

吸着式回収装置を設置した炭化水素類 排出施設の排ガス連続測定

Continuous Measurement of Exhaust Gases from Equipment for Adsorption and Recovery of Hydrocarbons

竹内 庸夫 唐牛 聖文 植野 裕

Tsuneo Takeuchi, Masafumi Karaushi, Yutaka Ueno

要 旨

炭化水素類取扱い事業所において、活性炭吸着法による回収装置の運転状況を把握し、さらに、オンサイトモニターによる連続測定の有効性を評価するための調査を実施した。

回収装置の前後で各成分の濃度を分析したところ、一般的な活性炭の吸着特性と同じ傾向が認められた。また、高濃度成分の除去率は高く、回収装置は適正に運転されていた。

同様に、回収装置の前後で光イオン化検出器式炭化水素濃度計による連続測定を行ったところ、出口では吸着槽の切替えに応じた定型的な濃度変化のあることが分かった。この測定器では個々の成分濃度を求めることができないが、総量の濃度変化を監視することにより、装置の運転状況を把握するには有効であった。さらに、成分分析用試料の採取時機の選定及びその試料の代表性の確認にも利用できる。

1 はじめに

炭化水素類は、悪臭及び光化学大気汚染の原因物質であるばかりでなく、それ自体が有害である物質も多く含まれており、悪臭防止法、埼玉県炭化水素類対策指導指針及び埼玉県化学物質環境安全管理指針に基づく排出抑制対策が進められている。しかし、悪臭苦情、光化学スモッグともに、未だに改善されているとはいえない状況であり、今後の炭化水素類対策の重要性は高いといえる。また、平成8年に改正された大気汚染防止法によって、従来の燃焼生成物を主とした少数の大気汚染物質に加えて、多種類の炭化水素類を含む有害大気汚染物質に関する対策が、新たに推進されるこ

とになった。

しかしながら、炭化水素類を取り扱っている事業所の多くは、取扱設備から排出されるガスを未処理のまま大気中へ放出しているのが現状である¹⁾。炭化水素類の排出防止装置としては、直接燃焼法、接触酸化法、吸着法などがあるが、適用濃度範囲が広く、回収再使用が可能であることなどから、吸着法の適用例が多くなっている^{2) 3)}。

そこで、炭化水素類取扱事業所における排出実態及び吸着法による回収装置の抑制効果を把握することを目的として、排出口における調査を実施した。

また、最近、現場において濃度を把握するためのオンサイトモニターとして、炭化水素濃度計が普及し始

めている。これは、可搬式的气スクロマトグラフを用いて成分分析を行うものと、全炭化水素を連続測定するものに分類でき、後者では、水素炎イオン化検出器式⁴⁾、光イオン化検出器（以下、「PID」と略す。）式等が使用されている。ここでは、簡易に連続測定が行えるPID式炭化水素濃度計を使用し、その測定効果を評価することも考慮した。

2 調査方法

炭化水素類を取り扱っている事業所を選定し、取扱設備の排ガス排出口において、炭化水素類の濃度測定を行った。ここでは、炭化水素類の各成分の分析と全炭化水素の連続測定の種類を実施した。

試料採取は、回収装置の出口に当たる大気への最終排出口又はそれより上流にある排ガスダクトの測定孔からダクト内にテフロン製のガス採取管を挿入し、ガスを吸引して行った。回収装置の入口側の排ガスダクトの測定孔からも同様に採取した。回収装置前後の測定は、成分分析、連続測定ともに、原則として同時に試料採取を行った。試料採取状況を図1に示す。

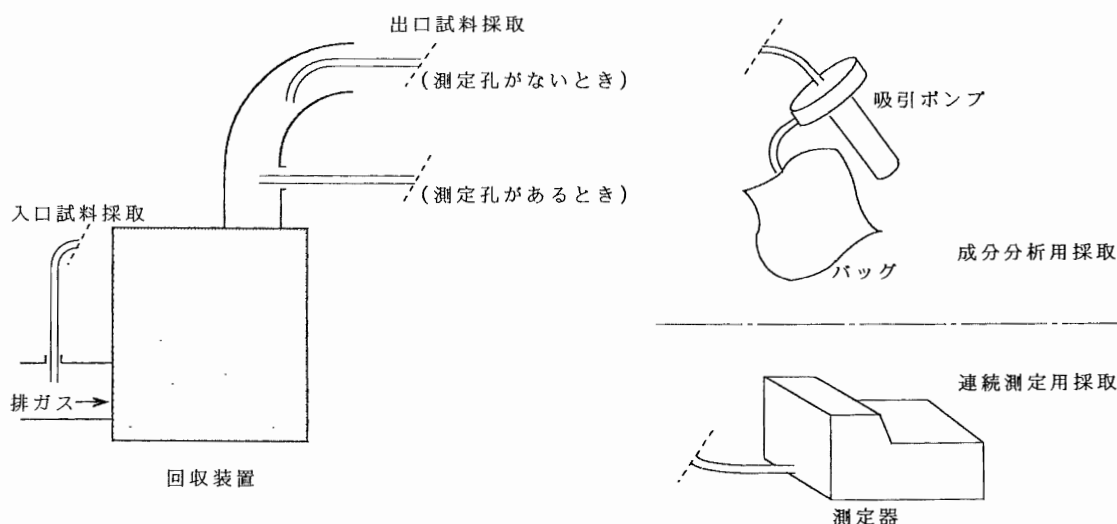


図1 試料採取状況

表1 調査事業所

事業所名	用途	使用物質	吸着槽数	吸脱着サイクル(分)
A	粘着剤用溶剤	トルエン、ヘキサン、イソプロパノール等	3	22
B	粘着剤用溶剤	トルエン、ヘキサン、イソプロパノール等	2	120
C	粘着剤用溶剤	トルエン、ヘキサン、イソプロパノール等	3	90
D	印刷用溶剤	トルエン等	5	30
E	洗浄剤	トリクロロエチレン	2	45
F	洗浄剤	トリクロロエチレン	2	8

2・1 調査対象事業所

調査を実施した事業所は、表1のとおりである。

活性炭吸着法による回収装置は、いずれも固定床式蒸気加熱再生(脱着)型である。この形式では、複数の活性炭吸着槽を設置し、1槽を排ガス流路から閉じて蒸気による脱着回収を行い、他槽には排ガスを通して吸着させ、これを表1に示す吸脱着サイクル時間を経過するごとに切り替えて使用していた。

なお、E事業所については成分分析のみを行い、F事業所については夏季と冬季の2回、調査を実施した。

2・2 成分分析

平均的な濃度を把握するために、吸引ポンプを用いて2-10分間、ポリフッ化ビニル樹脂製のバッグにいったん採取し、直ちにガラス製真空ビンに移し換えた。この試料を直接、ガスクロマトグラフに注入して、各成分の濃度を分析した。

2・3 連続測定

PIDによる検出を測定原理とした揮発性炭化水素濃度計(Thermo Environmental Instruments Inc.

製 MODEL 580B, ランプエネルギー10.6eV。以下, 「測定器」と略す。)を使用して, 連続的に炭化水素濃度を測定した。PIDは, 大半の揮発性炭化水素及び一部の無機ガスに感度を有し, 特に不飽和炭化水素に対して高感度に応答する検出器である。この測定器は特定の成分を検出することができず, PIDに感度のある成分がその感度に応じた応答を示すため, その応答の総量をもって炭化水素濃度として表示するものである。測定器の校正は, ゼロ校正には活性炭を通した雰囲気大気, スパン校正にはPIDの応答が安定し, 高精度のものが容易に入手できる一酸化窒素の400-500ppm (N₂バランス)の標準ガスを用いて行った。なお, 表示濃度が2000ppmを超える場合は, ゼロガスを一定流量導入して希釈する装置を使用し, 希釈率補正を行った。

3 調査結果及び考察

3.1 PID感度

はじめに, 測定対象物質を始めとしたいくつかの物質について, PID感度の確認を行った。ポリフッ化ビニル樹脂製のバッグに数段階の濃度のガスを調製し, 測定器で測定してその物質のPID感度を求めた。これと各物質のイオン化ポテンシャル^{5, 6)}との関係を図2に示す。

使用したランプエネルギーと同等以上のイオン化ポテンシャルを持つ物質は, PID感度が非常に小さいが, 10eV以下のものは高感度であった。一部の物質については, 感度の安定性及び再現性が悪かった。一般によく感度校正用に用いられるイソブチレンも, 感度

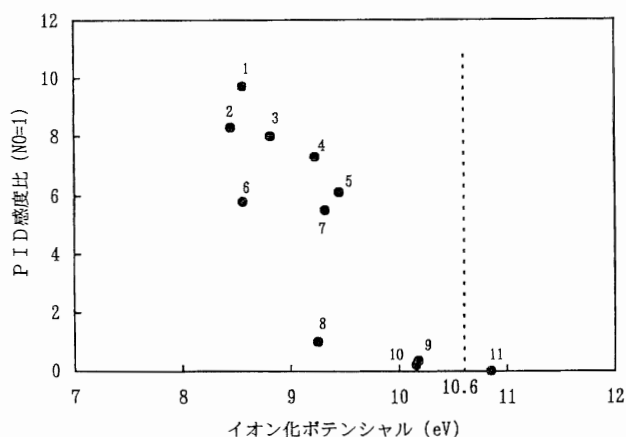


図2 イオン化ポテンシャルとPID感度の関係

- | | | |
|--------------|-------------|----------|
| 1:m-キシレン | 2:p-キシレン | 3:トルエン |
| 4:イソブチレン | 5:トリクロロエチレン | 6:o-キシレン |
| 7:テトラクロロエチレン | 8:一酸化窒素(NO) | 9:ヘキサシ |
| 10:イソプロパノール | 11:メタノール | |

の安定性が悪かったので, 前述のように, スパン校正には一酸化窒素を使用した。

3.2 成分分析

聞き取り調査で確認した主な使用物質について, 成分分析を行った。各排出口において2-6回採取した試料の分析結果の平均値を表2に, 同一回収装置の前後で採取した試料のガスクロマトグラムの例を図3に示す。

表2 成分分析結果

事業所名	成分名	濃度(ppm)		除去率(%)
		入口	出口	
A	トルエン	920	0.7	99.9
	ヘキサシ	530	0.5	99.9
	イソプロパノール	140	16	88.6
	メタノール	<90	28	<69
B	トルエン	1590	10	99.4
	ヘキサシ	490	23	95.3
	イソプロパノール	200	51	74.5
	メタノール	<90	18	<80
C	トルエン	1450	0.2	>99.9
	ヘキサシ	3	0.02	99.3
	イソプロパノール	0.3	0.1	67
D*	トルエン	710	2.8	99.6
E	トリクロロエチレン	13000	110	99.2
F(1回目)	トリクロロエチレン	140	11	92.1
	(2回目)トリクロロエチレン	130	8	93.8

*D事業所では, 異常時のデータを除いて集計した。

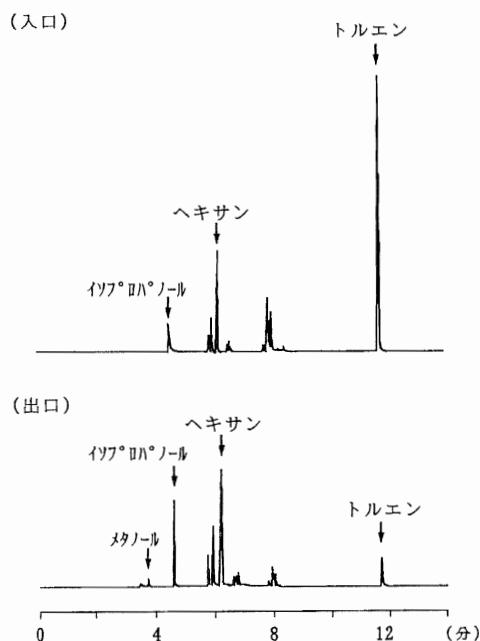


図3 成分分析試料のガスクロマトグラム (B事業所)

カラム: DB-5 0.53mm×30m
 温度: 46°C-95°C (4°C/min)
 検出器: FID
 注入量: 入口試料0.02ml, 出口試料0.5ml

活性炭は、一般に、沸点が高いほど、分子量（分子径）が大きいくほど、非極性物質ほどよく吸着する傾向があり⁷⁾、ここでも概ねその傾向が認められた。吸脱着サイクル等の運転条件は、装置ごとに、対象規模、対象濃度等に応じて設定されているが、主成分の除去率はいずれも高く、調査した回収装置は適正に運転されているといえる。

3・3 連続測定

連続測定で得られた濃度変化を図4に示す。単一成分を測定しているものではないので、濃度は、測定器の表示濃度である一酸化窒素のPID感度換算濃度をそのまま用いた。

回収装置の入口装置は、取扱設備の操業状況によって大きく変動していた。出口濃度は、入口濃度に比べ

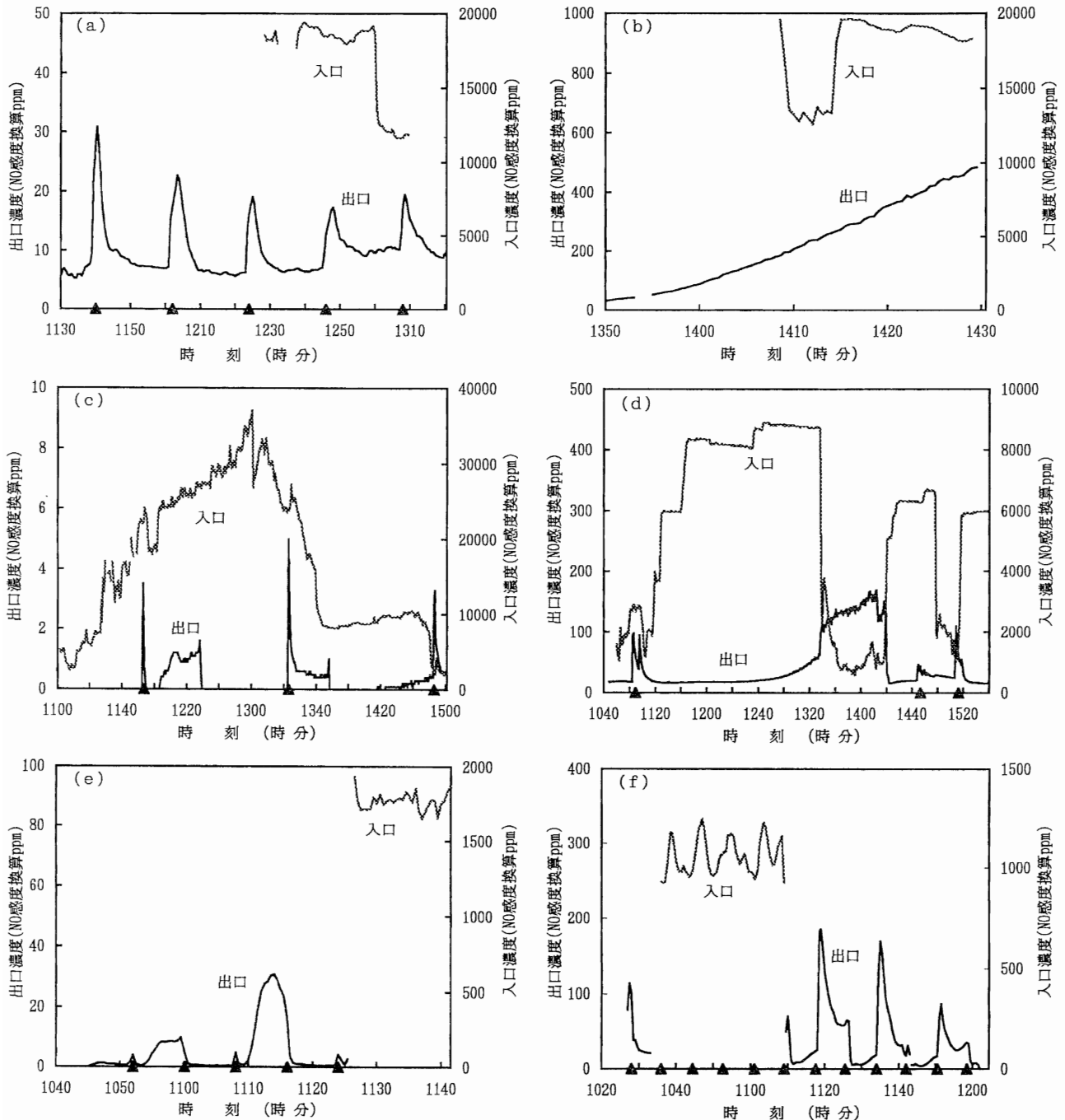


図4 連続測定チャート

時刻軸上の▲印は、吸脱着の切替え時刻を示す

- | | | |
|-----------|----------------|----------------|
| (a): A事業所 | (b): B事業所 | (c): C事業所 |
| (d): D事業所 | (e): F事業所(1回目) | (f): F事業所(2回目) |

ると非常に低濃度で推移しており、吸着槽切替えの状況が濃度変化によく反映していた。1槽の流路を閉じて蒸気による脱着が完了した後に排ガスを通すと、排出口からは槽内に残留した蒸気の噴出が見られるが、そのとき出口濃度が高濃度となった。したがって、各装置の吸脱着サイクルに合わせた高濃度ピークが規則的に現れていた。脱着直後の活性炭は高温多湿であり、そこに排ガスを通すことで、対象物質が破過しやすいためと考えられる。

図4(a)と(c)は、上で述べた典型的な濃度変化が現れていた。図4(b)は、吸脱着サイクルが長いために、1サイクルの途中の吸着過程だけを測定したものであるが、出口濃度が一様に上昇している傾向が認められ、破過が徐々に進行していることが推定できた。図4(d)は、途中で装置の異常があり、異常時の濃度変化が把握できた例である。これは、5槽の吸着槽の切替え運転をしている装置であり、通常運転時(10:40-12:00, 14:20-15:40)は、吸脱着サイクルに合わせたピークがあるものの、出口濃度は低く一定であった。ところが、12:00-14:20の間、故障により吸着槽の切替えが停止し、全槽が吸着運転状態となった。そのために、出口濃度は徐々に上昇し、13:30からは吸着成分の破過が進み、蒸気噴出時以上の濃度で連続して排出されていた。14:20に最も長く排ガスを通した吸着槽を流路から閉じ、脱着過程に移したので、出口濃度が急激に低下し、通常時の状態に戻った。このことは、吸脱着サイクルを適正に設定しなければならないことを示すものである。また、図4(e)、(f)は2槽の切替え使用をしている装置であるが、一方の吸着槽を通過しているときは、出口濃度が低濃度で一定しているのに対し、他方の吸着槽を通過しているときは、濃度が上昇していた。これは、全体としては高効率で運転されているものの、槽ごとに除去率が異なることを示し、活性炭の劣化、充てん状態の不良などのあることが原因と考えられる。このように、連続測定により、回収装置の運転状況を把握する上で有用な情報が得られた。

また、図4に表れているように、回収装置入口の濃度変化が、そのまま瞬時に出口濃度に反映されるわけではない。したがって、入口と出口で同時に成分分析用の試料採取を行っても、採取時間や試料数が少ないときは、その装置の除去率を正確に評価できないおそれのあることが分かる。特に、D事業所では、異常が発生して出口濃度が上昇しているときは、取扱設備の

休転時であり、入口濃度が減少しているときに当たっている。この時間帯の成分分析の結果では、トルエンの見かけの除去率が、約73%にまで落ちていた。このように、成分分析用に短時間で採取した試料の代表性を確認する上で、連続測定は有効であった。さらに、多成分系の吸着過程においては、破過が進むと吸着されやすい成分と吸着されにくい成分との間で置換現象が起こり、出口濃度が入口濃度よりも高くなることが報告されており⁸⁾、それを確認するためにも連続測定が利用できると思われる。

3・4 成分分析値と連続測定値の比較

成分分析で得られた濃度と、その試料を採取しているときの連続測定値とを比較してみた。広い濃度範囲で多数のデータの組が得られたA-D事業所のトルエンについての結果を図5に示す。

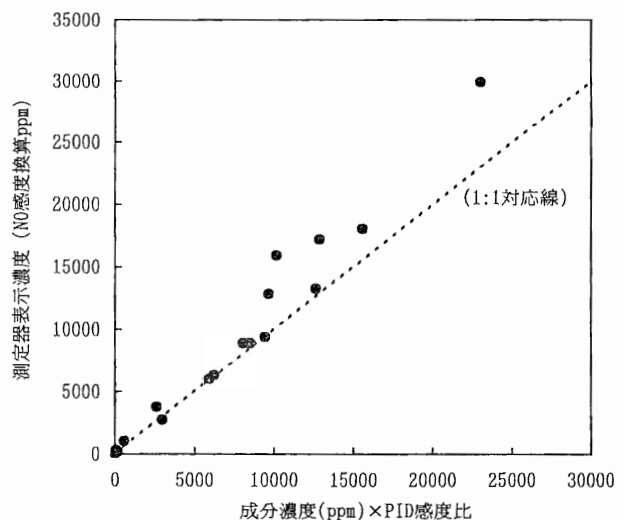


図5 トルエンの成分濃度と測定器表示濃度の関係

トルエン以外のPID感度比は小さいので無視し、トルエンの成分分析濃度に3・1で求めたPID感度比を乗じて、一酸化窒素のPID感度換算濃度に変換して求めたものである。連続測定値の方がやや高くなる傾向が見られるが、これは、未確認の物質を含め、トルエン以外の物質のPID応答を加えたものと考えられ、異なる事業所のデータを使用しながらも、よく一致しているといえる。したがって、これと類似した組成である試料の場合は、連続測定値からトルエン濃度を類推することができる。

F事業所のトリクロロエチレンについては、回収装置入口で成分分析と連続測定の同時採取ができなかったため、有効な濃度比較ができなかった。しかし、F

事業所で2回の調査を実施した結果では、表2からはほぼ同等の濃度であることが分かるが、図4(e)と(f)では、連続測定値が異なっていた。この原因は不明であるが、3・1で述べたように、物質によっては、測定器の感度の再現性が良くないことが一因と考えられる。

4 ま と め

炭化水素類取扱い事業所で設置されている活性炭吸着式回収装置の性能を把握し、さらに、連続測定の有効性を評価するための調査を実施した。

回収装置の前後で各成分の濃度を分析したところ、一般的な活性炭の吸着特性と同じ傾向が認められた。また、高濃度で通過する成分の除去率は高く、回収装置は適正に運転されていた。

同様に、回収装置の前後で測定器による連続測定を行ったところ、入口では、操業状況に応じた大きな変動が見られ、出口では、吸着槽の切替えに応じた定型的な濃度変化のあることが分かった。この測定器では、個々の成分の濃度を求めることができないが、組成によっては、その濃度を類推できることが分かった。また、連続測定で濃度変化を監視することにより、排ガス測定現場で設備の運転状況を把握し、評価することができた。このことにより、短時間で採取する成分分

析用試料の採取時機の選定及びその試料の代表性の確認を行う上で、有用な情報が得られた。

(1997年9月・第38回大気環境学会年会(筑波大学)において口頭発表)

文 献

- 1) 浦野紘平ら：フロン・有機塩素系溶剤排ガスの除去・回収装置の評価，資源環境対策，29(3)，225-230，1993.
- 2) 出雲正矩：有機溶剤対策をめぐる最新技術動向，P P M，27(3)，29-36，1996.
- 3) 檜山和成：最近の吸着脱臭法，環境技術，24(10)，588-595，1995.
- 4) 大塚俊雄ら：固定発生源における有害化学物質の排出移動に関する研究，第38回大気環境学会年会講演要旨集，302，1997.
- 5) 日本化学会：化学便覧基礎編，丸善，1276，1975.
- 6) 揮発性炭化水素濃度計MODEL 580B取扱説明書，日本サーモエレクトロン(株)，78.
- 7) 出雲正矩：ハロゲン系溶剤の活性炭による回収，環境技術，19(10)，638-642，1990.
- 8) 矢野壽人・正田誠：印刷工場における有機溶剤排出防止対策，大気環境学会誌，32(3)，216-222，1997.