

パルプ蒸解機構に関する研究. 第1報

クラフト法蒸解における Na_2S の消費量について

北 尾 弘 一 郎

(木材化学第1研究室)

Kōichirō KITAO : Study on the Chemistry of Pulp Cooking. I. The Consumption of Sodium Sulphide in the Kraft Pulping of Beech Wood.

緒 言

クラフト法(硫酸塩法)に於ては木材は NaOH と Na_2S を主要成分とする蒸解液で比較的短時間高温に蒸解せられる。廢液は濃縮の後ソーダ補給源として Na_2SO_4 を添加し燃焼、苛性化して再用する。従つて Na_2S は蒸解液に必然的に導入されるものであるが、 Na_2S は又著しく脱リグニンを促進し、蒸解時間を短縮し、従つて強靱なパルプを得しめる。蒸解液組成と蒸解促進作用との関係即ち全有効アルカリ量の中で Na_2S として与えられるアルカリの割合を示す硫化率と蒸解速度との関係は多く研究せられた。たとえば HÄGGLUND は硫化率 16% で著しい促進作用が現われるが 16% 以上にする要はないとかつて報告したが、最近の報告では 40%~0% の範囲に於て硫化率が高い方が良く¹⁾と述べている。KRESS, MCGREGOR は 33.3% が最適硫化率であると述べた。²⁾なお 實際を離れた研究では、薬剂量が大過剰の場合には Na_2S 単独の方が蒸解力が大 (MITCHELL, ROSS) 或は蒸解可能である (BRAY)。³⁾更に KULLGREN, HANSON,⁴⁾ HÄGGLUND 等は NaHS 或は H_2S による蒸解をも研究した。このような理論的研究は別として通例約 20~40% の間に著しい促進作用があり、これらの組成が実際に用いられているとすると、 Na_2S はかなり多量に蒸解液中に存在することがわかる。一方その消費量については研究例が多くない。KLASON は蒸解後に残存する Na_2S は使用量の僅か 16.8% に過ぎぬという大きい消費を示し、⁵⁾反対に HEUSER はブナの場合 Na_2S の消費率が 7~16.5% に過ぎぬと述べ、⁶⁾HÄGGLUND は針葉樹につき 50% という値を得た。⁷⁾最近 BORLOW, PASCOE はその消費が著しく少量であると報じた。これらの数字は互にかなりの懸隔を示していると同時に、これらは主として針葉樹を対象としている。次に Na_2S の蒸解促進作用の本質に関しては近年 AHLM の研究によつて一応解決したかに見えたが最近 HÄGGLUND はこれに反対している。⁸⁾その作用は本質的なものも附随的なものもあり、必ずしも簡単ではないと思われる。⁹⁾

著者は闊葉樹のクラフト法蒸解中に於ける薬剤の消費経過を明かにすることと、可能ならばそれによつて Na_2S の作用に関し若干の示唆を得ようと試みた。¹⁰⁾

実験方法

北海道産カバ材の実験室的蒸解を行つた。容積 4l のステンレススチール製オートクレーブ、各回風乾チップ 500g、蒸解液 3l を用いた。オートクレーブには少し工作を加え、液層の中心部より細い鉛管をテストコックに導き更に空気冷却鉛管次いで水冷コンデンサーに導いた。これより適時、管系の洗滌用をも加えて 40ml づつの蒸解液試料を取り分析して薬剤の消費経過を追跡した。チップの水分は蒸解開始後短時間に蒸解液と混合すると仮定し、ならびに試料採取の度に薬剤が奪取されることを計算に入れた。これらの補正が不用な程に大量の実験が望ましい。

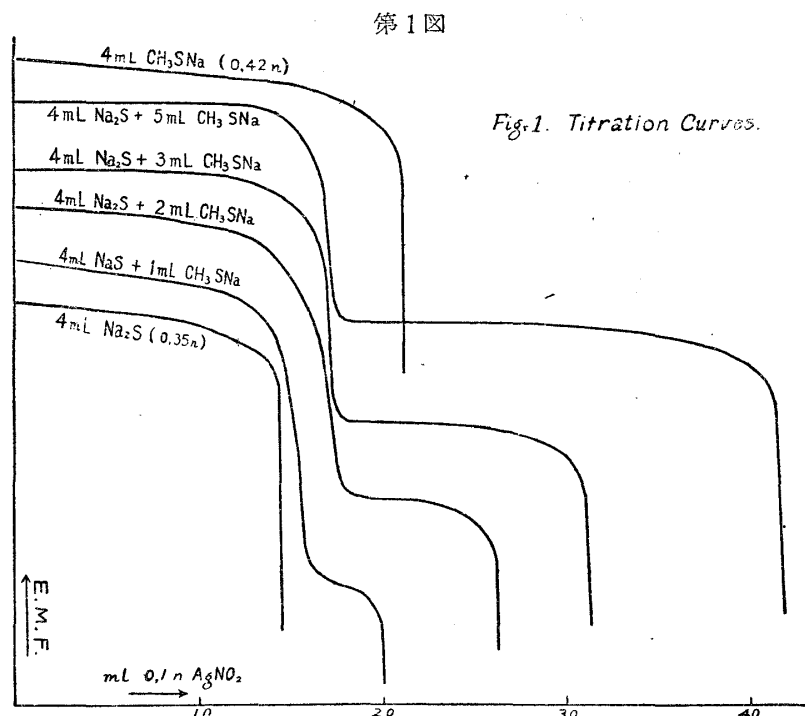
蒸解液中の活性アルカリを定めるには、試料 10ml を 100ml メスフラスコに取り 10% BaCl₂ 10~20ml を加えて fill up し、乾燥濾紙で急速に濾過、濾液の一部をフェノルフタレンを指示薬として 0.1n HCl で滴定した。古くから指摘されているように、BaCl₂ によつて除き切れなかつた有機弱酸塩の緩衝作用により滴定数が大きくなるであろうが、一応フェノルフタレン変色点を以て NaOH + 1/2 Na₂S が得られるものとした。なおこの際 BaCl₂ により溶存するアルカリリグニンが恐らく大部分沈澱されることを認めた。調製したリグニン粉末をアルカリに溶して BaCl₂ を加えると濾過の容易な暗褐色ゲル状に沈澱し蒸解液の滴定の際と同じ状況になる。

蒸解液中の S' もしくは HS' の量を定めるには AgNO₃ 規定液と銀電極を用いる電位差滴定法を用いた。S' の定量法は多数提案されている。たとえば BALDESCHWIELER は¹⁵⁾ 氏の方法と共に他の多くの方法を引用している。特にクラフト法蒸解液を対象として Tappi の標準法に¹⁶⁾ 採用されたものに、蒸解液を蒸溜フラスコに入れ、5% NH₄Cl を過剰に加えて pH 4 とし、CO₂ を通じつつ蒸溜し、駆出された H₂S を I- 滴定法により定めるものがある。S' の定量に関して最困難な点はそれが空気に接して容易に酸化されることである。従つて短時間にかつ直接定量し得る電位差滴定法が有利である。TAMELE, RYLAND は¹⁷⁾ AgNO₃ 標準液と銀電極を用いてメルカプタン類を電位差滴定する方法を提唱した。メルカプタン銀よりも Ag₂S の方が溶解度が小さいので同じ条件で S' の滴定の方が容易である。BORLOW, PASCOE は¹⁸⁾ TAMELE の滴定条件をクラフト法蒸解液に応用した。蒸解液の S' の定量法としては本法及び前述の H₂S の evolution method 及びその変法が代表と思われ、COLLINS は¹⁹⁾ これらを比較検討し、それらの中で電位差滴定法を撰んでいる。

著者は TAMELE の方法にならつた。銀電極は径約 3mm の銀棒を硝子管に封ローで接着し管外に約 50mm 出した。補助電極は 1n CH₃COONa-水銀極である。即ち 100ml 広口瓶に水銀を適量入れ、その上に 1n CH₃COONa を充し、なお滴定ビーカーへの液橋にも同じ液を充した。指示計器としては Sb-電極 pH メーター附属の内部低抗 17,500Ω の計器を流用した。従つて実際の電動力は読めない。滴定用ビーカーに 1n NaOH 200ml とアムモニア水を入れ (0.05n になるように)、試料 5~10 ml を加え、0.1n AgNO₃ で滴定した。なお全容積 40ml 附近とし、マイクロビュレットを用い、滴定数 1~3ml の場合でもかなり正確に行えることを認めた。Ag₂S の沈澱は大きく凝集しイオンを吸蔵し易いと思われるから、攪拌は機械的回転より

も硝子棒で不規則に激しく行う方が良く、又全滴定時間は約 10 分に一定した。

クラフト法蒸解液には CH_3SH 及び CH_3SCH_3 ならびに $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、多硫化物が存在する。それらの影響について前出文献では不明確であるので、これを確かめた。第 1 図は Na_2S 溶液に CH_3SH のアルカリ溶液を加えたものの滴定曲線である。 S'' に相当する屈曲点が先に現われ両者の分離は明瞭のようであるが、 CH_3SH の量が大きいと S'' に相当する滴定数が過大になる傾向を示した。然し等



量比 20 % 以下ならば影響がない。蒸解液の CH_3SH は遙に少量である。 CH_3SCH_3 はメチルアルコールにとかして蒸留水で希釈したものを Na_2S 溶液に加えたが全然影響がなかつた。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ も無影響であつた。なお廢液より分離調製した S を含むアルカリリグニン粉末を滴定液に溶解しても直には S'' を放出することはなかつた。

廢液よりのリグニンの分離は、稀 HCl を加えて $\text{pH } 3 \sim 4$ としリグニンを沈澱させ、僅かに暖めて凝集させて濾過、洗滌し、再び稀 NaOH にとかし再沈澱、洗滌、低温乾燥して粗リグニンを得た。必要の場合に粗リグニン乾燥微粉を CS_2 で抽出し、次にエーテルで抽出し、95 % アルコールにとかし、不溶物を濾し去り、低温で濃縮の後水を加えて沈澱させ、アルコール可溶精製リグニンとした。

リグニンの硫黄含量は過塩素酸硝酸酸化法によつて定めた。試料 0.2 ~ 0.5g を 200ml キュエルダールフラスコに入れ、濃 HNO_3 10ml, HClO_4 (60%) 5ml, 蒸留水 5ml を加え、初め水浴上次いで弱き直火上で加熱し、酸化終了し液少量となれば放冷、濃 HCl 5ml を加え、液少量となるまで加熱し放冷し、以下は常法により BaSO_4 を秤量した。

実験結果及び考察

第 1 表及び第 2 図は蒸解中各時間に採取した蒸解液の滴定値に前述の補正を加えて計算した薬剤の消費経過である。蒸解液中で Na_2S の加水分解は殆んど完全であるといわれるが、それとは無関係に蒸解液の組成を $x \text{NaHS} + y \text{NaOH}$ と見なすことができる。 Na_2CO_3 はもちろん除外している。 BaCl_2 を加えてフェノルフタレンを指示薬として酸で滴定したものは y に対応する。

硫化率は $\frac{2x}{x+y} \times 100$ である。蒸解液組成を $x \text{ Na}_2\text{S} + y \text{ NaOH}$ と見なすと誤解を生じやすい。蒸解当初はそれでもよいが NaOH の少い硫化率の高い蒸解液の場合には蒸解が進むと Na_2S に相等する組成以下に NaOH が低下するからである。第1表及び第2図では上のような NaOH 及び S の木材絶乾量に対する重量%を用いた。第2表はそれらの結果を一括したものである。第2表には第1表に表示しなかつた他の例も加えた。

薬剤の消費量は蒸解時間を延長すれば増加するはずであるが、第2図からわかるように、蒸解終期には薬剤消費が極めて緩慢になるから、最初の薬剤量と最後の薬剤量との差を消費量とした。即ち蒸解時間を延長してもこれよりあまり大きくならないと思われる。

NaOH の消費： NaOH の消費は蒸解の初期に特に著しい。このことは第2図からも明である。直線的に温度を上げて、最高温度 160° 又は 165°C に到達するまでを仮に蒸解初期と考え、この期間の消費の全消費に対する割合を計算すると約80~90%となつている(第2表)。使用量の著しく多いものはこれより低いのは当然である。全消費量はいづれも大差なく木材絶乾量に対して約15~16%である。やはり使用量の著しく多かったものはこれより多く、約18%前後となつているが、一応は使用量にあまり関係しないといえよう。HANSON が諸研究者の針葉樹に関する報告をまとめて NaOH の最低必要量を15~16%としているのにほぼ一致する。従つてこの点で針葉樹と潤葉樹とはあまり差がないようである。使用量に対する全消費量の割合即ち消費率は通例の使用量では著しく大きい。もちろん使用量が著しく多い場合は小さい(第2図、第2表)。

第1表

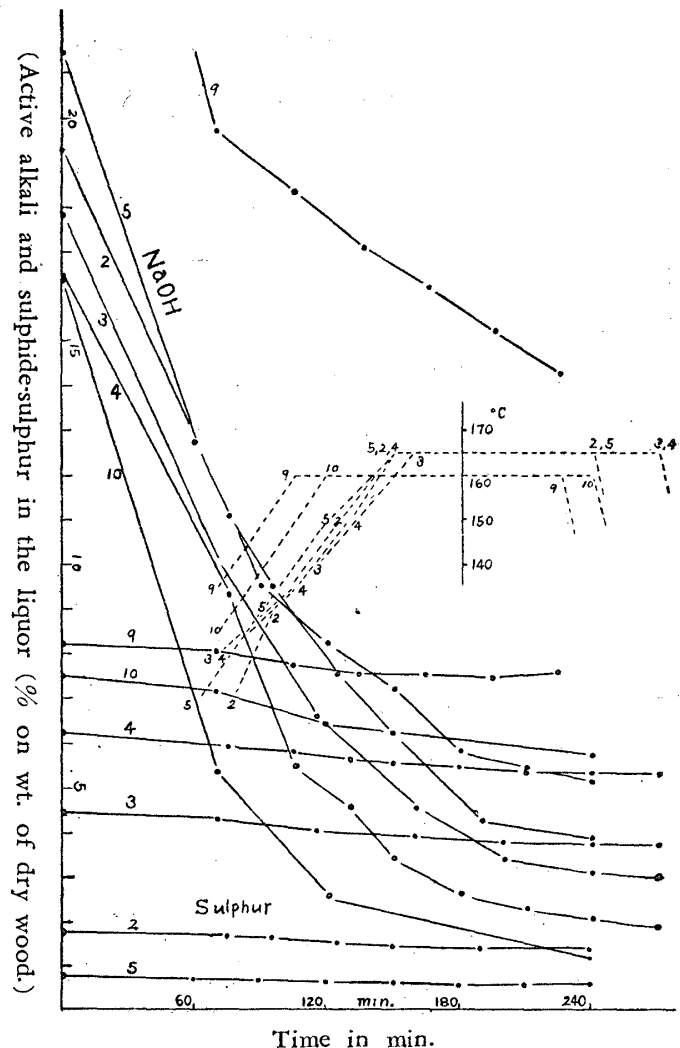
蒸解番号	蒸解時間 (min)	温 度 ($^\circ\text{C}$)	蒸解液組成 (絶乾木材量に対する%)	
			NaOH	S
10	0	—	16.55	7.49
	70	125	5.35	7.15
	120	160	2.56	6.42
	240	160	1.18	5.75
4	0	—	16.45	6.23
	75	120	7.35	5.94
	105	135	5.48	5.82
	130	150	4.58	5.65
	150	165	3.41	5.56
	180	165	2.63	5.48
	210	165	2.26	5.37
	240	165	2.08	5.36
	270	165	1.86	5.31
3	0	—	17.9	4.39
	70	120	10.1	4.34
	115	140	6.60	4.07
	160	165	4.56	3.93
	200	165	3.42	3.79
	240	165	3.12	3.76
	270	165	3.00	3.70
2	0	—	19.4	1.79
	75	110	11.1	1.66
	95	130	9.53	1.63
	125	150	7.55	1.52
	150	165	6.17	1.43
	190	165	4.27	1.40
	240	165	3.92	1.39
5	0	—	21.6	0.785
	60	110	12.8	0.690
	90	130	9.55	0.650
	120	150	8.25	0.632
	150	165	7.23	0.583
	180	165	5.85	0.572
	210	165	5.44	0.569
	240	165	5.15	0.562
9	0	—	33.0	8.20
	70	135	19.8	8.05
	105	160	18.4	7.75
	135	160	17.1	7.53
	165	160	16.2	7.53
	195	160	15.3	7.45
	225	160	14.3	7.60

S の消費：既述の如く蒸解液の S' 或は HS' の減少を S に換算して表わした。その消費の緩慢さは第2図の消費曲線に於て、NaOH の減少が急傾斜なのに比べて著しい対照を見せている。即ち著しく消費率が低い。NaOHの場合その消費は蒸解の極めて初期でも著しかつたが、S の消費は蒸解初期の低温時には非常に緩慢で、約 130°C 前後から消費速度が大きくなり、最高温度に到達する頃から再び非常に緩慢になるような傾向を示す。蒸解液の組成を変化させると、曲線の傾向は類似しているが、硫化率の高いものは低いものより傾斜が急となる。即ちSの全消費量は硫化率が高いほど大である。全消費量は第2表により、硫化率の低い場合は絶乾木材量に対して約 0.3%，高い場合は 1%以上に達する。通常の蒸解液組成の附近では約 0.4~0.8 %であると思われる。蒸解初期に於ける消費は前述の NaOH の場合ほどではないがやはり著しく、60~90 %が消費されている。

上述の如く S の全消費率は著しく低く、約 15~30 %にすぎない。もちろん使用量の著しく大きいものは遙に低い。HÄGGLUND がかつて 50 %と報告したのはやはり過大であると思われる。HEUSER の 7~15.6 %という値は稍低すぎるとと思われる。PASCOE 等の示した消費曲線から推定すると約 25 %となつてゐるから、著者の瀾葉樹に於ける結果と大差がない。

次に蒸解後の廢液より沈澱させたアルカリリグニンの S- 含量は第2表により最低 1.19%，最高 3.73 %である。なお又別の実験によれば、硫化率 100%，有効アルカリ ($\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$) 木材対 18.9 %の場合に精製アルカリリグニンの S- 含量 3.37%，同じく有効アルカリ 29.4 %の場合に 3.25 %であつた。AHLM の針葉樹の場合、硫化率 100 %でも 200 % (NaHS) でも大差なく、3.1~3.4 %の S- 含量のアルカリリグニン (チオリグニン) を得ている。著者及び Ahlm の結果を併せ考えると、硫化率約 50 %以下では硫化率の上昇と共に S- 含量が漸次増加し、硫化率約 50 %附近で約 3.5 %前後に達し、それ以上は S- 含量は殆んど一定となるらしい。HÄGGLUND は更に S- 含量の著しく高いものについて述べているが、それは特別の場合で

第 2 図



第2表

蒸 解 番 号		10	4	9	3	6	7	2	8	5
最 高 温 度 (°C)		160	165	160	165	160	160	165	160	165
最高温度に於る時間(h)		2	2	2	1.9	3	2.4	1.5	2.8	1.5
全アルカリNaOH(%) [*]		25.8	24.3	43.2	23.4	30.5	27.4	21.6	27.7	22.5
硫 化 率 (%)		72.5	64.3	47.5	47.2	34.8	24.2	20.8	10.7	8.8
消費量 (%) [*]	S	1.7	0.92	0.76	0.69	—	—	0.40	—	0.22
	NaOH	15.4	14.6	18.6	14.9	—	—	15.5	—	16.4
消費率 (%)	S	20.5	14.8	9.25	15.8	—	—	22.4	—	28.4
	NaOH	93	89	57	84	—	—	80	—	76
160°(165°)以下に於ける消費/全消費(%)	S	63	73	60	67	—	—	90	—	91
	NaOH	91	89	78	90	—	—	86	—	89
アルカリリグニンS-含量 (%)		3.37	3.53	3.73	2.50	1.92	1.67	—	1.19	1.67
パルプのリグニン(%)		—	4.2	0.89	2.5	1.96	1.81	3.36	1.39	4.97
パルプのKMnO ₄ -價(Meq/g)		—	1.89	—	1.41	0.955	1.18	1.63	1.12	2.65

* 絶乾木材量に対する%

あつて、少くも通常のクラフト法蒸解では約 3.5 %附近に硫黄の結合の一段階があると思われる。蒸解により得られたパルプについては多くを検討しなかつたが、第2表に示したそれらのリグニン含量 (72% H₂SO₄法) 及び KMnO₄ 価より見られるように、全アルカリ量 22~24% に於て (No. 2, 3, 4, 5), 硫化率の著しく低い No. 5 はアルカリリグニンの S- 含量も蒸解度ともに低く、硫化率の高い No. 4 は S- 含量は高いが蒸解度は低い。No. 4 の如く高い硫化率に対してその全アルカリ量は過少であつた。おそらく No. 10 も同様である。然しながら全アルカリ量も硫化率も高い No. 9 はアルカリリグニンの S- 含量も蒸解度も共に高い。このように S- 含量の高いアルカリリグニンを得られることが良好な蒸解の必要条件であるか否かは明でないが、No. 9 の如く全アルカリ量も硫化率も高い場合にアルカリリグニンの S- 含量が高く蒸解速度が著しく大きいことを見れば、やはりリグニンに S の導入の多い方が良いと思われる。

今木材中の全リグニンが廢液より沈澱させて得たアルカリリグニンと同じ S- 含量を有するとすると、試料カバ材のリグニン含量は 22.2 %であつたから、リグニンに結合した S- 量は第2表より木材対 0.75 % (No.10), 0.78 % (No.4), 0.83 % (No.9), 0.55 % (No.3), 0.37 % (No.5) となる。これを S の全消費量と比較すると、少なくともその間に大差がないようである。No. 5 の如く却つて全消費の方が小さく出るものもあるが、実験の誤りによるか、沈澱性リグニン、非沈澱性リグニン及び未溶出リグニンの S- 含量を同一視したためであると思われる。よつ

て S はリグニンに結合する以外にあまり損失を生じないと思われる。

総 括

クラフト法蒸解に於ける sulphide の全消費量は NaOH のそれに比較して著しく小さい。然しリグニンに結合する S の量と比較すればその程度でも理解に難くない。NaOH の消費率 (消費量/使用量) は著しく大きい。このように反応性の大きい NaOH に比較して sulphide の消費率は著しく小さい。

本研究に御指導ならびに御支援を賜った京大教授 館 勇博士ならびに国策パルプ工業株式会社 社長島村芳三氏に深く謝意を表する。

Summary.

The total consumption of the sulphide in the sulphate digestion is markedly small. But it seems natural because the quantity of the sulphur introduced in the lignin is also small. On the other hand it seems more important that the percentage-consumption (consumed/initial) is also remarkably small.

文 献

- 1) Hägglund, E. : C. A., **26**, 1776 (1932).
- 2) Hägglund, E. : C. A., **43**, 397 (1949).
- 3) Kress, McGregor, : Paper Trade J., **96**, No. 24, 40 (1935).
- 4) Bray, Martin, Schwarz : Paper Trade J., **109**, No. 17, 40 (1939).
- 5) Kullgren : Papierfabr., **24**, Nr. 2, 20 (1926).
- 6) Hanson, F. S. : Paper Trade J., **112**, No. 2 32 (1941).
- 7) Hägglund, E. : C. A., **35**, 5312 (1941) ; C. A., **43**, 397 (1949).
- 8), 9), 10) Hägglund : Technik u. Praxis d. Papierfabr. Bd. II 2, S. 110.
- 11) Borlow, P. B., Pascoe, T. A. : Paper Trade J., **122**, No. 31 (1946) ; **123**, No 15, 178 (1946).
- 12) Ahlm, C. E. : Paper Trade J., **113**, No. 13, 115 (1941).
- 13) Hägglund, E. : C. A., **43**, 397 (1949) ; **43**, 6409 (1949).
- 14) Kullgren, : 前出.
- 15) Baldschwieler, B. L. : Anal. ed., **6**, 402 (1934).
- 16) Paper Trade J., **115**, No. 9, 29 (1942).
- 17) Tamele, M. W., Ryland, L. B. : Anal. Chem., **8**, 16 (1936) ; **13**, 618 (1941).
- 18) 前出.
- 19) Collins, T. T. : Paper Trade J., **129**, No. 8, 29 (1949).