硫黄ソーダ法蒸解について*

幡 克美・十河村男**

On the Sulfur-Soda Cooking.

Katsumi Hata and Murao Sogo

In some small soda pulp plants which have no equipments to recover sodium hydroxide from the waste liquor, sodium sulfide is added to the soda cooking liquor to speed up the pulping reaction and to obtain a product of improved strength properties. We studied on using of powdered sulfur instead of sodium sulfide in such small plants in order to decrease the cost for pulping chemicals.

Wood chips of *P. densiflora* were cooked with the sulfur-soda cooking liquors which were prepared by dissolving various amounts of powdered sulfur to the sodium hydroxide solutions, and the pulp yield, the lignin content of pulp, and the strengths of pulp were determined. In the case of using the cooking liquor containing sulfur of about 12% on the weight of sodium hydroxide, the pulping reaction proceeded most rapidly and the pulp obtained was as strong as sulfate pulp.

Wood chips were precooked with a solution of lime and sulfur at 100°C, and then cooked with a soda cooking liquor. By this method, the delignification reaction proceeded more easily.

緒 言

アルカリ法で木材パルプ化するにあたり、硫酸塩法がソーダ法より脱リグニンが容易で、繊維素の損傷が少ないため、同蒸解度、すなわち同じ純度のパルプをうるまで蒸解した場合の比較において、前者が後者より、パルプ収率においても、パルプ強度においても、すぐれていることは周知の通りである。従って、硫酸塩法は隆盛をきわめているが、ソーダ法は最近では益々衰微の途をたどっている。しかし、小規模製紙会社においては、現在でもなお自社用のパルプをソーダ法で製造しているところがある。かかる小規模工場においては、廃液の薬品回収設備を持たぬから、廃液を殆んど利用せず放流している現状である。廃液を回収しない小規模ソーダパルプ工場においても、パルプの強度および漂白性を向上する目的で、最近では、苛性ソーダ単独使用をせず、苛性ソーダに硫化ソーダを混用し、実質的には硫酸塩法に近い蒸解液組成で蒸解しているところが多い。ところが硫化ソーダは苛性ソーダに較べると、有効アルカリ当りの価額が著るしく高く、この点、各社とも困っているようである。

硫酸塩法蒸解の機構に関しては諸家の研究があるが、結局、蒸解の初期にリグニンが硫酸化合物となって、その縮合反応が抑制され、また溶出も著るしく容易となり、一方水硫化ソーダの還元性によって繊維素の分解が抑えられるなどのため、ソーダ法より脱リグニンがよく、パルプ収率が高く、パルプ強度も大きいと説

明されている。そこで、硫化ソーダを用いる代りに硫黄を用いて、ソーダ法の蒸解成績を向上させることが考えられる。

著者たちは、ソーダ法蒸解液に少量の硫黄を溶解して木材をパルプ化する方法、すなわち硫黄ソーダ法を適用する実験を行った。この方法によると、苛性ソーダ単独使用の場合より、よほどパルプ収率、パルプ強度を増し、硫酸塩法と同程度の蒸解成績をあげること、従って、硫化ソーダを用いる場合より薬品コストをかなり低減しうることとを認めた。また、この実験に関連し、廃液を硫黄の溶解用に使った場合、ならびにチップを石灰硫黄水溶液で前処理した後ソーダ法で蒸解する方法の場合などについても試験を行ったところ、良好な成績が得られた。

なお、ソーダ法蒸解液に少量の硫黄を加えた場合、蒸解が促進されることについて、アメリカでは古く発表されているが⁽¹⁾⁽²⁾、硫黄溶解用として廃液の使用、石灰硫黄液による前処理などについては報告をみない。

硫黄苛性ソーダ蒸解液

① 調 製 法

苛性ソーダ水溶液を三角フラスコに入れ、所定量の硫黄粉末を加え、逆流を付し、金網上で数 10 分加熱すると硫黄は完全に溶解して、黄褐色透明液が得られた。

② 性 質

液は勿論アルカリ性であり、硫化水素臭を放つ。苛性ソーダ液に硫黄を溶解したとき、いかなる化合物が生成されているかについて詳細な研究がないが、硫化

* 原稿受付 36. 1. 23

** 香川大学 農学部

ソーダ、チオ硫酸ソーダその他の硫黄化合物が生成しているといわれている⁽³⁾。著者等は電位滴定を行ってこの溶液と硫化ソーダ液、苛性ソーダ液とを比較検討した。まず第1表の如き各水溶液 (I~VI) を調製

第1表 電位滴定供試蒸解液

供試液 番号	NaOH g/l	Na ₂ S g/l	S g/l	全アルカリ (Na ₂ O) g/l	硫化度 %
I	40	0	0	31	0
II	0	39	—	31	100
III	32	7.8	—	31	20
IV	25.2	14.43	—	31	37
V {	40 (34.2)	— (3.51)	4	31 (29.3)	— (9.6)
VI {	40 (27.2)	— (7.41)	10	31 (27.0)	— (21.8)

した。いずれも Na₂CO₃ をほとんど含まぬ。I 液は NaOH のみ、II 液は Na₂S のみ III 液と IV 液は NaOH と Na₂S の混液、V 液と VI 液は硫黄ソーダ法蒸解液である。これらの液 20 cc を NHCl で島津製電位滴定装置 PT 1 型を用いて滴定したときの滴定曲線を第1図~第3図に示す。pH 9 付近および pH 3.7 付近の

第1図 苛性ソーダ液及び硫化ソーダ液の電位滴定

滴定数をそれぞれ x, y とすると, x は NaOH+ $\frac{1}{2}$ Na₂S が中和された点, y は NaOH+Na₂S が中和された点であるから,

$$\text{NaOH} = 4.0 \times \frac{1}{2} (2x - y) \text{ g/l (NaOH として)}$$

$$\text{Na}_2\text{S} = 3.9 (y - x) \text{ g/l (Na}_2\text{S として)}$$

一方, Na₂S₂O₃ 液を NHCl で滴定してみたが, Na₂S₂O₃ の緩衝作用はほとんど認められぬから, V および VI 液中に生成されている Na₂S についても上

第2図 硫酸塩法蒸解液の電位滴定

第3図 硫黄ソーダ法蒸解液の電位滴定

式が適用され, Na₂S 以外の硫黄ソーダ化合物の滴定数を考慮に入れないで, 溶液中に生成されている Na₂S 量を算出すると, V 液について 3.51g/l, VI 液について 7.41g/l となるから, 生成された Na₂S 量は割合少ないことになる。また全アルカリは, それぞれ, 29.3g/l, 27g/l となり, 硫黄を溶解する前より計算上減っている。しかし, それにもかかわらず, 後述の如く, 蒸解力は硫酸塩法に匹敵するほどである。従って硫黄ソーダ法の場合液中の NaOH+Na₂S のほかになにか蒸解に関与する成分が生成しているように考えら

れる。NHCl で滴定してゆくととき硫黄ソーダ法蒸解液 (V, VI) においては, pH が 8.5 より下ると鮮黄色の沈澱を多量生じ, さらに pH が 7 以下になると沈澱は白色に変ってくる。しかし硫酸塩法蒸解液 (III, IV) においては, 滴定時にかかる沈澱は生成しない。以上の諸点より考え, 蒸黄ソーダ法蒸解液は, 硫酸塩法蒸解液とかなり異った組成を有するものと思う。

硫黄使用量の決定

最適硫黄使用量を知る目的で, 硫黄と苛性ソーダとの量比すなわち S/NaOH 値を 0~40% の範囲で変えて蒸煮試験を行い, パルプ収率, パルプ中のリグニン量を測定した。大きさ 5mm×15mm×20mm くらいのアカマツ材チップ 20g (絶乾量), 蒸解液 100cc を

第2表 硫黄ソーダ法蒸解試験
(硫黄の量とパルプ収率, パルプ純度)

蒸解 番号	最高温 度蒸煮 時間	チップに 対する NaOH	硫黄使用量		パルプ収 率 (対絶 乾木材)	パルプ 中のリ グニン	パルプ のロー エ価
			S/NaOH	S/木材			
No. 1	hr. 1	25%	0%	0%	57.5%	16.8%	—
2	"	"	2	0.5	54.5	11.6	—
3	"	"	4	1	54.0	9.0	—
4	"	"	8	2	53.0	7.4	—
5	"	"	12	3	52.5	6.3	—
6	"	"	16	4	52.7	6.5	—
7	"	"	20	5	53.2	7.3	—
8	"	"	24	6	53.5	8.0	—
9	"	"	28	7	55.2	8.8	—
10	"	"	32	8	55.5	8.9	—
11	"	"	36	9	56.3	10.0	—
12	"	"	40	10	60.0	14.2	—
13	2	"	0	0	47.5	8.5	10.2
14	"	"	2	0.5	47.0	7.0	8.6
15	"	"	4	1	47.1	5.3	6.5
16	"	"	8	2	46.5	4.5	5.7
17	"	"	12	3	46.4	4.4	5.5
18	"	"	16	4	47.3	5.0	6.3
19	"	"	20	5	48.0	5.5	6.8
20	"	"	24	6	50.0	5.9	7.0
21	"	"	28	7	52.0	6.8	8.5
22	"	"	32	8	54.5	9.0	10.4
23	5	"	0	0	39.2	4.7	5.9
24	"	"	8	2	41.0	3.1	4.0
25	"	"	12	3	41.3	2.3	3.2
26	"	"	20	5	44.6	3.1	3.9
27	"	"	28	7	47.0	5.1	6.4
28	"	"	40	10	55.3	12.2	14.2
29	2	20	0	0	55.0	16.3	—
30	"	"	5	1	53.5	10.8	—
31	"	"	10	2	54.0	9.0	—
32	"	"	15	3	54.5	9.6	—
33	"	"	20	4	55.7	11.0	—
34	"	"	25	5	58.4	15.1	—

蒸解条件: アカマツチップ 20g (絶乾量), 蒸解液 100cc, 最高蒸煮温度 170°C

150cc 容量の小型ステンレス製蒸煮管に密閉し, これを水を入れた王研式蒸解釜中で, 約 2 時間で 170°C まで温度を上げこの温度で規定時間蒸煮した。蒸解後チップを水洗し, ミキサーで解繊し, パルプ収率とリグニン, ローエ価を測定した。試験結果を第 2 表に示す。No. 1, 13, 23, 29 はソーダ法である。硫黄を少量用いると蒸解成績はよくなり, S/NaOH 値として 12% くらいすなわち木材に対し硫黄を 3% くらい使用したときが最もパルプ中のリグニンが少なく蒸解成績がよかった。硫黄使用量が S/NaOH 値で 16% を越えると蒸解成績はかえって悪くなる。No. 5 と 13, No. 17 と 23 をそれぞれ比較してみるとわかる通り, リグニン含有量がほぼ同じ積度になるまで蒸解した場合, 硫黄ソーダ法がソーダ法より, 蒸煮時間が短くてすみ, またパルプ収率ははるかに高くて有利である。

硫黄ソーダ法パルプの強度

硫黄ソーダ法パルプとソーダパルプ, 硫酸塩法パルプを強度の点で比較した。蒸解度をそろえるため, パルプ中のリグニン含有量が同程度 (6~7%) の 3 種類の未漂白パルプを調製した。蒸解条件および結果は第 3 表に示す通りである。No. 36 と No. 37 とにおいて, 最高温度蒸煮時間, パルプ収率, リグニンを比較するとき S/NaOH 12% の硫黄ソーダ法は, 硫化度約 30% の硫酸塩法と同じくらいの蒸解能があることがわかる。3 種類のパルプ各 180g を水 7.5l に分散し,

第3表 強度測定用パルプの蒸解条件と蒸解結果

蒸解 番号	蒸解方式	蒸解液				最高温 度蒸煮 時間	パルプ 収率	パルプ 中のリ グニン
		NaOH	Na ₂ S	S	液量			
No. 35	ソーダ法	149.4 g	0 g	0 g	3000 cc	hr. 4	44.5%	6.82%
36	硫酸塩法	105.1	44.2	0	3000	1	48.3	6.04
37	硫黄ソーダ法	149.4	0	18	3000	1	49.3	7.21

(註) アカマツ材チップ 600g, 最高蒸煮温度 170°C

第4表 パルプの強度

パルプの種類	即解時間 (分)	即解度 (°SR)	断裂長 (km)	抗張力 kg/mm ²	破裂度 kg/mm ²	比破裂度	引裂度 (g)	比引裂度
No. 35 (ソーダ法)	0	15						
	12	20	4.54	2.66	1.76	3.14	112.5	194
	27	30	6.40	4.46	2.73	4.64	79.2	134
	46	62	6.94	5.22	2.88	5.23	45.9	87
No. 36 (硫酸塩法)	0	8						
	21	20	5.72	3.87	3.01	4.87	137.5	217
	39	30	7.73	5.30	3.64	6.73	87.3	164
	58	60	8.30	6.50	3.85	7.14	58.8	107
No. 37 (硫黄ソーダ法)	0	9						
	19	20	4.99	3.14	2.30	3.84	144.2	238
	41	30	7.86	4.95	3.12	6.13	83.3	160
	61	59	8.43	6.28	3.64	7.08	62.8	118

試験用ビーター中で叩解し、英国標準型試験用抄紙器で紙葉を作った。強度の測定結果は第4表に示す通りである。硫黄ソーダ法パルプは抗張力、破裂度、引裂度、いずれも硫酸塩法パルプとほぼ等しく、ソーダ法パルプよりかなり強いことが確められた。

廃液繰り返し使用

廃液回収設備をもたぬソーダパルプ工場においては、廃液を放流する場合が多いが、硫黄ソーダ法を実施する場合、廃液を硫黄の溶解用に使用すると有利でなかろうかと考え、これに関する実験を行った。蒸解方法と結果の概要を第5表に示す。

第5表 廃液使用蒸解試験

蒸解番号	蒸 解 液				パルプ収率(対乾木材)	パルプ中のリグニン	パルプのローニ価
	チップに対するNaOH	NaOH	廃液	S			
No.38	22.5%	4.5g	0cc	0g	50.5%	11.0%	10.9
39	"	"	50	"	48.0	7.7	7.8
40	"	"	"	"	46.0	7.1	7.3
41	"	"	"	"	46.0	7.3	8.2
42	"	"	0	0.6	48.0	4.5	5.1
43	"	"	50	"	48.0	4.3	5.0
44	"	"	"	"	46.5	3.5	4.6
45	"	"	"	"	48.0	4.9	5.1
46	17.5	3.5	0	0	56.5	18.1	—
47	"	"	50	"	57.0	17.4	—
48	"	"	"	"	56.0	16.9	—
49	"	"	"	"	56.0	16.8	—
50	"	"	0	0.6	58.5	14.2	—
51	"	"	50	"	57.5	13.6	—
52	"	"	"	"	56.0	12.3	—
53	"	"	"	"	56.5	12.9	—

蒸解条件: アカマツチップ 20g(絶乾量), 蒸解液 100cc, 最高蒸解温度 170°C, 最高温度蒸解時間 2hrs.

No. 38~41, No. 42~45, No. 46~49, No. 50~53 はそれぞれ一連の蒸解試験である。蒸解のシステムは、例えば、No. 42 蒸解の廃液 50cc に硫黄 0.6g を加え加熱溶解し、NaOH 4.5g を加え液量を 100cc とし、No. 43 の蒸解液に用いる。次に No. 43 蒸解後その廃液を前同様にして No. 44 の蒸解液に加えた。No. 44 の廃液は No. 45 に用いた。ソーダ法の場合、No. 38 と No. 39~41, No. 46 と No. 47~49 のパルプ中のリグニン含有率を比較するとわかるように、廃液を加えると蒸解が促進されている。廃液中の遊離 NaOH が有効に働いたためと思う。この場合、廃液中のアルカリリグニン等の2次的分解に NaOH が消費されることもあるが、これを補って余りあるほど遊離の NaOH が残存するものと考えられる。硫黄ソーダ法の場合は、廃液を用いることによる蒸解向上は僅かであった。また廃液に硫黄を溶解するのに長時間を要する欠点もあったので、硫黄ソーダ法実施にあたり廃液を用いない方がよいと考える。

石灰硫黄水溶液前処理の効果

石灰乳に硫黄の粉末を加えて加熱すると、硫黄は溶解し、黄褐色の液となるが、この石灰硫黄水溶液でチップを前処理し、リグニンに硫黄を導入しておいた後、普通のソーダ法で蒸解すると、蒸解がよくなり苛性ソーダ使用量を節約できると考えた。まず水 500cc に消石灰 6g, 硫黄 4.4g を加え 40 分間約 100°C で加熱し溶解後、濾紙で未溶解物を濾別、黄褐色透明液を得た。分析の結果 $\text{CaO}=7.650\text{g/l}$, $\text{S}=8.55\text{g/l}$ 。アカマツ材チップ 20g(絶乾)を 300cc 三角フラスコに入れ、前記石灰硫黄液 200cc を加え、逆流を付し、金網上で 3 時間加熱後水洗風乾した。風乾後のチップはやや、灰褐色をおびているも殆んど元のチップと外観は変らぬ。次に NaOH 添加率 25% および 20% で 170°C で蒸解した。一方対照実験として、チップを蒸留水で煮沸した後、ソーダ法で蒸解した。結果は第6表に示す通りで、石灰硫黄液で前処理したものは、脱リグニン

第6表 石灰硫黄溶液による前処理後ソーダ法蒸解

蒸解番号	前処理液	蒸 解		パルプ収率	パルプ中のリグニン
		チップに対するNaOH	最高温度蒸解時間		
No. 54	水	2%	2hr.	44.2%	7.8%
55	CaO-S液	"	"	44.5	2.5
56	水	"	5	38.8	4.5
57	CaO-S液	"	"	42.2	1.3
58	水	20	2	52.3	15.7
59	CaO-S液	"	"	53.1	7.2

* 前処理のまへのチップに対する絶乾率。

蒸解条件: アカマツチップ 20g(絶乾量), 前処理 100°C 3hrs., 蒸解液 100cc, 最高蒸解温度 170°C。

性、パルプの収率などの点において、熱水前処理した場合よりはるかに好成績であった。更に第2表の実験結果に照してもわかる如く、脱リグニンおよびパルプ収率の点においてソーダ法より著しく優れており、また硫黄ソーダ法や硫酸塩法などよりも幾分好成績であった。

終りにのぞみ、パルプの強度測定にあたり、抄紙器および計器を貸与された通産省大阪工業技術試験所四国出張所、中場幸郎所長ならびに村尾安一技官に感謝致します。

文 献

- (1) Bray, M. W., J. S. Martin, and L. A. Carpenter: Tech. Assoc. Papers 14, 214 (1931).
- (2) Wells, S. D.: Pulp and Paper Mag. Can. 21 (25), 623 (1923)
- (3) 岡田辰三: 京都染色試験場における講演(1948).