還元剤添加によるクラフト蒸解

第2報 パルプ収率におよぼす還元剤による 前処理と蒸解液の低 pH の効果

帯広畜産大学 三 宅 基 夫

Kraft Cooking with Addition of Reducing Agent Part 2. Effect of Pretreatment with Reducing Agent and Lowering the pH of Cooking Liquor on Yield of Pulp

Motoo Miyake

Obihiro Zootechnical University, Obihiro, Hokkaido

It was reported in the previous paper¹⁾ that hemicellulose becomes stabilized and the yield increases when kraft cooking is carried out by adding sodium borohydride as the reducing agent to the cooking liquor. However, as sodium borohydride is rather unstable at elevated temperatures, tests were carried out to find the most effective condition, i.e.

(1) carrying out two-stage cooking by reduction pretreatment, (2) changing the ratio of active alkali of the cooking liquor, (3) lowering the pH of cooking liquor on the halfway or at the end of cooking by addition of sulfuric acid.

As a result, it was found that (1) in case of softwood, two-stage cooking by reduction pretreatment for long time at room temperature is effective, and in this case, reuse of the pretreatment solution is possible and it is economical of the reducing agent, (2) in case of hardwood, while the effect of reduction pretreatment is small, cooking by addition of reducing agent under condition of low active alkali is effective, and especially lowering the pH at the end of cooking to make redeposition of hemicellulose is most effective.

1. 緒 言

クラフト法によるパルプ化において、還元剤を添加して蒸解を行えば、木材構成の多糖類のアルカリピーリング反応に対する安定化が起り収率が増加する。シラカンバ材を試料とし、還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを用いたときの多糖類の安定化について、前報¹⁾で報告した。

しかし、水素化ホウ素ナトリウムは、高い温度においてかなり不安定である²⁾ので、単に蒸解液に添加し蒸解した場合、有効に還元消費される量はどれだけあるか不明であり、また有効に還元消費された水素化ホウ素ナトリウムの量と、パルプ収率との関係を明らかにした報告もない。このため、本研究では還元処理を前処理とし、蒸解操作と分離（以後これを2段階蒸解と言う）し、通常のクラフト蒸解（普通蒸解）や、前報で行なった蒸解液に水素化ホウ素ナトリウムを添加して行なう蒸解（添加蒸解）と比較して、還元程度と収率との関係を追究し、最も合理的、経済的な還元剤の使用方法を追究した。

また、シラカンバ材を試料とした場合は、前報でものべたが、還元による多糖類の安定化が、直接パルプ収率の増加とならない。このため活性アルカリ量を変化させたり、蒸解の途中または終了時に蒸解液に硫酸を加え、蒸解液のpHを低下させヘミセルロースの再沈着を起させる等の方法でパルプ収率の向上を考究した。

2. 実 験

2.1 試 料

試料木は北海道帯広畜産大学構内で生育した、トドマツ (*Abies sachalinensis* MASTERS) とシラカンバ (*Betula platyphylla* SUKATCH. var. japonica) を針葉樹材および広葉樹材の試料として用いた。前者は樹高9.5m、胸高直径16.5cm 胸高年輪数15、後者は樹高12.0m、胸高直径18.0cm、胸高年輪数12、両者とも地上高0.8~5.5m、の部分を長さ15mm 厚さ3mmの手作りチップとし、風乾にしたものを試料とした。

2.2 水素化ホウ素ナトリウムの定量

NaBH₄の定量は Lyttle ら³⁾の方法によった。す

なわち、0.5N NaOH 溶液に一定量の NaBH_4 を溶解し、この溶液の一定量を取り、これに含有する NaBH_4 1 モルに対し 1.5 モル以上になるように 0.25N KIO_3 を加え、30 秒以上激しく振盪し、これに 2 g の KI を加え、N H_2SO_4 で酸性とし、0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定し、残存した KIO_3 の量を求め、初めの KIO_3 の消費量から NaBH_4 を算出する方法で求めた。

2.3 還元前処理

チップを三角フラスコに入れ、トドマツ材の場合はチップの 10 倍量、シラカンバ材の場合は 8 倍量の 0.5 N NaOH 溶液に、チップに対する所定量の NaBH_4 を溶解し、時計皿でふたをし、所定温度の湯浴中または室温で時々攪拌しながら、所定時間の還元処理を行った。処理後のチップは以後の操作のため、ブツフナー漏斗上で約 2 l の熱水で洗滌して NaOH を除去し、後段の蒸解の試料とした。しかしこの操作で、NaOH は完全には除去されないの、後段の蒸解液の活性アルカリ量は適宜調整した。

なお処理の前後に、一定量の処理液を採取して NaBH_4 の定量を行い、処理中に失われた NaBH_4 の量を求めた。ほかにチップを入れないで同じ操作を行い、この間での NaBH_4 の分解される量を求め、両者の差をチップの還元消費された NaBH_4 の量とした。

2.4 蒸 解

蒸解は容量 1 l のステンレス製オートクレーブを用い、グリセリン浴、ガス加熱で行った。チップ量は多くの場合 100 g で行ったが、50 g で行なった場合もあった。両者での収率の差はみられなかった。液比はトドマツ材のときは 6、シラカンバ材のときは 5 で行なった。活性アルカリ量は変化させたが、硫化度はつねに 25 % で行った。添加蒸解の場合は蒸解液を調製後、所定量の NaBH_4 を溶解させ蒸解液とした。

温度条件は、普通蒸解、添加蒸解、2 段蒸解後段の何れの場合も、あらかじめ加熱したグリセリン浴に蒸解釜を入れ、室温から 70°C まで 10 分で上昇させ、以後最高温度 170°C まで 1°C 1 分の速度で上昇させた。所定時間 170°C 保持後（通常 1 時間）蒸解釜をグリセリン浴より出し、流水で急速に冷却し、蒸解を終了させた。

2.5 蒸解液 pH の低下処理

蒸解液の pH を蒸解の途中で低下させる条件では、最高温度 170°C に到達までの条件は前と同じで、到達後直ちに流水で急冷し、蒸解液の 1/2 を取り出し、蒸解釜を閉じ、急速に 170°C まで再加熱する。この操作に 30 分を要する。このため 170°C の最高温度保持時間は 50 分とした。最高温度での蒸解は主として気相

で進行する。一方取り出した蒸解液は pH メーターで pH を測定しながら、N H_2SO_4 で pH を 12 まで低下させる。蒸解終了の蒸解釜は流水で急冷し、前記の pH を低下させた蒸解液を加え、150°C に再加熱し、15 分保持し、再沈着を起させた。

末期に pH を低下させる条件では、普通蒸解の温度条件で蒸解を終了させ、急冷後、前記の途中 pH 低下条件で蒸解液の 1/2 を pH 12 まで低下させるに必要とした H_2SO_4 と同量の H_2SO_4 を蒸解液に加え、再加熱、150°C、15 分保持で再沈着をさせた。

3.6 パルプおよび蒸解液の処理

蒸解終了後のパルプは木綿袋に移し、手でよく解繊し、流水でよく洗滌し、遠心脱水し、収率を測定した。収率は 1 % 以内で一致した値の平均値で示した。化学分析用の試料は、パルプを基本重量約 80 g/cm² のシートに抄き、これを 1 cm² 程度に切断したものをを用いた。なお蒸解番号 SK4、および SB5、は蒸解が不完全で、手で解繊することが出来ないの、風乾後ワイレーミルで粉碎、40~60 メッシュの部分を試料とした。また蒸解液は 4°C で保存し、pH メーターで高アルカリガラス電極を用い、最少目盛の 1/4 を読取値として pH を測定した。

2.7 パルプの分析

パルプはホロセルロース、リグニン、および構成多糖類の分析を行った。分析の方法は前報と同じである。しかしホロセルロースの値は、残存リグニン量が僅少であるためリグニン補正はしなかった。また前記の不完全蒸解のパルプ SK4、SB5 は NaClO_2 による処理は 1 時間行った。

3. 結果および考察

3.1 水素化ホウ素ナトリウムの分解速度

0.5N NaOH 水溶液中で、各種温度における NaBH_4 の分解速度を Fig. 1 に示した。残存量を初めの量に対する % で表し対数値で縦軸に取り、時間を横軸に取った。この図から、 NaBH_4 は一次反応で分解し、温度が低ければアルカリ溶液中で安定であるが、温度が上昇すると不安定となり、80°C ではかなり急速に分解することがわかった。なおここで測定された分解速度は、Hartler²⁾ が NaBH_4 の分解により生ずる水素の容量から測定した分解速度よりかなり遅い。この原因はよくわからないが、Hartler の実験は密閉された容器中での加圧条件下で行われているためでないかと思われる。

3.2 トドマツ材パルプの収率

トドマツ材を試料とし、還元処理条件を変えたとき

Fig. 1 Decomposition of NaBH_4 at various temperatures.

のパルプ収率と化学組成を Table 1 に示した。比較のために活性アルカリ 20% の普通蒸解と、これに試料チップ量に対し 2% の NaBH_4 を添加した添加蒸解を行った。なお 2 段蒸解では前処理後チップ中に残存するアルカリ量を調節するため、後段の蒸解液の活性アルカリ量を 17.5% とした。還元程度は前述したが、処理中に分解される NaBH_4 量を差引いた有効に還元消費されたと思われる NaBH_4 量を試料チップに対する % で表した。

添加蒸解、2 段蒸解とも普通蒸解に対して収率が増加した。しかし生成されたパルプは、蒸解液の最終 pH が高いにもかかわらずリグニン量が多かった。この原因はリグニンのカルボニル基が還元され溶出され難くなるためと考えられ、このことは他の報告^{4) 5)}とも一致し針葉樹材の特色である。なお還元処理により生成されるパルプは、リグニン量が多いにもかかわらず普通蒸解によるパルプより着色は少ない。

a) 還元前処理の条件と収率: 前処理温度 80°C、 NaBH_4 添加量 2% で処理時間を長くすると、収率は 54.2% (TP1) から 58.1% (TP15) に変化し、ホロセルロースの残存量はチップに対して 50.4% から 53.8% に変化した。このように還元程度を高くすれば収率は増加する。しかしその増加は、還元剤の消費量が 0.4% 程度までは急速で、これ以上では消費量に対する収率増加の割合は少ない。

Table 1 Yield and chemical composition of pulps prepared under the different conditions of reduction pretreatment
Sample: Todomatsu fir

No. of cooking	Type of cooking			Active alkali, % Na ₂ O	NaBH ₄ consumed for reduction, % on wood	Final pH	Yield of pulp, %	Chemical composition, %			
								Pulp basis		Wood basis	
								Holo- cellulose	Lignin	Holo- cellulose	Lignin
T K 1	Ordinary cooking			20	0	13.40	50.0	93.9	7.9	47.0	4.0
T B 1	2% NaBH ₄ added cooking			20	—	13.55	56.6	93.3	8.5	52.8	4.8
T P 1	Two-stage cooking	Pretreatment condition	80°C, 1) 2%, 2) 0.5hr ³⁾	17.5	0.20	13.50	54.2	92.9	9.1	50.4	4.9
T P 2			80°C, 2%, 1hr	17.5	0.32	13.50	56.4	92.0	9.2	51.9	5.2
T P 3			80°C, 2%, 2hr	17.5	0.46	13.525	57.1	92.2	9.4	52.6	5.3
T P 4			80°C, 2%, 3hr	17.5	0.53	13.525	57.6	92.9	9.3	53.5	5.4
T P 15			80°C, 2%, 4hr	17.5	0.62	13.55	58.1	92.6	9.7	53.8	5.6
T P 5			80°C, 0.5%, 3hr	17.5	0.26	13.525	52.8	93.9	7.8	49.6	4.1
T P 14			80°C, 0.5%, 4hr	17.5	0.27	13.55	52.7	93.8	8.0	49.4	4.2
T P 6			80°C, 1%, 2hr	17.5	0.35	13.55	54.9	93.0	8.5	51.1	4.7
T P 7			40°C, 2%, 1hr	17.5	0.29	13.525	55.8	93.2	8.8	52.0	4.9
T P 8			40°C, 4%, 4hr	17.5	0.30	13.55	56.5	92.5	9.0	52.3	5.1
T P 9			25°C, 2%, 16hr	17.5	0.31	13.55	56.3	92.8	8.8	52.2	5.0
T P 10			25°C, 4%, 9hr	17.5	0.32	13.55	57.5	92.9	9.0	53.4	5.2

1) Temp. of reduction pretreatment.

2) Amount of NaBH_4 added to 0.5N NaOH pretreatment liquor (on the basis of wood)

3) Time of reduction pretreatment.

Table 2 Solubility of chip by reduction pretreatment (Temp: 80°C, Liquor: 2% NaBH₄ added to 0.5N NaOH solution)

Time hr.	Solubility, %	
	Todomatsu fir	Shirakanba birch
0.5	3.4	8.4
1	3.7	9.3
2	5.2	9.5
3	5.3	10.6

Cf. For the term of "Todomatsu fir" Japanese larch is used in the paper by R. Reed of the Bowaters U.K. Pulp and Paper Mills Ltd. "Mechanical Pulping of British Woods" Paper Technology (Pt), 1967, Vol. 8, No. 3, p. 253-258.

以上の結果から、還元剤消費量の最も効率の高いと考えられる 0.3% 程度の場合について検討するため、前処理液に添加する NaBH₄ の量や、処理温度を変化させてその影響をしらべた。処理温度を 80°C とし、NaBH₄ 量を少なくし、処理時間を長くしたときは、同一温度で NaBH₄ を多くし、短時間処理した場合より収率が低かった。処理温度が高い長時間の前処理では、溶出されたり、加水分解され低分子化し溶出されたりして損失するヘミセルロースが多くなるためと思われる (Table 2)。このことは処理温を低くした長時間の還元処理の場合、同程度の還元で、処理温度の高い場合より高い収率が見られたことから理解でき、(Table 1) 前処理温度は低い方が有効であることがわかった。

Table 3 The effects of reuse of reduction pretreatment liquor
Sample: Todomatsu fir

No. of cooking	No. of reusing times of pretreatment liquor	Final pH	Yield of pulp, %	Chemical composition, %			
				Pulp basis		Wood basis	
				Holocellulose	Lignin	Holocellulose	Lignin
T P 9	1 st.	13.55	56.3	92.6	8.8	52.2	5.0
T P 11	2 nd.	13.55	56.6	92.7	8.7	52.5	4.9
T P 12	3 rd.	13.55	57.1	92.3	8.9	52.7	5.1
T P 13	4 th.	13.55	56.9	92.5	8.8	52.6	5.0

b) 前処理液の再使用: 低い温度のアルカリ溶液中で NaBH₄ は安定であるので、使用後の前処理液中に多量の NaBH₄ が残存している。この使用済み液に処理中に失われた NaBH₄ とアルカリ溶液を補充し、反復使用した。結果を Table 3 に示した。4 回までの再使用で悪い影響は全くみられず、収率はむしろ向上した。この原因は反復の使用により、溶出されたヘミセ

ルロースの濃度が高くなるためと思われる。

以上のことから、還元処理により、針葉樹材のバルブ収率を高める効果的な方法は、低い温度で NaBH₄ で前処理を行う 2 段蒸解法であり、この場合前処理液の再使用で、チップ量に対して 0.3% 程度の消費で 6 ~ 7 % の収率の増加が期待できる。

3.3 シラカンバ材バルブの収率

Table 4 Yield and chemical composition of pulps prepared under different active alkalinities by ordinaly and NaBH₄ added cooking Sample: Shirakanba birch

No. of cooking	Type of cooking	Active alkali, % Na ₂ O	Final pH	Yield of pulp, %	Chemical composition, %			
					Pulp basis		Wood basis	
					Holocellulose	Lignin	Holocellulose	Lignin
S K 1	Ordinary cooking	18	13.075	51.0	97.7	2.3	49.8	1.2
S K 2		15	12.675	52.5	96.7	3.5	50.8	1.8
S K 3		13	11.85	55.5	93.6	6.1	52.0	3.4
S K 4		11	11.35	64.8	82.3	17.6	53.3	11.4
S B 1	2% NaBH ₄ added cooking	16	13.125	53.5	97.5	2.6	52.2	1.4
S B 2		15	13.05	54.7	97.3	2.6	53.2	1.4
S B 3		13	12.80	56.2	96.3	3.9	54.1	2.2
S B 4		11	12.60	60.5	94.5	6.1	57.2	3.7
S B 5		9	11.85	71.2	85.4	13.0	60.8	9.3

Fig. 2 Relation of final pH of cooking liquor to holocellulose and lignin content by ordinary and 2% NaBH_4 added cookings.
Sample: Shirakanba birch

シラカンバ材を試料として、普通蒸解と同じ活性アルカリ量で NaBH_4 を添加し蒸解を行った場合、ヘミセルロースの安定化が、直接パルプ収率の増加に寄与する部分が少ないことは前報で報告した。この原因はヘミセルロースの崩解が阻止されるため、生成する酸性物質の量が少なくなるためと、 NaBH_4 添加による Na イオン量の増加のため、蒸解液の最終 pH が同一活性アルカリ量の普通蒸解に比して高くなるためと考えられる。またこの場合、針葉樹材の場合と異なり、パルプ中に残存するリグニン量は低くなる。

a) 活性アルカリ量の変化と収率：以上のことから、活性アルカリ量を変化させ、普通蒸解、添加蒸解を行って、収率の変化と生成パルプの化学組成を追究した。結果は Table 4 に示した。当然のことであるが、活性アルカリ量を低くすれば収率は高まるが、残存リグニン量も増加する。残存リグニン量が 4 % を越えると、急速にパルプ中に未蒸解部分が増加する。活性アルカリ量が普通蒸解で 11 % (SK4)、添加蒸解で 9 % (SB5) のパルプ

Table 5 Yield and chemical composition of pulps prepared under the different conditions of reduction pretreatment by two-stage cooking

Sample: Shirakanba birch

No. of cooking	Pretreatment condition	Active alkali, % Na_2O	NaBH_4 consumed to reduction, % on wood	Final pH	Yield of pulp, %	Chemical composition, %			
						Pulp basis		Wood basis	
						Holo-cellulose	Lignin	Holo-cellulose	Lignin
S P 1	80°C, 2%, 0.5hr	13	0.27	13.25	52.0	97.9	2.4	50.9	1.2
S P 2	80°C, 2%, 1hr	13	0.43	13.35	51.4	98.1	2.1	50.4	1.1
S P 3	80°C, 2%, 2hr	13	0.60	13.375	51.1	98.0	2.0	50.1	1.0
S P 4	80°C, 2%, 3hr	13	0.66	13.375	51.1	38.2	2.1	50.2	1.1
S P 5	80°C, 2%, 0.5hr	11	0.27	12.95	54.9	96.8	2.7	53.1	1.5
S P 6	80°C, 2%, 1hr	11	0.43	13.075	53.7	97.1	2.2	52.1	1.2
S P 7	80°C, 2%, 2hr	11	0.60	13.05	53.7	97.2	2.7	52.2	1.4
S P 8	25%, 2%, 4hr	11	0.26	13.05	53.2	97.2	2.4	51.7	1.3
S P 9	25%, 2%, 8hr	11	0.37	13.10	53.1	97.4	2.3	51.7	1.2
S P 10	25%, 2%, 12hr	11	0.52	13.075	52.8	97.4	2.4	51.4	1.3
S P 11	25%, 2%, 16hr	11	0.57	93.10	52.6	97.5	2.4	51.3	1.2

は、全部が未蒸解で、チップの原形を保っており、手で解繊することが出来なかった。

活性アルカリ量を変化させた場合の蒸解液の最終 pH と、パルプ中に残存したホロセルロースおよびリグニン量の関係を Fig. 2 に図示した。残存ホロセルロース量は pH の変化により直線的に変化し、この変

化の率は添加蒸解のほうが大きい。このことは還元処理蒸解の収率が、蒸解液の最終 pH に大きく左右されることを意味している。

リグニンの残存量は、ある pH の所まで急速に低下したあとの変化は少ない。また同一 pH では、還元処理の場合のほうが残存量が大きく、広葉樹材リグニン

も還元処理により溶離され難くなることを示している。またこの図は、普通蒸解と同一リグニン量のパルプを得ようとする場合、添加蒸解での収率向上の限度も示している。

b) 還元前処理条件と収率: NaBH_4 添加量を2%, 温度を80°Cと25°Cで前処理を行ない、後段の蒸解を活性アルカリ13%と11%で行った結果をTable 5に示した。収率を添加蒸解のSB2と比較すれば, SP5のときはほぼ同程度の収率であったが, ほかは何れも収率が低い。13%の活性アルカリではSB2にくらべて最終pHが高いので当然であるが, 11%の活性アルカリの条件では, ほぼ等しい最終pHであるが収

率が低い。この原因は, Table 2で示したようにシラカンバの場合, 前処理中に溶出して失われるヘミセルロース量が多いことに原因していると思われる。またこのため, 処理時間を長くしても収率は向上せずむしろ低下する。

これらの結果から, シラカンバ材の場合は, 2段蒸解により還元剤の使用量は節約出来るが, 収率の増加だけを考えた場合は適当な方法でない。しかし前処理液の反復使用で, 溶出されたヘミセルロースの濃度が高くなった場合や, 後段の蒸還液アルカリ量を少なくすることなどを検討する必要がある。

c) NaBH_4 の添加量と蒸解時間: 前項の結果から,

Table 6 Yield and chemical composition of pulps changed by duration of time by NaBH_4 added cooking

Sample: Shirakanba birch

No. of cooking	Conditionof cooking			Final pH	Yield of pulp, %	Chemical composition, %			
	Amount of NaBH ₄ , % on wood	Time kept at 80°C, hr	Active alkali, % Na ₂ O			Pulp basis		Wood basis	
						Holo-cellulose	Lignin	Holo-cellulose	Lignin
S B1	2	0	16	13.125	53.5	97.5	2.6	52.2	1.4
S B1-1	2	1	16	13.125	53.2	98.2	2.7	52.2	1.4
S B1-2	2	2	16	13.125	53.0	98.5	2.0	52.2	1.1
S B6	1	0	16	13.075	52.6	98.2	2.1	51.7	6.1
S B6-1	1	1	16	13.075	52.6	98.3	2.1	51.7	1.1
S B6-2	1	2	16	13.10	52.9	97.8	2.2	51.7	1.2
S B7	0.5	0	16	13.025	52.6	97.7	2.4	51.4	1.3
S B7-1	0.5	1	16	13.025	52.7	97.9	1.6	51.6	1.0
S B7-2	0.5	2	16	13.075	52.4	97.8	1.2	51.2	1.0

Table 7 Yield and chemical composition of pulps obtained by redeposition of hemicellulose during ordinary and NaBH_4 added cooking
Sample: Shirakanba birch

No. of cooking	Condition of redeposition		Amount of NaBH ₄ , added % on wood	Active alkali, %Na ₂ O	Final pH	Yield of pulp,%	Chemical composition, %			
	Time of lowering pH	Amount of NH ₂ SO ₄ added, ml.					Pulp basis		Wood basis	
							Holo-cellulose	Lignin	Holo-cellulose	Lignin
SRK 1	Halfway of cooking	41.8	0	18	12.375	52.3	97.1	2.3	50.8	1.2
SRB 1		66.8	2	18	12.625	54.7	96.8	3.0	53.0	1.6
SRB 2		53.4	2	18	12.425	56.8	95.5	4.5	54.2	2.6
SQK 1	End of cooking	41.8	0	18	12.125	51.7	98.2	2.0	50.8	1.0
SQB 1		66.8	2	18	12.075	53.9	98.5	2.3	53.1	1.2
SQB 2		53.4	2	16	11.70	56.3	97.6	2.2	55.0	1.2

シラカンバ材の場合は還元の程度を高めることが直接収率の増加につながらないように思われたので, 添加蒸解で添加量を少くして蒸解を行ってみた。また添加した還元剤を有効に使用させるため, 蒸解経過中80°C

で蒸解温度の上昇を一旦止め, 1~2時間保持したのち蒸解を進行させてみた。結果をTable 6に示した。

添加量を少くすると最終はpH低くなるにもかかわらず, 収率は低くなった。トドマツ材で前処理液の還

元剤の濃度が低いと効果が少なかったことと一致し、還元剤の濃度が高いことが、ヘミセルロースの有効な還元に必要な条件となるように思われる。また還元を高める目的で、蒸解温度上昇過程で 80°C に一定時間保持しても効果がなかった。

d) 再沈着処理: シラカンバ材の蒸解では蒸解液の最終 pH が収率に大きな影響を与えることをのべた。また蒸解液中に相当量のヘミセルロースが溶出されて存在していることを前報でのべた。このため蒸解液に硫酸を加え pH を低下させ、パルプへのヘミセルロースの沈着を促進させ収率を高めることを考えた。このことについて Aurell の報告⁶⁾⁷⁾もある。pH を低下させる方法は前述したが、最高温度に達したとき蒸解液の $\frac{1}{2}$ を抜き pH を低下させ蒸解終了時にもどし、再沈着を起させる方法(途中低下)と、蒸解終了時に pH を低下させる方法(終了時低下)を行った。結果を Table 7 に示した。

前者の場合、普通蒸解では 1.3% の収率向上がみられ、蒸解も均一に行なわれ、パルプ中の残存リグニン量も少なく、良好な結果が得られたが、添加蒸解の場合には、蒸解液を抜いた後の気相での脱リグニンがうまく行われず、リグニン量の不均一なパルプができ、

全体としてもリグニン量がいちじるしく多く良質なパルプが得られなかった。しかしこの場合、ホロセルロースの残存量は確実に増加しているので、蒸解液を抜き出した後に残存する蒸解液が、チップ全体へ均一に接触するような操作を考えれば、均一な脱リグニンが出来、この方法は効果があるかも知れない。

後者の終了時低下では、添加蒸解でもリグニン量の少ない良質な、収率の高いパルプが得られた。ホロセルロースの残存量も途中低下のときより高かった。この収率の高い原因は途中低下で必要とした H_2SO_4 の量と同量を加えたのであるが、最終 pH が低くなったことも原因していると思われ、これらの方法においても、リグニンの沈着を起こさないで、できるだけ多量のヘミセルロースの沈着を起こさせる最適 pH についてさらに追究が必要である。

3.4 パルプの多糖類組成

異なった高収率化の方法により得られた収率の異なるパルプの構成多糖類を、ペーパークロマトグラフィにより定量し、パルプ収率の向上が、構成多糖類のどの部分の増加によって生じたか調べた。結果を Table 8 に示した。

a) トドマツ材パルプ: トドマツ材の還元処理によ

Table 8 Polysaccharides composition of pulp prepared under different conditions

Sample	No. of cooking	Type of cooking	Yield of pulp, %	Holocellulose, % (wood basis)	Polysaccharid composition, % (wood basis)			
					Galactan + Glucan	Mannan	Araban	Xylan
Todomatsu fir	T 0	Nontreatment	100	70.9	51.5	13.1	0.85	5.5
	T K 1	Ordinary	50.0	47.0	40.2	3.5	0.47	2.9
	T B 1	Added	56.6	52.8	43.2	6.9	0.42	2.3
	T P 5	Two-stage	52.8	49.6	41.6	4.9	0.55	2.6
	T P 10		57.5	53.4	43.9	6.8	0.43	2.2
Shirakanba birch	S 0	Nontreatment	100	79.0	49.9	2.7	0.68	25.8
	S K 1	Ordinary	51.0	49.8	36.0	0.6	0.11	13.0
	S K 2		52.5	50.8	36.2	0.8	0.14	13.7
	S K 3		55.5	52.0	37.2	0.8	0.10	13.9
	S B 1	Added	53.5	52.2	36.2	1.6	0.15	14.3
	S B 2		56.2	54.1	37.3	1.4	0.14	15.3
	S B 3		60.5	57.2	38.9	1.3	0.21	16.8
	S P 5	Two-stage	54.9	53.1	37.0	1.0	0.15	15.1
	SRK 1	Redeposition	52.3	50.8	36.4	0.9	0.09	13.3
	SQB 2		56.3	55.0	38.2	1.0	0.17	15.6

る高収率の原因は、すべてグルカン、マンナンらのヘキシザンの残存量が増加するために起っており、アラバン、キシランのようなペントザンの残存量はむしろ

低くなっている。このことは以前にも報告⁸⁾したが、他の報告⁴⁾⁵⁾にもみられる。このことは最終 pH が高くなっていることが原因していると思われる。しかし、

針葉樹材のヘミセルロースはグルコマンナンが構成の主体であるので、この残存量の増加が収率に大きく影響し還元処理で比較的容易に高収率化する事ができる。

b) シラカンパ材パルプ：広葉樹材においては、ヘミセルロース構成多糖類の主体はグルクロノキシランであるので、この挙動が最も重要である。これは還元処理により残存量は増加し難いが、針葉樹材のグルクロノアラボキシランと異なり、普通蒸解と同一の活性アルカリの添加蒸解においても少量の残存量の向上がみられる。この広葉樹キシランの還元処理による挙動を明らかにするため、普通蒸解において活性アルカリ量を低下させることにより起こる収率増加の場合と、還元処理による収率増加の場合を比較してみた。普通蒸解で活性アルカリ18%のSK1と活性アルカリ13%のSK3では、ホロセルロース残存量は2.2%向上しているが、この場合はヘキソザン、ペントザンの両者がほぼ同程度増加に寄与している。しかし、添加蒸解SB1はSK1に比して、2.4%のホロセルロースの残存量の増加であり、この増加の内容は、マンナンの増加に依存する部分もかなりあるが、キシランの増加が大きく影響している。このようなキシランの残存量の多い型のパルプが、添加蒸解SB3, SB4でもみられる。再沈着の条件でもこのことが言える。普通蒸解再沈着処理のRK1の収率増加の型は、普通蒸解で活性アルカリ量を低くしたときの増加の型で、添加蒸解沈着処理のQB2の収率増加のそれは、還元処理での増加の型である。

これらの結果は、シラカンパ材のキシランはトドマツ材のグリコマンナンと異なり、パルプ中の残存量を高くすることに困難な点が多いが、収率を増加させるためには、キシランの挙動が重要な因子であることを示

している。

4. 結 論

クラフト法によるパルプ化において、還元処理により収率を高めるためには、

a) 針葉樹材においては、室温で長時間の還元前処理を行い、その後蒸解を行う2段階蒸解が最も有効であり、この場合、前処理液の再使用が効果的で、 NaBH_4 の消費量が節約できる。チップ量に対し0.3%の NaBH_4 消費で、6%以上のパルプ収率の向上がある。

b) 広葉樹材においては、還元剤の添加で活性アルカリ量を低めにして蒸解することが効果的で、とくに蒸解末期に蒸解液に H_2SO_4 を加えpHを低下させ、ヘミセルロースの再沈着を起させることが最も効果的な方法である。これにより6%程度の収率向上がある。

この研究は東京大学農学部右田伸彦教授を代表研究者とする文部省試験研究“高収率サルフェートパルプ製造に関する研究”の一部であり、第17回日本木材学会大会で発表した。

- 1) 三宅基夫：紙パ技協誌，20，618（1966）
- 2) Hartler, N.: Svensk Papperstidn., 65, 513(1962)
- 3) Lytle, D. A., Jensen, E. H. & Struch, A. W.: J. Am. Chem. Soc., 24, 1843 (1952)
- 4) Aurell, R. & Hartler, N.: Tappi, 46, 209 (1963)
- 5) Hartler, N.: Svensk Papperstidn., 62, 467 (1959)
- 6) Aurell, R.: ibid., 66, 437 (1963)
- 7) Aurell, R.: Tappi, 48, 80 (1965)
- 8) 三宅基夫，奥山寛：日本木材学会大会研究発表要旨，15, 146 (1965)

(原稿受付 昭和42.6.28)

P. 53 よりつづく

62. ねじれ応力テスト (P. F. Hood; 46A—49A, 図8, 写1, 表2)

63. 樹脂の機能性とエレクトロファックス層の性能 (D. S. Most; 54A—56A, 文15)

64. 均質性の段付け用接着剤としての部分的膨潤殿粉システム (J. E. Marianski, G. C. Lecky; 57A—60A, 写7, 表2)

65. セルロース材料用溶剤としてのアルカリ鉄酒石酸の複合溶液 II—III (W. B. Achwal, V. P. Gogte, U. M. Purao; 62A—68A, 図8, 表6, 文26)

66. ライナーボードマシン係員のプロセスコンピューター使用訓練 (C. L. Rucker, R. L. Henderson; 75A—79A, 図3, 写4, 表3)

67. S. D. Worren 社 KP 工場の空気汚染減少策 (E. Thomas, S. Broadus, E. W. Ramsdell; 81A—83A, 図6, 表1)

68. 不銹鋼の腐食機構 (J. Oettinger; 85A—87A)

69. 印刷可能なクレー塗紙用予備塗料 (G. Totty; 93A—94A)

70. ライナーボードにおける殿粉キサンタイド：連

続的ウェットエンドプロセス (G. E. Hamerstrand, M. E. Carr, B. T. Hofreiter, C. E. Rist; 98A—100A, 図4, 表1, 文4)

71. 紙の水蒸気の動力学的収着と脱着 (S. Brooks; 103A—108A, 図5, 表3, 文12)

72. Z-方向引張り強さの評価 (W. A. Wink, R. H. v. Eperen; 393—400, 図9, 写2, 表4, 文16)

73. メチルメルカプタンと硫化ジメチルの形成に及ぼすKP法条件の効果 (W. T. McKean, B. F. Hruftford, K. V. Sarkanen, L. Price, I. B. Douglass; 400—405, 図7, 文23)

74. 紙のノーマル・スルードライイングの動力学 (J. C. Chu, W. L. Kus; 405—415, 図12, 文29)

75. 若干のヒリッピン竹材のKP法上の品質 (J. A. Semana, J. O. Escoland, M. R. Monsalud; 416—419, 表5, 文11)

76. 木材ファイバーボードの乾燥 (D. Sinclair; 424—432, 図10, 表5, 文6)

77. 引張り応力下の個々のパルプ繊維のクリープ挙動 (R. L. Hill; 432—440, 図13, 写2, 文20)