

# 竹材のクラフト蒸解に関する研究

## 第1報 アルカリ消費量について

松 下 為 隆

### The Digestion of Bamboo by the Sulfate Process.

#### Part. 1. On the Consumption of Chemicals

Tametaka MATSUSHITA

#### I 緒 言

竹は建築用漁業用以外には主に竹細工用及び加工品用として用いられているが、其の大部分が殆んど未利用未開墾のまま雑竹林として放置されている現状である。この竹材の特長としては伐採後植林の必要がなく又3~4年にて成竹となるので木材の如く生長に長年月を要しない事である。竹材をパルプ原料として利用せんとする研究は、W. Raitt<sup>1)</sup>を始め土屋氏<sup>2)</sup>等、下田氏<sup>3)</sup>等の研究がある。又1942年以降においては、竹材のクラフト蒸解に関する研究も報告されている。著者は、本邦に多量に産する孟宗竹及び唐竹に最も適する蒸解条件及び廢液の研究を行いつつあるが、本報においては、アルカリ消費量について報告する。

#### II 資 料

資料として用いた孟宗竹は鹿児島市近郊の4年生のものであり、輪切りにして風乾3カ月後の水分含量は11.8%であつた。

##### 1. 成 分 分 析

上記竹片を鋸引きして絶乾竹粉(40メッシュ以下)として分析して第1表の結果を得た。

以上の如き孟宗竹をクラフト蒸解した。蒸解は、薬品添加量、薬液組成、温度、時間、液比等のFactorが影響するが今回は薬品添加量を変えて実験を行つた。

第1表 成 分 分 析

全 繊 維 素	48.4%
α - 繊 維 素	72.6
リ グ ニ ン	25.0
ベ ン ト ザ ン	21.4
アルコール ベンゾール(1:1)抽出量	7.7
冷 水 抽 出 量	5.4
熱 水 抽 出 量	9.3
1% NaOH 抽 出 量	22.8
灰 分	1.2

##### 2. 竹 片 の 厚 さ

竹材を竹割箸の状態に裂き予備実験を行つて第2表の結果を得た。

第2表 竹 片 の 厚 さ

竹 片 の 厚 さ	有効アルカリ量	ボールミルに ての未蒸解物
4mm (200g)	15%	0g
5 (200)	15	30.0
5 (200)	17.8	0.6
7 (200)	20	20.0

本実験に於いては有効アルカリ量を14%以上としたため竹片の厚さ4mm以下が適当と云える。竹片の長さは蒸解の難易に影響を及ぼさないので2lのオートクレーブには入る長さ即ち15cm以下とした。

### 3. 竹 節

竹の分析に於いては節を除去したが、節板のみを蒸解せる場合約10%程度の柔軟細胞より成る粉末状パルプ類似物を得るが、これは繊維細胞を含んでいないので節板は除去する必要がある。しかし節（節板のみ除去）と節間部とのパルプ収率は同程度であつた。従つて竹を2本のローラーの間で圧潰する方法は、この点からも好都合と思われる。

### 4. 蒸 解 液 分 析 法

- (1) 蒸解液及び廃液にニールブルー、フェノールフタレイン、メチルオレンジを指示薬として用いる塩酸滴定法は、蒸解液には利用出来るが廃液は濃褐色のため判然たる結果を与えない。
- (2) 沃度メトリーは蒸解液濃度に比例した結果を与えず、又多くのS-化合物の存在するため蒸解直後と数日後の廃液分析値が余りにも異り、しかも沃度の過量の程度如何に依つて此又分析値が余りにも異なるので適当とは云い難い。
- (3) ガラス電極を用いる方法は適当で常に正確な結果を与えるが、硫黄及びアルカリに対する補正が必要となつてくる。ガラス電極及甘汞電極を使用して蒸解液又は廃液に1N-HClを滴下し、P.H. 8.2（フェノールフタレインの変色点）迄の滴定数をAc.c. 更にP.H. 4.5（メチルオレンジの変色点）迄の滴定数をB.cc. とすれば

$$A \text{ は } \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$$

$$B \text{ は } \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$$

に相当するので、NaOH, Na<sub>2</sub>S を分析出来る。

- (4) 蒸解液又は廃液に1N-HClを滴下し、フェノールフタレインが無色となつた時迄の滴定数をAc.c. とす。この時酸としての濃度既知のフォルマリンを加えると直ちにフェノールフタレインは着色しP.H.は約8.9に戻る。ここに於いて更に滴定を続けメチルオレンジの変色点迄の滴定数をBc.c. とするとAc.c., Bc.c. はガラス電極法の其等と一致する。蒸解廃液は飽和BaCl<sub>2</sub>で、有機物や珪素化合物を遠心沈澱除去しておけば指示薬の変色点は明瞭であり正確に分析出来る。

第3表 蒸解時間と未蒸解物

蒸 解 時 間	未 蒸 解 物 (対絶乾竹片)
2	0~0.3%
1.5	4.5
1	9.1

- (5) 蒸解時間, 温度

予備実験に於いて蒸解液有効アルカリ20%, 最高温度165°C 液比7.5の場合第3表の結果を得た。

従つて最高温度にて2.5時, 液比7.5が時間的に略限度と思われる。

### III 実 験 結 果

砲金製電熱式2lオートクレーブを用いた。予熱時間45分, 165°Cにて150分, 放冷時間30分,

液比 7.5, NaOH: Na<sub>2</sub>S=3: 1 (Na<sub>2</sub>O として) の如き固定条件の下にアルカリ添加量と消費残量を測定せる所第4表及び第1図の結果を得た。

第4表 薬品添加量と残量

初 NaOH+ 1/2 Na <sub>2</sub> S	初 Na <sub>2</sub> OH	初 Na <sub>2</sub> S	終 NaOH+ 1/2 Na <sub>2</sub> S	終 NaOH	終 Na <sub>2</sub> S
40 %	34.2%	11.4%	16.6%	13.4%	6.4%
30	25.5	8.5	9.3	7.0	4.7
27.5	23.4	7.8	7.7	5.6	4.2
25	21.3	7.1	5.5	3.8	3.5
22.5	19.3	6.4	4.3	2.6	3.4
20	17.1	5.7	2.4	1.1	2.6
17.5	15.0	5.0	1.3	0.3	2.1
15.6	13.3	4.4	0.7	0.1	1.3
15	12.8	4.3	0.7	0.0	1.4
14.6	12.2	4.1	0.5	-0.4	1.3
14	11.9	4.0	0.3	-0.6	1.2

得たるパルプを磁製ボールミルにて2時間叩解後 80°C にて乾燥して、リグニン、ペントザン過マンガン酸加里価を測定して第5表及び第2図の結果を得た。

第5表 未漂パルプ収率及び分析

薬品添加量 %	リグニン %	ペントザン %	KMnO <sub>4</sub> 価	収率 %
40	2.95	15.5	5.2	26.2
30	2.93	17.5	5.9	27.0
27.5	3.78	18.5	6.3	29.5
25	3.60	20.1	7.2	33.0
22.5	3.24	20.1	8.3	34.1
20	4.46	22.0	8.8	34.6
17.5	6.72	22.0	13.1	37.6
15.6	7.47	21.8	17.4	41.0
15	7.62	21.8	17.5	39.7
14.6	9.59	22.2	17.4	41.9
14	8.75	22.0	18.2	42.1

Fig. 2.

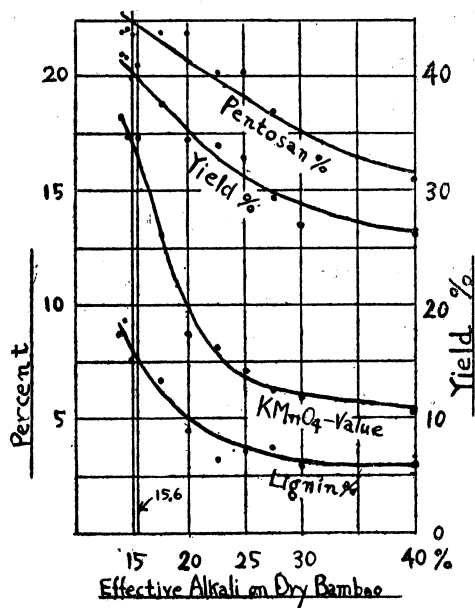
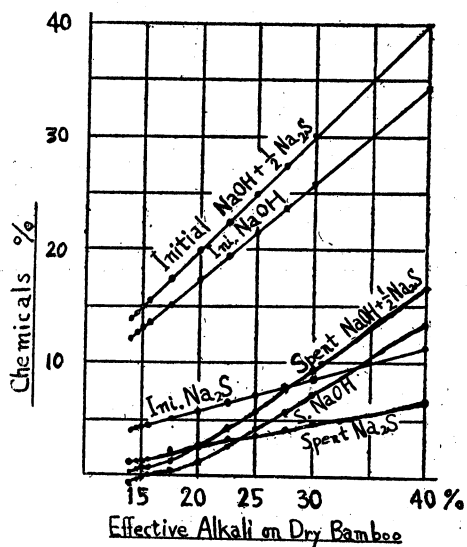


Fig. 1.



#### IV 考 察

苛性ソーダは薬品添加量 20% の場合 1.1% 残存し、液比 7.5 なる事より蒸解末期においては 0.04 N の薄い溶液となつており殆んど消費されている。土屋氏<sup>5)</sup>等の報告に依れば、初濃度 0.2N の場合パルプ化の能力なく、0.04N においては、水よりも非繊維素の溶出能力が少いのであるから、収率の点からみても絶乾竹材に対し有効アルカリ 20% が限度と考えられる。

硫化ソーダは、常に半分近くが残存し、3:1 の割合より減少してもよいと思われる。要するに 20% 以下の有効アルカリ使用の場合は、添加せる薬品は木材の場合と同様に、アルカリリグニンの形成、繊維による吸着、非繊維素有機物の溶解に殆んど全部消費され、廃液中の有効アルカリは、僅かに残存せる硫化ソーダの加水分解に依つて生ずる苛性ソーダに依るものと思われる。

生成パルプは、アルカリ使用量に比例して白色に近くなり 15% 程度の有効アルカリ使用の場合は褐色であるが、30% の場合はザラ紙程度の白さである。

化学的性質の中、過マンガン酸加里価は、第5表、第2図の如く、有効アルカリ添加量 20% のものは、8.8 を示し、これはローエ価の 2 に相当し易漂白パルプを与えるが、17.5% のものは 13.1 を示しローエ価 3.5 に相当しやや難漂白パルプになる。リグニンは表、図の如く 20% の場合 4.46%、22.5% の場合 3.24% を示し、この程度なら漂白によつて夫々 1% 以下に減少させ得る事は容易と思われる。但しリグニンは有効アルカリ 40% 使用の場合にも尙 3% 近くがパルプ中に残存し全部を除去する事は出来ない。ペントザンは蒸解液の濃度を変えても大して影響なく硫酸塩法の一段蒸解では先ず殆んど残存する。

#### V 摘 要

1. 硫酸塩法の一段蒸解（最高温度 165°C にて 2.5 時間）に依つて孟宗竹を蒸解した。
2. 有効アルカリ量は、絶乾竹片に対し 20% が限度であり、リグニン 4.46%、ペントザン 22%、過マンガン酸加里 8.8 の未漂パルプを得、収率は 34.6% であつた。
3. 上記のパルプは易漂白パルプであるが、ペントザン量が多すぎるため前処理等研究の余地があると思われる。
4. 竹パルプの繊維長は平均 1.31mm であつた。

本研究の研究費の一部は、昭和 27 年度文部省科学研究助成金に依るものであり、記して謝意を表する次第である。尙本研究は昭和 30 年 9 月日本化学会九州支部常会にて発表した。

#### 参 考 文 献

1. W. RAITT: The Digestion of Grasses and Bamboo For Paper Making, The Technical Press Ltd, London (1931)
2. 土屋 穰, 加藤 善輝: 農化 17 623~626 (1941)
3. 下田 功, 河野 正男: 織工 17 76~77 (1941)
4. F.S. HANSON; Paper Trade J. 112 no2, 32 (1941)
5. 土屋 穰, 佳島 秀明: 農化 20 169~172 (1944)

### Summary

Bamboo is received considerable attention as a paper making material because of its rapid growth.

The cooking of Bamboo was facilitated by splitting the bamboo stems less than 4mm. in thickness. To cook bamboo 20% effective alkali ( $\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{S}$ ) was required on the weight of the dry bamboo, and then the effective alkali in spent liquor was 2.4%. When the maximum temperature was  $165^\circ\text{C}$ , the time of cooking 2.5 hours and the liquor ratio 7.5, the yield of unbleached pulp was 34.6% on the dry bamboo and the pulp contained 4.46% lignin, 22% pentosan and had  $\text{KMnO}_4$ -number 8.8.

---