人絹用亞硫酸パルプ蒸解法の研究

(第 1 報)

蒸 解 最 高 温 度 の 影 響

江 口 宏・伊 藤 方 策

1. 概 要
2. 緒 言
3. 實驗裝置及び操作
4. 實驗結果
5. 結果の検討
6. 参考文献

1. 概 要

本研究は、亞硫酸パルプ蒸解諸條件の中、蒸解最高温度のみを變化せしめた場合、それによつて生成される未晒パルプの收率・ジーバー價、並びにその脱リグニンパルプの α セルローズ含有率・粘度にどのやうな影響が表はれるか、又これらの化學的分析値間にどのやうな關係が存するかを知るため行はれた。

不銹鋼製オートクレヴにエゾ松・トド松の混つた工業用チップを充填し、亞硫酸蒸煮解液を送入し、電熱間接加熱によつて蒸解を行つた。蒸解條件はできるだけ實際操業に近いものとした。

實驗結果から次のことが明らかとなつた。どの蒸解最高温度に於ても、蒸解の進行と共にジーバー價・收率及び粘度が低下し、同時に α セルローズ含有率は増大するけれども、ある一定の粘度値に達すると α セルローズ含有率は最高値を示し、以後蒸解の進行と共に粘度は低下し、 α セルローズ含有率は反つて著しい減少を示す。又ジーバー價も略同一粘度範圍で減少を止め、最低値を通過した後見かけのジーバーが増大する。

蒸解最高温度の影響については、最高温度の高い程一定粘度パルプの α セルローズ含有率が増大し、未晒パルプ收率は減少する。例へば粘度 6.0 に於ては、最高温度を 10°C 上昇せしめ

る毎に α セルローズ含有率は約 0.2% 増大し、未晒パルプ收率は約 0.7% 減少した。

又同一ジーバー價パルプでは最高温度が高い程未晒パルプ收率は低く、 α セルローズ含有率は高かつた。同一收率のパルプについては、最高温度が高い程 α セルローズ含有率が高くジーバー價も高い。 α セルローズ收率は最高温度が高い程低い。

2. 緒 言

人絹パルプ蒸解に関する基礎的な研究は比較的少ないが、これはオートクレヴを用ひて亞硫酸蒸解を行ふ場合、その蒸解進度を指示する蒸解液の色相變化を観察することができず、ただ蒸解時間のみを尺度として蒸解を停止し、又パルプの品質は生成したパルプを分析した後に始めて判定できるといふ點に基づくものであらう。殊に人絹パルプの如く一定粘度範圍のパルプを得ることが不可欠な條件である場合には、オートクレヴによつて所期の品質のパルプを得ることは極めて困難であつた。

著者等はこの缺點を補ふため、5 個のオートクレヴを用ひ同時に同一條件で蒸解を行ひ、人絹パルプ範圍まで蒸解が進行したと思はれる時(經驗的判定)、極めて短時間を隔てて各釜の蒸解を順次停止し、かくして得られたパルプについて收量及び各分析値を測定する方法を採用して人絹パルプ蒸解法に及ぼす各因子の影響を観察することに成功した。

亞硫酸パルプ蒸解における諸條件は極めて多種多様で、これら各因子の蒸解生成物に及ぼす影響は互に重積してゐるため、希望する品質のパルプを得るには各因子をどの方向に變へたら良いのかといふ問題は、今尙完全には明らかに

されてゐない。殊に人絹パルプ領域においてこのことが著しい。本研究は、亜硫酸蒸解法の諸条件を個々に變化せしめ、主として人絹パルプ領域におけるそれぞれの影響を解明することを目的として行はれた。

現在までの實際操業の経験や Jayme⁽¹⁾ 氏等によつて行はれた研究を参考にすれば、人絹パルプ蒸解については最高温度が高い程品質の良いパルプを生ずると云はれてゐるが、これを實際操業に近い条件に於て實驗的に證明したものは餘り見當らない。従つて筆者等はまづ蒸解最高温度の影響から検討することにし、これを第1報にまとめた。

3. 實驗装置及び操作

蒸煮容器は約4リットル入りの不銹鋼製オートクレーヴで温度計挿入管・壓力計及びガス抜きバルブを備えてゐる。豫め含有水分を測定した風乾チップを一定絶乾重量に相當するだけ秤量し、それを實際操業に近い液比にするため充分つき固めながらオートクレーヴに充填する。更にその上に、送液の際チップが液面上に浮ばぬやう不銹鋼製チップ押へ板を置く。オートクレーヴの蓋を閉め、ボルト・ナットを締め合せ密閉した後バルブを開いて蒸煮液を送入する。液に置換された空氣は壓力計取つけ部のバルブから排出される。蒸煮液の組成或は所期の値になるやうに豫め分析⁽²⁾調製しておく。チップ中水分をも加算した全水量と絶乾チップ量の比即ち液比が所定の値になるやうに蒸煮液送入量を決める。液送入が終つたらバルブを密閉し一晚室温に放置する。蒸煮は電熱式間接加熱によつて行ひ、全側面から熱を加える。

蒸解温度曲線は、實際操業に近いものとするため、1時間で60°Cに達し、以後最高温度に達する迄毎時10°Cの割合で温度上昇せしめ、最高温度になつたらその温度を蒸解終點まで保持した。蒸解最高壓力は、特別な場合を除き、全てゲージ壓6 kg/cm²とした。温度上昇と共に釜壓が上昇し最高壓に達したならば、ガスを少量宛排出せしめ釜壓を一定に保つ。

蒸解が完了したら、加熱を止めガス抜きバルブを開いて釜内ガスを急速に排出して釜壓を低下せしめ、同時にオートクレーヴを冷却する。充分にガス放出を行ひ、温度も低下したならば、

オートクレーヴを開いて蒸解生成物を取り出し、目の細かい金網容器の中で充分水洗し、纖維を完全に離解せしめる。又洗滌前に廢液の一部を採取し、色相を観察する試料とする。離解纖維は布に包んで手しぼりにし、更にこれを全てちぎりほぐし、ガラス容器中に一晝夜放置して水分を均等ならしめた後、全重量・含水率を測定し、更に未晒パルプの絶乾重量を算出し、未晒パルプ收率を求める。チップ中に残つた節などに基づく僅の未蒸解物や液面上に露出したために生じた黒煮チップなどは Jayme⁽¹⁾ 氏の行つた如く始から釜詰しなかつたものとし收量計算から除外した。

まづ未晒パルプに對して規定方法に従つてジーバ價測定⁽³⁾を行つた。次いで、粘度及び α セルローズ測定を正確ならしめんとして⁽¹⁾⁽⁴⁾未晒パルプ中に残存するリグニンをできるだけ除去するため次のやうな處理を行つた。即ち、先に求めたジーバ價からこれに相當する鹽素吸收率を求め⁽⁵⁾、鹽素吸收率の2倍に等しい鹽素量を含む鹽素水を用ひて、パルプ濃度3%、温度20°Cといふ條件で未晒パルプ試料を1時間鹽素化し、次にパルプをよく水洗した後、2%亜硫酸水に浸し室温にしばらく放置し、再び充分水洗する。更に之を3%濃度のNa₂SO₃水溶液中に浸し湯浴中で45分間煮沸する。次にこれを金網容器の中で水洗し、處理藥品が全く除去されるまで水洗をつづけ、パルプシートにして乾燥する。

この風乾脱リグニンパルプを用ひて、 α セルローズ含有率及び粘度の測定を行つた。その試験方法は人造纖維用パルプ標準試験法⁽⁵⁾に従つた。

4. 實驗條件及び實驗結果

實驗に用ひた諸條件は第1表に示した通りである。使用したチップはトド松約70%、エゾ松約30%の混合した工業用チップで、細片・スライバー・腐蝕片などは注意して除去し、1~1 $\frac{1}{4}$ インチの範圍に揃へた。使用に先立ち室内で風乾し、できるだけ水分を均一ならしめようとしたが實驗の都合で13~22%の範圍を占めた。蒸煮液組成は實際操業の値を考慮し、總酸6.1~6.2%、化合物1.3%及び1.6%にした。化合物1.3%の場合のみをA列(A1~A18)

A14	137	6.21	4.88	1.33	19.7	"	150	2.30	12.30
A15	133	"	"	"	"	"	"	2.40	12.40
A16	134	"	"	"	"	"	"	2.50	12.50
A17	135	"	"	"	"	"	"	2.50	12.50
A18	136	"	"	"	"	"	"	2.50	12.50
B 1	125	6.02	4.35	1.67	13.4	3000	130	11.00	19.00
B 2	123	"	"	"	"	"	"	11.10	19.10
B 3	124	"	"	"	"	"	"	11.25	19.25
B 4	126	"	"	"	"	"	"	11.45	19.45
B 5	127	"	"	"	"	"	"	12.15	20.15
B 6	118	6.18	4.60	1.58	13.9	"	150	2.00	12.00
B 7	120	"	"	"	"	"	"	2.30	12.30
B 8	121	"	"	"	"	"	"	3.00	13.00
B 9	122	"	"	"	"	"	"	3.15	13.15
B10	128	6.12	4.47	1.65	16.3	"	"	2.45	12.45
B11	130	"	"	"	"	"	"	2.50	12.50
B12	131	"	"	"	"	"	"	2.50	12.50
B13	132	"	"	"	"	"	"	2.55	12.55
B14	129	"	"	"	"	"	"	3.00	13.00

(第 2 表) 實 験 測 定 値

番 號	蒸 解 最 高 溫 度 °C	未 晒 パ ル プ		脱 リ グ ニ ン パ ル プ		α セ ル ロ ー ズ 収 率 %	廢 液 色 相
		未 晒 パ ル プ 収 率 %	ジ ー バ ー 價	α セ ル ロ ー ズ 含 有 率 %	粘 度		
A 1	135	46.8	12.7	89.41	5.45	41.8	明
A 2	"	48.2	13.3	88.89	6.35	42.8	明
A 3	"	—	18.5	88.71	4.06	—	黒煮
A 4	"	44.5	14.7	88.30	7.54	39.3	暗
A 5	140	51.5	25.3	87.76	12.24	45.2	明
A 6	"	47.4	14.8	88.35	7.72	41.9	明
A 7	"	49.7	19.0	87.80	10.38	43.6	明
A 8	"	49.7	17.3	88.13	8.78	43.8	明
A 9	"	49.8	18.9	88.39	8.52	44.0	明
A10	145	46.3	14.6	89.39	5.97	41.4	明
A11	"	47.1	15.7	88.44	8.87	41.6	明
A12	"	44.6	16.4	88.36	3.37	39.4	黒煮
A13	"	—	15.6	89.33	4.58	—	黒煮
A14	150	44.4	10.3	88.73	4.72	39.4	暗
A15	"	43.1	14.3	88.55	3.64	38.2	黒煮
A16	"	48.2	19.3	88.31	9.72	43.0	明
A17	"	45.6	12.8	89.23	6.45	40.7	明
A18	"	45.6	16.5	88.77	7.54	40.5	明
B 1	130	49.4	—	88.26	8.70	43.6	明
B 2	"	49.0	15.6	87.91	9.18	43.1	明
B 3	"	51.5	30.5	87.28	11.79	45.0	明
B 4	"	52.9	(36.7)	87.30	14.42	46.2	明
B 5	"	50.7	24.9	87.80	11.85	44.7	明
B 6	150	49.8	32.8	88.15	9.76	43.9	明
B 7	"	52.9	(50.0)	87.63	10.34	46.3	明

B 8	"	51.1	(41.5)	87.50	12.68	44.7	明
B 9	"	45.0	15.8	88.69	4.74	39.9	暗
B10	"	42.4	12.2	88.87	3.08	37.7	黒煮
B11	"	41.9	14.4	88.44	5.16	—	暗
B12	"	(47.8)	26.9	88.09	10.12	42.1	明
B13	"	47.5	(34.4)	88.77	9.09	42.4	明
B14	"	49.0	33.3	88.38	9.43	43.3	明

5. 実験結果の検討及び結論

第2表に列記した各測定間の関係を明示する諸図表を検討して、それらがどのような傾向を示すか、又蒸解最高温度の相異が蒸解生成物の諸性質にどのような影響を與えるかを考察しよう。

① α セルローズ含有率と粘度

(A1) (B1) の兩圖は脱リグニンパルプの α セルローズ含有率とその粘度との関係を示すものである。粘度低下に伴ひ次第に α セルローズ含有率は増大するが、(A1)では各最高温度共粘度 5.0~6.0 の範圍に最高値が現はれ、粘度がこれ以下になると急激に α セルローズ率の減少を來たす。(B1) には粘度 8 以下のデータがなく α セルローズの最高値は觀察されなかつた。又これら兩圖から、同一粘度のパルプでは蒸解最高温度の高いものほど α セルローズ含有率の高いことが判つた。粘度 5.0 以下の範圍ではこの関係は餘り明確に現はれなかつた。もし、パルプの α セルローズ含有率のみを問題にするならば、蒸解最高温度が高い程良いパルプが得られ

る譯である。これと略同様な結果が Jayme⁽¹⁾氏の Russischen Fichte を用ひた研究によりすでに明らかにされた。その場合も、 α セルローズ含有率に最高値の存在すること、及び最高温度の高い程高 α パルプが得られることが指摘された。

(A1) に於て、各最高温度に對する曲線と、粘度 6.0 における垂直線の交點の示す α セルローズ含有率を求め、最高温度と上記の内挿及び外挿法による α セルローズ率とを點綴、圖表化したものが (A8) 圖である。この圖から、最高温度 10°C の上昇毎に α セルローズ含有率は約 0.2% 増大することが解る。

② ジーバー價と粘度

(A2) (B2) の兩圖は未晒パルプのジーバー價と脱リグニンパルプの粘度との関係を表したものである。ジーバー價は未晒パルプの鹽素吸收率の一尺度であり、パルプのリグニン含有率と一定の関係がある。⁽⁵⁾蒸解の進行に伴ひ、ジーバー價が低下して行くのは當然であり、この兩圖にも粘度低下に伴ひジーバー價の減少する傾向が見られる。(B2) 圖には特に粘度低下に伴ひジーバー價が直線的に低下する関係が見られる。しかし (A2) 即ち化合酸の稍少ない場合には粘度 5~6 附近にジーバー價の最低値が現はれ、粘度がそれ以下では反つて見かけのジーバー價が増大することが判る。これはその蒸解液組成によつて蒸解が過度となり、液は變質して黒濁し同時にパルプが汚染變質するためであ

る。以上に示されたA B兩列の差異は兩者唯一の相異点である蒸煮液中の CaO 量の差に基づくものと推定されるが本報ではこの問題にこれ以上觸れない。

同一粘度附近に α セルローズ含有率の最大値とジーパー價の最小値が存在する事実がすでに (A1) (A2) 兩圖から明らかにされるので、ジーパー價と α セルローズ含有率との関係を圖示する場合には、A 列の粘度 5 以下に屬するパルプは全て除外し (A6) 圖を得た。B 列にはかかる考慮は全く不要で、全データを用ひ (B6) 圖を得た。

蒸解最高温度の影響は (A2) には明らかでなく、(B2) では最高温度の高いもの程同一粘度におけるジーパー價が高いといふ結果が得られた。要するに高温度にればなる程リグニン除去が行はれる速度よりヘミセルローズの加水分解速度が大なることを示してゐる。このことはヘミセルローズの加水分解がリグニン除去反應より温度に著しく左右されるといふこと(7)を實證してゐる。

③ パルプ收率とジーパー價

(A3) (B3) の兩圖は未晒パルプ收率とジーパー價の關係を示してゐる。何れも同一收率のパルプでは蒸解最高温度が高い程ジーパー價は高くなつた。見方を變へて云へば同一ジーパー價では最高温度が高い程收量が減少することを示してゐる。このことは製紙用パルプとしては常識化してゐるが、人絹用パルプについても同じ關係が適用されることが明らかにされた。

(A3) によれば黒煮パルプの範圍すなはち見かけのジーパー價が最低値を通過して再び上昇してゐる範圍でもこの事實があることが判る。

第3項に明らかとなつた關係は第2項の關係と略同様な傾向を示したが、これは兩關係が同一の現象を異なる面から觀察したに過ぎないからである。(8)

④ パルプ收率と粘度

(A4) (B4) の兩圖は未晒パルプ收率と脱リグニンパルプ粘度との關係を表したものである。粘度と收率とはかなり廣い範圍にわたつて互に直線的關係を保つて變化する。一定粘度のパルプでは蒸解最高温度が高い程未晒パルプ收率が低く、又一定收率パルプでは温度の高い程粘度が高いといふ關係を得た。兩圖を比較検討した結果、粘度 5~10 の範圍で、最高温度を 10°C 高める毎にパルプ收率は大概 0.7% 位減少するといふことが判つた。

この事實は、McGovern & Chidester⁽⁹⁾ の western hemlock に關する研究によつても觀察されてゐる。それによれば 130°~150°C の最高温度範圍で 10°C の上昇毎にパルプ收率が 0.5% 減少するといふのであるが、本報の研究範圍がかなり低粘度パルプである點と樹種の異なる點により收率減少値を異にしてゐるものと考えられる。

⑤パルプ收率と α セルローズ含有率

(A5) (B5) の兩圖は未晒パルプ收率とその脱リグニンパルプの α セルローズ含有率との關係を圖示してゐる。パルプ收率の減少につれて α セルローズ含有率が増大するといふのが一般的傾向であるが、ある濃度の蒸解液についてはあるパルプ收率の所で最高値を示し、以後收率減少と共に α セルローズ率の低下を示す。この傾向は第1項と略同様と云へる。

(B5) 圖を見ると、同一未晒パルプ收率では蒸解最高温度の高い程脱リグニンパルプの α セルローズ含有率が高くなるといふ關係が判るが、收率 47% 以上のデータしか記載しなかつた。パルプ收率 43% 以上の廣範圍のデータを収めた(A5) 圖からは上記の明らかな關係は得られないが大體同様な傾向が在ると推定し得る。即ち收率パルプの α セルローズ含有率は蒸解最高温度の高い程増大するといふ結論が得られる。

⑥ジーバー價と α セルローズ含有率

(A6) (B6) 兩圖は未晒パルプのジーバー價とその脱リグニンパルプの α セルローズ含有率の關係を表したものである。(A6) 圖には、第

2項に述べた理由に従つて粘度5.0以下に相當するパルプのデータを除外した。兩圖から判るやうに、ジーバー價の減少に伴つて α セルローズ含有率が略直線的に緩慢に増大してゆく一般的傾向が存在する。しかしある濃度組成の液については一定のジーバー價範圍に達すると α セルローズ率は急増し、黒煮を生ずる迄増大するといふ顯著な傾向が見られた(A6圖参照)。⁽¹⁰⁾ 勿論これと同時にパルプ收率の著しい減少が伴ふことは勿論である(第2項参照)。

(A6) (B6) 兩圖を比較すると、ある濃度の液について特定のジーバー價範圍で、ジーバー價の微少な變化に拘らずセルローズ含有率の急増する事實は、高 α セルローズ含有率のみを目的とする場合最も適當した蒸煮液の組成が存在すべきことを示唆してゐると考へる。

(B6) 圖の兩線の右端が何れも上昇してゐるのは本實驗で採用した脱リグニン處理操作がこれらの範圍の未晒パルプに對して充分な除去作用を及ぼし得なかつた事實を示すものである。仔細に検討するならば同様な事實は(B1)(B5) 圖などにも見られ、大體粘度 11.0, ジーバー價 30~35, 收率 50% 以上の未晒パルプに對する α セルローズ測定値は不正確であると考へられ、嚴密には「 α セルローズ試験法によるパルプ残渣」と稱すべきであるが、煩雜を避けるため他の人絹パルプ同様に「 α セルローズ含有率」と呼ぶことにした。しかしこの研究が主として人絹用パルプ範圍のデータを扱つてゐるため、僅

少の例外は餘り問題にしないでよいと思ふ。しかし何れにせよ採用したリグニン除去操作によつてパルプ中のリグニンが完全に除去されることはあり得ないから、尙且残留する僅少のリグニンによる誤差の介入は避けられないことを附言する。

⑦ α セルローズ収率對粘度

(A7) (B7) は共に脱リグニンパルプの α セルローズ収率と粘度との關係を圖示したものである。 α セルローズ収率は未晒パルプ収率とその脱リグニンパルプの α セルローズ含有率との積である。換言すれば一定量のチップから得られる α セルローズの収量を示してゐる。 α セルローズ収量も粘度の減少に伴ひ略直線的に減少する。又同一粘度では蒸解最高温度が高い程 α セルローズ収率は低下することが判る。この關係は第4項に述べた關係と全く類似してゐるが、これは粘度及び蒸解最高温度の變化によつて未

晒パルプ収率は、 α セルローズ含有率が變むるより著しく大きな影響を受けるため、兩者の積である α セルローズ収率は、未晒パルプ収率と略同様な關係を示すのである。

要するに最高温度を高くして蒸解を行ふ場合、高純度パルプが得られる代り α セルローズ収量が低下せざるを得ないことが判る。

以上述べた事實を要約すれば、人絹パルプを目的とした亞硫酸蒸解においては、ある組成の蒸解液を用ひた場合、最高 α セルローズ含有率を示すやうなある粘度範圍の存在すること、及び蒸解最高温度を高くする程 α セルローズ含有率の高いパルプが得られることが判つた。従つて人絹パルプを目的とする場合には、蒸解最高温度はできるだけ高くし、又用ひられた濃度組成の蒸解液に相當する最高 α セルローズ含有率の現れるやうな粘度範圍に於て蒸解を停止するやうに操作すべきである。(未完)

参 考 文 献

- ① G. Jayme: P=F. 17, 18, 19, 20 (1941)
 - ② t-SO₂ 分析法=Winkler & Höhn 法
f-SO₂ 分析法=Streeb 法
 $c-SO_2 = (t-SO_2) - (f-SO_2)$
 - ③ 右田伸彦: パルプ及製紙工業試験法 (1943) p407
R. Sieber: Zellstoff u. Papier, 2, 27 (1922)
 - ④ P. Cundy & M. Bech: P.T.J., 124, No. 18
 - ⑤ E. Opfermann: Die Bleiche Des Zellstoffs. (1936) p393
Noll: Papier-Fabrikant: 31, 595 (1933), 32, 157 (1943)
 - ⑥ 右田伸彦: パルプ及製紙工業試験法 (1943) p435
人造纖維用パルプ標準試験法 昭22 (1947) 4月
 - ⑦ R. Miller & W. Swanson: Chemistry of the Sulphite Process, (1928) Chap. XI
 - ⑧ 岡田元: 人絹界, 3 258 (1935) etc.
 - ⑨ J. N. McGovern & G. H. Chidester: P.T.J., 66, 106 (1938)
 - ⑩ E. Hägglund: Cellulose Chemie, (1930) p30
- (筆者、國策パルプ會社旭川工場)

JOURNAL OF THE JAPANESE TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY

Vol. 3

September 1949

No. 5

English Abstracts

STUDIES ON THE SULPHITE DIGESTION FOR RAYON PULP (NO. 1), THE EFFECT OF THE MAXIMUM COOKING TEMPERATURE. (H. Eguchi and H. Ito)——

As proceeding the digestion of wood. Sieber-number and yield of the unbleached pulp decreases and viscosity of the delignined pulp falls off, but simultaneously α -cellulose content increases, for any maximum cooking temperature.

At some adequate viscosity range, α -cellulose content of the pulp reaches the maximum value and soon after decreases rapidly for the over-cooking.

The higher the maximum cooking temperature, the better α -cellulose content and the lower yield of the pulps at constant viscosity. At viscosity 6.0, for instance, the increase of α -cellulose content is about 0.2% and pulp yield decreases approximately 0.7% as the maximum temperature rises 10°C.

ON THE BLEACHING OF WOOD PULP, S. Okuno—— 1) Chlorine bleaching curtails the bleach cost by 4~5% as compared with bleaching-powder, with a gain of ¥ 3~6 millions per annum for a mill of 20 tons daily out-put.

2) Pulp is less oxidized by chlorine than by bleaching-powder and it is the chlorine bleaching that yields the most purified dissolving pulp. For paper making, this process is also enough to give good strength properties, especially better for bleaching of sulphate pulp, straw pulp, etc.

3) Bleach system with chlorination stage will be somewhat complicated to that with bleaching-powder, but it is not always so much increased in the cost of equipments, with the result that steam cost for heating may rather be saved.

4) This system has been available in all rayon pulp mills, but on paper mills might also be used hereafter.

ON THE CAPACITY OF PULP PUMP, S. Enokihara—— Making use of diagram on capacity of pulp pump, the writer has explained the relations between pulp consistency, pump efficiency, delivery capacity and power required.