木材糖化プラント構成材料の腐蝕（第1報）

高温糖化液による金属材料の腐蝕試験結果*

葛 岡 常 雄 **

Corrosion in the Wood Saccharification Process Plant (Part I)

Corrosion Tests for Some Metallic Materials of Construction for the Hydrolizer

Tsuneo Kuzuoka

Hydrolysis of wood with concentrated sulfuric acid has been studied in this country by the members of the Wood Saccharification Discussion Committee (Japan). This paper describes the results of the corrosion tests for some materials of construction for the hydrolizer in the experimental apparatus (Fig.3)

The results obtained from the tests in the boiling

liquid in the process (10% H_2SO_4 , 8% glucose and 1% acetic acid aqueous solution; actual solution) were as follows:

Supiron	} usable	Copper	} unusable
Lead		Gun metal	
Brass			

1. はしがき（木材糖化工程）

木材糖化工程は古くから知られており、その方法としても、稀硫酸によるもの、濃硫酸によるものあるいは塩酸を使うもの等各種存在するが、本報告は、その中で、高圧を必要とせずかつ普通の鉄材の使用可能な部分の多

る。ここに約2時間停滞する間に糖化が完了し、濃度約8%の糖（グルコース）液として、固形物リグニン及びわずかの醋酸等を含んだまま濾過装置（あるいは中和槽）に送られるのである。槽内は常に攪拌羽根によって攪拌され、スチームジャケット等で加熱され約100°Cに保

第1図

いプロセスである濃硫酸法工程に関するものである。その工程の概略は第1図のごとく、ここでは木材の廃物鋸屑を用い、これと濃硫酸とを特種の浸透機によって混合浸透（第1次糖化操作）せしめた後、ある時間熟成せしめ（約40°C、40分）、湿った粉状のくづれやすいかたまり（帯状）の状態のまま、すでに稀硫酸液を満して沸騰状態にある稀酸分解槽に入れて加水分解（第2次糖化）せしめるのである。この糖化槽には水が供給され、入って来る粉体中の硫酸と合して約10%濃度の稀硫酸液となるのであって、操作は充分に連続的に行うことができ

第2図

たれる。全工程の中心部分であるこの附近のみを第2図に示す。図の装置は著者の研究室に設置した小形パイロットプラントの概略であって、この中の一部分としてとくに腐蝕に問題の存在する糖化槽、排出管路、ポンプ等を構成する金属材料の材質選定のために行った腐蝕試験の結果のみをここに報告することとする訳である。

なおこのプロセスについては、北海道の委託によつて数年を進められている濃硫酸法木材糖化に関する研究の一部であって、木材糖化審議会（東京・目黒、農林省林業試験場内）が主体となり、反応および工程面においては主として東京教育大学農学部小林達吉助教授^{2),3),4),5)}装置化に関しては主として東京工業大学の著者の研究室等^{1),6)}にて研究して来たものであることを附記しておく。

* 本委員会30年1月、月例会議にて発表

** 東京工業大学

2. 実験方法及び実験装置

前項の目的のための腐蝕試験を行うに当って、液は次の4種類とした。

- 10%硫酸水溶液
- 10%硫酸溶液にグルコースを濃度8%となるように加えた溶液
- 10%硫酸、8%グルコース溶液に更に1%の醋酸を加えた溶液
- パイロットプラント(第2図)にて製造した実際の糖化液

夫々の液について、常温の場合と軽い沸騰状態との2種とし、夫々約15~17時間及び3~6時間浸漬した。

金属材料としては次の5種類について行った。

- 高珪素铸铁(日産化学製スービロン)
- 銅
- 真鍮
- 鉛
- 砲金

何れも試験片は薄い矩形板状とし、1部分が液面より上に出るようにして垂直に液に漬けた。

第3図

実験装置は第3図のごとく、加熱装置のついたフラスコ上部に水冷コンデンサーをつけたものである。フラスコの大さは500ccでこれに液を約200~250cc入れて試験液とした。試験片は1部に小孔をあげ、図のごとくガラス棒にて吊り下げた。

試験片の表面はサンドペーパーにて綺麗に磨き、よく

洗い、精密に秤量してから入れ、試験終了後再びよく洗って精密秤量(化学天秤にて)をおこなった。

3. 実験結果

測定された重量減から腐蝕度を[mm/100day]にて表はすには、その材料の密度[g/cm³]で重量減[g/cm²]を除いて求めた。なお、腐蝕度の良否を評価するために、完(耐蝕性完全の意)、良(同じく良好)、小(耐蝕性小さいの意)、否(耐蝕性不充分で、使用不能の意)の4階級の記号を用いたが、その基準は第1表のごとくである。

第1表 耐蝕性の評価基準

順 位	100 日間の侵蝕度 [mm/100Day]	記 註
I	0.01 以下	完
II	0.1 以下	良
III	1 以下	小
IV	1 以上	否

実験結果の一覧表を第2表に示す。

それぞれの試験片の状況について少しく述べれば、先づ高珪素铸铁については、試験中も光沢を失はず、ほとんど変化がなく、ただ取出して水洗した際はやや黒味をおびた程度であり、もちろん耐蝕性はもつとも良好であった。

銅は醋酸の存在する液では全面に細かい斑点を生じ、糖の存在下では黒色の炭化物が附着した。

真鍮の場合は醋酸を含む液の時のみ緑青のごときものが液面上に見られたが、その他沸騰中にもほとんど変化なく、いつも一定した腐蝕量を示した。

鉛は黒灰色となり、糖の存在下では茶黒色となった。醋酸の有る時は白色粉末が多量に附着した。

砲金、黒色を呈し、醋酸の場合は気相には緑青を生じた。気液境界部分は少しく筋状に犯された。

4. 結果の総括

以上の実験結果を総括して次のごとく言えよう。

a. 使用液の種類に依る相違。

- 1) 糖が入った方が腐蝕量は少くなる。
- 2) 醋酸が入ると腐蝕量はいちじるしく大となる。とくに鉛は醋酸鉛らしき白色粉末を生じる。真鍮はあまり変化がない。

3) 実際の糖化液ではさらに腐蝕は増し、銅や砲金は沸騰状態では使用できないほどである。

b. 温度の影響

- 1) 常温においては砲金及び鉛以外は総て良または完である。砲金は局部腐蝕を生じ易いので危険である。鉛は醋酸の無い場合に限ってはほとんど完全な耐蝕性が有るが醋酸が入ると落ちる。

第2表 各種金属の腐蝕度実験結果一覧表

腐 蝕 度 [mm/100Day]	10% H_2SO_4 水 溶 液 (評)	10% H_2SO_4 8 % 糖 (評)	10% H_2SO_4 8 % 液 1%醋酸(評)	実 際 の 糖 化 液 (評)	液 の 温 度
高 珪 素 鋼 鉄 (スーピロン)	0 (完)	0 (完)	0 0.0194 (完)	0.0208 (良)	常 温
	0.1700 (小)	0.1250 (小)	0.1900 (小)	0.1895 (小)	沸 騰 液 温
銅	0.0386 0.0489 (良)	0.0399 0.0449 (良)	0.1124 0.0931 (良)	0.0705 (良)	常 温
	0.2122 0.4472 (小)	0.0955 0.1514 0.7938 0.9466 (小)	0.468 0.557 (小)	2.050 2.085 (否)	沸 騰 液 温
真 鍮	0.026 (良)	0.0121 (良)	0.0319 (良)	0.0437 (良)	常 温
	0.0863 0.1041 (良)	0.0664 (良)	0.0745 (良)	0.3124 (小)	沸 騰 液 温
鉛	0.1081 0.0082 (完)	0.0065 (完)	0.1331 (小)	0.1990 (小)	常 温
	0.1916 0.1820 (小)	0.1585 (小)	0.4144 (小)	0.3085 (小)	沸 騰 液 温
砲 金	0.2990 0.2110 (小)	0.0378 0.1008 (良)	0.1831 0.2058 (小)	0.1990 (小)	常 温
	0.5504 (小)	0.4052 (小)	0.5747 (小)	2.6553 (否)	沸 騰 液 温

2) 高温(静かな沸騰状態)の場合は勿論常温にくらべて一段と腐蝕が増大する。しかし銅と砲金以外は使用可能な範囲にあると言えよう。スーピロンはほとんど完全であり、真鍮は想像したより良好なことを示し、しかも、多くの実験結果にムラがなく非常に安定で、安心して使用できると考えられる。

以上の事実から結局スーピロン、真鍮、鉛等が使用可能な材料であり、銅と砲金とは使用不能と考えられる。すなわち加水分解用糖化糖の構成材料としては、加工性の問題が無ければスーピロンでよく、普通には鉛ホモゲンまたは真鍮板等が適すると考えられ、配管やポンプ等には真鍮が充分に役立つものと思われる。

なおこれら腐蝕の原因、理論等に関しては全く触れずただ試験の結果のみを述べるに止まったのであるが、この点著者の任でもなく、その方面の専門諸家の御教示を

期待するものである。

文 献

- 1) 葛岡常雄：木材糖化用渗透機に関する研究，木材糖化審議会報告，第2号，P.1~28(昭和28年9月)。
- 2) 小林達吉：比較的低温(150°C以下)に於ける木材糖化に関する基礎的研究，木材糖化審議会報告，第1号，P.1~124(昭和27年3月)。
- 3) 小林達吉：濃硫酸法による木材糖化のプロセスに関する研究，木材糖化審議会報告，第2号，P.29~48(昭和28年9月)。
- 4) 小林・酒井：糖化廃硫酸と燐鉱石との反応，同上誌同号，P.49~70。
- 5) 小林達吉：木材糖化液に適する酵母及び酵母類似菌に関する研究，同上誌，同号，P.71~128。
- 6) 葛岡常雄：木材糖化工程の工業化に関する研究，(第1報)加水分解装置に関する試験結果，(第2報)濾過に関する試験結果，(第3報)糖化生成物の性質，木材糖化審議会報告，第3号，P.1~35(昭和29年3月)。

附記。本実験実施に当つては嵐実君，木村美智子嬢及び原正昭君の援助を得たこと，費用は木材糖化審議会を通じて北海道の委託研究費によつたことを附記して感謝の意を表する。

(30年2月4日受理)

新 入 会 員

普 通 会 員

墨 水 産 業 株 式 有 限 公 司 清 野 幸 雄
パイロット万年筆株式会社手塚工場研究部化学課