ポリサルファイドを用いた高収率 ケミカルパルプの製造法 (第2報)*

——ポリサルファイドとアルカリ性薬液による二段蒸解法——

多 賀 五 朗・宮 尾 再 青・西 忠 志**

The High Yield Chemical Pulping Process by the Use of Polysulfides Part 2.

Two-Stage Cooking Process by the Use of Polysulfides and Alkaline Cooking Liquor.

Goro Taga, Saisei Miyao and Tadashi Nishi

(Research Development Div., Toyo Pulp Co., Ltd., Kure, Hiroshima, Japan)

To obtain as high an yield as possible in the manufacture of chemical pulp by the use of polysulfides (Na_2S_x) the presence of caustic soda (hydroxyl-ions) seems to be undesirable because the carbohydrates in woods will be hydrolyzed partly during they are stabilized by the action of Na_2S_x .

In order to improve the effectiveness of Na_2S_x , therefore, the digestion should be carried out into two stages. In the first stage, Japanese red pine (*Pinus densiflora*) wood chips are treated with Na_2S_x solution, and in the second stage, the pretreated chips are cooked by the use of alkaline aqueous solutions such as caustic soda or kraft white liquor. We call this process P.S.A.

The following results were obtained from the cooking experiments.

- (1) Upon the type of Na_2S_x used in the first stage cook, Na_2S_4 was more profitable than others in the increase of pulp yield.
- (2) The optimum pretreatment conditions were found to be 5.0% Na_2S_4 (as Na_2O) based on wood chip, 130°C cooking temperature and 60 min. treatment time.
- (3) The second stage cook with alkaline liquor was carried out under the cooking condition of conventional kraft process. And no difference could be observed essentially between the two different alkaline cooking liquors (caustic soda and kraft white liquor) employed.

Compared with the kraft process an increase in yield of pulp 5~6% on wood resulted from this process. (P.S.A.) This is also approximately twice as much as if the addition of polysulfides was made directly to the cooking liquor.

1. 緒 言

前報¹⁾において従来のポリサルファイド含有アルカリ薬液による木材チップ蒸解法では、大幅なパルプ収率の増加は認められなかったが、この原因の一つは薬液中に存在する遊離のOHイオン、換言すると苛性ソーダの存在が有害な働きをすると推測した。即ちポリサルファイドが木材成分に作用して収率増加に貢献する前に苛性ソーダによる木材成分のアルカリ加水分解が起き、また一方では、ポリサルファイドサルファーと苛性ソーダの反応により一部有効成分が消費される

ことである。

筆者らは、ここで遊離の苛性ソーダを含まないポリサルファイド液で木材チップを前処理することにより炭水化物系には末端基を熱アルカリに安定な基に変える反応を、またリグニン系には、リグニン硫黄間の反応を期待した。この前蒸煮後の処理チップをアルカリ蒸解することによりヘミセルロースの溶出を防止し、かつリグニンの選択的な溶出を起こし得ると予想して、現在1段目をポリサルファイドで蒸煮し、2段目をアルカリ薬液で蒸煮するP.S.A.法²⁾ (Poly Sulfide~Alkali Two Stage Cooking Process) を発展させている。

本報では、このP.S.A.法の蒸解条件を検討し、かつ得られた結果について述べる。

* 原稿受付 38. 8. 29

** 東洋パルプ・研究開発部

2. 実験方法

蒸解方法は工場赤松チップを供試として前報¹⁾に準じて行なった。1段目蒸煮用のポリサルファイド溶液は硫化ソーダの水溶液に粉末硫黄を約85°Cで加熱溶解して調製した。1段目蒸煮完了後は約30分で常圧まで圧力を下げ、蓋をあけて、1段目の溶液を傾斜してチップから除去した。この際チップに吸収されている1段目廃液はそのままとし(原チップ重量(O.D.)の1.6~1.7倍量が含有される。)アルカリ性薬液(苛性ソーダまたはクラフト白液)を注入し、再度蒸煮を行なった。蒸煮完了後は十分原質を洗滌し(TAPPI T 205mの離解機を用いて1.2%濃度で5分間1,500回)の一定条件で離解後、12カットのフラットスクリーンにて篩別して、パルプ収率及びスクリーニングスを測定し、またパルプのローエ価をもって蒸解度の指標とした。

3. 1段目蒸煮条件の検討

1段目の蒸解因子として、蒸解温度、処理時間、薬品添加量及びポリサルファイドの種類等が考えられる。2段目薬品に苛性ソーダを用いた時のこれら諸因子のパルプ収率及びローエ価に及ぼす影響を検討した。

3.1 蒸解温度及びポリサルファイドの種類の影響

Table 1 Cooking condition and results of two-stage cooking process(P.S.A.) by use of polysulfide and alkaline cooking liquor.

Cooking No.	1st stage cooking condition and results					2nd stage cooking condition and results				
	Type of poly sulfide	Chemicals added (as Na ₂ O on wood) %	Polysulfide sulfur added (as S on wood)	Maximum temperature °C	Yield % after 1st cooks (on wood)	Active alkali added % (as Na ₂ O on wood)	Total yield % (on wood)	Scieened yield % (on wood)	Screenings %	Roe No.
22-1	Na ₂ S	5.0	0	170	—	17.0	48.6	47.8	0.8	10.3
22-2	Na ₂ S ₂	"	2.58	"	—	"	87.1	46.8	0.3	9.4
22-3	Na ₂ S ₃	"	5.16	"	—	"	45.0	45.0	0	9.2
22-4	Na ₂ S ₄	"	7.74	"	—	"	48.0	48.0	0	8.0
21-1	Na ₂ S	5.0	0	150	87.4	18.0	47.8	45.9	2.0	10.9
21-2	Na ₂ S ₂	"	2.58	"	88.8	"	49.1	48.8	0.3	10.9
21-3	Na ₂ S ₃	"	5.16	"	92.0	"	49.0	48.9	0.1	9.3
21-4	Na ₂ S ₄	"	7.74	"	93.8	"	50.3	50.3	0	8.0
26-1	Na ₂ S	5.0	0	130	90.2	20.0	48.2	47.0	1.2	12.3
26-2	Na ₂ S ₂	"	2.58	"	92.8	"	49.4	49.2	0.2	10.8
26-3	Na ₂ S ₃	"	5.16	"	96.2	"	50.0	50.0	0	8.5
26-4	Na ₂ S ₄	"	7.74	"	98.5	"	51.6	51.6	0	7.1
28-1	Na ₂ S	5.0	0	110	91.4	22.0	47.0	45.8	1.2	12.1
28-2	Na ₂ S ₂	"	2.58	"	96.2	"	46.5	46.4	0.1	10.2
28-3	Na ₂ S ₃	"	5.16	"	98.6	"	48.4	48.4	0	8.6
28-4	Na ₂ S ₄	"	7.74	"	98.6	"	49.6	49.6	0	6.2

Fig. 1 Relation of screened pulp yield versus Roe No. by the variation of cooking temperature and types of polysulfide in the first stage cooking

1段目蒸煮条件のうち一定にしたのは次の通り。

液比: 1:5, 予熱時間 1.0 h, 保持時間 1.0 h

また2段目のアルカリ蒸解条件は次の如く定めた。

液比: 1:5, 予熱時間 1.5 h, 保持時間 1.0 h

薬品添加率 17.0~22.0%(as Na₂O 対原チップ)

1 段目の変えた条件

蒸煮温度: 110°C, 130°C, 150°C および 170°C

ポリサルファイドの種類: Na_2S , Na_2S_2 , Na_2S_3
および Na_2S_4

かくて得られた蒸煮結果を表1で示す。

この結果をパルプ収率の観点より検討すると、まず Na_2S_x 系において、 x の大きいほど収率はよかった。また更にローエ価とパルプ収率の関係図を図1で示すが、 x が大きいと蒸解性もよくなることが判明する。蒸解温度は 130°C が最適で、次いで 150°C, 110°C の順となり、170°C では収率増加の効果は薄く、かつ Na_2S_x において、 x の数値によっても特異な挙動を示した。

Fig. 2 Screened pulp yield versus polysulfide sulfur added in the first stage

また観点を変えて Na_2S_x 添加量をポリサルファイドサルファーで表して、ローエ価 7.0 の時のパルプ収率を示したものが図2である。この図よりローエ価 7.0 に換算して比較すると、 Na_2S_4 系が最もすぐれ、また 130°C の最適処理条件では、パルプ収率は 51.6% の高値になることが判明した。これらの関係を考察してゆくと、1 段目蒸煮後の収率が 2 段目蒸煮後のパルプ収率の一つの指標を与えるように思える。即ち表1より、1 段目の蒸煮温度が高くなる程また多硫化物の量が小さくなる程、1 段目後の処理チップの収率は低下する。換言すると、ポリ・サルファイドの加水分解が進む傾向にある条件で(詳細は第1報を参照のこと) 1 段目処理を実施すると収率増加に貢献しなくなる傾向となる。これらの推測は第1報¹⁾での遊離な苛性ソーダの存在下でポリサルファイド蒸煮法が必ずしも本来のポリサルファイドの利点を活用していないとした結論と一致する。勿論ポリサルファイドが木材成分と旨く反対する

には必要とする温度限界も存在する筈で、130°C 付近がこの限界に相当するものだろう。

3.2 ポリサルファイド添加量の影響

今迄の結果より P.S.A. 法 1 段目の蒸煮条件を次の如く定めて、 Na_2S_4 の添加量のみを変動させて蒸煮した。

1 段目条件

蒸煮温度 130°C, 予熱時間 1.0h

保持時間 1.0h, 液比 1:5

ポリサルファイド添加率(as Na_2O) 1.5 2.5 及び 5.0% ポリサルファイドの種類 Na_2S_4

Fig. 3 Yield versus Roe No.

2 段目の蒸煮条件は 3.1 と同一とし、また比較のために硫化度 26.5% のクラフト白液で正規なクラフト蒸煮をも試みた。これらのデーターを表2にまとめる。この結果をローエ価と収率の関係で示したのが、図3である。図から見られるように P.S.A. 法ではローエ価が 11.0 付近まで直線的にパルプ収率が上がり、一方 KP 法ではローエ価 9.0~9.5 にパルプ収率の最高点が現われて、その値は材に対して約 47.5% であった。このことは図3より求めた同一蒸解度水準での KP 法と P.S.A. 法パルプの収率差よりも判明する。即ち表3を見るとローエ価 10.0~11.0 でパルプ収率の差は急激に開いてくる。また一方、1 段目のポリサルファイド添加量を増すと収率は上昇するが、パルプ品質の点からもポリサルファイド添加量を決定すべきで、これらについては今後検討してゆく。

なお本 P.S.A. 法では KP 法に比し、2 段目の活性アルカリが少なくて済み、同一蒸解度にもたらずには材当たり 2~3% のアルカリの節約となる。元来、木材のアルカリ蒸解においては、全体のアルカリ消費のうち約 70% が炭水化物の分解溶出に、20% 強がリグニン

Table 2 Infuence of the amounts of polysulfide added in the first stage cooking

Cooking No.	1st stage		2nd stage	Results			
	Chemicals added (as Na ₂ O) ^{a)}	Polysulfide sulfur added % (as S) ^{a)}	Active alkali added % (as Na ₂ O) ^{a)}	Total yield %	Screened yield % ^{b)}	Screenings % ^{c)}	Roe No.
P.S.A cooks							
73~a	1.5	2.32	19.0	48.7	48.6	0.1	8.1
73~b	"	"	18.0	49.4	49.3	0.1	9.7
73~c	"	"	17.0	51.4	50.2	1.2	11.8
73~d	"	"	16.0	52.8	48.1	4.7	14.1
74~a	2.5	3.86	19.0	49.9	49.9	0	7.6
74~b	"	"	18.0	51.1	50.8	0.3	8.8
74~c	"	"	17.0	53.0	52.6	0.4	10.9
74~d	"	"	16.0	52.8	52.1	0.7	11.2
75~a	5.0	7.74	19.0	51.0	50.9	0.2	7.1
75~b	"	"	18.0	53.7	53.1	0.6	8.9
75~c	"	"	17.0	54.0	53.9	0.1	9.8
75~d	"	"	16.0	55.1	54.2	1.0	10.5
Kraft cooks							
76~a	—	—	21.0	46.3	45.9	0.4	7.2
76~b	—	—	19.5	48.2	47.5	0.7	8.7
76~c	—	—	18.0	49.3	47.3	2.0	10.7

a) Basis Moisture-free Wood. b) Pass 12 cut flat screen.

c) Basis Moisture-free Wood. d) 26.5% Sulfidity.

Table 3 Pulp yield of P.S.A. and KP at the same Roe No.

Polysulfide added % (as Na ₂ O)	P. S. A.			KP
	1.5%(2.32) ^{a)}	2.5%(3.86) ^{a)}	5.0%(7.74) ^{a)}	
RoeNo.				
7.0	47.6(+2.0) ^{b)%}	49.1(+3.5) ^{b)%}	50.7(+5.1) ^{b)%}	45.6%
8.0	48.5(1.6)	50.3(3.4)	52.0(5.1)	46.9
9.0	49.0(1.4)	51.2(3.6)	53.3(5.7)	47.6
10.0	49.5(1.9)	52.0(4.4)	54.0(6.4)	47.6
11.0	49.9(2.9)	52.5(4.9)	54.2(7.2)	47.0

a) Polysulfide sulfur added % on wood. b) Difference of pulp yield between P.S.A. and KP.

の溶出に、残りの10%弱は木材成分中の酸基の中和等に働いているといわれている。²⁾ パルプの収率増加を目論むことは表現をかえると、炭水化物成分の溶出を防ぐことであり、このことが間接的には、アルカリ添加量が少なくとも蒸解を進ませる原因となろう。

4. 2 段目蒸煮条件の検討

ポリサルファイド処理後のチップは暗褐色を呈し、かつ木材成分の溶出は殆んど起きていない状態である。予備的に炭酸ソーダあるいは亜硫酸ソーダ溶液で、1

段目後の処理チップを蒸煮したが、勿論ケミカルパルプの製造は不可能で常法通りアルカリ性薬液による2段目の蒸煮を実施した。使用した薬液は苛性ソーダ単独とクラフト白液でパルプ収率及びローエ価に及ぼす両者の影響を検討した。

1 段目蒸煮条件

ポリサルファイドの種類 Na₂S₄

添加率 5.0% (as Na₂O)

蒸煮温度 110°C および 130°C 予熱時間 1.0 h

保持時間 1.0 h 液比 1:5

Table 4 Influence of the types of alkaline cooking liquor in the second stage cooking

Cooking No.	1st stage		2nd stage		Results			
	Chemicals added as Na ₂ O %	Max. Temp °C	Type of alkali	Active alkali added % as Na ₂ O	Total yield %	Screened yield %	Screenings %	Roe No.
26~4	5.0	130	Caustic soda	20	51.6	0	51.6	7.1
27~4	5.0	130	Kraft W.	20	50.8	0	50.8	6.7
28~4	5.0	110	Caustic soda	22	49.6	0	49.6	6.2
29~4	5.0	110	Kraft W.	22	49.8	0	49.8	5.4
41~4	5.0	130	Caustic soda	16	53.5	0.7	52.8	10.1
45~4	5.0	130	Kraft W.	16	55.6	4.2	51.4	10.9

2 段目蒸煮条件

活性アルカリ添加率 16.0, 20.0 および 22.0%
(as Na₂O 対原チップ)

蒸煮温度 170°C 予熱時間 1.5 h

保持時間 1.0 h 液比 1:5

クラフト白液硫化度 20.0%

蒸煮結果を表 4 で示すが、2 段目の蒸煮薬液としてはアルカリの高添加量の場合、即ち蒸解度を進める軟煮の際はクラフト白液を採用すると得策のようで、一方逆に活性アルカリ添加量を減じた硬煮の際は、Cooking No. 41~4 と 45~5 で見られる如く、苛性ソーダで蒸煮した方がよい結果が得られた。

2 段目薬液を苛性ソーダとするかあるいはクラフト白液とするかは、1 段目のポリサルファイド添加量と 1 段目後のチップの液切り状態に関係する訳で、ポリサルファイドの添加量が低く、かつ液切りが十分に行なわれた時には、クラフト白液でしかも硫化度の高い薬液が好ましいが、逆の場合は、苛性ソーダ系薬液が望まれるようになることは、2 段目薬液中の硫黄化合物の含量の点より容易に予想される。

5. 考察とまとめ

本報ではポリサルファイド薬液で予め N 材チップを前処理すると大幅な収率増加が認められ、第 1 報で示した如く、ポリサルファイドを含有するクラフト薬液の 1 段蒸解法ではチップ当たり 8.5% のポリサルファイドサルファー添加でも 2.4% (対チップ) の収率増加にとどまったが、2 段蒸解法では 7.74% (対チップ) のポリサルファイドサルファー添加で、5.1% の収率増加が認められ約 2 倍以上の効果が認められた。

この考え方はボロハイドライドを用いて収率増加を図ろうとする Hartler³⁾ らもごく最近採用しており、1 段目に 100°C 以下の条件下でボロハイドライドでチップを前処理し、引続きクラフト蒸煮を行なう 2 段蒸解法を推奨して居り、その根拠はボロハイドライドの高温下での分解を防ぎ得ることから出発している。

筆者らの P.S.A. 法においても勿論ポリサルファイドと苛性ソーダが高温下で共存するとチオ硫酸塩の生成が予測されるので、この生成を防ぐ意味と、同時に高温下における木材中の炭水化物系成分の溶出を防ぐ点に本法の意義があろう。このためには Na₂S_x 系においての多い多硫化物ほど、加水分解度の低いことから好ましい訳で実験結果ともよく一致する。

本実験の結果 P.S.A. 法の蒸解条件としては、

- (1) 1 段目用のポリサルファイド種類は、Na₂S₄ が望まれる。
- (2) 1 段目蒸煮温度は 130°C が最適で、処理時間 1 時間で所期の目的を達し得る。
- (3) ポリサルファイド添加率は、Na₂O 換算で材当たり 5.0% 迄はほぼ直線的に収率は増加する。
- (4) 2 段目用蒸煮薬液はクラフト白液と苛性ソーダ液では決定的な差異は認め難いが蒸解を進める場合にはクラフト白液が得策のようである。

以上の条件を採用すると、従来 KP の法に比し同一の蒸解度水準で、5~6% (対材) の収率増加が期待できた。

なお、P.S.A. 法蒸解では Defibration Point が向上し硬煮原質でも十分繊維に離解し得た。Defibration Point⁴⁾⁵⁾ に就いては色々な考え方が成立するが、ここでは簡単に、2 段蒸解法のため薬液浸透が十分に行なわれると考えたい。

終始御指導を賜っている当社研究開発部永野部長並びに坂田副部長に衷心より感謝致します。

文 献

- 1) 多賀, 西, 宮尾, 本誌投稿中
- 2) Brauns, F.E. and Grimes, W.S., Paper Trade J. 40: 108(1939)
- 3) R.Aurell and N. Hartler, Tappi 46: 209~215 (1963)
- 4) N. Hartler and K. Ostberg, Svensk Papperstidn, 62: 524(1959)
- 5) N. Harter, L. Stockman and O. Sunderg, Svensk Papperstidn, 64: 67(1961)