第11回ヨーロッパ ESPRA 大会に参加して

王子製紙㈱ 辻 本 直 彦

The 11th European ESPRA Meeting

Naohiko Tsujimoto

Oji Paper Co., Ltd.

1. はじめに

第11回ヨーロッパ ESPRA 大会が昨年5月28日から3日間、オランダ南部にあるマーストリヒト市で開催された。ESPRA については、アジアで最初の大会が3年前苦小牧市で開催され、なじみのあるものとなっているが、少しくその概略を記す。

ESPRA は **Empire State Paper Research Associates, Inc.** の略で、紙パルプ工業に関する研究強化を目的に設立された世界で唯一の国際的研究組織で、ニューヨーク州立大学シラキュース環境科学・林学カレッジ内にある。現在は14カ国70数社の会員会社を持つ。年に春秋2回の研究報告会があり、秋は地元のシラキュースで行われ、春は米国内と米国以外の国とが隔年で開催する。今回オランダで開催された第11回ヨーロッパ ESPRA 大会は、日本の次に開かれた国際大会である。筆者は ESPRI に留学の機会を与えられ、またこの大会に参加することが出来たので御紹介する。

2. 会議日程

- 5月28日(月) 参加登録, 理事会, 運営委員会
- 5月29日(火) 午前 テクニカルセッション1
午後 テクニカルセッション2
ビジネスミーティング
夕方 公式ディナー
- 5月30日(水) 午前 テクニカルセッション3
午後 Royal Dutch Paper の Lana-ken 工場見学
夕方 マーストリヒト市長訪問
- 5月31日(木) 午前 テクニカルセッション4
午後 ソルバー R & D センター

(ベルギー) 見学

夕方 ブルージュ市訪問

3. 参加者

オーストラリア	4
ベルギー	12
カナダ	2
フィンランド	7
フランス	7
イギリス	3
イタリア	1
日本	6
オランダ	3
南アフリカ	2
スウェーデン	14
アメリカ	25
西ドイツ	3

以上のように13カ国から90名の参加者であった。参加者のほとんどが旧知の間柄で、会は家族的と言える程まとまりが良く、主催者側は場を提供するだけで良いという感じがした。

4. テクニカルセッション1

今回の大会の幹事会社である Poyal Dutch Paper mills Ltd. の H. DE KORVER 氏の開会の辞があり、引続いて報告会に入った。

議長 F. WABLE, Européen de La Cellulose (フランス)

4.1 Sulphite pulping of softwood

針葉樹材の SP 蒸解

S. EGGERS, Sappi Limited (南アフリカ)

(1)薬品及びエネルギー節減, (2)蒸解時間の短縮の2

マーストリヒト市庁舎前にて

点を目的として、KP 蒸解とアルカリ性サルファイト系キノン蒸解を比較検討した報告である。実験室及び Sappi の Enstra 工場での工場実験の結果からアルカリ性サルファイトにキノン（アントラキノン）を添加した蒸解法が、未晒・晒両パルプともに色々の利点のあることが示された。パイン系チップを用いて KP とほぼ同一のパルプ強度値で比較して、未晒で収率が KP より 12% 高く（KP 収率 48%）、完全晒で 5% 高い（KP 収率 42%）ことが期待できるとし、その他の利点として回収炉負荷の大幅軽減や臭気問題の解消等に言及した。

4.2 Quinone additive cooking

キノン蒸解

Y. NOMURA, Honshu Paper Co., Ltd. (日本)

本州製紙の一連のキノン蒸解に関する報告で、1974 年にアントラキノン及びその誘導体である 1,4-ジヒドロ 9,10-ジヒドロキシアントラセン（ナフトキノンとブタジエンのジールスアルダー反応生成物）が KP 蒸解やソーダ蒸解等に効果があることを明らかにし、それ以降の研究結果も併せて報告した。

蒸解添加物として効果のあるものは、(1)樹準酸化還元電位 (E_0) が 0.1V から 0.25V に入るもの、(2)エ

ンジオール構造かそれに似た構造を持つもので、酸化還元が可逆的に行い得るもの（キノン、インジゴ、アジンやアゾ化合物）である。その中でも 1,4-ジヒドロ 9,10-ジヒドロキシアントラセンが最も効果のあるものと認め KP 蒸解や他の蒸解に添加した場合の収率増加、蒸解速度及びパルプ品質について言及した。

4.3 Quinone pulping

キノン蒸解

P. F. NELSON, Australian Paper Manufactures, Ltd. (オーストラリア)

ラジアタ松のソーダ・アントラキノン蒸解パルプがクラフトパルプとほぼ同等の強度特性を持つことが、実験室及び工場実験で確認された。キノンの働きは脱リグニンを促進する点にあるが、添加されたキノン（アントラキノン）は蒸解後どのようにになっているのか。この解答として彼らの結果では、添加したアントラキノン (AQ) の約 95% がパルプ中ではなくて黒液中に存在し、そのうちの約 65% が溶出したリグニンと結合しており、約 20% が未変化の AQ のまま残っており、残りの約 15% が AQ の誘導体になっている。

4.4 Oxidation of lignin model compounds

with hydrogen-peroxide, peracetic acid and singlet oxygen.

過酸化水素、過酢酸及び1重項酸素によるリグニンモデル化合物の酸化

H. H. NIMZ, Polymer Institute of the University of Karlsruhe (西ドイツ)

漂白に使われる三つの酸化剤すなわち過酸化水素、過酢酸及び一重項酸素が種々の温度及び pH 条件下で、リグニンとどのように反応するかについての研究報告である。過酸化水素はアルカリ性条件下でフェノール性 α -カルボニル基と反応するのに対して過酢酸はフェノール性 α -カルボニル基及び非フェノール性 α -カルボニル基の両者と反応する。最も強い酸化剤は一重項酸素であって、 α 位にカルボニル基があらうと OH 基があらうと反応する。これらの酸化剤がリグニン保存漂白剤として働くか、あるいは脱リグニン漂白剤として働くかは、リグニン構成単位間の結合の安定性によって決まるので、この点を現在検討中であると結んだ。

4.5 Decomposition of H_2O_2 in groundwood bleaching.

GP 漂白における過酸化水素の分解

C. W. DENCE, Espri (アメリカ)

過酸化水素の分解抑制に対するケイ酸ソーダ、硫酸マグネシウム及びキレート剤の DTPA の効果とパルプの光学的性質に関する研究結果報告である。パルプが存在する系としない系の両者について検討された。結果は硫酸マグネシウムと DTPA を組合わせた系が最も過酸化水素の安定に効果があった。重金属(鉄、マンガン、銅)の影響に関しても、ケイ酸ソーダと硫酸マグネシウムの系では鉄、マンガんに効果があつて銅には効果は認められなかったが、硫酸マグネシウムと DTPA の系では三者の重金属すべてに効果が認められ、DTPA の優位性が確認された。

5. テクニカルセッション 2

議長 M. G. DELATTRE, Interlox/Solvay & Cie (ベルギー)

5.1 H_2O_2 bleaching of TMP

TMP の H_2O_2 晒

S. ROTHENBERG, Espri (アメリカ)

TMP の H_2O_2 晒に関する研究は ESPRI のここ数年のテーマの一つで、今までに明らかにした点は晒性に影響を与えている最も大きな因子は重金属(特に鉄)で、重要なのは鉄が様々に異なった形態で繊維中に存在し、この各々の形態の相違によって漂白性が左

右されるということであつた。本研究では様々な前処理が検討された結果、鉄の含有量によって漂白特性が異なってくるのが明らかにされた。鉄の低含有(27 ppm)サザンパイン TMP は、DTPA 未処理で白色度上昇率が7~8%であるのに対して、高含有(152 ppm)では4.5%に留まった。なお、DTPA 処理を行うと両者ともに10%前後の上昇率となる。また、通常の晒で DTPA を前処理に用いる場合と晒中に添加した場合を比べると、前処理の方がはるかに効果があるとしている。

5.2 Mechanical pulping in the presence of bleaching agents

漂白剤存在下でのメカニカルパルピング

R. MARTON, Espri (アメリカ)

広葉樹 TMP は紙力が低く実用化が難かしいが、化学処理を行うことによって強度アップ、白色度向上及びリファイニング動力減少が期待出来ることは、予備実験で確認していた。今回は更に研究を進めてカバ材を用いて TMP 及び RGP の1段目リファイニング中に過酸化水素を添加し、上記の効果の検討を行った。カバ材 TMP では破裂強さ、引裂強さ、裂断長の各強度が5~10倍アップし、白色度が10ポイント向上した。更に過酸化水素晒の安定剤であるケイ酸ソーダの代替としてポリラク톤を紹介し、これがケイ酸ソーダのようなスケール問題を起すことなく安定効果の高いことも報告した。

5.3 H_2O_2 bleaching of kraft pulps

クラフトパルプの過酸化水素漂白

W. R. LOGAN, Interlox SA (ベルギー)

KP 晒における H_2O_2 の利用は漂白シーケンスの最終段に限られていたが、今日ではアルカリ抽出段に多く使われるようになって来ており、本研究ではこの効果について検討した。工場実験でアルカリ抽出段を H_2O_2 段に変更して研究した結果、白色度及び紙力に変化なく排水中の色度や COD 負荷を減少させることが出来た。酸素漂白と同じ概念で初段に H_2O_2 段を設けたシーケンスや半晒(広葉樹パルプ)シーケンスとして H_2O_2 1段晒の可能性を示し、これらの H_2O_2 晒の安定剤としてはケイ酸ソーダは必要でなくマグネシウム塩だけで十分であるという結果も報告した。

5.4 Minox process

Minox プロセス

J. CARLES, GEC/La Cellulose des Ardennes (フランス)

ベルギー南部にある Ardennes 工場(L・BKP 600 t/D, PCEDED シーケンス)の排水の色度負荷を規制

値に合わせるために色度を 50% 減少させねばならなくなり、この解決策として工程内部処理法である Minox プロセスを開発した。

この方法は晒の初段を過酸化水素段とし、この段から出るパルプをプレス脱水しその排液を末晒パルプの洗浄に使用するというものである。1 カ月間の操業の結果 Minox プロセスの採用の前後を比較すると色度が約 50% 減少していた。このプロセスの概念は酸素漂白と同じであることから酸素漂白との比較を検討し、初段で更に脱リグニン率をアップさせるのならば酸素晒の方が有利であるが、彼らの予想では 1982~3 年にはコスト面から見た両者の差はなくなるだろうとしている。

5.5 Fully bleached sulfite pulp with oxygen and ozone

酸素とオゾンによるサルファイトパルプの完全晒
P. KOCH-CHRISTENSEN, University of
Trondheim (ノルウェー)

SP の完全晒を非塩素系漂白剤である酸素とオゾンにより行う際の問題点を検討したもので、論者はまず過酸化水素、酸素及びオゾンの特徴を以下のごとくまとめた。

	H ₂ O ₂	O ₂	O ₃
脱リグニン力		○	○
脱色力	○		○
コスト		○	○
パルプ強度			×
白色度の安定度	○		
脱樹脂力		○	◎

この表より最適完全晒シーケンスとして、酸素-オゾンあるいは酸素-オゾン-過酸化水素を選び検討した。パインとカバの SP を O₂ と Mg(OH)₂ で 75~80% 脱リグニンした後、オゾン 0.5% (対パルプ) 及びカセイソーダ 0.5% (対パルプ) の条件で白色度 (ISO) 85~86%, 晒パルプ強度も塩素系晒パルプとそん色のないものが得られ、サルファイトパルプを酸素-オゾンの 2 段漂白で完全晒パルプとなる可能性を示した。

5.6 Effect of furnish composition on wet-web behaviour

湿紙の挙動に対する完成紙構成パルプの影響
J. L. THORPE, Espri (アメリカ)

抄紙機の抄速アップに関してよく理解しておかなければならないことの一つに湿紙強度がある。新聞用紙の湿紙物性について有限要素法 (finite element analysis) により、新聞用紙の湿紙状態での局所的な応力、

ひずみ及び坪量変動の情報を得ることができる。ウェットエンドでの不安定性を知るには、このことを利用して用紙の局所的な坪量の変動と伸びの関係を求めれば良い。この研究では GP に KP を増配して行く過程での湿紙の応力-ひずみ特性を検討した。GP に少量の KP を加えて行くことにより湿紙の応力及びひずみの限界を広げることが出来、KP を 20% まで増配することによりひずみは最高値を示し、30% の段階で応力が最高値を示す。30% を越えると逆に湿紙の応力-ひずみの限界は下降することが明らかとなった。

6. テクニカルセッション 3

議長 W. ANDRE DE LA PORTE, Royal Dutch Paper Mills Ltd. (オランダ)

6.1 Coagulation of microcrystalline cellulose dispersions

分散した微結晶セルロースの凝集
P. LUNER, Espri (アメリカ)

抄紙機のウェットエンドに見られる繊維、ファイン、填料が形成するコロイド系は大変複雑である。ESPRI におけるこの問題へのアプローチとして、アビセル (微結晶セルロース) のフロキュレーション挙動の研究がある。今回の研究はこのアビセルを用いて最近のコロイド安定化理論を合せて検討したものである。このコロイド安定化理論は各粒子の形態、ファン・デル・ワールス引力及び静電的反発力の各因子からなりたっており、ファン・デル・ワールス引力は計算可能であることを明らかにした。

粒子は各々の衝突によって比較的安定なネットワーク (フロック) を形成するが、このフロックとフロックが接する領域では各粒子がエネルギー的により安定化しようとしてフロックの破壊は起らなくなる。この現象はフロックに剪断力が加えられた時にフロックの強度が増加することを説明している。

6.2 Application of new research methods to reduce MD basis weight variations

マシン方向の坪量変動を減少させる新しい研究法の応用

R. K. CASANOVA, Royal Dutch Paper Mills Ltd. (オランダ)

この報告は抄紙機での坪量変動の原因究明に β メーターの周波数解析法を用いて検討したものである。

上質マシンの改造 (ストックインレットをコンバーフローに取替え、デキュレーターを新設、スクリーン・ファンポンプの更新) を行ったところ脈動が生じた。 β メーターの周波数解析を行うことによりオンマシン

(抄速 400~600 m/分)で脈動を解析することに成功した。この結果スクリーン、脱水エレメント及びシェーキングに起因する周波数を明らかにし、ヘッドボックスの脈動防止のためにサージタンクを設置、またスクリーンの脈動防止のためにローターのフォイルの数を増して周波数を著しく高くして解決した。

ジェット/ワイヤー速度比も検討し、最終的にマシン方向の坪量の変動が許容値内(平均値 $\pm 1.5\%$ 以内)にはいるものが95%となり目標は達せられた。

6.3 Characterization of pulp fines

パルプファインの特性化

J. P. BAMBACHT, Espri (アメリカ)

抄紙におけるファインの役割は重要であるが、ファインと脱水、乾燥速度、紙力及び光学特性との関係についての知見は比較的乏しい。この研究ではN材末晒パルプのファイン(1次ファイン)及び離解調成時に発生したファイン(2次ファイン)の二種のファインについて走査型電子顕微鏡や形状測定により紙層のZ軸方向のファインの分布を明らかにしようとした。

1次ファインと2次ファインの相違点は、1次ファインの方が紙層のワイヤー面とフェルト面でより大きな分布の差を示すことであり、この原因としてファインの性状の差が言及されている。

6.4 Mathematical/statistical approach to evaluation of retention adis

リテンションエイドの数理統計的評価法

J. MELZER, BASF (西ドイツ)

実験室において歩留り向上剤や汙水性向上剤の評価を行う場合には添加量を増して行き、効果がどうなっていくかを見るやり方が通常行われる。しかし、この方法ではバラツキの問題や最終製品が同じ品質を有しているかどうかという点で、評価法としては十分でない。そこで統計的な処理が必要となる。

ここでは処理条件の各数値とそれらの結果の数値を両対数化することによって直線の関係を得、これらの直線関係を比較し統計処理することによって確度の高い結論を得ることが出来た。この方法による汙水性向上剤とフリーネスとの関係を例にとり解説した。

6.5 Retention, drainage and formation on the pilot paper machine

パイロット抄紙機のリテンション、ドレーナージ及びシートフォーメーション

K. W. BRITT, Espri (アメリカ)

先のESPRAレポートではたとえ強い乱流条件下でも高分子凝集剤を用いることによってファインやフィラーをほとんど完全に紙層に留め得ることを示した。

本研究では ESPRI 内に設置されている 42" 幅のパイロットマシンによって、歩留り向上剤や汙水性向上剤及びファイン等について検討した。

抄紙工程で汙水性向上剤が作用する場所は大きく分けて二つあり、一つは低濃度すなわちワイヤー上の前半から中半、もう一つは高濃度すなわちフラットボックスやクーチの脱水である。注目すべきことは汙水性向上剤の種類によっては、この両方の場所で各々逆の作用をするということであった。

6.6 The influence of mineral fillers on paper strength : its mechanism and practical means of modification

紙力に及ぼす無機フィラーの影響：そのメカニズムと実際の改善法について

S. D. DENNISO, English Clays Lovering Pochin & Co., Ltd. (イギリス)

この報告は無機フィラー(クレー、タルク、炭酸カルシウム)についての研究結果である。フィラーを添加することにより発生する紙力の低下は繊維間の結合面積を低下させてしまうことによるとされていることから、フィラーの比表面積を減少させる方法が考えられた。一つの方法は粒形を大きくすることであり、他の方法はクレーを適当に凝集させるものである。この凝集させたクレーを用いる場合には親水性のカチオン性デンプンあるいは合成カチオンポリマーが併用された。

粒形を大きくしたクレーでは不透明度が低下してしまうが、あらかじめ凝集させたクレーでは添加量を増量することによって不透明度の低下を防止することが出来、紙力は通常のフィラーに比べて約30%アップすると結んだ。

7. テクニカルセッション 4

議長 M. STEN, Enso-Gutzeit (フィンランド)

7.1 Mechanical properties in relation to network geometry for press-dried paper

プレス乾燥した紙の物理的性質と繊維のネットワーク構造の関係について

B. LEOPOLD, Espri (アメリカ)

最近プレス乾燥が、短繊維で比較的固い繊維(例えば広葉樹 KP)からつくられた紙の強度をアップさせる目的や紙匹のコンソリデーションを強化させる目的で興味を持たれ始めている。本研究はレッドオークパルプからなるクラフト紙を 107, 149, 232°C で圧力を 100, 300, 500 psi で乾燥させ検討したものである。

一般的なシートの物理的変化(弾性率や裂断長)は

緊度の変化により説明され得る。しかし、同一緊度で比べて、Tappi スタンダードに従ってプレスしたシートの物性値（弾性率及び裂断長）は上記条件下でプレス乾燥したシートの物性値より低い値を示した。これはプレス乾燥によって同一緊度でも繊維間結合を増加し得ることを意味し、このことは以下の方法によって確認された。顕微鏡写真に基づいて、一本の繊維が自分以外の繊維と結合する確率を調べると、Tappi スタンダードのプレスによるシートでは結合していない繊維が 10%，他の一本の繊維と結合しているのが 30% という確率であるのに対して、プレス乾燥したシートでは結合していない繊維は 0% で、他の一本の繊維と結合しているのが 10%，他の数本の繊維と同時に結合しているのが 5~10% にのぼり、プレス乾燥の繊維間結合に対する効果が明らかにされた。

7.2 Effect of ultrasonic radiation on biological activity of micro-organisms

微生物の生物活性に対する超音波照射の影響

L. L. TURAI, Espri (アメリカ)

酸素酸化の際の化学反応と同様に生物学的な酸化反応に対しても反応を律する因子として酸素の移行を挙げることが出来る。この酸素の移行をより効率的に行うことが出来れば、例えば活性汚泥法の場合では、処理槽を小さくすることや投資額を減じることが可能となる。反応系の攪拌の度合いを増すことによって酸素の移行をより効率的に行い得ることは良く知られている。この現象はまた ESPRI の研究テーマの一つである超音波によって達成することが出来る。

本研究は超音波が微生物の生物活性に及ぼす影響を併せて検討したものである。下水等で採集された 10 種の微生物が、25 kHz, 20 W/cm² で 15 分間処理された。結果として酸素の溶存率が 32% 増加し、集落を

形成している微生物の生物活性には、この超音波はほとんど影響しなかった。以上の結果から活性汚泥法への超音波の応用が示唆されると結んだ。

7.3 Crystallization of mannose-rich hemi-celluloses

マンノース含量の多いヘミセルロースの結晶化

H. CHANZY, Centre des Recherches sur les Macromolécules Végétales (フランス)

マンノース含量の多いヘミセルロースの結晶化及び再結晶化についての研究報告である。ヘミセルロースの元の状態及び結晶化の条件によって二つのタイプの結晶すなわちマンナンⅠとマンナンⅡが得られる。再結晶を行う際にセルロースのマイクロフィブリルを結晶化の種として加えると串さし状の結晶物が出来る。このフィブリルから不透明度の高いシートが出来ることを示した。

8. あとがき

今回のヨーロッパ大会では参加者に顔なじみが多いこともあって、日本人も大会を盛り上げるべくよく質疑し、紙パの国際社会でもようやく我国も一人前になったという感を深くした。

本大会の幹事会社であるオランダの Royal Dutch Paper Mills 社とベルギーの Solvay 社の歓待振りは大いしたものであったが、ESPRI の研究者達の話を総合すると前回の日本の第一回アジア大会程ではないと言うことであった。筆者が日本人である点のお世辞を割りいても、前回の開催地であった苫小牧市や見学先の京都での素晴らしかった印象を、彼らが持ち続けていることや、日本の同じ紙パに携わる者への強い連帯感のあることをつくづく感じさせられた。