

南洋材の高収率パルプ化に関する研究

II. クラフトセミケミカルパルプ化について

北川 謙治・伊東 洋子

Studies on the High-yield Pulping of Tropical Woods

II. On the Kraft Semi Chemical Pulping

Kenzi KITAGAWA and Hiroko ITO

(Laboratory of Forest Products Chemistry)

緒 言

南洋材がパルプ材としてあまり使用されない原因の一つに低強度が挙げられている。そこで段ボール中しん用セミケミカルパルプの強度特性について検討を行なった。南洋材でも選択的にリグニンを除去すれば、形態的要因による欠点を補い低強度を改善しうることを知り、前報¹⁾では中性亜硫酸塩蒸解の蒸解条件の検討を行ない、或る程度の改善の見通しを得た。

一方 Dawson²⁾は緑液セミケミカル広葉樹パルプの研究で、中しん原紙に望まれる特性において、中性亜硫酸塩セミケミカルパルプと同等であることを報告し、Charbonnier³⁾は緑液でパルプ化した広葉樹85%と松15%から抄造した中しん原紙のコンコラ値は大変高く、走行性も良好であったと述べている。

そこで予備試験の結果でもすぐれていると思われる、クラフトセミケミカル法を中性亜硫酸塩法と比較して検討し、更にクラフトセミケミカル蒸解の蒸解条件の検討を行なった。

実 験

1. 供試木材

南洋材としては、中性亜硫酸塩セミケミカルパルプ化を行なった場合、国産材に近い強度特性を示し、パルプ材として優良樹種とみなされる White lauan (Pentacme) と、低質材とみなされる Apitong (Dipterocarpus), Kapur (Dryobalanops) を試料とし、国産広葉樹はシデ (Carpinus) を比較試料として選定した。

2. 収率を異にするSCP化

収率65~85%の範囲で段ボール中しん原紙用パルプを得ることを目的として、中性亜硫酸塩およびクラフトセミケミカル蒸解を行なった。中性亜硫酸塩セミケミカルパルプの強度特性は蒸解薬液の濃度の影響を大きく受けるので、本実験は実際の操業で採用されている濃度に準じた。すなわち Na_2SO_3 の添加率は Na_2CO_3 換算で絶乾チップに対し約15%になるように、液化を考慮に入れ40

～50 g/l とし、薬液の濃度をなるべく変えないで、蒸解の最高温度保持時間によりパルプ収率を変化させた。その他の条件は前報¹⁾に準じた。

クラフトセミケミカル蒸解は、下田ら⁴⁾の結果を参考にして、蒸解液は活性アルカリ添加率を Na₂O 換算で、絶乾チップに対し 8～10%、硫化度は10%とし、収率は薬液濃度と最高温度保持時間の組合せにより変化させた。最高蒸解温度は 165°C に設定し、最高温度には90分で上昇させた。蒸解後のチップの処理は中性亜硫酸塩法の場合と同様である。

3. 蒸解条件を異にする KSCP 化

蒸解条件としては硫化度、活性アルカリ濃度、最高温度を変数とし、目標パルプ収率を71～72%としてクラフトセミケミカル蒸解を行なった。供試木材はアピトンを使用した。

硫化度を変数とした蒸解は活性アルカリ濃度を 33 g/l に固定し、0～30%の範囲で硫化度を変え、ほぼ同一収率になるように最高温度保持時間を変動させた。

活性アルカリ濃度、最高温度を変数とした場合も同様に、最高温度保持時間の変化により、同一収率になるように蒸解を行なった。

4. パルプ試験

叩解はボールミルで行ない、総て 400 ml のフリーネスで試験試料とした。その他は前報に準じて行なった。

結果および考察

1. 薬液組成の異なる SCP

前報¹⁾の過酢酸蒸解の結果、選択的にリグニンを除去すれば南洋材にとって効果的なことを知った。各種蒸解薬品による木材成分の除去状態は、一定の収率では、リグニンの除去割合はアルカリから酸に移行するに従って多くなり、ソーダ、クラフト、中性サルファイト、バイサルファイトおよび酸性サルファイトの順序になる。そしてヘミセルロースの除去率はこれと逆になることは広く知られている⁵⁾。

アピトンを供試材として、中性亜硫酸塩 (NSSCP)、酸性亜硫酸塩 (BSSCP) およびクラフトセミケミカルパルプ (KSCP) の比較を行なった。蒸解条件およびパルプの試験結果を Table 1, Table 2 に示す。

本実験においては KSCP が総ての強度特性ですぐれ、BSSCP は Roe 値が低いことから明らかかなように、脱リグニンは最も進んでいるにもかかわらず強度特性で最低値を示し、ふるい分け試験の結果最も短繊維化が進んでいた。改良 SP 法の発達によりバイサルファイト法でクラフトパルプに匹敵する品質のパルプが得られている。又南洋材パルプの形態的要因による欠点を補うには、リグニンを選択的に除去しなければならないが、本実験によればバイサルファイト法によるセミケミカルパルプ化は南洋材には不適當といえる。

Table 1. Effect of cooking chemicals on properties of semi chemical pulps
liquor to wood ratio, 4.0 : 1

		NSSCP	BSSCP	KSCP
Pulping conditions	Cooking liquor %	Na ₂ SO ₃ 14.3 Na ₂ CO ₃ 1.9	NaHSO ₃ 16.9 Na ₂ SO ₃ 0.8	NaOH 5.5 Na ₂ S 1.8
	Cooking temperature °C	180	180	170
	Time at max. temp. min.	150	60	30
pH, terminal		7.5	4.1	—
	Yield %	68.0	64.3	66.8
	Roe number	16.4	12.6	16.9
Evaluation of semi chemical pulps	Basic weight gm/m ²	57.5	55.3	57.8
	Density gm/cm ³	0.53	0.58	0.56
	Breaking length km	3.53	3.12	4.43
	Burst factor	2.02	1.81	2.51
	Folding endurance (MIT)	130	88	530
	Tear factor	108	87	125
	Compression factor	17.5	17.0	21.4
	Stiffness mg	875	667	868
	Elongation %	3.3	2.3	3.1
	Freeness (CSF) ml	399	399	407
	Beating time min.	180	140	180

Table 2. Fractionation of various semi chemical pulps

Size of sieve (mesh)	Rate of fractions %		
	NSSCP	BSSCP	KSCP
~ 16	11.4	2.1	10.9
16 ~ 24	53.7	51.4	48.3
24 ~ 42	22.8	26.5	23.8
42 ~ 80	4.4	8.9	10.1
80 ~	7.7	11.1	6.9

2. NSSCP と KSCP の比較

中性亜硫酸塩セミケミカルパルプとクラフトセミケミカルパルプの強度特性を、収率85~65%の範囲で比較した結果を Table 3, Table 4 および Fig.1 に示す。

下田⁶⁾が KSCP は収率65%付近から急激に機械的強度は劣化する傾向があると報告しているように、裂断長などの一般的な強度は、NSSCP では歩留りの増加につれて徐々に低下するのに反し

Table 3. Effect of pulp yield on properties of NSSCP

Pulping conditions: liquor to wood ratio, 4: 1; cooking temperature, 180°C;
time of penetration at 120°C, 60 min.

Cooking liquor	White lauan			Kapur			Apitong			Hornbeam										
	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	N-6	N-7	N-8	N-9	N-10	N-11	N-12	N-13	N-14	N-15	N-16	N-17	N-18		
Na ₂ SO ₃ (as Na ₂ CO ₃)	%	15.1	15.1	16.8	16.8	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	14.6	14.6	14.6	14.6	15.5	15.5	15.5	15.5		
Na ₂ CO ₃	%	0	1.0	0	0	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1.6	1.6	1.6	1.6	3.1	3.1	3.1	3.1		
pH, terminal		7.7	8.9	8.8	8.3	7.3	7.4	7.8	8.3	8.2	7.3	7.6	8.2	7.3	8.1	8.9	8.6	8.6	7.5	
Time at max. temp.	min.	60	120	150	240	30	40	90	150	210	10	30	120	180	20	60	120	180	270	
Yield	%	84.4	77.6	71.1	65.2	85.4	79.4	75.6	69.3	62.5	84.8	79.9	73.5	70.4	84.1	78.1	73.4	70.0	66.1	
Evaluation of pulps	Basic weight	gm/m ²	57.7	58.1	59.5	56.8	61.7	58.8	62.3	59.4	64.0	58.6	58.2	62.4	62.3	59.6	62.9	64.5	63.9	60.5
	Density	gm/cm ³	0.45	0.50	0.50	0.50	0.38	0.38	0.40	0.39	0.39	0.40	0.42	0.41	0.41	0.56	0.63	0.63	0.64	0.63
	Breaking length	km	6.03	7.13	7.42	7.53	2.42	2.93	3.14	3.59	3.63	3.43	3.73	3.70	4.03	6.19	6.98	7.23	7.40	7.32
	Burst factor		3.23	4.02	4.38	4.50	0.85	1.25	1.41	1.52	1.65	1.42	1.71	2.05	2.04	3.17	3.70	4.07	4.03	4.12
	Tear factor		139	155	165	173	60	68	83	104	116	83	107	129	126	109	115	117	121	120
	Folding endurance(MIT)		120	300	350	360	2	7	7	11	12	21	30	41	44	320	1310	1460	1630	1980
	Compression factor		22.7	19.6	23.6	20.7	15.5	15.0	15.7	18.4	17.4	18.8	17.1	17.3	17.6	18.9	18.7	19.5	19.2	20.1
	Stiffness	mg	771	625	668	855	569	598	579	593	622	802	718	886	815	398	336	357	380	380

Table 4. Effect of pulp yield on properties of KSCP

Pulping conditions: liquor to wood ratio, 3.7:1; cooking temperature, 165°C sulphidity, 10%

Cooking liquor	White lauan			Kapur			Apitong			Hornbeam									
	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-7	K-8	K-9	K-10	K-11	K-12	K-13	K-14	K-15	K-16	K-17	K-18	
NaOH (as Na ₂ O) %	8.1	8.1	8.1	8.8	8.1	8.1	8.1	9.3	10.1	7.3	7.9	7.9	9.3	10.7	7.8	7.8	7.8	8.7	
Na ₂ S (as Na ₂ O) %	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0	1.1	0.8	0.9	0.9	1.0	1.2	0.9	0.9	0.9	1.0	
Time at max. temp. min.	0	30	60	60	0	3	10	90	90	0	70	90	50	25	0	20	40	100	
Yield %	82.8	80.7	73.9	69.8	85.2	76.1	73.4	66.4	59.3	79.6	73.7	71.4	66.2	61.4	83.4	77.3	75.0	68.6	
Evaluation of pulps	Basic weight gm/m ²	60.1	59.2	63.8	62.6	61.0	60.9	57.6	64.5	59.0	58.7	62.9	61.1	60.8	57.6	59.8	58.9	57.5	62.4
	Density gm/cm ³	0.45	0.47	0.54	0.53	0.34	0.35	0.35	0.40	0.42	0.41	0.43	0.43	0.43	0.44	0.52	0.58	0.60	0.65
	Breaking length km	5.42	5.69	6.85	7.78	1.97	2.16	2.20	3.71	4.80	3.23	3.81	4.09	4.45	4.69	5.05	5.82	6.59	7.87
	Burst factor	2.54	2.80	3.98	4.67	0.56	0.71	0.90	1.82	2.51	1.45	1.99	2.15	2.28	2.80	2.37	3.25	3.53	5.06
	Tear factor	96	132	169	178	40	47	61	105	103	97	122	127	141	99	96	106	109	133
	Folding endurance (MIT)	130	170	790	870	3	4	9	21	57	29	55	100	110	100	110	640	2040	4320
	Compression factor	20.5	19.9	20.1	20.0	15.3	16.7	15.3	18.7	20.9	16.8	18.3	17.7	18.9	18.2	18.9	16.8	16.7	19.8
	Stiffness mg	611	649	540	591	652	728	761	833	857	733	727	763	656	735	386	286	290	444

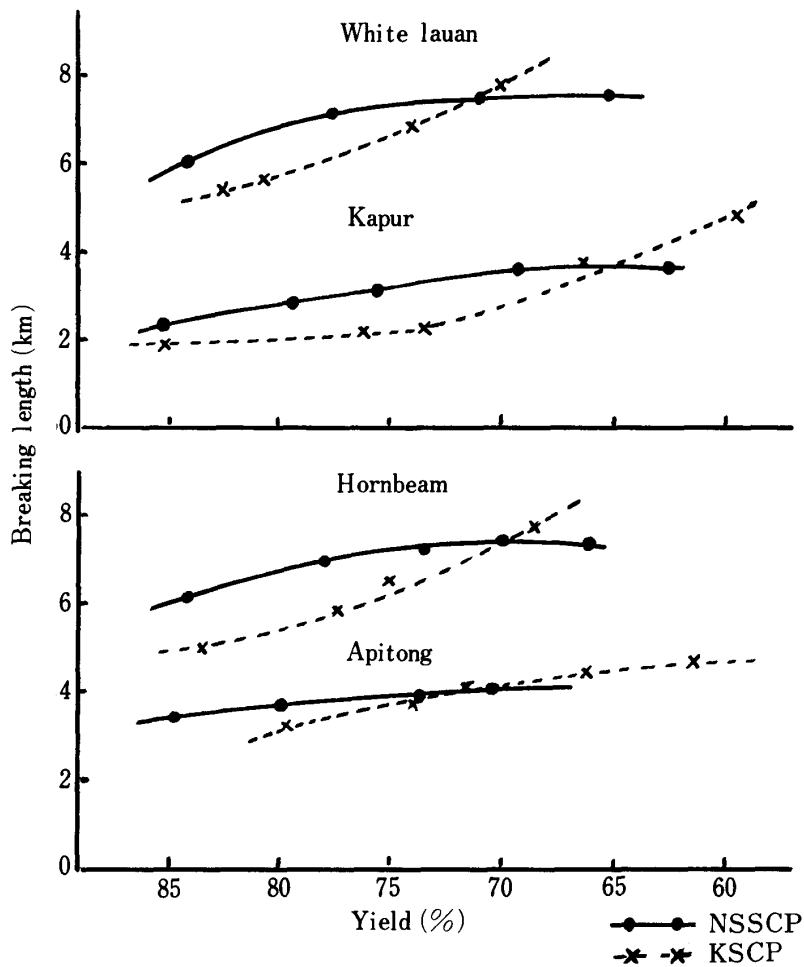


Fig. 1 Effect of pulp yield on breaking length of SCP

て、KSCP においてはその低下は急激で、本実験においても裂断長は、樹種により多少異なるが70%位の収率を境にして、それ以上の収率ではNSSCPが高い値を示す。

しかし段ボール中しん原紙で無視することができない圧縮強さあるいは剛度は、パルプ収率と比例関係はみられず、又NSSCPとKSCP間にも有意差は認められない。これはBecker⁷⁾がエクアドルの熱帯広葉樹で行なった中しん原紙用のNSSCPおよびKSCPの比較において、両者とも収率が低下するとコンコラ値が低下する傾向があると述べている点と異っているが、Tamolang⁸⁾によると広葉樹繊維の剛度は、細胞膜面積およびフィブリル角と強い相関があると報告していることからみても圧縮強さ、剛度は細胞の形態的な影響を強くうけることをうかがわせる。又4樹種だけでは断定はできないが、カポール、アピトンのような低質材と白ラワンなどの優良材では、後者が圧縮強さでも高い値を示しているが、NSSCPの場合よりKSCPの場合がその強度差は小さいように思われる。

3. 蒸解条件の異なるKSCPの性質

一般に高収率の範囲ではセミケミカル法には、中性亜硫酸塩法が有利とされている。前述のように一般的な強度では確かにそのことを裏付けている。しかし圧縮強さなども必要とする段ボール中

しん原紙の場合には一概にそのようには言切れない。特にアピトン、カポールのような低質の南洋材のセミケミカルパルプ化にはクラフトセミケミカル法も有効な方法と思われるので、その蒸解条件の検討を行なった。

パルプの強度に影響をおよぼす蒸解条件としては、蒸解液のアルカリ濃度、液比、硫化度、蒸解温度、蒸解時間などが挙げられる。本実験においては、裂断長は硫化度を増すことによって増大すると Hägglund により指摘されている硫化度、および脱リグニンに大きな影響をもつと思われる活性アルカリ、蒸解温度について検討を行なった。その結果を Table 5, Table 6, Table 7 に示す。

活性アルカリの濃度を一定にして硫化度を高くしてゆくと、裂断長をはじめ一般的な強度は増大する。佐藤ら⁹⁾が赤松では硫化度50~75%、カバでは15~50%のとき最大の裂断長となり、比破裂強さは硫化度が高くなるにしたがって高くなると述べていることと一致する。しかし圧縮強さ、剛度は硫化度とは関係がなく一定である。

下田⁶⁾は同一収率のパルプにおいては、多量の薬品を使用し残存している有効アルカリが多いほど、機械的強度は大になると報告しているが、活性アルカリの添加率が絶乾チップに対して12.2~18.9%と比較的高い添加率で、パルプ収率が71~72%および66%位の本実験では、活性アルカリの濃度とパルプの強度特性の間に一定の傾向は見出せなかった。Klepp¹⁰⁾も有効アルカリの増加は引裂度はやや高くなるが、引張り強さは幾分減少すると述べている。一般にクラフト法においてはアルカリの消費は専らへミセルロースの溶出にむけられているが、逆に佐藤ら⁹⁾の報告にみられるように、同一収率では硫化度を増加させるにしたがってリグニン除去率は大きく、一方ペントーザン含有量は増大する。このため硫化度が活性アルカリよりもパルプの強度特性に大きな寄与をするものと考えられる。

Table 5. Effect of sulphidity on properties of KSCP from Apitong
Pulping conditions: liquor to wood ratio, 3.7: 1;
cooking temperature, 165°C; active alkali,
33 gm/l (as Na₂O)

		A-1	A-2	A-3	A-4
Cooking liquor	NaOH (as Na ₂ O) gm/l	33.0	29.7	26.4	23.1
	Na ₂ S (as Na ₂ O) gm/l	0	3.3	6.6	9.9
	Sulphidity %	0	10	20	30
Time at max. temp. min.		90	70	70	80
Yield %		73.9	73.7	71.8	73.2
Evaluation of pulps	Basic weight gm/m ²	60.2	57.2	62.0	57.8
	Density gm/cm ³	0.43	0.43	0.45	0.46
	Breaking length km	3.53	4.00	5.40	5.73
	Burst factor	1.96	2.16	2.81	2.73
	Tear factor	119	120	152	143
	Folding endurance (MIT)	37	61	110	160
	Compression factor	17.6	18.2	20.4	18.8
	Stiffness mg	764	660	778	681

Kleppe¹⁰⁾が蒸解温度は 190°C以上ではパルプの強度特性にとって好ましくないが、160~180°Cでは影響がないと述べているが、本実験に於いても同じ結果であった。

Table 6. Effect of active alkali on properties of KSCP from Apitong
Pulping conditions: liquor to wood ratio, 3.7: 1; cooking temperature, 165°C; sulphidity, 10%

		A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11
Cooking liquor	Active alkali (as Na ₂ O) gm/1	33.0	39.0	45.0	51.0	39.0	45.0	51.0
	NaOH (as Na ₂ O) gm/1	29.7	35.1	40.5	45.9	35.1	40.5	45.9
	Na ₂ S (as Na ₂ O) gm/1	3.3	3.9	4.5	5.1	3.9	4.5	5.1
	Time at max. temp. min.	90	6	0	0	50	25	10
	Yield %	71.4	70.8	72.7	70.6	66.2	66.3	65.2
Evaluation of pulps	Basic weight gm/m ²	61.1	58.7	58.8	60.9	60.8	60.5	63.5
	Density gm/cm ³	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.43	0.43
	Breaking length km	4.01	3.89	3.77	3.98	4.45	4.68	4.33
	Burst factor	2.29	2.30	2.09	2.16	2.58	2.70	2.81
	Tear factor	127	116	128	106	141	136	156
	Folding endurance (MIT)	60	54	43	46	110	93	85
	Compression factor	17.7	16.9	17.6	18.5	18.9	17.6	18.9
	Stiffness	763	704	805	722	656	692	662

Table 7. Effect of cooking temperature on properties of KSCP from Apitong

Pulping conditions: liquor to wood ratio, 3.7: 1; active alkali, 33 gm/1 (as Na₂O); sulphidity, 10%; time to max. temp. 90 min.

		A-12	A-13	A-14	A-15
	Cooking temperature °C	155	165	175	185
	Time at max. temp. min.	200	90	45	16
	Yield %	70.8	71.4	70.9	70.8
Evaluation of pulps	Basic weight gm/m ²	62.8	61.1	63.1	63.7
	Density gm/cm ³	0.46	0.47	0.46	0.47
	Breaking length km	5.15	4.81	4.93	5.23
	Burst factor	2.94	2.79	3.12	2.81
	Tear factor	139	137	145	152
	Folding endurance (MIT)	140	130	150	140
	Compression factor	19.8	18.7	20.1	20.9
	Stiffness mg	834	788	740	823

摘 要

南洋材の中性亜硫酸塩、酸性亜硫酸塩およびクラフトセミケミカルパルプの強度特性の比較を予備試験として行なった。その結果クラフトセミケミカルパルプが最もすぐれていたもので、中性亜硫酸塩セミケミカルパルプとクラフトセミケミカルパルプの強度特性を、収率85～65%の範囲で比較し、更にクラフトセミケミカル蒸解の蒸解条件の検討を行なった。

1. 裂断長などの一般的な強度的性質は、南洋材においても低い収率ではクラフトセミケミカルパルプがすぐれているが、収率70%位より高い範囲では中性亜硫酸塩セミケミカルパルプが高い値を示す。

2. 圧縮強さ、剛度はクラフトおよび中性亜硫酸塩セミケミカルパルプとも収率とは関係がない。

3. クラフトセミケミカル法で最も効果的な手段は硫化度を高くすることで、これにより一般的な強度的性質は大いに改善できる。しかし圧縮強さ、剛度の増加には効果がない。

文 献

- 1) 北川, 金崎: 鹿大農学術報告, 25, 57~63(1975)
- 2) Raymond L. Dawson: Tappi, 57(12), 113~116(1974)
- 3) H. Y. Charbonnier, J. D. Rushton, and H. C. Schwalbe: *ibid.*, 57(12), 109~112(1974)
- 4) 下田, 岡島: パルプ・紙・レーヨン (工業化学全書), 日刊工業新聞社, P.40
- 5) 右田, 米沢, 近藤: 木材化学 (下), 共立出版, P.139
- 6) 下田功: 紙パ技協誌, 16, 299~306(1962)
- 7) Ed S. Becker and H. G. Caldwell: Tappi, 57(12)117~119(1974)
- 8) F. N. Tamolang, F. F. Wangaard, and R. M. Kellogg: *ibid.*, 50, 68~72(1967)
- 9) 佐藤, 下田: 繊維学誌, 14, 148~154(1958)
- 10) Peder J. Kleppe: Tappi, 53, 35~47(1970)

Summary

The tropical hard wood's neutral sulfite and kraft semi chemical pulps were prepared in the yield range of 85~65%, and were compared in their strength characteristics as a corrugating medium.

The kraft semi chemical pulps gave much weaker breaking length than that of the neutral sulfite semi chemical pulps when the yield was over about 70%, but pulp yield was noted to have little effect on compression factor and stiffness.

Owing to the fact that the more increased was the sulfidity of the cooking liquor, the more significant was the increase in the pulp strength, it was ascertained that the sulfidity of the cooking liquor is the most important factor giving effect on the kraft semi chemical pulp.