過酢酸蒸解に関する研究 (1)

木粉および鉋削試料についての試み

九州大学農学部 島田五佐生, 河野通能, 近藤民雄

Studies on Peracid Cooking (I)

Preliminary Test for Pulping from Wood Meal and Shaving

Isao Shimada, Michiyoshi Kono and Tamio Kondo

(Agricultural Faculty, Kyushu University)

The present article describes the method examined in laboratory scale in order to obtain a certain viewpoint on peracetic acid pulping. No experiment seems to have been published for peracid cookings.

A number of test cooking have been carried out on wood meals and shavings of pine and birch. One of these test runs uses the following cooking variables in order to maintain a high pulp yield and middle brightness: peracid concentration (10%), liquor ratio (20:1), cooking temperature (90°C) and digestion time (70—150 minutes) under ordinary pressure. Experiences in the use of the above cooking variables demonstrated very clearly that, from both industrial and research point of view, the usefulness of the peracid pulping should be emphasized. In this connection a few characteristics of peracid solution on storage conditions are involved.

木材に過酢酸 (PA と略記) を作用させるとセルロース、ヘミセルロースなどの炭水化物はほとんど攻撃を受けず、もっぱらリグニンが選択的に破壊される。しかもリグニンに対するこのような PA の破壊作用は極めて速いスピードで進行する。このために PA は木材分析でホロセルロースを定量する方法の 1 つとして利用され¹⁾、パルプ漂白では GP や CGP^{2,3,4)}、更に KP⁵⁾ について、新しい漂白剤として検討され始めている。

KP の PA 漂白についてみると従来の多段漂白とちがいが、1 回の処理で漂白反応が完結するし、晒し減りも少なく、しかも重合度の低下が小さいため強度的性質もかなり良好であることが示されている。反面、欠点としてはヘミセルロースの保持が良いことと符合して、色戻りがやや激しいことおよび漂白条件として水性で行なうよりも酢酸溶媒を使用する方が望ましく、このために経費の割高になることなどが上げられている⁵⁾。

リグニンに対する PA の破壊作用を検討した際、前述したように反応速度が著しく大きいことと一緒に、かなり多量の PA が反応液中に回収されることが見出されたので⁶⁾、UKP の PA 漂白では、この残留 PA を予備漂白として再使用することを試みたほどであっ

た⁵⁾。

リグニンに対する PA の作用は反応条件によることは勿論であるが、一般にかなり制限された化学量論的な関係を持っており、試薬の投与量が増えたからと言って反応が急に速度を大きくしたり、薬品の消費量が急増すると言った内容のものではなかった。

このように極めて特徴のある PA のリグニンに対する破壊作用を、パルプ漂白反応だけでなく、更にすすんで繊維離解のための脱リグニン反応にまで拡大利用しようと試みた。つまり、反応時間が短かく、薬品の消費量も制限量で充分な PA の作用に注目し、蒸解、漂白両反応を一括し、PA を用いた 1 回の処理によって、一気呵成に木材から漂白パルプを得ようと試みた。木材試料の形態として、チップ形状のものは薬液の浸透等いろいろ問題点があると思われるので、取り敢えず木粉 (40~100mesh) と鉋削形状 (10×10×0.3~0.5mm) のものについて試みた。この場合木粉試料については、主にパルプ収量と白色度との関係を取り上げ、鉋削試料については得られたパルプの機械的性質を、それぞれ中心として検討することとした。

なお PA 蒸解にあたって、狙いの一つはパルプの白色度に置かれた。一応の到達目標白色度を L 材パルプでは 80、N 材パルプでは 75 とし、これに到達するに

必要な蒸解条件を求めた。もう一つの別の狙いとしてパルプ収量をとり上げた。前述したようにPAはセルロース、ヘミセルロースなどの炭水化物を攻撃することが少なく、芳香核化合物であるリグニンを撰択的に破壊することが知られているから、理想的な脱リグニン反応が進行すると仮定すれば期待されるパルプ収率はホロセルロース収量そのものになる筈である。樹種によって、かなり変動があるけれども、N材で65~68%、L材で73~76%の数字が一応頭に描かれるであろう。しかしヘミセルロースのなかには例えばガラクトン系統のもののようにかなり水溶性の大きいものが知られており、これらは当然蒸解中に溶出してしまうであろうし、そのほか離脱し易いアセチル基(N材で約1%、L材では4%前後)がヘミセルロース中に見出されているから、実際問題として予想される最高のパルプ収率はN材で63~65%、L材で66~68%前後と考えられる⁷⁾。これらの数字はリグニンを含まない化学パルプを想定した場合のものであって、かなりの残留リグニンを予想するセミケミカルパルプについてのものではない。ここでは前述したように、中程度の白色度を持った化学パルプの取得を目標としたので、パルプ収率についてはN材で65%、L材で68%前後を一応の目安とした。

PA蒸解に際し、使用するPA溶液は有効PA量の高いものであることが望ましい。前報でPA溶液の安定性について検討を加え、かなり安定であることを明らかにしたが⁹⁾、それに引き続き、PA溶液を保存するさいの温度および保存容器の影響を調査したので、併せ報告する。

実験の部

蒸解実験

木粉試料はN材としてマツ、スギ、L材としてカバ、ブナを、それぞれ40~100mesh、アルコール：ベンゼン(1:2)で脱脂したものを、鉋削試料は手鉋を使用し、次いで手鉋で切断した(10×10×0.3~0.5mm)のものをそのまま使用した。

木粉蒸解は2gの試料をコニカル・ビーカーにとり、時計皿で軽く蔽い(O₂ガスが発生するため密閉は厳禁)温度が20分で90°Cに到達するように加温した湯浴中に浸漬して反応させた。

容器を湯浴中に投入した時から反応時間として計測すると共に、反応中に必要に応じて攪拌した。反応終了後、ただちに1G3ガラス濾過器で吸引濾別して反応を停止した後くり返し水洗した。

蒸解に使用した過酢酸液は市販の30%過酸化水素

と無水酢酸の等容量を混合して調製し、濃度10%に希釈した。なお液比は常に20を用いた。有効過酢酸の定量法並びにPA溶液の安定性その他については前報⁹⁾を参照。

鉋削試料についてもほぼ同様に処理したが、紙力試験のためパルプの絶対量が必要であったため20gの試料を採取し、蒸解後の離解は市販のhomogenizerによった。このさい、離解は極めてスムーズに進んだ。

白色度の測定には日立製分光反射計を使用し、強度試験はTAPPI標準法によった。ただし叩解は小型ボールミルを使用し、Canadian freeness(cc)で310~330に叩解(パルプ濃度3%、N材65~70、L材55~60分)した後、test sheetを作製して測定した。

比較パルプの調製

PA蒸解によって得られたパルプの、主として機械的性質を、他のパルプのそれと比較検討するために、それぞれ同一樹種からのKPとSCPとを実験室オートクレーブで蒸解した。この場合KPについては5段漂白を行なって、PA蒸解によって得られたパルプと略々同一の白色度を持ったものと比較することとし、SCPについてはPAパルプと略々同一のパルプ収量で得られるものと比較出来るように、それぞれ蒸解条件および漂白条件を選定した。

1) KP蒸解と5段漂白

蒸解はアカマツの場合、有効アルカリ30g/l、硫化度25%、液比4、シラカバはそれぞれ30g/l、25%、3.5で行なった。90分で最高温度(170°C)に到達させ、この温度に90分間保った。黒液をスクリーン上できり、水洗後ラフィネーターを通し、flat screen にかけて、熱風乾燥器で乾燥した。精選パルプの収量は47.5% (アカマツ)、48% (シラカバ)。

PA蒸解によって得られたパルプと比較するための対照漂白パルプを得るために通常の5段漂白を行なった。5段漂白は塩素(C)、アルカリ(E)、Na-ハイポクロライト(H)、アルカリ(E)、二酸化塩素(D)とし、漂白条件の細部はTable 1に示した。

Table 1 Bleaching conditions of KP

stage	pulp consistency (%)	temp. (°C)	chemical charge (%)	time (min.)
1. C	3	25	8 (2)	40
2. E	10	60	2 (2)	30
3. H	4	40	5 (2)	120
4. E	10	60	1.5 (1)	30
5. D	6	60	1 (1)	180

( )……Birch

2) SCP蒸解

蒸解は Na_2CO_3 として 50g/l , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ (6:1), 液比 5 (アカマツ), Na_2CO_3 45g/l , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ 6:1, 液比 4 (シラカバ) で行ない, 50 分で 120°C に到達させ, 60 分間この時間を保持した後, 60 分で 180°C に上げ, この温度を次の時間保持した。120 分間 (アカマツ), 90 分間 (シラカバ)。充分水洗した後ラフィネーターを通して解繊した。解繊後は flat screen にかき, 熱風乾燥器で乾燥した。パルプ収量は 60% (アカマツ), 71% (シラカバ)。

結果および考察

蒸解条件の検討について

PA による蒸解反応に関与する因子としては通常の化学反応と同様, 蒸解温度, 蒸解液の濃度 (液比を含む) および蒸解時間が考えられるので, 木粉試料についてこれらの点を検討した。

1) 蒸解温度について

最高蒸解温度を 60° , 75° , 80° , 90°C の 4 点とし, この温度に到る加温経過を検討し, 一定時間で到達する

Fig. 1 Heating process versus cooking time.

Fig. 2 Brightness versus heating process number.

ようにした。パルプ収率はそれぞれホロセルローズパルプとしての理論収量 (アカマツ 69%), スギ 66%, シラカバ 76%, プナ 72%) に相当する収量を目標としてこの収量点における白色度を求めた。(Fig. 1, 2)

この結果, 以下の蒸解実験には最高温度として 90°C を用いることにし, この温度までの時間経過は 20 分とした。ゆっくり温度を上げるよりも出来るだけ速やかに最高温度に到達させるほうが好結果を与えた。昇温経過について, 先づ考慮しなければならない点は蒸解液の木材組織への浸透の良否であろう。ここでは木粉を使用したため薬液の浸透はたいした問題点とならず, 一方浸透した後の PA のリグニン破壊作用は極めて迅速に進行するので, これも大きな制限因子とは考えられない。ここに示された急速蒸煮の好結果はむしろ反応中の PA の自己分解の大小に起因するものと考えるのが妥当であろう。つまり急速昇温の場合には PA の自己分解がより小さく, このために好結果を与えたものと思われる。昇温経過は使用する容器の形状, 容量および加温様式などに支配されることは当然であるが, 木材組織への浸透が問題点となるであろうチップ形状のものの蒸解の場合を除いて考えれば, 出来るだけ迅速な温度上昇が望ましいと言えよう。

2) 液比について

濃度 10% の PA 酢酸溶液を使用し, 液比を 10~60 の範囲内に変更してスギ, マツの木粉を蒸解し, パルプ収率を理論収量点付近にとめたものの白色度を Fig. 3 に示した。比較のために酢酸溶液の代りに水性で蒸

Fig. 3 Relationship between liquor ratio used on cooking and pulp brightness.

解したものも上げている。また液比 20 AcOH 溶媒で使用する PA 溶液の濃度を 5, 10 および 15% の 3 通りとして, 蒸解した結果を Fig. 4 に示した。

これから明らかなように N, L 材とも得られた白色度は著しく低かった。従って, このような蒸解条件で

Fig. 4 Relationship between liquor concentration and pulp brightness.

はパルプ収率をホロセルロースの理論収量付近にとどめる限り、目標とする白色度を得ることは困難であろうと思われた。然し一方では幾つかの重要な知見も得られた。すなわちNよりもLが比較的高い白色度を与えること、水性よりも酢酸溶媒の方が幾分か白色度の点で望ましいことおよび実験した範囲内では液比についても、PAの濃度についても、それほど著しい白色度の変動がみられない。つまりパルプの白色度の液比、濃度に対する依存性が小さいことなどがそれである。このように白色度はPAの液比や濃度を多少変更しても、それ程鋭敏に変化しなかったけれども、蒸解時間の短縮にはかなり有効であった。もっとも液比10以下の領域で蒸解すれば興味ある結果が得られたかも知れないが、操作の困難性を考慮して今回は検討しなかった。

水性で行なったものと酢酸溶媒のものとのちがいの原因をPAの自己分解率の差にもとめて最高温度90°Cでそれぞれの10%溶液を加温し、経時的に自己分解率を測定した結果はFig. 5の通りであり、明らかに酢

Fig. 5 Degree of self-decomposition versus time of heating at 90°C.

酸溶媒において、より安定であることを示している。従って水性のものの低白色度の原因の一つはここにあるものと思われる。

3) 蒸解時間について

パルプ収率がホロセルロースパルプの収量に近い点で蒸解を中止するようにしたため、蒸解時間は10%溶液を使用、液比20の場合、マツで45~50分、スギで50~55分、ブナ、カパとも15~20分であり、N材と比較してL材は短時間蒸煮で充分であった。勿論時間を延長するにつれてパルプ収率は漸次減少した。

以上の実験から、パルプ収率をホロセルロース・パルプの収量にとどめる限り、得られたパルプの白色度はNで55~60、Lで65~70であり、到底目標とする白色度のものを得ることは困難であろうと思われた。

白色度向上の試みについて

上のような処理ではパルプ収率を保持しながら期待する白色度を得る事が出来なかったため、次のような2段処理を行なって白色度を上げようと試みた。1) 反応温度が最高温度90°Cに到達したさい、新たに最初投与したPAと等量のPAを追加補充する。2) 最高温度に到達した際、いちど反応を停止、濾別した後、新しく最初と等量のPAを追加補充、昇温経過を前と同様に行なう。この2方法をN、Lについて、それぞれ試みたが、白色度1~2の増加は明らかに認められたけれども予期したような成果を得ることは出来なかった。ただし、1)の場合には反応時間を若干短縮することが出来た。このように2段処理を行なっても白色度を上げることが出来なかったため、その原因を知る

Fig. 6 Comparative delignification pattern of two holocellulose preparations.

Table 2 Brightness of two preparations

timber species				
pulp		birch	pine	sugi
PA-pulp		67-68	56-57	58
chlorite-pulp		90-92	76	78

一つの方法として P A 法と Chlorite 法とによるホロセルロース試料についてのリグニン溶脱曲線を求めると共に、得られた試料の白色度を比較した。Fig. 6 および Table 2 にこれらを示した。

いづれの樹種についても P A 法のものが白色度がかなり劣っており、その差は 15~20 に達する。一方これらのパルプ中の残留リグニンをみれば Fig. 6 から明らかなように、むしろ P A 法によるものの方が少い。従って P A 法パルプの白色度向上を阻害している因子

Fig. 7 Effect of yield on pulp brightness

は残留リグニンそのものではないと考えられる。むしろ、低白色度の説明は、組織中のリグニンが P A によって、その場所で攻撃を受け、着色分解物となって組織を拡散しながら反応液中に移行する途上の中間物に由来するか、或いはいちど反応液中に溶出した着色物質が逆に繊維上に再吸着されたためかの何れかによって、与えられよう。このような考え方に基づいた白色度向上の試みも現在検討中であり、後に報告したい。いづれにしても P A パルプの白色度の低い原因は残留リグニンそのものとは考えられなかった。

そこで止むを得ず、パルプ収率を若干犠牲にして、白色度を向上させようと試みた。つまり蒸解時間を延長し、それに伴って白色度がどのように向上して行くかを検討した。その結果を Fig. 7 に示した。

この結果、N 材ではホロセルロース収量の 85~90% (対木材収量 60~61%) まで、L 材については 90~95% (対木材収量 68~70%) まで低下を許せば、ほぼ目的とする白色度が得られることがわかった。蒸解時間も、それに応じて延長された。樹種によって若干の差があるけれども N 材で 100~110 分、L 材で 40~45 分で充分であった。

P A の作用は前述したようにリグニンを選択的に攻

Table 3 A comparison of pulp quality

		total yield (%)	brightness (%)	screened yield (%)	canadian freeness (cc)	burst st. (kg/cm ²)	tear st. (g)	tensile st. (km)	fold (no.)
PA	pine	58.5	80.0		315—330	4.3	32.2	7.3	69
(AcOH)	birch	69.0	83.0		320—330	5.4	32.5	7.8	855
PA	pine	57.0	79.0		310—320	5.4	45.4	7.7	376
(H ₂ O)	birch	69.0	81.0		310—320	5.6	38.5	8.0	651
SCP	pine	69.0	34.0	60.5	310—320	5.2	56.0	6.6	880
	birch	80.5	38.0	71.0	300—320	5.0	54.8	6.9	665
KP	pine	50.0	79.5	47.5	320—330	3.1	42.5	5.9	42
	birch	51.0	80.5	48.0	310—330	2.5	51.0	5.0	32

撃し、炭水化物には余り影響ないとしたが、この結果から明らかなように反応時間が延長されると、やはり、かなりの炭水化物の分解溶出が起り、このためにパルプ収量が低下したものと思われる。P A の炭水化物に対する作用は畠山らによって検討されているが⁸⁾、反応時間の延長と共にパルプの白色度が向上する機作については、明らかでない、この点については P A 法パルプの低白色度の原因究明として別に検討したいと考えている。

鉋削試料蒸解の試み

木粉試料を蒸解したものについて強度試験を行なうことは不適当と思われたので、鉋削試料を実験の部に従って処理した。強度試験の結果を同一収量の SCP お

よび同程度の白色度を持つ BKP のそれと比較しながら Table 3 に示した。

木粉試料について得られた収率と白色度とが蒸解時間を延長するだけで、略々鉋削試料からのパルプでも得られ、いづれもかなり満足すべき数字と思われた。

高収率パルプ特に S P 系統のものでは引裂き強さ、引張り強さ、および破裂強さともパルプ収率の増加と共に低下し、その低下の模様はパルプ化の方法にかなり固有なものであると言われる⁹⁾。Table 3 から明らかなように P A 法パルプはかなり高収率であるが、それにも拘らず強度因子とも他のパルプに比べて、かなり高い数字を与えている。特に破裂、引張り両因子について著しい増加がみられている。

UKP の PA 漂白を行なったパルプの機械的強度についても同様なことが観察され、同時にヘミセルロースの保持が良いことが認められている⁵⁾。パルプの強度とそのヘミセルロースとの関係については、叩解中の水和を促進し、可塑性を高め、繊維間結合面積を大きくすることが知られている¹⁰⁾から PA 法パルプでも機械的強度の高い理由は主にそのヘミセルロースの高い含量によるものと思われる。

酢酸溶媒によらず水性で蒸解したものも、パルプ収率、白色度ともかなり良好であり、強度特性も充分であることを示している。このことは PA 蒸解法が単に研究室における興味にとどまらないことを物語っている。

PA 溶液の保存について

1) 保存温度の影響 標準条件で調製したものを⁵⁾(冷蔵庫内)、10°, 15°, 25°C に 2 週間放置し、経時的にとり出して有効 PA 量、H₂O₂ 量、過酸化アセチルを測定した。Fig. 8 に有効 PA の結果を示した。H₂O₂ 量については略々 PA 濃度と相補的に消長することが、過酸化アセチルについては温度による差がほとんど認められず、初期で 0.8% 前後のものが、5 日以降は 0.3 ~ 0.1 と数少した。

Fig. 8 Effect of temperatures during storage on PA concentration

Fig. 8 から明らかなように 10° と 15° とでは大差ない。5° では上昇はゆるやかであるが 2 週間後には最高に達する。25° ではかなり分解が速い。従って通常の使用目的には 10~20°C で貯蔵するならば短日 (2 日) で最高濃度に到達し分解は極めて少ない。

2) 容器の影響 貯蔵容器として通常の硬質ガラス透明フラスコ、褐色フラスコ、塩化ビニール製壺、ポリエチレン製容器、磁器製容器の 5 通りを撰定した。結果を Fig. 9 に示した。

ガラス製フラスコは着色にあまり関係なく最も優秀で、磁気製のものがこれに次ぎ、ポリエチレン製容器

Fig. 9 Effect of vessel material on PA concentration

はやや劣っている。最も不利なのは塩化ビニール製であり、これらのものは PA の分解を触媒するラジカルを供給しやすいと解釈された。従って PA の保存容器としてはガラス製のものが望ましい。

む す び

木粉および鉋屑を試料として PA 蒸解を行ない、同時にほぼ等しいパルプ収率および相当する白色度を持った 5 段漂白クラフトパルプと比較した。その結果次のような結果が得られた。

1) PA 蒸解 (鉋屑試料) は 90°C 常圧下に、10% 濃度のものを液比 20 で作用させることによって L 70 ~ 80 分、N 140 ~ 150 分で終了することが出来る。漂白処理を必要としない。

2) 得られるパルプ収率はかなり高く (N 材で 57 ~ 59%, L 材で 68 ~ 70%), 白色度も中程度 (N パルプで 79 ~ 81, L パルプで 80 ~ 83) であり、他のパルプと比較して機械的強度も満足すべき数字を示した。

3) PA 蒸解に使用する PA 溶液の保存温度および保存容器の材質について、有効 PA 濃度におよぼす影響を検討した。

種々有益な助言を与えられた鹿児島大学、北川先生、高千穂製紙、井上課長に深謝する。

文 献

- 1) H. Haas, W. Schoch und U. Ströle: Das Papier, 9, 465 (1955)
- 2) L. E. Weeks and C. W. Dence: Tappi 47, 105 A (1964)
- 3) 石川, 沖: 紙パ技誌 18, 477 (1964)
- 4) 谷口: 紙パ技誌 20, 140 (1966)
- 5) 河野, 近藤: 紙パ技誌 19, 347 (1965)
- 6) 河野, 坂井, 近藤: 紙パ技誌 19, 27 (1965)
- 7) E. Sjöström: Paper Technology 6, 210 (1965)
- 8) 畠山, 中野, 右田: 木材学会大会発表要旨 p.169 (1966)
- 9) H. W. Giertz: Svensk Papperstidn., 66, 691 (1963)
- 10) 戸田: 紙パ技誌 18, 537 (1964)

(原稿受付 昭41.10.28)