セ ミ ケ ミ カ ル ・ パ ル プ*

右 田 伸 彦 (東京大学農学部)

1. セミケミカル・パルプとは

木材は大ざっぱにいうと、無数のセルロース繊維がリグニンで接着されていると考えればよい。この繊維と繊維との接着層を中間層と呼ぶ。機械力を使い中間層を破壊して繊維を取り出したものがメカニカル・パルプ即ち碎木パルプであり、脱リグニン剤を使い中間層を溶解して繊維を取り出したものがケミカル・パルプである。ケミカル・パルプは使用する脱リグニン剤の種類によつて亜硫酸パルプ、ソーダ・パルプ、硫酸塩パルプ(クラフト・パルプ)などの別がある。ところが比較的近年になつて、機械的方法と化学的方法との中間をいく方法、即ち木材を脱リグニン剤を使つて軽く処理し——処理が徹底すればケミカル・パルプになる——これを繊維をほぐす特殊の装置にかけてパルプを製造する方法が発展した。この方法で作つたパルプがセミケミカル・パルプである。

セミケミカル・パルプの製造のアイディアが生れたのは数十年も前のことであり、脱リグニン剤に何を使うのが最も効果的であるかが比較検討された。ケミカル・パルプの製造に使う薬液、即ち亜硫酸法の亜硫酸・重亜硫酸塩溶液、ソーダ法の苛性ソーダ溶液、硫酸塩法の苛性ソーダ・硫化ソーダ溶液などは、いずれもセミケミカル・パルプの製造に応用することができる。しかしセミケミカル・パルプ製造法としての妙味を最もよく発揮できるのは中性亜硫酸ソーダを使う方法であり、今日製造されているセミケミカル・パルプの大部分がこの方法によつたものである。紙数の都合で、以下中性亜硫酸塩によるセミケミカル・パルプにだけに焦点を絞つて説明しよう。

2. セミケミカル法の利点

アメリカでセミケミカル法が工業化されたのは十数年前であるが、以来セミケミカル・パルプを製造する工場が続々と建設され、今や同国における重要なパルプ製造法の一つになつた。わが国にもセミケミカル法は数年前から導入され、いくつかの工場がこの方法を採用し、パルプの生産量は年年急激に増加しつつある。ヨーロッパにおいてもまた然りである。このようにセミケミカル法は近年の世界パルプ工業界のホープとなつた。それならば、セミケミカル法にはどんな魅力があるものであろうか。利点はいろいろあるが、歩留がよいこと、広葉樹材のパルプ化に適すること、用途が広いことなどが挙げられる。

a. パルプの歩留がよい 木材の主成分はセルロース、ヘミセルロース及びリグニンである。メカニカル・パルプは木材の中間層を単に破壊してパルプ化したものであるから、木材の全成分が殆どそのままパルプ中に残る。従つてパルプの歩留は多いが、純度が低く、下級の紙の原料にしかならない。ケミカル・パルプは薬品を使つて中間層を溶解してパルプ化したものであり、この時繊維の膜壁に沈積しているリグニンも大部分除かれる。またパルプ化に使う薬品は前述のように強い酸性或はアルカリ性であるから、繊維中のヘミセルロースの大部分が溶かし出され、セルロースの一部も失われる。従つてケミカル・パルプは純度は高いが歩留が少い。

中性亜硫酸塩によるセミケミカル法では、薬品の作用が弱く、しかも処理時間が短いから、木材中のセルロースの損失は殆どなく、多量のヘミセルロースがパルプ中に残る。即ち普通のケミカル・パルプの製造では、原料中のヘミセルロースの60~80%、リグニンの90~98%が除かれるが、セミケミカル法ではヘミセルロースの30~40%、リグニンの25~50%が除かれるに過ぎない。従つてセミケミカル・パルプは製紙用パルプとしてケミカル・パルプとほぼ同じ用途を供し得るにも拘わらず、その歩留はケミカル・パルプよりも遙かに多い。しかもパルプ中に多量に残されているヘミセルロースは、単にパルプの歩留を高めるのに役立つばかりでなく、後述するようにパルプの製紙性を向上する効果もある。

b. 原料には広葉樹材が適する 従来のメカニカル・パルプやケミカル・パルプの原料には、繊維の長い針葉樹材が適した。この常識は今日でも少しも変つていない。ところがセミケミカル・パルプの原料には、針葉樹

* Semichemical Pulp

By Nobuhiko MIGITA (Faculty of Agriculture, University of Tokyo)

材よりも広葉樹材の方が勝っている。このことはパルプ原料殊に針葉樹材の不足に悩んでいる世界のパルプ工業界にとって、またとない大きな魅力である。それならば何故セミケミカル・パルプの原料には広葉樹材が針葉樹材より勝っているであろうか。

針葉樹材と広葉樹材の主成分の含有量は第 1 表に示す通りであつて、広葉樹材は針葉樹材よりもリグニンが約

第 1 表 木材の組成 (%)		
成 分	針葉樹材	広葉樹材
セルロース	50	50
ヘミセルロース	10~15	20~25
リグニン	30	20

10% 少く、その代りヘミセルロースが約 10% 多い。広葉樹材はリグニンが少いから、軽い化学的処理でもパルプ化され、それだけパルプの生産費は低くなり、且つ原料中の炭水化物の損失量が少く、パルプの歩留は向上する。なお理由は詳かでないが、中性亜硫酸塩

処理によつては広葉樹材リグニンの方が針葉樹材リグニンよりも溶解し易いから、前述の広葉樹材の利点は単にリグニン含有量の差だけでなく、実際にはそれ以上に顕著に現われる。

また広葉樹材は針葉樹材に較べてヘミセルロースが多いから、パルプ中に残存するヘミセルロース量も多い。ケミカル・パルプの製造でも同じ傾向が見られるが、既に述べた通りセミケミカル法では多量のヘミセルロースを残したままパルプ化するので、広葉樹パルプ中のヘミセルロース量は極めて多く、それだけ針葉樹材パルプよりも歩留が高くなる。しかもこのパルプ中に残つたヘミセルロースは、紙をつくる時維維の接着剤として働くの

第 2 表 ポプラを原料とする各種パルプの強度

パルプの種類	破裂度	引裂度
セミケミカル・パルプ 未晒	80	85
" 晒	110	105
硫酸塩パルプ 未晒	90	75
" 晒	80	90
ソーダ・パルプ 未晒	65	75
" 晒	50	60
亜硫酸パルプ 未晒	50	60

で、繊維が短いという欠点を補つて、広葉樹材からも実用に適する強い紙を製造することができる。第 2 表 (1) はポプラ材から各種の方法でつくつたパルプの強度を比較したものである。

セミケミカル・パルプの原料としては、広葉樹のうちでも材の色が白く軽軟な樹種がよい。即ちポプラが最適であり、カバヤシナノキなどがこれに次ぐ。しかしセミケミカル法によるならば、どんな種類の広葉樹もパルプ原料に使いこなすことができる (2)。

c. 用途が広い セミケミカル法では化学処理の程度を変えることによつて、各種の用途に適したパルプが得られるから、用途が広い。

初めセミケミカル・パルプは未晒のまま板紙に製造するのが主な用途であつた。アメリカで大量に消費される包装用段ボール (板紙の 1 種) は専らこのパルプからつくられる (註: わが国の段ボールは品質は劣るが価格がより安い藁パルプからつくられたものが多い)。この用途だけを考へてもセミケミカル法の出現は十分に意義があるが、しかしながらこの方法を単に板紙用パルプをつくるためのものだという考え方は、訂正しなければならない段階に來ている。即ちセミケミカル・パルプの用途は、新聞用紙を製造する時の碎木パルプに混入する亜硫酸パルプの代用にしたり、半晒にしてコート紙・ペーパーの原紙に用いたり、さらに完全に晒して中級や上級の印刷用紙にしたり、ヘミセルロースの含有量が多いので水和し易い性質を利用してグラシン紙、パーチメント紙、耐脂紙などの製造に用いたり、まことに多種多様である。

3. セミケミカル・パルプの製造

晒し易いパルプをつくる時と未晒のまま利用する時とでは細かい点は違ふが、セミケミカル法の作業の概要は次の通りである。

a. 蒸煮液 蒸煮液の主成分は亜硫酸ソーダであるが、これに重炭酸ソーダが炭酸ソーダなどのアルカリ性の薬品を緩衝剤として加える。重炭酸ソーダは緩衝作用が強く、得られるパルプの色も淡色であるので、最も広く使用されている。

亜硫酸ソーダと重炭酸ソーダから成る蒸煮液によるパルプ化の機構は、亜硫酸法のそれに類し、亜硫酸塩がリグニンに作用して可溶性のリグノ・スルホン酸塩をつくる。亜硫酸ソーダだけから成る蒸煮液でもパルプ化には差支えないが (3)、蒸煮中に木材質が分解して生ずる有機酸のために蒸煮液が酸性になり、蒸煮罐に耐酸性のものを使わねばならず、且つパルプの歩留や強度が低下する。蒸煮液に重炭酸ソーダが存在すると、生成する有機酸を中和して全蒸煮期間を通じて液を中性に保つから、薬品の作用は選択的に脱リグニン反応に向けられ、普通のケミカルパルプの製造に較べて炭水化物の分解量が少く、強いパルプを高歩留で得ることができる。

亜硫酸ソーダと重炭酸ソーダから成る蒸煮液は、パルプ工場において硫黄を燃焼して得た亜硫酸ガスを、計算量のソーダ灰を含む液と反応させてつくる。この時の反応は次式の通りがある。

最初の反応は急速に進行し、最後の反応は炭酸ソーダが悉く消費し尽くされるまでは殆ど起らない。亜硫酸ガスの送入量を加減して、亜硫酸ソーダと重炭酸ソーダが所定の量比になるようにする。

亜硫酸ソーダと炭酸ソーダの量比は普通 7 : 1 ~ 3 : 1 である。嘗ては晒用パルプを製造するには後者を多くし、板紙用パルプを得るには前者を多くするのがよいといわれた⁽⁴⁾。しかし逆に晒用パルプの製造に亜硫酸ソーダの割合を多くすることを推奨した文献もある^(3,5)。最近では生成パルプの品質は、蒸煮液中の両成分の割合によつてそれ程大きな影響を受けるものではなく、寧ろ木材に対する薬品使用量で左右されるものと考えられている⁽⁵⁾。蒸煮液の濃度は通常 120~170 g/l である（ソーダ塩を Na_2CO_3 に換算して）。

木材に対する薬品使用量は、原料の樹種、蒸煮方法、製造すべきパルプの種類などで大幅に異なる。原料にポプラやカバを使う時は、板紙用パルプをつくるならば 8~10%、晒用パルプをつくるならば 15~20% であるが、硬質の広葉樹材を使う時は薬品量を増し、針葉樹を使う時は更に多量の薬品を使わなければならない。いずれの場合でも蒸煮が終つた時、液中に 5~10 g/l 程度の薬品が残存する必要がある。

b. 蒸煮法 ケミカル・パルプの製造の場合と同様に木材は予めチップにつくる。

セミケミカル法の蒸煮法には次の 3 通りの方法がある。即ち（1）比較的少量の蒸煮液をチップに含浸させて蒸煮する方法（Impregnation method）、（2）俗に“どぶ煮”と呼ぶ方法で、ケミカル・パルプの製造と同様に過剰の蒸煮液を使つて蒸煮する方法、及び（3）連続式蒸煮法である。

含浸蒸煮法は多段式蒸煮法の 1 種で、俗に地球釜と呼ばれる球状の回転式蒸煮罐が常用される。まず蒸煮罐に詰めたチップを蒸気で処理してチップ中の空気を除き、次に過剰の薬品を含む濃い蒸煮液を送入して 100~110° で蒸煮し、液がチップ内に十分に浸透するようにこの温度で約 1 時間保つ。次に過剰の薬液を罐外に抜き取り、その後は蒸気を送つて急速に温度を高め、最高温度で 2~3 時間蒸煮する。“どぶ煮”法はチップを詰めた蒸煮罐に計算量の薬品を含む濃い蒸煮液を送り、所定の液量になるように水または前の蒸煮で得た廃液を加えて稀釈してから、約 1.5 時間で最高温度に達するように加熱し、最高温度で 2~4 時間蒸煮する。蒸煮罐には直立固定式及び球状回転式のいずれも使用できる。最高温度は 150~170° であるが、含浸蒸煮法による方がやや高い例が多い。晒用パルプを製造する時には、使用液量を多くし、やや低い温度で前記の例よりも長く蒸煮する。

以上 2 種の蒸煮法には一長一短がある。含浸蒸煮法では、チップ内に薬液が十分に浸透しているから、パルプ化が均一に行われること、薬液使用量が少なくてすむこと⁽⁶⁾、従つて廃液から薬品を回収する場合にも処理し易いことなどの利点がある。一方現在ケミカル・パルプを製造している工場が、既設の直立固定式蒸煮罐を転用することができない。また蒸煮の作業を理想的に調整することも困難である。即ち原木の材質が密なものほど煮えにくいから、より多量の蒸煮液をチップに含浸させた状態で蒸煮するのが望ましいが、実際には材質が密なチップほど蒸煮液の浸透が悪く、過剰な蒸煮液を抜き去つた後にチップ内に保持させる液量は逆に少くなる傾向がある。

最近になつていろいろの型の連続蒸煮装置が考案され、普及しつつある。Asplund 型、Pandia 型⁽⁷⁾ などが有名である。連続蒸煮法によれば、製品が均質なこと、歩留りが高いこと、労力所要量が減るから生産費が低下するなどの利点がある。

c. 繊維の離解及び選別 蒸煮を終つて柔らかくなつたチップは、罐から出して廃液と分離した後、特殊の装置にかけて機械力で繊維をほぐす。この処理を離解 Refining といい、この装置をリファイナー Refiner という。繊維離解の工程はセミケミカル・パルプ製造における極めて重要な作業であつて、セミケミカル法の成否は一つにリファイナーの善し悪しによつて定まるともいわれる。

リファイナーには動力消費量が少く、しかも繊維を傷めないようにパルプ化できるものがよい。セミケミカル法が工業化された当時は、ボール・ミルやロッド・ミルが使われたが、これらの型のものは動力の無駄が多く、

且つパルプが水和し過ぎる欠点があるので、その後に登場したディスク リファイナー Disc refiner (第 1 図)

第 1 図 ディスク・リファイナー

ナーを通すだけですませる例もあるが、普通紙用パルプの製造では通常粗砕用及び精砕用の 2 台のリファイナーを通す。動力消費量は板紙用パルプではパルプ 1 t 当り約 15 馬力/日 であり、晒用パルプではこれよりも若干多い。

蒸煮罐から排出したチップを廃液と分離することなく、未だ熱いうちにリファイナーにかける方法もある。この方法は動力消費量が少く、繊維を傷めることも少い利点があるが、リファイナーの円板に不銹鋼を使わなければならない。

離解後の繊維は、一般のパルプ製造法の場合と同様に、スクリーンにかけて選別する。ケミカル・パルプの選別では、漂白困難な夾雑物（俗にノットと呼ぶ）が原形を保つまま混在しているので、これを除去することは比較的容易であるが、セミケミカル法では夾雑物も粉碎されているので、これをスクリーンにかけるだけでは除去し難く、従つて晒用パルプを製造するには有力な除塵装置を併用する必要がある。

d. 漂 白 セミケミカル パルプは板紙用につくつたものは勿論、晒用につくつたパルプでも、未晒パルプ中のリグニン含有量がケミカル・パルプのそれよりも遙かに多い。従つてセミケミカル・パルプの漂白にはこの点を考慮して操作しなければならない。

セミケミカル・パルプの漂白法には次の 2 通りの方法がある。その一つはパルプの純度の向上は考えず、ただ白色度だけを向上しようとするものであり、過酸化物質や晒粉を使つて 1 段の処理をする方法である。パルプの漂白作業中の損失量は殆どなく、歩留は極めて高いが、漂白後のパルプの白色度は 55～70 程度であり、またいわゆる色戻りが著しいから、特殊の場合を除いては実施されない。他の漂白法は塩素、アルカリ及び晒粉で順次処理する多段式漂白法である。リグニンの含有量が多いが、硫酸塩パルプと違つて漂白困難な色素が生成していないので、3 段処理で白色度 80～85 となり、強度は第 2 表に示したように著しく向上する。セミケミカル・パルプはケミカル・パルプに較べて濾水性が悪く、洗滌や濃縮の工程で操作しにくい欠点があるので、ケミカル・パルプと混合漂白する例も多い。なお印刷用紙に使うパルプは、あまりヘミセルロースの含有量が多いことを好まぬので、蒸煮作業中にもヘミセルロースを適度に除去するように操作すると共に、漂白作業中にもアルカリ処理時の温度を高めるとか、晒粉処理時の pH を高めるとかの方法で、パルプ中に残存するヘミセルロースの量をコントロールする手段がとられる。

4. セミケミカル・パルプの性質と歩留

セミケミカル・パルプはケミカル・パルプに較べて粗剛であり、叩解前の強度は低い、適度に叩解すれば強度は著しく向上する。ヘミセルロースの含有量が多いため叩解によつて濾水性は低下し易い。セミケミカル・パルプからつくつた紙は湿潤強度は低い、乾燥強度が高いのが特徴である。

パルプの歩留は製造条件によつて異なることは勿論であるが、原料樹種によつても相当大的な差異を生ずる。板紙用パルプの製造では歩留は 75～85% で、歩留が 80% を越えるとパルプ強度は低下する。晒用パルプの製造では未晒パルプの歩留は 60～75% で、過酸化物質や晒粉による 1 段漂白により歩留は約 5% 低下するに過ぎない。塩素、アルカリ、晒粉の 3 段漂白をすれば、パルプの歩留はかなり低下するが、それでも原料に対する歩留

に取つて代わられた。ディスク リファイナーの主要部分は固定板と回転板の 2 枚 1 組の鋼鉄製円板から成り、2 枚の円板の間に送入されたチップは、円板面にある歯型によつて碎かれる。ディスク・リファイナーにもいろいろの型のものがあるが、Bauer 型、Sprout-Waldron 型、Jackson-Church 型、Sutherland 型などが有名である。

円板と円板との間隔 (Clearance) や歯型の如何は生成パルプの品質と密接な関係がある。またリファイナーにチップを送入する時の濃度もパルプの品質に影響し、できるだけ高濃度の方が良質のパルプを与えるといわれる。板紙用のパルプの製造では 1 台のリファ

は 55~63% で、晒ケミカル・パルプの歩留よりも明かに多い。

第 3 表に田山氏⁽⁸⁾がブナからつくつたセミケミカル・パルプと亜硫酸パルプ及び硫酸パルプとを比較した結果

第 3 表 セミケミカル・パルプとケミカル・パルプの比較

を掲げる。

パ ル プ の 種 類		比 破	裂断長	引裂強	耐折強	歩 留	5. パルプ製造廃液中の薬品の回収
		度	(km)	(g)	(回)	(%)	
未晒	セミケミカル・パルプ	6.2	8.6	62	1,100	60.4	セミケミカル法の利点については既に述べたが、この方法にも欠点がある。即ちセミケミカル法では原料に対する使用薬品
	亜硫酸パルプ	5.4	7.1	61	980	43.7	
	硫酸パルプ	7.2	9.2	71	2,900	50.0	
晒	セミケミカル・パルプ	7.1	9.4	68.0	1,000	54.2	
	亜硫酸パルプ	5.0	6.7	57.7	830	39.2	
	硫酸パルプ	6.6	4.1	64.2	1,700	46.8	

量が比較的多く、これがパルプの生産費の低下を妨げている。硫酸塩パルプの製造におけると同様に、パルプ製造廃液中の薬品を回収して、これを繰り返し使用する方法が確立されるならば、セミケミカル法は今日よりも 1 段と有利な立場に置かれるであろう。

廃液中の薬品の回収法についても多くの研究がなされており、廃液を濃縮燃焼して得たソーダ塩から亜硫酸ソーダ或は重炭酸ソーダをつくる方法、濃縮廃液に高温高压で空気を吹き込んで酸化してソーダ分を硫酸ソーダとして回収し、さらにこれを亜硫酸ソーダ液に変える方法、イオン交換樹脂を利用して回収する方法などが提唱されている⁽⁹⁾。しかしこれ等の方法はいずれも操作が煩雑であり、相当複雑な装置を必要とするから、経済的に実行され難い。

新しく調整した蒸煮液に廃液を半量ぐらゐに混ぜて使用するような消極的利用法もあるが、パルプの色が悪くなる。現在比較的に有望に思われる薬品の回収法は、セミケミカル法の工場と硫酸塩法の工場とを併置し、セミケミカル法の廃液を硫酸塩法の廃液と合して処理し、硫酸塩法の蒸煮液を得る方法である。しかしながらこの方法では、回収薬品量のバランスをとるため、セミケミカル法の規模が硫酸塩法の規模に支配される欠点がある。

(セミケミカル法 1: 硫酸塩法 4)。

このように廃液中の薬品回収は未解決の問題であつて、セミケミカル法の先進国であるアメリカでも、蒸煮液の使用量をできるだけ節約して廃液はそのまま棄て去る工場が多い。

6. む す び

わが国のパルプ工業界における原木不足の悩みは年毎に深刻になつている。パルプ材の輸入の話もあるが、これがうまく運んだとしても原木不足の悩みが解消されるとは思えない。木材以外の原料からパルプを製造することを奨励するのも一策であるが、このような原料から大量のパルプの生産を望むのは無理である。結局原木不足に対処するには、原木当りのパルプの歩留を高めることと、今までパルプ原料に使われなかつた樹種を広く取り入れて利用することが肝要である。既に述べたようにセミケミカル法はパルプの歩留が高く、しかも比較的利用価値の少かつた広葉樹材に適したパルプ製造法であるから、わが国のパルプ原木不足の悩みを軽減する一手段として打つてつけの方法である。セミケミカル法の発展に寄せられる期待は極めて大きい。

- (1) G. H. CHIDESTER: *Paper Trade J.*, 119, 451 (1944).
- (2) R. S. ARIES: *Northeastern Wood Utilization Council Bull.*, No. 20 (1948).
- (3) R. G. COKER: *Tappi* 34, No. 11, 80 A (1951).
- (4) J. P. CASEY: *Pulp and Paper*, Vol. I, 207 (1952).

- (5) W. KRASKE: *Paper Trade J.*, 135, No. 20, 173 (1952).
- (6) 反対の結果もある。例えば文献 (5)。
- (7) 紙・パ技協誌, 8, No. 1, 37; No. 2, 36 (1954).
- (8) 田山正雄: 繊維学会誌, 11, 673 (1955).
- (9) R. O'DONOGHUE: *Tappi*, 38, No. 6, 162 A (1955).