

(研究資料)

パ ル プ 中 の 硫 黄 量

桜 井 孝 一⁽¹⁾

Kōichi SAKURAI : Sulphur content in Commercial Pulp

要 旨：わが国で生産されているパルプの大部分は紙に使われ、最終的には“ごみ”として焼却されている。この“ごみ”を燃料として利用することが考えられるが、この場合硫黄による大気汚染が懸念されるため、紙類の原料としてのパルプ中に含まれている硫黄量を、パルプ製造法別に測定した。また同時にパルプの発熱量を測定した。その結果晒硫酸塩パルプ(B・K P)で0.014~0.035%、未晒硫酸塩パルプ(U・K P)では0.046~0.125%であった。晒亜硫酸パルプ(B・S P)では0.012%程度であったが、未晒亜硫酸パルプ(U・S P)では0.683%で、その一段晒では0.603%を示した。またケミグラウンドパルプ(C G P)では0.025~0.331%で、ほかのグラウンドパルプ(G P)、リファイナードグラウンドパルプ(R G P)、サーモメカニカルパルプ(T M P)では0.024~0.154%であった。

発熱量は高収率U・S PおよびC G Pで5,000~5,100 cal/gであったが、残存リグニンの少ない晒パルプではそれよりも低かった。

I は じ め に

わが国のパルプ生産量は約1,000万t/年であるが、その大部分は最終的に“ごみ”として廃棄される。一例として、東京都清掃局がまとめた昭和54年度区部における収集普通ごみの組成は、可燃物が92%で、そのうち紙の占める割合は42.1%であった²⁾。近年資源の有効利用が叫ばれ、都市廃棄物からセルロース系資源の回収技術³⁾も進みつつあり、紙への再生、糖化⁴⁾なども検討されている。しかし、マイナスイオンも多く、適当な利用法はまだ開発されていない。これら木質系ごみの、最も簡単な利用法は差し当り燃料として再利用することであると考えられる。この場合、その中に含まれる硫黄量が燃焼によって大気汚染公害の面から問題となるおそれがある。紙中の硫黄は主としてパルプ製造過程と印刷インクに由来するものと考えられるが、本報では主として製造法を異にする各種パルプの硫黄量と発熱量を測定した結果について報告する。

II 試料およびその調製

パルプメーカー5社から提供されたパルプを試料とした。その種類は表1, 2に示したように、現在企業化されているパルプ製造法の大部分が含まれている。試料のうち、ウェット状パルプは70°Cで送風乾燥したのち、気乾状態のシート状パルプはそのまま解繊機でほぐし綿状にして分析に供した。なおS Pは亜硫酸パルプ(サルファイトパルプ)、K Pは硫酸塩パルプ(クラフトパルプ)、N S S C Pは中性亜硫酸塩セミケミカルパルプ、C G Pはケミグラウンドパルプ、G Pはグラウンドパルプ、R G Pはリファイナ

表1. 各種パルプの硫黄量 (対風乾物)

試料 No.	パルプ会社	パルプの種類*	硫黄%	試料 No.	パルプ会社	パルプの種類*	硫黄%		
1	B	N・B・KP	0.023	21	B	N・U・SP	0.683		
2	C	"	0.014	22	D	NSSCP	0.588		
3	E	"	0.015	23	B	N・CGP	0.261		
4	A	L・B・KP	0.015		24	A	L・CGP	0.331	
5	B	"	0.035		25	E	"	0.243	
6	C	"	0.018		26	E	"	0.206	
7	D	"	0.016		27	E	"	0.135	
8	E	"	0.014		28	E	"	0.098	
9	A	N・U・KP	0.052		29	E	"	0.025	
10	B	"	0.046		30	A	GP	0.098	
11	C	"	0.080			31	C	"	0.085
12	D	"	0.070			32	E	"	0.038
13	E	"	0.073	33		B	RGP	0.050	
14	B	L・U・KP	0.049	34		E	"	0.024	
15	C	"	0.125	35		A	TMP	0.105	
16	E	"	0.049	36		B	"	0.111	
17	A	N・B・SP	0.013	37		C	"	0.154	
18	B	"	0.603	38		E	"	0.024	
19	E	"	0.012	39		A	DIP	0.073	
20	E	L・B・SP	0.012						

注: アルファベットはパルプ製造会社

No. 26 は中性亜硫酸塩気相蒸解一次リファイニング後

No. 27 は中性亜硫酸塩気相蒸解二次リファイニング後

No. 28 は中性亜硫酸塩気相蒸解 H₂O₂ 漂白

* L=広葉樹, N=針葉樹, B=晒, U=未晒

表2. CGPパルプ収率, リグニン量及び硫黄量 (対風乾物)

試料 No.	パルプ会社	蒸解法	パルプ収率 (%)	クラークソンリグニン (%)	酸可溶リグニン (%)	パルプ中の硫黄 (%)	残存リグニン中の硫黄 (%)
40	E	バイサルファイト法	96.2	22.97	4.50	0.163	0.594
41			88.8	22.40	4.44	0.170	0.633
42			70.0	19.23	3.26	0.258	1.147
43	E	サルファイト法	93.0	22.00	6.23	0.201	0.712
44			87.6	21.55	6.21	0.243	0.875
45			79.0	19.96	6.39	0.280	1.063

—グラウンドパルプ, TMPはサーモメカニカル, DIPは古紙再生パルプの略号である。

III 分析方法

硫黄の定量は調製した綿状パルプを円柱状に固め, フラスコ燃焼法により分解後, 導電率滴定⁹⁾を行った。

クラークソンリグニンの定量はTAPPI法により, 酸可溶リグニンは紫外波長 205 nm で吸光度を測

定し、係数 106 で算出した。

発熱量は島津カロリメーター CA 3 を使用して測定した。

IV 結果と考察

パルプ製造会社名はアルファベットの記号で表示した。パルプの硫黄量およびリグニン分析結果は表 1, 2 のとおりである。なお収率はパルプ提供会社の分析値である。

1. パルプ中の硫黄量

(1) K P

未晒パルプは 0.046~0.125% であった。また晒パルプは 0.014~0.035% であった。どちらも広葉樹、針葉樹の差は認められなかった。これらの硫黄量を K P 以外のパルプと比較した場合、相対的に硫黄量が少く、蒸解条件とパルプのリグニン含有量に関係するものと考えられる。

(2) S P

未晒パルプは 1 試料 (No. 21) のみであったが、硫黄量は 0.683% と高く、その一段晒パルプ (No. 18) も、0.603% と比較的高い値であった。また、これに近い製造法の中性亜硫酸塩セミケミカルパルプ (No. 22) は 0.588% と高い値を示している。この原因として考えられるのは、高収率パルプ製造法では、リグニンの溶出を少なくするため、硫黄はパルプ中にリグニンスルホン酸として残留するものと推察される。しかし十分に漂白されたパルプでは 0.012% 程度と低い数値を示している。

(3) C G P

E 社の重亜硫酸塩および中性亜硫酸塩法 C G P のパルプ収率、リグニン量と硫黄量は表 2 に示した。これによればパルプ収率が低下するのに従いリグニン量も減少するが、パルプ中の硫黄量は増加した (表 2)。蒸解の程度が進むにつれてリグニンスルホン酸塩の溶出が進行するとともに、パルプ収率も減少するが、この製造法による高収率パルプ蒸解条件では、リグニンのスルホン化度とその溶出率が比例しないため、蒸解の進んだパルプほど残存リグニン中の硫黄量が多くなり、そのためパルプ収率の低いものがかえって硫黄が多いとの結果を与えるものと考えられる。リグニンの溶出に硫黄化合物を使用していない冷ソーダ法パルプ (No. 29) の硫黄量は 0.025% と低い値であった。

(4) メカニカルパルプ

G P, R G P, T M P など一般に機械パルプと呼ばれ普通薬液処理を行わないが、R G P は化学パルプ製造廃液などによる浸漬程度の処理を行う場合が多い。しかし、この程度の処理ではパルプ中の硫黄量は、通常の化学薬品で処理されたものほど多くならないと予想される。

E 社の T M P (No. 38) の硫黄量は 0.024% であった。これは筆者が行った木材中の硫黄量 0.01~0.03% とほぼ同程度といえる。しかし他社の T M P はそれよりも高い値であった。これらパルプの製造条件を再調査したところ、試料 No. 37 (C 社) は前処理として、亜硫酸ソーダ溶液で浸漬処理した T M P であったが、その他はまったく薬液による処理はなされていなかった。それにもかかわらずこのように高い数値を示した原因については不明である。

新聞古紙再生パルプ (D I P) No. 39 の硫黄量は、印刷インクの残留により高いものと予想されたのに対し、0.073% と比較的低い値を示した。

以上の結果からパルプの硫黄量は、パルプ製造法により異なり、また同一製造法においても、その蒸解

表 3. 各種パルプの発熱量

試料 No.	パルプ会社	パルプの種類	cal/g	試料 No.	パルプ会社	パルプの種類	cal/g
2	C	N・B・KP	4478	40	E	L・CGP	5180
4	A	L・B・KP	4450	41	"	"	4952
17	A	N・B・SP	4429	42	"	"	5013
18	B	"	4965	43	"	"	5109
21	B	N・U・SP	5028	44	"	"	5070
22	D	NSSCP	4721	45	"	"	5013

条件により差のあることが明らかとなった。紙はその用途によって数種のパルプを混合して作られるため、紙中の硫黄量はより一層不確定であるが、これらの結果から 0.01~0.7% の範囲にあるものと推察された。例えば以前に筆者が分析を行った筆記用紙では 0.03~0.06% 程度である。

2. パルプの発熱量

硫黄分析を行った試料のうち、数種について発熱量を測定した結果は表 3 のようになった。

国産木材の発熱量²⁾は針葉樹で平均 4,960 cal/g であるから、高収率 U・SP および CGP はこれよりもやや高い値となった。パルプ中の炭水化物量に対するリグニン量の割合が高いと発熱量も高く、その逆では低下する傾向があった。

紙類には通常各種無機添加剤が混入されているから、一般的にここに示されたパルプの発熱量より低いことが予想される。東京都の清掃研究所によれば、都市ごみ中の紙の発熱量³⁾は 4,200 cal/g 程度である。

V あとがき

化石燃料の枯渇が懸念され、これに替わるエネルギーの開発が叫ばれているが、安全で経済性のある燃料の開発は今後の課題であろう。最も手軽に利用できるものとして木質資源があるが、燃料としての利用は最終的に廃棄されたものについて考えるべきである。例えば木材を原料にしてつくられた紙製品などはこれに当るもので、ボイラー燃料の C 重油に含まれる硫黄量が 1~4% といわれるのに対し、紙中の硫黄量ははるかに少ないことなどから、この廃棄物も単に焼却処理するよりも、むしろ熱源として大いに利用すべきであろう。

最後に試料の提供にご協力頂いた大昭和、十條、本州、王子の各製紙会社ならびに山陽国策パルプの各社に感謝するとともに、取りまとめにご助言を頂いた当场林産化学部パルプ研究室長 宇佐美国典技官に謝意を表す。

引用文献

- 1) 御田昭雄・町田 収・加来 武：都市固形廃棄物からパルプの再生産技術の開発について—'77 の現状、紙パ技協誌, 32(5), 51~59, (1978)
- 2) 林業試験場編：木材工業ハンドブック, p. 899, 丸善, (1972)
- 3) 桜井孝一：パルプ紙中のイオウの迅速定量法, 林試研報, 286, 75~82, (1976)
- 4) 志水一允：紙製品の酵素による加水分解, 第 29 回木材学会研究発表要旨, 302, (1979)
- 5) 田村和男・西村久界・宮本頼信・小倉春男・恩田敏雄・鹿田幸雄：昭和 54 年度ごみ性状調査, 東京都清掃研究所報告, p. 141, 151, (1981)