

15. 再生アスファルトプラントにおける 触媒を用いた排ガス脱臭の基礎研究

日 工(株)：蓬萊 秀人

1. まえがき

都市近郊部の道路工事の内、既設道路の維持修繕工事の占める割合が増加してきており、近い将来道路のメンテナンス時代が訪れる事を予感させられる。この道路舗装の維持修繕工事に伴い、アスファルト舗装発生材(アスファルトコンクリート発生材)が副産物として生じてくるが、従来はこのアスファルト舗装発生材を産業廃棄物として埋立等に用いていた。土地価格の高騰、環境保全、資源の有効利用等とさげばれる中、「再生資源の利用の促進に関する法律」いわゆるリサイクル法が制定され、アスファルト舗装発生材を有効資源として見直し、アスファルト舗装発生材を混入した再生加熱アスファルト混合物を、新規の加熱アスファルト混合物と同等と見なす動きがでてきた。これにともない、再生加熱アスファルト混合物、ならびにこれを製造する再生アスファルトプラントの需要増加が見込まれる反面再生アスファルトプラント特有の問題が顕在化してくる。特に再生加熱アスファルト混合物を製造する過程で発生する臭気が、再生アスファルトプラントの立地条件や風向風速の影響で、悪臭公害となる場合もあり、生活環境の保全、豊かさ、アメニティー等と騒がれている昨今、再生アスファルトプラントにおける、経済的な悪臭防止技術の確立が求められている。

2. 研究目的

アスファルト舗装発生材から再生加熱アスファルト混合物を製造する再生アスファルトプラントのドライヤ(以後再生ドライヤと呼ぶ)において、アスファルト舗装発生材を乾燥加熱する過程で、ばい塵と共に紫煙(以後ブルー・スモークと呼ぶ)が発生してくる。このブルー・スモークはアスファルト舗装発生材に含まれているアスファルトが熱分解や酸化分解を受けて揮発し、冷やされ凝縮してきたもので、不特定多数の複雑な炭化水素系臭気成分を含み、しかも200℃前後と高温である。このため、吸着脱臭法や薬液洗浄脱臭法では、臭気の構成成分を分析し、最も効率よく脱臭処理できる吸着剤や吸収液を選定する必要がある。さらには、吸収効率を上げるための冷却装置、あるいは使用済みの吸着剤や吸収液の二次処理装置等が必要となるため、再生アスファルトプラントへの採用は現実的に難しい面を持っている。

一方、燃焼式脱臭法は、排気ガス温度が高く、炭化水素系臭気の組成が不明であっても、効率よく乾式処理する事ができ、しかも二次処理装置が不要である。

以下では、脱臭処理温度が直接燃焼法の半分以下と経済的で、なおかつリーマルNoxの発生がない等の特徴を持つ触媒燃焼式脱臭法を取り上げ、再生ドライヤの排気ガスを触媒で脱臭処理した場合の脱臭性能、耐久性、経済性等について行った調査研究の一部を紹介するものである。

3. 研究方法

3.1 脱臭性能

官能試験法である三点比較式臭袋法による臭気濃度の測定は、東京都等の地方条例で定められているが、これの第3種区域排出口基準値である臭気濃度1,000を、今回の脱臭処理の目標値とし、触媒の脱臭性能に影響を与える処理温度と、SV（空間速度）の関係について、（表-1）に示す要因と水準で調べた。尚、SVは（式-1）で定義する値である。

（表-1）

| 要 因 | 水 準 |
|----------|----------------------|
| 処理温度 | 200℃、250℃、300℃、350℃ |
| SV（空間速度） | 10,000、20,000、30,000 |

$$SV = \frac{\text{処理ガス量 (Nm}^3\text{/h)}}{\text{触媒容量 (Nm}^3\text{)}} \quad (\text{式-1})$$

又、触媒燃焼法との比較のために、直接燃焼法における処理ガス温度と脱臭効率との関係を（表-2）の水準で調べた。

（表-2）

| 処理温度 | 400℃ | 500℃ | 600℃ | 700℃ | 800℃ |
|------|------|------|------|------|------|
|------|------|------|------|------|------|

臭気濃度の測定に関しては、官能試験法である三点比較式臭袋法により行い、脱臭性能の評価は、脱臭装置入口および出口の臭気濃度を（式-2）で定義する脱臭効率により行った。

$$\text{脱臭効率}(\%) = \frac{(\text{入口臭気濃度}) - (\text{出口臭気濃度})}{\text{入口臭気濃度}} \times 100 \quad (\text{式-2})$$

3.2 触媒の耐久性

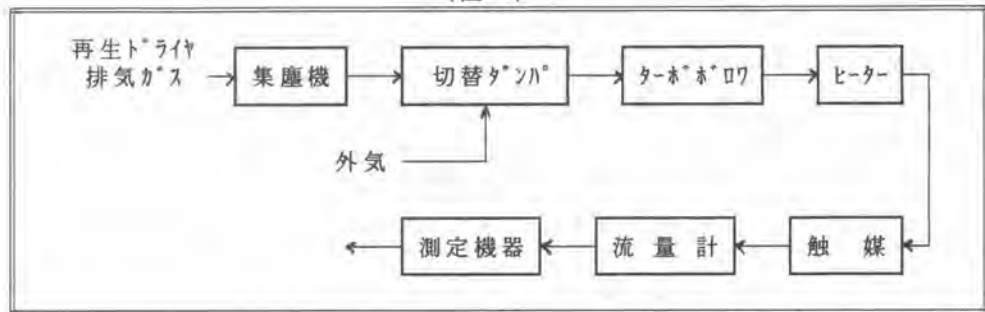
触媒毒等の弊害により、触媒の活性が低下すると一般的にいわれているが、再生ドライヤの排気ガスを実際に脱臭処理した場合、これらが触媒に与える影響および、触媒の耐久性についての調査を行った。具体的には、定期的に（表-1）の要因と水準で脱臭性能の測定を行ない、SV=30,000で処理ガス温度350℃、あるいは、SV=20,000で処理ガス温度300℃の条件で、臭気濃度1,000以下に再生ドライヤの排気ガスを脱臭処理できなくなった時点を触媒の寿命とする。又、耐久テスト終了後、触媒の酸化性能ならびに活性比面積等の分析を行ない、寿命推定のための基礎データとする。

一方、再生ドライヤの排気ガスに含有しているガスやカル分が、触媒表面に付着した場合、触媒を閉塞し活性比面積が減少してしまうので、これらの影響を少なくするために、前処理装置としてバグフィルターを取り付けた。

尚、実験で用いた触媒は、ガス等の影響を受けにくいにカルタイプの白金系の酸化触媒で、処理ガス中の硫黄分を考慮して耐Soxタイプの選定し、50mm厚さのものを4段重ね

にして使用した。触媒の脱臭性能ならびに耐久テストに用いた実験装置のフローを(図-4)に示す。

(図-4)



4. 研究結果

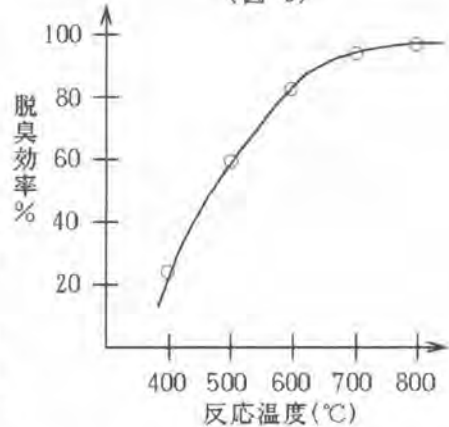
4.1 脱臭性能

(図-5)に直接燃焼式の脱臭装置により、再生ドライヤの排気ガスを脱臭処理した時の反応温度と脱臭効率との関係を示す。再生ドライヤの排気ガスに含まれる臭気成分の変動を考慮すると、800℃以上の温度で処理しなければ、出口臭気濃度1,000をクリアできない事が分かった。

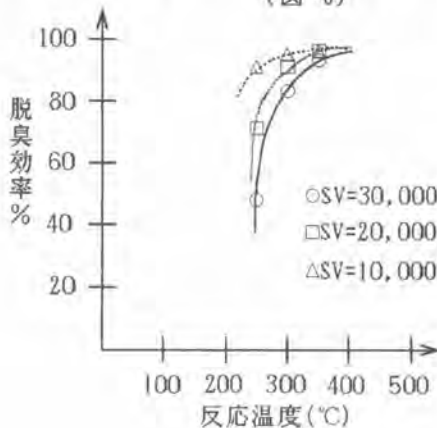
触媒燃焼式脱臭に関して、(図-6)に温度と脱臭効率との関係を、(図-7)にSV値と脱臭効率との関係を示す。酸化触媒を用いて再生ドライヤの排気ガスを、出口臭気濃度1,000

以下に脱臭処理するためには、SV=30,000では350℃以上、SV=20,000では300℃以上の反応温度が必要である事が分かった。これは、直接燃焼法に比べて半分以下の温度で酸化分解を完結させる事ができ、昇温のためのエネルギーを節約する事ができる。

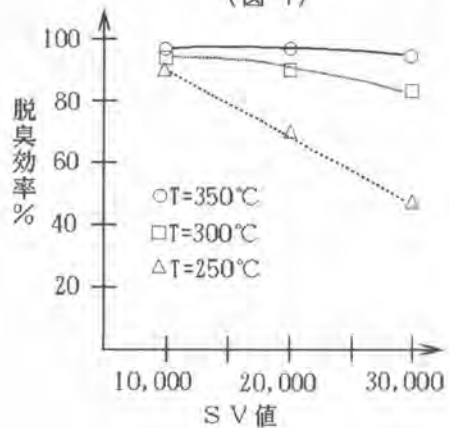
(図-5)



(図-6)



(図-7)



4.2 耐久性

結果的には、実稼働時間450時間、約4ヶ月間の耐久テストとなったが、触媒の脱臭性能に関しては、ほとんど低下が認められなかった。（表-3）に耐久テスト開始後50時間と終了時450時間との脱臭性能の比較データを示す。分析は、触媒反応器入口と出口の炭化水素濃度をガスクロで分析し、（式-3）に定義する非メタン除去率で評価した。

これは、メタンの解離温度が約400℃以上と高温であり、350℃以下の温度ではメタンが残存して除去率が悪くなるので、メタン以外の炭化水素（非メタン）で計算を行った。

尚、メタンは無臭である。

（表-3）

| S V | 10,000 | | 20,000 | | 30,000 | |
|------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | 50hr | 450hr | 50hr | 450hr | 50hr | 450hr |
| 200℃ | 81.4% | 85.0% | 25.0% | 37.6% | <10% | — |
| 250℃ | — | 95.8% | 88.6% | 89.7% | 85.1% | 81.2% |
| 300℃ | — | — | 94.3% | 97.5% | 90.7% | 94.8% |
| 350℃ | — | — | 96.0% | 96.2% | — | — |

$$\text{非メタン除去率(\%)} = \frac{(\text{入口非メタン濃度}) - (\text{出口非メタン濃度})}{\text{入口非メタン濃度}} \times 100 \quad (\text{式-3})$$

一方、耐久テスト終了後、触媒の酸化性能をトルエンの酸化分解除去率で測定したところ触媒反応器入口側触媒の低温度域、約200℃における活性が低下している事が分かった。これは、触媒毒である硫黄の影響であると思われるが、常用温度域である300～350℃においては、酸化性能の低下は認められなかった。（表-4）にトルエンで行った触媒の酸化性能の測定値を示す。

（表-4）

| 分析触媒 | 200℃ | 250℃ | 300℃ | 350℃ |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| 1段目触媒 (入口側) | 7.0% | 98.5% | 99.4% | 99.8% |
| 2段目触媒 | 6.0% | 97.8% | 99.3% | 99.8% |
| 3段目触媒 | 8.0% | 97.6% | 99.3% | 99.8% |
| 4段目触媒 (出口側) | 13.4% | 99.0% | 99.8% | 99.9% |
| 新品触媒 | 97.3% | 99.7% | 99.8% | 99.9% |

5. 考 察

5.1 触媒の脱臭性能

燃焼式脱臭の基本原理は、酸化分解であり、臭い成分を無臭の酸化物に分解する事で脱臭が行われる。たとえば炭化水素系の臭気成分であれば、炭酸ガスと水とに酸化分解される。ただ、この酸化分解を完結させるには800℃前後の高温度域が必要で、中途半端な温度では酸化反応が終了せずに中間物質が生成し、逆に臭気濃度を増加させる場合もある。これに対し、酸化触媒を用いれば、直接燃焼法の半分以下の反応温度で酸化分解を完結する事ができる。触媒とは、化学反応の進行途中にのみ関与して、反応系の活性化エネルギーを小さくする（反応温度を低くする）働きを持ち、化学反応の前後で触媒そのものは消費される事なく半永久的に存続するものをいう。代表的な酸化触媒として白金がよく知られている。

今回使用したハカティ[®]の酸化触媒は、SV=30,000であれば、200～300℃の温度範囲で、一般的な炭化水素系の臭気成分を脱臭処理する事ができるといわれているが、実際の再生ドライヤの排気ガスを処理するのに、350℃の処理温度を必要とした事より、再生ドライヤの排気ガスに含まれる臭気成分は、酸化分解しにくい高沸点成分が多く含まれているものと考えられる。

5.2 触媒の耐久性

白金系の酸化触媒の活性を低下させる触媒毒として、ハロゲン族、燐、硫黄、珪素等が知られている。これらは、白金と直接反応し白金の活性力を失わせるものである。直接には白金の活性を失わせないが、触媒孔を閉塞して、実質的な活性面積を減少させるものに、ダストやカールの付着が考えられる。今回の触媒耐久テストにおいて、この両者が触媒に与える影響を調べたが、触媒毒となる成分は硫黄化合物だけである事が分かった。幸いにして、再生ドライヤの使用燃料は灯油であったので、触媒に影響を与えた硫黄化合物は、ブルースモークや臭気成分に含まれているものと考えられる。これの影響で、200℃前後の低温度域における触媒の酸化性能が低下している事が分析の結果分かったが、脱臭装置として常用する300～350℃の温度範囲においては、耐久テスト開始後、50時間と450時間に測定した脱臭性能にほとんど差が認められなかった事や、耐久テスト終了後に行った、トルエンによる触媒の酸化性能テストで、99%以上の除去率を維持していた事から、まだまだ使用に耐えるものと思われる。

一方、ダストやカール分の影響に関しては、アスファルトプラントで一般的に使用されているバグフィルタを前処理装置として採用したため、これらの影響で触媒の脱臭性能が低下する事はほとんどなく、耐久テスト終了後に行った触媒の分析結果においても、触媒反応器入口側の触媒表面から、極少量のダストの付着が検出されたにすぎない。

以上の調査結果より、今回使用した耐Sox性白金触媒は、年間稼働1,000時間の再生アスファルトプラントで、1年以上の使用に充分耐える事ができるものと期待される。

5.3 経済性

直接燃焼法と触媒燃焼法のランニングコストについて（表-5）に計算例を示す。ここでは、200℃の再生ドライヤの排気ガス100Nm³、それぞれの脱臭装置で出口臭気濃度1,000以下に脱臭処理する場合について比較した。この計算例からも熱交換器等により

廃熱を回収しない場合、触媒燃焼式脱臭は直接燃焼脱臭の1/4の燃料で運用できる事が分かる。実際には、昇温に伴う燃焼ガス、放散熱等で値が変わる場合がある。

(表-5)

| 触 媒 燃 焼 式 脱 臭 | 直 接 燃 焼 式 脱 臭 |
|--|---|
| $\Delta T=350-200$ $=150$ (Cp=0.32KCal/Nm ³) $Q=Cp \cdot V \cdot \Delta T$ より $=0.32 \times 100 \times 150$ $=4,800$ KCal 灯油換算=0.6L | $\Delta T=800-200$ $=600$ (Cp=0.32KCal/Nm ³) $Q=Cp \cdot V \cdot \Delta T$ より $=0.32 \times 100 \times 600$ $=19,200$ KCal 灯油換算=2.5L |

ただし、 ΔT :昇温温度 Cp:定圧比熱 Q:必要熱量

6. 今後の課題

(1) 再生ドライヤの排気ガス量の低減

再生ドライヤの排気ガス量を低減する事で、前処理装置および脱臭装置の小型化が可能となり、設備費の低減につながる。再生ドライヤの高効率化の追求、ならびに余分な侵入エアを少なくする工夫が必要である。

(2) 経済的な前処理装置の開発

現在、再生ドライヤの集塵機として採用しているバグフィルターは、粘着性のオイルミスト等を考慮したシステムを取り入れているが、これをそのまま触媒の前処理装置および集塵機として採用するには、装置全体の設備費が大きくなる。今後、全体のシステムを考慮した経済的な前処理装置の開発が必要である。

(3) 廃熱の有効利用

直接燃焼脱臭法に比べ廃熱の少ない触媒脱臭法であっても、エネルギーの有効利用の観点から、熱交換器を採用し、燃料の削減と経済性を追求して行く必要がある。

(4) 触媒反応器の経済性の追求

触媒のSV値を上げる。即ち、滞留時間を短くする事で触媒反応装置を小型にでき、設備費を低減する事が可能であるが、その反面処理温度が高くなりランニングコストを引き上げる要因となる。触媒脱臭装置を採用するに当たっては、触媒の最も経済的な脱臭条件を、今後とも調査研究して行く必要がある。

(5) 再生アスファルトプラントの再構築

将来的には、脱臭装置の開発のみならず、臭気の発生が少なくなるように、再生アスファルトプラントのシステム全体を見直し、総合的に悪臭対策に関する調査研究を続けて行く必要がある。