最近のオゾン漂白技術とオゾン／酸素の工業的利用について

テイサン株式会社播磨テクニカルセンター営業企画・開発事業部 英 和 男

Currently Ozone Bleaching Technique and Industrial Usage of Ozone/Oxygen Gas

Kazuo Hanabusa

Business Management & Development Division,
Teisan Co., Ltd.

Recently, ozone based bleaching technique is not only available for TCF, but also for ECF bleaching sequence included (DZ) or (ZD) stage to obtain more strong pulp property.

It should be selected optimal ozone/oxygen supply system for each mill's condition by economical reason. "Over The Fence" solution enables the customer to have the benefit of the most appropriate ozone/oxygen supply option without detracting capital and human resources from the mill's core business.

For the safety to handle ozone/oxygen gas in the industrial mill, we confirmed the technical aspects through our laboratory test.

1. オゾン漂白実施工場

世界の主要なパルプ工場では、工場廃水の改善及び漂粕コスト削減を目的として、酸素脱リグニン法が採用されている。酸素脱リグニン用の酸素ガス供給方法として、今日各パルプ工場においては、オンサイト酸素ガス発生設備の設置が進んできている。そのためにパルプ工場における、オゾン漂粕の採用は非常にたやすくなっているのが現状である。1992年に世界で最初のオゾン漂白が工業的規模でスタートアップして以来、急速な普及がみられ、表1で示したように1996年4月現在で18ヶ所の工場で運転もしくは、操業のための建設が進められている¹⁾。当初、オゾン漂白技術は、AOX規制ならびにヨーロッパを中心としたパルプ市場の要求によるTCFパルプ需要により、TCF漂白シーケンスに取り入れられてきた。しかし現在では、オゾン漂白はECFシーケンスの漂白段として、環境問題の改善のみだけでなく、漂粕コストの

削減を目的として採用が進んでいる。

OZED, OZ(EOP)DDというようなオゾン漂白をベースにしたECFシーケンスが漂粕コストの面でも非常に優れているという報告がすでにある²⁾。

酸素、オゾン、二酸化塩素というECF、TCF用漂白薬品の漂白シーケンス中での組み合わせは、収率、品質及び漂粕コストの面で多くの研究がなされている。この中でそれぞれの漂白薬品の特徴を十分に生かした漂白シーケンスが二酸化塩素(ZD)もしくは(DZ)漂白段であり、単段で両者の反応が行われるシーケンスである。

オゾン漂白をベースにしたECF-(DZ)漂白パルプの強度は、ECF-D_{100%}漂白パルプと同等であり、漂白薬品コストは著しく低減できる。Sappi Ngodwana³⁾, Kymmene-Pietarsaarri⁴⁾, Stora Billerud⁵⁾工場では、(ZD)シーケンスが採用されており、Votorantim社のCelpav工場では(DZ)シーケンスでの漂白ラインが建設中と報告されている⁶⁾。

表 1 オゾン漂白採工場一覧¹⁾

オゾン漂白プラント工場 (1996 年 4 月現在)

会 社 名	工 場 名	オゾン 発生量 (kg/h)	稼動	製 品
LENZING	LENZING, Austria	40*	1992	TCF SULFITE (DISS)
UNION CAMP	FRANKLIN, Va., USA	280	1992	ECF KRAFT
SÖDRA CELL	MÖNSTERAS, Sweden	210	1992	TCF KRAFT
STORA BILLERUD	SKOGHALL, Sweden	40*	1992	ECF/TCF KRAFT
MODO PAPER	HUSUM, Sweden	200*	1993	ECF/TCF KRAFT
KYMMENE	PIERTARSAARI, Finland	100/100*	93/94	ECF/TCF KRAFT
METSÄ-BOTNIA	KASKINEN, Finland	300*	1993	ECF/TCF KRAFT
PETERSON	SÄFFLE, Sweden	30*	1994	TCF SULFITE
SCA	OSTRAND, Sweden	>>100*	1995	TCF KRAFT
SAPPI	NGODWANA, South Africa	270*	1995	ECF KRAFT
PONDEROSA	MEMPHIS, Tenn., USA	70*	1995	RECYCLEDMKT PULP
BACEL	CAMACARAI, Brazil	60*	1996	TCF PH KRAFT
METSÄ-RAUMA	RAUMA, Finland	420*	1996	TCF KRAFT
CONSOLIDATED	WISC. RAPIDS, Wi., USA		1996	ECF KRAFT
VOTORANTIM/CELPV	LUIS ANTONIO, Brazil	180*	1996	ECF KRAFT
VOTORANTIM/SIMAO	JACAREI, Brazil	180*	1997	ECF/TCF KRAFT
KLABIN	MONTE ALEGRE, Brazil		1997	TCF KRAFT

稼動中／建設中合計：18 工場

(*) 印は、オゾン濃度 10 wt% 以上で処理

2. オゾン漂白技術

2.1 (DZ) もしくは (ZD) シーケンスの反応

Lachenal, Chirat 等の研究では^{7),8)}, オゾンの選択的脱リグニンについて、図 1 に示されている。例えば中間の洗浄を伴わない (DZ), (ZD) 段は、Z 及び D 単独よりも Kappa NO. 低下が大きくはるかに高い漂白処理が出来る。これは、オゾンと二酸化塩素のそれぞれ異なった選択性が相乗的に作用するものと理解できる。最近の Xu, et. al⁹⁾ の研究によると、ある種のアルコールと有機酸の存在によりオゾンの選択的反応性が得られると示されている。

2.2 (DZ) 段の最適化

Liebergott, Lachenal, Chirat の研究結果の 1 例を表 2 に示した。

D_{100%} ECF 及び (ZD) シーケンスでオゾン添加 kg に対して二酸化塩素の置換出来る kg を置換率としてあらわした。

単段でのオゾン、二酸化塩素の適用は、オゾンと二酸化塩素の化学量論的酸化力での置換率よりも大きくなる。Lachenal によれば、二酸化塩素のオゾンへの

図 1 D, (ZD), (DZ), Z 各シーケンスの脱リグニン効率比較

置換率は、ソフトウッドで 2.5~3.0 kgClO₂/kgO₃, ハードウッドで 2.2~4.0 kgClO₂/kgO₃ となっている。また、(DZ) 段でオゾンを添加する際の酸前処理は、Lachenal によれば必要がないとされている。通常の Z 段の前に添加される硫酸 10 kg/PT が節減されることになる。

2.3 (DZ) 段漂白でのパルプ強度

Dillner と Tibbling によって報告されている (DZ) 漂白パルプの機械的強度について O(DC) (EO) D

表 2 テスト結果の一例
HARDWOOD

漂 白 シーケンス	D ₀		(D ₀ Z)		Z
	Ep	D ₁	Ep	D ₁	Ep D ₁
O ₃ % Charge	n/a		0.6	0.6	0.6
O ₃ % used			0.41	0.36	0.56
ClO ₂ % Charge	2.62		1.55	1.55	1.35
ClO ₂ % used	2.55		1.50	1.50	1.44
白色度% ISO	87.8		89.0	89.9	87.9
粘度 mPa.s	21.7		19.6	18.9	18.5
転換率	n/a		>2.6	>2.9	2.0
AOX kg/t	0.8		0.32	0.35	0.20

Hwd pulp Kappa 15, 33.0 mPa, D₀ 3.5%, Z_{LC}

(ED) と O(DZ) (EOP)D(ED) シーケンスの比較を表 3 にまとめた¹⁰⁾。KappaNO 13.5 の酸素脱リグニンパルプを用い、オゾン添加率 5.6 kg/PT の場合と D₅₀%/C₅₀% の場合と比較した結果、引き裂き、破裂、引張とも同じ強度が得られている。

2.4 (DZ) 段の設備

(DZ) 段は、(EO) 段設備と同様のパルプ処理装置でオゾン漂白が行える。もし、中濃度塩素漂白段が既存設備として稼働されている場合には、既存の二酸化塩素添加ミキサーの前もしくは後ろにオゾン添加用のミキサーを設置するのみで (DZ) 設備が完成する。このような場合、二酸化塩素漂白塔は、オゾン添加後のガスとパルプのセパレーターとして利用される。スクラバーより回収されるオゾン反応後の酸素ガスは、

(EO)、酸素脱リグニン、ポリサルファイド液の生成、石灰キルンの酸素富化、白液の酸化、活性汚泥処理槽の酸素曝気等に利用できる。また、オゾン発生用の酸素ガスは、オンサイト酸素ガス発生装置によって供給されるのがコスト面で有利となるであろう。パルプ工場での経済的な酸素ガス利用については後段でも述べる。

Lachenal, Dillner によれば、二酸化塩素とオゾンの注入の間の時間は、30 秒～2 分が最適の結果とも言われている。また最近では、Chirat, Lachenal⁹⁾ は、二酸化塩素とオゾンの反応時間は、5 分間以上を保持しても Kappa の低下はもはや見られないという研究結果がある。一方、二酸化塩素の消費に要する反応時間は、60～70% の二酸化塩素を置き換えた場合、1 分間以内で消費されると Pyke¹¹⁾ により発表されている。

一般的な (DZ) 段で添加されるオゾンは、4 kg/PT であるので、1 台のミキサーで十分に反応を行うことが出来る。工場規模の操業例では、オゾン圧力 10 パール、オゾン濃度 12 wt% の条件でオゾンガスは 95% の消費が達成される。

3. 工場規模での (DZ) もしくは (ZD) の試み

表 4 の各工場では、すべて中濃度でパルプが処理されており、オゾン 1 kg 添加に対してほぼ 3 kg の二酸化塩素が置き換えられている。

また、オゾン漂白をベースとした ECF 漂白シーケンスでは、旧来の漂白シーケンスと比較して、環境問題の解決と同時に漂白コストの節減が可能となる。表 5 に Union Camp Co¹²⁾ と Stora⁵⁾ で発表されてい

表 3 (DZ) 漂白パルプの強度分析¹⁰⁾

ソフトウッド	参照シーケンス OD 50 (EO) D (ED)	(DZ) ECF シーケンス O (DZ) (EOP) D (ED)
O ₃ Charge (kg/pt)	0	5.6
Brightness (%ISO)	90.1	90.0
Viscosity (dm ³ /kg)	934	787
Revolution (PFI)	1,000	1,000
Slowness (SR)	16.5	17.0
Tensile Index (kN/kg)	80	80
Burst Factor (MN/kg)	5.7	5.5
TearIndex (Nm ² /kg)	17.0	16.5
Density (kg/m ³)	660	650

表 4 (DZ) (ZD) 漂白の工場規模での結果

(DZ), (ZD) Mill Scale					Previous	Now		
Mill	Location	Sequence	Pulp	O ₂	ClO ₂	ClO ₂	Ozone	Replacement ratio
			Type	Kappa	kg/ODMT	kg/ODMT	kg/ODMT	kgClO ₂ /kgO ₃
Stora	Bilerud	OA (ZD) (EOP) DED	SW	13			2~4	1.5
Kymmene	Pietasaari	O (ZD) (O/ (EO)) (ZD) (EP) D	HW	14	45	35	4.5	0.8
Sappi	Ngodwana	OA (ZD) (EO) D	SW	10	72.6	18.4	6	3.4
Votorantim	Celpav	O (DZ) (EOP) D	HW	11	57	27	3	3.8

表 5 排水に与えるオゾン漂白による影響^{5),12)}

工場名			パルプ	AOX	BOD	COD	Color	Chlorate
			(kg/ODPT)					
Union Camp (Franklin)	CEDED	after	SW	6.5	16	65.5	185	—
	OZ (EO) D	lagoon		0.05	4.4	11.0	3.1	—
Stora (Billerude)	OAD (EOP) DED	before	SW	0.83	6.7	32.6	—	6.8
	OA (ZD) (EOP) DED	lagoon		0.45	6.4	29.8	—	3.3

る排水処理水質をまとめた。

4. (DZ) もしくは (ZD) 漂白シーケンスの漂白薬品コスト

ECF, TCF 漂白シーケンスにオゾン漂白を取り入れれば、漂白コストは大幅に減少でき得る。また、オゾン発生技術の改良、特に OZONIA 社製の AT オゾン発生機に見られるようにオゾン発生用誘電体、及び制御技術の進展も著しくオゾンコストはここ 2 年間で大幅に下がってきている¹³⁾。

例えば、オゾンコストは、250 kg/hr の OZONIA 社製オゾン発生機を考えた場合、1.4 US\$ (155 円/kg) との報告があるが²⁾、表 6 のコスト計算では、パルプ生産量 1,000 ton/day 規模の (ZD) シーケンス用として小さめのサイズのオゾン発生システムを想定し、中濃度パルプ処理のために要求される 10 バールまでのオゾンガス圧縮コストを含め、計算上のオゾンコストを 190 円/kg とした。

この漂白薬品コスト試算では、O (ZD) (EO) DED ECF シーケンスが最小のコストですむことが分かる。二酸化塩素を用いた従来の ECF シーケンス OD

(EOP) DED と比較しパルプトンあたり約 860 円の節減が達成でき、年間換算では約 300,000,000 円の漂白薬品コスト節減が期待される。

5. オゾン／酸素のパルプ工場での利用

5.1 オゾン発生器

多くの紙パルプ工場では、酸素脱リグニン及び (EO) 用として酸素ガスが漂白用として利用されている。オゾンガス発生システムを計画する際に、オゾン反応器より排出される反応後の酸素ガス利用を各工場の用途に対して最適なオゾン発生システムを構築する事が重要となってくる。

現在工業的に実用化されている、代表的な Once Through 方式と Long Loop 方式を図 2 及び図 3 に示した。

酸素ガス供給源としては、酸素ガスメーカーで製造された液体酸素を利用する方法、もしくは各パルプ工場内オンサイトプラントで発生された酸素ガスが利用される。最近では、常温吸着分離方式の VSA (Air Liquide Compact VSA) が安価な酸素ガス発生方式として推奨されている。また、オゾン発生機 (OZO-

表 6 (ZD) 漂白シーケンス薬品コスト比較

漂白シーケンス	酸素脱 リグニ ン後の Kappa	Cl ₂	ClO ₂	NaOH	O ₂	O ₃	H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄	MgSC ₄	漂白 コスト (¥/ODPT)
		25 (¥/kg)	130 (¥/kg)	40 (¥/kg)	10 (¥/kg)	190 (¥/kg)	140 (¥/kg)	10 (¥/kg)	60 (¥/kg)	
(CD) (EOP) DED	30.8	27.7	22.3	35	8		5			5,771
D(EOP) DED	30.8		36.7	33.3	7.8		6.7			7,119
(DZ) (EOP) DED	30.8		28.7	27.0	7.8	4	6.7			6,578
OD(EOP) DED	15		23	45	25	—	3	—	2	5,580
O(ZD) (EO) DED	15		13	45	25	4	—	10	2	4,720

図 2 OnceThrough ブロックダイアグラム

図 3 LongLoop ブロックダイアグラム

NIA AT) については、各パルプ工場で採用されるパルプ処理濃度が中濃度処理であれば発生オゾン濃度は処理パルプとの混合効率を高めるために高濃度且つ圧縮されたオゾンガスが望まれる。高濃度処理では、オゾン濃度はあまりシビアではなく且つ低圧が良い。各工場の事情に適した酸素ガス発生を含んだ最適のオゾン発生システムをAirLiquideグループでは、各工場に提案する事が可能である。

オゾン発生システムの構成装置は、次のような設備で構成される。

- ①酸素発生装置：液体酸素受入供給設備、液体酸素気化供給設備もしくは、オンサイト低温分離酸素発生装置もしくは、オンサイト常温吸着分離酸素発生装置 AirLiquide Compact VSA (5 ton/day～150 ton/day)
- ②オゾン発生機：OZONIA AT オゾン発生機（オゾン発生濃度 6 wt% から 14 wt%）
- ③オゾン化酸素ガス圧縮機：中濃度、低濃度処理方式の場合
- ④排酸素ガス残留オゾン分解器
- ⑤排酸素ガス精製装置：LongLoop の場合
- ⑥排酸素ガス際圧縮装置：排酸素ガスを酸素脱リグニン等の処理に再利用する場合

5.2 オゾンガスコスト (図4)

オゾン発生コストは、先にも述べたとおり各工場内での酸素ガス用途及びパルプ処理方式によって最適なオゾン発生システムを計画する事が必要で、そのコストはケース毎に変わってくる。ここに1例として、パルプ生産量 1,000 ton/day の中濃度オゾン漂白を想定し、6 ton/day のオゾンを消費する場合についてオンサイトオゾン発生システムによるオゾンコスト試算を行なった。なおこの試算では、オゾン濃度 10 wt%，オゾン圧力 10 バール、電力価格は 5 ¥/kWh、酸素ガスは 10 円/kg、冷却水、計装空気、一次側ユーティリティ設備、基礎建屋の設備費用については、含まれていない。

図 4 オゾンコスト試算

設備償却期間は10年間とした。Once Throughの場合オゾン反応器よりの排酸素ガスは酸素脱リグニン反応用として使用出来ることとした。またこの方式では、38.4 ton/dayの排酸素ガスが他の用途にコストフリーで利用できる。

オゾン漂白の導入を計画される各工場においては、このオゾン発生システム設備に関して2とおりの選択が出来る。その一つは各工場サイトで各設備に対しての投資を行ない償却、運転、メンテナンスを行なっていく方法であり、もうひとつの選択肢は、オーバーザフェンスセールの形態である。AirLiquideグループでは、各工場に最適なオゾン発生システム設備の投資を自ら行ない、且つ運転、メンテナンスを行う、よって、各工場ではオゾンガス配管末端でオゾンガスを受け入れらることになる。そして、パルプ生産という中核の業務をわずらわすことなく安定的にまた安心してオゾンガスを消費することが出来る。

また、長期的なビジネス関係の構築により AirLiquideグループでの開発研究成果、酸素／オゾンガスのパルプ工程における利用技術に関する knowhow、例えばオゾン漂白をベースにした故紙漂白法である REDOXAL プロセス、過酸化水素利用の漂白法、酸素ガスのパルプ工場での利用技術等々を各工場で利用いただける。

5.3 紙パルプ工場での酸素ガスの利用

オゾン漂白反応塔から出てくる酸素リッチな排ガスは、紙パルプ工場内で様々な用途に用いることができる。

- ①酸素脱リグニン用：15～20 kg/PT
- ②アルカリ抽出用：5 kg/PT
- ③白液の酸化用：5 kg/PT
- ④活性汚泥処理用
- ⑤石灰キルンの酸素富化操業用
- ⑥ポリサルファイドの製造用

5.4 オゾン／酸素混合ガスの安全性の実験による考察 (図5, 図6)

中濃度パルプでのオゾン漂白に際し、ミキサーでの反応効率を高めるために10～15バールの圧力、10 wt%以上の高いオゾン濃度が求められる。

オゾン化酸素ガスを圧縮した時の急激な分解に対する、静的な実験が AirLiquide 及び OZONIA で行われている¹⁴⁾。

オゾン／酸素混合ガスが大気圧下で使用される場合には、オゾン濃度16 wt%までのオゾン／酸素ガスの使用に対しては何ら安全上の問題はない。

16 wt%のオゾンを含んだオゾン／酸素混合ガスを

図5 強制着火を行った際の圧縮オゾンの分解

図6 圧縮オゾン分解時の圧力変化

20 パールまで圧縮して1 hr 放置した場合には、オゾンガスの自己分解率は、初期濃度の11%を超えることはなかった。10分放置後の分解率は無視できる範囲であった。オゾン／酸素混合ガスを圧縮し、長時間にわたって放置しても全く安全で、ただ分解による経済的ロスを生じるのみである。

さらにオゾン／酸素混合ガスを圧縮した後、強制的に点火ワイヤでエネルギーを与えた。この場合にのみ、7 wt%オゾン濃度以上でオゾンの分解が見られた。この時のオゾンの分解状況の観察の中で爆轟状態はどのケースも確認できなかった。

圧縮オゾン／酸素混合ガスが点火により分解を生じた際の最大圧力は、オゾン分解率から計算された圧力よりも低い最大圧力が観察された。これは生じたエネルギーが周囲に吸収されたものと考えられる。10 wt%オゾン／酸素混合ガスが、初期温度25℃、初期圧力が10バールの状態で強制的に点火されすべてのオゾンが分解を生じた際の最大圧力は、20 パールで

ある。

工業的な使用範囲の中でこの強制的な点火によるオゾンの分解は、最悪のシナリオを描いたものである。

6. 結 論

オゾン漂白は、多くのパルプ工場で様々なパルプ、ソフトウッド、ハードウッド、故紙の漂白方法として使用されている。TCF 漂白シーケンスのみならず ECF シーケンス、さらには、TEF シーケンスに使用されている。

経済的見地よりも、オゾンの利用は二酸化塩素の利用よりも 20~30% のコスト減となり得る。また、オーバーザフェンスセールスを利用すれば、最適なオゾン発生システムが初期投資、マンパワーをさくことなく利用できる。

二酸化塩素とオゾンを組み合わせた (DZ) ECF シーケンスは、二酸化塩素単独での ECF シーケンスよりも経済的であり、またパルププロセスの大きな設備投資を伴わずに環境問題の解決がすぐさま可能となる。そして、将来の環境規制、市場要求に求められるであろう TEF への展開が可能となる。

AirLiquide グループは、ECF、TCF、TEF シーケンスに利用される酸素、オゾン、過酸化水素及び設備、利用技術について最適なサービスを提供出来る唯一の会社であると信じている。

参 考 文 献

- Homer, G. Muguet, M. : "Oxygen, Ozon and Chlorine Dioxyde", 1996, CPPA, Annual Meeting, Montreal, Canada.
- Homer, G. and Govers, T. : "Ozone Based ECF and TCF bleaching : Experience, Laboratory Data, and Cost Considerations", 1994 TAPPI Pulping Conference, San Diego, pp.1051-1061.
- Govers, T., Homer, G. and Scheeff, D. : "The cost of ozone-based ECF and TCF bleaching", 1995 Air Liquide/Ozonias Ozone Symposium, Helsingor, section 3.
- Jory, N. : "From Oxygen to Ozone-A View From South Africa", 1995 Air Liquide/Ozonias Ozone Symposium, Helsingor, section 1
- Winberg, K. : "Experiences with Ozone in TCF and ECF Bleaching of Kraft Pulp", 1995 Air Liquide/Ozonias Ozone Symposium, Helsingor, section 13
- Helander R., Nilsson, B., Bohman G. : "Development and Progress in Ozone Bleaching at the Skogal Mill", 1994 International Pulp Bleaching Conference, Vancouver, pp 289-291.
- Dahllof, H. : "Current Projects with Ozone Bleaching", 1995 Air Liquide/Ozonias Ozone Symposium, Helsingor, section 6.
- Soderling, F. : 1995 Non-Chlorine Bleaching Conference, The Panel Discussion on Pulp Quality and Economics of ECF vs TCF Bleaching-session 7.
- Lachenal D. : "Selectivity in Ozone Bleaching", 1995 Air Liquide/Ozonias Ozone Symposium, Helsingor, section 5
- Xu, J., Cogo, E., Briois, L., Duprat, S., Molinier, J., Coste, C., Kalck, P. : Towards a Selective Ozone Bleaching Stage by Addition of Organic Oxygenates", Pulp & Paper, Canada, September 1995, pp.49-53.
- Dilner, B. and Tibbling. : "Use of Ozone at Medium Consistency for Fully Bleached Pulp Process Concept and Effluent Characteristics", 1991 International Pulp Bleaching Conference, Stockholm, pp.59-73.
- Pryke, D., Bourree, G., Winter, P., and Mickowski, C. : "The Impact of Chlorine Dioxyde Delignification on Pulp Manufacturing and Effluent Characteristics at Grande Prairie, Alberta", 1993 International Non-Chlorine Bleaching Conference, Hilton Head, Paper 11.
- Nutt, W., 1995 Non Chlorine Bleaching Conference, The Panel discussion on Environmental Issues and Technical Trends in Bleaching-session 1.
- Wiegart, N., "Progress in Ozone Generation Technology", 1995 Air Liquide/Ozonias Ozone Symposium, Helsingor, section 2.
- Armengaud, B., Schmid, E., Thonneller J., Nicolas, J., Lang, H., "Concentrated Oxygen-Ozone Mixtures Stability at High Pressure"