

学位論文題名

A Development of Chlorine-free Pulping
Process with Oxygen Bleaching

(酸素酸化を用いた無塩素漂白パルプ製造法の開発)

学位論文内容の要旨

現在の製紙工場で主流を占めている塩素系漂白剤による漂白法は、ダイオキシンなどの有機塩素化合物による水質汚染という環境問題を抱えており、工場では塩素系漂白剤の使用を減らす目的で、アルカリ酸素酸化脱リグニン法（以下酸素脱リグニン法）が導入されてきている。しかし、現在の酸素脱リグニン法では、脱リグニン率を上げ過ぎるとパルプの収率と強度の大幅な低下へとつながってしまうために、脱リグニン率が45%程度にとどまっている。そのために、次段の化学漂白工程で高コストの過酸化水素などの使用量を増やさずに漂白するには、いまだ塩素の使用を止めることができない。したがって、収率や質を落とすことなく脱リグニン率を向上させることができれば、完全な無塩素漂白パルプ製造法が従来のパルプ製造法とコスト的に競争できるようになると考えられる。

以前の研究において、酸素脱リグニンの前段であるクラフト蒸解工程での蒸解条件、特に蒸解温度が酸素脱リグニンに大きく影響を与え、高い温度で蒸解したパルプは低い温度のそれより脱リグニン効率が良くなると報告されている。そこで、本論文では、蒸解条件を詳細に検討するとともに、リグニンの構造変化をGPC、 ^{13}C NMR等の分析法を用いて解析することにより、この現象のメカニズムについて知見を得た。そして、そのことにより脱リグニン率を上げるための基礎的知見を得ることができた。

以前の報告では、クラフト蒸解時の活性アルカリ濃度が通常の場合より低かった。同じ現象が、通常のアリカリ量を添加した場合にも起こるかどうかを調べた。条件として、14%または12%の活性アルカリを用いて、白樺チップを、180℃、170℃、160℃において蒸解した。その結果、以前と同様に180℃で蒸解されたパルプは160℃のそれより高い脱リグニン率を示した。そこで、つぎにそのメカニズムを調べるために、異なる条件のもとで蒸解したパルプ中の残留リグニンと蒸解リグニン廃液中のリグニンをそれぞれ単離し、それらの構造をGPCと ^{13}C NMRにより解析した。その結果、廃液中及びパルプ残留リグニンの両方とも、その構造が、蒸解温度によってかなり違うことが明らかとなった。180℃の蒸解温度では170℃及び160℃に比べて、両方のリグニンとも、 β -O-4と α -ORなどの結合がより激しく切断されており、分子サイズの低下と共に、フェノール構造及び α 位のC-OHあるいは

C=O構造が多く見られた。このことが後続の酸素酸化段階において脱リグニン効率がよくなる原因と考えられる。

蒸解温度により構造的に異なるリグニンが酸素酸化段階でさらにどのように構造が変化するかをIR、 ^{13}C NMR、元素分析等によって解析した。また、その解析結果より酸素酸化に強く抵抗するリグニンの構造についても知見を得た。高い温度で蒸解したパルプは、酸素酸化する時に、低い温度のそれより、残留リグニンの構造中にはフェノール基が多いので、ベンゼン環の開環反応や側鎖の分裂を起こしやすかった。これらの事実から高温蒸解したパルプが酸素酸化段階において高い脱リグニン効率を示す事実を説明できると考えられる。また、 β - β' や β -5などの構造、 α 位にカルボニル基をもたない β -O-4結合、そして、Lignin Carbohydrates Complexが多く見られることから、このような構造が酸素酸化に対して強い抵抗性を有するので、酸素酸化段階で、更に脱リグニンは難しいと考えられる。

以上の結果より、酸素酸化段階での脱リグニン率を向上するためには、クラフト蒸解段階では比較的高い蒸解温度が必要になると言える。一方、蒸解温度を高くしすぎると、パルプの収率及び強度の低下につながるので、その問題を、蒸解中の温度履歴を検討し、最適な温度コントロール条件を見つけることにより解決した。その条件は、最初180℃まで上昇させ、10分間から30分間180℃のまま保つ。つぎに165℃まで下げ、その温度を蒸解の最後まで保つ。この方法を多段階加熱蒸解法 (Multi-stage Heating Digestion; MHD) と名づけた。MHD蒸解法を用いると、パルプの重合度と収率を減少させることなく、酸素脱リグニン率を向上させることができた。たとえば、14%のアルカリを用いて蒸解したパルプを、180℃の状態では30分間保つと、脱リグニン率が60%にまで向上した。アルカリ12%を用いた蒸解では、180℃で10分間保つと、脱リグニン率が67%にまで達した。後者のアルカリ12%の場合では、脱リグニン率だけでなく酸素酸化後のパルプ収率も通常の方法より高いことが明らかとなった。

つぎに、MHD法で蒸解したリグニンの構造をGPC、 ^{13}C NMR、元素分析等によって解析し、従来の蒸解法によるリグニンの構造と比較した。その結果、MHD法のリグニンは、170℃蒸解の残留リグニンと180℃蒸解残留リグニンとの中間の構造と中間の分子量分布を示した。

また、MHD法において酸素酸化後のパルプ収率が高かったのは、セルロースの収率が高くなっただけでなく、ヘミセルロースの収率向上も寄与していた。白樺のヘミセルロース中で90%を占めるキシランは、MHDパルプ中ではその保存率が従来の180℃と170℃での蒸解の場合より高かった。

MHD蒸解後に酸素脱リグニンしたMHDパルプは、通常蒸解のパルプよりリグニン含有量を低くすることができたので、後続の化学漂白過程を従来より簡素化できると考えられる。MHDパルプを塩素を用いずに漂白できることを確認するために、いくつかの非塩素系漂白過程を用いて漂白を試みた。その結果、MHDパルプは通常のパルプより過酸化水素の量を20~25%少ない量で同じ白色度を得ることができた。アルカリ14%蒸解のMHDパルプをキシラナーゼ処理し、二段階の過酸化水素で漂白した後のパルプの白色度は83.8にまで達した。また、漂白したMHDパルプは、従来のパルプより強度が高く、裂断長6.2km、破裂度4.9、引裂度60であった。このように、MHDパルプの完全無塩素漂白工程からは、市場レベ

ルの品質のパルプを得られた。

以上のように、本論文では、酸素酸化後のリグニンの構造を解析することにより、蒸解温度の違いによりクラフトパルプ中残留リグニンは量的に異なってくるだけでなく、質的にも違いが生じてくることを明らかにした。また、蒸解後のリグニン構造と酸素酸化後のリグニン構造の変化についての知見をもとにして、酸素脱リグニンに適した高いパルプ収率と強度を得られるクラフト蒸解方法（多段階加熱蒸解法（Multi-stage Heating Digestion; MHD））を開発することができた。MHD法では、少ない量の無塩素漂白剤で、従来の品質のパルプが得られるので、酸素酸化を用いた完全無塩素漂白パルプ製造法を経済的に成り立つ形で実現できると考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 井 光 男
副 査 教 授 渡 辺 寛 人
副 査 助 教 授 恵 良 田 知 樹
副 査 教 授 佐 野 嘉 拓 (農学部)

学 位 論 文 題 名

A Development of Chlorine-free Pulping Process with Oxygen Bleaching

(酸素酸化を用いた無塩素漂白パルプ製造法の開発)

現在、製紙工場で使用されている塩素系漂白剤は、ダイオキシンなどによる水質汚染という環境問題を引き起こす。従って、塩素系漂白剤の使用を減らす目的で、アルカリ酸素漂白法が最近導入されつつある。しかし、現在の酸素漂白法では脱リグニン率を向上させるとパルプの収率ならびに強度の大幅な低下を招く。そこで本論文では、クラフト蒸解と後続の酸素酸化後の溶出リグニンと残留リグニンの構造を解析して、脱リグニン機構を明らかにし、これを基に完全無塩素漂白パルプ製造法を開発することを研究目的としている。

まず、クラフト蒸解後と酸素酸化後のリグニンの構造をGPC、 ^{13}C NMR等の分析法で解析している。その結果蒸解温度が高いほど β -O-4と α -OR等の結合が切断されて低分子化されるとともに、フェノール性構造が多くなることを明らかにしている。このようなリグニンでは、後続の酸素酸化段階において、側鎖やベンゼン環の開裂反応が容易に起こるようになり、脱リグニン率が向上することを指摘している。次いで、酸素脱リグニン法に適したクラフト蒸解方法(多段階加熱蒸解法(Multi-stage Heating Digestion; MHD))を開発し、高効率で、高強度のパルプを得ることに成功している。本MHD法では、アルカリ12%の場合、脱リグニン率67%、収率53%、Xylanase処理と過酸化水素漂白後の紙力は裂断長6.2km、比破裂度4.9、比引裂度60であり、従来の蒸解法より優れた性質を示すパルプが得られることを実証している。また、漂白段の過酸化水素使用量も20~25%低減され、経済的優位性も指摘している。

これを要するに、著者は完全無塩素漂白パルプ製造法の工業化の可能性を示唆しており、紙パルプ製造工学及び環境工学に寄与するところ大なるものがある。よって、著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。