SCP 廃液 について (II)

木材成分並びに蒸解法からみた廃液の色と COD

九州大学農学部 近藤隆一郎, 鮫島一彦, 近藤民雄

On Spent Liquor of Semichemical Pulping (II)
Contribution of Wood Components to Color and
COD of NSSCP Spent Liquor, and Characteristics
of Wastes from Some Cooking Methods

Ryuichiro Kondo, Kazuhiko Sameshima and Tamio Kondo

Wood Chemistry Lab., Faculty of Agriculture, Kyushu Univ., Fukuoka

In order to elucidate the characteristics of the waste liquor from semichemical pulping, experiments were made on three subjects as summarized below on comparing the color intensity and COD of various spent liquors with each others.

1. Contribution of the wood components to color and COD of spent liquor from NSSCP cooking: More than 50% of the color intensity come from the extractives, and lignin also contributes about 45% of it. Besides, hemicellulose and cellulose show negligible contribution to the color. Hemicellulose registers extensive contribution to COD (50%) of spent liquor. Other components contribute in the following order; lignin 15—30%, cellulose 15%, extractives 5—15%.
2. Progressive features of color and COD during NSSCP cooking: The color intensity based on the dissolved organic matters is constant during NSSCP cooking, but COD increases along the lapse with cooking. Because the dissolution of the hemicellulose is increasingly observed in the later stages of the cooking, COD of the spent liquor based on the dissolved organic matters changes during NSSCP cooking. On the other hand, as the organic matters themselves were deepened their coloration during the high temperature cooking, the apparent color intensity based on the dissolved organic matters reach a constant level.
3. Variation of color and COD of spent liquors from some pulping methods: The color intensity is proportional to the pH-value of the cooking liquor and the spent liquor, accordingly the method employing high pH cooking liquor deepens the color of the spent liquor. Contrary to this, the effect of the species variation of pulping timbers and pulping methods on COD of the spent liquor is considerably small, that is to say, under the usual pulp yield 65—70% there are no great differences in COD.

I 結 言

前報¹⁾で、原木の種類と廃液の色および COD との関係を検討し、黒液量や廃液の色については樹種間の差異がみられるが、COD についてはほとんど差異がなく、また廃液処理の立場からすると黒液のみならず、解繊廃液も重要である事などを示した。

水質汚濁法に基づく排水基準が設けられ、とくに SCP 廃液には昭和 48 年 6 月から、より厳しい基準が適用されようとしている。SCP 廃液はリグニンスルホン酸塩、ヘミセルロース、亜硫酸塩、有機酸塩、ペ

ントザンなどを含み、なかでも糖分が多いために、沈澱槽だけでは有機物を除去しにくいと言われる²⁾。実際にも SCP 廃液は凝集沈澱処理による COD や色の減少率が著しく低く、この点 S P 廃液と同様であり、K P 蒸解廃液とは対照的である³⁾。そこで SCP 廃液の色および COD がどのような木材成分に由来するか、また SCP 蒸解工程で蒸解の進行に伴ない廃液の色や COD がどのように変化するか、さらに現在使用されている主な蒸解法、すなわち中性亜硫酸塩法(NSSCP)、アンモニア法、マグネファイト法、クラフト法(KSCP)、NSSCP 変法($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$)などについて、蒸解

法が変わると廃液の色や COD にどんな影響があるのか, などの点を検討し, NSSCP 廃液の特徴を一層明確にしようとした。いくつかの知見が得られたのでここに報告する。

II 実験方法

1. 木材成分と廃液の色および COD

カポール, 赤ラワン, カゴノキの木粉(48~100 mesh)を蒸解した。

1-1 未処理木粉の蒸解

木粉約 2.2 g を精秤し, 35 ml 容マイクロボンベ中で, カポール, カゴノキでは Na_2SO_3 20% (対絶対乾木粉, 以下同様), Na_2CO_3 5%, 液比 5, 赤ラワンでは Na_2

SO_3 24%, Na_2CO_3 6%, 液比 6 とし, これを 4 l 容のステンレス製オートクレーブ中で蒸解した。蒸解曲線を Fig. 1 に示す。

1-2 処理木粉の蒸解

各樹種木粉を水浴上, 1 時間ずつ 3 回および 6 回アルコール-ベンゼン混液で抽出を行ない, それぞれをさきの条件で蒸解した (抽出成分除去パルプ)。また各樹種の 6 回脱脂木粉から Wise 法によりホロセルロースを調製した。亜塩素酸塩処理回数 2 回, 4 回および残留リグニンがほとんど存在しないホロセルロースの 3 通りを調製し, それぞれリグニンを定量するとともに同様に蒸解した (脱リグニン度の異なるパルプ)。次にリグニンをほぼ完全に除去したホロセルロース

Fig. 1 Cooking curve

を次の条件で連続的にアルカリ抽出を行なった。カゴノキ, 赤ラワンは 1% NaOH 抽出後, 10% NaOH 抽出。カポールは 1% NaOH 抽出後, 対溶液当り 3% のホウ砂を含む 5% NaOH 抽出続いて 10% NaOH 抽出をそれぞれ室温で 1 時間行なった。各処理後のホロセルロース中のペントザンを定量し, 同様に蒸解した (セルロースパルプ)。

1-3 廃液の採取および分析

蒸解後吸引口過し, 蒸留水で洗浄し正確に廃液 50 cc

に定容した後分析試料とした。分析方法は前報¹⁾と同様だが, COD については微量の亜硫酸イオンを定量し補正した。

1-4 COD に対するヘミセルロースの寄与率

一例としてカゴノキの場合の計算例を示す。Tab. 3 において蒸解番号 39 のアルカリ抽出ホロセルロースの収率は 85.7% であり, 14.3% が廃液中へ溶出したことになる。一方カゴノキ未処理木粉が蒸解によって溶出する α -セルロースの量は Tab. 4 に示したように

4.8%である。そこで未処理木粉中の α -セルロースによる廃液の固形分当りの COD を計算すると $227 \times 10^3 \times \frac{4.8}{14.3} = 76 \times 10^3 \text{ ppm}$ となり、ヘミセルロース除去による COD の減少率は $\frac{380 \times 10^3 - 76 \times 10^3}{380 \times 10^3} \times 100 = 80.0\%$ と計算される。そこでヘミセルロースの COD に対する寄与率は $\{100 - (16 + 15)\} \times 0.80 = 55\%$ となる。他の樹種についても同様の計算法で求めた。

なお木材成分の寄与率を算出するさい、各成分の寄与の間には、色および COD について、それぞれ相乗および相殺効果がみられないことを前提としている。

2. 蒸解過程と廃液の色および COD

カゴノキ、カポールのチップについて、Fig. 1 の蒸解曲線の No. 1~No. 4 の 4 点で蒸解を止め、それぞれの段階における廃液の色および COD を測定した。また No. 3 で採取した廃液をさらに 180°C で 90 分間加熱したものについても測定した。

3. 各種蒸解法廃液の色および COD

蒸解法としてはアンモニア法⁴⁾、マグネファイト法⁵⁾、クラフト法⁶⁾、NSSCP 変法 ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$) を取り上げ、カゴノキ、カポール、赤ラワンのチップをそれぞれ蒸解した。蒸解条件はパルプ収率 65~70% が得られるように適宜工夫した。色の測定は単に蒸留水で希釈したものと、pH 7 の緩衝液 ($\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH}$) で希釈したものについて行なった。

III 実験結果並びに考察

1. 木材成分と廃液の色および COD

原木中の木材成分が廃液の色および COD の主な原因物質である。L-NSSC 排液 (パルプ収率 80%) の組成について W. Biggs らは、リグニンスルホン酸塩 56%、糖および糖誘導体 15%、揮発性有機酸塩 20%、樹脂・脂肪 5%、その他 4% と報告している⁷⁾。また SCP 蒸解のさい、原木の木材成分の溶出程度について、R. Quick⁸⁾ は収率 74% のアスペン SCP で、ヘミセルロース 9.6%、 α -セルロース 3.5%、リグニン 9.4%、抽出成分 2.9% としている。しかしこれらの研究では溶出した木材成分が廃液の色および COD にどのように関係しているかについては検討していない。

ここでは NSSCP 廃液の色および COD に木材成分がどのように関与するかを検討するために、アルペン抽出木粉 (抽出成分の寄与を知るため)、ホロセルロース (リグニンの寄与を知るため)、セルロース (ヘミセルロースの寄与を知るため) をそれぞれ蒸解し、未処理木粉から得られる廃液の色および COD と比較することによって、抽出成分、リグニン、ヘミセルロー

ス、セルロースがそれぞれ廃液の色および COD に及ぼす影響を知ろうとした。

1-1 抽出成分の寄与

Tab. 1 に未処理木粉とアルペン抽出木粉の蒸解結果を示した。表から、廃液の色はアルペン抽出を 3 回行くと、各樹種とも 45~50% 減少し、抽出成分がかなり寄与していることがわかる。また抽出を 6 回行っても、3 回の場合とそれほど変化なく、抽出操作は 3 回でほぼ完全と言えよう。色に対する抽出成分の寄与率はカポール 52%、赤ラワン 45%、カゴノキ 54% と計算される。

一方 COD については抽出成分は色ほどの寄与はせず、カポール 6%、赤ラワン 17%、カゴノキ 16% と比較的小さい。

1-2 リグニンの寄与

Tab. 2 に各樹種のホロセルロースの蒸解結果を示した。抽出成分を除去した木粉の廃液の色と比較して 2 回、4 回、6 回と Wise 処理の回数が進むにつれて、例えばカポールではグラム吸光係数の減少率が 76.5%、85.9%、88.2% と増加している。カゴノキ、赤ラワンでも同様で、残留リグニンがほとんどみられないもので、89.7%、80.4% の減少率を示した。抽出成分の寄与を除いた残りの色にはリグニンが大きく関係していることが明らかである。Tab. 2 から、廃液の色に対するリグニンの寄与率はカポール 42%、赤ラワン 45%、カゴノキ 41% と計算される。

以上の結果から、廃液の色に対する寄与率は原木の抽出成分とリグニンとが合計で 90% 以上を占め、その中でリグニンと抽出成分とがほぼ半分ずつ寄与し合っていることが明らかになった。前報で原木の種類によって廃液の色に大きな差異があることを知った。抽出成分が樹種間で定性的にも、定量的にも異なることは周知のことであり、廃液の色に抽出成分が大きな影響を与えるのは当然と考えられる。しかしリグニンの寄与も予想外に大きいものであった。一方荻山らは、南洋材には一般に抽出物の量が多く、このような抽出物がリグニン中に混合したり、あるいは取込まれている可能性は十分あるとしている⁹⁾。ここで抽出成分として定量されたものは、アルコールベンゼン混液に可溶性の物質のみであり、もともと抽出成分として定量されるはずのものがリグニンとして定量された可能性も否定出来ない。したがってリグニンによる寄与は、この数字よりも幾分低い場合も充分考えられよう。またリグニンの寄与率が樹種間で異なるのも同じ理由によるものであろう。ちなみに抽出成分とリグニンの溶出量を比較すると、抽出成分の溶出量がかなり小さい。

Table 1 Cooking result of alcohol-benzene extracted wood meal

Cooking number	Wood	Ext. ※	Pulp yield (%)	Solid (g)	E _{1cm} ^{1%} (V/V)	E _{1cm} ^{1%} (based on solid)	Decrease of E _{1cm} ^{1%} (%)	COD (based on solid) × 10 ³ ppm	Decrease of COD (%)
44	Kapur	U E	65.8	1.2	0.425	17.7	—	613	—
12		3 E	66.3	1.1	0.203	9.1	48.7	596	2.8
13		6 E	66.2	1.1	0.184	8.5	51.8	578	5.7
11	Red lauan	U E	68.2	1.1	0.206	9.2	—	558	—
31		3 E	69.3	1.1	0.111	5.2	43.5	510	8.6
32		6 E	70.0	1.1	0.108	5.1	44.6	463	17.0
15	Kagonoki	U E	66.2	1.1	0.135	6.3	—	532	—
27		3 E	69.5	0.9	0.055	3.0	52.4	488	8.3
28		6 E	69.0	0.9	0.053	2.9	54.0	448	15.8

※ U E=Unextracted 3 E=3 times extraction 6 E=6 times extraction

Table 2 Cooking result of wood meal treated with Wise-method

Cooking number	Wood	Treat. ※	Lignin (%)	Pulp yield (%)	E _{1cm} ^{1%} (V/V)	E _{1cm} ^{1%} (based on solid)	Decrease of E _{1cm} ^{1%} (%)	COD (based on solid) × 10 ³ ppm	Decrease of COD (%)
13	Kapur	U T	33.8	66.2	0.184	8.5	—	578	—
23		2 T	17.9	55.2	0.045	2.0	76.5	540	6.6
24		4 T	4.6	51.5	0.025	1.2	85.9	477	17.5
34		6 T	0.5	50.3	0.020	1.0	88.2	403	30.3
32	Red lauan	U T	35.0	70.0	0.108	5.1	—	463	—
18		2 T	12.4	43.0	0.050	2.5	51.0	461	0.4
26		4 T	4.4	46.7	0.027	1.2	76.5	386	16.6
33		6 T	0.8	42.5	0.021	1.0	80.4	390	15.8
28	Kagonoki	U T	23.1	69.0	0.053	2.9	—	448	—
29		2 T	7.3	55.6	0.024	1.3	55.2	480	— 6.7
30		4 T	2.1	53.3	0.007	0.4	86.2	389	13.2
35		6 T	0.2	48.9	0.006	0.3	89.7	380	15.2

※ U T=Untreated 2 T=2 times treatment 4 T=4 times treatment 6 T=6 times treatment

単位重量当りの色は抽出成分のものがリグニンのものよりかなり濃くなり、わずかな抽出成分のリグニンへの混入が廃液の色へ大きく影響したものと思われる。廃液の色に対して抽出成分は実際にはここで示した寄与率以上の寄与をし、樹種間の差異の主因となっていると考えるのが妥当であろう。

COD に対するリグニンの寄与率はカポール 28%, 赤ラワン 13%, カゴノキ 13%と計算され、色、COD 共にリグニンに負うところが大きい。

1-3 ヘミセルロースの寄与

Tab. 3 に各樹種のアルカリ抽出後のホロセルロースの蒸解結果を示した。表より明かなように COD に対するヘミセルロースの寄与はかなり大きい。10% NaOH 抽出済みホロセルロース蒸解廃液の COD を

α-セルロースのみの寄与と仮定して、未処理木粉の蒸解前後における α-セルロースの溶出量 (Tab. 4) とから計算すると、COD に対するヘミセルロースの寄与率はカポール 52%, 赤ラワン 57%, カゴノキ 55% となる。

廃液の COD に対してヘミセルロースは 50%以上の寄与をなし、COD の主体である。周知のように SCP 廃液は他の蒸解廃液と違って凝集沈澱処理だけでは有機物質を除去しにくい。ヘミセルロースが主体のためであろう。

一方廃液の色にはヘミセルロースはほとんど寄与せず、カポール 5%, 赤ラワン 8%, カゴノキ 2%にすぎなかった。

Table 3 Cooking result of alkali-extracted holocellulose

Cooking number	Wood	Ext. ※	Pentosan (%)	Pulp yield (%) (oven-dry wood basis)	Yield (%) (based on treated holo)	E 1% 1cm (V/V)	E 1% 1cm (based on solid)	Decrease of E 1% 1cm (%)	COD × 10 ³ ppm (based on solid)	Decrease of COD (%)
34	Kapur	UT	15.0	50.3	—	0.020	1.0	—	403	—
38		1 E	—	47.5	—	0.003	0.2	80	280	30.5
41		5+ SB ^a	—	43.2	—	0.002	0.3	70	229	43.2
42		10 E	1.0	40.9	84.5	0.002	0.1	90	210 (85) ^b	61.7 (78.9) ^b
33	Red lauan	UT	14.8	42.5	—	0.021	1.0	—	390	—
37		1 E	—	43.3	—	0.005	0.3	70	307	21.2
40		10 E	0	39.5	85.0	0.004	0.2	80	218 (73) ^b	44.1 (81.3) ^b
35	Kagonoki	UT	22.2	48.9	—	0.006	0.3	—	380	—
36		1 E	—	45.5	—	0.008	0.5	-66	240	36.8
39		10 E	1.0	44.9	85.7	0.004	0.2	33	227 (76) ^b	40.3 (80.0) ^b

※ UT=Untreated holocellulose 1 E=1%NaOH extraction 10E=10%NaOH extraction
a: 5%NaOH+Sodium Borate extraciton b: Calculated value

Table 4 Removal of α -cellulose during cooking

wood	α -cellulose (%) ※		Dissolved α -cellulose (%)
	Before cooking	After cooking	
Kapur	39.0	32.7	6.3
Red lauan	37.3	32.3	5.0
Kagonoki	45.0	40.2	4.8

※ Oven-dry wood basis

1-4 セルロースの寄与

未処理木粉の蒸解による α -セルロース溶出量を Tab. 4 に示した。セルロースは色にはほとんど関係なく、カポール 1%, 赤ラワン 2%, カゴノキ 3% 程度である。しかし COD についてはカポール 14%, 赤ラワン 13%, カゴノキ 16% と、寄与率はほぼリグニンと同程度である。したがってセルロース溶出による COD の増加も無視できない。

以上まとめて未処理木粉の廃液の色および COD に対する木材成分の寄与率をカポール黒液を 100 として示したのが Fig. 2 である。

2. 蒸解過程と廃液の色および COD

SCP 蒸解工程における木材成分の溶出機構に関しては, R. Quick⁸⁾, J. Stone¹⁰⁾ らの研究がある。しかし蒸解工程で溶出した木材成分と廃液の色および COD との関係を検討したものは見られない。ここでは Fig. 1 の蒸解曲線の各プロットにおける廃液の色および COD を測定し, 蒸解過程における廃液の色および COD の推移を考察した。Fig. 3 には固形分当りの色および COD の変化を, Fig. 4 には溶出有機物当りの変化を, また Fig. 5 には溶出有機物量の変化, および Fig. 6 に黒液 pH

Fig. 2 Contribution of wood components to color and COD of spent liquor

の変化をそれぞれ示した。

2-1 蒸解過程における廃液の色および COD の推移

Fig. 3 の固形分当りで示した色と COD とをみると, COD は時間の経過とともにほぼ直線的に増加するが, 色は最高温度 180°C に達すると, それからは鈍くなる。Fig. 4 から有機物当りで比較すると差異はさらに顕著となり, 色は工程中ほとんど変化しないが,

Fig. 3 Specific extinction at 457 m μ and COD during cooking (based on solid weight)

Fig. 4 Specific extinction at 457 m μ and COD during cooking (based on dissolved organic matters)

COD は蒸解の進行とともにかなり増加することが分る。

2-2 色について

蒸解工程で有機物当りの色はほとんど変化しない。(Fig. 4 参照) 廃液の色は前述のように原木中の抽出成分およびリグニンに支配されるから, これらの成分が蒸解の全工程で全有機物中に占める割合はほぼ一定と推定される。

しかしながら Tab. 5 のように No. 3 の時点の廃液を 180°C で 90 分間加熱すると, カゴノキではかなり濃色となり, カポールでもやや着色するから, 実際に

Fig. 5 Dissolved organic matters during cooking

Fig. 6 pH of black liquor during cooking

Table 5 Changes in $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ and COD by re-cooking

Wood	$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (based on solid)		$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (based on dissolved organic matters)		COD $\times 10^3\text{ppm}$ (based on solid)		COD $\times 10^3\text{ppm}$ (based on dissolved organic matters)	
	BR ※	AR ※	BR	AR	BR	AR	BR	AR
Kapur	12.08	12.22	25.10	25.42	481	450	1001	937
Kagonoki	5.17	7.94	10.77	15.23	395	398	623	764

※ BR=Before re-cooking AR=After re-cooking

は 180°C 保持の間に、溶出した有機物が 2 次的に反応して暗色化すると考えられる。一方色にあまり関与しない有機物、例えばヘミセルロースやセルロースの溶出がこの間に多くなり、このために有機物当りの色が見かけ上あまり変化しないと考えるべきであろう。このような現象は SP 蒸解のさいにも認められ、飯塚¹¹⁾らはリグノスルホン酸塩 (LSA) の再蒸解を行ない、LSA の着色は溶出後の熱履歴に大きく依存し、蒸解後期のフラクションほど濃色化が著しいとしている。

2-3 COD について

有機物当りの COD は蒸解工程中に変化し、時間の経過と共に増加している (Fig. 4 参照)。これは COD に寄与する有機物の組成が蒸解の進行とともに変化するためと考えられる。R. Quick⁸⁾ は、溶出炭水化物の総量は蒸解時間の経過と共に増加し、とくに最高温度保持の期間での溶出が著しいとしている。前述のように COD に大きく関与する木材成分はヘミセルロースであり、このヘミセルロースの溶出が蒸解後期、とりわけ最高温度保持の時間に増加することが、蒸解の進行と共に COD を高める主因であろう。

また No. 3 の時点の廃液を 180°C で 90 分間加熱すると、COD はやや減少する。これは廃液中の有機物が高温高压で酸化されるために、酸化剤の消費量が低下すると考えられる。

2-4 黒液 pH の変化

Fig. 6 に蒸解工程における黒液 pH の変化を示した。蒸解開始後 60 分で急激に低下し、それ以後は最高温度 180°C に達するまであまり変化しない。しかし最高温度保持の間に再び低下が急となる。これから酸性物質は蒸解初期と後期に集中的に溶出してくることがわかる。蒸解初期にはヘミセルロース中のアセチル基などが酢酸などの有機酸として溶出し、蒸解後期にはいったん溶出した物質が高温での酸化作用を受けて、酸性基を新生するためであろう。

3. SCP 蒸解法と廃液の色および COD

パルプ化法としてはクラフト法、中性亜硫酸塩法、

酸性亜硫酸塩法などがあり、またベースとしても Ca, Mg, Na, NH_3 などが使用されている。ここではアンモニア法、マグネファイト法、クラフト法 (KSCP)、NSSCP 変法 ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$) の各種蒸解法廃液の色および COD を NSSCP のそれと比較検討した。

パルプ収率 65~70% を得るための蒸解条件および蒸解結果を Tab. 6 に示し、Tab. 7 には固形分当りの色および COD を示した。色は廃液を pH 7 の緩衝液 ($\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH}$) で希釈し、pH を揃えた場合と単に蒸留水で希釈した場合とを示した。Fig. 7 は廃液 pH とグラム吸光係数との関係を示したものであるが、樹種別にはほぼ廃液 pH と色の間には比例関係がみられ、前報¹⁾の結果を支持している。Fig. 8 にカポール NSSCP 廃液の色を 100 として各蒸解廃液の色を示した。色の測定のさい、緩衝液を用いて pH を揃えた場合と、単に蒸留水で希釈した場合とでは、吸光度に若干の違いはあるが、Fig. 8 に示した相対的な関係には変動がみられなかった。Fig. 8 からわかるように色は各樹種について、KSCP、アンモニア法がかなり濃く、マグネファイト法は極端に淡い。また薬液 pH と吸光度との関係も廃液 pH 程ではないが、比例関係にあり、pH の高い薬液を使用する蒸解法ほど廃液の色が濃いと言うことが出来る。

一方 Fig. 9 に固形分当りの COD をカポール NSSCP 廃液を 100 として図示した。蒸解法および樹種による大きな差異は観察されず、パルプ収率が 65~70% であればほぼ同一であると言える。

以上の結果から、廃液処理に有利な蒸解法を求めると、色の点では薬液 pH の低い蒸解法、とりわけマグネファイト法が優れ、COD については蒸解法による差異は小さいと言える。Mg ベースの SCP 廃液は薬品の回収、再生が他の蒸解法と比べて容易である¹²⁾ことを考え合わせると、Mg ベースの SCP 蒸解法は注目に値しよう。

Table 6 Result of some SCP cooking methods

Wood	Cooking method	Chemicals (%)	Max. temp. (°C)	Time to max. temp. (min)	Time at max. temp. (min)	Cooking liquor initial pH	Pulp yield (%)	Spent liquor pH
Kagonoki Kapur Red lauan	NSSCP	Na ₂ SO ₃ : 12, Na ₂ CO ₃ : 5 ※	180	210	90	11.2	65.0	7.2
		Na ₂ SO ₃ : 12, Na ₂ CO ₃ : 5	180	210	90	11.2	63.2	8.1
		Na ₂ SO ₃ : 16, Na ₂ CO ₃ : 4	180	210	90	11.4	65.4	8.5
Kagonoki Kapur Red lauan	Ammonia-SCP	(NH ₄) ₂ SO ₃ : 18, NH ₄ OH: 3 ※	175	180	60	9.6	68.0	7.6
		(NH ₄) ₂ SO ₃ : 18, NH ₄ OH: 3	175	180	60	9.6	70.5	8.7
		(NH ₄) ₂ SO ₃ : 24, NH ₄ OH: 3	175	180	60	9.8	70.8	7.0
Kagonoki Kapur Red lauan	Magnefite	Total acid: 3, Comb. acid: 1.5	160	70	40	4.6	63.3	4.0
		Total acid: 3, Comb. acid: 1.4	160	70	40	4.6	69.5	4.9
		Total acid: 3, Comb. acid: 1.4	160	70	80	4.6	70.6	4.6
Kagonoki Kapur Red lauan	KSCP	Active alkali: 10 Sulphidity: 10	170	70	30	12.5	63.6	10.5
		Active alkali: 10 Sulphidity: 10	170	70	30	12.5	63.9	9.8
		Active alkali: 10 Sulphidity: 10	170	70	40	12.5	66.8	10.0
Kagonoki Kapur Red lauan	Na ₂ SO ₃ + NaOH ※	Na ₂ SO ₃ : 12, NaOH: 3	180	180	60	11.9	69.5	6.8
		Na ₂ SO ₃ : 12, NaOH: 3	180	180	60	11.9	65.6	8.1
		Na ₂ SO ₃ : 16, NaOH: 4	180	180	60	12.2	69.6	8.8

※ Oven-dry wood basis

Table 7 Variation in E_{1cm}^{1%} and COD on spent liquor from some SCP cooking methods

Wood Cooking method	E _{1cm} ^{1%} (based on solid)						COD × 10 ³ ppm (based on solid)		
	Kagonoki		Kapur		Red lauan		Kagonoki	Kapur	Red lauan
	DD ※	DB ※	DD	DB	DD	DB			
NSSCP	5.68	4.27	16.48	15.08	9.80	8.48	636	727	678
Na ₂ SO ₃ + NaOH	4.41	2.46	12.71	12.37	9.93	9.00	513	634	603
KSCP	14.92	9.11	19.95	16.78	17.29	13.84	610	674	727
Ammonia-SCP	5.76	5.34	14.50	13.73	14.30	14.73	658	656	513
Magnefite	0.19	0.68	0.92	1.24	0.68	0.73	576	595	619

※ DD=Diluted by distilled water DB=Diluted by buffer solution

Ⅳ む す び

廃液の色および COD を中心として実験を行ない、以下の結果を得た。

1. 木材成分と廃液の色および COD

SCP 廃液の色および COD に対する木材成分の寄与率を概算すると次のようになった。色については抽

出成分が50%以上を占め、ヘミセルロース、セルロースの寄与はわずかで、両者合わせて10%未満に過ぎず、リグニンの寄与は40%前後である。COD については抽出成分が5~15%、リグニンが15~30%、ヘミセルロースが50%前後、セルロースが15%程度の寄与率を持ち、とくにヘミセルロースの寄与が著しい。

2. 蒸解過程と廃液の色および COD

Fig. 7 Relation between pH of black liquor and its specific extinction at 457 m μ

溶出有機物当りの色は全蒸解工程を通じてほぼ一定であるが、COD は蒸解の進行と共に増加する。有機物当りの COD が変化するの、主として COD に関するヘミセルロースの溶出が蒸解後期に著しいためと推定される。一方色に関与する物質は蒸解中 2 次的な濃色化反応を受けるために、みかけ上有機物当りの色は一定になるものと考えられる。

3. SCP 蒸解法と廃液の色および COD

廃液の色は薬液および廃液 pH と比例関係にあり、薬液 pH の高い蒸解法ほど色は濃くなる傾向にあるが、COD は蒸解法および樹種による違いは小さく、パルプ収率を 65~70% とした場合ほぼ一定である。

参 考 文 献

- (1) 近藤・鮫島・近藤：本誌，26，401 (1972)
- (2) 土肥：高分子加工，20，657 (1971)
- (3) 石崎・鮫島・近藤：未発表
- (4) 荻原：紙パルプ工業雑誌，7，316 (1953)，下田：本誌，12，217 (1958)，加藤：本誌，14，570 (1960)
- (5) N. Sanyer & E. L. Keller：Tappi，48，99 (1965)，P. E. Trout：Tappi，51，No. 3 43A (1968)
- (6) 下田：本誌，16，299 (1962)

Fig. 8 Color of spent liquor from some cooking methods (based on Kapur NSSCP spent liquor)

Fig. 9 COD of spent liquor from some cooking methods
(based on Kapur NSSCP spent liquor)

- (7) W. A. Biggs, J. T. Wise, W. R. Cook, W. H. Baxley, J. D. Robertson & J. E. Copenhaver: Tappi, 44, 385 (1961)
 (8) R. H. Quick: Tappi, 39, 357 (1956)
 (9) 荻山・谷口: 本誌, 25, 494 (1971)

- (10) J. E. Stone: Tappi, 38, 610 (1955)
 (11) 飯塚・川上・中野: 本誌, 24, 523 (1970)
 (12) W. J. Darmstadt & G. H. Tomlinson: Tappi, 43, 674 (1960) R. C. Keef: Tappi, 54, 564 (1971)
 (原稿受付 昭47.9.22)

国内雑誌掲載文献一覧

紙パルプ技術タイムズ 昭和48年1月号

- 門脇 勤 ハイタープレンス・ヘッドボックスとデュ
 オフォーマ (p. 1~7, 図14, 表1, 文2)
 米田 博 紙パルプ工場の排泥処理法について② (p.
 8~12, 図23, 表0, 文0)
 沢口幸雄 浜田忠平 木材の繊維形態③ (アカマツ,
 オウシュウトウヒ, イタヤカヘデ, アカダモ) (p.
 13~16, 図15, 表0, 文4)
 吉野 勇, 角 祐一郎, 門屋 卓 わかりやすい紙の
 物理と化学⑩ 11.紙の材料特性 (p. 17~21, 図
 17, 表1, 文13)
 小林倫司 製紙技術者のための印刷工学⑩ 8.特殊印刷
 (p. 22~25, 図8, 表0, 文6)
 赤沢東洋, 小池卓雄 円筒フィルターとシーブバンド
 (p. 34~37, 図10, 表0, 文5)

1973 International Pulp Bleaching Conference

主 催: Technical Section C. P. P. A and TAPPI
 場 所: The Hotel Vancouver, Vancouver, B. C.
 期 間: 1973年6月3~7日
 主 題: "Wood Pulp Bleaching-The new Horizons
 and constraints"
 照会先: D. H. Paterson, Technical Section, C. P. P. A.
 2300 Sun Life Bldg., Montreal 110, P. Q.
 Canada
 H. O. Teeple, TAPPI
 One Dunwoody Park, Atlanta, Georgia
 30341 U. S. A.