

オゾンによるパルプの漂白試験*

森 田 修 吾 **
 宇 野 克 志 ***
 山 崎 正 之 ****
 高 瀬 彰 *****

The Bleaching Test of Pulps by the Ozone

SYÛGO MORITA
 KATUJI UNO
 MASAYUKI YAMAZAKI
 AKIRA TAKASE

要 旨

この試験は液相での各種のパルプのオゾン漂白性を検討するために行なったものである。その結果、リグニン含量の多いパルプでは、オゾンがリグニンの分解反応に消費されるらしく、パルプの重量損失が多く、その上、漂白効果も殆ど見られなかった。

しかし Kp (クラフトパルプ) 及び SP (サルファイトパルプ) は常温、短時間 (約 30 分) で、白色度 (ハンターブルー反射率) 70~80% まで漂白できた。

オゾンは水に難溶性であるから、オゾン濃度が低いため、オゾンとパルプとの接触機会が乏しく、漂白には長時間を要した。この間、液相から多量のオゾンが散逸するため、経済性に問題がある。

Abstract

The bleaching of different pulps by ozone is attempted in liquid phase. For the pulps contained more lignin, since the ozone may be consumed with the decomposition of lignin, the weight-loss of pulps is extreme, and furthermore, bleaching effect was scarcely found.

On the other hand, KP (Kraft pulp) and SP (Sulfite pulp) could be bleached to the brightness (Hunter-blue reflection ratio) between 70 per cent and 80 per cent in the room temperature and in the short time (about 30 minutes).

As the solubility of ozone to water is low, so the time required for bleaching is taken a considerably long. Then, the economical operation may be difficult because of the dispersion of ozone from liquid phase.

1 緒 言

多数の漂白剤の中で、最も強力な酸化剤であるオゾンによるパルプの漂白に関する文献^{1, 2)}は意外に少ない。大沢^{3, 4, 5)}によると、Kpの気相でのオゾン化により、短時間(10~20分)で有効に白色度を上げ得る事を報告している。

また、古くは Brabender⁶⁾がセルロースパルプのオゾン漂白法について特許を得ているが、その中でオゾンの長所として、腐食性及び毒性の少ないこと、危険性のないこと、薬品貯蔵の不要なこと、色戻り性のないこと等をあげ、更にはサルファイトパルプの漂白性を、漂白時のパルプ水分と pH の点から検討し、特にパルプ水分の漂白性に及ぼす影響を取り上げ、水分 60% が最も有効であるとし、オゾンの漂白性が優秀であることを強調している。

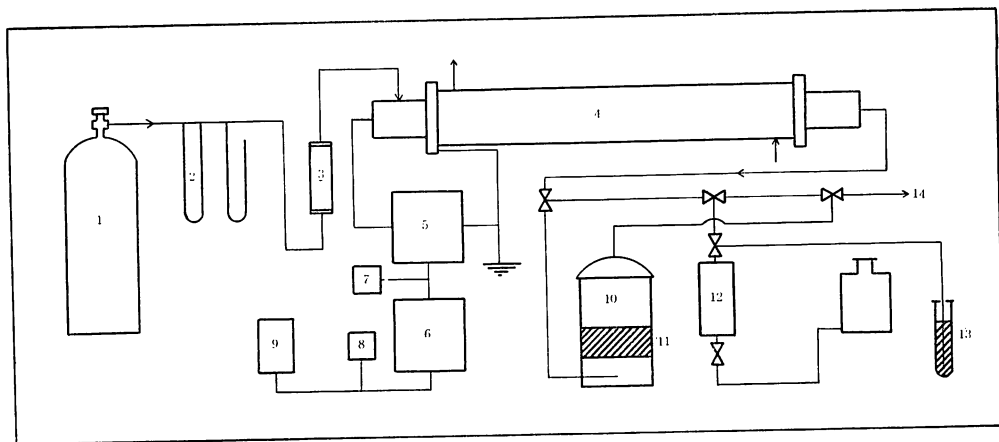
そこで、我々は上記の資料をもとにし、未開拓であるリグニン含量の多いパルプ、特に、ケミカルグラインドパルプ漂白へのオゾンの利用を検討した。

* 昭和41年8月30日 日本化学会北海道支部大会
講演発表

** 教授 工業化学科

*** 講師 工業化学科

**** 王子製紙株式会社苫小牧工場 技術部研究課



1. 酸素ポンプ 2. マノメーター(流速測定) 3. シリカゲル 4. オゾナイザー
7. 電圧計 8. 電力計 9. 電源 10. 漂白容器 11. パルプ試料
12. オゾン濃度測定用シリンダー 13. ヨードカリ水溶液 14. 排出口

図1 オゾン漂白実験装置

2 実験装置及び方法

実験のための操作概略図を図1に示した。

パルプ試料はパルプスラリーをブフナー漏斗で濾過し、その固形試料をプレスして目的の水分になるように脱水した。次いで、脱水したパルプを薄片状に細裂して、漂白容器内のステンレスワイヤー上にのせ(試料は乾量基準で20gr)、その下部よりオゾンガスを通気し、パルプを通過したガスは排出口より大気中に放出した。

酸素流量は1次電圧を40V(放電電圧6000V)で毎分2ℓとした。即ち、オゾン濃度は2% volである。

消費オゾン量は漂白容器の入口及び排出口の両方のオゾン定量により算出した。

オゾン処理を終えたパルプは充分水洗したのち、一部を重量損失測定用に、残りを紙質測定用に供した。

オゾン処理方法としては、オゾン1段処理及び塩素—アルカリ—オゾン処理(ただし、Sp及びKpのみ)の2法について検討した。

2-1 オゾナイザー

使用したオゾナイザーはガラス管とステンレス管よりなる同心円型オゾナイザーで、外側を冷却水で冷却する。このオゾナイザーのオゾン発生能力を図2と図3に示す。

2-2 試料パルプ

- 1) NSP, HSP, SCP, CGP, GP, RGP

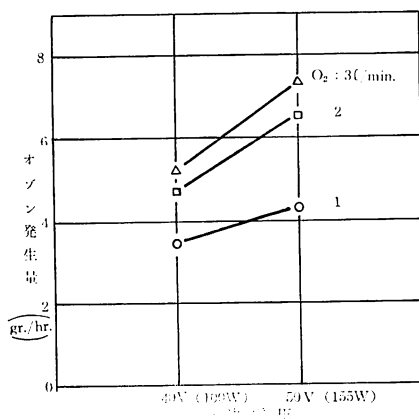


図2 オゾン発生量

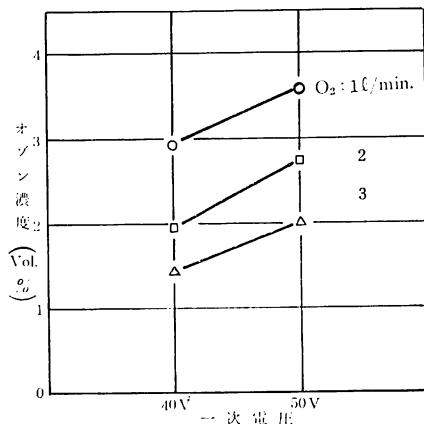


図3 オゾン濃度

王子製紙株式会社苫小牧工場操業現場より採取

2) KP

北日本パルプ株式会社操業現場より採取

3) カラ松アービスパルプ

実験室オートクレープでアービス法蒸解したもので、蒸解歩留は60%のもの

2-3 実験条件

1) パルプ水分

90, 80, 70, 60, 50 (重量 %)

2) オゾンガス流通時間

10, 20, 30 (分)

3) 処理温度は常温で開始したあと、特に調節しなかった。

4) 塩素—アルカリ—オゾンの3段階処理の際は、ロ

ーエ価100%の塩素を反応させ、アルカリ抽出したのち、1段の場合と同じ方法でオゾン処理を行った。

5) 処理前の pH については、SPの漂白では、アルカリ性ほど漂白性が低下すると云う Brabender⁷⁾の実験があるので、検討しなかった。

2-4 オゾン分析法

既往の方法⁸⁾により、10% ヨードカリ水溶液と N/10 チオ硫酸ソーダ水溶液によった。

3 実験結果

3-1 オゾン1段階処理

オゾン1段階処理による各パルプの漂白性の結果を表1に示す。

CGP, RGP, GP, SCP, HSP 等のリグニン含量の多いパルプは、単にオゾンガスを通しただけでは白色度の上昇が殆ど見られないので、顕著な変化の見られる NSP 及び KP について、水分の影響、オゾンの通気時間及びオゾン消費率などを述べる。

1) 水分の影響

水分は少ない方が反応性は大きい。しかし、最適水分は60%であり、50%以下になると漂白性は低下して来る。水分と白色度の関係を図4に示す。

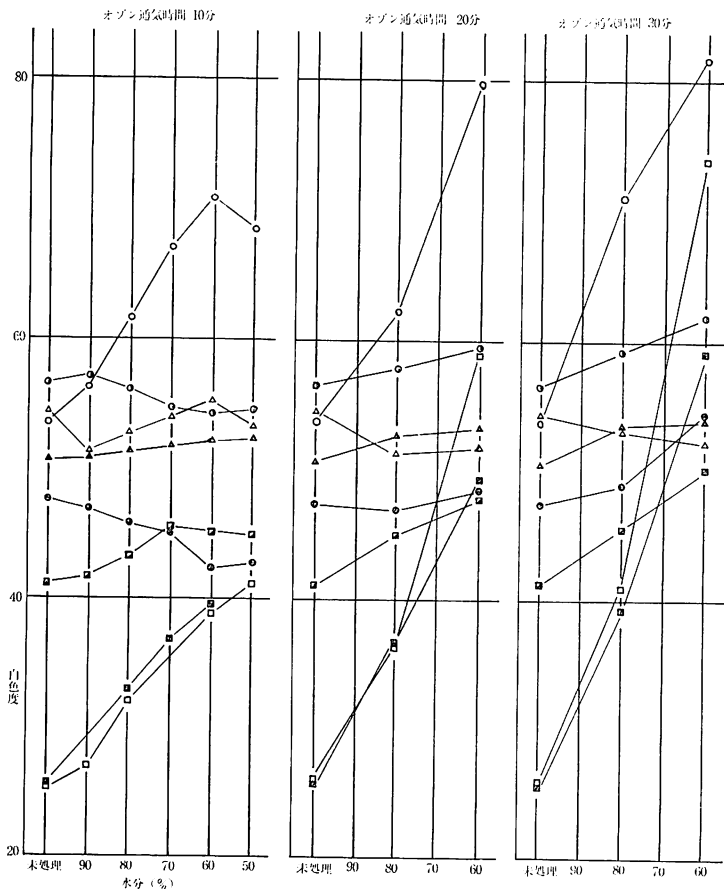
2) オゾンの通気時間

NSP を白色度 80% に漂白するためには、水分60%の時点で20~30分、またKPでは30分以上の通気が必要とする。

3) オゾンの対パルプ消費率

パルプ水分と通気時間の実験結果より、オゾンの対パルプ消費率と上昇白色度分との関係を図5に示す。

パルプ水分に関係なく、消費率と上昇白色度の関係は1曲線上にのる。即ち、パルプ



酸素流速 2 l./min, 一次電圧 40V

○NSP, ●SCP, ▲RGP, ●HSP, □CGP, ◆カラマツ
△ASP, □KP, △GP

図4 オゾン一段処理とパルプ白色度

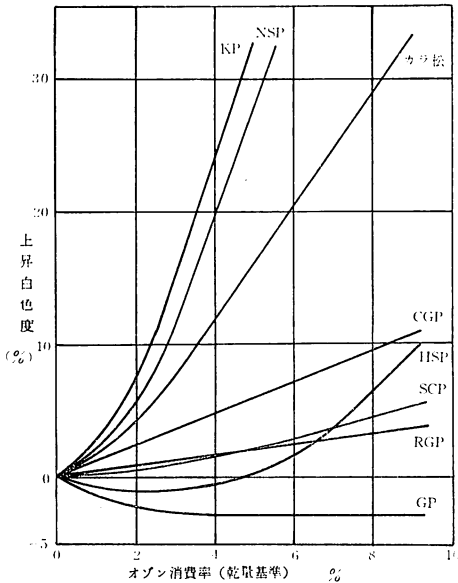


図5 オゾン消費率と上昇白度

水分は単にパルプのオゾン消費性に関連しているに過ぎない。

4) カラ松アービソパルプ

カラ松のアービソ未漂白パルプは黄褐色で極めて色相が悪いので、この色相に対するオゾンの脱色作用に期待したが、その効果は殆どなかった。

5) オゾン処理による重量損失

各パルプ別に、オゾンの対パルプ消費率と重量損

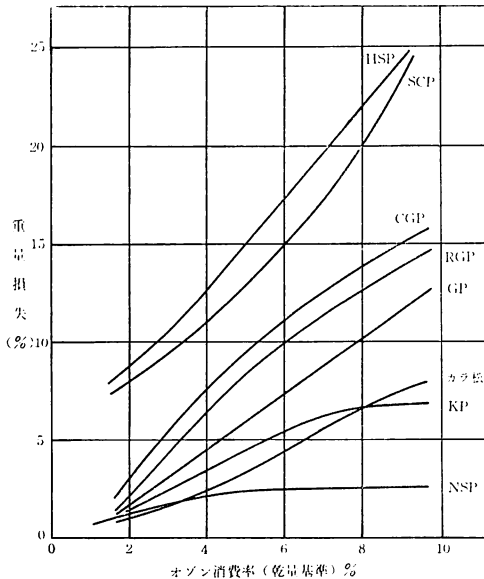


図6 重量損失とオゾン消費率

失の関係を図6に示す。

重量損失の状況からして、HSP及びSCPは更にオゾンの流通を続けることにより、白色度は急上昇するものと思われる。

6) オゾン処理によるpHの低下

パルプをオゾン処理することにより、有機酸が生成し⁹⁾、pHはかなり低下する。例えばNSPでは、処理直後のパルプを水道水(pH=7)で3%に稀釈した時のpHは、約3まで低下する。

7) 紙質測定値

表1から明らかなように、オゾン処理による紙質測定値には、大きな変化はなかった。

3-2 塩素—アルカリ—オゾン処理

実験結果を表2に示す。

高価なオゾンを経済的にパルプ中の残留リグニンと反応させることは経済的でないと考え、予め塩素処理した後のオゾン処理による漂白性を考えた。

しかし、この方法は先のオゾン1段処理法に比べて、特に白色度が上昇することはなく、また漂白によって顕著な効果も見られなかった。

塩素処理後のオゾン漂白結果を図7に示す。

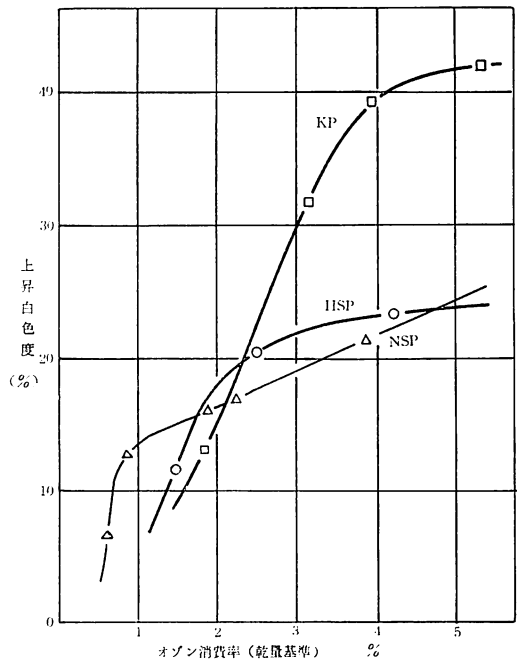


図7

塩素処理後のオゾン消費率と上昇白度

表 1 オゾン一段処理試験結果

		C G P									
パ ル プ 水 分	%	未漂白	90	80			70	60			50
通 気 時 間	分		10	10	20	30	10	10	20	30	10
消 費 率	%	—	1.31	2.16	2.85	4.03	3.00	3.21	5.35	7.75	3.21
重 量 損 失	%	—	1.0	3.5	7.1	8.2	5.2	5.8	10.5	13.5	5.9
処 理 後 pH		8.8	6.4	5.0	4.1	3.8	4.2	3.9	3.2	3.0	3.9
上 昇 温 度	℃	—	0	1	10	10	9	10	23	16	21
白 色 度	%	4.11	41.6	43.2	45.0	45.5	45.3	45.1	47.8	50.2	44.9
不 透 明 度	%	96.2	95.4	94.9	91.5	92.1	91.3	89.8	84.9	82.1	91.6
比 破 裂 強 さ		1.36	1.50	1.62	1.83	1.88	1.89	1.88	2.16	2.27	1.77
裂 断 長	km	3.14	3.37	3.60	4.77	3.76	4.28	4.02	4.52	4.82	3.82
比 引 裂 強 さ		35	36	39	40	38	40	40	44	40	40
耐 折 強 さ	回	(0.5kg) 12	14	20	40	34	36	30	86	136	22

		R G P										
パ ル プ 水 分	%	未漂白	90	80				70	60			50
通 気 時 間	分		10	10	20	30	10	10	20	30	10	
消 費 率	%	—	1.68	2.57	5.00	5.02	3.15	3.30	6.60	9.35	3.42	
重 量 損 失	%	—	0.8	0.4	2.8	3.7	4.0	4.8	7.1	11.6	2.7	
処 理 後 pH		6.0	5.7	3.9	3.3	3.0	3.6	3.4	2.9	2.5	3.4	
上 昇 温 度	℃	—	0	1	9	10	7	13	17	21	16	
白 色 度	%	50.6	51.2	51.4	52.8	53.5	51.8	52.2	53.3	54.1	52.4	
不 透 明 度	%	98.2	98.2	97.6	9.66	96.5	97.3	96.5	95.7	93.5	96.8	
比 破 裂 強 さ		1.11	1.22	1.32	1.21	1.16	1.68	1.79	2.12	2.53	1.67	
裂 断 長	km	2.32	2.54	2.82	3.04	3.22	3.03	3.32	4.10	4.74	3.21	
比 引 裂 強 さ		50	50	46	50	50	55	53	58	61	53	
耐 折 強 さ	回	(0.5kg) 7	8	13	19	19	14	32	52	33	19	

		S C P									
パ ル プ 水 分	%	未漂白	90	80			70	60			50
通 気 時 間	分		10	10	20	30	10	10	20	30	10
消 費 率	%	—	1.80	2.03	4.35	5.58	3.21	3.34	6.20	8.81	3.20
重 量 損 失	%	—	2.4	7.8	9.0	13.5	9.1	9.9	16.8	22.5	8.8
処 理 後 pH		6.0	5.4	3.6	3.3	3.0	3.4	3.5	3.0	2.6	3.6
上 昇 温 度	℃	—	1	6	10	10	13	17	23	24	15
白 色 度	%	56.5	57.2	56.2	57.8	59.3	54.9	54.3	58.7	61.9	54.6
不 透 明 度	%	89.9	91.3	88.7	82.8	80.9	86.3	84.4	77.8	74.9	85.4
比 破 裂 強 さ		2.75	2.83	2.93	3.45	3.79	3.34	3.45	3.82	4.34	3.08
裂 断 長	km	5.78	5.95	6.08	6.63	7.24	6.54	6.20	6.89	7.58	6.33
比 引 裂 強 さ		48	54	53	55	59	65	62	58	57	55
耐 折 強 さ	回	(0.5kg) 26	54	80	180	218	101	85	292	321	103

表 1 オゾン一段処理試験結果 (続)

		K P									
パ ル プ 水 分	%	未漂白	90	80			70	60			50
通 気 時 間	分		10	10	20	30	10	10	20	30	10
消 費 率	%	—	1.26	2.20	2.95	3.88	3.02	3.14	5.07	7.50	3.14
重 量 損 失	%	—	0.4	2.2	3.0	4.7	3.1	3.4	4.4	6.5	3.7
処 理 後 pH		7.2	6.2	4.9	4.2	3.6	4.0	3.9	3.2	2.7	3.6
上 昇 温 度	℃	—	0	8	9	9	12	12	21	21	21
白 色 度	%	25.8	27.0	32.0	36.6	41.0	37.0	38.8	58.5	73.9	41.1
不 透 明 度	%	98.3	98.0	95.7	91.3	90.6	90.0	91.9	80.1	76.2	90.2
比 破 裂 強 さ		4.05	3.97	4.31	4.21	4.14	4.21	4.62	4.26	3.84	4.32
裂 断 長	km	5.78	6.25	6.85	6.76	6.69	6.84	6.99	6.90	6.51	6.95
比 引 裂 強 さ		189	185	139	123	106	135	136	93	76	138
耐 折 強 さ	回	(1.0kg) 213	259	299	118	91	156	158	123	40	226

		N S P											
パ ル プ 水 分	%	未漂白	90	80				70	60				50
通 気 時 間	分		10	10	20	30	10	10	20	30	10		
消 費 率	%	—	1.15	2.73	3.70	4.90	2.98	3.10	4.35	9.06	3.10		
重 量 損 失	%	—	0.6	1.0	2.3	2.8	1.1	1.1	4.1	4.8	1.4		
処 理 後 pH		6.8	5.1	3.6	3.3	3.0	3.5	3.4	3.1	2.9	3.2		
上 昇 温 度	℃	—	1	6	13	15	9	17	21	22	20		
白 色 度	%	53.7	56.4	61.7	62.2	71.1	67.1	70.8	79.8	81.7	68.5		
不 透 明 度	%	87.6	86.6	80.9	76.5	73.0	79.2	75.3	74.3	74.7	76.4		
比 破 裂 強 さ		3.25	3.62	3.93	4.18	4.44	4.05	4.00	3.98	4.06	3.77		
裂 断 長	km	6.27	6.76	7.28	7.88	8.08	7.59	7.86	7.94	7.98	7.34		
比 引 裂 強 さ		105	100	87	81	73	87	86	67	65	72		
耐 折 強 さ	回	(1.0kg) 72	92	104	100	97	135	117	102	83	92		

パ ル プ 水 分	%	未漂白	90	80				70	60				50
通 気 時 間	分		10	10	20	30	10	10	20	30	10		
消 費 率	%	—	1.27	2.50	3.97	5.50	3.13	3.25	5.75	8.15	3.23		
重 量 損 失	%	—	7.6	9.1	12.9	16.1	8.6	9.2	14.9	22.9	9.9		
処 理 後 pH		6.2	5.4	3.8	3.5	3.0	3.5	3.2	2.7	2.5	3.2		
上 昇 温 度	℃	—	0	6	12	11	8	12	13	17	22		
白 色 度	%	47.4	47.0	45.9	47.0	48.9	45.1	42.4	48.4	54.3	42.8		
不 透 明 度	%	77.9	78.3	76.3	74.2	73.8	72.0	70.8	69.8	68.4	74.4		
比 破 裂 強 さ		5.54	5.32	5.27	5.91	5.53	5.83	5.03	5.45	5.91	5.41		
裂 断 長	km	9.32	9.61	8.41	8.60	9.66	8.77	9.40	9.77	8.30	9.02		
比 引 裂 強 さ		70	74	78	76	72	74	82	83	73	74		
耐 折 強 さ	回	(1.0kg) 239	419	322	459	393	340	377	510	398	296		

表 1 オゾン一段処理試験結果 (続)

		G P									
パ ル プ 水 分	%	未漂白	90	80			70	60			50
通 気 時 間	分		10	10	20	30	10	10	20	30	10
消 費 率	%	—	1.32	2.37	4.35	5.98	3.02	3.03	6.30	9.25	3.25
重 量 損 失	%	—	0.7	4.5	5.9	9.5	4.5	5.8	11.0	15.0	4.7
処 理 後 pH		6.4	5.4	4.3	3.2	2.6	3.7	3.5	3.0	2.7	3.5
上 昇 温 度	℃	—	1	8	9	12	16	15	16	18	18
白 色 度	%	54.4	51.0	52.8	51.3	53.0	53.9	55.2	51.8	52.2	53.4
不 透 明 度	%	98.3	97.7	94.6	95.0	95.8	95.9	96.2	94.3	90.4	95.9
比 破 裂 強 さ		0.87	0.97	0.89	1.60	1.55	1.24	1.26	1.75	1.84	1.24
裂 断 長	km	2.13	2.46	2.61	3.72	3.45	2.97	2.96	3.99	4.34	3.08
比 引 裂 強 さ		40	39	39	39	42	38	42	39	38	44
耐 折 強 さ	回	(0.5kg)	6	6	7	16	31	8	12	39	97
											11

		カラ松 A S P									
パ ル プ 水 分	%	未漂白	90	80			70	60			50
通 気 時 間	分		10	10	20	30	10	10	20	30	10
消 費 率	%	—	—	2.90	4.90	7.20	—	3.53	6.10	8.85	—
重 量 損 失	%	—	—	1.3	2.9	6.2	—	2.4	5.2	7.8	—
処 理 後 pH		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
上 昇 温 度	℃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
白 色 度	%	25.5	—	32.9	36.8	39.3	—	39.6	49.3	59.2	—
不 透 明 度	%	78.4	—	73.2	68.8	71.7	—	68.4	64.6	61.5	—
比 破 裂 強 さ		6.10	—	5.83	5.59	5.24	—	5.30	5.38	5.00	—
裂 断 長	km	9.34	—	8.41	9.05	8.86	—	7.96	8.38	7.82	—
比 引 裂 強 さ		65	—	63	56	57	—	56	62	61	—
耐 折 強 さ	回	(1.0kg) 314	—	243	314	280	—	294	281	120	—

表 2 塩素—アルカリ—オゾン処理試験結果

		N S P						H S P					
パ ル プ 水 分	%	未漂白	60					未漂白					
通 気 時 間	分		3	5	10	15	30		3	5	10	15	30
消 費 率	%	—	0.61	0.83	1.91	2.18	3.85	—	0.97	1.43	1.76	2.42	4.19
重 量 損 失	%	—	5.1	5.5	5.7	5.8	6.9	—	12.7	14.1	14.5	14.6	17.5
処 理 後 pH		6.8	4.8	4.5	3.9	3.8	3.6	6.4	4.6	4.1	3.6	3.3	3.0
上 昇 温 度	℃	—	4	7	8	8	10	—	4	4	14	16	17
白 色 度	%	57.3	64.1	70.0	73.5	73.8	78.8	49.2	55.1	61.1	69.3	69.5	71.7
不 透 明 度	%	88.5	77.5	77.6	76.4	74.7	—	79.2	67.9	66.8	66.3	63.5	65.7
比 破 裂 強 さ		2.33	3.26	3.31	3.36	3.28	2.84	5.37	6.57	6.58	6.20	5.29	5.23
裂 断 長	km	4.43	5.98	5.93	6.25	6.56	5.72	9.11	10.32	10.34	9.54	8.83	8.47
比 引 裂 度		95	92	77	67	66	62	65	66	68	61	57	50.0
耐 折 強 さ	回	19	47	47	48	35	18	280	717	452	406	353	105

表 2 塩素—アルカリ—オゾン処理試験結果 (続)

				N S P			H S P		
塩素—アルカリ処理条件	塩素処理	濃 度	%	4.0			3.0		
		温 度	℃	20.0			20.0		
		時 間	分	30			30		
		添加率	%	(対ローエ価) 6.4			18.4		
	アルカリ処理	濃 度	%	4.0			3.0		
		温 度	℃	30.0			30.0		
		時 間	分	30			30		
		添加率	%	1.0			2.0		

			K P					
パルプ水分	%	未漂白	60					
通気時間	分		3	5	10	15	30	
消費率	%	—	1.04	1.72	3.06	3.92	5.30	
重量損失	%	—	—	—	4.4	—	6.9	
処理後 pH		6.2	6.1	5.5	4.0	3.7	3.2	
上昇温度	℃	—	2	3	22	22	22	
白 色 度	%	26.2	30.0	39.4	58.2	65.9	68.3	
不 透 明 度	%	98.2	92.7	92.2	80.0	78.4	75.8	
比 破 裂 度		3.85	4.31	4.35	4.37	4.53	4.06	
裂 断 長	km	5.51	6.31	6.39	6.61	7.33	7.09	
比 引 裂 度		236	159	145	122	117	76	
耐 折 強 さ	回	148	218	125	116	104	59	
塩素—アルカリ処理条件	塩素処理	濃 度	%	4.0				
		温 度	℃	20.0				
		時 間	分	30				
		添加率	%	8.7				
	アルカリ処理	濃 度	%	4.0				
		温 度	℃	30.0				
		時 間	分	30				
		添加率	%	1.3				

4 結論及び考察

高歩留りパルプに対するオゾンの反応は、単にオゾンガスを流気するだけでは、重量損失が激しく、リグニンが分解される方向に進み、且つ漂白効果も弱い、KP 及び SP は常温、短時間で白色度70~80% (ハンターブルー反射率) まで漂白できた。

しかし、オゾンは水に対して難溶性であるため、SP 及び KP のように漂白可能なものでも、かなり脱水する(水分として60%) 必要があり、脱水及び漂白などの装置面で非常に困難な点が多いこと、更には、漂白剤としてのオゾンが現在使用されている塩素系の漂白剤に比べて、高価であることなどから、現状では、経済的に問題がある。

参 考 文 献

- 1) Whitner, T. C., U. S. Patent 2,438,100 (Mar. 16, 1948).
- 2) Samuelson, O. et. al., Svensk Papperstidning, årg. 56, Nr20. 31 okt., 779 (1953).
- 3) Osawa, Z., and C. Schuerch, Tappi, 46, no. 2, 79 (1963).
- 4) Osawa, Z., et al., Tappi, 46, no. 2, 84 (1963).
- 5) 大沢, 紙パルプ技術協会誌, 21, no. 1, 13 (1967).
- 6) Brabender, G. J., U. S. Patent 2,466,633 (Apr. 5, 1949).
- 7) ———, ibid.
- 8) 例えば, 日本化学会編, 実験化学講座 17巻 (上), 660頁.
- 9) Samuelson, O. et al., Svensk Papperstidning, årg. 56, Nr20. 31 okt., 779 (1953).

昭和42年12月15日受理