

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4888749号
(P4888749)

(45) 発行日 平成24年2月29日(2012.2.29)

(24) 登録日 平成23年12月22日(2011.12.22)

(51) Int.Cl.

F I

D 2 1 C 9/153 (2006.01)

D 2 1 C 9/153

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-566505 (P2000-566505)	(73) 特許権者	502414828
(86) (22) 出願日	平成11年8月24日 (1999.8.24)		アルボゾン オイ リミテッド
(65) 公表番号	特表2002-523641 (P2002-523641A)		Arbozon Oy Ltd.
(43) 公表日	平成14年7月30日 (2002.7.30)		フィンランド国, エフアイエヌー2610
(86) 国際出願番号	PCT/FI1999/000696		1 ラウマ, ピー. オー. ボックス 14
(87) 国際公開番号	W02000/011262		2
(87) 国際公開日	平成12年3月2日 (2000.3.2)	(74) 代理人	100068618
審査請求日	平成18年8月15日 (2006.8.15)		弁理士 萼 経夫
(31) 優先権主張番号	981808	(74) 代理人	100093193
(32) 優先日	平成10年8月24日 (1998.8.24)		弁理士 中村 壽夫
(33) 優先権主張国	フィンランド (FI)	(74) 代理人	100104145
			弁理士 宮崎 嘉夫
		(74) 代理人	100104385
			弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高剪断混合なしの、中程度のコンシステンシーのパルプのオゾンによる漂白

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中程度のコンシステンシーを有するセルロースパルプを漂白する方法において、

パルプ流内に、加圧酸素又は加圧酸素と少なくとも一種の気体若しくは液体の混合物から生成され且つ少なくとも20重量%のオゾン濃度を有するオゾン含有ガスの流れを導入し、そして動力学的な低いし中強度のミキサーをオゾン射出部位のすぐ下流側に設ける方法であって、

該方法は、層流条件が保持され、かつ、前記オゾン導入が少なくとも10barの圧力で行われる方法。

【請求項 2】

前記オゾン含有ガスが、前記ガスを前記パルプ流内に導入するために適した少なくとも二つのノズルを介して導入される請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記ノズルが、前記パルプ流に基本的に垂直な方向に前記ガスを導入するために適する請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

オゾン搬送ガスが、多孔性の金属射出部材により導入される請求項1ないし3の何れかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

発明の分野

本発明は、オゾン含有ガスを用いる、中程度のコンシステンシー(consistency)を有するパルプの漂白方法に関するものである。特に、本発明は、前記パルプに相当量のオゾンを導入する際に、即座に有効であるがパルプ保護的な混合を与えることによる、オゾンの非常に迅速な反応の好ましい用途に関するものである。

【 0 0 0 2 】

発明の背景

オゾンを用いるパルプの漂白のための多くの方法は旧知である。これらの方法は、中程度のコンシステンシーを有するパルプ、すなわち、約 7 ~ 16 % のコンシステンシーを有するパルプを用いる漂白段階を行う方向で発展されてきた。

10

【 0 0 0 3 】

通常、現在の実践されている中程度のコンシステンシー (MC) を有するパルプのオゾン漂白については、オゾンを発生させ、その後、MC パルプ流内にオゾン含有ガスを導入する前に圧縮が行われると説明できる。ガス - 液体 - 繊維懸濁液は、該懸濁液が漂白タワーに導かれる前に、一つ又は複数の高剪断ミキサー内で激しく処理される。オゾンは、前記パルプ流に沿った複数箇所に導入されてよい。排出ガスは、過剰のオゾンが残っているので、処理されるべきである。

記載された原理は、酸素漂白法の適用の結果であるかもしれない。しかしながら、酸素は非常に遅い速度で作用し、そして使用される温度は、オゾン漂白に用いられる温度よりも十分に高い。

20

代表的且つ頻繁な問題は、前記懸濁液の均一性を保つことの困難性から生じる。二相流への分離が容易に起こり、そしてオゾン化速度は大きく低下する(その最高速度の 1 % に、又は 0 . 1 % にさえ低下する)。これは重要な問題であるが、一層高品質のオゾンを使用することにより、ガス空隙がより少なくなり、従って、激しく攪拌する必要はより少なくなるので、前記問題は減少され得る。従来技術の現況における代表的な解決法は、一つよりも多いミキサーを使用することである。しかしながら、この事は問題を無くさず、そして前記パルプに一層大きい剪断応力を適用することにより、得られる生成物の強度特性は大きく影響される。

このようなミキサーに伴う基本的な問題は短い滞留時間であり、そして混合時間が増加した場合は、望ましくないバックミキシング(backmixing)が起こり得る。

30

前記ミキサーを出た後、ガス - パルプ懸濁液はすぐに、単位容積当たり比較的小さい気液界面を有する二相流へ分離する。この事の化学的な結論は、少ない容量及び不均一な漂白結果である。この現象の明らかな証拠は、危険性及び経済的損失の両方を示す、漂白段階の後にときどき残る多量の過剰オゾンである。

【 0 0 0 4 】

従来技術の記載

激しく攪拌しながら、パルプ流内に、キャリアー・ガス中の高圧オゾンを導入し、次いでキャリアー・ガスを除去することからなるパルプの漂白方法は、例えば、EP - A 5 1 1 4 3 3 に開示されている。この文献の主な論点は、ミキサー内に射出した後のパルプからのガスの除去である；この反応は基本的に、流動化ミキサーのすぐ後に設置されている垂直反応槽内で、10 秒以内に起こると言われる。約 3 ~ 10 重量% (6 . 8 容量%) のオゾンを含有する約 10 ~ 13 bar のガスが使用される。好ましくは、このガス - パルプ混合物は、その後に含まれる多量のキャリアー・ガスを有効に分離するため、垂直反応段階の後の水平通路内で行われる。

40

【 0 0 0 5 】

オーストリア特許願第 2 2 0 3 / 9 2 号には、中程度のコンシステンシーのパルプが、オゾンを 1 2 0 g O₃ / ノーマル m³ ガス (5 . 6 容量%) よりも多く含むオゾン含有ガスで処理される方法であって、前記ガスが低い差圧 (好ましくは、1 bar 未満) を有する微細な気泡として導入される方法が記載されている。高いオゾン含有率を有するガスを使用すると、所望の漂白を行うためにガス中に十分な量のオゾンを含ませることができると考

50

えられた。更に、前記第 2 2 0 3 / 9 2 号には、流動化効果を有する又は有しない混合物の使用、及び前記混合段階に続くオゾン反応段階、並びにその間の脱ガス段階を伴う付加的なオゾン添加段階の使用が開示されている。特徴としては、高度に濃縮されたオゾンが幾つかの箇所です静止ミキサー中に導入され、可能であれば、各段階の間で不活性キャリア・ガス（通常、酸素）を除去し、そしてオゾンと繊維との間の最終反応は、漂白リアクター、代表的には伝統的な逆流タワー型の漂白リアクター中で起こる。

【 0 0 0 6 】

中程度のコンシステンシーのパルプ用のオゾン漂白方法を開示している幾つかの他の刊行物に共通な特徴は、オゾン搬送ガスの射出に関連する流動化ミキサーの使用、及びその後の比較的延長された反応段階及びガス分離の使用である。

10

【 0 0 0 7 】

化学的な工程用語では、MC オゾン化は、ガス相中のオゾン分子が繊維の近傍に移送されるべきであり、次いで繊維又は他の物質と反応すると言うように記載され得る。オゾンは気液界面を通して、液体から繊維に向かって拡散すべきである。適用される混合は、気泡の寸法及び相対速度、及び更に繊維 - 液体界面の量にも影響を及ぼす。オゾンと繊維物質との相互作用を完全に支配する律速段階は、気液界面を通るオゾンの移送である。与えられた容積中の気液移送速度は、泡の寸法、すなわち気液表面積： m^2 ガス/ m^3 懸濁液、及びオゾンの分圧に大きく依存する。繊維物質自体の中の拡散のような他の律速段階は、温度によって支配的な影響を受ける、パルプの性質及びコンシステンシーにより決定される。

20

【 0 0 0 8 】

物質移動へのその依存性に起因して、オゾンの反応速度は、理論的及び経験的に、一次である。

従って、有用なプロセス解決法は、以下によって特徴付けられなければならない；

- 滞留時間分布（RTD）は、（バックミキシングが、通常、混合物中で起こるのと対照的に）層流パターンを伴わなければならない、この事は、バックミキシングを避けるために特定の反応槽の幾何学的形状、例えば適切なタービン及びジャマ板を必要とする。

- 移動 / ミキサー / 反応槽における平均滞留時間は、オゾンの完全転化のための移送時間及び反応時間と一致しなければならない；従って、反応槽の直径、形状及び使用可能なタービンの回転数は、流速に適合しなければならない。

30

- 全てのオゾンは、一工程で導入されるべきである。

【 0 0 0 9 】

高いガス空隙、すなわち、ほとんどの現在のオゾン発生機により発生されたオゾンの低い濃度は、前記状態の改善の可能性を制限する。オゾン発生機のその後の発生における低減されたガス空隙は、混合の必要性を減少させ、そしてエネルギーの必要性並びに装置の寸法を減少させるであろう。一層高いオゾン濃度は、オゾン化率も増加させるであろう。

【 0 0 1 0 】

本発明の開示

本発明の方法に従って、高濃度、高圧のオゾンがパルプ配管中に導入され、これにより、層流に近い条件が得られ、有効な脱リグニン化のために十分な高濃度のオゾンが、懸濁液の物質移動領域に到達する。

40

本発明の一つの観点によれば、従来技術の方法において存在する非律速物質移動最低基準を克服するための、均一な分布並びに十分な物質移動領域を得るために必要な有効な分散を提供する有効な射出ノズルを使用して、オゾンが導入される。それ故、繊維を破壊する高剪断流体化ミキサーに対する必要性が除かれる。

本発明の別の観点によれば、動力学的な低いし中強度のミキサーが、オゾン射出部位のすぐ下流側のパルプ流中に設けられる。このようなミキサーは、前記パルプ流に、流動化エネルギーを十分に下回り、そして繊維に機械的な影響を及ぼさないエネルギー量を与える。

最新技術の助けを借りて、例えば、スウェーデン国特許願第 9 5 0 2 3 3 9 - 6 に開示さ

50

れているように、18～20容量%までの濃度のオゾンが発生され得る。300 g O₃ / N m³ のような高濃度に対する言及が、従来技術の刊行物でなされたが（例えば、E P - A - 4 2 6 6 5 2 , 優先日 1 9 8 9 年 1 0 月 3 0 日）、しかし、このような濃度は最近まで技術的に実現可能ではなかった。高いオゾン濃度（m³ 当たり 3 0 0 g、及びそれより高濃度）及び高い圧力（1 0 bar 及びそれより高圧）を好ましい射出技術と一緒に使用すると、オゾンと繊維との間の反応は、逆流漂白タワーをその後使用することが必要でない速度で起こり得る。前記ガス圧は、オゾン発生のための適切な導電率を保持するために、所望により他のガス又は液体（例えば、アルゴン）と混合した、予備圧縮された酸素を使用することにより得られる。

酸素は、オゾン用に使用される最も一般的なキャリア・ガスである。高度に濃縮されたオゾンには、通常、爆発の危険が考えられる。オゾン発生技術が発達したので、適切な酸素 - オゾン混合物に対する許容限界は、繰返し上方に押し上げられ、そして、オゾンを安全に取り扱うための絶対的な濃度限界はまだ全く確立されていないことは明らかである。それ故、本発明の方法の使用を更に好都合にする非常に高いオゾン濃度の使用もまた可能であろう。本発明によれば、パルプ流に導入されるガス中のオゾン濃度は、繊維を破壊する機械的な衝撃を全く伴うことなく漂白を行うために充分である。

炭水化物成分自体も、延長された時間オゾンに暴露される場合は、オゾンによって攻撃され得るので、前記パルプ内の高度に濃縮されたオゾンの初期分布は、選択性のために重要である。高剪断ミキサー中に生じ得るようなバックミキシングの不存在、及び層流条件の存在は、前記現象を防止する。

【 0 0 1 1 】

好ましい態様の説明

図 1 は、中程度のコンシステンシーのミキサーを使用する従来技術のオゾンパルプ漂白方法と本発明の方法との、時間に対する反応速度の変化の比較を示す。

【 0 0 1 2 】

実施例 1

約 1 5 bar の圧力及び 1 4 容量%のオゾン濃度を有するオゾン搬送ガスが、1 0 0 0 トン / 日を運ぶ中程度のコンシステンシーのパルプ配管中に、放射状に配置されたノズルのカラーを介して導入される。好ましくは、前記ノズルは、本質的にパルプ流に垂直な方向で、パルプ流内に放射状にガスを導入するために配置されている。前記ガスを均等に分布させるために十分な多数のノズルが、使用されるべきである。この製造規模において、最大 1 m m の入口直径を有する 1 8 6 個のノズルが使用され得る。充分な平均滞留時間（1 0 ～ 4 0 秒）が、前記パルプに対する何らかの他の攪乱の前に与えられなければならない。

【 0 0 1 3 】

実施例 2

好ましくは、ガス射出部位のすぐ後に、中強度（低剪断）ミキサーが、先の実施例のパルプ流中に適合される。前記ミキサーのタービンは好ましくは、層流滞留時間分布（R T D）を保持し、そして良好な放射状の混合効果を与えるために釣り合わせられたブレード角及び回転速度を有する二重又は三重スクリュウである。中央ブレードは、外側のスクリュウ・ブレードよりも一層傾いた角度を有している。或いは又、オゾンを導入するための多孔性の金属射出装置が、前記タービンの周りに又は前記タービンに配置されていてよい。

【 0 0 1 4 】

図 1 は、短い間隔でゼロに急速に低下する非常に高い能力を有する伝統的な中程度のコンシステンシーのミキサーを用いる系と、これに比べて、長時間一定に保持される中程度に高い能力を有する本発明の系との比較を示す。破線は、従来技術の伝統的な中程度のコンシステンシーのミキサー技術を示す。最初の急峻なセクションは、高度な反応及び均一な分布を有するミキサーの効果を示す。低い速度のセクションは、ガス - 懸濁液界面の崩壊の影響を示す。この反応は、不均一分布を伴って起こり、そしてパルプは、高剪断混合により機械的な応力を受ける。

実線は本発明の系を示す。全工程を通して、中程度に速い反応が、穏やかな応力を受けた

パルプ中で、オゾンの均一分布と共に起こる。

【 0 0 1 5 】

表 1 は、代表的な慣用の M C 漂白系，従来技術の系及び本発明の系の間の数値の比較を示す。

【表 1】

表 1

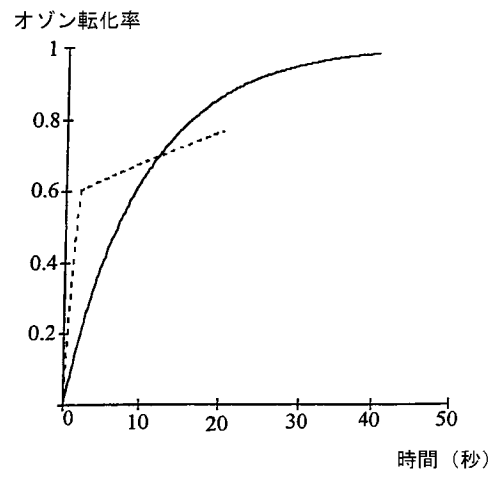
		慣用	現在	本発明	
計算の基礎	単位				
パルプ生産量	トン O D / 日	1000	1000	1000	10
コンシステンシー	%	10	10	10	
オゾン圧力	bar	9	9	15	
オゾン濃度	重量%	10	14	20	
	容量%	7	10	14	
オゾン注入 (3-5)	k g / トン O D パルプ	5	5	5	20
オゾン発生機	k g / 時	208	208	208	
オゾン容積流	m ³ / 秒			0.0146	
ノズルの直径	m			0.001	
ノズルの数				186	
工程					
工程温度	°C	40	40	40	20
工程圧力	bar	7	7	15	
パルプ流	トン O D パルプ / 時	42	42	42	
容積流	m ³ / 時 M C パルプ	375	375	375	
オゾンガス注入	有効圧力での m ³ / 時	234	165	53	
ガス空隙率 *	%	38	31	12	
装置		オゾン圧縮機	オゾン圧縮機	オゾン圧縮機なし	
		1 ~ 3 ミキサー	1 + ミキサー	ミキサーなし	
		漂白搭	漂白搭	小さい漂白搭	

* 記：ガス空隙率は、工程の問題に比例する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、中程度のコンシステンシーのミキサーを使用する従来技術のオゾンパ
 ルプ漂白方法と本発明の方法との、時間に対する反応速度の変化の比較を示す図である。 30

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 デ ヴォス, ロルフ
スウェーデン国, エス - 4 3 8 3 6 ランドヴェター, バッカ ガード 5 4
(72)発明者 チッカ, パヌ
フィンランド国, エフアイエヌ - 2 6 1 0 0 ラウマ, イソカツ 3 8

審査官 岩田 行剛

- (56)参考文献 特開平 0 5 - 2 0 9 3 8 7 (J P , A)
特開昭 6 2 - 2 8 9 6 9 0 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 7 9 0 7 5 (J P , A)
特開平 0 6 - 1 6 6 9 7 9 (J P , A)
欧州特許出願公開第 0 0 5 1 1 4 3 3 (E P , A 1)
特開平 0 3 - 1 5 2 2 8 6 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 2 1 7 7 8 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 7 2 5 8 9 (J P , A)
特開平 0 6 - 0 3 3 3 9 0 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
D21C 9/10-9/16