

# パルプ化技術全般の変遷

王子製紙株式会社 製紙技術研究所

岩崎 誠

	頁
1. 原料問題対応技術の変遷	2
1.1 製紙原料全般の歴史（明治以降）	2
1.2 製紙原料の現状	2
1.3 古紙関連	2
1.4 パルプ（KP, MP）関連	4
2. 環境問題対応技術の変遷	7
2.1 パルプ化を取巻く環境問題の変遷	7
2.2 対応技術のトピックス	8
3. 市場ニーズ対応技術の変遷	12
3.1 新聞印刷法の変化に伴う古紙処理の変遷	12
3.2 新聞紙の軽量化に伴うMP製造方法の変化	14
3.3 古紙の種類の変化に伴う技術改善	14

この資料は、平成19年10月9日に開催された紙パルプ技術協会年次大会前日講演会「製紙産業技術30年の変遷」での講演記録を基にまとめたものである。資料中のすべての図の著作権は講演者に属し、無断使用・複製等をご遠慮ください。

## 講師略歴

昭和48年3月 東京工業大学・大学院(化学工学専攻)卒業

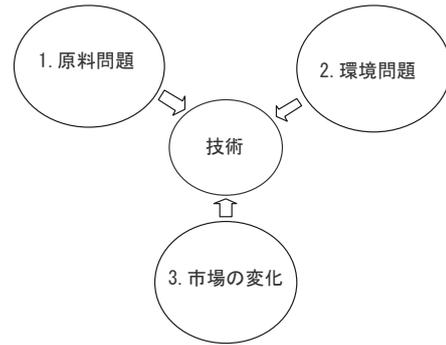
昭和48年4月 王子製紙(株)入社(春日井工場勤務)

昭和53年6月から同社研究所勤務。この間、昭和54年10月から昭和56年9月までスウェーデン王立工科大学に留学(パルプ化について)。

平成18年11月 定年 現在、専門職として同研究所に勤務。

## はじめに

ただいま紹介いただきました、王子製紙の岩崎です。  
今日のテーマは「パルプ化技術全般の変遷」で、30年ぐらいの間を話してくれとのことなので、77年頃から今までの話になります。私は入社したのが1973年なので、大体入社したあとの話になります。技術は、原料問題、環境問題及び市場変化に対応して動いているので、この順に話します。



## 1. 原料問題対応技術の変遷

### 1.1 製紙原料全般の歴史 (明治以降)

「原料問題対応技術の変遷」として、四つのお話をします。

まず製紙原料の歴史です。古い王子製紙が明治8年に操業を始めましたが、その時は木綿のぼろを使っていました。それが稲わらに変わったのが、明治19年ぐらいです。そのあとに木材となり、モミヤツガが使われました。だんだん日本の内地から樺太に進出していくようになり、エゾマツやトドマツのような白い材を使えるようになっていきます。この時代から徐々にKPが稼動し始めています。

戦後の昭和20年代はアカマツ、クロマツ等の針葉樹材が主でしたが、針葉樹材だけでは足りないため、広葉樹材を使う技術が進みました。針葉樹材では、昭和40年代に入って、外材チップが北米より輸入され始めました。古紙は、1957年にDIPの生産が始まりました。また、海外植林は、1981年頃からオーストラリアでユーカリを使って始まっています。

### 1.2 製紙原料の現状

現状、日本では3,200万トンの紙が作られています。その原料は、古紙パルプが大体60%、フレッシュパルプが約40%です。その40%のフレッシュパルプのうち、輸入パルプが4%、国産パルプが35%を占めます。量の多い古紙パルプについて、古紙の利用の歴史と、それに対応する技術トピックスを話します。

### 1.3 古紙関連

戦後、古紙を離解して、主にザラ紙や板紙に使用してきました。1957年になりますと、本州製紙の富士工

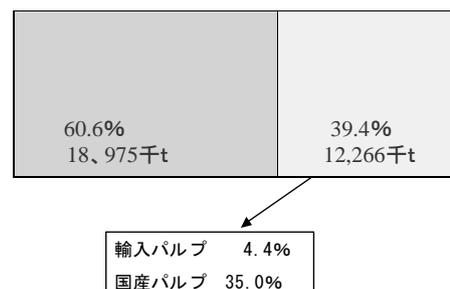
## 1. 原料問題対応技術の変遷

- 1) 製紙原料全般の歴史 (明治以降)
- 2) 製紙原料の現状
- 3) 古紙関連
- 4) パルプ (KP, MP) 関連

### 1) 製紙原料の歴史

- ・ 木綿ボロ (明治8年、初めて生産した洋紙) → 稲わら  
1886年(M19)、SP法
- ・ モミ、ツガ (初めての木材利用) → エゾマツ、トドマツ  
1890年(M23)、GP、内地 1910年(M43)、GP、カラフト
- ・ エゾ、トド、朝鮮カラマツ  
1915年(T4)、SP~1925年(T14)、KPスタート~戦後)
- ・ アカマツ、クロマツ (昭和20年代) → 広葉樹 (薪炭材) → スギ、ヒノキ  
KP, SP, SCP → N材不足でL材利用急増 → 1953年KP連釜稼動
- ・ 外材チップ (昭和40年代)  
1964年 北米よりNチップ購入開始
- ・ 古紙  
1957年 DIP生産スタート
- ・ 海外植林  
1981年 豪州にユーカリの植林始まる

### 2) 製紙原料の現状 (2006)



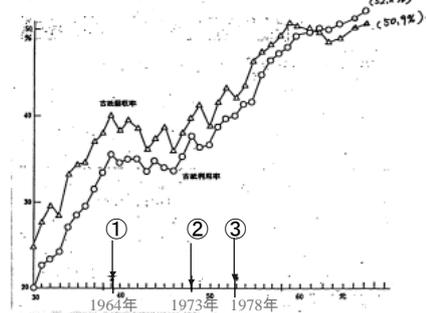
紙・パルプ産業の現状  
2007年版日本製紙連合会

場で新聞古紙の DIP プラントが稼動しています。1973年のオイルショックで、チップが高騰し、1974年には古紙再生利用センターが発足します。1975年には、本州製紙の富士工場でLBKP代替脱墨プラントが稼動しています。これについては後で話します。そのあと DIPのプラントが増加します。1978年にはチップショック、すなわち北米のチップの価格が上がってきたことから、新聞用紙へのDIP使用比率が飛躍的に増加しています。1997年にはグリーン購入が広がっていきます。

## ① 古紙利用の歴史

- 戦後～ 古紙を離解して、主に、ざら紙、板紙用に使用
- 1957年 本州製紙・富士工場 新聞古紙DIP稼動
  - 1973年 オイルショック
  - 1974年 古紙再生利用センターの発足
  - 1975年 本州製紙・富士工場 LBKP代替脱墨プラント設置
  - 1976年 大手製紙各社 古紙原料重視へ→DIPプラント増加
  - 1978年 チップショック (チップ価格の高騰)
  - 1978年 新聞用紙へのDIP使用比率が飛躍的に増加
  - 1997年 グリーン購入 (白色度70%) 広がる

古紙の利用率と回収率の推移 (1955～1992)

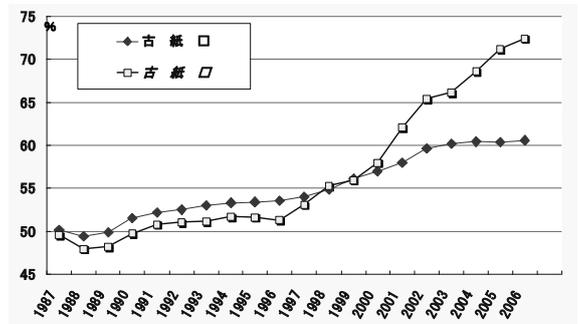


- 注)
- ① 北米原料チップの輸入開始
  - ② オイルショック
  - ③ チップショック (北米チップ価格の高騰)

右図では、三角印が古紙の回収率、丸印が利用率です。1964年に北米チップの輸入が始まりました。そうしますと、利用率も回収率も横ばいになっています。1973年にオイルショック、それからチップショックで、急に回収率、利用率も上がっています。

古紙の利用率・回収率の推移 (1987～2006)

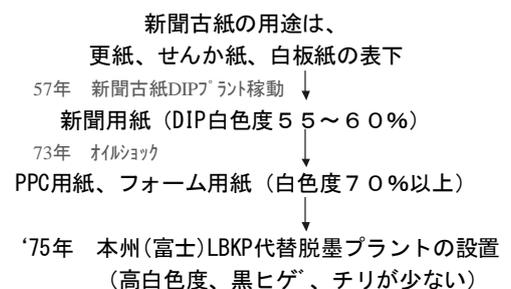
古紙利用率 = (古紙 + 古紙パルプ) 消費量 / 製紙用繊維原料消費量  
古紙回収率 = 古紙回収量 / 紙・板紙国内消費量



古紙再生促進センターHP+日本製紙連合会

もう少し最近のデータを出します。◆が利用率、□が古紙の回収率です。2000年以降で古紙の回収率がどんどん上がり、利用率よりも上になっています。恐らく中国での古紙の需要が伸びてきて、古紙は回収されるのですが、国内ではあまり利用されていないことを表しています。

## ② 対応技術ピックス (その1)

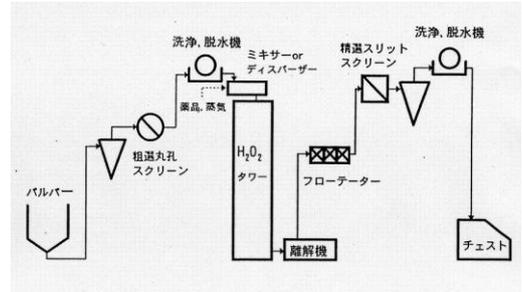


新聞古紙の用途は、従来ザラ紙や、せんか紙、あるいは白板紙のおもて下に使われてきました。1957年に新聞古紙の DIP のプラントが本州製紙の富士工場が始まったという話をしましたが、その当時新聞古紙用紙を使った DIP の白色度は大体 60%以下でした。1973年のオイルショックでチップの価格が上がってきたため、新聞古紙を、PPC 用紙やフォーム用紙に使いたいという需要が伸びてきました。

1975年に、本州製紙富士工場でLBKPの代替脱墨プラントが設置されました。ここでは、白色度が大体70%ぐらいの高白色度のDIPの製造が期待されました。併せて、塵が少なく、黒ヒゲが少ないことが求められます。今までのプラントは、パルパーから、スクリーンを経て、漂白をして、そのあとにフローテーションをかけて、チェストに入るというフローでした。これだけではなかなか白色度70%が得られません。そこで、2段フローテーションの効果を確かめることになりました。

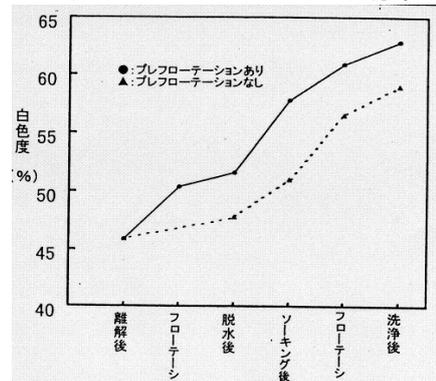
その比較を図に示します。明らかにプレフローテーションを組み込んだほうが白色度が高い。特に、脱水後に組み込むと効果があります。結果として、プレフローテーションの後にソーキングタワー、その後にアフターフローテーションを入れる2段のフローテーション(図参照)になります。ただ、ここまでは白色度は64-65%ですので、さらに過酸化水素あるいはFASを使って白色度70%に上げます。これらの技術革新により高白色度のDIPが得られたわけです。

一段フローテーションのあるフロー  
(白色度60%以下の新聞古紙処理)

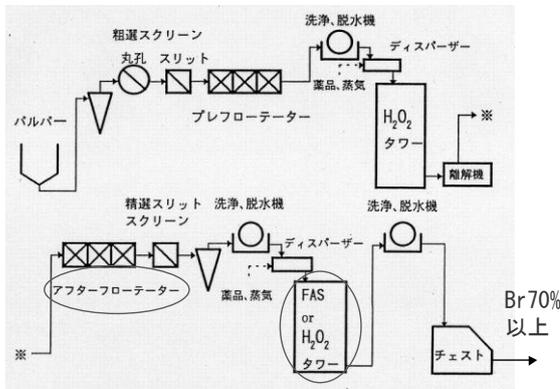


新井勝 平成9年11月 基礎講座  
古紙パルプ P91~100

二段フローテーションの効果



二段フローテーションのある高白DIPフロー



#### 4) パルプ (KP、MP) 関連

- ① パルプ材手当ての変遷
- ② 対応技術のトピックス (KP編)
- ③ 対応技術のトピックス (MP編)

##### ① パルプ材手当ての変遷

戦後直後 1964年 N材の不足 → L材利用が急増  
廃材チップの輸入開始 (米国から)

- 1970年 南方造林協会による試験造林
- 1971年 豪州からユーカリ材の輸入
- 1971年 日伯パルプ資源調査 (株) の設立
- 1973年 オイルショック
- 1978年 チップショック → チップの価格高騰
- 1981年 豪州で植林始まる (大昭和製紙)
- 1990年 マダラ梟絶滅を危惧 → (米) チップの急騰

その後 チップ材原料元の多様化、植林木の利用

#### 1.4 パルプ (KP、MP) 関連

次いで、KPとMPに移ります。戦後、針葉樹材の不足から広葉樹材の需要が急増し、広葉樹材も不足したことで、1964年に針葉樹材の廃材チップがアメリカの西海岸から輸入されました。1970年には、南方造林協会によって試験造林が始まっています。1971年には、オーストラリアからユーカリ材が初めて輸入されています。同じ1971年に、日本とブラジルの合弁のパルプ資源調査の会社が設立されました。このような時代のあとにオイルショック、チップショックがあり、チッ

価格が高騰しました。そのようなことから大昭和製紙が豪州で植林を本格的に始めたのが 1981 年です。1990 年にマダラフクロウの絶滅が危惧されて、アメリカチップの高騰から、チップを自分で供給するために植林しないといけないということになり、チップや原料元の多様化、植林木の利用が進みました。

右図は、1998 年までのパルプ材の入荷と輸入比率の推移を見たグラフです。縦軸がパルプ材の入荷量で、折れ線は輸入の比率を示します。当時のトータルのパルプ材の入荷量で見ますと、大体 3,600 万トンぐらいで、2006 年でも 3,600 万トンぐらいなので、パルプ材の入荷量は今とそれほど変わっていません。

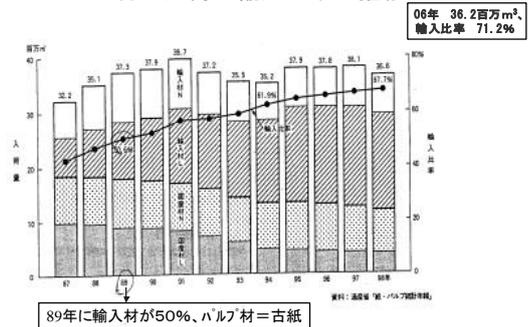
ただ、その中身がだいぶ変わっています。輸入材と国産材が半々ぐらいになったのが 1989 年ですが、2006 年は輸入材が 71.2%に増えています。それから、1989 年に特徴的なのは、パルプを作る原料としてパルプと古紙が大体半々になった年で、紙原料にとって大きなターニングポイントの年になっています。

図は、チップの輸入先の変遷を見ています。大きく変化したのが、針葉樹材で、800 万立米ぐらいから 2006 年には 240 万立米とかなり下がっています。広葉樹材は、810 万立米が、1100 万立米で、増えてます。

それから、もう一つ大きな特徴は、1988 年ころはアメリカの針葉樹材が多かったのですが、今ではオーストラリアが多く、アメリカは 2 番めです。広葉樹材についてはユーカリが多いので、オーストラリアが一番ですが、南アフリカ、チリ、ブラジル、ベトナム等輸入先が増えてきているのが特徴的です。まとめると、輸入先が分散してきたこと、針葉樹材が減ってきて、広葉樹材が増えてきたことが見て取れます。

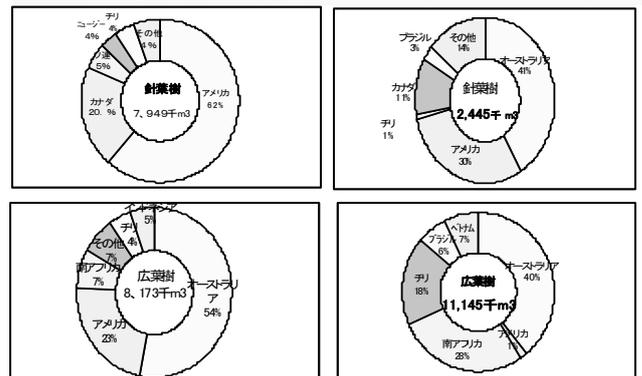
この原料のトレンドに対して、どのようにパルプ化設備が変わっていったのかを見てみます。1953 年に液相型の連続蒸解釜が、王子製紙の春日井工場と日本パルプの米子工場でほとんど同時期にスタートしています。針葉樹材の不足から広葉樹材の使用量が増加し、針葉樹材と広葉樹材のスイッチ蒸解が行われ始めました。これが、世界で初めて広葉樹材利用の道を開いたということで、画期的なことです。世界で初めて連釜がスウェーデンで稼働したのが 1950 年で、それは針葉樹材でした。わずか 3 年の間に広葉樹材の連続蒸解という技術ができたわけです。ついで、1971 年に、十條

パルプ材の入荷と輸入比率の推移



パルプ材の入荷量に変化はないが、中身は大きく変わった。

チップ輸入先の変遷（1988年？2006年）



Nは大幅減。米国への依存も大きく減少 日本製紙連合会 1989年、2007年 紙パルプ統計

## ② 原料対応技術のヒックス(KP編)

年	設備名/方法	設置工場	特徴/意義
1953	液相型連続蒸解釜の実用化	王子・春日井 日ハ米子	戦後木材の不足から、L材の使用量が増加し、それに応ずるため、Lのスイッチ蒸解、オカ国のみならず世界で始めて木材利用の道を開く。
1971	気相液相連続蒸解釜の導入	十條・石巻	わが国で二番目の気相液相釜がユーカリ材をワケした蒸解の道を開く
1974	二塔式気相液相蒸解釜の稼働	本州・釧路	二塔式(Two Vessel)蒸解釜としてわが国初、多品種輸入材(ニューギニア産MLH)に対応できるように導入。

製紙の石巻工場で気相・液相の連続蒸解釜が導入され、オーストラリアのユーカリ材の混合蒸解の道が開かれました。

それからもう一つ、1974年に2塔式の気相・液相釜が本州製紙の釧路工場に導入されました。これには、多品種の輸入材、特にニューギニア産のMLHが入るということで、パルプ化が非常に心配されましたが、2塔式の気相・液相釜でパルプ化できたということは、特筆すべきことと思います。

KPについては、次の講演がありますので、メカニカルパルプの話をしていきます。戦前には、GPは、樺太産のエゾマツやトドマツなど、いわゆる白い材を使って生産されていました。戦後になり、それらの材が使えないことから、国内産のアカマツを原料にすることが必要になりました。

ただ、アカマツは油脂分が多いため、シーズニングと称して半月ぐらい寝かせて油脂分を減らしたのちパルプ化します。シーズニングでは、トリグリセリドのような脂肪酸エステルが酸化分解されて、その結果として油脂分が減って、ピッチが減っていくということが分かっていました。1989年、十條製紙の石巻工場で、このトリグリセリド(TG)をエステル分解酵素の一つであるリパーゼを使って分解することが実用化されました。

これはリパーゼの処理フローです。GPチェストの出口のところでリパーゼを加えてミキシングをする。次いで他のパルプをブレンドします。

では、そのリパーゼの効果を見ていきます。リパーゼの添加率をGPパルプトン当たり125ppmで、トリグリセリドの加水分解率は74.2%です。この効果を実操作で見たのがこの図です。センターロールの付着ピッチの除去回数、頻度で見えています。100%シーズニングされた木材を使っても、冬になりますとどうしてもセンターロールの付着ピッチが増えてしまいます。

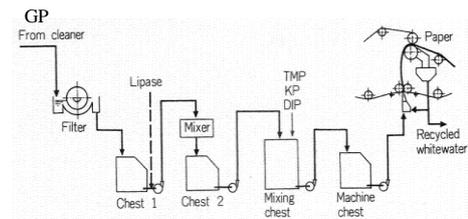
それに対して、1990年の試験ですが、シーズニングをしない材を20%から50%ぐらいまで増やしても、リパーゼを使うことによってピッチ付着はほとんどなく、非常に効果があったということです。この技術は、大昭和製紙や北越製紙でも使われたと聞いています。パルプ化工程で酵素を使う点で特筆すべき技術だと思います。

### ③ 原料対応技術のトピックス (MP編)

- ・戦前、GP用には、樺太産のエゾ松、トド松
- ・戦後は、国内産赤松を原料にする必要

- ↓
- ・赤松は樹脂分が多く、シーズニングで対処
- ↓
- ・シーズニングで除去されるトリグリセリド(TG)をリパーゼで処理  
(1989年 十條・石巻工場が始まる)

リパーゼの処理フロー  
(十條製紙・石巻工場)

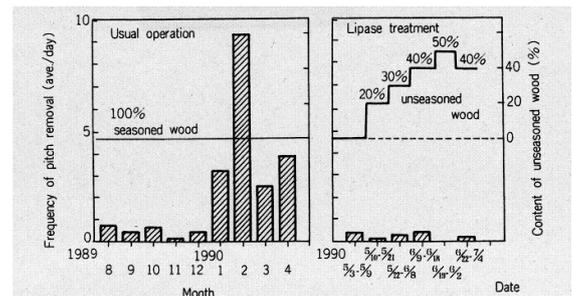


藤田タチ子 紙/技協紙 45 (8) 55 (1991)

### リパーゼ処理の効果 (トリグリセリドの分解度合い)

Lipase A concentration ppm/oven dry pulp	Hydrolytic rate of TG %
125	74.2
75	50.0
25	12.9

### リパーゼ処理の効果 (センターロール付着ピッチ除去回数頻度の減少)



## 2. 環境問題対応技術の変遷

### 2.1 パルプ化を取巻く環境問題の変遷

次のトピックスとして、環境問題への対応技術について話します。

1970年代の後半、北欧のボスニア湾（バルト海）で奇形の魚、例えばしっぽの部分が変形している魚などが見られました。それが、どうも紙パルプの工場排水の近くで特に顕著に見られたことから、いろいろ分析してみると、紙パルプ工場の排水中の有機塩素化合物が原因ではないかと疑われました。アメリカでも同じようなことが起きていましたが、アメリカの場合は地下水の汚染が疑われました。そのようなことから環境問題が大きな問題となり、クラスタールールがアメリカで98年に発効され、対策を導入することが義務づけられました。すなわち、2010年までにECF化が義務化されています。日本ではどうかというと、90年の当初、四国のパルプ工場の排水問題がありました。

世界的な流れとして、KPの漂白排水、特に塩素排水からのAOX、あるいはダイオキシンなどを低減する技術の確立が求められました。

各国の対応を見ます。北欧では塩素を使つてはいけなとし、1970年代の終わりぐらいから塩素を使わなくなってきました。アメリカでは、先ほど述べたクラスタールールで、AOX、ダイオキシン類、クロロフェノール類、それぞれの排出量が個別に規制されています。AOXは、総合排水としては、既設の工場としては0.623キログラム/パルプトン以下、新設のところでは0.272キログラム/パルプトン以下です。一時は0.156というような数字も出されましたが、最終的にはこの数値に落ち着きました。ダイオキシンについては、2,3,7,8テトラクロロジベンゾダイオキシンはND、出てこないことです。それからクロロフェノールについても、NDです。この規制は1997年11月からですが、これに対応するには、二酸化塩素に代えるか、酸素漂白をつけるかと書かれています。ほとんどの工場としては、二酸化塩素を使う方向に向かっています。日本では、1990年に排水のAOXを1.5キログラム/パルプトン以下にすることを、自主規制の目標として決めています。

### 2.2 対応技術のトピックス

## 2. 環境問題対応技術の変遷

- 1) パルプ化を取巻く環境問題の変遷
- 2) 対応技術のトピックス

### 1) パルプ化を取巻く環境問題の変遷

- ・70年後半；北欧ボスニア湾での奇形の魚  
→ 紙パ工場排水中の有機塩素化合物が原因
- ・米国でのクラスタールール（98年発効）の導入  
2010年までにECF化完了が義務化
- ・90年当初、わが国でのパルプ工場排水問題



KP晒排水からのAOX、ダイオキシンなどを低減する技術確立が求められた

### 2) 各国の対応

北欧：塩素の使用全面規制

USA：クラスタールール		対象	規制値
AOX	AOX(kg/t)	総合排水	0.623(既設工場) 0.272(新設工場)
	2,3,7,8-TCDD(ppg/L)	漂白排水	ND.(10)
2,3,7,8-TCDF(ppg/L)	31.9		
クロロフェノール類の排出量を個別規制	700717-1(kg/L)		ND.(2.5~5)

(1997年11月)

日本：AOXの排出量を業界で自主規制(1.5kg/t)

では、塩素減添の対応技術です。三つあります。まず、蒸解工程のカッパー価を下げれば、その分だけ塩素の添加を下げることができる。それから、漂白工程の前で脱リグニンを進める酸素漂白があり、日本では一般的になっています。それから、塩素を使わない、エレメンタル・クロライン・フリー (ECF) の漂白です。

蒸解工程でのカッパー価を下げる低カッパー価蒸解は、次の講演で話があると思いますが、1988年ごろから研究されてきました。それから、アントラキノンの添加蒸解があります。これは、日本の独自技術で、1974年頃からスタートしています。それから、酸素漂白では、酸素二段漂白を1985年に当社が世界に先駆けて始めています。ECF漂白への転換では、十条製紙釧路工場が1996年から始めています。

低カッパー価の蒸解とは、パルプ品質を保ちながらカッパー価を下げ、その分だけ塩素の添加を減らそうとするものです。1960年の終わりから70年代に、スウェーデンのSTFIの研究者たちが、パルプの品質を維持しながらカッパー価を下げよう、あるいは、もう少し選択的に蒸解してパルプの収率を上げようという研究を行いました。その中で、初期のアルカリ濃度をなるべく低く、蒸解中では均一にすることが重要であることを見出しました。いわゆる修正クラフト蒸解 (MCC) です。そうしますと、初期のアルカリ濃度を低くするため、今まで1か所に入れていた蒸解液を分散して添加します。もう一つは、ローソリッド蒸解で、黒液抽出によってリグニンの溶出効率を上げます。液相の中にリグニンが溶けてきますが、それを黒液と一緒に外に抽出すると、反応が固体側から液体側へ進むという発想です。それからアイソサーマル蒸解というのは、釜の中の温度を低く、全体を均一に (例えば160℃) する。これらが低カッパー価蒸解の大きな流れかと思えます。バッチ蒸解のほうではスーパーバッチがありますが、初期の硫化度を上げる方法も取られています。

では、効果はどのようになるのでしょうか。王子製紙の春日井工場の結果です。MCC蒸解では、粘度はそれほど変わらずに、カッパー価を6ポイント下げることができる。通常塩素添加は、カッパー価×0.2ですので、 $6 \times 0.2 = 1.2\%$ 程度塩素を低減できます。

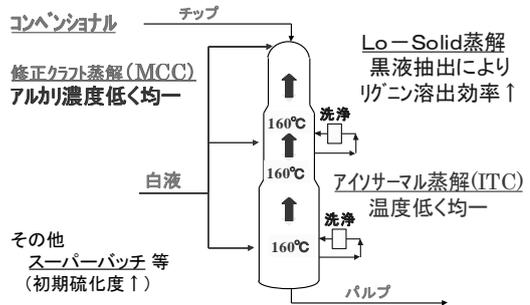
これらは、操業あるいは設備を変えることによって低カッパー価が得られますが、アントラキノン添加蒸

### 3) 塩素減添への対応技術とトピックス

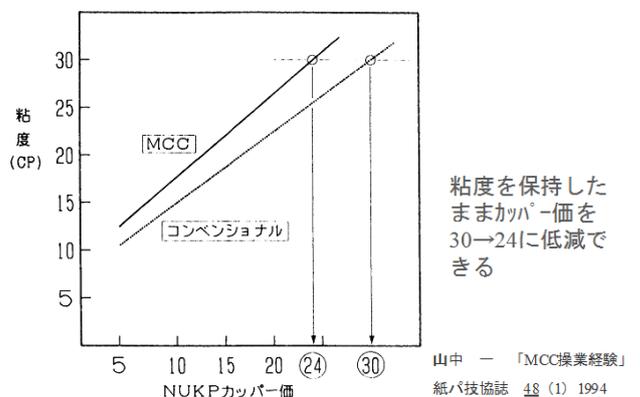
- ・ 蒸解工程での脱リグニンの促進
  - ① 低kappa価蒸解・・・1988年頃から
  - ② AQ添加蒸解・・・1974年から
- ・ 漂白工程前での脱リグニンの促進
  - ③ 酸素 (中濃度) 二段晒・・・1985年
- ・ 塩素から代替薬品への変更
  - ④ ECF漂白への転換・・・1996年

#### ① 低Kappa価蒸解

パルプ品質を維持しながら選択的に脱リグニンを進める技術



#### MCC蒸解の効果



解は、薬品を添加することによって銅化を下げ  
ていこうという方式です。まず、1970年にアントラキ  
ノンにスルホン酸がついた構造が炭化水素の崩壊防  
止効果があり、アントラキノンにはその防止効果がな  
いとされていました。そのあとに、1973年にも、同じ  
ようにスルフォネイトに効果があると報告されました。  
それに対し、1974年に本州製紙の野村らが、特許で、  
アントラキノンがそのスルホン酸塩よりも効果があ  
ることを明らかにしました。その後、実機でもスルフ  
オン酸塩よりもアントラキノンのほうが効果がある  
ということで、アントラキノンが主流になっています。  
さらに野村らは、ジヒドロアントラセン（アントラキ  
ノンに水素がついた構造）がさらに効果があるとの特  
許を出しています。

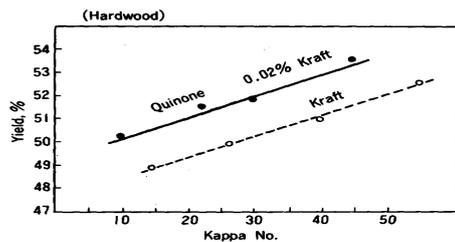
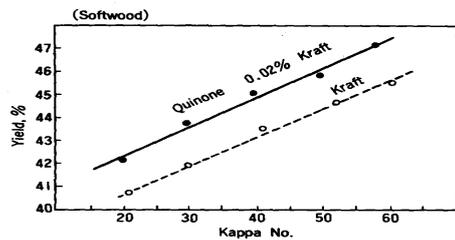
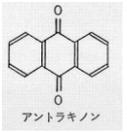
このグラフは、クラフト蒸解における DDA（ジヒドロ  
ジヒドロキシアントラセン）の効果を示します。上が  
針葉樹材、下が広葉樹材です。広葉樹材のほうが効果  
があるようですが、いずれも 0.02%のキノンを加える  
ことによって収率が上昇します。同じ収率であればカ  
ッパー価を下げる事ができるので、低銅価蒸解ともい  
えます。収率を一定にしながら低銅価蒸解が  
できるので、その分だけ塩素も減添できます。

それが日本でどのように普及しているかを示すのが  
次のグラフです。1998年のパルプ技術委員会のアンケ  
ート結果です。針葉樹材の 32 系列のうち、16 系列はア  
ントラキノンを使っています。それに、アントラキノ  
ンと PS の併用も入れると、6 割ぐらいがアントラキノ  
ンを使っていることになります。広葉樹材にも同じよ  
うに使われています。

その次の話題は、蒸解の終わったあとの漂白で頑張  
てみましょうという話です。高濃度の酸素漂白は  
1975年に十條製紙釧路工場で稼動しましたが、設備費  
が高いためなかなか普及しませんでした。1980年代に  
中濃度のパルプを攪拌できるミキサーが開発され、酸  
素を混合・反応させて、銅価が下がることが見  
いだされたことから、中濃度酸素漂白法が盛んになっ  
てきました。

## ②AQ（アントラキン）添加蒸解

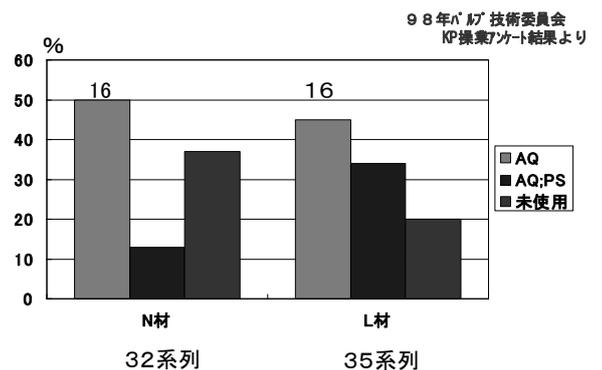
1970年	Fiehn, Bach(東独)	AQsulfonate-KP
		AQは炭化水素崩壊防止の効果はない
1973年	Kening	AQsulfonate-O <sub>2</sub>
1974年	野村ら	AQ-KP, AQ-ソーダ
		AQはAQスルホン酸より効果がある
1975年	野村ら	AQ-SP, AQ-O <sub>2</sub>
1975年	Holton(カナダ)	AQ-KP, AQ-ソーダ
1976年	野村ら	ジヒドロジヒドロキシアントラセン (DDA)



DDA⇒ジヒドロ  
ジヒドロキシアントラ  
セン

クラフト蒸解における DDA の効果<sup>9)</sup>

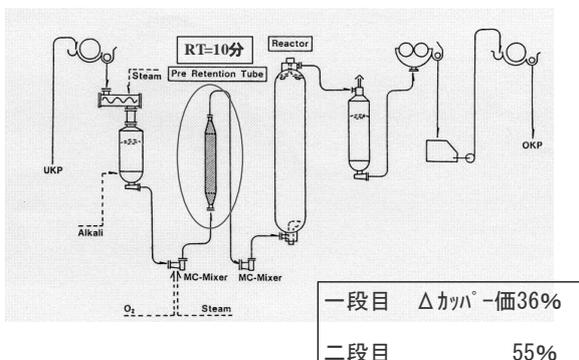
## わが国における AQ, PS 使用状況



1985年に、右図のような中濃度酸素漂白法が王子製紙苫小牧工場で稼動しました。カップー価を50%下げることが期待したのですが、なかなか進みませんでした。最終的には、リアクター出口にテスト配管し、一度酸素漂白したパルプを頭に戻ってきて、再度酸素と混ぜるテストを行いました。

それが次の結果です。最初のカップー価27.7が一度の酸素漂白で36%しか下がらなかったのですが、再度の酸素処理でカップー価は11.5になりました。デルタカップー価としては58%です。3回繰り返しますとデルタカップー価は71%まで向上しました。コストパフォーマンスからすると、三段処理より二段処理が優れていました。苫小牧工場ではメインの反応塔の前に、10分程度の反応時間しかない反応塔ですけれども、酸素を入れて保持をするということで、1段目ではカップー価は38%、2段目で55%ぐらいのダウンが見られました。この方式が当社ではスタンダードになっています。では、日本ではどうかということをもとめてみますと、1998年のKP操業技術アンケート調査の結果ですが、一段法は29系列、二段法は12系列になっています。

酸素二段晒フロー

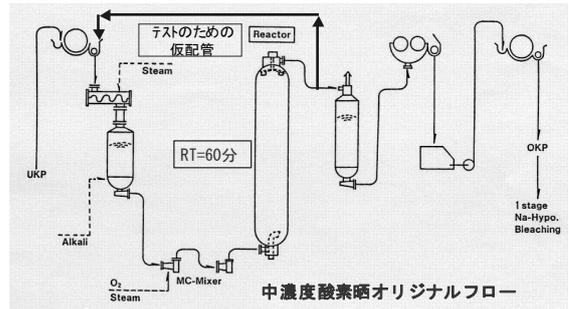


ついで、ECF漂白への転換を話します。わが国は、広葉樹材比率が高く、漂白前脱リグニンの強化（洗浄強化、酸素晒）と排水の生物処理によって、排水中の有機塩素化合物の濃度は、ECF漂白を行わなくても十分に低いレベルにありました。しかし、ECF晒は世界的な潮流であり、わが国でも、以下のようなECF化が進みました。

1996年には、ECF漂白が日本製紙の釧路工場で始まり、同時期に北越製紙新潟工場でも始まっています。

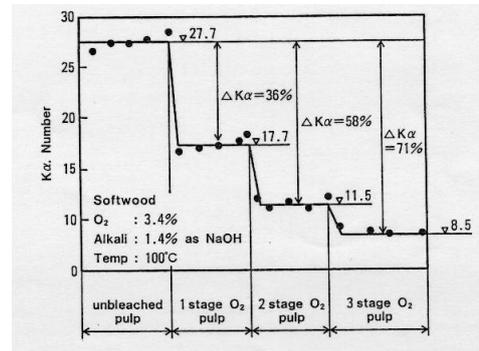
### ③ 酸素（中濃度）二段晒

高濃度O<sub>2</sub>晒は、75年に十条（釧路）、大昭和（白老）で稼動したが、中濃度O<sub>2</sub>晒は85年、王子（苫小牧）が最初



近藤 晋一郎 '97 PanPacific 会議 Proceedings P23

酸素多段晒の効果（現場実験結果）



多段処理によってカッパー価は大きく低下する

酸素二段晒と一段晒の操業比較

酸素脱リグニン操業状況（平均値）

	1段法（中濃度法）		2段法（中濃度法）		高濃度法	
	N材	L材	N材	L材	N材	L材
パルプ濃度 (%)	10.5	11.0	9.9	10.5	23.0	29.5
反応時間 (分)	70.9	57.8	59.5	59.0	40.0	15.0
温度 (MAX) (°C)	99.8	103.0	91.6	95.1	125.0	145.0
塔頂圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	4.8	4.6	5.0	5.1	6.5	3.5
酸素添加率 (%)	1.9	1.7	1.8	1.7	2.9	1.9
7%リ添加率 (%)	2.0	1.8	1.9	2.2	2.6	2.3
酸素脱リグニン前カッパー価	28.5	17.8	25.2	17.2	28.0	15.5
酸素脱リグニン後カッパー価	14.9	10.1	11.2	8.8	10.0	9.8
カッパーダウン率 (%)	47.7	43.3	55.6	48.8	64.3	36.8

現在の使用状況：一段法29系列、二段法12系列

98年度 KP操業技術アンケート調査結果より

### ④ ECF漂白への転換

わが国は、L材比率が高く、漂白前脱リグニン強化（洗浄強化、酸素晒）と排水の生物処理によって、排水中の有機塩素化合物の濃度は、ECF晒を行わなくても十分に低いレベルにあった。しかし、ECF晒は世界的な潮流であり、わが国でも、以下のようなECF化が進んだ

年	設備名/方法	設置工場	特徴/意義
1996	ECF漂白の開始	日本・釧路	わが国最初のECF漂白が稼動。同時期に北越・新潟でも稼動した。
2001	中濃度オン晒の導入	日本・勇払	わが国で初めて、オンECF晒が稼動した。
2002	高濃度オン晒の導入	王子・日南	オン単独で処理する方式がわが国初。フラク化装置がないものでは世界初。

日本・釧路	D-E/P-D	N材
北越・新潟	D-Eo-DnD	L材
日本・勇払	ZD-E/P-D	L材
王子・日南	Z-Eo-P-D	L材

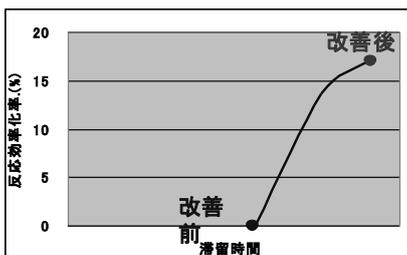
日本製紙釧路工場のシーケンスは、針葉樹材で、二酸化塩素処理について、アルカリの中に過酸化水素を入れた処理、最後に二酸化塩素処理になっています。2001年には、中濃度パルプのオゾン漂白が、日本で初めて日本製紙の勇払工場が始まっています。ここでは、初段がZD、すなわち短いオゾン処理の後に二酸化塩素処理を行い、その後アルカリ処理段が入って、最終段で二酸化塩素処理をするのがこの工場のシーケンスです。2002年になりますと、高濃度パルプのオゾン漂白が王子製紙の日南工場に、わが国では初めて導入されました。高濃度パルプをフラッフ化する装置がないというのも世界で初めてと思います。シーケンスとしては高濃度オゾン処理後に、アルカリ処理、過酸化水素処理、最後に二酸化塩素処理です。

右図は高濃度オゾンの ECF 漂白のフローです。高濃度オゾン漂白の最適化には4つの鍵があります。一つは pH で、どの辺の pH が最適かということです。ついで、パルプ濃度です。それから、オゾン反応部へのガスの流れをどのようにするか、さらに、オゾンとの反応、滞留時間はどうするかが問題になります。

そのパルプ濃度の影響を図に示します。確かに濃度を上げるといいのですが、あまりパルプ濃度を上げすぎると、いわゆるダマができてしまって、なかなかオゾンがパルプの中まで入っていかないようで、反応効率が下がってしまいます。

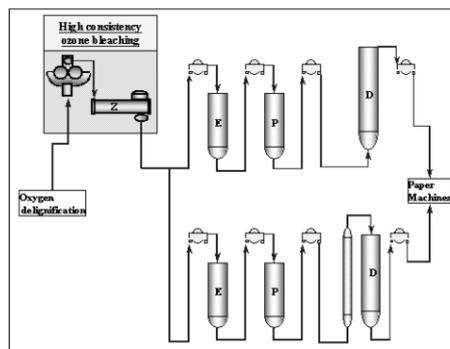
それから、オゾン反応の滞留時間を延長した効果を図に示します。オゾン1キログラムあたりにどれだけカップー価を下げられるかが問題だったのですが、なかなか目標をクリアできませんでした。そこで、反応機での滞留時間をどんどん延ばしていくことで、最終的には、20%近くまで改善でき、反応効率は非常に大きく向上しました。

オゾン反応機での滞留時間の延長



反応器での滞留時間の延長により反応効率は大幅に向上した。

(日南)高濃度オゾンECF晒フロー



望月秀一郎ら、2005 IPBC Conference (Stockholm)

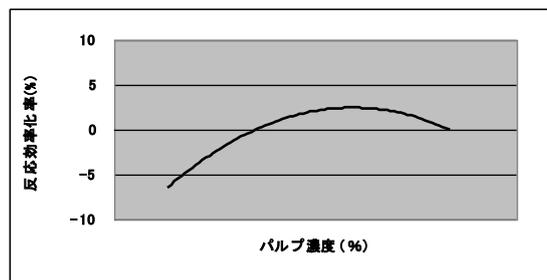
2004 第10回 パルプ技術セミナー講演要旨

高濃度オゾン晒段での最適化

4つの鍵

- (1) pH
- (2) パルプ濃度
- (3) オゾン反応機でのガスの流れ

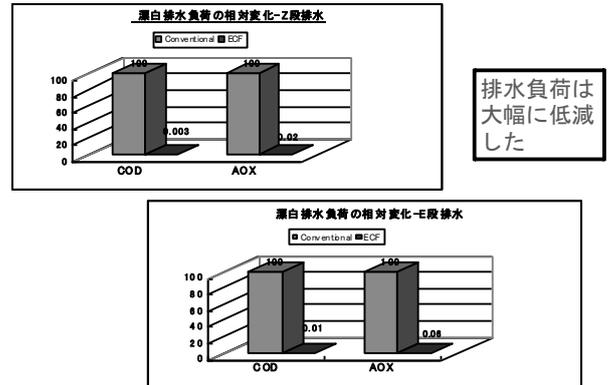
パルプ濃度の影響



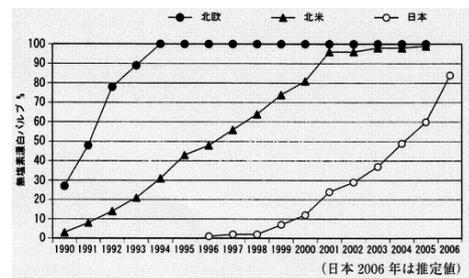
一応、目標とする1キログラム当たりのデルタカップ一価ダウン率を達成できたので、オゾン処理の排水負荷への効果を見ていきます。コンベンショナル漂白の値を100としますと、オゾン段では、CODが0.003まで下がります。AOXについても100から0.002というところで、オゾンの導入で排水負荷が大幅に下がっています。これは、アルカリ抽出段でも同じように100から0.001、100から0.006となり、非常に大きな排水負荷削減の効果がありません。これは当社ばかりではなくて、ECFを導入したいろいろな工場でも確認されています。それでは、わが国でのECF漂白の進捗状況を見ていきます。北欧、北米及び日本の様子を図に示します。2007年に発表されたものですが、北欧では1990年ぐらいから増加し、1990年頃に100%ECF漂白になっています。北米では2000年から2001年にかけてほとんどECF化が終わっています。日本では、大体8割ぐらいのところまでECF化が終わっています。

右図は、ECF化の評価です。ECF化の前後で、ダイオキシン類がどのように変化したかを示します。ECF化の前はかなりダイオキシンがあったのですが、ECF化後はほとんどなくなっています。環境基準で1ピコTEQ/Lですから、それ以下の十分に低い濃度です。

## オゾン処理による排水負荷低減効果



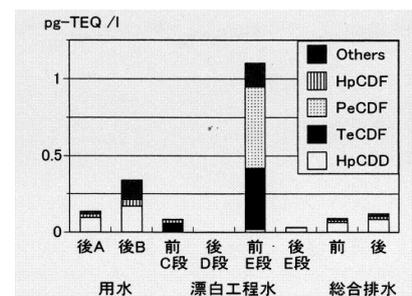
## わが国でのECF晒進捗状況



ECF晒が晒のスタンダードになってきた

高木均 紙/技術紙 61 (7) 46 (2007)

## ECF化の効果 (ダイオキシン類濃度)



ダイオキシンを含め有機塩素化合物の排出量はECF化によって大幅に減少してきた。

高木均 紙/技術紙 61 (7) 46 (2007)

## 3. 市場ニーズ対応技術の変遷

### 3.1 新聞印刷法の変化に伴う古紙処理の変遷

最後に、市場のニーズに対応した技術として、三つ紹介します。一つは、新聞印刷法の変化に伴う古紙処理の変遷、2番目が新聞紙の軽量化に伴うメカニカルパルプ製造法の変化、3番目は古紙の種類の変化に伴う技術改善です。

従来、新聞印刷は凸版印刷が主流でした。1988年こ

## 3. 市場ニーズ対応技術の変遷

- 1) 新聞印刷法の変化に伴う古紙処理の変遷
- 2) 新聞紙の軽量化に伴うMP製造方法の変化
- 3) 古紙の種類の変化に伴う技術改善

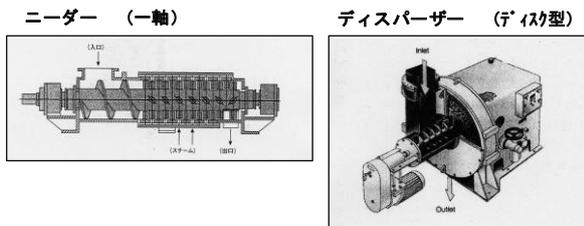
るから、オフセット印刷が始まったわけです。図は、1984年から1996年までの新聞印刷機の台数の推移で、上側が凸版印刷機、下側がオフセット印刷機です。1988年に逆転した後、オフセット印刷のほうが増えていき、1996年ではオフセット印刷がほとんどという状況です。

ただ、オフセット印刷化に伴って回収新聞古紙の脱墨性が悪化したことが大きな問題になってまいりました。図は、オフセット印刷古紙と凸版印刷古紙の脱墨性の比較をしたものです。同じ過酸化水素添加率の漂白で、凸版印刷古紙のほうが明らかに白色度が高い。一方、オフセット印刷古紙は、古くなるとさらに白色度が上がらなくなる。これは、インクの油脂分が酸化されて、脱墨しにくくなるといわれています。

そのために、パルパーにおいて、化学的な力としてアルカリを使います。それから、ニーダー、あるいはディスペンサーで、機械力によってインクを剥離する等が行われています。図から、アルカリの効果が非常に大きいことが分かります。

対応技術1 物理的な力によるインク剥離の促進

パルパー：化学的〔アルカリ+脱墨剤〕+機械力〔繊維の摩擦〕  
 ニーダー・ディスペンサー：機械力によってインクを剥離



もう一つの大きな改善は、脱墨剤の改良です。特に、脱墨剤はノニオン系から脂肪酸になり、さらに、脂肪酸の誘導体、油脂の誘導体、高級アルコール誘導体に変ってきました。残留インクを低減するには、脱墨剤をインク中に浸透させる必要があります。浸透性に優れた薬剤を使って、インクの剥離性を良くしたわけです。その結果として、オフセットインクに対しても対応できるものができてきたわけです。

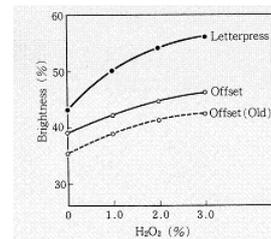
1) 新聞印刷法の変化に伴う古紙処理の変遷

新聞紙の印刷は、  
 従来、凸版印刷が主に  
 ↓  
 1988年頃から  
 印刷速度の増加に伴いオフセット印刷に  
 ↓  
 オフセット印刷古紙の脱墨性悪化が問題になった

印刷方式	84年	86年	88年	90年	92年	94年	96年
凸版	800	700	650	600	400	300	200
オフセット	400	500	800	1400	1700	1900	2000

新聞紙印刷機数(台)の推移

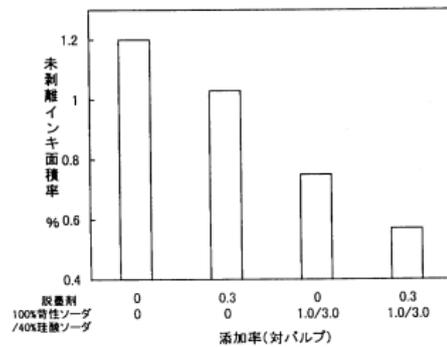
オフセット印刷古紙と凸版印刷古紙との脱墨性の比較



オフセット印刷古紙の脱墨性は悪く、経時により悪化する→インク中の樹脂分が多いため

1990年「古紙再生利用の取り組み」シンポジウム

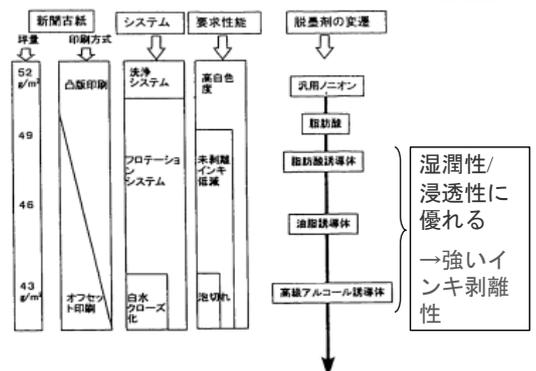
対応技術2 アルカリの添加



アルカリと脱墨剤の添加効果

対応技術3 脱墨剤の改良

城石 高伸 平成9年11月 基礎講座



### 3.2 新聞紙の軽量化に伴うMP製造方法の変化

もう一つは、新聞紙の軽量化に対するメカニカルパルプの変遷です。一部の新聞では坪量 40 g/m<sup>2</sup> のものが使われていますが、1985 年以前は 49 g/m<sup>2</sup> や 52 g/m<sup>2</sup> が主流でした。1985 年には 46 g/m<sup>2</sup> 品が 88.6% を占めています。それが 1990 年になりますと 43 g/m<sup>2</sup> のものが出てきました。1999 年にはさらに軽量化が進んでいて、43 g/m<sup>2</sup> 品が主流になったことを右図で示しています。

それに対応して、機械パルプや SCP、CGP とよばれる半化学パルプ生産量が非常に大きく変化しました。SCP、CGP は 1970 年ころが最盛期で、一年に 120 万トンぐらい使われていたのですが、その後ガクッと下がっていき、CGP に関しては現在は統計の値が出ていない状況です。片や TMP は 1975 年ぐらいから出現して、今でも従来と同じように年間 80 万トンぐらいの生産です。それから GP、RGP についても、大体横ばいになっています。

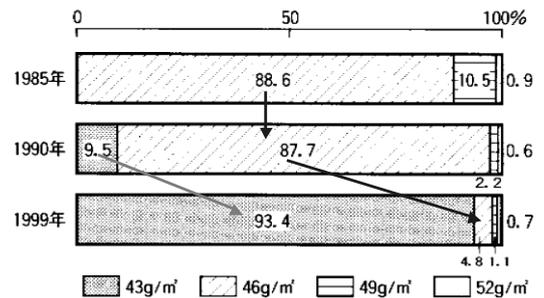
新聞紙が軽量化されると、メカニカルパルプについても強度が強いもの、不透明度が高いものが求められます。これらは TMP や GP に要求されているので、なかなか減らない。一方、SCP、CGP については、古紙に取って代われ、今はほとんど生産されない状況に変遷してきたわけです。

### 3.3 古紙の種類の変化に伴う技術改善

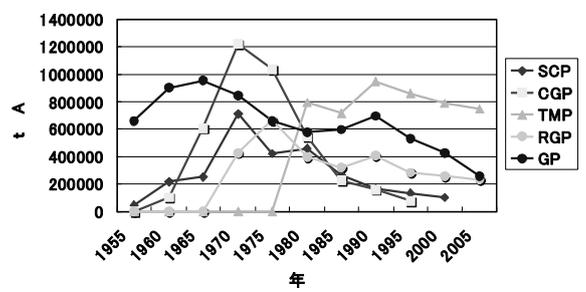
最後に、古紙の種類の変化に伴う技術変遷を紹介します。図は 2006 年の古紙の種類別の回収率を示しております。新聞古紙、それから茶模造古紙、段ボール古紙、もう一つが印刷用紙系の古紙で、雑誌、OA 古紙が含まれています。全体の回収率は 72.4% ですが、段ボール系の古紙はほとんど回収されています。新聞古紙は、チラシが入っていますので、145% という値になっています。ここで使用を増加させねばならないのは、印刷用紙系の古紙、特に雑誌古紙と OA 古紙です。ここを伸ばさないと、全体の回収率はなかなかこれ以上には上がりません。

雑誌古紙については、背のりや脇のり、および粘着剤の除去が必要です。背のりに使用されるホットメルトは古紙の中に入ってくるのですが、日本印刷産業連

### 2) 新聞紙軽量化の変遷



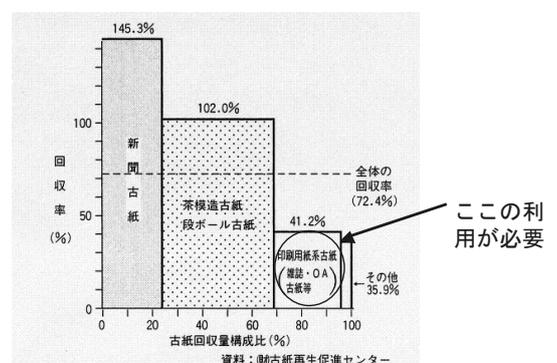
### MP、半化学パルプの種類別生産量の推移



各年代の紙パルプ統計年報

### 3) 古紙の種類の変化に伴う技術変遷

#### 06年の古紙種類別回収率



この利用が必要

資料：(財)古紙再生促進センター

合会では、紙のリサイクルに適したホットメルトの開発、例えば水溶性のホットメルトなどの開発を行っていますので、このような問題は徐々に軽減されてきています。

もう一つ問題なのがOA古紙です。OA古紙にはトナー印刷が多く含まれます。いわゆるコピー（ゼロックス）です。トナー印刷は、定着後の粒子が紙面に盛り上がる形で固着しており、脱墨してもパルプ中に粗大なインク片が残るといった問題があります。この問題を克服しないとOA古紙を十分に使えません。OA古紙の利用が増えないと、印刷用紙の古紙全体の利用が増えず、省資源への展開ができないことになります。

そこで、脱墨技術としましては、機械的なトナーインクの剥離と、剥離したトナーインクを除去することになります。前者は、パルパーでの性能向上やディスペルザーでの機械力によってトナーの剥離を促進し、その際添加する界面活性剤を改良することになります。剥離したトナーインクの除去は、トナーインクを適切な大きさに微細化して、フローテーターあるいは洗浄機の洗浄で除くことになります。そのために、適切な機械力、それからフローテーターの改良が必要です。ソフト技術としては、トナーインクの濡れ性の改善です。

## おわりに

以上のように、わが国では、海外にも誇れる素晴らしいパルプ化の技術がたくさん出されています。そのベースとなるパルプ化の研究も以前からなされています。例えば、びっくりしたのですが、昭和22年8月20日のパルプ紙工業雑誌、これは紙パ技協誌の前身ですが、その第1号の1ページ目に出ているのが、赤松の硫酸塩蒸解の研究です。これは、国策パルプの江口さんという方の論文です。昭和22年ですから、戦争が終わったすぐ後です。その中を読んでいきますと、最適な蒸解はどのようなものであったら良いのかということが書かれています。恐らく戦争中から戦争の末期ぐらいに研究されたと思いますが、すごいものだなという感じがいたします。私もパルプの研究をしていましたが、そのような意味では昔も今もあまり変わっていないのかなという気がいたします。最後に、今

## 印刷用紙系古紙の洋紙への利用

雑誌古紙：  
背糊（無線綴雑誌に使われるホットメルト接着剤）、脇糊（同上）  
および 粘着剤（綴じ込みラベル等）の除去が必要  
→（紙のリサイクルに適したHMの開発）

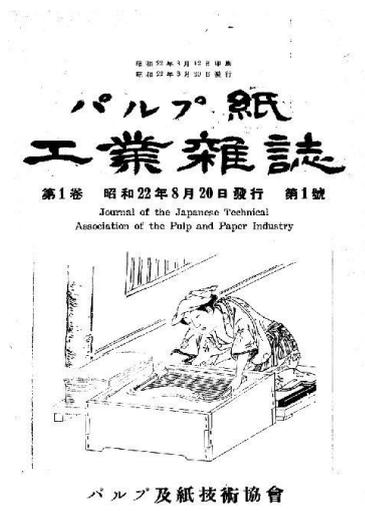
OA古紙  
OA古紙に多く含まれるトナー印刷への対応が必要  
トナー印刷  
一定着後のインキ粒子は、紙面に盛上がる形で固着  
→ 脱墨処理をしても、パルプ中に粗大なインキスペックが黒チリ状に存在

## トナー印字古紙の脱墨性改善技術

① 基紙からのトナーインクの剥離
ハード：パルパー性能向上、 ニーダー・ディスペルザー等の機械力による剥離の促進
ソフト：界面活性剤（脱墨剤）の改良
② 剥離したインキの除去
フローテーター、洗浄工程で除去しやすい大きさにトナーインクを
微細化
ハード：機械力の適正化（強すぎると繊維へのダメージ大） フローテーターの改良（高G/L化、気泡径制御）
ソフト：トナーインクへの濡れ性・浸透性改善

## 4. おわりに

- ・今まで、原料の変化、環境（公害）への対応、市場（ニーズ）の変化に対応し、海外にも誇れるすばらしい技術が生み出されてきた。
- ・そのベースとなるパルプ化についての研究も、以前からなされており、例えば・・・



後も今まで以上に進化した研究と、それに基づいた、より環境負荷の少ないパルプ化技術の発信というものが望まれます。例えば、水使用量の少ない方法、廃棄物の少ない方法、エネルギー使用の少ない方法などが、日本から発信できる技術になると思います。

最後までご清聴いただきましてありがとうございます。

- ・ 今後も、今まで以上に深化した研究と、それに基づいた、より環境負荷の少ないパルプ化技術の発信が望まれる。  
例えば、

- ①水使用量の少ない方法
- ②廃棄物の少ない方法
- ③エネルギーの少ない方法

質問1：大変有意義な話をありがとうございます。メカニカルパルプについて2点ほど伺います。樹脂分のところでリパーゼ処理の話がありました。この中で、ピッチトラブルが季節で変動すると説明がありました。この季節変動は、シーズニングがうまくできるか、できないかということなのか、あるいはチップの中の樹脂分量が季節によって変動しているのかという点の一つ。それから、MPと半化学パルプの製造方法の推移のところで、CGPが減ってTMPが増えてきています。これは、CGPとTMPの品質の差、強度や不透明度というところで生産量が入れ替わってきたと考えてよろしいのでしょうか。

岩崎 十条製紙の発表文献では、材は6か月ぐらいシーズニングをしていると書いてあります。恐らく、6ヶ月のシーズニングで充分との判断で使用していると思います。特に悪かったのが1月頃からのものですが、それもシーズニングして、半年後に使ったものと思いますので、ピッチトラブルには季節変動が影響しているのだらうと思います。

それから、CGPとTMPの質問ですが、GPに対して何が重要かということと不透明度が重要だと思えます。ケミカル処理をしますと、残念ながら不透明度が下がってしまうということで、CGPはだんだんなくなってきました。MPには強度も要求されるので、MPの中で最も強度の高いTMPが生き残ったと思います。

質問2：酸素の多段漂白の結果で、1段、2段、3段と多段にすることで、それぞれデルタカップーがどんどん大きくなっていますが、2段から3段に至るデルタカップーの幅が小さくなっています。この結果を踏まえて、現状のスタンダードは2段酸素漂白になっているとのことでした。3段に移行できなかったのは、パルプ品質に何か問題があったのか、それとも設備的な費用対効果から3段漂白に至っていないのか、話をお願いします。

岩崎 苫小牧工場の設備は非常にコンパクトであり、もともと滞留時間の短いプレ漂白のチューブを作るだけの場所しかなく、設置がけっこう大変だったようです。そのような設備的な場所、用地的な問題の一つはあったことと、それから2段から3段にする費用対効果の部分があり、このような簡便な方法になっています。

以上

研究  
赤松に依る硫酸鹽法蒸解の研究※

