

クラフトパルプ漂白の変遷

王子製紙株式会社 研究開発本部 製紙技術研究所 内田 洋介

	頁
1. 未ざらしクラフトパルプ中のリグニン構造	2
2. 漂白シーケンスの変遷	4
3. 日本における酸素ざらしの変遷	6
4. 1990年代—ECF漂白の時代へ	8
5. 日本におけるECF漂白転換	9
6. これからのパルプ漂白	13

この資料は、平成20年10月7日に開催された紙パルプ技術協会年次大会前日講演会「製紙産業技術30年の変遷」での講演記録を基にまとめたものである。資料中のすべての図の著作権は講演者に属し、無断使用・複製等をご遠慮ください。

講師略歴

1989年 名古屋大学農学部林産学科卒業

1991年 同 修士修了

1991年 王子製紙株式会社入社 中央研究所（現製紙技術研究所）勤務

1999年 同 米子研究室

2003年 同 製紙技術研究所 製紙技術研究室

パルプ製造技術に関する研究が専門で、パルプ研究グループのリーダーとしてECF転換に従事

紙パルプ技術協会パルプ技術委員

セルロース学会理事

このように天然リグニンとは少し改変された形で未さらしパルプ中のリグニンは存在します。

右下図は、蒸解のときに、フェノール性リグニンがどのような挙動を示すかを示した一例です。横軸が脱リグニン度を示し、蒸解が進んでリグニンの分解が進むほど、数値が大きくなります。縦軸は、フェニールプロパン構造あたりのフェノール性水酸基の量を示しており、例えばリグニン 100 単位当たり、木材中にはフェノール性水酸基の量は当初 15 ぐらいしかなかったものが、蒸解が進むにつれて、未さらしパルプ中のフェノール性水酸基が 100 単位当たり 30 ぐらいに増えている例です。このようにフェノール性水酸基は、蒸解することで増えて変質していくことがわかります。

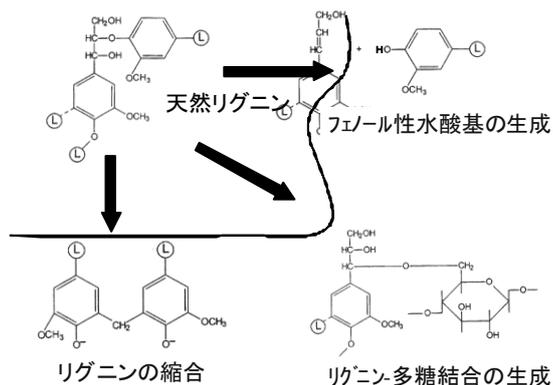
したがって、未さらしパルプでは、フェノール性リグニンが大多数で、少量のフェノール性水酸基を持つものが生まれることになります。

それとは別に、 α カルボニル型のリグニン構造も漂白にとっては重要です。芳香核の α 位にカルボニルが存在することで共役する形となり、非常に着色性の強いリグニンになります。これを分解して無色化することは漂白にとっては非常に重要です。未さらしパルプ中のリグニン構造では、以上の三つの構造が重要です。

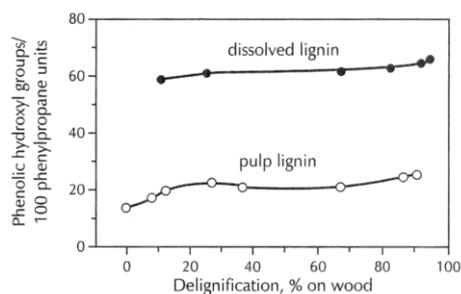
なぜフェノール性水酸基が漂白にとって重要なのかを示します。右下図は酸素さらしの脱リグニンの模式図です。フェノール性水酸基を持つリグニンは、アルカリ性下で酸素を作用させますとイオン化して、その後酸素と反応してラジカルが生成し、そのフェノキシラジカルに酸素がもう一度付加する形で、最終的にはムコン酸型の分解物としてリグニンが分解されていきます。この反応を起こすためには、フェノール性水酸基が必要で、フェノール性の水酸基のないタイプでは、酸素さらしでは脱リグニンが起こらないといわれています。ただ補足しますと、全く起こらなかわけでなく、副生して出てくるラジカルが二次的に分解することはあります。しかし、酸素が直接反応するのは、フェノール性水酸基のみです。

漂白薬品から見て整理したのが次頁上表です。未さらしパルプ中のリグニンの構造として三つの代表的なものを挙げています。これらの三つの構造のいずれも分解できる塩素系の薬品としては、従来から使われている塩素があります。逆に言いますと、パルプ漂白に

未晒パルプ中のリグニン構造

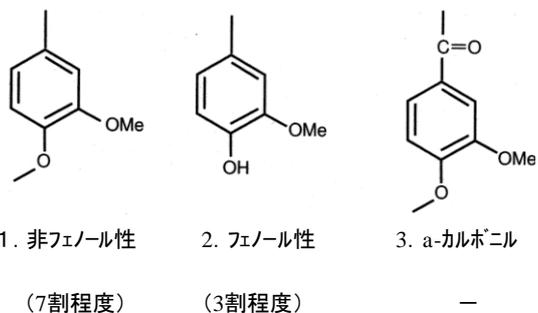


KP蒸解によるフェノール性水酸基の生成



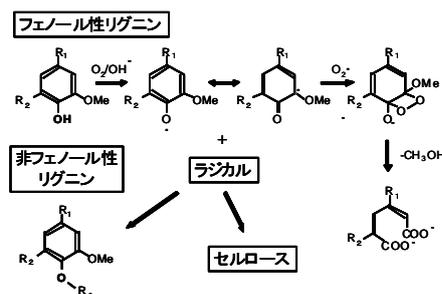
C.W.Dence and D.W.Reeve. Pulp Bleaching. TAPPI Press · P

未晒パルプ中のリグニン構造



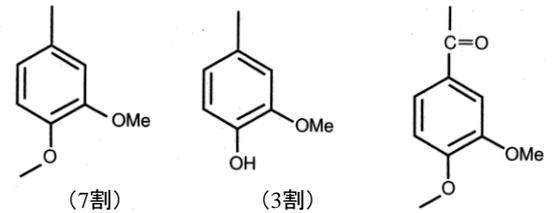
漂白におけるフェノール性水酸基の重要性

<例、酸素とリグニンの反応>



において古くから塩素が使われてきた大きな理由の一つに、どのタイプのリグニンも分解できることがあります。1番のタイプは分解できないが、2番、3番のタイプは分解できるのが二酸化塩素です。また、1、2番のタイプは分解できないが、3番のものは酸化できるのがハイポです。従来からこの塩素、二酸化塩素、ハイポが紙パルプ業界では漂白薬品として使われてきました。それは、今言ったような理由によります。

漂白薬品のリグニン分解能



1. 非フェノール性 2. フェノール性 3. α-カルボニル

	分解可能なリグニン構造		
	1, 2, 3	2, 3	3
塩素系	C(塩素)	D(二酸化塩素)	H(ハイポ)
酸素系	Z(オゾン)	O(酸素)	P(過酸化水素)

2. 漂白シーケンスの変遷

右図は北欧諸国における漂白シーケンスの変遷をまとめたものです(1998年の『紙業タイムス』より引用)。当初はC、H、Dと三つの塩素系の薬品が使われていました。その後、塩素段が塩素段と二酸化塩素の併用段に変わり、酸素さらしが導入されました。

北欧における漂白シーケンスの変遷

	フィンランド		スウェーデン	
	カッパー価	シーケンス	カッパー価	シーケンス
1960年代	L:24, N:32	C-E-H-D-E-D	L:24, N:35	C-E-H-D-E-D
1970年代前半	L:24, N:32	C/D-E-D-E-D	L:24 N:18	C-E-H-D-E-D (O)-C-E-D-E-D
1970年代後半	L:24, N:32	D/C-E-O-D-E-D	L:14, N:18	(O)-C/D-EOP-D-E-D
1980年代後半	L:24, N:32	D-EOP-D-EP-D	L:14, N:18	(O)-D/C-EOP-D-E-D
1990年代以後	ECF転換			

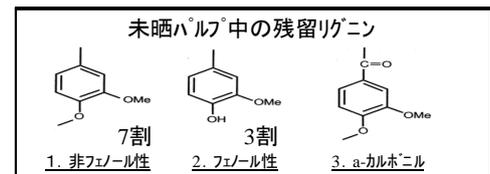
A.Parenら, 紙^ハ技術タイムス, 1998年5月号:13

- ・1960年代～塩素漂白(CONV.漂白)
- ・1990年代～ECF(elemental Chlorine Free)漂白

CONV.漂白法の変遷

①C-E-H-D-E-D(1960年代)

- ・初段C段で、まず1を分解。
- ・残った2、3をH、D段で分解。



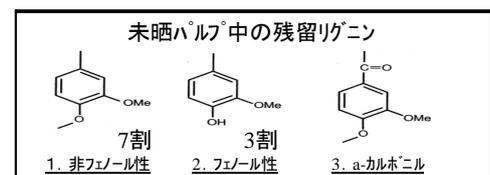
	分解可能なリグニン構造		
	1, 2, 3	2, 3	3
塩素系	C(塩素)	D(二酸化塩素)	H(ハイポ)

右図が1960年代に主要であった、C-E-H-D-E-Dというシーケンスです。最初の塩素段で、未さらしパルプ中に一番多く存在する非フェノール性リグニンを分解し、その後残った2番、3番のタイプの残量リグニンをハイポ、二酸化塩素で分解する考え方です。

CONV.漂白法の変遷

②C/D-E-D-E-D(1970年代前半)

- ・初段C段とD段の併用。
- (脱リグニンの促進、パルプ粘度の低下防止)



	分解可能なリグニン構造		
	1, 2, 3	2, 3	3
塩素系	C(塩素)	D(二酸化塩素)	H(ハイポ)

1970年代の前半には、塩素段に二酸化塩素が併用されてきます。塩素で非フェノール性のリグニンを分解すると、フェノール性のリグニンが生成します。それを二酸化塩素で分解するのが特徴です。塩素はリグニンの分解能力も優れているが、セルロースをも分解し、パルプ粘度を低下し、最終的にはパルプ強度を低下させます。そこで、塩素の添加率を下げ、パルプ強度を

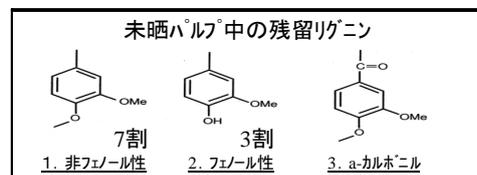
保持するというねらいです。

1970年代の後半になると、塩素よりも二酸化塩素の比率のほうが高くなってきます。この背景は、1970年代の後半、北欧諸国で塩素漂白に由来するAOXの問題が出てきまして、塩素の使用量をできるだけ減らして、塩素廃水による環境負荷を低減しようというねらいです。塩素を減らすため二酸化塩素を多めに使い、E段で酸素や過酸化水素を併用して、さらに塩素を減らそうとする動きです。

CONV.漂白法の変遷

③D/C-EOP-D-E-D(1970年代後半)

- ・初段C段とD段の併用(D置換率?)。
- ・E段でのO、Pの使用によるC減添。

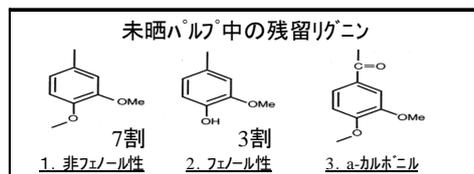


	分解可能なリグニン構造		
	1, 2, 3	2, 3	3
塩素系	C(塩素)	D(二酸化塩素)	H(ハイポ)

CONV.漂白法の変遷

④(O)-D/C-EOP-D-E-D(1980年代)

- ・酸素晒の導入。
- ・漂白薬品減添、排水負荷低減、パルプ収率増。



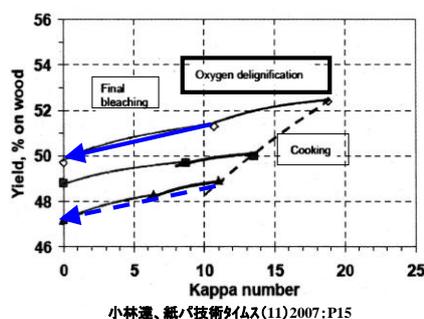
	分解可能なリグニン構造		
	1, 2, 3	2, 3	3
塩素系	C(塩素)	D(二酸化塩素)	H(ハイポ)

1980年代になると、漂白段の前に酸素さらし段が導入されるようになります。この目的は、塩素の使用量を下げて漂白廃水負荷を下げるのが一つのねらいです。もう一つは、パルプ収率を上げてあげる経済的なねらいでした。この酸素さらしを導入することでパルプ収率がなぜ上がるか簡単に説明します。

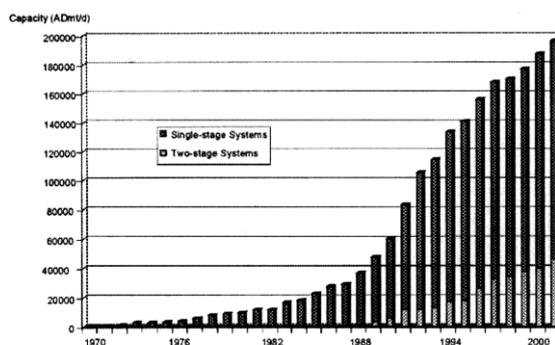
右図は、横軸が銅価、縦軸がパルプ収率を示し、黒い点線が蒸解時の銅価と収率の関係を示しております。例えば、L材の場合に、銅価11ぐらまで蒸解しますと、その時点で蒸解の収率が大体49%ぐらいです。そこから銅価が0になる漂白パルプを作ると、最終的に木材から漂白パルプまでの収率が47%に減ってしまいます。それに対して、蒸解を例えば銅価18ぐらまで止め、酸素さらしで銅価11ぐらまで落とし、同じ漂白薬品添加率で漂白しますと、パルプ収率が50%になります。これが、酸素さらしを導入する一つのきっかけになりました。

右図は、酸素さらしの世界の導入実績の推移を示しています。縦軸は、酸素さらしが導入されたパルプの生産量を示しています。1980年代から少しずつ導入が始まり、現在では酸素さらしは一つの常識となっています。ちなみに、この棒グラフで色の薄い部分は2段酸素さらしの導入事例で、いまだに1段漂白の実績は多いのですが、2段化した酸素さらしも年々増えてき

酸素晒導入の効果



酸素晒の導入



酸素晒の二段化

ています。

王子製紙の苫小牧工場の酸素さらしを紹介します。当初、1段の酸素さらしを導入する予定であったのが、数回の実機テストを行い、その結果から2段酸素さらしが導入されています。その当時の実験データを示します。1段で酸素さらしで銅価が17.7まで落ちました。そのときの脱リグニンの指標となる、デルタ銅価率は36%でした。これを2段にすることで銅価は11.5まで、さらに3段化することで銅価は8.5まで落とせることが分かりました。設備費その他、費用対効果という面から、王子製紙苫小牧工場ではこの2段酸素さらしを導入しました。

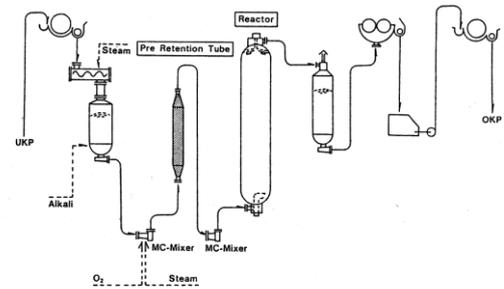


Fig.7. 2stage O₂ Delig. Plant at Tomakomai Mill

近藤晋一郎、92'PanPacific会議要旨集、P29

酸素晒の多段化による脱リグニンの促進

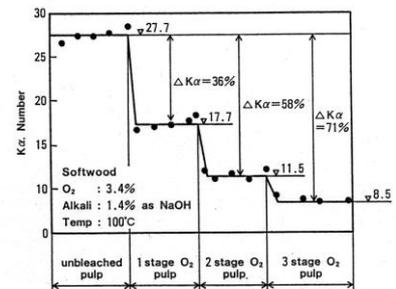


Fig.6. Actual Mill Trial for Multi-Stage O₂ Delig. (Result)

近藤晋一郎、92'PanPacific会議要旨集、P28

3. 日本における酸素さらしの変遷

ここで、日本における酸素さらしの変遷についてまとめてみました。1975年に高濃度の酸素さらしが、当時の十條製紙と大昭和製紙で始まりました。その後、約10年経過した1985年に日本で初めて中濃度酸素が王子製紙の苫小牧工場に導入され、2段の酸素さらしが稼動しました。その後、1996年にECF転換工場が現れ、2006年に王子製紙の日南工場で3段酸素さらしがスタートしました。

酸素さらし以外にも塩素を減らす手段としていろいろ検討されました。蒸解を少し変えて低銅価蒸解にするもので、MCC蒸解法とかEMCC蒸解法などと呼ばれるものです。これについては前回の講演会（平成19年度紙パルプ技術協会年次大会前日講演会）で話がありましたので割愛します。もう一つ、当時かなり脚光を浴びた方法として、キシラナーゼ処理法があります。

わたしの認識では、1986年にフィンランドVTTのL. Viikal等が、キシラナーゼ処理をすると塩素を減らせることを最初に学会発表しました。キシラナーゼ処理をして、キシランを分解することでなぜ漂白性が上がって塩素が減らせるのかというメカニズムについて

日本における酸素晒の変遷

- 1975年・・・高濃度酸素晒稼動
十條製紙(釧路)、大昭和製紙(白老)
- 1985年・・・中濃度(二段)酸素晒稼動
王子製紙(苫小牧)
- 1996年・・・(ECF転換)
日本製紙(釧路)、北越製紙(新潟)
- 2006年・・・中濃度(三段)酸素晒稼動
王子製紙(日南)

その他の塩素減添方法

- ・低銅価蒸解(MCC、EMCC)
- ・キシラナーゼ前処理

は、以前から二つほど提唱されてきました。一つは再吸着キシランの分解、もう一つはリグニン・キシラン複合体の分解です。パルプ中のリグニンと多糖であるキシランとの結合をもった化合物のキシラン部分を分解することで、リグニンを自由にして、分解効率を上げるメカニズムです。再吸着キシランについては、右図に示します。蒸解の後期にいったん黒液中に溶解したキシランがパルプの表面に再吸着します。これをキシラナーゼ処理で表面のキシランを分解して、パルプがむきだしにし、そこに漂白薬品を添加しますと、むきだしになったリグニンと効率よく反応して漂白効率が上がるというメカニズムです。メカニズムについてはいまだにはっきりはしないのですが、効果は世界のいたるところで認められ、実機テストが行われ、また、実機導入されました。

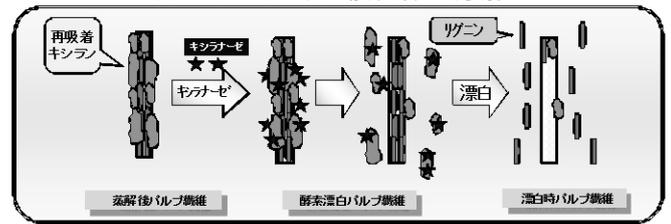
その中で、王子製紙の米子工場でのキシラナーゼのオンサイト製造と、その漂白事例を紹介します。米子工場では2段の酸素さらしがあり、そのあとディヒューザー・ウオッシャーでいったんパルプを洗浄し、さらにプレス・ウオッシャーで洗浄した後、キシラナーゼとpH調整用の硫酸を添加して、滞留時間2時間ぐらい処理した後、パルプを洗浄して漂白工程へ送ります。右図がその外観です。

キシラナーゼを産出する菌はS-2113株と呼ばれています。この菌でキシラナーゼを生産するには、種菌から一回一回寒天培地に起こし、シャーレで培養して、さらにスケールアップしてビーカースケールからジャースケールに移していき、最終的に45立米の巨大なジャーでもって培養します。この培地にパルプを選んだのが大きな特徴です。このパルプを培地に選んだおかげで、培養液をそのままパルプに添加でき、これが大きな効果を生んでいます。工場以外のところでキシラナーゼを生産しますと、酵素をこの培養液から分離し、さらに分離した酵素を精製する工程、酵素を濃縮する工程、最終的には殺菌する工程等が必要になりますが、オンサイトで製造することで、これらの製造工程をすべて省くことができました。なお殺菌については、この培養液をそのままパルプに添加するので、その後の漂白工程で殺菌されます。

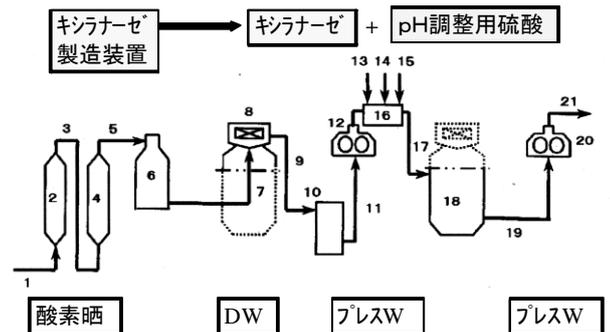
塩素漂白をしていた当時の、酵素処理の効果を次頁

キシラナーゼ処理(1986年～)

- ・再吸着キシランの分解
- ・リグニン・キシラン複合体の分解



キシラナーゼ処理とオンサイト製造(1998年～)

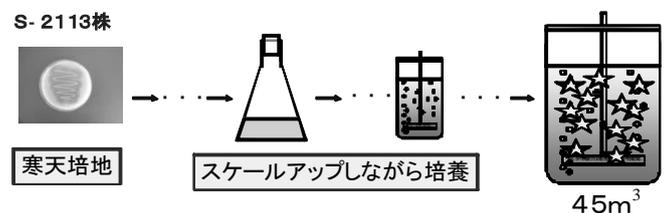


王子製紙・米子工場のキシラナーゼ処理フロー

キシラナーゼ製造設備



キシラナーゼの実機生産工程



◆特長

- ・パルプを培地に使用
- ・培養液をそのままパルプに添加
(酵素の分離、精製×、濃縮×、殺菌×)

上図に示します。縦軸が、(数字が出ていないが) 塩素の使用量の推移です。キシラナーゼ添加によりおおむね 20%~30%程度の塩素を減添できました。

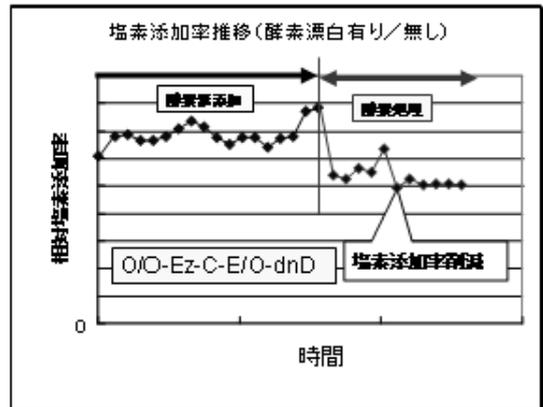
4. 1990年代—ECF 漂白の時代へ

1970年代の後半に北欧のバルト海で魚の奇形がたくさん見つかったことで、紙パルプ工場から排出される AOX (吸着性の有機ハロゲンですが、紙パ業界では有機塩素化合物を指します) とこの魚の奇形との関係が調査され、議論されました。その調査を受けて、AOXの規制が行われ、1990年代の前半には北欧でいち早く塩素漂白が全廃されています。

この当時、日本、アメリカ、カナダでも、かなり議論されたと記憶しています。ただ、AOXと環境への影響が必ずしもリニヤな関係にはないのではないか、AOXの中にも環境影響の強い AOX成分と環境影響の少ない AOX成分があって、AOX自体で規制するのはナンセンスではないかという議論もありました。また、AOXの数値自体を規制するのであれば、塩素漂白の塩素の使用量を減らせば規制が守れて、なにも ECFで塩素を全廃する必要はないのではないか等、いろいろな議論がされました。

その中で、個人的な意見ですが、一つ明快な答えを出したのは、1998年に出されたアメリカの EPAの規制です。AOXの規制値としては比較的ゆるめの数値が出されました。ただし、AOX成分の中で、環境に影響を与える 13種のクロロフェノールについては個別に規制しています。これは理にかなった規制の方法だと思います。ただ、この規制が行われた結果、事実上塩素は使用できなくなりました。といいますのは、塩素漂白のときにはリグニンの芳香核に塩素が付加する形でクロロフェノールがどうしてもできてしまうからです。

酵素漂白効果確認実験テスト(塩素削減)



ECF漂白の必要性

1970年代後半... 北欧バルト海で魚の奇形



AOX(有機塩素化合物)との関連性

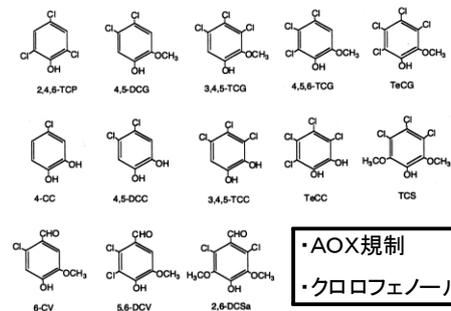


AOXの規制



1990年代前半... 北欧でいち早く、塩素漂白の全廃

EPA(米国)の規制('98)



塩素漂白時のクロロフェノールの生成

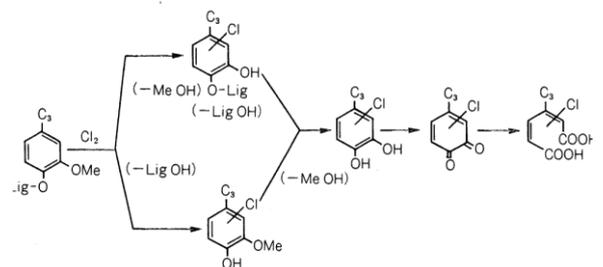


図 3.8 塩素化によるリグニンの芳香核の酸化開裂⁽⁹⁾

岩瀬広徳ら、パルプの洗浄・精選・漂白、紙パ技術協会、P121

塩素を使わない無塩素漂白には、2種類あり、一つは、Elemental Chlorine Free で、先ほどのクロロフェ

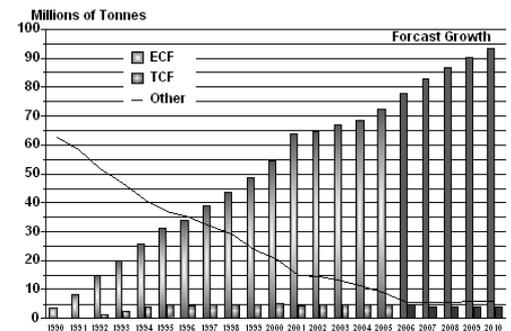
無塩素漂白について

ノールの生成原因になる塩素を使用しないという定義のもので、もう一つは Total Chlorine Free、TCF と呼ばれておりますが、塩素系の薬品を一切使用しないということで、二酸化塩素も使用しないということです。

右図は、世界における漂白方法の推移です。圧倒的に ECF が多く、TCF はわずかであると見て取れます。さらに、AET の予測でもこの傾向は変わらず、ECF はこれからも増えていき、TCF はそれほど伸びないとしています。TCF は、漂白に無理があつて、パルプの強度が下がってしまうとか、パルプ収率が下がってしまう等で、間接的に環境に対してむしろ負荷が高くなる場合もあるといわれています。また、漂白薬品、設備その他が高いというのも一因です。右下図は日本における同じグラフです。圧倒的に ECF に転換する例が多くて、TCF はわずかです。

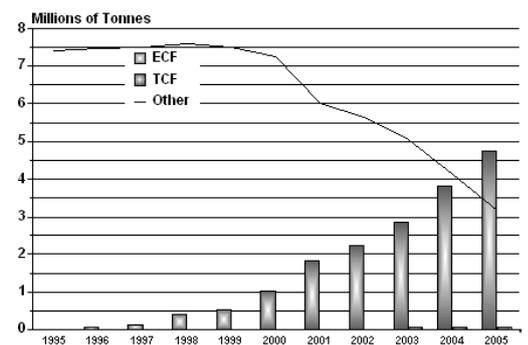
- **ECF (Elemental Chlorine Free)**
塩素を使用しない
(塩素化反応を起こす塩素を使用しない)
- **TCF (Totally Chlorine Free)**
塩素系薬品を一切使用しない
(二酸化塩素も使用しない)

世界における漂白方法の推移(予測)



出展: Alliance for Environmental Technology

日本における漂白方法の推移



出展: Alliance for Environmental Technology

5. 日本における ECF 漂白転換

日本では、どのように ECF に転換されていったかを紹介します。1998 年に紙パルプ技術協会が、各社にアンケートをとり、そのシーケンス、系列、その他について調査しました。1998 年当時は 2 工場が ECF に転換していたのみでした。漂白段数としては、3 段、4 段、5 段で、その中でも 4 段の系列数で 40 と圧倒的に多いです。それから、シーケンスで見ますと、基本的には、C-E-H-D という 4 段シーケンスですが、C/D-E/O-H-D というシーケンスが一番事例として多かったと記録されています。

ECF 転換を、脱リグニンを念頭におい考えてみます。例えば、塩素に代わる薬品では、同じ脱リグニン能力のある酸素系の薬品に代えればよいこととなります。ハイポについても、同じ作用を別の薬品に置き換えることとなります。例えば、1、2、3 番のリグニンすべてを分解できる薬品としてオゾンが知られていましたが、オゾンの製造装置も必要ですし、反応装置も塩素とは違ったものを用意しなければならない等で、オゾンの導入は経済的に非常に負担が大きいとされ、オゾンに代わる薬品がいろいろ検討されました。その

ECF 漂白転換前のシーケンス(1998)

段数	系列	シーケンス
3段	6系列	C-E/H-D、C/D-E/H-D、 C/D-EOP-D、等
4段	40系列	C-E-H-D、C-EO-H-D、 C/D-E-H-D、C/D-EO-H-D、等
5段	4系列	C-E-H-P-D、D/D-EO-H-P-D C/D-EO-D-E-D

紙パ技協会、1998アンケート調査結果より

ECF漂白転換の考え方

結果の一部を図に示します。例えば当時、二酸化塩素は、1番のタイプのリグニンを分解しにくいとされましたが、その後、温度を高め、pHを低めに設定することで1番のタイプを分解できるということが分かり、塩素の代替として二酸化塩素も使えそうだとということになりました。過酸化水素も少し反応条件を変えるとランクアップする、それから新たな薬品として過酢酸なども検討されました。

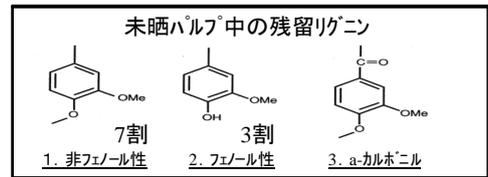
当時、酵素についてもかなり検討されました。1、2、3番すべてのリグニンを分解できるタイプとして、リグニン・ペルオキシターゼ、それからラッカーゼとメディエーターの混合系が大学を中心に研究をされました。2番、3番のタイプについてはマンガン・パーオキシターゼ、ラッカーゼもかなり研究はされました。残念ながら現在までにこのようなリグニン分解酵素が実機導入された例はありません。理由は、酵素の生産性を上げることが難しかったこと、実際にパルプと反応させた場合に、酵素の分子量が大きいため立体的な障害があったことなどが考えられます。

日本のECFは、初段の塩素段を二酸化塩素段に代えたD-ECF型、初段の塩素段をオゾンに代えたもの、およびオゾンと二酸化塩素の併用段の三つのタイプに集約されました。初段のD-ECFタイプが一番多いです。オゾンと違い、新規設備を少なくしてECFに転換できることが、大きな理由です。

ECFに転換して、メリット、デメリットが最近報告されています。一つの事例は、日本紙パルプ研究所の高木さんが報告されています。(同様の内容を紙パルプ技術協会2008年度年次大会にて発表予定)

メリットとしては、AOXの発生量を減らすことができたこと、クロロフェノール、クロロホルム等の発生量を激減できことが報告されています。逆にデメリットは、クロレート(二酸化塩素漂白のときに出てくる副生成物)の排出量が多くなってしまった、漂白薬品のコスト自体が上がってしまった、漂白工程でスケールが多く発生するようになった等です。この三つは転換前から予想されたことでした。一方、漂白パルプの退色性が悪化することは、十分に予測できませんでした。

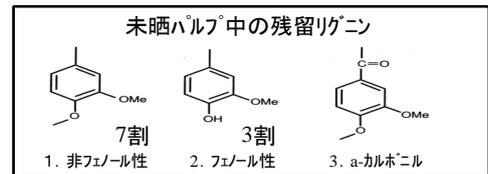
この退色性の悪化について説明します。この退色は、広葉樹さらしクラフトパルプに特有で、Z-ECF型



		分解可能なリグニン構造		
		1, 2, 3	2, 3	3
塩素系	C(塩素)	↻	D(二酸化塩素)	H(ハイポ)
酸素系	Z(オゾン)		O(酸素)	P(過酸化水素)



ECF漂白薬品の探索



		分解可能なリグニン構造		
		1, 2, 3	2, 3	3
塩素系	D(高温、低pH)	D(二酸化塩素)	-	
酸素系	Z(オゾン)	O(酸素)、P(高温)	P(過酸化水素)	
酵素	・リグニンパーオキシターゼ ・ラッカーゼ+メディエーター	・マンガンパーオキシターゼ ・ラッカーゼ	-	

ECF漂白への転換例

CONV.漂白 C/D-E-H-D



ECF漂白 D-ECF型
Z-ECF型
Z/D-ECF型

理由: 新規導入設備が少ない

ECF漂白転換による効果

◆メリット

- ・AOX発生量: 減少
- ・クロロフェノール、クロロホルムの発生量: 激減

◆デメリット

- ・クロレートの排出量: 増加
- ・漂白薬品コスト: 増加
- ・スケールの発生
- ・パルプ品質: 褪色性の悪化

H.Takagiら、IPBC2008
要旨集: 135-141

のタイプではあまり起こりにくく、D-ECF型で発生しやすい。中性紙ではあまり退色は起こらないのですが、酸性紙に使用すると退色しやすいという特徴があります。通常、リグニン由来の退色は光などでおきますが、この新しい退色は光ではおきずに、高温高湿下の倉庫のような所で巻き取りの状態で置かれていて発生するという、新しいタイプの退色でした。

研究の結果、ヘキセンウロン酸が原因物質であることが分かってきています。そのヘキセンウロン酸は木材中のキシランの側鎖として存在していた4-O-メチルグルクロン酸が蒸解工程で変換されたもので、漂白工程で分解されればさらしくラフトパルプ中に残留しないのですが、漂白の条件によっては残ってしまい、それが退色に結びつくわけです。

このヘキセンウロン酸は、酸加水分解により2種類のフラン誘導体に分解されて、それらが重合して、非常に強い着色性を持つものになり、つまり退色することが分かっています。退色が進行する過程で、この酸加水分解がキーになるということから、酸性紙に特有だったということが後になって分かりました。このヘキセンウロン酸は、キシランの側鎖として存在しているので、キシラン含有量の多い広葉樹に特有であったわけです。

右表は、ヘキセンウロン酸の分解能力を加えたものです。オゾンの場合ですと、ヘキセンウロン酸もリグニンと同様、分解することができますが、二酸化塩素の場合には残念ながら、あまり効率的に分解できません。オゾンを使った場合にこの種の退色は起こりにくく、二酸化塩素を使った場合に起こりやすかったのが、このような理由によります。ちなみに塩素は、ヘキセンウロン酸を非常によく分解してくれたので、塩素漂白自体はこのような問題が起こらなかったわけです。

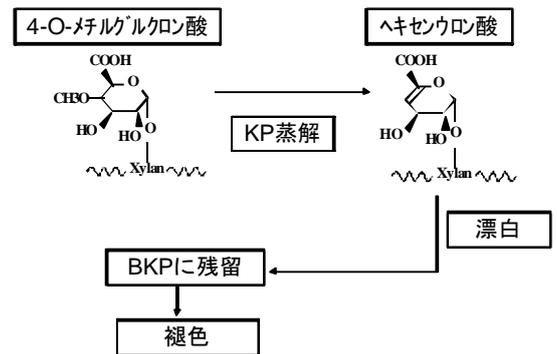
オゾンや二酸化塩素は、ヘキセンウロン酸を求電子酸化することで分解しますが、酸加水分解でキシランとヘキセンウロン酸のエーテル結合の部分を切れば、ヘキセンウロン酸を有効に取り除くことができます。

ECF漂白転換後の褪色の特徴

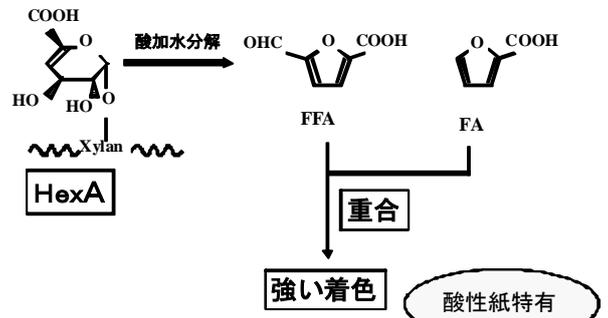
- 広葉樹晒クラフトパルプに特有
- D-ECF型で発生しやすい
- 酸性紙に特有
- 高温、高湿下で発生

ヘキセンウロン酸が原因物質

ヘキセンウロン酸(HexA)とは？



HexA由来の褪色機構



A.Kawamuraら, *Appita Journal* 58(5):378 (2005)

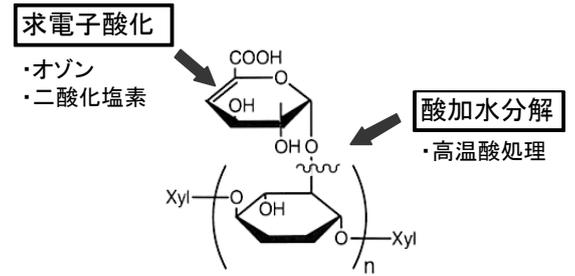
ECF漂白薬品の分解能力

	リグニン			ヘキセンウロン酸
	非フェノール	フェノール	カルボニル	
オゾン	○	○	○	○
二酸化塩素	×	○	○	△
酸素	×	○	○	×
過酸化水素	×	×	○	×
参考) 塩素	○	○	○	○

D-ECF特有

ヘキセンウロン酸の分解

このため、高温酸処理段が注目されるようになりました。高温酸処理は、硫酸でpHを3程度にし、90度程度の高温をかけます。その場合リグニンほとんど分解されませんが、ヘキセンウロン酸は分解されます。二酸化塩素で足りない分を、高温酸処理を導入することで補う対策が多く工場とられました。結局、D-E C Fにおける退色対策は、高温酸処理段、A段と通常呼ばれますが、これを導入し、あるいは初段の二酸化塩素段を酸処理段同等の処理条件にもっていく事例が多くありました。

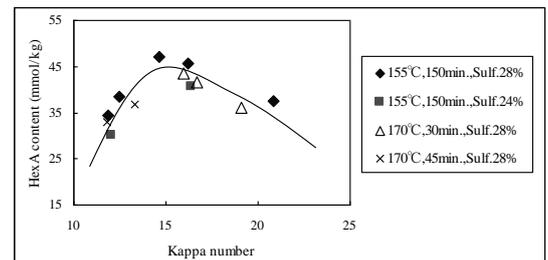


ECF漂白薬品の分解能力

	リグニン			ヘキセンウロン酸
	非フェノール	フェノール	カルボニル	
オゾン	○	○	○	○
二酸化塩素	×	○	○	△
〃 (高温、低pH)	○	○	○	△
酸素	×	○	○	×
過酸化水素	×	×	○	×
〃 (高温)	×	○	○	×
高温酸処理(A)	×	×	×	○

もう一つが、漂白前のパルプ中のヘキセンウロン酸を蒸解過程で減らそうとする取り組みです。右図では、横軸が蒸解後のカップー価、縦軸が未さらしパルプ中のヘキセンウロン酸の量を示しています。あるカップー価のところでピークを持つような挙動を示すことから、ピークのところを避けるよう、蒸解カップー価を下げる、逆に上げるという対策をとることで、未漂白パルプ中のヘキセンウロン酸の量を減らして、最終的にさらしクラフトパルプ中のヘキセンウロン酸を減らす対策です。

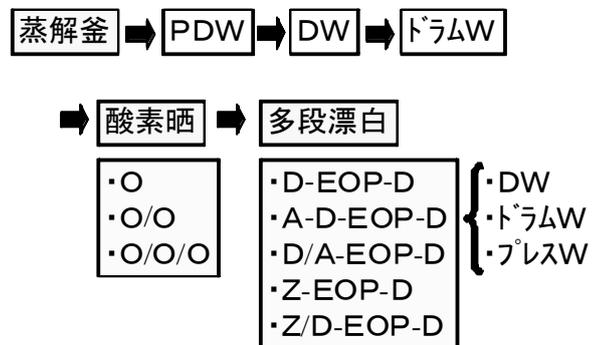
蒸解カップー価の最適化による褪色対策



A. Kawamuraら, TAPPI Fall Technical Conference 2004 要旨集

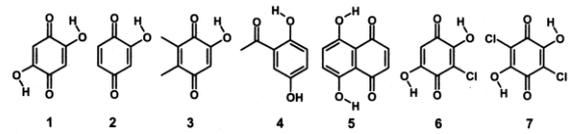
以上、最新の国内の漂白シーケンスは右図のようになってきています。まず、蒸解を終わったあとは、P DW、DW、ドラム・ウオッシャーという3段で洗浄するのがスタンダードです。その後、酸素さらしを導入しますが、1段、2段、3段と、各社の考え方に応じて使い分けられています。多段漂白は、D-E C F型、酸処理段を加えたD-E C F型、D-A段を導入したE C F型、ZのE C F型、Zと二酸化塩素の併用段のE C F型の5種類に大別できます。この漂白工程の洗浄機は、ディヒューザー・ウオッシャー、ドラム・ウオッシャー、プレス・ウオッシャーが適材適所で使われています。

最新の漂白シーケンス(国内)



最近になってまた新たな退色物質が探し出されています。その退色物質は右図のキノン構造をもったものです。最終段を二酸化塩素段で終わりますと、二酸化塩素漂白の過程で生成します。このキノン構造は、アルカリ性の過酸化水素で簡単に分解できることから、最終のP段とD段を引っ繰り返して、D-Pにしたほうが退色性はよくなるという報告がされています。今後、最終段はD-P段に変わる事例も多くなってくると思われます。

新たな退色物質



D-EO-P-D → D-EO-D-P

T.Rosenauら, IPBC2008: 145-150

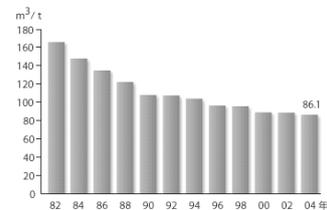
6. これからのパルプ漂白

右図は日本の紙パルプにおける水の使用量の推移を示したグラフです。少し数字が古いですが、水の使用量は減ってはきていますが、2004年では86.1という数字です。この数字を諸外国と比較しますと、北欧、ドイツ、アメリカなどに比べてもはるかに多く、今後、漂白廃水を減らす要求が高まってくると思われます。それに対する手段としては、漂白廃水のクローズド化に少しずつ向かっていかざるを得ないのではないかと考えています。また、蒸解工程で、漂白入りのカップー価をできるだけ減らして、漂白負荷を減らすことも重要と思われまます。

また、蒸解工程も含めた対策が必要になっていくと思われまます。さらに拡大解釈しますと、チップ材を選ぶところまでさかのぼらなければいけないでしょう。

日本の紙パにおける水使用量

紙・板紙生産トン当たりの新水利用原単位の推移



資料：経済産業省「紙・パルプ統計」、工業統計表・用地用水編

	日本	カナダ	米国	北欧	ドイツ
排水原単位	90	66	55	40	18

(2000年、m³/ADT)

これからのパルプ漂白

外部要求

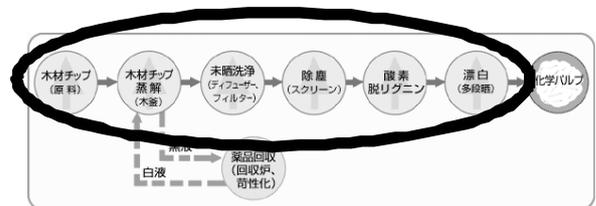
- ・漂白排水量の低減
- ・漂白排水負荷の低減

対応

- ・漂白排水のクローズド化
- ・漂白入カップー価の低減



これからのパルプ漂白



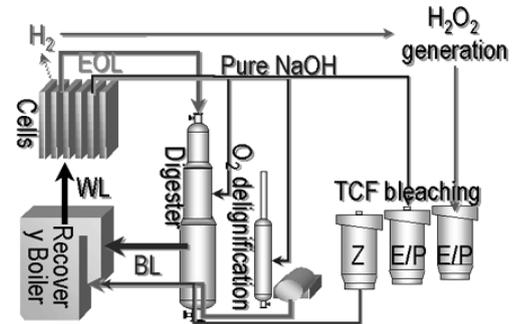
右図に示したように、日本製紙、川崎化成、旭硝子の3社共同研究として、電解ポリサルファイド製造とクローズド化が検討されています。白液を電解して、ポリサルファイドをつくり、蒸解液として使うことで収率を上げながら低カップー価蒸解が可能になると思われます。その電解ポリサルファイドをつくる過程で出てきた水素は過酸化水素の原料として、苛性ソーダは漂白薬剤として使用します。また、漂白工程から出てきた廃水も黒液系に回収することを想定しており、蒸解、漂白をひとまとめにして考えられた非常に素晴らしいシステムであると思います。

王子製紙では、三菱ガス化学とモノ過硫酸という新しい漂白薬剤について研究して、実用化してきています。モノ過硫酸は、過酸化水素と硫酸を混ぜて製造します。これについては、今回の年次大会で報告します(2008年度紙パルプ技術協会年次大会講演)。モノ過硫酸を、例えばZ型のECF漂白シーケンスの最終段に代えることができると、すべて非塩素系のTCFになり、漂白廃水も黒液系に回収できるようになります。さらに、過硫酸由来のS分、苛性ソーダ由来のナトリウム分からもう一度白液を作ることもでき、将来的にはクローズド化への道ができるのではと考えています。

右図は北越製紙と日本錬水の共同開発のEP灰溶解液からの脱塩素、脱カリ装置です。溶液から脱塩素ができる、二酸化塩素の漂白段から脱塩素ができるようになって、二酸化塩素を使用した場合でも、漂白廃水を黒液系に回収できるようになるのではないかと期待されます。

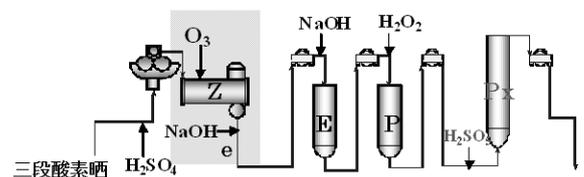
このように各社が将来に向けていろいろ共同開発することで、未来の漂白に向けて動き出しているところだと言えます。

白液電解ポリサルファイド製造とクローズド化



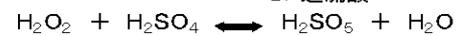
(日本製紙(株)、川崎化成(株)、旭硝子(株))

Z-TCF漂白フロー



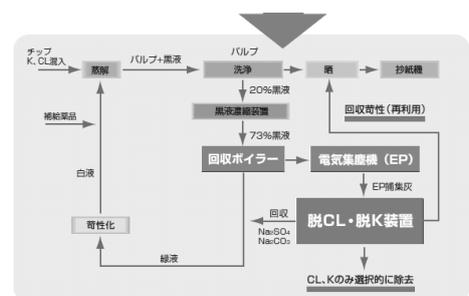
将来: Ze-E-P-Pxシーケンス

モノ過硫酸



(王子製紙(株)、三菱瓦斯化学(株))

EP灰溶解液からの脱Cl、K装置



(北越製紙(株)、日本錬水(株))

まとめ

1960年代～

- ◆塩素漂白
 - ・塩素
 - ・塩素/二酸化塩素
 - ・酸素-塩素/二酸化塩素

1990年代～

- ◆ECF漂白
 - ・二酸化塩素
 - ・オゾン
 - ・高温酸処理

2020年?～

- ◆漂白工程のクローズド化

質問1： 酸素さらしについて質問します。2段酸素さらしが各装置メーカーから提供されていますが、3段酸素さらしは珍しい技術とおもいます。これは、王子製紙の独自開発ですか。二つめが、TCFのフローの図の最初のところで3段酸素さらしが使用されていますがTCFにするには3段酸素さらしが必要とする設計思想なののでしょうか。最後に針葉樹の3段酸素さらしの図で、酸脱前のカップーが27.7、最終的には8.5まで下がっていますが、例えばブローカップーが高いのでノット粕が増えとか、カップー価が低いので強度に問題がある等の弊害はないのでしょうか。

内田 3段酸素さらしは、事例としてはタイのアドバンス・アグロがあります。われわれの一つの思想として、酸素さらしでは圧力を高めに保持したほうが脱リグニンに有利と考えます。したがって、高い塔では、高さ方向に圧力損失が生じ、同じ滞留時間を保持するのであれば、塔を低くして横に並べたほうが圧力損失は少ないと考えます。アルカリは多段で添加する必要はないと考えていますが、酸素は多段で添加したほうが有利と考えています。

酸素さらしと収率に関しては、蒸解でカップー価を下げるよりは、酸素さらしで、できるだけ収率を落とさずにカップー価を下げていくほうが合理的だと考えます。TCFの場合は、カップー価をある程度下げることが必要で、その一つ的手段として酸素さらしを強化すると考えています。

酸素さらし段でカップー価を大きく下げることの弊害については、ノットかすその他の問題はあるかもしれませんが。我々が危惧しているのは、ヘキセンウロン酸の問題です。広葉樹の場合、できるだけ高くカップー価を設定し、リグニンを酸素さらしで絞り込んでいきますと、リグニンが少なく、逆にヘキセンウロン酸が多いパルプが漂白工程に入ってきます。初段に二酸化塩素段を持っているシーケンスでは退色の問題を危惧します。一つの事例ですが、日南工場では、初段にオゾン漂白を持っているので、その弊害はないと考えています。

質問2： ヘキセンウロン酸由来の退色機構で、フランあるいはフラン誘導体の重合とされていますが、単離されて証明されたのか、または、あくまでも推測ですか。

内田 推測です。重合してしまうと同定できません。

質問3： 退色対策の酸処理で、キシランの側鎖が全部切られているということは、別にヘキセンウロン酸ではない有効な、残ってほしいキシランの側鎖もみんな切られてしまって、それだけ収率低下になっていると考えていいですか。

内田 そう思います。

以上