クラフトパルプ工場の臭気対策について

十条製紙(株) 古 川 正 信

Odor Control of the Kraft Pulp Mill

Masanobu Furukawa

Juho Paper Co., Ltd.

1. 緒 言

数年来環境汚染問題が急激に社会的に取り上げられるようになり、紙パルプ関係においても排水、騒音、粉塵、廃棄物などと共に KP 工場から発生する臭気が問題視されている。昭和 46 年悪臭防止法が公布されたが、規制 5 物質の内 3 物質（メチルメルカプタン、硫化水素、及び硫化メチル）までがクラフト工程から排出される還元性硫黄化合物である。現在これら還元性硫黄化合物を排出しないホロパルプ、酸素アルカリ蒸解を主体とするノンサルファーパルピングが研究、開発されつつあるが、これらの技術が実用化されるまでにはこれから更に数年は要すると見られている。従って既存のクラフトパルプ工場におけるその防止対策の実施が急務となっている。

当石巻工場においても、地域からの苦情の中で臭気に関するものが最も多く、その対策を逐次進めてきた

が今年になってようやくその効果があらわれ、臭気苦情も大幅に減少するようになった。石巻は 49 年 7 月以降、悪臭防止法の指定地域となったので、当面の臭気対策の目標は規制値（臭気強度 2.5 以下）以下に環境臭気濃度を下げることであるが、臭気苦情の絶無を期し更に対策を強化していく予定である。当工場で実施した臭気対策の内容とその特徴を以下に説明する。

2. KP 工場の臭気生成と発生個所について

KP 工程の中で臭気成分を含むガスを排出する場所を図 1 に示した。

2.1 蒸解工程

蒸解工程における臭気発生は使用樹種によって異り一般に L 材は N 材にくらべ約 2 倍～3 倍と言われている。また含まれている臭気成分は、硫化水素 (H_2S)、メチルメルカプタン (MM)、ジメチルサルファイド

図 1 KP 工程の臭気発生個所

図2 クラフト蒸解液の組成

(DMS), ジメチルジサルファイド (DMDS), 4成分であり, その生成機構はクラフト蒸解薬液の組成成分である Na_2S に基因する水硫化イオン (HS^-) とリグニンのメトキシ基 ($-\text{OCH}_3$) によるものであるから当然硫化度が高くなる程, またメトキシ基の多いL材ほど発生量は多くなる⁴⁾。これら悪臭成分生成のメカニズムについて従来の文献 (1~7) を参考に整理して見ると次のように考えられる。KP 蒸解液の主要成分は, 苛性ソーダと硫化ソーダである。この内臭気の生成に関与する硫化ソーダ (Na_2S) は薬液中で, 次のように二段に加水分解される。

これらは可逆反応であり, 図2に示すように各成分が系のpHに対応して平衡関係を保っている。蒸解が進んでpHが低下して来るに従い (1), (2) の反応は右へ進み HS^- の生成が増え, 蒸解終期には H_2S が生成して来る。生成した H_2S の気液平衡関係は図3に示されるように系のpHと温度に密接な関係がある。従って蒸解終期にpHが低下して来ると蒸解缶内中の気相中における H_2S が多くなって来る。メチルメルカプタン (MM) の生成は蒸解液中の HS^- と木材リグニン中のメトキシ基との次の反応で生成する。

このメチルメルカプタンはアルカリ溶液中で次のように解離している。

蒸解が進むにつれてpHが低下して来ると, 硫化水素と同様に未解離のメチルメルカプタンが増えて気相の分圧が増大する (図4)。

ジメチルサルファイド (DMS) の生成はメチルメルカプタンに起因する。メチルメルカプタイドイオンとリグニン中のメトキシ基と次のように反応して生成

図3 0.01 M H_2S の温度と pH (25°C) と蒸気圧の関係

図4 0.01 NMeSH の温度と pH (25°C) 蒸気圧の関係

する。

従って DMS は MM が生成しない限り生成しない。MM, DMS 生成の活性化エネルギーはおおの 23 kcal/mol, 19 kcal/mol と言われている。一方脱リグニン反応の活性化エネルギーは約 30 kcal/mol であるので¹⁸⁾, DMS の生成反応は脱リグニンと比べ温度依存性が小さい。従って同一蒸解度の場合, 低温長時間の蒸解方法は臭気発生が高温短時間蒸解のそれに比べ多い。ジメチルジサルファイド (DMDS) はアルカリ性の蒸解液中で, MM との次の反応で生成する。

表 1 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 度 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	+ 33	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	...	...

以上のようにして生成された臭気成分の内、 H_2S や MM は弱酸としての挙動を示し、黒液中のアルカリと反応して化学的に溶解しているので、前述の図 1, 2 のように臭気の放散(発生)は黒液の pH と温度に大きく影響される。一方 DMS や DMDS は全くの中性物質であるので、ヘンリーの法則による物理的な溶解だけで、pH には無関係である。(これら臭気成分の物理的性質を表 1 に示す)。

蒸解釜での臭気生成量を少なくするためには(同一樹種)

イ 出来るだけ高温短時間にする。

ロ 低硫化度にする。

ハ アルカリ添加量を多くする(pH を高くする)

等のことが重要である。蒸解釜からの臭気成分は多くの場合、熱回収装置のコンデンサー排ガスとして排出され、臭気濃度が極めて高く臭気排出量全体に対して占める割合が高いので臭気対策の第一の対象である。この蒸解釜で生成される臭気量は同一樹種、同一薬液を用いた場合、生成機構から同量と考えられるが、釜から排出される臭気ガス量としては釜の型式(連続かバッチか)によって異なり、一般にバッチ釜の方が連続釜に比べ多い。またバッチ釜は瞬間的に大量の濃厚なガスを放出し且つ工場境界線臭気への影響が特に大きいものである。

2.2 洗浄工程

イ ウォッシューフードの排ガス

ロ 汙液タンク(黒液タンク)排ガス

ハ マロンフィルターダクト

これらの排ガスは前記蒸解釜の場合と逆に連続釜の方が蒸解釜で発生しなかっただけ発生量が増える。これらも発生個所が低いために蒸解釜と同様に工場境界線

図 5

への影響が大きい。

2.3 黒液酸化工程

黒液の酸化は元來回収ボイラーの直接接触式エバポレーター(DCE)からのSの損失を防ぐことにあったが、これはとりもなおさず、臭気発生量低下(図5)につながりエバポレーター、DCEでの臭気発生抑制効果が認められている。従って臭気対策としてこの黒液酸化が強化されることが多く、排ガス量も大量であるので燃焼等の対策の対象となる。

2.4 黒液濃縮工程

イ 黒液濃縮タンク排ガス

ロ ホットウェル排ガス(エバポレーターの非凝縮性排ガス)

ハ ホットウェル排水

希黒液の酸化を充分行なって臭気発生を抑えることが第一の対策であるが、通常使われているパロメトリックコンデンサーの排水中に溶けてくるものや、ペーパードレン中のいわゆる排水臭気の発生源としては重要であり、その対策が必要になる。

図 6 ボイラー負荷と H₂S 発生関係 図 7 煙道ガス中の O₂ 量と H₂S 発生の関係

2.5 燃焼工程（回収ボイラー）

イ 煙突

ロ スメルトディゾルバー排ガス

回収ボイラーの臭気発生箇所は回収ボイラーと直接接触式エバポレーターである。回収ボイラーからの臭気発生原因は、よく知られているようにオーバーロードにあり、適正負荷（図 6）、過剰空気の送入（図 7）（排ガス中の O₂ を 3% 以上に保つ）炉の酸化ゾーンでの空気と燃焼ガスの混合をよくすることに特に留意して操業すれば、臭気発生は著しく軽減される。DCE からの臭気の発生は主に黒液中の Na₂S と排ガス中の CO₂、SO₂ との次の反応によるものである。

従って当然黒液の酸化が充分行なわれていれば、その発生は抑えられる（図 5）。これらの対策として黒液酸化処理の強化、ボイラー能力のアップ（スートプロローの設置、新たなボイラーの増設）等が考えられる。

2.6 苛性化工程

石灰回収キルン排ガス

臭気対策の進んできた最近多くの注目を集めつつあるのが、この石灰キルンの排ガス中の臭気である。特にマッドの洗浄、脱水が悪い場合、及びキルンの負荷が高い場合には回収ボイラー同様 100ppm 程度の H₂S を発生する可能性がある。排ガス量も多く、マッド中の Na₂S の減少対策が望まれる⁹⁾。

2.7 排水処理工程（排水終末処理）

クラリファイヤー表面からの発生

クラリファイヤーに入ってくる臭気性排水としては、KP 黒液に由来するもの（未晒白水）蒸解工程のコンデンセート（ターペンチンコンデンサーのコンデンセ

ート、排熱アキュムムのコンデンセート）エバポレーター・ホットウェル排水、臭気燃焼工程のコンデンセート類が主なものである。これらの排水は他工程の排水と混合して温度が高くなったり、pH が低くなったりする場合に、特に臭気発生が多くなる。またクラリファイヤーの設置場所が工場敷地境界線に特に近いという関係から、当工場の場合はこれら排水臭気に対する対策を重視した。

以上に述べた発生箇所における臭気濃度および排ガス量については、工場によってその操業条件（樹種、蒸解釜の型式、硫化度、蒸解条件その他）の違いから大きな差があると思われる。また同一工場においても変動が非常に大きいので、対策を考える場合は、工場の立地条件とも照し合わせて調査を十分重ねる必要がある。

3. 石巻工場の臭気対策

前記発生箇所に対して当工場で実施した臭気対策を表 2 に示した。

(1) 燃焼による臭気成分の完全破壊方式をとった。吸収（アルカリスクラビング etc）、薬品処理（Cl₂ による酸化）吸着（活性炭 etc）、マスキングなど新しい設備を付加したり、二次的な臭気発生の可能性のあるものは、管理、及び要員の面から採用しなかった。

(2) 取扱う物質が爆発性（表 1）であるので、発生箇所と処理設備は出来るだけ同一部課になるようにし、安全管理の徹底をはかった。この意味から臭気燃焼炉としては一般に苛性石灰回収キルン、回収ボイラー、及び専焼炉が考えられるが、当工場では蒸解釜からのブローガス、ターペンチンコンデンサー、ストリッパー排ガス等の濃厚排ガスは後述する石灰回収キルンの一次空気として処理し、酸化塔、ホットウェル排ガス等のう

表 2 現在まで実施した臭気対策

KP 設備		
I KP (NKP バッチ式木釜) 36 年 4 月 運転開始		
II KP (LKP 連続釜) 46 年 6 月 "		
1	46 年 9 月	II KP 木釜ターペンチンコンデンサー排ガスをキルンで燃焼
2	47 年 4 月	II KP 黒液酸化塔強化
3	48 年 12 月	I KP 木釜排ガスとキルンで燃焼
4	48 年 12 月	回収ボイラ (KJ-6800) スートブローア増設
5	49 年 1 月	I, II KP 黒液酸化塔排ガスを回収ボイラーで燃焼
6	49 年 6 月	排水処理 KP 系クラリファイヤー防臭ボールによる被覆
7	49 年 7 月	I, II KP 木釜コンデンセートストリッピング処理
8	49 年 12 月	臭気抑制型回収ボイラ増設 (KJ-6000 S)

生産量 I KP 約 140 T/日 (晒)

II KP 約 600 T/日 (晒)

図 8 KP 木釜ブロータンクアフターコンデンサーの出口圧力

すく大量のガスは回収ボイラーにて処理している。勿論この臭気性ガスをどこで処理するかという問題は各工場のレイアウト等によりいろいろ異なる。なお安全対策として、臭気処理プラント周辺は重点火気使用区域に指定して火気使用の厳重注意を行なっている。現在までに実施した臭気対策によって苦情件数も減少し、悪臭防止法による規制値に対しても問題はないが、臭気苦情が未だ月々1～2件発生しているので、今後の対策として石灰回収キルンの排ガス対策などを更に検討実施の予定である。表1の対策の中から特にクレーム減少につながったものを二、三選んでその概要を説

明する。

4. バッチ式木釜排ガス処理設備

当工場には NKP 製造用として容量 70 m³ のバッチ式が3基設置されており、その標準的な蒸解サイクルは3時間なので1時間に一回の割合でブローが繰り返されている。ブロー時間は約15分であるが、実際に系外にガスが排出される時間は図8のようにブロー開始後の約2分間だけで、その後はブロータンク及び熱回収装置内の蒸気の凝縮によってむしろ真空状態となり逆に系外から空気を吸い込む。従ってバッチ式木釜

の場合、連続釜に比較して臭気の発生が極めて集中的で連続釜の数十倍の規模に相当することになるので、KP 工場の臭気対策を考える場合、第一番目にバッチ式木釜のブローガスをその対象にしなければならない。当工場のバッチ式木釜排ガス処理設備の系統を図 9 に示す。ブロー前にブロータンク及び熱回収装置系内に吸引されていた空気は、ブロー開始と共に臭気成分を伴って系外に排出される。この排出ガスをファンでガスホルダーに送り貯蔵する。ファンの運転時間は 4 分間に設置しており、これは前述図 8 のブローガス排出時間 2 分間に余裕を持たせている。ガスホルダーの最大貯蔵容積は約 250 m^3 であるが、これは検討段階においてブロー排ガスとガス温度の測定を数多く重ねた上で決定したもので、実操業に入った段階で、排ガス温度 35°C (夏期) 200 m^3 、排ガス温度 10°C の冬期で 120 m^3 ($20 \text{ m}^3/\text{バブル t}$) の結果が再確認されており、 250 m^3 の容積が適当であったと思われる。ガスホルダーはガデリウス㈱—太陽工業により開発されたもので、ナイロンのカンバスに高純度ネオプレンで両面圧着したものを縫製の上、縫い合せ部をネオプレンでシール加工した。蛇腹式に伸縮可能な形式のホルダーである。当ガスホルダーは開発されて間もないため、材質上、構造上改良すべき点が多く、特に寿命の点で長

い実績のないことが不安材料である。（他工場の使用例、紙パ技術誌 49 年 2 月号）ガスホルダーに貯蔵されたガスはファンによって一定量（ $3\sim 5\text{m}^3/\text{min}$ ）取り出され、ウォーターシール、防爆スタック、フレームアレスター等の安全設備を通った後、石灰回収キルンの一次空気の中に優先的に混入されてキルン内の高温（ $1,300^\circ\text{C}$ 前後）下で燃焼分解される。臭気ガスを燃焼して完全分解するためには 650°C 、0.3 秒間以上といわれており（文献 11）石灰キルンで充分な脱臭が行なわれる。また、このキルンの一次空気量は $50\text{m}^3/\text{min}$ 程度であり、臭気含有ガスの混合比率が低いので（10%以下）、キルンの燃焼に対する影響はほとんどない。処理ガスの臭気成分の含有量を表 3 に示す。ガスホルダー以降のガス系統の臭気濃度は爆発限界（表 1）よりはるかに低い値になっており、引火爆発の危険性は少ない。また、キルン排ガス中には臭気成分の残存が殆んどなく、キルン中で完全に分解されていることがわかる。バッチ式木釜の排ガス中を取扱う場合、ガスホルダーを設置するかどうかの一つの問題点であり、ガスホルダーを設置しない例も多い。ガスホルダーがない場合は当然あとの処理工程の規模が大きいために要求されるが、なかにはブロー系統への空気の吸入を阻止して出来るだけブロー排ガス量を少なくすること

表 3 バッチ式木釜排ガス燃焼ラインの臭気濃度 (ppm)

測定箇所 臭気成分	ガスホルダー出口	キ ル ン 入 口	キ ル ン 出 口
H ₂ S	Tr	Tr	()
MM	250~2590	Tr~216	ナ シ
DMS	216~1730	17~216	ナ シ
DMDS	Tr~108	Tr	ナ シ

表 4 ストリッピング各法の比較

		設 備 費	ランニングコスト	そ の 他	文献
空 気 法	常 圧	高 (ストリッピング後の処理ガス量が多く、水分が飽和の状態になっているため燃焼等にはクーラー又はヒーターを要し空気は非凝縮性ガスで冷却器の伝熱係数を大きくとれないため設備が大きくなる)	低 空気量 80~100 m ³ /ドレン m ³	○ターペンチン等の高沸点成分は除去出来ない。	
	減 圧	低	高 蒸 気 使 用 量 120 kg/m ³ ドレン	○メタノール等の COD(BOD) 物質の除去に有効 ○蒸気法の場合は水蒸気蒸留の作用ありターペンチン等の高沸点成分も除去出来る (常圧, 減圧共) ○メタノール除去 5~10% 程	(13)
蒸 気 法	常 圧	中	中 蒸 気 使 用 量 30~40 kg/m ³ ドレン		(14)

によってホルダーの設置を省いている例も報告されている (文献 12)。

ガスホルダーを設置することによる利点は、

(1) 燃焼などの処理設備を小さく出来る。将来更に臭気ガスを燃焼する場合有利である。

(2) 臭気成分の含有率が平均化すると共に、濃度を希釈調節することが出来るので、防爆対策がとり易い。

(3) 既設のブロー及び熱回収装置の設備を改造する必要なく、操業に対する影響が少ない。などのように取扱い上便利な点が多い。

5. 排水臭気対策

当工場の排水処理設備は工場敷地の東南端に位置し、工場敷地境界線に近接しているため、クラリファイヤー表面から発散される KP 臭気濃度が悪臭防止法の規制値を越える可能性があったので急ぎ次の対策を実施した。

(1) I, II KP 木釜コンデンセートの真空式蒸気ストリッピング処理

(2) クラリファイヤー表面を防臭ボールで被覆。(1), (2)共それぞれ 90%, 合計で 99% の臭気発生量の低減をはかる計画である。

排水臭気の発生源及び発生量については、工場によって大きな差があると思われるが、当工場の場合、木釜関係のコンデンセートがその大部分を占めていることが調査の結果判明したので、これを重点的に処理する方針をとった。ただし将来はエバポレーターのドレンの中で特に臭気濃度の高いものも処理することを考慮して、ストリッピング設備の能力は 200 m³/H の原水を処理出来るものを設置した。現在処理しているコンデンセートは I KP 木釜 (バッチ) 関係 50 m³/H, II KP 木釜 (連続) 関係 20 m³/H, 合計 70 m³/H である。これらドレン中の臭気成分を除去するための方法としてストリッピング法が一般に有効とされている。

図 10 連続式木釜排ガス燃焼設備及び臭気排水ストリッピングプラント系統図

その原理はガスと液を接触させて液相から気相へ臭気成分を移動させることにある。液相から気相への物質移動速度 R は、 $R \propto (P_e - P)$

ここに P_e : 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_e は溶液中の濃度が高く温度が高い程大きい。 P はガス量が多い程小さい。温度を上げるには水蒸気が、ガス量を増やすには空気が有効である。このストリッピングには用いる追い出し用ガスの種類によって普通、空気法と蒸気法があるが、更に蒸気を用いる場合は操作圧の違いから常圧法と真空法にわけられる。これら各法の特徴をまとめてみると表 4 のようになる。

これらの各法の内どの方法を採用するかは各工場の条件によって異なる。すなわち COD(BOD) まで取らなければならないか、蒸気の供給力があるか、処理後の非凝縮性ガスの処理をどうするか(特に空気法の場合は処理ガス量が多くなる)等によって異なる。当石巻工場では減圧蒸気法を採用したが、その操業の系統を図 10 に示す。臭気成分の内 H_2S と CH_3SH は pH によって揮発性が異なる(図 3, 図 4) ので処理する

原水は硫酸で pH を 6~7 に調整することが必要である。ストリッピングタワーで非常に安定した操業を続けており、蒸気原単位は原水に対して 3% 前後、脱臭効率も予定通り 99% 以上を維持している。ストリッピングされた臭気成分はターペンチンコンデンサーの排ガスと共に石灰回収キルンの一次空気に混入して IIKP キルンで燃焼処理している。キルンの一次空気量は $90 \text{ m}^3/\text{分}$ であり、これに混入している臭気量は $15 \sim 20 \text{ m}^3/\text{分}$ である。処理ガスの臭気濃度は非常に高く爆発限界内に入っているが、運転以来操業上、及びキルン燃焼上の事故は皆無である。デカンターで分離されたターペンチンは、回収ボイラーの噴射黒液の濃度に及ぼす影響も殆んどないので燃焼上の問題はない。ターペンチンをキルンの重油に混ぜて燃焼している例(文献 15)もあるが、水分の混入によるトラブルの懸念が多いので、回収ボイラーの黒液に混ぜる方法を選んだ。クラリファイヤーの表面の被覆に十条セントラル佛製のファインボールを使用しているが、この液面被覆率は 91% で図 11 の写真に見られるように使用前に見られた湯気が完全に止まり、クラリファイヤー表面からのガスの逸散がないことが分かる。以上の

写真手前黒く見えるのがファインボールによって被覆されたクラリファイヤー、写真上部はボールなしの湯気の立っているクラリファイヤー

図 11 ファインボールによる液面被覆

対策を実施した結果クラリファイヤー付近での境界線臭気は殆んど感じられなくなった。

6. あとがき

環境対策の中でも臭気対策は最も難しいものの一つである。それは人間の嗅覚と悪臭物質との関係は Weber-Fechner の法則 (8) $E = K \log R$ によって表わされ、

E : 嗅覚刺激量

R : 悪臭物質濃度 (濃度)

K : 悪臭の種類によって決まる定数

悪臭成分が 1,000 あったものを 99% 除去しても感覚的にはやっと 1/3 になったに過ぎない。従って少し位の対策ではガスクロ等による測定数値は低下してもクレームは減少しないと考えられるからである。しかしこのことは逆に通常の臭気強度よりも 10~20 倍程度

の臭気発散があっても人間の嗅覚には余り大きな差はないということになるが、実際の操業で経験するクレームの件数は対数的な関係でなく臭気成分に比例して増減する。従って臭気といえども適切な対策を取ればクレーム 0 を達成することは可能なように思われる。また、臭気のように感覚的なものは周囲の環境によっても大いに違って来る。例えば山深い温泉地での H_2S 臭なら悪臭と感ぜない人も、工場の煙と共に出る H_2S ならば同じ濃度でもそれを悪臭と感ぜるようなものである。この意味からも煙突の無煙化、工場緑化等の周辺環境の整備等が必要になって来る。

参 考 文 献

- 1) McKean, W.T., Hrutfiord, B.S. : Tappi 53, 5, 766 (1970)
- 2) Dcuglass, I.B., Price, K : Tappi, 49, 8, 335 (1966)
- 3) 大江礼三郎, 紙パ技術タイムス, 昭 48-7
- 4) " " " -8
- 5) 鈴木卓, 紙パ技術タイムス, 昭 48-11
- 6) 宮本隆雄, 磯田清蔵, 紙パ技協誌, 昭 47-7
" " " 47-9
紙パルプの製造技術全書
- 7) 「クラフトパルプ, 非木材パルプ」 : 紙パルプ技術協会編
- 8) クラフトパルピングの臭気対策〔第一報〕王社研報告 (現日本紙パ研) 45-7-22
- 9) C.B.Prakash, F.E.Murray, PPMC. Vol 74, No 5. May 1973
- 10) 鈴木正幸, 紙パ技協誌, 昭 48-10
- 11) 梶原正司, " 昭 48-5
- 12) L.A.Wilhelmsen, Tappi. June. 1974
- 13) 近藤晋一郎, 紙パ技協誌, 昭 48-12
- 14) 井岡晟二, " 昭 49-6
- 15) PTJ. April 8, 1974

1975 Environment Improvement Conference

主 催 : Canadian Pulp and Paper Association
(CPPA)

期 日 : 1975 年 10 月 15 日 ~ 17 日

場 所 : Hotel Vancouver

参加費 : CPPA 会 員 65ドル

CPPA 非会員 95ドル

問合先 : Mr. E.T. Ruthman,
Canadian Pulp & Paper Association,
2300 Sun Life Building,
Montreal, P. Q. H3B 2X9, Canada.