イオンリターデーションによるクラフト回収系からの脱塩

三菱製紙(株) 木村 邦昭, 見目 忠剛

市橋 好延

三菱化成工業(株) 板垣 孝治

Removal of Sodium Chloride from Kraft Recovery Systems with Ion-retardation.

Kuniaki Kimura, Tadayoshi Kenmoku

Mitsubishi Paper Mills, Ltd., Shirakawa Mill

Yoshinobu Ichihashi

Mitsubishi Paper Mills, Ltd., Kitakami Mill

Koji Itagaki

Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.

1. 緒 言

クラフト法パルプ工場の回収系循環薬液中には、原料、用水、薬品等に由来する塩化物が混入蓄積されている。かつては、工場排水あるいは、排ガスとして系外へ放出される量が多かったため、塩化物の蓄積はそれほど大きな問題ではなかった。しかし近年、諸工程のクローズド化が進み、更にカセイソーダ業界における隔膜法への転換、海外材の使用等もあり、系内の塩化物蓄積量は増加する傾向にある。特に噴射黒液中の食塩含有量が多い場合には、回収ボイラー本体、及び機器類の腐食に対する影響を考慮する必要がある。当工場では、噴射黒液中の食塩のうち 25~30% (対固型分) が、ガス流に乗って火炉から後部へ流れ、回収ボウ硝中には 6~8% (対固型分) の食塩が含まれている。また、回収ボウ硝を混合した後の噴射黒液中には 1.6~1.9% (対固型分) の食塩が含まれている。過去において、これ等の食塩濃度が上昇し (噴射黒液中で最高 3% 対固型分)、スーパーヒーターの腐食が急激に進行し始め、ついには交換と言う事態を招いた。食塩濃度以外に、チューブ表面温度も腐食に大きく影響する。スーパーヒーターチューブの表面温度は、火炉内のガスの流れ (空気の吹込み方、スツブローアの操作方法等による) によって、部分的にかなりの差が生ずる事が分かった。

ラボテストの結果によると、チューブの表面温度が

500°C 以上 (空気、水分、SO₂ は各々十分量) の時には、食塩の添加量に伴い、腐食が比例的に進行すると言う事実が得られている。更に、噴射黒液中の食塩濃度が 1% (対固型分) 以下、あるいは蒸気温度が 400°C 以下の回収ボイラーでは腐食問題が起きないと言われているが、この点についての確認も行った。この腐食反応は、主として次の反応によって生成する HCl により、進行するものと推察される。

このように、系内に蓄積される食塩は機器類の腐食と密接な関係にあるものと考えられ、また SO₂ の発生量を左右する炉内条件も問題となる。

この腐食の問題に対処すべく、回収炉内の温度設定を再検討すると同時に、脱塩の方法についても調査研究を開始した。食塩、塩化カリウム等の塩化物は、比較的低い燃焼温度で揮発するため、回収ボイラーでの灰化熔融の際、多量に回収ボウ硝中に含有される事が考えられる。従って、電気集塵機で捕集された、回収ボウ硝は、クラフト回収系の中で最も塩化物濃度が高くなっており、この回収ボウ硝から塩化物を除去する事によって、工程内から最も効果的に塩化物を除去する事ができる。

回収ボウ硝から食塩を除去する方法として、過去に幾つかの発表が行われている。その代表的な例を挙げると次のようになる。

(1) 溶解度の差を利用した方法

温水を用いて回収ボウ硝を溶解し、沈殿を生成させる。 Na_2SO_4 は含有量が多いため、液相を飽和し、沈殿を形成する。一方 NaCl は含有量が少ないために、一般には飽和にまで至らず、液相中に存在する。すなわち、沈殿物は Na_2SO_4 を主体とした未溶解塩であり、これを液相と分離する事により脱塩を行う方法である（特開昭 49-75492）。

また、上記と同様温水に溶解した後、 5°C 以下に冷却し、 Na_2SO_4 を結晶として分離させる方法も発表されている（特開昭 50-116701）。

（２） 化学反応を利用した方法

回収ボウ硝と硫酸を混合し、加熱する事により、 NaCl 中の Cl^- を NH_4Cl のヒュームとして気化させる方法（特開昭 49-125605 等）。

（３） その他の方法

上記に紹介した方法の外、回収ボウ硝を水に溶解し、蒸発濃縮する方法（特開昭 49-43482）。回収ボウ硝溶液を電気分解する方法（特開昭 48-4561）等が挙げられる。

しかしながらいずれの方法も、設備上、操業上、あるいは費用面等での問題があり、実際には電気集塵機で捕集された回収ボウ硝を投棄する事によって塩化物を除去している例が多いようである。

以下に述べる方法は、この回収ボウ硝を水溶液とし、スネークケージ型両性イオン交換樹脂（後述）を通過させる事により、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 等の有用なアルカリ塩類と前記の塩化物とを分離させる方法である。以下、この方法をイオンリターデーションと呼ぶ。

2. イオンリターデーションによる物質分類

イオンリターデーションとは、スネークケージ型両性イオン交換樹脂を用いて、イオン吸着性の異なる電解性物質二成分以上からなる溶液中から、そのイオン吸着性の違いによって各成分を段階的に遅延流出させる事を言う。例えば先に述べた回収ボウ硝溶液をこの樹脂に通じた場合、比較的イオン吸着性の小さい Na_2SO_4 を主成分とする溶液が先に流出し始める。一方、イオン吸着性が高いために樹脂に吸着された NaCl は、時間的に遅れて流出を開始する。

この流出時間の差を利用する事により、回収ボウ硝中に含まれる Na_2SO_4 と NaCl とを分離する事ができる。従って、各溶質間のイオン吸着性の差が大きい程、分離は有利に進められる。

3. スネークケージ型両性イオン交換樹脂

（三菱化成工業製ダイヤイオン® SR-1）

表 1 実験条件

樹脂		スネークケージ型両性イオン交換樹脂 使用量：50 ml
処理原液		回収ボウ硝溶液（160 g/l）
操 作	分 離	原液量：4 BV 速 度：3 BV/h（分画採取 10 ml）
	再 生	再生液：純水（4 BV） 速 度：8 BV/h（分画採取 10 ml）

3.1 製造方法及び構造

三次元的構造の塩基性基を有する不融不溶性架橋結合陰イオン交換樹脂に、可溶性モノマーを含浸させ、前者母体内で線状、あるいは三次元的構造の酸性基を有する重合体を形成させる。この重合反応中に密接な分子混合、又は分子的からみ合いが生じ、不溶化した両性イオン交換樹脂の複合体が得られる。

今回実験に使用した SR-1 樹脂は、前者として、スチレンジビニルベンゼン共重合体を母体とした樹脂（ダイヤイオン SA 10 A）を用い、可溶性モノマーとして、アクリル酸を用いた物である。

3.2 性 質

（1）両性イオン交換樹脂であり、陽イオンと陰イオンとを同時に吸着する。

（2）清水を通ずる事により、吸着したイオンが溶離するため、再生が極めて簡単であり、従来のイオン交換樹脂のように薬液による再生、押し出し、あるいは水洗等の操作を行う必要は全く無い。

（3）溶液中の各溶質のイオン吸着性の違いにより、樹脂に吸着されている時間が異なるため、樹脂床を通過した後の流出時間に差を生ずる。

（4）処理原液濃度が適性範囲内の場合には、各溶質の流出点は一定であり、各溶質の濃度変化には影響されない。

（5）使用適性範囲は中性域から塩基性域であり、pH 10 以上の強塩基性溶液にも適用可能である。

4. 実 験

4.1 回収ボウ硝溶液への適用

回収ボウ硝溶液にイオンリターデーションを適用し、溶液中の塩化物を分離する事が可能か否か検討した。実験条件を表 1 に示した。表中、回収ボウ硝溶液の濃度は固型分濃度で表示してある。また、BV とは Bed Volume の略であり、数値は樹脂量を 1 とした場合の

図 1 実験装置

割合である。なお、樹脂カラムは、従来のイオン交換樹脂に用いていた物と同様のガラスカラムである（図 1 参照）。

分離操作及び、再生操作において、各々の流出液を 10 ml ずつ分画採取し、各試料の主な成分について定量分析を行った。その結果を図 2 及び図 3 に示した。図 2 は、処理原液を樹脂カラムに通じ、流出した試料液について分析した結果であるが、 Na_2SO_4 、及び K_2SO_4 は通液後間もなく流出し始め、1 BV で既に濃度平衡に達している事が分かる。この時の平衡濃度は、処理原液中の各々の濃度と一致している。一方 NaCl は、約 2 BV から流出を開始し、3 BV 付近で濃度平衡に達している。 NaCl の平衡濃度も前者同様、処理原液中の NaCl 濃度と一致する。従って 3 BV 以後は三成分共濃度平衡状態であり、処理原液と同じ濃度組成を持つ溶液が流出する事になる。

以上の結果から明らかなように、流出液を 2 BV で分離する事により、 Na_2SO_4 等の有用なアルカリ塩類と NaCl との分離が可能である。図 3 は純水を用いて再生を行った場合の、同様の分析結果である。

Na_2SO_4 、 K_2SO_4 は通水開始後、急激に減少し始める。一方、 NaCl は樹脂に吸着されていた物が溶離す

図 2 分離処理液の分析結果

図 3 再生処理液の分析結果

るため濃度が上昇する。その後、約 1.0 BV で最大値 (7.5 g/l) を示し、減少を始める。この時の最大濃度は処理原液中の NaCl 濃度 (3 g/l) の 2 倍以上に達しており、 NaCl が濃縮した状態で流出している事が分かる。

以上の結果より、イオンリターデーションによる、回収ボウ硝溶液からの塩化物除去は可能であるとの結論を得た。

4.2 回収ボウ硝溶液を用いたイオンリターデーションの適性条件

要因として、温度、通液速度、原液中の Na_2SO_4 濃

表 2 実験条件

サイクルテスト			分離能・溶離能テスト		
樹脂		スネークケージ型両性イオン交換樹脂 使用量：60 ml	樹脂		同 左 使用量：50 ml
処理原液		回収ボウ硝溶液 (150 g/l)	処理原液		同 左
操 作	分離	原液量：5 BV 速 度：10 BV/h	操 作	分離	速 度：1 BV/h
	再生	再生液：純水 (4.2 BV) 速 度：10 BV/h		再生	再生液：純水 速 度：1 BV/h
	逆洗	逆洗液：純水 (2.1 BV) 速 度：25 BV/h	※左記の条件で 50 及び 120 サイクル 経過した 樹脂について検討した。		

度、及び原液中の NaCl 濃度の 4 項目を設定し、各々 2 水準を取り、実験計画法に基づく実験を実施した。その結果について、回収率、純度、収量、所要時間（各項目共、Na₂SO₄ 及び NaCl について）の各項目ごとに分散分析表を作成し、統計的手法に基づいて解析を行った。その結果を述べると次のようになる。

(1) 処理温度については、従来のイオン交換樹脂と同様、ある程度の適用範囲はあるが、通常の使用範囲における有意差は認められない。

(2) 通液速度は、Na₂SO₄ の回収率から見て、遅い方が有利である。

(3) 原液中の Na₂SO₄ 濃度は、Na₂SO₄ の回収率及び、収量の面からは高い方がよい。しかし、除去す可き NaCl の純度は、反対の傾向を示している。

(4) 原液中の NaCl 濃度も高い方が有利であるが、現実上回収ボウ硝中の NaCl 濃度を高くする事は困難である。

4.3 イオン交換樹脂のライフテスト

回収ボウ硝溶液中には種々の副成分、及び不純物が混入している。当工場の回収ボウ硝の場合、カスケードエバポレーターから飛散する黒液が混入するため、溶液は褐色を呈している。このような条件下での樹脂の劣化、あるいは汚染等による性能低下の有無を検討するため、表 2 に示す実験条件に基づいてライフテストを行った。なお、試験機は従来のイオン交換樹脂に用いていた物を使用したため、表中には逆洗工程が含まれているが、実際には不要の工程である。

次に、この実験の結果を述べる。

(1) 50 サイクル経過後の樹脂についての、NaCl 吸

表 3 実験条件

樹脂		スネークケージ型両性イオン交換樹脂 使用量：200 ml
処理原液		回収ボウ硝溶液 (250 g/l)
操 作	分離	原液量：1.8 BV 速 度：3 BV/h (分画採取 40 ml)
	再生	再生液：純水 (1.2 BV) 速 度：3 BV/h (分画採取 40 ml)

着量と NaCl 溶離量は、ほぼ等しい数値を示した。

(2) 120 サイクル 経過後の樹脂についての、NaCl 吸着量と NaCl 溶離量も、ほぼ等しい数値を示した。

(3) 50 サイクル、及び 120 サイクル経過後の樹脂についての各測定値は各々一致する。

なお、溶離量とは、再生時に流出する NaCl 量を示すものである。上記の結果から見て、この条件下でのイオン交換樹脂の性能低下は認められない。

4.4 実用化へのアプローチ

4.2 で求められた条件を基に、能率的、且つ実用的な操作を行うため、表 3 に示した条件で実験を行った。原液濃度はできるだけ高い方が有利であるが、飽和溶液の場合には、結晶の析出等の問題があるため、幾分希釈した物を用いた。また、前述の各成分共濃度平衡となる部分は、原液と同じ溶液が流出するため、この部分が現われないように考慮する必要がある。そのためには、樹脂と原液との相対量、あるいは樹脂の空隙

図 4 回収ボウ硝溶液の分離曲線

率等を考慮し、適性値を算出しなければならない。この実験結果を図 4 及び表 4 に示した。 Na_2SO_4 は通液後間も無く流出を開始し、0.8 BV で既に平衡に達している。1.8 BV で再生を開始する事により Na_2SO_4 は急激に減少し始めるが、樹脂に吸着されていた NaCl が溶離するため、NaCl 濃度は上昇を続ける。4.1 でも述べたように、NaCl は濃縮された状態で流出しており、2.4 BV で最大値（原液中の約 2 倍）を示している。表 4 は 2.2 BV (A 点) までを回収し、それ以後を廃棄したと仮定した場合の両成分の分離状況である。表中、ボウ硝の回収率とは Na_2SO_4 の全流出量に対する回収率であり、純度とは、回収液中に含まれる NaCl に対する Na_2SO_4 の純度を表わしている。食塩の各項目についても同様の算出法を用いて表現した。この結果を見ると、 Na_2SO_4 はほとんど全量 (98%) が回収されており、同時に約 80% の NaCl が除去されている事が分かる。

表 4 分離状況

	項 目	平 均 値
ボウ硝	回 収 率 (%)	98.1
	純 度 (%)	97.7
	時 間 (min)	36.0
食塩	除 去 率 (%)	79.9
	純 度 (%)	82.7
	時 間 (min)	24.0

回収と廃棄との切り換え点 A は任意に定める事ができる。すなわち、その目的に応じて適宜に移動する事により、 Na_2SO_4 の全量回収、あるいは NaCl の全量廃棄が可能である。また、この条件下では、分離、再生を含め、所要時間が 1 時間であり、1 日当たり 24 回まで、繰り返し操作を行う事ができる。

5. 結 論

以上述べて来たように、イオンリターデーションを利用した NaCl の除去法は、比較的小規模な設備と、容易な操作で行う事ができる方法である。また、回収ボウ硝溶液については、 Na_2SO_4 と NaCl との分離がほぼ完全に行われる事が実験的に確認された。

一方、種々の理由により、各工程のクローズド化は、今後更に進む傾向にある。このような状況の中で、系内に蓄積される塩化物の除去問題はますます重要性を帯びて来るものと思われる。イオンリターデーションによる方法は、系内に蓄積された NaCl 等の塩化物を容易に、しかも能率良く除去する事ができる実用的な手段である。