次亜塩素酸塩使用の漂白から ECF（無塩素）シーケンスへ* —段階的アプローチ—

アトフィナ・フランス研究所 ○J・C オスタチー, J. クデロ, P. ラニコル

From Hypochlorite Bleaching to an ECF Sequence —A Step by Step Approach—

Jean-Christophe Hostachy, Jerome Cudelou and Pierre Larnicol
ATOFINA

J・C オスタチー

Today, the Japanese Pulp and Paper Industry is facing more stringent regulations on chloroform emission. Therefore, most of the pulp mills are looking for a way of decreasing chloroform emission formed during their conventional pulp bleaching. It is well known that chloroform is mainly generated during the hypochlorite stage. With this background, it was decided, in this first part, to modify the existing bleaching sequence O C/D Ep H D used in a Japanese pulp mill to eliminate the H stage. The second part deals with the total replacement of Cl_2 by ClO_2 in order to prepare the Japanese pulp mills to the ECF bleaching considered in many other countries as the Best Available Technology (BAT). Finally the last optimization steps concerned the modification of the conventional oxygen delignification stage and the change of the operating conditions during the final D stage.

分類：K₆ 次亜塩素酸塩漂白, K₁₂ 無塩素漂白

1. はじめに

現在、日本の紙パルプ産業はクロロホルムの排出についてこれまで以上に厳しい制限に直面している。そのため、大多数のパルプ工場は従来のパルプ漂白工程で生成するクロロホルムの放出を減らす手段を模索しているところである。周知の如く、クロロホルムは主として次亜塩素酸塩段において多く発生する。このことを背景において、本研究では最初に、日本のパルプ工場で使用されている現行の漂白シーケンス OC/DEp H D を修正して、H 段を取り払うことに決めた。

次に、日本のパルプ工場を、他の多くの国で最良利用可能技術 (The Best Available Technology, BAT) とみなされている ECF (無塩素) 漂白にもっていく準備段階として、 Cl_2 を ClO_2 によって完全置換する過程について論じる。そして最後に、最終の最適化段階で、従来の酸素脱リグニン段の修正と最終 D 段の操業条件の変更に関して検討した。

2. 実 験

蒸解後の未晒パルプのサンプルを、ある日本のパルプ工場から抜き取った。その最初の広葉樹パルプサンプルの特性を TAPPI 標準試験方法に従って測定し、カップー価 23, 白色度 28.6% ISO を得た。このパル

*平成 12 年度年次大会講演 (講演 No. C 19)

ブは通常、工場では表1に示した実操業条件で漂白されている。本稿では、薬品添加量はすべてパーセンテージで表した。例えば、0.35% H_2O_2 は 3.5 kg/admt (メートルトンの風乾パルプ) に相当する。目標の最終白色度は 78~80% ISO の範囲においた。

クロロホルムは大気中よりも廃液中の方が収集しやすいので、各漂白段処理後の廃液をプラスチック袋の中へ直接サンプリングすることにした。この方法を用いたのは、気体状のクロロホルムが放出されることを避け、正確な測定値を得るためである。

実験室規模の各漂白段で処理し終えたパルプは、常溫浴槽で冷ました後、圧搾し、プラスチック袋からシリンジで 10 ml の廃液を採取、それを 10 ml のヘキサンとチオ硫酸ナトリウムの入った密閉フラスコ中に注入した。

クロロホルムの量は ECD (電子捕捉検出器, Electron Capture Detector) ガスクロマトグラフィによって測定した。1.5 mg/l が検出限界で、廃液中 mg/l で得られた結果は、次式を用いて風乾漂白パルプ M/T 当たりの g クロロホルム (g/admt) に換算した。

$$[\text{CHCl}_3] = C(100/C\% - 1) \text{ (g/admt)}$$

(C: 廃液中のクロロホルム含有量 (mg/l), C% : パルプ濃度 (%))

3. 結果と考察

3.1 各漂白段で発生したクロロホルムの測定値

各漂白段ごとに測定されたクロロホルム含有量と白色度の結果を表2に示す。さらに進歩した漂白シーケンスの結果と比較するために、この工場で使用されている基準の漂白シーケンスを実施して、対照の白色度とクロロホルム含有量を得たのである。

最終白色度とクロロホルム含有量の値はそれぞれ 78.1% ISO と 155.1 g/admt であった。この結果から、次亜塩素酸ナトリウムが漂白工程中のクロロホルムの主発生源であることが確認された。次亜塩素酸塩段のクロロホルムの生成は古典的なハロホルム生成の結果で、次亜塩素酸塩段に入るパルプのカッパー価、次亜塩素酸塩の添加量、および残留次亜塩素酸塩の関数である。次亜塩素酸塩はメチルケトンと反応してトリクロケトンを生成、それが加水分解を経てクロロホルムを生成するのである。

3.2 抽出段 Ep と最終 D 段の強化

クロロホルムの生成を抑えるために、従来の漂白条件を一部変更することによって H 段 (次亜塩素酸塩段) を代替薬品に置き換え、基準 (78.1% ISO) の最終白色度を達成することに決定した。この目的は、多額の投資を伴う装置の増設にならないような小さい修正をいくつか工程に加えることである。そこで、Ep 段の強化と、最終 D 段 (二酸化塩素段) での二酸化

表 1 漂白剤添加量と実操業条件

操業条件	O	C/D	Ep	H	D
薬品添加率 (%)	1.8 bars	1.4 Cl_2 0.35 ClO_2	0.35 H_2O_2	1 NaOCl	0.3 ClO_2
温度 (°C)	100	40	50	60	60
滞留時間 (分)	55	30	25	60	24
濃度 (%)	10	2.8	10	10	24

表 2 実操業の漂白シーケンスで発生したクロロホルムの測定値

	O	C/D	Ep	H	D
ISO 白色度 (%ISO)	36.8	40	52.5	77.3	78.1
カッパー価	10.3	5	3	1.6	1.3
発生する mg/l	—	<1.5	<1.5	15.2	1.7
クロロホルム g/t of pulp	—	—	—	136.8	18.3

塩素添加量の増量を検討した。

(1) Ep（抽出）段での H_2O_2 添加量の効果

O C/D Ep H D シーケンスを O C/D Ep D に置き換え、 H_2O_2 の添加量を 0.35% から 1% に増やした。図 1 は H_2O_2 添加量の最終白色度に及ぼす影響を示している。

抽出段の過酸化水素添加量を増やすと、パルプの最終白色度が上昇した。それでも、Ep 段に 1% の H_2O_2 を添加するだけでは目標の最終白色度に達するには十分でない。すなわち H 段の代わりとしては不十分である。

(2) Ep 段の温度と最終 D 段の ClO_2 添加量の効果

この段階では、Ep 段での H_2O_2 添加量を 0.5% に固定した。温度の影響は 50℃ から 70℃ まで検討した。最終 D 段の二酸化塩素は 0.3~0.8% の間で変えて検討した。図 2 は Ep 段の温度と ClO_2 添加量の関数としての白色度の上昇を示している。

Ep 段の温度上昇により白色度は有意に（4ポイント）上がった。この白色度上昇は最終 D 段の後も維持された。 ClO_2 の最適添加量を決定し、0.5% ClO_2 が

図 1 最終白色度に及ぼす Ep 段の H_2O_2 添加量の影響

図 2 白色度に及ぼす Ep 段の温度と最終 D 段の ClO_2 添加量の影響

十分に妥協できる量であった。この工場では最終 D 段の滞留時間が極めて短かった（24 分）ので、 ClO_2 の消費は 70% に達していない。これは ClO_2 の添加量をそれほど増やす必要がないことを示唆している。

(3) Ep 段の EpD 段への変換—酸素圧の効果

酸素圧の効果の評価するために H_2O_2 の添加量を 0.5%、温度を 70℃ に固定して、酸素圧を 0 バールから 6 バールの間で変えた。各漂白段後の白色度に及ぼす抽出段の酸素圧の影響を図 3 に示した。

図 3 は、抽出段の処理を加圧下で行うことによってパルプの漂白度が上がることを示している。2 バールの酸素圧で十分のように思われる。しかし、温度 (70℃) と H_2O_2 添加量 (0.5%) とを組み合わせたとこの新しい改良抽出段でもまだ、実操業の漂白シーケンスの H 段に置き換えるには十分でなかった（白色度が基準の 78.2% ISO に比較して 75% ISO であった）。

(4) 最終段階

Eop 段の過酸化水素添加量を 0.5% から 1% に増やした。温度と圧力はそれぞれ 70℃ と 2 バールに固定した。最終 D 段で使用する ClO_2 は 0.3% と 0.8% の間で変えた。

図 4 に示した結果は、Eop 段に 1% 過酸化水素を、最終 D 段に 0.5% の ClO_2 を使用すると、最終的に対

図 3 Ep 段対 Eop 段

図 4 過酸化水素添加量の効果

照のシーケンスよりも高い白色度に達し得ることを示唆している。この結果から、Eop 段に 0.8% H_2O_2 を、最終 D 段に 0.5% の ClO_2 を使用すれば、おそらく対照に極めて近い最終白色度が得られるだろう、と予測することは可能である。

(5) 結 論

前述したように、漂白工程の小さい修正を考慮することによって従来の漂白シーケンスの H 段を取り払うことが可能である。基準のシーケンスの白色度と同等の白色度に達するためには、Ep 段を Eop 段 (0.8% H_2O_2 、酸素圧 2 バール、温度 70℃) に置換し、最終 D 段の ClO_2 添加量を 0.3% から 0.5% に増やすべきである。

3.3 ClO_2 による Cl_2 の一部または完全置換による C/D 段の修正

Cl_2 の一部または全部を ClO_2 で置き換えて C/D 段の修正を行ったのは、ECF (Elemental Chlorine Free, 無塩素) 漂白に移行できる可能性を証明するためである。3 種類の添加割合を検討した。パルプは最終的に Eop 段 (0.8% H_2O_2 、酸素圧 2 バール、温度 70℃) と最終 D 段 (0.5%) で漂白した。図 5 は各漂白シーケンスでの白色度の上昇を示している。

クロロホルム含有量を測定した結果、測定値はいずれの割合の場合も検出限界内にあった。目標の白色度は、酸素段後に 1% の ClO_2 を添加することで達成され、妥当な漂白剤コストで ECF 工程へ移行できる可能性のあることを証明した。

3.4 漂白剤の節減

漂白工程で薬品の必要量を減らす可能性のある主要な方法の一つは、酸素脱リグニン段 O の漂白工程をアップフローにすることである。このパルプ工場では、酸素段は低圧 (1.8 バール) で操業されており、最終 D 段の滞留時間が非常に短い (24 分)。そこで、酸素段と最終 D 段の操業条件を修正して、潜在する節減の顕在化を図った。

(1) 修正酸素脱リグニン段

通常、酸素脱リグニン後に漂白工程に入ってくるパルプのカッパー価が低下すると、漂白効率が同じなら、薬品の必要量は減ることになる。そこで、新しい酸素脱リグニン段を検討し、実操業の基準と比較した (図 6)。

O1 段：現行の実操業条件と同じもの

O2 段：30 分ずつ 2 段処理で、他の条件は O1 段と同じ

加圧 O4 bars：高圧 (4 バール) で、他の条件は O1 段と同じ

O2 段と加圧 O4 bars 段による白色度の上昇は O1 段よりも 2% ISO 高かったが、最も興味深い効果はカッパー価に関してであって、2~3 ポイント低下した。O2 段と加圧 O4 bars の間には有意の差がなかった。実際には、O1 段工程の大きい利点は中間の洗浄段にあって、この段により最初の O 段で発生した副生物が除去できるのである。O1 段工程のこの点は、脱リグニン効能に関して加圧 (4 バール) の酸素段と同等

図 5 パルプ漂白の完成

図 6 酸素段の違いによるカッパー価とパルプ白色度の比較

図 7 O1 段、O2 段及び加圧 O4 bars の各酸素脱リグニン段の比較

表 3 最終 D 段での滞留時間が最終白色度(%ISO)に及ぼす影響

シーケンス	24 分	60 分
OO D Eop D	79.4	80.3
O 4 bars D Eop D	79.8	80.9

である。しかし、投資コストの面からは、圧力を 4 バールまで上げるほうが、第二の酸素段を据え付けることに比べれば、極めて魅力的な選択肢であることは明らかである。高圧酸素段を選択した場合、漂白装置（ミキサーと塔）がそのような酸素圧の増加に耐えられるか点検する必要がある。

(2) 全工程によるパルプの漂白

修正酸素脱リグニン段の有効性を確認するために、パルプ漂白の全工程を実施した。その結果を図 7 に示す。各酸素脱リグニン段後の D (1 % ClO_2) Eop (0.8 % H_2O_2) D 0.5 % ClO_2) の薬品添加量は同じである。

図 7 に示すとおり、O 2 段あるいは加圧 O 4 bars 段で予め脱リグニンされたパルプは O 1 段 (78.1 % ISO) に比較して、高い最終白色度を示した。クロロホルムの排出に関しては、3 シーケンスとも検出限界内のレベルであった。

(3) 最終 D 段の滞留時間

通常は、最終の二酸化塩素段の滞留時間は 1～数時間であるが、このパルプ工場では滞留時間が非常に短い (24 分) ために、実際は最終の ClO_2 段の効率に限界がある。そこで、滞留時間を 24 分から 60 分に延ばして、 ClO_2 の効率を高めることにした。表 3 は得られた最終白色度の結果を示している。

表 3 は、最終 D 段での滞留時間が増えたら最終白色度が向上して、残留 ClO_2 がその分多く消費されたことを示している。

(4) 結 論

漂白剤の必要量を減らすために、次の 2 つの提言を考慮すべきである。

- ・装置が圧力増加に耐えられることを点検した後、酸素圧を 4 バールまで上げるべきである。
- ・例えば、材料が適合しているなら、H 段の漂白塔を再使用することによって、最終 D 段の滞留時間を延長する。

4. ま と め

[ステップ 1] OC/D Ep H D から OC/D Eop D へ漂白中にクロロホルム発生を引き起こす主原因が次亜塩素酸ナトリウムであることがはっきりと証明された。日本では近い将来おそらく、次亜塩素酸ナトリウムの使用が禁止されるものとして、受け入れられる代替りの方法を見つける目的で漂白工程の小さい修正を提案した。最後に、次の 2 つの提言を考慮に入れば、H 段を排除することができるであろう。

- ・Ep 段を 0.8 % H_2O_2 、酸素圧 2 バール、温度 70℃ にして強化するべきである。
- ・最終 D 段の二酸化塩素添加量を 0.3 % から 0.5 % に増やすべきである。

この修正を行った、新しい基本的な漂白シーケンスではクロロホルムは発生しなかった。

[ステップ 2] OC/D Eop D から OD Eop D へ将来の ECF 技術への転換を先取りして、ECF 漂白への移行の可能性を検討した。目標の白色度が達成されて、妥当な漂白剤コストで ECF 工程へ移行できる可能性が証明された。さらに、酸素脱リグニンの拡張や最終 D 段の滞留時間の延長など、工場内の工程修正によって、この工場の漂白工程はさらに進化する余地があることが明らかになった。

当社の検査装置では、感度設定の簡略化をサポートするヒストグラム画面やリモートメンテナンス機能の導入により故障解析だけでなく欠陥発生状況の遠隔モニタリングを実現していく。

最後に、ユーザニーズにあった商品を提供し続けトータルマシン効率に向けた商品を提供していく。

(本文 50 ページ)

緩圧式脱墨紙料調整機「ニュータイゼン」について

—未離解対策、残インク対策、及び、粘着異物対策など様々な用途の開発—

株式会社大善 営業技術部 松倉 英明

古紙を使って従来通り、または従来以上の品質を求めんとすると、原料設備におけるこれまで以上の性能を有する処理装置が必要となってくる。

そこで、ここに推薦する「緩圧式脱墨紙料調整機ニュータイゼン」は、繊維と繊維による揉み効果を最大限に引き出すように設計され、効果的に摩擦熱を得、繊維を切断せずに高い離解・分散効果が得られる、これからの古紙処理に最も適合する装置である。

さらにまた、現在最も問題とされている粘着性異物の除去にも効果を上げることができると、優れた特性を生かし、多種多様な新用途の開発も積極的に行われている。

いわゆる従来のニーダー、ディスパーザーと、目的はほぼ同一であるが機構、効果ともにこれらとは一線を画す優れた特性を有し、多岐にわたる目的に適應できる、主に、古紙をリサイクルするための紙料離解・インク分散装置である。

また、同時に、粘着性異物や、ポリラミなどを除去しやすい形状に変化させることから、後の工程の除塵設備で容易に、しかも確実にこれらを物理的に系外に排出させ、抄紙工程にこれらを持ちこまない手法をとることを可能としている。

(本文 56 ページ)

次亜塩素酸塩使用の漂白から ECF（無塩素）シーケンスへ

—段階的アプローチ—

アトフィナ・フランス研究所 J・C オスタチー、J. クデロ、P. ラニコル

現在、日本の紙パルプ産業はクロロホルムの排出についてこれまで以上に厳しい制限に直面している。そのため、大多数のパルプ工場は従来のパルプ漂白工程で生成するクロロホルムの放出を減らす手段を模索しているところである。周知の如く、クロロホルムは主として次亜塩素酸塩段において多く発生する。

このことを背景において、本研究では最初に、日本のパルプ工場の多くで使用されている現行の漂白シーケンス OC/DEPHD を修正して、H 段を取り払うことに決めた。次に、日本のパルプ工場を、他の多くの国で最良利用可能技術 (The Best Available Technology, BAT) とみなされている、ECF (無塩素) 漂白をもってゆく準備段階として、 Cl_2 を ClO_2 によって完全置換する過程について論じる。そして最後に、最終の最適化段階で、従来の酸素脱リグニン段の修正と最終 D 段の操業条件の変更に関して検討した。

(本文 63 ページ)