未晒亜硫酸パルプの過酢酸漂白について

山形大学農学部 谷 口 栄 一

Peracetic acid Bleaching of Unbleached Sulfite Pulp

Eiichi Taniguchi

Faculty of Agriculture, Yamagata University

This work was initiated in order to investigate peracetic acid (PA) bleaching different from NaClO_2 , H_2O_2 and hypochlorite bleaching.

Active groups content, copper number, viscosity and hemicellulose content in various bleached pulps were measured.

Under same bleaching condition, PA bleaching showed higher viscosity of pulp than hypochlorite bleaching but it showed lower viscosity of pulp than H_2O_2 and NaClO_2 bleaching. It seemed that PA bleached pulps showed the lowest brightness among these bleached pulps, but hemicellulose content in PA bleached pulps showed high value.

At initial stage of PA bleaching CO group content in pulps increased, but it decreased with the progress of bleaching.

By means of mixing NaClO_2 with PA brightness was improved and showed higher viscosity than PA bleaching. At 80°C and 90°C PA bleaching proceeded speedily and made perfect in a few minutes, although it took about 2 or 3 hours at 60°C .

1. 緒 言

過酢酸 (PA と略記) 漂白について、主として活性基の挙動に関する研究⁽¹⁾⁽²⁾を行ない、ヘミセルローズ抽出処理による CO 基量の減少など、色戻りに関する基礎的知見を得た。

今回、さらに U・SP について塩素化、NaOH 抽出 PA 漂白、 NaClO_2 漂白、PA と NaClO_2 混合漂白、 H_2O_2 漂白、Hypochlorite (漂白粉) 漂白について、1 段あるいは 3 段漂白を行ない、漂白パルプの活性基、銅価、粘度、ヘミセルローズ含有量を求め、PA 漂白と他の漂白剤を比較検討した。特に、PA 漂白については濃度の影響、処理温度の影響、PA 消費率についても検討し、PA 漂白の知見を得んとしたものである。

2. 材料ならびに実験方法

工場製品アカマツ U・SP を使用した。

漂白に際しては、風乾 U・SP 11.8 g (無水物 10 g) を用い、塩素化は塩素添加量 2% (対パルプ)、処理温度 $13\sim 15^\circ\text{C}$ 、処理時間 30 分である。塩素化後、直ちに水洗、アセトン洗浄し、 60°C で乾燥した。この洗浄乾燥の操作は以下の各種の漂白パルプについても同様に行なったものである。またパルプ濃度は全て 3

%である。

第 2 段の NaOH 処理は、NaOH を 2% (対パルプ) 添加し、 60°C 、60 分処理した。

第 3 段の各種漂白剤処理は、PA、 $\text{PA}\cdot\text{NaClO}_2$ 、 NaClO_2 、 H_2O_2 、Hypochlorite (有効塩素) を 4% (対パルプ) 添加したものである。 $\text{PA}\cdot\text{NaClO}_2$ はそれぞれ単独に 2% ずつ添加し、その和が 4% となるようにしたものである。

また、これら各種漂白剤の 10% (対パルプ) 添加による 1 段処理を行ない、 60°C において、60 分、120 分、180 分漂白処理して試料とした。

これらの漂白条件を一括すれば第 1 表のごとくである。本表の漂白条件の pH、温度は、たとえば、No. 2 の 2% Cl^- 2% NaOH では、NaOH 処理時の pH および温度を示すもので第 1 段の塩素化の pH、温度は No. 1 と同じである。以下これにならって、最終処理段時の pH、温度を表示するものである。

また、以上各種漂白パルプのアルカリ精製を行なった。これは 10% NaOH (対パルプ) を添加しパルプ濃度 3%、 60°C 、60 分である。pH は初期 13.2、終期 12.2 であった。

さらに、pH 漂白については、20~576% (対パルプ) 添加についても行なった。処理温度は、 60°C で

Table 1 Bleaching conditions of U·SP

No.	Bleaching process	Pulp consistency (%)	Temp. (°C)	Time (min)	pH	
					initial	final
1	2% Cl	3	13~15	30	2.6	2.5
2	2% 2% Cl-NaOH	3	60	60	11.3	10.9
3	2% 2% 4% Cl-NaOH-PA	3	60	60	3.5	3.7
4	2% 2% { 2% PA Cl-NaOH- 2% NaClO ₂	3	60	60	3.9	3.4
5	2% 2% 4% Cl-NaOH-NaClO ₂	3	60	60	3.5	3.8
6	2% 2% 4% Cl-NaOH-H ₂ O ₂	3	60	60	10.8	10.4
7	2% 2% 4% Cl-NaOH-Hypochlorite	3	60	60	10.5	10.3
8	10% PA {	3	60	60	3.2	3.1
9		3	60	120	3.4	3.2
10		3	60	180	4.4	4.0
11	5% 5% PA+NaClO ₂ {	3	60	60	3.5	3.5
12		3	60	120	4.1	4.1
13		3	60	180	4.3	3.9
14	10% H ₂ O ₂ {	3	60	60	10.3	9.2
15		3	60	120	10.2	9.7
16		3	60	180	10.3	9.8
17	10% Hypochlorite {	3	60	60	11.6	6.4
18		3	60	120	10.8	6.3
19		3	60	180	10.5	6.5
20	20% PA {	3	60	60	3.1	3.1
21		3	60	120	3.5	3.4
22		3	60	180	3.3	3.4
23	30% PA {	3	60	60	3.0	3.0
24		3	60	120	3.4	3.4
25		3	60	180	3.4	3.2
26	50% PA {	3	60	60	2.8	2.7
27		3	60	120	3.4	3.2
28		3	60	180	3.2	3.1
29	70% PA {	3	60	60	2.8	2.7
30		3	60	120	3.5	3.0
31		3	60	180	3.3	3.0
32	100% PA {	3	60	60	2.6	2.6
33		3	60	120	3.0	3.0
34		3	60	180	3.0	2.9

あるが、80°C、90°C についても実験した。

以上、各種の試料パルプについて前報⁽¹⁾⁽²⁾と同様に CO 基量⁽³⁾、COOH 基量⁽⁴⁾、銅価⁽⁵⁾、粘度（銅安法）を測定した。ヘミセルローズ⁽⁶⁾は、18% NaOH 溶解分をヘミセルローズとして算出したものである。

3. 実験結果ならびに考察

第1図より、U·SP は塩素化により CO 基量が著しく増加する特徴を示している。次に NaOH 抽出処理によるクロールリグニン溶出となり CO 基量の減少が

顕著である。したがって塩素化により増加した CO 基量は、クロールリグニンに関連するもので、塩素化により新生したものと考えられる。

次に、3段処理で CO 基量の消長は漂白剤の種類により異なることを示し、PA漂白パルプ PA・NaClO₂漂白パルプは NaOH 抽出段階のパルプと比較して、CO 基量が増加し、NaClO₂漂白パルプは大差がなく、H₂O₂ および Hypochlorite 漂白パルプでは低下している。このような CO 基量の消長は、漂白処理時の低い酸性側で、CO 基量を増加し、これに反し PH

Fig. 1 Changes of carbonyl group at various stages of bleaching

U Unbleached
C Chlorinated
E NaOH extracted
B Bleached
PA Peracetic acid

Fig. 2 Changes of carboxyl group at various stages of bleaching

U Unbleached
C Chlorinated
E NaOH extracted
B Bleached

アルカリ性で低下することを示すものとみられる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

第2図より、COOH基量は塩素化、NaOH抽出処理で漸減を示しているが、これらの処理は緩やかな作用であることによると考えられる。

3段階処理で各種漂白剤による影響は、PA漂白パルプが2段階よりわずかに増加し、その他の漂白パルプでは減少している。

第4段階の10% NaOH抽出処理による各種漂白パル

プのCO基量についてはHypochlorite漂白パルプ、H₂O₂漂白パルプが3段階処理時より増加しCOOH基ではHypochlorite漂白パルプが増加しているが、概して10% NaOH抽出処理は、これらの活性基を低下するものと考えられた。(第1図、第2図参照)

第2表より、粘度はNaClO₂、H₂O₂漂白パルプが高く、Hypochlorite漂白パルプが最も低い。PA・NaClO₂混合漂白パルプは、PA漂白パルプより高く、

Table 2 Copper number, viscosity and hemicellulose in various bleached pulps and 10% NaOH extracted pulps

Bleaching process	Bleached pulp			After 10% NaOH extracted	
	Copper number	Viscosity	Hemicellulose	Viscosity	Hemicellulose %
U·SP	0.98	—	—	—	—
2 %Cl	1.70	—	13.57	—	10.91
2 %Cl-NaOH	1.27	—	11.36	—	10.48
2 %Cl-NaOH- 4 %PA	1.48	4.00	14.00	3.35	12.52
2 %Cl-NaOH- { 2 %PA 2 %NaClO ₂	1.12	4.80	13.60	4.60	12.50
2 %Cl-NaOH- 4 %NaClO ₂	1.27	5.64	12.34	5.40	11.15
2 %Cl-NaOH- 4 %H ₂ O ₂	1.20	5.69	11.84	5.36	10.52
2 %Cl-NaOH- 4 %Ca(OCl)Cl	1.41	3.44	11.58	3.40	10.20

NaClO_2 、漂白パルプより低く、PA と NaClO_2 それぞれ単独の漂白パルプの中間の粘度値を示している。

銅価は1.1~1.5の範囲で、漂白剤の種類による相違は少ないが、PA漂白パルプ、Hypochlorite 漂白パルプが、その他の漂白パルプより高い。

ところで、後述の実験においてもみられたが、同一条件において、PA漂白パルプは他の漂白パルプよりも白色度がおとっていることが観察された。このようにPA法が白色度がおとっていることは島田氏等⁽⁹⁾の結果にもみられる。しかし、 NaClO_2 をPAに混合して漂白することにより白色度の向上すること、また粘度もPA単独より高くなり、PA・ NaClO_2 混合漂白が有利であることがみられた。なお、 NaClO_2 処理では活性化のため酸性にする必要があるが、PAと NaClO_2 の混合では、新たに酸添加の必要はない。

ヘミセルローズ含有量はPA漂白パルプが大で、これについてPA・ NaClO_2 混合漂白パルプであった。これは、PA漂白はヘミセルローズ保持が大である河野氏等の結果⁽¹⁰⁾と一致するものである。またPAパルプのCO基量の多い原因も、このヘミセルローズが一因とみられる。10% NaOH抽出処理は、ヘミセルローズ含有量を低下し、また前述のように概して活性基を低下することからパルプ精製の一助とみられた。

第3図より、10%漂白剤(対パルプ)による1段漂白において、CO基量は漂白剤の種類により異なり、

Fig. 3 Changes of carbonyl group in various pulps by reaction times

PA漂白パルプが最も多く、U・SPより増加し、ついで、PA・ NaClO_2 混合漂白パルプで、 NaClO_2 漂白パルプはU・SPと大差なく、Hypochlorite漂白パルプ、

Table 3 Carboxyl, group viscosity and hemicellulose in various bleached pulps and 10% NaOH extracted pulps

Chemical addition (% to dry pulp)	Time (hr)	Bleached Pulp			After 10% NaOH extracted Hemicellulose(%)
		COOH mM /100g pulp	Viscosity	Hemicellulose(%)	
10%PA	1	6.53	4.44	14.66	13.00
	2	5.32	4.12	15.84	13.13
	3	4.97	4.16	16.00	11.82
5 %PA+ 5 %NaClO ₂	1	5.04	6.90	12.96	10.99
	2	2.73	7.30	12.67	11.66
	3	2.70	6.90	13.00	11.66
10%NaClO ₂	1	5.37	7.90	12.92	11.70
	2	4.71	6.57	12.59	11.42
	3	2.54	7.90	12.63	10.48
10%H ₂ O ₂	1	4.71	6.50	12.42	10.64
	2	4.21	6.50	11.73	10.56
	3	4.58	6.35	12.42	10.25
10%Ca (OCl)Cl	1	2.73	3.39	14.04	11.66
	2	2.47	3.20	14.62	11.66
	3	5.37	3.15	14.33	12.13

H_2O_2 漂白パルプは U・SP より減少している。しかし同一漂白剤による漂白パルプにおいては 1～3 時間の漂白処理時間の経過による変化は比較的小ない。これらの CO 基量の増減は 3 段処理時 (第 1 図参照) の漂白剤の影響と同一であった。

第 3 表より, P A 漂白パルプの粘度は Hypochlorite 漂白パルプより高いが, その他の漂白パルプより低いことを示す。ヘミセルローズ含有量は P A 漂白パルプが多いこと, $\text{PA} \cdot \text{NaClO}_2$ 混合漂白パルプは P A 漂白パルプより粘度が高く, 白色度も向上していることも前述と同様であった。COOH 基量は Hypochlorite 漂白パルプが 3 時間処理により増加しているが, 粘度が他の漂白パルプより低いことからセルロースの崩壊による増加とみられる。 $\text{PA} \cdot \text{NaClO}_2$ 混合漂白パルプ, NaClO_2 漂白パルプは処理時間の経過により COOH 基量が低下しているが, これらのパルプは粘度も高く, セルロースの崩壊はみられないから, 処理時間の経過による低分子物質除去の精製作用による COOH 基の低下と考えられる。10% NaOH 抽出処理後は, P A 漂白パルプのヘミセルローズ含有量も他の漂白パルプと近似となり, ヘミセルローズの抽出作用がみとめられる。

第 4 図より, 10～100% P A 漂白パルプの CO 基量の消長は, いずれの P A 漂白パルプも 1 時間処理によ

Fig. 4 Changes of carbonyl group in various PA bleaching pulps by reaction times

Table 4 Carboxyl group, copper number, viscosity and hemicellulose in various PA bleaching pulps

Chemical addition (% to dry pulp)	Time (hr)	COOH mM /100g pulp	Copper number	Viscosity	Hemicellulose %
10PA	1	6.53	2.56	4.44	14.66
	2	5.32	2.59	4.22	15.84
	3	4.97	2.61	4.15	16.00
20PA	1	6.67	2.32	4.78	14.46
	2	5.39	2.30	4.36	15.44
	3	4.58	2.35	4.10	15.25
30PA	1	5.18	2.33	4.61	15.25
	2	4.60	2.11	4.77	14.46
	3	4.46	2.10	4.49	14.82
50PA	1	4.85	2.08	4.44	15.72
	2	4.54	1.98	4.93	14.78
	3	4.40	1.77	4.75	15.08
70PA	1	5.47	2.30	4.53	15.47
	2	4.61	2.11	4.67	14.40
	3	4.44	2.11	4.69	15.08
100PA	1	5.72	2.32	4.90	14.82
	2	4.54	1.88	4.88	14.35
	3	4.51	1.77	4.93	14.01

り、U・SP より著しい増加がみられる。2時間処理において、10% P A漂白パルプは1時間処理時と大差がないが、20%以上のP A漂白パルプでは著しく減少している。3時間処理における減少は緩慢である。

これらの結果から、P A漂白は初期の脱リグニン作用により CO 基量を増加するが、処理時間の経過による脱リグニンの進行とともに、CO 基を減少し、白

色度も向上するものとみられる。

第4表より COOH 基量はP Aの濃度に拘らず近似で、むしろ処理時間の経過による低下の傾向がみられる。銅価も大差はないが、高濃度のP A漂白パルプの方が銅価が低く、処理時間の影響は3時間処理の方が1時間処理よりも銅価が低い傾向もうかがわれる。ヘミセルローズ含有量は14~15%でP A以外の漂白パ

Table 5 Carboxyl group, copper number, viscosity and hemicellulose in PA bleaching pulp at 60°C, 80°C and 90°C

Chemical addition (% to dry pulp)	Times (min)	Temp. (°C)	COOH mM/100g pulp	Copper number	Viscosity	Hemicellulose (%)
576% PA	60	60	4.07	1.57	4.77	13.47
	120	60	3.48	1.84	3.90	14.13
	180	60	2.02	1.98	3.74	14.33
	15	80	3.25	1.98	4.02	14.05
	60	80	4.42	2.39	3.00	16.72
	4	90	3.30	2.05	3.61	14.37
	60	90	4.8	2.80	2.50	18.66

ルプより多いこと（第2表参照）ならびにP A濃度にかかわらずヘミセルローズ保持力が大であることがわかる。

また、これら10~100% P A漂白パルプの中で3時間処理の100% P A漂白パルプが、もっとも白色度が向上していることが観察された。

第5表より576% P A %漂白の1時間、2時間処理では、パルプは、なお淡黄色を残存しているが、3時間処理では白色に完全に漂白された。しかし80°C、

90°C ではそれぞれ15分および4分で白色となり、1時間処理では粘度低下、COOH 基量、銅価の増加がみられた。ヘミセルローズ含有量は、80°C、90°C、1時間処理が著しく多いが、パルプの崩壊によりNaOH溶解部分が増加したことを示すものである。

以上のように、処理温度60°CではP Aの高濃度の場合においても、処理時間の延長にかかわらずパルプを崩壊することは比較的少なく処理時間の経過により徐々に白色度を向上する。また処理温度の上昇により

Table 6 PA consumption under various bleaching conditions

Chemical addition (% to dry pulp)	pH	Temp. (°C)	Time (min.)	Consumption %
10 PA	3.0~3.1	60	60~180	33~55
20 PA	3.0~3.4	60	60~180	26~35
30 PA	3.0~3.4	60	60~180	17~24
50 PA	2.7~3.1	60	60~180	11~16
70 PA	2.7~3.0	60	60~180	11~22
100 PA	2.6~ 3	60	60~180	13~16
576 PA	1.8~2.2	60	60~180	7~26
		80	15	24
		80	60	40
		90	4	24
		90	60	55

反応速度は迅速となりすみやかに漂白するとともに、処理時間の延長はパルプを崩壊さすものである。

第6表より、P A漂白処理時のP Aの消費を検討すると、攪拌、カバー用の時計皿の開閉などの実験操作中のP Aの蒸散により定量的に求めることは困難のよ

うであったが、P A添加量の多い方がP A消費は多いが、添加量に対する消費量の比すなわち消費率%は少ない。これがP Aの高濃度にかかわらずパルプの崩壊が少ない一原因とみられる。しかし処理温度の上昇により消費率の増加がみられパルプの崩壊も顕著となる

ものと考察された。

総 括

U・SP 漂白における活性基の消長を追究し、塩素化で著しく CO 基量を増加するが NaOH 抽出により低下すること、また PA 漂白、 NaClO_2 漂白は CO 基量を増加するが、 H_2O_2 漂白、Hypochlorite 漂白では CO 基量を減少する。また PA 漂白は漂白初期に CO 基量を増加するが、処理時間の経過により減少することが判明した。

60°C における同一濃度の漂白剤において、PA 漂白パルプは Hypochlorite 漂白パルプよりは、パルプ粘度は高いが、 NaClO_2 漂白パルプ、 H_2O_2 漂白パルプよりは低い。

白色度は PA 漂白がこれらの漂白剤の中では低く、また漂白所要時間も長い。しかし PA に NaClO_2 を混合した場合は、単独の場合より粘度、白色度が向上し有利と考えられた。PA の添加量が著しく増加した場合でも、パルプの崩壊は少なく、ヘミセルローズの保持も大である。PA 漂白における PA の消費量は PA 添加量の増加の割合に比較すれば少ない。処理温度

80°C、90°C では反応速度が迅速になり、数分間で漂白が完了し、処理時間の延長によりパルプの酸化崩壊があらわれる。

本実験に協力された蓮池伊保子嬢に謝意を表わす。

引 用 文 献

- (1) 谷口栄一 紙パ技協誌 19 283 (1965)
- (2) 同 上 同 上 20 140 (1966)
- (3) 杉松昭人、竹原繁雄 同 上 14 516 (1960)
- (4) 祖父江寛、大久保正道、神南晴一
工化誌 57 247 (1954)
- (5) 訳文委員会 Tappi Standard 第 1 部パルプ試験法 314 (1958)
- (6) 同 上 同 上 増 78 (1958)
- (7) 朝倉書店 大有機化学 19 34 (1960)
- (8) Sven A. Rydholm Pulping Processes 964 (1965)
- (9) 島田五佐生、河野通能、近藤民雄
紙パ技協誌 12 151 (1967)
- (10) 河野通能、近藤民雄
紙パ技協誌 19 347 (1965)
(原稿受付昭 42.6.5)

新発売

英国ICI社製

非金属スライムコントロール剤

フロックセル PM

セーフサイド
セルペクト S
セルペクト W

製紙用毛布洗滌剤

ランポール PW-C

◎好評のランポール PW を更に効力アップ、低起泡性

製紙用消泡剤

バブール 110

◎低コストですばらしい効果

大和化学工業株式会社 東京工場

東京都江戸川区中央 4 丁目 17 番 28 号 TEL (653) 1171~3