

44
11233
(3)

經濟部中央工業試驗所

研究專報

第一一二號

Bulletin No. 112 National Bureau of Industrial Research,
Ministry of Economic Affairs.

中國造紙原料之研究(三)

A Study of Chinese Paper Making Raw Materials III

杉木柏木碱法蒸煮之研究

Soda and Sulphate Pulping of Chinese Fir and Cedar.

張永惠 張祁年 李敬機

Chang Yung-Hui, Dr. Ing. Chang Chi Nien, B. S. Li Ching Chi, E. S

Published by

The National Bureau of Industrial Research,

Ministry of Economic Affairs.

P. O. Box No. 268, Chungking, China.

October 15, 1941.

民國三十年十月十五日出版



SKBC
MG
TS721
4

提 要

杉木爲我國特產，遍佈東南西南各省，產量豐富，取用便利，爲我國有希望之木材製紙原料，柏木在四川出產甚豐，在製紙工業上，亦有利用之價值。

本試驗以杉木及柏木用礆法蒸煮而製取纖維料，所用之蒸煮劑有兩種，一爲氫氧化鈉，在製料工程上名之爲蘇打法，一爲氫氧化鈉與硫化鈉之混合劑，名之爲硫礆鹽法，蒸煮工作在一固定式小型高壓蒸煮器內執行之，於同一溫度氣壓及時間下，變更蒸煮劑之用量，求木材被完全蒸開時礆之濃度，並測定蒸煮液中剩餘之未消耗礆量，經試驗結果，在蘇打法中杉木於120至130磅氣壓下，以35%（對純乾木材言，下做此）之礆量，經四小時可完全蒸開，柏木則需 35.16%之礆量。在硫礆鹽法中杉木用礆量33.45%即可完全蒸開，而柏木則須至 37.8%始足全部蒸開，柏木製料所用礆量較一般木材爲高。

杉木纖維料之得量在同一濃度之礆量下，硫礆鹽法與礆法相差無幾，此結果與普通之硫礆鹽法高於蘇打法者不同，杉木纖維料不若歐美雲杉冷杉之緊密色佳，但較柏木爲緊，爲我國適宜之優良木材纖維料，柏木硫礆鹽法纖維料之得量略高於蘇打法，其纖維粗糙，短者較多。

中國造紙原料之研究(三)

杉木柏木鹼法蒸煮之研究

——中國工程師學會第十屆年會(三十年度)宣讀論文之一——

張永惠 張祁年 李敬機

目次

- (一) 引言
- (二) 試驗材料
- (三) 蒸煮器
- (四) 蒸煮液之濃度
- (五) 蒸煮之條件
- (六) 蘇打法蒸煮之試驗
- (七) 蘇打法纖維料之得獲量
- (八) 硫酸鹽法蒸煮之試驗
- (九) 硫酸鹽法纖維料之得獲量
- (十) 結論



3 1760 9972 3

(一) 引言

由鹼法蒸煮以提取纖維料為製料工程(Pulpin.)上重要方法之一，因其所用蒸煮液之不同，又可區分為蘇打法(Soda process)及硫酸鹽法(Sulfate Process)，前者之主成分為氫氧化鈉，後者之主成分為氫氧化鈉及硫化鈉(由硫酸鈉焙燒而成)。

以鹼法製造纖維料，為我國後漢蔡倫所發明，十三世紀時傳入歐洲，至1765年雪非耳氏(Schaffer)以蔡倫法在高壓高溫下作蒸煮木材之試驗，獲得成功，後又由英人瓦特(Watt)與美人白吉士(Burgess)施用於工業上製造，於1866年在美國賓西維亞省(Pennsylvania)之羅格新福特(Rogersford)正式設立蘇打法纖維料廠，繼之在賓省馬那約克(Manayunk)設第二大製造廠，以後歐洲及其他各產紙國乃相繼設立，其優點在於原料應用之廣泛，不論針葉樹，闊葉樹，帆布及草等均能用此法蒸煮。

自此法推廣後，遂不計其數，又有種種改良，如哥蘭生納演習，於是濃縮液而均燒之製成硫酸鹽液，然後進行苛性化以收回之，其在工作時由於損失之部分，以相當量之蘇打灰(即碳酸鈉)補充之，至1884年達爾(Dahl)氏發明硫酸鹽法，將硫酸鈉代替補充之蘇打灰，則液體之苛性化程度而生成硫化鈉(Na_2S)，故蒸煮液乃成為含有硫化鈉之苛性液。此法之優點為纖維料得獲率高，韌力強。缺點為其在工作時有特殊之臭味，此因木材中有甲氧基根(Methoxyl Group)產生甲基硫醇類(Methyl Mercaptan)所致，但在新

式工廠中已有除去之方法，自此法發明後，蘇打法乃漸被淘汰，惟在1911年弗可斯(Fagus) (c) 用蘇打法蒸發楊木以之代替一部份棉花，并發見蒸發闊葉樹比針葉樹所用壓力小數量亦低，每一立方公尺木材可得170至180公斤纖維料，故蘇打法乃得縮小使用範圍而繼續存在。

同時在硫酸鹽法發達時，又有亞硫酸法之應用，因其優點甚多，發展尤快，加之歐美木材以雲杉冷杉產量較豐，該種木材之化學性對亞硫酸法極為合宜，得出之纖維料顏色較白且易漂白，除用以製紙外，並為人造絲之原料，硫酸鹽法雖亦可蒸發雲杉冷杉，但以蒸發含松香較多之木材為宜，如松木等，其得出之纖維料為棕色，只宜於作包裝紙，因此之故，歐美各產纖維料國家以亞硫酸法產量最多，硫酸鹽法次之，蘇打法在歐洲幾全被淘汰。如瑞典在1892年時全年亞硫酸法纖維料產量為30600噸，硫酸鹽法纖維料16000噸，蘇打法纖維料3000噸。

至近十餘年來因漂白工程之進步，硫酸鹽法纖維料亦能漂白及精製，故其用途除作包裝紙外並可製造林紙，其精製纖維料亦可作為人造絲原料，自此以後，硫酸鹽法在美國(2)，加拿大及歐洲(3)(4)遂有長足進步，如美國南部因其木材適於硫酸鹽法，近幾年日產700噸硫酸鹽法纖維料之紙廠林立，由此趨勢觀察，美國硫酸鹽法纖維料有駕乎亞硫酸法之可能，其他各國亦有同一之趨勢。

在我國針葉闊木材以東三省及川康、滇、甘、青等省產量較豐，惟大部分森林在交通未發達以前，無法加以利用，除此之外我國有一種生長甚快，產量最大之杉木，為西南各省普遍林產，以福建西部，貴州東南部，浙江南部為最多，四川，湖南江西等省次之，此類木材性質似乎與杉冷杉與松木之中，可適於製造纖維料，惟南方氣候較熱，利用亞硫酸法製造，須有冷氣設備，故不適宜，當以硫酸鹽法為優，杉木之化學組成，纖維形態及長寬度，本所已加測定，進一步之研究則得以硫酸鹽法及蘇打法執行蒸發工作以提取其纖維料，求其蒸發條件，纖維料得產量，漂白之難易及紙張成品物理性質等，本試驗之目的在完成其蒸發工作以定其蒸發條件及纖維料得產量，此外因四川之柏木產量甚大，銷場甚廣，亦取為本試驗之材料，至他種木材及竹草樹皮等之蒸發研究，俟以後繼續進行。

我國自民元以來，機器紙廠相繼設立，雖規模甚小，但亦足以供國內一部分之消耗，惟關於原料之製造則迄未能臻於自給境地，各紙廠除能製造一部分破布，廢紙稻草料外，均須購買外國化學纖維料及廢木料，雖其輸入數值與前年紙進口值相差不多，然新式紙廠若增多，則原料之供給勢必發生問題。向外購買固為原料取給之方，惟國內無自給之基礎，則其發展，終受限制，抗戰後機器紙廠原料取給之艱難，當為國人所共認，此本所垂鑒於研究中國造紙原料之所由來，查杉木為我國特產，數量甚豐，關於其製造纖維料之研究，本所前在南京時，曾以亞硫酸法加以試驗，至於硫酸法蒸發則始自民國二十五年，後因抗戰報告中斷，於二十八年增添設備恢復工作，至三十年告一段落，茲就所得結果，分敘如下：

(二) 試驗材料

杉木英文名 Chinese Fir, 學名 *Cunninghamia lanceolata*, 為我國獨有之針葉樹，在四川以長江沿岸為重要產地。

柏木英文名 Cedar, 學名 *Cupressus funebris* Endl. 為裸子植物柏科柏屬，在四川以嘉陵江上游一帶產量較多。

上列各材料於二十九年八月由市上購置，其年齡根據年輪之推定約為三十五年，購就之木材先將其乾燥，經時歲一年後定其水份之含量，為使其適於蒸發工作起見，用鋸子及斧頭劈成長方形小塊，選出大塊片，簡塊及碎片等，使各小塊之長平均為2.5至3.5，寬1.5

量，厚²耗至³耗。

此項木材與本所前由福建採集者類似，關於其化學組成，業經測定，茲列結果於下，以資參攷。

杉木柏木化學成分表(5)

種類	水分 %	溶液抽出物				果膠 pectin	醣類 HAC	蛋白質 pr otein	五碳糖 pent osan	纖維素 celulo se	木質素 lignin	分解乳 糖 lactam	甘露糖 甘露糖 mannan	
		灰分	冷水	熱水	酸									
每百分鐘碎物所含成分														
杉木	10.70	0.24	3.18	5.12	0.45	16.76	1.02	1.81	0.78	11.65	46.11	32.67	1.21	4.45
柏木	11.28	0.24	3.42	4.56	2.43	17.07	1.10	1.75	0.89	10.69	44.16	32.44	0.73	4.20

(三) 蒸餾器

所用之小型高壓蒸餾器為本所機械製造廠工務出品，器殼用銅鐵板鑄合而成，冷卻可至 31(磅/平方英寸，蓋上裝有溫度表，氣壓表，安全凡爾(Safety Valve)及放氣考克，加熱係於器底直接火燒之，器之容積約為 3 立升，預備蒸餾之材料另置小圓筒形銅罐內，而以銅罐放置器中，如是可避免材料之燒焦，為使木材全部浸沒於蒸餾器之蒸餾液中以便蒸餾均勻起見，另以鐵製蓋子(其上有孔)置於罐中俾木材不致浮起，器內可同時置蒸餾罐三側，罐中之材料及蒸餾液裝就並置上鐵蓋後乃放置器中，器內另置清水，高度約較罐內之蒸餾液略低，攪攪後，蓋上蒸餾器蓋，旋緊器週之螺絲使不致漏氣，乃於器底用大火調噴燃燒之，在開始時，放氣考克應開放，直至器內之水煮沸，白水蒸氣由考克中噴出始閉上考克，如此可使器內空氣排出而避免蒸餾時發生其他作用，蒸餾之執行按以下蒸餾之條件所示進行，蒸餾工作完畢，將器打開，取出蒸餾罐，罐內之蒸餾液倒出後留之以為測定其未起作用之蒸餾劑底，將蒸餾之材料用滾水洗滌三次，初用熱水，繼用冷水，洗液仍收集之以為測定之用，再將材料置備銅絲網之洗滌木盆內，用清水沖洗之，至去淨殘留之破質為止，壓去水分，晒乾置櫃溫箱中於攝氏 110 度至 105 度烘足四小時，取出置乾燥器中待冷，衡其重量。

(四) 蒸餾液之濃度

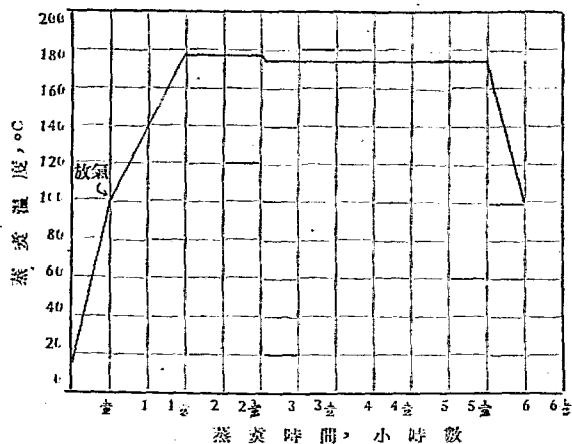
硫法蒸餾液濃度之表示，方法甚多，最通行者為將氫氧化鈉或硫化鈉按照所含之鈉量計算而以氧化鈉(Na₂O)之化學式表示之，本試驗為簡明起見，仍以某定量體積中所含氫氧化鈉或硫化鈉之量數示蒸餾液之濃度，以測定法將蘇打法蒸餾液中所含氫氧化鈉定出，在硫法中除測定其氫氧化鈉之含量外，再用與測定法將硫化鈉定出，然後於每次試驗時量取蒸餾液一定量木材所用蒸餾液之體積，如是每次蒸餾液之濃度即可決定，本試驗中木材每次蒸餾數量均為 30 克，浸沒 30 克杉木所需要之蒸餾液體積為 180 C. c. 柏木為 120 C. c.

(五) 蒸餾之條件

本試驗之全部蒸餾工作，均在上述之蒸餾器內完成，每次蒸餾可同時放置三蒸餾罐，每蒸餾罐中盛 31 克木材(未烘乾之重量)，杉木加 180 C. c. 蒸餾液，柏木加 120 C. c. 蒸餾液，蒸餾時之溫度，壓力及時間每次均相同，而僅變更蒸餾液之濃度，濃度之強弱約為對純乾木

材重量百分之三十起至四十止，蒸氣進行時溫度與時間之演變關係，可以下列曲線圖表示之

溫度與蒸氣時間關係表



從開始蒸氣後約半小時，放氣考克中即有濃密之白色水蒸氣放出，乃關閉考克，使器內壓力昇高，經一小時乃達最高磅（13¹磅溫度175°C），再一小時降低至12¹磅（172°C）繼續蒸氣三小時，停止加熱，溫度漸次下降，約一小時，落至五磅（75°C）開放氣放克放氣，蒸氣工作遂告完成，茲將蒸氣之必要條件總括於下：

蒸氣劑強度 時間 最高壓力 保持壓力 溫度

（對100分純乾木材而言）（有效蒸氣時間）

自3%起至46%止 4 小時 13⁰磅/平方寸 12¹磅/平方寸 172°C至175°C

（六）蘇打法蒸氣之試驗

按上述條件及方法，用英貨卜內門純燒碱以所定比例執行蒸氣，蒸氣後之廢液量取其體積，並以滴定法測定其中未消耗之燒碱量，茲將所得各項結果表列於下

（1）杉木蘇打法蒸氣結果表

試驗號數	一	二	三	四	五
木材重量 (克)	30	30	30	30	30
水份 (%)	10.32	10.32	10.32	10.32	10.32
蒸氣液體積 (c.c.)	180	180	180	180	180
氫氧化鈉用量 (克)	5.40	9.60	9.60	10.20	10.80

氫氧化鈉在蒸液中之濃度(克/立升)	46.67	50.60	53.33	56.66	60.00
氫氧化鈉與木材(純乾)之百分比	31.23	33.45	35.68	37.91	40.15
最高溫度(攝氏)	175	175	175	175	175
總蒸液時間(小時)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
有壓力時間(小時)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
高壓力蒸液時間(12磅至13磅)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
廢液中未消耗殘量(%)	14.62	14.29	10.66	15.71	25.71
木材蒸液後情形	尚有大部 分未蒸開	尚有小部 分未蒸開	幾全部已蒸開	完全蒸開	完全蒸開
得獲量 (%)	50.29	43.01	40.66	39.45	37.16

(2) 柏木蘇打法蒸液結果表

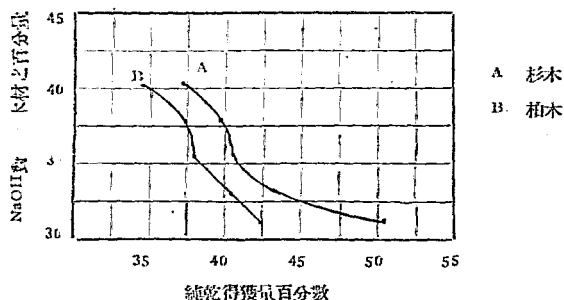
試驗號數	一	二	三	四	五
木材重量(克)	30	30	30	30	30
水份(%)	10.68	10.68	10.68	10.68	10.68
蒸液體積(C.C.)	120	120	120	120	120
氫氧化鈉用量(克)	8.40	9.60	9.60	10.20	10.80
氫氧化鈉在蒸液中之濃度(克/立升)	70.90	75.64	80.00	85.00	90.00
氫氧化鈉與木材純乾之百分比	31.13	33.35	35.57	37.80	40.12
最高溫度(攝氏度)	175	175	175	175	175
總蒸液時間(小時)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
有壓力時間(小時)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
高壓力蒸液時間(12磅至13磅)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
廢液中未消耗殘量(%)	3.76	6.17	9.24	9.99	23.66
木材蒸液後情形	一部未蒸開	小部未蒸開	極少量未蒸開	完全蒸開	完全蒸開
得獲量(%)	42.28	40.39	37.80	37.50	34.02

(七) 蘇打法纖維料之得獲量

纖維料之得獲量因使用氫氧化鈉之多少而不同，據本試驗之結果，二者適成反比之關係，即用氫氧化鈉愈多，得獲量愈低，惟其中有一應注意之點，即當氫氧化鈉低時，雖其得獲量高，可是蒸液不勻淨，尚有未蒸開者，其得量自不能作為纖維料得量，已蒸開之木材呈灰棕色，未蒸開之木材呈棕色，由試驗知杉木及柏木均自氫氧化鈉用量35%以上始足全部蒸開

。其結果言，杉木之得硬量較柏木略高，纖維維料之外形觀，杉木亦較柏木堅韌與化學用量亦得盡量。關係，繪圖表示之於下：

氫氧化鈉用量與得硬量關係表



(八) 硫酸鹽法蒸煮之試驗

本試驗所用之硫酸鹽法係於氫氧化鈉中加入硫化鈉(Na_2S)，二者重量之比為75%對25%，以如此份量配合，恰相當於硫酸鹽法，蒸煮後之廢液氫氧化鈉與硫化鈉分別測定，以測其未消之量，茲將此法所得結果，列表於下：

杉木硫酸鹽法蒸煮結果表

試驗號數	一	二	三	四	五
木材重量(克)	30	30	30	30	30
水份(%)	10.32	10.32	10.32	10.32	10.32
蒸煮液體積(C.C.)	180	180	180	180	180
氫氧化鈉用量(克)	6.30	6.75	7.20	7.65	8.10
硫化鈉用量(克)	2.10	2.25	2.40	2.55	2.70
氫氧化鈉與硫化鈉在蒸煮液中之濃度(克/立升)	46.67	50.00	53.33	56.66	60.00
氫氧化鈉與硫化鈉對木材純乾之百分比	31.23	33.45	35.68	37.91	40.51
最高溫度(攝氏度)	175	175	175	175	175
蒸煮時間(小時)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
有壓力時間(小時)	6.1	6.0	6.1	6.0	6.0
高壓力蒸煮時間(12 ¹ 磅至13 ¹ 磅)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
廢液中未消耗之氫氧化鈉量(%)	16.71	18.57	27.3	24.9	17.78

廢液中未消耗之硫化鈉量(%)	25.28	45.37	43.80	35.25	63.50
木材蒸灰後情形	尚有小部未蒸開	幾完全蒸開	幾完全蒸開	完全蒸開	完全蒸開
得 獲 量 (%)	44.69	42.6	39.32	39.13	38.21

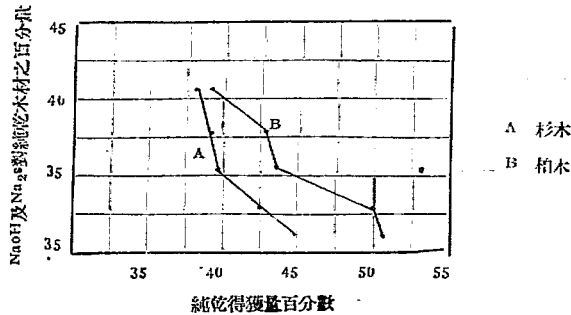
(2) 柏木硫酸鹽法 蒸灰結果表

試 驗 號 數	一	二	三	四	五
木 材 重 量 (克)	30	30	30	30	30
水 份 (%)	10.08	10.18	10.18	10.18	10.08
蒸 灰 液 體 積 (C.C.)	120	120	120	120	120
氫 氧 化 鈉 用 量 (克)	6.30	6.75	7.20	7.65	8.10
硫 化 鈉 用 量 (克)	2.10	2.25	2.40	2.55	2.70
氫氧化鈉與硫化鈉在蒸灰液中之濃度 (克/立升)	70.00	75.00	80.00	85.00	90.00
氫氧化鈉與硫化鈉對木材(純乾)之百分比	31.13	33.35	35.57	37.80	40.12
最 高 溫 度 (攝氏)	175	175	175	175	175
總 蒸 灰 時 間 (小時)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
有 壓 力 時 間 (小時)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
高 壓 力 蒸 灰 時 間 (小時) (12 磅至13 磅)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
廢液中未消耗之氫氧化鈉量(%)	13.01	10.72	8.55	12.15	22.15
廢液中未消耗之硫化鈉量(%)	32.15	19.30	34.15	33.15	33.80
木 材 蒸 灰 後 情 形	僅小部蒸開	大部未蒸開	尚有一部未蒸開	尚有小部未蒸開	完全蒸開
得 獲 量 (%)	50.58	50.00	43.55	42.99	38.84

(九) 硫酸鹽法纖維料之得獲量

由試驗結果得知，硫酸鹽法纖維料得獲量與氫氧化鈉及硫化鈉用量之關係與蘇打法相同，惟可注意者杉木自蒸灰劑23%以上即開始完全蒸開，而得灰棕色之纖維料，柏木則須用蒸灰劑至38%以上至40%始能將其完全蒸開，茲將得獲量與蒸灰劑用量之關係，仍以圖線表之於下：

氫氧化鈉及硫化鈉用量與得獲量關係表



(十) 結論

一、碱法蒸煮木材，在國內以往尚無系統之研究，本試驗使用31.23%至40.13%（對純乾木材量言）之氫氧化鈉，及氫氧化鈉與硫化鈉蒸煮杉木，31.13%至40.62%之同一蒸煮劑蒸煮柏木，以求其經蒸煮後，纖維能完全散開之條件。

二、杉木在蘇打法中，碱量到35%時可完全煮開，其得獲量為40.66%，在硫酸鹽法中，碱量在33.45%時即可完全煮開，得獲量為42.66%，碱之濃度加高，其得獲量減少，而顏色較白，在蘇打法與硫酸鹽法使用碱量相同時而論，二者纖維料得獲量相差無幾，此為一極有興味之點，因普通硫酸鹽法常較蘇打法得獲量為高也，又若就其經蒸煮後纖維料散開度相同時而論，則硫酸鹽法較蘇打法之得獲量稍高，但亦不如其他普通木材相差之甚。

三、柏木在蘇打法中碱量到35.68%完全煮開，得獲量為37.51%在硫酸鹽法中，碱量至37.8%方始完全煮開，得獲量為42.92%，柏木就其得獲量而論，與松木杉冷杉杉相同，即硫酸法之得獲量較蘇打法為高。

四、杉木質綠，心材顏色為棕色，故所製出之纖維料不若歐美長杉及冷杉纖維料之堅密白淨，以目前製出之纖維料觀察，由杉木纖維料製出之紙當，如與杉冷杉纖維料所製之紙堅密，至其紙張真正之性質，則須經物理性測定後，始能判明，單就杉木纖維料之顏色而言，與蠟色牛皮紙顏色相近，增高碱濃度，可使顏色較白，但因心材含有色素之故，在漂白時必須較多之有效氯，故研究其漂白有效氯消耗量，即為本試驗之第二步工作，因限於時間，本次未能完成，待以後繼續。

五、柏木製料所需之碱量較一般木材為高，因其中所含之木質及醣抽出物甚高，且木質堅密，碱液較難滲入，此種木材之纖維料，就煮開相同之情形論，無杉木之多，且纖維較長，短纖維甚多，在木材原料不能視為優良原料，惟可加以利用而已。

文 獻

- (1.) Paper Trade J. 56, Nt. 7, P. 36, (1914)
- (2.) M. W. Bray, J. S. Martin S. L. Schwartz Paper Trade J. P. 39—44
(Dec. 9, 1937)
- (3.) Y. A. Kianitz, Der Papier. Fabrikant, Heft 38, S. 345—349, (1936)
- (4.) Y. Jayme, H. Wagenbach und W. Delopp, Der Papier- Fabrikant, Jg. 37,
1939, Heft 28, S. 229—235, Heft 29, S. 240—243.
- (5.) 張永蕙 工業中心 第八卷 第三四期 27—37頁

