サルファイト・パルプ製造工程

(C.R. Bergson, Papier-Fabrikant, 1936, 6, 41)

種 田 芳 男 譯

I. 蒸解液製造

1. 分 析

命名法——既に15年前に Sander は蒸解液製造の際に $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ が生成することを證明した (Wochenblatt für Papierfabrikation, 1920, 51)。 CaO に結合せる SO_2 をモノ・サルファイト即ち“結合亜硫酸”と命名し、残りの SO_2 を遊離亜硫酸と説明する古い分析分類法を更に固執すべき何等の理由もない。最近の文獻では此の古い命名法は殆ど廃止されて居るが、工場では相變らず使はれて居る。最も新しい命名法によると溶液成分を極めて明瞭に定めることが出来る。故に次の分析分類法を使用することにする。

SO_2 全含有量 全 SO_2 g/100cm³

$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ としての SO_2 結合 SO_2 g/100cm³

結合 SO_2 以外の SO_2 遊離 SO_2 g/100cm³

定義——サルファイト溶液を塔酸 (SO_2 瓦斯吸収塔から出る酸を表はす。屢々 Raw acid と云ふ) と蒸解酸とに區別する。後者は SO_2 瓦斯を更に吸収せしめ、回收液と混合せる塔酸を云ふ。

分析——從來塔酸は單に比重 (ボメ度) の測定によつてのみコントロールされた。多くの處では今日でも依然として此が行はれて居る。然し此方法では酸中の成分を定めることは出来ない。一定組成の酸は一定の比重を有するが、組成を異にして然も比重を同じくする酸は無数にある。酸の比重と其組成との間の關係に就ては既に Oeman (Teknisk Tidskrift, Kemi och Bergvetenskap, 1915, 5) が明かにして居る。石灰含有量若しくは SO_2 含有量を一定に保つならば比重の測定によつて可成正確に酸を決定することが出来る。著者は此方法を工場運轉に

於て試験した。其際計算を容易ならしむる爲に第1圖の如きダイヤグラムを作つた。然しながら、其結果溫度計を具へる特別な構造の比重計は破損し易いから工場で使用し難く、又結果を讀取るのが困難であることが分つた。其他比重は SO_3 イオンによつて影響を受けるから、正確なる結果とは考へられない。蒸解酸には此方法は使用出来ない。

比重以外に SO_2 量を滴定しなければならないから、同様の方法で他の成分を決定する方がよい。定量法に關しては色々な方法が多數あるが、工場では滴定分析法が最も簡單である。

全 SO_2 は普通ヨード滴定法で定量する。Noll (Zellstoff u. Papier, 1924, 4, 218) によればヨードの代りにクロラミン (Para-toluolsulphon-chloramid-natrium) を使用することが出来る。1ヶ年間著者は毎日の工場分析に於て兩法を並行に使用して、實際クロラミンが使用出来ることを知つた。クロラミンは低廉のみならず處理が容易である。滴定濃度はヨード溶液と同様に長く保ち得る。約 15g のクロラミン (Heyden) を 1000cm³ の水に溶解し、n/10 As_2O_3 で標定する。指示薬としては沃度カリ澱粉溶液を用ひる。計算は n/10 ヨードの場合と同様である。a cm³ のクロラミン溶液が要つたとすると

$$a \cdot 0.0032 \cdot 100 = \text{Total-SO}_2 \text{ in g/100cm}^3$$

遊離 SO_2 塔酸には Oeman の方法 (Massanalytische Verfahren, Seite 12) が適して居る。指示薬としてはブローム・フェノール・ブラウ (Tetrabromphenolsulphon-phthalein) を用ひる。蒸解酸の場合には變化を正確に認めることが常に容易でない。併し塔酸及び蒸解酸に對して2方法を使用することは不可であるから、Steuer の方法 (Papierfabrikant, 1932, 30, 253) を用ひると都合が

第 1 圖

よい。此方法は著者の経験では兩酸に對して非常に良く

第 2 圖

適して居る。酸を 10% H_2O_2 で酸化して $n/10$ NaOH で
 滴定する。指示薬としてはメチルロート (Dimethylami-
 noazobenzol-O-Carbonsäure) を用ひる。變化は非常に
 明瞭である。此の滴定に $n/10$ NaOH の bcm^3 が要つた
 とすると

$$(b \cdot 0.0064 \cdot 100) - (a \cdot 0.0032 \cdot 100) \\ = \text{Lose } SO_2 \text{ in } g/100 \text{ cm}^3$$

但し a はクロラミンの cm^3 である。

結合 SO_2 、全 SO_2 と遊離 SO_2 との差が結合 SO_2
 ($g/100 \text{ cm}^3$) である。

CaO、結合 SO_2 の $7/16$ が CaO ($g/100 \text{ cm}^3$) である。

連續的分析は酸室及び蒸解室で容易に行ふことが出來
 る。計算はノモグラムを使へば容易である (第 2 圖)。此處
 の研究室で毎日行つて居る Control-analysis (CaO 量は
 重量法を用ひて居る) の結果と工場で得た結果とは非常
 によく一致して居ることを知つた。

塔酸中の SO_3 イオンの連續的定量法には Schmidt u.
 Hönn の方法 (Papierfabrikant, 1929, 27, 813) が非常
 に良いことを述べておく。

2. SO_2 ガスの製造

Knietsch (Berichte der deutschen chemischen
 Gesellschaft, 1901, 4093) は SO_2 が酸化によつて SO_3 に
 なる反應を明かにした。現在ではパルプの Engineer は
 全て、 SO_3 の生成を防止する爲に爐及び燃燒室中のガス
 の溫度を $200^\circ C$ 以下或は $1000^\circ C$ 以上である様に燃燒
 をコントロールしなければならないことを知つて居る。
 現在普通の裝置では明白な理由によつて溫度を $1000^\circ C$ 以
 上に保つて居る。空氣の過量及びセレンの存在も SO_3 の
 生成を促す。酸製造の此の工程に於て起り得る損失の 1
 例として第 3 圖に A. Aasen の “Sulphur Burning
 Equipment for Sulphite Mills” (Paper Trade J., 1932,
 4, 14) から引用したグラフを掲げる。併し燃燒溫度を正
 確にコントロールするだけでは充分でなく、ガスが燃燒
 室を出るや否や $200^\circ C$ 以下に冷却しなければならない。
 冷却はガスが $1000 \sim 200^\circ C$ の範圍に餘り長く留らない
 様急速に行はねばならない。然らざれば燃燒溫度を正確

第 3 圖

EXCESS OXYGEN 2.00%

Abb. 3.

にコントロールする効果がなくなる。

次に我々は一定量の SO_2 を含有する塔酸を一定量製造する爲に理論的に必要な燃焼ガスの量を知らねばならぬ。此の計算には次の公式が與へられる。

Q = 塔酸の量 m^3/hr .

S = 塔酸中の全 SO_2 量 $\text{g}/100\text{cm}^3$

G = 0°C , 760mm Hg に於ける $1\text{m}^3\text{SO}_2$ ガスの重量 kg

X = 燃焼ガス中の SO_2 の Vol. —%

t = Ventilator に於ける燃焼ガスの温度 $^\circ\text{C}$

B = 氣壓計の読み mm Hg

$V = t^\circ\text{C}$, $B\text{mm Hg}$ に於て理論上必要な燃焼ガスの容積 m^3

然る時

$$V = \frac{Q \cdot S \cdot 10(273 + t) \cdot 760 \cdot 100}{G \cdot 273 \cdot B \cdot X}$$

3. 酸 塔 (Säureturm)

著者の知る限りでは大部分の酸塔は経験に従つて建造されて居る。各部分の構造に就て明確なる根拠がないから、恐らく或る點では期待通り行はれて居るが、他の點では行はれて居ないであらう。此れに關する文獻は極めて少ない。Harpfの“Gesammelte Schriften”及びRemmlerの“Herstellung der Sulfitlauge”は古い文獻である。Hummの“Untersuchungen an Sulfitlagentürmen”(1929)なる研究によつて初めて我々はサルファイト・パルプ製造の此の重要な部門に關して一層深い知識を得る事が出来たのである。

HummはRelative Wassermenge (m/hr .)なる術語を使用して居る。此れは酸液の排出を行はずに塔に一定の水量を供給する場合、1時間後に酸液の上昇する高さ (m)を表はす。故に塔の横斷面積 1m^2 に就ての塔負荷量と同じ意味となる。而して塔の 1m^3 に就てのガス量が此れに關係して居る。此をRelative Gasmengeと名付ける。

Relative Gasmengeが同じ大さで、温度が一定で、全塔高に沿つて反應面が一樣であり且つガスが嚴密にダルトンの法則に従ふものとすれば、吸收曲線は塔高の指數函數となる(温度變數を一定として)。此函數を微分する事によつて SO_2 の種々なる分壓に對する吸收速度及び既知反應面の吸收係數を計算する事が出来る。Hummは此の數學上の結論を研究して居るのみならず“Halbwertshöhe”なる概念を導いて居る。此値はガス濃度が塔内に入る際の濃度の $1/2$ になる塔高である。Halbwertshöheは温度、ガス濃度及び塔負荷量によつて變化する。吸收曲線が指數函數であるから、理論上 SO_2 ガスの全量は吸收され得ない。損失はHalbwertshöheによつて定める事が

出来る。

K_s = 塔より出る際のガス濃度

K_b = 塔に入る際のガス濃度

h = 塔高 m

H = Halbwertshöhe m

然る時

$$K_s = K_b \cdot 0.5^{\frac{h}{H}}$$

指数 $\frac{h}{H}$ は 7 よりも小であつてはいけな。例へば 3.5m の高さに於て既にガスの $\frac{1}{2}$ 量が吸収されたとすると、塔を出る際のガス濃度は (有効塔高を 28m として) 塔に入る際のガス濃度の $\frac{1}{256}$ となる。

Halbwertshöhe が 5.6m の場合には損失は初めの濃度の $\frac{1}{32}$ となる。

結合 SO_2 と遊離 SO_2 との比は吸収曲線によつて決定される。塔内に於けるガス濃度が緩やかに減少する程此の比は大きくなる。低温の場合には酸液が充分の石灰を溶解する時間がないから、反應は塔の下部に於てのみ起る。比較的高温の場合には塔全體に於て反應が起り、酸液は塔高の全體にわたつて石灰に富んで来る。故に Halbwertshöhe が低い場合には SO_2 の吸収が石灰反應よりも先行する。温度を餘り高くするとモノサルファイ

トの生成が起る。 SO_2 の全量は最早吸收されず、即ち SO_2 の溶解性は減少し、其結果石灰反應が SO_2 吸收よりも先に進む。

著者は Humm の研究にならつて第 4 圖の如き吸收曲線を作製した。それから分るやうに、温度は結果に對して決定的影響を有して居る。同一の酸を得る爲には給水の温度を一定に保たねばならぬ。故に冬期には夏期採用して居る温度迄温める必要がある。CaO 含有量と温度及び Relative Wassermenge との関係も同様に第 4 圖から分る。石灰含有量のコントロールを容易ならしめる爲には、給水量の少し許りの變化が CaO 含有量に大なる影響を及ぼし、而も SO_2 含有量が著しく變化しないやうな温度を選ばねばならぬ。CaO 含有量を高くする目的でガスの冷却を少くし、よつて温いガスを塔内に導入する事は排斥す可きである。かゝる方法は單に SO_3 の生成を高める許りである。CaO 含有量を著しく高める爲にはガスの比熱が小であるから高温を要するのである。Humm は、ガスの温度を 15°C 上昇せしめても CaO 含有量の増加は僅かに 0.018% にすぎない事を見出した。故に CaO 含有量は給水量によつてコントロールす可きである。

第 4 圖

蒸解罐又は酸貯槽から出る過剰の SO_2 ガスを單獨に酸塔に導くことは、上述の事から分る様に、其ガスの濃度及び量を知り、同時に水及び焙焼ガスの供給量を必要だけ變へるのてなければ非常に難しい。かゝるコントロールは實際に於ては殆ど遂行出来ないから、塔内の反應をば他のガスを導入する事によつて妨げる可きでない。

吸収曲線を用ひて吸収塔の大きさを計算する事が出来る。即ち給水の温度を定め、所要の酸濃度及び組成を決定すれば吸収曲線から其れに相當する Relative Wassermenge が得られる。今

Q = 塔酸の所要量 m^3/hr .

W_r = Relative Wassermenge m^3/hr .

d = 所要の塔の直径

とすれば

$$d = 2\sqrt{\frac{Q}{\pi \cdot W_r}}$$

一定量の SO_2 を含む所要量の酸を得る爲に理論上 $x \text{ m}^3$ のガスが必要とすると、Relative Gasmenge は

$$\text{m}^3/\text{hr} = \frac{x}{\frac{\pi \cdot d^2}{4}}$$

Humm の理論に依れば SO_2 -水量 ダイアグラムは等温双曲線とならねばならぬ。何となれば SO_2 含有量と水量との積が常に一定とならねばならぬから。

$G = 0^\circ\text{C}$, 760mm Hg に於ける SO_2 1 Litre の重量 g

x = 塔内ガス中の SO_2 の Vol. %

S = 塔酸の SO_2 含有量 g/Litre

L = 1 Litre の酸に必要なガス量 Litre

とすれば

$$L = \frac{S}{G \cdot \frac{x}{100}}$$

W_r = Relative Wassermenge m^3/hr . とすれば

$$S \cdot W_r = G \cdot \frac{x}{100} \cdot L \cdot W_r = \text{konst.}$$

第 4 圖から分る如く、此れは一定の最小水量の場合にもよく成立する。然し水量が更に少くなると著しい Deviation を來す。 SO_2 の全量は最早吸収されない。此の

Capacity の限界は温度が低くなる程大となる。

季節と無關係に一樣なる酸を製造し得る酸塔の重要な事は特に強調する必要はない。Humm の研究を標準として、著者が設計構築した酸塔を運轉した結果、全ての要求に適ふ事が證明された。これによつて Humm の研究結果の正確なる事が確證されたのである。

4. 酸室に於ける管理調節

酸塔で一定組成の酸を所要量製造する爲には酸塔の管理調節を極めて正確に行はねばならぬ。其際生ずる損失は

(イ) SO_2 ガス製造の際の SO_3 の生成及び S の昇華によつて、

(ロ) 塔運轉の際塔外に逃げ去る SO_2 及び CaSO_3 , CaSO_4 の生成による。

運轉を正しく導くためには多數の異なる箇所に於て計量器によるコントロールを行ひ且つ出来る限り全ての計量器を Centre に集中しなければならぬ。かくすると進行状態の全部を 1 箇所に於て容易に觀測する事が出来る。かゝる Messzentrale に於ては特に次の諸項の測定が可能でなければならぬ。

燃焼室通過後の氣流

Ventilator 直前の氣流

Ventilator を通過して塔に入る直前のガスの壓力

冷却裝置通過後のガスの温度

燃焼室通過直後のガスの温度

Ventilator に入る前のガスの温度

塔に流入する給水の温度

塔に流入する給水量

塔に入る際のガスの SO_2 含有量

理論上の Halbwertshöhe に於けるガスの SO_2 含有量

Ventilator の回轉數

Ventilator の負荷曲線

計量器は必要に應じて自動記録式のものを使用する。

Ventilator の回轉數は容易に調節出来る必要がある。整流電動機を直結すれば最も簡單である。

ガス製造に最適の Vol. % SO_2 を得るやう燃焼を調節し、同時に所要量の酸を製造する爲に給水量を 適當に調節したならば、次に所要量の SO_2 を含む酸製造に必要なだけの燃焼ガスを塔内に送入する様 Ventilator の回轉を調節する。實際に必要な燃焼ガスの量と理論量との間には相違があるから適當にコントロールする。

理想的運轉からはずれる原因は Messzentrale に於ける調節用計量器を見れば容易に知る事が出来、或る箇所に於て起る過失をば容易に局限する事が出来る。

酸室の係員は 1 時間毎に塔酸の Kontrollanalyse を行ふ可きである。此の分析結果と計量器の讀みとから、若し酸の組成が異つて来る様な場合には容易に必要な

修正を加へる事が出来る。

此等分析結果の平均値を例へば 1 ヶ月の終りに計算し、研究室に於ける Kontrollanalyse の平均値と比較する。製造された塔酸の量及び分析の平均値を知れば 有効に使用された S の量を計算する事が出来る。此の量と S 消費量との差が酸室に於ける損失即ち酸製造の際の損失となる。ガス製造に使用する S の量を正確に秤量しなければならぬ事は云ふ迄もない。

硫化鐵焙燒爐の運轉の場合にも必要な 箇所を適當に變更すれば同様のコントロールを遂行し得る 事は明かである。(未完)