これからの ClO_2 製造設備*

日本カーリット株式会社 富 沢 満

For Future ClO_2 Processes

Mitsuru Tomizawa
Japan Carit Co., Ltd.

Recently mainstream of chlorine dioxide plant in overseas is of R 8 process which practically dose not generate chlorine as by-product, however there arises prolems in treating sesquisulphate which is a by-product from R 8 plant as the usage of chlorine dioxide rises. For this circumstance, in order to decrease by-product sulphate, R 10 process was developed to become operational. Furthermore, R 12 process was developed and is now in test run for practical use. Also R 13 process which produces no by-product is under study.

In Japan, however, major pulp bleach sequences use chlorine, hypochlorite and chlorine dioxide, therefore R 2 H process which matches this sequence is the leading one for chlorine dioxide plants. As the circumstance is such that hypochlorite which forms large amount of chloroform in the bleach sequence might not be used in the future, transfer to R 8 process would be accelerated. Also in Japan, the required amount of chlorine dioxide is smaller than the amount in overseas, R 2 P process would be another choice.

Following conditions would be required for future pulp mills in selecting a chlorine dioxide plant :

- 1) Matching of bleach sequence with kind and amount of by-products, and ClO_2 production capacity
- 2) Higher safety of the plant including environmental issues
- 3) Flexibility of the plant to correspond with pulp capacity increase and new technology
- 4) Lower cost of chlorine dioxide production totaling raw materials cost, operational cost including operation and maintenance, and facility amortizement

The shift to ECF is unavoidable for the pulp bleach in Japan from the present situation, therefore the usage of chlorine dioxide is estimated to increase by 2 to 3 times.

In view of above circumstances, R 2 P process would be a kind of provisional one, while R 8 process is expected to be one of the best options for a future chlorine dioxide plant.

分類：K₇ 二酸化塩素漂白，W₂ 漂白薬品

*「パルプ化工程使用薬品セミナー」講演

1. はじめに

1946年に二酸化塩素がパルプ漂白に使われて以来数多くの二酸化塩素製造プロセスが誕生したが、これらのプロセスはその時々のパルプ漂白を取り巻く環境に適合する形で開発されてきた。最近のパルプ漂白では漂白工程から排出される汚染物質の削減に関心が集まっており、1998年に公布されたEPA Cluster RuleではBAT (Best Available Technology) としてECF漂白を提唱している。海外ではECF漂白が急速に伸びており、1998年には北米でのECF比率は63%まで達し、世界的にも総BCP生産量の54%がECFパルプである (Fig.1, 2, 3 参照)。

Fig.1 北欧でのBCP生産量

Fig.2 北米でのBCP生産量

Fig.3 全世界でのBCP生産量

このような海外の動向を受けて我が国でもECFに対する関心が高まっていることから、これからのClO₂製造設備はECFに最適なプロセスが要求される。また、ECFでは二酸化塩素が主力薬品になるためパルプ工場における二酸化塩素設備の役割は極めて重要となる。

2. 二酸化塩素製造設備の歴史

ClO₂の最初の発見は1802年R. Chenevixによるといわれている。その後幾つかの研究が行われたが100年以上脚光を浴びることはなかった。1930年代に入ると米国Mathieson社で本格的な研究が行われたが、Mathieson社の目的はNaClO₂による繊維、パルプ漂白、小麦粉、油の処理でありClO₂には関心を示さなかった。ClO₂が工業的規模でパルプ漂白に使用されたのは1946年であり、カナダでCIP法 (SO₂法)、スウェーデンでHolst法 (SO₂法)、Persson法 (Cr₂(SO₄)₃法)の3基の二酸化塩素設備が同時に建設された。ここで採用されたSO₂法の改良型が後にパルプ工場の二酸化塩素設備の主力となったMathieson法 (New Mathieson法)である。その後ドイツでKesting法 (HCl法)が開発され、Riegald Carolina社が発表したSolvay法も米国を中心に数多く採用された。パルプ漂白での二酸化塩素の地位を不動のものにしたのはDoctor Chlorine Dioxideと呼ばれたRapson教授によるところが大きい。Rapson教授は1956年にClO₂発生機構の解明を行い、1958年にはERCO (現SPC)の協力を得てR2法二酸化塩素設備を発表した。R2法はそれまでの設備と比較して収率、操作性が格段に優れていたため1960年代の主力プロセスとなった。その後パルプ工場の芒硝原単位の低下によりR3法 (SVP)が開発され、さらにこれら改良型プロセスが

1802年	ClO ₂ 発見 (R. Chenevix)
1834年	亜塩素酸によるパルプ漂白 (Watt, Burgass)
1921年	木材のリグニン溶解への適用 (Schmidt)
1930年	本格的なNaClO ₂ 研究 (Mathieson社)
1946年	パルプ漂白用二酸化塩素設備建設
(カナダ, スウェーデン)
1950年	Kesting法 (ドイツ)
1952年	Solvay法 (Riegald Carolina社)
1956年	ClO ₂ 発生機構の解明 (Rapson教授)
1958年	R2法発表 (Rapson教授&ERCO)
1971年	R3法
1985年	R8法

数多く発表された。そして現在では塩素を副生しない
で大量の二酸化塩素が製造できる R 8 法 (SVP-LITE)
が主力となっている。

一方国内では 1940 年代後半からクロレートメーカ
ーを中心に二酸化塩素設備の検討が開始された。紙パ
向け二酸化塩素設備の国内 1 号機は 1957 年、日本パ
ルプ米子工場 (現王子製紙) に建設された JCC 法 (カ
ーリット式 SO₂ 法) である。同じ年に王子製紙春日
井工場に日曹法設備が建設され、日本でもパルプ漂白
に二酸化塩素が本格的に使われるようになった。当時
の二酸化塩素設備は SO₂ 法 (JCC 法, New Mathieson
法) と日曹法が主力であったが、1969 年名古屋パルプ
で R 2 法 1 号機が実用化されるとまたたく間に日本中
に広がった。R 2 法はその後 R 2 H 法に改良され現在
でも国内の主力設備となっている。

1957 年	日本パルプ米子工場	1 号機稼働 (JCC 法)
	王子製紙春日井工場	(日曹法)
1969 年	R 2 法	名古屋パルプ
1971 年	R 2 H 法	王子製紙米子工場
1973 年	SVP 法	山陽国策パルプ岩国工場
1996 年	SVP-LITE 法	日本製紙鉦路工場
1998 年	R 8 法	北越製紙新潟工場

3. 二酸化塩素設備の現状

これまでに開発された二酸化塩素設備で現在も稼働

している主なプロセスを Table 1 に示す。これらの設
備は常圧プロセス, 真空プロセス, Integrated Process
に大別される。さらに, 副生塩素の有無を加味して分
類したものを Table 2 に示す。

海外では ClO₂ 使用量が多いため真空プロセス (無
排液) が主流となっており (Table 3), その多くが塩
素を副生しない R 8, R 10 である。Integrated Process
(Fig. 6) はインドネシアを中心とするアジアで数多
く採用されている。中国では 8 基の二酸化塩素設備が
建設されたがその内 5 基は R 8 タイプである。

国内では 35 基の二酸化塩素設備が稼働しており
(Fig. 4), 総 ClO₂ 能力は 160 T/D, 1 基当たりの平均
能力は 4.6 T/D である。主力設備は R 2 H 法であり
(Fig. 5), プラント数, 能力ともに約 70% を占めて
いる。R 2 H 法の最大プラントは 9 T/D であり平均能
力は 4.3 T/D である。

Table 2 二酸化塩素製造プロセスの分類

プロセス	副生塩素	型 式
常 圧	無	R 2 P, Solvay, SO ₂
	有	R 2, R 2 H
真 空	無	R 8, R 10
	有	R 3, R 3 H, R 5, R 7
Integrated	有	R 6

Table 1 二酸化塩素製造プロセス

型 式	還元剤	酸	副 生 物	
R 2	NaCl	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ , 酸, Cl ₂	
R 2 H	HCl	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ , 酸, Cl ₂	
R 2 P	H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ , 酸	
R 3	NaCl	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ , Cl ₂	SVP
R 3 H	HCl	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ , Cl ₂	
R 5	HCl	HCl	NaCl, Cl ₂	SVP Total HCl
R 6	HCl	HCl	H ₂ , Cl ₂	Integrated
R 7	NaCl/HCl	HCl/H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ , Cl ₂	
R 8	CH ₃ OH	H ₂ SO ₄	Na ₃ H(SO ₄) ₂	SVP-LITE
R 10	CH ₃ OH	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	SVP-SCW
JCC	SO ₂	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ , 酸	Mathieson
Solvay	CH ₃ OH	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ , 酸	

Table 3 世界各国の二酸化塩素設備

	常圧	真空	Integrated	合 計
カナダ		40	1	41
米 国		86	3	89
欧 州		24	3	27
アジア	1	11	17	29
その他		17	6	23
日 本	31	4	0	35
合 計	32	182	30	244

(推定値を含む)

型式	プラント数	Total Cap.
R2H	25	107.9
R2P	1	8.0
SO ₂	5	16.6
SVP	2	7.2
SVP-L	1	6.0
R8	1	15.0
合計	35	160.6

Fig.4 日本の二酸化塩素製造設備

Fig.5 R2H 二酸化塩素製造設備

4. これからの二酸化塩素設備

最近海岸の二酸化塩素設備は塩素を副生しないR8法が主流となっているが、二酸化塩素使用量の増大に伴いR8法設備から副生されるセスキ芒硝の処理が問

Fig.6 Integrated Process

題となってきた。そこで、副生芒硝を削減する目的でR10法設備が開発された。R10法設備は1991年1号機が設置されて以来現在までに約20機が稼働しており、近い将来の主力設備になると予想される。しかしながら、R10法でも副生芒硝をゼロにすることはできないので二酸化塩素設備の副生芒硝はある程度廃棄せざるを得ない。芒硝は安定な化合物ではあるがS分を含むため将来規制を受ける可能性も否定できない。そこで、排出芒硝をさらに削減するためにR12法が開発され現在パイロットプラントが稼働中である。さらに、究極の二酸化塩素設備として副生物をまったく出さないR13法の研究も行われている。

一方、我が国のパルプ漂白は晒薬品として塩素、ハイポ、二酸化塩素を使用するシーケンスが主流であり、二酸化塩素設備もこのシーケンスに適したR2H法が主流となっている。しかし、パルプ業界自主規制によるクロロホルム排出量削減は環境関連設備の増強だけでは対応できない可能性がある。また、EPA Cluster Ruleのクロロホルム排出規制値4.14 g/p.t (月平均)は、現在の国内排出量と比較して極めて厳しい値である。このような状況下ではクロロホルムを大量に生成するハイポは使用できなくなる可能性があり、海外同様塩素を副生しないR8法設備への移行が考えられる。しかしながら、日本では酸素晒が普及しており海外ほど大量の二酸化塩素を必要としない。そこで、「排液はパン土製造等で有効利用できるが塩素(ハイポ)は不用」という工場では、塩素を副生しないR2P法も対象となる (Fig.7 参照)。

4.1 R2P法二酸化塩素設備

R2P法設備はR2H法同様、発生装置、吸収装置、副生ハイポ装置から構成されており、各機器能力もR2H法と同じであるためR2H法からの改造も容易に行うことができる (Fig.8)。原料はクロレート、過酸化水素、塩酸、硫酸であり次の反応式によりClO₂を生成する。

Fig. 7 硫黄バランス

Fig. 8 R2P法二酸化塩素製造設備

(1)式はR2P法の総括反応式であり、実際には(2)式のR2H法の反応で発生したCl₂を、(3)式に示すようにH₂O₂で還元してHClを生成し、このHClがNaClO₃を還元してClO₂を製造している。すなわち、(2)式、(3)式の組み合わせが(1)式となる。

R2P法は供給する過酸化水素と塩酸量を調整することにより、副生するハイボ量を最大420 kg/t-ClO₂まで自在にコントロールできる。

《R2P法の特徴》

- ①塩素を副生しない。
- ②副生ハイボ量を5~420 kg/t-ClO₂に調整できる。
- ③収率が高い。
- ④R2H法からの転換が容易である。
- ⑤排液が有効利用できる。

4.2 R8法二酸化塩素設備

R8法の原料はクロレート、メタノール、硫酸であり除害液として白液を使用する。R8法の反応メカニ

Fig. 9 反応メカニズム

Fig. 10 R8法二酸化塩素設備プロセスフロー

ズムをFig. 9に示す。R2、R3法では反応液中の塩素イオン濃度が高いため反応で塩素が副生されるが、R8法では塩素イオンはメタノールの反応により生成されるため非常に低濃度となり塩素が副生しない。

二酸化塩素発生系は反応槽、反応槽循環ポンプおよび循環ループ中に設置されているリボイラーから構成されており、スチームエゼクターで吸引されて減圧となっている。反応液は反応槽循環ポンプによりリボイラーを通して発生系を高速で循環する。原料は循環ラインに供給され二酸化塩素およびセスキ芒硝を生成する。

反応槽から出たガス (ClO₂、Cl₂ 水蒸気) はガススクラバーで冷却された後、ClO₂ 吸収塔で冷水に吸収され貯槽へ送られる。ClO₂ 水貯槽およびその他の装置から吸引したガスはガススクラバーで冷水に吸収され吸収塔へ回収される。ガススクラバーの排出ガスは除害塔へ入り白液で洗浄された後大気放出される。反応槽で生成した結晶はフィルターで分離され、芒硝溶解槽で溶解した後回収先へ送液される (Fig. 10, 11, 12, 13)。

《R8法の特徴》

- ①塩素を副生しない。
- ②塩素を副生しない従来のプロセス (Solvay 法、SO₂ 法) に比べ収率が高い。
- ③排酸が出ない。

Fig. 16 R12装置の原理

Fig. 17 R8/R12コンビネーション

Fig. 18 R8/R10/R12コンビネーション

の苛性ソーダを生成する。

R12で生成された塩素酸は二酸化塩素製造設備の原料となり、R8法設備とのコンビネーションでは硫酸原単位を下げるので副生するセスキ芒硝が少なくなる。R10法設備とのコンビネーションではさらに副生芒硝が少なくなり、最終的にR13法とのコンビネーションでは芒硝がまったく副生されない。R13法は塩素酸とメタノールまたは過酸化水素を原料として二酸化塩素を製造するので芒硝等の副生物がない。

R13法はR8法とほぼ同じ設備であり、R8法で芒硝回収用に使用されたフィルターがクロレート回収に

Fig. 19 R12/R13コンビネーション

Fig. 20 R13法二酸化塩素製造設備

使用される。高純度塩素酸が入手できれば副生物無しで二酸化塩素を製造できるがR12法装置とのコンビネーションで運転するのが最も現実的である (Fig. 16, 17, 18, 19, 20)。

5. 結 語

これからのパルプ工場では二酸化塩素製造設備の選定に対し以下の条件が要求される。

- (1) 副生物の種類、量および ClO₂ 製造能力が漂白シーケンスに適合している。
- (2) 環境問題等を含め設備の安全性が高い。
- (3) パルプの能力増強や新規技術へ対応できるように設備に柔軟性がある。
- (4) 原料薬品コスト、運転、メンテナンスを含めた操業コスト、設備償却費等を総合して二酸化塩素製造コストが安い。

これらの条件を満たすプロセスとして、R2P法、R8法が考えられるが、我が国のパルプ漂白も近い将来 ECF へ移行するのは避けられない状況であり、二酸化塩素使用量は現状の2~3倍まで増大すると予想される。これを考慮するとR2P法は将来に向けての暫定プラント的要素が強く、これからの二酸化塩素製造設備としてはR8法が最も有力である。