酸素・アルカリ漂白について

帝国酸素株式会社企画室付部長 堀 田 正 道

Alkali-Oxygen Bleaching

Teikoku Sanso K. K. Planning Dept. Masamichi Hotta

In the last few years, alkali-oxygen bleaching was spot-lighted by its possibility to reduce effluent pollutions and many studies were conducted on it.

It is a fact that possibility of bleaching pulp by alkali-oxygen was known many years ago, but it is only after the discovery by Professor Robert, in France, of the protective action of magnesium compounds against degradation and reduction of viscosity of pulp, that alkali-oxygen bleaching is in realization at industrial scale.

Professor Robert conducted some interesting tests by using cotton linter (Table 1, and 2). From these experiments, conclusions are;

- 1) More higher is the caustic soda concentration, more higher is the temperature and more longer is the retention time, more lower is the $\overline{DPm}$. At contrary, oxygen pressure seems to be of small effect.
- 2) Presence of magnesium compounds prevent the lowering of $\overline{DPm}$. Effect of magnesium compounds acting as a protector is evident.
- 3) Presence of Fe (and also other heavy metals such as Co, Mn, etc.) precipitates the lowering of $\overline{DPm}$.

In alkaline medium above pH=11 the $MgCO_3$ (same for MgO) will transform to $Mg(OH)_2$ which is insoluble but in spite of this insolubility magnesium protector removes heavy metals from the solution (Table 3).

Professor Robert says that $Mg(OH)_2$ probably removes heavy metals by absorption. This absorption theory is a hypothesis now under studies in Grenoble (France) and in 1973 new publications on this subject will be made.

On the basis of the discovery of magnesium protector, L'Air Liquide (France) cooperating with SAPPI (South Africa) started up the first commercial scale alkali-oxygen bleaching unit designed and constructed by Kamyr (Sweden) at Enstra Mill of SAPPI in May, 1970.

The second one with a capacity of 275 t/day started its operation at Grävön Mill of Billeruds (Sweden) in September, 1972 and is running with success. The third one under construction at Cellulose d'Aquitaine (France) for 480 t/day will start its operation in May or June, 1973 with a capacity of 400 t/day.

For the development of this process, L'Air Liquide built-up near Paris a Pulp and Paper Research Laboratory and is now making tests with samples from all over the world. In the past year, this laboratory made tests with samples produced by major Japanese paper manufacturers. Among them we picked up two typical examples; The first example, Testing No. 210 made with hardwood UKP from Japanese manufacturer A, was bleached by A-O stages in L'Air Liquide Laboratory, this semi-bleached pulp was further bleached in the laboratory of manufacturer A by DED and HDED stages and compared with CEDED and CEHDED bleaching of same UKP. Table 4 to Table 9 show the results of this series of tests.

The second example, Testing No. 112 made with hardwood UKP from Japanese manufacturer B, was completely tested in L'Air Liquide Laboratory. Table 10 to Table 13 show the results of this series of tests.

All the tests at L'Air Liquide Laboratory were conducted by Messrs. P. REROLLE and B. WEINZAEPFEL.

1. 序 文

近年、酸素とアルカリによる漂白が、排水汚染の減少に役立つ方法として注目され、多くの研究がなされるようになり、また外国においては、すでに酸素アルカリ漂白を企業化して、工業規模の運転に成功していることから、わが国においても、酸素アルカリ漂白は目新しいものではなくてきている^{1), 2)}。そこでわが国の工場で生産されたクラフトパルプについて、酸素アルカリ段を含む漂白工程と、従来の塩素段を含む漂白工程との比較を参考までに示したい。

2. 保護剤の使用

パルプの酸素アルカリ漂白は、比較的古くからその可能性が知られていたが、実際の工業規模でクラフトパルプの漂白が成功したのは、フランスのロベール教授が、1963年に、酸素アルカリ漂白で一番問題になっていたパルプの粘度低下をおさえる保護剤として、マグネシウム化合物が有効であることを発見してからである。この保護剤の作用については議論が多く、現在でもその作用の機構は完全に解明されていない。しかしマグネシウム化合物が、上述のような保護作用を発揮することは確実で、その発見者ロベール教授が行った実験の結果を、第1表および第2表に示す³⁾。

第1表の実験は、オートクレープに12.5gのコットンリンターと250ccの苛性ソーダ溶液を入れ、攪拌しながら酸素を封入して加熱したもので、苛性ソーダ濃度、反応温度保持時間、封入圧力、保護剤の有無等の条件を変えて行われた。反応温度は90°Cで、この温度に達するまでの時間は18分である。この実験の原料コットンリンターの重合度(DPm)は1,050である。

第2表の実験は、オートクレープに10gのコットンリンターと150ccの苛性ソーダ溶液とを入れ、20°Cにおいて7 bar (1.013 bar = 1 atm) の酸素を封入して行われたもので、この実験では反応温度、保持時間、保護剤の有無、鉄(Fe₂(SO₄)₃)の有無等の条件を変えて行われた。この実験の原料コットンリンターの重合度は960で、1/10Nの苛性ソーダ溶液で室素封入した場合、120°Cで1時間保持した後では重合度は、730に低下した。

これらの実験から、

1) 苛性ソーダ濃度が高いほど、温度が高いほど、また時間が長いほどセルロースの重合度の低下は大きく、それに反して酸素分圧の影響はきわめて少い。

2) マグネシウム化合物の添加によって、セルロースの重合度低下はおさえられる。すなわち、マグネシウム化合物の保護剤としての作用は明らかである。

Table 1

Concentration of NaOH soln.	N/40	0.65N/10	0.65N/10	1.6N/10	1.6N/10	0.65N/10	0.65N/10	0.6N/10	0.6N/10
Oxygen pressure at 20°C (bar)	5	5	5	5	5	5	5	10	20
Retention time (min.)	80	80	80	80	80	20	50	80	80
MgCO ₃ /linter(%)	0	0	1	0	1	0	0	0	0
DPm	970	770	1030	610	1010	960	820	800	785

Table 2

Concentration of NaOH soln.	N/10	N/10	N/10	N/10	N/10	N/10	N/10	N/10	2N/100	2N/100
Reaction temperature (°C)	120	120	120	120	120	120	100	100	120	120
Retention time (min.)	60	60	60	60	10	10	60	60	60	60
MgCO ₃ /linter(%)	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1
Fe ₂ (SO ₄) ₃ /linter(%)	0	0	0.1	0.1	0	0	0	0	0	0
DP m	380	535	220	545	430	880	735	855	840	880

3) 鉄のような金属化合物の存在により、セルロースの重合度低下は非常に促進され、この現象は、鉄の他にコバルト、マンガン等でも同様であることが確められ、これらの重金属は、酸素アルカリ処理の際、セルロースの分解を促進する触媒作用をすることがわかった。

この結果から、セルロースの酸素アルカリ漂白の際に、鉄、コバルト、マンガン等の触媒が除去されれば、セルロースの分解はあまり進まないことがわかる。

これらの実験で使用されている保護剤はマグネシウムの無機塩 (MgCO_3 が使われたが MgO でも全く同様である) であるが、これがどうして保護作用を発揮するかについて、ロベール教授は独自の研究から、水酸化マグネシウムによる重金属イオンの吸着説を提唱している。すなわち酸素アルカリ漂白が行われる温度、圧力の条件下では、マグネシウム無機塩は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を生成し、 $\text{pH}=11$ 以上のアルカリ溶液中では不溶性である。したがって、マグネシウムが溶液中で有機化合物でもつくらぬ限り、パルプに加えた MgCO_3 (MgO でも同様) は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を生成し、これが沈殿する。パルプの酸素アルカリ処理の際、リグニンの分解で生ずる有機酸とマグネシウムとが反応することも考えられるが、ロベール教授の測定では量的にあま

Table 3

MgCO_3 (g/l)	0	1	5	10	50
Fe(mg/l)	50	13	7.5	5.3	4.1

りにも微少であり、したがって、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ による鉄等の重金属イオンの吸着によって、はじめて上述の保護作用が説明できると言っており、この考え方の根拠として $\text{Mg}(\text{OH})_2$ はカルシウムイオンをよく吸着する事実をあげている。このマグネシウム保護剤がどの程度重金属を吸着除去するかをテストした結果を第3表に示す。

この表にある 1 g/l の MgCO_3 は、通常のパルプの酸素アルカリ漂白に際して添加する量に相当するが、これにより鉄分の 74% が除去されることがわかる。したがって、鉄や重金属類の含有率の低いパルプは、直接酸素漂白できるし、含有率の高いパルプは、 pH 2~3 程度の酸処理により鉄や重金属を洗い除いてから酸素アルカリ漂白ができるわけである。

なおこのロベール教授の理論はまだ仮説として提唱されたにすぎず、現在もグルノーブル大学において研究が続けられており、1973 年にはさらにこの問題に対する研究発表が行われるとのことである。

Table 4

Sample		210-013	210-017	210-016
U K P	Item			
	Kappa No	15.0		
	Brightness	29.3 (Elrepho)		
	Polymerization degree	1020		
	pH at A stage	2.40	2.50	2.50
	MgO (%)	0.4	0.4	0.4
	Pulp consistency (%)	4.15	8.0	8.0
	NaOH (%)	4	3	3
	Reaction temperature (°C)	130	130	140
	Reaction time (min.)	45	30	30
	Oxygen pressure (bar)	12	12	12
	Exit pH	9.6	9.5	9.55
	Yield (%)	96	—	—
	Polymerization degree	880	850	845
	Kappa No	5.90	5.11	4.84
	Brightness (Elr.)	55.2	59.5	61.9
	Brightness (Hunter)	56.8	60.8	62.7
	Ash*	1.02	1.03	1.04
	CED. Vis.*	9.03	8.65	8.55
* Analysis made by Manufacturer A.				

3. クラフトパルプの酸素アルカリ漂白テスト

上述のマグネシウム保護剤の発見に基づいて、フランスのレール・リキード社はスウェーデンのカミヤ社の設計により企業化を進め、南アフリカのサビ社の協力を得て、同社のエンストラ工場に最初の商業規模の酸素アルカリ漂白設備を稼動させたのが1970年5月であった。この設備は現在、160 t/day の漂白を行っている。また、スウェーデンのビレリュード社のグルーベン工場では、275 t/day の能力の酸素漂白段が1972年9月から稼動開始した。当初は OCEHDED の全漂白工程であるが、順次 CEH 段の添加量を減少し、将来は CE 段を完全に不要とするのが目標である。

さらにフランスのセルロース・アキテヌ社では現在、能力 480 t/day の酸素漂白段が建設されており、1973年5～6月頃から 400 t/day の能力で稼動する予定である。上記グルーベン工場の材種は N 材であり、アキテヌ社では L 材である。

レール・リキード社ではパリに紙パルプ研究所を設け、この酸素アルカリ漂白プロセスの研究を続けており、過去1年余りの間に日本の大手の製紙会社から、実際に生産されているパルプのサンプルを多数受取っ

て漂白テストを行ってきた。

これらの漂白テストの中から、代表的なものを2例選んでその結果をここに示す。

3-1) テスト No. 210

この整理番号のテストは、日本の A 社生産の UKP をレール・リキード社において A-O 段漂白し、それを A 社においてさらに DED および HDED 段漂白し、同種 UKP を CEDED および CEHDED 漂白したものと比較検討したものである。

A-O 段の漂白を行っているのは、酸による前処理をした方が酸素段後の白色度や粘度が明らかに高くなったためで、パルプによっては A 段の効果がほとんどないものもあり、後記する第2例の B 社の場合には A 段はない。

3-1-1) A-O 段漂白パルプ

A-O 段漂白の条件と結果を第4表に示す。

3-1-2) A-O 段以後のテスト

レール・リキード社から返送された A-O 段漂白パルプについて、A 社ではつぎの比較研究を行った。

イ) A-O 段漂白パルプの紙質試験: UKP と CEH 段後のパルプの比較結果を第5表に示す。

ロ) A-O 段漂白パルプを使用した全漂白工程と従来の全漂白工程との比較: 従来の漂白工程の条件は第

Table 5

Item \ Sample	UKP	CEH	210-013	210-017	210-016	UKP	CEH	210-013	210-017	210-016
Freeness °SR	33.0	32.3	33.0	33.0	32.3	50	50	52	52	52
Basci weight (g/m ²)	60.6	60.2	60.1	60.3	59.0	60.8	59.2	61.8	60.9	64.4
Density (g/cm ³)	0.66	0.69	0.68	0.68	0.67	0.80	0.81	0.82	0.82	0.82
Burst factor	5.61	5.60	5.72	5.49	5.41	6.41	5.74	6.15	5.96	5.75
Tear factor	103.5	92.5	100.0	95.0	98.5	92	84	95	94	93
Breaking length (km)	7.60	7.55	7.34	7.13	6.70	8.09	7.08	7.24	7.37	7.13
Folding endurance	428	219	342	259	190	1390	1420	2170	1620	1300

Table 6

Bleaching stage	Chemical consumption (%)	Reaction time (min.)	Reaction temperature (°C)	Pulp consistency (%)
C (Cl ₂)	3.29	60	room temperature	3.5
E (NaOH)	2.0	60	60	10
H (Ca-Hypo) (as Cl ₂)	0.8	120	35	10
D ₁ (ClO ₂)	0.5 -1.0	180	70	10
E (NaOH)	0.2	90	50	10
D ₂ (ClO ₂)	0.15-0.2	180	70	10

Table 7

Bleaching stage	AOD ₁ ED ₂	AOHD ₁ ED ₂
H (Ca-Hypo) (as Cl ₂)	—	0.8-1.0
D ₁ (ClO ₂)	0.6-0.9	0.5-0.6
E (NaOH)	0.2	0.2
D ₂ (ClO ₂)	0.3	0.2-0.25

6表に示す。これに対して、A-O段漂白パルプのD₁ED₂およびHD₁ED₂段の薬品添加量は第7表に示す。そして、このようにして得られた全漂白パルプの比較を第8表に示す。

ハ) A-O段漂白パルプを使用した全漂白パルプと従来の全漂白パルプとの紙質比較: この比較試験の結果を第9表に示す。

Table 8

Sample Item	CE- DED	CEH- DED	AODED			AOHDED		
			210-013	210-017	210-016	210-013	210-017	210-016
Total Cl ₂	6.445	5.800	3.155	2.365	2.365	3.236	2.975	2.640
Total ClO ₂	1.2	0.65	1.2	0.9	0.9	0.85	0.8	0.7
Brightness	87.9	89.4	87.7	87.6	87.4	87.5	88.1	87.3
Brightness*	84.3	85.4	85.9	85.9	85.6	85.6	85.8	85.7
Color reversion	- 3.6	- 4.0	- 1.8	- 1.7	- 1.8	- 1.9	- 2.3	- 1.6
PC No	0.63	0.62	0.30	0.28	0.30	0.32	0.37	0.27
CED. Vis.	9.85	9.65	8.55	8.45	8.10	8.00	7.85	7.55

* After 1 hr. at 105°C

Table 9

Sample Item	CE- DED	CEH- DED	AODED			AOHDED		
			210-013	210-017	210-016	210-013	210-017	210-016
Freeness (°SR)	25.6	26.4	25.7	25.6	26.4	25.9	26.3	25.5
Basic weight (g/m ²)	58.7	58.6	57.9	59.8	59.8	59.4	59.8	58.7
Density	0.67	0.68	0.67	0.66	0.67	0.67	0.67	0.67
Burst factor	4.77	4.52	4.39	4.08	4.21	4.43	4.19	4.12
Tear factor	94.5	98.0	102.5	101.0	102.5	104.5	102.5	101.0
Breaking length (km)	6.36	6.23	6.02	5.95	5.83	6.00	5.72	5.78
Folding endurance	142	134	87	70	67	106	66	64
Freeness (°SR)	39.5	41.0	39.5	40.3	40.7	—	40.5	39.5
Basic weight (g/m ²)	59.5	58.5	59.8	59.2	58.9	—	59.3	59.4
Density (g/cm ³)	0.70	0.70	0.69	0.69	0.68	—	0.69	0.68
Burst factor	5.33	5.59	5.52	5.73	5.38	—	5.55	5.40
Tear factor	93.0	89.0	101.0	95.5	96.5	—	92.0	93.0
Breaking length (km)	6.96	7.44	7.07	7.29	6.94	—	7.15	7.11
Folding endurance	372	388	385	277	271	—	336	253

Table 10

Item \ Sample	112-05	112-012
MgO (as Mg) %	0.12	0.12
Pulp consistency %	8.35	≒ 8.00
NaOH %	2.0	2.0
Reaction temperature (°C)	120	120
Reaction time (minutes)	45	45
Oxygen pressure (bar)	11.3	11.5
Exit pH	9.70	9.70
Yield	97.5	97.8
Polymerization degree	762	748
Kappa No	4.78	4.42
Brightness*	47.2	48.8
Color reversion	—	- 0.1

* Elrepho

3-2) テスト No. 112

この整理番号のテストは、日本のB社生産の UKP を、レール・リキード社においてO段および OHPD 段と CEHPD 段の全漂白を行ったものである。

3-2-1) O段漂白パルプ

B社から送付された UKP をレール・リキード社で測定した結果、カップ価、15.0、白色度 (Elrepho) 29.9、重合度 860 であった。この未晒パルプをO段漂白した条件と結果とを第10表に示す。

3-2-2) OHPD 段と CEHPD 段漂白の比較

上記各漂白段の薬品添加量および漂白パルプの結果を第11表に、また CEHPD 段漂白工程の条件を第12表に示す。

3-2-3) 漂白パルプの紙質試験

O段、OHPD 段および CEHPD 段漂白パルプの紙質試験を第13表に示す。

3-3) 考 察

以上のテストはいずれも、日本ではもっとも一般的

Table 11

Bleaching stage & Pulp property \ Sample	C Stage (Cl ₂)	E Stage (NaOH)	H Stage (Na-Hypo)	P Stage (H ₂ O ₂ 100%)	D Stage (ClO ₂)	Brightness (Elrepho)	Yield (%)	Polymerization degree	Color* reversion
(C-E-H-P-D) 112-B ₁	3.74	2.0	0.6	0.1	0.45	87.6	95.5	714	-8.4
112-B ₂	3.74	2.0	0.6	0.1	0.45	83.0	97.5	765	—
(O-H-P-D) 112-012-B ₁₁	—	—	1.6	0.2	0.45	85.9	97.0	659	-6.6
112-012-B ₁₂	—	—	1.2	0.2	0.45	83.3	97.5	710	—
112-012-B ₁	—	—	1.6	0.2	0.45	85.1	97.5	677	-3.5
112-012-B ₂	—	—	1.6	0.2	0.45	84.0	—	667	-3.7
112-012-B ₉ (A-O-H-P-D)	—	—	1.2	0.2	0.45	81.9	97.5	660	-5.1
112-016-B ₁	—	—	1.2	0.2	0.45	82.8	—	690	-6.1

* After 18 hr. at 105°C

Table 12

Bleaching stage	Reaction time (minutes)	Reaction temperature(°C)	Pulp consistency (%)
C Stage	60	30	4
E Stage	120	60	10
H Stage	120	40	8
P Stage	140	70	10
D Stage	240	70	10

Table 13

Bleaching Sample Item	UKP		O Stage		CEHPD		OHPD			
	112		112-05		112-B ₁		112-012-B ₁₁		112-012-B ₁₃	
Brightness (Elr)	29.9		47.2		87.6		85.9		83.3	
Freeness °SR	13.7	21.7	17.0	25.7	16.5	27.3	15.3	28.3	16.0	28.3
Burst factor	2.43	5.28	2.51	5.17	2.43	5.26	2.58	4.84	2.29	5.26
Tear factor	160	76.3	165	75.2	171	74.4	146	64.0	162	70.6
Breaking length (km)	4.06	9.61	3.75	9.25	3.80	9.23	4.10	8.93	3.57	9.32

なL材のクラフトパルプを使用した、この結果から、クラフトパルプでは、従来の全漂白工程のC-E段の代りにO段（またはA-O段）を置きかえられても同等程度の紙質が得られることが明らかにわかる。また従来の全漂白パルプに比べて、O段を含む全漂白パルプの方が白色安定性がよく、色戻りが少ないのが特長である。O段は高温高压のアルカリ段であるため、他の漂白段には見られない蒸解作用があり、たとえば、主に結束繊維からなるスクリーニングのリジェクトを2%程度混入しても、完全に消化され、清浄なパルプになることも実証されている。

レール・リキード社における上記の各テストはP.

レロール、B. ワインゼップフェル両氏によって行われたものである。

最後に、これらテスト結果の発表に御協力下さったA社およびB社の関係者各位に感謝申上げる次第である。

参 考 文 献

- 1) G. Collin, 紙パ技協誌 25, No. 9, p. 10 (1971)
- 2) P. Rerolle, 同誌, 25, No. 10, p. 11 (1971)
- 3) A. Robert, A. Viallet, A. T. I. P. 25, No. 3, (1971)

(原稿受付 昭48. 1. 30)

新訂紙パルプ事典

本の体裁: A5判, 上製本
 ページ数: 約420ページ(第二版の69%増)
 定 価: 4,600円(送料協会負担)
 編 集: 紙パルプ技術協会
 発 行 所: 金原出版株式会社
 東京都文京区湯島2-31-14(〒113-91)
 申 込 先: 〒104 東京都中央区銀座3-9-11
 紙パルプ技術協会へ必ず代金を添えてお申込み下さい。

新 刊 紹 介

書 名: 板紙の製造(B5判, 400頁)
 著 者: 松岡義直
 発 行 所: 株式会社 紙業タイムス社
 東京都中央区銀座3-9-4(文成ビル)
 電話(541)5896~8 振替東京15353
 定 価: 2,000円(送料別)
 内 容: 紙パルプ技術タイムスに54回に亘り、連載好評の板紙の製造を全面的に補筆を加えて刊行されたものです。