

基礎講座

ナノセルロースの基礎物性

東京大学 大学院農学生命科学研究科
齋藤継之, 小林ゆり, 藤澤秀次, 吳 俊甫, 磯貝 明

セルロースは、樹木等の支持成分として細胞壁に蓄積しており、繊維状のナノ構造体を形成している。このナノ構造体は、“セルロースマイクロフィブリル” (CMF) として学術上定義されており、高アスペクト比・高強度・高弾性率・低熱膨張率・大比表面積等の特長を有している。しかし、生体内の CMF は強固な集合体を形成しているため、分散が極めて難しく、CMF を用いた材料設計には大きな制約があった。そのため、CMF の分散性を高める検討が精力的に進められてきた。CMF の分散体は、材料科学分野において近年世界的な注目を集めており、“セルロースナノファイバー” または“ナノセルロース” とも呼ばれている。

当研究室では、TEMPO 触媒酸化と呼ばれるグリーンケミストリーと軽微な機械的処理を併用することにより、幅約 3 ナノメートルの CMF を水中で単離分散させることに世界で初めて成功している。その結果、未解明であった CMF の基礎物性も評価可能となり、例えば、単繊維強度が鋼鉄の 5 倍以上の強度であることも本プロセスを経ることで明らかとなった。また、分散した CMF の集積構造を制御することにより、様々な形態の材料を構築することもできる。例えば、水中分散したセルロースマイクロフィブリルは、自己組織化することで液晶性を示す。この液晶性マイクロフィブリル分散液に希酸を滴下すると、マイクロフィブリルの自己組織化配列を固定化することができる。このプロセスを経ることで、木材漂白パルプを出発として、濃度 0.1% (水分 99.9%) でも自立する超高弾性なヒドロゲルや、透明で強靱なナノ多孔体等を調製することができる。特にナノ多孔体は、空気よりも低い熱伝導率を示すため、透明で強靱な超断熱材という新規材料への展開も期待される。

(本文 3 ページ)

基礎講座

クラフトパルプ漂白の基礎

MIP コンサルタント事務所
岩崎 誠

わが国のパルプで最も生産量の多い KP は、漂白されている割合が 87% (2011 年) になっており、漂白抜きに KP を語ることはできない。しかも、ほとんどのパルプが漂白工程に導入される前に酸素漂白 (酸素脱リグニン) が行われ、蒸解後のパルプに残留するリグニンの約半量が除去される。その後、酸化分解とアルカリ抽出を数回繰り返す多段漂白によって、目標白色度を得る方法が採用されている。

酸素漂白工程では、高濃度から中濃度へ、さらに多段化へと変化し、一方、多段漂白では、低濃度 (3% 程度)・多段シーケンス (6~8 段) から中濃度 (10~15%)・短いシーケンス (3~4 段) に、また漂白薬品も塩素主体から塩素を用いない ECF 漂白に変化して行った。

ここでは、これらの変遷を、設備、操業、漂白薬品 (二酸化塩素、オゾン、過酸化水素、アルカリ) と化学の面から、トピックス (ECF 漂白に変更してからの退色問題、アルカリ抽出段での強化の有効性) などを含めて紹介する。

(本文 7 ページ)

最新のオゾン発生技術

三菱電機株式会社 神戸製作所 社会システム第一部
後藤伸介, 中谷 元, 尾台佳明

オゾンは酸素原子が 3 つ結びついた分子で酸化力の強い気体である。

製紙業界では、パルプ漂白用にオゾンが使用されている。しかし、パルプ漂白に必要なオゾン発生量が多いため、オゾン発生に必要な電力コストの増加、及びオゾン発生器の大型化の課題があった。当社ではオゾン発生の

高効率化、及びオゾン発生器の大容量化（コンパクト化）を実現できたのでその取り組みについて紹介する。

オゾン発生の高効率化は、オゾンを発生する際の放電の隙間である放電ギャップ長に着目して検討した。放電ギャップ長を短くする「短ギャップ化」により、放電で生成する電子のエネルギー分布を高い方にシフトできた。

その結果、オゾン分解する低エネルギー電子が減少しオゾン生成に必要な高エネルギー電子が増加したため、オゾン発生の高効率化が実現できた。オゾン発生器の電力原単位は、オゾン濃度 12 wt% で従来より約 27% 削減されている。

オゾン発生器の大容量化（コンパクト化）は、同一オゾン発生器（缶体径）における放電面積の増加と単位放電面積当たりのオゾン発生量の増加に着目して検討した。従来の放電管よりも直径の細い細管の採用により、放電面積を 4 倍に増加した。また、短ギャップ化により単位放電面積当たりのオゾン発生量を 2 倍に増加した。

その結果、同一オゾン発生器（缶体径）の場合、オゾン発生量は従来の 8 倍に大容量化が可能となり、同一オゾン発生量の場合、オゾン発生器（缶体径）は従来の $1/\sqrt{8}$ （ $\approx 1/2.8$ ）にコンパクト化が可能となった。

（本文 17 ページ）

石灰キルン操業最適化

王子製紙株式会社 富岡工場 パルプ部
小川泰弘

王子製紙株式会社富岡工場の石灰キルンでは、燃焼燃料として重油、プラスチック、およびバイオガスを使用しているが、重油価格の高騰によりキルン燃料コストが悪化傾向にある。

そこで、セメントキルンでの省エネルギー対策を長年実施してきた太平洋エンジニアリング株式会社を操業コンサルタントとして招き、その手法を石灰キルンに適用させた。

3 種の燃料は個別の噴射バーナーで投入していたが、2010 年 3 月に噴射ノズルを混合した TMP 3 チャンネルバーナー（Taiheiyo Multi-Purpose バーナー/太平洋エンジニアリング株式会社）を導入した。

今回は石灰キルンの操業最適化という観点から、噴射バーナー以外に石灰キルン設備を総合的に捉え、以下の対策を実施することで燃料使用量の約 6% 削減を達成した。

<対策項目と方法>

- 1) スラッジ充填率の一定化：キルン回転数の管理強化
- 2) 火炎フレームの安定化：1 次空気の流量調整
- 3) 石灰クーラー内の石灰層厚の適正化：クーラーグレード速度の管理強化
- 4) キルン投入空気量の調整：2 次空気と 3 次空気の流量調整
- 5) 窯尻 O₂ 濃度の最適化：排風機回転数の調整

（本文 22 ページ）

苛性化緑液清澄槽の操業改善対策

北越紀州製紙株式会社 洋紙事業本部 新潟工場 工務部 パルプ課
藤田浩士

北越紀州製紙株式会社新潟工場の L-BKP 生産プラントは連釜 2 系列、洗浄・漂白は 3 系列、キルン苛性化は 3 系列を有している。キルン苛性化は 3 系列あるのに対して、緑液処理設備は 2 系列のため、それぞれ設計処理量以上の負荷を掛けている。

また、緑液清澄槽は 2 系列共に高速凝集沈殿槽を使用しているが、過負荷操業のため、緑液清澄槽での沈降不良が起こり、清澄緑液中の SS は基準値の 4 倍程度まで上昇してしまうこともある。

緑液清澄槽での沈降不良が起こると、ライムマッドの着色やライムマッドフィルターの脱水不良が起こり、キルン窯尻の温度低下を引き起こす他、キルン内の温度プロファイルの変動や脱水不良によるキルン内へのアルカリ分の持ち込み増加により、ダムリングやボールトラブルを引き起こしてしまい、キルン苛性化工程の不調につながっている。

そこで緑液清澄槽での沈降不良の原因調査として、ボイラー毎に緑液の沈降性テストなどを行った。そして、ポリマーの添加率調整や緑液濃度の調整といった操業的な改善対策を行うことで、緑液清澄槽の沈降不良を改善することができた。

(本文 26 ページ)

カタラーゼを用いた晒過酸化水素添加量の評価

三菱製紙株式会社 八戸工場 原質部 パルプ課
真瀬佳朗

三菱製紙(株)八戸工場には、No.1 から No.3 までの3つのBKPラインがあり、その中のNo.3 BKP 漂白工程で白色度の上がりにくい現象が発生した。

難漂白性のチップを使用した場合等に、目的の白色度を得るために、過酸化水素や二酸化塩素の添加率を増加させていっても、思うような白色度の上昇ポイントが得られなかった。

これまでの知見から、過剰な薬品添加量が続く、過酸化水素段出口における残留過酸化水素が後段に影響を及ぼし、漂白の効率が低下している可能性が考えられた。しかしながら、実機より採取したパルプスラリー中の残留過酸化水素濃度を正確に測定することができず、薬品添加率を調整するための明確な指標がなかった。

そこで、残留過酸化水素濃度の評価方法について検討を行った。その結果、過酸化水素と選択的に反応する酵素カタラーゼを用いた簡単な測定手法を見出した。これにより、残留過酸化水素濃度を基にした漂白薬品添加量の適正化を図ることができ、過剰添加となっていた過酸化水素の60%、二酸化塩素の20%を削減し、同じ白色度の上昇ポイントを得ることができた。

(本文 30 ページ)

クラフトパルプ製造設備改造による操業改善

大王製紙株式会社 三島工場
岡村徹也

三島工場LBKPは、抄紙機増設に伴い段階的に不足する設備を増加・増設し、680トン/日から1,500トン/日まで増産してきたが、機器台数の増加やパルプ移送距離の増加によりエネルギーの増加となっていた。一方、東南アジアを中心とした樹齢の若いアカシア材やユーカリナイテンスの増加からチップ容積比重の低下が進んでおり、更なる増産を行うにはクラフトパルプ製造設備の抜本的な改造が必要と判断した。

これら背景から2012年10月～2013年3月に大型チップビン・高圧浸透釜の設置、連続蒸解釜の改造及び、未晒・晒ファイバーラインの新設・改造を以下のコンセプトで行った。

1. 増産
2. 容積比重が低いチップの蒸解性向上
3. 機器大型化による台数集約と設備間の距離短縮による省エネルギー化
4. パルプの品質改善（夾雑物の低減、パルプ強度の安定）

改造後、目標としていたLBKP1,600トン/日の生産（100トン/日増産）、低容積比重チップの増配合、エネルギー費低減、漂白薬品費低減、パルプ品質の向上を達成した。

今後、酸脱前後の洗浄機の洗浄アップ、操業条件最適化に引き続き取組み、脱リグニン率の向上と、後段の漂白負荷低減を図る所存である。

(本文 33 ページ)

DKP 操業条件の確立

日本製紙株式会社 釧路工場 工務部
小島武紘

近年、レーヨンは東南アジアや中国で需要が大きく伸びてきたことから、再び世界で注目を集め始めている。天候で供給が変動しやすいコットンリントーとは異なり、溶解パルプは工業的に製造されるため安定した供給が可能である。日本製紙株式会社では釧路工場に針葉樹では世界初となる KP 連続蒸解釜による溶解パルプを製造することを決定し、2013 年 3 月から商業生産を開始した。

DKP の製造フローは KP 蒸解の前に前加水分解釜 (PHV : Pre-Hydrolysis Vessel) でヘミセルロースを加水分解・除去する。これはチップに温水を加えることで発生する酸性物質を利用して酸性条件下で高温・高圧で処理するものである。その後、白液を添加し、クラフト蒸解を行い、以降は KP と同様の漂白工程で処理をする。

溶解パルプの品質は、セルロース以外の不純物 (ヘミセルロース、リグニン・灰分・樹脂分など) が低いことが求められるなど、要求が製紙用の KP とは異なっている。実機では PHV の操業条件を確立することで、ヘミセルロースの除去が可能である知見を得た。

(本文 37 ページ)

MVR プレエバの操業経験

中越パルプ工業株式会社 川内工場 原質部
鈴木英明

中越パルプ工業川内工場では黒液回収工程において、バッチ釜系列にプレエバポレーター (以下、プレエバと略す) が導入されておらず、バッチ系増産によりエバへの給液の濃度低下・量増加となってきた。バッチ釜系列の黒液回収ルートにプレエバを導入し蒸気原単位の向上及び黒液回収工程能力アップを図ることが可能となった。

今回導入したプレエバは、加圧ファンによる蒸気再圧縮方式のエレメント型のエバポレーターとなり国内紙パでの導入経緯が無く、海外紙パで導入実績のあるアンドリッツ社製の MVR を選定した。MVR の構造については、発生したベーパーが再加圧ファンにて圧縮され、ベーパーの温度上昇分 (Δt) がエレメントにおいて黒液を蒸発させる熱源となっている。

運転経緯については、目標の蒸発量に達する操業バランスを確認できたが、非凝縮性ガスの排出調整がうまくいかず缶内圧力が不安定となり、本来は必要の無い圧力制御用の低圧蒸気が供給される状況が発生した。様々な運転調整をする中で、非凝縮性ガス排出配管を変更することにより、低圧蒸気の供給はほぼ停止し安定した操業状態となった。

今後更に操業データ分析を進め、濃縮効率の向上及び処理量アップ、運転効率の改善に取り組んでいきたい。

(本文 42 ページ)

溶解パルプから製造されるビスコースレーヨン

オーミケンシ株式会社 繊維統括本部 研究所
徳田 宏

ビスコースレーヨン工業は、かつて日本国内では、生産量、品質ともに世界第一の座を占めるまでに至った。やがて、合成繊維の台頭によりその地位は取って替り、国内のレーヨン工業は衰退していき、現在では 2 社を残すのみとなった。

一方、世界では、その生産量は年々増加傾向にあり、現在では 400 万トンを超える量となり、その価値が見直されている。

本稿では、ビスコースレーヨンの製造方法について、ビスコース原液工程及び紡糸工程について説明し、その特徴、用途、また特殊機能を付与した機能性レーヨンについて紹介する。

ビスコース製造方法について、下記項目に沿って解説する。

- 1) 漬・圧搾・粉碎
- 2) 老成・硫化・溶解
- 3) 熟成・ろ過・脱泡
- 4) 紡糸
- 5) 精練・乾燥
- 6) 強力レーヨン

このようにして製造された、ビスコースレーヨンの特徴とそれを活かした用途を紹介し、最後に当社の取組みとして、機能材料を混合紡糸した機能性レーヨンについて紹介する。

(本文 46 ページ)

最近のパルプ化工程の障害と対策

—アカシア材増配に対する生産性向上・品質改善—

栗田工業株式会社 ケミカル事業本部 技術統括部門 プロセス技術一部 技術サービス二課
村野正幸

森林資源の保護や温暖化防止など地球環境への配慮から、植林木の配合が増えている。増配されているアカシア材はリグニンや脂肪酸の含有率が高く、アカシア材特有の障害が増加している。障害としては、リグニン由来のシュウ酸カルシウムによるスケール障害、脂肪酸等によるピッチによる品質低下、発泡増加による洗浄不良等が挙げられる。

シュウ酸カルシウムスケールに対しては低 pH 域で有効なスケール防止剤で対応でき、脂肪酸由来のピッチ障害には脂肪酸金属塩を溶解・分散できるピッチコントロール剤が有効である。また、洗浄不良の原因は気泡によるものと考えられ、クラフトパルプ用消泡剤によって、脱水性が改善できる。

この脱水性の改善によって、リグニン・脂肪酸等の後段への持込み量を低減でき、酸素脱リグニン効果の改善や漂白薬品の低減、スケール障害・ピッチ障害の抑制が期待できる。

(本文 52 ページ)

最新の DIP 技術の紹介

株式会社 IHI フォイトペーパーテクノロジー 開発部
後藤隆徳

DIP 工程は段古紙・雑古紙工程とは異なり、完成パルプに求められる品質には、白色度、不透明性、灰分、残インク量などが加わり、用排水の制限から薬品添加、蒸気による加温や貯留、システム内の白水処理設備が必要となり最も複雑なシステムを構成している。現在の DIP システムには、最適化されていない機器やシステムが多く残されていること、そして複雑なシステムが持つ弊害としての非効率性、この二点をそれぞれに改善することによって相乗的な生産性向上が期待できる。

DIP システムを構成する中核機器の最新技術について、原料搬送工程・パルピング工程・クリーニング工程・スクリーニング工程・DIP の中核技術脱墨フローテーション・脱水（ディスクフィルタ）・インクの剥離、分散と漂白（ディスパーキング）の各工程別に詳しく述べる。

また、それらを統括する最適 DIP システム管理技術について紹介する。これは、主にフローテーションおよび漂白プロセスにおいて、リアルタイムに操業条件を設定するシステムであり、歩留りのコントロール、漂白のコントロール、およびコストのコントロールの三つのモジュールから構成される。

(本文 58 ページ)

ユーカリケミカル-メカニカルパルプとユーカリ KP との比較

アンドリッツ株式会社 技術営業部
奥西敏夫
Andritz Pilot Plant/R&D laboratory
Eric C. Xu
Andritz Ltd.
Gary Harris
Andritz Brazil Ltda.
Paulo E. Galatti
Andritz AG
Dieter Teubner

ここではケミ-メカニカルパルピングの近年の発展と最新のパルピング技術である P-RC APMP (Preconditioning followed by Refiner-Chemical treatment-Alkaline Peroxide Mechanical Pulping, 前処理後のリファイナー・薬品処理-アルカリ過酸化水素メカニカルパルピング) を考察している。P-RC APMP プロセスは、過酸化水素漂白、リグノセルロース化学、リファイニングのメカニズムを基礎としている。化学的にメカニカルにも効率を良くするために、薬品添加は2段階としている。第1段階はチップの前処理としてマイルドに添加し、第2段階目リファイニング中に過酸化水素を漂白剤として添加する。その結果リファイニング中および1次リファイナー後の高濃度漂白タワー内で漂白が進む。

種々の南米ユーカリ材を使った P-RC APMP プロセスが研究された。製造されたパルプを種々の用途で販売されているパルプと比較した。研究結果からユーカリ P-RC APMP パルプは、北米材の広葉樹市販 BCTMP と比肩しうるまたはさらに良好な抄紙特性を持っていた。ユーカリケミカルパルプと比較すると P-RC APMP パルプは同じ tensile index でバルクおよび光散乱係数は高かった。高いバルクがこのプロセスの特徴であり、多くの紙・板紙用途にユーカリを使用する際の魅力的な手段となっている。

(本文 65 ページ)

バルメットのバイオリファイナリーテクノロジー

バルメット株式会社 営業部 パルプ&エネルギー設備担当
山下 宏

地球温暖化を引き起こす原因の一つとされる炭酸ガスの排出を抑制する動きや、エネルギー需要の高まり、化石燃料の価格高騰による電力源の多様性に対する要求など今日我々は化石燃料に関していくつかの課題に直面している。

化石燃料から再生可能なバイオマス由来の燃料に転換することは炭酸ガス排出抑制の一つの解決方法であると同時にエネルギー源の多様化に関しての一つの有効なアプローチである。そのため、バイオリファイナリーへの関心は非常に高まっている。

一方で、バイオリファイナリー普及の課題としてコストやエネルギーの効率化が挙げられている。

バルメットのバイオリファイナリー製造設備の多くは、すでに確立された技術である。例えば、バイオエタノール前処理設備は一年生植物のパルプ製造プラントですでに多くの実績がある。これまでに培った技術を新しいバイオリファイナリーの分野にも応用し、バイオマス利用の促進に貢献をしていきたい。

本稿では、近年のバルメットのバイオリファイナリー技術への取り組みの一部を紹介する。

(本文 72 ページ)

研究報文

酸化チタン含有人工ゼオライトの光触媒活性メカニズム

愛媛県産業技術研究所
福垣内 暁
愛媛大学農学部
逸見彰男, 松枝直人

本研究者は、これまでの研究で、 TiO_2 が含まれる製紙スラッジ焼却灰 (PS ash) から酸化チタン含有人工ゼオライトを得ることに成功し、この酸化チタン含有人工ゼオライトに紫外線を照射するとアセトアルデヒドガスの濃度が低下する現象を報告した。

本研究では、可能性のある様々な種類の試料を調製し、それらについて、蛍光 X 線分析、X 線回折分析、電子顕微鏡観察、窒素吸着による比表面積測定、及び、アセトアルデヒド吸着・分解試験を行うことで、酸化チタン含有人工ゼオライトが、UV 照射により、アセトアルデヒドガスの濃度を低下させた理由を明らかにすることを目的とした。SEM 観察結果から、PS ash をアルカリ水熱反応させることで、ゼオライト表面に TiO_2 が埋め込まれた構造が確認され、 TiO_2 とゼオライトが複合化することが明らかになった。さらに、アセトアルデヒドの吸着・分解試験結果から、酸化チタン含有人工ゼオライトは、光触媒活性を示すことも確認された。つまり、光触媒活性を向上させるためには、ゼオライトと TiO_2 との複合化が必要であり、PS ash には、 TiO_2 が存在するが、 TiO_2 と複合化したゼオライトが存在しないため、光触媒活性を示さなかったと結論付けた。

(本文 83 ページ)