湿式空気酸化方式—ジンプロ—について

新潟ジンプロ有限会社 根 橋 四 郎・L. A. Pradt

は じ め に

近時公害問題が重要視されて来つつある折柄、製紙工場廃液、特に木釜よりの黒液の処理の一方法として湿式空気酸化法がある。この方式は公害対策としてのみならず、同時に動力回収・薬品回収にも役立つ興味ある方式なので、ここにご紹介いたします。

湿式空気酸化法は 1935 年 F. J. Zimmermann (U. S. A.) 氏が、黒液を湿式空気酸化により部分酸化し、なお抽出蒸留などにより香料であるワニリンを工業的に製造したことから端を発しています。よってこの方式は発明者の名をとり、ジンマーマンプロセス、略してジンプロとも呼ばれています。その後、彼および協力者がこの方式をパルプ廃液の有効利用・下水汚泥の処理などに利用し、世のために貢献しております。

以下つぎの項目についてご説明いたします。

1. 湿式空気酸化の基本原則
2. 湿式空気酸化によるエネルギーの利用
3. パルプ廃液のデータのまとめ
4. 装置例ならびに機器について
5. 湿式空気酸化方式の特長、その他

1. 湿式空気酸化の基本原則

1. 概 要

簡単にいえば、本プロセスは水中に溶解しているか、固体として懸垂している有機物すなわち可燃物を空気で酸化することです。

燃焼は可燃物が多量の水分を含んでいるとき、この水分をできるだけ蒸発し、あるいは乾燥して燃やしてやる方法が常識的ですが、本方式では溶液の温度を高め—この場合溶媒が水ですから 1 気圧では 100°C しか上らないので、圧力を高めてやる必要がある—ので高圧にして—その中へ空気を送入すれば酸化反応が行なわれます。

直接乾燥燃焼でも、水中空気酸化でも、反応生成物は水蒸気と炭酸ガスおよび併発する水蒸気空気中の窒素です。

図 1 にフローシートの一例を示します。

この例では廃液はプランジャーポンプで一定量送ら

図 1 酸化装置——エネルギー回収なし

れ、一方では空気圧縮機で大気の水が廃液と一定比例の量で系に送られます。廃液は初期の酸化が始まる温度約 170°C まで予熱され、廃液と混合した空気は十分な滞留容積をもつ反応塔に入り、液中の可燃物を酸化します。反応塔内の内容物は先へ先へと移動し、分離器に至り、ここでガス、水蒸気および液と分離されます。液は酸化灰を含んだままで系へ入ってくる原液を先に述べた温度まで予熱します。このために熱交換器が設けられています。

2. 装置設計上の諸要素

2.1 COD (Chemical Oxygen Demand)

COD は BOD とともに下水汚泥・産業廃液などの水質の汚染度を示す指標として使用されています。測定法としては過マンガン酸カリ法、重クロム酸カリ法がありますが、後者の方が強酸化剤で再現性があり、ジンプロ装置などの実際酸化の際の発熱量換算などによく一致します。米国では重クロム酸カリ法が下水道法では標準となっています。以降、重クロム酸カリ法の COD 数値で話を進めることにします。COD 数値は 1 l 中のグラム数で示され、この数値が高い方が燃料価値が高い。すなわち空気酸化した場合、発熱量が大きい。

2.2 COD と発熱量の関係

空気と廃液すなわち燃料とを正しい比例でよく混合

し、必要な圧力下で、ある程度予熱して反応塔に入れてやれば、燃焼がある速度と温度とで起り所期のとおり最大の熱を得るか、あるいは廃液の有機物が最高度に除去されて、しかも同時に液相を保ちながら酸化反応が持続されます。

表 1 通常物質の酸化に消費される
空気 1 ポンド当りの発熱量

物 質 名	BTU lb	lb-O ₂ lb-物質	lb-空気 lb-物質	BTU lb-空気
水	61,000	7.937	34.34	1,780
エチレン	21,460	3.42	14.8	1,450
炭素	14,093	2.66	14.53	1,220
酢酸	6,270	4.07	4.6	1,365
修酸	1,203	0.178	0.77	1,565
ピリジン	14,950	2.53	10.9	1,370
燃料油	19,376	3.26	14.0	1,380
ラクトーゼ	7,400	1.43	4.87	1,455
カゼイン	10,550	1.75	7.55	1,395
廃 物 質				
サルファイト	7,900	1.32	5.70	1,385
液固形分	5,812	0.955	4.43	1,400
セミケミカル固形分	7,820	1.334	5.75	1,365
下水汚泥、最初沈殿	6,540	1.191	5.14	1,270
下水汚泥、活性汚泥				

普通の燃焼では燃料に金がかかり、空気はただであるが、本湿式空気酸化法では燃料すなわち廃液はただで、空気は高圧に圧縮されるので金がかかることは特殊なことです。燃料と発熱量との関係を表 1 で示します。表の最後の列でみられるように、全ての燃料の発熱量は空気 1 ポンド当り約 1400BTU を示します。したがってある燃料を燃焼化する場合、湿式空気酸化方式では、熱単位を 1 ポンド当り何 BTU と表わすよりも、

図 2 換 算 表

空気を何ポンド必要とするかというように、空気 1 ポンドを熱重単位とした方が都合がよいのです。

図 2 は COD 空気量発熱量のノモグラフです。例えば普通 Ca 系サルファイトパルプ黒液は、COD としては 140g/l 位ですが、この 1 ガロンを全部酸化するには 5 ポンドの空気を必要とし、1 ガロン当り 6800 BTU の発熱をすると読めます。

2.3 酸 化 度

廃液中の有機物を酸化すれば当然 COD は減少します。この COD の減少率を酸化度と呼びます。すなわち酸化されたものの中に原 COD の 10% の COD が残っているとすればその減少率は 90% であり、逆にいえば 90% 酸化されたといえます。どの程度 COD を減少させるかは、装置の設計上まず最初に決める必要があります。これを決めると空気量が決まり、発熱量も決まり、反応塔内の温度圧力関係が液相を保つように決められます。

2.4 反応塔内の気液平衡するための温度圧力関係

図 3 乾き空気 1 lb 当りの飽和水蒸気 lb

図 3 は上記の関係を示すものです。例えば黒液の 1 ガロンは約 8 ポンドの水をもっており、空気 1 ポンドとともに圧力 1500 ポンドで 553°F に加熱されるとします。図で 553°F と 1500 ポンド線の交点を横軸で読むと、空気 1 ポンド当り 2 ポンドの水蒸気が共存することになります。すなわち黒液の有する 8 ポンドの水のうち 2 ポンドは気相になり、残りの 6 ポンドの水が液相を保っていることを示します。もし同じ温度圧力条件で空気を 4 ポンド圧入すると、8 ポンドの水蒸気ができて黒液の有する水が全部水蒸気になり、液相の水は存在しなくなります。この状態では酸化反応は停止します。このことは化学変化上大変面白いことですが、今その理由などには触れないことにします。したがって反応を続けさせるためには空気は最高 3.5 ポンド程度にする必要があり、そのときが上記温度圧力で円滑な反応が行なわれるわけであり、別な考え方をすれば、反応を持続しながら空気を多く入れるため

には圧力を上げれば、例えば 2000 ポンドの圧力にすれば同じ温度でも水蒸気と空気との比率が 0.7 付近となり、蒸発乾涸の心配はなくなります。しかし相手は水ですから臨界圧力あるいは臨界温度が限度です。なおそれ以上に空気を必要とするような COD の高い液を処理する場合には、外部から水を補給すればよいわけです。すなわち多量の水蒸気を発生し、蒸気ボイラーと同じようなものになります。

2.5 酸化反応と時間との関係

図 4 酸化と時間の関係

図4で示されているように酸化反応は一般化学反応と同じく、時間が長ければ反応は進みますが、ある限度以上になると平衡状態に達します。

2.6 酸化率と温度との関係

これも一般化学反応と同じく、温度が高ければ反応は進みます。図4にこの関係が示されています。

2.7 廃液処理装置の設計手順

処理すべき廃液の量の決定・CODの測定・酸化度の決定などをすれば空気量が決まり、したがって発熱量も決まり、上記の要素から反応時間・温度・圧力が決まります。これらが決まると反応塔の大きさが決まります。また反応塔入口温度を例えば170℃に押えようと反応塔出口温度が決定し、流入原料温度は既知ですから、熱交換器の大きさが酸化液出口温度を仮定することによって決まります。この他ガス分離器などの問題がありますが、ここでは省略します。もちろんポンプ・空気圧縮など必然的に決まり、装置全体が設計できるわけです。

2. 湿式空気酸化によるエネルギーの利用

1. 装置が外部反より熱を受けないで操業できる
限度

装置の運転開始に当っては、先に述べたように反応塔入口温度が空気酸化を開始する温度、すなわち 170°C になるように始動用熱交換器を利用し、外部からの水蒸気で間接加熱するか、あるいは反応塔に水蒸気を

直接吹込んで加熱する。酸化反応が進むにしたがって、この外部よりの加熱を減少しついには閉止する。この状態を私共は装置が自燃しているといいます。この自燃の限界すなわちいつ自燃状態になるかということは、装置の設計の方法によっても異ってきますが、処理液の COD および酸化度によって決定されます。系の酸化熱を含めた入熱と放熱損失を含めた生成物の系外へ持去る熱量がバランスすればよいわけです。この酸化による発熱量は COD と酸化度との相乗積で決まります。普通の工業的装置ではこの積がおよそ 12g/l であればよく、すなわち 1 l 中の COD 50 g の値をもつ廃液を補助燃料なしに運転するには発生熱を極度に利用するよう装置を設計すれば、酸化度は 25% 程度でよいといえます。装置量を安くして若干の熱は損失してもよいという考え方にすれば、酸化度を増さねばならないことはいうまでもありません。

2. 酸化熱の利用

処理すべき廃液の COD すなわち燃料価値が大きい場合、これを高度に酸化すれば前項で述べた自然限界に必要な熱量を差引いた残りは熱エネルギーとして利用できるはずですが。例えば 1 l 中の COD 100 g の廃液を 90% 酸化すれば、その酸化による発熱量は 90 g 相当であるので、前項に述べた 12 g を差引いた 78 g に相当する熱が利用できます。図 2 で読めば 1 ガロン当り約 3700BTU が利用できることになります。

この熱の具体的な利用方法としては、反応塔内または反応塔を出たところに気液分離器を設け、気相側すなわち水蒸気・反応ガスの所有する熱を使用すればよいわけです。

この水蒸気ガスの混合気体を再沸器に導き水蒸気を発生する方法、混合気体を直接蒸気ガスタービンに導きその回転力を利用して空気圧縮機を直接回転させる方法、あるいは発電機を介して結合し余剰の電力を外

图 5 水蒸气生产用湿式酸化

部に取出す方法、あるいは直接発電機と結合して電力を得る方法など種々の方法が取られます。

図5は再沸器を設置し水蒸気を発生し、発生した蒸気を利用して蒸気タービンを回転し、また残余のガスのエネルギーを利用しガスタービンを回転して空気圧縮機の動力源とし、余剰の水蒸気は工場の作業用の蒸気とする例を示しています。

図 6 電力生産用湿式酸化

図6は水蒸気およびガスを直接混合ガスタービンに導き空気圧縮機を駆動し、なお余剰のエネルギーがあれば始動用兼発電用モーターを回転させて電力として回収する例を示しました。

3. パルプ廃液のデータのまとめ

1. 概 要

処理しようとする廃液の COD を重クロム酸カリ法によってまず測定します。つぎに振とう式オートクレーブで圧力・温度を変化させて実際の酸化状況を測定します。こうして圧力・温度・理論空気量などがわかるので、できれば小型パイロットプラントに実際にかけて連続実験すれば、完全な装置の予想ができます。

図7は種々な廃液の反応時間を1時間に押えて、温度による酸化度を測定してみた図です。

パルプ廃液の酸化度の決定には種々な因子があります。比較的 COD の低い廃液で、しかも色相の悪いものを薬品・動力の回収を考えないで単に放流する場合、外見をよくしたいというようなときには酸化後の COD を 1 l 当り 10 g 程度にすれば、淡黄色あるいは無色に近くなることを実験しました。動力を回収したい場合は、酸化度が高いほど回収率が高いのですが、それにつれて使用動力費もよけい必要とするので、一概に高い方がよいともいえません。薬品回収を目的とする場合は、酸化度の高い方が薬品の精製処理に都合がよく、薬品回収なしで河川に放流することのみ考える場合、色相と残りの COD あるいは BOD を考慮す

図 7

る必要があります。

酸化液の BOD についてここで少しく触れておきます。酸化液の BOD は目やすとして、COD の半分であるといえます。例えば酸化液 1 l に 10 g の COD があるとすれば、液の 5 日間 BOD は約 5 g です。一般に製紙工場では大量の用水が使用され、大きな COD・BOD 源は主として木屑ですから、ここから出る廃液の COD を相当程度除去すれば、残余は大量の用水で薄められますので、工場全体の COD・BOD は改善されます。

2. 処理する廃液中に含まれる有機物ならびに無機物

酸化度の高いときは、酸化工程中で液中に含まれている有機物の大部分は終局的に炭酸ガスと水に変化し、残余はアンモニア・醋酸系ですが、温度 320°C 程度では醋酸系有機物も極く微量です。したがって気液分離器から出てくる水蒸気以外のガスは、主として窒素・炭酸ガス・少量のアルゴンなどに、極く少量の水素・アンモニア・炭化水素などです。

無機物は処理する廃液の成分にしたがって、サルファイト系薬品使用の場合、Ca・Mg・NH₃・Na などの硫酸塩に変化します。もし陽イオン当量が含まれている硫黄より多ければ、陽イオンは硫酸塩になった残りは炭酸塩となるので装置上何等の害もありませんが、もし硫黄が硫酸塩の生成に必要な陽イオンより多いときは SO₂ ができるので、当量の陽イオンを酸化物・水酸化物・炭酸化物の形で十分なだけ加えてやれば SO₂ の生成は防げます。無機物質は懸垂状態または溶

解した形で液相で酸化系より流出します。実際例として硫黄は 250°C では 90% 硫酸塩に変化し、もう少し温度を上げれば 100% に近ずきます。

薬品を酸化液から分離回収するには種々な方法がありますが、純化学工業的なことですのでここでは触れないでおきます。空気酸化方式では硫酸塩が炭酸塩になっており、薬品の濃度がほとんど飽和に近い状態になるように装置が設計されております。

4. 装置例ならびに機器について

1. 装 置 例

1960 年ノルウェー国の Borregard 製紙工場では Ca ペースサルファイト廃液約 4000M³/日 を処理し、図 5 にあるような方式で主として蒸気生産を目的として建設され、空気圧縮機の動力は自己回収し外部の動力を必要としませんでした。しかしこの工場は燃料事情が好転したため現在では一時運休している由です。

1966 年オーストラリア国タズマニア島にある Associated Pulp and Paper Co., Ltd. では、ソーダ法パルプ廃液から蒸気生産とソーダ回収の目的で、第 1 期計画として約 400M³/日 を処理する工場を建設、1966 年 9 月運転に入っております。

2. 主要機器について

主要機器について仕様材質を簡単に述べてみます。

主空気圧縮機：圧力が比較的高く空気容量が比較的小さいため、往復動型の 3～5 段のもの

原 料 ポンプ：作業圧に適したモーター駆動プランジャー式

熱 交 換 器：二重管式、一般に材質は SUS 32

反 応 塔：小型なものは SUS 32 クラッド鋼板・大型のものはその上に鋼板で多層巻などをしたもの

蒸気回収用再沸器：多管式・管材質ステンレス鋼

動力回収タービン：水蒸気ガスの混合ガスタービン

そ の 他：ポンプ、電気、計装などに通常化学装置用のもの

5. 湿式空気酸化方式の特長、その他

1. 酸化反応が液相中でゆっくり行なわれるので、爆発などの危険は全くありません。
2. 酸化に際し大気へ出る排気については有害物がないため大気汚染の公害は絶無であります。
3. 酸化液の色相は、ほとんど無色で COD・BOD なども非常に少く、薬品の気散などの損失はありません。
4. エネルギーの回収が効果的であります。
5. 運転管理は容易であります。
6. 廃液の COD の稀薄のものから、濃厚のものまでそのまま処理できます。
7. 処置は圧力が若干高いが温度が低いので、耐用年数が長い。
8. そ の 他

作業圧が若干高いため設計上若干配慮が必要なこと。空気圧縮機を使用するため日本では高压ガス取締法の適用を受けるため高压ガス作業主任の資格者が 1 名を必要とすること。薬品回収に際し薬品は溶液で出てくるため若干の手数がかかるなどの問題があります。

お わ り に

以上湿式空気酸化法の原理・基本を、主としてパルプ廃液処理への利用について簡単に述べてみました。パルプ廃液の燃料としての利用・薬品回収・公害除去などのため、本方式が皆様のご協力により、日本で一日も早く取り上げられる日の来ることを期待いたします。

(P. 25 よりつづく)

[1968 年 1 月分より]

P.P.M.C. Jan. 5, 1968:

現に市販されていない木材質の多年生植物からのパルプ (R. D. Dyer, A. J. Chase, H. E. Young; 57—62, 表 8, 文 22)

模擬的条件下における製紙用プレスロールの被覆ゴムの挙動 (W. E. Wolstenholme; 63—66, 図 4, 表 1, 文 9)

二酸化塩素および塩素の連続添加によるクラフトパルプの脱リグニン 第 3 部 3 段, 4 段および 6 段漂

白工程の広汎な比較 (J. V. Hatton; 67—81, 図 22, 表 7, 文 7)

K P 黒液の酸化 (F. E. Murray; 82—86, 図 2, 文 19)

P.T.J. Jan. 1, 1968:

経済学者の見たロシヤロシヤ製紙、紙パ工業-I (K. V. Algvere; 16—23, 図 10, 表 1)

折畳み板紙箱製造における溶融塗工 (S. P. Savaso; 24—26)

保全計画班に計算機を入れよう (B. Carson; 27—35, 図 9)

(P. 49 へつづく)