最近の漂白化技術 (II) MP, DIP の漂白化技術動向

王子製紙(株) 岩 崎 誠

The State of Art in Bleaching Technology (II) Bleaching Technology on MP and DIP

Makoto Iwasaki

OJI Paper Co., Ltd.

This paper deals with focussing on the following articles.

- 1) General trend in bleaching technology on MP and DIP.
- 2) The State of the art in H_2O_2 bleaching of MP.
- 3) The State of the art in $Na_2S_2O_4$ bleaching of MP.
- 4) The State of the art in bleaching of DIP.

Keywords : MP • DIP • H_2O_2 • $Na_2S_2O_4$ • High-brightness • Yellowing • Bleaching

1. はじめに

化学パルプの漂白法は、ここ数年目覚しく進歩した。たとえば酸素漂白法あるいは置換漂白法などを挙げることができる。一方、機械パルプ (MP) の漂白法の場合はどうであろうか。パルプの方は、1976 年頃からサーモメカニカルパルプ (TMP) が本格的に使用され始めてから、大きく変化した。また古紙を原料とする脱墨パルプ (DIP) の使用量も急速に増加した。しかし漂白薬品は、従来と同じように、過酸化水素、ハイドロサルファイトなどが依然として主流であり変化がない。漂白法にしても、リファイナー漂白法が新たに加わったものの、依然としてタワー漂白が主であり、化学パルプ漂白法と比べると、様変りが少ない。このことが MP 生産量が、化学パルプ程伸びていないことと関連しているように思われる。

本稿では、MP (特に TMP) と DIP 漂白法について、この分野の技術動向、及び現在の技術課題を中心にまとめてみる。

2. 全般的な技術動向

2.1 MP と DIP の現状と課題

わが国の MP 生産量の 10 年間の推移は、前月号に

図 1 わが国 MP 各パルプ生産量及び古紙消費量の推移

記述したので、ここでは MP 各パルプ生産量の推移と DIP の原料となる古紙の用紙消費量の推移とを

表 1 過酸化水素の国内需要統計 (日本無機薬品協会による)

(数量: 会計年度 100% 換算 t 右欄: 対前年比)

	48 年	49 年	50 年	51 年	52 年	53 年	54 年	55 年	56 年	57 年
紙パルプ	25,697	22,532	23,972	26,127	28,909	30,528	35,071	41,324	43,259	43,286
織 維	10,159	8,173	10,474	10,257	11,114	11,950	12,597	12,385	13,224	13,278
工 業	11,334	10,896	11,417	14,846	17,170	18,847	22,585	22,088	23,171	23,809
そ の 他	4,064	3,480	3,633	4,219	3,777	3,952	3,344	2,162	2,140	2,208
内 需 計	51,254	45,081	49,496	55,449	60,970	65,277	73,597	77,959	81,854	83,081
紙パルプ 構成比%	50.1	50.0	48.4	47.1	47.4	46.8	47.7	53.0	52.8	53.7
紙パルプ 用途の内 DIP 用%				28.8	31.1	43.1	43.9	51.2	56.0	60.7

1^{1),2)}に示す。昭和50年頃から強度特性の優れた TMP 及び安価で不透明度も高い DIP の台頭により、ケミ・グラウント・パルプ (CGP) あるいはセミ・ケミカル・パルプ (SCP) は急速に落ち込んでいった。1964年に実用化されたリファイナー・グラウント・パルプ (RGP) は、TMP の実用化により、昭和50年をピークに衰退している。グラウンド・パルプ (GP) は丸太材の入手難から、生産量は減少したものの、不透明度が特に優れていることから、ここ数年は60万t/年台と横ばい傾向にある。一方 TMP は強度特性が他の MP に比べて優れており、新聞用紙の軽量化に対応できるパルプとして、急速に生産量を伸ばして来たが、55年以降減少傾向にある。この理由として、(1) エネルギー消費量が大いこと、(2)新聞用紙から化学パルプを無くす程に強くはないこと、(3)筆記用紙まで用途を拡大できる程には、白色度が高くなく、かつ退色が大いことが挙げられる。

古紙の用紙消費量は、MP の生産量の減少を補う形で増加しており、57年度の消費量は約260万t/年で、世界でもトップクラスである。これは古紙利用技術及び脱墨技術の進歩により、安価で質の高い DIP を得ることが可能になったためで、これにより紙部門での比重が、48年の19%から58年の30%にまで増加した。

一方、世界の TMP の生産能力は1983年末では1,300万t/年であり、今後も量的に高い伸び率で増加すると予想されている³⁾。しかし上記の課題を解決しない限りは、質的な飛躍は望めず、量的な伸びも鈍ることも容易に考えられる。従って MP 漂白の大きな課題は、TMP の高白色度化及び退色防止法である。また DIP については、省エネ、省資源的に有利なパルプではあるが、高白色度化も、量拡大のためには必須な条件と言える。

2.2 H₂O₂ 消費量の現状と将来

低白色度の場合には、ナトリウム・ハイトロサルファイト (Na₂S₂O₄)、高白色度の場合には、過酸化水素 (H₂O₂) が主であるが、ここでは漂白性の優れた H₂O₂ に注目してみた。

わが国の H₂O₂ 消費量は、表1に示すように、DIP の生産が本格化した昭和51年頃から、急速に伸びてきている。57年度ベースでは、内需は約8万tで、そのうち53%がパルプの漂白等に消費されており、更にその6割近くが実に DIP 用に使われている。また、その割合も51年以降順調に伸びており、今後もこの傾向は続くものと予想される。

米国とカナタでも、H₂O₂ 消費量は順調に伸びている。その推移を表2⁴⁾に示す。特にカナタでは TMP 生

表 2 米国、カナタでの H₂O₂ 消費量の推移

U. S. statistics for hydrogen peroxide (OOO short tons)				
	1980	1981	1982	1983e
Nameplate capacity	197	193	193	179
Production	116.5	112	108	110.5
Apparent consumption	111	107.5	102	101
Pulp bleaching	12	13	13.5	15
Exports	8.5	8	9.3	11.5
Imports	3	3.5	3.2	2
Sources: Bureau of Census. U. S. Dept. of Commerce: Pulp & Paper estimates.				
Canadian statistics for hydrogen peroxide (OOO short tons)				
	1980	1981	1982	1983e
Total demand	7.5	7.4	7.5	9.4
Pulp bleaching	5.2	4.9	5.1	6.8
Miscellaneous*	2.3	2.5	2.4	2.6
Imports	7.5	7	9.6	9.4

* Including textile bleaching and water treatment.

図2 H₂O₂ 製造用の新型カソード

産量の伸びと高白色度 GP の増加による影響が大きい。

更に H₂O₂ 消費量が伸びるためには、H₂O₂ 製造コストの低減が期待されるところである。Brownら⁹⁾は、常温常圧で酸素を電気化学的に還元して H₂O₂ を作るための新しいカソードを製作した。図2のようなカソードを用いたラボ・テストの結果では、2V の電圧下で 1M-NaOH 溶液中に 1.5~2.0% H₂O₂ を含む液を、電流効率 67% で作れることが判明した。このアルチ・カソード・タイプを使って、パイロット・スケールのテストを2年以内に行うとのことであるが、10t/日の on-site H₂O₂ 製造プラントを想定した場合、価格は 42.4¢/lb (約 206 円/kg) で、購入品 (約 282 円/kg) より安くなる。その場合には、H₂O₂ 消費量は飛躍的に増加するものと思われる。ただ、わが国では、電力コストが米国程安くないので、米国程のメリットは期待できないかもしれないが、いずれにしても結果が楽しい技術である。

3. MP の H₂O₂ 漂白における技術動向

3.1 TMP の H₂O₂ 漂白

パルプの白色度を 10 ポイント以上あげたい場合、あるいは材が古いか腐朽したため材の色が悪い場合は、H₂O₂ を使う漂白法が一般的である。

TMP の漂白性及び未晒白色度に及ぼす因子にプレ・スチーミングとリファイニング時の条件がある。プレ・スチーミングの温度が高い程、滞留時間が長い程、リグニンの軟化が進み、その結果、材の色が悪くなる。またリファイニング時には、木材中の色素団、特にキノン類が自動酸化され、未晒パルプの白色度は図3に示すように、使用したチップの白色度より低下する。特に後者の場合、木材中に含まれているマンガ

図3 Spruce 材の未晒 MP, 晒 MP の代表的な比光吸収係数値

図4 各種の添加物で処理された Spruce チップの解繊後の白色度

金属イオンを減少する目的で、亜硫酸ソーダ (Na₂SO₃) あるいはジエチレンジアミン五酢酸 (DTPA) などを添加すると、未晒パルプの白色度は図4に示すように改善される¹⁰⁾。更に Na₂SO₃ と DTPA との併用によって、未晒パルプの白色度が向上するばかりでなく、漂白性も改善される。表3に示すように¹¹⁾、Na₂SO₃-DTPA で前処理された TMP の漂白性は未処理に比べて優れている。この DTPA の添加は、金属による H₂O₂ の分解反応を抑制する有効な方法と言えるが、コストとの兼ね合いで通常対パルプ 0.2% 以下で使われるケースが多い。Na₂SO₃ 前処理で注意すべき点は、処理後のパルプを十分に洗浄しないと、パルプ中に残留している Na₂SO₃ が H₂O₂ と反応し、H₂O₂ が無駄に消費され、結果として白色度が低下することである。これは表3のサンプル・パルプ A とサンプル・パルプ B との比較で明らかである。

3.2 リファイナー漂白法

漂白に関係する投資コストを低減する努力が数年来なされてきた。その一つがチップのリファイニング時

表 3 Na_2SO_3 (2.4%)・DTPA (0.14%) で前処理されたパルプと未処理パルプの漂白性比較

H_2O_2 % on o. d. pulp	Reference pulp		Sample pulp A ¹		Sample pulp B ²	
	H_2O_2 consumed, % of charge	ISO-bright- ness, %	H_2O_2 consumed, % of charge	ISO-bright- ness, %	H_2O_2 consumed, % of charge	ISO-bright- ness, %
0		63.0		70.1		70.1
1	39	72.3	27	76.2	39	75.6
2	41	73.8	33	77.6	40	77.3
4	43	77.0	28	80.3	47	79.5

1 漂白前に水で洗浄, 2 漂白前の洗浄なし

に、 H_2O_2 などの漂白剤を加えて、解繊と同時に漂白も行うリファイナー漂白法がある。リファイナーは薬品とパルプとを混合するための優れた“ミキサー”でもあり、パルプは高濃度でかつ、高温であるために、漂白は短時間で完了する。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ によるリファイナー漂白は、いくつかの工場でテストされ、10 ポイント程度の白色度の向上は可能なようだ。しかしながら、激しい腐食が起こるため、SUS 316 又は 317 程度の材質が必要となること。更にリファイナーから排出された漂白パルプは、空気にさらされて激しい白色度の低下が起こることが判明した。一方 H_2O_2 を使った場合には、白色度向上は 10 ポイント以上あり (図 5 参照)⁸⁾、かつ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 漂白程の退色はない。また H_2O_2 漂白の場合は、アルカリを使うため、パルプ強度の向上、リファイナー電力削減の可能性もあるなどの利点が挙げられる。

しかし H_2O_2 を使用するリファイナー漂白においても、種々の欠点がある。(1)材に含まれている金属が H_2O_2 を分解するため、DTPA のようなキレート剤の添加が必須である。(2)リファイナー内は高温のために H_2O_2 が分解し易い。(3)通常 H_2O_2 漂白では、 H_2O_2 の安定化剤として、ケイ酸ソーダ (Na_2SiO_3) あるいはトリポリリン酸ソーダ (STPP) が使われている。これらのケイ酸塩、リン酸塩は、主に木材中の Mg 及び Ca イオンと反応し、水に不溶な化合物を形成する。そのためにリファイナー・プレート上に目詰りの部分ができ、リファイナーの解繊機能を低下させる。更に高温化では、ケイ酸塩はケイ素に変化し易くなり、これによってもリファイナー・プレートの目詰りは激しくなる。(4)高温であるため漂白反応速度が速くなるが、

図 5 H_2O_2 添加率と白色度との関係

それだけ漂白時のアルカリ度のコントロールが難しくなる。すなわちアルカリ度が高過ぎる場合には、 H_2O_2 の分解が促進され、パルプのアルカリ焼けが起こり、白色度が低下する。逆にアルカリ度が十分でない場合には、漂白中にできた酸性物質によってアルカリが消費され、漂白がほとんど起らない場合があるからである。

これらの欠点を解決するため、種々の方法が検討されているようであるが、ここでは Na_2SiO_3 の替りにジエチレン・トリアミン・ペンタメチレンリン酸 (DTPMPA, Monsanto 社製) を用いたスウェーデン Rockhammer 社 TMP プラント (2 段リファイニング) での、6 ヶ月間の工場テスト結果⁹⁾を紹介する。テストフローを図 6 にその結果を表 4 に示す。すなわち、

図 6 Rockhammer 社 (スウェーデン) のフロー (概略) と DTPMPA 添加場所

表 4 Rockhammar での工場テストの結果
2 添加方法の比較

	Trial 4 (50% bleaching in first refiner)	Trial 6 (100% bleaching in first refiner)	Na_2SiO_3 - H_2O_2	
Dry content, %	8.1	8.0		
beater properties				
Freeness, ml	315	265		
Sr number	40	42.5		
Time of Dewatering	5.8	6.1		
Shives content, %	1.15	1.06		
Fibre fractions, % 300~200	43.1	42.4		
more than 300	37.3	37.5		
less than 200	19.1	20.1		
Sheet properties				
Basis weight (g/m ²)	64.3	65.3		
Density (kg/m ³)	333	347		
Drawing index (Nm/g)	20.7	24.0		
Break elongation %	1.4	1.4		
Burst index (kp m ² /g)	0.85	0.93		
Tear index (Nm m ² /g)	4.52	5.41		
Scattering coefficient (m ² /kg)	43.2	43.7		
Absorption coefficient (m ² /kg)	0.59	0.61		
Opacity, %	84.3	85.0		
添加条件				
DTPMPA 1st, 2nd	0.30 0.30	0.60 —	—	—
Silicate 1st, 2nd	— —	— —	0.80	2.40
NaOH 1st, 2nd	1.65 0.78	2.17 —	1.0	0.65
H ₂ O ₂ 1st, 2nd	1.54 1.84	2.94 —	1.2	2.15
白色度	71.5	73.2	71.0	

(1) 一段目の加圧リファイナーで DTPMPA-H₂O₂ 系により漂白した場合は、Na₂SiO₃ を安定剤として使った時より白色度は 2 ポイント上昇する。スケール・トラブルはない。更にパルプの引裂強度も向上する。

(2) 最初の一段目だけで漂白した方が、2 段に分けて漂白するより H₂O₂ 添加率が低くても、白色度は向上する。

しかし DTPMPA のような安定剤は、コスト及び環境面でまだ問題があるようだ。今までのところを総合すると、リファイナー漂白は、まだ完成途上の技術のようである。

3.3 高白色度漂白法

3.3.1 高濃度パルプ漂白法

リファイナー漂白の場合でも明らかにように、パルプ濃度が高い程、白色度の向上は大きい。この関係を図 7¹⁰⁾に示す。しかしこれは必ずしも高濃度でパルプと漂白薬品とを混合する必要がある、と言うことではない。Lindahl¹¹⁾らは、中濃度 (10~15%) でパルプと H₂O₂ とをミキサーで混合し、更にスクリュープレスでパルプを 20~30% の濃度まで絞った後、タワーで漂白する MCH (Medium-High Consistency: 中高濃度) 漂白法を開発した。そのフローを図 8 に示す。図に示されるように、スクリュープレスでの搾液には、かなりの量の漂白薬品が残っているので、冷却した後 (40°C 前後)、メイクアップ液と共に、再びミキサー内に加えられる。この搾液の冷却は、H₂O₂ 安定性のために重要であると言われている。また冷却の程度

図 7 白色度に及ぼすパルプ濃度の影響

図 8 MCH (中高濃度) 漂白フロー

図 9 Skoghall 工場 fluff ライン

図 10 Rygene 工場（ノルウェー）のフラッシュドライイング漂白（A, B, C 点は H_2O_2 添加場所） 図 11 フラッシュドライドパルプの H_2O_2 漂白

を制御することにより、漂白温度をコントロールできる利点もある。この方法を応用しているスウェーデン Billerud-Uddeholm 社 Skoghall 工場の例を図 9¹²⁾ に示す。この方法は TMP ばかりではなく GP, 加圧 GP (PGW) のプロセスにも応用できる。この場合は、スクリープレスで絞られた残 H_2O_2 を含む搾液の一

部は、GP 又は PGW の解繊時のシャワーにも用いることもでき、白色度及び強度の向上があるとの事である。MHC 法のような高濃度漂白法では、低薬品添加率でも高白色度化が可能な方法として注目される。

3.3.2 フラッシュ・ドライイング漂白

フラッシュ・ドライイング漂白とは、図 10¹³⁾ に示すようなパルプのフラッシュ・ドライヤー内で、高温、高濃度のパルプに漂白剤を散布し、混合して漂白する方法であり、最近良好な結果が報告されたので紹介する。

Thiesson¹⁴⁾ は、漂白剤に H_2O_2 を使い、アルカリ源としてはリン酸三ナトリウム (STP), H_2O_2 の安定剤にはトリポリリン酸ソーダ (STPP) を用いて、フラッシュ・ドライイング漂白を行った。漂白はパルプが熱せられ、乾燥する間に起こる。同時に、漂液中の STP は、酸性のリン酸に変化し、系の pH は 7 以下に低下する。このことによりアルカリ焼けを防ぐことができる。フラッシュ・ドライイング後のパルプに漂液を加えて、パルプの貯蔵中あるいはパルプを客先に運送する間に、漂白反応を進めるステップ漂白法がある。図 11¹⁵⁾ にこの方法での結果を示す。この方法は、漂白反応が室温で進行する点、少量の H_2O_2 添加率で白色度が向上する点に特徴がある。問題としてはパルプの絶乾率が低下する点及びアルカリ焼けをしないように、最初に加えるアルカリ量のコントロールが難しい点である。わが国では、パルプの販売が欧州程多くはないが、GP をこの方法によって白色度 80% 前後まで漂白することもできるなど、わが国でも検討に値する技術である。

3.3.3 二段以上の漂白シーケンスによる方法

普通のタワー漂白法を組み合わせ、高白色度化を狙うこともできる。その場合には一段目に H_2O_2 漂白、二段目に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 漂白を用いることが一般的である。この理由として、(1) H_2O_2 漂白は中濃度で、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 漂白は低濃度で行われるため、プロセスの簡略化の点で、逆の場合よりも有利である。(2) H_2O_2 と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ は反応して漂白性のない化合物となるが、通常 H_2O_2 漂白後は亜硫酸ソーダ処理を行うので、この反応は抑制できる、の二点が挙げられる。またコスト的にも H_2O_2 二段あるいは $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 二段より有利である。表 5 に Western hemlock TMP の H_2O_2 /

表 5 Western hemlock TMP の二段漂白

Metal content of pulp¹

Mn 10 ppm

Fe 17 ppm

Bleaching conditions

H₂O₂ : 54°C (129°F)

Hydro : 54°C (129°F)

10% consistency

4% consistency

pH 6

	Experiment				
	1	2	3	4	5
H ₂ O ₂ bleach chemicals ²					
H ₂ O ₂ (50%)	1.0	2.0	4.0	6.0	—
NaOH	2.75	3.0	3.48	3.48	—
Sodium silicate	2.0	2.0	2.0	2.0	—
MgSO ₄	0.05	0.05	0.05	0.05	—
pH					
3 hours	10.1	9.8	9.1	9.6	—
Residual chemicals ³					
3 hours H ₂ O ₂ (50%)	5	6	18	29	—
3 hours total alkali as NaOH	20	14	14	15	—
Brightness, Elrepho					
Unbleached	51.8	51.8	51.8	51.8	51.8
3 hours H ₂ O ₂	56.4	63.0	71.0	73.6	—
Gain	4.6	11.2	19.2	21.8	—
Hydro	60.5	67.9	73.2	74.6	62.1
Hydro gain	4.1	4.9	2.2	1.0	10.3
Total gain	8.7	16.1	21.4	22.8	10.3

1. Pulp treated with cheiant

2. Weight % chemical on o.d. pulp

3. Percent of chemical charged

Na₂S₂O₄ 二段漂白の例を示す¹⁰⁾。20 ポイント程度の白色度の向上はあるが、H₂O₂ 添加率が高くなると、二段漂白の効果は少なくなる傾向にある。

この方法は、既存の漂白塔を流用する場合には、比較的問題はないが、高白色度化を目的に新設する場合には、投資コストが増加する。更に異なった種類の薬品を取り扱う煩雑さがあり、今後高白色度化のニーズが高まって、余り期待できる技術ではなさそうである。

3.4 退色についての研究と防止技術

MP は退色が大きいため、その用法に限度があることは既に述べた。この退色性を抑える技術が開発されれば、MP は一般紙などにも多く使われ、MP の生産は飛躍的に伸びる要因となることは十分に考えられることである。

MP は、リグニンを多量に含むために潜在的に色も

どし易く、金属、温度、光、空気中の酸素等の因子により顕在化するわけである。従って、リグニンを多量に含むことを特徴とする MP では、退色を完全に防ぐ事は無理である。しかし、退色の程度を低減することは可能と思われる。これはたとえば、Na₂S₂O₄ 漂白 MP の方が H₂O₂ 漂白 MP より退色性が高いことから、容易に想像がつく。

MP の退色は、光による退色と熱による退色とに分けることができる。光による退色は、MP が製品となった場合に特に問題となり、一方熱による退色は、MP を製造する工程で、大きな問題となる。

光退色の場合は、紫外部の光と酸素がパルプを退色させる引きがねとなる。酸素がない時は、光照射が短時間であれば色もどりは起らない。酸素存在下で、紫外線を照射すると、リグニン単位の側鎖が脱離され、キノン構造となる。これらの反応を図 12 に示す。ここでは、酸素が紫外線によって、あるいは紫外線を受けて活性化されたリグニン単位によって、エネルギーの高い状態（一重項酸素）になる。その一重項酸素とリグニン単位とが反応してフェノギン・ラジカルを生成させ、それが更に O₂ と反応して着色原因物質を作り出す、と推察されている¹⁶⁾。この反応は pH に依存しており、pH 6 で着色化合物の形成が最低となると報告されている。

光退色を減少させる方法としては、光退色の引きがねとなる光、特に紫外部を吸収する薬品の添加、あるいは酸化チタンなどでコーティングする方法がある¹⁷⁾。図 13 に示すように、コーティングにより光退色性は改良される。しかし未塗工の場合には、安価で少量で効果のある紫外線吸収剤は今のところ見当らず、リグニンの改質（アセチル化等）による方法に期待がかけられている。

一方 MP の熱による退色は、MP 製造工程内で見られる現象である。木材中のカテコール及びハイドロキノン型の化合物は、酸素存在下で熱により簡単に酸化され、キノン型の化合物となる。この反応は、金属イオン、パルプの水分率あるいは pH によって大きく影響される。pH による影響を図 14 に示す。pH を 5 ～ 7 付近にすれば、MP の光吸収性を減少できる。即ち、熱退色を減少できる。

熱退色を減少させる別の方法は、(1)キレート剤による金属イオンの除去、(2)サルファイト処理により着色原因物質キノンの還元、(3)パルプ水分率の減少などがある。

MP を漂白すると、キノン構造などの酸化反応に敏感な化合物をつくる。またこの化合物の量は、白色度

図 12 光励起によるキノン生成のスキーム

図 13 コート紙 (晒 GP/晒 SP 1:1, 11 g/m² 塗工量) の光退色性

(●: 未コート紙, ○: クレー塗工)
(△: クレー/ZnO (9:1) 塗工,
□: クレー/TiO₂ (9:1) 塗工)

が上昇する程多くなり、従って退色し易くなる。このような性質を持った MP の退色の防止は、非常に難しいと考えられるが、MP の利用拡大のためには是非とも解決したい課題である。

4. MP のハイドロサルファイト漂白の現状と課題

4.1 ソーダ・ハイドロサルファイト (Na₂S₂O₄) 漂白の現状

1970 年代に入って、重金属の問題からハイドロ漂白は Zn 塩から Na 塩へと切り替えられた。それに伴って、製法も変化した。現在欧米では重亜硫酸ソーダ (NaHSO₃) + 亜硫酸ソーダ (Na₂SO₃) をホウ素化ソーダ (NaBH₄) で還元する方法 (Borol 法) を on-site で行う工場が増えている。

白色度の向上は、MP の種類にかかわらず、図 15 に示すように⁸¹⁾、せいぜい 8 ポイント弱であり、H₂O₂ 漂白よりも劣る。しかし漂白コストが安いことから、米国では MP 漂白の 80% は、この方法により行われているそうである。代表的な漂白条件を表 6 に示す。最近のカナダの調査によれば¹⁸⁾、多くの工場では pH は 5.5 前後であるが、漂白温度及び時間はかなり異なる。また薬品添加率は 4.5 kg/ADt 位が標準であった。

H₂O₂ 漂白と同様に、鉄、マンガン、アルミニウムなどの金属イオンは、Na₂S₂O₄ 漂白の場合にも、白色度の低下をもたらす。これは主に金属イオンが Na₂S₂O₄ の分解に触媒的に働くためと考えられている。その対策として多くの工場では、トリポリリン酸ソーダ (STPP)、ジエチレン・トリアミン五酢酸 (DTPA)、又はエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) などの金属封鎖剤を使っている。それらの鉄イオンに対する効果を表 7¹⁹⁾ に示す。

4.2 Na₂S₂O₄ 漂白での課題

Na₂S₂O₄ 漂白は、通常 3~5% の低濃度で行われる。濃度を上げた場合には、パルプ中に空気混入の可能性が多くなる。このため下記の反応によって重亜硫酸ソ

図 14 熱退色による着色物形成に及ぼす pH の影響 (80°C, 4 h)
(4% で H₂O₂ 漂白した MP を使用)

図 15 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ と白色度との関係

表 6 MP の代表的な漂白条件

	Sodium Hydrosulphite	Hydrogen peroxide
pH	5.5	10.5
Temperature °C	60	40
Time, minutes	60	180
Consistency %	3.5	12*
Chemicals applied, kg/ODt		
Sodium hydrosulphite	10	—
H_2O_2	—	10
Sodium Silicate (41 Bè)	—	50
Caustic soda	—	11.5
MgSO_4	—	0.5

* Consistency below 10% has lower brightness

ーダなどに酸化され易くなる。

漂白直後のパルプが空気と接触した場合にも、還元され無色化された色素団が酸化されて着色し易くなる。従って、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 漂白に於ては、空気との接触機会を減少させる事が重要である。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ は、更に下記の反応によって、チオ硫酸ソーダへと変換する。

この $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ が白水中に蓄積すると、金属腐食を引き起こす原因となる。僅か 32 ppm の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は 250 ppm の塩化物イオンよりも腐食性が高い。(表 8 参照)²⁰⁾。316 L あるいは 317 L の SUS であれば腐食は見られない。この $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の生成量は、貯蔵時の温度が低い程、pH が高い程 (pH ≒ 10) また $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 濃度が低い程、少なくなる。また $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を製造後直ちに使用した場合には、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の生成量は少ない。

表 7 TMP 白色度に及ぼす鉄イオン、各種金属封鎖剤の効果

Run No.	Chelating agent	Iron added in slurry (ppm)	Brightness	Ions found in dry handsheet (ppm)		
				Al	Fe	Mn
Control	None	—	66	13	14	19
1	None	500	52	18	1400	5
2	STPP	500	57	9	650	15
3	Versene-100*	500	60	18	160	5
4	Versenex-80**	500	60	7	48	15
13	None	250	50	11	1200	19
14	STPP	250	58	5	680	24
15	Versene-100	250	62	12	120	35
16	Versenex-80	250	61	20	150	55
25	None	100	55	14	910	27
26	STPP	100	60	7	380	22
27	Versene-100	100	63	7	65	34
28	Versenex-80	100	65	6	200	45

* Versene-100 is a 40% aqueous solution of the tetrasodium salt of ethylene-diaminetetraacetic acid, EDTA (Na)₄.

** Versenex-80 is a 40% aqueous solution of pentasodium salt of diethylene-triaminepentatacetic acid, DTPA (Na)₅.

Versene and Versenex are products of Dow Chemical Co.

表 8 チオ硫酸ソーダの SUS 304 に及ぼす腐食効果

Chloride (ppm)	Sulphate (ppm)	Thiosulphate (ppm)	Loss of weight	
			mg/100 g pH 4.5	SS-304 pH 8.5
250	—	—	29	13
—	150	—	6	—
—	—	32	42	33
250	150	0	3	—
250	150	6.4	27	12
250	150	16	23	16
250	150	32	67	38

その意味で on-site で薬品を作った方が腐食低減には良い。紙パルプ工場の年間保守費の 20% 以上が腐食対策にあてられているとの報告¹⁹⁾もあり、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ の分解による $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 量を低減することによって金属腐食を防ぐことは、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 漂白では重要な課題となっている。

表 9 古紙の用途予想

(T : t)

Year	Grade of wastepaper utilized					Total wastepaper utilized	
	Mixed	News	Corrugated	Pulp ¹ substitutes	High-grade ¹ deinking	Tons	%
1970	2,639	2,235	4,080	2,216	851	12,021	23.2
1975	2,605	2,040	4,744	1,792	803	11,983	23.4
1980	2,268	2,564	6,866	2,254	1,142	15,094	23.7
1985	2,400	2,905	8,220	2,420	1,410	17,355	23.6
1990	2,555	3,420	9,825	2,605	1,755	20,160	24.4
2000	2,780	4,385	13,490	2,920	2,245	25,820	24.9

1 Pulp substitutes and high-grade deinking prior to 1976 were allocated by Franklin Associates Ltd. on the basis of 1976 data : prior to that the American Paper Institute data combined the two categories.

Source : 1970 to 1980 data from API, 1985 to 2000 data from Franklin Associates Ltd.

5. DIP の漂白の技術動向

DIP 消費量の増加は、わが国のみならず世界的にも見られる現象である。その用途も、表 6 に示すように、将来的には高級グレートへ拡がって行くと予想されている²¹⁾。従って DIP の高白色度化技術は、今後重要な技術になると考えられる。ここでは、DIP の一般的な漂白法及び高白色度化技術についてまとめた。

5.1 DIP の一般的な漂白法

わが国の DIP の用途は、段ボール原紙用、新聞用紙用及び中質コート原紙などの印刷用紙用が主である。その製造方法は、主にフローテーション法による脱墨と H_2O_2 又は $Na_2S_2O_4$ による漂白が一般的である。米国などでは、筆記用紙を主体とした DIP の漂白に次亜塩素酸ソーダ ($NaClO_2$) を使う例もある²²⁾。

H_2O_2 をパルパーに加えることが一般的であるが、これは白色度の向上より、むしろパルパーに脱墨のために加えられる NaOH による色もどり防止用である。従って漂白は専らタワー内で行われる。60% 以下の白色度を得る場合には、 $Na_2S_2O_4$ が用いられるが、それ以上の場合には、 H_2O_2 が適している。わが国では、晒 DIP の白色度は 60% 以上が普通であること。更に用水の硬度が高い所が多いために、DIP の漂白に H_2O_2 を使うことが一般的である。水の硬度が高いと、通常漂白効果は低下するが、 H_2O_2 を 1% (対パルプ) 加えた場合には、硬水であっても、図 16 に示すように、白色度 (図 16 では反射率で表示) は向上する²³⁾。これは H_2O_2 によるパルプの漂白ばかりではなく、インクの分散性を向上させるためと考えられている。

5.2 DIP の高白色度化技術について

DIP を書籍用紙用の主な原料にするためには、DIP

図 16 硬水中で H_2O_2 の効果

の高白色化が必要である。Auhorn ら²⁴⁾は、パイロット・テストの結果、脱墨後のパルプを $H_2O_2/Na_2S_2O_4$ の二段漂白により、100% 雑誌古紙から白色度 75% (ISO) に近い DIP が製造できる事を示した。その結果を図 17 に示す。実際に H_2O_2 二段で漂白している工場もあるそうだが、コスト的に、今のところ実用的ではないようである。

漂白一段で高白色化するのには難しく、脱墨工程を含めた方法での対応が望まれる。Fischer²⁵⁾は、図 18 の様な高濃度 (23%) 脱墨後に、 $Na_2S_2O_4$ 漂白を組み合わせた方法により、(60% 新聞古紙 + 40% 未晒 KP) 組成の古紙の白色度を、約 20 ポイント (エルフェル値) 向上させた。この方法で MP の高白色化で示した H_2

1 段目脱墨条件 (パイロットプラントテスト時)

NaOH		
キレート剤	0.50	0.50
Lutensol AP-10	0.10	0.10
脂肪酸		
ハイドロサルファイト P		
pH	9.70	9.70

2 段目脱墨条件

NaOH	0.50	0.50
ベントナイト		
脂肪酸	0.50	0.50
ハイドロサルファイト P	0.50	0.50
pH	9.50	9.50

晒

1 段目

NaOH		
ケイ酸ソーダ	0.50	
キレート剤	0.20	
H ₂ O ₂ (100%)	2	

2 段目

キレート剤	0.50	0.50
ハイドロサルファイト P	1.20	1.20

図 17 書籍用紙用の高白 DIP の製造方法

O₂を用いる高濃度漂白を行えば、更に白色度の向上が期待できる。

また近年、新聞印刷のオフセット化が進んでおり、通常法の条件では仲々脱墨が困難である。しかし高濃度処理、脂肪酸の添加、200メッシュ以下の fine の除去、漂白時のアルカリ添加アップあるいは高濃度漂白などの技術集積により、オフセット古紙の脱墨、漂白でも、高白色化は可能になるものと思われる。またドイツでは、脱墨し易いオフセット・インクも製造されているとのことであり、白色度の高い DIP の製造も夢ではなさそうである。

参 考 文 献

- 1) 国中洋二：紙・技術タイムズ 26 (8) 47 (1983)
- 2) 紙パルプ産業の現状 (1984 特集号)：紙パルプ 34 13 (1984)
- 3) PPI staff report : Pulp & Paper Int 25 (6) 67 (1983)

ATS-N High-Consistency Deinking System for mixed, unsorted secondary fibres

図 18 高濃度脱墨フロー

- 4) B. Shockett : Pulp & Paper 57 (10) 201 (1983)
- 5) G. Brown et al : 1983 Pulping Conference (1983)
- 6) G. Gellerstedt et al : 1983 ISWPC (1983)
- 7) G. Gellerstedt et al : Svensk papperstidn. 86 (18) R 204 (1983)
- 8) G. Akerlund et al : 1979 Mechanical Pulping Conference (1979)
- 9) B. H. May : EUEPA Mechanical Pulping Conference (1981)
- 10) W. G. Strunk : Pulp & Paper 54 (6) 156 (1980)
- 11) A. Lindahl, P. H. Norberg : Pulp & Paper Can. 81 (6) T 138 (1980)
- 12) I. Croon : The World Pulp & Paper Week (1984)
- 13) N. Soteland et al : EUEPA Mechanical Pulping Conference (1981)
- 14) F. I. Thiessen : Pulp & Paper 53 (1) 161 (1979)
- 15) V. Lorás : Svensk Papperstidn. 84 (14) 36 (1981)
- 16) G. Gellerstedt, E. L. Petterson : ibid 80 (1) 15 (1977)
- 17) G. Gellerstedt, et al : ibid 86 (15) R 157 (1983)
- 18) K. Goel : Pulp & Paper Can. 83 (10) 58 (1982)
- 19) K. K. Ganguli : Pulp & Paper 54 (10) 108 (1980)
- 20) A. M. Devaney, R. G. Guess : Pulp & Paper Can. 83 (9) TR 90 (1982)
- 21) D. A. Adams : Pulp & Paper 57 (6) 112 (1983)
- 22) F. Stubrert : ibid 57 (1) 155 (1983)
- 23) R. R. Kindron, J. DeCeuster : ibid 55 (7) 176 (1981)
- 24) W. Auhorn, M. Melger : BASF Intn. Symposium 1981 (1981)
- 25) H. Fischer : Paper Trade J. 164 (17) 54 (1980)