マグネシウムベースサルファイトパルプ製造に 関する研究(第1報) MgSO_4 添加蒸解について

北大工学部 渡辺 貞良 戸坂 罔夫

Studies on Magnesium-Base Sulfite Pulps Part I Cooking with Addition of Magnesium Sulfate

Department Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University

Sadayoshi Watanabe and Kunio Tosaka

Birchwood (*Betula platyphylla* var. *japonica*) was cooked by magnesium base sulfite process and the properties of the pulps were investigated. The results were as follows:

1. Chemical and semichemical pulps were obtained with 6% of magnesium bisulfite solution made up with over and below 18% sulfurous acid, respectively. For each cook the maximum temperature used was 160°C for 2 hours. The strength of the former, however, was inferior to that of the latter.
2. On adding magnesium sulfate to the liquors consisting of 18% of the acid and 6% bisulfite, the sulfate was acted as a buffer (to the acid) during cooking. Therefore the pulps prepared with sulfate addition gave higher yield and better chemical and physical properties than those of no addition.
3. It was indicated that the sulfate addition ranging from 60 to 100% to the amount of $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, calculated as SO_2 , showed the best buffer effect and the pulps were comparable with conventional kraft pulps.

1. 緒 言

最近マグネシウムベースサルファイト法によるパルプ製造の研究が盛んになり、幾つかの工場では操業が行なわれている。¹⁻⁵⁾ この蒸解法はカルシウムベースサルファイト法で蒸解困難な樹種も蒸解出来、また廃液から薬品が完全に回収出来る等の利点を有し注目されて来ている。

しかしマグネシウムベースサルファイト法に関する研究は従来主として Hemlock や White fir 等の針葉樹に対して行なわれたものであり、また広葉樹に対する研究はわずか田豊鎮によって行われたものがあるだけである。

このような現状からマグネシウムベースサルファイト法によって広葉樹から良質のパルプが得られるかどうか、より詳しく検討することが必要であろう。

そこでまず、北海道において単一樹種として得ることが比較的容易なシラカバ材を用いて田豊鎮の報告⁶⁻⁷⁾にあるのと同条件〔蒸解温度 140°C、蒸解温度到達時間+蒸解時間 1.5+6.0hr. H_2SO_3 (SO_2 として絶乾木材に対し) 7.5%, $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ (SO_2 として絶乾木材に対し) 6.0%〕で蒸解を行なってみた。しかしその結果は未蒸解部が多く、パルプ化には機械的処理が必要であった。

次に W. Q. Hull²⁾ の報告にある針葉樹に対する蒸解条件〔蒸解温度 140°C、蒸解温度到達時間+蒸解時間 3.5+3.5hr. H_2SO_3 (SO_2 として絶乾木材に対し) 21.6%, $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ (SO_2 として絶乾木材に対し) 12.8%〕でシラカバ材の蒸解を行なってみたが過蒸解となり、収率、紙力強度の非常に低いパルプしか得られない。これはパルプ中の成分組成から推定すると、この蒸解条件の H_2SO_3 量ではヘミセルロースの加水分解が多く、一方脱リグニンが思わしく行なわれていないためと考えられる。

そこで H_2SO_3 量を種々変えて蒸解を行なった。得られたパルプは H_2SO_3 量によってセミケミカルおよびケミカル蒸解領域のものにわかれ、パルプがセミケミカル蒸解領域にあるような蒸解条件においては紙力強度の高いものが得られるが、ケミカル蒸解条件においてはやはり、パルプ中のヘミセルロースの加水分解が多く、脱リグニン効果が少なく、いずれの場合も H_2SO_3 量が起因していることが推定される。

それゆえ、次に H_2SO_3 が全く含まない蒸解液で蒸解を行なった。この蒸解方法は Magnefit 法として Tomlinson によって開発されたものであり⁸⁻⁹⁾ H_2SO_3 を実質的に含まず $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ のみによる蒸解法で広葉樹の蒸解にも適するとされている。今 Tomlinson の報告⁸⁾ から比較的良好な蒸解条件とされているもの

と同一条件〔蒸解温度 166°C, 蒸解温度到達時間+蒸解時間 2.0+2.0hr. $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ (SO_2 とし絶乾木材に対し) 17.0%〕でシラカバ材を蒸解したところ, 未蒸解部が多く機械的処理が必要であった。

以上のことから広葉樹材をマグネシウムベースサルファイト法で蒸解する場合, 蒸解液中の H_2SO_3 量を多くし, しかもこの解離による H^+ を何等かの方法で少なくし, 蒸解の際木材中の炭水化物の加水分解を抑制しながら温和な条件でリグニンをスルホン化溶出してやると, 紙力強度の高いケミカルパルプが得られるものと思われる。

そこで本実験ではシラカバ材を用いマグネシウムベースサルファイト蒸解液に MgSO_4 を添加することにより H_2SO_3 の解離を抑制して蒸解を行なった。 MgSO_4 添加量を種々変えて蒸解した結果, その蒸解パルプの中で良質のものを得ることが出来たのでそれらについて報告する。

2. 試料および分析方法

2.1 試 料

蒸解樹種は北海道産シラカバ材チップで含水率 10.2% まで風乾したものを使用した。

このチップ中の化学的成分組成は Table 1 の通りである。

Table 1 Chemical components of white birch (%)

Alcohol-benzol extract	1.02
Holocellulose	83.0
α -cellulose	41.2
Pentosan	24.1
Lignin	19.0

2.2 蒸解液の調製

H_2SO_3 液: 5 l 容試薬瓶に 4 l 程度の蒸溜水を入れ, ポンベより SO_2 ガスを導入, 70~80g/l H_2SO_3 (SO_2 とし) 量とし, 蒸解前に $\frac{1}{10}\text{N}$ NaOH で標定し使用した。

$\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ 液: 5 l 容試薬瓶に 4 l 程の蒸溜水を入れ, MgO を加えて乳状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ とし, これにポンベより SO_2 ガスを導入し, 乳状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が完全に溶解するまで加える。これを $\frac{1}{10}\text{N}$ - I_2 と $\frac{1}{10}\text{N}$ - NaOH で滴定し, 次式が成立する様に調製し 100~120g/l $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ 量の蒸解液とする。

$$\begin{aligned} 0.1\text{N}-\text{I}_2 \text{ の CC 数} \times \text{FI}_2 &= 2 \times 0.1\text{N}-\text{NaOH} \\ &\text{の CC 数} \times \text{FNaOH} \end{aligned}$$

もし遊離の H_2SO_3 が存在するならば吸引して脱 SO_2

ガスする。

MgSO_4 : 市販の 7 水塩を使用する。

以上 3 種の薬品を蒸解条件に応じた量だけ採り, これを液比が 5 になるように蒸溜水を加え, 蒸解液とした。

2.3 薬品量の表示法

普通サルファイ蒸解に関する文献等に記載されている薬品量 H_2SO_3 および $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ は共に SO_2 に換算した値を示している。それゆえ本報告も両薬品とも比較出来易いように SO_2 換算しての値を表示している。しかし添加した MgSO_4 量はそのものの値で示しているのので, その相互関係を考察する場合, 次の計算式を用いてもらとうい。

$$\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{SO}_2 \text{ としての値} \times 1.28$$

$$\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2 = \text{SO}_2 \text{ としての値} \times 2.98$$

なお薬品量の値は全て絶乾木材に対しての表示である。

2.4 パルプ収率, パルプ中の成分分析, 紙力試験

所定の蒸解が終了したならばパルプをオートクレーブより採り出し, これを布袋に入れ, 充分水洗, 良くしぼり, 一部収率測定と成分分析に供し, 残りはフリーネスを調整し紙力試験に供した。

a: パルプ収率

充分水洗したパルプをよくしぼり, 水分が均一になるようによく砕き, 全量を秤量この一部を秤量瓶に採って水分率を求め, 得られた全パルプの絶乾重量を算出, これを使用した絶乾チップ量で割って収率を求めた。

b: パルプの化学的成分分析

上記パルプをうすく抄紙し, 風乾にしてから 0.5cm^2 の紙片に切り, 分析に供した。分析法は標準分析法¹⁰⁾に従った。

c: 白色度測定

ハンター反射測定器を使用して測定した。

d: 紙力試験

パルプを標準型小型ビーターで同一条件で叩解し, カナディアンフリーネステスターでフリーネスを測定, フリーネスが $400 \pm 20\text{cc}$ になるように調製し, タッピー標準法で抄紙, これを温度 20°C , 湿度 65% の恒温恒湿室に一昼夜放置後, 常法¹⁰⁾で引張強度, 引裂強度, 破裂強度を測定, 米坪で割って裂断長, 比引裂度, 比破裂度を求めた。

3. 予備的に行なった田豊鎮⁸⁾ および

W. Q. Hull²⁾ の報告中にある蒸解条件によるシラカバ材の蒸解。

マグネシウムベースサルファイト法でシラカバ材を蒸解した田豊鎮の報告の中から蒸解状態が良好とされていた蒸解条件および Hemlock 等の針葉樹混材を蒸

解した Hull の蒸解条件とでシラカバ材の蒸解を行なった。その蒸解条件および得られたパルプ性質等を Table 2 に示した。

Table 2 Preparatory cooking conditions and properties of pulps

Cooking conditions				Yield (%)	Chemical components			Bright- ness	Paper strength		
Cooking Temp. (°C)	Cooking Time (hr)	H ₂ SO ₃ ^{b)} (%)	H ₂ SO ₃ ^{b)} (%)		Holocell- ulose (%)	Pento- san (%)	Lignin (%)		Breaking length (km)	Tear factor	Burst factor
Den Hochin ⁸⁾											
140	1.5 ^{a)} +6.0	7.2	6.0	66.1	83.2	10.6	13.4	26.3	4.5	43.9	3.0
W. Q. Hull ²⁾											
140	3.5 ^{c)} +3.5	21.6	12.8	44.4	89.7	3.0	7.1	20.6	3.4	40.9	1.8

a) Time to and at maximum cooking temperature.

b) Calculated as SO₂, on an oven-dry wood basis.

c) Time to the cooking temperature including preimpregnation at 115°C+cooking time.

Table 2 に示された結果では田豊鎮の条件で得られたパルプは未蒸解で機械的処理による解繊が必要である。従ってそのパルプ化にはワルドロン・シングルディスクレファイナを用いて、ディスク幅 1/12in. 1 回, 1/48in. 2 回の計 3 回解繊を行なった。

一方 Hull の条件で得られたパルプはケミカル蒸解されている。

この両者の紙力強度を比較してみると田豊鎮の条件で得られるセミケミカルパルプの紙力の方が高い値を示している。これは後者のパルプ中の成分組成からも推察出来るように紙力強度を高めるペントザン含有量が少なく、一方紙力強度を増加するためには除去されなければならないリグニン含有量が多い。即ちこの

Hull の蒸解条件の H₂SO₃ 量ではペントザンの加水分解が多く、リグニンのスルホン化とそれに続く溶出が思わしく行なわれていない結果であり、この条件での広葉樹の蒸解は無理である。

そこで更に蒸解条件を変えて次の項のような実験を行なった。

4. 本研究で行なったマグネシウムベースサルファイト蒸解条件

4.1 蒸解温度と蒸解時間の設定

Hull の報告にある薬品量を用いて蒸解温度 140~160°C についてケミカルパルプを得る蒸解時間を検討したところ Table 3 の様な結果を得た。

Table 3 Cooking time required to obtain chemical pulp at the temperature

Cooking conditions				Yield (%)	Chemical components		
Cooking Temp. (°C)	Cooking Time ^{a)} (hr)	H ₂ SO ₃ ^{b)} (%)	Mg(HSO ₃) ₂ ^{b)} (%)		Holocellulose (%)	Pentosan (%)	Lignin (%)
140	3.5+3.5	21.6	12.8	44.4	89.7	3.0	7.1
150	3.5+3.0	21.6	12.8	45.0	88.9	3.3	7.2
160	3.5+2.0	21.6	12.8	44.8	89.4	2.8	7.4

a) Time to the cooking temperature including preimpregnation at 115°C+cooking time.

Time schedule to the cooking temperature: 20~115°C/1.0hour+115°C/2.0hours+115°C~max. temp/0.5hours.

b) Calculated as SO₂, on an oven-dry wood basis.

各蒸解温度で得られたケミカルパルプは収率、パルプ中の成分組成に殆んど差がなかったので、短時間で蒸解が完了する条件を選び、以後の蒸解は蒸解温度

160°C, 蒸解時間 2hr と一定にして行なった。

4.2 チップの水煮沸処理

サルファイト蒸解において薬液がチップ中に充分浸

透しない前に蒸解温度に到達させると、チップの中心部が焦げたような状態で煮える。そこでこの黒煮が生じないようにするため、一般に蒸解温度に到達する前に 115°C で 2~4 hr 予備浸透することが必要とされている。

本研究では出来るだけ短時間で蒸解が完了するようにとの考えから、絶乾量 200 g のチップを 2 l 容ビーカーに採り、1 hr 水煮沸処理を行ない、予備浸透の代りとし、通常の予備浸透を行なって蒸解したものと比較した。その結果は Table 4 の通りである。

Table 4 Properties of pulp prepared by preimpregnation and hot water pretreatment-cooking

	a) Preimpregnation	Hot wat. pre-treatment
Yield (%)	49.0	49.2
Holocellulose (%)	86.5	86.7
Pentosan (%)	3.5	3.3
Lignin (%)	10.0	9.9
Brightness	18.7	18.8
Breaking length (km)	3.3	3.3
Tear factor	37.4	38.0
Burst factor	1.6	1.5

Cooking conditions a) Cooking schedule:
 Cooking temp. (°C) 160 20~115°C/1.0hour
 Cooking time (hr) 2.0 +115°C/2.0hours
 H₂SO₃ (%) 18.0 +115~160°C/0.5hours.
 Mg(HSO₃)₂ (%) 6.5
 Liquid ratio 5.0

Table 4 によるパルプ収率、得られたパルプの化学的成分、紙力強度共に両者間の差が殆どなかった。

煮沸処理の場合、水が沸騰するまでに要する時間と煮沸時間 1.5hr、更に蒸解の際、蒸解温度到達時間 1.0 hr の計 2.5hr であり、予備浸透を行なった場合の 3.5 hr より 1.0hr 蒸解時間を短縮出来るので以下の実験は水煮沸処理を行なったチップを用いた。

4.3 蒸 解 条 件

一般にカルシウムベースサルファイト蒸解の場合、全 SO₂ は絶乾木材に対して 20~27%位用いるのが普通である。¹¹⁾ この全 SO₂ の中で H₂SO₃ 量は脱リグニン速度と比例の関係にあるとされているので、¹²⁾ 本実験では Mg(HSO₃)₂ を田豊鎮の報告にある 6%と一定にし、H₂SO₃ 量を 10~28%とやや広い範囲で変化させ前項で設定した蒸解温度 160°C、蒸解温度到達時間+蒸解時間 1+2 hr で蒸解した。

なお蒸解方法は水煮沸処理後のチップから余剰の水を除き、これを 2 l 容ステンレスオートクレーブに

採り、所定濃度の薬品を含む蒸解液を液比 5 になるように加え加温、1 hr で蒸解温度に達するように温度を上昇させ、2 hr この温度を保持した。また比較のため Table 5 に示したような条件のカルシウムベースサルファイト法およびクラフト法でシラカバ材を蒸解した。

Table 5 Cooking conditions of Ca base sulfite and kraft pulping carried out at comparison

Ca base sulfite pulping	
Cooking temp. (°C)	150
Cooking time ^{a)} (hr)	8.5
H ₂ SO ₃ ^{b)} (%)	16.0
Ca(HSO ₃) ₂ ^{b)} (%)	8.0
Liquid ratio	5
Kraft pulping	
Cooking temp. (°C)	170
Cooking time ^{c)} (hr)	1.5+2.0
Sulphidity ^{d)} (%)	25
Active alkali ^{d)} (%)	24
Liquid ratio	5

a) 150°C elevated at 6°C/hr.

b) Calculated as SO₂, on an oven-dry wood basis.

c) Time to and at maximum cooking temperature.

d) As Na₂O

5. 結 果 と 考 察

この蒸解で得られたパルプの収率、パルプ中の成分組成および紙力強度を Table 6 に示した。またこれに Table 2 および Table 5 に示された各蒸解条件で蒸解して得た結果を比較のために付記した。

これらの蒸解においてはケミカルパルプを得るためには 18%以上の H₂SO₃ 量が必要であった。H₂SO₃ 量 18%以下では未蒸解で機械的処理による解繊が必要であり、また先に述べた如く、田豊鎮の条件で得られるパルプも解繊が必要である。従って、これらのパルプ化には前述と同様ワルドロン・シングルディスクレフアイナーを用いて解繊した。

収率は H₂SO₃ 量の増加と共に 64.0~44.7%と減少する。パルプ中のホロセルロース含有率は H₂SO₃ 量 24%までは 84.7~88.0%とやや増加するが、それ以上の H₂SO₃ 量であればわずかに減少する。パルプ中のペントザン含有率は H₂SO₃ 量の増加と共に 7.2~2.8%と減少する。リグニン含有率は H₂SO₃ 量 14%までのセミケミカル蒸解の範囲では 10%をこえている。そ

Table 6 Cooking yield and properties of pulps obtained with various H_2SO_3 addition at the constant amount of $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$

Cooking conditions				Yield (%)	Chemical components			Brightness	Paper strength		
Cooking temp. (°C)	a) Cooking time (hr)	b) H_2SO_3 (%)	b) $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ (%)		Holocellulose (%)	Pentosan (%)	Lignin (%)		Breaking length (km)	Tear factor	Burst factor
160	1+2	10.0	6.0	64.0	84.7	7.2	12.0	22.0	4.7	44.5	2.7
160	1+2	14.0	6.0	59.0	84.6	4.7	11.8	20.2	4.0	40.6	2.0
160	1+2	16.0	6.0	57.9	84.9	4.0	10.7	20.6	4.0	41.0	1.8
160	1+2	18.0	6.0	49.2	86.7	3.3	9.9	18.8	3.3	38.0	1.5
160	1+2	20.0	6.0	46.7	88.0	3.4	9.0	18.1	3.6	38.4	1.5
160	1+2	24.0	6.0	46.6	87.9	3.1	9.4	17.4	3.0	40.2	1.7
160	1+2	28.0	6.0	44.7	86.1	2.8	10.8	15.9	3.2	37.8	1.3
Den-Hochin SP. (Refer to Table 2)				66.1	83.2	10.6	13.4	26.2	4.5	43.9	3.0
W. Q. Hull SP. (Refer to Table 2)				44.4	89.7	3.0	7.1	20.6	3.4	40.9	1.8
Ca-base SP. (Refer to Table 5)				46.0	88.8	3.1	7.9	26.5	3.2	41.1	2.1
Kraft P. (Refer to Table 5)				47.5	94.4	21.2	2.1	26.8	4.6	95.6	2.4

a) Time to and at maximum cooking temperature.

b) Calculated as SO_2 , on an oven-dry wood basis.

れ以後のケミカル蒸解への移行と共に減少する。しかし H_2SO_3 量が24%以上多くなると逆に増加を示し、リグニンの重縮合が起っているものと考えられる。

白色度は22.0~15.9と又紙力強度の裂断長は4.7~3.2km, 比引裂度は44.5~37.8, 比破裂度は2.7~1.3といづれも H_2SO_3 量が多くなるに従って減少の傾向を示す。

以上の蒸解の内, H_2SO_3 量18%以上のケミカルパルプと Hull の条件で得られたパルプおよびカルシウムベースサルファイトパルプと比較すると次のようなことが言われる。

すなわち, 得られたケミカルパルプの紙力強度が後者で得られたパルプの紙力強度よりも, わずかに劣り, リグニン含有率も少し高い値を示している。収率では18~24% H_2SO_3 量で蒸解した場合, やや高い値を示し, 特に18% H_2SO_3 量の蒸解で得られたパルプは, Hull の条件で蒸解して得られたパルプ収率より約5%, カルシウムベースサルファイトパルプの収率より約3%高い値を示している。

従って普通より高い160°Cの蒸解温度で蒸解して得られたパルプも, 一般に適当とされている蒸解温度で蒸解して得られるパルプも成分組成, 紙力強度の点において極端な差はなく, 薬品量こそ異なっているが, 160°Cの蒸解温度でも蒸解条件として不適當でないことは明らかである。

しかしながら, これらをクラフトパルプと比較して見ると収率においてやや高い値を示しているものもあるが, その他の紙質特に紙力強度は非常に劣っている。

また得られたケミカルパルプはクラフトパルプよりも脆い。このことは Hull の条件で蒸解して得たパルプについても, またカルシウムベースサルファイトパルプについても言われる。

これらの相違は前にも述べた通り, 得られたパルプの化学的成分の差, すなわち, サルファイトパルプの場合, ペントザン含有率が非常に低く, リグニン含有率が非常に高いが, これに対してクラフトパルプの場合, 全く逆であり, しかもペントザン含有率が著しく高いということの差によるものであろう。

製紙用パルプ中のリグニン含有率が高いと, そのパルプ繊維の細胞外層にもリグニンがまだ除去されずに多量に存在している。このため繊維全体の水和膨潤が妨げられ, 繊維相互間の接着性が少なくなり, 繊維結合力が弱くなり, 従ってパルプは全体的に脆く, 紙力強度が低くなる。さらに水和膨潤を高め, 繊維相互間の接着性を増加させる働きを有しているペントザン含有率が低いということは前記結果を一層悪くする¹³⁻¹⁷⁾。以上のことから得られたパルプの紙力強度が弱いのも当然であらう。

この様な成分組成のパルプが得られるということは比較のために行なった蒸解も含めて広葉樹材に対してこれらの蒸解条件では H_2SO_3 からの H^+ 濃度が高く, 木材中のリグニンがスルホン化され, さらに木材中より溶出してくる脱リグニン反応よりも, ペントザンの加水分解が先に起り, リグニンより早い速度で溶出される。すなわち, 脱リグニンよりも脱ペントザンが優先して起る。特に28% H_2SO_3 量の蒸解で得られたパルプのリグニン含有率が18% H_2SO_4 量の蒸解で得ら

れたパルプのリグニン含有率より多くなっているのは H^+ 濃度が高いために、リグニンは除去されずむしろ重縮合を起しているものと考えられる。

一方機械処理による解繊が必要であった16% H_2SO_3 までの薬品量で蒸解して得られたセミケミカルパルプおよび田豊鎮の条件で蒸解して得られたセミケミカルパルプはケミカルパルプよりも紙力強度が優れていた。特に H_2SO_3 量10%で蒸解、および田豊鎮の条件で蒸解して得たパルプは比引裂度では劣るが、裂断長と比較裂度ではクラフトパルプと同じかやや優れていた。これは、これらのパルプ中のリグニン含有率が H_2SO_3 量18%以上で蒸解して得たケミカルパルプの含有率より高いけれども、同時にペントザン含有率も4~7%と高いために生じた結果と推定してもよさそうである。

従って広葉樹を対象にしたマグネシウムベースサルファイト蒸解法は140°Cの蒸解温度で長時間蒸解する場合でも、また160°Cの蒸解温度で短時間蒸解する場合でも H_2SO_3 量を少なくして蒸解し、セミケミカルパルプを製造するのに適している。これは蒸解液中の H_2SO_3 量が少ないと当然 H^+ 量も少なくなり、蒸解中木材からの脱リグニン反応も低くなるけれど、紙力強度により多くの影響を及ぼすペントザンの加水分解量も低くなるためであろう。

次に全く SO_2 を含んでいない蒸解液で蒸解してみた。最近実質的に SO_2 を含まず $Mg(HSO_3)_2$ のみの蒸解液で蒸解するサルファイト法として Tomlinson によって開発された Magnefite 法^{8-9,18)} が注目され幾つかの工場で企業化されている。

そこで針葉樹材 (spruce) を用いて行なった Tomlinson の報告の中から比較的良好な蒸解条件⁸⁾ とさ

れているものと同一条件でシラカバ材を蒸解したところ Table 7 のような結果を得た。

この場合も未蒸解部が多く、前述同様な条件による機械的処理が必要であり、収率、パルプ中の成分組成、紙力強度等は前述のセミケミカルパルプと類似している。

以上の結果から、もし広葉樹を対象にマグネシウムベースサルファイト法でケミカルパルプを得るためには高濃度の H_2SO_3 が是非必要である。この場合蒸解液中の H^+ を何等かの方法で解離してくるのをおさえることが出来ると、蒸解中のペントザンの加水分解が抑制され紙力強度の高いケミカルパルプが得られる蒸解条件となるものと思われる。

6. $MgSO_4$ 添加マグネシウムベースサルファイト蒸解条件。

前項でシラカバ材からマグネシウムベースサルファイト法でケミカルパルプを製造するための条件を検したが、ケミカルパルプを得るためには高濃度の H_2SO_3 量が是非必要であった。

しかしこの様な蒸解条件で得られたケミカルパルプはいづれも H_2SO_3 よりの H^+ が高いためペントザンの加水分解が多く、リグニンのスルホン化後の溶出が少なく、従って紙力強度が低く良質のものでなかった。そこでその蒸解液に後述の理由により $MgSO_4$ を絶乾木材に対して4~28%添加して蒸解を行なった。なおサルファイト蒸解条件はケミカルパルプを得たなかでも収率の高かった H_2SO_3 量18%, $Mg(HSO_3)_2$ 量6%を用いた。

7. 結果と考察

得られた結果の全体を Table 8 に、また Fig. 1 に $MgSO_4$ 添加量による収率とパルプ中のホロセルロース含有率の変化を、Fig. 2 にパルプ中のペントザンとリグニン含有率を、および Fig. 3 にパルプの紙力強度を示した。

Fig. 1 に示した収率についてみると $MgSO_4$ を添加しないで蒸解した場合49.2%と低い値であったが、 $MgSO_4$ を24%添加して蒸解することにより55.8%と約7%も増加し、しかも充分ケミカルパルプが得られる。

最近パルプ業界においてケミカルパルプを製造する際でも、出来るだけ収率を高めることを留意している現状であることを考えれば、この収率の増加は十分その目的に沿っているものと思われる。またこの収率は前述の H_2SO_3 量16%で蒸解して得たパルプ収率が

Table 7 Properties of pulp obtained with magnefite process

Cooking temp.	(°C)	166
Cooking time a)	(hr)	2+2
$Mg(HSO_3)_2$ b)	(%)	17
Yield	(%)	65.4
Holocellulose	(%)	86.2
Pentosan	(%)	20.2
Lignin	(%)	12.7
Brightness		32.6
Breaking length	(km)	4.2
Tear factor		65.0
Burst factor		2.8

a) Time to and at maximum cooking temperature.

b) Calculated as SO_2 , on an oven-dry wood basis.

Table 8 Yield and properties of pulps prepared with Mg-base sulfite liquor containing various amounts of MgSO_4

Cooking conditions					Yield (%)	Chemical components			Brightness	Paper strength		
Cooking temp. (°C)	Cooking time (hr)	H_2SO_3 (%)	$\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ (%)	MgSO_4 (%)		Holocellulose (%)	Pentosan (%)	Lignin (%)		Breaking length (km)	Tear factor	Burst factor
160	1+2	18.0	6.0	0.0	49.2	86.7	3.3	9.9	18.8	3.3	38.0	1.5
160	1+2	18.0	6.0	4.0	50.0	89.5	5.4	8.5	23.0	3.6	42.0	2.3
160	1+2	18.0	6.0	12.0	52.7	92.8	7.1	6.4	24.0	4.9	52.5	2.8
160	1+2	18.0	6.0	24.0	55.8	94.8	10.2	4.2	25.5	5.4	73.7	3.3
160	1+2	18.0	6.0	28.0	55.7	95.0	10.2	4.1	26.0	5.3	72.5	3.2
Kraft Pulp (Refer to table 5)					47.5	94.4	21.2	2.1	26.8	4.6	95.6	2.4

a) Time to and at maximum cooking temperature.

b) Calculated as SO_2 , on an oven-dry wood basis.

c) On an oven-dry wood basis.

Fig. 1 Yield of the pulps and holocellulose content in the pulps prepared with various additions of MgSO_4

Fig. 2 Pentosan and lignin content in the pulps prepared with various additions of MgSO_4

Fig. 3 Paper strength of the pulps prepared with various additions of MgSO_4

57.9%で機械的処理による解繊が必要であったことを考えると、ケミカルパルプを得る場合の最高収率に近いものと思われる。

ペントザンとリグニンは MgSO_4 の添加によって紙力強度に好影響をもたらすような含有率となる (Fig. 2 参照)。すなわち MgSO_4 を添加すると、またその添加量の増加と共に紙力強度を高めるために必要なペントザン含有率が増加し、一方必要でないリグニンは除去される量が多くなる。特に MgSO_4 添加量24%以上になるとペントザン含有率が10%を越え、リグニン含有率は4%と低い値を示す。それらにともなって Fig. 3 から明らかなように紙力強度はいつでも MgSO_4 添加により、また添加量の増加と共に向上する。 MgSO_4 無添加蒸解の紙力強度と MgSO_4 添加蒸解で最も高い紙力強度を示す24%添加の場合を比較すると、断長では3.3kmが5.4kmと約1.6倍、比引裂度では38.0が73.7と約2倍、比破裂度では1.5が3.3と約2.2倍増加、その添加による著しい向上が認められる。また Table 8 に付記したクラフトパルプの紙力強度

と、この24% MgSO_4 添加蒸解で得られたパルプの紙力強度を比較してみると比引裂度が95.6に対して73.7とクラフトパルプよりも低いだけで、裂断長および比破裂度は4.6kmに対して5.4km および2.4に対し3.3と高い値を示し、 MgSO_4 の添加によって紙力強度の優れているクラフトパルプに匹敵する紙力強度の高いパルプが得られる。

以上の結果マグネシウムベースサルファイト法でケミカルパルプを製造する場合、蒸解液に MgSO_4 を添加、特に24%以上の MgSO_4 を添加することは、収率を高度に増加させ、パルプの成分組成が紙質をよくするような含有率にし、それにとまって紙力強度を向上させる効果をもっている。すなわち蒸解液中の H_2SO_3 からの H^+ のある量が MgSO_4 の添加によって HSO_4^- に変わり、そのため MgSO_4 を添加しない場合よりも温和な蒸解条件になり、木材中のペントザンの加水分解も少なくなり、その反面リグニンのスルホン化およびその加水分解がスムーズに進行するものと推察される。

そこで常温において蒸解液に MgSO_4 を添加した場合の pH の変化を調べてみた。しかしこの蒸解液はかなり高濃度のため溶液中に多くのイオンが含まれ、イオンの電荷のために生ずるクーロン力によってイオン相互の作用が強く、 MgSO_4 量増加による pH の変化が殆んど見られなかった。

それ故、イオン間の距離を出来るだけ遠くしてイオン相互の作用が小さくなるようにし、出来るだけ正常に近い pH の変化を調べるため低濃度の状態で測定を行なった。すなわち 0.1M- H_2SO_3 と 0.001M-Mg(HSO_3)₂ の混合溶液に 0.0010~0.0075M- MgSO_4 を添加、溶液量を同じにして 25°C における pH を測定した。

Fig. 4 Hydrogen ion concentration changed with MgSO_4 additions into $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ solution

その結果は Fig. 4 の通りである。この結果は予想した通り稀薄 $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ 溶液に MgSO_4 を添加すると、添加量増加とともにその変化はゆるやかであるが pH は高くなる。これらの反応の概略は次式に示されるような平衡関係にあり、 MgSO_4 から解離した SO_4^{--} が一種の弱塩基のような働きをするものと思われる。

本研究で最初に行なった MgSO_4 を添加しない普通のマグネシウムベースサルファイト蒸解においてその蒸解液は H^+ が多く、リグニンのスルホン化およびその加水分解による溶出という脱リグニン反応よりもペントザンの加水分解溶出を優先的に起こさせている。

Table 9 α -cellulose contents and specific viscosity of pulps prepared with Mg-base sulfite liquor containing various amounts of MgSO_4

Additional amounts of MgSO_4 weight (%) ^(a)	0.0	12.0	24.0	28.0
Yield (%)	49.2	52.7	55.8	55.7
Holocellulose (%)	86.7	92.8	94.8	95.0
Pentosan (%)	3.3	7.1	10.2	10.2
α -cellulose				
In holocellulose (%)	66.6	71.8	72.6	72.4
Based on original (%)	28.4	35.1	38.4	38.2
Residual ration ^{b)} (%)	70.6	87.3	95.5	95.3
Specific viscosity ^{c)}	1.97	2.09	2.18	2.22

a) On an overdry wood basis.

b) Content of α -cellulose based on the original: 41.2%

c) Specific viscosity with cuprammonium solution.

しかるにこの蒸解液に MgSO_4 を添加すると通常のサルファイト蒸解よりも温和な条件で蒸解が進行する。これは得られたパルプ中のペントザンおよびリグニン含有率からも推定されるが、Table 9 に示されたホロセルロース中の α -セルロース含有量およびホロセルロースの比粘度の測定結果からもより明かである。すなわちホロセルロース中の α -セルロース含有率は MgSO_4 を添加することにより、また添加量の増加により MgSO_4 無添加の場合より増加する。この増加は最高でおよそ 6% であるが、これを原料中の値に換算し、さらに原料中の α -セルロースとの比をとってみると MgSO_4 の添加、特に 24% 以上の添加になると無添加の場合よりおよそ 25% 高くなる。一方ホロセルロースの比粘度は MgSO_4 添加によってわずかに増加するだけであるが、ホロセルロース中のペントザン含有量を考慮に入れるとパルプ中のセルロースの比粘度はもっと高い値を示すものと思われる。

以上の結果から明らかなように MgSO_4 を添加するとセルロースあるいはペントザン等の炭水化物の加水分解が抑えられた温和な条件で蒸解が進行しており、 MgSO_4 添加が充分認められる。

8. MgSO_4 の添加量について

マグネシウムベースサルファイト蒸解の際、蒸解液に MgSO_4 を添加するとパルプ収率、得られたパルプの成分組成、白色度、紙力強度が著しく向上する。

しかし Fig. 7 の MgSO_4 添加量による pH の変化をみると MgSO_4 の添加量が $0 \sim 5 \times 10^{-3} \text{M}$ と増加することによって 1.23~1.41 まで増加するが MgSO_4 量がそれ以上増加しても pH は増加しない。また Table 8 の MgSO_4 の添加量の変化によって得られたパルプの

Fig. 5 Yield changed with various additions of MgSO_4 to $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$

諸性質から MgSO_4 添加量が 24% 以上になると収率、成分組成および紙力強度は殆んど同じ値を示す。

これらからサルファイト蒸解液の $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ の量に対して良質のパルプを得るために添加すべき MgSO_4 量の限界となるような適当な値が存在しているように思われる。

そこで $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ 量を色々と変え、さらにこれに対し MgSO_4 添加量を種々変えて蒸解を行い、これらから MgSO_4 に対する $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ の比を横軸にとり、縦軸に収率、パルプ分析値、紙力強度をとり、Fig. 5~Fig. 8 のような結果を得た。Fig. 5

Fig. 6 Pentosan and lignin content changed with various additions of MgSO_4 to $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$

○ Pentosan ● Lignin

Fig. 7 Breaking length and burst factor changed with various additions of MgSO_4 to $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$

○ Breaking length ● Burst factor

Fig. 8 Tear factor changed with various additions of MgSO_4 to $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$

に示された収率では添加比が0~1.0までは49.3~55.7%とやや直線的に増加するが、添加比1.0と1.2では同じ値を示す。Fig. 6に示されたペントザンとリグニン含有率では添加比0.6までと0.6以上では明らかに相違があり、0.6まではリグニン含有率がペントザン含有率を上廻り0.6以上では逆にペントザン含有率がリグニン含有率より多くなる。しかし添加比0.8~1.2ではペントザン含有率もリグニン含有率も殆んど変化しなくなる。また Fig. 7の裂断長と比破裂度および Fig. 8の比引裂度に示された紙力強度の場合も添加比0.6までより0.6以上の方が高い値を示す。しかし裂断長では添加比0.86で最高値を示し、それ以上の添加比ではやや減少、比破裂度では添加比0.6では同じ値を示し、比引裂度では添加比1.0で最高値を示し、それ以上の添加比では同じ値を示す。

これから MgSO_4 の添加比は0.6以上必要であり、また収率、パルプ成分組成、紙力強度の点から添加比1.0以上では殆んど変化せず同じ値を示すことから、添加比1.0以上の MgSO_4 を必要としないように思われる。従って H_2SO_3 量18%以上、 $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ 量6%の総和に対して高収率で紙力強度の優れたパルプが得られるような蒸解条件となる MgSO_4 添和比は0.6~1.0である。

以上蒸解温度160°C、蒸解時間2hrでケミカル蒸解範囲にある H_2SO_3 18~28%と $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ 量の総和に対して添加比0.6~1.0の MgSO_4 量を添加することにより H_2SO_3 からの H^+ が適度に HSO_3^- に変えられ、 MgSO_4 を添加しないで蒸解するよりも温和な条件で蒸解が進行し、リグニンのスルホン化とその

溶出がスムーズに行なわれ、一方炭水化物の加水分解が抑制され、ペントザン含有率の多い、リグニン含有率の少ないパルプが得られる。従ってこの蒸解法はシラカバ材から良質のパルプを得るために充分使用出来る優れたパルプ化法である。

9. 総 括

マグネシウムベースサルファイト蒸解法でシラカバ材を蒸解した場合、良質のパルプが得られるかどうかを検討し、次の結果を得た。

- 1) 蒸解温度160°C、蒸解時間2hr、 $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ 量6%、 H_2SO_3 量18%以上でケミカルパルプが、 H_2SO_3 量18%以下でセミケミカルパルプが得られる。紙力強度はケミカルパルプがセミケミカルパルプよりも劣っている。
- 2) H_2SO_3 量18%、 $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ 量6%の蒸解液に MgSO_4 を添加し、蒸解温度160°C、蒸解時間2hrで蒸解すると、添加した MgSO_4 が H_2SO_3 に対して一種の緩衝剤の働きをなし、添加しないで蒸解するよりも、収率および紙力強度の優れたケミカルパルプが得られる。
- 3) 特に MgSO_4 添加量が $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ の SO_2 としての量に対し60~100%となると良い緩衝効果を示し、同材より得られたクラフトパルプに匹敵する優れたパルプを得る蒸解法となる。

参 考 文 献

- 1) R. S. Hatch; Pulp and Paper Mag. Can. 47 80 (1946)
- 2) W. Q. Hull, R. E. Baker and C. E. Rogers; Ind. Eng. Chem. 43 2424 (1951)
- 3) J. R. G. Bryce, S. Lamed and G. H. Tomlinson II; Pulp and Paper Mag. Can. 65 759 (1964)
- 4) R. E. Baker and L. S. Wilcoxon; Tappi 33 187 (1950)
- 5) R. E. Baker and L. S. Wilcoxon; Tappi 39 819 (1956)
- 6) 田 豊鎮; 工化誌 43 416 (昭15)
- 7) 田 豊鎮; 工化誌 42 746 (昭14)
- 8) G. H. Tomlinson, G. H. Tomlinson II, J. R. Bryce and N. G. M. Tuck; Pulp and Paper Mag. Can. 59 247 (1958)
- 9) G. H. Tomlinson and L. S. Wilcoxon; Paper Trade J. 110 31 (1940)
- 10) 高分子学会編; 高分子材料試験法Ⅱ p. 168~174 共立出版(昭36)
- 11) J. P. Casey; Pulp and Paper Second Edition Vol. 1 p. 157 Interscience Publishers INC New York (1960)
- 12) J. M. Calhoun, F. H. Yorston and O. Maass; Can. J. Research 15B 457 (1937)
- 13) 上野桂助; 紙の強度 p. 103 丸善(昭30)
- 14) E. C. John and C. V. Holmberg; Paper Trade J. 114 T203 (1942)
- 15) 今村力造; 繊維学会誌 8 539 (昭27)
- 16) 今村力造; ibid. 8 542 (昭27)
- 17) 半沢道郎, 氏家雅男, 戸坂圀夫; 日本林学会北海道支部講演集 9 62 (昭35)
- 18) G. H. Tomlinson; U. S. Pat. 2,285,876 (June 9, 1942) (原稿受付 昭44.5.23)