PFP に関する研究 (第 15 報)

—漂白廃液回収工程における塩素の収支—

(株) 日本紙パルプ研究所 佐々木坤彪, 若田員義, 有衛正哲, 長沢武夫
 東京大学工学部 松崎 啓, 瓜生敏之

Studies on Pollution Free Pulping (Part 15) Mass Balance of Chlorine in Bleach Effluent Recovery Process

Nobutake Sasaki, Kazuyoshi Wakata*, Masanori Arie*,
 Takeo Nagasawa*, Kei Matsuzaki** and Toshiyuki Uryu***

Mass balance of chlorine in bleach effluent recovery process (such as evaporation and combustion) was determined in the laboratory. Evaluations of two determination methods for total chlorine in the filtrate and pulp were carried out. The results are summarized as follows.

1) Flask and muffle furnace combustion methods gave same results for determining total chlorine contents in the filtrate pulp.

2) Total chlorine in the dried filtrate and pulp was equal to that in the chemicals added for bleaching. The chlorine content in the filtrate was unchanged under the drying conditions at 130°C~160°C, although organic compounds were partially decomposed. We have also analytically found that chlorine compounds could be decomposed at 500°C~600°C and all chlorine would be recovered as NaCl in the presence of sodium.

3) In pollution free pulping, the chlorine compounds found in the bleach filtrates are essentially inorganic, but 12.5~15.7% are organic.

4) At an actual pulp mill, when all of the bleach effluent is gathered, evaporated and burned in recovery furnace, no chlorinated organic compounds would be discharged out of mill, if Cl/Na molar ratio is kept below 1. But the possibility of ppm order emission of organic chlorine compounds into gas phase remains to be investigated.

1. 緒言

パルプの漂白工程では、通常多量の塩素系の薬品、例えば、塩素、二酸化塩素あるいは次亜塩素酸ナトリウム等を使用する。このため、漂白廃液中には無機塩素化合物のほかに、リグニンあるいは多糖類との反応により生成した種々の有機塩素化合物が含まれる。Histed ら¹⁾は向流洗浄漂白廃液中に無機イオンとして

定量できない塩素が相当量存在する可能性があることを報告している。

最近、漂白廃液を蒸解廃液回収系へ全量回収することが提案され、既にカナダの Great Lakes Paper Co. では実際にこのプロセスが稼働しているという²⁾。また、日本紙パルプ研究所が開発した Pollution Free Pulping (以下 PFP と略す)³⁾ も、基本的には同じプロセスで廃液を回収している。回収された漂白廃液は

* Japan Pulp and Paper Research Institute, Inc.

** The University of Tokyo

Table 1 Bleaching conditions

Sample	Cl ₂ or ClO ₂				NaOH				NaOCl			
	Chemicals ³⁾ added (%)	Pulp ⁴⁾ consistency (%)	Temperature (°C)	Reaction time (min.)	Chemicals added (%)	Pulp consistency (%)	Temperature (°C)	Reaction time (min.)	Chemicals ⁵⁾ added (%)	Pulp consistency (%)	Temperature (°C)	Reaction time (min.)
Sequence CEH ¹⁾												
Pollution free pulping	20.0	2.5	25	90	12.0	10	60	60	5.0	10	40	180
Kraft pulping	3.3	5.0	25	90	2.0	10	60	60	1.0	10	40	180
Sequence DEH ²⁾												
Pollution free pulping	7.6	5.0	70	60	6.5	10	60	60	5.0	10	40	180
Kraft pulping	2.1	5.0	70	60	1.4	10	60	60	1.0	10	40	180

1) Cl₂-NaOH-NaOCl2) ClO₂-NaOH-NaOCl

3) Chemicals added : weight % based on unbleached pulp

4) Pulp used : 100g O. D., pulp kappa number : pollution free pulping 170, kraft pulping 18.4

5) NaOCl added : % as available Cl

濃縮工程をへて回収ボイラーで燃焼されるが、この工程での塩素の物質収支について検討した報告はない。

我々はクラフト蒸解パルプ（以下 KP と略す）あるいは PFP 前処理パルプの漂白に相当する条件下で調製した廃液について、全塩素の分析法、塩素化合物の組成あるいは塩素化合物の熱的安定性等を検討した。これらの結果に基づき、回収工程での塩素の物質収支について若干の考察を行った。得られた知見は環境保全上からも重要と思われる。

2. 実験法

2.1 試料の調製

漂白用パルプは次の条件で調製した。PFP 前処理パルプの場合、広葉樹混合チップを水酸化ナトリウム溶液に浸漬後（水酸化ナトリウム添加量：3% 対チップ as Na₂O）、170°C で数分スチーミング後デファイブレーターで摩砕した。未晒パルプの歩留りは 90%、Kappa 価は約 170 であった。KP についてはブナ材を常法により蒸解し、歩留り 48%、Kappa 価 18.4 の未晒パルプを調製した。漂白に際してはおのおの絶乾 100 g を使用した。

漂白薬液は次のものを使用し、あらかじめ標準法により有効塩素を求めた。また薬液の一部をとり、水酸化ナトリウムを加え塩素イオンをすべて安定な形にさえ、あらためて後述の方法により全塩素を定量した。

塩素水：6.0 g/l as Cl, 二酸化塩素水（保土ヶ谷化学製）：6.3 g/l as ClO₂, 0.1 g/l as Cl 及び次亜塩素

酸ナトリウム溶液：119.0 g/l as available Cl。

漂白は以下の手順で行った。漂白条件を Table 1 に示す。恒温水槽中のサランの二重の袋内で漂白し、反応中にサラン膜を透過して塩素、二酸化塩素が系外に出ないように二重の袋の中間部には水酸化ナトリウム溶液を封入、吸収させた。各段処理後、パルプと液をブフナー漏斗により分離した。滲液及び封入した吸収液は全量混合し分析に供した。ただし保存中の無機塩素の損失を防ぐため、更に水酸化ナトリウムを加え、Cl/Na モル比を 0.8~0.9 に調整した。パルプ中の残存塩素量を知るため、3 段漂白後のパルプは全量風乾し、密封後デシケータ中に保存し、測定試料とした。

廃液を乾燥し、粉末化するため、廃液 200 ml を蒸発皿にとり 24 時間、105°C で乾燥した。乳鉢で粉碎後、ガラス容器に移し、約 2 時間再乾燥後、密栓した状態でデシケータ中に保存した。また塩素の収支に対する乾燥温度、Cl/Na モル比の効果を検討するため、廃液に炭酸ナトリウムを添加し、モル比 0.5 の試料を調製した。それぞれの試料を 130°C あるいは 160°C で 24 時間乾燥し、105°C の結果と比較した。

2.2 分析法

2.2.1 燃焼フラスコ法による有機塩素化合物の無機化

燃焼フラスコ法は日本薬局方⁴⁾に従った。試料粉末約 20~30 mg を精秤後 No. 6 の沱紙に包み、酸素置換した石英フラスコ（500 ml 容）内で燃焼させた。吸収液として、1 規定水酸化ナトリウム溶液 20 ml を使

Table 2 Mass balances of chlorine in bleaching process

Sample	Chlorine added (g/100g Pulp)	Recovery of chlorine ²⁾			Recovery (%)
		in filtrate ¹⁾ (g)	in pulp (g)	Total chlorine (g)	
Sequence CEH					
Pollution free pulping	25.29	24.85	0.28	25.13	99.4
Kraft pulping	4.37	4.30	0.19	4.49	102.7
Sequence DEH					
Pollution free pulping	10.06	9.82	0.31	10.13	100.7
Kraft pulping	1.80	1.61	0.17	1.78	98.9

- 1) The filtrates were mixed, and adjusted as the molar ratio Cl/Na is 0.8 to 0.9 by the addition of NaOH.
 2) Recovery of chlorine was determined by flask combustion method.

用した。30 分間静置後全塩素の分析を行った。

2.2.2 電気炉灰化法による有機塩素化合物の無機化

燃焼フラスコ法と同じ試料粉末約 100 mg を精秤し、50 ml 容ニッケルツボに入れ、電気炉中 500~600°C で 4~6 時間灰化後、全塩素の分析に供した。

2.2.3 電位差滴定による塩素イオンの定量法

JIS : k 0101 に準じた条件下に、0.05 規定硝酸第二水銀溶液を用いる電位差滴定により塩素イオンを定量した。装置及び電極は次のものを使用した。電位差滴定装置：平沼産業製 RAT-1 型、指示電極は塩素イオン選択電極又は水銀電極、比較電極には硫酸カリウム飽和電極を用いた。

無機の酸化状態の塩素を塩素イオンへ還元するため、メタ重亜硫酸ナトリウムを用いた⁹⁾。使用に際しては必要量をあらかじめ検討し、試料溶液に粉末状に加え 10 分間煮沸した。冷却後ホルムアルデヒド (37% 溶液) 10 ml, 緩衝液 (酒石酸 : 19.4 g/l, 酒石酸ナトリウム : 7.5 g/l を 1 : 1 で混合したもの) 20 ml を加え、pH を 3 に調整後、上記の滴定を行った。

2.3 廃液中の塩素化合物組成の検討

廃液中の塩素イオンあるいは無機の酸化状態の塩素を前述の方法で定量した。有機化合物に結合した塩素のアルカリによる脱離性を検討するため、廃液そのまま (Cl/Na モル比 : 0.8~0.9) あるいは Cl/Na モル比を 0.08 に調整した廃液を、還流冷却器をつけたフラスコ内 100°C で 30 分及び 60 分反応させた。反応後、廃液中の塩素イオン増加量を検討した。また燃焼フラスコ用の乾燥試料粉末を純水に再溶解し、溶液中の塩

素イオン濃度を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 分析法について

パルプ漂白廃液中に含まれる塩素の存在形態は、おおまかに分類すると次のようになる。

有機塩素の分類は様々考えられるが、今回の実験では廃液の回収を前提としているため、アルカリによる脱離性を基準に分類した。塩素の物質収支を検討するためには全塩素の定量が必要となる。個々の塩素化合物について定量し、その和を求める方法が考えられるが、操作が煩雑になり、また個別の定量が完全に出来ない可能性がある。このため有機塩素はあらかじめ無機化し、無機塩素はすべて塩素イオンまで還元後定量する方法を検討した。この目的のため燃焼フラスコ法もしくは電気炉灰化法を用いた。

燃焼フラスコ法を漂白廃液中の全塩素の定量に使用することは、すでに Eriksson ら⁶⁾ が検討している。しかし、彼らは間接的に燃焼フラスコ法の定量性を示したにすぎず、廃液中の全塩素が完全に分析できているかどうかについては検討していない。そこで今回の実験では、通常の実験室規模での漂白を行い、漂白前後の塩素の収支の検討によりその定量性を確認した。

Table 3 Comparison of the analytical methods of total chlorine

Sample	Method State	Flask combustion		Muffle furnace combustion	
		Filtrate ¹⁾	Pulp ²⁾	Filtrate ¹⁾	Pulp ²⁾
Sequence CEH					
Pollution free pulping		2,847	385	2,842	396
Kraft pulping		705	199	701	195
Sequence DEH					
Pollution free pulping		1,641	435	1,633	411
Kraft pulping		286	180	286	187

1) Concentration of chlorine in the filtrate (Cl/Na 0.8~0.9) : mg as Cl/l

2) Chlorine content in pulp : mg as Cl/100g pulp

Table 4 Chlorine contents in the filtrate after various treatments in pollution free pulping bleach¹⁾

Sample	Filtrate ²⁾	After reduction with Na ₂ S ₂ O ₅	After reaction with NaOH solution at 100°C				After dissolving the dried filtrate	Total chlorine in the filtrate ³⁾
			Cl/Na=0.90		Cl/Na=0.08			
			30 min.	60 min.	30 min.	60 min.		
Sequence CEH	2,450 (86.1)	2,490 (87.5)	2,558 (89.8)	2,558 (89.8)	2,615 (91.9)	2,625 (92.2)	2,780 (97.6)	2,847 (100)
Sequence DEH	1,245 (75.9)	1,383 (84.3)	1,385 (84.4)	1,385 (84.4)	1,410 (85.9)	1,410 (85.9)	1,470 (89.6)	1,641 (100)

1) Chlorine contents are expressed as chloride ion mg/l, which was determined with 0.05 N mercuric nitrate solution. Figures in parentheses are the percentage of each chlorine content to total chlorine.

2) The results of direct determination of chloride ion in the filtrate solution.

3) Flask combustion was used for pretreatment of total chlorine analysis.

結果を **Table 2** に示す。表にみられるように塩素の収支は分析誤差の範囲で一致した。PFP よりも KP 回収率のバラツキが若干大きい、これは KP 漂白薬品添加量が少ないための影響と考えられる。

一方、電気炉灰化法は操作が簡単という利点がある反面、開放系で有機物の分解を行うため、灰化中の塩素の損失が予想された。しかし、Cl/Na モル比を 1 以下に調整した廃液については燃焼フラスコ法と良い一致を示した (**Table 3** 参照)。この結果は、塩素に対し過剰のナトリウムが存在すれば、500~600°C 程度の温度でも、有機化合物中の塩素は塩化ナトリウムとしてほぼ 100% 回収されることを示している。

3.2 漂白廃液中の塩素化合物の組成

PFP に相当する漂白条件下での廃液中の塩素化合

物の組成 (塩素系と二酸化塩素系) を **Table 4** に示した。パルプのリグニンや多糖類と反応後、塩素は廃液中に様々の状態で存在する。有機塩素量及び結合塩素のアルカリに対する安定性は、回収工程での塩素化合物の系外への排出の可能性を考える上で重要である。

塩素系の漂白廃液中、酸化状態の無機塩素は極めてわずかである。廃液は水酸化ナトリウムで中和されているため、有機化合物に結合した塩素の一部はすでに脱離していると考えられるが、残存する結合塩素量は全塩素量との差から 12.5% である。これを未晒パルプ絶乾 t あたりに換算すると約 32kg as Cl となる。結合塩素の脱離は Cl/Na モル比を 0.08 に下げることにより約 2% 増加するが、アルカリに対し 100°C の反応条件下で安定なもの、全塩素量に対し 7~8% 存

Table 5 Effect of drying temprature and molar ratio Cl/Na on chlorine content in the filtrate produced from pollution free pulping bleach

Sample	Molar ratio Cl/Na	Temperature for drying (°C)	Weight ¹⁾ decrease (%)	Content of ¹⁾ Chloride ion (%)
Sequence CEH	0.90	105	0	100
		130	2.1	99.8
		160	2.5	100.3
	0.50	130	1.3	100.4
		160	2.7	101.0
	0.80	105	0	100
Sequence DEH	0.80	130	1.6	99.8
		160	2.8	100.7
	0.50	130	1.0	101.0
		160	1.9	100.1

1) Percentages based on the total chlorine (or weight) in the filtrate dried at 105°C.

在する。しかし、廃液の乾燥過程で脱離は更に増加し、乾燥試料を再溶解した場合、塩素イオンとして測定された量は全塩素量の 97.6% に達した。

二酸化塩素系廃液の組成は塩素系と異なり、酸化状態の無機塩素が多い。有機化合物に結合した塩素量は 15.7%, 未晒パルプ絶乾 t あたり約 16kg as Cl である。また有機塩素はアルカリに対し塩素系のものより安定性が高いと考えられる。

3.3 廃液濃縮時の塩素の収支

通常のエバポレーターの濃縮条件(最高温度: 約 120°C, 濃縮液固形分濃度: 約 50%) を考えると, Cl/Na モル比が 1 以下であれば無機の塩素は濃縮中に系外に排出されない。しかし **Table 4** に示すように, 廃液中には有機塩素が 12.5~15.7% 存在している。廃液を乾燥 (Cl/Na モル比: 0.8~0.9, 乾燥温度: 105°C) する時, 有機塩素の一部は塩化ナトリウムに変換し, それ以外はほぼ安定な結合を保っていると考えられる。しかし, 温度, アルカリ濃度が高くなった場合, アルカリによる塩素の脱離よりも低分子化の反応が優先し, 有機塩素が系外へ散逸する可能性も考えられる。

今回の実験では, 廃液の乾燥温度あるいは Cl/Na モル比をかえることにより, 乾燥前後の塩素の収支を検討し, 濃縮中に塩素化合物が一部系外に排出されるか

どうかを考察した。結果を **Table 5** に示す。

塩素及び二酸化塩素系の廃液とも, 乾燥温度の上昇にともない試料重量は減少する。重量減少がどういう反応に基づくかは未検討であるが, 減量分の補正を行ったものについては, 両者の全塩素量は分析誤差の範囲で一定である。Cl/Na モル比の低いものについても影響は認められなかった。

これらの結果から次のことが推定される。用いた実験条件は通常の濃縮条件とは異なる。しかし, 有機化合物に対しては, 温度あるいはアルカリ濃度とも実際の濃縮よりもか酷であろう。こうした条件下で塩素の収支が変わらないことから, 廃液の濃縮中に塩素化合物が系外に排出される可能性は少ないと考えられる。

3.4 廃液燃焼時の塩素の収支

有機塩素化合物の中には, ポリ塩化ビフェニルのようになりに熱に安定な物質がある。廃液中の有機塩素化合物の詳細は現在明らかではないが, これらの化合物が回収ボイラーの操業条件下で分解するかどうかの検討は極めて重要である。この点に関して今回の実験結果から次のことが推定される。**Table 2** 及び **3** に示すように, 開放系でも約 500~600°C で有機化合物を熱分解させた場合, 塩素の収支はほぼ一致した。これは過剰のナトリウムがあれば, 試料中の有機化合物に結合した塩素はほとんど全量塩化ナトリウムに変換し

回収されることを意味している。実際の回収ボイラーでは、1,000°C に近い温度で黒液が燃焼すると考えると、Cl/Na モル比が 1 以下であれば同様の反応が十分期待できるであろう。ただし、今後の検討課題として、有機塩素化合物の詳細あるいはそれらの熱的挙動などを明らかにしていく必要がある。

4. 総 括

漂白廃液の回収工程における塩素の収支を実験室的規模で検討した。また、あわせて全塩素定量法の評価も行った。結果を以下に述べる。

1) 廃液中の全塩素定量の前処理方法として、燃焼フラスコ法も電気炉灰化法ともに有効であった。

2) 漂白廃液中には、種々の状態の塩素化合物が存在する。無機塩素以外に、有機化合物に結合した塩素も、PFP の場合 12.5~15.7% 程度認められた。廃液及び漂白パルプを乾燥後前処理を行い、全塩素を定量した。漂白前後の収支は一致した。廃液を 130°C あるいは 160°C で乾燥すると有機化合物の一部は分解したが、塩素の収支は変らなかった。また、有機化合物は約 500~600°C でほぼ完全に分解したが、ナトリウムが過剰に存在すれば、結合した塩素は全量塩化ナトリウムに変換され回収されることを分析化学的に確認した。

3) 従って Cl/Na モル比が 1 以下に維持されるならば、漂白廃液の回収工程、例えば濃縮あるいは燃焼工程で、塩素化合物特に有機塩素化合物が系外に排出されることはないと考えてよいであろう。ただし、ppm オーダーの有機塩素化合物のガス状での系外排出の可能性については今後の検討が必要である。

なお、廃液調整にあたり御協力頂いた当研究所パルプ化グループ諸氏に深謝いたします。

参考文献

- 1) F. Nicolle, J. Histed : Pulp Prper Can., **76**, (9), T 253 (1975).
- 2) F. Stevens : Pulp Paper Can., **77**, (11), 28 (1976).
- 3) H. Asaoka, T. Nagasawa and M. Morita : Tappi, **60**, (12), 110 (1977).
- 4) 野上寿編集 : 第 8 改正日本薬局方注解, 第 1・2 部 p. 709 (1973), 南江堂
- 5) F. D. Snell and L. S. Ettre. : Eneyclopedia of Industrial chemical Analysis, Vol. 19, p. 350 Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc.,
- 6) B. Eriksson and L. Sjöström : Suensk Papperstidn., **80**, 570 (1976).