[農化 第 42 卷, 第 1 号, p. 29~32, 1968]

高シリカ含有クラフト法薬液の脱ケイ法に関する研究 (第 4 報)

硫酸マグネシウムによる黒液の脱ケイならびに総括

五十野善四郎*, 大野 一月
(大阪府立大学農学部農芸化学科)

昭和 42 年 1 月 20 日 受理

Studies on the Desilicification from High Silica-containing Kraft Liquors Part IV. Desilicification from Kraft Black Liquor by Magnesium Sulfate and General Consideration on the Subject

By Zensiro ISONO and Kazuki ONO

*Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture,
University of Osaka Prefecture*

In 1960, H. Schmidt obtained a patent on the desilicification of black liquor by the addition of magnesium sulfate. By this process, however, removal percentage of silica is thought to be somewhat high in despite of a small quantity of additives.

Being called in question, reexamination of this method was carried out. As a result, it was found that 80~90% of silica can be removed by the use of about 0.5~0.75 mol. of magnesium sulfate against 1 mol. of silica. There arises a problem, however, in that filtration becomes difficult by the excessive addition of magnesium salt.

A general consideration is made, with the results obtained, on the desilicification from the black liquor by carbon dioxide, aluminium sulfate, and magnesium sulfate processes.

(Received January 20, 1967)

緒 言

硫酸マグネシウム添加によるクラフト法黒液からの脱ケイ法については, Schmidt⁽¹⁾の特許があり, その概略は次のごとくである。すなわちシリカ含量 5.6 g/l の黒液 500 ml に硫酸マグネシウム 0.61~0.95 g を添加し (80~90°C), 沈渣を沈降せしめて泥渣を分離する。しかしながら, 除去率 50~60% 程度では脱ケイの目的を達することはできず, かつ, 同氏のシリカ除去率算出には幾分疑問に思われる点がある。

また前報⁽²⁾に準じて, 同氏が添加した硫酸マグネシウム量をシリカ 1 モルに対するモル数で表わすと, 0.11~0.16 モルとなる (著者計算)。この数値は硫酸マグネシウムとケイ酸ナトリウムとの当量関係から考えると, 少な過ぎるように思われる。

なおまた, Schmidt 法では泥渣を分離除去する点に間

題があると考えられる。すなわち泥渣は黒液を含有するから, 黒液成分の損失などの点で不利である。

かかる諸点に注目して著者らは, 硫酸マグネシウム添加量ならびに沈渣の濾過性の点から本法の再検討を試みた。

その結果, シリカ 1 モルに対して 0.50~0.75 モルの硫酸マグネシウムを添加すれば, 黒液中に溶存するシリカの 80~90% を除去できることを明らかにした。しかしながらシリカ 1 モルに対して硫酸マグネシウムを 1 モル以上添加した場合は, 吸引濾過ができなかった。その原因を追求した結果, 副反応によって生じた水酸化マグネシウムによることを明らかにした。

以下, 実験結果の概要を述べ, 本研究全般に対する総括的考察を行なう。

実 験 方 法

1. 試料 : 試料黒液はすべて当実験室においてビルマ産竹, *Cephalostachyum pergraciles* (シリカ含量 1.62

* 現在, 西宮市五十野香料株式会社。

%) をクラフト蒸煮 (既報⁽³⁾ 参照) して得たものである。黒液の空気酸化も既報と同様に 70°C⁽⁴⁾ で行なった。

2. 脱ケイ法および分析法: 試料黒液のシリカ含量を求めた後, 計算量の硫酸マグネシウムを温時に添加し, 90°C, 1 時間作用した後沈渣を分離したが, その分離法には吸引濾過法および遠心分離法を用いた。

脱ケイ前後の黒液の分析法は既報^(2,3) と同様であるが, 酸化マグネシウムの定量はシリカ定量後の濾液について常法によって行なった。

実験結果

1. 吸引濾過法による脱ケイ沈渣の分離結果

試料黒液を空気酸化後, シリカ 1 モルに対して硫酸マグネシウム 0.50, 0.75, 1.00, 1.25 モルを添加して脱ケイを行ない, 定量濾紙 5A を用いて吸引濾過した。この 4 者のうち, 前 2 者は濾過, 洗浄が容易 (処理黒液 1 l に対する所要時間 16 分) であったので, 洗液を濾液に合わせて元の空気酸化黒液の容積に戻して分析に供した。

後 2 者は吸引濾過が困難で, 濾紙を交換して濾過を続行したが, 1 時間で濾液がわずか 200~300 ml (試料 1 l に対し) に過ぎなかったため, 濾過を中止した。実験結果を第 1 表に示す。

シリカ 1 モルに対して 0.50 モルの硫酸マグネシウムを添加した場合, シリカ除去率は約 80% に達し, 0.75 モル添加では 90% 近い値を示す。しかも脱ケイ後の黒液の酸化マグネシウム含量は痕跡に過ぎない。また有機

第 1 表 硫酸マグネシウムによる竹クラフト黒液の脱ケイ結果

黒 液	未酸化黒液	酸化黒液	脱ケイ黒液	
MgSO ₄ 添加量 (シリカ 1 モルに対し)	—	—	0.50	0.75
容 量 (l)	7.4	6.2	1.0	1.0
pH	12.4	12.4	11.7	11.5
比 重	1.084	1.104	1.100	1.098
全 固 形 物 (%)	15.4	18.3	17.7	17.4
" (g/l)	167	202	194	192
硫酸塩灰分	53.7	64.3	61.1	59.4
SiO ₂	4.87	5.87	1.24	0.74
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	0.13	0.19	0.13	0.13
有 機 物	108	131	132	131
リ グ ニ ン	55.9	67.3	66.9	64.7
MgO	trace	"	"	"
シリカ除去率 (%)			79	87
硫酸塩灰分損失率			5.0	7.6
有機物損失率			—	—

物および硫酸塩灰分の損失率も少ない。なお, 脱ケイ後の黒液は両者とも pH 11 以上を示した。

これに対して, 硫酸マグネシウム 1.00, 1.25 モル添加で得た少量の濾液のシリカ含量はそれぞれ 0.37, 0.70 g/l であったから, シリカ除去率はおそらく 90% 以上と思われる。

2. 遠心法による脱ケイ沈渣の分離結果

上記の濾過法では沈渣の分離性の点から, 硫酸マグネシウムの最適添加量を決定することは困難である。ゆえに 0.5~1.2 モル間の添加量の影響をさらに詳細に検討するために, 遠心分離法 (3000 rpm, 30 min) を適用して沈渣を分離した。第 2 表にシリカ 1 モルに対して, 0.5~1.2 モルの硫酸マグネシウムを 0.1 モルずつ変化させて添加した脱ケイ結果を示す (遠心分離以外の条件は前記同様)。

第 2 表 シリカ除去率ならびに脱ケイ黒液の MgO 含量に及ぼす硫酸マグネシウム添加量の影響

	MgSO ₄ (SiO ₂ 1 モルに対し)	比重	SiO ₂ (g/l)	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ (g/l)	MgO (g/l)	シリカ除去率 (%)
酸化黒液	—	1.075	4.18	0.12	trace	
脱ケイ黒液	0.5	1.068	0.52	0.17	"	88
	0.6	1.066	0.43	0.07	"	90
	0.7	1.059	0.37	0.04	0.13	91
	0.8	1.063	0.23	0.10	0.20	95
	0.9	1.062	0.21	0.14	0.25	95
	1.0	1.059	0.13	0.09	0.44	97
	1.1	1.061	0.13	0.10	0.47	97
	1.2	1.061	0.16	0.08	0.46	96

第 2 表によれば, シリカ 1 モルに対して硫酸マグネシウム 1.0 モル添加によって, シリカ除去率はほぼ一定値と見られる 97% に達する。しかしながら脱ケイ後の黒液の酸化マグネシウム含量は 0.4 g/l にも及ぶ。これは水酸化マグネシウムの微細粒子が遠心分離で除去されないで, 脱ケイ後の黒液に入ったためである。

これに対して, 硫酸マグネシウム添加量 0.5~0.6 モルの場合, 遠心後の黒液の酸化マグネシウム含量は痕跡に過ぎず, また 0.7 モル添加においても 0.1 g/l 程度である。しかして 0.7 モル添加でシリカ除去率は 91% を示している。シリカ除去率の点では, 第 1 表の結果よりやや高い値を示しているが, 沈渣分離法の相違を考慮すれば, ほぼ同様の結果と見るべきであろう。

考 察

上記の実験結果から, シリカ 1 モルに対して硫酸マグ

ネシウム 0.5~0.75 モルを添加して 90°C, 1 時間加熱することによって, クラフト黒液の脱ケイは可能と思われる, 80~90% のシリカ除去率が期待できる。

しかしながら, 硫酸マグネシウム添加量をさらに増加した場合は, 副生する水酸化マグネシウムのために, 吸引濾過が困難となるおそれがあるから, 90% 以上のシリカ除去率は望めないと考えられる。

これらの結果を前述の Schmidt 法と比較するに, 同氏の方法では硫酸マグネシウム添加量が少なく, シリカ除去率は比較的高い。しかしながら著者らの見解では, 同氏が分離した泥渣は黒液をかなり含有したに相違ない (黒液 500 ml を脱ケイ処理して, 泥渣 150 ml を分離している)。したがって処理後の黒液を吸引濾過し, かつ, 洗浄した場合のシリカ除去率はさらに低いと思われる。

これに対して本実験における硫酸マグネシウム添加量は, Schmidt の場合の約 7~4.5 倍相当量であるが, シリカ除去率は著しく高い。また, Schmidt はシリカ除去率の向上のために, 二酸化炭素処理と硫酸マグネシウム添加を併用し, シリカ除去率 60~70% を得たとしており (pH 9.9), この際, 硫酸マグネシウム無添加では, 黒液全体がゲル状となり, 濾過不能と述べている。

しかるに著者らの実験⁽⁸⁾では, 沈降促進剤無添加において pH 10.2 まで二酸化炭素を通じた後, 90°C, 1 時間加熱し, シリカ除去率 80% 前後の結果を得ている。両者の相違はおそらく黒液空気酸化, ならびに加熱の有無その他によるものと考えられる。

なお, 硫酸マグネシウム添加によるクラフト法緑液の脱ケイについては, 既報⁽⁶⁾の硫酸アルミニウム添加による緑液の脱ケイ法検討の際に並行して行なったが, 試料が硫化ナトリウムならびに水酸化ナトリウムを含有しない場合は脱ケイが可能であっても, クラフト法緑液の脱ケイは全く不可能であった。その原因は, 硫酸アルミニウムの場合とことなり, 硫酸マグネシウムの場合は, 活性アルカリに当量の水酸化ナトリウムが阻害作用を呈するためと考えられる。

総 括

最後に, 本研究の総括的考察として, 既報の二酸化炭素法, 硫酸アルミニウム法, ならびに硫酸マグネシウム法を比較検討し, また既知の酸化カルシウム法と対比してみたい。

硫酸マグネシウム法においても, 脱ケイ剤添加量を増やすことによって, シリカ除去率を 90% 以上に上げ

ることも不可能ではないが, この際の脱ケイ沈渣の分離性を考慮に入れるときは, シリカ除去率約 90% が最高ではないかと思われる。

この点に関する限りでは二酸化炭素法も同様であって, 空気酸化黒液を pH 10 以下まで二酸化炭素処理し, 沈降促進剤を添加して加熱すれば 95~96% まで脱ケイできるが, 沈降促進剤を添加しない場合は, pH 9.5 まで処理してもシリカ除去率は約 90% が最高である。

しかしながら次の 2 点に関しては, 硫酸マグネシウム法は二酸化炭素法にまさる。すなわち, (1) 二酸化炭素処理に要する時間, および有機物損失量を考慮すれば, 沈降促進剤を添加しないで, pH 10.3~10.0 までの処理による 80% 前後のシリカ除去率で満足すべきこと。(2) 硫酸マグネシウム法では pH 11 以上で脱ケイできるから, 有機物の損失量も比較的少ないこと。

しかして pH 11 以上で脱ケイできる点では, 硫酸マグネシウム法は硫酸アルミニウム法と一致する。しかしながら前者に比べて後者のシリカ除去率は高く, かつ, 沈渣の分離性もすぐれている。

また硫酸アルミニウム法では, 70~90°C 加熱で脱ケイできるばかりでなく, 単にシリカ除去率だけについて考えるとき, 室温処理も不可能ではない。これに反して二酸化炭素処理法では, 低温処理は全く不可能にして, 65°C 加熱においても吸引濾過はできなかった。また高温における二酸化炭素処理は能率が低いから, 70°C で黒液を空気酸化した後, 少なくとも室温近くまで冷却し, 二酸化炭素処理をしなければならない。これに対して硫酸アルミニウム法では, 空気酸化後直ちに脱ケイ処理でき, 保温が充分な場合は加熱に要する熱量も少なくすむはずである (マグネシウム塩の場合も同じ)。

ただ二酸化炭素処理法の利点とするところは, 石灰回収の際に発生する二酸化炭素が利用でき, かつ, 量的にも充分なことである。

これらに比較して, 既知の酸化カルシウム法では, 脱ケイ沈渣から酸化カルシウムを回収することは不可能に近い。したがって脱ケイの目的を充分達しうるものとは言えないと考えられる。

ゆえに以上の考察を総合すれば, 硫酸アルミニウム添加によってクラフト法黒液から脱ケイする方法がもっとも有利と思われる。

結 論

竹クラフト法黒液を試料として, 硫酸マグネシウム添

加法による脱ケイ法について検討し, さらに既報の二酸化炭素法および硫酸アルミニウム添加法と比較して, 次の結論を得た.

(1) 竹クラフト法黒液を空気酸化後, シリカ 1 モルに対して硫酸マグネシウム 0.5~0.75 モルを添加し, 90°C, 1 時間加熱後吸引濾過し, 熱水洗浄すれば 80~90 %の脱ケイが可能である.

(2) 脱ケイによる黒液 pH の低下は pH 値として 1 以内である. したがって pH 11 以上で脱ケイでき, 有機物の損失量も僅少にとどめることができる.

(3) シリカ 1 モルに対して硫酸マグネシウムを 1 モル近く, または 1 モル以上に添加すれば, 沈渣の濾別が

困難となる. その原因は副反応によって生成した水酸化マグネシウムにあると考えられる.

(4) 二酸化炭素法, 硫酸アルミニウム法, 硫酸マグネシウム法によるクラフト法黒液の脱ケイ法について総括的考察を行なった. これによれば, 硫酸アルミニウム法が有利と考えられる.

-
- (1) H. Schmidt : DRP, 1076485 (1960).
 - (2) 五十野善四郎, 大野一月: 農化, **42**, 24(1968).
 - (3) 五十野善四郎, 大野一月: 農化, **41**, 220(1967).
 - (4) G. H. Tomlinson, G. H. Tomlinson II, J. N. Swartz, H. D. Orloff and J. H. Robertson: *Pulp Paper Mag. Can.*, **47**(9), 71 (1946).
 - (5) 五十野善四郎, 大野一月: 農化, **42**, 18(1968).