過酸化水素による高濃度漂白 —機械パルプ・DIP—

株式会社丸石製作所 豊 福 正 道

High Consistency Bleaching by Hydrogen Peroxide

Tadamichi Toyofuku

Maruishi Iron Works Co., Ltd

An expansion ratio of worldwide prouction level of such mechanical pulp as SGW, TMP, CTMP, PGW, etc. is becoming greater. It is for this reason that the technological improvement in high consistency bleaching by hydrogen peroxide has made it possible to achieve econmically a 80% brightness for mechanical pulp, or a 85% brightness (ISO) depending on the type of wood, even though the cost chemicals are taken into consideration, in addition to the growing demand by reason of a shaft to thinner paper and tremendously progressed manufacturing process.

Some sdvantages of high consistency bleaching by hydrogen peroxide are as follows :

- Supply volume of hydrogen peroxide is decreased by 25~50% to achieve a brightness of same level.
- A higher brightness is achievable by supplying a larger volume.
- A less COD can be expected to achieve same level brightness.
- A higher opacity of pulp is achievable.
- A higher production yield can be expected.
- A stabilized production process is available because the stained water cannot get into bleaching system.

はじめに

近年、パルプの生産量の増加のなか SGW, TMP, CTMP, PGW 等機械パルプの生産量の伸率が化学パルプの増加率に比較して非常に高くなっている。

この理由として、機械パルプは化学パルプに比較して歩留が高く価格が安いこと、紙の薄物化の進行による不透明度の高いパルプの需要増加、生産工程の著しい改善が行われているほか、過酸化水素による高濃度漂白の技術的進歩により経済的に機械パルプの白色度を 80%、樹種によっては 85% (ISO) まで薬品コストを考えても可能になったことが一つの大きな理由になっている。

今から述べる過酸化水素高濃度漂白は、オーストリア国アンドリッツ社が技術開発したシステムであり、当社がライセンスを得て機械を生産し、現在国内にも 5 系列が運転され、過酸化水素の原単位、パルプ品質

に良好な結果を得たので、この高濃度漂白について考え方を詳しく述べてみたい。

過酸化水素高濃度漂白のメリット

まず最初に過酸化水素高濃度漂白におけるメリットについて述べてみよう。

従来、過酸化水素漂白は 10~20% 前後のパルプ濃度で漂白を行っているケースが多い。これをパルプ濃度 30% に引き上げて漂白した場合、次のようなメリットが得られる。

- ①同一白色度の場合、過酸化水素添加量は 25~50% 減少する。
- ②添加量を多く加えた場合、最高到達白色度が高い。
- ③同一白色度の場合、COD の発生量が少ない。
- ④不透明度の高いパルプが得られる。
- ⑤歩留が向上する。
- ⑥漂白系内に汚れた水を持ち込まないため工程が安

定する。
等である。

1. 同一白色度の場合、過酸化水素添加量は 25～50%減少する。

図1, 2におけるカーブは漂白濃度を変えた場合、どのように白色度が変わるかをテストしたものである。2つの図から明らかなように、漂白濃度を変えることにより大幅な過酸化水素の節減が可能である。図1のグラフから判断すると、76%の白色度の場合、パルプ濃度が15%と30%濃度では25%の過酸化水素の節減ができる。

図2はDIPのテスト結果であるがDIPの場合、この高濃度漂白前にどの程度過酸化水素漂白を行ったかにより大幅に結果が変わってくる。これは、過酸化水素漂白における白色度の最大上昇率は30～32%が限度であり、未晒からの最初の漂白段階では効率よく白色度は上昇するが、最後の数%の白色度アップには、多量の過酸化水素を消費する特性を有するため、DIPの場合は白色度の上昇率はつかみにくい。しかしグラフ

からも分かるように漂白濃度による白色度の上昇の差は歴然としている。

ここで25～50%と薬品の節約量にバラツキがあるのは、既存の漂白設備が何パーセントで操作されているか、及び使用されている原料によって大幅にメリットが変わることを意味する。

(註) このテストは、1つのサンプルに決められた量の過酸化水素を30%濃度でミキシングし、このサンプルを清水で決められた濃度迄稀釈した後、各々ポリエチレンの袋に入れ65℃のウォーターバスで150分反応させた結果である。

2. 添加量を多く加えた場合、最高到達白色度が 高い

図1でも分かるように、過酸化水素を大量に添加しても白色度の上昇カーブがねてしまい白色度が上がらなくなる。このグラフからみても6%以上に過酸化水素を添加しても殆ど白色度の上昇は期待できない。また、6%の過酸化水素添加レベルで15%と30%の漂白

図1 過酸化水素漂白における濃度の影響

図2 新聞DIP漂白
(過酸化水素添加率と濃度の影響)

濃度差は、7%の白色度の差となっている。実際の操業現場での経験でも、到達最大白色度の差は9%を経験した。

3. 同一白色度の場合、CODの発生量が少ない

図3は漂白パルプ濃度とCOD発生量との関係である。Y軸に白色度のアップ率をとっているが、これは同一白色度の場合、過酸化水素の使用量が減り、これに伴い苛性ソーダの添加量が減少するためCODが減少するものと思われる。図4はカナダ産のTMPでとったデータであるが、この実験によると過酸化水素の添加量には関係なく、トータルアルカリ量と直線的に比例関係であることが分かる。この2つのデータから判断すると、高濃度漂白系内でのCODの発生は苛性ソーダの添加量に比例することが分かる。

4. 不透明度の高いパルプが得られる

機械パルプの特長として化学パルプに比べて不透明度のレベルが高いことがあげられる。この不透明度をできるだけ高いレベルで保たせる漂白法が重要である。過酸化水素漂白の時、過酸化水素の添加量に比例して苛性ソーダを添加しなければならないが、苛性ソーダを多く加えることは、脱リグニンを促進させるので、結果として不透明度を低下させる結果となる。図5は

図3 漂白パルプ濃度とCODの関係

過酸化水素を一定添加量にして苛性ソーダを変化させたときのグラフであるが、不透明度は苛性ソーダの添加と反比例して下がっている。同様に珪酸ソーダを変化させてみたが、不透明度は殆ど変化しなかった。この結果から苛性ソーダの増量が最も不透明度を下げる原因であるといえる。

高濃度漂白の場合、少量の過酸化水素添加量で高い白色度を得ることができるので、結果的に苛性ソーダの添加量が少なくなり、高不透明度を保つことができる。

5. 歩留が向上する

過酸化水素の増加は苛性ソーダの増加になり、この結果、アルカリ蒸解が進み、リグニンが溶出して歩留が下がることになる。この関係は図4を見れば理解で

図4 トータルアルカリとCOD、歩留の関係

図5 苛性ソーダ添加量と不透明度の関係

図 6 珪酸ソーダ添加量と不透明度の関係

表 1 パルプ濃度と持込み水との関係

濃縮機出口濃度 (%)	35.0	30.0	25.0	20.0	15.0	12.0	10.0	8.0	5.0
持ち込み水量 (m ³ /t)	1.86	2.33	3.00	4.00	5.67	7.33	9.00	11.5	19.0
35%を1として倍率	—	1.25	1.61	2.15	3.05	3.94	4.84	6.18	10.0

きよう。従って同一白色度の場合、高濃度漂白法では過酸化水素の添加量が少ないので、その分だけ歩留が向上する。

6. 漂白系内に汚れた水を持ち込まないため工程が安定する

現在考えている高濃度漂白は、漂白系入口の濃度を35%で想定している。このため系内に汚れた水を少量しか持ち込まない(表1参照)。過酸化水素漂白で最も混入しては困る重金属・木材中の樹脂分の混入が最小限になる。

表1から分かるように、現在の過酸化水素漂白工程の平均濃度を12%で考えると、漂白入口濃度35%と比較すると4倍の不純物が用水から混入することになる。高濃度漂白になると、過酸化水素の反応時の漂白液の濃度が高いため、マンガン等過酸化水素を分解する物質の影響を大きく受けやすい。

不純物が少なくなったことは、反応系内での過酸化水素の自己分解を減少させることを意味し、このため、工程が落ち着くと共に白色度もより上昇する。また、反応系の濃度が高いということは、過酸化水素と反応物質との接触距離が短いことになり、これにより効率よく白色度を上げることができる。

高濃度漂白の操業条件

漂白について基本的な操業条件は、濃度に関係なく同じと考えられるが、高濃度漂白の場合、シビヤーに

諸条件を管理する必要がある。考えられるパラメーターとして次のような点である。

- ①苛性ソーダ
- ②珪酸ソーダ
- ③DTPA
- ④反応時間
- ⑤温度

1. 苛性ソーダ

過酸化水素漂白の薬品中で最も重要な役目をする。苛性ソーダを多く加えることにより、過酸化水素の分解反応が加速される。従って、苛性ソーダをどのレベルに保つかが大切な点になる。苛性ソーダを多く加えることは、反応速度が早くなる一方、過酸化水素の分解も平行して起こる。従って、この限界を見極める必要がある。残過酸化水素が無くなって苛性ソーダのみ残るとパルプが黄色化する。また、前の項でも述べたように、苛性ソーダ添加量とCODの発生量は密接な関係にあり、また不透明度・歩留も下がるので過剰な苛性ソーダの添加はマイナス面が大きい。

図7を見ても分かるように苛性ソーダ添加率と白色度の関係は一般的に2次元の放物線を描く。このグラフはパルプの種類・原木樹種の違いなど、いろいろな変動要因で各々異なるカーブになる。従ってそのプロセスによってテストを行い、苛性ソーダの添加率を決定しなければならない。

図 7 苛性ソーダ最適添加量

2. 珪酸ソーダ

珪酸ソーダの主な役割は、過酸化水素の安定度を増すことである。過酸化水素に対しての珪酸ソーダの比率を変えていった場合、図8のようなカーブになる。過酸化水素に対する添加量が少ない時は白色度の上がりは少なく、ピークを超えた後は徐々に低下する。極端ではないが苛性ソーダと同じような挙動をする。この珪酸ソーダの中には約11%の苛性ソーダを含んでおり、これも苛性ソーダとして評価する必要がある。

珪酸ソーダが少ない場合、過酸化水素の分解反応が起こって、このようなカーブになるものと思われる。しかし珪酸ソーダを多く入れた場合、機械・パイピングにスケーリングの発生の問題・抄紙機における用具汚れの問題が発生する。この面から考えた場合、珪酸ソーダはあまり好ましいものではない。色々代替の薬品をテストしてみたが白色度の上がり、コスト面から考えて珪酸ソーダに変わるべき薬品は現在のところ見当らない。

3. イオン封鎖剤

高濃度漂白になった場合、従来の中濃度以下の漂白よりシビヤーに考えなければならないことは、マンガン・鉄・銅等の重金属の影響である。

これら重金属のうち、最も過酸化水素を分解させる

図 8 珪酸ソーダ最適添加量

表 2 重金属の洗浄除去効果

サンプル No.	処理濃度 %	Mn ppm	Fe ppm	Cu ppm
1	20.9	91	22	5.7
2	37.8	87	20	5.7
3	31.8	22	20	5.7

註：—

サンプル 1 ダブルワイヤープレス後

サンプル 2 サンプル 1 のパルプを37.8%まで濃縮

サンプル 3 DTPA 添加後攪拌し31.8%まで濃縮

図 9 DTPA 添加率と白色度の関係

ものはマンガンで、次に鉄、銅と続く。マンガンは比較的洗浄で排出することができる。これらの問題を解決するためDTPAを使用する。DTPAの効果については表2に示す。

サンプル3がDTPAの効果を示すものである。鉄、銅の量は減少しないが、マンガンについては抜群のマスキング効果がでている。

前項で述べたように、珪酸ソーダを添加するとスケーリングの問題があるがDTPAにより多少は解消する。DTPAは漂白工程で酸化反応をする。また、イオン封鎖剤で成分の1部に燐を含んでいるものがあり、排水処理プラントで問題を起こすことがあるので注意する必要がある。

特に高濃度漂白の場合、添加する薬品の濃度、反応時のパルプ濃度が高いことにより重金属・樹脂等の不純物による過酸化水素の自己分解がおこる可能性が高いので、工程の汚れについては細心の注意を払わないと良い結果が得られない場合がある。

4. 反応時間

過酸化水素漂白における反応時間については、一概にはいえないが、一般的には120～150分の範囲で十分と考えられる。漂白薬品を添加して10～15分後には、全体の60～80%の過酸化水素が反応してしまう。その後は徐々に反応が進むが最終点は、苛性ソーダの添加

図 10 苛性ソーダ添加量と反応時間

率により大幅に変わる。

図 10 の中で苛性ソーダ 1.65% と 2.15% の 2 水準があるが、前者は 100 分後でも白色度は上昇しているにもかかわらず、後者の場合、白色度のピークは過酸化水素添加後 40 分にあり、その後は逆に白色度の低下をきたしている。前者の場合、まだ過酸化水素が残っており漂白反応が進行していることを示しているが、後者の場合、残過酸化水素が無くなり苛性ソーダのみが残ってリグニンと反応して白色度を低下させているものと考えられる。

図 11 は過酸化水素のレベルに対して苛性ソーダの添加レベルを下げた場合の反応時間と白色度上昇との関係である。このケースの場合、反応を開始してから 600 分後でも白色度の上昇がみられる。

以上の性質を考えて操作をすれば、色々な特性のパルプを得ることができるものと思われる。

5. 温 度

タワー内の温度と反応速度について考えると、図 12 のような関係になる。このグラフから見ると 60°C で 90 分、90°C で 35 分が適切な時間になっているが、安全サイドをみて 120～150 分を考えている。白色度の上がりの点から考えると、反応温度を 90°C 迄上げると白色度は 60°C に比較して数%低くなった。これは反応温度の上昇により過酸化水素の自己分解反応が激しくなった

図 12 反応温度と最適時間の関係

図 13 反応温度と白色度の関係

結果によるものと考えられる。温度と過酸化水素の安定性を考えた場合、10°C 温度が上がると 2.2 倍の分解速度となる。従って 40°C の温度上昇により 23.4 倍の分解速度となる。

温度を上げる場合、特に注意しなければならないことは、反応系内に過酸化水素の分解を促進させる重金属、特にマンガンの混入については十分留意する必要がある。温度を上げる場合は、DTPA によるマンガンの排出が最も重要になる。

過酸化水素が分解した場合、反応熱がでることは一般に知られている。

図 11 反応時間と白色度の関係

1 モルあたり 100 kcal の発熱があるのでこの影響がでてくる。図 14 に示した温度上昇グラフは 5% の過酸化水素を添加した場合のものである。この場合、15°C の温度上昇を記録している。従来のように低濃度の場合

図 14 反応時間と温度上昇の関係

合はあまり影響は無いが、30%以上で過酸化水素の添加量が多い場合は温度上昇は無視できない。従ってタワー内の温度を決定する時は、パルプ濃度・過酸化水素の添加量から、タワー内の温度がどの位になるか事前に検討しておく必要がある。

6. その他

今まで述べてきた以外に、高濃度漂白に影響を及ぼす要因として、チップ中に混入しているバーク混入量、及び木材の新鮮度がある。特にバークは白色度の上昇に大きな影響を与える。バークが1%混入すると白色度はバーク0%の時に比べて2%位低くなる。またCTMPの場合、洗浄の問題がある。図15は洗浄度を変えた場合の白色度の上昇カーブである。亜硫酸ソーダの添加量が多くなり、蒸解度が進んだ時には、特に洗浄工程を検討する必要がある。

図 15 洗浄効果の白色度に及ぼす影響
(過酸化水素添加量一定)

図 16 過酸化水素添加量と裂断長の関係
60 g/m² sheet, 120 min

過酸化水素高濃度漂白でのパルプ特性は、主に苛性ソーダの添加量によって変わってくる。これは前にも述べた 65℃ での苛性ソーダ蒸解と考えれば理解できる。

図 16 から分かるように最初の過酸化水素 1.5% までは裂断長が下がってくるがそれ以降は上昇してくる。比破裂度においても比引裂き強度においても同じような傾向を持っている。最初のパルプ強度の低下は、パルプ中の微細繊維が苛性ソーダと反応して無くなるためと言われているが詳細は分からない。2% 以上の過酸化水素の添加ではすべての強度がアップしている。これは苛性ソーダによるアルカリ蒸解が進んだ結果、パルプ中のリグニンが溶出し、より化学パルプに近ずいた結果と考えられる。

高濃度漂白におけるパルプ強度に与える影響を纏めると、

裂断長：

- ・ 苛性ソーダの添加量が少ないと下がる。
- ・ 反応温度を上げると下がる。

比破裂：

- ・ 裂断長と同じような傾向を示す。

引裂き強さ：

- ・ 漂白反応による影響は少ない。

つ か：

- ・ 苛性ソーダの高添加により下がる。

高濃度漂白の機械装置

高濃度漂白のメリット・基本条件とそれに伴う現象について述べてきたが、この章では機械の構成とその

図 17 高濃度漂白基本フローシート

考え方を述べる。

高濃度漂白の基本的なフローシートを図 17 に示す。

主な機械は

- ①ダブルワイヤープレス
- ②ケミカルミキサー
- ③高濃度タワー排出装置

である。

1. ダブルワイヤープレス

ダブルワイヤープレスは図 18 に断面図を示すように、機械の長さが約 7 m で、上下にワイヤーを装備した濃縮機である。ここで 5% の濃度から 35% まで濃縮する。この濃縮機の選定で最も大事なことは、ダブル

図 18 ダブルワイヤープレス断面図

ワイヤープレスの出口濃度は、高めで安定させなければならないことである。操業の目標として $35 \pm 1\%$ を目標にしている。ここで濃度が変動すると、同一過酸化水素添加でも濃度が白色度に与える効果により、結果として白色度のバラツキとして現われてくる。従って、この濃度のバラツキには細心の神経を使う必要がある。

ダブルワイヤープレスの特長を述べれば

- ・フリーネス・パルプ濃度・温度が多少変動しても濃縮機の出口の濃度は変動しない。
- ・排水中の繊維ロスが少ない。
- ・機械内にカンチレバーを有しワイヤー替えが簡単である。
- ・バキュームを使用しないため消費動力が小さい。
- ・耐酸鋼でできている。
- ・工程温度が高い場合機械内にフードを装備できる。
- ・必要により洗浄装置が設置できる。

ダブルワイヤープレスに最も要求される要素としては、出口濃度が変動しないことである。フリーネスと生産量の関係を図 19 に示す。ダブルワイヤープレス出口濃度を 35% に保ちながらフリーネス 200 cc CSF 迄は殆ど生産量は変わらない。実績としてフリーネス 30 cc CSF の機械パルプで 35% の濃度で運転されている。パルプの温度も重要な要因であるが図 20 のような挙動をする。pH についても生産量に影響があるが無視できる程度である。このように変動要因に対して鈍感な理由として考えられることは、濾過面積が大きいこと、搾水時間が長いことがあげられる。次に排水中の

図 19 フリーネスに依るダブルワイヤープレスの能力の変化

図 20 温度の変化によるダブルワイヤープレスの能力

繊維ロスであるが、フリーネスの如何を問わず 450 ~ 700 ppm を保てる。使用しているワイヤーは 15 メッシュであるが、パルプのマットを通して搾水するので、このような数値になるものと思われる。ワイヤーの寿命は 6 月位、ワイヤー替えは、段取り時間を含めて約 2 時間である。ダブルワイヤープレスは、基本的にはワイヤーの間で濃縮するので真空装置を使用しない。このため真空ポンプを使用して濃縮する機械よりも消費動力費が少ないのが特長である。

この機械はステンレス鋼でできており、pH に対して安定しているので機械のメンテナンスは問題ない。漂白の温度は比較的高く 65 ~ 75°C の範囲が多い。この温度で操業すると蒸気等の発生で作業環境が阻害されるが、機械内にフードを持っているのでファンで排気することにより良い作業環境が保たれる。亜硫酸ソーダで蒸解された CTMP の場合にはウォッシングゾーンを設置すると漂白効果が大幅に上がる。図 18 のように S ゾーンに洗浄装置を設置すれば、洗浄装置なしに比べ数%の白色度アップが期待できる。

2. ケミカルミキサー

ケミカルミキサーに求められる基本的な条件として

- ・パルプと漂白薬品の理想的な混合。
 - ・ミキサー入口、出口パルプの品質特性に変化が無い。
 - ・電力消費が少ない。
 - ・生産量に合わせた操業が可能。
- などがある。

35% 以上の濃度でパルプと薬品を理想的に混合することは、大変困難である。最も注意を払わなければならない点は、処理するパルプ量を一定量流すことである。一度、不均一に混合したら後での再ミキシングは殆ど不可能である。不均一に混合された場合、部分的な白色度のバラツキにより高い白色度は得られない。

ケミカルミキサー

図 21 ケミカルミキサー断面図

図 22 ミキサー前後の繊維長分布の変化
60/40%TMP/GWD SPRUCE & POPLAR

このミキサーは25～50%の濃度の範囲であれば問題なく理想的な混合ができる。1,800 rpm の高速でローターが回転し、ミキシング時、大量の空気を巻き込み、機械的な攪拌と空気による分散の2つの作用で薬品とパルプを均一に混合する機構になっている。

動力はパルプ t 当たり 1 kW であるが、実際の電気消費量は 15～16 kWh/t である。高速でミキシングするので、ミキシング後パルプの性質が変わるのではないかと考えられるが、カヤニーの繊維分布試験機で測定した結果、及び表 3 のパルプ強度結果からも殆ど変化してないことが分かった (図 22 参照)。

3. 高濃度タワー排出装置

このシステムに採用している高濃度タワーは、従来のタワーと異なりタワー底部で稀釈水を混合していない。従ってタワーの上部と底部の濃度は同一である。底部で稀釈した場合、レベルの管理が難しく、このため反応時間の管理ができないし、また温度・濃度の管

高濃度タワーボトム

表 3 ミキサー前後パルプ強度

		入 口	出 口
フ リ ー ネ ス	(cc CSF)	33	32
坪 量	(g/m ²)	97.8	97.5
厚 さ	(mm)	0.222	0.218
密 度	(g/cm ³)	0.441	0.447
比破裂強さ		2.46	2.36
裂 断 長	(km)	3.93	3.97
伸 び	(%)	2.4	2.5
比引裂き強さ		43.0	44.8
白 色 度	(%)	59.4	58.7
不 透 明 度	(%)	97.5	97.7
透 気 度	(秒)	162	183
吸 油 度	(秒)	56	51
吸 水 度	(秒)	44	46
内部結合強さ	(kgf-cm)	2.63	2.47
色 合 い	L	84.7	84.1
	a	-0.1	±0.0
	b	+11.0	+11.0
ドレネージ	1.2 g	105.40	107.54
	2.0 g	223.68	230.50
篩 分 (%)	24 m/s on	5.2	4.9
	42 m/s on	11.3	11.6
	82 m/s on	19.0	18.6
	150 m/s on	13.9	14.0
	150 m/s pass	50.6	50.9

西ドイツ Maxau 工場実作業時のデータ

理ができなくなる。タワーからの原料の引き出しは、タワー下のスクリーコンベヤーで排出するので、量を正確にコントロールできるため、後工程の濃度管理が大変楽になる。

実作業に就いて

現在日本国内に於いて 5 系列のプラントが稼働しているが、これらの運転実績を総合して見ると、ダブルワイヤープレスに供給されるパルプの濃度は 5%±0.3%で、フリーネスは 50~80 cc CSF である。ダブル

ワイヤープレスのフローボックスの運転中の圧力は 0.15~0.2 kg/m² である。使用しているワイヤーのメッシュは 15 メッシュで、運転速度は 25~30 m/分である。ダブルワイヤープレスの出口のシートは 2,000 g/m² にコントロールされ、プレスの出口濃度は 34~36%に維持されている。プレス出口では特殊設計のスパイクロールでシートは 5~6 mm の大きさに破碎される。破碎された原料は流量を一定にしながらケミカルミキサーへ送る。ここでは 50~80 g/l に調整された漂白液をケミカルミキサーで混入する。混入時の温度は 60~65°C にコントロールすべきである。混合されたパルプは直接タワーへ吹き込むか、スクリーコンベヤーでタワーへ送り込む。タワー内で 100~150 分間反応させた後、下部のスクレーパーで一定量づつ排出する。排出されたパルプは、アルカリによる色戻りを防止するため、稀釈後速やかに硫酸水、または亜硫酸水で中和する必要がある。中和後は 2 日位の貯蔵では色戻りはしない。

残過酸化水素の有効利用に就いて

過酸化水素漂白で高白色度を求める場合、過酸化水

図 23 白色度アップと残過酸化水素の関係

図 24 過酸化水素漂白におけるドライビングホース

素の添加率が多くなり残過酸化水素は急激に増加する。図23は白色度と残過酸化水素の関係を示すグラフである。図24はYugoslaviaの15回DITPで発表されたデータである。漂白の終点における白色度アップのDriving Forceは、主に過酸化水素の残量によって左右されることがこのグラフから分かる。図23は、白色度アップが14~16%までは残過酸化水素はあまり無いが、それ以降は急速に増加することを示している。

漂白タワーのボトムに残っている残過酸化水素は新しい過酸化水素と同一の漂白効果があることが確認されている。従って高濃度漂白タワーの出口でパルプの洗浄を行い、この廃液中の有効過酸化水素を利用する2段漂白が考えられる。これが図25の高濃度2段漂白法である。

ここでは高濃度タワー後のダブルワイヤープレスで清水を加えて残過酸化水素をウォッシュアウトし、この濾液を用いて高濃度漂白前に16%位の中濃度漂白

を行っている。この方法により過酸化水素の使用量を節減することができる。1段目の中濃度漂白の濃度はダブルワイヤープレスに加える水の量により変わるが15~18%の範囲である。過酸化水素はこの段での白色度アップが12~13%になるように添加量をコントロールする。図26はカナダ・ファイブレコ社の実績でグラフの×印が濾液を利用しての2段漂白のデータである。

この資料から見ると濾液を使用した場合、白色度80%のレベルで約10 KG/Tの過酸化水素の減少が図られており、白色度を20%以上上げる時は2段漂白の方がメリットがあると考えられる。

高濃度漂白のこれからの問題

高濃度漂白についての理論的なことは前から分かっていたが、実際に稼働し始めてからの時間はあまり経っていない。今後、次の様な研究テーマが考えられ

図25 残過酸化水素利用の2段漂白

図26 残過酸化水素をリサイクルした時の操業データ

図 27 30%以上の過酸化水素高濃度漂白

る。

30%以上の高濃度漂白

漂白濃度を30%以上にあげて漂白した場合、実機のデータからも同一過酸化水素添加量で、今まで述べた以上の高白色度が得られるものと考えられる。

図27に示すごとく漂白濃度を10%アップすることにより2~3%高い白色度を得ることができるものと考えられる。この条件を満足させるには次の点をクリヤーにする必要がある。

- ①簡単な方法でパルプ濃度を40%以上の高濃度に濃縮する技術。
- ②35%以上の濃度で完全にパルプと薬品を混合する技術。

③35%以上の濃度でミキシングした時、パルプの性質が変わらないこと。

等であるが、②、③の項については、現在のミキサーを用いることで支障はない。

珪酸ソーダ・DTPA に代わる安定剤

現在、過酸化水素の安定剤として珪酸ソーダが一般的に使われているが、漂白工程内のスケールの問題、抄紙工程での用具の汚れの問題などマイナス面も多い。高濃度になればなる程、過酸化水素の安定性が問題になるので、特にこの代替薬品の開発が望まれる。またDTPAについても、カルシウムの存在下ではマンガンのマスキングが不可能になる。今後、炭酸カルシウムの使用増が考えられ、用水節約の点から白水のクローズド化が進んでこよう。白水の使用に色々な制約がでてくる。カルシウムイオンに影響を受けないマンガン等をマスキングができる薬品の開発が望まれる所である。

1980年に高濃度漂白システムが開発されてから10年を迎えるが、1988、1989年と多くの会社がこのシステムの採用に踏み切った(28ライン)。

まだ未完成の点も多々あるとは考えられるが、今後も諸欠点を改善し、理想的なシステムに一步でも近づけたいと思う。