紙パルプ工業へのオゾン利用

クロリンエンジニアズ株式会社 富 家 和 男
 テイサン株式会社 英 和 男

Ozone application to the Paper-Pulp Industry

Kazuo Tomiie
 Chlorine Engineers Corp., Ltd.

Kazuo Hanabusa
 Teisan K.K.

Ozone application to the Paper-Pulp Industry and recent status of the development of Ozone generation technology.

1. 概 要

紙、パルプ工業におけるオゾンの有効利用について 2, 3 の例を紹介し、併せてオゾン発生技術の最近の進歩改良について解説する。

2. 用途別オゾン発生装置の仕様

紙パルプ工場の各工程でオゾンが有効利用可能でないかと思われる 2, 3 の例を表 1 に示した。

抄紙機のラインでスライム発生防止の目的に 1 mg/l 以下のオゾン注入で効果が期待される利用例がある。この用途ではオゾン発生装置はラインの大小によるが 10 g/h から 100 g/h 程度の小型でよい。

またクーリングタワー用水の殺菌、殺藻の目的で循環冷却水にオゾンを連続的に注入すると効果があるといわれており、これも 1 mg/l 以下のオゾン注入量で効果があり、仮に 10,000 t/日の循環ラインであれば 500 g/h 程度のオゾン発生装置で対応できる。また、廃水の脱色、脱臭の目的なら平均的に 20 mg/l 程度のオゾンを必要とし、10,000 t/日の処理量で 10 kg/h 程度のオゾンナイザーを必要とする。古紙再生の脱色漂白の目的ではオゾン添加量が 3~5 kg/pt といわれており、350 t/日のプラントの場合約 70 kg/h のオゾン発生装置が必要となる。

最近、最大の関心がもたれている KP 漂白にオゾンを適用する場合は 5 kg/pt とし 1,000 t/日のプラントを想定すると 200 kg/h 程度の大型のオゾン発生装

置が必要となる。

一般にオゾン発生装置は発生量によって小型、中型、大型、及び超大型に分類できる。夫々単機発生容量として、

小 型……100 g/h 以下
 中 型……100 g/h~1 kg/h
 大 型……1 kg/h~50 kg/h
 超大型……50 kg/h 以上

中型以下では装置ができる限り簡単に安全に設計されていて、無人自動運転が可能であり、故障しても簡単に修理できることが要求される。用途例としてプール用 50 g/h 以下、尿尿処理用 1 kg/h 以下、半導体での用途は 500 g/h 以下が主である。

大型は上下水道で使用され、システムとしての制御性や電力消費の低減などが要求される。もちろん安全性は最も重要な使用条件であるが、上下水道では連続使用が前提であり、緊急対策対応やメンテナンスサービスが採用時の重要な要求条件となる。

超大型の 50 kg/h 以上のオゾン発生設備になると年間の電力消費が大きいで省エネルギー型のオゾン発生装置が要求される。パルプ漂白の用途ではオゾン濃度の高いもの (10 wt%, 148 g/Nm³) 以上が要求され、安全性やシステムの制御性、メンテナンス性など要求仕様が高度化する。

オゾンの利用を促進するには小型、中型から大型、超大型とそれぞれの目的用途別にオゾン発生技術が進歩改良され、コストの引き下げ (設備費とランニング

表 1 用途別オゾン発生装置

	オゾン発生量	使 用 例
小型オゾン発生装置	10 g/h~100 g/h	スライム発生防止用に約 0.5 mg/l のオゾンを注入すると効果発揮
中型オゾン発生装置	100 g/h~1 kg/h	クーリングタワー用水の殺菌、殺藻に循環冷却水ラインに連続的に約 0.5 mg/l のオゾンを注入すると効果を発揮
大型オゾン発生装置	1 kg/h~50 kg/h	廃水の脱色、脱臭、COD 削減に約 20 mg/l のオゾンを注入すると効果発揮。 パルプの OZP 多段漂白、古紙漂白、半晒パルプの漂白に約 5 kg/pt のオゾン注入で効果発揮
超大型オゾン発生装置	50 kg/h~	大型の古紙再生漂白プラントや、パルプ漂白プラントに約 5 kg/pt のオゾンを使用すると効果発揮。使用水の工場内完全再利用を可能とし廃水処理費を大幅削減する。1,000 t/日のパルプ漂白で約 200 kg/h のオゾン発生量となる。

コストの引き下げ) が実現し、はじめて顧客の要求に応じることが可能となる。

用途によって空気を用いる場合と酸素を用いる場合とがあり、夫々の特長を有している。パルプの漂白には酸素を用い高濃度のオゾンを発生させることでコストの引き下げに成功した。

3. オゾン発生技術¹⁾

用途別に時間当りの発生量がグラム単位の小型のものから数 100 kg 単位の超大型の発生装置が要求されている。

小型や中型の装置はガラス誘電体に商用周波数 (60/50 Hz) で 10 kV 以上の電圧を印荷する。

大型の発生装置では発生効率を高めるため、インバータ技術により中周波数 (600~1,000 Hz) に変換して 10 kV 以下の電圧を印荷する。

印荷電圧が高いとガラス誘電管の破損や電力消費のロスがあり、周波数を中周波に増加させることで印荷電圧を下げることに成功した。オゾンの発生量は 50 Hz を 1,000 Hz にすることで同一印荷電圧であれば、理論的には 20 倍になる。

ガラス誘電体についての材質や品質の改良がすすみ、セラミックス誘電体も使用されるようになった。一方オゾン発生システムとしては空気を使用する場合は露点を -60℃ 以下にする乾燥技術が確立し、オゾン発生効率の改善と連続長期安定運転を可能とした。酸素を使用するオゾン発生技術も進歩し高濃度オゾンを高効率で発生せしめ、設備費の低減とランニングコストの大部分を占める電力消費の低減にも成功した。酸素

発生装置に PSA が採用され酸素発生コストが大幅に低減された。これらの改良技術によってさらに需要が拡大するという良い循環がはじまったと言える。

図 1 は最近のオゾン発生技術の進歩を示すもので 3 の曲線は 10 wt% のオゾン濃度で電力消費は従来技術の 6 wt% オゾン濃度発生と同等である。しかも単機容量で 50 kg/h のオゾン発生が可能であり、パルプ漂白にオゾンを採用する期待に応えた。

4. 冷却水システムへのオゾンの適用²⁾

冷却水システムには一過式と循環式があり、オゾンの適用は循環式冷却システムが対象となる。スライム発生防止としては微生物、藻類である。オゾンを用いた場合の期待効果としては

- 1) スライム発生防止：オゾンの強力な酸化力によって殺菌、殺藻、生物付着防止が可能である。

図 1 同一条件下に於けるオゾン濃度と相対的電力消費率 (%) (冷却水温度 15℃)

- 2) マイクロフロッキュレーション効果：閉鎖系循環冷却水システムでオゾン进行注入すると有機物の低分子化合物やカルシウムなどがフロックを形成しフィルターでのろ過除去が容易となる（濁質成分の除去）。
- 3) 塩素に比較して二次汚染がない半減期が短く残留性がない。
- 4) 空気を原料としてオンサイトで生成する。
- 5) 冷却水 1 m³ 当り 0.05 g のオゾン注入でスライム、藻類の発生が防止できた。

5. オゾンによる脱色³⁾

図2に示すようにオゾンの分子構造は4つの極限構造の混成状態と考えられ、オゾンは発色団である二重、

三重結合をもつ化合物とよく反応し結合を切ったり、芳香環を開裂するなど酸素付加反応を起こす。

図3に脱色反応の1例を示したが、着色水の発色団はオゾンにより二重結合を失って、光を吸収しなくな

図2 オゾンの分子構造

図3 オゾンによる脱色反応

図4 代表的中濃度パルプオゾン漂白フローシート

りその結果脱色が生じる。

オゾン脱色への影響因子としては

- (1) SS の存在によりオゾンが SS と反応しオゾンの消費を増加させ脱色効果を悪くする。SS の前処理除去を必要とする。
- (2) COD やその他の還元剤の存在でオゾンを消費する。
- (3) pH の影響を受けるので最適 pH を確認する必要がある。

6. オゾンによる古紙の再生処理

平成 3 年に本州製紙より出願された古紙のオゾン処理による再生方法は古紙を少なくとも 20% 以上の水分を含むスラリー状とし、オゾンを反応せしめ着色紙、蛍光増白紙の脱色を行い再生すると記述されている。

その他 M. Muguet はオゾンと過酸化水素を組み合わせた古紙の再生の可能性を指摘している。オゾンで発色団を開裂し、過酸化水素で完全に切断し脱色を完成させると推定する。

表 2 オゾン漂白工場

平成 6 年 10 月現在

MILL 工 場	LOCATION 場 所	OZONE CAPACITY オゾン能力	START-UP 操業開始	COMMENTS コメント
LENZING AG	Lenzing AUSTRIA	~30 kg/h	1992	365 T/d hardwood dissolving sulphite pulp for viscose manufacturing ; EPZP sequence ; Ozone at 10% concentration ; M.C.
○UNION CAMP	Franklin, Va USA	280 kg/h	1992	1,000 T/d softwood kraft pulp ; OZED sequence ; ozone at 6% ; H.C.
SODRA CELL	Mönsterås SWEDEN	200 kg/h	1992	TCF hardwood kraft pulp (1992) and softwood pulp (1993) ; M.C.
○STORA BILLERUD	Skoghall SWEDEN	42 kg/h	1992	softwood kraft pulp ; ozone at 10% concentration ; M.C.
○MoDo PAPER	Husum SWEDEN	200 kg/h	1993	Hardwood kraft line 300.000 T/y ; ozone at 10% concentration ; M.C.
WISAFORST	Pietarsaari FINLAND	100 kg/h	1993	Production-scale trials on hardwood kraft pulp ; ozone at 7% ; M.C.
○METSA-BOTNIA	Kaskinen FINLAND	300 kg/h	1993	Hardwood/softwood kraft line, 420.000 T/y ; ozone at 10% concentration
PETTERSON SEFFLE	Säffle SWEDEN	~30 kg/h	1994	132 T/d sulphite pulp ; M.C.
○SCA	Östrand SWEDEN	180 kg/h	1995	320,000 T/y ; ozone at 12% ; H.C.
○PONDA ROSA	NORTH AMERICA	68 kg/h	1995	Recycling Paper ; ozone at 10%
○SAPPI	Ngodwana SOUTH AFRICA	270 kg/h	1995	425,000 T/y ; ozone at 10~13%

注記：○印の工場でおゾニア社製のオゾン発生器が採用されております。

北大の寺沢教授によると³⁾オゾンは求電子試薬であり図3に示した反応でオレフィンや芳香環などの二重結合のπ電子と反応しパルプに含まれる発色団と速やかに反応し共役結合を切断、分解する。

反応系中にパラキノン、オルソキノン等の発色団が副生する。これら副次的に生成した発色団はそれ自身求電子的性格がありオゾンとの反応性は低い。さらにオゾンで脱色をすすめると繊維を傷めることになる。

オゾンの漂白はカップー価3.5までとし、その後は過酸化水素等の求核試薬で残存する発色団を分解すると漂白がすすみ色戻りがなくなるとしている。

7. パルプ漂白へのオゾンの適用

パルプ漂白に塩素又は塩素系の薬品を使用することに対する反省、見直しの気運が高まり、代替技術として酸素及びオゾン、過酸化水素を漂白の薬品として使用する工場が北欧、北米で増加している。

酸素漂白で塩素系漂白剤の使用量を削減する OXY Pulp 法、塩素は使用せず二酸化炭素を使用する ECF

(Elemental Chlorine Free) 法、全く塩素や塩素系漂白剤を使用しない TCF (Totally Chlorine Free) 法があり TCF 法のパルプ漂白工場が今後増加すると予想されている。排水処理問題の解決で経済性の点でもすぐれているといわれており、得られるパルプの品質も安定しているといわれている。表2が最近のオゾンを採用したパルプ漂白工場の一覧であり図4が代表的中濃度パルプのオゾン漂白フローシートである。

文 献

- 1) 英和男, 富家 and 男: 酸素使用高濃度オゾン発生装置について。第3回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 日本オゾン協会, 1994, 京都
- 2) R. Wellaner, A. Kyas: Ozone as Biocide for cooling Water System. 8th Ozone World Congress Sep. 1987 Zurich (Swiss)
- 3) 寺沢実, 小島康夫: オゾンでのパルプ漂白。第1回オゾンに関するセミナーテキスト, 日本オゾン協会, 1991