

オゾンを用いた脱臭装置の開発

Development of Deodorant System Using Ozone

芦川 正行*
Masayuki Ashikawa

伊勢 賢郎**
Kenrō Ise

安達 嗣雄***
Tsugio Adachi

萩谷 宏三****
Kōzō Hagiya

山口 達信*
Tatsunobu Yamaguchi

吉田 尚弘*
Naohiro Yoshida

要 約

オゾンアプリケーションの1つとして、西松式脱臭装置の開発を行い、某食品会社の排水処理施設にこの装置を取り付け、運転試験を実施した。

装置の性能評価を、官能試験法（6段階臭気強度表示法）と化学分析法（GC法）により行った。6段階臭気強度表示法では、規制基準値2.5をクリアし、GC法では、悪臭7物質中、硫黄化合物に対し92%以上の除去効率を得ることができ、特に硫化水素、メチルメルカプタンに関しては、99%以上という高効率を得られた。

目 次

- §1. はじめに
- §2. 悪臭の評価と除去
- §3. 脱臭装置の開発
- §4. おわりに

§1. はじめに

悪臭は、公害対策基本法によって、典型7公害の1つとして規制の対象となっており、騒音とともに最も被害訴え件数の多いものである。

しかし、悪臭に関する規制は他の公害より比較的遅く、昭和46年に初めて悪臭防止法が定められた。理由としては、

①個人差が著しく順応性も見られ、公害問題としても特殊な性格をもつことから、客観的な評価がむずかしかった。

②機器による悪臭の分析、及び量的測定の技術の開発が遅れ、機器よりも敏感な人間の嗅覚に頼らざるをえな

かった。

③悪臭の発生源は多種多様であり、それぞれの発生源に即して悪臭を効果的に防除する技術、装置の開発が非常に遅れていた。

などが挙げられる。近年、悪臭発生源である事業場の大規模化や、市街地のスプロール化によりこれら事業場に近接して住居が設けられるようになったことから、悪臭問題がさらに深刻化してきている。

技術研究部では、放射性塵埃を対象とした静電液滴捕集装置の開発を行なっている。技報前号「オゾンを利用したバイオクリーンエアシステムの可能性」では、この捕集装置とオゾンとを組合せた装置を想定し、低濃度オゾン水による微生物の不活化効果を確認し、その可能性を見出した。そこでは、オゾンのもつ優れた性質の1つである強力な殺菌作用を利用した。

今回紹介する西松式脱臭装置は、オゾンの持つ脱臭作用を取り入れ、しかも集塵機能をも兼ね備えたものである。

§2. 悪臭の評価と除去

2-1 悪臭の評価法

悪臭防止法では、悪臭の原因となっている物質を「悪

*技術研究部建築技術課
**技術研究部副部長
***技術研究部建築技術課長
****技術研究部原子力室

臭物質」として特定し、工場その他の事業場からの悪臭物質の排出を規制している。現在、Table 1に示す8種類が悪臭物質として指定されている。悪臭の測定には、嗅覚を用いる官能試験法と、悪臭物質そのものを定量する化学分析法がある。以下、これらの測定法について概要を説明する。

官能試験法は悪臭の分野のみで用いられるものであり、これには2つの方法がある。その1つは、悪臭を無臭空気希釈倍率をもって臭気濃度とする空気希釈法である。これには、におい袋法、ASTM注射器法、オルファクトメータ法、セントメータ法などがある。他の1つは直接嗅覚で、においの強さ、性質、認容性、公害の要素を評価する直接表示法である。これには、一般によく用いられるにおいの強さを6段階に分けて評価する6段階臭気強度表示法や、においの快・不快を9段階に分けて採点する9段階快・不快表示法などがある。Table 2に6段階臭気強度表示法を示す。

Table 2 6段階臭気強度

| 臭気強度 | 内 容 |
|------|------------------|
| 0 | 無臭 |
| 1 | やっと感知できるにおい |
| 2 | 何のにおいであるか判る弱いにおい |
| 3 | 楽に感知できるにおい(中程度) |
| 4 | 強いにおい |
| 5 | 強烈なにおい |

次に化学分析法には、ガスクロマトグラフ法(GC法)、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC-MS法)などの機器測定法と検知管法がある。

2-2 悪臭の除去法

現在、悪臭の除去技術には、Table 3に示すようなもの

Table 3 各種脱臭方法

| | |
|-------|--|
| 洗 浄 法 | 水洗浄法……悪臭ガス中のうち水に対する溶解度が大きい物質を水のみ使用し除去する。 |
| | 薬液洗浄法……悪臭ガス中、水に対する溶解度が小さい物質を酸、アルカリ溶液や酸化剤等を用い悪臭成分を中和反応により液中に固定させたり、酸化反応により無臭物に分解し、除去する。 |
| 燃 焼 法 | 直接燃焼法……悪臭ガス中の可燃性成分が燃焼可能な範囲にあるか、または高濃度で排出される場合に用いられ、高温(600~800℃)で臭気ガスを完全燃焼させ酸化分解させる。 |
| | 触媒燃焼法……貴金属あるいは半金属の触媒を用いて、比較的低温(300~400℃)のなかで酸化分解させる。 |
| 吸 着 法 | 物理吸着……活性炭などの吸着剤により臭気ガスを吸着させ除去する。 |
| | 化学吸着……イオン交換樹脂などにより臭気ガスを吸着させ除去する。 |
| 酸 化 法 | ……オゾン、塩素等の酸化力の大きい物質を用いて行う。 |
| 生物分解法 | ……土壌や活性汚泥を用い微生物により臭気ガスを処理する。 |

がある。脱臭法の選定には各発生源の臭気成分を十分に調査する必要がある。これらの技術のうち、本開発ではオゾンと活性炭とを組合せた方式を採用した。一般にオゾン脱臭装置は、下水、し尿臭を対象に使用されており、他の脱臭法たとえば、燃焼法、活性炭吸着法、中和法等と容易に併用することができ、しかも、それぞれの効果を増すことが可能である。Table 4に物理吸着剤の種類及び物性を示す。ここで活性炭について簡単に述べる。活性炭は、他の脱臭法と組合せ高次用脱臭剤として、よく用いられるが、主な特徴は次のとおりである。

- ①比表面積は、700~1500m²/gであり、ほかの吸着剤にくらべて著しく大きい。
- ②平均孔径が12~40Åであり、一般ガス、溶剤の分子径に近くこれらの吸着に有利である。
- ③非極性分子に対する選択吸着性が大きく、炭化水素の吸着に適する。しかも低濃度領域においても吸着量が大きい。

Table 1 悪臭成分の性状

| | 化学式 | 式量 | 蒸気密度 (空気=1) | 融点 (℃) | 沸点 (℃) | 溶解度 g/100g水 | 発火点 (℃) | 燃 焼 熱 (kcal/mol) | 爆発限界 (Vol %) | | 臭気限界※ (ppm) |
|-----------|--|--------|----------------|-----------|-----------|---|------------|---------------------|-----------------|-----|----------------|
| | | | | | | | | | 下限 | 上限 | |
| アンモニア | NH ₃ | 17.3 | 0.59 | -77.7 | -33.6 | 89.9, 52.0 ²⁰ 7.4 ⁹⁶ | 651 | 91.4 | 16 | 25 | 0.037, 43 |
| アセトアルデヒド | CH ₃ CHO | 44.05 | 1.52 | -123.5 | 20.2 | ∞ | 185 | 278.6 | 4.1 | 55 | 0.07, 0.21 |
| トリメチルアミン | (CH ₃) ₃ N | 59.11 | 2.04 | -124 | 2.8 | 易 | 190 | 578.6 | 2.0 | 12 | 0.4 |
| メチルメルカプタン | CH ₃ SH | 48.11 | 1.66 | -121 | 6 | 微 | | 363.0 | | | 0.00099, 0.041 |
| 硫化メチル | (CH ₃) ₂ S | 62.13 | 2.14 | -83.2 | 37.5 | 不 | 205 | 521.1 | 2.2 | 20 | 0.48 |
| 二硫化メチル | CH ₃ SSCH ₃ | 94.20 | 3.25 | 液 | 109.5 | | | 655.4 | | | 0.0076 |
| スチレン | C ₆ H ₅ CH=CH ₂ | 104.15 | 3.59 | -31 | 145.8 | 微 | 490 | 1050.5 | 1.1 | 6.1 | 0.017, 0.047 |
| 硫化水素 | H ₂ S | 34.08 | 1.18 | -85.5 | -60 | 437 ⁰ mℓ 186 ¹⁰ mℓ | 260 | 122.5 | 4.3 | 45 | 0.0011, 1.0 |

※Leonardos, G. et al; J. APCA Vol. 19, No.2, p. 91. 1969より抜粋。一部他書より補充。

閾値2つの数字があるのは2つ以上の文献値があることを示し、3つ以上の文献値が掲載されている場合最小値と最大値を選んだ。

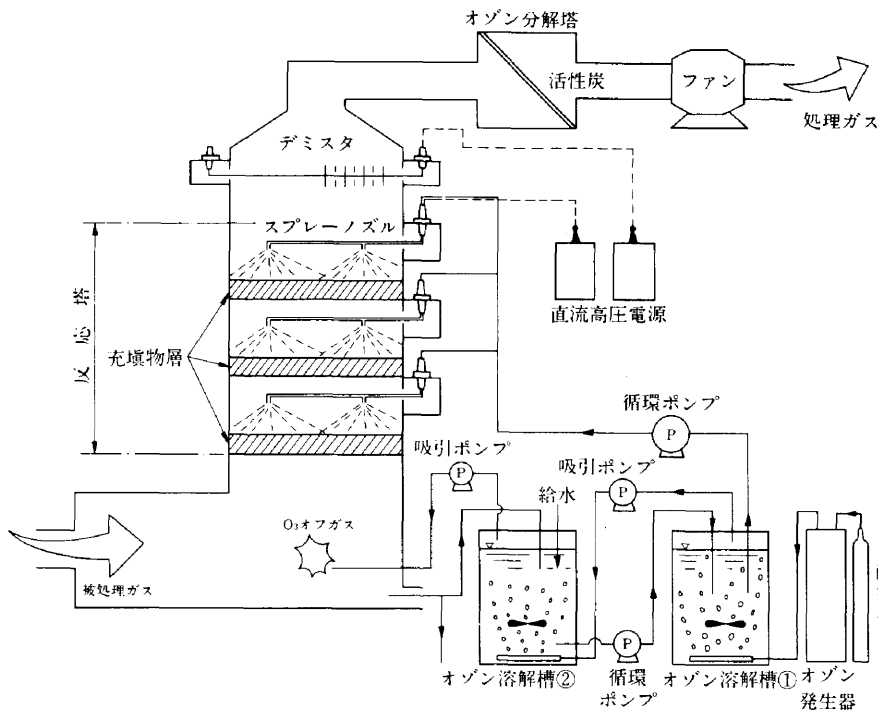


Fig.1 西松式脱臭装置

Table 4 各種工業用吸着剤の物性

| | 活性炭 | | シリカ ゲル | アルミ ナゲル | 活性白土 | | モレキュラ シーブス (ゼオライト系) | モレキュラ シービング カーボン |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|---------|---------------------------|------------------------|
| | 粒状 | 粉末 | | | 粒状 | 粉末 | | |
| 真密度 (g/cm ³) | 2.0~2.2 | 1.9~2.2 | 2.2~2.3 | 3.0~3.3 | 2.4~2.6 | 2.4~2.6 | 2.0~2.5 | 1.9~2.0 |
| 粒密度 (g/cm ³) | 0.6~1.0 | — | 0.8~1.3 | 0.9~1.9 | 0.8~1.2 | — | 0.9~1.3 | 0.9~1.1 |
| 充填密度 (g/cm ³) | 0.35~0.6 | 0.15~0.6 | 0.5~0.85 | 0.5~1.0 | 0.45~0.55 | 0.3~0.5 | 0.6~0.75 | 0.55~0.65 |
| 空閑率 (—) | 0.33~0.45 | 0.45~0.75 | 0.4~0.45 | 0.4~0.45 | 0.4~0.45 | 0.4~0.7 | 0.32~0.4 | 0.35~0.42 |
| 細孔容積 (cm ³ /g) | 0.5~1.1 | 0.5~1.4 | 0.3~0.8 | 0.3~0.8 | 0.6~0.8 | 0.6~0.8 | 0.4~0.6 | 0.5~0.6 |
| 比表面積 (m ² /g) | 700~1500 | 700~1600 | 200~600 | 150~350 | 100~250 | 100~250 | 400~750 | 450~550 |
| 平均孔径 (Å) | 12~40 | 15~40 | 20~120 | 40~150 | 80~180 | 80~180 | — | — |
| 水に対する性質 | ← 疎水性 | | | | 親水性 → | | | |

2-3 西松式脱臭システム

Fig.1に西松式脱臭システムの概要を示す。被処理ガスは、充填物層上部のスプレーノズルから荷電噴霧されたオゾン水により、充填物層内及び気相中で悪臭成分と塵埃の除去、並びに有害な微生物の殺菌が行なわれる。その後反応塔で除去しきれなかった塵埃とともに、ミスト捕集のためのデミスタを通り、オゾン分解塔を経て排出される。

この装置の特徴は、以下のとおりである。

- (1)反応塔の充填物層を多段に分け漏れ棚方式とし、チャンネルング(充填物層内での水みちの形成)や液ガス分布の均一化を図る。
- (2)スプレーノズルに高電圧を印加し、噴霧水滴を帯電させるとともにさらに微細化する。これにより充填物層へのオゾン水の均一噴霧、及び気相中における被処理ガスとの接触効率を高め、荷電水滴による塵埃の捕集を図る。
- (3)ミストや反応塔で除去しきれなかった塵埃は、高電圧

を印加したデミスタ（技報前号「高性能静電液滴捕集と排液処理技術」のミストエリミネータに相当する。）により、非常に高い効率で捕集される。

(4)ファンをプロセスラインの最後に配置することにより系全体を負圧に維持し、悪臭、オゾン臭の漏れ防止を図る。

(5)オゾン発生器で作られたオゾンを有効利用するため、オゾン溶解塔を2槽にし、①槽で溶解しきれなかった余剰オゾン②槽で溶解させ、これを①槽への供給用とした。また、②槽で溶解しきれなかった排オゾンは、反応塔手前のラインに放出し、脱臭の補助とする。

この装置は実用新案出願中である。

§ 3. 脱臭装置の開発

3-1 N食品会社における悪臭の現況

N食品会社事業場（神奈川県）では、雑排水の量が1日のうちで大きく変動するため、排水処理システムの中に調整槽を設けている。この調整槽での攪拌はエアレーションで行なっており、その排気口から悪臭が排出されている。この臭気が気象条件によっては、工場の一部の施設内に滞留することがあり作業員に不快感を与えている。

3-2 脱臭装置

西松式脱臭システムを基本概念に、現地試験用の脱臭装置を試作し、N食品会社に設置して性能試験を行なった。Fig.2に装置概要を示す。装置は、荷電噴霧やデミスタは用いず、オゾンによる脱臭作用をメインに考えてあり、オゾン水を製造するオゾン溶解塔、オゾン水により悪臭成分を分解する反応塔、及び活性炭を充てんしたオゾン分解塔からなる。

すなわち

オゾン溶解塔……オゾン発生器で作ったオゾン、オゾン溶解塔底部の散気盤より微細気泡にして水中に溶解させ、オゾン水を製造する。

反応塔……漏れ棚を3段とし、40cm角の縦ダクトに下部より40、15、15cmの高さで充てん物を敷き詰めた。各段の充てん物層の上には、超微粒噴霧ノズルを5個ずつ計15個配置し、オゾン水を噴霧させる。Photo 1に反応塔を示す。

オゾン分解塔……処理ガス中の未反応オゾンに活性炭で分解する。なお、微量の残留悪臭を補完的に吸着する。

Photo 2, 3に分解塔を示す。

Table 5に装置の仕様を示す。

3-3 実験方法

調整槽より臭気ガスを装置内に2 m³/minの割合で吸

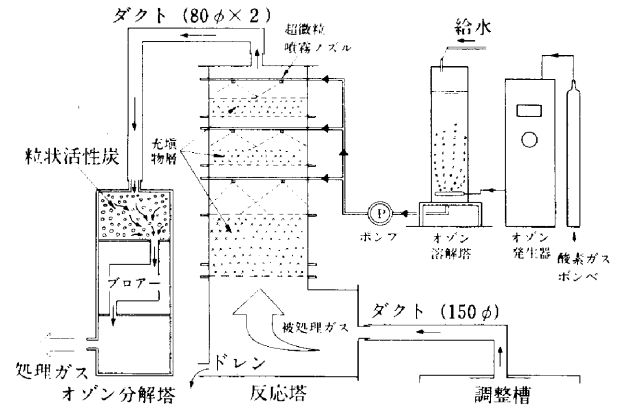


Fig.2 現地試験装置

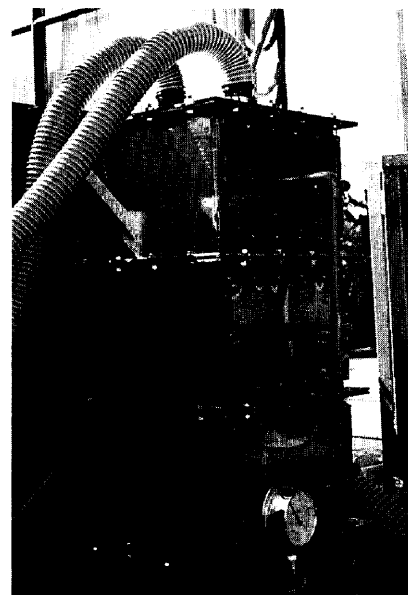


Photo 1 反応塔



Photo 2 オゾン分解塔

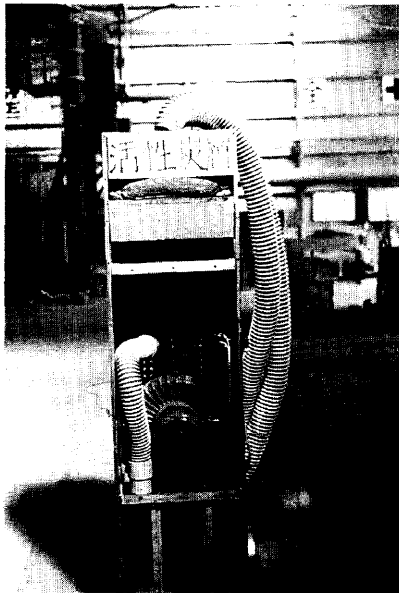


Photo 3 オゾン分解塔内部

Table 5 装置の仕様

| 機器, 部品名 | 仕様 |
|---------|---|
| オゾンナイザー | オゾン発生量 50g/h |
| オゾン溶解槽 | 容積 20ℓ |
| 循環ポンプ | 3φ 200V 1.5kW |
| 散気盤 | 孔径 2mm ステンレス製 |
| 反応塔 | 超微粒噴霧ノズル 圧力1~2kg/cm ² に於ける散水量2~3ℓ/min 散水角度 90° 充填物 軟質塩ビ製中空パイプ(ℓ=1.0~1.5cm) |
| オゾン分解塔 | 活性炭 粒状 ファン 3φ 200V 0.27kW |
| その他 | 配管 VP16, VP20 |

引し、オゾン分解塔の排出口で採取したガスを、官能試験法及び化学分析法により評価した。

(1)官能試験法

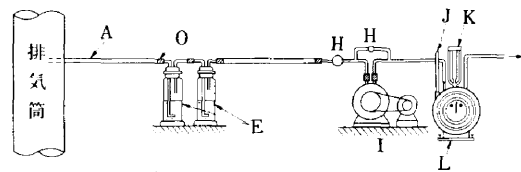
サンプルは未処理のもの、オゾン分解塔(活性炭)だけで処理したもの、及び反応塔とオゾン分解塔で処理したものの3種類とした。これらのサンプルを、8名のパネル(判定者)に順不同で配布し、6段階臭気強度表示法に従って判定してもらった。

(2)化学分析法

化学分析法と官能試験法とは互いにラップするものではなく、補完し合う性質のものである。より適切な装置開発という立場からすれば被処理ガスがどんな成分からなり、また、成分ごとの除去効率にどのような差異を生ずるかを調べることは、非常に重要なことである。

そこで化学分析法のうちの代表的なGC法を用い、悪臭8物質のうち明らかに含まれていないスチレン(ポリエチレン, FRP, 化粧合板製造工場などから検出される)を除いた7物質について、装置入側, 出側での濃度を測定し、成分ごとの除去効率を求めた。

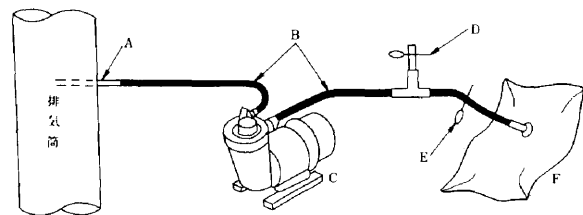
なお、サンプリング並びに分析は神奈川ポリューションエンジニアリング(株)に依頼した。この7物質は法的にその測定方法が定められており、サンプリング方法をFig.3, 4に、採取風景をPhoto4, 5に示す。



- A: テフロンチューブ
- E: 吸収びん
- H: 流量調節コック
- I: 密閉式吸引ポンプ (0.5~5 l/min)
- J: 温度計
- K: 圧力計
- L: 湿式ガスメータ (1回転 1 l)
- O: シリコンゴム管

| 吸収物質 |
|----------|
| アンモニア |
| トリメチルアミン |
| アセトアルデヒド |

Fig.3 溶液吸収



- A: 試料採取管
- C: 試料採取用ポンプ
- E: サンプルスクリューコック
- B: 導管
- D: バイパススクリューコック
- F: 試料採取用バッグ

| 採取物質 |
|-----------|
| 硫化メチル |
| 二硫化メチル |
| 硫化水素 |
| メチルメルカプタン |

Fig.4 バッグ採取

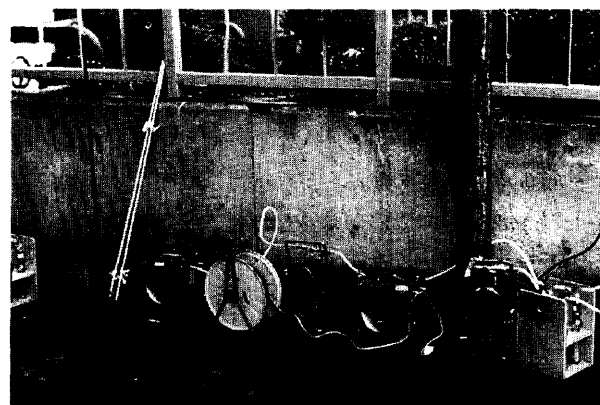


Photo 4 GC法による化学測定(吸収液へのガス固定)

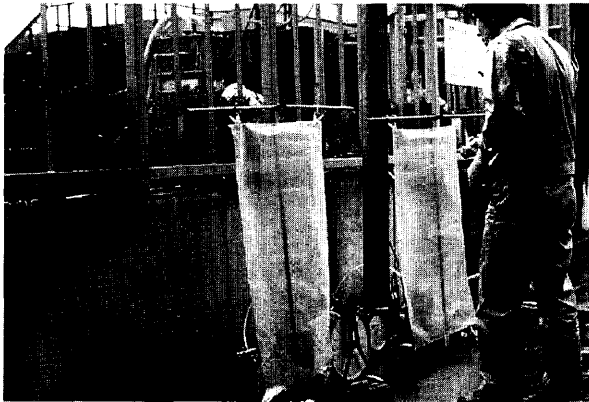


Photo 5 GC法による化学測定
(エアータックへのガス捕集)

3-4 実験結果及び考察

(1)官能試験法による評価

悪臭防止法では、敷地境界線における規制基準の範囲を臭気強度2.5以下、地域の自然的・社会的条件により悪臭に対する順応性のみられる場合は、3.5以下としている。Table 6に試験結果を示す。

Table 6 官能試験結果

| サンプルNo. | パネ | | | | | | | | 8名のパネ ルの平均値 |
|---------------------|----|---|---|---|---|---|---|---|----------------|
| | A | B | C | D | E | F | G | H | |
| 1 (未処理) | 4 | 5 | 5 | 3 | 4 | 1 | 5 | 1 | 3.5 |
| 2 (活性炭) | 3 | 2 | 3 | 3 | 1 | 2 | 5 | 3 | 2.75 |
| 3 (オゾン水 +活性炭) | 2 | 2 | 2 | 3 | 1 | 1 | 5 | 4 | 2.5 |

パネル8名の判定値の平均から、未処理のものでも数値的には規制基準内であるが、パネルの中には二度と嗅ぎたくないと感じた者も多かった。活性炭処理では、3.5から2.75に減少した。これは、活性炭の吸着作用によるものである。反応塔と活性炭で処理すると2.5となり、ここではじめて感覚的に許容できるものとなった。

また、この活性炭処理のものとオゾン水+活性炭処理のものとは、臭気強度に大きな差はないが、においの性質は前者は生ガスのおいりに近く、後者はオゾンにより分解されて別の成分に変質したものと活性炭で分解しきれない弱いオゾン臭とが混ったにおいである。このオゾン臭に関して数値的に把握するため、オゾン水噴霧時に装置出口にオゾン計(ダイレック社製Model1003-AH)をセットして、活性炭有無による比較測定を行なった。活性炭がない時には、20~50ppmと高濃度であった

が、ある時では、0.02~0.05ppmと環境基準値の0.1ppmを大きく下回っていた。

臭気強度と度数(その強度と判定したパネルの数)の関係を示したFig.5によると、オゾン水+活性炭の場合に比べ、活性炭の処理によるものの方が評価が集中的(評価の個人差が少ない)かつ、不快感がより大きいことを示している。

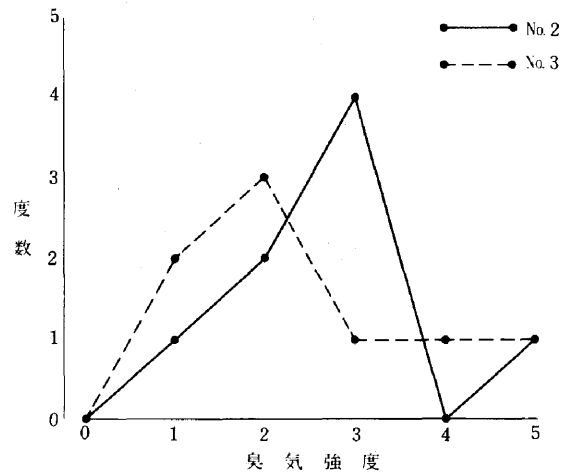


Fig.5 臭気強度一度数分布

(2)GC法による評価

GC法による分析結果をTable 7に示す。装置の入側で規制基準値を上回っていたメチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル、二硫化メチルの硫黄化合物については、非常に高い除去効率を得た。しかし、この数値は装置出側濃度が定量限界を下回っていたため、定量限界値を出側濃度として計算したので実際の除去効率は更になる可能性がある。

Table 7 GC法測定結果

| 法定物質 | 濃度(ppm) | | 除去効率 (%) | 神奈川県規制基準 (敷地境界) (ppm) |
|-----------|---------|-----------------|----------|--------------------------|
| | 入側 | 出側 | | |
| *アンモニア | 0.11 | 0.07 | 36.4 | 2.0 |
| メチルメルカプタン | 0.22 | N.D (0.0005) | 99.8 | 0.002 |
| 硫化水素 | 0.38 | N.D (0.001) | 99.7 | 0.02 |
| 硫化メチル | 0.013 | N.D (0.001) | 92.3 | 0.01 |
| 二硫化メチル | 0.017 | N.D (0.001) | 94.1 | 0.009 |
| *トリメチルアミン | N.D | N.D | — | 0.005 |
| *アセトアルデヒド | 0.049 | 0.041 | 16.3 | 0.05 |

注1. 除去効率の算出に当たり、出側がN. D(定量限界)の場合、()内の定量限界値をもって代用し、計算した。

注2. *印を付した成分は、入側にてすでに環境基準をクリアしているもの。

また、他の3物質については入側濃度がすでに環境基準値以下であったが、除去効率を算出するとかなり低い値である。しかし文献によれば、アミン類やアルデヒドはオゾンと良く反応して分解すると報告されているので、入側濃度が環境基準値を越えるほど高くなると、除去効率も上昇すると予想されるが、確認する必要がある。

§4. おわりに

今回、オゾンの特徴の1つである脱臭作用に注目し、西松式脱臭装置を開発し現地試験を行なった。この装置の性能を6段階臭気強度表示法とGC法で評価した。6段階臭気強度表示法では、パネルの個人差や順応性がみられ評価のバラツキがあったものの、規制基準値の下限である2.5をクリアすることができた。また、GC法においても硫黄化合物については92%以上の除去効率を得、特にメチルメルカプタン、硫化水素については99%以上の高効率であった。入側濃度がすでに規制基準値を下回っていた残りの3物質については、濃度が非常に薄かったため除去効率は良くなかったが、西松式脱臭システムの荷電噴霧を用いれば、これら低濃度物質に対してもその除去の可能性は充分ある。

今回得られた結果をもとにして、西松式脱臭システムを更にレベルアップすべく開発実験を進めて行く計画である。

参考文献

- 1) (社)化学工学協会編「悪臭・炭化水素排出防止技術(1)~(3)」技術書院
- 2) 悪臭公害研究会編「悪臭と官能試験」
- 3) 環境庁大気保全局編「悪臭防止法」
- 4) 加藤龍夫, 石黒智彦, 重田芳廣著「悪臭の機器測定」(株)講談社