SO₂ + MgSO₄ 二成分蒸解法に関する研究 「カラマツ・アカマツからのケミカルパ ルプ製造と蒸解廃液からの MgSO₄ 回収」

北海道大学工学部 鈴木 勉, 戸坂 圀夫, 林 治助

Studies on SO₂ and MgSO₄ Cooking Chemical Cooking of Larch and Red-pine, and Recovery of MgSO₄ from Cooking Waste Liquor

Tutomu Suzuki, Kunio Tosaka and Jisuke Hayashi

Department Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University

Larch and red-pine chips, which were composed of sap-and heart wood by equal weight, were cooked in the liquor of 32% SO₂ and 24% MgSO₄ the same cocentration as in the chemical pulping of spruce and it has been examined whether the quality of the pulps is good or not.

The relationship between cooking temperature and time to obtain chemicalpulp from larch or red-pine were 6, 4, and 3 hrs. at the temperatures of 135° to 140°, 150°, and 160°C, respectively.

All these pulps contained the considerable amount of screenings of 10 to 20% by weight based on an oven-dry wood, but they were easily defiberated with Disc-refiner.

Screened yield and paper strength of the pulps obtained from larch or red-pine at 135° to 140°C were comparable or superior to those of Mg-base sulfite pulps.

When cookings of these species were carried out with the same temperature-time schedule as in the sulfite, so-called easy-bleaching type, screening yields of pulps became higher and also reject stocks were significantly reduced.

The pulps showed excellent paper strength comparable to KP, and furthermore the yield of fiber stock was superior to that of KP.

The recovery of MgSO₄ as a cooking chemical from waste liquors of softwoods was investigated.

The recovery was not dependent on the type of waste liquor but on the degree of carbonization of waste liquors by evaporation.

The chemicals was completely separated from highly carbonized substance by washing with water.

However, in low degree of carbonization, the two-steps washing with SO₂ solution and water was required for the full separation of the chemical.

1. 結 言

カラマツ・アカマツなどマツ類の心材は、Ca ベースサルファイト法では蒸解困難であり、その原因は心材に含まれるフェノール成分がスルホン化を妨害する

¹⁾²⁾ ほかに、薬液の浸透が困難であるためと言われる。

しかし現在までには、Na や Mg などの可溶性ペー

ス、中性やバイサルファイト二段蒸解法が開発改良されて、これらマツ類からでも比較的良好のパルプが得られることが報告されている^{3)~13)}。

SO₂ + MgSO₄ 二成分蒸解法は一種の可溶性ベース法と考えられるが、これらの樹種の蒸解はまだ行っていないので、高収率でしかも紙力の高いケミカルパルプが得られるかどうかについては興味を持たれる。そ

Table 2 Chemical Components of red pine (%)

Alcohol-Benzene extract	2.91
Holocellulose	66.4
α -Cellulose	36.1
Pentosan	10.8
Lignin	27.2

Table 1 Chemical Components of larch (%)

Alcohol-Benzene extract	3.82
Holocellulose	68.2
α -Cellulose	35.9
Pentosan	8.3
Lignin	26.3

こで先に行ったエゾマツの蒸解条件¹⁴⁾に基づいて、カラマツ・アカマツの心材辺1, 材1対混合チップを蒸解した結果を報告する。

この二成分蒸解法は、用いた薬品の完全回収を目的とする方法である¹⁵⁾。蒸解廃液から薬品を回収し、廃液中の木材有機成分を利用することは、パルプの製造コストを下げ、無公害化にもつながって、蒸解法を工業的に確立させるための必要条件である。我々の研究室では、数年前から二成分廃液中の有機成分の利用法として活性炭の製造を試みている¹⁶⁾が、この行程で、残存する SO_2 や MgSO_4 を回収出来る見通しを持っている。そこで上記のカラマツとアカマツ、そして先のエゾマツの廃液から、薬品を定量的に回収できるかどうかについても検討してみた。なお、 SO_2 は廃液を加熱濃縮する際にガス化し、これを低温の水に通すことによって容易に回収できると考えられるので、ここでは行っていない。

2. 実験方法

2.1 カラマツとアカマツの蒸解

2.1.1 試料と前処理

風乾状態でそれぞれ 11.7%, 11.5% のカラマツ・アカマツの心材と辺材 1:1 混合チップを絶乾量で 200 g 採取し、前処理として 2 l 容ビーカー中で 1 時間水煮沸した。

これら混合チップの化学的成分組成を **Table 1**, **Table 2** に示した。

2.1.2 蒸解液の調製と薬品量の表示

蒸解薬品は SO_2 水と MgSO_4 である。 SO_2 水は、10 l 容試薬瓶に蒸留水を約 8 l 入れて、ボンベから SO_2 ガスを導入して SO_2 濃度 8~10 g/100 cc となるように調製したものを用いた。 MgSO_4 は市販の 1 級品・7 水塩を用いた。

これらを SO_2 32%, MgSO_4 24% (対絶乾木材重量) になるように採り、蒸留水を加えて全量が 1,000 ml の蒸解液を調製した。

2.1.3 蒸 解

前処理後のチップを 3 l 容オートクレーブに入れ、蒸解液を加えてオイルバスに浸漬し、オイルバスが 1 時間で目的の温度に到達するように加熱して、所定時間保持した。

蒸解終了後水中に投入して急冷し、パルプを取り出し、これを布袋に入れて水洗した。

2.1.4 パルプ収率とスクリーン処理

水洗後のパルプをディスインテグレーターで蒸解し、8 カットスクリーンを通して繊維部とスクリーン粕とを分離してから、それぞれの全体重量と水分率を測定し、絶乾量を求めて収率を計算した。

収率は、処理木材重量に対する値 (%) である。

2.1.5 ディスクリファイナー処理

スクリーン粕が多量であった場合、これをワルドロン・シングルディスクリファイナーで解繊した。

解繊は、次のような一定の条件で行った。

- ・試料送分量 70~80 g/min.
- ・水送分量 7 l/min.
- ・クリアランス 1/48 inch.
- ・解繊回数 1~2 回

2.1.6 成分分析・白色度・紙力試験

蒸解パルプは精製繊維と解繊繊維を合わせたものとし、解繊部が精製部の 10% を越えるものでは、それぞれの収率に見合う割合で両者を混ぜて以下の試験に供した。

a) 成分分析

パルプをディスインテグレーターで離解し、標準抄紙器で適当な厚さに抄紙して風乾したシートを 0.5~0.6 cm² の小片に切り、これを標準分析法¹⁷⁾に使用して分析した。

b) 白色度

JIS 法¹⁸⁾に従い、ハンター白色度計を用いて測定した。

c) 紙力試験

パルプをホルンダー型ビーターで叩解し、カナディアンフリーネステスターによるフリーネスが 400 $\pm$ 20 cc となったものを Tappi 標準法¹⁹⁾によって抄紙し、

これを 25℃、湿度 65% のデシケーターに一昼夜放置後、JIS 法²⁰⁾に従って引張り、破裂、引裂きの各強度を測定し、裂断長、比破裂強さ、比引裂強さを求めた。

2.2 蒸解廃液からの MgSO₄ 回収試験

スツツエ上に汙紙を敷き、吸引して蒸解パルプと廃液を分離した。この廃液の一部を採り、常法にしたがって BaCl₂ 水溶液を加え、生成した BaSO₄ の沈殿量からあらかじめ廃液中の MgSO₄ 量を求めておいた。残りの廃液を 1 l の試薬瓶に入れ、アスピレーターで吸引しながら空気を送り込み、SO₂ の臭気なくなるまで脱 SO₂ を行った。次に 200 cc の磁製蒸発皿に少量ずつ移しながら、湯浴上で蒸発乾固させ、105℃で恒量となった重量を測定した。この乾固物の所定量を 100 cc 容の磁製のつぼに採り、後述の条件で有機物の炭化を行った。炭化終了後、残留物を放冷することなく 200 cc の蒸留水中に投入し、目皿付きロートに汙紙を敷いて吸引しながら熱水洗浄を行い、500 cc の洗浄液を得た。さらに必要がある場合には、1% の SO₂ 水で洗浄をくり返した。この後、残留炭化物の絶乾量を測定して収率(炭化洗浄後の重量/採取量×100)を計算し、また洗浄液の一部についてキレート滴定を行い、Mg²⁺ の量から MgSO₄ としての値を求めて先の測定値と比較した。

3. 結果と考察

3.1 カラマツとアカマツの蒸解

木材の蒸解反応速度は、一般の化学反応と同様に反応温度と時間、薬品量に依存する。しかし、蒸解パル

Table 3 The Relationship between Cooking Temperature and Time to obtain chemical pulp from larch as well as red pine.

Temp. (°C) \ Time (hr)	2	3	4	5	6
135	—	×	×	△	○
140	—	×	×	△	○
150	—	△	○	○	—
160	△	○	○	—	—

○ soft cooked, △ semi-hard cooked, × hard cooked.

プの品質は、薬品量よりはむしろ温度と時間に大きく影響されるようである。そこで、エゾマツを蒸解した時に比較的良質のケミカルパルプが得られた薬品量、SO₂ 32%+MgSO₄ 24% の蒸解液を用いて、蒸解温度を 135℃、140℃、150℃、160℃ と変えてカラマツ・アカマツを蒸解した。

Table 3 には、カラマツの蒸解においてケミカルパルプが得られた温度と時間の関係を示した。Table 中の○印がケミカル蒸解であったことを示す。

蒸解温度 135℃ から 140℃ の場合、5 時間では心材部分がまだ固く、6 時間で全体的に柔らかくなった。150℃、160℃ の温度では、それぞれ 4 時間、3 時間でケミカルパルプが得られたが、辺材に比べて心材の

Table 4 Cooking Conditions of Kraft and Mg-base Sulfite.

Kraft	
Amount of Chemicals; active alkali 25% on an oven-dry wood and Sulfidity 25%	
Temp. and Time;	room temp. $\xrightarrow{1 \text{ hr.}}$ 170°C $\xleftarrow{2 \text{ hrs.}}$ 170°C
Liquid to wood ratio; 1,000 ml/200 g=5	
Mg-base Sulfite	
Amount of Chemicals; Total SO ₂ 6% and Comb. SO ₂ 1% in the liquor.	
Temp. and Time;	a) room temp. $\xrightarrow{1 \text{ hr.}}$ 150°C $\xleftarrow{4 \text{ hrs.}}$ 150°C
	b) room temp. $\xrightarrow{1 \text{ hr.}}$ 110°C $\xleftarrow{4 \text{ hrs.}}$ 110°C $\xrightarrow{1 \text{ hr.}}$ 150°C $\xleftarrow{4 \text{ hrs.}}$ 150°C
Liquid to wood ratio; 1,000 ml/200 g=5	

Table 5 Yields and properties of pulps obtained by various temperature-time cookings of larch

Conditions		Total yield (%)	Screened yield (%)	Chemical Components (%)			Bright-ness	Paper Strength		
Temp. (°C)	Time (hr.)			Holo-cellulose	Pentosan	Lignin		Breaking-length (km)	Burst factor	Tear factor
135	6	66.5	44.6	80.3	5.5	18.2	22.4	4.4	2.4	48
140	6	64.6	45.3	81.3	4.5	16.4	22.7	4.6	2.5	49
150	4	60.2	39.3	80.5	4.2	17.9	19.5	3.6	1.8	49
150	5	53.9	41.3	86.4	3.7	12.1	19.8	3.8	2.0	52
160	3	57.9	35.5	80.6	3.8	18.5	21.2	3.5	1.9	49
160	4	52.1	38.5	87.9	4.1	10.3	22.6	3.6	2.0	52
Mg-base SP a)		55.8	44.9	91.6	5.1	7.7	34.8	3.8	2.0	46
b)		51.2	46.9	93.8	3.7	5.4	34.5	3.6	1.9	49
KP		42.3	42.2	97.3	8.2	2.3	25.2	6.1	3.4	90

Table 6 Yields and properties of pulps obtained by various temperature-time cookings of red pine

Conditions		Total yield (%)	Screened yield (%)	Chemical Components (%)			Bright-ness	Paper Strength		
Temp. (°C)	Time (hr.)			Holo-cellulose	Pentosan	Lignin		Breaking-length (km)	Burst factor	Tear factor
135	6	64.8	45.3	80.3	5.9	18.9	27.4	4.5	2.2	57
140	6	61.0	43.9	80.6	5.3	18.3	31.9	4.9	2.3	59
150	4	58.5	39.9	82.5	4.9	16.9	24.0	3.6	1.7	54
150	5	50.0	40.9	86.5	3.9	12.8	28.5	4.3	1.9	58
160	3	54.6	37.8	85.7	4.1	8.7	26.7	3.5	1.5	52
160	4	50.2	39.4	89.9	3.8	8.9	25.8	3.8	1.8	57
Mg-base SP a)		54.7	44.2	90.7	5.3	7.9	42.8	3.9	1.9	51
b)		50.1	47.4	95.4	3.7	4.0	45.2	3.8	1.8	55
KP		42.8	42.6	96.2	8.7	3.1	26.2	6.3	3.5	87

蒸解度は低いようであった。これらの温度で蒸解時間を1時間延長すると、心材も十分にパルプ化されていた。

アカマツの蒸解でも、Table 3と同様な結果であった。

Table 5にカラマツ、Table 6にアカマツのケミカルパルプについての収率、化学的成分組成、白色度、紙力を示した。なお比較のために、Table 4の条件で行った Mg ベースサルファイト法、クラフト法の結果も付記した。

Table 5 のカラマツの場合、135°C と 140°C の 6 時間パルプの全収率はそれぞれ 66.5%、64.6% とセミ

ケミカル並みの値で、8 カットスクリーンを通過した精製繊維収率は 44.6%、45.3% であった。したがって全収率から精製収率を引いたスクリーン粕は21.9%、19.3% と高く、心材の繊維分離の程度は低いものであった。150°C-4 時間、160°C-3 時間では、全収率がそれぞれ 60.2、57.9%、精製収率が 39.3、35.3% であった。全収率は 135°C、140°C パルプよりも低下しているが、精製収率も低下しており、これらの条件でも辺材は十分に繊維化しているが、心材は不十分であった。150°C-5 時間、160°C-4 時間では、53.9%、52.1%の全収率であり1時間の蒸解延長で全体としての蒸解度は向上したが、精製収率は 41.3%、38.5%

とそれぞれの増加は 2.0%, 3.0% なので全収率の減少値よりも小さかった。このことは、心材の繊維化が進むより、主として辺材のパルプ化繊維の損失が大きいことを示している。

このように、Table に示したパルプはいずれもスクリーン残査が多かったが、これらのものは手による解繊が可能にまで柔らかくパルプとしても十分使用できると考えられたので、ディスクリファイナーで軽く解繊し、2.1.6 で述べたように精製繊維に加えて成分分析、白色度、紙力試験を行った。

パルプ中のリグニンとペントサンについてみると、135°C と 140°C のパルプは低蒸解度で解繊繊維量が多いために、リグニンは 18.2%, 16.4% と高い値であり、ペントサンも 5.5, 4.5% と一連のパルプのうちでは高かった。これらのパルプより、150°C-4 時間、160°C-3 時間では収率が低いにもかかわらずリグニン量は依然として高く、17.9%, 18.5% であった。これは、解繊繊維が減少せず、むしろ全体に対する寄与程度が高いためであろう。これらの温度で、それぞれ 5 時間、4 時間蒸解すると、リグニン量は低下して 12.1%, 10.3% となった。一方ペントサンは 3.7%, 4.1% を示し、前者は 4 時間よりも僅かに減少したが後者では 3 時間よりも増加していた。すなわち収率の低下から考えると、150°C、160°C とともにこの延長期間では脱ペントサンよりも脱リグニンの方が優先的に進行し、パルプ化の状況としては好ましかったと判断される。

しかし、150°C~160°C で得られるパルプの紙力は、蒸解の程度やリグニンとペントサンの溶出選択性に影響されず、裂断長が 3.5~3.8、比破裂強さが 1.8~2.0、比引裂強さが 49~52 とほとんど変化がなかった。これに対して 135~140°C のパルプは、裂断長 4.4, 4.6、比破裂強さ 2.4, 2.5、比引裂強さ 48, 49 であり、裂断長、比破裂強さでは 150~160°C パルプよりも優れており、蒸解度の低さはやはり紙力に不利とはなっていない。

白色度は、通常の測定では 19.5~22.7 と低い値であったが、これらのパルプシートはいずれも硝酸法パルプのような黄かっ色を呈しており、常法の補正值は Table の値より 3~5 ポイント高くなった。

さて、比較のために行った Mg ベースサルファイト蒸解であるが、a) は二成分法と同様にチップを 1 時間水煮沸し、予備蒸解なしに 1 時間で 150°C に昇温して 4 時間保持したものである。得られたパルプは全収率、精製収率がそれぞれ 55.8%, 44.9% であった。したがってリジェクトは 10.9% であったが、こ

れらはディスクリファイナーで容易に解繊された。この解繊繊維を混ぜた分析パルプのホロセルロース量 90.8%, リグニン量 7.7% という化学的組成や白色度 34.8 という値は、他の針葉樹ケミカルパルプと比較してもそれほど見劣りするものではない。一方 b) は、典型的な易漂白タイプの温度-時間曲線に沿って行ったものであるが、蒸解に先立って a) と同じくチップの前処理を行っている。この条件では心・辺両材が均一に繊維化して、スクリーン粕は 4.3% であった。しかし、a) に比べると精製収率では 2.0% 高いものの全収率では 4.6% 低く、白色度や紙力は同レベルであり、このことは Mg ベースで両材を均一に蒸解してもパルプ品質は向上せず、全体としての収率低下は免れないことを示している。すなわち Mg ベース法でこのような心・辺混合チップからケミカルパルプを製造するには、a) のような条件で十分である。

150~160°C の二成分パルプは、全収率や紙力は Mg ベース a) パルプのそれとほとんど変わらないが、精製収率や白色度は低かった。しかし 135°C や 140°C のパルプは同等の精製収率で全収率は 10% ほど高く、裂断長や比破裂強さもやや優れていた。

これらのパルプはまた KP と比較すると、精製収率で 2~3%, 全収率では 20% 以上も上回るが、紙力は及ばず裂断長、比破裂強さは 2/3、比引裂強さは 1/2 程度の値であった。

Table 6 に示したアカマツの蒸解でもカラムツと同様な結果で、二成分法ではいずれもスクリーン粕の多いパルプであった。それらのうちで、135~140°C のパルプは高リグニン量で蒸解度は低かったが他のものより全収率、精製収率は高く、紙力でも裂断長、比破裂強さが優れており白色度も比較的高かった。

Mg ベースでも a) の条件でケミカルパルプが得られ、b) よりも精製収率は低かったが全収率は高く、両者の紙力、白色度にはほとんど差がなかった。すなわちアカマツでも、心材のパルプ化度の向上はパルプ品質の向上につながっていなかった。

また、二成分パルプと Mg ベース SP 及び KP との比較においても、135~140°C パルプの精製収率はクラフトより高いが Mg ベース a) と変わらず、白色度は KP と SP の中間の値で、紙力は SP を上回るものの KP ほどの強さではなかった。

以上の二成分蒸解では、いずれの条件でもスクリーン粕の多いパルプしか得られず、紙力も SP 程度で、高収率で且つ高紙力のパルプ製造という点ではまだ満足できるものではなかった。リジェクト量が高いのは、辺材に比べて心材のパルプ化速度が遅いためであり、

Table 7 Conditions of SO₂+MgSO₄ Cooking including pre-impregnation period.

Amount of Chemicals; SO ₂ 32% and MgSO ₄ 24% based on an oven-dry wood										
Temp. and Time; room temp. $\xrightarrow{1 \text{ hr.}}$ 110 °C $\xleftrightarrow{c). \text{ or } d).}$ 110 °C $\xrightarrow{1 \text{ hr.}}$ 140 °C $\xleftrightarrow{6 \text{ hrs.}}$ 140 °C										
c). 2 hrs, and d). 4hrs.										
Liquid to wood ratio; 1,000 ml/200 g=5										

Table 8 Pulp yields and Properties obtained by the cookings of larch and red pine carried out under the conditions in Table. 7

Species	Preimpregnation	Total yield (%)	Screened yield (%)	Chemical Components (%)			Brightness	Paper Strength		
				Holo-cellulose	Pentosan	Lignin		Breaking-length (km)	Burst factor	Tear factor
larch	c).	58.7	48.6	87.2	4.1	10.2	27.5	5.5	3.2	63
	d).	53.2	49.2	90.3	4.1	8.7	29.7	5.6	3.1	66
red pine	c).	56.5	48.2	88.2	4.6	9.7	34.6	5.8	3.4	64
	d).	52.8	49.1	90.8	4.3	8.4	35.7	5.7	3.4	67

両材への薬液浸透の差が原因していると考えられる。したがってより精製収率の高いパルプを得るためには、Mg ベース b) のように前処理の後、さらに薬液の浸透期間を設けて、両材の速度差を小さくすることが効果的と思われる。また、高紙力ということ考えた場合、先述の結果のように 150~160°C という温度は適当ではなく、せいぜい 140°C までの温度で蒸解する方が期待がもてる。

そこで **Table 7** に示した条件で蒸解を行い、結果を **Table 8** に示した。

カラマツでは、c) で得られたパルプの精製収率は 48.6% で先の二成分パルプのいずれのものより高く、**Table 5** において最高の値であった Mg ベース b) や KP と比べてもそれぞれ 1.7%, 6.4% 上回っていた。このパルプはスクリーン粕が 10.1% であったので、これを解繊し、精製繊維に加えて分析を行ったが、白色度や紙力も向上して裂断長や破裂強さは KP とほぼ同程度の強さとなった。さらに 2 時間予備蒸解を行った d) ではスクリーン粕が 4.0% と減少し、心・辺両材の均一蒸解という点では満足すべきものとなった。しかし、c) に比べて精製収率が 0.6%, 白色度が 2.2 ポイント増加するだけで全収率は低下し、紙力に変わらなかった。このように予備的な蒸解を行うこと

は、精製収率や品質の向上に大きな効果があったが、この期間を 2 時間から 4 時間に延長しても得られるパルプには実質的な有利性はなかった。

アカマツでも、蒸解最高温度に達する前に 110°C で 2 あるいは 4 時間保持すると精製収率、白色度、紙力はいずれも向上した。精製収率は、前者でも Mg ベース b) より 0.9%, KP より 5.6%, 後者ではそれぞれ 1.8%, 6.5% 高く、紙力も KP をしのぎ、裂断長、比破裂強さは KP のそれに匹敵する値であった。しかしながら、カラマツの場合と同様に浸透期間は 2 時間で十分であり、4 時間ではスクリーン粕が減少するが、精製繊維収率の増加は小さく品質の向上は見られなかった。

二成分蒸解では、これまではチップの水煮沸処理が薬液の浸透期間の代用となり、この期間は特に必要がなかった。しかし、本実験のように薬液浸透性にかなりの差がある混合材を均一に蒸解するには水煮沸だけでは難があり、両材のパルプ化速度の差をなくするような工夫が必要となる。そこでサルファイト法のように予備蒸解期間を組み入れ、比較的低温で長時間の蒸解を行うに至ったが、結果は非常に良好であり、当初の目的にかなったパルプが得られた。このことはまた、二成分法では種々の材が混じった雑種チップでも薬液

の浸透を配慮すれば、均一な蒸解を行うことが出来、紙力の高いパルプが得られることを示していよう。ただし、予備蒸解は時間を延長してもパルプの質的向上はそれほど期待出来ないようなので、適当な時間行うべきであろう。

3.2 廃液からの MgSO₄ 回収

試験を行ったのは Table 9 に示した四種の針葉樹蒸解廃液で、A と B はそれぞれエゾマツを 150°C で 4 時間、160°C で 3 時間蒸解したもの、C と D はカラマツとアカマツとともに 160°C で 4 時間蒸解したものである。薬品量はいずれも SO₂ 32%, MgSO₄ 24% (対絶乾木材重量) である。

Table 10 には、おのおのの廃液とパルプ洗浄液に含まれる MgSO₄ 量の測定結果を示した。なお廃液にも洗液にも SO₂ が残留しており、BaSO₃ の生成を防ぐために 試料溶

Table 9 Analyses of waste liquors.

initial*		A ^a .	B ^b .	C ^c .	D ^d .
1,000	Amount of lipuor (cc)	990	880	910	900
1.078	Specific gravity (20°)	1.066	1.057	1.076	1.073
1.09	pH (20°)	1.08	1.02	1.12	1.07
6.40	SO ₂ (%)**	2.63	2.70	2.41	2.59
64.0	SO ₂ (g.)	23.7	23.8	21.9	23.3

* Amount of MgSO₄ was 48.00 g.

** concentration in liquid.

a. from spruce cooking at 150°C—4 hrs.

b. from spruce cooking at 160°C—3 hrs.

c. from larch cooking at 160°C—4 hrs.

d. from red pine cooking at 160°C—4 hrs.

Table 10 MgSO₄ amount in waste liquor and washings for pulp.

	A		B		C		D	
Kind of liquid	waste	washings	waste	washings	waste	washings	waste	washings
sample. cc/total. cc	10/900	50/5,000	10/880	50/5,000	10/910	50/5,000	10/900	50/5,000
coverted MgSO ₄ (g)	0.373	0.129	0.378	0.133	0.362	0.135	0.371	0.129
each total MgSO ₄ (g)	33.57	12.90	33.26	13.30	32.94	13.50	33.39	12.90
total MgSO (g)	46.47		46.56		46.44		46.29	
total/initial* (%)	96.82		97.00		96.76		96.42	

* initial addition of MgSO₄=48.00 g.

液を加熱して SO₂ を除去してから BaCl₂ を加えた。汙過後の沈殿も希硝酸で十分に洗浄した。

いずれの蒸解でも、廃液と洗液を合わせると最初に加えた MgSO₄ の 96~97% が存在しており、蒸解中における MgSO₄ の消費はないと考えてよい。このうち廃液中の MgSO₄ は約 70% であったので、以後はこれらの値を基準として廃液からの回収率を検討した。

Table 11 には廃液からの濃縮乾固物を炭化した条件を、Table 12 にはこれらの炭化条件で得られた残留物を水洗し、MgSO₄ を分離回収した値を示した。

また Fig. には、廃液の濃縮乾固、炭化、水洗のそれぞれの過程で MgSO₄ が存在することを確認するた

Table 11 Carbonizing Conditions of material evaporated to dryness from waste liquor.

type	sample weight (g)	temperature (°C)	time (hr.)
a	2.0	350	2
b	10.0	500	2

めに行った X-ray 反射法による回折パターンを示した。

これらのパターンは、廃液 A のものであり、I は濃縮乾固物、II は b) の条件で炭化したもの（未水洗）、

Table 12 Yields of Residues after the Carbonizing Treatment and the Degree of Recovery of MgSO_4 .

	A		B		C		D	
total weight (g) evaporated material	105.1		112.2		115.3		116.0	
Carbonizing Condition	a	b	a	b	a	b	a	b
yield (%) ¹⁾	26.5	29.9	26.6	28.9	25.6	29.3	26.6	29.9
Mg^{2+} in 10 cc washings (mg) ²⁾	2.690	12.383	2.620	12.984	2.522	12.001	2.303	11.036
coverted total Mg^{2+} in material (g)	6.775	6.550	6.884	6.483	6.958	6.376	6.632	6.377
Degree of Recovery (%) ³⁾	70.0	64.5	71.0	66.9	71.8	65.9	68.5	65.8
Ratio to reference (%) ⁴⁾	100.1	92.2	102.4	96.5	104.6	96.0	98.5	94.6

1) residue weight after washing with water/sample weight $\times 100$

2) calculated from chelate titrimetry.

3) coverted total Mg^{2+} in material/initial Mg^{2+} in the cooking liquor (9.686 g) $\times 100$

4) total Mg^{2+} in waste liquor/initial Mg^{2+} in the cooking liquor (9.686 g) $\times 100$

A ; 69.9, B ; 69.3, C ; 68.6, D ; 69.6

ⅢはⅡの水洗液の一部を湯浴上で蒸発乾固して得られた白色物質, Ⅵは水洗後の炭化残留物である。Ⅰ, Ⅱ, Ⅲとも干涉位置, 強度は異なるが MgSO_4 の存在が示され, 純物質の回折値を参考にするとして²²⁾それぞれ $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{anhydrous}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に相当していた。Ⅳには回折ピークがなかった。この結果は, B, C, Dについても a) で炭化を行っても同様であり, MgSO_4 以外の物質, 例えば MgO などは存在していないと考えられた。また a), b) どちらの条件で炭化を行っても残留物の水洗液は無色透明で, 分光光度計の 430nm における透過率は 100% を示すので有機物の炭化は完全であった。

しかし, Table 12 に見られるように, MgSO_4 の回収率は a) の条件では A~D のいずれも基準値に対して 100% 前後の値で, 水洗により MgSO_4 が完全に有機物から分離されたと考えられるのに対して, b) では 92.2~96.5% であり, まだ少量が炭化物に付着していることが分かる。X-ray の測定では, 水洗後の炭化物は MgSO_4 の回折を与えなかったが, これは

Fig. X-ray Diffraction Patterns of Various Materials.

残留量が非常に少ないためであろう。b) のものは, その後くり返し水洗浄を行っても回収率は増加しなかった。

このように MgSO_4 の回収性は廃液の性質にかかわりなく, 明らかに炭化条件に関係しており, 炭化残留物の収量の差, すなわち a) では 25.5~26.5%, b) では 28.9~29.9% と a) の方が 3% ほど低いことか

Table 13 Degree of MgSO₄ Recovery with washing of SO₂ solution subsequent to water.

	A		B		C		D	
Carbonizing Condition.	a	b	a	b	a	b	a	b
with Water (%)	70.0	64.5	71.0	66.9	71.8	65.9	68.5	65.8
with SO ₂ solution 1 st. (%)	0.1	4.9	0.0	3.0	0.0	4.8	0.5	2.6
2 nd. (%)	0.0	0.4	0.0	0.7	0.0	0.3	0.0	0.3
3 rd. (%)	...	0.1	...	0.1	...	0.1	...	0.0
cumulative Recovery (%)	70.1	69.9	71.0	70.7	71.8	71.1	69.0	68.7
b/a (%)	...	99.7	...	99.6	...	99.0	...	99.6

ら示されるように、a) では有機物の炭化程度が高く、炭化程度が高ければ MgSO₄ はより分離されやすい状態になると考えられる。

〔SO₂ 水による洗浄〕

上述のように、b) の条件で有機物を炭化すると、水洗だけでは MgSO₄ を完全に分離回収することが出来なかった。当研究室の結果による²³⁾と、回収率の向上には SO₂ 水による洗浄が効果がある。そこで水洗後の炭化物を引き続き SO₂ 水で洗浄してみた。SO₂ 水の濃度は 1.0 g/100ml で 1 回につき 100 cc 用い、3 回くり返した。また水洗だけで十分と考えられるものも、b) との比較のために SO₂ 水洗浄を行った。キレート滴定は、洗浄液を湯浴上で加熱して SO₂ の臭気がなくなった後、pH を調整して行った。

結果を **Table 13** に示した。

1 回目の SO₂ 水洗浄で、b) のものはいずれも回収率が増加し、SO₂ 水の効果が見られた。この洗浄を 2~3 回くり返すと、a) に対する値は 99% 以上に達し、MgSO₄ の分離回収はほぼ完全に行われたと考えられる。

a) の場合、D では 0.5% 溶出して MgSO₄ が僅かに残存していたことを示したが、他の A, B, C では 0.0~0.1% であり、予想通り水洗による分離は申し分なかったことが確かめられた。

以上のような MgSO₄ の回収工程で、その回収率に影響を与えるのは、廃液からの濃縮乾固物を炭化する条件であり、MgSO₄ を完全に回収するためには次の二つのことが要求される。一つは、有機物の炭化の問題であり、もし炭化が不十分であれば洗浄液は着色して有機物と MgSO₄ の分離は不可能となる。もう一つ

は、炭化条件が厳しすぎないことである。というのは、有機物の変化には支障はないが、炭素の存在下では Mg SO₄ が以下のように分解するからである²⁴⁾。

この反応の開始温度は約 750 °C であるが、当研究室では 600 °C で 2 時間、700 °C で 1 時間の処理でも MgO の生成を認めている。このように MgSO₄ が水難溶性の MgO に変化することは、水洗の過程を意味のないものにしてしまい、同時に SO₂ の発生は反応容器の腐食を促すので、全く好ましくない。

本実験で採用した a), b) という炭化条件はどちらも二つの要求を満たしており、a) では水洗だけ、b) では水と SO₂ 水の二段洗浄で廃液中の MgSO₄ の 99% 以上が確実に回収された。ただし a) のものでも、有機成分の炭化物からの分離に万全を期するためには SO₂ 水洗浄が必要と思われるので、実際上の操作は a), b) と変わらないであろう。

MgSO₄ を除去された炭化物は、この後活性化賦活を受けて活性炭としての能力を与えられることになる。したがって原料となる炭化物の収率は高い方がよく、出来るだけ穏やかな条件で炭化を行うことが望ましいが、活性炭の性能は有機物の炭化程度にも依存するので、最適な炭化条件の設定に関しては活性炭製造の面からも検討されなければならない。

なお、パルプ洗浄液中に存在する MgSO₄ の回収は行わなかったが、廃液と同様の行程で定量的に回収できると考えられる。

4. 総括

SO₂ 32% + MgSO₄ 24% (対木材絶乾重量) の二成

分蒸解液を用いてカラマツ・アカマツの心材:辺材 1:1 混合チップを蒸解し, 良質のケミカルパルプが得られるかどうかを検討して, 次の結果を得た。

1) 両樹種ともに, ケミカルパルプが得られる温度と時間の関係は, 135~140°C で6時間, 150°C で4時間, 160°C で3時間であった。

2) 得られたパルプはいずれもスクリーン粕が多かったが, これらのうちでは両樹種とも 135~140°C パルプの精製収率, 紙力が高く, Mg ベース SP と同等の精製収率で紙力はより優れていた。しかし KP に比べると, 精製収率は上回っていたが紙力は劣っていた。

3) サルファイト法の易漂白型のように, 予備浸透期間を設けた蒸解では, 両樹種ともスクリーン粕が少なく精製収率, 白色度, 紙力が向上した。これらのパルプの精製収率は Mg ベース SP よりも高く, 裂断長, 比破裂強さは KP に匹敵する強さであった。

針葉樹の蒸解廃液から蒸解薬品である $MgSO_4$ の回収試験を行い, 次の結果を得た。

1) $MgSO_4$ は蒸解中に消費されることなく, 廃液の濃縮乾固, 炭化の行程でも安定に存在していた。

2) $MgSO_4$ の回収性は廃液の性質にかかわらず, 濃縮乾固物を炭化する条件に依存する。

3) 有機物の炭化が完全であれば, $MgSO_4$ は完全に回収できる。ただし, 有機物の炭化程度が高いと水洗浄だけで十分であるが, 低い場合は水洗後に SO_2 洗浄を必要とした。(受理 52. 12. 26)

参 考 文 献

- 1) H. Erdtman Tappi 33, 486 (1950)
- 2) S. J. C. Pew Tappi 32, 39 (1949)
- 3) S. Lagergren et al : Pulp Paper Mag. Can. 60, T-338 (1959)
- S. Lagergren et al. : Svensk Papperstidn. 67, 238 (1964)
- 4) R. Söderquist : papier 11, 487 (1957)
- 5) I. Croon, B. F. Enström and S. A. Rydholm : Svensk Papperstidn. 67, 196 (1964)
- 6) O. Nilson and L. Stockman : Svensk Papperstidn. 65, 711 (1962)
- 7) J. R. G. Bryce and G. H. Tomlinson : Pulp paper Mag. Can. 63, T-355 (1962)
- 8) E. L. Bailey : Tappi 45, 689 (1962)
- 9) G. H. Tomlinson et al. : Pulp Paper Mag. Can. 59, No. c' 247 (1958)
- 10) N. Sanyer and E. L. Keller : Tappi 48, 99 (1965)
- 11) H. K. van Eyken : Pulp Paper Mag. Can. 65, No. 9, 103 (1964)
- 12) G. Rowlandson : Pulp Paper Mag. Can. 66, T-65 (1965)
- 13) H. F. J. Wenzl : Paper Trade J. 149, No. 20, 52 (1965)
- 14) 鈴木 勉, 戸坂圀夫, 林 治助 : 紙パ技協誌, 投稿中
- 15) 渡辺貞良, 戸坂圀夫 : 紙パ技協誌, 25, 103 (1971)
- 16) 戸坂圀夫, 伴内正樹, 林 治助, 渡辺貞良 : 紙パ技協誌, 29, 49 (1975)
- 17) 高分子学会編, 高分子材料試験法 II, p.168~174 共立出版(株)
- 18) JIS p. 8123
- 19) TAPI Standard T-205w-58
- 20) JIS p. 8210
- 21) JIS Z 8701
- 22) 久保輝一郎, 加藤誠軌編, X線回折による化学分析, p. 178~179, 日刊工業新聞社
- 23) 戸坂圀夫, 未発表
- 24) R. E. Kisk and D. F. Othmer ed., Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, The Interscience Encyclopedia, Inc. New York.