研 究 報 文

ソルボリシスパルプ化に関する研究開発 第4報 ソルボリシスパルプの漂白

(株)日本紙パルプ研究所 高 木 均, 可知 省吾
三菱製紙(株) 川端 治彦
スウェーデン紙パルプ研究所 ペーター サンドストローム

Research and development of solvolysis pulping Part 4 Bleaching of solvolysis pulp

Hitoshi Takagi and Shogo Kachi
Japan Pulp & Paper Research Institute, Inc.

Haruhiko Kawabata
Mitsubishi Paper Mills Ltd.

Peter Sandström
Swedish Pulp & Paper Research Institute

To establish the optimum bleaching method of solvolysis pulp, cresol pulps produced by the cooking with cresol followed by the washing with methanol, were bleached with various bleaching reagents.

The bleaching of cresol pulps was easier than that of kraft pulps in the conventional bleaching sequence with chlorine, but some pretreatments were needed for the removal of cresol in unbleached pulps and for the additional delignification.

The oxygen-alkali pretreatment of unbleached cresol pulps, 45 of kappa number, was suitable for producing semibleached pulps at 20 of kappa number, which had high yield and good pulp properties.

Though beech cresol pulps bleached in the ODED sequence had the best quality, it was also possible to produce bleached pulps in the OCED, OZED and OZP sequence, which had almost same quality.

The yield of bleached cresol pulps from beech was same as that of bleached kraft pulps, but bleached cresol pulps from red pine had 15-20% high yield. Bleached cresol pulps had good brightness stability and high density.

Though strength properties of bleached cresol pulps were somewhat inferior to those of kraft bleached pulps, those were enough to utilize the solvolysis pulp as a furnish for printing paper. Remained cresol in bleached pulps was less than 1 ppm.

Finally, mixed phenol pulps were produced by the cooking with phenolic solvents corresponding the mixture produced by hydrogenolysis or pyrolysis of solvolysis lignins and by the washing with hot water. This would be a ultimate (or ideal) solvolysis pulping process. And the differences of bleaching behavior between cresol pulps and mixed phenol pulps were investigated.

Bleached mixed phenol pulps had same properties as bleached cresol pulps except somewhat low pulp yield, which was caused by the washing with hot water.

As oxygen-alkali pretreatment could not remove cooking solvents in pulps well enough, chlorinated phenols were present in the bleaching effluents of OCED sequence in high level. So the ODED sequence was recommended for the bleaching of solvolysis pulp from the economical and environmental viewpoint.

Keywords : Bleaching, Solvolysis pulp, Phenols, Softwood Hardwood, Pulp properties

1. はじめに

前報¹⁾でリグニンを分解して得られたクレゾールを主体とした、フェノール類の混合溶媒を用いた蒸解により、製紙用パルプを製造できることを報告した。しかし、収率はクラフトパルプより高いものの、未晒パルプの白色度は20~30%程度であり、製紙用として利用する際に用途が限定されることになる。現在、印刷用紙の旺盛な需要に支えられて晒パルプの生産量が増加しているのに対し、未晒パルプの生産量は頭打ちとなっているのが国内の化学パルプの状況である。漂白パルプの重要性はこれからも増して行くことが予想される。

そこで、ソルボリシスパルプの漂白に際しての問題点の整理と最適な漂白法の検討を行った。ソルボリシス蒸解では蒸解溶媒にフェノール類を用いることから、溶媒のパルプへの残留が懸念されるため、パルプの品質や環境への影響の点で問題を生じることのない漂白方法を選択する必要がある。

2. 実験方法

5 l 振とう式、又は25 l 液循環式オートクレーブを用い、溶媒・水比8:2、液比4~8、蒸解温度185℃、2~6時間の条件で蒸解したパルプを、メタノール又は熱水によって洗浄しスクリーンした。パルプは濃度25~30%まで脱水して低温室で保存した。実験の大半はクレゾール蒸解・メタノール洗浄パルプを用い、一部混合溶媒蒸解・熱水洗浄パルプを使用した。

塩素漂白はパルプ濃度3%、温度20~40℃、処理時間60分の条件で、有効塩素添加量はパルプのカッパー価に0.18~0.20を乗じた値を%とした。

アルカリ抽出はパルプ濃度10%、温度60℃、処理時間60分で、水酸化ナトリウム添加量は塩素処理前のパルプのカッパー価に0.08~0.09を乗じた値を%とした。漂白の4段目では添加量を0.5%とした。

次亜塩素酸ソーダ処理はパルプ濃度10%、温度

38℃、処理時間3時間、添加量0.9~1.8%で行った。その際、水酸化ナトリウムを次亜塩素酸ソーダ添加量の0.1~0.4倍添加した。

二酸化塩素処理は脱リグニン段に用いるときは塩素漂白の条件で行い、白色化の後段に用いるときはパルプ濃度10%、温度60~70℃、処理時間3時間、有効塩素添加量0.5~1.4%で行った。

過酸化水素処理はパルプ濃度10%、温度60~70℃、処理時間2時間、添加量0.2~1.0%で行った。添加剤として水酸化ナトリウム0.5~1.0%、ケイ酸ソーダ2%、硫酸マグネシウム0.02%を使用した。過酸化水素濃度はヨード滴定で求めた。

酸素漂白は15 l 容の加圧式攪はん装置を使用した。パルプ濃度10~25%、酸素圧7 kg/cm²、温度90~100℃、45~60分、水酸化ナトリウム添加量2~8%である。

オゾン漂白は10 l 容の二軸攪はん混合装置を用いた。オゾン消費量は入口と出口のオゾン濃度を連続的に測定して求めた。パルプ濃度10~30%、温度20℃、pH 2~6、オゾン濃度20~50 mg/l の条件で行った。pH 調整には硫酸を用いた。

薬品添加量はすべて絶乾パルプをベースとしている。

JIS に準じて PFI ミルで叩解、シート作成、強度試験を行った。パルプの白色度は Elrepho 拡散反射率測定装置で、パルプ中の残留溶媒は熱分解 GC を用いて求めた。熱分解は200℃、10秒間の条件で行った。

以下、塩素はC、アルカリはE、次亜塩素酸ソーダはH、二酸化塩素はD、酸素はO、過酸化水素はP、オゾンはZと略する。

3. 結果と考察

3.1 クラフトパルプとの漂白性の比較

まず、一般的と考えられるクラフトパルプの漂白シーケンスを用いてソルボリシスパルプの漂白性をクラフトパルプと比較した。CEHED、CEDEDの塩素系多段漂白では、ソルボリシスパルプはクラフトパルプ

Fig. 1 Active chlorine consumption of hardwood pulp

Fig. 2 Active chlorine consumption of softwood pulp

より比較的容易に漂白が可能であった。酸性蒸解のため抽出段のアルカリ消費量は多くなるが、図1、2に示したように、一定の白色度を得るのに必要な有効塩素消費量はクラフトパルプより少なかった。また白色度の安定性はいずれの樹種についてもクラフトパルプより優れていた。以上のことから、漂白性についてはクラフトパルプよりやや良いと考えられた。

3.2 塩素漂白

CEHEDの塩素系多段漂白では、クラフトパルプの場合H後の白色度は80%程度で、5段漂白が必要であるが、ソルボリシスパルプの場合にはCEHの3段で白色度85%に漂白可能であった。ただしCEDの3段では80%が限度であり、CEDED漂白する必要がある。

あった。

しかし漂白排水の分析の結果、予想されたように未晒パルプを塩素漂白すると、CE排水中にかなりの有機塩素化合物が生成することが明らかとなった。未晒パルプに残留するクレゾール量はパルプの洗浄度によって変化するが、残留したクレゾールの2~10%のクロロクレゾールがCE排水中に検出され、その他さまざまな塩素化フェノールの存在が示唆された。

これらの塩素化合物は排水処理を難しくするので、塩素を漂白に用いるなら、何らかの溶媒除去効果のある漂白前処理を行った後の方が良いと考えられた。

パルプの収率と品質にとって、カップー価のできるだけ高い未晒パルプを漂白する方が望ましい。高カッ

パー価パルプの漂白の一段目に塩素を用いる場合には、多量の塩素が必要であり汚濁負荷の高い排水が大量に出ることになる。従って、この点からも何らかの脱リグニン効果のある漂白前処理が必要になる。

3.3 アルカリ前処理

パルプ中に残留したクレゾールは弱酸であるため、この除去にはアルカリ処理が有効である。また、漂白前にパルプをアルカリ抽出すると、漂白が容易になる可能性が既に指摘されていた²⁾。

蒸解方法の改良の検討過程で、ソリボリシス蒸解とアルカリ蒸解の二段蒸解によって、パルプ強度の改善が可能であることが明らかとなった³⁾。従ってアルカリによる漂白前処理は溶媒の除去のみならず、パルプの品質改善にも有効であることが予想された。

ただし、このプロセスではアルカリの回収工程を持たないので、クラフト工場と併設しない限り、漂白排水は全量処理する必要がある。

図3に示すように、未晒パルプを60℃でアルカリ抽出すると5～8ポイント、カップー価が低下した。この効果は水酸化ナトリウム添加量が6%（対パルプ）、処理時間が1時間でレベルオフした。

アルカリ抽出によるカップー価の低下により、漂白に要する塩素消費量の減少が得られるが、脱リグニンの選択性はソルボリシス蒸解と比較して特に優れている訳ではなかった。この程度のアルカリを用いる前提に立てば、酸素を併用した方がより大きい脱リグニン効果が期待できる。

3.4 酸素・アルカリ処理

酸素処理で二次的な脱リグニンを行う際に、蒸解をどの程度で止めて酸素処理を行うのが最適であるか検

Fig. 3 The effects of alkali pretreatment

討するために、蒸解度の異なるパルプを用いて、アルカリ添加量を変化させた酸素処理を行った。酸素処理による収率の変化を図4、5に、粘度の変化を図6、7に示した。

Fig. 4 The effect of oxygen-alkali pretreatment on pulp yield (beech)

Fig. 5 The effect of oxygen-alkali pretreatment on pulp yield (red pine)

Fig. 6 The effect of oxygen-alkali pretreatment on viscosity (beech)

Fig. 7 The effect of oxygen-alkali pretreatment on viscosity (red pine)

ブナについては、いずれのカッパー価のパルプの場合にも、25以上カッパー価が低下すると収率の低下が顕著であった。酸素処理後のパルプのカッパー価20における比較では、カッパー価45程度に蒸解したパルプを酸素処理したものが最も高い収率を示した。

しかし、アカマツの場合のいずれのパルプについても、カッパー価の低下と収率の低下は比例し、カッパー価の高い未晒パルプを処理するのが最も高収率となった。これはヘミセルロースのアルカリに対する安定性の違いによるものであろう。

一方、パルプの粘度はブナ、アカマツ共にカッパー価が20~25以上低下すると著しく低下する傾向を示した。酸素処理後のカッパー価20を目安にするならばブナ、アカマツ共にカッパー価45程度で蒸解を止めるのが、パルプの収率と品質にとって最も良いと考えられる。

この様な処理を行った場合、カッパー価20における酸素処理後のパルプ収率は、ブナの場合はクラフトパルプ並みとなり、アカマツパルプの場合はクラフトパ

ルプより約7%高くなった。この段階でパルプの白色度は40%程度であるので、更にパルプの白色化処理を行う必要がある。

酸素処理パルプはその後CEH, CEDいずれのシーケンスでも漂白可能であったが、Hを用いた場合、やや品質が低下する傾向を示した。OCED漂白したソルボリシスパルプと、CEHED漂白したクラフトパルプを比較したのが表1である。

収率はいずれもソルボリシスパルプの方が高く、特に針葉樹の場合にはクラフトパルプより15~20%程度高収率となった。晒パルプのシート強度は未晒パルプより改善されたが、クラフトパルプのレベルには達しなかった。しかし、白色度の安定性は良く、未晒パルプ同様、密度の高いシートを形成する特徴を示した。

3.5 非塩素系漂白

塩素を全く用いないODED, オゾンを用いたOZED, 酸素系の薬品のみで漂白するOZPなどのシーケンスでも漂白は可能であった。

オゾンは薬品コストが高いが、1%の消費量でカッパー価が10~20ポイント低下し、処理後の白色度は同一カッパー価の塩素漂白したものよりはるかに高くなる。その際、パルプ粘度が5~10ポイント低下するが、オゾン処理したパルプの強度は粘度に比例して低下はしなかった。

表2に各シーケンスで漂白した結果を示した。ソルボリシスパルプの品質にとってODEDシーケンスが最も適しているが、各シーケンス間に顕著な差はなかった。

3.6 パルプ中の残留溶媒の除去

表3に酸素処理によるパルプ中のクレゾール除去結果を示した。酸素処理によってパルプ中の遊離クレゾールの約40%を除去できることが確認された。蒸解後のパルプの洗浄の程度によっては、酸素処理による

Table 1 Comparison between OCED bleached solvolysis pulp and CEHED bleached kraft pulp (Brightness 85%)

wood	pulp	unbleached pulp kappa No.	PC	yield %	density g/cm ³	breaking length km	tear factor
Beech	SOLP	45	1.0	49.5	0.73	6.5	75
	KP	20	2.2	48.5	0.67	7.5	125
Red pine	SOLP	45	1.0	49.5	0.76	9.5	70
	KP	35	2.2	41.5	(0.68)	10.0	(120)

SOLP : Solvolysis pulp

Freeness 400 ml, () data of unbleached pulp

PC : PC number, 105°C humidity 0% 8hr

Table 2 Bleaching of solvolysis pulp from beech in different sequence

bleaching sequence	brightness %	viscosity CP	density g/cm ³	burst factor	breaking length km	tear factor	MIT
unbleached	—	33.8	0.65	3.5	5.9	65	26
OCED	90.6	28.2	0.73	4.5	6.4	74	70
ODED	82.5	33.1	0.73	4.7	6.5	74	90
OZED	79.6	21.7	0.72	4.6	6.2	73	70
OZP	84.1	19.6	0.73	4.5	6.2	71	63

Freeness 400 m^l

Kappa number of unbleached pulp 45

Table 3 Cresol content in solvolysis pulp

treatment	kappa	cresol ppm
unbleached	48	95
Oxygen-alkali	20	57

cresol : ppm based on dry pulp measured by pyrolysis-GC

除去のみでは不十分な場合もある。また酸素処理後もなお多量の溶媒が残存する場合には、排水処理のみならず製品としてのパルプの用途に制限が生じる可能性もある。

そこで酸素よりフェノール類の分解能力の高いオゾンの効果についても検討した。オゾンは反応性が高いため、繊維壁内部への浸透が難しく、パルプの品質に影響しない範囲の処理条件では、クレゾールを60%程度除去できる程度にとどまった。

しかしながら、表2に示した各漂白シーケンスで漂白したパルプの分析の結果、最終的にはいずれも対パルプ1 ppm以下のクレゾールしか残っていなかった。

多段で漂白処理を行っている間に、徐々にパルプから除去されていったものと考えられる。

3.7 混合溶媒蒸解パルプの漂白

リグニンの分解や蒸解、洗浄の実験により、蒸解溶媒として用いるのに妥当と考えられるフェノール類混合物の組成、蒸解、洗浄条件が表4のように決定された。蒸解後直ちに熱水で洗浄すると、溶解したリグニンのパルプへの沈着が生じるため、新しい蒸解液でリグニンの抽出を行う必要がある⁴⁾。その後、熱水洗浄によって蒸解溶媒を除去して未晒パルプを得ることになる。

3.7.1 最適漂白法の選定

これまでの蒸解実験では、混合溶媒の反応の選択性はクレゾールとほとんど同じであることが明らかとなっている¹⁾。また混合溶媒による抽出処理、熱水洗浄で未晒パルプのカッパー価をメタノール洗浄のレベルまで低下させることは可能であった。熱水洗浄は120℃以下で行うが、ある程度のヘミセルロースの溶出、パルプ粘度の低下を引き起こすことが示されている⁴⁾。

Table 4 Pulping conditions with mixed phenolic compounds

Cooking	solvent : water=8 : 2 composition of solvent	185℃ 40~180 min (%)	
	phenol 26	cresol 69	
	ethylphenol 2	xyleneol 2	
	propylphenol 1		
Extraction	same composition and same amount as those of cooking liquor	150℃	60 min
Washing	hot water in the autoclave	120℃	60 min
	10 times as much as cooking liquor		
	hot water in the diffuser	90℃	3 times
	23 times as much as cooking liquor		

Table 5 Residual phenolic compounds in unbleached pulp

	mixed phenol pulp ppm	cresol pulp ppm
Phenol	50	
Cresol	150	
Ethylphenol	+	cresol
Xylenol	30	100~300
Propylphenol	20	

ppm : based on dry pulp

表5に示したように熱分解の結果、パルプに残留する蒸解溶媒の量は各フェノール類の水への溶解性の差により異なることが明らかとなった。しかしながら、全体の量はメタノール洗浄と同程度のレベルにあり、漂白による除去は十分可能であった。ただし、未晒パルプとして利用する際には、このままでは用途が一部制限される可能性がある。

酸素段の後に塩素を用いたOCEDシーケンスでは、漂白排水の分析結果、96 g/tのクロロフェノールの生成が認められた。この数字はクラフトパルプ漂白排水の10~20 g/tと比較して5~10倍である。この結果を考慮して、最終的に漂白シーケンスはODEDが適当であろうという結論に達した。

現時点では経済的な評価が難しいが、酸素系だけの漂白シーケンスであるOZPの選択も可能である。

3.7.2 漂白パルプの収率と品質

蒸解、抽出の条件によって未晒パルプのカッパー価は変化するが、一般的に混合溶媒蒸解、抽出、熱水洗浄した未晒パルプの収率はクレゾール蒸解・メタノール洗浄のモデル実験のものよりやや低かった。

漂白結果を表6に示した。混合溶媒蒸解・熱水洗浄パルプの場合、最終的な収率はモデル実験より2%低下したが、これは未晒パルプの収率が低いことをそのまま反映している。またシート密度がやや低下し、叩解に要するPFI回転数もクラフトパルプと同程度となった。

強度的性質はモデル実験と同じ水準にあった。比引裂き強さがクラフトパルプより低いことは、酸性蒸解による加水分解のため、繊維が局部的にダメージを受けているのが一因であると考えられる。このことはゼロスパン裂断長がクラフトパルプの75%であることから推定できる。一方、印刷適性としての表面強度はクラフトパルプとほとんど差がなく、印刷用紙の原料として利用可能であった。

モデル実験では白色度の安定性がよいことがソルボリシスパルプの特徴であった。混合溶媒蒸解したパルプについても同様な結果が得られた。この理由として、蒸解に有機溶媒を用いることによるパルプ中の抽出成分残存量が少ないことが考えられる。モデル実験ではメタノールを洗浄に用いているため、パルプの抽出物を評価できなかった。混合溶媒で蒸解して、熱水洗浄したブナ未晒パルプのアルコール・ベンゼン抽出物は

Table 6 The properties of bleached pulps from beech (Brightness 85%)

pulp	sequence	PC	yield %	viscosity cp	PFI rev.	density g/cm ³	breaking length km	tear factor	surface strength
mixed	ODED	0.7	47.6	21.8	6,500	0.70	6.4	78	11
kraft	OCED	1.5	48.5	28.6	7,000	0.67	7.5	118	12

mixed : mixed phenol pulp
Freeness 400 ml**Table 7** Brightness reversion of bleached pulps

wood	pulp	extracts %	brightness %	PC	PC after extraction
Beech	SOLP	0.02	85	0.7	0.5
	KP	0.13	85	1.5	0.5
Red pine	SOLP	0.02	88	0.7	0.7
	KP	0.03	88	1.3	1.0

Bleaching sequence : OCED

PC : Post colour number, 105°C humidity 0% 8hr

0.1%とクラフトパルプの半分であった。

表7に示すように、ブナの晒クラフトパルプの場合、PC 価はソルボリシスパルプの2倍で、アルコール・ベンゼン抽出物は6.5倍であった。この晒クラフトパルプをアルコール・ベンゼン抽出すると、PC 価はソルボリシスパルプのレベルまで低下した。アカマツの場合は、ブナほど顕著ではないが同様な傾向にあった。従って、ソルボリシスパルプの色戻りがクラフトパルプより少ない原因の一つは、晒パルプに含まれる抽出物の量が少ないことに起因する言えよう。

未晒パルプの抽出物が少ないことは、色戻りだけでなく、漂白工程におけるピッチトラブルの問題に関しても有利な特徴である。

4. ま と め

ソルボリシスパルプの最適な漂白法を検討するためにクレゾール蒸解、メタノール洗浄したパルプをモデルとして塩素系、酸素系の漂白薬品やアルカリを用いた漂白を行った。さらにリグニン分解物から得られるフェノール類混合物で蒸解し、熱水で洗浄して得た実際のプロセスに近いパルプの漂白性との相違についても検討を加えた。

- (1) 塩素系多段漂白におけるソルボリシスパルプの漂白性はクラフトパルプよりやや優れていた。すなわち、カップパー価あたりの有効塩素消費量が少なく、3段でも漂白可能であり、白色度の安定性が優れていた。
- (2) パルプの収率と品質にとって、カップパー価45程度の未晒パルプを酸素・アルカリ処理した後、漂白することが適していた。
- (3) パルプの品質にとって、ODED 漂白が最も優れていたが OCED, OZED, OZP などの漂白シーケンスでも、パルプの品質にほとんど差のない漂白が可能であった。
- (4) 漂白後の収率はブナパルプの場合クラフトパルプと同等であり、アカマツパルプはクラフトパルプより15~20%程度高くなった。

- (5) 漂白したソルボリシスパルプの特徴は白色度の安定性がよく、シート密度が高いことであった。
- (6) シート強度はクラフトパルプよりやや劣るが、印刷用紙の原料として利用は可能であった。また漂白パルプ中に残留する蒸解溶媒は1ppm以下であった。
- (7) 酸素処理だけではパルプ中の溶媒を十分除去できないので、排水処理、経済性を考慮すると酸素、二酸化塩素、アルカリによる ODED シーケンスが最も適していた。
- (8) 混合溶媒蒸解・熱水洗浄パルプの漂白性はクレゾール蒸解・メタノール洗浄パルプとほとんど同じであるが、蒸解・洗浄における収率低下のため、漂白パルプの収率がやや低くなった。

ソルボリシスパルプの漂白において、漂白工程を単純化することは可能であるが、パルプの品質を重視すると、結局多段漂白を採用せざるを得ない。塩素を用いないことと、未晒パルプのカップパー価が高いことは、特に広葉樹ソルボリシスパルプの漂白コストがクラフトパルプと比較して高くなることを意味している。

謝 辞

本研究を行うあたり、パルプ化、分析等において日本紙パルプ研究所技術センターの全面的な協力をいただいた。ここに深く感謝の意を表する。

引用文献

- 1) 高木 均 ほか4名：紙パ技協誌，43 (11)，1171 (1989)
- 2) 榊原 彰，枝重有祐：第34回木材学会大会研究発表会要旨集，p183 (1984)
- 3) 若井 誠：紙パ技協誌投稿予定
- 4) 冷田 薫 ほか6名：紙パ技協誌，43 (10)，1031 (1989)

(受理：'89.5.22)