大日本窯業協會雜誌

第 49 集

第 586 號

昭和 16 年 10 月

報

文

耐酸煉瓦に関する研究 (第 3 報)

パルプ蒸解罐内張煉瓦の腐蝕過程に就て (2)

山内俊吉・加藤左織

Untersuchungen über die Säurefesten Steine (3)

(Beitrag zum Korrosionsübergang des Futterziegels vom Zellstoffkocher)

Von Toshiyosi Yamauchi und Saori Kato

要 旨

前報に於ては亞硫酸パルプ法による蒸解に際し、蒸解罐體に内張された木釜煉瓦が蒸解薬液により腐蝕され、又は温度及び壓力の變化に際し、龜裂又は崩壊する原因並に其損傷過程を知るために、先づ實際パルプ蒸解罐の種々の個所に種々の期間中内張使用された約 20 種の腐蝕煉瓦及び其未使用の新煉瓦とに就て、蒸解薬液の滲透により煉瓦素地中に留滞した遊離硫酸量を測定し、其により次に測定した吸水率の補正を行つた。其結果木釜煉瓦は内張使用により著しく吸水率を低下し緻密化するものであつて、使用期間が長ければ長い程又原煉瓦が多孔質であればある程其傾向が大となる事を知つた。本報に於ては引續き供試煉瓦の化學分析を行ひ蒸煮による煉瓦の化學成分の變化を調べ、蒸解薬液による木釜煉瓦の腐蝕及び其他の影響を考察した。

1. 内張使用による煉瓦の化學成分の變化

耐酸シャモット煉瓦が酸類により處理される際の化學的侵蝕に關しては V. Skola (Ber. D.K.G., 1931, 12, 122~159) が比較的詳細な研究結果を報告し又 R. Selzer (Tonind. Ztg., 1935, 59, [38], 462~463) 及び R. Rasch (Chem. Ztg., 1936, 60, [83], 841~843) 等の諸氏も又若干の報告をなしてゐる。特にスコラ氏は耐酸煉瓦、耐火シャモット煉瓦に就いて硫酸、硫酸蒸氣、鹽酸及び硝酸處理を行ひ硫酸の作用により低温度燒成煉瓦は礬土、酸化鐵、アルカリの一部が水溶性となり、鹽酸處理では Al_2O_3 及び Fe_2O_3 の含有量が著しく減少し鹽化物となりて水に可溶性となる。又硝酸の作用では Al_2O_3 の含量は處理前後に於て殆ど變らなかつたが、酸化鐵の一部のみは水溶性に變つた事を報告してゐる。しかし以上はすべて純粹の酸による侵蝕を取扱つたものであつて、耐酸煉瓦に對するパル

プ蒸解液の如き亞硫酸瓦斯、遊離酸及び酸の鹽類溶液混合物の作用に關しては未だ充分報告を聞かない。もつともスコラ氏は前記の報告中斷片的に酸の鹽類の作用は素地中に於ける結晶生成のために、酸其物の作用より時には著しい弊害を煉瓦に及ぼす事を簡単に述べてゐるが、果して木釜煉瓦も蒸解中にかゝる作用を受けるものかどうかは非常に興味ある問題であると共に、木釜煉瓦改良上頗る重要な研究事項である。故に本報に於ては先づパルプ蒸解罐體に内張され亞硫酸法に依る蒸煮を反覆して受ける際の、煉瓦の化學成分の推移を検するため前記の 21 種の未使用煉瓦及び腐蝕煉瓦に就て化學分析を行ふと共に、數種の煉瓦に就ては煉瓦の表面、内部及び裏面部分を破砕分離し、其各々の化學成分の差異をも調べて見た。化學分析に當りては前に測定した遊離硫酸をも含めた全硫酸分を定量して、 $CaSO_4$ 以外の浸蝕作用によりて生成する硫酸鹽を計算により出すために、供試煉瓦粉末其儘を使用し乾燥分を使用しなかつた。此は化學分析規定に反する様であるが出来るだけ木釜中に内張されてゐる状態其儘を知らんが爲めである。尙遊離酸は灼熱減量中に殆ど全部入り後に定量する SO_3 分と重複するを以て濕分と灼熱減量を 0.00% とした場合の結果と、酸に溶解すべき傾向ある各成分の増減を容易に比較し得るために珪酸を 100% とした場合の結果をも併せ示した。

以下の諸表に於ける各化學成分中灼熱減量は主として水分、瓦斯の蒸發逸散及び木質(纖維及び其他の有機物)の燒却により起る事は勿論であるが、前述の如く遊離酸の蒸發による減量も含まれてゐて後に測定する全 SO_2 分と重複するものであり、又其他硫酸の作用により生成すべき硫酸鹽中比較的低温で分解する $Fe_2(SO_4)_3$, $(KNa)_2SO_4$ の分解生成瓦斯等も含まれてゐる故、絶對的の数値ではなく相互の試料の比較を示したものである。又 $CaSO_4$ 量は CaO より算出したもので最後の殘餘 SO_3 分は全 SO_3 分より $CaSO_4$ に要する SO_3

2. 未使用煉瓦及び腐蝕煉瓦各部の化学分析

第1表 國産煉瓦符號 T 系統品 (使用期間約 5 年)

	未使用物 (T)			木釜上部 (瓦斯部) 張付品 (TA)								
				表面(チップ側)部分			煉瓦中心部分			裏面(モルタル側)部分		
灼熱減量 (%)	0.36	0.54	0.00	5.60	9.09	0.00	3.82	5.92	0.00	2.15	3.33	0.00
SiO ₂ (%)	66.82	100.00	67.35	61.62	100.00	64.63	64.52	100.00	66.31	64.66	100.00	66.74
Al ₂ O ₃ (%)	29.33	43.88	29.56	22.72	36.88	23.84	26.94	41.75	27.68	27.84	43.06	28.74
Fe ₂ O ₃ (%)	2.06	3.08	2.08	1.28	2.07	1.34	1.70	2.63	1.74	1.97	3.05	2.04
CaO (%)	0.63	0.94	0.63	2.49	4.04	2.61	0.87	1.35	0.90	0.72	1.12	0.75
MgO (%)	0.29	0.43	0.29	0.28	0.45	0.29	0.53	0.82	0.54	0.25	0.39	0.26
SO ₃ (%)	0.09	0.13	0.09	6.95	11.29	7.29	2.74	4.25	2.82	1.43	2.21	1.47
計 (%)	99.58	—	100.00	100.94	—	100.00	101.12	—	100.00	99.03	—	100.00
CaSO ₄ (%)	—	—	—	—	—	6.34	—	—	2.18	—	—	1.82
遊離 SO ₃ (%)	—	—	—	—	—	2.26	—	—	1.35	—	—	0.27
殘餘 SO ₃ (%)	—	—	—	—	—	1.30	—	—	0.18	—	—	0.13

釜胴部 (薬液及パルプ部) 張付品 (TB)

	表 面			中 心			裏 面		
灼熱減量 (%)	12.92	26.17	0.00	11.98	23.63	0.00	6.01	9.99	0.00
SiO ₂ (%)	49.37	100.00	56.65	50.70	100.00	58.04	60.15	100.00	63.34
Al ₂ O ₃ (%)	16.91	34.25	19.40	22.11	43.60	25.31	25.76	42.82	27.12
Fe ₂ O ₃ (%)	1.01	2.04	1.16	1.60	3.15	1.83	1.97	3.28	2.08
CaO (%)	7.48	15.16	8.59	5.03	9.93	5.76	2.57	4.28	2.71
MgO (%)	0.21	0.42	0.24	0.23	0.45	0.26	0.32	0.53	0.34
SO ₃ (%)	12.17	24.65	13.96	7.69	15.16	8.80	4.18	6.96	4.41
計 (%)	100.07	—	100.00	99.34	—	100.00	100.96	—	100.00
CaSO ₄ (%)	—	—	20.87	—	—	13.99	—	—	6.58
遊離 SO ₃ (%)	—	—	1.05	—	—	0.47	—	—	0.33
殘餘 SO ₃ (%)	—	—	0.63	—	—	0.10	—	—	0.21

釜下部 (薬液パルプ及水洗部) 張付品 (TC)

	表 面			中 心			裏 面		
灼熱減量 (%)	6.10	9.74	0.00	9.22	16.42	0.00	1.92	3.04	0.00
SiO ₂ (%)	62.67	100.00	67.33	56.17	100.00	64.19	63.30	100.00	64.65
Al ₂ O ₃ (%)	17.37	27.72	18.66	19.99	35.58	22.84	27.17	42.92	27.75
Fe ₂ O ₃ (%)	0.68	1.08	0.73	1.16	2.07	1.33	1.97	3.11	2.01
CaO (%)	4.42	7.05	4.75	3.43	6.11	3.92	2.13	3.37	2.18
MgO (%)	0.13	0.21	0.14	0.12	0.21	0.13	0.22	0.34	0.22
SO ₃ (%)	7.81	12.47	8.40	5.52	9.82	6.30	3.12	4.98	3.19
計 (%)	99.18	—	100.00	100.71	—	100.00	99.83	—	100.00
CaSO ₄ (%)	—	—	11.54	—	—	9.52	—	—	5.30
遊離 SO ₃ (%)	—	—	1.16	—	—	0.19	—	—	痕 跡
殘餘 SO ₃ (%)	—	—	0.45	—	—	0.51	—	—	0.07

第2表 國産煉瓦符號 E 系統品 (使用期間約 2 年)

	未使用品 (E)			釜上部張付品 (EA)			釜胴部張付品 (EB)			釜下部張付品 (EC)		
灼熱減量 (%)	0.45	0.60	0.00	2.32	3.28	0.00	5.75	9.13	0.00	5.14	7.08	0.00
SiO ₂ (%)	74.82	100.00	74.90	70.84	100.00	71.75	63.02	100.00	69.11	72.57	100.00	75.75
Al ₂ O ₃ (%)	22.24	29.73	22.27	19.67	27.76	19.92	21.33	33.85	20.91	14.62	20.15	15.26
Fe ₂ O ₃ (%)	1.70	2.27	1.70	1.08	1.53	2.69	1.30	2.06	1.27	1.04	1.43	1.08
CaO (%)	0.45	0.60	0.45	1.91	2.69	1.93	3.07	4.87	3.01	2.81	3.87	2.93
MgO (%)	0.54	0.72	0.54	0.65	0.92	0.66	0.59	0.94	0.58	0.31	0.43	0.33
SO ₃ (%)	0.14	0.19	0.14	4.58	6.47	4.64	5.22	8.29	5.12	4.46	6.14	4.65
計 (%)	100.34	—	100.00	101.05	—	100.00	100.28	—	100.00	100.94	—	100.00
CaSO ₄ (%)	—	—	—	—	—	4.64	—	—	7.31	—	—	7.12
遊離 SO ₃ (%)	—	—	—	—	—	1.29	—	—	0.74	—	—	0.51
殘餘 SO ₃ (%)	—	—	—	—	—	0.62	—	—	0.08	—	—	なし

第3表 國産煉瓦 N 系統 (使用期間約 3 年)

	未使用品 (N)			釜上部張付品 (NA)			釜胴部張付品 (NB)		
灼熱減量 (%)	0.13	0.17	0.00	5.84	8.69	0.00	8.96	15.29	0.00
SiO ₂ (%)	72.51	100.00	72.38	67.26	100.00	70.62	58.60	100.00	63.84
Al ₂ O ₃ (%)	25.06	34.56	25.02	19.26	28.64	20.23	18.48	31.53	20.12
Fe ₂ O ₃ (%)	1.76	2.43	1.76	1.32	1.97	1.39	1.41	2.41	1.54

CaO (%)	0.50	0.69	0.50	2.11	3.14	2.22	5.26	8.98	5.73
MgO (%)	0.34	0.47	0.34	0.34	0.51	0.36	0.21	0.36	0.23
SO ₃ (%)	痕跡	痕跡	痕跡	4.94	7.34	5.18	7.83	13.37	8.54
計 (%)	100.30	—	100.00	101.07	—	100.00	100.75	—	100.00
CaSO ₄ (%)	—	—	—	—	—	5.39	—	—	13.92
遊離 SO ₃ (%)	—	—	—	—	—	1.89	—	—	0.42
殘餘 SO ₃ (%)	—	—	—	—	—	0.12	—	—	なし

第4表 外國製品符號 S 系統 (使用期間約 7 年)

未使用品 (S)				釜上部張付品 (SA)								
				表面部分			中心部分			裏面部分		
灼熱減量 (%)	0.34	0.46	0.00	6.07	9.44	0.00	3.85	5.86	0.00	2.35	3.29	0.00
SiO ₂ (%)	73.62	100.00	74.16	64.26	100.00	68.29	65.76	100.00	67.67	71.42	100.00	71.20
Al ₂ O ₃ (%)	21.14	28.71	21.29	13.44	20.92	14.29	17.99	27.36	18.52	20.18	28.26	20.10
Fe ₂ O ₃ (%)	3.06	4.15	3.08	2.49	3.87	2.64	2.26	3.48	2.35	3.02	4.23	3.01
CaO (%)	0.53	0.72	0.53	3.53	5.49	3.75	3.45	5.24	3.55	1.44	2.01	1.43
MgO (%)	0.90	1.22	0.90	0.57	0.89	0.61	0.85	1.30	0.88	0.88	1.23	0.86
SO ₃ (%)	0.04	0.05	0.04	9.81	15.27	10.42	6.83	10.39	7.03	2.26	3.16	2.25
計 (%)	99.63	—	100.00	100.17	—	100.00	101.02	—	100.00	101.55	—	100.00
CaSO ₄ (%)	—	—	—	—	—	9.11	—	—	8.62	—	—	5.47
遊離 SO ₃ (%)	—	—	—	—	—	2.79	—	—	0.78	—	—	0.32
殘餘 SO ₃ (%)	—	—	—	—	—	2.27	—	—	1.17	—	—	なし

未使用品 (S)				釜胴部張付品 (SB)								
				表面部分			中心部分			裏面部分		
灼熱減量 (%)	0.34	0.46	0.00	8.35	13.28	0.00	6.78	10.61	0.00	3.17	4.57	0.00
SiO ₂ (%)	73.62	100.00	74.16	62.90	100.00	67.71	63.91	100.00	68.20	69.32	100.00	71.77
Al ₂ O ₃ (%)	21.14	28.71	21.29	10.58	16.83	11.40	15.10	23.63	16.12	20.25	29.21	20.96
Fe ₂ O ₃ (%)	3.06	4.15	3.08	1.41	2.24	1.52	2.78	4.35	2.97	2.56	3.69	2.65
CaO (%)	0.53	0.72	0.53	5.71	9.08	6.15	3.99	6.24	4.26	1.57	2.27	1.63
MgO (%)	0.90	1.22	0.90	0.64	1.01	0.68	0.50	0.79	0.54	0.58	0.83	0.59
SO ₃ (%)	0.04	0.05	0.04	11.65	18.52	12.54	7.42	11.62	7.92	2.33	3.34	2.40
計 (%)	99.63	—	100.00	101.24	—	100.00	100.48	—	100.00	99.78	—	100.00
CaSO ₄ (%)	—	—	—	—	—	14.94	—	—	10.35	—	—	3.96
遊離 SO ₃ (%)	—	—	—	—	—	1.66	—	—	0.78	—	—	痕跡
殘餘 SO ₃ (%)	—	—	—	—	—	2.09	—	—	1.05	—	—	なし

第5表 外國製品符號 H 系統

未使用品 (H)				使用期間約 4 年半の物								
				釜上部張付品 (HA)			釜胴部張付品 (HB)			釜下部張付品 (HC)		
灼熱減量 (%)	0.45	0.67	0.00	3.34	5.39	0.00	9.90	18.11	0.00	9.38	14.90	0.00
SiO ₂ (%)	66.70	100.00	67.93	61.92	100.00	63.98	54.65	100.00	60.59	62.94	100.00	68.60
Al ₂ O ₃ (%)	23.52	35.26	23.95	20.77	33.54	21.46	14.48	26.49	16.05	13.46	21.38	14.67
Fe ₂ O ₃ (%)	5.38	8.06	5.48	4.89	7.89	5.05	4.34	7.94	4.81	3.01	4.78	3.28
CaO (%)	0.50	0.75	0.51	2.09	3.37	2.16	5.96	10.91	6.61	4.32	6.87	4.71
MgO (%)	1.92	2.87	1.94	1.39	2.24	1.43	1.11	2.03	1.23	1.58	2.51	1.72
SO ₃ (%)	0.19	0.28	0.19	5.73	9.25	5.92	9.66	17.68	10.71	6.44	10.23	7.02
計 (%)	98.66	—	100.00	100.12	—	100.00	100.09	—	100.00	101.13	—	100.00
CaSO ₄ (%)	—	—	—	—	—	5.25	—	—	16.06	—	—	11.44
遊離 SO ₃ (%)	—	—	—	—	—	1.56	—	—	0.74	—	—	0.04
殘餘 SO ₃ (%)	—	—	—	—	—	1.27	—	—	0.52	—	—	0.25

未使用品 (H)				使用期間約 1 年の物								
				釜上部張付品 (hA)			釜胴部張付品 (hB)			釜下部張付品 (hC)		
灼熱減量 (%)	0.45	0.67	0.00	1.42	2.17	0.00	3.57	5.89	0.00	2.39	3.64	0.00
SiO ₂ (%)	66.70	100.00	67.93	65.38	100.00	66.16	60.62	100.00	62.19	65.54	100.00	67.12
Al ₂ O ₃ (%)	23.52	35.26	23.95	21.84	33.41	22.11	20.50	33.81	21.03	21.74	33.17	22.26
Fe ₂ O ₃ (%)	5.38	8.06	5.48	4.93	7.54	4.99	5.00	8.24	5.12	5.61	8.56	5.74
CaO (%)	0.50	0.75	0.51	0.77	1.18	0.78	3.27	5.40	3.36	1.45	2.22	1.49
MgO (%)	1.92	2.87	1.94	1.22	1.86	1.23	1.16	1.92	1.19	1.33	2.03	1.36
SO ₃ (%)	0.19	0.28	0.19	4.67	7.15	4.73	6.93	11.43	7.11	1.99	3.03	2.03
計 (%)	98.66	—	100.00	100.23	—	100.00	101.04	—	100.00	100.05	—	100.00
CaSO ₄ (%)	—	—	—	—	—	1.89	—	—	8.16	—	—	3.62
遊離 SO ₃ (%)	—	—	—	—	—	2.49	—	—	1.97	—	—	0.11
殘餘 SO ₃ (%)	—	—	—	—	—	1.13	—	—	0.24	—	—	なし

と遊離 SO_3 とを減じた差であつて、此量は CaSO_4 以外の硫酸の作用により生成した硫酸鹽 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4$) 中の SO_3 量に相當するものと見做した。

以上の多數の分析結果より各種の煉瓦が種々の期間、種々の木釜壁の個所に内張使用される際の、各化学成分の變化狀態を理解するため次の第6～9表に示す如く各成分の大體の變化の傾向を整理して見た。即ち第6～7表には木釜煉瓦の内張使用期間による各成分の變化狀態を示し、第8表には腐蝕煉瓦が内張されてゐた木釜壁の個所による各成分の變化の傾向を比較し、尙第9表には木釜の各個所に内張使用した煉瓦の表面、中心、裏面部分の各成分の増減傾向を記載した。

第6表 煉瓦の使用期間の延長による
各化学成分の増減の傾向

内張使用期間	灼熱減量	化 学 成 分						殘餘 SO_3
		$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	CaSO_4	SO_3	遊離 SO_3	殘餘 SO_3	
原新品煉瓦(平均)	0.35%	漸次に減少	漸次増加	増加	次第に増加	増加後次第に減少	僅に増加	
1年	3.57%	(別表第7表参照)	3.36%	8.16%	7.11%	1.97%	0.00%	
2年	5.75%		3.01%	7.31%	5.12%	0.74%	0.08%	
3年	8.96%		5.73%	13.92%	8.52%	0.42%	0.00%	
4.5年	9.90%		6.61%	16.06%	10.71%	0.74%	0.25%	
5年	11.98%		5.76%	13.99%	8.80%	0.47%	0.10%	
7年	6.78%		4.26%	10.35%	7.92%	0.78%	1.05%	

(木釜胴部煉瓦の表面部分又は平均成分の比較)

第7表 煉瓦使用期間と Al_2O_3 及 Fe_2O_3 の低下率

内張使用期間	符號	原煉瓦(SiO_2 100の場合の換算値)		使用後の煉瓦		低下率	
		Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3
1年	h	35.26部	8.06部	33.17部	8.56部	5.93%	0.00%
2年	E	29.73%	2.27%	20.15%	1.43%	32.22%	37.00%
4.5年	H	35.26%	8.06%	21.38%	4.78%	39.36%	40.69%
5年	T	43.88%	3.08%	27.72%	1.08%	36.83%	64.94%

(木釜下部張付煉瓦の表面部分又は平均の値)

即ち第6～7表に示す如く灼熱減量、石灰、硫酸石灰、全無水硫酸

第8表 木釜の内張使用個所に依る煉瓦の化学成分の増減傾向 (SiO_2 を 100 にしたる場合の増減量の比較)

			化 學 成 分							
			灼熱減量	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	CaSO ₄	全 SO ₃	遊離 SO ₃	殘餘 SO ₃
煉瓦の個所内張	煉瓦符號	内用張期使用間	増 加 率	減 小 率						
			最 小	短 期 中 位 最 小	同 上	増 加 率	同 上	増 加 率	増 加 率	同 上
			最 小	最 小	同 上	最 小	同 上	短 期 中 位 最 小	最 大	同 上
上 部	h	1 年	1.50	1.85	0.52	0.43	1.89	6.87	2.49	1.13
	E	2 "	2.68	1.97	0.74	2.09	4.64	6.28	1.29	0.62
	H	4.5 "	4.72	1.72	0.17	2.62	5.25	8.97	1.56	1.27
	T	5 "	8.55	7.00	1.01	3.10	6.34	11.16	2.26	1.30
			増 加 率	減 少 率		増 加 率			増 加 率	
			最 大	短 期 中 位 最 小	同 上	最 大	同 上	同 上	中 位	同 上
胴 部	h	同	5.22	1.45	0.00	4.15	8.16	11.15	1.97	0.24
	E		8.53	0.00	0.21	4.27	7.31	8.10	0.74	0.08
	H	上	17.44	8.77	0.12	10.16	16.06	17.40	0.74	0.52
	T		25.63	9.63	1.04	14.22	20.87	24.52	1.05	0.63
			増 加 率	減 小 率		増 加 率		増 加 率	増 加 率	
			中 位	最 大	同 上	中 位	同 上	短 期 中 位 最 小	最 小	同 上
下 部	h	同	2.97	2.09	0.00	1.47	3.62	2.75	0.11	0.00
	E		6.48	9.58	0.84	3.27	7.12	5.95	0.51	0.00
	H	上	14.23	13.88	3.28	6.12	11.44	9.95	0.04	0.25
	T		9.20	16.16	2.00	6.11	11.54	12.34	1.16	0.45

酸は煉瓦の内張使用期間が長ければ長い程次第に増加し礬土、酸化鐵は僅かながら減少する様である。それらの増減の狀態は第1～2圖に示した。即ち灼熱減量、石灰、全無水硫酸、硫酸石灰の増加は大

第1圖
灼熱減量の増加曲線

第2圖
 $\text{CaO}, \text{CaSO}_4$ の増加曲線

第3圖
 $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ の低下率曲線

體相似的傾向を辿るものであつて内張使用開始後比較的短期間中に急激に増加し約3～4年後よりは徐々に増加する。第6表を通覽するに各成分の増減狀態に於て特に異なる狀態を示すものは7年使用のS煉瓦である。S煉瓦は外國製品で從來最優良品と稱されてゐる物であつて、他の煉瓦に比し吸水率も低く特に斷面の組織が非常に異なる。

即ち第1報に説明した如く他の煉瓦の多くは粗い珪石粒又は磁器粒子を不均一分布狀態にて含有し、比較的大なる氣孔又は窩孔が存在するに反し、此S煉瓦はシャモット粒及び結合粘土中にも微細なる珪石粉が非常に均一に分布して存在し、又氣孔も非常に小さく窩孔等の存在もあまり認められない物である。即ちかゝるS煉瓦の如く微細なる氣孔を有するものは、内張使用初期に滲入した遊離硫酸は漸次析出する硫酸石灰の沈澱及び木質纖維等により置換される事少く、従つて7年の如き長期使用にも拘らず其の灼熱減量、 CaO 、 CaSO_4 、全 SO_3 の増量は少く、遊離硫酸量は比較的多い傾向を示す。しかし遊離硫酸による化學的作用により生成される $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $(\text{KNa})_2\text{SO}_4$ 中の SO_3 を示す殘餘 SO_3 は長期使用のため著しく

増加してゐる。此の Al_2O_3 , Fe_2O_3 , $(\text{K} \cdot \text{Na})_2\text{O}$ 等の硫酸鹽生成は木釜煉瓦の如き高温に焼成せられ素地中に硝子狀物質を多量に形成してゐる物では容易に起り得ない事は、第 6 表の殘餘 SO_3 の増加割合でも明に推察出来るものであつて、内張使用後約 3~4 年迄は殆ど此等硫酸鹽の生成は起つてゐない。しかし第 7 表に示す Al_2O_3 , Fe_2O_3 の低下率表に見る如く木釜下部煉瓦の如く硫酸の作用と水洗とを交互に受ける如き物は、生成される硫酸鹽が水溶性なるため常に溶解し去られ、常に新しい部分が侵蝕されるため其の Al_2O_3 及 Fe_2O_3 の減量は豫想外に大きい。尙木釜内張個所による化學成分の變化の差異に就ては次の第 8 表に就て詳細に述べる事とする。

即ち第 8 表及び其變化狀態を示す所の第 4~5 圖により明かなる如く内張使用による煉瓦の化學成分の變化の程度は其等の煉瓦が内張されてゐた木釜中の位置により著しく異なるものであつて、木釜

第 4 圖 内張個所による
化學成分の變化圖 (1)

第 5 圖 内張個所による
化學成分の變化圖 (2)

上部の瓦斯部分に内張されてゐた煉瓦は餘り氣孔充填作用及び急冷作用を受けずして、主として高濃度の亞硫酸瓦斯による化學的侵蝕作用を受けるのに對し、胴部張付煉瓦は硫酸石灰及び木材纖維による氣孔充填作用により緻密化する。又木釜下部の水洗部分の煉瓦は氣孔充填作用と急冷作用を受ける事が此分析結果より明瞭に推察出来る。即ち

(1) 木釜上部(俗に傘部と稱す)にては此部に亞硫酸石灰蒸解液及び木材削片(チップ)が満されるのはパルプ蒸解作業の初期の極く短時間であつて、蒸解によるチップの容積縮小及び罐内の温度と壓力の均衡をはかるため、此部分は蒸解期間中は大部分 90% 位の SO_2 瓦斯により満されてゐる。其故に此部分の煉瓦は木質附着等による灼熱減量の増加及び充填作用による硫酸石灰の増加等は少く、其に反し緻密化が起らないため氣孔又は龜裂中に遊離硫酸を多く含み、又亞硫酸瓦斯の侵蝕作用により硫酸アルミニウム、硫酸鐵等の生成量は最も多く其等鹽類中の SO_3 量を示す殘餘 SO_3 は最も大なる値を示してゐる。しかし其等の生成された鹽類は木釜下部に於けるが如く水洗等により除去される事が少いから Al_2O_3 及 Fe_2O_3 の含量は餘り低下を示してゐない。しかし内張使用が長期に及ぶ煉瓦に

於ては、亞硫酸瓦斯が氣孔又は龜裂を通つて浸入し、煉瓦内部にも其等の硫酸鹽が形成され殘餘 SO_3 量は益々増加を示してゐる。しかしやはり Al_2O_3 及 Fe_2O_3 の量は他の胴部及び下部に於ける程低下を示さない。又全無水硫酸の増加率に就ても同様の事が言へる。即ち内張使用の初期に於ては煉瓦素地中への遊離硫酸の浸入及び、少量の CaSO_4 の附着により全 SO_3 量の増加も比較的大であつて其増加率は水洗される所の木釜下部よりは大であるが、使用が長時間に及ぶものは其全 SO_3 量の増加率は最低値を示してゐる。

(2) 木釜胴部に使用された煉瓦に於ては最も各成分の變化が劇しく起つてゐる。即ち胴部は常に藥液及びパルプにて満され且つ木釜下部に於けるが如く水洗も受けない故に木質纖維及び CaSO_4 の析出等による氣孔充填作用が最も好條件に行はれる。従つて灼熱減量、石灰、硫酸石灰、無水硫酸の増加率は最も高い値を示してゐると共に、其の反面に於て Al_2O_3 , Fe_2O_3 の短期の減少率及び遊離硫酸と殘餘硫酸の増加率は比較的小である。

(3) 木釜下部の内張煉瓦も又特長ある化學成分の變化狀態を示してゐる。即ち木釜下部(皿部とも稱す)は胴部と同じく蒸解中は常に蒸煮藥液及びパルプにて満されてゐるが、蒸解過程が終了してパルプを排出した後皿部の彎曲部に殘留するパルプを洗い落すため、間歇的に劇しく水洗される。其洗滌水は餘熱を利用した温水を使用してゐるが北方の地方の冬季嚴寒時には、平均 2~5°C 位の冷水となる故内張煉瓦には相當の急冷衝擊を與へる事になり、且つ木釜胴部に形成される如き煉瓦の保護皮膜の役目をなすところのセルフライニングは常に除去され勝ちであり、又硫酸の作用により生成する $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 及びアルカリ硫酸鹽は洗滌水に溶解し去られる等、其の内張煉瓦の蒙る損傷は木釜中最も劇しい個所である。即ち第 8 表の結果を見るに灼熱減量、石灰、硫酸石灰、無水硫酸等の増加量は他の個所に比し頗る少く、ただ長期間後に於て僅に増大してゐるに過ぎない。其に反し Al_2O_3 及び Fe_2O_3 の減少率は各部に比し最も大きく又殘餘硫酸量も最小値を示してゐる。尙遊離硫酸も水洗により除去せられ此亦最小値を示してゐる。

以上の木釜各部分の化學成分の變化狀態より推察すれば内張煉瓦の蒙る損傷は高濃度の亞硫酸瓦斯に曝される木釜上部(傘部)よりは、むしろ下部(皿部)に於て劇しく起り胴部の煉瓦は最も損傷程度が軽い様である。故に胴部に於て屢々起る煉瓦の崩壊現象の原因は恐らく急冷衝擊又は水洗滌による侵蝕作用の増進にあるのではなく主として第 2 報に詳述した硫酸石灰の結晶の析出による崩壊作用と見る可きであらう。尙鹽類晶出による煉瓦の崩壊作用並に酸處理と水洗滌とを交互に行ひたる場合の煉瓦の腐蝕狀態等の問題に就ては目下系統的研究に従事しつつあるを以て詳細は後日の報告に譲る事とした。

次に木釜の各個所に内張使用された煉瓦を表面(パルプ側)に近い部分中心部分及び裏面(モルタル側)に近い部分の三部分に破碎分

第 9 表 木釜各部に内張したる煉瓦の部分による各化學成分の増減傾向 (SiO_2 100 としたる各成分の増減量)

木釜内の 内張個所	煉瓦の 部分	化 學 成 分							
		灼熱減量	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	CaSO_4	SO_3	遊離 SO_3	殘餘 SO_3
		増加量 最大	減少量 最大	減少量 最大	増加量 最大	増加量 最大	増加量 最大	増加量 最大	増加量 最大
上部 (瓦斯部) の煉瓦	表 面	8.55 部	7.00 "	1.01 "	3.10 "	6.34 "	11.16 "	2.26 "	1.30 "
		同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
	中 心	5.38 "	2.13 "	0.45 "	0.41 "	2.18 "	4.12 "	1.35 "	0.18 "
		同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
	裏 面	2.79 "	0.82 "	0.03 "	0.18 "	1.82 "	2.08 "	0.27 "	0.13 "
		同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上

胴部の煉瓦	表面	同最上	同最上	同最上	面最上	同最上	同最上	同最上	同最上	同最上
		25.63 "	9.63 " (11.88)	1.04 "	14.22 "	20.87 "	24.52 "	1.05 "	0.63 " (2.09)	
		同中位	同中位	同上	同上位	同上位	同上位	同上位	同上位	
	中心	23.09 "	0.28 " (5.08)	0.00 "	8.99 "	13.99 "	15.03 "	0.47 "	0.10 " (1.05)	
		裏面	同最上	同最上	同上	同最上	同最上	同最上	同最上	同最上
			9.45 "	1.06 " (0.00)	0.00 "	3.34 "	6.58 "	6.83 "	0.33 "	0.21 "
下部(水洗部)の煉瓦	表面		同中位	同最上	同最上	同最上	同最上	同最上	同最上	同中位
		9.20 "	16.16 "	2.00 "	6.11 "	11.54 "	12.34 "	1.16 "	0.45 "	
		同最上	同上位	同上位	同上位	同上位	同上位	同上位	同最上	
	中心	15.88 "	8.30 "	1.01 "	5.17 "	9.52 "	9.69 "	0.19 "	0.51 "	
		裏面	同最上	同最上	同最上	同最上	同最上	同最上	同最上	同最上
			2.50 "	0.96 "	0.00 "	2.43 "	5.30 "	4.85 "	痕跡	0.07 "

(T 煉瓦の結果より算出, () 内は S 煉瓦よりの結果)

離し其の各々に就て化学分析を行ひ煉瓦の表面より内部への腐蝕作用の進行状態を検した。第 9 表には内張使用中に起る煉瓦の化学成分の變化が、煉瓦の部分により如何に異なるかを分析結果より判定して整理して見た。主として使用期間 5 年の T 煉瓦の結果より算出した増加量、減少量を記したが、使用期間 7 年の S 煉瓦の結果も同様な傾向を示した。又参考のため其等の變化状態を第 6~9 圖に

は木釜下部使用煉瓦であつて、即ち灼熱減量及び殘餘 SO_3 が中心部分にて増加量最大で次で表面、及び裏面部分であつた。此は前述の如く木釜下部にては水洗を受ける故、煉瓦表面に附着した木材纖維等が洗滌除去せられると、表面に生成した $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が水に溶解し去られるためと思はれる。尙此の表面部分の CaO 、 SO_3 、遊離硫酸等も幾分除去されと思はれるが分析結果にてはやはり中心部分より僅か乍ら高い値を示した。結果中には煉瓦の内張施工の不完全、並に目地モルタルの脱落又は龜裂等により内張當初より目地と煉瓦との間隙を通り、煉瓦の裏面に蒸着液が浸入したものに於ては、煉瓦の中心部分より却て裏面部分に於て化学成分の變化が著しいものもあつたが、煉瓦の断面の變色状態等より判定してかかる状態を示した煉瓦の結果は例外として棄却した。

以上述べ來つた種々の化学成分の變化状態を總括して次に各成分の増加又は減少が内張煉瓦の品質並に壽命に及ぼす影響を考察するに (1) 灼熱減量の増加は煉瓦の表面部分に於て特に著しく起り、煉瓦素地中にては左程甚しくはなく且つ此灼熱にて失はれる物は主として木質纖維及濕分である故に、此の灼熱減量の増加は餘り煉瓦品質に悪い影響を及ぼすものでなく、却て藥液に對する不透過性を煉瓦に與へ罐體を保護する利點がある。(2) CaSO_4 (CaO 及び SO_3) の増加に就ては此成分が煉瓦表面に附着するものはセルフライングと稱し、藥液に對する煉瓦の保護層の作用をなすものであり、又煉瓦素地中の氣孔又は龜裂中に析出したものは煉瓦を緻密ならしめ、藥液の滲透を妨げる故灼熱減量の場合と同様有效であるが、氣孔又は龜裂中に析出沈澱する時は木釜の絶えざる温度及壓力の變化に際し CaSO_4 の一部が析出及び溶解を反覆し時には其の結晶壓により煉瓦を破壊せしめるか又は充填した CaSO_4 と煉瓦素地の熱膨脹の差により煉瓦を破壊せしめる結果となる故、煉瓦素地中の著しい詳細 CaSO_4 量の増加は煉瓦の品質を毀損せしめるものと見る可きである。尙此な CaSO_4 の結晶壓による煉瓦の崩壊現象に關しては後報に於實驗結果を報告する豫定である。(3) Al_2O_3 及び Fe_2O_3 の減少は酸による煉瓦の侵蝕を示すものであつて硫酸の作用により可溶性の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が形成し、後水洗滌の際溶解減量を來たしたものである。又殘餘 SO_3 量の増加も又 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、アルカリの硫酸鹽が煉瓦素地中に形成される事を示すもので Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の減少及び殘餘無水硫酸量の増加は共に煉瓦の品質及び壽命が低下して行く事を示すものである。

故に結論的に次の事が言へる。即ち木釜内の傘部、胴部及び皿部

第 6 圖

第 7 圖

煉瓦の部分による灼熱減量變化圖 煉瓦の部分による CaSO_4 の變化圖

第 8 圖

第 9 圖

煉瓦の部分による Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の變化圖(下部張付 T 煉瓦)

煉瓦の部分による殘餘硝酸の變化圖

示した。即ち木釜上部及び胴部に使用された煉瓦の部分による成分の變化はすべて表面部分に於て最も劇しく、次で中心部分、裏面部分の順序であつて豫想通りであつたが、ただ異なる状態を示すもの

の煉瓦がバルブ蒸解中に受ける作用は同一でなく、各部により異なる化学的又は機械的作用を蒙るものである故、其木釜各部に適した煉瓦を撰擇使用すべきである。従来の木釜煉瓦は殆ど外國製品に依存してゐて其等はすべて耐酸性を或程度犠牲にしてスポーリングを考慮し比較的多孔質の吸水性ある煉瓦を木釜全體に内張使用してゐる状態である。其故にスポーリングを起さない木釜傘部及び胴部に於ては酸瓦斯又は液により著しく腐蝕せられ、木釜外枠の鐵セルの腐蝕破損及び煉瓦の崩壊脱落が頻發する状態であつた。従つて此改良法としては

- (1) 木釜傘部用としては亞硫酸瓦斯による化学的侵蝕に耐へ得る様特に耐酸性強き煉瓦を用ふる事。
 - (2) 木釜胴部用としては酸液の浸入を防止するため、吸水性少き緻密なる耐酸煉瓦を用ふる事。
 - (3) 木釜皿部用としては冷水洗滌に耐へ得る様スポーリングを起さないで、比較的質緻密なる耐酸煉瓦を用ふる事。
- により達せられるのではないかと思ふ。(續)

總 括

- (1) 前報に引續き耐酸煉瓦が亞硫酸バルブ蒸解罐に内張使用される際の腐蝕過程を知るために内外製の數種の木釜煉瓦の新品及び其煉瓦が種々の期間、種々の木釜内の個所に使用された物に就て化学分析を行ひ使用期間と化学成分の變化状態、木釜中の内張個所による各成分の變化程度の差異及び各木釜個所に内張

使用された煉瓦の表面、中心、裏面等の部分の化学成分の差異を調べた。

- (2) 其結果内張使用期間による化学成分の變化に就ては灼熱減量、石灰、硫酸石灰、及無水硫酸量は内張後比較的短期間に急激に増加し又殘餘 SO_3 分も僅か乍ら増した、 Al_2O_3 及 Fe_2O_3 は長期使用により次第に減少を示し遊離硫酸も幾分減少を示した。
- (3) 木釜内の内張個所による化学成分の變化の差異に就ては木釜の上部、胴部、下部の煉瓦に於て上部の煉瓦は亞硫酸の化学的侵蝕により Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の硫酸鹽生成量が最大で従つて殘餘 SO_3 分が最大値を示し、又遊離 SO_3 量も最も大であつた。胴部の煉瓦は充填作用を最もよく受け従つて灼熱減量、 CaSO_4 、 CaO 、 SO_3 等の増量最大で木釜下部煉瓦は充填作用を受けるも水洗滌により硫酸の作用により生成された Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の硫酸鹽が溶解し去られ Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の減量最も大で煉瓦の損傷は最も劇しい個所であつた。
- (4) 各部に張られた煉瓦の部分による化学成分の變化は木釜上部及び胴部の煉瓦に於ては殆ど一律に煉瓦の表面部分が各成分の増加又は減少度が最大であるが木釜下部煉瓦のみは表面部分の灼熱減量及び殘餘無水硫酸量が煉瓦中心部分より小であつた。本研究に對し絶えざる御指導を賜りたる故近藤清治先生並に御援助を賜りたる王子製紙株式會社に對し満腔の謝意を表す。

(東京工業大學窯業學科)(昭 16. 7. 23 受附)

Abstrakt

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE SÄUREFESTEN STEINE (3) (Beitrag zum Korrosionsübergang des Futterziegels vom Zellstoffkocher)

Von Toshiyoshi Yamauchi und Saori Kato

In diesem Beitrag handeln wir fortlaufend von den Resultate der chemischen Analysen der verschiedenen dem Angriffe von Sulfitlauge ausgesetzten Ziegel.

(1) Je länger die Verwendungsdauer der Ziegel ist, desto nehmen mehr Gehalt an Glühverlust, Kalk und Schwefelsäureanhydrid zu.

(2) Die Einwirkung von der chemischen Korrosion geschieht bemerkenswert am Oberteil (SO_2 Gas Phase) und am Unterteil (Sulfitlauge und Waschung mit Kühlwasser), und dann am Bauteil des Kochers tritt vornehmlich der Packungsprozess von Kalksulfat ein. (Fortsetzung folgt).

(Departement von Keramischen Ingenieur in Tokyo Industriellen Universität)