新ポリサルファイドプロセスの操業経験

三菱製紙(株)白河工場 原 普 一

The Mill Experience of New Polysulfide Process

Shin-ichi Hara

Shirakawa Mill, Mitsubishi Paper Mills Ltd.

An improved process for the preparation of polysulfide cooking liquor has been developed by Mitsubishi Paper Mills Ltd. and Chiyoda Corporation. This process has been successfully operated since July, nineteen-eighty-seven at the Shirakawa Mill and since April, nineteen-ninety at the Hachinohe Mill.

Polysulfide pulping gives more pulp yield and reduces the load on the recovery boiler with little change in pulp quality.

1. はじめに

三菱製紙(株)と千代田化工建設(株)によって開発された新しいポリサルファイド蒸解プロセスは、表1に示されるような経緯でプロトタイプの第1号機が1987年7月に三菱製紙(株)白河工場に¹⁾、第2号機が1990年4月に同八戸工場に導入され今日まで順調に稼働している(写真1)。

本プロセスは、白液の酸化触媒として特殊な粒状活性炭を用いること、及び新しく開発した高効率の白液ろ過器を備えていることを特徴としており、パルプ品質に影響を与えることなくパルプ収率の向上が得られており、また、それによって回収ボイラーの負荷が軽減されてパルプの増産が可能になる等の期待された効果が得られた。

本報では本プロセスを八戸工場に導入するまでの経

緯と操業経験について報告する。

2. 白河工場の操業状況

白河工場のプロセスは稼働以来約4年を経過しているが、現在まで順調に運転されており、ポリサルファイド蒸解としての効果が得られている。操業状況の概要をまとめると次のようになる。

- (1) 白液ろ過器のろ過効率は入口の白液液中SS分30~50 ppmに対し、出口は5 ppm以下と安定している。ろ過効率はポリサルファイドの生成量や触媒の寿命に影響を及ぼすが、この効率は

表1 ポリサルファイドプロセスの
八戸工場導入までの経緯

経 緯	年 月
ラボスケール実験	1984年 4月
パイロットプラント実験	1985年 10月
白 河 工 場 操 業	1987年 7月
八 戸 工 場 操 業	1990年 4月

写真1 八戸工場のポリサルファイド製造プラント (右:ろ過器 左:反応器)

十分に満足しうるものである。

- (2) 反応器の酸化効率に硫化度 30%において、ポリサルファイドの生成量は 6.0~6.5 g/l asS である。これはポリサルファイド蒸解を効率的に行うに十分な効率である。触媒の再生のための酸洗浄は約 3 ヶ月に 1 回の頻度であるが、触媒の更新時期近くになると約 1~2 ヶ月の頻度になった。触媒の更新は稼働後約 3 年で実施した。
- (3) 本システムの経済効果をなすパルプ収率の向上は約 1%と推定されるが、これはチップ使用量とパルプ生産量のバランス、回収ボイラーの操業状況、木釜での吊り下げカプセルテスト、パルプの化学分析及び黒液の組成分析等の操業状況や各種テストによって定量的にも定性的にも確認されている。
- (4) このパルプ収率の向上によって発熱量の低下や有機分の低下など黒液特性に変化が見られ、回収ボイラーの負荷が軽減してパルプの増産が達成された。
- (5) 蒸解工程でのアルカリ使用量は、白液酸化による有効アルカリ濃度の増加によって約 4%減少した。
- (6) 漂白性には変化が見られない。またパルプ品質も従来のクラフト法で得られたものに比較して差は認められない。

3. 八戸工場に導入するための フィジビリティスタディ

上記、白河工場の操業経験を基に八戸工場に本プロセスを導入するにあたり検討した項目は次のとおりである。

3.1 経済性の推定

白河工場でのパルプ収率の向上及びその他の実績から、本プロセスを八戸工場に導入した場合の経済性を推定した。パルプ収率の向上は 1%を前提条件に設備費及び八戸工場の諸条件を基に算出した結果、十分に採算性があることが判明した。

3.2 パルプ品質及び工程に与える影響

パルプ品質に影響がなく、また各工程に与える影響については、パルプ収率の向上による回収ボイラーの負荷減や蒸解アルカリ使用減による苛性化工程の負荷減など好影響はあるものの、マイナス要因はないことから、導入に際し障害になるものはないことが判明した。

3.3 設備の改良

白河工場の操業経験から設備面で改良を必要とする個所が分かり、導入に対しては次の点を考慮した。

- ・反応器の材質の選定
- ・計装設備の充実

上記の確認事項を経て本システムが八戸工場に導入された。

4. 八戸工場の操業経験

4.1 設備の運転状況

設備のフローを図 1 に示す。白液ろ過器はポリサルファイドの生成量や触媒寿命から重要な設備である。ろ過器は本プロセスのために開発したもので、アンスラサイトをろ材として水力学的にろ材の浮上を防止することを特徴とした高効率のアップフロー型である。図 2 はろ過器入口、出口の白液中の SS 分の推移を示しているが、ろ液は 5 ppm 以下で安定しており、触媒の性能を十分に発揮させる効率が得られている。このろ過効率は白河工場と同等である。ろ過器は逆洗を

図 1 八戸工場のポリサルファイドプロセスフロー

必要とするが、その頻度は24時間に1回となっている。ろ材の酸洗は白河工場の経験では約1年に1回程度を必要とするが、八戸工場でも約1年後に実施した。

図2 白液ろ過器の運転実績

表2 酸化反応器の運転条件

白液処理量	m ³ /hr	120~180
空気/液比	Nm ³ /m ³	45
圧力損失	kg/cm ²	0.05~0.60
温度 入	℃	85~92
出	℃	88~97
酸化率	%	50~60
ポリサルファイド得率%		35~42

表3 白液酸化による薬液組成の変化例

		白液	酸化白液 (オレンジ液)
NaOH	g/l as Na ₂ O	73	88
Na ₂ S	g/l as Na ₂ O	35	16
Na ₂ CO ₃	g/l as Na ₂ O	21	24
全アルカリ	g/l as Na ₂ O	129	128
活性アルカリ	g/l as Na ₂ O	108	104
有効アルカリ	g/l as Na ₂ O	91	96
硫化度	%	32	—
Poly-S	g/l as S	—	5.9

ろ材の更新はまだ必要としていない。

表2は酸化反応器の運転条件を、表3には白液酸化前後の薬液組成を示した。ポリサルファイド濃度は硫化度32%で5.5~6.0 g/l as Sであるが、これはポリサルファイドのチップ絶乾重量当たりの添加率として約0.9%であり、白河工場の操業から把握されているポリサルファイド濃度とパルプ収率向上の関係から見て十分な添加率である²⁾。

触媒の酸洗頻度は約3ヶ月に1回であり白河工場と同頻度である。これは白液ろ過器出口のSS分が白河工場と差がないことによる。運転後1年以上が経過しているが酸洗によって触媒の活性度は回復しており、したがって、まだ触媒の更新は実施していない。白河工場の実績から見て触媒の寿命は3年以上と考える。

4.2 蒸解工程

八戸工場は蒸解設備としてカミヤ連釜を備えているが、蒸解条件を表4に示す。クラフト蒸解からポリサルファイド蒸解に移行後も蒸解条件の変更はなく同一の未晒カップ一価が得られている。表3で示したように本プロセスでは白液が酸化されることで有効アルカリ濃度が増加する。従って白液酸化前の活性アルカリをベースとしたアルカリ原単位は図3に見られるように減少している。この減少分は有効アルカリの増加分にほぼ相当する。この結果は白河工場と一致している。

4.3 漂白工程

八戸工場の漂白シーケンスは酸素漂白後C/D-E-H-Dである。ポリサルファイド蒸解に移行後も酸素漂白段の脱リグニン度及び後漂白段の晒薬品使用量に変化は見られない。これらの結果からクラフト蒸解とポリ

表4 蒸解条件

釜容積	m ³	1,002
使用チップ	国産L, タスマニアユーカリ チリユーカリ, チリ天然木	
処理量	ADton/D	1,030
カップ一価		18

図3 ポリサルファイド蒸解によるアルカリ使用量の変化

図4 ポリサルファイド蒸解による回収ボイラー蒸気発生量の変化

サルファイド蒸解パルプの漂白性は同等と考えられる。

4.4 回収工程

図4はパルプ当たりの蒸気の発生量の推移を示したものである。本プロセス導入後、蒸気発生量の減少が認められる。これはパルプ収率の向上による黒液中の有機固形分量の減少に起因している。これにより回収ボイラーの負荷が軽減されパルプの増産が可能となった。表5はクラフト蒸解とポリサルファイド蒸解の黒液組成を比較したものである。ポリサルファイドによって発熱量の低下や有機分の低下などパルプ収率の

表5 黒液特性の比較

	クラフト法	ポリサルファイド法
発熱量 cal/g	3,463	3,382
有機分 %固形分	54.9	53.5
粘度 (濃度 70%)cP	820	755

向上に起因する黒液特性の変化が認められる。これらの変化が回収ボイラーでの蒸気発生量減少の要因となっている。

苛性化工程における本プロセス導入の影響としてはキルンの負荷が減少したことに見られる。前述したように本システム導入後、木釜でのアルカリ使用量が減少している。したがってキルンでの重油原単位の減少効果が認められている。

4.5 パルプ品質

図5は漂白後のパルプ品質の推移を示したものである。本システム導入前後では有意差は見られない。この結果は白河工場と一致している。白河工場では酸化白液中の Na_2S 濃度が約 10 g/l 以下になると未晒パルプ粘度が低下することが確認されている。八戸工場の白液硫化度は白河工場より高いため、酸化白液中の Na_2S 濃度が 10 g/l 以下になることはない。したがって本プロセス導入後も未晒粘度の低下は認められない。

図5 パルプ品質の比較 (クラフト対ポリサルファイド)

製造されたパルプは全量八戸工場の抄紙工程で使用されているが、本プロセス導入後で抄紙工程での操作性に影響は認められておらず、また紙製品の品質も従来品との差は認められていない。

4.6 パルプ収率の向上

工場スケールでのパルプ収率の向上を正確に定量化することは一般に困難である。八戸工場は外国材も含め多種類のチップを使用していてチップによって収率が異なること、及び製造されたパルプは全量直送されてパルプ生産量の把握が難しいこと等のため特に困難であろうと予想していた。しかし、実際に1ヶ月毎に合計したチップ使用量とパルプ生産量（抄紙工程でのパルプ使用量）の関係から算出したパルプ収率の推移を本プロセス導入前後で比較してみると、図6に見られるようにパルプ収率が導入後で向上していることが確認できる。

その他の諸挙動からも間接的にパルプ収率が向上していることが確認されている。その一つは回収ボイラーの蒸気発生量の推移から確認できる。図4に示したように本プロセス導入後、蒸気発生量が減少しているが、これはパルプ収率の増加による黒液の有機固形分量の減少を意味している。有機固形分の減少による黒液特性の変化は表5に示している。図4の推移は長期に渡っているため、その間のチップ配合率の変化やその他操業条件の影響も受けている。しかし、本プロセス稼働後、酸化反応器の酸洗等による設備の短期の休転時にも回収ボイラーでの蒸気発生量の増加が顕著に認められている。したがって、蒸気発生量の減少から見てもパルプ収率の向上は確実と考える。表6はクラフト蒸解とポリサルファイド蒸解のパルプの糖組成を示したものである。ポリサルファイド蒸解パルプはキシランの含有量が増加しておりパルプ収率が向上していることを示唆している。

以上の諸挙動から本プロセス導入によってパルプ収率が向上していることに疑いの余地はない。現在のところ

パルプ収率向上量を正確に把握するまでには至っていないが、図6の結果やラボスケール実験による追試及び白河工場の結果等から総合的に判断すると収率向上量は約1%と推定される。

なお、八戸工場では10年以上前から対チップ0.025%のSAQ添加蒸解を行っている。ポリサルファイド蒸解とSAQ添加のパルプ収率向上に対する相乗効果が過去報告されているが³⁻⁴⁾、現在までの八戸工場の結果では、まだそれを判断するだけの十分なデータが得られていない。今後の調査項目としたい。一方、白河工場の操業における吊り下げカプセルテストの結果では、表7に示すようにSAQの高添加率時に相乗効果が認められている。

4.7 その他の操業状況

白液酸化による薬液中の Na_2S 濃度の低下によって臭気物質発生量の低下が期待できる。現在のところ官能的にはその傾向が若干認められているものの定量的な把握はできていない。腐食の問題に関しては現在ま

表6 パルプ中の糖組成の比較

糖組成	クラフト パルプ	ポリサルファイド パルプ
グルカン	71.8	70.4
キシラン	22.3	23.8
グルコマンナン	3.7	3.6
アラビナン+ガラクトン	2.2	2.2
合 計	100	100

表7 ポリサルファイドとSAQの相乗効果

	SAQ 添加率%on chip		
	0	0.025	0.050
クラフト蒸解	control	+0.8	+1.0
ポリサルファイド蒸解	+1.0	+1.8	+2.4

図6 ポリサルファイド蒸解によるパルプ収率の変化

で影響は出ていない。

4.8 プロセス導入による経済性の評価

本プロセス導入の経済効果をなすパルプ収率の向上量を1%として、これにチップ費用の削減と回収ボイラーの負荷減によるパルプの増産の効果及び設備費とランニングコスト等から採算性を算出した結果、当初の計画通りの効果が得られていることが分かった。

5. 結 論

- (1) 新しいポリサルファイド蒸解プロセスは三菱製紙(株)白河工場での操業を経て、同八戸工場に導入され順調に稼働している。
- (2) 本システムによって約1%のパルプ収率の向上が得られた。
- (3) その他、本システムの導入によって得られた効果は、収率向上に伴う回収ボイラーの負荷の軽

減と、木釜でのアルカリ使用量の減少に伴う苛性化工程の負荷の軽減であり、パルプの増産が可能となった。

- (4) パルプ品質への影響は認められない。
- (5) 本システムの導入による経済性の評価では十分に採算性があることが分かった。

引用文献

- 1) Hara, S. and Ono, T.; Japan Tappi Journal 58 (1): 30~36
- 2) Nakamura, M. and Ono, T.; TAPPI Pulping Conference Preprint, (1988)
- 3) Green, R. P. and Smith, G. C.; TAPPI Pulping Conference Preprint, (1983)
- 4) Yamaguchi, A.; TAPPI Pulping Conference Preprint, (1983)