サルファイト蒸解の研究 (第8報)*

高温長時間保持処理によるサルファイト 蒸解液の変質について

軒原 栄三・沖 慎 一・田中 竜三**

I. 緒 言

周知の如く工業的に使用されているサルファイト蒸解液は液回収・ガス回収及び他の熱交換によってアキユムレーター内で50乃至90°の温度にある。この温度が高い程最高温度に達するまでの所要蒸気量が少なくてすむと共に時間も短縮され蒸解サイクルが短縮出来る。一方蒸解液はアキユムレーター内で何時間か貯留されているので、この間温度が高い程その変質が大であり、蒸解結果を不良にする恐れがある。

本研究は、蒸解液の貯蔵の温度及び時間が、その変質従って蒸解成績に関して、どのような影響を及ぼすかについての知見を得るために行った。

II. サルファイト蒸解液の変質と変質度の判定法

まずサルファイト蒸解液の変質とは如何なる現象かを述べる。

Foerster¹⁾によれば蒸解液は次式の如く自然分解する。この反応は遅いが、温度の上昇と

共に速度が大となり、100°で数日、150°では2日を要する。

Sや $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ はこの反応を加速する。即ちSは HSO_3^+ と反応して $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ になる。

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は下記の如く蒸解液分解の触媒となる。

$4\text{HSO}_3^+ \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
 HSO_3^+ が消失し、水素イオン濃度が高くなると $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は次式の如く分解して SO_4^{2-} 及びSとなる。

純粋な蒸解液はそれ自身が上の如く自然分解するが、工業的に使用する蒸解液は HSO_3^+ を還元して $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ を

作る諸悪物質——糖類²⁾・蟻酸³⁾・テルペン⁴⁾等——を含んでいる。これ等は蒸解中木材から溶出し、液回収・ガス回収或いは急激な大ガス操作における廃液飛沫に伴って蒸解釜からアキユムレーターに入る。

このような悪物質を混入した蒸解液を高温で長時間保持する時は、温度が高く時間の長い程S及び $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の生成が大となり、更に $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ による上述の分解が進行して有効塩基を消費し蒸解液の酸度を高める。

即ち蒸解液の変質とは、蒸解液分解の因となる各種悪物質を多量に含んだ状態、更には自然分解及びそれ等悪物質によって蒸解中の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 含有量が大となり、更に又 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ によって SO_4^{2-} 及びSへの分解が進んだ蒸解液を言うのである。

今糖・S・テルペン・蟻酸・ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ・ポリチオン酸等の蒸解液分解作用を持つ悪物質の蒸解液中の含量を $B_1, B_2, B_3, \dots$ とし、それ等の分解効果を夫々 $f_1, f_2, f_3, \dots$ とすると、全悪物質の蒸解液の総合分解能は理論的には

$$B_1f_1 + B_2f_2 + B_3f_3 \dots \dots \dots (a)$$

の如くなると考えられ、これは又その蒸解液の変質度とも言い得よう。

次に変質度の判定方法について述べる。

理論的には(a)式の値を求めれば良いことになるが、各悪物質の各々を定量し又それ等の分解効果($f_1, f_2, \dots$)を求めることは極めて煩雑であるのみならず、悪物質と認められていない未知のものが存在するかも知れぬことも考えれば不可能に近い。著者は前に⁵⁾、これ等悪物質の総合分解作用の結果としての蒸解中の SO_4^{2-} 生成に着目して、蒸解間経時的に SO_4^{2-} を測定し、その生成量及び生成速度を純蒸解液使用の場合又は正常操業時のそれと比較し、その大なる程変質度大なりと判定する方法を提唱した。

第1図は純粋の蒸解液(曲線I)と、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ を夫々加えた蒸解液(曲線II, III, V)の SO_4^{2-} 生成の経過である。用いた塩基はCaである故、この際測定出来るのは CaSO_4 の溶解度分と H_2SO_4 の SO_4^{2-} である。蒸解初期には曲線に示した以上の SO_4^{2-} が生成していても CaSO_4 の沈澱量が増すのみでその温度での溶解度分しか測定出来ない。末期になって多量の SO_4^{2-} が

* 原稿受付 31.8.15

** 国産パルプ K. K. 農林科学研究所

第1図 チオ硫酸添加サルファイト蒸解液による
蒸解中の硫酸根の生成

生成し塩基を消費し尽した後は生成 SO_4^{2-} は遊離 SO_4^{2-} となって測定しうる。即ち $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 添加量大なる程蒸解液の分解、従って SO^{2-} の生成大なるために早期に Ca 消費し尽し、この曲線の立上りが早く、その傾斜も大となっている。

前述のような変質を起した蒸解液を使用した時もこれと同様なことが見られる筈である。故に本研究においても、高温長時間処理蒸解液の SO_4^{2-} 生成曲線が無処理のものと比較する方法を蒸解液変質度の判定に使用した。

第2の変質度判定法は生成パルプの品質上からする判定法である。岡田博士が提案された如く⁹⁾、同一材の正常蒸解においてはパルプの繊維素重合度(又は粘度)とジーバー価(又は塩素吸収率)とは第2図に示した如き曲線になる。即ち蒸解を進める程脱リグニン

第2図 サルファイト未晒パルプの粘度と塩素吸収率との関係

が進んで塩素吸収量が低下し、又粘度も落ちる。変質した蒸解液を使用すると、蒸解液の分解が大となるため有効 Ca を消費し酸度も上昇する故、粘度の低下する割に脱リグニンが不良で、得たパルプの粘度と塩素吸収率とを測定して第2図にプロットすると P_1 や P_2 の如く曲線から偏倚する。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 添加蒸解液の場合、

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0.64 g/l の添加ではパルプ粘度 6.8 で塩素吸収率 1.7% であり、曲線からの偏倚なく正常同様の蒸解結果を示したが、2.02 g/l 添加では粘度 7.4、塩素吸収率 7.3%、2.37 g/l 添加では粘度 4.3、塩素吸収率 18.3% で甚だしく異常の結果を示した⁵⁾。

本研究においてはこの判定法も併用した。ここでは前者を仮に第1判定法、後者を第2判定法と称することとする。

III. 実験方法と結果

使用蒸解液・その処理条件及び蒸解温度スケジュールを変えて次の I~V の5種の系列の実験を行った。用材はエゾ松を用いた。

実験系列 I.

1. 蒸解液の作製

工業的に使用する蒸解液は前述した如く液回収・ガス回収によって各種の不純物を含んでいる。実験室にてこれと同様組成の蒸解液を作成することは極めて困難であるので、次のように液回収類似の操作をした蒸解液を作製した。

4個の41容オートクレーブにて夫々 450g の絶乾量に相当するエゾ松チップを液比 1:6、総酸 6%、化合物 1% にて、60°~100° 2時間、100~105° 1時間の計 3時間まで蒸煮し、後オートクレーブを急水冷し、約 1時間水中にて放置して常温とした後開け、液のみを

第1表 実験系列 I. の結果

実験番号	IA	IB	IC	ID				
蒸解液処理温度C°	70	100	100	100				
同 処理時間 hrs.	4	4	6	8				
処理蒸解液組成 T-SO ₂ %	5.53	5.71	5.57	5.57				
C-SO ₂ %	0.83	0.84	0.90	0.95				
蒸解時間 (hrs)	ブローせる蒸解液のSO ₄ ²⁻ 及びS ₂ O ₃ ²⁻ 含量(g/l)							
	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
0	1.30	0.25	1.26	0.17	1.24	0.27	1.28	0.19
2.0	—	0.21	—	0.07	—	0.09	—	0.09
4.0	1.55	0.08	1.67	0.07	—	0.09	—	0.11
5.5	1.57	0.13	1.82	0.10	1.82	0.13	1.91	0.13
7.0	—	0.30	—	0.25	—	0.28	—	0.33
8.0	1.76	0.39	2.06	0.40	2.25	0.52	2.08	0.53
9.0	1.86	0.72	2.15	0.72	2.01	0.68	2.10	0.55
10.0	1.96	1.24	2.44	0.95	2.08	1.06	2.24	1.06
11.0	2.63	1.40	—	—	—	—	—	—
11.08			3.54	1.06	—	—	—	—
11.12					—	—	3.54	1.17
11.17					3.02	1.21		
全蒸解時間, hrs.	11.0	11.08	11.17	11.12				
未晒パルプ収率%	45.4	46.7	44.5	44.2				
同上 粘 度	5.5	4.6	5.6	4.6				
同上塩素吸収率%	2.5	2.3	2.1	2.0				

回収する。回収液の組成は概ね固形分 21g/l, リグニン 2.1g/l (木材に対し 1.24 %) であった。この回収液を別に新しく作製した蒸解液 3 容に対し 1 容の割合で混入し, 若干の SO_2 の吹込及び CaO の添加を行って総酸 6%, 化合酸 1% (但し次の蒸解のチップ水分を計算に入れてこの組成) となるようにした。このようにして作った蒸解液を 4 個の 4l 容オートクレーブに夫々入れ (1 個のオートクレーブに入れた液量は次の 1 オートクレーブの蒸解分), 第 1 表 B, C, D に示した如く 100° において夫々 4, 6, 8 時間処理した。対照蒸解用 (ブランク) としては普通のアキュムレーターにおける温度, 時間の条件に類似させるため 70° において 4 時間処理した (A)。但し処理はいずれも恒温油浴を使用した。常温時にオートクレーブを浸漬し上記の温度まで 1.5 時間で上昇せしめた。所定時間の処理を終了すればオートクレーブを浴より取出し急水冷却する。

処理後の総酸及び化合酸の分析値は表に示した如くである。

2. 蒸解方法

以上の各処理をした蒸解液でエゾ松チップ (絶乾量にて 450 g) を液比 1:6 で蒸解した。温度スケジュールは 60°~100° 2 時間, 100°~110° 2 時間, 110°~140° 3 時間, 以後 140° 保持であり, 圧力は 6 kg/cm² までは自然上昇にまかせ以後この圧力に維持した。

4. 分 析

蒸解液は経時的にオートクレーブから液ブロー弁により取出し SO_4^{2-} 及び $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ を測定した。

第 3 図 塩素吸収率測定容器

SO_4^{2-} は液 10cc を採り N-NaOH で硝子電極 pH 計により pH 約 4.3 まで中和の上, NaCl 水で Na 塩とした陽イオン交換樹脂 Amberlite IR120 の塔を通し, Ca 塩を Na 塩とした後フォルマリンを加え亜硫酸塩をオキシスルホン酸塩とし, 変性酒精を加えて 0.1 N-(CH_3COO)₂Ba で電導度滴定した⁷⁾。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は O. Samuelson の方法⁸⁾によった。即ち液を NaOH で中和後フォルマリンを加え 5 分間放置後酢酸にて酸性とし沃度

滴定した。

蒸煮したチップはいずれも良く蒸解されており, 認める程の粕がなかった。離解機 (Tappi Standard Disintegrator) で解繊した後, スクリーンにはかけることなく, 銅安比粘度及び塩素吸収率を測定した。

塩素吸収率は次の如き方法を用いた。第 3 図に示せる如き容器に未晒パルプを絶乾量にて約 2 g 入れ蒸溜水を約 100cc 及び 2 NH_4SO_4 10cc 加えて激しく振盪解離し氷水中で冷却する。D を B に嵌め減圧後コック C を閉じ, B に有効塩素量約 4% の NaOCl 水 5cc を入れ静かに C を開いて A に入れる。数回少量の蒸溜水を B に入れ A の減圧を利用して NaOCl を完全に A に洗い落す。NaOCl は A 内液の強酸性のため直ちに塩素水となる。氷水中に 1 時間放置 (時々攪拌) 後 20% KI 液 10cc を B から A の減圧を利用して入れ, 残塩素を沃度滴定し, パルプによって消費された塩素量 (対パルプ%) を求める。

4. 実験結果と処理蒸解液の変質度の判定。

結果は第 1 表及び第 4 図に示した如くである。

第 4 図 実験系列, I

まず第 1 判定法によるに, B, C 及び D の処理による SO^{2-} 生成量はブランクの A に比し大差がない。参考値 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の生成曲線も実験誤差の範囲内で一致している。よってこれ等の処理では変質は認められなかったと言ひ得る。

第 2 判定法では, ブランク A の未晒粘度 5.5 に対し塩素吸収率が 2.5 % であるのに対し, B, C, D の粘度はこれと大差ない 4.6~5.6 であり, その塩素吸収率は 2.0~2.3 % で A よりも寧ろ低い値を得た。よってこの

第2表 実験系列Ⅱの結果

実験番号	ⅡA	ⅡB	ⅡC	ⅡD				
蒸解液処理温度℃	70	115	115	115				
同 処理時間 hrs.	4	4	6	8				
処理蒸解液組成 T-SO ₂ %	5.32	5.29	5.38	5.42				
C-SO ₂ %	0.86	0.87	0.85	0.83				
蒸解時間 (hrs)	ブローせる蒸解液のSO ₄ ''及びS ₂ O ₃ ''含量(g/l)							
	SO ₄ ''	S ₂ O ₃ ''	SO ₄ ''	S ₂ O ₃ ''	SO ₄ ''	S ₂ O ₃ ''	SO ₄ ''	S ₂ O ₃ ''
0	1.54	0.10	1.42	0.11	1.32	0.09	1.34	0.10
2.0	1.34	0.11	1.70	0.12	—	0.13	1.61	0.16
4.0	1.39	0.11	1.37	0.08	1.47	0.12	1.58	0.14
6.0	1.61	0.18	1.44	0.18	1.54	0.23	1.27	0.21
7.5	—	0.54	—	0.48	—	0.53	—	0.55
8.5	1.39	0.74	1.49	0.75	1.49	0.77	1.44	0.80
9.5	2.38	1.30	2.33	1.05	2.33	1.24	2.52	1.19
10.42	—	—	—	—	—	—	5.38	1.34
10.5	4.49	1.56	3.62	1.46	—	—	—	—
10.53	—	—	—	—	4.80	1.55	—	—
11.05	—	—	4.90	1.49	—	—	—	—
全蒸解時間 hrs.	10.5	11.05	10.53	10.42				
未晒パルプ収率%	48.5	46.3	47.3	47.3				
同上 粘度	5.5	5.4	4.7	4.9				
同上塩素吸収率%	2.0	2.2	2.2	1.9				

第5図 実験系列Ⅱ

判定法によるも、B, C, Dの処理で蒸解成績を認め得る程度に不良にする蒸解液の変質は無かつたと言ひ得る。

実験系列Ⅱ.

蒸解液処理温度を115°にした以外は全て実験系列Ⅰに同じ、結果を第2表及び第5図に示した。この処理における蒸解液の変質度をブランクとの比較において第5図から見るに(第一判定法), SO₄'' 生成量はB, C,

Dの各処理共ブランクと殆んど変りない。S₂O₃'' も実験誤差の範囲内で一致している。第2判定法によるもB, C, Dの各処理がAに比しパルプ品質において異常を生じたことを示していない。

実験系列Ⅲ.

以上の系列Ⅰ, Ⅱにおいては蒸解の温度スケジュール

第3表 実験系列Ⅲの結果

実験番号	Ⅲ A	Ⅲ B	Ⅲ C	Ⅲ D				
蒸解液処理温度℃	70	100	100	100				
同 処理時間 hrs.	4	4	6	8				
処理蒸解液組成 T-SO ₄ %	5.56	5.66	5.71	5.62				
C-SO ₂ %	0.81	0.87	0.84	0.88				
蒸解時間 (hrs)	ブローせる蒸解液のSO ₄ ''及びS ₂ O ₃ ''含量(g/l)							
	SO ₄ ''	S ₂ O ₃ ''	SO ₄ ''	S ₂ O ₃ ''	SO ₄ ''	S ₂ O ₃ ''	SO ₄ ''	S ₂ O ₃ ''
0	1.56	0.05	1.54	0.09	1.59	0.08	1.54	0.07
1.17	—	0.08	1.61	0.08	1.82	0.11	1.66	0.11
2.67	1.66	0.11	1.49	0.11	1.46	0.12	1.54	0.14
4.17	—	0.44	—	0.43	—	0.44	—	0.44
5.67	—	0.82	—	0.81	—	0.84	—	0.84
6.67	1.68	1.19	1.39	1.28	1.49	1.30	1.44	1.30
7.67	2.59	1.30	2.11	1.56	2.37	1.44	2.76	1.58
8.17	3.74	1.44	2.93	1.65	—	—	—	—
8.22	—	—	—	—	—	—	4.42	1.53
8.28	—	—	—	—	3.87	1.65	—	—
8.37	—	—	4.22	1.53	—	—	—	—
8.42	4.56	1.58	—	—	—	—	—	—
全蒸解時間, hrs.	8.42	8.37	8.28	8.22				
未晒パルプ収率%	46.8	47.9	47.4	46.4				
同上 粘度	4.5	5.4	4.9	4.5				
同上塩素吸収率%	2.5	2.2	2.1	2.1				

第6図 実験系列Ⅲ

ルは前述した如く低温度から始めた。しかし緒言において述べたように、蒸解液を高温にする目的の一つはその高温から始めてサイクルを短縮することであった。高温から蒸解を開始すると所謂滲透期が短くなり、これによる蒸解成績の劣化を招くおそれがある。この点も考慮に入れて検討を行う必要があるので、この系列においては蒸解液の処理温度は 100°C とし、蒸解に当っては予め適当に高温にしておいた油浴にオイルバスを漬けることによって速に 100° に達せしめ、浸漬時より 1.17 時間で 110° とし、以後は前同様のスケジュールとした。従って I, II に比し最初の約 3 時間がカットされている。その結果全蒸解時間は第 3 表に示す如く 2 時間程度短縮された。

上記以外の諸事項は系列 I と同様に行った。

結果を第 3 表及び第 6 図に示した。これ等の結果に見られる如く、この実験においても両判定法から見て蒸解液の処理が蒸解成績に悪影響を及ぼしたとは認められず、又パルプ品質から見て蒸解始めの時間のカットが悪影響を及ぼさなかったと見られる。

実験系列 IV.

III においては蒸解液の 100° , 8 時間の処理で認め得る蒸解液の変質は無かった。この系列においては更に処理時間を 12 時間及び 24 時間に延長した。実験方法は全て III と同じであるが再びブランク (IV A) を設けたのは、油浴がオートクレープ 4 本掛に作ってあるため

第 4 表 実験系列 IV

実験番号	IV A	IV B	IV C			
蒸解液処理温度 $^{\circ}\text{C}$	70	100	100			
同 処理時間 hrs.	4	12	24			
処理蒸解液組成 T-SO ₂ %	5.07	5.03	4.99			
C-SO ₂ %	1.03	0.99	0.97			
蒸 解 時 間 (hrs)	ブローセル蒸解液のSO ₄ ²⁻ 及びS ₂ O ₃ ²⁻ 含量(g/l)					
	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
0	0.95	0.06	1.02	0.11	0.93	0.22
2.0	—	0.14	—	0.23	—	0.25
4.0	—	0.35	—	0.35	—	0.44
5.0	—	0.48	—	0.53	—	0.55
6.0	0.94	0.57	1.04	0.61	1.11	0.63
7.0	—	0.64	1.06	0.72	1.25	0.72
8.0	1.25	1.04	1.39	0.99	1.73	0.91
8.75	—	—	—	—	2.23	1.55
9.0	2.52	1.32	2.78	—	—	—
9.25	—	—	3.41	1.35	—	—
9.38	3.31	1.22	—	—	—	—
全蒸解時間 hrs.	9.38	9.25	8.75			
未晒パルプ収率 %	44.0	44.3	44.3			
同 上 粘 度	5.8	5.6	5.7			
同上塩素吸収率 %	2.53	2.71	3.02			
未 蒸 解 部	—	若 干	可成り多量			

第 7 図 実験系列 IV.

で、別に行うと温度曲線に多少の差違を生じ、又使用蒸解液を全く同様に作製することが困難なため結果に多少の差違を生じ、ブランクとの正確な比較が困難であるからである。

結果を第 4 表及び第 7 図に示した。

第 1 判定法によれば、 SO_4^{2-} 生成曲線は A に比し B C といずれも立上りが僅かであるが明かに早くなっている。第 2 判定法では未晒パルプ粘度が概む同一であるのに対し塩素吸収量は B でやや高く、C では 3 % 以上となった。又 B の場合若干の未蒸解部 (粕) が、C の場合可成り多量の粕が認められ、12 時間処理では僅かの、24 時間処理は明白な変質が認められた。

実験系列 V.

I から IV までにおいては液回収の加わった蒸解液を処理して使用した。しかしながら工場蒸解液では前述のようにガス回収に伴う悪物質も混入していると考えられる。これを実験室的に完全に模倣することは困難である。オートクレープで蒸解中の圧力調整ガス抜や大ガスを別に作った蒸解液中に行っても、それは工場におけるそれとは事情が異なるであろう。いずれにしても工場蒸解液は液回収とガス回収の両者に伴う悪物質が混入しているのであるから、本系列では I ~ IV の液回収以上に悪物質を多く含有させる目的で蒸解廃液を加えた蒸解液を作ることとした。即ちまず常法通り新蒸解液でエゾ松を蒸解した廃液を搾り取り、その 1 容を別に作製した新蒸解液 3 容に加え、更に SO_2 吹込と CaO 添加を行って総酸 6 %, 化合酸 1 % となるように

第5表 実験系列 V の結果

実験番号	VA	VB	VC	VD				
蒸解液処理温度℃	70	100	100	100				
同 処理時間 hrs.	4	4	6	8				
処理蒸解液組成 T-SO ₂ , %	5.57	5.64	5.81	5.77				
C-SO ₂ , %	1.07	1.13	1.15	1.15				
蒸解時間 (hrs)	ブローせる蒸解液のSO ₄ ^{''} 及びS ₂ O ₃ ^{''} 含量(g/l)							
	SO ₄ ^{''}	S ₂ O ₃ ^{''}	SO ₃ ^{''}	S ₂ O ₃ ^{''}	SO ₄ ^{''}	S ₂ O ₃ ^{''}	SO ₄ ^{''}	S ₂ O ₃ ^{''}
0	1.33	0.03	1.00	0.60	1.20	0.67	1.17	0.68
2.0	1.25	0.05	1.44	0.54	1.63	0.57	1.20	0.59
3.5	—	0.14	—	0.51	—	0.50	—	0.51
5.0	1.40	0.31	—	0.68	—	0.64	1.58	0.60
6.0	—	0.37	—	0.77	—	0.85	—	0.85
7.5	1.74	0.52	1.70	1.02	1.97	1.06	1.99	1.20
8.5	1.94	0.84	3.36	1.20	2.71	1.33	4.32	1.40
8.75	—	—	—	—	—	—	5.09	1.45
8.83	—	—	—	—	4.00	1.35	—	—
8.89	—	—	4.03	1.47	—	—	—	—
9.5	3.55	1.02	—	—	—	—	—	—
全蒸解時間 hrs.	9.5	8.89	8.83	8.75				
未晒パルプ収率%	46.2	47.0	46.8	46.8				
同上 粘度	5.7	5.8	6.8	4.9				
同上塩素吸収率%	2.3	2.6	2.6	2.7				

第8表 実験系列 V.

した液を前同様高温処理した。但し対照蒸解液 (A) は今までと同様にして作った。蒸解温度スケジュールは系列IVと同じ (但し 110° まで 1.5 時間) である。

結果は第5表及び第8図に示した如くである。

第1判定法により第8図を検討するに、SO₄^{''} 生成曲線はこの場合ブランクに比し立上り早く変質していることを示すが、処理時間の差による相違は殆んど認

められない。廃液を1/4容混入した蒸解液は高温処理後の S₂O₃^{''} 含量が高く 0.6~0.7 g/l である。これはまず蒸解初期少し減少しているが、このことは Hoge⁹⁾ の言う如くチップに吸収されるからであろう。ブランクに比してその生成量は大きであるが処理時間の違いによる差はこの場合も大きくはない。

次に第2判定法に従ってパルプの塩素吸収率と粘度の関係を見るに、B, C, D はいずれも粘度の同程度なるに対し、塩素吸収率がやや高くなって僅かに異常の傾向を示すが、この程度ならば實際上支障は無いであろう。

又 B, C, D はブランク A に比し蒸解時間は 0.5 時間以上短縮され、蒸解液分解、従って酸度上昇のブランクに比し大であったことを示している。

IV. 結 論

純粋なサルファイト蒸解液はそれ自身自然分解するが、工業的に使用する蒸解液は液回収・ガス回収に伴う糖類その他の不純物を含む故高温ではより速に変質する。このような蒸解液を高温にて長時間保持する時の変質の程度を蒸解間の蒸解液分解による SO₄^{''} の生成及びパルプ品質粘度と塩素吸収率の関係から検討した。

蒸解初期の回収液を含む蒸解液は 115° までで 8 時間以内の保持では認め得るような変質はない。100°~12 時間の保持では軽微な変質が認められるが實際上問題とする程ではない。100°~24 時間の処理では SO₄^{''} の生成量大に、残りグニン量も通常パルプの 1.5 倍程度となりやや多くの未蒸解部が認められ明白に変質した。蒸解廃液を1/4容加えた蒸解液ではその 100°, 4~8 時間の処理で SO₄^{''} 生成量やや早く、パルプの残りグニンも若干多いが実際使用上支障を来す程ではない。又この範囲内での処理時間の長短は結果に大なる差違をもたらしなかった。

この研究において御指導を賜った当研究長岡田元博士、御助言を戴いた当社張第二氏、伊藤長氏、又平素御鞭撻を賜っている東大教授右田伸彦博士並びに当社末弘杉枝女史に深甚の謝意を表します。

引用文献

- 1) F. Foerster et al: Z. anorg. allgem. Chem. 128 245 (1923)
- 2) E. Hägglund et al: Ber. 62B 84, 437, 2046 (1929); 63B 1387 (1930)
- 丸沢常哉外: 旅順工大紀要 1 351 (1929)
- 3) L. Stockman: Svensk Papperstidn 54 621 (1951)

- 4) E. Häggund et al : *ibid* 38 Nr. 2, 20/21 (1935)
- 5) 軒原栄三外 : 工化 56 926 (1954), 本誌 8 582 (1954)
- 6) 岡田元外 : 人絹界 p 7 (昭和 10 年 8 月号)
- 7) Q. P. Peniston, V. F. Felicetta and J. L. McCarthy : *Anal. Chem.* 19 332 (1947)
- 8) O. Samuelson and A. Westlin : *Svensk Papperstidn.* 50 11B 149 (1947)
- 9) W. H. Hoge : *Tappi* 37 369 (1954)

Studies on the Sulphite Cooking (Part 8)

Deterioration of the Sulphite Cooking Liquor When Treated for Long Times at High Temperatures.

Eizo Nokihara, Shinichi Oki and Ryuzo Tanaka.

Sulphite cooking liquor decomposes itself naturally, more rapidly as temperature elevated. Its decomposition is, further, promoted by the effect of the substances such as sugars, thio-sulfate, formic acid, etc. Commercial cooking liquor contains such the substances which recovered into acid tanks accompanied with recovering liquor and relief gas, and is hold at high temperature (50° to 90° in general) for some time between the liquor charge operations. In this paper, it was studied how cooking liquors deteriorated by holding for longer times at higher temperatures than those of customary operation, that is how affected the cooking results. The deterioration degree of the cooking liquor relating to the effect for the cooking results is considered theoretically as follows:

$\sum B_i f_i$ B_i : Amount of each substance in the liquor

f_i : Decomposing efficiency of each substance

It is, however, impossible in practice to determine amounts of all the substance and their decomposing efficiency. The deterioration degree was judged by the following two methods in this study.

(1) Sulfate formation during the cooking — indicating the whole decomposing potentiality of all the above substances in the cooking liquor.

(2) Pulp quality (relation between solution viscosity and linin content) — In the case of using much deteriorated liquor, a pulp is produced which has lower viscosity and much lignin.

Two kind of the cooking liquors were used; one was made up with 3 volumes of the fresh liquor and 1 volume of the cooking liquor blown out from autoclave at the early stage of the cooking, and another 3 volumes of fresh and 1 volume of the waste liquor. The former liquor treated for 4 hrs. at 70° was used for the control cooking.

In the experiment series with the former liquor, it was recognized the the deterioration of the liquors was negligible within the range of treatment at 100° to 115° and for 4 to 8 hrs. But slight deterioration was found in the case of treatment for 12 hrs. at 100°, and comparatively much deterioration for 24 hrs. at 100°. When the later liquor was fold for 4 to 8 hrs' at 100° sulfate formation and residual lignin in pulp were slightly more compared with the control cooking, but the variation of the treating time within the above range did not bring noticeable difference in results. It is, however, considered that there is no trouble in practical use of the later liquor, since its effects for cooking results have been slight.