クラフト蒸解のエンドポイント決定法*

千 手 諒 一・好 上 崎 幸 雄**

(1) 緒 言

パルプ蒸煮は木材チップからリグニンを溶出除去してあとにセルロースたるパルプを残す反応と考える事が出来る。故にパルプ蒸解のエンドポイントを決定するには蒸解液中にとけて来たリグニンを定量する事が最も理想的である。然しクラフトパルプ廢液中のリグニンを迅速、正確に測定する方法がない爲に實際には行われていない。クリスチアンゼン¹⁾氏は廢液に硫酸を加え沈澱する有機物の容積を標準のものと比較する事によつて蒸解のエンドポイントを決定する事が出来ると報告しているが實用されていない。今日割合廣く行われている方法は蒸解釜から時々パルプを取り出しその手觸り、或いは化學的試験により蒸解の進行程度を推定している現状である。然し釜の内容物は不均一であるから取り出したパルプが釜全體を代表するか否か頗る疑問である。釜全體を最もよく代表するものは釜の中を經えず循環している蒸解液であるから其の分析によつて蒸解をコントロールする事が最も合理的である。

蒸解の進行に伴う蒸解液の成分變化としてはリグニンと活性アルカリの量であるが筆者等の經驗(大昭和製紙 K. K. の廢液)では活性アルカリ度は最高温度に達した時には殆んど一定となり、それ以後の變化は極めて僅かで従來の化學分析では蒸解のエンドポイント決定の指標とする事は出来なかつた。然し最近東氏²⁾等は廢液の傳導度變化を測定する事によつてクラフト蒸解のコントロールが可能であると言う興味ある報告を行つている。

筆者等は S. P 蒸解のエンドポイント決定法に就いての報告³⁾の中でクラフト蒸解のコントロールも廢液中のリグニンを定量する事によつて可能である事を述べておいたが最近大昭和製紙 K. K. の窪田穰氏の御厚意を得て現場の廢液に就いての分析結果をまとめる事が出来たので報告する。

(2) K. P 廢液中のリグニン測定法

K. P 廢液中のリグニンはフェノール性の OH 及びメルカプタン性 S. H 基をもつチオリグニンである。故にこれを定量的に沈澱せしめる爲にはアルカリ性でも解離能を有するポリアミン即ち N-Methyl-glycolchitosan を使用すべきである。

廢液 5cc を HCl で微アルカリ性まで中和した後 250cc に満たす。その 5cc を 50cc の三角コルベにとり N-アンモニヤ 1~2cc を加えてアンモニヤアルカリ性とし、n/200 M. G. Ch 10~20cc を加えてリグニンを沈澱せしめる。過剰の M. G. Ch は n/400PVS K で逆滴定する。この際指示薬として 0.2% トルイジンブラウ水溶液 4~5 滴を加えておく。

綠色→青→赤紫色に變化する點を滴定の終點とする。終點近くでは一度赤紫色になつてもまた直ぐもとの青色に返るが滴定を更に續けて 3~4 滴の PVSK を滴加すれば青色への復歸はやむ。筆者等は數秒間經ても赤紫色が變化しなくなるまで滴定する事にしている。尙筆者等は蒸解の進行狀態を示す指標として Cooking Number (C. N) と言う言葉を使用している。これは廢液 1cc 中のリグニン量を n/400 PVSK の cc 數で表わしたものである。

(3) 分析上の諸注意

a) M. G. Ch の添加量

チオリグニンの酸性基は主としてフェノール性の OH で M. G. Ch との結合力も弱い。故に之れを定量的に沈澱せしめる爲には出来るだけ高重合度の M. G. Ch を使用すべきであるが、その添加量も當量よりやや過剰にすべきである。PVSK の逆滴定數が少なくとも 5 cc 以上にする方がよい。

b) 滴定時の pH

M. G. Ch は強鹽基で pH 11.0 程度でも充分解離能を有するのであるが、餘りアルカリが強くなるとアンモニウム基の解離が妨害されて規定液の力價が下る。故に蒸解初期の試料液のようにアルカリが強い場合には一度 HCl で中和(リグニンの沈澱で液が僅か濁る

* 原稿受付 30. 5. 24. 本報告を「リグニン及びパルプに關する研究第 8 報」とする。

** 九州大學・生産科學研究所

程度)し、改めて n/10 程度のアルカリ性になるように N—アンモニヤを添加するがよい。アンモニヤアルカリ性であれば、アンモニヤの添加量が少々多すぎても pH が 11 以上になる事がないから安心である。

現場操業では大ガス附近の廢液のアルカリ度は僅少であるから 50 倍に稀釋したものをそのまま使用しても差支えないが、アルカリが餘りにも少ない場合には 50 倍に稀釋すれば液の pH が 11 以下に下ることさえあるから、アンモニヤ水を加えておく方が安心である。

(4) 實驗結果

第一表及び第一圖は實驗室のオートクレーブ (内容 1 立) で蒸解した結果をまとめたものである。

Table 1. Change of cooking number (C. N) in sulfate cooking. Cooking liq. (NaOH 4.1%, Na₂S 1.7%)850cc
Wood chips (akamatsu)170g
Temp. 160°C

Cooking time in hrs. after reaching 160°C	lignin content in waste liq.				equivalent weight of lignin
	C.N	mg/cc	in total waste liq.	% to wood	
0	28.4				
1	58.6	30.0	26.3	18.4	205
2	68.5	33.7	29.5	20.6	197
3	70.6	35.5	31.0	21.7	200
4	73.4	34.7	30.0	21.0	184
5	75.6	33.8	29.6	20.7	179
6	76.0	32.2	28.2	19.7	170
7	75.5	31.5	27.6	19.3	167

Note : C. N is the Lignin content in 1cc waste liq..

第一表の C. N は經時的に抜汁してその 1cc 中に含有されるリグニン量を n/400 PVSK の cc 数で表わしたものである。なお同一試料液について M. G. Ch でチオリグニンを沈澱せしめ、之れを濾過、乾燥してリグニン量を求め、廢液の C. N からアンモニウム基當りの當量分子量即ち 1mol のポリアミンで沈澱するリグニン量が求められる。第一表から判るように廢液中のリグニン量は 3 時間で最高となり、以後徐々に減少する。それにも拘らず C. N は次第に増加する。これはリグニンが M. G. Ch でもなお沈澱しないような小さい分子に分解するとともに他方では NaOH 又は Na₂S の作用により分子中の解離基が更に増加して行

くことを示すものである。アンモニウム基當りの當量分子量は蒸解の進むにつれて徐々に小さくなる。然しこれはアルカリを割合多量に使用した實驗室の例であつて、現場操業のように活性アルカリが少ない場合又は實驗室の蒸解でも温度の低い場合 (150°C) にはリグニンの分解も僅少で當量分子量も終始一定である。大昭和製紙 K. K のそれは 218 であり、實驗室の蒸解例でも 150°C のものは 210 程度である。なおチオリグニンの當量分子量に就いては、ヘーグルンド⁴⁾氏も電導度滴定によつて 200 程度の値を得ている。

溶出したリグニン量にパルプ中に残存するリグニンを加えたのが原料木材中の全リグニン量になるわけで第 2 表の結果から分るようにこれはよく一致している。これはクラフト蒸解法によつて木材リグニンの定量が可能であることを示すものであり、他方廢液の C. N の測定がパルプ蒸解のエンドポイントを決定する一方法を提供することを示すものである。クラフト蒸解 (160°C 2hr) によるリグニン量は 23.1% (第 2

Table 2. Relationship between C.N of waste liq. and "Polyamin-Zahl" (PAZ)(bleachability) of pulp in sulfate cooking.

°C	time (hrs.)	Lignin							total % to wood	equiva- lent wei- ght of lignin	Pulp	
		in waste liq.			in pulp (%)		in total waste liq.				yields	PAZ
		CN	mg/cc	ppt by HCl mg/cc	to pulp	to wood	(g)	% to woo				
170	1	60.1	32.7		4.55	1.95	28.6	20.0	22.0	200	43.3	17.3
"	2	65.9	32.8		2.78	1.15	28.7	20.1	21.2	183	41.3	10.6
"	4	71.8	31.6		1.55	0.59	27.7	19.4	20.0	162	37.6	6.0
160	2	58.8	33.4	34.0	5.64	2.62	29.2	20.5	23.1	209	46.4	15.0
"	3	66.2	35.0	35.8	3.76	1.70	30.6	21.8	23.2	207	45.0	10.3
"	6	70.0	33.3	33.0	2.04	0.86	29.2	20.6	21.4	180	41.9	7.8
*150	3	53.6	30.1			5.80		18.2	24.0	210		
* "	5	56.7	33.4			3.68		20.2	23.9	217		
* "	6	63.7	36.4			2.50		22.0	24.5	211		

* At the 150°C cooks. another sample woods were used.

表)であるが、同一試料の赤松を 72% H_2SO_4 法、亜硫酸蒸解法で求めた値はそれぞれ 23.6%, 22.6%である。クラフト蒸解法のもは若干多いようであるが、結合した S (約 3%) を差し引けば 22.4% となり亜硫酸法のそれとよく一致する。

C. N. によつて蒸解のエンドポイントを決定することが出来るか否かを更に確める爲に任意の C. N. の時に直ちにブローしてその時の製品パルプの P.A.Z. (ポリアミン價はパルプの晒率を表わす尺度である。詳細に就いては紙パルプ協誌 7, 295 (1953) を参照されたし) 及び收量を求めた。

前記の第 2 表はその結果をまとめたものである。

C. N. と製品パルプの PAZ をプロットすれば第 2 圖の如くである。

兩者の間に密接な関係のあることが分る。C. N. の大きい場合には PAZ は小さく、C. N. が小さい時はパ

ルプ中になお多量のリグニンが残存しているわけでパルプの PAZ も大である。

大昭和製紙 K. K. のクラフト蒸解について行つた分析結果を上げれば第 3 圖の如くである。

蒸解の進行と共に廢液中のリグニン量が増加して行く模様がよく分る。蒸解の終點近くでも 10 分間の蒸煮時間の差は PVSK の滴定値として、0.10cc の差となつて現われる。本滴定法の精度が $\pm 0.1\text{cc}$ であることから考えれば、如何に化學分析に不馴れの人でもエンドポイントを決定するのに困難を感じないことが分るであろう。C. N. を測定すれば蒸解が何%まで進行したかを時々刻々知ることが出来るわけで、適当な時刻に

ブローすればその C. N. に應じた晒率のパルプが自由に製造出来る筈である。然し C. N. は廢液中のリグニン濃度を表わす數字であるからチップの釜詰量、送液量、再使用する黒液中のリグニン量及びその配合比等によつて變化することは勿論である。故に黒液を白液に混じて再使用する場合には配合して調製した蒸解原液中のリグニン量を測定しておいてこれを蒸解終了時の C. N. から差引いた C. N. をもつてコントロールの指標とすべきである。このようにして補正した C. N. と製品パルプの晒率との間に若し相關関係がなければ、それは送液量又はチップ釜詰量等の蒸解條件が一定でないことを物語るものである。このような意味から C. N. を測定しておくことは現場操業の恒定性をチェックする意味においても極めて重要な事である。

筆者等が大昭和製紙 K. K. の廢液とその製品について分析した結果は第 4 圖の如くである。

C. N. とパルプの PAZ との間には實驗室で得られたような密接な関係は認められない。當工場の蒸解原液が入手出来ず、そのリグニン量が不明で C. N. を補

正することが出来ないで確かなことは言えないが、もし蒸解原液中のリグニン量が常に一定であつたとすれば、C. N と PAZ の不一致はチップ釜詰量又は送液量が不定であつたことに基因するものと思われる、然し製品パルプの PAZ の不揃い及び廢液の C. N の不定と言うことから考えれば、原液中のリグニン含量を差引いた補正 C. N を使用しなかつたことが C. N と PAZ の不一致の原因であるのかもしれない。よく補正された C. N をたよりにさえすれば現場蒸解においても實驗室の場合と同じように C. N と PAZ とはよく一致するのが當然である。K. P 蒸解においても S. P 蒸解の場合と同じように廢液の C. N から製品パルプのリグニン含量即ちその晒率も計算出来る。

(5) 活性アルカリ或いは全アルカリの測定によるコントロール

蒸解液中のアルカリは蒸解の進行につれ消費されて減少する。従つて廢液中のアルカリを測定して行くことによつて蒸解の進行程度を推定することが出来る筈である。然し今日迄アルカリを迅速正確に測定する方法がなかつた爲に實際には應用されていない。

活性アルカリの定量法については既に清水⁵⁾氏が報告しているように、従来の鹽化バリウム法よりも筆者等のポリアミン法がより迅速正確である。

廢液を10倍に稀釋し、その2〜3 cc をとり先ずリグニンを定量する。別に10 cc の試料を取り、リグニンに當量の M. G. Ch を加えてリグニンを沈澱せしめる。1 分以内に綺麗に清澄するから上の上澄液25 cc をとり常法の如く $n/20\text{HCl}$ で滴定する。分析の所要時間は數分間である。先ず實驗室のオートクレーブ蒸解液に就いてポリアミン清澄法を應用して活性アルカリ度の變化を追跡して見た。その結果は第5圖の如くである。

リグニンとは逆に蒸解の進行とともに減少するから、これをもつて充分コントロールの指標にすることが出

来る。然しアルカリを極度に節約する。現場蒸解においては第3圖の大昭和製紙 K. K. の例にも見られるように、蒸解の進行に伴うアルカリ度の變化は極めて僅少で、蒸解終期には殆んど一定となりコントロールの指標にするには分析上相當の困難性がある。實驗室での蒸解においてもそうであるが特に現場蒸解においては第3圖に見られるように活性アルカリの變化よりもリグニン濃度の變化の方が遙かに大きい。パルプ蒸解がリグニン除去を目的としている以上脱リグニンの度合(蒸解度)を追跡して行くことの方がより合理的であるのは論をまたない。廣く現場技術者の御批判を乞う次第である。

文 献

- 1) C. Christiansen, über Natronzellstoff. 82 (1953)
- 2) 東, 頼實, 竹内, 紙パ技協誌 8, 266 (1951)
- 3) 千手諒一, 紙パ技協誌 6, 480 (1952)
- 4) E. Hägglund, Chemistry of Wood, 468 (1954)
- 5) 清水基弘, 日林誌, 35, 227 (1953)

Chemical control of sulfate cooking.

(Research Institute of Science & Industry, Kyushu University, Fukuoka Japan)

Ryoiti Senzyu & Tadao Koshizaki.

The thiolignin in spent liquor of sulfate cooking can be volumetrically determined with colloid-titration by the Methyl-Glycol-Chitosan. The equivalent weight of thiolignin in spent liquor of paper mill is about 210. The amount of wood lignin obtained by sulfate cooking method was agreed with those by sulfite cooking. Applying this determining method of thiolignin to control the sulfate cooking, the satisfying results were obtained. As the indicator of control of cooking, the authors conveniently used "Cooking Number" showing the lignin content in 1 cc of spent liquor. The cooking number is closely connected with the bleachability of pulp.