

広葉樹の硫酸塩法及び中性亜硫酸セミケミカル法蒸 解試験：アカガシ, イタジイ, イス, ヤマグルマのパ ルプ化に就いて

西田, 屹二

満永, 道夫

渡部, 常樹

<https://doi.org/10.15017/14942>

出版情報：九州大学農学部演習林報告. 20, pp.127-143, 1952-08-10. 九州大学農学部附属演習林
バージョン：
権利関係：



広葉樹の硫酸塩法及び中性亜硫酸 セミケミカル法蒸解試験

(アカガシ, イタジイ, イス, ヤマグルマのパルプ化に就いて)

西田 屹二・満 永道夫・渡部 常樹

Kitsuji NISHIDA, Michio MITSUNAGA, Tsuneki WATANABE:
On the Manufacture of the Kraft Pulp and the Neutral Sulfite
Semi-Chemical Pulp from Some Broad Leaved Woods (On the Pu-
lping of *Quercus acuta* Thunb., *Shiia Sieboldi* Makino., *Disty-
lium racemosum* Sieb. et Zucc. and *Trochodendron aralioides*
Sieb. et Zucc.)

目	次
I 緒 言	VI 実験 4 漂 白 試 験
II 試 料	VII 総 括
III 実験 1 試料木材の分析	参 考 文 献
IV 実験 2 硫酸塩法蒸解	Résumé
V 実験 3 中性亜硫酸セミケミカル法蒸解	

I. 緒 言

日本国は今次大戦終結後は、樺太、台湾、鮮満等のパルプ資源喪失と戦時中の濫伐に次ぐ濫伐の爲め、北海道を含む内地の各森林の荒廃とに依り、今後のパルプ原料は従来の針葉樹依存を一擲して新たにこれに代るべき原料¹⁾を見出さねばならぬ羽目に到達した。茲に於て針葉樹に代るパルプ材として最も注目すべきものは広葉樹で戦後の吾が国の森林蓄は63億石であるが、その中広葉樹は30~35億石を占め針葉樹よりは寧ろ多い。パルプ材としての価値も針葉樹に比較して多少の遜色はあるが、其の製法及び用途を撰択し、適材を適所に使用する工夫をすれば、寧ろ針葉樹より有利な場合も少くないと考えられる。茲に於て広葉樹のパルプ化に最も適していると思われる硫酸塩法並びに最近米国の南部 New England で工業化されつゝある中性亜硫酸セミケミカル法²⁾蒸解を行い、此等の蒸解法が広葉樹のパルプ化としての適否を観察し、夫々の適当な用途に就いて考察論議して見ようと思う。

II. 試 料³⁾

本研究に使用した試料はアカガシ、イタジイ、イス、ヤマグルマの4種広葉樹である。

1. アカガシ (*Quercus acuta* Thunb.) アカガシはブナ、クリ、シイ属と共に殻斗科

に属し、カシ属中の代表的のものである。喬木で葉は長い柄を有し、全縁で稀に小鋸歯状をなし、新芽、新条に褐色の毛を有す。材は極めて堅硬で櫓油の締木、農具の柄、棒類其の他家具に用いられ又薪炭材防風防火樹として用いらる。カシ属(カシ類、ナラ類を含む)の蓄積は本邦産広葉樹中ブナに次いで多く約5億石に達し、主として本州中南部、九州、四国に多く分布している。

2. イタジイ (シイ) (*Shiia Sieboldi* Makino.) イタジイは普通シイ或はシイノキと呼ばれ殼斗科のシイ属の代表的な喬木で樹高は 20~30m に達す。葉は披針形倒披針形で鋭尖頭、鋭脚を有し、葉縁には波状小鋸歯を有し、上面は滑沢、下面は鱗屑を布き白色又は淡褐色で側脈は顕著ではない。薪炭材建築用材器具機械軸材防火樹等に利用される。又樹皮より染料を採る。シイ属は本邦産広葉樹中ブナ、カシ属イタヤカエデに次いで其の蓄積は第四位にある。其の分布地域は本州中南部、四国、九州である。

3. イス (*Distylium racemosum* Sieb. et Zucc.) イスはマンサク科 (*Hamamelidaceae*) のイスノキ属に入る常緑喬木である。葉は隋円形又は倒卵形で革質、尖頭、全縁であり、葉には囊状の蚜虫の巣を生ず。材は極めて堅硬緻密で、其の蓄積は広葉樹中第6位で 4,546,399m³ を占めている。

4. ヤマグルマ (*Trochodendron aralioides* Sieb. et. Zucc) トリモチノキとも云い、ヤマグルマ科のヤマグルマ属に属する落葉喬木である。葉の形は倒卵状、菱形で長凸頭をなし、葉縁には鈍鋸歯を有す。革質で光沢を有し、長さ 6~12cm、葉柄は 3~9cm で花は房状をなし、樹皮より鞣を採る。本州中南部、四国、九州に分布し、蓄積は広葉樹としては左程多い方ではないが、その繊維は比較的長く、パルプ資材として有望である。

本試験に用いた試料は、いずれも鹿児島県伊佐郡大口町字間根ヶ平国有林のもので、尙この他にウラジロガシ、コジイ、タブの3樹種の御恵送を山野営林署から得たことを附記して置き度い。

樹 種	樹 齢	胸高直径(寸)
ア カ ガ シ	約65年	6,0
イ タ ジ イ	約55年	5,0
イ ス	約70年	6,0
ヤマグルマ	約65年	8,0

以上の試料は何れも1m内外の丸太で、厚さ1~2mm、2~3cm 四方の chip とし、風乾状態として試料に供した。

III. 実 験 1. 試料木材の分析

先ず供試木材の分析結果を一括すれば、第1表の如くであり、大体に於て九大法⁴⁾に準拠したが、ペントザン及び全繊維素の定量は試薬の関係で他の方法に拠つた。即ちペントザンは当時(昭24年)入手困難のため、沃度法を用い、全繊維素の定量には塩素水を使用し、以後の操作はクロス、ビヴン法によつて行つた。

table 1., Analysis of woods.

Woods	<i>Quercus acuta</i> Thunb.	<i>Shiia Sieboldi</i> Makino.	<i>Distylium racemosum</i> Sieb. et Zucc.	<i>Trochodendron aralioides</i> Sieb. et. Zucc.
Growth	Oguti Kagoshima	"	"	"
Years of Woods	65	55	70	65
Diameter in Breast height (sun)	6.0	5.0	6.0	8.0
Volume weight (non drying)	0.933	0.598	0.945	0.775
Volume weight (drying)	0.777	0.498	0.787	0.646
Water content of chip %	13.9	12.8	14.7	14.1
Water content of sawdust %	12.7	13.3	13.8	12.8
Ash %	0.53	0.29	0.48	0.30
Alc:benz: (1:1) %	4.29	2.78	3.33	2.06
1% NaOH %	21.32	14.44	19.76	20.91
Pentosan %	31.34	26.76	30.55	29.52
Cellulose %	57.89	54.61	54.54	58.06
Lignin %	15.29	19.14	21.47	17.56
React ⁿ of HCl-Mg	(+)	(+)	(+)	(+)

IV. 実 験 2. 硫酸塩法蒸解試験

a. 蒸解液の調整

本実験に於ては、次の4種蒸解液を使用した。

No. 1 硫化率⁵⁾ (Sulphidity) 25%

No. 2 // 35%

No. 3 // 45%

No. 4 // 55%

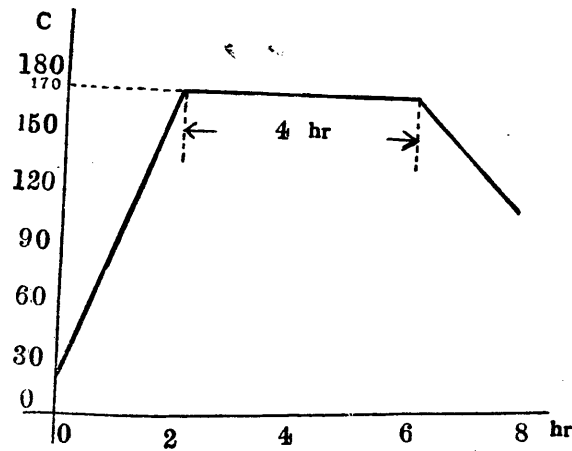
1立中 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の 48.4gr (Na_2O として 12.5gr) と NaOH 48.4gr (Na_2O として 37.5gr) とを含有する液を 1NHCl で滴定し、全アルカリ濃度 50gr/l (Na_2O として) とする様にした。

b. 液比6, 薬品添加量 (対絶乾チップ) は30%である。蒸解時間4時間で蒸解最高温度は 170°C で行つた。今その一例を図示すれば第1図の如くである。

c. 蒸 解 結 果

硫酸塩法により生ずる未晒パルプの収量は、木材の種類により又蒸解条件により異なるが亜硫酸法に於けるが如く、木材の種類による難易はなく、略々一様に蒸解せられるのは予想の通りである。然し蒸解の最適条件は木材によつて相違するから木材の繊維素含有量

Fig. 1



とパルプの収量とが相等しくはならぬ。Kress 氏等は大部分の針葉樹のクラフトパルプ収量を45~50%と記載している。然し広葉樹では針葉樹よりも収量は一般に少い。Kirchner氏は亜硫酸法より収量は劣るとしているが、著者の1人が嘗て行つたマスギ、クロシンスギのクラフト法による収量は過蒸解の場合を除けば略同一の傾向を示す結果となつた。広葉樹は材の重い為め、針葉樹よりも収量は劣るが、石当り収量は大となる特徴がある。本実験に於ける各種蒸解試験のパルプ収量及び廃液組成、未晒パルプの分析結果を表示すれば、夫々第2, 3, 4表の如くである。

第2表の示す如く大体30~40%であり、針葉樹に比して収率は劣つてゐる。之が理由として反省される点は洗滌用篩が 120mesh のものしか入手出来なかつた事情（従来は 150 mesh を常用して来た）と幾分過蒸解に陥つたのではないかの2点である。

table 2. Samples and yields (part 1)

Wood		Q. a. Tlunb.					S. S. Makino.			
no. of cooking		1	8	9	13	17	2	7	12	16
Sulphidity %		25	35	35	45	55	25	35	45	55
Sample	non drying g.	139	116	116	116	116	92	115	115	115
	water content %	13.9	13.9	13.9	13.9	13.9	12.8	12.8	12.8	12.8
	drying g.	120	100	100	100	100	80	100	100	100
Pulp	non drying g.	44.5	39.5	40.5	39.5	40.0	33.0	44.0	42.5	44.8
	water content %	9.45	12.20	12.50	8.36	8.33	10.05	12.56	12.32	11.70
	drying g.	40.3	34.8	35.4	36.2	36.7	29.5	38.4	37.3	39.6
	yield %	33.6	34.8	35.4	36.2	36.7	36.5	38.4	37.3	39.6
	kg/m ³ wood	261	270	275	281	285	184	191	186	197

table 3. Waste liquors

Wood	no. of cooking	sp. gravity	Bé	available alkali g/l	alkali consumed for dried chips %	alkali consumed for all alkalis %
<i>Q. a. T</i>	1	1.083	11.0	16.8	19.9	66.4
"	8	1.099	12.9	11.2	23.3	77.6
"	9	1.085	11.2	14.6	21.2	70.8
"	13	1.093	12.3	10.2	23.9	79.6
"	17	1.123	14.6	11.3	23.2	77.4
<i>S. S. M.</i>	2	1.085	11.3	16.2	20.3	67.6
"	7	1.098	12.8	10.2	23.9	79.6
"	12	1.091	12.0	12.0	22.8	76.0
"	16	1.117	15.1	13.6	21.8	72.8
<i>D. r. S.</i>	3	1.089	11.8	13.5	21.9	73.0
"	6	1.102	13.2	10.4	23.8	79.2
"	11	1.095	12.4	11.7	23.0	76.6
"	14	1.118	15.2	11.6	23.0	76.8
<i>T. a. S.</i>	4	1.082	10.8	21.0	17.4	58.0
"	5	1.088	11.6	16.2	20.3	67.6
"	10	1.086	11.3	19.1	18.5	61.8
"	15	1.116	15.0	16.3	20.2	67.4
mixed sample	21	1.089	11.8	13.1	22.1	73.8
"	19	1.098	11.8	12.1	22.7	75.8
"	20	1.088	11.6	16.0	20.4	68.0
"	18	1.111	14.3	15.9	15.9	68.2

(part 2)

<i>D. r. Sieb. et Zucc.</i>				<i>T. a. Sieb. et Zucc.</i>				Mixed Sample			
3	6	11	14	4	5	10	15	21	19	20	18
25	35	45	55	25	35	45	55	25	35	45	55
94	117	117	117	116	116	116	116	120	120	120	120
14.7	14.7	14.7	14.7	14.1	14.1	14.1	14.1	16.4	16.4	16.4	16.4
80	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
28.5	37.5	36.0	38.5	42.0	41.5	41.8	43.5	38.5	40.0	40.0	42.0
14.62	14.88	8.56	12.45	18.05	18.32	10.50	13.26	8.57	9.27	8.56	11.76
24.3	31.9	32.9	33.7	34.4	33.9	37.4	37.7	35.2	36.3	36.6	37.0
30.4	31.9	32.9	33.7	34.4	33.9	37.4	37.7	35.2	36.3	36.6	37.0
239	251	259	265	222	219	242	244	238	246	248	250

table 4. Kraft pulps from

Wood		<i>Quercus acuta</i> Thunb.					<i>Shiia Sieboldi</i> Makino.			
no. of cooking		1	8	9	13	17	2	7	12	16
liquor	total available alkali g/l	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	NaOH g/l	37.5	32.5	32.5	27.5	22.5	37.5	32.5	27.5	22.5
	Na ₂ S g/l	12.5	17.5	17.5	22.5	27.5	12.5	17.5	22.5	27.5
	Sulphidity %	25	35	35	45	55	25	35	45	55
the highest temperature °C		170	170	175	170	170	170	170	173	170
the time held hr.		4	4	2	4	4	4	4	3	4
yield %		33.6	34.8	35.4	36.2	36.7	36.9	38.4	37.3	39.6
waste liquor	sp. gravity (°Be)	11.0	12.9	11.2	12.3	14.6	11.3	12.8	12.0	15.1
	available alkali g/l	16.8	11.2	14.6	10.2	11.3	16.2	10.2	12.0	13.6
	alkali consumed %	19.9	23.3	21.2	23.9	23.2	20.3	23.9	22.8	21.8
yield kg/m ³ of wood		261	270	275	281	285	184	191	186	197
analysis of pulp	water content %	9.45	12.20	12.50	8.36	8.33	10.65	12.56	12.32	11.70
	ash %	0.32	0.61	—	1.08	0.81	0.58	0.70	0.55	0.65
	alc: benz (1 : 1) %	—	—	—	—	0.16	—	—	—	0.23
	α-Cellulose %	92.60	93.94	—	92.70	85.73	90.26	89.90	85.4	85.22
	KMnO ₄ value	5.07	6.18	—	5.31	6.19	6.74	7.93	7.99	10.19
	chlorine value	2.29	2.81	—	2.40	2.82	3.10	3.69	3.71	4.86
	pentosan %	21.04	—	—	—	180.2	17.47	—	—	20.92

第3表の示す如く、廃液はリグニン、ヘミ繊維素其の他の有機物の分解生成物とNa塩及び木材中の灰分による無機物とを含み黒色を呈して黒液 (black liquor; Schwarzlauge) と唱え、その性質は樹種及蒸解条件により異なるが、普通 15Be', 1l の重量約 1125gr. 全固形分 225gr/l, 水分 900gr/l が普通とされているが、本実験に於けるアルカリの消費量は絶乾チップに対し Na₂O として16~24%で樹種及硫化率で異なるが、大体20%前後のアルカリを必要とする。未晒パルプの分析項目は、水分、灰分、樹脂分、ペントーゼン、過マンガン酸加里価 (晒率) 及び α-繊維素等であるが、過マンガン酸加里価は王子法、ペントーゼンは沃素法の容量法に拠つた。

d. 蒸解結果の考察

硫酸塩法によるパルプ製造の際最も重要な因子の1と考えられるのは蒸解液の硫化率であるが、抑々硫化ソーダのクラフト法に於ける作用に就いては種々論議せられ、従つて多くの説が提出されている。依つて次に硫化率を中心に其の収量、過マンガン酸加里価、α-繊維素、アルカリ消費量及び廃液比重に対する影響を検討して見る。

1) 収 率 (第5表)

some hard Woods.

<i>Distylium racemosum</i> Sieb. et Zucc.				<i>Trochodendron aralioides</i> Sieb. et Zucc.				mixed sample			
3	6	11	14	4	5	10	15	21	19	20	18
50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
37.5	32.5	27.5	22.5	37.5	32.5	27.5	22.5	37.5	32.5	27.5	22.5
12.5	17.5	22.5	27.5	12.5	17.5	22.5	27.5	12.5	17.5	22.5	27.5
25	35	45	55	25	35	45	55	25	35	45	55
170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170
4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
30.4	31.9	32.9	33.7	34.4	33.9	37.4	37.7	35.2	36.3	36.6	37.0
11.8	13.2	12.4	15.2	10.8	11.6	11.3	15.0	11.8	12.8	11.6	14.3
13.5	10.4	11.7	11.6	21.0	16.2	19.1	16.3	13.1	12.1	16.0	15.9
21.9	23.8	23.0	23.0	17.4	20.3	18.5	20.2	22.1	22.7	20.4	15.9
239	251	259	265	222	219	242	244	238	246	248	250
14.62	14.88	8.56	12.45	18.05	18.32	10.50	13.26	8.57	9.27	8.56	11.76
0.47	0.65	0.43	0.78	0.95	1.11	1.59	1.32	1.03	0.29	0.48	0.38
—	—	—	0.20	—	—	—	0.12	0.23	0.26	0.21	0.24
90.33	90.21	93.30	87.35	93.20	90.20	92.34	85.59	90.98	92.20	91.86	85.16
5.33	6.43	6.72	8.29	3.78	4.74	5.69	4.91	6.83	6.43	6.70	80.3
2.41	2.94	3.09	3.88	1.69	2.14	2.57	2.21	3.14	2.94	3.08	3.74
16.50	—	—	22.84	20.08	—	—	22.80	19.40	23.24	22.02	24.07

アカガシ、イタジイ、イス、ヤマグルマ、混煮はいずれの場合に於ても、収量は硫化率の増加と共に増加することが分る。而しこれにはリグニンが相当に含まれ、過マンガン酸加里価（第8表）を見ても判明するように、硫化率の増すに従い過マンガン酸加里価も増し、即ちリグニンその他の不純物量も大体増加して行く傾向にあり、繊維素量を重んずべきパルプに於ては残留リグニン、残留炭水化物の量が問題となり、この点を考慮に入れるならば、大体に於て収量には大差ないものの如く考えられる。然し乍ら包装紙その他の下等紙に用いられる場合はリグニンを多少含有していても収量の異なる事が喜ばれ、殊に K.P. は此の点を強調しているので上述の如く、大体硫化率の増加は収量の増加を招来するようと思われる。

2) 廃液比重（第6表）

比重の大なるものは硫化率55%の時であり、硫化率25%の時は一番小さい。然しこれらは最初から蒸解液の比重が異なり、果して残存有効アルカリの量に基因するか或は溶出リグニン量に基因するか明かではない。然し次のアルカリ消費量の表にて判るように、比重の小さいもの程大体に於てアルカリ消費量が少い。即ち液中のアルカリ量が多い。

table 5.

table 6.

table 7.

Sulphidity % Wood	yield (%)				waste liquor sp. gravity (°Be)				alkali consumed(%)			
	25	25	45	55	25	35	45	55	25	35	45	55
Akagasi	33.6	34.8	36.2	36.7	11.0	12.9	12.3	14.6	19.9	23.3	23.9	23.2
Itajii	36.9	38.4	37.3	39.6	11.3	12.8	12.0	15.1	20.3	23.9	22.8	21.8
Isu	30.4	31.9	32.9	33.7	11.8	13.2	12.4	15.2	21.9	23.8	23.0	23.0
Yamaguruma	34.4	33.9	37.4	37.7	10.8	11.6	11.3	15.0	17.4	20.3	18.5	20.2
mixed sample	35.2	36.3	36.6	37.0	11.8	12.8	11.6	14.3	22.1	22.7	20.4	20.5

table 8.

table 9.

Sulphidity % Wood	KMnO ₄ Value				α-Cellulose (%)			
	25	35	45	55	25	35	45	55
Akagasi	5.07	6.18	5.31	6.19	92.60	93.94	92.70	85.73
Itajii	6.74	7.93	7.99	10.19	90.26	89.90	85.14	85.22
Isu	5.33	6.43	6.72	8.29	90.33	90.21	93.30	87.35
Yamaguruma	3.78	4.74	5.69	4.91	93.20	90.20	92.34	85.59
mixed sample	6.83	6.43	6.70	8.03	90.98	92.20	91.86	85.16

3) アルカリ消費量 (対絶乾チップ、Na₂O として) (第7表)

混煮の場合を除いては、いずれの樹種に就いてもアルカリ消費量は硫化率25%の時に最も少く、35%から45%にかけて大体消費量が最大になっている。25%の Sulphidity の場合は他の場合より NaOH の量が多い為め、反応が他より急激であり、反対に55%になれば作用が緩漫となり或る一定量以上は溶出出来ないで未だアルカリが若干残存するであろうが蒸解作用は停止の形となり、その消費量も幾分少くなり収量も増す傾向にあるように考えらる。而して35~45%の間に於てアルカリ消費量が最大となり、蒸解が最も合理的に行われるようである。最適硫化率は40%附近にあるのは諸家の報告と一致する。硫酸塩法の特徴である薬品の回収がよくなればよくなる程 Na₂S の補填量は少なくてすむわけである。

4) 過マンガン酸加里価 (晒率) (第8表)

大体に於て硫化率と共に過マンガン酸加里価も増大している。即ちパルプ中に含まれるリグニン量は硫化率55%の時に最も多く、25%の時に最も少く、収量、アルカリ消費量と共に蒸解をどの程度に止めるかを決定する上に是非共考慮すべきである。

5) α-繊維素 (第9表)

α-繊維素の定量は未晒パルプをそのまま17.5% NaOH で処理した為め、処理後も相当ペントザンその他 α-Cellulose 以外の成分も含まれているであろうが、このような処理後のパルプを α-Cellulose として硫化率との関係を検べて見た。いずれの場合も

硫化率55%の時が最も少く、大体に於て35~45%の Sulphidity の間に於て α -Cellulose の最も多い点があるように思われる。即ち α -Cellulose の含有量から云つても最適硫化率は40%附近にあるものの如くである。

各樹種別による考察

1) アカガシ 風乾状態の容積比重は 0.933 で絶乾容積比重に直しても 0.777 に相当し、木材としては非常に重い材である。且又材質硬堅の爲め調木作業に困難を来す欠点がある。繊維の長さは平均 1.3mm 程度で広葉樹としては普通である。硫酸塩法による時は極めて容易にパルプ化され、パルプは淡褐色—灰色を呈する程度で手障りもイス、ヤマグルマの様な繊維の長い材のパルプには及ばぬが可成良い方である。収量は余りよくはないが、材が重い爲めに 1m³ 当りの絶乾収量は針葉樹より遙かに多く 260~285kg に達する。これはモミ、ツガ、マツ等の針葉樹の亜硫酸法蒸解の場合の 1m³ 当り収量 200kg 未満に比べ非常に有利である。 α -Cellulose も90%内外で針葉樹パルプと大差ない。然しこの中にはベントザン量もかなり含まれて居り、実際の α -Cellulose は可成り下廻るものと思われる。樹脂分の少いことは他の潤葉樹と共に針葉樹に優るところであり、又晒率も割合に少く、従つて漂白は左程困難ではないように思われる。たゞベントザン量が相当に大であるのは人繊用として甚だ面白くないが、勿論製紙用としては充分使用出来る。

2) イタジイ 4樹種中最も軽くアカガシ、イスに比べて遙かに軽い材である。収率は4樹種中最も良く蒸解も容易であるが、生成されたパルプはアカガシ、ヤマグルマに比して色調が濃厚で過マンガン酸加里価も最も大きい、パルプの手障りもバサバサして余り良好とは云えない。 α -Cellulose、樹脂分、ベントザンについてはアカガシと大差ない。材は軽い爲め 1m³ 当り収量は4樹種中最も少く 185~200kg であるが、それでも針葉樹に比べれば可成りよい方である。

3) イス 材は4樹種中最も重く、風乾容積比重は 0.945 で水中に投じた場合、大部分は水中に没し、水分を吸収すればアカガシと同様に沈むので河川を利用して流送することは出来ない。収率は最も低い、材の重い爲め 1m³ 当りの収量はアカガシと大差なく 240~265kg に達し、イタジイ、ヤマグルマ或は針葉樹より遙かに優る。蒸解は他の樹種と同様に容易であり、生成パルプは最も濃色で過マンガン酸加里価も大きい値を示すが、イタジイよりは小で7以下であり、漂白も左程困難とは思われない。繊維も平均 2mm に近く、パルプも柔軟で手障りもよい。

4) ヤマグルマ 材は最も白く、重さも4種間の中位で木材としては軽い方ではない。繊維の長さは4樹種中最も長く平均 2mm を越える程で、その生成パルプは材色、繊維長の優秀な爲め、最も良質である。即ち色調淡白で過マンガン酸加里価も他と比べてかなり小さく、収量もイタジイと大差なく広葉樹としては良い方である。1m³ 当りの絶乾収量は、220~245kg でアカガシ、イスに次いで多く、勿論針葉樹よりは遙かに多い。蒸解も容易である。

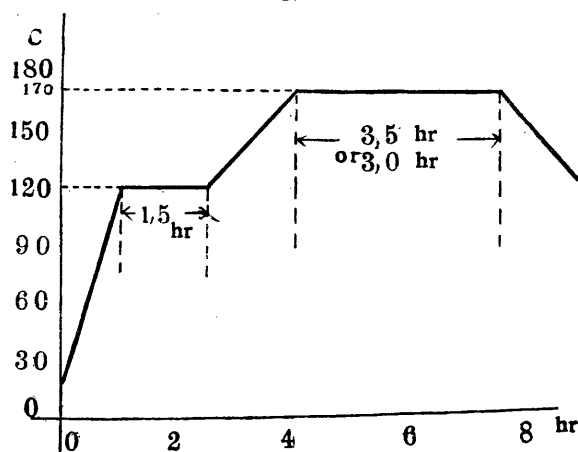
5) 混煮 4樹種を等量にとり、蒸解したのであるが、此等樹種の差異による外観上の差異は少く容易に蒸解せられ、4樹種より出来た夫々のパルプの性質を平均した均一なパルプが得られる、収量も硫化率による影響は殆どなく木材 1m³ 当りの収量も240~250kg で非常に多い。要するに混煮は充分により成績を収め、広葉樹が純林をなすこと少く、パ

ルプ原料として各樹種毎に区別する事が殆ど不可能であるという難問を解決できるわけである。

V. 実 験 3. 中性亜硫酸セミケミカル法蒸解

本法は最近米国で盛んに行われ出した方法であるが、本法の原法はアスプルンド法であり、Arther Johan Arne Asplund 氏によりて発明せられ今日でもスウェーデン、米国に於ては年々数万屯のパルプが製造されている。蒸解に用いる薬品は中性亜硫酸曹達が最も適しているが、セミサルファイト法では従来のものを用いている。蒸解時間は亜硫酸法に比し非常に短かく総蒸解時間は4時間程度である。此の蒸解法は広葉樹を原料とした最も有望な方法と見做されている。即ち板紙用或は製紙用として、収率に於てはクラフト法を遙かに凌駕し強度も大差ない、而し漂白の点ではクラフトパルプよりも劣つてゐる。本法はクラフト法の代用として未晒包装紙或は板紙として将来大いに期待がもたれる。本実験に於ては亜硫酸ソーダと重炭酸ソーダとを4:1に亜硫酸ソーダは Na_2CO_3 として 40gr/l (Na_2O として 23.4gr/l), 重炭酸ソーダは同じく 10gr/l (Na_2O として 5.9gr/l) とした。即ち蒸解液の濃度は Na_2CO_3 として 50gr/l とした。液比4, Na_2CO_3 としての薬品添加量は 20% (Na_2O として 11.7%) となる。大体1時間で 120°C に達せしめ90分間保ち、再び上昇を開始し、165~170°C で3~3.5時間蒸解した。図示すれば第2図の如くである。

Fig. 2



蒸解後処理（機械処理）

蒸解を終えた試料は幾分柔らかくなつたが、チップはその原形を保持しているので機械的に分離処理操作を加えなければならない。工業的にはストーン・ロールをもつた叩解機、或はエツヂ・ランナーで繊維の分離を図ることが出来るが、本実験に於ては鉄製の乳鉢に移し、鉄製の乳棒で充分に搗いて機械処理に代えた。

蒸解結果

蒸解後充分に機械処理を行

つたパルプでも篩滓が可成りあり、之等の篩滓は普通の未蒸解物とは異なり、此等は離解せられたパルプと同一品質のもので、尙且充分に打解すれば同じ様なパルプが得られる。故に収量としてはこれらの篩滓をも含めた数字を以て表わした。イス、イタジイは蒸解が稍悪く、蒸解後のチップも原形を止めるのは勿論のこと、殆ど蒸解前のまゝの状態、その硬さも手では離解されぬ位であつた。これらに比べれば、アカガシ、ヤマグルマは蒸解後のチップの色も淡く、殊にヤマグルマは殆ど漂白を要しない位純白に近かつたが、洗滌中残存リグニンの為め幾分変色して来た。篩滓もヤマグルマのみは生ぜず、他と同程度の

処理により充分に繊維を離解することが出来た。アカガシはヤマグルマに及ばぬがイス、イタジイよりも遙かに色調の淡白な良質のパルプが得られた。混煮の場合もイス、イタジイの場合よりも後処理が容易であり、大体アカガシの程度であつた。第10表は本実験の総括表である。

table 10. Digestion by N. S. S. C. method

Wood		Isu	Itajii	Akagasi	Yamagu-ruma	mixed sample
no. of cooking		1(22)	2(23)	3(24)	4(25)	5(26)
sample	non drying g	175	150	175	175	168(42)
	water %	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	drying g	158	135	158	158	146
cooking liquor	liquor c.c.	600	600	600	600	600
	chemicals %	19.0 (11.0)	22.2 (13.1)	19.0 (11.1)	19.0 (11.1)	20.6 (12.1)
	concentration g/l	50 (29.3)	50 (29.3)	50 (29.3)	50 (29.3)	50 (29.3)
	Na ₂ SO ₃ : NaHCO ₃	4 : 1	4 : 1	4 : 1	4 : 1	4 : 1
cc/g		3.8	4.4	3.8	3.8	4.1
°C		120	120	120	120	120
time held hr.		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
the heighest temp. °C		166	165	168	168	170
" " " held hr.		3.5	3.5	3.0	3.0	3.0
pulp	non drying g.	103.0	94.0	105.0	105.0	98.0
	water %	9.02	7.90	8.12	10.45	9.58
	drying g.	93.7	86.5	96.5	94.0	88.7
	yield %	59.1	64.0	61.3	59.6	60.8
sp. gravity of waste liquor		1.073	1.059	1.071	1.064	1.065
kg/m ³ wood		465	318	476	385	412
Analysis of pulp	water %	9.02	7.90	8.12	10.45	9.58
	ash %	1.46	1.50	1.05	1.05	1.11
	alc : benz %	0.20	0.18	0.41	0.68	0.63
	α-cellulose %	86.30	84.56	85.20	85.68	85.28
	KMnO ₄ value	24.53	24.78	25.41	24.21	23.86
	pentosan. %	23.53	20.64	25.32	20.92	23.24

蒸解結果の考察

本法による蒸解実験は Robert S. Aries⁷⁾氏にならい、元来 N.S.S.C. 法によるパルプ化は南部 New England 地方に多量の蓄積を有する広葉樹中樑、楓の混合材に就いて行われたもので、パルプは波形板紙（段ボール紙）用或は製紙用易漂白パルプとして最も適していると云われている。

R. S. Aries 氏によれば、薬液をチップ内へ浸透させた後回収するのであるが、本実験では薬液回収後蒸気を通じ得る装置がないので、回収せずそのまま蒸解した。

収率及廃液に就いて。

収量は K.P. その他の化学パルプよりも遙かに多い、これはパルプ中に尙多量のリグニンその他の成分を有するからで、その手障りも乾燥したものは K.P. の場合と異なり、寧ろ碎木パルプに近い。これは残留リグニン以外に後処理の際の打解の影響も大きいと考えられる。4 樹種中で収量の多いのは K.P. の場合と同様にイタジイであるが、アカガシ之に次ぎ、ヤマグルマ、イスの順である。此等の収量に就ても篩（120mesk）より洩れた短繊維も相当ある様である機械処理の爲め K.P. 法よりも繊維が打ち碎かれて生じた短繊維が流失された量も可なり多い様に思われる。収量は何れも 60% 前後で、他の如何なる化学パルプよりも良好であり、木材 1 m³ 当り絶乾収量は広葉樹の重い点と相俟つて、イスの 465 kg, イタジイ 318kg, アカガシ 476kg, ヤマグルマ 385kg, 混煮の 412kg と云うように大きな値となる。廃液に就ては比重のみを測つたがいずれも大差はない。

パルプの組成分に就て。

- a. 灰分 いずれも 1% 以上を有し、蒸解の不十分と考えられるイス、イタジイに特に多く 1.5% に達している。
- b. 樹脂分 これは灰分の場合と反対にイス、イタジイに少く、アカガシ、ヤマグルマ、混煮に多いが、之等の数値はパルプとしては小なる方であり、影響することは少いと考えられる。
- c. ペントザン 広葉樹パルプの通有性であるペントザン含量の多いことは製紙用としては殆ど影響はないが、人織用としては全く致命的である。
- d. 過マンガン酸加里価 リグニンの溶出量が少い為めパルプ中には尙多量のリグニンが残留し、従つて晒率も大きく過マンガン酸加里価で 24~25 を示し、数字の上では非常に難漂白である様に思われるが、アカガシ、ヤマグルマは殆ど白色に近く、一見して漂白も容易である様に感じられ、特にヤマグルマはそうであつた。
- e. α -繊維素 α -Cellulose は 85% 前後でイスが最も多い。然し樹種による差は殆どなくアカガシ、ヤマグルマの如く色調が淡白のものでもイス、イタジイと大差なく、繊維の長いイスは α -Cellulose の含有量が多い。

VI. 実験 4. 漂白試験

本試験は硫酸塩法によるパルプ 8 種と N.S.S.C. 法によるパルプ 5 種計 13 種に就て行つた。K.P. 中では硫化率 55% のものと混煮とであるが、硫化率 55% のものを選んだのは K.P. としての特徴即ち硫化率の大きい事及び生成パルプの晒率が最大であると云う事項

に基き、若しこのパルプが漂白容易であれば他は知るべきであるから。

1) 漂白の方法^{2),5),6)}

上述の13種の未晒パルプを各絶乾重量で 5.0g 宛取り、初めの塩素化を室温 (13°C) で 40~60分間塩素水により行い、又中間アルカリ処理は濃度 2% NaOH を使用し、温度 35~45°C で 120~180 分で晒上げし、洗滌後チオ硫酸ソーダの溶液で脱塩素処理を行つた。初めの塩素化には各試料に対し 15~20% の塩素水を添加し、晒粉溶液による漂白の場合には 7~8% の有効塩素を含有する様に調整した。実験回数 3 回

2) 漂白結果

漂白はいずれも前述の 2 段漂白により充分に白くなつた。漂白による収量の減少は免れ難く、K.P. では 5% 足らずであつたが、N.S.S.C.P. では 20% 前後に及び相当の減収となつた。又消費された塩素量も K.P. 法と N.S.S.C. 法とでは格段の相違があり、勿論過マンガン酸加里価の遙に大きい後者が塩素消費量も 3~4 倍に達し、未晒パルプに対し 20% に近かつた。最後の第11表は収量、塩素消費量及び漂白工程、漂白パルプの分布に関する一覧表である。

3) 漂白結果に就ての考察。

K.P. と N.S.S.C.P. との晒率に相当の開きがあるにも拘らず、漂白の方法には大した差別もつけずに行つたので、後者の方の漂白が不十分に終るのではないかという懸念はあつたが、結果は大體良好で、いずれの場合も白色度のかなり高いものが得られた。

a) 漂白収率と塩素消費量に就て。

該表によれば、K.P. はその晒率も大體過マンガン酸加里価で 6~8 で決して難漂白性ではない。稀にイタジイの 10, 19 の如きものがあつたが他と大差なく漂白された。N.S.S.C.P. は晒率が K.P. と相当に異なり、過マンガン酸加里価も 24~25 で最も難漂白性に属しているにも拘らず、大體未晒パルプそのものが色調濃厚でないで K.P. と大差なく漂白された。然し乍ら塩素の消費量は K.P. と異なり、試料に対し 20% 近くを消費している。漂白収率は K.P. はいずれも 95% 以上で塩素消費量の少い点と共にその漂白は容易なことが分る。原木 1 m³ 当りの収量もイタジイの場合を除き、総て 200 kg を遙かに越え、針葉樹の亜硫酸法よりも遙かに多い値を示している。之に反して N.S.S.C.P. では、蒸解法の特徴からリグニン其の他の含有量が多い為めに漂白による減収も可成り生ずる。その収率何れも 80% 前後であり、Cl₂ 消費量も K.P. の約 3 倍に達し、その難漂白性を証明している。然し乍ら原木 1 m³ 当りの収量は尙且 K.P. 法を遙かに上廻り、イタジイを除き、300kg 以上でアカガシは 395kg でイスの 364kg より多い。次に硫化率の変化による漂白収率の影響を見るに、殆ど変化なく強いて其の影響を見出そうとすれば、硫化率 55% のものは過マンガン酸加里価より推しても分る様に消費量も多い。N.S.S.C.P. の混煮の場合の漂白収率は各樹種のその平均とはならず最も多いアカガシのそれと略一致している事は興味があり、混煮の有利な面が現われているのではあるまいか。

b) 漂白とパルプ組成分に就て。

1) 灰分 K.P. では灰分は漂白により殆ど変化なく、N.S.S.C.P. では却つて増加している。之は漂白中次亜塩素酸石灰のカルシウムがパルプ中に残留したものと思われる。

2) 樹脂分 アルコール、ベンゼン抽出物は未晒パルプの場合は褐色を呈していたが、漂

table 11. Bleaching

Samples		Isu	Yamagu- ruma	Itajii	Akagasi	mixed sample
Cooking no.		14	15	16	17	18
Method of cooking		Sulphate	"	"	"	"
Sulphidity or ratio of reagents		55	55	55	55	55
Sample	non drying g.	5.71	5.77	5.67	5.45	5.67
	water %	12.45	13.26	11.70	8.33	11.76
	drying g.	5.00	5.00	5.01	5.00	5.00
Bleaching	[pulp] %	2	2	2	2	2
	available Cl ₂ g. (%)	0.84 (16.8)	0.84 (16.8)	0.84 (16.8)	0.75 (15.0)	0.75 (15.0)
	treating time m.	60	60	60	40	40
	NaOH g. (%)	0.40 (8)	0.40 (8)	0.40 (8)	0.20 (4)	0.20 (4)
	time 35~50°C m.	60	60	60	120	120
	Cl ₂ in Ca(OCl) ₂ g. (%)	0.374 (7.5)	0.374 (7.5)	0.374 (7.5)	0.349 (7.0)	0.349 (7.0)
	time 35°C m.	180	180	180	120	120
Total Cl ₂ g. (%)		1.21 (24.3)	1.21 (24.3)	1.21 (24.3)	1.10 (22.0)	1.10 (22.0)
Total Cl ₂ consumed g. (%)		—	—	—	0.292 (5.8)	0.325 (6.5)
Chlorine value from KMnO ₄ Value		3.88	2.21	4.86	2.82	3.74
Yield of bleached pulp	non drying g.	5.02	5.00	4.95	5.03	5.07
	water %	4.87	4.85	4.91	5.67	5.66
	drying g.	4.77	4.76	4.71	4.75	4.78
	yield of bleaching %	95.4	95.2	94.2	95.0	95.6
	yield %	32.2	35.9	37.3	34.8	35.4
	kg/m ³ wood	253	232	186	271	239
Analysis of pulp	ash %	0.54	0.57	0.49	0.65	0.42
	alc: benz %	0.08	0.25	0.17	0.16	0.22
	α-Cellulose %	87.4	86.5	86.4	88.4	89.3
	α-Cellulose for unbleached pulp %	83.5	82.4	81.5	84.0	85.4
	Pentosan (furfural) %	(20.45)	(17.22)	(15.16)	(18.35)	(16.34)

experiments.

"	"	"	Isu	Itajii	Akagasi	Yamagu- ruma	mixed samplpe
19	20	21	1(22)	2(23)	3(24)	4(25)	5(26)
"	"	"	N.S.S.C.	N.S.S.C.	"	"	"
35	45	25	4 : 1	4 : 1	4 : 1	4 : 1	4 : 1
5.51	5.47	5.47	5.49	5.43	5.44	5.58	5.53
9.27	8.56	8.57	9.02	7.90	8.12	10.45	9.58
5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
2	2	2	2	2	2	2	2
0.75 (15.0)	0.75 (15.0)	0.75 (15.0)	1.03 (20.6)	1.03 (20.6)	1.03 (20.6)	1.03 (20.6)	1.03 (20.6)
40	40	40	60	60	60	60	60
0.20 (4)	0.20 (4)	0.20 (4)	0.20 (4)	0.20 (4)	0.20 (4)	0.20 (4)	0.20 (4)
120	120	120	60	60	60	60	60
0.349 (7.0)	0.349 (7.0)	0.349 (7.0)	0.388 (7.8)	0.388 (7.8)	0.388 (7.8)	0.388 (7.8)	0.388 (7.8)
120	120	120	120	120	120	120	120
1.10 (22.0)	1.10 (22.0)	1.10 (22.0)	1.42 (28.4)	1.42 (28.4)	1.42 (28.4)	1.42 (28.4)	1.42 (28.4)
0.281 (5.6)	0.366 (7.3)	0.252 (5.0)	1.039 (20.78)	0.997 (19.94)	0.868 (17.36)	0.826 (16.52)	0.885 (17.70)
2.94	3.08	3.14	13.69	13.84	14.30	13.42	13.18
5.07	5.10	5.18	4.20	4.30	4.42	4.39	4.40
5.26	5.00	6.62	6.61	6.61	6.01	6.91	5.59
4.80	4.85	4.84	3.92	4.02	4.15	4.09	4.15
96.0	97.0	96.8	73.4	80.4	83.0	81.8	83.0
34.8	35.5	34.1	46.3	51.5	50.9	48.7	50.5
236	241	230	264	256	395	315	342
0.50	0.36	1.03	1.62	1.20	1.34	1.55	1.30
0.19	0.26	0.17	0.10	0.12	0.05	0.06	0.08
87.3	89.1	86.1	83.3	80.8	78.5	82.2	78.4
83.8	86.4	83.3	65.3	65.0	65.2	67.2	65.2
(22.72)	(18.25)	(19.52)	(21.77)	(19.52)	(23.85)	(17.71)	(18.45)

白パルプのそれは色も淡く中には殆ど無色のものさえあつた。この影響は、K.P. では殆ど変化がなく、N.S.S.C.P. では幾分減少している。

3) α -繊維素 晒クラフトパルプ中の α -繊維素は86~89%程度で成績よく、混煮の場合は単独蒸解の場合より α -Cellulose の量が多く85%以上のものもある。

N.S.S.C.P. は K.P. に比して α -Cellulose の量は可成り少く80%前後である。樹種別に見ればイスが最も多く83.3%、次いでヤマグルマ82.2%、イタジイ80.8%、アカガシ78.5%であり、混煮は78.4%で平均値よりも悪い。

4) ペントザン。定量法を沃素法に依つたため実際よりは過大の数値が出ていることは余りにも明白であるので考察を省略する。

VII. 総 括

(1) 広葉樹中我国に於て蓄積の比較的多いカシ属の代表的樹種であるアカガシ、シイ類の中イタジイ及び九州、四国に多く蓄積されるイス、更に広葉樹としては繊維が非常に長大で材質の良いヤマグルマの4樹種に就て硫酸塩法蒸解、中性亜硫酸セミケミカル法蒸解並びに此等生成パルプの品質試験を行い、更に又未晒パルプの漂白試験及び同パルプの品質試験を行い、更に同時に混煮試験も行い、此等の樹種がパルプ原料として充分期待出来ることを実験した。

(2) 硫酸塩法にては4種類の硫化率の蒸解液を作り、21回の蒸解試験を行つた。パルプ収率はイタジイ、ヤマグルマ、アカガシ、イスの順に減少し、何れも30%台で良い結果とはいえないが、1m³ 当りの収量は材の容積比重に影響され、アカガシ、イス、ヤマグルマ、イタジイの順に多くなり、イタジイを除いて他はすべて200kgを遙かに越え、単位体積当りの歩留は針葉樹より勝っている。

(3) N.S.S.C. 法に就ては各樹種並びに混合チップにつき各1回宛実験した。Na₂SO₃ : NaHCO₃ 4 : 1 で機械後処理は鉄製の乳鉢内でよく搗いて繊維の解離を行つた。収率はK.P. よりは勿論多く60%前後でイタジイ、アカガシ、ヤマグルマ、イスの順で1m³ 当りの収量アカガシ 476kg、イス 465kg、混煮 412kg、ヤマグルマ 385kg、イタジイ 318kgの順で、何れも針葉樹亜硫酸法の2~3倍近い値で有望視された。

(4) 漂白試験は K.P. 8種及び N.S.S.C.P. 5種とに就いて行つた。其の方法は塩素化—アルカリ処理—一次亜塩素酸石灰処理—脱塩素処理の4工程よりなる2段漂白法に拠つた。K.P. は塩素量が少なくすむが、N.S.S.C.P. では塩素が非常に多くいる。イスイタジイは2段漂白では充分でないようであり、N.S.S.C.P. は経済的には、漂白は不利のように考えられる。未晒のまま包装用、板紙用或は段ボール紙用に供した方がよいように思われる。

(5) 本広葉樹種のパルプ化は何れの場合も良好であり、混煮も可能で、この点硫酸塩法が最も適している。

参 考 文 献

- (1) 右田伸彦, 林産科学 第1巻第3号1月昭.22年
- (2) 奥村春人, 林産科学 第1巻第3号1月昭.22年 市川秀一, パルプ紙工業雑誌第2巻第2号
5月 昭. 23年, 王子製紙工務部, 工訳文 第18号4月 昭. 24年
- (3) 林野庁, 林業統計要覧 11月 昭. 23年 日本農林社, 森林家必携
- (4) 西田屹二, 木材化学工業上巻
- (5) 西田屹二, 木材化学工業下巻 江口宏, パルプ紙工業雑誌 第1巻第1号8月 昭. 22年
- (6) 西田屹二, 渡部常樹, 人絹界 5月 昭. 17年
- (7) R. S Aries, Paper trade Journal, Vol. 128 No.2 (1949)

ON THE MANUFACTURE K.P. AND N.S.S.C.P. FROM SOME
BROAD LEAVED WOODS (ON THE PULPING OF *QUERCUS*
ACTA THUNB., *SHIIA SIEBOLDI* MAKINO., *DISTYLIUM*
RACEMOSUM SIEB. ET ZUCC. AND *TROCHODENDRON*
ARALIOIDES SIEB. ET ZUCC.)

(R é s u m é)

Kitsuji NISHIDA, Michiō MITSUNAGA, Tsuneki WATANABE

Authors have manufactured two kinds of pulp (K.P. and N.S.S.C.P.) with some deciduous woods, *Quercus acta* Thunb., *Shiia Sieboldi* Makino., *Distylium racemosum* Sieb. et Zucc., *Trochodendron aralioides* Sieb. et Zucc. and equally mixed chips of them and analysed the unbleached pulps and the bleached pulps respectively.

As the results, by the sulphate or kraft method from *Quercus acta* Thunb., *Distylium racemosum* Sieb. et Zucc., *Trochodendron aralioides* Sieb. et Zucc. woods have been made more than 200 kg pulps per cubic meter respectively, and by N.S.S.C. method the yields of each pulp are *Quercus acta* Thunb. 476 Kg, *Distylium racemosum* Sieb. et Zucc. 465 kg, mixed chips 412 kg, *Trochodendron aralioides* Sieb. et Zucc. 385 kg, *Shiia Sieboldi* Makino. 318 kg per cubic meter wood, and by the bleaching N.S.S.C.P. of them have more chlorines been consumed than by the bleaching of K. P., then the bleaching of them is not desirable. The manufacturing of K.P. and N.S.S.C.P. with equally mixed chips of four kinds of the deciduous wood is able to be done easily and the sulphate method is more desirable.