

# 濃硫酸法木材加水分解に関する研究 (第11報)

主加水分解工程について (その8)

主加水分解後の糖化残渣の濾過による分離

小 林 達 吉  
見 立 和 夫

Wood Hydrolysis with Strong Sulfuric Acid

Main-Hydrolysis (8)

Studies on Filtration of Diluted Slurries of Main-Hydrolysis  
Products Prepared by the Strong Sulfuric Acid Process

Tatsuyoshi KOBAYASHI  
Kazuo MITACHI

## 目 次

緒 言 .....	150
恒圧濾過試験 .....	150
(1) 減圧による恒圧濾過試験 .....	151
(2) 加圧による恒圧濾過試験 .....	151
試験結果と考察 .....	151
(1) 主加水分解条件とスラリー中の固形物の濃度に ついて.....	151
(2) 濾液の粘度および密度について.....	152
(3) 濾過ケーキの含水率 .....	152
(4) 比抵抗と混合比の関係.....	152
(5) 濾布の抵抗と混合比の関係.....	152
(6) ケーキの厚さについて.....	153
(7) 石膏を助剤とした場合の比抵抗および濾過速度.....	153
(8) 濾布の目づまりと助剤をプレコートした場合の 濾布の抵抗について.....	154
摘 要 .....	154
Summary.....	155

東京教育大学農学部

Faculty of Agriculture, Tokyo University of Education

## 緒 言

濃硫酸を使用する木材糖化法においては、その廃硫酸の回収が重要な問題の一つであり、いまこの回収をイオン交換樹脂膜を使用して行う場合、ある程度重合度をもった糖、硫酸溶液を得なければならず、従って糖化残渣（主としてリグニン）の分離は、比較的low重合のセルロースが存在する、コロイド状のスラリーについて行わなければならない。そこでこのスラリーの性質の究明は重要な問題であり、主加水分解の条件と分離の難易の関連について充分検討する必要があるにもかかわらず、これに関する報告は僅少であり、国内では葛岡常雄の報告<sup>1)</sup>があるのみである。

ここでは種々の主加水分解の条件<sup>2)</sup>で糖化した主加水分解物について、稀釈後および後加水分解後、各々恒圧濾過試験を行い、これよりRuthの濾過方程式<sup>3)</sup>より比抵抗を求めて、二三の化学工学的検討を行った。

以下にこれを報告する。なおこの恒圧濾過試験に使用した濾布はクレハロン 115号でありこの耐蝕性などの諸性質は報告<sup>1)</sup>がある。

## 恒 圧 濾 過 試 験

一般にRuthの恒圧濾過方程式<sup>3)</sup>は

$$(V + V_0)^2 = K(V + t) \dots\dots (1)$$

で表わされ、微分式は次の如くなる。

$$\frac{d}{dt} = \frac{2}{K} \cdot V + \frac{2}{K} \cdot V_0 \dots\dots (2)$$

更にこの恒圧濾過恒数Kは次の如く表わされる。

$$K = \frac{2A^2gc}{\mu \cdot s} \cdot \frac{p \cdot (1 - ms)}{\dots\dots} (3)$$

ただし

K：濾過係数 [cm<sup>6</sup>/sec.]

：濾過時間 [sec.]

V：時間までの濾液の体積 [cm<sup>3</sup>]

V<sub>0</sub>：濾材の抵抗をこれと同等のケーキの抵抗に換算したとき、その仮想されるケーキに相当する仮想の濾液体積 [cm<sup>3</sup>]

t：V<sub>0</sub>なる濾液が得られるために要する時間 [sec]

A：濾過面積 [cm<sup>2</sup>]

P：濾過圧力 [gw/cm<sup>2</sup>]

μ：濾液の粘度 [gm.cm/sec.]

：濾液密度 [gm/cm<sup>3</sup>]

m：湿ったままのケーキと乾いたケーキとの重量比 [-]

s：スラリーの濃度 [固形物gm/スラリーgm]

: Ruthの比抵抗 [cm/gm]

$g^{\circ}$ : 換算係数 [gm $\cdot$ cm/gw $\cdot$ sec $^2$ ]

各種の加水分解と濾過速度を比較するために、主加水分解物を硫酸濃度、5~40%の範囲に水で稀釈したものを3種類作り、各々について第1図に示すようなテストリーフ（減圧試験用）および第4図に示すような加圧濾過試験機を用いて、濾過時間（ ）と、濾過液量（V）との関係を測定した。更に後加水分解を行ったものについても同様な試験を行った。

### (1) 減圧による恒圧濾過試験

第1図に示す様な真鍮製のテストリーフ（濾過面積100cm $^2$ ）を用いて、実験当初は第2図のように実験を行ったが、テストリーフと濾液計量塔の間に停滞する濾液量が全体の濾液量に比較して無視できない量であるために止むを得ず第3図のようにして濾液量を測定した。先ず水銀柱によるマンオメーターが所定の減圧度を示すようにバルブ $V_2$ 、 $V_3$ を調節した後、テストリーフ上にスラリーを入れて、ただちにバルブ $V_1$ を開き、最初の濾液滴がメスシリンダー中に流れ落ちたとき、ストップオッチを押して、それより濾液量Vと濾過時間の関係を記録した。又同時にスラリーの温度も測定した。固形物の濃度を知るためにスラリーを5gと水で硫酸、糖等の可溶性物質を洗い去った後、乾燥し秤量して固形物の重量より濃度sを求めた。又濾液の密度（比重計による）、粘度（オストワルド粘度計による）および硫酸濃度（N/10NaOHで滴定）をそれぞれ調べた。

### (1) 加圧による恒圧濾過試験

第4図に示すような装置（4 のガス管）を用いて実験を行った。即ちバルブ $V_1$ （砲金2 スリース弁）よりスラリーを注入し、ただちに $V_1$ を閉じ $V_2$ を開いて濾液量と濾過時間の関係を測定した。サンプリングおよびその他の方法は、(1)の減圧の場合と同様である。

## 試験結果と考察

恒圧濾過実験測定値は全体で大略950組であるが、その中で代表的なものの濾液量Vと濾過時間について第5図、(2)式に基いた(d/dv)とVについて第6図に例示する。第6図の直線は(2)式により明かなることくその勾配は2/Kを与え、その横軸を切る点は $V_0$ を表す。

### (1) 主加水分解条件とスラリー中の固形物（糖化残渣）濃度について

データは第1表に示す通りである。混合比をR、稀釈後の硫酸濃度をC、固形物濃度をsとして対数グラフにプロットすると第7図、第8図の如くなり、これより

$$s = 0.00879R^{-1.28}C^{0.72}$$

なる実験式が得られた。なお反応温度、反応時間および反応時の硫酸濃度の影響は認められなかった。又後加水分解の前後では差はなかった。

## (2) 濾液の粘度および密度について

測定値より 20 の場合に換算した数値を第2表に示す。濾液の粘度および密度は糖化の条件に左右されることなく、稀釈後の硫酸濃度にのみ関係がある。実験式は、それぞれ

$$\begin{aligned}\mu_{20} &= 5.6 \times 10^{-4} C + 1.01 \times 10^{-2} \\ &= 7 \times 10^{-3} C + 0.996\end{aligned}$$

となった。なお後加水分解の影響は現れなかった。

## (3) 濾過ケーキの含水率

(3)式中の比抵抗  $K$  は濾過圧力  $p$  が一定であるならば固形物濃度  $s$  には無関係であると考えられる<sup>3)4)註1)</sup>から

$$K = a(1 - mS) / \mu s \dots\dots (4)$$

(4)式より

$$K \mu s = a(1 - ms) \dots\dots (5)$$

となる。第9図は、縦軸に  $K \mu s$ 、横軸に  $s$  をとり、プロットしたもので、その勾配は  $am$  となり、縦軸の切点  $a$  を与える。第6図の直線の勾配  $2/K$  より求めた  $K$  の値を用いて、(5)式の関係より  $m$  を求め (第3表) これより次の実験式を算出した。

$$m = 3.20R - 0.62 \log P + 4.92$$

## (4) 比抵抗と混合比の関係

第9図より求めた  $a$  より算出した比抵抗  $K$  を第4表に示す。比抵抗は大体後加水分解前後でそれぞれ  $10^{12} \sim 10^{13}$ 、 $10^{11} \sim 10^{12}$ 、の範囲であり、後加水分解する事により比抵抗は大略 1/4となる。次に混合比と比抵抗の関係を後加水分解前後についてそれぞれ第10図、第11図に示した。これより次の実験式を得た。

$$\begin{aligned}\text{後加水分解前} &= 9.9 \times 10^{10} p^{0.916} e^{-3.56R} \\ \text{後加水分解後} &= 2.37 \times 10^{10} p^{0.916} e^{-3.56R}\end{aligned}$$

## (5) 濾布の抵抗と混合比の関係

第6図より求めた  $V_0$  は次のように表すことができる。

$$V_0 = AR_f (1 - mS) / s \dots\dots (6)$$

ここに  $R_f$  は、濾布 (ケーキ第一層、その他パイプ・ラインの抵抗を含めた) の抵抗であり、デイメンジオンは [1/cm] である。

註1) ただし白戸、岡村によると (白戸紋平、岡村幸雄、化工、20,678 (1956)) は  $p$  のみの画数ではなく、 $s$  によっても変化することを、蛙目粘土、カオリンなどを使用し、恒圧濾過透過実験などを行って、論じている。しかしここでは、 $K$  は  $s$  に無関係であると仮定して推論を進める。

Vo の値より算出したこの  $R_F$  の値を第5表に示す。第12図はそれぞれ後加水分解前後の混合比と  $R_F$  の関係を表すものであり、この  $R_F$  は当然  $p$  と関連があると考えられるが、第12図でも明らかなごとく、各データ間には相当ばらつきがあり、このために  $p$  の関連性はつかめなかった。実験式は次記の通りである。

$$\text{後加水分解前 } R_F = 1.225 \times 10^{13} e^{-2.566R}$$

$$\text{後加水分解後 } R_F = 1.225 \times 10^{12} e^{-2.566R}$$

## (6) ケーキの厚さについて

ケーキの厚さは多くの場合濾過時間 5~10分間で1~4mm程度であり、スラリーとの境界が明瞭でなく、従って正確な数値を求めることができなかった。

以上の実験結果を総合して考察すると、糖化残渣の濾過による分離は非常に困難な問題であり、主加水分解時の硫酸使用量も大きな因子の一つであるが、それよりも糖化残渣それ自体の比抵抗が大きく、且つ圧縮性が高い事が支配的な問題であると考えられる。この原因としては、主加水分解装置（この場合はエキストルーダー型を使用<sup>2)</sup>）の撰定もケーキの比抵抗の減少に重大な関係があり、ここに使用したエキストルーダー型の糖化機は、この面から見れば必しも最適なものか否か判定できない。又主加水分解の原料の大きさ、前加水分解の程度についても開運があるように考えられるが、これらの問題は今後十分に検討する必要がある。

本試験結果より、濾過の方式を推定すると、減圧式にするか、加圧式にするかは設備、維持費の上からも検討しなければならないが、Grace<sup>5)</sup>の“ケーキの比抵抗が $3.35 \times 10^{10}$  [cm/gm] 以上である場合には加圧濾過の方が適当である”との言を適合すると、この糖化残渣の分離は減圧濾過は不利であると考えられる。しかしながら減圧方式の方が連続化も容易であるので、濾過助剤を使用した場合、減圧濾過を採用することができるか否かについて、二・三の試験を試みた。合せて濾布の目づまり、即ち濾過回数と濾布の抵抗について、助剤をプレコートした場合との比較も行った。なお助剤としては、石膏（二水塩）および珪藻土（ラジオリイト、昭和化学工業株式会社製）を使用した。石膏の結晶の大きさは10~20 $\mu$ であった。

## (7) 石膏を助剤とした場合の比抵抗および濾過速度

第13図は石膏を助剤として使用したときの濾液量と濾過時間の関係である。このときの硫酸濃度は 20% であり、濾過圧力は 600mmHg（ゲージ）であり、助剤添加量は、それぞれ全スラリー量に対して 5、10、15、20、25% である。なおこの糖化物の主加水分解条件は、混合比、0.9、反応時の硫酸濃度、74% であり肉挽機を使用して行ったものである。第14図はこれより算出したケーキの比抵抗および濾過速度と助剤の添加量を示す。

この試験よりケーキの比抵抗は助剤の添加量増加と共に減少するが、濾過速度は添加量15

%以上ではあまり増加していない。これはスラリー中の固形物が増加するためにこれに附着する液分が増加し、従って濾液として取り出されるものの増加が僅少に止るためであると考えられる。硫酸濃度20%のスラリーでは石膏を17%加える事により、濾過速度は2.5倍程になり、比抵抗は $10^{10}$ のオーダーとなり、減圧濾過機の使用が可能になると考えられる。

なおケーキの厚さは4~5mm位であり、濾布よりの剥離は容易であった。ケーキ中の石膏の回収は実験は行わなかったが、沈降分離により容易に糖化残渣と分離できると考えられる。この他に助剤として、水洗、乾燥後粗砕したリグニンも使用できると考えられる。(これは乾燥工程を経ることにより圧縮性が失われるため)

#### (8) 濾布の目づまりと助剤をプレコートした場合の濾布の抵抗について

スラリーには前項同様のものを使用した。第15図は濾過の回数およびプレコートした助剤の厚さと、濾布の抵抗についてその関係を示している。助剤は珪藻土を使用した。厚さ2mmの所で濾布の抵抗値が最小となっている。オーバードレーン濾過機に珪藻土を2mm位コーティングして濾過を行えば、濾布の目づまりは防止できると考えられる。プレコート・カッティング (precoat - cutting)<sup>6)</sup>の方法を採用して連続濾過を行うことも可能であろう。

以上の恒圧濾過試験より求めた実験式から算出した濾過速度〔lit./m<sup>2</sup>h〕を第16図に示す。なおこの濾過速度はオーバードレーン濾過機を使用して、600mmHg(ゲージ)の減圧で行った場合であり、回転数は1/9r.p.m.として濾過部を全円周の1/3とした場合であり、脱水部で採取される液量は考慮していないが、この脱水部で回収される液量は合せるとその濾液量は、第15図の1.5~2倍に増加することが期待できる。

本試験は濾布の撰択については行わなかったが、これも今後検討すべき問題である。又ある種の凝集剤を使用して、リグニンを凝集せしめ、濾過の速度を増大させる可能性も考えられる。本試験は回分式にテストリーフを使用して試験を行ったものであり、したがってこの数値がそのまま連続式濾過機に採用できるとは考えられず、多少の変動は避けることができない筈である。

最近適当と思われる加圧式連続濾過機<sup>7)</sup>が製作されつつあり、これにより加圧連続濾過試験を行えば、有利な結果が期待できると思われる。

### 摘 要

100kg/日の小パイロット・プラントで主加水分解を行い、水により希釈したスラリーについて、Ruthの濾過方程式に基づいて、二、三の解析を行った。

Ruthの比抵抗は混合比の一つの函数として表すことができ、後加水分解前後でそれぞれ  $= 9.9 \times 10^{10} p^{0.916} e^{-3.56R}$   $= 2.37 \times 10^{10} p^{-3.56R}$ なる実験式を得た。

濾布の抵抗(濾過ケーキ第一層を含む)については、濾過圧力とある種の関係があることが期待されたが、この圧力の影響は認められず、混合比の函数としてまとめられた。

即ち、後加水分解前後ではそれぞれ、 $R_F = 1.225 \times 10^{13} e^{-2.55R}$ ,  $R_F = 1.225 \times 10^{12} e^{-2.55R}$ なる実験式が得られた。

濾過速度を増加させるために濾過助剤として石膏、珪藻工などを使用した場合、濾過速度の増加は約3倍程度期待することができる。今後更に広範囲な主加水分解条件に対する濾過時の比抵抗の変化について検討の要があると考えられる。

本研究に種々御助言下さった東京教育大学教授佐藤敬夫先生に深く感謝する。又本試験およびデータ整理の一部を手伝って戴いた飯塚和明氏に厚く謝意を表する。

## 引 用 文 献

- 1) 葛岡常雄, 木材糖化審議会報告, 3, 17(1954)
- 2) 小林達吉, 酒井愿夫, 見立和夫, 露崎主計, 本報告第10報
- 3) Ruth, B. F., Ind. Eng. Chem., 27, 708(1935)
- 4) Walas, S. M., Trans, Am Inst. Chem, Engrs., 42, 783(1946)
- 5) Grace, H. P., Chem. Eng.Prog., 47, 502(1951)
- 6) 佐藤敬夫, 化工, 21, 90(1957)
- 7) 辻村泰作, 日本特許221,780

## Summary

The specific filtration resistance of the cake and the filtration resistance coefficient of the caked cloth were determined by making an experiment on the filtration of diluted slurries, before and after post-hydrolysis, of main-hydrolysis products which had been prepared from dried, ground, and pre-hydrolyzed hard wood by impregnating it with strong sulfuric acid using extruder type reactor.

The values of specific resistance,  $\alpha$  were expressed by the following empirical formula.

$$\alpha \text{ (before post-hydrolysis)} = 9.9 \times 10^{10} \cdot \Delta p^{0.916} \cdot e^{-3.56R}$$

$$\alpha \text{ (after post-hydrolysis)} = 2.37 \times 10^{10} \cdot \Delta p^{0.916} \cdot e^{-3.56R}$$

The filtration resistance coefficient of the caked filter cloth was represented as a function of mixing ratio as expressed by the following empirical equations.

$$R_F \text{ (before post-hydrolysis)} = e^{-2.55R} \times 1.225 \times 10^{13}$$

$$R_F \text{ (after post-hydrolysis)} = e^{-2.55R} \times 1.225 \times 10^{12}$$

The solid concentration of the diluted slurry of main-hydrolysis product was represented as a function of acid concentration and mixing ratio as given by following empirical formula.

$$s = 0.00879R^{-1.28} \cdot C^{0.72}$$

The density and the viscosity of filtrate were given as functions of acid concentration as expressed by the following two empirical formula respectively.

Table 4. Mixing Ratio and specific Filtration Resistance of the Cake ( Lignin Residues )

Run Number	Mixing Ratio	Specific Filtration Resistance of the Cake							
		Before Post-Hydrolysis				After Post-Hydrolysis			
		$\Delta p=526g/cm^2$	790	2,000	4,000	526	790	2,000	4,000
2	1.27		$6.19 \times 10^{11}$	$1.85 \times 10^{12}$	$2.29 \times 10^{12}$	$2.18 \times 10^{11}$	$1.29 \times 10^{11}$	$3.50 \times 10^{11}$	$6.20 \times 10^{11}$
3	1.32		$4.00 \times 10^{11}$	$3.58 \times 10^{11}$	$4.17 \times 10^{11}$	$8.05 \times 10^{11}$	$8.05 \times 10^{10}$	$2.90 \times 10^{11}$	$5.35 \times 10^{11}$
4	0.59		$5.40 \times 10^{12}$	$1.60 \times 10^{13}$	$2.45 \times 10^{13}$	$9.54 \times 10^{11}$	$9.54 \times 10^{11}$	$3.71 \times 10^{12}$	$6.20 \times 10^{12}$
5	0.56		$8.17 \times 10^{12}$	$1.64 \times 10^{13}$	$3.20 \times 10^{13}$	$1.95 \times 10^{12}$	$1.95 \times 10^{12}$	$6.10 \times 10^{12}$	$1.11 \times 10^{13}$
6	0.52		$3.81 \times 10^{12}$	$1.29 \times 10^{13}$	$2.57 \times 10^{13}$	$4.50 \times 10^{13}$	$1.75 \times 10^{12}$	$5.30 \times 10^{12}$	$9.80 \times 10^{12}$
7	0.42		$1.00 \times 10^{12}$	$3.10 \times 10^{13}$	$4.50 \times 10^{13}$	$2.42 \times 10^{11}$	$2.42 \times 10^{11}$	$9.46 \times 10^{12}$	$1.16 \times 10^{13}$
8	1.02		$5.66 \times 10^{11}$	$1.22 \times 10^{12}$	$2.78 \times 10^{12}$	$2.18 \times 10^{11}$	$3.10 \times 10^{11}$	$1.27 \times 10^{12}$	$1.50 \times 10^{12}$
9	0.95		$1.10 \times 10^{12}$	$1.48 \times 10^{12}$	$1.65 \times 10^{12}$	$3.15 \times 10^{11}$	$5.09 \times 10^{11}$	$1.06 \times 10^{12}$	$1.41 \times 10^{12}$
10	0.72		$2.65 \times 10^{12}$	$3.60 \times 10^{12}$	$8.27 \times 10^{12}$	$6.51 \times 10^{11}$	$8.31 \times 10^{11}$	$2.28 \times 10^{12}$	$3.60 \times 10^{12}$
11	1.14		$6.50 \times 10^{11}$	$1.02 \times 10^{12}$	$3.08 \times 10^{12}$	$1.25 \times 10^{11}$	$1.80 \times 10^{11}$	$8.00 \times 10^{11}$	$1.14 \times 10^{12}$
12	0.81		$2.00 \times 10^{12}$	$3.55 \times 10^{12}$	$5.10 \times 10^{12}$	$5.00 \times 10^{11}$	$5.30 \times 10^{11}$	$1.11 \times 10^{12}$	$2.00 \times 10^{12}$
13	0.73		$3.05 \times 10^{12}$	$4.58 \times 10^{12}$	$1.00 \times 10^{13}$	$3.28 \times 10^{11}$	$7.00 \times 10^{11}$	$2.50 \times 10^{12}$	$2.77 \times 10^{12}$
14	0.71		$3.39 \times 10^{12}$	$4.58 \times 10^{12}$	$5.40 \times 10^{12}$	$6.35 \times 10^{11}$	$8.30 \times 10^{11}$	$2.75 \times 10^{12}$	$3.27 \times 10^{12}$
15	0.72		$2.15 \times 10^{12}$	$3.23 \times 10^{12}$	$1.06 \times 10^{13}$	$5.10 \times 10^{11}$	$1.09 \times 10^{12}$	$3.79 \times 10^{12}$	$5.76 \times 10^{12}$
16	0.65		$3.00 \times 10^{12}$	$5.51 \times 10^{12}$	$1.44 \times 10^{13}$	$5.71 \times 10^{11}$	$6.60 \times 10^{11}$	$3.00 \times 10^{12}$	$5.60 \times 10^{12}$
17	0.68		$5.65 \times 10^{12}$	$3.55 \times 10^{12}$	$1.36 \times 10^{13}$	$6.60 \times 10^{11}$	$1.41 \times 10^{12}$	$1.68 \times 10^{12}$	$5.43 \times 10^{12}$
18	0.56		$4.40 \times 10^{12}$	$1.02 \times 10^{13}$	$2.02 \times 10^{13}$	$1.05 \times 10^{12}$	$1.55 \times 10^{12}$	$4.60 \times 10^{12}$	$8.00 \times 10^{12}$
19	0.74		$1.99 \times 10^{12}$	$2.75 \times 10^{12}$	$8.10 \times 10^{12}$	$8.48 \times 10^{11}$	$8.00 \times 10^{11}$	$2.10 \times 10^{12}$	$3.06 \times 10^{12}$
20	0.75		$1.50 \times 10^{12}$	$2.50 \times 10^{12}$	$1.06 \times 10^{13}$	$6.55 \times 10^{11}$	$1.16 \times 10^{12}$	$2.37 \times 10^{12}$	$3.17 \times 10^{12}$
21	0.72		$2.45 \times 10^{12}$	$2.95 \times 10^{12}$	$1.97 \times 10^{13}$	$2.83 \times 10^{11}$	$7.70 \times 10^{11}$	$1.75 \times 10^{12}$	$5.15 \times 10^{12}$
22	0.52		$5.10 \times 10^{12}$	$6.70 \times 10^{12}$	$2.00 \times 10^{13}$	$2.38 \times 10^{11}$	$2.90 \times 10^{12}$	$8.18 \times 10^{12}$	$1.16 \times 10^{13}$
23	0.53		$4.76 \times 10^{12}$	$6.95 \times 10^{12}$	$1.33 \times 10^{13}$	$2.06 \times 10^{13}$	$1.50 \times 10^{12}$	$3.00 \times 10^{12}$	$3.43 \times 10^{12}$
24	0.57		$5.08 \times 10^{12}$	$5.00 \times 10^{12}$	$1.64 \times 10^{13}$	$2.77 \times 10^{13}$	$1.35 \times 10^{12}$	$4.92 \times 10^{12}$	$7.40 \times 10^{12}$
26	0.78		$2.05 \times 10^{12}$	$2.63 \times 10^{12}$	$8.36 \times 10^{12}$	$4.36 \times 10^{11}$	$6.03 \times 10^{11}$	$1.06 \times 10^{12}$	$3.00 \times 10^{12}$
27	0.52		$3.39 \times 10^{12}$	$3.42 \times 10^{12}$	$1.39 \times 10^{13}$	$1.28 \times 10^{12}$	$4.02 \times 10^{11}$	$4.90 \times 10^{12}$	$8.00 \times 10^{12}$



Table 5 .Mixing Ratio and Filtration Resistance Coefficient of the Caked Cloth

Run Number	Mixing Ratio	$R_F$ : Filtration Resistance Coefficient of Caked Cloth					
		Before Post-Hydrolysis			After Post-Hydrolysis		
		$\Delta P$ 526 g/cm <sup>2</sup>	790	2,000	526	790	2,000
2	1.27		$2.10 \times 10^{10}$	$5.50 \times 10^{10}$		$7.90 \times 10^9$	$4.50 \times 10^9$
3	1.32		$3.13 \times 10^{10}$	$6.70 \times 10^{10}$		$4.23 \times 10^9$	$5.03 \times 10^9$
4	0.59		$3.32 \times 10^{11}$	$2.35 \times 10^{11}$		$1.29 \times 10^{10}$	$3.80 \times 10^{10}$
5	0.56		$1.90 \times 10^{11}$	$2.02 \times 10^{11}$		—	$4.00 \times 10^{10}$
6	0.52		$2.80 \times 10^{11}$	—		—	$3.93 \times 10^{10}$
7	0.42		$4.00 \times 10^{11}$	$6.83 \times 10^{11}$		$5.80 \times 10^{10}$	$1.47 \times 10^{11}$
8	1.02	$1.54 \times 10^{11}$	$7.12 \times 10^{10}$	$9.83 \times 10^{10}$	$1.18 \times 10^{10}$	$1.00 \times 10^{10}$	$8.00 \times 10^9$
9	0.95	$1.15 \times 10^{11}$	$7.10 \times 10^{10}$	$1.84 \times 10^{11}$	$1.05 \times 10^{10}$	$1.12 \times 10^{10}$	$9.60 \times 10^9$
10	0.72	$1.32 \times 10^{11}$	—	$3.55 \times 10^{11}$	—	$1.46 \times 10^{10}$	
11	1.14	$1.00 \times 10^{11}$	$6.91 \times 10^{10}$	$6.30 \times 10^{10}$	$6.10 \times 10^{10}$	$6.90 \times 10^9$	
12	0.81	$2.11 \times 10^{11}$	$1.69 \times 10^{11}$	$1.02 \times 10^{11}$	$1.82 \times 10^{10}$	$1.65 \times 10^{10}$	
13	0.73	$1.92 \times 10^{11}$	$2.19 \times 10^{11}$	—	$2.00 \times 10^{10}$	—	
14	0.71	$3.08 \times 10^{11}$	$3.76 \times 10^{11}$	$2.45 \times 10^{11}$	$1.45 \times 10^{10}$	$3.21 \times 10^{10}$	
15	0.72	$2.05 \times 10^{11}$	$1.30 \times 10^{11}$	$1.00 \times 10^{11}$	$2.90 \times 10^{10}$	$1.85 \times 10^{10}$	
16	0.65	$2.85 \times 10^{11}$	$1.34 \times 10^{11}$	$2.50 \times 10^{11}$	$1.05 \times 10^{10}$	$2.73 \times 10^{10}$	
17	0.68	$2.20 \times 10^{11}$	$2.93 \times 10^{11}$	$1.01 \times 10^{11}$	$4.20 \times 10^{10}$	$4.10 \times 10^{10}$	
18	0.56	—	$3.30 \times 10^{11}$	—	$2.24 \times 10^{10}$	$2.63 \times 10^{10}$	
19	0.74	$1.13 \times 10^{11}$	$1.64 \times 10^{11}$	—	$1.43 \times 10^{10}$	—	
20	0.75	$3.20 \times 10^{11}$	$3.37 \times 10^{11}$	$1.65 \times 10^{11}$	$5.88 \times 10^{10}$	$3.29 \times 10^{10}$	$4.10 \times 10^{10}$
21	0.72	$1.17 \times 10^{11}$	$6.06 \times 10^{10}$	—	$2.57 \times 10^{10}$	—	$2.75 \times 10^{10}$
22	0.52	—	$3.90 \times 10^{11}$	—	$3.50 \times 10^{10}$	$3.00 \times 10^{10}$	$2.85 \times 10^{10}$
23	0.53	—	$3.65 \times 10^{11}$	$5.77 \times 10^{11}$	$4.00 \times 10^{10}$	$3.43 \times 10^{10}$	$2.00 \times 10^{10}$
24	0.57	$1.54 \times 10^{11}$	$1.95 \times 10^{11}$	—	$5.50 \times 10^9$	$3.10 \times 10^{10}$	$2.15 \times 10^{10}$
26	0.78	$1.45 \times 10^{11}$	$9.65 \times 10^{10}$	$1.44 \times 10^{11}$	$1.15 \times 10^{10}$	$1.56 \times 10^{10}$	$1.05 \times 10^{10}$
27	0.57	$3.20 \times 10^{11}$	$2.85 \times 10^{11}$	—	$1.13 \times 10^{10}$	$2.45 \times 10^{10}$	—

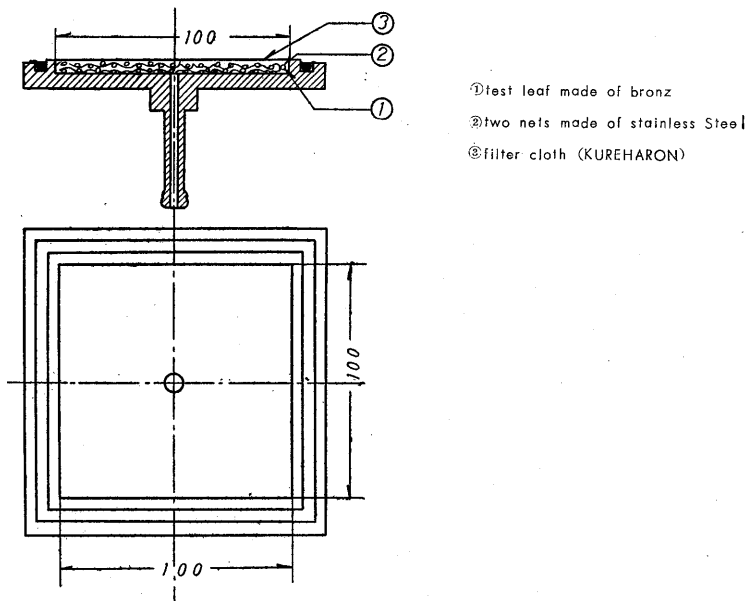


Fig 1 . Test Leaf (Filtrating area : 100cm<sup>2</sup>)

Table 1 . Solid Content Slurries

Run Number	Mixing Ratio	Sulfuric Acid Concentration				
		5 %	10%	20%	30%	40%
2	1.27	0.020	0.029	0.049	0.069	0.089
3	1.32	0.016	0.025	0.044	0.062	0.081
4	0.59	0.061	0.103	0.200		
5	0.56	0.050	0.085	0.155	0.223	
6	0.52	0.056	0.093	0.167		
7	0.42	0.071	0.118	0.210		
8	1.02	0.029	0.044	0.075	0.105	0.134
9	0.95	0.035	0.049	0.077	0.105	0.133
10	0.72	0.032	0.043	0.069	0.094	0.119
11	1.14	0.028	0.044	0.071	0.100	0.128
12	0.81	0.043	0.060	0.093	0.127	0.160
13	0.73	0.046	0.068	0.110	0.152	0.193
14	0.71	0.063	0.083	0.124	0.164	0.204
15	0.72	0.033	0.054	0.096	0.138	0.180
16	0.65	0.056	0.084	0.141	0.198	
17	0.68	0.032	0.051	0.087	0.123	
18	0.56	0.045	0.078	0.141	0.204	
19	0.74	0.035	0.053	0.088	0.128	0.158
20	0.75	0.033	0.052	0.090	0.128	0.165
21	0.72	0.044	0.066	0.111	0.155	0.200
22	0.52	0.052	0.081	0.138	0.194	
23	0.53	0.058	0.107	0.205	0.204	
24	0.57	0.033	0.107	0.155	0.204	
25	0.78	0.040	0.065	0.114	0.164	0.213
27	0.52	0.066	0.100	0.167		

Table 2 . Density and Viscosity of Filtrate

Run Number	Mixing Ratio	Main-Hydrolysis			Filtrate			
		Temp-erature °C	Retention time, min	Acid Concentration %	Density gm/cm <sup>3</sup>	Viscosity gm/cm <sup>2</sup> /sec	Acid Concentration %	
2	1.27	70	6	73.7	48.5	1.340	0.035	
3	1.32	60	3	75.0	49.5	1.335	0.0395	
4	0.59	60	3	34.9	17.4	1.170	0.0178	
5	0.56	50	3	79.6	21.9	1.140	0.0181	
6	0.52	70	3	75.1	20.7	1.149	0.0198	
7	0.42	60	3	76.4	17.3	1.119	0.0172	
8	1.02	50	3	74.3	49.3	1.354	0.0430	
9	0.95	50	6	79.9	41.3	1.277	0.0418	
10	0.72	70	6	76.4	40.7	1.296	0.0259	
11	1.14	60	6	74.8	41.2	1.280	0.0335	
12	0.81	60	6	75.6	41.0	1.246	0.0219	
13	0.73	50	9	76.7	31.0	1.226	0.0254	
14	0.71	60	9	80.1	34.5	1.227	0.0212	
15	0.72	60	3	76.9	25.5	1.200	0.0307	
16	0.65	70	3	78.0	28.7	1.135	0.0194	
17	0.68	50	9	74.9	36.8	1.264	0.0271	
18	0.56	50	6	76.4	21.9	1.123	0.0163	
19	0.74	50	9	81.7	31.2	1.210	0.0252	
20	0.75	70	9	74.6	31.5	1.237	0.0190	
21	0.72	70	9	76.4	25.6	1.116	0.0227	
22	0.52	60	9	79.2	20.6	1.105	0.0186	
23	0.53	70	3	76.7	15.9	1.092	0.0191	
24	0.57	60	6	77.2	21.4	1.129	0.0236	
26	0.78	50	9	74.2	27.1	1.140	0.0260	
27	0.52	70	9	76.3	20.6	1.113	0.0215	

Table 3 . Cake Moisture and Mixing Ratio Mass ratio of wet cake to dry cake

Run Number	Mixing Ratio	Pressure Difference KN/cm <sup>2</sup>				
		526	790	2,000	4,000	
2	1.27		6.90	6.85	6.85	
3	1.32		7.04	6.80	6.06	
4	0.59		5.26	4.31	4.17	
5	0.56		5.21	5.61	4.67	
6	0.52		5.00	4.55	3.16	
7	0.42		5.05	4.35	4.20	
8	1.02	6.00	6.00	6.05	5.33	
9	0.95	5.66	6.05	5.56	5.05	
10	0.72	5.00	5.00	4.85	4.75	
11	1.14	6.66	6.85	6.50	6.31	
12	0.81	5.50	5.20	5.03	4.36	
13	0.73	5.95	6.00	5.83	5.68	
14	0.71	5.50	5.32	5.10	5.10	
15	0.72	6.02	5.71	5.50	4.17	
16	0.65	5.61	5.20	4.03	4.56	
17	0.68	5.93	5.76	5.85	5.93	
18	0.56	5.26	5.15	4.67	4.39	
19	0.74	7.04	6.94	7.14	6.94	
20	0.75	7.15	6.67	6.35	6.03	
21	0.72	5.71	5.21	5.38	5.65	
22	0.52	4.85	5.38	5.21	5.05	
23	0.53	4.28	4.46	4.23	4.39	
24	0.57	5.50	5.43	5.32	5.21	
26	0.78	5.95	5.68	5.32	5.10	
27	0.52	4.81	4.67	4.03	4.39	

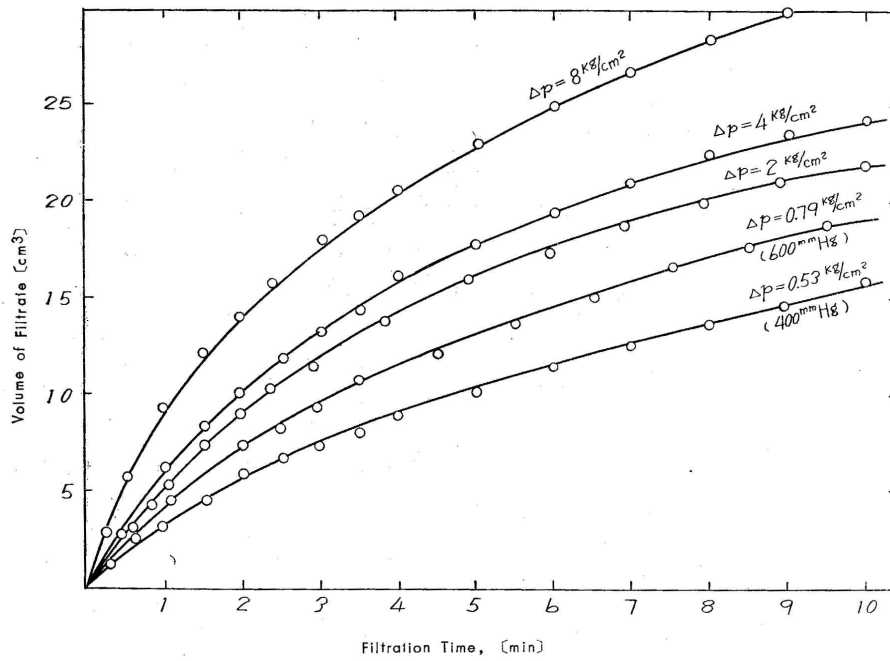


Fig. 5 Time of Filtration and Filtrate Volume (filtration test was under taken before post-hydrolysis)  
 Condition of Main-Hydrolysis  
 Mixing Ratio  $R=0.78$   
 Acid Concentration = 74.2%  
 Reaction Temperature = 50  
 Retention Time = 9mins  
 Acid Concentration (after dilution = 20%)

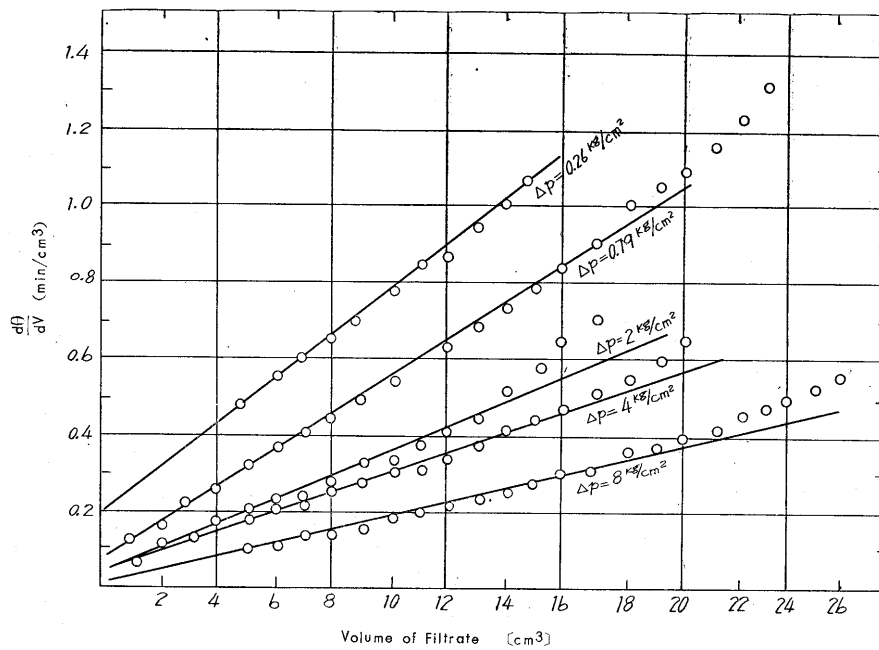


Fig 6 . Filtrate Volume and Reciprocal Filtrate Rate

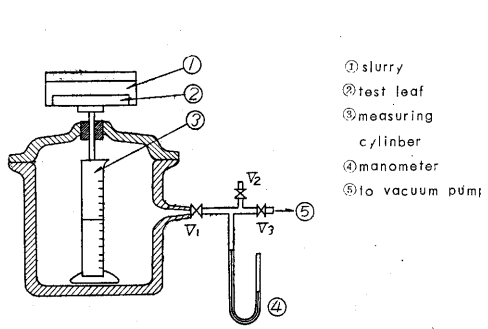


Fig. 3 Experimental Apparatus for Vacuum Filtration Use (1)

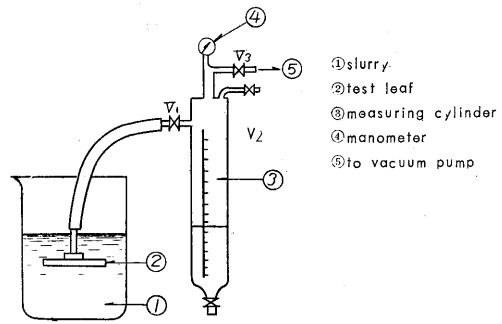


Fig. 2 Experimental Apparatus for Vacuum Filtration Use (2)

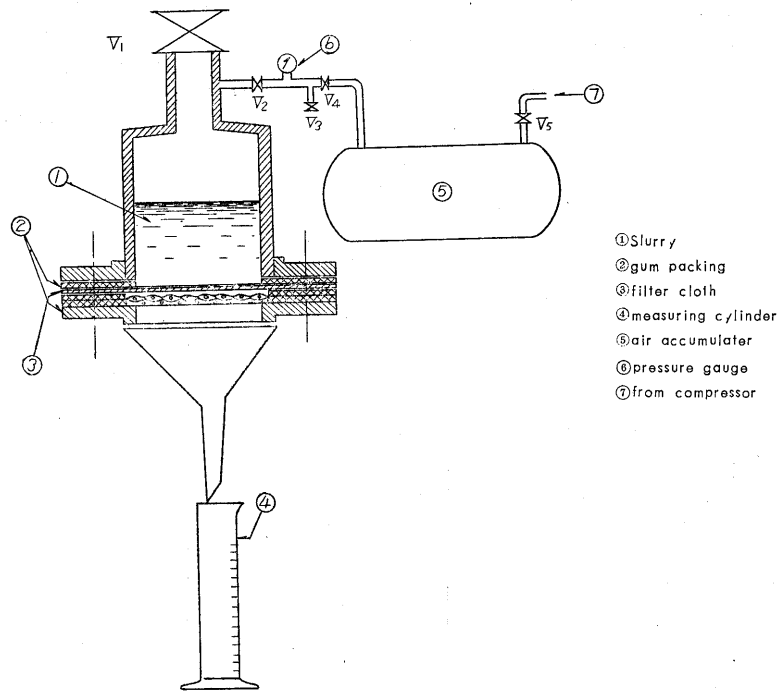


Fig. 4 Experimental Apparatus Used for Constant Pressure Filtration

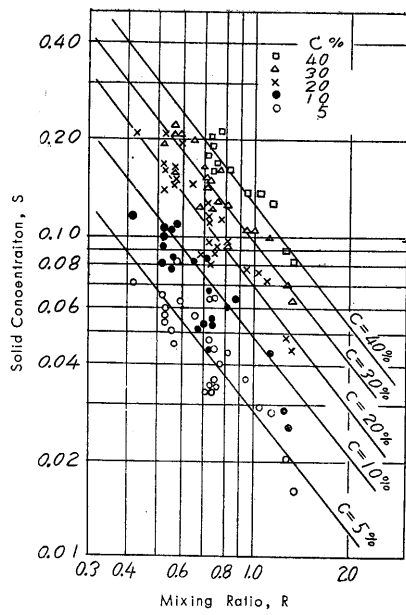


Fig. 7. S Solid Concentration and mixing Ratio

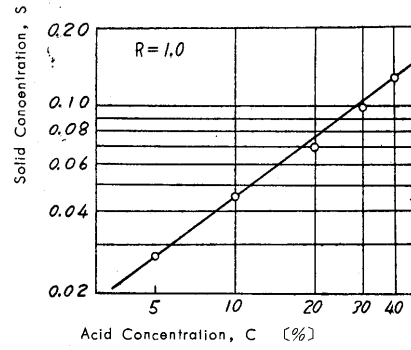


Fig. 8. Relation between two Conditions (solid and sulfuric acid)

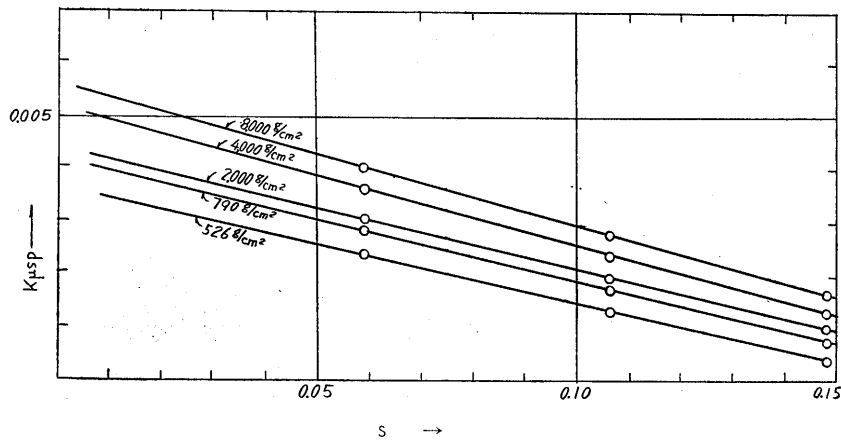


Fig. 9 Relation between Solid Concentration and  $K\mu_s$  (observed before post-hydrolysis)  
 Condition of Main-Hydrolysis  
 Mixing Ratio=0.78  
 Reaction Temperature=70  
 Retention Time, min=9  
 Acid Concentration %=76.3

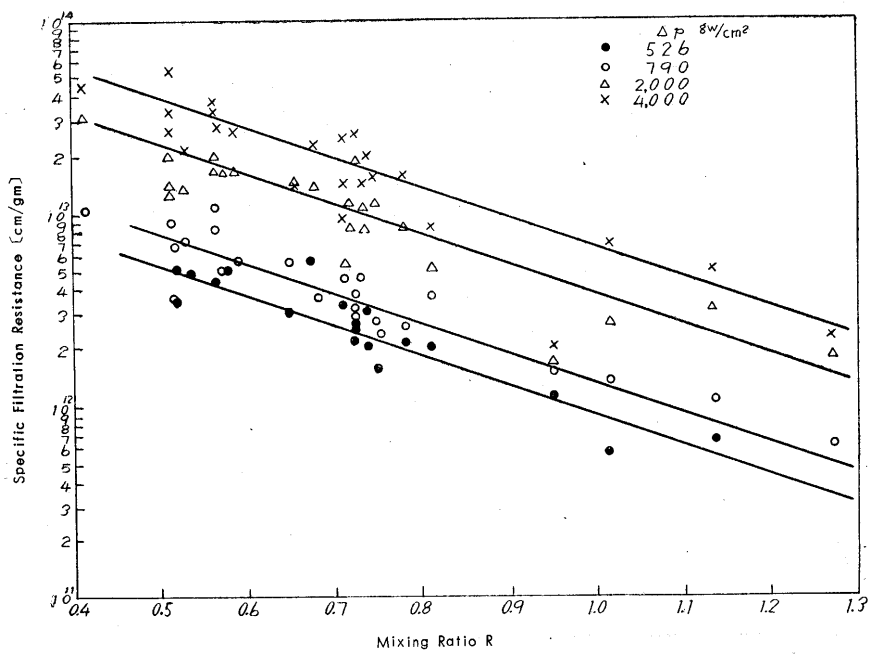


Fig. 10 Mixing Ratio and Specific Filtration Resistance  
(observed before post-hydrolysis)

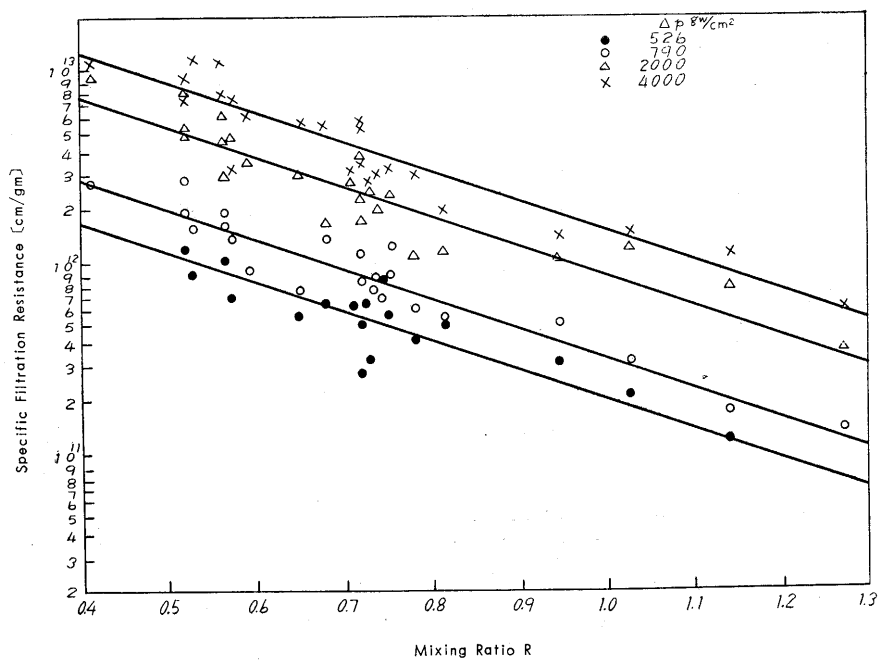


Fig. 11 Mixing Ratio and Specific Filtration Resistance  
(observed after post-hydrolysis)

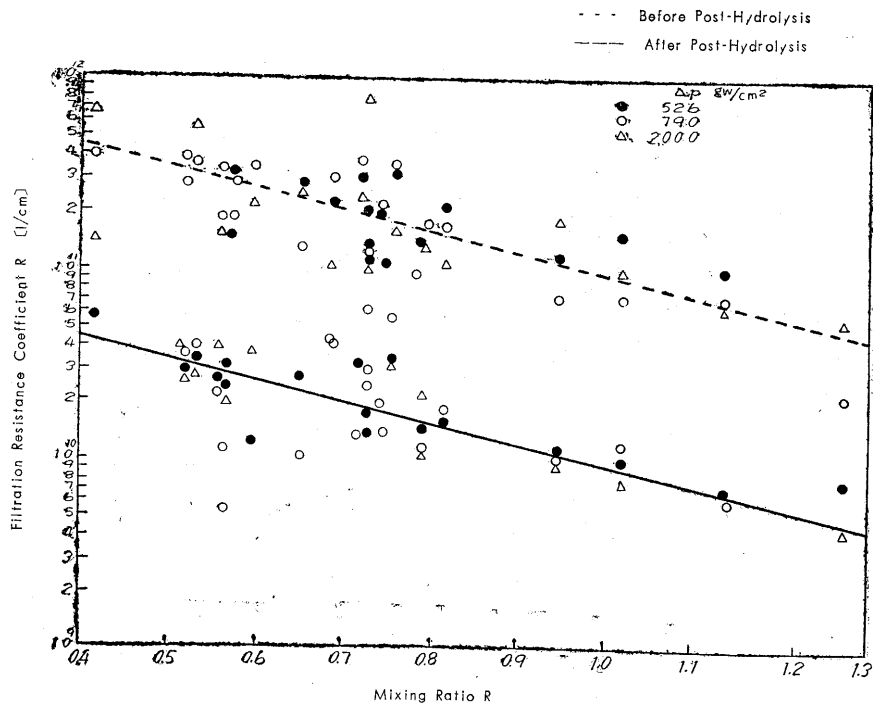


Fig. 12 Mixing Ratio and Filtration Resistance Coefficient of the Caked Cloth

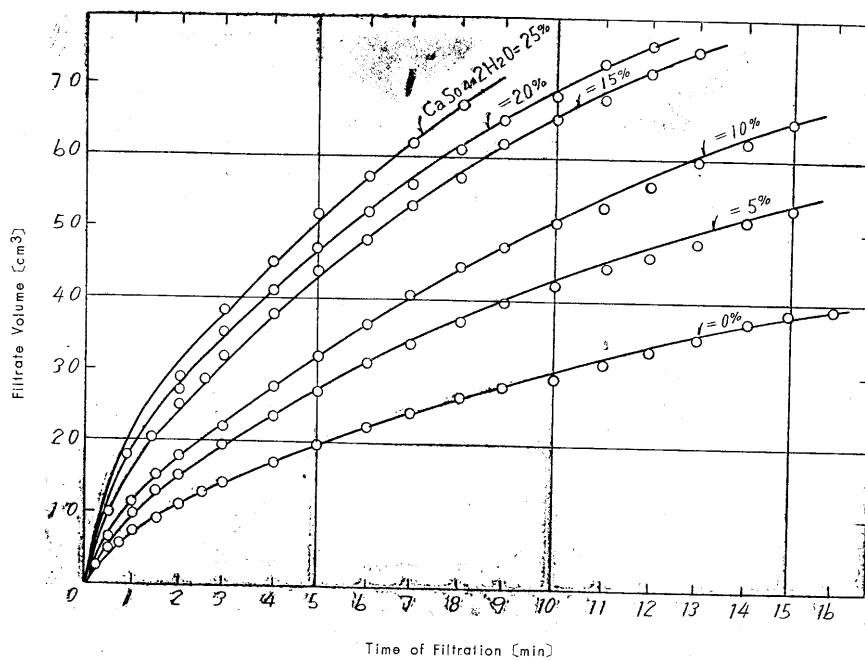


Fig. 13 Influence of Gypsum used as Filter Aid  
 Condition of Main-Hydrolysis  
 Mixing Ratio=0.9  
 Acid Concentration % =74  
 Acid Concentration of Slurry (after delution) C=20%

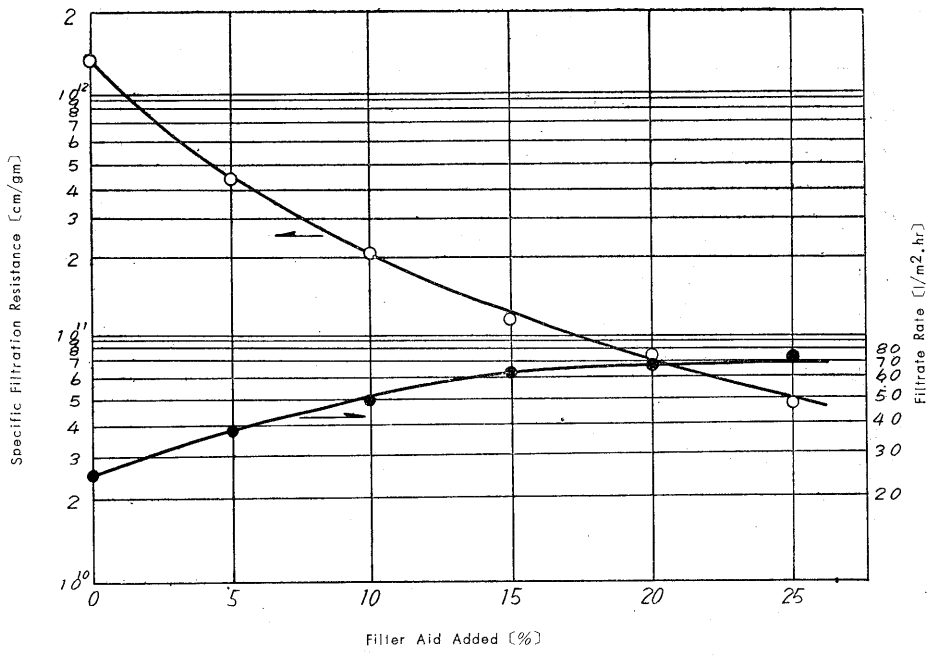


Fig. 14 Quantity of Filter Aid used and Specific Filtration Resistance of Lignin Cake

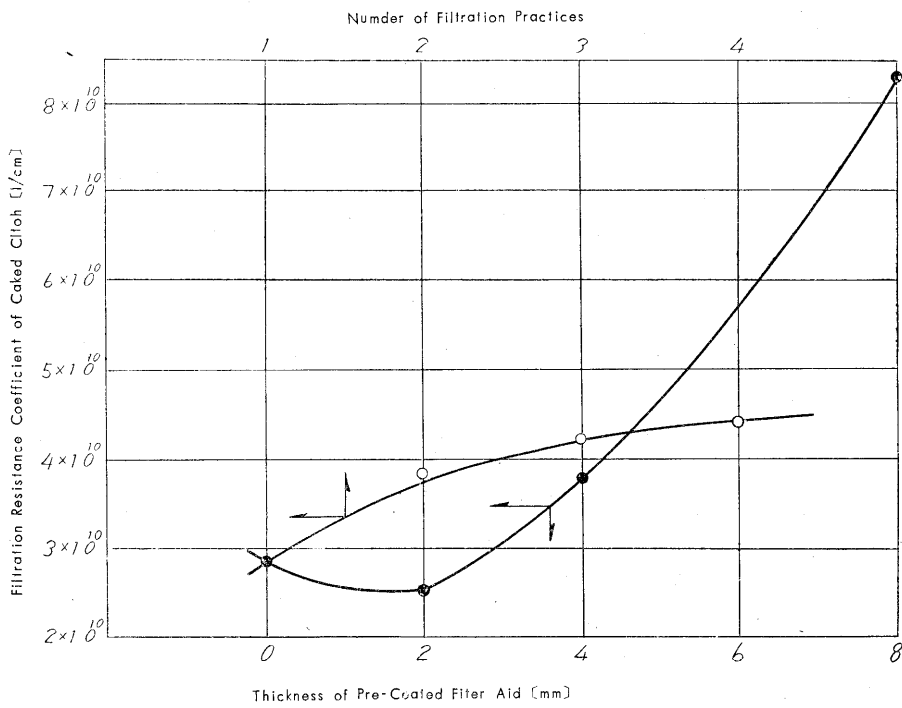


Fig. 15 Effect of Pre-Coated Filter Aid



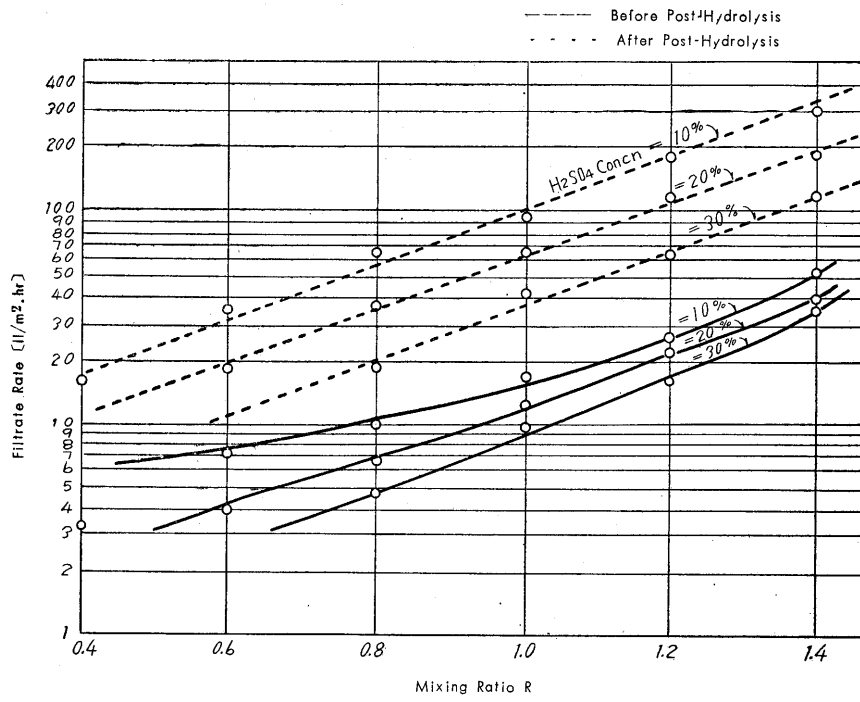


Fig. 16 Mixing Ratio and Filtrate Rate (pressure difference  $p=600\text{mmHg}$ )