研 究 報 文

酸化鉄法直接苛性化技術に関する研究

第2部 アルカリ蒸解における白液と黒液の性状について

第3報—高濃度黒液の比熱と発熱量

製紙技術研究組合 塚本 治夫¹⁾, 松田 輝義²⁾,
窪田 光昭³⁾, 奈倉 道博⁴⁾

**Studies on the Technology of Direct Causticizing
Process by Ferric Oxide
Part 2 Properties of White Liquor and Black Liquor
in Alkaline Pulping
- 3 - Specific Heat and Heating Value of
High Solids Black Liquor**

*Haruo Tsukamoto, Teruyoshi Matsuda, Mitsuaki Kubota
and Michihiro Nakura*

Research Association of Pulp and Paper Technology

Swollen volume, specific heat and heating value of AP and KP black liquor of softwoods & hardwoods were compared.

Swollen volume of AP black liquor is lower than that of KP black liquor, especially of softwoods. Swollen volume of Eucalyptus AP black liquor is nearly equal to that of Eucalyptus KP black liquor.

Specific heat is solids concentration and temperature dependent and it made little difference between AP and KP black liquor. In the case of softwoods, heating value of KP black liquor is a little higher than that of AP black liquor. But AP black liquor of hardwoods has higher heating value compared with KP black liquor.

Keywords: Direct causticizing, Ferric oxide, Soda quinone, KP, AP, Black liquor, Residual alkali, High solids concentration, Specific gravity, Boiling point rise, BPR, Vaporization rate

-
- 現在の所属
- 1) 王子製紙㈱ 中央研究所
 - 2) 山陽国策パルプ㈱ 岩国工場
 - 3) 十條製紙㈱ 釧路工場
 - 4) BASF ジャパン㈱

1. はじめに

粘度, 沸点上昇に引き続き本報では, 高濃度 (70~90%) AP 黒液の比熱, 膨化度, 発熱量など熱的諸データを取得し KP 黒液のそれらと比較した。比熱, 発熱量等の熱的データは回収ボイラにおける黒液の燃焼および酸化鉄との直接苛性化反応等の解析にも必要な値である。前報¹⁾²⁾迄の黒液の他の諸性質と同様に AP 黒液に関してはこれら熱的データも非常に少なく, 高濃度 AP 黒液については皆無に等しい。そこで N 材 (外国産ダグラスファー, 国産赤松), L 材 (タスマニア産ユーカリ, 国産ナラ) AP, KP ラボ蒸解黒液を濃縮し上記熱的諸データを測定した。

2. 実験法

2.1 黒液試料

黒液試料は第1報¹⁾, 第2報²⁾と同様である。

2.2 黒液膨化度測定

希黒液を前報¹⁾に記した黒液固形分濃度測定法と同様に, シャーレに薄く分散させ乾燥後微粉砕する。磁性るつばに試料を約 3g 精秤する (A)。これを電気炉中で 300℃, 1時間保持しデシケーター中で放冷する。海砂を磁性るつばに入れて秤量し, 予め作成した検量線より容量を求める (B)。磁性るつばに海砂を入れ同様に容積 (C) を求める。

$$\text{膨化度(SVI)} = (C-B)/A \quad (\text{ml/g})$$

2.3 黒液比熱測定

DSC (示差走査熱量計) を使用し以下の条件にて測定を行った。

試料量 (10~20mg), 昇温速度 10℃/min, 黒液濃度 70, 80, 90%, 測定温度 20, 50, 90, 100, 110, 120℃。

2.4 黒液燃焼熱測定

島津燃研式自動ボンベ熱量計を用いて測定した。

3. 結果及び考察

3.1 灰 分

AP 黒液の示差熱天秤測定によると, 650℃前後で大きな重量減少が生じている。AP, KP 黒液中に, Cl, K が混入されているので (通常 K/Na=0.1, Cl/Na=0.05 重量%), 657℃, 690℃に於ける吸熱反応はこれら Cl, K 分の揮散に基づく重量減少であると推定した。

従って 800℃にて灰化して灰分測定を行うと, 揮発量に大きく影響される。K, Cl を含めた灰分量を得るため測定は 600℃, 30分で実施した。各樹種の AP, KP 黒液の灰分量を表1に示した。

3.2 黒液膨化度

表1に各樹種 AP, KP 黒液の膨化度を示した。一般に AP 黒液は, KP 黒液に比べると膨化度は小さい傾向がある。ただし, ユーカリ KP は例外で N 材 (ダグラスファー, 赤松) AP と同等かむしろ小さく, さらに, また他の L 材よりも小さい傾向を示した。ユーカリ KP の膨化度が Species によっては他の L 材よりもむしろ小さいことは良く知られており³⁾, 回収ボイラ中での燃焼性が悪くなる原因と言われることがある。

他方, ユーカリ AP は, KP と比べると同等かむしろ若干高くなり, KP よりも燃焼性は悪くはないと推定される。

図1は膨化度と粘度との関係を調べた図である。図より明らかな如く, 各樹種の AP, KP の相違とは無関係に膨化度は粘度に依存し, 粘度が低くなるほど良く膨潤する傾向を示している。L 材でもユーカリとナラでは, 粘度が著しく異なっているが, この差は膨化度の差に比較的良く対応している。大江等⁴⁾はユーカリの樹種や樹齢によって異なる粘度 (η) と膨化度 (SV) との間に

$$SV = A\eta + B/\eta + C, \quad A = 0.0285, \quad B = 455, \quad C = 2.8$$

なる関係があり, 実質的に粘度と膨化度とが反比例関

Table 1 Characteristics of AP and KP black liquor

Wood species	Cooking method	Active alkali charge (%)	Residual alkali (g/l)	Ash content (%)	Swollen volume (ml/g)
Pine	A P	21	24.2	50.8	6.5
Pine	K P	17	13.1	48.4	25.3
Douglas fir	A P	22	25.5	51.6	6.6
Douglas fir	K P	18	16.2	49.0	12.1
Eucalyptus	A P	18	12.0	48.1	5.5
Eucalyptus	K P	18	10.6	50.1	3.8
Oak	A P	16	16.4	48.3	47.3
Oak	K P	16	12.3	50.3	48.5

係になるという図1と同様な傾向を示している。

図2は膨化度と黒液中の残アルカリ度との関係である。N材（赤松、ダグラスファー）AP, KP 黒液間では残アルカリ度の低下につれて、膨化度が大きくなる傾向があるが、L材（ナラ、ユーカリ）を含めると、膨化度と残アルカリ度との間には明瞭な関係は認められない。

第1報(図17)¹⁾に示したように、赤松、ダグラスフ

Fig. 1 Viscosity vs. swollen volume for AP and KP black liquor.

● Pine AP ○ Pine KP
▲ Douglas fir AP △ Douglas fir KP
■ Eucalyptus AP □ Eucalyptus KP
◆ Oak AP ◇ Oak KP

Fig. 2 Swollen volume vs. residual alkali for AP and KP black liquor.

● Pine AP ○ Pine KP
▲ Douglas fir AP △ Douglas fir KP
■ Eucalyptus AP □ Eucalyptus KP
◆ Oak AP ◇ Oak KP
▽ Douglas fir AP with various K/Na and Cl/Na content
× Pilot plant AP of softwood

ァー AP 黒液の残アルカリ度が減少して KP 並になると、粘度が若干低下し KP との差が縮まる傾向がある。しかしながら、ユーカリ、ナラを含めて全樹種間では粘度は残アルカリ度で一義的に決定されることはないという事実を考慮すると、図2の結果は容易に理解される。また、N材（パイロットプラント蒸解）AP 黒液の残アルカリ度を HCl を添加して減少させると、図2の如く膨化度はほとんど変化が無く、KP に比べると低い膨化度を示した。すなわち AP, KP の膨化度の相違は残アルカリ度のみに依存するものではないことを示唆している。

3.3 比 熱

図3-1~3-8はN, L各樹種 AP, KP 黒液の比熱の測定結果である。

Fig. 3-1 Specific heat vs. concentration for Pine AP black liquor.

1. ○ 20°C 2. ◇ 50°C
3. △ 90°C 3. □ 100°C
5. × 110°C 6. ▽ 120°C

Fig. 3-2 Specific heat vs. concentration for Pine KP black liquor.

1. ○ 20°C 2. ◇ 50°C
3. △ 90°C 4. □ 100°C
5. × 110°C 6. ▽ 120°C

Fig. 3-3 Specific heat vs. concentration for Douglas fir AP black liquor.

1. ○ 20°C	2. ◇ 50°C
3. △ 90°C	4. □ 100°C
5. × 110°C	6. ▽ 120°C

Fig. 3-6 Specific heat vs. concentration for Eucalyptus KP black liquor.

1. ○ 20°C	2. ◇ 50°C
3. △ 90°C	4. □ 100°C
5. × 110°C	6. ▽ 120°C

Fig. 3-4 Specific heat vs. concentration for Douglas fir KP black liquor.

1. ○ 20°C	2. ◇ 50°C
3. △ 90°C	4. □ 100°C
5. × 110°C	6. ▽ 120°C

Fig. 3-7 Specific heat vs. concentration for Oak AP black liquor.

1. ○ 20°C	2. ◇ 50°C
3. △ 90°C	4. □ 100°C
5. × 110°C	6. ▽ 120°C

Fig. 3-5 Specific heat vs. concentration for Eucalyptus AP black liquor.

1. ○ 20°C	2. ◇ 50°C
3. △ 90°C	4. □ 100°C
5. × 110°C	6. ▽ 120°C

Fig. 3-8 Specific heat vs. concentration for Oak KP black liquor.

1. ○ 20°C	2. ◇ 50°C
3. △ 90°C	4. □ 100°C
5. × 110°C	6. ▽ 120°C

AP, KP 黒液間では各樹種ともほとんど差は認められなかった。比熱は温度と濃度に依存し、温度の上昇と共に高くなり、固形分濃度が高くなるとほぼ直線的に低下するものが多かった。しかし赤松、ダグラスファー、ナラ、の各 AP 黒液では高濃度 (90%) になると直線を外れて若干高くなり、これは特に高温で顕著であった。

ユーカリ AP, KP 黒液の比熱は共に、他の樹種の AP, KP 黒液よりも若干低かった。前報²⁾における比重およびこの比熱測定結果からは、ユーカリ、特にユーカリ KP 黒液の無機分比、灰分比が高くなっていることを示唆している (図4)。しかし、表1の灰分量及び次項 (発熱量) に述べる黒液固形分中の無機分比 (計算値) からは、ユーカリだけが特に他の樹種よりも著しく高いと言うことは認められなかった。

以上の結果より、各樹種 AP, KP 黒液の比熱を温度及び固形分濃度の回帰式として表2に示した。

Fig. 4 Specific heat vs. specific gravity for AP and KP black liquor.

● Pine AP ○ Pine KP
▲ Douglas fir AP △ Douglas fir KP
■ Eucalyptus AP □ Eucalyptus KP
◆ Oak AP ◇ Oak KP

Table 2 Regression analysis of specific heat of AP and KP black liquor.

Wood species	Cooking method	Regression equation (cal/g·°C)	Data number	R value
Pine	A P	$+1.149 - 7.074 \times 10^{-3} \cdot a - 2.109 \times 10^{-3} \cdot b$ $+ 3.194 \times 10^{-5} \cdot a \cdot b$	15	0.910
Pine	K P	$+1.079 - 6.274 \times 10^{-3} \cdot a - 1.138 \times 10^{-3} \cdot b$ $+ 1.972 \times 10^{-5} \cdot a \cdot b$	15	0.981
Douglas fir	A P	$+1.175 - 7.304 \times 10^{-3} \cdot a - 2.115 \times 10^{-3} \cdot b$ $+ 3.187 \times 10^{-5} \cdot a \cdot b$	15	0.845
Douglas fir	K P	$+1.059 - 6.026 \times 10^{-3} \cdot a - 2.606 \times 10^{-4} \cdot b$ $+ 7.571 \times 10^{-6} \cdot a \cdot b$	15	0.995
Eucalyptus	A P	$+0.896 - 4.851 \times 10^{-3} \cdot a + 1.989 \times 10^{-3} \cdot b$ $- 1.623 \times 10^{-5} \cdot a \cdot b$	15	0.989
Eucalyptus	K P	$+1.197 - 8.543 \times 10^{-3} \cdot a - 3.887 \times 10^{-4} \cdot b$ $+ 1.223 \times 10^{-5} \cdot a \cdot b$	15	0.985
Oak	A P	$+1.061 - 5.966 \times 10^{-3} \cdot a - 1.136 \times 10^{-3} \cdot b$ $+ 1.834 \times 10^{-5} \cdot a \cdot b$	15	0.975
Oak	K P	$+1.091 - 6.240 \times 10^{-3} \cdot a - 6.407 \times 10^{-4} \cdot b$ $+ 1.188 \times 10^{-5} \cdot a \cdot b$	15	0.996

a : concentration (%), b : temperature (°C)

3.4 発 熱 量

N, L 各樹種の AP, KP 黒液の発熱量は表3の通りになった。表から N 材 (赤松、ダグラスファー) では KP 黒液は AP 黒液よりも発熱量が大きく、L 材 (ユーカリ、ナラ) では逆に AP 黒液の発熱量の方が KP 黒液よりも大きい。

樹種間では AP 黒液は赤松>ダグラスファー、ナラ>ユーカリの順になり、

KP 黒液では赤松>ダグラスファー>ナラ>ユーカリとなり、ほぼ AP, KP とも同じ傾向である。

一般に黒液の発熱量は有機分、無機分の比に影響され、具体的には無機分としては蒸解時の活性アルカリ

Table 3 Estimated and measured heating value of AP and KP black liquor.

No.	Wood species	Pine		Douglas fir		Eucalyptus		Oak	
	Cooking method	A P	K P	A P	K P	A P	K P	A P	K P
1	Pulp yield (%)	46.0	46.4	43.3	45.3	49.0	48.3	54.2	53.7
2	Active alkali charge (%)	21	17	22	18	18	18	16	16
3	Sulfidity (%)	0	25	0	25	0	25	0	25
4	Reduction efficiency (%)	—	95	—	95	—	95	—	95
5	Lignin content in wood (%)	29.0	29.0	28.0	28.0	26.0	26.0	22.0	22.0
6	Kappa No. (—)	38.7	41.6	33.6	42.3	23.7	24.4	21.9	21.0
7	Oxidation efficiency (%)	—	90	—	90	—	90	—	90
8	Black liquor (BL) solid (kg)	1704	1658	1900	1759	1458	1595	1179	1282
9	Organic content in BL (%)	62.1	63.2	62.2	62.4	64.4	60.9	64.6	61.0
10	Inorganic content in BL (%)	37.9	36.8	37.8	37.6	35.6	39.0	35.4	39.0
11	Heat of combustion of BL (Mcal)	5322	5438	5845	5619	4508	4818	3605	3828
12	Heat of combustion of organic compound (Mcal)	5059	5101	5552	5253	4297	4472	3435	3551
13	Heat of reaction of inorganic compound (Mcal)	263	337	293	366	211	346	170	277
14	Estimated heating value (kcal/kg)	3123	3279	3077	3195	3092	3020	3057	2987
15	Measured heating value (kcal/kg)	3400	3460	3280	3320	3210	3030	3280	3150

No. 8, 11~13 based on 1 ADT pulp

添加量, 有機分としてはパルプ収率すなわちグニン及び炭水化物量に依存する。

表3に示したN材のAP黒液がKP黒液よりも発熱量が高い原因としては, 専らアルカリ添加率の差による黒液固形分量の差の影響が大きい (APの方がKPよりもアルカリ添加率が約3%高い)。

また, 赤松の方がダグラスファーよりもパルプ収率が高いこと, すなわち, 黒液中の有機分が少ないにもかかわらずAP, KP黒液共に発熱量が大きいのは両者のアルカリ添加率の差の影響が大きい。

表2よりアルカリ添加率は赤松 AP(21%), KP(17%) に対してダグラスファー AP(22%), KP(18%) となっている。

他方, L材ではアルカリ添加率はAP, KP共に同一なので, Na_2CO_3 と Na_2S の分子量の差よりも, 苛性化率 (AP 90%, KP 80%) の差により, 同一パルプ収率では, 黒液固形分量はKPの方がAPよりも大きい。従って, この差によりAP黒液の発熱量の方がKP黒液よりも大きくなっているものと推定される。

以上の結果は表1の各樹種の灰分量の差, すなわち有機/無機比となって表れている。N材ではAP黒液の方がKP黒液よりも灰分量が大となり, 逆にL材で

はAP黒液がKP黒液よりも低い灰分量となる。

各樹種のAP, KP黒液間の相違については上述したが, 次に樹種間の発熱量の相違について述べる。まず赤松とダグラスファー間の相違は, 上述の如くアルカ

Fig. 5 Heating value vs. ash content for AP and KP black liquor.

● Pine AP ○ Pine KP
 ▲ Douglas fir AP △ Douglas fir KP
 ■ Eucalyptus AP □ Eucalyptus KP
 ◆ Oak AP ◇ Oak KP

リ添加率の差に起因している。これは同様に表1の灰分量の差になって表れている。ユーカリ、ナラを含めた樹種間の相違は KP 黒液についてはほぼ灰分量の差に示されているが、AP 黒液については L 材の灰分量が N 材よりも少ないにもかかわらず、発熱量は同等か逆に低い値を示した (図5)。

ユーカリは他の材種に比べて発熱量が小さく、特にユーカリ KP は最も低い発熱量を示した。

表3は以上の推論をさらに発熱量の計算によって確認することを試みた結果である。すなわち、パルプ収率、アルカリ添加率、木材中リグニン量、銅価等から黒液中の固形分量および有機分量 (リグニンと炭水化物量) と無機分量を求め、黒液の発熱量およびその内訳 (燃燒熱と反応熱) とを概算した。計算値による発熱量 (14) は実測値 (15) よりも全て低い値となったが、AP、KP 間の差の傾向は全樹種共に実測値と同様であった。上述した推論通り N 材では、AP 黒液の無機分は KP 黒液よりも多く、L 材では逆に KP 黒液の方が多く (10)。一般に KP とキノン 0.1% 添加 AP パルプとは同一銅価で収率はほぼ同一であるので、黒液有機分の発熱量はほぼ同一である。表2の結果より銅価の相違により若干有機分燃燒熱に相違がみられる。しかし、AP、KP 黒液間の総熱量 (heat of combustion) の相違は KP における Na_2S から Na_2SO_4 への反応熱の寄与が大きい。従って、AP、KP 間の銅価の相違に基づく収率差の大きいダグラスファーを除くと、他の樹種では AP 黒液の総熱量 (11) は、KP 黒液のそれよりもいずれも若干低くなっている。以上のことから、無機分量の相違に基づく黒液固形分の差が L 材、N 材、AP、KP 黒液間の発熱量の差に大きく影響していることが確認された。

次に樹種間の相違については、まず N 材赤松、ダグ

ラスファー間は上図のように添加率の相違に基づく無機分によることが認められた。他方 L 材のユーカリ、ナラは計算値ではユーカリがナラより若干高くなった。

ユーカリの固形分中の無機分比、特にユーカリ KP 黒液のそれは N 材よりも高いが、ナラとはほぼ同等であった。

4. ま と め

N (ダグラスファー、赤松)、L (ユーカリ、ナラ) 各樹種 AP、KP 黒液の膨化度、比熱、発熱量等の熱的性質を測定したところ

- (1) AP 黒液は KP 黒液より若干膨化度が小さい傾向があるが、ユーカリ AP は KP とほぼ同等であった。
- (2) 各樹種の AP、KP 黒液間の比熱の差は認められなかった。比熱は温度及び固形分濃度に依存し各樹種 AP、KP 毎に回帰式を得た。
- (3) 発熱量は N 材では KP 黒液が AP 黒液よりも多少大きく、L 材では逆に AP 黒液の方が大きかった。これは、N 材では AP の方がアルカリ添加率が多いこと、また、L 材では AP の苛性化率が高いことの寄与による黒液固形分量の相違に起因している。

引用文献

- 1) 塚本治夫、市川 充、中野達男、奈倉道博：紙パ技協誌、41(7) 601 (1987)
- 2) 塚本治夫、田所浩幸、奈倉道博：紙パ技協誌、41(9) 831 (1987)
- 3) 大江礼三郎他：紙パ技協誌 27(2) 71 (1973)
- 4) R. Oye, et. al.: Appita 30(1) 33 (1977)

(受理：62. 4. 1)