稲ワラおよび麦ワラを原料とする化学パルプの製造

福井工業大学工学部 中野準三, 北仲由美子, 嘉代拓未
 東京大学農学部 江前敏晴
 南京林業大学林産化学工程 李 忠正

Chemical Pulping of Rice and Wheat Straws

Junzo Nakano, Yumiko Kitanaka and Takumi Kashiro
 Fukui Institute of Technology

Toshiharu Enomae
 University of Tokyo

Lee Zhongzheng
 Faculty of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University

Concerning pulp production from non-woody plants, we have been studying on the chemical pulping of rice and wheat straws since 1987. There are two reasons why this research project was planned. (a) More than 99% of pulp are produced from wood in Japan. Considering the increase of paper demands in future, it is doubtful whether or not we are able to obtain enough materials in future, and we may be obliged to use non-woody plants even in a small amount. For information, kenaf, non-woody plant is noticed recently as pulp materials. (b) China is well-known country to use non-woody plants like straw, reed, bamboo and so on as pulp materials. Soda cooking has been mainly adopted in the case of pulp making. However, the recovery of soda and the utilization of dissolved lignin in black liquor are not developed yet. This is due to a large quantity of ash which disturbs the post-treatment of black liquor. On the basis of two reasons above-mentioned, it is necessary for Japan to adjust the pulping process of non-woody plants seems to be appropriate at the present technical level. Moreover, the removal of ash from black liquor and the utilization of lignin are also indispensable to be solved.

This report describes the pulp analysis and the pulp sheet strength of rice and wheat straws by soda and alkaline sulfite cookings. Moreover, soda lignin was isolated from black liquor and sulfomethylated, and the dispersion property of sulfomethylated lignin was examined. The results are summarized as follows:

(1) Delignification of rice straw by soda cooking is more rapid than that of wheat straw. Corresponding with delignification, the brightness of the former is higher than that of the latter.

(2) The ash fraction is dissolved during soda cooking, although a few % of ash is still contained in soda pulp. However, the ash fraction during alkaline sulfite pulping is difficult to be dissolved, and 16~17% of ash are contained in pulp. Such a high amount of ash may regulate the extensive application of alkaline sulfite pulp.

(3) Sheet strength of soda pulp is higher than that of alkaline sulfite pulp. However,

these strength results represent only the preliminary work, because there is the difference of about 100 m/ CSF between soda and alkaline sulfite pulps.

(4) Standard dispersing number of sulfomethylated lignin is higher in rice straw than in wheat straw.

(5) Summarizing the previous (2)–(3) items, soda pulp is superior than alkaline sulfite pulp.

Keywords : Non-woody plant, Straw, Soda pulping, Sulfite pulping, Sheet strength, Ash, Sulfomethylation, Utilization of lignin

1. 研究目的

著者の一人である中野は1987年以来、非木材繊維を用いるパルプ製造研究の一環としてワラ類のパルプ化を研究してきた^{1,2)}。本研究を計画した理由は次の2項目である。一つは我が国で製造されるパルプ原料の99%強は木材であるが、将来の紙需要の増加を考える場合、木材だけで賄えるか否かは疑問であり、少量にしても非木材繊維を必要とする時があるかもしれない。因みに、近年になって注目されている非木材繊維としてはケナフがある³⁾。次に、世界的に見て中国は非木材繊維(ワラ、芦、竹など)を用いるパルプ生産量では突出しており、とくにワラ類では主にソーダ蒸解法が採用されている。しかし、黒液の薬品回収および利用は未解決であり、これはワラ類に含まれる多量の灰分がスケールの原因となり、黒液処理を難しくしているためである。

以上の2点に関連して、我が国においても現時点で考えられる非木材繊維のパルプ製造法を整理しておくことが必要であり、また黒液中の灰分の除去やリグニンの利用も重要であると考え。本研究では稲ワラおよび小麦ワラを蒸解して得られるソーダおよびアルカリ性サルファイトパルプの品質を検討するとともに、ソーダ蒸解で得られたソーダリグニンをスルホメチル化し、その分散能を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料

滋賀県浅井地区の稲ワラ(通称ニホンバレ、晩生 *Oryza sativa* L.) および福井県九頭竜川流域の小麦ワラ(*Triticum aestivum* L.)の第一節下部から第三節上部(各節を除く)を試料とし、長さ約2~3 cmに切断して蒸解に供した。

2.2 ソーダ蒸解

(1) 蒸解条件: ワラ 100 g に2%苛性ソーダ 1,000 ml と助剤 DDA (1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロアン

トラセンの Na 塩) 0.05% (対ワラ) を2 l 容オートクレープに加え、最高温度 120~160°C、昇温時間 60 分、同保持時間 60 分で蒸解した。また、酸素/ソーダ蒸解は初期酸素圧 1.0 および 3.0 kg/cm² で行い、炭酸マグネシウム 1.0% (対ワラ) を添加した。酸素は導入と放出を3回反復した後、蒸解した。蒸解終了後、パルプを水洗いし、6 カットのフラットスクリーンで精選した。なお、上記の蒸解条件は試料 1 g を用いる小型蒸解試験の結果に基づいて選定した。

(2) パルプ分析: 全収率およびカス収率を求め、精選パルプのカッパー価、白色度 (G.E. テスタ) および灰分を測定した。

(3) CSF 400 ml を目標として PFI ミルで叩解し、坪量 60 g/m² のシートを調製した。シート強度は JIS 規格に従って引張り指数、破裂指数および引裂き指数を測定した。

2.3 アルカリ性サルファイト蒸解

(1) 蒸解条件: 稲ワラ 150 g に亜硫酸ソーダ単独 900 ml、または、亜硫酸ソーダと苛性ソーダの混液 900 ml に DDA 0.1% (対ワラ) を添加し、2 l 容オートクレープで蒸解した後、10 カットフラットスクリーンで精選した。なお、蒸解液濃度は亜硫酸ソーダ単独で 2.0、3.5 および 5.0 g/100 ml、また混液 100 ml は亜硫酸ソーダ (2.0、3.5 および 5.0 g) および苛性ソーダ (0.5 および 1.0 g) を含む。蒸解温度 170°C、昇温時間 60 分、同保持時間 90 分。なお、蒸解条件はワラ 1.0 g を用いる小型蒸解試験の結果に基づいて選定した。

(2) パルプ分析およびシート強度: 前項 2.2 のソーダパルプの場合に準じた。

2.4 ソーダリグニンのスルホメチル化

(1) ソーダリグニンの単離: 蒸解後のパルプから分離した黒液を図 1 に従って、20%硫酸で酸性化 (pH 2.0) し、生成した沈殿を遠心分離した後、リグニンが沈殿し難くなるまで遠心分離法で水洗いを反復した。次にジオキサン・エーテルで精製し、エーテルと石油

Fig.1 Outline of black liquor treatment

エーテルで洗浄した。

(2) 精製ソーダリグニンのスルホメチル化：亜硫酸ソーダ 12.0 g とホルムアルデヒド 3.0 g に水を加えて 100 ml とし、この溶液 10 ml にソーダリグニン 2.2 g を加え 100°C で 180 分処理した。

反応液を Sephadex G-25 カラム (2.9 cmφ×130 cm) に加えてゲル濾過した。濾液の所定の区分を約 3 ml に濃縮し、濃縮液をエタノールに滴下してスルホメチル化リグニン (SML と略) を沈殿させた後、エーテルと石油エーテルで洗浄した。

SML のスルホン化度はアンバーライト IR 120 B を用いて、イオン交換法により定量した。図 2 に記した SML の S/C₆-C₃ は 0.17~0.21 である。

(3) スルホメチル化リグニンの分散能：前項(2)によ

って稲ワラおよび小麦ワラから調製した SML の分散能を BH 型回転粘度計 (東京計器製) で測定した。

コントロール液としてカオリン 6.0 g/飽和消石灰 10 ml を用い、これに SML 10, 25 および 50 mg を添加し、回転数 (0.5~100 rpm) を変えて見掛け粘度を測定した。次式によって分散指数を求めた。ここではチキソトロピーの少ない 10 rpm における分散指数を標準分散指数 (Standard dispersion number) とした。

$$\text{分散指数} = \frac{\text{コントロール (cp)}}{\text{SML 添加 (cp)}}$$

3. 結果および考察

3.1 ソーダ蒸解

パルプの分析結果を表 1 に示す。稲ワラおよび小麦ワラを通してカス収率はかなり高い。これはカップパー価 (試料稲ワラのリグニン 14.4%, 小麦ワラ 13.5%) から見ても脱リグニンは進んでいるので、フラットスクリーンで 6 カット・スクリーンを用いたことによるのであろう。10 カット・スクリーンを用いた方が良かったと考える。結果として精選パルプ収率は稲ワラで 36~42%, 小麦ワラで 38~48% であった。なお、パルプのカップパー価は稲ワラの方が、小麦ワラより低く、それに対応して白色度も高い。試料の灰分量は稲ワラで 15.0%, 小麦ワラで 6.8% であり、その主体はシリカである。ソーダ蒸解では灰分は溶出し、0.9~2.8% に低下する。灰分のシリカはケイ酸ソーダとして溶出すると推定される。但し、研究目的で述べたように、黒液中に溶出したケイ酸ソーダは黒液の濃縮を難しくしていることは言うまでもない。

パルプシートの調製は CSF 400 ml を目標としたが、かなり幅のある結果が得られた。しかし、表 2 から明らかなように、全体的に見て稲ワラおよび小麦ワラのシート強度は類似していると言えよう。

3.2 アルカリ性サルファイト蒸解

表 3 に示したように、稲ワラのリグニンは亜硫酸ソーダ単独でもかなり進行している。灰分は表に示さなかったが、試料稲ワラの灰分 15.0% に類似して、

Fig.2 Change of standard dispersion number of kaolin suspension with increased amount of sulfomethylated soda lignin.

Table 1 Soda cooking results of rice and wheat straws

No.	Sample	Cooking condition		Yield, %		Kappa number	Brightness %	Ash %
		Temp., °C	O ₂ , kg/cm ²	Total	Screened			
1	Rice	120	0	53.8	ND	9.6	49.4	2.2
2	"	130	0	47.5	41.8	6.0	50.0	2.2
3	"	140	0	46.8	ND	6.6	52.0	2.0
4	"	150	0	42.5	37.7	6.0	53.0	2.7
5	"	120	1.0	50.0	36.6	9.0	48.6	2.8
6	"	130	1.0	46.0	40.5	7.0	50.1	2.7
7	"	120	3.0	46.7	42.0	7.0	50.6	2.3
8	"	130	3.0	43.2	38.7	5.5	49.3	2.5
9	Wheat	120	0	55.8	40.9	17.4	39.4	2.0
10	"	130	0	53.4	47.9	12.0	40.4	1.3
11	"	140	0	52.6	47.9	10.6	41.9	1.1
12	"	150	0	51.8	46.3	8.7	43.8	0.9
13	"	120	1.0	52.8	39.0	17.0	42.0	1.0
14	"	130	1.0	50.2	37.8	11.4	42.3	0.9

ND : not determined

Table 2 Sheet strength of soda pulp

No.	Sample	CSF, ml	Tensile ind. N·m/g	Burst ind. Kpa·m ² /g	Tear ind. mN·m ² /g
1	Rice	419	38.3	3.9	8.1
2	"	372	40.2	4.1	8.0
3	"	386	42.1	4.6	12.1
4	"	470	33.4	3.4	11.0
5	"	450	42.2	4.3	10.9
6	"	427	40.3	3.7	10.9
7	"	470	35.3	3.5	10.4
8	"	469	37.1	4.8	10.3
9	Wheat	419	39.2	4.0	8.4
10	"	474	34.5	2.5	10.8
11	"	406	41.2	4.2	8.8
12	"	421	41.2	4.3	8.1
13	"	422	42.2	4.3	9.5
14	"	435	39.2	4.0	8.7

パルプのそれは16~17%台と著しく多く、この点で前述したソーダパルプとは異なる(表1)。このように多量の灰分が存在することは、紙の用途によっては負の要因になろう。ただし、パルプ中に灰分を留めて(試料ワラの約50%)黒液中の灰分量を少なくすると

いう考え方があるかもしれない。

表4に示したパルプのシート強度は、引張りおよび引裂き指数ともに表2のソーダパルプより劣っている。但し、CSFがソーダパルプの450 mlに対し、アルカリ性サルファイトパルプは550 mlなので、本実験条

Table 3 Sulfite cooking results of rice straw

No.	Cooking liquor			Cooking liq. pH		Pulp yield, %		Kappa number
	Na ₂ SO ₃ , %	NaOH, %	DDA, %	Before	After	Total	Screened	
15	2.0	0	0.1	9.1	4.5	47.9	43.4	32.0
16	2.0	1.0	0.1	12.5	8.3	44.0	41.0	14.7
17	3.5	0	0.1	9.4	6.7	46.5	43.8	24.7
18	3.5	0.5	0.1	12.3	7.5	47.3	44.8	15.3
19	3.5	1.0	0.1	12.5	8.3	44.0	42.5	14.7
20	5.0	0	0	9.5	6.7	45.1	40.1	16.0
21	5.0	0	0.1	9.5	6.7	44.8	40.8	14.7

Na₂SO₃ and NaOH % : g/100 ml, DDA : % on straw

Table 4 Sheet strength of sulfite pulp

No.	Brightness %	CSF ml	Tensile ind. N·m/g	Tear ind. mN·m/g	Folding endurance
15	44.5	560	34.6	7.7	35
16	56.3	542	37.6	7.4	36
17	54.0	576	36.4	7.7	26
18	58.9	548	38.3	9.0	45
19	59.7	553	38.0	8.0	35
20	59.2	570	32.5	7.6	26
21	57.7	550	34.7	8.2	27

件の範囲内では厳密な評価を行うことを控えたい。また、本研究で選択した蒸解条件も予報的なものと言わねばならない。

3.3 ソーダリグニンのスルホメチル化

図1に従ってソーダ蒸解後の黒液からソーダリグニンを単離・精製してスルホメチル化し、スルホメチル化リグニン (SML) によるカオリン懸濁液の分散性を測定した。結果は図2に示すように、稲ワラ SMLの方が麦ワラ SMLより標準分散指数は高い。

また、酸素添加ソーダ蒸解黒液からの SML は酸素無添加のそれに比較して劣る。これは酸素添加によるリグニンの酸化分解によると推定する。

ソーダリグニンをスルホメチル化して分散剤として用いることは、ワラ類リグニンの利用における一つの方向と考える。

4. 総 括

稲ワラおよび小麦ワラをソーダおよびアルカリ性サルファイト蒸解して精製パルプを分析し、パルプのシート強度を測定するとともに、ソーダ黒液から単離したリグニンをスルホメチル化して、スルホメチル化リ

グニンの分散性を調べた。結果を以下に総括する。

(1) ソーダ蒸解による稲ワラの脱リグニンは小麦ワラより迅速であり、これに対応して前者の白色度は後者のそれより8~10%高い。

(2) ソーダ蒸解中に灰分は溶出するが、それでもパルプ中の灰分量は0.9~2.8%と高い。一方、アルカリ性サルファイト蒸解中の灰分の溶出は少なく、パルプ中の灰分は16~17%も存在する。このことは紙としての用途を制限するかもしれない。

(3) パルプのシート強度はソーダパルプの方がアルカリ性サルファイトパルプより高く、木材パルプのそれらに類似する。しかし、両種パルプのCSFに約100 mlもの差があるので、ここでは結果の記述にとどめる。

(4) スルホメチル化リグニンの標準分散指数は稲ワラの方が小麦ワラより高く、分散性は優れている。また、酸素添加蒸解した場合の標準分散指数は酸素無添加に比較して劣る。

(5) 前項(2)~(3)を総括して、ワラ類のソーダ蒸解はアルカリ性サルファイト蒸解より優れていると結論する。

引用文献

- 1) 中野準三，宮崎重利，飯山賢治，磯貝明：第 56 回紙パルプ研究会要旨集，p 34 (1989)
- 2) 中野準三，嘉代拓未，飯山賢治，江前敏晴：第 57 回紙パルプ研究会要旨集，p 88 (1990)
- 3) 小林良生，三戸浩治，稲垣寛，岡崎洋：紙パ技協誌，47 (5)，p 559 (1993)
- (受理：'94.3.3)