LDSP の過酸化水素漂白*

瀬 尾 章**

Hydrogen Peroxide Bleaching of Dissolving Grade Sulfite Pulp

Akira Senoo

The effects of hydrogen peroxide bleaching on the brightness of dissolving grade sulfite pulp have been studied.

The most desirable result is obtained in pH 11 with magnesium sulfate and sodium silicate as stabilizer at 40°-50°C, after NaOCl bleaching.

If only hydrogen peroxide bleaching is carried out either before or after NaOCl bleaching, the refining degree of pulp has not so remarkable influence on the final brightness.

1. 緒 言

DP 級の比較的純度の高いパルプ（特に人繊用と限らない）を製造する時、その漂白工程で H_2O_2 処理を行なった場合製品白色度に及ぼす影響を検討した。もともと H_2O_2 による繊維物質の漂白の特長は繊維自体に損傷を与えず高い漂白効果が得られることである。ところが DP 級のパルプのように不純物がごくすくないパルプを H_2O_2 で処理すると重合度の低下する傾向があり、これは純度の高いものほど大きい。だから H_2O_2 で漂白する主な目的は 2 つに分けられる。即ちその 1 つは通常の漂白で期待される以上の白色度を得ることで、もう 1 つは H_2O_2 の酸化作用によって均一な DP 分布を得ようとするものである。もちろん、この 2 者は切りはなせない問題であるが本報告では主として第 1 の目的について検討を行なった。

H_2O_2 を用いて白色度を上げる場合その処理条件はこれまでいくらかも発表されている製紙用パルプの例から大体見当がつく。そこでそのような条件がそのまま通用出来るか、 H_2O_2 をなるべく効果的に利用するにはどうすべきか、更に DP 級のパルプは通常漂白によってすでにかなり高い白色度に達しているの、これをなお高めることが出来るか等が問題となる。 H_2O_2 処理を行なったパルプは加熱処理による白色度の低下が少ないといわれている。⁽¹⁾⁽²⁾ これを表わすのに p. c. No. という値もあるが、ここでは加熱処理後の白色度を参考的に掲げるのに止めた。

2. 実 験

2. 1. 実 験 試 料

未晒 LDSP に次の処理を施したパルプ

A 試料：塩素化—アルカリ洗滌—熱アルカリ精製、白色度 68.0, 粘度 6.50.

B 試料：塩素化—アルカリ洗滌—熱アルカリ精製—次亜塩素酸ソーダ漂白、白色度 91.6, 粘度 4.62

塩素化：温度 20°C, 時間 30 min, パルプ濃度 2%, 有効塩素添加量 1.5% (パルプに対して)

アルカリ洗滌：温度 50°C, 時間 1 hr., パルプ濃度 6%, NaOH 添加量 1% (パルプに対して)

熱アルカリ精製：温度 95°C 以上, パルプ濃度 6%, NaOH 消費量 5.0% (パルプに対して) — 実験 3.4 を除く

次亜塩素酸ソーダ漂白：温度 50°C 前後, パルプ濃度 6%, 時間約 6 hrs. (2 段処理を行なう場合 (実験 3.4), 1 段目パルプ濃度 15%, 時間 2 hr.)

2. 2. 薬 品

H_2O_2 : 市販 30% H_2O_2 水

Na_2SiO_3 : SiO_2 含有量 38% のもの

$MgSO_4$: 試薬一級

NaOH : "

2. 3. H_2O_2 処 理

絶乾重量で 50g の試料をパルプ濃度 2% に希釈、諸試薬を添加する。試薬の添加量はパルプ濃度 15% に脱水したとき所定添加量となるだけの量である。所定の pH に合わせてから脱水、パルプ濃度 15% とし（この時の白水中の H_2O_2 を測定）直ちにポリエチレン袋に封入し所定温度にセットした恒温水槽に浸す。所定温度に上昇してから（約 10min）所定時間経過後、袋からとり出し、残 H_2O_2 を測定後洗滌する。洗滌を 2 回くり返した後 SO_2 処理を行なってからシートにするか、次の処理を行なう。

* 原稿受付 35. 7. 28 (35. 5. 19 当協会第 6 回研究発表会講演)

** 山陽パルプ KK

2. 4. 分 析, 測 定

H_2O_2 : KI 及び $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ を使用し $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定して求める。

白色度: 試料及び処理後の試料につき JIS ハンター白色度を測定。更にその試料を 105°C 18 hrs 加熱後再びハンター白色度を測定する。

粘 度: 試料及び処理後の試料につき JIS 銅安粘度を測定する。

その他: 一部の処理後試料について α -セルロース, β -セルロース, 銅価を測定する。

3. 結 果 と 考 察

3. 1. pH の 影 響

H_2O_2 処理を行なう場合, 処理 pH が変るとその影響も異なることは良く知られている。パルプについて研究した例は例えば Rapson の報告⁽³⁾があるが, ここでは処理後パルプの白色度を上げるのに最も適した pH を見出す目的で初期の pH を 2~12 迄変化した時の影響を検討した。試料は A, H_2O_2 添加量 1.0%, 温度 70°C , 時間 4 hrs であって pH 緩衝剤, 安定剤の類は一切用いていない。その結果を第 1 図に示す。pH の変化に伴って H_2O_2 消費量, 処理後パルプ

第 1 図

の粘度は複雑な変化を示すが, 白色度は pH が高くなるにつれ増加しており, とりわけ pH 10 以上が適当であるように思われる。この範囲では H_2O_2 の消費量もかなり高く, 粘度の低下も伴っているから最も有効に白色度を上昇させる最適条件を出さねばならない。

3. 2. pH の 影 響

pH 10~12 の範囲内で初期 pH を更に細かく変化させた場合の結果を第 2, 3 図に示す。試料 A の場合が第

第 2 図

第 3 図

2 図, B の場合第 3 図である。その他の条件は 3.1 と同様である。どちらの試料についても初期 pH 11.0 付近で処理後パルプの白色度は最高になる。 H_2O_2 消費量は pH が高くなるにつれ増加しておりこれと共に粘度が低下している。pH が高くなるに従って H_2O_2 の分解速度が大きくなって, 白色度の向上に効果を及ぼさなくなってしまうのであろう。なお図には示していないが, pH 10~11 では処理前後の pH 変化がかなり大きく, pH を一定に保てば pH 11 以下でもかなり効果がありそうである。

3. 3. 安定剤について

白色度を上げる為に H_2O_2 処理を行なう場合, 無駄な分解を出来るだけ抑える目的で昔から安定剤が使われる⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。例えば MgSO_4 , Na_2SiO_3 , EDTA, 磷酸塩等である。ここでは MgSO_4 と Na_2SiO_3 について検討した。その他のものを用いなかったのは主として実用的な考えからである。試料には A, B, MgSO_4 ,

0, 0.05, 0.10%, Na_2SiO_3 0, 0.5, 1.0, 3.0% (いずれもパルプに対して) であってその他の条件は従前どおりである。その結果を第 4, 5 図に示す。処理後パルプの白色度に及ぼす影響を見ると MgSO_4 を単独で添加してもその効果は全くないが Na_2SiO_3 を少量加えると、わずかの MgSO_4 が効果をあらわして来る。 Na_2SiO_3 単独では約 3% 添加した時ようやく MgSO_4 と併用した場合と同じ程度の効果を示す。この時には更に MgSO_4 を添してももはやこれ以上白色度は上らない。この両図からも判るように安定剤としては MgSO_4 0.05%, Na_2SiO_3 0.5% の併用で十分であろうと思われる。は安定剤としての性質と pH 緩衝剤の性質とを兼ねそ

なえており、 MgSO_4 と Na_2SiO_3 の併用が有効なのは MgSO_4 の安定作用と Na_2SiO_3 の緩衝作用によるものであって、多量に用いれば Na_2SiO_3 単独でも効果を表わすのは自身の両作用に基づくものと考えられる。加熱処理後のパルプについても同じ傾向が見られる。

3. 4. 漂白方法と熱アルカリ消費量について

DP の漂白工程でこのような目的の H_2O_2 処理を行なうとすれば、それは熱アルカリ精製段階以後が適当であろう。その場合でも熱アルカリ精製後 H_2O_2 処理だけでは試料 (A) による結果について見られるように最も良い条件をえらんだとしても白色度 90 以上にはなるまい。とすれば NaOCl 処理と併用すればどうかということになる。これは試料 (B) による結果から判るようかなりの成績を期待出来る⁽⁹⁾。 H_2O_2 処理と NaOCl 処理を行なうにあたってその順序として 2 通りが考えられる。即ち H_2O_2 — NaOCl , NaOCl — H_2O_2 である。この 2 方法と NaOCl — NaOCl 即ち NaOCl 単独の方法とを比較して見た。

更にどのような方法で漂白しても、その前段熱アルカリ精製におけるアルカリ消費量の多少即ち精製度の強弱が最終製品の白色度や加熱処理後の白色度に大きく影響するといわれている。この点についても同時に検討する為、熱アルカリ消費量 2.0, 3.0, 4.0, 5.0% (もとのパルプに対して) の精製を行なった 4 試料を用い、前記 3 方法を比較した。 H_2O_2 処理は MgSO_4 0.05% Na_2SiO_3 0.5% の外いずれも同様である。最終製品粘度がいずれも 4.5 となるようにした。これらの結果を第 6 図に示す。3 方法のうちでは、前段アルカリ消費量の多少に関係なく NaOCl — H_2O_2 法が最も高い白色度を示している。 NaOCl 2 段漂白の場合成績が最も悪いが、特にアルカリ消費量が少ない場合白色度が上らない。これに対し H_2O_2 を使用した場合にはアルカリ消費量と関係のない値を示す。加熱処理後の白色度も同じ傾向を示している。以上の結果から考えて H_2O_2 処理は NaOCl 処理後に行なうことが望ましく、 NaOCl 処理によって出来るだけ白色度を高めたパルプについて H_2O_2 処理を行なえば最も良い結果が得られるものと思われる。そこで以下の実験にはすべて試料 (B) を用いることとした。

尚製品白色度をあげる為に精製度を強化することは必ずしも必要でないことも判った。

3. 5. H_2O_2 添加量について

NaOCl 処理後の試料 (B) を用い、 H_2O_2 の添加量の影響を検討した。添加量は 0.1~1.0% (パルプに対して) である。その他の処理条件は前回と同じである。

第 6 図

第 7 図

その結果が第7図である。添加量の増加につれて消費量も増加しその消費率は一定であることが判る。にも拘らず白色度は大略 0.5 % 迄徐々に増加するが、これ以上添加量が増しても上らない。粘度低下は H_2O_2 添

加量の増加に伴って大きくなり、 H_2O_2 の大部分がこの為に消費されることを示している。

3. 6. 処理温度と処理時間について

前項迄の実験では処理温度 $70^\circ C$ 、時間 4 hrs で行なってきたが、特に深いわけがあったわけではない。この二つの条件は互いに関係が深く、しかも重要な処理条件であるのでまとめて検討したものである。処理温度 50, 60, $70^\circ C$ 、処理時間 1. 2. 4 hrs., H_2O_2 添加量 0.3, 0.5% (パルプに対して) で処理した。試料は (B), その他の条件は従前通りである。ここに得られた結

第 8 図

第 9 図

第 10 図

果を第8, 9, 10図に示す。H₂O₂消費量は時間の経過と共にはじめ急増して後徐々に増加する極めて常識的カーブを描き、温度が高くなると急激に大きくなる。これに反し処理後パルプ白色度は初期ある程度迄急上昇しその後時間の経過と共に幾分向上する。温度が高い場合到達する白色度は却って低い値を示し、消費量の増加にも拘らず低いのは反応初期にセルロースの崩壊に消費される H₂O₂ の多いことを示している。第11, 12図はこれを書き直したものであるが、処理温度をなるべく低くして処理時間を長くするのが得策であることを示している。この場合 H₂O₂ の添加量は0.1~0.3%程度で十分であろう。高温の処理では最高白色度に達した後再び低下するとする説には賛同しにくい。

次に処理温度 40°C, 処理時間 24 hrs., H₂O₂ 添加量 0.1, 0.2, 0.4% (パルプに対して) の処理を行なった場合、処理後パルプの品質を掲げた (第1表)。これによって粘度低下は約 0.2% でとどまり、H₂O₂ 添加量 0.2~0.3% で最高白色度となる。加熱処理後の白色度もかなり高く、その他の特性値にも殆んど変化はない。ほぼ目的を達したようである。ただ実際問題としては 24hrs., といった長時間の処理は不可能であろうから、その場合毎に最も適当な条件をえらぶことになるであろう。

第 11 図

第 12 図

		原試料				
	H ₂ O ₂ 添加量(%)	—	0.1	0.2	0.3	0.4
	" 消費量(%)	—	0.03	0.06	0.07	0.08
処理後パルプ	粘 度	4.62	4.39	4.40	4.41	4.40
	白色度 (%)	91.6	93.5	93.8	94.0	94.0
	白色度(加熱後)	88.2	90.8	90.9	91.0	91.2
	α-セルロース(%)	92.8	92.7	92.7	92.6	92.7
	銅 加	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1

4. 総 括

DP 級パルプの漂白工程に H₂O₂ を用いた時、その処理条件が製品白色度に及ぼす影響を検討した。その結果絶対値は小さいが、確実に白色度を上昇させることが出来、次の点が明らかとなった。

(1) 初期 pH 11, 安定剤 MgSO₄ 0.05%, Na₂SiO₃ 0.5% (パルプに対して) を併用した場合が最も良い結果を示す。

(2) 現行漂白行程の NaOCl 処理の前あるいは後に H₂O₂ 処理を行なうと、そのパルプの精製度に関係なく白色度を高めることが出来る。NaOCl 処理のみでは精製度が低い時には低い白色度を示す。

(3) 特に NaOCl 処理後に H₂O₂ 処理を行なうのが
(848 頁へつづく)

たは同一強度で填料増加により不透明度をかなり高くすることができるのは注目すべきである。填料を含まないパルプの場合には、湿潤強度は乾燥強度の約25%である。この研究の結果は叩解過程の理論を解明する上に意義がある。水和水はプロトンが一部不動になるような形で繊維組織中に存在することが認められる。これによって強度が向上するものと思われる。(図14, 表5)。(阿曾)

○クレ-塗被紙の高速熱風乾燥

M. H. Van der Velde: Tappi 42, 155 A—157 A (1959), No. 11

高速塗被マシンを運転する場合に塗被紙の迅速な乾燥が必要である。このためには次の如き方法がある。すなわち空気温度を上昇する、空気水分含有量を減少する、紙葉と加熱空気の間を密接させることである。これら3つの事項を詳細に検討した。乾燥法を改良した場合、1.紙面に対する塗料の密着性(ピックテスト)、2.インキ吸収性、3.白色度、4.カール(そり)、5.塗料と紙葉の柔軟性に影響するので特に注意しなければいけない。そこで広範囲に機械を変えることが必要である。著者はこれを略図で詳細に説明している。(図5)。(阿曾)

LDSP の過酸化水素漂白

(830頁より)

最も良い。

(4) 温度はなるべく低く(40~50°C)長時間処理するのが良いようである。

(5) 製品の加熱処理後(105°C, 18hrs.)の白色度も同じ傾向を示す。

2) Raaka, C.: Tappi 40 (1957) 201

3) Rapson, H. W.: Tappi 39 (1956) 284

4) Lindahl, E.: Svensk Papperstidn. 62 (1959) 308

5) Sihtola, H.: Paperi ja Puu 39, No. 10 (1957),

6) Sihtola, H.: Paperi ja Puu 39, No. 11 (1957)

文 献

1) Rapson, H. W.: P.P.M.C. 58, No. 8, 151 (1957)

クラフト紙の強度

(825頁より)

(2) (1)からクラフト紙マシン方向はもろいが、疲労に対する抗抵性はきわめて高いと推論出来る。

(3) 衝撃回数増大と共に、直線的に大きく低下する強度は、タフネス(破断仕事量)と伸びであり、抗張力は変化がない。又引裂強度はわずかに減少する。

(4) 特に紙の衝撃による破断時のタフネスを、衝撃回数—タフネスの関係曲線から外挿して求めると、どの紙も1 kg-cm/27cm²となる。

(5) これらの事からタフネス、伸びが繰返し衝撃試験、あるいは破袋試験と相関が高いといえるが、処女紙のタフネス、伸びだけでは不十分で、これらの衝撃による低下率を考慮せねばならない。又低下率を考慮するためには、紙のレオロジー的性質の測定が不

可欠なものとなる。

なお、高伸度紙の諸特性についても他に2, 3の調査を行っており、かなり興味深い結果を得ているので、次の機会に発表して行きたいと思っている。

第1, 2報の発表を許可された土棚工場長、ならびに終始研究を指導された坂田汎愛研究課長に対し、ここに感謝の意を表します。

文 献

1) 日本材料試験協会編: 材料試験便覧

2) O. Andersson and C.-B. Ihrman, “動的荷重下の袋紙の挙動—(第2報)破壊に到らない機械的とり扱いに対する感応”: Svensk Papperstidning 62 (1959): 21, 790