最近の製紙産業へのオゾンの利用について

クロリンエンジニアズ株式会社 富家 和男, 豊田 公義

Current Ozone Application for Pulp & Paper Industries

Kazuo Tomiie and Kimiyoshi Toyoda
Chlorine Engineers Co., Ltd.

1. ま え が き

弊社はソーダ工業での塩素、苛性ソーダ製造プラントの分野で60%近い市場占有率を有し、水銀法から隔膜法、イオン交換膜法への転換に大きく寄与してきた。

一方、塩素の需要は一部規制の問題もあり今後減少することが予想されている。代替酸化剤としてのオゾン発生技術に関し種々検討し、世界で最も進歩した技術と多大の実績を有するAsea Brown Boveri社/スイス(ABB)より1989年にオゾン発生プラント及びそのアプリケーションに関する技術を導入し、三井オゾン発生装置のブランドで国産化、販売を開始した。その後1991年にABB社のオゾン部門はオゾニアスイス社として独立している。

弊社は塩素・苛性ソーダ製造プラントの技術を生かして、ABB社より導入したオゾンプラントの国産化を確立し上水用、下水用、化学工業用に採用頂くよう努力している。

オゾンの利用については欧州が先行しており、日本もこれから浄水場で採用され、更にパルプの漂白にも採用されることが期待されている。

オゾンの発生は古い技術であり、従来のオゾンナイザーは技術的にも工業規模で使用するには問題が多く、コストが高いとか故障しやすいとか種々指摘されていた。しかしこの10年間に大幅に技術改良がすすみ、従来指摘されていた問題点は殆ど解決されたと判断している。

ここではオゾンのパルプ漂白への技術開発動向と最新のオゾン発生技術についてその概要を紹介する。

2. 最新のオゾン発生技術

オゾン発生装置それ自体は古い技術で図1に示す様に円筒多管構造(シェルアンドチューブ型熱交換器に類似した構造)を有する装置の中でいわゆる無声放電方式で比較的簡単に発生させることは出来るが、大型化して工業規模に使用するには、発生コストが高いと

か、故障しやすいのでメンテナンス費用がかかるなどの問題があった。

しかしこの10年間に次の様な大幅な技術改善が行われ、大規模実用化が可能となった。

- ① インバータ電源の開発と適用により大幅な性能向上と大型化が可能となった(図2)。従来の50/60 Hzの低周波を用いていた電源から中周波の600~1,000 Hzにすることで大幅な性能向上を実現した。例えば中周波数600 Hz, 9 kV で得られるオゾン収量 $0.13 \text{ kg/h} \cdot \text{m}^2$ は商用周波数50 Hzでは電圧を50 kV に印加しないと同一オゾン収量に到達しないし、50 kV もの高電圧をかけるとガラスの破損率が非常に高く実用的でない。従来50 Hzでは最大14 kV でオゾン収率は $0.03 \text{ kg/h} \cdot \text{m}^2$ にすぎず大型化は難しかった。
- ② 高圧放電管として中周波(600~1,000 Hz)に適した誘電率を有する材質(特殊なガラス)を選択

無声放電 (Silent Electrical Discharge)

図1 オゾン発生装置

した。この材質は耐酸、耐熱性に秀れていることもオゾン発生器の重要なファクターである。

- ③ 更に放電電密を高くすることができるため設備が小型となり設備費が大幅に低減した。従来の設備費の1/2以下になったと推定される。
- ④ 従来、空気を用いて低濃度(1~3 wt%)のオゾンしか発生できなかったが、酸素により数倍の高濃度オゾン(6~10 wt%)を発生できるようになり、物質移動速度論上の問題が改善されパルプ漂白用としての実用性が確実となった。
- ⑤ 浄水場向けなど大型のオゾン発生装置の需要が活発化して来た為、ガラス放電管などまとまった量の生産が可能となり従来に比し品質の向上、コストの低減が実現した。

図2 周波数と電圧の関係(空気)

図3 オゾン発生効率

3. 酸素によるオゾン発生技術

弊社が技術導入したABB社はすでに1984年米国：ロサンゼルス浄水場に5台(200 kg/h)、スイス：チューリッヒ、ジュネーブ浄水場などに酸素を用いるオゾン発生プラントを納入運転しており多くのデータを蓄積している。この技術はパルプ漂白で酸素を用いるオゾン発生にそのまま適用しうる。酸素は空気に比

オゾン発生装置

図4 オゾン発生器の放電電力

較してオゾン発生が有利で電力消費量も大幅に節減される(図3, 4)。

酸素を原料とするオゾン発生装置については、

- ① 液体酸素を購入して蒸発させ、オゾン発生器に酸素ガスを供給する方式(図5)
- ② 酸素PSA装置(圧力スィング吸着法)によって得られた90~95 vol. %の高濃度酸素を原料とした方式(図6)
- ③ 深冷分離装置(Cryogenic Plant)との組み合わせ方式(ロサンゼルス浄水場での実施例, 図7)
- ④ 反応器からの排酸素を回収し、再度精製し乾燥してオゾン発生器に供給する方式(図8, 9)

が検討されており、オゾン発生原単位を10~11 kWh/kg-O₃ 酸素ガスのロスを5%以下にすることがターゲットとなっている。但しイナートガスなどの系内蓄積量によって系外バージ量(ロス)は異なっている。

4. オゾンによるパルプの漂白

4.1 最近の開発動向

従来はオゾン漂白で繊維が損傷する、漂白後色戻りがある、オゾンのコストが高い、中濃度漂白が困難である等の問題点が指摘されていた。また実験室でのピーカテストでは実操業をシミュレートできるようなテスト条件を設定することが困難であった。この問題を化学工学的に検討し低濃度から高濃度まで広領域のパルプ濃度も適用可能なハイシェアレイトミキサーが開発され、この装置を用いてオゾン漂白を実施することで、これまでのピーカテストでは得られなかった実用的データを得ることが可能になった。Union Camp社は高濃度オゾン漂白システムの本プラントを建設中である³⁾。最近の発表によれば中濃度オゾン漂白法についても実用化の見通しが得られ、パイロットプラントによる検討が各国で進められている⁴⁾。

オゾン漂白はオゾン発生プラントの大型化によるコ

図5 液体酸素とオゾナイザの組合せ

図6 酸素PSA装置とオゾナイザの組合せ

図 7 ロサンゼルス浄水場に於ける酸素を用いたオゾン発生プラント

表 1 オゾン発生諸元

	液 体 酸 素		PSA 酸素		深 冷 分 離	
酸素回収	無	有	無	有	無	有
オゾン濃度 (%)	<10	<10	<10	<10	<10	<10
オゾン発生 原単位(kWh/kg-O ₃)	7~8	9~10	13.5~14.5	10~11	13.5~14.5	10~11
酸素必要量 (kg-O ₂ /kg-O ₃)	16.7 ^{*)}	1.8 ^{**)}				
備考	^{*)} O ₃ 濃度 6 wt. %の場合	^{**)} O ₂ のロス を 5 %とした場合				

スト低減（主として電力消費）などによりその普及が期待されている⁵⁾。

4.2 廃水処理を含むトータルシステムとしての検討

AOX の規制をクリアするには酸素漂白に加えてオゾン漂白を追加し、塩素の使用を大幅削減するか零にすることが有効な手段となろう。最近、スウェーデンの Södra Skogsägarna 社は一切の塩素系薬品を使用しない完全無塩素 (TCF: Totally Chlorine Free) のマーケットパルプに移行すると発表した。1992 年 9 月に Mönsterås 工場で新プロセスがスタートする予定である⁸⁾。

また、排水中に塩素及び塩素化合物が含まれなければその再利用も可能となり、ひいては工場排水の汚濁負荷は大幅に改善されることになる⁹⁾。

一方、排水処理にオゾンを利用する方法も検討されているが、その特長は次の通りである。

- ① 酸化力が強く、反応速度が速いので処理装置は小型化出来る
- ② 被処理水の pH 依存性少ない
- ③ 汚泥の発生がない
- ④ 脱臭、脱色の機能が強い
- ⑤ 負荷量に応じてオゾンの発生量をコントロールできるので自動化、省力化が容易である
- ⑥ 殺菌力があるので排水中の除菌処理可能

4.3 各国の状況

昨年 6 月の Stockholm での Chemical Pulp Bleaching Conference 及び本年 3 月、米国 South Carolina で行われた Non-Chlorine Bleaching Conference での発表によると北欧ではこの数年で塩素漂白から酸素、オゾン、過酸化水素の組み合わせ「Non-Chlorine Bleaching」に移行するものと予想されている。すでに酸素の導入は実施されており、次のステップとしてのオゾンも実証プラントが一部稼働しはじめた。カナダ、米国も北欧の動きに追随する機運にある。

今後の進展は環境問題、購入顧客の要求、各国政府の方針、技術の進歩及び経済性などによって方向づけられていこうが、少なくとも Non-Chlorine Bleaching が主流になるとは時代の趨勢であろう。

以下、各社の取り組みについて概要を紹介する。

- (1) IMPCO は排水規制に対応するため、漂白シーケンスを検討しており、最終的にはオゾン導入で解決すると提案している (表 2)。
- (2) Kamyr Inc はオゾン漂白に本格的に取り組んでおり、パイロットプラントによる Low, Medium, High Consistency のデータを取得したと

表 2 漂白シーケンスと汚濁負荷
単位 kg/t-パルプ

Sequences	Colour	COD	TOCl
C _D E _O DED	228	100	7.7
OC _D E _O DED	75	50	4.4
ODE _O DED	52	40	0.5
OZED	27	47	0.1
OZE _O PY	28	48	—

している。主なパイロットプラントは下記の通りである。

- (a) 200~300 t/D の MC プラントで化学工学上のテストを実施中 (フィンランド)
- (b) カナダの E. B. Eddy mill のパイロットプラントでテスト開始した (2~5 t/D)
- (c) 北米で 100 t/D のパイロットを準備中

これらのパイロットテストはいずれも Ahlstrom-Kamyr が取り組んでおり、(a) 200~300 t/D のパイロットでは Gas Mixing Test を実施し、MC パルプスラリーとオゾンガスを加圧 (5~11 Bar) した状態で反応させている。

(3) VOEST-ALPINE Industrieanlagenbau GmbH, Linz, Austria

大型のオゾナイザはオゾン濃度が低く (実用的な電力消費の範囲で 100 g/Nm³, 約 7 wt%), 高濃度が得られるオゾナイザ (150 g/Nm³) は小容量 (10 kg/h 以下) で実用的ではない。高濃度オゾンが発生できる大型オゾナイザの必要性を指摘している。オゾン漂白におけるオゾン原単位は 150 g/Nm³ 以上の O₃ 濃度で 8 kg/BDMT-Pulp といっている。

(4) Center Technique du Papier/Grenoble Cedex, France

O₃, EO, 又は EOP シーケンスの検討を目的に 2 t/D の Pilot Plant を設置し 1992 年の夏にはテストが開始される予定である。

(5) Hans-Ludwig Schubert, Kraftanlagen Heidelberg, Germany

OZP シーケンスについてパイロットテストを行っている。

(6) Lenzing Sktiengesellschaft, Austria

KamyrAB. が協力して中濃度パルプオゾン漂白のパイロットテストを行っている。100 t/D の Prototype Plant で良好な結果が得られたため 1992 年 10 月を目標に 400 t/D のオゾン漂白プラント (EO/P-Z-P) を稼

動させる計画である。

なお、生産コストは従来の EO/P-H-P と同等との事である。

●Prototype プラントの概要：

- ① Kamyr AB の MCPUMP. のスタンドパイプで pH を 3 以下に調整

- ② Kamyr AB の High-shear-mixer. は Oxygen mixer を改良したもの

- ③ retention time は数分で良いので reactor はより小さくなった

- ④ Back pressure valve を reactor の上部に付けて pressure control した

図 10 Lenzing AG のオゾン漂白 100 t/日プラント

図 11 オゾンプロセス

図 12 オゾン発生量と用途

⑤ Ozone Generator は ABB (現在 Ozonia) より
8 kg/h, 75 g/Nm³ 濃度のものを使用している。

⑥ 排オゾンガスは 350℃ でオゾンを分解し大気放出している。

●オゾン発生装置のプロセス概要

オゾンプロセスは 3 通りの方法が考えられるが②, ③は技術上, 設備コスト上未解決の問題があるので, ①の方法を採用する。EOP Stage で O₂ を 17~20 kg/t pulp 使用し, Ozone-stage で O₃ を 1.6~2.0 kg/t pulp 使用するので, バランスが取れており O₂ の recycle は必要なくなった。

Ozone Generator の電力消費は 8 kWh/kg O₃ (70 g O₃/Nm³), 11 kWh/kg O₃ (150 g O₃/Nm³) で更に compression にそれぞれ 2 kWh/kg O₃ が必要であった。

おわりに

少量のオゾン用途分野として半導体用超純水用や医薬用純水用, プール用などがあり, 中規模の用途分野として水処理 (上下水) に採用されつつある。更に大規模の用途として, パルプ漂白や化学工業用 (有機反応の中間体) があり, 今後ますますオゾンが多く分野で採用されていくものと考えている。

参考文献

- 1) B. Dillner & P. Tibbling ; Use of Ozone at Medium Consistency for Fully Bleached Pulp, Process Concept and Effluent Characteristics, International Pulp Bleaching Conference (1991)
- 2) T. Laxen, H. Ryyanen & J. Peltonen, K. Henricson ; Medium Consistency Ozone Bleaching, International Pulp Bleaching Conference (1991)
- 3) September 1990 Tappi Journal
- 4) Non-Chlorine Bleaching Conference (1992) South Carolina U. S. A.
- 5) E. Merz, F. Gaia ; Comparison of Economics of various Ozone Generator Systems, 9th Ozone World Congress, New York (1989)
- 6) S. LIANG, G. F. Stolarik, C. H. Tate, W. H. Glaze ; Los Angeles Aqueduct Filtration Plant Treatment of California State Project Water, 9th Ozone World Congress, New York (1989)
- 7) F. Geering ; Experiences with a new plant for the treatment of lake Zurich Water, 9th Ozone World Congress, (1989)
- 8) PPI This week Vol. 7, 13, March 30-April 3, (1992)