アンモニア・ベース SP 製造に関する研究*

酸性亜硫酸アンモニア法に依る赤松材の蒸解に就いて (その二)

梶 野 治 憲**

V. 低化合酸薬液に依る蒸解実験

1949年 Crown Zellerbach Co. Lebanon 工場がドロマイト・ベースより NH₃ ベースに轉換した後の操業報告①に依れば、經濟的見地より化合 SO₂ を出来る

限り最低の線に下げることが研究し、この可能なる最低限は 0.85%である事が判つた。この化合 SO₂ を 1.30%より 0.85%に下げる事は硫黄消費量の減少となり、パルプ 1ton に對して約 40lb. の節約になる。又この

第 6 表 低濃度 C.A. 薬液に依る蒸解実験

蒸解番號	蒸解温度 ℃	蒸解圧力 kg/cm ²	薬液組成				蒸解時間 hr.	大ガス 前比色 T%	原 質			蒸 解 度		未 晒 分 析 値					
			C.A. %	T.A. %	FA/CA %	NH ₃ %			パルプ 歩留%	粕 %	全歩留 %	ジューバ 一價	相對 粘度	α-cell %	β-cell %	灰 %	分 腐 %	脂 %	ペン ト ザン%
#1 10	150	6.5	1.07	3.57	2.32	0.60	7.35	56	40.—	7.3	47.3	27.3	12.2						
#2 11	"	"	"	"	"	"	7.50	54	40.5	8.—	49.5	26.9	12.2						
#1 26	160	7.5	1.01	3.08	2.05	0.58	5.55	54	35.7	12.2	47.9	39.2	—						
#2 27	"	"	"	"	"	"	6.10	55	36.8	10.7	47.5	35.7	11.2						
#1 32	150	6.5	0.80	3.52	3.40	0.49	6.35	54	35.—	12.8	47.8	36.1	11.1						
#2 33	"	"	"	"	"	"	6.55	55	36.9	11.1	48.—	38.0	11.7						
#1 29	160	7.5	0.83	3.04	2.66	0.49	5.40	54	—	13.9	—	40.6	—						
#2 30	"	"	"	"	"	"	5.45	55	35.5	12.8	48.3	42.2	—						
#1 38	150	6.5	0.70	3.55	4.07	0.42	6.15	56	33.6	15.4	49.—	42.3	—						
#3 40	"	"	"	"	"	"	6.20	57	32.8	16.6	49.4	45.3	—						
#2 36	160	7.5	0.74	3.07	3.15	0.42	5.40	55	31.8	18.5	49.3	45.2	—						
#3 37	"	"	"	"	"	"	5.35	56	31.5	19.—	50.5	42.3	—						
#1 56	145	6.5	0.83	3.65	3.40	0.49	9.35	↓60	37.2	5.6	42.8	19.3	4.2	90.07	4.68	0.17	0.54	3.80	
#3 58	140	"	0.88	3.68	3.42	0.49	12.55	60	36.7	7.2	43.9	17.3	5.3	90.03	4.10	0.12	0.15	4.09	
#3 63	145	"	0.86	6.02	6.00	0.48	9.10	59	38.2	4.8	42.2	15.2	5.3	90.03	4.84	0.17	0.71	3.67	
#1 62	140	"	"	"	"	"	10.15	60	39.2	3.2	42.4	15.4	4.9	89.77	4.60	0.16	0.73	3.62	
#2 61	135	"	"	"	"	"	12.20	57	39.5	2.8	42.3	15.3	4.9	89.58	4.79	0.15	0.95	3.64	
#2 100	135	6.0	0.70	6.53	8.35	0.42	12.25	70	44.9	3.7	48.6	12.8	6.4	89.83	3.69	0.16	0.69	3.96	
#3 101	"	"	"	"	"	"	12.15	70	40.6	1.8	42.4	15.3	6.0						
#2 96	"	"	0.60	6.53	9.09	0.44	11.35	71	41.8	1.9	43.7	14.4	6.0	89.67	3.77	0.23	0.66	3.90	
#3 97	"	"	"	"	"	"	11.35	70	40.4	4.1	44.5	17.4	6.6						
#2 98	"	"	0.51	6.53	9.28	0.37	11.—	69	41.—	2.7	43.7	17.6	5.7	89.99	3.92	0.18	0.49	3.72	
#3 99	"	"	"	"	"	"	11.30	69	39.9	4.3	44.3	16.7	5.5						

* 10倍に稀釋した液の比色
↓

* 原稿受附 29. 8. 17
** 山陽パルプ・岩国工場研究部

事は未晒パルプの色調を除きパルプの品質を犠牲にせずに行われ、アンモニアの使用量の少ないことも化合物 SO_2 の少ない直接の影響であり、この程度にアンモニアを節減することは、アンモニアとドロマイトのコストの差を補うものである。

そこで我々は C.A. の 0.5~1.0% の範囲を検討せんとし、T.A. は 3.0~6.5%、温度上昇は 110°C 迄は凡て 2hr., 最高温度迄は B.S.P. の場合は 3hr., RP は 4hr. で上げた。

実験結果は前記第 6 表に示したが、No. 10~37 は BSP 蒸解、No. 56~99 は RP 蒸解を示す。

実験結果の考察

BSP の場合は凡て歩留悪く旨く蒸解されなかつたが、之れは蒸解温度が高過ぎた結果と思われる。RP の場合は 0.5% C.A. 迄大體 Ca ベースに匹敵し得る歩留が得られたが蒸解時間は長くかつて居る。然し No. 56 及び 63 より、RP の 145°C の場合、C.A. 0.83~0.86% では大體時間及び歩留共に Ca ベースと匹敵し得る結果であると考え。

ここに得られた結果より、C.A.% の最低限の線を書くことは困難であるが、一方、要求される蒸解サイクル及びパルプ品質によつて決定し得るものと考え。

VI. 蒸解反應過程に於ける蒸解度の追跡

前述の如き NH_3 ベース薬液の木材チップへの滲透の迅速或いは凡ての NH_3 鹽類の易溶解性等による Ca ベースの場合と異つた蒸解反應は、直接その機構を明らかにすることは困難である故に、我々は一つのオートクレーブ内の蒸解反應の各段階に於けるリグニン・スルホン酸(以下 L.S. と略す)等の蒸解液中への溶出量を時間的に定量し、その他の組成の變化及びパルプの蒸解度(ジーパー價、粘度)をも測定して、その反應の經過を時間的に追跡した。

實驗方法は、同一の條件で仕込んだ各蒸解釜を一定の蒸解條件の下に同時に加熱を始め、順次 1 時間毎に一つの釜をブローして行く方法をと、蒸解液試料は凡て大ガス前のものを分析し、パルプは大ガス 30 分後、釜を開けブローしたものを試験した。

この方法は正確には一つの蒸解反應の過程を示すものとはいへないけれども、凡ての蒸解條件を出来る丈一定にすることにより近似的にその經過を表わして居るものと考えた。

蒸解條件は温度及び組成の異つたもの二、三の例をと、又終りには Ca ベースの場合の RP 蒸解の比較を行つたが、その蒸解度を示す因子相互間の關連性の有無等も併せて検討せんとした。

次に各試験項目及びその方法を簡単に述べる。蒸解

液に就いては、

(1) 比色(T%)

光電光度計に依りオレンジ・フィルター(610m μ)を用い、蒸解液の色相を $I/I_0 = T\%$: 透過率のデーターで示した。

(2) 比重(Tw)

トワドル比重計に依り 15°C で測定した。

(3) 水素イオン濃度(pH)

硝子電極 pH 計に依り液温 20°C で pH を測定した。

(4) 固形分

試料 10c.c. を重量既知の秤量瓶に採り、105°C で 24 時間乾燥し、放冷後秤量し、g/100c.c. を算出した。

(5) 糖分

ペルトラン還元糖定量法⁽¹⁴⁾に依り葡萄糖としての糖量を求め糖分%を算出する。

(6) リグニン分

固形分として 100~200mg の試料を採り、ピリジン法⁽¹⁵⁾に依つて求めた。

$$\text{リグニン}\% = \text{OCH}_3 \times 6.13$$

$$\text{L.S. } \% = \text{OCH}_3 \times 8.38$$

(7) SO_2 及びアンモニア

前述の如く Palmrose 法及び formol 滴定を組合わせた方法に依る。

蒸解原質に就いては、手で揉み解ぐして粕率 10% 以下のものをパルプ化完全とし、それ以外のものはパルプ化不完全とした。個々の試料に就きパルプ歩留及び粕率を算出し、又パルプのジーパー價及び相對粘度(銅安)を測定した。

實驗結果は 140°, 150°, 160°C の BSP の場合及び 150°C の RP 蒸解及び比較のために Ca ベースの RP 蒸解をも夫々圖示する。

實驗結果の考察

(1) 各例の L.S. 曲線を見れば、凡て蒸解の末期に水平になつて居り、又この水平になる屈曲點のパルプ歩留が殆んど最高を示して居る故に、BSP 蒸解ではこの點を以て蒸解は完結したものと考えるべきであろう。この曲線の水平になつて居る部分は過蒸解の期間であつて、猶少量の L.S. は溶出しつつあるかも知れないが、それと同時にヘミセルロースの加水分解に依つて生成した單糖類が更に高度の共軛重合物に變化する⁽¹⁶⁾ために、液の暗褐色は濃くなり、T 曲線に見る如く凡て急激に上昇して終つて居る。

(2) 又この L.S. 曲線は我々はピリジン法に依り算出したものをプロットしたのであるが、之は最近その應用の盛んになりつつある光學密度測定法(例えば紫

(例5)

NH_3 -ベース RP 蒸解
 T.A. 7.17%
 C.A. 1.66%
 温度 150°C
 圧力 6.5 kg/cm²

外線吸収法)に依れば簡単に蒸解液中のリグニン濃度即ちリグニン曲線が得られ、この水平になる時を蒸解の終点としてコントロールが行える⁽⁶⁾。然し現場の蒸解では材種、チップ水分、液比、汁回収等の因子の變化の割合が大きい故に、その利用が困難であるとも考えられ、又 RP 蒸解の場合は脱リグニン度のみならずパルプの粘度が問題となる故に、この L.S. 曲線のみを蒸解の目安として用いることは出来ないだろう。

(3) 我々は蒸解のコントロールに T 曲線を用いたが、各例で判る如く、それは或る程度 L.S. 曲線に對應して上昇して居るけれども、特にこの兩者の間に比例關係は無い様である。又 L.S. のみならず、糖分及び樹脂分等の溶出量と色相の變化(T 曲線)とは直接的な關係はなく、寧ろ pH の變化及び温度の上昇に依つて之等の物質が化學的變化を受けることに歸因するものと推察される。又 T 曲線は pH 曲線の急激に下る點で急激に上昇する即ち色相が濃くなること及び T 曲線と pH 曲線とが互いに cross する點が略々最高のパルプ歩留を示して居ることは非常に興味ある結果である。若し之れが理論的に正しいならばこの cross する點を測定して蒸解のコントロールが行えるものとする。

(4) NH_3 -ベースの場合の糖分曲線は蒸解の初期より均一に緩やかに上昇して終りには殆んど水平になつて居るが、Ca ベースの場合(例6)では初めは極少ずつ増加して末期に至つて pH の急激に下る點で糖分も急激に増大して居り、兩者は非常に相違した曲線の形を示して居る。即ち NH_3 ベースの場合は薬液の滲透が迅速で且つ均一な蒸解作用の行われた結果で、又兩者のベースとしての Basicity の大小にも歸因するものと思われる。

(例6)

Ca-ベース RP 蒸解
 T.A. 7.14%
 C.A. 1.66%
 温度 145°C
 圧力 6.5 kg/cm²

(5) 次に RP 蒸解の NH_3 ベース(例5)と Ca ベース(例6)の場合を比較して見る。兩者は蒸解温度以外は凡て同一の蒸解條件である。先ず第3圖よりパルプ歩留及び粕率共に NH_3 ベースの方が優れて居るが、未晒 RP として同粘度になる時間が約1時間長くなり又ジバー價が高い。第4圖より同一ジバー價に對するパルプ歩留は NH_3 ベースが大きい、これは同圖の薬液中リグニン及び糖分の曲線よりして、 NH_3 ベースの場合はヘミセルロースの崩壊が少いことに歸因すると考えられる。之れは第5圖のリグニン曲線が殆んど同一で重つて居るに反して、糖分曲線の形が非常に相違して居ることからも推察される。第6圖より同一の蒸解原質歩留に對して蒸解の初期と末期とではリグニン及び糖分の溶出速度の大小が反對になつて居る。之れは兩者の場合の蒸解作用の相違を良く示して居ると考えるが、そのリグニン及び糖分曲線が夫々 cross

する點より後に極めて完全パルプ化の範囲に入ることと考えれば、BSP 範囲では NH_3 ベースの方がリグニンの溶出量大で糖分は小、Ca ベースではその反対であり、終りの RP 範囲ではリグニン濃度は略々同一であるが、糖分が非常に相違して居る。之等の結果よりすれば、 NH_3 ベース薬液は RP 蒸解には餘り有利でなく、その特性からすれば BSP 蒸解の方が非常に適當したものと考えられる。

VII. 總 括

酸性亜硫酸法アンモニア法に依る赤松材の蒸解實驗の結果に就いて検討したことを總括すれば、

(1) 製紙用パルプ蒸解の場合、蒸解時間を短縮し而も歩留を高めるには、Ca ベースの場合より蒸解温度を少し高くする必要がある。實驗の結果では、 $140\sim 150^\circ\text{C}$ で $6\sim 7\text{hr.}$ 、パルプ歩留は $47\sim 48\%$ であつた。

(2) 赤松心材の蒸解では、その心材に含まれる樹脂酸等によりベースが多量に消費されることを考えて、アンモニア濃度及び水素イオン濃度を調節すれば旨く蒸解出来る。實驗では、C.A. 2.5% (NH_3 1.45%)、F.A./C.A.=2 の薬液で、蒸解温度 $140\sim 160^\circ\text{C}$ の場合粕率は凡て 5% 以下となつた。

(3) Ca ベースの場合との比較蒸解實驗では、その蒸解条件を凡て同一にして而も同一蒸解度のパルプを得るには NH_3 ベースの方が長い時間を要する。即ち NH_3 ベースの蒸解作用が緩慢であることが判る。故に時間の短縮には温度の上昇或いは薬液組成の選擇が必要であり、又之れにはパルプ歩留及び品質も問題である。

(4) 人絹用パルプ蒸解で、通常 Ca ベースで行われる薬液組成範囲では蒸解温度を高くした。 150°C ではパルプ歩留及び粕率は優れて居るが、蒸解時間は同じ位で約 8.5hr. であつた。又 160°C では時間は短縮されるが、パルプは粘度の割にジーバー價が高く、漂白性が問題である。

(5) 一般にこの RP 蒸解で注意すべきことは、蒸解液の色相が Ca ベースの場合に比較してその蒸解度の割に早く濃厚になることで、そのために蒸解の終點の

判定に比色を行う時は適當に液を稀釋する必要がある。又未晒 RP の化學分析値は大體 Ca ベースと同程度であつたが、只その灰分が NH_3 ベースの割に少ないことは、使用水の影響でないかと考える。

(6) 硫酸消費量の減少及びアンモニア消費量の節約の點より、低濃度 C.A. 即ち 0.8~0.5% (NH_3 0.49~0.37%) の範圍の蒸解を検討した。製紙用パルプの場合は旨く蒸解されなかつたが、RP の場合は、C.A. 0.83~0.86% でも時間及び歩留共に大體 Ca ベースと四敵し得る結果が得られた。

(7) 蒸解反應過程の蒸解度追跡實驗に於いて、蒸解液中のリグニン濃度を示す L.S. 曲線は比色を示す T 曲線に或る程度は對應して上昇して居るが、兩者の間に明らかな比例的關係はない。又 L.S. 曲線は凡て蒸解の末期に水平となり、之れを蒸解の終點としてコントロールし得ると考えられるが、この L.S. 曲線はビリジン法に依つて分析して得たものである故、之れをもつと簡便な方法(例えば紫外線吸収法)に依らなければ實用的でない。又 RP 蒸解ではパルプの脱リグニン度のみならず粘度も問題である故に、そのみに依るコントロールは困難であろう。

(8) 蒸解中の比色を示す T 曲線と pH 曲線との間に興味ある結果が得られた。それは T 曲線が pH 曲線の急激に下る點で急激に上昇する。即ち色相が濃くなつて居ること及び兩者の曲線が互いに cross して居る點はパルプ歩留の略々最高の點と一致することである。若し之れが理論的に正しいものとすれば、この點を以つて蒸解のコントロールが可能である。

(9) 蒸解原質歩留と蒸解液中の糖分及びリグニン濃度の關係を示す曲線(第 6 圖)に依れば、 NH_3 ベースと Ca ベースとはその傾向が相違して居り、之れは兩者の場合にヘミセルロースの加水分解及び脱リグニン速度の異なる結果と考えられ、 NH_3 ベース藥液の特性を有効に利用し得るのは RP 蒸解よりも寧ろ製紙用パルプの蒸解でないかと考える。

本研究を行うに際して、終始御指示、御鞭撻を賜つ

た井上常務及び岡村次長、御指導を仰いだ中島正、内田潤一兩博士、又實驗に協力して下さつた稻垣、川元、今井、松井の諸君各位に深く感謝の意を表します。

引用文献

- 1) L.A. Lafond & W.F. Holzer: TAPPI, June (1951) vol. 34, No. 6
- 2) L.A. Lafond & J.H. Hull: Pulp & Paper, Aug. (1953)
- 3) L.C. Jennes, R.E. Durst & E.F. Thode. TAPPI, Aug. (1953)
- 4) 丸澤常哉: 工化誌, 20: 255-301, 737-773(1917)
- 5) J.L. Horton: Pulp Paper Mag. Can., 54, No. 3 (1953)
- 6) Jones, R.M. & Detcher, T.E.: Paper Trade J. 133, No. 5 (1951)
- 7) Benson, H.K.: Pulp & Paper 24, No. 8 July, (1950)
- 8) 荻原允隆: パルプ紙工誌, 第 7 卷, 第 5 號, 昭 28
- 9) Bishop, F.F. & Houstead, J.F.: TAPPI 34, 318-23 (1951)
- 10) Welcher, F.J.: "Organic Analytical Reagents," New York, D. van Nostrand Co., (1947) vol. I. p. 376
- 11) Detcher, T.E. & Jones, R.M.: Paper Ind. 33, 1438-42 (1952)
- 12) Hahn Frederick C. & Fothergill, R.E.: U.S. patent 1,926,002 (Sept. 5, 1933); T.S. 98: 198: C.A. 27: 5538
- 13) Horton, T.L.: Pulp & Paper Mag Can. conv. vol. 54, No. 3 (1953)
- 14) 醸酵協會: "アルコール・ハンドブック" p. 86
- 15) 内田潤一: 工化, 昭 16, 44, 1072~1075 (第 5~6 報)
- 16) R.F. Patterson, J.L. Keays: Pulp & Paper Mag. Can. 52, (1951) No. 12

Study on Manufacturing of Sulphite Pulp by Ammonium Base

(2) Cooking of Red Pine by Ammonium Base Bisulphite Process. Harunori Kajino

The basic factors for the superiority of sulphite pulp in manufacturing process by NH_3 base over that by Ca base are concluded as follows:

- 1) the greater speed of penetration of NH_3 ion into wood chips and also
- 2) the greater solubility of NH_3 salts. Consequently, in cooking either paper or rayon pulp, if NH_3 base cooking liquor is used, the higher yield, better quality, and shorter cooking time as well as the broader choice of pulpwod can be expected.

The result of cooking experiments of red pine by ammonium base can be summerized as follows:

- 1) In cooking paper pulp, in order to shorten the cooking time and obtain higher yield, the higher cooking temperature than that by Ca base is required.
- 2) In cooking red pine heart wood, taking into consideration a large consumption of ammonium by resinic acid, etc., it has been found that satisfactory cooking can be obtained if the proper adjustment is given to the concentration of ammonium and hydrogen ion.
- 3) In comparative cooking experiments with Ca base, with the equal conditions applied in every respect, NH_3 base requires longer time in order to obtain pulp with equal cooking degree. In other words, the cooking effect by NH_3 is slower.
- 4) In cooking the rayon pulp, the color of liquor becomes dark, as the cooking nears the end point, faster than that of the Ca base, and it becomes difficult to determine the end point.
- 5) For saving the consumption of sulphur and ammonium, it is necessary to use low concentration combined SO_2 , and in the case of rayon pulp at 145°C and at combined SO_2 of 0.83~0.86%, we have obtained the result approximately comparable with the Ca base.
- 6) In tracing of cooking degrees at each stage of a cooking process, T Curve (denoting the color changes) and pH Curve have a common point where 2 curves cross each other as the cooking approaches the end point. Furthermore, it has been found that this particular point approximately indicates the highest yield of pulp.

表紙寫眞解説

抄紙機セクショナルドライブ

東京芝浦電気株式会社

紙の生産價格の低下と、品質の均一及び向上を計る爲には、抄紙機のスピードアップと正確な速度制御を行う必要がある。即ち抄紙機各パート間の紙速の増大に應じてドローをつけておかなければならないが、運轉中にこのドローが變化する様な事があると、「紙切れ」或は「しわ」となる爲、ドロー即ち各部間の速度の關連性を嚴密に一定に保持しなければならない。これには從來の一臺の電動機により、共通の主傳導軸(ラインシャフト)を回轉し、これにより圓錐調車(コンプリー)及び調帶によつて、各部分に動力を傳える集團運轉方式では、能率、維持費の點で不利であるばかりでなく、運轉所要馬力が大きくなると調帶の滑り等によつて、速度調整が不整となり、700呎/分以上の速度を出す廣幅高速の大容量抄紙機の運轉には適しない。そこでこの代りに各部分をそれぞれ別個の電動機で運轉し、前記の所要特性を満す爲、各々を機械的、或は電氣的に關連速度を持せて運轉するセクショナルドライブ方式(個別運轉方式)を採用する必要がある。從來我が國における本方式の電氣設備は歐洲より輸入されて居たが、何れもコンプリー、差動齒

車を使用して、直流電動機の界磁調整器を機械的に驅動し、元の速度に戻す方式で制御裝置に機械的機構が入る爲、應動速度は遅く、従つて「しわ」或は「紙切れ」を起しやすい。

表紙寫眞は東芝にて製作した王子製紙、春日井工場142吋セクショナルドライブ抄紙機電氣設備で、從來のコンプリー、差動齒車を使用した方式の缺點を除去し、且つ非常に高い制御精度を有して居る。これらは回轉計發電機、磁氣增幅器、回轉型增幅器(アンブリダイン發電機)を組合せて、純電氣的に各部電動機を速度を嚴密に一定に保持する方式が採用されて居る。

各抄紙機パートは直流電動機により驅動され、一臺の直流發電機より電力が供給されて居る。直流電動機を速度を嚴密に一定に保持するため、直流電動機に回轉を指示する回轉計發電機を取りつけ、これによりごく僅かな速度の變化をも指示し、この速度の變化を磁氣增幅器、アンブリダイン發電機により擴大して、直流電動機の界磁電流を純電氣的に加減して、速度を元に戻し常に一定速度を保持して居る。磁氣增幅器、アンブリダイン發電機等の純電氣的裝置を使用して居るので、コンプリー、差動齒車等の機械的機構を使用したセクショナルドライブに比較して、非常に速い速應性を有して居る。尙最近抄紙機の各パートの直

(13頁へ續く)