

木材糖化工程の工業化に関する研究 (第3報) 糖化生成物の性質

東京工業大学

葛 岡 常 雄

糖化後の排出物即ち 10% 硫酸を含む糖液及び固形物 (リグニン) の泥漿液の諸性質を確認しておく事は、実際装置を設計する上に重要な問題である。今その総てについて知る事は困難であるので装置設計に直接関係のあるもののみを調査した。

1. 固形物 (リグニンの) 粒径に就いて

1.1. 試料

試料としては、第 4 回糖化実験排出液中の固形物を用いた。この試料の特徴は、40 mesh 通過の褐葉樹鋸屑を原料とせるものである (詳細は Table 1 10 による)。これを数回水洗して酸を無くしたものを均一に採取し、適量濾過し天日にて乾燥し更に加熱乾燥せしめたものについて調べた。

1.2. 実験順序

- a. 密度の測定
- b. Kelly tube による沈降分析
- c. 顕微鏡による観察

以上の点より実験検討した。

a. 密度の測定

1) 実験方法

鮫島実三郎著「物理化学実験法」等に記載の方法により、まず試料を比重瓶に半分位迄入れ、これに蒸溜水を加えて 100 Water Bath 上に放置し気泡を完全に除いて更に昼夜常温に放置し全く粒子間に空隙の無くなった後に各重量を計り、次に挙げる式に各位を代入し比重を算出した。

$$s = \frac{(b-a)S}{b+d-a-c}$$

記号:

a... 比重瓶の重量 [gr]

b... 固体を入れた時の重量 [gr]

- c 水を加えた時の重量〔gr〕
- d・・・水のみを加えた時の重量〔gr〕
- S その温度に於ける水の密度

2) 実験結果

Table 3 1.

記号	a (gr)	b (gr)	c (gr)	d (gr)	ρ_s	平均
No. 1	17.4172	24.5240	71.0146	68.4407	1.564	1.557
No. 2	15.697	23.5066	73.9961	71.2197	1.550	

$\rho_s = 1.557$ と求める事が出来た。

b. 沈降分析 (Sedimentation Analysis)

1) 実験方法

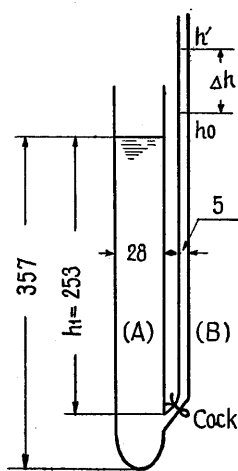


Fig. 3 1. Kelly tube.

拙著「化学工学実験法」(昭和 25年, 丸善)記載の方法により, Fig. 3 1の如き Kelly tube を用い, 上記の試料を蒸溜水に投入しよく攪拌して tube〔A〕に入れ, 細い tube〔B〕の高さを各時間毎にカセットメーターで読んで沈降曲線を描き, この曲線を基として各値を式1), 2), , 3)にそれぞれ代入して粒径分布を求めた。

$$G = (K/h_1) h \dots\dots\dots (1)$$

$$v = (h_1/10) / 60 \dots\dots\dots (2)$$

$$d = \sqrt{18 \mu v / (s -)} g \dots\dots\dots (3)$$

記号:

- G_0 最初の懸吊粒子量〔gr〕
- G 各時間の濁濁液中の懸吊粒子量〔gr〕

・・・液の密度

ρ_s ・・・固形物の密度

h_0 ・・・終末の〔B〕tube高さ〔mm〕

h ・・・各時間毎の〔B〕tube の高さ〔mm〕

h_0 ・・・最大の水位差〔mm〕

K ・・・比例恒数

S ・・・各時間迄に分岐部通過総量〔gr〕

v ・・・沈降速度〔cm/sec〕

d...粒径 [μ or cm]
時間 [min]

2) 実験結果

各時間 [min] 毎の [B] tube h [mm] の読みは Table 3 2 の如くで、沈降曲線を示すと、Fig. 3 2の如くなる。

Table 3 2.

θ (min)	h' (mm)	θ (min)	h' (mm)	θ (min)	h' (mm)
0	88.02	5.0	85.91	15.0	85.60
0.7	86.97	5.5	85.88	16.0	85.57
1.0	86.70	6.0	85.87	17.0	85.55
1.5	86.40	7.0	85.82	18.0	85.54
2.0	86.25	8.0	85.77	21.0	85.54
2.5	86.18	9.0	85.73	25.0	85.54
3.0	86.09	10.0	85.69	30.0	85.54
3.5	86.00	11.0	85.68	45.0	85.54
4.0	85.98	12.0	85.65	60.0	85.54
4.5	85.95	13.0	85.63	~	85.54

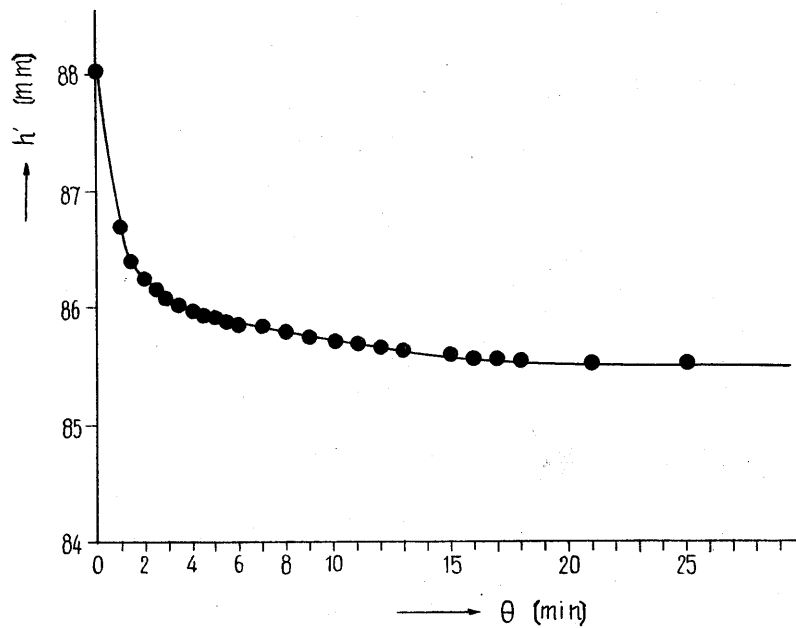


Fig. 3 2. Settling Curve.

次に粒径分布曲線を描くと Fig. 3 3 の如くなる。(途中のグラフ・計算は省略する)
 更に逆に、 d [μ] を仮定して S [gr] を求めそれぞれの大きさの粒径の分布を、 10μ 間隔に区分して百分率で表わすと、Table 3 3 の如くなる。

Table 3 3.

粒 径 d (μ)	沈 降 速 度 v (cm/sec)	沈 降 時 間 θ (min)	θ 迄に分岐部通過粒子量 ΔS (gr)	分布百分率 (%)	Σ (%)
150上	0.6818	0.6183	0.400	7.22	7.22
140	0.5939	0.7099	0.060	1.08	8.30
130	0.5121	0.8233	0.040	0.72	9.02
120	0.4333	0.9729	0.080	1.44	10.46
110	0.3666	1.1500	0.130	2.34	12.80
100	0.3030	1.3923	1.790	32.32	45.12
90	0.2545	1.6565	0.270	4.87	49.99
80	0.1636	2.5770	0.388	7.01	57.00
70	0.1484	2.8409	0.302	5.63	62.63
60	0.1090	4.1703	0.380	6.86	69.49
50	0.0757	5.5693	0.230	4.15	73.64
40	0.0484	8.7107	0.260	4.69	78.33
30	0.0273	15.4432	0.590	10.66	88.99
20	0.0121	34.8430	0.610	11.01	100.00

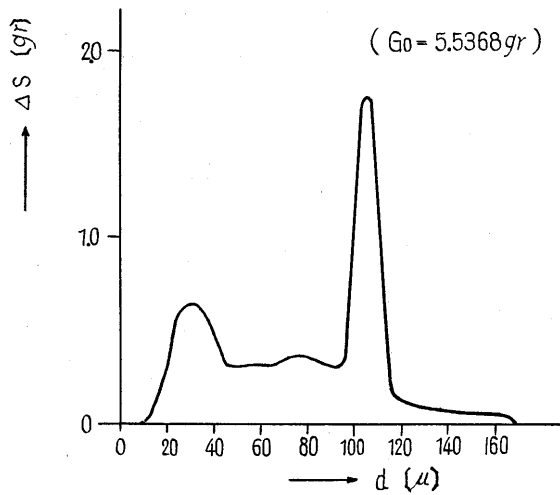


Fig. 3 3. Size Distribution Curve.

上の粒径分布曲線及び Table 3 3より、考察すると、a) 100~110 μ の部分と、30~40 μ の部分に、2つの突出部分があり、32%及び 10.6%それぞれ含まれている。b) 沈降曲線より判かる様に大体 20 分近くで沈降が完了するが、ただコロイド状淡灰色の雲状物が浮遊しており、これは 15 hr後に完全に沈降する様であるが、しかし、h の読みに全く表われず比重もきわめて小さい微細粒子と考えられ、この際は省略した。

c. 顕微鏡による観察

沈降分析に用いた泥漿液をよく攪拌してその滴を採取し、顕微鏡で観察すると、Fig. 3 4の様な粒子が見られる。斜線のものは、顕微鏡にて褐色（木材そのものの色）に見えるもので、黒くぬりつぶしてあるのは、黒緑色に見えるもので、大別して 2つの種類のものが存在する。

前者は、形状が殆んどきまっており、矩形で (100~150 μ) × (200×300 μ) のもので肉眼でも判る。このものは未だ糖化が完全になされなかったものであるらしく、木材質そのものであった。これに反して、後者は、形状、大きさ共にまちまちで大小さまざまである。小さいもの

は、10~20 μ 位で、大きいのは、150 μ 位で、岩塊状を呈してこのものは、観察の状態より判断して、完全に糖化を完了したものと思われる。

上の観察図は、ある1滴を取った時の一例にすぎず、図に見られる状態は、大小粒子の混合割合とは全く関係のないものである。泥漿液より均一に採取して粒子の大きさより分類し統計的にその数を調べようとしたが種々の困難な為行えなかった。

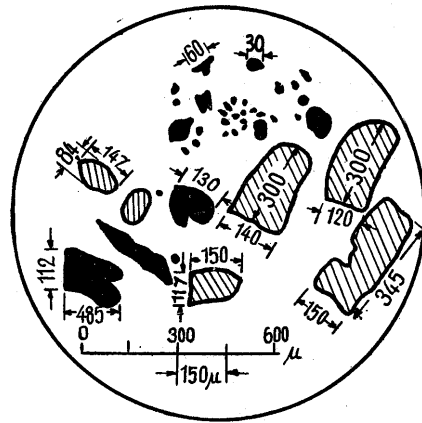


Fig. 3 4. 顕微鏡スケッチ〔単位 μ 〕

1. 3. 実験結果の考察

以上の実験 a. 密度の測定 b. 沈降分析 c. 顕微鏡観察の結果より次の事柄を推論した。

a. 密度は、2つの実験の平均値として、1.557と求められたが固形物の顕微鏡観察によれば、2種類の性質が異なると思われる物質が含まれている即ち未糖化の木材質の粒子と完全に糖化したリグニン状の粒子とである。これら混合物の平均密度が1.5前後で実際未糖化のものは小で糖化の完全と思われるものは大と考えられる。この様に推測すれば次の事柄が云える。

b. 沈降分析の結果より、100~110 μ 及び30~40 μ 、20~30 μ の部分が、他に比べて比較的多い。しかし実際に顕微鏡によると、150 \times 300 μ 位の木材状の粒子が多く観察される。すると先の粒径曲線とややくい違いが生じて来る。そこでa.の推論を用いて、この大きい粒子は、密度が平均密度より小と考えるならば、沈降速度も勿論遅くなり、100~110 μ あたりに突起部分を形成すると考えられる。一方20 μ 以下は殆んど無しと云う結果となっているが、実際には、20 μ 以下も観察されるので、このものは、上の理窟を逆に考えて、第2の突起部分を左の方(粒径の小さい方)へ移動して考えればよい。この様に推論すると粒径分布曲線は、dの小さい部分では左へdの大なる部分では右へ移動せしめて見ればよい。

注 以上の実験に供した試料は、排出後、酸液中に1週間、水中に2週間近く放置したものである事を追記す。

2. 沈降速度について

木材糖化後、これより清澄な糖化液を分離するのに、今設計されたプロセスでは、泥漿物は輸送が困難で、各所に固形物が充満するので、この際、シツクナーか又は沈澱槽を考えて見る必要が生じた。そこで排出物中の固形物の沈降速度がどの位のものかを調べて見る為に沈降実験を行った。資料は排出直後のものがよいが実験の都合上「沈降分析」の際に用いたのと同じの試料にて実験した。

2.1. 試料の調製

第4回糖化実験の際、排出物の重量を詳細に調べたのでその結果を基として試料を調製した。上澄液：泥漿物 = 2.341 : 1の割合にして調製した。

2.2. 実験方法

常温；250cc（内径 40 mm，深さ 285 mm）のメスシリンダーに Section paper をはり、それに上記試料を投入し攪拌後沈降を開始せしめた。h（高さ）と（時間）を測定した。

高温；実際の場合は、高温で直ちに輸送分離するので試料を沸騰せしめ常温の時と同様に沈降せしめて両者の比較を試みた。（90° ~ 50° の範囲）

2.3. 実験結果

まず各実験の際の泥漿液と清澄液の混合割合及び湿度を Table 3 4 に示す。

Table 3 4.

	記号	泥漿液 (gr)	清澄液 (gr)	見かけの容積割合 (%)	温度 (°C)
常 温	A	77.57	181.6	40.3	22.3
	B	73.00	186.17	38.6	23.0
	C	—	—	43.0	23.0
	D	—	—	37.0	23.0
高 温	a	77.57	181.6	40.3	92~63.5
	b	77.57	181.6	40.3	88~57.0
	c	77.57	181.6	40.3	—

Table 3 5.

$\Sigma \theta$ (min)	h (cm)	$\Sigma \theta$ (min)	h (cm)	$\Sigma \theta$ (min)	h (cm)
0	17.30	7.5	9.50	20.0	7.24
0.5	16.50	8.0	9.15	22.5	7.15
1	15.75	8.5	8.82	25.0	7.12
1.5	15.09	9.0	8.60	27.3	7.10
2.0	14.38	9.5	8.35	30.3	7.05
2.5	13.73	10.0	8.20	33.0	7.02
3.0	13.20	11.0	8.00	34.7	7.00
3.5	12.67	12.0	7.82	41.0	6.99
4.0	12.20	13.0	7.70	47.5	6.98
4.5	11.78	14.0	7.60	52.5	6.98
5.0	11.35	1.50	7.50	55.5	6.98
5.5	10.91	1.60	7.45	78.5	6.98
6.0	10.53	1.70	7.38	~	6.98
6.5	10.17	1.80	7.31		
7.0	9.88	1.90	7.27		

今常温の場合の一例としてA, 又高温の場合の一例として, bのデータを, Table 3 5 及び 3 6に示す。次に沈降速度を算出すると Table 3 7 の如くになり, それぞれ沈降曲

Table 3 6.

$\Sigma \theta$ (min)	h (cm)	$\Sigma \theta$ (min)	h (cm)
0	15.90	3.93	8.00
0.45	14.50	4.30	7.80
0.73	13.90	4.98	7.60
0.95	12.69	6.21	7.35
1.26	11.90	7.56	7.20
1.45	11.48	9.50	7.10
1.70	11.00	12.03	7.05
1.98	10.60	14.56	7.01
2.35	10.00	16.65	7.00
2.70	9.50	22.40	6.99
2.98	8.99	25.75	6.98
3.30	8.50	37.08	6.95
3.50	8.30	~	6.95

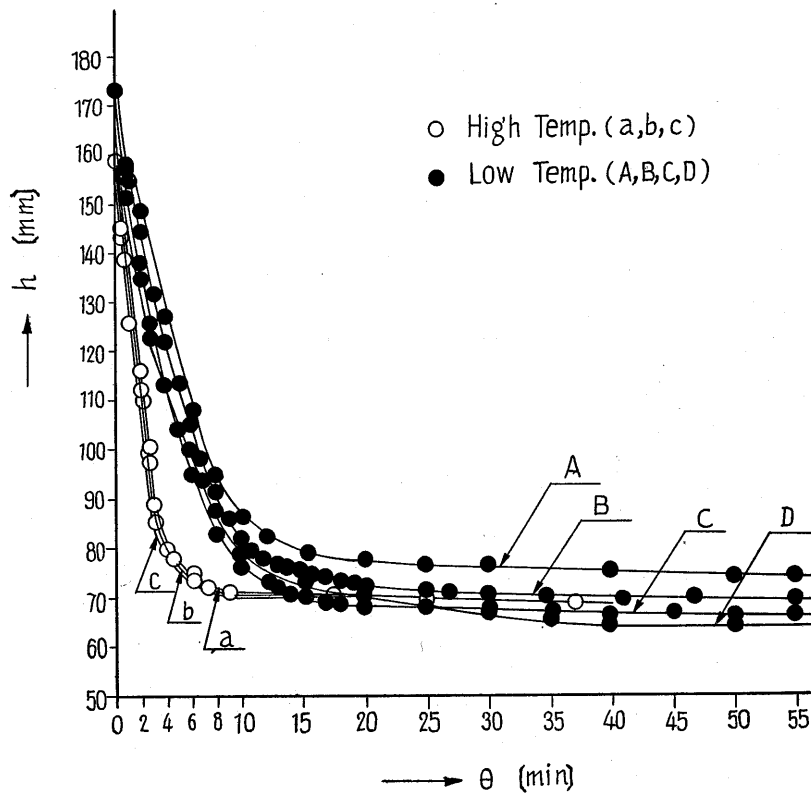


Fig. 3 5. Settling Curve.

線，沈降速度曲線は，Fig. 3 5 及び 3 6 の様に描かれる。Fig. 3 6 沈降速度曲線を見ると非常に点がばらついて描かれているが，これはそれぞれ濃度が異なっているので同一濃度の実験でない為である。

Table 3 7.

常 温			高 温			備 考
θ (min)	Δh (cm)	v (cm/min)	θ (min)	Δh (cm)	v (cm/min)	
0~3	4.10	1.366	0~3	7.40	2.46	(恒 率)
3~4	1.00	1.000	3~4	1.11	1.11	
4~5	0.85	0.850	4~5	0.45	0.45	
5~6	0.75	0.750	5~6	0.20	0.20	
6~8	1.35	0.725	6~7	0.12	0.12	(減 率)
8~10	0.90	0.450	7~8	0.10	0.10	
10~12	0.40	0.200	8~10	0.16	0.08	
12~14	0.22	0.110	10~12	0.05	0.025	
14~16	0.15	0.075	12~	0.02	0.002	
16~18	0.14	0.070				
18~20	0.07	0.035				
20~25	0.12	0.024				
25~30	0.07	0.014				
30~40	0.06	0.006				

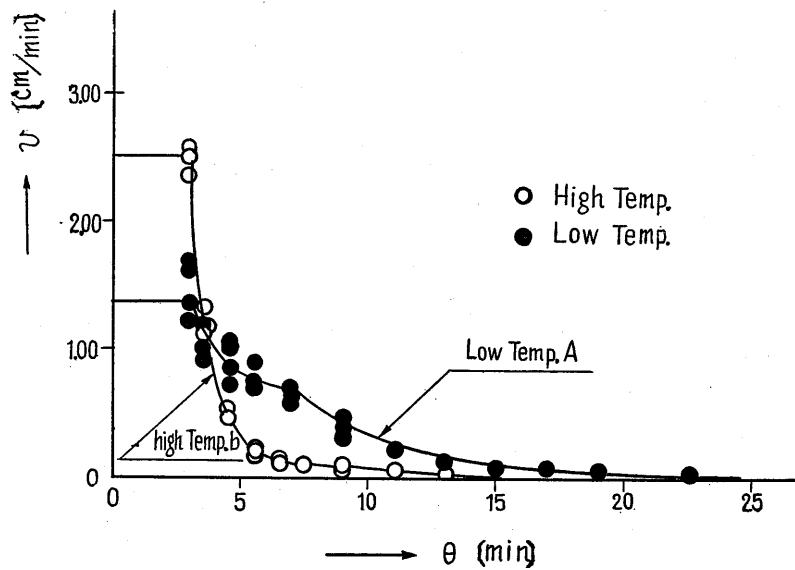


Fig. 3 6. Settling Velocity Curve.

2.4. 実験結果の考察

a. 恒率期間は，常温，高温共に，沈降開始より3分間位である。

- b. 常温の場合，高温の場合の初期に於ける沈降速度を比較すると，前者は 1.2~1.5 cm/min に対し，後者は，その約 2 倍近くの 2.3~2.6 cm/min となって高温の場合が著しく速く実際に於いても高温処理するのであるからこの点，きわめて有利である。
- c. 濃度による影響が，実験値よりはっきり表われており，濃度の濃いもの程その速度は遅くなっている。
- d. 沈降完了は，常温に於いて約 20分高温で大体 15分位で清澄液が得られる。
- e. 以上の結果より糖化液中の固形物は，沈降速度が澱粉等より著しく速くその為，前述の如き，加水分解槽底部の排出バルブ等に詰まる結果を生じたのでこの際，加水分解槽より直ちにフィルタープレス輸送せずここに，沈澱槽又はシツクナーを設けると，有利に糖化液より固形物を分離出来得ると考えられる。

附 記

本報告は北海道林務部の援助に依る木材糖化審議会の総合研究計画の一環として昭和28年度に於て行った小型パイロットプラント（全工程の内，加水分解槽と濾過器の部分のみ）の実験報告である。委員各位の御援助に感謝すると共に，特に安倍慎林業試験場林産化学部長の御援助と，実験を担当された本間孝明君，嵐実君，分析等に從事された木村実智子嬢に深謝の意を表す。