タンペラ・リカバリー・プロセスについて

住友重機械工業株式会社 化工機事業部 プロジェクト室 谷口 博保, 指宿 昭

Tampella Recovery Process

Hiroyasu Taniguchi and Akira Ibusuki

Chemical Machinery Division, Sumitomo Shipbuilding & Machinery Co., Ltd.

1. 緒 言

最近我国でも公害問題が社会問題化し、排水、排気等に対する規制は次第に厳しくなる傾向にあります。ここに紹介するタンペラ・リカバリー・プロセスはこの問題の解決に一役を演ずると信じるもので、最近ヘドロ公害で問題となったパルプ廃液の処理と同時に、蒸解薬品の回収を可能にする画期的なプロセスであります。

2. タンペラ法の歴史

本プロセスはフィンランド・タンペラ社で開発されたパルプ廃液からの薬品回収法である。

1950年代後半同社はハイノラに180,000T/YNSSCPのパルプ工場の建設を計画したが、フィンランドの国情ともいべき公害規制は相当厳しく、当局より、廃液の回収を命じられた。当時回収法として実用化可能なものには、緑液炭酸化法の一種であるシボラ・ルルギ法が唯一のものであったため、同社もこの採用に踏み切らざるを得なかった。しかしこの運転を長期にわたり経験する中で、シボラ・ルルギ法にはプロセス上の欠陥が幾多発見された。例えば同法は、炭酸化のために加圧の炭酸ガスが必要であるため、コンプレッサーの維持費・運転経費が高くつくといった欠点を有していた。この様な事情から、タンペラ社は新しい回収プロセスの開発に迫られた。

かかる中で1967年、長期にわたる実験及び基本データの積重ねの結果、タンペラプロセスに関する試案の確立に至り、パイロットプラントの建設及び運転に着手した。予想とたがわず、本テストは成功裡に完了し、その優秀性は内外に認められるものとなった。こうした中で、フィンランドでは、ケミ社が一早くその優秀性を認め、この採用に踏み切った事は注目される。当時ケミ社は100T/D SPと700T/D KPのパルプ工場を有していたが、SP廃液によるKP白液の硫化度の調整が、薬品バランス上、うまくゆかず苦慮していた。採用への原動力として、タンペラ法によれば、クロスリカバリーと称する所のKPとSPの完全な同時薬品回収が可能であり、又将来ポリサルファイド法に移行する計画のあったケミ社にとって、タンペ

ラ法が、任意の生産比率を有するKPとSPのクロスリカバリーは言うまでもなく、ポリサルファイド法とのクロスリカバリーも可能である事が大きな魅力となった事が挙げられる。

この様にしてケミ社への1号機導入に引続き、国外からの引合が続出し、2号機が350T/D KPと175T/D SPのクロスリカバリー用として仏SICA社に、3号機がチェコ・ストロボ社に390T/D NSSCP用として納入され、その優秀性を実証した。

3. タンペラ法の説明

現在Na-Baseパルプ蒸解薬品の回収プロセスを大別すると、(1)炭酸化法 (2)二段燃焼法 (3)流動焙焼法になるが、本タンペラ法は(1)炭酸化法に属するものである。即ちパルプ廃液を濃縮の後、回収ボイラーで、還元雰囲気燃焼の結果生成するスメルトを、溶解槽にかけ、得られる所の緑液(主成分 Na_2S と Na_2CO_3)を本タンペラ法にて亜硫酸ソーダーに変換し、蒸解薬液として再使用するものである。以下詳細を記述するが、5.1図も参照されたい。

3-1 緑液清浄化工程

回収ボイラー出口スメルトより得られる所の粗緑液は、SP、KPにかかわらず、一般に不溶性残渣を有している。仮に本固形分が、タンペラプロセス内に未処理のまま流入した場合、次に述べる予備炭酸化塔の充填層に閉塞事故を起す危険性を有する。従ってこの種のトラブルを避けるため、粗緑液は予め本工程にかけられ、スラッジが除去される。本工程は2段より構成され、まず一段目に於ては、緑液クラリファイアーと称するシックナーにて不溶解物を濃縮の後、得られるマッドを2段目のマッドウォッシュヤーに供給する。これは本マッドになおかなりの有効薬品が同伴されるため、この事により、有効薬品の損失量を最小限に止める事が出来る。ここに使用する洗浄液としては、後述するが、サーフェスコンデンサー凝縮水が利用される。

3-2 予備炭酸化工程

3-1記載緑液清浄化工程で得られる清浄化緑液が、本工程にて予備炭酸化される。ここに本工程の主目的は、次にも述べるが、本タンペラ法の最大の特徴とも

言うべき H_2S -ストリッピング工程に於て必要とされる NaHS の準備にある。反応は下式の如きもので緑液中の Na_2S は NaHS に転化される。

本反応に必要な炭酸ガス源としては、回収ボイラー排ガスが使用されるが、この事もシボラ・ルルギ法とは異なる特徴である。即ちシボラ・ルルギ法の場合には高圧の炭酸ガスを必要としたのに対し、タンペラプロセスでは回収ボイラー排ガスであるため、常圧、しかも低濃度 (10 Vol % Wet Base 程度) の炭酸ガスに過ぎない事である。

本反応は発熱反応であるため、運転温度は低温である程、その進行は容易である。従って運転ガス温度は 40°C と比較的低温に保持される一方緑液についても同様、2段冷却により 40°C 迄冷却後本塔に供給される。まず1段目では予備炭酸化塔出口緑液 (反応熱により 40°C より約 55°C 前後まで昇温) が冷却媒体として使用され、2段目では冷却水が冷却媒体として使用される。ここに記した1段目冷却に於ける冷却媒体が予備炭酸化緑液である点もプロセス上の特徴であり、本液が次の工程である H_2S -ストリッピング工程でその反応を進行する場合、これを容易ならしめる結果となる。というのは予備炭酸化緑液がその反応熱により 55°C 迄は昇温すると言っても、 H_2S -ストリッピング反応を効率よく行わしめるには温度的に不充分であり、かかる操作によって、供給緑液の顕熱を有効利用する事により、予備炭酸化緑液を更に昇温出来る事である。

次に予備炭酸化塔の構造であるが、下部は充填層、上部は空塔になっている。なお充填部には予備炭酸化緑液が適量循環使用され、反応効率の増大が計られている。但しこの結果、下記の反応に基づいて、硫化水素の発生が一部充填層に於てあるのは避けられない。

本反応は $\text{PH}10$ 以下で活発化するため、本塔の運転では、予備炭酸化緑液と回収ボイラー排ガス (予備炭酸化塔使用のもの) との間に PH-Control を行い、予備炭酸化緑液 PH を 10 以上に保持している。しかし若干量の硫化水素の発生は充填部上部で避け難く、当初はタンペラ社も予備炭酸化塔の硫化水素の放散には頭を悩ました。この様な経験の中でタンペラ社は本塔の最上部に前記空塔部を設ける処置を考案し、硫化水素の放散を最小限まで低下させる事に成功した。即ち充填部より放散される微量の硫化水素は、供給緑液中に存在する硫化ソーダーによりほぼ完全に捕集される事になったのである。(下式参照)

この様にして現在では予備炭酸化塔出口排ガス中の硫化水素濃度は 100 ppm 以下となっている。ここに本実績数値は一見非常に高く思われるが、予備炭酸化塔より排出されるガス量はプロセスより排出される全ガス量の $1/6$ にも満たず、又本塔がプロセス全体で硫化水素の発生する唯一の場所であるため、集合煙突出口では 15 ppm 以下の稀薄な状態にまで低下する。従って集合煙突としては、さ程の高層を要さずして、硫化水素による臭気公害を容易に解消する事が可能である。

以上の如く予備炭酸化塔は数々の特徴を有するものであって、タンペラ社の特許となっている。

3-3 ストリッピング工程

前述した通り、本工程がタンペラ・プロセスの最大の特徴とも言えるものであって、同じく炭酸化法のひとつであるシボラ法やストラ法と異なる点である。即ちタンペラ法もストラ法やシボラ法と同じ様に緑液中の硫化ソーダー中の硫黄分を硫化水素の形に変換するのであるが、この硫化水素をストリッピングさせる方法は両者の間で根本的に異なる。即ち後者が炭酸ガス又は回収ボイラー排ガスでストリッピングさせる液ガス反応であるのに対して、前者タンペラ法は炭酸ガス等のガス吹込は一切行わない液液反応である。

更に詳述すると、前述での予備炭酸化塔出口水硫化ソーダー溶液 (炭酸ソーダーも含有) が後述の炭酸化工程で準備される重炭酸ソーダーとの間に下式の如き液液反応を起し、この結果硫化水素がストリッピングされる。

本塔の構造はタンペラ社の開発した特殊構造のトレイを備えた棚段塔であって、塔最上部に供給される水硫化ソーダー溶液及び重炭酸ソーダースラリーは除々に炭酸ソーダーを生成しつつ塔底に流下する。

ここに塔内に於ける Na_2O 濃度は $200 \sim 250 \text{ g/l}$ 程度であるので、トレイ上で結晶が析出し、これを閉塞させる様な事はない。なお本塔の下部には結晶罐が設置されており、塔底の炭酸ソーダー溶液は斜流ポンプにより強制循環され濃縮結晶化されるとともに、濃縮の結果発生する水蒸気が塔内に吹込まれる。従って水蒸気によるこの攪拌効果によって両反応液の接触効率が増し、又温度的にもストリッピング反応の一般的特徴にたがわず、 85°C 前後の比較的高温に保持されるので、反応は極めてスムーズに進行する。

この様にしてストリッパー塔頂から、大量の水蒸気をとまって発生する硫化水素は、後述の調薬工程に於て燃焼し、亜硫酸ガスを準備するためこの水蒸気分

はストリッパー塔頂附近に設置した2基のサーフェスコンデンサー及び汽水分離器により凝縮分離される。この結果本ガス中の硫化水素濃度はWet Baseで80%以上、dry Baseで95%（残り5%は塔内での重炭酸ソーダーの分解により発生する炭酸ガスである）以上の高純度となる。従来法では硫化水素濃度が低いため、クラウス反応でいったん単体硫黄に変えてから亜硫酸ガスを得ていたため、設備費、運転経費、維持費が非常に高くついたのでくらべ、タンペラ法では直接燃焼が可能であるのでその経費の節限度、操業性、信頼性は両者で比較にならない。

本塔は硫化水素を発生する関係上その漏洩が心配されるが、塔内及び硫化水素系燃焼炉に至る機器配管系統の圧力は、水封式の真空ポンプ（硫化水素ガス燃焼炉送入用）にて負圧に保持されているので、この系統よりのH₂S-リークの危険は一切なく、2次公害が未然に防止されている。

最後に、前述の結晶缶であるが、ここにもタンペラプロセスの特徴とも言うべきものが2～3見られる。一般に炭酸ソーダーの結晶は附着性に富んだ取扱いの厄介な物質と言われているが、タンペラ社はこの問題をみごとに解決している。即ち、前述もした通りストリッパーの塔内は負圧に保持され、かつ加熱蒸気としては熱効率的には不利にもかかわらず、1atm、100°Cの飽和蒸気を使用され、蒸発液温は95°C以下に保持されている。この結果炭酸ソーダーの結晶は、最も取扱いの容易な1水塩の形で取出される事となり、結晶缶伝熱管内に於ける結晶の附着閉塞事故は、結晶濃度が3～4wt%と低い事及び強制循環によって管内流速が高い事などもあって、これまで経験されていない。なおこの閉塞事故に対しては更に安全を期するため、前述のサーフェスコンデンサー凝縮温水の循環使用により管内の洗浄を行っている。この循環ラインには洗浄タンクが設置されるが、洗浄にて流出する炭酸ソーダーは、本タンクより連続的に排出されるマッドウォッシャー洗浄水中に溶出され、最終的にはスメルト溶解槽に返されるので、結晶缶洗浄による炭酸ソーダーの損失はない。

3-4 分離工程

既に3-3でも少し触れたが、本工程は結晶缶より排出される炭酸ソーダーをある場合にはすべて結晶の形で、ある場合には結晶と母液の形で、後述の炭酸化工程及び調薬工程へ分配供給する事を目的とする。

タンペラ法に於ける工程の標準は、結晶缶より排出される3～4%炭酸ソーダー稀薄結晶スラリーをハイドロサイクロン（又はコンカルシクナー）及び遠心

分離器にて2段濃縮し、炭酸ソーダーの母液と結晶スラリーに分離する。分離された結晶スラリーは後述する重炭酸ソーダーハイドロサイクロン上澄液（炭酸化塔循環液）と混合稀釈の後炭酸化塔に供給される。一方母液の方は1部後述の調薬用炭酸ソーダー源として使用され、残りは結晶缶へ戻される。以上が標準的分離工程であるが、元々緑液中には回収ボイラーの特質上芒硝やチオ硫酸ソーダ等の不純物が混入して来る。しかしこれらの成分はタンペラプロセス内ではまったく不活性であるため、何らの変化も起さず、結局本母液中に混入し、ひいては蒸解薬品中の不純物となる。従ってこの母液で調薬した場合、亜硫酸ソーダーの純度は約85～90%止りとなり、NSSCP用の蒸解薬としては充分使用出来るが、SPの様に高純度が要求される場合には、この様に母液を、炭酸ソーダ源として利用する事が出来ない。かかる場合には以下の方法が可能である。即ち、分離工程で出て来る母液は全量結晶缶に戻し、ストリッパーより生成して来る炭酸ソーダはすべて結晶の形で取り出す。然る後1部は炭酸化塔へ、残りは温水にて溶解の後調薬工程へ送入される。ここに得られる炭酸ソーダの結晶は分離装置の分離洗浄性能により若干異なるが、概して100%に近い純度のものが得られる。従って最終的に調薬工程で調薬される蒸解薬は、脱硫操作時、亜硫酸ソーダの酸化に基づき若干の芒硝等の不純物の生成を除けば、同様に100%近い純度のものが期待出来る。

但しこの場合母液を全量結晶缶に戻す関係上、そのリサイクルによって、結晶缶内は不純物を蓄積し、結晶缶の運転に支障をきたす事態となるので、缶液は適時系外にブリードオフされる。本排液は連続的に回収ボイラー前段の濃縮多重効用缶に戻されるのでブリードオフによる有効薬品の損失はない。

3-5 炭酸化工程

本工程の目的は3-3でも述べた様に、ストリッピング反応のための重炭酸ソーダを準備する事にある。既に分離工程の項でも触れたが、本工程には重炭酸ソーダ飽和液により稀釈混合された炭酸ソーダ1水塩が供給され、予備炭酸化工程の場合と同様、40°C迄冷却後の回収ボイラー排ガス中の炭酸ガスと、下式の反応を起し、炭酸ソーダは重炭酸ソーダに変換される。

本工程はタンペラリカバリープロセスの最大の特徴であるH₂S-ストリッピング工程を支える重要な工程である事は、予備炭酸化工程と同様言う迄もないが、残念ながら本反応の進行は余り容易ではない。この理由としては、回収ボイラ排ガス中の炭酸ガス濃度が低く、

通常の気液接触法では、炭酸ガスの拡散速度が遅いという事があげられる。このためタンペラ社も開発に当っては、炭酸化塔の構造並びに最適な操作条件の探究に全力を注ぎ、その結果遂に4段特殊トレイ構造の開発に成功した。

炭酸化塔には操作的にみて見のがせない点が2~3みられるので少し触れておく。即ち炭酸化塔は重炭酸ソーダハイドロサイクロン（又はコニカルシクナー）を備えており、これは後述するが、簡潔に言って重炭酸ソーダ結晶の濃縮分離と重炭酸ソーダ母液の大量循環を可能にするものである。

即ち結晶缶及び分離工程を経て得られる炭酸ソーダの結晶スラリーは未だ 75°C 前後の比較的高温であるため、炭酸化反応を行わしめるには、温度的に適当でないが、炭酸化塔へ供給される前に、ハイドロサイクロンの上澄液として得られる重炭酸ソーダの大量循環母液によって均質分散、稀釈及び冷却（40°C）が行われるので、温度条件的に言って反応がスムーズに進行するようになる上、塔内大量循環液によって、塔効率がよくなる。又反応に供する炭酸ソーダの1水塩結晶は、重炭酸ソーダ飽和液中に稀薄なサスペンションで存在するため、塔底に流下し反応が進行するにつれ、塔内棚上で重炭酸ソーダの結晶が析出して来る。この様にスラリー状態で運転する結果、ハイドロサイクロンにより、重炭酸ソーダの結晶スラリーを容易に濃縮分離する事が出来る。又この結果、溶液にくらべ、含水率の小さいスラリー状態でストリッパーに供給する事は、結晶缶の熱負荷の制限、ひいてはストリッパーのスケールダウンにもつながり、ここにもプロセス上の特質がみられる。

上記の如く炭酸化塔は、稀薄とは言っても、結晶がサスペンドした状態で運転される関係上、トレイ閉塞の危険がある。従ってタンペラプロセスでは、運転を継続しつつ、各トレイには周期的に温水が注入され、浄浄が行われている。この結果、従来装置でよく問題になった附着性の強い重炭酸ソーダ結晶による附着、閉塞事故やソルティングアップ等の問題は完全に解消された。

3-6 調 薬 工 程

H₂S-ストリッピング工程で発生する硫化水素は水蒸気を凝縮分離の後、硫化水素燃焼炉に供給され、亜硫酸ガスに変換される事は前述した通りであるが、一般に硫黄分の燃焼反応では、その反応熱により燃焼ガス温度は 1000°C をはるかに越える高温となる。この結果、本ガスを長時間放置すると、過剰空気存在により、亜硫酸ガスの酸化が更に進行し、1部無水硫酸

に転化する。この無水硫酸は露点の低下による硫酸腐食を起す弊害があるのみならず、後述の調薬部吸収塔に於て、炭酸ソーダと反応の結果芒硝となり、蒸解薬の純度を低下させる事となる。従ってこれを防止するため硫化水素燃焼炉出口にはスプレーコンデンサーを設け、燃焼ガスを短時間の内に急冷している。

この様にしてスプレーコンデンサーを出たガスは亜硫酸ガスの吸収操作に供される訳であるが、温度的にまだまだ高温であるため、後段には直接接触式の冷却塔を備え、最終的には露点まで冷却される。こうして準備された亜硫酸ガス含有の燃焼ガスは、本プロセスの最終目的である SO₂ 吸収塔に送り込まれ、分離工程より来る炭酸ソーダ溶液で脱硫され、この結果亜硫酸ソーダが調薬回収される。

本吸収塔はタンペラ社独自の技術によるもので、塔底部よりは大量に循環使用される炭酸ソーダが上方向にスプレーされ、本体空塔部で吸収操作が行われる。ここに吸収効率は 99% 以上の高性能で、タンペラ社ハイノラ工場、ケミ社に於て実績がある。又この出口排ガス中の亜硫酸ガス濃度については、本塔入口炭酸ソーダ溶液と出口亜硫酸ソーダ溶液との間に PH-Control を行う事により制御している。この PH 値については、出口亜硫酸ソーダ組成並びに吸収効率との間に密接な関係があり、出口排ガス中の亜硫酸濃度を 20~30 ppm 以下に保持するには、出口亜硫酸ソーダの PH は少なくとも 7.2 以上でなければならない。従って亜硫酸ソーダ組成としては重亜硫酸ソーダに対して 50 モル%以上の純度が要求される。幸い S P 又は NSSCP 等の場合であると、蒸解薬の組成としては、亜硫酸ソーダがほとんどを占めると言ったもので、PH も 7.2 よりかはるかに大きいので、出口排ガス中の亜硫酸濃度は 15~20 ppm 以下が充分期待出来る。しかしこれとは逆に重亜硫酸ソーダを、蒸解薬品あるいは別の目的のため、50 モル%以上の純度で必要な場合には、亜硫酸ガスの放散から考えて好しくない。

最後に調薬工程に於て増加する不純物について少し触れておく。この原因として考えられるものとして、第1に母液中に混入する水硫化ソーダが挙げられ、第2に、塔内亜硫酸ソーダの酸化があげられる。後者の場合主として芒硝が生成するがこれはそれ程問題にならない。但し前者の場合にはチオ硫酸ソーダを生成し、又量的にも、水硫化ソーダのほぼ全量が転化するので、無視出来ない。水硫化ソーダ混入の源は、ストリッパーでの未反応物（ストリッパーでは水硫化ソーダにくらべ理論等モルより過剰の重炭酸ソーダが加えられるのでこれはごく微量である）に発し、これは分離工程

を通して母液中に流入する。従って不純物が若干量増加するのは脱硫液として母液を使用する時のみ顕著であって、純粋な炭酸ソーダ結晶の溶解液を使用する場合にはほとんど問題にはならない。この様にタンペラ法では薬品純度も任意に調整可能である。

3-7 回収ボイラ排ガスの脱硫及び冷却工程

回収ボイラに供給される濃黒液中の硫黄分は、その硫化度により多少の差異はあるが、その30~40%を排ガス中に放散する。従ってこれを脱硫する事は公害上不可欠の条件である事は言うまでもなく、プロセス内の硫黄分回収効率を結果的に増加させる。又タンペラ法では本排ガスを、炭酸化及び予備炭酸化に於ける炭酸ガス源として使用する関係上、ガス中に高濃度で存在する亜硫酸ガスはチオ硫酸ナトリウム等の不純物を生成させ、蒸解薬品の純度から言って好しくない結果となる。従ってタンペラ法では、回収ボイラ排ガスは全量プロセス内炭酸ソーダ溶液によって脱硫され、生成する亜硫酸ソーダも調薬工程と同様蒸解薬としてこの際使用する。脱硫塔は調薬部吸収塔と構造的にも操作、性能的にも全く同一のものであり、吸収効率が99%以上が期待出来る。

脱硫後の排ガスはプロセス内炭酸化のために全量が必要とせず、この中の約50%程度で充分である。従って炭酸化に必要なガス量のみを40°Cまで冷却する。本冷却塔は直接接触式の冷却塔であるが、冷却ガスが脱硫脱塵後のものであるので、冷却排水による2次公害の問題は起らない。

4. ユーティリティー

ユーティリティ消費量は、スメルト量、スメルト組成、回収薬品純度、その他の条件により変動するが、第1表に具体的な数字を記す。なお本資料は回収ボイラ排ガスの脱硫及び冷却を含むタンペラ法全範囲を含むものである。

第1表 タンペラ法のユーティリティ消費量

ス メ ル ト 量	100 t/d	50 t/d
ス チ ー ム 1.0kg/cm ² (abs)	11.5 t/hr	5.8 t/hr
電 力	1000 kW	550 kW
冷 却 水 25°C	600 m ³ /hr	350 m ³ /hr

タンペラ法の特徴をまとめると次の様になる。

- (1) 回収薬品純度が高く、しかも純度は任意に調整出来る。
- (2) 薬品回収率が高い。
- (3) 2次公害がない。
- (4) プロセスが単純で運転操作が容易である。
- (5) ランニングコストが安い。
- (6) H₂S- ストリッピングがスムーズであり、回収 H₂S の純度が95%と高いので装置がコンパクトである。
- (7) KPとのクロスリカバリーが可能である。
- (8) ポリサルファイド法とのクロスリカバリーが可能である。

第1図 Basic process

5. 図の説明

第1図はタンペラ法の基本プロセスを示す。第2図はNSSCPの場合のプロセスダイアグラムを示す。第3図はNSSCPの場合の薬品サイクルを示す。第4図はNSSCPとKPのクロスカバーのプロセスダイアグラムを示す。第5図はNSSCPとKPのクロスリカバリーの薬品サイクルを示す。

クロスリカバリーの場合、白液に必要な Na_2S だけを緑液を直接苛性化工程に供給し、残りをタンペラ法で予備炭酸化、 H_2S -ストリッピングされた母液は1部を苛性化工程に返し、残りはNSSCPの調薬工程に供給される。

こうして任意の硫化度の白液を得る事が出来る。

第2図 NSSCP-process
(Tampella process diagram)

第3図 NSSC chemical cycle

第4図 Cross recovery
(Tampella process diagram)

第5図 Cross recovery (Mill block diagram)

6. 結 び

過去いくつもの回収法が開発されたが、ここ2～3年間に、タンペラ法以外に実プラントに应用されたものがほとんどない。タンペラ法がケミ社、SICA社、ストロボ社との3つの実績を有している事は、その優秀性と広範囲の適用性の故であろう。又公害対策としても完全であるからだとも言える。

十分に完成されたタンペラ法に課せられた今後の課題は、タンペラ法を必要とするパルピングプロセス（例えばポリサルファイド法、マクミラン・ブローデル H_2S クラフト法）の開発、実現を計り、よりフレキシビリティを持たせる事である。

筆を擱くに当り本紹介が幾分たりともパルプ業界並びに関係者の参考になれば執筆者として誠に幸いかと存じます。

7. 参 考 文 献

- (1) 特許公報 昭47-22782
- (2) 特許公報 昭46-10057
- (3) A. K. Karhola, K. R. Kiminki, H. A. Klemmetti, E. V. Saiha, PTJ, Sept. 18, (1967)
- (4) J. Gullichsen, E. Saiha, E. N. Westerberg; Tappi, 51, Sept. (1968)
- (5) J. Ahava, V. Tutipää, H. Romantshuk, E. Saiha; PTJ, Aug. 3, (1970)
- (6) H. Romantshuk, T. Vuojolainen; chem. Engrg. Sept. 21 (1970)
- (7) J. J. Mattila "The Tampella Recovery Process" (not Published)
- (8) E. Saiha, The Proceedings of Symposium on Recovery of Pulping Chemicals Helsinki (1968)

(原稿受付 46. 9. 13)