

氏名	なんりやすのり 南里泰徳
学位(専攻分野)	博士(農学)
学位記番号	論農博第2672号
学位授与の日付	平成20年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	クラフトパルプ化の苛性化工程を利用した高品質製紙填料用軽質炭酸カルシウムの工業的製造に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 中坪文明 教授 西尾嘉之 教授 木村恒久

### 論文内容の要旨

製紙用パルプ生産の主流となっているクラフトパルプ化(KP)では、木材からパルプが生産され、一方、廃液中の有機物は燃焼されエネルギーに変換される。そのため、KPは、パルプ生産技術のみならず、バイオマスの有効な活用技術としても注目されている。本論文は、KPの蒸解薬品を再生する苛性化工程を利用して高品質な製紙填料用の軽質炭酸カルシウム(軽カル)を製造する技術について、基礎技術の開発から工業生産に至るまでの研究成果を、8章に取りまとめたものである。

第1章では、序論として、研究の背景、および各種用語の解説をしている。

第2章では、苛性化軽カル製造の基礎技術、特に形状制御の基礎技術について述べている。現行のKP苛性化工程を利用して軽カルを製造する場合、軽カルが不均一かつ塊状粒子となる問題点があったが、この原因は、生石灰(CaO)と緑液(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)の添加が同時かつ連続的であるため、反応系内で消和反応と苛性化反応の両反応が同時に進行していることによるとし、消和反応と苛性化反応を分離する改良苛性化法を提唱した。そして、その改良法では、生石灰原料温度、攪拌反応条件などを精密に制御すると、従来法(炭酸ガス法)と同様に、米粒状、紡錘状、針状、イガグリ状などの様々な形状の軽カルが得られることを初めて見出した。形状制御された苛性化軽カルは、製紙用填料として重要視される不透明性や摩耗性などの性質も良好であった。

第3章では、苛性化軽カル製造反応におけるアラゴナイト結晶(製紙用填料として最も重要である結晶形)の生成挙動について述べている。アラゴナイト結晶の析出挙動を検討した結果、①アラゴナイト結晶は、反応開始からある時間帯において、急激に析出していること、②この挙動は、反応過程で副生されるNaOHの濃度の影響を大きく受けること、③苛性化反応特有の高温、強アルカリ条件は、アラゴナイト結晶生成に適していることが判明した。さらに、アラゴナイト結晶の含有率は、あらかじめNaOHや希釈白液を一定量以上添加した石灰乳を用いて、苛性化反応を行うことにより、飛躍的に向上することも見出した。

第4章では、苛性化軽カル(特に米粒状軽カル)について、バッチ法における大量製造に伴う問題点の改善方法について述べている。苛性化工程において、蒸解液の再生と苛性化軽カルを生産を両立するには、固液分離性(軽カルからの蒸解液のろ過分離性)の改善が必要であった。そこで、1次軽カル粒子へ石灰乳と緑液を追加添加し粒子径の大きい2次軽カル粒子とする、2段階苛性化法を考案し、この方法の工場設備における製造テストを実施した。その結果、固液分離性の改善に成功し、米粒状軽カルのバッチ法での工業的製法を確立した。

第5章では、苛性化軽カル(特に米粒状軽カル)について、生産性向上を目的とした工業的連続製造方法について述べている。苛性化反応は、高濃度の緑液(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)を用いるため、反応の制御性が良い、初期反応が速いなどの特徴を有する。これらの特徴を利用して、反応槽の小型化による初期反応の均一化などの改良を行い、従来法(炭酸ガス法)では困難な連続反応でも軽カルの形状制御を可能とした。

第6章では、アラゴナイト結晶形の針状苛性化軽カルの工業生産を実施した結果について述べている。第3章で述べたアラゴナイト結晶の最適な製造条件、および第4章で述べた固液分離性の改善方法に関する知見を基に、独自のアラゴナイト結晶形の苛性化軽カル製造工場設備を設計・建設し、2000年より長期の実機生産を開始した。その後、特に大きな問題もなく、製紙用填料として高品質な苛性化軽カルの生産が行われ、本技術の工業的プロセスとしての実効性が実証された。

第7章では、本苛性化軽カル技術の経済、環境、操業面の改善効果について述べている。本技術では、KPの薬品循環・再生系の一部である苛性化工程から製紙用原料として苛性化軽カルを抜き出し、相当分の購入生石灰を補填する。そのため、以下の2つの観点から、本技術の優位性があることが判明した。第一の点は、石灰キルンの運転負荷軽減による燃焼用重油使用量の削減である。これにより、軽カルの製造単価のコストダウン、軽カル製造時の省エネルギーを図ることが可能であった。さらに、これに伴う炭酸ガス排出の削減効果について試算したところ、ある紙パルプ製造工場でも年間1万トンにも達すると推定された。第二の点は、KPの薬品循環系からの木材由来のP、Fe、Al、Mnなどの無機成分（ノンプロセスエレメント）の排出である。これにより、ノンプロセスエレメントの蓄積に伴う操業トラブルを抑制することができた。また、実際にノンプロセスエレメントの蓄積量について測定したところ、蓄積量は1/10程度まで削減されており、特に、従来技術では困難であったPの除去に著しい効果が認められた。

第8章では、本論文全体の総括を記載している。

### 論文審査の結果の要旨

製紙用パルプ生産の主流となっているクラフトパルプ化（KP）では、木材からパルプが生産されると共に、廃液中の有機物は燃焼されエネルギーに変換される。そのため、KPは、パルプ生産技術のみならず、バイオマスの有効な活用技術としても注目されている。一方、軽質炭酸カルシウム（軽カル）は、最近の中性抄紙化の進展と相俟って、重要な製紙用材料の一つとなっており、軽カルのオンサイト製造（紙パルプ工場内での自家製造）は、重要な課題であった。そのような背景の中、本論文では、KPの苛性化工程を利用した高品質製紙填料用軽カルの工業的製造技術に関して、実験室レベルの基礎的検討から最終的な実用化までの結果を取りまとめたものである。

本論文の内容の中で、特に高く評価できる点は、以下の5点である。

1. KP 苛性化工程は、通常、パルプ製造に用いる蒸解薬品を再生する工程の一つである。この工程を軽カル製造に応用する場合、消和反応と苛性化反応の二つの反応が混在する問題点があることを明らかにしている。次いで、これらの二つの反応を基本的に分離した改良苛性化法を考案し、その改良法の反応条件の精密な制御により、実験室的に軽カルの形状制御が可能であることを見出している。
2. アラゴナイト結晶（製紙用填料として最も重要である結晶形）の析出挙動について、材料化学的手法を用いて基礎的に検討し、①アラゴナイト結晶は、苛性化工程で副生されるNaOH濃度が一定以上となった場合、急激に析出すること、②アラゴナイト結晶の析出には、高温、高アルカリの条件が有利であり、これらの条件は、KP 苛性化反応の反応条件と合致することを見出している。そして、アルカリを事前添加した石灰乳を用いて苛性化反応を行なうことで、アラゴナイト含有率を飛躍的に向上させる新規な方法を開発している。
3. 苛性化法工程を利用した軽カルの工業的製造の重要な課題である固液分離性（軽カルからの蒸解液のろ過分離性）を改善するために、製造された1次軽カル粒子を石灰乳と緑液の追加添加により粒子径の大きい2次軽カル粒子とする、2段階苛性化法を新たに考案し、米粒状軽カルのバッチ法による工業的製造法を確立している。次いで、さらなる生産性向上のために、苛性化反応の特徴（高濃度のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液である緑液を用いる反応である点）を利用して、苛性化反応の初期反応を制御することにより、従来法（炭酸ガス法）では困難であった連続製造法の確立にも成功している。
4. 以上の研究成果に基づいて、最終的に、工業規模でのアラゴナイト結晶形の軽カル製造技術を確立し、独自の工場製造プラントの設計・建設を行い、2000年より長期の実機生産を開始した結果、特に大きな問題もなく、製紙用填料として高品質な苛性化軽カルの生産が行われ、本技術の工業的プロセスとしての実効性を実証している。また、実際に工業生産された苛性化軽カルは、市販の軽カルに劣らない品質を有することも示している。
5. 本苛性化軽カル技術が、軽カルのオンサイト自製による経済的効果のみならず、KPの省エネルギー化、環境負荷軽減、

操業性改善にも大きく寄与していることを検証している。特に、従来技術では困難であったKP薬品循環系からのPの除去効果は、本技術の副次的効果として注目される。

以上のように本論文は、既存のKPの苛性化工程を利用した軽カル製造技術について、実験室レベルでの基礎的な検討、実機レベルでの問題点の解決、技術の実用化の結果について述べており、実用面での功績については言及するまでもなく、学術的にも、製紙技術、無機材料合成技術、化学プラント技術、バイオマス有効利用技術の基盤的知見を与えるものであり、紙パルプ学、木材化学工学、無機化学などの進歩に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成20年2月8日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。