



Title	クラフト蒸解液または廃液によるクラフトパルプの酸素酸化精製
Author(s)	林, 治助; 戸坂, 囃夫; 渡辺, 貞良
Citation	北海道大學工學部研究報告, 82, 79-92
Issue Date	1976-12-07
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/41388
Type	bulletin (article)
File Information	82_79--92.pdf



[Instructions for use](#)

クラフト蒸解液または廃液によるクラフト パルプの酸素酸化精製

林 治助* 戸坂 罔夫* 渡辺 貞良**

(昭和 51 年 6 月 30 日受理)

Purification of Sulfate Pulp with Oxygen in Sulfate Cooking Liquor or Its Waste Liquor

Jisuke HAYASHI Kunio TOSAKA Sadayoshi WATANABE

(Received June 30, 1976)

Abstract

Unbleached sulfate pulp was purified with oxygen by employing sulfate cooking liquor as an alkaline medium, because a special effect of Na_2S in the liquor on the purification reaction was expected. This treatment yielded remarkable brightening and removal of lignin from pulps. For example, spruce sulfate pulp was immersed in a cooking liquor containing 4.17% of effective alkali and Na_2S corresponding to 31.2% of the sulfidity, and then the pulp with an excess of the solution was pressed to three times of the weight of the pulp. The pulp was then oxidized at 80°C under 5 kg/cm^2 oxygen gas pressure. The lignin content of the oxidized pulp was found to decrease from 9.20 to 1.92%, while the brightness was found to increase from 24.2 to 51.8 points. However, the result was equal to that in an equivalent manner employing caustic soda medium and no special effect of Na_2S was found.

The oxidation employing waste sulfate liquor as an alkaline medium resulted in equal purification and superior strength for the pulp as when equivalent caustic soda was employed.

1. 緒 言

クラフトパルプをカセイソーダ媒質下に酸素酸化することによって、あまりセルロースの粘度を低下せしめることなしに、大きな精製効果が得られることを前報に述べた。クラフトパルプの場合はサルファイトパルプと異なり、炭酸ソーダ媒質下ではカセイソーダ程の効果が得られなかった。本研究では、カセイソーダの代わりにクラフト蒸解液を用いた場合の精製効果について検討した。クラフト蒸解液の主成分は、カセイソーダであるが硫化ソーダが加水分解して生成する水硫化ナトリウムを多量に含み、これがリグニンと反応することによって、アルカリ蒸解にはない脱リグニン効果を与えていることが知られている。酸素酸化精製において、この硫化ソーダが付加的効果を与えるか否か興味がある。

* 応用化学科第四講座

** 北大名誉教授

クラフトパルプ蒸解後の廃液もなお1%前後の有効アルカリをもっている。廃液は回収再生されるが、パルプに付着したアルカリはそのまま水洗されてしまう。酸素酸化精製法における必要アルカリ液量はこの付着液でもなお過剰な程であるから、この水洗されてしまう廃液を利用して酸素酸化精製を行ない得るならば、コスト的に非常に有利である。それでこの点についても検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

トド松およびブナ材を第1表の条件でクラフト蒸解した。得られたパルプの分析値は第2表の通りである。

第1表 蒸解条件

	蒸解条件 1	蒸解条件 2
有効アルカリ (NaOH 換算) (%)	4.17	4.17
活性アルカリ (g/l)	49.2	49.2
硫化度 (%)	31.2	31.2
反応温度 (°C)	160	160
反応時間 (hr)	3	4
対パルプ液比	4.5	5.8
圧力 (kg/cm ²)	7~8	7~8

第2表 酸化に用いたクラフトパルプの分析値

試料 No.	1	2	3	4	5
蒸解条件	1	2	2	2	2
材種	トド松	トド松	トド松	トド松	ブナ
白色度	24.2	30.6	31.5	32.0	42.2
塩素吸収率 (%)	10.10	6.20	6.16	5.7	3.28
リグニン (%)	8.55	4.58	4.52	4.40	4.33
ペントザン (%)	9.20	10.02	9.85	9.62	23.7
樹脂 (%)	1.45	0.43	0.39	0.37	1.18

2.2 酸化

(1) クラフト蒸解液媒質下の酸化 水洗風乾した未精製クラフトパルプ 50 g を蒸解条件1のクラフト液 (有効アルカリ 4.17%) 1 l に浸漬し、20°C で2時間放置した。この蒸解液は、実験室で調整したもので工場における蒸解液に含まれているような Na_2CO_3 や Na_2SO_4 の類はほとんど含まれていない。浸漬パルプを重量の3倍量にしぼり、よくほぐして4 l 容オートクレーブ中に入れ、3.5 kg/cm² (ゲージ圧) の空気または酸素により 40~100°C の各温度で4時間酸化した。

(2) クラフト蒸解廃液媒質下の酸化 クラフト蒸解後水洗せずにパルプを圧縮、見込み収率から算出して大略蒸解パルプ重量の3倍になるようにする。圧縮後、試料を一部取り出して、水洗絶乾して、正確なしぼり倍率を求め、これに従って圧搾倍率が3倍になるよう、さらに圧搾または蒸解廃液を添加して調節した。

これらの加圧酸化の他に常圧酸化も行なった。常圧酸化は1ℓの広口びん中に前述の3倍にしばったパルプ20gまたは、40gを入れ栓をした後、80°Cの恒温器中で5~30時間酸化した。

(3) カセイソーダ媒質下の酸化 水洗風乾した未精製クラフトパルプを、クラフト蒸解液およびその廃液中の有効アルカリに相当する濃度のカセイソーダ溶液を用いて、上記同様の方法で酸化した。

3. 実験結果および考察

3.1 クラフト蒸解液媒質下における酸素酸化

トド松 KP (試料 No. 1) のクラフト蒸解液媒質下における酸素酸化を、40°C から 100°C までの各温度で行なった。蒸解液中の有効アルカリは 4.17% である。得られた結果を第 3 表に示した。また、酸化温度に対する白色度、および塩素吸収率の変化を第 1 図に示した。白色度は酸化温度が高くなると、ほぼ直線的に増加し、80°C では原料における 24.2 から 51.8 へと約 28 ポイントの増加が見られる。しかし、100°C では 52.8 と頭打ちとなる。塩素吸収率は原料の 10.10% から 40°C の酸化で 4.64% と半減する。温度の上昇と共にさらに減少し、80°C では 2.05% となるが、これが、ほぼ平衡値でそれ以上温度を上げて変化しない。これらの傾向はカセイソーダ媒質の酸化の場合と全く同じである。

ペントザン、リグニンおよび樹脂含量の変化を第 2 図に示した。これらはいずれも温度の上昇と共に減少するが、80°C で平衡値に達する。酸化によるリグニンの減少は顕著で原料の 8.55% から 60°C で 3.26% へ、80°C では 1.92% と約 1/4 になる。ペントザンは、酸化によりあまり減少しないが、それでも 80°C では 6.10% になる。樹脂分も原料の 1.45% より 80°C の酸化で 0.4% となる。

第 3 図に酸化後の初期フリーネス、およびこの時の裂断長、また、これらをビーターでフリーネス 400 にした時の裂断長を示した。酸化によるリグニン等の除去は繊維組織をゆるめ、ファイブリル化し易くするものと考えられ、酸化温度の上昇と共に初期フリーネスは低下する。初期の引張強度 (裂断長) は酸化によってほとんど変化していない。

第 3 表 トド松 KP (蒸解条件 1) のクラフト蒸解液媒質下における酸素酸化

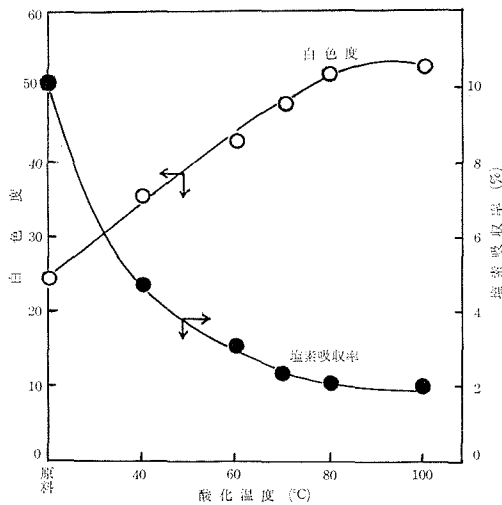
測定項目	酸化温度 (°C)					
	原料	40	60	70	80	100
白色度	24.2	35.5	42.7	48.0	51.8	52.8
塩素吸収率 (0°C) (%)	10.10	4.64	3.04	2.23	2.05	1.96
樹脂 (%)	1.45	0.77	0.53	0.51	0.40	0.35
リグニン (%)	8.55	4.86	3.26	2.31	1.92	2.00
ペントザン (%)	9.20	8.15	7.32	6.73	6.34	6.10
初期フリーネス (cc)	780	765	740	730	715	690
裂断長 km (at 上記フリーネス)	1.04	1.02	1.14	1.36	1.43	0.98
裂断長 km (at フリーネス 400)	7.31	7.66	7.60	7.22	6.93	6.14
収率 (%)	—	—	92.1	—	90.8	—

酸素圧: ゲージ圧 3.5 kg/cm² } 有効アルカリ 4.7% (NaOH 換算)
媒質: クラフト蒸解液 } 活性アルカリ 49.9 g/ℓ
酸化時間: 4時間 } 硫化度 31.2%
しぼり倍率: 3倍
対パルプ有効アルカリ 9.4%

第4表 酸化後の試料の0°Cにおける塩素吸収率速度
トド松 KP (蒸解条件1) のクラフト蒸解液媒質下における酸素酸化による

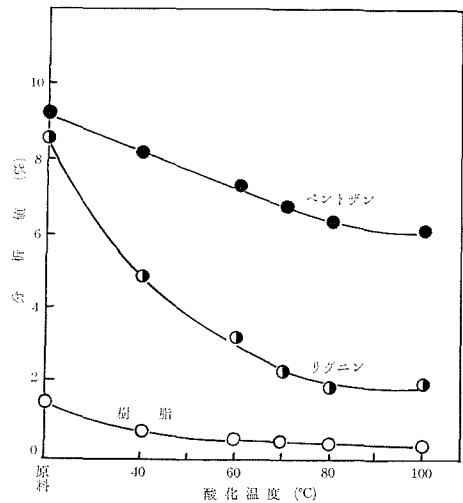
時 間 (分)	酸 化 温 度 (°C)						
	原 料	40	60	70	80	100	
塩素吸収率 (%)	0.5	7.35 (72.7)	3.05 (65.7)	2.02 (66.5)	1.28 (57.4)	0.50 (24.4)	0.30 (15.3)
	5	7.90 (73.2)	3.50 (75.4)	2.24 (73.5)	1.63 (73.1)	0.91 (44.7)	0.76 (38.8)
	10	8.25 (81.6)	3.90 (84.0)	2.63 (86.3)	1.78 (79.8)	1.26 (61.4)	1.20 (61.3)
	20	9.08 (90.0)	4.25 (91.6)	2.86 (93.8)	1.87 (83.8)	1.60 (75.5)	1.45 (74.0)
	30	9.66 (95.7)	4.40 (95.0)	3.04 (99.6)	2.05 (92.0)	1.85 (90.6)	1.70 (86.8)
	45	10.00	4.55	3.05	2.22	1.95	1.90
	60	10.10	4.64	3.04	2.23	2.05	1.96

() 内の数字は各時間までに吸収された塩素量の平衡塩素吸収量に対する割合



第1図 トド松 KP (No. 1) のクラフト蒸解液媒質下における酸素酸化

酸 素 圧 ゲージ圧 3.5 kg/cm²
媒 質 クラフト蒸解液, 有効アルカリ 4.7%
(NaOH 換算)
しぼり倍率 3倍
対パルプアルカリ量 9.4%
酸化時間 4時間



第2図 トド松 KP (No. 1) のクラフト蒸解液媒質下における酸素酸化

酸 素 圧 ゲージ圧 3.5 kg/cm²
媒 質 クラフト蒸解液, 有効アルカリ 4.7%
(NaOH 換算)
しぼり倍率 3倍
対パルプアルカリ量 9.4%
酸化時間 4時間

フリーネスを400にした時の裂断長は酸化温度が40°Cや60°Cのように低い時には、原料よりかえって大きい。80°Cで6.93 kmと原料の7.31 kmよりやや減少し、100°Cでは6.14 kmとさらに減少する。

80°C位までは酸化による繊維の損傷が比較的少ないと考えられるが、それ以上の温度では損傷も大きくなると考えられる。初期の裂断長が100°Cでもほとんど原料と変わらないのは、繊維損傷によるマイナスをフリーネスの低下でカバーしたと思われ、損傷の程度はそれ程大きくはな

いと考えられる。

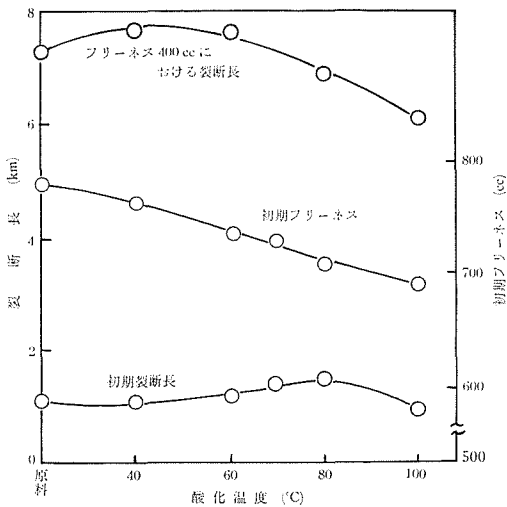
酸化後の試料の0°Cにおける塩素吸収率速度を第4図および第4表に、また、平衡塩素吸収量に対する各反応時間までに吸収した塩素量の100分率を第5図に示した。

一般に反応直後に激しい塩素の吸収があり、時間と共にさらに吸収を続け、反応時間60分ではほぼ平衡に達する。第5図において原料は最初の0.5分で、平衡値の72.7%の塩素を吸収し、5分で78.2%を吸収する。酸化温度60°Cまではほぼ原料と同じ割合で塩素を吸収しているが、70°Cから少し吸収速度が落ち、80°Cでは急激に減少して0.5分で平衡値の24.4%しか吸収しない。

酸化温度が60°Cまでは、酸素酸化によって除去されるリグニン等の塩素吸収物質は原料中のそれと内容的に同じ可能性があるが、80°C以上での酸化では易塩素吸収部分が特に溶解除去されるようである。

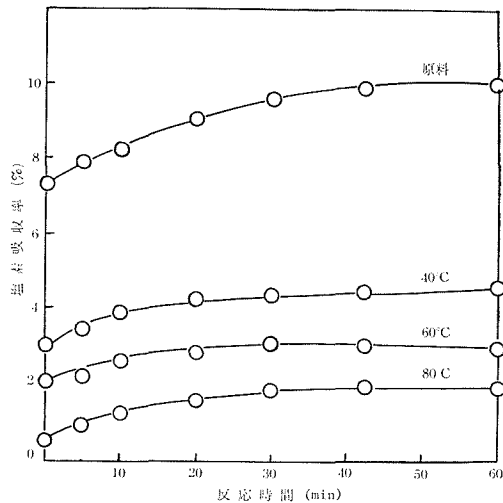
60°Cにおける酸化収率は92.1%、80°Cでは90.8%であった。減量は酸化によるリグニン、樹脂、ペントザン等の減少量にはほぼ見合っており、セルロースの溶解損失はほとんどない。

蒸解の液比を5.8に増し、反応時間を4時間にして、蒸解度のやや進んだトド松 KP (試料 No. 2) を得た。この結果を第5表に示した。これを NaOH 媒質下での酸化と比較するため、有効アルカリ濃度4.17%の場合について両者の酸化温度に対する白色度、塩素吸収率の変化を第6図に、ペントザン、リグニン、樹脂含量の変化を第7図に示した。原料の白色度は30.6であり、試料 No. 1 のその24.2より高いが、60°Cの酸化で得られる白色度も46.1と試料 No. 1 の場合の42.7より高い。しかし、80°C以上での平衡値では共に52前後の値で差はなくなる。塩素吸収率においても類似の現象が見られる。原料では試料 No. 1 で10.10%、試料 No. 2 では6.20%と大きな差があるが、80°C以上の酸化における平衡値では、後者が前者より0.5%低いだけであまり差はなくなる。リグニン含量は原料の4.58%から80°Cにおける酸化で1.03%へ減少する。こ



第3図 トド松 KP (No. 1) のクラフト蒸解液媒質下における酸素酸化

酸素圧 ゲージ圧 3.5 kg/cm²
 媒質 クラフト蒸解液, 有効アルカリ 4.7% (NaOH 換算)
 しぼり倍率 3倍
 対パルプアルカリ量 9.4%
 酸化時間 4時間



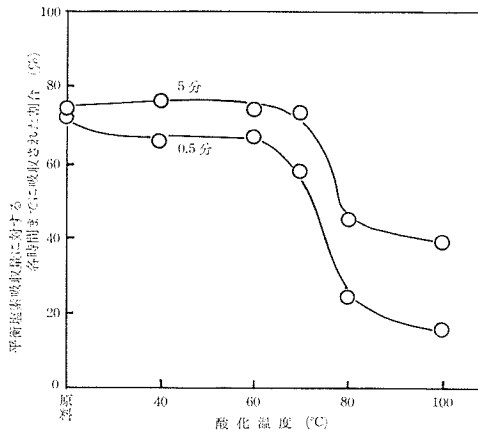
第4図 トド松 KP (No. 1) のクラフト蒸解液媒質下における酸素酸化

酸化試料の塩素吸収速度 (at 0°C)

第5表 トド松 KP (蒸解条件 2, 試料 No. 2) のアルカリ性媒質下における酸化

媒質	アルカリ溶液濃度 (%)	対パルプアルカリ量 (%)	酸化剤	分析項目	原料	酸化温度 (°C)		
						60	80	100
クラフト蒸解液 (硫化度 31.2% 活性アルカリ 49.2 g/l)	4.7	9.4	O ₂ ゲージ圧 3.5 kg/cm ²	白色度	30.6	46.1	52.6	51.5
				塩素吸収率	6.20	2.34	1.52	1.55
				樹脂	0.43	0.22	0.20	0.20
				リグニン	4.58	2.46	1.03	0.93
	ペントザン	10.02	7.05	6.04	5.87			
	4.7	9.4	air ゲージ圧 3.5 kg/cm ²	白色度	30.6	45.0	51.3	48.4
				塩素吸収率	6.20	2.48	1.68	1.88
				樹脂	0.43	0.28	0.25	0.24
リグニン				4.58	2.75	1.24	1.00	
ペントザン	10.02	7.25	6.25	6.02				
カセインソーダ水溶液	4.7	9.4	O ₂ ゲージ圧 3.5 kg/cm ²	白色度	30.6	46.5	53.9	52.6
				塩素吸収率	6.20	2.30	1.30	1.37
				樹脂	0.43	0.22	0.15	0.16
				リグニン	4.58	2.31	0.87	0.92
	ペントザン	10.02	7.11	6.02	5.98			

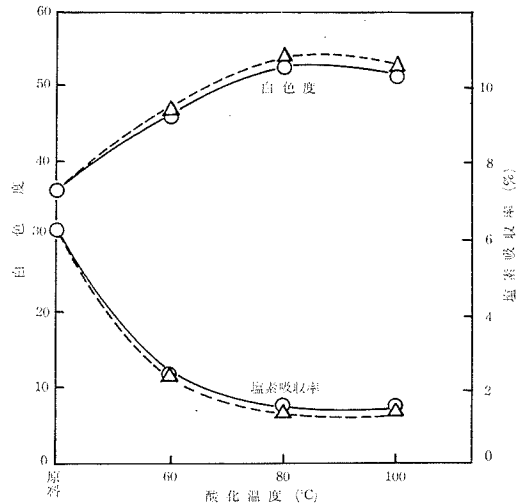
酸化時間 4 時間, しぼり倍率 3 倍



第5図 トド松 KP (No. 1) のクラフト蒸解液媒質下における酸素酸化

酸化試料の塩素吸収速度 (at 0°C)

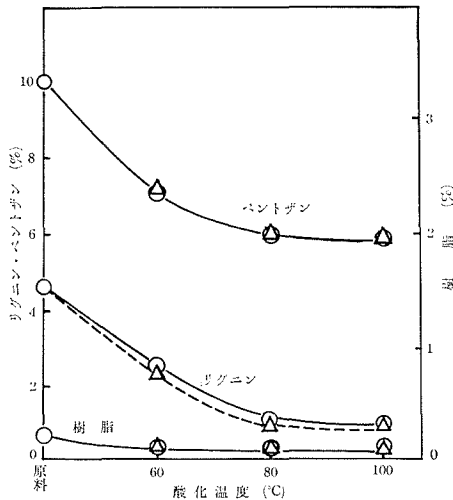
酸素圧 ゲージ圧 3.5 kg/cm²
 媒質 クラフト蒸解液, 有効アルカリ 4.7% (NaOH 換算)
 しぼり倍率 3 倍
 酸化時間 4 時間



第6図 トド松 KP (No. 2) の酸素酸化

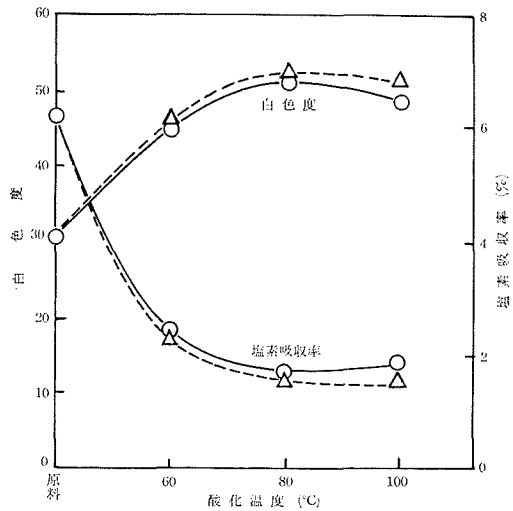
カセインソーダ媒質とクラフト蒸解液媒質の比較

--- 媒質 クラフト蒸解液, 有効アルカリ 4.7%
 - - - 媒質 カセインソーダ水溶液
 酸素圧 ゲージ圧 3.5 kg/cm²
 しぼり倍率 3 倍
 酸化時間 4 時間



第7図 トド松 KP (No. 2) の酸素酸化

カセイソーダ媒質とクラフト蒸解液媒質の比較
 —— 媒質 (クラフト蒸解液, 有効アルカリ 4.7%)
 - - - 媒質 (カセイソーダ水溶液 4.7%)
 酸素圧 ゲージ圧 3.5 kg/cm²
 しぼり倍率 3倍
 酸化時間 4時間

第8図 トド松 KP (No. 2) のクラフト蒸解液
質下における酸化

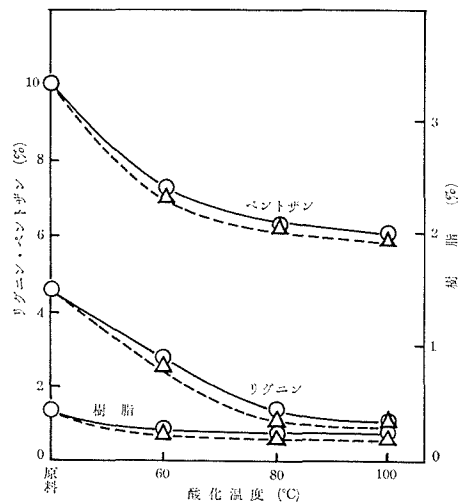
—— 空気酸化 ゲージ圧 3.5 kg/cm²
 - - - 酸素酸化 ゲージ圧 3.5 kg/cm²
 媒質 クラフト蒸解液, 有効アルカリ 4.7%
 しぼり倍率 3倍
 対パルプアルカリ量 9.4%
 酸化時間 4時間

これは試料 No. 1 の 80°C 酸化におけるリグニン含量, 1.92% の約 1/2 であり, 比較的大きな差といえる。試料 No. 1 と 2 の原料中のペントザン含量はほとんど差がないが, 酸化における減少もほぼ同じである。

試料 No. 2 の原料中の樹脂含量は, 0.43% と少ないが酸化によってさらに 0.20% まで減少する。試料 No. 1 では原料中の樹脂含量は 1.45% で, No. 2 よりかなり多いが, 酸化温度 80°C 以上における到達値は 0.40% である。

以上, 蒸解度の異なる試料 No. 1 と 2 を比較すると, 蒸解度が多少低くても酸素酸化による非セルロース分の除去効果にはあまり差がなく, 酸素酸化により蒸解の一部を肩代わり出来ることがわかった。

クラフト蒸解液媒質とカセイソーダ媒質による酸素酸化の結果を比較すると, 白色度でカセイソーダ媒質の方が 1~1.5 ポイント良好であり, 塩素吸収率, リグニン含量等についてもやや良い傾向を示すが, 両者の間には酸素酸化精製についてほとんど差がないといえる。80°C での酸化によ

第9図 トド松 KP (No. 2) のクラフト蒸解液
媒質下における酸化

—— 空気酸化 ゲージ圧 3.5 kg/cm²
 - - - 酸素酸化 ゲージ圧 3.5 kg/cm²
 媒質 クラフト蒸解液, 有効アルカリ 4.7%
 しぼり倍率 3倍
 対パイプアルカリ量 9.4%
 酸化時間 4時間

る収率は蒸解液媒質の場合、91.1%、カセイソーダの場合 90.0% である。従って、蒸解液中の Na_2S はそれが加水分解して出来る NaOH と NaSH のうち、 NaOH だけが有効であり NaSH の存在は酸素酸化にほとんど影響がないようである。

第 8 および 9 図にトド松 KP (試料 No. 2) のクラフト蒸解液媒質下の酸化において、ゲージ圧 3.5 kg/cm^2 の空気を用いた場合と酸素を用いた場合の精製効果を比較した。

空気による酸化の場合は、酸素の場合に較べ到達白色度で 1.5 ポイント低く、到達塩素吸収率で 1.6% 高い。また、リグニン、ペントザン、樹脂含量についても、空気酸化の方がわずかながら高い傾向を示すが、ほぼ同一の精製効果である。前報に述べたようにアルカリ媒質の濃度が低く、精製効果がそれ程高くない場合は酸素圧をあげると精製効果が多少増大するが、この実験のようにアルカリ濃度が 4% になると、酸素圧の影響は少なくなる。しかし、酸化収率は 80°C の場合、酸素を用いた場合が 91.1% なのに対し、空気の場合は 92.2% といくらか高い。従って、コスト的にも空気を用いて酸化を行なった方が有利である。

3.2 クラフト蒸解廃液を用いた酸素酸化

蒸解条件 2 で得られたトド松 KP の一部を蒸解直後水洗せず、付着する蒸解廃液を利用して酸化した結果を第 6 表および第 10, 11 図に示した。実験は 2 回行ない試料 No. 2 および No. 3 として表示してある。酸化はゲージ圧で 3.5 kg/cm^2 の酸素および空気による従来通りの加圧酸

第 6 表 トド松 KP (蒸解条件 2) のクラフト蒸解液媒質下における酸化

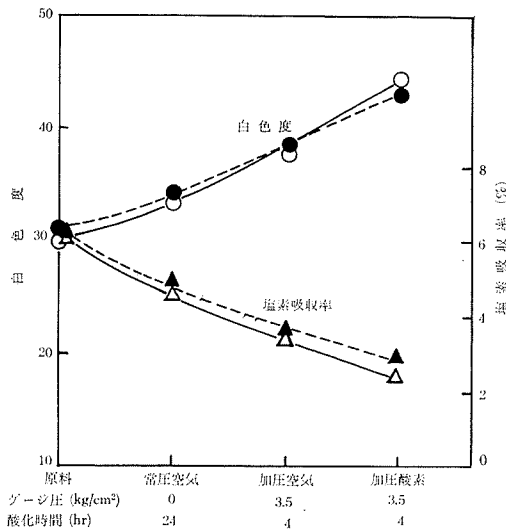
試料	分析項目	ゲージ圧 (kg/cm^2) 酸化時間 (hr)	酸 化 条 件			
			原 料	常 圧 空 気 0 24	加 圧 空 気 3.5 4	加 圧 酸 素 3.5 4
No. 2	白 色 度		30.6	33.4	37.5	44.3
	塩 素 吸 収 率 (%)		6.20	4.85	3.42	2.02
	リ グ ニ ン (%)		4.58	3.20	2.60	2.34
	ペ ン ト ザ ン (%)		10.02	8.50	7.40	6.35
	樹 脂 (%)		0.43	0.35	0.25	0.15
	*裂 断 長 (km)		8.2	8.5	8.6	8.4
	*引 裂 度 (g)		54	58	58	50
	*比 破 裂 度		5.1	5.4	5.2	4.9
	*耐 折 度 (回)		410	400	295	220
収 率 (%)		—	95.2	92.3	91.1	
No. 3	白 色 度		31.5	34.4	38.0	42.0
	塩 素 吸 収 率 (%)		6.16	5.20	3.65	2.64
	リ グ ニ ン (%)		4.52	3.13	2.47	2.20
	ペ ン ト ザ ン (%)		9.85	8.30	7.24	6.18
	樹 脂 (%)		0.39	0.33	0.24	0.15
	裂断長 ^(at フリー ネス 400) (km)		8.0	8.1	8.0	8.0

試料 No. 2, 3 共に蒸解条件 2 により蒸解

* 紙力はフリーネス 400 における値

酸化温度 80°C 廃液の有効アルカリ 0.96%

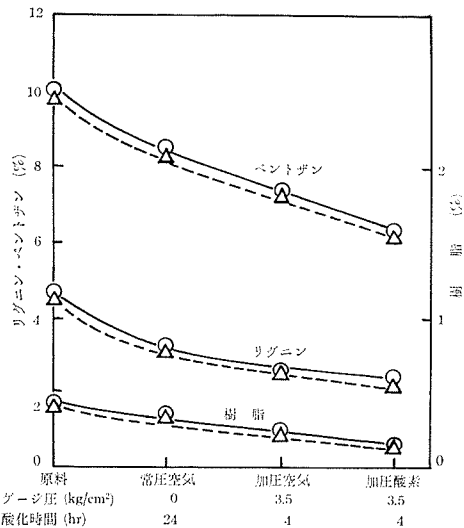
しぼり倍率 3 倍 対パルプアルカリ量 1.92%



第10図 トド松 KP (No. 2, 3) のクラフト蒸解廃液媒質下における酸化

— No. 2 KP
 No. 3 KP

廃液中の有効アルカリ濃度 0.96% or 0.93%
 しほり倍率 3倍 対パルプアルカリ量 1.92%
 酸化温度 80°C



第11図 トド松 KP (No. 2, 3) のクラフト蒸解廃液媒質下における酸化

— No. 2 KP
 No. 3 KP

媒質 クラフト蒸解廃液, 有効アルカリ濃度 0.96%
 蒸解直後3倍に圧搾 対パルプアルカリ量 19.2%
 酸化条件 80°C 4hr or 24hr

化と広口びん中での常圧空気酸化を行なった。試料 No. 2 と 3 で結果はほとんど同じであるので、試料 No. 2 について述べる。

常圧空気酸化では白色度は原料の 30.6 から 33.4 へ増加し、塩素吸収率は 6.20% から 4.85% へ、リグニンは 4.58% から 3.20% へ、ペンタザンは 10.02% から 8.50% へ減少する。この酸化は反応器 1 ℓ 当たりパルプ 20 g で 24 時間酸化したものであるが、予備実験ではほぼ 15 時間で精製効果は飽和に達している。常圧空気酸化においても一応精製効果は認められるが、酸化時間がかかり過ぎ実用的ではない。

加圧空気酸化では白色度は 37.5 まで向上し、塩素吸収率は 3.42% へ、リグニン含量も 2.60% へ減少している。収率は 92.3% である。加圧酸素の場合はさらに精製効果があり、白色度で 44.3 となって原料より 13.7 ポイントの増加が見られ、塩素吸収率は 2.02%、ペンタザンは 6.35%、リグニンは 2.34% といずれも加圧空気の場合より減少する。精製度上昇の割には、収率はあまりさがらず 91.1% である。フリーネス 400 における裂断長は 8.4 km で原料の 8.2 km より高く、引裂度、比破裂度においても原料と大差がない。しかし、耐折度は原料の 1/2 近く低下しており問題がある。

しかし、使用アルカリのコストを要せず、また、アルカリ浸漬の手間を要しない蒸解廃液を用いる方法は、白色度 44.3 と一般の半晒クラフト紙よりも白くなるので用途によって非常に実用性が高い。

ブナについてもクラフト蒸解後、付着する蒸解廃液を用いて酸化を行なった。この結果を第 7 表および第 12, 13 図に示した。ブナの場合は原料の白色度が 42.2 と高かったが、酸化による白色度の向上も著しく、常圧空気酸化で 59.2 と 17 ポイントの増加がある。さらに、加圧空気の酸化では 64.0 へ、加圧酸素では 65.0 となる。塩素吸収率も原料の 3.28% より、常圧空気酸化で 1.59%

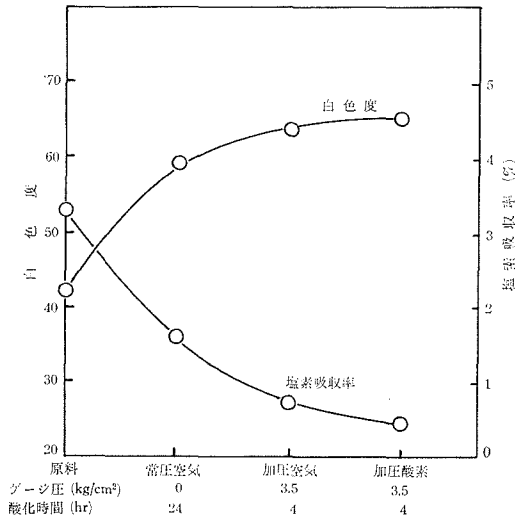
第7表 プナ KP (蒸解条件 2, 試料 No. 2) のクラフト蒸解廃液媒質下における酸化

分析項目	ゲージ圧 (kg/cm ²)	原 料	常圧空気	加圧空気	加圧酸素
	酸化時間 (hr)		0	3.5	3.5
白 色 度		42.2	59.2	64.0	65.0
塩 素 吸 収 率 (%)		3.28	1.59	0.76	0.72
リ グ ニ ム (%)		4.33	2.89	2.01	1.98
プ ン ト ザ ン (%)		23.7	21.4	14.5	13.5
樹 脂 (%)		1.18	1.06	0.85	0.82

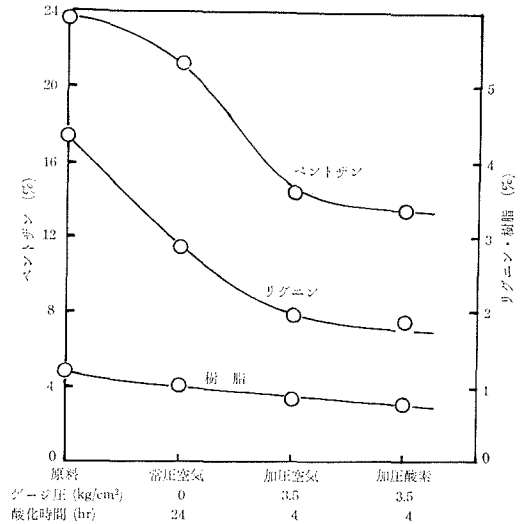
塩 素 吸 収 速 度

酸化時間分	酸 化 方 法				
	原 料	常 圧 空 気	加 圧 空 気	加 圧 酸 素	
塩 素 吸 収 率	0.5	1.95 (59.4%)	0.93 (58.5%)	0.15 (19.7%)	0.15 (20.8%)
	5	2.15	0.95	0.25	0.21
	10	2.23	1.08	0.35	0.30
	20	2.50	1.20	0.45	0.35
	30	2.75	1.41	0.55	0.50
	60	3.28	1.59	0.76	0.72

酸化温度 80°C 廃液中の有効アルカリ 0.87% しぼり倍率 3倍 対パルプアルカリ量 1.74%
() の数字は各時間までに吸収された塩素量の平衡吸収量に対する割合



第12図 プナ KP (蒸解条件 2, 試料 No. 5) のクラフト蒸解廃液媒質下における酸化
媒 質 クラフト蒸解廃液, 有効アルカリ濃度 0.87%
蒸解直後 3倍に圧搾 対パルプアルカリ量 1.74%
酸化条件 80°C, 4 hr or 24 hr



第13図 プナ KP (蒸解条件 2, 試料 No. 5) のクラフト蒸解廃液媒質下における酸化
媒 質 クラフト蒸解廃液, 有効アルカリ濃度 0.87%
蒸解直後 3倍に圧搾 対パルプ有効アルカリ量 1.74%
酸化条件 80°C, 4 hr or 24 hr

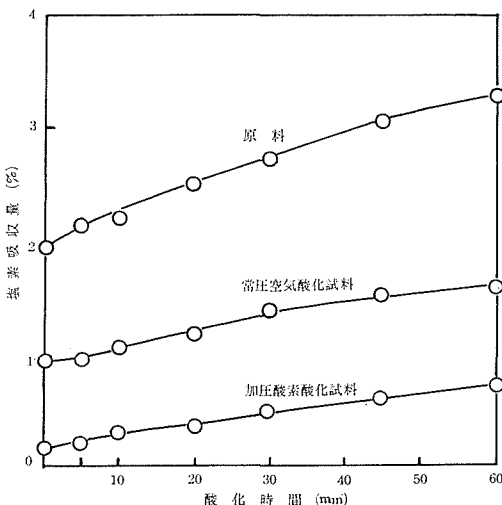
と半減し、加圧酸素では0.72%となる。このように、白色度と塩素吸収率に関しては、ブナ KP はトド松 KP よりも容易に酸化を受ける。しかし、リグニン等の除去については必ずしも容易ではなく、加圧酸素酸化でも原料の4.33%から1.98%に減少するに止まり、トド松 KP の場合と大差はない。ペントザンも常圧空気酸化ではほとんど除去されず、加圧酸素酸化で原料の23.7%から13.5%へと減少する。従って、ブナ KP における白色度の急増や、塩素吸収率の減少は主として易酸化性の着色物質と考えられる。

ブナ KP の場合は加圧空気酸化と加圧酸素酸化の間にはあまり差がない。一般に、空気酸化によってもかなりの精製効果をあげ得る場合は、加圧酸素酸化を行なってもそれ以上大きな精製効果の増大はなく、収率、紙力の面でのマイナスが大きくなる。

第14図にブナ KP の酸素酸化試料の塩素吸収速度を示した。原料と常圧空気酸化試料は最初の0.5分で、60分時の吸収量の約59%を吸収するのに対し、加圧空気および加圧酸素酸化試料では0.5分で約20%を吸収するに過ぎない。容易に塩素を吸収する物質は加圧空気以上の酸化においてはあまり残存していない。つまり、塩素を吸収しやすい物質は酸素酸化も受け易く、酸化条件に応じて酸化容易なものから酸化除去されて行くものと考えられる。

アルカリ媒質としてクラフト蒸解廃液を用いた場合とカセイソーダを用いた場合を比較するために廃液中の有効アルカリと同じ濃度のカセイソーダ水溶液を用いて酸化を行なった。この結果を第15図に示した。ブナ KP の白色度は蒸解廃液を用いた場合と、カセイソーダ水溶液を用いた場合とで、いずれの酸化の場合もほとんど差がない。しかし、トド松 KP ではカセイソーダ水溶液の方が4ポイント前後高くなる。

トド松においてもクラフト蒸解液を媒質とした場合は、カセイソーダ水溶液を用いた場合と

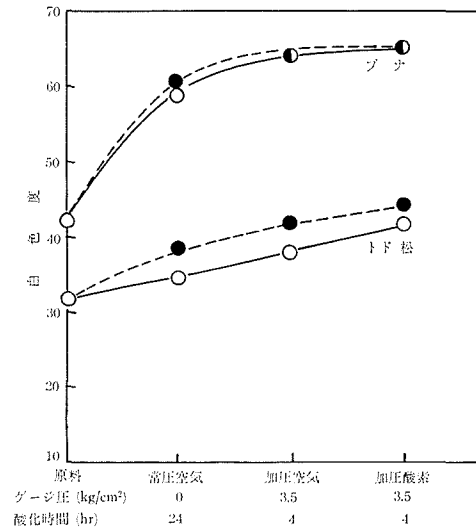


第14図 ブナ KP (試料 No. 5) のクラフト蒸解廃液媒質下における酸化試料の0°Cにおける塩素吸収速度

媒質 クラフト蒸解廃液, 有効アルカリ濃度 0.87%

蒸解直後 3倍に圧搾

酸化条件 80°C, 4 hr.



第15図 ブナ KP (No. 5) およびトド松 KP (No. 2) の酸化による白色度の変化

クラフト蒸解廃液媒質とカセイソーダ水溶液媒質との比較

—○— 媒質 クラフト蒸解廃液

---●--- 媒質 カセイソーダ水溶液

アルカリ濃度 ブナの場合ともに 0.87%
トド松の場合ともに 0.96%

しぼり倍率 3倍

精製効果において差はなかった。この場合は有効アルカリの濃度が4.17%と高かったためと考えられる。

蒸解廃液中の有効アルカリは最初0.96%あるが、酸化終了後パルプ付着液のアルカリは0.13%である。酸化中、オートクレーブの底に入れてある水の水蒸気によって希釈されている事を考慮しても、かなりのアルカリが消費されている。酸素酸化によってパルプ中および蒸解廃液中のリグニンに多量のカルボキシル基が生成するが、このカルボン酸によって消費されたものと考えられる。

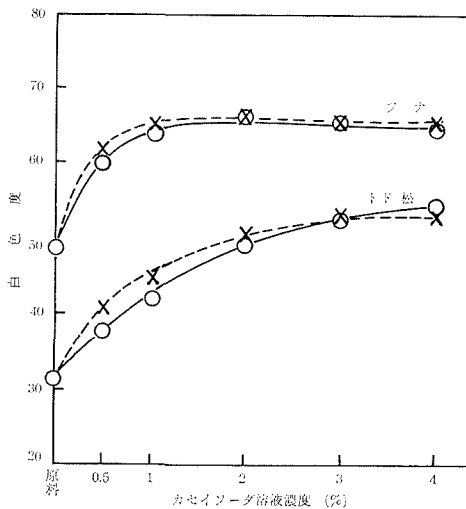
カセイソーダ水溶液を用いた場合は酸化終了後の溶液中のアルカリ濃度は0.32%であり、蒸解廃液の場合よりかなり高い。この場合は蒸解後のパルプを水洗してから、酸化を行なっているので蒸解液中に溶解しているアルカリリグニンによるアルカリの消費がないためと考えられる。

ブナの場合も事情は同じであるが、この場合は易酸化性物質が多いため、低アルカリになってもなお十分酸化されたと考えられる。

このことを確かめるため、ブナおよびトド松 KP を0.5%から4%のカセイソーダ水溶液を用い加圧空気と加圧酸素によって80°Cで4時間酸化した。この結果を第16図に示した。

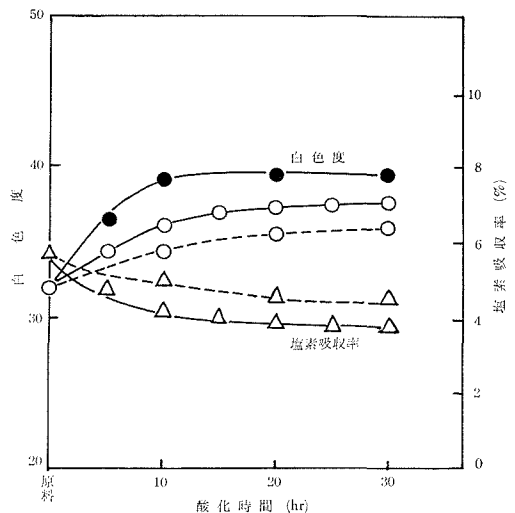
ブナパルプの場合は1%カセイソーダで白色度は飽和値に達しており、0.5%溶液を用いた場合でも空気酸化で60、酸素酸化では62とその飽和値に近い。

一方、トド松の場合は4%アルカリで白色度がようやく飽和に近くなり、1%近辺ではアルカリ濃度によって得られる白色度がかなり異なる範囲である。従って、さきの推論が正しかったといえる。ブナ、トド松 KP を問わず白色度の向上が飽和に達した近辺では、空気酸化と酸素酸化の差はほとんどないが、飽和に達する以前においては酸素酸化の方が白色度において数ポイント高い。



第16図 ブナ KP およびトド松 KP (試料 No. 2) の酸化

—○— 空気酸化 ゲージ圧 3.5 kg/cm²
 - - - × - - 酸素酸化 同上
 媒質 カセイソーダ水溶液
 しばり倍率 3倍
 酸化条件 80°C, 4hr



第17図 トド松 KP (蒸解条件2, 試料 No. 4) の常圧空気酸化

—●— 媒質 1.23% NaOH 圧搾倍率 3倍
 -○-△- 媒質 クラフト蒸解廃液, 有効アルカリ濃度 1.23% 蒸解直後3倍に圧搾
 ——— 反応器容量 1ℓ当たり パルプ 20g
 - - - 同上 パルプ 40g
 反応温度 80°C

蒸解廃液を用いたブナ KP の空気酸化の収率は 86.4% である。これはリグニン、ペントザンの減少から考え理論収率に近い値である。蒸解廃液と同じ有効アルカリ濃度のカセイソーダによる空気酸化の場合の収率は 83.2% で廃液の場合より低い。蒸解廃液を用いた場合は、易酸化性の廃液中のリグニン等が優先的に酸化され、セルロースの酸化崩壊が少なかったのに反し、カセイソーダの場合にはセルロースの崩壊が比較的多かったと考えられる。事実、銅安粘度は前者で 6.1、後者では 5.2 であった。なお、原料の粘度は 7.2 である。トド松 KP の場合、蒸解廃液を用いた空気酸化の場合の比率は 92.3% であるが、同一有効アルカリのカセイソーダ媒質の場合は 91.1% であった。ブナ KP のように易酸化性の不純分を含む場合は、蒸解廃液を用い空気酸化を行なうのが薬品コストの上からも収率、精製効果の上からも特に有利である。

トド松 KP の場合、1% 程度アルカリ媒質ではあまり精製効果があがらず、このような時は酸素量によって精製効果が影響されることを示して来たが、この点をさらに明らかにするため、1.23% の有効アルカリを有する蒸解廃液と、同濃度のカセイソーダ溶液を媒質とし、反応容器当たりのパルプ量を変えて常圧空気酸化を行なった。この結果を第 17, 18 図に示した。

反応容器体積 1ℓ 当たり 20g のパルプを入れた場合は 1ℓ 当たり 40g のパルプを入れた場合より白色度で約 2 ポイント高く、塩素吸収率で 0.6% 低い。しかし、裂断長では逆に低下する。比較的酸素量の多い 20g/ℓ の場合の方がより多く酸化を受けていることが明らかである。カセイソーダ媒質の場合は 20g/ℓ で酸化を行なったが白色度が他より高い反面、裂断長は逆に小さくなり酸化が廃液を用いた場合より強く行なわれている。

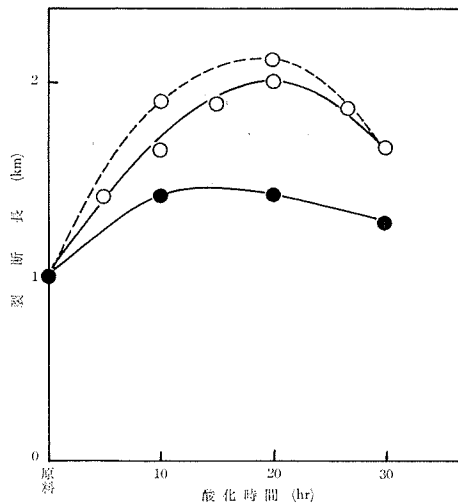
4. 総 括

1) クラフト蒸解液を用いた空気または酸素酸化においても良好な精製効果をあげ得る。酸化温度は 80°C が最も良い。

2) たとえば、有効アルカリ 4.17%、硫化度 31.2% のクラフト蒸解液を用い、トド松 KP をしばり倍率 3、80°C で 3.5 kg/cm² (ゲージ圧) の酸素によって酸化した結果、白色度は 24.2 から 51.8 に上昇し、塩素吸収率は 10.10% から 2.05% へ樹脂分は 1.45% から 0.40% へ、リグニン含量は 8.55% から 1.92% へ、ペントザンは 9.20% から 6.34% へ減少する。収率は 90.8% でありフリーネス 400 における裂断長は原料の 7.31 km に対し、6.93 km とわずかに低下するのみである。

3) クラフト蒸解液による精製効果はその有効アルカリに相当するカセイソーダ水溶液のそれと同じであり、硫化ナトリウムの特別な効果は見られない。

4) クラフト蒸解液中の 1% 前後の有効アルカリを利用して空気または酸素による酸化を行ない、同一濃度のカセイソーダ水溶液を用いた場合と同等、もしくはこれに近い精製効果が得



第 18 図 トド松 KP (試料 No. 4) の常圧空気酸化紙圧における蒸解廃液媒質とカセイソーダ水溶液媒質との比較

○—○— 媒質 蒸解廃液, 有効アルカリ濃度 1.23%
 ○—○— 媒質 1.23% NaOH
 —●— 反応器容量 1ℓ 当たり パルプ 20g
 - - - - 同 上 パルプ 40g
 反応温度 80°C

られた。しかも、収率的には廃液を用いた方が高く強度も大きい。これは廃液中の易酸化性不純分の優先酸化が行なわれ、セルロースの酸化が押えられたためと考えられる。

5) ブナ KP は易酸化性の不純分が多く、蒸解廃液を用いた加圧（空気ゲージ圧 3.5 kg/cm^2 ）により、白色度を 42.2 から 64 まであげ得る。これは通常のサラシ粉等による半晒より高い値である。この方法は廃液を利用するので薬品コストはほとんど要せず、実用的に有望である。