クラフトパルプ工程用新規薬剤*

サンノブコ株式会社 研究総括部 吉 内 圭 吾

New Agents for Kraft Process

Keigo Yoshiuchi

Research & Development Dept., SAN NOPCO LIMITED

The Kraft process consists of the cooking process and the bleaching process mainly. In Kraft process, the weakest point is the low of the yield of pulp in the cooking process. The kinds of quinone derivatives or polysulfide derivatives are widely used as cooking assistant agents to improve it. "Cooking Accelerator" is the agent to accelerate the function that these agents have and to raise the yield of pulp furthermore.

In the bleaching process, chlorine is used as one of the bleaching agents. But it may cause the occurrence of dioxin, so it is better to decrease the amount of chlorine consumption from the environmental point of view. "Oxygen Bleaching Accelerator" can raise the ratio of delignification yield and decrease the amount of not only chlorine but also sodium hydroxide and chlorine dioxide.

Both agents are useful in the Kraft process, and can be expected in the future.

分類：W₁ 蒸解薬品，F₂ KP 蒸解

1. はじめに

2001年度の日本における紙の生産量は、年間約3,000万トンにもおよび、世界有数の生産規模を誇っている。近年、情報化社会の構築が目覚ましい勢いで進んでいることにより、少しずつペーパーレス化へと移行する動きがあるが、紙の利便性を完全に覆すまでにはまだ至らず、紙の生産量は今後しばらくの間この水準を維持するものと思われる。紙の原料であるパルプは、主にセルロース繊維とリグニンより成る木材から、セルロース繊維を分離して取り出すことによって得られる。パルプ製造法のうち、最も広く普及しているのがリグニンを化学薬品で溶かし出してセルロース繊維

を取り出すクラフトパルプ（KP）法であり、国内製造パルプの約85%を占めている。KP法は、①蒸解時間が短く連続・大量生産に適している、②ほとんど全ての樹種に適用でき品質の良いパルプが生産できる、③廃液からの薬品および熱の回収法が確立しているなどの特長を有し、非常に優れたパルプ製造法である。反面、得られるパルプの収率が低いことが欠点であり、パルプの収率をいかに向上するかが大きな課題である。

KP法で得られたパルプは着色成分（リグニン）を含有しているが、大半はさらに漂白処理が行われ、漂白パルプ（BKP）となる。漂白については工業的には多段漂白法が採用され、中でもO-C-E-H-D系の漂白シーケンスを採用している所が大半を占めている。近年ダイオキシン問題がクローズアップされていることから、ダイオキシン発生源である塩素の使用量をい

*平成14年度年次大会講演（講演No.D3）

図 1 漂白パルプ (BKP) の製造工程

図 2 セルロースの分解反応 (ピーリング反応)

かに削減できるかが大きな課題となっている。図 1 に BKP 製造プロセスの概略を示す。

ここでは、BKP を製造するうえで、多くの効果が期待できる 2 つの薬剤、蒸解促進剤と酸素漂白促進剤について紹介する。

2. 蒸解促進剤

2.1 蒸解促進剤とは

蒸解は、木材 (チップ) を 160~170℃ の高温にて白液 (アルカリ、硫化ソーダの水溶液) で蒸煮し、パルプを得る工程である。本処理により得られるパルプの収率は約 50% であり、機械パルプ (GP) の場合の約 90% に比べると非常に低い。その原因は、アルカリ存在下でセルロースが分解し、溶出していくためである (ピーリング反応、図 2)。これを防ぐためには、セルロース末端にあるアルデヒド基を酸化して安定化してやればよい。この目的で使用されるのが蒸解助剤であり、アントラキノン (AQ) をはじめとしたアントラキノン誘導体およびポリサルファイド系の化合物が一般に使用されている。図 3 に AQ を使用した場

合の作用機構を示す。AQ はセルロースの末端アルデヒド基を酸化して、自身は還元される。この還元物 (H₂AQ) はさらにリグニンと反応してリグニンを分解する。自身はもとの AQ に戻り、再生される。このように、AQ はセルロース分解防止によるパルプ収率向上効果だけでなく、リグニンの分解促進効果も有した非常に優れた薬剤である。

この効果を効率よく発現させるためには、チップ中のセルロースに蒸解助剤を十分に作用させなければならない。蒸解促進剤はこの作用を助け、蒸解助剤の優れた機能を促進する薬剤である。蒸解時間は限られているため、セルロースと蒸解助剤の作用は速やかに起こる必要がある。従って、本薬剤に要求される機能は、チップ中への AQ の浸透性向上である。AQ は白液中に溶解しているため、白液の浸透力を向上させれば本機能が満たされる。また、もう一つ要求される機能として、発泡抑制がある。蒸解後の洗浄工程で泡が大量に発生すると、洗浄速度の低下による生産性低下、洗浄不良によるパルプ品質低下などのトラブルが発生する。このためには、抑泡・脱泡性に優れた成分を選定する必要がある。浸透力の向上には、界面活性剤が威力を発揮し、さらに泡立ち制御の観点から、非イオン性の界面活性剤の使用が最も有効である。

2.2 蒸解促進剤の効果

蒸解促進剤を併用することにより期待できる効果を以下に示す。

① KP 収率の向上

セルロースへの蒸解助剤の作用を促進することによ

図 3 AQ の作用機序

りセルロースの分解を素早く防止し、KP 収率を向上させ、原料コストを低減させることができる。

② カッパー価の低減

蒸解助剤にはリグニンの分解効果もある。蒸解促進剤を併用すると、リグニンの分解が促進され、その結果、KP のカッパー価をより低下させることができる。

③ 薬品使用量の低減

蒸解促進剤の併用により KP のカッパー価が低下するが、カッパー価を低下させる必要がない場合は、KP 製造に必要な活性アルカリ量を低減させることができる。これにより、薬品コストのダウンが可能である。

その他期待できる効果として、ユーティリティーの低減と蒸解塔内のスケール付着防止が考えられる。前者については、先の薬品使用量低減の場合と同じく、カッパー価を低下させる必要がない場合は、蒸解促進剤の併用により、KP 製造時の蒸解温度低下、蒸解時間の短縮効果が見込まれる。後者については、界面活性剤である蒸解促進剤が蒸解塔内の無機物、AQ、その他有機物等に起因するスケールを乳化・分散・可溶化することにより、壁面への付着を防止しようと考えている。

2.3 評価結果例

以下に弊社ラボおよび実機における評価結果を示す。

2.3.1 ラボでの評価結果

蒸解促進剤「リグノソルバー DI-750」を使用した弊社ラボ評価結果を図 4 に示す。チップは広葉樹（L 材）を使用し、「リグノソルバー DI-750」の使用量はチップの絶乾質量に対し固形分で 100 質量 ppm、AQ の使用量はチップの絶乾質量に対し固形分で 500 質量

ppm とした。なお、「リグノソルバー DI-750」の使用量は、通常チップの絶乾質量に対し固形分で 25～200 質量 ppm である。

図 4 より、「リグノソルバー DI-750」による KP の収率向上効果が認められる。同一カッパー価、例えばカッパー価 19 のところで比較すると、「リグノソルバー DI-750」の併用により、KP 収率が「リグノソルバー DI-750」無使用時に比べ約 1.8% アップしている。一方、同一の KP 収率で比較した場合は、カッパー価を低下させることができる。図 4 にみられるように、「リグノソルバー DI-750」を併用することにより、蒸

<試験条件>

蒸解温度：165℃，蒸解時間：100 分，硫化度：30%，
活性アルカリ添加率：14%，液比：4，リグノソルバー DI-750 添加率：100 質量 ppm/絶乾チップ

図 5 AQ 添加量と KP 収率の関係

<試験条件>

蒸解温度：160℃，蒸解時間：120 分，硫化度：30%，
リグノソルバー DI-750 添加率：100 質量 ppm/絶乾チップ
AQ 添加率：500 質量 ppm/絶乾チップ

図 6 活性アルカリ添加率とカッパー価の関係

<試験条件>

蒸解温度：165℃，蒸解時間：100 分，硫化度：30%，
活性アルカリ添加率：13～16%，液比：4，リグノソルバー DI-750 添加率：100 質量 ppm/絶乾チップ
AQ 添加率：500 質量 ppm/絶乾チップ

図 4 蒸解後のカッパー価と KP 収率の関係

解後の銅価が2~4ポイント低下している。

つぎに、「リグノソルバー DI-750」を併用した場合のAQの添加量とKP収率の関係を図5、同様に活性アルカリ添加率と銅価の関係を図6に示す。これらの実験も広葉樹（L材）を使用して行った。図5より、AQの通常の添加量200~500質量ppm/絶乾チップで「リグノソルバー DI-750」を併用することにより、収率向上効果が認められる。また、図6から「リグノソルバー DI-750」の添加により、同一銅価の場合、活性アルカリ量が低減可能である。

2.3.2 実機での評価結果

製紙会社にて1年間実機での評価を行ったので、以下にその内容について述べる。試験は蒸解促進剤「リグノソルバー DI-750」を添加する期間と添加しない期間を6ヵ月間ずつ設定し、両者の平均値で比較した。「リグノソルバー DI-750」は、図7に示すように、水

道水と混合して希釈したものを、コンベア上を流れているチップの上からシャワー状にふりかけて添加した。チップは広葉樹（L材）にて行った。

試験結果を表1に示す。「リグノソルバー DI-750」を使用することにより、KP収率が1.9%アップ、銅価が0.5ポイント低下する効果が認められた。試験時の洗浄機での泡立ちも「リグノソルバー DI-750」の有無で特に差は認められなかった。

3. 酸素漂白促進剤

3.1 酸素漂白促進剤とは

白色度の高い紙の需要が多い現在、KPの多くは漂白処理が施される。2001年度の実績では、全KP生産量に占めるBKPの割合は約85%にのぼる。KPの漂白処理は、前述したようにO-C-E-H-D系漂白シーケンスが現在最も普及している。この多段漂白では、

表1 実機における蒸解促進剤「リグノソルバー DI-750」の評価結果

評価項目	リグノソルバー DI-750 使用	リグノソルバー DI-750 無使用
KP 収率 (%)	50.4	48.5
銅価	18.5	19.0
洗浄機での泡立ち ¹⁾	1.1	1.0

<試験条件>

蒸解温度：155℃、蒸解時間：120分、硫化度：30%、活性アルカリ添加率：16~17%、液比：4、リグノソルバー DI-750添加率：60質量ppm/絶乾チップ、AQ添加率：300質量ppm/絶乾チップ

¹⁾ 蒸解促進剤無使用時の洗浄機での泡高を1.0とした場合の相対値で表記

図7 蒸解促進剤の投入方法

まずアルカリ条件下で酸素の酸化力を利用して脱リグニンが行われ、次に塩素、アルカリを使用して、酸素漂白で除去することができなかつたリグニンが分解して溶出除去される。そして強い漂白作用を持つ次亜塩素酸塩および二酸化塩素を使用して漂白が行われる。最初の脱リグニンが不十分であると、後工程の漂白段階での負担が非常に大きくなるため、O-C-Eの処理段階での脱リグニンを十分に行っておく必要がある。塩素の脱リグニン作用は非常に強力であるが、使用により発生するダイオキシンの問題があるため、今後はこの使用量をいかに低減するかが大きな課題となる。そのため、前工程の酸素漂白処理により脱リグニン率をアップさせておくことが最大のポイントになる。

酸素漂白促進剤は、酸素漂白工程における脱リグニン率を向上する薬剤である。脱リグニン率を向上させるためには、アルカリ条件下でKP中に残存するリグニンと酸素を速やかに反応させる必要がある。従って、本薬剤に要求される機能の一つは、前述の蒸解促進剤と同じく、KPに対する酸素およびアルカリの浸透性向上、すなわち酸素、アルカリが溶存した薬液のKPへの浸透性向上である。必要な機能の2つ目は、洗浄工程での泡立ち抑制で、これも蒸解促進剤の場合と同じである。しかし、酸素漂白の場合は、酸素漂白塔内において酸素の気泡が適度に発生することが必要であるため、この段階で泡がすぐに消えてしまうことは脱リグニンを向上させる点からは不都合である。つまり、本薬剤は、漂白塔内における酸素気泡の発生と、洗浄

工程における破泡の2つの性能を同時に満たす高度な泡の制御が必要である。この場合も、非イオン性界面活性剤の使用が有効である。更にもう一つ必要な機能は、パルプ繊維から剥離したリグニンがパルプ繊維に再付着するのを防ぐことである。このためにはリグニンを処理液中に乳化・分散させればよく、高分子型の界面活性剤が適している。

3.2 酸素漂白促進剤の効果

以下、酸素漂白促進剤を使用することにより期待できる効果について説明する。

① 酸素漂白工程における脱リグニン率の向上

酸素漂白工程における脱リグニン率の向上により、次の晒工程における必要薬品量が低下し、晒薬品コストを低減させることができる。

② 晒工程における負荷低減

晒工程における排水中の全有機塩素化合物量が低下するため、晒排水処理費用の低減効果が期待できる。

その他に期待できる効果としては、黒液燃焼工程での蒸気発生量アップとBKP収率のアップがあげられる。脱リグニン率がアップすることにより、黒液中のリグニン濃度が高くなる。その結果、黒液燃焼工程での固形分が多くなり、燃焼による蒸気の発生量がアップすることが期待される。一方、収率アップのほうについては、脱リグニン率の向上により、後の晒工程での必要薬品量が少なくなる。その結果、晒処理によるパルプへのダメージが少なくなり、漂白後のパルプの収率が向上することが期待される。これらはいずれも

<試験条件>

漂白温度：96℃、漂白時間：40分、酸素圧：0.64 MPa、キャリボン OBD-1 添加率：80 質量 ppm/絶乾パルプ

図 8 酸素漂白促進剤添加量とリグニン率の関係

コストを低減させる。

3.3 評価結果例

3.3.1 ラボでの評価結果

酸素漂白促進剤「リグノソルバー OBA-60」を使用した弊社ラボ評価結果を図8に示す。チップは広葉樹(L材)を使用し、漂白処理時の酸素漂白促進剤濃度はパルプの絶乾質量に対し固形分で0~3,000質量ppmとした。

図8より、「リグノソルバー OBA-60」により、脱リグニン率の向上効果が認められる。「リグノソルバー OBA-60」の添加量がアップするに従って脱リグニン率もアップする。添加量が3,000質量ppm/絶乾パルプの場合、「リグノソルバー OBA-60」無使用時に比べ、脱リグニン率は約7.5%アップした。さらに、リグニンのセルロース繊維への再付着を防止する作用のある酸素漂白助剤「キャリボン OBD-1」を併用した場合は、併用しない場合に比べ、脱リグニン率はさらに約0.5%アップする。

3.3.2 実機での評価結果

現在製紙会社にて長期間の実機試験を行っている。試験開始から約6ヵ月が経過した段階での評価状況を以下に述べる。試験方法は、酸素漂白促進剤「リグノソルバー OBA-60」および酸素漂白助剤「キャリボン OBD-1」を添加する期間と添加しない期間を1ヵ月毎に設け、それぞれの期間の平均値で各性能因子の比較を行っている。「リグノソルバー OBA-60」および「キャリボン OBD-1」は、図9に示すように、酸素

漂白塔の手前にあるKP用洗浄機の出口に投入する。投入量は、順還を考慮し、定常状態における酸素漂白塔内での本酸素漂白促進剤の濃度が固形分で約1,700

質量ppm/絶乾パルプになるように、固形分で310質量ppm/絶乾パルプで行った。投入方法はポンプを使用して原液のまま連続投入する。

表2に結果を示す。酸素漂白促進剤により、脱リグニン率は酸素漂白促進剤無使用時に比べ約5%アップしている。これは、前述の弊社ラボにおける評価結果とほぼ一致する値であり、両者の間に相関があることを示している。次に晒工程での薬品(塩素、苛性ソーダ、二酸化塩素)使用量についてみると、塩素、苛性ソーダは6~7%、二酸化塩素の場合は13%もの量が酸素漂白促進剤を使用していない場合に比べて低減されている。これらのデータより、実機における長期試験においても本薬剤使用による脱リグニン率向上効果および晒工程での負荷軽減効果を確認することができた。また、洗浄機における発泡性についても、酸素漂白促進剤添加による泡立ち増加は認められなかった。

4. おわりに

以上、KP法において今後大きく期待できる2つの薬剤について紹介を行った。蒸解促進剤は、KP法における最大の欠点を改善することができる有効な薬剤である。パルプ収率を上げることができるため、パルプ製造に必要なチップの量が少なくて済む。その結果、貴重な森林資源を守ることにつながるため、環境問題解決の観点からも好ましい薬剤である。一方、酸素漂白促進剤は、その使用により生物にとって有害なダイオキシン発生量の低減に結びつくことから、より環境問題への貢献度が大きな薬剤である。漂白工程については、今後ECF(Elementary Chlorine Free)化が進行するものと予想される。2段酸素漂白や高濃度酸素

図9 酸素漂白促進剤および酸素漂白助剤の投入方法

表 2 実機における酸素漂白促進剤の評価結果

評価項目		促進剤および助剤使用	促進剤および助剤無使用
脱リグニン率 (%)		44.9	40.1
晒薬品 低減率 ¹⁾	塩素 (%)	6.2	—
	苛性ソーダ (%)	6.8	—
	二酸化塩素 (%)	13.2	—
消泡剤使用量 ²⁾		0.95	1

<試験条件>

リグノソルバー OBA-60 添加率：310 質量 ppm/絶乾パルプ³⁾，キャリボン OBD-1 添加率：15 質量 ppm/絶乾パルプ，漂白温度：93～96℃，漂白時間：40 分，酸素圧：0.64 MPa

¹⁾ 漂白促進剤および漂白助剤無使用時の値に対する低減率で表記

²⁾ 漂白促進剤および漂白助剤無使用時のレベルを 1 としたときの相対値

³⁾ 酸素漂白塔内における濃度が，1,700 質量 ppm/絶乾パルプとなるように添加した場合の添加量

漂白等の高度な漂白設備を導入し酸素漂白をさらに進める動きもあるが，その場合においても本薬剤の効果が発揮されるものと期待される。これら 2 つの薬剤について，現在の難題は実際の効果が定量的に把握しにくいことである。これは対象となるチップが天然物であるために原料組成の変動が大きく，それが測定データや性能に影響を及ぼすためである。また KP 製造に

おける変動因子が多いことも理由に挙げられる。現在，我々はこれらの問題を解決すべく，変動因子の変化を考慮に入れた効果の確認方法の確立に力を入れている。そして，将来的には更なる性能向上をはかっていきたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) 紙・パルプ統計月報（平成 13 年 12 月分）

連続蒸解釜オーバーレイ工法の開発について

ダイオーメンテナンス株式会社 開発部 伊藤 雅章

今まで国内では炭素鋼で製作された連続蒸解釜は薬品及びチップによる腐食・摩耗により減肉が発生するため、延命化対策としてステンレスプレートによるライニングを実施してきた。しかしステンレスプレートによるライニングは溶接部の腐食および熱応力による亀裂が発生する可能性が高く、従来より改善が望まれていた。今回大王製紙株式会社の NKP 連続蒸解釜の延命化対策として肉盛溶接（オーバーレイ）を当社と日鉄ハード㈱で協同開発し、2002 年 3 月に洗浄ゾーン 110 m² を施工した。当社のオーバーレイ工法の特徴は以下の 2 点である。

① 施工工期を最大限に短縮

自動昇降式ステージを使用することで、オーバーレイ装置の組立・解体、溶接面の検査が短時間で施工可能となった。

② 高い作業安全性を確保

従来の鋼管材、丸太による足場に比べ、転落の危険性がなく動力で昇降できる自動昇降式ステージにより安全に連続蒸解釜内全面の洗浄・修理・点検が可能となった。

今後、従来の SUS 304 L クラッド鋼の摩耗にも対応できる溶接材料も開発し、安全に、短い工期で国内の製紙会社に連続蒸解釜の延命化対策を提供していく。

(本文 51 ページ)

クラフトパルプ工程用新規薬剤

サンノブコ株式会社 研究総括部 吉内 圭吾

クラフト法は非常に優れたパルプの製造方法であるが、最大の欠点は、蒸解によるパルプの収率が低いことである。この欠点を改善すべく、アントラキノン誘導体やポリサルファイド系の化合物がパルプの収率向上薬剤（蒸解助剤）として幅広く使用されている。“蒸解促進剤”は、これら蒸解助剤の優れた機能を促進する薬剤であり、使用することによりパルプの収率をさらに上げることができる。また、蒸解助剤はリグニンの分解作用も有するため、本蒸解促進剤の使用によりパルプのカッパー価をさらに低下させることもできる。

蒸解後の漂白方法には多段漂白法が採用されており、中でも酸素漂白工程と晒工程を採用している所が大半を占めている。晒工程では、塩素が主な漂白薬品として使用されているが、この使用はダイオキシン発生の原因となりうるため、環境問題の観点からみると、今後は塩素の使用量を減少させていくことが好ましい。“酸素漂白促進剤”は、酸素漂白工程における漂白性を向上、すなわち脱リグニン率を向上させる薬剤である。これにより、塩素のみならず、苛性ソーダ、二酸化塩素など、晒工程で使用されている漂白薬品の消費量を減少させることができる。さらに、この効果発現に伴い、晒工程から排出される排水中の全有機物塩素化合物量の低下による排水処理費用低減効果も期待される。

これらはいずれもクラフト法において有用であり、将来が期待される薬剤である。

(本文 55 ページ)