硫酸バンド添加叩解による BSP の附着性 樹脂減少効果について*

網 野 好 幸・軒 原 栄 三**

Effect of Aluminium Sulfate Addition on Reduction of Sticky Pitch during Beating Bleached Sulfite Pulp.

By Yoshiyuki Amino and Eizo Nokihara

(The Research Laboratory of the Kokusaku Pulp Industry Co., Ltd.)
1-184, Kamiochiai, Shinjuku-Ku, Tokyo

In order to reduce pitch trouble of bleached sulfite pulp (softwood : hardwood = 50 : 50) in paper making, some investigations were carried out on the effects of acidification of pulp slurry and addition of aluminium sulfate suggested by Gustafsson et al (1), as well as $(\text{NaPO}_3)_6$ by Nagrodski et al (2) on reduction of sticky pitch produced during beating process. Contrary to the result of (1), acidification had no effect on the reduction of aluminium sulfate only exerted a bad influence at low pH in the case of the BSP (Fig. 1 & 2), although we also found the similar results to that of (1) in the case of unbleached soft wood sulfite pulp (Fig. 5). While aluminium sulfate had a noticeable effect if pH increased over ca. 5.5 by addition of NaOH (Fig. 3 & Tab. 1). It is supposed that the formation of flocky aluminium hydroxide and its combination with or occlusion of pitch particles may be necessary to the sticky pitch in BSP which chlorinated in bleaching process. The effect was more as addition of aluminium sulfate increased. Higher temperature should be avoided, since increased the amount of pitch. $(\text{NaPO}_3)_6$ was also effective, and its effect at 1.5 % addition for pulp was comparable to that of 0.5 % of aluminium sulfate. Addition of aluminium sulfate in beating process had no influence on rate of beating (Fig. 4) and sizing effect (Tab. 2).

サルファイト・パルプを製紙工程に用いる時、樹脂障害を起し易いことは古くよりしばしば経験せられている。従ってその原因並びに対策に関する研究も枚挙の遑が無い程多く発表されている。

Gustafsson 等⁽¹⁾は未晒サルファイトパルプについてパルプ・スラリーの pH を下げることで、或いは硫酸アルミニウムの添加等がピッチ附着量減少に効果のあることを報じている。この方法は pH を下げるためには硫酸等を少量用いればよく、又硫酸アルミニウム添加の場合は製紙工場でサイズに使用するものであるから、いずれも簡便且つ低コストで、実施が容易と考えられる。われわれも北洋材未晒サルファイト・パルプについては Gustafsson 等の結果と同様な結果を得たが、広葉樹が混合し、或いは漂白という工程を経た晒パルプでは自らその効果も異ってくると考えられるのでここに検討を行った。

試料パルプとしては北洋材未晒サルファイト製紙用パルプ、並びに冬期伐採の新材広葉樹を半量（他は北洋材）含む樹脂量の多い BSP を使用した。BSP の漂

白は塩素—アルカリ—ハイポの通常3段漂白のものである。両パルプとも工場において生産されたものである。

なおヘキサメタ磷酸ソーダも附着性樹脂減少に効果があると報じられている⁽²⁾ので、これについても若干の検討を行った。

実験とその結果

A. BSP について

I. ピッチテスターによる附着樹脂量に及ぼす各種処理の効果について。

ピッチ・テスターとしては日研式を用いた。試料パルプは1回200 gr（絶乾量で）を用い、水5 lを加え数時間浸漬後木棒にて潰しスラリー化して使用に供した。攪拌時間は1時間、温度は特に示した場合の外は30°Cとしその他の操作は常法によった。

〔実験1〕パルプスラリーを酸性にした時の附着樹脂量に及ぼす影響

Gustafsson 等⁽¹⁾によれば pH の低下が附着樹脂の減少に効果がある。これを確認するため次の実験を行った。先ずスラリーの pH を7とし、その温度を30、

* 原稿受付 34.7.28

** 国策パルプ工業KK・中央研究所

40 及び 50°C と変化させた時の網への附着樹脂量をプロットしたのが第 1 図中の “none ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 無添

Fig. 1. Influence of acidification and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ addition on amount of pitch stuck on wires of pitch tester. (BSP)

加) pH 7., の曲線である。ここで温度を変えたのは叩解の強弱により温度が変化する時の影響も見られるためである。この曲線に対し、塩酸添加により pH を 5 に調節した場合が同じく第 1 図に示されている。これらの曲線から判る如く、Gustafsson 等の結果に反して、pH の低下は附着樹脂量に殆んど効果を示さなかった。

〔実験 2〕 硫酸バンド添加の附着性樹脂量に及ぼす効果。

Fig. 2. Influence of amount of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ on amount of pitch stuck on wires of pitch tester (at pH 4). (BSP)

硫酸バンドを無水物としてスラリーの水 1 l に対し 50~400 mg の範囲に変えて附着樹脂量を見たのが第 2 図である。この際若干の塩酸を用いてスラリーの pH は 4 に一定した。いずれの添加量においても附着樹脂量は無添加の場合の量 (図中の点線で示したレベル) を上廻っており、逆効果であり、Gustafsson 等の結果に反した。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 400 mg/l を添加し、pH を 4 として温度を変えた第 1 図中に示す曲線でも同じく逆効果であることを示している。

〔実験 3〕 硫酸バンドに NaOH を加え pH を変えた場合の附着樹脂量に及ぼす影響。

Fig. 3. Influence of pH of pulp slurry in pitch testing in presence of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (150 mg/l on amount of pitch stuck on the wires. (BSP)

硫酸バンド水溶液に NaOH 水溶液を種々の量加えて pH を変え、これをパルプ・スラリーに加えて附着樹脂量を測定した結果を第 3 図に示す。この場合硫酸バンドの添加量は無水物として 150 mg/l であり、pH はスラリーの pH を示す。図から pH 4 の場合は前実験におけると同じで逆効果であることを示すが pH 5.5 以上では附着樹脂量減少に顕著な効果が見られ、また 5.5 以上では pH によって殆んど効果が左右せられない。

NaOH 添加硫酸バンドによる附着樹脂量減少の効果は、恐らく生成した水酸化アルミニウムのフロックが繊維から出た小樹脂粒と結合し、乃至は包被することによって樹脂の凝集することを妨げ、又その粘着性を減殺するためであろう。

〔実験 4〕 水酸化アルミニウム添加の場合の添加量及び温度の附着樹脂量に及ぼす影響。

前実験において認められた所から、水酸化アルミニウムのフロックをパルプ・スラリーに加えた場合の添

加量及びスラリー温度の附着樹脂量に及ぼす影響を見た結果を第1図中に示した。この場合の添加量は前述の実験と同様パルプ・スラリーの水1*l*に対する $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の mg 量で示してある。これをパルプに対する $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ の%に換算すれば $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の 100, 150 及び 250mg/*l* はそれぞれ 0.49, 0.73 及び 1.22 %に相当している。

これらの曲線から認められる如く、添加量が増す程附着樹脂量は減少している。温度についてはそれが上昇するに従い附着樹脂量は増加し、殊に 40°C 以上で著しい。このことは樹脂障害軽減のためには叩解処理時等における温度上昇に留意する要があることを示唆している。

〔実験5〕ヘキサメタ磷酸ソーダの効果。

($\text{NaPO}_3)_6$ をパルプに対し 0.5 % 添加し 40°C で測定した附着樹脂量は 20mg/200g pulp で実験4の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 100 mg/*l* 添加の場合と同程度の効果があり、又 2 % 添加した場合は 40°C で 9mg, 50°C で 10 mg で 40°C では $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 250mg/*l* と同じ効果、50°C では上廻った効果を示した。

しかし硫酸バンドはサイズ用として製紙工場では常備のものであり、又その価格も ($\text{NaPO}_3)_6$ より遙かに廉価である点から考えても、硫酸バンドを用いる方が得策であろう。

II. 叩解時の附着性樹脂量減少に対する水酸化アルミニウム添加の効果について。

〔実験6〕4までの実験ではピッチ・テスターを用いて附着樹脂量を見、水酸化アルミニウム添加がその減少に効果あることを認めた。

しかし製紙工程で実際に問題になるのはビーターにおける附着樹脂である。叩解における機械作用はピッチ・テスターのそれより大であるから、実際叩解処理における効果も確かめておく必要がある。

叩解には附着樹脂量の定量をより簡易・正確にするため、ランペン・ミルを使用した。試料パルプ 50g に水、所要量の硫酸バンド及び NaOH 液を加えて pH を 7 とした。パルプ濃度は 5.0 % であった。叩解は 3 時間行い、スラリー温度は叩解の前後でそれぞれ 18°C 及び 25°C であった。同じ叩解処理をバンドを用いず、pH 7 で行って対照とした。叩解後ミルの内壁及びボールに附着した樹脂をアルコール・ベンゾール混液 (1:2) で洗い出し、これを集めて濾紙にて濾過した後蒸発させてピッチを秤量した。結果は第1表の如くで、2 回宛の繰返し実験の値は良く一致し、又水酸化アルミニウム添加の効果が顕著に認められる。

III. 水酸化アルミニウム添加叩解の叩解速度に及

Table 1. Effect of aluminium sulfate on the reduction of pitch stuck on ball and inner wall during beating of bleached sulphite pulp by Lampen mill. (BSP)

Pulp consistency : 5.0 % Beating time : 3 hrs.

	Pitch, mg/200g pulp		
	No. 1	No. 2.	mean
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ unadded adjusted pH of slurry to 7	133	120	127
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.38%/pulp adjusted pH of slurry to 7 by addition of NaOH	41	43	42

ぼす影響。

〔実験7〕第4図に示す如く、実験室的にはこの処理をした叩解は無添加の場合と較べ叩解速度への影響は全く見られない。

Fig. 4. Influence of addition of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.375 %/pulp) on rate of beating. (by Tappi standard test beater, at 2.0 % consistency and pH 7), (BSP)

この実験では TAPPI Standard による標準ビーターを用い、パルプ濃度 2.0 %、常温で叩解した。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の添加量は対パルプ 0.375 % (含水物として 0.73 %) であった。実際の操業にて叩解速度が低下する場合は、第3図に示す如く附着樹脂量が pH 5.5~10の間では大差ないから、若干添加アルカリ量を増してアルカリ側に持来し、叩解速度の上昇を計ることが可能であろう。

IV. 水酸化アルミニウム添加叩解処理のサイズ効果に及ぼす影響について。

〔実験8〕サイジングは先ずサイズ剤を加えた後バンドを添加して定着を行うのが普通の順序である。本研究における如く、樹脂障害減少のために、バンド及び NaOH を添加し pH を 7 程度として叩解を行った時、その後のサイジングの方法とサイズ効果の点が問題として残っている。そこで第2表に示した如く種々のサイジング方法とそれによるサイズ度を検討した。

サイズ剤としては全てデルチルナ・サイズを用い、その量は対パルプ 1.4 % に一定とした。バンド添加量は対照実験では No. 1 及び 2 に示す如くそれぞれ 2.8

Table 2. Influence of addition of aluminium sulfate during beating (adjusted pH of slurry to 7 by addition of NaOH) on the degree of sizing processed after beating. (BSP)

(Bleached sulphite pulp, beaten to 36° SR by (Tappi standard testing beater at 0.2% consistency))

No.	Al ₂ (SO ₄) ₃ in beating	Sizing process	pH at forming handsheet	Degree of sizing by Stöckigt's method, sec.
1	none	D.S.→alum, 2.8 %	6.0	16
2		D.S.→alum, 3.6 %	5.1	23
3	0.375 % (ca. 0.8%) for pulp	pH 4.2(add. H ₂ SO ₄)→D.S.→alum, 2.0%	4.9	25
4		same as above except alum 2.8%	4.7	24
5		D.S.→H ₂ S ⁺ O ₄ *→alum, 2.0 %	5.8	23
6		" → " → 2.8%	5.3	20
7		D.S.→alum,→2.0%	6.1	18
8		D.S.→alum,→2.8%	5.7	21
9		D.S*→alum→2.0%→H ₂ SO ₄ *	5.7	19
10		" → " 2.8%→ "	5.2	23

Note (1) D.S.: Delthirna size, 1.4%/pulp.

(2) % of alum indicate % of Al₂(SO₄)₃. 18 H₂O for pulp.

(3) *: equivalent amount to NaOH added previously.

(4) Basis weight of hand sheet: 73g/m² for No. 1 & 2. 71g/m² for others.

%及び3.6%である。サイズ度測定には TAPPI Standard による標準法で抄紙した紙葉について JIS 法(ステキヒスト法)により測定した。

対照となる No. 1 及び 2 のサイズ度はそれぞれ 16 及び 23 秒であった。これに対し水酸化アルミニウム添加叩解したものについては No. 3~10 に示す如き各種サイズ方法を採用した。

即ち No. 3 では、先に NaOH がバンドと共に添加してあるので先ず硫酸を加えて pH を 4.2 とし、これにサイズを加え、次にバンドを 2.0 % 加えた。叩解時に既に 0.8 % のバンドを加えてあるから No. 1 の 2.8 % から 0.8 % 差引いただけを用いた試である。No. 4 は No. 2 のバンド量に対応するもので 3.6-2.8=2.8 % の添加となっている。サイズ度を比較するに对照に比し寧ろ向上している。No. 5 及び No. 6 はサイズ添加後に硫酸を加え(叩解時に用いた NaOH に等量分を)、次いでバンドを添加した場合で、サイズ度は对照に比し差を認めない。No. 7 及び 8 は叩解時のバンド及び NaOH の添加に懸念することなく、常法通りサイジングを行った場合である。但しバンドの量は叩解時に添加分を差引いて、余分に必要としないようにした。この場合もサイズ度に大差を認めない。No. 9 及び 10 は No. 7 及び 8 のサイジング方式の最後に更に硫酸を加えた場合で、サイズ度は对照と認めうる程の差がない。要するにこれ等のサイズ効果の実験は樹脂障害減少

のための水酸化アルミニウム添加叩解をし、叩解後のサイジングを常法の順序に従って行い、又先に用いたバンド量を差引いて加えてもサイズ効果には差が認められないことを示している。

サイズ添加前にバンドの全量又は一部を添加する方が良いと述べている成書⁽³⁾もあるので、それ程懸念の必要はないと考えても良いであろう。

B. USP について

〔実験 9〕 北洋材末晒サルファイト製紙用パルプについて、上述と同様にパルプ・スラリーに①塩酸添加による pH 低下、②硫酸バンド添加(ここで用いた添加量に応じ pH は 4.4~5.0 に亘った)、③ NaOH により pH を 7 に調節した硫酸バンド液添加、の 3 方法のピッチ附着量減少効果を見た。

結果は第 5 図の如くである。末晒パルプの場合は前述の晒パルプの結果と異なり、単に硫酸バンドの添加や鉍酸添加のみでも附着ピッチ量は減少し Gustafsson 等の結果と同様となった。USP の場合は硫酸バンド単独で効果があり、BSP では NaOH を添加する必要がある理由はここでは明らかにし得ないが、恐らく漂白工程特に塩素処理を受けたピッチの性状の変化によるものであろう。即ち塩素化はピッチの粘性を増大させるといわれているが、硫酸バンド単独のピッチの Al 塩形成等による粘着性防止のみでは塩素化を受けたピッチには効果なく、水酸化アルミニウムのフロック状沈澱の強力な包被作用を必要とするに到るものであると想像される。

Fig. 5. Influence of acidification and Al₂(SO₄)₃ addition on amount of pitch stuck on wires of pitch tester at 40°C. (USP).

総 括

A. BSP について

BSP (針葉: 広葉=50:50) の製紙工程における樹脂障害減少のために、附着樹脂量に対する硫酸バンド或いは pH 低下、並びに (NaPO₃)₆ 添加の効果を見た。

1. 鉍酸を加えてパルプスラリーの pH を 7 から 5

に低下させても効果は認められない。

2. 硫酸バンド添加叩解でも pH 4 程度の酸性では逆効果となる。

3. 硫酸バンド使用の場合、NaOH を加えて pH を 5.5 以上に持来し叩解する時は附着樹脂量減少には著効がある。pH 5.5~10 の範囲では効果の差は殆んど無い。これは pH 調節に添加する NaOH により生成する水酸化アルミニウムのフロックが樹脂粒と附着乃至は包被して凝集化を防ぎ、又は粘着性を減殺するためであろう。

4. 硫酸バンド使用量が多い程効果は大となるが、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ として対パルプ 1% 程度用い、pH 7 位で叩解するのが適当と思われる。

5. いずれの場合でもスラリーの温度が上昇する程附着樹脂量は多くなるので、叩解時の温度上昇には留意すべきである。

6. $(\text{NaPO}_3)_6$ 添加も効果があるが対パルプ 1.5% 程度使用する必要があろう。

7. 水酸化アルミニウム添加叩解は実験室用ビータ

ーでは叩解速度に影響を及ぼさない。又叩解後のサイジングにおいて叩解時に用いたバンド量を差引いた量のバンドでサイズを定着してもサイズ度に認め得る程の影響を示さない。

B. USP について

北洋材 USP については、NaOH 添加により pH 7 とした硫酸バンド液添加の外に、単に硫酸バンド添加或いは鉍酸添加による pH 低下も附着ピッチ量減少に効果がある。

引用文献

- (1) C. Gustafsson, V. Tammela and S. Kahila: Paperi ja Puu 1952, no. 4 a, 121; 1954, No. 6, 269.
- (2) J. A. Nagrodski and A. P. Lewaschow: Bum. Prom. 33 (1958), Nr. 4, 18.
(抄録 紙パ技協誌 13 No. 4, 63)
- (3) Pulp and Paper Manufacture, McGraw-Hill Book Co., Inc. (1951), Vol. 2, p. 314.

会 告

第5期日本学術会議会員推薦候補者、今般紙パルプ技術協会として下記の人達を推薦いたしますので、会員中の有権者各位に御通知申し上げます。

○第5部(工学)全国区候補者

荒 井 溪 吉 君

高分子学会常務理事
繊維学会理事
慶大講師
科学技術庁参与

○第5部(応用化学)全国区候補者

堀 尾 正 雄 君

京都大学工学部化学研究所
京都大学教授

以 上

紙パルプ技術協会