クラフトパルプ工場の臭気 (1)

Kraft Odor

*Kyosti V. Sarkanen, Bjorn F. Hrutfiord,
Lennart N. Johanson and Howard S. Gardner*

(荏原製作所 宮本隆雄, 磯田清蔵 訳)

あ ら ま し

クラフトパルプ工場において問題となっている悪臭対策についての一般的性質について述べてある。臭気成分の物理的性質とともに、それらの化学反応、分析、検出、生理的影響が論評されている。パルプ製造および薬品回収の各段階での臭気の構成、分離に影響する要因が、最近の利用価値ある工場データに基づき論議されている。いろいろな方法による臭気の減少が検討され、その中には、黒液酸化、凝縮液の蒸気または空気による分溜、塩素処理、ガスの混った水蒸気の燃焼とアルカリ洗浄、回収炉の操作、熱風を使用する直接接触蒸発装置、あるいは強制循環蒸発装置の取りかえ、煙突ガスの洗浄および高煙突による空中への拡散などが含まれている。

ま え が き

クラフトパルプ工場からの大気中への発散物は、非常に複雑な問題を投げかけていると同時に、ガス性、揮発性の悪臭に加えて、亜硫酸ガスは回収ボイラや火力発電所より発散され、また回収ボイラやパークボイラからは微粒子が発散される。ここで悪臭問題が他のどの問題よりも一番やつかいな問題であり、この論評の唯一の話題となっている。

クラフトパルプ工場の主な臭気の成分は、硫化水素、メチルメルカプタン、メチルサルファイド、ジメチルサルファイドで、後者はメチルメルカプタンを酸化することによって作られるものである。これらはスウェーデンの化学者 Peter Klason によってクラフトパルプ工場の臭気の主な成分として早くから言われていたものである。彼は1908~1924年の一連の研究から臭気追放に対して実に優秀なたくさんの暗示を与えて来た。この研究のデータから、臭気問題が長い期間にわたって続くだろうこと、また現状の様子からみて、衝撃的な臭気減少計画にかかわらず、今後何年間かは存在するだろうことがわかる。これに関して2つの理由があげられる。1つはクラフトパルプ工場は、工場内の1箇所から臭気を発しているのではなく、たくさんの場

所から発していること、どんな装置であっても、たくさんある臭気源の1つにしか効かないことであり、2つ目は、硫化水素、メチルメルカプタンともに臭気を感じるのは100万分の1の程度であり、同時にこの値以下にクラフト工場のまわり空気濃度を保つのは、出来なくはないが、たいへんな仕事である。説明できないほどの微妙な人間の感覚器官は Darwinian 進化論の発生を作りあげたものかも知れない。その理由は微量のメルカプタンや硫化水素が腐った蛋白質より発散されており、腐った食物の毒素を検出する信号として使われている。

クラフトの臭気によって引き起こされる有害な問題は、過少評価すべきでない。しかし、一方臭気成分は他の多くの大気汚染とは、まったく異っている。硫化水素は高濃度では致死となるが、これまでの研究では、臭気がしばしば呼吸器系統の病気を引き起こすということを証明するに至っていない。クラフトの臭気発散はプラントの増設において有害な効果と関係なかったし、また精神傷害発生とも関係していなかった。他方そのような発散状態に長時間さらされると、塗装された表面は、塗料が鉛あるいは水銀を含む場合は黒色に変色を起こす。

次の10年間で、うたがいのもなく、これらの臭気に対して水準を弱めるよう努力され、そして達成されるだろう。これらの低くなった水準の臭気でもいやだと思うと、クラフトパルプ法は残りの僅かの発散物を取るために、長期的で膨大な金のかかる運動に直面するだろう。将来改良するための要素となるものとして、現状パルプ製造方法の変更、すなわち中性サルファイト法をいろいろ変化したものが注目に値する。最近においてクラフトプロセスは大半を占めているが、決してパルプ産業としてはその地位が安全ではない。クラフトパルプに対する競争相手の方法が実験室などで作られている。たとえこれらがクラフトパルプ法をおとろえさせると考えるには早過ぎるけれども……。たとえばホロパルププロセスで、これは高歩留り漂白パルプである。次に酸素アルカリシステムは大西洋の両サイドの猛烈な研究の課題である。驚くべき新法で

あるニトロベンゼン-アルカリシステム法が Clayton 氏により発見された。これはありきたりの方法ではない。これらの例は空気をどうにかして減じようとする珍しい新しい試みといえる。

臭気成分の化学的、物理的性質

主な臭気成分の特性は第1表に示されている。硫

化水素、メチルメルカプタン (MeSH) は外気温でガス状である。一方メチルサルファイド (Me₂S) とジメチルサルファイド (Me₂S₂) は低沸点の液体である。4つのうち H₂S と MeSH のみが等式(1), (2)にしたがって加水分解を起こす。

表 I クラフト工場臭気成分の物理的性質

化 合 物	沸 点	燃 焼 熱 kcal/mole	空 気 中 爆 発 濃 度 範 囲 (%)	100 °C溶液中 の 解 離 恒 数	臭 気 知 覚 限 界 濃 度 (ppb)	最 大 許 容 濃 度 (ppm)
硫 化 水 素	- 61.8	124	4.3-45.5	$k_1 = 2.1 \times 10^{-7}$ $k_2 < 10^{-14}$	0.4-5	10
メチルメルカプタン	+ 5.8	299	2.2- 9.2	$k = 4.3 \times 10^{-11}$	2-3	10
メチルサルファイド	+ 38	457	3.9-21.8	解離しない	~1.0	...
ジメチルジサルファイド	+ 118	~530(推定)	はっきりしない	解離しない	...	...

メチルメルカプタンは H₂S よりも非常に弱い酸性である (表 I)。両化合物の分解 (加水) は反応と同様蒸気-液の平衡に重要な影響を与える。陰イオンが反応種類として一般に代表されるけれども。Me₂S と Me₂S₂ はイオン化せず、一般に前述の2つの化合物 (H₂S, MeSH) よりも反応にはぶい。

空気中の酸素による臭気成分の酸化は非常に興味深いところである。空気を混合すると表 I に示す濃度で爆発を起こす。Murray 氏はメルカプタン-空気混合で 210°F (99°C) で爆発を起こしたと発表した。一方コントロールされた接触反応 (酸化) では 91°C まで達成した。紫外線はガス中で接触反応を起こして酸化させる。太陽光線は大気において臭気成分を破壊するのに役立っている。太陽の放射がなければイオン化しない臭気成分の酸化はたとえガス中、水の中にあろうとも非常に緩慢になる。一方、硫化水素、メルカプタンの陰イオンは空気により急速に酸化され、化学反応はフェノールの存在により速くなる。このような加速度的に速くなるのは、黒液酸化物中のクラフトリグニンのフェノール基によってである。Murray 氏によって示されるように、硫化水素イオンは低温でポリ硫化物 (式3) に変化し、次に硫化物は酸化されて硫黄そのものになってしまう (式4)

少し温度をあげると平衡を失って硫黄元素はチオ硫

酸塩と硫化水素となり (式5), ポリサルファイドは類似した反応を起こして、亜硫酸塩と硫化水素とを形成する (式6)。過剰のポリサルファイドを伴った反応はチオ硫酸塩 (式7) を形成する。

外気温度 (常温) で、空中酸化によりメルカプタンはジメチル硫化物におちつく (式8)。なお高い反応においては、昇温、高濃度水酸化ナトリウムが必要である。非平衡で接触反応を基とした場合、まず MeSOH (式9) となり、さらにメタンスルホニック酸 (式10) となる。

メチル硫化物とジメチルサルファイドが常温空気で酸化されにくいけれど、オゾンでは容易に反応する。これは Cromwell 氏によって明らかにされた。これらの反応は Douglass 氏により研究され、式11, 12によって示される。

臭気成分は酸性、アルカリ性ともに塩素水によって

も反応が速められる。Douglass 氏は次亜硫酸塩によって、 MeSH がメタン硫化塩酸に変化することを示した。そしてこれはゆっくりと加水分解を起こして、メタンスルホン酸になる (式 13)。さらにメタンチオスルフォネート ($\text{MeSO}_2\text{-S-Me}$) がジメチルジサルファイドを経て形成される。メタンスルフォニルクロライドは催涙性があり、メタンチオスルフォネートは不快な臭がし、ともに揮発性が低い。

メチル硫化物は塩素により急激な反応をする。この反応は複雑なコースを歩んで、数多くのものを生み出す。Bennett 氏, Goheen 氏により, また Mac Gregor 氏によって, 次のように示されている。

アルカリ溶液による反応はクラフトパルプ製造において MeSH , Me_2S ができることがはっきりわかるので, 非常に興味深いところである。硫化水素イオンはスクレオフィリック性質により MeSH (式 15) を形成しているリグニンのメトキシル基 (これは非常に安定した基であるが) に常に反応状態にある。反応はゆっくりで約 5% のリグニンメトオキシンで一般のクラフト蒸解で MeSH に変化されてしまう。

メルカプタイドにイオン化されたメルカプタンは, リグニンメトキシルとの反応で Me_2S を形成する (式 16)

メチル硫化物はアルカリには未反応でも, 一方 Me_2S_2 はメルカプタンと MeSOH (式 9) のバランスをくずすため, 僅かな昇温が必要になる。

工場内の臭気発生源

蒸解缶内のメルカプタンと硫化メチルの発生

クラフトパルプ法におけるメルカプタンと硫化メチルの発生はよく研究されて来た。そして反応の速度は全く連続的である。針葉樹のクラフトパルプ製造において等温状態で, メルカプタンと硫化メチルの結合分の生産は時間とともに増大する (図 1)。形成割合は液中の硫化物の濃度に比例する。メルカプタンはメチルサルファイド形成の中間物であるため, 前者の形成割合は後者に比べて連続的に減少する。しかしクラフト蒸解ではメルカプタンの量が多い。メルカプタンのメチルサルファイドに対する割合は液の pH に左右される。すなわち, pH 12 より pH 11 の方が多く高く

なる。一般的蒸解においてメルカプタン 0.55 kg とメチルサルファイド 0.27 kg が乾燥針葉樹より作られる。

広葉樹ではメルカプタン+硫化メチルの形成速度は一定でない。これは図 1 に示すとおり, まず両成分の急速な形成が行なわれ, その後, 針葉樹に見られるのと同様のレベルで減少して行く。初期において急激に形成することについて, 十分な説明が今までなされていない。結果として広葉樹の方が針葉樹よりも約 2 倍 $\text{HeSH} + \text{Me}_2\text{S}$ の両成分が出ていることがわかる (表 II)。そしてしばしば著しい臭気問題を起こしているわけである。ユーカリ樹からできるイソプロピルメルカプタンと硫化物はいろいろ説明されて来たが, 独立して主張されておらず, 結果的に分析ミスに基づいているのかも知れない。

バガスを含む草本は木材よりも低い温度でパルプ化されており, メルカプタンや硫化メチルによる臭気問題はあまり起こっていない。

メルカプタンと硫化メチルはクラフト法パルプではどうしても避けられない副産物であり, これらを制限する量は限界にきている。不必要な高硫化物があり使わなくて良くなれば, これらのガス量は最少に押えられるし, また 20% の硫化度でほとんどのパルプにこと足りることになる。メルカプタンと硫化メチルの形成に必要なエネルギーはそれぞれ 22.5kcal/mole,

図 1 針葉, 広葉樹蒸解におけるメルカプタン, メチルサルファイドの生成 (180°C)

表II 試験蒸解におけるメチルメルカプタンと硫化メチルの生成
パルプ1t 当り硫黄化合物量 (ポンド)

製造条件と樹種	2 hr		3 hr		4 hr	
	CH ₃ SH	CH ₃ SCH ₃	CH ₃ SH	CH ₃ SCH ₃	CH ₃ SH	CH ₃ SCH ₃
15% Sulfidity 170°C						
Softwood	1.06	0.71	1.55	1.29	1.86	2.18
Hardwood	2.70	2.00	3.11	2.97	3.24	4.08
15% Sulfidity 180°C						
Softwood	2.04	2.08	2.57	3.37	2.84	4.93
Hardwood	3.22	3.77	3.32	5.55	3.33	7.11
30% Sulfidity 170°C						
Softwood	2.75	1.29	3.55	2.22	4.17	3.06
Hardwood	5.15	2.80	5.78	4.10	5.74	5.20
30% Sulfidity 180°C						
Softwood	4.17	3.46	5.12	5.55	5.65	6.70
Hardwood	5.78	5.55	6.32	8.70	6.45	11.10

19.0kcal/mole で、脱リグニンのエネルギーよりもかなり低い。この脱リグニンは 32kcal/mole である。結果的にこれらの成分はパルプ化の温度が上昇したとき針葉樹からは僅かであるが発生し、広葉樹に対してはこのこと（昇温）は効果がない。

硫黄分の臭気性物質に加えて、揮発性の物質が蒸解缶より発散する。これらは排出成分であるテルペンを含んでおり、メタノールは4-0 メチルグルコロニック酸基の分解により、またアセトンはヘミセルロースの分解によって生じる。高濃度のメルカプタンと硫化物の存在があるという主張はまちがいである。しかしわずかの高濃度アルコールとケトンがあるのは認められる。非凝縮性ガスもまた、メタンとかエタン、ジメチルエーテルのような低炭化水素をわずかに含んでいる。少なくともこれらの成分の一部がステンレススチール表面とメルカプタンの反応により発生する。

回収システムにおける臭気分離

洗浄システムとは別に、蒸解缶と回収ボイラ間の主な装置は、黒液を燃焼できる程度に濃縮する装置である。黒液の最終濃度が 60~65% まで達成されるように装置の形式、数量、ユニットの順番などについて多くの選択がなされる。この回収装置の一部において臭気防止問題が、次の点で関係してくる。すなわち、黒液溶液より蒸気として水分除去を行なう点である。関係する成分に対して、化学反応、蒸気-液の平衡関係

に関する十分な知識があれば、プロセスの特殊場所での損失を前もって知ることができる。今日臭気防止に関する知識が増したのは、有益な先に述べた情報を使っているからである。

一般に使われている回収装置の蒸発部からの発散する主な箇所は、バッチ式と連続式蒸解缶とは少し異っている。図2、図3は現在北アメリカで一般に使われているバッチ式、連続式の系統図を示す。臭気発生箇所は回収およびブロー装置（または予熱機、フラッシュタンク）、洗浄フード、封水タンク口、多重効用蒸発缶および煙道ガスを利用している直接接触式蒸発器（evaporator）などを含んでいる。薄い黒液処理装置には酸化装置が使用されるならば、濃黒液処理装置を蒸発缶後に連結する。両者で流出するガスもまた臭気発生源となる。スカンジナビア地方の工場は、直接接触式蒸発器はやめて酸化装置の必要性をへらしている。

悪臭成分の発生源であるフラッシュと蒸発を支配する変数

飽和液相におけるフラッシュ蒸発と減圧は、気液分離バランスに適した方法である。フラッシュされ、かなりの蒸気を失うので、液体中の臭気成分を濃縮、揮発することは、水蒸気で分離される臭気物質の量により左右される。向流式洗浄方式は別として、クラフト薬品の回収装置における蒸発段階はこのモデルに近いものである。近似的に、水蒸気が凝縮されると、平衡

状態が、流出液と残留蒸気の間になりたつ。

分離ガス中の大半を占めるほとんどの揮発性物質が、黒液濃度が上昇するにしたがって減少する。この簡単な現象は次の3点によってわかる。第1に、アルカリ溶液中で、 H_2S 、 MeSH のイオン比があること、第2に、臭気性物質の反応は主に酸素およびその他のものの反応による。第3に、相間の1つまたはそれ以上の成分変換が非常にゆっくりなため、平衡状態がくずれることによる。

H_2S 、 MeSH のイオン化は、揮発性と同様、分離という意味で重要なことである。式(1)、(2)から pH が直接イオン化の促進に影響を与える。また各々の場合で、効果ある蒸気圧は、溶液中のイオン化されない物質の量いかにかわる。たとえば 0.01 M 溶液の蒸気圧は、図4、図5に示すように、pH と温度の関数としてあらわされる。これらの図から、この物質の揮発性は、冷却時より高温で大きくなること、また pH の影響でおさえられることがわかる。pH 10 以上で、 H_2S はほとんど揮発性がなくなる。一方、一般的な黒液は高濃度であるから、この pH 時の損失が重要となる。たとえば pH 12 よりも pH 11 の方がさらに重要性が増す。一方メチルメルカプタンは pH の上昇とともに僅かであるが減少する。高 pH までこの揮発性を保つことが黒液濃度を低くすることに役立つ。その結果、分子放出として蒸気の濃度は H_2S の濃度を超えるかあるいはそれ近くにおさまる。いままで臭気防止に pH の影響が大であるというのは、研究上見過されて来たし、工場の研究所においても、pH 測定は省略されて来た。pH 測定はこれから重要な仕事となるだろう。

図4 0.015 M 硫化水素の pH と蒸気圧力 (25°C)

図5 0.01 N メチルメルカプタンの pH と蒸気圧力 (25°C)

う。

この特に H_2S のイオン化の結果、揮発を遅らせることになり、また拡大することになる。したがって最終段の真空エバポレーターあるいは直接接触エバポレーターにおいてさえ、もし弱い黒液酸化が行なわれず、完全に残留していないならば、かなりの蒸気圧が存在する。しかしこれは式(5)(7)でわかるように逆変化が起こるため、あまり实际的でないが。一方硫化メチルと硫化ジメチルはイオン化しない。それらの揮発性は pH に左右されない。それらの損失は蒸発段数の後期より非常に多くなる。これは木材のテルペン物質と同じである。これらは揮発性の目的のため、炭化水素テルペン (pinenes, camphene など) とアルコール (terpineols) にグループ化される。後者はどちらかという和高水溶液を含み、低揮発性である。各々のグループは特徴あるクラフト工場の臭気に分けられる。

実際の装置を比較することを前提として、図3に示される系統図に対して、事前の発散状況を理論的に述べることは非常に有益なことである。表Ⅲは最近の実際の装置よりとったものであるが、これは黒液の pH の影響を注意すべきであること、また黒液の酸化 (弱液で95%の効率) も注目にあたいする。これらの計算は単純化するため、かつてに pH が一定であると仮定して行なわれている。実際の装置において、ガス状酸化物が分離すると pH が上昇し、装置の緩衝動

作に左右される程度までになる。この表で示されるメチルメルカプタン、硫化メチルの蒸解缶での発性量は、バッチ式蒸解缶からカミヤ社の連続蒸解缶に至る一連のデータから得られたものである。ここに示される必要な物質バランスおよび熱バランスは有益なものであ

る。公称上の与えられた時間が使われている。予熱器と蒸解帯を通ったチップと液のブラッグ流を仮定して、加熱帯の温度上昇は通線のと仮定し、蒸解帯温度は一定と仮定する。これは表Ⅲに示すような推定の値を与える。

表Ⅲ 連続クラフト蒸解装置から放出される悪臭ガスの予測量
風乾パルプ 1 t 当り硫黄量 (ポンド)

	pH	予 熱 機	フラッシュ ユタンク	酸化装置 95%効率	多重効用蒸発缶		直接接触エバポレーター	
					酸化処理 な し	90%酸化	酸化処理 な し	90% 酸 化
H ₂ S	14	0.027	0.019	0.003	0.81	0.043	35.0	1.75
	13	0.54	0.37	0.057	15.31	0.80	44.8	2.21
	12	4.10	2.68	0.33	76.8	3.80	50.3	2.38
	11	18.7	11.4	1.34	121.0	4.05	8.65	0.323
CH ₃ SH	14	0.13	0.057	0.005	0.59	0.023	0.025	0.0010
	13	0.43	0.15	0.007	0.24	0.005	... a	...
	12	0.62	0.16	0.003	0.065	0.0004	...	...
	11	0.72	0.13	0.0013	0.026	...	...	...
(CH ₃) ₂ S	14	0.183	0.015	0.0009	...	...	...	...
	13	0.166	0.013	0.0008	...	...	...	...
	12	0.140	0.011	0.0007	...	...	...	...
	11	0.105	0.008	0.0005	...	...	...	...
(CH ₃) ₂ S ₂	14	0	0	0.293	0	0.005	0	...
	13	0	0	0.113	0	0.002	0	...
	12	0	0	0.033	0	0.0005	0	...
	11	0	0	0.014	0	0.0003	0	...

..... a は 0.0002 ポンド/風乾パルプ t よりも少いことを示す。

1972 年度高分子崩壊利用研究討論会

主 催 高分子学会高分子崩壊利用委員会
協 賛 日本化学会, 応用物理学会, 日本物理学会,
化学工学協会, 日本合成樹脂技術協会, 日
本ゴム協会, 紙パルプ技術協会, 強化プラ
スチック技術協会, プラスチック工業連盟,
プラスチック処理研究協会, 塩化ビニル協
会, 公害資源研究所
日 時 10月19日(木), 20日(金)
会 場 日本化学会講堂
内 容 A) 高分子の崩壊および崩壊生成物利用,
B) 高分子の燃焼および分解, C) 崩壊性
高分子の利用, D) 高分子廃棄物の処理お

よび有効利用, E) その他

申込要領

1) 研究題目 2) 内容(上記) 400 字程
度の要旨(既発表のものでもよい) 3) 講
演 時 間(講演討論 含め 30 分以内) 4) 研
究 者 名 5) 勤務先, 連絡先を明記し 6 月
20 日までに申込みのこと。

講演要旨は送付の指定原稿用紙に 1)
目的 2) 方法 3) 結果に区分して約
3000 字程度にまとめ 9 月 30 日までに下記
あて送付のこと。

申 込 先 (〒104) 東京都中央区銀座 5-12-8
高分子学会高分子崩壊利用委員会, 石原
恵子 電話 東京 (03) 543-3771