

人絹用パルプの鉄及びマンガン含量に就いて

北 尾 弘 一 郎

(木材化学第一研究室)

Koichiro KITAO : Iron and Manganese in Rayon Pulp

近時の人絹用パルプの灰分量は木材パルプでは0.1%附近、リントーパルプではそれよりも少くたとえば0.06%といわれるがこれら灰分の組成はあまり分析されていない。紙の場合ではFe及びMnは白色度に影響するものとして用水の許容含量Fe 0.00001%, Mn 0.000005%等の如く¹⁾いわれている。人絹パルプの場合ではFe及びMnは白色度以外に酸化の触媒として働くことも²⁾あると考えられる。F. WULTSCHはパルプ中のMnが0.00028%以上になるとアルカリセルローズ老成の場合に粘度低下の触媒作用が著しくなるが0.0001%以下では影響がないと述べている。サルファイトパルプのMn含量につき³⁾KLEINERT, WINCORはトウヒの未晒サルファイトパルプのMn 0.0003—0.0005%, モミの晒サルファイトパルプ0.00002—0.00003%, カバの晒サルファイトパルプ0.000007—0.00003%であると述べている。後述の如く現在の市場の標準的サルファイト人絹パルプの二、三を分析した結果もFe, Mn含量に関して充分低かつたから一般にサルファイト晒パルプのFe, Mn含量はかなり低いと考えられる。一方近年マツ及びそれ以上にサルファイト蒸解の困難な樹種がパルプ用材として重視されるに従いクラフト蒸解による人絹パルプ製造が計画されつゝあるが、この場合サルファイト法に比較してFe, Mn特にFe含量が稍々多くなるのではないかと想像したが実験室的研究の結果、用水の良好な場合にはその恐れがないことが推定された。

分析法としては試料を磁製ルツボ中で低温で灰化して灰分中のFe, Mnを通例の比色法によつて定めた。Mnの場合はルツボ中の灰にHNO₃ (d=1.2) 6mlを加えて暖めて溶解し9mlの0.133% AgNO₃溶液を用いてメスシリンダーに移し、(NH₄)₂S₂O₈ 0.5gを加え、メスシリンダーを湯浴に浸し完全に発色したら20mlにし同程度の色調の標準KMnO₄溶液と比色計で比較した。パルプのMn 0.00004%の場合上の方法ではパルプ試料100gを灰化すると充分である。猶パルプ試料が僅少の場合には上記の方法を少量化した。この場合にはMn含量0.0003%の場合ならパルプ0.5gを灰化すれば充分であつた。このように試料僅少の場合には後述の如くFeを定めた後の溶液をルツボに戻して乾固し、H₂SO₄ 1滴を加えて再び乾固し、HNO₃ 数滴を加えて溶解し、AgNO₃溶液及び(NH₄)₂S₂O₈結晶1片を加えて加温し発色させMnを定めることもできた。

Feの含量は晒パルプの場合ではMnよりはるかに多量であるらしい。Fe含量0.0004%の場

合パルプ試料 5—10g を灰化し 12% HCl 1ml を加えて加温し溶解させメスシリンダーに洗い込み、これに 3n NaSCN 1ml を加え発色させ 20ml とし同程度の色調の標準液と比色した。標準液は純 FeSO₄ 結晶を秤量し 0.1n KMnO₄ で正しく滴定したものより作った。前述の少量法の場合なら約 Fe 0.0005 % の場合に試料 0.5g を灰化して行うことができた。

1. 木材の Fe 及び Mn 含量

木材の Fe 及び Mn を分析した例はあまり多くない。西田吃二氏木材化学工業に引用されている例では灰分に対し Fe₂O₃ 0.07—9.97 %, Mn₂O₃ 0.8—13.51 % という値がある。

国策パルプ旭川工場より与えられた北海道材エゾ、トド、ブナ、カバならびに京都宇治のアカマツについて分析した結果を次に示す。

	マ ッ	マ ッ	エ ズ	ト ド	ブ ナ	カ バ
Fe%	0.0001	0.00016	0.0002	0.0001	0.0003	0.00023
Mn%	0.016	0.0103	0.0016	0.002	0.0012	0.00532

前表により木材の中では Mn が Fe よりはるかに多いことがわかる。なお先に引用した Wulstsch は木材の Fe 及び Mn は髄線細胞に多いとしている。

2. サルファイト人絹パルプの Fe 及び Mn 含量

国産パルプ (A 社及び B 社) 及び輸入パルプの分析結果は次表の如くである。

サルファイト人絹パルプの Fe, Mn.

	Fe	Mn
A 社	0.00035—0.00045	0.00004
B 社	0.00025—0.00044	—
Modcell	0.00091—0.00130	0.00004
Excell	0.00044—0.00033	0.00003
Rayonier Hicolor G	(0.0005)*	(0.00001)*

*Rayonier 社の報告による

前表により種々のサルファイト人絹パルプの Fe 及び Mn は概して大差がないことがわかる。木材の場合とは反対に Fe が Mn よりはるかに多くなっているのは興味がある。Mn は Fe よりもパルプに吸着され難いため洗滌が進むにつれてよく除去されるからであろうと思われる。ヴィスコース製造の場合には使用される苛性ソーダの不純分として Fe, Mn が入るとと思われる。苛性ソーダの中の Fe, Mn をたとえば 0.002 % 及び 0.0002 %⁴⁾ の程度とするとパルプの Mn 含量を非常に低くしても意味がないように思われる。

3. クラフト人絹パルプの Mn 及び Fe

クラフト法による人絹パルプは未だ試験期にあると思われ、従つてこの種の確実な工場製品は入手し難くその Mn, Fe 含量を知り得なかつたが通常の未晒クラフトパルプに多量の Fe が含まれること、クラフト蒸解罐の腐蝕が問題となつていること、更に人絹パルプを目的とする場合には *prehydrolysis* が行われていること等より見てクラフト晒パルプに Fe がかなり多いのではないかと想像しアカマツについて水蒸煮、クラフト蒸解、ならびに漂白を行い各段階に於ける Fe, Mn の含量を分析した。この際良好な用水として蒸溜水を用いると共に別に同じ工程を不良な用水で行いそれらを比較した。不良な用水は Fe 0.000025 %, Mn 0.000053 % を含むものであつた。

内容 41 の *Stainless steel* オートクレープを用い、アカマツのチップを 157°, 1.5hr. の水蒸煮を行い、分析用の試料はそのまゝ乾燥し、残りは同じオートクレープに戻し、純 NaOH と純 Na₂S 9H₂O と蒸溜水（及び不良用水）とで調製した蒸解液を加えて蒸解し、パルプの約 100 倍の蒸溜水（及び不良用水）を用いて洗滌し未晒パルプを得た。全アルカリ使用量 28.4 %, 硫化率 29.4 %, 蒸解時間 2.5hr. 最高温度 165°, 未晒パルプ KMnO₄ 価 12 であつた。漂白は単なる三段漂白により、薬剤使用量は塩素化 5.9 %, NaOH 2.3 %, 漂白粉塩素 3.8 %, 而して最後の洗滌及び抄造にはパルプの約 40 倍の水を用いた。

上述の各段階に於けるパルプ（或はチップ）の Fe, Mn 含量を次に表示する。

	原 ア カ マ ツ チ ッ プ	水 蒸 煮 チ ッ プ	未 晒 パ ル プ	晒 パ ル プ
Fe %	0.0001	0.00044 (0.0008)	0.00093 (0.0025)	0.00017 (0.0030-0.0057)
Mn %	0.016	0.004 (0.006)	0.0012 (0.0017)	0.00004 (0.0015-0.0020)

(括弧内の数字は不良用水の場合)

前表によれば原料より水蒸煮によつて Fe は増加し、Mn は減少し、更に次の工程のクラフト蒸解により Fe はいよいよ増加し、Mn は減少することがわかる。Fe の増加は水蒸煮及びクラフト蒸解の際の蒸解罐より来るものと考えられる。然しながら漂白工程に良好な用水を使用することにより Fe は著しく減少し一般のサルファイト人絹パルプ或はそれ以下となつている。Mn は最初より一様に除去されて行き晒パルプに於ては同じくサルファイト人絹パルプの程度となつている。但し括弧内の数字が示すように不良用水を漂白工程に多く用いた場合には Fe, Mn は除去されない。即ち不良用水の影響は漂白の工程に著しい。

。以上により水蒸煮、クラフト蒸煮及び漂白によりクラフト人絹パルプを製造する場合に用水が良好ならば得られる晒パルプの Fe, Mn 含量は一般のサルファイト人絹パルプと同程度であらうと考えられる。

総 括

我国の入絹パルプ用各種原木及び市場の二、三の入絹パルプのマンガン及び鉄含量を定量した。木材に於てはマンガンが鉄よりはるかに多いが製品パルプに於てはその逆になっている。市場の入絹パルプの含量は種類によつて大差がなかつた。マツ材の水蒸煮を前加水分解とするクラフト法人絹パルプの蒸解漂白実験を行い原木より晒パルプに至る各段階のマンガン、鉄の消長をしらべた。用水が良好の場合には市場の入絹用サルファイトパルプと同程度のマンガン、鉄含量のパルプが得られた。

研究資材を与えられた国策パルプ工業株式会社に厚く謝意を表する。

Résumé

Iron and manganese was determined in rayon pulp woods of Japan and several commercial rayon pulps. In woods manganese was found far more than iron but in pulp the contrary. In a kraft pulping experiment of pine, the change of manganese and iron content was determined along stages including precook with water. When good water was used manganese and iron in the bleached pulp was the same order with commercial rayon sulfite pulps.

文 献

- 1) Mc Connell, ; Paper Trade J., **112**, 89 (1941)
- 2) Wultsch, ; C. A., **43**, 396 (1949)
- 3) Kleinert, Wincor, ; C. A., **43**, 6824 (1949)
- 4) Frisk, ; C. A., **41**, 1432 (1947)