製紙産業におけるオゾン／酸素の利用技術

大阪酸素工業株式会社研究開発部 ○小浦 輝政, 来島 貴彦

The Development of Ozone/Oxygen Application Technology for Pulp & Paper Industry

Terumasa Koura and Takahiko Kijima

R & D Department, Osaka Sanso Kogyo Ltd.

小浦輝政

We have developed the Ozone/Oxygen application technology for the bleaching stage and wastewater treatment process of Pulp & Paper Industry.

This application technology is that we supply the ozone gas manufactured by pure oxygen and an ozonizer to the bleaching stage, and take advantage of waste stream from the bleaching stage on wastewater treatment process.

When we use this application technology, we have to purify the waste stream from the bleaching stage. Also we have developed the purification system.

Using this application technology, we could decrease the organic chloride compounds of wastewater from the bleaching stage, and had the ability of wastewater treatment process be high performance.

This application technology contributed to the environmental protection of Pulp & Paper Industry.

1. はじめに

最近、環境保全が大きくクローズアップされるようになり、各メーカーも環境保全を考慮した生産活動を展開しつつある。このような動きの中で、紙・パルプ産業においても、環境に影響を及ぼす有機塩素化合物の発生を抑制するために、漂白工程における塩素系薬品の使用低減、全廃を目指している。

既に北欧においては、パルプの塩素漂白の代替えとしてオゾン漂白を実施しており、漂白工程からの排水中の有機塩素化合物が低減され、環境保全に対するオゾン漂白の優位性が実証されるようになった。そして、最近日本においてもオゾン漂白が注目を浴びるよう

になった¹⁾²⁾。

しかし、日本においてオゾン漂白を導入するに際して、コスト面を考慮するとオゾンガスは塩素系薬品に比べ高価であるため、パルプ製造のコストアップにつながると言われている。このコストを低減するためには、オゾンガスを用いた漂白工程からの排ガス（酸素ガス）を排水処理工程に利用するシステムが有効である。

本稿においては、純酸素ガスとオゾナイザーを用いてオゾンガスを漂白工程に供給し、更にオゾン漂白工程からの排酸素ガスを排水処理工程に利用する漂白/排水処理工程のトータルガス利用技術を紹介する。

質基準をクリアするような方法にする必要がある。製紙工程から排出される排水の成分は、(1)BOD の主原因であるヘミセルロースなどの腐敗性有機物、(2)COD の主原因であるリグニン誘導体などの還元性物質、(3)SS などの浮遊物質である。これらの成分を除去するために、紙・パルプ工場においては物理的方法、化学的方法、生物的方法の各々を組み合わせた処理を実施している³⁾⁴⁾。

これら各方法の中で酸素ガスを利用するのは生物的方法であり、この方法を用いた処理法として一般的なもの、活性汚泥法である。OSK/BOC は従来の活性汚泥法の能力を向上させる装置を開発した。

3.2 新排水処理技術

(1) 従来の活性汚泥処理技術

標準的な活性汚泥法処理を模式化すると、図 3 のようになる。また、その工程の概要は次のようになる。(1)最初沈殿池において排水中の SS など固形物を除去する。(2)ばっ気槽において排水と活性汚泥を混合しばっ気することにより、排水中の有機汚濁物質を除去する。(3)最後沈殿池において混合水は処理水と沈殿汚泥に分離され、処理水は次工程に送られ、沈殿汚泥はばっ気槽に返送されるものと廃棄されるものと分けられる⁴⁾⁵⁾。

このようにして排水中の有機汚濁物質は、活性汚泥により酸化分解される。また、一部の有機汚濁物は活性汚泥の増殖に使用される。この活性汚泥の活動により排水は浄化されるが、この活動には活性汚泥中の好気性微生物が大きく関与している。この微生物が十分な活動を行うためには、排水中の溶存酸素量が十分な量である必要がある。この溶存酸素の供給法として、空気を排水中にばっ気する方法が一般的なものである。

しかし、現状の空気ばっ気方法では空気中の酸素の排水への溶解効率に限界があり、高負荷排水の処理が困難である。また、流入排水中の負荷の変動にも対応することが困難である。そこで、このような問題を解消し活性汚泥法処理能力を向上させる技術が必要となる。

図 3 活性汚泥処理工程

図 4 VITOX システム

(2) 活性汚泥法処理技術の改良

開発された装置は、活性汚泥の活動に必要な酸素を高効率で排水中に供給する装置、VITOX システムである。この開発された VITOX システムの概要を図 4 に示す。

この装置の原理は、ばっ気槽から引き抜かれた活性汚泥を含む排水を 2 [kg/cm²] 程度に加圧し、この排水をベンチュリー混合器により酸素ガスと混合する。この酸素ガスを添加された排水は、ばっ気槽内の酸素が不足している部分に返送される。また、ベンチュリー混合器における未溶解の酸素ガスについては、VITOX システムの高流速ノズルによりその気泡が細分化され、返送後ばっ気槽内の排水中に溶解する。このようにして添加された酸素ガスは、排水中に 90% 以上の効率で溶解し、ばっ気槽内の溶存酸素濃度が従来の空気ばっ気法に比べて向上する。更に、VITOX システムはばっ気槽内の溶存酸素濃度により添加酸素量を制御するシステムを持っているので、効率のよい酸素ガス添加が可能である。

VITOX システムの開発により現状の活性汚泥法処理の能力が向上し、前述の問題点が解消された。しかし、本システムは、酸素供給源として PSA、液体酸素タンクを必要とするために、システムの導入にはこれらの設備が必要となり現状の処理設備よりも多少のコストアップが考えられる。

そこで、製紙産業向けの VITOX システムの酸素供給源として、オゾン漂白工程からの排酸素ガスを利用するシステムが考えられる。

4. オゾン/酸素ガスのトータル利用技術

OSK/BOC が提供するオゾン/酸素ガスの供給および利用システム技術を模式化すると図 5 のようになる。このシステムの概要は次のようになる。(1)純酸素ガスを無声放電式オゾナイザーに供給しオゾンガスを製造

図5 オゾン／酸素ガストータル利用システム

する。(2)(1)において製造されたオゾンガスを漂白塔に導入しパルプと混合する。(3)漂白塔からの排ガス（組成：酸素：約80％，二酸化炭素：約10％，窒素：約1％，水分：約1％，その他：8％）を精製装置に導入し，酸素以外の成分を除去する。なぜならば，前述のごとく二酸化炭素成分などは排水のpHに悪影響を及ぼすためである。また，この精製装置はPSA方式を応用した装置であり，常時排酸素ガスを精製することが可能である。(4)コンプレッサーにより精製された酸素ガスを昇圧し，VITOXシステムに導入する。(5)VITOXシステムにより排水処理能力を向上させる。このようにして，製紙工程における，オゾン／酸素ガスの有効的な利用が可能になった。このシステムを採

用することによるメリットは次のようになる。

- (1) 漂白排水中の有機塩素化合物の低減
- (2) 排水処理能力の向上
- (3) 環境保全の充実
- (4) トータルのコストダウンの実現

5. 結 論

本システムを導入することにより漂白工程からの排水中の有機塩素化合物の低減が可能となり，更に，紙・パルプ製造工程全体からの排水を既存の処理設備を利用して，より高度な処理が可能となった。このことから環境保全の充実が可能となり，またパルプ製造におけるトータルのコストダウンが可能となった。

参 考 文 献

- 1) 三ゆう書房；“新版オゾン利用の新技术”
 - 2) 紙パルプ技術協会；“パルプ処理および漂白（増補改訂）”
 - 3) 紙パルプ技術協会；“環境対策・用水”
 - 4) 井出哲夫；“水処理工学”技報堂
 - 5) 洞沢勇；“排水の生物学的処理”技報堂
- 添付資料—
- 6) トレーリーガス社，阪和興業(株)；“Trailigaz 社製オゾン発生装置”

—添付資料—

Trailgaz 社 (France) 製オゾン発生装置⁶⁾

1-1 発生原理と装置の概要

発生原理はきわめて基本的なもので、原形は1950年にWELSBACHがデザインした、チューブタイプのオゾンジェネレータである。

装置の構成はジェネレータセル本体(図1-1)と、電源部、制御部からなる。特にパルプ漂白向けの高濃度オゾンの発生は、ドライでフィルターを通ったクリーンな酸素(以下ドライガス)を使用することが第一条件で、ドライガスの露点温度は、大気圧下で -60°C 以下を必要とする。

ジェネレータセルの内部には、複数のステンレスのチューブ(ジェネレータセル本体側)があり、各々の内部に誘導体(ノンガラスチューブ)が収まっている。そのステンレスのチューブと誘導体の間の非常に狭い隙をドライガスが静かに流れる。誘導体の内部には、ブラシ状の電極が内蔵されており、ステンレスチューブとの間で放電を行う。オゾン発生に使われるエネルギーは全体の約22~30%で、その他は主に熱と光である。熱によりオゾンは分解するため、オゾンの発生をより効率的に行うためには、ジェネレータセル内の温度を低く保つことが必要である。外側のステンレスチューブ内部は常に規定量の冷却水が流れており、ジェネレータセル自体が、熱交換器の役目を果たしている(形状が熱交換器そのものである)。

放電方式は「コロナ放電」で、放電の電流・電圧・周波数は、オゾン発生がうまく行われるように、手動又は自動で調整される。オゾンの発生量は最大発生量の20~100%の間で手動、又は自動で連続的かつ直線的に調整することができる。

1-2 性能と特徴

①発生量

1ユニット $10\text{ gO}_3/\text{h} \sim 150,000\text{ gO}_3/\text{h}$ 以上可能

1プラント $440,000\text{ gO}_3/\text{h}$ の実績あり

②濃度

最高20%wt(約 $300\text{ gO}_3/\text{Nm}^3$) までの販売実績あり

用途により仕様が異なる

紙パルプ(実プラント) 8%~17%wt (MF)

紙パルプ(実験用) 8%~20%wt (HF)

半導体向け ~20%wt (HF)

水処理 1.5%~5% (LF, MF)

排ガス, 廃水, 汚水, その他 顧客ご要望により対応

③電力消費

13%wt 濃度のオゾン発生時

約 $11.0\text{ kWh}/\text{O}_3\text{kg}$ 以下

10%wt 濃度のオゾン発生時

約 $9.0\text{ kWh}/\text{O}_3\text{kg}$ 以下

一般的に、10%wt~13%wt 濃度での発生時における電力消費量がパルプ漂白用途で最も実用的とされている。

技術の進歩に伴って、電力消費量と発生オゾン濃度

図 1-1 装置の概要

の効率が向上しているのは言うまでもないが、特に、ここ5～6年の間に飛躍的にその性能が向上している。図1-2は1994年までのデータであるが、その後も更に性能は向上している。

④高濃度オゾン発生のための研究開発

- ・ジェネレータセル冷却効率の向上

ジェネレータセル内の冷却水流を円滑にし、高効率化を図っている

- ・放電周波数の増大化

1970年代より放電周波数を大きくし、高濃度化、高効率化を図っている

- ・誘電体の材質改善

特殊材を使用した誘導体（ノングラスチューブ）により高濃度化を図っている

- ・放電電極間隙の極小化

放電間隙を小さくして、ドライガスの流速を速くし、熱分解率を減少している

ここではジェネレータセル内の冷却水の流れをCAEデータにて示す。図1-3は冷却システムが、従来型のものと同発後のものとの比較である。また、図1-4はその流れの様子を表したものである（発生量が50 kgO₃/hの工業用オゾンジェネレータを使用）。

図 1-2 パフォーマンスの向上

図 1-3 熱交換効率の向上

従来方式での冷却水の流れ

より進歩した Trailigaz 社のオゾンジェネレータセル内の冷却水の流れ

図 1-4 ジェネレータセル内の冷却水の流れの比較 (半分を表示)

図 1-3 が示す通り新機種では温度が上昇しても、オゾン発生効率の減少が小さくなっている。

これは冷却水の供給システムと、チューブレイアウトの新設計、開発により、冷却水の流れに乱れがなく(図 1-4)、熱交換器(ジェネレータセル)の効率向上していることを意味する。

これらの研究開発により着実にパフォーマンスは向上しており、WELSBACH タイプのオゾンジェネレータの良さがあらためて証明されたといえる。特に、高濃度のオゾンジェネレータの分野において重要な要素はジェネレータの効率を上げることにほかならない。すでに、当社の、ハイパフォーマンスのオゾンジェネレータが大発生量かつ 10%wt 濃度を超える用途で、しかも低電力消費量で工業用として採用されている。

更に、信頼を深めるべく、最高の効率を求めて改善

を重ね、更なる新技術により、大発生量、高濃度の要望に、より低コストで対応可能と考える。

添付資料の参考資料

—オゾン漂白へのアプリケーション—

1. 納入実績

1992 年 SWEDEN Södora Mönsterås
210 kgO₃/h 8.0%wt

1992 年 FINLAND Kymmene Wisaforest
100 kgO₃/h 9.5%wt

他 USA に 2 箇所 (10.5%wt & 16%wt)

2. 研究開発

CTP (Centre Technique Papier) にて 1995 年より、漂白技術と古紙に関する共同研究に参加中。