NaOH・尿素前処理による麦ワラ機械パルプの改質*¹

金 光范*², 翟 睿*², 朱 春鳳*², 許 銀超*², 王 立軍*³,
王 建業*⁴, 中川明子*⁵

Strength Improvement of Wheat Straw Chemi-mechanical Pulp by the NaOH-urea Pretreatment*¹

Guangfan JIN*², Rui ZHAI*², Chunfeng ZHU*²,
Yinchao XU*², Lijun WANG*³, Jianye WANG*⁴
and Akiko NAKAGAWA-IZUMI*⁵

The NaOH-urea pretreatment system under mild temperatures was used to modify mechanical pulp properties of wheat straw, and the effects of alkali impregnation time and treatment temperature time were evaluated through single factor tests. The results showed that the optimal conditions were chosen as NaOH and urea concentrations of 5% and 3.5%, impregnation time of 10 min, treatment temperature of 50 °C and treatment time of 60 min. Compared with the results of the NaOH-pretreated chemi-mechanical pulp production, the refining energy consumption of the mechanical pulp prepared by the NaOH-urea system was decreased by 14%, while screened yield and brightness of the pulp were increased by 1.5% and 4.2% (point) and sheet density, tensile index and burst index were increased by 3.5%, 20% and 17%, respectively.

Keywords : NaOH-urea aqueous solution, wheat straw, chemi-mechanical pulp, refining energy.

本研究では、NaOH・尿素水溶液で麦ワラを前処理して機械パルプを製造し、NaOH濃度、浸漬時間、処理時間、処理温度などがパルプの物性に与える影響を調べた。尿素を用いない場合と比較した結果、NaOH・尿素前処理では、解繊電力消費が14%削減し、得られたパルプの精選収率と白色度がそれぞれ1.5%と4.2%ポイント向上し、シート密度、引張強度および破裂強度がそれぞれ3.5%、20%および17%大きくなった。NaOH・尿素前処理の条件として、NaOH濃度5%、尿素濃度3.5%、浸漬時間10分、処理温度50℃、処理時間60分が最適であった。

*¹ Received March 4, 2019; accepted May 18, 2019.

*² 浙江科技学院 Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China

*³ 浙江杭化新材料科技有限公司 Zhejiang Hanghua New Materials Science & Technology Co., Ltd, Hangzhou, Zhejiang 311300, China

*⁴ 杭州特种紙業有限公司 Hangzhou Special Paper Industry Co., Ltd, Hangzhou, Zhejiang 311400, China

*⁵ 筑波大学生命環境科学研究科 Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8572, Japan

Corresponding author: G. Jin (kinkaen2000@yahoo.co.jp)

1. 緒 言

機械パルプは化学パルプに比べて、収率が高く、紙の嵩が高いなどの利点があるが、解繊エネルギーが高く、紙の強度が劣るなどの欠点を持つ^{1, 2)}。この欠点により、機械パルプの用途が制限されている。農業大国の中国は木材資源が不足しているが、農業廃棄物（麦ワラ、稲わらなど）の資源が豊富である。中国紙パルプ産業の木材資源不足の問題を解決するには、機械パルプ生産を発展させると共に、草本類の利用率を向上させる必要がある。草本類は、灰分とヘミセルロースの含有量が高く、化学パルプには向いてない。しかし、草本類は、材質が緩く、柔らかいので、化学機械パルプの良い原料になる。

NaOH・尿素（ $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$ ）水溶液の処理により、低温と低繊維濃度条件でセルロースを溶解することが可能である³⁾。一方、NaOH・チオ尿素（ $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$ ）またはNaOH・チオ尿素・尿素の処理により、より低温の条件で、セルロースを溶解することが可能である^{4, 5)}。前報⁶⁾では、NaOH・チオ尿素・尿素処理によるセルロースの膨潤に着目し、高湿潤強度紙製造に関する研究を報告した。また、低温のNaOH・チオ尿素前処理を用いるタケの機械パルプ化について検討を行った⁷⁾。

本研究では、NaOH・尿素処理によるセルロースの膨潤性に着目した。しかし、中温（室温～100℃以下）の条件でリグノセルロース材料を前処理し、機械パルプを製造する研究は報告されてない。そこで、タケよりも機械パルプ化が容易な麦ワラを取り上げ、NaOH・尿素前処理の機械パルプ化への影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実 験

2.1 試料

麦ワラを5 cm × 1 cm × 1 mm（長さ×幅×厚さ）に切断し、水に浸して洗浄した。洗浄後、自然乾燥させ、密閉容器に入れて保存した。NaOH、尿素と蒸留水を6：4：90の重量比で混合したNaOH・尿素水溶液の原液を作成し⁸⁾、十分に密閉容器に保存した。この原液（NaOH濃度6%）を蒸留水で希釈し、NaOH濃度として、3, 4, 5%のNaOH・尿素水溶液を調製した。

2.2 方法

2.2.1 麦ワラの化学組成分析

風乾した麦ワラをウィリーミルで粉碎し、40～60メッシュにし、密閉容器に48時間保存した。これを用い、灰分、エタノール・ベンゼン（1：2 v/v）抽

出物、リグニン、ホロセルロースとペントサンを定量した。

2.2.2 麦ワラの前処理

風乾麦ワラ150 g（絶乾重量として）に、NaOH濃度3～6%のNaOH・尿素水溶液150 gを加え、直ちに蒸留水450 mLを加えて繊維濃度を20%に調製し、室温で攪拌して麦ワラにNaOH・尿素水溶液を5～20分間浸透させた。これをウォータバスに入れ、30～60℃の一定の温度条件で、時々攪拌しながら、前処理を行った。終了後、麦ワラを洗浄し、自然乾燥させ、収率、灰分、エタノール・ベンゼン抽出物、リグニンとホロセルロースを定量した。

2.2.3 麦ワラの解繊処理とパルプ分析

残りの試料は、研究用リファイナー（Hengke 恒科自動化設備有限公司製 IMT-GNPM01, 東莞市, 中国）で解繊し、その際の電力消費および未精選パルプ収率を測定した。

得られた未精選パルプをフラットスクリーン（Hengke 恒科自動化設備有限公司製, IMT-BE01, 東莞市, 中国）で分け、粕を除去して精選パルプの収率を測定した。

また、浸漬時間10分、処理時間60分、処理温度50℃の条件で処理された麦ワラパルプを用い、ペントサンを定量した。

2.3.4 麦ワラパルプの漂白処理

精選パルプを二段のNaOHおよび尿素性過酸化水素処理で漂白し、漂白パルプ（BSUMP）を調製した。漂白薬品の添加率は以下のとおりである。

第一段：H₂O₂：2.5%，NaOH：1.5%，
MgSO₄：0.3%，Na₂SiO₃：3.0%
第二段：H₂O₂：4.5%，NaOH：1.5%，
MgSO₄：0.3%，Na₂SiO₃：3.0%

BSUMPは叩解機（安尼麦特機器有限公司製 Valley AT-WL, 山東, 中国）を用い、ISO 5269-1 2005⁹⁾にしたがってショッパリーグレー度（°SR）16または17に叩解し、坪量60 g/m²の手抄き紙を作成し、白色度、引張強度、破裂強度および密度を測定した¹⁰⁾。

比較として、NaOH・尿素水溶液の代わりにNaOH水溶液（尿素無添加）による前処理を行い、解繊後に漂白を行って漂白化学機械パルプ（BCMP）を調製した。

上述の二種類パルプの繊維長と直径を全自動粗繊維測定機（Alva アルヴァ有限公司製, F5800, 済南市, 中国）を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 浸漬時間の影響

Table 1 に示すように、浸漬時間の増加によって、パルプ収率の低下する傾向が確認された。エタノール・ベンゼン抽出物、リグニンと灰分の含有量は低下したが、ホロセルロースの含有量は増加した。解繊エネルギーは減少したが、浸漬時間が10分以上の場合には、著しい変化は現れなかった。

化学機械パルプの収率は、一般的に80~90%である¹¹⁾。浸漬の目的は、解繊しやすくするために、化学薬品を麦ワラに均一に浸透させることであり、浸漬時間が短いと、薬品が十分に浸透されず、麦ワラ各成分への効果は小さい。浸漬時間増加につれて、薬品が麦ワラに十分吸収され、解繊エネルギーが減少した。麦ワラは材質が緩く、薬品が浸透しやすい。また、浸漬時間10分後には、解繊エネルギーの変化は著しくなかったので、最適な浸漬時間を10分とし

た。

3.2 処理温度の影響

Table 2 で示すように、処理温度が増加すると、パルプ収率、エタノール・ベンゼン抽出物、灰分とリグニンの含有量は減少したが、ホロセルロースの含有量は増加する傾向が確認された。また、解繊エネルギーは減少するが、最初は大きく、処理温度がさらに高くなっても、その減少幅は小さくなった。

繊維は温度が高くなると、反応速度が速くなり、繊維の化学成分が容易に除去され、繊維の膨潤が速く、軟化が進み、解繊性能がよくなったと考えられる。処理温度が50℃以上になると、解繊エネルギーの減少は小さかったが、組成成分の変化は大きかった。以上の結果から、本実験の処理温度を50℃とした。

3.3 NaOH および尿素濃度の影響

Table 3 で示すように、NaOH および尿素濃度の増加につれて、パルプ収率、エタノール・ベンゼン

Table 1. Effect of impregnation time.

Impregnation time (min)	Refining energy (kWh/t)	Screened pulp yield (%)	Ethanol-benzene Extractives (%)	Ash (%)	Lignin (%)	Holo-cellulose (%)
5	1025	90.2	1.9	3.4	16.5	80.3
10	843	87.8	1.7	3.4	15.5	81.4
15	822	86.6	1.5	3.2	14.1	82.5
20	807	85.9	1.3	3.0	13.5	83.9

NaOH and urea concentrations: 6% and 4%, respectively ;
Treatment temperature and time after impregnation: 50℃ and 75 min.

Table 2. Effect of treatment temperature.

Treatment temperature (°C)	Refining energy (kWh/t)	Screened pulp yield (%)	Ethanol-benzene extractives (%)	Ash (%)	Lignin (%)	Holo-cellulose (%)
30	1073	92.7	1.5	4.3	17.4	80.1
40	962	91.2	1.5	3.5	16.9	81.4
50	856	88.2	1.4	3.4	15.6	82.4
60	829	86.3	1.2	3.0	15.0	83.8

NaOH and urea concentrations: 6% and 4%, respectively ;
Impregnation time before treatment : 10 min ;
Treatment time : 75 min.

Table 3. Effect of NaOH and urea concentrations.

NaOH concentration (%)	Urea concentration (%)	Refining energy (kWh/t)	Screened pulp yield (%)	Ethanol-benzene extractives (%)	Ash (%)	Lignin (%)	Holo-cellulose (%)
3	2.0	1106	93.0	1.9	4.0	18.0	80.1
4	2.8	980	91.0	1.5	3.9	17.6	81.7
5	3.5	863	89.3	1.3	3.5	16.4	82.3
6	4.0	848	86.8	1.2	3.3	14.7	84.1

Impregnation time : 10 min ;
Treatment temperature and time: 50℃ and 75 min, respectively.

抽出物、灰分とリグニンの含有量は減少したが、ホロセルロースの含有量は増加する傾向が確認された。解繊エネルギーは NaOH および尿素濃度の増加につれて大きく減少したが、NaOH および尿素濃度が 5% および 3.5% を超えると、減少の程度は緩くなった。NaOH・尿素水溶液はアルカリ溶液であり、麦ワラ中の一部のリグニンとヘミセルロースなどのアルカリ可溶性物質を溶解するので、NaOH および尿素濃度の増加につれて、麦ワラの組成成分の除去率は上昇し、パルプ収率は減少した。しかし、反応温度は中温の範囲なので、麦ワラ中のセルロースの分解が起こる温度に達していない。また、ヘミセルロースの反応性はリグニンに及ばないので¹²⁾、処理後ホロセルロースの含有量は上昇したと考えられる。

草本類はリグニン含有量が高くなると、解繊が難しくなる。脱リグニンにより、麦ワラの軟化が進み、解繊性能が改善され、解繊エネルギーが減少する。しかし、本研究の処理条件では、多量の脱リグニンは観察されなかった。したがって、一部の脱リグニンが解繊エネルギー減少の主な原因ではないと考えられる。

本研究の処理では、NaOH 水溶液の濃度が低いので、セルロースの非晶区域の一部しか膨潤が起こらないと考えられるが、一部でも膨潤すれば、これにより繊維の柔軟性が改善されると期待できる。

NaOH 水溶液により膨潤した麦ワラは尿素によりさらに軟化するので、このことが解繊エネルギー減少の主な原因だと考えられる。これが NaOH・尿素水溶液による処理の利点である。

NaOH および尿素濃度が増加するにつれて、繊維の膨潤は進むが、膨潤は NaOH および尿素量が一定の時、飽和状態になるので、膨潤の上昇率は大きくないと考えられる¹³⁾。また、NaOH は麦ワラ組成成分の除去に使用される¹⁴⁾。以上の結果から、最適な濃度は、NaOH 濃度 5% で尿素濃度 3.5% であると考えられる。

3.4 処理時間の影響

Table 4 で示すように、処理時間の増加につれて、パルプ収率、エタノール・ベンゼン抽出物、灰分とリグニンの含有量は減少する傾向が確認されたが、ホロセルロースの含有量は増加し、解繊エネルギーは小さくなった。処理時間が 60 分を超えると、解繊エネルギーの減少幅が小さくなるとともに、ホロセルロースの増加幅も小さくなった。以上の結果から、処理時間を 60 分とした。

3.5 化学組成分析

Table 5 は、本研究の最適な条件（NaOH および尿素濃度：5% および 3.5%，浸漬時間 10 分，処理時間 60 分，処理温度 50℃）で得られたパルプの化学組成を示している。この結果からみると、エタノール・

Table 4. Effect of treatment time.

Treatment time (min)	Refining energy (kWh/t)	Screened pulp yield (%)	Ethanol-benzene extractives (%)	Ash (%)	Lignin (%)	Holo- cellulose (%)
30	1068	93.1	1.5	3.9	18.2	80.0
45	954	92.3	1.4	3.8	17.3	80.5
60	866	88.7	1.3	3.7	16.0	82.9
75	842	86.6	1.3	3.3	15.1	83.6

NaOH and urea concentrations: 5% and 3.5%, respectively ;

Impregnation time: 10 min ;

Treatment temperature: 50 °C.

Table 5. Chemical composition of wheat straw and chemi-mechanical pulp.

	Ethanol-benzene extractives (%)	Ash (%)	Lignin (%)	Holo- cellulose (%)	Pentosan (%)
Wheat straw	2.3	4.3	20.5	74.9	25.9
Pulp ¹⁾	1.2	3.3	14.2	73.5	25.1
	(1.3) ²⁾	(3.7) ²⁾	(16.0) ²⁾	(82.9) ²⁾	(28.3) ²⁾

1) Obtained under conditions of NaOH and urea concentrations: 5% and 3.5%, respectively ; Impregnation time: 10 min ; Treatment temperature and time: 50 °C and 60 min.

2) Based on pulp weight.

ベンゼン抽出物、灰分とリグニンの含有量は、処理後に著しく減少したが、ホロセルロースとペントサンの減少は小さかった。アルカリはエタノール・ベンゼン抽出物中の有機酸、灰分中のケイ酸塩と反応するので、これらの除去率が高い。リグニンの一部はアルカリ可溶性物質であり、アルカリと反応するので、同じく減少が大きい。アルカリ条件で、アセチル基が容易に脱落するので、ヘミセルロースの減少が予想されたが、結果を見る限り、この反応性はリグニンの減少に及ばなかった。処理後、パルプのヘミセルロース含有量（比率）は上昇した。セルロースは高温の条件で加水分解とピーリング反応が起きるが、本研究で用いた50℃の処理温度では、処理前後にセルロースの含有量はほぼ変わらなかった。

3.6 BSUMP と BCMP のパルプ強度の比較

Table 6 には、BCMP と比較したパルプ物性を示す。叩解度一定の時、BSUMP は BCMP と比べて、解繊エネルギーは14%低かった。BSUMP の未精選パルプ収率は BCMP より低かった。

NaOH・尿素水溶液処理により多くのリグニンが除去された。しかし、解繊エネルギーの減少は、リグニン除去が主な原因ではなく、尿素的セルロースに対する膨潤作用が優れていることにより、繊維の柔軟性が向上したことが原因であると考えられる。

一方、BSUMP の精選パルプ収率は BCMP より1.5%（ポイント）高かった。これは NaOH・尿素前処理により、繊維化が容易になったことが原因である。さらに、BSUMP の白色度は BCMP より4.2%（ポイント）高かった。これは NaOH・尿素水溶液前処理により、繊維の反応性が改善され、より容易に H_2O_2 と反応した結果である¹⁵⁾。

BSUMP の物理強度は BCMP と比較して、引張強度が20%、破裂強度が17%向上した。これは NaOH・尿素水溶液処理により、より多くの水酸基

が繊維表面に現れ、繊維間の結合強度改善に貢献したことが原因だと考えられる。しかし、リグニンの含有量が依然高く、耐折度は大きく改善されなかった。また、繊維の結合が緊密になり、紙の高が8%低くなった（密度が3.5%高くなった）。

4. 結 論

- (1) 機械パルプ化用麦ワラの NaOH・尿素前処理の最適条件は、NaOH 濃度 5%、尿素濃度 3.5%、浸漬時間 10 分、処理温度 50℃、処理時間 60 分である。
- (2) 尿素を用いない場合と比較した結果、NaOH・尿素前処理では、解繊電力消費が 14% 削減し、得られたパルプの精選収率と白色度がそれぞれ 1.5% と 4.2% 向上し、シート密度、引張強度および破裂強度がそれぞれ 3.5%、20% および 17% 大きくなった。

謝 辞

本研究は、2019年度浙江省重点研究開発プロジェクト—農業廃棄物資源化利用技術研究（課題番号 2019C02073）より実施した。また、浙江省基礎公益研究計画プロジェクト（課題番号 LQY19E030001）の援助を受けた。関係各位に心より御礼申し上げる。

引用文献

- 1) Kenealy, W., Horn, E., Houtman, C.: Vapor-phase diethyl oxalate pretreatment of wood chips. Part 1: energy savings and improved pulps. *Holzforschung* **61** (3), 223-229 (2007).
- 2) Liu, Y., Liu, M., Li, H.: Characteristics of high yield pulp fibers by xylanase treatment. *Cellulose* **23** (5), 3281-3289 (2016).
- 3) Mao, Y., Zhou, J., Cai, J.: Effects of coagulants on porous structure of membranes prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *J. Membrane Sci* **279** (1-2), 246-255 (2006).
- 4) Ruan, D., Zhang, L., Mao, Y.: Microporous membranes prepared from cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution. *J. Membrane Sci* **241** (2), 265-274 (2004).
- 5) Jin, HJ., Zha, C., Gu, L.: Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution. *Carbohydr. Res* **342** (6), 851-858 (2007).
- 6) 金 光范, 翟 睿, 寇 顺利, 王 慧丽, 中川明

Table 6. Pulp properties of BSUMP and BCMP.

	BSUMP	BCMP (Comparison)
Beating degree, °SR	17	16
Refining energy, kWh/t	866	1012
Unscreened yield, %	89.0	91.5
Screened yield, %	73.3	71.8
Brightness, %	70.4	66.2
Tensile index, Nm/g	25.8	21.4
Burst index, kPa·m ² /g	2.6	2.3
Folding, number	4	3
Bulkiness, cm ³ /g	2.3	2.5
Fiber length, mm	0.63	0.65
Fiber width, μm	28.5	26.8

- 子：NaOH-チオ尿素-尿素溶液を用いた高湿潤強度紙製造に関する研究. 木材学会誌 **64** (5), 213-219 (2018).
- 7) 金 光范, 翟 睿, 寇 顺利, 吴 安波, 中川明子：NaOH・チオ尿素前処理がタケ (*Phyllostachys pubescens*) 機械パルプの物性に与える影響. 木材学会誌 **65**(1), 19-24 (2019).
- 8) Zhou, J., Zhang, L., Cai, J.: Cellulose microporous membranes prepared from NaOH/urea aqueous solution. *J. Membrane Sci* **210**(1), 77-90 (2002).
- 9) ISO5269-1 2005: Pulps – Preparation of laboratory sheets for physical testing – Part 1: Conventional sheet-former method. International Organization for Standardization (2005).
- 10) Zhai, R., Zhou, X.: Enhanced effect of NaOH/Thiourea/Urea aqueous solution on paper strength of high yield pulp. *Bio Resources* **9** (2), 2154-2166 (2014).
- 11) Yang, Q., Zhan, H., Wang, S.: Modification of eucalyptus CTMP fibres with white-rot fungus *trametes hirsute*-Effects on fibre morphology and paper physical strengths. *Bioresour. Technol* **99**(17), 8118-8124 (2008).
- 12) Jiang, H., Han, B., Ge, J.: Enhancement in the enzymatic digestibility of hybrid poplar with poor residual hemicelluloses after Na₂SO₃ pretreatment. *Bioresour. Technol* **180**, 338-344 (2015).
- 13) Killmann W., Koh, M.P.: Oil palm stem densification using ammonia treatment: A preliminary study. *J. Tropical Forest Sci* **1** (1), 1-10 (1988).
- 14) Zhai, H., Lee, Z.: Ultrastructure and topochemistry of delignification in alkaline pulping of wheat straw. *J. Wood Chem. Technol* **9**(5), 387-406 (1989).
- 15) Zhang, L., Ruan, D., Zhou, J.: Structure and properties of regenerated cellulose films prepared from cotton linters in NaOH/urea aqueous solution. *J. Ind. Eng. Chem. Res* **40** (25), 5923-5928 (2001).