釜内黒液酸化によるクラフトプロセス脱臭について

三菱製紙(株)中央研究所 鈴木 正 幸
三菱重工業(株)横浜造船所 大 沢 旭

Odor Control in Kraft Process with In-Digester Black Liquor Oxidation

Masayuki Suzuki

Mitsubishi Paper Mills, Ltd. Central Research Lab.

Akira Osawa

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Yokohama Shipyard

ま え が き

クラフト蒸解の過程で生成された臭気物質は、ブローにより大量のガスとして放出されるが、黒液中にも多量に残留する。これらの液相にある臭気物質は、それ以降の工程で順次系外に放出されてくるので、一般にクラフト工場の臭気放出個所は非常に多く、従ってその対策も複雑且つ高価なものとならざるを得ない。直接々触式エバポレーターも、 H_2S の生成源として重要であり、通常は黒液酸化によりその発生を抑制しているが、空気酸化であればその排気が新しい臭気源になってしまう。クラフト臭気をその生成源において減少させることが出来れば、臭気対策の簡便化、従ってイニシャルコストの軽減及び除去効率の向上が図れる可能性がある。

Kringstad 及び McKean 等¹⁾²⁾が報告している釜内黒液酸化法(以下 IDO と称する)によると、蒸解末期に循環黒液中に酸素を注入することにより、臭気物質と Na_2S が除去され、且つ高温酸化なので Na_2S 再生が起こらず、従って黒液酸化が不必要になる可能性がある。また、黒液濃縮工程からの凝縮水等のストリップングも不必要となるであろう。本報告は、この IDO システム開発と改良に関するものである。三菱製紙八戸工場に設置したパイロットプラントを用いて、システム開発、酸化条件の改善及び効率化を計るとともに、黒液の高温酸化のもたらす諸影響の程度について検討し、最後に本システムが、クラフト全工程における臭気除去に及ぼす効果とコストの予測を行なった。

(1) 300 l 容木釜	(5) ディフューザー
(2) 薬液ヒーター	(6) インジェクター
(3) 循環ポンプ	(7) スタティックミキサー
(4) ブローサイクロン	(8) 気液分離器

図 1 パイロットプラントフロー

1. 実験装置及び条件

1.1 パイロットプラント

図 1 にフローシートを示す。300 l 容の木釜による外部加熱、黒液循環型蒸解設備の加熱器以降の循環ラインに、酸素注入用インジェクターと気液混合用のスタティックミキサーを組合せた酸化装置と、未反応酸素の分離のための気液分離器とから構成される IDO 装置が設置されている。気液分離器は、トレイ式の小型タンクで、液面調節され、未反応酸素をほぼ完全に

分離する機能を有している。

1.2 クラフト蒸解及び測定

ブナ材チップを使用した。表1の蒸解条件を標準とし、必要に応じて時間、アルカリ添加率、液比等を変化させた蒸解も実施した。140℃で大ガスを行ない、以後はリリースなしで約7 kg/cm²Gの蒸解圧力が維持された。一般的測定はJIS又はTAPPI標準によった。黒液中のNa₂Sは、pH 13以上に調整したサンプルについて硫黄選択電極を用いN/20 AgNO₃で10⁻⁵mol/l以下まで滴定して終点とした。臭気物質はガスクロマトグラフ(FPD)で測定した。黒液中のTRS物質については、黒液を直接注入する方法を採用した。水溶液の直接注入³⁾は、機器保守の点で望ましくないが、多数のサンプルを短時間に処理しうる利点があり、必要な精度も得ることが出来た。

2. クラフト工程における臭気物質の生成と放出

効果的な酸化方法を開発し、その臭気除去効果を正しく予測するためには、蒸解過程での臭気物質等の挙動及びクラフト全工程における臭気物質放出状況について知る必要がある。三菱製紙八戸工場のLBKPプラント及びパイロットプラントにおいて、種々の検討を行なった。

2.1 蒸解における臭気物質の生成とNa₂Sの変化

表2, 3, 4及び図2の実機の測定値は、蒸解時間90分、活性アルカリ(AA)添加率16%, 硫化度約20%の操業条件下のものであり、実機、パイロットプラント共に標準蒸解度はKappa 価約20である。表2でパイロット木釜と実機木釜のTRS生成量はよく一致している。各種の文献値^{4)~9)}と比較すると、蒸解条件が短い等の相違のため生成量がやや低いが、モル組成比はよく一致している。

図2は、実機木釜における蒸解過程の黒液中の各種物質の変化を示す。TRS濃度は、最高温度到達以降に急増する傾向を示す。液比調整用に黒液を使用しているので、蒸解開始時にも少量のTRSが認められ、また表2のパイロット値との差異もこの黒液に由来すると考えられる。Na₂Sは昇温中にはほとんど消費されて、保持中での変化は少ない。木釜内でのTRSは気液に分配されており、気/液≒0.5/1であるが、MMが小さくDMS及びDMDSが大きい。そのため黒液中のDMS濃度は低いが、生成量の中で占める

表1 クラフト蒸解条件

項 目	条 件
チップ量 kg BD	約 65
昇温時間 min	50
保持時間 min	40
最高温度 °C	170
活性アルカリ添加率 %	17
白液硫化度 %	20±1
液 比	3.5
循環液量 l/min	50

表2 TRSの生成量とモル組成比

g as S/wood t	パイロット木釜	実機木釜
CH ₃ SH	550~740	560~760
CH ₃ SCH ₃ "	250~380	315~480
CH ₃ SSCH ₃ "	34~38	40~46
TOTAL TRS "	840~1140	935~1265
(AVE) "	995	1100
MOL RATIO (AVE)		
CH ₃ SH	0.65	0.60
CH ₃ SCH ₃	0.31	0.36
CH ₃ SSCH ₃	0.04	0.04

図2 蒸解過程の濃度変化

割合は大きい。

2.2 クラフト工程における TRS 及び Na_2S 負荷バランス

C/E 及びキルンの H_2S 放出量を除外した TRS 放出量の実測値は、約 950~1,200 g as S/wood t で、蒸解生成量とよく一致した。

表 3 は、蒸解平均生成量とブロー熱回収温水放流時の実測結果に基づく各排出個所の平均負荷比率とにより計算したものである。

表 4 は同プラントの各工程の Na_2S 流量負荷を示す。 Na_2S 再生率は、Christie¹⁰⁾ の結果とよく一致した。

以上の各種の実測結果は、IDO の効果推定におけるクラフト標準値として使用した。

3. IDO による酸化

Cooper 等¹¹⁾ は、酸素による黒液酸化の研究の中で、酸素の Mass Transfer を最大にするためには Reynolds No を 40,000 以上にする必要があるとしている。パイロットプラントで IDO 条件下における確認テストを実施したが、高い Reynolds No 域でも不十分な結果しか得られなかった。IDO では、気液比が広い範囲で変動すること、黒液流量も変動しうること

及び反応速度が大きいこと等が考えられるので、スタティックミキサーを使用することとした。TRS 及び Na_2S の酸化に必要な反応時間を正確に求めることは困難であったが、数十秒で十分と思われ、気液分離器までの保持時間は、1~2 分とした。スタティックミキサーにおける酸化テストでは、工場の稀黒液に Na_2S 及び TRS 物質を添加したものを使用した。

3.1 スタティックミキサーにおける Na_2S の酸化

スタティックミキサーを通過する黒液流量を 50 l/min 一定とし、黒液中の Na_2S 濃度及び酸素添加量を広範囲に変化させて酸化率を測定した(図 3)。 Na_2S は当モルの酸素によって $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ に酸化されるが、高温では有機物により酸素が消費され、 Na_2S を完全に酸化するために 170°C では約 2 倍モルの酸素が必要とされている¹²⁾。図 3 の結果はその知見を再確認している。

表 3 クラフト工程の TRS 放出バランス例

		TRS g as S/wood t	比率 %
木釜生成量		1100	100
ガス状放出	ブローガス	377	34.3
	ウォッシャー系排気	112	10.2
	DBL 酸化塔排気	39	3.5
	各種 BL タンクベント	3	0.3
	カスケードエバポレーター	9	0.8
液状放出	ブロー熱回収温水	388	35.3
	黒液濃縮系ドレン	154	14.0
	未晒スクリーン白水	18	1.6

表 4 クラフト工程の Na_2S 負荷バランス例

	Na_2S kg/Hr	備 考
蒸解終了時残留量	370	白液の硫化度 20%
ブロータンク	284	ブロー時の酸化量 86 kg/Hr
ウォッシャーヘッドボックス	1316	ブロータンク希釈用 BL 1032 kg/Hr
DBL 酸化塔入口	284	
同 出口	1	酸化率 99.5% 以上
CBL ストレージタンク出口	37	濃縮系及び貯蔵中の再生率 12.7%
カスケードエバポレーター出口	0

図 3 Na_2S 酸化率

このテストにおいて、気液分離器で分離される未反応酸素量を測定し、消費酸素量を求め酸素添加量で層別した結果を図4に示す。 $O_2/Na_2S > 1$ の領域では、 Na_2S 量すなわち Na_2S 濃度の減少、従ってモル比の増大と共に酸素消費量は低下し、酸素添加量のレベルに関係なく $Na_2S \rightarrow 0$ で約 2 mol/min に収斂している。この極限酸素消費量は、 Na_2S が存在しない場合に本条件下で有機物の酸化（以下過剰酸化と称する）に消費される最大量を示している。 $Na_2S=0$ の場合には、過剰酸化量は本条件の範囲内では酸素添加量すなわち酸素分圧に影響されないことになる。 Na_2S 濃度が増し、モル比 < 1 の領域になると過剰酸化量は減少する。

以上より、 Na_2S の酸化率と酸素消費効率が O_2/Na_2S モル比に支配されていることがわかる。次の通りである。

$O_2/Na_2S < 1$ 酸素消費効率大きく、過剰酸化量少ないが、酸素不足のため酸化率は低下する。

$O_2/Na_2S = 1$ 酸素消費効率、過剰酸化量は変わらないが、酸化率は 70~90% に急上昇する。

$O_2/Na_2S > 1$ 酸素消費効率低下し、過剰酸化量増大するが、酸化率も増大しモル比 2 以上で約 100% に達する。

次に Na_2S 酸化率を O_2/Na_2S モル比で層別すると（図5）、一定の酸化率を得るに必要なモル比は、 Na_2S 濃度によって異なることがわかる。また、 Na_2S 濃度が非常に低い場合に 100% の酸化率を得るには、 $O_2/Na_2S > 2$ が必要であることになる。以上の結果より、スタティックミキサーにおける Na_2S 酸化にとって、 O_2/Na_2S モル比と Na_2S 濃度が重要な要因であると考えられる。重回帰分析により次の酸化予測式が得られた。

$$K = 117.7 + 0.51[Na_2S]^2 - 1.36[O_2/Na_2S] - 53.2[Na_2S/O_2] \dots\dots\dots (1)$$

但し、 K : Na_2S 酸化率%, $[Na_2S]$: 黒液中の Na_2S 量 mol/min, $[O_2/Na_2S]$: 酸素添加モル比である。この式による予測値と実測値の差の標準偏差は 2.1% であり、十分使用可能な精度であった。

3.2 酸化開始時期と酸素添加方式に関する考え方

スタティックミキサーにおける Na_2S 酸化実験から、短時間に系内の全 Na_2S を酸化するためにはミキサーでの酸化率を常に高率に維持する必要がある、その結果過剰酸化量が増大することが予測される。McKean 等²⁾ は、最高温度到達直後の釜内のクラフト薬液をソーダ薬液に交換する実験でパルプ収率の低下を認め、酸化は蒸解末期に行なうべきと結論した。しかし、わ

図4 酸素の消費

図5 O_2/Na_2S で層別した Na_2S 酸化率

れわれは以上の知見に基づき、次の理由から酸化はある程度早期に開始すべきと考えた。すなわち：

a) Na_2S 濃度に応じて O_2/Na_2S モル比をコントロールすることにより、酸化装置における Na_2S 酸化量と過剰酸化量のバランスを変化させることが出来、その結果、蒸解系への影響を極力抑制した酸化スケジュールを採用することが可能となる。

b) 保持以降の系内の Na_2S 濃度の減少は非常に少ないので、蒸解の早期でも末期でも必要な酸素量はほとんど変わらない。

c) Na_2S 濃度の急激な低下が蒸解系に悪影響を与える蒸解早期には、 $O_2/Na_2S < 1$ を維持して Na_2S を緩やかに酸化しつつ過剰酸化を抑制し、且つ TRS 物質の生成速度を減少させる。

d) Na_2S 濃度が低下した酸化後期には、 $O_2/Na_2S \gg 1$ として残存 Na_2S の完全な酸化を行なうと共に、TRS の酸化を進める。この時期には酸素モル比が大

きくても、添加酸素の絶対量が少なく、従って過剰酸化量も比較的少ない。

以上の、 Na_2S 濃度に応じて $\text{O}_2/\text{Na}_2\text{S}$ モル比を変更させる酸素添加方式の採用により、クラフト蒸解をほとんど阻害せずに高度の酸化を行なうことが可能となった。

3.3 蒸解系における Na_2S の酸化と予測

実際の蒸解系にあっては、酸化装置で酸化された黒液が釜に戻り、釜内の黒液と混合されて再び酸化装置に送られることを反覆しつつ、系内の Na_2S が減少してゆくことになる。望ましい酸化スケジュールを設計するためには、酸化黒液と釜内黒液の混合状況を把握する必要がある。そのため、単純化された場についての濃度変化式を求めてみた。

時間 t_1 における系内の平均濃度 $C_1 \text{ g/l}$ 、系内の総液量 $W \text{ l}$ とすると、時間 t_1 における系内の総物質質量 $C_1 W$ である。 Δt 分後の時間 t_2 における系内の総物質質量との差 $W(C_1 - C_2)$ は、 Δt 時間内におけるその物質の減少量である。循環液量 $V \text{ l/min}$ 、 Δt 時間内の平均減少比 k とすると、次の式が導かれる。

$$W(C_1 - C_2) = V \cdot \Delta t \cdot C_1 \cdot k$$

k の代りに、(1) 式の酸化予測比 Kt を使用すると：

$$C_2 = C_1(1 - V \cdot \Delta t \cdot Kt / W) \dots\dots\dots (2)$$

図 6 にパイロット木釜の循環ポンプサクション部から採取した黒液中の Na_2S 濃度の実測値の変化曲線と、(2) 式による予測変化曲線とを示す。両曲線は比較的良好一致を示しており、酸化スケジュールの設計及び残留 Na_2S の予測に (2) 式は十分に使用可能である。

3.4 TRS 物質の酸化

Na_2S と MM が共存する系のスタティックミキサーにおける MM 酸化率は、 O_2/MM モル比に支配されることがわかった(図 7)。 Na_2S の場合と同様に、(2) 式による予測濃度曲線と実測濃度の変化を図 8 に示す。酸化前半に認められる実測値と予測値のズレは、この時期には脱リグニン量及び Na_2S 濃度ともに大きく MM の生成量が酸化量よりも大きいことを示唆している。酸化後期には両曲線は比較的良好一致し、従って (2) 式を酸化後の黒液中の残留 MM 濃度の予測に使用することは可能である。

DMS と DMDS の酸化について規則性を求めることは出来なかった。DMS が IDO 条件下でどのように酸化されるかは不明である。McKean 等²⁾ は、一般に IDO 条件下では過剰な酸素を添加した場合に温和な酸化が起りうるとしている。従って DMS の減少は、主として Na_2S と MM の減少による DMS 生成反応の抑制の結果として期待されることになる。酸

図 6 蒸解系における Na_2S の酸化と予測値との比較例

図 7 MM 酸化率

図 8 蒸解系黒液中の MM の酸化と予測値との比較例

総酸素量

(I) 約 27 mol

(II) 約 38.5 mol

(III) 約 38.5 mol (循環液量変化)

図 9 酸素添加パターン

表 5 Na_2S の酸化率

パターン	ブロー時濃度 g/l	酸化率 %
クラフト	5.8	—
IDO—I	0.10	98(95~100)
IDO—II, III	0.01	99.8(98~100)

化を蒸解の比較的早い時期に開始することによる効果の一つとして、DMS 生成反応を早い時期から抑制する効果が考えられる。酸化装置前後における DMS の濃度比較では、60~80%程度の減少が認められることもあったが、バラツキが非常に大きかった。

DMDS は、Bentvelzen 等¹³⁾によると、高温では MM を再生しつつ $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$ などの無臭性物質に加水分解され、その速度も高 pH 域では大きいとされている。McKean 等²⁾の結果では、MM の酸化による DMDS の蓄積は認められていないが、本実験条件下では、酸化装置前後の濃度比はバラツキが大きく、濃度比が 1 を越えることもしばしば認められた。蒸解系全般としては、後述するように DMS は高率で除去され、DMDS はかえって増加する傾向を示した。

3.5 モデルパターンによる IDO 効率の評価

以上の結果に基づき、酸化スケジュールのモデルパターンを予め設定し(図 9)、IDO 効率の評価を行なった。実機木釜での実測結果によると、循環液量は蒸解後半より減少し、蒸解終了時には約 1/2 になることが認められた。パターン(III)は、その変化比に従って

図 10 TRS 残留率

図 11 MM 残留率

循環液量を変化させた。酸素消費率は、パターンの差等による規則性は認められず、約 97~98% の値が得られた。木釜容積、チップ充填量と循環液量との関係及び循環液量の減少状況等が異なる場合には、酸化効率も考慮して酸化パターンの訂正が必要となる可能性もありうるであろう。

Na_2S の酸化率に関しては、酸素添加量によりバラツキの幅と平均値に差が生じた(表 5)。酸化後の Na_2S 濃度は、ほとんどが $0 \sim 10^{-2}$ g/l 程度の低濃度であるため、規則性を得ることは困難であった。パターン(II)及び(III)の場合、99%以上の酸化率は容易に得られた。

TRS 物質の酸化除去の状況に関しても、酸素添加量の影響が大きく現れ、パターンの差による影響は認められなかった(図 10~13)。各物質ともに、酸素添加率と残留率はほぼリニアな関係を示している。DMDS の増加により、全 TRS の除去率は若干減少するが、DMDS の生成量が非常に小さいので、その

図 12 DMS 残留率

影響はあまり大きくない。

4. 高温酸化の諸影響

高温度での黒液酸化により、パルプ化反応、黒液特性、パルプ品質などが影響を受ける可能性がある。前述した改良された IDO システムと、蒸解末期に急激な酸化を行なうシステムとについて、高温酸化の諸影響を調査した。

4.1 パルプ化への影響

Na_2S が $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ に酸化される反応においては、酸化された Na_2S と当モルの NaOH が生成されるが、IDO では過剰酸化のため有効アルカリが消費される。IDO の場合の蒸解終了時の有効アルカリ濃度は、クラフト標準に比較して約 $1\sim 2\text{ g/l}$ 低い値を示した(図 14)。この結果、黒液 pH も当然低下すべきであるが、実測結果のパラッキ及び平均値ともにクラフト標準との有意差は認められなかった。黒液 pH の低下は、極めて僅かと推定される。有効アルカリが消費されるため、パルプの蒸解度が若干上昇することになる。クラフト標準の場合の Kappa 値のパラッキが約 ± 3 であるため、酸化条件による規則性を求めることは出来なかったが、同一蒸解条件下でのパターンテストの結果から、IDO により約 1 ポイントの Kappa 値の上昇が起りうると考えられる(表 6)。

4.2 黒液諸特性への影響

クラフト標準、改良 IDO システム (IDO-1) 及び短時間酸化システム (IDO-2) の各黒液について、諸物性を広範囲に測定した。表 7 にその一部を示すが、過剰酸化の多い IDO-2 の場合に黒液 pH 及び固型分発熱量の低下が認められた以外には、規則的な変化は認められなかった。しかし、黒液のみを用いた IDO

図 13 DMDS 残留率

図 14 NaOH 濃度の変化 (as Na_2O)

$$(\text{NaOH}) = (\text{AA}) - \frac{1}{2} (\text{Na}_2\text{S})$$

を実施した場合、未処理の黒液に比して約 1 % の発熱量低下が認められたので、この程度の変化は起る可能性があるだろう。この他、液滴燃焼装置⁽⁴⁾により測定した濃縮黒液の燃焼速度、黒液中の低級有機酸及びフェノール性物質の比較定量結果等にも差は認められなかった。

4.3 漂白性及びパルプ特性への影響

IDO がパルプの漂白性に与える影響を知るために、塩素系漂白 (CEHPD) と酸素漂白 (O C/D EHD) を実施した。Kappa 値が高い IDO-2 が塩素を多く消費した以外に差異は認められなかった(表 8)。IDO-2 は、酸素段における脱リグニンが非常に容易であった。過大な過剰酸化が起った場合には、有効アルカリの消費による蒸解度の不足の他に、黒液 pH の低下による溶出物の再吸着も起ると考えられる。このような場合に得られるパルプは、Kappa 値が高く白度が低いにも拘らず、未蒸解物の少ない均質なパル

プである。

未晒及び漂白パルプの強度特性についても、ほとんど差は認められなかった。McKean 等²⁾によると、IDO パルプは若干易叩解性になると言われているが、我々の結果では、未晒パルプの未叩解度度が 10～20 ml (c. s. f) 程度低くなる傾向が認められた。

5. IDO 装置の設計

以上の実験結果及び下記の種々の研究結果に基づいて、実機規模の IDO 装置の設計を行った。本システムのフローは、図 1 のパイロットプラントに準じている。この装置は、多数基の木釜で構成される 1 ユニットの蒸解設備に対して、原則として 1 セットを設置し、24 時間を 1 日のブロー本数で除して得られるブロー間隔を最大酸化時間として採用する。

システム設計に当たり、(1)気相部の可燃性ガスの爆発限界、(2)高温、高酸素濃度の黒液に対する耐食金属材料、(3)プロセス条件下での各種の検知、検出システム等について研究を行なった。気相部の可燃性ガスの濃度は、酸素濃度が高い時には発火源があれば燃焼する程度であることが判明したので、酸素濃度を限界濃度以下に制御するシステムを開発した。但し、通常の酸化条件下では、酸素は常に限界濃度以下である。

種々の条件下における腐食試験を実施し、高温高酸素濃度の黒液中で使用可能な金属材料を見出した。未

表 6 KRAFT と IDO の

KAPPA—No 比較

AA17%. Time at 170°C—40 min

LIQOR to WOOD RATIO—3.5

(n=20)	KRAFT	IDO
AVERAGE	20.9	22.0
Max	24.0	24.6
Min	17.7	18.2
R	6.3	6.4

表 7 黒液の特性

	濃縮前 pH	濃 縮 黒 液		発 熱 量 Cal/solid g
		固型分%	粘 度 cp (80°C)	
KRAFT	13.0	48.1	18	3.120
IDO—1	12.9	53.1	30	3.135
IDO—2	11.4	43.9	13	3.030

表 8 IDO パルプの漂白性

	KRAFT	IDO—1	IDO—2	備 考
未晒パルプ ^o KAPPA—No	19.0	19.5	29.7	
相対粘度	12.1	12.6	14.7	
CEHPD 漂白				
全有効塩素量 kg/pt	63	64	84	塩素のみ KAPPA—No に比例添加 他は 一定添加
白色度 (HUNTER) %	86.9	86.7	86.4	
相 対 粘 度	6.5	6.2	6.6	
O C/D HED 漂白				
O段後 KAPPA—No	9.0	8.8	9.1	O ₂ 圧 6 kg/cm ² G
相対粘度	7.7	7.2	8.0	O段 NaOH 2 %
C/D 以降の有効塩素量 kg/pt	44	43	43	パルプ濃度 30%
白色度 (HUNTER) %	88.4	88.3	87.4	110°C, 20 min
相 対 粘 度	7.4	7.1	7.5	

表 9 TRS 除去率と残留量の推定

	除 去 率 %	クラフト標準 TRS g as S/wood t	IDO TRS g as S/wood t	ブロー後 TRS g as S/wood t		
				黒 液	ガ ス	計
MM	92	660	53	25.0	14.8	39.8
DMS	92	396	32	5.6	26.4	32.0
DMDS	(2 倍)	44	88	21.4	79.8	101.2
計	—	1100	173	52.0	121.0	173.0

表 10 IDO 時のクラフト工程 TRS 放出バランスの推定

	クラフト時の負荷 比率 %	IDO 時排出量 TRS g as S/wood t	汚温水回収時排出量 TRS g as S/wood t
ブローガス	49	59	59
ブロー熱回収温水	51	62	—
(小 計)	(100)	(121)	(59)
ウォッシャー系排気	33.4	17.4	38.1
DBL 酸化塔排気	11.6	6.0	—
各種 BL タンクベント	0.9	0.5	1.0
カスケードエバポレーター	2.7	1.4	3.1
黒液濃縮系ドレン	46.0	23.9	65.6
未晒スクリン白水	5.4	2.8	6.2
(小 計)	(100)	(52)	(114)
計	—	173	173

反応酸素は、気液分離器でほぼ完全に分離されるので、蒸解設備の材質を変える必要はない。パターンテストでは酸素を段階的に添加したが、高温高圧下で Na_2S 濃度を連続的に測定して、予め設定してある $\text{O}_2/\text{Na}_2\text{S}$ モル比に応じて酸素を添加するシステムの採用により、酸素所要量及び過剰酸化を更に減少させる可能性がある。本システムは、シーケンス制御によりすべて自動化し、オペレーターは不要であるように設計されている。

6. IDO システムの総合効果とコストの推定

6.1 IDO の総合効果

IDO がクラフト全工程における臭気物質の放出量の減少に及ぼす効果について、三菱製紙八戸工場 LB KP プラントでの測定値に基づいて推定を試みた。

IDO による全 TRS 除去効率、90% 以上を期待することが出来るが、効率と酸素コストはほぼ正比例している（図 10）。どの程度の効率を必要とするかは、その工場の種々の条件によって決定されるべきである。この推定に際しては、除去効率をやや低くし、既存の臭気除去設備を併用する場合を仮定した。図 11～13 より、酸素添加率 3.3%（対パルプ）の時の TRS 各物質の除去効率を表 9 の如く仮定した。その結果、表 2 のクラフト標準生成量に対する IDO 後の残留 TRS 量は、173 となり総合除去効率は 84.3% となる。TRS 物質は、ブローに際してガス化して液相の量よりもガス相の量が多くなり、また MM の一部は酸化されて DMDS が増加する。これらの平均的傾向を表 9 に示す。

表 3 において、ブローガスとブロー熱回収温水に含

まれる TRS は、ブロー時のガス相の TRS に由来するもので、その他はブロー後の黒液中の TRS に由来する。ブロー後のガス及び黒液にそれぞれ由来する各排出個所ごとに放出負荷比率を求め(表 10 第 1 欄)、IDO 後の残留 TRS 量をこの負荷比率により配分すると、表 10 第 2 欄の IDO 時の各工程排出量が求められる。

McKean 等²⁾は、90°C 以下の酸化温度では、一部の Na₂S 酸化が元素硫黄で停止し、これがアルカリ溶液中で硫化物として再生すると言う良く知られている知見の他に、酸化に際して HS⁻ がリグニンと反応し、貯蔵及び濃縮の過程で OH⁻ によって緩やかに置換されて硫化物を再生するプロセスの可能性を示唆している。IDO の条件下では、Na₂S はほぼ定量的に Na₂S₂O₃ 酸化され、また HS⁻ とリグニンとの反応も起らない¹³⁾。IDO 黒液を 80~100°C の N₂ 气流中に放置するテストを実施したが、Na₂S の再生は全く認められなかった。本仮定条件下での Na₂S 酸化率は、平均 99% 以上である。従って、表 4 より酸化塔入口の Na₂S 量は約 3 kg/Hr 以下となり、C/E の負荷も 1/10 以下となる。Murray 等¹⁵⁾によると、C/E における H₂S の発生は、濃黒液中の Na₂S 濃度と黒液の pH に依存している。IDO により、黒液 pH の若干の低下が予測されるが、その低下幅は、希黒液及び濃黒液の酸化による低下幅より小さいであろう。これ等の結果、黒液酸化は不必要になるであろう。

汚染水による TRS 負荷は、クラフト標準 560 に対して IDO 時には 88.7 で、84% の減少となる。ブローガス及びウォッシャー排気の燃焼設備がすでに設置されている場合には、ブロー熱回収温水は再利用すべきである。その結果、ウォッシャー以降の黒液に由来する TRS 放出量は増加するが(表 10 第 3 欄)、ガス状放出物 4.1、液状放出物 71.8 となる。これらの燃焼設備の他に、ブロー熱回収温水のエアーストリッピング(効率 90% と仮定)を併用すると、表 10 第 2 欄より、ガス状放出物 1.9、液状放出物 38.9 となり、この場合の汚染水の TRS 負荷は、クラフト標準に対して 93% の減少となる。このように IDO の効率を低く抑えても、既存の臭気除去設備を併用することにより、最終効率は 95% 程度にまで達しうる可能性があり、またこれ等の場合には、汚染水のスチームストリッピングは不必要になるであろう。

6.2 IDO コストの予測

正常なクラフト蒸解の場合でも、蒸解末期における系内の TRS 量はモル比で Na₂S の 1/20 程度にすぎず、従って IDO の開始時点においては、TRS の相

対量は更に小さくなっている。以上より、IDO の酸素所要量は主として酸化開始時の系内の Na₂S 残留量によって決定されることになる。酸素所要量の概算値は、次式により求めることが出来る。

$$\text{酸素所要量 kg/Pt} \cdot \text{AD} = [\text{AA}] \cdot [\text{SUL}] \cdot [\text{Na}_2\text{S}]_{\text{R}} \cdot \left[\frac{\text{O}_2/\text{Na}_2\text{S}}{\text{T}} \cdot (5.16) / [\text{Y}] \right] \dots\dots\dots (3)$$

但し、[AA]: 活性アルカリ添加率 % (as Na₂O, based on wood), [SUL]: 白液の硫化度, [Na₂S]_R: 酸化開始時の Na₂S 残留濃度比, [O₂/Na₂S]_T: 酸化開始時の系内の全 Na₂S 量に対する酸素全添加量のモル比, [Y]: パルプ収率 A. D. % である。蒸解時間、[AA]、液比等を広範囲に変化させた実験で、一般に保持以降の系内の Na₂S 濃度の残留比は、0.45~0.55 であった。前述のパターンテストにおける [O₂/Na₂S]_T は、1.6~2.4 であり、Na₂S の酸化効率 99% 以上とするために必要な条件は、[O₂/Na₂S]_T ≥ 2 であった。(3)式の各項の内、通常の工場操業で最も変動し易いものは硫化度であるから、酸素コストは、主として硫化度により変動すると考えてよいだろう。

前述したように、IDO により末晒パルプの Kappa 価が約 1 ポイント上昇する可能性がある。その結果、パルプ収率が増加するとともに排水処理コストが増加することになる。パルプの化学分析結果及び三菱製紙八戸工場での実績等から、150 円/pt. AD のコスト増と推定された。

IDO により、クラフト工場のエネルギーバランスも変化することになる。IDO は発熱反応であり、蒸解系の温度が 3~7°C 上昇した。温度の上昇幅は、酸素添加量によって異なり、酸化開始直後の高添加量域で最大値を示し、添加量の減少と共に温度も低下した。酸化終了時点では、釜内の温度は設定値に対して 0~2°C 程度高い値を示した。この温度上昇と共に、釜内圧力もほぼ飽和水蒸気圧線に従って最大 0.5~1.5 kg/cm² の上昇を示した。この他、IDO により通常の黒液酸化が不必要になるので、黒液濃縮系への供給黒液の温度が上昇し、一方、前述のごとく固型分発熱量が 1% 程度減少する可能性がある。これらのエネルギーバランスの変化をコスト評価することは非常に困難であり、また工場の条件によっても大きく変動するであろう。本報告では、IDO によるエネルギーバランスの変化は、コスト的には相殺されるものと仮定する。

酸素の単価を約 30 円/kg と仮定し、Kappa 価 1 ポイント上昇によるコスト増加分を加算すると、硫化度 20% の場合の IDO のランニングコストは、約 1,200 円/pt. A.D と推定される。詳細なコストについては、上述のエネルギーコスト及び設備費も含めて、実機テ

ストによる確認が必要であろう。

結 び

酸素を用いて、蒸解中に生成される臭気物質を釜内で酸化除去する釜内黒液酸化法について、パイロットプラントを用いて、その評価とシステム開発を行なった。Na₂S は高率で酸化され、再生は起らなかった。MM 及び DMS は酸化及び/又は生成抑制により非常に高率で除去されたが、DMDS は増加が認められた。系内の Na₂S 濃度に応じて、Na₂S に対する酸素添加モル比を変化させることにより、クラフト蒸解への影響を抑制することが出来る。

IDO は、クラフトプロセスの脱臭にとって有効な手段となりうるだろう。本システムの特徴は、比較的簡単な装置、従って安価なイニシャルコストで、臭気物質を高率で除去しうる手段を提供し、且つ既存工場にあっては、既設の臭気除去設備との組み合わせにより、必要に応じた除去効率を設定しうる点にある。IDO の全コストは、恐らくスチームストリッピングのそれに匹敵すると推定されるが、その効果は、クラフト全工程をカバーし、且つ C/E からの H₂S の放出量の減少に対しても有効である。

謝 辞

本研究は、三菱製紙、三菱重工業及び日本酸素の三社の共同によるものである。各種の資料を提供された Dr. McKean 及び研究に協力された各社の関係者に感謝をいたします。

(受理 51.11.1)

引 用 文 献

- 1) K.P.Kringstad, W.T.McKean; J.Libert, P.J. Kleppe and Cheu Laishong
Tappi **55** [10] 1528 (1972)
- 2) W.T.McKean and J.S.Gratzl
EPA-650/2-74-005 (Jan, 1974)
- 3) H.B.Rayner, F.E.Murray and I.H.Williams
Pulp & Paper Mag, of Canada **68** [6] T-301 (1967)
- 4) I.B.Douglass and L. Price
Tappi **49** [8] 335 (1966)
- 5) K.V.Sarkanen et al.
Tappi **53** [5] 766 (1970)
- 6) K.Andersson and J.G.T.Bergström
Svensk Papperstidn, **73** [1] 1 (1970)
- 7) 大江礼三郎 紙パ技術タイムス : **17**[8] 1 (1973)
- 8) W.T.McKean, B.F.Hrutfiord, K.V.Sarkanen, L.Price and I.B.Douglass Tappi **50** [8] 400 (1967)
- 9) W.T.McKean, B.F.Hrutfiord, and K.V.Sarkanen Tappi **51** [12] 564 (1968)
- 10) R.D.Christie
Pulp & Paper Mag, of Canada **73** [10] 74 (1972)
- 11) H.B.H.Cooper and A.T.Rossano
Am. Inst. of chem. Eng. Sym. Ser. **69** [133] 106 (1973)
- 12) J.M.Bentvelzen, W.T.McKean and J.S.Gratzl
Tappi **59** [1] 130 (1976)
- 13) J.M.Bentvelzen
Doctoral Report to North Carolina State Univ. (1973)
- 14) 本田圭助他 : 三菱重工技報, **11** [4] 65 (1974)
- 15) F.E.Murray and H.B.Rayner
Tappi **48** [10] 588 (1965)

1977 Papermakers Conference

主 催 : Technical Association of the Pulp & Paper Industry (TAPPI)

期 間 : 1977 年 4 月 18 日 ~ 20 日

場 所 : Chicago's New Holiday Inn Mart Plaza

論文提出先 : Mr. W. H. Kreiling

International Paper Company,
P. O. Box 797, Tuxedo Park,
N. Y. 10987, U. S. A.

詳細問合先 : Mr. Bob Loftin, One Dunwoody Park, Atlanta, GA. 30341, U. S. A.