SCP 廃液の熱分解に関する研究

(第1報) 窒素気流中での熱分解

日立造船株式会社技術研究所 仲田俊之・長屋喜一・橋 登志夫

Studies on Pyrolysis of SCP Black Liquors.

(I) Pyrolysis in Dry Nitrogen Atmosphere.

Toshiyuki Nakata, Kiichi Nagaya and Toshio Tachibana

(Technical Research Laboratory, Hitachi Shipbuilding and Engineering Co., Ltd.
Sakurajima Kitano-chō, Konohana-ku, Osaka Japan)

Pyrolysis of dry solids of SCP black liquors was carried out over the range 200—750°C in dry nitrogen atmosphere. This reaction was discussed on the basis of chemical analysis and infra-red spectra of its solid products.

There are three stages in the reaction. First stage is at 200—450°C (pyrolysis temp.). On this stage, gasification of organic materials takes place endothermically. Second stage is at 450—600°C. A part of sodium forms a water-insoluble sodium compound with carbonaceous materials. Third stage is at 620—750°C. Na_2SO_4 is reduced with carbonaceous materials.

As a result of pyrolysis at 700°C, main component of the solid products is Na_2CO_3 , and sodium yield based on the water-soluble materials is more than 75%.

1. 緒 言

Na ベース亜硫酸法によるパルプ蒸解廃液からの蒸解薬品の回収方法については多くの研究が行なわれているが、決定的な方法が見あたらないのが現状のようである。

筆者らは Gauvin らが提唱した AST 法⁽¹⁻⁶⁾ として知られている熱分解法をとりあげ、種々の実験を行ってきた。この方法は外部より間接的に加熱された反応塔の頂部より黒液を噴霧し、塔内で酸素の存在なしに熱分解を行なう方法であり、熱分解生成物としては、 Na_2CO_3 を主成分とする蒸解薬品として再生可能な固形物と、 H_2 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2S 、 CO 、 C_2H_4 などを含み約 3,000 kcal/kg の発熱量をもった可燃性ガスと水蒸気が得られることにもとづいている⁽⁷⁾。

パルプ廃液中には S 化合物として、リグニンスルホン酸ナトリウム、 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2S などいろいろな状態で存在しているものと考えられるが、Gauvin らは AST によるパルプ廃液の熱分解の生成物の組成から反応塔内での反応を推定し、次のような反応式をあげている⁽⁶⁾。

これらの反応は主成分のみを対象としたものであるが、反応塔内での反応を大別すると、(1)有機物の分解、(2) Na_2SO_4 の還元による Na_2S の生成、(3) Na_2S の炭酸化反応による Na_2CO_3 の生成、(4)水性ガス反応による H_2 、 CO_2 ガスの生成であると考えられる。

筆者らはこれらのモデル化された反応を仮定して、窒素気流中で Na ベースの中性亜硫酸によるパルプ蒸解廃液の乾燥固形物を 300—750°C の温度範囲で熱分解させ、熱分解生成固形物中の Na 元素と S 元素の挙動を中心に研究を行なった。

2. 実 験

この熱分解実験の操作を系統的に Fig. 1 に示し、Na 元素、S 元素などに図中のような記号をつけた。

2.1 熱分解試料の調製

実験に用いたパルプ廃液は、実際の工場でラワン材の蒸解運転中に採取した Na ベースの中性亜硫酸法の蒸解廃液である。この廃液を濃縮し、110°C で乾燥、粉砕したものを試料[A]とした。試料中の Total Na・[Na(I)] (solid basis), 14.5wt%, Total S [S(I)]

Fig. 1 Systematic diagram of experimental procedure.

Fig. 2 Experimental apparatus.

A; Pyrolysis zone, B; Carbonation zone. C; Sample setting zone.

(solid basis) 9.0wt% である。なお, Total Na は炎光分光分析で, Total S は Tappi standard T629 m-53 により分析を行なった。

2.2 実験装置ならびに方法

実験装置は管状電気炉内に内径 100mm, 長さ 1500 mm の石英管を設置したもので, その概略を Fig. 2 に示す。

窒素ガスを反応器内に 50Ncm/min の流速で流しながら, 管状炉によって試料を熱分解させる位置を所定の温度に保った。内径 43mm, 高さ 35mm のアル

ミナルツポに入れられた約 10 g の試料を図中右端に設置し, 反応器内が雰囲気ガスにより十分置換されてから, アルミナルツポに入れたまま試料を炉の中心に移動させて熱分解反応を行なわせた。

予備実験において, 熱分解の反応時間を 0.5~2.5 時間に变化させて行なった結果, 1 時間以上の熱分解反応時間であれば, 生成固形物収率 $[B]/[A]$ の変化が小さい事が確かめられたので, 熱分解反応時間は 1 時間とした。また, 高温 (680°C 以上) での熱分解生成固形物 $[B]$ 中に多量の Na_2S の存在が確認されたので, Na_2S の吸湿性や酸化による分析誤差を減少させる目的で, 1 時間の熱分解後に, 試料を約 120~250°C の温度位置に移動させて, $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{N}_2 = 20 : 50 : 30$ (モル比) の混合ガスで, 1 時間の炭酸化反応を行なわせた。

試料の温度は, アルミナルツポ中の粉体試料に熱電対を直接そう入して記録測定し, その最高温度を分解反応温度とした。

2.3 熱分解生成固形物の分析方法

アルミナルツポを使用し, バッチ方式で熱分解反応を行なわせているので, 生成固形物の表層と内部では当然組成の違いのあることが考えられる。そこで, 筆者らは生成固形物全体を粉碎混合し, 平均的な組成として分析を行なった。

この生成固形物 $[B]$ を温水で抽出し, 温水可溶物 $[C]$ と温水不溶物 $[D]$ に分けて, Na 元素, S 元素について分析を行なった。

温水可溶物中の Na 元素 $[\text{Na(II)}]$ については炎光分光分析で, 温水不溶物中の Na 元素 $[\text{Na(III)}]$ については Sulfated ash として, それぞれの Total Na を求めた。

温水可溶物中の S 元素 $[\text{S(II)}]$ については, SO_4^{2-} イオンとしての S 元素 $[\text{S(IV)}]$ は BaSO_4 として重量法で, 還元性の S 化合物としての S 元素 $[\text{S(V)}]$ はヨード滴定法により分析を行ない, 温水不溶物中の S 元素 $[\text{S(III)}]$ については, JIS K 2263 により Total S として分析を行なった。

また, 日立 EPI-G 2 型赤外分光光度計を用いて, 臭化カリウム錠剤法で, パルプ廃液の乾燥固形物 $[A]$, 熱分解固形物 $[B]$, 温水不溶物 $[D]$ について, 赤外吸収スペクトルを測定し, 一部の吸収帯の帰属を推定

した。

3. 実験結果と考察

3.1 試料の温度

Fig. 3 に粉体試料中に直接熱電対をそう入して測

Fig. 3 Temperature of sample.

定した試料の温度の記録を示す。熱分解温度として所定の温度に保たれた炉中心に試料を移動させた後、数分で吸熱反応が起こっていることが確かめられた。また、熱分解反応開始後、約15分でいずれの場合も所定の熱分解温度に昇温していることが確かめられた。

$\text{Na}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}$ の反応について、May が平衡定数を計算している⁽⁸⁾。この反応は発熱反応であり、平衡定数は温度上昇とともに減少し、400°K では 10^{12} 、600°K では 10^5 程度である。また、 Na_2S の1水塩の結晶水が脱離する温度が250°Cであることから CO_2 、 H_2O 、 N_2 の混合ガスによる Na_2S の炭酸化反応は低い温度で行なうのが有効であると考え、熱分解後の試料を低温部に移動させて炭酸化反応を行なわせた。測定した試料の温度から、いずれの熱分解温度の場合も250°C以下の温度に20~30分程度保持されたことが確かめられた。

3.2 生成固形物収率と生成固形物の温水による抽出

熱分解生成固形物の収率を、パルプ廃液の乾燥固形物 [A] あたりの重量分率、 $[\text{B}]/[\text{A}]$ で Fig. 4 に示す。生成固形物収率は熱分解温度が200~300°Cの温度範囲で急激に減少し、400~600°Cの温度範囲ではほとんど変化がなく、約620°C以上の温度からわず

Fig. 4 Solid residue yield, $[\text{B}]/[\text{A}]$, and filtrate yield (dry basis), $[\text{C}]/[\text{A}]$. (See Fig. 1)
○; Solid residue yield, $[\text{B}]/[\text{A}]$
●; Filtrate yield, $[\text{C}]/[\text{A}]$

かな減少がみられた。

この200~300°Cの温度範囲での生成固形物収率の減少は吸熱を伴った有機物の分解によるものと考えられる。

620°C以上で生成固形物収率が減少するのは、 Na_2SO_4 の還元により Na_2CO_3 が生成する際発生する CO_2 や H_2S によるものと、有機物の分解によって固定された温水不溶物（カーボン）そのものの分解によるものとが考えられる。

熱分解生成固形物を温水で抽出した、温水抽出物の収率をパルプ廃液の乾燥固形物あたりの重量分率 $[\text{C}]/[\text{A}]$ で Fig. 4 に合わせて示す。

温水抽出の結果、熱分解温度が300~400°Cでの生成固形物は有機物の熱分解が不完全で抽出液は無色透明でなく、わずかな着色が観察された。したがって比較的高い温水抽出物収率を示している。480°C以上の生成固形物の抽出液は無色透明なものであった。

温水抽出物収率 $[\text{C}]/[\text{A}]$ は Fig. 4 のように、熱分解温度の昇温とともにいったん減少し、600°C付近から増加している。このことから熱分解生成固形物中の無機塩はすべてが温水可溶性のものではなく、温水不溶物中にかなりの量の無機塩が固定されていて、熱分解の進行に伴って固定された無機塩が温水可溶性のものになることが推定される。このことは後に述べる Na 元素の挙動とよく一致する。

3.3 赤外吸収スペクトル

パルプ廃液の乾燥固形物 [A] と、熱分解固形物 [B] の波長 6~25 μ での赤外吸収スペクトルを Fig. 5 に

Fig. 5 Infra-red spectra of sample [A], and solid residue [B].

A; Sample [A]	
B; Solid residue [B], pyrolysis temp. 410°C	
C; " , " 474°C	
D; " , " 524°C	
E; " , " 568°C	
F; " , " 680°C	
G; " , " 742°C	

Table 1 Infra-red spectra. Assignment of absorption band.

Group	Absorption band	Remarks
Carboxylate ion $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right]^-$	1,560 1,410	ν_{as} C-O ν_s C-O
Sulfonic ion $-\text{SO}_2-\text{O}^-$	1,200 1,050 630	ν_{as} SO ₂ ν_s SO ₂ ν_s S-O
Sulfonyl $-\text{SO}_2-$	1,330 1,120	ν_{as} SO ₂ ν_s SO ₂
Sulfite ester $-\text{O}-\text{SO}-\text{O}-$	1,220 770 680	ν_s S=O ν_{as} S-O ν_s S-O
Sulfate ion SO ₄ ²⁻	1,130 620	inorganic salts
Carbonate ion CO ₃ ²⁻	1,440 835	inorganic salts

示し, 吸収帯の一部の帰属を Table 1 に示す。

パルプ廃液の乾燥固形物 [A] は, 波数 1,560, 1,410, 1330, 1200, 1120, 1050, 630 に 7 つの吸収帯がみられ, 波数 1560 と 1410 はカルボキシレート ($-\text{COO}^-$) に, 波数 1200, 1050, 630 はスルホン酸イオン ($-\text{SO}_2-\text{O}^-$) に, 波数 1330 と 1120 はスルホン ($-\text{SO}_2-$) にそれぞれ帰属すると考えられる。

熱分解温度が 410°C での生成固形物には, パルプ廃液で存在した波数 1560 と 1410 の $-\text{COO}^-$ に帰属する吸収帯が存在し, その他の吸収帯は熱分解によってかなりの影響を受けていることが確かめられた。熱分解温度が 474°C になると $-\text{COO}^-$ に帰属する吸収帯は消失し, 無機塩の CO₃²⁻ に帰属する波数 1440, 835 の吸収帯と, 無機塩の SO₄²⁻ に帰属する波数 1130, 620, の吸収帯のみが存在した。したがって, この温度までにはほぼ完全に有機物が炭化していることが推定される。熱分解温度が 680°C の生成固形物は CO₃²⁻ に帰属する吸収帯と比較すれば, 吸収強度の弱い SO₄²⁻ に帰属する吸収帯がまだ存在するが, 742°C の生成固形物には, SO₄²⁻ に帰属する吸収帯は消失し, CO₃²⁻ に帰属する吸収帯のほかに, 波数 770 に吸収強度の弱い新しい吸収帯が現われた。

この波数 770 の吸収帯を調べるために, 温水不溶物 [D] の赤外吸収スペクトルを測定した。この温水不溶物の赤外吸収スペクトルを Fig 6 に示す。いずれの吸収スペクトルも水溶性の無機塩に帰属する吸収帯

Fig. 6 Infra-red spectra of sample [A], and residue [D].

A; Sample [A]	
B; Residue [D], pyrolysis temp. 410°C	
C; " , " 568°C	
D; " , " 742°C	

は現われず、温水抽出によって Na_2CO_3 , Na_2SO_4 は完全に抽出されていることが確認された。

温水不溶物〔D〕の赤外吸収スペクトルは有機物が炭化した熱分解温度のものでは、いずれも波数 1220, 770, 680 に 3 つの吸収帯が現われ、これらの吸収帯は亜硫酸エステル ($-\text{O}-\text{SO}-\text{O}-$) に帰属すると推定される。したがって、波数 770 の吸収帯は 742°C の生成固形物特有のものではなく、有機物が炭化した熱分解温度の生成固形物に存在するはずの吸収帯であるが無機塩の共存のために明確な吸収帯として現われなかったであろう。このように、温水不溶物〔D〕中には S 元素が $-\text{O}-\text{SO}-\text{O}-$ の形で含まれていることがわかった。

3.4 S 元素の挙動

温水可溶物中の Total S [S(III)], 温水不溶物中の Total S [S(III)] をパルプ廃液 (Solid basis) の Total S [S(I)] に対する元素比で Fig. 7 に示す。また、

Fig. 7 Ratio of sulfur. (See / Fig. 1)

- ; [S(II)]/[S(I)]
- ; [S(III)]/[S(I)]
- △; [S(IV)]/[S(I)]
- ▲; [S(V)]/[S(I)]

温水可溶物中の SO_4^{2-} イオンとしての S 元素 [S(IV)], 還元性化合物として温水可溶物中存在する S 元素 [S(V)] を同様に元素比で、それぞれ [S(IV)]/[S(I)], [S(V)]/[S(I)] として、Fig. 7 に合わせて示す。

この図からわかるように SO_4^{2-} イオンは熱分解温度が約 620°C から減少していることが認められ、したがって、この温度から有機物の熱分解によって固定されたカーボンによって S 元素の酸化物が還元をうけることがわかった。

温水不溶物中の S 元素 [S(III)] は、赤外吸収スペクトルから $-\text{O}-\text{SO}-\text{O}-$ の形で存在し、有機物の炭

化は 474°C までにはほぼ完全に完了すると推定されたが、この温水不溶物の Total S の挙動から、500~540°C 付近で炭化の機構にはなんらかの変化のあることを示唆している。熱分解温度 660°C 以上で温水不溶物の Total S が急激に減少するのはカーボンによる SO_4^{2-} の還元反応により温水不溶物が減少することから説明される。

3.5 Na 元素の挙動

温水可溶物としての Na 収率, $[\text{Na(II)}]/[\text{Na(I)}] \times 100$ は、温水可溶物中の S 元素量とともに、パルプ蒸解廃液から蒸解用の薬品を回収するプロセスを考える上で重要な因子である。Fig. 8 に温水可溶物

Fig. 8 Ratio of sodium. (See / Fig. 1)

- ; $\text{Na(II)}/\text{Na(I)}$
- △; $\text{Na(IV)}/\text{Na(I)}$
- ; $\text{Na(IV)}+\text{Na(V)}/\text{Na(I)}$

の Total Na[Na(II)] をパルプ廃液 (solid basis) の Total Na[Na(I)] に対する元素比で示す。

この Na 収率は熱分解温度が 400~500°C の範囲で急激に低下し、600°C 付近から上昇している。赤外吸収スペクトルによって確かめられたように、温水不溶物中には Na_2SO_4 , Na_2CO_3 などの無機塩が存在していないことから、一部の Na 元素は有機物の熱分解によって固定されたカーボンと何らかの結合状態を形成し、温水不溶性の Na 化合物を生成するものと考えられ、この Na 化合物が温水可溶物収率の変化に起因している。

温水可溶物中の SO_4^{2-} イオンとしての S 元素, S(IV), 還元性化合物として温水可溶物中存在する S 元素 [S(V)] に相当する Na 元素量をそれぞれ [Na(IV)], [Na(V)] として計算し、Fig. 8 にパルプ廃液 (solid basis) の Total Na [Na(I)] に対する

元素比 $[\text{Na}(\text{V})]/[\text{Na}(\text{I})]$, $([\text{Na}(\text{V})]+[\text{Na}(\text{V})])/[\text{Na}(\text{I})]$ で示した。これらのS化合物に相当するNa元素以外の温水可溶物中に存在するNa元素は、赤外吸収スペクトルからも Na_2CO_3 として存在することが考えられる。したがって、この図からも、温水可溶物中の Na_2SO_4 が熱分解温度約 620°C から還元され、 Na_2CO_3 の生成が始まることが明らかとなった。

4. 結 言

窒素气流中でのNaベース中性亜硫酸法によるパルプ蒸解廃液の乾燥固形物の熱分解は、生成固形物収率、生成固形物中の温水可溶物収率、S元素とNa元素の挙動から、(1)パルプ廃液中の有機物の分解、(2)水不溶性Na化合物の形成、(3)炭化された有機物による SO_4^{2-} イオンの還元の3段階に分けて考えることができる。

第1段階は熱分解温度が 45°C 以下の温度範囲で、 $200\sim 300^\circ\text{C}$ で吸熱反応を伴って有機物が分解し、約 450°C までに温水可溶物中の着色成分は完全に炭化される。第2段階は熱分解温度が $450\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で、熱分解温度の上昇と共に、有機物の分解によって固定されたカーボンとNa元素がなんらかの結合状態で水不溶性のNa化合物を形成し、温水可溶物収率を低下させると共に、温水可溶物としてのNa収率を50%にまで低下させる。第3段階は熱分解温度が 620°C 以上の温度範囲で、この温度範囲では SO_4^{2-} イオンが炭化された有機物によって還元をうけ、この還元反応の進行とともに、第2段階で形成された水不溶性のNa化合物が Na_2CO_3 などの水溶性のNa化合物に転換される。

Na_2SO_4 の炭素による還元反応は浅野らによって報告されている⁽⁹⁾。それによると炭素源として木炭を使

用すれば 795°C 、揮発性物質を多量に含むオイルコークスの場合は 700°C から Na_2SO_4 が還元されることを認めている。本研究で行なったパルプ廃液を熱分解して炭化させた有機物では、 620°C という比較的低い温度から Na_2SO_4 の還元が始まっている。この理由として、パルプ廃液を熱分解して炭化させた有機物はオイルコークスのように揮発性物質が多く活性であることと、この炭化された有機物は水不溶性のNa化合物であることが考えられる。

また、窒素气流中で中性亜硫酸のパルプ廃液の乾燥固形物を 700°C 以上で熱分解することにより、温水可溶物としてのNa収率75%以上で、 Na_2CO_3 を主成分とした蒸解薬品として再生可能なものが回収できることが確かめられた。

参 考 文 献

- (1) "Symposium on Sulfite Pulping and Recovery Systems", Tappi, 43[8], 673 (1960).
- (2) Gauvin, W. H., Tappi, 40[11], 866 (1957).
- (3) Lee, G., Gauvin, W. H., *ibid.*, 41[3], 110 (1958).
- (4) Gauvin, W. H., "Canada, the Patent Office," Patent No. 552, 789 (Feb. 4, 1958).
- (5) Barclay, H. G., Gravel, J. J. O., Pulp Paper Mag. Can., 65 [12], T553 (1964).
- (6) Lee, G., Themelis, N. J., Gauvin, W. H., Tappi, 41 [6], 312 (1958).
- (7) 紙野, 仲田, 宮地, 紙パ技協誌, 19 [5], 37 (1965).
- (8) May, M. N., Tappi, 35 [11], 511 (1952).
- (9) 浅野, 向, "日本化学会第19年会講演予定稿集II", p. 20, (1966).

(原稿受付 昭45.6.23)