

難分解性揮発有機化合物の低環境負荷  
無害化分解に関する工学的研究

飯島 伸介

## 【目次】

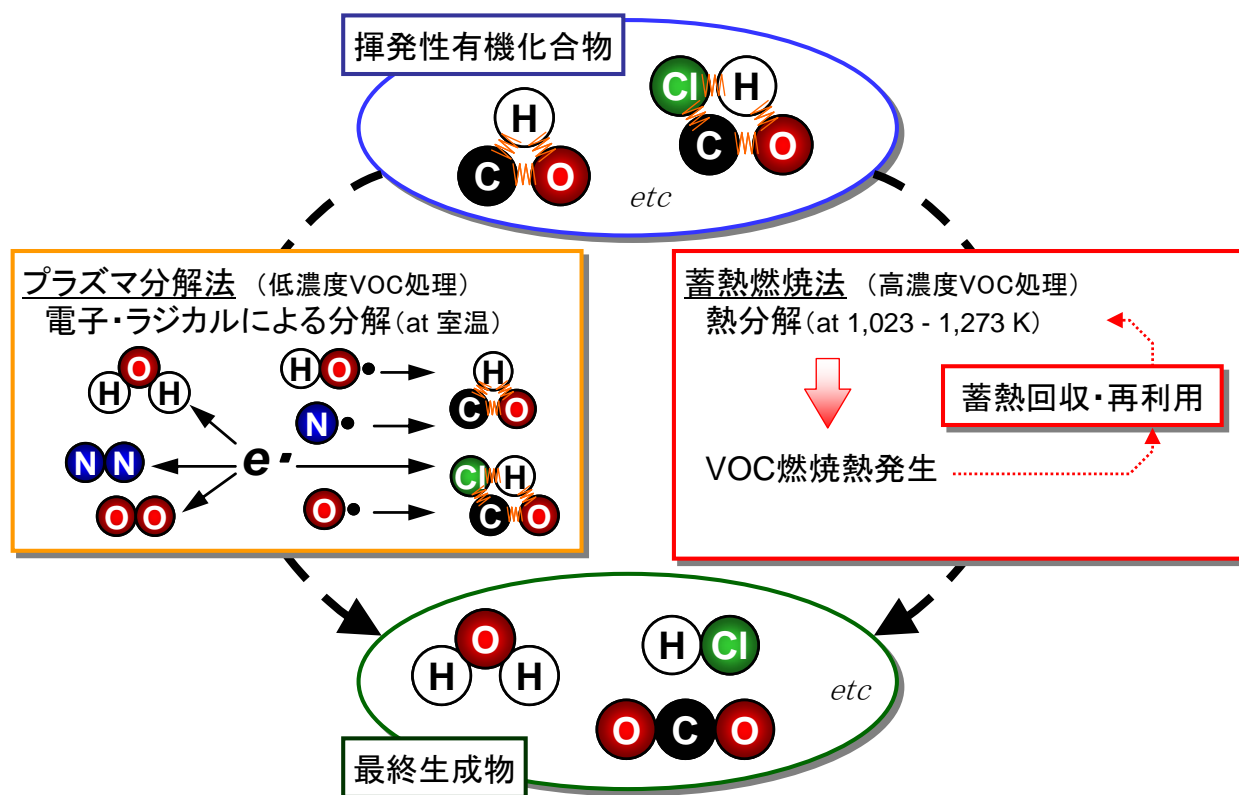
序章	1
1. 環境汚染の拡大	2
1-1. 作業環境汚染	2
1-2. 地域（局地的）環境汚染	2
1-3. 地球環境汚染	3
2. 環境汚染対策に関する取り組み	3
2-1. 地球環境保護に関する国際的な取り組み	3
2-1-1. 国連人間環境会議	3
2-1-2. 長距離越境大気汚染条約	3
2-1-3. オゾン層保護に関するウィーン条約	4
2-1-4. 国連環境開発会議	7
2-1-5. 気候変動枠組み条約	8
2-1-6. 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約	9
2-1-7. 地球環境保護に関する国際的な取り組みのまとめ	12
2-2. 地域環境保護に関するわが国の取り組み	12
2-2-1. 有機溶剤中毒予防規則	12
2-2-2. 公害対策基本法	13
2-2-3. 大気汚染防止法	13
2-2-4. 水質汚濁防止法	17
2-2-5. 土壌汚染対策法	18
2-2-6. 悪臭防止法	19
2-2-7. 化学物質排出移動量届出制度（PRTR 制度）	21
2-2-8. 地域環境保護に関するわが国の取り組みのまとめ	22
3. 揮発性有機化合物（VOC）の処理法	22
3-1. 吸着法	24
3-2. 冷却凝集法	24
3-3. 燃焼法	25
3-3-1. 直接燃焼法	25
3-3-2. 触媒燃焼法	25
3-4. 生物処理法	25
3-5. 薬液洗浄法	26
3-6. 光触媒法	26

<b>4. 低負荷型揮発性有機化合物（VOC）の処理法</b>	<b>26</b>
4-1. 蓄熱燃焼法	26
4-1-1. RTO（蓄熱燃焼装置）における熱交換の原理	27
4-1-2. RTOにおける熱交換特性の評価	28
4-2. プラズマ分解処理法	30
4-2-1. 非平衡プラズマの原理	31
4-2-2. プラズマ排ガス処理装置	32
<b>5. 本研究の目的と概要</b>	<b>34</b>
<b>参考文献</b>	<b>38</b>
<b>第1章 蓄熱燃焼法によるVOCの燃焼分解における省エネ化</b>	<b>41</b>
<b>1. 緒言</b>	<b>42</b>
<b>2. 実験装置ならびに方法</b>	<b>43</b>
2-1. 実験装置	43
2-2. 実験方法	44
<b>3. 実験結果および考察</b>	<b>44</b>
3-1. トルエンの燃焼分解	44
3-1-1. 燃焼室内ガス温度の影響	44
3-1-2. 燃焼室内ガス滞留時間の影響	45
3-2. 温度効率	46
3-2-1. 処理済ガス排気温度 $T_o$ の経時変化	46
3-2-2. バルブ切換えインターバルの影響	47
3-2-3. 蓄熱室滞留時間の影響	48
3-3. 熱交換効率	50
3-4. 蓄熱体充填高さによるトルエン自燃開始濃度の推定	51
<b>4. 結言</b>	<b>53</b>
<b>第2章 蓄熱燃焼法による実排ガス中に含まれる悪臭物質の処理</b>	<b>54</b>
<b>1. 緒言</b>	<b>55</b>
<b>2. 実験装置ならびに方法</b>	<b>56</b>
2-1. 実験装置	56
2-1-1. RTOを用いたシェル鑄造ライン用脱臭システム	56
2-1-2. 5塔式RTOの運転操作方法	57
2-1-3. シェル鑄造ライン用RTOの実規模プラント	58

2-2. 実験方法	59
2-2-1. 処理条件	59
2-2-2. 悪臭成分の分析方法	60
2-2-3. RTO の評価方法	60
<b>3. 実験結果および考察</b>	<b>61</b>
3-1. 悪臭成分分析結果	61
3-2. RTO による悪臭物質の燃焼分解	62
3-3. RTO のエネルギー収支	63
3-4. シェル鑄造ライン排ガス中に共存するタールの蓄熱体への付着	65
3-4-1. ステンレスフィルタによる共存タールの捕集	65
3-4-2. 蓄熱体へのタール付着	67
<b>4. 結言</b>	<b>68</b>
<b>参考文献</b>	<b>70</b>
<b>第3章 非平衡プラズマによる VOC 分解における共存ガスの影響</b>	<b>71</b>
<b>1. 緒言</b>	<b>72</b>
<b>2. 実験装置ならびに方法</b>	<b>73</b>
2-1. 実験装置	73
2-2. 実験手順	74
<b>3. 実験結果および考察</b>	<b>75</b>
3-1. 印加エネルギー (SIE) に及ぼす O <sub>2</sub> 濃度および相対湿度の影響	75
3-2. ブタノール分解率	77
3-2-1. イソブタノール分解率に及ぼす O <sub>2</sub> 濃度と相対湿度の影響	77
3-2-2. イソブタノールのプラズマ分解に及ぼす水分の影響	78
3-2-3. ブタノール異性体のプラズマ分解特性	79
3-3. ブタノールのプラズマ分解反応メカニズム	81
<b>4. 結言</b>	<b>83</b>
<b>参考文献</b>	<b>85</b>
<b>第4章 Ca(OH)<sub>2</sub> を併用した有機ハロゲン化合物のプラズマ分解</b>	<b>86</b>
<b>1. 緒言</b>	<b>87</b>
<b>2. 実験装置ならびに方法</b>	<b>88</b>
2-1. 実験装置	88
2-2. 実験方法	89
2-3. 分析方法	90

2-4. プラズマ反応器への印加エネルギーの評価	90
<b>3. 実験結果および考察</b>	<b>91</b>
3-1. ジクロロメタンの分解に及ぼすプラズマエネルギーの効果	91
3-2. ジクロロメタンのプラズマ分解による反応生成物	93
3-3. ジクロロメタンの分解に及ぼす $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による <i>in-situ</i> 吸収の効果	94
<b>4. 結言</b>	<b>96</b>
<b>参考文献</b>	<b>97</b>
<b>終章</b>	<b>98</b>
<b>1. 本研究における検討と成果</b>	<b>99</b>
<b>2. 今後の課題および展望</b>	<b>101</b>
2-1. 蓄熱燃焼法におけるさらなるエネルギー効率の高効率化	101
2-1-1. ハニカム蓄熱体仕様の最適化	101
2-1-2. ハニカム充填量の最適化	102
2-2. 非平衡プラズマ分解法の効率化と完全無害化	102
2-2-1. VOC の完全酸化率の向上	102
2-2-2. 固体アルカリ吸収剤の検討	102
2-2-3. プラズマ反応場のスケールアップ	103
<b>3. 今後の展望</b>	<b>103</b>
<b>謝辞</b>	
<b>論文目録</b>	

# 序章



難分解揮発性有機化合物の低負荷型分解の概念図

揮発性有機化合物 VOC (Volatile Organic Compounds) は、原料、溶剤、農薬、殺虫剤などとして種々の分野で広く利用されており、そのほとんどは利用後に大気中に排出されている。しかしながら、これら VOC の多くは毒性あるいは臭気を有するため、環境汚染および生体への健康被害を未然に防止する観点から、VOC の適正な分解・浄化処理技術の開発が必要とされている。

序章では、これら VOC の排出ならびに汚染状況とその浄化処理方法について概要を示し、本研究で提案する蓄熱燃焼法およびプラズマ分解法など低負荷型分解法の特徴と優位性をまとめている。とくに、本研究ではエネルギー効率に優れた蓄熱燃焼法ならびに常温で VOC の分解が可能なプラズマ分解法に着目し、これら難分解性 VOC の処理法の特徴および他の処理法との相違などをまとめ、VOC の無害化およびエネルギー効率などの観点からの評価を試みた。

## 1. 環境汚染の拡大

VOCをはじめとする化学物質は、原材料、溶剤あるいは農薬などとして種々の産業分野で広く利用され、とくに第二次世界大戦後、経済・産業の発展に伴って化学物質の使用量は急速に増加した。その結果、まず化学物質を使用する事業所内の「作業環境」が汚染され、さらに事業所等が「作業環境」を改善するために有害な化学物質を含む排ガスおよび排水を未処理のまま環境中に排出した結果、環境汚染が「作業環境」から「地域環境」さらには「地球環境」へと拡大した。

### 1-1. 作業環境汚染

わが国では、1959年に東京、大阪などでサンダルの製造あるいはポリエチレン袋の印刷に従事していた労働者が、サンダルの接着に使用していたベンゼンのりあるいは印刷インキの溶剤として使用していたベンゼン中毒によって、相次いで死亡あるいは再生不良性貧血を発症し大きな社会問題に発展した<sup>1)</sup>。この労働災害を契機として、1960年に「有機溶剤中毒予防規則」が制定され、有機溶剤を使用する作業場に対して局所排気装置を設置することが義務付けられた。しかしながら、本規則には有機溶剤の無害化処理に関する規定はなく、作業場などで使用された有機溶剤は未処理のまま環境中に排出されることとなった。

### 1-2. 地域（局地的）環境汚染

上記、ベンゼン中毒による労働災害の発生と時を同じくして、大規模プラントから環境中に排出された排ガス中に含まれる硫黄酸化物（SO<sub>x</sub>）による「四日市ぜんそく」および工場廃水中に含まれるメチル水銀による「水俣病」などのいわゆる四大公害が発生した。さらに、日本各地で、「大気汚染」、「水質汚濁」および「悪臭」公害が発生し、地域・自治体レベルでの環境汚染が社会問題となった。また、自動車の普及に伴って排気ガスに含まれる窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）および浮遊粒子状物質 SPM（Suspended Particulate Matter）による大気汚染が深刻化するとともに、近年では都市ごみ等の焼却に伴って非意図的に発生するダイオキシンあるいは農薬の空中散布等による環境汚染および健康被害が問題視されている。

一方、アメリカでは1944年にロサンゼルスにおいて光化学オキシダントによる大気汚染が頻発し、広大な農地の農作物が枯れるとともに、健康被害（目の刺激）が発生した。その後、世界中の都市部を中心として光化学オキシダントによる大気汚染が発生している<sup>2)</sup>。

### 1-3. 地球環境汚染

1960年代後半より、北欧およびカナダの針葉樹林の枯死、酸性雨および湖沼の酸性化などが確認され、これらの現象は有害汚染物質の国境を超えた大気汚染として認識された。さらに、南極上空のオゾンホール面積拡大および地球規模での温暖化傾向が観測されるとともに、極地に住む動物あるいは海洋生物の体内から残留性有機汚染物質 POPs (Persistent Organic Pollutants) が検出されるなど地球規模での環境汚染および生態系への被害が深刻化している。

## 2. 環境汚染対策に関する取り組み

環境中に排出された化学物質が環境汚染を引き起こすメカニズムおよび人体・動植物などの生態系に及ぼす影響に関する科学的知見があきらかになるにつれて、環境汚染防止のための取り組みも進展し、我が国のみならず国際的な協力体制のもと対策が進められている。Fig. 1 に環境保護に関する国際的な取り組みと法制度の制定について示す。

### 2-1. 地球環境保護に関する国際的な取り組み

#### 2-1-1. 国連人間環境会議

1972年6月にスウェーデンのストックホルムで開催された環境問題に関する最初の国際会議である。会議のテーマは、“かけがえのない地球(Only One Earth)”であり、環境問題が地球規模、人類共通の課題となったことをあらわしている。26項目の原則からなる「人間環境宣言」および109の勧告からなる「環境国際行動計画」は、同年に発表されたローマクラブによるレポート「成長の限界」とともに、その後の世界の環境保全に大きな影響を与え、1972年に国連環境計画 (UNEP) が設立された。

#### 2-1-2. 長距離越境大気汚染条約

1979年に採択された国連欧州経済委員会による越境大気汚染に関する史上初の国際条約である。加盟国は、ヨーロッパ諸国を中心に米国、カナダなど49カ国であるが、わが国は加盟していない。本条約では、加盟国に対して酸性雨等の越境大気汚染の防止対策を義務づけるとともに、酸性雨等による被害の状況監視ならびに評価、原因物質の排出削減対策、国際協力の実施、モニタリングの実施および情報交換の推進などを規定している。1983年の発効後、SO<sub>x</sub>削減、NO<sub>x</sub>削減、VOC規制およびPOPs規制などに関する8つの議定書が発効され、本条約が補足・強化された。



環境関連国際会議他 年表		国内法制度他 年表	
Clean Air Act (USA)制定	1955	'50	1960 有機溶剤中毒予防規則制定
		'60	1967 公害対策基本法制定
			1968 大気汚染防止法制定
国連人間環境会議 (ストックホルム会議)	1972	'70	1971 環境庁発足
国連環境計画設立			悪臭防止法制定
長距離越境大気汚染条約採択	1979		1972 自然環境保護法制定
			1974 硫酸酸化物総量規制開始
			1981 窒素酸化物総量規制開始
ウィーン条約(オゾン層保護)採択	1985	'80	
モントリオール議定書採択	1987		1988 オゾン層保護法制定
Clean Air Act改正 HAPs規制	1990		
国連環境開発会議・地球サミット (リオデジャネイロ会議) →気候変動枠組条約署名	1992	'90	1992 自動車NOx法制定
			1993 環境基本法制定
京都議定書採択 →6物質	1997		1995 悪臭防止法改正 →臭気指数規制導入
EC VOC規制制定 (1999/13/EC)	1999		1997 有害大気汚染物質該当候補リスト →234物質
ストックホルム条約採択 →POPs 12物質	2001	'00	2001 環境省発足 PRTR制度開始 →第1種:354物質, 第2種81物質
			2002 土壌汚染対策法制定
			2004 大気汚染防止法改正 →VOC総量規制導入
POPs条約対象物質追加 →9物質追加	2009		2008 PRTR指定物質見直し →第1種:462物質, 第2種100物質
京都議定書約束最終年	2012	'10	2010 有害大気汚染物質該当候補リスト →248物質, 優先取組物質:23物質 地球温暖化対策基本法制定
代替フロン全廃目標	2030		

Fig. 1 環境関連主要国際会議および国内法制度に関する年表

### 2-1-3. オゾン層保護に関するウィーン条約

国連環境計画（UNEP）を中心として検討されてきたオゾン層の保護のための国際的な対策の枠組みに関する条約であり 1985 年に採択された。本条約では、国際的に協力してオゾン層やオゾン層を破壊する物質およびオゾン層の保護に関する研究、観測ならびに情報交換を行うことが決定された。さらに、オゾン層に影響をおよぼす人間活動を規制する措置および各国が適切と考える対策を行うこと等が定められている。

本条約に基づいて、具体的な規制を盛り込んだ「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」が 1987 年に採択された。本議定書の目的は、成

層圏オゾン層を破壊するおそれのある物質を特定し、該当する物質の生産、消費及び貿易を規制することであり、フロンなど特定物質の生産・排出に関する削減スケジュールなどが定められている。**Table 1**に、本議定書の規制対象物質ならびに対象物質のオゾン破壊係数 ODP (Ozone-Depleting Potential) および 100 年間を対象とした温暖化係数 GWP (Global Warming Potential) を示す<sup>3)</sup>。なお、本議定書によって規定されたオゾン層破壊物質は、2010 年現在すべてフッ素 (F)、塩素 (Cl) あるいは臭素 (Br) を含む難分解性の有機ハロゲン化合物である。

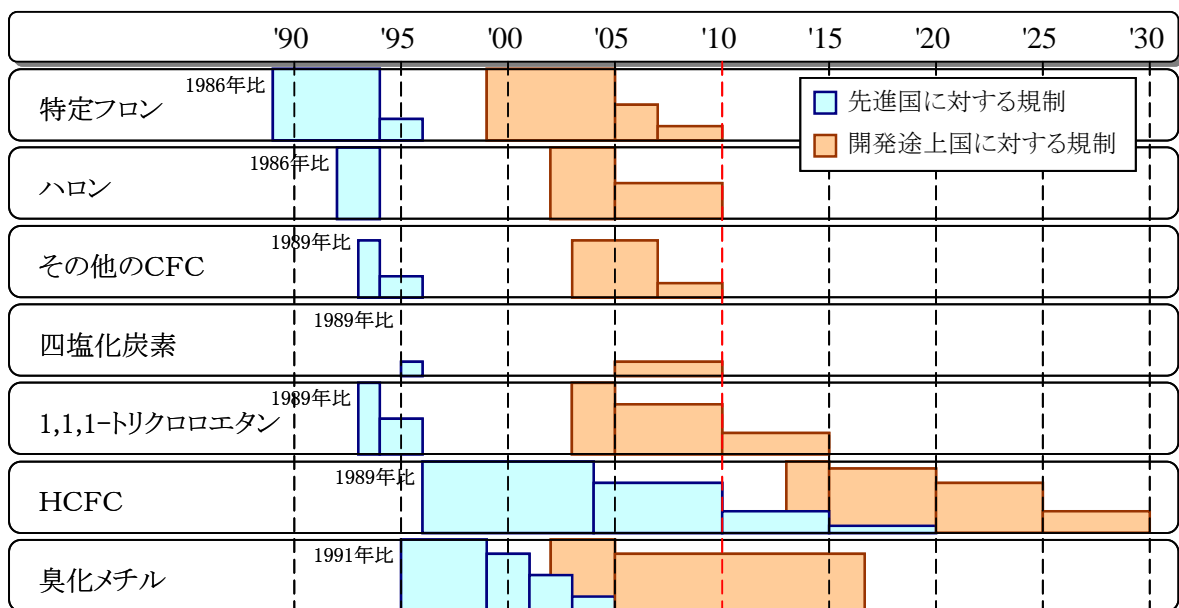
**Table 1** オゾン層破壊物質の ODP および GWP 値

物質名		化学式	ODP	GWP
CFC	CFC-11	CFCl <sub>3</sub>	1	4,750
	CFC-12	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	10,900
	CFC-113	C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	0.8	6,130
	CFC-114	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1	10,000
	CFC-115	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> Cl	0.6	7,370
ハロン	ハロン-1211	CF <sub>2</sub> BrCl	3	1,890
	ハロン-1301	CF <sub>3</sub> Br	10	7,140
	ハロン-2402	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	6	1,640
その他 CFC	CFC-13	CF <sub>3</sub> Cl	1	14,400
	CFC-111	C <sub>2</sub> FCl <sub>5</sub>	1	-
	CFC-112	C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	1	-
	等10物質			
四塩化炭素		CCl <sub>4</sub>	1.1	1,400
1,1,1-トリクロロエタン		CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	0.1	146
HCFC	HCFC-21	CHFCl <sub>2</sub>	0.04	-
	HCFC-22	CHF <sub>2</sub> Cl	0.055	1,810
	HCFC-123	C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	0.02-0.06	77
	HCFC-124	C <sub>2</sub> HF <sub>4</sub> Cl	0.02-0.04	609
	HCFC-133	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl	0.02-0.06	-
	HCFC-141b	CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub>	0.11	725
	HCFC-142b	CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl	0.065	2,310
	HCFC-225ca	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	0.025	122
	HCFC-225cb	CF <sub>2</sub> CICF <sub>2</sub> CHClF	0.033	595
	等40物質		他	
	HBFC	HBFC-22B1	CHF <sub>2</sub> Br	0.74
等34物質			他	
ブロモクロロメタン		CH <sub>2</sub> BrCl	0.12	-
臭化メチル		CH <sub>3</sub> Br	0.6	5

ODP : CFC-11 のオゾン層破壊能力を 1.0 とした場合の各気体の相対値

GWP : 単位重量の CO<sub>2</sub> 放出による温室効果を 1 とした場合の各気体の相対値

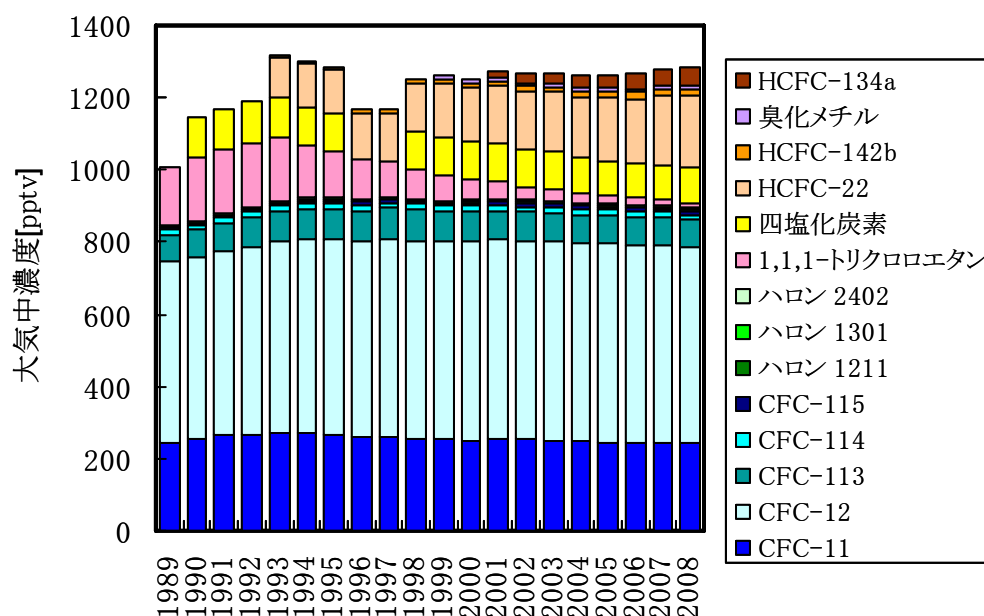
また、**Fig. 2** に本議定書に基づく対象物質の削減スケジュールを示す。**Fig. 2** に示すとおり、議定書締結先進国は、1996 年までに特定フロン、ハロン、その他 CFC、四塩化炭素および 1,1,1-トリクロロエタンを全廃し、臭化メチルおよびヒドロクロロフルオロカーボン（HCFC）については、それぞれ 2005 年および 2020 年までに全廃することが求められている。一方、開発途上国については、先進国と比べて長期間の猶予が与えられており、最長 2030 年までに対象物質の生産および排出を全廃することが求められている。



**Fig. 2** オゾン層破壊物質の生産・消費に関する規制スケジュール

わが国では 1988 年に「オゾン層保護法」が制定され、対象物質の生産および消費は議定書の規制スケジュールに基づき段階的に削減されている。但し、臭化メチルは適切な代替手段がないため現在も一部で使用されているが、使用量のさらなる削減対策が図られている。また、過去に生産され、冷蔵庫、カーエアコン等の機器の中に充填された CFC あるいは HCFC の量は相当量残存している。オゾン層保護を推進するためにはこれら CFC 等の回収・破壊を促進する必要があることから、「家電リサイクル法」、「フロン回収・破壊法」および「自動車リサイクル法」に基づき、当該機器の廃棄時に機器中に残存しているフロン類の回収が義務付けられた。2009 年 11 月に開催された第 21 回議定書締約国会合（MOP21）において、回収された未処理のオゾン層破壊物質等の対策方針が議論され、既に回収された CFC の処理を優先してパイロットプロジェクトを実施するとともに、利用可能な処理技術を再度リストアップすることとされた。

なお、オゾン層破壊物質の環境中における分解速度は非常に遅く、過去に排出されたオゾン層破壊物質は長期間にわたって大気中に残留する。**Fig. 3**に北海道で冬期に観測されたオゾン層破壊物質の大気中濃度の経年変化を示す<sup>4)</sup>。**Fig. 3**に示すとおり、1,1,1-トリクロロエタンの濃度は1993年以降減少傾向がみられるが、特定フロンの濃度はほとんど減少していない。一方、特定フロンの全廃によって代替フロンあるいはHCFC等が使用されたため、とくにHCFCの大気中濃度は近年増加傾向にある。さらに、議定書に基づき多数国間基金を作り、開発途上国におけるオゾン層保護の取組を支援しているが、依然として南極上空に発生するオゾンホールは縮小傾向にあると判断できず深刻な状況が続いている<sup>5)</sup>。



**Fig. 3** 特定物質の大気中平均濃度の経年変化（北海道，1-2月測定値）

#### 2-1-4. 国連環境開発会議

「国連人間環境会議」開催20周年を機に、1992年6月にブラジルのリオデジャネイロで開催された。地球環境の保全と持続可能な開発を実現するための具体的な方策が話し合われ、地球規模での新たなパートナーシップの構築に関する「環境と開発に関するリオデジャネイロ宣言（リオ宣言）」および「リオ宣言」の諸原則を実施するための行動計画「アジェンダ21」等が合意された。また、別途協議が続けられていた「気候変動枠組み条約」と「生物多様性条約」が採択された。

## 2-1-5. 気候変動枠組み条約

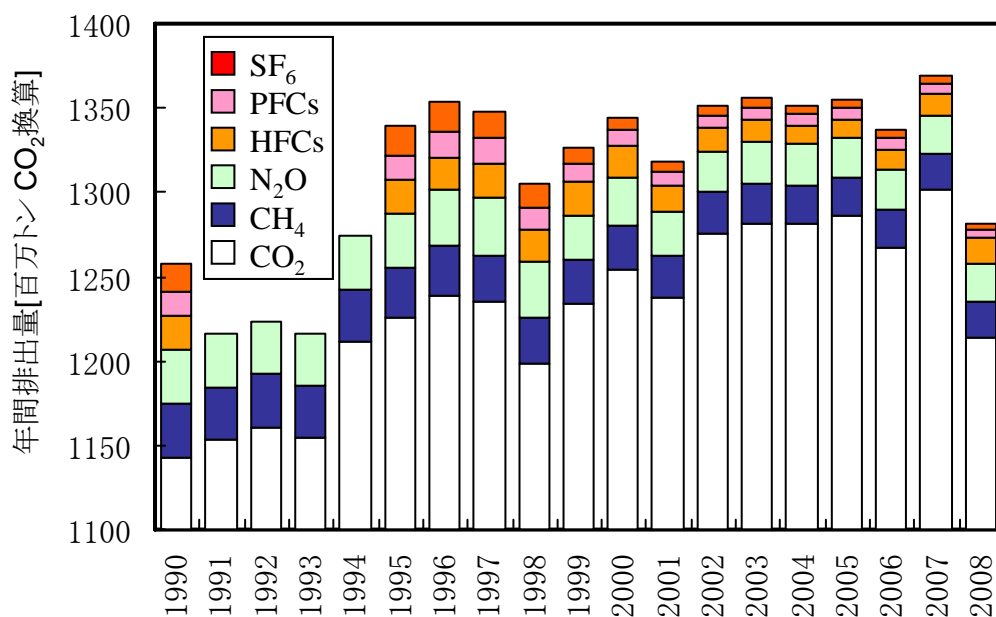
大気中の温室効果ガス濃度の安定化を目的とし、1992年上述の「国連環境開発会議」において採択された。本条約では、締約国の共通だが差異のある責任、開発途上締約国等の国別事情の勘案および速やかかつ有効な予防措置の実施等の原則のもと、条約締結先進国に対して温室効果ガスの排出を削減するための政策を実施することが義務づけられている。

本条約に基づいて、1997年12月に京都で第3回条約締結国会議（COP3）が開催され、先進国に対して2008～12年の第一約束期間における温室効果ガスの排出を基準年比で5.2%（日本6%、アメリカ7%、EU8%など）削減することを義務付けた京都議定書が採択された。また、削減数値目標を達成するために、京都メカニズム（柔軟性措置）が導入された。Table 2に温室効果ガスのリストおよびGWPを示す<sup>3)</sup>。

Table 2 温室効果ガスリストならびに対象物質のGWP値一覧

物質名	化学式	GWP	物質名	化学式	GWP
二酸化炭素	CO <sub>2</sub>	1	一酸化二窒素	N <sub>2</sub> O	298
メタン	CH <sub>4</sub>	25	六フッ化硫黄	SF <sub>6</sub>	22,800
HFC類			パーフルオロ化合物	NF <sub>3</sub> C <sub>10</sub> F <sub>18</sub> SF <sub>5</sub> CF <sub>3</sub>	17,200 >7,500 17,700
HFC-23	CHF <sub>3</sub>	14,800	フルオロエーテル類		
HFC-32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	675	HFE-125	CHF <sub>2</sub> OCF <sub>3</sub>	14,900
HFC-41	CH <sub>3</sub> F	-	HFE-134	CHF <sub>2</sub> OCHF <sub>2</sub>	6,320
HFC-125	CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	3,500	HFE-143a	CH <sub>3</sub> OCF <sub>3</sub>	756
HFC-134	CHF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	-	HCFE-235da2	CHF <sub>2</sub> OCHClCF <sub>3</sub>	350
HFC-134a	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	1,430	HFE-245cb2	CH <sub>3</sub> OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	708
HFC-143	CH <sub>2</sub> FCHF <sub>2</sub>	-	HFE-245fa2	CHF <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	659
HFC-143a	CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	4,470	HFE-254cb2	CH <sub>3</sub> OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	359
HFC-152a	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	124	HFE-347mcc3	CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	575
HFC-227ea	CF <sub>3</sub> CHFCF <sub>3</sub>	3,220	HFE-347pcf2	CH <sub>3</sub> OCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	580
HFC-236fa	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	9,810	HFE-356pcc3	CH <sub>3</sub> OCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	110
HFC-245ca	CH <sub>2</sub> FCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	-	HFE-449ss1	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCH <sub>3</sub>	297
HFC-43-10mee	CF <sub>3</sub> CHFCHFCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1,640	HFE-569sf2	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	59
HFC-245fa	CHF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1,030	HFE-43-10pccc124	CHF <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> F <sub>4</sub> OCHF <sub>2</sub>	1,870
HFC-365mfc 等	CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CHFCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	794	HFE-236c12	CHF <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub> OCHF <sub>2</sub>	2,800
PFC類			HFE-338pcc13	CHF <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> OCHF <sub>2</sub>	1,500
PFC-14	CF <sub>4</sub>	7,390	パーフルオロホリエーテル	CF <sub>3</sub> OCF(CF <sub>3</sub> )CF <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub> OCF <sub>3</sub>	10,300
PFC-116	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	12,200	ハイドロカーボン等		
PFC-218	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	8,830	ジメチルエーテル	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	1
PFC-318	c-C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	10,300	メチレンクロライド	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8.7
PFC-3-1-10	C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	8,860	メチルクロライド	CH <sub>3</sub> Cl	13
PFC-4-1-12	C <sub>5</sub> F <sub>12</sub>	9,160			
PFC-5-1-14 等	C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	9,300			

**Figure 4** に国内における温室効果ガスの排出量の経年変化を示す<sup>6)</sup>。上述の通り、わが国は第一約束期間における温室効果ガスの排出量を基準年（CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> および N<sub>2</sub>O については 1990 年、HFCs、PFCs および SF<sub>6</sub> については 1995 年）と比較して 6% 削減することが義務付けられている。しかしながら、**Fig. 4** に示すとおり、1995 年から 2007 年における温室効果ガスの年間排出量（CO<sub>2</sub> 換算）は約 13.5 億トンで推移した。さらに、2008 年の年間排出量は 2007 年と比べて約 0.7 億トン減少し約 12.8 億トンとなったが、基準年の総排出量と比較して約 1.6 % 増加となった。依然として、京都議定書で定められた基準年比 6% の削減には到達しておらず、森林吸収源対策および排出量取引等の京都メカニズムによる対応が必要となっている。なお、2008 年の総排出量が 2007 年と比べて著しく減少した一因として、金融危機の影響による急激な景気後退に伴って各部門のエネルギー需要が減少したことなどが挙げられている。



**Fig.4** 国内における温室効果ガス排出量推移

#### 2-1-6. 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約

POPs は、難分解性であるため環境中に長期間残留するとともに広範に拡散され、POPs による汚染が地球規模で確認されるようになった。とくに、POPs は食物連鎖によって生物体内の脂質に高濃度に蓄積されることから、それらの動物の移動に伴って地球上を長距離移動することにより、発生源から遠く離れた極地の人体あるいは動物から POPs が検出された。また、POPs に長期間曝露されることにより、人体および生態系に有害な影響、とくに奇形の発生などをもたらすことが懸念されたことなどから<sup>7)</sup>、POPs の削減や廃絶にむけた条約が 2001

年5月に採択された。当初、規制対象は12物質であったが、2009年5月に開催された第4回条約締約国会議（COP4）において9物質が追加された<sup>8)</sup>。これらの物質は、製造・使用・輸出入を禁止する措置を取るべき物質（付属書A掲載：17物質）、製造・使用を制限する措置を取るべき物質（付属書B掲載：2物質）および可能な限り非意図的な放出を減らす措置を取るべき物質（付属書C掲載：6物質）に分類され（重複あり）、締約国は必要な措置の実施が求められた。**Table 3**に、対象物質のリストを示す。なお、本条約による規制対象物質は、オゾン層破壊物質と同様にすべてフッ素、塩素あるいは臭素を含む有機ハロゲン化合物である。

わが国では、本条約に先行して国内法によって本条約対象 POPs の使用および排出規制が実施されていた。DDT などの農薬は、1971年に農薬取締法が改正され、農薬登録時に残留性および毒性に関する検査を行い、検査によって人体などに被害をおよぼす可能性が確認された農薬は、登録を保留する等の仕組みが設けられた。さらに「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」によって、これらの物質が農薬以外の用途で使用される場合、製造、輸入の許可制（事実上禁止）および使用の制限及び届出制（事実上禁止）等の規制措置が講じられた。一方、使用が中止され埋設処理された農薬は、環境汚染が生じないよう適切な管理に関する指導および無害化処理技術の検討が進められている。

また、PCB はトランスおよびコンデンサ等の絶縁油あるいは熱媒体等として使用されていたが、1968年に発生したカネミ油症事件を契機として、1972年にその製造が中止された。さらに、PCB 廃棄物の確実かつ適正な処理を推進するため、2001年に「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」が制定され、PCB 廃棄物を所有する事業者等に対して保管状況等の届出ならびに PCB 廃棄物を 2016年までに適正に処分することが義務付けられた。

さらに、ダイオキシン類は 1983年に都市ごみ焼却炉のフライアッシュから検出されたことから、廃棄物焼却炉等の発生源に対する実態調査が実施され、1997年に「大気汚染防止法」による有害大気汚染物質に指定された。さらに、1999年7月に「ダイオキシン類対策特別措置法」が制定され、環境基準の設定、排出ガス、排水および廃棄物処理に関する規制、汚染状況の調査ならびに汚染土壌に係る措置など総合的な対策が進められている。

わが国では、上述のように既に 1970年代から POPs の規制を実施しているが、POPs は現在でも水質、底質、生体内および大気中で観測される。**Fig. 5**に、一例として大気中 POPs 濃度の平均値（全観測点）の推移を示す。

Table 3 POPs 条約による規制対象物質のリスト

	対象成分	分子式	主用途		
POP条約締結時に記載された物質	附属書A 掲載物質	アルドリン	$C_{12}H_8Cl_6$	殺虫剤	
		クロルデン	$C_{10}H_6Cl_8$	殺虫剤	
		ディルドリン	$C_{12}H_8OCl_6$	殺虫剤	
		エンドリン	$C_{12}H_8OCl_6$	殺虫剤	
		ヘプタクロル	$C_{10}H_5Cl_7$	殺虫剤	
		ヘキサクロロベンゼン	$C_6Cl_6$	殺菌剤	
		マイレックス	$C_{10}Cl_{12}$	殺虫剤	
		トキサフェン	$C_{10}H_8Cl_8$	殺虫剤	
		ポリ塩化ビフェニル (PCB)		絶縁油	
		附属書B 掲載物質	DDT	$C_{14}H_9Cl_5$	殺虫剤
附属書C 掲載物質	ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン(PCDD) 及びポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)		非意図的 生成物		
	ポリ塩化ビフェニル (PCB)				
	ヘキサクロロベンゼン	$C_6Cl_6$			
第4回条約締結国会議による追加物質	附属書A 掲載物質	テトラブロモジフェニルエーテル 及びペンタブロモジフェニルエーテル	$C_{12}H_6OBr_4$ $C_{12}H_5OBr_5$	難燃剤	
		ペンタクロロベンゼン	$C_6HCl_5$	農薬	
		クロルデコン	$C_{10}OCl_{10}$	農薬	
		ヘキサブロモビフェニル	$C_{12}H_4Br_6$	難燃剤	
		リンデン	$C_6H_6Cl_6$	農薬	
		$\alpha$ -ヘキサクロロシクロヘキサン	$C_6H_6Cl_6$	リンデン	
		$\beta$ -ヘキサクロロシクロヘキサン	$C_6H_6Cl_6$	副生成物	
		ヘキサブロモジフェニルエーテル 及びヘプタブロモジフェニルエーテル	$C_{12}H_4OBr_6$ $C_{12}H_3OBr_7$	難燃剤	
		附属書B 掲載物質	パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) とその塩及び パーフルオロオクタンスルホン酸フルオリド (PFOSF)	$C_8HSO_3F_{17}$ $C_8SO_2F_{18}$	
		附属書C 掲載物質	ペンタクロロベンゼン	$C_6HCl_5$	

Figure 5 に示すとおり、夏期の大気中 POPs 濃度は冬期の濃度と比べて 2 倍以上増加している。また、大気中濃度は 2006 年まで減少したが、2007 年および 2008 年は一転して増加した。



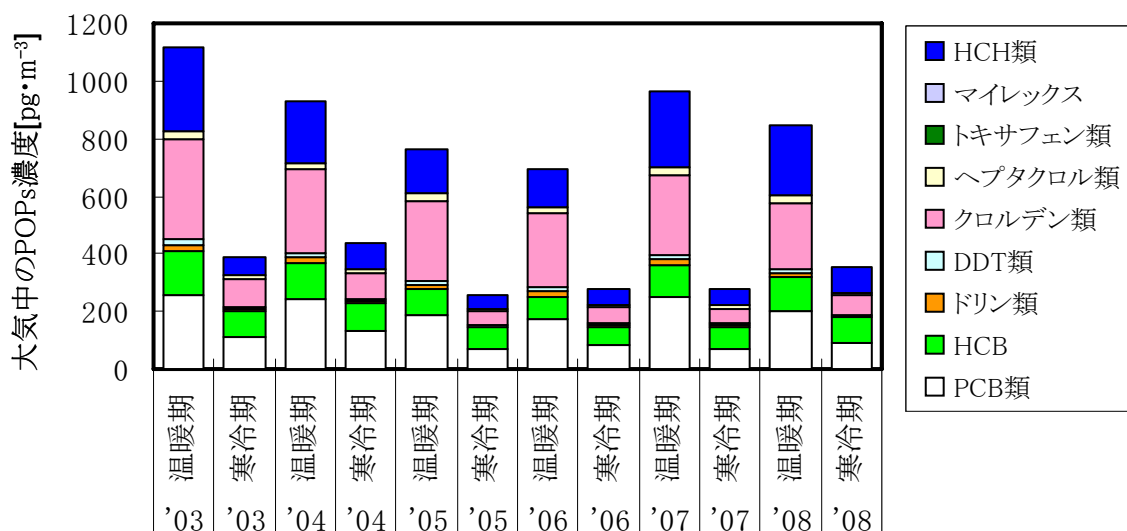


Fig. 5 大気中の POPs 濃度（全観測地点の平均値）の推移

### 2-1-7. 地球環境保護に関する国際的な取り組みのまとめ

これまで述べたように、1972年に開催された「国連人間環境会議」以降、地球規模の環境汚染は人類共通の課題と認識され、国際的な協力体制のもと環境汚染物質の排出対策が進められている。各条約・議定書によって規制された化学物質のうち、とくに地球環境に及ぼす影響が大きい物質は、地球温暖化ガスである二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）、メタン（CH<sub>4</sub>）、一酸化二窒素（N<sub>2</sub>O）を除き、いずれもフッ素、塩素、臭素を含む「有機ハロゲン化合物」である。今後、類似の構造をもつ代替物質の規制が実施されることが予想されるため、有機ハロゲン化合物の低負荷型無害化処理法の確立は、重要な課題である。

## 2-2. 地域環境保護に関するわが国の取り組み

### 2-2-1. 有機溶剤中毒予防規則

ベンゼン中毒による労働災害事件を契機として、労働者の「作業環境」を改善し健康障害を予防するために、有毒性の明らかな有機溶剤 51 種類を対象として「有機溶剤中毒予防規則」が 1960 年に制定された。本規則では、有機溶剤等を取り扱う労働者への保護具着用、屋内作業場内における空気中の当該有機溶剤の濃度測定などと併せて、有機溶剤を使用する作業場に局所排出装置その他装置を設置しなければならないことが規定されており、この結果として事業所等で使用された有機溶剤のほとんどは大気中に排出されることとなった。なお、本規則は使用される溶剤の科学的知見の蓄積および溶剤種別の変遷などに伴って順次改定され、2010 年現在、アセトン、イソブタノールをはじめとする 55 種類の有機溶剤が規則の対象となっている。

### 2-2-2. 公害対策基本法

1950 から 60 年代かけて発生した公害を契機として、公害の防止は国民の健康で文化的な生活を確保するためにきわめて重要であることが認識され、1967 年に公害防止対策の基本となる「公害対策基本法」が制定された。本法律では、公害の定義、公害防止計画および環境基準などが定められた。なお、本法律に記載された内容の大部分は 1993 年に制定された「環境基本法」に引継がれた。

### 2-2-3. 大気汚染防止法

「大気汚染防止法」は 1968 年に制定され、工場などから排出されるばいじん、SO<sub>x</sub> および NO<sub>x</sub> などの「ばい煙」および「粉じん」が規制対象となった。一方、有機溶剤をはじめとする VOC については、1996 年の改正によって「有害大気汚染物質」に対する取り組みが強化され、とくに早急な排出対策が必要とされた指定物質（ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン）の排出基準が定められた。「有害大気汚染物質」は、1996 年 10 月に開催された中央環境審議会の「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について（第 2 次答申）」において 234 物質がリストアップされたが、2010 年 10 月の「第 9 次答申」において 248 物質に改定され、「有害大気汚染物質」のうち健康に対するリスクがある程度と考えられる「優先取組物質」は 23 物質に改定された。**Fig. 6** に「優先取組物質」リストを示す。

さらに、**Fig. 7** に示すように 2000 年以降における光化学オキシダント注意報の発令日数は 1970 年代の発令日数とほぼ同程度で推移しており、かつ **Fig. 8** に示すように大気中に排出された VOC が光化学オキシダントおよび SPM の発生に關与して大気汚染の一因となっていることから、2004 年の改正によって VOC の排出が規制された。この VOC 排出規制と事業者の自主的な取組によって、2010 年度における VOC 排出量を 2000 年度比で 3 割程度抑制することを目的としている<sup>9)</sup>。本改正によって、一定規模以上の塗装施設あるいは乾燥施設などが VOC 排出施設として指定され、対象施設の有する事業者に対して対象施設の届出を実施するとともに、対象施設より排出される VOC 濃度を排出基準値以下に管理し、VOC 排気濃度を年 2 回測定することが義務付けられた。**Table 4** に VOC 排出施設ごとの排出基準値を示す。

なお、2008 年度における VOC 排出施設数は、1,188 事業所 3,768 施設であった。対象施設の内訳を **Fig. 9** に示す。**Fig. 9** に示すとおり、塗装関連施設の割合が合計約 35 % で最も多い。ついで、接着関連施設（約 32 %）、印刷関連施設（約 15 %）の順となった<sup>10)</sup>。

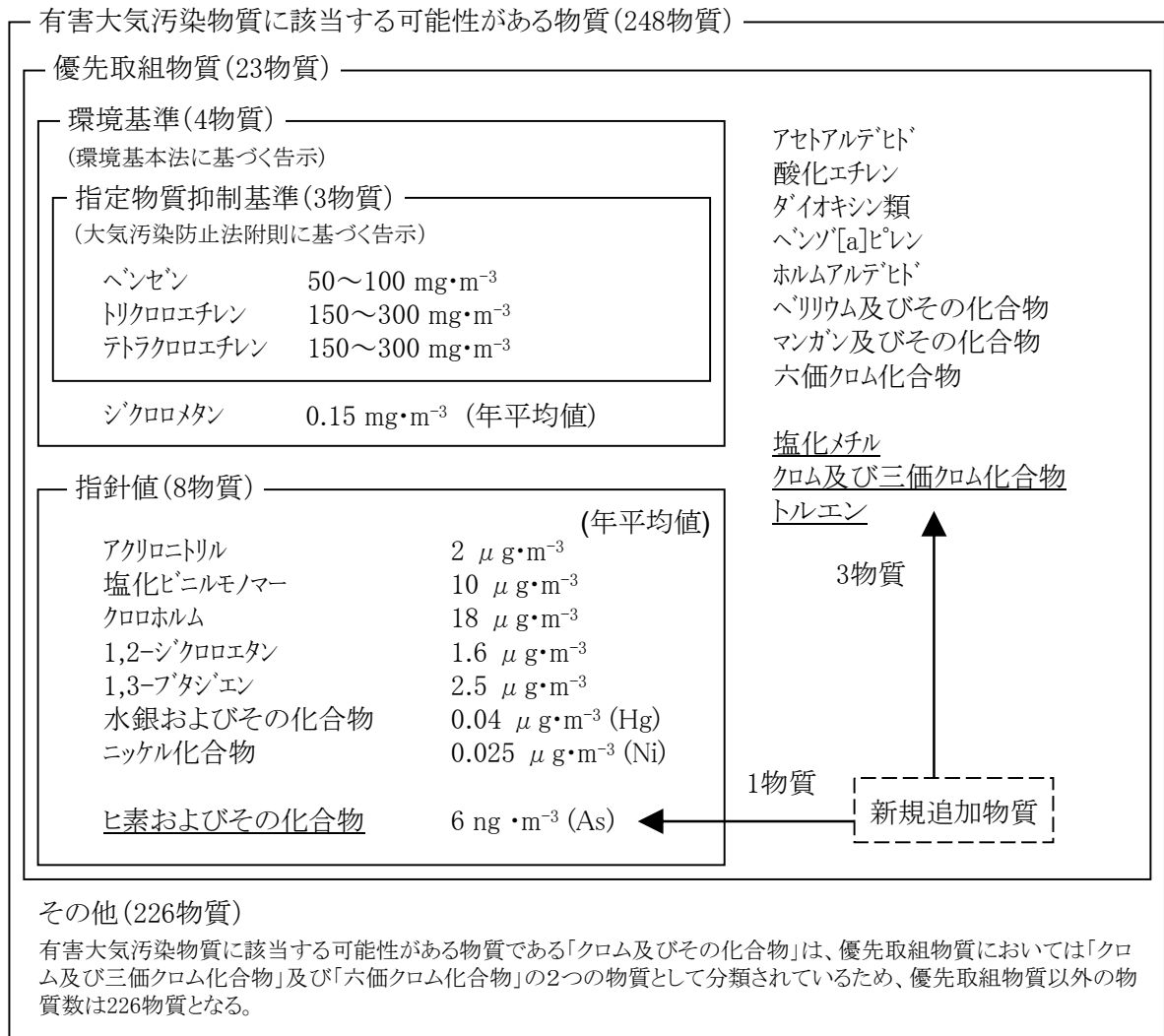


Fig. 6 優先取組物質リスト

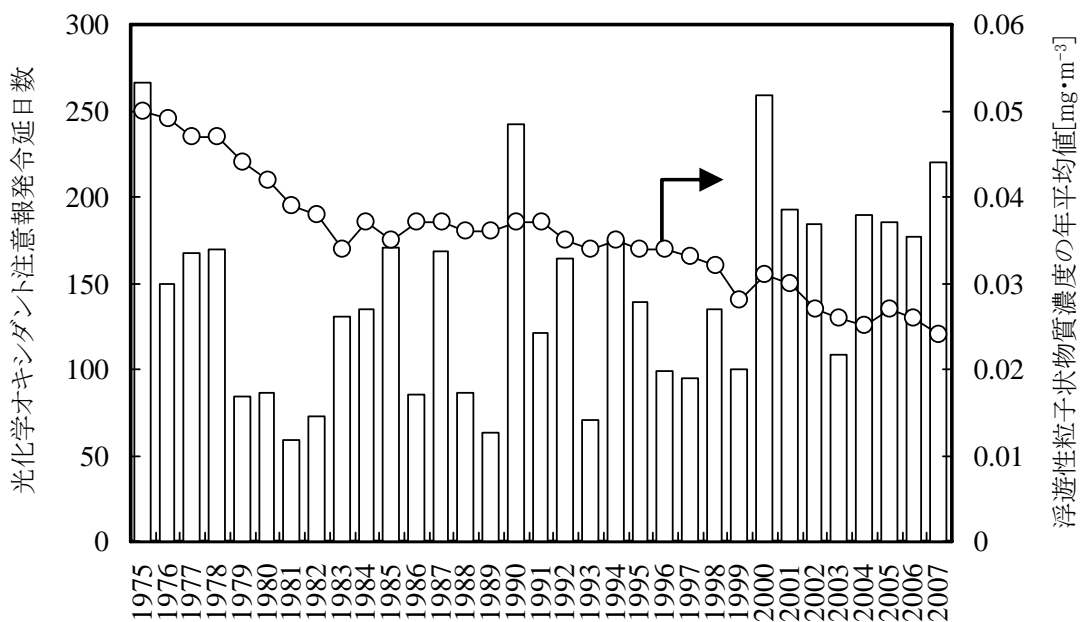


Fig. 7 光化学オキシダント注意報発令日数の推移

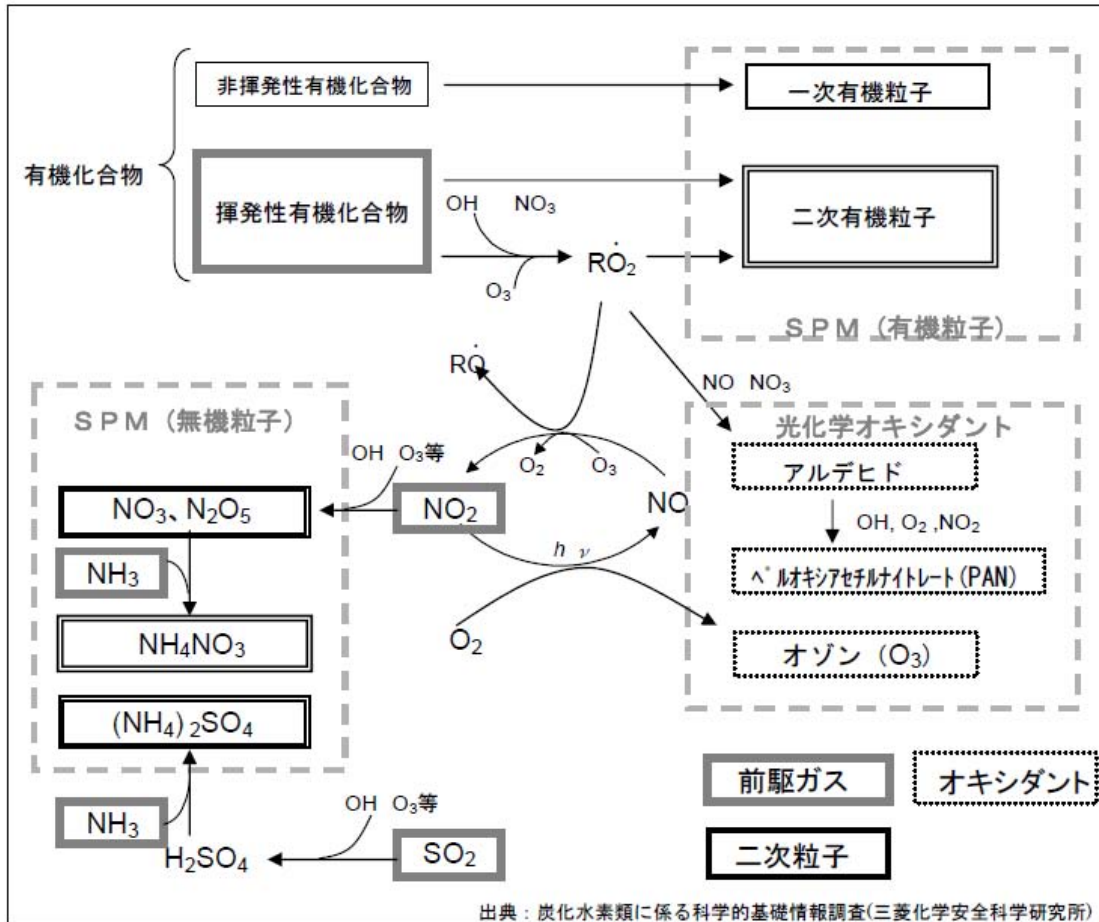


Fig. 8 VOCによる光化学オキシダント生成メカニズム

Table 4 大気汚染防止法によるVOCの排出基準値

VOC排出施設			排出基準:ppmC
塗装	吹付塗装	自動車製造用	新設：400, 既設：700
		その他	700
	塗装乾燥・焼付	木製品:1000, その他:600	
接着	乾燥		1400
印刷	グラビア印刷		700
	オフセット印刷		400
化学製品	乾燥		600
洗浄	工業用洗浄及び乾燥		400
貯蔵タンク			60,000

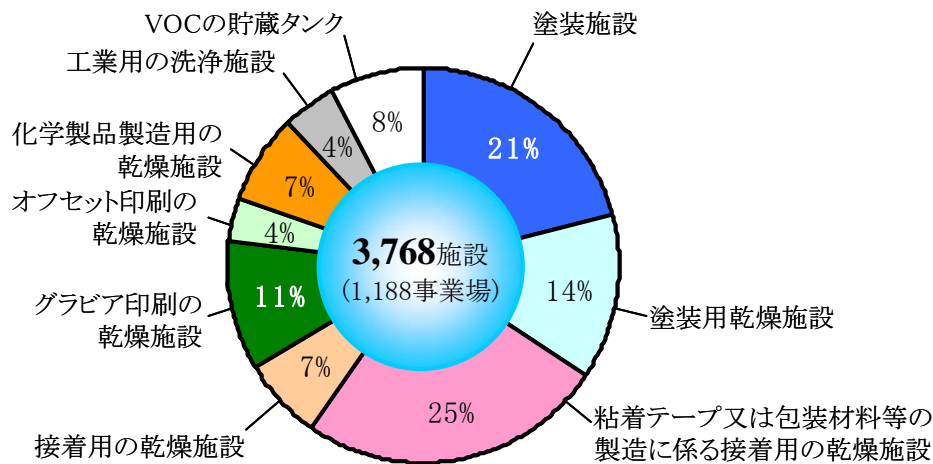


Fig. 9 大気汚染防止法に基づく VOC 排出施設の届出施設数（2008 年）

上述のように、2004 年の法改正と事業者の自主的な取り組みによって、2010 年度までに VOC の排出量を 2000 年度と比べて約 3 割削減することが目標とされたことから、「VOC 排出インベントリ検討会」によって 2000 年度の VOC 排出量が精査された。さらに、VOC 排出抑制対策の進捗状況を把握するため、毎年「VOC 排出インベントリ」が集計され、その集計結果が公表されている。最新の集計結果<sup>11)</sup>によると 2000 年度の VOC 排出量は約 141 万トン、2008 年度における VOC 排出量は約 91 万トンと試算されており 2000 年度の排出量と比べて約 50 万トン（約 36 %）減少した。この結果、まだ 2008 年度の 1 年間のみの実績ではあるが当初の削減目標は達成されたといえる。Fig. 10 に 2008 年度の集計結果に基づく VOC の排出割合を示す。Fig. 10 に示すとおり、芳香族化合物、アルコール類およびエステル類の排出割合が多く、さらに有機ハロゲン化合物の排出割合は約 5 % を占めた。

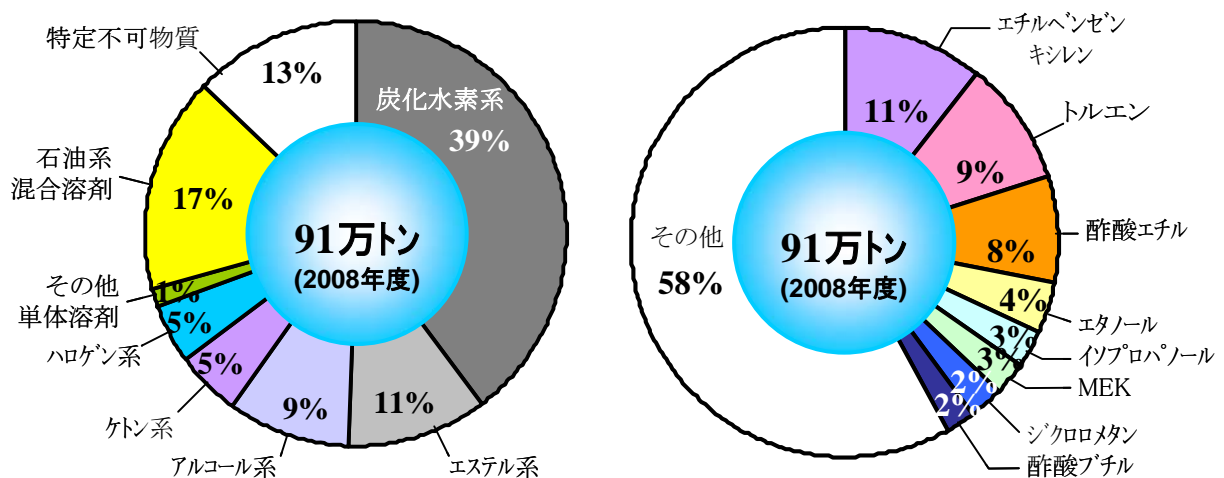


Fig. 10 VOC 排出インベントリ集計結果に基づく大気への VOC 排出割合

## 2-2-4. 水質汚濁防止法

「水質汚濁防止法」は 1970 年に制定され、「特定施設」を設置している工場および事業場である「特定事業場」から公共用水域への排出および地下水への浸透を規制している。2008 度における「特定事業場」数は約 28 万事業場であり、上位 3 業種（旅館業、畜産農業および自動式車両洗淨施設）で約 46%を占めた<sup>12)</sup>。本法律によって定められた人の健康に被害を生ずるおそれがある物質は、**Table 5** に示すとおり重金属、有機ハロゲン化合物などである。公共用水域の水質汚濁に関する人の健康の保護に関する環境基準は、「環境基本法」によって定められており、2008 年度における **Table 5** に示した物質の環境基準超過事例は、延べ調査地点数 5,460 に対して延べ 53 件（0.97 %）であった<sup>13)</sup>。

**Table 5** 公共用水域の人の健康の保護に関する環境基準

有害物質の種類	許容限度 mg/L	有害物質の種類	許容限度 mg/L
カドミウムおよびその化合物	0.1	1,1-ジクロロエチレン	0.2
シアン化合物	1	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.4
有機りん化合物	1	1,1,1-トリクロロエタン	3
鉛およびその化合物	0.1	1,1,2-トリクロロエタン	0.06
六価クロム化合物	0.5	1,3-ジクロロプロペン	0.02
ヒ素およびその化合物	0.1	チウラム	0.06
水銀およびアルキル水銀その他水銀化合物	0.005	シマジン	0.03
アルキル水銀化合物	N.D.	チオベンカルブ	0.2
ポリ塩化ビフェニル(PCB)	0.003	ベンゼン	0.1
トリクロロエチレン	0.3	セレンおよびその化合物	0.1
テトラクロロエチレン	0.1	ホウ素およびその化合物	10
ジクロロメタン	0.2	フッ素およびその化合物	8
四塩化炭素	0.02	アンモニア等	100
1,2-ジクロロエタン	0.04		

一方、地下水に関する環境基準値は **Table 5** に示した値の概ね 1/10 である。**Fig. 11** に示すとおり、地下水汚染の判明件数は 1989 年に地下水の常時監視が開始された結果、235 件に急増した。その後 1994 年にかけて一旦減少したが、1999 年に硝酸性窒素および亜硝酸性窒素、フッ素、ホウ素の 3 項目が新たに環境基準に追加されたことから、2000 から 2004 年度にかけて毎年 400 件前後の汚染が新たに判明した。その後再び減少し、2008 年度に判明した汚染件数は合計 312 件であった<sup>14)</sup>。

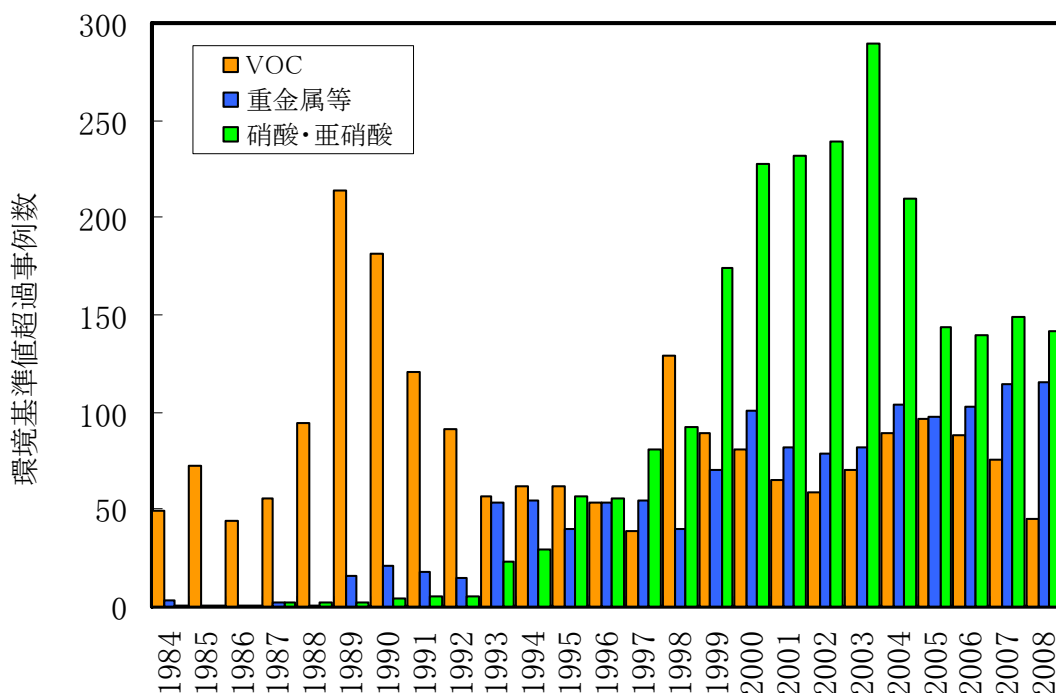


Fig. 11 地下水汚染判明件数の経年変化

### 2-2-5. 土壌汚染対策法

「農用地の土壌の汚染防止等に関する法律」は既に 1970 年に制定されていたが、近年、事業所跡地などの再開発等に伴って有害物質による土壌汚染の判明件数が著しく増加し土壌汚染による健康への影響が懸念されたことから、2002 年に「土壌汚染対策法」が制定された。また、「環境基本法」によって環境基準値が定められている。なお、「土壌汚染対策法」は自主的な調査に基づく汚染の発見件数が増加したこと、汚染された土壌対策とし環境リスク低減の観点でも問題ある掘削除去が増加したことなどから、2009 年に大幅に改定された。

Figure 12 に 2008 年度までに判明した指定物質ごとの土壌汚染件数の累積件数を示す。2008 年度までの累計指定区域数は 341 件であり、このうち VOC のみ超過した事例は 86 件、重金属等のみ超過した事例は 234 件、複合汚染件数は 21 件であった。一方、農薬等に関する超過事例はなかった。また、2008 年度に新たに指定された指定区域 71 件のうち、重金属等の超過が判明した件数は 55 件 (77.5 %) であった<sup>15)</sup>。

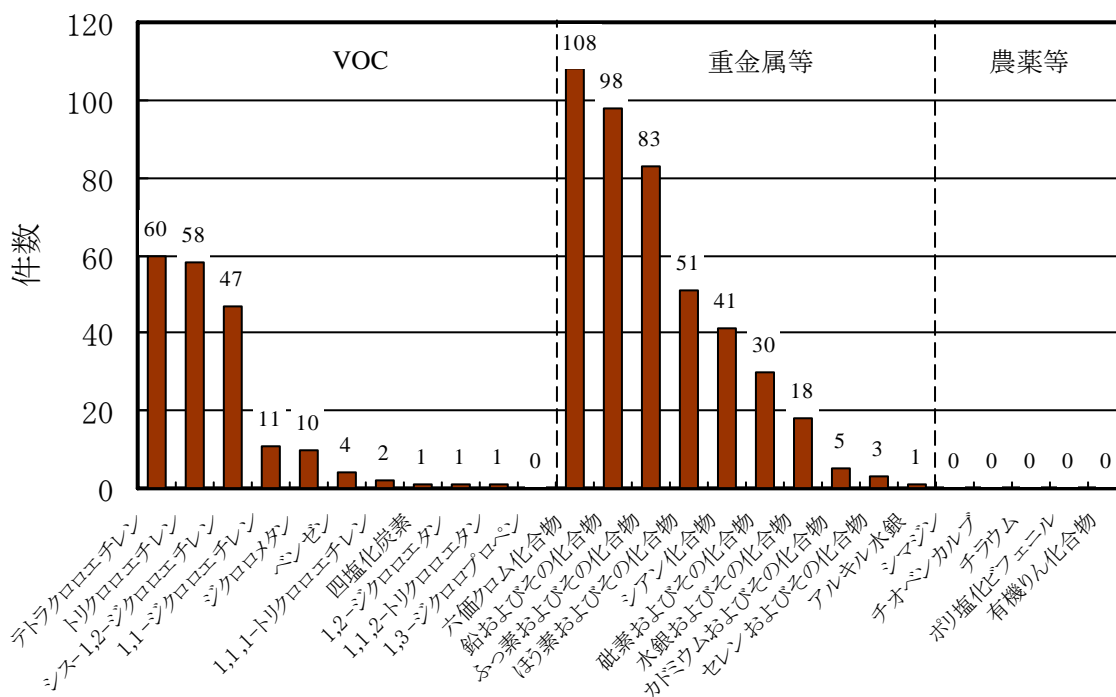


Fig. 12 指定区域における指定基準超過件数（累積）

### 2-2-6. 悪臭防止法

「悪臭防止法」は1971年に制定された。悪臭は感覚公害であるため、地域の実情に合わせ規制地域ならびに規制基準が定められている。Fig. 13に示すとおり、1972年における悪臭に関する苦情件数は21,576件であったが、本法律の制定によって1993年には9,972件まで減少した。しかしながら、1994年以降再び増加し、2003年度における悪臭の苦情件数は24,587件となった。2004年度以降苦情件数は減少傾向であり、2008年度の苦情件数は16,245件である<sup>16)</sup>。Fig. 14に2008年度によせられた苦情の発生源比率を示す。近年では、サービス業あるいは個人住宅・アパート・寮に関する苦情がよせられるなど、近年では悪臭発生源が多様化している。

当初の「悪臭防止法」では悪臭の原因となる典型的な化学物質「特定悪臭物質」を指定し、事業場の敷地境界、排出口からの排出量および排出水中の濃度を規制した。Fig. 15に示すように「特定悪臭物質」は順次追加され、1993年の改定によって22物質となった。同じ「特定悪臭物質」ではあるがトルエンの臭気閾値が0.9ppmであるのに対し、イソ吉草酸の臭気閾値は $5 \times 10^{-5}$  ppmであり、両者の臭気閾値には10,000倍以上のひらきがある。

悪臭防止法は、「特定悪臭物質」以外の物質あるいは複合臭による悪臭に対応するため1995年に改正され、「臭気指数」による規制が追加された。臭気指数は人の嗅覚を用いて悪臭の濃度を数値化したものであり、試料を臭気が感じら



れなくなるまで無臭空気希釈したときの希釈倍率（臭気濃度）から以下の(1)式を用いて算出したものである。

$$\text{「臭気指数」} = 10 \times \log_{10} \text{「臭気濃度」} \quad (1)$$

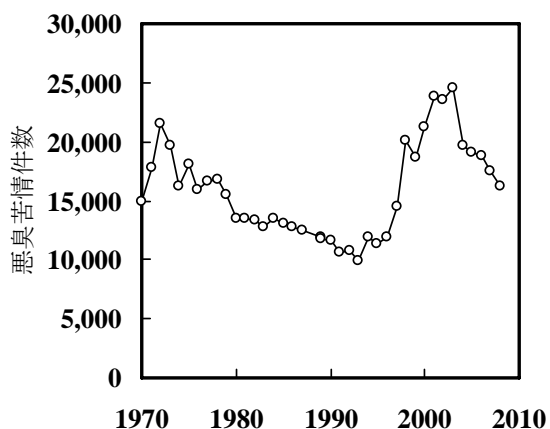


Fig. 13 悪臭苦情件数の推移

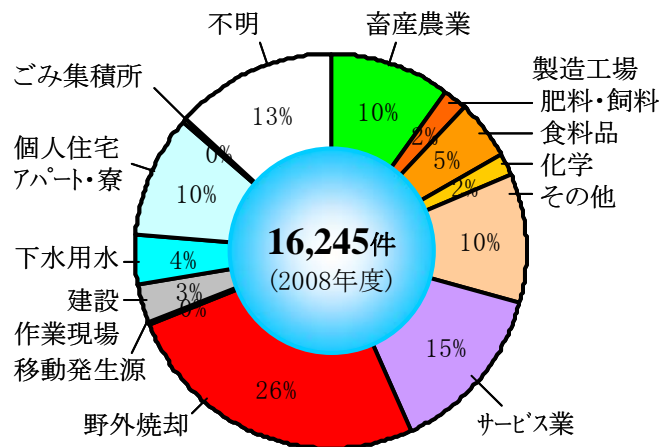


Fig. 14 悪臭苦情件数の発生源割合

閾値:ppm	特定悪臭物質	強度:2.5	強度:3.0	強度:3.5
1	0.9 トルエン	10	30	60
	0.3 酢酸エチル	3	7	20
	0.2 メチルイソブチルケトン	1	3	6
	0.1 アンモニア	1	2	5
10 <sup>-1</sup>	0.1 キシレン	1	2	5
	0.03 スチレン	0.4	0.8	2
	0.01 イソブタノール	0.9	4	20
10 <sup>-2</sup>	2x10 <sup>-3</sup> アセトアルデヒド	0.05	0.1	0.5
	2x10 <sup>-3</sup> プロピオン酸	0.03	0.07	0.2
	2x10 <sup>-3</sup> プロピオンアルデヒド	0.05	0.1	0.5
	9x10 <sup>-4</sup> イソブチルアルデヒド	0.02	0.07	0.2
	7x10 <sup>-4</sup> n-バレルアルデヒド	9x10 <sup>-3</sup>	0.02	0.05
10 <sup>-3</sup>	5x10 <sup>-4</sup> 硫化水素	0.02	0.06	0.2
	3x10 <sup>-4</sup> 二硫化メチル	9x10 <sup>-3</sup>	0.03	0.1
	3x10 <sup>-4</sup> n-ブチルアルデヒド	9x10 <sup>-3</sup>	0.03	0.08
	2x10 <sup>-4</sup> イソバレルアルデヒド	3x10 <sup>-3</sup>	6x10 <sup>-3</sup>	0.01
10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-4</sup> メチルメルカプタン	2x10 <sup>-3</sup>	4x10 <sup>-3</sup>	0.01
	1x10 <sup>-4</sup> 硫化メチル	0.01	0.05	0.2
	1x10 <sup>-4</sup> トリメチルアミン	5x10 <sup>-3</sup>	0.02	0.07
	1x10 <sup>-4</sup> n-吉草酸	0.9x10 <sup>-3</sup>	2x10 <sup>-3</sup>	4x10 <sup>-3</sup>
10 <sup>-5</sup>	7x10 <sup>-5</sup> n-酪酸	1x10 <sup>-3</sup>	2x10 <sup>-3</sup>	6x10 <sup>-3</sup>
	5x10 <sup>-5</sup> イソ吉草酸	1x10 <sup>-3</sup>	4x10 <sup>-3</sup>	0.01

'76/10 3物質追加, '89/09 4物質追加, '93/06 10物質追加

Fig. 15 悪臭防止法による特定悪臭物質の臭気閾値および1号規制基準

### 2-2-7. 化学物質排出移動量届出制度（PRTR 制度）

「国連環境開発会議」で採択された行動計画「アジェンダ 21」において化学物質の管理の問題が取り上げられたことを契機として、1996年に経済協力開発機構（OECD）によって化学物質排出移動量届出制度（Pollutant Release and Transfer Register：PRTR）の導入が勧告された。諸外国でも導入が進んでおり、わが国では1999年に制定された「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」に基づき制度化された。化学物質を製造・使用する事業者は、環境中に排出した量および廃棄物として処理するために事業所の外へ移動させた量を自ら管理・把握し、行政機関に年1回届け出る義務が課せられている<sup>17)</sup>。Fig. 16に本制度の概要を示す。

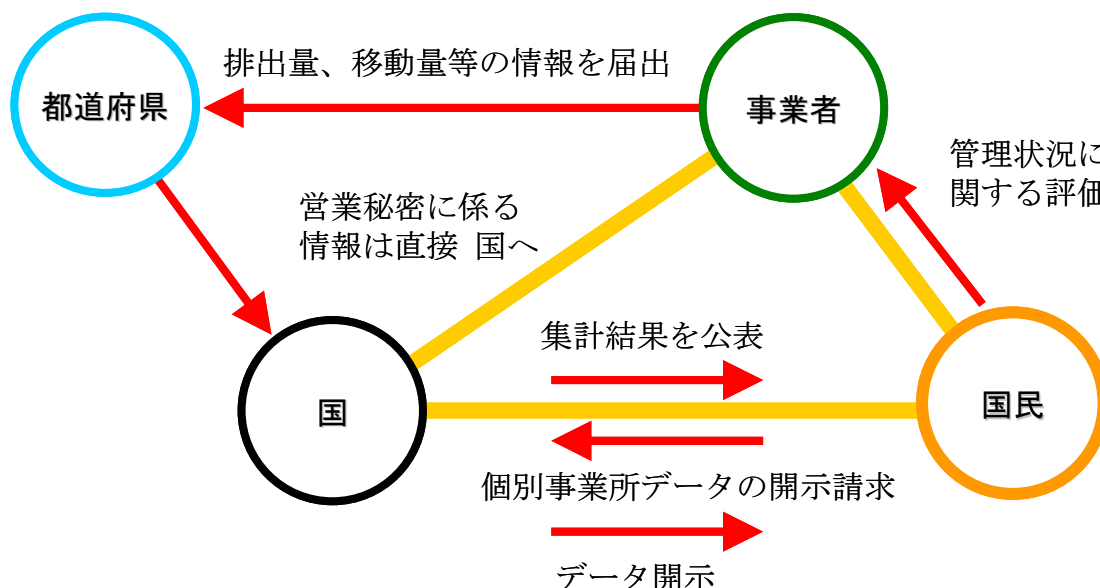


Fig. 16 PRTR 制度の概要

Figure 17 に示すように、2001 年および 2002 年度の届出事業所数は約 35,000 であったが、2003 年の改正に伴って年間取扱量に関する届出基準が 5 トンから 1 トンに大幅に引き下げられたため、2003 年度以降の届出事業所数は約 40,000 事業所まで増加した。また、本制度による届出対象物質は、当初第 1 種 354 物質、第 2 種 81 物質であったが、2008 年 11 月の改正によって第 1 種 462 物質、第 2 種 100 物質となった。さらに、事業者から届出された 2001 年度における対象物質の年間総排出量は約 31 万トンであり、このうち大気への排出量は約 28 万トンと総排出量の約 89 %を占めた。届出された年間総排出量は年々減少し、2008 度には約 20 万トンまで減少した。また、本制度では届出対象外の排出量についても推計が実施されており、Fig. 18 に示すとおり 2008 年度における届出排

出量および届出外排出量推計の合計排出量は年間約 49 万トンであり、上位 3 物質（トルエン、キシレンおよびエチルベンゼン）の排出量が過半数を占めた。なお、本制度による VOC 排出量の集計値は、上述した「VOC 排出インベントリ」の集計結果の値と比較すると約 1/2 となったが、今後それぞれの集計方法の見直しが行われ両者の値が近似あるいは統一されることを期待する。

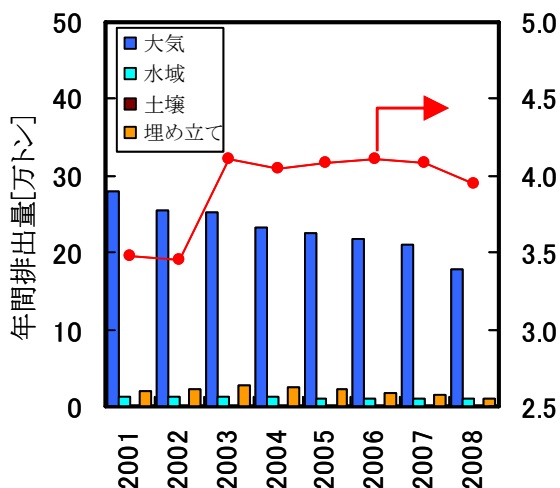


Fig. 17 届出事業所数および排出量推移

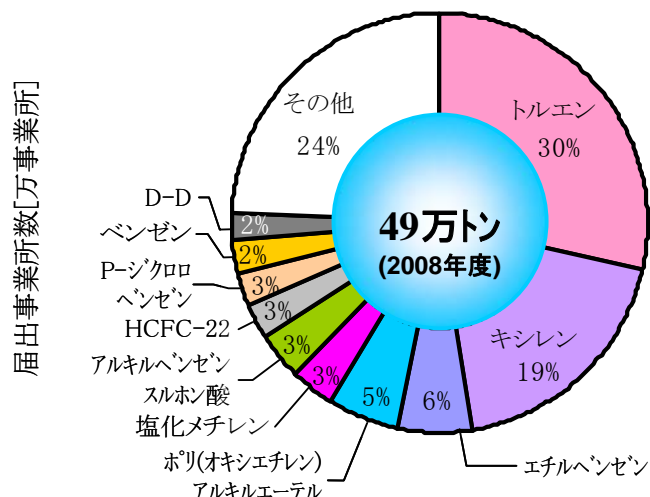


Fig. 18 届出・届出外排出量合計

### 2-2-8. 地域環境保護に関するわが国の取り組みのまとめ

これまで述べたように、わが国における環境（大気・水質・土壌）汚染ならびに悪臭は各法律によって対策が講じられ、法律施行状況確認調査、排出インベントリ調査および PRTR 制度による集計結果報告などによって一定の成果が確認されているものの、環境汚染は依然として深刻な状態である。とくに「揮発性有機化合物：VOC」は環境への排出量が多く、「大気汚染」ならびに「悪臭」のおもな原因物質となっていることから、早急な対策が必要である。

また、アメリカでは大気浄化法（Clean Air Act、1990 年改定）、ヨーロッパ諸国では VOC 議定書（1991 年採択）、VOC 指令（1999/13/EC、1999 年採択）および各国国内法によって VOC の排出規制が強化されており、中国、韓国および台湾などわが国の周辺諸国においても VOC の排出規制が開始された。

### 3. 揮発性有機化合物（VOC）の処理法

これまで述べたように、大気中に排出された VOC は地域レベルにおいては「悪臭」および「大気汚染」の原因となり、さらに化合物中にハロゲン元素を含む難分解性の VOC は、大気中に長期間残留し、かつ広範の拡散・飛来し、地球規模での「環境汚染」の原因となっている。

工場などから排出される VOC 対策として抜本的な解決方法は VOC の使用を中止することであるが、VOC を使用せずに製品を製造するためには製造プロセス自体の技術革新ならびに生産設備の更新が必要となる。そのため、現実的な対策として VOC の使用量を削減するか、あるいは現状の VOC より環境負荷の少ない VOC に代替する方法が進められている。これらの対策は「環境汚染」対策として一定の効果があるが、未処理の VOC が環境中に排出されることを防止するためには、さらに VOC の分離・回収あるいは分解処理が必要となる。VOC の分離・回収あるいは分解処理を実施する場合、処理対象となる排ガスの風量および温度、対象 VOC の種類および濃度、さらには共存物質の濃度などが VOC を効果的に処理するための重要なファクターとなる。そのほか、難分解性有機ハロゲン化合物の処理では、とくにハロゲン元素によるダイオキシン類等の有害副生成物の抑制あるいはハロゲンによる装置腐食などの対策も必要となる。

Figure 19 に既存のおもな VOC 処理法に関する適用領域の概念図を示す。各処理法ごとに明確な適用領域の境界がある訳でないが、直接燃焼法は高濃度の VOC 処理に適しかつ排出ガスに対する制限事項が少なく広範囲に対応可能であるが、処理濃度の低下に伴って蓄熱燃焼法あるいは触媒燃焼法が有効となる。回収方式では高濃度小風量領域では冷却凝縮法が使われる。また、低濃度かつ大風量の VOC を処理する場合、各種処理法の前処理として吸着法による VOC 濃度の濃縮処理が行われる。以下に、既存のおもな VOC 処理法ならびに研究事例について紹介する。

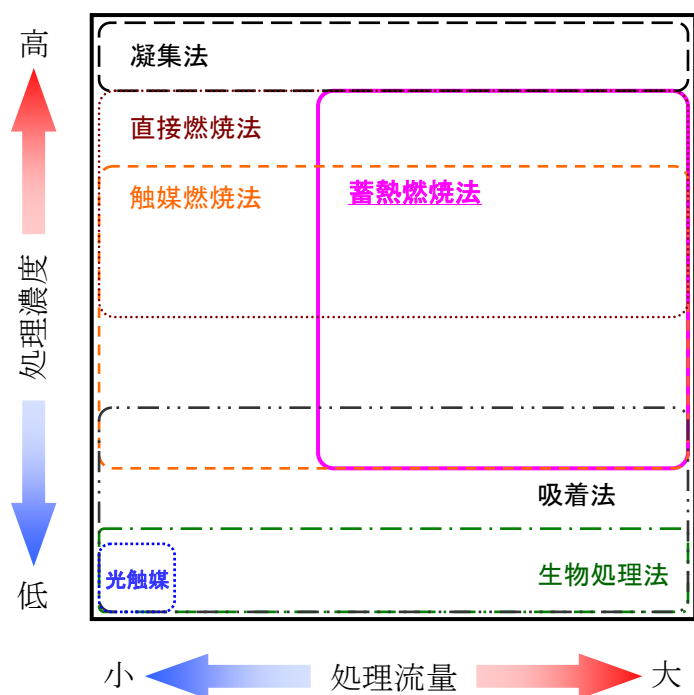


Fig. 19 おもな VOC 処理法の適用領域

### 3-1. 吸着法

吸着法は、活性炭、疎水性ゼオライトあるいは合成樹脂などの固形吸着剤と排ガスを接触させ、吸着剤の表面吸着力により VOC を吸着除去するものであり、低濃度の VOC 処理に利用される。しかしながら、吸着法は VOC を気相から吸着剤へ移動させるだけで分解処理は行われておらず、VOC の吸着が進行し吸着剤の吸着容量が飽和に達すると VOC が吸着されなくなるため、吸着剤に対して定期的に高温窒素、高温空気あるいは水蒸気を供給するなどの再生処理が必要となる。なお、吸着剤再生時に吸着剤より排出されるガスあるいは水蒸気は高濃度の VOC を含むため、吸着法はおもに後述する冷却凝集法あるいは燃焼法の前処理（VOC の濃縮）として利用される。

吸着法による VOC の除去率は、処理対象排ガス温度、VOC の種類および湿度に依存し、ガス温度については概ね 323 K 以下が望ましい。また、一般的に分子量が小さい VOC は吸着されにくい。一方、高分子量の VOC は吸着されるものの吸着剤から脱着することが困難なため、吸着剤の再生は燃焼処理によって行われる。なお、吸着剤に活性炭を使用した場合、VOC の種類によっては活性炭の炭素の触媒効果により活性炭に吸着された VOC が低温で燃焼分解し、出火の原因となることがあるため注意が必要である。さらに、湿度が高い場合には水分が優先的に吸着されるため VOC の吸着量が低下する。

吸着処理装置は、吸着剤の充填方式によって固定床式および流動床式に分類され、さらに吸着・脱着方法によって TSA（温度スイング吸着）<sup>18)</sup>および PSA（圧カスイング吸着）<sup>19)</sup>式に分類される。

### 3-2. 冷却凝集法

冷却凝集法は、VOC を含む処理対象排ガスの温度を水あるいは冷媒を用いて冷却することにより、過飽和になった VOC を液化し回収するものである。また、処理対象排ガスを加圧することによって排ガス中の VOC 分圧ならびに VOC の露点を高くし、冷媒を使用せず水によって過飽和領域まで冷却する方法もある<sup>20)</sup>。回収された VOC は再利用可能であることから、冷却凝集法は最も有用な VOC 処理技術のひとつと考えられる。

しかしながら、処理対象排ガス中に複数の VOC が共存している場合、回収された VOC を再利用するために蒸留による分離が必要となる場合がある。そのため、冷却凝集法はおもに単一成分の VOC を高濃度含む排ガスの処理あるいは前処理として前述の吸着法を用いた濃縮処理を実施された排ガスの処理に利用され、とくにドライラミネータ（酢酸エチル単体）、出版グラビア印刷（トルエン単体）、工業用洗浄装置（塩素系等単一成分）などから排気される VOC の回収

に利用されている。

なお、凝集処理後の排ガスには冷却温度における飽和濃度の VOC が含まれるため VOC 回収率は 100 %に達しない。また、回収された VOC に水分が含まれることがあり、回収された VOC を再利用する前に蒸留処理あるいは濃度調整が必要となる場合がある。

### 3-3. 燃焼法

#### 3-3-1. 直接燃焼法

直接燃焼法は、VOC の発火点を上回る 900~1,100 K に保持された燃焼室にて VOC を直接燃焼分解するため、種々の VOC 処理に適用可能であり、VOC の分解率も非常に高いことから、おもに高濃度 VOC の処理に適用される。一方、低濃度の VOC を処理する場合には多量の補助燃料が必要となるため、省エネルギーの観点から VOC 燃焼後の廃熱回収および再利用が重要な課題となる。

#### 3-3-2. 触媒燃焼法

触媒燃焼法は、450~700 K の比較的低温領域において VOC の燃焼分解が可能であることから省エネルギー性に優れている。触媒としては、おもに白金、パラジウムあるいは二酸化マンガンなどが使用される。しかしながら、処理対象排ガス中に硫化物、塩化物あるいは有機シリコンなどが共存する場合、触媒の活性が低下するため VOC および共存ガス種の制約が厳しい。また、VOC の処理濃度が非常に高い場合には VOC の燃焼熱によって触媒温度が上昇し触媒の活性が低下することがある<sup>21)</sup>。

### 3-4. 生物処理法

生物処理法は、微生物を利用して処理対象ガス中に含まれる VOC を分解する方法であり、バイオフィルタ方式および活性汚泥方式に大別される。バイオフィルタ方式は、表面および内部に微生物を生息・保持した土あるいは担体と排ガスを接触することにより VOC とくに臭気成分を分解処理するものであり、おもにし尿あるいは下水処理場関連施設の脱臭装置として利用されている。なお、バイオフィルタ方式により硫化水素あるいはメチルメルカプタンなどの硫化物を処理する場合、処理の継続に伴って担体に硫酸が蓄積され pH が低下し、さらには臭気成分の除去率が低下するため、定期的に担体に蓄積された硫酸を洗浄する必要がある。

一方、活性汚泥方式は現在スクラバー式が主流であり、スクラバーの洗浄液の代わりに活性汚泥液を使用するものであるが、活性汚泥が水中に分散してい

ることから水溶性の高い VOC の処理に限定され、おもに鑄造工場、食品製造工場などの脱臭装置として利用されている。

いずれの生物処理方式も、ランニングコストが安価で運転管理も容易であるが、微生物により比較的容易に分解される VOC の処理かつ処理濃度が希薄な排ガスの処理に用途が限定され、さらに生物脱臭装置を設置するための面積は他の処理法と比べると多く必要となる<sup>22)</sup>。

### 3-5. 薬液洗浄法

薬液洗浄法は、臭気成分を含む処理対象排ガスと、酸、アルカリあるいは酸化剤などの水溶液を気液接触させることによって化学反応を起こし、臭気成分を分解あるいは臭いの弱い成分に変化させることによって、水に溶解・吸収させ臭気成分を除去する方法である<sup>23)</sup>。

脱臭に多く用いられる洗浄塔としては、運転操作、メンテナンスが容易で安価な充填塔やスプレー塔などであるが、ダストや微細なミストを含む悪臭の場合は、ベンチュリースクラバー、ジェットスクラバー、多孔板塔などが用いられる。また、装置内を通過するガス速度を比較的大きくできるため、大風量の処理対象排ガスの処理に適している。しかしながら、上述の生物処理法と同様に薬剤が水溶液で供給されるため、水溶性の高い VOC の処理に限定される<sup>24)</sup>。

### 3-6. 光触媒法

半導体である酸化チタンは紫外光を吸収することによって、伝導帯に光励起電子が生成され、価電子帯に正孔が生成される。正孔は高い酸化力を有し、伝導帯中に生成した電子を捕捉する酸素が系内に存在すると、ほとんどすべての VOC が二酸化炭素まで分解されることが知られている<sup>25)</sup>。光触媒法は常温で VOC を分解することが可能であるが VOC の分解速度が非常に遅いため、希薄な VOC の処理に限定される。現在、分解速度向上のため光触媒を吸着剤に担持した触媒あるいは可視光で光触媒反応が進行する新規光触媒の研究が進められている<sup>26)</sup>。

## 4. 低負荷型揮発性有機化合物（VOC）処理法

### 4-1. 蓄熱燃焼法

直接燃焼法における廃熱回収・再利用における課題の解決策として、蓄熱燃焼装置 RTO（Regenerative Thermal Oxidizer）が提案されている<sup>27)</sup>。RTO は、高炉の予熱器あるいはガラス炉の蓄熱室の原理を応用したものであり、VOC 処理後の廃熱を蓄熱体に回収し、処理対象ガスの予備加熱に再利用する熱交換効率

に優れた VOC 処理装置と位置づけられる。初期の RTO では、廃熱回収用の蓄熱体として砂あるいはセラミック製サドルなどが用いられたが、より高い熱交換効率を得るためには、装置の大型化、圧力損失ならびに重量増大をまねき、VOC 分解装置への実用化は困難であった。その後、蓄熱体（球状及び中空円筒状蓄熱体）のガス熱交換効率および圧力損失特性の検討あるいは蓄熱体形状の検討などが行われるに至り、RTO に最適な蓄熱体としてセラミック製ハニカムが考案された<sup>28)</sup>。この結果、セラミック製ハニカムを装填した RTO は、耐熱性、経済性、燃料消費の点で優れ、さらには硫黄あるいは塩素系ガスを含む VOC 処理への適用性を有すること、また、爆発下限濃度の約 1/4 までの広範の濃度範囲に適用可能なことから、現在、VOC 燃焼分解装置の主流として注目されている<sup>22)</sup>。

#### 4-1-1. RTO における熱交換の原理

Figure 20 に、典型的な RTO の構造模式図ならびに VOC の処理系統図を示す。RTO は、VOC を燃焼分解する燃焼室ならびに VOC 処理済ガスの熱を回収し処理対象ガスを予熱するための 2 つの蓄熱室より構成される。各蓄熱室の上部は燃焼室で連結されており、一方、蓄熱室の下部はガスの流れ方向を切替えるためのバルブ (V01~V04) を介してそれぞれ吸引ダクトならびに排気ダクトに接続されている。

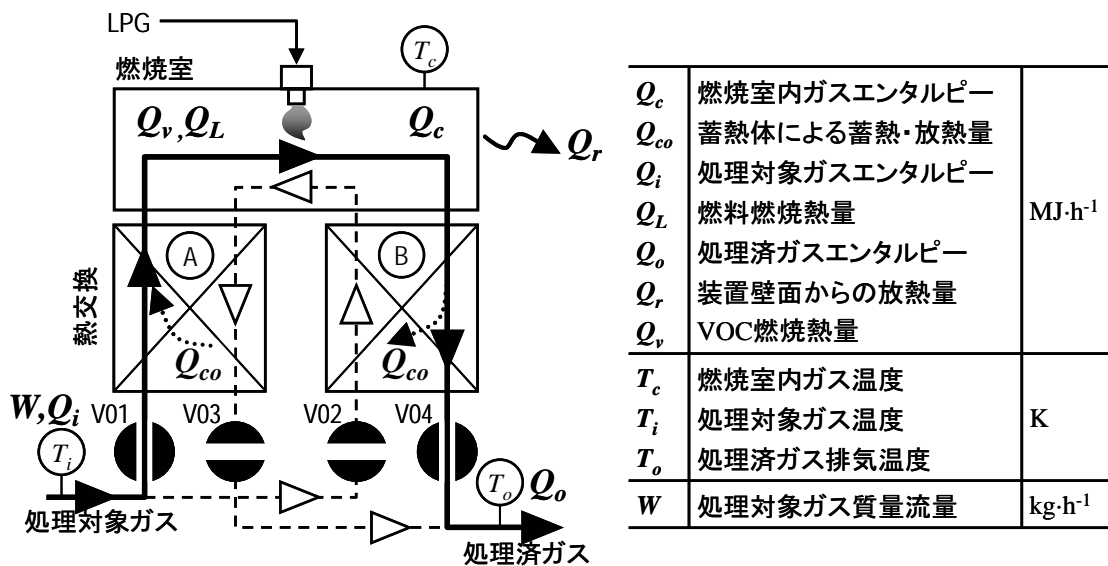


Fig. 20 RTO 模式図および VOC 処理系統図

RTO の動作手順は以下のとおりである。まず、バルブ V01 および V04 を開き、V02 および V03 を閉じることによって、VOC を含む処理対象ガスは V01 を経由して蓄熱室 A に導入される。このとき、処理対象ガスは蓄熱室 A を通過する間



に蓄熱体に蓄熱回収された熱により予備加熱されたのち燃焼室に供給される。その後、VOC は補助加熱装置によって所定の温度に保持された燃焼室にて酸化分解し燃焼熱を放出する。つぎに、VOC が除去された処理済ガスは蓄熱室 B に導入される。処理済ガスの熱は蓄熱室 B を通過する間に蓄熱室 B 中の蓄熱体に蓄熱回収され、処理済ガスは V04 を介して大気に排気される。

一定時間経過後、V02 および V03 を開き、V01 および V04 を閉じることによって、RTO 内の流入・排出ガスの流れ方向は反転する。そのため、処理対象ガスは前回の操作において処理済ガスの廃熱を蓄熱回収した蓄熱室 B に導入され予備加熱される。つぎに、燃焼室内で酸化分解された処理済ガスは、蓄熱室 A および V03 を経由して大気中に排出される。このとき、処理済ガスの廃熱は前回の操作で処理対象ガスの予備加熱で放熱に用いられた蓄熱室 A で蓄熱回収される。以上の一連のガス切換え操作によって RTO の運転サイクルが繰返し継続される。

#### 4-1-2. RTO における熱交換特性の評価

RTO の熱交換特性については、温度効率と熱交換効率によって評価される。温度効率  $\eta_T$  は、熱交換器に供給する高温流体および低温流体の熱交換器出入口における温度のみにより算出可能なことから、各種熱交換器の熱交換特性を示す指標として一般的に広く利用されている。高温流体の温度効率は(2)式により表される<sup>29,30)</sup>。

$$\eta_T = \frac{T_{hi} - T_{ho}}{T_{hi} - T_{ci}} \quad (2)$$

ここで、 $T_{hi}$  は高温流体の熱交換器入口における温度、 $T_{ho}$  は高温流体の熱交換器出口における温度、 $T_{ci}$  は低温流体の熱交換器入口における温度である。Fig. 20 に示すように、温度  $T_c$  の処理済ガスが蓄熱室 B に供給されると、処理済ガスから蓄熱体への伝熱が進行し、処理済ガスは温度  $T_o$  まで冷却されたのち RTO 外に排気される。つぎに、ガスの流れ方向がバルブ操作によって切換わると、温度  $T_i$  の処理対象ガスは蓄熱室 B に導入され、蓄熱体に蓄熱回収された熱によって予熱される。このとき、処理済ガスを高温流体ならびに処理対象ガスを低温流体とみなすことによって(2)式を RTO に適用すると(3)式が得られる。

$$\eta_T = \frac{T_c - T_o}{T_c - T_i} \quad (3)$$

RTO の排気ダクトにおけるガス温度  $T_o$  はバルブの切換に伴って変化するため、(3)式により算出される温度効率 は時間ごとに異なる。そこで、RTO の熱交換特性の評価においては、一般的に(4)式に示すようにバルブ切換インターバル時間  $t_v$  における各ガス温度の時間平均値をもとに算出した温度効率が使用される。

$$\eta_T = \frac{\frac{1}{t_v} \int_0^{t_v} T_c(t) dt - \frac{1}{t_v} \int_0^{t_v} T_o(t) dt}{\frac{1}{t_v} \int_0^{t_v} T_c(t) dt - \frac{1}{t_v} \int_0^{t_v} T_i(t) dt} \quad (4)$$

ここで、燃焼室におけるガス温度  $T_c$  および処理対象ガス温度  $T_i$  はほぼ一定値をとると仮定すると、(4)式は(5)式に書き換えられる。

$$\eta_T = \frac{T_c - \frac{1}{t_v} \int_0^{t_v} T_o(t) dt}{T_c - T_i} \quad (5)$$

温度効率は、(5)式に示すように排気ガス温度  $T_o$  の低下に伴って増加するが、RTO 外壁面からの放熱による熱損失  $Q_r$  が無視できない場合、とくに蓄熱室外壁からの放熱量が大きい場合でも、温度効率は排気ガス温度の低下に伴って増加する結果となる。定常状態における RTO 操作において、エネルギー保存則により RTO 内に供給された VOC を含む処理対象ガスおよび補助燃料のエンタルピーは、RTO 外に排出された処理済ガスおよび放熱量のエンタルピーと等しいことから、放熱による熱損失  $Q_r$  を含めたエンタルピーバランスは(6)式で表される。

$$Q_v + Q_L = Q_o - Q_i + Q_r \quad (6)$$

処理対象ガスの質量流量  $W$ 、温度  $T_i$  および燃焼室内ガス温度  $T_c$  が一定の条件において RTO の運転が継続される時、(6)式の右辺の値は一定をとる。したがって、処理対象ガス中の VOC 濃度が希薄で VOC の燃焼熱量  $Q_v$  が小さい場合には、補助燃料の投入が必要となる。一方、VOC 濃度が増加し燃焼熱量  $Q_v$  が(6)式の右辺の値と等しいときには、補助燃料の投入は不要となる。この状態における VOC 濃度は自燃開始濃度と呼ばれる。さらに VOC 濃度が増加し燃焼熱量  $Q_v$  が(6)式の右辺の値を超える場合にも補助燃料の投入は不要であるが、この状態では(6)式のバランスが崩れ、実際には燃焼室内のガス温度  $T_c$  が上昇すること

によりバランスする。通常、RTOにおいてこのような高濃度のVOCを処理する場合には、安全面を考慮し燃焼室に設けた緊急バイパスダンパを通じて余剰な熱を直接大気中に排気する。

上記の観点から、RTOの熱交換効率 $\eta_H$ は、温度 $T_i$ の処理対象ガスをVOC燃焼温度 $T_c$ まで加熱するために必要な熱量( $Q_c - Q_i$ )に対して蓄熱体により予熱された熱量 $Q_{co}$ の割合と定義され、(7)式で表わされる。

$$\eta_H = \frac{Q_{co}}{Q_c - Q_i} \quad (7)$$

つぎに、Fig. 20に示すように温度 $T_i$ の処理対象ガスは蓄熱体によって予熱されたのち、燃焼室内においてVOCおよび補助燃料の燃焼熱により温度 $T_c$ の処理済ガスとなることから、このときのエンタルピーの関係は(8)式により表される。

$$Q_c = Q_i + Q_{co} + Q_v + Q_L \quad (8)$$

(8)式を $Q_{co}$ についてまとめると(9)式となり、これに(7)式に代入すると(10)式が得られる。

$$Q_{co} = Q_c - Q_i - (Q_v + Q_L) \quad (9)$$

$$\eta_H = 1 - \frac{Q_v + Q_L}{Q_c - Q_i} = 1 - \frac{Q_c - Q_i + Q_r}{Q_c - Q_i} \quad (10)$$

(10)式により算出された熱交換効率は、(6)式で表されるRTO外への放熱量を考慮した値となっている。よって、RTOシステム全体におけるエネルギー効率の検討には(10)式で算出された熱交換効率が用いられる。

なお、RTOのさらなる高性能化に対しては、蓄熱体充填層の熱交換特性に限定した検討が行われているのみであり<sup>31,32</sup>、VOCの処理範囲あるいは装置からの熱損失などを考慮したRTOの分解あるいは伝熱、熱交換特性、さらには最適操作条件と各種運転パラメータの関係について考察した報告は見られない。

#### 4-2. プラズマ分解処理法

上述の蓄熱燃焼法ではエネルギー効率のさらなる高効率化が期待されるが、悪臭成分などの低濃度VOCを処理するためには依然として補助燃料が必要となる。常温でありながら燃焼法と同様に高エネルギー反応場を提供し、悪臭成分

などを分解する技術として非平衡プラズマ法が挙げられる。プラズマ技術はアーク放電等を利用して、電子、イオン、分子のいずれの温度も高くしてプラズマ状態を維持する「熱プラズマ」と、電子温度(エネルギー)のみを高くして、イオンおよび分子の温度は低いままプラズマとする「非平衡プラズマ」に大別される。非平衡プラズマは、ガス温度自体は常温にもかかわらず、電子温度のみ極めて高い(数千 K)ため、熱プラズマや他のラジカル生成法と比べて高効率にラジカル種を生成することが可能となる。

#### 4-2-1. 非平衡プラズマの原理

気体は電気を通さない絶縁性の媒質であるが、容器内に気体を封入して高電圧をかけると電流が流れ出し、容器内がプラズマで満たされる。このように電極間の気体の絶縁が破れることを絶縁破壊（放電）と呼び、放電を開始する電圧を火花電圧（絶縁破壊電圧）という。この絶縁破壊とプラズマ状態への遷移はタウンゼントによる実験と理論によって説明される。すなわち、容器内に高電圧をかけたとき、紫外線などにより偶発的に発生した電子は電場による加速・衝突電離の連鎖反応が始まる。この衝突電離によってなだれのように電子の数が増加する( $\alpha$ 作用)。さらに、生成した正イオンが気体分子に衝突する  $\beta$ 作用ならびに電子、正イオンが陰極壁面に衝突して電子を放出する  $\gamma$ 作用によって、さらに電子が増殖する。なお、実際には、正イオンは電離するほど大きなエネルギーをもたないため、 $\beta$ 作用は無視される。このことから、 $\alpha$ 作用によって放電が開始され、 $\gamma$ 作用により電子が十分に補給されることで、プラズマ状態は維持される。

ここで、タウンゼントの理論は平板-平板電極の様に電場が一様にかかっていることを前提としている。しかしながら、針-平板ならびに同軸円筒型の反応器に電圧をかけると、平板-平板より低い電圧で絶縁破壊が起こる。これは、針先端や同軸中心導体のまわりに電気力線が集中し、電場が強くなるためである。このとき、絶縁破壊後に流れる電流は微弱であり、短時間のパルス電流が不安定に流れており、この放電をコロナ放電と呼ぶ。コロナ放電は大気圧のような高い圧力のときに見られることが多い。コロナ放電は電圧を高くすると、グローコロナ、ブラシコロナ、ストリーマコロナへと発展しながら、最終的には大きな電流が安定に流れる火花放電（スパーク）へと移行する。このとき、正イオンは重いいため発生した位置にとどまり、電子のみが加速されるため、電子は陽極で吸収されて正イオンのみが残留する。残された正イオンで作られる電界が十分に大きいとき、小さな電子なだれが多数発生し、電子が正イオン群にとりこまれることでプラズマ状態となる。さらに、この連鎖が陰極に向かってお

おきくなり、細いプラズマ柱(ストリーマ)が陽極と陰極をショートすることで、放電電流が電極間に流れ出す<sup>33,34)</sup>。

#### 4-2-2. プラズマ排ガス処理装置

プラズマ排ガス処理法は、主に電子ビーム法と大気圧コロナ放電法に分類され、VOC およびハロゲン化合物の分解処理に応用が試みられている。

電子ビーム法は、真空中でタングステン表面において熱放出電子を電界加速して、チタン薄膜や窒化ボロン薄膜中を通過させ、大気圧の排ガス中に照射し処理する方法である。通常、照射領域を大きくするためにビームの磁場スキャンを行うが、電子の透過長を大きくするためには加速電界を大きくすることと、薄膜をより薄くして電子のエネルギーロスを低減する必要がある、現在 0.5–1 MV クラスの電子銃が使用されている。

一方、大気圧コロナ放電法は、ナノ秒オーダーでの電流波形により強力な電界を作ること、大気圧下で非平衡プラズマを形成する技術である。大気圧コロナ放電法は、バリア放電法とパルス放電法に大別される。

##### (i) バリア放電法

バリア放電法は、放電電極前面に誘電体バリアを配置して、スパーク放電への移行を防ぐ方式で、通常 0.05–10 kHz の交流を印加して誘電体を荷電する。したがって、交流による印加電圧の極性が変わるときに、放電極表面から無数のストリーマコロナが発生する。バリア放電法は、無声放電、沿面放電、パケットベッド放電に大別できる。

##### ① 無声放電

電極間に誘電体を充填し、両電極間に数 kHz 程度までの低周波電圧を印加することでプラズマを発生させる方式。一般的にオゾン発生器として利用されている。しかしながら、この型の反応器では数 mm 程度の電極間隔しかとれないため、大容量のガスを処理する場合には反応器を並列に配列するなどの工夫が必要となる。(Fig.21 d)

##### ② 沿面放電

円筒状のセラミック誘電体の上下面に設けた紐状放電電極間に数 kHz から数十 kHz の高電圧を印加することによりパルス状のストリーマ放電を発生させる。この方式では反応時にセラミック誘電体の温度がかなり高温に達する。(Fig.21 c)

### ③ パックドベッド放電

パックドベッド法は電極間に強誘電体を充填させ、電極に 50–60 Hz の交流高電圧を印加することでプラズマを発生させる方式である。このとき、誘電体間で分極することで誘電体間近傍に強電界が発生し、半サイクルごとにナノセカンドオーダーのマイクロディスチャージが得られる。(Fig.21 b)

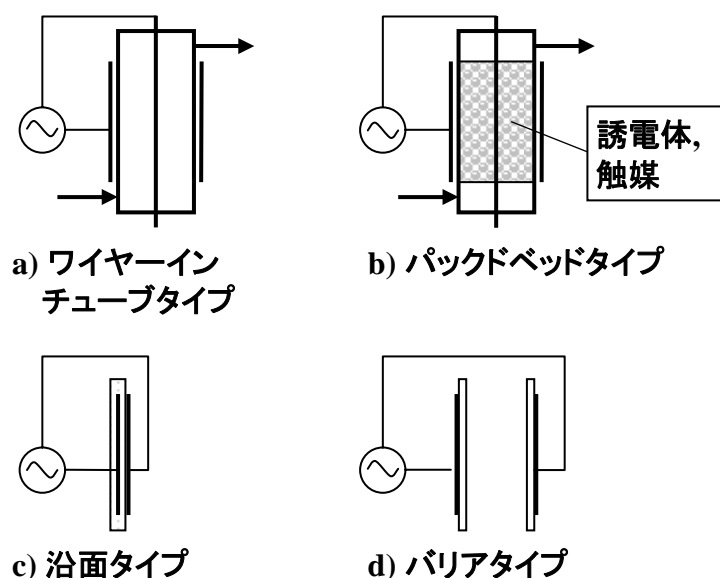


Fig. 21 各種バリア放電概略図

#### (ii) パルス（パルスコロナ）放電法

パルス放電方式では、ストリーマ放電がスパーク放電に移行する前に、印加電圧を下げてスパーク放電を防ぐ方式である。電圧波形の立ち上がりをイオン周波数以下である ns 領域に調整して、できるだけ軽い電子のみを電界加速し、重いイオンが加速されることによって生じるエネルギーロスを低減することを目的とした方式である。反応管としては wire-in-tube 型あるいは wire-plate 型電極方式が主流である。また、コロナ電極の表面形状を変えて、局所電界を強くすることによって、電子の加速をより有効にする方法も取り入れられている。実際の廃ガス処理は、加速された電子による分解のみならず、大気中の窒素、酸素、水などに電子付着・解離することで、イオン、ラジカル種が生成し、各種ラジカル種(H $\cdot$ 、OH $\cdot$ 、O $\cdot$ など)による分解反応が引き起こされる。

上述したこれらの放電方法を利用して、これまでに各種 VOC の処理に関する研究結果が報告されている<sup>35-37)</sup>。BaTiO<sub>3</sub>を充填したパックドベッド型プラズマ

反応器を用いてブタンを分解した研究では、ブタンの分解率は酸素あるいは水分の共存によって低下するが、印加電圧が低い条件では水がブタンを直接酸化するため、ブタンの分解率は上昇することが報告されている<sup>38)</sup>。また、ベンゼンをプラズマ分解した研究では、ベンゼンの分解率は酸素の共存によって上昇するが水分の共存によって低下することが報告されている<sup>39)</sup>。一方、これに関連して、プラズマ放電により発生させたオゾンと 5 wt% Mn/SiO<sub>2</sub> 触媒 0.1 g を併用してベンゼンの分解を行った研究では、水分は触媒被毒物質の除去に有用であるとともにベンゼンの分解反応に対して活性促進効果を示すことが報告されている<sup>40)</sup>。さらに、パッキドベッド型プラズマ反応器を用いてジクロロメタンの分解を行った研究では、ジクロロメタンの分解率は酸素濃度 1-3 vol% で最大となり、HCl および Cl<sub>2</sub> のほか有害ハロゲン副生成物であるホスゲン (COCl<sub>2</sub>) の生成が報告されている<sup>41)</sup>。これに関連して、内壁面に固体アルカリ吸収である Ca(OH)<sub>2</sub> を塗布した wire-in-tube 型プラズマ反応器を用いて空気雰囲気中で塩素およびフッ素を含む有機ハロゲン化合物の分解を行った研究では、吸収剤の塗布によって各有機ハロゲン化合物の分解率は上昇し、さらにプラズマ反応場において Ca(OH)<sub>2</sub> が反応中間生成物を吸収するため、ハロゲン副生成物の排出は劇的に減少することが報告されている<sup>42,43)</sup>。

これらの研究報告から、VOC の分解率に及ぼすプラズマ分解雰囲気条件とくに酸素および水分の影響が種々検討されているが、このうち水分による VOC のプラズマ分解への影響についてはいまだ統一的な見解は得られていない。また、非平衡プラズマを有機ハロゲンの分解に用いた場合、プラズマ反応場に固体アルカリ吸収剤を共存させることによって、有害なハロゲン副生成物の生成ならびに排出を抑制できることが示唆されたが、固体アルカリ吸収剤によるハロゲン系中間生成物の吸収メカニズムに着目した研究例は見られない。

## 5. 本研究の目的と概要

現在、VOC による環境汚染が依然深刻な状態下にあり、とくに工場等の排ガス中に含まれる難分解性、有害性あるいは悪臭性 VOC の処理が急務となっている。また、これらの処理対象 VOC には、その構造中にフッ素、塩素あるいは臭素を含む有機ハロゲン化合物も含まれることから安全かつ適正処理が求められている。現状では比較的低濃度の VOC 処理に対してはおもに燃焼あるいは触媒酸化法等が用いられているが、これら低濃度の VOC の分解温度を維持するためには多量の燃料等のエネルギー源が必要となり、処理に伴う付加的な環境負荷が懸念される。さらに、有機ハロゲン化合物の燃焼処理においては、分解過程でダイオキシン類あるいはホスゲンのような有害なハロゲン副生成物の生成が

懸念されることから、これらの処理においては有害副生成物の発生を高度に抑制可能とする各種 VOC の無害化分解処理法の開発が求められている。

そこで本研究では、排ガス中に存在する悪臭成分および有機ハロゲン化合物を含む難分解性 VOC の分解処理における省エネルギー化ならびに環境負荷の低減を目的として各種 VOC の分解実験を行い、既存の処理法のさらなる効率化について検討するとともに新規処理法の提案を行った。Fig. 22 に本研究の概念図を示す。VOC の分解処理においては、分解率が高くかつ VOC の処理に必要なエネルギー量が少ないほどよい。上述したように、蓄熱燃焼法は VOC の燃焼分解によって発生する燃焼熱を蓄熱回収し排ガスの予備加熱に再利用するため、他の分解法よりもエネルギー効率が高いと考えられる。また、非平衡プラズマ分解法は、酸素および水から生成する各種酸化活性種 (OH ラジカル、過酸化水素、O ラジカルあるいはオゾンなど) によって基本的に常温で VOC の処理が可能のため、燃焼法と異なり排ガスを加熱する必要が無い。さらにプラズマ反応場に固体アルカリ吸収剤を共存させることで、難分解性の有機ハロゲン化合物の分解によって生成するハロゲン種がアルカリ吸収剤に吸収され、有害ハロゲン副生成物の排出が高度に抑制されることが期待される。

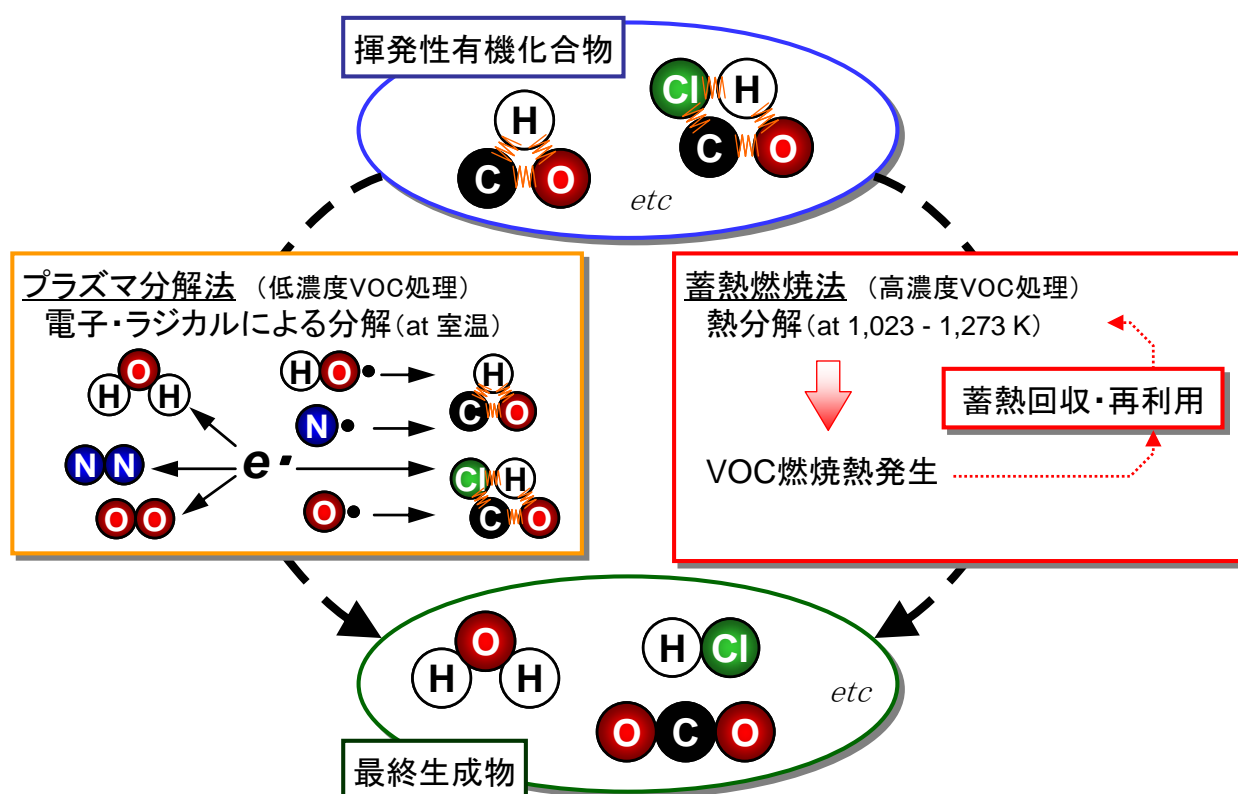


Fig. 22 難分解揮発性有機化合物の低負荷型分解の概念図

本研究では、まず現行の VOC 燃焼処理法のうち比較的濃度の高い VOC 処理



法として最もエネルギー効率が低い RTO のパイロットスケール機を用いてトルエン等の分解特性を調べた。とくにこれらの VOC 処理における RTO のエネルギー効率を高め、投入エネルギーを削減するために、各種装置設計因子ならびに運転操作因子が RTO の熱交換特性に及ぼす影響を検討した。さらに、実規模の RTO を用いて実排ガスの燃焼処理を行ない RTO の効率を低下させる要因とその対策について検討した。しかしながら、低濃度の難分解性あるいは悪臭性 VOC を RTO で処理するためには依然として燃料等の投入が必要であり、さらにエネルギー効率に優れた代替処理法の開発が必要である。そこで、燃焼法のように高温を必要とせず基本的に常温において VOC の分解を可能とする非平衡プラズマ処理法に着目した。プラズマ処理法による VOC の分解率を向上するために、悪臭性 VOC の一つとしてイソブタノールの分解実験を行い、操作因子ならびに共存ガスがイソブタノールの分解率ならびに副生成物の生成メカニズムに及ぼす影響を明らかにした。さらに、有害なハロゲン副生成物を排出することなく有機ハロゲン化合物を分解処理するために、非平衡プラズマ反応場にハロゲンの吸収捕捉剤として固体アルカリを導入して代表的な有機ハロゲン化合物であるジクロロメタンの分解実験を行い、ハロゲン系 VOC のプラズマ処理で生成するハロゲン種を *in-situ* でアルカリ吸収除去するメカニズムについて明らかにした。これらの検討結果より、それぞれの VOC 処理法におけるエネルギー効率の高効率化ならびに環境負荷の低減に効果を及ぼす因子ならびにメカニズムを実験的に明らかにした。以下に各章の概要を示した。

第 1 章では、RTO のエネルギー効率をさらに改善するために、パイロットスケールの RTO を用いて VOC 分解における熱交換特性の検討を行った。VOC はわが国において大気中への排出量が最も多いトルエンを用いた。実験では、ガス流量、燃焼室温度、蓄熱層における滞留時間およびサイクル運転の切換時間などの各種運転パラメータがトルエンの分解挙動ならびに RTO の熱交換特性に及ぼす影響を調べ、RTO による VOC の高効率分解ならびに高効率熱回収を達成するための最適条件を実験的に明らかにした<sup>44)</sup>。

第 2 章では、RTO による実排ガス中の VOC 処理において効率低下を引き起こす要因とその対策効果を検討するために、実規模スケールの RTO を用いて鋳造工場のシェル鋳造ラインから発生する実排ガス中に含まれるアンモニアなどの悪臭物質の分解実験を行った。実験では、実排ガスの処理を 1 ヶ月間継続して実施し、RTO のエネルギー収支を明らかにし、さらに処理対象ガスに含まれるタール状物質が悪臭成分の分解率および RTO の熱交換効率に及ぼす影響を明ら

かにし、効率低下を抑制するために最適な装置設計条件ならびに運転条件を明らかにした<sup>45)</sup>。

第 3 章では、大気圧下、常温で VOC の分解が可能なプラズマ処理法の VOC 分解率および完全酸化率を向上するために、**wire-in-tube** 型のプラズマ反応器を用いて VOC の分解実験を行い、共存ガスの効果について検討を行った。VOC はおもに化成品製造の原料あるいは塗料の溶剤として使用され特定悪臭物質に指定されているイソブタノールを用いた。実験では、大気圧下、常温において処理対象ガス中における酸素濃度ならびに相対湿度を変更してイソブタノールのプラズマ分解を行い、酸素および水分がプラズマの発生、VOC の分解挙動さらには副生成物の生成に及ぼす影響について明らかにした<sup>46)</sup>。

第 4 章では、有害なハロゲン副生成物を生成・排出しない有機ハロゲン化合物の分解処理法を確立するために、あらたに固体アルカリ吸収剤を併用したパックドベッド型プラズマ反応器を提案し、有機ハロゲン化合物の分解実験を行った。なお、固体アルカリ吸収剤は  $\text{Ca(OH)}_2$  を用い、有機ハロゲン化合物はわが国において大気中への排出量が最も多いジクロロメタンを用いた。実験では、ジクロロメタンのプラズマ分解を行い、反応器出口のガス成分ならびに固体アルカリ吸収剤に吸収された成分の特定を行い、ジクロロメタンの分解挙動および分解によって発生する遊離ハロゲンのアルカリ固体吸収剤による *in-situ* 吸収除去効果を明らかにした<sup>47)</sup>。

終章では、第 1 章～第 4 章の結果をまとめ、次世代型の低環境負荷に基づく高効率 VOC 処理に対して本提案処理法の有効性を示すとともに、本提案に基づく VOC 処理装置の早期実現に向けた課題ならびに今後の展望等について述べる。

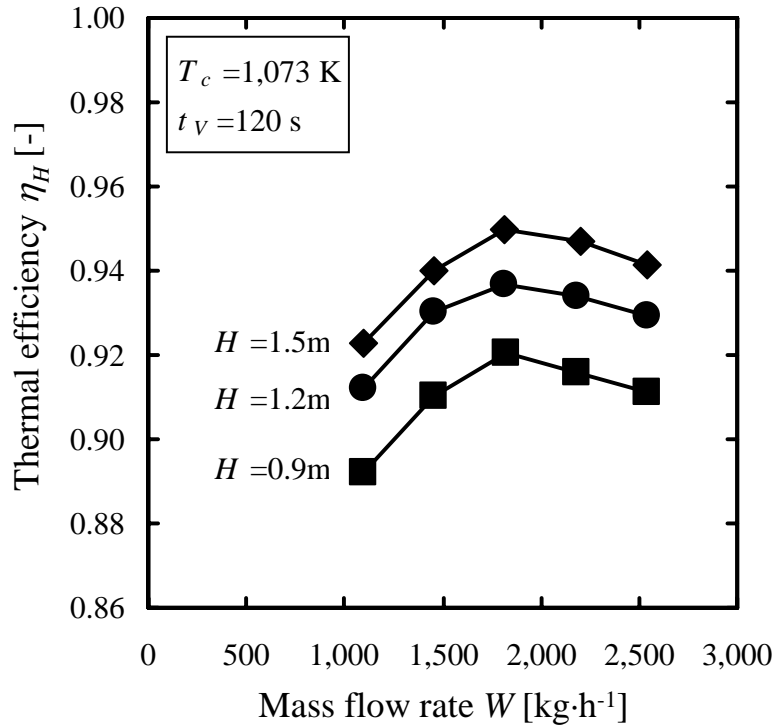
## 【参考文献】

1. 労働省労働衛生課編：新版 有機溶剤中毒予防規則の改正，中央労働災害防止協会（1995）.
2. 社団法人 日本産業機械工業会：VOC 処理技術セミナー'95，社団法人日本産業機械工業会（1995）.
3. 環境省：平成 21 年度 オゾン層等の監視結果に関する年次報告書，pp.141-167，（2010）.
4. 環境省総合環境政策局編：平成 22 年環境統計集，（2010）.
5. 環境省編：平成 22 年版環境白書/循環型社会白書/生物多様性白書，日経印刷（2010）.
6. 温室効果ガス排出インベントリオフィス（GIO）編：日本国温室効果ガスインベントリ報告書，独立行政法人国立環境研究所（2010）.
7. 環境省編：残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約に基づく国内実施計画，（2005）.
8. 外務省編：平成 22 年度版外交青書，山浦印刷（2010）.
9. 環境省：揮発性有機化合物について 光化学スモッグのない暮らし（パンフレット），（2006）.
10. 揮発性有機化合物排出抑制専門委員会：揮発性有機化合物排出施設の届出状況について（平成 20 年度実績），（2010）.
11. 揮発性有機化合物（VOC）排出インベントリ検討会：揮発性有機化合物（VOC）排出インベントリについて，（2010）.
12. 環境省水・大気環境局水環境課：平成 20 年度水質汚濁防止法等の施行状況，（2009）.
13. 環境省水・大気環境局：平成 20 年度公共用水域水質測定結果，（2009）.
14. 環境省水・大気環境局：平成 20 年度地下水質測定結果，（2009）.
15. 環境省水・大気環境局：平成 20 年度土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果，（2010）.
16. 環境省水・大気環境局大気生活環境室：平成 20 年度悪臭防止法施行状況調査について（お知らせ），（2009）.
17. 経済産業省製造産業局化学物質管理課および環境省環境保健部環境安全課：平成 20 年度 P R T R データの概要 — 化学物質の排出量・移動量の集計結果 —，（2010）.
18. 関賢司，赤松幹雄：活性炭素繊維を用いた溶剤回収システム，コンバーテック，第 3 月号，pp.1-5，（1991）.

19. 林裕之：揮発性有機化学物ガス回収装置，化学装置，第2月号別冊，pp.6-7，(2002).
20. 財団法人機械システム振興協会：揮発性有機化合物（VOC）リサイクル技術に関する調査研究 報告書 一要旨一，(2008).
21. 日本触媒化学工業株式会社：排ガス浄化用触媒，特開昭 53-146991，(1978).
22. 日本産業機械工業会：VOC 処理技術セミナー'95，日本産業機械工業会 (1995).
23. 大林真人，中津山憲，渡邊俊弘，二見賢一，塚本敏男，溝口敏幸：アルデヒド類含有ガスの脱臭用薬剤及び脱臭方法，特許第 3743545 号，(2006).
24. 社団法人におい・かおり環境協会：臭気発生源及び悪臭防止対策，(2010).
25. 鳥本司，桑畑進，米山宏：第 11 章 第 4 節 酸化チタン/吸着剤ハイブリッド光触媒を用いた気相および液相光触媒反応，環境触媒ハンドブック，pp.873-880，株式会社エヌ・ティー・エス (2001).
26. 田島政弘，塩村隆信：可視光応答型光触媒の開発，島根県産業技術センター研究報告，Vol.43，pp.1-3，(2006).
27. 日鉄化工機株式会社：廃ガス中の有害物質の焼却装置，特開昭 54-128171，(1979).
28. K. Walter, S. Johannes, T. Heimo : Installation and process for heat treatment of waste gases, EP 472605 B1, (1993).
29. 槌田昭，山崎慎一郎，秋山光庸：伝熱工学演習，pp.204-260，学献社 (1965).
30. 国井大藏：熱的単位操作（上），pp.210-246，丸善 (1976)
31. 西岡昇平，石原勲，松本亮介：VOC 燃焼処理装置における積層ラス蓄熱体の熱・流動特性，日本機械学会講演論文集，pp.6-25-6-26，(2004).
32. P. Morrone, F. Maio, A. Renzo, M. Amelio : Modeling Process Characteristics and Performance of Fixed and Fluidized Bed Regenerative Thermal Oxidizer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.45, pp.4782-4790, (2006).
33. 菅井秀郎：プラズマエレクトロニクス，オーム社 (2000).
34. 新・放電ハンドブック出版委員会編：放電ハンドブック，社団法人電気学会出版課 (1998).
35. 小田哲治：環境汚染揮発性有機物質の除去，プラズマ・核融合学会誌，Vol.74, No.2, pp.146-150, (1998).
36. 尾形敦：有害大気汚染物質対策における低温プラズマの利用，エコインダストリー，Vol.5, No.5, pp.5-12, (2000).
37. 二タ村森，指宿堯嗣，永長久寛：ベンゼンの分解反応に及ぼすプラズマと MnO<sub>2</sub> 触媒の相乗作用，静電気学会講演論文集，pp.189-192, (2000).

38. S. Futamura, A.H. Zhang, T. Yamamoto : The Dependence of Nonthermal Plasma Behavior of VOCs on Their Chemical Structures, *Journal of Electrostatics*, Vol.42, pp.51-62, (1997).
39. Atsushi Ogata, Noboru Shintani, Kazushi Yamanouchi, Koichi Mizuno, Satoshi Kushiyama, Toshiaki Yamamoto : Effect of Water Vapor on Benzene Decomposition Using a Nonthermal-Discharge Plasma Reactor, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol.20, No.4, pp.453-467, (2000).
40. Hisahiro Einaga, Atsushi Ogata : Benzene Oxidation with Ozone over Supported Manganese Oxide Catalysts : Effect of Catalyst Support and Reaction Conditions, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.164, pp.1236-1241, (2009).
41. C. Fitzsimmons, F. Ismail, J.C. Whitehead, J.J. Wilman : The Chemistry of Dichloromethane Destruction in Atmospheric-Pressure Gas Streams by a Dielectric Packed-Bed Plasma Reactor, *J. Phys. Chem. A*, Vol.104, pp.6032-6038, (2000).
42. 張崇昭, 中条克彦, 黄立維, 小島義弘, 小澤祥二, 松田仁樹 : 非平衡プラズマ反応による塩素, フッ素系ガスの分解挙動に及ぼす共存ガスと *in-situ* 固体吸収剤の影響, 化学工学論文集, Vol.28, No.5, pp.522-527, (2002).
43. 藤田隆文, 張崇昭, 小島義弘, 松田仁樹, 黄立維 : Cl,F 系ハロゲンガスの非平衡プラズマ分解に及ぼす O<sub>2</sub> 濃度の影響, 化学工学論文集, Vol.31, No.3, pp.226-230, (2005).
44. 飯島伸介, 中山勝也, 窪田光宏, 松田仁樹 : トルエン分解におけるパイロットスケール蓄熱燃焼装置の高効率化に及ぼす蓄熱・放熱条件の検討, 廃棄物学会論文誌, Vol.20, No.4, pp.252-261, (2009).
45. 飯島伸介, 中山勝也, 西村育夫, 霜田浩, 片桐猛 : シェルモールド鑄造時に発生する臭気物質の蓄熱燃焼装置による燃焼分解, 鑄造工学, Vol.82, No.1, pp.29-37, (2010).
46. 飯島伸介, 遠藤有紀, 西井智広, 窪田光宏, 松田仁樹 : 揮発性有機溶剤の非平衡プラズマ分解に及ぼす共存ガスの影響, 廃棄物学会論文誌, (submitted).
47. S. Iijima, M. Nakamura, A. Yokoi, M. Kubota, L. Huang, H. Matsuda : Decomposition of Dichloromethane and In-Situ Alkali Absorption of Resulting Halogenated Products by Packed-Bed Non-Thermal Plasma Reactor, *J. Material Cycles and Waste Management*, (submitted).

# 第 1 章



処理ガス流量と RTO 熱交換効率の関係

第 1 章では、RTO (Regenerative Thermal Oxidizer) のエネルギー効率をさらに改善するために、パイロットスケールの RTO を用いてわが国において大気中への排出量が最も多い VOC (Volatile Organic Compounds) であるトルエンの分解実験を行った。実験では、処理ガス流量、VOC 燃焼温度、蓄熱室におけるガス滞留時間およびサイクル運転のインターバルなどの各種運転パラメータがトルエンの分解特性ならびに RTO の熱交換特性に及ぼす影響を調べ、RTO による VOC の分解においてさらにエネルギー効率を効率化するための最適条件を明らかにした。

## 第1章 蓄熱燃焼法による VOC の燃焼分解における省エネ化

### 1. 緒言

序章で述べたように、工場等から排出されるガスに含まれる VOC は健康被害ならびに環境汚染の一因となっていることから、わが国では大気汚染防止法あるいは悪臭防止法などの法規によって環境への排出が規制されている。例えば代表的な VOC であるトルエンは、工場等の排ガス中に最大 3,000 ppm (トルエンの爆発下限界濃度の約 1/4) 含まれており、わが国では 2008 年度 1 年間に大気中に約 10 万トン排出された。大気汚染防止法に規定された VOC 排出基準値をトルエン濃度に換算すると約 60~200 ppm に相当するため、3,000 ppm のトルエンを適正に処理するためには 93~98% 分解あるいは回収除去する必要がある。現状、このような高濃度の VOC 処理としては、分解率および利便性の観点から燃焼処理が主流であり、このうちとくに熱交換効率に優れた蓄熱燃焼法が注目されている。

蓄熱燃焼法は、VOC の燃焼分解反応場の前後に蓄熱体（主にハニカム形状のセラミックス）を配置するとともに一定時間ごとに処理対象ガスの流れ方向を反転することによって、処理後の廃熱を蓄熱体に回収し、処理対象ガスの予備加熱に再利用することで高い熱交換効率を実現している。また、RTO を用いて実際に VOC の燃焼処理を行う場合、蓄熱体で蓄熱回収されずにそのまま系外に排出される熱量を補い VOC の燃焼温度を適正な温度に保持するために補助燃料が使用される。そのため、熱交換効率をさらに高めることによって、VOC 処理時における燃料使用量を削減するとともに燃料由来の CO<sub>2</sub> 排出量を削減することが可能となる。しかしながら、処理装置からの熱損失などを考慮した RTO の分解あるいは伝熱、熱交換特性、さらには最適操作条件と各種運転パラメータの関係について考察した報告は見られない。

そこで本研究では、蓄熱燃焼法による VOC の分解における処理条件と熱交換特性の関係を調べるために、セラミック製ハニカム形状の蓄熱体を充填したパイロットスケールの RTO を使用し、わが国で大気中への排出量が最も多い VOC であるトルエンの分解実験を行った。VOC の分解特性は反応温度および反応時間により決定されるため、RTO 燃焼室内のガス温度ならびに燃焼室内における処理対象ガスの滞留時間がトルエンの分解率に与える影響を調べた。さらに RTO の運転効率を評価するために、ガス流量、VOC 燃焼温度、サイクル運転の切換時間およびハニカム蓄熱体装填量などの各種運転パラメータが温度効率および熱交換効率に及ぼす影響を調べ、RTO による VOC の高効率分解ならびに高効率熱回収を達成するための最適条件を実験的に検討した。

## 2. 実験装置ならびに方法

### 2-1. 実験装置

Figure 1-1 に本実験で用いた RTO の概略図を示す。熱交換を行う 2 つの蓄熱室の水平方向における有効断面積は 1 室あたり  $0.36 \text{ m}^2$  であり、各蓄熱室にハニカム型蓄熱体を所定の層高  $H(0.9 \sim 1.5 \text{ m})$  まで充填した。Table 1-1 に本実験に使用したハニカム型蓄熱体の仕様を示す。これら 2 つの蓄熱室の上部は VOC を分解処理する燃焼室で連結されている。燃焼室には補助加熱用のガスバーナを設置し、燃料 (LPG) 使用量はガス流量計を用いて測定し LPG の燃焼熱量  $Q_L$  を算出した。なお、燃焼室および各蓄熱室の内壁面は、壁面からの放熱量  $Q_r$  を抑制するためにセラミックウールなどを用いて覆った。また、各蓄熱室はガスの流れ方向を切り換えるためのバルブ (V01-V04) を介して吸引ダクトならびに排気ダクトにそれぞれ連結されている。処理対象ガスを RTO に導入するための送風機は蓄熱室下流の排気ダクト中に配置し、送風機の回転数はインバータを用いて調整した。処理風量はオリフィス板および差圧計を用いて測定し質量流量  $W$  の算出に用いた。トルエンは二流体スプレーノズルを用いて吸引ダクトの吸引口に噴霧し、燃焼処理前後のトルエン濃度は FID ガスクロマトグラフによって測定した。

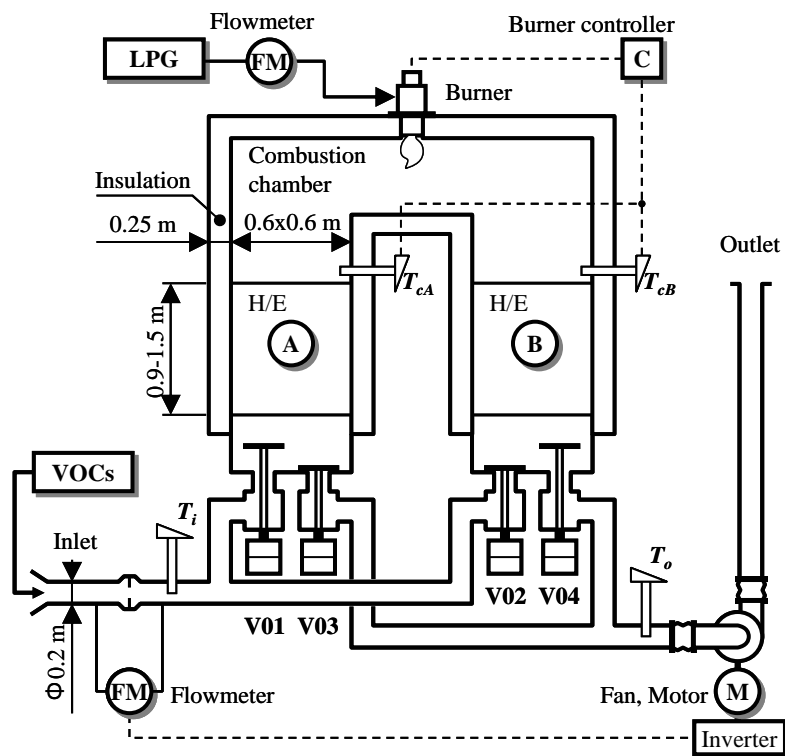


Fig. 1-1 RTO テスト装置概略図



**Table 1-1** セラミック製ハニカム蓄熱体仕様

材料	コーシセライト		比熱容量	900	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
密度	$2.3\times 10^3$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	熱伝導度	1.7	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
質量	5.7	kg	開孔率	0.625	-
比表面積	830	$\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$			

さらに、RTO 内の各測定点におけるガス温度は K 熱電対により測定した。 $T_i$  は吸引ダクト中のガス温度、 $T_o$  は排気ダクト中のガス温度、さらに  $T_c$  は燃焼室内のガス温度  $T_{cA}$  および  $T_{cB}$  の平均値である。なお、**Fig. 1-1** 中に図示していないが  $Q_i$ 、 $Q_o$  および  $Q_c$  はそれぞれ  $T_i$ 、 $T_o$  および  $T_c$  におけるガスの熱量を示す。また、 $Q_{co}$  は蓄熱体が処理済ガスから蓄熱回収し、処理対象ガスの予熱時に蓄熱体より放出した熱量を表す。

## 2-2. 実験方法

本実験では、実験開始に当たりまずトルエンを噴霧せず所定量の空気のみを RTO 装置内に吸引し装置を起動した。起動中においても V01~V04 の切換バルブは一定時間ごとに開閉切換えを行い、さらに燃焼室内を所定のガス温度に加熱するために LPG 流量の調整を行ってバーナ出力を制御した。起動開始約 2 時間後、燃焼室内のガス温度が設定値に達したことを確認してから、トルエンの導入を開始しトルエンの分解実験を行った。**Table 1-2** に本実験条件を示す。

**Table 1-2** 実験条件

処理対象ガス質量流量	$W$	670 - 2,550	$\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$
燃焼室ガス滞留時間		0.30 - 1.14	s
燃焼室設定温度	$T_c$	973 - 1,173	K
蓄熱体層高さ	$H$	0.9 - 1.5	m
蓄熱体ガス滞留時間	$t_R$	0.15 - 0.58	s
切換えインターバル	$t_V$	60 - 180	s

## 3. 実験結果および考察

### 3-1. トルエンの燃焼分解

#### 3-1-1. 燃焼室内ガス温度の影響

**Figure 1-2** に処理ガス流量  $W = 2,180 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 、ガス温度  $T_i = 291 \text{ K}$ 、蓄熱体充填高さ  $H = 1.2 \text{ m}$ 、バルブ切換インターバル  $t_V = 120 \text{ s}$  の条件でトルエンを分解した場合におけるトルエン分解率ならびに分解副生成物の収率を示す。**Fig. 1-2** に示

すように、本実験条件下におけるトルエンの分解率は燃焼温度 1,023 K 以上において 0.99 以上となりほぼ 100 % 分解された。しかしながら、燃焼温度 1,023 K では処理済ガス中に CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O 以外にベンゼンが主な副生成物として検出された。一方、燃焼温度 1,073 K 以上の条件でトルエンを分解した場合、ベンゼンは検出されなかった。

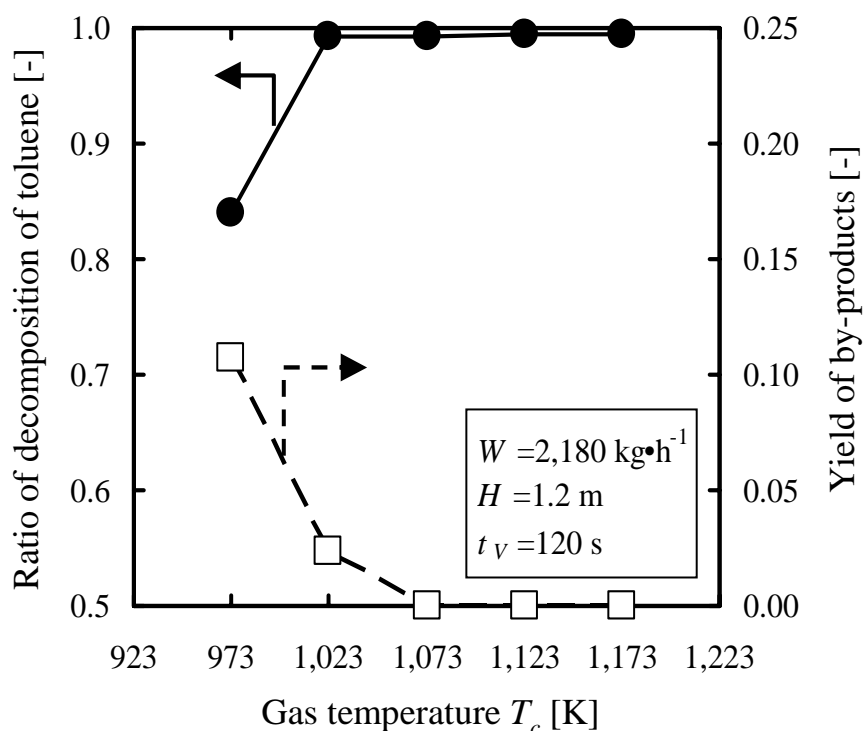


Fig. 1-2 燃焼室内温度とトルエン分解率の関係

### 3-1-2. 燃焼室内ガス滞留時間の影響

Figure 1-3 に蓄熱体充填高さ  $H=1.2$  m、バルブ切換インターバル  $t_V=120$  s、燃焼室内ガス温度  $T_c=1,073$  K の条件でトルエンを分解した場合における燃焼室内ガス滞留時間とトルエン分解率との関係を示す。Fig. 1-3 に示すとおり、燃焼室におけるガスの滞留時間が 0.30 s の場合、トルエンの分解率は 0.985 であった。さらにトルエンの分解率はガス滞留時間の増加に伴って増加し、トルエンの分解率は滞留時間 0.49 s において 0.99 となった。緒言で述べたように、処理対象ガスを大気汚染防止法に基づいて適正に処理するために必要な分解率は最大 0.98 以上であり、設計余裕を見込むと 0.99 以上の分解率が必要となる。本実験結果より、燃焼温度 1,073 K においてトルエン分解率を 0.99 以上とするためには、燃焼室内におけるガスの滞留時間は 0.5 s 以上必要であることがわかった。

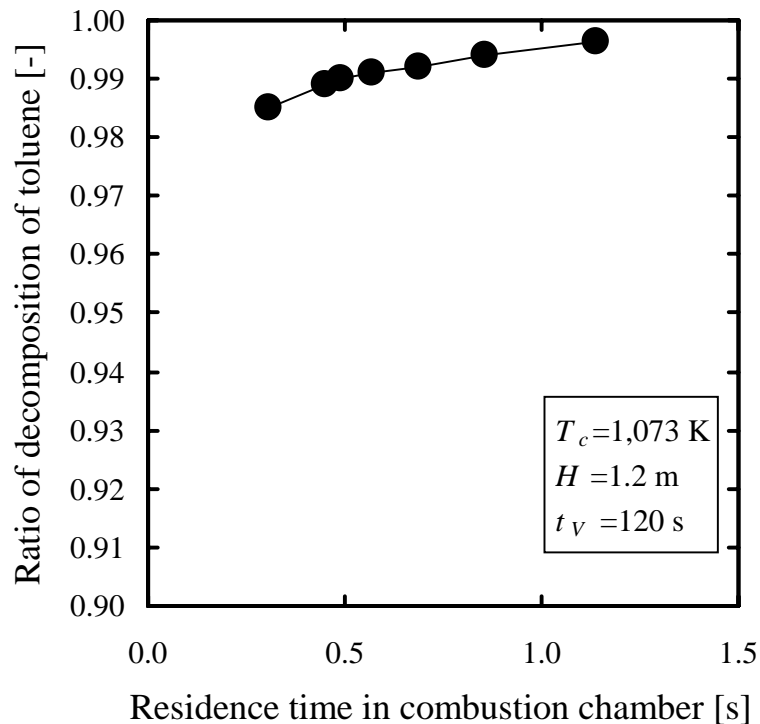


Fig. 1-3 燃焼室内ガス滞留時間とトルエン分解率の関係

### 3-2. 温度効率

#### 3-2-1. 処理済ガス排気温度の経時変化

上記トルエン分解実験の結果に基づき、燃焼室内ガス温度  $T_c=1,073$  K、ガス温度  $T_i=291$  K の一定の条件下で蓄熱体ならびに RTO 全体の熱交換特性の検討を行った。Fig. 1-4 に処理対象模擬ガス流量  $W=2,180$   $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 、蓄熱体充填高さ  $H=1.2$  m、バルブ切替インターバル  $t_V=120$  s における処理済ガス排気温度  $T_o$  の経時変化を示す。Fig. 1-4 に示すように、排気ガス温度はバルブ切替操作直前に最大値 372 K となった。さらに、排気ガス温度はバルブ切替によって切替操作約 26 s 後に一旦最小値 323 K まで低下したのち時間の経過とともに再び 372 K まで上昇した。このようなバルブ切替にともなう排気ガス温度の経時変化の様子は、処理済ガスが蓄熱室 A あるいは蓄熱室 B を通過する場合にも基本的に同一であった。2 回目のインターバルではバルブ切替により、1 回目のバルブ切替インターバルにおいて処理対象ガスが供給されていた蓄熱室に処理済ガスが流入される。処理済ガスの流入直後の蓄熱体は、最も冷却された状態であるため蓄熱体と処理済ガスとの温度差は大きく、処理済ガスから蓄熱体への伝熱量は最大となる。このため排気ガス温度はバルブ切替操作直後に最大値から最小値に低下すると考えられるが、本実験において排気ガス温度は約 26 s 後に最低となった。このタイムラグは、熱電対の温度応答速度ならびに排気ダク

トからのふく射放熱等に起因するものと考えられる。その後、時間の経過とともに蓄熱体の温度は上昇し蓄熱体と処理済ガスとの温度差が低下するため、処理済ガスから蓄熱体への伝熱量が減少し排気ガス温度が上昇したのと考えられる。

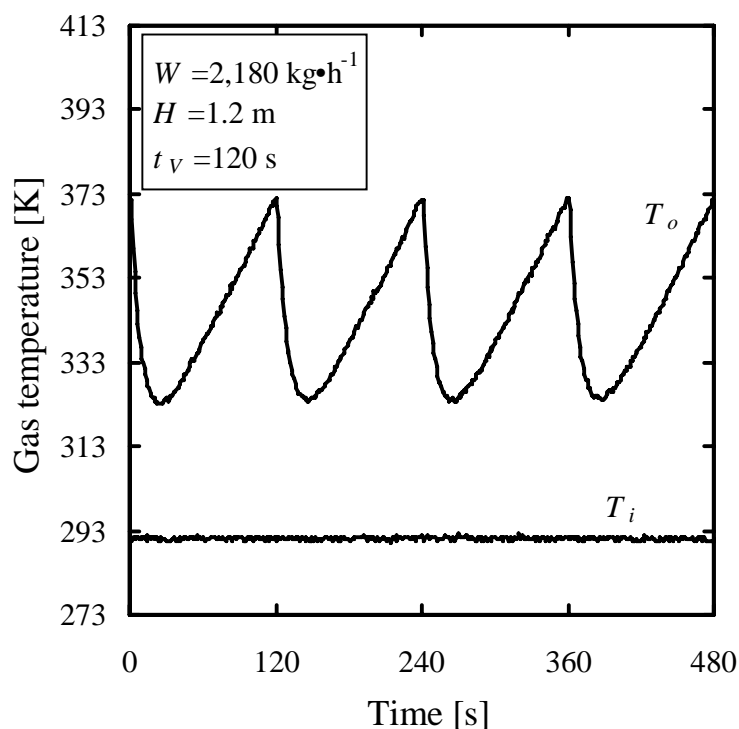


Fig. 1-4 処理済ガス排気温度  $T_o$  の経時変化

### 3-2-2. バルブ切換えインターバルの影響

Figure 1-5 に、Fig. 1-4 と同様の条件においてトルエンの分解を行った場合における、バルブ切換えインターバル  $t_v$  と排気ガス温度  $T_o$  の最小値、最大値ならびに時間平均値、さらには温度効率  $\eta_T$  との関係を示す。Fig. 1-5 に示すように、インターバルを 60 s から 180 s まで長くしたところ、排気ガス温度の最小値は 327 K から 318 K まで低下し、最大値は 355 K から 389 K まで上昇した。また、このとき排気ガス温度の時間平均値が 337 K から 347 K まで上昇したため、温度効率は 0.94 から 0.93 までわずかに低下した。さらにインターバルを長くした場合には、処理済ガスが供給される蓄熱体の上層部の温度が燃焼室内のガス温度とほぼ同じ温度まで加温されることによって処理済ガスから蓄熱体への伝熱量がほぼゼロとなり、熱交換に有効な蓄熱体の体積が減少するため温度効率は大きく低下するものと考えられる。なお、本実験結果より、温度効率はインターバルが 60 s から 180 s までの範囲においてはほとんど変動しなかったため、以降

ではインターバル 120 s 一定の条件において検討を行った。

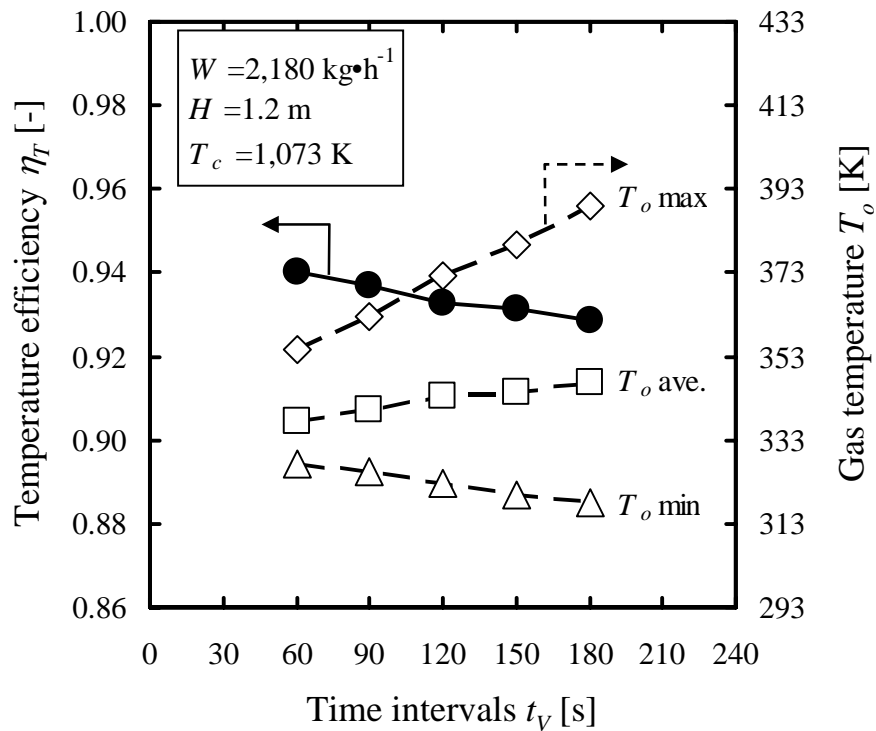


Fig. 1-5 バルブ切換えインターバルと温度効率の関係

### 3-2-3. 蓄熱室滞留時間の影響

Figure 1-6 に、蓄熱体充填高さ  $H$  を 0.9 m、1.2 m、1.5 m に増加させた場合における処理対象ガス流量  $W$  と温度効率  $\eta_T$  との関係を示す。Fig. 1-6 に示すように、蓄熱体充填高さが 0.9 m の場合、処理対象ガス流量を  $2,550 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  から  $1,090 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  まで減少させると温度効率は 0.90 から 0.95 まで増加した。一方、処理対象ガス流量が  $1,810 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  一定の条件において蓄熱体充填高さを 0.9 m から 1.5 m まで増加させると温度効率は 0.92 から 0.96 に上昇した。

処理対象ガス流量の減少あるいは蓄熱体充填高さの増加は、処理対象ガスおよび処理済ガスが蓄熱室を通過する時間（蓄熱室における滞留時間）を長くする効果がある。そのため、処理対象ガス流量の減少および蓄熱体充填高さの増加によって蓄熱体と処理対象ガスならびに処理済ガスとの熱交換量が増加し、排気ガス温度の時間平均値が低下するとともに温度効率が増加したと考えられる。

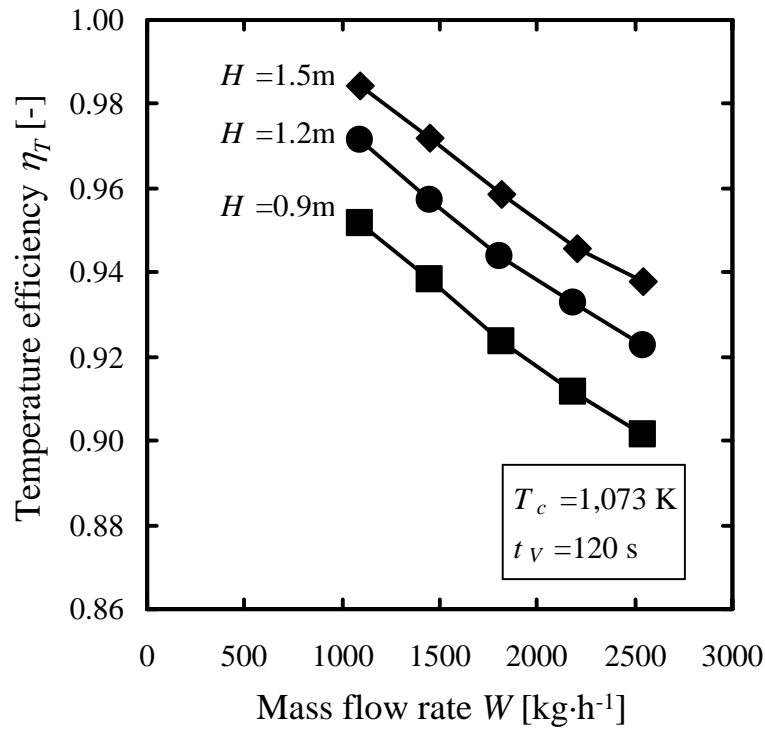


Fig. 1-6 処理ガス流量と温度効率の関係

そこで、処理済ガスの蓄熱室における滞留時間  $t_R$  が温度効率に及ぼす影響について検討した。なお、蓄熱室におけるガス滞留時間  $t_R$  は(1-1)式により算出した。

$$t_R = \frac{3600 \times V}{F} \quad (1-1)$$

ここで、 $V$ は使用した蓄熱体の合計開孔体積( $\text{m}^3$ )、 $F$ は処理済ガスの体積流量( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )であり、それぞれ(1-2)式、(1-3)式により算出した値である。

$$V = 0.36 \times H \times 0.625 \quad (1-2)$$

$$F = \frac{W}{1.293} \times \frac{273.15 + T_{ave}}{273.15} \quad (1-3)$$

$$T_{ave} = \frac{T_c + \frac{1}{t_V} \int_0^{t_V} T_o(t) dt}{2} \quad (1-4)$$

Figure 1-7 に、蓄熱体充填高さ  $H$  をパラメータとして、滞留時間  $t_R$  と温度効率  $\eta_T$  の関係を示す。Fig. 1-7 に示すように、滞留時間が 0.15 s から 0.58 s に増加

すると、温度効率は蓄熱体充填高さにはほとんど無関係に 0.90 から 0.98 まで増加しており、温度効率は本実験範囲では蓄熱室におけるガスの滞留時間のみに依存することが示唆された。

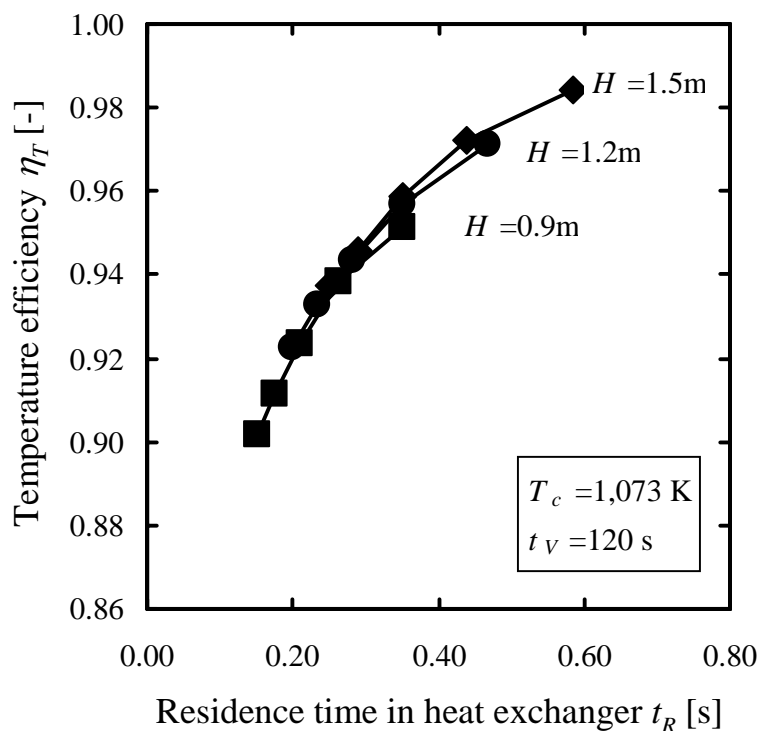


Fig. 1-7 蓄熱室ガス滞留時間と温度効率の関係

### 3-3. 熱交換効率

Figure 1-8 に、蓄熱体充填高さ  $H$  を 0.9 m、1.2 m、1.5 m に増加したときの処理対象ガス流量  $W$  と熱交換効率  $\eta_H$  との関係を示す。Fig. 1-8 に示すように、蓄熱体充填高さが 0.9 m 一定条件において、処理ガス流量を  $2,550 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  から  $1,810 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  まで減少させると、熱交換効率は 0.91 から 0.92 まで増加した。しかしながら、処理ガス流量をさらに  $1,090 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  まで減少させると熱交換効率は 0.89 まで減少した。一方、処理ガス流量  $1,810 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  一定の条件において蓄熱体充填高さを 0.9 m から 1.5 m まで増加させると、熱交換効率は 0.92 から 0.95 に上昇した。先に述べたように、処理ガス流量が一定の条件下では蓄熱体充填高さの増加に伴って処理対象ガスならびに処理済ガスの蓄熱室における滞留時間は増加する。このとき蓄熱体が処理済ガスから蓄熱回収するとともに処理対象ガスを予熱する熱量  $Q_{co}$  は増加するため、蓄熱体充填高さの増加に伴って熱交換効率は増加すると考えられる。

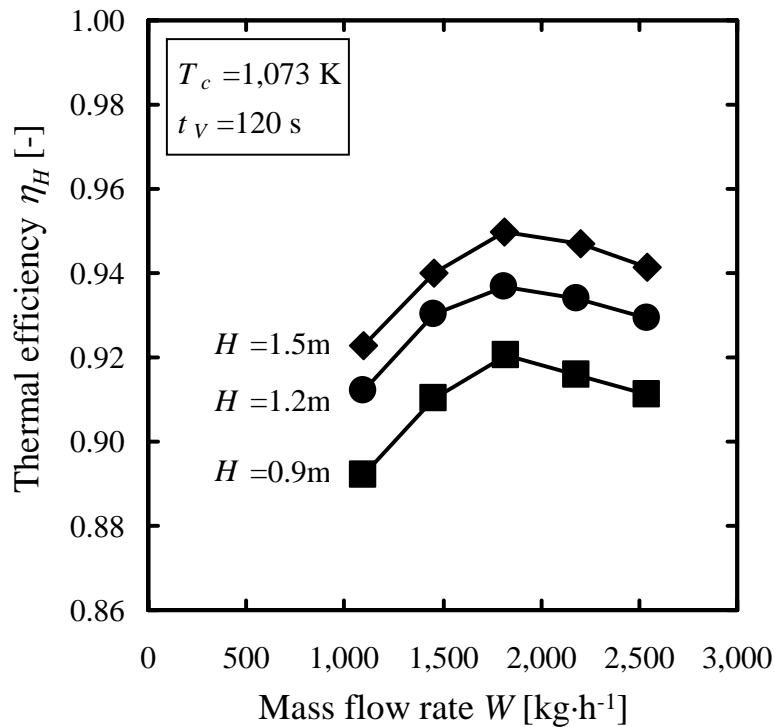


Fig. 1-8 処理ガス流量と熱交換効率の関係

さらに、蓄熱体充填高さが一定の条件において処理ガス流量が減少した場合にも蓄熱室における滞留時間は増加するため、処理ガス流量の減少に伴って熱交換効率は増加すると考えられるが、Fig. 1-8 に示すとおり熱交換効率は処理ガス流量 1,810 kg·h<sup>-1</sup> において最大値を得た。処理対象ガスを 291 K から 1,073 K まで加熱するために必要な総熱量は処理ガス流量の減少に比例して減少する。一方、処理ガス流量の減少に伴って蓄熱室におけるガスの滞留時間は増加するため、蓄熱体の熱回収効率は上昇し、処理対象ガスの予熱に必要な総熱量のうちトルエンおよび LPG の燃焼熱の割合は減少する。ところが、燃焼室内温度 1,073 K 一定の条件では、RTO 外壁面から大気に放散される放熱量は処理ガス流量によらずほぼ一定の値となるため、放熱量を補うために必要となるトルエンあるいは LPG の燃焼熱量も処理ガス流量にかかわらず一定となる。このため、処理ガス流量が小さい範囲においては、トルエンおよび LPG の燃焼熱量のうち、放熱量の補填に利用される熱量の割合が処理対象ガスの予熱に利用される熱量に比べて相対的に高くなり、RTO トータルでの熱交換効率が低下したと考えられる。

### 3-4. 蓄熱体充填高さによるトルエン自燃開始濃度の推定

上記の結果より、熱交換効率は蓄熱充填高さを高くすることにより上昇し、

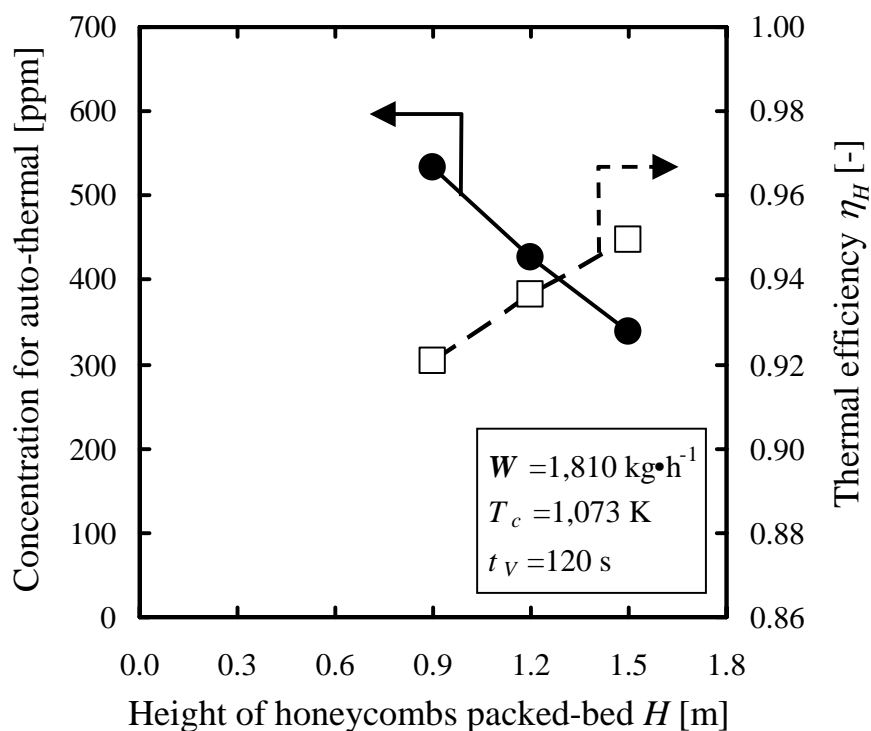


本実験条件では処理ガス流量  $1,810 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  において最大値をとることが確認された。RTO において最もエネルギー効率のよい運転条件は、補助燃料を消費しないことである。すなわち、このとき温度  $T_i$  の処理対象ガスは、蓄熱体からの回収熱量ならびに処理対象ガス中に含まれる VOC(トルエン)の燃焼熱量のみによって燃焼室内ガス温度  $T_c$  まで加温される。そこで、熱交換効率を算出するために使用した(1-5)式において LPG の燃焼熱量  $Q_L$  をゼロとすると、LPG を消費せずにトルエンの分解を継続するために必要なトルエンの燃焼熱量  $Q_v$  は(1-6)式によって算出される。さらに、(1-6)式で算出された燃焼熱量、トルエンの単位発熱量  $\Delta H$  ならびに処理ガス流量  $W$  を用いて、(1-7)式より自燃運転に必要な処理対象ガス中の最小トルエン濃度、すなわち自燃開始濃度  $C$  が算出できる。**Fig. 1-9** に、処理ガス流量  $1,810 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  一定の条件において、蓄熱体充填高さ と自燃開始濃度ならびに熱交換効率との関係を示す。

$$\eta_H = 1 - \frac{Q_v + Q_L}{Q_c - Q_i} = 1 - \frac{Q_o - Q_i + Q_r}{Q_c - Q_i} \quad (1-5)$$

$$Q_v = (1 - \eta_H) \times (Q_c - Q_i) \quad (1-6)$$

$$C = \frac{Q_v}{\Delta H} \times \frac{22.4 \times 1.293}{W} \times 10^3 \quad (1-7)$$



**Fig. 1-9** 蓄熱体充填高さ とトルエン自燃開始濃度の関係

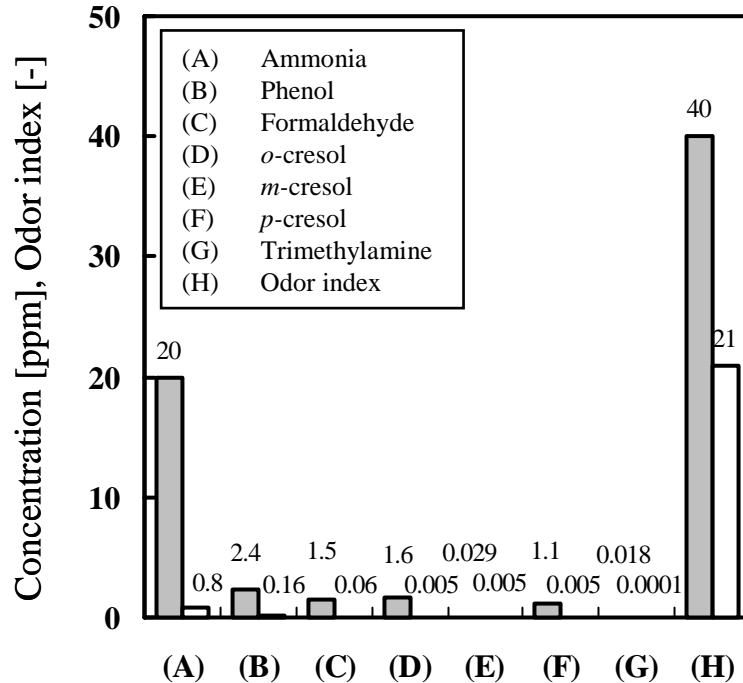
Figure 1-9 に示すように、蓄熱体充填高さ 0.9 m のとき、自燃開始濃度は 530 ppm となった。さらに、蓄熱体充填高さを 1.5 m まで増加したところ、熱交換効率が 0.92 から 0.95 まで上昇し、自燃開始濃度は 340 ppm まで減少した。本実験結果から、処理対象ガス中のトルエン濃度より自燃運転に必要な蓄熱室充填高さを決定することが可能となった。なお、処理ガス流量が一定の条件において、蓄熱体充填高さを高くすると蓄熱体の圧力損失は大きくなる。このため過剰な蓄熱体の充填は処理対象ガスを吸引する送風機の動力を増加させ、RTO の省エネルギー運転効率が低下するので注意が必要である。

#### 4. 結言

本研究では、蓄熱燃焼装置(RTO)を用いたトルエンの燃焼分解処理における、トルエンの分解率、トルエン分解熱の蓄熱・熱回収効率、熱交換効率ならびにトルエンの自燃運転条件について検討した結果、以下の知見を得た。

- 1) トルエンの分解率は、燃焼室内ガス温度 1,073 K 以上かつ燃焼室内ガス滞留時間 0.5 s 以上の条件において、0.99 以上が得られた。
- 2) セラミック製ハニカム蓄熱体の熱交換特性は、温度効率の検討結果から、蓄熱体の充填形状によらず充填量に起因する蓄熱体開孔部における処理対象ガスの滞留時間のみにより決定されることが示唆された。また、バルブ切換えインターバルは、180 s までの範囲においては、熱交換特性に大きな影響を与えなかった。
- 3) RTO トータルでの熱交換特性については、熱交換効率の検討結果から、処理ガス流量が小さくなると RTO 壁面からの放熱による熱損失を無視できなくなるため、装置大きさに対して最適な処理ガス流量が存在し、本実験装置における最適な処理ガス流量は  $1,810 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  であった。
- 4) 蓄熱体充填高さを 0.9 から 1.5 m まで増加させると熱交換効率は 0.92 から 0.95 まで上昇し、蓄熱回収による不足分の熱量をトルエンの燃焼熱量のみで補うために必要な処理濃度は 530 から 340 ppm まで低下した。

## 第 2 章



蓄熱燃焼法によるシェル鑄造ライン実排ガスの悪臭物質処理

第 2 章では、RTO (Regenerative Thermal Oxidizer) による実排ガス中の VOC (Volatile Organic Compounds) 処理において効率低下を引き起こす要因とその対策効果を検討するために、実規模の RTO を用いて鑄造工場のシェル鑄造ラインから排出されるアンモニアおよびフェノールなどの悪臭物質のほかタール状の高沸点物質を含む実排ガスの燃焼分解実験を行った。実験では約 1 ヶ月間継続して実排ガスの燃焼処理を行ない、RTO のエネルギー収支を明らかにした。また、RTO の効率低下の要因となるタールの性状および蓄熱体への付着状況を確認し、さらに蓄熱体に付着したタールの除去方法の効果について検討を行い、RTO の効率低下を抑制するための最適条件を明らかにした。

## 第2章 蓄熱燃焼法による実排ガス中に含まれる悪臭物質の処理

### 1. 緒言

鑄造工場では、溶解、砂処理、注湯、ばらしなど様々な工程において悪臭が発生する。とくに熱硬化性鑄型を使用するシェルモールド法では臭気が発生が顕著である。シェルモールド法は、鑄物砂にフェノールレジンとヘキサメチレンテトラミンをコーティングしたレジンコーテッドサンド RCS (Resin Coated Sand) を 523 K 程度に加熱した金型に充填し造型する方法であり<sup>3)</sup>、高充填性、高強度鑄型および保存性などの数々の利点がある。しかしながら、シェルモールド法では、各工程においてアンモニア、フェノール、ホルムアルデヒドなどの悪臭物質が発生し、とくに冷却およびばらし工程の排気ガスは臭気指数が高いことが報告されている<sup>1)</sup>。

シェルモールドプロセスにおける臭気対策としては、おもに RCS 自身を改良する方法および発生した悪臭物質を除去する方法に大別される。RCS 自体を改良する方法としては、固形レゾールの利用や低臭気用レジン<sup>2-5)</sup>の開発が検討されている。一方、発生した悪臭物質を処理する方法としては、薬液洗浄法、生物分解法、吸着法および燃焼法などが提案されている。しかしながら、従来さまざまな方法によって鑄造工場の臭気対策が実施されてきたが、いずれの方法でも排水処理費、吸着材再生費あるいは燃料費など設備を稼動するための維持費が高くなる傾向があった。

ところで、第1章で明らかにしたように、RTO は VOC (Volatile Organic Compounds) の燃焼処理において VOC の分解率が高くかつエネルギー効率も従来の処理法に比べて高いことが確認された。しかしながら、RTO を用いて鑄造工場の臭気対策を検討・実施した例はこれまでにほとんど見当たらない。

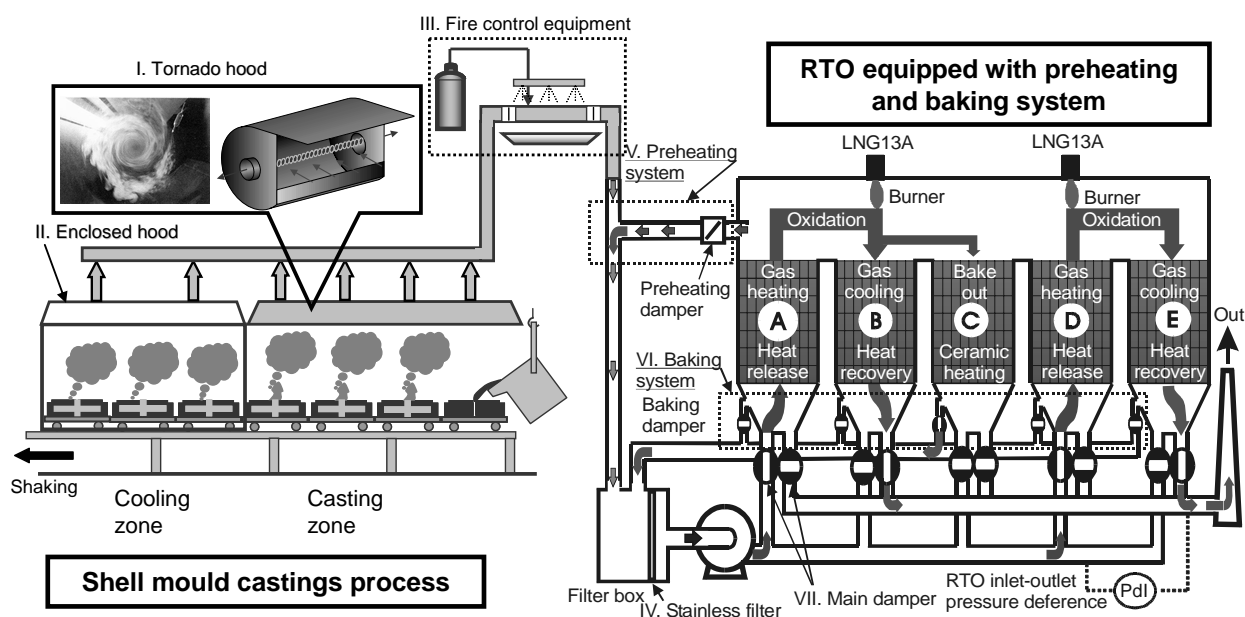
そこで本研究では、セラミック製ハニカム蓄熱体を充填した実規模スケールの RTO を使用して、シェル鑄造ラインより発生する悪臭物質の燃焼処理を行ない、その効果を検証した。まず、シェル鑄造時に排出される処理対象ガス中の悪臭物質の濃度ならびに臭気指数を測定し、つぎに実際に RTO を用いて処理対象ガスの燃焼処理を行ない、悪臭物質の除去率について検討した。さらに、実排ガス処理におけるエネルギー収支より RTO の熱交換効率を調べるとともに、RTO の性能低下を引き起こすことが想定される処理対象ガス中に共存するタールについて、蓄熱体への付着抑制ならびに蓄熱体に付着したタールの除去方法の検討を行い、シェル鑄造排ガスに含まれる悪臭の燃焼処理における最適な処理条件を実験的に検討した。

## 2. 実験装置ならびに方法

### 2-1. 実験装置

#### 2-1-1. RTO を用いたシェル鋳造ライン用脱臭システム

本実験では、RTO を用いてシェル鋳造ラインの注湯・冷却ゾーンから排出される実排ガス中に含まれる悪臭成分を燃焼分解した。なお、ばらし以降の工程から排出される排ガスはほとんど臭気を含んでいなかったため、本実験対象から除外した。**Fig. 2-1** に RTO を用いたシェル鋳造ラインの排ガス処理フロー図を示す。



**Fig. 2-1** シェル鋳造ライン排ガス処理フロー図

**Figure 2-1** に示すとおり、注湯ゾーンの排気ガスは悪臭物質を効率よく吸引し、かつ注湯時に発生する火種による火災の発生を防止するために、トルネード式フード (**Fig. 2-1 I**)<sup>6)</sup> を用いて吸引した。一方、冷却ゾーン排気は発生した臭気物質の飛散によって作業環境が悪化することを防止するために、既存の囲い式フード (**Fig. 2-1 II**) の内部に新たにジェットサクションフードを設置し吸引した。また、上記注湯および冷却ゾーンと RTO を接続するダクトの内壁面には、注湯時においてシェル砂に含まれるフェノール類の不完全燃焼によって発生するタール分が付着し火災の原因となることが想定されたため、火災防止対策として当該ダクトの途中に消火設備 (**Fig. 2-1 III**) を設置した。さらに、タール分が RTO まで到達すると、タール分が蓄熱体の下面に付着して蓄熱体の開口が閉塞するとともにタール分の臭気によって脱臭効率が低下するため、RTO の実排ガス導入部にタール分を捕集するステンレスフィルタ (**Fig. 2-1 IV**) を設置し、

さらに RTO には予備加熱 (Fig. 2-1 V) ならびにベイクアウトシステム (Fig. 2-1 VI) 機能を追加した。

ベイクアウトシステムは、蓄熱室内に充填したハニカム蓄熱体に処理済ガスの一部を連続的に供給し、タールが付着した蓄熱体の温度を 600~700 K まで加熱することによってタール分を燃焼除去するものである。本実験で使用した RTO は、Fig. 2-1 に示すとおり処理ガス量、悪臭成分の除去率および設置スペースなどを考慮して蓄熱室が 5 室で構成されている。例えば、蓄熱室 C 中の蓄熱体をベイクアウト処理する場合、残り 4 室の蓄熱室を利用して悪臭物質の燃焼分解を継続するとともに、蓄熱室 C の下部に設置したバルブのうち、処理ガス導入用 (入口) および処理済ガス排出用 (出口) バルブを閉じ、ベイクアウト用バルブを開くことによって、燃焼室内の処理後ガスの一部が蓄熱室 C に導入される。このとき、蓄熱室 C の蓄熱体は緩やかに加熱され、蓄熱体の温度が一定の温度以上まで加熱されると蓄熱体に付着したタール分が脱着あるいは熱分解される。なお、蓄熱体より脱着したタール分あるいは熱分解生成物は、ガスの流れに従って RTO 送風機の上流に戻り処理対象排ガスと合流されたのち、燃焼室で熱分解される。ベイクアウト処理完了後、ベイクアウト用バルブを閉じることによって蓄熱室 C の蓄熱体は所定の温度まで自然冷却される。

### 2-1-2.5 塔式 RTO の運転操作方法

上述したとおり、本実験ではハニカム蓄熱体を充填した蓄熱室を 5 室 (A~E) 備えた 5 塔式 RTO を使用した。5 塔式 RTO における VOC 処理および熱交換原理を Fig. 2-2 に示す。

第 1 章で述べたように、RTO では蓄熱室に設置されたバルブによって、RTO 内を流れるガスの流れ方向を切換えることによって、高い熱交換率を実現している。5 塔式 RTO では、5 室の蓄熱室のうち 2 室に処理対象ガスを導入し、燃焼室で VOC あるいは悪臭成分を分解したのち、他の 2 室を経由して処理済ガスを大気に排出する。詳細について以下に説明する。

まず、パターン 1 に示すように、蓄熱室 A, D の入口バルブならびに蓄熱室 B, E の出口バルブを開く (蓄熱室 A, B, D, E の他のバルブは閉) と VOC を含む処理対象ガスは蓄熱室 A, D の蓄熱体によって予熱され、VOC は燃焼室で燃焼分解される。VOC が分解された処理済みのガスは蓄熱室 B, E に流入し、蓄熱室内の蓄熱体によって処理済みガス中の熱が蓄熱回収される。一定時間経過後、蓄熱室 A の入口バルブおよび蓄熱室 B の出口バルブを閉じ、蓄熱室 B の入口バルブおよび蓄熱室 C の出口バルブを開くことによって、パターン 2 の状態に切換わる。このとき、処理対象ガスは蓄熱室 B, D に導入され予熱されるが、蓄熱室

B はパターン 1 において処理済みガスが導入されており、蓄熱体には処理済ガスから回収された熱が十分蓄熱されている。さらに、VOC 処理済のガスは蓄熱室 C および E に導入され、蓄熱体によって熱回収されたのち大気に排出される。以降、一定時間経過毎に各蓄熱室の入口および出口バルブをパターン 3~5 に示す順に切換え、熱交換ならびに VOC の処理を実施している。

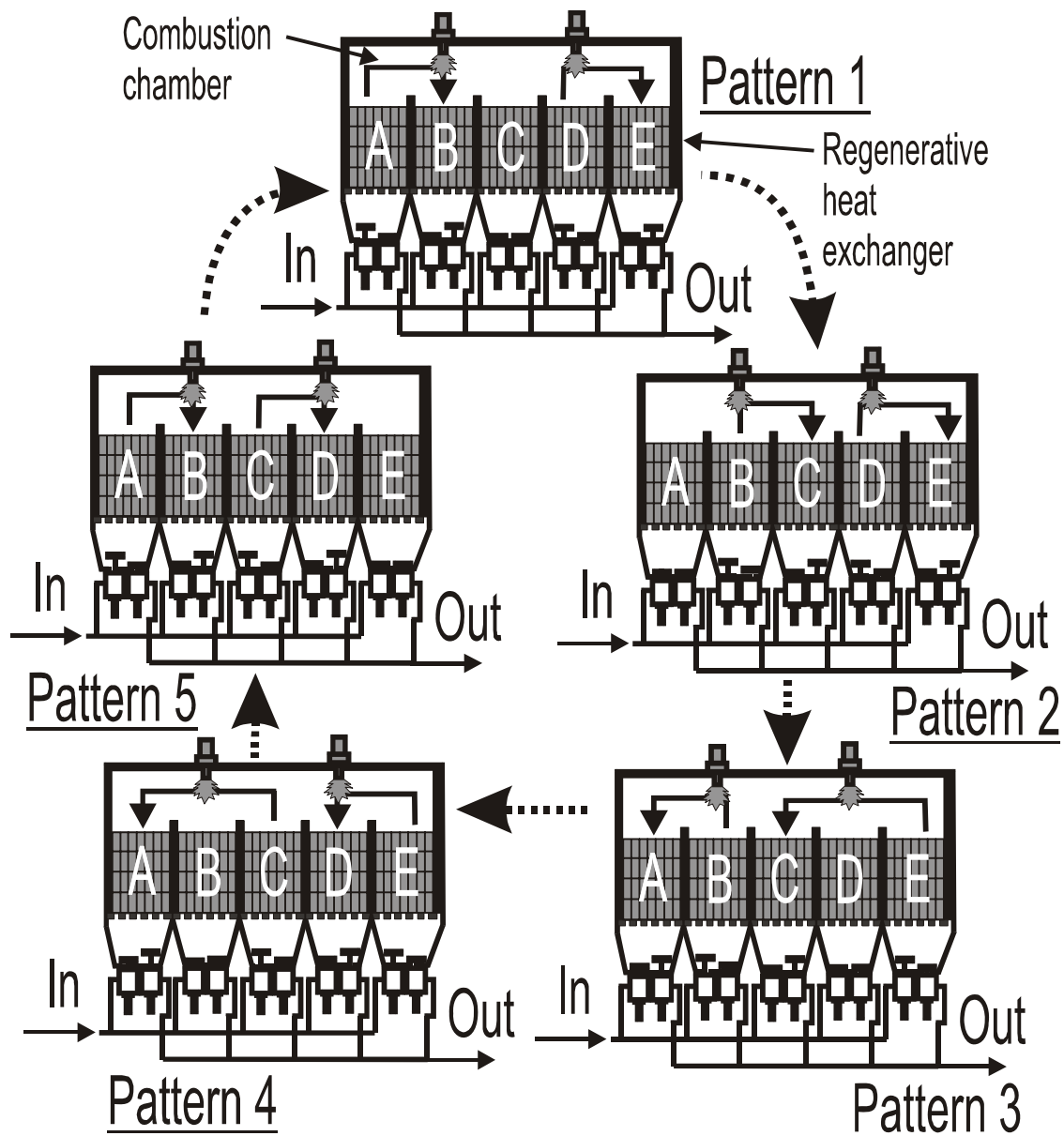


Fig. 2-2 5 塔式 RTO におけるバルブ切換えパターン

### 2-1-3. シェル鑄造ライン用 RTO の実規模プラント

本実験で使用した 5 塔式 RTO の外観写真および仕様をそれぞれ Fig. 2-3 および Table 2-1 に示す。



Fig. 2-3 RTO 外観写真

Table 2-1 RTO 仕様

処理風量	55,560 Nm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>
本体形状	
幅	15.5 m
奥行き	3.1 m
高さ	9.6 m
概質量	100x10 <sup>3</sup> kg
バーナ	
燃料	LNG13A
容量	6,278 MJ·h <sup>-1</sup>

蓄熱室に充填したセラミック製ハニカム蓄熱体は、第1章で使用したものと同一のものを使用した。本装置における蓄熱室1室あたりの蓄熱体充填サイズは、縦2.55 m、横2.1 m、高さ1.2 mであり、5室に充填した蓄熱体の容積は合計で32.13 m<sup>3</sup>である。また、燃焼室には補助加熱用のバーナを設置し、燃焼室内温度を所定の温度に保持した。

## 2-2. 実験方法

### 2-2-1. 処理条件

RTOを用いて悪臭物質の燃焼処理を実施するにあたって、鑄造工場から排気されるアンモニア、フェノールおよびホルムアルデヒドの燃焼分解特性を検討した例を調べたがほとんど見当たらなかった。しかしながら、RTOを用いて様々なVOC成分の分解率を調べた結果、除去率は、温度1,073 K以上、燃焼室におけるガス滞留時間0.1 sでほぼ100 %となることが報告されている<sup>7)</sup>。この報告例を参考とし、本実験では燃焼室内ガス温度および燃焼室内におけるガスの滞留時間をそれぞれ1,123 Kおよび1.0 sに設定して処理対象ガス中に含まれる悪臭物質の分解を行なった。また、バルブ切替インターバルは40 sに設定した。

なお、処理対象ガス中に共存するガス状タール成分が凝縮し、蓄熱室内の蓄熱体に付着することを緩和するため、PID制御された予備加熱ダンパを介して燃焼室より引き抜いた処理済ガスと処理対象ガスを混合することによって、処理対象ガスを333 Kから約353 Kまで予備加熱した。さらに、予備実験の結果をもとに、ベイクアウト処理時に燃焼室から対象となる蓄熱室に導入する処理済ガスの流量は処理対象ガス流量の約8 % (3,600 Nm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>)とし、蓄熱体下部の温度



が 623 K に達するまで加熱し、さらにベイクアウト終了後、約 24 時間かけて自然冷却した。

### 2-2-2. 悪臭成分の分析方法

シェル鑄造注湯時に発生するおもな悪臭成分は、アンモニア、フェノールおよびホルムアルデヒドである。本実験では、これらの成分を処理対象物質とするとともに、そのほかの共存成分についても調査した。

シェル鑄造ラインの注湯・冷却ラインから発生する排気ガスをサンプリングバックに捕集し、アンモニアについては採取したガスを 0.5 % ホウ酸溶液に吸収させたのち、インドフェノール青吸光光度法を用いて分析を行なった。また、ホルムアルデヒドについては、高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いて分析し、さらにフェノールおよびその他の共存物質についてはガスクロマトグラフ (FID) を用いて分析を行った。なお、臭気については、本実験の処理対象ガスの臭気が多成分の臭気物質によってもたらされる複合臭であることから、悪臭防止法に規定されており、序章で述べた三点比較式臭袋法によって臭気濃度を測定し、臭気指数を算出した。

### 2-2-3. RTO の評価方法

本実験では、シェル鑄造時に発生する排ガスを RTO で処理するにあたって、その評価として、悪臭物質の分解率、臭気指数および熱交換効率を検討した。悪臭物質の分解率は、RTO 入口および出口でサンプリングしたガス中の悪臭物質の濃度より算出した。

また、本実験を行った敷地境界における悪臭防止法の臭気指数規制値は (第 1 号基準) は 13 である。この基準値をもとに、環境省から提供されている臭気指数規制第 2 号基準算定ソフトを用いて、RTO 排気ダクトの排出口における臭気指数規制値 (第 2 号基準) を算出すると 27 となった。そこで、本実験では RTO を用いた悪臭物質の燃焼処理による臭気指数の削減効果を検討するとともに、上記悪臭防止法の規制値との比較を行った。さらに、RTO の物質収支結果に基づいて熱交換効率の検討を行った。

これらの評価事項に加えて、本実験では処理対象ガス中に共存するタール成分が蓄熱体に付着する状況を RTO の入口と出口において静圧を測定することによりその静圧差から RTO の圧力損失を算出し評価するとともに、最もタールが付着すると考えられる蓄熱体最下部の写真撮影を行ない、タールの付着状況を目視確認した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1. 悪臭成分分析結果

Figure 2-4 に、シェル鑄造ライン排気ガスに含まれる悪臭物質の濃度測定結果を示す。

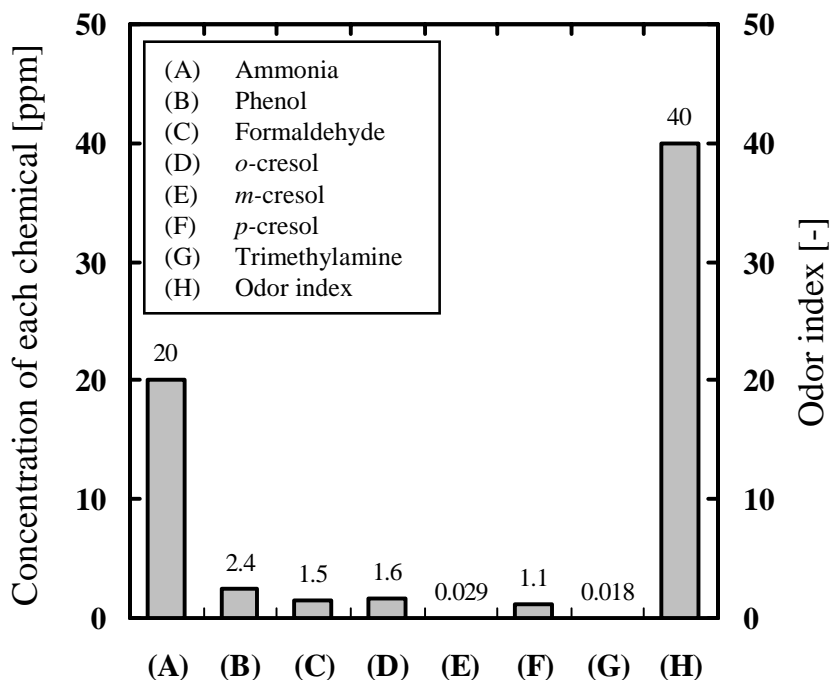


Fig. 2-4 処理対象ガスの臭気指数および悪臭物質の濃度

本図より、アンモニアの濃度は約 20 ppm であり、その他の物質よりも濃度が高いことがわかる。また、処理対象ガスにはこれまで報告されてきたアンモニア、フェノールおよびホルムアルデヒドのほかに、*o*-、*m*-および *p*-クレゾールならびにトリメチルアミンなどが含まれていることがわかった。クレゾールはフェノール類に分類される有機化合物であることから、注湯時にシェル砂に含まれるフェノール樹脂が燃焼することによって生じた副生成物と推測される。上記で検出された成分のうち悪臭の主原因となる成分を特定するため、各物質の閾希釈倍数を(2-1)式によって算出した。

$$\text{閾希釈倍数}[-] = \text{検出濃度}[\text{ppm}] / \text{対象物質の臭気閾値}[\text{ppm}] \quad (2-1)$$

Table 2-2 に各成分の臭気閾値および閾希釈倍数を示す。本表より、最も濃度が高かったアンモニアの閾希釈倍数は 13 であった。一方、*p*-クレゾールの検出濃度は 1.1 ppm であるが、臭気閾値が  $5.4 \times 10^{-5}$  ppm と非常に小さいため、*p*-クレ

ゾールの閾希釈倍数は 20,000 となり、アンモニアの閾希釈倍数の約 1,540 倍となった。以上の結果より、本実験の処理対象であるシェル鑄造ラインの排ガスにおける悪臭の主原因物質はアンモニアではなくクレゾールであることがわかった。また、これらの悪臭物質による複合臭を評価するため、処理対象ガスをサンプリングバックに捕集し三点式臭袋測定法により臭気濃度を測定したところ、臭気濃度は 10,000 となり臭気指数は 40 となった。

**Table 2-2** 各物質の臭気閾値および閾希釈倍率

物質名	臭気閾値 [ppm]	閾希釈倍率 [-]
アンモニア	1.5	13
フェノール	0.0056	430
ホルムアルデヒド	0.5	3
<i>o</i> -クレゾール	0.00028	5,714
<i>m</i> -クレゾール	0.0001	290
<i>p</i> -クレゾール	0.000054	20,000
トリメチルアミン	0.000032	560

### 3-2. RTO による悪臭物質の燃焼分解

RTO 処理後のガスをサンプリングし、悪臭物質の濃度を測定した結果を **Fig. 2-5** に示す。処理後の濃度測定結果より、処理対象ガスの悪臭の主要因であった *o*-クレゾールおよび *p*-クレゾールの分解率を算出するとそれぞれ 0.997 および 0.995 となった。また、処理済ガス中のアンモニア濃度は 0.8 ppm まで減少し、アンモニアの分解率は 0.96 となった。他の悪臭物質も同様に RTO による燃焼処理によって濃度が大幅に減少し、フェノールおよびホルムアルデヒドはそれぞれ 0.16 ppm および 0.06 ppm、さらに *m*-クレゾールならびにトリメチルアミンは検出限界以下の濃度となった。

また、三点式臭袋測定法により RTO 処理後のガスの臭気濃度を測定した結果、臭気濃度は 126、臭気指数は 21 となった。本実験実施区域における排出口の臭気指数規制値は 27 であり、RTO による悪臭物質の燃焼処理によって法規制をクリアしたことを確認した。なお、RTO 入口および出口における臭気濃度をもとに臭気濃度の除去率を算出すると 0.987 となり、単一成分ごとの臭気物質の分解率とほぼ同じ除去率が得られていることが確認された。

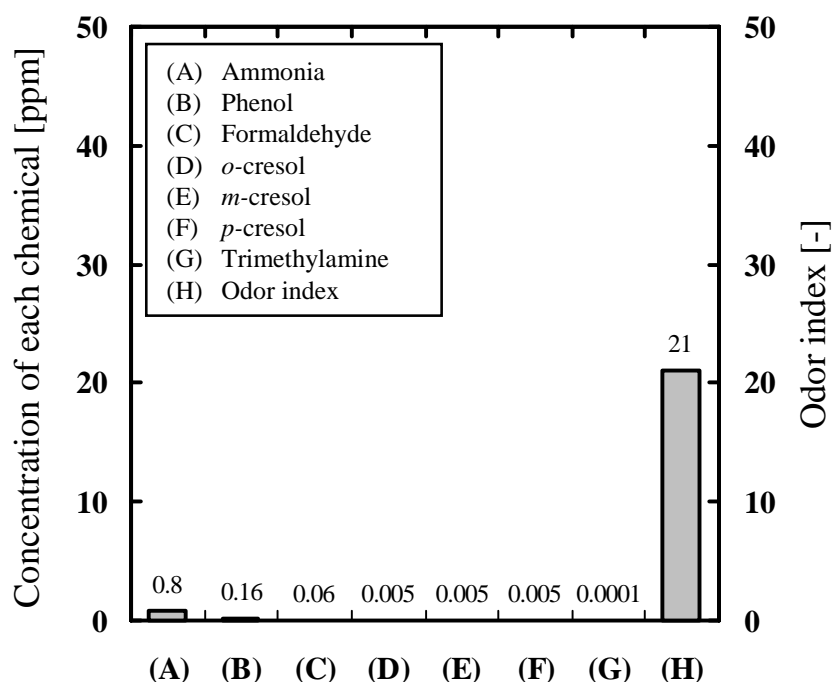


Fig. 2-5 処理済ガスの臭気指数および悪臭物質の濃度

### 3-3. RTO のエネルギー収支

シェル鋳造ラインからの排気ガスを RTO に導入して 24 時間悪臭物質の燃焼分解処理を行ない、各測定点におけるガス流量、ガス温度および悪臭物質の濃度の平均値から RTO の物質収支を検討した。得られた物質収支を Fig. 2-6 に示す。図中の太字下線は実測値である。シェル鋳造ラインの排ガス流量およびガス温度は、Fig. 2-1 に示した注湯・冷却ゾーン出口においてそれぞれピトー管および熱電対を用いて測定し、その合計量 ( $55,560 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $346 \text{ K}$ ) とした。つぎに、RTO 入口ガス、パージガスおよび燃焼エアの流量ならびに温度を測定し、燃焼室および RTO 出口においてはガス温度のみ測定した。

臭気物質は、Fig. 2-4 で得られた各物質の濃度が処理対象ガス中にほぼ一定濃度で含まれていると仮定し、処理ガス流量の実測値 ( $55,560 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )、悪臭物質の濃度ならびに単位発熱量を(2-2)式に代入し、悪臭物質の発熱量を算出した。同様に各成分 (アンモニア、フェノール、ホルムアルデヒド、*o*-、*m*-、*p*-クレゾールおよびトリメチルアミン) の全ての発熱量を算出し、その合計値 ( $64 \text{ MJ} \cdot \text{h}^{-1}$ ) を臭気物質の全発熱量とした。

$$\begin{aligned} \text{臭気成分発熱量}(\text{MJ} \cdot \text{h}^{-1}) &= \text{濃度}(\text{ppm}) \times 10^{-6} \times \text{処理流量}(\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}) \\ &\div 22.4 \times 10^{-3}(\text{Nm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \times \text{単位発熱量}(\text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned} \quad (2-2)$$

予備加熱のガス流量は、RTO 入口におけるガス流量から処理対象ガス流量およびパージガス流量を差し引いて算出した。また、蓄熱体に蓄熱回収された熱量は、燃焼室内の熱量から RTO 出口におけるガス熱量、予備加熱ガス熱量およびパージガス熱量を差し引いて算出した。

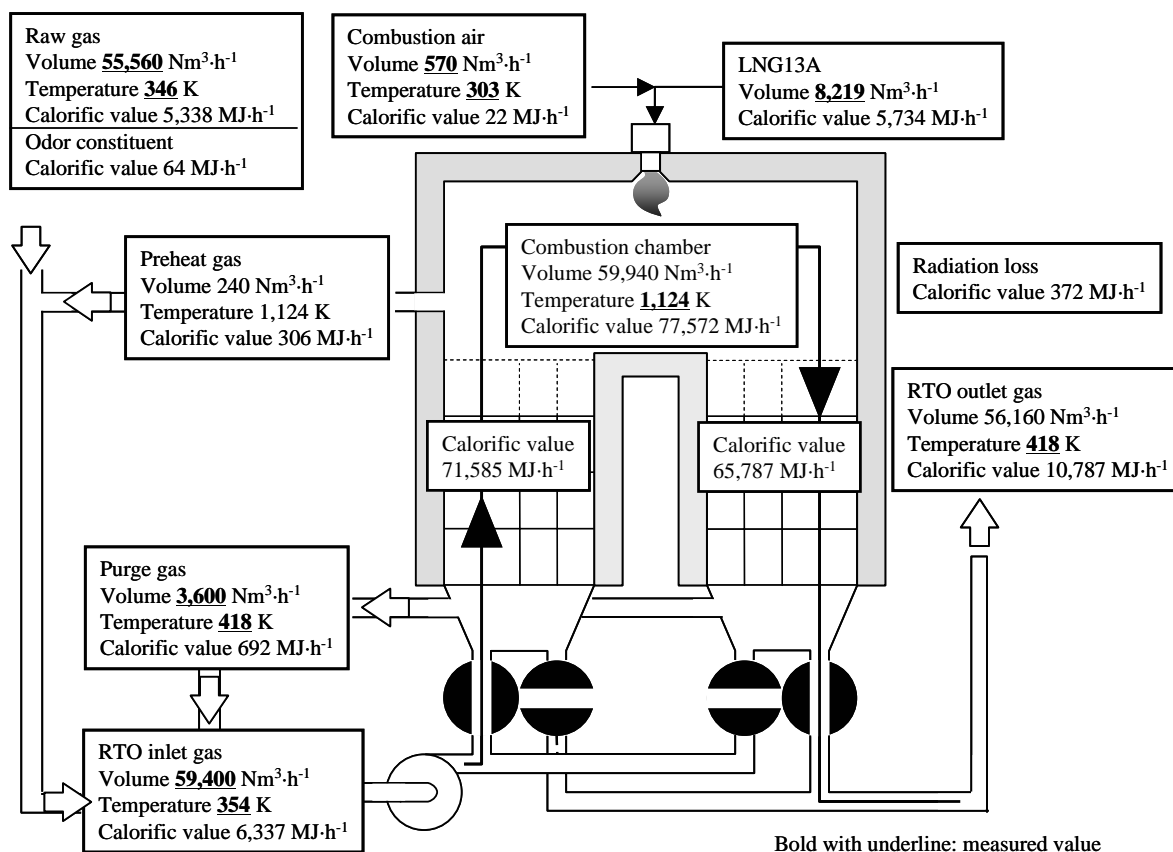


Fig. 2-6 エネルギー収支フロー

Figure 2-6 に示すとおり、予備加熱後の処理対象ガスが 354 K から燃焼室内温度 1,124 K まで加熱されるのに必要な熱量が 71,585 MJ·h<sup>-1</sup> であるのに対し、RTO の蓄熱層で蓄えられる熱量は約 65,787 MJ·h<sup>-1</sup> となった。RTO で蓄熱される熱量 (65,787 MJ·h<sup>-1</sup>) を、温度 1,124 K まで加熱するのに必要な熱量 (71,585 MJ·h<sup>-1</sup>) で除算すると、本実験に用いた RTO の熱交換効率は 0.920 となった。第 1 章では、パイロットスケール RTO を用いて処理流量が熱交換効率に及ぼす影響を調べ、蓄熱体充填高さ 1.2 m における熱交換効率は最大約 0.935 を得ている。本実験による熱交換効率は前報の値に比べて 0.015 減少したが、本実験では予備加熱およびエアパージを実施している。これらの操作に必要な熱量を計算した結果、それぞれ 306 MJ·h<sup>-1</sup> および 692 MJ·h<sup>-1</sup> となった。これらは RTO の必要加熱量 (71,585 MJ·h<sup>-1</sup>) に対して、それぞれ約 0.4 % および 1.0 % となる。従って本装置においてはこれらの操作を実施することによって燃料消費量が増加したため熱交換効

率が減少したものと考えられる。これまでの金属製熱交換器を取り付けた直接燃焼装置においては、熱交換効率は 0.5~0.6<sup>8)</sup>であることが報告されている。本実験結果で得られた熱交換効率(0.920)は、直接燃焼装置の熱交換効率に比べて約 30~40 %程度高くなっており、従来の直接燃焼装置に比べてより省エネルギーとなることがわかった。

### 3-4. シェル鑄造ライン排ガス中に共存するタールの蓄熱体への付着

#### 3-4-1. ステンレスフィルタによる共存タールの捕集

本実験では、処理対象ガス中に共存するタールが RTO の蓄熱体へ付着することを防止するため、RTO 本体の前段にステンレスフィルタ (SDS-50S、三協特殊金網化工製) を設置し、タールを捕集した。なお、本実験で使用したフィルタの捕集効率は 10  $\mu\text{m}$  85%、30  $\mu\text{m}$  91%である。ステンレスフィルタによるタールの捕集状況を調べるために、ステンレスフィルタの圧力損失の経時変化を調べた結果を Fig. 2-7 に示す。

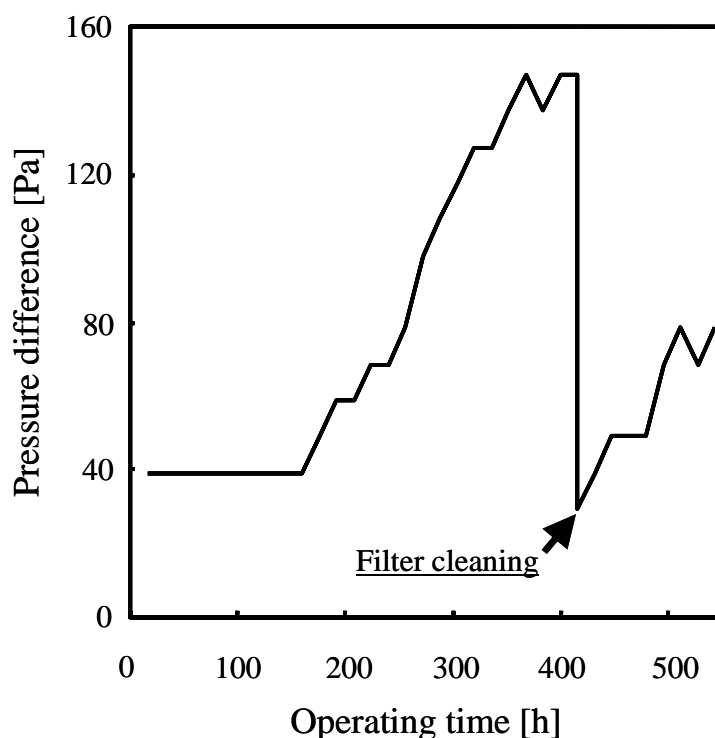
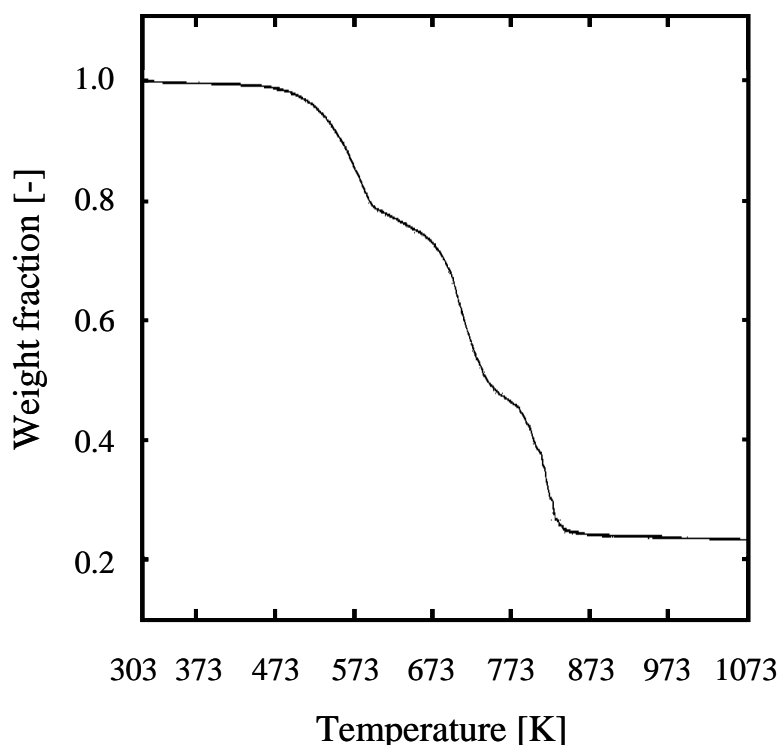


Fig. 2-7 タール捕集フィルタ圧力損失の経時変化

フィルタの初期圧力損失は約 40Pa 程度であった。圧力損失は、運転時間の経過とともに増えて 150 h 以降からゆっくりと増加し約 400 h で 150 Pa 程度となった。このとき、処理対象ガス流量は初期に比べて約 7.5 %低下することがわかった。

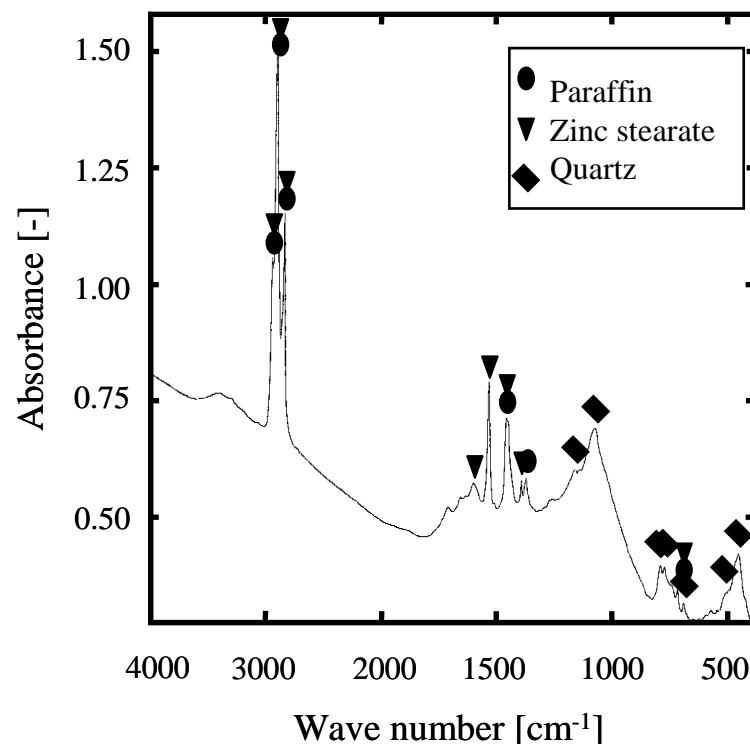
本実験では実排ガスを処理対象としており、シェル鑄造ライン内の吸引流量低下による作業環境悪化を防ぐために、圧力損失が 150 Pa に達した段階でフィルタを加熱清掃した。加熱処理によってタールが除去されたフィルタを再び設置し実験を継続したところ、フィルタの圧力損失は約 30 Pa となりほぼ運転初期状態まで回復することを確認した。なお、運転初期の圧力損失より約 10 Pa 低下したが、これはマンメータの目視測定による誤差と考えられる。

次に、フィルタで捕集したタールの性状について詳細に調べるために、熱重量測定装置 (Perkin Elmer 製、TGA-7) を用いて、空気雰囲気です温速度  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  で 303 K から 1,073 K まで加熱した際の重量減少率を調べた結果を **Fig. 2-8** に示す。本図より、付着物の重量減少は約 523 K より開始することがわかる。さらに重量減少は、3つのステップを経て最終的に約 848 K で終了した。トータルでの重量減少率は約 0.78 となった。この原因としては、3つのグループの可燃性臭気物質が燃焼したことが推測される。以上の結果より、ステンレスフィルタにて捕集されたタールについては、タールの重量減少開始温度が 523 K より開始していることから、予備加熱後の吸引排気ガスの温度 (353 K) では凝縮物として捕集されたものと考えられる。



**Fig. 2-8** フィルタ捕集成分の熱重量減少測定結果

さらに、タール中の成分を調べるために、ステンレスフィルタで捕集したタールを FT-IR (Perkin Elmer Japan 製, System2000)を用いて分析した結果を **Fig. 2-9** に示す。本図より、パラフィン、ステアリン酸亜鉛および石英のピークが確認された。これはシェル鑄型へ注湯する際に、シェル砂中の粘結剤および硬化剤の一部が燃焼し、パラフィンやステアリン酸亜鉛などの副生成物が生成したことが推測される。一方、石英については、湯中成分の揮発又はシェル砂の飛散によるものと推測される。



**Fig. 2-9** タール物質の FT-IR スペクトル

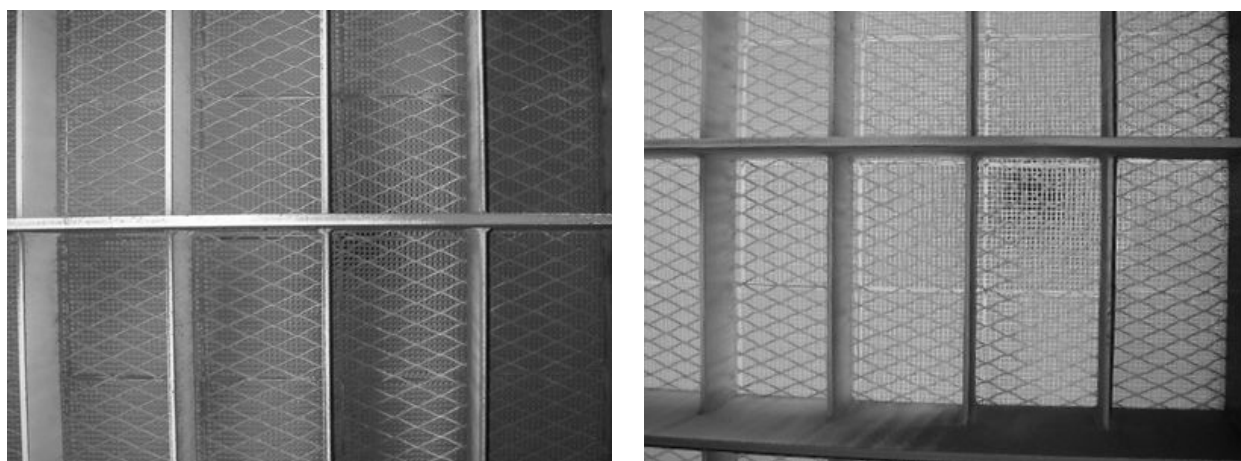
### 3-4-2. 蓄熱体へのタール付着

前述のステンレスフィルタに捕集されなかったタールの一部は、ステンレスフィルタを通過し、RTO 本体の蓄熱体へ付着することが考えられる。そこで、タール分の蓄熱体への付着状況を調べた。具体的には **3-4-1** 節でのべた実験を約 1 ヶ月間継続して実施したのち、**Fig. 2-1** で示した蓄熱室 B 中に充填された蓄熱体の下面を写真撮影した。その結果を **Fig. 2-10 (a)** に示す。本結果より、ベイクアウト処理を実施せずに 1 ヶ月間運転を継続した結果、蓄熱体の下面は黒く着色されておりタール分が付着したことがわかる。次に、タール付着による蓄熱層内の閉塞の程度を確認するために、RTO の圧力損失の経時変化を確認したところ、実験開始 1 ヶ月経過後の RTO 本体圧力損失は実験開始時の圧力損失値約



1.8 kPa からほとんど変化しないことがわかった。以上の結果より、蓄熱体の表面に付着したタールは蓄熱体の開口を閉塞するまでにはいたっておらず、ほとんどのタール分がステンレスフィルタに捕集されたものと考えられる。

しかしながら、蓄熱体に付着したタールは蓄熱体の開口を閉塞に至らしめるものでないが、RTO 処理後の排気ガスが蓄熱体を通過する際にタールが一部揮発して処理済ガスの臭気が増加する恐れがある。そのため、蓄熱体に付着したタールの除去におけるベイクアウト処理の効果調べるため、実験経過 1 ヶ月後の蓄熱室 B(Fig. 2-10(a))に対して温度 623 K でベイクアウト処理を行ない、実施後の蓄熱体下面を撮影した写真を Fig. 2-10(b)に示す。本図より、ベイクアウト処理を施した蓄熱体はベイクアウト処理前と比べて白くなっており、付着したタール分が除去されたことが認められた。以上の結果より、ベイクアウト処理によって、蓄熱体から悪臭の原因となるタールが除去されたことによって、タールによって引き起こされる悪臭も除去できたものと推測される。



(a) Before baking treatment

(b) After baking treatment

Fig. 2-10 蓄熱体へのタール付着状況

#### 4. 結言

本研究で得られた知見を以下に示す。

- 1) シェル casting ライン排ガス中に含まれる悪臭物質の濃度を測定した結果、悪臭のおもな原因物質は、*o*-クレゾールおよび *p*-クレゾールであることがわかった。三点式臭袋測定法により処理対象ガスを測定した結果、処理対象ガスの臭気指数 40 であることがわかった。
- 2) 処理対象ガスを RTO で燃焼分解処理を行なった結果、*o*-クレゾールおよび *p*-クレゾールの分解率はそれぞれ 99.7 % および 99.5 % となった。また、RTO 処理後のガスの臭気指数は 21 まで減少し、排気口における臭気指数

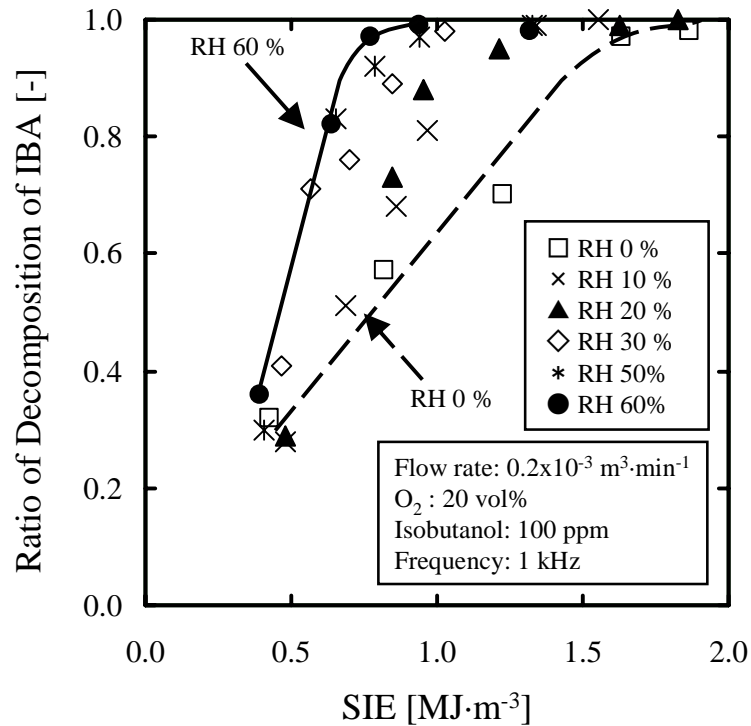
の第2号基準(27)を十分クリアすることができた。

- 3) 実験を1ヶ月間継続し、測定したデータをもとに実規模プラントにおけるエネルギー収支を算出したところ、本実験で用いた RTO の熱交換効率は 0.920 となった。この値は、これまでの金属製熱交換器を取り付けた直接燃焼装置の熱交換効率の 0.5~0.6 に対して約 30~40 %程度高く、従来の直接燃焼装置に比べて大きな省エネルギー効果が得られることがわかった。
- 4) RTO 蓄熱体へのタール付着を抑制するためにステンレスフィルタを用いてタールを捕集したところ、処理対象ガスに含まれるタールがステンレスフィルタで捕集されることによって、ステンレスフィルタの圧力損失は実験開始 400 h 経過後 40 Pa から 150 Pa まで増加することがわかった。この後、フィルタに付着したタール分を加熱除去したところ、フィルタの圧力損失は約 30 Pa となり、実験開始時の圧力損失まで回復することを確認した。
- 5) ステンレスフィルタに捕集されなかったタール分の一部が RTO の蓄熱体に付着し、蓄熱体は黒く着色された。しかしながら、RTO 本体の圧力損失は実験開始 400 h 経過したのちも実験当初の 1.8 kPa からほとんど変化しなかった。400 h 経過後の蓄熱体に対してベイクアウト処理を実施したところ、ベイクアウト処理前のハニカムに比べて白くなり、ベイクアウト処理により臭気の原因となるタールが除去できることがわかった。

## 【参考文献】

1. 社団法人日本鋳物協会：鋳物便覧，丸善，pp.431-436，(1986).
2. 波多野昇：鋳物工場における臭気測定結果報告，社団法人日本鋳造工学会，pp.53-61，(2000).
3. 黒川豊，水田豊昭：シェルモールド法造型時の発煙の要因検討，環境と特殊システムに関する研究（ ），社団法人日本鋳造工学会，pp.84-87，(2000).
4. 吉年信雄，松原永吉，水野邦明：鋳物講演概要集，No.119，p.88，(1991).
5. 西村敏秋，佐々木龍朗：JACTNEWS，No.425，p.12505，(1992).
6. 高柳弘明，岡本守：鋳造工場の粉じん対策事例，鋳造工学，Vol.69，No.12，pp.1050-1053，(1997).
7. 芋瀬正行：蓄熱燃焼式脱臭装置，コンバーテック，Vol.1，pp.102-109，(2005).
8. 金田芳典：蓄熱式燃焼脱臭装置(RTO)，エコインダストリー，Vo.10，No.1，pp.42-47，(2005).

### 第3章



共存水分によるイソブタノールの分解率変化

第3章では、大気圧下、常温で VOC (Volatile Organic Compounds) の分解が可能なプラズマ処理法の VOC 分解率および完全酸化率を向上するために、wire-in-tube型プラズマ反応器を用いて特定悪臭成分に指定されているイソブタノールおよびその異性体の分解処理における共存ガスの影響を検討した。実験では、O<sub>2</sub>濃度(バランスガス N<sub>2</sub>)および相対湿度など共存ガスがプラズマの発生、ブタノールの分解ならびに副生成物の生成に及ぼす影響を調べ、ブタノールの分解率は水分の共存によって向上することを明らかにした。

### 第3章 非平衡プラズマによる VOC 分解における共存ガスの影響

#### 1. 緒言

第1章および第2章で述べたように、蓄熱燃焼法による VOC の燃焼処理は VOC の分解率が高く、かつ VOC の燃焼熱を蓄熱回収し処理対象ガスの予熱に再利用するために他の処理法と比べてエネルギー効率も高い。そのため、蓄熱燃焼装置 RTO (Regenerative Thermal Oxidizer) はおもに大気汚染防止法対策として工場等の排ガス中に含まれる高濃度 VOC の処理に利用されており、処理対象ガス中の VOC 濃度が自燃開始濃度より濃い場合には VOC 処理時に補助燃料を投入する必要が無い。また、RTO は悪臭防止法対策としても利用されており、悪臭物質の燃焼処理によって RTO 排出口における臭気指数を悪臭防止法に規定された値以下まで低下することが可能となる。しかしながら、第2章の結果からも明らかなように RTO を用いてアンモニアなどの悪臭物質を燃焼処理する場合、通常処理対象ガス中に含まれる悪臭物質の濃度は自燃開始濃度より希薄であるため、それら物質の燃焼熱は処理対象ガスの予備加熱にほとんど再利用できず、燃焼室内のガス温度を適正な温度に保持するために LPG などの補助燃料を投入する必要がある。燃料のコストならびに燃料の燃焼に伴う CO<sub>2</sub> の大気への排出を考慮すると、低濃度の VOC 処理においてさらにエネルギー効率がよくかつ環境負荷の少ない処理法の確立が必要である。

そこで本研究では、常温で VOC の分解が進行するため加熱処理が不要であり環境負荷が少ない VOC 処理法の一つと考えられる非平衡プラズマに着目し、悪臭物質など低濃度 VOC の分解処理への適応について検討を行った。非平衡プラズマを工場等の実排ガス中に含まれる悪臭処理に用いることを考慮すると、プラズマ分解によって生成した物質が新たな臭気発生源となる可能性があるため、処理対象物質の分解率とともに反応生成物の同定ならびに収率が重要な検討課題となる。さらに、処理対象ガスに含まれる共存ガスが分解率などに及ぼす影響をあわせて検討する必要がある。そのため本実験では、大気圧下、空気中において wire-in-tube 型プラズマ反応器<sup>2)</sup>を用いて、おもに化成品製造の原料あるいは塗料の溶剤として使用され特定悪臭成分に指定されているイソブタノール (臭気閾値 0.011 ppm<sup>1)</sup>) の分解実験を行い、雰囲気ガスとくに共存する水分がプラズマ発生、イソブタノールの分解ならびに副生成物の生成に及ぼす影響について検討した。さらに、イソブタノールの異性体についても分解実験を行い、分子構造よる分解挙動の違いについて検討した。

## 2. 実験装置ならびに方法

### 2-1. 実験装置

Figure 3-1 に本実験で使用した実験装置のフロー図を示す。wire-in-tube 型プラズマ反応器は、パイレックスガラス管（外径 20 mm、内径 16 mm）の軸中心に中心電極としてステンレスワイヤ（線径 0.5 mm）を通すとともに、ガラス管の外周にアルミ箔（厚さ 0.2 mm、長さ 300 mm）を巻いて外周電極としたものを使用した。反応管の中心電極と外周電極間に高周波パルス発生電源装置（ハイデン研究所製 PHF-2-K）を介して -15~15 kV の電圧を一定のパルス周波数 1 kHz で印加することにより、反応管内部にパルス放電によるプラズマ反応場を形成させた。このとき、電極に印加した電圧および電流値は、高電圧プローブ（岩津計測製 HV-P30）および電流プローブ（テクトロニクス製 TCP312）を接続したオシロスコープ（テクトロニクス製 TDS2014B）を用いて測定した。

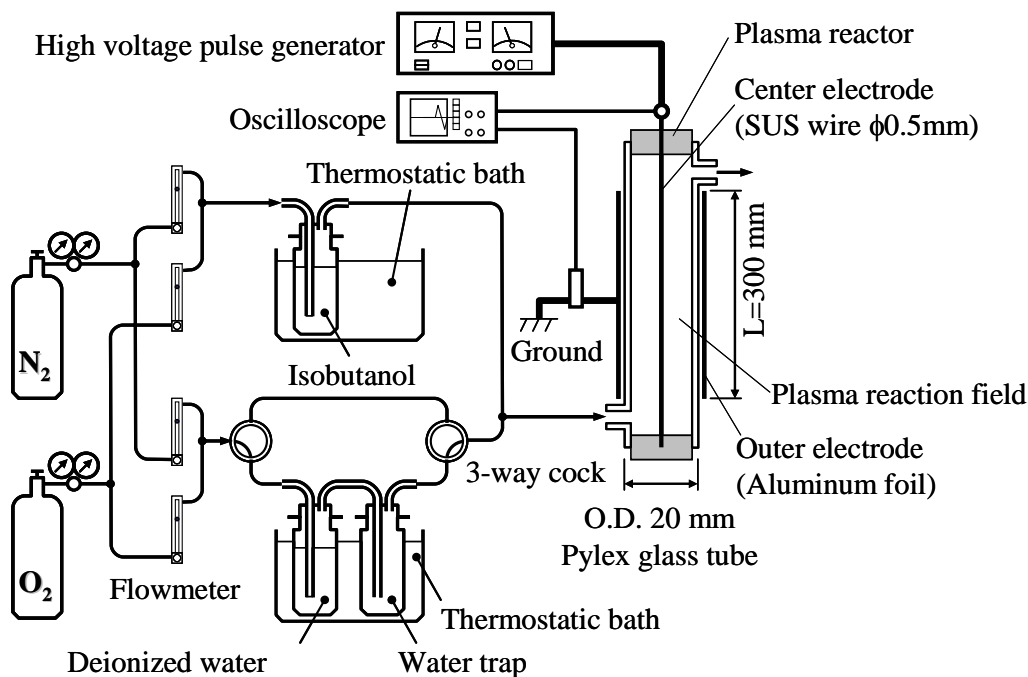


Fig. 3-1 実験装置フロー図

Figure 3-2 に、本実験で測定された印加電圧の経時変化の一例を示す。Fig. 3-2 に示すように、1 パルスあたりの放電時間は約  $10 \times 10^{-6}$  s であり、この交流電圧を電極に対して印加した。

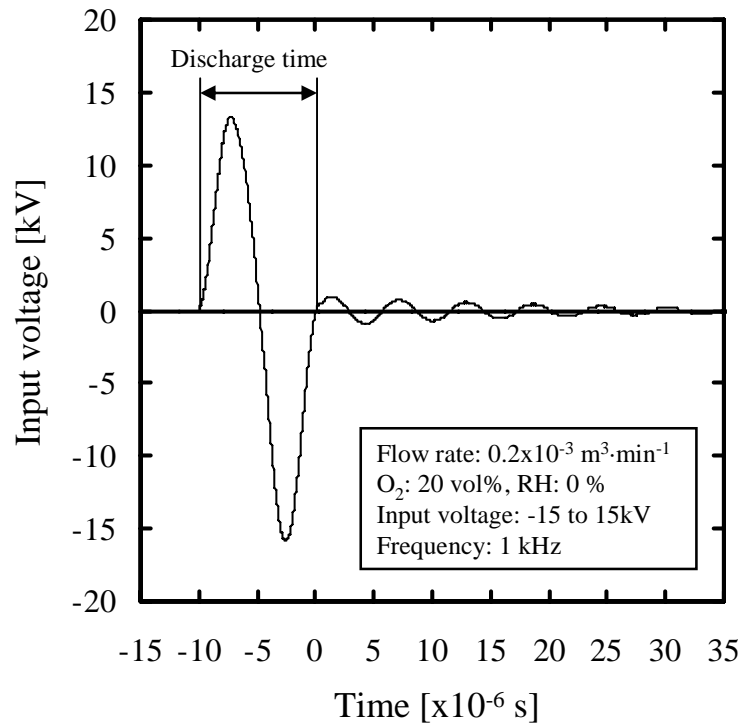


Fig. 3-2 印加電圧の経時変化

非平衡プラズマによるイソブタノールの分解では、イソブタノールの分解率は反応管および電極の構造ならびに処理ガス流量などに依存する。本研究では、イソブタノールの分解におけるエネルギー効率および分解特性は、Okumoto ら<sup>3)</sup>により提案されている単位処理流量あたりの電力量 SIE (Specific Input Energy) を用い、本反応器へ印加した電圧測定値によって評価した。SIE の算出式を(3-1)式および(3-2)式に示す。なお、本実験では電極にパルス形状の交流電圧を印加しているため、(3-2)式に示すように 1 パルスあたりの電力量として電圧値と電流値の積の絶対値をパルス放電時間で積算値を用いた。

$$SIE(J \cdot m^{-3}) = \frac{\text{印加電力}(J \cdot s^{-1})}{\text{処理風量}(m^3 \cdot s^{-1})} \quad (3-1)$$

$$\text{印加電力}(J \cdot s^{-1}) = f \times \int^{\tau} |\text{電圧値} \times \text{電流値}| dt \quad (3-2)$$

$f$ : パルス周波数 [Hz],  $\tau$ : 1 パルスのパルス幅 [s]

## 2-2. 実験手順

Figure 3-1 に示すように、反応管の電極に所定の電圧を印加したのち、恒温槽で所定の温度に調整したイソブタノールおよびイオン交換水に  $N_2$  および  $O_2$  を

バブリングし、全ガス流量  $0.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度 298 K でプラズマ反応器に供給した。このとき、イソブタノールの初期濃度は 100 ppm で一定とし、 $\text{O}_2$  濃度 0~75 vol%、相対湿度 0~60 % (298 K、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度 : 0~2 vol%)、 $\text{N}_2$  をバランスガスとしてイソブタノールのプラズマ分解を行った。

試料ガス供給開始から 15 分経過した後、反応管入口および出口にてガス試料をサンプリングし、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (島津製 GCMS-QP5050A、RESTEC 製カラム Rt-Q-BOND) を用いてイソブタノールの濃度ならびにイソブタノール分解反応生成物の同定および定量を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1. SIE に及ぼす $\text{O}_2$ 濃度および相対湿度の影響

Figure 3-3 に、反応管に所定のイソブタノール混合ガスを全流量  $0.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  で供給し、印加電圧 7~15 kV、パルス周波数 1.0 kHz で放電したときに測定された電流値より算出した SIE 値を示す。

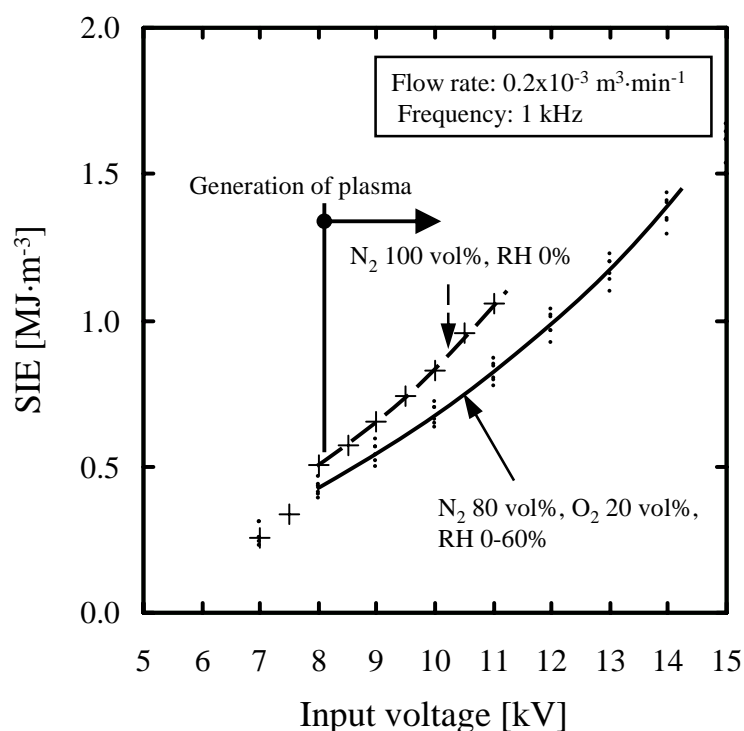


Fig. 3-3 印加電圧と SIE の関係

Figure 3-3 に示すように、印加電圧 8 kV において、印加電圧と SIE 値の関係に変化がみられたことから、本実験条件では印加電圧 8 kV より反応管内部にプラズマ場が形成されたと考えられる。また、SIE 値はいずれの雰囲気条件におい



でも印加電圧の増加に伴って増加し、N<sub>2</sub> 100 vol%、相対湿度 0 %、印加電圧 11 kV では 1.06 MJ·m<sup>-3</sup>まで増加した。一方、O<sub>2</sub> 20 vol%、相対湿度 0 %の条件では、印加電圧 11 kV において約 0.80 MJ·m<sup>-3</sup>となり、SIE は N<sub>2</sub> 100 vol%の場合と比較して約 25 %減少した。

これに関連して、Tonkyn ら<sup>4)</sup>も、窒素および空気雰囲気においてパッドベッド型プラズマ反応器を用いてテトラクロロエチレンの分解を実施したところ、印加電圧が同じ場合、反応器に流れる電流値は空気雰囲気より窒素雰囲気において増大すると報告しているものの、その理由については言及されていない。一方、O<sub>2</sub> は(3-3)式、(3-4)式に示すようにプラズマ反応場において高エネルギー電子による解離性イオン化反応によって O<sub>2</sub><sup>\*</sup>あるいは O 原子を生成することが知られている<sup>5)</sup>。O 原子の電子親和力は 1.46 eV であり、N 原子 (-0.07 eV) と比較し大きな値である。そのため、O<sub>2</sub> 濃度の増加によりプラズマ反応場に O 原子が増加すると電子がクエンチされ、電流値ならびに SIE 値が減少したものと考えられる。



また本実験では、O<sub>2</sub> 20 vol%雰囲気において相対湿度を 0 から 60 %まで増加させたところ、相対湿度 0 %の場合と比較して SIE に顕著な差は見られなかった。Chen ら<sup>5)</sup>は、処理ガス中に水が含まれる場合、オゾン生成量が減少し、かつ OH ラジカルおよび過酸化水素の生成量が増加することを報告している。水の分解とオゾンおよび OH ラジカル生成に関する主な反応式は以下の(3-5)式から(3-10)式のように表される。



ここで、(3-6)式により高エネルギー電子は水に捕捉されるため、水分が多くなると電流値および SIE は低下すると考えられるが、本実験条件では反応器に供給した水分量は O<sub>2</sub> 量の約 10 %以下と少量のため、SIE に与える影響が小さく

なったものと考えられる。また、本実験で測定された SIE は、本条件下ではイソブタノールを導入あるいは導入しなかった場合にもほとんど変化は認められなかった。

### 3-2. ブタノール分解率

#### 3-2-1. イソブタノール分解率に及ぼす O<sub>2</sub> 濃度と相対湿度の影響

Figure 3-4 に、雰囲気ガス中の O<sub>2</sub> 濃度および水分のイソブタノールのプラズマ分解に及ぼす影響を調べるために、イソブタノール 100 ppm のプラズマ分解によって生成した反応生成ガスの反応器出口サンプリングの GC-MS 分析結果を示す。なお、本実験ではサンプリングガスは前処理せずに分析にかけたため、窒素および酸素の影響を除外するため分子量 32 以下の成分については分析対象から除外した。

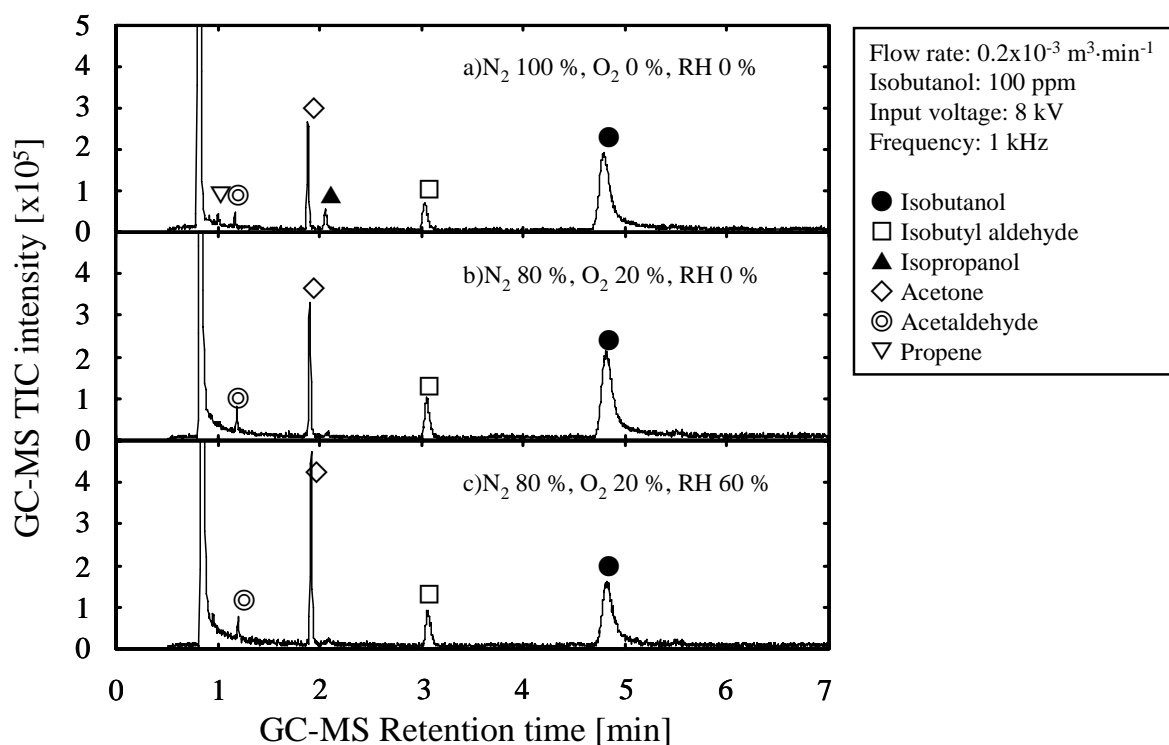


Fig. 3-4 GC-MS クロマトグラフ

本図より、N<sub>2</sub> 100 vol%、相対湿度 0 %、印加電圧 8 kV の条件下では、反応生成物としてイソブチルアルデヒド、アセトン、アセトアルデヒド、イソプロパノールおよびプロペンが確認された。このとき、分解実験終了後、中心電極に粒子状物質の付着ならびに反応管内壁にタールの付着を確認した。一方、O<sub>2</sub> 20 vol%、相対湿度 0 %、印加電圧 8 kV の条件下では、イソプロパノールは微量検出されたが、プロペンは検出されず、中心電極および反応管内壁に粒子状物質

あるいはタールの付着は確認されなかった。さらに、O<sub>2</sub> 20 vol%において、相対湿度を 60 %まで増加させたが、GC-MS により検出された反応生成物は相対湿度 0 %のときと同じであった。

Figure 3-5 に、上記 GC-MS 分析結果より算出したイソブタノール分解率と O<sub>2</sub> 濃度の関係を示す。Fig. 3-5 に示すように、イソブタノールの分解率は窒素雰囲気(O<sub>2</sub> 0 vol%)において約 0.54 である。O<sub>2</sub> 濃度の上昇に伴って減少し、O<sub>2</sub> 20 vol%では 0.48、O<sub>2</sub> 75 vol%では 0.44 となった。Fig. 3-3 で示したように、N<sub>2</sub> 雰囲気と比べて O<sub>2</sub> 混合雰囲気では SIE は減少しており、前述したようにプラズマによって生成した高エネルギー電子（平均エネルギー3~5 eV、max 10 eV）は O<sub>2</sub> によってトラップされるため、本結果で示されるようにイソブタノールの分解率は低下したものと考察される。

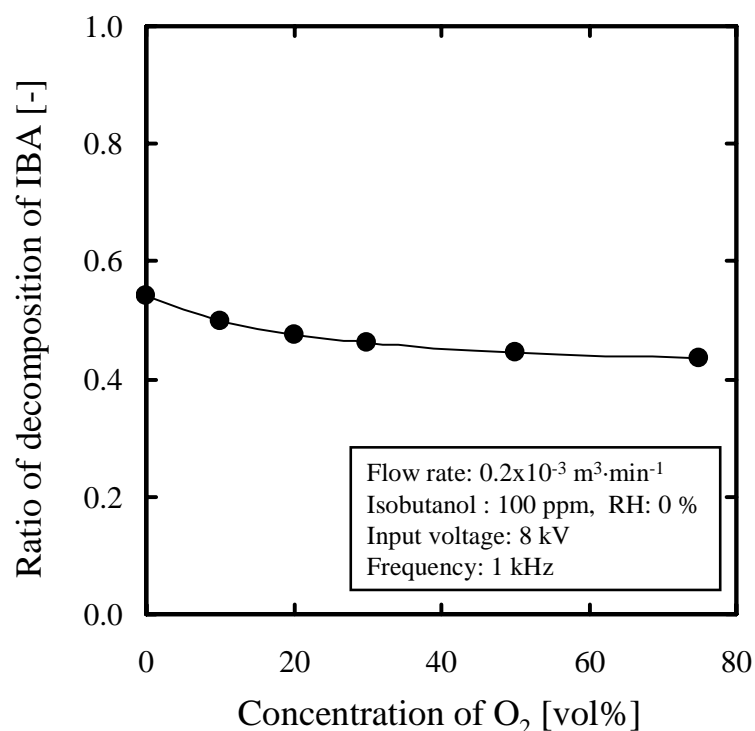


Fig. 3-5 O<sub>2</sub> 濃度とイソブタノール分解率の関係

### 3-2-2. イソブタノールのプラズマ分解に及ぼす水分の影響

Figure 3-6 に、O<sub>2</sub> 濃度 20 vol%一定の条件において相対湿度を 0 %から 60 %まで増加させた場合のイソブタノール分解率と SIE の関係を示す。Fig. 3-6 に示すように、いずれの相対湿度条件においてもイソブタノールは SIE 約 0.5 MJ·m<sup>-3</sup> 付近から分解を開始しており、そのときのイソブタノール分解率は約 0.3 であった。いずれの相対湿度条件でも SIE 値の増加に伴いイソブタノールの分解率は

上昇し、相対湿度 0 %では SIE 値  $1.55 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$  においてイソブタノール分解率 1.0 が得られた。また、相対湿度の増加に伴ってイソブタノールの分解率が增加する傾向がみられ、相対湿度 60 %の条件では SIE 値  $0.90 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$  において分解率 1.0 が得られた。しかしながら、本実験条件では相対湿度 50 %と 60 %ではイソブタノールの分解率に大きな差異は認められなかった。

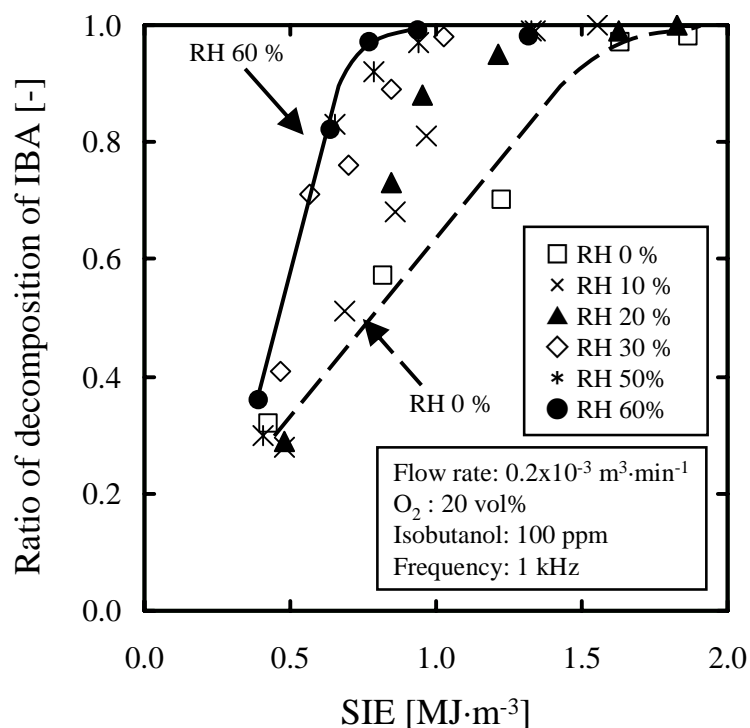


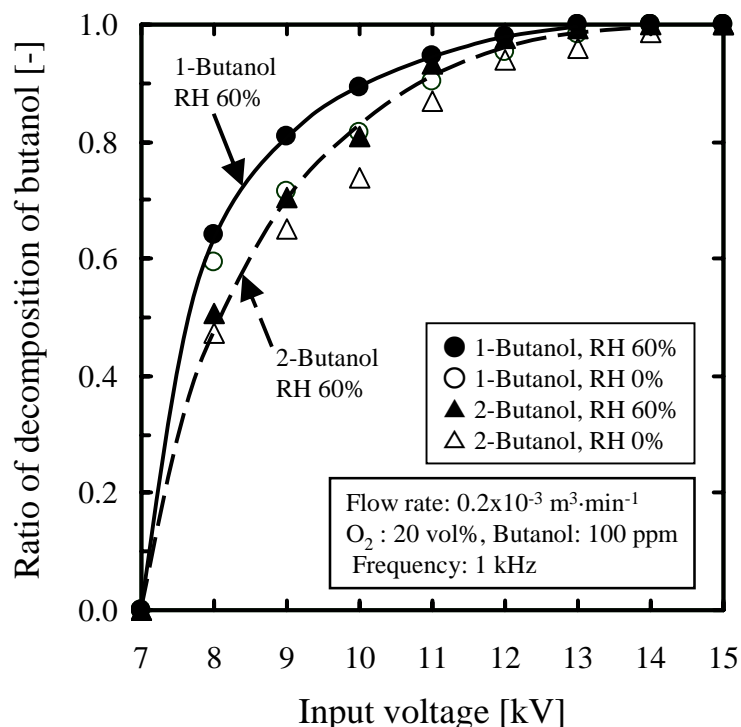
Fig. 3-6 SIE とイソブタノール分解率の関係

以上、SIE が同一の条件において、水分の増加に伴ってイソブタノールの分解率は増加したが、このときのイソブタノールの分解率の増加はプラズマ反応場におけるエネルギー量の増加によるものではなく、水の分解によって発生する OH ラジカル（酸化ポテンシャル 2.81 eV）などの活性酸素種に起因するものと考えられる。

### 3-2-3. ブタノール異性体のプラズマ分解特性

イソブタノールの水分添加時における分解挙動を調べるために、イソブタノールの構造異性体である 1-ブタノールと 2-ブタノールを用いてプラズマ分解試験を行った。なお、本研究ではこれらの構造異性体と比べて物性および反応性が著しく異なっている 2-メチル-2-プロパノール (*tert*-ブタノール) は研究対象外とした。Fig. 3-7 に各種ブタノール異性体の分解率と印加電圧の関係を示す。

なお、イソブタノールのプラズマ分解結果はいずれの条件においても1-ブタノールの結果とほぼ同一点上に位置したことから、**Fig. 3-7**には記載されていない。

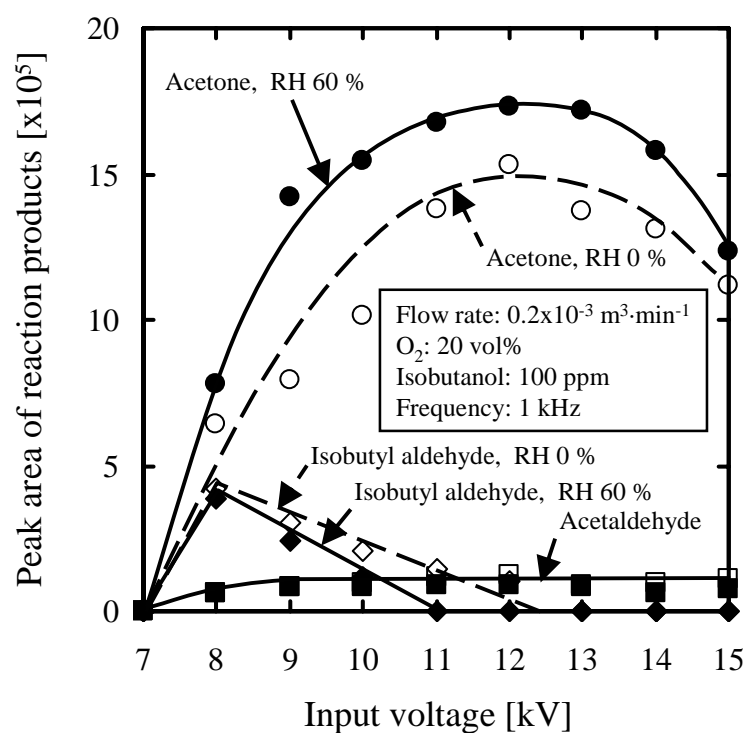


**Fig. 3-7** イソブタノール異性体分解率

本図より、いずれの異性体でも相対湿度 0 % に比べて相対湿度 60 % において分解率は増加した。このとき、相対湿度 60 % において分解率 1.0 を得るのに必要なプラズマ印加電圧は、1-ブタノールでは 12 kV、2-ブタノールでは 14 kV となった。すなわち相対湿度 60 % の場合は相対湿度 0 % の場合と比較して印加電圧を約 1~2 kV 低減できることがわかった。上記の結果から、各異性体の分解率を比較するとイソブタノール ≒ 1-ブタノール > 2-ブタノールとなった。Wu ら<sup>6)</sup>は、常温および大気圧下において H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の光分解により発生した OH ラジカルにより各種アルコールを分解し、OH ラジカルによるアルコールの分解速度定数を求め、イソブタノールおよび 1-ブタノールの分解速度定数をそれぞれ約  $9.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $8.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  と報告している。また、Baxley ら<sup>7)</sup>は 2-ブタノールについて同様の実験を行い、OH ラジカルによる 2-ブタノールの分解速度定数を約  $8.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  と報告している。これらの速度定数の大きさの順番は本実験により得られた各種ブタノールの分解率の順番と同じであった。

### 3-3. ブタノールのプラズマ分解反応メカニズム

**Figure 3-8** に、相対湿度 0% および 60% におけるイソブタノールのプラズマ分解反応生成物の生成量とプラズマ印加電圧の関係を示す。本実験条件下では、イソブタノールのプラズマ分解によって生成した反応生成物としては  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  のほかに副生成物としてイソブチルアルデヒド、アセトンおよびアセトアルデヒドが確認された。このうち、イソブチルアルデヒドの生成量は反応雰囲気中の水分量によらずイソブタノールの分解開始後、印加電圧 8 kV において最大となった。その後、印加電圧の増加とともにイソブチルアルデヒドの生成量は減少し、それぞれ相対湿度 0% では 13 kV、相対湿度 60% では 11 kV においてイソブチルアルデヒドの生成量はゼロとなった。



**Fig. 3-8** 印加電圧と副生成物の生成量

一方、アセトンの生成量は雰囲気中の水分量によらず印加電圧 12 kV で最大となり、相対湿度 60% におけるアセトンの生成量は相対湿度 0% と比べて約 20% 増加することが認められた。さらに印加電圧を増加するとアセトンの生成量は減少し、相対湿度 60%、印加電圧 15 kV では、最大生成量の約 74% まで減少した。このとき、アセトアルデヒドの生成量はいずれの条件においても微量であり、印加電圧の増加とともにわずかに上昇するが 10 kV 以上ではほぼ一定の値を示し、本条件下では相対湿度の違いによる顕著な差は認められなかった。

以上の結果から、反応副生成物であるアセトンおよびアセトアルデヒドを完全に分解するためにはさらに高い電圧を印加する必要があることがわかった。

**Figure 3-6** および **Fig. 3-8** に示したように、水分の添加によってイソブタノールの分解は促進し、かつイソブチルアルデヒドの生成量は減少するが、アセトンの生成量は増加したことから、プラズマ反応場に水分を添加したことによって発生する代表的な活性酸素種である OH ラジカルがイソブタノールの分解に関与したと考えられる。OH ラジカルによる有機化合物の分解については、3-2-3. 項で述べたようにこれまで種々検討が行われている。Atkinson<sup>8)</sup>は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の光分解などによって生成した OH ラジカルによる各種有機化合物の分解実験結果から、大気圧、室温条件における OH ラジカルによるアセトンおよびイソブチルアルデヒドの分解速度定数はそれぞれ  $0.23 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $27 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  と報告している。なお、本報告ではイソブタノールの分解速度定数については言及されていないが、前出の Wu ら<sup>6)</sup>はイソブタノールの OH ラジカルによる分解速度定数は約  $9.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  と報告している。

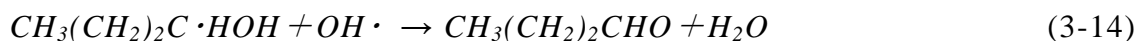
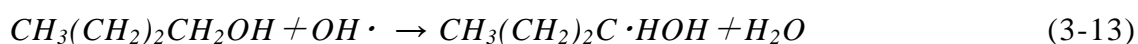
本研究では、上記の OH ラジカルによるイソブタノール、アセトンおよびイソブチルアルデヒド分解反応速度定数を用いて、本実験で得られたイソブタノールのプラズマ分解のメカニズムの考察を試みた。イソブタノール ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>OH) は(3-11)式および(3-12)式に示す反応式により、OH ラジカルによってイソブチルアルデヒド ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCHO) に分解される。このとき、イソブタノールのプラズマ分解で生成したイソブチルアルデヒドの OH ラジカルによる分解速度定数はイソブタノールの OH ラジカルによる分解速度定数に比べて約 3 倍大きいことから、相対湿度 60 % の条件下においてイソブタノールの分解によって生成するイソブチルアルデヒドの生成量は相対湿度 0 % の場合と比べて小さくなったと考えられる。



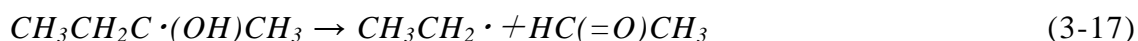
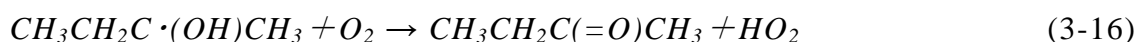
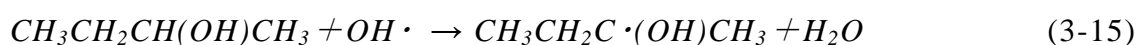
同様に、本実験結果において、アセトンは水分の添加によって生成量は増加した。本実験条件におけるイソブタノールの分解によるアセトン生成のメカニズムの詳細は現在のところあまり分かっていないが、水分の添加によってイソブタノールおよびイソブチルアルデヒドの OH ラジカルによる分解が促進され、その結果、アセトンの生成量は増加したと考えられる。一方、OH ラジカルによるアセトンの分解速度定数はイソブタノールおよびイソブチルアルデヒドの分解速度定数と比較してそれぞれ約 1/4 および約 1/120 と小さいため、アセトンの

分解はほとんど進行せず、プラズマ分解後の排ガス中に未分解のアセトンが残存したと考えられる。

本研究では、1-ブタノールおよび2-ブタノールのプラズマ分解実験を行い、同様の検討を行った。1-ブタノールのプラズマ分解では反応副生成物として *n*-ブチルアルデヒド ( $CH_3(CH_2)_2CHO$ ) ならびに極微量のアセトンおよびアセトアルデヒドが検出された。1-ブタノールは、OH ラジカルにより (3-13)式および (3-14)式に示す反応によって *n*-ブチルアルデヒドを生成することから、水分の添加により1-ブタノールの OH ラジカルによる分解が促進したものと考える。さらに、プラズマ反応場に酸素が過剰量存在するにもかかわらず、アセトンの生成量は極微量であることから、1-ブタノールのプラズマ分解中間生成物と O ラジカルあるいは O 原子との再結合反応は相対的に遅いものと推察される。



また、2-ブタノールのプラズマ分解実験では反応生成物としてメチルエチルケトン (MEK:  $CH_3CH_2C(=O)CH_3$ ) およびアセトアルデヒド ( $HC(=O)CH_3$ ) ならびに極微量のアセトンが検出された。Baxley ら<sup>7)</sup>は、OH ラジカルによる2-ブタノールの分解実験により、2-ブタノールはおもに(3-15)式から(3-17)式に従って分解が進行し、反応生成物として MEK とアセトアルデヒドが生成すると報告している。なお、本文献ではアセトンの生成については記載されていない。この結果は、本実験による2-ブタノールのプラズマ分解実験で得られた結果と生成物の点において良好な一致が認められた。



#### 4. 結言

本研究では、wire-in-tube 型プラズマ反応器を用いて、大気圧下、ガス温度 298 K の条件でイソブタノールの非平衡プラズマ分解実験を行い、イソブタノールのプラズマ分解率および反応生成物の生成量に及ぼす O<sub>2</sub> 濃度および水分量の影響を調べ、イソブタノールのプラズマ分解反応メカニズムについて検討した。その結果、以下の知見を得た。

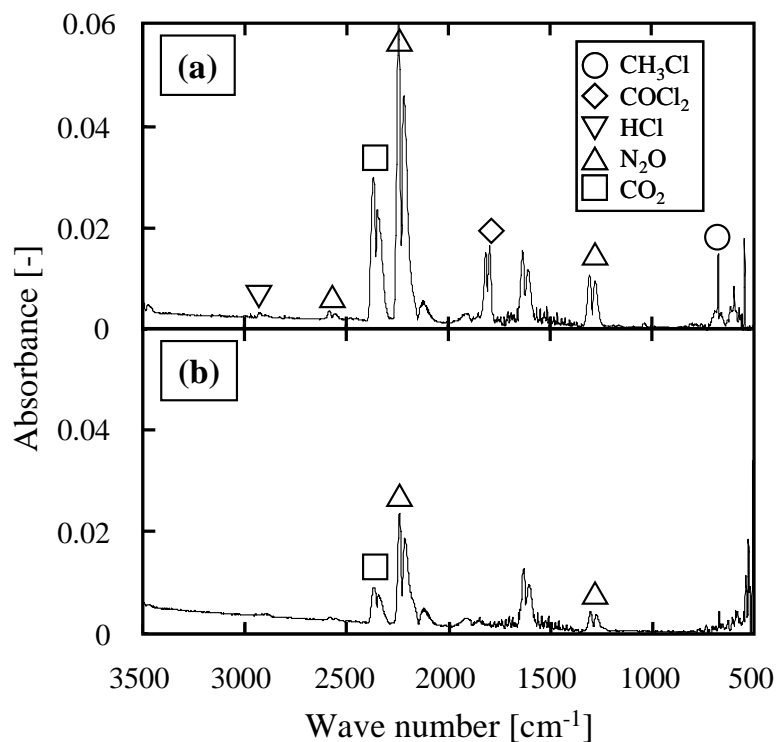


- 1) イソブタノールの分解率は  $O_2$  濃度の増加に伴ってわずかに低下するが、相対湿度を増加することによって増加し、 $O_2$  濃度 20 vol%、相対湿度 60 % の条件では SIE 値  $0.90 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  以上の条件において分解率は 1.0 となった。本結果より、イソブタノールのプラズマ分解反応は水分の添加に伴い発生する OH ラジカルによって促進されたものと考えられた。
- 2)  $O_2$  および  $H_2O$  共存条件下でイソブタノールをプラズマ分解したところ、 $H_2O$  を共存しない場合と同じく、反応生成物として  $H_2O$  および  $CO_2$  のほか副生成物としてイソブチルアルデヒド、アセトンおよびアセトアルデヒドが検出された。これらの反応副生成物のうちアセトンおよびアセトアルデヒドはプラズマ反応器に本実験における最大印加電圧 15 kV を印加してもプラズマ分解後の排ガス中に残存した。
- 3) 1-ブタノールおよび 2-ブタノールのプラズマ分解実験結果より、反応生成物はそれぞれ異なるが、これらのブタノールの分解率はイソブタノールと同じようにプラズマ反応雰囲気中への水分の添加によって増加した。

## 【参考文献】

1. 永田好男, 竹内教文 : 三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果, 日本環境衛生センター所報 Vol.17, pp.77-89, (1990).
2. Takafumi Fujita, Akira Yokoi, Takayuki Kawano, Mituhiro Kubota, Hitoki Matsuda, Huang Liwei, Koichi Ushiroebisu : Decomposition Characteristics of Cl, F-containing Persistent Gases by Non-thermal Plasma, *Proceeding of the 10th International Conference on Environmental Science and Technology*, pp.B169-176, (2007).
3. Mamoru Okumoto, Hyun Ha Kim, Kazunori Takashima, Shinji Katsura, Akira Mizuno : Reactivity of Methane in Nonthermal Plasma in the Presence of Oxygen and Inert Gases at Atmospheric Pressure, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol.37, No.6, pp.1618-1624, (2001).
4. R.G. Tonkyn, S.E. Barlow, T.M. Orland : Destruction of Carbon Tetrachloride in a Dielectric Barrier/Packed-Bed Corona Reactor, *J. Appl. Phys.*, Vol.80, No.9, pp.4877-4886, (1996).
5. Junhong Chen, Pengxiang Wang : Effect of Relative Humidity on Electron Distribution and Ozon Production by DC Corona in Air, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol.33, No.2, pp.808-812, (2005).
6. Hai Wu, Yujing Mu, Xiaoshan Zhang, Guibin Jiang : Relative Rate Constants for the Reactions of Hydroxyl Radicals and Chlorine Atoms with a Series of Aliphatic Alcohols, *Int. J. Chem. Kinet.*, Vol.35, pp.81-87, (2003).
7. J. Steven Baxley, J.R. Wells : The Hydroxyl Radical Reaction Rate Constant and Atmospheric Transformation Products of 2-Butanol and 2-Pentanol, *Int. J. Chem. Kinet.*, Vol.30, pp.745-752, (1998).
8. Roger Atkinson : Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions, *Chem. Rev.*, Vol.85, pp.69-201, (1985).

## 第4章



プラズマ反応器出口ガスの FT-IR スペクトル

(a) Ca(OH)<sub>2</sub> 吸収剤なし, (b) Ca(OH)<sub>2</sub> 吸収剤あり

第4章では、有害なハロゲン副生成物を生成しないあるいは生成しても排出しない有機ハロゲン化合物の分解処理法を確立するために、あらたに固体アルカリ吸収剤を併用したパックドベッド型プラズマ反応器を提案し、固体アルカリ吸収剤による有機ハロゲン化合物のプラズマ分解によって発生する有害ハロゲン副生成物の *in-situ* 吸収効果を検討した。実験では、Ca(OH)<sub>2</sub> 吸収剤が塗布されたα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子を充填したパックドベッド型プラズマ反応器を用いてジクロロメタンの分解を行い、ジクロロメタンの分解によって生成された塩化物が Ca(OH)<sub>2</sub> に吸収され、系外に有害な塩素系副生成物が排出されないことを明らかにした。

## 第4章 Ca(OH)<sub>2</sub>を併用した有機ハロゲン化合物のプラズマ分解

### 1. 緒言

序論で述べたように、工場等より大気中に排出された有機ハロゲン化合物は難分解性であるため環境中に長期間残留するとともに広範に拡散され、地球温暖化あるいはオゾン層破壊などの地球環境汚染の原因となっている。さらに、食物連鎖によって生物体内の脂質に高濃度に蓄積され、人体および生態系に有害な影響、とくに奇形の発生などをもたらすことなどが懸念されたことから、各種の国際条約により、有機ハロゲン化合物の生産、使用あるいは排出が規制されている。しかしながら、第1章および第2章で述べた蓄熱燃焼法、あるいは第3章で述べたプラズマ処理法などいずれの処理法を用いて有機ハロゲン化合物を分解しても、非意図的な有害ハロゲン副生成物が生成・排出される。有機ハロゲン化合物の分解処理において有害なハロゲン副生成物を環境中に排出しないためには、有害なハロゲン化合物が生成しない条件で分解処理するか、あるいは生成した有害な副生成物を環境中に排出する前に吸収剤あるいは吸着剤によって除去する必要がある。

この課題に対する一つの解決策として、固体アルカリ吸収剤 (Ca(OH)<sub>2</sub>) を内壁面に塗布した **wire-in-tube** 型プラズマ反応器が提案され、有機ハロゲンの分解により発生する有害なハロゲン副生成物が固体アルカリ吸収剤に吸収・固定化され排出されないことが報告されている<sup>1,2)</sup>。しかしながら、**wire-in-tube** 型プラズマ反応器の内面に固体アルカリ吸収剤を塗布する方法では、反応器に導入可能な吸収剤の量は反応管内壁の面積に依存するため、有機ハロゲン化合物の処理量に対して十分な量を導入することが困難であった。また、プラズマ反応場全域（とくに反応管中心方向）にわたって吸収剤を導入することができず、さらに飽和吸収した固体アルカリ吸収剤の分離回収ならびに反応管への再導入が困難であった。

そこで本研究では、これらの課題を解決する方法として、固体アルカリ吸収剤を誘電体粒子表面に塗布し、さらにその誘電体をプラズマ反応器に充填したあらたなパッキドベッド型プラズマ反応器を提案した。わが国で最も大気への排出量が多い有機ハロゲン化合物であるジクロロメタンを本提案によるプラズマ反応器を用いて大気圧下室温の条件で分解した。プラズマ反応場に導入する固体アルカリ吸収剤は Ca(OH)<sub>2</sub> を用い、Ca(OH)<sub>2</sub> がジクロロメタンのプラズマ分解に及ぼす効果、さらにはプラズマ分解によって生成される有害なハロゲン副生成物の *in-situ* 吸収特性について検討を行った。

## 2. 実験装置ならびに方法

### 2-1. 実験装置

Figure 4-1 に本実験で使用した実験装置のフロー図を示す。パックドベッド型プラズマ反応器は、石英ガラス管（外径 20 mm、内径 16 mm、長さ 400 mm）の軸中心に中心電極としてステンレスワイヤ（線径 0.5 mm）を通すとともに、ガラス管の外周にアルミ箔（厚さ 0.2 mm、長さ 300 mm）を巻いて外周電極としたものを使用した。

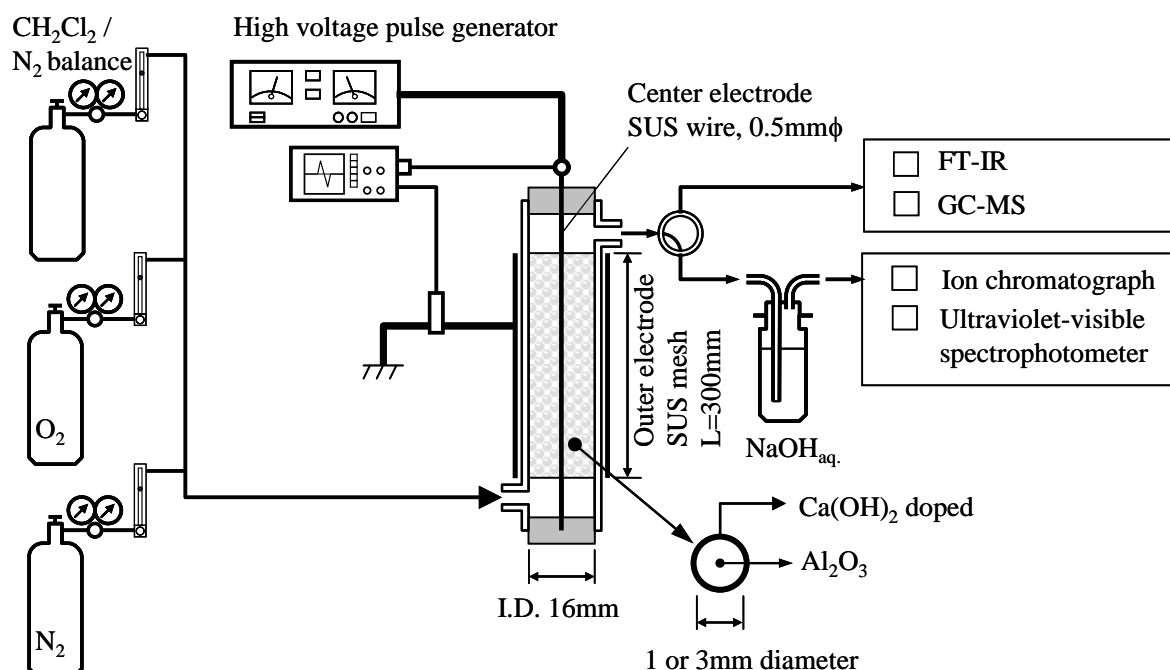


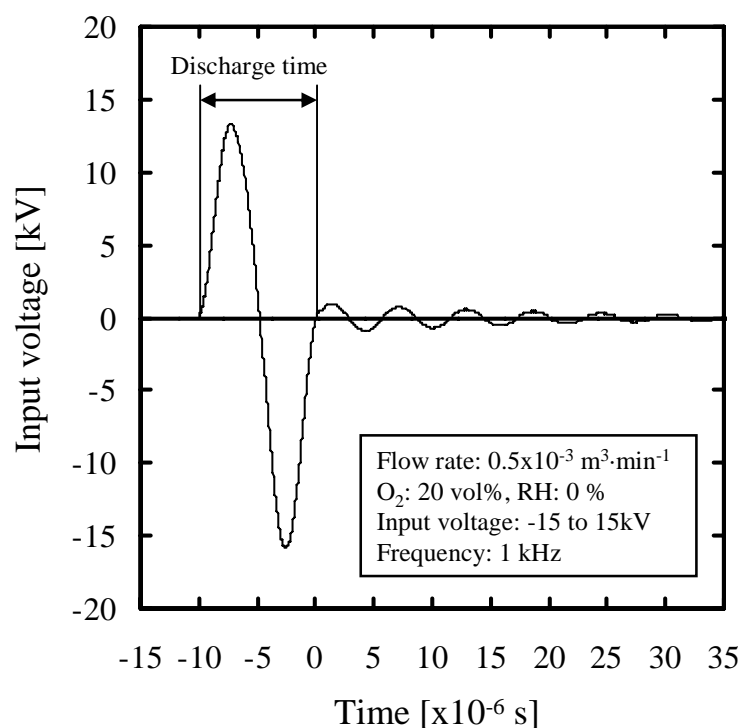
Fig. 4-1 実験装置フロー図

有機ハロゲン化合物のプラズマ分解によって生成する中間生成物の  $\text{Ca(OH)}_2$  による *in-situ* 吸収除去効果を調べるため、反応管には誘電体として  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （粒径 1 mm および 3 mm）または固体アルカリ吸収剤を塗布した  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （粒径 1 mm および 3 mm）を充填した。固体アルカリ吸収剤を塗布した誘電体は、イオン交換水と市販の  $\text{Ca(OH)}_2$  特級試薬（和光純薬工業；038-16295）とを重量比  $\text{H}_2\text{O} : \text{Ca(OH)}_2 = 3 : 2$  で混合しスラリー状にしたものを  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面に塗布し、323 K で 3 時間乾燥したものを使用した。粒径 1 mm、3 mm の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面に塗布された  $\text{Ca(OH)}_2$  重量は約 2 wt% であった。

反応管の中心電極と外周電極間に高周波パルス発生電源装置（ハイデン研究所製 PHF-2-K）を介して -15～15 kV の電圧を一定のパルス周波数 1 kHz で印加することにより、反応管内部にパルス放電によるプラズマ反応場を形成させた。このとき、電極に印加した電圧および電流値は、高電圧プローブ（岩津計測製

HV-P30) および電流プローブ (テクトロニクス製 TCP312) を接続したオシロスコープ (テクトロニクス製 TDS1001B) を用いて測定した。

**Figure 4-2** に、本実験で測定された印加電圧の経時変化の一例を示す。**Fig. 4-2** に示すように、1 パルスあたりの放電時間は約  $10 \times 10^{-6}$  s であり、この交流電圧を電極に対して印加した。



**Fig. 4-2** 印加電圧の経時変化

## 2-2. 実験方法

**Figure 4-3** に実験フローチャートを示す。ジクロロメタンは模擬空気(N<sub>2</sub> : O<sub>2</sub>=80 : 20)によって初期濃度 500 ppm に希釈調整し、大気圧、室温ならびに全ガス流量  $5.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  条件でプラズマ反応器に供給した。サンプルガス供給後、反応管の電極に所定の電圧を印加しプラズマ放電を開始し、ジクロロメタンのプラズマ分解を行なった。なお、反応管電極への印加電圧は-15 ~15 kV の範囲で設定し、パルス周波数は 1 kHz とした。

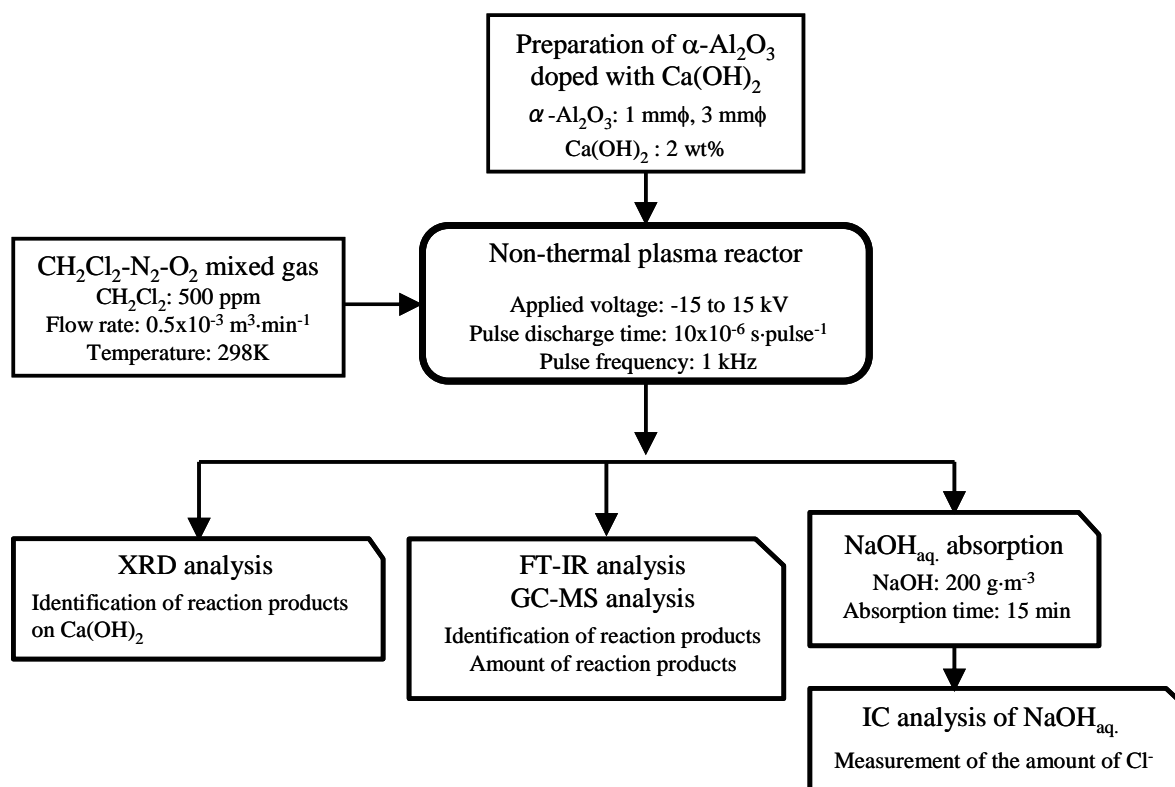


Fig. 4-3 実験フローチャート

### 2-3. 分析方法

プラズマ反応器より排出されたガス中に含まれるジクロロメタンならびにプラズマ分解によって生成された反応生成ガス成分は、FT-IR (FTIR-8600PC, 島津製作所製) およびガスクロマトグラフー質量分析計 (GCMS-QP5050A, 島津製作所製) を用いて、定性および定量した。さらに、プラズマ反応器より排出されたガスを NaOH 水溶液に供給し、イオンクロマトグラフ (LC-10A, 島津製作所製) を用いて水溶液中の塩素イオン濃度を測定した。また、実験終了後 Ca(OH)<sub>2</sub> が塗布された α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 誘電体をプラズマ反応器より取り出し、Ca(OH)<sub>2</sub> に吸着した反応生成物を特定するために、X 線回折装置 (RINT-2500TTR, リガク製) を用いて回収分離した Ca(OH)<sub>2</sub> の X 線回折分析を実施した。

### 2-4. プラズマ反応器への印加エネルギーの評価

非平衡プラズマによるジクロロメタンの分解において、ジクロロメタンの分解率は処理ガス流量、ガス濃度ならびに反応管および電極の構造などに依存する。本研究では、ジクロロメタンのプラズマ分解におけるエネルギー効率および分解特性は、第 3 章の述べた方法と同じく単位処理流量あたりの電力量 SIE (Specific Input Energy) を用い、本反応器へ印加した電圧測定値によって評価した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1. ジクロロメタンの分解に及ぼす印加エネルギーの効果

まず、プラズマ放電を行わずに  $\text{Ca(OH)}_2$  が塗布された  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  誘電体を充填したパックドベッド型プラズマ反応器にジクロロメタンを含むサンプルガスを供給した。この結果、プラズマ放電しない条件ではジクロロメタンの分解およびジクロロメタンの  $\text{Ca(OH)}_2$  への吸収は起こらないことを確認した。つぎに、非平衡プラズマによるジクロロメタンの分解特性を調べるために、プラズマ放電を行いジクロロメタンの分解実験を行った。Fig. 4-4 に SIE 値とジクロロメタンの分解率の関係を示す。

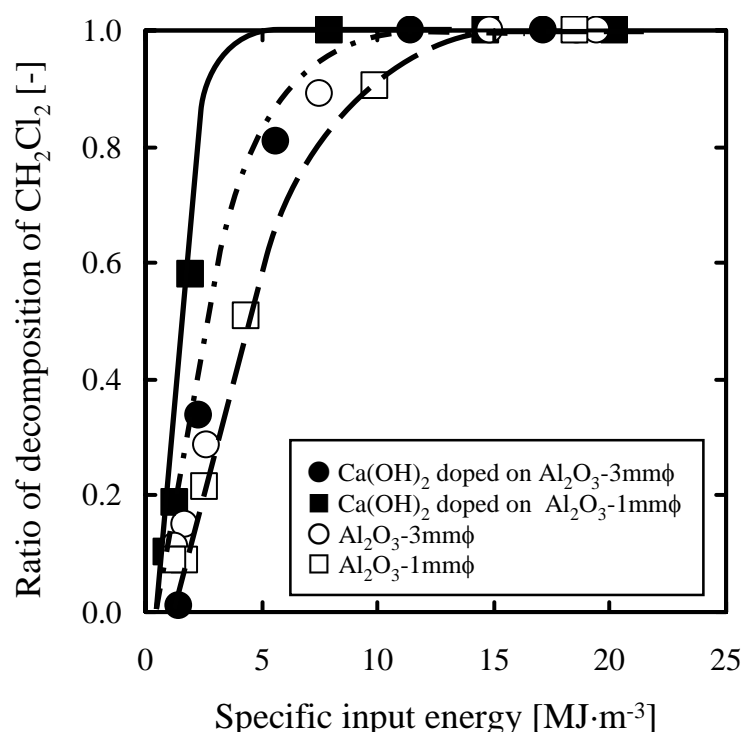


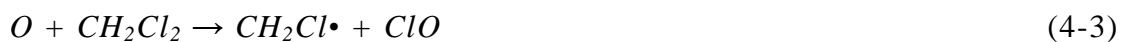
Fig. 4-4 SIE 値とジクロロメタン分解率の関係

Figure 4-4 に示すとおり、ジクロロメタンの分解率は SIE の増加に伴って増加し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  のみ充填した場合には  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の粒子径に関係なく、SIE 値  $14.8 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$  においてジクロロメタンの分解率は 1.0 となった。一方、 $\text{Ca(OH)}_2$  を塗布した  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を充填した反応器を用いてジクロロメタンをプラズマ分解したところ、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の粒子径が  $1\text{mm}\phi$  の場合には SIE 値  $7.9 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$  において、また  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の粒子径が  $3\text{mm}\phi$  の場合には SIE 値  $11.4 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$  において、ジクロロメタンの分解率は 1.0 となった。この結果から、粒子径の細かい  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  に  $\text{Ca(OH)}_2$  を塗布した充填剤を用いることによってプラズマ分解によるジクロロメタンの



分解率が向上することが確認された。ジクロロメタンの分解によって生成される塩素系化合物の吸収除去に利用される  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の比表面積が増加したためと考えられる。

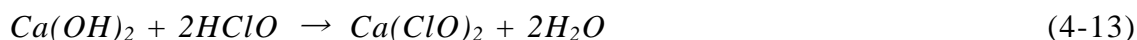
Fitzsimmons ら<sup>3)</sup>は  $\text{N}_2\text{-O}_2$  大気圧雰囲気においてジクロロメタンのプラズマ分解実験を行い、ジクロロメタンは(4-1)式から(4-6)式に示す反応式にしたがって  $\text{O}$  原子、 $\text{OH}$  ラジカルあるいは塩素ラジカルにより分解され、塩化メチルラジカル ( $\text{CHCl}_2\cdot$  および  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot$ ) を生成することが報告された。さらに、FT-IR による分析結果より反応生成物として  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{COCl}_2$ 、 $\text{NO}_2$  および  $\text{N}_2\text{O}$  が検出されたと報告されている。



一方、Wallis ら<sup>4)</sup>は、パックドベッド型反応器を用いて  $\text{N}_2\text{-O}_2$  大気圧雰囲気においてジクロロメタンの分解実験を行い、分解反応後のガスを FT-IR で分析したところ、分解反応生成物として  $\text{HCOCl}$  および  $\text{NO}$  を検出したと報告している。このうち、 $\text{HCOCl}$  は(4-7)式から(4-9)式に示す反応式にしたがって塩素原子および  $\text{OH}$  ラジカルと反応し、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{HCl}$  を生成することが知られている<sup>5)</sup>。

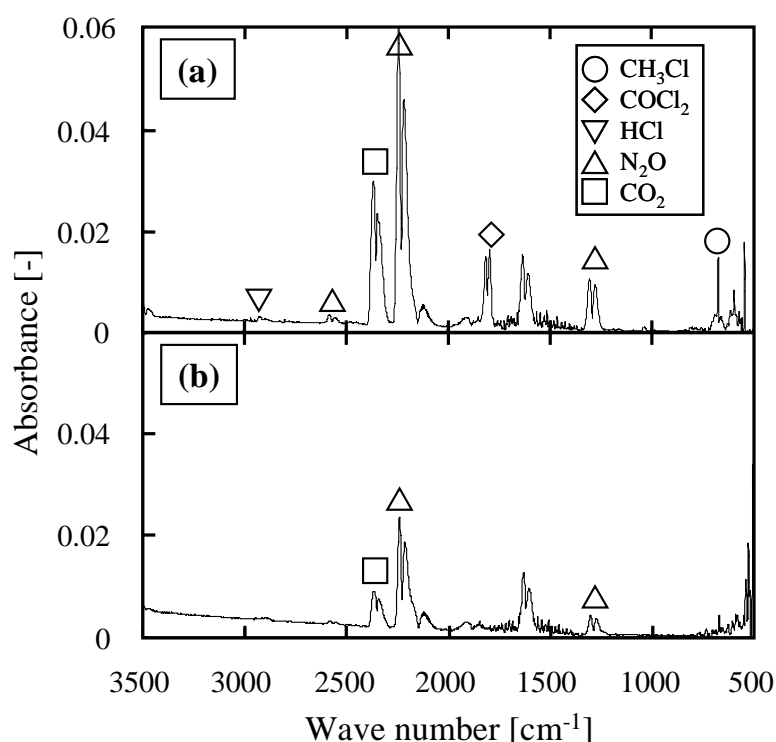


プラズマ反応場に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が共存する場合、ジクロロメタンの分解によって生成される  $\text{HCl}$ 、 $\text{Cl}_2$  および  $\text{HClO}$  は(4-11)式から(4-13)式に示す反応式にしたがって  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に *in-situ* 吸収されることが考えられる。その結果、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  によって反応中間生成物が吸収されることによりジクロロメタンの分解反応における平衡がシフトし、ジクロロメタンの分解が促進されたものと考えられる。



### 3-2. ジクロロメタンのプラズマ分解による反応生成物

誘電体に塗布された  $\text{Ca(OH)}_2$  がジクロロメタンのプラズマ分解に及ぼす効果を検討するために、プラズマ分解後のガスを FT-IR を用いて分析した。なお、FT-IR 分析時における水分の影響を除外するため、ガス中の水分を濃硫酸によって取り除いた。Fig. 4-5 に FT-IR 分析結果を示す。



**Fig. 4-5** 反応器より排出されたガスの FT-IR スペクトル

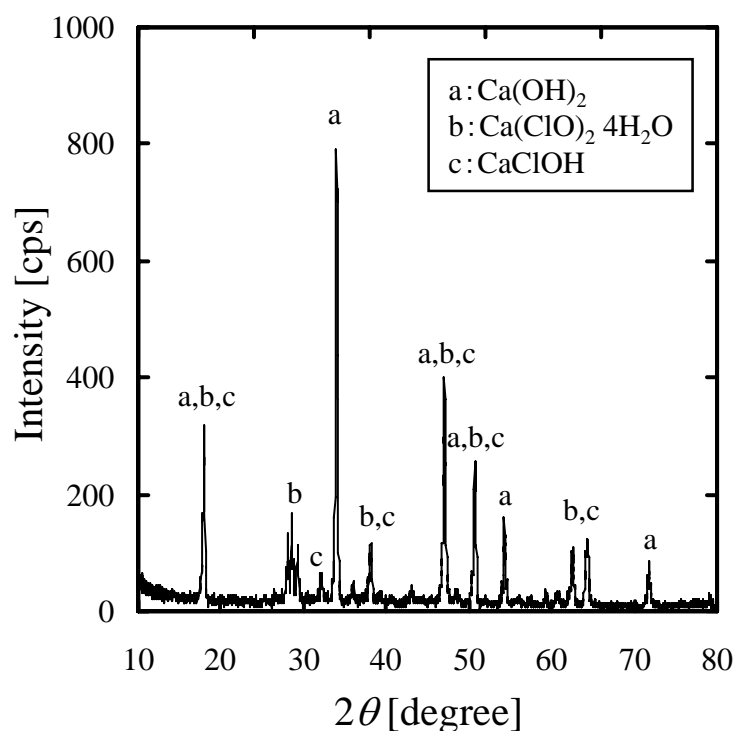
(a)  $\text{SIE}=18.5 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ :  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  particles

(b)  $\text{SIE}=20.2 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ :  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  particles coated with  $\text{Ca(OH)}_2$

Figure 4-5 に示すとおり、 $\text{Ca(OH)}_2$  がプラズマ反応場に存在しない場合 (Fig. 4-5 a)、ジクロロメタン分解後のガス中に  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{COCl}_2$ 、 $\text{HCl}$  および  $\text{N}_2\text{O}$  が検出された。一方、 $\text{Ca(OH)}_2$  をプラズマ反応場に共存させた場合 (Fig. 4-5 b) には、ジクロロメタン分解後のガス中に  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{COCl}_2$  および  $\text{HCl}$  は検出されなかった。さらに、 $\text{Ca(OH)}_2$  の存在によって  $\text{CO}_2$  および  $\text{N}_2\text{O}$  に起因するピークが減少したことから、 $\text{CO}_2$  および  $\text{N}_2\text{O}$  も  $\text{Ca(OH)}_2$  に吸収されたものと考えられる。

これらの結果から、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が塗布された $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子を充填したパックドベツト型プラズマ反応器を用いてジクロロメタンの分解を実施することによって、ジクロロメタンの分解率が上昇するとともに、有害な分解生成ガスの排出が抑制されることが期待される。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  に吸着されたハロゲン化合物を同定するために、ジクロロメタン分解実験終了後に反応器から回収分離した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に対して X 線回折分析を行った。**Fig. 4-6** に上記  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  サンプルの X 線回折パターンを示す。**Fig. 4-6** に示すとおり、X 線回折分析によって  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{CaClOH}$  に関するピークが検出されたことから、ジクロロメタンの非平衡プラズマ分解によって生成された  $\text{HCl}$ 、 $\text{Cl}_2$  および  $\text{HClO}$  は(4-11)式から(4-13)式にしたがって  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に吸収されたことが分かった。



**Fig. 4-6** ジクロロメタン分解後の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の XRD パターン

### 3-3. ジクロロメタンの分解に及ぼす $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による *in-situ* 吸収の効果

これまでに述べた  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  吸収剤を用いて行ったジクロロメタンのプラズマ分解実験では、反応管に充填した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子は全粒子  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  吸収剤が塗布されたものを使用していた。そのため、反応器に導入された  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  吸収剤の量は、本実験条件において反応器に供給される  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の量と比べて大過剰であった。本実験では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  によるハロゲン中間体の吸収特性を評価するために、

反応器に導入する  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量を変更してジクロロメタンのプラズマ分解実験を行った。具体的には、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を塗布した  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を塗布しない  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子とを重量比 1 : 9 および 1 : 19 で均一に混合した 2 種類の充填剤を調整した。調整された充填剤は 1 種類ずつ別々の反応管に充填し、それぞれジクロロメタンの分解実験に使用した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の吸収特性は(4-14)式によって評価した。プラズマ反応器から排出されたガスに含まれる塩素量は、イオンクロマトグラフを用いて  $\text{NaOH}$  水溶液に捕集された塩素量を測定した。

$$\text{Cl 吸収率 [-]} = 1 - \frac{\text{反応器から排出されたガス中の Cl のモル数 [mol]}}{\text{分解された } \text{CH}_2\text{Cl}_2 \text{ のモル数 [mol]} \times 2} \quad (4-14)$$

Figure 4-7 に、上述した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量の異なる 2 種類の充填剤をそれぞれ充填したパックドベッド型反応器を用いてジクロロメタンを分解した際における  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  による Cl 吸収率の経時変化を示す。なお、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  には粒子径 1mm のものを使用した。

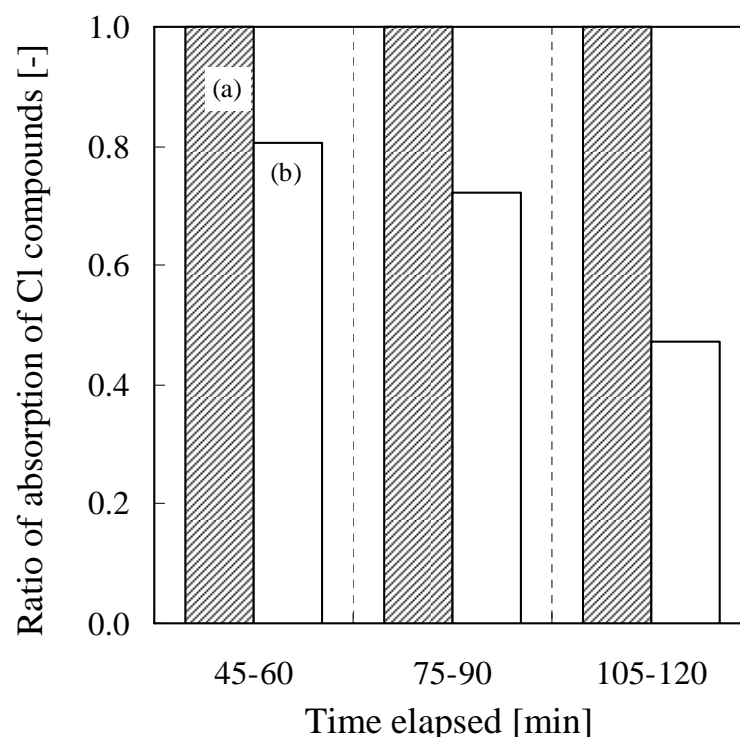


Fig. 4-7  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  による Cl 吸収率の経時変化

(a)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  particles coated with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  /  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  particles = 1 / 9

(b)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  particles coated with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  /  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  particles = 1 / 19

Figure 4-7 に示すように、 $\text{Ca(OH)}_2$  を塗布した  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子と  $\text{Ca(OH)}_2$  を塗布しない  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子とを重量比 1 : 9 で混合した充填剤を用いてジクロロメタンの分解を行なった場合、実験開始から 120 分間、プラズマ反応器からの排出ガス中に塩素化合物は検出されなかった。一方、 $\text{Ca(OH)}_2$  を塗布した  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子と  $\text{Ca(OH)}_2$  を塗布しない  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子とを重量比 1 : 19 で混合した充填剤を用いた場合、分解実験開始後 45 分から 60 分における  $\text{Ca(OH)}_2$  の Cl 吸収率は 0.8 であった。また、Cl 吸収率は時間の経過とともに減少し、実験開始後 105 分から 120 分における Cl 吸収率は 0.48 となった。ジクロロメタンのプラズマ分解によって生成される塩素化合物を吸収する  $\text{Ca(OH)}_2$  が消費されたことが原因と考えられる。

#### 4. 結言

本研究では、 $\text{Ca(OH)}_2$  が塗布された  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子を反応管に充填したパッドベッド型プラズマ反応器をあらたに提案し、大気圧下、ガス温度 298 K の条件で代表的な有機ハロゲン化合物であるジクロロメタンの非平衡プラズマ分解実験を行い、固体アルカリ吸収剤による有害ハロゲン副生成物の *in-situ* 吸収効果を検討した。その結果、以下の知見を得た。

- 1)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を充填したパッドベッド型プラズマ反応器を用いてジクロロメタンの分解実験を実施したところ、ジクロロメタンの分解率は反応器への印加電圧の増加に伴って増加し、パルス周波数 1 kHz では印加電圧 13 kV 以上の電圧を印加することによってジクロロメタンはほぼ 100 % 分解されることがわかった。また、ジクロロメタンのおもなプラズマ分解反応生成物は  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{COCl}_2$ 、 $\text{HCl}$  および  $\text{Cl}_2$  であることを確認した。
- 2)  $\text{Ca(OH)}_2$  吸収剤が塗布された  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を充填したパッドベッド型プラズマ反応器を用いてジクロロメタンの分解実験を行ったところ、ジクロロメタンの分解率は  $\text{Ca(OH)}_2$  がプラズマ反応場に存在しない場合と比べて上昇し、さらに反応器から排出されるガス中に  $\text{CH}_3\text{Cl}$  および  $\text{COCl}_2$  は存在しなかった。塩素系中間生成物は  $\text{Ca(OH)}_2$  に吸収され  $\text{CaClOH}$  および  $\text{Ca(ClO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  として固定化されたことを確認した。

これらの結果から、本提案による  $\text{Ca(OH)}_2$  吸収剤が塗布された  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を充填したパッドベッド型プラズマ反応器を使用することによって、 $\text{CH}_3\text{Cl}$  および  $\text{COCl}_2$  のような非意図的な有害ハロゲン副生成物を排出することなくジクロロメタンを効率的に分解できることが分かった。

## 【参考文献】

1. 張崇昭, 中条克彦, 黄立維, 小島義弘, 小澤祥二, 松田仁樹 : 非平衡プラズマ反応による塩素, フッ素系ガスの分解挙動に及ぼす共存ガスと *in-situ* 固体吸収剤の影響, 化学工学論文集, Vol.28, No.5, pp.522-527, (2002).
2. 藤田隆文, 張崇昭, 小島義弘, 松田仁樹, 黄立維 : Cl<sub>2</sub>F 系ハロゲンガスの非平衡プラズマ分解に及ぼす O<sub>2</sub> 濃度の影響, 化学工学論文集, Vol.31, No.3, pp.226-230, (2005).
3. C. Fitzsimmons, F. Ismail, J.C. Whitehead, J.J. Wilman : The Chemistry of Dichloromethane Destruction in Atmospheric-Pressure Gas Streams by a Dielectric Packed-Bed Plasma Reactor, *J. Phys. Chem. A*, Vol.104, pp.6032-6038, (2000).
4. A.E. Wallis, J.C. Whitehead, K. Zhang : The Removal of Dichloromethane from Atmospheric Pressure Air Streams Using Plasma-Assisted Catalysis, *Applied Catalysis B*, Vol.72, pp.282-288, (2007).
5. M. Bilde, J.J. Orlando, G.S. Tyndall, T.J. Wallington, M.D. Hurley, E.W. Kaiser : FT-IR Product Studies of the Cl-Initiated Oxidation of CH<sub>3</sub>Cl in the Presence of NO, *J. Phys. Chem. A*, Vol.103, pp.3963-3968, (1999).

## 終章

本研究では、VOC(Volatile Organic Compounds)の処理における VOC の分解率ならびにエネルギー効率をさらに改善するために、蓄熱燃焼法ならびに非平衡プラズマ分解法を用いて各種 VOC の分解実験を行った。その結果、蓄熱燃焼法においては、処理対象ガス流量、VOC 濃度および共存成分などの処理条件をもとにエネルギー効率よく VOC を処理するために最適な装置の設計ならびに運転方法を構築するための技術的な指針が得られた。また、プラズマ分解法においては、VOC 分解率に及ぼす共存ガスの影響ならびに固体アルカリ吸収剤による有害ハロゲン副生成物の *in-situ* 吸収による生成・排出抑制効果について基礎的な知見が得られた。今後、さらに詳細な検討を進めることによって、本提案に基づく VOC 処理法は難分解性揮発有機化合物の低環境負荷処理法として確立していくものと期待される。

## 1. 本研究における検討と成果

現在、VOC による環境汚染が依然深刻な状況下にあり、とくに工場等の排ガス中に含まれる難分解性、有害性あるいは悪臭性 VOC の処理が急務となっている。また、これらの処理対象 VOC には、その構造中にフッ素、塩素あるいは臭素を含む有機ハロゲン化合物も含まれることから安全かつ適正処理が求められている。現在、比較的低濃度の VOC 処理に対してはおもに燃焼あるいは触媒酸化法等が用いられているが、これら低濃度の VOC の分解温度を維持するためには多量の燃料等のエネルギー源が必要となり、処理に伴う付加的な環境負荷が懸念される。さらに、ハロゲン系有機化合物の燃焼処理においては、分解過程でダイオキシン類あるいはホスゲンのような有害なハロゲン副生成物の生成が懸念されることから、これらの処理においては有害副生成物の発生を高度に抑制可能とする各種 VOC の無害化分解処理法の開発が求められている。

そこで本研究では、まず現行の VOC 燃焼処理法のうち比較的高濃度の高い VOC 分解処理法として最もエネルギー効率が低い蓄熱燃焼装置 RTO (Regenerative Thermal Oxidizer) のパイロットテスト機を用いたトルエン等の分解特性を調べた。とくに、これらの VOC 処理における RTO のエネルギー効率を高め、投入エネルギーを削減するために、各種装置設計因子ならびに運転操作因子が RTO の熱交換特性に及ぼす影響を検討した。さらに、実規模の RTO を用いて実排ガスの燃焼処理を行ない RTO の効率を低下させる要因とその対策について検討した。これらの結果より、RTO による VOC 処理において燃料を投入することなく処理可能な VOC の下限濃度を低下することができた。しかしながら、上記下限濃度に満たない難分解性あるいは悪臭性 VOC を RTO で処理するためには依然として燃料等の投入が必要であり、さらにエネルギー効率に優れた代替処理法の開発が必要である。そこで、燃焼法のように高温度を必要とせず基本的に常温において VOC の分解を可能とする非平衡プラズマ処理法に着目した。プラズマ処理法による VOC の分解率を向上するために、悪臭性 VOC の一つとしてイソブタノールの分解実験を行い、操作因子ならびに共存ガスがイソブタノールの分解率ならびに副生成物の生成メカニズムに及ぼす影響を明らかにした。さらに、有害なハロゲン副生成物を排出することなく有機ハロゲン化合物を分解処理するために、非平衡プラズマ反応場にハロゲンの吸収捕捉剤として固体アルカリを導入して代表的な有機ハロゲン化合物であるジクロロメタンの分解実験を行い、ハロゲン系 VOC のプラズマ処理で生成するハロゲン種を *in-situ* でアルカリ吸収除去するメカニズムについて明らかにした。以下に各章で得られた成果を概説する。



第 1 章では、RTO のエネルギー効率をさらに改善するために、パイロットスケールの RTO を用いてわが国において大気中への排出量が最も多い VOC であるトルエンの分解実験を行い、処理ガス流量、VOC 燃焼温度、蓄熱室におけるガス滞留時間およびサイクル運転のインターバルなどの各種運転パラメータがトルエンの分解挙動ならびに RTO の熱交換特性に及ぼす影響を調べた。その結果、トルエンは燃焼室内ガス温度 1,073 K 以上かつ燃焼室内ガス滞留時間 0.5 s 以上の条件においてほぼ 100 % 分解され、蓄熱体充填高さを 0.9 から 1.5 m にすると、処理対象ガス中に含まれるトルエンが自燃するために必要な最低濃度は 530 から 340 ppm まで低下した。このとき、セラミック製ハニカム蓄熱体の熱交換特性は蓄熱体の開孔部における処理対象ガスの滞留時間の増加に伴って増加するが、RTO 装置全体のエネルギー効率は本実験装置では処理ガス流量  $1,810 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  の条件で最大となった。これは、処置ガス量の減少によって壁面から放熱される熱量が処理対象ガスを加熱するために必要な熱量に比べて相対的に大きくなったためと考えられる。

第 2 章では、RTO による実排ガス中の VOC 処理において効率低下を引き起こす要因とその対策効果を検討するために、実規模の RTO を用いて鋳造工場のシエル鋳造ラインから排出される実排ガスに含まれるアンモニアおよびフェノールなどの悪臭物質の燃焼分解実験を約 1 ヶ月間継続して行った。その結果、シエル鋳造ライン排ガスにおけるおもな悪臭原因物質は *o*-クレゾールおよび *p*-クレゾールであることが明らかとなった。これらのクレゾールは RTO による燃焼分解によってほぼ 100 % 分解され、さらに三点式臭袋測定法による臭気指数は処理前の数値 40 から 21 まで減少することがわかった。また、本実験で使用した RTO の熱交換効率は 0.924 であり、第 1 章で用いたパイロットスケールの RTO における熱交換効率とほぼ同等の値を得た。なお、実排ガス中に含まれるタールが蓄熱体に付着すると RTO の性能低下の要因となるが、タールは RTO 前段に設置したステンレスフィルタでほとんど捕集され、蓄熱体へのタール付着量は微量であった。さらに、蓄熱体に付着したタールは 623 K で加熱処理することによって気化あるいは燃焼され、蓄熱体の表面から脱着することを確認した。

第 3 章では、大気圧下、常温で VOC の分解が可能なプラズマ処理法の VOC 分解率および完全酸化率を向上するために、wire-in-tube 型プラズマ反応器を用いて特定悪臭成分に指定されているイソブタノールの非平衡プラズマ分解実験を行い、低濃度 VOC (悪臭物質) の分解処理における共存ガスとくに共存する水分がプラズマ発生、イソブタノールの分解ならびに副生成物の生成に及ぼす

影響を検討した。この結果、イソブタノールの分解率は相対湿度の増加に伴って増加することが明らかになった。大気圧下、室温、空気雰囲気、相対湿度 60 % において反応器に SIE (Specific Input Energy) 値  $0.90 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  以上の電力を印加することによってイソブタノールはほぼ 100 % 分解し、イソブチルアルデヒド、アセトンおよびアセトアルデヒドが副生することを確認した。イソブタノールのプラズマ分解反応は水分の添加に伴い発生する OH ラジカルによって促進されたものと考えられる。さらに、イソブタノールの構造異性体の分解率もプラズマ反応雰囲気中の相対湿度の増加に伴って増加することを確認した。

第 4 章では、有害なハロゲン副生成物を生成・排出しない有機ハロゲン化合物の分解処理法を確立するために、あらたに固体アルカリ吸収剤を併用したパッドベッド型プラズマ反応器を提案し、固体アルカリ吸収剤による有機ハロゲン化合物のプラズマ分解によって発生する有害ハロゲン副生成物の *in-situ* 吸収効果を検討した。ここでは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  吸収剤が塗布された  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子を充填したパッドベッド型プラズマ反応器を用いてジクロロメタンの分解を行った。その結果、ジクロロメタンの分解率は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  をプラズマ反応場に導入することによって上昇することが明らかとなった。さらに反応器から排出されるガス中に  $\text{CH}_3\text{Cl}$  および  $\text{COCl}_2$  のような非意図的な有害ハロゲン副生成物は検出されず、塩素系中間生成物は  $\text{CaClOH}$  および  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  として  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に吸収・固定化されたことを確認した。

以上の結果より、蓄熱燃焼法あるいはプラズマ分解法を用いた各種 VOC の処理においてエネルギー効率の高効率化し、環境負荷を低減するために最適な分解処理条件を実験的に明らかにすることができた。

## 2. 今後の課題および展望

本検討によって、本研究で提案する VOC 処理法における低環境負荷のため最適条件因子を明確にすることができた。しかしながら、本提案における VOC 処理法をさらに省エネルギーでかつ汎用性のある処理法とするためには、以下の検討課題を解決する必要がある。

### 2-1. 蓄熱燃焼法におけるさらなるエネルギー効率の高効率化

#### 2-1-1. ハニカム蓄熱体仕様の最適化

第 1 章および第 2 章では、RTO の熱交換特性についておもに運転操作因子が及ぼす影響について検討を行い、各因子の最適解を実験的に明らかにした。し

かしながら、実際に熱交換を行なっている蓄熱体については1種類しか検討できていない。蓄熱および熱交換効率に影響を及ぼす蓄熱体の因子としては、材質、質量および伝熱面積などが考えられる。そのため、複数の蓄熱体を用いて熱交換特性を調べ、さらに耐熱性および耐熱衝撃性など RTO で使用するために必要不可欠な性質についても適性を調べ、最適な蓄熱体の仕様を見出す必要がある。蓄熱体自体の熱交換特性が向上することによって、RTO の省エネ化も一段と向上することが期待される。

### 2-1-2. ハニカム充填量の最適化

第1章で述べたように、蓄熱体の充填量を増加すると熱交換効率が上昇するため、VOC 燃焼温度を保持するために必要なエネルギーは低下する。しかしながら、蓄熱体の充填高さを増加する方法では、蓄熱体の圧力損失は上昇し処理対象ガスを RTO に導入する送風機の電力消費量が増加する。一方、蓄熱体の充填面積を広げる方法では蓄熱体の圧力損失は低下するため送風機の電力消費量も低下するが、RTO を設置するための設置面積が広く必要となる。ただし、蓄熱体の充填高さが低い場合には、蓄熱体垂直方向の長さあたりの温度差が大きいため耐熱性、耐熱衝撃性のある蓄熱体を使用しなければならない。そのため、RTO 設置許容スペースに収まる最適な蓄熱体の充填形状を見出す必要がある。

## 2-2. 非平衡プラズマ分解法の効率化と完全無害化

### 2-2-1. VOC の完全酸化率の向上

第3章では、イソブタノールの非平衡プラズマ分解において水分の共存によって分解率が上昇することを明らかにした。しかしながら、本実験条件では反応器の出口ガス中にアセトンおよびアセトアルデヒドが検出されており、イソブタノールに含まれる炭素の CO<sub>2</sub> 選択率は 1.0 に到達していない。OH ラジカルによる VOC の分解速度定数は物質によって様々な値をとることから、分解速度定数の小さい化合物をプラズマ分解する場合、水分の共存は分解率の低下を招くものと考えられる。そのため、アルコール以外の官能基を有する VOC についても同一条件においてプラズマ分解を行い、共存水分の影響を検討するとともに、CO<sub>2</sub> 選択率 1 を得るために必要な印加電力量を見出す必要がある。

### 2-2-2. 固体アルカリ吸収剤の検討

第4章では、プラズマ分解と固体アルカリ吸収剤を併用した有機ハロゲン化合物の無害化処理法を提案し、固体アルカリ吸収剤の *in-situ* 吸収効果を明らかにした。しかしながら、検討した固体アルカリ吸収剤は Ca(OH)<sub>2</sub> のみであり、

かつアルカリ吸収剤によるハロゲン副生成物の吸収速度あるいは吸収量に関する定量的な検討には至っていない。有機ハロゲン化合物の分解によって生成する有害なハロゲン副生成物の生成ならびに排出フリーには、アルカリ吸収剤の存在は必要不可欠である。カリウム、ナトリウム系のアルカリ吸収剤についてもハロゲン化合物の吸収特性を検討（データの蓄積）し、プラズマ反応場へのアルカリ吸収剤の最適な導入方法ならびにハロゲン化合物の吸収に必要な導入量を定量的に検討する必要がある。

また、ハロゲン化合物を吸収したアルカリ吸収剤の処理方法については検討に至っていない。そのまま廃棄物として処理する方法では、ハロゲン化合物が環境中に再放出される危険性もあるため、アルカリ吸収剤の処理方法の検討は必要不可欠である。

### 2-2-3. プラズマ反応場のスケールアップ

第3章および第4章では、ラボスケールのプラズマ反応器を用いて VOC 処理に対するプラズマ処理法の適用を検討した。プラズマ処理では電極に対して同じ電圧を印加した場合、電極間距離が短い方がプラズマ反応場のエネルギー強度が高くなり VOC の分解率は上昇する。本提案のプラズマ処理法を実用化するためには、処理流量の増加に併せてプラズマ反応場を拡大する必要があり、電極構造の最適化ならびにユニット化が必要不可欠である。さらに、今回の実験では高周波パルス電源装置を用いて電極に交流電圧を印加したが、電源装置自体のエネルギー効率については検討していない。VOC 処理に必要な消費電力量を削減するためにも電源のエネルギー効率を改善することは必要不可欠である。

## 3. 今後の展望

全世界における VOC の使用量ならびに環境中への排出量は、とくに開発途上国における人口増加および産業の発展に伴って、しばらくの間増加することが予測される。序章で述べたように健康被害および環境汚染問題の観点から環境中に排出される VOC は無害化処理される必要があるが、VOC の処理は生産性の向上に寄与しないため、事業者の自主的な取り組みによる VOC 排出削減対策には限界がある。そのため、VOC の排出量を削減するためには、法制度の整備と利用可能な処理技術、とくに低コストかつ無害化率が高い VOC 処理装置の普及が必須条件である。

本研究における成果は、難分解性揮発有機化合物の低環境負荷処理法の構築ならびにさらなる効率化を目指す上で有用な技術指針を与えるものと考えられる。蓄熱燃焼法は既に実用化されている VOC 処理法であるが、本提案によるエ

エネルギー効率の最適化方法は既存の蓄熱燃焼装置に対しても適用可能であるため、さらなる省エネ化運転のための具体的な技術指針として広く活用され、光化学オキシダントあるいは浮遊粒子状物質による大気汚染、健康被害さらには悪臭に関する苦情が減少することを期待する。また、固体アルカリ吸収剤を非平衡プラズマ反応場に導入する VOC 処理法は、オゾン層破壊物質、温室効果ガスならびに残留性有機汚染物質などに指定されている有機ハロゲン化合物の無害化処理において、有害なハロゲン化合物の排出を高度に抑制可能な非常に有用な手段である。本提案を通じて有機ハロゲン化合物の無害化処理が実用化され、オゾン層破壊および地球温暖化問題が早急に解消されるとともに、安全・安心な環境ならびに多様な生態系が維持されすべての生命体の持続可能な発展が達成されることを心から期待する。

# 謝辭

## 謝 辞

本研究は、名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻 松田仁樹教授のご指導によって行なわれたものであります。本研究の遂行および博士論文の作成に当たり、研究に対する態度、方針、活動など精神的な面から日常の研究活動に至るまでご指導・ご鞭撻を賜りました松田教授に厚くお礼申し上げます。今後も松田研究室での学位取得に恥じない研究・開発業務を遂行していく所存です。

本論文をまとめるにあたり、名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻 山澤弘美教授、辻義之教授、名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻 平出正孝教授の皆様方には、適切かつ有益なご教示を賜り誠にありがとうございました。また、本研究を進めるにあたりご助言、激励を頂きました名古屋大学大学院工学研究科 窪田光宏助教に深くお礼申し上げます。さらに、プラズマチームとして一緒に実験を行なった西井智広氏、横井瑛氏、仲村盛都氏、遠藤有紀氏、懇切丁寧な英語のご指導を頂きました **D. Kuchar** 氏、ならびに松田研究室の卒業生・在学生の皆様に感謝するとともに皆様の今後のご活躍をお祈り申し上げます。

職場におきましては、再度就学し学位を取得する機会を与えて頂きました新東工業株式会社 永井淳代表取締役社長をはじめとする役員の皆様のご多大なご理解に深く感謝いたします。また、新東工業株式会社新東エコテックカンパニー 後夷光一カンパニー長、中根幹夫営業グループマネージャーおよび後藤勝彦技術グループマネージャーには、会社業務と学位取得の両立にあたりご支援して頂きましたこと心よりお礼申し上げます。さらに、私の度重なる不在によって多大な負荷が発生したにもかかわらず円滑に業務を遂行していただいた技術グループRTO計画チーム各位をはじめとする皆様には心より感謝いたします。

最後になりましたが、学位取得を温かく見守ってくれた家族に心より感謝の意を表します。

2011 年 1 月

飯島 伸介

# 論文目録



## 1) 学会誌等

論文題目	公表の方法および時期	著者
1. トルエン分解におけるパイロットスケール蓄熱燃焼装置の高効率化に及ぼす蓄熱・放熱条件の検討	廃棄物資源循環学会論文誌, Vol.20, No.4, pp.252-261, 2009.	飯島伸介, 中山勝也, 窪田光宏, 松田仁樹
2. シェルモールド鑄造時に発生する臭気物質の蓄熱燃焼装置による燃焼分解	鑄造工学, Vol.82, No.1, pp.29-37, 2010.	飯島伸介, 中山勝也, 西村育夫, 霜田浩, 片桐猛
3. Decomposition of Dichloromethane and <i>In-Situ</i> Alkali Absorption of Resulting Halogenated Products by Packed-Bed Non-Thermal Plasma Reactor	J. Material Cycles and Waste Management (submitted)	S. Iijima, M. Nakamura, A. Yokoi, M. Kubota, L. Huang, H. Matsuda
4. 揮発性有機溶剤の非平衡プラズマ分解に及ぼす共存ガスの影響	廃棄物資源循環学会論文誌 (submitted)	飯島伸介, 遠藤有紀, 西井智広, 窪田光宏, 松田仁樹

## 2) 国際会議

論文題目	公表の方法および時期	著者
1. Effect of Self-Heat Circulation on VOCs Decomposition in Regenerative Thermal Oxidizer	Proc. International Symposium on EcoTopia Science 2007, ISETS07, pp.976-980, 2007. (CD-ROM)	<u>S. Iijima</u> , K. Nakayama, K. Ushiroebisu, M. Kubota, H. Matsuda
2. Optimum Conditions for Effective Decomposition of Toluene as VOC Gas by Pilot-Scale Regenerative Thermal Oxidizer	Proc. World Academy of Science, Engineering and Technology Vol.34, pp.492-497, 2008. (CD-ROM)	<u>S. Iijima</u> , K. Nakayama, D. Kuchar, M. Kubota, H. Matsuda
3. The Effect of Iron Ions on the Non-thermal Plasma Decomposition Characteristic of Chlorinated Organics in Water	Proc. 11 <sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology, pp.A483-489, 2009. (CD-ROM)	<u>S. Iijima</u> , A. Yokoi, T. Kawano, D. Kuchar, M. Kubota, H. Matsuda
4. Removal of Organic Halogens by Non-thermal Plasma Reactor Incorporated with Alkaline Sorbent	Proc. 6 <sup>th</sup> International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control, D014, 2010. (CD-ROM)	<u>S. Iijima</u> , A. Yokoi, M. Nakamura, M. Kubota, H. Matsuda

### 3) その他 (著書・解説、特許等)

論文題目	公表の方法および時期	著者
(著書、解説)		
1. RTO (蓄熱燃焼式排ガス浄化装置) による VOC 処理について	産業機械, No.668, pp.36-38, 2006.	<u>飯島伸介</u>
2. VOC 処理用蓄熱燃焼式排ガス浄化装置	産業機械, No.704, pp.26-28, 2009.	<u>飯島伸介</u>
3. VOC 処理装置導入におけるコストダウンの提案	塗装技術, Vol.48, No.619, pp.84-87, 2010.	<u>飯島伸介</u>
4. 化学物質の排出規制の現状と低環境負荷処理に向けて	粉体技術, Vol.2, No.12, pp.58-64, 2010.	<u>飯島伸介</u> , 松田仁樹
(特許)		
1. 排ガスの処理装置	特許 3348821	後夷光一, <u>飯島伸介</u>
2. 排ガスの処理装置	特許 3498523	後夷光一, <u>飯島伸介</u>
3. ガス処理装置	特許 3770998	今村正人, 中島紀一, 神道克美, <u>飯島伸介</u> 他 6 名
4. 排気ガス浄化装置	特開平 10-274029	今村正人, 中島紀一, 神道克美, <u>飯島伸介</u> 他 6 名
5. 排気ガス浄化装置	特開平 10-274030	今村正人, 中島紀一, 神道克美, <u>飯島伸介</u> 他 6 名
6. 触媒脱臭装置	特開 2000-035213	今村正人, 中島紀一, 神道克美, <u>飯島伸介</u> 他 4 名
7. 被処理ガス処理装置	特開 2000-042331	今村正人, 中島紀一, 神道克美, <u>飯島伸介</u> 他 4 名
8. 蓄熱燃焼装置	特開 2003-161424	<u>飯島伸介</u>
9. 蓄熱燃焼式排ガス浄化装置の運転制御方法及び装置	特開 2004-150681	<u>飯島伸介</u>
10. 排ガス浄化設備における運転制御方法及び装置	特開 2007-181788	<u>飯島伸介</u>