アルカリ—酸素蒸解に関する研究 (第2報)* 稲わらパルプ製造のためのアルカリ浸漬条件 と酸素蒸解条件について

北海道大学 工学部 戸坂閑夫, 林 治助

Studies on Alkali-Oxygen Pulping Process Part II Effect of Alkali Soaking and Oxygen Cooking Conditions on Pulping of Rice Straw

Kunio Tosaka and Jisuke Hayashi

Department Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University.

In this paper, various alkali soaking and oxygen cooking conditions were studied to product pulp from rice straw by the use of alkali oxygen pulping process and the following results were obtained.

(1) The rice straw were treated with 2~3% NaOH solutions in the range of 20~40°C soaking temperature at 60 minutes as alkali soaking conditions and were squeezed 2 times them, next soaking samples were cooked by the oxygen cooking process. The pulp obtained by this alkali-oxygen pulping process were evaluated high strength properties and whiteness in handsheets compared with them of pulp obtained by other alkali soaking conditions.

(2) Further, the pulp having high strength properties and whiteness in handsheets were obtained by the conditions that rice straw were soaked 40% NaOH solutions and 20~30 times for liquid ratio based on oven-dry samples at 40°C and then they were cooked with oxygen cooking process after were squeezed 2 times them.

(3) The appropriate oxygen cooking conditions after alkali soaking were recognized at the range of 2~5 kg/cm² for initial oxygen pressure and for oxidative time of 60 minutes at 120°C.

Keywords: Rice straw • Alkali soaking •
Oxygen cooking

1. 緒 言

現在, 木材資源の枯渇化は世界的な傾向を示し, それに併って, 古紙回収とならんで非木材繊維原料のパルプ化は各国で検討されている^{1)~10)}。わが国においても, 木材に代る非木材系利用繊維原料からのパルプ化の検討が, 是非必要であろうと思われる。

このようなことから, 毎年多量に副生する稲わらを

用いて, 無公害パルプ化法であるアルカリ—酸素蒸解法でパルプ製造を試みた。

本実験に用いたアルカリ—酸素蒸解法は, 著者らの研究室で開発したパルプの酸素酸化精製法^{11)~12)}を蒸解にまで発展させた方法である。この蒸解法で, 通常の大きさの木材チップからケミカルパルプを得ることは, 困難であり, ケミカルパルプを得る場合には, チップ形状を細片化し, しかもアルカリを浸透させ軽度

* 第1報 戸坂閑夫, 林 治助外; 日本木材学会北海道支部講演要旨集 No. 6, p. 79 (1974)

Table 1 Chemical composition of rice straw

Ash	(%)	14.2
Silica	(%)	12.2
Holocellulose	(%)	68.5
Pentosan	(%)	21.0
Lignin	(%)	18.3

Table 2 Oxidizing conditions

1 stage		
Alkali concentrations	(%)	1~4
Temp. at alkali treatment	(°C)	20~120
Time at alkali treatment	(hr)	1
2 stage		
Initial oxygen pressure	(kg/cm ²)	5
Oxidizing temperature	(°C)	120
Oxidizing time	(hr)	0.5+1

Fig. 1 Effect of total yield on pulp obtained by oxygen cooking after alkali impregnation with various soaking temperature

の脱リグニンを行うために、前処理蒸解に近い強い条件が必要であった^{19)~20)}。しかし、稲わらは非常にポラスであり、アルカリ浸透は木材チップに対するような厳しい条件でなく、温和な条件でも可能であると思われた。

そこで、本研究では当研究室で、パルプに対して行った酸素酸化精製法に準じたアルカリ浸漬方法を採用し、その浸漬液アルカリ濃度、浸漬温度、浸漬時間などを変えることによって、得られたパルプの収率、白度及び物理的性質等に、どのような影響をおよぼすか、さらに特定のアルカリ浸漬条件で処理した稲わらについて、酸素蒸解条件の検討も行ったので、その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

稲わら（秋田産）を含水率 7.6% まで風乾にして、3~4 cm に切断（以下稲わらチップと仮称）し、パルプ化に用いた。この稲わらチップの化学的成分組成は、表 1 に示す通りであった。

2.2 アルカリ-酸素蒸解方法

絶乾重量 100 g の稲わらチップを液比 30 の所定濃度の NaOH 水溶液に、所定の浸漬温度と浸漬時間になるように浸漬し、その後 2 倍（絶乾稲わらチップ重量 1 : 吸着アルカリ液重量 1）にしぼり、よくほぐして被酸素蒸解試料とした。なお、しぼり倍率は、稲わらチップをアルカリ浸漬しても、全く重量減がないものと仮定、浸漬原料の絶乾重量に対する数値で示した。

次いで、この被酸素蒸解試料を、底水 100 ml の張ってある 4,000 ml 容ステンレス製オートクレーブ中の中皿の上に置き、密閉後オートクレーブ中の空気を酸素で数回置換して除き、常温において所定の酸素圧とし、所定の温度と時間で酸素蒸解した。蒸解後水洗、全収率を測定、次いで 8 カットスクリーンを通し、スクリーンかすを除き、精選収率を求めてから抄紙、紙力試験に供した。

なお、一定浸漬条件下で調製した被酸素蒸解試料を用いて、2, 3 の酸素蒸解条件の検討も行ってみた。

2.3 紙力試験

酸素蒸解後、得られたパルプのフリーネを測定したところ 350~390 cc であったので、叩解することなく TAPPI 標準法で抄紙、これを 25°C、湿度 65% の恒温恒湿室に 1 昼夜放置後、常法装置を用い強度測定を行い、裂断長、比引裂強さ及び比破裂強さを求めた。

3. 結果と考察

3.1 浸漬条件の影響

3.1.1 浸漬 NaOH 水溶液濃度と浸漬温度の影響

浸漬 NaOH 水溶液の濃度を 1~4%, 浸漬温度 20~120°C と変えて被酸素蒸解試料を調製し、次いで表 2 に示すような一定の酸素蒸解条件で蒸解を行った。得られたパルプの全収率、スクリーンかす率、精選収率、白度及びシート強度を表 3 に示した。

パルプの全収率は、浸漬液濃度が同じであれば浸漬温度を高くするに従って、また浸漬温度が同じであれば、浸漬液濃度が高くなるに従って減少した。（図 1, 2）

得られたパルプ中のスクリーンかす率をみると、浸漬温度 20°C では 1, 2 及び 3% NaOH 水溶液浸漬後

Table 3 Effect of alkali concentrations and soaking temperature on yield and strength properties of alkali-oxygen pulp

NaOH conc. (%)	Soaking temp. (°C)	Soaking time (min)	Total yield (%)	Reject (%)	Screened yield (%)	Brightness	Breaking length (km)	Burst factor	Tear factor
1	20	60	58.3	13.6	44.7	43.1	5.2	2.2	80
1	40	60	51.4	5.4	46.0	44.7	5.6	2.5	83
1	80	60	44.5	0.3	44.2	45.5	7.3	4.5	75
1	100	60	38.2	0	38.2	56.7	8.0	4.8	81
1	120	60	36.0	0	36.0	59.1	8.1	5.1	80
2	20	60	52.5	6.9	45.6	57.6	5.7	3.6	75
2	40	60	47.6	0.4	47.2	61.2	6.8	3.7	72
2	80	60	38.8	0	38.8	60.5	7.7	4.7	74
2	100	60	36.4	0	36.4	59.0	6.9	4.0	71
2	120	60	33.2	0	33.2	59.0	6.5	3.3	79
3	20	60	48.9	3.7	45.2	62.8	5.8	3.0	73
3	40	60	44.2	0	44.2	61.9	6.0	3.6	68
3	80	60	34.3	0	34.3	62.4	6.5	3.6	65
3	100	60	34.0	0	34.0	62.0	5.8	3.2	67
3	120	60	30.1	0	30.1	59.9	5.8	2.9	67
4	20	60	45.0	0	45.0	64.9	5.4	2.9	71
4	40	60	39.4	0	39.4	65.1	5.9	3.0	60
4	80	60	34.1	0	34.1	61.9	5.5	2.6	52
4	100	60	32.0	0	32.0	60.5	5.2	2.3	52
4	120	60	29.1	0	29.1	60.2	5.0	2.0	53

Fig. 2 Effect of total yield on pulp obtained by oxygen cooking after alkali impregnation with various soaking temperature

の酸素蒸解で、それぞれ 13.6, 6.9 及び 3.7% を、浸漬温度 40°C, 1% NaOH 水溶液浸漬で 5.4% を生ずるほかは、ほとんど存在しなかった。

それ故、精選収率は、このスクリーンかす率の差に

Fig. 3 Effect of screened yield on pulp obtained by oxygen cooking after alkali impregnation with various NaOH concentrations

よって、2% NaOH 水溶液、浸漬温度 40°C で最も高い収率 47.6% を示した。

また、全体的にみると、1~2% NaOH 水溶液では浸漬温度 40°C で、3~4% NaOH 水溶液では 20°C で

Fig. 4 Effect of screened yield on pulp obtained by oxygen cooking after alkali impregnation with various soaking temperature

高い値を示し、その後浸漬温度の増加と共に減少した(図3)。

浸漬温度 20°C と同じであれば、アルカリ浸漬液濃度の変化に伴う全収率の差が、そのままスクリーンかす率となって現われるため、精選収率として示される値には、ほとんど差がなく 44.7~45.6% である。浸漬温度 40°C になると、その精選収率は、1~3% 浸漬液濃度まで、20°C の場合と同じ値を示し、あまり変化がないが、4% NaOH 水溶液になると急激に減少した。浸漬温度 80°C 以上は、スクリーンかすが存在しないため全収率と同じで、浸漬液濃度の増加と共に精選収率は減少した(図4)。

得られたパルプの白色度は、全般的に高い値を示し、最低 43, 最高で 65 を示した。また、浸漬液濃度が高くなるに従って、白色度は向上し、とくに浸漬液濃度が 4% の場合は、いずれの浸漬温度でも 60 以上の白色度を示した。

著者らは先に、細片化した木材チップをアルカリ・酸素蒸解し、ケミカルパルプを得られることを報告²¹⁾したが、その際、得られたパルプの白色度は低く、広葉樹からのパルプで 22~28, 針葉樹からのパルプで 15~18 という値であった。

しかし、本実験で得られた稲わらからのパルプの多くは、白色度 60 以上を示し、この蒸解法は稲わらのようなポーラスな組織形態であれば、パルプ化と同時に漂白精製効果を持っているものと思われた。

得られたパルプから抄いた紙の裂断長、比破裂強さ及び比引裂強さ共に、浸漬液濃度が高くなるに従って、減少する傾向を示した。

比引裂強さ以外の紙力は、浸漬液濃度が同じであ

ば、最も高い値を示す最適浸漬温度が存在し、1% NaOH 水溶液の場合は 120°C, 2% 及び 3% NaOH 水溶液は 80°C, 4% NaOH 水溶液は 40°C であった。

比引裂強さは浸漬温度による差が、あまり認められなかった。

著者らは、最初稲わらの組織形態が、非常に多孔質であることから、アルカリ浸漬条件としてケミカルパルプの酸素酸化精製条件と同様、1~2% NaOH 水溶液を用い、20°C での浸漬という温和な条件で充分であろうと推定して、実験計画をたてていた。

しかし、この条件で得られたパルプは多量のスクリーンかすを有し、スクリーンかすの全く存在しなくなる浸漬条件としては、より厳しい条件であった。

これは表1から知れるように、稲わら中に存在している多量のケイ酸が、稲わらの繊維表面を覆っていて、酸素蒸解の媒体である NaOH の稲わら中への充分な浸透を望むならば、このケイ酸の除去が必要である。もし、アルカリ浸漬条件が温和であると、このケイ酸除去が緩慢となり、設定した条件内での NaOH の浸透が充分でなく、酸素蒸解が完全に進行せず、そのためスクリーンかすの多いパルプが得られるものと推定された。

スクリーンかすの全くないパルプを得るためには、浸漬温度 20°C の場合、4% NaOH 水溶液は必要であるが、浸漬温度をより高くすると浸漬アルカリ濃度は、これよりも低くすることが可能であった。

しかし、その場合には得られたパルプからの紙の強度は高いが、収率は浸漬温度 20°C の場合よりも、かなり低い値を示した。この浸漬温度増加にともなって生ずる収率の減少は、ケイ酸分の除去率の増加に起因するほかに、アルカリに溶出しやすいヘミセルロース、とくにペントサンの溶出によるものであることが表4に示されたペントサン溶出率から明らかであった。

すなわち、表4には 2% NaOH 水溶液を用い、浸漬温度を変えて得られた被酸素蒸解試料中の、または酸素蒸解後のパルプのペントサン溶出率を示してあるが、それによるとスクリーンかすの全く存在しない浸漬温度 80°C で得られた被酸素蒸解試料中のペントサン溶出率は、47.1% と高く、わずかにスクリーンかすが存在する浸漬温度 40°C の 10.5% よりも 36.6% も高い値を示した。さらに、浸漬温度が 120°C となるとペントサン溶出率は 65.2% であった。

このように、ペントサン溶出率に非常に差がある被酸素蒸解試料を同一条件で酸素蒸解を行うため、得られたパルプの精選収率にも、その差がでてきたものと思われる。

Table 4 Effect of alkali soaking temperature on elution ratio of pentosan contained in oxidized samples and oxygen cooking pulps

	Screened yield (%)	Pentosan content (%)		Elution ratio of pentosan (%)	Screened yield (%)	Pentosan content (%)		Elution ratio of pentosan (%)	Screened yield (%)	Pentosan content (%)		Elution ratio of pentosan (%)
		Based on soaked sample	Based on rice straw			Based on soaked sample	Based on rice straw			Based on soaked sample	Based on rice straw	
Soaking temp. (°C)	40				80				120			
After (a) soaking	71.2	26.4	18.8	10.5	46.7	23.7	11.1	47.1	35.6	20.3	7.3	65.2
After (b) oxidizing	47.2	25.3	11.9	43.3	38.8	22.3	8.7	58.6	33.2	19.4	6.4	69.5

(a) Soaking conditions : 2% NaOH solution, soaking time 60 min, liquor ratio 30.

(b) Oxidizing conditions : initial oxygen pressure 5 kg/cm², oxidative temperature 120°C, oxidative time 60 min.**Table 5** Effects of alkali soaking time on yields and paper strength properties of alkali-oxygen pulps

NaOH conc. (%)	Soaking temp. (°C)	Soaking time (min)	Screened yield (%)	Reject (%)	Brightness	Breaking length (km)	Burst factor	Tear factor
2	40	10	40.8	18.5	46.1	4.1	1.8	60
		30	48.2	5.6	51.5	5.7	4.3	62
		60	47.2	0.4	61.2	6.8	3.7	72
		180	43.3	0.2	59.2	7.0	5.1	72
2	80	10	45.7	0.4	56.8	7.7	6.1	73
		30	41.4	0	60.1	7.6	5.2	73
		60	38.8	0	60.8	7.7	4.7	74

この収率の減少を考慮すると、スクリーンかすの全くないパルプを製造することのできる浸漬条件を設定するよりも、むしろスクリーンかすが多少存在していても、精選収率の高い、しかも得られたパルプのシート強度が高い値を示す浸漬条件を採用することが有利のように思われた。

また、浸漬温度 120°C の場合は、表 4 に精選収率として示される通り、2% NaOH 水溶液ばかりでなく、いずれの浸漬液濃度でもオートクレープ中の処理であるため、ほとんど蒸解されており、水洗によって完全にパルプ化されていた。もし、要求されるパルプの白度が 30 前後であれば、酸素蒸解なしでも使用し得るものであった。

なお、稲わらへのアルカリ浸透を良くするため界面活性剤の使用も考えられるとして、2, 3 の検討を行った。その結果、浸透助剤として効果のあるものも認められたが、その効果の程度も大きくなく、さらに水質

汚濁を起す可能性のある物質も含まれていることから、これらを完全に回収する方法が確立されない限り、無公害パルプ化法として本法を使用した主旨から、界面活性剤の使用は避けたほうがよいように思われた。

3.1.2 浸漬時間の影響

前項において浸漬条件として適当と思われた 2% NaOH 水溶液、浸漬温度 40°C を用いて、浸漬時間を 10 ~ 180 分と変えて被酸素蒸解試料を調製し、これを表 2 に示した条件下で酸素蒸解を行い、浸漬時間の影響について検討した。なお、比較のため浸漬温度 80°C の場合も行ってみた。

その結果は表 5 に示す通りであった。

浸漬温度 40°C の場合、スクリーンかすの少ないパルプを得るためには 30 分以上の浸漬時間が必要であった。浸漬時間 180 分では 60 分の場合よりも、得られたパルプのシート強度とくに裂断長、比破裂強さの向上は認められるが、精選収率は約 4% の減少を示し

Table 6 Effect of alkali volume based on rice straw in soaking periods on yields and paper strength properties of alkali-oxygen pulps.

NaOH conc. (%)	Liquor ratio	NaOH addition (%)	Screened yield (%)	Reject (%)	Brightness	Breaking length (km)	Burst factor	Tear factor
2	10	20	42.6	13.9	36.4	5.2	2.6	65
	20	40	44.1	6.4	47.6	6.0	3.1	65
	30	60	47.2	0.4	61.2	6.8	3.7	72
3	10	30	44.8	7.2	46.4	4.8	3.2	60
	20	60	48.3	0.4	54.2	5.7	3.0	66
	30	90	44.2	0	61.9	6.0	3.6	68
4	10	40	44.9	2.1	59.5	4.8	3.0	71
	20	80	41.7	0	62.2	5.3	3.0	67
	30	120	39.4	0	65.1	5.9	3.0	52

た。

浸漬温度 80°C の場合、浸漬時間 10 分でスクリーンかすの少ない、シート強度の高いパルプが得られ、それ以上の浸漬時間では白色度が、やや向上するだけで逆に精選収率およびシート強度のうち比破裂強さは減少を示した。

以上の結果、浸漬温度 40°C では浸漬時間 60 分、浸漬温度 80°C では 10 分で、スクリーンかすのほとんどない良質のパルプが得られ、前者は精選収率が、後者はシート強度が、やや高いパルプが得られる浸漬条件であった。ただ、両者の間に 40°C の温度差があり、たとえ時間的効率を含めても、熱経済性を考慮すると 40°C、60 分の浸漬条件の方が有利のように思われた。

3.1.3 浸漬時のアルカリ量の影響

稲わらを同じ濃度のアルカリ溶液に液比を変えて浸漬し、次にしぼり倍率を一定にしてしぼると、浸漬時の稲わらに対するアルカリ量は変化するが、酸素蒸解の際のアルカリ付着量は同じである被酸素蒸解試料が得られるので、浸漬時の稲わらに対するアルカリ量が酸素蒸解に、どのような影響があるかを知ることができるとして、次の実験を行った。

すなわち、浸漬温度 40°C、浸漬時間 60 分、しぼり倍率 2 倍と一定にし、2~4% NaOH 水溶液を用いて液比 10、20、30 と変えて被酸素蒸解試料を調製、次いで表 2 に示した条件で酸素蒸解を行った。

その結果を表 6 に示した。

この結果によると、同一浸漬アルカリ濃度で液比が低くなると、稲わらに対するアルカリ量が少なくなるため、チップ中への均一なアルカリ浸漬が困難となり、得られたパルプ中のスクリーンかす率は多く、白色度および、そのパルプのシート強度のうち裂断長と比破

裂強さは低下した。

稲わらは非常にかさ高なため液比 10 であっても、かろうじて全体が浸る程度で、アルカリ水溶液の稲わらチップ中への浸透が不十分、不均一となるため、スクリーンかすが多く生ずるものと思われる。この液比 10 では、浸透を助けるために攪拌が必要であるが、しかし攪拌によって稲わらチップの形態を崩壊し、余剰のアルカリを除く時の操作に支障をきたすので、少なくとも液比 20 を用いて静置したままの浸漬が有利であろう。

一方、稲わらチップに対するアルカリ添加量 20~40 % と低いとスクリーンかす率は高く、スクリーンかす率の低いパルプを得るためには 60% NaOH 添加量が必要であった。また、この添加量において精選パルプ収率が最も高く、それ以上の添加量では減少した。

得られたパルプの白色度は浸漬液のアルカリ濃度が高く、液比が多い程、すなわちできるだけ稲わらチップに対するアルカリ添加量が多く、しかもしばた後の被酸素蒸解試料中のアルカリ付着量が多い程、高い値を示した。

得られたパルプのシート強度のうち裂断長および比破裂強さは浸漬アルカリ濃度が低く、液比の多い方が、すなわち稲わらチップが充分に浸漬するに足る液量を有し、被酸素蒸解試料中のアルカリ付着量が少ない方が、より高い値を示した。

このように、アルカリ添加量によって、得られたパルプの収率あるいは紙力に違いがあるのは、浸漬温度差によって生ずると同じように、稲わらからのヘミセルロースの溶出量に差があるために生じたものと思われる。

以上、稲わらチップに対する液比およびアルカリ添

Table 7 Effect of alkali volume adsorbed on rice straw in soaking periods on yields and paper strength properties of alkali-oxygen pulps

NaOH solution conc. (%)	NaOH volume absorbed (%)	Squeezing times	Screened yield (%)	Reject (%)	Brightness	Breaking length (km)	Burst factor	Tear factor
1	1	2	46.0	5.4	44.7	5.6	2.5	83
	2	3	46.7	1.9	41.0	4.8	2.2	88
2	2	2	47.5	0.4	61.2	6.8	3.7	72
	4	3	45.1	0	57.6	5.9	3.5	75
3	3	2	44.2	0	61.9	6.0	3.6	68
	6	3	42.5	0	59.8	5.7	3.0	76

加量の検討結果から、稲わらはかさ高いため液比10以上およびアルカリ添加量60%以上が必要であった。また得られたパルプの収率、シート強度を考慮して、できるならば浸漬アルカリ濃度を2%と低くして、液比を30と高とした条件が良好であると考えられた。

しかし、もし薬品回収の有利な液比を望むならば、得られたパルプの白色度および紙力を、少し犠牲にして3% NaOH 浸漬液を用いて液比20の採用も可能であろう。

なお、液比10以下の場合、均一な浸漬はかなり困難であるが、稲わらとアルカリ液の接触を充分よくする方法あるいはNaOH濃度を高くするなど、浸漬方法を変えることによって液比10以下でも、酸素蒸解の可能性が見込めることから、これらについては今後検討する予定である。

3.1.4 アルカリ付着量の影響

稲わらチップを同じ濃度のアルカリ溶液に浸漬、次いでしぼり倍率を変えてしぼると、浸漬時の稲わらに対するアルカリ量は同じであるが、NaOH付着量の異なった被酸素蒸解試料が得られるので、稲わらに付着しているアルカリ量が酸素蒸解に、どのような影響があるかを知ることができるとして、次の実験を行った。

すなわち、浸漬アルカリ濃度2%、液比30、浸漬温度40°C、浸漬時間60分と一定にし、しぼり倍率を2あるいは3倍と変えて被酸素蒸解試料を調製し酸素蒸解を行った。但し、しぼり倍率の違いによる被酸素蒸解試料中の水分量の差は、次の酸素蒸解に影響ないとした。

なお、比較のために浸漬アルカリ濃度1および3%でも行ってみた。

その結果は表7に示す通りであった。

2% NaOH 浸漬水溶液では、しぼり倍率3倍でスクリーンかす率が全く存在しなくなった。しかし、しぼ

り倍率2倍の方が、わずかにスクリーンかすは存在するものの、精選収率は高い値を示した。また、白色度および紙力の裂断長と比破裂強さ共に、しぼり倍率2倍の方がやはり高い値を示した。

比較のために行った1%および3% NaOH 浸漬溶液の場合、スクリーンかすだけは1% NaOH 水溶液で、かなり多量に存在する以外は、白色度および紙力は2% NaOH 浸漬の場合と同じ傾向を示し、2倍のしぼり倍率の方が高い値を示した。

この結果、酸素蒸解試料に付着しているアルカリ量の差は、浸漬液中の稲わらに対するアルカリ量の差よりも、パルプ収率あるいは物理的性状に対する影響は、より少なく、操作し易い方が採用されてもよいように思われた。

ただ、アルカリ回収について、色いろ検討する上では、しぼり倍率2倍の方が有利であろう。なお、浸漬温度80°C以上にすると、浸漬稲わらチップは非常に柔らかくなり、2倍にしぼる操作は困難になる。

3.2 酸素蒸解条件の影響

3.2.1 蒸解温度および蒸解時間の影響

次に、これまで検討し得た浸漬条件の中で、比較的良好条件と思われた2% NaOH 水溶液、液比30、浸漬温度40°C、しぼり倍率2倍で被酸素蒸解試料を調製し、これを酸素初圧を5 kg/cm²と一定にして、蒸解温度と蒸解時間を変えて蒸解、酸素蒸解条件を2, 3検討してみた。その結果は表8に示す通りであった。

蒸解温度80および100°Cではスクリーンかす率が非常に多く、蒸解時間を長くしても、やや減少する程度であり、スクリーンかすの少ないパルプを得るためには蒸解温度を120°Cまで上昇させ、60分間の蒸解時間が必要であった。

一方、精選パルプ収率は蒸解温度や時間によって、あまり差は認められず、全体46.0~48.6%であった。

Table 8 Effect of oxidizing conditions on yields and paper strength properties of alkali-oxygen pulps

Oxidative temp. (°C)	Oxidative time (min)	Initial pressure (kg/cm ²)	Screened yield (%)	Reject (%)	Brightness	Breaking length (km)	Burst factor	Tear factor
80	60	5	48.0	13.8	48.6	5.8	2.1	60
	180	5	48.6	11.9	54.0	5.3	2.1	66
100	30	5	46.7	9.6	57.7	5.5	2.4	70
	60	5	46.9	5.2	57.9	5.7	2.6	74
	180	5	47.4	3.0	58.3	5.4	2.5	71
120	10	5	47.0	4.8	51.6	5.1	2.0	66
	30	5	48.5	2.6	59.0	6.0	3.3	69
	60	5	47.2	0.4	61.2	6.8	3.7	72
	180	5	47.3	0.2	61.5	5.9	2.4	62

Soaking conditions : 2% NaOH solution, soaking temperature 40°C, soaking time 60min, liquor ratio 30.

Table 9 Effect of initial oxygen pressure on yields and paper strength properties of alkali oxygen pulps

Oxidative temp (°C)	Oxidative time (min)	Initial pressure (kg/cm ²)	Screened yield (%)	Reject (%)	Brightness	Breaking length (km)	Burst factor	Tear factor
120	60	1	48.8	2.4	51.2	6.1	2.8	65
120	60	2	47.3	0.1	60.9	6.6	3.6	70
120	60	3	47.5	0.3	61.3	6.6	3.9	74
120	60	5	47.3	0.2	61.5	6.8	3.7	72

Soaking conditions : 2% NaOH solution, soaking temperature 40°C, soaking time 60 min, liquor ratio 30.

白色度は蒸解条件が厳しくなると、わずかであるが向上した。

得られたパルプのシート強度のうち裂断長および比破裂強さは、どの蒸解温度において蒸解時間 60 分で高い値を、なかでも蒸解温度 120°C で最も高い値を示し、それ以上蒸解温度を長くすると逆に減少した。この減少傾向は蒸解温度 120°C で明瞭に認められるが、蒸解温度 80 および 100°C では、わずかであった。

全般的に蒸解条件が強くなっても、得られたパルプの精選収率あるいはパルプのシート強度などには、あまり差がなく、違いは末蒸解部分の量だけであった。その中から末蒸解部分が少なく、白色度およびシート強度が少しでも高いパルプを得る条件を選ぶとなれば蒸解温度 120°C, 蒸解時間 30~60 分間がよいと思われるが、他の浸漬条件で調製された被酸素蒸解試料にも、この蒸解条件がよい条件として適合するかどうか、さらに検討する必要があると思われた。

しかし、著者らは、この蒸解法の反応機構をアルカリ媒質下における有機物の自動酸化機構に準じ、OH[⊖]

によるリグニンあるいは低重合度のヘミセルロースからの H[⊕]の引抜きが反応律速で、それに酸素分子の攻撃が続くとの見解をとり、精製あるいは蒸解の場合にはアルカリ浸漬条件とくにアルカリ溶液濃度と浸漬温度が最も重要な因子であって、酸素はその量が、非常に少なくない限りアルカリ浸漬条件程大きな影響を示さないものと考えている。このことは表 8 に示された実験結果からも推察できたので、各種の浸漬条件で被酸素蒸解試料を調製し、その後に種々の酸素蒸解条件で蒸解を行って検討したとしても、得られたパルプの性状が、飛躍的に向上したものはないように思われた。

3.2.2 酸素初圧の影響

前項と同じ浸漬条件で被酸素蒸解試料を調製、これを蒸解温度 120°C, 蒸解時間 60 分間と一定にし、酸素初圧 1~5 kg/cm² と変えて蒸解し、その影響を検討した。その結果を表 9 に示した。

これによると、酸素初圧が 1 kg/cm² から 2 kg/cm² と高くなると、スクリーンかす率が少なくなり、白色度、シート強度ともに、わずかだが向上した。しかし、

それ以上蒸解初圧では得られたパルプの収率および性状はほとんど同じであった。

この結果からも、アルカリ-酸素蒸解によって得られるパルプの性状を決めるのはアルカリ浸漬条件であって、次段の酸素蒸解では、酸素量が極端に少ない限り、性状変化にあまり影響がないとした、前項の見解を立証しているものとみて差支えないように思われた。

また、これまで一連の実験において採用してきた酸素初圧 5 kg/cm^2 は必要なく、 2 kg/cm^2 でも充分であるように思われた。ただし、オートクレーブの容積の大きさに対する被酸素蒸解試料の占める容積量、酸素の接触法を考慮した上での酸素初圧の選定は必要であろう。

4. 総 括

稲わらからアルカリ-酸素蒸解法を用いてパルプを製造する際のアルカリ浸漬条件について種々検討し、次のような結果を得た。

1) 稲わらチップを 2~3% NaOH に $20\sim 40^\circ\text{C}$ の浸漬温度で 60 分間浸漬した後、2 倍量までしばらく酸素蒸解を行うと、行った実験範囲では比較的高い白色度の良質のパルプが、高収率で得られた。

2) 稲わらチップを対チップ 40% 以上の NaOH 量を含む $20\sim 30$ 倍量の浸漬液に浸漬温度 40°C までは 60 分間、 80°C では 30 分間浸漬し、その後稲わらの 2 倍量までしばらく、酸素蒸解すると高白色度で良質のパルプが得られた。

3) 酸素蒸解条件としては酸素初圧 $2\sim 5 \text{ kg/cm}^2$ の範囲で蒸解温度 120°C 、蒸解時間 60 分間が適当であった。

参 考 文 献

- 1) S. I. Aronousky, G. H. Nelson and E. C. Lathrop : Paper Trade J. **111** 258 (1943)
- 2) A. J. Ernst, T. F. Clark, M. D. Finkner and H. J. Dutton : Tappi., **42** 235 (1959)
- 3) T. F. Clark, J. E. Atchison, A. J. Ernst, E.

R. Gremler and I. A. Wolff : Tappi., **43** 934 (1960)

- 4) 大場義一：紙パルプ資材要覧, p. 78 (1960)
- 5) M. A. El-Taraboulsi and A. H. Abou Safem : Tappi., **50** No. 11 107A (1967)
- 6) M. A. El-Taraboulsi and A. H. Abou Salem : Tappi **50**, No. 11 115A (1967)
- 7) M. H. Fadl and J. D. Peel : Cellulose Chem. Technol. **3** 675 (1969)
- 8) Y. Fahmy and H. Ibrahim : Cellulose Chem. Technol. **4** 339 (1970)
- 9) M. A. Abou-State, B. M. Awas and M. M. El-Morsy : J. Appl. Chem. Biotechnol **23** 505 (1973)
- 10) M. A. Abou-State, T. Zimaity and A. M. El-Morsy : J. Appl. Chem. Biotechnol **23** 511 (1973)
- 11) 林 治助, 渡辺貞良：工化誌, **73** 1028 (1970)
- 12) 林 治助, 品川章一, 渡辺貞良：工化誌, **73** 2014 (1970)
- 13) H. E. Worster, M. F. Dudek and R. E. Harrison : Pulp and Paper Mag. Canada, **72** 69 (1971)
- 14) O. Samuelson and L. S. Sjöbery : Svensk Papperstidn, **75** 583 (1972)
- 15) K. Abrahamsson and O. Samuelson : Svensk Papperstidn **75** 869 (1972)
- 16) 幡 克美, 十河村男：紙パ技協誌, **26** 449 (1972)
- 17) K. Abrahamsson and O. Samuelson : Svensk Papperstidn, **76** 480 (1973)
- 18) 幡 克美, 十河村男：紙パ技協誌, **27** 131 (1973)
- 19) 幡 克美, 十河村男：紙パ技協誌, **28** 108 (1974)
- 20) A. G. Jamieson, O. Samuelson and L. A. Smedman : Tappi **58** 68 (1975)
- 21) 戸坂園夫, 林 治助, 坂本淳一, 山田邦重, 渡辺貞良：日本木材学会北海道支部講演要旨集 No. 6 p. 79 (1974)