高級溶解用パルプの製造 (第2報)*

赤松の酸-アルカリ二段蒸解

川瀬 馨, 藤岡靖雄, 福田祐作 (日本パルプ工業株式会社研究所)

昭和 35 年 6 月 8 日 受 理

緒 論

前報⁽¹⁾に於て酸性亜硫酸ソーダ蒸解と硫酸塩蒸解を組合せた二段蒸解法により高品質のパルプが製造できる可能性を報告した。引続いて本蒸解法によるパルプ化の特性を酸蒸解液組成の面から追求し、最適蒸解条件を検索すると共に、このパルプの漂白性に関し予備的検討を行った結果を報告する。

実 験

1. 酸蒸解における蒸解液組成 実験方法は前報と同様であるので省略する。SP 蒸解液の組成は蒸解時間やパルプ品質に影響する最も重要な要因の一つである。SP 蒸解により木材中の炭水化物は酸加水分解をうけて崩壊或は溶出する。繊維素成分はヘミセルローズに比して酸に対する抵抗性が強く、比較的蒸解末期になって蒸解液中に溶出してくるといわれる^(2,3)。然し強酸性下ではリグニンの溶出につれ保護作用を失って繊維の崩壊が起り、特に溶解用パルプの如き強い条件では著しくなる。

酸蒸解度の比較的低い二段蒸解法に於て、酸濃度が蒸解性に及ぼす影響はアルカリ蒸解を含めて従来の知見とは異ったものがあろう。従ってアルカリ蒸解条件は一定として、酸蒸解における総酸 (TA) を 5~8%, 化合酸

(CA) を 0.5~1.5% に変化して蒸解を行った。条件の詳細は第1表に示す。蒸解液組成を総酸と化合酸の比率 (TA/CA) で表してパルプ特性値との関係を考察する。CA の低下と共にパルプ粘度及びベントザンは低下し、酸加水分解速度は大きくなるが、未晒パルプ中の残留リグニン、及び未蒸解物の量は第1図及び第2図に示す如く、CA 0.5% では 1.0~1.5% よりも著しく高くなる。一方 TA が高くなるにつれ脱リグニ

第1表 蒸 解 条 件

酸 蒸 解			
総 酸	5~8%	化 合 酸	0.5~1.5%
温 度	140°	到達時間	4 hrs
持続時間	1/2 hrs	圧 力	6.5 kg/cm ²
液 比	5 l/kg		
アルカリ蒸解			
温 度	165°	到達時間	1 1/2 hrs
持続時間	1 hrs	アルカリ添加量	20%
硫化度	25%	液 比	5 l/kg

第1図 リグニンの溶出に対する酸組成の影響

○ CA 0.5%   ● CA 1.0%   ● CA 1.5%
— TA   --- CA

第2図 酸組成による蒸解性の変化

○ CA 0.5%   ● CA 1.0%   ● CA 1.5%
— TA   --- CA

ン及びそれに伴うパルプ化は良好となり、TA 7.0%, CA 1.0% 以上ではKMnO₄ 価は4以下で未蒸解物は殆んどなくなり、而も高粘度を維持している。前報⁽¹⁾の酸蒸解過程に関する実験に於て認められた如く、CA 0.5% 程度ではリグニンの縮合、変質による異常蒸解現象が極めて蒸解初期に起

* The Manufacture of a High Grade Dissolving Pulp. Part II. Acid-Alkali Two Stage Cooking of Japanese Red Pine.

By Kaoru KAWASE, Yasuo FUJIOKA and Yusaku FUKUDA (Research Laboratory, Nippon Pulp Ind. Co.)

第 3 図 繊維素成分に対する酸組成の影響
○ CA 0.5% ● CA 1.0% ● CA 1.5%
(1) β -繊維素 (2) α -繊維素

第 4 図 繊維素の崩壊に対する酸組成の影響
○ CA 0.5% ● CA 1.0% ● CA 1.5%

る為に次のアルカリ蒸解によってもリグニンの溶出は困難となる。即ちリグニンの溶出に対しては TA と CA の両者の効果が相乗的に現れ, TA/CA の液組成のみによって一義的に規定する事はできない。

炭水化物の溶出或は崩壊状態は第 3 図の繊維素成分, 第 4 図のバルブ粘度, 第 5 図のペントザンの変化に示される様に蒸解液組成 TA/CA に強く支配されている。 α -及び β -繊維素は何れも TA/CA の増加につれ高くなり, 粘度及びペントザンは低下している。 β -繊維素の増加, 或は粘度及びペントザンの低下は TA/CA の増加により pH が低下し酸加水分解速度が大きくなる為で, α -繊維素の増加は同様に酸蒸解の進行に伴い, ヘミセルロースの分解, 溶出が大きくなり後段のアルカリ蒸解による繊維素の崩壊が僅少である為であると考えた方が妥当であろう。第 6 図及び第 7 図にはこの点を更に明瞭にする為に, 酸蒸解の程度をパルプ中に

第 5 図 ペントザン溶出に対する酸組成の影響
○ CA 0.5% ● CA 1.0% ● CA 1.5%

残留するペントザン量で表して繊維素成分及び粘度との関係を示す。即ち TA 或は CA の如何に拘らず両者共にペントザン量と直線的な関係がある。粘度の低下は酸蒸解の進行に対して急激であり, 酸蒸解による繊維素の崩壊が大きい事を示している。但しこの実験では後段のアルカリ蒸解条件は何れも一定にしているが, 後述する様にこの条件の調節によって同一ペントザン量でも或程度は粘度を任意に変化できる。

リグニンの溶出と木材多糖類の分解或は溶出に対する酸濃度の効果は上述の如く異っているが, その作用機構の差異からも当然考えられる所である。

次に TA 2.0% の低酸濃度蒸解に關す

第 6 図 未晒パルプ中のペントザンと繊維素の関係
○ CA 0.5% ● CA 1.0% ● CA 1.5%
(1) β -繊維素 (2) α -繊維素

第 7 図 未晒パルプ粘度とペントザンの関係
○ CA 0.5% ● CA 1.0% ● CA 1.5%

第 2 表 酸蒸解液組成の影響 (総酸 2%)

実験 番号	化合物 %	酸 蒸 解 持続時間 hrs	TA/CA	パルプ 収 率 対原木 %	残渣収率 対原木 %	全収率 対原木 %	過マン ガン酸 カリ価 —	粘 度 (JIS)	α - 繊維素 %	ペン トザン %
13	0.35	0*	5.7	—	—	—	—	—	—	—
14	0.35	1/2	5.7	28.3	7.8	36.1	—	—	—	—
15	0.40	0*	5.0	27.1	9.5	37.6	13.5	6.6	96.5	2.9
16	0.70	1	2.8	32.3	5.8	38.1	11.5	6.7	96.6	3.0

酸蒸解: 温度 140°, 到達時間 3 hrs, 液比 5 l/kg, 圧力 6.5 kg/cm²

アルカリ蒸解: 温度 165°, 到達時間 1 1/2 hrs, 持続時間 2 hrs, アルカリ添加量 25%, 硫化度 25%, 液比 5 l/kg

* 140° に到達後直ちにガス抜くについて液抜を行い硫酸塩蒸解に切り替える。

第 3 表 蒸解時間の影響 (総酸 7.0%, 化合物 0.7%)

実験 番号	酸蒸解 到達時 間 hrs	酸蒸解 持続時 間 hrs	アルカリ 蒸解持続 時間 hrs	全蒸解 所要時 間 hrs	パルプ 収 率 対原木 %	残渣収率 対原木 %	全収率 対原木 %	過マン ガン酸 カリ価 —	粘 度 (JIS)	α - 繊維素 %	β - 繊維素 %	ペン トザン %
17	3	1/2	1/2	5 1/2	34.4	2.4	36.8	11.4	14.6	96.5	0.8	2.6
18	3	1/2	1	6	34.7	2.3	37.0	10.7	10.8	96.2	1.0	2.4
19	3	1 1/2	1/2	6 1/2	30.8	1.6	32.4	6.3	9.7	97.2	1.2	1.4
20	3	1 1/2	1	7	33.3	0.2	33.5	5.2	8.7	97.2	0.9	1.4
21	4	1/2	1/2	6 1/2	34.3	0.6	34.9	8.2	12.0	97.2	0.7	1.8
22	4	1/2	1	7	36.0	0.2	36.2	5.2	9.4	97.3	1.0	1.6
23	4	1 1/2	1/2	7 1/2	31.0	0.8	31.8	4.3	8.7	97.3	1.3	1.2
24	4	1 1/2	1	8	31.3	0.5	31.8	4.2	7.3	97.4	1.0	1.1
25	5 1/2	1/2	1/2	8	33.4	0.5	33.9	8.8	11.4	97.0	0.6	1.6
26	5 1/2	1/2	1	8 1/2	33.7	0.1	33.8	6.3	10.2	96.9	1.1	1.4
27	5 1/2	1 1/2	1/2	9	29.5	0.8	30.3	3.7	7.5	97.0	1.2	1.1
28	5 1/2	1 1/2	1	9 1/2	28.4	0.1	28.5	3.1	5.6	97.0	0.9	0.8

酸蒸解: 温度 140°, 圧力 6.5 kg/cm², 液比 5.0 l/kg

アルカリ蒸解: 温度 165°, 到達時間 1 1/2 hrs, 液比 5.0 l/kg, アルカリ添加量 20%, 硫化度 25%

第 4 表 蒸解時間の影響 (総酸 7.0%, 化合物 1.0%)

実験 番号	酸蒸解 持続時 間 hrs	アルカリ 蒸解持続 時間 hrs	全蒸解 所要時 間 hrs	パルプ 収 率 対原木 %	残渣収率 対原木 %	全収率 対原木 %	過マン ガン酸 カリ価 —	粘 度 (JIS)	α - 繊維素 %	β - 繊維素 %	ペン トザン %
29	0	1/2	6	36.1	1.2	37.3	6.5	16.6	97.0	0.6	2.2
30	0	1	6 1/2	35.9	0.3	36.2	4.3	13.1	96.8	0.7	2.2
31	0	2	7 1/2	35.9	0.1	36.0	3.5	8.6	96.9	1.1	2.1
32	0	3	8 1/2	34.4	0.1	34.5	2.4	6.1	96.8	1.6	1.8
33	1/2	1/2	6 1/2	34.7	1.8	36.5	4.8	16.2	97.1	0.5	1.8
34	1/2	1	7	34.6	0.3	34.9	3.6	11.3	97.1	0.7	1.8
35	1/2	2	8	34.8	0.1	34.9	2.7	7.8	97.2	0.7	1.6
36	1/2	3	9	33.9	0.1	34.0	2.4	6.1	97.1	1.1	1.5
37	1 1/4	1/2	7 1/4	32.8	1.4	34.2	2.8	12.8	97.4	0.8	1.3
38	1 1/4	1	7 3/4	32.7	0.3	33.0	2.1	9.1	97.2	1.2	1.2
39	1 1/4	2	8 3/4	31.9	0.1	32.0	1.8	6.5	97.2	1.2	1.2
40	1 1/4	3	9 3/4	31.3	0.1	31.4	1.7	5.8	97.1	1.4	1.0
41	2	1/2	8	31.4	0.1	31.5	2.6	8.4	97.4	0.9	1.2
42	2	1	8 1/2	32.1	0.2	32.3	1.9	8.1	97.2	1.1	1.1
43	2	2	9 1/2	30.6	0.1	30.7	1.8	5.7	97.1	1.5	1.0
44	2	3	10 1/2	29.9	0.1	30.0	1.7	4.8	96.9	1.9	0.9

酸蒸解: 到達時間 4 hrs, 他は第 3 表に同じ。

アルカリ蒸解: 第 3 表に同じ。

る実験を行った。この様な条件は所謂前加水分解硫酸塩蒸解と二段蒸解法の中間的なものとなる。アルカリ蒸解におけるアルカリ添加量を対原木 25% とし, 165°, 2 時間の蒸解を行った。通常の KP 法に近い強い蒸解を行い, 酸蒸解の CA も比較的高くして TA/CA として低くしているにも拘らず, リグニンの除去は不十分で, KMnO₄ 価は高く, ペントザンの溶出速度はおそく, α -繊維素はペントザンの高い事によって低くなり, 粘度のみ極端に低下している(第 2 表)。即ちこの様な中間的蒸解条件はリグニンの縮合を起してかえってパルプ化を困難にするものである。

2. 酸蒸解及びアルカリ蒸解における蒸解時間の組合せ 前述迄に二段蒸解法の主な要因をとりあげて個々にその影響を考察してきたが, 蒸解時間を広い範囲に変化して組合せる事によりパルプ品質の総括的追究を行っ

た. 第 3 表には TA 7.0%, CA 0.7% で, 第 4 表には TA 7.0%, CA 1.0% での蒸解時間の影響を示してある.

前報⁽¹⁾に於て酸蒸解の到達時間は Na-ベースを使用すれば通常の SP 蒸解の如き時間は不必要である事を報告したが, 第 3 表に於て酸蒸解度の極めて低い実験番号 17, 18 以外は酸蒸解の到達時間に関係なく均一に蒸解が行われ, 優れたパルプ品質を示している. 第 3 表の実験番号 21, 22 或は 28, 24 と第 4 表の実験番号 33, 34 或は 37, 38 を夫々比較すると CA 1.0% の場合は CA 0.7% の場合よりも前述した様に脱リグニン状態は良好で繊維素の損傷も少い (CA 1.0% の方が KMnO_4 価は低く粘度は高い).

蒸解度の進行に伴い KMnO_4 価及び粘度は低下しているが, 適当な条件を選べば粘度 5~16 の広い範囲にわたって KMnO_4 価が 5 以下という通常の KP 法では到達しえない低い値となる. しかも α -繊維素はペントザン 2% 以下に於て何れも 97% 前後の高い水準が保たれている. 尚実験番号 37 にみる如くペントザン 1.3% でアルカリ蒸解時間を 1/2 時間という短時間にする事によって KMnO_4 価は 2.8 の殆んど完全に脱リグニンされた状態で而も粘度は 12.8 の極めて高い値のパルプが製造できる事を確認した. 分析値的にはこの様なパルプは酢酸繊維素用パルプの適性を十分に具えたものである. 酸蒸解時間は 140° で到達時間 4 時間, 持続時間 1 時間, アルカリ蒸解時間は 165° で 1/2 時間前後であり, 酸蒸解とアルカリ蒸解の切替えに要する時間を考慮しても全蒸解所要時間は 8 時間以内の短時間である.

ペントザンはアルカリ蒸解時間を延長しても僅かに低下するのみで, 先のアルカリ添加量の効果に関する実験結果と同様に酸蒸解条件により殆んど決定されており, 粘度のみがアルカリ蒸解の強化により著しく低下する. パルプ収率はアルカリ蒸解の程度によっては殆んど変化せず, 酸蒸解の強化即ちペントザン量に比例して減少する. この様な蒸解法によっても繊維素の崩壊, 溶出のみを完全に防止するには不十分であって酸加水分解により繊維素の溶出が大きくなる事を示しているが, 一般に他の蒸解法と比較してその高 α -繊維素, 高粘度である点を考慮しないでも遜色のない高い値である. KP 法ではペントザンを 2% 以下にする為に前加水分解を強化していくと, リグニンの縮合と共に必然的に烈しい繊維素の崩壊をも伴い, 本蒸解法の如き高粘度を維持する事は困難で而も収率の急減を来す事実が認められている.

3. 漂白性 二段蒸解パルプはリグニン量が少く, 通常の KP と比較すると非常に淡色である. KP は通常 5 段~7 段の多段漂白によって白色度 87~90 になり, SP は 3 段~4 段の漂白で容易に白色度 90 以上に達する. よって SP の漂白条件に準じて三段漂白を行いその性質を検討した. 漂白条件は第 5 表である. 塩素消費量は KMnO_4 価から換算した塩素価の約 60% にすぎず, 全塩素添加量としてもパルプに対し 2% 以下の極めて

第 5 表 漂 白 条 件				
工 程	塩 素 処 理	アル カリ 処 理	Na-ハイ ポ 処 理 ²⁾ (A)	Na-ハイ ポ 処 理 ³⁾ (B)
条 件				
パ ル プ 濃 度 %	3	5	5	5
処 理 時 間 hrs	1/2	5	11	3 1/2
処 理 温 度 $^\circ\text{C}$	室温	95	40	40
pH	—	—	9~10	9~10
薬品添加量対パルプ% ¹⁾	1.7	6.0	1.5	0.4
消費薬品量対パルプ%	1.0	0.5	0.8	0.26

注 1) 塩素添加量は有効塩素量で示す. 2) 粘度 4.5 まで漂白.

3) A) と同じ白色度まで漂白 (高粘度).

第 6 表 漂白工程における変化				
工 程	未 晒 パ ル プ	アルカリ 処 理 パ ル プ	Na-ハイポ 処 理 (A) パ ル プ	Na-ハイポ 処 理 (B) パ ル プ
分析値				
収 率 対 原 木 %	36.2	34.8	34.8	34.8
収 率 対 未 晒 %	100	96.0	96.0	96.0
過マンガン酸カリ価	3.7	0.44	—	—
粘 度 (JIS)	12.4	11.1	4.3	8.7
α -纖 維 素 %	96.9	97.3	95.5	97.1
β -纖 維 素 %	0.9	0.7	2.4	1.0
ペ ン ト ザ ン %	1.6	1.5	1.4	1.4
銅 価	—	—	0.4	—
白 色 度	—	—	87.5	87.1

少量である. アルカリ処理におけるアルカリ消費量はパルプに対し 0.5% で添加薬品量の僅か 10% 以下である. 即ち漂白に於て消費される薬品量は非常に少く, 而も第 6 表に示すようにこの三段漂白で白色度は 87 となっている. 即ち薬品消費量は SP, KP の何れよりも少く, KP よりは遙かに易漂白性で SP に近いと思われる. 漂白収率はアルカリ処理以後の工程での低下はなく, 塩化リグニンのアルカリ抽出のみによって溶出する未晒パルプ中の少量のリグニンのみが収率に関係する. アルカリ処理による繊維素成分及びペントザンの変化はみられず, 既に高温アルカリ蒸解を行っている点で KP と同様の傾向を示している. NaClO 処理 (A) は通常ビスコース用パルプの粘度まで漂白したものであるが, α -繊維素は 95.5% に低下し, β -繊維素が増加している. NaClO 処理 (B) はパルプ粘度

をなるべく高くして (A) と同じ白色度になるまで短時間の処理を行った場合であり, 粘度 8.7 で繊維素の崩壊は全くおこっていない。即ち易漂白性であるので高粘度, 高 α -繊維素の漂白パルプの製造が未晒パルプ粘度の高い事と共に比較的容易と思われる。漂白後のパルプの色調は KP に近く若干黄色をおびて SP よりは劣る様である。

総 括

二段蒸解法の特性を酸蒸解液の濃度 (TA, CA) と蒸解時間の組合せの面から追求した。更にその漂白性に関する予備的考察を試みた。

リグニンの溶出は TA 及び CA の両者の濃度に影響されるが, 炭水化物の溶出及び崩壊は主に TA/CA の比率即ち組成に支配されている。TA 2% という低酸濃度では CA を増加してもリグニンの縮合が起り, 蒸解性は不良となる。TA 6% 以上, CA 0.7% 以上の条件になって繊維素を殆んど損傷せずに十分な脱リグニン効果をあげる事が可能である。同一酸蒸解条件でもアルカリ蒸解条件の調節により粘度のみの異なるパルプを容易に製造できる。アルカリ蒸解の如何により粘度のみが変化し, 他のパルプ特性値は殆んど変化しない。

SP と同様な三段漂白によって高収率で高白色度に達し, 而も薬品の消費量は少い。

(1) 川瀬 馨, 藤岡靖雄, 福田祐作 : 本誌, 34, 981 (1960).	(3) C. Gustafsson : <i>ibid.</i> , 35, 499 (1953).
(2) H. Sihtola : <i>Paperi ja Puu.</i> , 32, 9B, 267 (1950).	(4) 福田祐作, 神庭 晃 : 紙パ技協誌, 9, 491 (1955).

界面活性剤に依る澱粉の精製 (第 4 報)*

界面活性剤に依る白度について

藤井 徹也, 富山 新一 (ライオン油脂株式会社研究部)

昭和 35 年 6 月 13 日 受 理

緒 言

界面活性剤に依る米澱粉中の粗蛋白の抽出除去に関しては McIntyer⁽¹⁾ 及び二国・檜作⁽²⁾, 福場等⁽³⁾が研究を行い, 又 Bebenue 等⁽⁴⁾は豆類の窒素除去に之を応用している。筆者等は特に甘藷澱粉の精製に界面活性剤を用いる研究を行い, その脱蛋白効果^(5,6)並に生澱粉の変敗醱酵防止効果⁽⁷⁾等について既に発表した。従来我々が行って来た方法に依ると界面活性剤の使用に依り澱粉中の粗蛋白含量は著しく減少するが, 白度については余り向上を認めなかった。その原因については甘藷の磨砕の際ポリフェノールの酸化重合に依り生成する所謂“渋”に対しては界面活性剤が作用力を余り持たないためであろうと考え, 此の点を明にする目的で本実験を行った。

実 験 試 料

甘藷 : 農林 1 号を使用した。

界面活性剤 : Dodecyl benzene sulfonate. Oronite Chemical Co. の alkane 1 モルを 20% 発煙硫酸 3 モルを用いて硫酸化し, 熟成後苛性ソーダで中和したソーダ塩をエチルアルコールから再結晶精製したものをを用いた。之を以下 D.B.S. と略称する。

測 定 法

白度 : 鈴木等⁽⁸⁾の研究に基き試料を 100 メッシュで篩別した通過分を光電反射計 (日立 SPR-2 型) に依り 560 m μ に於ける MgO に対する反射率として表した。

粗蛋白 : セミミクロケルダール法に依り窒素を測定しその値に 6.25 を乗じて粗蛋白量とした。

1. 界面活性剤処理澱粉の白度と粗蛋白含量 甘藷澱粉を製造する際に磨砕或は洗浄の工程に於て D.B.S. で処理した場合の精製澱粉の白度と粗蛋白含量を第 1 表に示す。之に依ると磨砕或は水洗の際, D.B.S. を使用すると粗蛋白の除去は効果的に行われているが, 白度については著しい向上は認められない。

* Purification of Starch by Surface Active Agents. Part IV. Whiteness of Starch treated with Surface Active Agents.
By Tetsuya FUJII and Shinichi TOMIYAMA (Lion Yushi Co., Ltd.)