硝酸蒸解法によるパルプ製造に関する研究(第6報)

木材亜硫酸パルプ及びメカニカルパルプに對する

稀硝酸の作用に就いて

下 田 功・大 門 徹

昭和13年6月10日受理

硝酸蒸解法によりて製造せられたるパルプ^{1) 2)}

は常に α -セルローズ 90 %以上を含有せり、これ先づ硝酸によりてマンナン及びペントザンの大部分(約80%)³⁾は除去せられリグニンはニトロリグニンと變化し、苛性曹達後處理にてニトロリグニン、 β -セルローズ及び殘存せるペントザンの除去せらるゝものなる可し、又稀硝酸を純纖維素に作用せしむる際にその歩留りは硝酸 4%以下の場合 95 %以上なるを認めたるを以て⁴⁾パルプの精製を硝酸前處理、苛性曹達後處理にて行はんとせり、その結果次の如し。

實驗法はパルプ15グラムに硝酸液 300ccmを加へ煮沸し水洗後 1 %苛性曹達 300ccmにて1時間後處理水洗す。

試料 亜硫酸漂白パルプ(北越製紙製)

(イ)硝酸 1%の場合

硝酸處理時間(分)	收得率 %	α -セルローズ	銅 價	ペントザン %	重合度
0	100	83.5	2.78	3.5	1,020
30	87.0	76.1	1.90	2.5	420
60	82.7	71.5	1.92	2.75	365
120	79.5	49.4	3.03	3.3	340
240	73.7	52.6	3.35	4.8	290

(ロ)硝酸 2%の場合

硝酸處理時間(分)	收得率 %	α -セルローズ	銅 價	ペントザン %	重合度
0	100	83.5	2.78	3.5	1,020
30	80.6	56.7	2.2	2.2	450
60	78.4	44.6	3.1	2.4	300
120	73.8	43.8	3.05	2.0	285
240	70.5	40.3	3.45	1.8	225

(ハ)硝酸 3%の場合

硝酸處理時間(分)	收得率 %	α -セルローズ	銅 價	ペントザン %	重合度
0	100	83.5	2.78	3.5	1,020
30	83.2	53.5	3.3	3.6	425
60	78.1	54.3	3.1	2.45	350
120	73.5	53.0	3.65	1.9	225
240	70.0	54.1	4.6	2.4	140

(ニ)硝酸 4%の場合

硝酸處理時間(分)	收得率 %	α -セルローズ	銅 價	ペントザン %	重合度
0	100	83.5	2.78	3.5	1,024
30	77.5	52.7	1.8	2.15	465
60	73.5	53.1	2.8	2.1	225
120	70.7	53.5	4.3	1.85	270
240	60.1	52.8	3.2	1.4	225

以上の實驗に於いて銅價は還元能力のみを表はし重合度は Ekenstam 法⁴⁾を採用せり、以上の結果を通覽するに一度パルプとなりたる場合は木材の儘とは、硝酸のこれに對する作用には大なる相違ある可し。即ちリグニンは殆んど除去せられ居り従つて硝酸は直接纖維素に作用し非纖維素物質の除去は認めらるゝも纖維素の分解甚だしく、特に α -セルローズの減少甚し、即ち本硝酸處理法はパルプの品質上昇の目的を達するを得ず、但し 1% HNO_3 が既に濃厚に過ぎたるやも知れず又處理法の多量に過ぎたるやも知れずこの點につきては更に研究を要する點也。

次にメカニカルパルプを粉碎せられたる木材と考へこれを硝酸處理せり、この場合も良結果を得

ず、結果次の如し。

(ホ) 硝酸 2%の場合

硝酸処理 時間(分)	収 得 率 %	α -セルロ ース %	銅 價	ペントザ ン %
0	100	—	3.65	11.08
30	54.7	—	5.54	4.8
60	48.8	—	5.85	5.7
120	43.4	—	2.51	5.8
240	40.8	71.6	2.75	5.6

(ヘ) 硝酸 4%の場合

硝酸処理 時間(分)	収 得 率 %	α -セルロ ース %	銅 價	ペントザ ン %
0	100	—	3.65	11.08
30	42.5	—	3.05	4.9
60	40.1	71.8	3.1	4.8
120	37.7	—	2.4	4.8
240	33.9	71.8	2.9	4.5

	収 得 率 %	α -セルロース %	銅 價	ペントザン %	重 合 度
試 料	100	81.65	4.39	2.31	759
硝 酸 處 理 の み	94.53	57.28	3.59	4.65	257
苛 性 曹 達 處 理 の み	83.26	88.13	3.44	1.27	—
硝酸処理苛性曹達後処理	69.81	68.05	2.85	2.40	231

本結果より考察するに硝酸処理は何等良結果を示さずむしろ苛性曹達のみの方良果を収むるを認めらる。

結 論

木材亜硫酸パルプを稀硝酸にて精製せんとするにその目的を達せず、しかして各プレパラートの品質の研究により、パルプの場合には繊維素以外の物質の共存する爲銅價と重合とは何等関係な

後処理は同じく苛性曹達1%1時間処理也。

以上の結果は良好ならざるも、木材が通常のチップ状なるときは2~4%の硝酸にては蒸解不可能なるも、メカニカルパルプの場合は機械的の破壊と暖水可溶物の除去せられ居るを以て蒸解は可能なることを認めたり。

次に硝酸処理のみによる品質の變化、苛性曹達のみによる變化と硝酸処理苛性曹達後処理による品質の變化とを比較せり。硝酸処理は1%にて1時間、苛性曹達処理は1%にて1時間とせり。

試料は王子製紙製亜硫酸未漂白パルプ。

實驗結果次の如し。

く又銅價多くとも必ずしも α -繊維素少しとは云ふを得ず、即ち α -繊維素減少すると銅價は必ずしも増加せず、又硝酸の作用はフルフロール溜出物を必ずしも増加せず、即ち銅價重合度、繊維素、ペントザン間に一定の関係を認むるを得ず。

文 献

- 1) 本誌 昭和11年1月號
- 2) 本誌 昭和11年2月號
- 3) 未發表
- 4) 本誌 昭和13年7月號

Es werden die Einflüsse von Salpetersäure auf reine Zellulose, nämlich Ausbeute, Kupferzahl (Reduktionsvermögen), Viskosität (Polymerisationsgrad)₃ und Carboxylzahl₄ (COOH Miliequivalent auf 100 gr. Zellulose) untersucht.

Probe: gereinigte Verbandwatte.

Behandlung: Mit Salpetersäure 2 Stunde gekocht.

Zusammenfassung

Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure (unter 10%) wird die als unlöslich gebliebene Zellulose beinahe nicht oxydiert sondern nur hydrolysiert, und es gibt eine klare Beziehung zwischen Kupferzahl und Polymerisationsgrad.

- 1) Isao Schimoda: Cellulose Industry Nr. 1, 1936.
- 2) Ekenstam: Über die Cellulose-Lösungen in Mineralsäuren 1936.
- 3) S. M. Neale und W. A. Stringfellow: Transaction of Faraday Society 1937, 33, 881.
- 4) August Noll: Papier Fabrikant 1935, 46, 377.

(Polytechnikum Kirin)

HERSTELLUNG DES ZELLSTOFFES IM SALPETERSÄUREAUFSCHLUSSVERFAHREN

6. MITTEILUNG

ÜBER DIE WIRKUNGEN VON VERDÜNNTER SALPETERSÄURE AUF SULFITZELLSTOFFE UND HOLZSCHLIFFE

von I. Schimoda und T. Daimon.

(Eingegangen am 10. Juni, 1938)

Die durch Salpetersäure aufgeschlossenen Zellstoffe zeigen gewöhnlich einen über 90% tigen Zellulosegehalt_{1,2}) wegen der Beseitigung von Pentosan, Mannan und der Nitrierung des Lignins und der weiteren Natronlaugebehandlung, die das Nitrolignin und einen Teil von β -u. γ -Zellulose auflöst. Ausserdem wird der in letzteren Arbeit bemerkt, dass die Verringerung der Ausbeute bei der Behandlung der reinen Zellulose mit verdünnter Salpetersäure sehr gering ist. Diese oben erwähnten zwei Punkte wurden in Betracht, und gezogen die Veredlung von Sulfitzellstoff ausgeführt.

Versuchsbeschreibung:

Salpetersäurebehandlung: 15 gr. Probe mit 300 ccm Säure behandelt.

Natronlaugenachbehandlung: mit 300 ccm 1% tiger Lauge 1 Stde. gekocht.

Probe: gebleichtes Sulfitzellstoff.

a) im Falle 1% Salpetersäure

Behandlungsdauer mit Salpetersäure in Minuten	Ausbeute in %	α -Cellulose in %	Kupferzahl	Pentosan in %	Polymerisations- grad
0	100	83.5	2.78	3.5	1020
30	87.0	76.1	1.90	2.5	420
60	82.7	71.5	1.92	2.75	365
120	79.5	49.4	3.03	3.3	34)
240	73.7	52.6	3.35	4.8	290

b) im Falle 2% Salpetersäure

Behandlungsdauer mit Salpetersäure in Minuten	Ausbeute in %	α -Cellulose in %	Kupferzahl	Pentosan in %	Polymerisations- grad
0	100	83.5	2.78	3.5	1020
30	80.6	56.7	2.2	2.2	450
60	78.4	44.6	3.1	2.4	300
120	73.8	43.8	3.05	2.0	285
240	70.5	40.3	3.45	1.8	225

c) im Fall 3% Salpetersäure

Behandlungsdauer mit Salpetersäure in Minuten	Ausbeute in %	α -Cellulose in %	Kupferzahl	Pentosan in %	Polymerisations- grad
0	100	83.5	2.78	3.5	1020
30	83.2	53.5	3.3	3.6	425
60	78.1	54.3	3.1	2.45	350
120	73.5	53.0	3.65	1.9	225
240	70.0	54.1	4.6	2.4	140

d) im Falle 4% Salpetersäure

Behandlungsdauer mit Salpetersäure in Minuten	Ausbeute in %	α -Cellulose in %	Kupferzahl	Pentosan in %	Polymerisations- grad
0	100	83.5	2.78	3.5	1020
30	77.5	52.7	1.8	2.15	465
60	73.5	53.1	2.8	2.1	225
120	70.7	53.5	4.3	1.85	270
240	60.1	52.8	3.2	1.4	225

Kupferzahl zeigt nur das Reduktionsvermögen.

Polymerisationsgrad wurde mit der Ekenstamm Methode₃₃ bestimmt. Bei diesem Experimente wurde der Zweck der Veredlung nicht erfüllt. Es müssen aber noch weitere Versuche mit verdünnterer Salpetersäure und geringerer Menge der Lauge ausgeführt werden.

Ferner wurde die Behandlung des Holzschliffes ausgeführt.

Die Ergebnisse sind folgende.

e) im Falle 2% Salpetersäure

Behandlungsdauer mit Salpetersäure in Minuten	Ausbeute in %	α -Cellulose in %	Kupferzahl	Pentosan in %
0	100	—	3.65	11.08
30	54.7	—	5.54	4.8
60	48.8	—	5.85	5.7
120	43.4	—	2.51	5.8
240	40.8	71.6	2.75	5.6

d) im Falle 4% Salpertsäure

Behandlungsdauer mit Salpetersäure in Minuten	Ausbeute in %	α -Cellulose in %	Kupferzahl	Pentosan in %
0	100	—	3.65	11.08
30	42.5	—	3.05	4.9
60	40.1	71.8	3.1	5.8
120	37.7	—	2.4	4.8
240	33.9	73.7	2.9	4.5

Weiter noch wurden die Ergebnisse von folgenden drei Fällen miteinander verglichen.

- 1) nur Salpetersäurebehandlung.
- 2) nur Natronlaugebehandlung.
- 3) Salpetersäurebehandlung und dann Natronlauge nachbehandlung.

	Ausbeute in %	α -Cellulose in %	Kupferzahl	Pentosan in %	Polymerisa- tionsgrad
Probe	100	81.65	4.39	2.31	759
nur Salpetersäurebehandlung	94.53	57.28	3.59	4.65	257
nur Natronlaugebehandlung	83.26	88.13	3.44	1.27	—
HNO ₃ Behandlung—NaOH Nachbehandlung	69.81	68.05	2.85	2.40	231

Dabei wurde festgestellt, dass nur Natronlauge ein Veredlungsvermögen zeigt.

Zusammenfassung

Der Zweck der Veredlung von Sulfitzellstoff mit Salpetersäure wurde nicht erreicht und eine Beziehung zwischen Kupferzahl, Polymerisationsgrad, Pentosangehalt und α -Zellulose nicht nachgewiesen. Das muss aber betont werden: wenn beim Zellstoffe die Kupferzahl auch zunimmt, braucht die α -Zellulose sich nicht immer zu verringern.

Beim Holzschnitzwerkzeug ist mit 2-4% tiger Salpetersäure der Aufschluss durchführbar im Gegensatz zur Holzspäne.

- 1) Isao Shimoda: Cellulose Industry of Japan Nr. 1, 1936.
- 2) Isao Shimoda: Cellulose Industry of Japan Nr. 2, 1936.
- 3) Isao Shimoda: Cellulose Industry of Japan Nr. 7, 1938.

(Polytechnikum Kiriu)