



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105672018 B

(45)授权公告日 2018.09.11

(21)申请号 201610074564.9

(22)申请日 2008.12.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105672018 A

(43)申请公布日 2016.06.15

(30)优先权数据
2007-328493 2007.12.20 JP

(62)分案原申请数据
200880121012.2 2008.12.05

(73)专利权人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 吉田净 腰塚哲夫 桑原英子
石井崇

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
D21C 9/14(2006.01)

(56)对比文件
US 5645687 A,1997.07.08,说明书第1栏第
35行至第9栏67行.

US 5439663 A,1995.08.08,全文.

US 5698075 A,1997.12.16,全文.

WO 2007132836 A1,2007.11.22,全文.

JP 2000303375 A,2000.10.31,全文.

审查员 肖舒

权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称

漂白纸浆的制造方法

(57)摘要

提供一种漂白纸浆的制造方法,该方法包括:对通过蒸煮木质纤维素物质得到的未漂白纸浆进行氧碱漂白处理,接着进行包括二氧化氯处理的无氯漂白处理,其中,通过在实施该二氧化氯处理的至少一个二氧化氯处理段组合使用单过硫酸,二氧化氯的用量减少,改善了漂白纸浆的褪色性。

1. 一种漂白纸浆的制造方法,该方法包括:对通过蒸煮木质纤维素物质得到的未漂白纸浆进行氧碱漂白处理,接着进行包括二氧化氯处理的无氯漂白处理,其特征在于,在实施该二氧化氯处理的初段二氧化氯处理段添加单过硫酸,初段二氧化氯处理段中的单过硫酸的添加顺序为:在添加二氧化氯之后添加单过硫酸;其中,初段二氧化氯处理段中的处理pH为2~4。

2. 根据权利要求1所述的漂白纸浆的制造方法,其特征在于,添加了单过硫酸的二氧化氯处理段是氧碱漂白处理后的初段。

3. 根据权利要求1所述的漂白纸浆的制造方法,其特征在于,添加了单过硫酸的二氧化氯处理段是过氧化氢处理段之后的段。

4. 根据权利要求1或2所述的漂白纸浆的制造方法,其特征在于,无氯漂白处理是下述的无氯漂白处理:在二氧化氯处理段进行在添加二氧化氯之后添加单过硫酸的处理,接着进行组合使用了氧和/或过氧化氢的碱处理,接着进行二氧化氯处理。

5. 根据权利要求1所述的漂白纸浆的制造方法,其特征在于,无氯漂白处理是下述的无氯漂白处理:在臭氧漂白处理后,不进行洗涤而是在二氧化氯处理段进行在添加二氧化氯之后添加单过硫酸的处理,接着进行组合使用了氧和/或过氧化氢的碱处理,接着进行二氧化氯处理。

6. 一种漂白纸浆的制造方法,其特征在于,权利要求1~5的任一项所述的无氯漂白处理后的漂白纸浆的白度为70~89%,己烯糖醛酸残量为 $10\mu\text{mol/g}$ 纸浆以下。

7. 一种纸,其是使用通过权利要求1~6的任一项所述的漂白纸浆的制造方法制造而成的漂白纸浆,在抄纸pH为6以下制造的纸。

漂白纸浆的制造方法

[0001] 本申请是申请日为2008年12月5日、申请号为200880121012.2、发明名称为“漂白纸浆的制造方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及由木质纤维素物质制造漂白纸浆的方法。更详细地,涉及漂白纸浆的褪色性良好且二氧化氯的用量少的ECF (elemental chlorine free,无元素氯(漂白))漂白纸浆的制造方法。

背景技术

[0003] 制纸用化学纸浆的漂白通过经历多段的漂白处理来实施。一直以来,在该多段漂白中,使用氯系漂白化学试剂作为漂白剂。具体地,通过氯、次氯酸盐、二氧化氯的组合,例如通过C-E-H-D、C/D-E-H-E-D等序列(sequence)进行漂白。

[0004] 这里,“C”表示氯处理段,“H”表示次氯酸盐处理段,“D”表示二氧化氯处理段,“E”表示碱处理段。此外,“-”表示,在“-”之前记载的处理段的工序之后进行洗涤,之后,进行“-”之后记载的处理段的工序。进而,“/”表示将“/”之前和之后记载的化学试剂等组合使用的处理段,例如,“C/D”表示将氯和二氧化氯组合使用的处理段。

[0005] 然而,这些氯系漂白化学试剂在漂白时会副产生对环境有害的有机氯化合物,包含该有机氯化合物的漂白废水的环境污染成为问题。有机氯化合物通常通过AOX法,例如美国环境厅(EPA;METHOD-9020号)进行分析、评价。

[0006] 为了减少或防止有机氯化合物的副产生,降低氯系化学试剂的用量,甚至不使用是最有效的,尤其是在初段不使用分子态氯是最有效的方法。通过该方法制造的纸浆被称作ECF (elemental chlorine free,无元素氯(漂白))纸浆,进而,完全不使用氯系化学试剂而制造的纸浆被称作TCF (totally chlorine-free全无氯(漂白))纸浆。

[0007] 作为在初段对蒸煮-氧脱木质素处理过的纸浆进行的不使用分子态氯的漂白方法,已知有下述漂白方法:在初段使用了二氧化氯处理段的D-Eo-D、D-Eop-D或D-Eo-D-D、D-Eop-D-D序列、D-Eo-P-D、D-Eop-P-D序列,或者,在初段使用了臭氧处理段的Z-Eop-D、Z-Eo-P-D、ZD-Eop-D序列。

[0008] 这里,“Z”表示臭氧处理段,“P”表示过氧化氢处理段。此外,“p”表示过氧化氢,“o”表示氧。此外,“Eo”表示组合使用了氧的碱处理段,“Eop”表示组合使用了氧、过氧化氢的碱处理段。进而,“ZD”表示在臭氧处理段(Z)与二氧化氯处理段(D)之间不进行洗涤而是连续进行处理。其它如前面所述。

[0009] 然而,与以往使用的氯相比,二氧化氯、臭氧对己烯糖醛酸(有时称作“HexA”)的除去能力低,因此,漂白后的纸浆中残存大量的HexA。该残存的HexA成为ECF或TCF漂白纸浆的褪色性恶化的原因。

[0010] 己烯糖醛酸(HexA)是,通过使与存在于纸浆中的半纤维素即木聚糖键合的 α -葡萄糖醛酸在蒸煮工序中脱甲醇而生成的物质。HexA对纸浆的白度的影响小,但由于其分子内

具有双键,其与高锰酸钾反应并作为K值或kappa值被计算,从而消耗二氧化氯、臭氧等漂白剂。

[0011] 此外,作为制造纸的方法,有使用硫酸铝的酸性抄纸和使用碳酸钙的中性抄纸。中性纸也存在HexA含量的增大以及褪色性恶化的问题,但其程度小,特别地,褪色性恶化的纸是使用了硫酸铝的酸性纸。对于酸性抄纸得到的酸性纸的褪色性恶化的原因,现在还不清楚,但认为HexA的存在、硫酸铝的使用是其中的一个原因。

[0012] 通常,在制纸工厂,将从一连串漂白设备出来的无氯漂白纸浆通过多个抄纸机进行抄纸,分别抄造中性纸、酸性纸。因此,使用从同一漂白工序出来的相同的无氯漂白纸浆,一边抄造酸性纸,另一边抄造中性纸。在该情况下,即便中性抄纸得到的中性纸的褪色性没有问题,但酸性抄纸得到的酸性纸的褪色性存在问题。

[0013] 作为改善该褪色性恶化的方法,有增加具有脱HexA能力的二氧化氯或臭氧的用量以除去HexA的方法。但在该情况下,存在不必采取褪色对策的中性纸用纸浆也不得不被漂白,导致中性纸的白度过于提高、漂白成本大幅增加的问题。

[0014] 作为解决该问题的方法,提出了以下那样将单过硫酸(有时也称作“MPS”)应用于漂白的的方法。

[0015] 提出了,代替氯漂白处理或者代替组合了氯和二氧化氯的脱木质素处理,通过单过硫酸处理、接着进行碱性过氧化氢处理来漂白未漂纸浆的TCF漂白法(参照专利文献1)。该方法虽然是与漂白工序的初段脱木质素相关的方法,但关于本发明的在二氧化氯处理段组合使用单过硫酸来进行处理的方法,以及HexA除去、褪色性的改善、粘度降低抑制效果,没有任何记载。

[0016] 提出了,代替氯漂白处理或者代替组合了氯和二氧化氯的脱木质素处理,通过组合使用酶和单过硫酸的处理来漂白未漂纸浆的方法(参照专利文献2)。该方法虽然是与漂白工序的初段脱木质素相关的方法,但关于本发明的在二氧化氯处理段组合使用单过硫酸来进行处理的方法,以及HexA除去、褪色性的改善、粘度降低抑制效果,没有任何记载。

[0017] 提出了,代替氯漂白处理或者代替组合了氯和二氧化氯的脱木质素处理,通过在氧漂白后进行螯合剂处理、碱性过氧化氢处理以及单过硫酸处理来漂白未漂纸浆的方法(参照专利文献3)。该方法虽然是与漂白工序的初段脱木质素相关的方法,但关于本发明的在二氧化氯处理段组合使用单过硫酸来进行处理的方法,以及HexA除去、褪色性的改善、粘度降低抑制效果,没有任何记载。

[0018] 提出了,代替氯漂白处理或者代替组合了氯和二氧化氯的脱木质素处理,通过组合使用单过硫酸和臭氧的处理来漂白未漂纸浆的方法(参照专利文献4)。该方法虽然是与漂白工序的初段脱木质素相关的方法,但关于本发明的在二氧化氯处理段组合使用单过硫酸来进行处理的方法,以及HexA除去、褪色性的改善、粘度降低抑制效果,没有任何记载。

[0019] 作为脱木质素方法,提出了通过在螯合剂处理后进行单过硫酸处理、接着进行碱性过氧化氢处理来漂白未漂纸浆的方法(参照专利文献5)。该方法虽然是与漂白工序的初段脱木质素相关的方法,但关于本发明的在二氧化氯处理段组合使用单过硫酸来进行处理的方法,以及HexA除去、褪色性的改善、粘度降低抑制效果,没有任何记载。

[0020] 作为漂白未漂纸浆的方法,提出了在漂白的最终段用过酸和碱土金属进行处理的方法(参照专利文献6)。本发明的单过硫酸虽然也是过酸,但本发明是在二氧化氯处理段组

合使用单过硫酸来进行处理的方法,并且单过硫酸中没有使用碱土金属,其与本发明的方法完全不同。此外,专利文献6使用过醋酸作为过酸,该方法的主要目的是提高白度,关于HexA除去、褪色性的改善、粘度降低抑制效果,没有任何记载。

[0021] 作为漂白后的后处理方法,提出了在漂白处理工序与调制工序之间添加漂白剂的方法(参照专利文献7)。该专利文献7中,作为漂白剂,记载了臭氧、过氧化氢、过醋酸、过碳酸、过硼酸、二氧化硫脲,但该方法的主要目的是提高白度,关于HexA除去、褪色性的改善,没有任何记载。

[0022] 作为漂白后的后处理方法,本发明人等提出了在漂白处理工序与调制工序之间进行单过硫酸处理的方法(参照专利文献8)。该方法是对完成纸浆进行单过硫酸处理,除去HexA并改善褪色性的方法,对于本发明的在二氧化氯处理段组合使用单过硫酸来进行处理的方法以及纸浆的粘度降低抑制效果,没有任何启示。

[0023] 作为在漂白的初段使用单过硫酸处理的方法,本发明人等提出了在用无机过氧酸处理后,进一步进行从二氧化氯开始的多段漂白处理的方法(参照专利文献9)。该方法是通过在漂白的初段导入单过硫酸处理以除去HexA并改善褪色性的方法。但该方法存在由于单过硫酸处理的导入导致的纸浆的粘度降低大、难以作为要求强度的纸的制造方法使用的问题。此外,该方法必须在现有的漂白设备前端设置新的单过硫酸处理塔才能够实施,存在新的设备费的投资成本大的问题。

[0024] 另外,关于本发明的在二氧化氯处理段组合使用单过硫酸进行处理的方法,专利文献9没有任何启示。

[0025] 专利文献1:日本特表平6-505063号公报

[0026] 专利文献2:日本特开平7-150493号公报

[0027] 专利文献3:日本特表平8-507332号公报

[0028] 专利文献4:日本特表平8-511308号公报

[0029] 专利文献5:日本特表平10-500178号公报

[0030] 专利文献6:日本特表2001-527168号公报

[0031] 专利文献7:日本特开2004-169194号公报

[0032] 专利文献8:日本特开2007-169831号公报

[0033] 专利文献9:国际公开第2007/132836号公报

发明内容

[0034] 发明要解决的问题

[0035] 本发明的目的在于,制纸用化学纸浆的制造中,在初段的不使用分子态氯的无氯漂白中,削减漂白成本并维持纸浆粘度,并且改善无氯漂白纸浆的褪色性。进而,提供削减二氧化氯的用量、抑制有机氯化化合物的生成、并对环境更友好的漂白方法。

[0036] 用于解决问题的方案

[0037] 本发明人等对蒸煮、氧碱漂白处理后的纸浆实施包括二氧化氯处理的无氯漂白处理时,在实施该二氧化氯处理的至少一个二氧化氯处理段组合使用了单过硫酸的处理(有时,称作“组合使用单过硫酸的二氧化氯处理”。)的情况进行了研究,结果发现,即使不进行螯合处理那样的用于除去金属离子的前处理,通过单过硫酸,也能够抑制纸浆的粘度降低、

削减二氧化氯用量并除去HexA。进而,通过在二氧化氯处理段组合使用单过硫酸,能够削减二氧化氯用量,并且能够将漂白后的纸浆的HexA残量抑制至没有问题的范围内,此外,还能够抑制有机氯化物的排出,从而完成了本发明。

[0038] 即,本申请包括以下的发明。

[0039] (1) 一种漂白纸浆的制造方法,该方法包括:对通过蒸煮木质纤维素物质得到的未漂白纸浆进行氧碱漂白处理,接着进行包括二氧化氯处理的无氯漂白处理的方法,其特征在于,在实施该二氧化氯处理的至少一个二氧化氯处理段组合使用单过硫酸。

[0040] (2) 根据(1)所述的漂白纸浆的制造方法,其特征在于,组合使用了单过硫酸的二氧化氯处理段是氧碱漂白处理后的初段。

[0041] (3) 根据(1)所述的漂白纸浆的制造方法,其特征在于,组合使用了单过硫酸的二氧化氯处理段是过氧化氢处理段之后的段。

[0042] (4) 根据(1)所述的漂白纸浆的制造方法,其特征在于,组合使用了单过硫酸的二氧化氯处理段是无氯漂白处理的最终段。

[0043] (5) 根据(1)或(2)所述的漂白纸浆的制造方法,其特征在于,无氯漂白处理是下述的无氯漂白处理:在二氧化氯处理段进行组合使用了单过硫酸的处理,接着进行组合使用了氧和/或过氧化氢的碱处理,接着进行二氧化氯处理。

[0044] (6) 根据(1)或(4)所述的漂白纸浆的制造方法,其特征在于,无氯漂白处理是下述的无氯漂白处理:进行二氧化氯处理,接着进行组合使用了氧和/或过氧化氢的碱处理,接着在二氧化氯处理段进行组合使用了单过硫酸的处理。

[0045] (7) 根据(1)所述的漂白纸浆的制造方法,其特征在于,无氯漂白处理是下述的无氯漂白处理:在臭氧漂白处理后,不进行洗涤而是在二氧化氯处理段进行组合使用了单过硫酸的处理,接着进行组合使用了氧和/或过氧化氢的碱处理,接着进行二氧化氯处理。

[0046] (8) 根据(1)~(7)的任一项所述的漂白纸浆的制造方法,其特征在于,组合使用了单过硫酸的二氧化氯处理段中的单过硫酸的添加顺序为,在添加二氧化氯之后添加单过硫酸、在添加二氧化氯之后添加单过硫酸和pH调节用的酸、或者在添加pH调节用的酸之后添加二氧化氯和单过硫酸。

[0047] (9) 根据(1)~(7)的任一项所述的漂白纸浆的制造方法,其特征在于,在组合使用了单过硫酸的二氧化氯处理段中,在添加了二氧化氯和单过硫酸之后添加碱,或者在添加二氧化氯后添加单过硫酸的同时添加碱,调节到期望的pH。

[0048] (10) 一种漂白纸浆的制造方法,其特征在于,(1)~(9)的任一项所述的无氯漂白处理后的漂白纸浆的白度为70~89%,己烯糖醛酸残量为10 μ mol/g纸浆以下。

[0049] (11) 一种纸,其是使用通过(1)~(10)的任一项所述的漂白纸浆的制造方法制造而成的漂白纸浆,在抄纸pH为6以下制造的纸。

[0050] 发明效果

[0051] 本发明的第1特征在于,针对从以往的氯漂白到无氯漂白转换时与纸的褪色性相关的HexA大量残留,结果导致尤其是以阔叶树纸浆为原料的酸性纸中的褪色性恶化的问题,根据本发明法,在不增加二氧化氯、臭氧的量的情况下而仅在无氯漂白处理的二氧化氯处理段组合使用单过硫酸来进行处理,能够有效地除去HexA。

[0052] 第2特征在于,单过硫酸单独处理时纸浆粘度的降低大,有时根据纸的种类不同而

出现问题,通过在二氧化氯处理段组合使用单过硫酸来进行处理,能够抑制纸浆粘度降低。

[0053] 第3特征在于,在包括二氧化氯处理的无氯漂白处理中,通过实施组合使用单过硫酸的二氧化氯处理,能够削减二氧化氯用量。结果,由于能够抑制有机氯化化合物的生成,能提供对环境更友好的纸浆的漂白方法。

[0054] 第4特征在于,由于能够使用由硫酸与过氧化氢在装置区内(onsite)以低成本制造的单过硫酸来代替高价的二氧化氯,因而,能够削减纸浆的漂白成本。

[0055] 第5特征在于,通过无氯漂白处理的二氧化氯处理段组合使用单过硫酸,能够有效地除去HexA,因而,能够容易地实施漂白纸浆的制造方法而不需要新的设备投资。

[0056] 如上所述,作为无氯漂白纸浆的褪色性恶化的改善方法,本发明使用由廉价的硫酸与廉价的过氧化氢以低成本制造的单过硫酸,在保持优异的纸浆物性并控制漂白成本为较低的同时,能够改善通过无氯漂白方法制造的化学纸浆的褪色性。此外,由于能够削减二氧化氯的用量,因而,能够提供对环境更友好的漂白纸浆的制造方法。

具体实施方式

[0057] 本发明所使用的木质纤维素物质为含有大量生成己烯糖醛酸的甲基葡萄糖醛酸的阔叶树材是适宜的,但也可以是针叶树材,也可以是竹、麻之类的被称作非木材的物质,也可以是它们的混合物,没有特别的限定。作为用于得到本发明所使用的纸浆的蒸煮法,可以使用硫酸盐蒸煮(kraft cooking)、多硫化物蒸煮、苛性钠蒸煮、碱性亚硫酸盐蒸煮等公知的蒸煮法,考虑到纸浆品质、能量效率等,适宜使用硫酸盐蒸煮法或多硫化物蒸煮。

[0058] 例如,在对100%阔叶树材的木质纤维素进行硫酸盐蒸煮时,硫酸盐蒸煮液的硫化度为5~75质量%,优选为15~45质量%,每绝干木材质量,其有效碱添加率为5~30质量%,优选为10~25质量%。此外,蒸煮温度为130~170℃,蒸煮方式可以是连续蒸煮法或间歇式蒸煮法的任意一种,也可以是在使用连续蒸煮釜时多点添加蒸煮液的修正蒸煮法,对其方式没有特别要求。

[0059] 蒸煮时,在所用的蒸煮液中可以用作蒸煮助剂的公知的环状酮化合物如苯醌、萘醌、蒽醌、蒽酮、菲醌,以及前述醌系化合物的烷基、氨基等的核取代体,或者是如前述醌系化合物的还原型蒽氢醌那样的氢醌系化合物。也可添加选自通过Diels-Alder法得到的作为蒽醌合成法的中间体的稳定的化合物9,10-二酮氢蒽(9,10-diketohydroanthracene)化合物等中的1种或者2种以上。这些蒸煮助剂的添加率为通常的添加率,例如,每绝干质量的木材屑,其添加率为0.001~1.0质量%。

[0060] 通过公知的蒸煮法得到的未漂白化学纸浆经过洗涤、粗选以及精选工序,通过公知的氧碱漂白法脱木质素。本发明所使用的氧碱漂白法可以直接适用公知的中浓度法或高浓度法,现在通常使用的在纸浆浓度为8~15%下进行的中浓度法是优选的。

[0061] 作为前述采用中浓度法的氧碱漂白法中的碱,可以使用苛性钠或者氧化的硫酸盐浆白液(kraft white liquor),作为氧气,可以使用由深冷分离法得到的氧气、由PSA(变压吸附,Pressure Swing Adsorption)得到的氧气、由VSA(真空变压吸附,Vacuum Swing Adsorption)得到的氧气等。

[0062] 将前述氧气和碱添加到中浓度混合器中的中浓度的纸浆浆料中,充分混合后,输送到可以在加压下将纸浆、氧以及碱的混合物保持一定时间的反应塔中进行脱木质素。每

绝干(BD;bone dry)纸浆质量,氧气的添加率为0.5~3质量%,碱添加率为0.5~4质量%,反应温度为80~120℃,反应时间为15~100分钟,纸浆浓度为8~15质量%,其它条件可以适用公知的条件。在本发明中,优选的实施方案是,在氧碱漂白工序中连续多次进行上述氧碱漂白法的处理,尽可能地预先进行脱木质素,减少重金属的含量。实施了氧碱漂白处理的纸浆接着被送到洗涤工序。洗涤后的纸浆被送到无氯漂白处理工序。

[0063] 作为无氯漂白序列,可以考虑D-Ep-D、D-Eop-D、D-Ep-P-D、D-Eop-P-D、D-Ep-D-D、D-Eop-D-D、D-Ep-D-P、D-Eop-D-P之类的二氧化氯主体的ECF序列;Z-Ep-D、Z-Eop-D、Z-Ep-P-D、Z-Eop-P-D、Z-Ep-D-D、Z-Eop-D-D、Z-Ep-D-P之类的臭氧主体的ECF序列;ZD-Ep-D、ZD-Eop-D、ZD-Ep-P-D、ZD-Eop-P-D、ZD-Ep-D-D、ZD-Eop-D-D、ZD-Ep-D-P、ZD-Eop-D-P之类的使用了臭氧和二氧化氯的ECF序列,但无论该漂白的序列如何,都不对本发明有任何限制。

[0064] 此外,“D”、“E”、“Z”、“P”、“p”、“o”、“-”等的含义为前述的含义。

[0065] 作为适用于本发明的对氧碱漂白处理后的纸浆进行无氯漂白处理的方法,有上述那样的各种序列,本发明的无氯漂白处理中包括二氧化氯处理,在实施该二氧化氯处理的至少一个二氧化氯处理段组合使用单过硫酸。

[0066] 对下述方法进行说明,即,在作为上述的序列的例子的D-Eop-D漂白序列中,在初段二氧化氯处理段(初段D)或最终二氧化氯处理段(最终D)组合使用单过硫酸时的漂白方法;以及在作为上述的序列的例子的ZD-Eop-D漂白序列中,在初段臭氧二氧化氯处理段(初段ZD)或最终二氧化氯处理段(最终D)组合使用单过硫酸时的漂白方法。

[0067] 本发明所使用的单过硫酸有时也称作过一硫酸(peroxymonosulfuric acid),可以通过水解过二硫酸来制造,也可以以任意的比例混合过氧化氢与硫酸来制造,对其制造方法没有特别的限定。此外,可以使用作为单过硫酸的复盐($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$)的过硫酸氢钾制剂(oxone)之类的物质。其中,从经济性考虑,混合廉价的高浓度的过氧化氢和廉价的高浓度的硫酸而以低成本制造单过硫酸、并使用是优选的实施方案。

[0068] 作为混合高浓度的过氧化氢和高浓度的硫酸制造单过硫酸的方法,向20~70质量%、优选为35~70质量%浓度的过氧化氢水中滴加80~98质量%、优选为93~98质量%浓度的浓硫酸并混合的方法是适宜的。前述硫酸与过氧化氢的混合摩尔比优选为1:1~5:1,进一步优选为2:1~4:1。若过氧化氢水、硫酸均使用低浓度,则会降低单过硫酸的制造效率,因此,是不适宜的。此外,它们的浓度过高时,起火等危险性变大,因此,是不适宜的。进而,硫酸与过氧化氢的混合摩尔比超出了1:1~5:1时,也会降低单过硫酸的制造效率,因此,是不优选的。

[0069] 作为通常的初段二氧化氯处理段的处理条件,每绝干纸浆质量,二氧化氯添加率优选为0.2~2.0质量%。处理pH优选为1.5~6、更优选为2~4,可以使用pH调节用的公知的碱和酸。处理时间优选为1分钟~5小时,更优选为10~180分钟。处理温度优选为20~100℃、更优选为40~90℃。对纸浆浆料中的纸浆浓度没有特别的限定,通常为5~30质量%,从操作性的观点出发,适宜的是,在8~15质量%下进行。

[0070] 在该初段二氧化氯处理段组合使用单过硫酸时的单过硫酸的添加率为,每绝干纸浆质量,优选为0.01~2质量%,更优选为0.1~1质量%。

[0071] 在初段二氧化氯处理段组合使用单过硫酸时的各处理条件与上述的通常的初段二氧化氯处理段的处理条件相同,但尤其优选的范围分别是,处理pH为2.5~3.5,处理时间

为30~120分钟,处理温度为60~80℃。

[0072] 为了在上述的尤其优选的范围的pH下进行处理,各化学试剂的添加顺序也很重要,若将单过硫酸添加到碱性的纸浆中,则会促进分解,故不优选。即,优选如下方法:向纸浆中添加二氧化氯并混合,然后添加单过硫酸并混合的方法;向纸浆中添加二氧化氯并混合,然后添加单过硫酸及pH调节用的酸并混合的方法;或者向纸浆中添加pH调节用的酸并混合,然后添加二氧化氯及单过硫酸并混合的方法。

[0073] 向纸浆中添加二氧化氯时,在该状态下不会变为碱性,因此,即使向其中添加单过硫酸,单过硫酸也不会过度分解。因此,在添加单过硫酸以及pH调节用的酸时,对单过硫酸与pH调节用的酸的添加顺序没有特别的限定。

[0074] 此外,向纸浆中添加pH调节用的酸时,在该状态下不会变为碱性,因此,即使向其中添加单过硫酸,单过硫酸也不会过度分解。因此,在添加二氧化氯以及单过硫酸时,对二氧化氯与单过硫酸的添加顺序没有特别的限定。

[0075] 此外,在添加pH调节用的碱时,为了防止对单过硫酸的分解的促进,优选的是,向纸浆中添加二氧化氯和单过硫酸并混合,然后添加碱;或者向纸浆中添加二氧化氯并混合,然后添加单过硫酸的同时添加碱。

[0076] 作为pH调节用的酸,可以使用盐酸、硫酸、硝酸、甲酸、草酸等无机酸、有机酸,优选硫酸。作为pH调节用的碱,可以使用苛性钠、苛性钾、碳酸钠、碳酸钙、氨、胺类等无机碱、有机碱,优选苛性钠。

[0077] 作为初段臭氧二氧化氯处理段中的臭氧处理段的处理条件,每绝干纸浆质量,臭氧添加率优选为0.05~2质量%、更优选为0.1~1质量%。处理pH优选为1~7、更优选为2~5、进一步优选为2.5~4,可以使用公知的pH调节用的碱和酸。处理时间为几十秒~几十分钟。处理温度优选为20~100℃、更优选为40~80℃。对纸浆浓度没有特别的限定,在33质量%左右的高浓度或者10质量%左右的中浓度的任一浓度下都可以进行。

[0078] 臭氧处理后的纸浆不经过洗涤而送到二氧化氯处理段。二氧化氯处理段在上述的通常的初段二氧化氯处理段的处理条件下进行。

[0079] 在该初段二氧化氯处理段组合使用单过硫酸时,在上述的初段二氧化氯处理段组合使用单过硫酸的条件下进行。

[0080] 这样,在初段经过下述处理的纸浆被移动到洗涤工序:二氧化氯处理、在二氧化氯处理段组合使用单过硫酸的处理、臭氧二氧化氯处理、或者在臭氧二氧化氯处理中的二氧化氯处理段组合使用单过硫酸的处理。在洗涤中,只要是能够有效地洗涤纸浆中的残存试液、COD等,就可以使用任意的洗涤机,可以使用例如扩散型、压榨型、网型的洗涤机。

[0081] 洗涤后的纸浆被送到组合使用了氧和/或过氧化氢的碱处理(有时也称作“碱/氧/过氧化氢处理”)工序。通常,碱量为0.5~3.0质量%,氧量为0.05~0.3质量%,过氧化氢量为0.05~1.0质量%。处理pH为,漂白后的pH优选为10~12,更优选为11.0~11.7。处理时间优选为15分钟~5小时,更优选为30分钟~3小时。

[0082] 碱/氧/过氧化氢处理后的纸浆被移动到洗涤工序。在洗涤中,只要是能够有效地洗涤纸浆中的残存试液、COD等,就可以使用任意的洗涤机。

[0083] 洗涤后的纸浆被送到最终二氧化氯处理段。每绝干纸浆质量,该处理段的二氧化氯添加率优选为0.05~1.0质量%,更优选为0.1~0.5质量%。处理pH优选为1.5~6、更优

选为3~6、进一步优选为4~6。可以使用公知的pH调节用的碱和酸。处理时间优选为15分钟~5小时,更优选为30~180分钟。处理温度优选为20~100℃,更优选为50~80℃。对纸浆浓度没有特别的限定,通常为5~30质量%,从操作性的观点出发,适宜的是在8~15质量%下进行。

[0084] 在该最终二氧化氯处理段组合使用单过硫酸时,每绝干纸浆质量,单过硫酸的添加率优选为0.01~2质量%,更优选为0.1~1质量%。在最终二氧化氯处理段添加单过硫酸时的各处理条件与上述的通常的最终二氧化氯处理段的处理条件相同,但尤其优选的范围分别是,处理pH为4.0~5.5、处理时间为30~120分钟,处理温度为60~80℃。

[0085] 为了在上述的尤其优选的范围的pH下进行处理,各化学试剂的添加顺序也很重要,若将单过硫酸添加到碱性的纸浆中,则会促进分解,故不优选。

[0086] 因此,各化学试剂的添加顺序优选的是,与用于在上述的在初段二氧化氯处理段组合使用单过硫酸时在尤其优选的范围的pH下进行处理的各试剂的添加顺序相同的顺序。

[0087] 通过上述无氯漂白序列被漂白的纸浆的白度为70~89%是优选的。此外,作为纸浆的褪色度的指标的K值、HexA残量越低越优选,但因此而存在需要大量的漂白化学试剂、纸浆粘度降低、成本增加的问题。因此,作为通过本发明解决了纸浆的褪色问题和漂白成本这两者的纸浆物性,优选的是,K值为1.5以下,HexA残量为10 μ mol/g纸浆以下。

[0088] 通过上述无氯漂白序列被漂白到了期望的白度、K值、HexA残量的纸浆被送到贮槽工序,然后送到抄纸工序,例如,在抄纸pH为6以下的条件下制造纸(酸性纸)。

[0089] 与单过硫酸单独处理相比,组合使用单过硫酸的二氧化氯处理的特征在于,其纸浆的粘度降低更少,在进一步抑制粘度降低时,优选在组合使用单过硫酸的二氧化氯处理时,组合使用螯合剂、多元羧酸、或它们的混合物。

[0090] 本发明所使用的螯合剂可以使用乙二胺四乙酸(EDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、次氨基三乙酸(NTA)等羧酸型;1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(HEDPA)、乙二胺四(亚甲基膦)酸(EDTMPA)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦)酸(DTPMPA)、硝基三(亚甲基膦)酸(NTMPA)等膦酸型。

[0091] 螯合剂的用量优选为0.02~0.3%(相对于纸浆的质量%)的范围。若添加该范围以上,则存在单过硫酸的HexA除去能力降低的问题,若添加该范围以下,则存在对纸浆粘度降低的抑制效果减弱的问题。

[0092] 作为多元羧酸,可以使用草酸、琥珀酸、酒石酸、马来酸、富马酸、苯二甲酸、柠檬酸、丙二酸、己二酸、苹果酸等。

[0093] 多元羧酸的量优选为0.02~0.3%(相对于纸浆的质量%)的范围。若为该范围以上的添加量,则存在单过硫酸的HexA除去能力降低的问题,若为该范围以下的添加量,则存在对纸浆粘度降低的抑制效果减弱的问题。

[0094] 在使用螯合剂与多元羧酸的混合物时,优选为0.02~0.3%(相对于纸浆的质量%)的范围。该范围以上的添加量存在降低单过硫酸的HexA除去能力的问题,该范围以下的添加量则存在对纸浆粘度降低的抑制效果减弱的问题。

[0095] 实施例

[0096] 以下,列举出实施例和比较例更具体地说明本发明,当然本发明不受这些实施例的限制。在以下示出的实施例、比较例中,只要没有特别说明,单过硫酸的制造、纸浆的高锰

酸钾值(K值)的测定、白度的测定、粘度的测定、褪色性的评价分别采用以下的方法进行。此外,实施例以及比较例中的化学试剂的添加率表示每绝干纸浆质量的质量%。

[0097] 1. 单过硫酸的制造

[0098] 在441.8g工业用的45质量%过氧化氢水中添加1809.8g工业用的95%硫酸,制造单过硫酸。制得的单过硫酸水溶液的组成为,18.17质量%单过硫酸、3.35质量%过氧化氢、60.81质量%硫酸、17.77质量%水。

[0099] 2. 纸浆的高锰酸钾值(K值)的测定

[0100] 高锰酸钾值的测定按照TAPPI UM 253进行。

[0101] 3. 纸浆粘度的测定

[0102] 纸浆粘度的测定按照J.TAPPI No.44法进行。

[0103] 4. 纸浆白度的测定

[0104] 将漂白纸浆离解,然后按照ISO3688-1977制造2张定量400g/m²的薄片,按照JIS P 8148测定纸浆的白度。

[0105] 5. 纸浆的褪色性评价(PC值的算出)

[0106] 将漂白纸浆离解,然后加入硫酸铝,调节至pH4.5后,制造2张定量400g/m²的薄片,通过送风干燥机使其干燥。使该薄片在80℃、相对湿度65%的条件下褪色24小时,由退色前后的白度按照下式算出PC值,进行评价。

[0107] $PC值 = \{ (1 - \text{褪色后白度})^2 / (2 \times \text{褪色后白度}) - (1 - \text{褪色前白度})^2 / (2 \times \text{褪色前白度}) \} \times 100$

[0108] 6. 纸浆的己烯糖醛酸(HexA)量的测定

[0109] 精确称量绝干质量为0.8g的完全洗涤后的纸浆。将该纸浆放入耐压容器中,加入80ml纯水,然后加入甲酸,调节至pH3。将该耐压容器放入烘箱,在120℃下处理4小时,使HexA进行酸水解。处理后进行过滤,将滤过的溶液中存在的HexA的酸水解物即2-呋喃羧酸和5-羧基-2-呋喃醛用HPLC定量,由其摩尔量的总和求出原来的HexA量。

[0110] 7. 使用的未漂纸浆物性

[0111] 使用的未漂纸浆的物性如下所示。

[0112] 未漂纸浆:氧碱漂白后纸浆

[0113] 纸浆的白度:51.2%,K值:6.8,粘度:18.6mPa·s

[0114] HexA量:36.7μmol/g纸浆

[0115] 8. 无氯漂白处理的各段的漂白条件

[0116] 无氯漂白处理的各段的漂白条件如下所示。

[0117] • A或初段MPS:纸浆浓度10%,温度60℃,时间60分钟

[0118] • Z:纸浆浓度10%,温度60℃,时间3分钟

[0119] • D0或D0/MPS:纸浆浓度10%,温度60℃,时间60分钟

[0120] • Eop:纸浆浓度10%,温度60℃,时间90分钟

[0121] • D1或D1/MPS:纸浆浓度10%,温度60℃,时间120分钟

[0122] • 最终MPS:纸浆浓度10%,温度60℃,时间120分钟

[0123] • 各段(不包括Z段)的洗涤条件:洗涤率90%(用空心纱过滤水稀释至漂白后纸浆浓度为2.5%,接着,脱水至纸浆浓度20%。)

[0124] 此外,“D0”表示初段二氧化氯处理段,“D1”表示最终二氧化氯处理段,“A”表示酸性处理。此外,如前所述,“Eop”表示组合使用氧、过氧化氢的碱处理段,有时称作“碱/氧/过氧化氢处理段”。其它如前面所述。

[0125] 实施例1 (D0/MPS处理)

[0126] 将30g氧碱漂白处理后的未漂纸浆放入聚乙烯袋中,作为样品。添加用于在纸浆浓度10%下进行漂白所必须的空心纱过滤水,然后在60℃的恒温水槽中浸渍45分钟,使未漂纸浆预热。在该纸浆中添加使得反应后的pH为3的量的硫酸,充分混合后,添加0.5质量%二氧化氯,接着加入0.3质量%单过硫酸,进一步混合后,在恒温水槽浸渍60分钟,由此,在初段二氧化氯处理段进行组合使用单过硫酸的二氧化氯处理。将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤。取以绝干(BD)质量计为16g的洗涤后纸浆作为样品,用纯水稀释至2L,然后用亚硫酸水调节至pH为5.5,在布氏漏斗(Buchner funnel)上制作2张纸浆薄片(酸性抄纸)。风干一晚后,测定纸浆的白度、K值、HexA量、粘度。

[0127] 实施例2 (D0/MPS处理)

[0128] 除了将实施例1的单过硫酸添加量由0.3质量%变为0.6质量%以外,与实施例1同样地进行。

[0129] 比较例1 (MPS-D0处理)

[0130] 将30g氧碱漂白处理后的未漂纸浆放入聚乙烯袋中,作为样品。添加用于在纸浆浓度10%下进行漂白所必须的空心纱过滤水,然后在60℃的恒温水槽中浸渍45分钟,使未漂纸浆预热。在该纸浆中添加使得反应后的pH为3的量的硫酸,充分混合后,添加0.3质量%单过硫酸,混合后,在恒温水槽中浸渍60分钟,由此,进行初段单过硫酸处理。将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤。接着,添加用于在纸浆浓度10%下进行漂白所必须的空心纱过滤水,然后在60℃的恒温水槽中浸渍45分钟,使纸浆预热。在该纸浆中按顺序添加使得反应后的pH为3的量的硫酸、0.5质量%二氧化氯,混合后,在恒温水槽中浸渍60分钟,由此,进行初段二氧化氯处理。将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤,然后,与实施例1同样地制作2张纸浆薄片,风干1晚后,测定纸浆的白度、K值、HexA量、粘度。

[0131] 比较例2 (MPS-D0处理)

[0132] 除了将比较例1的单过硫酸量由0.3质量%变为0.6质量%以外,与比较例1同样地进行。

[0133] 实施例1、2,比较例1、2的结果示于表1。

[0134] 在进行比较例1、2的单过硫酸处理,接着进行二氧化氯处理的情况下,存在漂白后的纸浆的粘度大大降低的问题。与此相对地,通过在实施例1、2的二氧化氯处理段进行组合使用了单过硫酸的处理,可以大大抑制纸浆的粘度降低。

[0135] [表1]

	白度 (%)	K 值	Hex A ($\mu\text{mol/g}$)	粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)
[0136] 实施例 1	70.1	3.4	22.0	18.5
实施例 2	71.3	2.5	17.3	16.9
比较例 1	70.0	3.7	22.6	14.4
比较例 2	71.2	2.7	18.1	13.7

[0137] 实施例3 (D0/MPS-Eop-D1)

[0138] 将在实施例1的条件下进行组合使用单过硫酸的二氧化氯处理的纸浆在上述的洗涤条件下洗涤,然后,在纸浆中添加0.9质量%NaOH、0.15质量%氧、0.25质量%过氧化氢,在上述条件下进行碱/氧/过氧化氢处理。将处理后的纸浆在上述的洗涤条件下洗涤。在洗涤后的纸浆中加入0.2质量%二氧化氯、规定量的硫酸,在恒温水槽中浸渍2小时,由此,进行最终二氧化氯处理。此外,添加的硫酸的量使得反应结束后的pH为5。将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤,然后,与实施例1同样地制作2张纸浆薄片,风干一晚后,测定纸浆的白度、K值、HexA量、粘度、PC值。

[0139] 比较例3-1 (D0-Eop-D1)

[0140] 在实施例1的初段二氧化氯处理段中,不添加单过硫酸,将用0.55质量%二氧化氯处理的纸浆在上述洗涤条件下洗涤,然后进行与实施例3同样的碱/氧/过氧化氢处理、最终二氧化氯处理。将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤,之后,与实施例1同样地制造2张纸浆薄片,风干一晚后,测定纸浆的白度、K值、HexA量、粘度、PC值。

[0141] 比较例3-2 (D0-Eop-D1)

[0142] 除了将比较例3-1的初段二氧化氯处理段的二氧化氯添加率由0.55质量%变为0.7质量%以外,与比较例3-1同样地进行。

[0143] 比较例4 (MPS-D0-Eop-D1)

[0144] 使用通过比较例1的初段二氧化氯处理进行漂白并在上述洗涤条件下洗涤后的纸浆,以代替实施例3所使用的在实施例1的条件下处理后的纸浆,除此之外,与实施例3同样地进行。

[0145] 实施例3、比较例3-1、3-2、4的结果在表2中示出。

[0146] 实施例3中,在初段二氧化氯处理段组合使用单过硫酸,使得漂白后纸浆的白度、K值、HexA量、PC值为不存在问题的水平,纸浆粘度的降低也小。与此相对地,如比较例3-1那样,在为不使用单过硫酸的二氧化氯主体的无氯漂白的情况下,在能够得到与实施例3同等的白度的二氧化氯添加率下,存在漂白后纸浆的K值、残存HexA量高且纸浆的褪色性差(PC值高)的问题。此外,如比较例3-2那样,为了得到与实施例3同等的褪色性,需要大幅提高二氧化氯添加率,而且漂白后的白度增加到必要以上。进而,对于比较例4的单过硫酸处理接着二氧化氯处理的2段处理,其K值、残存HexA量低、不存在纸浆的褪色性的问题,但存在粘度降低大、不能在要求纸力的纸中使用的问题。此外,在实施例3的情况,由于能够在二氧化氯处理段组合使用单过硫酸来进行处理,因此,具有不需要比较例4时那样的新的漂白塔,可以使用现成的二氧化氯塔这一很大的优点。

[0147] [表2]

[0148]

	白度 (%)	K 值	HexA ($\mu\text{mol/g}$)	粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	PC 值
实施例 3	87.4	1.2	7.5	17.2	2.8
比较例 3-1	87.3	1.8	14.1	17.4	5.2
比较例 3-2	89.3	1.2	7.5	17.1	2.8
比较例 4	87.5	1.2	7.4	11.1	2.9

[0149] 实施例4 (D0-Eop-D1/MPS)

[0150] 将30g氧碱漂白处理后的未漂纸浆放入聚乙烯袋中,作为样品。添加用于在纸浆浓度10%下进行漂白所必须的空心纱过滤水,然后在60℃的恒温水槽中浸渍45分钟,使未漂纸浆预热。在该纸浆中按顺序加入使反应后的pH为3的量的硫酸、0.5质量%二氧化氯,混合后,在恒温水槽中浸渍60分钟,由此,进行初段二氧化氯处理。将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤。接着,在该纸浆中添加0.9质量%NaOH、0.15质量%氧、0.25质量%过氧化氢,在上述规定条件下进行碱/氧/过氧化氢处理。将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤。在洗涤后的纸浆中按顺序添加0.2质量%二氧化氯、0.3质量%单过硫酸,充分混合后,向纸浆中添加规定量的氢氧化钠溶液,混合并在恒温水槽中浸渍2小时,由此,在最终二氧化氯处理段进行组合使用单过硫酸的二氧化氯处理。此外,添加的氢氧化钠的量使得反应结束后的pH为5。将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤,之后,与实施例1同样地制作2张纸浆薄片,风干1晚后,测定纸浆的白度、K值、HexA量、粘度、PC值。

[0151] 比较例5 (D0-Eop-D1-MPS)

[0152] 将30g氧碱漂白处理后的未漂纸浆放入聚乙烯袋中,作为样品。添加用于在纸浆浓度10%下进行漂白所必须的空心纱过滤水,然后在60℃的恒温水槽中浸渍45分钟,使未漂纸浆预热。在该纸浆中按顺序添加使反应后的pH为3的量的硫酸、0.5质量%二氧化氯,混合后,在恒温水槽中浸渍60分钟,由此,进行初段二氧化氯处理。将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤。接着,在该纸浆中添加0.9质量%NaOH、0.15质量%氧、0.25质量%过氧化氢,在上述规定条件下进行碱/氧/过氧化氢处理。将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤。在洗涤后的纸浆中按顺序添加硫酸、0.2质量%二氧化氯,混合并在恒温水槽中浸渍2小时,由此,进行最终二氧化氯处理。此外,添加使得反应结束后的pH为5的量的硫酸。将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤,之后,在纸浆中按顺序添加硫酸、0.3质量%单过硫酸,在60℃的恒温水槽中浸渍120分钟,由此,进行最终单过硫酸处理。此外,添加的硫酸量使得反应结束后的pH为5。将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤,之后,与实施例1同样地制作2张纸浆薄片,风干一晚后,测定纸浆的白度、K值、HexA量、粘度、PC值。

[0153] 实施例4、比较例3-1、3-2、比较例5的结果在表3中示出。

[0154] 实施例4中,通过在最终二氧化氯处理段组合使用单过硫酸,使得漂白后纸浆的白度、K值、HexA量、PC值为不存在问题的水平,纸浆粘度的降低也小。与此相对地,如比较例3-1那样,在不使用单过硫酸的二氧化氯主体的无氯漂白的情况下,在能够得到与实施例4同等的白度的二氧化氯添加率下,存在漂白后纸浆的K值、残存HexA量高且纸浆的褪色性差(PC值高)的问题。此外,如比较例3-2那样,为了得到与实施例4同等的褪色性,需要大幅提高二氧化氯添加率,而且,漂白后的白度增加到必要以上。对于比较例5的最终二氧化氯处

理后的单过硫酸处理,其K值、残存HexA量低,纸浆的褪色性没有问题,但存在粘度降低大、不能在要求纸力的纸中使用的问题。此外,在实施例4的情况下,由于能够在二氧化氯处理段组合使用单过硫酸来进行处理,因此,不需要比较例5时那样的新的漂白塔,可以使用现成的二氧化氯塔这一大的优点。

[0155] [表3]

[0156]

	白度 (%)	K 值	Hex A ($\mu\text{mol/g}$)	粘度 (mPa·s)	PC 值
实施例 4	87.5	1.2	7.7	16.8	2.8
比较例 5	87.4	1.2	7.8	12.7	2.7
比较例 3-1	87.3	1.8	14.1	17.4	5.2
比较例 3-2	89.3	1.2	7.5	17.1	2.8

[0157] 实施例5 (A-ZD0/MPS-Eop-D1)

[0158] 将60g氧碱漂白处理后的未漂纸浆放入聚乙烯袋中,作为样品,添加规定量的水、1.25质量%硫酸,调整至pH为3。在恒温槽中浸渍并在上述规定的条件下进行酸处理。将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤,添加0.5质量%臭氧,进行3分钟臭氧处理。在臭氧处理结束后,不进行洗涤而是在纸浆中按顺序添加0.2质量%二氧化氯、0.5质量%单过硫酸,在上述规定的条件下,在初段二氧化氯处理段进行组合使用单过硫酸的二氧化氯处理。将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤。接着,在纸浆中添加1.0质量%NaOH、0.15质量%氧、0.3质量%过氧化氢,在上述规定的条件下进行碱/氧/过氧化氢处理。将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤。在洗涤后的纸浆中,将硫酸、0.1质量%二氧化氯按顺序与纸浆混合,在恒温水槽中浸渍2小时,由此,进行最终二氧化氯处理。此外,添加使得反应结束后的pH为5的量的硫酸,将处理后的纸浆在上述洗涤条件下洗涤,之后,与实施例1同样地制作2张纸浆薄片,风干一晚后,测定纸浆的白度、K值、HexA量、粘度、PC值。

[0159] 比较例6 (MPS-ZD0-Eop-D1)

[0160] 进行添加有0.5质量%单过硫酸的初段单过硫酸处理,以代替实施例5中的臭氧处理前的酸处理,在初段二氧化氯处理段不组合使用单过硫酸,除此之外,与实施例5同样地进行。

[0161] 比较例7-1 (A-ZD0-Eop-D1)

[0162] 将实施例5中的初段二氧化氯处理段的二氧化氯添加量由0.2质量%变为0.3质量%,在初段二氧化氯处理段不组合使用单过硫酸,除此之外,与实施例5同样地进行。

[0163] 比较例7-2 (A-ZD0-Eop-D1)

[0164] 将实施例5中的初段二氧化氯处理段的二氧化氯添加量由0.2质量%变为0.5质量%,在初段二氧化氯处理段不组合使用单过硫酸,除此之外,与实施例5同样地进行。

[0165] 实施例5、比较例6、7-1、7-2的结果在表4中示出。

[0166] 实施例5中,通过在臭氧处理后的初段二氧化氯处理段组合使用单过硫酸,使得漂白后纸浆的白度、K值、HexA量、PC值为没有问题的水平,纸浆粘度的降低也小。与此相对地,如比较例7-1那样,在不使用单过硫酸的情况下,在能够得到与实施例5同等的白度的二氧化氯添加率下,存在漂白后纸浆的K值、残存HexA量高且纸浆的褪色性差(PC值高)的问题。此外,如比较例7-2那样,为了得到与实施例5同等的褪色性,需要大幅增加二氧化氯添加

率。比较例6中,K值、残存HexA量低,纸浆的褪色性没有问题,但存在粘度降低大、不能在要求纸力的纸中使用的问题。此外,在实施例5的情况下,能够在二氧化氯处理段组合使用单过硫酸来进行处理,因此,具有不需要比较例6时那样的新的漂白塔,可以使用现成的二氧化氯塔这一大的优点。

[0167] [表4]

[0168]

	白度 (%)	K 值	HexA ($\mu\text{mol/g}$)	粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	PC 值
实施例 5	86.3	1.1	7.5	14.8	3.2
比较例 6	86.4	1.1	7.4	10.7	3.1
比较例 7-1	85.7	1.9	14.9	15.4	5.4
比较例 7-2	87.6	1.1	7.5	14.7	3.2

[0169] 实施例6 (D0/MPS)

[0170] 在实施例2的初段二氧化氯处理段的组合使用单过硫酸的二氧化氯处理中,在纸浆中添加二氧化氯并充分混合,然后将单过硫酸、pH调节用硫酸按顺序添加到纸浆中,除此之外,与实施例2同样地进行。

[0171] 实施例7 (D0/MPS)

[0172] 在实施例2的初段二氧化氯处理段的组合使用单过硫酸的二氧化氯处理中,在纸浆中添加单过硫酸并充分混合,然后将pH调节用硫酸、二氧化氯按顺序添加到纸浆中,除此之外,与实施例2同样地进行。

[0173] 实施例2、6、7的结果在表5中示出。

[0174] 与实施例7的在碱性纸浆中添加单过硫酸的方法相比,实施例6、2的使纸浆为酸性状态后添加单过硫酸的方法能够降低HexA量和K值,提高白度。

[0175] 可以推测,这是由于在实施例7中,在没有变为酸性的状态下在纸浆中添加单过硫酸,因此,单过硫酸的分解程度大。

[0176] [表5]

[0177]

	白度 (%)	K 值	HexA ($\mu\text{mol/g}$)	粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)
实施例 6	72.1	2.9	17.4	16.9
实施例 7	69.9	3.3	21.2	16.8
实施例 2	71.3	2.5	17.3	16.9

[0178] 实施例8 (D0-Eop-D1/MPS)

[0179] 在实施例4的最终二氧化氯处理段的组合使用单过硫酸的二氧化氯处理中,在纸浆中添加氢氧化钠溶液并充分混合,然后将单过硫酸、二氧化氯按顺序添加到纸浆中,除此之外,与实施例4同样地进行。

[0180] 实施例4、8的结果在表6中示出。

[0181] 与实施例8的在碱性纸浆中添加单过硫酸的方法相比,实施例4的使纸浆为酸性状态后添加单过硫酸的方法能够降低HexA量和K值,提高白度。

[0182] 可以推测,这是由于在实施例8中,在变为碱性的状态下添加单过硫酸,因此,单过硫酸的分解程度大。

[0183] [表6]

[0184]

	白度 (%)	K 值	HexA ($\mu\text{mol/g}$)	粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	PC 值
实施例 4	87.5	1.2	7.7	16.8	2.8
实施例 8	86.6	1.5	9.6	16.8	3.9

[0185] 产业上的可利用性

[0186] 本发明的漂白纸浆的制造方法包括:对通过蒸煮木质纤维素物质得到的未漂白纸浆进行氧碱漂白处理,接着进行包括二氧化氯处理的无氯漂白处理的方法,该方法能够削减漂白成本并抑制纸浆粘度的降低,而且能够改善无氯漂白纸浆的褪色性。尤其能够提供能够削减二氧化氯的用量、抑制有机氯化化合物的生成、对环境更友好的纸浆的漂白方法。