量に形成されうる混合物として使用するのが好ましい。

【0023】

塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩の添加比率は、特に制限されないが、安定な化学種を効率的に生成させる観点から塩素系酸化剤の塩素濃度とスルファミン酸 50

化合物またはその塩のモル比が、2：1～1：5であるのが好ましく、2：1～1：2であるのが特に好ましい。水系に残留する次亜塩素酸ソーダを利用する場合、塩素系酸化剤の添加比率は、スルファミン酸化合物またはその塩に対し小さくなる。

【0024】

塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩の添加濃度は、特に制限されないが、紙パルプ水系に0.01～2mg/L as C₁₂、好ましくは0.5～1mg/L as C₁₂で残留させることで、紙パルプ水系に添加する無機系酸化性殺菌剤の量が少なくとも十分な殺菌力を得られ、スライムを抑制できる一方で、紙パルプ水系の設備の腐食を抑制できる。紙パルプ水系の残留塩素濃度を上記の範囲内にするため、紙パルプ水系に導入される直前の水系に0.1～10mg/L as C₁₂で残留するように塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩を添加するのが好ましく、2～5mg/L as C₁₂となるように塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩を添加するのが特に好ましい。なお、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩を上記の濃度で残留させたとき、紙パルプ水系の酸化還元電位(ORP)が、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩とを添加しないときに比べて10mV以上、好ましくは12～60mV上昇させることができ、スライムを抑制できる一方で、紙パルプ水系の設備の腐食を抑制できる。水系に残留する次亜塩素酸ソーダを利用する場合、塩素系酸化剤の添加濃度は小さくなる。10

【0025】

上記組み合わせには、塩素系酸化剤の保存安定性を向上する観点で、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリも含まれていてもよい。また、さらに他の酸化剤を添加してもよい。20

【0026】

一方、紙パルプ水系に添加する無機系酸化性殺菌剤は、特に制限されないが、塩素系酸化剤と硫酸アンモニウム、臭化アンモニウムなどアンモニウム塩や他の無機アミン化合物とを混合・反応させた塩素系の酸化性殺菌剤が挙げられる。

【0027】

無機系酸化性殺菌剤の添加場所は、特に制限されないが、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩が水に存在する場所に添加されれば、紙パルプ水系に添加する無機系酸化性殺菌剤の添加量を少なくすることができ、紙パルプ水系の設備の腐食を抑制することができる一方で、有効にスライムを抑制し得る。そのため、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩は、紙パルプ水系に導入される直前の水系紙パルプ水系に添加するのが好ましい。なお、紙パルプ水系に導入される直前の水系の菌数が少ないと、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩を紙パルプ水系に導入される直前の水系に添加してもよい。30

【0028】

紙パルプ水系に導入される直前の水に残留する塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩の濃度、紙パルプ水系の水に残留する塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物またはその塩の濃度、および紙パルプ水系の酸化還元電位は、特に制限されないが、例えば、紙パルプ水系に給水される水、仕込み・濃調水として一度プロセス工程の再利用水と混合・貯留される再利用水タンク、またはこの水によって仕込み・濃調がなされる原料スラリー、またはこれらの水が集まる白水などで測定される。殺菌剤の添加量を制御することができるので、濃度や酸化還元電位は、連続的に測定してもよい。40

【0029】

紙パルプ水系に添加する無機系酸化性殺菌剤の添加量の制御は、特に制限されず、微生物によって分解される澱粉濃度やその分解物のグルコース濃度に基づきすることもできるが、簡易測定ができ、連続測定も行いやすいため、塩素濃度または酸化還元電位に基づくのが好ましい。

【0030】

紙パルプ水系に添加する無機系酸化性殺菌剤の添加量の制御は、特に制限されないが、

50

20

30

40

50

塩素濃度や酸化還元電位の測定値に基づき、手動で制御してもよく、機械的に最適化することもできる。

【0031】

第2の実施形態において、製紙パルプ製造工程の無機系酸化性殺菌剤が添加される紙パルプ水系に給水される水に、スルファミン酸化合物またはその塩を添加する。

【0032】

スルファミン酸化合物またはその塩の添加濃度は、特に制限されないが、紙パルプ水系に $0.01 \sim 2 \text{ mg/L as Cl}_2$ 、好ましくは $0.5 \sim 1 \text{ mg/L as Cl}_2$ で残留させることで、紙パルプ水系に添加する無機系酸化性殺菌剤の量が少なくても十分な殺菌力を得られ、スライムを抑制できる一方で、紙パルプ水系の設備の腐食を抑制できる。スルファミン酸化合物またはその塩は、菌数の少ない工業用水や、紙パルプ水系においても有効である。スルファミン酸化合物は、クロロスルファミン酸であることが好ましい。なお、工業用水や再利用水は、一般的に次亜塩素酸ソーダによる簡易な処理が行われており、本実施形態において、水系に残留する次亜塩素酸ソーダを塩素系酸化剤として利用してもよい。10

【0033】

第2の実施形態において、他の要件は、第1実施形態におけるものと同様にすることができる。

【実施例】

【0034】

(スライム抑制剤Aの調製)

水 500 mL にスルファミン酸 100 g を溶解し、その水溶液に $50\% \text{ NaOH}$ 水溶液を 100 mL 、 11.6% 次亜塩素酸ソーダ水溶液を 400 mL を加えてスライム抑制剤Aを調製した。20

【0035】

(殺菌剤Bの調製)

0.7% 臭化アンモニウム水溶液 100 mL と 0.08% 次亜塩素酸ソーダ水溶液 100 mL とを混合して、殺菌剤Bとした。

【0036】

(殺菌剤Cの調製)

0.6% 硫酸アンモニウム水溶液 100 mL と 0.08% 次亜塩素酸ソーダ水溶液 100 mL とを混合して、殺菌剤Cとした。30

【0037】

[実施例1～3]

紙パルプ工場における、加圧浮上、生物処理、砂ろ過の処理が施された再利用水に、スライム抑制剤Aを添加し、10分後にその水中(回収水中)の残留塩素濃度を測定した。次に、スライム抑制剤Aを含む再利用水と製紙パルプ製造工程の白水とを $2:8$ の割合で混合し、10分後にその水中(混合水中)の残留塩素濃度と酸化還元電位とを測定した。次にこの混合液に殺菌剤Bを $3(\text{mg/L as Cl}_2)$ 添加し、30分30で振とうした後、その水中の菌数の測定を行った。40

【0038】

[比較例1～3]

スライム抑制剤Aに変えて、次亜塩素酸ソーダを添加したことを除いては実施例1～3と同様にして、菌数の測定を行った。

【0039】

プランク時(対照1)、実施例1～3、比較例1～3の結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

	添加薬品	添加量 (mg/L asCl ₂)	回収水中の 残留濃度 (mg/L asCl ₂)	混合水中の 残留濃度 (mg/L asCl ₂)	混合水中の ORP (mV)	殺菌剤B 添加後の 菌数 (CFU/ml)
対照1	ブランク	0	0	0	167	2.3E+06
比較例1	次亜塩素酸ソーダ	2	0.12	0	170	2.5E+06
比較例2	次亜塩素酸ソーダ	5	0.64	0	178	1.8E+06
比較例3	次亜塩素酸ソーダ	10	1.23	0.02	188	7.5E+05
実施例1	スライム抑制剤A	1	0.34	0.02	189	8.1E+05
実施例2	スライム抑制剤A	5	4.03	0.51	224	1.3E+05
実施例3	スライム抑制剤A	10	8.95	1.28	245	6.7E+04

【0041】

比較例1～3に示されるように、次亜塩素酸ソーダは、再利用水中や白水との混合水中でかなり分解し、ORPは十分に上昇しなかった。そのため、殺菌剤Bを加えても殺菌効率が効果的に上がらなかった。一方、スライム抑制剤Aは、再利用水中で次亜塩素酸ソーダと比べて分解せず、白水と混合しても残留塩素濃度は高く、殺菌剤Bを加えたときの殺菌効果は高かった。他方で、ORPは十分に高かった。

【0042】

[実施例4～6]

工業用水に、スライム抑制剤Aを添加し、10分後にその水中(回収水中)の残留塩素濃度を測定した。次に、スライム抑制剤Aを含む再利用水と製紙パルプ製造工程の白水とを2:8の割合で混合し、10分後にその水中(混合水中)の残留塩素濃度と酸化還元電位とを測定した。次にこの混合液に殺菌剤Cを3(mg/L as Cl₂)添加し、30分30で振とうした後、その水中の菌数の測定を行った。

【0043】

[比較例4～6]

スライム抑制剤Aに変えて、次亜塩素酸ソーダを添加したことを除いては実施例4～6と同様にして、菌数の測定を行った。

【0044】

ブランク時(対照2)、実施例4～6、比較例4～6の結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

	添加薬品	添加量 (mg/L asCl ₂)	回収水中の 残留濃度 (mg/L asCl ₂)	混合水中の 残留濃度 (mg/L asCl ₂)	混合水中の ORP (mV)	殺菌剤C 添加後の 菌数 (CFU/ml)
対照2	ブランク	0	0	0	205	6.5E+05
比較例4	次亜塩素酸ソーダ	2	0.42	0	210	3.8E+05
比較例5	次亜塩素酸ソーダ	5	2.03	0.1	223	1.2E+05
比較例6	次亜塩素酸ソーダ	10	6.8	0.32	280	3.8E+04
実施例4	スライム抑制剤A	2	1.47	0.1	220	9.2E+04
実施例5	スライム抑制剤A	5	4.53	0.83	252	3.5E+04
実施例6	スライム抑制剤A	10	9.52	1.45	272	1.2E+04

【0046】

比較例4～6に示されるように、次亜塩素酸ソーダは、再利用水中や白水との混合水中でかなり分解した。そのため、殺菌剤Cを加えても殺菌効率が効果的に上がらなかった。一方、スライム抑制剤Aは、再利用水中で次亜塩素酸ソーダと比べて分解せず、白水と混合しても残留塩素濃度は高くなかった。そのため、殺菌剤Cを加えたときの殺菌効果は高かった。他方で、ORPは十分に高かった。

10

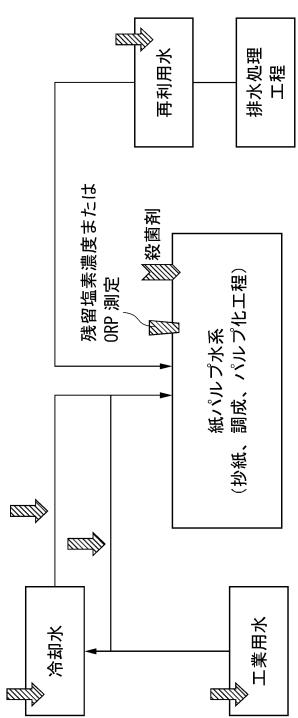
20

30

40

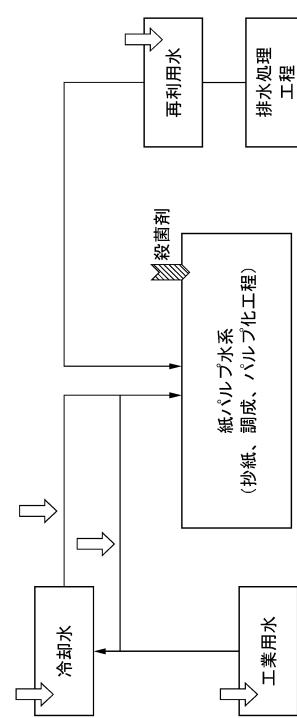
50

【図1】



本発明の
スライム抑制剤添加場所

【図2】



従来の
スライム抑制剤添加場所

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
A 0 1 N 59/08 (2006.01)	C 0 2 F 1/50 5 3 2 J
A 0 1 N 59/02 (2006.01)	C 0 2 F 1/50 5 4 0 B
A 0 1 N 25/00 (2006.01)	C 0 2 F 1/50 5 5 0 H
	C 0 2 F 1/50 5 5 0 L
	C 0 2 F 1/76 A
	C 0 2 F 1/50 5 2 0 B
	C 0 2 F 1/50 5 3 2 H
	C 0 2 F 1/50 5 3 2 D
	D 2 1 H 21/36
	A 0 1 P 3/00
	A 0 1 N 59/08 A
	A 0 1 N 59/02 Z
	A 0 1 N 25/00 1 0 1

(56)参考文献 特開2013-240770(JP,A)
特開2009-084163(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 0 1 N 1 / 0 0 - 5 5 / 0 8
5 7 / 0 0 - 6 5 / 4 8
A 0 1 P 1 / 0 0 - 2 3 / 0 0
C 0 2 F 1 / 5 0
1 / 7 0 - 1 / 7 8
D 2 1 B 1 / 0 0 - 1 / 3 8
D 2 1 C 1 / 0 0 - 1 1 / 1 4
D 2 1 D 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0
D 2 1 F 1 / 0 0 - 1 3 / 1 2
D 2 1 G 1 / 0 0 - 9 / 0 0
D 2 1 H 1 1 / 0 0 - 2 7 / 4 2
D 2 1 J 1 / 0 0 - 7 / 0 0