

吸着法による溶剤回収の進歩

福 田 義 民

現在、合成繊維、レーヨン、写真フィルム、セロファン、アセテート、印刷、塗装などの諸工業では製造工程において大量の有機溶剤を使用している。その場合溶剤は溶解などの工程で用いられ、ついで紡糸、乾燥などの工程で空气中に蒸発、放散される。これらの放散された溶剤は経済的にもまた保健衛生上からも捕集し再使用することが望ましい。大量に溶剤を使用する場合は、溶剤を含む空気を活性炭の吸着塔で処理して回収を行なうのが普通となっている。

現在ではこのように吸着法による溶剤回収が溶剤を使用する場合の常識となっているが、世界的にみてこのような技術が確立されたのはドイツの Bayer 社によって活性炭に吸着された有機溶剤を水蒸気で追出す水蒸気脱着法が発見された 1920 年代以来のことであって比較的新しい。

また日本においては、セルロイド工場、写真フィルム工場などのニトロセルロースの製膜工程におけるアセトン、エタノールなどの回収、東京ガスにおけるベンゼンの回収などが戦前にみられ、また戦前戦中を通じ火薬廠で大量のアセトン、エーテル等が回収されていた。

戦後においてはアセテート、防湿セロファン、テレビジョン等の合成繊維、ビスコース関係、印刷工場等においてさらに大量の溶剤が使用されるようになり、吸着法により溶剤回収の行なわれる分野も増加の一途をたどってきた。

現在回収の行なわれている各分野と溶剤名を主なるものについて挙げると表・1 のごとくで、国内に限ってみても年間 10 万 ton 程度、金額にして 100 億円近くの溶剤が回収されているような状況にある。

その技術面について顧みると、Bayer の水蒸気脱着法の技術を取入れたドイツの Lurgi 社が、一時溶剤回収装置ならびに回収用活性炭等を独占していた時代があったが、1930 年代よりアメリカの Union Carbide その他各国の装置メーカーによって異なった型式の溶剤回収装置が開発され利用されるようになった。

日本においては都市ガス中のベンゼン回収に関して、著者の基礎実験に基づき三菱化工機により実装置がつけられ東京ガスにおいて昭和 15 年以来稼動している。引き続き火薬関係の回収装置もすべて国内メーカーの手によってつくられた。

著者はこの機会に吸着法による溶剤回収について、装

表・1 吸着法による溶剤回収

製品または作業	回 収 溶 剤
レイヨンステープル	二酸化炭素
セルロイド、火薬	アセトン、アルコール、エーテル
アセテート	アセトン、アルコール、メチレンクロライド
合成繊維	アセトン、ベンゼン、メチレンクロライド等
写真フィルム	メチレンクロライド、アルコール、アセトン
防湿セロファン	ベンゼン、トルエン、アルコール、エステル
ゴ ム	ゴム揮発油、ナフサ、メチルエチルケトン
印 刷	ベンゼン、トルエン等
塗 膜	ベンゼン、トルエン、アルコール、エステル等
塗 装	アセトン、アルコール、ベンゼン、ベンジン、エステル等
溶剤抽出 (油脂その他)	ベンジン、ヘキサン、エステル等
ドライクリーニング	ベンジン、トリクレン等

置の現状と著者の研究室における研究成果について述べ、またこの分野に残された課題と今後の指針を示してみたいと思う。

1. 溶剤回収装置

装置の代表例を図・1 に示した。このように活性炭を充填した吸着塔は 1 基ないし数基使用され、吸着塔は吸着、水蒸気脱着、乾燥、冷却のサイクルを繰返す。吸着時においては活性炭層は入口の方から溶剤によって次第に飽和されて行くが、その時間的変化を図・2 に示した。

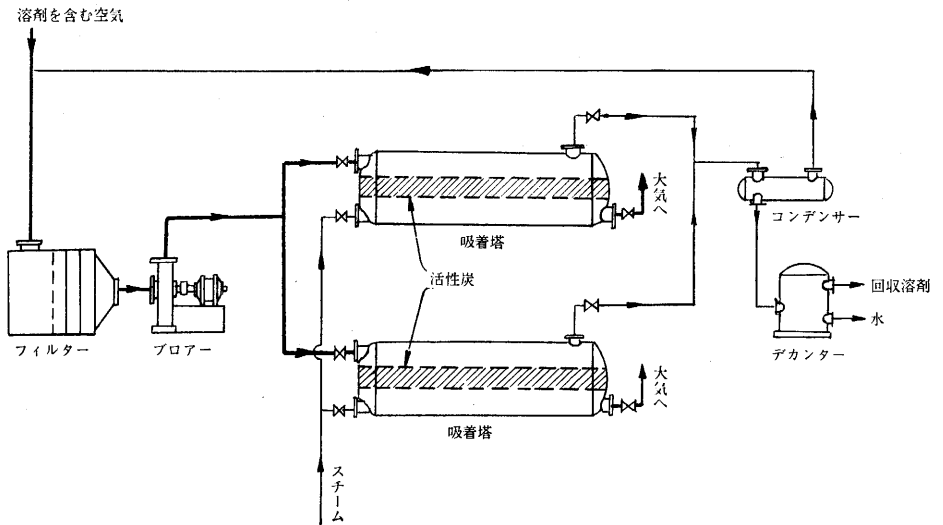
このように吸着量はある程度時間が経過するとある一定の分布となり、以後はその分布の平行的な移動となる。

この吸着が行なわれつつある吸着帯の幅は空気の流れ、活性炭の粒度、溶剤の吸着平衡関係などによって影響される。通常は 10~30 cm 程度の数値である。吸着塔は溶剤が出口に現れると、つまり吸着帯が出口に達すると、吸着を打切り水蒸気脱着に入る。この吸着帯の幅は小さい方が 1 サイクルにおける吸着量は多くなる。最近ではサイクル時間を設定して操作するので関係のない場合も多いが、これが小さければサイクル時間を長くとることが可能である。吸着帯の幅は小さい粒度の活性炭を使用するか、適当な吸着剤を選ぶことにより小

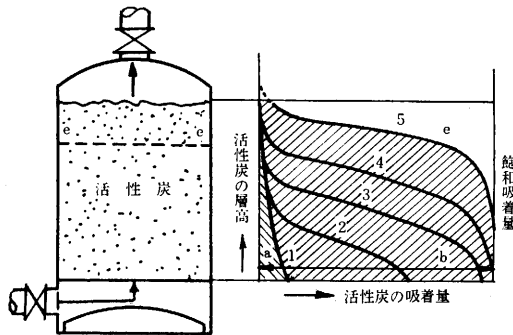
さくすることができる。

(1) 活性炭充填方式

図・3のような活性炭の充填方式があるが、活性炭層高が(a)では30~80 cm, (b)では80~150 cm, (c)では(a)程度である。どの型式を選ぶかは大体風量によって決まり、少ない場合は(b)の型がとられる。

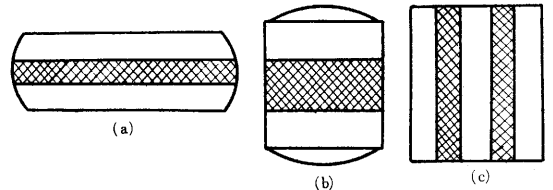


図・1 溶剤回収装置



図・2 溶剤回収における吸着量の時間的変化

吸着塔では水蒸気脱着の際、活性炭層の加熱、溶剤の脱着、壁から放熱などによって水蒸気が凝縮するが、とくに放熱による凝縮水は乾燥工程でも除かれず次第に蓄積して、壁のまわりの活性炭が濡れた状態になっていることがよくあるようで、これが起こらないような充填方



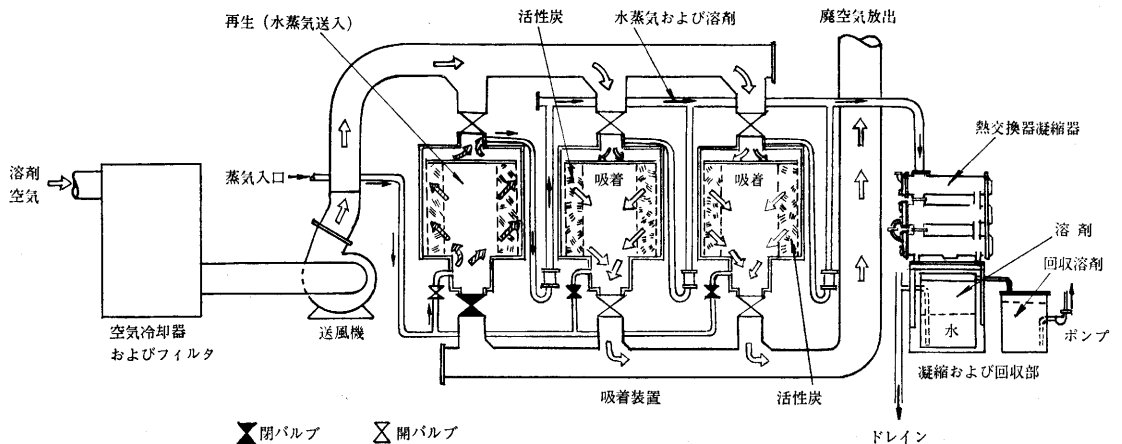
図・3 固定層吸着における充填方式

式あるいは装置の形式は、dead space が少なく、またチャネリングも少ない。したがって層高もうすくとれるわけで、現在この方向すなわち(a)や(c)の方向に充填方式は向っているように思われる。

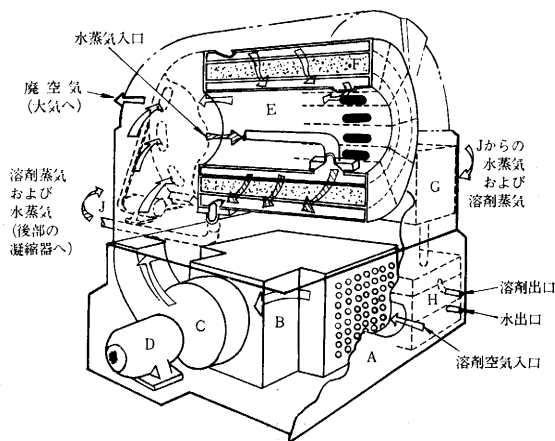
図・4は(c)の方式の活性炭層が円筒状の回収装置である。

(2) 連続方式

以上数個の固定層吸着塔を切換えて交互に使用する装置について述べたが、弁切換によらずに固定層を動かす連続化の装置が種々考案されている。図・5はその例で



図・4 円筒状活性炭層を用いた溶剤回収装置



図・5 回転式連続溶剤回収装置

円筒部分の活性炭層が幾室かに仕切られており、このドラムの回転によって、下方に回った室は水蒸気脱着を受け、ふたたび上方で溶剤を吸着する。

このような固定層の連続化は吸着剤の量を少なくし、サイクル時間を短縮しようとする傾向とも考えられるわけで、今後の一つの方向を示すものである。

また一方では活性炭自身を動かして連続化する方式がある。活性炭の移動層や流動層を使用し吸着部と脱着部を別にするもので、その特徴としては、水蒸気の使用量が少ないことがあげられる。また高沸点の溶剤の回収が固定層の場合よりも容易であるように思われる。

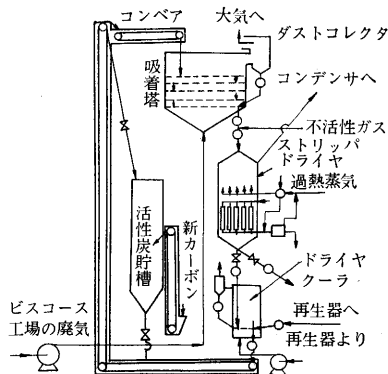
移動層装置は、ハイパーソーバと同様なものになるうが、空気-溶剤の混合ガスを取り扱うのであるから爆発限界などへの考慮が必要である。

つぎに最近報せられた流動層の回収装置について少し詳細に述べてみよう。

(3) 流動層溶剤回収装置

流動層による溶剤回収装置を図・6に示した。ビスコース工場の廃気中の CS₂ 回収を行なうもので、流動層吸着塔の塔径は 11.3 m、5 段の流動層である。活性炭の流動層高は 5~7.5 cm で、空気は上向きに 1.1 m/sec の流速で流れ空気中に含まれる CS₂、水蒸気、H₂S (1 部分) が活性炭に吸着される。流動層を出た空気は塔頂から 8 個のダストコレクターを経て大気中に放出され、ダストコレクターで捕集される微粒活性炭は塔の最下段にもどされる。

活性炭は循環されるが、コンベアから吸着塔の最上段の流動層に連続的に供給され、各段では堰を溢流し降下管を経てつぎの段に入る。最下段から溢流した活性炭は 2 つのロータリ・シール・バルブを通してストリッパードライヤに入るが、2 つのバルブの間は不活性ガスでページし爆発その他を防止している。



図・6 流動層吸着による CS₂ 回収

ストリッパードライヤは径 5.4 m で、内部の活性炭は移動層で上半分で水蒸気脱着され、下半分でフィンチューブにより 140°C に加熱乾燥される。さらにクーラドライヤにより 80°C に冷却されて活性炭コンベアに排出される。また活性炭は一部が分かれて再生器に入り高温の過熱水蒸気により再生される。ここで硫黄ならびに硫酸が蒸発除去される。

ストリッパードライヤで脱着された CS₂ の凝縮には水凝縮器、CS₂ 凝縮器、および 4°C の冷水のスプレコンデンサが使われている。

ここで操作条件の概要を示すとつぎのようである。

- 風量; 425,000 m³/hr
- 入口濃度; 1,000 ppm CS₂, 30 ppm H₂S
- 出口濃度; 50~100 ppm CS₂, 20 ppm H₂S
- 回収 CS₂; 1.2 t/hr
- 脱着用水蒸気使用量; 5.4 t/hr
- 活性炭循環量; 22.5 t/hr

この方式の利点として挙げられるのは水蒸気の使用量が少ないことである。これは第 1 に吸着量が多いために活性炭加熱に要する水蒸気量が相対的に少なくなる。第 2 に加熱と冷却を繰返す固定層吸着塔と比較するとストリッパが常に温められていてその加熱分だけ少ない。

また安全性からみても吸着塔内の濃度や温度の勾配が生じないため、局部的に温度が上がるのが避けられてよい。

その他不活性ガスを駆使して危険防止に努めている。

2. 研究の進歩

溶剤回収装置の設計に当っては、サイクル時間が与えられた場合の必要な活性炭充填量の計算と、再生に必要な水蒸気量の決定が主要なる問題となる。

(1) 充填量の計算

すでに述べたように一定の濃度分布が塔内を平行に移動するのでこれを吸着帯と名付け、この吸着帯に基づき充填量を決定すれば良いことを見出した。

吸着帯の長さは

$$Z_a = \frac{u}{K_{ra} v} N_{OF}$$

Z_a = 吸着帯の長さ

u = 溶剤を含む空気の流れ速

$K_{ra} v$ = 総括容量係数

N_{OF} = 移動単位数

上式を用いると吸着のサイクルの時間 t は次の式で表わされる。

$$t = \frac{Q}{V} \left(1 - \frac{Z_a}{2Z} \right)$$

V : 単位時間に回収装置に送られる溶剤の量

Q : 回収装置の飽和容量

Z : 活性炭充填層高

さらに上式の吸着帯の長さ Z_a を求めるのに必要な総括容量係数 $K_{ra} v$ の値を、各種の溶剤について実験的に決定したので、これらの式が現在回収装置の設計に用いられている。

また最近の研究から $K_{ra} v$ の値は実験的に求めなくても活性炭の表面積と細孔分布などの構造から予知できることもわかった。

ようやく、回収溶剤と活性炭が与えられれば設計が可能な時代を迎えるに至ったわけである。

(2) 脱着用水蒸気量の決定

これに関しては平衡脱着と微分脱着の考え方を確立し、物質移動に基づいて水蒸気量が決定されることを示した。この計算法は大日本セルロイドの松田氏らにより実装置においても良く成立することが実証され、現在水蒸気量を決定する唯一の方法とされている。

しかしながら等温的な取扱いであるのでさらに断熱条件を加味した、理論的な取扱いを進展させることが望まれる。

3. 今後の課題と指針

装置の構造面、設計基礎理論に関しての今後の課題ならびに指針はすでに触れたので、それ以外の問題について述べる。

(1) サイクル時間の短縮

最近の吸着装置では短時間サイクルにより装置を小型化し、設備費を下げようという傾向にある。溶剤回収においても現在とられている 2 hr ~ 8 hr のサイクル時間を 1/4 程度にすることは可能であろう。

このための一方法は水蒸気再生をやめて高温の inert gas により再生することである。その場合技術的に解決すべき点が種々あることはいままでもないが、今後回収技術が飛躍的に進歩するとすればこれを置いてほかにはないと考えられる。

(2) 活性炭の改良

活性炭の内部構造、細孔分布等が吸着帯の長さに関係あることはすでに述べたが、水蒸気再生した場合の残存水分の溶剤吸着に対する影響もその構造が関係する。ミクロ孔径の大きい活性炭の方が一般的には残存水分の影響が小さいので実際の溶剤回収に適している。さらに化学的性質として水分に対する親和性の小さいものも水分の影響が小さく望ましい。

このような活性炭の性質如何により水蒸気脱着後の乾燥工程の省略も可能であり経済性が相当変わってくる。

以上、吸着法による溶剤回収の進歩と題して著者の行なってきた研究を回顧し、また溶剤回収装置の現況と問題点について述べてみた。これらの研究と技術が今後の化学工業、石油化学工業、その他の諸工業にますます貢献することを信じ、また念願してやまない次第である。

(1966年4月9日受理)

東京大学生産技術研究所報告刊行予告

第 16 卷 第 3 号 丸安 隆和・D.G.T. リース著

(英 文)

A Study of Bed-Sediment Movements in Mountain Rivers

山岳河川における堆積土砂の運動に関する研究

新しいダム建設にあたって、その背後に堆積する土砂は、治水上の設計、操作、維持に関してのみではなく、貯水池容量の減少に伴う経済上の問題に関しても非常に多くの問題を提起している。この移動する土砂の量を、できるだけ正確に推定し、その原因となる土砂崩壊に的確な手当てを行なうための指針を得るための方法を提案したものである。

長野県梓川水系を例にとり、河床砂礫の地質別組成を目印として水系内の主な流れにそって、その変化を体系的に測定することによって土砂の移動状況を明らかにし、将来できるダム地点の堆積土砂量を推定し崩壊地の軽重度を確かめ、新しく提案した推定方法についての信頼度を、既設砂防ダムの堆砂の状況から推定している。 (1966年8月発行予定)