ECF 漂白工程の操業経験*

三菱製紙株式会社 八戸工場技術環境部 永 尾 伸 尚

Operational Experience of ECF Bleaching

Nobunao Nagao

Hachinohe Mill, Mitsubishi Paper Mill Limited

Oxygen bleaching sequence, efficient washing system and reinforced effluent treatment facilities, that had been introduced in Hachinohe mill of Mitsubishi Paper Mill since 1988, was allowed to reduce adsorbed organic halogen (AOX) with great efficiency. However the global environmental demand intensely trends toward more and more reduction of emission or pollution. In view of the situation, the introduction of the elemental chlorine free (ECF) bleaching sequence to Hachinohe mill has been decided in 1999.

In October 2000, No. 3 BKP-line, the product line of LBKP, was adapted for ECF bleaching sequence with the minimum conversion of existent bleaching facilities except continuous cooker, washing facilities oxygen bleaching stage and so on. $D_0(E/O)PD_1$ sequence, in which the existent bleaching towers could be used, was selected for the ECF bleaching sequence on No. 3 BKP-line.

It was found that the brightness of oxygen-bleached pulp instead of the kappa number of oxygen-bleached pulp dominated the bleaching efficiency on ECF bleaching sequence in contrast with the conventional chlorine bleaching sequence. In the operation of ECF bleaching sequence, the prevention of scale and the reduction of bleaching chemicals have been carried out.

In this report, we describe the operational experience of ECF bleaching in this last year and discuss the main issues in ECF bleaching such as the influence of hexenoic acid in unbleached pulp.

分類：K₂ 酸素漂白，W₂ 漂白薬品

1. はじめに

三菱製紙八戸工場は1988年に酸素漂白法を導入し、更にパルプ蒸解度の安定、洗浄の強化、排水処理設備の増強等を実施し、排水中のAOXを大幅に削減した。しかし、今後環境負荷に対する要求は更に強くなって

くることに鑑み、グローバルな視野からのより一層の環境対策が必要と判断し、ECFの導入を決定した。

当工場のLBKP製造設備のうち、3BKP系列について、既存設備を利用し、連続蒸解釜・洗浄及び酸素漂白工程等を全く改造することなく、漂白設備の最小限の改造によって2000年10月にECFへ移行した。

漂白シーケンスには、現行の漂白塔をそのまま利用できる $D_0(E/O)PD_1$ シーケンスを採用した。ECF漂

*平成13年度年次大会講演（講演No.C5）

白では、塩素漂白と比較してカップー価よりも酸素漂白後白色度が漂白性へ大きな影響を及ぼすことがわかった。また、スケールの防止、薬品使用量の減少等に対する対策を実施してきた。本報告は、ECF 漂白の導入後の約1年間にわたる操業経験及びヘキセンウロン酸の影響に代表されるような今後の課題について述べたものである。

2. 設備概要

当社八戸工場は、3系列のKP漂白設備を有しており、BKP製造能力の約半分を占める3BKP設備について、ECF化を行った。図1に設備概要を示した。連続蒸解釜及び酸素漂白を経て、漂白工程に入る。漂白設備は、全てディフューザータイプである4塔からなり、シーケンスは従来の(C/D)(E/O)HDから、これらの漂白タワーをそのまま使用できるD₀(E/O)PD₁に変更し、薬品添加設備や3塔の昇温設備の小改造、オンライン白色度計の増設等で対応した。

なお、二酸化塩素製造設備は従来のR2H法からR8法へ転向し、当工場の全BKP系列のECF化に対応可能である国内最大の20T/日製造設備を新設した。特に問題はなく予定通り立ち上げることができ、計画性能を発揮した。

3. ECF への切り替え

3.1 1塔C/D段からD段への切替え

2000年8月のR8設備の立ち上げとともに、3BKPのC/D段のD置換率を段階的にアップさせ、紙品質や操業性に問題のないことを確認しながらD100%を

達成した[D₀(E/O)HD₁]。

3.2 3塔H段からP段への切替え

さらに、3塔のH段からP段への移行については、まず2塔E/O段に過酸化水素を添加し、3塔H段の負荷を下げた状態でP段へ切替えた[D₀(E/OP)PD₁]。このシーケンスで数回の短時間テストを実施し、紙品質、操業性に問題のないことを確認しながら慎重に切り替えを進めた。その後、2塔と3塔の過酸化水素の添加比率を調整しながら、最終的に[D₀(E/O)PD₁]シーケンスを達成した。また、過酸化水素の総使用量を比較した場合、(E/OP)Pと(E/O)Pとでは、後者の方が若干少なく漂白効率が良いことがわかった。なお、過酸化水素漂白を阻害するMn、Fe等の重金属イオン濃度については、分析した結果特に問題のないレベルであった。なお、各段の主な反応条件を表1に示した。

3.3 ECF 化の結果

3.3.1 パルプ品質

ECF化を完了した結果、パルプ及び紙の諸物性、また紙の印刷適性など特に問題ないことを確認した。表2にECFパルプと従来のパルプの品質を示した。

表1 反応条件

	1 塔	2 塔	3 塔	4 塔
	D ₀	E/O	P	D ₁
温度 (°C)	55	55	75	75
時間 (分)	30	80	80	120
濃度 (%)	10	10	10	10

表2 パルプ品質

	ECF	従来
CSF (mL)	400	400
比引裂度 (mN/g/m ²)	10.3	10.5
裂断長 (km)	8.4	8.5
耐折度 (回)	58	55
内部結合強度 (mJ)	238	237
白色度 (dry%)	86.3	86.2
粘度 (mPa·s)	32	30
夾雑物 (mm ² /100 g)	0.5	0.6
パルプ中の有機塩素化合物 (ppm)	140	350

図1 連釜系列フロー図

一般物性については特に変化なかった。なお、ECFの特徴として、パルプ中の有機塩素化合物量が350 ppmから140 ppmへ大幅に低減したことが挙げられる。

3.3.2 環境負荷量の変化

図2に、3 BKP工程から排出される環境負荷量の変化を示した。従来の漂白法と比較してCODは同等か若干の減少、色度は約60%減、AOXは約65%減、またクロロホルムについては、クロロホルムの大半を排出する塩素段及びハイボ段がなくなることによって、ほぼ発生はなくなり、環境負荷量は計画通り大幅な低減を達成した。

4. 操業における問題点

約1年間にわたる操業の中で、漂白薬品原単位とスケール付着の2つの大きな問題点について以下に示した。

図2 3 BKP工程排出環境負荷量の変化

図3 ECF漂白有効塩素添加量の推移 (月平均)

4.1 漂白薬品原単位

4.1.1 漂白有効塩素添加量の推移

H 12.10～H 13.7における漂白に要した有効塩素添加量 (月平均) を図3に示した。約27～37 kg/ptと約10 kg/ptの差があり、このばらつきは非常に大きいと言える。

4.1.2 酸素漂白後の白色度の影響

従来の漂白法ではカップー価を重視しており、通常は漂白工程の前段階での管理指標として蒸解後及び酸素漂白後のカップー価を用いてきた。しかし、ECF漂白においては、後述する様に酸素漂白後のカップー価とともに、白色度もまた重要な指標であることを確認した。図4-1及び図4-2にD₀段の漂白性についてのラボテスト結果を示した。なお、ここではD₀段のみについて示したが、D₀段の白色度が同等であれば、後段の薬品使用量はほぼ一定となることを確認しており、D₀段の薬品原単位の変動がそのまま全体の変動に反映していると考えている。

まず、図4-1に、実機における酸素漂白後のパルプにおいて、カップー価の差が1.3ポイントと大きい白色度は同等であるものについて示した。その結果、初期白色度が同等である場合には同じ二酸化塩素使用

図4-1 Do段における漂白性 (ラボ)

図4-2 Do段における漂白性 (ラボ)

量で同等の D₀ 段白色度を得ることができた。

次に、図 4-2 に銅価は同等であるが白色度が約 3 ポイントの差があるものについて示した。その結果、同じ二酸化塩素添加量において、初期白色度の差がそのまま維持される形となり、初期白色度が低いと D₀ 段白色度が低いことがわかる。これらから、酸素漂白後パルプにおいては、銅価と比較して白色度の方がより大きく漂白薬品原単位に影響を及ぼしていると言える。

図 5 に酸素漂白後の白色度と有効塩素添加量の関係を示したが、両者は強い相関関係にあり、白色度が大きく影響していることが示された。ここで、白色度に 5 ポイントの差があると有効塩素添加量は約 10 kg/pt も異なってくる。

また、従来は E/O 段後の銅価が高くなると後段の漂白性が悪化することから、これを 1~3 回/日の頻度で測定を行い管理していたが、ECF 漂白では D₀ 段出口白色度が同一である場合には、例えば E/O 段後の銅価が 2 ポイント程度変動した場合でも後段の漂白性には特に変化はなかったことから、E/O 段後銅価の測定管理を不要とした。

4.1.3 酸素漂白後の銅価と白色度の関係

従来は酸素漂白後の白色度については特に重視していなかったが、前述の通り、白色度が非常に重要であることを確認した。そこで、まず白色度のばらつきについて調査を行った。図 6-1 に、実機における酸素漂白後の銅価と白色度の関係を示した。銅価と白色度の間には負の相関があり、銅価が上昇すると白色度は低下する傾向があることは周知のことであり、基本的には銅価管理でも良いと言える。

しかし、同一銅価において白色度は約 5 ポイントのばらつきがあり、この白色度の 5 ポイントの差は前述した通り、図 5 より有効塩素添加量約 10 kg/pt

図 5 酸素漂白後白化度と有効塩素添加率 (実機)

の差となる。

そこで、このばらつきの要因を究明することが漂白性の向上に結びつくと考えた。

4.1.4 洗浄度の影響

そこで、図 6-1 について洗浄度に注目して層別した結果を図 6-2 に示した。この図は、酸素漂白前の洗浄機の脱水シート搾水中の COD 値を洗浄工程の洗浄度の代表とし、その値によって酸素漂白後の銅価と白化度の関係を層別したものである。この図から、同一銅価で比較した場合、COD 値が低い方、即ち洗浄度が良い方が白化度が約 2 ポイント高くなる傾向が見られた。

これらの結果より、洗浄度の向上は、従来の漂白法においても重要ではあるが、ECF 漂白法については、これまでも述べた様に白化度の影響を受けやすいため、より重要なポイントになると考えている。

4.1.5 樹種別白化度

次に、酸素漂白後の白化度のばらつきの要因として樹種の違いについて調査を行った。当工場の連釜系列

図 6-1 酸素漂白後銅価と白化度 (実機)

図 6-2 酸素漂白後銅価と白化度 (実機)
— 洗浄度の影響 —

は主体チップとしてユーカリ材を用いているが、産地別に分けて通常3~5種類のチップを配合して使用している。ECF漂白となり、前述の通り白色度管理が重要となったため、樹種別の蒸解後の白色度データを採取した。その結果を図7に示した。蒸解後の白色度のレベルは樹種によって異なり、同一銅価値において白色度は最大約7ポイント程度異なることがわかった。この白色度の違いが漂白性へ影響し、特にECF漂白の場合に顕著になると考えられる。

そこで、ECFへの移行に伴い、チップの評価項目に新しく蒸解後の白色度を追加した。実機におけるECF漂白性を使用樹種及び配合率から推定を行う場合には、その白色度が重要な要素となった。

なお、図6-1で示した実機での同一銅価値における白色度のばらつきのうち、通常操業においても2~3ポイントについては樹種による差で説明することができた。

4.1.6 ヘキセンウロン酸

銅価値として検出される構成成分として、ヘキセンウロン酸（以下、HexA）の存在が認められており、今後、HexAの挙動の解明が重要なポイントと考えているが、白色度のばらつきの要因としてHexAに着目し、調査を行った。

まず、図8に樹種別にラボ蒸解を行い、蒸解後の銅価値をHexAに由来する部分とリグニンに由来する部分に分けた結果を示した。なお、ここではpH 3.5、110℃、2時間の条件で酸処理を行い、処理後の銅価値を分析し、その値をリグニン由来の銅価値、銅価値低減量をHexA由来の銅価値とした。HexAは蒸解過程で生成することや樹種によって生成量が異なることなど報告されているが実際に当場で使用しているユーカリ材についてもHexA

図7 樹種別蒸解後銅価値と白色度（ラボ）

由来の銅価値が蒸解後銅価値に占める割合が30~50%と大きなばらつきがあることが分かった。

図9に、実機における酸素漂白後パルプを前述と同様に酸処理し、白色度と銅価値、白色度とHexA由来及びリグニン由来の銅価値との関係を示した。銅価値と白色度の関係は負相関であり、相関係数は0.53であった。これと比較してリグニン由来の銅価値と白色度の相関係数は0.61と高くなり、白色度とHexA由来の銅価値の間には相関が見られなかった。

これから、酸素漂白後の白色度にはリグニンが大きく影響しており、HexAは寄与しないと考えられる。しかし、HexAも二酸化塩素などの漂白薬品を消費することから、蒸解条件やその他操業条件がHexA生成量に及ぼす影響を調査中である。

図8 樹種別蒸解後銅価値内訳（ラボ）

図9 酸素漂白後銅価値と白色度（実機）

4.2 スケール防止

4.2.1 スケールの発生

従来の漂白では、定期的にディフューザースクリーンを薬品洗浄することによって、特に大きな問題もなく操業を行ってきた。しかし、D₁段の抽出白水流量が大幅に低下し、大きな問題となった。スケール分析の結果、推測した通りシュウ酸カルシウムであった。

ECFは従来の漂白と比較して、D₀段の適正pHが高くなるため、主にチップから持ち込まれるカルシウムイオンの系外への排出量が減少すること、また、操業条件がシュウ酸カルシウムスケールの発生しやすいpH域にあたることなどスケール生成にとっては不利な条件と考えられる。

4.2.2 スケール防止

スケール対策として、D₀段のpHを反応における適正pHから1ポイント下げ、溶解カルシウムイオンを増加させることにより、その系外への排出量の増加を試みた。しかし、あまり効果を見せず、D₁段洗浄スクリーンにスケール付着は進行していき、抽出不良により操業に大きな支障をきたした。

また、D₀段のpH調整として使用している硫酸添加量が増えることから、洗浄スクリーンへの硫酸バリウムスケールの付着も懸念されたため、スケールコントロール剤の使用を検討することとした。

4.2.3 スケールコントロール剤の使用

スケールコントロール剤の選定に際しては、ポリマー系コントロール剤とホスホン酸系コントロール剤の2種類の薬品についてテストを行うことにした。

添加場所はD₁段へのフィードラインとした。評価方法は白水中のシュウ酸及びカルシウム量を分析するとともに、テストサンプルとして漂白後の精選工程の白水ラインに清浄なSUS製ワイヤーネットを浸し、そのワイヤーネットへのスケール付着具合を定期的に顕微鏡で観察する方法を用いた。

テストの結果、スケールコントロール剤の効果を確認し、特にホスホン酸系コントロール剤は、これまで

パルプ製造工程では使用実績がないとのことであったが、十分な効果が確認された。現在では、後者のホスホン酸系のスケールコントロール剤を常時添加している。さらに他種のコントロール剤についても検討を進め、より有効なものを選定していく。

5. ま と め

以上をまとめると次の通りである。

5.1 ECF化の結果

- 1) 品質については、パルプ、紙の諸物性及び紙の印刷適性とも特に問題ない。
- 2) 環境負荷量は計画通り AOX、クロロホルム排出量の大幅な低減を達成した。

5.2 ECF 操業上における問題点

1) ECF 漂白薬品原単位

- ①従来の塩素漂白と比較して酸素漂白後の白色度の影響をより顕著に受けやすい。
- ②酸素漂白後の同一カップー価における白色度のばらつきが大きく、樹種、洗浄度及びカップー価構成成分比率等が影響している。

2) スケール付着

- ①D₁段スクリーンへのシュウ酸カルシウムの付着。
- ②ホスホン酸系スケールコントロール剤を使用開始。

6. 今後の課題

酸素漂白後白色度のばらつきの要因の究明とそれに対する対策を行い、白色度を向上させることがECFの最適化にとって重要であり、洗浄度向上がポイントと捉えている。また、カップー価として検出されるHexAについても生成及び分解除去等に関する解明が今後の課題となるであろう。

スケール防止については、より効果を発揮するコントロール剤の選定と効率の良い使用方法の確立も必要となるが、白水循環やpH条件など漂白条件の見直しによる根本的な対策も検討していきたい。