(昭和 35 年 2 月 25 日・4 月 7 日受理)

希硝酸によるパルプの精製(第2報)(第3報)

国策パルプ工業株式会社 角 祐一郎・古橋 宏
中 央 研 究 所

REFINING OF PULP BY DILUTE NITRIC ACID (II) (III)

By Yuichiro Sumi and Hiroshi Furuhashi

(Research Laboratory of Kokusaku Pulp Ind. Co., Ltd., Kamiochiai, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan)

PART (II). FILTRABILITY OF VISCOSSE FROM THE REFINED PULP.

In the previous paper it was reported that a dilute nitric acid treatment, instead of chlorination ordinarily employed in the refining of pulp, is effective for removal of resin in sulfite pulp from resinous woods such as birch. So some additional experiments were carried out for a purpose of preparation of dissolving pulp from birch wood.

The pulps refined under the most suitable conditions were good in the analytical values, but the viscoses prepared from them were unsatisfactory for filtrability.

(Received February 25, 1960)

PART (III). IMPROVEMENT ON THE DEGREE OF REFINING BY THE MIXED ACID TREATMENT

In the preceding paper, the treatments with 1% hot nitric acid and then a hot alkaline solution were recognized to be effective to remove resin from the sulfite pulp. However the viscose prepared from the pulp refined by the above method was not good enough in its filtrability. Additional experiments were carried out. The results may be summerized as follows:

(1) The filtrability of viscose from the refined pulp is much improved when the original pulp is refined by the following method; the unbleached pulp is treated with the mixed acid, composed of nitric acid and other acid such as sulfuric or acetic acid, and then treated with a hot alkaline solution and then a hypochlorite solution in the ordinary way. In the mixed acid treatment following conditions are recommended; concentration of nitric acid 1.0%, concentration of sulfuric acid 0.3%, temperature 95°C, time 2.5~3 hours.

(2) In the mixed acid treatment reuse of the waste acid accelerates the refining effect to pulp.

(3) The mixed acid refining method seems to be effective to the sulfite pulp from the resinous wood, such as birch.

(4) The composition of the pulp refined by the mixed acid treatment is nearly same with the pulp refined by the ordinary method, except that resin content of the former is much lower than in the latter.

(5) Viscose can be prepared from the pulp refined by the mixed acid treatment under the same conditions as those adopted for the preparation of viscose from the pulp refined by the ordinary method.

(Received April 7, 1960)

第2報 ビスコース適性に対する硝酸精製の効果

1. 緒 言

前報¹⁾で未晒亜硫酸パルプを90~96°Cの1%硝酸で処理した後熱アルカリで処理すると、シラカバ材の亜硫酸パルプのように脱樹脂が困難なものでも、パルプ中の

樹脂分が顕著に減少することを認め、おもに樹脂分の少ないパルプを得ようとする立場から適当と思われる精製条件を報告した。本報では同じシラカバでも供試材によつて脱樹脂の程度が相違することを明らかにした後、硝酸法で精製して溶解パルプを調製し、その分析値、ビス

コース適性について検討した。

2. 供試材間における硝酸精製の脱樹脂効果の差異

硝酸精製の脱樹脂効果はときによつて変化することを前報で報告した。そこでこの原因を明らかにするため、北海道の7カ所の産地のシラカバ材9本を選び、亜硫酸法で蒸解し次いで前報で求めた最適条件で精製して得た未晒および精製パルプの樹脂含量を比較した。その結果を第1表に示す。

第1表 木材の相違による脱樹脂効果の差異

原料 シラカバ材		未晒パルプ		熱アルカリ 処理の際の 活性剤*** 濃度 10 ⁻² %	精製パ ルプ樹 脂分 %
産地	伐採後使用までの 期間 (月)	粘度	樹脂分 %		
上川 A	5.5	5.5	4.07	0.00	0.13
上川 A	5.5	8.0	5.38	0.75	0.11
紋 別	1.0*(水分33%)	5.9	2.20	1.50	0.15
紋 別	1.5*(水分16%)	9.5	2.20	1.50	0.23
上川 A	5.5	4.9	5.66	0.00	0.26
上川 B	8.0	5.2	3.20	1.50	0.33
上川 C	不 詳	3.4	6.03	0.00	0.35
上川 D	5.5	5.7	2.04	1.50	0.35
山 部	2.0**(水分14%)	8.3	—	1.50	0.43
上川 E	7.0	8.8	4.30	0.00	0.51
山 部	0.5**(水分60%)	8.3	1.63	1.50	0.54

* ** 木材のシーズニングの影響をみるため同一丸太材を剥皮して放置

*** 第一工業製薬製モノゲンPを使用

この表からわかるように、未晒パルプおよび精製パルプの樹脂含量は供試材によつてかなり相違し、未晒パルプと精製パルプの樹脂含量の間には相関性がない。また原木のシーズニングの期間の長短と精製パルプの樹脂含量との間にも相関性が認められない。結局原木によつて脱樹脂効果が異なるのは、材中に含まれる樹脂の組成が異なるためと考えられる。

なお精製パルプの樹脂含量が高いものについては、篩別によつて短繊維を除けば、第2表に示したように明らかに樹脂分を低下することができる。

第2表 短繊維の除去とパルプの樹脂分の低下

未晒パルプ樹脂分	精製パルプ樹脂分	篩別量(対精製パルプ)	篩別後のパルプの樹脂分	除去短繊維中の樹脂分
%	%	%	%	%
3.72	0.54	4.8	0.29	5.5
2.78	0.50	3.1	0.26	8.0
2.22	0.35	3.1	0.13	7.2
2.20	0.38	2.2	0.25	6.1
1.61	0.38	6.6	0.25	2.2

3. 硝酸精製による溶解パルプの製造について

シラカバ材を亜硫酸法で蒸解して得た未晒パルプを常法で精製しても樹脂分が十分に除去されず、精製パルプのビスコース適性も著しく不良で、溶解パルプとしては通用しないが、このパルプをアルコール・ベンゼール混液で処理して脱脂するとビスコース適性が向上するので、脱樹脂に対して優れた効力が認められた硝酸精製を行えば、シラカバ材からでもビスコース適性のよいパルプが得られるものと期待される。

硝酸精製で溶解パルプを製造するにあたっては、まず未晒パルプの最適粘度を知っておく必要がある。そこで粘度の異なるシラカバ材の未晒亜硫酸パルプを次の条件で処理し、熱アルカリ処理後のパルプの粘度を測定して未晒パルプ粘度との関係を求めた(第1図)。硝酸処理: 硝酸濃度 1.0%, 処理温度 95°C, 処理時間 2~2.5 時間。熱アルカリ処理: 碱性ソーダ溶液濃度 0.5%, 処理温度 95°C, 処理時間 3 時間, 原質濃度 5%。この図から次亜塩素酸塩処理の際の粘度の低下を考慮に入れて、粘度 4.5 のパルプを製造するのに最適の未晒パルプ粘度を求めると 8 前後となる。

Fig. 1. Relations between viscosity (JIS) of unbleached pulp and that of refined pulp.

この結果と前報の結果とをあわせると溶解パルプの製造条件が一応決まるので、この条件を適用してシラカバ

第3表 シラカバ材の蒸解結果

実 験 番 号		1	2	3	4	5
蒸解ベース		Ca	Ca	NH ₃	NH ₃	Ca
全亜硫酸	%	6.1	6.1	5.8	6.0	6.0
結合亜硫酸	%	1.0	1.0	0.8	0.9	1.0
最高温度保持時間	hr	3. ⁴⁵	4. ²⁵	3. ³⁵	2. ³⁵	2. ⁴⁵
全蒸解時間	hr	9. ⁴⁵	10. ²⁵	8. ³⁵	8. ³⁵	11. ⁴⁵
未晒パルプ 粘度		5.5	8.0	7.2	10.0	9.5
〃 樹脂分	%	4.07	5.38	3.10	3.72	2.20

ただしいずれも液比は 5.5 倍, 最高温度は 140°C, 最高圧力 7kg/cm²。

材ならびに参考としてブナ材から一連の精製パルプを調製した。本研究では最適粘度の未晒パルプのほかに 5~10 の粘度の未晒パルプも精製の対象としたが、その蒸解条件は第 3 表の通りで、また精製条件は第 4 表に示し

第 4 表 精 製 条 件

	薬品使用量	処理温度	処理時間	原質濃度
硝酸処理	硝酸濃度 1.0%	95°C (No. 5 のみ 100°C)	2hrs (No. 5 のみ 2.5hrs)	5~7%
熱アルカリ処理	カ性ソーダ溶液濃度 0.5%* 界面活性剤溶液濃度 0~0.015%	同 上	3hrs	5%
次亜塩素酸塩処理	有効塩素添加量対パルプ 1.0% 遊離アルカリ量対パルプ 0.3%	40°C	1~2 hrs	5%

No. 5 のみは化学的精製終了後篩別により 2.2% の短繊維を除去。

* 第一工業製薬製モノゲン P を使用。

第 5 表 精製パルプの性状

実験番号	1	2	3	4	5	6*
α セルロース	% 91.7	93.8	94.1	—	94.2	95.0
β セルロース	% —	4.2	2.8	—	—	3.0
銅安粘度	4.0	4.6	4.2	—	5.4	5.4
樹脂分	% 0.13	0.11	0.54	0.40	0.25	0.23
ビスコース濃過度	cc 720	660	1000 以上	780	440	1000 以上
濾過前のビスコースの濃度、透過率	% —	73.5	35.5	—	41.0	38.8
"、散乱率	% —	1.3	10.2	—	3.8	8.5

* ブナの硝酸精製パルプ、蒸解条件、精製条件はいずれもシラカバの場合に準ずる。

た。精製パルプの性状は第 5 表に示すとおりである。なお銅安粘度、 α 、 β セルロース、樹脂分はいずれも JIS 法に準じて求め、ビスコース濃過度は岡田法²⁾、ビスコース濃度は二宮³⁾らの方法で測定した。

第 5 表からわかるように硝酸精製パルプは α 、 β セルロース含量では溶解パルプとして合格といえる。しかし

ブナ材の場合とはともかくとして、シラカバ材パルプのビスコース適性は常法で精製した場合よりも向上しているとはいえまだ不十分である。岡田法で求めた濃過度も現在の溶解パルプの品質を考えると、つねに 1000 cc 以上の値となることが望ましい。このようにビスコース適性が不良であるのは樹脂分がまだ十分に除去されていないためと思われる。パルプの樹脂含量はビスコースの濃度とはだいたい相関するが、濃度とは必ずしも相関しないことから、ビスコース濃過度には残存する樹脂の量だけでなく、樹脂そのものの性質やリグニンの残存量なども影響すると考えられる。しかしいずれにしてもシラカバ材からビスコース適性のよいパルプを得るには、精製法を改良して更に硝酸処理効果を高める必要がある。

4. 総 括

(1) 硝酸精製の脱樹脂の効果は同じシラカバでも供試材によつて著しく相違する。

(2) 溶解パルプを目的とした硝酸精製条件を決定し、シラカバ材から得た未晒亜硫酸パルプをこの方法で精製した。得られたパルプは α 、 β セルロースなどの分析値では溶解パルプとして合格するが、ビスコース適性はまだ満足すべきものでなかつた。このビスコース適性を向上させるにはさらに精製効果を高めるように精製法を改良する必要がある。

本研究を行なうにあたり御懇切な御指導を賜つた東京大学農学部右田伸彦教授、国策パルプ工業株式会社岡田元博士に、また御鞭撻いただいた末弘杉枝女史に心から謝意を表する。なお本内容は昭和 33 年 4 月の日本化学会第 11 年会で講演した。

文 献

- 1) 角祐一郎、古橋 宏；織学誌，17，44 (1961)
- 2) 岡田 元、山路忠雄；パルプ紙工業雑誌，5318 (1951)
- 角祐一郎、古橋 宏；紙パ技協誌，12，809 (1958)
- 3) 二宮正義、門屋 卓；紙パ技協誌，10，79 (1956)

第 3 報 混酸使用による精製効果の向上

1. 緒 言

シラカバ材の亜硫酸パルプは通常の精製法では著しく脱樹脂が困難であるが、前報¹⁾でこの未晒パルプを 1% の熱硝酸で処理してから熱アルカリおよび次亜塩素酸塩で処理すると、樹脂分が著しく減少し、精製パルプは分析値の点では溶解パルプとして合格することを認めた。しかしこのパルプはビスコース適性の点でまだ不満がある²⁾ので、硝酸精製法について更に改良を試みた。

2. 硝酸処理温度と精製パルプのビスコース適性

次の条件で蒸解したシラカバ材の未晒亜硫酸パルプを原料として、ビスコース適性に対する硝酸処理温度の影響を検討した。

蒸解条件：全亜硫酸 7.24%，結合亜硫酸 1.29%，液比 4 倍，最高温度 140°C，最高圧力 7 kg/cm²。

未晒パルプの性状：粘度 8.0，樹脂分 2.42%。

精製は硝酸処理温度を 87，95，100°C の 3 種に、また

熱アルカリ処理に使用する活性剤を2種に変えたほかは次の条件に一定して行ない、精製パルプの α および β セルロース、樹脂分を測定した(第1表)。

硝酸処理：硝酸濃度 1.0%，処理時間 2.5 時間，原質濃度 5%。

熱アルカリ処理：カ性ソーダ溶液濃度 0.5%，処理温度 95~100°C，処理時間 3 時間，原質濃度 5%。

次亜塩素酸塩処理：有効塩素添加量 1.0~1.5% (対パルプ)，遊離アルカリ量 0.22~0.25% (対パルプ)，処理温度 40~45°C，処理時間 5~11 時間，原質濃度 5%。ただし 87 A および 87 N は精製パルプの粘度が高すぎるので，次亜塩素酸塩処理を再度繰り返した。

第1表 硝酸処理温度と精製パルプの性状

実 験 番 号	硝酸 処理 温度 ℃	熱アルカリ処理に 使用した活性剤		精 製 パ ル プ			
		種	濃度 %	αセル ロース %	βセル ロース %	樹脂 分 %	粘度
87 A	87	アニオン系	0.045	93.6	3.7	0.38	4.9
87 N	〃	非イオン系	0.020	93.0	3.7	0.26	5.2
95 A	95	アニオン系	0.045	88.7*	7.7*	0.19	3.1
100 A	100	アニオン系	0.045	92.7	4.1	0.44	4.3
100 N	〃	非イオン系	0.020	93.2	3.6	0.41	4.3

* α セルロース含量が低く， β セルロース含量が高いのは，次亜塩素酸塩処理がかたすぎで粘度が低下したためである。

第1表からわかるように精製パルプはいずれも樹脂分がやや多いので，篩別で 1.0~1.3% の短繊維を除去した後抄造し，乾燥してビスコース試験に供した。ビスコースの濾過度は岡田法（ただし 30~50 g のパルプについて測定⁹⁾）で求めた。その結果を第2表に示す。

第2表 硝酸処理温度とビスコース適性

実験 番号	篩別量 (対精製 パルプ) %	パルプの樹脂分		篩別後の パルプのビス コース濾過 度 cc
		篩別前 %	篩別後 %	
87 A	1.2	0.38	0.27	300以下
87 N	1.2	0.26	0.21	300以下
95 A	1.0	0.19	0.17	300以下
100 A	1.3	0.44	0.29	500
100 N	1.3	0.41	0.29	300以下

第2表からわかるように硝酸処理の温度を変えても精製パルプのビスコース適性はほとんど変わらない。なお硝酸濃度を 1.0~1.2% 以上に高めることは経済的に望ましくないので，硝酸濃度については改めて検討しなかつた。

3. 硝酸処理の際の廃液併用の効果

前報¹⁾で述べたように硝酸処理の際にその廃液を併用すると脱樹脂効果が高まるので，これは精製パルプのビ

スコース適性の向上にも役立つと期待される。そこで前記の未晒パルプを次の条件で処理して精製パルプのビスコース適性をしらべた。

硝酸処理：硝酸濃度 1.0%（ただし廃液を併用する場合は中和滴定で廃液中の硝酸量を推定し，これに対して不足量の硝酸を補充して 1.0% に調整する。廃液中には有機酸が含まれるので真の硝酸濃度は 1.0% より低くなる），処理温度 95°C，処理時間 2.5 時間，原質濃度 5%。

熱アルカリ処理：カ性ソーダ溶液濃度 0.5%，アニオン系活性剤溶液濃度 0.045%，処理温度 95°C，処理時間 3 時間，原質濃度 5%。

次亜塩素酸塩処理：有効塩素添加量 1.5% (対パルプ)，遊離アルカリ量 0.25% (対パルプ)，処理温度 40~45°C，処理時間 10~11 時間，原質濃度 5%。

化学的精製を終えたパルプは篩別で 1.0~2.4% の短繊維を除去した後抄造し，乾燥して諸試験に供した。その結果は第3表の通りで，この表からわかるように，硝酸処理の際に廃液を併用すると精製パルプのビスコース濾過度は向上する。

第3表 硝酸処理時の廃液併用の効果

実験 番号	硝酸処理時 の廃液添加 量 (対全液 量) %	篩別 量 %	精製パルプ				ビス コース 濾 過 度 cc
			α セル ロース %	β セル ロース %	樹脂 分 %	粘度	
AN	0	1.0	88.7**	7.7**	0.17	3.1	300以下
AW 1	AN の廃液 を 60	—	—	—	—	—	—
AW 2	AW 1 の廃液 を 60	1.2	92.6**	4.1**	—	4.3	950
BN	0	1.5	94.5	2.2	—	5.8	500
BW 1	BN の廃液 を 71.5	2.4	94.4	2.6	0.03	5.9	1300

* 化学的精製を終えたパルプに対して算出。

** 篩別前のパルプについて測定。

4. 有機酸または無機酸の添加による

硝酸処理効果の向上

前項の実験から考えて，硝酸処理に有機酸が共存すると，精製効果が向上することが期待される。そこで前記の未晒パルプを，少量の酢酸を添加した硝酸溶液で処理した。精製条件の詳細は次の通りである。硝酸処理：硝酸濃度 1.0%，酢酸濃度 0.3%，処理温度 95°C，処理時間 2.5 時間，原質濃度 5%；熱アルカリ処理：前項と同一条件；次亜塩素酸塩処理：前項の条件に準ずる。精製パルプは α セルロース 93.7%，樹脂分 0.16%，粘度 5.6，ビスコース濾過度 650 cc で，硝酸処理に有機酸を添加することは有効な手段であることが確かめられた。

次に無機酸でも有機酸と同じような効果があるかどうかを検討した。未晒パルプは前記のものを使用し，硝酸

第4表 硝酸処理時の硫酸添加の効果

実験 番号	硝 酸 処 理			新 規 薬 品 添 加 量		篩 別 量 (対化学 的精製 完了パ ルプ) %	精 製 パ ル プ					ビスコー ス滲過度 cc
	硝酸 濃度 %	硫酸 濃度 %	廃液添加量 (対全液量) %	硝酸 (対パ ルプ) %	硫酸 (対パ ルプ) %		収 率 (対未晒 パルプ) %	α セル ローズ %	β セル ローズ %	樹脂分 %	粘度	
CN	1.0	0.3	0	20.0	6.0	0	77.3	94.3	2.6	0.04	6.0	1740
CW 1	1.2*	0.3	CN の廃液を 80	8.0	1.2	0	74.0	94.4	2.3	0.03	7.5	2670
CW 2	1.2*	0.3	CW 1 の廃液を 67	14.3	2.0	0	74.3	94.1	2.7	0.04	5.6	8020
CNS	1.0	0.3	0	20.0	6.0	2.3	74.3	—	—	0.03	—	9100

* 廃液中の有機酸を含む。

処理には無機酸として硫酸を添加したほか、更にその廃液を併用することも試みた。精製条件は次の通りである。硝酸処理：硝酸濃度 1.0% (但し廃液を使用するときは、中和滴定で求めた酸量から硫酸量を差引いて廃液中の硝酸量を推定し、この値に対して不足量の硝酸を補充して硝酸濃度が 1.2% となるように調整する。したがって真の硝酸濃度はおおよそ 1.0% 程度と考えてよい)、硫酸濃度 0.3%、処理温度 95°C、処理時間 2.5 時間、原質濃度 5%；熱アルカリ処理：前項と同一条件；次亜塩素酸塩処理：前項と同一条件、ただし処理時間 8～10.5 時間。精製パルプの性状を第4表に示す。

第3表の AN および BN と第4表の CN とを比較すれば明らかなように、硝酸処理に少量の硫酸を添加するとビスコース適性は著しく向上する。この場合も廃液の反復使用、あるいは精製パルプ中の短繊維の除去によつてビスコース適性は一段と向上し、シラカバ材からでも極めて優れた溶解パルプが得られる。

以上の実験結果については次のように考えることができる。溶解パルプを製造する場合には、熱アルカリ溶液による非セルロース物質の溶解および繊維組織の弛緩が容易となるように、予めリグニン、樹脂などの夾雑成分をアルカリ溶液に可溶性に変え、更に細胞膜外層のヘミセルロースを加水分解して、アルカリ溶液が細胞膜内に浸潤しやすいようにしておく必要がある。未晒パルプを熱希硝酸で処理するときは上記の目的は十分に果され、塩素または次亜塩素酸塩で処理した後に熱アルカリを作用させた場合に比べて、精製効果は著しく向上するものと考えられる。しかしシラカバ材の亜硫酸パルプは硝酸単独では効果が弱く、硝酸溶液に他の酸を添加してはじめて顕著な効果が認められた。これは硝酸単独ではその作用がまだ十分でなく、反応が不十分な部分も生ずるが、他の酸を併用すれば繊維の内部にまで強力な作用が及んで、硝酸処理の効果が高まるためと解釈される。これがどのような化学的变化に基づくかはまだ明らかにしていないが、一応次のように推察できよう。すなわち最近大

石⁴⁾は亜硫酸に対する希硝酸の酸化反応を研究し、塩酸を併用すると亜硝酸の生成をまして酸化反応を促進すると述べているが、樹脂およびリグニンに対する混酸の酸化分解反応の場合にも同じような反応が行なわれるのではないかと思われる。前報¹⁾でも述べたように、希硝酸で酸化分解を行なう場合、樹脂およびリグニンに対する直接の酸化剤は硝酸から生成した亜硝酸または N_2O_3 のような窒素化合物と考えられるが、硝酸に他の酸を添加すると、これらの有効化合物の生成が直接あるいは間接に促進されるのではないかと考えられ、このために酸化作用が強力となり、樹脂およびリグニンは熱アルカリに一層溶解しやすくなるものと推察される。この他特に硫酸を添加したときには、水素イオン濃度がますため、加水分解あるいは新良⁵⁾のいうリグニンの溶解が促進されるとも考えられる。結局他の酸との併用により細胞膜内に残存する樹脂およびリグニンは一段と熱アルカリに溶解しやすい状態に変質するので、熱アルカリ溶液の浸潤は均一にしかも細胞膜の著しく内部にまでおよぶようになり、その結果十分な精製が行なわれるものと解される。

5. 混酸による精製と通常の精製との比較

硝酸に他の酸を添加して処理する方法、すなわち混酸精製法と通常の精製法とを比較するため、シラカバ材およびトドマツ材の亜硫酸未晒パルプを次の条件で精製して、精製パルプの性状をしらべた。なお、木材は材種ごとに同じロットのものを使用した。混酸精製：前項の CN と同一条件を採用した。ただし硝酸処理の時間は3時間とし、硫酸のほかに酢酸の併用も試みた。

通常精製：シラカバ材のパルプは第1段を次亜塩素酸塩処理とし、次の条件で処理した。有効塩素添加量 2.0% (対パルプ)、処理温度 40～45°C、処理時間 2 時間、原質濃度 3%。トドマツ材のパルプは第1段を塩素処理とし、次の条件で処理した。塩素使用量未晒パルプの 0°C

第5表 混酸精製パルプと通常精製パルプの性状の比較

原 料 木 材	原料未 晒パ ルプ 粘度	精製法	篩 別 量		精 製					バ ル				ビスコース 濾過度 cc
			塩素処 理前 (対未 晒パ ルプ) %	酸処理 前 (対精 製パ ルプ) %	αセル	βセル	樹脂分	灰 分	粘度	銅価	ペント サン %	10%カ 性ソー ダ溶解 度 %	18%カ 性ソー ダ溶解 度 %	
					ロース	ロース								
市 販 溶 解	パ ル プ	—	—	—	92.9	5.2	0.17		4.4	0.9	1.33	8.10	4.33	10000以上
シラカバ	10.4	混酸法*	0	1.6	92.5	4.6	0.09	0.10	5.0	0.6	4.04	8.42	5.47	10000***以上
〃	10.4	〃 *	0	0	94.1	2.7	0.04		5.6	0.7	3.14			8020
〃	10.4	〃 **	0	1.6	93.2	3.3	0.03	0.09	5.9		3.98	7.54	4.74	10000以上
〃	7.0	通常法	3.8	1.6	93.2	3.6	0.74		6.0		3.97			1000以下
トドマツ	10.6	混酸法*	0	4.2	93.0	5.0	0.16		4.1	0.7				4670
〃	5.7	通常法	0	1.8	93.4	4.3			3.9			8.99	5.22	3450

* 硝酸処理に硫酸を添加。

** 硝酸処理に酢酸を添加。

*** パルプ・化繊同業界申し合わせ試験法によるビスコース KW は 378。

塩素吸収率の130%に相当する量、処理温度室温、処理時間1時間、原質濃度3%。第2および3段の処理条件は次の通りである。熱アルカリ処理：カ性ソーダ溶液濃度0.3~0.5%（対パルプ使用量を10%に一定）、非イオン系活性剤溶液濃度0.013~0.025%、処理温度95℃、処理時間3~4時間、原質濃度3または5%；次亜塩素酸塩処理：前項の条件に準ずる。

化学的精製を終えたパルプはボルトラップを通し、更に抄造直前に室温の希塩酸に浸せきして、夾雑物ならびに灰分の減少に努めた。また酸処理の前で篩別処理を行なつて短繊維を除いたが、シラカバ材の通常精製パルプは塩素処理の前でも篩別処理を行なつた。精製パルプの性状を第5表に示す。

第5表からわかるように、混酸法で精製したパルプと通常法で精製したパルプとを比較すれば、αおよびβセルロース、銅価、ペントサン、10%および18%カ性ソーダ溶解度などはほとんど変わらないが、樹脂分は前者の方が著しく低い。シラカバ材パルプのビスコース濾過度は、通常法で精製したのでは満足な値が得られないが、混酸法で精製すると前項と同じように極めて良好な値が得られる。しかしトドマツ材のパルプでは、混酸法で精製しても精製パルプのビスコース濾過度は、通常法で精製したときに比べてそれほど顕著な向上を示さない。なお混酸法で精製したパルプは、アルカリセルロースの圧さくはやや容易であるが、粉砕がやや困難である。しかし老成速度などは通常法で精製したパルプと変わらない。また混酸法で精製したパルプと通常法で精製したパルプを混合しても、なんらの支障もなくビスコースを調製することが可能である。

以上からシラカバ材パルプのように、通常の精製ではビスコース適性の良好なパルプが得られないときに、こ

の混酸精製法が特に優れた効果を発揮するといえる。

混酸精製によつてαセルロース含量92%の溶解パルプを製造するのに必要な原価を、塩素、熱アルカリ、次亜塩素酸塩の3工程からなる通常精製の場合と比較すると次のようになる。ただし混酸処理は93~96℃で2.5時間、原質濃度7%で実施し、廃液を反復して使用し、新規添加量は平均して毎回パルプに対し硝酸7%、硫酸1.2~1.4%とする。また熱アルカリ処理以降の工程はいずれの精製法でも同一条件で行なうものとする。

薬品価格：硝酸(98%) 37000 円/t、硫酸(98%) 13000 円/t。

未晒パルプ 1t を処理するのに要する硝酸および硫酸の価格：2800 円

未晒パルプ 1t を硝酸処理するのに要する蒸気代（変動費のみ）：300 円

製品パルプ 1t を製造する場合の硝酸処理のコスト（変動費のみ）：4000 円（ただし精製収率を77%として）

通常法（塩素処理）と比較しての変動費の上昇額：製品パルプ 1kg 当り約3.1円。

したがつて混酸精製法も安価な木材に応用すれば十分に採算がとれるものと思われる。

6. 混酸精製パルプのアセチル化適性

前項で使用したシラカバ材ならびにトドマツ材の高粘度未晒パルプに対して、カ性ソーダ溶液濃度を0.75%、処理時間を5時間としたほかは前項と全く同一条件で混酸精製を行なつて、酢酸セルロース用パルプを調製した。なお硝酸処理には硫酸を添加した。精製パルプはJaymeの方法に準じてアセチル化⁶⁾し、アセチル化浴の濁り⁷⁾および未溶解残渣を測定してアセチル化適性を調べた。

その結果を第6表に示す。

第6表 混酸精製パルプのアセチル化適性

試料パルプ	混濁度 T ($\times 10^4$)	未溶解残渣 %
市販酢酸セルロース用パルプ	5.76	0.02
シラカバ材の高 α パルプ	44.0	0.03
トドマツ材の高 α パルプ	6.13	0.03

第6表からわかるように、トドマツ材の高 α パルプはともかくとして、シラカバ材の高 α パルプはアセチル化に対して適合しているとはいえない。トドマツ材のパルプの数値も、塩素、熱アルカリ、次亜塩素酸塩の三つの処理の組合せで得られるときの数値に比べて特に良好とはいえず、あえて混酸精製法を用いる必要は感じられない。

7. 総括

(1) 少量の有機酸あるいは無機酸を添加した硝酸溶液を使用すると、硝酸精製の効果は著しく向上し、極めて優れたビスコース適性をもつパルプが得られる。

(2) 硝酸処理の廃液を反復して使用することも精製効果の向上に役立つ。上記の混酸による処理の場合も廃液の反復使用によつて精製効果は一段と向上する。

(3) シラカバ材パルプのように、普通の方法すなわち次亜塩素酸塩、熱アルカリ、次亜塩素酸塩の3段処理で精製したのでは満足なビスコース適性が得られないものでも、上記の方法すなわち混酸法で精製すれば、極めて優れたビスコース適性をもたせることが可能である。

(4) 混酸法で精製したパルプは通常の方法で精製したパルプに比べて、樹脂分が著しく低いが、その他の分析値はほとんど変わらない。またこれらのパルプをビスコース化するときの挙動はほとんど同じとみてよく、両者を混合してもなんらの支障もなくビスコースを調製できる。

(5) しかしトドマツ材のように普通の精製法でも良質のパルプが得られるときには、混酸精製法は更にこれを上回つた効果を示さない。またアセチル化適性の改善にも効果は認められない。

終りに本研究を行なうに当つて御懇切な御指導を賜わつた東京大学農学部右田伸彦教授、国策パルプ工業株式会社の岡田元博士、御鞭撻いただいた末弘杉枝女史に厚く謝意を表する。なお本研究の内容は日本特許 No. 240432 (昭和 32 年 11 月 12 日公告, 昭和 33 年 3 月 12 日特許登録) となつたもので、また日本化学会第 11 年会 (昭和 33 年 4 月) でその大要を講演した。

文 献

- 1) 角祐一郎, 古橋 宏; 繊維誌, 17, 44 (1961)
- 2) 角祐一郎, 古橋 宏; 繊維誌, 前掲。
- 3) cf. 角祐一郎, 古橋 宏; 紙パ技協誌, 12, 809 (1958)
- 4) 大石行理; 工化, 53, 417 (1950), 54, 258 (1951), 55, 422 (1952)
- 5) 新良宏一郎; 工化, 50, 3 (1947)
- 6) 角祐一郎, 岡田 元; 繊維誌, 13, 388 (1957)
- 7) 角祐一郎; 紙パ技協誌, 10, 337 (1956)