COMPACT COOKING™ G 2 蒸解技術*1

メッツォペーパージャパン株式会社*2 ファイバービジネスライン プロセス技術 具

延*3

COMPACT COOKING™ G 2 Technology

Yan Ju*3

Fiber Business Line, Process Technology, Metso Paper Japan Co., Ltd.*2

Abstract

Metso Paper's fiber business line has developed COMPACT COOKING™ G 2 system that has become the most popular continuous kraft cooking process. COMPACT COOKING™ G 2 system can fully meet the requirements to, (i) build a new fiber line both for hard wood and for soft wood, (ii) increase the capacity for the existing cooking system, (iii) modify the existing cooking system for the purposes of increasing cooking yield, bleaching ability, and pulp quality as well as for the purposes of reducing energy consumption and environmental load.

分類：F₁ KP 製造一般（アルカリパルプを含む），F₂ KP 蒸解

1. はじめに

クラフト蒸解に関しては、1980年代に入り、蒸解の最適化の4つの原則が提唱され、それに基づいて新たな連続蒸解システムが提案され実施されてきた。それらは、例えば、MCC 蒸解法（Modified Continuous Cooking, MCC）、全缶等温蒸解法（Isothermal Cooking, ITC）、BLI 蒸解法（Black Liquor Impregnation, BLI）、他、等々である。

これらを含む蒸解プロセス（以下、従来法と記す）は、例えば、蒸解システム自体の大型化、供給原料の多様化、省エネルギー化の要求、及び過負荷の既設設備の改造など、市場からの新たな要求に充分に対応するには限界があると考えられた。特に近年では、環境保全への対応、蒸解収率の向上、操業の安定化、漂白効率の改善、最終製品（紙製品）から求められるパルプ品質などの要求、また、世界的に設備投資額の抑制の圧力と傾向があり、これらに応える蒸解プロセス及び設備が求められてきた。

さて、日本国内においては、現在操業している連続蒸解装置の殆どが、1990年代前半までに建設された従来法の

蒸解システムであり、その中の一部は既に増産改造されてかなり高い負荷で操業がされている。さらに、パルプの原料である木材チップのうち、主流となる広葉樹材の大部分は海外からの輸入であり、そのため、多くのパルプ工場では世界中の異なった地域からの輸入チップをそれぞれ所定の比率で配合して蒸解を行っている。混合チップを用いる蒸解では、木材の特徴、蒸解性などを充分に考慮した蒸解プロセス面での更なる対応も求められている。

また昨年来、重油価格の急騰、また近い将来的に新興諸国における更なる紙消費の増大予想に伴うパルプ製造の原料である木材チップをいかに安定的に確保できるか等の課題もある。それによつては、紙製品の製造コストがさらに上昇し、紙パルプ産業の収益力を悪化させる。原燃料価格等の上昇を出来るだけ吸収させるためにも、如何にして製造コストを低減させるかは常に課題である。

このような状況を踏まえて、今回本紙では、メッツォペーパーの最新連続蒸解技術—COMPACT COOKING™ G 2 蒸解システムを取り上げ、まずクラフト蒸解の基礎的な理論を振り返ってみると共に、COMPACT COOKING™ G 2 開発の基礎となる蒸解理論を紹介する。次に最新の蒸解システムと比べた従来法のクラフト蒸解システムのプロセス面での問題点、及びそれを効率化するのに、プロセス面で求められている対応について紹介する。最後に主にCOMPACT COOKING™ G 2 のプロセス技術面の特徴について

*1 平成 20 年度年次大会講演（講演 No. A 5）

*2 〒105-0011 東京都港区芝公園 2-4-1/2-4-1 Shibakoen, Minato-ku, Tokyo 105-0011, Japan

*3 E-mail : yan.ju@metso.com

紹介することとする。

2. クラフト蒸解の基礎的な理論

2.1 クラフト蒸解における脱リグニン反応

クラフト蒸解における脱リグニン反応は、主にフェノール型構造リグニンの脱リグニンの化学反応と α 位に水酸基を持った非フェノール型構造リグニンの脱リグニンの化学反応がある。

木材中にフェノール型構造リグニンの存在量は少ないため、 α 位に水酸基を持った非フェノール型リグニン構造の脱リグニン反応が主流であると考えられる。非フェノール性 β -アリアルエーテル型リグニンの α 位に水酸基が存在した場合、クラフト蒸解でこの水酸基がイオン化され、さらに水硫化物イオンと反応して β -アリアルエーテル結合が開裂される。これによって新しいフェノール型構造のリグニンが創出され、新たな脱リグニン反応の出発点を作り出して、脱リグニン反応が連鎖的に行われる。そのために、クラフト蒸解において高い水酸化物イオンと水硫化物イオンの濃度を保持することは α 位の水酸基が容易にイオン化され、 β -アリアルエーテル型構造のエーテル結合の開裂を容易に進行させると考えられる。

2.2 1980 年代初頭に提案されたクラフト蒸解最適化の 4 つの原則

1980 年代初頭、蒸解パルプの収率、及びパルプの物理強度を損なわずにできるだけカップー価を低くするために、クラフト蒸解機構について多くの研究が行われた。それに基づいてスウェーデンの紙パルプ研究所 (STFI) と王立工科大学 (KTH) から、クラフト蒸解最適化の 4 つの原則が提案された。その要点は以下の通りである。

- ① 水酸化物イオン濃度 (OH^-) は蒸解反応全体を通して平準化する。
- ② 水硫化物イオン濃度 (HS^-) は高くする。
- ③ 蒸解液中の溶出リグニン濃度及びナトリウムイオン (Na^+) 濃度は、蒸解全体を通して低くする。
- ④ 蒸解温度は蒸解全体を通して低く保つ。

この理論に基づいて、前出の MCC, ITC, BLI, 他、などの蒸解法が開発された。これらの蒸解法は皆アルカリ分散添加によりアルカリプロファイルに従来までのそれよりも平準化すること、向流式蒸解の導入による蒸解終盤での固形分濃度を低く抑えること、及び蒸解温度を低く抑えること、が特徴として挙げられる。これによってこれらの蒸解法は、白液の分散添加もなく、向流蒸解ゾーンもないコンベンショナルの蒸解法と比べ、より良好な結果が得られた。

2.3 1990 年代に見直された最適なクラフト蒸解条件の 4 つの原則

1990 年代にスウェーデンの王立工科大学 (KTH) を中心にして、クラフト蒸解の基礎理論の研究が再び精力的に行われた。その結果、数々の研究成果が収められて新しい理論的知見が得られた。クラフト蒸解反応は初期蒸解フェーズ、バルク脱リグニンフェーズ及び残存リグニンフェーズに分けることができる。クラフト蒸解では、初期蒸解フ

ェーズ並びにバルク脱リグニンフェーズ共に高い濃度の水酸化物イオン並びに水硫化物イオンを使用することによりパルプの収率を向上させること、それによって残存フェーズリグニンの量を減少させること、バルク脱リグニンフェーズにおける高い水酸化物イオンと水硫化物イオンの濃度は同フェーズに於ける脱リグニン率を増加させること、これによって同一蒸解時間で同一カップー価の場合、従来法のそれよりも蒸解温度を下げられること、蒸解温度の低減は炭水化物の崩壊とパルプ強度の低下を最少に抑えると共に、パルプの漂白性の改善をもたらすことが明らかとなった。これらの理論的知見に基づき見直されたクラフト蒸解最適化の 4 つの原則が提案された。その要点は以下の通りであり、これを実現すべく開発されたのが COMPACT COOKING™ 蒸解プロセスである。

- ① 水酸化物イオン濃度 (OH^-) のピークが立たないようにする (特に蒸解の初期においては)。
- ② バルク反応速度を速めるとともに、残留リグニン相のリグニン量を低減させるため、水硫化物イオン濃度 (HS^-) は蒸解反応全体を通してできるだけ高くする。
- ③ 水酸化物イオン濃度 (OH^-) が充分高く保たれている限り、溶出リグニン濃度が高くとも、それは脱リグニン反応に対して決してネガティブな影響を及ぼすことはない。またナトリウムイオン濃度 (Na^+) も残留リグニン相の脱リグニン反応に影響を与えない。
- ④ 炭水化物の崩壊をできる限り最少に留めることにより、炭水化物の歩留を最大にするために、蒸解温度は蒸解反応全体を通して低く保つ。

3. クラフト蒸解のプロセス面で求められる対応

3.1 従来法のクラフト蒸解における問題点

連続蒸解システムの歩みを振り返ってみると、コールドブローから、ハイヒート洗浄、MCC 蒸解プロセス、ITC 蒸解プロセス、BLI 蒸解プロセスなどが開発された。しかし、蒸解プロセスの進歩に伴い絶えず新たな機能を持たせた設備・工夫が追加され、その結果蒸解システムがますます複雑化し、これによって逆に操業上の乱れが生じやすくなったこと、また安定操業に影響を与える外乱への対応能力が低下することが生じてきた。

1980 年代初頭のクラフト蒸解理論に基づいて開発された蒸解システム、例えば MCC 蒸解法、ITC 蒸解法などは、アルカリ分散添加によってアルカリプロファイルの平準化を図るようにする。しかし、アルカリを分散添加すると、添加場所の周辺ではアルカリ濃度が高くなり、アルカリプロファイルに濃度の高いピークが生じてしまう。また、これらの蒸解法の蒸解ゾーンの一部は向流蒸解の方式を採用しているため、チップコラムの下降を阻害し操業トラブルを引起こすことがある。一方、チップの浸透についても高温で行われる場合、蒸解薬品がチップ内部へ浸透する間に、一部の薬品が蒸解反応により多く消費され、そのため、均一な浸透効果を得にくくなることが考えられる。

3.2 原材料の多様化

日本の連釜の操業では、異なった国からの輸入チップを

所定の比率で配合して蒸解を行うことが多い。その中には易蒸解性チップと難蒸解性チップが混在する場合も多くなる。一般的に易蒸解性チップの配合比率が多くなると、蒸解条件を易蒸解性チップに適するものにシフトして目標のカッパー価まで蒸解するようにする。この場合、混合チップ中に配合された難蒸解性チップに対しては蒸解条件が弱くなるために、ブローパルプ中に難蒸解性チップ由来のノット、粕の量が多くなり、蒸解収率を低下させる。一方、難蒸解性チップの配合比率が多くなると、蒸解条件を難蒸解性チップに適するものにシフトして目標のカッパー価まで蒸解するようにする。この場合、混合チップ中に配合された易蒸解性チップに対しては蒸解条件が強くなるために、易蒸解性チップが過蒸解されて連続蒸解釜の各循環系のスクリーンで目詰まりが起こりやすく、釜内のチップコラムの下降が阻害されてハンギングなどの操業トラブルが引き起こされやすくなると予想される。

また、易蒸解性と難蒸解性の混合チップを用いた蒸解パルプの場合、同じブローカッパー価であっても、そのバラツキ巾が大きくなる。すなわち、リグニン含有量の高い繊維と低い繊維がより多く混在すると考えられる（特に不均一な蒸解となった場合）。このようなパルプが後段の酸脱工程、漂白工程に送られると、酸脱工程の脱リグニン率は低下し、漂白工程ではより多くの漂白薬品が消費されることとなる。易蒸解性と難蒸解性の混合チップを効率よく蒸解するには、蒸解反応の開始前に、できるだけチップを均一に浸透させることが重要なファクターとなる。そのため、易蒸解性チップと難蒸解性チップの両方をより均一に浸透させるプロセスが求められる。

3.3 蒸解設備の大型化

1990年代になってから、生産規模の拡大に伴って新設の蒸解設備は益々大型化する傾向がある。最近の新規連続蒸解釜の生産能力を見ると、既に4,000 ADt/Dを超え、日産5,000 ADt/D超レベルのものも具体的なプロジェクト案件として出ている。

連続蒸解釜径の推移を見ると、既に釜底部の直径は12.5 mとなり、今後さらに大きくなることが予想される。釜の直径が大きくなると、従来の蒸解循環方式（即ち自己循環）では、チップと同伴液を蒸解温度まで均一に加熱させ、また白液を均一に分散させるのに限界が出ると考えられる。自己循環を行う場合、通常スクリーンからの循環液の抽出量はチップ同伴液中のフリーリカーの量より多くする必要がある。図1に示すように抽出液の流量がそのフリーリカーの量より少なくなると、白液が分散添加され加熱された自己循環液を釜の缶壁まで引っ張ってくることができず、その結果、釜の全横断面に渡るアルカリ濃度と温度を均一に保つことができなくなる。つまり、セントラルパイプを中心とした釜横断面の中心部周辺に釜缶壁部と比べアルカリ濃度と温度の高いゾーンが生じて、それが不均一な蒸解を起こす要因となる。また、これは釜径が大きくなるほどその傾向が増すと考えられる。実際、既設釜の操業においても、このような問題は多く生じていると考えられる。つまり、過負荷気味で操業されている既設釜において自己循環の抽出流量が設計時のそれより少なくなると、同じく白液添加・加熱された自己循環液が釜の断面方向に十分均一に分散できず、温度・アルカリ濃度のバラツキが生じ、不均一蒸解になりやすいと考えられる。

また、蒸解装置の大型化に伴い、従来法の蒸解プロセスの場合、ランニングコスト（原単位）は低くできるが、一方イニシャルコストはその分当然高くなる。

4. COMPACT COOKING™ 蒸解技術

従来法の蒸解プロセス面での課題及び連続蒸解システムの大型化の流れを踏まえると、これからの連続蒸解システムには以下の特徴を持った蒸解プロセスが求められていると考えられる。

- ① 大きな生産量に対応
- ② 異なった材種の混合材に適応
- ③ 蒸解収率の向上

図1 Relationship between free liquor and extraction liquor

図 2 COMPACT COOKING™ G 1 system

図 3 COMPACT COOKING™ G 2 system

- ④ エネルギー消費量の低減
- ⑤ パルプ漂白性の向上
- ⑥ 蒸解パルプ品質の向上
- ⑦ 環境に対する負荷の低減
- ⑧ 安定操業の維持並びに外乱発生からの定常運転への復帰の容易さ

メツォペーパーは、1990年代に見直された最適クラフト蒸解条件の4つの原則に基いて、蒸解収率、パルプ品質、漂白性及び操業安定性の向上、最終製品からの要求に合せたパルプ品質の製造に適應できる柔軟性を満たして、極力簡素化した蒸解システム—COMPACT COOKING™ G 1を開発した。さらにチップ供給系設備の簡素化、浸透のより均一化を実現すべく、COMPACT COOKING™ プロセスの第2世代—COMPACT COOKING™ G 2も開発された(図2, 図3)。COMPACT COOKING™ G 2は以下の特徴がある。

- ① 高い液比(L/W)での操業
- ② アルカリプロファイルの平準化
- ③ 水硫化物イオン濃度は、蒸解全体を通してより高く維持
- ④ 低い温度での浸透
- ⑤ 低い温度での蒸解
- ⑥ 可能な限り蒸解終盤で抽出
- ⑦ 蒸解液の一部を浸透前に抽出(場合によって)

COMPACT COOKING™ G 2 蒸解プロセスが、上述の蒸解プロセス面での要求を満たすことができる理由として以下のことが考えられる。

4.1 高い液比での操業

高い液比(チップ同伴液とチップの比率)での操業の目的は、水酸化物イオン濃度のピークが立たないようにしながら、同濃度をより高いレベルで平準化することである。液比を高くすることによって、蒸解におけるアルカリプロファイルの平準化のみならず、蒸解全体を通して水酸化物イオン濃度をより高く維持することができる。これによって、炭水化物の崩壊を最小限に抑え、上述の非フェノール性β-アリアルエーテル型リグニン中のβ-アリアルエーテル結合を容易に開裂させ、脱リグニンの化学反応を促進さ

せる。その結果、従来法と比べると同一蒸解時間で同一カップー価の場合、蒸解温度を下げるが可能となる。

4.2 蒸解終盤での抽出と蒸解初期での抽出

抽出を蒸解終盤で行うことにより、その間に溶出したヘミセルロースの成分を繊維表面に再吸着させることができる。また、蒸解終盤で抽出を行うと、蒸解ゾーンの全体が並流蒸解となる。これは従来法の既設釜をCOMPACT COOKING™ G 2へ改造する場合、蒸解時間をより長くすることも意味する。これによってより均一な蒸解が得られ、蒸解反応全体を通して蒸解温度をより低く保つことができるようになる。これは、また、炭水化物の崩壊を最少に留め、歩留を最大にすることになる。

蒸解初期での抽出の目的は、チップへ白液の浸透が始まり、木材中のヘミセルロースが液中に溶出し始める前に、一部の蒸解液を抽出することでヘミセルロースの収率を高くすることである。

4.3 低温・低圧の浸透

チップの浸透に際して、浸透温度の高低がアルカリがチップと化学反応する速度を大きく左右する。一方、同温度がアルカリのチップ内への拡散(浸透)速度へ与える影響はそれほど大きくはない。一般的にチップを高い温度で浸透させると、一部のアルカリがその外表面部で既にチップと蒸解反応を始め一部のアルカリがそこで既に消費されるので、その分チップの中への浸透が不十分となる。その結果として、蒸解パルプ中にノット、粕の量が多くなると考えられる。一方、浸透温度を適切な範囲で低くすると、浸透に際しての蒸解反応が抑えられ、その分浸透がより均一に行われると考えられる。そのため、蒸解反応はより均一に行われ、蒸解パルプ中のノット、粕の量が低減し、炭水化物の崩壊を最少に留めることができる。

浸透における圧力の影響に関しては、実験結果から、脱気が十分でないチップの場合、低い圧力での浸透に比べると、高い圧力で浸透させる方がより効果が良い。しかし、十分に脱気させたチップに対しては、浸透圧力の高低はほとんど影響しないことが明らかになった。

4.4 並流蒸解

1980年代初頭のクラフト蒸解理論を蒸解プロセスに応

用するために、アルカリを分散添加することでアルカリプロファイルの平準化を図るようになった。しかし、この方法ではアルカリを添加した場所でアルカリ濃度の高いピークが生じる。一方、1990年代の見直された最適なクラフト蒸解理論を蒸解プロセスに応用する場合（COMPACT COOKINGTM法）は、アルカリを分散添加することだけでなく、液比も高くする。これによって、アルカリを添加した場所でアルカリ濃度のピークが生じないようにしながら、アルカリ濃度プロファイルを平準化することができる。

蒸解終盤での固形分の影響については、1980年代初頭のクラフト蒸解理論の主張と異なって、1990年代の蒸解理論では、蒸解終盤での残アルカリ濃度を一定のレベルに保持すれば、溶出されたリグニンの再吸着を防ぐことができ、固形分による脱リグニン反応への影響は殆どないと考えている。

また、最近の研究では、溶出された木材中の有機成分は蒸解反応にプラスの役割（例えばバルク脱リグニン反応を促進させる）があるとの報告がある。このために、蒸解プロセスにおける向流蒸解ゾーンを設ける意味がなくなり、むしろ連釜の操業を安定化させることから、並流式連続蒸解のほうが有利であると考えられる。

5. 実機の操業結果

COMPACT COOKINGTMの蒸解プロセスは、当初のG1から現時点ではG2へと開発が進んだ。G2は蒸解システムを極力簡素化したプロセスである。2003年にBrazilのRipasa工場で1,618 ADt/D（HW）のG2がはじめて稼動した。以来、現在世界中で10基のG2が稼動している。これらのCOMPACT COOKINGTM G2の実機操業で

は以下の結果が得られた。

従来の蒸解法に比べると、パルプ収率が向上し、蒸解パルプの強度や白色度が高くなり、カップー価のパラツキが小さく、ブローパルプ中の粕率が少なくなった。また、蒸解温度を低く抑えることにより、蒸気原単位が低減し、さらに、システムの簡素化により、構成機器の数も減少したので電力の消費量も大きく節約することができた。

6. ま と め

COMPACT COOKINGTM蒸解法の特徴は、蒸解収率、パルプ漂白性、及び蒸解パルプ品質を向上させること、また、異なった材種の混合材の蒸解にも適応し、エネルギー消費、環境に対する負荷を削減することができる。さらに、自己循環を必要としないのでスクリーン負荷が従来のそれより大幅に低減し、しかもシステムが簡素化されたために、より安定した操業をすることができる。

これからの日本の製紙産業において、COMPACT COOKINGTM G2プロセスは、以下の三つの要求に対して大きな役割を担うことが期待される。

- ① 新規ファイバーラインの建設（HW & SW）
- ② 既設蒸解システムの増産改造
- ③ 既設蒸解システム（特に過負荷の1ベッセルの蒸解釜）の効率化を目的とした改造（効率化内容）

蒸解パルプ品質の向上、蒸解収率の向上、パルプ漂白性の向上、環境に対する負荷の低減、異なった材種の混合チップの均一な蒸解の実現、エネルギー消費の削減等