抄紙工程中のスケール発生要因と対策*

—バリウムスケール並びにその他スケール (Ca, Si, Al 等) の発生要因と対策について—

ケイ・アイ化成株式会社 機能性薬品部 ○伊藤 賢司, 望月 謙治

Recognition and Prevention of Scale Trouble in Papermaking Operation

—Focus on Barium Scale as Well as Calcium, Silicon and Aluminium Scale—

Kenji Ito and Kenji Mochizuki

K・I CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

伊藤賢司

The key aspect of minimizing the descent of quality and productivity in papermaking is to identify the origins of scale and to realize the appropriate treatment. Scale derived from calcium, silicon and aluminium is most commonly reckoned and easily collected. In the present study, we focus our attention on another serious situation of such adherent scale as barium sulfate, of which boil-out treatment by chemicals, either alkalization or acidification, has been found unavailing so far. A promising clue to inhibit the increase of barium scale would be the avoidance of derivation out of aluminium sulfate and sulfuric acid. Since SO_4^{2-} exists in these two sources, an investigation on variation between the two different induction lines was performed.

Here we found that these two induction lines were similar in the developing amount of barium sulfate scale, while the mechanism of each scale film might be different. The induction of barium sulfate on the surface of the walls and the pipes of wet end processes was more in the line of sulfuric acid than of aluminium sulfate. The present results indicate that the restriction of the use of sulfuric acid is one of the relevant approaches to solve the barium scale problems.

分類: M₁ 抄紙・抄紙機一般, W₀ その他

1. はじめに

製紙におけるスケールの発生は、調製工程、抄紙工程、回収工程等、あらゆるところで認められる。中でも抄紙工程で発生するスケールは製品の欠点発生や生産性にも影響を及ぼすことから、何等かの対策を施し

ているマシンも少なくない。殊にモジュールジェットやCPバルブが備わったヘッドボックスを有するマシンでは、その殆どにおいてスケール対策が行われている。

抄紙工程で発生するスケールは、一般的にはカルシウム、珪素、アルミニウム等の化合物が主な構成物であり、これらを主因物とするスケールについては防止策なり除去策が実施されている。しかし、同じ抄紙工

*平成12年度年次大会講演 (講演 No. C 12)

光学顕微鏡法

走査型電子顕微鏡法

写真 1 現場採取スケールの顕微鏡観察写真

程で発生する硫酸バリウムを主体としたスケールに対しては未だ未解決の状態と言える。硫酸バリウムを主体としたスケールは一般的なスケールとは違い、アルカリ洗浄でも酸洗浄でも除去が難しい厄介なスケールである。また、このバリウムスケールは一般的なスケール対策が進めば進むほど取り残された形で、しかも純度の高い硫酸バリウムスケールとして付着・堆積が進み障害へと繋がっていく。

現状、バリウム系スケールについては、それほど頻繁に取り上げられる問題ではないが、今後益々進行する節水に伴い注視しなければならないものとして弊社では捕らえている。そこで、某製紙会社の現状に基づき、硫酸バリウムスケールの発生要因の究明とその対策について試験・検討したので結果を報告する。

また、一般的なカルシウム・珪素・アルミニウム等の化合物を主な構成物としたスケールについても、その防止策並びに除去策を紹介する。

2. 硫酸バリウムスケール発生の現状と要因

2.1 抄造現場で発生した硫酸バリウムスケールの調査（某製紙会社より採取）

抄造現場から採取されるバリウムスケールは殆どが硫酸バリウム (BaSO_4) の形で存在しており、且つ夾雑物の少ない強固なスケールとして確認されている。写真1に見られるように平板状の結晶が確認された。また、図1に示すように原子パーセントとして、バリウム：38.5%，硫黄：36.0% とほぼ同数値で確認された。さらに、図2に示すように硫酸バリウム標準品と近い波形が得られた。これらの元素分析、赤外分光分析の結果から、現場から採取したスケールは硫酸バリウムが90%含まれていると判断する。

2.2 抄造現場における硫酸バリウムの生成

硫酸バリウムは、主に白水中に於いてイオン状態にある Ba^{2+} と SO_4^{2-} の結合で容易に析出する。抄紙工程へのバリウムの進入は塗工損紙や古紙由来のものもあるが、バリウムの析出とスケール形成の観点から言えば使用水と木材由来の Ba^{2+} の関与が少なくないと考えられる。一方、 SO_4^{2-} は抄紙工程で添加される硫酸アルミによってもたらされるケースが多いが、白水のpH調整に硫酸が使われている場合もあり、これも大きな供給源となる。従って現況は、硫酸バリウムの生成要素の進入を阻止することは難しく、また盛んに進められている節水と相まって、バリウムスケールの発生は増大する傾向にあるといえる。

2.2.1 硫酸アルミ添加系と硫酸添加系における析出物確認試験

Ba^{2+} の流入がコントロールできない現状にあることから SO_4^{2-} に目を向け、 SO_4^{2-} 供給源の違いがスケール形成に影響があるのかを試験した。表1に示すように、硫酸アルミを用いてpH調整した系の方に析出物は多

図1 現場採取スケールの元素分析/エネルギー分散X線分光法

図 2 現場採取スケールの赤外分光分析チャート/フーリエ変換赤外分光法

表 1 硫酸アルミと硫酸の違いによる析出物の違い/試験条件：pH を 4.5 に合わせる

供試試料：バリウム溶存量=10.4 mg/L (0.076 mmol/L) pH：8.5

	添加量 (mmol/L)	pH	総析出物量 (mg/L)	バリウム析出量 (mg/L)	バリウム析出率 析出量/試料溶存量
硫酸アルミ	0.587	4.5	68.1	2.9	28%
硫酸	0.685	4.5	4.6	2.3	22%

硫酸アルミ添加系

硫酸添加系

写真 2 析出物の濾過乾燥後の顕微鏡観察写真/走査型電子顕微鏡法

く発生し、バリウムの析出物も幾分多い結果であった。尚、各々の系の SO_4^{2-} 量は、硫酸アルミ添加系：1.76 mmol/L、硫酸添加系：0.685 mmol/L であり、供試試料に溶存する 0.076 mmol/L の Ba^{2+} を全て析出するに足る量であるが、バリウムの析出量は溶存量の 28% と 22% であった。また写真 2 に見られるように、硫酸アルミ添加系の方が硫酸添加系に比べ大きな結晶形となっている。図 3 に示すように、チャート上では硫酸アルミ添加系と硫酸添加系においてバリウムのピークに大きな違いがあるが、これは硫酸アルミ添加系の析出物のトータル量が多いこととアルミニウム化合

物の含有比率が高いことに起因している。重量分析結果を元に算出した析出バリウム量としては、硫酸アルミ添加系の方が幾分多いが、チャートから受ける印象ほどの極端な違いはない。また、硫酸添加系の析出物は硫酸バリウム標準品の波形に近いが、硫酸アルミ添加系の波形は硫酸バリウム、水酸化アルミの標準品とは幾分異なっている (図 4)。

2.2.2 スケールの形成試験

2.2.1 の各々の系で発生する析出物の金属板 (SUS-304) へのスケール形成について試験した。尚、試験期間は 3 週間とした。試験結果 (重量測定結果) を表

図 3 析出物の元素分析/エネルギー分散 X 線分光法

図 4 析出物の赤外分光分析チャート/フーリエ変換赤外分光法

表 2 金属板に付着したスケールの重量比較

	金属板重量 (g)		重量変化(mg)
	試験前	3 週間後 ^{*1}	
硫酸アルミ 添加系	18.3232 ₅	18.3251 ₆	+1.9
	18.0962 ₃	18.0988 ₆	+2.6
	18.2099 ₄	18.2116 ₈	+1.7
硫酸添加系	18.2137 ₁	18.2170 ₃	+3.3
	18.2350 ₃	18.2384 ₁	+3.4
	18.2386 ₅	18.2418 ₈	+3.2

^{*1}: 水洗乾燥後

2に示す。重量比較が極めて微小単位領域での比較ではあるが、3点反復試験の結果、大きなばらつきもなく、傾向は掴める結果が得られたと考える。スケールとして金属板に付着する量は硫酸添加系の方が多いと判断できる。写真3はスケール付着状況を示すが、スケールの付着は硫酸添加系に多く見られた。図5は付着析出物の元素分析結果であるが、金属板に付着したスケールは、両添加系共にバリウムと硫黄が主な構成元素であった。また、図6に付着析出物の赤外分光分析チャートである。赤外分光分析の結果、両添加系共に金属板に付着したスケールの波形は硫酸バリウム標準品の波形と一致した。

顕微鏡観察写真/実態顕微鏡法

写真 3 3週間後のスケール付着状況の観察写真

図 5 付着析出物の元素分析/エネルギー分散 X 線分光法

2.2.3 硫酸バリウムスケール発生に関する

試験結果要約と結論

Ba²⁺ 溶存系に硫酸アルミ並びに硫酸を添加した実験から以下の結果が得られた。

- ①硫酸アルミの添加系は、析出物のトータル量並びにバリウム析出物が多いにも拘わらず、金属板へ

の硫酸バリウムスケールの付着量は硫酸添加系に比べ少ない状態にあった。

- ②金属板に付着したスケールは、硫酸アルミ添加系、硫酸添加系共に純度の高い硫酸バリウムであった。
- ③両系共に充分な SO₄²⁻ が存在するにも拘わらず、7～8 ppm の Ba²⁺ は溶存したままであった。

図6 付着析出物の赤外分光分析チャート/フーリエ変換赤外分光法

④硫酸アルミ添加系の析出量が多いのは、硫酸アルミが水酸化アルミとなって析出したことに因る。

⑤硫酸アルミ添加系の金属板への付着量が少ない理由として次のことが考えられる。

硫酸アルミは水中で水酸化アルミとなるが、全てが $\text{Al}(\text{OH})_3$ の形になっている訳ではなく、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ から $\text{Al}(\text{OH})_3$ への中間段階といえる $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ や $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4)$ 等の SO_4 を分子中に抱えた状態のものが共存していると考える。この中間段階の物質は溶態から析出への中間状態にあり、 Al^{3+} を SO_4^{2-} 、 OH^- が取り巻く不安定な状態となっている。その状態に Ba^{2+} が加わることで、一時的に複塩形成の前段階の状態〈例えば $\text{Ba}^{2+}[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4)]2(\text{OH})^-$ 〉を構成すると考える。

最終的には、 Ba^{2+} の析出物は大部分が BaSO_4 の形で析出するが、この中間物が共存する状態を経ることで、 BaSO_4 は単独での析出が抑えられ、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ に包み込まれた形で共析することになる。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ に囲まれた BaSO_4 は BaSO_4 同士の接触が断たれ、バリウムスケールとしての形成が軽減されるものと考ええる。

尚、析出物の分析結果から、中間物を經由していることを示す $\text{Al}_2(\text{OH})_{14}(\text{SO}_4)_{2/3}$ の存在も計算から導き出されており、また赤外分析でも $\text{Al}(\text{OH})_3$ や BaSO_4 とは違った波形も確認されていることは、上述の裏付けとなるものと考ええる。

3. 硫酸バリウムスケールの洗浄試験

2.2.2で金属板に形成した硫酸バリウムスケールの洗浄試験を実施した。洗浄は1時間である。

3.1 洗浄試験結果/重量測定結果

表3に示すように、水酸化ナトリウム水溶液で洗浄しても付着物の大部分(95%, 82%)は残る結果となった。クリーンサイド1000を併用した場合の洗浄はスケールが殆ど除去されており、洗浄効果が高いことが判る。

写真4に洗浄前後の外観を示す。重量分析結果が示す通り、写真でも洗浄効果の優劣が判定できる差が出ている。クリーンサイド1000の有効性が確認された。

4. カルシウム、珪素、アルミニウム等化合物から成るスケールの防止と除去

抄紙工程に発生する一般的なスケールは、カルシウム化合物、珪素化合物、アルミニウム化合物等が主な構成物であるが、これらのスケール発生にはフィルターの内添や回収塗工紙等の使用が深く関わっている。今後もフィルターや古紙の使用は増えるものと予想でき、確実なスケール対策の確立が迫られる。そこで、スケール対策の実施例として某製紙会社での実績を紹介する。

表 3 洗浄によるバリウムスケールの除去試験/アルカリ単独洗浄と
クリーンサイド1000併用洗浄

	洗浄液 の条件	金属板質量 (g)		重量変化 (mg)	
		洗浄前	1 時間洗浄後	対 洗浄前	残存量
硫酸アルミ 添加系	A	18.3251 ₆	18.3250 ₇	-0.1	+1.8
	B	18.0988 ₆	18.0962 ₀	-2.7	±0.0
	C	18.2116 ₈	18.2098 ₉	-1.8	-0.1
硫酸添加系	A	18.2170 ₃	18.2164 ₂	-0.6	+2.7
	B	18.2384 ₁	18.2350 ₉	-3.3	+0.1
	C	18.2418 ₈	18.2386 ₀	-3.3	-0.1

洗浄条件 A : 0.5% 水酸化ナトリウム水溶液 単独洗浄

B : 0.5% 水酸化ナトリウム水溶液

クリーンサイド1000 : 1,000 ppm 併用洗浄

C : 0.5% 水酸化ナトリウム水溶液

クリーンサイド1000 : 2,000 ppm 併用洗浄

写真 4 洗浄前と洗浄後の外観比較写真

表 4 白水中の溶存元素分析結果/原子吸光度法

(単位 : ppm)

測定日	カルシウム	珪 素	アルミニウム	マグネシウム	バリウム
3 / 6	856	18	21	24	3
3 / 13	643	23	19	13	2

4.1 某製紙会社の現状調査結果と対策

4.1.1 白水とスケールの調査結果

白水分析の結果を表4に示す。2回の白水調査の結果、カルシウムの溶存が非常に高いことが判った。写

真5は、現場採取スケールの顕微鏡観察写真である。図7は、スケールの元素分析結果である。この結果では、カルシウム、珪素、アルミニウム、硫黄の元素が確認されたが、原子パーセントにおいてカルシウムの

採取スケール/実態顕微鏡法

採取スケール/走査型電子顕微鏡法

写真 5 現場採取スケールの顕微鏡観察写真

図 7 スケールの元素分析/エネルギー分散X線分光法

写真 6 1週間後の試験結果写真

図 8 現場採取スケールの赤外分光分析チャート/フーリエ変換赤外分光法

割合が84%を占めていた。図8は、赤外分光分析結果である。赤外分光分析の結果、現場採取スケールは炭酸カルシウム標準品の特徴を持ったチャートが得られた。これら元素分析、赤外分析の結果からスケールの主成分は炭酸カルシウムであると判断する。

4.1.2 スケール防止策試験結果

4.1.1 (3/6)の白水を用い、スケール付着防止効果の試験をした。白水をNo.5Cの濾紙で濾過し供試料とした。スケール発生防止に、スケルオフA-100を5, 10, 20 ppmを添加し無添加区と比較した。試験

期間は1週間とした。写真6に1週間後の結果を示す。無添加区は試験開始2日目から金属板にスケールが着き始め、試験終了時には写真でもはっきり判るスケールの付着となった。付着したスケールは元素分析、赤外分光分析の結果、炭酸カルシウムが主成分であることが確認された。スケルオフA-100添加区においてスケール付着は全くなかった。

現場実施策として、CPバルブ式インレットであり付着防止策としてスケルオフA-100を使用した。

既に1年間経過したがスケールトラブルは全くない。

洗浄前

1時間洗浄後

写真 7 KW-779 の実機における洗浄試験写真

CP バルブ流入水量に対しスケルオフ A-100 : 5 ppm を間欠的に添加している。

4.1.3 スケール除去の現場試験結果

実機スクリーンに発生したカルシウムスケールの除去に「スケール除去剤 KW-779」を使用した。その結果、写真7に見られるように、KW-779 : 2 % 水溶液で洗浄することで、スクリーン内壁に付着していたカルシウムスケールはきれいに除去でき、金属地肌の輝きが戻った。現場実施策としては、調製工程でありスケール付着量も多いことから、KW-779 : 2 % 水溶液で定期的に除去洗浄を実施した。

5. おわりに

抄紙工程における抄造トラブルの原因となるものとしては、スライム、スケール、ピッチ、スカム等々と様々なものがあるが、それらは単独または複合的に存在する。弊社にも様々な「系内付着物」や「紙面欠点」が寄せられるが、内容分析をして見るとかなり高い確

率で無機系凝集物が含まれている。特に抄紙工程の系内壁面に付着した「異物」については、必ずといっていいほど、無機物の存在が確認できる。この原因の一つとしてスケールの存在を見逃すわけにはいかない。スケールは、それ自体の成長若しくは剥離によりトラブルを引き起こすが、それだけではなく、スライムの成長やピッチ・バルブ繊維等の付着にも大きく影響を及ぼしており、抄造紙の欠点発生へと繋がる。

弊社ではこの観点から系内壁面のスケール対策は極めて重要なことと位置付けており、今回の報告がスケール防止対策に僅かでも役立てば幸いに思う。製紙産業を取り巻く厳しい状態はまだ続くと思われが、弊社は薬剤機能の差別化と環境への配慮をモットーに、今後も各製紙会社から評価頂ける薬剤を鋭意開発していく所存である。末筆ながら、今回の試験に際し、ご指導ご協力頂いた製紙会社二社に深く感謝申し上げます。

第 16 回 ISO/TC 6 国際会議報告

紙パルプ試験規格委員会

東京農工大学農学部 岡山 隆之

日本製紙株式会社技術研究所 加納 直

紙パルプ技術協会 大石 哲久

ISO/TC 6 国際会議が 2000 年 9 月 25 日～30 日カナダで開催され、日本代表として出席したので、全ワーキンググループ (WG) 会議、分科委員会 (SC) 会議および TC 6 全体会議の概要を紹介する。

(本文 72 ページ)

抄紙工程中のスケール発生要因と対策

—バリウムスケール並びにその他スケール (Ca, Si, Al 等) の発生要因と対策について—

ケイ・アイ化成株式会社 機能性薬品部 伊藤 賢司、望月 謙治

抄紙工程で発生するスケールがもたらす障害は紙の欠点発生や生産性に直接関わってくる。抄造工程で発生するスケールはカルシウム、珪素、アルミ等が主体となったものが一般的であるが、原料パルプや抄造紙の種類或いは抄造条件によっては硫酸バリウムのスケールが発生し問題となることがある。硫酸バリウムのスケールはアルカリ洗浄でも酸洗浄でも除去は難しく、現状における対応策としては硫酸バリウムの析出を抑えることが最善策と言える。この現状を鑑み、 SO_4^{2-} の主な供給源である硫酸アルミと硫酸について、バリウムスケールの形成に相違があるか否かを調べる試験を実施した。

その結果、硫酸アルミ添加系、硫酸添加系共に同量レベルの硫酸バリウムの析出はあるものの、金属表面に形成される硫酸バリウムのスケール量としては、硫酸アルミ添加系よりも硫酸添加系の方が多く、硫酸バリウムスケールの形成低減を望む観点からは、硫酸の使用は望ましくないと判断できる知見が得られた。

(本文 78 ページ)

電子ペーパー

—その社会的・技術的背景—

東海大学 工学部 高橋 恭介

デジタルペーパーあるいは電子ペーパーの技術が画像技術の分野で現在、多大の関心をもたれている。本報では、ペーパーライクディスプレイやリライタブルペーパーの現状について述べる。また、ソフトコピーとしてのペーパーライクディスプレイやハードコピーとしてのリライタブルペーパーの応用分野についても触れる。

(本文 87 ページ)