

# 直接燃焼および触媒燃焼における アスファルト臭気成分の分解性能評価

AUTHOR

蓬業秀人<sup>\*1</sup> HORAI Hideto

概要

ABSTRACT

道路舗装は、老朽化した舗装の打ち換えで発生するアスファルト・コンクリート塊から再生骨材を製造し、アスファルト混合物に一定割合を混合して再利用するリサイクル合材の割合が7割を占めている。そして、この合材を製造する再生骨材の乾燥加熱プロセスでアスファルト由来のVOCが生成し悪臭の原因となっている。このVOCは、不特定多数の炭化水素が主成分で、悪臭を誘発している成分すべてを特定して対策を講じることは現実的ではない。したがって、これらの悪臭成分を確実に無臭成分に分解することができる燃焼式脱臭法がアスファルトプラントには有効である。燃焼式脱臭法は、主として直接燃焼式と触媒燃焼式が実用化されている。これらは高温の酸素雰囲気中で悪臭成分を無臭の二酸化炭素と水とに分解することにより95%以上の脱臭効率を実現している。

本報告では、直接燃焼および触媒燃焼において、アスファルト由来の悪臭成分であるVOCを経済的に効率よく無臭成分に酸化分解することができる温度や滞留時間などの諸条件を検討している。その検討結果によると、出口臭気濃度1,000以下、脱臭効率95%以上を達成するためには、直接燃焼式脱臭法で800℃以上の温度が、触媒燃焼式脱臭法においては、SV=10,000の場合に250℃以上、SV=20,000の場合に300℃以上、SV=30,000の場合には350℃以上の温度が必要であることを明らかにしている。

キーワード: アスファルトプラント, リサイクル, ブルースモーク, VOC, 悪臭, 脱臭

1. はじめに

アスファルトプラント(以下、APと記述)は、道路舗装材であるアスファルト混合物(以下、合材と記述)を製造するための建設機械である。このAPからアスファルト由来の臭気成分であるVOC: Volatile Organic Compound(揮発性有機化合物)がブルースモークやオイルミストと化して生成し悪臭の主因となっている<sup>1)</sup>。

老朽化した道路舗装の打ち換えで発生するアスファルト・コンクリート塊(以下、アスコンガラと記述)は、資源の有効活用と廃棄物の減量を目的とする建設リサイクル法(建設工事に係る資材の再資源化等に関する法律)の下で特定建設資材に指定されている。一定規模の要件を満たす解体工事で発生したアスコンガラは、積極的な再資源化と適正な処理を行うことが義務付けられる。現在では、このアスコンガラを破砕して粒度調整を施したものを再生骨材(以下、R材と記述)とし、これを乾燥加熱してその一定割合を合材に混合して再利用するリサイクル合材(以下、R合材と記述)が7割を占めている。

とりわけ、このR材を160℃前後まで乾燥加熱するプロセスにおいて、これを担うリサイクルドライヤ(以下、Rドライヤと記述)からアスファルト由来のVOCがブルースモークやオイルミストと化して生成し悪臭の原因となっている。R材は、質量比で

5%前後のアスファルトを包含しており、表面にアスファルト被膜を形成している。これがRドライヤで熱風と接触して加熱されることによりアスファルトの蒸気圧が高まりVOCが発生するものと考えられる。これらのVOCは、Rドライヤからの排ガスと共に煙突から排出される。そして、大気へ拡散しながらも温度が低下することにより地上へと沈降してくる。このことにより、季節変動や風向きAPの立地条件などにより近隣住民から悪臭の苦情が寄せられる場合がある。

この悪臭苦情は、悪臭防止法<sup>2)3)</sup>の定めにより適正な対策が求められることは言うまでもない。同法では、自治体が指定する区域ごとに臭気の規制値が定められている<sup>4)5)</sup>。APにおける悪臭の初動対策としては、煙突を高くして排ガスの拡散を促進させて臭気の着地濃度を低減させることも有効な手段となる。合わせて、R材の加熱温度を品質やハンドリング性に影響を及ぼさない範囲で低く抑えてVOCの発生量を減じるなどの方策も有効である。そして、これらの臭気対策を施しても状況が改善しなければ本格的な脱臭装置<sup>6)</sup>の導入の検討を進める必要がある。

現在社会実装されている有効な脱臭手法<sup>7)</sup>としては、悪臭成分を活性炭などで吸着除去する吸着法<sup>8)</sup>、化学薬品などで臭い成分を洗浄分解する薬液洗浄法<sup>9)</sup>、臭い成分を高温に

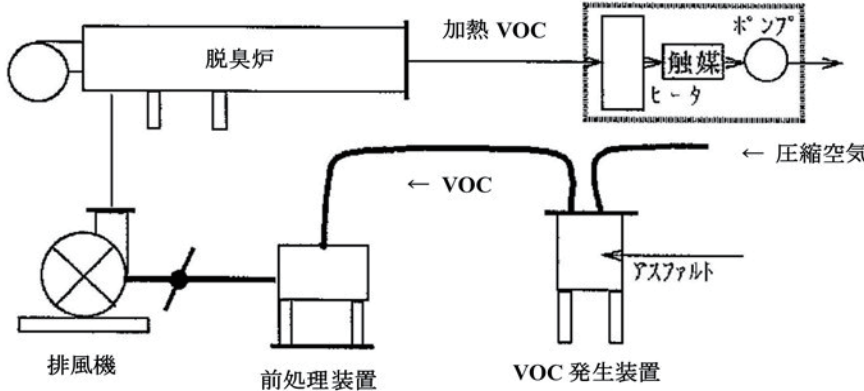


図-1 VOC脱臭実験装置全体フロー

加熱して酸化分解する燃焼法<sup>10)</sup>等を挙げることができる。いずれの脱臭方式を採用するにあたっては、悪臭成分を特定し、その特性を把握したうえで最も効率よく、しかも経済的に脱臭処理を行うことができるシステムを検討することが重要である。

ところで、APから発生する臭気成分は、アスファルト由来の不特定多数の揮発性有機化合物(VOC)であることは既に触れている。しかも、温度が高い酸素雰囲気中で酸化反応が指数関数的に進行し、ニオイの官能基であるカルボキシル基(-COOH)、アルデヒド基(-CHO)、ケトン基(=CO)などが付与した炭化水素化合物が増殖してくる。それゆえに、排ガスが包含している悪臭成分のすべてを特定することは現実的ではない。そこで、ニオイの官能基が水素、酸素、炭素で構成されていることに着目して、これらを高温で酸化することにより、無臭の水と二酸化炭素とに分解できれば合理的な脱臭手段となり得る。

以上のことが、臭気成分を確実に無臭成分に酸化分解することができる燃焼式脱臭のAPへの適用事例が多くなっている根拠とされる。

実用化された燃焼式脱臭には、直接燃焼式と触媒燃焼式<sup>11)</sup>とがあり、これらは酸素雰囲気中で悪臭成分を完全燃焼(無臭成分に酸化分解)させ、95%以上の脱臭効率(悪臭除去率)を実現している。触媒燃焼式<sup>10)</sup>は、白金などの触媒作用を利用することにより直接燃焼式に比べて低い温度での脱臭が可能となる。なお、蓄熱式脱臭は、熱の回収に蓄熱体を利用しており直接燃焼式に分類される。

本報告では、加熱されたR材のアスファルト被膜から生成する不特定多数のVOC全てを特定するのは現実的でないことに鑑み、直接燃焼式脱臭と触媒燃焼式脱臭にフォーカスし、VOCを経済的に効率よく無臭成分に酸化分解するための諸条件を検討している。さらに、既往の研究論文から加熱したアスファルトから揮発生成するVOC(臭気成分)の生成メカニズムを整理した上で、新たな知見を交えて脱臭メカニズムを検討している。



写真-1 VOC脱臭実験装置全景

2. 実験方法

間欠運用が多用されるAPでは、刻一刻と運転状況が変化しており、このことにより排ガス量、温度、酸素濃度、水蒸気量などが変動し、臭気濃度や臭気成分に大きく影響を及ぼすものと考えられる。本実験では、このように多くの外乱要因を含んだAPの臭気を供試体として用いるのではなく、この外乱要因を排除して脱臭性能の本質を評価するために、模擬的にアスファルト由来のVOC(臭気成分)を連続して安定的に発生させ、これを用いて直接燃焼および触媒燃焼で脱臭するための諸条件を検討している。

以下の節では、実験装置の概要を示したうえで実験方法の詳細について触れている。

2.1 実験装置

図-1と写真-1に示す実験装置により直接燃焼および触媒燃焼で脱臭するための諸条件を検討している。図と写真より、写真手前右側に設置している円筒型の容器がVOC(臭気成分)発生装置である。生成するVOCを写真手前の左側に設置した前処理装置で粘着ミスト分を除去しVOCのみを写真奥の左側に設置した排風機で吸引している。そして、吸引したVOCを写真奥右側の脱臭炉へと送り込んでいる。直接燃焼に関しては、脱臭するための諸条件ごとの供試体を脱臭炉の出口でサンプリングしている。触媒燃焼に関しては、脱臭炉で予め温度調節したVOCを図に示すように電気ヒータで目的の温度に昇温したものを触媒へと導いている。

\*1 日工株式会社 技術本部 理事 博士(工学)





以下では、本実験で用いた機器類の詳細な特徴と仕様を述べる。

2.1.1 VOC(臭気成分)発生装置

写真-2に示すVOC(臭気成分)発生装置は、連続して安定的にアスファルト由来のVOCを生成させるために考案した装置である。APのRドライヤ内部では、R材が熱風と接触して加熱されることによりアスファルト被膜からVOCが揮発するものと考えられる。しかしながら、本実験においてR材の加熱をバッチ処理した場合、質量比で5%足らずのアスファルト被膜からは、時間の経過に伴い生成するVOCの成分が大きく変動することが容易に想定される。そこで、安定したVOC成分をアスファルトから生成するために、300℃に加熱した潤沢なストレートアスファルトの中へ圧縮空気を直接吹き込んでVOCを発生させている<sup>12)</sup>。そして、吹き込む空気量を任意に可変することにより、生成するVOC濃度を自在に調節できるようにしている。

VOC発生装置の主仕様を以下に列記する。

- ・アスファルト充填容量 : 36 L
- ・アスファルト種類 : 80-100ストアス
- ・加熱方式 : 電気+プロパンガス
- ・加熱温度 : 250~300℃
- ・空気吹き込み量 : 1~5 L/min

同VOC発生装置は、バッチ方式で加熱しているため厳密には時間経過に伴い残留アスファルト成分と生成するVOCとが高分子化して行くことが予測される。ただ、潤沢に充填したアスファルト量に比べてVOCの生成量が極少量であることと、生成するVOC量が吹き込む空気によるアスファルトの酸化分解が支配的となることにより、短時間での運用であればVOC成分への影響は限定的であると考えられる。とりわけ、生成するVOC成分の安定化を図るために実験に用いたアスファルトは、VOCの発生時間に応じて定期的に交換することを前提としている。

2.1.2 直接燃焼式脱臭炉

写真-3に示す直接燃焼式脱臭炉は、内壁に100mm厚の耐火セラミックファイバーを施工した横置き円筒型の炉である。灯油焚きバーナを備え、形成される火炎外周部より被処理ガスを導入する構造となっている。

脱臭炉の主仕様を以下に列記する。

- ・製造メーカー : サンレー冷熱製
- ・全長×内径 : 3,000 mm×φ600mm
- ・内容積 : 0.85 m<sup>3</sup>
- ・燃焼量 : 低燃11 L/h 高燃 27 L/h
- ・温度制御範囲 : 200~1,000℃
- ・使用燃料 : 白灯油

とりわけ、バーナ燃焼量が高燃と低燃の二段切り換え方式であるため、温度の制御は処理ガス量を変化させて調節している。



写真-2 VOC(臭気成分)発生装置

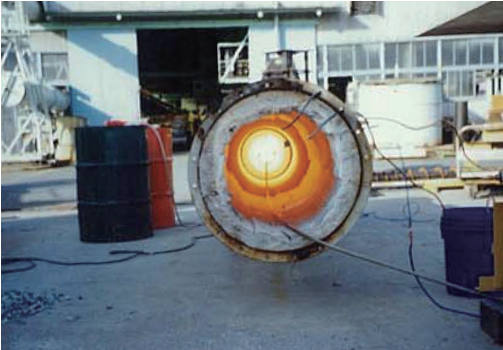


写真-3 直接燃焼式脱臭炉

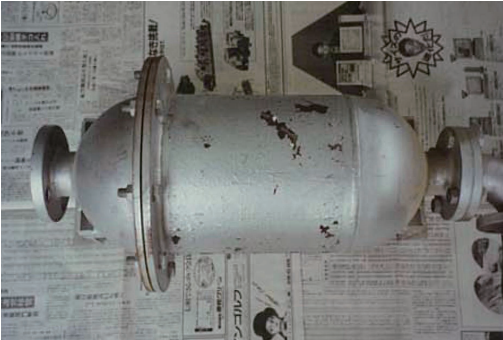


写真-4 白金触媒反応器

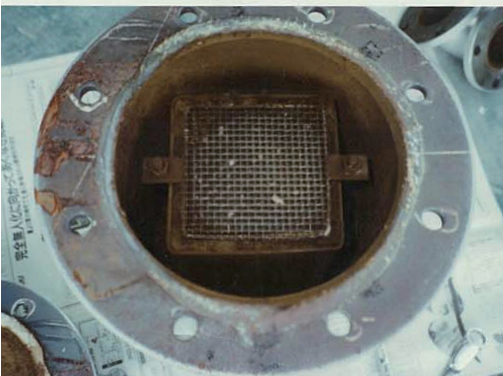


写真-5 反応器内部の白金触媒担体

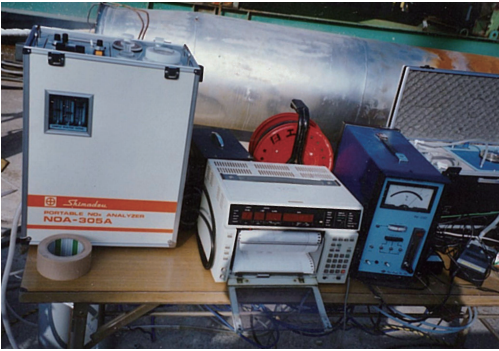


写真-6 左よりNOx濃度計、記録計、酸素濃度計その他



写真-7 連続式全炭化水素濃度計(FID)

表-1 ブランクテストおよびVOC(臭気成分)脱臭試験の温度水準

処理温度 (℃)	800	700	600	500	400
----------	-----	-----	-----	-----	-----

表-2 VOC源ガスの昇温温度の水準

昇温温度 (℃)	50	300	400	500	600
----------	----	-----	-----	-----	-----

表-3 各温度における各SV値とサンプリングの有無

温度/SV 値	33,000	30,000	20,000	10,000
400℃	×	◎	×	×
350℃	◎	◎	◎	◎
300℃	×	◎	◎	◎
250℃	×	◎	◎	◎

※ ◎ : サンプリング有、× : サンプリング無

2.1.3 触媒反応器

写真-4に触媒反応器外観を、写真-5に内部の触媒担体のハニカム構造を示す。触媒反応器の主仕様を以下に列記する。

- ・製造メーカー : 日本触媒製
- ・型式 : CH-702 ハニカム構造
- ・触媒種類 : 白金
- ・触媒充填量 : 188 cc
- ・温度範囲 : 250~400℃(シーズヒーター)
- ・SV調整範囲 : 10,000~33,500

2.1.4 その他測定機器

写真-6にNOx濃度計、酸素濃度計、その他の機器を、写真-7に連続式全炭化水素濃度計(FID)を示す。

炭化水素に関しては、ニオイの官能基であるカルボキシル基(-COOH)やケトン基(=CO)が付与した非メタン系と無臭のメタン系とを定量分析している。官能試験である三点比較式臭袋法<sup>13)14)</sup>による臭気濃度分析は手間と時間とパネラー要員が必要となるために全炭化水素濃度で脱臭性能を評価し、クロスチェックの目的で24時間以内に官能試験を実施している。

2.2 実験方法の詳細

2.2.1 直接燃焼法

(a) ブランクテスト

脱臭炉に被処理ガスを供給することで、白灯油の燃焼状態に影響を及ぼし、未燃油による悪臭成分が生成することが懸念される。ゆえに、各処理温度帯において、清浄な空気のみを供給し、そのときの脱臭炉出口の臭気濃度を検討している。表-1にブランクテストにおける温度水準を示す。

(b) VOC(臭気成分)の脱臭

一定濃度のVOCを脱臭炉に供給し、温度と滞留時間を変化させ、官能試験により、入口と出口の臭気濃度から温度と脱臭効率、滞留時間と脱臭効率との関係を検討している。なお、VOCの脱臭における温度の水準は、ブランクテストと同様表-1のとおりである。

(c) VOC(臭気成分)の昇温

VOC発生装置から供給されるVOCの温度は50℃前後である。これを表-2に示す温度水準に昇温することで、臭気濃度がどのように変化するかを検討している。酸素雰囲気においてVOCが温度上昇に伴い官能基であるカルボキシル基(-COOH)やケトン基(=CO)が増殖することにより臭気濃度が上昇するものと予測される。





2.2.2 触媒燃焼法

(a) VOC(臭気成分)の脱臭

一定濃度のVOCを脱臭触媒に供給し、プレヒータにより反応温度を変化させて、触媒入口と出口の臭気濃度を測定する。このことにより、温度と脱臭効率との関係、空間速度であるSV値(Space Velocity)と脱臭効率との関係を検討する。

なお、触媒燃焼脱臭テストの処理温度とSV値との水準は表-3に示すとおりである。ここで、SV値は、SV=処理風量(m<sup>3</sup>/h)／触媒容積(m<sup>3</sup>)で定義される。

(b) 炭化水素濃度での脱臭評価

VOC(臭気成分)脱臭テストと同時に、触媒入口と出口の全炭化水素(THC:Total Hydro Carbon)をガスクロマトグラフィーで定量分析し、温度と除去率、SV値と除去率の関係を検討する。また、THCは、水素炎イオン化検出法(FID:Flame Ionization Detector)により評価している。

3. 実験結果および考察

3.1 アスファルト由来のVOC生成メカニズム

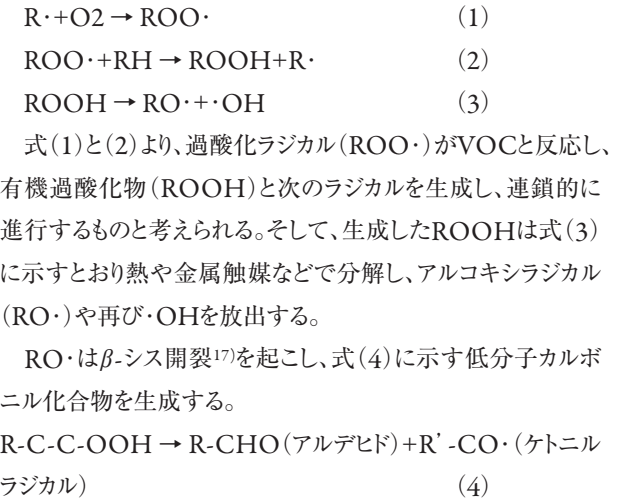
本節では、APのRドライヤにおいてR材を乾燥加熱するプロセスで生成するVOC(臭気成分)ならびに本実験で考案したVOC発生装置においてアスファルトに空気を吹き込むことで発生するVOCの生成メカニズムについて考察する。

原油を精製蒸留して石油製品のガソリン・灯油・重油などを抽出した残渣であるアスファルト<sup>15)16)</sup>は、高分子で多様な炭化水素の混合物である。そして、溶剤のノルマルペンタンに不溶なアスファルテンと可溶なマルテンとに大別される。前者のアスファルテンの分子量は500～5,000の範囲に及び、後者のマルテンの分子量は比較的小さく200～1,500の範囲にある。さらに、マルテンは油分とレジンに分類される。これらの油分とレジン炭素数がC5～C20程度の脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素が主成分でアスファルトの流動性を司っている。これらのことから、アスファルトは、高分子量の多環芳香族であるアスファルテンがマルテンの中で浮遊するミセル構造を呈している。因みに、アスファルトが黒色に見えるのは、このアスファルテンの高分子多環芳香族が可視光を吸収するためである。

VOCは、主として比較的分子量が小さいマルテン成分から生成しているものと考えられる。そして、温度が上昇して分子量が小さい炭化水素の蒸気圧が高まった状態で、アスファルトの中へ空気を吹き込むことにより空気バブルの方へこれらのVOCが移動してくる。そして、アスファルトに含有している微量

金属の触媒作用や高い温度の影響を受けて生成したヒドロキシラジカル(・OH)が炭化水素から水素を抜き取り有機ラジカル(R・)が生成する。そして、吹き込んだ空気中の酸素と反応し連鎖的にカルボキシル基(-COOH)やアルデヒド基(-CHO)などの官能基が増殖してくるものと考えられる。

これらを総合して、アスファルト由来の臭気生成のメカニズムを以下のとおり整理する。



アルデヒド・ケトン生成と臭気増幅で代表的な生成物として、ホルムアルデヒド(HCHO)、アセトアルデヒド(CH<sub>3</sub>CHO)、アセトン(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)などが挙げられる。これらのカルボニル化合物は臭気閾値(人が感じる最小濃度)が極めて低く、少量でも強い刺激臭を放つことが知られている。一般的に、化学反応速度は温度上昇に伴い指数関数的に増大するものとされている。したがって、バーナ火炎近傍の高温熱風に晒されるRドライヤ内での反応速度は著しいものと推察される。

温度以外の反応に関する要因として、酸素濃度が3%以上の雰囲気中で容易に自動酸化反応が継続することも知られている。さらに、紫外線などの光励起によりラジカル開始反応が促進される。バーナ火炎に含まれるUV成分により反応が促進されることも予想される。加えて、水蒸気が存在することにより・OHの供給源となることから反応を加速させる。

以上のようなラジカル連鎖反応を経て酸化プロセスが進行し、排ガス中の臭気強度が増大するアルデヒドやケトンなど臭気性の高い官能基が生成するものと考えられる。

次節以降では、直接燃焼脱臭法と触媒燃焼脱臭法の脱臭性能を検討し考察を加える。

3.2 直接燃焼式脱臭法

3.2.1 ブランクテスト

直接燃焼式の脱臭炉は、燃料として白灯油を使用している。

表-5 脱臭温度と脱臭効率

脱臭温度 (℃)	800	700	600	500	400
脱臭効率 (%)	96.8	—	82.2	—	25.0

表-6 VOC(臭気成分)加熱温度と臭気濃度

昇温温度 (℃)	170	300	400	500	600
臭気濃度 (—)	13,000	17,400	15,600	13,030	9,770

この白灯油そのものの燃焼プロセスで臭気成分を生成する可能性が懸念されるので、ブランクテストとしてVOC(臭気成分)を供給せずに清浄な空気のみを脱臭炉に供給して燃焼させている。このときの脱臭炉出口の各温度における臭気濃度を表-4に示す。なお、処理温度800℃の場合、燃焼状態も良く脱臭炉出口においてほとんど臭気が感じ取れなかったので、官能試験は割愛している。また、白灯油の燃焼状態は、バーナや脱臭炉の構造に大きく依存することは言わずもがなである。ただし、本実験で脱臭性能に起因する諸条件を相対的に比較検討する上では有意であると考えられる。

表より、白灯油のみの燃焼では各温度領域において臭気濃度が500以下に収まっていることがわかる。とりわけ、本実験において、白灯油の燃焼により窒素酸化物の臭気が残存臭気として検知されている。白灯油は、硫黄をほとんど含んでいないことから、完全燃焼した排ガスの残存臭気は窒素酸化物が大半を占める。窒素酸化物には、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)、亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)などがあり、主として二酸化窒素が刺激臭を持っている。これらの窒素酸化物は、サーマルノックスと呼ばれており、燃焼空気の窒素と酸素とが高温雰囲気中で結合して生成する。燃焼温度に大きく依存することから、局部的に高温にならないようなバーナや燃焼炉の工夫が必要となる。さらに、低ノックス化技術として排ガス再循環(EGR:Exhaust Gas Recirculation)などが有効である。

3.2.2 VOC(臭気成分)の脱臭

本実験に用いた直接燃焼式の脱臭炉は、燃焼量が高燃と低燃の二段切り換えの固定式であるために脱臭炉に供給する被処理ガス量を可変して温度をコントロールしている。ゆえに、VOC発生装置からは、一定量のVOCが供給されてはいるものの脱臭温度をコントロールするために、VOCを空気希釈して供給している。したがって、脱臭炉入口側の臭気濃度が増大することになるために、脱臭効率の評価は脱臭炉入口と出口の臭気濃度とを対比させて検討している。

本実験で用いた直接燃焼式脱臭炉における脱臭温度と脱臭効率との関係を表-5と図-2に示す。図より、脱臭温度が400℃から600℃に上昇するに伴い脱臭効率が25.0%から82.2%へ急激に上昇している。そして、600℃から800℃に上

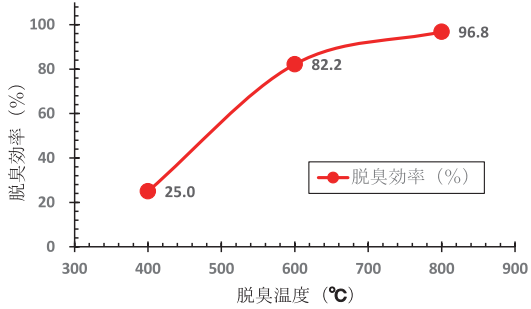


図-2 VOC(臭気成分)の脱臭温度と脱臭効率との関係

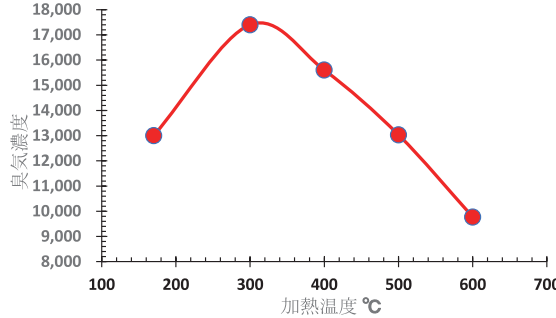


図-3 VOC(臭気成分)加熱温度と臭気濃度との関係

昇した場合の脱臭性能は82.2%から96.8%へとその上昇率は鈍化している。

本実験結果から、アスファルト由来のVOCの脱臭効率を95%以上にするためには、800℃近くの温度が必要であることがわかる。

3.2.3 VOC(臭気成分)の昇温

一定量のVOCを供給させながら、脱臭炉でVOCを昇温し温度と臭気濃度との関係を検討している。なお、バーナの燃焼量が二段切り換えの固定式であることは既に述べたとおりであるが、一定量のVOCを供給しながら、各温度に昇温することができない。このため、一度800℃まで昇温した後、バーナを消火した状態で温度が降下してくる場所を見計らって供試体をサンプリングしている。実験結果を表-6と図-3に示す。

表と図より、臭気濃度は温度上昇に伴い急激に増大し、300℃をピークとして、温度上昇に伴いならだかに減少していくことがわかる。これは、VOC生成メカニズムでも触れていると



表-7 直接燃焼式比較実験結果

条件	温度 (℃)	O <sub>2</sub> 濃度 (%)	空気比 (—)	乾きガス Nm <sup>3</sup> /min	湿りガス Nm <sup>3</sup> /min	滞留時間 (S)	入口 臭気濃度	出口 臭気濃度	脱臭効率 (%)
低燃	200	19.75	16.8	28.5	28.8	1.45	3,090	1,740	43.7
	400	17.50	6.00	10.1	10.3	4.08	4,120	3,090	25.0
高燃	600	14.40	3.18	12.6	13.2	3.27	9,800	1,740	82.2
	800	9.10	1.76	6.9	7.4	5.97	13,000	410	96.8
プランク	200	20.0	21.0	35.7	35.9	1.15	-	98	-
	300	18.75	9.33	37.6	38.2	1.10	-	410	-
	610	14.75	3.36	13.4	13.9	3.09	-	230	-
	830	8.40	1.67	6.5	7.1	6.34	-	-	-
昇温	600	21.0	∞	2.6	-	16.1	9,770	-	-
	500	↑	↑	↑	-	↑	13,030	-	-
	400	↑	↑	↑	-	↑	7,330	-	-
	300	↑	↑	↑	-	↑	17,400	-	-

表-8 各温度と各SV値における脱臭効率

温度 (℃) / SV 値	33,500	30,000	20,000	10,000
400	—	99.3% (98)	—	—
350	94.8% (730)	93.0% (980)	96.1% (550)	96.1% (550)
300	—	83.5% (2,320)	90.7% (1,300)	94.8% (730)
250	—	47.8% (7,330)	70.7% (4,120)	90.7% (1,300)

※ ( ) は、触媒出口の臭気濃度

おり、酸化反応が進行して臭いの官能基で閾値が極めて小さいアルデヒド基 (-CHO) やカルボキシル基 (-COOH) が付与して増殖して行くことが裏付けられる。やがて、温度上昇に伴いこれらの酸化分解が支配的となり、臭気濃度が低下するものと考えられる。逆に、300℃前後の温度帯におけるVOCの酸化が最も多くの臭気成分を増殖させていることが示唆される。

3.2.4 脱臭温度

本実験において、VOCの臭気濃度を1,000以下、脱臭効率95%以上をクリアするためには、少なくとも800℃以上の温度が必要であることは既に触れている。文献<sup>18)</sup>によると、600～800℃で殆どの炭化水素が無臭成分に分解されると述べられている。このことから、アスファルトの揮発成分であるVOCは、酸化による臭気成分の増殖と酸化分解による無臭化とが同時に進行しており、300℃以下の温度域では臭気成分の増殖が支配的となり、逆に、300℃を超えると分解が支配的になると考えられる。

VOC発生装置からは、バッチ処理でVOCを発生させているので、時間の経過に伴い揮発成分は低沸点物から高沸点物への変化し、酸化分解が難しくなっているものと考えられる。実際のRドライヤから発生するVOCには、600℃の熱風でアスファルトが燃えた成分も含まれるので条件的にはさらに厳しくな

ることが想定される。

また、脱臭温度を800℃以下に下げた場合、VOCの酸化によるアルデヒド類 (-CHO) やケトン類 (=CO) などの中間物質の増殖が支配的となり、逆に、臭気濃度を高める可能性もある。このことから、VOCを完全に脱臭するためには、少なくとも800℃以上の温度が必要であることが推察される。

3.2.5 滞留時間

直燃燃焼式脱臭テストにおける酸素濃度、空気比、排ガス量、滞留時間の測定結果を表-7に示す。本実験では、脱臭炉の燃焼量が固定式の二段切り換えで、温度調節をVOCの希釈空気量で行わっているため、滞留時間と脱臭効率との関係を検討することができていない。しかしながら、表-7の脱臭温度600℃、滞留時間3.3秒の時、臭気濃度は1,750で脱臭効率が82%であったことから、少なくとも、600℃の温度で3.3秒の滞留時間を掛けても臭気濃度1,000以下に脱臭処理することができないことが推測される。ゆえに、直接燃焼式による脱臭効率は滞留時間よりも温度の要因が支配的であることが示唆される。

3.2.6 VOC(臭気成分)の分解反応

ここでは、VOC(臭気成分)の分解反応について考察する。

直接燃焼式脱臭炉は、高温の火炎によってVOC(臭気成分)を熱分解・酸化分解し、最終的に無臭の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と水(H<sub>2</sub>O)とに変換する熱化学的プロセスである。主要な反応としては、高速なラジカル連鎖酸化反応が進行し、初期の開始反応 → ラジカル連鎖増幅 → 終端反応という段階構造をとることが知られている。

【熱開始】

高温中で分子が熱分解してラジカルを生成するか、あるいは燃焼火炎中のOH・やO・によってラジカルが生じる。開始段階は系の温度が高いほど反応速度が加速する。

【連鎖伝播】

生成ラジカルがO<sub>2</sub>と反応してペルオキシラジカル(ROO・)やヒドロペルオキシ(HO<sub>2</sub>・)を生成する。これらがさらに炭化水素分子を攻撃して新たなラジカルを生み、連鎖が持続する。代表的経路には、R・+O<sub>2</sub>→ROO・やROO+RH→ROOH+R・と言った一連の過程が知られている。

【部分酸化中間体生成】

連鎖過程でアルコール(R-OH)、エーテル(R-O-R)、アルデヒド(R-CHO)、ケトン(R-CO-R)、一酸化炭素(CO)等の部分酸化物が生成される。これらは刺激臭の原因になり得るため、最終的に完全酸化へ進める温度と滞留時間が重要となる。

【終端・完全酸化】

ラジカル同士の再結合や高温での速やかな酸化によりCO→CO<sub>2</sub>、C残基→CO<sub>2</sub>、H残基→H<sub>2</sub>Oへと到達する。十分な温度・酸素供給・滞留時間があれば最終的な臭気低減が達成される。

以上の連鎖反応により、直接燃焼式脱臭炉における炭化水素系臭気成分の分解は、高温で進むラジカル連鎖酸化の総体であり、温度・酸素供給・滞留時間・混合の四要素が最終的な脱臭性能を決定する。部分酸化中間体の抑制と完全酸化まで到達させることが、臭気低減には最も重要であると考えられる。

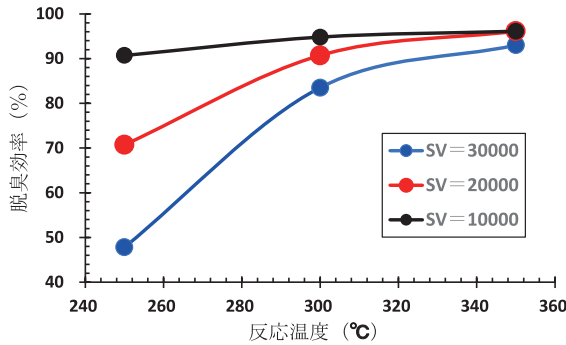


図-4 各SV値における触媒反応温度と脱臭効率との関係

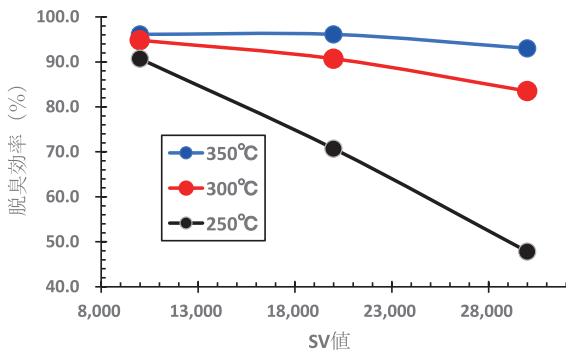


図-5 各触媒反応温度におけるSV値と脱臭効率との関係

3.3 触媒燃焼式脱臭法

3.3.1 VOC(臭気成分)の脱臭

以下では、脱臭触媒において反応温度ならびにSV値などの諸条件を変化させた場合の脱臭効率を検討している。なお、脱臭効率の基準となる触媒入口の臭気濃度は、「3.2.3 VOC(臭気成分)の昇温」で得られた図-3の結果から、VOCを200℃に昇温した場合の臭気濃度14,000を用いている。表-8に各条件における脱臭効率を、図-4に各SV値における触媒反応温度と脱臭効率との関係を、図-5に各温度におけるSV値と脱臭効率との関係を示す。

表と図より、脱臭効率95%、臭気濃度1,000をクリアするためには、SV=10,000では、250℃以上、SV=20,000では300℃以上、SV=30,000では350℃以上の温度が必要であることがわかる。加えて、空間速度であるSV値をいくら小さく(滞留時間を大きく)設定しても、温度依存が支配的となり250℃以下での脱臭処理は難しいことが示唆される。

表-9 各温度と各SV値におけるTHC除去率と非メタン除去率

温度 (℃)	項目 / SV 値	30,000	20,000	10,000
350	THC 除去率	73.0%	79.0%	82.0%
	非メタン系除去率	97.9%	98.4%	—
300	THC 除去率	64.0%	70.0%	81.0%
	非メタン系除去率	90.0%	94.4%	99.0%
250	THC 除去率	45.0%	53.0%	70.0%
	非メタン系除去率	70.0%	—	—





触媒脱臭の長所は、直接燃焼に比べて酸化分解の反応温度を半分以下に下げることができ、そのランニングコスト(燃費)が軽減できることにある。逆に短所として、本実験で用いたセラミックス製触媒担体の耐熱温度が500℃前後であるので、この温度を越えると担体が熔融してポーラス構造を閉塞することになる。このことより比表面積が低下して触媒活性を阻害する恐れがあるので注意が必要である。とりわけ、被処理ガスの炭化水素(臭気)濃度が低い場合には問題とならないが、濃度が500ppmを超える高い場合には発熱により500℃を超え触媒の劣化を招く恐れがある。その他、硫黄、ヒ素、ダストやミストなどの触媒毒の影響に配慮する必要があり、触媒の活性を低下させないためにも被処理ガスの前処理が必須となる。

また、SV値を下げる、すなわち、滞留時間を長くすることにより脱臭効率が所定の温度範囲において向上するが、むやみにSV値を下げることはイニシャルコストを引き上げる直接の要因となる。イニシャルコストとランニングコストおよび年間稼働時間の諸条件により、経済的に最適なSV値が存在する。具体的には、燃料費が高騰した場合には、ランニングコストを下げるためにSV値を小さく(滞留時間を長く)設定して脱臭温度を下げる方が経済的に有利となる。逆に、稼働時間が短い場合には、イニシャルコストを下げるためにSV値を大きく(滞留時間を短く)設定して脱臭温度を上げる方が有利となる。ハニカム構造の触媒であればSV値を30,000程度に取るのが一般的であるといわれている。

### 3.3.2 炭化水素濃度による脱臭評価

アスファルト由来のVOCは、脂肪族や多環芳香族などの多様な炭化水素類の混合物である。機器分析によりこれらの濃度を評価する方法として全炭化水素(THC)濃度が一般的に用いられる。全ての炭化水素は、水素(H)と炭素(C)の化合物であるので、その最小単位であるメタン(CH<sub>4</sub>)の分子量換算でその濃度を表す。そして、メタン系の直鎖炭化水素(脂肪族炭化水素)類は無臭であるが、多環式芳香族やカルボキシル基(-COOH)やケトン基(=CO)が付与した炭化水素が臭いを有している。このことから、無臭のメタン系炭化水素とそれ以外の非メタン系炭化水素とを区別することにより脱臭性能が評価される。また、相対的に非メタン系炭化水素の酸化分解温度が低いので、分解温度が高いメタンまで分解する必要はなく、非メタン系炭化水素濃度で脱臭性能を評価することが有効となる。

以下では、官能試験である三点比較式臭袋法と合わせて全炭化水素(THC)濃度を測定してTHC除去率を求めている。触媒反応温度と各SV値におけるTHC除去率および非メタン系除去率の測定結果一覧を表-9に、各SV値における反応温度とTHC除去率との関係を図-6に、各温度におけるSV値とTHC除去率との関係を図-7に示す。加えて、

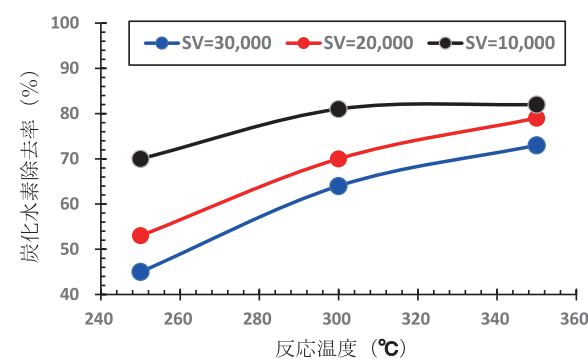


図-6 各SV値における温度と全炭化水素除去率との関係

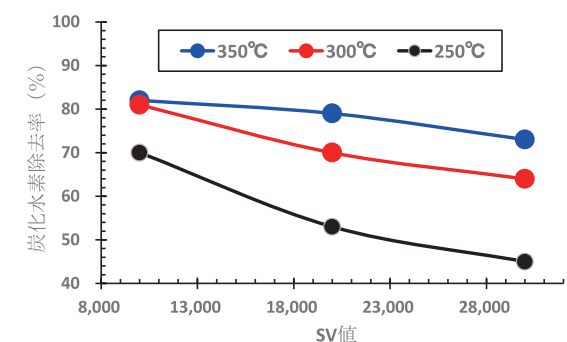


図-7 各温度におけるSV値と全炭化水素除去率との関係

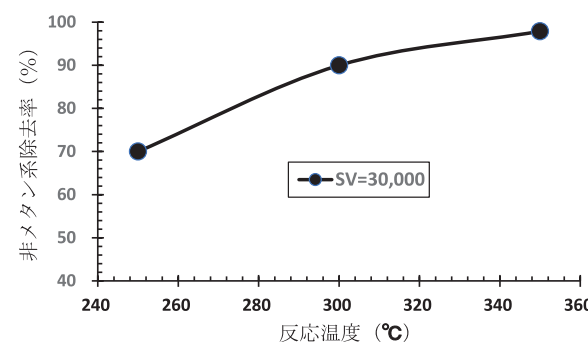


図-8 反応温度と非メタン系除去率との関係

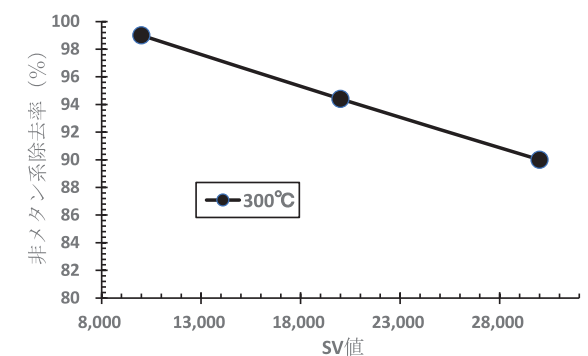


図-9 SV値と非メタン系除去率との関係

SV=30,000における反応温度と非メタン系除去率との関係を図-8に、反応温度300℃におけるSV値と非メタン系除去率との関係を図-9に示す。

官能試験で評価した図-4とFIDで評価した図-6および官能試験の図-5とFIDの図-7を比較すると両者に相関関係があることが良くわかる。このことから、アスファルト由来のVOCの脱臭性能の評価にFIDを用いても相対的な評価に影響は少ないものと考えられる。三点比較式臭袋法は、人間の嗅覚で判定するためにより実際的ではあるものの、手間とスピード感からFIDが有効である。

### 3.3.3 触媒脱臭の反応メカニズム

触媒とは、化学反応の前後において触媒そのものは消費されることなく永久に存続し、反応の活性化エネルギーを下げ、反応を進み易くする働きがあるものを言う。逆に、反応を遅らせる働きのあるものを負触媒という。

本実験結果によれば、直接燃焼式脱臭では、不特定多数の炭化水素であるVOCを800℃にまで昇温しなければ水や二酸化炭素などの無臭成分に酸化分解することができない。しかし、触媒を用いれば直接燃焼式の半分以下である350℃にまで昇温することにより、ほとんどの炭化水素系臭気成分を無臭成分に分解することができる。代表的な脱臭触媒として貴金属である白金(Pt)が用いられるが、コストが高価であることと触媒毒や熱劣化などによる脱臭性能の低下に注意を要する。

今回の触媒脱臭の実験で用いたものは、(株)日本触媒社製ハニカム構造の白金触媒である。触媒で脱臭を行う場合、前述でも触れているが触媒毒となる成分が含まれていないことを事前に調査する必要がある。これらの触媒毒には、シリカ、硫黄、ヒ素などが知られている。間接的には、オイルミストやダストなどが触媒担体のポーラス構造を閉塞することにより比表面積を減少させることになり触媒活性の低下が懸念される。

具体的な触媒反応メカニズムとして、白金(Pt)触媒による炭化水素の酸化は、触媒表面での吸着・活性化→表面反応→脱着の順で進行する表面触媒反応である。そして、低温域での脱臭効率は「分子状酸素の活性化」「吸着種の反応性」「触媒支持体・構造の寄与」などが大きく関与している。

主な反応機構モデルとして、第一に、ラングミュア-ヒンシュエルウッド(L-H)機構(Langmuir-Hinshelwood's mechanism)が知られている。これは、炭化水素と酸素が共に触媒表面に吸着し、表面上で反応して生成物を作る反応モデルである。第二に、エレイ/ライデル(E-R)機構(Eley-Rideal mechanism)は、気相酸素や酸化種が吸着炭化水素に直接反応する機構である。第三には、マース-ヴァン・クレーベン(MvK)機構(Mars-van Krevelen mechanism)があり、支持体や表面酸素格子の酸素が基質を酸化して還元され、後続で酸素が再供給される反応機構である。

これらは単独ではなく温度、酸素分圧、触媒粒子サイズ・支持体などの条件により並存・遷移するため、実運転では複合的に挙動を設計する必要がある。

以下では、より具体的な触媒脱臭のメカニズムに関して掘り下げる。

#### (a) 低温(200-400℃)での活性化

酸素の活性化( $O_2 \rightarrow O^*$ )に関して、白金(Pt)表面で酸素( $O_2$ )は分子吸着後に乖離して反応性に富む原子状の酸素( $O^*$ )を生成する。この反応は、解離の障壁が温度依存となるので低温域では難しい。ただし、酸化チタン( $TiO_2$ )などの支持担体との相互作用や、白金(Pt)の単原子化やナノ構造化で酸素( $O_2$ )の活性化が促進され、低温での酸化性能を向上させることができる。なお、触媒表面に存在する既存の酸素種(表面酸素や格子酸素)が反応を補助する場合にはMvK機構寄りの挙動を示す。

炭化水素の吸着と初期活性化(C-H切断)に関して、炭化水素は白金(Pt)上でまず分子吸着し、部分的に脱水素化( $R-H \rightarrow R^* \rightarrow R-H_n$ )してアルキル種、アルコキシ種、あるいは表面カルボニル前駆体を生成する。これが反応中間体となり、表面酸素と反応して酸化生成物(アルデヒド、ケトン、CO、CO<sub>2</sub>)へと酸化が進行する。とりわけ、脱水素化は活性化エネルギーが高く、反応温度や表面電子状態に敏感である。

中間生成物と刺激臭の発生に関して、部分酸化(完全燃焼に至らない酸化)はアルデヒドやケトンなどの中間生成物を生み、これらは強い刺激臭を有する。ゆえに、触媒反応でこれらを速やかにさらに酸化(アルデヒド→酸→CO<sub>2</sub>)させることが脱臭では重要である。

触媒の支持担体と構造・プロモータの役割に関して、白金(Pt)粒子サイズは、極小ナノ粒子や単原子白金(Pt)は比表面積が高く、低温での活性が向上する一方で耐久性や選択性が変わる。支持担体(酸化物)は、酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)、酸化チタン( $TiO_2$ )などは酸素貯蔵・供給能(Oxygen Storage Capacity)や電子供与でO<sub>2</sub>活性化を補助し、低温酸化を促進する。白金(Pt)触媒の働きを高める元素としては、パラジウム(Pd)や金(Au)、ランタノイド(原子番号57から71までの元素)の導入など、そして、酸化物の欠陥制御によりO<sub>2</sub>吸着/解離能と炭化水素の活性化が改善されることが知られている。

#### (b) 触媒毒と劣化要因

硫黄化合物(SO<sub>x</sub>)、シリカ、ヒ素などは白金(Pt)表面に強く吸着して活性部位を被覆することや不活性化することで触媒毒となり得る。そして、オイルミストやダストは物理的に触媒表面を覆い、表面積減少や流路閉塞を起こすため、前処理でこれらを除去することが必須となる。さらに、高温サイクルでの粒子粗化(シンタリング)は、活性低下を招くため、熱管理と支持体相互作用の最適化が必要である。





(c) 反応速度理論的視点と運転パラメータ

触媒脱臭の主要な支配的因子としては、表面酸素供給速度とC-H切断速度および中間体の酸化速度などがあり、低温域では酸素解離やC-H活性化が律速になりやすい。空間速度(SV)と温度との関係に関しては、SVを下げる(接触時間を伸ばす)と低温で同等の除去率に近づけるが触媒量・設備規模が増大する。逆に温度を上げればSVを高くできるが触媒寿命・コストに影響を及ぼすことになる。また、閾値が小さい部分酸化生成物(アルデヒド等)が蓄積すると脱臭効率の低下が起こりうるため、触媒設計では中間体のさらなる酸化能を確保する必要がある。

つぎに、実務的設計上の注意点として以下の項目を検討する必要がある。

被処理ガスの前処理として、オイルミスト除去(エアスクラパー、サイクロン、フィルタ)で触媒被覆リスクを低減させる。脱臭触媒の選定に関して、低温でO<sub>2</sub>活性化が高い白金(Pt)ベース(支持体で酸素供給能を持つもの)を優先し、白金(Pt)粒径・分散度を最適化する。触媒脱臭システムの運転条件としては、触媒の寿命と脱臭効率の両立のため、目標脱臭率に応じて温度とSVを最適化する必要がある。例えば、SV=20,000~30,000、T=300~350℃の組み合わせが産業的に有効である場合が多い。触媒毒の対策としては、硫黄(S)含有源を低減する前処理や触媒保護手段を講じる必要がある。モニタリングとしては、出口での全炭化水素(THC)、非メタンHC、官能評価を連続監視し、部分酸化物の蓄積兆候を検出する必要がある。

4. おわりに

本実験では、APのRドライヤから排出されるVOC(臭気成分)を脱臭処理するために、加熱アスファルトに直接空気を吹き込んで模擬的にVOC(臭気成分)を生成させ、これを臭気の源ガスとして、直接燃焼と触媒燃焼に関する諸条件を検討した。これらの実験を通じて得られた知見を箇条書きで以下に示す。

- (1) 直接燃焼式脱臭では、アスファルト由来のVOC(臭気成分)の臭気濃度を1,000以下に脱臭するためには、少なくとも800℃以上の温度が必要であることがわかった。
- (2) 触媒燃焼式脱臭では、アスファルト由来のVOC(臭気成分)の臭気濃度を1,000以下に脱臭するためには、SV=30,000では350℃以上、SV=20,000では、300℃以上、SV=10,000では250℃以上の温度が必要であることがわかった。
- (3) アスファルト由来のVOC(臭気成分)は、脂肪族や芳香族の炭化水素であることから無臭の水(H<sub>2</sub>O)と二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)とに酸化分解できるので燃焼式脱臭法が有効である。

(4) 炭化水素においてニオイの官能基であるアルデヒド基(-CHO)、カルボキシル基(-COOH)、ケトン基(=CO)が付与された非メタン系の炭化水素に着目して脱臭性能を評価することで官能試験である三点比較式臭袋法と等価な評価が可能となる。

(5) VOC(臭気成分)を包含するRドライヤの排ガスには、触媒毒となる硫黄やダスト、粘着性ミストを含むことから、触媒燃焼式脱臭よりも直接燃焼式脱臭が運用上優位であることが示唆される。

(6) 直接燃焼および触媒燃焼で脱臭処理後には残存臭気があるが、酸化分解することができない窒素酸化物の影響が支配的である。

一般的に、脱臭装置を検討する場合には、まず臭気成分を特定し、排ガス量、悪臭発生の頻度などを調査し、最も経済的に、しかも効率よく脱臭することができるシステムを選定する必要がある。しかしながら、APから発生する不特定多数の悪臭成分は、リサイクル材の加熱温度によって、臭気成分の構成が異なる。これらのことから、直接燃焼または触媒燃焼の燃焼式脱臭法を適用することが合理的であるといえる。とりわけ、APの排ガスには、触媒毒となる硫黄(S)や粘着性ミストやダストが含まれていることから、集塵機などの前処理装置なしで臭気成分と合わせてこれらを酸化分解することができる直接燃焼式が有効であると考えられる。

また、直接燃焼式の脱臭システムは、できるだけ低い温度で、しかも短い滞留時間で脱臭処理を行うことができれば、燃料消費量を抑えつつ脱臭装置を小型に設計でき、ランニングコストとイニシャルコストを軽減することができる。さらに、廃熱の有効利用の観点から熱交換器が必須となることも事実であり、イニシャルコストに影響する熱交換器の大きさや燃料消費量とがトレードオフの関係にあり、燃料単価とAPの運用時間により最適な熱交換器のサイズが決定される。加えて、APのRドライヤに関しては、可能な限り排ガス量を減らすことがイニシャルコストとランニングコストとを下げる意味でも重要なポイントとなる。

参考文献 REFERENCES

- 1) 蓬萊秀人:アスファルトプラントにおける二酸化炭素排出削減技術の変遷と展望, NIKKO TECHNICAL REPORT, Vol.3, No.1, pp7-32, 2022.
- 2) 諸井澄人:悪臭防止法改正の経緯-臭気指数規制導入を中心に-, におい・かおり環境学会誌, Vol.43, No.6, pp388-394, 2012.
- 3) 藤倉まなみ:悪臭防止政策の変遷-臭気判定士制度制定に至る経緯-, におい・かおり環境学会誌, Vol.43, No.6, pp408-414, 2012.
- 4) 宮城成和:自治体における臭気対策施策の事例-悪臭発生施設の設置の事前指導について-, 環境技術, Vol.50, No.6, pp.302-307, 2021.
- 5) 小垂将吾:臭気測定法の変遷と法改正, 環境技術, Vol.50, No.6, pp308-313, 2021.
- 6) 中津山憲:脱臭・消臭脱臭剤技術の概要(総論), におい・かおり環境学会誌, Vol.45, No.6, pp396-401, 2014.
- 7) 樋口能士:臭気対策と脱臭技術, 環境技術, Vol.50, No.6, pp314-319, 2021.
- 8) 中津山憲, 直田信一:消臭脱臭剤技術(活性炭吸着および消臭・脱臭剤), Vol.45, No.6, pp416-422, 2014.
- 9) 三崎岳郎:洗浄脱臭と生物脱臭(廃棄物処理施設における臭気対策), Vol.45, No.6, pp408-415, 2014.
- 10) 飯島伸介:蓄熱燃焼装置による脱臭処理方法, におい・かおり環境学会誌, Vol.45, No.6, pp402-407, 2014.
- 11) 田中斌, 室井高城:触媒による工場廃ガス浄化, 燃料及燃焼, Vol.50, No.2, pp1-14, 1983.
- 12) 村山健司:アスファルトに関する研究(IV)-ブローンアスファルトの製造に関する研究-, 燃料協会誌, Vol.43, No.443, pp191-199, 1964.
- 13) 岩崎好陽:三点比較式臭袋法はどのようにして作られたか, におい・かおり環境学会誌, Vol.43, No.6, pp395-400, 2012.
- 14) 國枝里美:官能評価技術の現状と今後の展望について, におい・かおり環境学会誌, Vol.45, No.5, pp332-343, 2014.
- 15) 飯島博:石油重質油の組成と構造, 燃料協会誌, Vol.57, No.610, pp75-86, 1978.
- 16) 村山健司:アスファルトに関する研究(I)-アスファルトの流動性-, 燃料協会誌, Vol.42, No.434, pp480-485, 1963.
- 17) 上垣外正巳, 佐藤浩太郎:ラジカル重合, ネットワークポリマー, Vol.30, No.5, pp234-249, 2009.
- 18) 伊夫伎英一:純炭化水素の熱分解(第1報)-脂肪族炭化水素の熱分解-, 日本化学雑誌, Vol.70, No.11, pp431-435, 1949.

筆者紹介



蓬萊 秀人  
HORAI HIDETO

1986年入社

博士(工学)  
技術本部