多段オゾン漂白効果の要因について

四国工業技術試験所 小林 武, 細川 純, 久保隆昌, 木村 裕

Effective Factors of Multistage Ozone Bleaching

Takeshi Kobayashi, Jun Hosokawa, Takamasa Kubo, and Yutaka Kimura

The Government Industrial Research Institute, Sikoku

It was found that the effect of multistage ozone bleaching was caused by the removal of ashes and resins from sulfate pulp with water in each bleaching stage.

The removal of ozone oxidized products of carbohydrates and lignin was synergistically effective in combination with the aforementioned removal.

1. 結 言

さきに著者らは、所期の白色度のパルプが得られるまで、パルプとオゾンとを継続して反応させることなく、オゾン処理と水洗とを、交互に2回以上繰り返す多段オゾン漂白法^{1,2)}を適用すれば、従来から通常用いられている1段オゾン漂白法と比較して、オゾン消費量が明確に減少し、白色度上昇のレベル・オフが改善され、オゾン利用効率(上昇白色度/オゾン消費量)が著しく高められること、更に漂白パルプの粘度低下と銅価の増加が抑制され、強度的特性も改善されること等を報告した^{3,4)}。

オゾン漂白で、処理中に生成するセルロース、ヘミセルロース等の炭水化物及びリグニンからの酸化生成物は、オゾンを経優先的に消費すると考えられる^{3~5)}。そのほかに未漂白パルプの灰分を構成する金属あるいは金属化合物は、オゾンの酸化反応に関係することによってオゾンを経消費したり、オゾンの自己分解を促進したり⁶⁾、あるいはオゾン酸化反応の触媒作用⁷⁾をしたりすることが考えられる。また樹脂分も、フッ素について高い酸化電位を有するオゾンと反応してオゾンを経消費することが推察される。

多段オゾン漂白では、炭水化物及びリグニンのオゾン酸化生成物は、各段での水洗で反応系外に除去され

る³⁾。未漂白パルプの灰分は、初期 pH が酸性である場合は言うまでもなく、酸性でない場合にも反応開始後ほどなく酸性となり⁸⁾、酸性領域で反応が進行し、処理後の水洗で除去され減少することが考えられる⁹⁾。樹脂分も、オゾン処理後、水洗により除去され減少するものと思われる。

したがって多段オゾン漂白が示す効果に、セルロース、ヘミセルロース等の炭水化物及びリグニンに由来するオゾン酸化生物並びに未漂白パルプの灰分及び樹脂分等のきよう雑物の、各段での水洗による反応系外への除去が大きく寄与しているように推察される。

そこでオゾン処理時における、これらのオゾン酸化生成物及び未漂白パルプのきよう雑物等の挙動について検討し、多段オゾン漂白効果の要因を考察した。

2. 実 験

未漂白及び漂白 KP はアカマツを用い、既報⁴⁾の蒸解条件及び塩素系漂白条件にて調製した。多段オゾン漂白は3段で行った。なお特に記さない場合、分析法、測定法及びオゾン漂白法等既報^{3,4,10)}に従った。

2.1 分 析 法

灰分及び樹脂分は、それぞれ JIS P8101 及び P8010 にしたがって定量した。

2.2 脱灰、脱樹脂及び脱樹脂・脱灰未漂白 KP の

調製

脱灰未漂白 KP (RAKP) は、未漂白 KP に 0.1 M 塩酸 5 倍量加え、十分かきまぜて 10 分間放置後濾過する。この塩酸処理を 3 回繰り返したのち、塩素イオンが検出されなくなるまで水洗して調製した。脱樹脂未漂白 KP (RRKP) は、樹脂分の分析法に準じ、未漂白 KP から樹脂分をアルコール・ベンゼン抽出除去して調製した。脱樹脂・脱灰未漂白 KP (RRAKP) は、未漂白 KP を上記のように脱樹脂後、引き続き脱灰を行って調製した。それぞれの未漂白 KP の性質を表 1 に示す。

2.3 ホロセルロースの調製

未漂白 RRAKP から亜塩素酸塩法¹¹⁾で調製した(白色度 85.5%, 粘度 14.1 cp, 灰分 0.02%, 銅価 0.2, 樹脂分 0.00%, K 価 0.4)。

2.4 オゾン処理した脱樹脂・脱灰漂白 KP 及び TMP の水抽出液の調製

オゾン処理した脱樹脂・脱灰漂白 KP の水抽出液は、未漂白 KP を塩素系漂白剤で漂白し、更に脱樹脂後、脱灰した脱樹脂・脱灰漂白 KP (RRABKP, 白色度 85.8%, 粘度 13.8 cp, 灰分 0.02%, 樹脂分 0.00%, K 価 0.4) を用い、パルプ水分 50%, 30°C で、1% オゾン含有酸素 5% (パルプに対し) を導入しオゾン処理を行った。ついで 10 倍量の蒸留水に 2 時間浸漬後濾過して調製した (pH 2.68, TOC 613 ppm)。

オゾン処理した脱樹脂・脱灰 TMP の水抽出液は、アカマツ TMP (200 ml, C.S.F) を脱樹脂したのち脱灰した脱樹脂・脱灰 TMP (RRA-TMP, 白色度 47.8%, 灰分 0.05%, 樹脂分 0.00%, クラージンリグニン 30.01%) を用い、パルプ水分 50%, 0°C で、1% オゾン含有酸素 5% (パルプに対し) を導入しオゾン処理を行った。ついで 10 倍量の蒸留水に 2 時間浸漬後濾過して調製した (pH 2.19, TOC 2,400 ppm)。

2.5 炭水化物及びリグニンのオゾン酸化生成物を添加したホロセルロースの調製

炭水化物及びリグニンのオゾン酸化生成物としては、オゾン処理 (30°C 及び 0°C) した RRABKP 及び RRATMP の水抽出液をそれぞれに用いた。オゾン酸化生成物の添加量は、白色度 80% 付近まで 1 段オゾン漂白法で処理した際、漂白パルプに含まれる酸化生成物物量とし、これをホロセルロースに添加した。すなわち炭水化物のオゾン酸化生成物の場合、ホロセルロース 10 g (絶対換算) に、上記水抽出液を TOC と

Table 1 Properties of various NKP*

	KP	RAKP	RRKP	RRAKP
Brightness (%)	24.0	25.4	24.7	26.8
Viscosity (cp)	28.9	27.9	26.8	23.3
Ash (%)	0.32	0.04	0.31	0.03
Resin (%)	0.21	0.22	0.00	0.00
Lignin (%)	3.77	3.77	3.78	3.81

* NKP→conifer KP

Fig. 1 Brightness, ash and resin content of ozone-bleached pulp in three stages.

Brightness Δ : three stages, $\blacktriangle$: single-stage.Ash $\circ$: three stages, $\bullet$: single-stage.Resin $\square$: three stages, $\blacksquare$: single-stage.

して 46 mg, リグニンのオゾン酸化生成物の場合には 250 mg に、それぞれ達するまで噴霧と風乾とを繰り返し投与して調製した。

なお上記の TOC 値は、次のようにして求めた。

未漂白 KP (クラージンリグニン 3.77%) を取り、白色度 80% をめどに、1 段オゾン漂白した漂白パルプの収率 95%, 残留リグニン 0.02%, 処理中排出ガスとともに排出された IC は 4.38 mg/g-pulp³⁾ であり、灰分及び樹脂分を無視すると、オゾン処理直後の漂白パルプに含まれる炭水化物からの酸化生成物は 11.4 mg/g-pulp, リグニンからの酸化生成物は 34.2 mg/g-pulp となる。また、TOC/炭水化物→TOC/C₆H₁₂O₆ = 0.40, TOC/リグニン = 0.73¹²⁾ とすれば、未漂白 KP 10 g を 1 段オゾン漂白したパルプに含まれる炭水化物

からの酸化生成物量は TOC として 46 mg, リグニンからの酸化生成物量は 250 mg となる。

3. 結果と考察

3.1 3 段及び 1 段オゾン漂白時の

灰分及び樹脂分の推移

未漂白 KP について, パルプ水分 50 %, 温度 30°C, 1% オゾン含有酸素を導入して, 白色度を 80% めどに 3 段及び 1 段オゾン漂白を行った。処理前後のパルプ並びに 3 段オゾン漂白における各段のパルプの白色度, 灰分及び樹脂分を定量した。結果を図 1 に示す。

図 1 から明らかなように 3 段オゾン漂白の場合, 白色度の上昇とともに漂白パルプの灰分及び樹脂分は, 各段の水洗で除去され減少した。白色度 80% 付近の漂白パルプの灰分及び樹脂分量を比較すると, 3 段オゾン漂白のものが 1 段オゾン漂白のものより, やや低い値を示すに過ぎなかった。

しかしながら 3 段オゾン漂白の場合には, 灰分及び樹脂分は, 各段の水洗でその都度除去され減少するが, これに対して 1 段オゾン漂白の場合には, オゾンと反応して分解しガス状となり排出ガスとともに排出されない限り, 漂白中未漂白パルプの灰分及び樹脂分は, 反応系内のパルプにとどまっているという違いが考えられる。

したがって未漂白パルプの灰分及び樹脂分が, オゾン漂白に影響を与えるようであれば, 3 段オゾン漂白と 1 段オゾン漂白とで, 漂白結果に当然差がみられるものと予想される。

3.2 未漂白パルプの灰分及び樹脂分の挙動

未漂白 KP のほかに, 灰分, 樹脂分及びそれら両成分を除去した RAKP, RRPK 及び RRAKP を含む合計 4 種類のパルプ (表 1) を用い, パルプ水分 50 %, 温度 30°C, 1% オゾン含有酸素で, 1 段オゾン漂白法にて一定のオゾン量を導入した場合と, 同程度の白色度をめどに処理した場合とについて, 未漂白パルプの灰分及び樹脂分の挙動を検討した。一定のオゾン導入量で処理した場合の結果を表 2 に, また同程度の白色

Table 2 Results of ozone bleaching
(constant ozone charge)

	K P	RAKP	RRKP	RRAKP
Ozone applied (%)	4.50	4.50	4.50	4.50
Ozone consumed (%)	3.76	3.55	3.65	3.20
Ratio of ozone consumption (%)*	83.5	78.7	81.1	71.1
Efficiency of ozone utilization**	14.5	15.5	15.1	17.1
Brightness (%)	78.5	80.5	79.7	81.6

* : Ozone consumed/Ozone applied (%)
(g) (g)

** : Increment of brightness/Ozone consumed
(%) (%) on pulp)

Table 3 Results of ozone bleaching
(constant target brightness)

	K P	RAKP	RRKP	RRAKP
Ozone applied (%)	6.36	5.09	5.56	4.50
Ozone consumed (%)	5.15	3.85	4.38	3.19
Ratio of ozone consumption (%)	81.0	75.6	78.8	70.9
Efficiency of ozone utilization	11.1	14.7	12.9	17.2
Brightness (%)	81.1	81.9	81.0	81.7

Table 4 Properties of bleached pulps with ozone
(constant target brightness)

	K P	RAKP	RRKP	RRAKP
Brightness (%)	81.1	81.9	81.0	81.7
Viscosity (cp)	3.6	4.0	3.9	4.5
Ash (%)	0.08	0.04	0.07	0.03
Resin (%)	0.13	0.12	0.00	0.00
Copper No.	6.8	4.6	6.2	3.6

度をめどに処理した場合の結果を表 3 及び 4 にそれぞれ示す。

一定のオゾン導入量で処理した場合, 表 2 に示したように RAKP, RRPK 及び RRAKP では, 抽出処理をしていない KP と比較して, オゾン消費量が減少し白色度が増加している。したがってオゾン消費率が低下しオゾン利用効率が向上している。

同程度の白色度をめどに漂白した場合は, 表 3 に示したように当然白色度は同程度であるが, オゾン導入

Fig. 2 Relation between ratio of ozone consumption and ozone applied.

- : Control.
- : Addition of ozonized products from carbohydrate.
- △ : Addition of ozonized products from lignin.

量及びオゾン消費量は、抽出処理を行って灰分及び樹脂分あるいは両成分を除去すれば減少している。結果としてオゾン消費率が低下し、オゾン利用効率が向上した。更に得られた漂白パルプの性質をみると、表4から明らかなように抽出処理を行った場合、漂白パルプの粘度が高く、銅価が低く、しかも白色度は同程度である。

これらの事実から未漂白パルプの灰分及び樹脂分は、オゾン導入量及びオゾン消費量を増加させて、白色度の上昇を鈍くし、オゾン利用効率の減少と、更に漂白パルプの粘度低下及び銅価の増加とをまねくと言えよう。

3.3 炭水化物及びリグニンのオゾン酸化生成物の挙動

3.3.1 ホロセルロースのオゾン処理

炭水化物及びリグニンからのオゾン酸化生成物を、それぞれ所定量添加したホロセルロースと、コントロールとして無添加のホロセルロースとについて、ホロセルロース水分 40%, 温度 30°C で、1% オゾン含有酸素 1, 2.5 及び 5% (ホロセルロースに対し) 導入しオゾン処理を試みた。その際のオゾン消費量並びに得られた酸化ホロセルロースの粘度及び銅価を測定し、オゾン消費率、粘度及び銅価とオゾン導入量との関係を図2~4に示す。

Fig. 3 Relation between viscosity and ozone applied.

- : Control.
- : Addition of ozonized products from carbohydrate.
- △ : Addition of ozonized products from lignin.

Fig. 4 Relation between copper number and ozone applied.

- : Control.
- : Addition of ozonized products from carbohydrate.
- △ : Addition of ozonized products from lignin.

炭水化物及びリグニンのオゾン酸化生成物を添加したホロセルロースは、無添加のものと比較して、オゾン消費率が増加し(図2)、わずかながら高い粘度(図3)及び低い銅価(図4)を示した。

すなわち炭水化物及びリグニンのオゾン酸化生成物

Fig. 5 Relation between ratio of ozone consumption and ozone applied.

▲ : Three stages RRAKP.
● : Single-stage RRAKP.

の存在は、オゾン消費率を増加させる反面、粘度低下及び銅価の増加をおくらせ、ホロセルロースの酸化崩壊に対して、あたかも保護剂的な役目をする事が認められた。

このようなオゾン酸化生成物の挙動は、保護剤として作用したか、あるいはオゾン酸化生成物にオゾンが優先的に消費された結果、ホロセルロースに対するオゾンの攻撃が緩慢となり、粘度の低下及び銅価の増加をおくらされたかは明白でない。しかしながらオゾン酸化生成物が、オゾン消費量を増加させることは明らかである。

3.3.2 脱樹脂・脱灰未漂白 KP の 3 段及び 1 段オゾン漂白

脱樹脂・脱灰未漂白 KP について、パルプ水分 50%，温度 15℃で、1% オゾン含有酸素を用い、白色度 80% をめどに、3 段及び 1 段オゾン漂白を行った。その際のオゾン消費量並びに漂白パルプの白色度、粘度、銅価及び K 価を測定し、図 5～7 及び表 5 に示す。

図 5～7 及び表 5 からみられるように、3 段の場合は、1 段オゾン漂白の場合より、オゾン消費率が低く（図 5）、上昇白色度が高い（図 6）。更に同程度の白色度で、粘度が高く（図 7 及び表 5）、銅価が低い（表 5）。

ここでは、脱樹脂・脱灰未漂白 KP を、供試パルプとして用いたので、未漂白パルプの灰分及び樹脂分による影響は、一応除いたパルプと考えてよい。したが

Fig. 6 Relation between brightness and ozone consumed.

△ : Three stages RRAKP.
● : Single-stage RRAKP.

Fig. 7 Relation between viscosity and brightness.

▲ : Three stages RRAKP.
● : Single-stage RRAKP.

Table 5 Properties of pulps bleached with ozone

	Three Stages	Single-stage
Brightness (%)	80.3	79.6
Viscosity (cp)	6.8	5.9
Copper No.	1.7	1.8
K value	0.7	0.7

って、3段オゾン漂白の各段での水洗による、オゾン酸化生成物の反応系外への除去は、オゾン消費量を低下させることは言うまでもないが、漂白パルプの粘度低下と銅価の増加を抑制する効果に寄与していると考えられる。

4. 総 括

オゾン処理時における、炭水化物及びリグニンからのオゾン酸化生成物並びに未漂白パルプの灰分及び樹脂分などのきょう雑物の挙動を検討し、多段オゾン漂白効果の要因を考察した。

その結果、次のことを明らかにした。

- (1) 未漂白パルプの灰分及び樹脂分は、多段オゾン漂白の各段での水洗で、除去され減少することが確かめられた。
- (2) 未漂白パルプの灰分及び樹脂分は、オゾン導入量及びオゾン消費量を増加させ、また白色度の上昇をおくらせて、オゾン利用効率を低下させ、更に漂白パルプの粘度低下と、銅価の増加をまねく等の挙動を示すことを明らかにした。
- (3) 炭水化物及びリグニンのオゾン酸化生成物の存在は、ホロセルロースのオゾン処理時において、オゾン消費量を増加させる反面、オゾン酸化ホロセルロースの粘度低下及び銅価の増加をおくらせる等の、保護剂的な挙動を示すことが認められた。
- (4) 脱樹脂・脱灰未漂白 KP について、3段の場合、1段オゾン漂白の場合より、漂白パルプの粘度が高く、低い銅価を示すことが認められた。
- (5) 多段オゾン漂白法が示す効果は、未漂白パルプの灰分及び樹脂分等のきょう雑物が、各段での水洗によって、反応系外へ除去されることに由来することが明らかにされた。またセルロース、ヘミセルロースなどの炭水化物及びリグニンのオゾン

酸化生成物の除去も、これに併せ寄与していると考えられた。

終りにあたり、ご指導賜わった九州大学農学部近藤民雄先生に厚くお礼申し上げます。

本報告の概要は、第24回リグニン化学討論会（京都、昭和54年11月）にて発表した。

引 用 文 献

- 1) 小林 武, 細川 純, 久保隆昌：日本特許 876,233 (1977)
- 2) 小林 武, 細川 純, 久保隆昌：日本特許 884,463 (1977)
- 3) 小林 武, 細川 純, 久保隆昌, 木村 裕：紙パ技協誌, **30**, 330 (1976)
- 4) 小林 武, 細川 純, 久保隆昌, 松尾隆吉, 木村 裕：同誌, **31**, 807 (1977)
- 5) N. Soteland : Pulp Paper Mag. Can., **75**, T 153 (1974)
- 6) 例えば, 化学大辞典編集委員会編：“化学大辞典” 2, p. 161 (1963), 共立出版
- 7) 小山昌夫, 肥塚淳次, 佐藤裕一：水処理技術, **20**, 157 (1979)
- 8) 細川 純, 小林 武, 久保隆昌, 木村 裕：紙パ技協誌, **30**, 226 (1976)
- 9) G. T. Brabender, J. W. Bard, and J. M. Daily : U. S. Pat. 2,466,633 (1949)
- 10) 小林 武, 細川 純, 久保隆昌, 木村 裕：紙パ技協誌, **30**, 159 (1976)
- 11) 例えば, 東京大学農学部林産化学教室編：“林産化学実験法”, p. 103 (1961), 産業図書
- 12) 壁谷 洋, 藤井利郎, 木村 裕：紙パ技協誌, **27**, 378 (1973)