

4.1.6 揮発性有機化合物の回収と焼却

揮発性有機化合物（VOC）は、主に塗料、印刷インキ、接着剤、洗浄剤に使われますが、大気に放散されるとオゾンと反応し、光化学オキシダントに変わります。このため大気汚染防止法で排出基準が設定されています。本稿では使用後の VOC を回収して再利用するか、または燃焼（焼却）して無害化する対策（エンドオブパイプ対策）について概要を紹介します。

VOC の主な発生源は、化学製品の乾燥設備、塗装関連設備、接着関連設備、印刷関連設備、工業用品の洗浄設備、燃料の貯蔵設備です。したがってこれらの設備関連業界では、VOC の発生量を抑制する工程内対策とともに、発生した VOC を回収または燃焼（焼却）処理しています。主な方法は表 1 に示す吸着法、冷却凝縮法、燃焼法です。吸着法の場合は、下流で吸着した VOC を脱着させて回収利用するか燃焼（焼却）しています。

1. 吸着法（VOC の回収または燃焼）

1.1 活性炭吸着装置

表 1. 代表的な VOC ガス処理装置と処理方法

処理装置	処理方法	
吸着装置	吸着後に VOC 成分を脱着回収、または燃焼（焼却）	
凝縮装置	VOC 成分を冷却凝縮させて回収	
燃焼装置 (焼却)	燃焼法 (酸化分解)	触媒燃焼法
		直接燃焼法
		蓄熱燃焼法
		蓄熱触媒燃焼法
その他	膜分離法、生物分解法、オゾン分解法	

吸着法は VOC を含む排ガスを吸着剤と接触させ、VOC 成分を固定化する方法です。吸着された VOC 成分は、後の工程で水蒸気や加温した不活性ガスを使用して脱着させます。吸着剤には、活性炭、シリカゲル、アルミナ、ゼオライトなどがありますが、活性炭が広く採用されています。吸着法による VOC 処理装置には、表 2 に示すように吸着剤を定期的に交換する方式と、交換せず吸着と脱着を交互に繰り返す切り替え方式があります。交換方式の装置は、VOC を含む排ガスの下流に活性炭を充填

置は、VOC を含む排ガスの下流に活性炭を充填

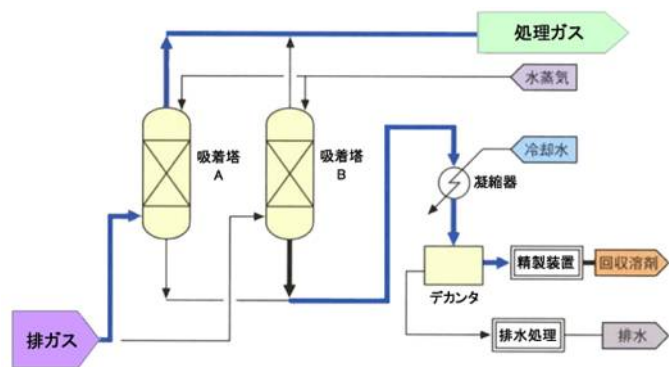


図 1. 切り替え方式の固定床吸着装置
(出典：旭化成エンジニアリング Hp.)

した吸着槽を設置するだけなので、構造が簡単で安価です。図 1 は切り替え方式の吸着装置で、2 塔の吸着塔が吸着と脱着を交互に切り替えます。図 1 では水蒸気を脱着に使用していますが、真空ポンプで吸引して脱着する方式もあります。図 2 は切り替え方式のハニカム型連続回転式吸着装置です。活性炭をハニカム型に成形し、回転円盤に装着して連続的に吸着と脱着を行います。脱着した VOC ガスは下流で冷却し、VOC

表 2. 活性炭を使用した吸着装置の種類と特徴

種類		特徴
VOC 非回収型 (燃焼)		システムの構成と装置の構造が簡単。活性炭の定期的な交換または再生処理が必要。VOC ガスの濃度が非常に高い場合と、タール状物質やミストが含まれている場合は原料ガスの前処理が必要。ガス温度が高い場合には冷却が必要。排水処理が不要。交換型に使用。
VOC 回収型 (回収再利用)	固定床式	VOC ガスの風量や濃度の変動に対応しやすい。凝縮排水の処理設備が必要。塗装排ガスを直接処理する場合は除塵設備が必要。水溶性の溶剤は凝縮排水に流出するので回収できない。MEK などケトン系溶剤を処理するときは発火防止対策が必要。切り替え型に使用。
	流動床式	活性炭の再生に窒素を利用する場合には、排水の処理が不要で水溶性溶剤も回収可。ケトン類も回収可。塗装排ガスを直接処理する場合は除塵設備が必要。活性炭が吸着塔と脱着塔で連続的に切り替わり上下に循環する。据付面積は小さいが高さが必要。固定床式より複雑。
	ハニカム型 連続回転式	低濃度や大風量の VOC ガスも処理できる。据付面積が小さい。高濃度の場合は経済性が低くなる。濃度が希薄な場合の VOC 濃縮装置として使用するのが一般的。吸着と脱着が連続的に切り替わる。



図 2. ハニカム型連続回転式吸着装置

成分を回収します。その場合は溶剤から凝縮排水の分離が必要になります。

1.2 活性炭吸着装置の特性

一般的に分子量が大きく沸点が高い VOC 成分

が吸着しやすく、操作温度が低いほどよく吸着します。実際の処理ではガスクーラーで吸着に適した 40℃以下に調整し、フィルターで不純物を除いてから処理します。濃度は安全を考慮し、爆発下限の二分の一以下に希釈して使用します。ベンゼン類は吸着による分解がなく、非水溶性なので吸着に適しています。ジクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなど塩素系溶剤も、吸着させて回収する場合があります。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、1,3-ブタジエンは分子量が小さく、沸点が低いので吸着にあまり適していませんが、悪臭対策を兼ねて吸着処理している場合があります。

1.3 活性炭の種類と特徴

吸着剤として使われる活性炭の種類として、粒状炭、繊維炭、ビーズ炭の物理的な特性と特徴を

表 3 に示します。この他に破碎炭があり、交換方式に使われています。脱着方法方式には、水蒸気や不活性ガスを使わずに吸着槽を減圧して行う方法もあります。操作は容易ですが、真空ポンプの動力費と脱着性能の検討が必要です。

1.4 活性炭吸着の留意事項

1.4.1 ガス温度と粒子状物質

ガス温度は 40℃以下（50℃上限）が望ましく、ガスの温度が高い場合は冷却が必要です。ガス中の粒子状物質（煤塵）は、吸着体表面に付着して吸着能力を低下させるので、フィルターで除去する必要があります。有機塩素系物質を含む洗浄剤に

は安定剤に水溶性物質を含んだ製品があり、蒸気脱着で流失するので注意が必要です。

1.4.2 脱着のタイミングと交換活性炭の予備

吸着量が吸着容量に達すると負荷が飽和になり、吸着物質が洩れ出てきます。この状況を破過といい、VOC 成分、濃度、吸着温度によりタイミングが異なりますが、破過した物質の濃度が排出規制値を超える前に脱着が必要です。脱着温度は水蒸気なら 110℃、不活性ガスでは 130℃前後です。低濃度ガスは活性炭の吸着量分布が不均一になりやすく、吸着剤全体の吸着量に余裕のある状態でも破過することがあります。吸着と脱着の時間が短い繊維炭は、再生された吸着剤の保持が容易なの

表 3. 活性炭の種類と特徴

活性炭の種類	粒状炭	繊維炭	ビーズ炭
形状	4～6mmの粒状	10～20 μm径の繊維状	0.6～0.8mm径の球状
細孔	ミクロポー、メソポー、マクロポー混在、マクロポー	ミクロポーのみ	粒状炭に同じ
吸着容量比表面積	1,000～1,200 (m ² /g)	1,500～1,700 (m ² /g)	1,000～1,200 (m ² /g)
適用吸着装置	固定床式	固定床式	流動床式
脱着ガス	水蒸気	水蒸気	水蒸気、不活性ガス
特徴	細孔分布幅が広く、吸着容量が大きく、各種混合物質に適応。流量や濃度の変動に影響されず安定運転が可能。寿命が長い。低濃度では吸着が不均一になり吸着容量を十分に活用できない。ケトン類の処理には安全対策が必要。排水と水溶性物質の対策が必要。	吸着と脱着の速度が速いので、所要時間が短い。装置が軽量でコンパクト。活性炭の価格が高い。活性炭が損傷しやすいので、防護策が必要。排水と水溶性物質の対策が必要。	水溶性物質にも適応可能。排水が非常に少ない。流動床装置は吸着と脱着が連続操作になるので、熱損失が少ない。活性炭の破碎と磨耗がある。間歇運転には不適。動力費が一定なので、負荷の変動は効率の低下に結びつく。

で低濃度処理に適しています。

1.4.3 流動床の活性炭再生エネルギー

固定床方式では設計時に吸着と脱着の時間間隔を設定し、タイマーで制御します。VOC ガスが間歇的に流入して流量や濃度変動が大きい場合は、処理ガスの出口濃度を測定して脱着のタイミングを確認する方法が効果的です。一方、流動床方式では活性炭が連続的に再生されるので、処理ガスの流量や濃度変動が大きいと必要以上に再生が行われる傾向があります。再生エネルギーの損失を防ぐために、流量や濃度の変化に注意が必要です。

1.4.4 活性炭の寿命と交換方法

活性炭は長期の使用で目詰まりや磨耗が発生し、吸着能力が低下します。活性炭の寿命は、脱着に必要な熱量と吸着量（VOC 回収量）を記録して判断します。粒状炭を使う固定床方式では、上流側が下流側より早くは劣化します。このため劣化部分を除去し、新炭を下流側に補充して全体の吸着能力を回復させます。一方、流動床方式では劣化が均等に進むので、能力低下時には全量交換が必要です。繊維炭は劣化しても賦活（化学的な性能回復処理）の対象になりません。

2 冷却凝縮法（VOC 回収装置）

冷却凝縮法は冷却装置に VOC 排ガスを通し、VOC 成分の露点以下に冷却して回収する方法です。VOC がほとんど単一成分で、排ガス風量が少なく、濃度が高い場合に適しています。単なる冷却だけでは露点以下に冷却するのが困難な場合は、加圧して沸点を高め冷却凝縮させます。小風量で高濃度の VOC 排ガスに適しており、洗浄剤の分野で広く採用されています。吸引ガスからの VOC

回収率は 99%以上ですが、洗浄対象物に付着して持ち出される分は回収できないので、実際の VOC 回収率は 50～80%です。

3 燃焼法（VOC 焼却装置）

VOC 排ガスを燃焼（焼却）して無害化する方法には、表 1 に示す触媒燃焼法、直接燃焼法、蓄熱燃焼法、蓄熱触媒燃焼法の 4 種類があります。

3.1 触媒燃焼法

触媒燃焼法は白金やパラジウムなどの触媒を使い、200℃～350℃の低温で燃焼（焼却）させる方法です。燃焼温度が低いので、触媒を使わない直接燃焼法よりエネルギー消費量が少ないのが最大の長所です。一方、VOC 排ガスにタール、ミスト、ダストが含まれていると、触媒の表面に付着して燃焼を妨げます。また触媒被毒物質が含まれていると、触媒を急激に劣化させて低温燃焼機能を発揮できなくなります。

3.1.1 触媒の種類

触媒には種々の金属と形状がありますが、燃焼できる温度が低いこと、SV 値が大きいこと、圧力損失が小さいこと、寿命が長いこと、目詰まりしにくいことが要件です。ちなみに SV 値（空間速度：Space Velocity）は、時間あたりの処理能力ガス容量を触媒の容積で除した数値です。触媒には白金・パラジウムなどの貴金属系と、マンガン・鉄などの非金属系がありますが、白金・パラジウムは各種のガス成分に対して高い活性を示します。触媒の形状には、表 4 に示すハニカムタイプ、ペレットタイプ、金属発泡体があり、それぞれ特徴があります。近年では SV 値が大きく、圧力損失が少なく、目詰まりが起こりにくいハニカムタイプ

表4. 触媒の特性

触媒の種類	白金系			鉄・マンガン系
	ハニカムタイプ	ペレットタイプ	金属発泡体タイプ	ペレットタイプ
空間速度(SV 値)	30,000~40,000	20,000~30,000	40,000~50,000	5,000~10,000
圧力損失	小	大	中	大
耐熱温度(°C)	600°C	600°C	550°C	600°C
触媒の粉化	起こらない	使用方法による	起こらない	使用方法による
触媒の目詰まり	起こりにくい	起こりやすい	起こりやすい	起こりやすい

の白金系触媒が広く採用されています。触媒燃焼法の燃焼温度は、300~350°Cに設定するのが一般的です。排ガス中の VOC 濃度と燃焼による温度上昇は比例するので、高濃度なほど燃料費が少なくて済みます。

大気に放出されます。予熱器の熱源には LPG、灯油、電気ヒーターが使われます。VOC の濃度が一定の水準以上であれば、燃焼ガスからの熱回収だけで十分に温度が高くなるので、予熱器での昇温が不要になります。

3.1.2 触媒被毒物質と触媒の寿命

触媒は消耗しないので半永久的に使用できると思われやすいのですが、表 5 に示す被毒物質により著しく寿命が短くなる場合があります。触媒毒対策として、触媒毒物質を捕捉して分解する前処理剤の使用があり、触媒寿命を 1.5 倍~5 倍に延命する効果があります。メーカーの対策技術が進んでいるので、触媒毒の可能性のある場合は試験機によるオンサイトテストが有益です。触媒は 3 年から 5 年程度が再生または交換の目安ですが、20 年以上も劣化しない例もあります。

この状態は「自燃」と呼ばれ、最も経済的な運転になります。燃焼排ガスが自燃以上に高温な場合は、廃熱を熱風や給湯用に回収することも可能です。触媒燃焼法は化学工場、印刷工場、塗装工場、接着工程、樹脂成型工程、機械化工、食品工場、皮革工場、各種洗浄工程などで幅広く採用されています。図 4 は具体的な触媒燃焼装置の例です。

3.1.3 触媒燃焼プロセス

図 3 に触媒燃焼プロセスを示します。VOC を含む排ガスは、フィルターで粒子状物質を除去して燃焼排ガスから熱回収します。次に予熱器で、酸化分解に必要な温度にまでバーナーやヒーターで昇温します。触媒槽での燃焼で生じた排ガスは、熱交換器を通過して

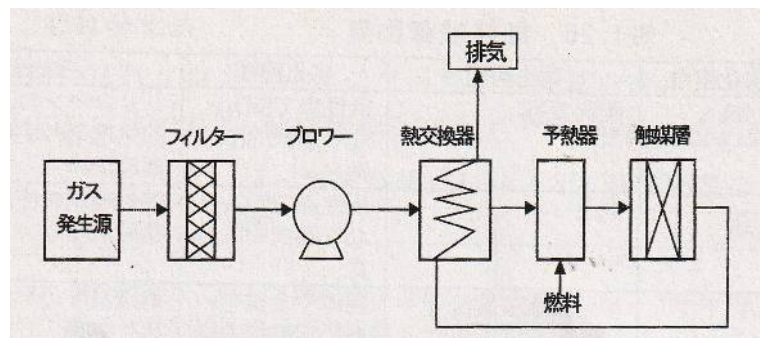


図 3. 触媒燃焼法のプロセス

表 5. 触媒被毒物質

種類	活性劣化度合	再生可否	劣化機構	対策
有機シリコン化合物	極めて強い ppm濃度で被毒	薬洗で可	活性点でSiO ₂ となり選択的に被毒	前処理剤の使用 薬液洗浄
有機リン化合物	同上	同上	活性点でP ₂ O ₅ となり選択的に被毒	前処理剤の使用 薬液洗浄
ハロゲン化合物 (F, Cl, Br)	10ppm 以下では弱い	場合により薬洗で可	触媒の物理特性を変化させる	処理温度の昇温 再生処理
有機金属化合物 (Hg,As,Pb,Zn)	極めて強い ppb濃度で被毒	否 (金属回収)		触媒交換 前処理剤の使用
硫黄化合物 (SO _x ,H ₂ S)	低濃度では弱い 高濃度では強い	場合により薬洗で可	担体に作用し、表面積や強度に悪影響	処理温度の昇温 薬液洗浄
タールミスト	弱い	加熱処理や薬洗で可	表面を物理的に被覆	約500℃で加熱処理 薬液洗浄
ダスト、スス、錆	弱い	空気ブローや水洗で可	同上	フィルターの設置 空気ブロー、水洗

3.1.4 触媒燃焼法の適応性と留意点

- 装置 1 台当たりの処理量は 0.1N m³/min～2,000 N m³/min と、適応範囲が極めて広いのが特長です。排ガス量の変動に対しては、ファンのインバーターやダンパー制御で対応できます。大型設備になれば、最大風量の約 1 割までの変動に対応できます。
- VOC 成分濃度は、低濃度から爆発限界下限の 1/4～1/3 の濃度まで適応可能です。しかし低濃度の場合は燃焼熱量が少ないので、熱交換器の規模を大きくして熱回収量を増やし、予熱器の燃料使用量を節減するのが望ましいです。逆に VOC ガスが高濃度の場合は、燃焼熱で触媒が熱せられ、耐熱温度を越える場合があります。その場合は排ガスの希釈、または高耐熱触媒の採用が必要になります。
- 高濃度のハロゲン系 VOC ガスは触媒の劣化を

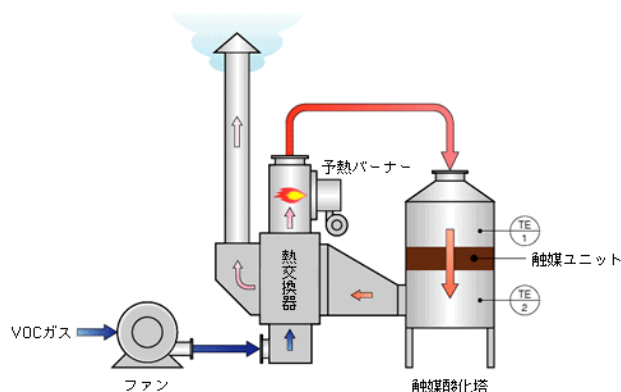


図 4. 触媒燃焼装置 (出典：ミウラ化学装置(株)HP)

起こすので、触媒燃焼法は長い間採用できませんでした。現在はハロゲン系(特に有機塩素系) VOC ガスにも適用可能な触媒が販売されていますが、触媒寿命のデータが乏しいので十分な確認が必要です。

- 触媒燃焼法の採用に際しては、触媒毒の有無の

調査が最も重要です。特に有機シリコン化合物と有機リン化合物は、極低濃度でも触媒被毒が起きます。触媒毒の混入の可能性がある場合は、実験機での事前確認テストが必要です。

- ・アクリロニトリルなどの窒素化合物を処理する場合は、酸化反応でNO_xが生成します。NO_x濃度が排出基準を超える場合は、下流に脱硝装置の設置が必要になります。
- ・少量のガス量でも運転を開始できるので、常温からの運転開始可能時間は30分程度です。昼休みや休憩時間でラインを停止する場合も、少量の空気で待機運転ができます。

3.2 直接燃焼法

直接燃焼法は、ガス、灯油、重油を使い、VOC成分を650℃～800℃の高温下で迅速に燃焼させる方法です。ほとんどのVOC排ガスに対応できますが、濃度が1000ppm以上の場合に特に有効です。低濃度の場合はエネルギー効率が低くなるので、活性炭による吸着と脱着で濃縮します。直接燃焼法の適応性を下記に示します。

- ・焼却温度は750℃程度ですが、VOCガスが熱安定性の高い窒素系やハロゲン系化合物の場合は、950℃程度の高温が必要です。このため、排熱を回収する熱交換器には、耐熱性の優れた伝熱方式(プレート式よりも伝熱管式)が必要です。
- ・一般的な設備構成は、送風機、燃焼炉、燃焼排ガスとVOCガスの熱交換器、排気筒で、熱回収率は50%程度です。廃熱回収ボイラーを設置すれば熱回収率を高くできますが、70%程度が限度です。
- ・VOC排ガスが高濃度で、処理量が1000 m³/時以下と少なく、メーカーの標準品を採用出来る場合に適しています。

3.3 蓄熱燃焼法

蓄熱燃焼法は、セラミックなど耐熱性がある蓄熱媒体にVOCガスを通し、高温(800℃～1000℃)で燃焼させる方法です。温度が高いため、VOCガスが低濃度でも自然するのが最大の長所です。蓄熱には燃焼排ガスの顕熱を利用するので熱効率が高く、処理ガスの濃度変化にも対応できます。熱媒体は触媒とは違って劣化がなく、寿命は半永久的です。直接燃焼法は、1950年代に幅広い悪臭ガスを処理する方法として開発され普及しましたが、補助燃料を多く必要としました。この欠点を改良する方式として、300～350℃の低温で燃焼できる触媒燃焼法が開発され普及しました。触媒燃焼法はエネルギー効率が高いのですが、ミストやタール成分が燃焼を阻害し、触媒被毒物質が含まれていると急激に性能が劣化します。そこで直接燃焼法の熱回収率を高める技術開発が進められ、1990年代に初期の蓄熱燃焼法が開発されました。なお、燃焼排ガスによる蓄熱と放熱には一定の時間が必要です。このため、VOCガスの加熱昇温に複数の蓄熱体を用意し、順次、円滑に切り替える必要があります。この課題は初期には機械的な難点とされていましたが、1995年以後は切り替え弁に耐久性に優れたロータリー弁を利用できるようになり、大きく改善されました。また蓄熱体を複数に区分し、1装置の内部で切り替えられるようになったことから、コンパクトなスキッド形状に改善されました。表6に蓄熱燃焼法と直接燃焼法の特徴を示します。

実用化されている蓄熱燃焼炉には数種類がありますが、大半はロータリーバルブ式の蓄熱燃焼炉(RRTOと称す)です。したがって以後の説明は

表 6. 蓄熱燃焼法と直接燃焼法の特徴

項目	蓄熱燃焼式	直接燃焼式
有機物の分解率	800℃～1000℃で99.5%以上 (他方式に比し大)	800℃で99.9%以上 (他方式に比し大)
設置スペース	スキッド構造で極めてコンパクト、 大容量の処理が可能	炉、ガス予熱器(兼)熱回収ボイラーの設置スペースが必要
燃料必要量	極めて少なく、VOCガス濃度がトルエン換算で400ppm以上であれば不要	燃料消費量が大きいため、熱回収が必要不可欠
メンテナンスの程度	対象部品が少なく容易	関連機器が多い。定期補修が必要
窒素酸化物の生成	直接燃焼式に比較してNO _x の発生が少ない	比較的NO _x の発生が多い
タール、ダスト物質の影響	蓄熱体に蓄積する場合は、前工程で分離が必要	ある程度含有されていても処理可能

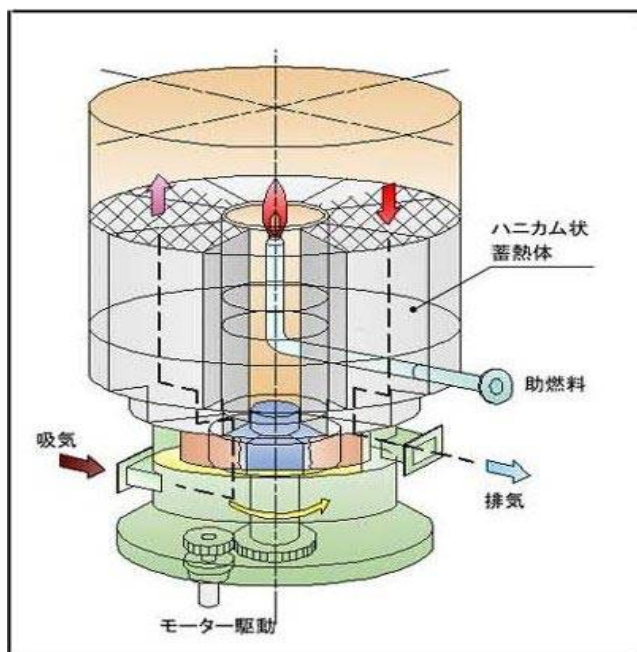


図 5. ロータリーバルブ式蓄熱焼却炉
(出典：岩谷産業株式会社 HP)

RRTO を対象にします。蓄熱炉の構造を図 5 に示します。処理ガスは押し込みファンで、回転するセラミックス製ハニカム蓄熱体のチャンバーに

送り込まれ昇温します。一方、蓄熱体は逆に冷却されます。蓄熱体を出た段階で VOC ガスの温度は約 700℃になっており、上部の燃焼室に排出されます。十分に昇温されているので、僅かなバーナー追い炊きで 800～1,000℃になり、VOC 成分は 99%以上が分解されます。燃焼ガスはすでに冷却された隣のハニカム蓄熱体チャンバーに送られ、保有する顕熱で蓄熱体を加温し、自らは冷却された後に排出されます。新たな VOC ガスは、ロータリーバルブ機構により蓄熱された隣の蓄熱体チャンバーに供給され昇温されます。このように VOC ガスは順次蓄熱された蓄熱体に供給され、昇温、燃焼、冷却されて排出されます。これらの動作は、設定されたタイムスケジュールに沿って連続的に行われます。

(おわり)

参考：①VOC 排出抑制の手引き第 3 版
(2010 年)：経産省・産業環境管理協会
②VOC 排出抑制の手引き—参考資料—
(第 2 版)：産業環境管理協会