(昭和53年8月19日受理)

バガスの酸素・アルカリ蒸解*

香川大学農学部 幡 克美・十河村男・山崎 徹
 Truong Quang Trung

OXYGEN-ALKALI PULPING OF BAGASSE

By Katsumi Hata, Murao Sogo, Toru Yamasaki and Truong Quang Trung

(Faculty of Agriculture, Kagawa University,
 Miki-tyo, Kagawa Pref., Japan)

Bagasse (cf. Table 1) was pulped by the oxygen-alkali pulp (OAP) and the ordinary soda pulp (AP) methods under the various conditions (cf. Table 2 and 3) by using a rotating autoclave, and the relations between the results (cf. Table 4 and 6) and the cooking conditions were analyzed by the stepwise regression procedure (cf. Table 5, 7, and 8 and Fig. 1~6). The increase in the amount of O₂ applied in the OAP method resulted in the higher holocellulose yield and the lower COD of waste liquor.

These two methods were compared in respect of yield, properties of pulp and pH and COD of waste liquor (cf. Fig. 7~9 and Table 9 and 10). The yield of OAP was higher than that of AP on the same Kappa number level. COD of the waste liquor of OAP was less than that of the AP waste liquor. Bleached pulp of brightness over 80% was easily obtained by the 2 stage bleaching of a H-D sequence from OAP as well as from AP. The PC number of OAP was smaller than that of AP. OAP method gave pulp of practically the same strength as AP.

(Received August 19, 1978)

1. 緒 言

バガスは製糖事業が続く限り、年々副産物として産出し、しかも相当多量が1カ所に集積される。その約半量は製糖工場の燃料として供せられているが、残りはパルプ化され、繊維板や紙の原料にも用いられている。バガスのパルプ化には普通小規模工場でソーダ法が適用されているので、収率も低く、廃液の処理も困難である。

本研究ではパルプ収率の向上と廃液のCOD減少のため、酸素・アルカリパルプ(OAP)法でバガスを蒸解試験し、蒸解条件の主要因とパルプの収率、性質および廃液のCODとの関係を把握し、またバガスのソーダパルプ(AP)法蒸解試験結果と比較した。

*この報文を「酸素・アルカリ法によるパルプの製造および精製に関する研究(第13報). Studies on Pulping and Pulp Purification by Oxygen-Alkali Method (Part 13)」とする。

2. 実 験

2.1 試 料

ブラジル産バガスを長さ約4 cmに切断したあと粗選別し試料とした。木材分析法に準じて分析した値をTable 1に示す。ホロセルロース70.5%, リグニン20.7%でパルプ原料としては適当な組成で、ペントーサン含有率は比

Table 1. Analysis of bagasse sample.*

	% O. D. wt.
Ash	1.73
Hotwater ext.	1.68
Al-Bz ext.	2.45
Holocellulose	70.5
Crude cellulose	48.3
α -Cellulose	41.6
Lignin	20.7
Pentosan	21.3

* From Brazil

較的高い。

2.2 OAP 蒸解試験の方法

試料バガス 50 g と NaOH 水溶液 467 ml とを混合し、内容積 1 l の回転式蒸解釜に入れ、密閉し排気した後 20℃における所定ゲージ圧になるまで O_2 を導入した。釜を回転させながら加熱し、90 分間で室温から所定の最高温度に昇温させ、所定時間蒸解した。炭水化物保護剤としての $MgCO_3$ はバガスに対し 0.6% 使用した。Table 2 に示す如く、蒸解条件の 4 要因、4 水準をグレコラテン方格法で割り付け、16 蒸解試験を無作為順に実験した。

Table 2. Conditions of OAP cooking.

A : NaOH/bagasse (%) 15, 20, 25, 30
 B : O_2 initial (kg/cm² G.) ... 3, 5, 7, 9
 C : Max. cook temp. (°C) 110, 120, 130, 140
 D : Time max. temp. (hr) 1, 2, 3, 4
 $MgCO_3$ /bagasse (%) = 0.6 for all

	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
A ₁	C ₃ D ₃	C ₂ D ₂	C ₄ D ₄	C ₁ D ₁
A ₂	C ₄ D ₁	C ₁ D ₄	C ₃ D ₂	C ₂ D ₃
A ₃	C ₁ D ₂	C ₄ D ₃	C ₂ D ₁	C ₃ D ₄
A ₄	C ₃ D ₄	C ₂ D ₁	C ₁ D ₃	C ₄ D ₂

2.3 AP 蒸解試験方法

試料 50 g と NaOH 水溶液 200 ml とを均一に混合し、1 l 容釜に入れ、密閉し、昇温時間 90 分、最高温度で所定時間蒸解した。Table 3 に示す如く、蒸解条件の 3 要因 3 水準を定め、ラテン方格法で割り付け、9 蒸解試験を無作為順に実験した。

Table 3. Conditions of AP cooking.

A : NaOH/bagasse (%) ... 15, 20, 25
 B : max. cook temp. (°C) ... 140, 150, 160
 C : Time max. temp. (hr) ... 1, 2, 3

	B ₁	B ₂	B ₃
A ₁	C ₁	C ₂	C ₃
A ₂	C ₂	C ₃	C ₁
A ₃	C ₃	C ₁	C ₂

2.4 パルプの白色度の測定

パルプを解繊し、シートに抄き、風乾後 Hunter の反射率計で常法¹⁾により白色度を測定した。

2.5 廃液の COD の測定

KMnO₄ 法によって測定した。

2.6 パルプの漂白試験

Kappa 価 20 以下の未漂白 OAP 2 点、AP 2 点につき Table 9 に示す条件で、H(NaClO) 1 段または HD(NaClO-ClO₂) 2 段の漂白試験を行い、色戻り試験はパルプシートを乾燥器で 105℃で 15 時間処理し、処理

前後の白色度から PC 価を計算することにより行った。

2.7 パルプ強度試験

強度試験用パルプは 2.2 および 2.3 に示す蒸解試験のうち、Kappa 価約 18 のものを 2 l 容回転釜を用いて 2 倍のスケールで蒸解し、リファイナーで解繊して調製した。未漂白パルプと白色度 74~75% に漂白したものとについて PFI ミルで叩解し、パルプシートを抄造し、強度を日本工業規格によって測定した。

3. 結果および考察

3.1 OAP 蒸解条件とパルプおよび廃液の性質

OAP 蒸解条件とパルプの収率、Kappa 価、白色変および廃液の pH、COD などを Table 4 に示す。Kappa 価については 10 以下の易漂白色のものから 30 以上の難漂白色のものまであり、白色度は 25% 以下の暗色のものから 40% 以上の淡色までに分散している。パルプ収率は 48.6~62.9% であり廃液の pH は 6.8~13.1 で COD は $215 \times 10^2 \sim 354 \times 10^2$ ppm であった。

蒸解結果の諸数値の分散が広いのは、蒸解条件の諸要因が広範に亘っているためである。

蒸解要因と蒸解結果との関係を解析するため Table 5 に示す如く NaOH 使用量を X_1 、 O_2 初圧を X_2 、最高蒸解温度を X_3 、最高温度蒸解時間を X_4 とし、Coded 値のレベルを定めた。回帰線式は Stepwise Regression Procedure²⁾によって算出した。

収率の回帰線式と応答曲面 (Response surface) とは、

Table 4. Results of OAP cooking.

No.	Conditions	Pulp			Waste liquor	
		Yield	Kappa No.	Bright-ness	pH	COD
		%		%		10 ² ppm
1	A ₁ B ₂ C ₂ D ₂	60.6	31.3	35.2	7.7	266
2	A ₃ B ₁ C ₁ D ₂	55.3	22.6	28.3	12.8	308
3	A ₁ B ₁ C ₃ D ₃	61.9	34.3	21.9	8.5	267
4	A ₂ B ₄ C ₂ D ₃	58.6	15.9	38.0	7.7	249
5	A ₄ B ₃ C ₁ D ₃	52.4	11.3	42.7	12.4	278
6	A ₁ B ₄ C ₁ D ₁	62.9	34.2	31.4	8.5	247
7	A ₄ B ₃ C ₂ D ₄	49.9	16.2	34.0	13.1	354
8	A ₂ B ₁ C ₄ D ₁	55.8	21.8	31.0	10.3	297
9	A ₁ B ₃ C ₄ D ₄	58.1	21.7	38.2	6.8	215
10	A ₄ B ₂ C ₃ D ₁	50.4	14.4	23.1	13.0	299
11	A ₃ B ₂ C ₄ D ₃	52.0	17.4	27.6	9.5	334
12	A ₄ B ₄ C ₄ D ₂	48.6	8.3	39.3	9.0	268
13	A ₂ B ₃ C ₃ D ₂	56.5	17.2	41.4	7.7	216
14	A ₃ B ₃ C ₂ D ₁	54.3	15.6	28.0	11.2	286
15	A ₃ B ₄ C ₃ D ₄	53.4	9.0	39.6	7.7	216
16	A ₂ B ₂ C ₁ D ₄	59.0	17.6	35.2	9.4	240

Table 5. Actually measured factors level, corresponding to levels of the coded values of OAP.

Factor		-3	-1	1	3
NaOH(% on bagasse)	X_1	15	20	25	30
Initial O_2 (kg/cm ² G)	X_2	3	5	7	9
Max. temp.(°C)	X_3	110	120	130	140
Cooking time (hr)	X_4	1	2	3	4

Fig.1に示す通りになる。Kappa値を加味せず単に収率のみについて考えるとき、収率はNaOH使用量が多くなるほど、また最高蒸解温度が高くなるほど、低くなることが明白であって他の要因の影響は小さい。この場合決定係数(R^2)は0.988, 分散推定値(S^2)は0.348であるので、実験値は式および図によく合致している。

パルプの白色度については、Fig.2に示す如くであって、 O_2 初圧の増加および蒸解時間の延長とともに白色度は高くなる。

Fig. 1. Yield response surface of OAP.

Fig. 2. Brightness response surface of OAP.

つぎに Holocellulose/Lignin 値を計算し解析した。この場合リグニン量は $\text{Lignin (\%)} = \text{Kappa no.} \times 0.15$ を用い間接法で算出している。結果は Fig.3 に示す如くになった。すなわちこの値は、NaOH 量、 O_2 量、蒸解時間などが増加するとともに大きくなる。原因としては、NaOH 量、蒸解時間の増によって脱リグニンが十分進むことと、 O_2 量の増加による脱リグニン促進並びにピーリング反応抑制による炭水化物収量増加とが考えられる。

同 Kappa 値レベルでの比較において収率が高いことは、パルプ製造上重要であるので、Yield/Kappa no. 値を計算した。結果は Fig.4 に示す如くで、この値は NaOH

Fig. 3. Holocellulose/Lignin response surface of OAP.

Fig. 4. Yield/Kappa no. response surface of OAP.

量と O_2 量とが増加するとともに増大している。NaOH増加はKappa値の低下に影響し、 O_2 増加はピーリング反応抑制と脱リグニン促進に有効に働くためと思う。蒸解時間の延長もKappa値の低下をもたらす、Yield/Kappa No.値を高くしている。先述の如く収率のみについては、 O_2 使用のメリットは現われなかったが、Kappa値を加味することにより O_2 使用の効果が明白となる。

廃液のCODについては、Fig.5に示す如くで、NaOH使用量が増加するとともにCODは増加する。これはリグニンのみならず炭水化物の溶出が多くなるためと思う。いっぽう O_2 使用量を増すとCODの減少することが著しい。これはすでに報告されている^{3)~5)}如く、OAP蒸解においては、廃液中に溶出したリグニン並びに炭水化物がさらに酸化分解し、最終的には CO_2 にまで分解するのであって、 O_2 使用量の増加はこれらの酸化分解を著しく

Fig. 5. COD response surface of OAP.

Fig. 6. Yield/COD response surface of OAP.

するためである。Yield/CODを計算するとFig.6に示す如くなる。この値はNaOH使用量増加とともに減少し、 O_2 使用量増加とともに増大する。すなわち O_2 を多くしてゆくと同CODでの比較でパルプ収率は大きくなる。これは O_2 使用によって炭水化物のピーリング反応が抑制され、パルプ収率が増加し、いっぽう廃液中の有機物はさらに酸化分解して減少するためであろう。

3.2 APの蒸解条件とパルプおよび廃液の性質

OAPと比較するために行ったAP蒸解試験の結果をTable 6に示す。パルプのKappa値は8.9~31.4、白色度は19.7~38.5%、収率は43.8~57.2%であった。廃液はpHが10.7~13.6でCODが $264 \times 10^3 \sim 412 \times 10^3$ ppmであった。バガス50gの蒸解に蒸解液はOAPでは467 ml、APでは200 mlを用いているので、両廃液のCODを比較するため、AP廃液のCODは実測値に200/467を乗じた値を算出してTable 6に示している。

蒸解要因と結果との関係を解析するためTable 7に示す如く、Coded値を定めた。計算された回帰線式はTable 8にまとめている通りである。収率、Kappa値、白色度、廃液のCODなどはいずれもNaOH使用量に著しく影響されている。NaOHの増加によって収率が低下するのは脱リグニンが著しくなるためと炭水化物の溶出が大きくなるためであろう。Kappa値の低下と白色度の増加がNaOH増に影響されるのは脱リグニンの進行によるものであろう。CODはNaOHと蒸解時間の増加により大き

Table 6. Results of AP cooking.

No.	Conditions	Pulp			Waste liq.	
		Yield	Kappa No.	Bright-ness	pH	COD*
		%		%		10^3 ppm
1	A ₃ B ₂ C ₁	44.2	13.2	38.5	13.6	412
2	A ₂ B ₂ C ₃	47.4	14.6	31.5	12.4	360
3	A ₂ B ₁ C ₂	50.2	17.9	35.2	13.2	338
4	A ₁ B ₁ C ₁	57.1	27.6	28.7	13.0	297
5	A ₃ B ₃ C ₂	43.8	8.9	37.8	13.4	412
6	A ₁ B ₃ C ₃	57.2	31.4	19.7	10.7	264
7	A ₃ B ₁ C ₃	46.1	13.8	34.8	13.6	346
8	A ₂ B ₃ C ₁	51.3	13.6	31.2	13.0	364
9	A ₁ B ₂ C ₂	54.7	24.5	23.9	12.0	306

* Determined COD $\times \frac{200}{467}$

Table 7. Coded values of AP.

Factor		-1	0	1
NaOH(% on bagasse)	X ₁	15	20	25
Max. temp.(°C)	X ₂	140	150	160
Cooking time(hr)	X ₃	1	2	3

Table 8. Fitted regression equation for AP.

(1) Yield

$$Y = 50.22 - 5.817 X_1$$

$$R^2 = 0.9241, \quad S^2 = 2.382.$$

(2) Kappa No.

$$Y = 15.37 - 7.933 X_1 + 4.533 X_1^2$$

$$R^2 = 0.8966, \quad S^2 = 8.050.$$

(3) Brightness

$$Y = 31.26 + 6.47 X_1$$

$$R^2 = 0.7899, \quad S^2 = 9.537.$$

(4) COD

$$Y = 34431 + 5053 X_1 + 1713 X_2$$

$$R^2 = 0.8535, \quad S^2 = 4887000.$$

(5) Yield/Kappa No.

$$Y = 3.062 + 0.9145 X_1 + 0.3835 X_2 + 0.4570 X_1 X_2$$

$$R^2 = 0.9061, \quad S^2 = 0.1396.$$

(6) Yield/COD

$$Y = 0.001506 - 0.0004016 X_1$$

$$R^2 = 0.8417, \quad S^2 = 0.2601 \times 10^{-4}$$

くなるが、これは炭水化物およびリグニンの溶出増による。Yield/Kappa No. 値はNaOHと最高温度の増大とともに大きくなる。Yield/COD値がNaOH増加とともに低下するが、これは有機物の溶出増加をそのまま反映しているものである。

3.3 OAPとAPとの蒸解試験の比較

パルプのKappa値と収率との関係を図示するとFig. 7の如くである。同Kappa値における比較でOAPはAPより著しく収率が高い。とくにO₂使用量の多いNo. 15は低Kappa値で収率が高かった。低Kappa値になるほどOAPとAPとの差が著しくなっている。AP法で低

Fig. 7. Yield vs. Kappa no. of OAP and AP.

Fig. 8. Brightness vs. Kappa no. of OAP and AP.

Kappa値パルプを得るには、NaOH使用量を多くし蒸解条件が強くなければならぬ故、炭水化物の損失が大きい。OAP法においては、ヒーリング反応が抑制される故炭水化物の溶出が少ないことによる。Table 2に示す如く、OAPの蒸解要因の組合せは各蒸解毎に著しく異なり、実験結果の変異も大きい。従ってOAPのKappa値(X)と収率(Y)との関係を式とすることは無理であるが、本研究における実験結果について関係式を求めると、 $Y = 47.03 + 0.44X$ となる。APの場合は、 $Y = 38.48 + 0.64X$ となる。これらの式でも明らかな如く、Kappa値が小さいほどOAPとAPとの収率の差が大きくなる。

パルプのKappa値と白色度について、OAPとAPとを比較すると、Fig. 8に示す如くである。一般にOAPはAPより白色度が高いが、O₂使用量の少ないものはAPより白色度が低いものもある。

パルプのKappa値と廃液のCODとの関係についてOAPとAPとを比較すると、Fig. 9の通りである。同Kappa値のパルプを製造する場合、OAP法はAP法より廃液のCODが少なくなる。これは既述の如くOAP法においては廃液中の有機物が分解されかなりの部分がCO₂になる⁸⁻⁶⁾ためである。

3.4 漂白試験の結果

OAPとAPの各Kappa値が18位のもの(OAP No. 16とAP No. 3)および11~13位のもの(OAP No. 5とAP No. 8)を漂白試験した結果をTable 9に示す。NaClO(H)/段漂白およびH漂白後水洗し次にClO₂(D)で漂白したHD2段漂白を行った。Kappa値11~13の

Fig. 9. Waste liquor COD vs. Pulp Kappa no. of OAP and AP.

Table 9. Bleaching of OAP and AP.

Bleaching and Results		OAP			AP		
		No. 16	No. 5	No. 3	No. 8	No. 3	No. 8
H	°C	35	35	35	35	35	35
	hr	2	2	2	2	2	2
	Cl ₂ %	5	5	5	5	5	5
D	°C	70	—	70	70	—	70
	hr	2	—	2	2	—	2
	ClO ₂ %	3	—	3	3	—	3
Yield**	%	56.6	51.8	50.2	48.2	48.8	47.1
Bright***	be. %	75.2	78.3	83.9	74.0	71.1	83.3
	af. %	70.9	—	79.7	67.8	—	77.2
P C No.		1.88	—	1.04	3.08	—	1.70

* H: NaClO, D: ClO₂.

** %: Based on bagasse (o.d.wt).

*** Aging: 15 hr at 105°C.

ものはHD 2段漂白により容易に白色度80%以上に漂白できた。OAPはAPに比べ漂白パルプの収率が高く、PC価が低くて色戻りが少ない。

3.5 パルプ強度試験の結果

OAPとAPのKappa価約18くらいものについて、未漂白パルプと白色度約74~75%に漂白したものについて強度を測定した結果をTable 10に示す。OAPとAPとについて強度的に特に差が認められなかった。破裂

Table 10. Strength of bagasse pulps.

Pulp	C.S.F.	Basis wt.	Density	Breaking l.	Burst f.	Tear f.	Folding*
OAP No. 16	ml	g/cm ²	g/cm ³	km			
	** UB	405	58.1	0.61	3.75	2.93	56.2
		300	59.3	0.65	4.78	3.35	52.0
	B	397	65.7	0.66	5.15	3.24	54.8
AP No. 3		300	67.7	0.69	5.33	3.49	65.7
	UB	395	61.2	0.63	4.25	2.73	57.1
		298	60.1	0.64	4.78	3.14	57.8
	B	403	68.3	0.65	4.09	2.87	62.7
		297	67.5	0.67	4.97	3.09	68.9

* MIT folding test load=1 kg.

** UB: unbleached, B: bleached.

強度はOAPが僅かに大であり、引裂き強度はOAPが僅かに小であった。

4. 結 言

バガスをOAP法で蒸解するとAP法で蒸解する場合より、同じKappa価レベルでの比較でパルプ収率が高く、廃液のpHがより中性に近く、CODは低くなる。OAP蒸解する場合、O₂の使用量が増加するとパルプのホセルロース収率が高まり、廃液のCODは低くなる。バガスOAPはAPに比較し強度的に差がなかった。

バガスから易漂白色パルプを製造する手段としてOAP法を適用することは有望と思う。

付記: 本研究を実施するにあたり、バガス試料は高知県紙業試験場長西川弘毅より提供された。実験の一部は当研究室岸本啓君が担当した。実験値の統計学的処理は香川大学計算センター草薙義一氏に行って載いた。上記して衷心より感謝致します。なお本研究の一部は第27回日本木材学会大会(1977年4月、京都)で報告された。

文 献

- 1) 紙パルプ技術協会; 紙パルプの種類とその試験法, 231 (1966).
- 2) N. R. Draper, H. Smith; "Applied Regression Analysis", Wiley, N.Y. (1966).
- 3) K. Hata, M. Sogo; *Tappi*, **58** (2), 72 (1975).
- 4) O. Samuelson, L.-A. Sjöberg; *Cellulose Chem. Technol.*, **8**, 39 (1974).
- 5) O. Samuelson, L.-A. Sjöberg; *Svensk pappers-tidn.*, **80**, 386 (1977).