熱帯広葉樹のスーパーバッチ蒸解

Sunds Defibrator 社 R & D Manager K. K. Kovasin
 SciTech-Service 社 Pulping Consultant P. O. Tikka
 (訳) 泥谷直大

COOKING OF TROPICAL HARDWOODS

Kari K. Kovasin
 R & D Manager Sunds Defibrator Pori Oy, Finland
Panu O. Tikka
 Pulping Consultant SciTech-Service Oy Ltd, Finland

Recent developments in kraft batch cooking have resulted in new generations of highly energy efficient displacement batch processes. Further studies have shown that the full-displacement batch concept gives the best results in terms of cooking uniformity and pulp quality. The SuperBatch™ process combines these advantages with optimized cooking chemistry enabling revolutionary low kappa numbers with sustained pulp quality. So far eight SuperBatch™ systems have been sold of which half are in operation with excellent results with softwood and hardwood species. The present paper summarizes and discusses the results from tropical hardwood species, four Eucalyptus and one Acacia, obtained by a new SuperBatch pilot plant. It is shown that high quality hardwood pulps can be produced over a wide range of kappa numbers from 10 to conventional levels with excellent bleachability.

(訳者まえおきと注釈)

本報文はフィンランド大使館の好意により紙パルプ技術協会が入手したものである。

表題は熱帯広葉樹を謳っているが、前半はスーパーバッチ蒸解の内容、現状等の紹介である。しかし蒸解の本質に関する新しい知見を述べており、意義あるものと考えられる。

現在クラフト蒸解はスウェーデン Kvaerner 社の連続蒸解釜が世界的に圧倒的な地位を占めているが、これを新蒸解法によってバッチ蒸解に再転換させよう、少なくともその一角に食い込もうというのであるから、意気や壮というべきであろう。北欧両国の角逐は紙パルプ産業の発展にとっても良いことと考えられる。

但し Sunds Defibrator 社のものを見ると、1号機が1992年と新しいこともあって実績はまだごく少く、受注済みと併せても9工場に過ぎない。その内訳はフィンランド5工場、東南アジア3工場(タイ2、インドネシア1)、チェコ1工場、フィンランドが多いのは自国であることの他、従来バッチ釜がまだ多く残

り、使われていた事情があるものと考えられる。

東南アジア向けは本報文の主題とも関係あるもので、この地域は世界の中でも紙パルプ産業が今後大発展する地域と目されて、熱心な売込みが図られているものである。本報文には無いが、Beloit 社が開発しているほぼ同じ蒸解法である RDH 蒸解も、インドネシアに1工場の受注が報ぜられている。

熱帯広葉樹については世界各地のユーカリ材と、インドネシア産のアカシアマンギウムを選んで、蒸解性・歩留・漂白性・白色度・強度などの諸点についてテストし、結果を紹介している。スーパーバッチ蒸解でどの材も良いパルプになるが、とりわけアカシアマンギウムからのパルプが、あらゆる点で最も優れている。以下は訳者の余談だが、アカシアマンギウムについては、ユーカリの生育には或る程度の乾燥期を持つ気候が必要で、年間を通じて多雨のインドネシア、マレーシアには適しないので、同地域ではその代替植林材としてこれが選択されたものと思われる(タイは乾燥期があるのでユーカリは良く育つ)。このような通年多雨地帯は他に世界のどこにもなく、従って

インドネシア、マレーシアのような東南アジアの赤道直下地帯には、樹高 100 m にも達し、面積当り蓄積量も世界最高の天然林が存在するのである。タイの天然林は一般にこれらの面ではずっと劣るという。

しかし東南アジアにおいては植林はまだ始まったばかりで、植林材が本格的に大量に利用できるようになるまでには相当の年月を要し、それまでは主として天然林に依存せねばならない。熱帯天然林は非常に多くの材種から成っており、選別は無理なので、それらの混合蒸解が避け難い面があり、従って本報文にあるような均一の材により、良質のパルプが多量に生産されるのは、まだ大分先のことと考えておくべきであろう。

ともあれ、意義ある報文と考え以下に全訳紹介するが、重複的な所は一部省略し、また括弧で少し訳者補足を行っているのでご諒承願いたい。

1. はじめに

パルプの蒸解法は 1960 年代初頭以来連続蒸解が支配的地位を占めているが、これに対等に競合できる新しいバッチ蒸解法を開発しようとして、20 年来熱心に研究が進められて来た。そのそもその動機は、バッチ蒸解はエネルギー消費が大きいので、これを減少させようというものであった(石油危機が契機になったものであろう。訳者)。

蒸解液を置換することによって蒸解を終了させる技術を導入すると、大量の蒸解用熱エネルギーを回収できることが分り、その最初の工場実験が 1980 年代初めに行われた。その実用化法としては、Sunds Defibrator 社のコールドブロー法¹⁾と、Beloit 社の RDH 法²⁾(Rapid Displacement Heating の略)の 2 つが表れ、後のスーパーバッチ蒸解システムの先駆を成すこととなった(文献¹⁾は Rauma Repola 社の開発論文で、文献²⁾と同じ RDH 法の名を用いて説明している。つまり両者は同根であり、更に遡ると米国の Rader 社が 1980 年代初頭に行った開発や工場実験に行き着く。両者はこれを受継いだものである)。本法によれば蒸解用熱エネルギーの 65% を節減することができ、ここに始めてバッチ蒸解はエネルギー面で連続蒸解と同等のレベルになったのである³⁾。

蒸解液置換法は、蒸解を終了させるためだけでなく、蒸解の初期に熱と薬液を添加する技術としても非常に有効であることが分った。我々が 1980 年代後半に行った研究でも均一な蒸解という点ではかつて見ないような改善が得られた。即ち釜内部の総ての部分で均一な脱リグニンを行うことができるが、これは良品質のパルプを得るためにも、低カップー価まで蒸解を進め

るためにも、不可欠なことである。

更に、本法の顕著な利点として、パルプの強度と個々の繊維の状態とが従来の KP バッチ蒸解品に比べて格段に改善されることが分った⁴⁾。北米では Macleod ら⁵⁾⁶⁾、欧州では我々の行った研究⁷⁾によって、パルプの強度低下はその殆どが蒸解で起ることが明らかとなった。しかしスーパーバッチ法のような置換バッチ蒸解を行えば、他のあらゆる蒸解法に比べてこの劣化はずっと起りにくいのである。そしてその現象の背後にあるメカニズムは、当初考えられた穏やかなコールドブローによるものとしては説明できず、ずっと複雑なものであることが分って来た。即ちスーパーバッチ蒸解だとホットブローでも強度は落ちないのに、カミヤ連続蒸解ではコールドブローでもホットブローでも強度が低下するのである。アルカリと木材間の作用に関する新しい知見から、スーパーバッチ蒸解では蒸解の初期に繊維を傷める水酸イオン HO^- の濃度が非常に低いことがパルプの強度保持の原因らしいといわれている。スーパーバッチ蒸解では木材と液の最初の接触は黒液中で行われ、白液中にある水酸イオンに接しないで済むのである。

更に、送入黒液からの硫化水素の吸着によって、脱リグニンを促進する硫化水素イオン HS^- 濃度が蒸解初期に非常に高くなる。これらの結果、脱リグニンはより選択的かつ迅速となり、針葉樹、広葉樹とも、パルプ強度を落さずにカップー価を 10 というような極めて低いレベルまで蒸解を進めることができる。

低カップー価蒸解を成功させるための原則としてよく知られているものは次の諸項であるが、スーパーバッチ蒸解システムはこれらの殆どを満足しているのである。

- ① 蒸解は釜内のすべての部分を通じて均一でなければならない。
- ② 蒸解は各チップのすべての断面を通じて均一でなければならない。
- ③ 蒸解薬品は適切に調整されねばならない。
- ④ パルプは高い強度が保持されねばならない。

2. スーパーバッチ蒸解技術

スーパーバッチ蒸解工程は次の各ステップからなる。

- ① チップの送入と蒸気による圧縮充填。
- ② 温黒液の送入と浸漬。
- ③ 熱黒液処理。
- ④ 熱白液の送入。
- ⑤ 昇温。
- ⑥ 蒸解温度の所定時間保持。

⑦洗浄濾液で置換して蒸解を終結させ、熱黒液、次いで温黒液を貯蔵タンクに回収する。

⑧釜内容物をポンプで排出する。

温黒液は釜底から送入され、これに続く熱黒液と熱白液の送入は釜頂部のスクリーンを通じて行われる。釜は蒸解の全サイクルを通じて液体で満たされており、このため木材に対する高い液比が得られる。

図1にスーパーバッチ蒸解のシーケンスと、そのタンク群との関連を示す。タンク群のデザインと黒液の条件とは、スーパーバッチ蒸解システムで効果的に脱リグニンを行わせる鍵となる役割を果たすものである。洗浄濾液で置換された一次熱黒液と残留硫化物とは熱黒液タンク1に導かれるが、この液のみが次の蒸解における熱黒液処理に用いられる。熱白液によって押出された、まだ熱いが若干薄まった2次熱黒液は、熱黒液タンク2に収納される。この若干品質の落ちた黒液は、白液の加熱と温水の製造に使われた後、大気圧の温黒液タンクに送られるが、このタンクにはまた、最初の浸漬に使われ薄まった全ての温黒液が受入れられ、次の蒸解の浸漬用温黒液として用いられる。またこのタンクから溢れ出た余剰の黒液は、ポンプでエバポレーターと薬品回収工程に送られる。

特許となっている反応条件は、温黒液浸漬については、反応があまり多岐にわたって残留硫化物が失われ

ることを防ぎながら十分な浸漬が行われるように低温に設定されている。また熱黒液処理については逆に、リグニンと硫化水素を反応させて、熱白液送入後の蒸解過程を促進させるために、比較的高温としている。

スーパーバッチ蒸解で生産された低カップー価のパルプは、

- ①カップー価の減少量に比例した漂白薬品の消費量減少が得られる。
- ②D (EO) DED シーケンスで、妥当なレベルの全有効塩素消費量で、市販レベルの高白色パルプを得ることができる。
- ③OQP シーケンスで高白色のTCFパルプを生産することができる。
- ④更にOZQP シーケンスによれば、市販レベルの高白色パルプを得ることができる。

表1に現在稼働中及び受注したスーパーバッチ蒸解システムのリストを示す（わが国のバッチ釜の多くは100 m³以下であり、釜容積が大型化し、最大400 m³にも達しているのが分る 訳者）。

3. スーパーバッチによる広葉樹パルプの例： Enocell 社のカバ材パルプ

フィンランドのEnocell 社 Uimaharju 工場は最初にスーパーバッチ蒸解を導入した工場で、パルプライ

図1 スーパーバッチ蒸解サイクルとタンク群の説明図

表 1 既設および受注済みのスーパーバッチ蒸解システムリスト

企業・工場名	釜の基数 と容積 m ³	稼働時期	生産能力 風乾 t/d	材 種
Enocell Oy/Uimaharju Finland	10×300	1992	1,150 600	Birch Softwood
Phoenix Pulp & Paper Co. Phoenix Pulp Mill, Thailand	3×200	1994	370	Euca Bamboo
SEPAP/Steti Czech Republic	4×300	1993	510	Softwood
P. T. Riau Andalan Pulp & Paper, Riau, Indonesia	12×350	1994	2000	Euca Acacia
Potlatch Co. Cloquet, USA	4×300 8×300	1997	715/605 1,290/1,115	Birch/pine campaign Mixed/pine campaign
Wisaforest Oy Ab Pietarsaari, Finland	10×300	1994 (1997)	1,250	Softwood
Advance Agro Public Co. Ltd, Prachinburi, Thailand	5×300	1996	600	Euca
Oy Metsä-Rauma Ab Rauma, Finland	10×400	1996	1,700	Pine
Veitsiluoto Oy Kemijärvi, Finland	4×400	1996	700	Softwood campaign Hardwood campaign
Kymmene Oy/Kaukas Lappeenranta, Finland	12×400	1996	860 1,210	Hardwood Softwood

表 2 Enocell 社カバ材パルプからの紙の品質特性
(引張り強度 50 Nm/g で)

	従来のカミヤ連 続釜による製品	スーパーバッチ 蒸解による製品
蒸解カッパー価	18~20	13~15
叩解度 SR 値	17	17.5
叩解時間 分	7	6
引裂強度 mNm ² /g	8	9
嵩 cm/g	1.46	1.53
不透明度 %	72	73
抽出物 %	< 0.3	< 0.15
白色度 %ISO	> 88	> 88
ちり 個数/kg	100~300	< 30

ンの新設を機に、従来あった 1 塔式カミヤ連続蒸解釜を止めてスーパーバッチ蒸解釜を設置した⁹⁾。既設の松材パルプラインと新設したカバ材パルプラインの両方を賄っており、稼働は 1992 年である。パルププラ

ントは汚染物質の排出を極めて少なくするように設計されており、低カッパー価蒸解となっている¹⁰⁾¹¹⁾。表 2 にスーパーバッチ蒸解稼働前後のパルプの特性を示す。スーパーバッチ蒸解したパルプでできた紙は、低カ

表 3 研究に用いたチップサンプルリスト

材 種	産地	チップ合格率	略号
ユーカリ (camaldulensis I, 4年生)	タイ	95%	ECa I
ユーカリ (camaldulensis II, 7年生)	タイ	95	ECa II
ユーカリ (rostrata)	モロッコ	80	ERo
ユーカリ (grandis)	ブラジル	86	EGr
ユーカリ (Saligna)	コンゴ	84	ESa
アカシアマンギウム (7~9年生)	インドネシア	93	AMa

ッパー価まで蒸解しているに拘らず品質が良く、特に厚さがあり、ちりが少ない点が顕著である。

4. 熱帯広葉樹

置換バッチ蒸解は熱だけでなく物質をスムーズに移動させるもので、除去-添加でなく連続置換であることから、その操業条件を実験室でシミュレートすることは難しく、94年にスーパーバッチ蒸解実験プラントが新設されて始めて可能になったものである¹²⁾。

以下の熱帯広葉樹テストはその設備を用いて行われた。

4.1 チップサンプル

ERo, EGr, ESaは、厚さとサイズが基準をオーバーするものの比率が10~15%に達していた。これに対しECa I, ECa II, AMaはチップ品質が非常に良かった。

4.2 蒸解性(脱リグニン性)

材の蒸解性は銅価とHファクターの関係をプロットすることによって最も良く示すことができる。図2は各種チップサンプルについてその関係を示したもので、材種によって明瞭な差異があることが分る。まずECa IとECa IIとが全く異なっていることが着目され、4年生のECa Iは蒸解が非常に容易なのに、7年生のECa IIは別種のユーカリ材であるEGrとESaに寧ろ近い。またESaは他のユーカリ材に比べて著しく蒸解が困難である。

インドネシアからのアカシアマンギウムは蒸解性はEGrとはほぼ同程度で、この研究には使われていないユーカリのGlobulus種とともに、広葉樹パルプ原料としては世界で最も良い材種の一つである。

スーパーバッチ蒸解法を用いれば、Hファクターとアルカリ添加率を適宜調整することによって、實際上、希望するいかなる銅価のパルプをも得ることができる。アカシアの場合これは特に容易で、例えば銅価17に対応するHファクターは550、アルカリ添加率は14.5% (対絶乾木材 Na₂O量で表さ

図 2 各種広葉樹のスーパーバッチ蒸解における銅価とHファクターの関係

れる活性アルカリ%)で、銅価10の場合Hファクターは850、アルカリ添加率は18.5%である。

4.3 蒸解歩留

図3に蒸解歩留と銅価の関係を示す。アカシアマンギウムが全材種中最高で、銅価10でもなお50%以上の歩留りを示している。EGr, ESaと若年のECa (ECa I)は歩留対銅価の挙動がほぼ同じである。ERoは極めて歩留が悪く、やや年数の高いECa (ECa II)はこれに近いレベルにあるので、ERoとECaとは材種的に近い関係にあるものと思われる。即ちこの両材種は蒸解に要するアルカリ量が大きく、このため歩留が低くなっているのである。

歩留~銅価の関係曲線が低い銅価に至るまで急に低下したりせず、直線関係を維持していることは注目に値する。そしてこれはスーパーバッチ蒸解に固有なことなのである。

一般に、歩留パターンの差異は多くの要素に起因す

図 3 各種広葉樹のスーパーバッチ蒸解における未晒パルプ歩留と銅価の関係

るが、中でも最も顕著な要素は木材の化学的組成の相違で、樹齢や木材抽出物も非常に重要な要素である。アルカリの要求量と消費量はパルプ歩留を比較的良く表わすものであるといえる。

4.4 粘 度

図 4 に粘度と銅価の関係を示す。その順位は歩留対銅価の場合と同じで、その挙動も歩留とはほぼ同様であることを示している。即ちアカシアマンギウムがベストでERoが最低であり、EGr, ESa, ECaはその中間にある。ただ粘度の場合は歩留の場合に比べてECa I と ECa II の間の相違が小さい、というより両者間に殆ど差がない。

アカシアマンギウムのプロットに見る粘度と銅価

図 4 各種広葉樹のスーパーバッチ蒸解における未晒パルプ粘度と銅価の関係

図 5 各種広葉樹のスーパーバッチ蒸解における未蒸解粕と銅価の関係

一価の関係は、再びスーパーバッチ蒸解の特長を示している。即ちその直線関係は急に落ち込んだりせず、非常に低い銅価レベルまで維持されているのである。

4.5 未 蒸 解 粕

図 5 に銅価に対する未蒸解粕発生量の関係を示す。既に述べたようにERo, EGr, ESaのチップは、厚さとサイズが大きすぎるものの比率が非常に高かったに拘らず、未蒸解粕の発生量はこれらを含めて非常に低い水準にある。

4.6 未晒パルプ白色度

蒸解パルプの未晒白色度は、漂白性を決める重要な要素であることが証明されている。スーパーバッチ蒸解では従来の蒸解に比べて、同じ銅価でかなり高い未晒白色度が得られるが、これは蒸解過程を通じてアルカリプロファイルが均一であるという事実によるもので、それにも拘らず蒸解終了時点での残留アルカリは、相対的に高いレベルにあるのである。

図 6 に示すように、未晒白色度は銅価 10～20 の範囲で、實際上総ての材種で 35% ISO 以上となっている。アカシアマンギウムが極めて高い未晒白色度を示していることも注目に値する。

4.7 漂 白 性

スーパーバッチ蒸解広葉樹パルプの漂白性は優れている。例として図 7 に ECF パルプシーケンス D (EOP) DD を用いた漂白性の比較を示しておく。このような比較においては、白色度を全有効塩素倍数 (全有効塩素量 kg/パルプ t を、流入パルプ銅価で除した値) の関数として表わすのが良い。

図から、銅価 7.8 まで酸素脱リグニンした

アカシヤマンギウムパルプが最も漂白性が優れることが分る。第2位はECa I (4年生)で、残りのパルプは漂白性がほぼ等しい。これを未晒白色度のグラフ(図6)と比べてみると、1位、2位が同じであることが分る。

図6 各種広葉樹のスーパーバッチ蒸解における未晒パルプ白色度と銅価の関係

4.8 紙の特性

夫々の材種の未晒パルプから作られた紙の品質特性を表4に、晒パルプから作られた紙の品質特性を表5に示した。表5から、材種別に目立った点を以下に特記しておく。

図7 スーパーバッチ蒸解広葉樹パルプの漂白性

表4 未晒広葉樹スーパーバッチ蒸解パルプから作られた紙の品質特性

Wood species	Kappa number	Viscosity, dm ³ /kg	Tear index at tensile 70, mNm ² /g	PFI-revs to tensile 70	Tensile index at SR 35, Nm/g	Bulk at tensile 70, dm ³ /kg	Fiber length, mm (FS-200)
E. Camal. I	12.9	768	8.5	2,196	76.3	1.60	n. m.
E. Camal. II	12.2	750	7.0	2,519	75.1	1.39	n. m.
E. Rostrata	16.2	797	8.1	1,060	71.8	1.38	0.56
E. Rostrata	11.8	626	7.0	1,828	71.7	1.39	0.55
E. Grandis	12.8	828	9.7	817	82.3	1.39	0.71
E. Saligna	13.7	796	9.9	796	72.1	1.52	n. m.
Acacia Magnium	13.5	1,042	8.3	215	95.9	1.23	0.56
Acacia Magnium	11.2	973	7.6	234	99.2	1.24	0.59

表 5 晒広葉樹スーパーバッチ蒸解パルプから作られた紙の品質特性

Wood species	Kappa number (cooking)	Viscosity, dm ³ /kg	Tear index at tensile I 70, mNm ² /g	PFI-revs to tensile I 70	Tensile index at SR 35, Nm/g	Lightscatt. coeff. at tensile I 70, m ² /kg	Bulk at tensile I 70, dm ³ /kg
E. Camal. I	12.9	549	8.3	3,662	73.0	33.4	1.57
E. Camal. II	12.2	598	7.2	4,721	68.5	30.2	1.35
E. Rostrata	16.2	462	7.1	1,044	64.4	41.8	1.37
E. Rostrata	11.8	408	6.4	1,719	60.5	42.3	1.37
E. Grandis	12.8	484	8.7	968	81.2	37.6	1.38
Acacia Magnium	13.5	721	8.3	679	96.7	36.7	1.22
Acacia Magnium	11.2	741	8.3	467	97.1	37.8	1.22

(1) アカシアマンガウム

- ・特定の引張り強度までの叩解が容易である。
- ・叩解度 SR 35 での引張り強度が高い。
- ・引張り強度指数 70 での引裂き強度が高い。
- ・光散乱係数が高い。
- ・嵩が小さい (薄い)。
- ・繊維は短く細い。

(2) ユーカリ (camaldulensis)

- ・特定の引張り強度までの叩解が非常に困難である。
- ・叩解度 SR 35 での引張り強度が低い。
- ・引張り強度指数 70 での引裂き強度が高い。特に 4 年生もので顕著である。
- ・光散乱係数が低い。
- ・嵩が大きい。特に 4 年生もので顕著である。

(3) ユーカリ (rostrata)

- ・特定の引張り強度までの叩解が困難である。
- ・叩解度 SR 35 での引張り強度が低い。
- ・引張り強度指数 70 での引裂き強度がやや低い。
- ・光散乱係数が非常に高い。
- ・嵩は普通である。

(4) ユーカリ (grandis)

- ・特定の引張り強度までの叩解が比較的容易である。
- ・叩解度 SR 35 での引張り強度はほどほどである。

- ・引張り強度指数 70 での引裂き強度が高い。
- ・光散乱係数が比較的高い。
- ・嵩が大きい。
- ・繊維長は最も長い。

参考文献

- 1) Sjödin, L., Petterson, B.: 1986 TAPPI Pulping Conference, Preprints, p. 633.
- 2) Sainiemi, J., Hiljaneh, S.: 1986 TAPPI Pulping Conference, Preprints, p. 643.
- 3) Heimburger, S., Blevins, D., Bostwick, J., Donnini, G.: TAPPI J, 71, 10, P. 51 (1988)
- 4) Tikka, P., Kovasin, K.: Paperi Puu, 72, 8, p. 733 (1990)
- 5) MacLeod, J. M., Cyr, M. E., Embley, D. F., Savage, P. J.: Pulp Paper Science, 13, 3, p. J 87 (1987)
- 6) MacLeod, J. M.: TAPPI J., 70, 7, p. 135 (1987)
- 7) Tikka, P. O., MacLeod, J. M., Kovasin, K. K.: TAPPI J., 74, 1, p. 137 (1991)
- 8) Hartler, N., Blomberg, B., Johansson, L. E.: EUCEPA Symposium, Proceedings, Helsinki, May 19-22, 1985, p. 95

- 9) McDonald, S., Uusitalo, P., Hiljanen, S. : 1993 TAPPI Pulping conference, Preprints, p. 415
 - 10) Korhonen, H., Hiljanen, S. : Paperi Puu, 75, 5, (1993)
 - 11) Pearson, J. : Pulp Paper International, p. 24 (June 1993)
 - 12) Tikka, P. O., Kovasin, K. K. : 1994 TAPPI Pulping Conference, Preprints, San Diego, CA, USA, November 6-8, 1994.
-