ECF 漂白での N 材パルプとユーカリパルプの比較

エカケミカス株式会社 ○レナート・ミュラー, ジリ・バスタ,
リレモア・ホルティンジャー, ゲルト・ヴェーン

ECF Bleaching of Softwood and Eucalyptus Pulps—a Comparative Study

○Lennart Mueller, Jiri Basta, Lillemor Holtinger and Gerd Wäne
Eka Chemicals AB (Sweden)

レナート・ミュラー

This paper deals with a comparison in ECF bleaching and effluent characterisation of kraft pulps based on softwood and eucalyptus. The study is made for both conventional and oxygen delignified pulps.

There are similarities in the bleaching of softwood and eucalyptus looking at the bleaching parameters. In mill scale there are however normally differences in the number of bleaching stages for conventional and oxygen delignified pulps when bleaching to 90% ISO brightness. Conventional pulps are mainly bleached in a five stages sequence with peroxide reinforcement in the alkaline stages, D(EOP)D(EP)D. Oxygen delignified pulps are mainly bleached in a four stages sequence, D(EOP)DD, especially softwood pulps. A three or four stages sequence, D(EOP)DD or D(EOP)D, is usually used when bleaching oxygen delignified eucalyptus pulps. For brightness levels of 88% ISO a three stages sequence can be used for both oxygen delignified softwood and eucalyptus pulps.

In the ECF bleaching optimisation study we have used a five stages sequence for all pulps. The same bleaching sequence was used in the effluent characterisation study except for the oxygen delignified eucalyptus pulp where a three stages sequence was used.

Combined effluents from all bleaching stages were characterised and exposed to biological treatment. Characterisation studies were carried out both prior to and after the biological treatment.

The characterisation of the main COD components ; lignin, carbohydrates, methanol, low molecular acids and extractives prior to and after external treatment, corresponded well with the calculation of the total organic composition. The results showed that the organic composition varies for effluents from different pulps.

The COD composition of softwood and eucalyptus effluents were significantly different, which explains why the effluents from the eucalyptus pulps were more biodegradable.

Keywords : Bleaching, ECF, softwood, eucalyptus, COD, AOX, Effluent characterization

分類 : K₁₂ 無塩素漂白, R₁ クラフトパルプ

1. はじめに

この報文では ECF 漂白及び排水性状について N 材パルプとユーカリパルプとを比較する。検討は酸素を使用しないパルプ及び酸素で前処理したパルプの両方について行った。

漂白パラメーターを見ると N 材パルプとユーカリパルプで類似性がある。しかし 90% ISO 白色度での操業では酸素を使用しないパルプと酸素で前処理したパルプとでは一般に漂白段数に違いがある。酸素を使用しないパルプでは主としてアルカリ段で過酸化水素補強する 5 段シーケンス, D(EOP)D(EP)D である。酸素で前処理したパルプ, 特に N 材パルプ, では主として 4 段シーケンス, D(EOP)DD である。酸素で前処理したユーカリパルプでは 3 もしくは 4 段シーケンス, D(EOP)DD もしくは D(EOP)D が通常使用される。

88% ISO 白色度での操業では酸素で前処理した N 材パルプ及び酸素で前処理したユーカリパルプの両方に 3 段シーケンスを使用することができる。

ECF 漂白の最適化の検討ではすべてのパルプについて 5 段シーケンスを使用し, また排水性状の検討でも同様の漂白シーケンスを使用した。但し酸素で前処理したユーカリパルプについては 3 段シーケンスで漂白した。全ての漂白段からの排水を全部一緒にした排水 (コンバインド排水) の生化学処理を行い処理前後の性状を調べた。

COD の主要成分である, リグニン, 炭水化物, メタノール, 低分子の酸及び抽出物, の外部処理前後の

性状は全有機成分の計算値とよく一致した。その結果, 排水中の有機成分はパルプの種類によって変動することがわかった。排水中の COD 組成は N 材パルプとユーカリパルプでは相当違っており, このことからなぜユーカリパルプからの排水がより容易に生分解されるかを説明できた。

2. ラボでの ECF 漂白

ECF ラボ漂白は酸素を使用しない N 材及びユーカリパルプと, 酸素で前処理した N 材及びユーカリパルプの両方について実施した。未晒しパルプの性状と薬品添加量を表 1 に示す。二酸化塩素添加量は活性塩素として計算した。パルプは最適漂白条件^{1,2,3)}を使用し, かつ代表的な 5 段シーケンスを使用して最終白色度が 89% ISO 以上になるように漂白した。

3. 適切な漂白条件の評価

ECF 漂白シーケンス各段での適切な漂白条件を検討するため, 全段の最終 pH の重要性に力点を置いて実験を行った。最終 pH はかなり容易に調整でき, かつパルプ及び排水の性状に影響を与える因子の一つと考えられる。D 段の各 pH レベルで残留塩素レベルを 0.5 kg/t 以下に保つように時間と温度を調整した。

3.1 DΦ 段における最終 pH の効果

EO 段の条件を一定にして DΦ 段での最終 pH を変化させたときの効果を評価した。

酸素を使用しない N 材及びユーカリパルプに関しては, DΦ 段における最終 pH 2~4 の範囲では白色度もしくはカップー値のどちらにも顕著な効果は見られ

表 1 Unbleached pulp characteristics, bleaching sequences and chemical charges

Kraft Pulp	Conventional Softwood	O ₂ del. Softwood	Conventional Eucalyptus	O ₂ del. Eucalyptus
Kappa No	28	12	13	8
Brightness, %ISO	22	38	42	56
Viscosity, dm ³ /kg	996	1,000	1,127	993
Bl. Sequence	D(EPO)D(EP)D	D(EPO)D(EP)D	D(EO)D(EP)D	D(EO)D(EP)D
ClO ₂ (aCl), kg/t	86	39	45	25
Kappa factor	0.20	0.15	0.15	0.15
H ₂ O ₂ , kg/t	7	3	1	1

なかった。EO 段での粘度低下を考慮すると DΦ 段における推奨最終 pH は約 3 である (図 1)。

こうした傾向は酸素で前処理した N 材及びユーカリパルプに関しても同様である。ただし EO 段での粘度低下はより高い最終 pH 約 3.5 で起こる (図 2)。

3.2 EO 段における最終 pH の効果

酸素を使用しない N 材及びユーカリパルプについて EO 段での最終 pH の効果を見ると, 最終 pH 9~12 の範囲で白色度が連続的に増加し (特にユーカリ), かつカップー価が減少し, 粘度の低下は非常に限られ

るという効果が見られた (図 3)。

こうした効果は酸素で前処理した N 材及びユーカリパルプに関してもほぼ同様であった (図 4)。

EO 段での最終 pH の効果を COD 形成についても検討した。排水中の COD レベルも EO 段での最適最終 pH を決める因子になる。図 5 を見ると, 不必要な COD が形成される pH 11 以上にする理由はないようである。N 材とユーカリパルプでは COD レベルが異なっており, これは未晒しカップー価の違いに関係している。

図 1 Effects in the EO stage related to final pH in DΦ stage—conventional pulp

図 2 Effects in the EO stage related to final pH in DΦ stage—oxygen delignified pulp

3.3 D1 段における最終 pH の効果

酸素を使用しない N 材及びユーカリパルプについて D1 段での最終 pH の効果を見ると、一定の二酸化塩素供給量では白色度への効果は限られている。しかし粘度は最終 pH の上昇に伴って低下する傾向がある (図 6)。

酸素で前処理した N 材及びユーカリパルプの場合

は最終 pH の上昇に伴って白色度は増加した。ここでは最適最終 pH は粘度によって決まり、N 材及びユーカリパルプ共 pH 3.0~3.2 である (図 7)。他のラボテスト結果から我々は D1 段での最適最終 pH は二酸化塩素供給量によって異なるという知見を得ている。

3.4 E2 段における最終 pH の効果

過酸化水素で補強された E2 段では白色度、粘度共

図 3 Effects of final pH on pulp characteristics in the EO-stage-conventional pulp

図 4 Effects of final pH on pulp characteristics in the EO-stage-oxygen delignified pulp

最終 pH 上昇によりかなりの影響を受ける。最終 pH 10 から 11.5 への上昇で酸素を使用しないパルプでは白色度が 2~2.5% ISO 増加する。酸素で前処理したパルプの場合は白色度の増加は小さく 0.6~1.0%

ISO 程度である。すべてのパルプで最終 pH 10~11.5 での粘度低下はわずかである。ただし酸素を使用しない N 材では最終 pH が 11.2 を超えると影響が大きくなるようである (図 8,9)。

図 5 Effects of final pH on COD formation in the EO stage

図 6 Brightness and viscosity related to pH in D 1 stage-conventional pulp

図 7 Brightness and viscosity related to pH in D 1 stage-oxygen delignified pulp

3.5 D 2 段における最終 pH の効果

D 2 段でも白色度と粘度について最終 pH の効果を検討した。二酸化塩素供給量は酸素を使用しないパルプの N 材パルプでは 15 kg/t, ユーカリパルプでは 10 kg/t とした。酸素を使用しないパルプでは白色度についての最適最終 pH は N 材でもユーカリでも同じであった。最終 pH 3 から 4 のレベルでは粘度の低下はないかまたはわずかであるが、最終 pH がそれ以上高くなると粘度低下は増大する (図 10)。

酸素で前処理したパルプでは白色度についての最適

最終 pH は N 材とユーカリでは違っており、また二酸化塩素供給量によっても異なる。図 11 にユーカリパルプで二酸化塩素供給量を 5 及び 10 kg/t にした場合の結果を示す。ここで N 材パルプでの二酸化塩素供給量は 5 kg/t であった。粘度については二酸化塩素供給量が 5 kg/t で最終 pH 3 から 4 のレベルでは N 材及びユーカリパルプ共粘度の低下はない。しかし二酸化塩素供給量が多くなると、最終 pH 4 以上での粘度低下がより顕著になる (図 11)。

図 8 Brightness and viscosity related to pH in E 2 stage-conventional pulp

図 9 Brightness and viscosity related to pH in E 2 stage-oxygen delignified pulp

図 10 Brightness and viscosity related to pH in D 2 stage-conventional pulp

図 11 Brightness and viscosity related to pH in D 2 stage-oxygen delignified pulp

3.6 晒しパルプの最終結果

晒しパルプの最終性状を表 2 に示す。漂白段全てで最適漂白条件を使用し、最終白色度は 89～90% ISO となった。粘度低下はすべてのパルプで正常で、最終カップー価はすべてのパルプで 0.6～0.8 であった。

4. 漂白排水の性状比較

性状に対する調査は表 1 及び 2 に従ってラボで ECF 漂白した N 材及びユーカリパルプから得た排水について、全部の排水を一緒にしたもの（コンバインド排水）について行った。但し酸素で前処理したユーカリパルプについては 3 段シーケンスで最終白色度が 89.5% ISO になるように漂白した⁴⁾。コンバインド排水は生化学処理を行い処理前後の性状を調べた^{5,6,7)}。

検討したパラメーターは AOX, COD, BOD, 樹脂酸及びステロールを含む有機物、無機物、そして Microtox として測定される急性毒性である。生化学処理後の排水性状調査では緑藻 *Selenastrum* 及び甲殻類動物の *Ceriodaphnia Dubia* を使って生物検定も実施した（表 3）。

ラボでの排水の生化学処理としては図 12 に示すような二段の連続プロセスを使用した。その処理では最善の分解が得られるように選択したので、これから生化学処理の可能性を知ることができる。この処理はクロレート含有分を除去するための一段目の 2 時間の嫌気性ステージと、COD, AOX などとして測定される有機化合物を減らすための最終の 12 時間の好気性活性汚泥ステージからなっている³⁾。

表 2 Bleached pulp characteristics

Kraft Pulp	Conventional Softwood	O ₂ del. Softwood	Conventional Eucalyptus	O ₂ del. Eucalyptus
Kappa No	0.8	0.6	0.8	0.8
Brightness, %ISO	89.5	90.2	89.3	89.3
Visc. drop, dm ³ /kg	130	115	85	85

表 3 Parameters studied in the effluents

Combined effluents prior to Effluent Treatment	Combined effluents after Effluent Treatment
AOX, COD, BOD 5, Chlorate and Colour	AOX, COD, BOD 5
Organics	Chlorate
Resin acids	Organics
Sterols	Resin acids
Microtox	Sterols
	Microtox ; <i>Selenastrum</i> : <i>Ceriodaphnia Dubia</i>

図 12 Laboratory effluent treatment

4.1 生化学処理前の排水性状

ユーカリと N 材パルプの排水を比較してみると、AOX レベルではよく似た結果を示している。どちらのパルプでも AOX レベルは酸素を使用しないパルプで 1 kg/t であり、一方酸素で前処理したパルプでは 0.6~0.7 kg/t であった。COD レベルについては当初のカッパー値に依存する。また BOD5 および色度についても合わせて示す (図 13)。

水溶性有機化合物はさらにリグニン、炭水化物、メタノール、抽出物、及び種々の低分子量の酸に分け、そしてそれらの全 COD レベルへの影響を表 4 に示す換算係数を使って計算した⁷⁾。

図 14 に排水中の各成分を COD に換算した後での割合をパルプ別に示す。棒グラフ上部の数字は全 COD

の実測値である。N 材とユーカリパルプの間の最も重要な違いは、N 材パルプ排水中のリグニン含有率が高いということである。ところで、N 材パルプ排水中の全 COD レベルは酸素を使用しないパルプでの 61 kg/t から酸素で前処理したパルプでの 30 kg/t と変動するが、リグニン、炭水化物、メタノール、酸、及び抽出物の分布は非常によく似ている。一方酸素で前処理した N 材パルプ排水と酸素を使用しないユーカリパルプ排水の全 COD レベルはほぼ同じであるが、COD 成分の分布はかなり異なっている。

4.2 生化学処理後の排水性状

ここでは排水を生化学処理した時の効果について示す。図 15 に生化学処理後の AOX 及び COD レベルを示す。

図 13 Effluent characteristics prior to treatment

生化学処理後の AOX レベルは 0.1~0.5 kg/t に減少した。また COD は酸素を使用しない N 材パルプでの排水以外は 20 kg/t 以下に減少した。

N 材パルプ、特に酸素を使用しないパルプ、での COD 減少率のばらつきについてはリグニン含有率の影響と考えている。すなわち生化学処理では炭水化物、メタノール、酸等は容易に分解されるがリグニンは殆ど分解されない。この結果リグニン含有率が低い排水が処理されやすくなる (表 5)。

4.3 環境への影響

排水の環境への影響を評価するにはいくつかの係数が必要となる^{*)}。今回の検討では Microtox を指標として選んだ。抽出物から生じるステロールや樹脂酸のような化合物のたとえば魚への影響が疑われることから、これらの化合物について環境面での測定を行った。また生物検定には緑藻 *Selenastrum* 及び甲殻類動物の *Ceriodaphnia Dubia* を使用した。

表 4 Conversion factors used in the COD characterisation

Compounds	Factors*
Lignin	1.9
Carbohydrates	1.2
Methanol	1.5
Formic acid	0.4
Acetic acid	1.1
Extractives	2.7

*from substance to COD

図 16 に生化学処理前後の排水中の樹脂酸及びステロールレベルを示す。

予想通り、生化学処理前では N 材パルプ排水中の樹脂酸レベルはユーカリより高く、またステロールレベルはユーカリより低かった。生化学処理前の樹脂酸及びステロールのレベルは排水の種類によって違っているが、生化学処理後ではこうした違いはなくなって

図 14 Effluent COD characteristics prior to treatment-combined effluents

表 5 Reductions in laboratory effluent treatment

Compound	Reduction
Lignin	0-30
Carbohydrates	85-100
Methanol	100
Acids	100
Resin Acids	60-100
Sterols	60-100

図 15 Levels of AOX and COD after effluent treatment

図 16 Levels of resin acids and sterols in combined effluents prior to and after effluent treatment

表 6 Bioassay results after treatment-combined effluents

	Conv. SW	O ₂ SW	Conv. Euc	O ₂ Euc
Microtox TEF (EC 50)	0	0	0	0
Selenastrum TEF (EC 50)	0	0	0	0
Cerio. Dubia Repr. TEF (LOEC)	0	N/A	0	0

いる。これは生化学処理により樹脂酸とステロールがほとんど全部除去されたためである。

生物検定の結果から EC 50 もしくは LOEC に基づいて Toxic Equivalent Factor (TEF) を計算した。ここで

*EC 50 はテストで 50% の効果が現れる排水の濃度。例えば緑藻の生長を 50% 妨げる濃度。

*LOEC は Lowest Observed Effect Concentration の略で、影響が最初に起こる濃度を意味する。

*TEF は次の方法で計算される。

TEF = 排水量 × 100 / (EC 50 or LOEC)

EC 50 もしくは LOEC が 100 のとき TEF はゼロと定義される。

生化学処理前の排水では Microtox テストでいくつか微小な反応が観察されたが、生化学処理後の排水ではすべての排水で Microtox (EC 50 基準), Selenastrum (EC 50 基準), 及び Ceriodaphnia Dubia (LOEC 基準) のいずれでも何の反応も観察されなかった (表 6)。

5. 結 論

N 材及びユーカリの酸素を使用しないパルプ及び酸素で前処理したパルプを 5 段シーケンスで 89% ISO 以上の白色度で漂白できた。最適漂白条件については N 材及びユーカリの酸素を使用しないパルプ及び酸素で前処理したパルプ共に明らかな類似性がある。

N 材パルプ排水中のリグニン濃度はユーカリパルプ排水と比較して相当高い。N 材パルプ排水では排水処理での COD 減少率が低い。これは生化学処理ではリグニンがほとんど分解されないからである。

生化学処理によりステロールと樹脂酸はほぼ全量除去されるから生化学処理後の排水の Microtox, Selenastrum, 及び Ceriodaphnia Dubia による生物検定での反応は見られなかった。

参 考 文 献

- 1) Basta, J., Andersson, L., Blom, C., Holtinger, L., Hook, J.: "Reducing of AOX levels. Part 2: Chlorine-free bleaching". Appita 45 (1): 29 (1991)

- 2) Basta, J., Andersson, L., Blom, C., Forsström, A., Wäne, G., Johansson, N. : "New and improved possibilities in D 100 bleaching". 1992, Tappi Pulping Conference, Boston, p 547
- 3) Basta, J., Wäne, G., Meuller, L., Herstad Svärd, S., Birath, L., Fujiwara, N. : "New aspects of ECF bleaching on eucalyptus pulps". 28 th Pulp & Paper Annual Meeting, ABTCP, São Paulo, Brazil, November 6-10, 1995
- 4) Basta, J., Wäne, G., Meuller, L., Herstad Svärd, S. : "New aspects of ECF bleaching on eucalyptus pulps". XV National Congress Tecnicepa, Aveiro, Portugal, October 1996, p 294-308
- 5) Basta, J., Wäne, G., Herstad Svärd, S. : "Partial closure in modern bleaching sequences-eucalyptus pulp". 29 th Pulp & Paper Annual Meeting, ABTCP, São Paulo, Brazil, November 4-8, 1996
- 6) Basta, J., Wäne, G., Herstad Svärd, S., Jour, P. : "Comparative characterisation of the bleach plant effluents from modern ECF bleaching-eucalyptus and softwood pulps". 30 th Pulp & Paper Annual Meeting, ABTCP, São Paulo, Brazil, November 3-7, 1997
- 7) Basta, J., Wäne, G., Herstad Svärd, S., Lundgren, P., Johansson, N., Edwards, L., Gu, Y. : "Partial closure in modern bleaching sequences". 1996, Tappi International Pulp Bleaching Conference, Washington, p 341
- 8) Renberg, L. : "The use of cost-efficient chemical and biological tests for the estimation of environmental impact of bleaching plant effluents". 1992 Tappi International Environmental Conference, April 1992, p 317
- 9) Strömberg, L., Mörcck, R., de Sousa, F., Dahlman, O. : "Effects of internal process changes and external treatment on effluent chemistry". 2 nd International Conference on Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents, November 1994, p 3-19

ECF 化に適した SAQ®蒸解について

川崎化成工業株式会社 技術研究所 田中 潤治

蒸解助剤 SAQ®は、“キノン蒸解”の名で広く知られた薬剤であり、数多くの KP 工場で長年にわたりご使用頂いている。本稿では、この SAQ®を ECF 漂白導入に際して、より有効に活用するという新たな用途を提言している。まず、SAQ®を使用することにより、パルプ歩留と強度を保持した状態でカップー価を下げ、漂白負荷を軽減するという効果について述べる。また、スラリー型アントラキノ（通称 DAQ）と比較した場合の SAQ®の優位性を、特にポリサルファイド蒸解と組合せた場合を例にして説明する。最後に、改良蒸解技術への当社の取り組みについても述べる。

（本文 1 ページ）

ECF 漂白での N 材パルプとユーカリパルプの比較

エカケミカルズ株式会社 レナート・ミュラー、ジリ・バスタ、
リレモア・ホルティンジャー、ゲルト・ヴェーン

この報文では ECF 漂白及び排水性状について N 材パルプとユーカリパルプとを比較する。検討は酸素を使用しないパルプ及び酸素で前処理したパルプの両方について行った。

ECF 漂白の最適化の検討ではすべてのパルプについて 5 段シーケンスを使用し、また排水性状の検討でも同様の漂白シーケンスを使用した。但し酸素で前処理したユーカリパルプについては 3 段シーケンスで漂白した。さらに全ての漂白段からの排水を全部一緒にした排水（コンバインド排水）の生化学処理を行い処理前後の性状を調べた。

N 材及びユーカリの酸素を使用しないパルプ及び酸素で前処理したパルプを 5 段シーケンスで 89% ISO 以上の白色度で漂白できた。最適漂白条件については N 材及びユーカリの酸素を使用しないパルプ及び酸素で前処理したパルプ共に明らかな類似性がある。

COD の主要成分である、リグニン、炭水化物、メタノール、低分子の酸及び抽出物、の外部処理前後の性状は全有機成分の計算値とよく一致した。その結果、排水中の有機成分はパルプの種類によって変動することがわかった。N 材パルプ排水中のリグニン濃度はユーカリパルプ排水と比較して相当高い。N 材パルプ排水では排水処理での COD 減少率が低い。これは生化学処理ではリグニンがほとんど分解されないからである。

生化学処理によりステロールと樹脂酸はほぼ全量除去されるから生化学処理後の排水の Microtox, *Selenastrum*, 及び *Ceriodaphnia Dubia* による生物検定での反応は見られなかった。

（本文 8 ページ）