多段オゾン漂白法の効果^{*1,*2}

四国工業技術試験所 小林 武, 細川 純, 久保隆昌, 木村 裕

Effects of Multistage Ozone Bleaching Process of Pulp

Takeshi Kobayashi, Jun Hosokawa, Takamasa Kubo and Yutaka Kimura

Government Industrial Research Institute, Sikoku

Effects of a multistage ozone bleaching process were compared with those of a conventional single-stage process. The multistage process is composed of alternate three times repetition of ozone bleaching and water-washing. The influence of temperature on bleaching effects was also examined.

The results obtained are as follows :

(1) In comparison with the conventional process, the amount of ozone consumption in the multistage process was distinctly less, e. g., the amount of ozone consumption in the multistage process was 2.6%, at 80% pulp brightness, although the corresponding value was 4.7% in the conventional one. Moreover, in the multistage process the decrease in viscosity of bleached pulp was somewhat prevented.

(2) In the range of bleaching temperature 0~30°C, the effects mentioned in the multistage process were more distinct with lowering temperature.

(3) The effects stated above are probably attributed to the removal of ozone oxidation products by water-washing.

1. 結 言

従来から知られているパルプのオゾン漂白法^{1)~5)}は、通常、所期の白色度に達するまでパルプとオゾンガスとを接触させて行なう、いわゆる一段オゾン漂白法である。一段オゾン漂白法の場合、オゾン利用効率(上昇白色度/オゾン消費率)が低く、白色度上昇の level off 現象を生じ、また漂白の進行とともに晒パルプの粘度が急激に低下することを著者らは報告した^{6)*2}。

このようなオゾン利用効率の低下は、パルプのセルロース、ヘミセルロースなどの炭水化物ならびにリグニンのオゾン酸化生成物がオゾンを優先的に消費することにあると推察される。従ってオゾン漂白中、これらのパルプのオゾン酸化生成物を反応系外に除去する

ことにより、従来の一段オゾン漂白法にみられるオゾン利用効率の低下の改善、すなわちパルプの漂白性の向上が期待される。

最近 Soteland⁷⁾ は、リグニンのオゾン酸化生成物のムコン酸誘導体がオゾンを消費すると推定し、漂白途中のパルプを水酸化ナトリウム溶液で洗浄するとパルプの漂白性が改良されることを報告した。

著者らは、パルプのオゾン酸化生成物を水洗のみで除去する多段オゾン漂白法にて、パルプのオゾン酸化生成物を反応系外に除去することを図った。ここでいう多段オゾン漂白法^{*3}とは、所期の白色度のパルプが得られるまで、オゾン漂白、水洗とを交互に2回以上繰り返すパルプ漂白法である。

本報では、多段オゾン漂白法の効果を確かめること

*1: 本報を「パルプのオゾン漂白に関する研究(第3報)」とする。

*2: 前報(第2報), 細川純, 小林武, 久保隆昌, 木村裕; 紙パ技協誌, 30(4), 226(1976)。

*3: 小林武, 細川純, 久保隆昌; 特許出願番号 50-37547, 50-62660。

を目的に、はじめ予備実験的に、初期白色度の異なるパルプを用いてオゾン漂白を行ない、オゾン酸化生成物によるオゾン利用効率に及ぼす影響を確かめた。ついでオゾン漂白、水洗とを交互に3回繰り返す三段オゾン漂白を、室温ならびに低温にて試み、多段オゾン漂白法の効果について従来の一段オゾン漂白法と比較検討した。

2. 実験

既報⁶⁾の供試未晒針葉樹 KP ならびにオゾン漂白装置を用い、また特に記さない場合は、分析法、測定法およびオゾン漂白法なども既報の方法に従った。

2.1 排出ガスの IC (無機炭素) の定量

オゾン漂白中の排出ガスの IC 量は、オゾン漂白用ナス型フラスコの出口に、オゾン捕集のためのヨードカリ溶液の代りに 0.01 M 水酸化ナトリウム溶液の入った捕集瓶をとり付け、排出ガスを吸収させたのち、この水酸化ナトリウム溶液中の IC 量を Beckman 915 型全有機炭素分析計を用いて定量した。

2.2 初期白色度の異なるパルプの調製

供試未晒針葉樹 KP を用い、漂白温度 30°C、1 容量%オゾン含有酸素にて、白色度 40、50、60% をめやすにそれぞれオゾン漂白を行なったのち水洗、風乾保存した。

2.3 多段オゾン漂白法の各段のオゾン漂白パルプの水洗回数の決定

オゾン漂白パルプの水洗の終点は、水洗液の TOC (全有機炭素) 量から決定した。すなわちオゾン漂白パルプに 70 倍量の蒸留水を加え、十分かきまぜて1時間放置したのち吸引ろ過した。以後同量の蒸留水にて同様にして15回水洗した。夜間は一晩放置した。各回的水洗液の TOC 量は、Fig. 1 に示すように一夜放置すると増加し、水洗回数の増加とともに減少したが皆無にはいたらなかった。今回は水洗回数を10回とした。

2.4 三段オゾン漂白

漂白温度 30°C 又は 2°C にて、1 容量%オゾン含有酸素を用い、一段目は白色度 40% を目安にオゾン漂白を行なったのち、オゾンガスの通気を止め水洗した。次いで水分量を調整してから、前記同様にして二段目は白色度 70% を目安にオゾン漂白を行なったのち水洗した。同様にして三段目は白色度 80% を目安にオゾン漂白を行なったのち水洗した。

3. 実験結果と考察

3.1 初期白色度の異なるパルプのオゾン漂白

Fig. 1 Relationship between the number of washings and TOC in washing water.

予備実験的に多段オゾン漂白法の効果をみるため、あらかじめ調製した初期白色度の異なる、白色度 40、50、60% のパルプを用い、漂白温度 30°C、1 容量%オゾン含有酸素にてそれぞれ10分間オゾン漂白を行なった。また比較のため、供試未晒針葉樹 KP (白色度 29%) を 10、20、30、40 分間それぞれオゾン漂白を行ない、オゾン消費量ならびに晒パルプの白色度を測定し、オゾン利用効率を求め Table 1 に示す。

Table 1 に示したように、白色度 29% の未晒パルプを 10、20、30、40 分間オゾン漂白した場合に対し、初期白色度の異なるパルプを用いていずれも10分間オゾン漂白した場合は、明らかに高いオゾン利用効率を示すことと、漂白時間が長時間になるとオゾン利用効率の差異が一層顕著に認められた。これは初期白色度の異なるパルプを用いた場合、漂白時間が短時間のためオゾン酸化生成物の生成量が少ない。従ってオゾン酸化生成物に消費されるべきオゾン量の減少に起因するものと推察される。このことはまたオゾン漂白中パルプのオゾン酸化生成物を水洗にて反応系外に除去する多段オゾン漂白法の有効性を示唆するものと考えられる。

3.2 三段オゾン漂白と一段オゾン漂白法との比較

供試未晒針葉樹 KP (白色度 29%) を用い、漂白温度 30°C 又は 2°C にて三段オゾン漂白を行ない、30°C の一段オゾン漂白法と漂白結果について比較検討した。すなわち三段オゾン漂白の場合は各段ごとの、また一段オゾン漂白法の場合には所定時間ごとのオゾン導入量、オゾン消費量、晒パルプの収率、粘度、オゾン漂白パルプの水洗液の 280 nm 吸光度、TOC 量およびオゾン漂白中の排出ガスの IC 量などを定量し、オゾン消費率とオゾン消費効率との関係、オゾン消費率と

Table 1 Effect of initial brightness on efficiency of ozone utilization.

Brightness (before bleaching, %)	Bleaching time (min.)	Ozone consumed (% on pulp)	Brightness (after bleaching, %)	Efficiency of ozone utilization*
29	10	1.14	41	11
40	10	0.89	60	22
50	10	0.79	71	27
60	10	0.77	80	26
29	10	1.14	41	11
29	20	2.23	55	13
29	30	3.91	73	11
29	40	4.96	77	4

*: Increased brightness/Ozone consumed
(%) (%) on pulp)

Fig. 2 Effect of multistage bleaching process on efficiency of ozone consumption.

○ : multistage bleaching process (2°C).
● : multistage bleaching process (30°C).
▲ : single-stage bleaching process (30°C).

白色度ならびに収率との関係, 白色度と 280 nm 吸光度ならびに TOC 量との関係などを求め, それぞれ **Fig. 2~8** に示す。更に TOC 量と IC 量については **Table 2** に示す。なお, 特に記さない以外, 三段オゾン漂白の場合, 各段のオゾン消費率, 280 nm 吸光度および TOC 量は積算値にて示した。

オゾン消費率とオゾン消費効率との関係は, **Fig. 2** に示したように三段オゾン漂白 (30°C) の場合, 一段オゾン漂白法の場合と比較して, オゾン消費率の増加とともにオゾン消費効率は著しく低下し, 2°C の三段

Fig. 3 Effect of multistage bleaching process on brightness.

○ : multistage bleaching process (2°C).
● : multistage bleaching process (30°C).
▲ : single-stage bleaching process (30°C).

オゾン漂白では一層顕著にオゾン消費効率を低下させることが判明した。

オゾン消費率と晒パルプの白色度との関係は, **Fig. 3** に示したようにオゾン消費率の増加とともにいずれの場合も白色度が上昇するが, 三段オゾン漂白 (30°C) の場合, 一段オゾン漂白法の場合と比較して, オゾン消費率に対する上昇白色度は明らかに高く, 2°C の三段オゾン漂白では更に高い上昇白色度を示すことが認められた。

オゾン消費率とオゾン利用効率との関係は, **Fig. 4**

Fig. 4 Effect of multistage bleaching process on efficiency of ozone utilization.

- : multistage bleaching process (2°C).
 ● : multistage bleaching process (30°C).
 ▲ : single-stage bleaching process (30°C).

Fig. 5 Effect of multistage bleaching process on viscosity.

- : multistage bleaching process (2°C).
 ● : multistage bleaching process (30°C).
 ▲ : single-stage bleaching process (30°C).

に示したように三段オゾン漂白 (30°C) の場合、一段オゾン漂白法の場合と比較して、一段と高いオゾン利用効率を示し、オゾン消費率の増加とともにオゾン利用効率の上昇が一層顕著に認められた。また、2°C の三段オゾン漂白では更に高いオゾン利用効率を示すことが判明した。

晒パルプの白色度と粘度との関係は、**Fig. 5** に示したようにいずれの場合も漂白の進行とともにパルプの粘度は急激に低下する。この場合、同一白色度のパルプの粘度を比較すると、三段オゾン漂白 (30°C) の場合、一段オゾン漂白法の場合よりわずかに高く、2°C の三段オゾン漂白の場合には更にやや高い粘度を

Fig. 6 Comparison of multistage and single-stage bleaching processes on yield.

- : multistage bleaching process (2°C).
 ● : multistage bleaching process (30°C).
 ▲ : single-stage bleaching process (30°C).

Fig. 7 Comparison of multistage and single-stage bleaching processes on 280 nm absorbance of washing water.

absorbance; 350 ml washing water/g-pulp.

- : multistage bleaching process (2°C).
 ● : multistage bleaching process (30°C).
 ▲ : single-stage bleaching process (30°C).

示すことが認められた。

晒パルプの白色度と収率との関係は、**Fig. 6** に示したように三段オゾン漂白 (2, 30°C) の場合も、一段オゾン漂白法の場合も、晒パルプの収率にはほとんど差異がみられなかった。

晒パルプの白色度と水洗液の 280 nm 吸光度との関係は、**Fig. 7** に示したようにいずれの場合も漂白の進行とともに 280 nm 吸光度は上昇し、一段オゾン漂白法の場合、晒パルプの白色度 50% 付近から低下する。これに対し三段オゾン漂白 (30°C) の場合は、280 nm 吸光度が更に増大し、2°C の三段オゾン漂白の場合には一層増大することが認められた。

晒パルプの白色度と水洗液の TOC 量との関係は、**Fig. 8** に示したようにいずれの場合も漂白の進行に

ともない TOC 量は上昇するが、一段オゾン漂白法の場合最も高く、次いで三段オゾン漂白 (30°C) の場合が低く、2°C 三段オゾン漂白の場合 は更にやや低い TOC 量を示すことが認められた。

オゾン漂白パルプの水洗液の TOC 量ならびにオゾン漂白中の排出ガスの IC 量について、三段オゾン漂白と一段オゾン漂白法との比較は、Table 2 に示したように三段オゾン漂白 (30°C) の場合、一段オゾン漂白法の場合より、TOC 量、IC 量ともに低く、2°C 三段オゾン漂白の場合では更に低い値を示すことが認められた。

三段オゾン漂白の場合、オゾン漂白中各段ごとにパルプのオゾン酸化生成物が水洗により反応系外に除去されるため、パルプのオゾン酸化生成物に消費されるべきオゾン量が減少することになる。その結果、Fig. 2 に示したようにオゾン消費効率の顕著な低下と、あわせて Fig. 3, 4 に示したようにオゾン消費率に対する上昇白色度すなわちオゾン利用効率の著しい向上となって現われたものと考えられる。

一方、オゾン漂白パルプの水洗液の 280 nm 吸光度の変化をみると、Fig. 7 に示したように三段オゾン漂白の場合、一段オゾン漂白法の場合と比較して、リグニンのオゾン酸化の進行の度合いが一段と低いことを明らかに示している。このことと前記のオゾン消費効率の差異とは、Soteland⁷⁾ が推定したようにオゾン漂白中リグニンのオゾン酸化生成物にオゾンが消費されることを示すものと考えられる。

次ぎに三段オゾン漂白の場合、一段オゾン漂白法の場合と比較して、晒パルプの粘度がやや高く (Fig. 5),

Fig. 8 Comparison of multistage and single-stage bleaching processes on TOC in washing water.

○ : multistage bleaching process (2°C).
● : multistage bleaching process (30°C).
▲ : single-stage bleaching process (30°C).

また水洗液の TOC 量ならびに排出ガスの IC 量とともに低い値 (Fig. 8, Table 2) を示すことから、三段オゾン漂白の場合、一段オゾン漂白法の場合よりセルロース、ヘミセルロースなどの炭水化物に対するオゾンの攻撃がやや緩慢であることが推測される。

なお、晒パルプの収率 (Fig. 6) は、三段オゾン漂白 (30, 2°C) の場合と、一段オゾン漂白法の場合とにほとんど差異がみられなかったが、前記のように三段オゾン漂白の場合、一段オゾン漂白法の場合より水洗液の TOC 量ならびに排出ガスの IC 量 (Fig. 8,

Table 2 Comparison of multistage and single-stage bleaching processes on TOC in washing water and IC in waste gas.

Bleaching process	Bleaching temperature (°C)	Stage	Increase in brightness (%)	TOC (mg/g-pulp)	IC (mg/g-pulp)	Total (TOC+IC, mg/g-pulp)
Multistage	2	First	29~38.3	6.01	0.10	6.11
		Second	38.3~68.0	10.60	0.29	10.89
		Third	68.0~80.4	2.32	0.09	2.41
	30	First	29~39.0	6.36	0.53	6.89
		Second	39.0~71.9	11.70	1.26	12.96
		Third	71.9~85.0	3.02	0.37	3.39
single-stage	30		29~79.2	22.17	4.38	26.55

Table 2) がともに低い値を示していることから操作中のロスによるものと考えられる。

このように三段オゾン漂白を適用すれば、従来の一段オゾン漂白法と比較し、オゾン消費効率の顕著な低下すなわちオゾン消費量は明確に減少し、更にオゾン利用効率は著しく高められること、そのほか晒パルプの粘度低下はいくぶん抑制されるなどの効果を示すことが明らかとなった。

また、漂白温度を低下させた場合 (2°C) は、三段オゾン漂白の効果を一層高めることが認められた。

4. 総 括

多段オゾン漂白法の効果を確認めることを目的に、オゾン漂白、水洗とを交互に3回繰り返す三段オゾン漂白を、室温ならびに低温度の漂白温度にて試み、従来の一段オゾン漂白法と比較検討した。

その結果、

(1) 三段オゾン漂白によれば、従来の一段オゾン漂白法と比較し、明確にオゾン消費量が減少し、オゾン利用効率が著しく高められること、そのほか晒パルプの粘度低下はいくぶん抑制されるなどの効果を示すことを明らかにした。

(2) 漂白温度を低下させた場合は、三段オゾン漂白の効果を一層高めることが認められた。

(3) これらの三段オゾン漂白の効果は、オゾン漂白中各段ごとにパルプのオゾン酸化生成物が水洗により反応系外に除去されることに起因するものと考えられる。

終りに当りご指導いただいた徳島文理大学佐藤利夫教授、発表に際しご助言いただいた当所赤松勲、小林良生両室長に厚くお礼申し上げます。

本報の要旨は、第25回木材学会大会 (1975年4月、九州大学) にて発表した。

引 用 文 献

- 1) G.J.Brabender, J.W.Bard, J.M.Daily; U.S. Patents No. 2,466,633 (1949).
- 2) Z.Osawa, C.Schuerch; Tappi, **46** (2), 79 (1963).
- 3) B.Ancelle, M.Plancon; U.S.Patents No. 3, 451,888 (1969).
- 4) R.B.Secrist, R.P.Singh; Tappi, **54** (4), 581 (1971).
- 5) A.R.Procter; Pulp Paper Mag. Can., **75** (6), T 210 (1974).
- 6) 小林武, 細川純, 久保隆昌, 木村裕; 紙パ技協誌, **30** (3), 159 (1976).
- 7) N.Soteland; Pulp Paper Mag. Can., **75** (4), T 153 (1974).

協 会 保 管 国 内 文 献 総 覧

番号	雑 誌 名	発 行 所	番号	雑 誌 名	発 行 所
1	印 刷 雑 誌	印 刷 学 会	10	高 分 子	高 分 子 学 会
2	紙パルプ技術タイムス	紙業タイムス社	11	産 業 と 環 境	通産資料調査会
3	紙 パ ル プ の 技 術	静岡県紙パ技術協会	12	色 材 協 会 誌	色 材 協 会
4	化 学 と 工 業	日 本 化 学 会	13	紙 業 界	紙業新聞社
5	化 学 工 業	化 学 工 業 会	14	紙 業 タ イ ム ス	紙業タイムス社
6	化 学 工 業 時 報	化 学 工 業 時 報 社	15	織 維 と 工 業	織 維 学 会
7	機 械 振 興	機 械 振 興 協 会	16	織 維 学 会 誌	織 維 学 会
8	技 術 の 焦 点	中 外 産 業 調 査 会	17	セ ロ フ ァ ン	セロファン工業会
9	公 害 と 対 策	公害対策技術同友会	18	包 装 技 術	日本包装技術協会

◇ 保管は最近1年分としております。(但し、紙パルプ技術タイムスは2年分)