燃 焼・酸 化 を 主 と し た — 悪 臭 対 策 に つ い て —

株式会社荏原製作所 化工機事業部 梶 原 正 司

Odor Control

Shoji Kajiwara

Chemical Engineering Dept. Ebara Manufacturing Co., Ltd.

1. ま え が き

今日、環境保全という立場から、悪臭・防止に関する対策は“悪臭防止法”の立法化とともにその実施をいそがれておる。しかしながら、その対策は臭いそのものが主観的な問題である場合もあり、その方法が完全な姿で確立されていないのが実状である。したがって、ここにいくつかの問題点を提起し、特にそのなかから今回は燃焼酸化を中心とした対策について言及したいと考える。

K P工場における対策上の問題点として次の4つが考えられる。

- 1) 悪臭の原因となっている物質は、どんな特性を持っているか、ならびにその分析法を確立すること。
- 2) 悪臭物質の発生場所ごとの生成量を知ること、ならびにその生成過程を研究し、これをコントロールする方法を確立すること。
- 3) K P工場悪臭ガスの人体に対する臭気限界濃度、または嗅覚限界稀釈倍数を求めること。
- 4) 悪臭ガスおよび粉塵の大气への放出防止対策を研究し確立すること。

2. 悪 臭

2.1 悪臭とは

臭いは人間の嗅覚によって感ずるものであるため、それを量的に表示しただけでは、その良否を簡単に決定するわけにいかないし、しかも臭気量と質で感覚も異なり、その時々環境によっても感じ方が全く異なるわけである。一般に日常生活を営むうえで不特定多数の人に嫌悪感をあたえるガス状物質を悪臭と定義するということである。

2.2 悪臭物質について

K P工場における主な臭気成分の特性については、第1表⁽¹⁾に示す通りである。

2.3 悪臭規制値について⁽²⁾

悪臭の規制基準については、第2表、第3表によっ

第2表 6段階臭気強度表示法

臭気強度	内 容
0	悪 臭
1	やっと感知できるにおい (検知閾値濃度)
2	何のにおいであるかわかる 弱いにおい (認知閾値濃度)
3	らくに感知できるにおい
4	強いにおい
5	強烈なにおい

第1表 K P工場における主な臭気成分の特長

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 H_2S	- 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 CH_3SH	+ 5.8	299	2.2~ 9.2	$k=4.3 \times 10^{-11}$	2~3	10
ジメチルサルファイド $(CH_3)_2S^*$	+ 38	457	3.9~21.8	解離しない	~1.0	...
ジメチルジサルファイド $(CH_3S)_2$	+118	~530 (推定)	?	解離しない	~7.6	...

* $(CH_3)_2S$ は硫化メチルともいう

第3表 悪臭物質別臭気強度別濃度

臭気強度 悪臭物質	2.5	3	3.5
	ppm		
H ₂ S	0.02	0.06	0.2
CH ₃ SH	0.002	0.004	0.01
(CH ₃) ₂ S	0.01	0.05	0.2
(CH ₃ ·S) ₂	—	—	—

て定めており、基準の下限としては臭気強度 2.5 上限は 3.5 としている。

2.4 悪臭物質と嗅覚の関係

悪臭物質と嗅覚刺激の強さとの関係は、Weber-Fechner の法則によって表わせる。

$$E = K \log R$$

E: 嗅覚刺激量

R: 悪臭物質量 (濃度)

K: 悪臭の種類によって決まる定数

上式を図に示すと第1図のようになる。

第1図

例えばある臭気成分に対し、悪臭成分量と臭気強度の関係が第1図のようになるとすると、悪臭成分濃度が 100 ppm の時、臭気強度 5 であり、悪臭成分を 99% 除去して 1 ppm としても臭気強度は 3.8 程度にしなければならないことになる。臭気強度を 2.5 とするためには、悪臭成分濃度 0.01 ppm としなければならず、そのためには除去率 99.99% の装置でなければならないことになる。

2.5 悪臭ガス発生過程

各悪臭成分は一般に蒸解中に、Na₂S と木材成分が反応し生成されるが、ほかの工程で生成される場合もある⁽³⁾。

- 1) H₂S Na₂S が 2 段に加水分解して生成する。

また、煙道ガス中の CO₂ と反応して生成する。

- 2) CH₃SH

Na₂S が木材成分と反応し発生する。また、黒液

中に Na 塩として存在し、水と化合しても生じる。

低濃度でも非常に悪臭をもっている。

- 3) (CH₃)₂S

Na₂S が木材成分と反応して生成するナトリウム化合物を作らないから、H₂S、CH₃SH よりも容易に溜出し、木釜のガス抜きやブローの際に液から大部分溜出する筈である。また、冷水温度で液体になるからブロー蒸気から凝縮させることができる。純粋ならばあまり悪臭はない⁽⁴⁾ が、CH₃SH と共存すると不快な臭気を持つ。

- 4) (CH₃·S)₂

CH₃SH の酸化によってできる。

沸点が高いので蒸気から容易に凝縮させることができる。

CH₃SH ほど悪臭はない。

3. 悪臭対策

悪臭対策としての悪臭除去法には現在下記の方法が主に考えられている。

- 1) 悪臭成分を破壊する方法—
酸化・燃焼法
- 2) 悪臭成分を吸着除去する方法—
活性炭、イオン交換樹脂による吸着法
- 3) 悪臭を吸収除去する方法—
塩素水、ソーダ液などによる吸収法

今回は 1) を中心にその処理法を検討してみたいと考える。

4. 燃焼脱臭法について

燃焼は⁽⁵⁾ 広義の酸化に含まれるわけであるが、ここではまず燃焼 (炎をだして燃えるとか、赤熱状態になる) ということについて考え、いわゆる酸化⁽⁵⁾ (ある物質が酸素と結合するか、水素を失う場合) についてはあとで検討することにする。

4.1 燃焼について

悪臭ガスは完全燃焼することにより H₂O、CO₂、SO₂ などに分解することができれば、臭の問題は解決されたことになる。悪臭成分をガス燃焼という点から考える時、H₂S、CH₃SH については常温でガス状であるため、問題はないわけだが、CH₃SCH₃ の場合、その沸点が 38°C であるため、少なくともガスとしては 40°C 以上に保つ必要がある。実際問題としてダイゼスターのブローガス、リリーフガスなどを燃焼処理する場合にガス冷却器、ウォータートラップを通す必要があり、

このときの操作温度によっては CH_3SCH_3 はガス状にもなり、また液状にもなって操業上検討を必要とするところである。 $(\text{CH}_3\text{S})_2$ については、沸点が 112°C であるため、ガス状処理よりはむしろ液状処理が適しているといえることができる。しかし H_2S , CH_3SH は常温で気体だが H_2S は水に良くとけ、 CH_3SH もある程度とけるため完全処理のためには液はストリップングしなければならないわけである。

これらの悪臭ガス成分は、実際には工場で排出されるガス中での悪臭成分の濃度がうすいため、これだけで燃焼というわけにはいかず、次のいずれかの方法により燃焼しなければならないということである。

- ロータリーキルンに導入して燃焼する。
- 回収ボイラで燃焼させる。
- 悪臭ガス専用の燃焼炉による。

これらの問題点についてはあとでのべることにする。

4.2 燃焼に必要な酸素量

悪臭ガスの完成燃焼式は上のようになるが、燃焼に関する諸元は第4表のようになる。

第4表

成分	成分 1 kg を燃焼するに必要な O_2 量	発生する SO_2 の量
H_2S	1.41 kg	1.87 kg
CH_3SH	2.00 "	1.33 "
CH_3SCH_3	2.32 "	1.03 "
$(\text{CH}_3\text{S})_2$	1.87 "	1.36 "

4.3 ロータリーキルンでの燃焼について

4.3.1

悪臭成分を含むガスをロータリーキルンに導入して燃焼する場合このガスをバーナ用の1次空気とするか、また2次空気として利用するかによって燃焼条件はかなり異なり操業上十分検討する必要がある。いまこのガスを重油バーナの1次空気として全量利用する場合を考える。ガスに H_2S ガスが 10,000 ppm(vol) (1%) 含まれているとすると、(1)式より必要な O_2 量は 1.5% になる。

ガス組成を $\begin{cases} \text{O}_2 & 21\% \\ \text{N}_2 & 78\% \\ \text{H}_2\text{S} & 1\% \end{cases}$ とした場合

残りの有効 O_2 は 19.5% ということになり、バーナの構造上 O_2 量 21% の空気が必要であると仮定すれば O_2 量がたりないことになる。したがって O_2 をもとの

第2図 1次空気として悪臭ガスを1次燃焼用空気に混合する割合%

21% 相当にするためには別に空気を当初より 7.15% ($1.5/21=0.0715$) 増加する必要がある。

この関係を図示したものが第 2 図である。(これは空気の不足率をあらわすことにもなる)

重油燃焼用⁽⁶⁾のバーナにおいて噴霧媒体として空気を使用する場合、次記のような状態になっているものと考えられる。

1 次空気は多くなるほど短炎となつて温度も高くなる。1 次空気の割合は高圧式噴霧バーナで理論空気量の 2~10% 増、低圧式で 25~40% 増である。

CH_3SH については(2)式より $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ については

(3)式よりそれぞれ O_2 量が H_2S よりも 2 倍、3 倍必要であることがわかる。 CH_3SH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ についても第 2 図に示すようなグラフを作れば悪臭ガスの 1 次空気としての利用率を計算することができる。2 次空気として利用する場合は 1 次空気よりもその絶対量が多いので外気と混合する割合も多く、 O_2 量の問題に対する考慮は少なくても良いわけであるが、実際には操業上の検討が必要である。

4.3.2

悪臭ガスを 2 次空気に混合してもやす場合次の点の注意が必要である。それは第 3 図に示すように 2 次空

第 3 図 1 次空気をもつ (空気噴霧型) 重油燃焼炎の模型

気は 1 次空気が直接オイルと混合するのにくらべて完全燃焼部に至る時間が多少かかるので操業中いわゆるキルン内で "イキ*" をつくという現象があった場合、2 次空気の一部がキルン内から吹きだすことがあり、2 次空気に悪臭ガスがまざっていると臭を感じるという事となる。

したがって 2 次空気は外側から乱流拡散によって炎に混合されるわけだから、2 次空気に悪臭ガスをまぜる場合、バーナの形式とともにそのまぜ方を十分に検討することが必要となる。

4.3.3

悪臭ガスに含まれる水分の影響について前項ではこの点にはふれなかったが、実際問題として、ブローガス、リリーフガス、またストリップングした分離ガスなどは、その温度での露点に達しており、かなりの水分 (水蒸気) を含んでいる。したがってその水分量がガスを 1 次空気、2 次空気として利用する場合、どの程度の影響をもつものであるか、検討したいと考える。

一つの例として、空気温度が 50°C で、しかも露点温度 (水分が飽和の状態として含まれる) であるとすると、水分は 0.0862 kg/kg (乾き空気) 含まれる。また、 30°C の場合には水分は 0.0272 kg/kg である。

いま燃焼温度を $1,000^\circ\text{C}$ とすると、 50°C および、 30°C の場合、空気が必要とする熱量は 1 kg の乾き空気を基準として考えると

$$\begin{aligned} I_{50^\circ\text{C}} &= 1 \text{ kg} \times \underbrace{0.77}_{\text{N}_2 \text{ ガス量}} \times \underbrace{0.285}_{\text{比熱}} \text{ kcal/kg}^\circ\text{C} \times (1,000 - 50) + 0.0862 \text{ kg} \times 0.58 \times (1,000 - 50) \\ &= 257 \text{ kcal/kg} \\ I_{30^\circ\text{C}} &= 1 \times 0.77 \times 0.285 \times 970 + 0.0272 \times 0.58 \times 970 = 228 \text{ kcal/kg} \end{aligned}$$

となり 50°C の場合の方が 29 kcal/kg 余分の熱量が必要ということになる。このことは明らかに空気中の水分はできるだけ除去すべきであり、水分で飽和している空気を燃焼用空気として使用する場合は、温度が低いほど良いということになる。(厳密には露点温度が低いほど良いということである。)

ここでいう水分は水蒸気すなわちガス状ということであって考えてきたが、もしこれが水滴の状態で空気中にあ

* イキをつくというのは炎の脈動などの現象をも含む。

る場合はさらに水滴を水蒸気にするために 539 kcal/kg (at 100°C) の熱量を必要とする。

一般に空気は水分（水蒸気）が飽和状態にあってダクト中を流れるようなとき、ダクトが完全にそのときの空気温度にたもたれない限り空気中の水分はその一部がすぐ結露すなわち水滴となり、実際には前記のように余分の熱量を必要とすることが多く、これは考慮すべき点である。さらにガス中に水滴があることはその水滴に H_2S などがとけこんで腐食の問題をひきおこすことにもなる。

したがって悪臭ガスをロータリキルンの燃焼用空気として利用する場合は前述のように酸素量のほかに水分量の問題を十分考慮することが必要で、水分量によっては必要な燃料の使用量もかわり、操業、操作の点でも注意しなければならないわけである。

4.4 回収ボイラーでの燃焼について

悪臭ガスを回収ボイラーで燃焼する場合、回収ボイラーそのものから発生する悪臭成分の対策を含めて考える必要がある。

4.4.1

悪臭ガスを回収ボイラーで燃焼する場合、燃焼用の空気と混合して燃やすことが考えられるが、その問題としてそれを第何次空気に混ぜるかということである。例えばバブブック回収ボイラーに3つのゾーンから空気が入っているが1次空気はスメルトが流れるのに十

分な温度を与えるのが目的であり、2次空気は黒液中水分の蒸発とチャーベッドの形を整える役目をしている。3次空気は完全燃焼を行なうためのもので1, 2, 3次空気の割合は大体5:2:3（全体10として）位である。

2, 3次空気は150~300 mm 程度の圧力で炉内に吹き込み、旋回力をあたえられ炉内の温度が各断面にわたって均一になるよう計画されている。炉内各断面の温度は1次空気吹込口の所で約900°C、2次吹込口付近で約1,000°C、3次の所は約1,200°Cとなる。したがってこのことから悪臭ガスは炉内でもっとも燃焼条件の良い場所に、すなわち第3次空気とまぜて燃焼するのが良いといえることができる。

4.4.2

回収ボイラーについては前項のほかに回収ボイラー系の燃焼によって発生する悪臭成分の対策を考える必要がある。この問題はあとでのべる黒液の酸化の問題であるわけである。この問題はあとでのべる黒液の酸化の問題であるわけである。

この対策としてカスケードエバポレータをやめてスキャンジナビア方式の採用などいくつかの方式が考えられておるが、黒液の燃焼に関しては、やはり1次、2次、3次の過剰空気率をいくりにするかによって定まるわけで、悪臭ガスとともに燃す場合、その量が少ないとしても十分考慮すべき点である。

第4図⁽⁷⁾に黒液の成分元素などの燃焼反応の平衡定数を示す。これによって回収ボイラー内での燃焼条件の目安になるものと考ええる。

* ・平衡定数K

$$K = \frac{[SO_2][H_2O]}{[H_2S][O_2]^{3/2}}$$

平衡定数は一般に

$$K_c = \frac{[L]^l [M]^m}{[A]^a [B]^b}$$

で表わされる。

第4図 燃焼反応の平衡定数

気体の反応についてはその気体の分圧がそれぞれ濃度に比例する。

(1)式を気体反応として、各分圧を p_A, p_B, p_L, p_M とすれば

$$K_P = \frac{[p_L]^l [p_M]^m}{[p_A]^a [p_B]^b}$$

K_P を圧平衡定数という。

K_C と K_P との関係 K_C と K_P は互に比例するが必ずしも同一値とはならない。

すなわちいま容積 $v(l)$ なる反応器中に l なる成分が n_l (mole) あるときこれを理想気体状態と仮定すれば $p_l v = n_l RT$ の関係から

$$p_l = \frac{n_l}{v} RT$$

$\frac{n_l}{v}$ はモル濃度である。

したがって

$$p_L = [L] RT \quad p_M = [M] RT$$

$$p_A = [A] RT \quad p_B = [B] RT$$

よって

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{[L]^l (RT)^l \cdot [M]^m (RT)^m}{[A]^a (RT)^a \cdot [B]^b (RT)^b} \\ &= \frac{[L]^l \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b} \times \frac{(RT)^{l+m}}{(RT)^{a+b}} \\ &= K_C (RT)^{(l+m)-(a+b)} \end{aligned}$$

ここに $(l+m)-(a+b)$ は反応前後におけるモル数の変化

$$\Delta n = (l+m) - (a+b)$$

として

$$\Delta n = 0 \text{ ならば}$$

$$K_P = K_C$$

$$K_P = K_C (RT)^n$$

$\Delta n > 0$ になる反応にて圧力を高くすれば $\rightarrow$

全圧を高くすれば $T > 0$ となり K_P は高くなる

$$\Delta n < 0$$

圧力を高くすれば $\leftarrow$

$$\frac{d l_n K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d l_n K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

ΔH 定圧反応熱

ΔU 定積反応熱

吸熱反応 ($\Delta H > 0, \Delta U > 0$)

K_P, K_C は温度の上昇とともに大

発熱, 反応 ($\Delta H < 0, \Delta U < 0$)

K_P, K_C は温度の上昇とともに小

4.5 専焼炉による燃焼について⁽⁸⁾

ガス燃焼において、燃焼脱臭を完全に行なうためには、臭気のいかなる小部分も 650°C、0.3 秒間以上の加熱時間が必要であることが実施例から明らかになってきた。これは悪臭の燃焼装置内での未燃焼通過は許されないということなのであるが、この条件を満たす燃焼装置により、脱臭をすることは、コストの点は別として非常に有力な方法であるわけである。たとえば別パンフレット⁽⁸⁾にある直火式燃焼脱臭装置はこのために開発されたバーナの高効率によって、燃料ガスと悪臭ガスとが完全に混合し、比較的低温で完全処理を可能にしたものである。

4.6 フレームアレスターについて

ガス燃焼における問題点の一つとして逆火防止の問題がある。これは異常燃焼時⁽⁹⁾ (爆発など) に火焰が燃焼用ガス供給ダクトなどに逆流するのを防止することにある。

一般に火焰はある伝播速度をもっているわけであるが、その周囲にエネルギーを吸収する壁がある場合、その間にあるガス流の断面積の大小によって、火焰伝播速度はいちじるしい影響を受けるといわれている。Payman および Wheeler⁽⁹⁾ によれば、2 mm より小なる径をもつ管中においては石炭ガスはいかなる混合比においても火焰は伝播しないということである。

フレームアレスターはこの考え方によるもので、管路中に何枚かの金網を入れて、それが細い流路を形成することによって細管と同じ働きをするよう計画されたもので、これによって完全に火焰の伝播をなくすることができる。実際にはテストによって金網の枚数を定める必要がある。

5. 酸化について

ここでは悪臭対策としての酸化について検討することにする。K P 工場において最大の悪臭発生源は回収ボイラーの煙道ガスとすることができる。これは黒液中に存在する Na_2S がカスケードエバポレータで煙道ガスと接触して H_2S を発生することにわけである。

したがって黒液中に Na_2S が存在していなければ、 H_2S の発生もない筈である。もちろん黒液中は CH_3SH などの硫黄化合物もはいついて悪臭のもとになるわけだが、黒液酸化はこれらの悪臭源を空気酸化して無臭物質にしようというのがねらいであるわけである。

5.1 黒液の酸化

黒液の酸化とは黒液を空気と接触させて黒液中の硫黄化合物の一部を安定させることにあるわけだが、主な反応は

によって示される。

一般に黒液酸化は悪臭防止と腐蝕防止のために希黒液で行なわれてきたが、100%酸化は不可能であり、しかも $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は高温で放置されると再び Na_2S に戻るとことがわかり、希黒液の酸化だけでは不十分であることがいわれている。

そこで最近では回収ボイラーで燃焼させる直前の濃黒液を酸化する方法が考えられている。この方法によれば、黒液量が少なくてすみため規模としても多少小さくなり、さらに希黒液酸化の最大の問題点である発泡がほとんどないという利点がある。反面濃黒液は粘度が非常に高いため黒液と空気との接触方法が問題となり、反応を完全にするため反応時間をながくしなければならぬことも生じる。また空気吹込により温度が下り粘度も下って固形物が析出する欠点もあるわけである。実際には気液接触方法、空気吹込量、反応温度、反応時間、黒液中の硫化物濃度など種々の条件を考慮して計画をしなければならないわけである⁽¹⁰⁾。

5.2 悪臭成分の酸化について

黒液の酸化の第1は Na_2S を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ にかえることにあるわけだが、各悪臭成分について酸化の基本的な点をのべたいと思う。

- H_2S と CH_3SH とは水溶液中で加水分解し、その陰イオンは急速に酸化される。 HS^- は低温でポリ硫化物そして最終的にはSそのものにまでなりうる⁽¹¹⁾。しかし少し温度をあげると平衡をうしなって硫黄元素はチオ硫酸塩 (HS_2O_3^-) と硫化水素 (HS^-) となる。
- CH_3SH は常温で空気酸化により $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ にまでなりうる。なお、十分な酸化をするためには昇温と高濃度の NaOH が必要といわれている。最終的にはメタンスルホン酸 ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) となりうる。
- $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ と $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ は常温では酸化されにくいけれども O_3 では容易に酸化する。 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ は最終的に $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3$ に、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ は $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ となる。

悪臭成分の酸化は塩素水、また塩素などによっても促進される。

黒液の酸化においてさらに注目すべき点は pH の影響であり⁽¹¹⁾、これは今後処理装置計画の重要な問題である。それは H_2S 、 CH_3SH が pH の値によってその揮発性がかわるということである。 H_2S は pH 10 にてほとんど揮発性がなくなる⁽¹¹⁾。これは空気酸化を計画する場合の一つのポイントになると考える。

5.3 酸化に必要な酸素量

黒液酸化に必要な空気量は一般に $60 \sim 150 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (黒液) が実績値である。また黒液中の Na_2S は最大で $18 \text{ g/l}^{(12)}$ 有機物と結合するソーダ (CH_3SNa など) は $23 \text{ g/l}^{(12)}$ 入っている。

Na_2S が $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ になるのに必要な理論 O_2 量は Na_2S 1 kg に対して 0.41 kg (0.287 Nm^3) である。

Na_2S が 1 l 中に 18 g 入っているとすれば必要 O_2 は $18 \text{ kg/m}^3 \times 0.287 \text{ m}^3/\text{kg} = 5.16 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (黒液) すなわち空気量は $5.16/0.21 = 24.6 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (黒液) となる。

したがって、実際には Na_2S のほか CH_3SH などのことも考慮すると酸化に必要な空気量は理論上の最大 10 倍位であるといわれている。

5.4 酸化の条件

酸化の条件として前記のほかに反応温度、反応時間の問題があるがこれは実績によって操作方法を確立するほかに方法はないようである。しかも一般には酸化率は最高でも 95%位といわれてきただけに、今後 100%にするためにはかなり現在の機構を変える必要がある。

5.5 濃黒液酸化の問題点

粘稠な濃黒液にできるだけ容易に空気を吹込みかつ固形物の析出を防ぐのには高温が好ましい。少なくとも 70°C 以上といわれている。 $(70^\circ\text{C}$ 以下の温度で酸化すると反応生成物中に多硫化物が副生し黒液を再加熱するとき Na_2S に逆戻りする)

酸化反応は一般の化学反応と同じく温度の上昇とともに反応速度が上昇するなど一般に高温ほど望ましいが、一方液温が上昇すると気泡中の水蒸気分圧が増し酸素分圧がへるので、ただ単に高温ほど良いというわけではなく、最適温度を求める必要がある。

a) 反応時間

滞留時間 1 ~ 3 h

b) 排気処理

黒液酸化の排ガスは、また一つの悪臭源となる可能性がある。非凝縮性ガスはボイラー 2 次空気として燃焼処理し濃縮ドレンはストリッパーで処理するものとする。

6. 悪臭対策のフローシート

次にかかげるフローシートはそれぞれ特徴のあるものである。細かい点については各工場の特質によって変るべきものだし、またフローそのものについても色々考慮すべき点もあると思うが、基本的にはこのフローを中心に応用できるものとする。現実には日本でのこの実施例は少なくその効果についてはまだ公表

第5圖 悪臭ガス処理フローシート（アルカリ洗浄法）

第6図 ドレン処理フローシート（スチームストリッピング法）

されてはおらないが外国文献などに発表されている成果から見て今後その実施において十分に期待できるものと考えられる。

6.1 ストリッピング* 法について

ストリッピング法は凝縮水に含まれる汚染物質を除去する方法としてはかなり有効な方法である。ストリッピングガスとしては、蒸気または空気が用いられるが、原理的にはガスと凝縮水とを接触させ、液相から気相へ汚染物質を移動させることにあるわけである。

液相から気相への物質移動は一般に次の式で表わされる。

$$R \propto (P_g - P)$$

P_g : 液ガス接触面における被吸収ガスの分圧

P : ガス中における被吸収ガスの分圧

P_g は溶液中の濃度が高く、温度が高い場合大きくなる。 P はガス量が多いほど小さくなる。

温度を高くとれるという意味ではスチームの方が効果がありガス量を多くするという点では空気の方が経済的であるということができる。

ガスストリッピングの放散速度に関してガス吸収⁽¹³⁾と同じ考え方、すなわち2重境膜説(気体と液体との接触面の両側にはそれぞれ対流のおこらないガス境膜および液境膜が存在する)によれば、液に溶解やすい(溶解度が大きい)ガスをストリッピングするために、ガス境膜をうすくすべきであり、液境膜をうすくしても効果は小さいということである。また液に溶解にくい(溶解度が小さい)ガスをストリッピングする場合は液境膜をうすくすべきで、ガス境膜の影響は少ないということができる。

したがって、水に溶ける H_2S のストリッピングはガス側の流れが分散してガス境膜がうすくなるよう考慮すべきであり、水に溶解にくい $(CH_3)_2S$ については逆に液側の流れの分散度が大きくなるよう計画をすべきだということになる。

6.2 ストリッピングについての解説

吸収されたガスを溶液から分離する操作をストリッピングという。

これは単に加熱のみによる場合もあり、また水蒸気を吹き込み、すなわち水蒸気蒸溜の原理を利用する場合もある。

ストリッピングは吸着の可逆過程であるとすればつぎのようにして達成されることになる。

- 1) 被吸着ガスの蒸気圧が大気圧に達するまで固体(吸着体)の温度を高める。そうすると被吸着ガス

の蒸気が放出されて大気圧のもとで捕集できる。

(吸着ガスの沸点まで温度を上げれば放出されることになる)

- 2) 真空操作によって全圧を被吸着ガスの蒸気圧以下に下げる吸着ガスが回収できる。蒸発による温度の降下を防ぐため、十分な熱を補給する必要がある。そうすると希釈されない被吸着ガスの蒸気が、このような低圧において捕集される。
- 3) 不活性なしかも凝縮性のガスを吸着剤にとおして流し、そのなかの被吸着ガスの分圧が固体中における被吸着ガスの平衡圧よりも低くなるようにする。被吸着ガスの蒸気は不活性ガスとの混合物中に放出されることになる。
- 4) 吸着した蒸気は、より優先的に吸着するほかの蒸気で処理すればこれでおきかえることができる。

7. ま と め

悪臭対策としての完全なフローシートは、紙パルプ環境汚染防止技術調査団の報告書⁽¹⁴⁾ など(1971年6月)を見れば明らかと思うが、日本においてもようやく、その対策の全貌が明確になりつつあると思う。そして、その基本的な考え方は悪臭ガス成分のいろいろな性質を十分につかみ、その性質に適した処理法を確立することにあると思う。燃焼法による脱臭は最も確実な方法であるが、燃焼後 SO_2 ガスを発生するということはその量が多くなればその処理についての問題が残る。

さらに燃焼法にとっての問題点は、悪臭成分をいかに集めるかということである。悪臭成分は工場の各工程で放散され、しかも大容量の空気、水蒸気、水などで希釈されているため、これを集めることはいかにも大規模にならざるを得ないわけである。しかも悪臭成分はかなり腐食性の物質であるということが、装置をコスト高とする要因でもある。

こうした意味で悪臭対策は工場全体のバランスにたって考えられるべきものである。

今回はその一般的な問題をのべてきたが、今後の対策の一助になればと期待する次第である。

参 考 文 献

- (1) Kraft Odor Vol. 53, No. 5. May 1970/Tappi p. 768
- (2) 悪臭物質の指定および悪臭規制基準の範囲の設定などに関する基本的方針について(答申) 中央公害対策審議会
- (3) (1)文献 p. 769 参照
- (4) Karrel, Paul, "Organic Chemistry" p. 109. New

* ストリッピングは放散ともいうが、理論的には吸収と全く同じものである。

- York, NPC. 1938
- (5) 世界大百科事典 (平凡社)
- (6) 化学工学便覧 p.1130 丸善 (改訂3版) 1968.
- (7) クラフトパルプ (紙パルプ技術文献特集号) No. 44-2 p.66
- (8) 直火式燃焼脱臭装置 荏原インフィルコKK資料
- (9) 化学工学 内田俊一 p.205 丸善
- (10) 産業公害 Vol.8, No.8 p.13~p.15 (産業公害防止協会)

- (11) (1)文献 p.767~770
- (12) クラフトパルプ p.82(紙パ技術全書 第3巻) 紙パ技術協会
- (13) 化学工学 内田俊一 p.381~390 丸善
- (14) 欧米における紙パルプ産業の環境汚染防止技術調査報告 (1971年6月)
- (原稿受付 昭47.12.19)
- (轉)荏原製作所化工機事業部は48・4・1をもって環境プラント部と変更されました)

「新しい印刷材料」講演会

主 催 高分子学会

共 催 日本化学会, 印刷学会, 紙パルプ技術協会, 色材協会

日 時 昭和48年6月18日(月)19日(火)10時~16時

会 場 国立教育会館中会議室 (東京都千代田区霞ヶ関)

[交通] 地下鉄虎ノ門駅下車, 文部省となり

講演

第1日 6月18日

1. 新しい印刷材料 (千葉大工) 角田隆弘
2. 印刷と加工 (凸版印刷) 月見里礼次郎
3. フィルム (巴川製紙所) 中村孝一
4. 色分解システム (千葉大工) 国司龍郎

第2日 6月19日

5. 刷版材料 (富士薬品工業) 永松元太郎
6. 無溶剤性印刷インキ (大日本インキ) 根本雄平
7. 電子写真 (岩 通) 柿井俊一郎

参加要領

- 1) 定員100名 2) 参加費 会員10,000円 会員外20,000円 (参加費には単行本「新しい印刷材料」A5判410頁 3,200円 1冊を含みます)

申込先

[104] 東京都中央区銀座5-12-8
高分子学会印刷材料適性研究会
電話 東京 (03) 543-7857

15 The EUCEPA Conference

主 催: Italian Technical Association for Pulp and Paper

共 賛: Food and Agriculture Organization of the United Nations

場 所: The Palazzo dei Congressi Roma EUR.

期 間: 1973年5月7日~12日

主 題: Harmonizing Pulp and Paper Industry with Environment

参加費用: 40,000リラ (女性-18,000リラ)

照 会 先: General Secretariat of the 15th EUCEPA Conference Via Campania, 31-00187 Roma, Italy

4th Canadian Wood Chemistry Symposium

共 催: The Chemical Institute of Canada
The Technical Section, C.P.P.A.

場 所: The Chateau Frontenac, Quebec City

期 間: 1973年7月4, 5, 6日

日 程: 7月4日 "Conformation of Macromolecules in Wood"

5日 "New Approaches to Pulp and Bleaching Processes"

6日 "Cellulose-Polymer Combinations"

照会先: Mr. T.H.G. Michael
The Chemical Institute of Canada
151 Slater Street, Suite 906,
Ottawa, Ontario, Canada K1p 5H3.