
資 料 (NOTE)

亜硫酸パルプ廃液の起泡性について

木材化学第1研究室 小 林 穆

Kiyoshi KOBAYASHI: Fcaming Properties of the Sulfite Spent Liquor.

1. 緒 言

亜硫酸パルプ廃液は起泡性を有し、河川などに放流されるとき相当希釈されても安定な泡沫を生ずる。しかもこの起泡性は一般排水処理法では除去され難い性質であるとされている。

起泡性については種々な見地から研究が行われているが、ここでは、振とう法、減圧法によつてのアカマツ、ブナ、シラカバの亜硫酸パルプ廃液の起泡性について考察することとする。

2. 起泡力および泡沫安定度測定法

元来泡沫は気泡が多数集まり、液体または固体の薄膜で隔てられた状態で、1) 液体が振とうあるいは攪拌されるとき、2) 気体が細管あるいは多孔板から送られるとき、3) 液体が固体を濡れ難く沸騰するときなどに発生するものであつて、洗剤、醸造、浮遊選鉱、泡沫消火剤、気罐の突沸、溶液の濃縮、減圧蒸溜の際の気泡など、多方面において研究が行われており、各々好むところの方法により起泡力、安定性などを測定している¹⁾。

ここではa) 振とう法、b) 減圧送気法の2方法によつて起泡性を測定した。

a) 振とう法、液体を試験管に密閉し振とうするときは気体は液中に分散、次第に上昇し、泡沫層をつくる。この上昇する過程は、薄膜の安定度と関係があり、気体の分散は振とう速度、液体の密度、器の直径、液体の粘度、温度などに関係がある。

共栓付刻度管(直径1 cm, 内容30 ml)に試料15 mlをとり、水平に60 sec 烈しく振り、15 sec 静置の後上昇した気泡層の容積を測り起泡力とし、その消泡までの時間を測つて安定度とした。

b) 減圧送気法、送気法によつて泡沫をつくる方法は最もよく用いられる方法であつて、細管から出る気泡の大きさは液の粘性、表面張力、密度、送気速度、温度、毛細管の液による濡れ、細管の半径などによつて異つてくる。

ここでは第1図に示すごとく、減圧による送気法をとつた。先づサッカーでゆるく引き一定圧とした後、手早く試料10 mlを泡沫室Aに入れる(Bは1 G 3のグラスフィルター、泡沫室は内径2.5 cm, 内容150 mlで10 ml毎に目盛を施したガラス管で、外套は温水または冷水を循環させ温度を一定に保つ)。然る後、全液を泡立たせ、泡沫の容積を測り起泡力とし、送気を中止し、泡沫の減少してゆく状態および凝集液を集めての安定度、を測つた。

3. 亜硫酸パルプ廃液の起泡性

a) 原廃液の起泡性

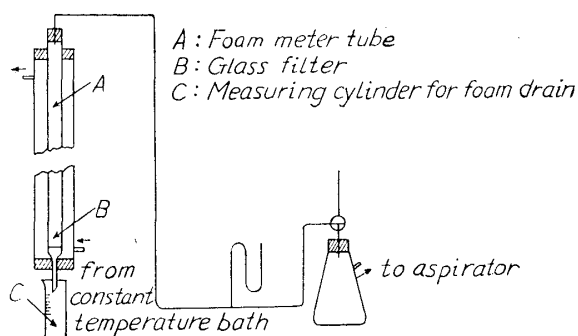


Fig. 1. Diagram of Apparatus for the Aspirating Generation.

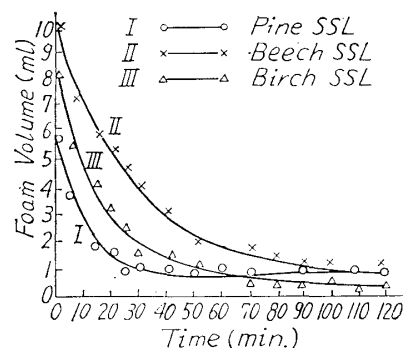


Fig. 2. The Foaming Ability of SSL.

アカマツ (*Pinus densiflora* S. et Z.) シラカバ (*Betula taushii* Koidz.), ブナ (*Fagus crenata* BLUME) の亜硫酸パルプ廃液の振とう法による起泡力と安定度は第2図に示すごとく、アカマツ廃液は泡沫容積 5.5 ml であつて次第に凝集液状となり、20~25分の後安定な状態となる。時間の経過とともに泡沫容積は減少してゆくが4時間後なお消泡するに至らない。

ブナ廃液は起泡力、安定度何れも最大である。

b) 希釈度と起泡性

亜硫酸パルプ蒸解法では製品パルプ 1 ton 当り 320 m³ の排水を生ずる²⁾。廃液を利用する場合はできるだけ濃厚溶液として確保するが普通は洗滌水そのほかによつて希釈されて排水として放出される。しかもなお相当泡立ちが酷い場合もある。

Table 1. Effect of Dilution of SSL on the Foaming Ability.

	Dilution	SSL in Diluted Soln. ml	Volume of Liquid and Foam ml	Liquid Volume ml	Foam Volume ml	Foam Stability h. min
Pine SSL	1 : 10	1.50	21.0	14.5	6.5	3.30
	1 : 20	0.75	20.0	14.0	6.0	20
	1 : 30	0.50	19.5	14.5	5.0	20
	1 : 50	0.30	19.0	14.0	5.0	—
Beech SSL	1 : 10	1.50	28.0	14.5	13.5	3.30
	1 : 20	0.75	26.0	13.0	13.0	"
	1 : 30	0.50	23.0	14.0	9.0	"
	1 : 50	0.30	20.5	13.8	7.7	"
Birch SSL	1 : 10	1.50	22.0	11.3	10.7	3.30
	1 : 20	0.75	21.0	12.8	8.2	3.20
	1 : 30	0.50	27.3	12.5	9.8	"
	1 : 50	0.30	24.0	12.0	12.0	"

原廃液を10～50倍に希釈して第1表および第3図の結果を得た。

アカマツ廃液は1：10ないし1：50の希釈程度では、起泡力は希釈とともに幾分低下するが殆んど変化はない。安定度は20倍希釈から急に低下し、50倍希釈では殆んど瞬間に消泡する。

ブナ廃液は起泡力、安定度ともに大で希釈による変化はさして認められない。

シラカバ廃液は1：20の希釈のところに起泡力の極小点がある。然し安定度は殆んど変りなく40～50分経過後略一定の泡沫容積となる。

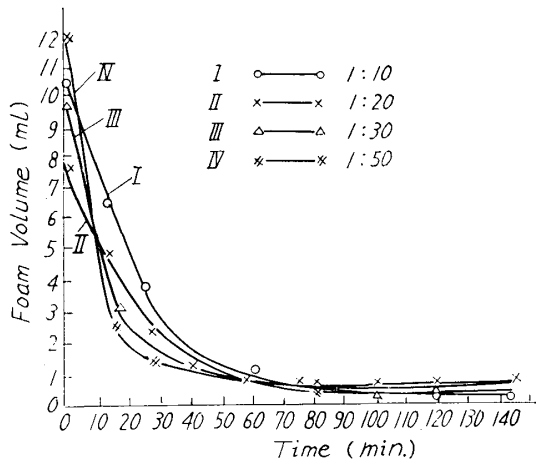


Fig. 3. Effect of Dilution of Birch SSL on the Foaming Ability.

c) 全廃液を泡沫とするときの起泡性

振とう法によるときは泡立ちは廃液の一部が泡沫となるのみである。廃液全体を泡沫とする

ために第1図のごとき装置により泡立たせた。その結果は第4図のごとくである。

泡沫室に試料10mlをとり、緊密な様な泡沫を発生せしめ廃液全体が泡沫となつたときの容積を起泡力とし、常圧としてから消泡までの時間を測定し、安定度とした。

アカマツ廃液は10mlが45mlの泡沫となり、4分で泡沫容積20mlとなり10分後全く消泡する。凝集液の生成は3分頃から始まる。

シラカバ廃液は比較的安定であるが30分後には消泡する。

ブナ廃液は、10mlが60mlの泡沫となり、2分後凝集液2.5mlを得るが泡沫容積は殆んど変化なく、10分後泡沫容積50ml、30分後20mlとなる。

d) 温度の変化と起泡性

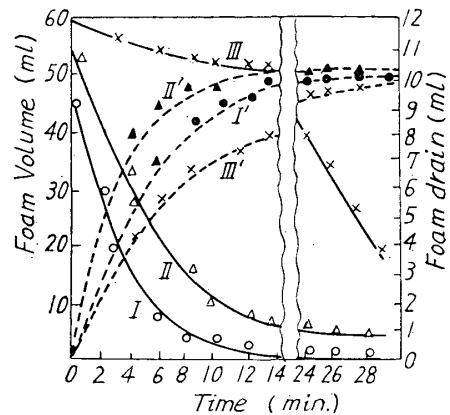


Fig. 4. Foaming Ability of SSL (Aspirating Generation Method).

Foam Volume Foam Drain
I ○—○ Pine SSL I' ●—● Pine SSL
II △—△ Birch SSL II' ▲—▲ Birch SSL
III ×—× Beech SSL III' ×—× Beech SSL

Table 2. Effect of the Temperature on the Foam Stability (Aspirating Generation Method).

	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	80°C
Pine SSL (min)	420	255	45	35	6	2	1
Beech SSL (min)	500	285	184	155	67	17	16

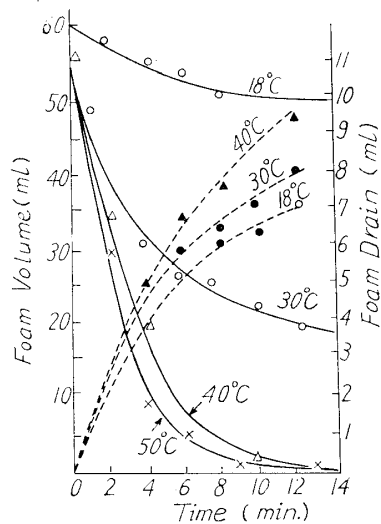


Fig. 5. Effect of the Temperature on the Foaming Ability.

○—○, △--△, ×—×
Foam Volume
●---●, ▲---▲ Foam Drain

亜硫酸パルプ廃液の泡立ちは冬季低温のとき特に甚しいとされている。

減圧送気法により 10°C から 80°C までの起泡性を、測定すると、起泡性は何れの場合も殆んど変化なく、アカマツ廃液は 10 ml が泡沫 45 ml を、ブナ廃液は泡沫 60 ml を生ずるがその安定性は甚だ異り、第 2 表に示すごとく、アカマツ廃液では 10°C で 7 hr であるが、30°C から急に安定性は低下し、60°C 以上では殆んど瞬間的に消泡する。

ブナ廃液では 10°C で 7.5 hrs 以上消泡せず安定であり 80°C でなほ 16 分間泡沫を残す。

ブナ廃液の 18°C から 50°C までの起泡性、安定性については第 5 図のごとき結果を得た。

e) ポルトランドセメント添加と起泡性

セメント分散剤、土壌改良剤として亜硫酸パルプ廃液からのリグニンスルホン酸製品が利用される³⁾とき、泡沫を生じ操作に困難を感ずることがある。

Table 3. Effect of the pH value of SSL on the Foaming Ability.
(SSL : 10 ml, Portland Cement : 0.5g)

pH		Pine						Beech					
		Time (min)						Time (min)					
		0	10	20	30	60	90	0	10	20	30	60	90
2.0	L + F	15.0	10.7	10.6	10.5	10.3	10.3	14.5	11.0	10.7	10.5	10.1	10.1
	L	9.0	9.9	10.1	10.1	10.2	10.2	9.1	9.9	9.9	9.9	10.0	10.0
	F	6.0	0.8	0.5	0.4	0.1	0.1	5.4	1.1	0.8	0.6	0.1	0.1
2.6	L + F	13.5	11.0	11.0	10.6	10.2		16.0	12.0	11.0	10.8	10.7	10.5
	L	9.0	10.0	10.1	10.1	10.2		9.3	9.8	9.9	9.9	9.9	10.0
	F	4.5	1.0	0.9	0.5	0		7.2	2.2	1.1	0.9	0.8	0.5
7.6	L + F	13.0	9.8	9.7	9.7	9.5		17.0	12.0	11.3	10.7	10.4	10.3
	L	8.5	6.4	9.4	9.6	9.5		7.8	9.9	9.9	9.9	9.9	10.0
	F	4.5	3.4	0.3	0.1	0		9.2	2.1	1.4	0.8	0.6	0.3
10.3	L + F	15.0	11.0	10.6	10.4	10.3							
	L	8.5	9.8	9.9	10.1	10.0							
	F	6.5	1.2	0.7	0.5	0.3							

	L + F	15.0	11.0	10.6	10.2	10.1		18.0	16.5	15.5	14.0	13.5	13.4
11.5	L	9.0	9.3	9.9	9.9	10.0		7.5	9.5	9.7	9.8	9.8	9.8
	F	6.0	1.7	0.7	0.3	0.1		10.5	7.0	5.8	4.2	3.7	3.6

L + F: Liquor + Foam, L: Liquor, F: Foam.

試料 10ml に対し、ポルトランドセメント0.5gを添加し、振とう法によつて測定した起泡性は、第3表に示すようである。アカマツ廃液は起泡力大であり、泡沫と溶液の和即ち泡立ち容積も亦大である。2時間を経過して僅かに泡沫容積が減ずるだけで数日間そのままの状態を保っている。

ブナ廃液の場合は pH が高くなるに従い泡沫容積は大となりやはり数日間消泡しない。

4. 泡沫部について

亜硫酸パルプ廃液は振との法によるときは液の一部が泡沫となるのみであるが、減圧送気法では全液が泡沫状態となる。特にアルカリ性、低温のときは頗る安定な状態を保ち長時間消泡しない。

一般に泡沫を生ずるためには親水性基と疎水性基の両者を有する所謂界面活性物質の存在が必要とされているが、亜硫酸パルプ廃液中には、疎水性基としてのベンゼン核と弱親水性のメトキシ基 ($-\text{OCH}_3$) 親水性基の水酸基 (OH)、強親水性基のスルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) などを有し、表面活性の性質を有するリグニン物質が存在し⁴⁾、これが微細繊維などの浮游物質の表面に吸着されこれを疎水性とするため空気が入りやすくなるし、又一方、廃液中の炭水化物、微細繊維などは溶液の粘度を高め泡立ちやすくとされている⁵⁾。そこで泡沫部を溶液部と分離、蒐集し、研究を進めた。

すなわち、試料 50ml を内容 100ml の共栓付試験管にとり振とう法により泡沫を集める。この際泡沫は 20°C の恒温槽中に保ち加温して消泡した。

泡沫部と残留溶液部について、① Partansky 法⁶⁾によるリグニン、② Bertrand 法による糖類、そのほか、カルシウム、灰分などを測定⁷⁾、両者の成分上の差異の有無を検した結果、第4表に示すごとく、糖類のほかは殆んど差異は認め難い。

Table 4. Properties of the Foam Drain and Residual Liquid of Beech SSL.

		Foam Drain	Residual Liquid
Lignin	g/100 ml	1.34	1.35
Sugars	g/100 ml	0.76	0.28
BOD 20ppm	ppm	9.2	9.6
η rel		1.11	1.16
CaO	g/100 ml	0.739	0.705
Ash	g/100 ml	1.4	1.1

よつて①さきに分離したリグニンスルホン酸⁹⁾ 3.5 g を蒸溜水 100ml に溶解した溶液, ②廃液 150ml を No. 600 の市販セロファンを用い蒸溜水 1000ml で透析して得た透過液を 50 ml に濃縮した溶液 (原液の60%の糖が移行している) ③ およびこの両者の混合溶液の三者について起泡性を検討した結果第6図に示すごとく, リグニンスルホン酸溶液は相当の起泡性と安定性を有するが, 透過液にあつては何れも低い。

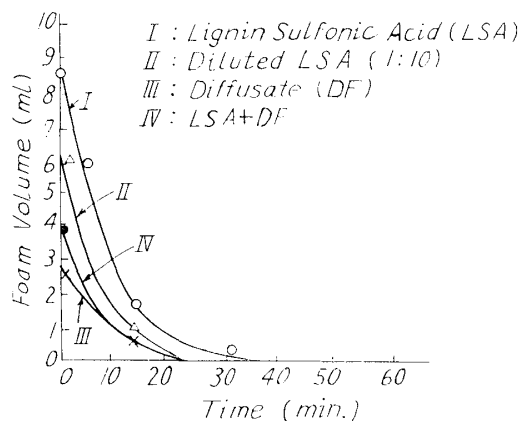


Fig. 6. Foaming Ability of Lignin Sulfonic Acid Solution and Diffusate of SSL.

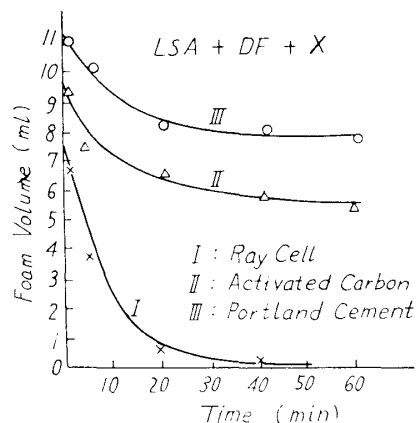


Fig. 7. Effect of Lignin Sulfonic Acid (LSA), Ray Cell, Activated Carbon and Portland Cement to the Diffusate of SSL (DF) on the Foaming Ability.

ブナ廃液の泡沫が安定性を有しているのは放射組織細胞のような微細細胞が存するためとされているので, 前記溶液に放射組織細胞⁹⁾, 活性炭¹⁰⁾, セメントを添加, 起泡性の変化について検討したところ, おのおのの溶液にそれぞれの粉末を加えたときは泡沫の生成, 安定度ともに殆んど変化はなかつた。然しこの両者を混合した液に, それぞれの粉末を加えたときは, 全くその趣を異にし, 第7図の如く, 放射組織細胞 (脱脂したもの) の場合は起泡力にさしたる変化はないが安定度は幾分大となり, 活性炭, ポルトランドセメントを添加したときは原廃液と全く等しい状態を示した。

5. 要 約

亜硫酸パルプ廃液は起泡性を有し, 普通の排水処理法では, これを除去することはむづかしい, アカマツ, カバ, ブナの亜硫酸パルプ廃液を用い, 振とう法, 減圧による送気法によりその起泡性を検討し,

(1) 原廃液はアカマツ廃液が起泡力最も小であるが安定性は相当にある。ブナ廃液は起泡力, 安定度何れも大である。

(2) これを希釈するときは,

a) アカマツ廃液は1/20程度の希釈で急激に安定度を減ずる, しかし起泡力はさして変らない。

b) カバ廃液は1/20~1/30希釈で起泡力一度低下するが1/50のところ再び大となるのを認めた。安定度はこの程度の希釈では変化はない。

c) ブナ廃液は希釈により起泡力は低下するが安定性は全然変らない。

(3) 温度の変化に対し、起泡力はさして変らないが、低温になるに従い安定度は増す、10°Cでは非常に安定である。

a) アカマツ廃液では 30°C から急に安定度は低下し、70°, 80°C では殆んど瞬間的に消泡する。

b) ブナの場合も 40°C 附近から比較的不安定な泡沫となり、15~16分で泡沫容積は小となるが消泡するには至らない。70°, 80°C でなほ少量ではあるが泡沫状態を持続する。

4) pH の起泡性に対する影響については、アカマツ廃液では中性に極小があるが、ブナ廃液は pH の増大とともに、起泡力も安定性も増す。

5) 亜硫酸パルプ廃液は、低温、アルカリ側において、はなはだ安定な泡沫を生ずるので振とう法による泡沫部と残留部との間に成分その他に差異はないかと思つたが殆んど認めることはできなかつた。

6) 亜硫酸パルプ廃液の成分である a) グリニンスルホン酸, b) 透析後減圧濃縮した糖含有量を大とした透過液, c) ブナ放射組織細胞(樹脂分を除去したもの)のほか、活性炭、ポルトランドセメントなどを用いて、泡沫生成の主要条件を検討し、リグニンスルホン酸溶液は、起泡性大であるが安定度は低い、透過液は起泡性、安定度何れも低い。

そしてこれら両者にそれぞれ放射組織細胞、活性炭、ポルトランドセメントを添加しても起泡性はさして変らないが、リグニンスルホン酸溶液に透過液を添加し、更にこれら粉末をそれぞれ添加するときは起泡力も安定性も増大し、殆んど亜硫酸パルプ原液の泡沫状態となる。

文 献

- 1) GUYER, A. and E. PETERHAUS : *Helv. Chim. Acta* 26: 1099, 1077 (1943)
佐々木恒孝：実験化学講座 7, 界面化学, 丸善：202 (昭31)
TALMUD, D. L. et al. : *Z. Phys. Chem. A* 154: 277 (1931)
CLARK, A. : *Ind. Eng. Chem.* 32: 1594 (1940)
- 2) BESSELIÈVRE, E. B. : *Industrial Waste Treatment*: 104 (1952)
- 3) ERNBERGER, F. M. : *Ind. Eng. Chem.* 37: 598 (1945)
- 4) BRAUNS, F. E. and D. A. BRAUNS : *The Chemistry of Lignin* : 227 (1960)
後藤廉平：実験化学講座 7, 丸善：120 (昭31)
- 5) GREEN, J. W. : *Tappi* 35: 468 (1952)
KLEINER, T. : 紙パルプ廃液利用に関する論文集, 1, パルプ六社訳文会：279 (1959)
- 6) PARTANSKY, A. M. : *Paper Trade J.* 102 (7) : 29 (1923)
- 7) 阿武喜美子：実験化学講座 23, 丸善：412 (昭32)
- 8) 小林 穆：木材研究 No. 26 : 10 (1961)
BRAUNS, F. E. and D. A. BRAUNS : *The Chemistry of Lignin* : 113 (1952)
- 9) 北尾弘一郎：木材研究 No. 11 : 21 (昭28)
- 10) 田中 穆：木材研究 No. 13 : 266 (昭29)