

氏名(国籍)	具 延 (中 国)
学位の種類	博 士 (農 学)
学位記番号	博 甲 第 2266 号
学位授与年月日	平成 12 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	農学研究科
学位論文題目	化学パルプ中のマンガンの還元による過酸化水素漂白の改善
主 査	筑波大学教授 農学博士 黒 田 健 一
副 査	筑波大学教授 農学博士 富 田 文 一 郎
副 査	筑波大学教授 農学博士 前 川 孝 昭
副 査	筑波大学教授 農学博士 小 澤 哲 夫

### 論 文 の 内 容 の 要 旨

本研究では、化学パルプの無塩素漂白のために、使用されている過酸化水素漂白の改善を目的とし、過酸化水素の自己分解の抑制方法と漂白の効率を高める方法を中心として研究を行った。まず、酸化状態の異なるマンガンが過酸化水素の分解に及ぼす影響について検討し、過酸化水素の触媒的分解機構について考察を行った。次に、化学パルプのアルカリ性過酸化水素漂白の前処理として、マンガンの還元を目的とした水素化ホウ素ナトリウム処理、ヒドロサルファイト処理、および酸性処理について検討を行った。さらに、マンガンとパルプの酸性処理条件およびマンガンの還元機構ならびに無塩素漂白に適する化学パルプの製造方法について検討を行った。これらの結果に基づき、酸性前処理過酸化水素漂白法を提案し、塩素系漂白剤を使用しない漂 (TCF) および分子状塩素を用いない多段漂白を行い、高白色度パルプを製造する方法について検討を行った。

第二章では、アルカリ性溶液においては、Mn (III, IV) によって過酸化水素の分解が誘導されること、硫酸マグネシウムとケイ酸ナトリウム (安定剤)、あるいはDTPAをMn (II) 溶液に添加すると、Mn (II) からMn (III, IV) への酸化が抑制され、その結果、マンガんに誘導される過酸化水素分解が抑制されること、DTPAあるいは安定剤の効果はMn (III, IV) へ加える場合よりもMn (II) への方が大きいことが明らかになった。つぎに、窒素気流下でDTPAのマンガンに対するモル比を0.47以上にすると、DTPAとMn (II) がほぼ完全に配位し、過酸化水素はほとんど分解しないことがわかった。また、マンガンによる過酸化水素の触媒的分解機構について、過酸化水素がMn (III, IV) をMn (II) に還元して水と酸素になり、酸素の2文の1がMn (II) 水酸化物の酸化に使われ、マンガンのサイクルが過酸化水素を触媒的に分解する機構を提案した。

次に、パルプ中に存在しているMn (III, IV) は水酸化ホウ素ナトリウム処理、ヒドロサルファイト処理、および酸性処理によってMn (II) に還元され、これらの処理によって過酸化水素の分解が抑制されることが明らかになった。また、Mn (III, IV) を吸着したパルプを酸性処理すると、Mn (III, IV) は炭水化物によってMn (II) に還元されること、およびMn (III, IV) とグルコース、グルコン酸およびグルシトールとの反応では、グルコン酸、グルシトール、グルコースの順に分解が速いことが明らかになった。そして、過酸化水素分解を抑制できるマンガンの還元法として、pH2.5, 70°C, 30-60分間の酸性処理を提案した。

第三章では、パルプの酸性処理 (A) によってマンガンを還元した後に、DTPAを添加した酸素加圧過酸化水素漂白 (E<sub>op</sub>) を行うと、A処理を行わないE<sub>op</sub>漂白よりも残留過酸化水素が多くなり、白色度の高いパルプが得られ

ることを明らかにした。また、過酸化水素の分解が抑制されることによって、高温過酸化水素漂白の効果が高められることを明らかにし、過酸化水素漂白の改善方法として、酸性前処理過酸化水素漂白法を提案した。

第四章では、高い収率の化学パルプを製造する方法として、サルファイト・ホルムアルデヒド・キノン蒸解 (Sulfite-Formaldehyde-Quinone, SFQ法) とポリサルファイド・キノン蒸解 (Polysulfide-Anthraquinone, PS-AQ法) を取上げ、アカマツ材のSFQ蒸解はエゾマツ材に比べると蒸解性が劣ること、漂白用のパルプにはアカマツ材とユーカリ材のPS-AQパルプが適切であることを明らかにした。

第五章では、酸性前処理過酸化水素漂白を含む無塩素 (TCF) 漂白プロセスによって、針葉樹材酸素漂白クラフトパルプから高白色度のパルプを製造することができることが明らかになった。すなわち、酸素漂白 (O) - キレート処理 (Q) - 酸性前処理酸素加圧過酸化水素漂白とシアナミド添加の漂白 (AE<sub>op</sub>PN) - 酸素加圧過酸化水素漂白 (E<sub>op</sub>) プロセスにより、高白色度 (86%ISO) で許容できるパルプ粘度 (14P) の無塩素漂白 (TCF) 針葉樹パルプを製造が可能となった。

また、広葉樹PS-AQパルプでは酸性処理 (A<sub>1</sub>) - 酸素加圧過酸化水素漂白 (E<sub>op1</sub>) - 酸性処理 (A<sub>2</sub>) - 酸素加圧過酸化水素漂白 (E<sub>op2</sub>) プロセスにより、高白色度 (89.1%ISO) のTCFパルプが得られた。

さらに、塩素 (Cl<sub>2</sub>) を用いない酸性前処理酸素加圧過酸化水素漂白 (AE<sub>op</sub>) - 一次亜塩素酸塩漂白 (H) - 二酸化塩素漂白 (D) - 過酸化水素漂白 (P) プロセスによって、針葉樹および広葉樹PS-AQパルプから高白色度のパルプを製造することができることが明らかになった。

これらの結果から、酸性前処理過酸化水素漂白法は無塩素漂白プロセスにおいて有効であることが明らかになった。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

有機塩素化合物やダイオキシン問題を契機として、世界のパルプ・紙産業において近年クラフトパルプの漂白法が塩素系から非塩素系へと急速に転換されつつある。これに伴い、非塩素系パルプ漂白剤としての過酸化水素の果たす役割が重要になってきている。過酸化水素は分解し易い漂白剤であるが、その分解機構については不明な点が多い。また、マンガンなどの金属が存在すると、過酸化水素と炭水化物の分解が促進され、残存リグニン量が多くなり、その結果白色度の安定性が低くなる欠点がある。本研究は、過酸化水素漂白の改善を目的とし、過酸化水素の自己分解の抑制方法と漂白の効率を高める方法を中心として研究を行い、高白色度パルプを製造する酸性処理過酸化水素漂白法を提案し、塩素系漂白剤を使用しない漂白及び分子状塩素を用いない多段漂白を行うことに成功している。

これら一連の成果は過酸化水素漂白における基礎及び発展に大きく貢献するものとして高く評価できるものである。

よって、著者は博士 (農学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。