最近の漂白技術 (IV)

— KP の塩素系漂白技術動向 (その2) —

王子製紙(株) 岩 崎 誠

The State of the Art in Bleaching Technology (IV)

Technology on Kraft Pulp Bleaching with Chlorine (Part—II)

Makoto Iwasaki

OJI Paper Co., Ltd.

Following articles are reviewed in this paper.

- 1) Review of the hot hypochlorination.
- 2) Review of the short sequence mainly by hot hypo.
- 3) Medium-consistency technology.
- 4) Review of Displacement bleaching.

Keywords : Hot hypo, Short sequence, Simplified bleaching, Compact bleaching, Medium-Consistency technology, Displacement bleaching.

1. はじめに

KP は難漂白性である。そのため漂白シーケンスは当初と比べて大差はなく、現在も5～6段晒のところが多い。更に各段の滞留時間も、C段は約1時間前後であるが、E段、H段は2時間程度、D段では3時間前後と各段で異なる。温度もそれぞれ各段で異なっている。濃度も、C段は低濃度(3%前後)であるが、他の段は10%程度がある。それに対応して、希釈、薬液の添加と混合、加温、塔での静置、フィルターでの洗浄などの操作を何度もくり返さなければならず、非常に煩雑である。そればかりではなく、エネルギー面あるいは環境面でも、多段漂白法には課題が多く、そのシーケンスをなんとか簡素化しようとする動きがあるのは当然である。

ここでは簡素化の技術として、高温ハイボ法、それによる Simplified (簡素化) 漂白あるいはコンパクト漂白について述べた後、パルプ濃度を一定にして漂白工程を簡素化する技術及び、その顕著な例としての置換漂白法についてまとめた。

2. 高温ハイボ化

環境保全と省エネ化を目標に、漂白工程のクローズド化が、近年多くの工場に進められている。その際の大きな問題として、塩素化時の温度上昇によるパルプ粘度の低下である。これについては前報で述べた。

ハイボ段においても、通常の漂白温度(35～40℃)以上になった場合には、パルプ粘度は低下する。特に pH が下がった時には、顕著である。従ってH段を含むシーケンスでは、H段での温度上昇を防ぐために、清水をE段シャワーに使わざるを得ず、そのためにH段を含まないシーケンスに比べて、排水量が多く、かつ向流洗浄の導入が難しかった¹⁾。

2.1 ハイボ漂白温度と粘度との関係

漂白温度が高いと、ハイボの消費量が多くなり、図1に示すように²⁾、粘度の低下は著しくなる。しかしながら、添加されたハイボが消費されてしまうと、また、パルプ懸濁液の pH が10前後に保たれていれば、反応時間を長くしても粘度の低下は少ない。従ってハイボの添加量を必要最少限度にコントロールする技術

図 1 ハイポ消費量と粘度低下との関係

図 2 35°C, 70°C における白色度と漂白時間との関係

と pH の管理が、高温ハイボ化のキープポイントになる。

一方、図 2 に示すように漂白温度が高く、かつ反応時間が長い場合には、アルカリによる色戻りが起こるために白色度が低下する。そのため反応時間は白色度が level off する 10 分以内で十分である³⁾。

2.2 高温ハイポ開発の経過

高温ハイポの技術は、カナダ CIP Research が 1969 年に行った 3 段シーケンス $CdEHd$ のラボでの研究を基にして開発された。1970 年に CIP La Tuque 工場 でテストを重ねた後、1971 年に図 3 に示す $CdNEHD$ シーケンス (N は中和段) でスタートした⁴⁾。ハイポ段は、温度が 82°C、滞留時間は僅か 5～6 分で操業される。粘度低下を抑制する目的で、光学センサーが用いられ、一定の粘度 (16～17 cp) 及び白色度 (89—90 GE) のパルプが生産されている。また、カナダ B.C 州 Tahsis 社・Gold River 工場では、1977 年から高温ハイポ漂白 (82°C) を始めた⁵⁾。ここでも光学センサーの設置によって、ハイポ段をチューブで行う図 4 の様な $CdE(HE)D$ シーケンスが可能となった。この

図 3 La Tuque 工場での漂白プラント・ダイヤグラム

図 4 1979 年における Gold River 工場 $CdE(HE)D$ シーケンス

シーケンスの中の (HE) は、H 段、E 段との間に洗浄機がないことを意味している。原文では $CdEHD$ シーケンスとなっているが、実質的に $CdE(HE)D$ である。上記の 2 工場ともに高温ハイポの導入によって、E と H 段とを組み合わせるシーケンスを簡略化した点に特徴がある。この他にこのシステムを採用している工場としてカナダ B.C Forest Products 社・Crofton 工場及び台湾の Chung Hwa Pulp Corp などがある。Crofton 工場は $CdEHDED$ シーケンスに向流洗浄を取り入れるために高温ハイポ段 (59°C) を導入した。Chung Hwa Pulp Corp は $CdE(HD)$ シーケンスの 4 段であり、H、D 段間には洗浄機はない。わが国でも 2 プラントが稼働しているとのことである。海外プラントの比較を表 1 に示す。通常のハイポ漂白温度は 35～40°C であるが、高温ハイポの場合には 60～80°C である。温度が高い程、一般的に滞留時間が短くなる (5～20 分) ことがわかる。

表 1 高温ハイポ漂白における操作データ

	C. I. P. LA TUQUE, QUEBEC	B. C. FOREST PROD. CROFTON, B. C.	TAHSIS CO. LTD. GOLD RIVER, B. C.	CHUNG HWA PULP CORP. TAIWAN
SEQUENCE				
Before conversion to hot hypo	(HC _D)NHDED	C _D EHDED	(HC _D)NHDED C _D NHED	C _D EDH
After conversion to hot hypo	C _D NE _h D	C _D EHDED	C _D E(HE)D	C _D E(HD)
CE K Number	4.5	4.5	3.5	2.5—3 Softwoods 0.7—1.5 Hardwoods
HOT HYPO				
Hypochlorite	Ca(OCl) ₂	NaOCl	NaOCl	NaOCl
Retention time, min.	5	20—30	5—6	6½
Retention vessel	tube	tube+50 ft. retention tower	tube	tube
Temperature, °C	82	59	82	70
pH	10.7—10.8	10.8	9.5—11.0	11.0
Hypo brightness, % Elrepho	67—70	59	74	Softwood—74—76 Hardwood—78—80
Reversion	2—4 points	3—4 points	6 points	2½ Points
Final brightness, % Elrepho	89—90	90	90	88

C_D—chlorine with small amount of chlorine dioxide added as a mixture.

E_h—caustic soda followed by calcium hypochlorite treatment without washing in between.

(HE)—sodium hypochlorite followed by caustic soda for the E₂ treatment, no wash in between.

N—caustic neutralization stage.

2.3 ハイポ添加量のコントロール

パルプ濃度及び温度のコントロールは比較的容易であるが、ハイポ添加量のコントロールは、高温になるとハイポの消費速度が大きくなるので、最も困難な点であり、逆に言うと、この問題を克服できたことによって高温ハイポ漂白は可能になった。

カナダの3工場は、漂白プラントに設置されている光学センサーによって得られた情報（パルプの白色度

の変化）から、ハイポ添加率を決めるためにコンピューターを使っている。白色度は漂白条件の僅かな変化にたいして敏感であるので、ハイポ添加場所の温度と、光学センサー設置場所の温度とに差がないようにすること、及びパルプの色もどりが始まる前の場所に光学センサーを設置すること、がうまくコントロールするための重要な点となる。Gold River 工場あるいは図5に示す Crofton 工場では、ハイポ添加後2分後の

位置に光学センサーを設置している。一方 La Tuque 工場は、図6の様にハイポ添加後1時間10分の位置、すなわち、E_hタワー後に光学センサーが設置されている。これはカルシウムハイポを使っているので、ハイポ添加直後ではスケールが光学センサーに付着するためである。そのため制御は、E_h塔上の白色度や CEK 値あるいはパルプ退色の度合を考慮しなければならない、複雑な方式となっている。もちろん、ハイポ添加量は、E段後のリグニン量（CEK 値）に対応すべきものであり、塩

図 5 Crofton 工場での高温ハイポコントロール図

図6 La Tuque 工場における E_h 段
コンピュータ制御ダイアグラム

図7 塩素化不足パルプに対する光学センサー
(Optibrite) の追従性

図8 ハイポ漂白温度 (35°C, 68°C) の
白色度分布への影響

素化が不十分で CEK 価が高い場合は、光学センサーのシグナル値 (白色度) を一定にするために、ハイポ添加率を増加する必要がある。この場合における制御の例を図7に示す。

2.4 メリットとデメリット

以上のことから通常漂白と比較して、高温ハイポの利点を、Gupty は以下の様に挙げている⁹⁾。

- ① 建設費が安く、保守費が安い。
- ② 運転、停止がしやすい。
- ③ 段数が少ないので、投資コストが安い。
- ④ H段を含むシーケンスでも向流洗浄が可能となる。
- ⑤ 2.2~3.3 kg/ADT 程度のハイポ削減が可能である。
- ⑥ H段後の白色度のバラツキが小さくなるので (図8参照)、ClO₂ 添加率を減少できる。
- ⑦ 洗浄機の数減少でき、かつ向流洗浄を強化できるので清水の使用量を減少できる。また排水量も減少する。

一方短所としては、

- ① プロセス・コントロールを適切に行う必要がある。
- ② 色もどりが若干大きい。

などがある。品質については、コントロールがうまく行われていれば、通常漂白法並と言われており、高温塩素化の場合と同様に、制御技術がキーポイントになっている。

3. シーケンスの短縮化

シーケンスの短縮は、既存漂白装置を有する工場ではエネルギーの低減、排水負荷量の低減、あるいは生産量の増加 (たとえば6段漂白を3段2系列に別ける。) などが期待できる。また新設工場では投資コストの大幅な低減などの利点がある。

3.1 シンプルファイド漂白 (Simplified Bleaching)

Histed は、高温ハイポ段導入によるショート・シーケンスを Simplified 漂白と呼んでいる⁸⁾。このシーケンスは広葉樹を対象にした CdEhD の3段漂白である。Histed らは、多段シーケンスで用いられていた酸化的抽出法 E_h (通常のエ段の条件下で少量のハイポを添加する方法) を、ハイポの添加量を多くして短時間で粘度低下の少ない高温ハイポ段に仕上げた。これにより3段シーケンスでも白色度が99%で、強度は5段漂白パルプ並の品質を得ることが可能となった。この方法を針葉樹材漂白に応用したのが、La Tuque 工場である。La Tuque 工場のシーケンスは当初 (HCD)NHDED から (HCD)NEhD に、更に CdNEhD へと、7段から4段に減少した。ここでNは中和塔で、このN塔を除くと色もどりが及び薬品消費率が增大するため、中和塔は必要とされている⁷⁾。Gold River 工場でも、(HCD)NHDED の7段漂白を、CdNHDED シーケンス、更に CdNHED シーケ

表 2 最終D段の前に洗浄がない場合の紙力への影響

	C _D E(DE)D 洗浄あり	C _D E(DED) 洗浄なし	C _D E(HDE)D 洗浄あり	C _D E(HDED) 洗浄なし
Brightness, ISO	91.7	91.5	91.8	91.2
Revert. Br., T 260	88.6	88.5	88.7	88.1
Visc. mPa · s T 230	16.9	18.6	13.8	15.1
500 CSF				
PFI revolutions	4,829	4,804	4,476	4,470
Tear index, Nm ² /kg	13.0	13.5	12.4	13.0
Burst index, MN/kg	7.2	7.8	7.1	7.5
Breaking length, kg	9.5	9.6	9.6	9.9
300 CSF				
PFI revolutions	8,800	8,907	8,158	8,215
Tear index, Nm ² /kg	11.2	11.8	10.9	11.3
Burst index, MN/kg	8.2	8.7	8.2	8.5
Breaking length, kg	10.4	11.3	10.9	11.0

Unbleached Pulp : Western Canadian softwood kraft, Kappa No. 23.6, Roe No. 3.98, visc. 26.8 mpa · s
 C_D : Chlorination : 4.71% Cl₂ + 0.1% ClO₂ on pulp, 30°C, 3% consistency, 1 hour

E₁ : Extraction : 2.5% NaOH on pulp, 11% consistency, 80°C, 1 hour, visc. 24.6 mPa · s

H : Hypochlorite : 0.65% Cl₂ on pulp as NaOCl, 0.23% NaOH on pulp, 11% consistency, 80°C, 6 min.
 Brightness~71

D₁ : Dioxide : 10% consistency, 80°C, initial pH 6.0, brightness~78 for C_DE(DE)D and 85 for C_DE(HD
 E)D sequences

E₂ : Extraction : 80°C

D₂ : Dioxide : ~9% consistency, 80°C, 4 hours, initial pH 6.0.

(all results the average of 2 tests on separate bleaches)

ンスを経て C_DE(HE)D と 5 塔 + 4 洗浄機のシーケンスへと短縮された。この短縮化には前述した様に高温ハイボ段の導入が重要な役割をしている。Histed によれば⁴⁾、D 段の前に洗浄がない場合でも表 2 に示すように洗浄がある場合と比べて、白色度はほぼ同等で、粘度低下は少なく、更に比引裂強さなどのパルプ強度も優れている。従って D 段の前の洗浄は省略できる。これに基づいて、同工場では C_DE(HE)D を洗浄機 3 基の C_DE(HD) シーケンスに変更したようである。

3.2 コンパクト漂白

反応用のチューブと攪拌用のスタティック・ミキサーと 2 台の洗浄機からなるショート・シーケンス (文献⁹⁾では Compact Beaching と称している。)を紹介しよう。このコンパクト漂白は、1976 年頃からブラジル Suzano 工場で稼動し、500^T/日のユーカリ材を漂白している。本システムを図 9 に示す。シックナーで脱水された原料は、高濃度ポンプによって初期圧力 7 kg/cm² に加圧された後、塩素化チューブで塩素化される。アルカリ抽出は 10 分間で、この段でハイボが添加される。その後パルプは洗浄され、つぎにチューブで D/C 漂白されて最終白色度 88~89 GE の晒パルプが得られる。その時点で圧力は大気圧となる。漂

図 9 Suzano 工場 500^T/D BKP プラントのコンパクト漂白

白薬品とパルプの混合には in-line のスタティック・ミキサーが使われている。この漂白法の特徴は、圧力下でクローズ化されているため全段が高温下 (65~70°C) で漂白され、従って極めて短時間で漂白を終了できる点にある。通常法との比較を表 3 に示す。

3.3 シーケンス短縮化による問題点と対策

シーケンスを短縮した場合は、通常の 5, 6 段のシーケンスに比べて、①最終パルプの白色度が若干低い、②色もどりが大きい、③薬品消費率が大きい、などの

表 3 通常法とコンパクト法の比較

	Conventional CEDED	Compact Bleaching
Brightness, (°GE)	88—90	88—90
Washing stages	5	2
Retention time, (min)	600—900	10—15
Energy consumption, (kw-hr/ton)	150	30
Steam consumption, (kg/T)	1,000	3,000
Freshwater consumption, (m ³ /T)	30	10
Effluent, (m ³ /T)	60	10
Effluent color reduction from alkaline extraction (%)	—	80

図 10 CdE(HDED) Simplified 漂白フロー

SM : スTEAM・ミキサー

TSP : 高濃度ポンプ

CM : ケミカル・ミキサー

表 4 通常漂白 CdEDED シーケンスと Simplified 漂白シーケンスでのパルプ強度の比較

Bleach sequence Countercurrent washing cycle	unbleached —	CdEDED 0	(DC)E(DED) 51	(DC)E(HDED) 45
Brightness, ISO	—	91.7	90.0	91.2
Viscosity, mPa · s 500 CSF	33.1	17.8	30.5	17.9
PFI revolutions	4,467	4,565	4,825	4,208
Tear index, Nm ² /kg	13.3	13.1	15.6	13.1
Burst index, MN/kg	6.7	6.9	7.3	7.0
Breaking length, km	9.5	9.0	9.3	9.9
300 CSF				
PFI revolutions	7,455	7,575	7,901	7,471
Tear index, Nm ² /kg	12.4	11.8	13.4	12.0
Burst index, MN/kg	7.6	7.4	8.1	7.2
Breaking length, km	10.7	10.1	10.5	9.5

Unbleached pulp : Southern pine kraft, kappa No. 36.4, Roe No. 5.35, visc. 33.1 mpa · s

Cd or (DC) Chlorination : 1 hour, 3.5% consistency' (DC)=sequential

E₁ : Extraction : 1 hour, 11% consistency, 80°C

H : Hypochlorite : NaOCl, 6 minutes, 11% consistency, 80°C

D₁ : Dioxide : 80°CE₂ : Extraction : 80°C, 5 minutesD₂ : Dioxide : 3 hours, 80°C

問題がある。

特に①の点を改良する目的で、CdE(HD) シーケンスより長い CdE(HDED) 又は CdE(DED) シーケンスが提案されている⁸⁾。CdE(HDED) シーケンスを図 10 に示す。滞留時間は、H 段 5～8 分、D₁ 段 5～10 分、E₂ 段 5 分弱と短かく、かつその間には洗浄段がない点に特徴がある。そのため既存設備を比較的安価でこの方法に改造できる。更に短時間漂白ながら D₁ 段、E₁ 段があるため漂白性は改良され表 4 に示すように白色度及び強度は通常漂白パルプ並になる。しかしこの方法は Simplified ではあるがショート・シー

ケンスではなく実用的とはいえない。むしろ Lindström が提案した¹⁰⁾、アルカリ抽出段への酸素添加と、高温ハイポとの組み合わせによる CdE₀(HED)、あるいは CdE₀(HD) または図 11 に示すような CdE₀HD の方が、既存プラントを最小限の変更で達成できる点で、实际的である。この酸素添加により、①漂白コストの低減 (O₂ 添加により ClO₂ の減)、②最終白色度の向上が期待できる。この方向によるシーケンスの短縮化は今後さらに進んで行くものと思われる。ただ漂白シーケンスが短くなればなる程、厳しい条件下での反応が要求されるので、それを克服する技術、例えば①

図 11 CdEoH D 向流洗浄シーケンス

図 12 中濃度塩素化法を置換漂白に組み合わせた時の効果

図 13 一定濃度 (中濃度=MC) での原質フロー

洗浄の徹底。②センサー、コンピューターの利用による緻密な操業管理などが重要なポイントとなる。

4. 中濃度のパルプ処理

環境と省エネルギー更に工程の簡素化への努力によって、低濃度プロセス (1~6%) から8~15%で操業する中濃度プロセスへの転換がなされてきた。連続蒸解、ディフューザー洗浄、中濃度塩素化、中濃度ミキサーによる中濃度酸素漂白及び置換漂白などを典型的な例として挙げることができる。

通常のパルプ法では、精選された未晒パルプは塩素段汚液で8%程度の濃度に希釈されて塩素化される。その後段 (E, H, D 段) では、パルプ濃度は10~12%で漂白される。C段も10%程度の中濃度で行うことができれば、塩素排水量の低減、省エネ更に操業も簡便化される。このよい例が図12に見られるような中濃度塩素化付きの置換漂白法である¹¹⁾。C段から最終段のD段まで一定濃度で漂白が行われている。この一定濃度でのパルプ処理の考えは、Gullichsen氏 (フィンランド) と Kamyr 社で考え出されたものである。彼等は漂白工程も含めた全パルプ化工程を一定濃度で操業することを目標としており、図13に示すように¹²⁾中濃度でのスクリーン処理も含めた非常にコンパクトな原質ラインを目指している。

4.1 中濃度処理の原理

懸濁液で攪拌によって液状になり、攪拌しないで静置するときゲル状を呈する現象をチキソトロピーと言う。トマトケチャップは瓶をそのまま逆にしても流れ出てこないが、振れば出てくるのはチキソトロピーの具体的な例である。パルプの懸濁液もこの例に入る。パルプの懸濁液は、静止している状態では、繊維間のネット・ワークのために、ある程度の剪断力をかけても変形はしないが、ネット・ワークを完全に破壊する程の剪断力をかけた場合には、乱流状態となりパルプは流動し、水のように挙動する¹³⁾。この関係を図14に示す。パルプ濃度が高くなると、水のように挙動するまでに、必要な剪断力は上がる。その式は、 $\tau\alpha = (27/100)C^2$ ($\tau\alpha$: 乱流状態になるまでの応力, C: 濃度) で表わされる。この式から、ある濃度のパルプが流動化するのに必

図 14 パルプ懸濁液の剪断力応力曲線

図 15 低濃度プロセスと中濃度プロセスの差異

要なポンプの回転数がわかる。但し、この関係は温度によって変化する。

4.2 中濃度処理の応用

以上のように、原理的には乱流状態を保っている限りは、現在低濃度で行われているポンプアップ、スクリーニング、クリーニング、分離、混合及びシート形

図 16 攪拌の白色度への影響

成などの操作も中濃度でできるわけである。低濃度時には必要な“希釈—濃縮”の操作を省略できることによって、20~30 kW/ADT の電力が節減できる。またプロセスのサイズを非常にコンパクトにできる利点もある。この例を図 15 に示す¹⁴⁾。

漂白工程での応用例は、酸素あるいは塩素、二酸化塩素など溶解度の低い気体を、中濃度の状態でパルプと混合し反応させる中濃度ミキサーである。このミキサーを使って中濃度パルプを乱流化させ、 O_2 、 Cl_2 あるいは ClO_2 と混合させることができる。このミキサーによってパルプと ClO_2 との混合が改良され図 16 に示すように薬品消費量の低減も可能となる¹⁶⁾。

これらの技術を集積すれば、将来木釜から抄紙工程に至るまで希釈も脱水も必要としない BKP 工場の出現も夢ではなさそうである。

5. 置換漂白

置換漂白も中濃度プロセスであり、そこでは濃度の変化なし（8~12%）に、洗浄及び薬品の反応が行われている。置換漂白で重要な技術は、一定濃度で漂白を行うために、パルプ懸濁液の状態をコントロール点にある。すなわち、未晒ストックタワーから希釈せずに中濃度塩素化段へパルプを流送できる中濃度ポンプ、及び中濃度塩素化を行う中濃度ミキサーにおいては、パルプ懸濁液を流動化させて乱流をつくる必要がある。一方塩素化されたパルプの懸濁液を、 $NaOH$ で置換する場合には、極力液と液との混合によって液中の Cl_2 あるいは HCl と $NaOH$ が反応して、無駄に薬品消費量が増大するのを防ぐために栓流（plug flow）を維持する必要がある。置換漂白システムでは、乱流と栓流と言う流体の状態を制御することによって完成し

得た技術と言えよう。

5.1 置換漂白の開発経過

Rapson は¹⁶⁾、パルプ繊維をとり巻く水層での漂白薬品の拡散速度が、漂白反応における律速段階であるとの考えに基づいて漂白薬液を移動させることにより、パルプ繊維のまわりの水を漂白薬液で置換する短時間漂白法を明らかにした。しかし装置上の問題から、スケールアップは難しかった。1973年、Kamyr 社が自社の Diffuser にこの方法を応用し、フィンランドの Kymi Kymmene 工場で日産最大 120 Ton のパイロット・プランでテストした。その結果、この方法は実機でも利用できることがわかり、この方法は“Displacement Bleaching” (置換漂白)¹⁷⁾と称され、現在に及んでいる。

実機の一号機は Temple-Eastex Inc. (米) で 1975 年に稼動した。中濃度塩素化を組込んだ方法は、1978

図 17 1 塔式の 5 段置換漂白
(江別, Svetogorsk, Pöls 工場など)

年王子製紙江別工場で実用化された。これらは図 17 に示すように、一つの漂白塔で、4 段ないし 5 段シーケンスの漂白が行われていたが、1980 年にスタートした Tofte Cellulose fabric A/s (ノルウェー) 以降、図 18 のような 2 塔式、あるいはブラジル Riocell 工場の図 19 のような 3 塔式のものが近年見られるようになってきた¹⁸⁾。2 塔、3 塔式は置換塔での置換漂白と、中濃度ミキサーによる ClO_2 とパルプの混合、更に D 塔での長時間漂白によって高白度パルプを狙っている。今日 14 基の置換漂白装置が稼動あるいは建設中で、この製法による生産量は 300 万 t/年までに発展し

図 18 2 塔式の 5 段置換漂白
(Tofte, Varkaus, Camas 工場など)

図 19 Riocell 工場の置換漂白システム

表 5 置換漂白操業データ

	Temple-Eastex Texas U.S.	Weyerhaeuser N.C. U.S.	Kymi Kymmene Kuusankoski Finland	Oji Ebetsu Japan	Tofte Hurum Norway	Ahlström Varkaus Finland
Wood supply	SW	SW or HW	HW	HW	SW	SW or HW
Sequence in tower	EDED	EDED	EDED	CEHD	D/CEDE	D/CE ₀ DE
Capacity, metric tpd	450	500	170	450	450	400
Total available Cl_2 , % on pulp	9.8	9.6 or 6.7	—	6.3	—	11.2 or 7.5
Total NaOH, % on pulp	4.4	4.4 or 2.7	—	2.2	—	3.8 or 2.5*
Effluent volume, m ³ /a.d. ton	15	15—20	—	14	—	12
Heat consumption, MJ/ a.d. ton	1,000	1,250	—	600	—	450
Electric energy, kwh/ a.d. ton	60	60	—	40	—	36

* Without O_2 in E_1 stage.

た。

5.2 通常法との比較と問題点

現在稼動しているものの中から6プラントを選びその操業データを表5に示す¹⁹⁾。平均値を通常法と比較すると、排水量は約1/3、蒸汽使用量は3%、電力消費量は2/3、その他に設置面積が極端に少なくまた漂白時間が短いなど、環境面及びエネルギー面で通常法より優れている。しかしながら、薬品原単位は若干悪い。この理由として、①一つの薬液で他の薬液を置換する際に、理想的な栓流は得難く、その境界面で薬液の混合が起こること、②薬液が注入される側（ノズル側）ではパルプは濃度の高い状態で薬液と接するため白色度は高いが、置換された汚液が排出されるスクリーン側では薬液濃度が低くなっているためパルプの白色度はノズル側のパルプに比べて低くなる。スクリーン側の残薬品濃度を高かめ、スクリーン側のパルプ白色度をある一定以上に保つためには、薬品を増添する必要があること、③向流洗浄であること、などが挙げられる。とりわけ1塔式で高白色度パルプを得る場合には、D段での滞留時間も短いことから薬品原単位は悪化しやすい。

図 20 ClO₂ の節減と E₁ 段への O₂ 添加の関係

図 21 Sappi Ngodwana 工場の3段階置換漂白システム

薬品消費量が多い欠点は、置換漂白固有のものだけに解決しにくい問題ではある。しかし最近の置換漂白装置は初期のものと異なって、1塔式からD塔を単独塔にする2塔式が増加してきたこと、あるいはアルカリ段に酸素を添加して、ハイポあるいはClO₂を減少する方法が開発されたこと、などの対策が近年見られるようになってきた。

5.3 置換漂白の最近の実施例

この秋にスタート予定の International Paper 社（米国）George town 工場のプラントは設備能力1220 T/Dと世界最大²⁰⁾の規模である。わが国でも王子製紙江別工場に続いて、大王製紙三島工場（600 T/D）でも来年に稼動が予定されている。世界最初の Temple-Eastex・Evadale 工場²¹⁾及びわが国初の王子江別工場²²⁾における操業については、すでに詳しく報告されているので、ここでは最近のトピックスを紹介する。

5.3.1 Ahlström 社 Varkavs 工場（フィンランド）での実施例²³⁾

1980年にスタートしたL材とN材 450 ADT/Dの設備で、図18のような2塔式（C/D EDE-D）である。D₁段におけるClO₂添加率の減少を目的に、E₁段に酸素を添加する方式を1981年より始めた。酸素はE₁段循環ラインの塔頂付近で、特殊なノズルから圧入される。この時のO₂泡の直径は0.5mm程度である。E₁段での酸素添加量は、3～3.5 kg O₂/ADTが限度である。それ以上加えた場合にはパルプマットでの薬液の流れが乱れる。E₂段の場合には、パルプマットに加わる圧力が低いために、酸素添加には適していない。E₁段への酸素添加の効果は図20に示すように、N材の場合は1 kg O₂/ADTの添加量で、4 kg av. Cl₂/ADTのClO₂が節減された。L材の場合は同一酸素添加量で、3 kg av. Cl₂/ADTのClO₂が節減できた。

5.3.2 Sappi 社 Ngodwana 工場（南アフリカ）での実施例

1983年にスタートしたN材 660 ADT/Dの設備で、図21のような2塔式である。この工場の特色は、置換漂白の前段に酸素漂白が行われており、そのためシーケンスは（D+C）E-Dと短いシーケンスとなっている。ただし滞留時間は高白色度パルプを生産するため、（D+C）段が約1時間で、2塔目のD段では3時間であり、置換漂白特有の短時間漂白とは異なっている。

5.3.3 その他

Brazil Riocellの工場は図19のような置換段と中濃度ミキシングからなる3塔式

の装置 (C/D-E-DE-D) を 1982 年から操作している。材はユーカリである。更に中濃度塩素化、アルカリ段への酸素の添加、及び Diffuser を組み合わせ、図 22 のような 3 塔 3 段式も設計されている。この方法は、もはや従来の置換漂白とは言い難いが、電力消費量と熱消費量の低減、及びウォッシャーが塔内部に設置されているので、建屋面積は非常にコンパクトにできる利点がある。

5.4 置換漂白法についてのまとめ

以上のように、置換漂白も絶えず新しい技術との交流によって変化してきた。最近の傾向としては、従来の置換漂白装置より投資額あるいは設置面積は増加しているが、反面薬品消費量の減少、あるいは白色度の向上が見られるようになってきた。

ここ 2 年間で建設中のものも含めて、7 基もの装置が発注されたことを考えると、置換漂白は技術的に完成した方法と言えよう。

参 考 文 献

- 1) J. A. Histed : Tappi 59 (3) 75 (1976)
- 2) P. Devoe : 1979 Intn. Pulp Bleaching Conf. (1979)
- 3) B. V. Lierop, N. Liebergott : 1980 TAPPI Pulp- ing Conf. (1980)
- 4) A. Laflamme : 1979 Intn. Pulp Bleaching Conf. (1979)
- 5) P. T. Milne : Pulp & Paper 54 (3) 73 (1980)
- 6) J. Gupty : ibid 54 (10) 103 (1982)
- 7) J. A. Histed : Pulp & Paper Can. 81 (11) T297 (1980)
- 8) J. A. Histed : 1982 Intn. Pulp Bleaching Conf. (1982)
- 9) A. Stonis : Pulp & Paper 54 (5) 98 (1980)

図 22 3 段 (D+C)E O-D の漂白装置

- 10) L. Å. Lindström, S. Nordén : Tappi 64 (6) 91 (1981)
- 11) J. Gullichsen : ibid 59 (11) 106 (1976)
- 12) オッケ・バックルンド : 第 3 回カミヤ・シンポジウム (1984)
- 13) J. Gullichsen : Tappi 64 (6) 69 (1981)
- 14) J. Gullichsen et al : ibid 69 (9) 113 (1981)
- 15) S. Andtbacka : 1984 Stockholm Pulp & Paper Week (1984)
- 16) W. H. Rapson, C. B. Anderson : Tappi 49 (8) 329 (1966)
- 17) J. Gullichsen : ibid 56 (11) 78 (1973)
- 18) Å. Backlund : 第 3 回カミヤ・シンポジウム (1984)
- 19) M. Macleod : Pulp & Paper 56 (10) 61 (1982)
- 20) M. J. Ducey : ibid 57 (11) 53 (1983)
- 21) T. Jenkin, B. Mitchell : 1976 Intn. Pulp Bleaching Conf. (1976)
- 22) K. Yonekura : 1978 Tappi Pulping Conf. (1978)
- 23) V. A. Korelainen et al : 1982 Intn. Pulp Bleaching Conf. (1982)