

空気浄化に関する総合的研究 第V部

悪臭および炭化水素類の除去技術に関する研究

矢野 寿人

§ 1. はじめに

悪臭は公害対策基本法の中で公害として取り上げられているが、昭和47年度における地方公共団体が受理した悪臭に関する苦情は、公害に関する苦情のうち約25%を占めている¹⁾。昭和47年6月に悪臭防止法が施行されたが、悪臭公害は発生源および臭気成分も多種多様であり、人の感覚に直接訴えるものだけに定量的な評価技術や除去技術に問題が多く残されている。しかし、悪臭防止法が施行されて以来、悪臭発生企業はその対策を余儀なくされ、この2、3年の悪臭防止装置の普及は著しいものがある。

悪臭防止装置の設置が望まれる悪臭発生企業のうち、有機溶剤を使用する印刷、塗装関係においても、その対策が急がれている。有機溶剤は悪臭だけでなく、光化学スモッグの一因として考えられており、人の健康の阻害要因となるだけにその対策も重要である。ちなみに、昭和49年の東京都内における悪臭に関する苦情のうち、印刷、塗装関係に対する苦情は17.0%(332件)を占めている²⁾。

以上のような状況のもとで、筆者は某印刷工場の改築にあたり、有機溶剤蒸気の排出防止対策を検討することになり、活性炭吸着法と、触媒酸化法による排出ガス処理実験を行なったので、その結果について報告する。

§ 2. 脱臭方法

脱臭方法は図-1のごとく分類され、各方法について各メーカーが研究開発を行ない、一部実用化されてきているが、いずれの方法も一長一短があり、すべての悪臭に対して適用できるものではない。これは悪臭成分が多種類にわたり、また臭気閾値が極低濃度であることから、たとえ99%の除去率を示しても不完全である場合が多いからである。



図-1 脱臭方法の分類

ここで筆者は印刷工場から排出される有機溶剤蒸気の処理に対して、活性炭吸着法と触媒酸化法とについて実験を行なったが、その選択理由として、一般に印刷、塗装工場で使用している有機溶剤は臭気閾値が比較的高いことと、悪臭の問題よりも光化学スモッグなどの人の健康に対する阻害要因としての方が問題で、表-1に示すように排出口における濃度を200ppm以下(東京都排出基準値)にすればよいことなどから、十分に除去効果を期待できるものと考えたからである。

2.1 活性炭吸着法

活性炭を充てんした層に臭気ガスを導入し、臭気成分を吸着除去する方法である。活性炭は1g当り数10~数100m²の表面積を有し、全表面に臭気成分が吸着されれば、臭気成分は素通りして脱臭能力を失うことになる。このような状態になれば、再生するか新炭と取り替えなければならない。活性炭の吸着力は平衡吸着量で評価され、有機溶剤などの炭化水素類に関しては大部分測定されている。平衡吸着量、臭気ガス濃度および処理風量が判明すれば、活性炭必要量と再生あるいは取り替え時期を決定することができる。

活性炭吸着法は入口ガス濃度が変動しても除去効果に対する影響が少なく、出口ガス濃度をほぼ一定に保つことができる。しかし、大量の排出ガスや高濃度の排出ガ

スの処理には活性炭を大量に必要とし、吸着塔や圧力損失が大きくなり、設備費も大きくなる。また、現場で再生するにしても、新炭に取り替えるにしても脱着による2次公害が心配される。

2.2 触媒酸化法

この方法は従来の直接燃焼法（燃焼温度700～800℃）に比べ、酸化触媒を使用して比較的低温（200～350℃）で燃焼し、臭気成分を炭酸ガスや水蒸気として排出する方法であり、これにより直接燃焼法に比べて運転費は1/2

化学的分類	有機溶剤名	許容濃度	臭覚の限界 (ppm)	東京都	大阪府	京都府	兵庫県	神奈川県			
				排出口	敷地境界	排出口K値	敷地境界	排出口	敷地境界	地上到達地点	排出口
石油系炭化水素 (脂肪族)	n-ヘキサン 石油エーテル ガソリン 石油ナフサ 石油ベンジン ミネラルスピリット	100(500) (500) 500 (500) 未 未		○	5	K値 (170)					
タール系炭化水素 (芳香族)	コールタールナフサ ベンゼン トルエン キシレン	(200) 25 200 150(100)	1.5 0.48 0.17	○ (50) ○ ○	スチレン1 0.5 2 2	スチレン (158) (59.2) (279) (322)	0.8 3 3 5	80 300 500	0.5 2.0 2.0	0.2 0.7 0.7	25 100 150
植物系炭化水素	テレピン油	(100)	20								
ハロゲン炭化水素	二塩化メチレン 二塩化エチレン 二塩化アセチレン クロロホルム 四塩化炭素 四塩化アセチレン 三塩化エチレン 四塩化エチレン クロロベンゼン オルソジクロロベンゼン	500 50 (200) 50 10 5 100 (100) 75 50	674 30 10 30~50 0.31	○(100) ○(100)	2	(398)		2.0	0.7	100	
アルコール類	メタノール イソプロピルアルコール 第1ブチルアルコール イソブチルアルコール 第2ブチルアルコール イソアミルアルコール シクロヘキサノール メチルシクロヘキサノール クレゾール	200 400 (100) (100) (150) 100 (50) (100) (5)	410 1.9 15 0.003 0.00026 (50) (100) 0.19	○ ○ ○	5	(243)	7	700			
ケトン類	アセトン メチルエチルケトン メチルイソブチルケトン メチルブチルケトン シクロヘキサノン メチルシクロヘキサノン	500(1,000) (200) 100 (100) (50) (100)	1.6 10~25 >100 >300	○ ○ ○	4	(439)	3	300	4.0	1.5	
エーテル類	エチルエーテル ジオキサン メチルセロソルブ エチレングリコールモノメチルエーテル エチレングリコールモノエチルエーテル エチレングリコールモノブチルエーテル	(400) (100) (25) 200 (50)	200								
エステル類	酢酸メチル 酢酸エチル 酢酸プロピル 酢酸イソプロピル 酢酸ブチル 酢酸イソブチル 酢酸アミル イソアミル エチレングリコールモノエチルエーテル アテレート	200 400 (200) (250) 200(150) (150) (100) (100) (100)	200 1.2~20 1.2~10 7 0.11	○ ○ ○		酢酸エステル 5 (561)					
硫黄誘導体	二硫化炭素	20	0.84								

東京都排出基準値は○印の合計が排出口200ppm以下とする。

$$C = \frac{K \cdot S}{Q} \quad ()内はK値$$

表一1 炭化水素の許容濃度と規制基準

～1/3程度になる長所がある、しかし、触媒エレメントが高価なことや、タール分や重金属さらにフッ素、硫黄などが同時に存在するガスを処理する場合、これらは触媒毒となり、触媒の寿命を短くする欠点がある。

今後、触媒酸化法は脱臭方法として有効な手段と考えられるが、前述したように、触媒の寿命に関して現在1～2年の実績しかなく、ユーザー側の期待値が3年程度となっていることなどから、今後の追跡調査による成果が待たれる。

§ 3. 排出ガスの分析³⁾

3.1 分析と同定

印刷工場等の多種類の有機溶剤蒸気を含む排出ガスを分析するには、ガスクロマトグラフィーによるのが有効である。筆者は分離カラムとしてPEG6000を用い排出ガスの分析を試みたが、**図-2**に示すように良好な結果を得た。排出ガスのサンプリングには、20ccの注射器を用

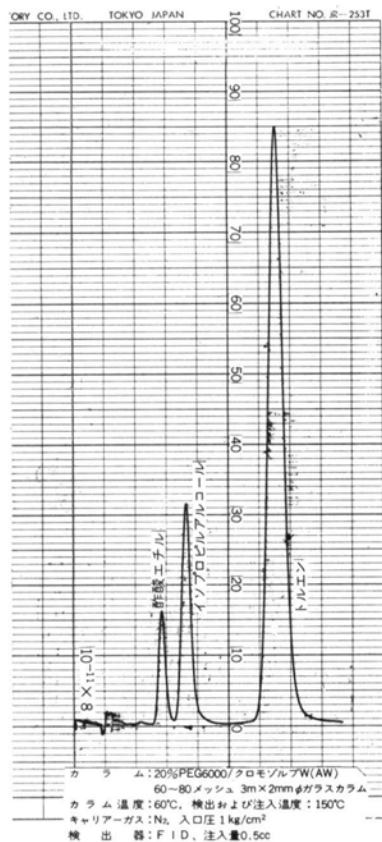


図-2 被処理ガスの分析チャート

い、分析室に持ち帰った後、ガスタイトシリンジに0.5～1cc程度分取し、直接ガスクロマトグラフに導入した。

各ピークの同定には印刷および塗装工業関係で使用されている主な有機溶剤の市販特級品を準備し、そのヘッドスペースガスをガスタイトシリンジを用いて分取した後、直接ガスクロマトグラフに導入し、その保持時間より決定した。

3.2 定量

ガスクロマトグラフィーの定量は、同一条件で未知試料のピーク面積と標準試料のピーク面積との比較で算出した。定量用標準ガスは、定量しようとする有機溶剤の市販特級品から、その数μl(液)をマイクロシリンジで正確に分取し、1lの定容ビンに注入して揮発させることにより作成し、次式により濃度を決定した。

$$C = W \times \frac{22.4}{M} \times \frac{273+t}{273} \times 10^6 \text{ (ppm)} \quad \dots\dots(1)$$

$C = t^{\circ}\text{C}$ における濃度(ppm)

$W =$ 注入した検出成分の重量(g)

検出成分の比重を d とすると、

$$W = d \times x \times 10^{-3} \text{ (g)}$$

$x =$ 注入した検出成分の容量(μl)

$M =$ 検出成分の分子量

$t =$ 定容ビン内の温度(°C)……室温

§ 4. 印刷工場における有機溶剤蒸気の排出状況

印刷工場の排気ダクト系統や、排風量等を**図-3**に示す。実験に使用した排気ダクトは①、②系統であり、排出口における実験期間中の排出ガス濃度(脱臭装置入口

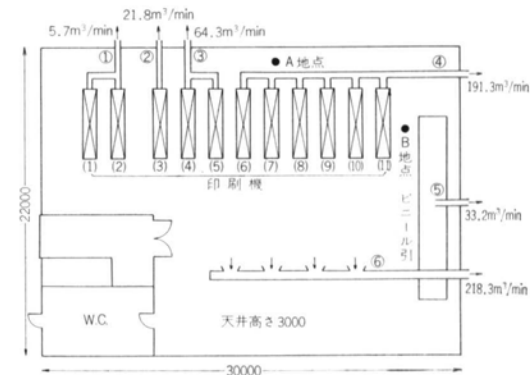


図-3 印刷工場の概要

成分	触媒酸化法	平均濃度	活性炭吸着法	平均濃度
酢酸エチル	13~38	24	—	50
イソプロピルアルコール	34~115	76	—	122
トルエン	82~167	108	—	222
計	118~319	208	—	394

実験期間：触媒酸化法 昭和50.2.12~昭和50.3.7
 活性炭吸着法 昭和50.3.12~昭和50.4.14

表一2 排出ガス濃度(装置への入口ガス濃度)(単位:ppm濃度)を表一2に示す。触媒酸化方式による実験期間中の平均濃度が活性炭吸着法による平均濃度の約50%程度であるのは、前者の実験期間が厳寒期であったため、印刷工場から実験装置までの排気ガス導入ダクト(金属製フレキシブルダクト)内で溶剤蒸気が一部凝縮したことや、実験に使用した3台の印刷機のうち、一方がときどき稼動していなかったためと考えられる。

§ 5. 工場内労働環境濃度

図一3中のAおよびB地点において濃度測定を行なった。結果を表一3,4に示す。日本産業衛生学会の許容濃度に関する勧告値と比較するとこの工場の労働環境は非常に悪い。これは印刷する場合、最後に乾燥工程があるが、その乾燥システムがほとんど開放型で揮散した溶剤蒸気が十分に捕集されていないことが原因である。ちなみに実験に使用した印刷機周辺の濃度の測定結果を図一4に示す。

§ 6. 活性炭吸着法による脱臭実験

吸着塔の設計に当たり、まず必要となるものは平衡吸着量に関するデータである。この吸着データは単一成分については数多く公表されているが、吸着の系によっては適用できないことが多い。さらに多成分系における吸着データは、その組成により色々な様相を呈するためその数も少ない。

次に問題となるのが吸着帯の長さである。この吸着帯の長さは、平衡吸着量と同様に吸着塔を設計するための重要な因子となる。

筆者はこの印刷工場の排出ガスが酢酸エチル、イソプロピルアルコール(以下IPAとする)、トルエンの3成分から構成されていることに注目し、入口ガス濃度と出口ガス濃度を測定することによって得られる破過曲線に

成分	測定位置			④系統の排出口
	床上40cm	床上1.5m	床上2.5m(天井下50cm)	
酢酸エチル	26	39	44	67
イソプロピルアルコール	64	113	118	117
トルエン	145	217	284	304
計	235	369	446	488

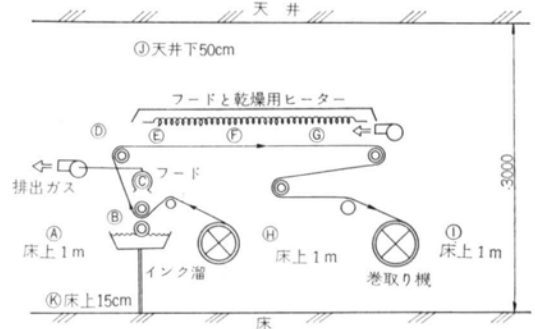
測定日 昭和49.10.2 午後3時~4時
 天候 雨のちくもり
 温湿度 室内29.5°C, 40% 外気20.5°C, 70%

表一3 A地点における労働環境濃度(単位:ppm)

成分	測定位置	
	床上1.5m	床上2.5m(天井下50cm)
酢酸エチル	110	50
イソプロピルアルコール	148	122
トルエン	504	278
計	762	450

測定日 昭和49.10.12 午前11時~12時
 天候 雨
 温湿度 室内25.5°C, 57%

表一4 B地点における労働環境濃度(単位:ppm)



成分	測定位置	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)
酢酸エチル		58	496	56	506	90	44	31	23	25	21	92
イソプロピルアルコール		156	1337	153	1683	320	154	99	72	82	69	243
トルエン		247	1652	308	1929	717	506	291	131	135	111	342
Total		461	3485	517	4118	1127	704	421	226	242	201	677

測定日 昭和51.5.1. 午前11時~12時

図一4 (I)号印刷機周辺のガス濃度(単位:ppm)

より、吸着状態を把握し、吸着帯の長さを推定することにした。

6.1 吸着帯の長さ (M.T.Z.: Mass Transfer Zone) の推算方法

固定層吸着装置において、吸着は図一5に示した吸着

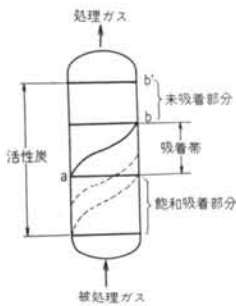


図-5 吸着帯の成長モデル

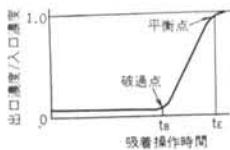


図-6 吸着帯の成長と破過

帯に相当する部分で行なわれ、時間の経過とともに出口に向かって進み、b点がb'点に到達した時、破過点に達したという。この時点において、再生するか、新炭と取り替えないといけない。吸着帯の成長の経過と破過の関係を示すと 図-6 のようになる⁵⁾。

一般に吸着帯の長さを推定する場合、吸着帯の長さおよび濃度分布が不変であり、一定の吸着帯が層内に生じたという仮定の上において、物質収支から求められる次式により推定する⁴⁾。

$$Z_a = \frac{u}{K_F \cdot a_v} \int_{C_B}^{C_E} \frac{dc}{C - C^*} \dots (2)$$

- Z_a = M.T.Z. の幅(m)
- u = ガス空塔速度(m/hr)
- a_v = 単位空間当りの吸着剤表面積(m²/m³)
- K_F = 物質移動係数(kg/m²・hr・ΔC)
- C^* = 吸着分子の気相平衡濃度(kg/m³)
- C = 吸着分子の気相濃度(kg/m³)
- C_E = 破過曲線の終了濃度(kg/m³)
- 0.95 Co になったときの濃度
- C_B = 破過濃度(kg/m³)
- 0.05 Co になったときの濃度
- ただし Co は入口濃度を示す。

ここで移動単位数 (N. T. U.) と呼ばれる $\int_{C_B}^{C_E} \frac{dc}{C - C^*}$ は吸着等温線と操作線による図積分により求め得るが、 K_F は流速やその他の因子により変化するため、その取り扱い方も複雑であり、実験により求められているが、実際には $K_F \cdot a_v$ (総括容量係数) を求めるのは非常に困難である。そのため、通常は川添氏の簡便式を用いている⁵⁾。

$$Z_a = Z \frac{t_E - t_B}{t_E - (1-F)(t_E - t_B)} \dots (3)$$

- Z = 層高(m)
- t_E = 平衡時間
- 0.95 Co になった時の時間(sec)
- t_B = 破過時間
- 0.05 Co になった時の時間(sec)
- F = 破過曲線の面積比

(多くの場合 $F=0.4 \sim 0.5$)

一方、多成分系では活性炭の選択吸着により、吸着されやすい成分と吸着されにくい成分との間に置換が行なわれ、一部で原ガス濃度よりも濃くなる部分ができるが、 Z_a の算出には前述の C_B, C_E なり、 t_B, t_E を用いる。

6.2 実験装置の仕様と実験方法

6.2.1 仕様

(1) プロアー

風量 2m³/min at 1200mm Aq(Max)

電動機 0.75kW 3相 200V

(2) 吸着塔

寸法 内径250mm×高さ1258mm

使用活性炭 No. 1 吸着塔 GA1020

平均粒径 1.3mm

No. 2 吸着塔 ペレット炭

平均粒径 4mm

層高 No. 1 吸着塔 260mm

No. 2 吸着塔 330mm

充てん量 No. 1 吸着塔 5.5kg

No. 2 吸着塔 7kg

(3) コンデンサー

型式 シェルアンドチューブ式

寸法 外径267.4mm×長さ1000mm

伝熱面積 2m²

(4) 貯蔵タンク

寸法 内径250mm×高さ400mm

容量 20L

6.2.2 実験方法

(1) 吸着実験

排出ダクトから出されている有機溶剤蒸気を含む排出ガスの一部を、プロアーにて吸着塔の両方に下から入れ吸着塔内を上向流で流した。

濃度測定は、入口ガスと出口ガス濃度を全炭化水素計(島津製作所)で常時測定し、ガスクロマトグラフにて随時行なった。

風量は熱線風速計にて測定し、吸着塔出口のバルブを全開にし、吸着塔入口のバルブの開度により調整した。

また、吸着実験は、出口ガス濃度が入口ガス濃度とほぼ同じになった時点で終了した。

(2) 吸・脱着実験

吸着～脱着～冷却～吸着という行程を繰り返して行ない吸着時に全炭化水素分析計にて入口ガス、および出口ガス濃度を測定した。

脱着実験はスチーム逆洗方式で行なったが、スチームの原圧が変化するため、貯蔵タンクが満杯になるまで行なつた。所要時間は45~60分程度であった。また、吸脱着実験は回収溶剤が印刷に再使用可能かどうかのテストが行なえるように、かなり多量の回収液量（1塔につき約3l程度）になった時点で終了した。サイクルとして

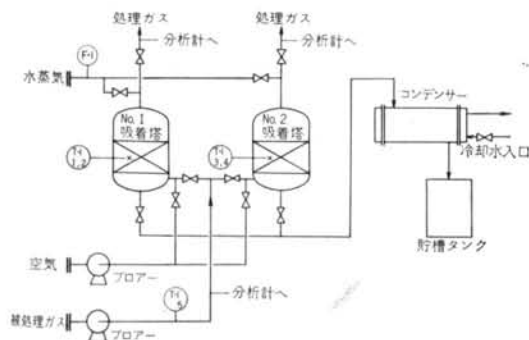


図-7 活性炭吸着法実験装置フローシート

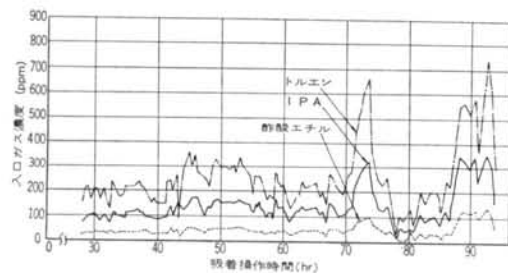


図-8 各吸着塔入口ガス濃度

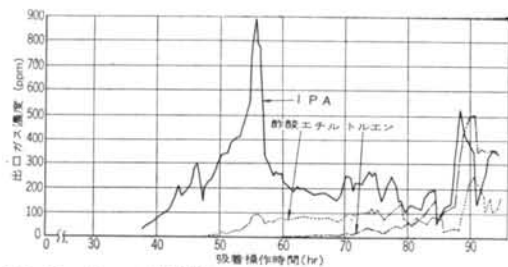


図-9 No. 1 吸着塔出口ガス濃度

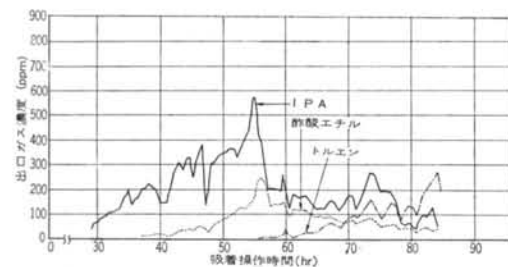


図-10 No. 2 吸着塔出口ガス濃度

は1日（8時間）吸着を行ない、次の日に脱着および冷却を行なつた。図-7にフローシートを示す。

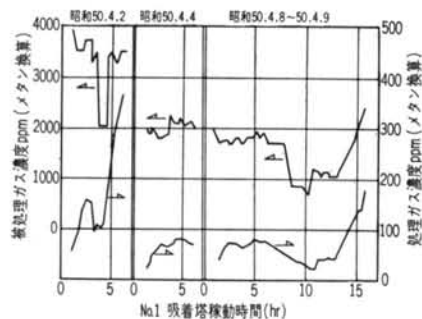


図-11 脱着再生後の脱臭効果

No.	回収日	吸着塔 No.	溶剤回収量 (ml)	使用水蒸気量 (ℓ)	組成 (% v/v)	酢酸エチル	IPA	トルエン
1	—	未使用溶剤	—	—	11.7~20.4	22.1~27.5	50.8~57.5	—
2	3/28	No. 2	200	5	5.1	微量	94.9	—
3	4/ 1	No. 1	800	10	—	—	—	—
4	4/ 2	No. 2	800	19	3.0~3.5	微量	96.5~97.0	—
5	4/ 3	No. 1	930	22	—	—	—	—
6	4/ 4	No. 2	750	22	4.2~5.1	微量	94.9~95.8	—
7	4/ 7	No. 1	450	22	—	—	—	—
8	4/ 8	No. 2	470	21	3.4	微量	96.6	—
9	4/10	No. 1	620	20	4.4	1.2	94.4	—
10	4/14	No. 1	—	—	4.1	微量	95.9	—
11	4/10	排水	—	—	0.1	1.3	微量	—
12	—	同上蒸溜	—	—	0.2	0.6	0.1	—
13	—	溶剤蒸溜	—	—	3	19	45	—
14	—	精溜液	—	—	13.6	27.1	59.3	—

表-5 有機溶剤の分析結果

	No.1 吸着塔	No.2 吸着塔
充てん活性炭	GA1020	ペレット炭
粒径	1.3mm	4mm
層高	260mm	330mm
10ppm 漏出時間		
イソプロピルアルコール	38時間	29時間
酢酸エチル	54時間	44時間
トルエン	77時間	66時間
イソプロピルアルコール 最高残留濃度	900ppm	560ppm
M. T. Z. 推算値		
イソプロピルアルコール	60mm	180mm
酢酸エチル	50mm	150mm
トルエン	75mm	200mm

表-6 各吸着塔の吸着特性

6.2.3 結果

(1)吸着実験

IPA, 酢酸エチル, トルエンの3成分について 図-6 に示すような破過曲線が得られることを期待したが, 入口ガス濃度が印刷機の稼動状況や外気温度等の影響で一定でなかったため次のようにまとめた. 図-8, 9, 10 に示すように, 横軸に吸着塔稼動延時間, 縦軸に 図-8 は吸着塔入口濃度, 図-9, 10 はそれぞれ No. 1 吸着塔と No. 2 吸着塔の出口ガス濃度を示した.

(2)吸・脱着実験

図-11 に脱着後の脱臭効果(吸着効果)を測定した結果を示す.

(3)溶剤の分析

水蒸気脱着により回収した溶剤等について, 組成を調査し, 回収液が印刷に再使用可能かどうか検討するための資料とした. 結果を表-5 に示す.

この印刷工場の使用溶剤の分析結果では, 前述の3成分以外の未知成分として, 1成分検出されたが同定できなかった. 濃度として数% v/v 程度であると思われる.

また, No. 2~No. 10 までの回収溶剤(凝縮水の上に溜った溶剤)について IPA が非常に少ないのは, 凝縮水中に移行しているため, これを回収しようとすれば精溜塔が必要となる.

6.2.4 考察

(1)吸着実験

表-6 に No. 1, No. 2 吸着塔における各成分の漏出時間や M.T.Z. の推算値を示した.

(i)この結果によると, No. 2 吸着塔の方が層高が高いにもかかわらず漏出時間が早い. これは粒径の違い, すなわち充てん密度の違いによる吸着速度の差が原因であると思われる.

(ii)多成分系において, 破過点に達した後も吸着操作を続けると活性炭の選択吸着により, 吸着されやすい成分と吸着されにくい成分との置換現象により, 一時, 入口ガス濃度よりも出口ガス濃度が高くなる⁹⁾. 筆者らもこのような置換現象を確認するために, 破過後も吸着操作を継続した. その結果 図-8, 9, 10 より, No. 1, No. 2 吸着塔において IPA が置換され, 出口濃度が入口濃度よりも非常に高くなることを確認した. また No. 1, No. 2 吸着塔の出口濃度を比較すると, No. 1 吸着塔の方が IPA (置換される成分)の最高留出濃度は高く, 酢酸エチル(置換する成分)のピーク濃度は低い. これは No. 1 吸着塔の方が吸着速度が速いため単位時間当りの置換量が多くなるためと考えられる.

(iii)各成分の M.T.Z. を川添の式である式(3)により推算

した一般に粒径の違いによる M.T.Z. の変化は $Z_a \propto D_p^{1.44}$ となる. これによれば, No. 1 吸着塔の M.T.Z. は No. 2 吸着塔の M.T.Z. の $1/8$ 程度になることが考えられるが粒子の形状の違い, 多成分系吸着ということを考慮すれば $1/8$ 程度になったことも理解できる. また, 両方の吸着塔についてトルエンの吸着帯が長くなったのは, 同程度の分子量を持つ酢酸エチルの影響を受けたためと思われる. トルエンの M.T.Z. について D 社のデータによれば 80mm 程度である. これは平均粒径が 1.3mm の活性炭を使用し, トルエン濃度が 5000ppm におけるデータである. 濃度による M.T.Z. の変化は $Z_a \propto C^{0.2-0.4}$ であることを考慮すれば 24~44mm となり, さらに酢酸エチルの影響を考えると 75mm になったのは妥当な値であろう. また, 平均粒径 4mm の活性炭では M.T.Z. は 230mm となり, 同様の計算を行なうと 70~126mm になる.

(2)吸・脱着実験

実装置では, 現場再生という立場上, 吸・脱着操作を行なうが, 脱着後における活性炭の浄化効率(排出ガス濃度)が問題になる. 今回の実験では 図-11 に示すように, No. 1 吸着塔では 95% の浄化率を, また No. 2 吸着塔においても 90~95% 程度の浄化率を得た.

また, 脱着操作を行なう場合, 有効吸着率(活性炭 100g 当りに吸脱着が行なわれるべき溶剤の g 数)をできるだけ高くする方がよい. しかし, むやみに高くしようとすれば, 脱着用蒸気量が多くなり, ランニングコストが高くなる. 熱損失を考えなければ脱着蒸気量としては,

(i)活性炭および吸着物質を吸着温度から脱着温度まで加熱するのに必要な蒸気量

(ii)脱着熱を与えるための蒸気量

(iii)キャリアガスとしての蒸気量

が必要であり, 有効吸着率は, これらが合計された水蒸気量として, 脱着水蒸気原単位(溶剤 1kg を脱着させるのに必要な蒸気量, 一般には 3~5kg 水蒸気/kg 溶剤)が最少になる値にしなければならない⁷⁾. 今回の実験において, 有効吸着率と脱着水蒸気原単位の関係を求めようとしたが, 水蒸気原圧が変化したことや, 流量計の故障からこの種のデータは得られなかった. しかし, 当然前日のガス濃度と回収液量および水蒸気量との間には関係があるはずである.

(3)回収溶剤による印刷試験

No. 2 吸着塔より回収した溶剤の上澄液(未精溜), おび No. 1 吸着塔より回収し精溜した溶剤を使用し, ポリエチレンビニールシート(約 1000m)への印刷試験を行なった. その結果, 上澄液(未精溜)を使って印刷したものは, 当工場で使用している溶剤を使って印刷した

ものより、幾分光沢がなくなっている感じがある。その理由として、精溜をしていないため微量の水分によるものか、IPA が排水中に移行して溶剤中にほとんど存在しないためと考えられたが、精溜した溶剤（組成を分析した結果、未使用溶剤とほとんど同じで、ただ未使用の溶剤中に同定できなかった成分が1成分ある）を使用して印刷したものも幾分光沢がなくなっているため、その原因は判明しない。また、印刷工業関係で行なわれるブロッキングテストにも合格している。この試験は、印刷面と印刷されていない面を重ね合わせ、温度50℃、湿度50%において5kg/cm²の力を2時間加えて、はくり現象があるかどうかを検査するものである。以上のことから、回収した溶剤が再使用可能かどうかは、ユーザー側の判断に待つより他ない。

§ 7. 触媒酸化法による脱臭実験

触媒酸化法による脱臭装置を選定する上で重要なことは、触媒の性能および寿命、バーナーの火炎と排ガスの接触あるいは混合状態、さらに排ガスを予熱するため燃焼排ガス（清浄ガス）との間で熱交換するが、この時の熱回収率等があげられる。筆者は今回の実験において、触媒の性能に注目し、SV(処理風量(m³/hr)/触媒量(m³))をパラメータとして、5種類の触媒について反応温度と浄化率の関係を調査し、主成分としてIPA、酢酸エチル、トルエンを含む排ガスの浄化に関して、有効な触媒の選択と最適な反応温度条件を決定した。

7.1 触媒の選定

現在使用されている脱臭用触媒は、ほとんどがPtやPdなどの貴金属の少量を粒状かペレット状、あるいはハニカム状の担体に担持させたものである。このうちハニカム触媒は、はちの巣状の開孔構造を持つ担体の表面に貴金属を担持させたもので、粒状やペレット状の触媒と比較して圧力損失が少なく、触媒あたりの処理風量を大きく取れるといわれている。

今回の実験では、表-7 に示すようにC社から提供された5種類の触媒を使用した。

7.2 実験装置と実験方法

実験装置の概略図を 図-12 に示す。ブローアの能力は最大10m³/minで、排ガスはメインブローアにより燃焼炉に送られ加熱されたのち、触媒層で酸化され煙突より放出される。本実験では燃料に市販プロパンガスを使

触媒名	組成	形状	寸法(mm)
A	白金系	ペレット	590×590×30 590×590×40
B	白金系	ハニカム	200×200×90
C	ホブカライト系	ペレット	590×590×30 590×590×40
D	ホブカライト系	ハニカム	200×200×100
E	マンガン系	粒状	590×590×40

表-7 実験に使用した触媒の仕様

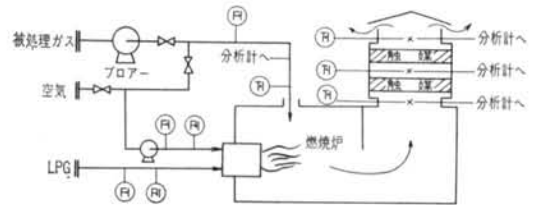


図-12 触媒酸化法実験装置フローシート

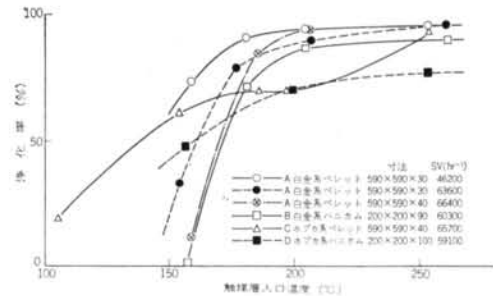


図-13 各種触媒の浄化率

用し、助燃用空気として排ガスの一部を使用した。濃度測定箇所は燃焼炉入口、触媒層入口、触媒層中間、触媒層出口の4カ所とした。

7.3 実験結果および考察

7.3.1 各種触媒による浄化率

各種触媒を単独で使用しSV値がほぼ30000~60000 hr⁻¹になるように風量を決め、浄化率と反応温度の関係を調査した。結果を 図-13 に示す。この結果を見ると、白金系触媒であるA触媒とB触媒は、反応温度が200℃前後において、浄化率が90%に達している。しかし、ホブカライト系触媒であるC触媒とD触媒について見れば、前者は200℃から250℃の間にかけて浄化率の上昇がみられ250℃付近で90%程度の浄化率に達しているのに対し、後者は250℃前後まで反応温度をあげても75%前後の浄化率しか示さない。同じホブカライト系触媒でありながら、このようにペレット状触媒とハニカム状触媒に浄化率の差が出るのは触媒の形状による空隙率

の差が原因と考えられる。このようなことが同じ白金系触媒であるA触媒とB触媒にもいえる。

7.3.2 低温燃焼による未反応分解生成成分

7.3.1に示した結果はIPA、酢酸エチルおよびトルエンの3成分についてのみ濃度を測定したものである。このために150~200℃の範囲において浄化率は真の浄化率よりも幾分高くなっている。このことは、この温度範囲における排出ガスのガスクロマトグラフでの分析チャートを見ると未反応分解成分の生成がみられることから判断できる。低温燃焼時における分析チャートの1例を図-14に示すが、分解生成物の同定は行っていない。しかし、かなりの不快臭を感じることからアルデヒドなどの生成が考えられる。

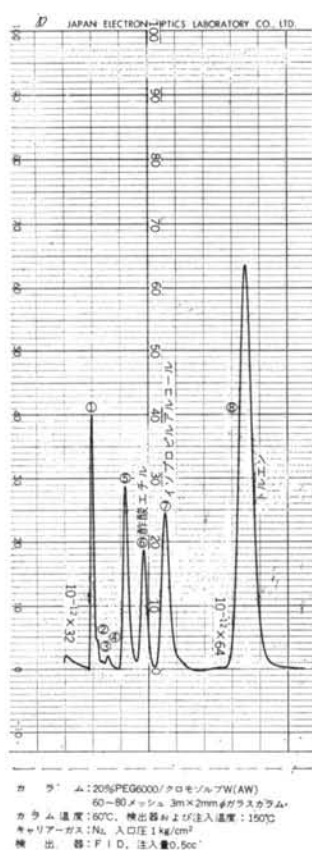


図-14 低温燃焼時の処理ガス分析チャート (未反応分解成分の生成)

7.3.3 各種触媒の各成分に対する浄化率

触媒の種類によって各成分に対する浄化率に対して差が出る。図-15と図-16は、A触媒とC触媒による各成分の浄化率を示したものであるが、前者は酢酸エチルに対して、後者はトルエンに対して浄化率が悪い。このことは一般にA触媒のような白金系触媒は分子中に酸素原子を持つような成分に対して反応が小さく、逆にC触媒のようなホプカライト系触媒は反応が大きいといわれることから理解できる。このような理由から、今回のような組成を持つ排ガス処理に対しては、7.3.1の結果から白金系触媒を単独で使用しても可能であるが、白金系とホプカライト系の触媒を2段に併用の方がより良い効果を期待できるであろう。ここで筆者は、各種触媒の組み合わせによる脱臭実験を行なったが、良好な結果を

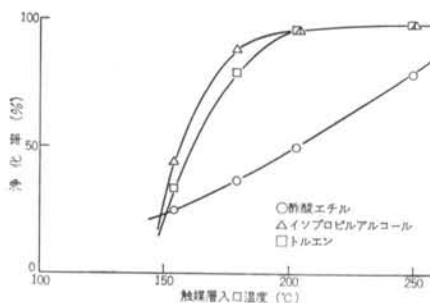


図-15 A触媒 (白金系ペレット, 590×590×40, SV 67000hr⁻¹) による各成分の浄化率

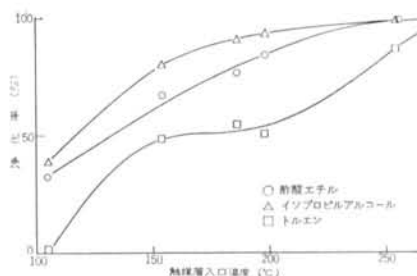


図-16 C触媒 (ホプカ系ペレット, 590×590×40, SV 65700hr⁻¹) による各成分の浄化率

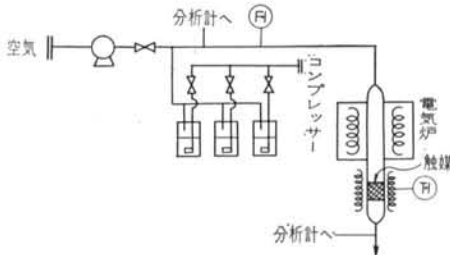


図-17 テーブルテストのフローシート
得ている。

7.3.4 実装置の結果とテーブルテストの結果の比較

いままで記述してきた結果は、装置への入口ガス濃度と煙突からの出口ガス濃度により浄化率の値を出している。このことは、装置のトータルシステムとしての浄化率を述べていることであり、触媒による浄化率ではない。ここで、筆者らは図-17に示すような実験装置による基礎実験を行ない、実装置の浄化率とテーブルテストの結果による相関を検討した。その結果、浄化率曲線のパターンは良く一致しているが、テーブルテストの結果は実装置の結果よりも浄化率が低く、このことはパーナーの火炎と接触することによる浄化率が無視できないものと判断でき、実装置の浄化率とテーブルテストの浄化率、およびパーナーによる浄化率との間に次のような

相関があることが判明した。

$$\boxed{\text{実装置の浄化率}} = \boxed{\text{テーブルテストでの浄化率}} + \boxed{\text{バーナーによる浄化率}}$$

7.3.5 ランニングコスト

触媒層通過直後の燃焼排ガスは、触媒層温度に溶剤自身の反応熱による温度上昇分を加えた温度を持つため、熱交換器を設置し、被処理ガスの予熱に利用すれば、燃料費を節約できる。表-8に触媒の寿命を2年とし、熱回収率を60%とした時のランニングコストを示した。また、同じガスを直接燃焼法によって処理する場合のランニングコストを比較して示す。ただし、直接燃焼法も熱交換器を設置し、その熱回収率も60%として計算した。

この結果、当然のことながら触媒酸化法が直接燃焼法に比較してランニングコストの面で有利である。

	触媒酸化法	直接燃焼法
処理風量 (m ³ /hr)	20000	20000
被処理ガス温度(°C)	20	20
処理温度(°C)	200	700
反応による昇温(°C)	33	33
熱回収率(%)	60	60
予熱温度幅(°C)	60	260
稼動時間 (hr/day)	7	—
S V (hr ⁻¹)	30000	30000
触媒量(ℓ)	A 触媒 333 C 触媒 333	—
触媒価格(円/ℓ)	A 触媒 10000 C 触媒 2500	—
触媒寿命(年)	2(4000hr)	—
ランニングコスト (円/day)	触媒費	7284
	燃料費	20160
	計	27444
		87360

使用燃料 プロパン、単価 8 × 10⁻³円/kcal

表-8 触媒酸化法と直接燃焼法のランニングコスト

処理風量が大きくなれば、バーナーの火炎と被処理ガスとの混合接触の問題や触媒エレメントの大型化による温度分布の問題により、理論量以上の燃料を使用しなければならないことになる。また、触媒の寿命を長くするために、被処理ガス中のダストや触媒毒となる物質を事前に調査し、前処理設備を考慮しなければならない。

以上、活性炭吸着法と触媒酸化法について述べてきたが、いずれの脱臭装置を設置するにしても、現状の印刷システムでは労働環境が悪く、このシステムのままでこれを改善するためには、換気量(処理風量)を大きくしなければならず、その結果、脱臭装置の設備費および運転費が大きくなる。この対策として、乾燥工程の改善や溶剤蒸気の集め方に改善を行ない、処理装置を小型化してゆくことが望まれる。今後は悪臭や有機溶剤の処理対策を検討する場合、労働環境や冷暖房時の熱負荷の問題などと処理風量の関係を含め、建築物全体から総合的な検討をする必要がある。

謝辞 本実験の遂行にあたり、終始ご協力を頂いたC社の山本氏、他の方々ならびにD社の堀野氏に深く敬意を表します。

§ 8. まとめ

脱臭装置を選択する場合、被処理ガスの組成と濃度、装置の性能、設備費、運転費など種々の条件を考慮して決定する必要がある。今回の印刷工場の脱臭計画に対して、活性炭吸着法と触媒酸化法について実験を行なった。理由は前述したとおりであるが、その結果としていろいろな問題点が明らかになった。

活性炭吸着法は活性炭単位重量当りの吸着量が決まっているため、破過点に到達すれば新炭に取替えるか、現場で再生しなければならない繁雑さがあり、その繁雑さをさげようとすれば活性炭量を多くしなければならず、装置が大型化し、据え付け面積も大きくなる。また水蒸気脱着による再生と溶剤を回収して再利用を計画する場合、IPAのように凝縮水中に移行する成分があれば精溜塔などの精製工程が必要になり、さらに装置が大型化してくる。また、精製が十分に行なわれない場合、排水による水質への2次汚染も心配される。

触媒酸化法は処理風量の大きさ、熱回収率および触媒の耐久性などがランニングコストに大きく影響する。

<参考文献>

- 1) 環境庁編：“環境白書(昭和49年度)”
- 2) 石黒辰吉：“東京都における悪臭公害の現状と環境(敷地境界線)測定法” PPM 第6巻12号(1975) pp. 60~70
- 3) 加藤竜夫：“大気汚染のガスクロマトグラフ技術” 三共出版 昭和50年
- 4) 慶伊富長：“吸着” 共立出版 昭和47年
- 5) 国部進：“実用的吸着装置(活性炭工業)” 重化学工業通信社 昭和49年
- 6) William C. McCarthy：“Ind Eng. Chem. Process Des. Develop.” Vol. 10, No. 1, 1971, pp. 13~18
- 7) 飯田泰滋：“トルエン-MIBK 混合溶剤の回収(吸着—工場操作シリーズ No. 7—)” 化学工業社 昭和46年