アルカリパルプ廃液とセミケミカルパルプ 廃液の循環処理に関する研究 (第5報)*

再生蒸解薬液(クラフトパルプ黒液の炭酸化併用亜硫酸化)によるセミケミカルパルプの蒸解条件について

木村 裕・藤井利郎・赤松 勲・村尾安一**

Studies on Cyclic Treatments of Alkali Pulp Spent Liquor and Semicheical Pulp Spent Liquor (5)

On the Cooking Conditions in Semicheical Pulping by Regenerated Cooking Liquor (Carbonation-Sulphitation of KP Black Liquor)

Yutaka Kimura, Toshiro Fujii, Isao Akamatsu and Yasuichi Murao

(Shikoku Branch of the Osaka Industrial Research Institute, Takamatsu, Kagawa, Japan)

In a previous paper, cooking conditions in semicheical pulping of beech by cooking liquor used the direct sulphitation method were reported.

This paper reports the effects of cooking temp., cooking time and liquore ratio on characteristics of pulp in case of carbonation-sulphitation method.

Semicheical pulping by regenerated cooking liquor (pH 6.25—7.3) at the liquor to wood ratio of 5 to 1 produced refinable pulp within cooking times of 4 hours at 155°C, 165°C, 3 hours at 175°C and 1 hour at 185°C but sep was burnt more than above-stated cooking times at maximum temp.

The range of cooking conditions is wide in comparison with direct sulphitation method and accordingly yield of pulp is more than 60%, Roe number of pulp is more than 15.

1. 緒 言

クラフトパルプ黒液の炭酸化併用亜硫酸化にさいし、第3報¹⁾で報告したように、CO₂ガス、SO₂ガスの通気条件を考慮して再生した蒸解薬液により、ブナ材を用いてセミケミカルパルプを製造するさいの蒸解条件について検討を行なったので、その結果について報告する。

2. 再生蒸解薬液の調製

第4報²⁾で報告したクラフトパルプ黒液 3.5l を 5l 容量のステンレス製ビーカーに入れ、約 70°C に加温し、十分攪拌しながら CO₂ガスを 0.5~0.6 l/min の流量で通気し、約 pH 9 に調整する。蒸発した水分の量だけ水を加えて、最初の黒液と同じ容量にする。炭酸化により析出せるリグニンはそのまま黒液中に保持

する。

つぎに約 90°C に加温し、十分攪拌しながら SO₂ガスを 0.2~0.3 l/min の流量で通気し、所定の pH に調整する。蒸発した水分の量だけ水を加えて、最初の黒液と同じ容量にする。

この場合も析出リグニンの大部分は沈殿するが、一部は液中に懸濁している。沈殿せるリグニンのみを除去して、炭酸化併用亜硫酸化法による再生蒸解薬液とする。除去されたリグニンの量は蒸解薬液の pH によっても異なるが、大体直接亜硫酸化法の場合と同じであり、蒸解薬液の収率もクラフトパルプ黒液に対し約

Table 1 Analysis of regenerated cooking liquor

No.	pH	Na ₂ SO ₃ g/l { Na ₂ SO ₃ NaHSO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃ g/l
1	5.70	110.0	15.62
2	6.25	77.6	14.35
3	6.65	70.53	14.0
4	7.30	62.08	15.50

* 原稿受付 37. 3. 6

** 大阪工業技術試験所四国出張所

Table 2

Temp. °C	Time at maximum temp. hours	P u l p															
		Cooking degree				Yield %				Roe number				Lignin %			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
155	1	refin- able	refin- able	refin- able	refin- able	85.0	81.8	80.8	80.8	23.3	22.5	22.8	24.3	21.5	21.5	21.6	22.1
	2	"	"	"	"	79.8	77.9	77.6	79.0	22.1	22.5	22.9	24.2	20.7	20.3	20.5	21.5
	3	"	"	"	"	74.4	74.7	74.6	75.1	22.3	21.4	21.6	22.5	19.2	19.2	19.5	20.7
	4	"	"	"	"	71.1	72.5	73.3	73.7	21.0	22.2	20.5	21.4	17.0	17.5	16.4	18.5
165	0	refin- able	refin- able	refin- able	refin- able	90.7	89.7	89.2	88.0	23.9	24.8	24.8	25.2	22.7	22.0	22.9	23.7
	1	"	"	"	"	76.3	75.5	75.3	76.3	23.0	21.9	22.3	23.0	19.2	18.7	19.1	19.7
	2	"	"	"	"	68.2	70.4	71.2	72.0	21.0	19.5	20.0	21.4	17.7	18.3	18.0	19.5
	3	"	"	"	"	63.7	67.4	67.4	68.7	17.6	17.7	18.5	19.3	15.2	16.3	15.3	16.4
175	4	dark brown	"	"	"	62.4	65.5	66.2	67.2	19.1	16.5	16.5	18.4	15.2	14.5	14.8	15.8
	0	refin- able	refin- able	refin- able	refin- able	85.3	82.0	82.1	81.7	20.1	25.5	24.3	25.1	22.7	23.1	22.7	23.7
	1	"	"	"	"	64.3	67.5	67.9	70.0	19.2	19.4	19.2	20.5	17.4	17.4	17.4	18.8
	2	burnt	"	"	"	61.9	64.1	65.3		15.5	18.0	18.8		14.6	16.3	16.4	
185	3	"	"	"	"	60.4	61.9	61.9		16.2	17.2	18.0		14.1	13.5	14.0	
	4	"	dark brown	dark brown	dark brown	59.6	60.8	60.9		18.1	18.6	18.3		13.2	14.0	13.7	
	0	refin- able	refin- able	refin- able	refin- able	78.3	76.3	76.4	76.3	22.7	22.0	22.4	22.9	21.3	21.2	20.6	21.5
	0.5	"	"	"	"	61.2	64.2	65.3	66.3	17.5	17.6	17.7	18.2	16.4	15.7	15.8	16.8
185	1	burnt	"	"	"	60.3	61.9	62.7		16.1	16.9	17.8		13.7	14.7	15.8	
	2	"	dark brown	dark brown	dark brown	57.6	59.2	59.4		18.9	18.6	18.9		13.9	14.0	14.0	15.0
185																	

80 % (容量) であった。所定の pH に調整した蒸解薬液 (1~4) の分析結果を第 1 表に示す。薬液の pH をあまり酸性側に移行すると黒煮になる危険があるので、直接亜硫酸化法の場合と同様、pH 5.7~7.3 の範囲に調整した。

3. 蒸解条件および蒸解実験

上述の再生蒸解薬液 (1~4) を用いてブナ材を蒸解した場合、蒸解温度、蒸解時間、液比の蒸解成績におよぼす影響について検討を行なった。

蒸解温度、蒸解時間については、第 4 報²⁾で報告したように、室温より最高温度まで 3 時間で上昇せしめ、最高温度にて 0 時間、0.5 時間、1 時間、2 時間、3 時間、4 時間保持する。最高温度は 155°C、165°C、175°C、185°C の 4 種類について行なった。蒸解実験も、すでに報告したように、絶乾にて 20gr に相当するブナチップを風乾にて精秤し、絶乾チップの重量に対し液比 5:1 の割合でステンレス製チューブを用いて蒸解を行なった。第 4 報²⁾でブナチップの分析結果を報告したので省略する。

液比については、絶乾チップの重量に対し 5:1、4:1、3:1 の 3 種類について行ない、上述のチューブによる蒸解実験の結果を参考にし、再生蒸解薬液 (3) を用い、絶乾チップ 3 kg に相当する風乾チップを 4 l 容量のステンレス製回転式オートクレーブに入れ蒸解を行なった。この場合蒸解条件としては室温より 175°C まで 3 時間で上昇せしめ、175°C にて 2 時間保持した。

4. 蒸解成績および結果の考察

炭酸化併用亜硫酸化法による再生蒸解薬液 (1~4) を用い、蒸解温度、蒸解時間、液比の蒸解成績におよぼす影響について検討を行なった結果はつぎのようである。蒸解成績はパルプの蒸解程度、パルプの収率、ローニ価、パルプ中のリグニン含有量、ペントザン含有量について検討を行なった。

4.1 蒸解温度、蒸解時間による影響

再生蒸解薬液 (1~4) を用い、上述の蒸解条件で、ブナチップを液比 5:1 で蒸解したさいの蒸解成績を第 2 表にまとめて表示する。表中の 1~4 は再生蒸解薬液の種類を示している。最高温度保持時間 0 時間というのは最高温度に達してただちに蒸解を中止した場合である。

1) 蒸解程度

第 2 表より明らかなように、最高温度 155°C ではい

正常なパルプを得た。165°C では、蒸解薬液 (1) の場合保持時間 4 時間で外観上黒煮とまではいかないが、パルプはいくぶん暗褐色になり、他の薬液 (2~4) については保持時間 4 時間以内では正常なパルプを得た。175°C では、蒸解薬液 (1) の場合保持時間 2 時間以上になると黒煮になり、その他の薬液 (2~4) については保持時間 4 時間ではじめてパルプはいくぶん暗褐色になった。185°C では、蒸解薬液 (1) の場合保持時間 1 時間以上になると黒煮になり、その他の薬液 (2~4) については保持時間 2 時間でパルプは外観上いくぶん暗褐色になった。

以上の結果より、蒸解薬液 (1) は薬液 (2~4) に比較して、短い保持時間で黒煮の現象を顕著に示し、薬液 (2~4) ではより長い保持時間でも外観上は黒煮という程の顕著な現象を示さなかった。したがって蒸解薬液 (1) と (2~4) とでは、かなり明白な相違が認められるわけである。黒煮あるいは黒煮に近いと思われるような現象は、直接亜硫酸化法による蒸解薬液の場合と同様、最高温度が高くなるにしたがい短い保持時間で示している。しかし第 4 報における直接亜硫酸化法による蒸解薬液に比較すると、より長い保持時間でも正常なパルプを得ており、この原因は薬液中の Na_2SO_3 、 NaHSO_3 の含有量の相違によるものと思われる。

2) パルプの収率

パルプの試料は、蒸解完了後ただちにチップを小型離解機により離解し、スクリーンにて篩分けすることなく、吸引漏斗により水洗を十分に行ない、乾燥したものである。パルプの収率は絶乾チップに対する収率である。

再生蒸解薬液 (1~4) を用いて蒸解した場合、最高温度および最高温度保持時間とパルプの収率との関係を第 1 図に示す。第 1 図より明らかなように、いずれの薬液も各蒸解温度における蒸解の初期段階では保持時間とともにパルプの収率は急激に減少し、蒸解の進行とともに次第に緩やかに減少している。蒸解薬液 (1~4) について比較すると、同一蒸解条件では、薬液 (1) は薬液 (4) に対しパルプの収率は減少している傾向である。

第 1 図の横軸は最高温度保持時間を示しており、第 4 報²⁾でも述べたように、最高温度に達した時すでに各蒸解温度によりパルプの収率は異なっており、この場合も厳密な意味におけるパルプ化反応速度を検討することはできないが、最高温度に達する時間のずれを考慮にいれると、第 1 図より明らかなように最高温度 155°C~185°C の範囲において温度を 10°C 上昇すると

Fig. 1 Effect of cooking time m at maximum temperature on yield of pulp

Fig. 2 Effect of cooking time at maximum temperature on Roe number of pulp

大体半分の保持時間で同一収率パルプを得ることが分る。

炭酸化併用亜硫酸化法による再生蒸解薬液(1~4)を用いて蒸解する場合、蒸解条件を適当に調整することにより、約60%以上の収率のパルプを製造し得ることを認めた。

3) ローエ価

再生蒸解薬液(1~4)を用いて蒸解した場合、最高温度および最高温度保持時間とパルプのローエ価との関係を第2図に示す。

第2図より明らかなように、蒸解薬液(1~4)のいずれも正常な蒸解においては、蒸解温度が高く、蒸解時間の進行とともにローエ価は低下している。薬液(1~4)について比較検討すると、最高温度155°Cでは、いずれの薬液も最高温度保持時間4時間以内では、ローエ価は保持時間とともに低下している。165°Cでは、薬液(1)の場合保持時間4時間でローエ価は上昇している。したがって蒸解程度の項で黒煮とまではいえないように思われると述べたが、ローエ価の観点よりみるとやはり黒煮に近い現象である。薬液(2~4)

についてはいずれもローエ価は順調に低下しており、正常な蒸解が行なわれていることが分る。175°Cでは、薬液(1)については保持時間1時間までは、ローエ価は低下しており、2時間では明白に黒煮になったのでローエ価の測定を中止した。薬液(2~4)については、ローエ価より判断すると保持時間3時間までは正常な蒸解が行なわれているものと思われる。保持時間4時間では、薬液(2~3)についてはローエ価はかなり上昇の傾向があり、したがって黒煮に近い現象を示しているものと思われる。185°Cでは、薬液(1)については保持時間30分まではローエ価は順調に低下しているが、1時間では明白に黒煮の現象を呈したのでローエ価の測定を中止した。薬液(2~4)については、保持時間1時間まではローエ価より判断して正常な蒸解が行なわれており、2時間ではかなりローエ価は上昇しているので黒煮に近い現象を示しているものと思われる。

筆者らは蒸解薬液のpH、蒸解温度、蒸解時間の条件により正常な蒸解が行なわれる範囲を第3図に表示してみた。正常な蒸解が行なわれているかいないかと

Fig. 3 Effect of cooking liquor's pH and cooking time at maximum temperature on cooking degree of pulp

いうことは、上述のように外観上およびローエ価より判定したものである。蒸解温度としては、最高温度165°C、175°Cの2種類のみを用いた。

第3図の横軸は最高温度保持時間を表わし、縦軸は薬液のpHを表わしている。空白の面積部分は正常な蒸解が行なわれている部分である。斜線の部は黒煮に近いと思われる部分、すなわち微黒煮の部分である。横線の部はいわゆる黒煮の部分である。もちろん、この表示法を用いるには薬液のpH、蒸解時間をさらに細分して検討しなければ正確な表示はできないが、筆

者らの蒸解実験の結果より推測し、概略の表示を行なったのである。空白の部分のうち、点線より右側はローエ価約20以下のパルプであり、点線より左側はローエ価約20以上のパルプである。

第4図は蒸解薬液(2)を用い、175°Cで蒸解を行なった場合、正常なパルプの収率とローエ価との関係を示したのである。パルプの収率の低下とともにローエ価も低下しており、収率約62%のパルプでローエ価約15であることが分る。

4) パルプ中のリグニン

Fig. 4 Relation between Roe number and yield of pulp

再生蒸解薬液(1~4)を用いて蒸解を行なった場合、最高温度および最高温度保持時間とパルプ中のリグニン含有率との関係を第5図に示す。

いずれの薬液も、蒸解温度が高いほどパルプ中のリグニン含有率は少なく、蒸解時間とともに減少している。パルプ中のリグニン含有率について薬液(4)と薬液(1)とを比較すると、一般に薬液(1)による方が少ないことが第2表、第5図より分る。これは蒸解反応においてもっとも重要な要素である脱リグニンの度合からみると、中性である薬液(4)よりも酸性側にある薬液(1)の方が優っていることを示している。

第6図は薬液(2)を用いて 175°C で蒸解を行なった場合、パルプの収率とリグニン含有率との関係を示したものである。パルプの収率の低下とともにリグニン含有率は減少しており、パルプの収率とローエ価との関係に似ている。

Fig. 5 Effect of cooking time at maximum temperature on lignin in pulp

Fig. 6 Relation between lignin content and yield of pulp

Fig. 7 Effect of cooking time at maximum temperature on pentosan in pulp

るに対し、収率約60%のパルプのペントザン含有率は約22%である。

4.2 液比の影響

これまでの蒸解実験では、再生蒸解薬液(1~4)について、すべて液比5:1で蒸解を行なったのであるが、液比を変化するとどのように蒸解成績に影響をおよぼすか検討を行なった。本実験ではチップに対する Na_2SO_3 、 NaHSO_3 の量を一定にして液比を変えろということとは薬液の性質上困難であるので、第1表

5) パルプ中のペントザン

再生蒸解薬液(1~4)を用いて蒸解を行なった場合、最高温度および最高温度保持時間とパルプ中のペントザン含有率との関係を第7図に示す。

パルプ中のペントザン含有率についても、各薬液とも蒸解温度が高いほど少なく、蒸解時間とともに減少している。最高温度155°C~175°Cの範囲において、薬液(1)では蒸解時間とともにかなり急激にペントザン含有率は減少しており、薬液(2~4)では蒸解時間にもなうペントザン含有率の減少は緩やかで、薬液(4)では平衡状態に近い減少を示している。

第8図は薬液(2)を用い、175°Cで蒸解を行なった場合、正常なパルプの収率とペントザン含有率との関係を示している。第8図より、パルプの収率の減少にもなうペントザン含有率の減少は緩やかであり、収率約82%のパルプのペントザン含有率は約24.4%であ

に示す組成の薬液の量を変えて行なった。したがってチップに対する液量が多くなると、それだけ Na_2SO_3 、 NaHSO_3 の量が多くなるわけである。

ここでは実験の都合上薬液(3)のみを用い、液比としては絶乾チップ重量に対し5:1, 4:1, 3:1の割合の薬液量を用いた。蒸解実験の方法は、先の蒸解条件の項で述べたように、絶乾チップ8kgに相当する風乾ブナチップを4l容量のステンレス製横型回転式オートクレーブ(10 r. p. m.)に入れ、これに薬

Fig. 8 Relation between pentosan content and yield of pulp

液(3)を上記の割合で加え、電気加熱式により加熱を行なった。蒸解条件は室温より175°Cまで3時間で上昇し、175°Cにて2時間保持する条件を用い、途中ガス抜きを行なった。蒸解実験の結果は第3表に示すようである。

Table 3

Liquor ratio	Pulp			
	Yield %	Roe number	Lignin%	Pentosan%
5 : 1	65.4	16.4	13.6	25.4
4 : 1	67.0	18.1	14.9	25.2
3 : 1	67.7	20.5	17.4	24.3

第3表の結果より、液比を変化すると蒸解成績に明白な相違が認められるのである。すなわちチップに対する薬液の量を増加すると、パルプの収率、ローエ価、リグニン含有率は低下し、ペントザン含有率は増加している。チップに対する薬液量の増加はそれだけチップに対する Na_2SO_3 、 NaHSO_3 の量が多くなるわけである。したがって液比5:1では液比3:1に比較すると脱リグニンの度合いが大きく、ペントザンはむしろ安定であることが分る。

5. 要 約

第1表に示すような炭酸化併用亜硫酸化法による再生蒸解薬液を用い、ブナチップを蒸解した場合の蒸解条件について検討を行なった結果の要約はつぎのようである。

(1) 再生蒸解薬液 (pH 5.7~7.3) を用い、液比5:

1でセミケミカルパルプを製造した結果、薬液のpH、蒸解温度により蒸解時間に限度があり、これ以上蒸解を進行すると黒煮になる。すなわち薬液のpH 6.25~7.30の範囲では、最高温度155°C、165°Cの場合保持時間4時間、175°Cの場合保持時間3時間、185°Cの場合保持時間1時間が限度である。pH 5.7の薬液では、保持時間はさらに短くなる。

(2) 炭酸化併用亜硫酸化法による再生蒸解薬液では、直接亜硫酸化法による再生蒸解薬液に比較すると、蒸解条件の範囲が広く、薬液のpHを適当に調整することにより、収率約60%以上、ローエ価約15以上のパルプを製造しうる。

(3) 炭酸化併用亜硫酸化法による再生蒸解薬液は、直接亜硫酸化法による再生蒸解薬液に比較すると、蒸解条件が広いということは薬液中の Na_2SO_3 、 NaHSO_3 の含有量が多いためであろうと思われる。しかし薬液のpHが酸性側に移行し過ぎると、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ などのために蒸解条件の範囲が狭くなる。

(4) 再生蒸解薬液中の Na_2SO_3 、 NaHSO_3 の含有量は薬液のpHにより一定しているため、チップに対する Na_2SO_3 、 NaHSO_3 の量を変化さすためには液比を変化せねばならない。液比が大きいくほど、一般に蒸解成績は良好である。

終わりに本研究に、終始御督励下さった当所中場出張所長に深謝するとともに、実験に協力された久保隆昌氏に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 木村, 藤井, 赤松, 村尾, 紙パ技協誌 16 48 1962
- 2) 木村, 藤井, 赤松, 村尾, 紙パ技協誌投稿中