— 原 報 —

佐伯勝太郎博士の方法による支那蘆
蒸解廢液より曹達回収に關する研究

藤 井 光 雄

(東京帝國大學應用化學科纖維素研究室)

緒 言

支那産蘆の曹達法蒸解に依り生ずる曹達廢液より苛性曹達回収に關する小研究を報告せんとするものである。蘆は硅酸分に富む爲廢液より曹達の回収を困難ならしむる。即ち膠狀の硅酸の沈澱が苛性化工程の障碍となる。本研究は此の廢液中の硅酸分除去法として黒灰を作る際に石灰を添加し硅酸石灰として沈澱除去せしめんとするものである。此の方法は嘗て印刷局抄紙部に於て佐伯勝太郎博士の考案せる方法であつて、稻藁に就て行はれたものである。本研究の目的は同博士の方法を蘆に適用し、其の可否並びに經濟上の見地より工業化の適否を論ぜんとするものである。而して其の概略を知らんとして豫備的實驗を行ひたれば茲に報告せんとするものであるが、短時日間に行ひたるものなれば、極めて不得要領なる事は著者も認むる所なれど、以下其の骨子を略記して参考に資せんとする。

原 料

支那揚子江産蘆を原料とする。蘆は袴を除き曹達液の浸潤を容易ならしむる爲截斷前木槌に依り節を碎き、檻襪截斷機を使用して平均 5—10 厘

に截斷した。蘆の工業分析結果は次の如くである。

水分 11.4 %
灰分 2.15% (乾燥試料に對し)
硅酸分 1.4 % (")

實驗方法操作及び裝置

實驗は二回行へるも最初の實驗は主として設備の不充職工の不熟練完成直後の燒成爐を使用せる爲等と考へられる諸原因に依り、甚だ收量惡しき結果を得たる爲に、茲には主に第二回實驗に就て述べんとする。

蒸解法及び蒸解罐

蒸解罐は徑 5 呎の球形鐵製蒸解罐を用ひた。回轉數は一分間に約 1¼ 回轉であつた、やゝ速過ぎると考へたが調節不可能であつた。各原料の混合割合は蘆に對し 20% の苛性曹達を約 8 % 水溶液として添加した。即ち第一回實驗に於ては蘆 150 匁に對し苛性曹達 30 匁を水 360 立に溶解して添加し、第二回實驗に於ては蘆 200 匁に對し苛性曹達 40 匁を水 490 立に溶し添加した。以上の割合にて釜詰めを行ひ、蒸解に附する前に 1 時間空轉せしめた。之は蒸解液の蘆中に均等に分布せしめんが爲である。1 時間後 蒸氣を送り 12 時間 蒸解を行つ

た。蒸解罐内の壓力は30分毎に記録した。壓力は大體 70 lbs/□'' 前後で他方に於ける蒸氣使用量に應じ最高 80 封度最低 55 封度の變化があつた。第二回試験に於ても殆んど同様で最高75封度最低60封度を示した。12時間後に蒸解を終り、人孔に金網を張り孔を下方に向け、本製容器に廢液を流出せしめた。廢液は濃褐色を呈してゐる。廢液の流出が僅少になつた時、水 180 立を加へ蒸氣を送り、1 時間回轉し、洗滌を行ふ。洗滌は 2 回行つた。

各液の體積及び濃度は次の如し。

第一回試験	濃 度	體 積
廢 液	B6 11.2°	約 288 立
第一回洗滌液	7	276
第二回 "	4	84
混 合 液	8	648
第二回試験		
廢 液	8	516
第一回洗滌液	5.5	264
第二回 "	1.5	144

(各液量の相異は流出せしめる時間に實驗時間の關係上長短があつた爲である)

一方に得たる蒸解蘆は殆んど完全に纖維に分散し小量づつ緩くもつれて小粒となつてゐた。従て抄紙するに當つて叩解の必要を認めざる程度である。エスパルト纖維に極めてよく類似し、長さ短く且圓形の細胞の含有率が多い。従て製紙試験の結果純粹の蘆紙は物理的強度が尠ない。パルプは漂白が容易であつた。

以上の如くして得たる廢液を加熱濃縮し石灰を混じて焼成し、一方に炭酸曹達を得、他方に硅酸曹達を硅酸石灰及び炭酸曹達に變化せしめんとす

るのである。

焼 成 爐

廢液の焼成は特に設計築造せる爐を用ひた。爐は上下二段に分ち、下段は反射爐とし、上段は 100 × 75 平方糎、下段は 75 × 75 平方糎で、焚口は下段の一端に在り、火焰が水平に流れて下段の他端に至り、其處より上方に昇り、又水平に上段焼成室を通過し煙道に出る。上段焼成室の天井は鐵製蒸發鍋の底とし、餘熱を利用し廢液を濃縮せんとする。鍋の大きさは縦 135 糎幅 75 糎深 20 糎である。本爐の使用方法としては先づ廢液を上部の蒸發鍋に入れ、之れを煮詰め、上段焼成室に落し、次で下段焼成室に於て石灰を混入し焼成せんとするものである。されど實際には此の方法にては、蒸發能率悪く、燃料及び時間の不經濟なりし爲め、他所に大なる蒸發鍋を設け、此處に於て B6 25° 又は夫れ以上に濃縮せるものを焼成爐鐵鍋に移した。従て此處に於ては殆んど蒸發の必要なきやうにし、B6 25°~30° の濃縮廢液を少量づつ上段焼成室を通過せしめ、下段焼成室に落し、濃重なる廢液に石灰を充分よく混和し、適當量下段に溜りたる時、火力を強め、充分なる攪拌を行ひつゝ乾燥焼成した。

廢液と石灰混和物は乾燥すれば自己燃燒を起す。此の自己燒燃終了せるものは、黑色塊狀の物質である。従て更に燃料に依り、未燃燒有機物を燃燒せしむるを要する。此の時の火力即ち溫度は研究を要するものと考へる。火力弱き時は充分に燒くを得ず、火力強きに過る時は熔融し硬き結塊

を作る。やゝ表面の熔融する程度に火力を保ち、充分良く攪拌し結塊するを防ぎ、常に細粒に保ち、均一に焼成し、時々一部取出し灰白色乃至暗灰色となり、内部に黒班を認めざるに至りて焼成を止む。焼塊は攪拌を充分ならしむる事に依り可なり細く仕上げ得る。攪拌はボイラー用灰搔を用ひた。色調は石灰の添加量に依り異なる。最適添加量は時日の關係上實驗を行はざりし爲正確なる値は不明なるも、回収し得られる炭酸曹達の重量以下の消石灰量で充分なる事は明である。消石灰量多き程焼成は容易であるが、最少量は未詳なれど、可なり僅少にても其の目的を達し得らるゝものと考へる。又焼塊も石灰量少く且焙焼不充分にして色調の暗黒色のものも、苛性化後の上澄液は清澄透明であつた。従て石灰と硅酸分との反應は黒灰の自己燃焼終了直後に於ては、既に完結せるもと考へらる。

以上の如くして得たる焼塊は溶解を速める爲に粉碎した。時々蒸氣を吹き込み熱湯に保ち、充分溶解せりと認めたる時、此の液を苛性化する。苛性化の時加へる石灰量は炭酸曹達量（液の比重より算出した）に對し生石灰として100%になる様に消石灰を加へた。苛性化反應は可逆反應なれば、液の濃度は稀薄なる程良く、 $Bé\ 11^{\circ}$ 程度とするが最も好都合である。第一回試験に於ては容器の關係上止むを得ず $Bé\ 13^{\circ}$ に溶解した。第二回試験に於ては數箇の容器を用ひ $Bé\ 5\sim 10^{\circ}$ に溶解した。苛性化は良く攪拌しつつ蒸氣を $30\sim 50$ 分間通じ、更に2時間程攪拌を續行する事に依り完結する。

苛性化終りたるものは放置すれば沈澱物は速に沈澱し、上澄液は清澄透明なる淡黄色である。即ち硅酸分除去の目的を完全に達した理である。

得たる液量竝に比重其の他より苛性曹達回收率を計算するに、第一回試験に於ては 37 %、第二回試験に於ては 65 %であつた。

實驗結果に對する考察

第一回試験に於ける收量の甚だ少きは職工不熟練の爲の失敗以外の主なる原因として、大體次の如きものが考へられる。(1) 使用爐の築造の餘り簡單なりし爲充分注意せるにも係らず、使用中多數の龜裂を生じ、廢液の漏洩を來した。(2) 新爐なる故に爐内へ焼き着く量竝に浸入する量相當多し。(3) 蘆パルプに含有せらるゝもの。第二回試験に對しても同様なる損失の原因を挙げ得べし、されど職工の熟練の増加、新爐に基因する損失の減少等に依り、回收率の増大を來してゐる。完全なる爐を用ゆる事及び實驗回數を増加する事に依り、80%附近の回收率を得るは容易なる事と確信するものである。更に焼成の際添加する石灰として消石灰を用ひたれど、苛性化工程に於けて得らるゝ石灰泥を使用すれば、石灰に就ては特に意を用ゆる必要なく、且石灰泥中に含有せらるゝ苛性曹達をも回収し得らる。従て本法を實施するに當り(1)蒸解蘆の洗滌度を決定し(2)廢液焼成を連續的に行ひ、(3) 焼成度の決定、攪伴の經濟的方法を考慮する事に依り、相等有利に曹達回收を行ひ得るものと考へる。

使用燃料に就て

本法の工業化を左右する最大の要素は燃料使用量である。本研究に於ては小規模の爐を使用し且つ不連続的に焼成を行ひたるを以て莫大の石炭を消費した。即ち毎朝點火し爐が熱し完全に作業し得るに至るまでに約四時間を要し此の間に使用する石炭の大部分は爐の加熱に消費せらるゝ。第二回試験に於て使用せし石炭（撫順粉炭）量は 230 疋であつた、而して本爐に於ても晝夜續行する事に依り石炭使用量を激減し得るものと考へる。

總 括

(1) 支那蘆の曹達法蒸解廢液より苛性曹達回收法として石灰を添加し硅酸分を除去する方法を研

究した。

(2) 實驗結果及び操業狀態より考察し爐の改良、焼成度の決定竝に連續的に操業する事に依り回収率 80 % 附近を相當有利に回収し得らるゝものであることを推論した。

（本研究は昭和 6 年 8 月静岡縣三島の特種製紙株式會社に於て行ひたるもので、實驗上に各種の御便宜をお計り下されし厚木教授、御懇切なる御指導を賜りし佐伯博士、終始實驗を御援助下されし佐伯祐二氏竝に同社の技師其他の諸氏に深く感謝の意を表する。）

（昭和 6 年 11 月 21 日受理）

人絹細絲の光線の屈折 市場に於ける各種類の人造絹絲の比複屈折（Spezifische Doppelbrechung）は著るしき區別がある。著者は此の各種の人絹の複屈折を研究し次の結論を得た。(1)市場の人絹細絲は同一製法の太い絲よりも常に強き複屈折をなす。(2)細絲の太き絲に對する比複屈折率の増加は特に絲の製法に依り異なる。最大は銅絲で最少は硝酸絲である。(3)供試せられたる細絲の比複屈折率は硝酸絲は +0.042 以上でヴィスコース絲は +0.036、銅絲は +0.032 の順になる。同様な順列は太い絲にも觀察される。(4)細絲の主屈折率は絲を偏光面に對して平行及び直角に置いた場合に、前者の時少なく後者は大きい、太い絲の場合も同様である。(5)中間の屈折率に關しては細絲と太い絲の間に何等云ふ可き區別がない。

人造絹絲の強き複屈折は製造の際の伸張作用若しくは之れと一緒に起る強き有方性の分子若しくは分子團の平行配列に歸せられる。

（Prof. Dr. A. Herzog, Kunst-Seide 1, 6, 1931）（藤井）

CELLULOSE INDUSTRY
THE JOURNAL OF THE CELLULOSE INSTITUTE, TOKYO, JAPAN
VOL. 7 December, 1931, No. 12

ABSTRACTS FROM THE TRANSACTIONS

**RECOVERY OF SODA FROM THE WASTE LIQUOR OBTAINED
 FROM DIGESTION OF CHINESE REEDS.**

By **Mitsuo FUJII**

(Received Nov., 21, 1931)

When cellulosic materials contain silicate, the recovery of soda in the soda digestion is very difficult. In this report, the regeneration of the soda from cooked liquor of the reeds was studied. The method was investigated by Dr. Katsutarō Saeki and applied to the case of rice stalk with good results. The principle of the method is as follows; the silicate changes to sodium silicate by digestion with soda, and the black ash, containing sodium silicate, is calcined with lime, (for this purpose, lime-mud, product of causticisation of soda ash, can be used), sodium silicate being converted to calcium silicate and sodium carbonate. As the calcium silicate is insoluble in water and easily precipitated, after the causticisation of recovered sodium carbonate very clear and transparent solution of sodium hydroxide is obtained.

The Chinese reeds were crushed and cut to 5—10 cm. long.

The analysis of the reeds was;

Moisture	11.4 %
Ash (on dry base)	2.15%
Silicates (on dry base)	1.4 %

The raw material was put into a spherical digester, and digested with 20% of sodium hydroxide (8% solution) in weight against reeds. The steam pressure was 75 lbs. per. sq. in. on average, and the time of digestion was 12 hours. Then the waste liquor was drained, and the pulp was washed with water, and all liquors were evaporated and calcined.

EVAPORATOR AND RECOVERY FURNACE.

Reverberatory furnace, specially constructed for this purpose, was used. It has two compartments (upper and lower), and an evaporator was placed as the cover of the furnace. In the evaporator and the upper compartment, the waste liquor was evaporated and concentrated to 25—30 Bé and then dropped to lower compartment. In the lower compartment, it was mixed with lime, and dried, burned, and

calcined. The calcination was carried out under frequent stirring and careful regulation of temperature, and completed when the ashes became dark white. After the causticisation of these ashes (mainly consisted of soda ash, calcium silicate, and lime), very clear and pale yellow solution of sodium hydroxide was obtained.

RESULTS AND DISCUSSION.

In the first experiment, 37% of initial sodium hydroxide was recovered, and in the second experiment, 65% was recovered.

The chief reasons for these poor results will be attributed to (1) unskillfulness of the workmen, (2) adherence of black ash to the wall of new furnace, (3) leakage of the liquor from the wall (as the furnace was of simple construction many leakages were observed,). If these defects, are put away, it may be easy to recover about 80% of initial sodium hydroxide and this process can be advantageously applied to paper making.