

亜硫酸パルプ廃液の利用について

小 林 穆

(木材化学第1研究室)

Kiyoshi KOBAYASHI : Utilization of Sulfite Waste Liquor.

結 言

第 1 表

亜硫酸パルプ製造に際して木材成分の約50%が廃液中に排出される。現在では大部分の工場ではこれをそのまま薄めて河川に放流している状態であつて、これが所謂工場廃水の諸問題が起る因由ともなつてゐる。

工場よりの全流出物の量、流水の流量等により、その被害の程度は異るとはいへ、微細繊維、リグニン、炭水化物及びこれ等の分解生成物等有機物の存在は河川の B. O. D. を変化せしめて、魚介等の生棲をおびやかす、暗褐色の色は河川を汚染し、沈降性物質は魚網等の損耗を来す等、幾多の害毒を将来する原因となるのである。

然しながらその成分組成の一例は第1表に示す如きものであつて、化学的見地よりすれば決して利用価値なきもののみではない。今日まで幾多の研究が行われて来たが、経済的条件等に制約せられて、今尚二、三のもの以外は実際に工業化されるに至つていない次第である。

木材資源が逼迫し、世界的経済不況も称えられている現在に於て、この廃液利用の成否が、亜硫酸パルプ工業の経営上重要問題となり、最近その研究も亦活発となるに至つた。ここにその研究の現状及び将来について論じたいと思う次第である¹⁾。

比重	1.048~1.090	(20°C)
粘度	1.096~2.285	(20°C)
屈折率	1.348	
旋光度	$[\alpha]^{20}D = +1.52$	
凝固点	-1.135°~5.0°C	
pH	3.67~4.90	
酸度	23.75~34.77	
全固形分	100~195.82	(g/l)
全硫黄分	5.966~18.736	〃
全亜硫酸	1.984~6.0	〃
遊離亜硫酸	0.320~3.721	〃
硫酸(SO ₃ として)	1.1~3.6	〃
灰分	10.60~27.40	〃
石灰(CaOとして)	0.21~13.628	〃
マグネシウム(MgOとして)	0.23~6.63	〃
全有機物	100.2~181.54	〃
揮発性有機物	3.77~4.66	〃
醋酸	0.99~3.19	〃
メタノール	0.87~0.52	〃
フルフラール	0.30~0.32	〃
蛋白質	1.04~5.66	〃
全糖類	8.0~32.11	〃
醱酵性糖類	2.37~20.35	〃
ペントース	1.57~4.89	〃
リグニン	4.41~84.32(OCH ₃ ×7.42)	〃
リグニンスルホン酸	42.6~66.3	〃
タンニン	47.57~78.76	〃

利 用 法¹⁾

廢液を利用するに當つて先づ廢液をそのまま利用する方法と、各成分をそれぞれ分離利用する方法とに分つことが出来るが、ここには、最近の文献に表われた諸研究を紹介しつつ論じたいと思う。

1) 濃 縮, 乾 燥²⁾

亜硫酸パルプ製造に當つて、パルプ1吨当り水, 700~1000吨使用し廢液生産量はパルプ1吨当り 2500 l~2800 l (5m³~6m³)である。然もその濃度は第1表に示さる如く、約10%の全固形物を含むに過ぎない。従つてこれをそのまま利用し得るのは困難で何等かの形で、廢液を利用しようとすれば少くとも固形分 30~50% 以上に先づ濃縮するを要する。

パルプ廢液の濃度は、木材の種類、チップの釜づめの方法、加熱方法等により、異なるは勿論であるが、廢液利用の見地からすれば、初期濃度の高い方がよい。サイド、リリーフを大とすることにより18%固形物廢液も得られるというのが普通は12%前後であつてこれを、蒸發法、沈澱法、透折法等を用いて濃縮し乾燥のためには、真空法、広面シリンダー法、霧化法などがある。

2) 燃 料³⁾

廢液中には 100~125g/l の有機物を含有しているから廢液中の有害な硫黄化合物を除去し乾燥すれば燃料とすることが出来る。乾燥固形分の熱量は 7000~8000 B.T.U./lb. であり、51%固形分では、3500 B.T.U./lb, 61% では4200 B.T.U./lb である。唯廢液はスケールの生成が大であるのと灰分含有量が18%に及び普通石炭の3倍であるため使用困難とされている。実際には 55~57% の液濃度として用うるのがよく、65%以上とするには、コスト高となり、且つ冷却後、固体化して取り扱い困難になるとされている。

3) 肥 料⁴⁾

廢液を 50% 固形分まで濃縮した時の組成は

リグニン 35% 灰分 6% , 非醱酵性糖類 4% , 醱酵性糖類 5% であり、その他カルシウム、カリウム、硫黄等が含有されているが、このまま肥料とはならない。然しながら、リグニン炭水化物は土壤細菌により分解されて、土壤の理学的構造の改良に役立ち、又ヒューマスと同様、土壤の団粒効果を有するとされている。

4) 醱 酵⁵⁾

廢液の利用法として大規模に工業化されているのは、アルコール製造法である。我が国に於てもその研究は古くから行われていたが、現在、国策パルプ旭川工場王子製紙苫小牧工場で行っている。(山陽パルプ岩国工場は計画中の由)、米国に於ては、1942年から製造を初め1951年に3工場が製造を行っているが malosses のダンピング、石油天然ガスからの合成等により経済的に成立が困難視されている。然しながら瑞典に於て最も発達し、1953年27工場に及んでいる。

廢液の抽出、瓦斯分離、中和工程、醱酵工程、蒸溜工程等を経てアルコールが製造されるのであるが、現今では更に進んで生成アルコールの利用方法に関する研究が行われている。

5) 飼 料 の 製 造⁶⁾

これ亦醱酵性糖類を利用して、酵母を生産せしめて、家畜飼料とするものであつて、我が国では東洋紡績の犬山工場に於て試験的規模の工場に於て生産を行っている(1954年)。然しながら、この飼料の製造も栄養剤の補給の問題や廢液問題は依然として残ることなどから、経済的な成立はやはり困難とされているが現在では幼児の栄養剤の製造も考究されている。

6) 化 学 薬 品⁷⁾

A. バ ニ リ ン^{7a)}

1904年 Grafe がパルプ廢液からバニリンを工業的につくつたのが始めであつた。廢液をアルカリで高温処理すればリグニンスルホン酸の酸分解が起り、適当な溶媒で抽出すれば、バ

ニリンが得られる。理論的には、17~18%のバニリンがリグニンスルホン酸の酸分解により得らるべきであるが、実際には、6.5~7.0%即ち理論数の40%が得られるに過ぎない。然も現在のところバニリンは香料としての利用しかなく、その需要量は極めて少量のため合成樹脂など利用面の研究が盛んに行われている。

b) フルフラール^{7b)}

木材成分中ペントーズは、針葉樹8~10%に対し、闊葉樹では20~22%であり、最近闊葉樹がパルプ原料として使用される量が次第に多くなつて来た、従つて廃液中のフルフラール利用も当然問題となつて来た。

一般に廃液を酸性として分解すればパルプ1吨からフルフラール50kgを得られるわけであるが、廃液中のペントーズの濃度は、5%であつて、普通工業原料としての玉蜀黍の原料の5~6倍に薄められているから、これを蒸発するための蒸気の消費量が問題となる。更にフルフラールの利用法への研究が将来の研究として残される。

c) テルペン類^{7c)}

樹種蒸解方法、ロジン含量、Seasoningの期間等により、その生産量を異にするのは勿論であるが、最近市場の安定性からこの廃液テルペン類が問題とされる様になつて来た。

パラサイメンは($C_{10}H_{14}$)は、松類の亜硫酸蒸解の時のテルペン類から水素を二つ出すか、或は、高級有機化合物がレジンと結合して生ずるのであつて、酸タンクから溢れ流法により分離タンクに移される。平均パルプ10吨から1ガロンのパラサイメンが得られる。

b) 農 薬^{7d)}

廃液は殺虫剤の添加物として、常に用いられるが廃液がその表面張力を増加する性質、或は乳化性を有することを利用するのである。固形物50%まで濃縮し、同量のタールを加え、水で稀釈して用いる方法、更に砒酸の重金属塩類を加えて微粉剤或は乳剤となし或は煙草抽出物を添

加する等殺虫殺菌有効成分を添加し乳剤、粉剤として農業薬剤として利用する。

e) タンニン剤^{7e)}

廃液に石灰乳を加え、亜硫酸カルシウム、硫酸カルシウム等を沈殿せしめた後、溶液に硫酸アルミニウム、又は硫酸クロムを加えて、リグニル・サルホン酸のアルミニウム塩又はクロム塩をつくり、蒸発濃縮し、合成タンニンをつくるが、リグニタンニン剤は、蹂作用弱く、タンニン剤に少量添加し使用し得るに過ぎない。

7) コンクリート⁸⁾

廃液は、水に溶解性が強く、且つ固形物も亦吸湿性が強い。この点を利用して、道路に撒布して、防塵の効果を期待することがあるが、我が国の如き高湿多雨のところでは限られた地域への応用しかない。

廃液の主成分であるリグノスルホン酸をセメントの拡散剤として用いることが考えられている。即ちこれをコンクリートをつくる時に用うると、耐圧強、Durability, Mobilityを増加するが、Bleedingをなすからこの点は、困るとされている。そして又、糖分の存在は、セメントコンクリートの性質を低下せしめるから注意を要する。

道路に用うるときは、土壌が乾燥した時、water proof となるから水に可溶性の性質は問題とならないとも云われる又、冬期凍結の際、パルプ工場からの高温廃液を撒布し直ちに砂をまき凍結せしめて、交通機関のスリップの防止に用うることも考えられている。

セメントクリンカーに混じり粉砕するときは粉砕容易となるとも云われている。

結 論⁹⁾

パルプ工場が水量豊富な河川の沿岸に存在する限り、流水の自然浄化作用は旺盛であつて、廃液放流による被害それ自体は、さして考慮する必要はない。さりながら亜硫酸パルプ廃液

は、木材成分の50%以上に及ぶ、リグニン、炭水化物、樹脂、その他の特殊成分と共に蒸解剤としての硫黄、各ベースにより異なる、カルシウム、ナトリウム、マグネシウム、アンモニウム等を含むし、これ等の回收利用の方法の実現はパルプ工業成否の一大要因であるが、現在の経済単位では、その回収装置の膨大なると、建設費の大なることより、パルプ日産200吨以下の工場では残念ながら採算困難の状態と考えられている。(我が国の200吨以上は国策旭川、山陽岩国、東北の三工場のみ) かるが故に、溶解困難な、カルシウムベースから、熱回収蒸解液回収、容易なマグネシウム、アンモニウム、ナトリウム、ベースの亜硫酸パルプ製造法の考究が盛んとなりつつある現状である。

文 献

- 1) Marshall, H.B. and Johnson, A.M., Tappi 35, [1] 146 A (1952).
Tappi 37, [1] 156 A (1954).
Dewis, H.F., Paper Trade J., 127, [2] Tappi Page (July. 8, 1948)
Braunss, B., Das Papier 9, [5/6] 81 (1955)
祖父江寛 化学と工業 7, [9] 368 (1954)
Salvesen, J.R., and Hogan, D. Anal. Chem., 20, [10], 909 (1948)
Levine, H.S., and Williams, O.J., Anal. Chem., 26, [8] 1297 (1954)
Sewage and Ind. Wastes, 23, 756 (1951)
- 2) Edwardes, V.P., Paper Trade J. 136, [9], 14 (Feb. 27, 1953)
Baum, M., Paper Trade J. 126, [8], 132 (1948)
- 3) Edwardes, J.P., Paper Trade J. 136, [9], 14 (Feb. 27 1953)
- 4) Görking, J., Papier Fab., 25, 573, 653, 671 (1927),
Alderfer, R.B., Ind. Eng. Chem., 36, [3], 272 (1944).
- 5) 野村 順次, 醱酵工学雑誌, 30, [10], 293 (1953).
大岩 源吾, パルプ廢液による酒精製造法, (昭19年)
Murdock, H.R., Ind. Eng. Chem., 44, [3], 507 (1952).
Svensk Papperstid., 56, [14], 559. (Juli, 31, 1953)
- 6) 三輪, 万治 醱酵工学雑誌, 30, [10], 2976 (1952).
Paper Trade J., 102, [20], 33 (May. 1936).
- 7.a) 館勇, 浦野信清, 日農化 27, [2], 62, (昭27) 28, [8] 591 (昭28)
- 7.b) Ogait, A., Das Papier 6, [1/2], 7 (1951).
- 7.c) Lewis, I.G., Paper Trade J., 126, [3], Tappi Sec, 29 (Jan. 15, 1948).
Dusenber, M.R., Tappi, 35, [8], 365 (1952).
後藤良造, 木材研究, 13 293 (1954).
- 7d) 内田潤一, 工化, 45, 806 昭17
慶松勝左衛門, 石黒武雄, 薬誌, 53, 73. (昭8) 55, 96 (昭10)
- 8) Marshall, H.B. Tappi 35, [1], 152 A (1952).
Annon, Paper Trade J. 134, [7] 12 (1952)
Scripture, R.W., Paper Trade J. 34, (Oct. 27, 1949).
Bogue, R.H., The Chemistry of Portland Cement, 536 (1940)
- 9) Sewage and Industrial Wastes 23, 756 (1951).
Bickell, L.K., Pulp and Paper Mag., Canada, 54, [13] 110 (1953).
紙パルプ連合編, パルプ紙製造設備調査書, (1953).