研 究 報 文

酸素晒における無機硫黄分の挙動

王子製紙株式会社 基盤技術研究所^{*1} 友田 生織^{*2}, 内田 洋介
 王子製紙株式会社 機能材研究所 高草木絵美

The Behaviors of Inorganic Sulfur Compounds during Oxygen Bleaching

Iori Tomoda^{*2} and Yosuke Uchida

Oji Paper Co., LTD. Core Technology Laboratories^{*1}

Emi Takakusagi

Oji Paper Co., LTD. Functional Materials Laboratories

友田生織

高草木絵美

内田洋介

Abstract

Oxidized white liquor is commonly used as alkali in oxygen delignification. This is the reason that using the oxidized white liquor in this stage helps to maintain the sodium and sulfur balance in the pulp mill. The most regularly, sulfide in white liquor is oxidized to thiosulfate with air in an open reactor. In previous perception, thiosulfate does not change during oxygen delignification. However, some researchers found that thiosulfate was oxidized to sulfate during oxygen delignification recently.

In the mill study, we found that thiosulfate was oxidized to sulfate during oxygen delignification. In the laboratory experiment, we confirmed that the existence of pulp was needed by oxidation of thiosulfate. Thiosulfate was oxidized by oxygen and this reaction was intermediated by lignin and pulp.

This oxidation scheme suggested that, thiosulfate oxidation consumed not only oxygen but also alkali. That is, the oxidation of thiosulfate which was derived from oxidizing white liquor consumed by the addition of 15% of oxygen and by the addition of 20% of alkali.

分類：K₃ 酸素漂白，W₂ 漂白薬品

1. 緒 言

通常、酸素晒ではアルカリ源として、蒸解用白液を酸化した、酸化白液が使用される。これは、以下の二つの理由による。一つは、蒸解白液をそのまま酸素晒に使用すると白液中のSH⁻が酸素と反応し、酸素晒効率を落としてしまうためであり、もう一つは、酸素晒後の廃液は蒸解黒液と共に回収し、蒸解白液として再生するので、白液中のNa/Sを維持するためには苛性ソーダのようなアルカリを

使用するよりも酸化白液を使用したほうが有利だからである。一般的に、酸化白液は蒸解黒液などの触媒存在下で常圧空気酸化をしてSH⁻をチオ硫酸イオン(S₂O₃²⁻)に酸化する方法¹⁾で製造する。酸化白液中のS₂O₃²⁻は酸素晒条件では安定であり、酸素晒性に悪影響を与えないと考えられていたためである²⁾。ところが、最近になって、S₂O₃²⁻が、酸素晒時に酸素を消費し脱リグニンを阻害している可能性が指摘され³⁾、実際に酸素晒後にS₂O₃²⁻量が減少すること⁴⁾も報告されている。逆に、高温高压条件下で白液を酸化して、予めSH⁻を硫酸イオン(SO₄²⁻)まで酸化しておけば、酸素晒効率が向上し、苛性ソーダ使用時と同等以上の効果が得られることが報告されている⁵⁾。

本研究では、酸化白液中の硫黄分が酸素晒時にどのよう

^{*1}〒135-8558 東京都江東区東雲 1-10-6/

1-10-6 Shinonome, Koto-ku, Tokyo 135-8558, Japan

^{*2}E-mail: iori-tomoda@ojipaper.co.jp

な挙動を示し、それが酸素晒の効率にどのような影響を及ぼすか調査したので報告する。

2. 実験

2.1 無機硫黄分の定量法の検討

SCAN-N 36:98のうち、イオンクロマトグラフィー測定時の安定化剤をイソプロパノールからグリセリンに変更し、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 量を測定した。なお、定量は絶対検量線法によって行った。

SH^- の定量については、SCAN-N 30:85に準じて行った。一部、黒液由来成分などの存在のため測定できないものについては、測定対象物に過酸化水素を添加して液中の無機硫黄分を全て SO_4^{2-} に酸化し、この量から元々の液中に存在する $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 量を差し引いて、 SH^- 量を算出した。

2.2 実機酸素晒での無機の挙動調査

前項の定量法を用いて、酸素晒のアルカリ源として酸化白液を使用している工場の酸素晒前後のスラリー中の SH^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} の定量を行った。実機酸素晒塔前後のパルプをサンプリングし、それぞれから固形分を濾別して得られた濾液を用いた。

2.3 酸素晒におけるチオ硫酸イオンの酸化について

2.3.1 チオ硫酸イオンの影響

酸化白液のモデルとしてチオ硫酸ナトリウム/苛性ソーダ溶液を準備し、苛性ソーダ添加量は固定(対パ1.5%)として、チオ硫酸ナトリウム量を変え、工場製 LUKP (カップ価:16.0)を用いて酸素晒(100℃, 0.75 MPa, 60分)を行った。以降、断りがない限り酸素晒条件は100℃, 0.75 MPa, 60分である。チオ硫酸イオンの存在量は、4.9 mmol/L; 硫黄原子換算で9.8 mmol/Lから51 mmol/L; 硫黄原子換算で102 mmol/Lまで変えてラボ酸素晒を行った。酸素晒後の固形分を除いた濾液中の硫黄分を2.1項記載の方法で定量した。

2.3.2 チオ硫酸イオンの酸化反応に及ぼすパルプの影響

チオ硫酸ナトリウムを25.2 mmol/L; 硫黄原子換算で50.4 mmol/L添加した上で、パルプの種類、パルプ濃度を変えて酸素晒を行った。パルプは工場製 LUKP, LBKPを用いた。また、LUKPについては、処理時のパルプ濃度を3%に下げたものについても行った。酸素晒後の固形分を除いた濾液中の硫黄分を2.1項記載の方法で定量した。

3. 結果と考察

3.1 無機硫黄分の定量法の検討

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} の定量法については、SCAN-N 36:98にイオンクロマトグラフィーを用いる方法があるが、元々黒液中のものを対象とした方法であり、酸化白液や酸素晒後の濾液に対しては SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} のピークが分離しない等の問題があり、その改良法を検討する必要がある。その結果、イオンクロマトグラフィー測定時の安定化剤をイソプロパノールからグリセリンに変更することで測定可能となった (Fig.1)。 SH^- の定量については、基本的には

Fig.1 Ion chromatograph and measurement condition

Fig.2 Addition amount of hydrogen peroxide and structure of inorganic sulfur compounds

SCAN-N 30:85に準じて行ったが、測定対象によっては測定できないことがあり、その場合には測定対象物に過酸化水素を添加して液中の無機硫黄分を全て SO_4^{2-} に酸化し、この量から元々の液中に存在する $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 量を差し引いて、 SH^- 量を算出した (Fig.2)。なお、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ についてはクロマトグラム中に見られなかったため、有意な量の存在はしていないと考えている。

3.2 実機酸素晒での無機硫黄分の挙動調査

工場の酸素晒前後のパルプスラリー中の無機硫黄分量の測定結果を Fig.3 に示す。酸素晒前には、主に酸化白液由来の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ と主に希釈液(酸素晒後の洗浄濾液)由来の SO_4^{2-} が存在するが、酸素晒後には $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ がほとんどなくなり、酸素晒時に $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の約90%が SO_4^{2-} まで酸化されることがわかった。この結果は、Sankari等やTigerström等の結果^{3),4)}を支持するものである。

3.3 酸素晒におけるチオ硫酸イオンの酸化について

3.3.1 チオ硫酸イオンの影響

前述のように、実機酸素晒では、アルカリ源として添加した酸化白液中のチオ硫酸イオン($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)の大半が酸化されることが確認されたことから、ラボで詳細にその挙動

Fig. 3 Composition change of inorganic sulfur compounds during oxygen bleaching

Fig. 4 Composition change of inorganic sulfur compounds during oxygen bleaching and final pH of oxygen bleaching

Fig. 5 Kappa number and ISO brightness after oxygen bleaching

を調査することとした。なお、今回用いたラボ酸素晒装置では、パルプあたりの酸素添加量が実機の9倍程度とかなり多くなってしまふことから、チオ硫酸イオンの存在量も実機並み (4.9 mmol/L; 硫黄原子換算で 9.8 mmol/L) から実機の9倍量 (51 mmol/L; 硫黄原子換算で 102 mmol/L) まで変えてラボ酸素晒を行うこととした。結果を Fig. 4, 5 に示す。チオ硫酸イオン添加量の増加とともに酸素晒後の pH が低下し、酸素晒後のカップー価も高く

Fig. 6 Composition change of inorganic sulfur compounds during oxygen bleaching

なることがわかる。また、硫黄分の分析結果から、酸素晒においてチオ硫酸イオンが酸化され、硫酸イオンに変わることも確認された。このことから、酸素晒時にチオ硫酸イオンは、酸化されると共にアルカリを浪費し、酸素晒に悪影響を与えていることが明らかとなった。

3.3.2 チオ硫酸イオンの酸化反応に及ぼすパルプの影響

酸素晒時の $S_2O_3^{2-}$ の酸化反応に及ぼすパルプの影響について調査するため、チオ硫酸ナトリウムを実機の 4.5 倍量 (25.2 mmol/L; 硫黄原子換算で 50.4 mmol/L) 添加した上で、パルプの種類、パルプ濃度を変えて酸素晒を行った。その結果を Fig. 6 に示す。パルプがない場合には、既往の知見どおり、酸素晒条件では $S_2O_3^{2-}$ の酸化は全く認められなかったが、パルプが存在する場合には、 $S_2O_3^{2-}$ の酸化が認められた。ただし、パルプ濃度が低い場合や LUKP の代わりに LBKP を酸素晒した場合には $S_2O_3^{2-}$ の酸化が進みにくかったことから、酸素晒での $S_2O_3^{2-}$ の酸化にはパルプ、特にパルプ中のリグニンが強く関与していることが示唆された。

3.4 チオ硫酸イオンの酸化が酸素晒性に与える影響

$S_2O_3^{2-}$ の SO_4^{2-} への酸化は式(1)の半反応式で示される。

酸素が水に還元される場合は式(2)の半反応式で示される。

これから全体の反応としては式(3)が起きているものと考えられる。

酸素晒条件において、 $S_2O_3^{2-}$ の酸化は酸素の存在だけでは起こらないことから、パルプ、特にリグニンが強く関与しており、リグニンが存在すると、この反応が生じやすくなると推測される。

この反応式によれば、酸素晒において1分子のチオ硫酸イオンの酸化によって、2分子の酸素、2分子の水酸基が消費されることになり、実機酸素晒時 (酸素添加率、アルカリ添加率ともに対パルプ約 2%) には酸化白液由来の $S_2O_3^{2-}$ によって、パルプに添加した酸素の約 15%、アルカ

りの約 20% が最大で消費されている可能性があると考えられる。

4. ま と め

- ・酸素晒において $S_2O_3^{2-}$ は安定ではなく, SO_4^{2-} に酸化される。
- ・酸素晒時の $S_2O_3^{2-}$ の酸化にはパルプ・リグニンの存在が必要である。
- ・酸化白液中の $S_2O_3^{2-}$ の酸化によって, 酸素晒時にパルプに添加した酸素の約 15%, アルカリの約 20% が最大で消費されている可能性がある。

References

1) L. L. Robert and G. C. Yeung : (Bengt Goran Hult-

man), US Patent 4053352 ;

- 2) J. L. Colodette, A. S. Campos and J. L. Gomide : Tappi Oxygen Delignification Symposium, 145 (1990)
- 3) M. Sankari, K. Ala-Kaila, O. Dahl and P. Peramaki : Nordic Pulp and Paper Res. J., 19 (2), 264 (2004)
- 4) A. Tigerström and P. Sandström : International Pulp Bleaching Conference, 112 (2005)
- 5) M. M. Hurst : Pulp and Paper Canada, 101 (9), 75 (2000)
- 6) F. Konishi, T. Yokoyama and Y. Matsumoto : Holzfor-schung, 63 (1), 52 (2009)

(受理 : 2011. 8. 22)

JAPAN TAPPI JOURNAL accepts scientific papers written either in Japanese or in English. We, JAPAN TAPPI, translate them into the other of the two languages (Japanese into English and English into Japanese) and print them in addition to the originals under the permission of the authors. We believe that this service of translation will help our subscribers to find and understand the scientific value of the original paper more clearly, and will contribute to the development of science and technology in the paper industry.

- ・ The copy right of the translated version belongs to JAPAN TAPPI.
- ・ If there is any inconsistency between the two versions, the original is always true.
- ・ JAPAN TAPPI is not responsible to any outcomes based on the translated version.