オゾン ECF 漂白の操業状況

日本製紙株式会社 勇払工場 鈴木 高雄

Operating Condition of Ozone ECF Bleaching

Takao Suzuki

Yufutsu Mill, Nippon Paper Industries Co., Ltd.

Medium consistency ozone bleaching plant was started up at Yufutsu mill in January 2001. This is the first plant that uses ozone gas as a bleaching sequence in Japan. By changing conventional C/D-E/op-D into ZD-E/op-D, we have entirely excluded the usage of elemental chlorine.

The bleached pulp with ozone is converted continuously to be paper products without any kinds of faults. The main cost of ozone generation is electricity expense, and then the important factor to introduce ozone bleaching is a possibility to supply inexpensive electricity by private-generation system. In this case, the total cost of the ozone ECF bleaching is as low as that of chlorine bleaching, and furthermore less than that of chlorine dioxide ECF bleaching.

Conclusively the introduction of this bleaching system has made satisfactory results as expected for bleaching effectiveness, chemical costs, and environmental impacts, in spite of the frequent initial troubles of the ozone generator and scaling on the facilities.

分類：K₉ 過酸化塩素漂白，K₁₂ 無塩素漂白

1. はじめに

現在世界的にクラフトパルプの漂白工程は、塩素主体から塩素を使用しない漂白法即ち ECF 化へと移行してきており、国内でも近年その傾向が強まっている。日本製紙でも、環境憲章の行動指針のひとつとして ECF 化を積極的に推進している。

ECF 化は世界的に見てほとんどが二酸化塩素法(D-ECF)であるが、当社技術研究所では以前からオゾン ECF の優位性について研究を進めてきており、その実証プラントとして、国内で初めてのオゾン ECF 漂白を 2001 年 1 月から勇払工場稼働させたので、設備概要と現在の操業状況を報告する。*

2. 勇払工場の概要

日本製紙株式会社勇払工場は北海道苫小牧市東部の広大な勇払原野に位置し、約 140 万坪の敷地を有している。新千歳空港、苫小牧港などが近く恵まれたインフラ条件にある。

紙生産設備は抄紙機 5 台と塗工機 1 台を有しており、新聞用紙、上質紙、塗工紙、情報用紙、特種紙など年間約 35 万トンの生産能力がある(表 1)。自製パルプ製造設備は、LBKP 510 トン/日、DIP 340 トン/日を持ち、パルプから紙までの一貫工場である。

勇払工場は、LBKP 工程でオゾン漂白を採用したことで、新聞用紙を除く洋紙、外販パルプなどほとんど全ての製品に塩素ガスを全く使わない、環境に優しい

表 1 勇払工場製品および生産能力

品種	生産能力 (t/y)	製品区分	抄造マシン
新聞用紙	125,000	新聞用紙	6 M/C
上級紙	54,000	Npi 上質紙	5 M/C
塗工紙	61,000	Npi スーパーアート	1 M/C, 1 コータ
		Npi ダルアート	1 M/C, 1 コータ
		ユーライト	1 M/C, 1 コータ
情報用紙	53,000	感圧紙原紙	5 M/C
		感熱紙原紙	5 M/C
		インクジェット用紙	4 M/C
特殊用紙	55,000	カップ用原紙	2 M/C
		接着用原紙	4 M/C
		加工用原紙	4 M/C
(洋紙計)	348,000		

オゾン ECF パルプを用いた製紙工場となった。

3. オゾン ECF 漂白の導入

3.1 LBKP 製造工程

勇払工場の LBKP 製造工程概要を図 1 に示す。1971 年に設計生産量 460 トン/日の KP プラント一式を新設した。使用チップはユーカリ、アカシアが主体で、100% 海外植林材である。

木釜はカミヤのハイヒート付のコンベンショナル型であり、中濃度酸素晒 (住重) は 1989 年に導入した。旧塩素漂白時の晒シーケンスは、C/D-E/OP-D であり、C/D 段の D 置換率は、30~35% であった。オゾン ECF 導入にあたっては、当社技術研究所で検討の結果、オゾン処理後に少量の二酸化塩素を添加するシーケンスが効率の良いことが分かり、既存の晒設備をできるだけ活用し、C/D 塔を D0 塔へ流用 (D0 は旧

図 1 LBKP 概略工程

塩素漂白と同じ低濃度で P.C.3%)、続く E/OP 塔、D1 塔はそのまま既設設備を使用した、ZD-E/OP-D シーケンスを採用した。その結果、塩素漂白からオゾン ECF 転換に必要な設備投資額を最小限に抑えることができた。

3.2 オゾン漂白を採用した理由

北欧や北米など海外では早くから一部のプラントでオゾン漂白が開始されていたが、国内でなかなか導入されなかった理由は、品質とコストの問題であった。

日本製紙技術研究所では各種実験を繰り返し、品質は中濃度オゾン漂白では塩素系漂白と同等、コストも電力単価によっては二酸化塩素 ECF より安価、排水中の有機化合物の削減により晒排水回収の可能性がある、などを実証したことにより勇払工場において本格的なオゾン漂白導入を決定した。

4. オゾン ECF 漂白設備

オゾン ECF 漂白の関連設備は、主に下記の 5 点であり、付帯工事を含めた総工費は約 14 億円である。

- (1) 二酸化塩素製造プラント (3 t/日) を R2H 法から HP-A 法へ転換
 - (2) PSA 酸素発生装置を 9 t/日から 30 t/日に増強
 - (3) オゾン発生装置 (オゾンコンプレッサ、排オゾン分解装置) 新設
 - (4) オゾン漂白設備 (オゾンミキサ、オゾンタワー、ブロータンクなど) 新設
 - (5) DCS 更新、増強などの付帯工事
- 表 2、図 2 に設備概要を示す。

オゾン発生器はオゾニア製で、無声放電、水冷式として発生能力 120 kg/h は世界最大級である (図 3)。オゾンは極めて難水溶性であり、バルブとの均一な混合が非常に難しい。そのため今回の設備では均一な反応を図るため、気液比 (ガス容積/バルブおよび同伴する液の容積) を 0.4 以下に抑えている。発生した約 12 wt% 濃度のオゾンは圧縮コンプレッサーで 1.2 MPa まで加圧し、オゾンミキサーへは、約 0.9 MPa で添加される。従って、オゾンコンプレッサーからオゾンミキサー入口に至る機器、配管は高圧ガス製造設備となり、毒性オゾンガスの事故防止のため、漏洩検知・警報計の設置やインターロックによるオゾン発生器電源遮断など運転と設備管理における保安体制を整えている。オゾン処理後、ブロータンクでバルブと排ガスを分離する。バルブは 3 % 濃度に希釈後、次の二酸化塩素段へ送られる。オゾンは全量バルブとは反応しないので、数千 ppm の残オゾンを含む排ガスが発生する。排ガスはスクラバーで繊維分を除去後、残オゾンを完全に熱分解して酸素に戻し大気に放出している。

5. 操業状況

5.1 オゾン漂白条件

現在のオゾン漂白条件は、表 3 の通りである。pH は当初 3.0 を目標にしていたが、漂白効率向上とスケール対策から、現在は 2.5 前後を管理値としている。オゾン添加量は、当初計画通りであるが、目標白色度、バルブ生産量、使用材種、未晒カップー価、未晒洗浄

表 2 オゾン漂白の主要設備

PSA 酸素発生装置 (昭和エンジニアリング)		2 塔式 PSA 能力 30 t/d 酸素濃度: 93 vol% 以上 露点: -65℃ 以下 (大気圧)
オゾン発生装置 メーカー: オゾニア (クロリンエンジニアズ)	オゾン発生器	AT 型オゾン発生器 無声放電式、水冷式 発生量: 120 kg/h, 12 wt% 濃度 放電管 6 本×724 列=4,344 本
	オゾンコンプレッサ	液体リング式、吐出圧力: 1.2 MPaG 回転数: 1,700 rpm 315 kW
	排オゾン分解装置	電気ヒータ加熱式、350℃, 40 kW
オゾン漂白設備 (アンドリッツ・アールストローム)	オゾンミキサー	AMZ 型中濃度ミキサー 1,000 rpm×315 kW×2 台
	オゾンタワー	滞留 30 秒、フローディスチャージャー 55 kW 付
	ブロータンク	56 m ³ 、低部希釈型アジテーター 15 kW

図 2 オゾン ECF 関連設備

表 3 オゾン漂白条件

処理パルプ濃度	10～12%
温度	50～60℃
pH (硫酸添加)	2.5
オゾンガス濃度	12 wt. %
Zタワー滞留時間	30 sec
Zタワー頂部圧力	0.8～0.9Mpa

などの操業状況により変動する。

現在の添加量でパルプ品質の(強度, 退色性など)には特に問題なくマシンで使用されている。

オゾン 1 kg/t 添加で, カッパー価は約 1.0 低下, 白色度は約 2.5～3.0 ポイント上昇する。従って, 未晒条件にもよるがオゾン後の白色度は約 65～70 程度である。コスト的に二酸化塩素よりオゾンが有利なため, 通常オゾンは生産能力一杯に添加し, その後の D0 (二酸化塩素) は, 操業状況により白色度調整のため数 kg/t 程度添加している。

ECF 漂白の場合, オゾンや二酸化塩素の添加量管理は未晒白色度の影響が大きい。旧塩素漂白の場合は, どちらかと言えば未晒カッパー価が重要であったのと

図 3 AT 型オゾン発生器

図 4 未晒 KN と白色度の関係

は異なっている。もちろん、未晒銅カッパー価で白色度は変動するが、同じ銅カッパー価でもチップ配合、生産量、洗浄状況などによって大きく白色度は変動し(図4)、その白色度ではほぼ薬品添加量が決まってくる。従って、現場では未晒銅カッパー価だけでなく、未晒白色度も重要な管理指標にしており、操業変動を吸収し常に要求される白色度範囲になるように各段の晒薬品添加量をコントロールしている。

具体的には、未晒銅カッパー価、未晒・オゾン後・D0後の各白色度(パルプエキスパート値、約1回/Hr測定)、D0後のオンライン白色度計値(コルメック)、オゾン前洗浄機(サクシオンフィルター)排水の電導度などの値を管理指標としている。

オゾン、D0後は、E/OP段で過酸化水素を添加(ほぼ一定)、最終D1段では二酸化塩素を数kg/t(最終白色度調整)を添加している。

5.2 品質及び薬品コスト

図5にオゾン ECF パルプの品質について塩素漂白パルプのそれらの数値を100とした場合の相対値を示した(手抄き紙)。多少の差は見られるものの、実機操業における変動の範囲内であり、大きな品質の変化はなく、2001年1月以降現在まで継続して各マシンで問題なく使用されている。中濃度オゾン漂白は、銅安粘度は確実に低下(約1~2)するが、パルプ強度的にはそれほど低下しないことがほぼ実証されたと言える。また、オゾンの強力なミキシングにより、フリーネスが約20~40cc程低下する現象が確認されているが、操業上大きな支障にはなっていない。

オゾンのコストは、表4に示すように電力費が70%以上を占めている。原料であるPSA酸素も電力費と言えるので、これを含めるとほとんど電力費となる。よって、工場での自家発電などにより、低コストの電力が使用できることが、オゾン採用時のポイントになると考えられる。

図 5 パルプ品質の相対変化(手抄紙)

表 4 オゾンコスト構成

電力	76.3%
PSA 酸素	19.7%
用水	3.4%
他	0.6%

表 5 白色度1ポイント上昇コスト相対比較

オゾン:Z	1
二酸化塩素:D0	3.1
過酸化水素:EP	1.1
二酸化塩素:D1	1.8

オゾンは添加率などに制限はあるが、このコストであれば、白色度上昇ポイント(表5)の比較から見ても最もコストの有利な薬品と言える。

図6に薬品コストの相対比較を、図7および図8に晒各段の色上がりと銅カッパー価を示す。漂白コストは、オゾン設備稼働当初は薬品バランスなどの調整不足により、従来の塩素漂白に比べてかなり高くなった時期もあったが、その後オゾン増添などの対策により、現在は塩素漂白とほぼ同等のコストになっている。また、当然二酸化塩素 ECF より安くできる。電力料金など置かれた工場の条件にもよるが、オゾン漂白はコスト

図 6 薬品コストの相対比較

図 7 各段のカッパー価

図 8 各段の白色度

面でも魅力ある方法であると言える。品質やコストについては、技術研究所での各種ラボ実験の結果が、実操業でもほぼ再現された。

5.3 スケールトラブル

オゾン漂白稼動直後から、塩素漂白では経験の無かった「シュウ酸カルシウム」スケールにかなり悩まされた。最初は、オゾン漂白後のD0段でPH調整のため苛性ソーダを使用していたが、極短時間でプロータンクやアジテーター、配管などに激しいシュウ酸カル

シウムスケールが付着したため、PH調整は直ぐに中止した。現在オゾン添加PHは、2.5で調整している。

その後も、オゾン+二酸化塩素添加後のD0フィルター(D0タワー後の洗浄)ワイヤーにシュウ酸カルシウムスケールが付着し、短期間でフィルターに原料が付かないほどまで悪化した(目洗いシャワー配管の穴もスケールで閉塞)。ひどい時は、約1~2週間でスケール付着、1ヶ月で生産ダウン操業不能になる場合もあった。やむなく度々8時間程度の小SDを取り、薬品(キレート剤)や高压洗浄でスケールを除去する作業が数ヶ月継続した。

D0フィルターのろ液を調査したところ、シュウ酸が約150ppmとかなり高い濃度であることが分かった。旧塩素では、シュウ酸は塩素で溶解しスケール化しなかったが、オゾン漂白では溶解せずにスケール化したものと考えられる。シュウ酸カルシウムのスケール発生pH領域は、一般的に4~9と言われているが、現実にはフィルターバット入口PH3以下でも発生した(但し、フィルター上のパルプシートは置換シャワー水の影響で少しアップするが)。当初、ワイヤースケール対策として、目洗いシャワー水を自己再利用水から温水へ切換、圧力アップ(3→6→11kg)、摺動化へ改造などを実施してシャワー強化を図ったが、結果的にスケール防止にはほとんど効果がなかった。

結局、スケール防止剤の添加を開始し、数種類のテストを実施したところ効果が見られた。スケール防止剤添加でも、付着を完全防止することはできないが、付着・成長速度を抑制することができ、結果的に防止剤なしでは約1ヶ月しか持たなかったのが、3~6ヶ月間連続操業が可能となっている。現在は、ポリアクリル酸系薬品を対パルプ約80ppm程度、D0タワー入口及びD0フィルター置換シャワーに添加している。将来的には、酸処理なども検討する必要があるかと思われる。

5.4 オゾン発生装置

オゾン装置は前述のように、一式オゾニア社製を導入した。基本的に自動シーケンス制御のパッケージシステムであり、平常時の運転・停止は容易であるが、当初は未経験・未知の各種トラブルが発生し度々オゾン発生がインターロックなどで停止した。そのためオゾンECFからD-ECFへ急遽変更することもありあったが、現在は概ね順調に稼動している。オゾンガスは備蓄ができないので、オゾン単体故障時でも工程全体を停止しないようにバックアップ体制をしっかりとしておく必要がある。

しかし、最近はパルプ関係の腐食問題やパッキン類

の損傷などによるトラブルが散見されており、今後もメンテナンス体制など非常に注意を要する設備である。

また、オゾンは毒ガスであり許容濃度は 0.1 ppm 以下であるため、少量のガス洩れにも注意を要する。

5.5 排水の改善

オゾン漂白の晒排水は、旧塩素に比較して AOX 発生量は約 90%，クロロホルム発生量は約 98%，排水 COD は約 7%，総合排水色度は約 30%，それぞれ削減された。これらの削減は、当初に期待したところであり、オゾンによる塩素系薬品の代替効果が確実に表れている。

また、晒 E/OP 段排水の塩素イオン濃度が約 1/4～1/5 に低下した。これを踏まえ、今まで回収しにくかった晒排水を洗浄工程（漂白前フィルターの置換シャワー水として）～回収工程内に回収強化するテストを断続的に行っている。但し、COD は約 600 mg/L、色度約 400 度程度あり、回収量が多いと未晒工程の洗浄悪化に繋がり、晒薬品を消費するので注意が必要である。これによる COD 回収量は、工場全体から見ると

僅かではあるが、工程内の塩素イオンや重金属の蓄積問題も考慮しつつロングランで確認していく予定である。

6. おわりに

今回のオゾン漂白の採用は、オゾン発生装置の初期トラブル多発とスケール問題を除けば、漂白効果、コスト、環境面などは当初に期待した通りの成果を収めている。経験上、オゾン漂白及び ECF 漂白はチップや未晒パルプ白色度に大きな影響を受けるので、更なる晒コスト削減には木釜、酸素晒、洗浄工程などでも十分な脱リグニンを行うことが重要と考えられる。今後も、これらの操業技術を蓄積しながら更なる環境に配慮した技術開発に挑戦していきたいと考えている。

引用文献

- 1) 伊藤 等，橋場峰夫：「オゾン ECF 漂白の操業経験」平成 13 年度紙パルプ技術協会年次大会（2001 年 10 月，米子市）

オゾン ECF 漂白の操業状況

日本製紙株式会社 勇払工場 鈴木 高雄

日本製紙では勇払工場 LBKP（日産 510 トン、アカシア、ユーカリ主体）漂白工程において、国内で初めての中濃度オゾン ECF 漂白を 2001 年 1 月から稼働させた。シーケンスは、ZD 0-E/OP-D 1 である。オゾン漂白を採用した理由は、パルプ品質が塩素系漂白と同等である、コスト的にも二酸化塩素 ECF より安価である、排水およびパルプ中の有機塩素化合物を大幅に減少できる、などによる。設備的には、オゾン発生装置はオゾニア社製、漂白設備はアンドリッツ社製を採用、二酸化塩素発生装置は R 2 H 法から過酸化水素を使用する HP-A 法へ改造した。

現在のオゾン漂白パルプは、製品品質上特に問題なく各マシンで使用されている。オゾンのコストはほとんど電力費であり、自家発電など低コストの電力を使用できるかどうか、採用のポイントである。オゾン ECF の晒コストは、塩素漂白と同等であり、D-ECF より安価であることが実操業で確認された。結果として、オゾン漂白の採用は、オゾン発生装置の初期トラブル多発とスケールトラブルを除けば、漂白効果、コスト、環境改善などほぼ当初期待した通りの成果を収めている。

(本文 57 ページ)

ECF 新漂白シーケンスの操業経験

三菱製紙株式会社 八戸工場 原 普一

三菱製紙八戸工場は、2000 年に LBKP 製造設備のうちの 3 BKP 系列について ECF 漂白を導入した。2 年間の ECF 操業経験から、ECF 漂白は従来の塩素漂白と比較して酸素漂白後パルプの白色度の影響をより顕著に受け、更にこの白色度は未晒洗浄度の影響を受けることも分かった。

一方、漂白薬品無添加で 2 塔洗浄後の条件をそのまま保持させる漂白段を組み込んだ新しい漂白シーケンス DEopLD を開発した。L 段は洗浄のみでは除去し難いパルプ繊維ルーメン内の汚染物質を、溶出 (Leaching) 除去することから L 段と命名した。この新しい漂白シーケンスの採用により、環境負荷の低減等 ECF 漂白の効果をより発揮できるようになり、更にスケールトラブル等の ECF 漂白の課題とされていたものにも改善の方向性が見出された。

(本文 64 ページ)

ECF 漂白工程におけるスケール生成と防止技術

栗田工業株式会社 紙パ推進部 木幡 賢二

クラフトパルプの ECF (Elemental Chlorine Free) 漂白工程では、シュウ酸カルシウムのスケール障害が起こりやすい。スケール生成のメカニズムは複雑であり、結晶の核生成および溶解、結晶成長、付着などが同時に起こる。スケール化の傾向は、pH およびシュウ酸イオン濃度、カルシウムイオン濃度から求められるスケール化指数 (Saturation Index) で予測できる。

スケール防止剤は、結晶の成長点に吸着することで、核生成の防止効果および結晶の晶癖効果、分散効果を示す。スケール防止処理の適用においては、核生成を完全に防止できる SI の上限値 (Critical Saturation Index) を求め、この CSI によりスケール防止処理を最適化することができる。

ECF 漂白は従来漂白に比べ SI 値が高くなる。二酸化塩素段の洗浄機において、CSI で最適化した“デボクリン処理”を適用し、安定操業につながった成功事例を紹介する。

(本文 70 ページ)