直接苛性化フローについて

製紙技術研究組合 塚本 治夫, 奈倉 道博

Total Process in Direct Causticizing Technology

Haruo Tsukamoto and Michihiro Nakura

Research Association of Pulp and Paper Technology

Pilot plant test and its supplementary test have now been done as the last step of research and development of Direct Causticizing Technology to get the data for technological and economical estimation. The experiments are to be finished in March, 1987.

This article deals with the characteristics of ferric oxide as the causticizing agent, which are the particle size and pelletization, mixing with black liquor, makeup ratio, purity and the reactivity of ferric oxide, and their influence on the construction of chemicals recovery system by Direct Causticizing Technology. An example of its total process is illustrated.

Keywords: Direct Causticizing, Ferric oxide, Particle size, Pelletization, Reactivity, Total process.

1. はじめに

製紙技術研究組合が昭和57年に設立されて以来、第一研究部会では表1に示すスケジュールに従い、直接苛性化技術の研究開発を行って来た。直接苛性化技術については総説¹⁾の他、紙パルプ技術協会年次大会を中心に基本構想²⁾、基礎反応³⁾、濃縮⁴⁾⁵⁾、燃焼炉⁶⁾、苛性化⁷⁾、パルプ化⁸⁾⁹⁾と各部門毎に既に報告済であるが、当報告では主として全体フローに関して、その要因の検討と対策及び構想の変遷について述べる。

表1 研究開発の実施工程

昭和 年度	57	58	59	60	61
①要素研究	←→				
②小規模テスト	設計, 製作	←→	テスト		
③パイロットプラントテスト			設計, 製作	←→	テスト

図1は研究開発開始時に演者（奈倉）が米子における年次大会で発表した直接苛性化フローに関する基本構想を再掲したものである²⁾。

酸化鉄法直接苛性化とは、反応面から言えば、酸化鉄と炭酸ソーダとの脱炭酸反応による鉄酸ソーダ生成反応と、その加水分解による苛性ソーダの取得と酸化鉄の回収という極めて簡単な反応である。それゆえ(1)苛性化工程の簡略化によるプロセスの単純化、(2)キルン工程省略による重油使用量減少等、省工程をその特徴の1つとするものである。また酸化鉄法直接苛性化技術の研究開発とは、ある意味では酸化鉄の性状と挙動を検討することであり、従って全体フローの作成とはそれらの検討結果を踏まえて、最も効率の良いフローを構築してゆく作業に他ならないとも言える。図1の基本構想にも既にそうした思想が盛り込まれており、具体的には酸化鉄の投入場所が大きな要因として意識されていた。投入場所、方法の検討には酸化鉄の粒径、反応性など当技術に大きく影響する因子が包含されているからである。

さて当部会では、上記基本構想に基づくパイロットプラント実験設備により種々検討を行って来た。当報告ではまず酸化鉄の性状と挙動を中心とした問題点と

図 1 酸化鉄法直接苛性化のフローと反応

対策についての検討結果を述べ、さらにその結果に基づいた全体フローの 1 例を紹介したい。

2. 酸化鉄の性状と挙動

酸化鉄の性状と挙動については種々の要因があるが、ここでは酸化鉄の粒径と粉化、投入場所、補給率、純

度、反応性等について述べる。

2.1 粒径と粉化

酸化鉄源としては安価な鉄鉱石を使用するが、その粒径は反応速度、脱水性等に影響する重要な要因である。図 2 に示す如く粒径が小さいほど反応速度は大きくなるが、燃焼炉では反応不十分のまま燃焼用空気によって炉外へ排出されてしまうことすらある。また流動床では活動状態を維持する為に、粒径の大なる粒子が一定量不可欠となる。そこで粒径の大なる酸化鉄は流動状態により攪拌混合を良くすると共に滞留時間（反応時間）を確保したり（流動床炉法）また、粒径の小さなものは黒液と予混合して接触を良くすると同時に微粒状に噴霧して粒径を保持しつつ反応性を良好にする（固定床炉法）。

図 2 Fe_2O_3 粒径と反応完了時間の関係

図 3 酸化鉄の粒子径と脱水性

図 4 粒状鉄鉱石の粉化

鉄酸ソーダの加水分解によって再生、回収された酸化鉄は脱水洗浄し循環再使用する。従って酸化鉄の脱水性は経済性からも重要なことは論を待たないが、図3は流動床より回収、再生した種々の粒径の酸化鉄の脱水性を比較したものである。粒径についてさらに重要な点は流動床における酸化鉄粒子の粉化である。図4は流動床炉へ粒状酸化鉄を投入した場合に、炉底部より回収される粒径の大なるものと、炉頂よりキャリーオーバーしボイラ本体およびサイクロンで捕集される粉状（ダスト）のものとの割合である。流動床を1回通過時に鉄鉱石が40%程度飛散して行く様子を示している。従って粒状酸化鉄を循環再使用すると次第に粉化し、滞留時間が短くなり苛性化率も低下し、やがては流動層の形成すら困難になる。酸化鉄の粉化対策としては(1)少量の黒液をバインダーとして粉状酸

化鉄を炉外で造粒して粒径を大きくする方法（炉外造粒）、(2)耐摩耗性の流動媒体を使用する方法、(3)炭酸ソーダ等のNaの粘着性を利用して炉内で造粒する方法（炉内造粒）を検討した。反応性、操作の安定性等により炉外造粒が中心である。図5にコンパクトによる圧縮造粒法のブロック図を示した。

2.2 酸化鉄の投入場所と方法

全体フローを構成する上で重要な酸化鉄の投入場所と方法は酸化鉄の粒径、燃焼炉の型式によって左右される。頭初構想の図1の区分に従うと、

- (1) 燃焼炉における投入方法としては、流動床炉では流動床の優れた攪拌混合効果により、酸化鉄と黒液は予混合せずに別々に炉内に投入出来るので、黒液濃度を容易に高く出来る点が魅力である。
- (2) 酸化鉄をエバポレータ前後及びその中で黒液と予混合後、燃焼炉（主として固定床炉）へ供給する方法がある。これは粒径の小さな酸化鉄を噴霧燃焼させる場合に有用である。さらに当技術は酸化鉄を脱水後、炉内へ投入して循環再使用することを前提としている。従って、乾燥工程を経ずに酸化鉄付着水分を多重効用缶で蒸発させ、熱効率を向上させる方法は熱経済上有用な1方法である。

2.3 補給量

酸化鉄の補給量は(1)自然流出、(2)不純物除去の為の強制排出、(3)反応性低下による補給（置換）等により決定される。当プロセスは後述する如く、現状KP工程に比べると系外排出箇所が少なく、不純物対策のため少量の酸化鉄を排出することもあり、自然流出は少ないと考える。図6は酸化鉄の繰返し再使用時の反応性低下を試験した結果である。この結果から少なくとも

図 5 造粒システムのブロック図

図 6 再生酸化鉄による苛性化反応

も 100 回再使用が可能なこと、すなわち反応性低下による補給は極めて少なく、補給量は多くても 1 % 程度であろうと推定している。

2.4 純 度

表 2 に鉄鉱石中に含有する無機不純物量を示した。これらのうち特に Al が白液中に溶出し蓄積する。当プロセスは KP におけるドレグス、グリットに相当する不純物の排出が無い。不純物の含有量の減少を計る為に、不純物含有量の少ない鉄鉱石を使用するが、その他に下記の方法で、白液可溶性および不溶性の不純物を除去し KP 並の不純物量にする必要がある。

(1) 白液可溶分 (Al, Si, Cl, etc.)

イ. 白液を他工程 (漂白工程) で使用し不純物濃度を低下させる

ロ. Mg 化合物 (酸化マグネシウム, ドロマイト等) による Al の沈降分離

ハ. 鉄酸ソーダ (特に捕集ダスト分) の冷水抽出による Cl の除去

(2) 白液不溶分 (Si, Mg, Mn, etc.)

鉄鉱石の系外排出 (特に白液沈降槽に沈降する微

細酸化鉄等)

2.5 酸化鉄の反応性

プロセスフローの構成に影響を与えるというよりも、むしろ酸化鉄の循環量を変え、プロセスのマテリアルバランス、ヒートバランスに影響する酸化鉄の特異な反応として、下記の加水分解不能生成物と含水酸化鉄の問題がある。通常、苛性化反応および鉄酸ソーダの加水分解は図 1 (1)(2)式に従うが、生成鉄酸ソーダの内、加水分解せずに回収酸化鉄中に残留する Na 分が約 3 % ある。従って Fe/Na モル比を一定に維持すると、循環する酸化鉄量が増大して、乾燥及び炉内の蒸発エネルギー増加につながる無視出来ない事実であるが幸いなことに図 6 に示した如く、この残留 Na は初回のみで、繰返し再使用しても一定量に維持され増加することはない。この加水分解不能 Na 分は、X 線回折でもとらえることが出来ず、どのような構造のものであるか不明である。初回のみに加水分解不能生成物があれば、その後は増加しないという現象は TiO_2 の如き他の苛性化剤にも見られる興味ある事実である。鉄酸ソーダを加水分解して回収した酸化鉄を、 105°C で乾燥しても、X 線回折図はもとの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶パ

表 2 新鉄鉱石分析 (W%)

成分	試料	到着サンプル分析
表面水分		0.04
Fe_2O_3		98.3
FeO		0.36
SiO_2		0.68
Al_2O_3		0.47
S		0.004
全 Fe 算出		69.03
全 Fe_2O_3 換算		98.70
真比重		5.20

図 7 再生酸化鉄 X 線回折図

最も経済的な方式を選定することである。上記の結果からも技術的に可能な相当数の組合せが考えられるが、図9にそれらの1例を示した。各工程の経済評価をも加味した最適組合せを選択する時には、当プロセス選定の目的（例えば工程の単純化、あるいは代替エネルギー化、省エネルギー化に重点をおくか等）、経済情勢（エネルギー単価の変動）、各工場の実情（発電工程、蒸気使用状況等）によっても影響を受ける。

5. おわりに

本報では酸化鉄の性状と挙動を中心に全体フローの構成に影響を与える各因子を検討しフローの1例を示した。当部会では現在パイロットプラント実験および各種補完実験の最終段階にあり、技術評価、経済評価に必要なデータを取得して62年3月に実験を終了する予定である。

引用文献

- 1) 塚本治夫：紙パ技協誌，40（1）44（1986）
- 2) 奈倉道博：紙パ技協誌，37（4）314（1983）
- 3) 奈倉道博：Proceedings of the international symposium on fiber science and technology（1985）
- 4) 清重光男，奈倉道博：第50回紙パルプ研究発表会
- 5) 中野達男，永東秀一，奈倉道博：紙パ技協誌，39（1）65（1985）
- 6) 小川勝義，竹下勇吉，伊東速水，永井千秋，奈倉道博：紙パ技協誌，39（1）57（1985）
- 7) 塚本治夫，町田 収，奈倉道博：紙パ技協誌，40（2）32（1986）
- 8) 矢口時也，世佐木真弘，滝 敏男，奈倉道博：紙パ技協誌，40（5）469（1986）
- 9) 矢口時也，塚本治夫，中野達男，奈倉道博：紙パ技協誌，40（8）770（1986）

紙・パルプ関連の研究発表会及び展示会等予定

主 催	発表会名	開 催 日	会 場
繊維学会	高性能化繊維・フィルムの最先端講演会	62. 2. 2	（東京）国立教育会館
繊維学会関西支部	住友化学宝塚総合研究所見学会—高性能繊維，素材に関する講演とバイオ，メディカル関係の見学—	62. 2. 6	（宝塚）住友化学工業
高分子学会	1986年度印刷・情報記録研究会講座—ファインイメージングをめざして—	62. 2. 24～25	（東京）石垣記念ホール
色材協会関東支部	印刷インキアドバンス講座—拡充する印刷市場と機能性インキ—	62. 2. 25	（東京）学士会館
日本経済新聞社	'87 新素材展	62. 5. 20～23	（東京）サンシャインシティ
高分子学会	第36回 高分子学会年次大会	62. 5. 27～29	（京都）国立京都国際会館
紙パルプ技術協会	第54回紙パルプ研究発表会	62. 6. 11～12	（東京）機械振興会館
繊維学会	昭和62年度年次大会研究発表会	62. 6. 12～15	（東京）国立教育会館
紙業タイムス社	第1回国際紙産業総合展	62. 6. 15～17	（東京）東京国際貿易センター
紙パルプ技術協会	昭和62年度年次大会	62. 10. 15～16	（八戸）未 定