

ブナのアンモニウム-およびナトリウム- ベース硫酸塩混合蒸解

宇佐見 國典⁽¹⁾

I 緒 言

木材から高収率化学パルプをえることは、理想的なパルプ製造法のひとつである。

木材炭水化物の崩壊溶出が少なく、脱リグニン速度が速く、経済性のある蒸解法がそれであろう。

既成クラフト蒸解法では脱リグニン速度は比較的速いが、ヘミセルロースの損失が大きい。また、理論量をはるかに越す高濃度の薬品使用も改良したいところである。BRAUNS と GRIMES¹⁾ は、硫黄を含まないアルカリ蒸解において、実際脱リグニンに寄与するアルカリ量は使用アルカリ量の3~4%に過ぎず、1.5%はアセチル基などの中和に、10.5~11%は炭水化物の溶出に使われることを指摘している。JAYME と LICHT²⁾ も、ブナ木粉のクラフト蒸解において、蒸解可能な最少薬品量は木材に対して約1%の Na_2S と8.6%の NaOH からなることを報告している。

なかんずく、高濃度の NaOH は炭水化物の崩壊を促進させる。

これに対して、 Na_2S または NaSH の炭水化物崩壊に対する影響はかなり小さい³⁾。 NaSH のみの蒸解では木材は解繊されず、リグニンも固相チオリグニンとして木材中に残るものが多いが、これは希薄アルカリ溶液に簡単に溶ける³⁾。

このような既成クラフト蒸解法の欠点を補うべく、近年、ポリサルファイド法、ボロハイドライド添加蒸解法、各種多段蒸解法などの研究が多くなり、一部企業化されたものもあるが、現状では、理想的な高収率化学パルプ化法のイメージからは、はるかに遠いものである。

HARTLER³⁾ は、現存の知識を基礎として、次のような反応段階にしたがった連続蒸解が理想的なクラフト法であると述べている。

第1段階は、高重合炭水化物のアルカリ加水分解によるユニット鎖の切断をさけるために、酸化剤の還元反応を用いることによって解決されるべきである。

そして第2段階においては、急速な脱リグニンを行なうために、チオール基を効果的にリグニンの α -炭素原子に導入しなければならない。このためには高濃度のチオール形成薬品を必要とし、また、この段階では OH^- イオン濃度の減少とともにリグニンの縮合率はさがり、低 pH を保つことが有利である。

第3段階としては、リグニンがアリールアルキル-エーテル結合の切断と、フェノレート基の形成によって溶解される場合は、 OH^- イオン濃度をできるだけ高くすべきである。そしてこの段階では、メチルメルカプタンやジメチルサルファイドのような空気汚染化合物の生成を減ずるために、蒸解液中の硫黄化合物はできるだけ低水準に維持すべきである。

1868年7月8日受理

(1) 林産化学部林産化学第三科パルプ研究室

一方、炭水化物のアルカリ崩壊を減少させるために、脱リグニン速度を低下させないような NaOH 濃度の低下、またはその他の薬品に転換することが考えられる。SEAMAN¹⁰⁾ はこの薬品として NH_4OH に着目し、1932 年に NH_4OH および $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ によるパルプ化の特許をとった。その前年、RICHTER⁹⁾ は、クラフト蒸解の前処理として、 NH_4OH または $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ を用い、主として木材中のアルカリ消費物質の除去による本蒸解のナトリウム塩消費量の減少を目的とした特許をとっている。そのほかには、1931年に、HIXON, PETERSON および WERKMAN ら⁴⁾ による種々な繊維植物をアンモニア溶液 (15N) で 110°C , 15hrs 処理する特許がある。

これらはいずれも経験的データに基づくもので、系統的な研究は STONE および NICKERSON¹¹⁾ が行なった。かれらはポプラとスプリースを原木とする $\text{NH}_4\text{OH}-(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解を行ない、 NH_4OH と $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ の割合、薬液濃度および蒸解温度の影響を検索して、次のような結果をえた。

1. S-イオン濃度を固定し、 NH_4 -イオン濃度を上げる、またはその逆でもパルプ化度は増進する。
2. 蒸解温度 $148\sim 180^\circ\text{C}$ の範囲内では 20°C の上昇に対してパルプ化度は約 4 倍増加する。
3. 蒸解による木材ペントサンの崩壊溶出は少なく、したがって蒸解収率が非常に高く、収率に対する脱リグニン速度は普通クラフト蒸解法よりもはるかに良い。
4. 解繊が容易である。その程度は NH_4 -ベース硫酸塩蒸解法より 10~15% 低収率の普通クラフト蒸解チップの解繊状態に似ている。
5. パルプの物理性を普通クラフトパルプと比較した場合、顕著な点は引裂強さが大きいことである。
6. NH_4 -ベース硫酸塩蒸解法は針葉樹材よりも広葉樹材に適している。
7. 廃液の回収処理が容易である。すなわち、溶出リグニン、溶出炭水化物、無機薬品の分別が沈殿分離、廃液濃縮の繰り返しにより可能である。

しかしながら、この蒸解は温度が 120°C 以下になると、溶出リグニンの一部が蒸解液に懸濁沈殿し、一部は繊維ルーメン中に付着するため、パルプの色が非常に黒いことが最大の欠陥である。溶出リグニンは希薄アルカリ溶液に直ちに溶けるが、大体において普通の有機溶媒では溶出しにくい。この現象は H_2S または Na_2S のみで蒸解した場合にもみられる^{9,10)}。 NH_4 -ベース硫酸塩蒸解において、蒸解液の S-イオン濃度があがると生成パルプの硫黄含有量もあがる¹¹⁾。薬液濃度と蒸解終了時の蒸解液の pH も同様の関係にある。リグニンのチオール化は普通クラフトパルプよりも高いようである。

このように NH_4 -ベース硫酸塩蒸解法は、蒸解後いったん溶出したリグニンが繊維に再吸着するという欠点を是正するならば、物理性の良いかなり高収率の化学パルプを与えるであろう。しかしながら、その方法として NaOH 添加のみに依存せざるをえないとするならば、逆に炭水化物の若干の崩壊損失はまめがれない。

NH_4 -ベース硫酸塩蒸解法の炭水化物崩壊が少ないという長所を生かしながら、その欠点である再吸着リグニンを除去するために、 NH_4 -, Na -, S- および SH-イオンを含む蒸解液によるアルカリ蒸解を高収率化学パルプ化法の予備試験として行なった。

それは二系統の蒸解：(a) $\text{NaOH}-(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解、(b) $\text{NH}_4\text{OH}-\text{Na}_2\text{S}$ 蒸解からなる。そして、その蒸解機構を検索する目的のために、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}-\text{NaOH}$ 2 段蒸解をあわせ行なった。またさらに、これらと比較のため、普通クラフト蒸解と $\text{Na}_2\text{S}-\text{NaOH}$ 2 段蒸解をおのおの条件を同一に行なった。

II 実 験

II-1. 供 試 木

青森県産ブナを手割りで繊維方向約 30mm, 厚さ 2~3mm のチップとし, 試料とした。チップ含水率は 10.3% であった。

II-2. 蒸 解

II-2-a. NaOH-(NH₄)₂S 蒸解

既成クラフト蒸解法と比較のため, もっとも一般的な条件を中心に NaOH-(NH₄)₂S 蒸解液の組成を選定した。

全アルカリは Na₂O として対チップ 15%, 硫化度 (Na₂O として) を 5% 刻みに順次増加し, (NH₄)₂S 添加量の蒸解に及ぼす影響を検討した。

(NH₄)₂S 溶液の NH₄-イオンは, Bromcresol green を指示薬として, N/10 HCl 溶液で滴定し, S-イオンは, 自動電位差測定装置を用い, アンモニア性 AgNO₃ 溶液で定量した。

蒸解条件は, 液比が 4, 500 g OD の気乾チップを対時温度自動調節計で温度制御される実容積 4.85 l の実験用立型オートクレーブに入れ, 電気加熱で 2 hr 後に 170±2°C とし, その温度で 1.5 hrs 蒸解した。蒸解終了後のチップは簡単に水洗してからディスインテグレーターにかけ, 8 cut スクリーンを通した。通過パルプは金巾に受け, 遠心脱水後, 脱水パルプの一部 (1/4) を 105°C で 24 hrs 乾燥してパルプ収率を測った。他の一部 (1/4) は 60°C の熱風循環式恒温器で乾燥し, 気乾状態のパルプを組成分析に供した。残りのウェットパルプで紙力試験を行なった。なお, ディスインテグレーターで解繊されないチップは, ラボラトリータイプのディスクリファイナーで解繊した。クリアランスは 0.1mm, チップ供給速度は 100 g/min, 水量はチップ 100 g に対し 3 l とした。

上述蒸解法と比較のため同一条件の既成クラフト蒸解を行なった。

II-2-b. NH₄OH-Na₂S 蒸解

蒸解液の組成は硫化度 ((Na₂O として) を 20% と 30% の 2 系列とし, おのおの全アルカリ (Na₂O として) を 10% 刻みに濃度を変えた。

NH₄OH 溶液は, Bromcresol green を指示薬として, N/10 HCl 溶液で滴定した。

蒸解条件は, 液比 4.5, 150 g OD の気乾チップを実容積 1.2 l の実験用立型オートクレーブに入れ, 電気加熱で 2 hrs ののち 180°C とし, その温度を 1.5 hrs 保った。蒸解途中で蒸解液の循環を良くするために, ときどきオートクレーブを静かに左右に数回振った。

蒸解終了後, オートクレーブ下部パルプより冷却管を通して脱液し, 廃液の蒸解最終 pH を測った。完全に脱液した後, オートクレーブ上部より約 5 l の熱湯を順次注入してチップを洗浄し, 直ちにディスインテグレーターで解繊した。解繊不能なものは鉄乳鉢で叩解し, ディスインテグレーターにかけた。パルプは金巾に受け, 温水で洗浄, 脱水後 60°C の熱風循環式恒温器で乾燥し, 気乾パルプの半分を, さらに 150°C の乾燥器中で 12 hrs 乾燥してパルプ収率を測った。残りパルプはパルプの組成分析に供した。

II-2-c. (NH₄)₂S-NaOH 2 段蒸解

第 1 段蒸解は 2.5% および 5% 対原木濃度の (NH₄)₂S 溶液で蒸解した。液比は 4.5 とした。蒸解条件は最高温度 180±2°C, 最高温度到達時間は 100 min, 保持時間は 60 min とした。釜詰めチップ量は 700

g OD である。

蒸解終了と同時に、下部バルブより冷却管を通して廃液を採集し、その pH を測定した。

蒸解チップは熱湯で 2～3 回洗浄した後、簡単に水洗してから付着水を良くきり、正確に 6 等分した。

その 1 つは鉄乳鉢で叩解後、さらに良く温水で洗浄、以後前述の方法により第 1 段蒸解のみの気乾パルプをえてから、パルプの収率測定、組成分析に供した。

残る 5 つの第 1 段蒸解チップはおおの 2, 5, 10, 20 および 30% 対原木濃度の NaOH 溶液により、次の 2 つの条件で第 2 段の処理を行なった。

1 つのグループは NaOH 抽出を目的として 1 hr の煮沸を行ない、他のグループは第 2 段処理の温度の影響を検討するためにオートクレープ中で $140 \pm 2^\circ\text{C}$, 30 min 蒸解した。最高温度到達時間は 50 min であった。

この 2 段蒸解について、さらに詳しく検討を行なうために、5% 対原木濃度 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}]$ としての Na_2S 溶液による第 1 段蒸解を行なった。蒸解条件、蒸解チップ処理方法は前述と同じである。第 2 段 NaOH 蒸解の諸条件も上述後者に準じて行なった。

II-3. パルプの組成分析

第 1 表 プナの NaOH- $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解および既成クラフト蒸解パルプの蒸解条件,
Table 1. Pulping conditions, properties and paper testing results of NaOH- $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
蒸解条件: 最高温度 $170 \pm 2^\circ\text{C}$, 最高温度到達時間 2 hrs, 最高温度保持時間 1.5 hrs
Cooking schedule: 2 hrs. to 170°C and 1.5 hrs. at 170°C

蒸 解 法 Cooking processes		NaOH- $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解 NaOH- $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ cooking					
蒸 解 番 号 Cooking number		1	2	3	4	5	10
蒸 解 液 Cooking liquor							
全アルカリ Total alkali (as Na_2O)	%	15					
硫 化 度 Sulfidity (as Na_2O)	%	0	5	10	15	20	25
液 比 Liquor to wood ratio	cc/g	4					
NaOH 溶液濃度 Concentration of NaOH solutions	Mol	1.21	1.15	1.09	1.03	0.97	0.91
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ または Na_2S 溶液濃度 Concentrations of $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ or Na_2S solutions	Mol	0	0.03	0.06	0.09	0.12	0.15
パルプ収率 Pulp yield:							
全 収 率 Total yield	%	52.16	51.50	52.64	53.66	57.36*	61.38*
精選パルプ Screened pulp	%	51.26	50.72	51.84	51.60	56.40	60.48
8 cut スクリン粕 Screenings	%	0.90	0.78	0.80	2.06	0.96	0.90
リグニン Lignin:							
対パルプ Based on pulp	%	6.59	4.34	4.32	5.38	10.56	17.68
対原木 Based on wood	%	3.44	2.24	2.27	2.89	6.06	10.85
ペントサン Pentosans:							
対パルプ Based on pulp	%	21.95	22.17	23.02	22.43	20.97	19.34
対原木 Based on wood	%	11.45	11.42	12.12	12.04	12.03	11.87
叩 解 度 Freeness (C. S.)	cc	210	225	220	222	215	212
叩 解 時 間 Beating time	min	75	75	75	78	75	78
坪 量 Basis weight	g/m ²	59.10	59.95	60.54	60.68	59.68	62.21
厚 度 Thickness	mm	0.066	0.066	0.066	0.067	0.066	0.070
密 度 Density	g/cc	0.89	0.91	0.92	0.91	0.90	0.90
裂 断 長 Brecking length	km	8.7	9.8	10.4	10.5	10.0	9.0
比破裂強さ Burst factor		5.5	6.6	7.1	7.3	6.7	6.2
比引裂強さ Tear factor		89.8	90.7	91.2	90.5	88.1	88.7
耐折強さ Folding endurance (MIT)	times	230	300	1,100	990	970	480

* 実験用デスクリファイナーで解繊した。Refined by laboratory type single disk refiner.

蒸解度評価の目安となるリグニンとペントサンを、TAPPI standard にしたがって分析した。

ペントサン定量は容量法で行なった。

II-4. 紙力試験

パルプはランペンミルにより沬水度 220 ± 10 cc (CSF) まで叩解し、以後 JIS にしたがって抄紙、紙力試験を行なった。

III 結果と考察

III-1. $\text{NaOH}-(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解

$\text{NaOH}-(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解の硫化度を種々変えてブナを蒸解した結果、および比較のため同一条件の普通クラフト蒸解結果は第1表のとおりであった。

蒸解液の $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 量の比率が増加するとパルプ収率は急速に増加する。パルプの色調は順次暗褐色となり、蒸解チップの様相も膨潤性に乏しくなるが、一見硬い割合に打解による解繊は容易であった。

パルプ中のペントサン含有量は、同一条件の普通クラフト蒸解パルプより若干多い程度であった。全アルカリ 15% の場合では、硫化度 10% の蒸解をピークとして $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ の増加とともに徐々に減少の傾向を示す。

組成分析および紙力試験結果

cooking and normal kraft cooking pulps
(Beech)wood

既成クラフト蒸解		Normal kraft cooking		
6	7	8	9	11
15 5 4	10	15	20	25
1.15	1.09	1.03	0.97	0.91
0.03	0.06	0.09	0.12	0.15
49.49 49.33 0.16	50.32 50.16 0.16	50.64 50.40 0.24	50.85 50.74 0.11	51.14 51.04 0.10
3.79 1.87	2.98 1.50	2.94 1.48	2.86 1.45	2.37 1.21
22.71 11.24	23.10 11.63	23.36 11.83	23.08 11.73	23.39 11.96
230 70 61.01 0.069 0.88 9.2 5.8 94.4 350	230 75 61.48 0.067 0.91 9.8 6.4 95.0 710	210 75 59.90 0.065 0.92 9.9 6.6 91.2 700	218 78 60.59 0.067 0.91 10.1 6.9 91.4 770	215 80 60.17 0.066 0.92 10.6 7.2 91.4 860

脱リグニンは硫化度の増加とともに悪化し、収率増加の原因となっている。廃液中の溶出リグニンは、STONE らが NH_4 -ベース硫酸塩蒸解において指摘したとほぼ同じ現象を示し、 120°C 以下では一部沈殿し、廃液中に懸濁する。

したがって、既成クラフト蒸解液の Na_2S を $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ に換えることにより、炭水化物の崩壊溶出は若干抑制されるが、脱リグニンは悪化する。

この原因については、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ に対するリグニンの挙動を追跡しなければわからないが、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ の増加によってリグニンの溶出が妨げられることは事実である。 Na_2S よりも $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ の方が SH^- の解離は大きいと考えられ⁸⁾、酸性固相に対する親和力も Na^- よりも NH_4^- の方が大きいから¹²⁾、チオリグニン生成速度は $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ の増加によって減少するとは考えられない。しかしながら、 NH_4^- イオンの増加が、木材成分の蒸解によるフリーラジカルの生成を増加させるとするならば、KLEINERT ら⁷⁾が指摘したように、リグニンと炭水化物の相互反応やリグニンの再縮合が促進されて、十分な脱リグニンがなされなくなるであろう。

ともあれ、 NH_4OH 溶液のリグニンに対する反応

第 2 表 プナの $\text{NH}_4\text{OH}-\text{Na}_2\text{S}$ 蒸解パルプの蒸解条件と
Table 2. Pulping conditions and properties of $\text{NH}_4\text{OH}-\text{Na}_2\text{S}$ cooking

蒸 解 条 件 : 最高温度 180°C , 最高温度到達時間 2 hrs, 最高温度保持時間 1.5 hrs

Cooking schedule : 2 hrs. to 180°C , and 1.5 hrs. at 180°C .

蒸 解 番 号	Cooking number		12	10	3	2	1	11
蒸 解 液	Cooking liquor							
全アルカリ	Total alkali (as Na_2O)	%	20	30	40	50	60	70
硫 化 度	Sulfidity (as Na_2O)	%	20					
液 比	Liquor to wood ratio	cc/g	4.5					
NH_4OH 溶液濃度	Concentration of NH_4OH solutions	Mol	0.52	0.77	1.03	1.29	1.55	1.81
Na_2S 溶液濃度	Concentration of Na_2S solutions	Mol	0.06	0.09	0.12	0.16	0.19	0.23
蒸 解 圧 力	Pressure at maximum temperature	kg/cm ²	11.0	12.5	13.0	14.0	15.0	15.5
蒸解最終時の pH	pH of final cooking liquor		10.5	10.6	10.9	11.0	11.2	11.3
パルプ収率	Pulp yield	%	71.89	65.13	62.15	57.80	57.92	57.53
リグニン	Lignin :							
対パルプ	Based on pulp	%	18.53	15.75	15.02	13.14	13.01	12.66
対原木	Based on wood	%	13.32	10.26	9.33	7.59	7.54	7.28
ペントサン	Pentosans :							
対パルプ	Based on pulp	%	19.48	19.34	19.06	18.45	17.36	17.29
対原木	Based on wood	%	14.01	12.59	11.84	10.66	10.05	9.95

溶出能力は NaOH 溶液よりもかなり劣っている。STONE ら¹¹⁾ も 1~3 N の NH_4OH 溶液による蒸解では脱リグニンが非常に悪く、パルプのリグニン含有量を 10% 以下にするには蒸解液濃度を 14.5 N 程度とし、液比 6~7, $180\sim 210^\circ\text{C}$ で 1 hr 以上蒸解しなければならないことを報告している。またこの報告では、このように苛酷な蒸解にもかかわらず、ペントサンの溶出が非常に少なかったから、 NH_4OH 溶液の炭水化物崩壊溶出は、 NaOH 溶液より非常に小さいことも事実である。

このことは紙力試験の結果にも現われている。パルプリグニン量のあまり多くない蒸解範囲では、硫化度の増加とともに強度も全般に強くなり、引裂強さを除いては、同一条件の普通クラフトパルプよりも強い。しかしながら、硫化度 10~15% の範囲をピークとして、以後脱リグニンの悪化とともに強度は急減する。

NH_4 -イオンは Na -イオンよりもセルロースの物理的性質をそこなわないが、溶出リグニンの繊維ルーメンなどへの再吸着を伴う脱リグニンの悪化は紙力を急減させ、なかなしく引裂強さに対する影響が大きいと推察される。

III-2. $\text{NH}_4\text{OH}-\text{Na}_2\text{S}$ 蒸解

$\text{NH}_4\text{OH}-\text{Na}_2\text{S}$ 蒸解の結果を示したのが第 2 表である。

全アルカリの増加とともにリグニンは階段状に溶出が進み、硫化度の増加は脱リグニン速度を速める。低硫化度蒸解ではいくつかのリグニン溶出の遅滞部分があるが、その 1 つはパルプのリグニン量が 10% 前後になるような蒸解範囲に現われる。硫化度 20% の蒸解ではその数も増し、パルプリグニン量 7~8% のところにも現われ、全アルカリ 50~70% の範囲ではほとんど脱リグニンは進まなかったが、硫化度を 30% にすると、これらは解消されてほぼ直線的に進行する。

すなわち、 Na -および SH -イオンの NH_4 -イオンに対する相対量が増加すると脱リグニンは進み、それが逆の場合には、蒸解液濃度が増加しても脱リグニンはほとんど進まない範囲が周期的に現われる。各

組成分析結果

pulp from BUNA (Beech) wood

13	8	7	6	4	9
10 30 4.5	20	30	40	50	60
0.23	0.45	0.68	0.90	1.13	1.35
0.05	0.10	0.15	0.19	0.24	0.29
10.0	11.5	12.0	13.0	13.5	14.0
10.3	10.6	10.8	11.1	11.3	11.7
71.33	64.96	69.43	57.57	54.13	50.72
20.38	15.79	15.39	13.37	10.52	6.75
14.54	10.26	9.30	7.70	5.69	3.42
18.44	18.60	18.57	18.25	17.45	17.20
13.15	12.08	11.22	10.51	9.28	8.73

イオンの反応特性がからみ合って、このような現象を呈するのであろう。

蒸解後の温度低下に伴う溶出リグニンの懸濁沈殿は、このような蒸解法でも起きる。したがって、パルプのリグニン分析値のばらつきも普通クラフトパルプよりもやや大きい。

III-3. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -NaOH および Na_2S -NaOH

2 段蒸解

以上 2 種類の蒸解結果からみるかぎりにおいて、 NH_4OH および $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ の蒸解能力は既成クラフト蒸解液に劣っている。 NH_4OH - $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解の脱リグニン度も既成クラフト蒸解と同一条件の蒸解の場合はかなり低いが、これは濃度を非常に高くすることにより解消することができ、その場合でも、炭水化物の崩壊は既成クラフトパルプに比べて非常に低い¹¹⁾。しかるに、 NH_4^- , S^- および SH^-

イオンに Na^+ -イオンが加わった溶液による蒸解では、脱リグニンがさらに悪くなり、ペントサンの崩壊溶出も多くなるのはなぜであろうか。この問題を検討するために、蒸解液構成薬品の個々についてその蒸解能力を検討してみた。

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液で第 1 段蒸解した後、 NaOH 溶液で種々条件を変えて処理をした $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ - NaOH 2 段蒸解がそれである。

その結果を示したのが第 3 表である。

2 段蒸解の蒸解条件とパルプ収率、および成分組成との関係を図示すると第 1～3 図のようになる。

I と II は、種々なる濃度の NaOH 溶液による、第 2 段処理条件の相違をみるために行なった結果である。 NaOH 溶液濃度 5% までは両者ともにリグニン、ペントサンの減少量および傾向はおのおの全く同じであるが、それ以上の濃度において差異が生じる。1 hr の煮沸 (I) における脱リグニンは NaOH 濃度 10% を頂点として、以後濃度増加につれて減少するといった特異な傾向を示した。ペントサン溶出は NaOH 濃度 5～10% 範囲ではゆるく、以後濃度増加に対して直線的に速度を徐々に増す。結果として、これら 2 つの傾向に支配される収率の NaOH 溶液濃度に対する関係曲線は、パルプ残留リグニン量のそれに近い。これに対して、リグニンの軟化点以上の温度による蒸解 (II) では、I の NaOH 濃度 10% 以上においてみられたリグニン溶出の特異な傾向は消失し、濃度増加とともにリグニン溶出量は増加した。ペントサンの溶出も NaOH 濃度増加につれて増加するが、 NaOH 濃度 20% と 30% 間の溶出量の差異はほとんどなかった。

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解でできたチオリグニンは、対原木 10% 以上の NaOH 溶液による煮沸ではより溶出しにくい形に変わるが、処理温度が高くなると、リグニンのチオール化度が比較的低い場合には、 NaOH 溶液によるアルカリ加水分解が、チオリグニンの脱硫黄再縮合に優先して溶出を増すと推察される。

しかしながら、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ によるリグニンのチオール化度が異なると、以上の傾向もまた異なってくる。

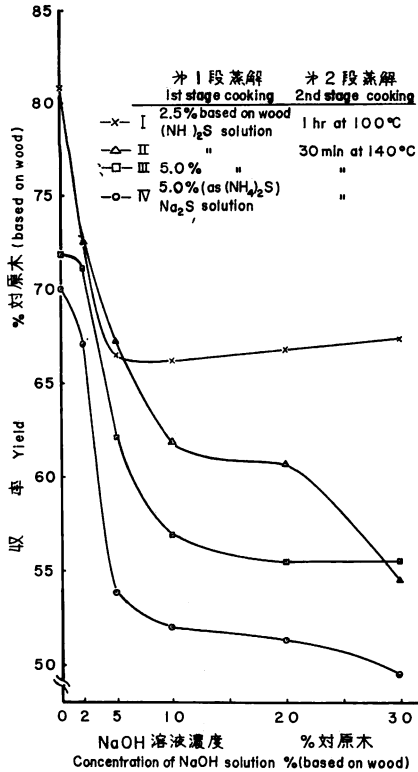
第3表 プナの $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -NaOH 2段階蒸解の蒸解条件とパルプ分析結果

Table 3. Pulping conditions and properties of $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -NaOH two- stage cooking pulps from BUNA (Beech) wood

	I						II						III					
蒸 解 番 号 Cooking number	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	
第 1 段 蒸 解 1st stage cooking*																		
(NH ₄) ₂ S 溶液濃度																		
Concentration of (NH ₄) ₂ S solutions																		
対 原 木 Based on wood %	2.5											5.0						
モ ル 濃 度 Molarity Mol	0.082											0.162						
液 比 Liquor to wood ratio cc/g	4.5											4.5						
蒸 解 圧 力	10											10.5						
Pressure at maximum temperature																		
蒸 解 終 了 時 の pH	9.85											10.7						
pH of final cooking liquor																		
第 2 段 蒸 解 2nd stage cooking																		
NaOH 溶液濃度																		
Concentration of NaOH solutions																		
対 原 木 Based on wood %	0	2	5	10	20	30	2	5	10	20	30	0	2	5	10	20	30	
モ ル 濃 度 Molarity Mol		0.011	0.028	0.056	0.111	0.167												
液 比 Liquor to wood ratio cc/g	—	4.5					4.5					—	4.5					
蒸 解 条 件 Cooking schedule	—	1 hr 煮沸	Boiling for 1 hr.				最高温度 140℃, 到達時間 50 min, 保持時間 30 min 50 min. to 140℃ and 30 min. at 140℃						—	最高温度 140℃, 到達時間 50 min, 保持時間 30 min 50 min. to 140℃ and 30 min. at 140℃				
パ ル プ 収 率 Pulp yield																		
対 第 1 段 蒸 解 パ ル プ																		
Based on pulp after 1st stage cooking	%	89.77	82.27	81.96	82.72	83.44	89.83	83.28	76.64	75.20	67.50		98.97	86.40	79.27	77.15	77.29	
対 原 木 Based on wood %	80.79	72.52	66.47	66.21	66.82	67.41	72.57	67.28	61.92	60.75	54.53	71.88	71.14	62.11	56.98	55.46	55.56	
リ グ ニ ン Lignin :																		
対 パ ル プ Based on pulp %	22.54	19.76	15.76	14.79	15.62	17.71	19.28	15.94	13.25	12.60	12.12	18.28	17.37	11.98	8.85	7.68	10.19	
対 原 木 Based on wood %	18.21	14.33	10.47	9.80	10.44	11.94	13.99	10.72	8.20	7.65	6.61	13.14	12.36	7.44	5.04	4.26	5.66	
ペ ン ト サ ン Pentosans :																		
対 パ ル プ Based on pulp %	19.31	18.20	19.02	19.14	17.75	15.89	17.96	18.94	18.63	16.96	18.75	19.72	19.41	20.91	20.43	18.55	14.52	
対 原 木 Based on wood %	15.60	13.20	12.64	12.67	11.86	10.71	13.04	12.74	11.53	10.30	10.23	14.18	13.81	12.99	11.64	10.28	8.07	

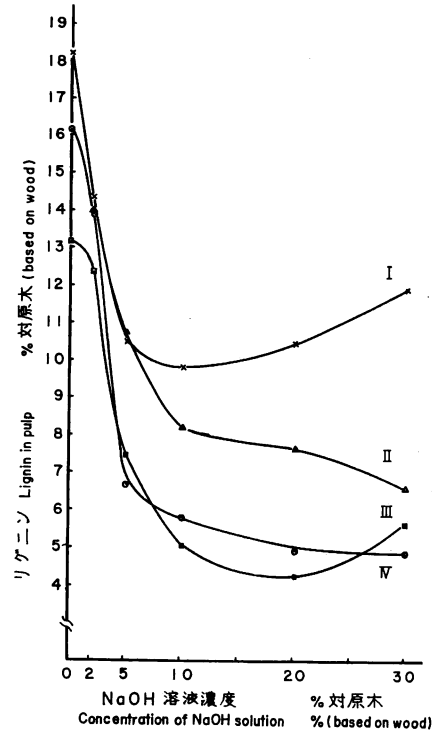
蒸解条件: 最高温度180±2°C, 最高温度到達時間 100min, 最高温度保持時間 60min

* Cooking schedule: 100 min. to 180°C, and 60 min. at 180°C.



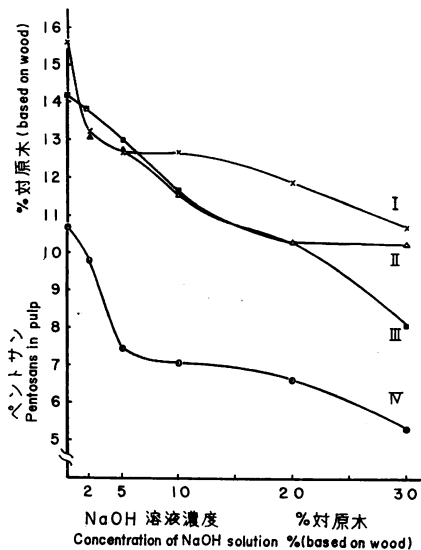
第1図 (NH₄)₂S-NaOH および Na₂S-NaOH 2段蒸解における蒸解条件とパルプ収率との関係

Fig. 1 Relationship between pulping conditions and yield of (NH₄)₂S-NaOH and Na₂S-NaOH two stage cooking pulps from beech.



第2図 (NH₄)₂S-NaOH および Na₂S-NaOH 2段蒸解における蒸解条件とパルプ組成 (リグニン) との関係

Fig. 2 Relationship between pulping conditions and properties (Lignin) of (NH₄)₂S-NaOH and Na₂S-NaOH two stage cooking pulps from beech.



第3図 (NH₄)₂S-NaOH および Na₂S-NaOH 2段蒸解における蒸解条件とパルプ組成 (ペントサン) との関係

Fig. 3 Relationship between pulping conditions and properties (Pentosans) of (NH₄)₂S-NaOH and Na₂S-NaOH two stage cooking pulps from beech.

Ⅲ は第 1 段蒸解の $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液濃度の影響を知るため濃度を Ⅱ の倍とし、その他の条件はいっさい同じにして行なった。

第 2 段 NaOH 溶液濃度 2% 処理の脱リグニンは、Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ いずれもほぼ同程度で、条件の影響は現れないが、それ以上の濃度において差異を生じ、第 1 段蒸解の $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液濃度が高くなると溶出量もふえるが、濃度 20% を境としてふたたび溶出は悪くなり、Ⅰ でみられた特異な傾向が NaOH 溶液の高濃度部分に移行して現われたことになる。

これらの現象は、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解によってえられた比較的高チオール化度のリグニンは、第 2 段の NaOH 蒸解における NaOH 濃度が高いほど縮合反応が促進され、したがって溶出が困難になることを説明している。

一方、ペントサンの溶出量は NaOH 溶液濃度にはほぼ直線的に比例する。NaOH 濃度 10~20% の範囲ではⅡ とほとんど同じ溶出率を示すが、それよりも低濃度ではⅠ、Ⅱ よりもやや低い。しかし、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液のみの蒸解では濃度が高くなると溶出量もふえる。

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解の $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 濃度が高くなると、ペントサンは比較的高濃度の NaOH 処理で溶出しやすい形態に変わるものと考えられる。

これらの関係を Na_2S 蒸解と対比してみるために、第 1 段を Na_2S 溶液によるⅢ と同一条件の蒸解を行なった。その結果が第 4 表および第 1~3 図のⅣである。

第 4 表 プナの Na_2S -NaOH 2 段蒸解パルプの蒸解条件と組成分析結果

Table 4. Pulping conditions and properties of Na_2S -NaOH two-stage cooking pulps from BUNA (Beech) wood

		Ⅳ					
蒸解番号	Cooking number	35	36	37	38	39	40
第 1 段蒸解 1st stage cooking*							
Na ₂ S 溶液濃度 Concentration of Na ₂ S solutions							
対原木 Based on wood	(as $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) %	5.0					
モル濃度 Molarity	Mol	0.163					
液比 Liquor to wood ratio	cc/g	4.5					
蒸解圧力 Pressure at maximum temperature							
		kg/cm ²					
蒸解終了時の pH pH of final cooking liquor		4.95					
第 2 段蒸解 2nd stage cooking**							
NaOH 溶液濃度 Concentration of NaOH solutions							
対原木 Based on wood	%	0	2	5	10	20	30
モル濃度 Molarity	Mol	—	0.011	0.028	0.056	0.111	0.167
液比 Liquor to wood ratio	cc/g	—	4.5				
パルプ収率 Pulp yield :							
対第 1 段蒸解パルプ Based on pulp after 1st stage cooking							
対原木 Based on wood	%	70.00	95.87	76.99	74.34	73.39	70.78
リグニン Lignin :			67.10	53.89	52.03	51.37	49.56
対パルプ Based on pulp	%	23.09	20.70	12.39	11.16	9.63	9.87
対原木 Based on wood	%	16.16	13.89	6.68	5.81	4.95	4.89
ペントサン Pentosans :							
対パルプ Based on pulp	%	15.28	14.61	13.81	13.56	12.90	10.79
対原木 Based on wood	%	10.69	9.80	7.44	7.06	6.63	5.35

* 蒸解条件：最高温度 $180 \pm 2^\circ\text{C}$ ，最高温度到達時間 100 min，最高温度保持時間 60 min
Cooking schedule : 100 min. to 180°C and 60 min. at 180°C .

** 蒸解条件：最高温度 $140 \pm 2^\circ\text{C}$ ，最高温度到達時間 50 min，最高温度保持時間 30 min
Cooking schedule : 50 min. to 140°C and 30 min. at 140°C .

最も大きな特徴は収率とパルプの残留ペントサン量がⅢに比べて全般に低く、とりわけ後者の差が大きいことである。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ と Na_2S 蒸解との間に基本的な差異があることがわかる。

第1段蒸解の圧力は、この実験に用いられた濃度範囲では、両者間に差は認められなかった。蒸解液の蒸解最終 pH は前者はアルカリ性(10.7)を呈し、かつ濃度増加により pH も上がるが、後者は酸性(4.95)を示す。後者の収率は前者よりも約2%低く、脱リグニンは約3%低い。その結果として、ペントサンの溶出量が非常に高くなる。

これらの結果から、 Na_2S の木材に対する蒸解反応は、まずアルカリ加水分解の促進により、 Na -イオンが結合消費される。そして、 SH -イオンの平衡が高まる pH 領域において、リグニンのチオール化が進む。さらに、 Na -イオンの反応、中和消失によって、蒸解液は H_2S を増しつつ酸性側に移行してリグニンの溶出が止まる。これに対して、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解では NH_4 -イオンの結合消費が少なく、蒸解液は常に SH -イオン生成度の高い pH 領域内からはずれることはない。そして、 SH -イオンによるアルキルアリル-エーテル結合の切断は Na_2S 蒸解よりも大きく、したがってチオール化度が高い。反応生成物と NH_4 -イオンとの結合度はゆると推定される。しかしながら、 NH_4OH それ自身の脱リグニン能力は NaOH に比べて非常に低く、 NaOH 蒸解に相当する脱リグニン度をえるには約15~20倍の濃度を必要とするところから¹¹⁾、 NH_4OH のベタトリールグリセロール- β -グアヤシル-エーテルの切断反応は NaOH より劣るものと推察される。 NH_4OH の脱メチル化能力については、実験結果がみあたらないのでなんともいえない。

結論として、 NH_4 -, Na -, S - および SH -イオンを含む溶液によるアルカリ蒸解法は脱リグニンが悪く、ペントサンの崩壊は普通クラフト蒸解法よりやや低いが、 NH_4 -ベース硫酸塩蒸解法よりも高く、普通クラフト蒸解法および NH_4 -ベース硫酸塩蒸解法の欠点を打開して、より高収率化学パルプをえようとすることは成功しなかった。しかしながら、 NH_4 -イオンによる木材炭水化物の崩壊は、 Na -イオンに比べて非常に低いという利点は、脱リグニンが改良されるならば、高収率化学パルプ化の蒸解液としての価値は非常に高まる。

NH_4 -ベース硫酸塩蒸解液に Na -イオンが加わった蒸解ではチオリグニンの二次縮合がむしろ増加して、脱リグニンが悪化し、その上アルカリ度の強化によりヘミセルロースの崩壊溶出が進むことがわかった。

したがって、これを改良するには、蒸解反応中間体であるチオリグニンの2次縮合を阻止するために、縮合に関与する遊離基を封じる薬品と共存させるか、 NH_4 -塩にリグニンの分解またはその親水性化を高める陰性基を選ぶことが望ましい。

IV 要 約

STONE ら¹¹⁾ が行なった NH_4 -硫酸塩蒸解の炭水化物崩壊が少ないという長所を生かしながら、その欠点である繊維に再吸着した溶出リグニンを除去するために、 NH_4 -, Na -, S - および SH -イオンを含む溶液による蒸解について検討を行なった。

NaOH - $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解〔全アルカリ15% (Na_2O として)、硫化度2~25% (Na_2O として)、液比4、 170°C で1.5 hr 蒸解〕では $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ の比率が増加するほど収率は急増するが、脱リグニンもそれに平行して悪くなる。ペントサンの溶出は同一条件の普通クラフトパルプよりも若干少ない程度であった。

$\text{NH}_4\text{OH}-\text{Na}_2\text{S}$ 蒸解〔全アルカリ 10~70% (Na_2O として), 硫化度 20 および 30% (Na_2O として), 液比 4.5, 180°C , 1.5 hr 蒸解〕では収率が 50.72~71.89%, リグニン 3.42~14.54% (対原木), ペントサン 8.73~14.01% (対原木) の範囲のパルプをえた。リグニンは全アルカリの増加とともに階段状に溶出が進み, 硫化度の増加は脱リグニン速度を速める。

以上 2 種の蒸解方法では蒸解終了後の温度低下に伴う溶出リグニンの懸濁沈殿は是正されなかった。

そして, これらの結果からのみ判断するならば, 上記の蒸解法は普通クラフト蒸解法および NH_4 -ベース硫酸塩蒸解法より劣っている。

その原因を究明するために, 3 グループの $(\text{NH}_4)_2\text{S}-\text{NaOH}$ 2 段蒸解を行なった。

第 1 段蒸解条件は $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液濃度 2.5% 対原木 (グループ I および II), 5% 対原木 (グループ III), 液比 4.5, 180°C , 1 hr 蒸解し, 第 2 段蒸解は NaOH 溶液濃度 2, 5, 10, 20 および 30% 対原木, 液比 4.5, 処理条件は I は 1 hr 煮沸, II および III は 140°C , 30 min 蒸解した。

これらと比較のために, 第 1 段に 5% [$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ として] Na_2S 溶液を使用する蒸解 (グループ IV) を行なった。処理条件は III と同じである。

これらの結果の最も大きな特徴は;

a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解されたリグニンは, 第 2 段 NaOH 溶液処理のある濃度以上では溶出が悪くなり, そして, その濃度範囲はリグニンのチオール化度と処理条件によって規制される (第 3 表および第 2 図-I, III)。

b) 第 1 段 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解の濃度が比較的低い場合, 第 2 段 NaOH 溶液処理の反応速度と処理温度変化の関係は低濃度範囲 (5% まで) ではほとんど無関係であるが, それ以上の濃度では温度が高くなるほど反応が進む (第 3 表, 第 2 および 3 図-I, II)。

c) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解において, 濃度増加は脱リグニンを促進させるが, ペントサンの溶出もやや進む。同一条件の Na_2S 蒸解では, 脱リグニンがそれよりも悪く, ペントサンは非常に少なくなる (第 3~4 表および第 2~3 図-II, III, IV)。

d) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解の蒸解終了時 pH は SH -イオン平衡度の高くなる領域をはずれることがないのに対し, Na_2S 蒸解では常に酸性側に移行する。

これらの結果から次のような推定がされる。

1) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 蒸解でできたチオリグニンは, 10% 対原木以上の NaOH 溶液による煮沸ではより溶出にくい形に変わるが, そのチオール化度が比較的低い場合には処理温度が高くなると, アルカリ加水分解がリグニンの再縮合に優先して溶出を増す。これに対して, チオール化度が高くなればなるほど, 第 2 段 NaOH 蒸解におけるより高濃度の NaOH の存在はリグニンの縮合反応を促進させる。

2) NH_4 -ベース硫酸塩蒸解における NH_4 -イオンの結合消費は少なく, SH -イオンによるアルキルアリル-エーテル結合の切断は普通クラフト蒸解より大きい。

3) NH_4OH の脱リグニン能力は NaOH に比べて非常に低いが (1/15~1/20), 濃度を上げることによって是正され, その場合でも炭水化物の崩壊は非常に小さい。

結論として, NH_4 -, Na -, S - および SH -イオンを含む溶液によるアルカリ蒸解法は脱リグニンが悪く, ペントサンの崩壊は普通クラフト蒸解法よりやや低い, NH_4 -ベース硫酸塩蒸解法よりも高く, 普通クラフト蒸解法および NH_4 -ベース硫酸塩蒸解法の欠点を打開して, より高収率化学パルプをえようと

する試みは成功しなかった。しかしながら、 NH_4 -イオンによる木材炭水化物の崩壊は Na -イオンに比べて非常に低いという利点があるので、脱リグニンが改良されるならば、高収率化学パルプ化の蒸解液としての価値を非常に高める。

そして、その改良方法として、蒸解反応中間体であるチオリグニンの2次縮合を阻止するために、縮合に関与する遊離基を封じる薬品と共存させるか、 NH_4 -塩にリグニンの分解またはその親水性を高める陰性基を選ぶことが考えられる。

文 献

- 1) BRAUNS, F. E. and W. S. GRIMES : A fundamental study of the removal of the constituents of wood in the alkaline cooking process. Tech. Assn. Papers Series, **22**, pp. 574~ , (1939)
- 2) ENKVIST, T., MOILANEN and B. ALFREDSSON : Studien über die Ausbeute und die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Schwefellignin aus Fichtenholz. Svensk Papperstidn., **52**, 21, pp. 517~525, (1949)
- 3) HARTLER, N. : Some aspects on the inorganic chemistry in sulfate cooking. Svensk Pappers-tidn., **69**, 6, pp. 191~198, (1966)
- 4) HIXON, R. M., C. J. PETERSON and C. H. WERKMAN : U. S. Pat., No. 1,802,715 (April 28, 1931)
- 5) HOSSFELD, R. L., R. A. GORTNER and F. H. KAUFERT : The cooking process. Ind. Eng. Chem., **35**, pp. 717~720, (1943)
- 6) JAYME, G. and W. LICHT : Beiträge zur Kinetik und Systematik des alkalischen Aufschlusses von Buchenholz. Holzforschung, **9**, 2, pp. 33~48, (1955)
- 7) KLEINERT, T. N. : Rapid alkaline pulping. Pulp & Paper Mag. Can., **65**, 7, pp. T-275~283, (1964)
- 8) MARTIN, G. E. : Hydrolysis of sodium sulphide in mixtures with sodium hydroxide. Tappi, **33**, pp. 84~91, (1950)
- 9) RICHTER, G. A. : U. S. Pat., No. 1,817,525, (Aug. 4, 1931)
- 10) SEAMAN, S. E. : U. S. Pat., No. 1,891,337, (Dec. 20, 1932)
- 11) STONE, J. E. and L. F. NICKERSON : Ammonium sulphide as a pulping agent. Pulp & Paper Mag. Can., **62**, 9, pp. T-429~436, (1961)
- 12) WALTON, H. F. : In F. C. NACHOD, ed., Ion Exchange, Theory and Application, Academic Press. New York, 13p., (1949)

**Alkaline Pulping of Beech Wood with Cooking Liquor containing
Ammonium-, Sodium-, Sulfide- and Hydrosulfide-ions**

Kuninori USAMI

(Résumé)

The pulping of wood with cooking liquor containing ammonium hydroxide and ammonium sulfide which has been reported by STONE and NICKERSON, gives pulps with higher carbohydrate-to-lignin ratios than those of the conventional kraft pulps, but the colour of the pulps are very dark because lignin dissolved in the spent liquor, which has penetrated into the lumen of the cell, is solidified and precipitated when the temperature dropped below 120 deg. C. Lignin precipitated in the lumen is not removed successfully with solvents excepting sodium hydroxide.

This study, based on the alkaline pulping tests using beech wood, was undertaken to determine the effect of the cooking liquor with ammonium-, sodium-, sulfide- and hydrosulfide-ions on removing of lignin precipitated in the lumen.

A) Sodium hydroxide-ammonium sulfide cooking [Total alkali 15% (as Na_2O), sulfidity 2~25% (as Na_2O), liquor-to-wood ratio 4 cc/g, and cooked for 1.5 hrs at 170 deg. C].

Increasing the sulfidity caused an increase in pulp yield, and residual lignin was increased in parallel with the pulp yield. Removal of pentosans in this cooking was little less than that of the normal kraft cooking (Table 1).

B) Ammonium hydroxide-sodium sulfide cooking [Total alkali 10~70% (as Na_2O), sulfidity 20 and 30% (as Na_2O), liquor-to-wood ratio 4.5 cc/g, and cooked for 1.5 hrs at 180 deg. C].

The properties of pulps obtained were as follows: Lignin 3.42~14.54%, pentosans 8.73~14.01% and pulps yield 50.72~71.89% (based on wood).

The rate of delignification increased with increasing total alkali and sulfidity (Table 2).

In the processes both A and B, the rate of delignification was low, and the removing pentosans was higher than that of ammonium base sulfate cooking. In order to explain these phenomena the following two-stage cooking experiments were carried out:

- i) Ammonium sulfide-sodium hydroxide two-stage cooking
- ii) Sodium sulfide-sodium hydroxide two-stage cooking

The results of this work are summarized in Table 3, 4 and Fig. 1~3.

In the second stage cooking, the rate of delignification of the chips cooked with ammonium sulfide solutions was decreased over some concentration of sodium hydroxide solution. This critical point of delignification was influenced by thiolation of lignin and the cooking condition of sodium hydroxide (Fig. 2-I, III).

When the lower concentration of chemicals (2.5 per cent of ammonium sulfide) was used in the first stage cooking, the effect of cooking temperature to the pulping rate in the second stage cooking was not found up to five per cent concentration of sodium hydroxide. The pulping rate in this stage using higher than five per cent of sodium hydroxide solution, however, increased with increasing cooking temperature (Fig. 2-I, II).

In the case of the ammonium sulfide cooking, delignification increased with increasing the concentrations of cooking chemicals, and removing pentosans progressed a little. In the case of the sodium sulfide cooking using same cooking conditions of the former, however, delignification was worse than that of the former, and removal of pentosans were increased considerably

(Fig. 2 and 3-II, III, IV).

The pH of the final cooking liquor in the ammonium sulfide cooking was not off the extent of the highest equilibrium of hydrosulfide ion. On the other hand, the pH of the final cooking liquor in the sodium sulfide cooking was progressed always to acidity.

Based upon these results, the following presumption seemed appropriate.

1) Thiolignin obtained in the ammonium sulfide cooking is transformed into undissolved forms boiling with over ten per cent sodium hydroxide solutions. In the case of the lower rate of thiolation, however, more lignin is removed with increasing cooking temperature in the second stage cooking because alkaline hydrolysis precedes condensation reaction. In the case of the higher rate of thiolation of lignin, the more the concentrations of sodium hydroxide solution in the second stage cooking is increased, the more the condensation reaction is progressed.

2) On the ammonium base sulfate cooking, bonding and consumption of ammonium ion for lignin are low, and the fragmentation of alkylaryl ethers with hydrosulfide ion is larger than that of the conventional kraft cooking.

3) The ability of delignification with ammonium hydroxide is too small in comparison with sodium hydroxide, but this poor ability is improved in conformity with increasing concentration of ammonium hydroxide. The degradation of carbohydrates is very small in such a case.

It may be concluded that delignification of wood cooked with the solution containing ammonium-, sodium-, sulfide- and hydrosulfide-ions is worse than that of the ammonium base sulfate cooking because condensation of thiolignin precedes alkaline hydrolysis by existence of sodium ion, and then degradation of hemicellulose is progressed for increasing alkalinity of the cooking liquor.