

No. 12

March 1976

REPORTS OF

THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

北海道工業開発試験所報告

第 12 号

昭和 51 年 3 月

工業技術院

北海道工業開発試験所

悪臭防止技術に関する研究

目 次

報 文

1. 流動酸化法による脱臭技術 (1)	1
浜田智夫, 三浦正勝	
2. 流動酸化法による脱臭技術 (2)	5
三浦正勝, 浜田智夫	
3. 流動燃焼による悪臭防止技術	11
三井茂夫, 本間専治	
4. 吸着による悪臭防止技術	15
三井茂夫, 本間専治	
5. 悪臭の分析法	21
浜田智夫	
6. 横型攪拌槽におけるH ₂ Sの吸収除去	24
福田隆至, 井戸川 清, 佐藤光二	
安藤公二 (室蘭工業大学)	
遠藤一夫 (北海道大学工学部)	
中野茂夫 (旭カーボン株式会社)	

技 術 資 料

悪臭防止技術概説	31
三井茂夫	

流動酸化法による脱臭技術 (1)

浜田 智夫・三浦 正勝

1 ま え が き

工業的規模における脱臭方法としては燃焼、化学的酸化、吸着、被覆および液体（水、酸、アルカリ等）による洗滌などがあるが今後の脱臭法は、処理廃物等による二次的公害を防ぐことが重視される。当所においては、この観点に立って燃焼法の検討を進めている。

従来、悪臭成分の分解には650℃、0.3秒以上という温度と時間が必要といわれており、濃度の希薄な大量の気体を処理するために膨大な熱エネルギーを必要とし、原理的には良い方法であるにもかかわらず運転費がかさむという欠点がある。このことが燃焼法の実用上における大きな障害であった。また、重油燃焼による直燃処理等では、コールドスポットに基因する低効率や熱損失をさけることが困難であった。

当所においては、流動層技術に関して広く深い応用発展が蓄積されており、無煙燃料、活性炭、火山灰バルーン等の製造およびプラスチック廃棄物処理等に大きな成果をあげている。流動法の利点は、温度分布が均一で不必要な高温部分がなく、コールドスポットを生じない。自動制御および熱回収が容易であり、さらに流動媒体に触媒活性をもつ物の使用が容易で、これにより処理温度を下げ効率を上げることも可能である。

このようなことから、脱臭に適した流動装置の開発に必要な基礎的な検討を行うとともに流動媒体の探索を進めた。

2 流動酸化による脱臭

悪臭の主要成分であるトリメチルアミンおよびメルカプタン等の流動酸化を図1に示す小型実験装置によって行い、処理温度、接触時間、除去率等の関連について装置化に必要な基礎的資料を求めた。

2・1 実験装置および方法

流動炉は、内径51mmφ、高さ500mm、Sus.27ステンレス管を用い、下端から200mmの位置に孔径1mm、開孔比1%の目皿を設けた。媒体は珪砂粒、平均粒径0.35mm、かさ密度1.4gr/cm³、流動開始速度8.5cm/secのものをを用い充填層高50mmとした。アルメルクロメタル熱電対を媒体層内および層上20mm、70mm、120mmの

位置に装入し炉内の温度分布を測定した。

悪臭成分の分析は、島津 GC-4APTF 型ガスクロマトグラフを用い、キャリアガス窒素 50 ml/min、カラム温度 50℃、DNP 25% 充填 1 m カラム、水素炎は水素 0.8 atm、空気 1.5 atm、検出感度 $10^3 \times 0.2 \sim 6.4$ で行った。

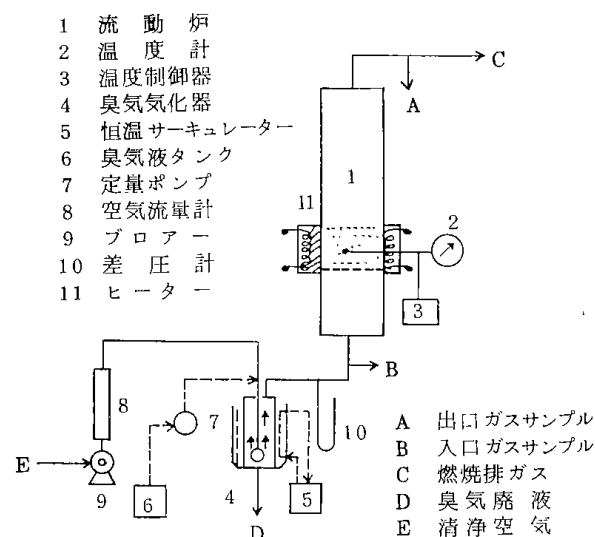


図1 実験装置概要

悪臭ガスの発生方法は次の方法によった。すなわち、トリメチルアミンまたはメルカプタンを含む液体を定量ポンプにより一定量気化器に送り、同時にプロアーからの清浄空気をこれを通して液と空気を接触させ、臭気ガスを一定濃度で連続的に発生させて流動炉に送入了。送入ガス濃度は、液の濃度と量および空気量によって調整した。装置入口と出口のガス濃度をそれぞれ測定した。気化器の温度は外壁ジャケットに恒温水を循環させて定温に保った。

炉温はニクロム線による外熱式として温度指示調節計により調節した。実験条件は次の通りである。送入ガス中の臭気濃度約100、1,000ppm、層内温度 300℃～700℃、媒体とガスとの接触時間 0.1～0.5 sec である。

ただし、接触時間 θ_g は媒体の静止層高 L_c をそのときの温度における空塔速度 U_o で割った値である。

(2)

2・2 実験結果

2・2・1 炉内温度分布

流動炉内の温度分布を図2に示す。設定温度 700℃ のとき、接触時間 0.1sec において、層上 20mm の位置で 600℃、70mm の位置で 430℃、接触時間 0.5sec においてはそれぞれ 500℃ および 270℃ を示し、設定温度 500℃ のとき、接触時間 0.1sec において、430℃ および 340℃、接触時間 0.5sec においては、それぞれ 340℃ および 190℃ であった。媒体層内は、ほぼ均一に設定温度が保たれた。この結果から反応は大部分、媒体と接触している時間、すなわち、媒体層内で進行しているものと推測された。

2・2・2 反応前後のガスクロマトグラム

流動炉の入口と出口、すなわち、反応前と反応後における臭気成分の消失状態の一例を図3に示す。設定温度 500℃、接触時間 0.3sec におけるガスクロマトグラムである。

同図の左がメルカプタンのチャートで、入口側、最

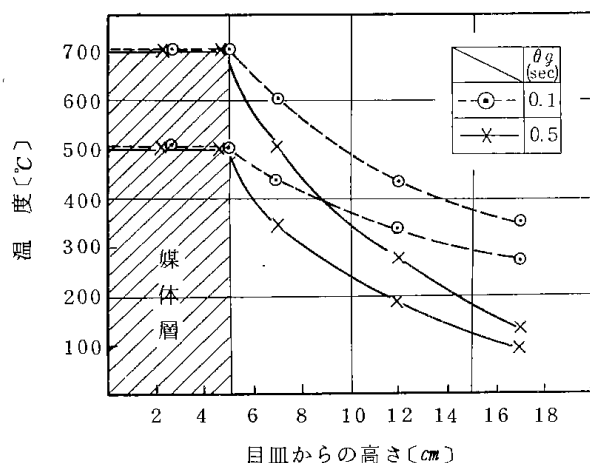


図2 炉内温度分布

初のピーク1は試料注入によるショック、第2のピークがメルカプタン、第3のピークは溶媒として用いたエチルアルコールである。出口側も最初のピーク1は試料注入のショック、第2、第3のピークは不明生成物、第4の小さいピークが未反応メルカプタン、第5のピークは未反応エチルアルコールである。面積比から計算して除去率約97%という結果が得られる。エチルアルコールはメルカプタンを希薄水溶液にするさい溶媒として用いたものである。

同図の右はトリメチルアミンのピークである。出口側は試料注入によるショックの他は、はっきりしたピークは認められず、除去率100%とみなされる。

2・2・3 不明成分の発生

図3に示したように反応条件によっては、不完全酸化物とみられる不明成分が検出された。接触時間 0.3 sec における各温度のメルカプタンの除去率と不明成分の発生状態を図4に示す。同図の縦軸はメルカプタンの入口濃度に対する出口成分濃度の比率である。不明成分1は未確認ではあるが CO と考えられる。不明成分2は大部分、溶媒に用いたエチルアルコールから生成するアセトアルデヒドである。

必要な接触時間と温度が与えられない場合には不完全酸化物が生成されることを示しており、メルカプタンについていえば、接触時間 0.3sec の場合 700℃ 以上において完全酸化がなされることになる。トリメチルアミンの場合は、図3から認められるように、500℃ において不明成分の発生は認知されない。

2・2・4 トリメチルアミンの成去率

炉温 300~700℃、接触時間 0.1sec、0.3sec および 0.5sec におけるトリメチルアミンの除去率を図5に示す。同図から、炉温 500℃ 以上、接触時間 0.1sec 以上

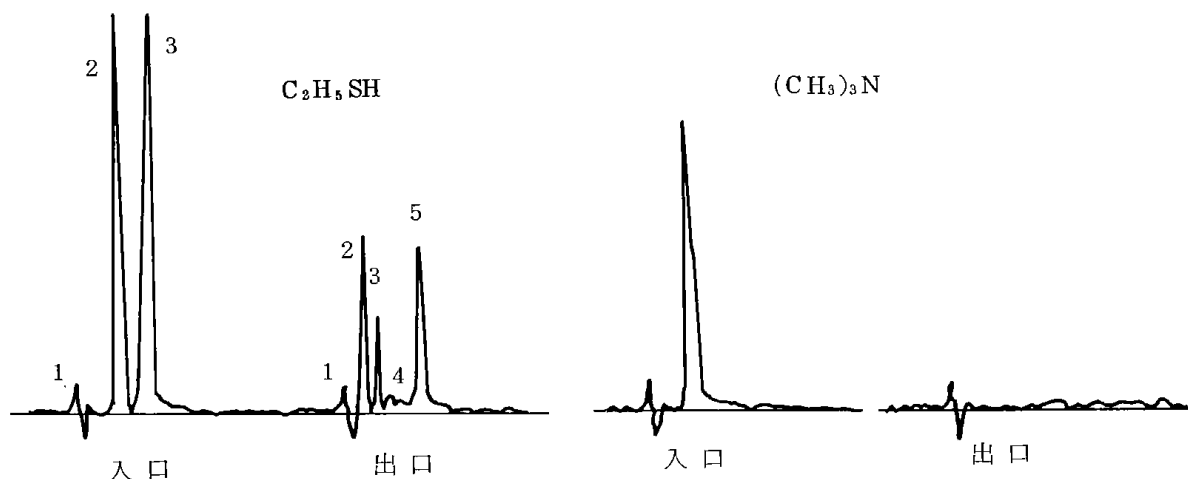


図3 流動炉出入口のガスクロマトグラム例 ($\theta g: 0.3 \text{ sec}$, at 500℃)

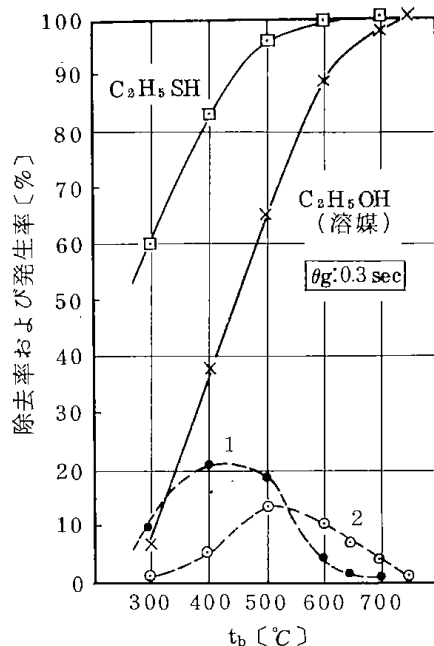


図4 処理温度による不明物質の発生状態

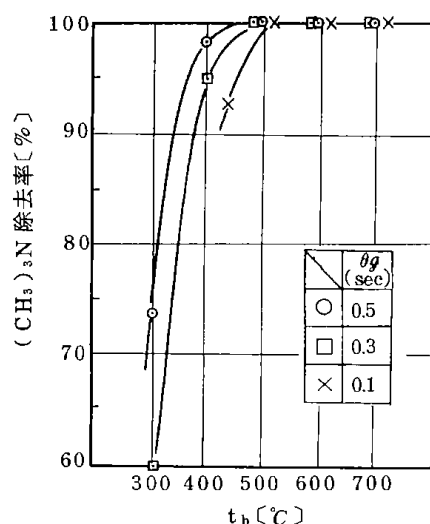


図5 処理温度と $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 除去率との関係

で、トリメチルアミンは、ほとんど完全に除去されることがわかる。接触時間を大きくすると100%除去に要する処理温度はやや下がるが、接触時間の影響は小さい。温度の低い場合には接触時間の影響が大きくなる。

2・2・5 メルカプタンの除去率

トリメチルアミンの場合と同一条件におけるメルカプタンの除去率を図6に示す。接触時間0.1secでは温度700°C以上、0.3secでは600°C以上、0.5secでは500°C以上において、ほぼ完全に除去される。接触時間の影響がトリメチルアミンにくらべて、より著しいことが特徴である。

2・3 考 察

(a) 実験結果から、除去率98%以上となる条件を求

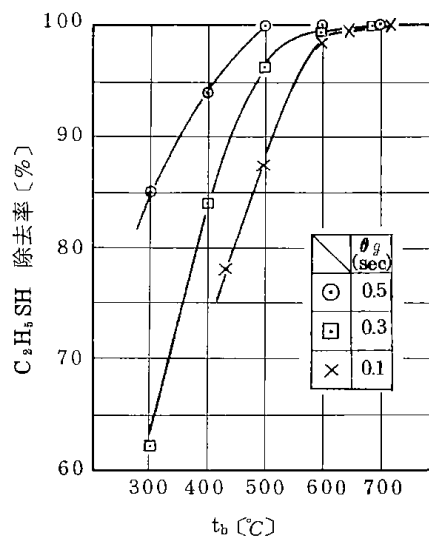


図6 処理温度と $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 除去率との関係

めてみると、トリメチルアミンについてはそれぞれ接触時間0.1secで470°C、0.3secで430°C、0.5secで390°C以上、メルカプタンについてはそれぞれ0.1secで580°C、0.3secで540°C、0.5secで460°C以上である。

(b) トリメチルアミン、メルカプタンともに、入口の濃度が約100ppmと1000ppmの間では濃度差による除去率の差はほとんど認められなかったので実験結果を一本にまとめた。

(c) 処理条件によっては不完全酸化物の発生をみた。メルカプタンの場合500°C付近で刺激臭が感知されたが、これは大部分溶媒として用いたエチルアルコールからくることを確めた。両者とも、除去率100%の条件においては不完全酸化物の生成は痕跡以下であった。

(d) 流動酸化によって、悪臭の主要成分であるトリメチルアミンおよびメルカプタン等を効率よく除去できる見通しを得た。

(e) 媒体に触媒活性をもつ物質を用いることにより、いっそう処理効率を上げることが推測された。

3 流動媒体の検討

加熱酸化により悪臭成分を処理する方法においては、経済性などから、できる限り低い温度で高い除去率をあげることが望ましい。流動層の媒体に触媒活性のある物質を使用することにより処理温度の低下が可能である。従来、接触酸化の触媒として白金等を使った例が報告されており、特殊な用途に実用化されているようであるが、高価であり触媒毒に弱いという欠点もあるため一般的なものとはいえない。

われわれは、水産加工場の悪臭処理にも実用できる

(4)

安価な媒体という目標にそって、その検索を試みた。石油の熱分解触媒として、シリカ-マグネシア系のものが用いられている例などから、北海道内に多量に賦存し主成分が、シリカ-マグネシアである超塩基性岩に着目して検討を進めた。

3・1 実験装置および方法

前項(流動酸化による脱臭)と同じ実験装置を用い、同じ方法により、各種の媒体による比較検討を行った。なお、天然鉍石を未処理のまま用いると活性が不安定であり、寿命にも問題があったので、次の方法で前処理改質を行った。

(a) 超塩基性岩の酸処理

北海道日高産の超塩基性岩を平均粒径0.35mmに粉碎し、1.5倍容積の20%硫酸に20分間浸漬、攪拌後、可溶分を濾別し、硫酸根を洗液に検出しなくなるまで水洗し乾燥して60メッシュ以下を篩別して除いたものを媒体とした。

3・2 実験結果

比較のため硅砂のほか6種の媒体による脱臭実験を行い、表1の結果を得た。未処理の超塩基性岩では経時変化がみとめられ、活性の劣化が著しく、1時間後には約30%の除去率低下を示した。これにたいし、酸処理により改質した媒体は1時間後も活性の劣化は認められず、300℃において除去率100%を示した。

表1 各種媒体*によるEtSHの除去率

	媒 体 名	t _b (℃)	除 去 率 (%)	
			開 始 時	1 時間後
A	ポプカライト	室温	100	0(数分後)
B	天然ゼオライト(長万部産)	450	100	96
C	アルミナ (Al ₂ O ₃ 86.9%, SiO ₂ 11.6%)	450	60	—
D	シリカゲル	400	79	81
E	超塩基性岩(日高産)	300	96	65
F	酸処理超塩基性岩	300	100	100
G	硅砂	450	91	91

* 媒体平均粒径0.35mm, θ_g 0.3秒

4 あとがき

流動媒体に超塩基性岩を用いて接触酸化の触媒効果があることを確かめ、さらに、酸処理によって活性の向上と寿命の改善がなされた。硅砂等の無活性媒体にくらべて処理温度を約150~200℃下げても悪臭成分の処理が可能であるとの知見を得た。

参考文献

三浦, 浜田, 荒井, 三井: 大気汚染研究 6, 182, (1971)

三浦, 浜田, 工藤, 荒井, 三井: 大気汚染研究 7, 135, (1972)

重田: PPM, 1, 55, (1971)

井上: 同上, 2, 47, (1971)

沢谷: 同上, 3, 45, (1972)

石黒: 同上, 3, 53, (1972)

日本鉍業会北海道支部冶金研究会: 第3回冶金研究会資料, (1972)

化学工業社: 反応別実用触媒, (1970)

流動酸化法による脱臭技術 (2)

——蛇紋岩触媒について——

三浦正勝・浜田智夫

1 ま え が き

前章¹⁾²⁾³⁾により、蛇紋岩触媒の有効性が認められたので、それを基調として、詳しく検討を行い、さらに、クラフトパルプ工場において、現地試験を行ったので併せて報告する。

2 試料蛇紋岩

本実験に使用した蛇紋岩は、北海道の日高地方に多量に産出するものであって、主要成分の化学分析の結果は、表1に示す通りである。参考に、本邦各地より産出する蛇紋岩の組成⁴⁾を表2に示したが、これらと比較して、本実験に用いた試料は、一般的なものであ

るといえよう。

酸処理蛇紋岩の化学分析の一例を同じく表1に併示した。この酸処理の条件は、平均粒径0.35mmの蛇紋岩を1.5倍重量の20vol %硫酸中で、時々攪拌しながら、20分浸漬し、その後水洗、乾燥したものである。

酸処理によって蛇紋岩の粒径は、殆んど変化しないが、比表面積(BET法)は、30~50m²/grであった。この値は原石に比べて約10倍程度増加している。

また、蛍光X線による分析結果を表3に示した。酸処理による影響は、添加したコバルトのX線強度を基準として計算すると、クロムは1.3倍、マンガンは0.6倍などを示しており、この倍率は、定性的に各成分の増減を示しているとみなしてよい。

表1 供試蛇紋岩の組成および酸処理後の組成変化

	供試蛇紋岩	酸処理後の蛇紋岩	酸処理後の増減
SiO ₂	33.5 (%)	43.4 (%)	+ 9.9 (%)
MgO	41.3	36.0	- 5.3
Fe ₂ O ₃	6.7	5.7	- 1.0
FeO			
Al ₂ O ₃			
Ig·loss (H ₂ O·CO ₂)	17.1	13.7	- 3.4
CaO	Trace	Trace	—
小 計	98.6	98.8	—

3 基礎試験

3・1 実験装置および実験方法

実験装置の概略を図1に示した。

流動炉は、内径81mmφ、高さ1000mm、SUS27のパイプを用い、上端から330mmの位置に分散板を設けた。分散板の孔径は1mmφ、開孔比は2.8%である。

このほか前章、図1に示した内径51mmφの流動炉も用いた。

試験用ガスは、悪臭ガス(メチルメルカプタン)をボンベから、マイクロバルブにより微量供給し、一定量の空気で希釈する方法により、その濃度を調整した。

そのほか、実験方法は前章(1)に準じて行った。

表2 本邦名地の蛇紋岩の組成

	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Ig·loss	Total
理論組成	43.7	43.3	—	—	—	13.0	100.0
北海道日高	39.09	38.03	8.23	0.76	0.47	13.31	99.89
新潟	37.14	39.79	7.15	2.71	—	12.73	99.52
群馬鬼石	41.05	34.38	7.47	2.56	0.78	14.29	99.54
埼玉越生	38.15	38.39	7.98	1.80	1.29	13.72	101.33
埼玉長瀬	30.97	40.01	7.50	4.25	4.56	12.99	99.98
鳥取日野上	40.08	35.92	9.12	1.92	0.06	12.86	99.96
大分伊崎	37.17	36.52	12.17	0.50	0.34	13.92	100.02

表 3 蛇紋岩の微量成分の X 線強度

λ [20]	成 分	原石の X 線強度 [cps]	硫酸処理後の X 線 強 度 [cps]	処理後の X 線 強 度 倍 率
43.6	Ni	1.900	1.800	1.1
111.0		1.160	1.000	1.0
62.5	Mn	1.620	920	0.6
69.3	Cr	2.800	3.100	1.3
121.4	Fe	1.740	1.500	0.9
47.4	CO [添加]	2.800	2.480	1.00

分析条件：ノレルコ蛍光 X 線分析装置

分光結晶：LiF, 40Kv 20mA He 流通

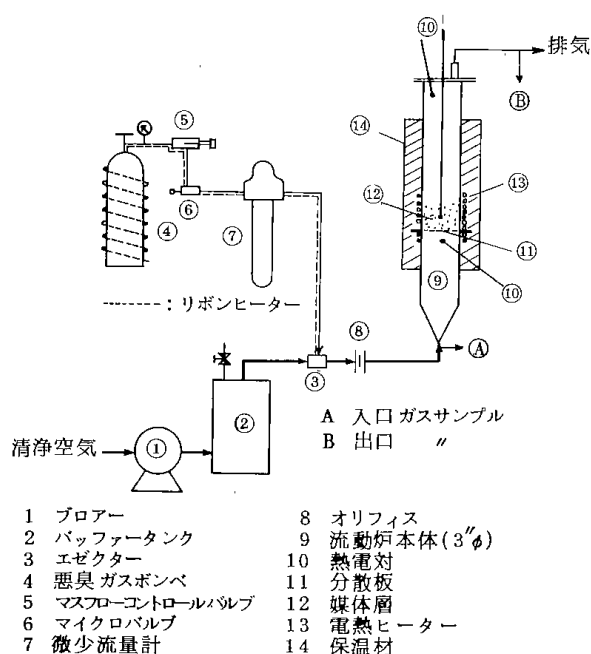
F・S: 5×10^3 cps試料 5g + Co_2O_3 50mg 添加

図 1 実験装置概略図

3・2 実験結果

3・2・1 酸処理時間と除去率の関係

酸処理法は前述したとおりであるが、その際の処理時間を変えて、除去率との関係を見た。

実験条件は、悪臭ガスとしてメチルメルカプタンを用い、濃度 100 ppm、空塔速度 25 cm/sec とした。媒体層は層高 10 cm (重量 515 gr)、温度は外熱によって 300 °C に制御した。なお、使用した原石の粒径は 0.59 ~ 0.72 mm である。

実験結果を図 2 に示した。悪臭ガス流通開始後 30 分程度では、酸処理時間別によるメチルメルカプタンの除去率の差は認められないが、通気時間の経過とともに酸処理時間による差は大きく開いている。このよう

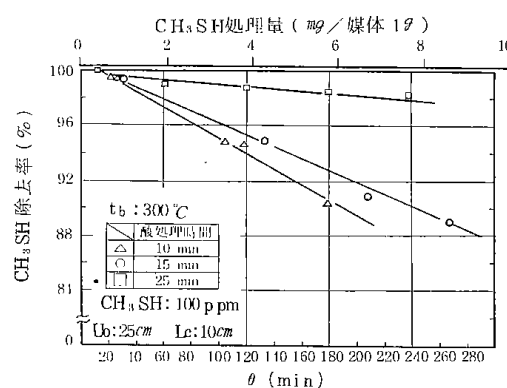


図 2 酸処理時間による除去率の影響

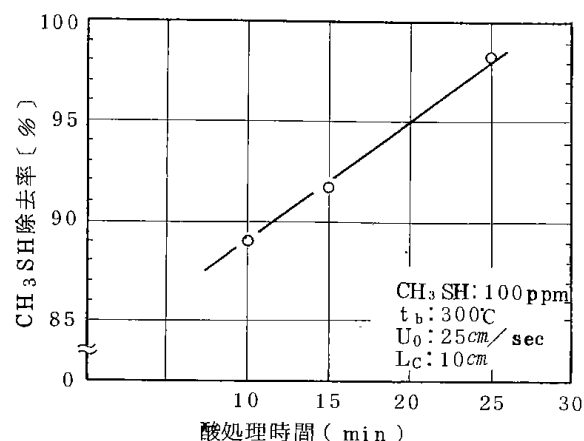


図 3 酸処理時間と除去率の関係

に酸処理時間の影響は極めて大きい。また、この条件において酸処理時間が 25 分以上では、顕著な変化は認められなかった。

メチルメルカプタンの入口濃度が約 100 ppm のガス 15 Nm³ を処理した際の除去率を示したものが図 3 である。

3・2・2 反応前後のガスクロマトグラム

流動炉前後におけるメチルメルカプタンの消失状態の一例を FID のガスクロマトグラムにより図 4 に示す。

〔測定条件〕

カ ラ ム : D・N・P (25wt%)

担体 シマライト (60~80メッシュ)

3mmφ, 1m, ステンレスカラム, 温度50℃

キャリアガス: N₂ 50ml/min検 出 器: FID, (10³×32)

ガスクロ本体: 島津GC-4A PTF

(デジタルインテグレーター: 島津ITG-2A)

ピーク { 1. air
2. CH₃SH
3. 不明成分

S: 試料注入位置 (注入量: 5ml)

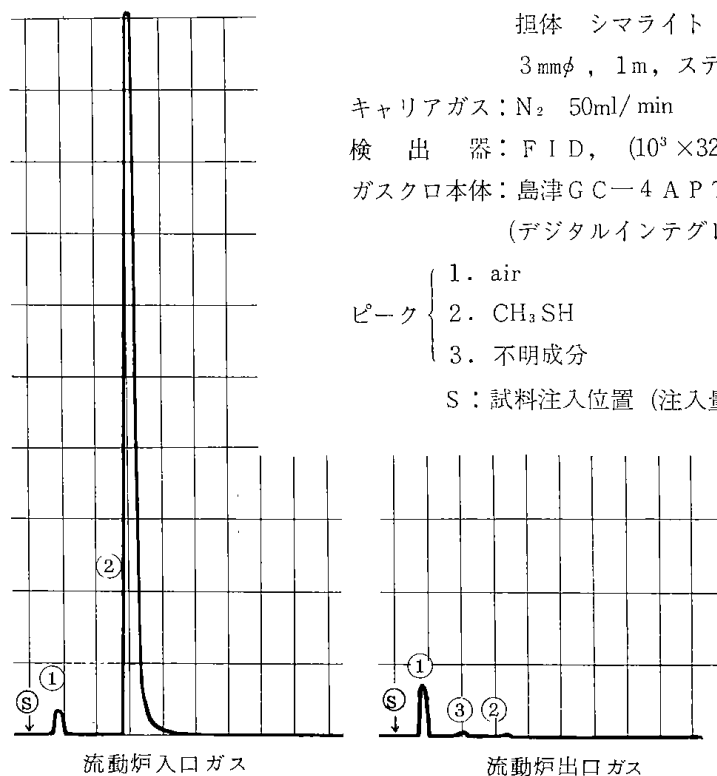


図4 反応前後のガスクロマトグラムの一例

使用媒体は、25分間酸処理した粒径0.5~0.6mmのもので、充填量は500gr, 層高は10cmである。

実験条件は、温度300℃, 空塔速度17cm/secであり、このガスクロマトグラムは、メチルメルカプタン入口濃度が100ppmのガスを連続通気して90分後に分析したものである。

入口濃度100ppmに対し、出口濃度は0.3ppm(積分計による)で除去率99.7%である。不完全酸化物である不明成分のピークは、ほとんど認められず、300℃ではほぼ完全に酸化分解されていると思われる。

3・2・3 酸処理蛇紋岩による脱臭試験

ここで使用した媒体は、前述の方法で約20分酸処理したもので、平均粒径は0.35mmのものである。実験装置は、前報(1)の図1のものを用い、実験条件は層内温度200℃, 300℃, 層高5cm, 媒体との見掛け接触時間0.3secである。

悪臭ガスとしては、エチルメルカプタンとトリメチルアミンを用いた。

実験結果を図5に示した。

層内温度が300℃の場合は、いずれも良好な結果を示しているが、200℃ではよくない。とくに、ガスに

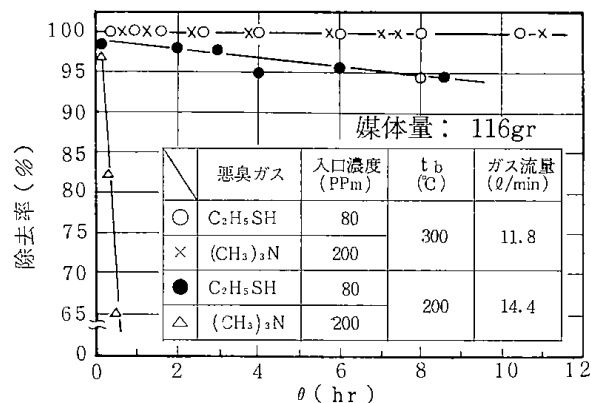


図5 悪臭ガス処理時間と除去率の関係

(8)

によって顕著な差がある。

3・2・4 メチルメルカプタンによる長時間試験

使用した媒体は、20～25分間酸処理したもので、平均粒径は0.35mmである。

実験条件は、メチルメルカプタン濃度 100ppm、空塔速度17cm/sec、層高10cm、媒体充填量は 460grである。

実験結果を図6に示した。始めの実験温度は 300℃であって、除去率は24hr後に86%となった。その時点で処理温度を 400℃に上げると、除去率は向上して100hr後も殆んど低下がみられなかった。また、そのように経過した媒体を 300℃にもどした場合は、再び前と同様の下降線を確認められた。従って、実際上は、メチルメルカプタンに対しては 400℃の処理温度が必要であるといえよう。

また、長時間使用した媒体を600℃に加熱した場合は、急激に活性が落ちることが確かめられたが、これは一般に蛇紋岩の場合 600℃辺から結晶水の脱離が始まり 650℃でそのピークに達することが知られており、遊離MgO および SiO₂が生じる故であると考えられる。

以上の結果から、この酸処理蛇紋岩の使用温度は、400～500℃程度である。

4 現地試験

4・1 クラフトパルプ工場(K・P工場)における 現地試験

K・P工場における悪臭ガスは、硫化水素、メルカプタン、サルファイド類であって、これらを発生する主要箇所は、(イ)蒸解工程、(ロ)黒液濃縮工程等である。

現地試験は、王子製紙株式会社江別工場の協力を得て行ったが、別報⁶⁾に示したように、ガス爆発という保安面を十分考慮して実験を行う必要があった。蒸解によって生成するイオウ化合物は、濃縮度、最終 PH など工場の操作条件によって、濃度および放出量が変わるから一層この点は留意しなければならない。実験箇所は、真空蒸発かんの排気を選定した。

4・2 実験装置および実験方法

図7に実験装置の概略を示した。また図8は流動燃焼炉の詳細図であって、分散板は孔径 2mmφ、開孔比 5%である。ガスはまず逆火防止器(ステンレス金網、18と4メッシュを交互に各10枚、2箇直列)を通り、除湿器に入る。これは真空ポンプの脈動を緩和するバッファータンクの役目も兼ねている。そのあと、流量計を経て燃焼炉に入る。ここで悪臭ガスの相当部分は燃焼されるが、構造的にも熱量的にも十分ではない。それから流動炉に入り、媒体層により完全に酸化されて大気に放出される。

なお、入気側には、干渉屈折計型ガス警報器と全炭化水素計を設置して、ガス濃度を常時監視することとした。前者は、爆発性ガスとして、最も確率の高い硫化水素に着目して、その目盛で警報を出すようになっている。後者は、悪臭の原因となるメルカプタンなど有機化合物の総括的な値の変動を知るためのものである。

流動炉の温度は、灯油の燃焼量で300～400℃の間に、任意に設定することとした。処理ガス流量は350m³/hrであって、流動層の空塔速度は50cm/secとなる。

媒体は、平均粒径 1.3mm、酸処理時間は30～40分、

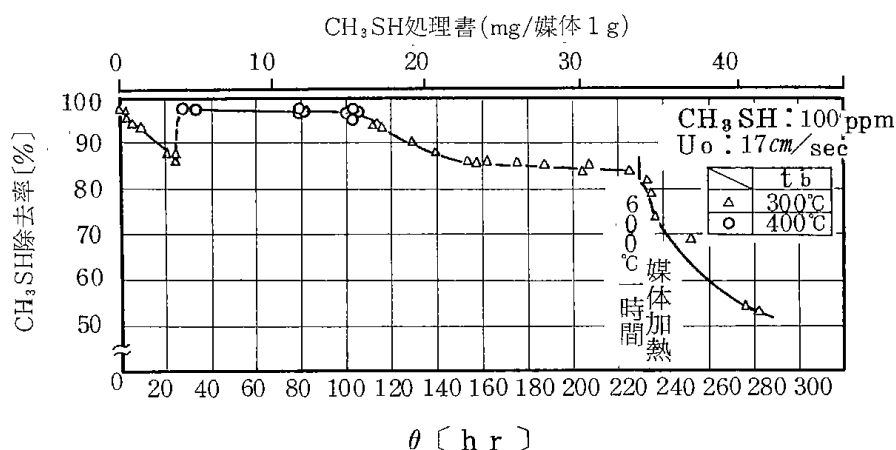


図6 媒体の連続使用における除去率の経時変化

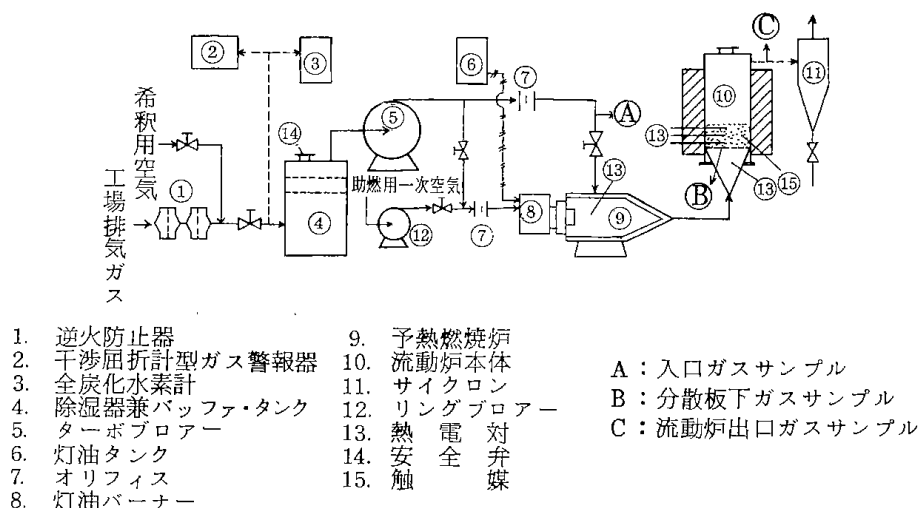


図7 現地悪臭除去実験装置概略図

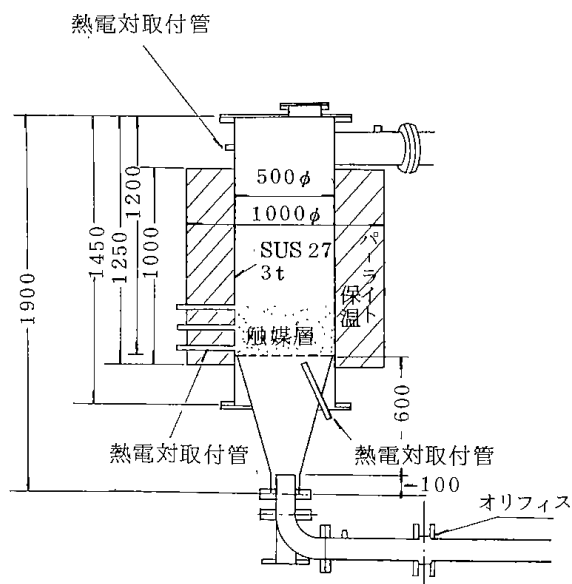


図8 流動燃焼炉詳細図

最小流動化開始速度35 cm/secのものを50kg使用した。
静止層高は25 cmである。

悪臭ガスは、燃焼炉入口、流動層入口および出口の3箇所から採取した。分析は、主に現場におけるFIDガスクロと、1 lの試料びんで採取したものについて試験所実験室におけるFPDガスクロを併用して行った。

4・3 実験結果と考察

実験箇所の入口ガス成分の分析例を表4に示した。これによると、メチルメルカプタン、硫化水素の濃度に比べて、サルファイド類の含有量は極めて少ないので、除去率の評価については、閾値の小さいメチルメルカプタン濃度に着目して表わすこととした。

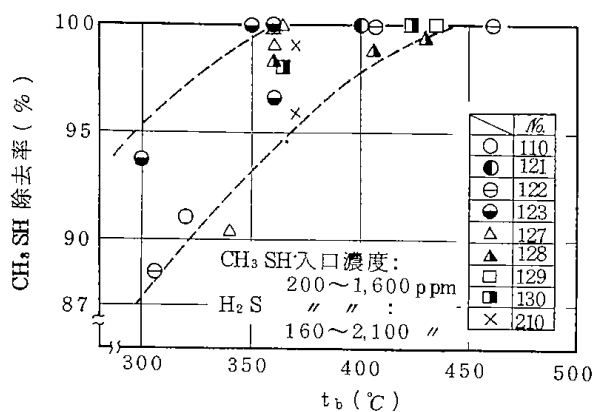
実験は昭和50年8月21日～30日の10日間、1日約6 hr程度、同一媒体を繰返し用いて行った。その間の排ガ

表4 装置入口の悪臭ガス分析値の一例

	H ₂ S	CH ₃ SH	(CH ₃) ₂ S	(CH ₃) ₂ S ₂
#1	1,400ppm	448ppm	trace	trace
#2	130 "	889 "	"	0.47ppm
#3	1,900 "	1,598 "	"	0.23 "
#4	660 "	219 "	"	trace

ス濃度の変動は大きく、メチルメルカプタンの濃度で200～1,600ppm、硫化水素では160～2,100ppmの間にあった。

この一連の実験結果を図9に集約した。この図から先に基礎試験でも得たように、処理温度400℃以上の場合には、ほぼ完全に除去されることが示されている。因みに、燃焼炉での除去率は75～95%程度であった。

図9 CH₃SH除去率と層内温度 t_b の関係

5 あとがき

酸処理を施した蛇紋岩は、アミン、メルカプタン等の悪臭物質に対して酸化分解温度を下げる触媒作用を有し、酸化脱臭促進剤として有効である。

トリメチルアミン、エチルメルカプタンの単成分悪臭ガスには、約 300℃ の低温においても、ほぼ完全に分解する能力を有するが、メチルメルカプタンの場合 300℃ 前後の低い温度で処理すると、不完全な酸化物であるジメチルジサルフィドが媒体中に微少残存し、これが蓄積され劣化の原因となる。このジメチルジサルフィドは、400～500℃ にすることにより容易に分解し、媒体は元の活性にほぼ回復する。一方、無機悪臭ガスである硫化水素に対しては、媒体中に吸着物質が認められ、これが触媒劣化の大きな原因となるので、触媒層以前に水洗などで除去する必要がある。

以上のことからトリメチルアミン等の単成分悪臭ガスに対しては、300℃ 程度の低温においても十分使用可能であるが、メチルメルカプタンおよび多成分悪臭

ガスを完全分解するには、見掛け接触時間 0.2～0.3sec で約 400～500℃ 必要と思われる。また、水洗等他の脱臭処理法と併用することにより、天然に豊富に産する蛇紋岩が接触酸化法の触媒として利用できる可能性を示した。

参考文献

- 1) 三浦正勝, 浜田智夫, 荒井 深, 三井茂夫: 大気汚染研究 **6**, 182, (1971)
- 2) 三浦正勝, 浜田智夫, 工藤一至, 荒井 深, 三井茂夫: 大気汚染研究 **7**, 135, (1972)
- 3) 浜田智夫: 産業公害防止技術, 日本産業技術振興協会発行 271, (昭和48年版)
- 4) 鹿谷洋一: プラント工学, 12月号, 40, (1968)
- 5) 三浦正勝, 本間専治, 浜田智夫, 三井茂夫: 化学工学, 北海道大会研究発表講演要旨集 174, (1975)
- 6) 三井茂夫: 産業公害防止技術, 日本産業技術振興協会発行 279, (昭和50年版)

流動燃焼による悪臭防止技術

三井茂夫・本間専治

1 まえがき

当試験所は、北海道に立地した関係もあって、昭和35年設立当初から、石炭に関する研究を進めてきた。とりあげたテーマのうち、無煙燃料、活性炭、成型コークスの製造法など一連の石炭利用技術は、そのプロセスのなかに、大なり小なり流動乾留に関するものを含んでいた。

従って、必然的に、流動層に関する諸種の問題について検討を行わねばならなかった。

また、流動層は石炭に限らず、廃棄物処理や、各種の無機物の焼成にも応用できるわけで、そのひとつとして、タイヤの熱分解や、火山灰バルーンの焼成があげられる。

このような展開は、ひとつの熱処理として、流動層が悪臭処理に対しても有力な可能性をもっていることを示唆している。しかし、化学装置に限らず、殆んどすべての技術製品がそうであるように、一つの長所は同時に短所となる場合が多い。流動層が可成万能であっても、あるものの製造方法が、そのまま悪臭処理装置になり得るとは考えられない。つまり、長を採り、短を捨ててその適合化をはかるべきである。また、別の見方をすれば、悪臭発生箇所の複雑さからみて、ある所には不適であるが、またある箇所には適すると云う多様性の点も考えられよう。

流動層は化学装置として、極めて優れたものであり、石油の接触分解等に多く用いられている。その最も大きな利点は、何と云っても温度制御の容易さにある。層内の混合が極めてよいため、温度は均一であり、他の装置にあり勝ちな局部加熱、あるいはコールドスポット等がない。同時に短所は、矢張り混合による粒子の摩耗もひとつにあげられるであろう。しかし、このような点をふまえて、短所を改良しつつ燃焼脱臭装置としての可能性を検討してみた。

2 砂媒体燃焼法

2・1 ベンチスケール試験

悪臭の熱分解については、有名なロスアンゼルス・ルール64（1959年）によって、「非食用油脂精製工程

から出る臭気廃ガスは、焼却温度1200°F（650℃）以上、滞留時間0.3秒以上で燃焼脱臭すること」ときめられている。筆者らが3"φの小型流動炉で試験した結果¹⁾ではガス滞留時間が、0.3秒の場合、アミンの場合500℃メルカプタンの場合600℃で、100%除去できることを確かめた。しかし、700℃以下で、メルカプタンの場合、不明物質が検知されるので完全燃焼を行うには実用的にも700～800℃以上を必要とする。ただし、この場合のガス滞留時間は、砂の入っていない状態、すなわち空塔に換算した速度で、砂層の静止層高を除いたもので、実際の滞留時間より大分小さい値となる。

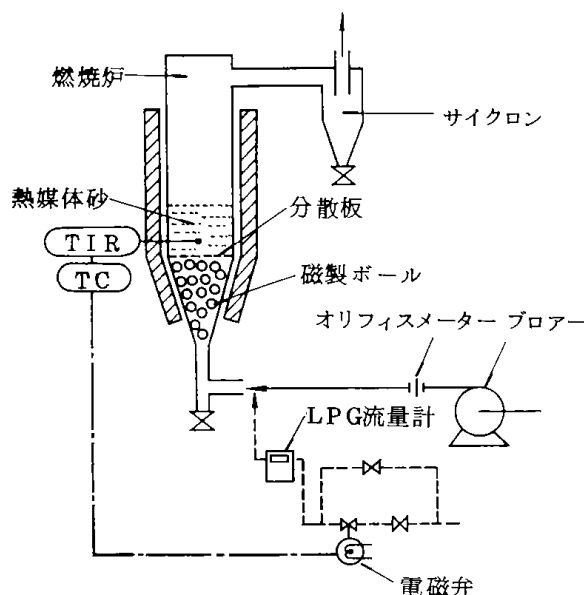


図1 ベンチスケール試験装置

ベンチスケール試験の装置は、内径6"φ高さ約1.5mで、外熱はスタート時のみ使用する。この装置の概略を図1に示した。分散板は3mmのステンレス板に、直径2mmの穴を多数あけたもので、開孔比1%である。実際の設計では、流速、使用媒体に応じて適切な値をとることになる。分散板下の球型の充填物は、特に必要はないが、誤って爆発がおきた場合の防爆の役目を持っている。

ここで使用した砂は、流速20～40cm/secの場合は4号硅砂（粒度分布等は表1参照）、50～90cm/secではそれよりも粗い3号硅砂を用いた。

操作方法は次の如くである。まず、砂を流動化させ

表 1 4号硅砂の粒度分布等

ふるい目 (mm)	重量率 (%)
+1.19	3.2
1.19~1.00	27.1
1.00~0.84	40.0
0.84~0.59	26.8
-0.59	3.6

かさ密度 1.4qr/cc, u_{mf} 53cm/sec

てから、壁に捲いた電熱線によって砂温を 800℃ まで上昇させる。そして、下部から、流動化空気に燃料を混入し、外熱を切る。その後は、層内の温度は熱電対で検出されて、自動的にガス量が調節され、指示温度を維持するわけである。

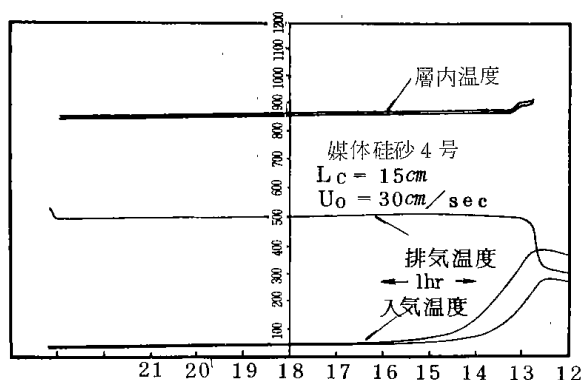


図 2 層内温度のチャート

その温度の制御の状態を図 2 に示した。制御系は、簡単な on-off で行った。この装置では、燃料が処理すべき悪臭ガスに、混合された状態で層内に入るから、爆発の危険性があるようにみられるが、この点の安全性については、十分確かめている²⁾。加えて、悪臭処理装置の場合は、次に述べる熱収支式からも、爆発限界よりかなり低い状態であるからその懸念はない。

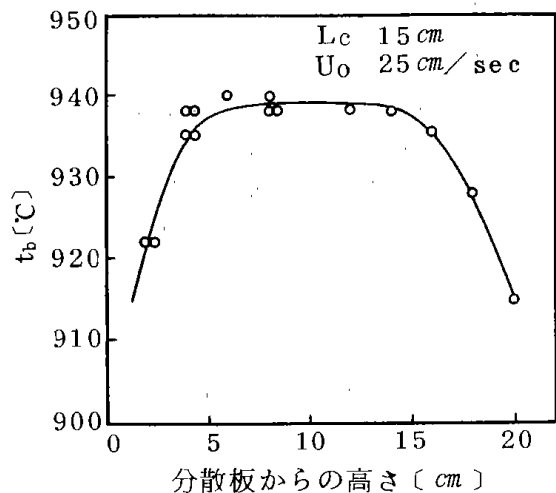


図 3 層内の温度分布

層内の温度分布は、図 3 に示した通り、層内分散板上 5 cm から上は、全く均一であって、砂層を出ると徐々に降下する。横方向についても、殆んど温度差はない。

本方法による燃焼法では、砂を用いる限りでは、750℃ が安全運転の限界であったから、実用上からも 800℃ 以上を必要とする。この点に関しては、別の媒体を用いることによって、燃焼温度を下げ得ることを見出した。その方法によると、700℃ でも、十分安定な運転が出来る。本件に関しては、なお実験を進めている段階であるから本報告では省略する。また燃料は LPG のほか、灯油を微粒化して用いる方法も試みた。

この方法の特徴は、層内の温度分布が示すように、均一性が抜群であるから、ガスが未反応のまま放出されることがないと同時に、不必要に高温の場所がないことも長所のひとつである。

熱収支は、簡単に次式であらわされる。

$$Q = V_a C_{pa} (t_b - t_0) + V_w C_{pw} (t_b - t_0) + q \quad (1)$$

ここで、 Q は与えられる熱量 [Kcal/hr], V_a , V_w は空気、水蒸気の時間当り処理量 [m³/hr], C_{pa} , C_{pw} は同じくそれぞれの比熱 [Kcal/m³°C], t_b , t_0 は層内、入気の温度 [°C] q は壁からの放熱 [Kcal/hr] である。

一方 Q は、燃料のもつ熱量のほか、悪臭ガスの熱量も場合によっては考慮されねばならないので

$$Q = V_a \left(\frac{x}{100} \right) q_f + V_a \frac{y}{100} q_g \quad (2)$$

となる。 x は LPG の混合 [%], q_f は燃料の熱量 [Kcal/m³] また y は悪臭ガス濃度 [%] q_g はガスの熱量 [Kcal/m³] である。ここで t_0 は、熱交換機によるものであって、その効率を η とし、悪臭成分の熱量が小さいときは (1)(2) 式から

$$x = \frac{(C_{pa} + y C_{pw}) (1 - \eta) t_b}{q_g} \quad (3)$$

で示される。

この装置で LPG を用い、とくに熱交換を行わなかった場合の熱収支の実験結果を図 4 に示した。ここで○印は硅砂を媒体としたものであるが、別に幾種類かの媒体を試験したところ、そのうちの一種は×印で示すように、より低い温度での燃焼も可能であることを確かめた。この点については、今後も検討を続ける。計算値からのはずれは、小型装置のため保温が完全でないからと考える。なお、LPG の熱量は、ガスクロ分析の結果から、23,000 Kcal/m³ であった。

悪臭除去テストは、メルカプタン、及びアミンについて、ボンベから空気に混入して行った。その結果は

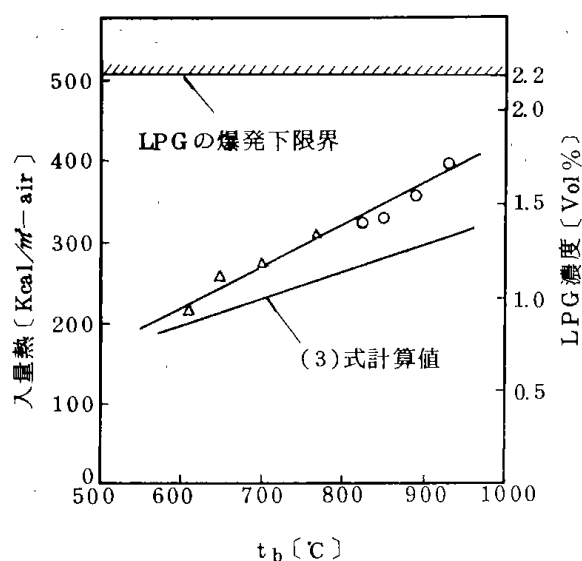


図4 熱収支 (空気のみ)

予想された通り、FIDガスクロ及び官能テストでも十分除去されている。

2・2 中間試験

概説で述べたように、製紙工場の排ガスは、爆発性のものもあり得ることを確認したので、この試験を行うに際して、対策として次の二点を加えた。ひとつは、入気側に炭鉱用のガス警報器をおいて、計器の指示を硫化水素に換算して、硫化水素の爆発限界の1/2以下にセットしたこと。それから回路中に、ステンレス金網(18メッシュ) 10枚の防爆函を2ヶ直列に挿入した。

本体の仕様は

- 塔径 500mmφ 塔長 1,900mm
- 材質 SUS 27
- 分散板 穴径 2mm 開孔比 1%
- 保温 シリカバールン使用、厚さ 25cm

である。図5に本体の概略と図6に写真を示した。見られるように、頑丈な枠組みがしてあるのは、10tトラックで、試験地に搬入するためのものである。また、本機は、脱湿材や触媒試験用として併用するため、加熱用の燃焼炉を有している。

廃熱回収は、このような燃焼法では、装置設計の最も重要なポイントであるべきであるが、本機のような、制限のもとでは、一応省略して、熱収支の計算から出すことにしたが、後述するように、50年度中には、その点を附加して、本格的なテストを行う予定である。

第一次の実験工場として、小樽市の水産加工場を選定したが、夏季の操業が不許可となったので、王子製紙江別工場で行うこととした。製紙工場の悪臭除去に

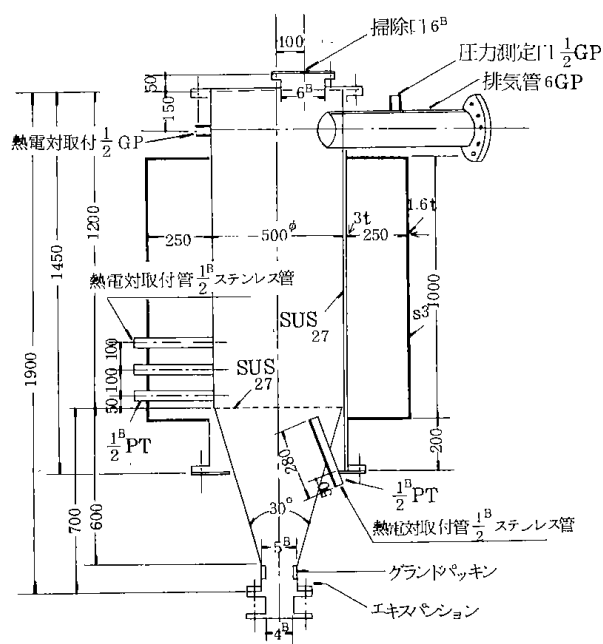


図5 本 体

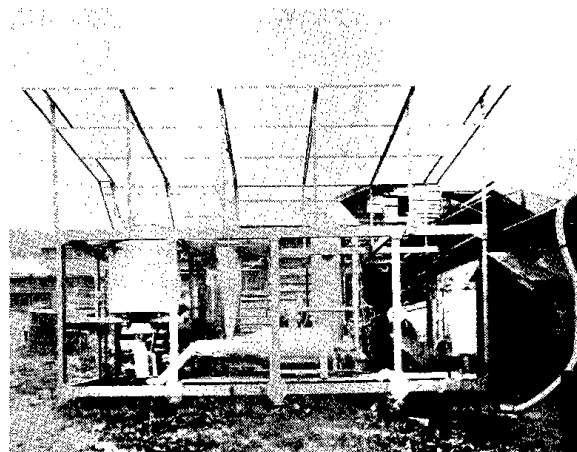


図6 中間試験装置

については、概説でも触れたように、回収ボイラーで燃焼する方法が、オーソドックスであるが、排出場所によっては単独な悪臭除去方式も必要であると考えたからである。

KP製紙工場の悪臭発生カ所は、主として、蒸解釜黒液酸化塔、黒液濃縮装置などで、その他にマッドキルン関係、クラリファイアーの排水からの悪臭がある。このうち、黒液濃縮装置は、多重効用缶であって、悪臭ガスは黒液から分離して、一部はガス、他の凝縮ドレンに溶けた状態で排出される。この排水はクラリファイアーに導かれるが、これも悪臭を放出する。この実験は、放出ガスについて行った。その分析値を表2に示した。かなり変動がある。量は、他の排出カ所に

(14)

表 2 黒液濃縮装置排ガス分析値

例	H ₂ S	CH ₃ SH	(CH ₃) ₂ S	(CH ₃) ₂ S ₂
# 4	1,100	490	tr	0.23
# 6	130	205	tr	tr
# 8	2,100	467	tr	tr

比べれば僅かである。

実験の操作条件は次のように設定した。

媒体 珪砂 4号 40kg 静止層高 約 15cm

空塔速度 25~35cm/sec

温度 850℃

操作法は、先に述べた通りであるが、スタート時の加熱については、ベンチスケールのように外熱を使うことが出来ないので、層内を約 400℃以上に上昇させ木炭を入れて着火することとした。この点は、実装置では、より効率的な上部バーナー等を用いるべきである。前述したように 800℃に達すれば、LPG 又は灯油を下方から注入し、所定温度に制御される。

実験の結果は、排ガスは無臭であった。残存率は

FIDガスクロの分析によれば、メルカプタンの、ガスクロチャートの面積比で、0.5~0.26%の範囲にあった。

次に熱収支については、LPG 濃度0.8~1.0%の範囲にあるので、(3)式において $\eta=0$ の場合、1.1%より10~20%下回っている。これは悪臭ガスの熱量が附加されたものと考えることができる。

3 あとがき

本方法は、高温砂媒体を用いた燃焼脱臭法であるが、現地試験においても、殆んど予期された結果が得られた。今後、熱回収装置を完備して、操作条件の改善、あるいはトラブルの発見を通じて、より完備した脱臭装置に発展させたいと考えている。

参考文献

- 1) 浜田：公害防止技術（昭和48年版）p. 271
- 2) 三井，本間：化学工学協会第38年会要旨集（1973）

吸着による悪臭防止技術

三井茂夫・本間専治

1 まえがき

活性炭吸着法は、極めて希薄な物質を分離濃縮するためには、有用な方法である。活性炭の歴史は古く、技術者は、薬剤、あるいは工業的利用に、多くの実績と経験をもっている。しかし、公害対策のように、大量の、あるいは多種の物質を取扱うことは近來のことである。例えば、毒ガスマスクに使用すれば、ただか、人間の呼吸量を考えればよいが、発電所のSO₂除去となれば、巨大な吸着塔を数基も準備し、1回の充填量も数百噸にもなろうと云うものである。水処理についても同様で、酒、醤油などの食品工業で使用される対象とは桁違いの多くの量になる。

このようなことは、一面では活性炭そのものについても見直される必要があり、またそれ以上に、その使い方について、多くの検討を要するものと考ええる。ここでは、そのひとつの試みとして、流動化法による悪臭ガスの吸着の実験を行った。

活性炭吸着法は、一般に固定層方式で行われているので、まず固定層と流動層の区別を簡単に説明する。いま塔内に粒子を充填して、上向きの通気をすれば、基本的には、粒子の密度を一定として、縦軸に空塔換算の空気速度、横軸に粒径をとれば、図1のように粒子は三つの状態を示す。右側の、粒子の動かない区域と、左側の、粒子が吹き飛ぶ区域、それから、その中間に、所謂流動状態が存在する。同じ粒径の場合は、空塔速度を上げるにつれて、固定層→流動層→輸送層になって行く。また、空塔速度が一定ならば、固定層

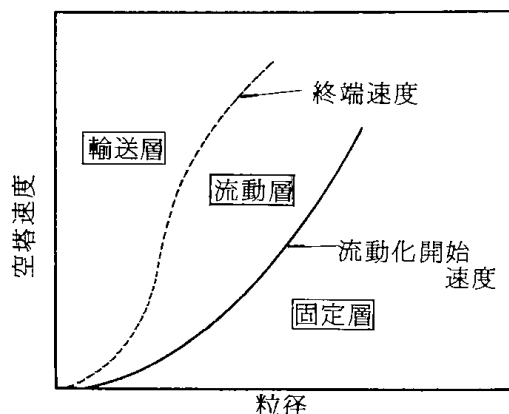


図1 三つの層区域

の場合は、飛ばされないように粒子径を大きくとる必要があり、流動層、輸送層と小さくなるのは当然である。

これらの通気抵抗についてみると、一般的に

$$\left(\frac{\Delta P}{L_c}\right) = 50 C_D \left(\frac{u^2 \rho_F}{g_c D_P}\right) \dots\dots\dots \text{固定層} \quad (1)$$

$$\div \rho_b \frac{g}{g_c} \dots\dots\dots \text{流動層} \quad (1')$$

である。ここで ΔP は圧力降下、 L_c は粒子の充填高さ、 u は流速、 ρ_F は流体の密度、 ρ_b は粒子の嵩密度、 g は重力加速度、 g_c は重力換算係数、 D_P は粒子の直径、 C_D は抵抗係数でレイノルズ数の函数である。また、流動化のはじまりの空塔速度、すなわち最小流動化速度 U_{mf} は

$$U_{mf} = 80 \frac{(\rho_s - \rho_F)}{g_c D_P^2} \frac{1}{\mu} \quad (2)$$

で与えられる。 μ は流体の粘度である。実験に使用した活性炭の U_{mf} は、図2から23 cm/secが得られた。

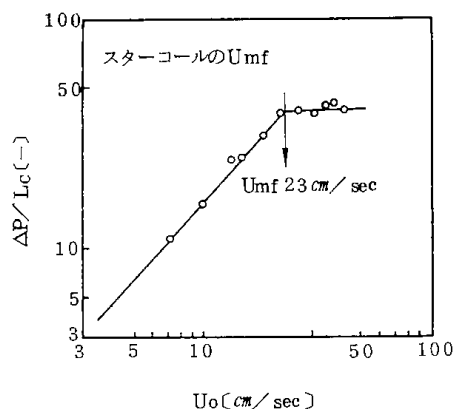


図2 活性炭の U_{mf}

装置断面積あたり、ガス処理量を一定とすれば、当然、空塔速度は等しくなるが、その際の粒子とガスの接触に支配的である幾何学的比表面積は

$$a = b \frac{(1 - \epsilon)}{\phi_s D_P} [\text{cm}^2/\text{cc}] \quad (3)$$

で与えられる。球状係数 ϕ_s 、空隙率 ϵ などを実際には複雑なカタチとなるが、ここで云えることは、同一活性炭を用いた場合、幾何学的比表面積は粒径に逆比例する。但し、流動層の場合は ϵ がやや大きくなる。

塔断面積が一定で、同一処理風量の場合、一例として空塔速度が30cm/secとすれば、固定層では7mmφ程度の活性炭が使用されるのに対して、流動層では平均1mmφを用いたとする。この場合前者では通常層高1mとなるが、同じ接触効率を得ようとすれば、後者では14cmでよいことになる。つまり、充填量は著しく減少することになる。しかし当然のことながら、活性炭の吸着効率に大きな差がなければ、交換時期が早くなることになる。このことは、流動層吸着の最も大きな特質である。

まず活性炭の比較では、価格、吸着量（重量当り）では小粒の方が有利である。次に層内の充填むらによる流速の偏り、またそれによる発熱等の点では流動層が優れている。一例としてSO₂吸着に用いられたドイツのラインルフト法が（固定層）発火、爆発を起した例などの点からは、流動層の場合は発熱があっても混合がよいから熱が拡散して、温度の局部上昇にはならない。活性炭の交換等については小粒の方が自動化がし易い。しかし、流動層の最も大きな欠陥は、粒子の粉化である。つまり、流動化状態というものは、粒子が激しく混合していることであり、そのための摩擦が原因となって、極微細な粉塵が飛び出す。その捕集にはサイクロンなどを用いるとしても、活性炭の損失は避けられない。

以上の通り長所、短所を併せもっているが、より安価で性能のよい活性炭が使用出来ること、熱的に安全なことに注目し、一方では、活性炭の飛び出しに対して出来るだけ少なくなるような条件（対策）を考えることにして、本研究を行った。

2 装置、活性炭

実際の吸着装置における活性炭のガス吸着量 Q は(3)式であらわされる。

$$Q = \frac{\eta RW}{c_0 \rho_g \theta} \quad (4)$$

W は活性炭重量[kg]、 Q は処理空気量[m³/hr]、 C_0 はガス濃度[—]、 ρ_g はガス密度[kg/m³]、 θ は時間[hr]、 R は活性炭のガス保持率[—]、 η はその効率[—]である。

流動層の場合、分散板からガスが吹き上るときに、全流速のうち、最小流動化速度の分は、あたかも充填層中を通る挙動を示し、それ以上の流速分は、気泡として上昇すると云われる。従って、どの程度の層高において、適切な破過曲線が得られるかが問題である。

この点について、別にメルカプタン、アミン等に対

する報告¹⁾を行ったので要点を述べる。

この実験装置は、直径10cmの亚克力製のもので、外から流動状態が観察できる。ガス滞留時間 θ_g は

$$\theta_g = \frac{L_f}{U_0} \epsilon \quad (5)$$

であって、ここで U_0 は空塔速度、 L_f は流動化した場合の層高、 ϵ はその際の空隙率である。つまり、 L_f の間を流速 U_0/ϵ で通過する時間で、ガスと活性炭が接触する時間を示す。活性炭の充填量を250~700grととり、流速は U_{mf} の1.46~2.29倍を変化させた。ガスは、ボンベからのものを用い、微量調節計を経て空気と混合して行い、炭化水素計で、10ppmに達した時間を破過時間 θ_b とした。

この結果を図3に示した。この図から、

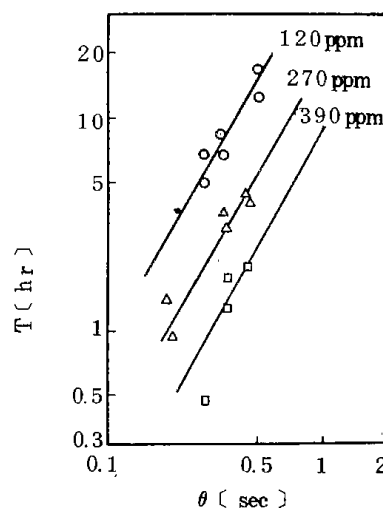


図3 接触時間と破過時間

θ_g が小さくても（層高が薄くても）可成よくガスを吸着することが判った。よって、危惧された吹抜けについては、実用上の流動層では、ある程度の層高となるから、破過時間は短くなるけれども設計が可能と考えた。

また、この実験では、破過時間をとっているが、活性炭の吸着は、図4のような形をとるので、飽和するまで使用の方が効率的である。図で破過時間までに吸着したガス量 $Q \times A_1$ であり、破過後になお飽和に至るまでの吸着ガス量は $Q \times A_2$ である。

このような点を考えると、上下の二段流動層が考えられる。すなわち、一段目が飽和になるまで使用し、二段目はその未吸着分を処理する。そして二段目が破過に達したとき、一段目の活性炭を抜き出し、二段目の活性炭を一段目に移し、同時に二段目に新活性炭を充填する方法である。このようにすると、活性炭は性能の100%を使用できること、吹き抜けその他による

悪臭の漏洩を防止できるなどの利点がある。しかしながら、分散板が二枚入ることによる圧力降下は欠点となるけれども、二段目の分散板は、一段目に比べると開孔比を可成大きくとってよいから、実際の圧力降下は50%増以下になる程度である。

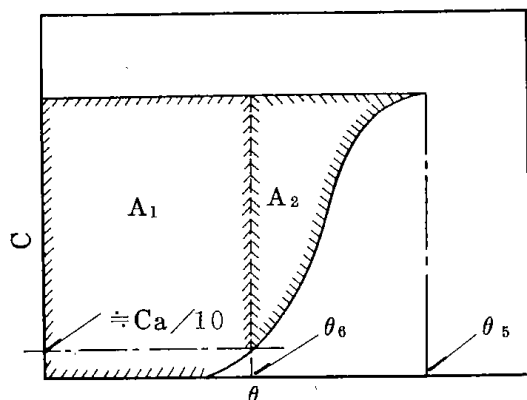


図4 活性炭の吸着経過

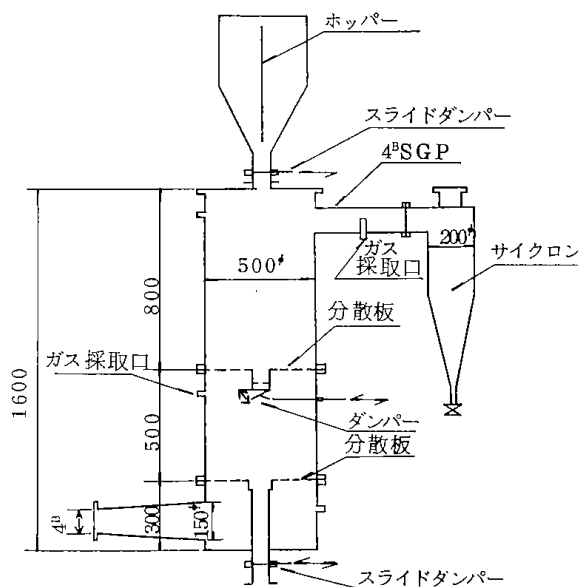


図5 二段流動吸着装置概略図

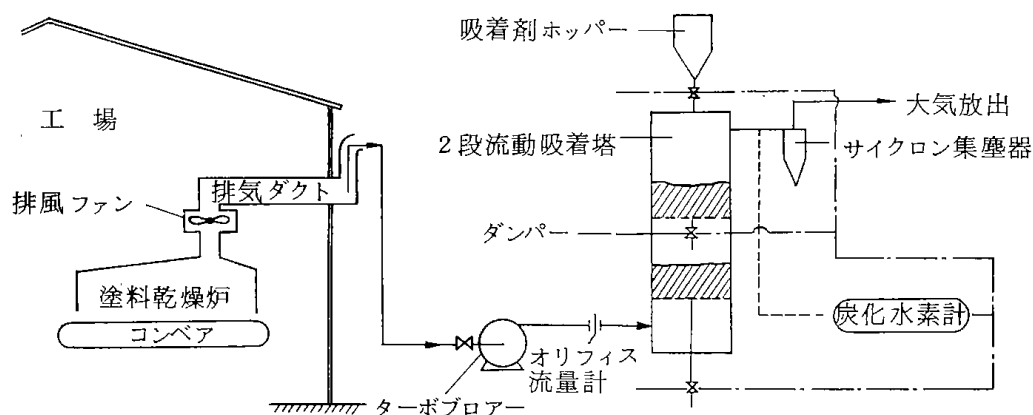


図6 現地試験のフローシート

装置の概略を図5に示した。特徴的な点を記すと、前記のように流動層が二段になっていて、排気側にガス検出器をもち、その指示が規定濃度に達したなら、自動的に一段目の活性炭は系外に二段目のものは一段目に、ついで二段目には新活性炭が供給される点である。検出器には炭化水素計を用いたが、ガスがきまれば、それに適応した赤外線ガス測定器等を用いてもよい。

その現地試験の際のフローシートを図6に示した。なお、この装置に用いた分散板は、一段目に穴径2mm、開孔比2%、二段目は5%のものである。また炭化水素計は、FID方式のガスクロマトグラフによって検定した。その補正表を図7に示した。多少のバラツキはあるが、長期間の使用に差支えがなかった。

使用した活性炭は、北炭化成の「スターコール」である。この活性炭は、水処理用として売り出されている小粒の破碎炭である。その粒径分布、ならびに表面

積等を表1に示した。この活性炭は水処理用であるから、椰子殻活性炭などと比べて軟かい方に属する。従って、破碎、摩耗と云う点からは、この活性炭がよい

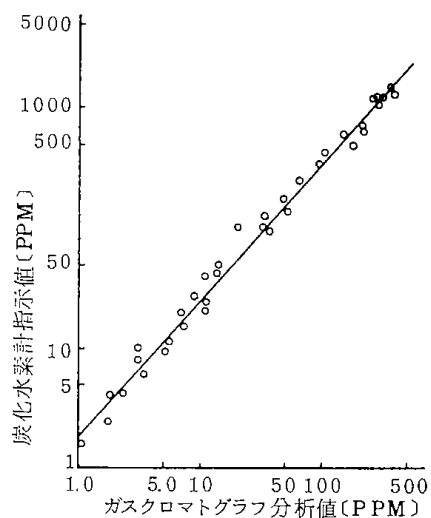


図7 炭化水素計の補正值(トルエン)

表1 使用活性炭(スターコール)の特性値

粒 径 [mm]	ふるい下重量 [%]
2.00	99.9
1.68	99.3
1.41	96.8
1.00	89.1
0.71	43.0
0.50	16.7
0.35	2.5
-0.35	0.4
表 面 積	1044m ² /gr
メチレンブルー吸着率	198mg/gr
カ サ 密 度	0.4gr/cc
最小流動化速度	23cm/sec
吸着保持量ベンゼン	31%
吸着保持量トルエン	35%

と考えて試用したのではなく、逆にこの種のものが使用できれば、メリットは大きいと考えたからである。

なお、現在、他のものについても検討を進めているが、ここでは、今までの経過の要点を述べることにする。

3 基礎試験

トルエン等のガスについて基礎試験を行った。その試験条件は次の如くである。

活性炭重量 15kg

(1 段目, 2 段目とも)

同静止層高 19cm

空 塔 速 度 30cm/sec

風 量 212m³/hr

ガ ス 濃 度 360~380ppm

その試験結果の一例を図8に示した。これらの結果

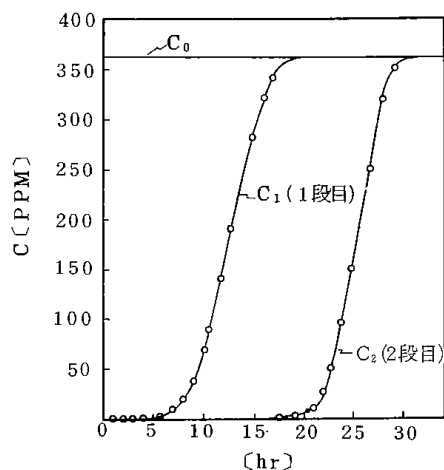


図8 トルエンによる吸着試験

から、一段目、二段目とも飽和吸着量の平均値として 246mg/grを得た。

一方、JIS法による、同活性炭、椰子殻炭、その他の試験結果を図9に示した。これによるとトルエンに対する吸着率は約34%であった。従って式(4)における η は73%とおくことができる。

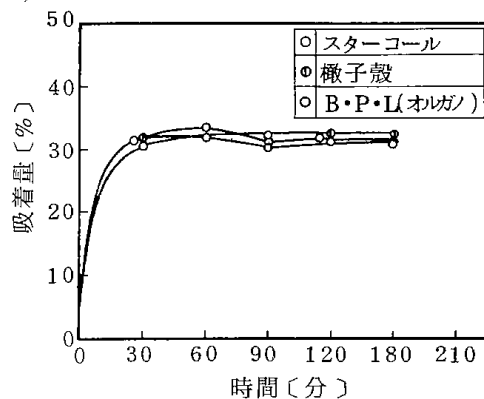


図9 トルエン吸着のJIS法による試験

圧力降下については、分散板下で240mmH₂Oであった。この値はサイクロンを含んでいる。

トラブルとしては、二段目の分散板が多少目づまりする傾向があり、軽い衝撃を与えれば回復するが、もう少し穴径を大きくする必要があった。飛び出しについて触れると、本装置における物質収支は、

$$W + W_g = W_c + W_e$$

であって、ここで W は最初に充填した活性炭重量、 W_g は吸着したガス重量、 W_c は実験終了後取り出したものの重量、 W_e は飛び出したものの重量である。水蒸気の影響のある場合はそれを加えねばならない。

W 30kg、稼働時間24hrにおいて W_e は0.5kgで約5%の飛び出しであった。

この点を別の小型試験装置 (10cm ϕ) 中で空気のみで飛び出し量を完全補集してみた。試験した結果を図

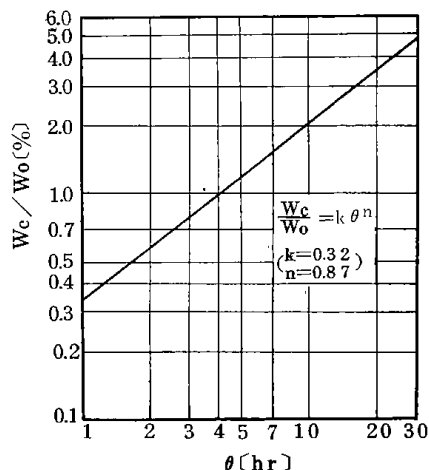


図10 活性炭の粉化による飛び出し

10に示した。これを整理すると、

$$100 \frac{W_c}{W} \div 0.3 \theta^{0.8}$$

であった。24hrで率は3.7%である。大型装置では、袋毎に用いるため、底部分の粉化物が入るため、やや増加したものとみられる。

4 現地試験

現地試験では、旭ボード(株)広島工場(石狩郡広島町)で行った。この工場は高級化粧板の製造が主力であって、ベニヤ板にプリントし、それを乾燥する工程である。その際に塗料の溶剤が乾燥排気に混入する。従来は、この工場周辺にも人家は少なかったのであるが、最近、近くに道営団地も計画され、次第に密接するようになり、夏季などに苦情も出かかって来た状況である。

実験はその排気の一部を実験装置に導いて行った。時期が12月であったため、ガス誘導ダクト内で多少凝縮する状態であった。この工場の溶剤例をあげると、表2の如くである。

表2 溶 剤 例

B 塗料に対して		C 塗料に対して	
酢酸エチル	20	キシレン	50
トルエン	70	トルエン	50
メタノール	10		

(単位重量%)

実験における計測関係は、場所的な関係もあって、ガスクロ計測が困難であったため、基礎試験に用いた炭化水素計を主として用いることとし、排気の臭気は、官能検査を行った。

この現場実験の結果の一例を図11に示した。縦軸は炭化水素計の指示をトルエンに換算したものである。日によって多少の変動はあるが、100~200ppm程度であった。因みに東京都の排出基準は、トルエン200ppm、キシレン100ppmで、合計が200ppm以下となっている。

実験風量は先に述べた通り 212m³/hr、破過に至った延時間は14.5hrから、トルエン換算吸着ガス量の4.0kgを得る。使用活性炭に対する比率は2.6%となり、基礎試験と略一致した値を示した。その時の工場の操業条件は、次の如くであった。まず溶剤のシンナーの混合割合は、キシレン50%、トルエン50%であった。この場合の塗料と溶剤の混合比は10:2であって、塗装量は1枚あたり120gr、板面積は1.62m²である。なお、この工程の製造速度は350枚/hrで、1日の稼働時

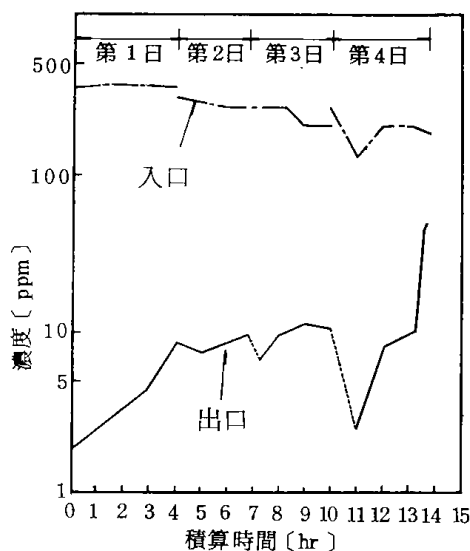


図11 現地試験結果の一例

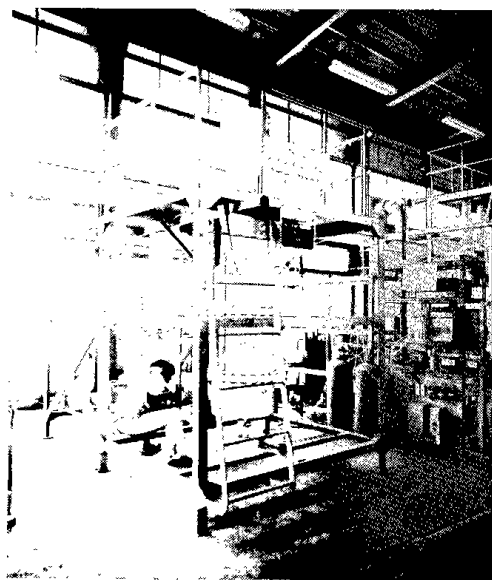


図12 二段流動吸着装置

間は標準として7hrである。従って、1日に使用する溶剤の量は、

$$\frac{0.120 \times 350 \times 7}{5} = 58 \text{ kg/日}$$

である。よってキシレンをトルエンと略同様の吸着率をもつとして、この分を先に求めた効率から計算すると概略 235kgの活性炭を要することになる。なお、本試験中の活性炭温度の上昇は、入気温度(分散板下) 33℃、層内温度36℃で約3℃であって、殆んど変化がなかった。層内全体についても一定しており、局部的な加熱はなかった。

また実験中に、たまたま官能検査を行ったが、殆んど臭気は感じられなかった。おわりに同装置の写真を図12に示した。

5 ま と め

以上、流動吸着法による有機溶剤排ガスの除去試験を行った結果の知見をまとめると、次の如くである。

- (イ) 空塔速度30cm/sec, 一段の層高20cm程度, ガス濃度200~300ppmにおいて, (4)式における吸着効率 η は, 70~80%であること。
- (ロ) 二段流動層によって, 吹き抜け防止と, 活性炭の自動化を可能にしたこと。
- (ハ) 活性炭としては, 水処理用の安価なものを使用し得る。
- (ニ) 流動層内の温度は均一であり, トルエン300ppmで, たかだか3℃程度の上昇であったから, 安全性は確保できる。

(ホ) 流動層の最大の欠陥である粒子の飛び出しについては, この実験では, 24hrで略4%であった。

この点については, より硬度の高い活性炭を使用ればよいのであるが, 装置的にも層高の関係, あるいは内部サイクロンによる循環等の対策を別途に試験を進める計画である。

なお, 今後の問題としては, この種の工場で簡便に使用し得る再生装置を開発する事であって, その点に関しても, 併せて検討を行っている。

参 考 文 献

- 1) 三井, 本間, 栗林, 原: 化工協会第39年会前刷集 (1974)

悪臭の分析法

浜田 智夫

1 まえがき

臭気の測定法には、嗅覚試験、空気希釈法、食塩平衡法等の官能試験と、ガスクロマトグラフィー等の機器による分析法とがある。前者は、実用的な方法ではあるが最終の判定を人間の嗅覚に頼るため、個人差がさけられず、数量的信頼度に欠ける。一方、後者は、臭気中のいくつかの成分について、かなり高い精度の測定が可能であるが、嗅覚強度との相関性には疑問がある。臭気測定法には、現在、このような問題点が残っている。

しかしながら、脱臭装置の開発を目的とする本研究においては、処理による効率を数量的にとらえる必要から、機器による測定可能成分の分析値を採用することとした。

ガスクロマトグラフィーについては、カラム充填剤、カラム温度、キャリアガス流量等の関連において、分離良く安定な条件を検索した結果から、以下の設定条件を選んだ。

アンモニアについては、ネスラー法と比較検討を行って、ピリジン・ピラゾロン法を選んだ。

2 分析装置および設定条件

使用機器は、ガスクロマトグラフが3BFP型および4APTF型、付属装置として、試料採取瓶SGC-1型、アンモニア・アミン採取装置AMC-1型、濃縮装置VPC-1型、加熱導入装置FLS-1型、すべて島津製品である。分光光度計は日立製191型デジタル表示型を使用した。

CH_3SH 、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ および H_2S 等、S-化合物の分析には、炎光光度検出器付の3BFPを用い、Polyphenyl ether (5rings) 10%を充填した3mガラスカラム、温度60℃、キャリアガス窒素流量40ml/min、水素0.5atm、空気0.8atm、感度 $0.1 \sim 10 \text{ Mn} \times 0.08 \sim 2.56 \text{ V}$ で測定した。

$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ の分析には水素炎検出器付の4APTFを用い、Diglycerol + TEP + KOH 15-5-2%の3mガラスカラム、温度60℃、キャリアガス窒素流量40ml/min、水素0.5atm、空気0.7atm、感度 $10^2 \sim 10^3 \text{ Mn}$

$\times 0.4 \sim 3.2 \text{ V}$ で測定した。

使用した標準物質は、和光純薬製の CH_3SH 1μg/μlベンゼン溶液、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 0.1μg/μlベンゼン溶液、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 1μg/μlエタノール溶液、 NH_3 0.2μg/μl水溶液、および高千穂化学で調製した1.02% H_2S である。

3 分析方法

3・1 硫黄化合物

CH_3SH および $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ の標準溶液を10~1000倍に段階的に、ベンゼンで希釈した溶液により得られるクロマトグラムのピーク高さによって、それぞれの検量線を作製した。図1に CH_3SH の検量線を例示する。 H_2S は前記標準ガスを10~100倍に段階的に窒素で希釈したものによって、同様に検量線を作成した。

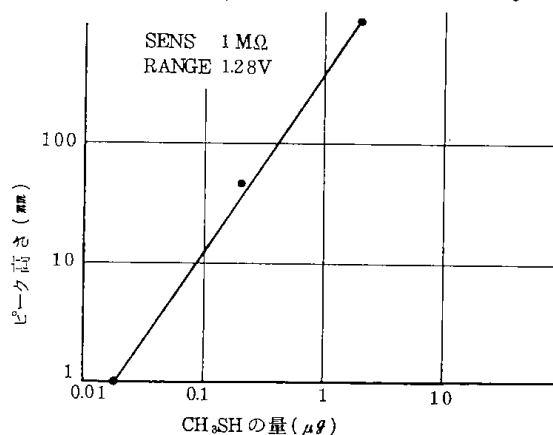


図1 メチルメルカプタンの検量線

分析試料は、あらかじめ真空ポンプにより、十分に脱気した容量1ℓの採取容器に、キャピラリ管をつけて吸入採取した。この容器から、テルモ製1ml気体用シリンジに分取し、ガスクロに注入して得られたクロマトグラムのピーク高さから、それぞれの濃度を求めた。図2および図3は、江別市の某製紙工場において現地試験を行ったときの試験装置入口と出口におけるクロマトグラムの1例である。

3・2 アンモニア

アンモニア標準試薬1mlを、イオン交換水にて100mlとし、その1~4mlを段階的にとり、約3.7にpH調整し、クロラミンTとピリジン・ピラゾロン混液を加

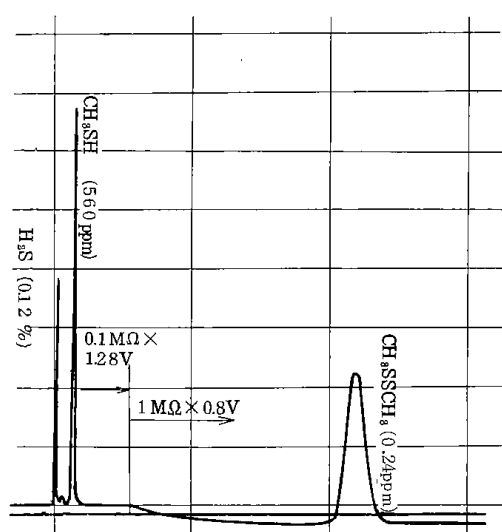


図2 現地試験における入口ガスの
ガスクロマトグラム例

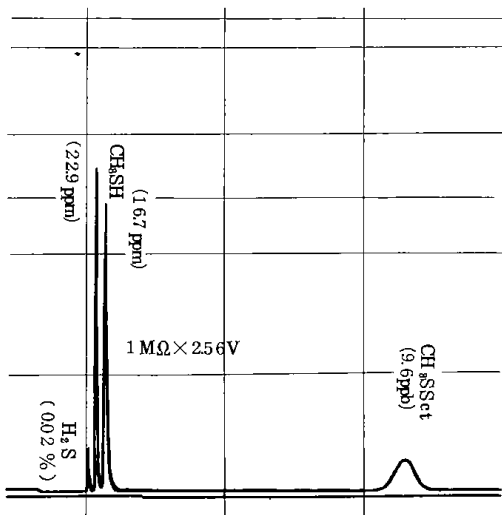


図3 現地試験における出口ガスの
ガスクロマトグラム例

え四塩化炭素で抽出した後、波長 $450\text{ m}\mu$ における吸光度を測定して検量線を作成した。図4にアンモニアの検量線を例示する。

分析試料は、アンモニア・アミン採取装置を用い 5 l/min の流量で5分間通気して、20%硫酸を含浸させ乾燥したガラス繊維ろ紙上に捕集し、検量線作成の場合と同様に手順により、アンモニア濃度を求めた。

3・3 トリメチルアミン

$1\text{ }\mu\text{g}/\mu\text{l}$ $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ エタノール溶液の標準試薬 2 ml をエタノールにて 50 ml とし、この希釈溶液 $1\sim 3\text{ ml}$ をエタノールにて各 10 ml になるように希釈したものを液体酸素で冷却した濃縮管に $1\sim 5\text{ }\mu\text{l}$ 注入した後、加熱再生してガスクロマトグラフに導入し、得られるピーク面積より検量線を作成した。図5に $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ の検量線を例示する。

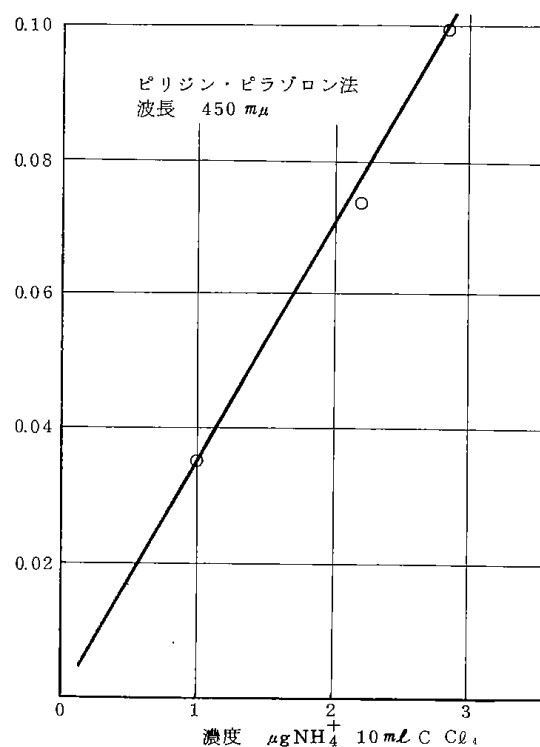


図4 アンモニアの検量線

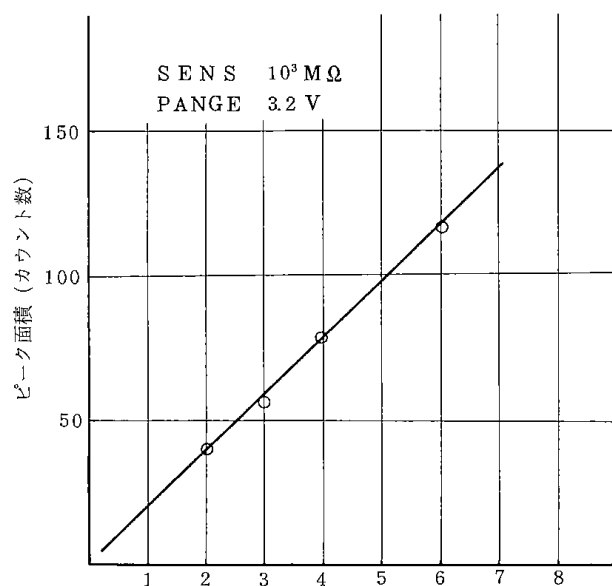


図5 トリメチルアミンの検量線

分析試料は、アンモニア・アミン採取装置を用い、 10 l/min の流量で5分間通気し、20%硫酸を含浸させ乾燥したガラス繊維ろ紙上に捕集した後、アルカリで分解してアミンを再生し、液体酸素冷却の濃縮管に濃縮し、検量線作成の場合と同様の手順により、濃度を求めた。

4 あとがき

脱臭実験における処理前後のガスについて、上に述べた方法によって分析を行った。

水産加工場の現地試験においては、多量の水蒸気を含むガスのため、サンプリングにおける流量調節が若干困難であったことと、複雑な多成分混合臭気であるための分離不十分ピークがみられた。これらのことが分析精度に多少影響したように思われる。なお、処理後の排ガスが嗅覚上はほとんど無臭であるにかかわらず、機器による測定では、閾値以上の濃度を示すことを数回経験した。このように非常に複雑な混合悪臭においては、代表成分、たとえばトリメチルアミンの濃度のみでは説明できない要素が、嗅覚に作用するもの

と思われる。

製紙工場の現地試験ガスは、成分が硫黄化合物に限られ、炎光検出による高感度の分析が容易であった。

参 考 文 献

- 1) 馬場義雄：公害，**5**，4，(1970)
- 2) 加藤龍夫：安全工学，**10**，2，(1971)
- 3) 松村幾敏：石油学会誌，**15**，7，(1972)
- 4) 宮本勲他：公害と対策，**19**，733，(1973)

横型攪拌槽における H_2S の吸収除去

福田 隆 至・井戸川 清・佐藤 光 二・中 野 茂 夫 (旭カーボン)

安 藤 公 二 (室工大) ・遠 藤 一 夫 (北大工)

緒 言

横型攪拌槽の特性の一つとして装置容積当りの気液接触能力の大きいことがあげられているが¹⁾、この種の装置を有害ガスの吸収に応用した例は少なく²⁾、僅かに横型の回転円板吸収装置を用いたGantzら⁴⁾、美坂⁶⁾の報告があるにすぎない。

そこで、代表的な悪臭ガスである硫化水素(以下 H_2S と略記する)の吸収除去を目的として、横型攪拌槽を用いて低濃度の H_2S の苛性ソーダ水溶液(以下 $NaOH$ 水溶液と略記する)による吸収を行い、 H_2S の除去におよぼす操作条件ならびに装置規模の影響について検討した。

1 実験装置および実験方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。横型攪拌槽には槽径, D_t が0.19m, 槽長と槽径の比, L/D_t が2, 3,

4 のものと槽径, D_t が0.493m, L/D_t が4の四種類のアクリル樹脂製のものを用いた。攪拌翼は4枚タービン羽根で、その形状、寸法比を Fig. 2 に示す。これを回転軸上の長さを槽径の長さで等分する位置に取付けた($L/D_t=2, 3, 4$ のとき、攪拌翼はそれぞれ1, 2, 3 段取付けている)。邪魔板は、前報¹⁾では上下左右に4板取付けたが、本装置では Fig. 2 に示すように、気体の出入口取付け位置の関係から、図示のように水平面に対して全体の配置が 45° 異っている。気体の出入口は槽両端の上部に、攪拌軸と直角方向に取付けている。回転軸の駆動には可変速モータを用い、所定の回転数に設定できるようになっている。

H_2S の吸収実験は後述の理由により半回分式で行い操作は次の様にして行った。所定濃度の $NaOH$ 水溶液の貯液タンクから、吸収液をポンプによって槽内に送入する。槽内液量率を測定してから、モータを駆動させて攪拌を開始する。①のプロワーからの空気をオリ

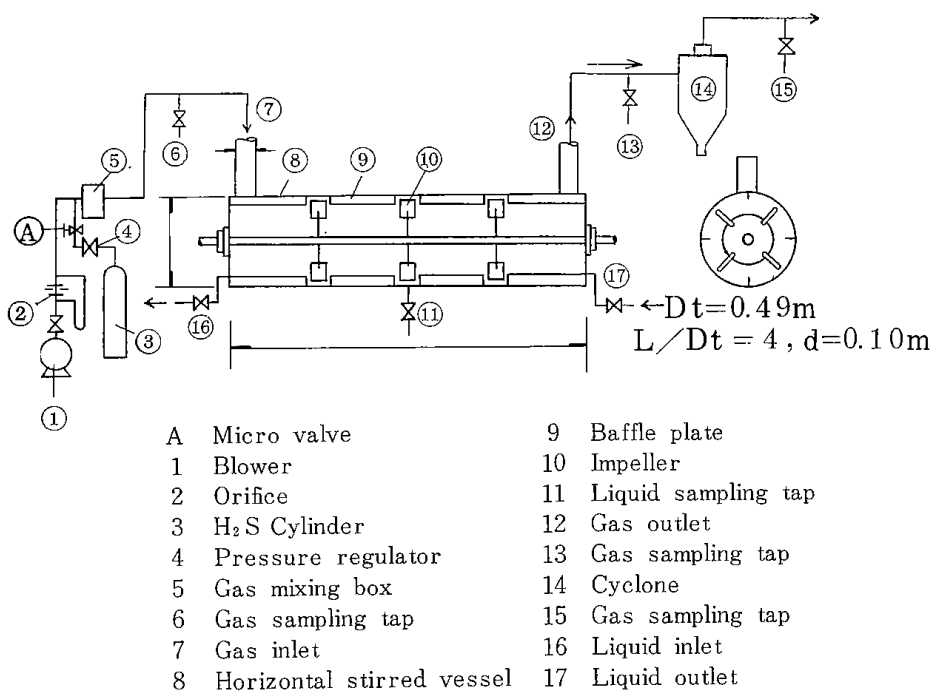


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

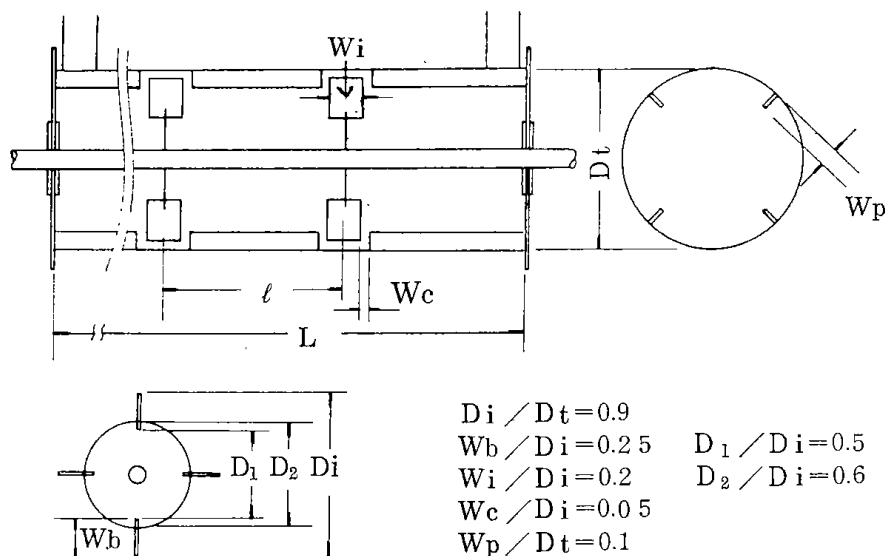


Fig.2 Schema of impeller and baffle used

フィス計で計量後、槽内に供給する。ポンプ③の H_2S を流量調製バルブによって所定流量に設定し、送入空気経路に導入し、⑤のガス混合器を経て槽内に供給する。槽内が送入ガスによって十分置換されてから実験を開始する。実験開始と同時に槽中央の底部から吸収液をサンプリングし、順次、数分間隔でサンプリングし、容量分析により液濃度の時間的変化を求める。また、ガスのサンプリングにはガスサンプリング装置を用いて入口および出口ガスをそれぞれ連続的に吸引し所定の方法によりガス濃度を求める。

吸収液の調製には工業用の $NaOH$ を、また、 H_2S は市販ポンペ入りのものを使用した。

ガス中の H_2S の分析にはJISK0108に定めた沃素法、メチレンブルー法、検知管法（本実験ではDrägel検知管を使用）を併用した。吸収液の濃度の分析には、 $NaOH$ 水溶液の濃度を求める場合にはWarder法を、また、溶液中に吸収された H_2S の濃度を求める場合には沃素法を用いた。これら2つの方法によって求めた H_2S の吸収量の差は小さかったが、ガスの吸収量としては両者によって求めた値の平均値を採用した。

実験範囲は次の通りである。ガスの空塔線速度 U_g が $4 \sim 70.5 \text{ cm/sec}$ 、槽内液量率 $\epsilon (=V_L/V_T, V_L: \text{液量}, V_T: \text{装置容積})$ が $0.2 \sim 0.7$ 、フルード数 $N_{Fr} (=n^2 D_i/g, n: \text{回転数}, D_i: \text{羽根直径}, g: \text{重力の加速}$

度) が $0.025 \sim 1.0$ 、 H_2S の入口濃度が $280 \sim 4500 \text{ ppm}$ 、 $NaOH$ 水溶液の濃度 C_{BL} が $0.01 \sim 0.96 \text{ kg-mol/m}^3$ 、実験温度は $14.5 \sim 38^\circ\text{C}$ である。

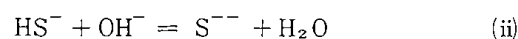
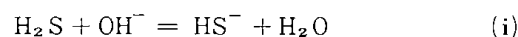
2 実験結果および考察

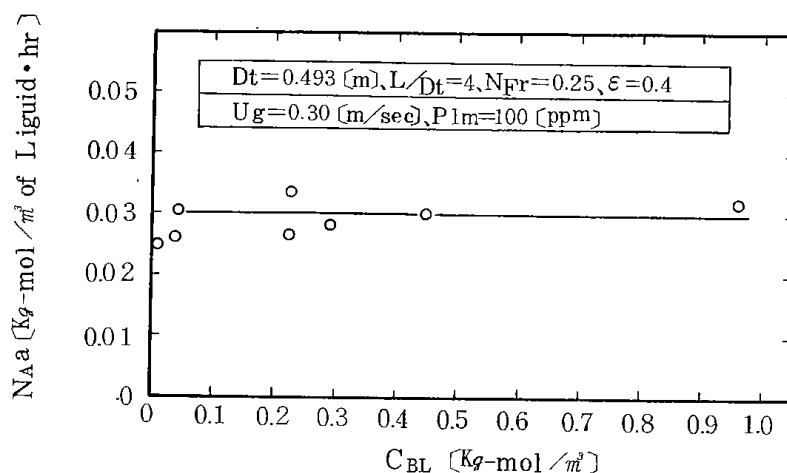
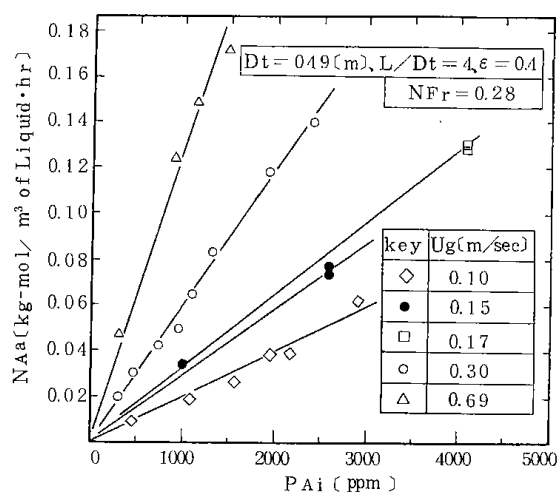
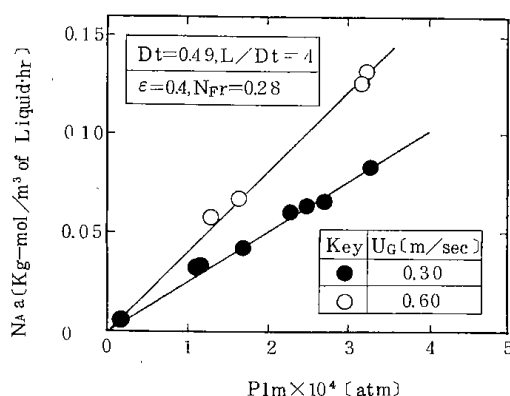
2.1 吸収速度に対する操作条件の影響

(1) 吸収液濃度の影響 $D_t = 0.493 \text{ m}$ の装置における吸収速度 $NA \cdot a$ と $NaOH$ 水溶液の濃度 C_{BL} との関係を Fig. 3 に示す。図示より、 $NA \cdot a$ は液濃度が $0.01 \sim 0.96 \text{ kg-mol/m}^3$ の範囲では液濃度に影響されず、ほぼ一定である。

(2) ガス濃度の影響 $D_t = 0.493 \text{ m}$ の装置における吸収速度 $NA \cdot a$ と装置入口のガス濃度 P_{Ai} との関係を Fig. 4 に示す。同図から、 $NA \cdot a$ はガス流速 U_g が一定のとき、 P_{Ai} に比例して増加しており、反応が速いために送入された H_2S の大部分が吸収されていることを示している。そこで、 $NA \cdot a$ と装置入口、出口の H_2S の分圧の対数平均、 P_{lm} との関係を示したのが Fig. 5 である。図示より、 $NA \cdot a$ は P_{lm} に比例して増加している。

ところで、 H_2S と $NaOH$ とは水溶液中で、つぎのように2段階で反応すると考えられる⁵⁾。



Fig. 3 Relation between N_{Aa} and C_{BL} Fig. 4 Relation between N_{Aa} and P_{Ai} Fig. 5 Relation between N_{Aa} and P_{lm}

(i)反応の平衡定数は、20℃でおよそ $10^{7.1}$ できわめて大きく、また、(ii)反応はおよそ $10^{0.1}$ で十分小さいので実用上、(ii)反応を無視し、(i)反応に着目して、この吸収反応を不可逆反応とみなして取扱うことが出来ると思われる。また、(i)反応はプロトン交換反応であるからその反応速度はきわめて迅速で、本実験条件下では

瞬間反応とみなしうる。

不可逆瞬間反応の吸収速度式はガス吸収の理論により Eq. (1) で与えられる³⁾。

$$N_A \cdot a = k_g \cdot a (P - P_i) = k_L \cdot a \left(C_{Ai} + \frac{D_B}{D_A} C_{BL} \right) \quad (1)$$

$k_g \cdot a > k_L \cdot a (D_B/D_A) \cdot C_{BL}$ のとき、Eq. (1) は Eq. (2) となって、 $N_A \cdot a$ は液濃度 C_{BL} に比例する。

$$N_A \cdot a = k_L \cdot a \cdot \frac{D_B}{D_A} \cdot C_{BL} \quad (2)$$

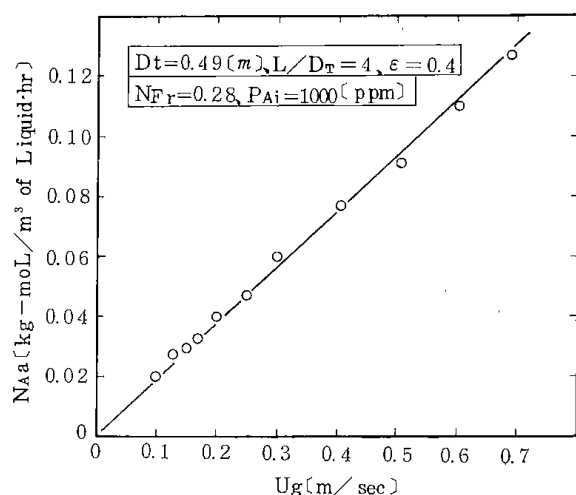
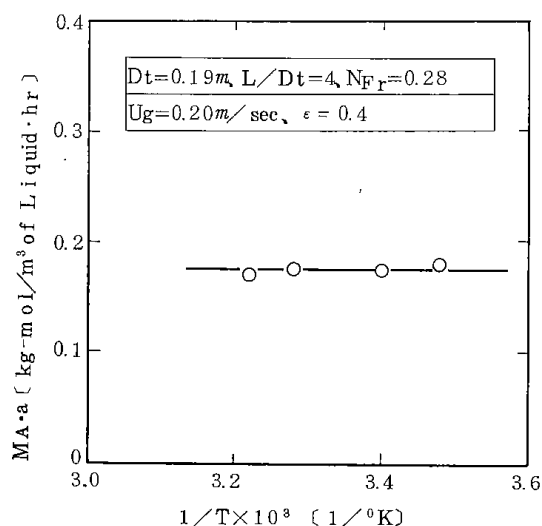
また、 $k_g \cdot a < k_L \cdot a (D_B/D_A) \cdot C_{BL}$ のとき、Eq. (1) は Eq. (3) となり、 $N_A \cdot a$ は気相の分圧 P に比例する。

$$N_A \cdot a = k_g \cdot a P \quad (3)$$

したがって、Figs. 3, 5 の結果から本実験条件下では吸収速度 $N_A \cdot a$ は P_{lm} に比例しているので、Eq. (3) に示した気相律速の瞬間反応として取扱うことができると考えられる。なお、吸収速度が液濃度に依存しないことが明らかになったので、以降の実験もすべて液回分式で行っている。

(3) ガス流速の影響 $Dt = 0.493m$ の装置を用いて入口のガス濃度 P_{Ai} が 1000ppm のときの $N_A \cdot a$ と U_g との関係を示したのが Fig. 6 である。 $N_A \cdot a$ は U_g に比例して増加している。このことは、入口ガス中の H_2S の濃度が数千ppm のオーダーでは、大部分の H_2S が吸収されていることを示している。

(4) 温度の影響 吸収速度 $N_A \cdot a$ におよぼす温度の影響を Fig. 7 に示す。温度が 14.5~38℃ の間で、 $N_A \cdot a$ は温度によらずほぼ一定であった。このことは次の様に考えられる。本実験では送込ガスを水で飽和させるためのガス飽和器を用いてないので槽内において水の蒸発がおこる。温度が高くなるほど、界面から気相中への蒸発速度が大きくなり、 H_2S の吸収が抑制される。

Fig.6 Relation between N_{Aa} and U_g Fig.7 Effect of temperature on N_{Aa}

同時に、温度の上昇に伴ない、拡散係数が増大して H_2S の拡散を促進する。この2つの効果が拮抗し、吸収速度は温度に無関係になったものと推測される⁷⁾。したがって、Fig. 7の結果は湿分をあまり含まない比較的乾いたガスを対象とする場合の温度効果を示している。

(5) 液量率の影響 槽単位容積当りの吸収速度 $N_A \cdot a' (= N_A \cdot a \times \epsilon)$ と槽内液量率 ϵ との関係を図. 8に示す。 ϵ が小さい場合には液単位容積当りの吸収速度 $N_A \cdot a$ は大きくなるが、同図は他の操作条件が一定のとき装置全容積当りの吸収量は液量率 ϵ の大きさに関係なく、ほぼ一定となることを示している。

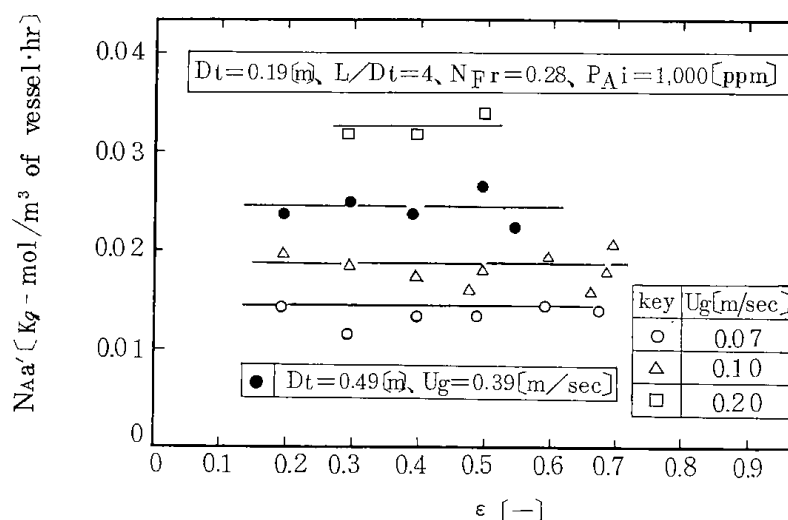
2・2 装置入口、出口のガス濃度比と操作条件および装置規模との関係

(1) 物質収支 半回分式のガス吸収操作において、
①反応は気相律速の不可逆瞬間反応で進行する。
②液相は完全混合であるとし、ガスの流れを単純化して、
③気相は押し出し流れ、または、完全混合であると仮定して H_2S に関して物質収支を求めると次のようになる。気相が押し出し流れと仮定した場合にはEq. (4)、気相を完全混合と仮定した場合にはEq. (5)で与えられる。

$$\ln \frac{P_{Ai}}{P_{AO}} = \frac{RT}{U_g} \cdot k_g \cdot a \cdot L \cdot \epsilon \quad (4)$$

$$\frac{P_{Ai} - P_{AO}}{P_{AO}} = \frac{RT}{U_g} \cdot k_g \cdot a \cdot L \cdot \epsilon \quad (5)$$

そこで、槽径 $D_t = 0.19m$ の装置を用いて、操作条件を一定にして槽長 L のみを変化させ、装置入口、出口のガス濃度 P_{Ai} , P_{AO} を測定して $\ln(P_{Ai}/P_{AO})$ と

Fig.8 Relation between N_{Aa} and ϵ

L 、および、 $(P_{Ai} - P_{Ao})/P_{Ao}$ と L の関係を点綴したのが、それぞれFigs. 9, 10である。Fig. 9はEq.(4)の関係が成立しうること示しているが、Fig. 10はEq.(5)の関係が成り立たないことを示している。

肉眼の観察によれば槽内の気液の流動は次のようである。槽内のガスは攪拌羽根によって液相中に巻き込まれて気泡を形成し、気泡の一部は攪拌羽根にかきあげられて液相中から気相中に移動し、他の気泡は液相中を羽根回転方向に移動し、邪魔板に衝突して羽根の回転方向と逆向きに移動して、気相中に出てゆく。また、液の一部は攪拌羽根によって気相中にかきあげられて液滴を、または、槽壁にそって液膜を形成する。このように、槽内のガスの挙動は複雑であるが、反応

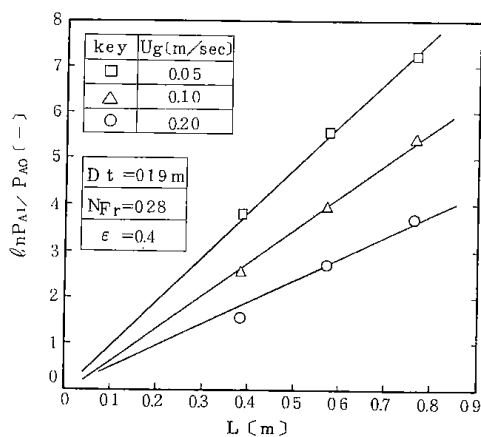


Fig. 9 Relation between $\ln(P_{Ai}/P_{Ao})$ and L

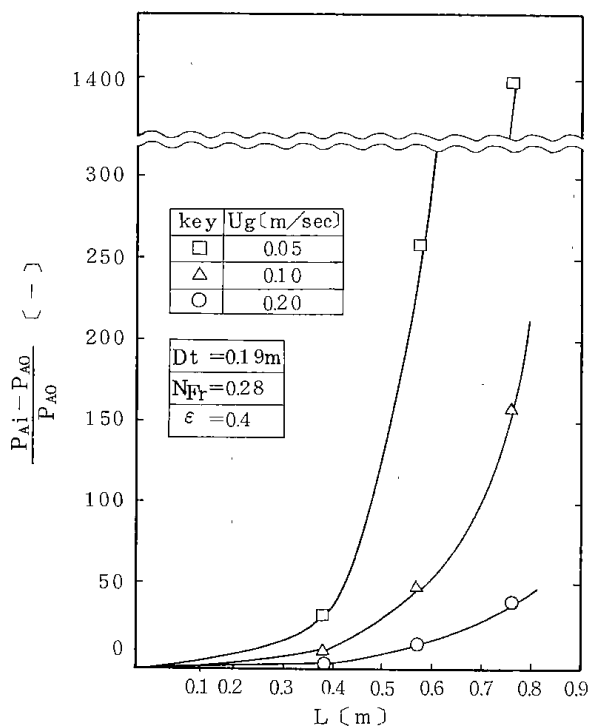


Fig. 10 Relation between $(P_{Ai} - P_{Ao})/P_{Ao}$ and L

が非常に速いために、一度、液相中に巻き込まれたガスは瞬間的に反応して H_2S が除去されるために、Fig. 9に示したように見掛け上、ガスの流れが押し出し流れとして観測されたものと考えられる。

(2) 装置入口、出口のガス濃度比とガス流速、液量率、装置長さとの関係 Eq.(4)の関係から、 $Dt = 0.19$ mにおける装置入口と出口の濃度比 $\ln(P_{Ai}/P_{Ao})$ と、装置長さ、 L とガス流速、 U_g の比、 L/U_g との関係を示したのがFig. 11である。同図は、 $\ln(P_{Ai}/P_{Ao})$ が液量率に無関係に、 L/U_g によって相関されることを示している。すなわち、 $Dt = 0.19$ mの装置においては H_2S を吸収除去するために液量率を必ずしも大きくする必要がないことを示している。

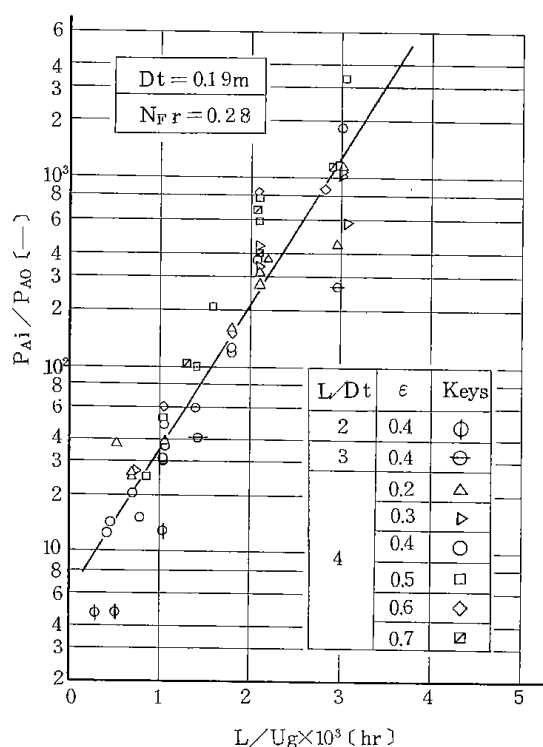


Fig. 11 Correlation of P_{Ai}/P_{Ao} with L/U_g ($Dt = 0.19$ m)

次に、 $Dt = 0.493$ mの装置における $\ln(P_{Ai}/P_{Ao})$ と $L \cdot \epsilon/U_g$ との関係をFig. 12に示す。同図は、 $\ln(P_{Ai}/P_{Ao})$ が $L \cdot \epsilon/U_g$ によって相関されることを示している。したがって、 $Dt = 0.19$ mにおける場合と異なり、液量率 ϵ が0.2~0.55の範囲でその影響が認められ、 $\ln(P_{Ai}/P_{Ao})$ は ϵ に比例して増加することを示している。

なお、Eq.(4)とFigs. 11, 12の点綴の勾配からガス側物質移動容量係数、 $Dt = 0.19$ mの場合、 $k_g \cdot a$ 、また $Dt = 0.493$ mの場合には $k_g \cdot a$ が求められる。

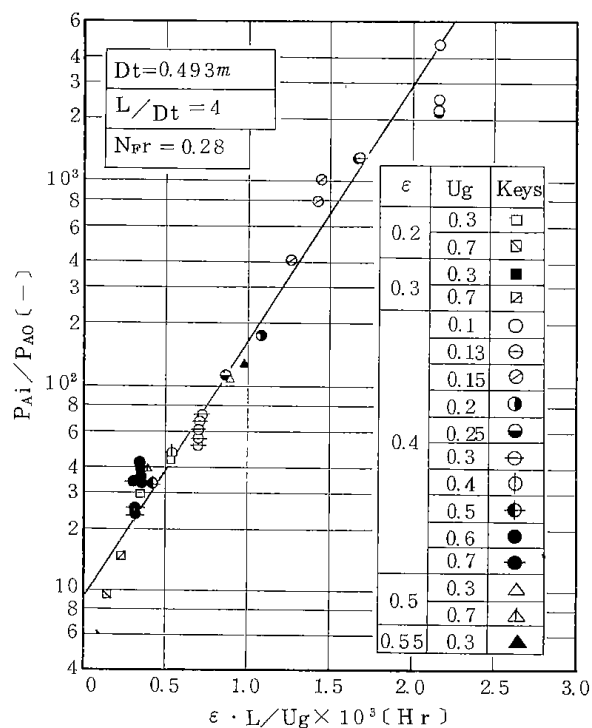


Fig. 12 Correlation of P_{Ai}/P_{A0} with $\varepsilon \cdot L/U_g$, ($Dt=0.493m$)

(3) フルード数の影響 フルード数, N_{Fr} を変化させたときのFigs. 11, 12と同様な点綴の勾配から $k_g \cdot a'$, $k_g \cdot a$ を求め, これらとフルード数との関係を示したのがFig. 13である。同図の点綴の勾配から, 物質移動容量係数はフルード数のほぼ2/3乗と相関されることがわかる。

そこで, 以上に示したFig. 11~13の関係から, $Dt=0.19m$ および $0.493m$ の装置における測定値を装置入口, 出口のガス濃度比, $\ln(P_{Ai}/P_{A0})$ と操作条件, 装置因子を含む項, $N_{Fr}^{2/3} \cdot RT \cdot L/U_g$, $N_{Fr}^{2/3} \cdot RT \cdot \varepsilon /$

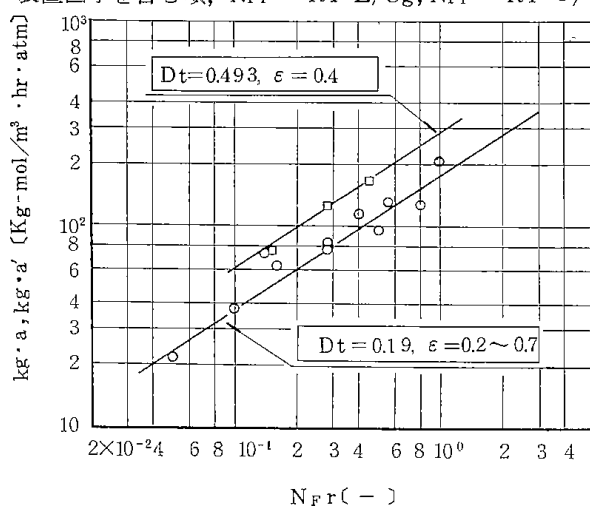


Fig. 13 Correlation of $k_{ga}, k_{ga'}$ with N_{Fr}

U_g との関係で整理したのがそれぞれ, Figs. 14, 15である。両図から, 実験データは上記の関係で相関されることがわかる。したがって, $Dt=0.19m$ の装置に

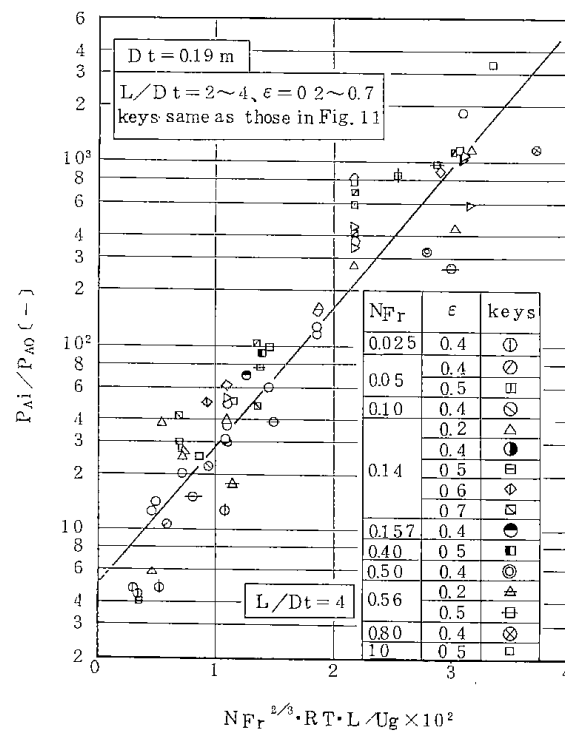


Fig. 14 Correlation of P_{Ai}/P_{A0} with $N_{Fr}^{2/3} \cdot RT \cdot L/U_g$, ($Dt=0.19m$)

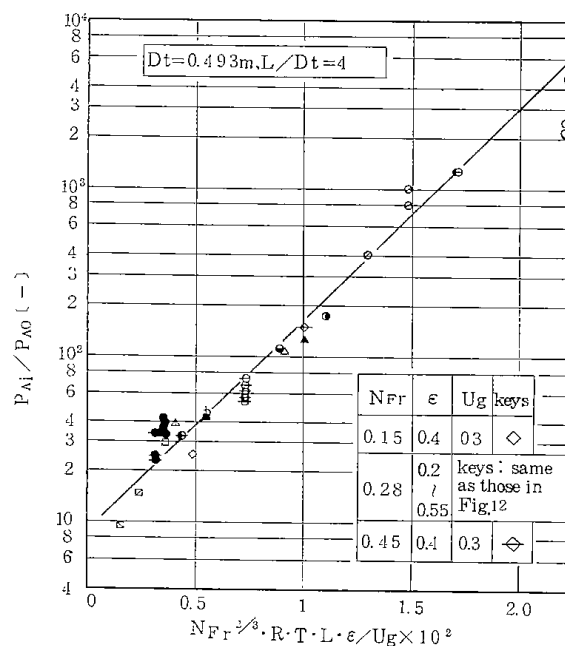


Fig. 15 Correlation of P_{Ai}/P_{A0} with $N_{Fr}^{2/3} \cdot RT \cdot L\varepsilon/U_g$, ($Dt=0.493m$)

(30)

おいてはFig. 14から実験式, Eq. (6), また, $Dt=0.493$ の装置においてはFig. 15から実験式, Eq. (7)が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \ln \left(\frac{P_{Ai}}{P_{AO}} \right) &= K_1 \cdot N_{Fr}^{2/3} \cdot RT \cdot \frac{L}{U_g} + K_2 \\ K_1 &= 175, \quad K_2 = 1.61 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} \ln \left(\frac{P_{Ai}}{P_{AO}} \right) &= K'_1 \cdot N_{Fr}^{2/3} \cdot RT \cdot \frac{L \epsilon}{U_g} + K'_2 \\ K'_1 &= 290, \quad K'_2 = 2.2 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

なお, H_2S の除去率, $\eta (= (P_{Ai} - P_{AO}) / P_{Ai})$ は Eqs. (6), (7)を用いて推定することができる。

結 言

半回分式の横型攪拌槽を用いて低濃度の H_2S の $NaOH$ 水溶液による吸収実験を行い, H_2S の吸収速度におよぼす操作条件の影響ならびに装置入口, 出口のガス濃度比と操作条件, 装置因子との関係について検討した。

吸収速度と操作条件との関係から, この吸収は気相律速の不可逆瞬間反応で進行すること, 吸収速度は装置入口ガス濃度, ガス流速に比例するが, 装置容積当りの吸収速度は槽内液量率の大きさによらず, ほぼ一定となることがわかった。物質収支から, 装置入口, 出口のガス濃度と操作条件, 装置因子との関係を表わす推定式を導き, これをもとにして実験結果の相関を行い, 実験式 Eqs. (6), (7)を得た。装置入口と出口のガス濃度比におよぼす液量率の影響は装置規模によって異なり, $Dt=0.19m$ の装置においては液量率の影響は認められなかったが, $Dt=0.493m$ の装置においてはその影響が認められた。

Nomenclature

- C_{Ai} : equilibrium concentration of A, the gas being absorbed at the interphase [kg-mol/m³]
 C_{BL} : concentration of B, the reactant reacting with A [kg-mol/m³]
 D_A, D_B : liquid-phase diffusivity of A and B, respectively [m²/hr]

- D_i : diameter of impeller [m]
 D_t : diameter of vessel [m]
 g : accelation of gravity [m/time²]
 $k_{ga}, k_{ga'}$: volumetric gas-phase mass transfer coefficient per unit volume of liquid and vessel, respectively [kg-mol/m³·hr·atm]
 L : length of vessel [m]
 $N_{Aa}, N_{Aa'}$: absorption rate of A per unit volume of liquid and vessel, respectively [kg-mol/m³·hr]
 N_{Fr} : Froude number [—]
 n : rotational speed of impeller [1/time]
 P_{Ai}, P_{AO} : inlet and outlet concentration of A in the gas, respectively [ppm]
 $P_{\ell m}$: logarithmic mean partial pressure of A in the gas [atm]
 R : gas constant [atm·m³/kg-mol·°K]
 T : absolute temperature [°K]
 U_g : superficial velocity of gas based on empty vessel [m/time]
 ϵ : ratio of volume of liquid to volume of vessel [—]

Literature cited

- 1) Andou, K., T. Fukuda, K. Sato and K. Endoh : *Kagaku Kōgaku*, **38**, 540 (1974)
- 2) Andou, K. : *Kagaku sōchi*, **17**, No. 2, p19 (1975)
- 3) Danckwerts, P. V. : "Gas-Liquid Reactions", p148, McGraw-Hill, New York (1970)
- 4) Gantz, S. N. and M. A. Lokshin : *Zhur. Priklad. Khim*, **31**, 191
- 5) Hikita, H., S. Asai, Y. Himukashi and T. Ishiwara : *Kagaku Kōgaku*, **32**, 278 (1968)
- 6) Mīsaka, Y. : Doctor Thesis, Hokkaido University (1967)
- 7) Teramoto, M., M. Ikeda and H. Teranishi : *Kagaku Kōgaku Ronbunshu*, **1**, 86 (1975)

悪臭防止技術概説

三井茂夫

1 まえがき

最近、化学関係、公害関係の雑誌などに、悪臭に関する記事、論文あるいは特集などが多くみられるようになった。従って悪臭防止技術についても、一般的な認識は可成豊富になってきたし、私も化工研究者として、それらによって啓発されて来た一人である。

私達が悪臭の研究をとり上げたのは、44年頃からであって、可成時日を経ているのであるが、はじめは分析法に関しても定型もなく、また悪臭の実体に対する戸惑いなどもあって、思ったようには進まなかったが、3年前に「特別研究」となり、一二の装置に辿りついた状態である。除去装置の概説的なことは、成書、あるいは前記の諸雑誌の報文等に譲り、ここでは、その研究の間に得た、あるいは感じた点をまとめて概説に代えたい。

2 悪臭とは

悪臭とは何であるか。極めて簡単な設問であるが、じつはなかなか難しい問題を含んでいる。においての定義を、われわれの、臭覚に感じるものときめても、人によって、感度の差があることも事実のようである。まして、そのうえに“悪”と云うような字が冠せられると、可成主観的な要素が入りこむことになる。よいにおい、わるいにおいとは一体何であるか。ある製紙工場の“城下町”に育った人は、製紙工程の発生するにおいては一種の郷愁があり、たまに臭気を感じても、経験的に風向きによって、それはやがて消え去ることも承知している。このことは、港町の魚臭についても云えることである。しかし、だからと云ってKP製紙工場や魚粕工場の臭いをよいと答える人は希であろう。当試験所の近くに、大きな製パン工場がある。そのにおいは、ある時は適当に芳しいものであるが、近所からは苦情が出ている。うなぎ屋についても同様であろう。

結局、極く特殊の、自分が意識的に使う以外のものの他は、とにかく臭いがある事が悪なのであって、悪臭があるから良臭があるわけではない。ここで問題となる工業、とくに化学工業に関する限り、臭いを出す

ことが、即ち悪臭問題なのであると考えるべきであろう。この“よい”“わるい”ということが、悪臭公害についてのかくれみのとなっていたと思う。

また別に紋切型で云うならば、悪臭防止法に示すところによるものがそれであると云う考えもあろう。この法律は、世界でも珍しいものなのだそうであるが、そのなかで、悪臭物質とは次の五つが指定されている。

- (1) アンモニア
- (2) メチルメルカプタン
- (3) 硫化水素
- (4) 硫化メチル
- (5) トリメチルアミン

最初はこの他に8物質、計13物質があげられていたが専門委員会の審議によって、以上の5つにしばられた経緯があるときく。その理由としては、(i)測定方法の未確立のもの(酪酸など)、(ii)非常に高濃度にならないと感じない(ブチレン、アセトンなど)、(iii)特に原因物質として主要なものでなく、先にあげた5物質の規制によって足りるもの(エチルメルカプタン、ジエチルサルファイド)、(iv)健康被害関連物質として、大気汚染防止法によって規制することが適切と考えられたもの(アクロレイン)がある。

特に(iii)の理由のように、一般に悪臭被害が、単独成分によることは希である。発生源としては、工場その他の事業場という、いわゆる固定発生源を対象としているので、塗装工場の排気などのように、使用するシンナーから、その成分の凡が推定できるなどは、もっとも単純な場合であって、水産加工場の排ガスをガスクロにかけると、無数のピークがあらわれる。これが、いかのごろ(はらわた)であったり、鮫であったり、またその鮮度によっても異なった臭いになる。しかし、水産加工場の場合は、トリメチルアミンに注目すれば、まず間違いがなからうと云う考えである。つまり、ある主だった不良分子をマークしておけば、ほかの群小な分子は、同伴している。この5物質は、要注意と云うわけであって、これが即ち「悪臭」ではない。水産加工場に限らず、成分別の考えをすれば、100~200種類も考えられると云うことにもなる。

そこで測定法であるが、「悪臭防止法」ではガスクロによる分析法を採用している。このような機器分析法と対するものに官能試験法があり、その代表的なものは、アメリカのASTM注射器法である。悪臭を注射器(100mℓ)で採取し、悪臭の場所へ運び、他の臭いのない注射器で10倍づつ希釈していき、においの無くなる点を求める方法である。ガスクロ法と官能試験との長短については、専門誌上でも討論されてきたので、ここでは省略するが、防除装置を考える場合、ガスクロ法が、定量的根拠を与えたことは、装置の開発、今後の進歩のために望ましいことであると考え。今迄の除去の方法をみると、可成形式的と思われるものが多かったが、今後はそのような形では許されないし、また、以上のように測定法が定量化されてくると、装置の効率が定量的に示されることになる。

3 悪臭対策の諸条件

悪臭対策には二つの場合がある。ひとつは内部的と云えることで、プロセスの改良、原料の検討、密閉ヶ所の問題等、悪臭をなるべく外に出さない対策である。もうひとつは、どうしても外に放出しなければならない、広い意味の産業廃棄物としての排気、あるいは排水からの悪臭の問題がある。ここでは後者について考えることにする。研究室では考えられないような問題がある。そのうちの二三についてふれてみたい。

3・1 ガス濃度の変化

悪臭発生源をみると、植物系あるいは動物系の原料を扱っている場合が多い。従って、原料の質的な変化が悪臭にもあらわれてくる。

実際、製紙工場の黒液濃縮装置として使われる多重効用缶の場合でも、連続装置であるにかかわらず、日によって可成の変動があって、 H_2S に注目すれば10~10,000ppmと云う考えられない位の幅がある。

そうすると、平均値としても意味がないし、最大値のみを議論することも抵抗を感じる。あくまでも悪臭除去と云う点にしばって考えるのであるが、装置設計者としては、全く困惑する次第である。このような場合は意外に多いから、ここに連続測定の必要が生じる。

悪臭の測定には二通りある。ひとつは環境濃度であり、他は排出濃度である。前者はppb、あるいはそれ以下のオーダーであるが、いま防除装置をつけようとするところは、一応ppmで考えてよい。

環境濃度については、環境庁告示による分析法によっても、かなり熟練を要するものであって、実際、現場でもしばしば、データの真実性について論議の出る

ところである。従って、その連続測定などは、まだまだ将来の問題と思われるが、もし、後者の排出ガスについていえば、必ずしも困難ではない。例えばプロセスガスクロなどは有力な武器であろう。しかし乍ら、高価であり、保守管理が難しい。そうすると、もっと簡単で、変動の大凡を知るものはないか。つまり、点としてガスクロで行っても、一応線として、変動性、あるいは無変動性を確かめておく必要はないかと考えてみる。

ここに、炭化水素計と云う測定器がある。これは、水素炎イオン検出器(FID)による計測器であって、最小測定レンジは1ppmである。この検出器の信号は濃度が等しければ炭素数に比例する。従って、メタンに比べればプロパンは3倍、ベンゼンは6倍である。従って、メルカプタンなどに対しても有用である。しかしガスクロ部分がないのであるから、そのガスが何であるか判らない。その代り、連続測定で、かなり容易に、定量ができることになる。

また光干渉型屈折計のような場合は、同様にガス成分は判らないけれども、屈折率の総和が検知されるから、変化の状態を知ることができる。しかしこの場合は炭化水素計に比べると感度はわるく、検出限界はガスにもよるが100ppm程度であろう。この一例を後で述べる。

3・2 水蒸気対策

多くの悪臭は、魚粕工場、飼料工場、鶏糞乾燥工場などがそうであるように、乾燥工程の排気が原因である。乾燥と云うことは、水蒸気を追い出すことであるから、排気は当然、多量の水蒸気を同伴している。また製紙工場の黒液酸化装置なども、同じように水蒸気と共に排出される。

これらのガス対策の要点は、まず、水蒸気をどうするかからはじまらなければならない。その水蒸気を分離するかしないか。分離するとすれば、どの程度までどのような方法で行うかである。水冷方式をとるか、空冷で行くか。その分離された水の処理はどうするか。

燃焼法、触媒法、あるいは吸着法にとっても、この水蒸気は著しい障害となる。

加えて、これらの風量が著しく多いことが、困難をより大きくしている。風量の大小は、方法、装置の選択に大きな要素となる。小は100m³/minから大は10,000m³/minにも及ぶから、同じ燃焼法と云っても、同一視することはできない。このような点が、実験室規模の試験、あるいは考え方が通用し得ない最も大きな点であって、化学工学的な検討が、本格的に行われ

なければならない。

3・3 防爆について

し尿処理場での爆発事故はたまたま起きている。また製紙工場の排ガスについても事故例があるときいている。この様に悪臭ガスは、殆んど引火性ガスでありその対策は念頭におかねばならない。主な悪臭ガスの爆発限界の値を表1に示した。水蒸気などの混合によって、爆発限界が変わることも周知である。次に製紙工

表1 悪臭ガスの爆発限界

悪臭ガス	爆発限界 (%)
硫化水素	4.3～45.0
メチルメルカプタン	3.9～21.8
エチルメルカプタン	2.8～18.0

場の回分式蒸解釜のブローガスにおける実験例を述べる。

実験装置は図1に示したものである。ガスの計測は炭碯用のガス検定器で行った。この測定器は前述した光干渉式屈折計であって、メタンガスの%目盛の計器を使用すれば、メタンガスの指示に等価のそのガスの濃度がきまる。例えば硫化水素の0.42%がメタンガスの1.0%に相当すると云うように。よって混合ガスの場合はその和が示される。このようにして実験を行ってみると、ガス成分は不明としても爆発するかしないか。爆発するとすればおよそ何%が最低爆発限界ということが判る。この実験結果の例を図2に示した。

この実験によると、メタン換算濃度で5～6%は不

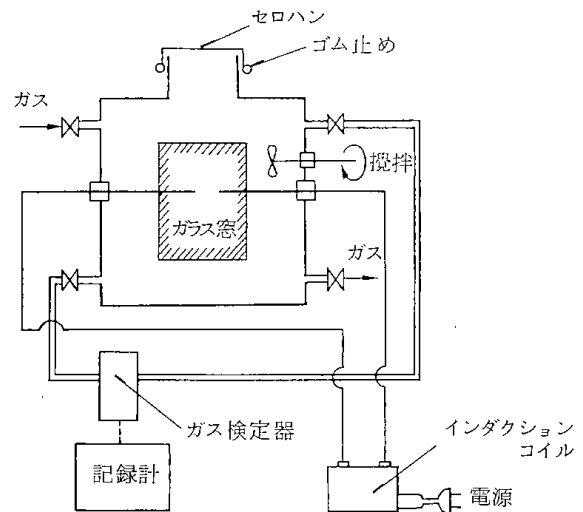


図1 爆発実験装置

爆、7～10%までは不爆であるが、試験装置上部の破裂紙（セロファン）が膨脹、つまり燃焼がかなり進んでおり、10%以上では爆発限界に入ることが知られた。また15%を指示したときは、瞬間的に、高音の爆発が生じた。この排ガスの分析値の一例は表2の如くである。

表2 回分式蒸解釜のガス分析の一例

成分	濃度 (ppm)
H ₂ S	—
CH ₃ SH	1,800
(CH ₃) ₂ S	4,200
(CH ₃) ₂ S ₂	2,000
屈折計指示(メタン換算)	8.2%

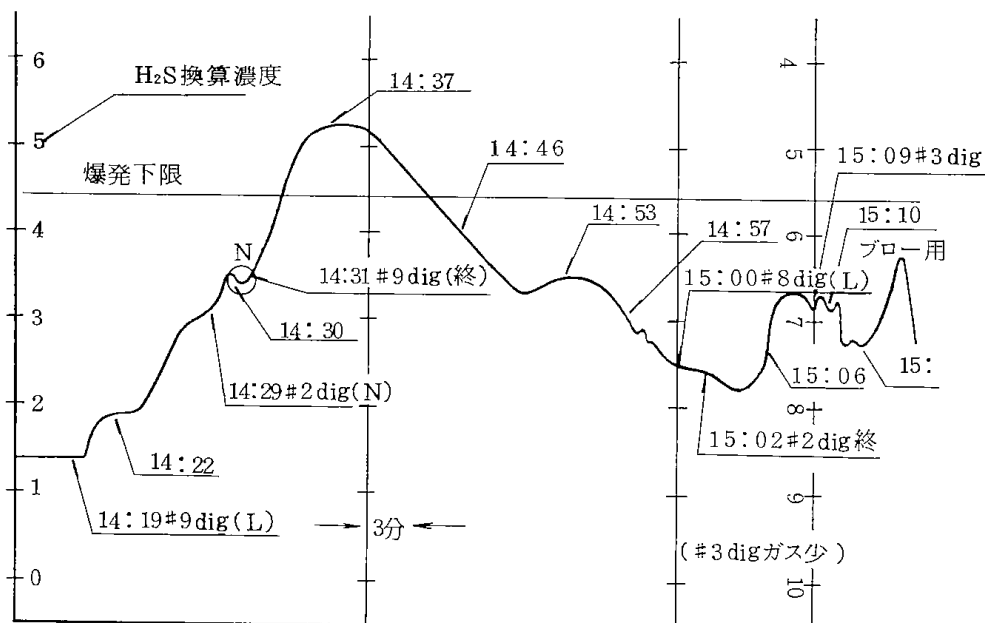


図2 回分式蒸解釜のブローガス

この排ガスは、回収ボイラーに導き、燃焼脱臭する計画が進められていたが、この実験によって、十分な貯槽兼混合槽の設計と、監視警報機槽の設置その他の防爆対策をたてることができた。

4 おわりに

悪臭除去装置を考える場合の、二、三の問題点にふれてきたのであるが、このように、実際上の事柄の他に、もっと何か悪臭対策はないのかと云うことが、いつも頭のすみにかかっている。

最近、化学工学の分野では、膜技術、微生物技術の研究が盛んになって来ているが、次節はそのひとつの

試みとして、透過膜に関するものであり、また、ドイツのコロ社が開発したと伝えられるものに、酵素系の常温触媒がある。このように、別の考え方が導入され、新しい技術の発展が望まれる。とくに、悪臭は多様であり、発生状態もまた複雑である。従って、除去技術も多様化すべき要素をもっている。

悪臭は、公害問題のうちでも、一風変わった困難さを持ち、定量化し難く、研究も困難であった。しかし、その面での隘路は計測技術等の進歩と相まって、次第に除かれつつあるので、燃焼法、吸着法などの従来の方法の見直し、改良なども、真面目に、精力的に進められなければならない。

北海道工業開発試験所報告
第 12 号

昭和51年 3月30日 印刷
昭和51年 3月31日 発行

発 行 所	工業技術院北海道工業開発試験所 札幌市豊平区東月寒41-2 電 話 011 (851) 0 1 5 1
印 刷 所	富士プリント株式会社 札幌市中央区南16条西9丁目 電 話 011 (521) 3 2 2 6 ~ 8
