



Title	カセイソーダ媒質下におけるクラフトパルプの酸素酸化精製
Author(s)	林, 治助; Hayashi, Jisuke; 戸坂, 圀夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 82, 67-77
Issue Date	1976-12-07
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41392
Type	departmental bulletin paper
File Information	82_67-78.pdf



カセイソーダ媒質下におけるクラフト パルプの酸素酸化精製

林 治助* 戸坂 罔夫* 渡辺 貞良**

(昭和51年6月30日受理)

Purification of Sulfate Pulp with Oxygen in Caustic Soda Medium

Jisuke HAYASHI Kunio TOSAKA Sadayoshi WATANABE

(Received June 30, 1976)

Abstract

Unbleached sulfate pulp was purified by treatment with oxygen gas or air in an alkaline medium. A porous mass of the wet pulp with caustic soda aqueous solution was subjected to the action of oxygen gas or air in an autoclave.

This treatment resulted in remarkable brightening and removal of lignin from pulp. For example, spruce sulfate pulp was oxidized with 1% caustic soda (based on pulp weight) under 10 kg/cm² oxygen gas pressure at 80°C for 4 hrs. The chlorine absorptions of the oxidized pulps were found to decrease from 5.8% to 2.1%, while the brightness was found to increase from 27 to 44 points. Strength properties of the pulp were equal or superior to the original except for folding strength.

However, when the pulp was bleached by ordinary processing, its strength properties decreased in comparison with those of the unoxidized pulp treated with the same bleaching process.

1. 緒 言

未晒サルファイトパルプを空気中の酸素によってアルカリ媒質下に酸化することにより、塩素・アルカリ処理に匹敵する精製効果が得られることを前報までに述べて来た。クラフトパルプはアルカリ性蒸解であり、酸素蒸解のサルファイトパルプよりセルロースの加水分解が少なく、高強度の紙力を有するパルプが得られるため、製紙用ケミカルパルプの大部分はクラフト法によって製造されている。しかし、クラフトパルプは残りグニン量がサルファイトパルプより多く、また、着色の度合いも大きいので精製が比較的困難であり、5~8段の多段精製を必要とする。このクラフトパルプについて安価有効な精製法が見出されることは非常に意義のあることである。そこでこのクラフトパルプについて酸素酸化を試みた。

* 応用化学科第四講座

** 北大名誉教授

2. 実験方法

2.1 試料

北日本製紙(株)(現王子製紙)江別工場で製造されたトド松およびブナの未晒クラフトパルプを用いた。

2.2 酸化

加圧酸化方法は前報に述べた方法によって行なった。アルカリ性媒質としてはカセイソーダを用い、一部炭酸ソーダも用いた。分子状酸素源として空気の外に純酸素ガスも用いた。特に、酸素圧は60 kg/cm²まで用いた。特別の断わりがない限り酸化温度は80°C、酸化時間は4時間、アルカリ液浸漬のしぼり倍率は3倍である。常圧酸化はアルカリ液からしぼったパルプをほぐした後、パルプとして20 gを1ℓ容広口びんに入れ、軽くふたをして80°Cの恒温器中で24時間酸化した。

2.3 漂白

次の7段漂白を行なったが漂白条件は第1表の通りである。

第1表 漂白条件

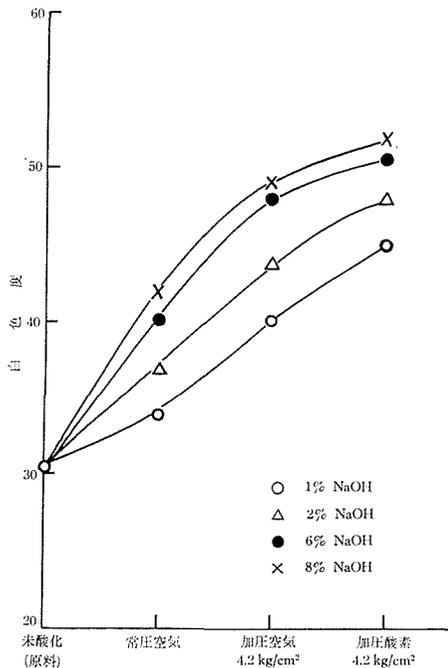
段数	処 理	薬 品 量	パルプ濃度 (%)	処理温度 (°C)	処理時間 (hr)
1	塩 素	0°C 塩素吸収率の 100%	3	20	2
2	ア ル カ リ	NaOH 対パルプ 4%	5	70	1
3	塩 素	0°C 塩素吸収率の 20%	3	20	2
4	ア ル カ リ	NaOH 対パルプ 1.5%	5	60	1
5	次 亜 塩 素 酸	有効塩素 2% pH 10.3	5	40	1.5
6	次 亜 塩 素 酸	有効塩素 0.5% pH 10.3	5	40	3
7	二 酸 化 塩 素	有効塩素 0.5% pH 6	5	80	2.5

3. 実験結果および考察

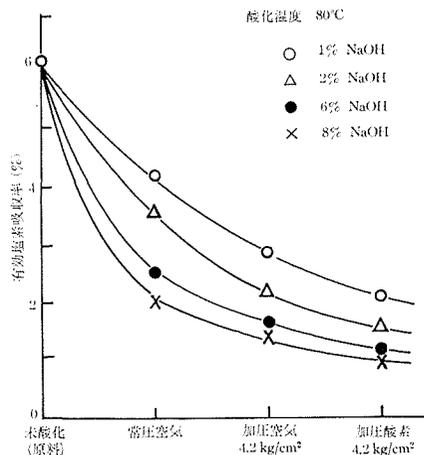
3.1 カセイソーダ濃度の比較的高い条件による酸化

クラフトパルプの難漂白性を考慮して、最初は予備実験的に1%から8%の比較的高濃度のアルカリまで広範囲に酸素酸化条件を検討した。トド松KPを1, 2, 6および8%のカセイソーダ溶液に浸漬後3倍にしぼり、広口びん中での常圧空気酸化とオートクレーブ中に空気または酸素を圧入しての加圧酸化を行なった。

第1図に白色度の変化を示した。白色度はアルカリ濃度の高いほど、また、常圧空気、加圧空気、加圧酸素と酸素量の増大に従って増加している。従って、8%カセイソーダで加圧酸素酸化の場合の白色度が最も高くこの場合の白色度は52.0あり、原料の30.5から21.5ポイントの増加となっている。アルカリ濃度が高い場合は常圧空気、加圧空気、加圧酸素と酸素量の増大に対する白色度の増加は頭打ちの傾向を示す。たとえば、8%カセイソーダの場合常圧空気の時の白色度は42.0、加圧空気、加圧酸素の時のそれは49.0および52.0であって前二者の間の差7ポイントに対し、後の二者との差は3ポイントしかない。これに対し、1%カセイソーダのようにアルカリ濃度が低い場合は常圧空気と加圧空気との間の白色度の差6ポイントに対し、加圧空気と加圧酸素との差は5ポイントとあまり差がない。アルカリ濃度の高いほど酸化による白色度の向上は大きい、これも飽和現象が見られ、たとえば、加圧空気の場合1, 2, 6および8%カセイソーダ



第1図 トド松 KP の酸素酸化酸化条件による白色度の変化



第2図 トド松 KP の酸素酸化酸化条件による有効塩素吸収率

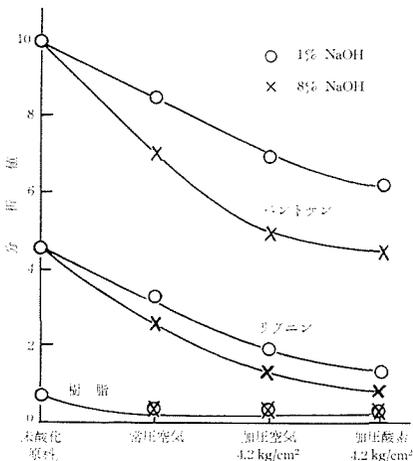
における白色度はそれぞれ 40.0, 44.0, 48.0 および 49.0 であって 1% と 2% における差が 4.0 ポイントあるのに対し, 6% と 8% との間の差は 1.0 ポイントにすぎない。このように, 反応はアルカリ濃度と酸素圧の両方に支配されるが共に飽和値を持つ。

第 2 図に有効塩素の吸収率を示した。ここでもアルカリ濃度が高くなるほど, また, 酸素圧が大きいほど有効塩素吸収率の減少は大きい。高濃度アルカリの場合は白色度よりも一層酸素圧効果の飽和現象が見られる。これは常圧空気酸化によって, すでに塩素吸収率が激減するためである。8% カセイソーダの場合, 常圧空気酸化において塩素吸収率は原料の 6.2% から 2.0% へ急減し, 加圧酸素酸化では 1.0% になる。1% カセイソーダのようにアルカリ濃度が低いほど, 常圧空気酸化における塩素吸収率の低下は急速に小さくなる。白色度の向上と同様, 塩素吸収率の減少は酸素量の影響よりもアルカリ濃度の影響が強いといえる。

第 3 図に酸化によるペントザン・リグニンおよび樹脂の減少を示した。脱リグニンは酸素量の多い条件ほど大きくなるが, アルカリ濃度の影響は非常に小さい。脱樹脂効果は酸素圧の影響もアルカリ濃度の影響もほとんど受けない。従って, 脱樹脂は比較的低濃度のアルカリによる軽度の酸化分解によって十分行なわれることがいえる。脱ペントザンは脱リグニンと異なり, 酸素圧およびアルカリ濃度の両方の影響を受ける。ペントザンのかなりの量を残したまま脱ペントザンは飽和に達する。製紙用パルプの場合脱ペントザンは紙力の面でも収率の面でも望ましくないことで, この点, 脱ペントザンが高い値で飽和することは望ましいことといえる。

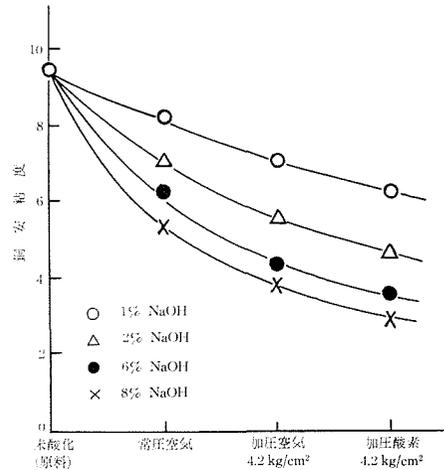
第 4 図に銅安粘度の低下が見られるが, 特に 8% のような高濃度アルカリで加圧酸素の場合は銅安粘度は 3 にまで低下し実用性がない。1% カセイソーダの場合は比較的粘度低下は小さいが, それでも加圧空気の場合, 原料の 9.5 より 7.0 に低下している。

これらの結果からいえることは, クラフトパルプの酸素酸化は比較的低濃度のアルカリを



第3図 トド松 KP の酸素酸化

酸化条件によるペントザン、リグニンおよび樹脂の除去効果



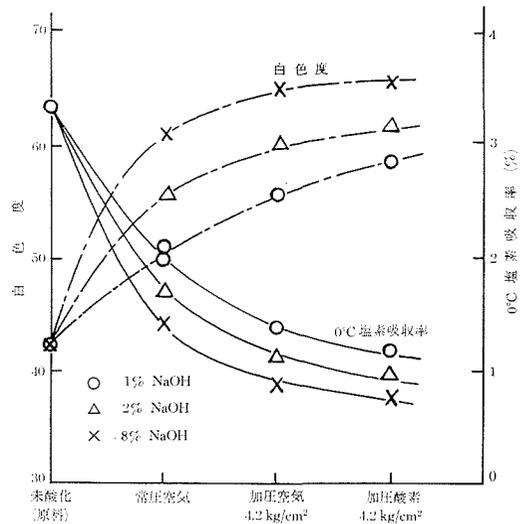
第4図 トド松 KP の酸素酸化

酸化条件による銅安粘度の変化

用い、酸素圧を高めた方が粘度低下も少なく、精製度も大きく、白色度もかなり上昇するので望ましい条件といえる。

カバパルプについてもトド松クラフトパルプと同じように酸素酸化を行なった。結果は、トド松クラフトの場合に似ている。

第5図には白色度と塩素吸収率の変化を示した。カバの場合もトド松の場合と同様白色度の増加は大きい。8% カセインソーダの場合、加圧空気酸化においても白色度は65.0と原料の42.0に比べ23ポイント増加している。しかし、この場合は加圧酸素酸化では65.5と加圧空気の場合と変わらない。塩素吸収率は常圧空気酸化においてさえも急減する。8%のカセインソーダでは原料の3.3から1.4へと減少し、1%カセインソーダの場合でも2.0へと減少する。



第5図 カバクラフトパルプの酸素酸化

酸化条件による白色度および0°C塩素吸収率の変化

3.2 炭酸ソーダを用いた場合の酸化

サルファイトの場合はアルカリ媒質として炭酸ソーダを用いてもカセインソーダと大差のない精製効果が得られた。そこで、クラフトパルプの場合についても検討した。トド松クラフトパルプを用い、酸化は全て4.2 kg/cm²の加圧空気で行なった。

第6図に炭酸ソーダ濃度に対する白色度および塩素吸収率を示した。白色度は2%炭酸ソーダの場合でやっと原料の26より30.5へ増加するだけで、しかも、濃度を4%に増加させても31.5とほとんど増加しない。塩素吸収率の場合は原料の5.8%から2%炭酸ソーダによる酸化によって4.0%減少するが、この場合も、カセインソーダ媒質の場合に比べ(1%カセインソーダで2.6%)減

少の割合は少ない。サルファイトの場合と異なりクラフトパルプでこのように炭酸ソーダ媒質の効果が低いのはクラフトパルプの残りゲニンの変質分解の割合が低く、難漂白性であることに原因しており、その酸化には高いpHを必要とするものと考えられる。

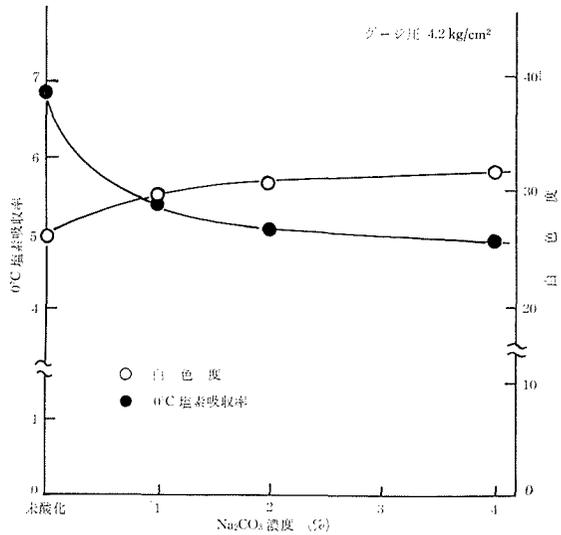
第7図に炭酸ソーダ媒質下の酸化試料の裂断長、耐折強さ、引裂強さおよび比破度を示した。この酸化によっても塩素吸収の低下、白色度の向上があり変化が起こっているわけであるが裂断長は酸化によってむしろ強くなっている。他の強度は酸化によってやや減少の傾向が見られるが原料と大差がない。

3.3 低濃度カセイソーダによる酸化

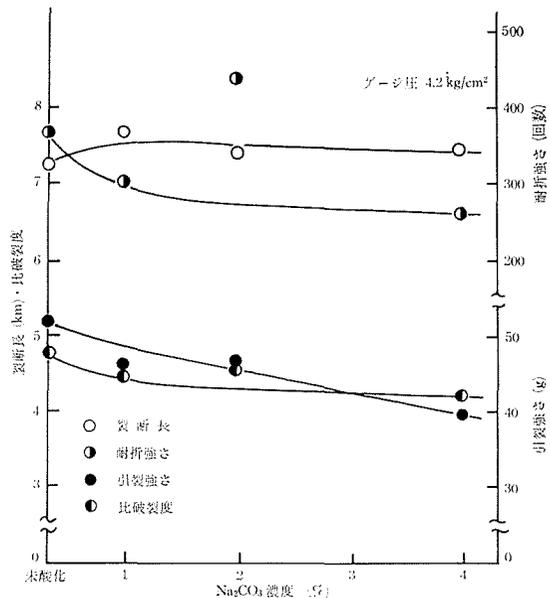
3.1でセルロースの崩壊を防ぐには低濃度のカセイソーダ媒質を必要とすることがわかったので、1%以下のカセイソーダを用いて4.2 kg/cm²の加圧空気酸化を行ない、この時の白色度増加と紙力を試験すると共にこれらを7段漂白した時の白色度、紙力の変化を試験した。試料はトド松クラフトパルプを用いた。

第8図に白色度と塩素吸収率を示した。1%カセイソーダで白色度は原料の27から38へ11ポイント増加し、塩素吸収率は原料の5.8%から2.7%へ低下する。また、0.25%の低濃度カセイソーダでも塩素吸収率は4.1%へ低下することがわかった。これを7段漂白した。この際、酸化試料は塩素吸収率の低下に比例して所要塩素量は少なく済み、1%カセイソーダ酸化試料では空気酸化していない試料の場合の約1/2の塩素量で良い。酸化していない試料(原料)の晒後の白色度は83であるが、0.25%カセイソーダ酸化試料の場合は86と高く、晒後においても空気酸化の影響が残っている。

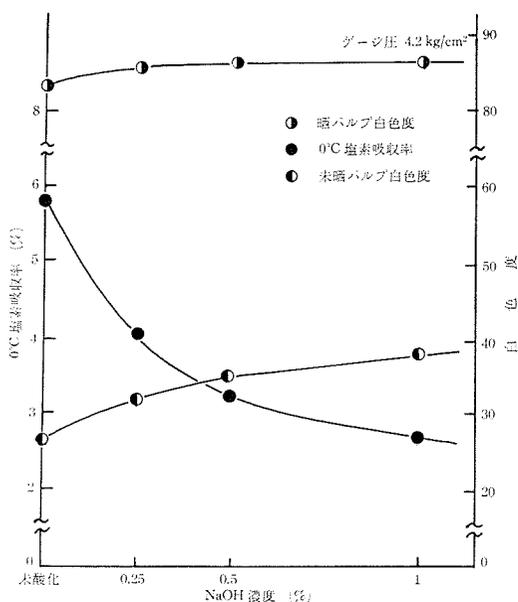
第9図には裂断長と引裂強さを示した。未晒の場合は裂断長、引裂強さ共に原料に比べほとんど差がなく1%カセイソーダの場合にやや減少する程度である。しかし、晒後では酸化試料の強度低下が見られる。晒後、裂断長は原料で6.6 kmあったのが0.5%カセイソーダの酸化試料では5.5 kmに低下している。1%ではさらに4.5 kmに低下する。晒後、引裂強さでは原料の



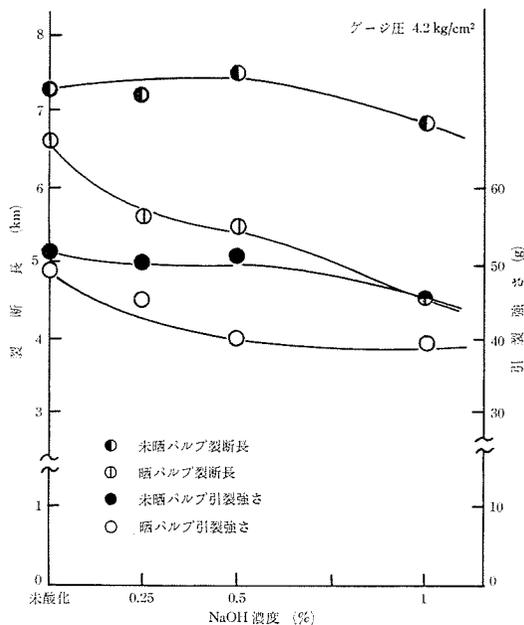
第6図 トド松 KP 空気酸化における 0°C 塩素吸収率および白色度
(炭酸ソーダ媒質下)



第7図 トド松 KP 空気酸化における裂断長、耐折強さ、引裂強さおよび比破度
(炭酸ソーダ媒質下)



第8図 トド松 KP 空気酸化における 0°C 塩素吸収率および白色度
(カゼインソーダ媒質下)

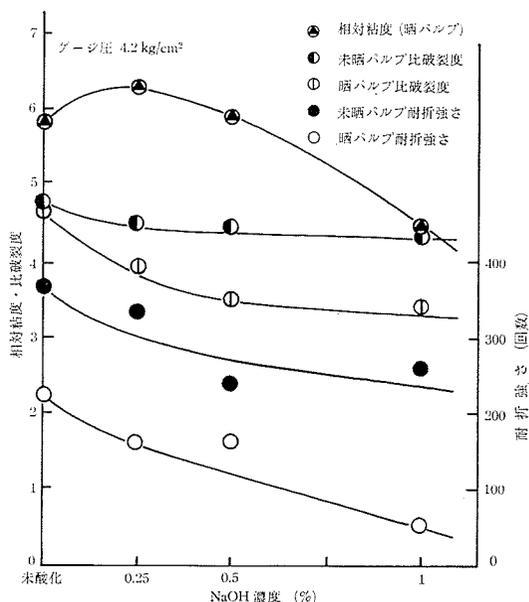


第9図 トド松 KP 空気酸化における引裂強さおよび裂断長
(カゼインソーダ媒質下)

49から0.5%および1%カゼインソーダの場合それぞれ40および39に低下する。

第10図に晒パルプの相対粘度, 比破裂度および耐折強さを示した。未晒パルプの比破裂度は酸化試料も原料も同程度で, 酸化による強度低下はないが, 原料の比破裂度が晒によってほとんど低下しないのに対し酸化試料は晒によって多少低下するので, 原料の晒試料より弱くなる。酸化試料の耐折強さは未晒においても原料よりやや低くなり, 酸化に用いるカゼインソーダ濃度が増加すると, 低下も大きくなる。原料の370に対し1%カゼインソーダ酸化試料では260である。耐折強さは原料においても晒によってかなり低下するが, 酸化試料も同じように低下し, 相対的にはやはり酸化物の耐折強さは弱くなる。耐折強さは漂白などの酸化による単繊維強度に最も敏感な紙力である。

晒後の相対粘度は0.5%までは原料と変わらないが, 1%で原料の5.8から4.4へ低下している。以上, 未晒の場合は酸化試料の強度は原料と変わらないが, 晒後の強度は酸化試料の方が弱くなる。しかし, 0.5%カゼインソーダ濃度ま



第10図 トド松 KP 空気酸化における相対粘度比破裂度および耐折強さ
(カゼインソーダ媒質下)

ではこの晒後の紙力低下もそれほど大きくなく、実用的に利用し得ると考えられる。酸化精製後の試料は晒時の強度低下が大きい。酸化によるカルボキシル基の生成、その他の化学変化が漂白時における二次的崩壊を助けることが考えられる。

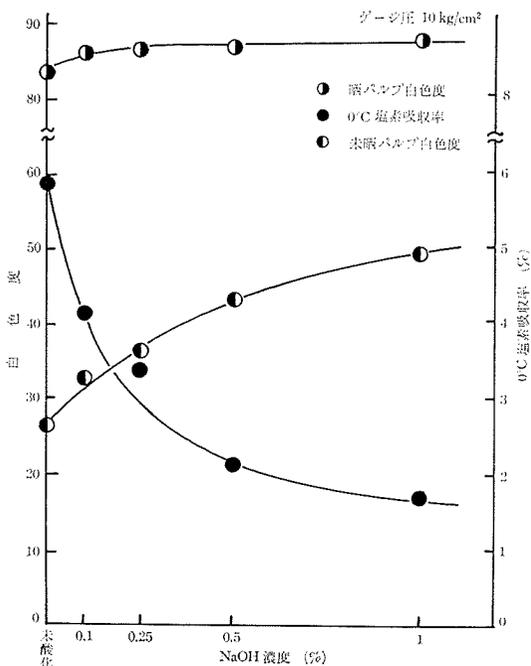
3.4 加圧酸素による酸化

トド松クラフトパルプおよびカバクラフトパルプを低濃度のカセいソーダを用い、 10kg/cm^2 の酸素を送入して加圧酸素酸化した。

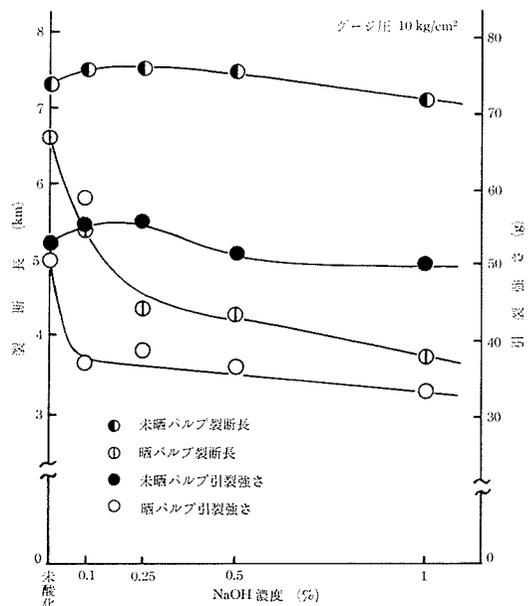
第11図に白色度と塩素吸収率を示した。酸素圧を 10kg/cm^2 に増加させることによって白色度の増加は大きくなり、原料の27から0.5%カセいソーダの場合でも44に、1%カセいソーダの場合は50に達する。後者の場合は23ポイントの増加で、非常に大きな効果といえる。しかし晒後の白色度は加圧酸素 4.2kg/cm^2 による酸化試料の結果とあまり違いがないが、1%カセいソーダ酸化の場合の晒後白色度が87と同濃度カセいソーダによる加圧空気酸化に比べ、1ポイント高くなっている。塩素吸収率の減少も大きくなる。原料の5.8%から0.5%カセいソーダの場合で2.1%に減少し、空気圧 4.2kg/cm^2 の時の同濃度カセいソーダによる酸化の場合の3.2%に比べ、減少はかなり大きくなる。

第12図に裂断長および引裂強さを示した。両者共未晒の場合は酸素酸化によってほとんど強度は変わらず、低濃度ではむしろ増大する。しかし、晒による酸素酸化試料の強度低下が大きく、原料の裂断長 6.6km に対し1%カセいソーダによる酸化の場合は 3.7km に低下してしまう。

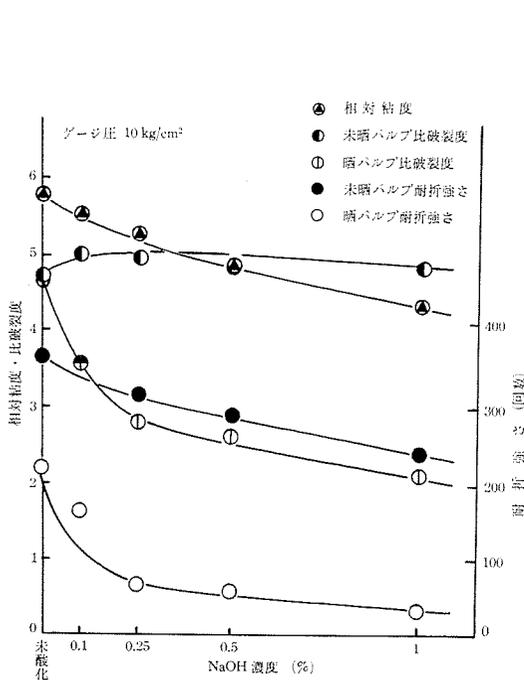
第13図に相対粘度、耐折強さおよび比破裂度を示した。未晒においては比破裂度は酸素酸化試料の方がかえって強度が大きいが、晒による強度低下が大きい。耐折強さは未晒におけるカセいソーダ濃度の増大と共に減少するが、晒によってさらに減少し、0.5%カセいソーダの場合60となるのは実用上問題になる。酸化による晒後、相対粘度低下はそれほど大きくないがカセ



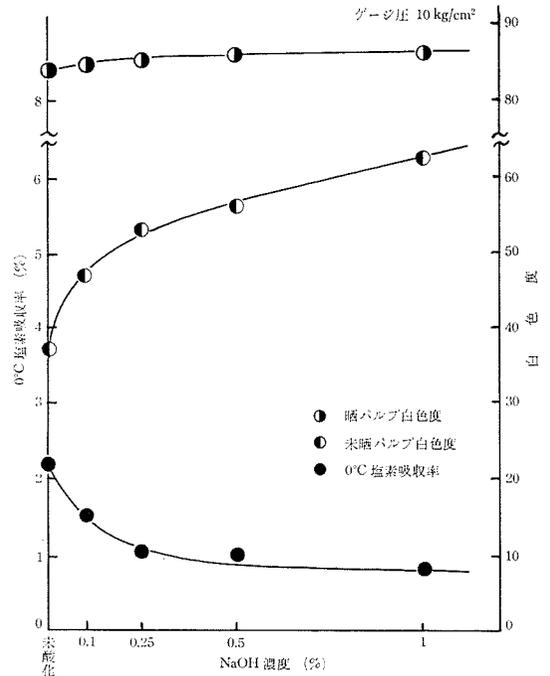
第11図 トド松 KP 酸素酸化における 0°C 塩素吸収率および白色度 (カセいソーダ媒質下)



第12図 トド松 KP 酸素酸化における裂断長および引裂強さ (カセいソーダ媒質下)



第13図 トド松 KP 酸素酸化における相対粘度、耐折強さおよび比破裂度
(カセイソーダ媒質下)



第14図 カバ KP 酸素酸化における 0°C 塩素吸収率および白色度
(カセイソーダ媒質下)

イソーダ濃度と共に減少し、 4.2 kg/cm^2 空気酸化の時のように低濃度アルカリで逆に粘度が高くなるような現象はない。

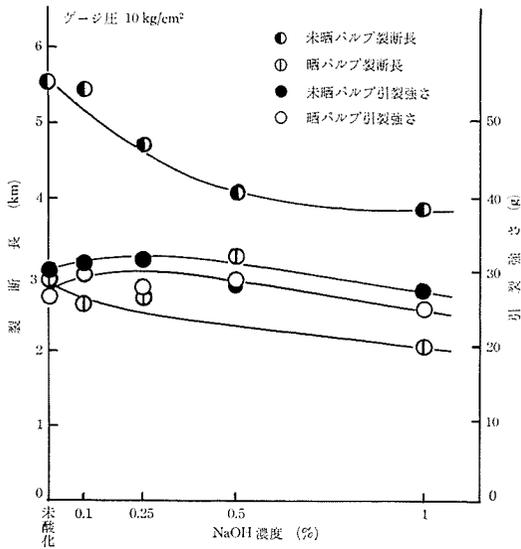
カバクラフトパルプについて 10 kg/cm^2 の酸素を用い、トド松同様に酸化した結果を第14～16図に示した。白色度は原料の37から0.5%および1%カセイソーダによる酸化でそれぞれ56, 63と増加する。これは30ポイント以上の増加でハイポクロライトによる半晒よりも白色度の向上は大きい。

第15図でカバパルプの場合は未晒においても酸化による強度低下が見られる。しかし、晒後の強度は原料自身、晒による低下が大きいので酸化後の晒強度と差がなくなる。引裂強さは未晒、晒とも酸化による強度低下はなく、低濃度アルカリではむしろ酸化後の方が高い。

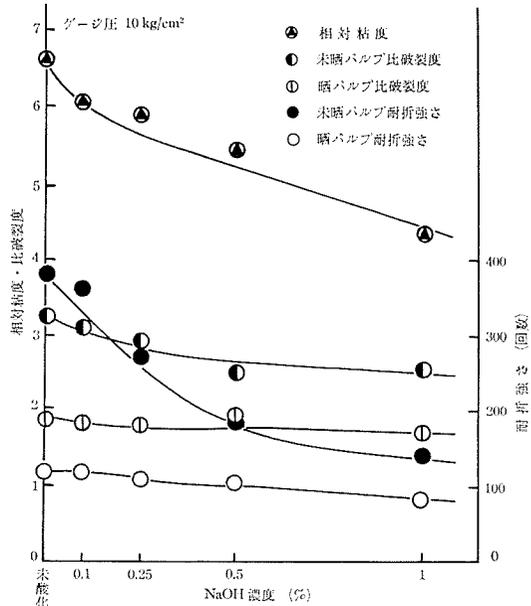
第16図で比破裂度は未晒において酸化試料の方が原料よりやや低くなるが、晒後の強度比較ではほとんど同じになる。耐折強さは未晒では酸化試料の強度が原料よりかなり低くなるが、これも晒後は大差なくなる。このような現象はカバクラフトパルプがトド松と異なり、原料においても晒による強度低下が大きいことに原因がある。酸素酸化における酸素圧の影響を確かめるために、トド松クラフトパルプを用い0.25%のカセイソーダの場合について30および60 kg/cm^2 の酸素圧で酸化を行なった。

第17図に白色度と塩素吸収率の変化を示した。酸素圧の増加と共に白色度は増加し、塩素吸収率は減少するが、酸素圧10 kg/cm^2 以上はその変化は少なく、実用的にはあまり高压にするのは得策ではないといえる。

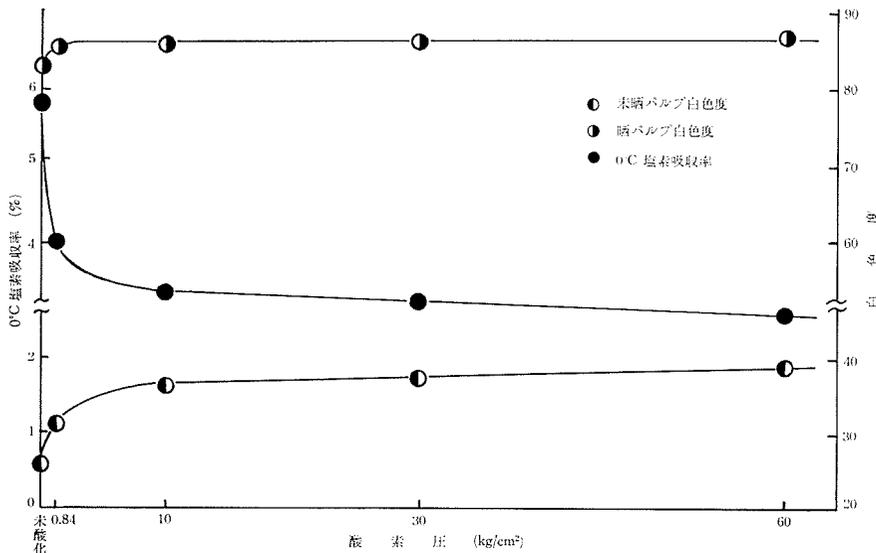
第18, 19図に各種強度および晒後の相対粘度を示した。未晒の場合は耐折強さを除き酸化による強度低下はないが、晒後、強度低下が大きくなる。その低下程度は酸化精製の度合に比例し



第15図 カバ KP 酸素酸化における裂断長および引裂強さ (カセイソーダ媒質下)



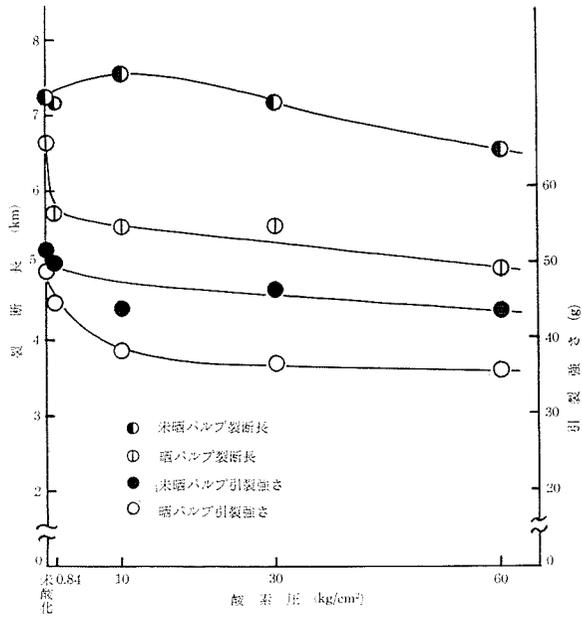
第16図 カバ KP 酸素酸化における相対粘度、比破裂度および耐折強さ (カセイソーダ媒質下)



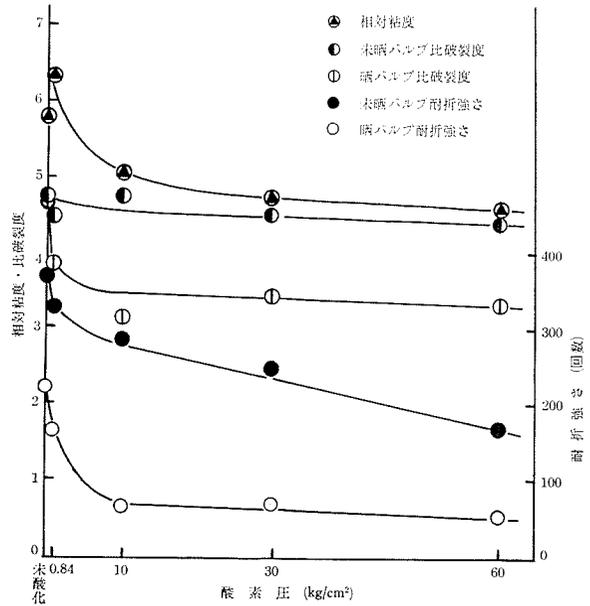
第17図 トド松 KP 酸素酸化における0°C塩素吸収率および白色度 (0.25%カセイソーダ溶液下)

ており、白色度の向上など精製効果のあまり増加しない酸素圧の範囲においては晒による紙力および粘度の低下もそれ程大きくない。

以上の結果を総合すると、クラフトパルプの場合も酸素酸化による精製効果には著しいものがあり、0.5%程度の低濃度カセイソーダによっても十分な酸素圧があれば25~30ポイントの白



第18図 トド松 KP 酸素酸化における割断長および引裂強さ
(0.25% カセイソーダ溶液下)



第19図 トド松 KP 酸素酸化における相対粘度、比破裂度および耐折強さ
(0.25% カセイソーダ溶液下)

色度の向上があり、塩素吸収率も $2/5 \sim 1/3$ に減少させることができる。また、粘度低下も少なく耐折強さがやや減少する以外は裂断長、破裂度、引裂強さいずれも原料と同等もしくはこれよりも強くなる。精製効果は使用するアルカリ濃度と酸素圧の両方の増加により増大するが、低濃度アルカリを用い酸素圧を高めた方が粘度低下が少ない。このように、未晒の場合は非常に良い結果を与えるが、晒を行なうと粘度低下はそれほど大きくないにもかかわらず紙力の低下が大きく原料の晒製品に比べ紙力上かなり劣ったものになる。従来のハイポクロライト1段処理による半晒製品の部門は酸素酸化試料を晒さずに、そのまま使用することができ、薬品コストをあまりかけずに従来の半晒製品より高紙力のものを与えることができる。

4. 総 括

(1) クラフトパルプの場合もアルカリ媒質による酸素酸化により著しい白色度の向上、脱リグニンなどの精製効果が得られる。しかも、粘度低下は少なく、紙力もかえって増大する。たとえば、トド松クラフトパルプを 0.5% カセイソーダを用い 10 kg/cm^2 の酸素圧下に 80°C 4 時間加熱することにより白色度は原料の 27 から 44 に向上し、塩素吸収率は原料の 5.8% から 2.1% に減少する。フリーネス 400 における裂断長 (引張強度) は原料の 7.3 km より 7.5 km に増加、引裂強さは 52 g から 51 g へとほとんど変わらず、比破裂度も 4.7 から 4.8 になる。耐折強さだけは原料の 360 より 300 に減少する。

(2) 精製効果はアルカリ濃度と酸素圧の両方の増加により高くなる。6% 程度のアルカリを用いると容器中に放置するだけ (常圧空気酸化) でもかなりの精製効果が得られる。しかし、粘度低下、紙力低下を防ぐためには低濃度アルカリを用い、酸素圧を上げた方が効果的である。

(3) しかし、酸素圧の増加による精製効果の増加も 10 kg/cm^2 位まででそれ以上圧を上げて精製効果はあまり上がらない。アルカリ濃度が高いほど精製効果の飽和に達する酸素圧は低くなる。

すなわち、酸素酸化による精製効果には一定の限度があり、その限度に近づくとアルカリ濃度を上げて精製効果は上がらない。

(4) 酸素酸化試料の強度は原料よりもむしろ高いが、晒を行なうと酸化試料の強度低下が大きく、原料よりかなり劣る。しかし、カバパルプのごとき原料自身晒による強度低下の大きいものは、晒後も原料と酸化試料の強度は変わらない。

(5) 酸素酸化によって白色度の向上した試料は晒薬品が少なくすみ、且つ晒後の白色度は原料より 2~3 ポイント高い。

(6) 今後、酸素酸化試料に適した晒方法を検討し、晒後の強度低下を防止する方法を見出す必要がある。