アルカリ—酸素蒸解に関する研究 (第3報) 稲わらパルプ製造のためのアルカリ振掛条件について

北海道大学 工学部 戸坂罔夫, 林 治助

Studies on Alkali-Oxygen Pulping Process Part III Effect of Alkali Spraying Conditions on Alkali-Oxygen Pulping of Rice Straw

Kunio Tosaka and Jisuke Hayashi

Department Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University.

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

1) After rice straw were sprayed with 20~25% NaOH solution of 3.5 liquid ratio based on oven dry chip at solution temperature 20°C, pulp were obtained by the oxygen pulping process. The pulp obtained by this pulping process was evaluated having low reject stock, high screened yield and high strength properties in handsheets as compared with other alkali spraying conditions.

2) Rice straw were sprayed with 15% NaOH solution after boiling water pretreatment and then cooked with oxygen oxidation pulping process. The pulp obtained with this method were cooked enough with more less alkali weight than direct alkali spraying method. But, this results can not be recognized the energetic advantage to carry out boiling water pretreatment on the rice straw as compared with direct alkali spraying method by considering recovery of alkali reagents.

Keywords : Rice straw · Alkali sprali spraying · Oxygen Pulping

1. 緒 言

さきに著者らは、稲わらをアルカリ浸漬後酸素蒸解することによって、通常のアルカリ法によって得られるパルプよりも高収率で白色度の高い良質のパルプが得られることを知ったので、それらについて報告¹⁾した。

しかし、この浸漬法は低濃度であるが、稲わら重量の約30倍もの多量のアルカリ溶液を浸漬液に用いるので、これらから薬品を回収する場合は熱経済的に不利である。そこで、浸漬液量を減らす方向で予備実験を行って検討した結果、約10倍の浸漬液でも適正なアルカリ添加量を選ぶことにより、スクリーンかす率が少なく、高白色度でシート強度の高いパルプを製造することが可能であるとの見通しをたてることができ

た。

そのなかから、できるだけ使用アルカリ溶液量を少なくする方法として考えた、振掛け法を用いて種々の条件の検討を行ったところ、良質の高白色度のパルプが得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試 料

秋田産稲わらを含水分率7.6%まで風乾にしたものを3~4cmに切断(稲わらチップと仮称)してパルプ化に用いた。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 被酸素蒸解試料の調製方法

稲わらチップにアルカリ水溶液を、できるだけ少量で、しかも均一に振掛ける手段として、次の2種類の

Table 1 Chemical composition of rice straw

Ash	(%)	14.2
Silica	(%)	12.3
Holocellulose	(%)	68.5
Pentosan	(%)	21.0
Lignin	(%)	18.3

方法を採用して被酸素蒸解試料を調製した。

2.2.1 直接法

絶乾重量 100 g の風乾稲わらチップをポリエチレン袋に入れ、所定液比でアルカリ添加量を変えて、あるいは所定アルカリ添加量で液比を変えてアルカリ水溶液を振掛け、稲わらにアルカリが均一にゆきわたるようにポリエチレン袋をゆすり、あるいはまた、所定の振掛け後、加温、処理時間を変えて被酸素蒸解試料を調製した。

2.2.2 熱水前処理法

少量のアルカリ水溶液中のアルカリを稲わらへ、容易に浸透させるために、あらかじめ絶乾重量 100 g 風乾稲わらチップを 1 時間熱水処理し 2 倍に圧搾、脱水後稲わらチップに対して液比で、しかも 5~25% NaOH 添加量になるような所定アルカリ水溶液量を振掛けて被酸素蒸解試料を調製した。

なお、熱水処理による稲わらチップからの溶出量を考慮せず、最初の稲わらチップ使用量に対しての NaOH 添加量を用いた。

2.3 酸素蒸解法

前報で種々の酸素蒸解条件を検討したが、その結果から最もよいと思われる条件を採用して蒸解を行った。

すなわち、上記 2 種類の方法で調製した種々の被酸素蒸解試料を底水 100 ml 張った 4,000 ml 容ステンレス製オートクレーブに入れ、空気を酸素で数回置換して除き、20°C における酸素圧 5 kg/cm²、酸化温度

120°C、酸化時間 60 分静置法で酸素蒸解した。蒸解後水洗、全収率を求め、さらに抄紙してシート強度を求めた。

2.4 紙力試験

酸素蒸解後得られたパルプのフリーネスはいずれも 350±20 ml であったため、あらためて叩解することなく TAPPI 標準法で抄紙、これを温度 25°C、湿度 65 % の恒温恒湿室に 1 昼夜放置後、常法装置を用い引張強さ、引裂強さおよび破裂強さを測定、これを坪量で除して裂断長、比引裂強さおよび比破裂強さを求めた。

3. 結果と考察

3.1 直接法による被酸素蒸解試料からのパルプ

3.1.1 NaOH 添加量

振掛ける NaOH 溶液量を稲わらチップ絶乾重量に対して 3.5 倍（液比 3.5 と仮称）と一定にし、稲わらチップに対しての NaOH 量を 10~40% まで変化させて振掛け調製した被酸素蒸解試料を蒸解した。

なお、アルカリ浸漬後 2 倍に搾って被酸素蒸解試料とした浸漬法の経験から、本実験において液比を一応 3.5 に設定した。

得られたパルプの収率、白色度およびシート強度は表 2 に示される通りであった。

また、NaOH 添加量に対して、得られたパルプの全収率、精選収率および白色度を図 1 に、また裂断長と比破裂強さを図 2 に示した。

パルプの全収率は稲わらチップに対して添加された、NaOH 量の増加によって 71.9 から 33.2% まで直線的に減少した。

スクリーンかす率は 10% NaOH 添加量では 33.0% と非常に高い値を示したが、15% NaOH 添加量で 8.5% に急激に減少し、25~40% では 1.7% から 0.7% と非常に少ない値となった。

Table 2 Effect of alkali concentrations on yields and strength properties of pulp obtained by direct alkali spraying

NaOH* (%)	Liquor ratio	Screened yield (%)	Reject (%)	Total yield (%)	Brightness	Breaking length (km)	Burst factor	Tear factor
10	3.5	38.9	33.0	71.9	44.0	4.5	2.8	53
15	3.5	51.1	8.5	59.6	56.1	5.6	3.8	65
20	3.5	49.9	3.1	53.0	59.0	6.3	4.4	63
25	3.5	46.2	1.7	47.9	62.0	6.2	4.4	62
30	3.5	41.7	1.5	43.2	61.1	7.1	5.1	68
35	3.5	35.7	1.0	36.7	61.4	6.3	4.6	63
40	3.5	32.5	0.7	33.2	58.7	5.5	4.0	64

*: Based on oven dry sample.

しかし、この範囲で NaOH 添加量ではスクリーンかすを完全になくするまでには至らなかった。

精選収率は、15% NaOH 添加量の場合に、スクリーンかす率が 8.5% もあるにもかかわらず、最も高い 51.1% を示し、それ以上のアルカリ添加量で減少を示した。

もし、できるだけスクリーンかす率の低いパルプ化条件を望むのであれば 25% 以上の NaOH 添加量が必要であろうが、しかし、パルプを抄紙する場合いずれもスクリーンを通して精選したパルプを用いることから、最も高い精選収率を対称にするならば、15% NaOH 添加量が適当であるように思われた。

白度度は図 1 にも示されるように、20% NaOH 添加量までは 44.0 から 62.0% まで増加するが、それ以上の添加量では白度度の向上は認められず、むしろ 40% NaOH 添加量ではやや減少した。

得られたパルプのシート強度のうち裂断長と比破裂強さはアルカリ添加量によって、ほぼ同じ傾向を示し、10 から 30% NaOH 添加量まで裂断長は 4.5 から 7.1 km、比破裂強さ 2.8 から 5.1 と増加するが、それ以上の添加量では両者共減少した。(図 2 参照)

比引裂強さは 10% NaOH 添加量で、やや低い値を示した外はアルカリ添加量の増減でも大差なく 62 から 68 を示した。

このことから、得られたパルプのシート強度の面からみた適当な NaOH 添加量は、最高値を示した 30% であろうと思われた。

しかしながら、精選収率の最も高かった 15% NaOH 添加量とシート強度の最も高い 30% NaOH 添加量でのシート強度の差は裂断長では 5.6 から 7.1 km、比破裂強さでは 3.8 が 5.1 となるのに対して、その収率の差は 51.1 が 41.7% と約 10% もの減少を示した。

そこで、本実験で得られた結果からスクリーンかす率ができるだけ少なく、しかも精選収率およびシート強度の比較的高いパルプが得られるアルカリ添加量としては 20% NaOH 添加量が適当であろうと思われた。この場合に得られるパルプはスクリーンかす率 3.1%、精選収率約 50%、白度度 59.0% であり、またそのシート強度は裂断長 6.3 km、比破裂強さ 4.4、比引裂強さ 63 であった。

3.1.2 液比を変化させた場合

以上で振掛け液比 3.5 倍で NaOH 添加量を 20% とする振掛け法で被酸素蒸解試料を調製し蒸解を行うと、良質のパルプが得られることを知ったが、このアルカリ量を一定にして、さらに液比を少なくすることができないか、あるいは液比を多くすることによって、よ

Fig. 1 Effect of additive NaOH concentrations on totale yields, screened yields and brightness of pulp obtained by direct alkali spraying

Fig. 2 Effect of additive NaOH concentrations on strength properties of pulp obtained by direct alkali spraying

り一層の品質向上が望めないかを検討した。

得られた結果は図 3 に示す通りであった。

この結果 NaOH 添加量を 20% と一定にした場合、液比 3.5 にした場合が精選収率、白度度およびシート強度、すべての面から良質のパルプが得られ、それ以上の、あるいは以下の液比では結果はよくなかった。

まず精選収率は液比 3.5 までは 49 から 50% の範囲にあり、それ以上液比が多くなると減少した。これは液比 1.5 から 3.5 までは蒸解の進行がスムーズでスクリーンかすが減少し、それにともなう全収率の減少であるため精選収率は同じ値を示すが、それ以上液比が多くなるとスクリーンかすの減少よりも、むしろヘミセルロースあるいはセルロースの崩壊溶出が多く起り、それが精選収率の減少をもたらしているものと思われた。

この振掛け法の最高液比 10 で得られたパルプのスクリーンかす率は非常に少なく、0.2% を示し、むしろ過蒸解気味になるが、前報の浸漬法では浸漬液比 10

Table 3 Effect of liquid ratio on yields and strength properties of pulp obtained by direct alkali spraying

NaOH*	Liquid ratio	Screened yield (%)	Reject (%)	Total yield (%)	Brightness	Breaking length (km)	Burst factor	Tear factor
20	10.0	42.6	0.8	43.4	35.4	5.2	3.8	65
20	5.0	46.1	1.6	47.7	59.5	6.3	4.2	67
20	3.5	49.9	3.1	53.0	59.0	6.3	4.4	63
20	2.0	49.5	9.4	58.9	58.3	5.6	3.8	63
20	1.5	49.4	12.4	61.8	58.6	4.1	2.5	72

*: Based on oven dry sample.

は最も低い値で、液量不足のためにスクリーンかす率が高く、浸漬条件としては不適と判断した。この場合の稲わらチップに対するアルカリ添加量は、振掛け法の場合も浸漬法の場合も20%と同じである。しかし、被酸素蒸解試料としたとき、前者はそのままのアルカリ添加量20%が稲わら中に存在し、浸漬法はその1/10の2%しか存在しない。そのために、前者では酸素蒸解の際に底水から発生する水蒸気が、この高濃度で存在するアルカリを稲わら全体に拡散させ、やや過蒸解気味の蒸解条件になるのに対し、後者はアルカリ不足によって蒸解不充分で、得られたパルプ中のスクリーンかす率は14%も存在したものと思われる。

それ故、液比を少なくする場合は、稲わらチップへのアルカリ付着量を多くすることが必要であった。

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、これもやはり液比3.5まで、やや増加しそれ以上の液比では減少した。

このシート強度の変化からも、また液比の変化による全収率、スクリーンかす率および精選収率との関係からも知れるように、稲わらチップに振掛けした液比3.5のアルカリ溶液で、しかも対チップ添加量20% NaOHであれば、酸素蒸解の際に生ずるわずかの水蒸気が稲わらチップ中でアルカリと、よくバランスされ、良好なアルカリ-酸素蒸解条件となりシート強度の向上が認められるようになるものと思われた。

しかし、それ以上の液比となると酸素蒸解中の液量が多くなり、とくに液比10では、むしろ酸素雰囲気中でのアルカリ蒸解に類似し、しかもやや過蒸解になるためセルロースの崩壊が起り、シート強度が低下するのでないかと思われた。

以上のことを総合すると、直接振掛け法の場合は液比3.5が適当であるように思われた。

なお、この液比3.5は前報浸漬法に、ほぼ匹敵する値であり、そのために浸漬法で調製した被酸素蒸解試料に最適の蒸解条件を選んだことが、この液比3.5か

らの試料に対して良い蒸解結果を生じたようであった。

3.1.3 振掛け法静置処理

次に直接振掛け法を用いて液比3.5のNaOH水溶液を振掛けた後、40°Cで4時間あるいは60°Cで1時間ポリエチレン袋中に静置してから酸素蒸解を行ってみた。

これはNaOH水溶液を振掛けた直後より、しばらく放置しておいた方がアルカリ水溶液が稲わらチップ中に、よりよく浸透し、その後に酸素蒸解した方がスクリーンかすの少ない良質のパルプが得られるのでないかということで行ったものである。そのためNaOH添加量も、スクリーンかす率の最も多かった10%と、精選収率およびシート強度の高かった20%を設定した。

その結果、得られたパルプの全収率、精選収率、白化度およびシート強度は表4に示す通りであった。

まず、NaOH水溶液は振掛けた直後よりも静置時間を設け、浸透をうながした方がスクリーンかすは著しく減少し、その効果は認められた。

NaOH添加量が10%の場合、振掛け直後の酸素蒸解パルプはスクリーンかす率は非常に多く33%で、その精選収率38.9%であるのに対して、40°C、4時間あるいは60°C、1時間静置処理を行ってから酸素蒸解パルプのスクリーンかす率は0.9あるいは2.0%と非常に低い値を示し、しかもそれらのパルプの精選収率は48.9%あるいは51.3%と高い値を示した。しかし、得られたパルプのシート強度の向上はなく、むしろ比破裂強さにおいては減少を示した。

また、アルカリ添加量20%の場合、どの静置処理条件でもスクリーンかすが認められなくなったが、得られたパルプの精選収率とシート強度がかなり低下した。

これは静置処理によってアルカリの浸透がスクリーンかすを減少させる方向に進行するが、一方において稲わら中のセルロースの分解も進行し、その後の酸素蒸解がやや過蒸解の様相を呈したものと推定される。

それゆえ、稲わらチップ中へはアルカリが均一で、

Table 4 Effect of impregnation on yields and strength properties of pulp obtained by direct alkali spraying

NaOH* (%)	Impregnation		Screened yield (%)	Reject (%)	Brightness	Breaking length (km)	Burst factor	Tear factor
	Temp (°C)	Time (min)						
10	—	—	38.9	33.0	44.0	4.5	2.8	53
10	40	4	48.9	0.9	60.1	4.2	2.0	48
10	60	1	51.3	2.0	57.9	4.2	1.7	55
—	—	—	49.9	3.1	59.0	6.3	4.4	63
20	20	24	42.3	0	62.3	5.1	2.9	62
40	40	4	44.4	0	59.9	6.2	3.3	62
60	60	1	42.5	0	61.7	4.9	2.5	54

*: Based on oven dry sample.

Table 5 Effect of alkali concentrations on yields and strength properties of pulp obtained by alkali spraying after hot water pretreatment

NaOH* (%)	Liquor ratio	Screened yield (%)	Reject (%)	Total yield (%)	Brightness	Breaking length (km)	Burst factor	Tear factor
5.0	3.0	33.0	39.0	72.0	43.6	5.8	3.7	58
7.5	3.0	47.2	13.8	61.0	43.2	4.9	3.3	62
10.0	3.0	51.6	4.0	55.6	56.4	4.7	3.3	56
15.0	3.0	51.1	2.0	53.1	63.1	4.5	3.2	62
17.5	3.0	46.9	0.3	47.2	64.1	5.5	3.9	65
20.0	3.0	44.2	0.2	44.4	67.0	5.3	3.7	67
25.0	3.0	37.9	0.1	38.0	68.6	5.4	4.3	58

*: Based on oven dry sample.

しかもできるだけ短時間に浸透する方法を講ずることが得られたパルプのシート強度を低下させることなく、スクリーンかすの少ない精選収率の高いパルプを得ることができるとも思われた。

3.2 熱水前処理法による被酸素蒸解試料からのパルプ

以上のようなことから、稲わらチップへ短時間にアルカリを均一に浸透させるために、木材チップに対し薬液の浸透を向上させるのに有効とされている熱水前処理を稲わらチップへ施し、処理後に圧搾脱水してから絶乾稲わらチップに対して添加量 5.0 から 25.0% の NaOH 水溶液を液比になるように振掛けて直ちに所定の条件で酸素蒸解を行った。

その結果は表 5 に示す通りであった。

その結果、直接振掛け法の場合よりも、この熱水前処理振掛け法の場合の方が、稲わらチップ中へのアルカリ浸透性が良好になっていることが推察できた。

すなわち、直接振掛け法の場合、アルカリ添加量 10% でスクリーンかす率が非常に高く、33% もの値を示すのに対して、熱水前処理ふりかけ法では 4% と低い

良好な値を示し、このスクリーンかす率の差からもアルカリの浸透性向上に熱水処理が非常に有効であることが認められた。

なお、アルカリ水溶液振掛け後、常温あるいは加温静置による浸透処理を行った前項の実験結果から NaOH 添加量を 10% 以下にし得る可能性もあるように思われたが、本実験の結果では期待に反してスクリーンかすの多いパルプしか得られず、この振掛け法の場合、NaOH 添加量は少なくとも 10% 以上が必要であるように思われた。

得られたパルプの全収率、スクリーンかす率および精選収率は図 3 に示す通りであった。

全収率では NaOH 添加量の増加と共に 72.0 から 37.9% まで減少した。スクリーンかす率は NaOH 添加量 5% では 39.0% と非常に高く、全収率の約半分以上を占めているが、NaOH 添加量が 10% に増加すると、急激に減少し 4% しか存在しなくなり、それ以上の添加量増加では、その減少がゆるやかとなった。このため精選収率は NaOH 添加量 10% で 51.6% と、この系列の実験で最も高い値を示した。

Fig. 3 Effect of additive NaOH concentrations on total yields, screened yields and rejects of pulp obtained by hot water pretreatment

Fig. 4 Effect of additive NaOH concentrations on strength properties of pulp obtained by hot water pretreatment

Fig. 5 Comparison with screened yields of pulp obtained by alkali spraying directly and after hot water pretreatment

白色度は NaOH 添加量の増加と共に向上し 43.6 から 68.6% を示した。

得られパルプのシート強度のうち裂断長と比破裂強

さは図 4 の通りで、共に同じ傾向を示し NaOH 添加量が 5 から 15% までは減少するが、それ以上の添加量では向上した。

通常アルカリ添加量を増加すると、パルプのシート強度を向上させるよう脱リグニンが進行し、さらにアルカリ添加量を増加するとセルロースあるいはヘミセルロースの崩壊溶出が起り、シート強度が減少してゆくの一般的と考えられる。

しかし、得られた結果は全く逆で NaOH 添加量の増加でシート強度は減少し、さらに添加量の増加に伴ってシート強度は向上した。

このことは次のように推測された。すなわち、本実験に用いた稲わらチップは選別を行っていないので茎、茎の節、穂軸および葉が混在している。

そのため NaOH 添加量 5% の場合、その添加量の浸透によって、全収率 72% のうち約 45% に相当する精選収率 33% が充分良質なパルプが稲わらのいずれかの部分から得られ、その部分のセルロースあるいはヘミセルロースの分解が少なく、脱リグニンのみがシート強度に好結果をもたらすように進行しているためと考えられる。

次いで、アルカリ添加量が多くなるに従って稲わらチップ全体が均一にパルプ化され、それにとまってスクリーンかす率は低くなるが、全体の脱リグニンの進行状況はシート強度を減少する方向で起っており、NaOH 添加量が 15% 以上になってシート強度が再び向上する方向で脱リグニンが進むのではないと思われる。

次に直接法と熱水前処理法によって得られた酸素蒸解パルプの精選収率を NaOH 添加量で比較してみた結果は図 5 に示す通りであり、両者共類似の傾向を示した。

直接法の場合、NaOH 添加量 15% までゆるやかに精選収率は増加し、最高値 51.1% を示し、添加量 20% から減少を示した。

一方、熱水前処理の場合、その精選収率は NaOH 添加量 10% までやや急激に増加し最高収率 51.6% を、次いで添加量 15% からは減少を示した。

全体的にみて、アルカリの浸透性は熱水前処理法の方が直接法よりも良好であることが明らかであった。すなわち、熱水前処理法によって得られた NaOH 添加量に対する精選パルプ収率曲線は図 5 から明らかなように、直接法によって得られた曲線を最高収率を中心に少し押しつぶし、全体を NaOH 添加量の少ない方向に移動した形となっているが、これは熱水前処理法による方が直接法よりも NaOH の浸透が早く、少ないアルカリ添加量でもパルプ化が開始されるもの

Table 6 Comparison with pulp obtained by same yields for alkali spraying directly and after hot water pretreatment

	Additive* NaOH (%)	Liquid ratio	Screened yield (%)	Reject (%)	Brightness	Breaking length (km)	Tear factor
Direct alkali spraying	15	3.5	51.1	8.5	56.1	5.6	65
	20	3.5	49.9	3.1	59.0	6.3	63
After hot water pretreatment	10	3.0	51.6	4.0	56.4	4.7	56
	15	3.0	51.1	2.0	63.1	4.5	62

*: Based on oven dry sample.

と推定された。

次いで、直接法と熱水前処理法によって同じ精選パルプ収率50~52%が得られる条件を表6に示し比較検討した。それによると、同じ精選収率のパルプを得るのに熱水前処理法の方がNaOH添加量を5%低くすることができ、しかもスクリーンかす率をも減少させ、白色度をわずかであるが向上させることが可能であった。

しかし、残念なことにパルプのシート強度、なかでも裂断長は明らかに熱水前処理法からのものが低い値を示した。

用いたNaOH添加量範囲での両法によって得られた酸素蒸解パルプのシート強度のうち、裂断長および比破裂強さをNaOH添加量で比較した結果は図6および図7に示される通りで、これらから全体的にみた場合でも直接振掛け法で得たパルプの方が全般的に高いシート強度を示した。

NaOH添加量に違いがあって明確な判断はできないが、直接振掛け法と熱水前処理振掛け法とは、稲わら中へのアルカリ浸透状況に相当の差があるものと思われ、最高精選パルプ収率を示すNaOH添加量に前者は15から20%、後者は10から15%と違いが見られ、その際に得られるパルプのシート強度も前者がある程度向上を示す方向にあるのに対し、後者は最も低い値を示す状況下にあるものと考えられた。

4. 総 括

稲わらチップからアルカリ-酸素蒸解法を用いてパルプを製造する際、媒体であるアルカリの稲わら中への浸透液量をできるだけ少なくする目的で、振掛け法を考え、その振掛け条件について種々検討し、次のような結果を得た。

1) 稲わらチップ絶乾重量に対して液比3.5、液温20℃の20~25%NaOH水溶液を振掛けてから酸素蒸解を行い得られたパルプは、他の振掛け条件で得たパルプに比べて、高いシート強度を持ち、低いスクリーンかす率で高い精選収率を有していた。

Fig. 6 Comparison with breaking length of pulp obtained by alkali spraying directly and after hot water pretreatment

Fig. 7 Comparison with burst factor of pulp obtained by alkali spraying directly and after hot water pretreatment

2) 稲わらを熱水前処理後15%NaOH水溶液を振掛けて酸素蒸解して得たパルプは直接振掛け法よりも少ないアルカリ量で充分蒸解された。しかし、使用アルカリの回収を考慮し、同じ収率の熱水前処理振掛け法と直接アルカリ振掛け法を比較すると、エネルギー的に熱水前処理を行った利点は認められなかった。

参 考 文 献

- 1) 戸坂関夫, 林 治助, 紙パ技協誌, **38** 215 (1984)
(受理 59. 1. 23)