クラフトパルプ製造工程排水ガスの無臭化 (第2報)

吸着および吸収による悪臭成分の除去に関する基礎的研究

四国工業技術試験所 赤 松 勲, 上 島 洋

Deodorization of Exhaust Gas in Kraft Pulping (Part 2) On the Deodorization According to the Adsorption and Absorption

Isao Akamatsu and Hiroshi Kamishima

Government Industrial Research Institute Shikoku

Adsorption capacities and absorption capacities for malodorous components were estimated at 20 and 29°C.

Adsorption capacity of activated carbon for methyl mercaptan was larger than that for dimethyl sulfide. For the hydrogen sulfide, activated carbon acted not only as a adsorbent but also as a catalyst, and so adsorption capacity of activated carbon for hydrogen sulfide was larger than that for formers.

When mixture of dimethyl sulfide and methyl mercaptan was adsorbed on activated carbon, the total adsorption capacity of activated carbon was medium capacity between those for individual components.

Because real kraft pulp blow gas is mixture of methyl mercaptan, dimethyl sulfide and others, adsorption of activated carbon for one was the mixture adsorption, and the adsorption capacity was 30 to 40%.

Absorption capacity of poly-vinyl chloride for dimethyl sulfide was moderately large, but dimethyl sulfide in air was absorbed partially by poly-vinyl chloride.

Absorption reaction of ferric oxide for hydrogen sulfide makes water a reaction product, therefore exact measurement of absorption is difficult.

It was found that under pyrolysis gas chromatograph of activated carbon, which adsorbed methyl mercaptan, methyl mercaptan decomposed into hydrogen sulfide at 570 to 790°C.

1. 緒 言

クラフトパルプの蒸解中に生成する悪臭成分の量は原木チップの種類と蒸解条件 (特に硫化度) によって、大きな差の生じることを前報¹⁾ によって明らかにした。クラフトパルプ製造工程の排出する悪臭成分は、C. I. Harding²⁾ らによって示された。それによると蒸解工程から排出されるものはジメチルサルファイド (DM-S), メチルメルカプタン (MMA), 硫化水素, ジメチルジサルファイド (DMDS) 等であり, また濃縮工程から排出されるものもこの4物質である。そして薬品回収工程から排出されるものは, これら以外に亜硫酸ガスを含むことが判明している。

これらの成分はすべて悪臭または刺激臭を有し, 特にメチルメルカプタンはその空気中における濃度が0.001ppm 以下のときにも悪臭を有するといわれている。硫化水素については, 人絹製造工程の排出するガス中の硫化水素の除去について古くから興味もたれ, その除去法として硫酸亜鉛法³⁾, 酸化鉄法⁴⁾, 塩素法⁵⁾

などがある。ジメチルサルファイドについては, 元広⁶⁾ らは白サケ罐詰の石油臭はジメチルサルファイドであると報告している。その他緑茶⁷⁾ やチーズ⁸⁾ の風味成分として, またアオサやアオノリ⁹⁾ の中にも含まれることが判明している。ジメチルサルファイドは微量に存在するときは香氣成分とされるが, 多量に存在するときは悪臭成分とされている。ジメチルジサルファイドはそれ自身も悪臭を有するが, 加水分解の結果メチルメルカプタンを生ずるといわれている¹⁰⁾。亜硫酸ガスは各地の公害として周知の事実であり, 活性炭による吸着法, 酸化マンガンによる吸収法などでその対策が考えられている。

クラフトパルプ工程から排出する悪臭成分の除去については E. Thomas¹¹⁾ らが装置的に, うすい次亜塩素酸カルシウムによる洗浄除去法を報告している。また E. Murray^{12), 13)} は黒液を空気酸化することによって悪臭成分を除去することを紹介している。しかし著者らはこれら二つの方法によっても完全に悪臭成分を取り除くことは不可能であると考え, 全く別の観点か

ら、活性炭、酸化鉄、ポリ塩化ビニルによる吸着や吸収による悪臭成分の除去法に関する基礎的な研究を行ったので報告する。

2. 吸着および吸収実験

2.1 活性炭による吸着

活性炭はその中に分布する細孔内に各種の有機物を吸着することは周知の事実であり、ガス状の吸着質に対しては一般に粒状活性炭が用いられる。粒状活性炭による悪臭成分の吸着についての規定はないけれども、JIS K 1412 に従って各種活性炭の種々の悪臭成分の吸着力を測定した。活性炭は測定に供する前に 120°C において 2 時間乾燥し、吸着力を測定した。用いた装置を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Measurement apparatus for adsorption capacities

2.1.1 活性炭によるジメチルサルファイドの吸着

U 字管に活性炭をつめ、20°C に保ちながら入口 B より毎分約 20ml の空気を送り、ジメチルサルファイドを飽和させ、この混合ガスを活性炭に吸着させ、U 字管の重さが一定量となったとき通気をやめ、重量を

測定し、この時の原活性炭に対する重量増加率を活性炭の吸着力とした。

2.1.2 活性炭によるメチルメルカプタンの吸着

Fig. 1 の入口 A よりメチルメルカプタン、入口 B より空気をいずれも乾燥して送り、2.1.1 と同様に重量増加を測定した。

2.1.3 活性炭による硫化水素の吸着

Fig. 1 の入口 A よりキップの装置より発生させ、水および塩化バリウムの飽和水溶液で洗浄し、塩化カルシウムで乾燥した硫化水素を導入し、入口 B より乾燥空気を導入した。硫化水素は活性炭により吸着されるだけでなく、活性炭上において次の反応をし全面的に吸着だけでなく、重量増加率を吸着力として測定した。

2.2 ポリ塩化ビニル (PVC) によるジメチルサルファイドの吸収

PVC は DMS を吸収し膨潤する性質がある。殊に DMS の液体中に PVC を入れたときは、膨潤し徐々に PVC は溶解していく。空気で希釈した DMS を約 50~100 メッシュの PVC に吸収させた。2.1.1 と同様に重量増加率を測定し吸収率とした。

2.3 酸化鉄による硫化水素の

吸収

酸化鉄 (Fe_2O_3) は水の存在下で硫化水素を吸収し硫化鉄になる。 Fe_2O_3 を U 字管につめてキップの装置より発生させた硫化水素を塩化バリウム飽和溶液で洗浄して吸収させ、重量増加率を測定した。

Table 1 Adsorption or absorption capacity of activated carbon, PVC and ferric oxide (at 20°C)

Adsorbent or absorbent	Adsorption or adsorption capacity(%)		
	DMS	Absorptive MMA	H ₂ S
Wako activ. carbon reagent 4 to 6 meshes	40.3	47.9	65.6
Wako activ. carbon reagent special grade 4 to 6 meshes	36.3	44.6 44.2 (in N ₂)	55.2 50.7 (in N ₂)
Shirasagi G 4 to 6 meshes	39.2	46.8	54.8 50.3 (in N ₂)
Coconut shell activ. carbon 10 to 30 meshes	33.9	39.1	54.6
Activ. carbon (regenerated from PVC catalyst) 4 to 6 meshes	10.4	16.9	21.1
PVC 50 to 100 meshes	47.2	11.5	0.9
Ferric oxide reagent 1st grade	—	—	33.4

3. 結果および考察

実験結果を Table 1 に示す。

これらの結果はすべて吸着(収)剤のものと重量に対する重量増加率を示したものである。空気と吸着(収)されるものの混合比は体積で約 1:1 とし吸着剤への吸着質の凝縮を防止した。

活性炭による硫化水素の収着は吸着だけでなく、活性炭の接触作用によってつぎの反応が起こり、厳密な

意味の飽和吸着度はない。しかし吸着帯の移動とともに上の反応式で示された水滴帯の移動が観察できる。この水滴帯がガスの出口に生じたときを終点とした。

Table 1 に示したように、活性炭の DMS, MMA, H_2S の吸着(収)力はこの順番に大きくなる。すなわち 20°C においては吸着質の分子が小さい方が活性炭により多く吸着されることが観察される。

酸化鉄による硫化水素の吸収については多くの研究¹⁴⁾¹⁵⁾がなされ、一般的に次の反応式が考えられている。

また水酸化鉄のとき

著者らは試薬一級の酸化鉄 (Fe_2O_3) を用いて実験した。飽和が充分に達成されて後、 $39 \pm 1^\circ\text{C}$ において 10 時間真空乾燥して重量増加率を求めると 33.4% であった。 Fe_2O_3 が Fe_2S_3 に変化したときの重量増加率 30.0% よりも大きく、部分的にはつぎの反応式も可能であると考えられる。

4. 混合吸着と重量吸着

クラフトパルプ製造工程の排出するガスを活性炭によって吸着させる場合には、悪臭成分の混合物を吸着させることになるので混合物の吸着も行なっておく必要がある。Fig. 1 と同様の装置において、DMS の液体中に乾燥させた MMA を吹きこみ乾燥空気希釈して、白さぎ G に吸着させた。このときの重量増加率は 42.8% であった。

つぎに一方の成分を先に飽和吸着させ、他の成分を 2 番目に吸着させる重量吸着の実験を行なった。すなわち先に DMS を飽和吸着 (39%) させた白さぎ G に、MMA を空気希釈したものを吸着させた。この時のものと活性炭に対する重量増加率は 1.25% であった。

$39.0 + 1.25 = 40.25\%$ が全吸着力である。

これらの二つの吸着力は MMA 単独の場合の吸着率には及ばないが、DMS に対する吸着力より大きい。

(Table 1 参照) これは DMS の吸着によって MMA の吸着する座席がほとんど飽和されることを意味し、さらに DMS のはいっていけない座席に少量の MMA がはいり吸着されることを意味している。

5. 破過曲線の測定

吸着剤は吸着質を吸着させると入口よりだんだんと吸着が完了しその吸着帯は出口の方に移動していくことが判明している。DMS や MMA の悪臭成分を活

Fig. 2 Passage of adsorption band

性炭に吸着させる場合にもこの現象が観察される。Fig. 2 に示すように二つの U 字管に活性炭（無規格）をつめ、入口より DMS と空気との混合物を通気し、その重量変化を測定した。結果を Table 2 に示す。

Table 2 Passage of adsorbed zone

Through-flow time, min.	Weight increase in U tube A %	Weight increase in U tube B %
20	16.7	0
46	35.4	0
50	39.2	0.8
120	40.3	40.3

このように吸着帯が移動しているのが明確に重量変化によって観察される。50 分後に A カラムは破過しはじめて B カラムにはじめて吸着されることを示している。

つぎに吸着質と空気との混合物を活性炭層に通気するとき、入口の吸着質の濃度と出口の吸着質の濃度の

Fig. 3 Breakthrough curve for MMA

Fig. 4 Breakthrough curve for DMS

比, または単に出口の吸着質の濃度の通気時間に対する変化をとったものを破過曲線 (break through curve) という。ガスクロマトグラフで濃度を測定し, Fig. 3, Fig. 4 に示す。図中A点やB点を破過点と決め, この時活性炭をとりかえる。クラフトパルプ製造工程の無臭化を実際に吸着によって行なう場合には許

Fig. 5 Exhaust gas-concentration after PVC column

容できない濃度の悪臭成分が吸着層より排出されはじめた時を破過点として吸着剤をとりかえる。Fig. 5 にポリ塩化ビニルに DMS を吸収させる時の出口のガスの濃度変化を示した。この場合は初めから破過した状態である。すなわち PVC は DMS を完全に吸収することはないが, 吸収力は Table 1 に示したように大きい。

6. ブローガスに対する吸着力

これまで個々の悪臭成分に対する種々の測定を行ってきたが, この項では実際のブローガスに対する吸着力について測定した。内容 30l のステンレス製の電熱式オートクレーブに絶乾に換算して 4 kg のブナのチップを入れ, 硫化度を 30%, チップに対し 25% の活性アルカリを添加し, 20l の水を加えて, ガス抜き

Table 3 Adsorption or Absorption Capacity of Activated Carbon, PVC for KP Blow Gas (at 29°C)

Adsorbent or Absorbent	Adsorption or Absorption Capacity (%)
Wako activ. carbon reagent 4 to 6 meshes	40.7
Wako activ. carbon reagent special grade 4 to 6 meshes	37.2
Shirasagi G 4 to 6 meshes	40.4
Coconut shell activ. carbon 10 to 30 meshes	34.6
Activ. carbon regenerated from PVC catalyst 4 to 6 meshes	11.8
PVC 50 to 100 meshes	14.1

をしないで 180°C で 3 時間蒸解した。蒸解を終わって放冷し, オートクレーブの温度を 130°C に保ちながらサイクロンセパレーターを通じてブローガスを放出させ, これを活性炭のはいった U 字管に通じ, その重量増加率を測定した。結果を Table 3 に示す。重量増加率すなわち吸着力は活性炭については Table 1 の DMS に対する値よりも大きく MMA に対する値よりも小さい。

Table 4 に Table 3 と測定温度を同一にしたときの活性炭の吸着力を示す。

Table 4 Adsorption capacity of activated carbon (at 29°C)

Adsorbent	Adsorption capacity (%)	
	Adsorptive	
	MMA	MMA+DMS
Wako activ. carbon reagent special grade 4 to 6 meshes	41.46	40.2
Shirasagi G 4 to 6 meshes	44.65	43.9

Table 3 の KP ブローガスに対する吸着力は Table 4 の MMA に対する値よりも小さく MMA と DMS の混合物に対する吸着力に近い。したがって KP ブローガスの活性炭による吸着は混合吸着であるといえる。

ポリ塩化ビニルについては非常に低いので、更に検討を要する。

Fig. 6 Desorption-pyrolysis gas chromatogram

Fig. 7 Desorption-pyrolysis gas chromatogram

7. 活性炭の再生と悪臭成分の熱分解

活性炭に悪臭成分を吸着させて除去する方法を完結するためには、吸着した悪臭成分を脱着し活性炭を再生しなければならない。脱着するとき吸着したものの形で大気中に放出するのでは全く公害の対策にはならないので、脱着するとき悪臭の少ない別の形の化合物に変換するか、あるいは凝縮させねばならない。

諸言の中で述べたようにクラフトパルプの排出するガスの中で最も悪臭の強いものはメチルメルカプタンであり、その閾値濃度は 0.003ppm 程度である。硫化水素の閾値濃度は 0.13¹⁶⁾であって、前者は後者に比して約 400 倍も悪臭が強いわけである。したがってメチルメルカプタンを主に吸着させた活性炭を熱分解させ、脱着分解されて放出されるガスの成分を熱分解ガス

クロマトグラフで分析し、分解の温度と成分を検討した。Fig. 6 の(1)は 120°C において脱着したもので、メチルメルカプタンはほとんど分解していない。(2)は 320°C で分解したものでジメチルサルファイドのピークが生長すると共に新しく硫化水素のピークを生ずる。(3)はメチルメルカプタンが小さくなって硫化水素とジメチルサルファイドが大きく生長してくる。

Fig. 7 の(1)は 440°C で分解したものでメチルメルカプタンは小さくなり、(2)ではメチルメルカプタンはほとんどなくなり、(3)の 650°C の分解温度ではメチルメルカプタンのピークは全くなくなる。すなわち悪臭の強いメチルメルカプタンは硫化水素とジメチルサルファイドに分解され、活性炭はほとんど回収される。このデーターはヘリウムガス中で行なったものであるが、同様のことが窒素ガス中でも観察される。分解して生じた硫化水素は 2, 3 で述べた酸化鉄によって除去し、ジメチルサルファイドは凝縮させて除

製紙用変性コーンスターチ

日食
MS
#3400
#3600
#3800

用 途

エンジンサイジング、表面サイジング、各種コーティング

特 性

- 最低のコストで希望する性質をうるべとができます。
- 使用法が簡単で化学的機械的操業に殆んど困難が伴いません。
- 損紙の回収が容易であります。
- 同一製品を用いて使用法を変ええることにより、ビーター添加よりコーティングまで使用することが出来ます。
- 製品の品質が均一であります。

日本食品化工株式会社

東京都千代田区丸の内3-4 電話(212)2081(代表)
(支店)名古屋・大阪 (工場)半田・富士

発売元

三菱商事株式会社

去することが可能である。

8. 総 括

活性炭の悪臭成分の吸着力はその重量のほぼ40%であり、ジメチルサルファイドよりメチルメルカプタンの方を多く吸着する。硫化水素については吸着だけでないのでさらに多く吸着する。ジメチルサルファイドとメチルメルカプタンの混合物を活性炭に吸着させる混合吸着の時は、その全吸着力は両者の個々の値の中間となり実際のKPブローガスの活性炭による吸着も混合吸着となることが判明した。

PVC のジメチルサルファイド吸収力は大きいけれども、ジメチルサルファイドを少量含むガスより吸収させるときには、一部分を吸収するだけである。

酸化鉄による硫化水素の吸収反応は反応の結果水を生ずるので精確に測定しにくい点がある。

すでにメチルメルカプタンを吸着した活性炭を再生するには、窒素やヘリウム等の不活性ガス中で650°Cにおいて脱着、再生すれば、悪臭の最も強いメチルメルカプタンは硫化水素とジメチルサルファイドに分解されることが、熱分解ガスクロマトグラフによって判明した。

(原稿受付 昭44.1.29)

参 考 文 献

- 1) 赤松, 上島, 木村; 紙パ技協誌 22 406(1968)
- 2) C. I. Harding and J. E. Landry; Tappi 49 61A(1966)
- 3) 日本特許 403409 号
- 4) 日本特許 415527 号
- 5) 日本特許 406889 号
- 6) 元広, 谷川; 罐詰 42 41(1963)
- 7) 桐淵, 山西; Agr. & Biol. Chem. 27 56(1963)
- 8) 中西ら; 酪農科学 14 A245(1965)
- 9) 小幡, 五十嵐, 俣野; 日本水産学会誌 17 20 (1951)
- 10) F. E. Murray et al; Pulp Paper Mag. Can. 69 NO C 162(1968)
- 11) E. Thomas et al; Tappi 50 81A(1967)
- 12) F. E. Murray; Pulp Paper Mag. Can. 69 82 (1968)
- 13) F. E. Murray; Tappi 42 761(1959)
- 14) 阪田, 若月; 長岡工業短大高専研究紀要 1 599 (1965)
- 15) Zytryd Kroll and Antoni Swinarski; Chem. Slosowano 6 409(1962) C.A 59 8158(1963)
- 16) 沢谷; 別冊化学工業 13 11 (1966)