連続クラフト蒸解における広葉樹材パルプの高収率化と その評価法 (第3報)

—クラフトおよびポリサルファイド蒸解液とアントラキノンを用いる
全缶等温蒸解のパルプ収率—

筑波大学 大学院生命環境科学研究科 横山 朝哉, 大井 洋

Improvement of Hardwood Pulp Yield in Continuous Kraft Cooking and Estimation of Pulp Yields (Part III)

—Pulp Yields of Isothermal Cooking with Kraft and Polysulfide Liquors as
well as Anthraquinone—

Tomoya Yokoyama and Hiroshi Ohi

Graduate School of Life and Environment Sciences,
University of Tsukuba

横山朝哉

大井 洋

The pulp yield was improved by about 4.5–5% when polysulfide (PS) and anthraquinone (AQ) were added to the kraft cooking liquor (white liquor). The exchange of the black liquor with fresh white liquor further increased the yield. The highest pulp yield was obtained when the PS cooking liquor containing 70% of total active alkali (AA) and 100% of AQ was used from the beginning of the reaction and the black liquor was exchanged with fresh white liquor containing the residual 30% of AA just after temperature reached 135°C.

There was a good correlation between kraft pulp yields of a hardwood species and the ratios of the amount of xylose to glucose (X/G ratio), liberated by an acid hydrolysis of the pulps. However, the correlation was dependent on raw material wood species. Therefore, it is required in advance to establish a correlation between the yields and X/G ratios for raw material wood species of a target pulp in order to estimate pulp yield using X/G ratio. The X/G ratios of relatively high yield pulps showed higher values than those expected from the correlation.

In a mill trial, the superiority of the PS–AQ ITC process over the kraft ITC process was confirmed by examining X/G ratio of pulps obtained. The pulp yield in the PS–AQ ITC process was estimated at about 57.0%. This yield is very high, which indicates that reaction conditions of the PS–AQ ITC process are optimal.

Keywords : kraft isothermal cooking, polysulfide, anthraquinone, carbohydrate, pulp yield, mill trial

分類 : F₂ KP 蒸解, W₁ 蒸解薬品, Y₄ セルロース化学

1. 緒 言

日本では、2000年1月15日にダイオキシン類対策特別措置法が施行され、ダイオキシン類として、ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン、ポリ塩化ジベンゾフラン、ポリ塩化コプラナービフェニルの排出が規制された。パルプ工場の排水基準は10 pg-TEQ/L (TEQ: Toxicity Equivalency Quantity, 毒性等価量) で、環境基準は1 pg-TEQ/L である。未さらしパルプの漂白に分子状塩素を用いると、塩素化ダイオキシン類とクロロホルムが環境中に放出されることが明らかにされ^{1),2)}、人体と環境に対する有害性が懸念されている。北欧ではすでに、分子状塩素を用いない漂白 (ECF 漂白) への移行を完了しており、塩素系薬品を全く用いない漂白 (TCF 漂白) も実用化されている。これらを受けて、日本のパルプ工場でも、ECF 漂白の導入が積極的に行われはじめています。

ECF 漂白の導入にあたっては、二酸化塩素の使用量を低減させるため、蒸解においてカップー価のより低いパルプを調製する必要がある。これにより、環境中に放出される有機物量も低減できる。しかし、蒸解により従来よりも低いカップー価のパルプを調製すると、現行の技術では、パルプ収率の低下が避けられない。これらのことから、蒸解におけるパルプ収率の改善が、ECF 漂白の導入を行うパルプ工場において、早急に達成すべき課題となっている。

クラフト蒸解法におけるパルプ収率の改善方法について、すでに多くの研究が行われ、実機レベルで実施適用されている。アントラキノン (AQ) 添加蒸解は、野村³⁾とHolton⁴⁾によって、1977~1978年に同時に開発され、報告された。ポリサルファイド (PS) 蒸解にAQを添加したMoxxyプロセスの工場実験は、Kleppe⁵⁾によって1981年に報告されている。この工場実験はノルウェーのM. Peterson & Son A/S 工場で行われた。カミヤ式2ベッセル蒸解釜と呼ばれる連続蒸解システムが針葉樹パルプのPS-AQ蒸解に用いられ、カップー価が60でパルプ収率は56.2%であった。パルプのマンノース含有量の分析によって、クラフト蒸解と比較して4.8%収率が向上しているとの見積もられた。1983年のTAPPIパルピングカンファレンスで、山口⁶⁾もPS (Moxxy)-AQ蒸解の工場実験と操業結果を報告している。これは1979~1983年に勇弘工場 (現日本製紙) で行われたものである。一方、連続蒸解釜

についての改良クラフト法が研究され、NordenとTeder⁷⁾によって1979年に報告されている。この研究は、さらに修正連続蒸解法 (MCC) と等温蒸解法 (ITC) として発展した。MCCとITCは多くのパルプ工場で採用されている。

パルプ収率の向上に対して、PSの添加は効果があるが、クラフト蒸解液 (白液) をPS蒸解液 (オレンジ液) に変えるためには、設備投資とランニングコストが必要である。依然として、クラフト蒸解にAQを添加する方法が主流となっている。しかし、前述のとおり、ECF漂白への転換に伴い、パルプ収率の改善が強く求められている。著者らは、ITC法においてクラフト蒸解液、PS蒸解液、およびAQを組み合わせることによって、パルプ収率向上の効果を最大限に得られるのではないかと考えた。このような蒸解法は未だ提案されていない。

現時点では、連続蒸解釜を用いたPS-AQ添加クラフトITC蒸解が、パルプ収率を高める最良の方法として考えられる。しかし、この蒸解法について、収率向上のための詳細な反応条件の検討が行われていない。反応条件を最適化することにより、さらにパルプ収率を改善することが可能と予想される。

本研究の第1報では、実験室において、パルプ収率を改善するためのクラフトITC蒸解反応条件の最適化に取り組んだ⁸⁾。蒸解におけるパルプ収率は、パルプ工場でも最も重要な管理項目の一つである。しかし、連続蒸解釜を使用し、蒸解から漂白工程にかけて連続操業でパルプを製造する工場では、得られるパルプの重量によって収率を計測することができないため、蒸解における収率を知ることが非常に困難である。また、収率向上のための蒸解反応条件について、実験室レベルで最適化し、これを実機レベルで適用したとしても、その効果の確認も難しい。これらのことから、連続操業するパルプ工場において、蒸解過程におけるパルプ収率を測定する方法の確立が、非常に重要な課題である。本研究の第1報では、連続操業における蒸解パルプ収率の評価方法の開発にも取り組んだ⁸⁾。方法としては、実験室で調製されたパルプを酸加水分解し、得られるキシロースとグルコースの量比 (X/G比) を調べることで、そのパルプの収率が推定可能かどうかについて検討した。

本研究の最終的な目標は、パルプ工場における新しい蒸解法の最適反応条件と、蒸解におけるパルプ収率

評価法の確立である。本研究の第2報では、実機レベルで、クラフトおよびPS蒸解液とAQを用いる全缶等温蒸解を行い、パルプ収率の評価を行った⁹⁾。

本報では、第1報と第2報の結果を総合的にまとめるとともに、工場実験では比較的大きい値のX/G比をもつパルプが得られたことから、実験室でさらに蒸解実験を追加し、これに考察を加えた。なお、日本のパルプ工場で使用する原料の多くは広葉樹材であるため、本研究では広葉樹材を対象とした。

2. 実 験

2.1 材 料

新しい蒸解法の最適反応条件を見出すことを目的とした実験室の蒸解では、ブラジル産アカシア (*Acacia mearnsii*) 材チップを用いた。また、この材とチリ産ユーカリ (*Eucalyptus globulus*) 材および南アフリカ産ユーカリ (*Eucalyptus grandis*) 材について、リグニン量、蒸解性、および、X/G比を比較した。クラフト蒸解液 (白液) は市販試薬を用いて、また、PS蒸解液 (オレンジ液) は白液にイオウを溶解させて調製した。蒸解助剤であるAQとしては、川崎化成工業製SAQを用いた。

工場実験では、ブラジル産アカシア (*Acacia mearnsii*) 材、タイ産、および、インドネシア産アカシア (*Acacia mangume*) 材、チリ産ユーカリ (*Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus grandis*) 材、および、西オーストラリア産ユーカリ (*Eucalyptus grandis*) 材を用いた。またこれらについても、実験室でリグニン量、蒸解性、および、X/G比を比較した。

2.2 実験室における蒸解

チップの大きさは約25 mm×10 mm×3 mmで、節と樹皮を含むものはあらかじめ除去した。チップ (絶乾相当50 g) を水に一昼夜浸漬した。含水チップをステンレススチール製オートクレーブに移し、あらかじめオレンジ液とSAQを混合した蒸解液を加え、油浴中で加温した。活性アルカリ (AA) 添加率は16–28%、硫化度は25%、イオウ添加率は0または1%、SAQ添加率は0または0.04%、液比は5 L/kgとした。全処理時間を6時間、温度条件を以下のとおりとした。

条件: 室温 $\xrightarrow{25 \text{ 分}}$ 100℃, 1時間 $\xrightarrow{20 \text{ 分}}$ 135℃,
2時間 $\xrightarrow{15 \text{ 分}}$ 145℃, 2時間

黒液と白液を交換する場合、蒸解途中で40 mLの黒液を抜き取り、直ちに0.5 MPaの窒素で加圧して同量の白液を注入した。白液はあらかじめ蒸解温度に

加温してあるので、蒸解温度は一定であった。

蒸解後、チップをディスインテグレーターで解繊し、洗浄した。パルプから手抄きシートを調製し、パルプ重量、カップー価 (TAPPI法 T 236 cm²/85), および、X/G比を測定した。

2.3 キシロースとグルコースの分析

パルプシートをできるだけ細かく千切った。木材チップはウィーリーミルで粉碎してふるい分けを行い、60メッシュ通過分を採取し、エタノール/ベンゼン混液 (1/2) でソックスレー抽出により脱脂を行った。

これらの試料の絶乾相当300 mgに6 mLの72%硫酸 (比重1.629) を加え、ガラス棒で試料をすりつぶすように十分こねながら、室温で2.5時間の処理を行った。次に、試料に168 mLの水を加えて硫酸濃度を4%とし、滅菌用オートクレーブを用いて120℃で1時間の処理を行った。処理後の溶液中には、加水分解物と酸不溶残渣が含まれている。内部標準物質としてイノシトール100 mgを加えた。試料から5 mLを取り、水酸化バリウムの飽和水溶液を加えて溶液のpHを6.5とした。沈殿物を遠心分離器で除去し、上澄み液を採取した。この上澄み液には、キシロース、グルコース等の還元糖が含まれている。これに、還元性末端を還元できる十分少量 (約20 mg) の水素化ホウ素ナトリウムを加え、室温で1.5時間の処理を行った。還元処理終了後、過剰の水素化ホウ素ナトリウムを分解するために酢酸を加えてから、ロータリーエバポレーターで試料を濃縮し、シロップ状にした。このシロップ状試料にメタノールを加え、ロータリーエバポレーターで濃縮乾固し、さらにこれを二回繰り返した。この処理により、副生物のホウ酸塩をメタノールと共に除去できる。試料は最終的に真空乾燥器で乾固した。この試料には、キシロース、グルコース等が還元されたキシリトール、グルシトール等、そして、酢酸ナトリウムが含まれている。固形物に無水酢酸4 mLを加え、120℃で3時間の処理を行ってアセチル化した。これには、キシリトール、グルシトールなどアルジトールの酢酸エステル (キシリトールペンタアセテート、グルシトールヘキサアセテートなどのアルジトールアセテート) が含まれる。

アルジトールアセテートを含む無水酢酸溶液をマイクロシリッジで採取してガスクロマトグラフに注入し、FID検出器で定量分析を行った。分析装置は島津製作所製GC-14で、カラムはSGE製BPX 70 (25 m×0.22 mm, 膜厚0.25 μm) を使用した。分析条件は、インジェクション温度245℃, 検出器温度280℃とし、

カラム温度 215℃ で 1 分間保持後, 225℃ まで毎分 0.5℃ で昇温した。

2.4 工場実験

実験室の実験で, クラフト蒸解液, PS 蒸解液, および, AQ の組み合わせによる ITC 蒸解についての最適反応条件を確立した。この条件に従って, 工場実験を行った。

工場の蒸解装置は 1 ベッセルの気相の連続蒸解釜で, 広葉樹材クラフトパルプを製造している。釜の洗浄部も拡張蒸解部として使用している。蒸解液は, チップ供給循環系と 3 つの蒸解循環系, すなわち, 上部蒸解循環系, 下部蒸解循環系, および, 洗浄循環系から供給することができる。

広葉樹材混合チップ, および, 全添加 AA の 70% と蒸解助剤 (AQ 対木材 0.024%) を含むオレンジ液をチップ供給循環系に供給した。前述の 3 つの蒸解循環系には, 全添加 AA の 30% を含む白液を供給した。蒸解循環系の温度は 135~145℃ であった。

この蒸解の比較実験として, チップ供給循環系と 3 つの蒸解循環系に白液のみを供給した。チップ供給循環系への供給比率は, 全添加 AA の 70% とした。

2.5 工場パルプの品質

蒸解釜からブローされたパルプを十分に洗浄し, 目視できる結束繊維をデカンテーションにより取り除いて手抄きシートを作成した。このシートを用いて, カッパー価, パルプ粘度 (TAPPI 法 T 230 om-94), 白色度, および, X/G 比を測定した。白色度は, 東京電色製デジタルカラーメーター Model TC-3600 (0℃-d 法 JIS Z 8722) で求め, ISO 白色度に換算した。

3. 結果と考察

3.1 クラフト ITC 蒸解の高収率化の最適方法

3.1.1 ポリサルファイドとアントラキノン添加の効果

クラフト蒸解を含むアルカリ蒸解において, 炭水化物は還元性末端でピーリング反応を受けて分解し, その結果, パルプ収率の低下が起きる^{10)~14)}。一方, 還元性末端をアルドン酸末端に酸化すれば, ピーリング反応を抑制できる¹⁵⁾。ポリサルファイド (PS) やアントラキノン (AQ) の添加によるパルプ収率の向上は, これらが炭水化物の還元性末端をアルドン酸末端に酸化することによって, ピーリング反応が抑制されるためと考えられている^{16), 17)}。一方, PS はアルカリ性高温で, 自己分解することが知られている^{18), 19)}。したがって, 本実験では, PS が顕著に自己分解する前に, 炭水化物の還元性末端を速やかに酸化するため, 反応

初期の 1 時間は温度を 100℃ に保った。

PS と AQ にはパルプ収率を向上させる働きがあるが, すべてのパルプ工場でこれらが使用されている訳ではない。PS を製造するためには白液の酸化工程の導入が必要である。そこで前報では, パルプ収率とカッパー価に対する PS と AQ 添加の効果を確認した (第 1 報 8) の Fig. 1)。カッパー価 17 において, クラフト蒸解とクラフト PS, クラフト AQ, クラフト PS-AQ 蒸解のパルプ収率をそれぞれ比べると, クラフト PS で約 2.0%, クラフト AQ で約 2.5% 高いのに対し, クラフト PS-AQ では約 4.5-5.0% 高かった。このことから, クラフト PS-AQ 蒸解による収率上昇は, クラフト PS, クラフト AQ による収率上昇の和よりも大きいことがわかった。これは, PS と AQ が共存すると, それぞれが単独で作用するだけでなく, お互いの相互作用により, パルプ収率の上昇に対して相乗効果が発揮されることを示している。

クラフト蒸解における PS と AQ の共存によるパルプ収率向上への相乗効果については, これまでに報告されている^{20)~22)}。

3.1.2 蒸解反応中に白液で黒液を交換する効果

パルプ工場のクラフト ITC 蒸解では, 連続蒸解釜を用い, 釜の上, 中, 下部から白液を注入して黒液と交換をしている。本項では, 白液と黒液の交換の効果を調べるため, 白液を分割して一部を反応開始時から用い, 残りの白液で反応中に黒液を交換する蒸解法でパルプを調製した。そして, その収率について液交換を行わないで調製したパルプと比較した。

Fig. 1 は, 反応開始時に全 AA の 70% を含む蒸解液を使用し, 様々な反応時間に, 全 AA の残りの 30% を含む白液で黒液を交換した蒸解でパルプを調製した結果を示している。なお PS と AQ は, すべての反応開始時から蒸解液とともに添加した。アラビア数字とアルファベットのデータは, 全 AA 添加率がそれぞれ 20%, 23% のときを示している。黒丸 (実線), そして, 白丸のデータは, それぞれ液交換を行わなかった場合と行った場合を示している。Fig. 1 から, 液交換のタイミングがパルプ収率に大きな影響を与えていることがわかる。全 AA 添加率 20% (アラビア数字) の場合, 温度が 135℃ 到達時に液交換をしたとき, 最も高い収率が得られた (白丸 1)。この場合, 135℃ で 2 時間反応させた後に液交換したときに (白丸 3) 比べて, 収率が約 2.0% 高かった。全 AA 添加率が 23% (アルファベット) の場合, すべての事象について, 全 AA 添加率が 20% のときと同様の結果が得られた。

Fig. 2 は, 反応開始時に用いる AA の添加比率を変

Fig.1 Effect of black liquor being exchanged with fresh white liquor on pulp yield

Fig.2 Effect of percentage of total AA charge added at the beginning of cook on pulp yield when the liquors were exchanged just after temperature reached 135°C

化させた結果を示している。ここでは、Fig.1で最も高い収率が得られた 135°C 到達時における液交換を行った。白い菱形のデータが、液交換をした場合を示している。アラビア数字とアルファベットのデータは、全 AA 添加率がそれぞれ 20%、23% のときを示している。反応開始時に全 AA の 70% を添加したときに、最も高い収率が得られた (白菱形 7)。反応開始時に

全 AA の 80% を添加すると (白菱形 8)、70% 添加の場合よりも銅価が約 1.5 ポイント高くなった。全 AA 添加率が 23% (アルファベットのデータの) の場合、すべての事象について、全 AA 添加率が 20% のときと同様の結果が得られた。

3.1.3 蒸解反応中にオレンジ液で黒液を交換する効果

つぎに、全 PS, AQ を反応開始時に添加した場合と、液交換時に添加した場合とを比較した。すなわち、全 AA 添加率 23% で、反応開始時に全 AA の 70% を添加し、液交換を 135°C 到達時に行う蒸解 (Fig.1 の白丸 A) では、パルプ収率が 55.2%、銅価が 16.4 であった。これと比較して、全 PS, AQ を液交換時に添加した場合 (AQ を含むオレンジ液で黒液を交換した場合) では、パルプ収率が 54.3%、銅価が 17.9 であった (Fig.1 中には示していない)。反応開始時に AQ を添加する方がパルプ収率が高くなることが分かった。また、PS 蒸解液を 135°C で予備過熱することにより、PS が自己分解するため、PS 蒸解液を蒸解反応中に注入することは合理的でないことがわかった。

Fig.1 の白丸 1 と白丸 A では、液交換を行わなかった場合 (黒丸, 実線) と比べて、パルプ収率が高く、銅価の低いパルプが得られた。白液で黒液を蒸解中に交換することにより、パルプ収率を高くできることが明らかになった。これは、蒸解液を分割して添加するため、アルカリ濃度を蒸解中に比較的強く一定に保てること、そして、一部の黒液を抜き取るため、蒸解後期のリグニン濃度を低くできること等によると考えられる。広葉樹材の ITC 蒸解は、パルプ粘度を維持しながら、銅価を低くできる技術であることが注目されてきた。パルプ収率については、さらに詳細な検討を必要とする重要な課題である。

3.2 キシロースとグルコースの量比による

パルプ収率の評価法

3.2.1 ブラジル産アカシア材パルプを用いた評価法の検討

クラフトパルプの主要構成成分は、セルロースとヘミセルロースである。セルロースは、グルコースが β -1,4 結合したポリマーで結晶構造をもち、重合度は大きい。これに対して、ヘミセルロースは結晶構造をもち、重合度は比較的小さい。広葉樹材パルプの主なヘミセルロースはキシランで、キシロースが β -1,4 結合した主鎖に、ヘキセンウロン酸が α -1,2 結合しているポリマーである。

セルロースとヘミセルロースのアルカリに対する挙

動は異なり、セルロースの方がアルカリに対して安定である。このため、蒸解の進行に伴いパルプ中のセルロースとヘミセルロースの組成は変化し、相対的にヘミセルロース量が多く減少する。このことから、パルプ収率とパルプ中のセルロースとヘミセルロースの量比に、何らかの相関関係が存在することが期待される。パルプ収率の増加に伴い、パルプ中のヘミセルロース含量が増大することが報告されている²³⁾。

パルプ収率の評価法について、いくつかの方法が提案されているが、パルプの構成成分の比率から収率を測定する方法が注目される^{24)~26)}。Vaaler ら²⁶⁾は、パルプ中のマンノース、または、グルコマンナンの含有量を測定し、針葉樹材パルプの収率を評価する方法を提案した。Luthe ら²⁷⁾により、この方法が針葉樹材パルプに対しては、蒸解方法によらずに収率を予測可能なこと、そして、広葉樹材パルプに対しては、マンナン含量が少ないために適用できないこと、が報告された。

日本のパルプ工場で使用する原料は、ほとんどが広葉樹材であるため、広葉樹材パルプの収率評価法を確立する必要がある。広葉樹材パルプ中のヘミセルロースはほぼキシランからなる。このことから本項では、パルプを酸加水分解して得られるキシロースとグルコースの量比 (X/G 比) に着目し、X/G 比の測定により、パルプ収率の評価が可能かどうかについて検討した。方法としては、実験室において、ブラジル産アカシア材から様々な収率とカップー価をもつパルプを調製し、これらパルプを酸加水分解することによってパルプの X/G 比を調べ、パルプ収率と X/G 比の関係を検討した。

Fig. 1, 2 には、パルプ収率とカップー価の関係が示されている。同じ蒸解法で調製されたパルプ同士では、これらの間に相関関係が存在することがわかる。しかし例えば、クラフト蒸解に AQ を添加することによって、同一カップー価で高い収率のパルプを調製できる。したがって、パルプ収率とカップー価の間には、蒸解法 (クラフトとクラフト AQ) に依存しない相関関係は存在しない。Fig. 3 は、ブラジル産アカシア材からさまざまな蒸解法で調製されたパルプの収率と X/G 比の相関を示している。図から明らかなように、これらの間には直線的な相関関係が存在した。相関を示す式は、(収率) = $65.5 \times (\text{X/G 比}) + 39.8$ で、相関係数 R の 2 乗は 0.969 であった。このように、ブラジル産アカシア材からパルプを調製するとき、パルプ収率はパルプの X/G 比と上記の式によって計算できる。このことは、連続蒸解から得られたパルプについても、パルプの X/G 比の分析により、その蒸解

Fig. 3 Correlation between pulp yield and X/G ratio for *Acacia mearnsii* pulp

法に関わらず、収率を評価可能であることを示唆している。

3.2.2 混合広葉樹材パルプへの適用

Fig. 3 は、ブラジル産アカシア材から調製されたパルプについて、その X/G 比から収率を求めるための検量線であるが、この検量線が他の樹種から調製されたパルプにも適用できるとは限らない。個々の樹種は、それぞれ固有の炭水化物組成をもっており、これが調製されるパルプの X/G 比に反映されると予想される。すなわち、ブラジル産アカシア材から調製されたパルプと他の樹種から調製されたパルプが同じ収率であっても、異なる X/G 比であることが予想される。これらを確認するため、ブラジル産アカシア材、チリ産ユーカリ材、そして、南アフリカ産ユーカリ材チップ自体の X/G 比とリグニン量を調べた (Table 1)。そして、チリ産ユーカリ材と南アフリカ産ユーカリ材からそれぞれ異なる収率をもつパルプを調製し、その X/G 比を分析することによって、これらの樹種から調製したパルプに関する収率と X/G 比の関係を、ブラジル産アカシア材からのものと比較した (Table 2)。

Table 1 に示す通り、3 種の樹種の木材自体の X/G 比とリグニン量は、それぞれ異なっていた。これらの樹種から調製したパルプの X/G 比は、対応する樹種の木材の X/G 比よりもかなり小さかった。これは、クラフト蒸解において、キシランがセルロースよりも容易に除かれることを示している。Table 2 から、3 種の材から調製されたパルプの収率と X/G 比を比べると、近い収率であっても異なる X/G 比をもつことがわかる。この結果は、Fig. 3 の検量線が、このブラジル産アカシア材以外の材には適用できないことを示

Table 1 Lignin content and X/G ratio obtained from three wood species

Wood species	Acid insoluble lignin	Acid soluble lignin*	Total lignin	X/G ratio
<i>Acacia mearnsii</i>	20.6%	3.6%	24.2%	0.400
<i>Eucalyptus globulus</i>	20.6%	6.3%	26.9%	0.353
<i>Eucalyptus grandis</i>	24.1%	5.1%	29.2%	0.301

*These values are too large when compared with those that are generally accepted. This could be due to the difference in the reaction conditions of acid hydrolyses.

Table 2 Kappa number, yield and X/G ratio of pulps produced from three wood species*

Raw material wood	AA	Kappa number	Yield	X/G ratio
<i>Acacia mearnsii</i>	22%	20.1	53.6%	0.205
	24%	17.3	51.5%	0.185
<i>Eucalyptus globulus</i>	20%	16.5	52.6%	0.218
	24%	13.7	49.4%	0.196
<i>Eucalyptus grandis</i>	24%	17.3	51.7%	0.201
	28%	14.1	49.8%	0.156

*Neither PS nor AQ was added when *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus grandis* were cooked.

Table 3 Lignin content and xylose ratio to glucose of wood chips used at a mill trial

	<i>Acacia mearnsii</i>			<i>Eucalyptus globulus</i> or <i>Eucalyptus grandis</i>			Mixed
	A 1	A 2	A 3	E 1	E 2	E 3	
Acid insoluble lignin, %	20.6	27.7	26.7	22.9	27.6	23.6	24.1
Xylose ratio to glucose, g/g	0.434	0.358	0.281	0.354	0.388	0.426	0.379

している。パルプの X/G 比から連続蒸解中のパルプ収率を測定するためには、蒸解に使用している材と同じものを用いてパルプを調製し、その収率と X/G 比の関係を示す検量線を作成する必要がある。

そこで、実験室において工場実験で使用される材を用い、検量線の作成を行った。工場実験時に使用された材は、ブラジル産アカシア (A 1)、タイ産アカシア (A 2)、インドネシア産アカシア (A 3)、チリ産ユーカリ (E 1 および E 3)、西オーストラリア産ユーカリ (E 2) の 6 種類であり、その混合比は 27 : 16 : 12 : 23 : 12 : 10 であった。Table 3 に、これら 6 種類の原料チップのリグニン量と X/G 比を示す。

Fig. 4 には、上記 6 種類の樹種を所定の比で混合したチップを 4 種の蒸解法の条件で蒸解し、得られたパ

ルプの収率と X/G 比の関係を示した。Fig. 3 と同様に X/G 比 0.18~0.22 の範囲では、パルプ収率と X/G 比の直線的な相関関係が存在した。相関を示す式は、(収率) = 141.4 × (X/G 比) + 25.19 で、相関係数 R の 2 乗は 0.867 であった。Fig. 3 の結果よりも相関係数が低い要因は、6 種のチップの混合比にバラツキがあったためと思われる。この式を用いて、工場で調製されたパルプの X/G 比を調べることで、その収率が評価できる。

3.3 クラフトおよび PS 蒸解液と AQ を用いる全缶等温蒸解

3.3.1 工場実験

工場実験は、2003 年 4 月 8 日から 4 月 11 日にかけて行われた。パルプのサンプリングは、4 月 8 日 15

Fig. 4 Correlation between xylose ratios to glucose and pulp yields given by laboratory cooks of mill mixed wood chips

Note : Pulp yield (%) = $141.4 \times \text{X/G ratio} + 25.19$ ($R^2 = 0.867$)

時～19時30分, 4月9日9時～13時30分, 4月10日9時～13時30分, および, 4月11日18時～22時30分に, 30分毎に10回行われた。予備実験としてPS-AQ添加クラフトITC蒸解を行い, 4月8日のサンプリングの後, 22時に白液酸化工程を停止してオレンジ液から白液への変更を行った。またAQ供給を停止した。4月10日のサンプリングの後, 16時に白液酸化工程を再稼働させ, AQ供給を開始した。以後, 白液酸化工程, AQ供給装置を停止する前(～4月8日22時)を予備実験, その後これらを再稼働させるまで(4月8日22時～4月10日16時)をクラフトITC蒸解, 再稼働後(4月10日16時～)をPS-AQ ITC蒸解とする。

使用された原料チップの種類と混合比は, 予備実験と前半のクラフトITC蒸解は一定でなかった。クラフトITC蒸解の後半から, 前項に示した6種類の混合比に一定した。したがって, 以降では主に4月10日, 11日の結果を基に考察を行った。

3.3.2 X/G比を用いた工場パルプの収率評価

Fig. 5に, 工場パルプのカッパー価とX/G比を示す。工場では, 調製されたパルプのカッパー価を測定しながら, これが一定となるように蒸解パラメーターを調節しているが, PS-AQ ITC蒸解で製造されたパルプのカッパー価は, クラフトITC蒸解のものよりも低くなった。また, PS-AQ ITC蒸解パルプのX/G比は, クラフトITC蒸解のものよりも大きかった。カッパー価が低いパルプは収率が低くなるので, 2つの蒸解法間のパルプ収率を比較するには, 同一カッパー価におけるX/G比を比べるべきである。Fig. 6に,

Fig. 5 X/G ratio and kappa number of pulps produced in the mill

Fig. 6 Xylose ratios to glucose of mill pulps by PS-AQ ITC and kraft ITC as well as PS-AQ and kraft laboratory pulps

パルプのX/G比とカッパー価の関係を示す。このFig. 6より, カッパー価19のパルプ同士を比べた場合, クラフトITC蒸解とPS-AQ ITC蒸解パルプのX/G比は, 前者が約0.225, 後者が約0.237と見積もることができ, 差は約0.012となる。前項で作成した検量線からこの差を収率に換算すると, PS-AQ ITC蒸解におけるパルプ収率は, クラフトITC蒸解よりも約1.7%高かったと予測される。実験室の結果と比べると相対的に小さいが, 工場実機レベルにおけるPS-AQ添加の効果も確認された。

Fig. 6とFig. 4の各点の比較からわかるとおり, 工場パルプのX/G比は, 実験室で調製したパルプのX/G比よりもかなり大きかった。カッパー価19のパルプを考えると, クラフトITC蒸解とPS-AQ ITC蒸解では, X/G比がそれぞれ約0.225と0.237であるが, これをFig. 4の検量線にあてはめて計算すると, 収率はそれぞれ57.1%, 58.8%になる。実験室で調

製したパルプ収率の範囲が50.1~55.5%であるため、この値は外挿された点となる。

高い収率の範囲における検量線の直線性を確認するため、実験室において再度6種類のチップを蒸解して高収率のパルプを調製し、そのX/G比を調べた。Fig. 7に得られた高い収率のパルプのデータを、Fig. 4のデータと共に示した。また、Table 4にこれらのパルプのカッパー価、収率、X/G比を示した。Fig. 7からわかるとおり、高い収率のパルプでは、Fig. 4で示した直線近似の検量線からかなり外れ、X/G比が高めになることがわかった。これらの点を考慮すると、工場パルプの収率は、クラフト ITC 蒸解と PS-AQ ITC

Fig. 7 Correlation between pulp yield and X/G ratio for pulps produced from the mixture of 6 wood species

Fig. 9 ISO brightness of mill pulps given by PA-AQ ITC and kraft ITC

蒸解で、それぞれ約 56.0%, 57.0% 程度と見積もられる。これらの蒸解法におけるパルプ収率の差は、高い収率のパルプの示す X/G 比を考慮すると、約 1.0% 程度であると予測される。

工場パルプのカッパー価は17~21ほどであり (Fig. 6), 実験室で調製したパルプ (Table 4) よりもかなりカッパー価が低い。工場では、非常に効率的にパルプを生産していることが示唆された。

Table 4 Kappa number, yield and X/G ratio of pulps with high yields

Pulp ID	Kappa number	Yield	X/G ratio
1	28.4	58.1%	0.250
2	30.9	57.9%	0.251
3	30.2	57.0%	0.243
4	24.2	56.9%	0.247

Fig. 8 Viscosity of mill pulps given by PS-AQ ITC and kraft ITC

3.3.3 工場パルプの粘度と白色度

Fig. 8, 9に, 工場パルプの粘度と白色度をそれぞれ示す。粘度は54 cP付近であり, 漂白用として十分な品質であることがわかった。クラフトITC蒸解とPS-AQ ITC蒸解の間では, 明らかな差は観測されなかった。PS-AQ ITC蒸解パルプの白色度は, クラフトITC蒸解のものよりも高かった。しかし, パルプのカッパー価が低ければ白色度が高い傾向があるため, この差が蒸解方法の違いによるものかについては, 同一カッパー価のパルプで比較する必要がある。

4. 結 論

添加する全ての活性アルカリ (AA) の70%を含むPS蒸解液, およびAQを反応開始時から用い, 蒸解温度が135℃に到達したときに, 残りの30%のAAを含むクラフト蒸解液 (白液) で黒液を交換すると, 最高のパルプ収率が得られた。クラフト蒸解にポリサルファイド (PS) およびアントラキノ (AQ) を添加すると, パルプ収率が約4.5-5%向上し, 白液と黒液の交換によりさらに向上した。

広葉樹材クラフトパルプの収率と, パルプの酸加水分解により得られるキシロースのグルコースに対する量比 (X/G比) の間には, 相関関係が存在する。しかし, この関係は原料樹種に依存するため, X/G比から収率を測定するためには, 予めそのパルプの原料樹種について, 収率とX/G比の関係を調べる必要がある。また, 比較的高い収率のパルプでは, 収率とX/G比の相関は直線的でなくなり, より大きいX/G比を持つことがわかった。

工場パルプのX/G比の分析により, パルプ収率に関して, PS-AQ蒸解液とクラフト蒸解液とを添加する全缶等温蒸解 (PS-AQ ITC) 法が, クラフト蒸解液のみを添加するクラフトITC法に対して優位であること示された。すなわち, 工場パルプのPS-AQ ITC法における収率は, 約57.0%と見積もることができた。これは, 非常に高い収率であり, 最も効率の良い条件であることが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) R. M. Berry, B. I. Fleming, R. H. Voss, C. E. Luthe and P. E. Wrist : Pulp Pap. Can. 90 (8) 48 (1989)
- 2) R. J. Crawford and M. N. Stryker : Tappi J. 71 (11) 151 (1988)
- 3) Y. Nomura, M. Nakamura : Japan Tappi J. 32 (12) 713 (1978)
- 4) H. H. Holton : Pulp Pap. Can. 78 (10) T 218 (1977)
- 5) P. J. Kleppe : Paperi ja Puu, 63 (4) 204 (1981)
- 6) A. Yamaguchi : Japan Tappi J. 38 (3) 276 (1984)
- 7) S. Norden and A. Teder : Tappi J. 62 (7) 49 (1979)
- 8) T. Yokoyama, H. Ohi and K. Nakamata : Japan Tappi J. 58 (6) 813 (2004)
- 9) H. Ohi, T. Yokoyama, K. Nakamata, R. Suzumi and T. Sato : Japan Tappi J. 58 (2004) Accepted
- 10) H. S. Isbell : J. Res. Nat'l. Bur. Stand. 32, 45 (1944)
- 11) W. M. Corbett and J. Kenner : J. Chem. Soc., 1431 (1955)
- 12) U. Albertsson and O. Samuelson : Svensk Papperstidn. 65, 1001 (1962)
- 13) E. Sjostrom : Tappi J. 60 (9) 151 (1977)
- 14) S. Hosoya : Japan Tappi J. 46 (11) 1344 (1992)
- 15) B. Alfredsson, O. Samuelsson and B. Sandstig : Svensk Papperstidn. 66 (18) 703 (1963)
- 16) L. Lowendahl and O. Samuelsson : Svensk Papperstidn. 80 (17) 549 (1977)
- 17) H. Ohi : Japan Tappi J. 48 (4) 9 (1994)
- 18) J. -E. Olsson and O. Samuelsson : Svensk Papperstidn. 69 (20) 703 (1966)
- 19) L. Gustafsson and A. Teder : Svensk Papperstidn. 72 (8) 249 (1969)
- 20) V. R. Parthasarathy, G. C. Smith, G. F. Rudie, A. E. Detty and J. J. Steffy : Tappi J. 78 (2) 113 (1995)
- 21) J. E. Jiang : Tappi J. 78 (2) 126 (1995)
- 22) H. Jameel, J. Gratzl, D. Y. Prasad and S. Chivukula : Tappi J. 78 (9) 151 (1995)
- 23) E. A. Pettersson, M. Ragnar and M. E. Lindstrom : Nord. Pulp Pap. Res. J. 17 (3) 222 (2002)
- 24) D. B. Easty and E. W. Malcolm : Tappi J. 65 (12) 78 (1982)
- 25) B. Marcoccia, B. Stromberg and J. R. Prough : 1998 TAPPI Pulping Conference, Proceedings TAPPI PRESS, Atlanta, GA, USA, 1998, p. 1485
- 26) D. A. Vaaler and S. T. Moe : 11 th ISWPC, Proceedings Vol. II, Nice, France, 2001, p. 279
- 27) C. Luthe, R. Berry, T. radiotis and L. Nadeau : J. Pulp Pap. Sci. 29 (11) 371 (2003)