研 究 報 文

漂白廃液の回収とその影響に関する研究（第3報）

—漂白廃液の回収に伴う薬品回収工程への影響—

㈱日本紙パルプ研究所 佐々木坤彪*¹, 若田 員義*²,
 佐方 克彦*³, 長沢 武夫

Study on Recovery of Recycled Bleachery Effluent. III

Some Effects in Cooking Liquor Recovery Process with Recycled Bleachery Effluent Reuse

Nobutake Sasaki, Kazuyoshi Wakata, Katsuhiko Sakata and Takeo Nagasawa

Japan Pulp and Paper Research Institute Inc.

Some effects associated with recovery of bleachery effluent to chemical recovery process were investigated. In oxidation process, little effect was observed on oxidation of sodium sulfide and methyl mercaptan by pH decrease of black liquor. But sulfide oxidation was slightly accelerated by some organics in bleachery effluent at low concentration of sodium sulfide. In evaporation process, the release of hydrogen sulfide was affected by the mixing of bleachery effluent, but release of methyl mercaptan was independent. Slight increase of black liquor viscosity during evaporation and precipitation from black liquor were observed by recovery of bleachery effluent. These changes depended on pH decrease or organics contained in bleachery effluent. But swelling volume of black liquor changed little. From these results, it seemed to be feasible to recover the neutralized bleachery effluent with alkali to chemical recovery process.

Keywords: Effluents, Bleach plant, Water reuse, Chemical recovery process, Oxidation, Sodium sulfide, Methyl mercaptan, Viscosity, Precipitation, Swelling volume

*1 現在の所属 本州製紙開発研究所

*2 現在の所属 神崎製紙研究所

*3 現在の所属 王子製紙日南工場

1. 結 言

第1報¹⁾, 第2報²⁾において漂白廃液を未晒パルプの洗浄水として再用したときの影響あるいはその経済的な回収フローについて報告した。さらに, 漂白廃液が薬品回収工程へ回収された場合の影響として, 黒液との混合時の pH 低下による影響, あるいは漂白廃液中に含まれる塩素化リグニンを始めとする有機物による黒液の性状変化など不明な点が多い。このため漂白廃液の混入に伴う黒液酸化効率, 臭気発生量, 析出物, 粘度あるいは膨化度など主要な操業因子の変化を検討した。

2. 実 験 法

2.1 試料の調製法

2.1.1 リグニン溶液の調製

リグニンは市販の脱アルカリリグニン(東京化成製)を用いた。この 50g をとり, 脱酸素水(蒸留水を煮沸し酸素を追い出した後, 流動パラフィン下に保存したもの) 1 リットルに分散させた後, 水酸化ナトリウムを添加し, pH 13 に調整した。さらに, 硫化ナトリウム 2g/l as S, メチルメルカプタン(以下 MM と略す: 東京化成製) 6-35 mmole/l を溶解し, 試料溶液とした。リグニン溶液は使用直前に調製した。必要に応じて塩酸(1:1)を用いて pH を調整後, 実験に供した。

2.1.2 蒸解廃液の調製

ブナ材チップを用い活性アルカリ添加率 16.2%, 硫化度 25%, 苛性化率 75.9%, 蒸解温度 170°C, 蒸解時間 90 分の蒸解を行い, カッパー価 17.1 のパルプを得た。廃液は蒸解終了後, 冷却して取り出し窒素置換後ポリタンクに保存した。蒸解廃液(以下黒液と略す)はあらかじめ残存する MM, ジメチルサルファイド

(以下 DMS と略す), ジメチルジサルファイド(以下 DMDS と略す)を窒素ガスにより, 約 1 時間ストリッピングしたものを使用した。硫化ナトリウム 2g/l as S, 廃液 pH 12.70, 全固形分濃度 13.9%。

2.1.3 漂白廃液の調製

ブナ材を常法により蒸解し, 歩留り 49.5%, カッパー価 18.4 の未晒パルプを調製した。漂白は絶乾 100g を使用した。漂白シーケンスは CEHED 段を用いた。

漂白条件を表 1 に示す。漂白は向流洗浄で行い, 廃液は循環使用し, 性状が定常状態になったものを調製した。廃液 pH 2.47, 全固形分濃度 0.77%, Na/Cl 当量比 0.73。

Table 1 Bleaching condition

Stage	C	E ₁	H	E ₂	D ₂
Chemical applied (%)	3.5	2	1.0	0.5	0.3
Pulp consistency (%)	3	10	10	10	10
Temperature (°C)	25	60	35	60	75
Retention time (min)	70	60	180	60	180

2.2 酸化実験

図 1 に酸化装置の概略を示す。装置は直径 120 mm, 高さ 255 mm であり, 中心部にミキサーを設置している。リグニン溶液, 黒液あるいは黒液と漂白廃液の混合液(10/0, 7/3, 5/5, 3/7) それぞれ 1 リットルを窒素を流しながら装置に添加した。所定量の硫化ナトリウムあるいは MM, さらに消泡剤 500 ppm~1000 ppm を直接装置に添加した。空気はコンプレッサーよりソーダライムで二酸化炭素を除去した後, ロータメータ, 熱交換器, サチュレータを通り装置の下部よりガラスフィルターを通し液中に吹き込んだ。通気量 2l/min, 攪はん速度 500 rpm, 装置全体を 80°C の

Fig. 1 Apparatus for black liquor oxidation

恒温水槽に浸し一定温度に保持した。排ガスはクーラーで水分を除去した後、サンプリングバッグに捕集し、生成ガス濃度を測定した。MM の酸化速度は、同じ液中の硫化ナトリウムが 100% 酸化される時間を基準として比較した。

2.3 リグニンへの MM の付加量の検討

リグニン溶液 50 g/l に水酸化ナトリウムを添加し pH を 12.9 に調整した。硫化ナトリウム 2 g/l as S, MM 30 mmole/l を添加し窒素雰囲気下で攪はんしながら MM の溶液中の残存量を測定した。反応温度は 25°C および 80°C を用いた。黒液についても同様に行った。

2.4 濃縮実験

濃縮にはロータリーエバポレータを用いた。黒液と漂白廃液の混合液 (10/0, 7/3, 5/5, 3/7) の pH をあらかじめ測定した後、500 ml を濃縮用フラスコに注入する。ドレンおよび排ガス用のセパレータは 20°C 恒温水槽中に浸し一定温度に保持した。蒸発水分はクーラーを通し凝縮させ除去した。非凝縮性ガスは、さらに塩化ナトリウム-氷のトラップを通しダイヤフラムの真空ポンプにより排気した。排ガス量はローターメータにより計測した。排ガス中の臭気成分は、三方コックで一部をサンプリングバック (ポリエステル製) に分取し、ガスクロマトグラフでガス成分を分析した。濃縮時の温度、減圧度および濃度は次の 5 段階を用いた。70°C/620 mmHg/20%, 80°C/510 mmHg/30%, 90°C/340 mmHg/40%, 100°C/170 mmHg/50%, 115°C/50 mmHg/55%。

2.5 分析関係

2.5.1 ガス分析

臭気成分分析はガスクロマトグラフ (FPD: Micro Tek 社製) を用いた。カラム; Shimalite W (AW-DMCS) に TCP 25% をコーティングしたものをテフロン製カラム (4 m×3φ) に充填した。キャリアガス: 窒素 50 ml/min, 検出器温度: 120°C, 注入口温度: 100°C。

2.5.2 硫化ナトリウムおよび MM の定量法

硫化ナトリウム, チオ硫酸ナトリウムおよび MM はそれぞれ 0.05, 0.002 mole 塩化第二水銀を滴定液に用いる電位差滴定法 (平沼 RAT-1 型) によった³⁾⁴⁾。

硫酸ナトリウムの分析は TAPPI 標準法に準拠した。また、コンデンセート中の MM あるいは DMDS は次の方法によった。シリコン栓付きのパイレックスガラス製容器 (100 ml) をあらかじめ窒素置換後、四塩化炭素 10 ml を注入する。試料液 5 ml~50 ml をシリンジで加え、飽和ホウ酸溶液で pH で 9 前後に調整し

た。5 分間振とう後、四塩化炭素層を分離しガスクロマトグラフで分析した。

2.5.3 黒液の粘度測定法

酸化黒液に塩酸を加え、pH を 10~13 に調整したもののおよび黒液に対する漂白廃液の添加量が 10/0, 7/3, 5/5, 4/6, 3/7 の混合液をロータリーエバポレータで濃縮し、全固形分濃度が 20%, 40% および 55% の黒液を得た。各濃度の黒液の粘度を 80°C で B 型粘度計を用いて測定した。

2.5.4 黒液の析出物測定法

試料液は粘度測定と同じものを使用した。全固形分濃度 20% および 40% の黒液を 80°C に加温し、遠心分離 (8000 rpm, 3 min) した。上澄液と沈澱物を分け、それぞれ 105°C で乾燥し、その重量を測定した。

析出物の計算式

$$\begin{aligned} & \text{全固形分に対する析出量 (\%)} \\ &= [C - (B - C)Y / 100 - Y] \div A \times 10^4 \end{aligned}$$

A: 試料液 (g), B: 分離後の沈澱物 (g),

C: 沈澱物乾燥重量 (g), X: 試料濃度 (wt%),

Y: 上澄液濃度 (wt%)

2.5.5 黒液の膨化度測定法

内径 7 mm, 高さ 90 mm のガラス管の底を封じ、乾燥黒液粉末 50 mg を用いた。500°C の電気炉中で 10 分間加熱膨化させ、次式により膨化度を求めた。

$$\begin{aligned} & \text{膨化度 (cc/g)} = \pi r^2 \times \text{膨張量 (cm}^3) \div \text{試料 (mg)} \\ & \times 1000 \end{aligned}$$

3. 実験結果と考察

3.1 黒液酸化に対する漂白廃液混合の影響

3.1.1 酸化ナトリウムの酸化

通常、黒液酸化では酸化温度により反応が変化する。とくに低温側では中間体のポリサルファイドが生成する。ポリサルファイドが生成する条件を避けるため図 2 に示すように無機イオウ化合物の収支を検討した。

硫化ナトリウムの減少量とチオ硫酸ナトリウムの生成量はほぼ一致した。すなわち今回の実験条件下では、硫化ナトリウムはほぼ完全に酸化された。空気酸化でも酸化条件が適性な場合は、定量的にチオ硫酸ナトリウムからさらに硫酸ナトリウムへの酸化が進行することを示している。

図 3 にリグニン溶液と黒液の酸化効率に対する pH の影響を示した。いずれの場合も pH による酸化速度の変化は認められない。特徴的なことは、リグニン溶液と黒液系では酸化速度に大幅な差があることである。

Fig. 2 Sulfur distribution during oxidation of sodium sulfide in lignin solution

○ : Sodium sulfide
△ : Sodium thiosulfate
● : Sodium sulfate

Fig. 3 Effect of pH on oxidation of sodium sulfide and methyl mercaptan in lignin solution and black liquor

Sodium sulfide (applied : 2 g/l as S)
Lignin solution
○ : pH 12.70, △ : 11.45, □ : 10.80
Black liquor
● : pH 12.70, ▲ : 11.45, ■ : 10.80
Methyl mercaptan
(applied : 30 mmole/l)
◎ : Lignin solution pH 12.70
※ : Black liquor pH 12.70
× : Without sodium sulfide pH 12.70

黒液系では酸化効率 100% に達するのに必要な時間は約 10 分であるのに対し、リグニン溶液のそれは約 30 分である。この理由として黒液中にはかなり触媒活性の高い化合物、たとえば、多価フェノールあるいはキノン系化合物が存在すると考えられる⁵⁾⁶⁾。Christie⁷⁾は黒液中の触媒活性物質は、pH が低下するとキノイド構造からカテコール構造に変化するため、酸化速度が低下すると報告している。今回の結果ではそうした傾向は見られなかった。この原因は黒液の性状の違いもあるが、黒液酸化では酸素の拡散が律速である場合が多い。本実験のように酸素の拡散がかなり良好な条件下では、触媒物質の効果が顕著に現れないためであろう。リグニン溶液と黒液系の両方で結果が一致することから、黒液酸化に対する pH の影響は少ないものと考えられる。

黒液に漂白廃液を混合した場合の酸化効率は、廃液の混合により硫化ナトリウムの稀釈が起こるため、pH のみの影響を直接比較することはできない。図 4 に 90% 酸化に要する空気量が硫化ナトリウムの初濃度でどのように変わるかを示した。黒液に水を加え、さらに同一 pH に調整したものについても比較した。グラフに見られるように硫化ナトリウム濃度が 3 g/l 以下に低下すると、1 g の硫化ナトリウムを酸化するのに必要な空気量が急激に増加した。とくに、濃度の低いところでは、清水希釈よりも漂白廃液を添加した方が酸化に要する空気量が少なく、廃液混合の影響が認められた。漂白廃液には種々の低分子量のリグニン分解物が含まれるが、それらの触媒効果であろう。

Fig. 4 Air consumption on oxidation of sodium sulfide in mixing solution of black liquor and bleach filtrate (based on 90% of oxid. efficiency)
● : Black liquor, ○ : Mixture of black liquor and bleach filtrate

3.1.2 メチルメルカプタンの酸化

通常の空気酸化で MM は DMDS に酸化される。Bentvelzen ら⁹⁾によると MM の酸化経路はかなり複雑である。とくに、有機物が存在する場合は付加化合物を形成するためさらに複雑となる。本実験でも MM に由来するイオウのバランスは正確につかめなかった。このため、実質的に問題になる漂白廃液混合による DMDS への酸化量、あるいは排ガスへのストリップ量の変化などについて検討を行った。

黒液中の MM 酸化反応は硫化ナトリウムが存在する場合には大幅に抑制されることが、Bentvelzen らによって報告されている。ほぼ同様の傾向が認められた。リグニン溶液の酸化では硫化ナトリウムが存在する場合、最後まで遊離の MM が溶液中に検出された。これに対し、MM 単独系での遊離の MM の減少速度は速く、10 分後には全く溶液中に検出されない。黒液の場合も同様で、リグニン溶液と異なり MM の減少速度は極めて速い (図3)。リグニン溶液および黒液中の硫化ナトリウム、MM 初濃度はそれぞれ 2 g/l as S, 30 mmole/l である。

黒液と漂白廃液の混合液による酸化への影響を図5に示す。排ガス中の MM と DMDS の総量は pH の高いところではやや多いがほぼ一定である。MM は殆ど検出されず大部分が DMDS からなる。しかも、MM 添加量に対する検出量の合計は僅かに 20% 前後である。これに対し、リグニン溶液の場合は pH による変化が著しく、pH が低い場合にはほぼ 100% が

Fig. 5 Effect of pH on oxidation of methyl mercaptan in mixed solution of black liquor and bleach filtrate
MM applied : 30 mmole/l
Sulfur compounds found in gas phase
○ : MM, ● : DMDS

MM として排出された (図6)。また pH が上昇するにつれ、MM と DMDS の排出量は逆転し、pH の高い状態では DMDS が増加した。リグニン溶液系ではアルカリ濃度が高いほど、MM 添加量との差が大きい。これは MM のリグニンの付加が増加したためではなく、Bentvelzen が述べているように、不均化反応によりメタンサルフィン酸への酸化促進によるものと推定される。図7にリグニンへの MM の付加量

Fig. 6 Effect of pH on oxidation of methyl mercaptan in lignin solution
MM applied : 30 mmole/l
Sulfur compounds found in gas phase
○ : MM, ● : DMDS, □ : MM+DMDS

Fig. 7 Addition of methyl mercaptan to lignin
Reaction temperature
Lignin solution ○ : 25°C, △ : 80°C
Black liquor □ : 80°C

Fig. 8 Effect of pH on sulfur release from evaporator
 Δ : Hydrogen sulfide, $\circ$: Methyl mercaptan

が温度、時間によりどのように変化するかを示した。付加速度は温度に比例し、また黒液ではリグニン溶液よりもはるかに速い。これは前述の黒液中での MM の消失速度と一致した。

ただし、有機物あたりの付加量はあまり変わらない。これらの結果の比較から、リグニンを含む系での酸化は、MM の一部がまずリグニンないしリグニンの分解生成物に付加し、付加化合物を介して酸化反応が進むものと考えられる。図 5 と 6 の比較から付加化合物はリグニン単独の系よりも、黒液のように多量に低分子量化合物を含む系のほうが pH の影響を受けにくい。言い換えれば、付加化合物はより安定である。MM については黒液系での酸化が必ずしも速くない理由が、こうした原因に基づく可能性も考えられる。これらの結果から、硫化ナトリウムあるいは MM の酸化に対する漂白廃液混合の影響は僅かである。

3.2 黒液濃縮に対する影響

濃縮時のイオウ化合物の排出量を図 8 に示す。グラフは H_2S 、MM それぞれについての全排出量（排ガス+コンデンセート）を示した。 H_2S は pH の低下にともない急激に発生量が増加した。pH が 13 では黒液中の硫化ナトリウムのわずか 7% にすぎないが、pH 11 では 40% に達する。MM の排出量の合計は pH 11~13 で 85%~100% に達し、酸化と同様 pH への依存性は小さい。

黒液中に残存した MM は大部分エバポレータで排出された。リグニンに付加した MM も殆ど全量脱離した。こうしたイオウ化合物が各濃縮条件下で、どのように分布するかを図 9 に示した。 H_2S の分布は各条件下ではほぼ均等である。排出量は pH の低下と逆の傾向を示した。これに対し、MM は黒液濃縮の初期段階に大部分排出され、それ以降の排出量は少ない。

Fig. 9 Effect of pH on release and distribution of sulfur in evaporation of black liquor and bleach filtrate mixture
 Sodium sulfide and MM applied : 15 mmole/l
 A : pH 13.10, B : pH 12.12,
 C : pH 10.83

H_2S の排出量は pH によって大幅に変化するが、pH が 12 以上に保たれていれば問題はない。黒液濃縮では pH の影響が最も大きく、漂白廃液の混入による影響は特に認められなかった。

3.3 黒液の性状に対する影響

3.3.1 粘度の変化

PFP 法 (Pollution Free Pulping) において、稀黒液の pH の低下により濃縮時に粘度が異常に高くなり、蒸発効率の低下あるいは回収ボイラーにおける噴

Table 2 Change of black liquor viscosity by mixed bleach filtrate

pH adjusted with HCl			Mixed with bleach filtrate		
pH	T.S.%	Viscosity	pH	T.S.%	Viscosity
12.60	20	3.6	12.30	20	3.5
	40	6.5	(7/3) ¹⁾	40	9.0
	55	55.0		55	60.0
11.70	20	3.5	11.70	20	3.7
	40	8.5	(5/5)	40	12.5
	55	60.0		55	85.0
11.07	20	3.5	11.05	20	7.0
	40	11.5	(3/7)	40	52.5
	55	95.0		55	380.0

1) Mixing ratio of black liquor/bleach filtrate

霧状態の悪化が生じた¹⁰⁾。クラフトプロセスについても漂白廃液の混合により同様の事態が予想された。漂白廃液混合時の黒液粘度への影響を検討するため、種々の混合比によるものと、塩酸で pH を調整したものとの2種を比較した（表2）。塩酸で pH を調整した場合は、殆どその影響は認められない。これに対し、漂白廃液を混合した場合は、pH が低下するにつれ、とくに濃度の高いところでの粘度上昇が急激に起こった。

Fig. 10 Effect of pH on precipitation from mixed solution of black liquor and bleach filtrate

○ : Mixed solution
□ : pH adjusted with conc. HCl

これらの実験結果から粘度上昇は単純な pH 低下によるものでなく、廃液中の有機物が何等かの影響を与えたものと思われる。ただし、漂白廃液の混入量が等量程度であれば、黒液粘度は 100 cp 前後である。たとえ多い場合でも 500 cp どまりであり、廃液混入の影響は無視出来る程度であろう。

3.3.2 析出物量の変化

図 10 に示すように、塩酸で pH を調整したものあるいは漂白廃液を混合した場合でも全固形分あたりの析出物量はほぼ等しい。pH の低下に伴い析出物は急激に増加した。両者の比較から析出物は pH のみに依存した。濃縮によってあらたに析出は起こらない。析出が始まる pH は 11.7 付近であった。

3.3.3 膨化度の変化

表 3 に示すように塩酸で pH 調整した黒液の場合、膨化度の値はほぼ一定である。これに対し、廃液を混合した場合は、全固形分中に占める黒液成分の割り合いに比例して膨化度は低下した。黒液/漂白廃液の混

Table 3 Change of black liquor swelling volume by mixed bleach filtrate

pH adjusted with HCl		Mixed with bleach filtrate	
pH	swelling	pH	swelling
12.30	100% ¹⁾	12.20 (7/3) ²⁾	100%
11.70	91	11.60 (5/5)	100
11.10	92	11.06 (3/7)	84
10.10	99	10.80 (2/8)	78

1) Swelling volume of black liquor
2) Mixing ratio of black liquor/bleach filtrate

合比 3/7 では、膨化度は黒液単独に比べて 84% 程度になる。ただし、混入の影響は僅かであろう。

4. 結 論

1) 硫化ナトリウムの酸化に対する pH の影響は認められない。ただし廃液を混合した場合、硫化ナトリウムが低濃度になると廃液混合の効果が現れ、酸化速度はやや増加した。MM の酸化に対する pH の影響はリグニン溶液では顕著であるのに対し、黒液系では僅かである。黒液系では MM は添加後直ちに付加化合物を形成する。DMDs への酸化は、この付加化合物を経由して進むものと推定された。

2) 黒液濃縮中の硫化水素の発生は pH に大きく依存した。pH 12 以下では急激に増加した。これに対し、MM の pH 依存性は少ない。pH が高い場合でも、ほぼ 100% がガス状で排出された。濃縮各段での臭気成分の排出は、硫化ナトリウムがほぼ均等であるのに対し、MM は第 1 段で大部分が排出された。

3) 黒液の粘度は漂白廃液の混入により上昇した。とくに高濃度下での上昇が大きい。これは廃液中の有機物の影響と考えられる。

4) 析出物は pH が高い場合には起こらない。11.5 を切ると急激に増加した。ただし、pH のみに依存し漂白廃液混入の影響は認められなかった。

5) 膨化度は漂白液が混入すると低下した。その減少量は全固形分中に占める漂白廃液成分量に比例し

た。ただし、混入の影響は僅かである。

引用文献

- 1) 佐々木坤彪, 若田員義, 佐方克彦, 長沢武夫: 紙パ技協誌 40 (10) 965 (1986)
- 2) 佐々木坤彪, 若田員義, 佐方克彦, 長沢武夫: 紙パ技協誌 40 (11) 1041 (1986)
- 3) Danielsen, A. D., Johnsen, K. and Landmark P.: Norsk Skogindustri, 23 (3), 77 (1969)
- 4) Danielsen, A. D., Johnsen, K. and Landmark P.: ibid., 23 (12), 378 (1969)
- 5) Ziegelman, F. and Feisc, O.: Papier, 12, 122 (1958)
- 6) Lindberg, J. J. and Nordstrom, C. G.: Paperi Puu, 41 (2), 43 (1959)
- 7) Christie, R. D.: Pulp Paper Mag. Canada, 73 (10), 74 (1972)
- 8) Bentvelzen, J.M., McKean, W.T., Gratzl, J.S., Lin, S. Y. and Tucker, W. P.: Tappi, 58 (1), 102 (1975)
- 9) Bentvelzen, J.M., McKean, W.T. and Gratzl, J.S.: Tappi, 59 (1), 130 (1976)
- 10) 日本紙パルプ研究所: PFP開発研究報告 (1973), 非公開

(受理: 61. 2. 4)