KP 製造の化学

筑波大学 農林工学系 大 井 洋

Chemistry of Kraft Pulping and Pulp Bleaching

Hiroshi Ohi

Institute of Agricultural and Forest Engineering

Chemistry of kraft pulp production was summarized from considering recent environmental plans. Levels of dioxins and chloroform emission in regulations were shown first, and then chemical feature of lignin, reactions of lignin and carbohydrates during kraft pulping, structure of residual lignin in pulp, reactions of chlorine and chlorinated chemicals in bleaching and roles of various acid treatments of pulp were reviewed. In addition, reactions of hydrogen peroxide and its possibility were discussed, and a study by the author and others, non-chlorine bleaching with acid treatment for manganese reduction/removal followed by hydrogen peroxide bleaching, was introduced.

分類：F₁ KP 製造一般（アルカリパルプ含む），K₁ 二酸化塩素漂白，K₂ 過酸化水素漂白

1. はじめに

平成 12 年 1 月 15 日に施行されたダイオキシン類対策特別措置法では、パルプ漂白施設の排水のダイオキシン類排出基準は 10 pg-TEQ/L (10 ppq) であり、環境基準は 1 pg-TEQ/L (1 ppq) 以下である。ダイオキシン類にはコプラナー PCB も含まれる。なお、同法施行令別表の特定施設では、「硫酸塩パルプ（クラフトパルプ）又は亜硫酸塩パルプ（サルファイトパルプ）の製造の用に供する塩素又は塩素化合物による漂白施設」が対象となっている。すなわち、クラフトパルプの ECF 漂白（Elementary Chlorine Free 漂白）も対象となっている。ECF 漂白におけるダイオキシン類発生機構については不明の点が多いのが現状である。

また、塩素漂白施設の排出実態についても十分に明らかにされていない。パルプ漂白の専門書で引用されている 1990 年前後の報告によると、例えば塩素比が 0.16（カップー価 28.1 のパルプで Cl₂ 添加率 4.5%）

で塩素処理するとき、ダイオキシンが検出限界以上の量として測定され、パルプ重量に対する生成量は約 4.5 ppt である¹⁾（図 1）。しかし、検出レベル 4.5 ppt（4,500 ppq）という数字は、現在の規制値から見ると、参考にならない。

図 1 2,3,7,8-TCDD 生成量と塩素化および未漂白パルプのカップー価との関係

したがって、塩素と二酸化塩素などの処理条件、ダイオキシン測定の精度などを踏まえてダイオキシン発生の可能性を明らかにすることが必要である。また、工程内の汚染水は通常二段の排水処理が行われている。処理後の水質については、環境基準をクリアすることが求められよう。また、これまで目安とされてきた AOX (Adsorbable Organically Bound Chlorine) 自主基準 (パルプ 1 t 当たり 1.5 kg) は、今後は工程内汚染水と処理後工場排水のそれぞれについて把握し、ダイオキシン類が排出されないようにする必要がある。

また、塩素 (Cl_2) 処理とアルカリ抽出によってクロロホルムが生成することがわかっている。例えば、塩素比約 0.20 (二酸化塩素置換率 28%) の時にはクロロホルム生成量が約 200 ppm となり、さらに次亜塩素酸塩処理では 120–1,200 ppm となる²⁾。

クラフトパルプ製造を考えると、ダイオキシン類とクロロホルムの生成抑制をはじめとする環境対策との関わりを考えることがますます重要になっている。＜ダイオキシンで問題となる量＞

$g = 10^3 \text{mg} = 10^6 \text{g} = 10^9 \text{ng}$ (ナノグラム) $= 10^{12} \text{pg}$ (ピコグラム) $= 10^{15} \text{fg}$ (フェムトグラム)

ppm (100 万分の 1) $= \mu\text{g/g}$, ppb (10 億分の 1) $= \text{ng/g}$, ppt (1 兆分の 1) $= \text{pg/g}$, ppq (1 千兆分の 1) $= \text{fg/g}$

各化合物の係数を 2, 3, 7, 8-TCDD Toxicity Equivalency Factor: TEF (毒性等価係数または毒性当量ファクター)、これらに基づいて表現したダイオキシン量を 2, 3, 7, 8-TCDD Toxicity Equivalent: TEQ (毒性等価量または毒性当量) といいます。ゴミ焼却、パルプ漂白で扱うダイオキシン量は 2, 3, 7, 8-TCDD 毒性等価量 (TEQ) です。人のダイオキシン類耐容 1 日摂取量 (TDI) は 4 pg/体重 kg です。

＜クロロホルムで問題となる量＞

米国環境保護庁 (EPA: Environmental Protection Agency) クラスタールールのクロロホルム規制値は、漂白による汚染量をパルプ 1 t 当たり 4.14 g (4.14 ppm) としています。仮に、漂白総合排水がパルプ 1 t 当たり 50 t であるとする、排水のクロロホルム濃度が 0.0828 ppm 以下となります。筑波大学の排水の公共下水道への放流基準は、環境基準と同じレベルとしています。例えばジクロロメタン含有量については 0.02 ppm 以下としています。現在、クロロホルムの環境基準はありませんが、参考値は 0.06 ppm 以下です。

2. リグニンの化学的特徴

リグニンは、フェノールにメトキシル基とプロパン

が結合した構造を単位とする高分子である。広葉樹リグニンにはメトキシル基が 2 つ結合した単位が含まれる。これをシリリング核 (S) 核と呼ぶ。メトキシル基が 1 つのものはグアイアシル (G) 核という。単位どうしの結合の中で重要なものは、 β -O-4 結合である。リグニンでは、フェノール性水酸基は他の単位とさらに結合していることが多く、これを非フェノール性水酸基と呼ぶ。

3. 蒸解の化学

蒸解・漂白の化学に関しては、詳細な総説があるので参考にしていただきたい³⁾。

3.1 クラフト蒸解におけるリグニンと炭水化物の反応

特徴的な反応は以下のようにまとめられる。

- (1) アルカリの作用によるリグニンの α および β -エーテル結合の開裂
- (2) リグニン側鎖 (プロパン) のホルムアルデヒド脱離による β -O-4 結合の安定化
- (3) リグニンの縮合反応
- (4) パルプ残留リグニンの S 核比率 (S/G 比) の低下
- (5) アントラヒドロキノン (AHQ) と水硫化物による β -O-4 結合の開裂促進
- (6) アントラキノン (AQ) とポリサルファイド (PS) による炭水化物の酸化・安定化
- (7) 炭水化物のキシランに由来するヘキセンウロン酸の生成

残留リグニンの構造について知ることは、ダイオキシン前駆物質として可能性のある物質を探る上で重要である。熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) は有効な手段である。ユーカリパルプを酵素糖化处理して単離リグニンを調製し、これを Py-GC で分析したところ、23 種類の S 型および G 型熱分解物が同定された。蒸解過程でリグニンの S/G 比は低下し、またリグニンの縮合反応の結果としてリグニン重量当たり

図 2 ユーカリ材とクラフトパルプ残留リグニンの熱分解物収率

の熱分解物収率は低下する⁴⁾ (図2)。これらの化合物は、塩素化と縮合反応により、ダイオキシン前駆物質となる可能性がある。

AHQ²⁻はSH⁻と同様にリグニンのβ-O-4結合の開裂を促進する。アルカリ性蒸解では、炭水化物はピー

リング反応を受けて崩壊し、パルプ収率が下がる。ピーリング反応ではイソサッカリン酸が生成し、1個の多糖分子からは約50~70個の単糖が失われると考えられている。その後、多糖の還元性末端が安定なメタサッカリン酸末端基になって停止する。炭水化物の還元

図3 AQのリグニンと炭水化物に対する作用機構

元性末端基を酸化すればピーリング反応を抑制し、パルプ収率を上げることができる。AQとポリサルファイド(PS)は還元性末端基を酸化することができる(図3)。なお、アントラキノンの機能については別の総説を参考にいただきたい³⁾。

パルプ中のリグニン量をあらわす指標としてカップー価が用いられている。ヘキセンウロン酸もカップー価に影響を与える。ヘキセンウロン酸は木材には存在せず、アルカリ処理の過程でキシラン中の4-O-メチルグルクロン酸より生成する。アルカリ性で安定である。含有量はだいたい1kg当たり20~70ミリ当量である³⁾。酸性では比較的不安定であり、2-フランカルボン酸と5-ホルミル-2-フランカルボン酸を遊離する(図4)。

<PS-AQ 相乗効果の化学的解釈の仮説>

PS-AQ 蒸解では、パルプ収率の点でKP蒸解にPSを添加した効果、AQを添加した効果について相乗効果が観察されます。それを説明する仮説として以下のように考えられます。まず、AHQ(THAQとSAQも同じ)はPSによって速やかに酸化されてAQになり

ます。つぎに、AQは90℃以上で炭水化物を酸化して安定化し、AHQになります。一方、PSは140℃以上で分解しやすい。そこで、AHQが共存すると、PSが分解するまえに、AHQを媒体として炭水化物を安定化します。

3.2 パルプに残留するリグニンの構造

(1) 残留リグニンの構造

残留リグニンはアルカリ性で安定な構造からできている(図5)。(A)は α -エーテル型構造であってR'の部分が炭水化物のときには、とくにリグニン炭水化物複合体(LCC)と呼ばれる。(D)は側鎖が脱離したビニルエーテル構造である。(A)と(D)以外は縮合型構造と呼ばれる。(A)の α -エーテル結合と(D)の β -エーテル結合は、酸性では比較的不安定である。パルプを酸性で処理することにより、このような構造のリグニンを除くことができる。

(2) リグニン炭水化物複合体(LCC)モデル化合物

木材中のリグニンと炭水化物間の結合については、いくつかの結合様式が提案されている。この中でクラフトパルプに残留する結合様式としては、(A)のベンジル(α)位炭素と六炭糖側の6位炭素との間で結合した構造が考えられる(図6)。この化合物には、3

(1) キシランのウロン酸基からのヘキセンウロン酸基の生成

(2) ヘキセンウロン酸モデル化合物

(3) 酸処理によるヘキセンウロン酸基の分解

図4 キシランからのヘキセンウロン酸の生成と酸処理分解物

図5 クラフトパルプ残留リグニンのアルカリ抵抗性構造

図 6 LCC モデル化合物の合成

つの重要な結合が含まれる。一つはベンジル (α -) エーテル結合であり、リグニンと炭水化物とが直接結合した部分である。この結合を選択的に開裂してリグニンのみを除くことができれば優れた漂白であるといえる。二つめは β -エーテル (β -O-4) 結合であり、これを選択的に開裂できれば効率的なリグニンの低分子化を進めることができる。三つめはメチル- β -D-グルコシド中の 1 位グリコシド結合であり、セルロース中の β -1,4 結合に相当する。この結合が開裂するとセルロースの低分子化が起こり、パルプの粘度と収率が低下するから、漂白中に生じる反応としては望ましくない。

4. 漂白の化学

4.1 塩素系漂白剤の反応の特徴

(1) 塩素による酸化と脱メチル反応

Cl_2 は水中で分極し、強力な酸化剤としてフェノール型構造を容易に酸化する。他の酸化剤よりも塩素が特に強力なのは、リグニンのメトキシル基を脱メチルする点である。

(2) 塩素化反応とダイオキシンの生成

さらに、 $\delta^+\text{Cl}-\text{Cl}^{\delta-}$ の芳香核求電子置換反応により、リグニンが塩素化される。リグニンの塩素化反応については古くから研究されているが、ダイオキシンの生成機構については、分析精度の問題とあわせて不明の点が多い。

<塩素漂白におけるダイオキシン生成量>

どのような前駆物質からダイオキシンが生成するかということについては、国内の研究はほとんどありません。最近、報告されている研究では、リグニンからダイオキシンが生成することを確かめるために、モ

デル化合物、酵素糖化単離リグニンが塩素処理されました。塩素比 0.25 の漂白条件が適用されました。単離リグニンからはパルプよりも高いレベルのダイオキシンが生成し、あるモデル化合物からは極めて高いレベル (ppm) のダイオキシンが生成しました。[平成 6-10 年度パルプ産業におけるダイオキシン等有機塩素化合物の生成機構の解明ならびに防止技術・除去無公害化技術の開発に関する研究、農水省森林総合研究所, 1999]

パルプ洗浄で「消泡剤」が使われます。消泡剤のなかにはダイオキシン前駆体 (DBF) を ppm の濃度で含むものがありました。たとえば消泡剤を 1% 程度添加すると、含まれる前駆体が塩素処理に持ち込まれ、ppb の濃度で TCDF が増加したという結果があります。前駆体である DBD と DBF を含まない消泡剤を使わなければなりません。[Voss ら, Pulp Paper Canada, 1988, pp.T 401]

<塩素比と銅価の変動>

塩素比を 0.25 以下にして塩素処理を行うと、ダイオキシンの生成が小さくなります。例えば、0.25 のとき 179 ppt であったのが 0.13 とすると 9.4 ppt となった例が示されています。[Axegard ら, Chemosphere, 1989, pp. 661]

工程管理の設定値として、塩素比 0.17 を導入しても、連続的に実測した銅価が与えられなければ、実際の塩素添加量は決定できません。例えば銅価 10 を設定、すなわち塩素添加率を 1.7% と設定したとき、実際の銅価が 10 ± 2 で変動すれば、塩素比は 0.142~0.225 となってしまいます。

<塩素と二酸化塩素の添加率の影響>

塩素と二酸化塩素を混合し、有効塩素比 0.21 として二酸化塩素置換率の影響を見ると、置換率 70% を以上で、TCDF は検出限界 (2 ppt) 以下となります。塩素と比べれば、二酸化塩素はほとんどダイオキシンを生成しません。[Berry ら, Pulp and Paper Canada, Vol. 90, No. 8 (1989)] [Sousa 他, Tappi, 72 (4), 147-153 (1989)]

<有機塩素化合物の排出・移動管理>

製紙連合会の 1993 年 3 月調査結果では、総合排水 (放流水) 中のダイオキシン濃度の平均値は 0.001 ng/L でした。パルプ漂白工程で生成したダイオキシン類は、一部は製品に、一部は工程内の水中の浮遊物に含まれることになり、排水処理汚泥に残留すると考えられます。1990 年末から 91 年 3 月にかけて環境庁、厚生省、水産庁がおこなった調査によると、ダイオキシン濃度は、排水処理汚泥で 0.00~0.19 ppb (平均

値で0.05), 汚泥焼却灰で0.00~0.03 ppb (平均値で0.015), 同排ガスで0.01~0.73 ng/Nm³ (平均値で0.41) でした。

環境汚染物質排出・移動管理 (PRTR) から考えると, 少なくとも漂白処理における汚染状況, 汚染水の処理状況, 工場排水の水質を把握する必要があるでしょう。実験室での研究のためには, ダイオキシン類測定用の試料を調製するための信頼できるパルプ処理装置を開発することが必要です。実験室の結果から, 漂白における汚染のレベルを推定する必要があります。

(3) クロロホルムの生成

塩素系漂白ではクロロホルムが生成する。その多くはパルプ漂白工場から大気中に放出される。製紙業界はクロロホルム大気放出量を年間 1655 t と推定し, その削減に取り組んでいる。しかし, 放出量の根拠となっている工場の実態調査による値はばらつきが大きい。そこで当研究室では, 固相マイクロ抽出 (SPME) / ヘッドスペース・ガスクロマトグラフィー (GC) によるクロロホルム定量を試み, リグニンモデル化合物と未晒しパルプを塩素系薬剤で処理し, クロロホルム生成量について評価を行った。水中クロロホルムの検出限界は, 検出器に FID を用いたとき, 0.2 ppm であった。C, H または D 処理を行ったところ, パルプ重量に対する生成量は, C 処理で検出限界以下, H 処理で 450 ppm, D 処理で 20 ppm であった。C 処理液中にはクロロホルム前駆体が存在し, pH 10.5 以上でクロロホルムを生成する。そこで, C 処理液を E 処理したところ, 280 ppm となった。リグニンモデル化合物に過剰量 (10~50 倍) の NaClO を添加する H 処理を行ったところ, 120,000 ppm のクロロホルムが生成した⁷⁾。

<SPME/ヘッドスペース・GC とパルプ処理方法>

この方法では, まず密閉系セプタム付き容器 (5 ml 容) に試料 1 ml を入れ, そのヘッドスペース部に SPME ファイバーを露出 (5 分) させ, 気相中の揮発性物質 (クロロホルムなど) を抽出・濃縮させます。そして, その後ファイバーを収納し, 再度 GC のインジェクション部でファイバーを露出 (3 分) させて, 吸着した成分を脱離させ定量します。

ユーカリパルプ (カップー価 14.4) を密閉系セプタム付きバイアル管 (5 ml 容) に絶乾重量で 10 mg または 20 mg 入れ, そこへ各薬液を 1 ml (絶乾パルプ量に対して 2.5% の有効塩素量) 加えました。処理条件は以下のとおりです。

①塩素 (C) 処理: HCl と NaClO の混合溶液, pH 1.15, 38℃, 30 分

②アルカリ (E) 処理: C 処理後, NaOH 水溶液を添加, pH 12.13, 38℃, 90 分

③次亜塩素酸塩 (H) 処理: NaOH と NaClO の混合溶液, pH 10.71, 38℃, 120 分

④二酸化塩素 (D) 処理: ClO₂ 溶液, pH 4.01, 70℃, 120 分

(4) 二酸化塩素による酸化反応と塩素化反応

Cl₂ と比べると ClO₂ の反応は酸化が主体であり, 塩素化は少ない。ClO₂ は Cl⁻ まで還元されるあいだに HClO と Cl₂ を生じる。これは有機塩素化合物 (AOX) の生成をもたらす。また, ClO₃⁻ も生成する (図 7)。Cl₂ 漂白と比べると ClO₂ 漂白排水中のクロロフェノール類の量は極端にすくない⁸⁾。

<AOX で問題となる量>

有機塩素化合物の総重量は結合する炭素, 水素, 酸素 (C, H, O) 重量を含むので AOX (Cl) の数倍になります。単純な塩素原子の比率に基づいて, 次式が用いられることがあります。

AOX 生成量 (kg/ADt) = $a \times (\text{Cl}_2 + 0.5 \times \text{NaClO} + 0.2 \times \text{ClO}_2)$

化学反応としては根拠がありませんが, 一つの指標になります。例えば, カッパー価 11.1 のクラフトパルプを塩素添加率 2.1% (塩素比 0.189), NaClO 添加率 0.86%, ClO₂ 添加率 1.0% で漂白した場合,

AOX = $a \times (2.1 + 0.5 \times 0.86 + 0.2 \times 1.0) = 2.73 a$ になります。実測値では, AOX 生成量は 2.0 (kg/ADt) となりました。a は 0.73 でした。

有効塩素をすべて ClO₂ で置換するときでも, 有機塩素化合物総重量はパルプ重量の数千 ppm となります。

図 7 二酸化塩素とパルプとの反応

4.2 漂白のための酸性処理（酸漂白）

(1) 金属イオンの除去

酸性処理の役割は主に4つを挙げることができる。1つはパルプ中に存在する金属イオンの洗浄である。EDTA, DTPA などを用いるキレート処理とともに、過酸化水素による漂白の前処理として重要である。キレート処理はpH 4~7, 30~60 分間, 60~90℃ で行われる(図8)。

酸性処理ではキレート処理と比べると遷移金属が除去されにくい⁹⁾(図9)。

(2) マンガンの還元処理

アルカリ処理を受けたパルプ中のマンガンは空気中の酸素によって容易に酸化され、高い酸化状態のマンガンスなわちMn(III, IV)になっている。当研究室では、pH 2~2.5, 70℃, 30 分間の酸性処理で、パルプ中の高い酸化状態のマンガンは木材成分と反応してMn(II)に還元されることを見出した¹⁰⁾。モデル実験として漂白パルプにMn(III, IV)を吸着させ、pHを変えた処理を行い、pH 7ですべてのマンガンを再吸着させてシートを作製した。pH 2~2.5で白色度が大きく上がることは、マンガンがMn(II)に還元さ

れることを示している(図10)。

後段で過酸化水素漂白を行うとき、マンガンの還元処理は重要である。Mn(II)になることにより、マンガンは酸洗浄・除去されやすくなる。さらに残留マンガンはMn(II)であるため、その後の過酸化水素漂白の効果は大きい。低いpHではキレートの安定性が低いため、pH 2~2.5でキレートを加えて酸性処理を行うことは有利でない。したがって、キレート剤を添加しないでpH 2~2.5の酸処理を40℃では90分間、70℃では30分間程度行う。

図8 キレート処理 pH が過酸化水素後の白色度に及ぼす影響 (カッパー価 10.3 の NOKP)

図9 酸性処理 pH が金属除去に及ぼす影響(NOKP)

図10 Mn(III, IV) 吸着パルプの酸性処理の pH が白色度に及ぼす影響 (3 ppm Mn, 酸性処理は 70℃ で 30 分間)

図11 Mn(III, IV) 吸着パルプの酸性処理の pH が $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgSO}_4$ による過酸化水素の安定化に及ぼす影響 (3 ppm Mn, 酸性処理は 70℃ で 30 分間, 過酸化水素の安定性試験は pH 11, 70℃, 60 分)

マンガン還元・除去を目的とした酸性処理・洗浄を行った後、パルプの pH を 7 以下に保ちながらキレート剤あるいは珪酸ナトリウムと硫酸マグネシウムをパルプに混合する。ここに H_2O_2 と NaOH を加える。このようにすると、残存する $\text{Mn}(\text{II})$ と鉄、銅などの遷移金属を安定化し、アルカリ性での過酸化水素の自己分解を最小に押さえることができる。マンガン安定化した例を図 11 に示す¹¹⁾。DTPA を用いた詳細な結果については、別の報告を参考にしてください¹²⁾。

図 12 LCC から Fig. 6 のモデル (1) の生成
(● : pH 1.0, ▲ : pH 2.0, ■ : pH 3.0)

図 13 VE からグアイアコールの生成
(● : pH 1.0, ▲ : pH 2.0, ■ : pH 3.0)

アルカリ性のマンガンを誘導される過酸化水素の触媒的分解機構は、以下のように考えられる。

または

すなわち、酸素の 2 分の 1 が $\text{Mn}(\text{II})$ の酸化に使われることにより、マンガンのサイクルが過酸化水素を触媒的に分解することを示すことができる。

以上の考察に基づくと、キレート剤等の安定剤の重要な役割の一つは、 $\text{Mn}(\text{II})$ を捕捉し、 $\text{Mn}(\text{II})$ 水酸化物の形成(4)を抑制すること、したがって $\text{Mn}(\text{II})$ 水酸化物の酸素による酸化を抑制し、高い酸化状態のマンガンの過酸化水素の還元的分解を抑制することであると予想される。

(3) ヘキセンウロン酸の除去

酸洗浄とキレート処理よりもやや低い pH で、すなわち pH 3.5 程度で、95℃、1~5 h の処理を行うと、ヘキセンウロン酸を除去できる。

(4) リグニンのビニルエーテル結合およびベンジル

pH1.0 pH2.0 pH3.0 pH4.0 pH5.0 pH6.0

pH of (A) treatment for acid bleaching

(A) 100℃, 1 h, (E) 3% NaOH, 70℃, 1 h

図 14 酸漂白におけるブナ材クラフトパルプのカッパ値低下

位と炭水化物との結合の開裂

マンガン還元処理よりも低い pH, すなわち pH 1.0~pH 2.0 で, 100℃, 1 h の処理を行うと, α 位の LCC 結合が開裂する (図 12)。ビニルエーテル (VE) 結合の開裂もこの pH 領域で起こる (図 13)。酸処理におけるヘキセンウロン酸の除去と銅価低減については, 酸漂白の研究の中で池田らが詳細に明らかにしている。酸処理後のアルカリ処理によってパルプの銅価はさらに低減する¹³⁾ (図 14)。

5. 過酸化水素漂白 (P)

5.1 過酸化水素の特徴と可能性

環境に優しい代替漂白法を開発することは重要な課題となっている。酸素系漂白剤である酸素 (O_2), オゾン (O_3), 過酸化水素 (H_2O_2) などが注目されている。漂白プロセスにこれらの漂白剤を取り入れることで, 分子状塩素を使用しない漂白 (Elementary Chlorine Free, ECF) と塩素系漂白剤を使わない漂白 (Total Chlorine Free, TCF) の技術が開発されている。

しかし, 塩素系漂白剤に比べると, 酸素系漂白剤はリグニンに対する反応選択性が劣る。広く用いられているのは酸素脱リグニン (O) である。国内でもオゾン漂白 (Z) が検討されている。しかし, これらの漂白法はいずれも欠点がある。たとえば, 酸素脱リグニンはパルプ中のリグニンをほぼ 50% しか除くことができない。これ以上脱リグニンを進めると, 炭水化物の崩壊が大きくなる。また, オゾンは強力な酸化剤であり, 漂白ではリグニンばかりでなく炭水化物とも反応してしまう。

一方, 過酸化水素は反応性が低く, 自己分解反応も起こりやすいなどの弱点がある。しかし, 過酸化水素は炭水化物とほとんど反応しないために, その自己分解を抑制してリグニンとの反応性を高めれば, 漂白性の改善が期待される。アルカリ条件で過酸化水素は次式のように解離して, より強力な求核試薬であるパーヒドロキシアニオン (^-OOH) をあたえる。

また, 過酸化水素漂白において過酸化水素の自己分解によってヒドロキシラジカル ($\cdot\text{OH}$) とスーパーオキシドアニオン ($\cdot\text{O}_2^-$) が生成する。 ^-OOH , $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ がともに漂白反応に参加し, パルプ中の残存リグニンを分解あるいは無色化する。一方, $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ は量的に少ないが, リグニンばかりではなく炭水化物ともよく反応する。とくに $\cdot\text{OH}$ はリグニンおよび炭水化物に対して無選択的に反応するため, 過酸化水素漂白では極めて有害であり, できるかぎり抑制するこ

とが重要である¹⁴⁾。

5.2 リグニンの反応

過酸化水素は機械パルプ, 古紙パルプの漂白に広く用いられているが, 化学パルプの漂白では二酸化塩素, 次亜塩素酸塩の一部代替として使用されることが多い。脱リグニン (銅価の低減) を目的とする場合は, 90~110℃ の温度が必要である¹⁵⁾ (図 15)。

高温でのリグニンの反応については, 不明の点が多

図 15 過酸化水素漂白の処理温度と処理時間が白色度に及ぼす影響 (銅価 6 の NOKP)

図 16 Dakin 反応による側鎖脱離

図 17 90℃ の H_2O_2 処理によるフェノール型リグニンモデルの分解

表 1 広葉樹パルプの漂白結果

	KN	シーケンス	H ₂ O ₂ 添加率	H ₂ O ₂ 残留度	A. Cl ₂ 添加率	粘度	白色度
A-PapD	19.4	A-P-A-P-D	4.0%	24%	1.4%	18.5 cP	86.7%
対照	19.4	C-Ep-H-P-D	1.0%	0%	6.9%	17.6 cP	87.0%
A-Pap	13.7	A-P-A-P	4.0%	25%	0%	10.0 cP	88.0%
A-P	13.7	A-P-H-D-P	1.3%	2.5%	2.5%	15.5 cP	88.8%
対照	13.7	(C+D)-E-H-D	0%	—	4.8%	16.5 cP	87.3%

い。ラジカル ($\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$) の反応で説明されることもあるが、主な反応は $\cdot\text{OOH}$ によるフェノール型構造への求核的な反応である。すなわち、フェノール型構造からキノンメチドが生じ、これへ $\cdot\text{OOH}$ が求核的に付加し、 α カルボニルの生成、あるいはエポキシイドとエステルを経由して側鎖が外れる Dakin-like 反応である。 α カルボニル構造は Dakin 反応で分解する (図 16)。キレート剤 (DTMPA) で H_2O_2 分解を抑制した条件では、90℃、1 時間の処理でフェノール性モデル (アポシノール) はほぼ完全に分解する。反応は pH 11 が最適である (図 17)。しかし、非フェノール性モデルは安定である¹⁶⁾。

5.3 マンガンの還元を目的とした酸性処理と過酸化水素漂白を用いる無塩素漂白

過酸化水素脱リグニン (P) を導入する場合、金属を除去する (Q) 処理を前段に用いる。この Q-P 処理に対して、当研究室では、パルプ中のマンガンの除去・安定化に着目した方法、すなわち A-P 処理を用いる無塩素漂白法について現在開発を行っている。

A-P 処理は、パルプを酸性条件で処理してパルプ中の遷移金属イオンを還元し、さらに、還元された遷移金属イオンを安定化するため、酸性条件で安定剤を添加し、続いて過酸化水素を添加し、アルカリ性でパルプ漂白を行うことを特徴としている。A-P 処理をさらに繰り返す処理、すなわち A-Pap 処理を用いると、低い二酸化塩素添加の ECF パルプあるいは TCF パルプの製造が可能である。漂白結果の例を表 1 に示す。現状の C-E-H-D シーケンスの代替としては、A-P-A-P-D (A-PapD) 漂白シーケンスなどが挙げられる。二酸化塩素製造設備の増設を伴わない ECF 転換の選択肢として有望である。全過酸化水素添加率 (%) は銅パー価 $\times 0.16 \sim 0.20$ 程度である。酸素脱

リグニンを行う場合には、O-A-P-A-P (O-A-Pap) 処理で TCF 漂白が可能である。

謝 辞

本文を作成するに当たり、池田努氏の博士論文 (筑波大学 1998 年、現ノースカロライナ州立大学博士研究員) および具延氏の博士論文 (筑波大学 1999 年) を参考にさせていただいた。ここに感謝の意を表わす。

文 献

- 1) Pulp Bleaching-Principles and Practice, TAPPI PRESS, Atlanta, 1996, 812
- 2) 前掲書, pp. 824
- 3) 細谷ら: 紙パ技協誌 46 (1992) 1344
- 4) 砂原ら: 第 65 回紙パルプ研究発表会講演要旨集, 1998, 166
- 5) 大井ら: 紙パ技協誌 48 (1994) 531
- 6) Vuorinen ら: J. Pulp Paper Science 25 (1999) 155
- 7) 大井ら: 紙パ技協誌, 印刷予定
- 8) Pulp Bleaching-Principles and Practice, TAPPI PRESS, Atlanta, 1996, 264
- 9) 前掲書, pp. 424
- 10) Ju ら: J. Wood Chemistry Technology (1999) 323
- 11) Ni ら: J. Pulp Paper Science 26 March (2000) 90
- 12) 具ら: 紙パ技協誌 54 (2000) 556
- 13) Ikeda ら: J. Wood Science 45 (1999) 422
- 14) 細谷: 紙パ技協誌 52 (1998) 595
- 15) Pulp Bleaching-Principles and Practice, TAPPI PRESS, Atlanta 1996 pp. 418
- 16) Chang ら: Proceedings 10 th ISWPC vol. 1, Yokohama 1999 pp. 12

KP 製造の化学

筑波大学 農林工学系 大井 洋

ダイオキシン類対策などの最近の環境対策を考慮に入れて、クラフトパルプ製造の化学についてまとめた。まず規制で問題となるダイオキシンとクロロホルム排出量を示し、つぎに、リグニンの化学的特徴、クラフト蒸解におけるリグニンと炭水化物の反応、パルプに残留するリグニンの構造、塩素系漂白剤の反応、パルプの酸性処理の役割について解説した。また、過酸化水素の反応と可能性について述べ、著者らの研究であるマンガンの還元を目的とした酸性処理と過酸化水素漂白を用いる無塩素漂白を紹介した。

(本文 3 ページ)

我が国の海外産業植林事業の現状と動向

社団法人海外産業植林センター 久田 陸昭

我が国の紙パルプ産業の原料は 1989 年を境に古紙の使用比率とパルプ材中に占める輸入材の割合が 50% を超え、その後古紙と輸入材の使用比率が減ることはない。丁度その頃から主として紙パルプ企業により本格的に始められた海外産業植林は 10 年を経過し、今では世界の 8 か国で事業を展開してその面積は 258 千 ha (1998 年末) に達している。

これまで天然林、人工林問わず海外で生産される木材を輸入してきた我が国の企業が、自分で使用する原料は自分で育てようとするのが海外産業植林の本来の目的で、我が国の海外産業植林は、日本向けチップ輸出を目的とするプロジェクトが大半である。

1997 年の地球温暖化防止京都会議にて、植林の炭酸ガス吸収機能が国際的に認知されてからは別の面で注目されるようになり、自動車業界、電力業界からの事業への参加が目立つようになった。

今後我が国の海外産業植林を推進するには、解決すべき問題が多くあり、正確な情報の収集と対応が望まれる。

(本文 13 ページ)