釜内黒液酸化 (IDO) システムの 安全問題とシステム評価

三菱製紙㈱中央研究所 鈴木 正 幸
三菱重工業㈱横浜造船所 大 沢 旭

Some Considerations about In-Digester Black Liquor Oxidation System from Viewpoints of Safety Problem and System Evaluation

Masayuki Suzuki

Mitsubishi Paper Mills, Ltd.

Akira Osawa

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

釜内黒液酸化 (IDO) システムの開発過程で遭遇した、若干の問題とその解決のための調査結果及びシステムの比較評価について述べる。

1. 開発過程で遭遇した若干の問題とシステムの安全性

McKean らが最初に報告した IDO システムは、クラフト蒸解の末期にバッチ木釜の黒液循環ラインに、集中的に酸素を注入して短時間で系内の Na_2S と TRS の酸化を終了しようとするものであった。彼等は、昇温が完了した時点で、釜内のチップを水洗してチップ内のクラフト薬液を十分に除去した後に、ソーダ薬液を新たに添加して蒸解を再開するという、一種の薬液置換蒸解を実施し、その結果が、収率及び強度の点でクラフト標準蒸解より劣っていたことから、蒸解の早期に系内から Na_2S を排除することは好ましくないと判断して、蒸解末期の集中酸化方式を採用した。

しかし、次の理由から彼等の結論は再検討の必要があると考えられた。

- (1) IDO が、多量の有機物を含む高温の循環黒液に酸素を注入する方法である以上、酸化時間が短いほど系内の酸素分圧が高くなり、従って過剰な有機物酸化が起こり易いと考えられたこと。
- (2) 彼等の実験は、非常に極端な事例であって、実際の酸化系にあっては酸化の時間遅れが発生すること、及び保持時間中の Na_2S の濃度減少が極めて少ないことなどから、酸化所要時間と酸化開始

時間について再検討すべき余地があると考えられたこと。

図 1 は、クラフト蒸解の終了前約 5 分間に酸化を集中した場合の、酸素添加率と未晒パルプの Kappa 価の関係を、図 2 は、同条件下での黒液 pH の変化をそれぞれ示している。これ等の図より、TRS と Na_2S の十分な酸化に必要な酸素添加率、すなわち 3% 以上の領域では、標準クラフトに比較して IDO パルプの Kappa 価は、10 以上増大し、その急激な増加は、急激な酸化による黒液 pH の低下によると推定された。

この急激な酸化は、蒸解条件にも影響することが分かった。図 3 及び 4 は、急激な酸化反応に伴う発熱により、木釜温度が大幅に上昇してしまうこと、また酸化分解生成物として木釜気相部の CO_2 ガス量が急増することを示している。したがって蒸解圧力も著しく上昇してしまうことになる。

以上のようなパルプ品質や操業条件に関する問題の外に、酸化による黒液 pH の急激な低下により、メチルメルカプタン (MM) の気液平衡が移動し、酸化の進行と共に木釜気相部の MM 濃度がかえって増加してしまうことが判明した。木釜気相部の MM を酸化するためには、酸素の一部を気相部に分割注入する必要があり、またこの操作は、黒液循環ラインに注入された酸素の一部が、未反応のまま木釜気相部で遊離した場合にも関連している。木釜気相部での酸化に関しては、2 つの問題が考えられた。

- (1) 高温、高アルカリ性の条件下での酸素の腐食性

図 1 Kappa No. Change in Case of Rapid Oxidation

図 2 Black Liquor pH Change in Case of Rapid Oxidation

(2) 高酸素分圧下での可燃性ガスなどによる爆発の危険性

前者については、種々の条件下での金属材料の腐食テストの結果、通常の本釜材質では不十分であることが判明した。従って気相酸化を行うためには、本釜の材質変更が必要と結論された。

後者については、本釜気相部には TRS の外にも多くの種類の可燃性ガスや蒸気が存在していると考えられたが、この問題に関する情報はほとんど知られていないので、実際の本釜気相部ガスの爆発テストを実施した。図 5 は、TRS の代表物質として MM を O_2 - CO_2

図 3 Digester Temperature after Oxidation

図 4 CO_2 in Digester Gas after Oxidation

図 5 Explosion test of Methyl Mercaptan

系で爆発燃焼させた結果で、MMが爆発する限界の酸素濃度 (Minimum Ignition Oxygen, MIO) が、11

表 1

No.	装置 ¹⁾	条 件	酸素濃度 ²⁾ (%)	可 燃 物 濃 度 (%)					計算による ³⁾ 爆発下限界 (%)	爆発の 有 無
				MM	DMS	DMDS	CO	計		
1	PD	KRAFT	16.1	0.092	1.10	0.14	0.8	2.13	3.8	無
2	PD	KRAFT	32.3	0.25	1.10	0.10	1.7	3.15	4.2	無
3	PD	IDO	18.7	0.11	0.65	0.16	0.7	1.62	3.5	無
4	PD	IDO	31.7	0.08	0.60	0.10	1.9	2.68	5.4	無
5	PD	IDO	9.3	1.7	3.6	2.6	0	7.90	2.3	無
6	MD	KRAFT	12.0	0.11	3.6	0.26	2.0	5.97	3.0	無
7	PD	IDO	18.3	0.024	3.3	1.6	0	4.92	2.1	有
8	PD	IDO	17.6	8.8 ⁴⁾	—	—	—	—	—	有
9	MD	KRAFT	24.6	—	—	—	—	—	—	有

1) PD—パイロット木釜, MD—実機木釜。

2) いずれの場合も酸素を注入して, 濃度を高めてある。

3) Le Chatelier の式により算出, 各構成ガスの爆発下限界は, 次の値を採用した。
MM 3.9%, DMS 2.2%, DMDS 1.8%, CO 12.5%

4) MMを注入して濃度を高めた。

%程度であることが示されている。表 1 は, 広葉樹蒸解の場合のパイロットプラント及び現場の木釜の気相部ガスの爆発性テストの結果を示す。ガス組成について若干の分析を実施し, 他の可燃性ガスの存在を確認したが, いずれも量的には非常にわずかであり, 爆発性の観点からは TRS と CO を主たる原因物質と考えて差支えないことが分かった。

表 1 には, TRS と CO の合計濃度, 混合ガスの爆発下限界を求めるための Le Chatelier の式で計算した各ガス組成における爆発下限界の理論値, 及び酸素濃度が示されている。いずれのテスト例でも酸素が強制注入されている。通常の木釜気相部の酸素濃度は, チップの充填密度やガス抜きの方法などにより異なるが, 一般には 1% 前後に過ぎないだろう。

表 1 の No. 1~4 は, 酸素濃度が MIO より高いが, 可燃物濃度が爆発下限界より低い場合で, いずれも爆発していない。No. 5~6 は, 逆に可燃物は十分に存在しているが酸素濃度が不十分なため, 爆発していない。No. 7 及び 8 は, 可燃物濃度と酸素濃度とが共に条件を満足すると爆発することを示し, No. 9 は通常のクラフト蒸解でも, 酸素条件が満足されると爆発するに十分なガス濃度に達することがあり得ることを示している。

以上の結果から, 木釜気相部にはクラフト蒸解にお

いてすらも爆発下限界を越える可燃性ガスが存在する可能性があるので, 過剰の酸素を気相部に導入することは危険であると結論された。この結論から, 気相部の TRS 濃度を増加させる急速酸化は, 酸化効率の点ばかりではなく, 安全性の点からも避けるべきであり, また液相酸化における未反応酸素の系外分離システムの導入が必要という方向が設定された。この方向に基づいて, 系内の Na_2S の漸減と TRS 生成の抑制及びその酸化を目的とする $\text{O}_2/\text{Na}_2\text{S}$ モル比による酸化速度のコントロール方法を新たに開発することにより, 短時間酸化の問題点をすべて解決することが出来た³⁾。

2. IDO システムと, “いわゆる臭気クローズド化システム” との比較

Na_2S の酸化について, 高温黒液酸化では Na_2S の再生が起こらないことが知られている³⁾。図 6 は, クラフト黒液と IDO 黒液を N_2 気流中で 90~100°C に保持した場合の Na_2S 再生状況を示している。IDO は高温酸化なので, Na_2S の再生が起こらず, 従って希黒液酸化のみならず濃黒液酸化も不必要となろう。

TRS の酸化については, 表 2 に酸素添加率 3.5% の場合の TRS 総合除去効率 92% とその内訳が示されている。表 3 は, クラフト工場の種々の臭気放出源における放出負荷について, 無処理の場合, 各種の既

存技術を組合せた場合及び IDO を比較表示したものである。IDO では通常の黒液酸化なしと仮定し、煙道ガスには、 Na_2S に由来する H_2S は含まれていない。除去効果の点では、複合クローズド化システムの方が若干優れていることが分かる。しかし、複合システムでは、ブローガス、ウォッシャー系排気、希黒液酸化塔排気、スチームストリッピング排気などの大量のガスの完全燃焼を前提としている。効果については、除去率の外に、工場境界線や地域社会への影響という観点からの評価も必要である。工場配置や立地条件によっても異なるが、工場境界線に対しては複合システムが、地域社会に対しては IDO がやや有利と言えるだろう。

ランニングコストについては、スチームストリッピングにおける蒸気コストと IDO における酸素コストとの比較が、最大のポイントになるだろう。蒸気使用量は、入手可能な実績データから見る限りでは、工場間の差異が非常に大きく、80~680 kg/pt のバラツキが認められる。平均的傾向として、500 円/pt 程度と考えてよいだろう。一方、IDO の酸素コストは、硫化度によって異なるが1,000 円/pt 程度と推定される。設備費については、複合システムは工場の配置や生産規模により大幅に異なるが、IDO は複合システムの1/2 以下程度で且つ生産規模が大きいほど、相対的に安価になるだろう。従って金利、償却費を含めた両者の全コストは、ほとんど同等となるだろう。特にIDO は、生産規模によって設備費がほとんど変化しない点が特徴となるだろう。また安価な酸素—純度はあまり

図 6 Reversion of Na_2S

表 2

酸素 3.5% 添加時の除去効率 (%)		TRS s-g/pt	
		クラフト時生成量	IDO 時残留量
TRS 合計	92	2,000	157
内訳	MM	1,200	48
	DMS	720	29
	DMDS	80	80

表 3

放 出 源	TRS s-g/pt			各種組合せの内容その他
	無処理	IDO	各種組合せ	
ブローガス	685	55	0	ガスホルダー及び燃焼
ブロー熱回収温水	705	57	35	スチームストリッピング及びガス燃焼
ウォッシャー系排気	204	15	0	ガス燃焼
DBL 酸化塔排気	71	0	0	ガス燃焼
各種 BL タンクベント	6	0.4	6	
カスケード・エバポレーター	16	1.2	16	Na_2S に由来する H_2S は含まず
黒液濃縮系ドレン	280	26	14	スチームストリッピング及びガス燃焼
未晒スクリーン白水	33	2.4	33	
計	2,000	157	104	

問題とならない一の入手の可能性も検討に値するだろう。

IDO の評価に関しては、既設工場か新設工場かによっても考慮されるべき問題がある。上記の評価は、新設工場に関するものである。既設工場にあっては、すでにある程度の臭気対策設備が稼働中である。特にランニングコストを必要としない設備を稼働すれば、それだけ臭気除去効率を高めることが可能となり、また酸素の削減も可能となる。

結論として、IDO システムの評価に当っては、上述の各種の比較の外に、更に今後の臭気規制の動向、アントラキノン蒸解や MOXY 法などにみられる低硫化度蒸解への指向などの要素も加味されるべきと考え

る。

謝 辞

本開発は、三菱製紙㈱、三菱重工業㈱、及び日本酸素㈱の三者の共同研究によるものであり、協力を頂いた各社の関係各位に感謝の意を表します。

引用文献

- 1) W. T. McKean & J. S. Gratzl : EPA-650/2-74-005 (Jan., 1974)
- 2) 鈴木, 大沢 : 紙パ技協誌, 昭和 52 年 1 月
- 3) R. D. Christie : Pulp & Paper Mag. of Canada 73 [10] 74 (1972)