

パルプ及び製紙に関する研究

(第10報) 亜硫酸ソーダ・硫化ソーダ混合薬液に依るアカマツの蒸解に就て

木村良次・寺谷文之

(製紙研究室)

Yoshitsugu KIMURA and Fumiyuki TERATANI: Studies on Pulp and Paper Making. X. On the Cooking of Japanese Red Pine by the mixed Solution of Sodium Sulphite and Sodium Sulphide.

緒 言

前報に於てシラカバを原料として、亜硫酸ソーダ及び硫化ソーダ混合薬液にて蒸解して得たパルプに就て、その機械的性質を検討したのであるが、全般的に引張強度及び破裂強度に於ては良好な結果を得たが、引裂強度及び耐揉度に就ては相当の強度を持つては居たが、その目的とする所より見れば未だ不満足の間があつた。之は本質的に広葉樹の繊維長が針葉樹のそれに比し短く、又広葉樹は髄線等の微細な柔細胞を比較的多く含む事等に原因があるものと考えられる。

従つて今回は針葉樹材としてアカマツを選び、前報と同じく高収率にして強度の優れた未晒パルプを得る事を目的として、同様な要領及び手段を以て実験を行つた。その結果若干の成果を得たのでここに報告する次第である。

実 験 方 法

実験の方法は前報に述べた所と殆ど同様であるが、その大要を記すれば、原料のアカマツを鉋にてチップとなし、蒸解薬品の使用量を16%、21.5%、26.0%の三種とし、その各々に就て硫化ソーダと亜硫酸ソーダの混合比を0~100%の間に変化せしめて蒸解した。蒸解液の組成は第1表に示す如く、又液比は4.6 cc/gとした。蒸解時間は温度上昇を開始してより30分にて110°Cに到達せしめ、同温度に2時間保持したる後、25分を要して170°Cに上昇せしめ2時間半蒸解した。蒸解チップはランペンミルにて碎解し、パルプシートを作成し、収量を測定した。叩解は小型実験用ビーターで約50° S-Rに叩解し、標準法に従い試験紙葉を作成した。

強度試験は関係湿度65±2%、温度18±2°Cに調節した室内で行い、リグニン及びペントザンの分析定量、脱リグニールパルプの作成及びその粘度測定は、前報と同一の方法にて行つた。

Table 1. Composition of Cooking Liquor

| Sample No. | Na ₂ SO ₃ | | Na ₂ SO ₃ | | Total Chemicals g/100g wood ^a | Na ₂ S* Ratio % |
|------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|--|----------------------------|
| | g/l | g/100g wood ^a | g/l | g/100g wood ^a | | |
| S-11 | 34.3 | 16.0 | 0 | 0 | 16.0 | 0 |
| S-12 | 31.0 | 14.5 | 3.5 | 1.6 | // | 10.0 |
| S-13 | 27.5 | 12.8 | 6.8 | 3.2 | // | 20.0 |
| S-14 | 23.0 | 10.7 | 11.3 | 5.3 | // | 33.0 |
| S-15 | 19.0 | 8.9 | 15.5 | 7.2 | // | 44.8 |
| S-16 | 13.8 | 6.4 | 20.5 | 9.6 | // | 60.0 |
| S-17 | 8.5 | 4.0 | 25.8 | 12.0 | // | 75.2 |
| S-18 | 3.5 | 1.6 | 31.0 | 14.4 | // | 89.8 |
| S-21 | 45.0 | 20.8 | 0 | 0 | 20.8 | 0 |
| S-22 | 45.0 | 20.8 | 1.6 | 0.8 | 21.5 | 3.5 |
| S-23 | 40.0 | 18.5 | 6.5 | 3.0 | // | 14.0 |
| S-24 | 34.8 | 16.0 | 12.0 | 5.5 | // | 25.6 |
| S-25 | 29.3 | 13.5 | 17.3 | 8.0 | // | 37.4 |
| S-26 | 23.8 | 11.0 | 22.8 | 10.5 | // | 48.9 |
| S-27 | 18.5 | 8.6 | 28.3 | 13.0 | // | 60.4 |
| S-28 | 9.3 | 4.3 | 37.0 | 17.2 | // | 80.0 |
| S-29 | 0 | 0 | 46.3 | 21.5 | // | 100.0 |
| S-31 | 56.3 | 26.0 | 0 | 0 | 26.0 | 0 |
| S-32 | 20.5 | 23.6 | 5.3 | 2.4 | // | 9.1 |
| S-33 | 47.0 | 21.7 | 9.4 | 4.3 | // | 16.6 |
| S-34 | 40.3 | 18.6 | 16.0 | 7.4 | // | 28.6 |
| S-35 | 32.0 | 15.3 | 23.3 | 10.7 | // | 41.2 |
| S-36 | 26.7 | 12.4 | 29.5 | 13.6 | // | 52.4 |
| S-37 | 21.8 | 10.0 | 34.8 | 16.0 | // | 61.4 |
| S-38 | 11.3 | 5.2 | 44.8 | 20.8 | // | 80.0 |
| S-39 | 0 | 0 | 56.0 | 26.0 | // | 100.0 |

a moisture-free basis

$$* \text{Na}_2\text{S Ratio} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Total chemical}} \times 100 (\%)$$

結果及び考察

各蒸解シリーズのパルプ収率, 化学成分, 廃液の pH, 脱リグニン試料の粘度等は, 第2表に示

Table 2. Pulp Yield, Chemical Components, pH of Spent Liquor and Viscosity of Pulp

| Sample No. | Yield % | Lignin in Pulp % | Residual Lignin % | Pentosan in Pulp % | Residual Pentosan % | Non Pentosan Carbohydrate in Pulp % | Non Pentosan Residual Carbohydrate % | pH of Spent Liquor | Relativ* Viscosity |
|------------|---------|------------------|-------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|--------------------|
| S-11 | 82.8 | 20.9 | 17.7 | 10.9 | 9.2 | 68.1 | 57.8 | 4.8 | — |
| S-12 | 77.9 | 19.8 | 15.9 | 10.9 | 8.5 | 69.2 | 53.4 | 5.6 | — |
| S-13 | 74.8 | 19.9 | 15.2 | 9.7 | 7.3 | 70.2 | 52.2 | 5.8 | — |
| S-14 | 73.1 | 21.4 | 15.6 | 10.6 | 7.7 | 67.9 | 49.6 | 5.8 | — |
| S-15 | 71.1 | 22.1 | 15.7 | 10.6 | 7.5 | 67.2 | 47.8 | 6.0 | — |
| S-16 | 70.9 | 22.1 | 15.6 | 10.6 | 7.5 | 67.2 | 47.6 | 6.2 | — |
| S-17 | 68.3 | 22.9 | 15.6 | 10.7 | 7.3 | 66.3 | 45.2 | 6.2 | — |
| S-18 | 67.9 | 22.3 | 15.2 | 10.7 | 7.2 | 66.9 | 45.4 | 6.4 | — |
| S-21 | 83.5 | 21.8 | 18.2 | — | — | — | — | — | — |
| S-22 | 80.9 | 21.5 | 17.4 | — | — | — | — | — | — |
| S-23 | 72.6 | 19.2 | 13.9 | — | — | — | — | — | — |
| S-24 | 67.8 | 20.7 | 14.0 | — | — | — | — | — | — |
| S-25 | 66.9 | 21.3 | 14.2 | — | — | — | — | — | — |
| S-26 | 65.3 | 20.8 | 13.6 | — | — | — | — | — | — |
| S-27 | 65.0 | 20.6 | 13.4 | — | — | — | — | — | — |
| S-28 | 61.8 | 17.4 | 10.8 | — | — | — | — | — | — |
| S-29 | 59.3 | 14.8 | 8.7 | — | — | — | — | — | — |
| S-31 | 81.1 | 20.8 | 16.9 | 9.9 | 8.0 | 69.2 | 56.1 | 4.8 | 8.1 |
| S-32 | 71.4 | 17.1 | 12.2 | 9.6 | 6.8 | 73.2 | 52.2 | 5.4 | — |
| S-33 | 63.8 | 17.2 | 11.0 | 10.3 | 6.6 | 72.3 | 46.1 | 6.0 | 12.5 |
| S-34 | 62.1 | 16.9 | 10.5 | 9.9 | 6.1 | 73.1 | 45.4 | 6.4 | — |
| S-35 | 61.9 | 17.6 | 10.9 | 10.3 | 6.4 | 71.9 | 44.5 | 7.4 | 11.3 |
| S-36 | 60.0 | 17.1 | 10.3 | 10.6 | 6.3 | 72.1 | 43.3 | 8.0 | — |
| S-37 | 59.8 | 15.8 | 9.4 | 10.7 | 6.4 | 73.4 | 43.9 | 7.8 | 11.1 |
| S-38 | 55.8 | 12.0 | 6.7 | 9.9 | 5.5 | 78.0 | 43.5 | 9.0 | 12.5 |
| S-39 | 49.4 | 9.9 | 4.9 | 11.1 | 5.5 | 78.9 | 39.3 | 9.2 | 10.3 |

* Viscosities of delignified samples prepared by sodium chlorite were measured in cuprammonium solution.

Note { Lignin in Wood, — 27.6%
{ Pentosan in Wood, — 12.2%

されている。硫化ソーダ率に対するパルプ収率の関係を第1図に就て見れば、薬液濃度の高い蒸解

Fig. 1 Na₂S Ratio-Pulp Yield

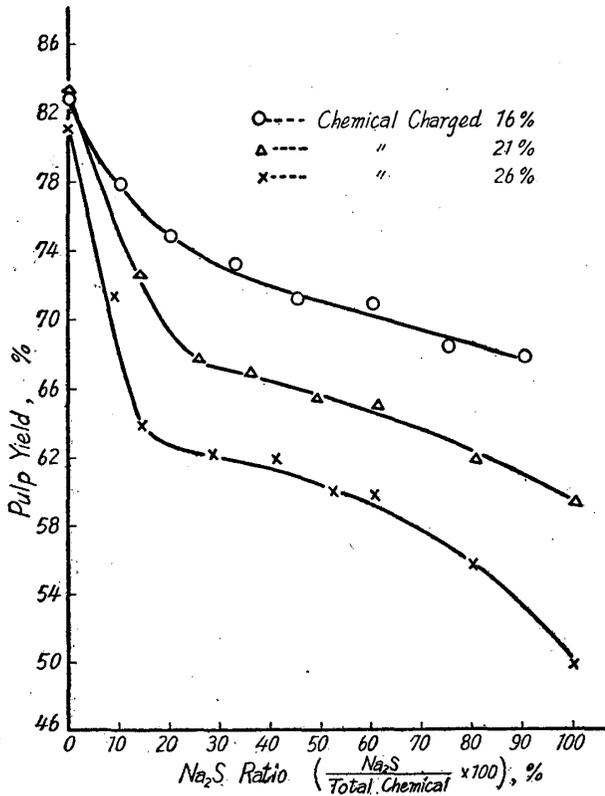
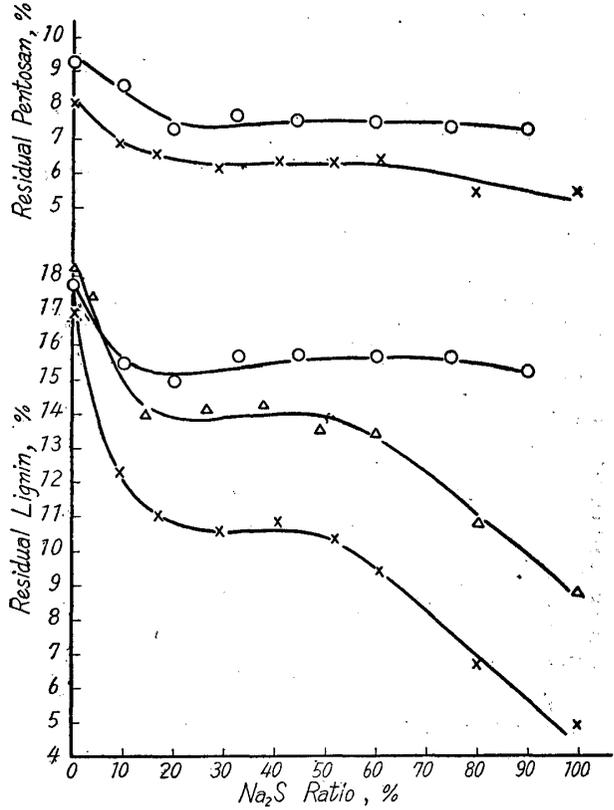


Fig. 2 Na₂S Ratio-Chemical Constituents



シリーズ収率も全体に低い位置を占めているが、硫化ソーダ率に対しては最初の20%までは収率は急激に減少するが、20%附近からはその減少の度合は緩やかとなり、硫化ソーダ率が非常に大となれば再び収率の減少が著しくなつて来る。然らばパルプに残存する化学成分は如何なる変化を示すかを第2及び3図に就て見れば、硫化ソーダ率の増加に従つてペントザン残存率は最初少しく減少するが、硫化ソーダ率20%以上は殆ど減少せず、又薬液濃度の差に依る変化も僅かである。一方リグニン及び炭水化物の残存率はパルプ収率と略々同様な経過を辿つて減少している。尙薬液濃度の低い蒸解シリーズの残存リグニン率が、硫化ソーダ率が50%以上に大きくなつても減少しないのは第4図からも明らかな如く、チップに対する薬品使用量が不足した為である。即ちチップに対する硫化ソーダ使用量が4~14%の範囲内に於ては、薬液濃度の如何に拘らず蒸解に依つてリグニンが全く除去されて居ない事が認められる。而もその間収率が減少しているのは第3図に示し如く、炭水化物が何らかの形で溶出除去された為であり、廃液のpHと密接な関係がある様に思われる。

薬液濃度の低い場合、硫化ソーダ率0の時廃液は最も酸性が強いが、硫化ソーダ率が少し増えて20%以上となれば廃液のpHは大体6附近で殆ど一定している。即ちこの場合は明らかに過蒸解の様相を呈し、蒸解薬品が消費されたにも拘らず蒸解が継続された為、リグニンが除去されず却つて炭水化物が分解溶出したものと考えられる。又薬液濃度の高い場合は、硫化ソーダ率の上昇に

Fig. 3 Na₂S Ratio-Pulp Properties

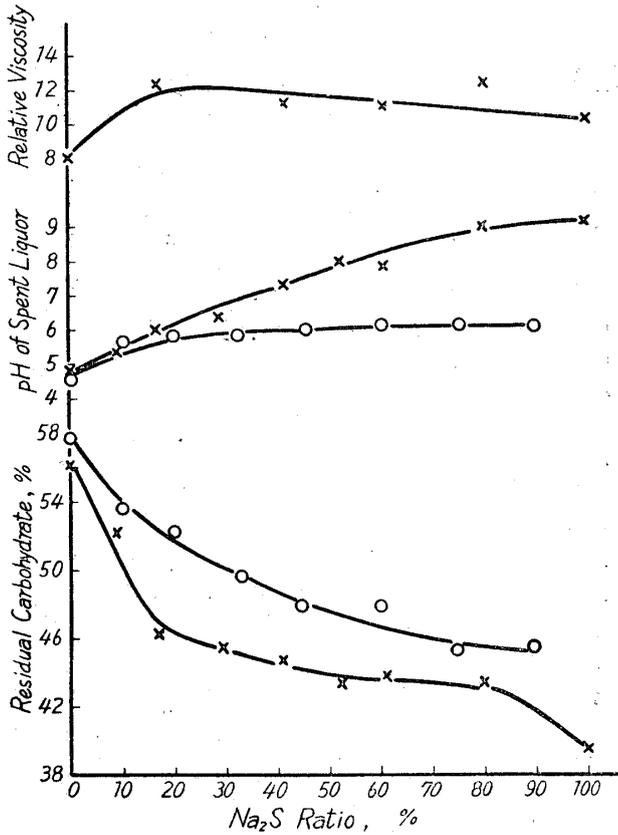
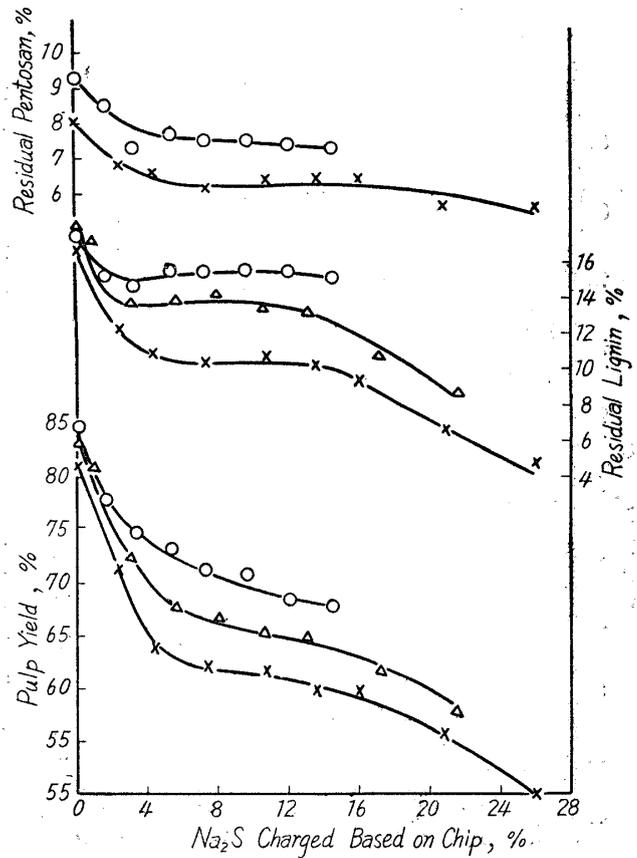


Fig. 4 Na₂S Charged-Palp Properties



に伴い、廃液は酸性より中性、アルカリ性へと変化しているが、先程の硫化ソーダ率50%以上に於てリグニンが急激に減少するのは、廃液の pH が 8~9 とする比較的高い値を示す事に依つても明らかな如く、蒸解終期にも充分の未消費薬品が存在し、脱リグニン作用を進め得た事に依るものと考えられる。

然し、斯様な状態で蒸解して得たパルプを亜塩素酸ソーダで脱リグニンして作成した試料に就て粘度測定した結果を見ると、硫化ソーダ率 0 の場合廃液の酸性は最も強く、従つて繊維素も少しばかり酸加水分解を起した如く粘度も最も低いが、硫化ソーダ率が少し増して廃液の pH が中性に近づけば、粘度も上昇し蒸解が相当強いアルカリ性に於て行われた場合も、僅か低下している様であるが大體一定の粘度をもつて居る。

次に之等のパルプの機械的性質に就て第 3 表の結果を基礎として検討して見よう。全般的に硫化ソーダ率の大なる程、蒸解チップは柔軟性を増し、ランペンミルに依る碎解時間及びビーターに依る叩解時間が短縮された。第 5 図は硫化ソーダ率と試験紙葉の強度との関係を示しているが、薬液濃度の高い蒸解シリーズのパルプは何れの強度に於ても高い値を占め、比破裂度と断裂長は良く似た傾向の曲線を示している。

この事実に関して、前述の硫化ソーダ率と残存リグニン量との関係を想起するならば、硫化ソーダ率の増大に従い、最初残存リグニン量が急激に減少すれば、比破裂度は急激に上昇し、前者が平

Table 3. Mechanical Properties of Pulp

| Sample No. | Beating Time min. | Beating Degree °S-R | Basis weight g/m ² | Thickness 1/100mm | Tensile Strength kg/15mm | Breaking Length km | Tear Factor | Burst Factor |
|------------|-------------------|---------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------|--------------------|-------------|--------------|
| S-11 | 550 | 49.0 | 60.35 | 17 | 4.205 | 4.65 | 124.3 | 4.37 |
| S-12 | 375 | 50.0 | 62.42 | 16 | 4.864 | 5.19 | 148.5 | 6.22 |
| S-13 | 336 | 47.5 | 63.69 | 14 | 5.279 | 5.57 | 162.8 | 6.89 |
| S-14 | 270 | 56.5 | 63.95 | 13 | 5.630 | 5.87 | 184.4 | 6.71 |
| S-15 | 279 | 50.0 | 61.41 | 14 | 5.810 | 6.31 | 201.4 | 7.07 |
| S-16 | 212 | 47.5 | 60.00 | 14 | 5.350 | 5.95 | 209.5 | 7.08 |
| S-17 | 244 | 49.0 | 61.20 | 14 | 6.110 | 6.59 | 196.7 | 6.73 |
| S-18 | 217 | 55.0 | 64.20 | 14 | 6.250 | 6.49 | 198.9 | 7.04 |
| S-21 | 452 | 47.5 | 66.95 | 18 | 5.130 | 5.11 | 112.4 | 3.82 |
| S-22 | 439 | 51.5 | 70.55 | 16 | 5.120 | 4.84 | 123.8 | 4.64 |
| S-23 | 265 | 51.0 | 70.08 | 17 | 6.460 | 6.14 | 177.9 | 6.67 |
| S-24 | 278 | 48.0 | 65.85 | 16 | 6.350 | 6.42 | 215.9 | 6.54 |
| S-25 | 239 | 49.0 | 63.62 | 15 | 5.880 | 6.27 | 223.7 | 6.32 |
| S-26 | 231 | 53.0 | 67.52 | 16 | 6.880 | 6.79 | 222.6 | 7.11 |
| S-27 | 274 | 52.0 | 65.90 | 15 | 6.530 | 6.60 | 217.5 | 6.69 |
| S-28 | 294 | 52.0 | 68.29 | 14 | 7.120 | 6.95 | 224.0 | 7.50 |
| S-29 | 250 | 53.0 | 68.00 | 14 | 7.770 | 7.62 | 199.0 | 8.87 |
| S-31 | 428 | 52.5 | 66.45 | 16 | 5.385 | 5.40 | 106.4 | 4.68 |
| S-32 | 332 | 48.0 | 64.58 | 14 | 6.396 | 6.60 | 151.2 | 6.33 |
| S-33 | 360 | 61.5 | 67.07 | 13 | 7.273 | 7.23 | 180.2 | 7.40 |
| S-34 | 323 | 48.5 | 67.09 | 13 | 6.973 | 6.93 | 223.2 | 7.33 |
| S-35 | 343 | 48.5 | 65.10 | 14 | 6.546 | 6.71 | 296.0 | 6.98 |
| S-36 | 249 | 47.5 | 67.83 | 14 | 6.583 | 6.52 | 270.1 | 7.22 |
| S-37 | 254 | 56.0 | 65.16 | 13 | 6.497 | 6.73 | 265.0 | 7.58 |
| S-38 | 195 | 50.0 | 65.64 | 12 | 8.050 | 8.02 | 229.3 | 9.42 |
| S-39 | 101 | 49.5 | 65.77 | 12 | 8.793 | 8.91 | 216.5 | 10.38 |

衝に達すれば後者もそれに従い、再びリグニンが減少し始めれば強度も再び増加すると言う様に、比破裂度の曲線が残存リグニン量の曲線と全く対称的な逆比例的関係にある事が見出される。断裂長の曲線もそれ程特徴的ではないが、略々同様の関係にあると認める事が出来る。

然しながら、比引裂度に就ては少しく事情が異り、硫化ソーダ率40~60%の範囲内に於て最高の

強度を示し、又薬液濃度の高い程その極大値も明瞭に現れている。従つて比引裂度は、リグニン量に変化のない部分に於て最高値を示し、又硫化ソーダ率が増大してリグニン量が減少すれば他の強度とは正反対に却つて減少する事等より、リグニン以外の他の因子も影響しているものと考えられるが、その一つとして蒸解液の pH をあげる事が出来よう。

Fig. 5 Na₂S Ratio-Strength

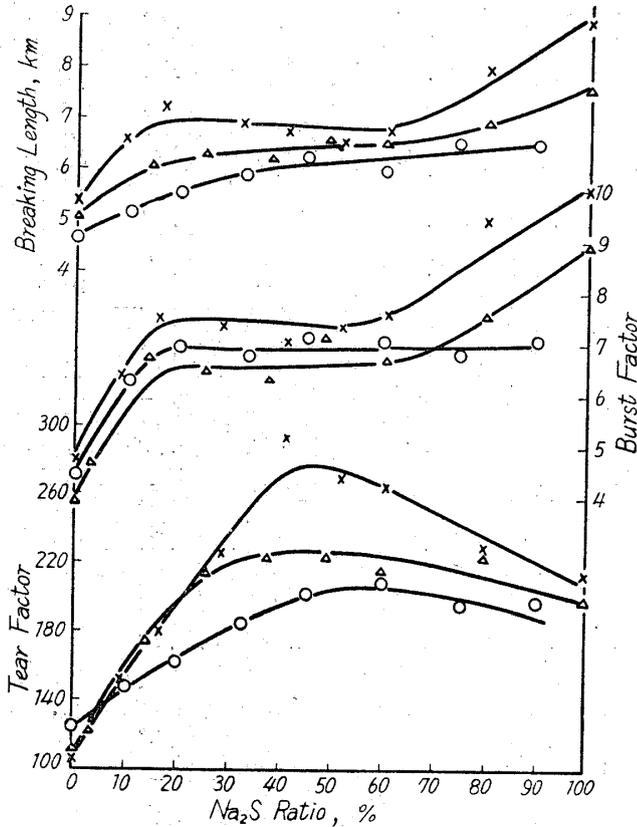
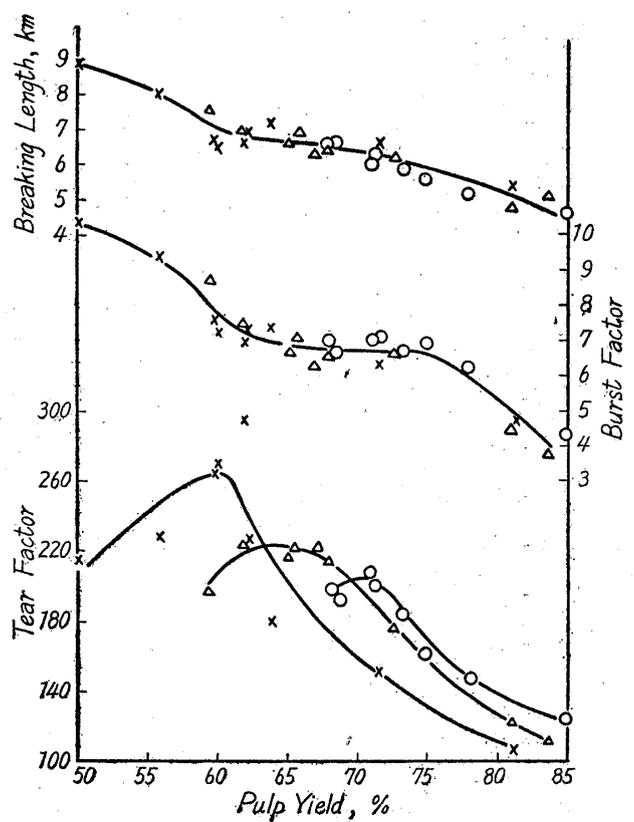


Fig. 6 Pulp yield-Strength



蒸解液が酸性となつた場合は、繊維素等の炭水化物が酸加水分解を受けて侵される事は、得られたパルプの脱リグニン試料の粘度測定の結果から推察し得るが、反対に蒸解液の pH が著しくアルカリ性の場合も、やはりアルカリに依る繊維素の酸化等を引き起して僅かながら粘度を低下せしめている。従つて比引裂度は繊維素の余り侵されない様な蒸解液の条件、即ち蒸解液の pH が丁度中性附近になる如き場合、最高の値を示したものと考えられる。

唯、硫化ソーダ率に対する脱リグニンパルプの粘度と比引裂度の曲線が全く一致しないのは、蒸解に依る繊維素の分解作用が繊維の表面に於ける不均一反応であり、更にパルプの叩解に依つて生じるフィブリルが実際の紙の引裂度に関与すると考えるならば、重量平均分子量又は重合度を測定する粘度に大きな差がなくても、引裂度は蒸解液の pH 等の他の因子に依つて影響を受けたと推定する事が可能である。

パルプ収率と強度との関係を図示すれば第 6 図の如くなるが之より収率 60~72% の高収率部分に於て、断裂長 6~7、比破裂度 6.5~7.5 にして比引裂度 200~300 の比較的優秀な強度を持つパルプ

の存在する事が認められた。之等の強度的数値は従来のクラフトパルプのそれに匹敵し特に引裂強度に於てはそれを凌駕するものも見出される。

総 括

前報に引続き、亜硫酸ソーダ・硫化ソーダ混合薬液に依つてアカマツを蒸解し、得たパルプに就てその化学的及び機械的性質を検討した。その結果、比破裂度はパルプ中の残存リグニン量と全く対称的な逆比例的関係を有し、又断裂長もそれ程特徴的ではないが略々同様の関係がある事を認めた。然しながら、比引裂度は硫化ソーダ率40~60%の範囲内に於て極大値を示したが、その原因の一つとして廃液の pH 及び脱リグニンパルプの粘度の測定結果等より、繊維素の余り侵されない様な蒸解の条件、即ち蒸解廃液の pH が丁度中性附近になる如き場合、比引裂度に最高値を得たものと考えられる。

又パルプ収率と強度との関係に就ては、収率60~72%の高収率部分に於て、従来のクラフトパルプに匹敵する強度を有するパルプの存在する事が認められ、特に引裂強度に於て優秀な未晒パルプを得る事に成功した。

Résumé

The investigation presented here is an attempt to obtain the high yield and strong unbleached pulp. Japanese red pine (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) was cooked in the mixed solution of sodium sulphite and sodium sulphide under the same condition as the previous report. It was found that the burst factor of sheet related in the inverse proportion to the residual lignin in the pulp, but the tear factor had the max. point at the 40~60 % sodium sulphide ratio of the cooking liquor.

From the results of measuring pH of the spent liquor and the viscosity of the delignified pulp, we found that the tear factor was the highest value at the moderate cooking condition causing no degradation of cellulose.

As for the relation between the pulp yield and the mechanical properties, it is recognized that the strong unbleached pulps which are equal to the chemical kraft pulp can be obtained at the high yield range of 60~72 %.