オゾン漂白パルプの性質に及ぼすシュウ酸の影響

四国工業技術試験所 上嶋 洋, 藤井利郎, 赤松 勲

Effects of Oxalic Acid on Properties of Bleached Pulps during Ozone Bleaching

Hiroshi Kamishima, Toshiro Fujii and Isao Akamatsu

Government Industrial Research Institute Sikoku, Takamatsu

Ozone bleaching of Douglas fir UKP with the addition of oxalic acid as the carbohydrate protector has been carried out to investigate the effects of oxalic acid on the properties of bleached pulps. As a result, the yield of bleached pulps, the α -cellulose and the pentosan contents were all increased. Strength properties, that is, breaking length, tear factor, folding endurance and zero span breaking length were higher than bleached pulps without the addition of oxalic acid.

These results were considered to be well correlated with the effect of oxalic acid that inhibits the drop of pulp viscosity and to agree well with the results previously obtained in the case of methanol addition during ozone bleaching⁶⁾.

Keywords : oxalic acid • Ozone • Bleaching • Douglas fir • kraft pulps • unbleached pulps • Breaking length • Tear factor

1. 結 言

漂白廃水の汚濁負荷の低減化及び廃水の循環使用の観点に立って、非塩素系漂白剤を用いるパルプの漂白法としてオゾン漂白法を研究している。パルプのオゾン漂白においてみられるパルプ粘度の低下を抑制するために、炭水化物保護剤を探索したところ、メタノール¹⁾、シュウ酸²⁾及びその他多くの化合物が有効なことを認めた。さらに、有機酸の中では炭水化物保護効果と酸添加量の関係から比較するとシュウ酸が最適な有機酸であることを報告した²⁾。

本報では、シュウ酸を添加して漂白したパルプの化学的及び強度的性質をしらべ、同時に実験したコントロール（水添加）法及び無機酸として硫酸を添加して漂白した硫酸添加法の漂白パルプと比較して、これらの性質に及ぼすシュウ酸の影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 漂白用試料の調製

工場から提供を受けたダグラスファーU・KP（白

色度 22.6%, 粘度 21.6 mPa・s, K 価 14.6) を用いて、前報^{1,2)}と同様の方法で試料を調製した。すなわち、10 g あるいは 30 g の U・KP を各種濃度のシュウ酸水溶液 1 l あるいは 2 l にそれぞれ浸漬し、離解したのち吸引濾過などの操作を行い、パルプ重量に対して同量のシュウ酸水溶液を含む試料を得た。U・KP に対して同量のシュウ酸水溶液を含浸させたため、U・KP に保留されたシュウ酸量は大体次のように計算される。すなわち、浸漬水溶液中シュウ酸濃度が 0.07 % の場合は約 0.07 % (対 U・KP)、0.7 % の場合は約 0.7 % (対 U・KP) のシュウ酸が U・KP に添加されるとした。

2.2 オゾン漂白

前報^{1,2)}と同様に、日本オゾン機製 O-27T-2 型オゾン発生機から出たオゾン含有酸素ガスを回転式漂白装置に通気してパルプの漂白を行った。漂白後、パルプは蒸留水を用いて充分水洗し、パルプ分析及びシート強度の測定に供した。

2.3 パルプの分析

パルプの白色度は東洋精機機製ハンター式比色光度計 M 型を用いて、粘度は TAPPI T230su 66, α -セルロ

* 本研究の概要は第 28 回日本木材学会大会（1978 年 4 月、名古屋）において発表した。

Fig. 1 Relationship between brightness and K value of ozone bleached pulps.

ース量は TAPPI T215os 70, ペントサン量は JIS p 8101 にそれぞれ従って測定した。パルプの構成糖は Sjöström ら³⁾の方法に準じて分析を行った。すなわち、アルディトールにピリジンと無水酢酸を加え、室温で一夜放置した後に、減圧下 60°C で蒸発してシロップとし、ジクロロメタンに溶かしてガスクロマトグ

ラフ分析に供した。ガスクロマトグラフ分析の条件は表 1 に示す。

2.4 パルプシートの強度測定

パルプを熊谷理機工業(株)製 PFI ミルを用いてフリーネス (CSF) 300 ml 程度に叩解した後、シートを作成した。裂断長は JIS p 8113, 比引裂強さは JIS p 8116, 耐折強さは JIS p 8115, ゼロスパン裂断長は TAPPI T231su 60 にそれぞれ従って測定した。なお、ゼロスパン裂断長の測定は裂断長を測定したあとの試片を用いて行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 漂白パルプの収率

本報では漂白パルプの脱リグニン度の指標として、比較的簡便に分析できる K 価を選んだ。本報の実験で得られた K 価と白色度の関係は図 1 のとおりある。K 価が約 4 から 1.5 までの範囲においては白色度と K 価は良い相関関係にあり、ほぼ同一の曲線で表わされた。しかし、K 価が 1.0 に近くなると白色度と K 価の関係は密接でなくなり、これはセルロース分解物の過マンガン酸カリ消費が関与するなどの原因によると考えられる。

オゾン漂白パルプの収率の測定結果を K 価の変化を横軸として図 2 に示す。図から明らかなように、漂白

Table 1 Carbohydrate composition of pulps bleached by ozone with and without oxalic acid

Bleaching conditions ^{a)} and properties of bleached pulps					Carbohydrate composition (%) ^{b)}				
Additives	Bleaching time (min)	Yield (%)	Brightness (%)	Viscosity (mPa·s)	Glucose	Mannose	Xylose	Galactose	Arabinose
Control (water)	10	95.4	60.5	7.1	86.7	7.3	5.2	0.4	0.4
	20	94.7	77.8	4.7	87.2	7.0	5.1	0.3	0.4
	30	94.1	81.5	3.9	87.6	6.8	5.0	0.3	0.4
0.7% oxalic acid	10	96.3	67.8	9.3	86.2	7.5	5.5	0.5	0.4
	20	95.4	74.9	7.4	86.3	7.5	5.3	0.5	0.4
	30	95.0	79.3	5.1	86.5	7.3	5.3	0.4	0.4
0.07% oxalic acid	10	96.1	65.3	9.2	86.3	7.5	5.3	0.6	0.3
	20	95.0	77.2	5.7	86.7	7.3	5.3	0.4	0.2
	30	94.2	80.2	4.7	86.9	7.1	5.2	0.5	0.4
UKP			22.6	21.6	86.0	7.6	5.5	0.5	0.4

^{a)} Bleaching conditions were shown in Fig. 2.

^{b)} Gas chromatographic determination of alditol-acetates :

column : ϕ 3×200 cm stainless steel packed with 3% ECNSS-M on Gas Chrom Q ;

column temp. : 190°C ; carrier gas : He 50 ml/min ; detector : FID.

Fig. 2 Effect of oxalic acid on yield of ozone bleached pulps.

Douglas-fir U·KP : 10 g; pulp consistency : 50%; O_3 concn. in ozonized O_2 gas : 4.2 wt%; flow rate of ozone gas : 0.5 l/min; temp. : 15°C.

Additives— $\blacktriangle$: control (water); $\square$: 0.07% oxalic acid; $\blacksquare$: 0.7% oxalic acid.

の各段階においてシュウ酸添加法はコントロール法よりも高い収率を与えた。したがって、シュウ酸の添加によってパルプ粘度の低下が抑制された²⁾ことは、炭水化物の分解が抑制されたことによると説明できる。シュウ酸の添加量に関してしらべると、0.07% (pH 2.4) よりも 0.7% (pH 1.6) の場合が収率が高い。これはシュウ酸を添加した U·KP の初期 pH が低いほどパルプ粘度の低下は小さいという前報²⁾の結果と一致する。

3.2 漂白パルプの化学的性質

オゾン漂白パルプの α -セルロース量及びペントサン量をパルプ粘度とともに図 3 に示す。セルロースの高分子量フラクションに属する α -セルロース量はコントロール法よりも約 8% 増加し、硫酸添加法よりも約 3% 増加した。ヘミセルロース量の指標の一つであるペントサン量はコントロール法よりも約 0.4% 増加し、硫酸添加法よりも 0.1~0.3% 増加することを認めた。これから、シュウ酸の添加によってセルロースのオゾン分解の減少したことがわかる。シュウ酸の添加量については 0.07%, 0.7%, 3.5% と増加するにつれて α -セルロース量及びペントサン量が増加する傾向が認められ、パルプ粘度の順位とほぼ一致する結果を得た。

Fig. 3 Effect of oxalic acid on α -cellulose and pentosan contents of ozone bleached pulps.

Douglas-fir U·KP : 30 g; O_3 concn. in ozonized O_2 gas : 5.0 wt%; temp. : 10°C.

Additives— $\blacktriangle$: control (water); $\triangle$: sulfuric acid (pH 2.0); $\square$: 0.07% oxalic acid; $\blacksquare$: 0.7% oxalic acid; $\blacksquare$: 3.5% oxalic acid.

果を得た。

炭水化物の量的増加を認めたので、次にパルプの構成糖の変化をしらべた。その結果を表 1 に示した。コ

Fig. 4 Effect of oxalic acid on breaking length of ozone bleached pulps.

Freeness : CSF 300 mL.

Additives— $\blacktriangle$: control (water); $\triangle$: sulfuric acid (pH 2.0); $\square$: 0.07 % oxalic acid; $\blacksquare$: 0.7% oxalic acid; $\blacksquare$: 3.5% oxalic acid.

Bleaching conditions were the same as in Fig. 3.

Fig. 5 Effect of oxalic acid on tear factor of ozone bleached pulps.

Notes and legends : see Fig. 4.

コントロール法のオゾン漂白パルプはU・KPに比較して、グルコースの含有率は増加して、マンノースやキシロースは減少する傾向を示した。ヘミセルロース構

Fig. 6 Effect of oxalic acid on folding endurance of ozone bleached pulps.

Notes and legends : see Fig. 4.

Fig. 7 Effect of oxalic acid on zero span breaking length of ozone bleached pulps.

Notes and legends : see Fig. 4.

成糖が減少することから、ヘミセルロースはセルロースよりもオゾン分解されやすいことが示唆された。シュウ酸添加オゾン漂白パルプのグルコース含有率はコントロール法の漂白パルプに比べて少し減少し、一方マンノースやキシロースはわずかに増加する傾向が認められた。したがって、シュウ酸は易分解性であるヘミセルロースの分解を抑制し、しかもセルロースの分解も抑制するといえる。なお、これらの構成糖の増減はメタノール添加の場合⁴⁾は明確な差として認められ

たが、シュウ酸添加法では増減の傾向が認められる程度の差であった。

3.3 パルプシートの強度的性質

オゾン漂白パルプのシート諸強度を図4～7に示す。シュウ酸添加法の裂断長(図4)、比引裂強さ(図5)及び耐折強さ(図6)はコントロール法及硫酸添加法よりも強くなった。さらに単繊維強度の指標であるゼロスパン裂断長(図7)もシュウ酸の添加によって増加したことを認めた。これらの強度の増加はパルプ粘度の増加と一致しており、セルロース鎖の解重合が抑制されたことが諸強度の向上の原因といえる。また、諸強度の強さはペントサン量の順位と同じであり、シート強度とペントサン量の間に比例関係があること⁵⁾から考えると、ヘミセルロースのオゾン分解抑制もセルロース解重合の抑制と共に強度の改善に寄与していると説明できる。

シュウ酸の添加量についてしらべると、0.07%よりも0.7%及び3.5%の場合にシート強度は強く、パルプ粘度及びペントサン量とほぼ同じ傾向を示した。

これらの結果は、U・KPのオゾン漂白においてメタノールを添加することにより、コントロール法よりも高い粘度の漂白パルプを得、化学的及び強度的性質を改善したこと⁶⁾と同じ傾向のものである。

4. 結 論

パルプのオゾン漂白における有機酸系の炭水化物保護剤としてシュウ酸を選び、U・KPにシュウ酸を添加

してオゾン漂白を行い、漂白パルプの諸性質に及ぼすシュウ酸の影響をしらべた。その結果、シュウ酸はパルプ粘度の低下抑制をしたことに対応して次のようなプラス効果を示すことが明らかとなった。

- 1) 漂白パルプの収率の増加が認められた。
- 2) α -セルロース量及びペントサン量は増加し、パルプ構成糖についてはグルコース含有率の増加を抑制し、マンノースやキシロースの減少を抑制する傾向が認められた。
- 3) パルプシートの強度は強くなることが認められた。
- 4) シュウ酸の添加量が増加するに伴って1)～3)の効果は大きくなった。

引 用 文 献

- 1) 上嶋 洋, 藤井利郎, 赤松 勲: 紙パ技協誌, **31**, 664～672 (1977)
- 2) 上嶋 洋, 藤井利郎, 赤松 勲, 中山繁樹: 木材学会誌, **28**, 370～375 (1982)
- 3) E. Sjöström, P. Häglund and J. Janson: Svensk Papperstidn., **69**., 381～385 (1966)
- 4) 上嶋 洋ほか: 未発表データ
- 5) 大久保克美, 沖 妙, 石川久雄: 紙パ技協誌, **30**, 281～288 (1976), **32**, 690～668 (1978)
- 6) 上嶋 洋, 藤井利郎, 赤松 勲: 同上, **31**, 699～706 (1977)

(受理 57. 9. 29)