

研究用木材蒸解装置を用いたアントラキノン 添加修正クラフト蒸解工程の最適条件の検討*1

田中潤治*2, 大井 洋*3

Evaluation of Optimized Conditions of Modified Kraft-Anthraquinone Cooking Processes Using Laboratory Wood-Cooking Equipment*1

Junji TANAKA*2 and Hiroshi OHI*3

Various kinds of modified cooking methods have been used in many kraft pulp mills to improve properties of pulp from wood. Furthermore, anthraquinone compounds have been used as cooking additives to improve both delignification and pulp yield. This paper discusses the way to apply 1,4-dihydro-9,10-dihydroxy-anthracene sodium salt (SAQ), one of the anthraquinone compounds, to the recent modified cooking processes. In order to investigate the conditions of modified cooking, we developed laboratory cooking equipment that can reproduce the cooking by a mill-digester. The equipment has a small autoclave in which part of the cooking liquor can be added separately.

Using the equipment, kappa numbers of hardwood kraft pulp could be decreased by exchanging part of black liquor with fresh white liquor at the middle of cooking process. When the entire amount of SAQ was added at the beginning of cooking, the pulp yield at a given kappa number was more efficiently improved than when it was separately added at the beginning and the middle, the effect of SAQ, meaning the improvement of the pulp yield, was as good or better under the various alkali-concentrations than when the entire amount of white liquor was added at the beginning of cooking. The amount of the anthraquinone compound in black liquor extracted at the middle of cooking was only less than 5% of the total charge.

Keywords: kraft pulp, continuous cooking, anthraquinone, hardwood, laboratory equipment.

修正クラフト・キノン蒸解において、広葉樹材パルプの収率を向上させる最適化条件について検討した。そのために、まず実験室レベルで修正クラフト蒸解法を再現できる研究用の木材蒸解装置を開発した。これを用いて、修正蒸解工程に1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンのナトリウム塩 (SAQ) を添加する方法について検討したところ、蒸解途中で一部の黒液を白液と交換することによってパルプのカッパー値を下げるができること、SAQのパルプ収率向上効果は、SAQを蒸解初期に一括して添加する場合に分割添加する場合よりも大きいこと、この効果は、蒸解初期の白液添加比率を30~70%とする条件で白液を分割して添加する場合には、白液を一括して添加する場合と同等以上であること、また、蒸解途中で抽出される黒液に含まれるアントラキノンの量は、全添加量のわずか5%にすぎないことが明らかになった。

1. 緒 言

クラフトパルプ工場においてパルプ収率を向上さ

せることは、パルプの増産をもたらすとともに、森林資源の有効利用、省エネルギーなど、地球環境保護の観点からも重要であり、多くの研究が行われている。そうしたパルプ収率向上技術の一つとして、アントラキノン化合物の蒸解への添加が見出された¹⁻³⁾。この作用機構については、すでに多くの研究がなされており、キノンの持つ酸化還元触媒としての機能により、脱リグニンの促進と多糖還元末端の酸化が起こり、パルプ収率を向上させることが明らかになっている⁴⁻⁶⁾。さらに、工場の操業報告から、

*1 Received August 2, 2006; accepted January 29, 2007.

*2 川崎化成工業株式会社技術研究所 Research and Development Center, Kawasaki Kasei Chemicals Ltd., Kawasaki 210-0826

*3 筑波大学生命環境科学研究科 Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8572

アントラキノン⁷⁻⁹⁾、そしてアントラキノン化合物の一つである1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンジナトリウム塩 (SAQ)^{3,10)}の有効性が明らかとなっている。

一方, Teder ら¹¹⁾によって修正クラフト蒸解法が提案され, 連続蒸解釜においてはMCC (Modified Continuous Cooking) 法¹²⁾, EMCC (Extended Modified Continuous Cooking) 法¹³⁾, ITC (Isothermal Cooking) 法¹⁴⁾, Lo-Solids 法¹⁵⁾など様々な修正クラフト蒸解法が開発されている。これらの修正クラフト蒸解法では, 白液の分割添加によって蒸解中のアルカリ濃度を一定に近づけることを特徴とする。修正クラフト蒸解法とアントラキノン化合物の添加を組み合わせることで, さらなるパルプ収率向上が期待できる。

これまで修正クラフト蒸解を想定した実験において, アントラキノン添加効果が報告されている^{16,17)}。その中で, Griffin ら¹⁶⁾は, 針葉樹材を用いて修正クラフト蒸解実験を行った結果, 蒸解開始時のアントラキノン添加はパルプ収率の向上に対して効果を示したが, 蒸解途中のアントラキノン添加は, ほとんど効果を示さなかったと報告している。しかし, Gierer ら¹⁸⁾はアントラキノンの添加効果が, 蒸解初期 (Initial phase) から蒸解中期 (Bulk phase) にかけて顕著に現れることを報告しており, 修正クラフト蒸解法とアントラキノン添加の組み合わせが, さらなるパルプ収率向上をもたらす可能性はありと考える。

さらに, 修正クラフト蒸解法の別の特徴として, 蒸解中の有機固形分濃度を低くするために, 蒸解中に黒液の一部の抽出を行うことが挙げられる。この操作により, 蒸解液中のキノンも系外に抽出され, その後の蒸解に影響を及ぼすことが考えられる。しかし, これに関する研究は未だされていない。

そこで著者らは, 修正クラフト蒸解で, アントラキノン化合物の添加効果を検討できるような, 小型蒸解装置の開発を試み, この装置の修正クラフト蒸解に対する再現性を検証した。さらに, 修正クラフト蒸解において, パルプ収率を効果的に向上させるためのアントラキノン添加方法を検討した。

2. 実 験

2.1 小型蒸解装置の開発

本装置の基本構造をFig. 1に示す。蒸解釜は500 mL容ステンレス製オートクレーブ (VE-1) で, 蒸解液の添加や抽出などの各種操作を正確に行うために静置型とした。オートクレーブの加熱はニクロム

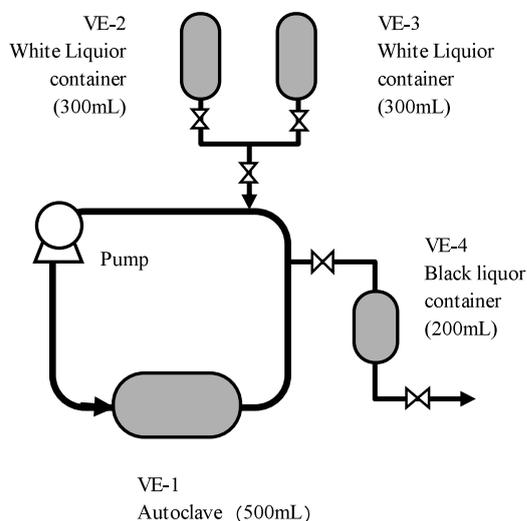


Fig. 1. Outline of the laboratory wood-cooking equipment for optimization of modified cooking.

線ヒーターにより行った。蒸解白液を貯溜し, 加熱するための容器として, 300 mL容ステンレス製オートクレーブを2個 (VE-2, 3) 設置した。これらの容器はラインヒーターにより所定の温度に加熱され, 蒸解白液を任意の分割比率および時間で蒸解釜へ添加可能である。一方, 蒸解中の黒液抽出のために, 200 mL容ステンレス製容器 (VE-4) を設置した。この容器は, 予めポンプで脱気し, 減圧状態としておくことにより, 迅速に任意の容量の黒液を抽出することができる。蒸解釜 (VE-1) には, 高圧ポンプを接続した薬液循環ラインを設けた。この循環ラインはラインヒーターにより加熱され, 薬液の循環によって蒸解釜内の温度を均一に保つ。また, 従来型の500 mL容程度のバッチ式蒸解釜を使用して蒸解する場合, 実操業の液比条件 (3から4程度) あるいは薬液成分濃度の条件を採用すると, 液面がチップ高高さの半分程度にしか達しないので, 蒸解釜を静置した状態で, 釜内のチップに蒸解液を均一に浸透させる方法が必要である。そこで, 著者らは蒸解液を均一に浸透させるために, Fig. 2に示すように, 蒸解釜内部に攪拌羽の付いたステンレス棒を軸とした網筒を配置した。この網筒にチップを入れ, 軸をモーターで回転させて攪拌羽の付いた網筒ごと回転させるようにした。この装置により, 連続式修正クラフト蒸解の薬液成分の変化を再現することが可能になるとと思われる。

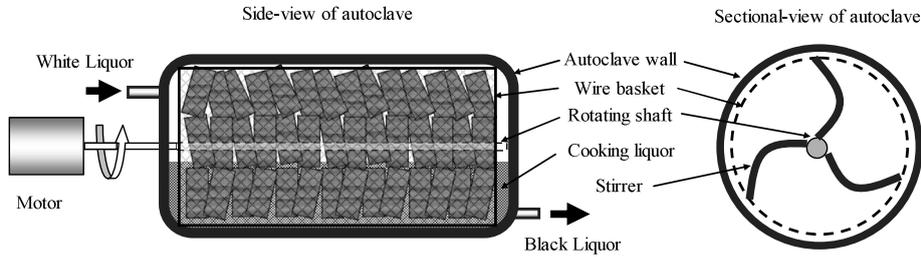


Fig. 2. Specific structure of VE-1.

2.2 蒸解方法

2.2.1 白液を2段分割して添加する蒸解

チップは製紙工場より得たユーカリ (*Eucalyptus urophylla*) を用い、チップサイズはばらつきを少なくするために、長さを繊維方向に約3 cm、幅を約1 cm、厚さを約5 mmとした。蒸解白液は硫化ナトリウム九水和物、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム(いずれも和光純薬工業(株)製)の特級試薬を用い、組成が $\text{Na}_2\text{S} : \text{NaOH} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 28.5 : 71.5 : 22.5$ (Na_2O 換算)になるように調製した。アントラキノン化合物として、1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンのナトリウム塩(SAQ, 川崎化成工業(株)製, 21重量%水溶液, 水酸化ナトリウムを10重量%含む)を用いた。

チップ(絶乾相当で80 g)を水に一昼夜浸漬させ、チップ水分変動による実験誤差を抑えるために含水率が100%となるように調湿した。含水チップを蒸解釜(VE-1)内に入れ、蒸解開始温度となる100°Cにまで加温した。蒸解液の活性アルカリ添加率は対絶乾チップ16.0~20.0%, 硫化度は28.5%, SAQ添加率は、0または0.05% (アントラキノン換算, 対絶乾チップ重量)とした。白液を第1の白液と第2の白液に分け、その分割比率を70:30とした。蒸解中の液比(絶乾チップ重量に対する蒸解液量の比)は3.3 L/kgになるように蒸留水で調整した。第1の白液はVE-2に入れ、100°Cに加熱し、蒸解釜に添加した。その後、Fig. 3に示すように循環蒸解液の温度を100°Cから130°Cまで1°C/分で昇温させ、130°Cに維持したまま30分間保持した。さらに、1°C/分で155°Cまで昇温させて蒸解温度を保持し、Hファクター¹⁹⁾が500になるまで蒸解を行った。なお、Hファクターは、脱リグニンの擬一次反応速度定数 $k(T)$ を次式のように定め、これを蒸解時間(蒸解開始時刻, 昇温過程からブロー時刻まで)で積分した値として求められる。

$$\text{反応速度定数 } k(T) = \exp \left\{ 43.2 - \frac{16113}{273 + C} \right\}$$

: Cは蒸解摂氏温度

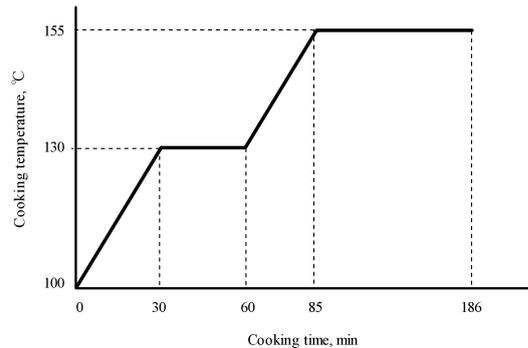


Fig. 3. Temperature profile of kraft cooking.

Note: In the case of separate addition of white liquor, black liquor and fresh white liquor are exchanged after 60 min.

SAQに関しては、第1の白液に添加した場合、第2の白液に添加した場合、そして両方の白液に添加した場合について、添加効果の比較を行った。

白液分割添加・黒液抽出を行う場合は、蒸解温度が130°Cで30分間保持した時点(Hファクター約15相当)で、約70 mLの黒液を抽出用容器(VE-4)に抽出し、あらかじめVE-3で130°Cに加温していた第2の白液を直ちに添加した。なお、黒液抽出と白液再添加の前後で液比と温度が同じになるように、蒸留水で第2の白液の液量を調整し、加温して加えた。

対照実験として、白液を一括添加することで黒液抽出および白液再添加を行わない蒸解を行った。また、白液分割添加において、第1の白液の分割比率は全活性アルカリの70%~30%の範囲で変動させた。

蒸解釜から取り出したパルプは離解機で解繊した後、洗浄し、105°Cで8時間乾燥してパルプ収率を測定した。また、カップー値はTAPPI法 T 236 cm-85により測定した。

2.2.2 黒液中のアントラキノンの定量

蒸解途中で抽出した黒液10 mLからアントラキノ

ン (AQ) をクロロホルム抽出し、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で定量分析を行った。定量は内部標準法で行い、内部標準物質としてジフェニルを用いた。なお、HPLC 分析条件は以下のとおりである。カラム：Wakosil-II5 C18, カラム温度：40℃, 溶離液：メタノール/水 (75/25), 流速：1.0 mL/min, 検出：UV 254 nm。

3. 結果と考察

3.1 白液分割添加と白液一括添加の比較

白液を分割添加した条件と白液を一括添加した条件において、活性アルカリ添加率を変えて蒸解を行った。得られたパルプのカッパー値とパルプ収率の関係を Fig. 4 に示す。SAQ を添加しない場合において、分割添加 (■) と一括添加 (●) を比較すると、同一カッパー値では、分割添加によりパルプ収率が約0.3ポイント増加した。SAQ を添加した場合でも、同一カッパー値で比較すると (□と○の比較), 分割添加によりパルプ収率が約0.3ポイント増加した。これらの結果は広葉樹材の修正クラフト蒸解において、わずかではあるが、パルプ収率の向上が期待できることを示している。一方、SAQ 添加の効果について見ると、白液の一括添加 (■と□の比較), 分割添加 (●と○の比較) とも、同一カッパー値でパルプ収率が1.5ポイント増加した。つぎに、Fig. 5 に同一の活性アルカリ添加率の時の、白液分割添加と一括添加のカッパー値に与える影響を示した。活

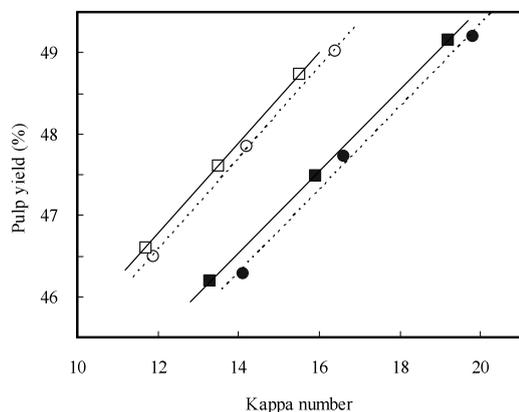


Fig. 4. Effect of separate addition of white liquor on pulp yield.

Note: Percentage of total active alkali added at the beginning of cooking. (Total of added active alkali: 16.0~20.0%)

Legend: ○ ●: 100%, □ ■: 70%, ○ □: presence of SAQ, ● ■: absence of SAQ.

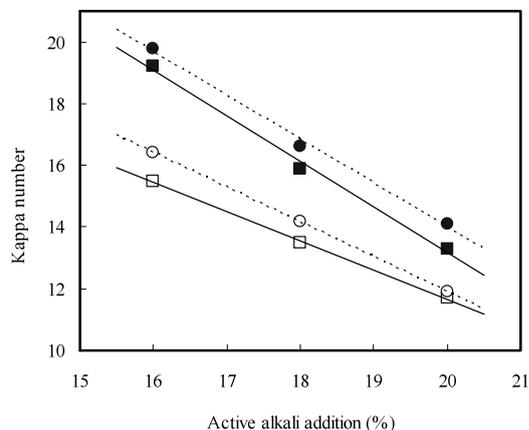


Fig. 5. Effect of separate addition of white liquor on active alkali.

Legend: See Fig. 4.

性アルカリ添加率18%で比較すると、SAQ を添加していない場合、白液の分割添加を行うことによって (■と●の比較) カッパー値が約0.5ポイント低下した。SAQ を添加した場合でも (□と○の比較), カッパー値が約0.5ポイント低下した。

以上の結果から、本装置での白液分割添加により、初期活性アルカリ濃度を低くし、その濃度を蒸解全般にわたって一定に近づけることで、パルプ収率の増加やカッパー値の低減をもたらすという修正クラフト蒸解の特徴を再現できることが明らかとなった。さらに、その修正クラフト蒸解において、SAQ 添加によるパルプ収率の向上が明確に認められた。

3.2 SAQ の添加時期の影響

つぎに、白液分割添加において、SAQ 添加時期がパルプの収率に及ぼす効果について検討した。白液分割添加実験において、SAQ を第1の白液や第2の白液に添加した場合の、カッパー値とパルプ収率の関係を Fig. 6 に示した。同一カッパー値で比べると、SAQ を第1の白液に添加した方 (*) が、第2の白液に添加する場合 (×) よりもパルプ収率が向上した。また、明らかに第1の白液に全量添加した条件 (□) が、第1の白液と第2の白液に半量ずつ添加した条件 (+) よりもパルプ収率が高かった。SAQ は分割添加するより、蒸解開始時に一括して全量添加する方が高い効果が得られた。この理由として、SAQ は蒸解開始時に添加した場合、白液とともにチップ内へ浸透して効果を現すのに対して、蒸解途中で添加したSAQ は、すでに蒸解液で満たされているチップ内へは浸透しにくいいため、効果が小さくなったのではないかと考えられる。また、

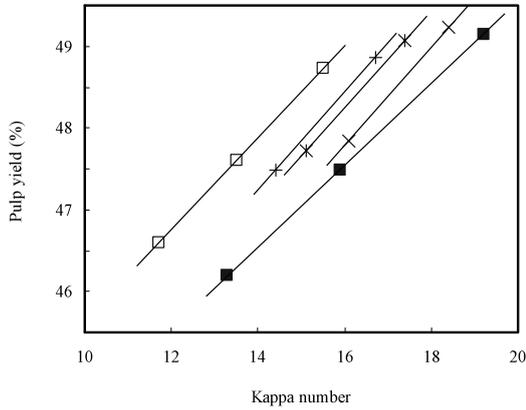


Fig. 6. Effect of separate addition of SAQ on pulp yield.
 Note: SAQ addition (%) on wood at the beginning and the middle of cooking. (Total of added active alkali: 16.0~20.0%)
 Legend: ■ 0 : 0, × 0 : 0.025, * 0.025 : 0, + 0.025 : 0.025, □ 0.050 : 0.

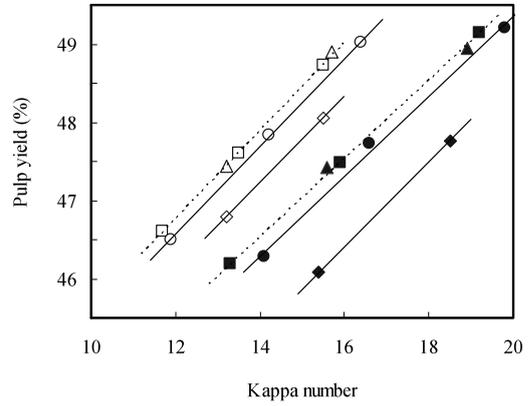


Fig. 7. Effect of percentage of total active alkali added at the beginning of cooking.
 Note: Total of added active alkali : 16.0~20.0%.
 Legend: ○ ● : 100%, □ ■ : 70%, △ ▲ : 50%, ◇ ◆ : 30%, ○ □ △ ◇ : presence of SAQ, ● ■ ▲ ◆ : absence of SAQ.

前述した Griffin らによる報告¹⁶⁾では、第2の白液に添加した場合、キノンの効果はほとんど現れていなかったのに対し、本研究では、明確に効果が現れていた。この理由として、本研究では小さいサイズのチップを用い、蒸解釜内で攪拌羽を回転させながら蒸解させているので、蒸解液の攪拌が良く行われ、SAQがチップ内へ浸透しやすくなっていた可能性が考えられる。

3.3 白液分割比率の影響

白液分割添加実験において、第1の白液と第2の白液の分割比率を変えた条件におけるパルプ収率とカップー価の関係を Fig. 7 に示す。SAQ を添加しない場合、同一カップー価で比較すると、第1の白液に50%添加した条件(▲)と70%添加した条件(■)では、ほぼ同じパルプ収率であった。しかし、第1の白液に30%添加した条件(◆)と70%添加した条件(■)ではパルプ収率が約0.9%も低くなり、一括添加(●)よりも悪いパルプ収率となった。第1の白液のみに SAQ を添加した場合についても実験

を行ったが、同様の結果が得られた。この理由として、第1の白液に30%添加した条件では蒸解中期におけるアルカリ濃度が高くなるために、脱リグニン選択性が低下してセルロースの分解が進んだことが考えられる。

つぎに、Fig. 7 から、各々の蒸解でカップー価16を与えるパルプ収率を推定し、SAQ 添加の効果を比較した結果を Table 1 に示した。SAQ 効果を収率差で比較したところ、第1の白液の分割比率において、70%と50%の条件と一括添加とでは、SAQ の効果が同等であった。一方、白液分割比率30%の条件では、その差が他よりもやや大きかった。この理由として、SAQ が蒸解初期の活性アルカリ不足を補ったと考えられる。これらのことから、白液分割比率70%または50%の条件では、蒸解を行うために必要な活性アルカリが十分に存在するため、SAQ 添加効果の差はあまり見られなかったが、白液分割比率30%の条件では、蒸解初期の活性アルカリ不足を SAQ 添加により補ったため、添加効果が大きくな

Table 1. Increase of pulp yield by SAQ addition at separate addition ratio of white liquor.

		Ratio of white liquor added at the beginning of cooking (%)			
		100	70	50	30
Pulp yield at kappa number 16 (%)	Absence of SAQ (A)	47.3	47.5	47.5	46.4
	Presence of SAQ (B)	48.8	49.1	49.1	48.3
	Increase of yield, B-A	1.5	1.6	1.6	1.9
	Increase of yield, (B-A)/A	3.2	3.4	3.4	4.1

ったことが考えられる。さらに、SAQ効果を収率の変化量で比較を行ったが、同様の結果が得られた。

3.4 抽出黒液中のアントラキノン濃度

これまで、様々な活性アルカリ濃度で白液分割添加実験を行ったが、第2の白液を添加する際に抽出する黒液には、SAQ由来のキノン化合物が含まれている。そこで、これらの黒液に含まれるAQ (SAQが酸化された化合物)濃度を定量した結果をFig. 8に示した。横軸には初期の活性アルカリ濃度を示している。AQ濃度は30~50 ppmの範囲内にあり、特に活性アルカリ濃度による差は見られなかった。これらから黒液抽出によるAQ抽出率を計算すると、蒸解開始時に添加したSAQ量に対して約5%となった。蒸解液に対する黒液抽出量は約23%であり、AQ抽出率もこれに近い値が予想されたが、AQ抽出率が5%程度だった理由として、AQがチップ内に吸着していることが考えられる。このことに関して、Surma-Slusarskaら²⁰⁾は、ソーダ-AQ蒸解におけるAQの変化とバランスについて報告している。

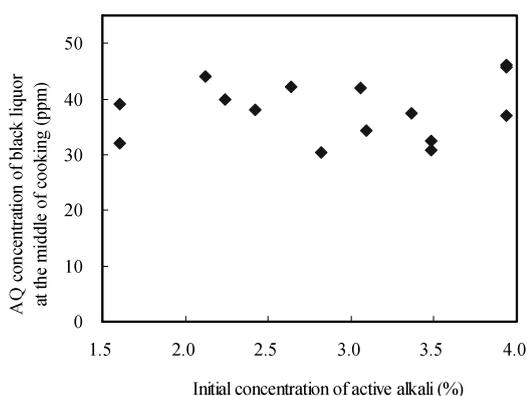


Fig. 8. Concentration of AQ in black liquor extracted at the middle of cooking.

その結果、添加量に対して半分近くのAQがパルプ内に存在していることを示している。以上のことから、黒液抽出操作が釜内のキノン化合物を大きく減少させ、その後の蒸解におけるカップー価の低減およびパルプ収率の向上に影響することは、ほとんどないと考えられる。

4. 結 論

修正クラフト・キノン蒸解最適化のための研究用蒸解装置を開発し、広葉樹材パルプの収率向上について検討した。この装置を用いた実験により、広葉樹クラフトパルプのカップー価を下げられ、修正ク

ラフト蒸解の効果を再現することができた。

また、SAQの有効な添加方法を検討した結果、SAQのパルプ収率向上効果は、蒸解初期に一括して添加する場合は、SAQを分割添加する場合よりも大きいことが確認された。

白液を分割して添加する場合、今回行った第1の白液分割比率 (30~70%)では、SAQのパルプ収率向上効果は、白液を一括して添加する場合と同等以上である。蒸解途中に抽出される黒液に含まれるアントラキノンの量は、全添加量のわずか5%にすぎない。

謝 辞

本論文のとりまとめにあたり、多くの貴重な助言を頂いた東京大学大学院助教の横山朝哉博士、ならびに東京大学大学院の松本雄二教授に心より感謝致します。

文 献

- 1) Bach, B., Fiehn, G.: *Zellstoff und Papier* **21** (1), 3-7 (1972).
- 2) Holton, H. H.: *Pulp Paper Can.* **78** (10), T218-T223 (1977).
- 3) 野村芳禾, 中村正人: 紙パ技協誌 **32** (12), 713-721 (1978).
- 4) Löwendahl, L., Samuelson, O.: *Tappi J.* **61** (2), 19-21 (1978).
- 5) Gierer, J., Lindeberg, O., Norén, I.: *Holzforchung* **33** (6), 213-214 (1979).
- 6) Landucci, L. L.: *Tappi J.* **63** (7), 95-99 (1980).
- 7) Holton, H. H., Chapman, F. L.: *Tappi J.* **60** (11), 121-125 (1977).
- 8) Goel, K., Ayroud, A. M., Branch, B.: *Tappi J.* **63** (8), 83-85 (1980).
- 9) Shaw, J. S., Renard, J. J.: Proc. TAPPI Pulping Conf., Atlanta, GA, USA, 1980, pp. 472-478.
- 10) Furuya, J.: Proc. TAPPI Pulping Conf., Atlanta, GA, USA, 1983, pp. 549-555.
- 11) Norden, S., Teder, A.: *Tappi J.* **62** (7), 49-51 (1979).
- 12) Backlund, E. A.: *Tappi J.* **67** (11), 62-65 (1984).
- 13) Jiang, J. E., Greenwood, B. F., Phillips, J. R., Becker, E. S.: *Appita J.* **45** (1), 19-22 (1992).
- 14) Andtbacka, S., Tibbling, P.: *Paperi ja Puu* **76** (9), 580-584 (1994).
- 15) Maroccia, S., Laakso, R., Gratzl, J.: *Tappi J.* **79** (6), 179-188 (1996).

-
- 16) Griffin, C. W., Kumar, K. R., Gratzl, J., Jameel, H. :
Proc. TAPPI Pulping Conf., Chicago, IL, USA,
1995, pp. 19-30.
- 17) 横山朝哉, 大井 洋, 中俣恵一 : 紙パ技協誌
58(6), 79-85 (2004).
- 18) Gierer, J., Kjellman, M., Norén, I. : *Holzforschung*
37(1), 17-22 (1983).
- 19) Vroom, K. E. : *Pulp and Paper Magazine of*
Canada **58**(3), 228-231 (1957).
- 20) Surma-Slusarska, B., Surewicz, W. : *Paperi ja Puu*
65(11), 759-762 (1983).