Mg ベース SCP について (3)

— 廃液の腐食性および濃縮燃焼性 —

九州大学農学部 周 森, 住本昌之, 近藤民雄

Studies on Magnesium-Base Semichemical Pulps (3)

— Properties of the Waste Liquors at Corrosion, Evaporation, and Combustion —

Shen Chou, Masashi Sumimoto, and Tamio Kondo

Lab. of Wood Chemistry, Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka, Japan

Comparison of corrosion activities, boiling-point rise, and swelling values of the waste liquors from the five different methods of magnesium-base semichemical pulp was made and discussed here. Remarkable weight loss of the killed steel was found in the waste liquors with low pH as shown in Fig. 1, but no weight loss of the stainless steel used for the test was observed. When the acidic liquors were neutralized with alkali, corrosion decreased considerably as shown in Fig. 2. However, the order of weight loss in both tests corresponded to the order of the pH value of the original waste liquors as follows: Two-components>High-yield sulfite>Magnefite>Vapor-phase magnefite>Slurry.

As shown in Fig. 4, except the viscosities of the waste liquor from the magnefite method, it was found that the higher the organic content of the supernatant liquor, the higher the viscosity within a range of 10 to 47% solids of the waste liquors. Prominent increase in viscosities of the five waste liquors with 60% solids was observed. The order of viscosities at 60% solids was quite different from that of viscosities at 47% solids and as follows: High-yield sulfite>Two-components>Slurry>Magnefite>Vapor-phase magnefite. On the other hand, difference in boiling-point rise between the five waste liquors was small.

Out of the five waste liquors with 47% solids, the two-components liquor revealed an unusually high swelling value, but those of the other four seemed to be considerably affected by the viscosity of the respective liquor. However, the order of swelling values of the five waste liquors with 60% solids was found to be completely accordant with the order of viscosities of the corresponding waste liquors described above. As a whole, findings presented here suggest that the magnefite or the vapor-phase magnefite method may be more preferable than the others within a range of the experiments studied.

1. 結 言

SCP 工場廃液の汚染負荷軽減対策の一つとして、薬品回収の容易な Mg ベース製造法が注目される。著者らは従来提案されている 5 種類の Mg ベース製造について、それらの蒸解特性、得られたパルプの性質¹⁾、

各廃液の性質および廃液処理性²⁾などを比較考察した。

ここでは廃液のパルプ輸送や濃縮に当って、問題となりやすい廃液による金属腐食を取り上げ、5 種類の蒸解法廃液について腐食性を比較検討した。また、廃液からの薬品回収は各廃液の濃縮性と燃焼性とに大きく影響される。そこで濃縮性や燃焼性の目安としての

Table 1 Transition of pH values during corrosion tests

Testing time Cooking methods	Start	After 4 days	After 6 days	After 8 days
Slurry	A) 4.8 B) 7.0	5.9 6.8	6.1 6.7	6.6 6.5
Vapor-phase magnetite	A) 4.1 B) 7.0	5.8 7.0	5.9 6.8	6.3 6.7
Magnetite	A) 3.8 B) 7.0	6.1 7.0	6.0 7.1	5.7 6.9
High-yield sulfite	A) 2.8 B) 7.0	4.9 7.4	4.7 7.5	4.9 7.5
Two- components	A) 2.3 B) 7.0	5.5 7.3	5.1 7.4	5.0 7.5

A) Before offering to the test, the waste liquor was diluted without adjustment of pH to 3% organic contents.

B) Dilution of the waste liquor to 3% organic contents was accompanied with its simultaneous neutralization with alkali.

廃液の粘度, 沸点上昇, 濃縮時の析出物, 及び燃焼時の膨化度を測定した。これらを通じて各蒸解法の特徴を一層明らかにしようと試みた。

2. 実験方法

2.1 腐食実験

前報 5 種類の廃液について, 有機物濃度が 3% となるよう希釈したものを実験 A とした。各希釈廃液の pH を **Table 1** に示したが, NaOH を用いて廃液の pH を 7 としたものを実験 B とした。

一般に強い腐食抵抗を示す SUS 27 (ステンレス), および腐食に比較的弱い低炭素アルミニウム・キルド鋼 (軟鋼) の 2 種類を選び, $5 \times 3 \times 0.05$ cm の試験片を作製した。実験前後の試験片の処理は既定の方法によった³⁾。1 l 容のビーカー中に希釈廃液 1 l をとり, SUS 27 各 2 個, キルド鋼各 3 個ずつの試験片をビニールカバーした針金で液中同一の高さにつるす。ビーカーの上部をビニールで密閉した後, 室温, 一定速度で攪拌した。4 日, 6 日, 8 日後ビーカー中の試験片を取り出し, 後処理をしたのち重量変化を測定した⁴⁾。

2.2 粘度測定

蒸解廃液を磁製蒸発皿に入れ, 水浴上約 95°C で固形分 18~60% に濃縮し, 30, 50, 70°C における粘度をそれぞれ B 型粘度計で測定した⁵⁾。粘度測定の際,

Fig. 1 Relation between killed steel weight loss and testing period

Key, Cooking method :

- Two-components
- △ Magnetite
- Slurry
- Vapor-phase magnetite
- High-yield sulfite

標準粘度液を用いて適当な粘度計回転速度を選んだ。

47%の濃縮液の析出物は 8,500 rpm で 30 分間遠心分離した後, その重量を測定し固形分量を求めた。更に JIS 法により有機物量と無機物量を測定した。

2.3 沸点上昇測定

廃液 200 ml を 300 ml 容のフラスコに入れ, 油浴上 $147.5 \pm 2.5^\circ\text{C}$ 常圧で固形分濃度約 50% になるまで濃縮した。経時的にフラスコの底部温度 t_1 , 及び蒸気留出部の温度 t_2 を測定した。別に蒸留水を用いて上と同様ブランクテストを行ない, その際の底部温度 t_3 , 及び留出部の温度 t_4 を測定した。沸点上昇は $(t_1 - t_2) - (t_3 - t_4)$ から求めた⁶⁾⁷⁾。

2.4 膨化度測定

固形分濃度 47% および 60% の濃縮液を使用した膨化度の測定は大江らの方法⁸⁾を参考とし, いわゆる Swelling value⁹⁾ を求めた。

マイクロカバーガラス 18×18 mm を二層のアルミはくの上にのせ, よくかきまぜた濃縮液 0.1, 0.2, 0.3 g を正確に滴下秤量した後, それぞれ 300, 400, 500 °C に保った電気炉中で 75 秒間膨化させた。膨化物は

カバーガラスを付着させたまま磁製のつぼに入れ、砂を用いて体積 (cc/g) を求めた。

3. 結果と考察

3.1 金属腐食について

キルド鋼に対する実験Aの結果を Fig. 1 に示した。この期間内では SUS 27 の重量変化は全く認められなかったもので、ここには示していない。キルド鋼の重量減少は初期 pH によって大きく異なり、最も小さいのはスラリー法・初期 pH 4.8, 最も大きいのは二成分法・初期 pH 2.3 である。すなわち初期 pH の低いものほど腐食減量が大きく、特に pH が 3 以下では急増する。また、6 日と 8 日後の減少率は、4 日後のものと比較して小さい。これは、i) 6 日後の pH 変化が比較的小さい。ii) 腐食を促進する酸素の補充が金属表面の生成物によりしゃ断されている。iii) 腐食生成物が試験片表面を覆い、金属表面との反応の進行を妨げていることなどのせいであろう。

実験 B での腐食は、実験 A に比べて大幅に小さい (Fig. 2 参照)。しかし、5 種類の廃液について重量減少の順序は実験 A の場合と同じである。つまり pH の低いものほど中和に要するアルカリ量が増大し、溶液中の塩濃度が増すので電気伝導度を高め、結果として金属表面の電気化学反応が促進され腐食を加速するためと推定される。中和後の腐食進行の順位が依然として中和前の順位に従うのは、このような理由によるものであろう。

腐食実験に伴う廃液 pH の経時変化を Table 1 に示した。実験 A では時間の経過とともに pH は上昇しているが、これは廃液中の H^+ が金属表面で捕捉還元されたためである。実験 B では腐食生成物は少なく、pH の変化も僅かで、したがって腐食も小さい。

実験の進行につれて、腐食反応生成物が析出して懸濁状態となり、徐々に試験片表面に付着した。実験 A 開始時の廃液は茶色で 1～2 日後には 5 種類とも黒変した。SP 高収率法の廃液だけが第 2 日目に黄色を経由したのち黒変した。その腐食生成物は他法と異なり、試験片の後処理のさい、洗浄除去が困難であった。これに対して二成分法の付着物の洗浄除去は最も容易であった。他の三方法、すなわちマグネファイト法、スラリー法、気相法の洗浄は必ずしも容易ではないが、一応除去は可能であった。

腐食実験後の試験片表面の状態をみると、マグネファイト法、気相法、スラリー法のいずれの試験片の表面にも孔食 (径約 1 mm) が観察された。孔食数は実験日数の増加とともに増加した。二成分法では始めの

Fig. 2 Relation between killed steel weight loss and testing period (waste liquor pH=7)
Key, as Fig. 1.

4 日間の腐食が激しく、約 60% 減量した。試験片の角は消失して丸くなり、試験片全体に凹凸を生じて、その厚さは不均一になった。実験 B では試験片が腐食が小さいために表面の変化も小さい。要するにキルド鋼に対する腐食の大きさは、廃液の pH に左右され、その順序は 二成分法>SP 高収率法>マグネファイト法>気相法>スラリー法であり、廃液 pH を 7 に調整すると腐食を大幅に減らすことが出来た。なお、SUS 27 はかなり安定であった。

3.2 粘度について

5 種類の廃液濃縮前の固形分濃度は 6～12% であるが、固形分濃度 30% 以上になると徐々に析出物が見られるようになる。47% 前後では固形分 30 g 中 5.8～7.1 g が析出した (但し気相法は 2.2 g, Table 2 参照)。この段階では上澄液と析出物ははっきり分れているが、60% になると析出物が増大し全体が粘稠な懸濁液となった。ここでは、i) 47% までの粘度の推移と、ii) 60% における粘度とを分けて考察する。

i) 固形分濃度 18% の濃縮液では析出物は認められず、粘度は 5 種類のうちマグネファイト法が最も高く、二成分法は最も低い (Fig. 3 参照)。固形分濃度 33%, 47% では粘度の順位は 18% 濃縮液のそれと同一であるが、温度による粘度差は小さい。最高値を示したマグネファイト法と最低値を示した二成分法での 70°C における粘度差は小さくはば 2.0 cp であった。固形分濃度 33% ないし 47% に濃縮すると両者の粘度差はそれぞれ 8.0 から 25.0 cp へと著しく増加し、各蒸解法の差をはっきりと示した。

また、固形分濃度 47% までの濃縮により、いずれの廃液の場合もかなりの析出物がみられた。これらの析出物はスケール・トラブルの原因となりやすく、また

Table 2 Inorganic/organic ratio before and after concentration of the waste liquors.

Cooking methods		Vapor-phase magnetite	High-yield sulfite	Slurry	Magnetite	Two- components
*inorganic/organic ratio		0.13	0.23	0.24	0.25	0.30
** Precipitates	Inorganic contents	0.3	1.8	1.0	1.8	1.0
(g)	Organic contents	1.9	4.8	4.8	5.3	5.9
** Supernatant	Inorganic contents	3.2	3.9	4.8	4.1	5.9
liquid	Organic contents	24.6	19.5	19.4	18.8	17.2
(g)	inorg./org. ratio	0.13	0.20	0.25	0.22	0.34

* Waste liquors before concentration.

** After standing the waste liquor 64 g with 47% solids for 5 hr. at room temperature, the liquor containing precipitates were centrifugated at 8,500 rpm for 30min.

濃縮廃液の熱伝導の面からも好ましくない。特に二成分法の析出物は粘稠で、B型粘度計の回転を妨げ、正確な粘度測定を不能にした。他の4種類の廃液の析出物は見かけ上粘度計の回転を妨げるようなことはなかった。なお、固形分濃度47%の濃縮液64gについて、これを遠心分離したのち、析出物量とそこに含まれる無機物、有機物量を測定した結果を **Table 2** に示した。

マグネファイト法を除き、**Table 2** から明らかなように、濃縮液の粘度は上澄液中有機物量、つまり有機物濃度と密接に関係し、有機物濃度の高いものは粘度も高い値を示している。

このことは粘度における有機物量の重要性を示しているばかりでなく、マグネファイト法の高い粘度だけは全く別の理由によることを示唆している。

マグネファイト法と気相法の蒸解液が他法と異なり $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ のみを含む点とか、あるいは **Table 2** の析出物量がマグネファイト法が最高であり、このことから、難溶性のMg塩ないしコンプレックスを形成しやすい点などがマグネファイト法廃液の粘度を特別に高めている理由と考えられる。

気相法の粘度でも当然この種の寄与が考えられるが、廃液中のMg濃度が著しく低いために、この場合にはむしろ有機物濃度の高いことがより大きく寄与したものと推定される。なお、二成分法、SP高収率法での低い粘度には Han⁽¹⁰⁾ の指摘のように低pHによるヘミセルロースの加水分解—低分子化が原因しているの

Fig. 3 Viscosities of various waste liquors with 18% solids versus measuring temperature.

Key, as **Fig. 1**.

であろう。パルプ中のペントザン含量が二成分法で最低、SP高収率法がこれに次ぐ含量を示すこと¹⁾は間接的ではあるがこの推定を支持している。

ii) 固形分濃度47%迄の二成分法は見かけ上他法より低い粘度を示したが、60%になると粘度はSP高収率法に次ぎ、相対的に高い値を示した (**Fig. 4** 参照)。このような著しい差は47%以下での粘度が主として上澄液の粘度であるのに対して、60%のそれは粘稠な懸濁質の粘度であり、従って両者の物理的狀態には明らかな断層があることと関連している。つまり47%以下の粘度順序と60%のそれとは必ずしも一致し

Fig. 4 Viscosities of various waste liquors versus solid concentration (%) measured at 70°C.

Key, as Fig. 1

ない。SP 高収率法は 60% で最も高い粘度を示した。また、マグネファイト法の 47% 以下の粘度は他法より高い値を示したが、60% になると、その粘度は相対的に大きく低下した。

要するに濃縮性の目安としての粘度の大きさは、固形分濃度 47% の場合、マグネファイト法>気相法>SP 高収率法>スラリー法>二成分法の順であるのに対して、粘度の急上昇が認められる固形分濃度 60% での順序は SP 高収率法>二成分法>スラリー法>マグネファイト法>気相法となっている。従って全体としては SP 高収率法、二成分法が濃縮工程から見て不利であり、マグネファイト法、気相法は比較の有利と判断されよう。

3.3 沸点上昇について

濃縮の進行にともない、廃液の沸点は徐々に上昇し、5 種類の廃液ともほぼ同じような傾向を示した (Fig. 5 参照)。Han¹⁰⁾ は沸点上昇を中性亜硫酸塩法 (Na ベース)、クラフト法、酸性亜硫酸塩法 (Ca ベース) について測定し、上昇の度合は廃液中の灰分/有機物の比に依存するとしている。すなわち、三者のうち前二者の比は 0.5~0.9、後者では 0.25 で、固形分濃度 52

Fig. 5 Relation between boiling-point rise and solid concentration.

Key, as Fig. 1

%での沸点上昇はそれぞれ 14.5°C、3.5°C と報告している。Mg ベース SCP では Table 2 のように灰分/有機物比 0.13~0.30 で、沸点上昇は 3.5~5.2°C であり、Han の酸性亜硫酸塩の値にほぼ対応する。

固形分濃度 10% での沸点上昇は各廃液については灰分/有機物比の順となっているが、20%以降ではかなり乱れている。なお、二成分法廃液の固形分濃度 35%以上では粘稠な沈殿物が析出し、正常な沸騰を妨げ、正確な沸騰温度の測定は不可能であった。

廃液濃縮の立場からは沸点上昇の小さいことが望ましい。しかし全体として、それほど大きい沸点上昇はみられず、これによって各蒸解法の優劣を判断し得るとは考えられなかった。

3.4 膨化度について

Mg の回収方法としては流動床法と一般法があるが、燃焼時の固形分濃度はそれぞれ約 40% と 60% とされている¹¹⁾¹²⁾、ここでは固形分濃度、i) 47%、ii) 60% の膨化度を測定した。

i) 300°C での膨化物の色は二成分法では黒色、他の方法のものはすべて茶色であった。これは 300°C に 75 秒間保持した程度では、有機物の炭化がまだ不十分であることを示している。400°C と 500°C ではすべての膨化物は黒色となり、二成分法とマグネファイト法以外の膨化物には表面に小孔がみられた。二成分法の膨化物は特別な性質を持ち、体積測定に当たってその表面に砂を強く粘着した。他のものではこのような現象はみられなかった。これは二成分法の特別に大きな膨化度と関連し、更に粘度の項で述べた 47% での析出物の異常な粘稠さとも関連するものであろう。

膨化物表面の小孔は融熔パラフィンで補修した後、

Table 3 Relation between viscosity and swelling value of waste liquors.

Cooking methods	High-yield dulfite	Two- components	Slurry	Magnetite	Vapor-phase magnetite
*Viscosity (cp)	2,370	1,625	1,554	704	480
**Swelling value (cc/g)	35.8	31.2	14.8	13.6	10.9

* Waste liquor with 60% solids.

** Furnace temperature, 300°C.

体積を測定した。SP 高収率法の膨化物の小孔は他法より数が多い。これは SP 高収率法の膨化度が他法よりかなり小さいことと関連していよう。これらの結果を Fig. 6 に示した。

300°C, 400°C, 500°C における 5 種類の廃液の膨化度の順序はほぼ同一で、二成分法>マグネファイト法>気相法>スラリー法>SP 高収率法の順であった。

二成分法を別にすれば、他の 4 種類の膨化度の順序はほぼ対応する粘度の順序となっており、当然のことながら膨化度と粘度との密接な関係を知ることができる。大江ら⁹⁾の指摘する膨化度への炭水化物の影響は溶液粘度を通して現われると考えてよからう。また、二成分法の特に大きな膨化度は既に指摘した通り、47%濃縮液からの粘稠な析出物に関連していると言えよう。

ii) 固形分濃度 60% になると、既に指摘した通り、5 種類とも高い粘度を保持しているため、全ての膨化物に小孔は認められなかった。このことは 60% での膨化度が全体として押上げられていること、及び 60% での膨化度と粘度の順序が完全に一致していることに関連している (Table 3 と Fig. 7 参照)。60% での膨化度の順序が SP 高収率法>二成分法>スラリー法>マグネファイト法>気相法であることから、燃焼性は濃縮性とは逆の関係となり、SP 高収率法、二成分法が有利であるといえよう。

4. む す び

(1) 廃液の腐食性は二成分法>SP 高収率法>マグネファイト法>気相法>スラリー法の順であり、ほぼ pH によって決定される。中性に近い廃液ほど腐食性は弱い。

(2) 濃縮性の目安の一つとしての各廃液の粘度の大きさの順序は、固形分濃度 47% 以下では一義的に廃液中の有機物濃度に左右され、マグネファイト法>気相法>SP 高収率法>スラリー法>二成分法の順であった。特にマグネファイト法は異常に高い粘度を示し

Fig. 6 Relation between swelling value and weight of waste liquors measured at 400°C.

Key, as Fig. 1

Fig. 7 Swelling value of waste liquors (0.2 g) with 60% solids versus furnace temperature.

Key, as Fig. 1

た。固形分濃度 60% では全体として粘度は急上昇し、廃液 pH の低い SP 高収率法、二成分法が特に高い粘度を示した。その順序は SP 高収率法>二成分法>スラリー法>マグネファイト法>気相法であった。

(3) 濃縮性のもう一つの目安としての沸点上昇は一般に小さい。各方法相互の差も小さいので指標としては役立たなかった。

(4) 燃焼性の目安としての各廃液の膨化度は、固形分濃度 47% と 60% で大きな相違を示した。前者では対応する粘度との間に若干の相違点が認められたが、後者の場合は膨化度の大きさの順序と対応する粘度のそれとは完全に一致した。すなわち、SP 高収率法>二成分法>スラリー法>マグネファイト法>気相法の順であった。

(5) 廃液の膨化度が大きい程、燃焼性が良いとされているが、この点だけからすれば SP 高収率法、二成分法が良いと言えよう。しかしながら、両者は濃縮性、腐食性に難点がある。マグネファイト法と気相法は濃縮性、腐食性とも良好といえるが、燃焼性ではやや劣る。このように各方法ともそれぞれの長所短所を含んでいるが、全体としてマグネファイト法、気相法が有

利といえよう。

最後に腐食実験に当って有益な指導を頂いた九州大学工学部の大谷南海男教授・徳永洋一助教授に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 周, 坂井, 近藤: 本誌, **28**, 642 (1974)
- 2) 周, 住本, 坂井, 近藤: 本誌, **29**, 77 (1975)
- 3) 鈴木静夫著: 工業用水処理 (1968)
- 4) B.F.Hrutford, R.E.Osgood, J.R.Bovee, and K.V.Sarkanen: TAPPI **53**, 236 (1970)
- 5) 大江, 水野, 羽藤: 本誌, **26**, 599 (1972)
- 6) 生源寺, 円野: 工化, **62**, 361 (1959)
- 7) 生源寺, 小山: 本誌, **20**, 626 (1966)
- 8) 大江, 羽藤, 水野: 本誌, **27**, 71 (1973)
- 9) Asbjörn Baklien: Appita, **14**, 5 (1960)
- 10) S.T.Han: TAPPI, **40**, 921 (1957)
- 11) Jack Mck.Limerick: Pulp and Paper Mag. Can., **74**, 121 (1973)
- 12) Nekoosa Edwards: Paper Trade Journal. **158**, 20 (1974)

The Communications and Time Management Workshop

主 催: Technical Association of the Pulp & Paper Industry

場 所: Sheraton-Boston Hotel, Boston, Massachusetts

期 間: 1976 年 6 月 14 日 ~ 15 日

申込先: Sheraton-Boston Hotel,
Prudential Center, Boston,
Massachusetts 02199, U. S. A.

参加費: TAPPI 会 員: 145 ドル

TAPPI 非会員: 195 ドル

詳細問合せ先: Mr. W. B. Manning,
TAPPI,

One Dunwoody Park, Atlanta, Ga., 30341, U. S. A.