
 技術資料

 石油関連産業における NaOH 廃液と H₂S
 含有ガスの活用について*

渡 辺 克 郎**

 On the Utilization of Waste NaOH Solution and
 H₂S-containing Gas in the Petrochemical Industries

Katsuo Watanabe

As a treatment to prevent the public nuisance caused by H₂S and R-SH gases and NaOH waste solutions produced from petrochemical industries, the waste NaOH solution from the LPG and other refining processes was combined with H₂S-containing gas produced from the hydrodesulfurization process. A reagent solution consisting mainly of NaSH was recovered. Its industrial use as a digest reagent solution of kraft pulp (KP) according to the patented method was summarized.

はじめに

石油関連産業の公害問題は主として原油中に共存する S および S 化合物に起因し、これら S および S 化合物は石油製品の品質を害するばかりでなく、各精製分野において SO₂, H₂S, あるいは悪臭有機 S 化合物となって排除されるため、大気汚染、河川海洋の水質汚濁等の公害発生原因となっていることは周知のとおりである。

石油関連工場の大型化で発生をみた石油コンビナート周辺地域での公害は、さらに、エネルギー源の重油転換、自動車普及率の急増などその消費部門の拡大に起因して、工業地域から都市部へと逐次拡大されるに至った。

今や公害は一企業の問題から社会問題となり国家的な総合施策を必要とする段階にまで発展し、公害基本法をはじめとするいくつかの公害防止法が制定されるに至った。

石油関連業界の公害問題は戦後石油事業の再開以来、生産体勢の強化と、品質改善を当面の急務として、外国技術導入による生産設備の増強改善にその全力が傾注さ

れ非生産性の廃液廃ガス処理など排棄物に対する配慮は乏しく、まったく不用の排棄物として従来通りの安易な処理法で処分されたため上述のような各種の公害が発生したものと考えられる。

すなわち、生産設備の増強は処理原油量の増加とこれに比例する廃液廃ガス量の増大となって、安易性と経済性に重点をおいた大気放出、海洋投棄などの排棄処理結果として大気汚染、河川海洋水質汚濁等の公害が発生するに至った。

したがって今後における生産設備の新增設にはその計画時において、工場排棄物の総量を対象とした処理法と装置の総合的検討と地域的環境をも充分考慮にいたした総合計画を立案実施することが重要である。

またその処理法は廃棄物の無害化のみに終始することなく進んで資源活用の見地から有価物質の回収さらにはその利用にも意を用いて、公害処理費の負担低減にも通じる回収処理法の研究と活用分野の開発に企業努力を傾注する必要性を痛感する。

ともあれ、石油関連企業の各工場は地域環境に応じた公害対策の樹立を企業の重要課題として鋭意研究調査に

* “工業用水”, No.109, 53 (1967) および “石油学会誌”, 8, 600 (1965) より一部転載した。

** 東曹化成株式会社 常務取締役 および 長尾曹達株式会社 取締役企画部長

つとめるとともに、その対策に万全を期すべき時機に到達していることは明白であり、各企業が現在あらゆる角度からその対策に腐心しかつ努力を重ねていることは事実である。このことは燃焼ガスに共存する SO₂ ガスの拡散を目的とした高煙突の建設、重油の脱硫、H₂S ガスを原料とするイオウ回収装置の建設など経済性を無視した諸設備の建設によって充分穿知することができる。

しかしながら、これらの処理対策といえどもなお根本的な完全対策とはいいがたく、今後多くの研究解決すべき問題を残しているように思われる。たとえば水添脱硫装置などから大量発生する H₂S ガスを単体 S として回収するイオウ回収装置もその回収率は 95% 前後といわれ、重油脱硫装置との併設などは未回収ガスの総量が相当量に達するため廃ガスの再処理が必要となるといわれており、重油脱硫開始とともに表面化することが予測されるためその対策研究が急がれている。

一方、石油コンビナート周辺地域で悪臭魚問題を発生している廃液中、特にその処理手段が問題視されている NaOH 廃液に対する処理法は世界的にも未解決の問題で適切な処理法もないまま、外洋投棄処理をよぎなくされている現状にて、資源的経済的な損失も多くその完全活用処理法の確立は関連業界より強く要望され続けている。

このときにあたり、つぎに紹介する処理法すなわち、長尾曹達(株)において開発され、現在わが社と石油関連工場の間でその開発が進められている NaOH 廃液と H₂S ガスから NaSH を製造する公害処理法は NaOH 廃液および H₂S 廃ガスの一石二鳥的な完全活用処理法として各方面からその成果が期待されている。

つぎに長尾曹達(株)において開発実施されている特許処理法および装置の概略と実施状況、さらには NaSH の性質利用面について簡単に紹介する。

1. 特許処理法の概略

NaOH 廃液より NaSH (硫化水素ナトリウム) を製造する処理法は特許 401527 に明記されているように、石油関連工場より排出する Table 1 に示すような組成の NaOH 廃液に H₂S ガスまたは H₂S 含有廃ガスを飽和、または過飽和に吸収反応せしめることによってフェノール類を主成分とし、メルカプタン類のほとんど全量を含有する酸性油分と NaSH を主成分とする水溶液に分離し、その水溶液から NaSH を製造するものである。すなわち本処理法は悪臭酸性油分(フェノール類、チオフェノール類、ジサルファイド類)を含有し、かつその分離除去が困難なため、なんら活用手段をほどこす

ことなく、外洋投棄をよぎなくされていた NaOH 廃液から酸性油分の分離を可能にした NaSH の製造法であり、さらに、H₂S 含有廃ガスに原因する公害を防止する処理法としての効果が証明されている H₂S ガスの処理法ともいえる。

Table 1 Composition of waste NaOH

Sp. gr.	1.150
NaOH	10.50 %
Na ₂ S	4.30 %
Na ₂ CO ₃	0.56 %
Phenols	10.30 %
Mercaptans	2.14 %

Table 2 Composition of separated oily substance

Component	wt %
Phenols (phenol, cresol, xylenol, etc.)	20~40
Thiophenols (thiophenol, thiocresol, thioxylenol, etc.)	40~60
Other organic substances (including mercaptans)	2~10

Table 3 Composition of NaSH product

Component	wt. %
NaSH	71.52
Na ₂ S	3.65
Na ₂ SO ₃	0.56
Na ₂ S ₂ O ₃	1.02
Na ₂ CO ₃	0.70
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	0.001
Insoluble residue in HCl	0.005

Table 2 に分離油分の組成一例を Table 3 にこの処理法によって製造された NaSH の組成を示す。

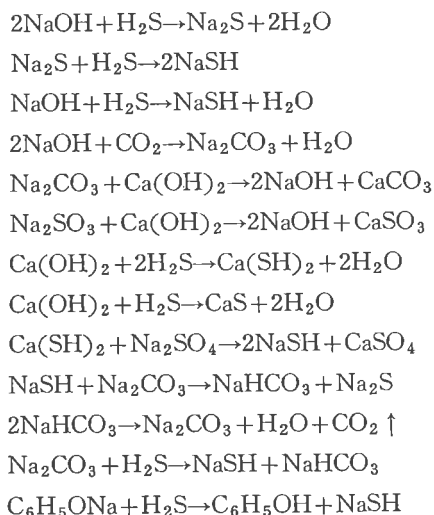
つぎに石油関連工場の実状から NaOH 廃液と H₂S 含有廃ガスの量的不均衡(普通 H₂S 量が多い)対策と NaOH 廃液中のカセイ化可能 Na 塩類を完全活用するため、Ba, Ca の酸化物または水酸化物を添加併用する特許 404799 に示された方法について述べる。

NaOH 廃液中に相当量の Na 塩類を含有するか、または H₂S ガス量が多量に過ぎるときは Ba, Ca の酸化物、水酸化物によって行なう Na 塩のカセイ化工程とこの溶液に H₂S ガスを飽和、または過飽和に吸収反応さ

せて酸性油分のほとんどを水溶液から分離除去する工程と、さらに Na_2SO_4 を加えて $\text{Ca}(\text{SH})_2$, $\text{Ba}(\text{SH})_2$ を副分解して NaSH 溶液を得る NaOH 廃液と H_2S ガスの完全活用処理法である。

さらに石油関連工場より発生する H_2S 含有ガスのうち CO_2 ガスを含有する廃ガスをガス源として使用するときに生成する Na_2CO_3 または NaHCO_3 が NaSH の製品純度と歩留りを悪化するため、反応系の温度を 65°C 以上に保つことによって NaHCO_3 の再分解と CO_2 の吸収反応を停止、または鈍化する効果的処理法、すなわち吸収反応初期に生成する Na_2CO_3 は NaHCO_3 に移行し、その後分解してしだいに減少することを発見し、特許 418472 を得ている。

以上、概略を述べた処理法の化学反応は次式にまとめることができる。



この吸収反応の反応時間、比重、pH 反応温度、生成物の移動と反応速度について生成反応図の一例を示すと Fig. 1 のとおりである。

すなわち、この処理法における反応系の温度はその反応がほとんど発熱反応であるため、反応の進行とともに系の温度は上昇し、反応はしだいに完結に近づく、この間における水溶液部の pH は系中の NaOH が H_2S で中和されて $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{S} > \text{NaSH}$ のごとく、理論的に低下する。比重の低下は反応時に生成する H_2O によって稀釈されるためと考えられる。また反応生成物の変化は、Fig. 1 のように $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{NaSH}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2$ と理論的に進行し、最終的には Na_2S , NaHCO_3 は共に少量となって反応は完結する。また反応系が H_2S によって飽和されたとき（平衡に達したとき）温度は低下しはじめ pH の移動、比重および生成物の変化も止まる。この現象はいずれも反応完結を確認する簡便法として応用することができる。

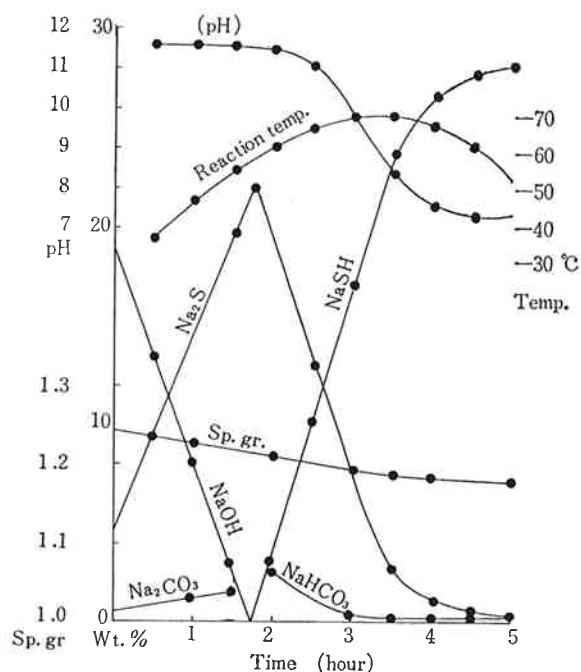


Fig. 1 Diagram for the formation reaction of sodium hydrosulfide

2. 吸収反応処理装置

この処理法の吸収反応装置（特許 417114）は NaOH 廃液に溶存する酸性油分を水溶液（ NaSH ）から分離除去する手段として H_2S ガスを吸収せしめる装置として開発され、その底部に液溜槽を備え、下部にガス送入口塔頂部にガス排出口を有し、かつ胴内部にラッシュリングを充填したガス吸収塔を数基並列した装置にして、サワー・ガスは下部送入口より連続的に送入され、排出口を経て次段の吸収塔に送られる。以下同様にして最後段吸収塔のガス排出口よりスイート・ガスとして系外に排出される。

一方、 NaOH 廃液は最後段吸収塔の液送入口より滴下しながら、液溜槽に溜まりポンプ循環されながら、その一部は前段の吸収塔に送られ、最前段吸収塔下部液溜槽より NaSH 溶液となって取り出す連続交流方式と、吸収塔内適宜の位置まで NaOH 廃液を張った吸収塔数基を並列し、最前段吸収塔の液中より H_2S 含有ガスを連続的に送入し、最後段吸収塔よりスイート・ガスを最前段吸収塔より NaSH 溶液を抜き出すようにした半連続交流方式の吸収反応装置とがある（特許参照）。

3. 実施状況

この処理法の特許権者である長尾曹達（株）と実施権者である東曹化成（株）は大協石油（株）四日市製油所を先駆者として日本石油精製（株）下松製油所、アジア

石油（株）横浜製油所とあいついで実施を許諾し、各製油所の協力も得て廃ソーダ液と H₂S 含有廃ガスの公害処理を実施して業界の反響を呼んでおり、その後も製油所よりの引合いが多く、現在建設中のものが3工場を数えている。また石油化学関係の工場もこの処理法についてしだいにその関心を深め、現在敎社が技術的検討を依頼している。

この処理装置はプラント・メーカーの関心が強く日本揮発油（株）、千代田化工建設（株）、（株）新潟鉄工所からの要望もあって技術提携のうえ、この処理法の開発を進めている。

つぎに大協石油（株）四日市製油所、日本石油精製（株）下松製油所に設置されている実装置について簡単に説明する。

〔1〕装置例1（大協石油（株））

トッピング装置、接触分解装置マロックス・ガソリン洗滌装置などから排出する NaOH 廃液と水素化脱硫装置の H₂S ストリッパーおよび接触分解装置より発生す

る H₂S ガスの公害処理を目的として、この処理法を採用した。

つぎに、その簡単なフロシート（Fig. 2）を示す。

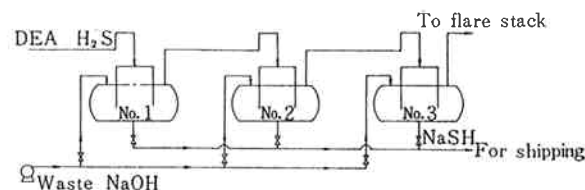


Fig. 2 The flow sheet of Daikyo Sekiyu Co. LTD., Yokkaicki refinery

(1) NaOH 廃液および H₂S ガスの発生状況

四日市製油所におけるフードリー式接触分解装置で生産される分解ガソリン洗滌 NaOH 廃液の排出量は Table 4 のとおりであり、この装置に使用される H₂S ガスは DEA によって洗滌されており、その純度は95～97%で一日の発生量は1.7～2.3 tである。

Table 4 Discharged volume of waste NaOH

Process	Concentration in the original solution (wt %)	NaOH concentration in the waste solution (wt%)	Discharged volume (kl/day)	Outline
Topping	12	2~3	7~16	Washed with LPG
Catalytic cracking	8	3~4	1~3	Washed with LPG and gasoline
Mercox	5	2~3	0~2	Treatment by Mercox process

(2) 反応装置

反応タンク3基をシリーズに連結し、各タンクにはレベル・ゲージ、圧力計をもうけ、H₂S ガスは No. 1→No. 2→No. 3の順に吹き込まれるように配管され、バルブ操作によっていずれのタンクからでもスタートが可能となっている。したがって No. 1 タンクにおける未反応 H₂S ガスは No. 2, No. 3 に至って完全に反応吸収され、非反応性ガスは未吸収のままフレアスタックへ逃がされる。各装置から送入された NaOH 廃液は H₂S ガスと反応して NaSH 原液となり、船積用ラインから自圧で船積される。

なお、連続交流方式が採用されなかった理由はパイロット・プラントを経ずして直接実装置を建設したためで

ある。

(3) 運転状況

使用原油の種類および精製工場などによって NaOH 廃液の濃度と排出量は一定しにくいいため、べつに新しい NaOH 48%溶液から 25~30%の稀 NaOH 溶液を調整して NaOH 廃液と併用し、濃度と液量を調節しながら H₂S ガスを全量処理している。

Table 5 に運転状況の一例を示す。

反応完結の判定は正確にする必要から当初 NaSH 溶液を H₂SO₄ にて分解し、溶存油分を分離してその有無によって識別したのであるが、現在では N/10 H₂SO₄ 溶液による中和滴定と前述の反応温度を追跡することによっている。この滴定は温度と O₂ の作用をさけるた

Table 5 Operating condition

H ₂ S gas pressure at the exit	1.5 kg/cm ² G
Pressure of the reaction bath	1.0~1.5 kg/cm ² G
Temperature of the reaction bath	Room temp. ~60°C
Volume of the waste NaOH	70~80 kl/set
Supplied NaOH amount	8~15 t/set
NaSH concentration	20~24 wt%
Reaction time	3~5 day/set

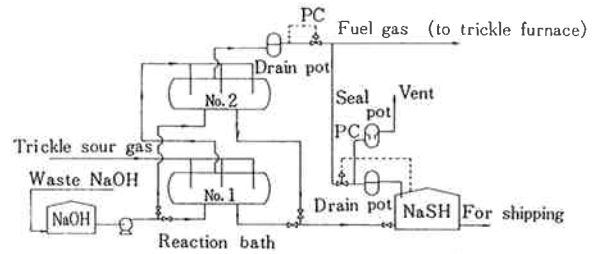


Fig. 3 The flow sheet of Nippon Sekiyu Co. LTD., Kudamatsu refinery

め、液面を流動パラフィンによってしゃ断し、0°C 付近で滴定する必要がある。

反応系の凝固および結晶析出現象装置運転にあたり、とくに注意を要する事項である。このために NaSH 溶液濃度は20~40% (重量) が適当である。結晶析出は反応過程における Na₂S の生成に起因するもので、冬期および運転中止時に起こることが多い。

(4) 船積出荷

吸収反応が終結した NaSH 溶液は自圧でタンカーに積んでいるが、船積中および航海中において過飽和に溶存している H₂S ガスおよびメルカプタン、ジサルファイドなどがタンク・バンドより排出するため、船のマンホールは完全に密閉するとともにバンドより排出するガス類は約 20% の NaOH 溶液と灯油によって洗滌除去している。この洗滌装置はドラム缶 2 個並列のバブル方式である。

〔2〕装置例 2 (日本石油精製 (株))

下松製油所においては、トリックル水素化脱流装置建設にあたり、この装置より発生する燃料ガス中の H₂S ガスによる SO₂ 公害防止を目的として、この処理法を採用し、実質的な効果をあげている。すなわち、この燃料ガス中には 40% (容量) (軽油通油時) H₂S ガスを含有し、これを直接燃焼するときは煙道ガス中の H₂S ガス濃度は約 3.4% (容量) となり、C 重油に比べて高く SO₂ 公害と装置腐蝕が起こるためと S 回収装置の建設費、S 回収量、その他の原因から H₂S ガス量が少ない製油所では採用しにくいという結論からこの処理法を採用し、NaOH 廃液による公害問題も同時に解消している。

また根岸製油所においては L P G ガスなどの脱硫に使用した NaOH 廃液の公害処理を主目的として本処理法を採用し、イオウ回収装置の前工程に本処理法の連続装置を組入れることによって NaOH 廃液の公害問題を完全に解消している。

つぎに下松製油所に建設された実装置を Fig. 3 に示

す。

(1) NaOH 廃液, H₂S ガスの発生状況

H₂S のガス源でトリックル装置より発生する燃料サワーガスは約 20~40% (容量) の H₂S ガスを含有していることは前述のとおりであり、その全ガス量は作業条件に異なるが約 1,500~4,250Kg/d である。

NaOH 廃液の排出量は Table 6 のとおりである。

(2) 反応装置

吸収反応装置は Fig. 3 のフロシートのごとく反応タンク 2 基と NaOH タンク 1 基および NaSH タンク 1 基の付帯設備からなり H₂S 約 20~40% (容量) を含む、サワー・ガスはいずれの反応タンクからでもシリーズに吹き込みできるごとくした配管によって連続的に送入され、スイート・ガスとなってトリックル装置の燃料となる。一方、NaOH 廃液は NaOH タンクより各反応タンクにポンプで送入され H₂S ガスと反応して NaSH 溶液となり、自圧で NaSH タンクに移送され、船積ポンプによって船積される。

(3) 運転状況

NaOH 廃液の濃度調整および反応完結の判定は前述の大協石油 (株) の場合と大同小異であり省略する。

H₂S 源となるサワー・ガス濃度が 20~40% (容量) と低いことはすでに述べたとおりであり、反応圧力は 2.5~3kg/cm²G とやや高く反応タンク 1 基あたりの張込み量はタンク容量が少ないため、20~2kl と少なく、NaSH 濃度は当初夏期 25% (重量) 冬期 23% (重量) に調製していたが、現在は夏期冬期を通じて 25% (重量) に調製されている。

(4) 危険防止

反応タンクで生成した NaSH 溶液 H₂S はガスを加圧溶解しており、NaSH タンクに移送され、タンク内で常圧に戻り H₂S ガス、メルカプタンなどを分離放出する。(3kg/cm²G で飽和された NaSH 溶液 1kl は約 8Nm³H₂S ガスを分離する。) したがって NaSH タンクの空間部は H₂S ガスで充満され、タンク内壁に硫化

Table 6

Apparatus	NaOH consumption			Effective amount of NaOH in the waste solution (kg/month)				Outline
	Be	kg/month	kl/month	Consumption rate	NaOH content	Na ₂ S content	Effective NaOH content	
Topping	10	4,060	57	50	2,030	1,980	3,045	Washing with heavy gasoline
Catalytic converter	15	2,110	18	80	422	1,650	1,266	Washing with circulating gas
Gasoline-washer	10	3,610	51	90	361	3,170	1,986	Washing with light gasoline
Gasoline stabilizer	15	940	8	50	470	460	700	Washing with LPG

鉄の皮膜を生じる。この硫化鉄は空気中の酸素と反応し、その反応熱によって発火し、H₂S ガスと空気の爆発混合気体 (H₂S の爆発限界 4.3~45.5%) の爆発を起こす危険性があり、この危険防止のため脱硫燃料ガスによるシールと NaOH 溶液および灯油シールポットが設置されている。

本処理法の特徴を要約するとつぎのとおりである。

1) 本処理法は廃 NaOH 溶液と H₂S 含有ガスの公害問題を同時にまた単独に解決できる処理法である。

2) 従来のアルカリ処理法と異なり、アルカリおよび H₂S ガスは Na として完全に活用回収される。

3) 装置が簡単で建設費が少なく、運転も容易でかつ運転経費が非常に少ない。

4) アルカリの再生を行なわないため、熱源および再生装置の必要がない。

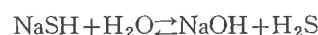
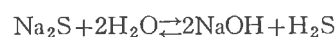
5) 水素化脱硫処理法のほか H₂S ガスを発生するすべての処理法との連系が容易でその応用面がきわめて広い。

6) 分離した悪臭有機物質の処理が容易である (重油と混焼)。

4. NaSH の一般的性質

純粋な NaSH は白色または淡黄色の粉末で空気中の酸素と接触して H₂S を失う。大気圧中で乾燥空気によられると黄色となり、100°C 前後で急速に橙黄色に、350°C で黒化する。含水結晶としては、NaSH·3H₂O と NaSH·2H₂O の二種類が報告されており、2分子の結晶水を含むものの融点は約 55°C であり、3分子の結晶水を含むものの融点は約 22°C で、共に無色の針状または淡黄色の鱗片状で水、アルコール、エーテルなどによく溶解する。

〔1〕アルカリ度



上記の反応式が示すように NaSH と Na₂S のアルカリ度は理論的に NaSH が小であることは明白である。すなわち、NaSH 1モルより得られる NaOH は1モルであるのに対し、Na₂S のそれは2モルである。

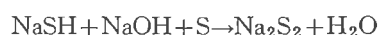
〔2〕還元力

NaSH と Na₂S は水と作用してそれぞれ加水分解して Ne₂S による還元作用を有する。すなわち、NaSH の1モルおよび Na₂S 1モルはそれぞれ H₂S 1モルに相当する還元作用をする。このことは NaSH の還元能力は Na₂S の約 1.39 倍であることになる。

〔3〕脱硫作用



Na₂S の水溶液は上記反応式のように化学平衡状態にあるため、主な脱硫作用は下記の反応式によるものようであるが生成される Na₂S_x の種類は温度、その他の処理条件によって変化するようで、その状態のはあくは困難である。



NaSH の脱硫作用も Na₂S の場合と同じく NaOH の存在においては、上記の反応式による脱硫作用がある。生成される Na₂S_x の種類も同様に明確なものはあくは困難とされている。こんご NaSH の脱硫処理法は NaOH の添加量、脱硫温度などの処理条件が多角的に研究され、その脱硫力は増大され、使用法は著しく改善される可能性が充分あるものと思ふ。

〔4〕H₂S への転化 (PHの調節)

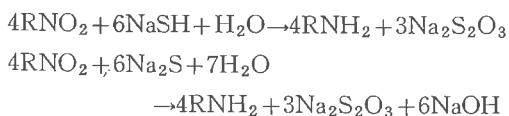


NaSH は上記のように NaOH と反応して急速に Na₂S となる。したがって添加する NaOH の量を増減することによって任意の割合で NaSH の一部またはその全量

を Na_2S に転化させることが容易である。このことは NaSH の応用分野に自在性を付加する結果となり、その意義は大きい。すなわち還元力とアルカリ度を Na_2S と NaSH の個有値の間において任意に変化させて使用することが容易であるため、任意の割合の Na_2S と NaSH の混合液を作りうるばかりでなく、結果として pH の調節も可能となる。

〔5〕染料および中間体の還元作用

NaSH は中間体の還元によるアミノ化に使用される。一般にアミノ化は $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}$, $-\text{N}=\text{N}-$ などのような N 原子を含む基を還元して $-\text{NH}_2$ 基とする方法で、 $-\text{NO}_2$ 基の還元によるのが普通である。 Na_2S , NaSH による反応の一例は次式のとおりである。

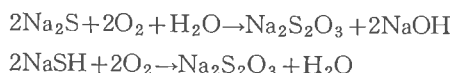


〔6〕皮革の脱毛作用

皮革の脱毛はその主成分であるコラーゲンとケラチンに対するアルカリ作用の相違を利用して約10%の石灰乳中に浸漬して毛根をゆるめ、0.5~1.0%の Na_2S , NaSH を脱毛促進剤として添加し、ケラチン中の $-\text{S}-\text{S}-$ 架橋結合を切断して脱毛効果を大ならしめるのである(脱毛促進剤)。

〔7〕酸化と変質

空気中の酸素によって酸化変質されることは Na_2S , NaSH と同じであるが、その速度は NaSH の方がやや大であることは大気中に放置後の還元力測定実験によって明白である。この酸化変質作用は主として次の反応式によるものと推定されるとともに、日光によりさらに促進されるようである。



5. NaSH の利用面

NaSH の利用面は先に述べた性質に従って Na_2S と同様、染料および中間体の還元、加硫、皮革の脱毛、ビスコース・レイヨンの脱硫、硫化染色、パルプ蒸解剤、浮遊選鉱助剤など広い分野で使用されている。つぎにビスコース・レイヨンの脱硫、硫化染色、パルプの蒸解剤について簡単に説明する。

〔1〕ビスコース・レイヨンの脱硫

NaSH をビスコース・レイヨンの脱硫剤として使用するとき、前記で説明した脱硫作用、アルカリ度、pH の調節の項で説明した作用が総合的な効果を発揮する。各レイヨン会社の研究結果および長尾曹達(株)に

おいて実験した結果を総合すると次のような特色が認められる。

1) NaSH の脱硫力はそれ自体、 Na_2S に劣らないばかりでなく少量の NaOH の存在によってその脱硫力はさらに増大しうることが期待される。

2) アルカリ度において説明したように NaSH のアルカリ度は Na_2S より低く、そのまま使用するとき糸の膨潤、毛羽立などは非常に少ない。

3) 脱硫液の pH 調節が容易であることは前述したとおりで、任意の脱硫力と pH をもつ脱硫液を調整して糸に最適の条件で脱硫することが可能である。(Na_2S を) 使用する場合には pH の調節は困難である)。

4) NaSH によって処理脱硫された糸の色相は Na_2S により処理脱硫されたものにくらべ、なんら損色がないばかりでなく、糸の光沢はやや良好である。

5) NaSH には不溶解分および混入塩類が非常に少ないため、原液調整にさいし、沈殿・濾過などに要する設備・労力などを大幅に節減できるばかりでなく、混入塩類などによるその他の障害はほとんど認められない。

〔2〕硫化染料染色

硫化染料の染色助剤は Na_2S を使用するのが一般的であるが、 Na_2S によるときは繊維の脆化変質をきたし手触りが粗硬となる欠点があるため、比較的 low アルカリ度において染色する試み、すなわち NaSH による染色が増加の傾向にある。 NaSH を使用中の染料工場、染色工場の実験と長尾曹達(株)における実験結果とを総合して NaSH を使用する場合の特色を下記に要約する。

1) NaSH の対 Na_2S 使用量は 4-〔2〕において説明した還元力の比から判定して Na_2S の約 70% 量で充分である。

2) NaSH と Na_2S による染料溶解度および染着性はその試験結果より易溶性のものと難溶性のもの、および染着性の上昇するもの、同程度のもの、やや低いものに大別することができる。易溶性のものとしてはブルー、グリーン、バイオレット、ブラック系のほとんど大部分で難溶性のものはイエロー、オリーブ、ブラウン系の染料がある。また、その染着性は易溶性のものはその大部分の染料が染着性を上昇し、ブラウン系染料は同等の染着性をイエロー、オリーブ、カーキなどの難溶性染料はやや不良になる結果を示している。

3) 硫化染料の溶解性、染着性は染料の構造によることはもちろんであるが、とくに S 分の含有量に密接な関連があるようである。難溶性染料に対し NaSH のみ使用することはアルカリ度に不足をきたし、 NaOH の添加が必要となる。 $\text{NaSH} : \text{Na}_2\text{S}$ のモル比を 1 : 1 以下

で難溶性染料を易溶性とし、染着性を改善することができる。

4) NaSH の易溶性染料に対する使用量は Na₂S の 70%以下で充分安定な還元染浴が得られ、使用量の節減が可能である。

5) NaSH の還元力低下は NaSH 建の方がやや大であるが、染料残存状態は NaSH の方は極めて良好で、かつ少量の追加によって継続浴の利用回数を増加することができる。このことは染料の節減にもなる。

6) Na₂S 建による染色むら（酸化むら）の現象は NaSH 建によって改善され、染色堅牢度試験も一部染料の耐日光試験を除き NaSH 建の方が良好である。とくに強伸度試験は可染物の脆化作用の少ない、NaSH 建

が極度に良好である。

〔3〕KP パルプへの利用

KP パルプの蒸解液は Na₂S, NaOH を主成分とした薬液を使用し、その補給には Na₂SO₄ を添加しながら Fig. 4 のような回収サイクルで再使用している。すなわちパルプ蒸解後の薬液（黒液）はエバポレータで濃縮され、補給用 Na₂SO₄ と共に回収ボイラーに至り 1,100~1,300°C のもとの反応式によって Na₂S, Na₂CO₃ を主とするスメルトとなる。

このスメルトは弱液および水で溶解され、緑液および弱液となる。緑液はさらにカセイ化工程に至って液中の Na₂CO₃ がカセイ化され、白液としてタンクに貯蔵され一定量の黒液と混合し、再び蒸解液となる。

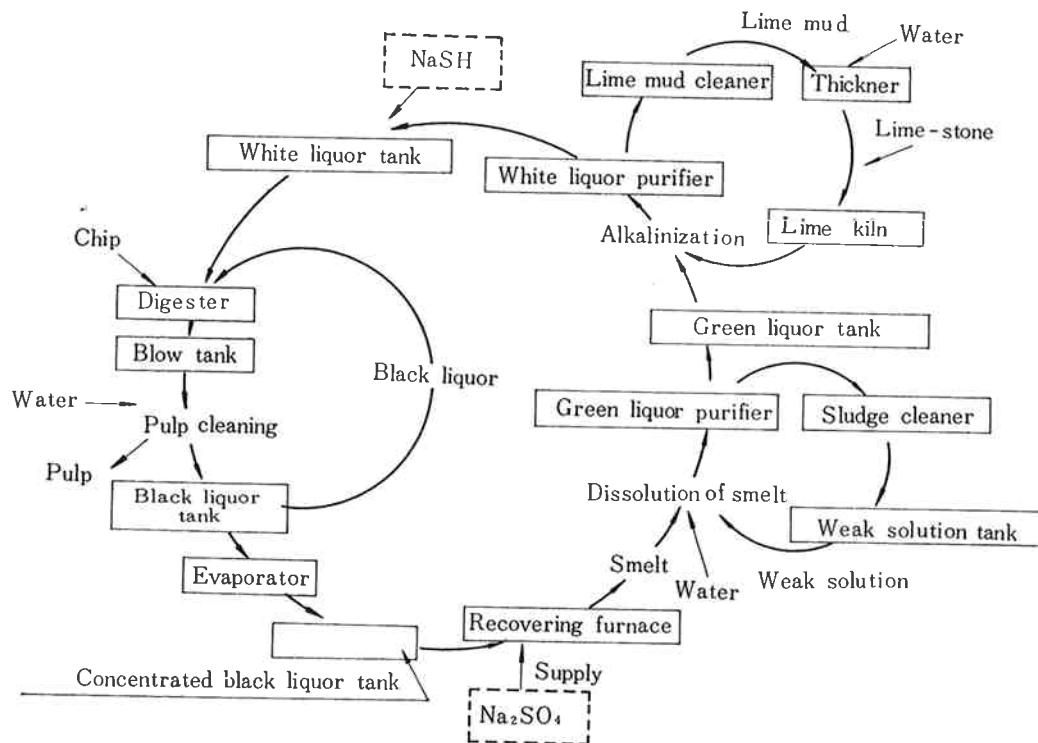
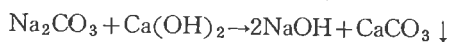
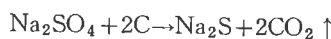
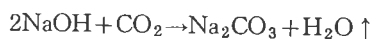
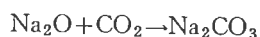
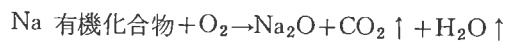
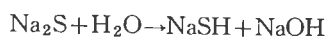


Fig. 4 The reagent solution recovery process cycle



NaSH 溶液は最も合理的な蒸解剤として KP パルプの蒸解液に添加使用できることは、次式によっても明白である。



すなわち、上述の蒸解液中の Na₂S は溶液中において NaSH と NaOH に加水分解され、リグニンなどと反応する。

したがって薬液補給用に使用される Na₂SO₄ の代替として NaSH を使用することは KP パルプ蒸解時の最も重要でかつ困難な薬液調整（とくに硫化度調整）を容易にするばかりでなく、90%以上に向上した薬液の高回収率に起因する著るしい硫化度低下傾向を従来の補充薬品である Na₂SO₄, Na₂S などに替って防止し高硫化

度の維持を可能にする特色がある。

長尾曹達(株)は前述した方法によって回収される NaSH 溶液を KP 蒸解液に直接添加使用することに着目し多くの研究実験と実用化試験の結果これを完成し、内外特許を申請するとともにその実用化を計り大王製紙(株)、大昭和製紙(株)など KP メーカー数社に納入して大きな成果をおさめている。

各 KP メーカーから大きな期待のかけられている NaSH 溶液を蒸解薬液に添加使用する時の特色は次のように要約することができる。

- 1) Na_2SO_4 添加に比べて蒸解薬液調製を容易にする。
- 2) 蒸液の高回収時に困難となる硫化度およびアルカリ度の調節維持が可能である。
- 3) 回収ボイラーの負荷を著しく軽減する。
- 4) 紙力特性の均一化と向上に役立つ蒸解時間の短縮に効果がある。
- 5) NaOH, Na_2SO_4 との任意併用が可能である。
- 6) 現有設備の部分改造で直接使用できる。

む す び

以上石油関連工場から排出する NaOH 廃液および H_2S 含有廃ガスを活用する NaSH の製造に関する公害

処理法と NaSH の一般的性状およびその利用面について概要を述べたのであるが、公害基本法をはじめとする多くの公害防止基準が制定されてその重要性が痛感されるこの問題は大型化と多様化のさけられない石油関連工場にとって早急に解決を要する重大課題となることは明確である。

ともあれ本処理法が公害対策の一環として NaOH 廃液または H_2S 含有廃ガスの公害処理法として、石油コンビナート周辺地域の公害防止に少しでも役立つことを切望するとともに、本処理法によって回収された NaSH 溶液が KP 蒸解液に見るような活用法が各分野で開発され資源活用の一助になれば幸甚である。

文 献

- 1) 日特 401,527 (フェノール類およびイオウ有機物質を含有するカセイソーダ廃液の処理法)。
- 2) 日特 404,799 (石油精製工場における廃ガス中の硫化水素および廃ソーダ液の完全活用処理法)。
- 3) 日特 417,114 (硫化水素含有廃ガスの処理方法)。
- 4) 日特 418,472 (石油精製工場から排出される硫化水素および廃ソーダ液の処理装置)。
- 5) 渡辺克郎; “工業用水”, No, 109, 53 (1967)。
- 6) 渡辺克郎; “石油学会誌”, 8, 600 (1965)。