

土 木 研 究 所 資 料

臭気と脱臭方法に関する調査

昭和60年 3 月

建設省土木研究所
地質化学部化学研究室

Copyright © 1985 by P. W. R. I.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced by any means, nor transmitted, nor translated into a machine language without the written permission of the Director General of P. W. R. I. .

この報告書は、土木研究所長の承認を得て刊行したものである。したがって、本報告書の全部又は一部の転載、複製は、土木研究所長の承認を得ずしてこれを行ってはならない。

臭気と脱臭方法に関する調査

地質化学部長 蒔 田 実
化学研究室長 森 芳 徳
化学研究室 守 屋 進

要旨

近年、開発されてきた各種脱臭用活性炭の脱臭性能を適確に評価する目的で以下の項目について実験的な検討を行った。

(1) 低濃度臭気成分の分析法及び分析精度の検討

- 1) 硫化水素ガスのガスクロマトグラフ法による分析精度の検討
- 2) アンモニアガスの捕集方法及び分析法の検討

(2) 各種活性炭の硫化水素ガス及びアンモニアガスの吸着特性に関する検討

これら検討結果より、脱臭用活性炭の脱臭性能評価試験法(案)の提案を行った。

キーワード：脱臭、活性炭、脱臭性能評価試験法(案)、低濃度臭気成分、分析、硫化水素ガス、アンモニアガス

ま え が き

下水道整備の拡充が急がれている今日、終末処理場等、下水道施設における臭気対策のより一層の充実が求められている。

一般に、下水道施設における臭気対策としては曝気槽などの臭気発生源を覆蓋化し臭気を捕集して薬液洗浄法、燃焼法、酸化法や吸着法等の脱臭法で脱臭している。これら従来から行われている脱臭法だけでは低濃度域の臭気の脱臭が十分ではない。

このため、近年低濃度臭気を効率的に脱臭するため品質改良された気相用活性炭が開発され、従来からの脱臭法に活性炭を組み合わせて臭気の脱臭が行われるようになってきた。しかしながら、下水道施設毎に発生する臭気の成分や組成、濃度や量が様々に異っているにもかかわらず脱臭用活性炭の脱臭性能や品質の把握が十分なされていないため、必ずしも適切な使用がなされていないのが現状である。

以上のような観点から、本報告は脱臭用活性炭の脱臭性能を評価するための試験法の作成並びに品質規格を作成することによって、脱臭用活性炭の合理的な利用を図ることを目的として、市販の各種脱臭用活性炭を使用した臭気ガスの吸着実験の結果を取りまとめると共に脱臭用活性炭の脱臭性能評価試験法（案）を提案するものである。

地質化学部長	蒔 田	実
化学研究室長	森	芳 徳
化学研究室	守 屋	進

目 次

1. 研 究 目 的	1
2. 活 性 炭	2
3. 低濃度臭気の分析法の検討	3
3.1 ガスクロマトグラフによる硫黄化合物の分析精度の検討	3
3.1.1 計器の出力変動と精度	3
3.1.2 計器の出力変動と正確度	8
3.2 アンモニアガスの分析法の検討	9
3.2.1 アンモニウムイオンの分析法の検討	9
3.2.2 アンモニアガスの捕集方法の検討	12
4. 活性炭の脱臭性能実験	14
4.1 活性炭の吸着特性に関する検討	14
4.1.1 温度, 濃度, 充填層高さの影響	15
5. 市販活性炭の脱臭性能	18
5.1 酸性臭気用活性炭の脱臭性能	18
5.2 塩基性臭気用活性炭の脱臭性能	19
6. あ と が き	22
活性炭の脱臭性能評価試験法(案)・同解説	23

1. 研 究 目 的

下水道施設で使用する脱臭用活性炭の合理的な使用を図るために、その脱臭性能を評価する試験法を作成することを目的とする。

2. 活 性 炭

本研究に使用した市販の脱臭用活性炭の諸性能の一覧を表一1に示す。これらの活性炭の適用ガスは大きく酸性臭気（硫化水素ガス等）と塩基性臭気（アンモニア及びアミン等）に分けられる。また、これらの原料は石炭かヤシガラであり添着（化学的な処理）の有無でも分けられる。さらに、比表面積はおおよそ680～1,300 m²/gの範囲である。形状は破砕状と成型（造粒を含む）したものに分けられる。粒度はいずれも3～8メッシュ程度であるが充填密度は350～730 g/ℓで様々である。

表一1 市販活性炭の諸性能

活性炭 適用 ガス	原 料	添着の有無	比表面積(m ² /g)	形 状	粒 度	乾燥減量	充填密度(g/ℓ)	硬さ(%)	強熱成分(%)
A-1	石 炭	無	≤ 900	破砕状粒状炭	3～8メッシュ		460～520		≤ 5
C-1 酸 性 ガ ス		有	1,000	ペレット状	4～6メッシュ		430	95	
C-2 塩 基 性 ガ ス		"	1,000	"	"		730	"	
D-1	ヤシガラ	無	1,100	粒状破砕炭	4～8メッシュ	≤ 5%	350～470	≥ 90	≤ 5
E-1	ヤシガラ	無	1,000～1,300		4～10メッシュ		460～520	≥ 98	
F-1 悪 臭	石 炭	無	1,000～1,100	球状成型炭	3～7メッシュ		550～650		≤ 7
F-2 低 分 子 ガ ス	ヤシガラ	"	≥ 1,100		4～8メッシュ		400～450		≤ 2
F-3 塩 基 性 ガ ス	"	有	"	破 砕 状	"		550～650		
F-4 酸 性 ガ ス	"	"	"	"	"		600～700		
F-5 硫 化 水 素 等	"	無	"	"	"		450～550		
G-1 悪 臭			900	破 砕 状	4～8メッシュ		450	96	
G-2 アンモニア・アミン			780		"		600		
H-1 硫 化 水 素		有	680				540	≥ 90	
I-1 悪 臭	石 炭	無	1,100	破砕状粒状炭	0.59～2.38mm	2.0%	430	81	8.0
J-1		無	1,000～1,100						
J-2		"	"						

3. 低濃度臭気の実験法の検討

代表的な酸性臭気成分である硫化水素 (Hydrogen Sulfide), 硫化メチル (Methyl Sulfide), 二硫化ジメチル (Dimethyl Disulfide), メチルメルカプタン (Methyl Mercaptan) の4種類の硫黄化合物についてガスクロマトグラフ法による低濃度域の分析精度について検討を行った。また, 代表的な塩基性臭気成分であるアンモニアガスの分析法についても検討を行った。

3.1 ガスクロマトグラフ法による硫黄化合物の分析精度の検討

(概要)

硫化水素, 硫化メチル, 二硫化ジメチル及びメチルメルカプタンの標準溶液をマイクロシリンジで, FPD (Flame Photometric Detector) 付ガスクロマトグラフに注入することによって得られるクロマトグラムを解析してその分析精度に関する検討を行った。

(i) 標準試料

硫化メチル, 二硫化ジメチル及びメチルメルカプタンは和光純薬工業(株)製の悪臭物質試験用標準液をベンゼン (残留農薬試験用試薬) で希釈して所定の濃度に調整した。また, 硫化水素はキップの装置で試薬特級の硫化ナトリウムに濃塩酸を反応させ発生した硫化水素ガスを洗浄液に通してから純水に吸収させ, その濃度を JIS K 0101 の p-フェニレンジアミン発色法で求め, これをエタノール (残留農薬試験用試薬) で希釈して所定の濃度に調整した。

(ii) ガスクロマトグラフ

ガスクロマトグラフは日立製作所製 163 型 FPD 検出器付きを用いて表-2 の分析カラム及び分析条件で測定を行った。

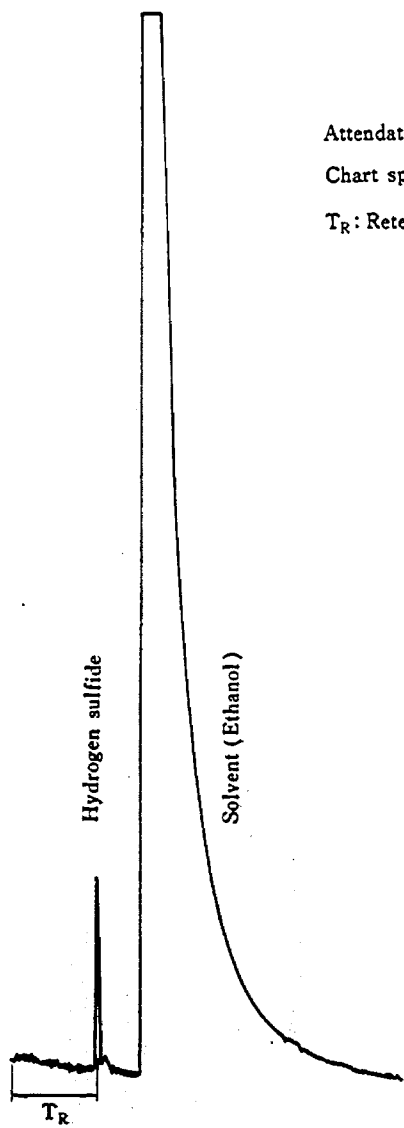
表-2 分析カラム及び分析条件

分 析 カ ラ ム				測 定 条 件						
固 体 液 相	担 体	粒 度 (mesh)	内 径 × 長 さ	キャリ アガス (kg/cm ²)	H ₂ ガス (ml/min)	O ₂ ガス (ml/min)	N ₂ ガス (ml/min)	恒温槽 温 度 (°C)	インジェ クション 温 度 (°C)	ディテ ク タ 温 度 (°C)
Polyphenylether 5 ring 5%	Chromosorb W AW, DMCS	80/100	Teflon 3mmφ×6m	2	80	20	20	70	130	130

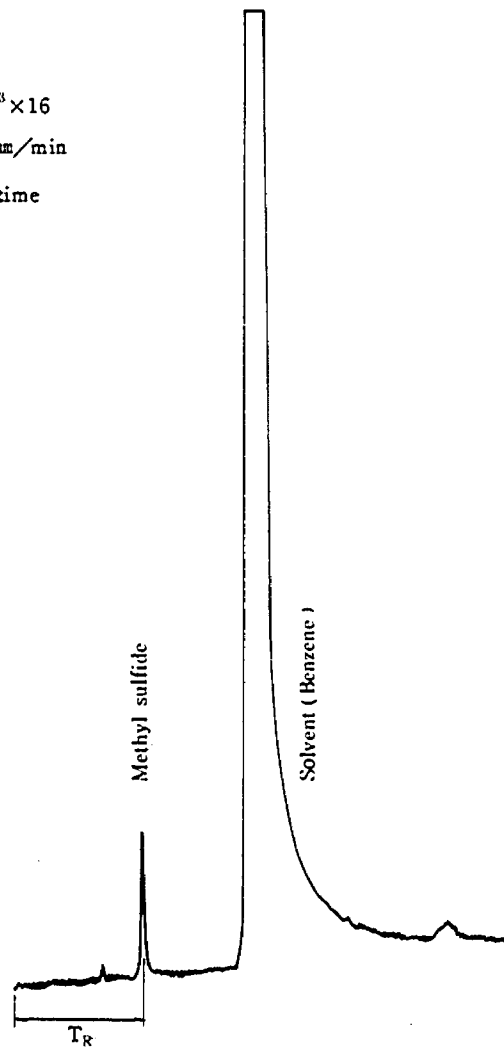
3.1.1 計器の出力変動と精度

硫化水素, 硫化メチル, 二硫化ジメチル, 及びメチルメルカプタンのクロマトグラムの例を図-1-1~4に示す。これより, 各化合物のリテンションタイム (保持時間) が異なっていることから4種類の硫黄化合物の分離定性が出来ることが判明した。よって, 表-2に示した分析カラム及び分析条件でこれらの化合物の定量性について以下の検討を行った。

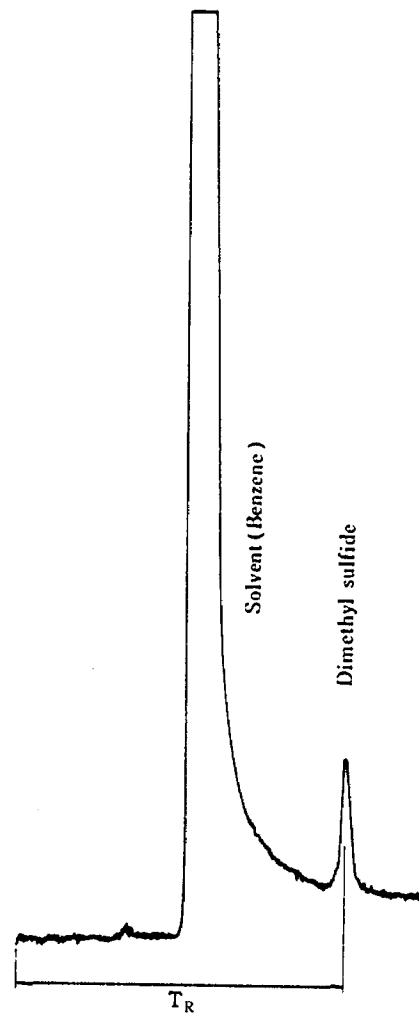
Attenuation $10^3 \times 16$
Chart speed 5mm/min
 T_R : Retention time



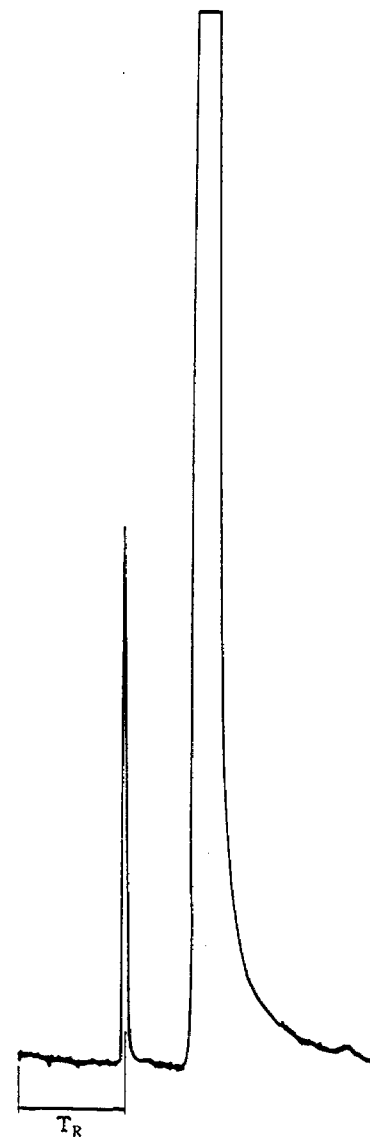
☒-1-1



☒-1-2



☒-1-3



☒-1-4

(i) 時間変動とくり返し精度

同一試料をくり返して測定しても、まったく同一の測定結果は得られず、そのピークの高さはバラついている。同一資料を続けてくり返し測定したときのピーク高さの各濃度におけるくり返し精度を図-2に示す。くり返し精度は各濃度の各標準試料 $5\ \mu\ell$ を5回づつくり返して測定した結果より推定したものである。1回の測定にはそれぞれ約15分、5回で約1時間20分かかる。試料量が少ないとピーク高さは小さくなり、ベースラインのノイズとの相対的な差は小さくなり、一般に $S/N < 2$ ではピークの判別は不能になるためくり返し精度は悪くなる。しかしながら、試料量が $1\ \text{ng}$ より大きくなると、くり返し精度は5%以下となり良くなることが明らかとなった。

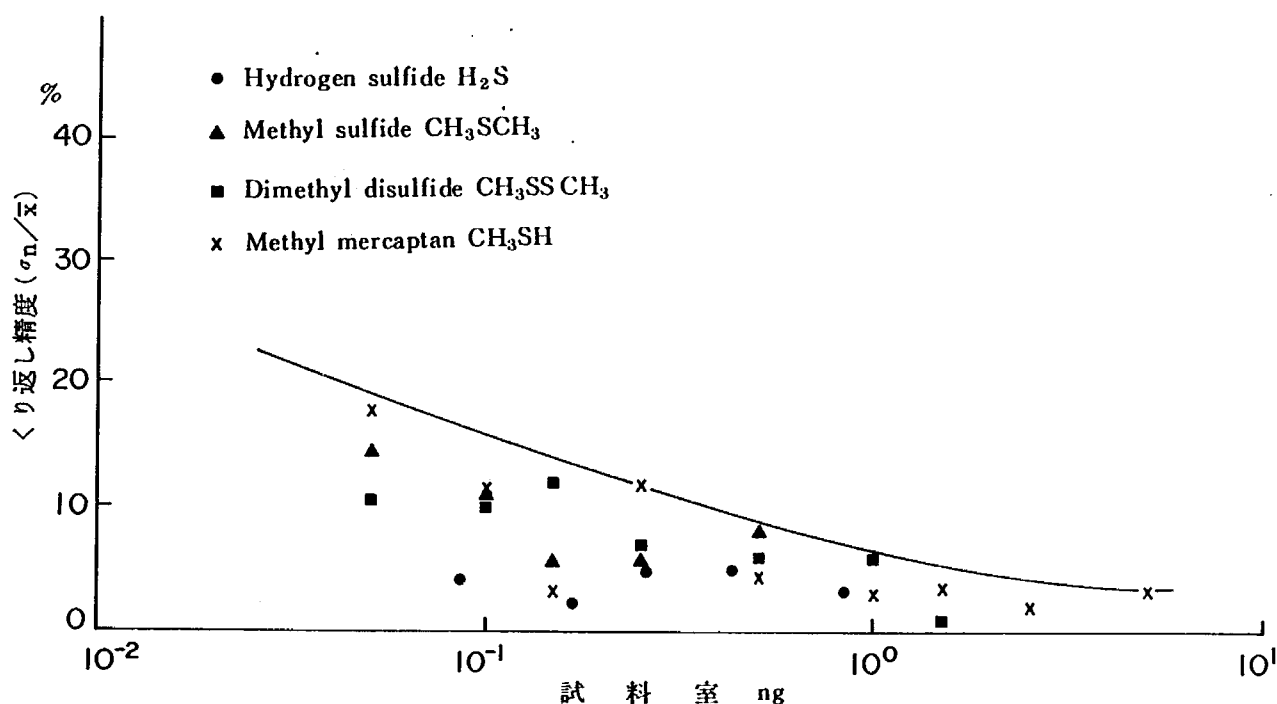


図-2 時間変動 (くり返し精度)

(ii) 日変動

測定条件を一定にしても日を変えて測定すると、一般に同一日内のくり返し測定以上に変動は大きいといわれている。硫化水素等4種類の硫黄化合物の標準溶液を4~7日間にわたって同一資料を測定した時の日変動を図-3-1~3-4に示す。いずれも標準試料溶液濃度は $0.01\ \text{ppm} \sim 0.2\ \text{ppm}$ であり、各々 $5\ \mu\ell$ 注入したときの結果である。また、測定期間中ガスクロマトグラフは昼夜一定の条件に設定しておいた。しかしながら、ピーク高さは日によって高めになったり低めになったり一定の変動を示している。これはFPD検出器の検出感度のごくわずかなドリフトやカラムの状態がごくわずかながら変わったりするなど測定計器の変動が原因と考えられる。

(iii) 再現精度

日変動に伴う再現精度も試料量によって変わる。硫化水素等4種類の硫黄化合物の標準試料について試料量と4~7日間の測定結果より推定される再現精度を図-4に示す。ここで、再現精度は各濃度におけるピーク高さの不偏分散と平均値の比 ($\sigma_n / \bar{x}$) で表わされる。この結果、日変動に伴う再

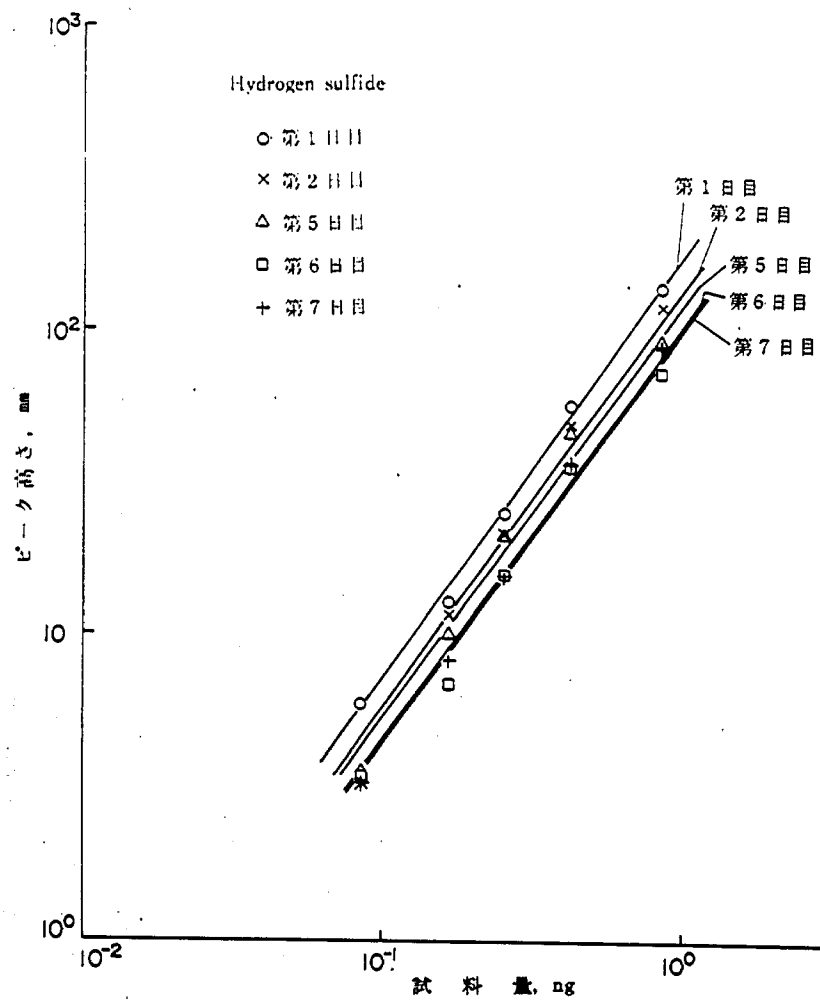


図-3-1 硫化水素の日間変動

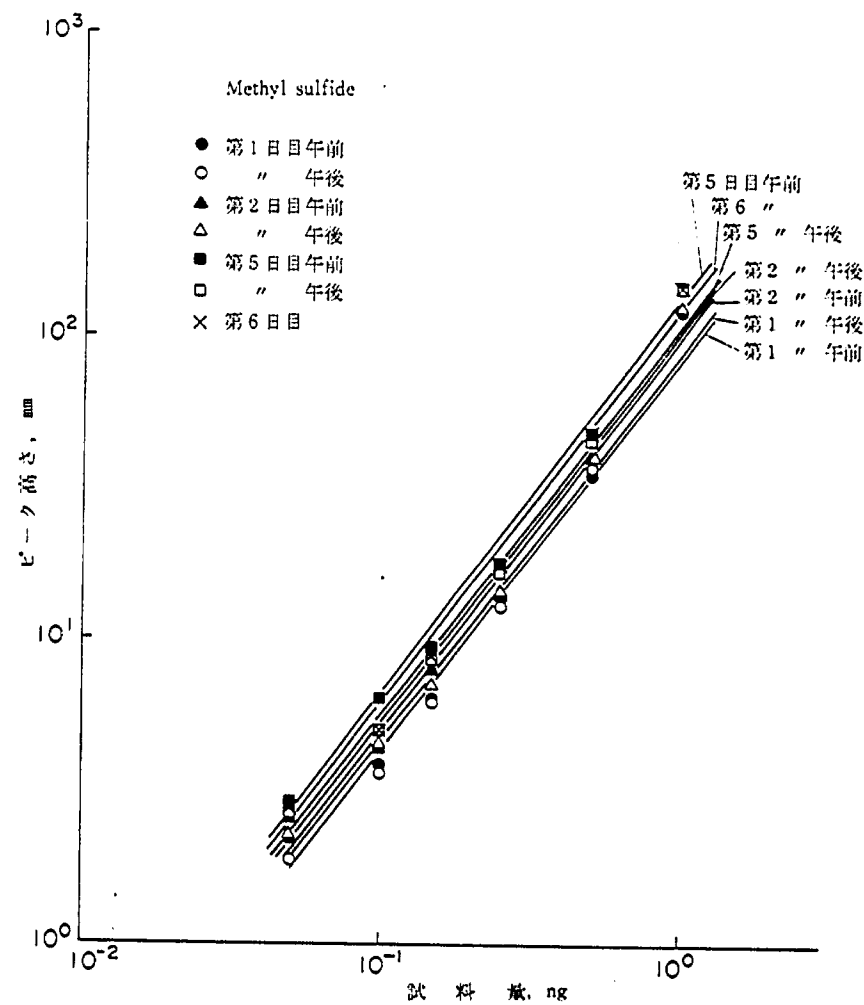


図-3-2 硫化メチルの日間変動

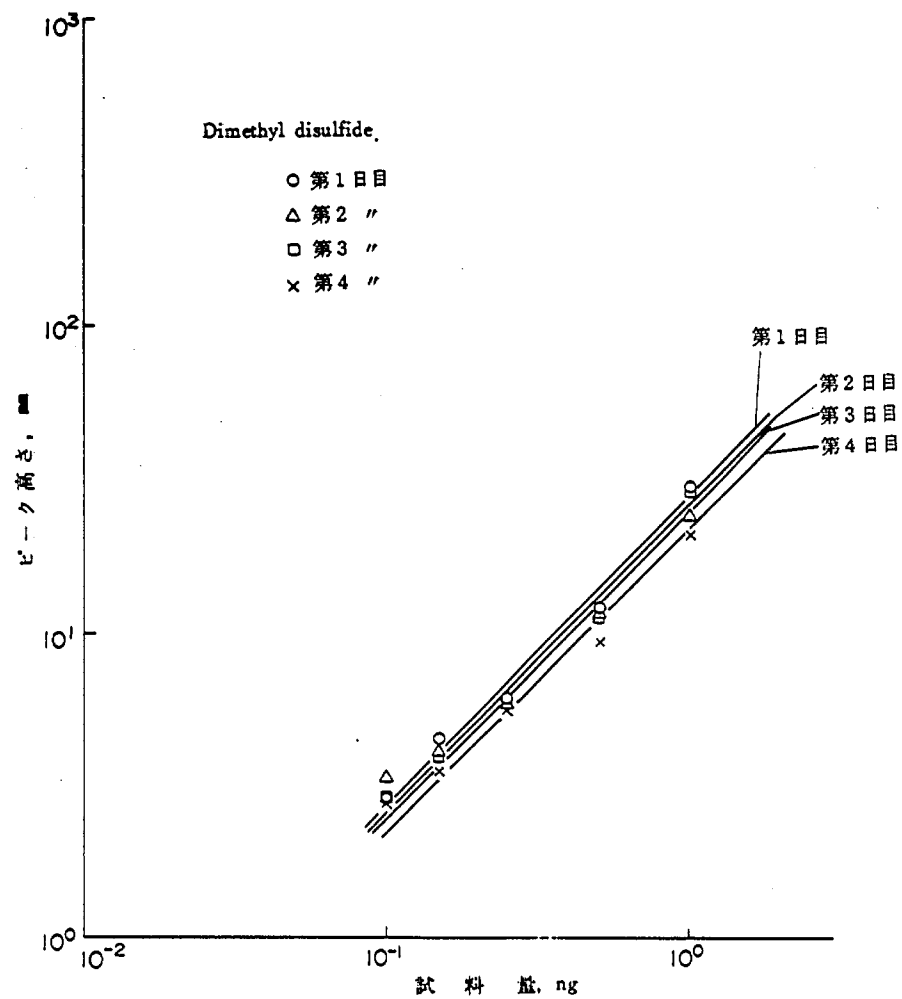


図-3-3 二硫化メチルの日間変動

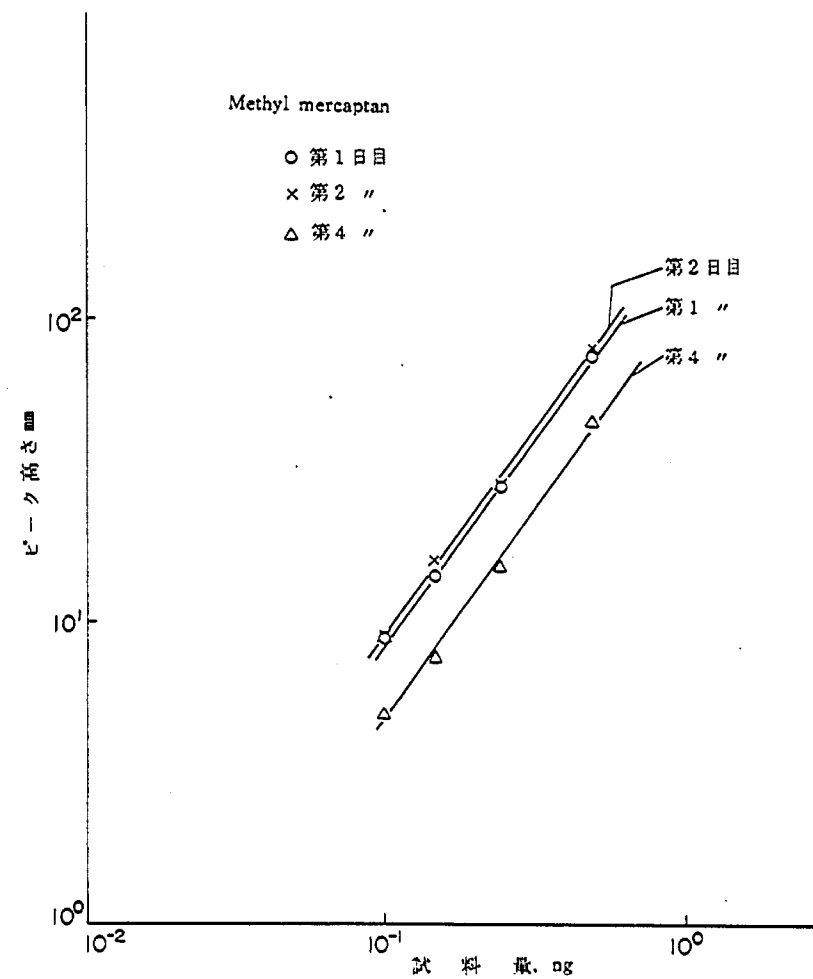
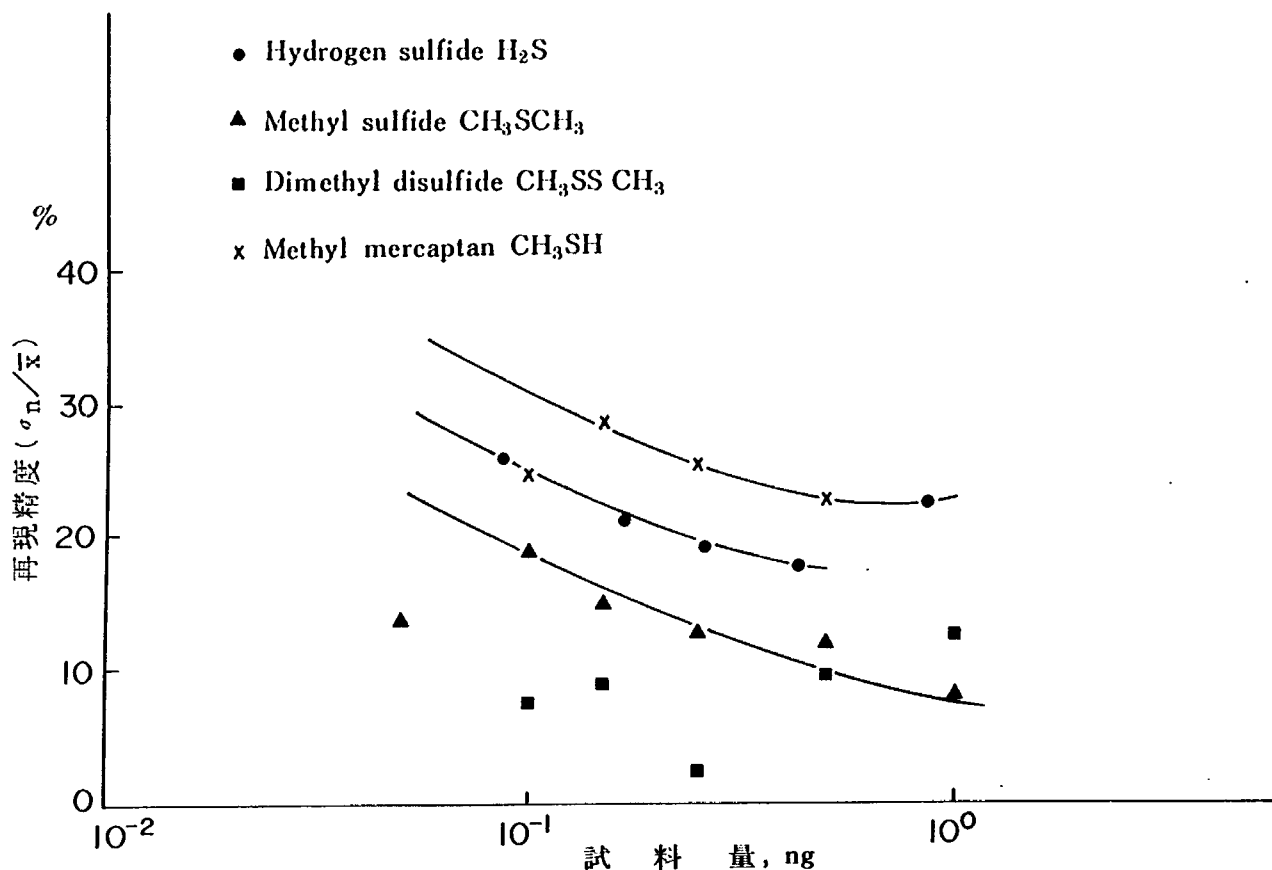


図-3-4 メチルメルカプタンの日間変動



図一 4 再現精度 (日変動)

現精度は時間変動のくり返し精度に比べると全濃度域で2倍以上高くなっていることが明らかとなった。

3.1.2 計器の出力変動と正確度

ガスクロマトグラムの日変動はかなり大きいのであらかじめ作成してあった検量線を用いて未知試料の濃度の測定をすると、その値には日変動に伴うある種特定のかたよりが含まれることになる。すなわち、かたよりを含まない正確な分析を行うには測定のたび検量線を作成する必要がある。しかしながら測定日毎に検量線を作成していたのでは作業能率が悪くなり実用的でない。このため、1本の検量線で数日ないし1週間程度精度の良い分析ができることが望ましい。

試料量とピーク高さの関係を両対数グラフにプロットすると直線関係が得られることから、試料量 X (ng) とピーク高さ Y (mm) の間には次式の関係が成り立つことは明らかである。

$$Y = a \cdot X^b$$

ここで、 a 、 b は定数

両対数グラフにプロットして得られた検量線は図一 3 で明らかなようにその勾配 b はいずれもほぼ一定と見なせるので検量線の日変動はこの直線の平行移動、すなわち定数 a の変化と見なすことができる。

この直線関係を最小自乗法によって求めたときの定数 a 及び b のそれぞれの変動を表一 3 に示す。勾

表-3 定数 a, b の平均値とバラツキ

	$\bar{a}$	σ_a	$\sigma_a/\bar{a}$	$\bar{b}$	σ_b	$\sigma_b/\bar{b}$
Hydrogen sulfide	1.215	0.104	8.6 %	1.463	0.046	3.1 %
Methyl sulfide	1.334	0.095	7.1 %	1.366	0.035	2.6 %
Dimethyl disulfide	1.499	0.060	4.0 %	0.938	0.050	5.3 %
Methyl mercaptan	1.415	0.223	15.8 %	1.413	0.081	5.7 %

配 b の変動はいずれも 5 % 程度であるので統計学的に b は一定と見なせる。一方、平均勾配 b を用いて各測定日の試料量 0.25 ng (硫化水素のみ 0.26 ng) を基準にして検量線を求め、この検量線を用いてピーク高さより求めた試料量と標準試料量の関係を図-5-1 ~ 5-4 に示す。硫化水素、硫化メチル、二硫化ジメチル及びメチルメルカプタンはいずれも非常に良好な相関性を示している。

以上のことからガスクロマトグラフ法による硫化水素、硫化メチル、二硫化ジメチル及びメチルメルカプタンの分析時の分析精度に関して、以下のことが明らかとなった。

- (1) 時間変動に基づくくり返し精度は試料量が多く (1 ng 以上) になると 5 % 以下と良好であるが、試料量が少ないと 20 % 近くになりくり返し精度は悪い。
- (2) 日変動に伴う再現精度は時間変動に基づくくり返し精度に比べるとおよそ 2 倍以上悪い。
- (3) 試料量とピーク高さは両対数を取るとほぼ直線関係にあり日変動に伴うかたよりがある。しかしながら、平均勾配をあらかじめ求めておけば標準試料を 1 点測定することによって高い精度で検量線を推定できる。

3.2 アンモニアガスの分析法の検討

(概要)

アンモニアガスは硫化水素ガスなどの酸性臭気 (硫黄化合物) と異なりガスクロマトグラフ法で分析することはできない。そこで、一旦酸性捕集液にアンモニアガスを吸収させ、その液中のアンモニウムイオン量を測定する方法をし、アンモニウムイオンの分析法とアンモニアガスの捕集条件について検討を行った。

3.2.1 アンモニウムイオンの分析法の検討

各種アンモニウムイオン分析法のなかから、試薬調整や発色操作が簡易なインドフェノール青法 (下水道試験法) を採用した。この発色は反応後 1 時間以降は非常に安定しており、発色試薬のうちフェノールアルコールとニトロプルシドナトリウムは 1 ケ月間変質しない。しかしながら、酸化剤 (次亜塩素酸ナトリウムとクエン酸 3 ナトリウム) は不安定であり使用のつど試薬調整をする必要がある。また、発色時には温度の影響を大きく受けるので 25 °C の恒温水槽の中に 1 時間浸漬しておくこととし、pH も発色に大きな影響を及ぼすので、pH の変化が小さくなるように一定量の捕集液を採取して発色させる

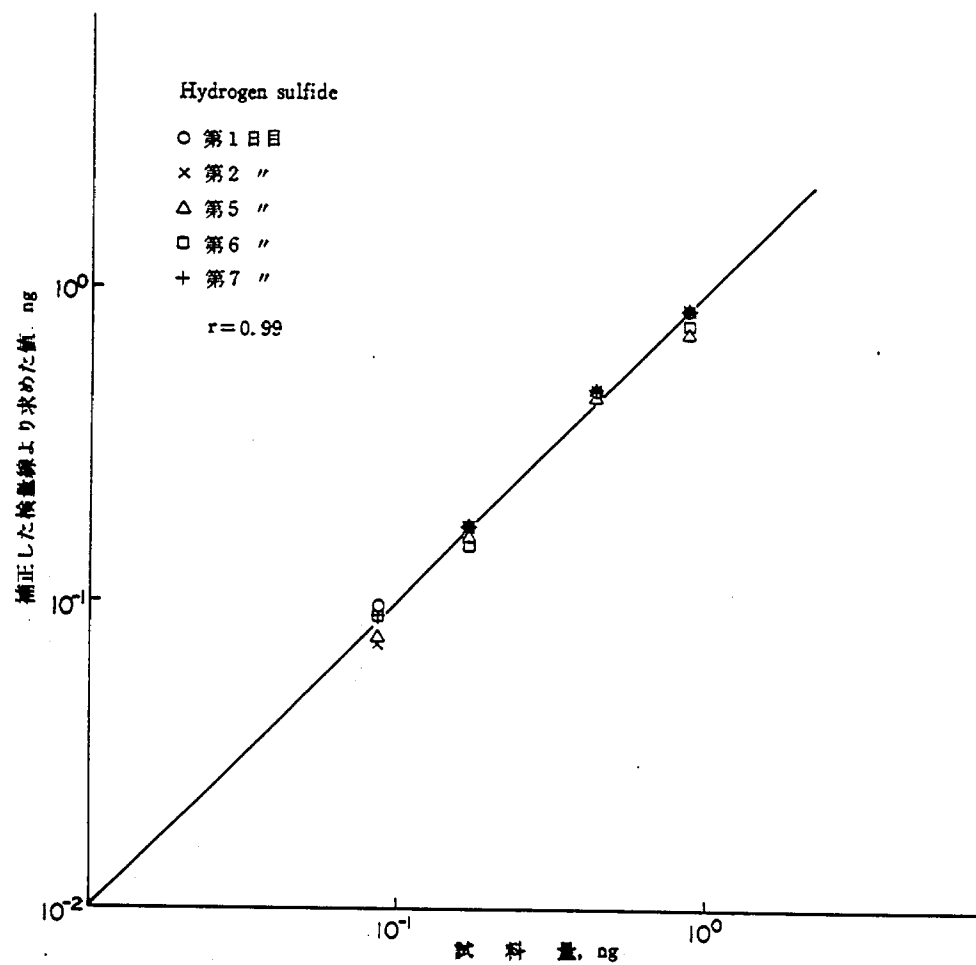


図-5-1

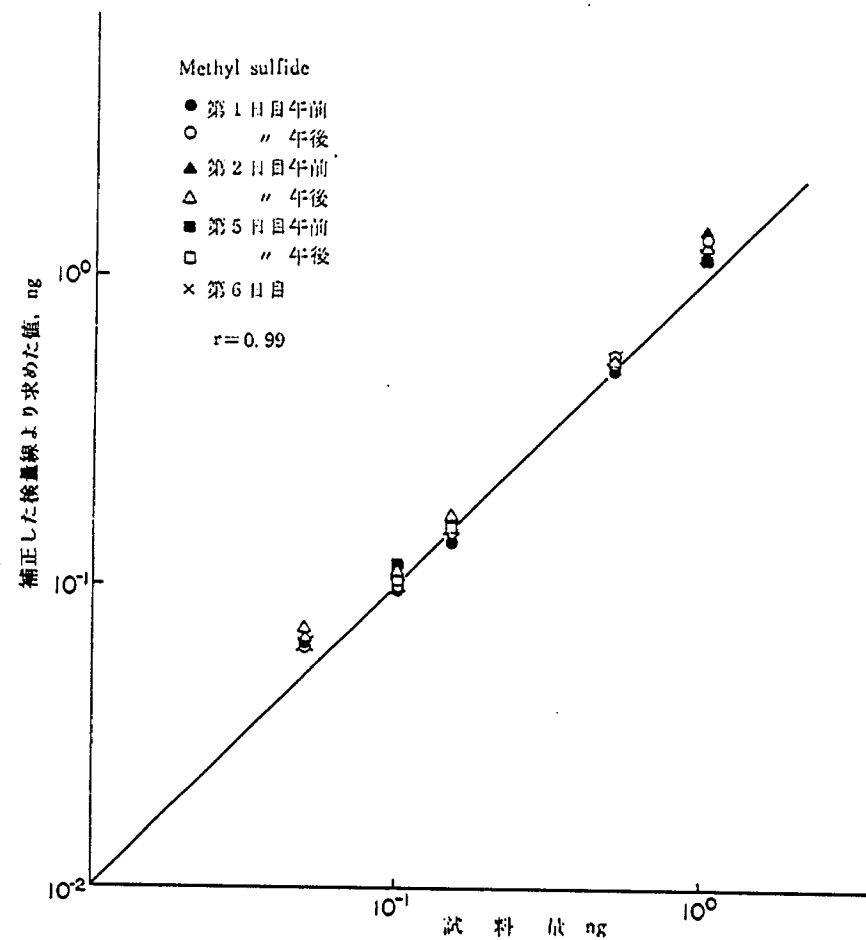


図-5-2

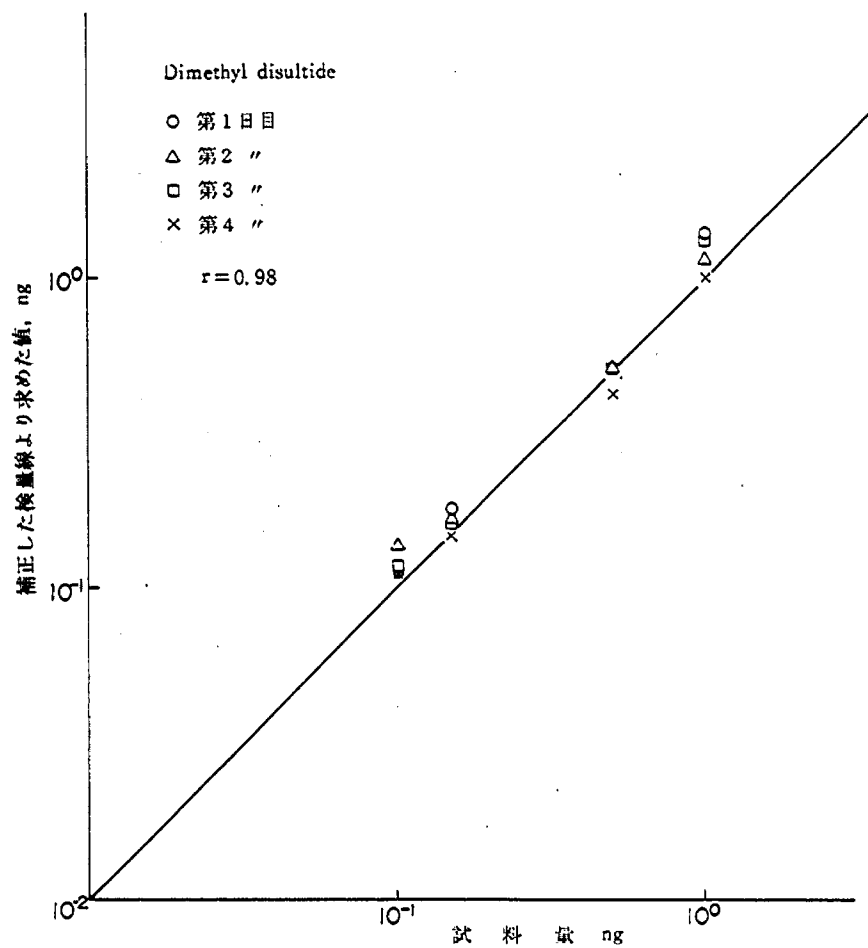


図-5-3

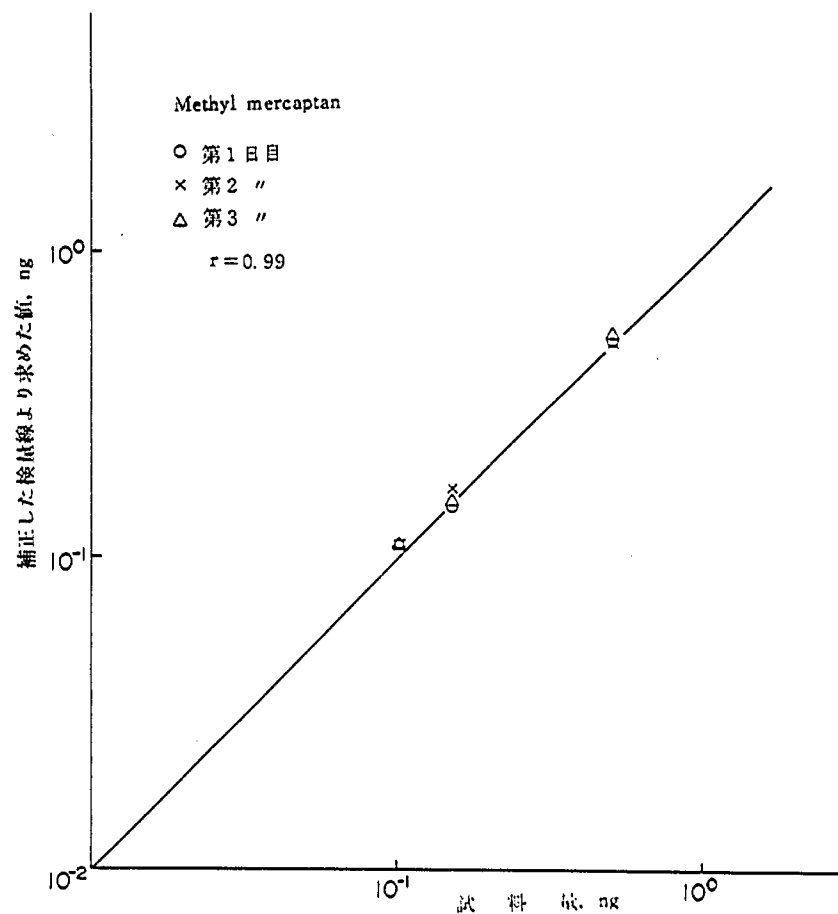


図-5-4

こととした。すなわち、これらの各条件を満足していれば検量線の直線性は広い濃度範囲に渡っており再現性の良いことが確認された。

3.2.2 アンモニアガスの捕集方法の検討

(i) 捕集液の検討

アンモニアガスの捕集液として 1/10 規定、1/20 規定及び 1/50 規定硫酸と飽和ホウ酸についてその捕集効率などを検討した。

飽和ホウ酸は試薬の調整に時間がかかり、1/10 規定及び 1/20 規定硫酸では酸性が強いためインドフェノール青法では発色のつど pH 調整が必要となるが、1/50 規定硫酸では常に一定量の捕集液を採取して発色させていけば pH の変動はほとんどないので操作が簡略化される。よって捕集液には 1/50 規定硫酸を用いることとした。

(ii) 捕集効率の検討

図-6 に示すように、1/50 規定硫酸 250 ml を入れた捕集ビン 3 本つなぎ 1000 ppm のアンモニアガスを圧力 2 kg/cm²、流量 300 ml/min で 5 分間流し、捕集液に吸収させ捕集ビンそれぞれのアンモニウムイオン濃度を測定して、各捕集ビンのアンモニアガス回収率を求めた結果を表-4 に示す。

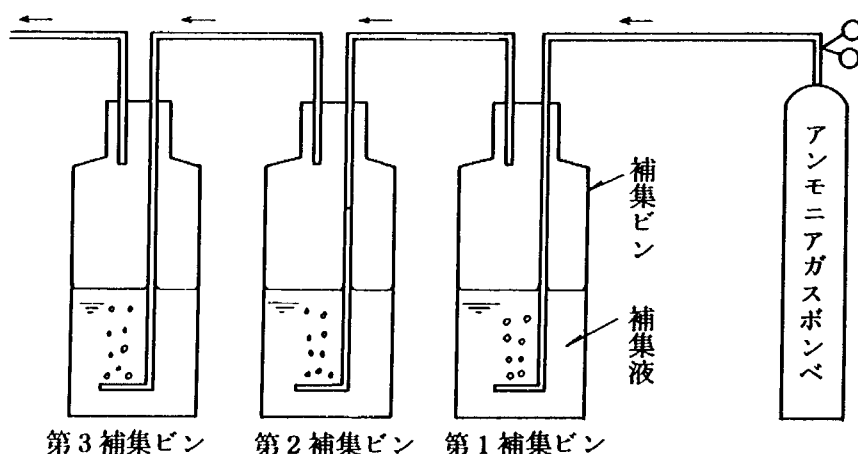


図-6 アンモニアガスの回収率の検討

表-4 アンモニアガスの回収率

回数	回収率 (%)		
	第1捕集ビン	第2捕集ビン	第3捕集ビン
1回目	99.68	0.16	0.16
2回目	99.51	0.30	0.19
3回目	99.47	0.21	0.32
4回目	99.07	0.41	0.52

4 回行なった実験の結果、1000 ppm の高濃度ガスでも第1 補集ビンでいずれも99 %以上のアンモニアガスが補集されている。よって、アンモニアガスの補集は補集ビン1 本で十分であることが明らかとなった。

以上のことから、アンモニウムイオンの分析法とアンモニアガスの補集条件について以下のことが明らかとなった。

(1) アンモニウムイオンの分析法としては、発色が非常に安定しており、試薬調整も比較的簡便であり、25℃の恒温水槽中で発色させれば温度の影響を受けず、pHの影響も試料採取を一定にすれば無視できるインドフェノール青法（下水道試験法）が適当である。

(2) 1000 ppm のアンモニアガスを2 kg/cm²、300 ml/min で5 分間流しても、1/50 規定硫酸を250 mlでアンモニアガスを十分に補集することができる。

4. 活性炭の脱臭性能実験

4.1 活性炭の吸着特性に関する検討

(概要)

活性炭の脱臭性能実験を行なうに当たって、まず代表的な活性炭2種類（粒状破碎炭と円柱状造粒炭）を用いて活性炭の吸着特性に関する検討を硫化水素ガスで行なった。

(i) 活性炭

物理吸着を主とする粒状破碎炭（記号A-1）と物理吸着に酸性ガスを選択的に吸着するように化学的な処理（添着）が施こされた円柱状造粒炭（記号B-1）

(ii) 酸性ガス

高千穂化学工業(株)製標準硫化水素ガス（窒素ガスバランス）30 ppm および 210 ppm

(iii) 吸着実験装置

活性炭を一定温度に保持している内径 16.2 mm ϕ で多孔板が付いているガラスカラムに充填し、硫化水素ガスを一定流量で流し、カラムから出て来たガスをオートガスサンプラーで一定時間ごとに自動的に FPD ガスクロマトグラフに送り込んでカラム出口濃度を測ることによって活性炭の吸着特性を調べた。実験装置の概略を図-7に示す。

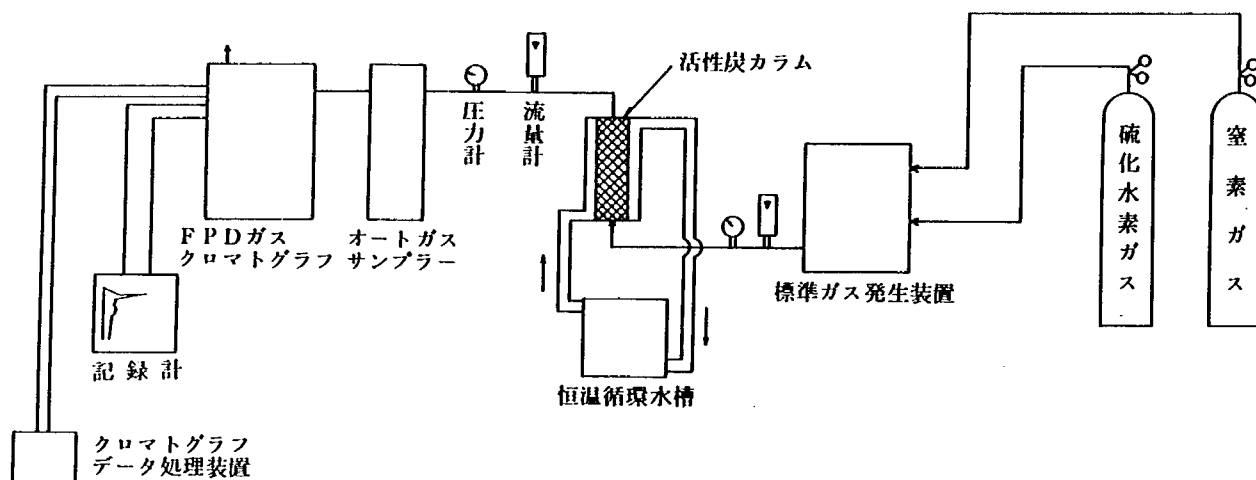


図-7 吸着実験装置概略図

(iv) 破過特性

一般に、活性炭の吸着反応は吸着塔の出口側のガス濃度が急激に上昇し始めると、もはやこれ以上吸着は行なわれず終了となる。この時の反応時間と出口濃度の変化を示したものが破過曲線であり、出口側のガス濃度が急激に上昇し始めた時間が破過時間と定義される。本研究では出口濃度比が0.05の時間を破過時間とした。

(v) 吸着量

一般に、活性炭の吸着量 q_0 (ml/g) は破過曲線と次式より求めることができる。

$$q_0 = \frac{QC_0}{W} \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt$$

ここで、Q はガスの流量 (ml/min)

C_0 はガスの初期濃度 (カラム入口濃度) (ppm)

W は活性炭充填量 (g)

4.1.1 活性炭の吸着特性

活性炭A-1とB-1のカラム温度 10, 20, 30, 40, 50℃における硫化水素ガス 30 及び 210 ppmの破過曲線を図-8-1, 8-2 に, 破過時間とカラム温度の関係を図-9 に, また吸着量とカラム温度の関係を図-10 に示す。

図-8-1, 8-2 において活性炭A-1, B-1 共に破過曲線の形状はよく似ており, 温度が高くなるに従い破過曲線の傾きは小さく (傾斜がゆるやかに) なっている。また, 硫化水素濃度が高い方が破過曲線の傾きは大きく (傾斜が急に) なっている。さらに活性炭の充填高さが2倍になると破過曲線はほぼ垂直になった。

一方, 図-9 及び 10 において活性炭A-1 は 40℃で最大破過時間及び最大吸着量を示しているが, 活性炭B-1 は硫化水素ガス濃度によって多少異なっているが 20 ~ 30℃で破過時間, 吸着量共に最大値を示している。

以上のことから, 活性炭の破過特性及び吸着量は温度や濃度などの影響を大きく受けることが明らかとなった。

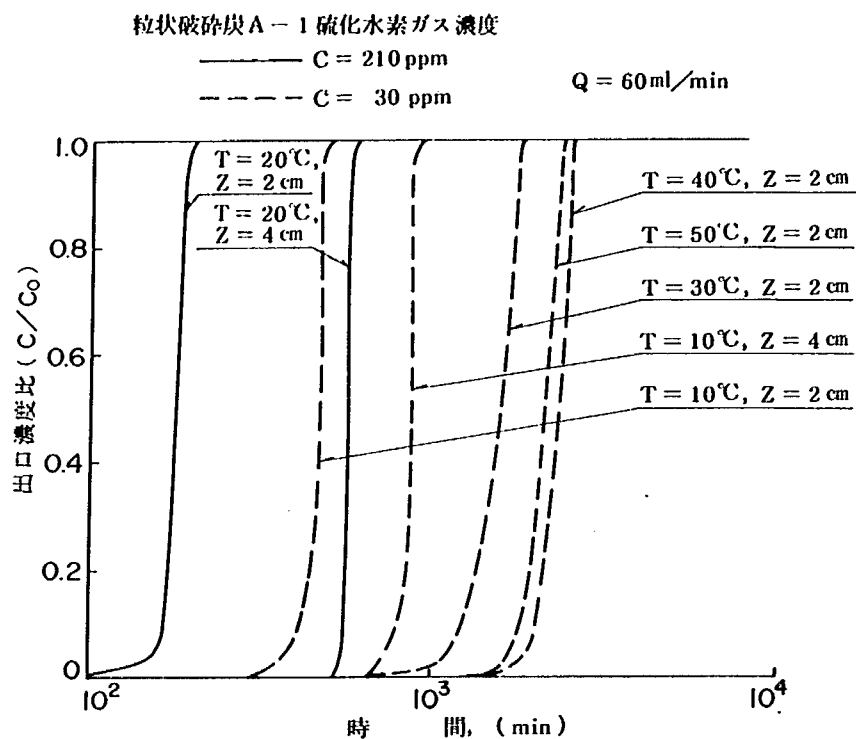


図-8-1 破過曲線 (粒状破碎炭A-1)

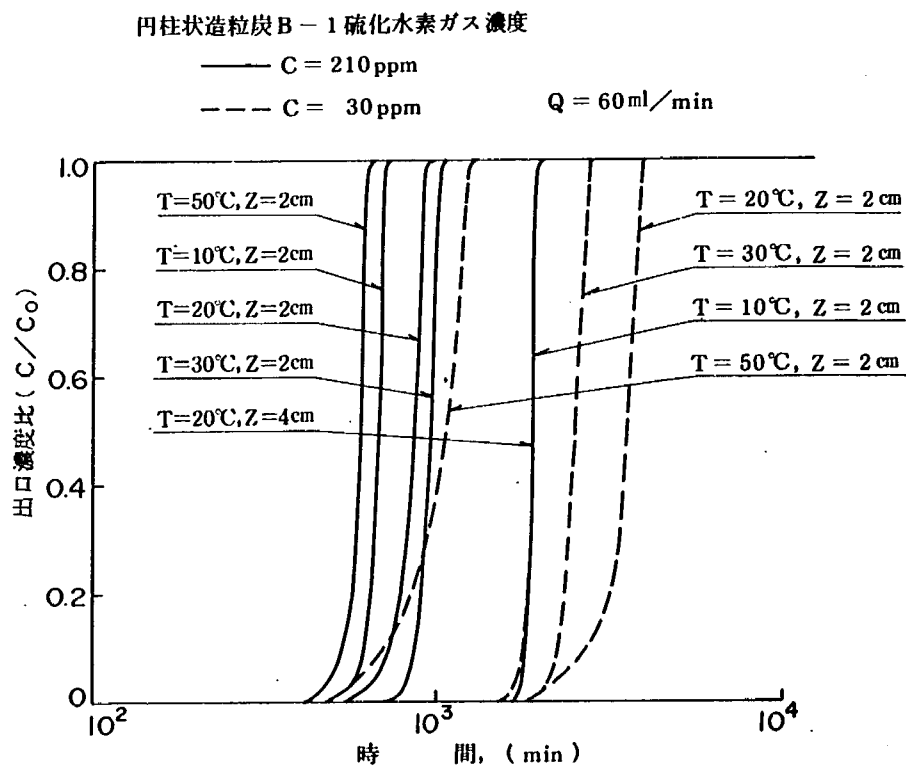


図-8-2 破過曲線 (円柱状造粒炭B-1)

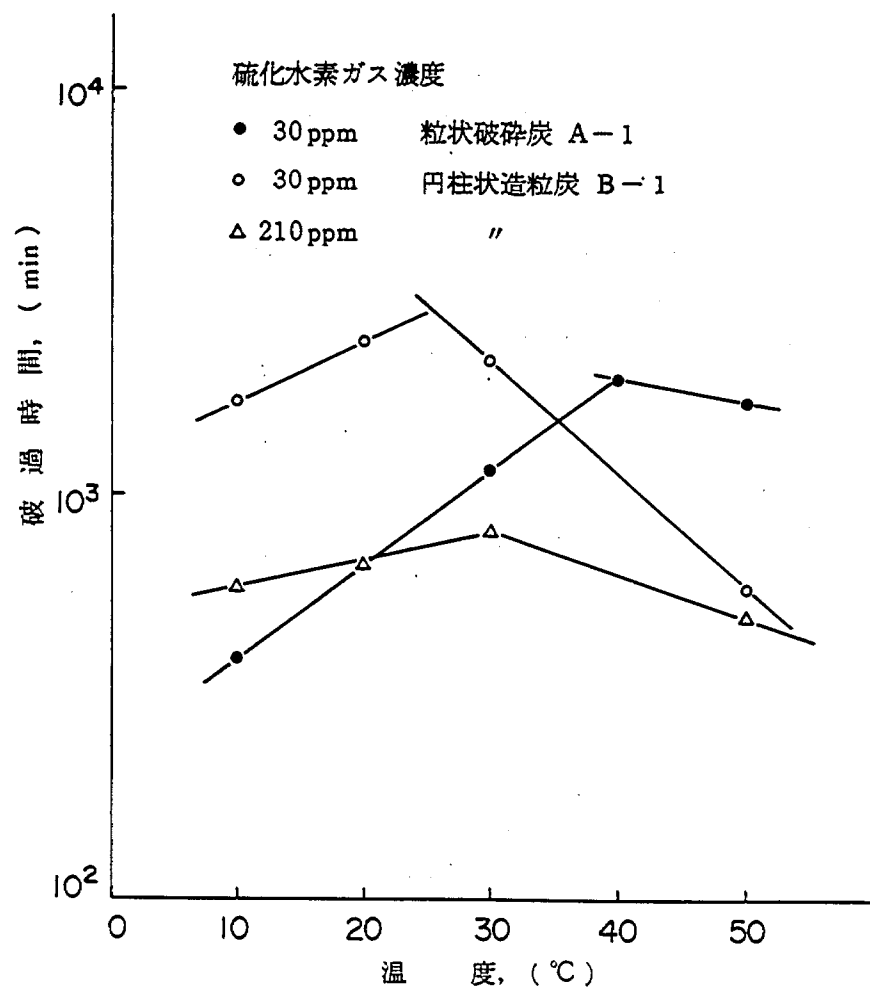


図-9 破過時間と温度の関係

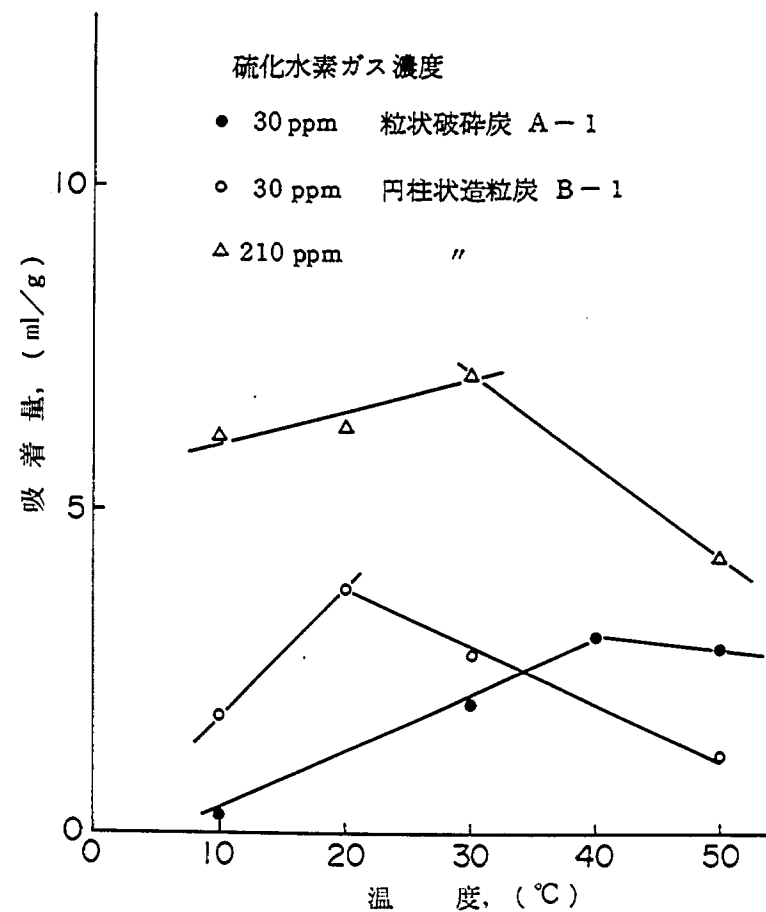


図-10 吸着量と温度の関係

5. 市販活性炭の脱臭性能

市販されている脱臭用活性炭の吸着特性（破過時間と吸着量）を 200 ppm の標準硫化水素ガスと 200 及び 500 ppm の標準アンモニアガスを用いて測定した。

5.1 酸性臭気用活性炭の脱臭性能

市販されている脱臭用活性炭のうち酸性臭気用活性炭を中心に 10 種類の活性炭についてその脱臭性能試験を行なって得られた破過曲線を図-11 に、破過曲線より求めた破過時間（ $C/C_0 = 0.05$ ）と吸着量を表-5 に示す。活性炭の材料（石炭やヤシガラ）や形状（破碎炭や造粒炭）さらに化学的処理（添着）の有無にかかわらずいずれの破過曲線もその形状は非常によく似ている。一方、吸着量は添着炭と無添着炭とで大きな差が生じている。すなわち、添着炭の方が無添着炭に比べると非常に吸着量は大きい、添着炭のなか及び無添着炭のなかでの吸着量の違いも大きい。また、温度の影響も受けているが活性炭によってその受ける度合は大きく異なっている。

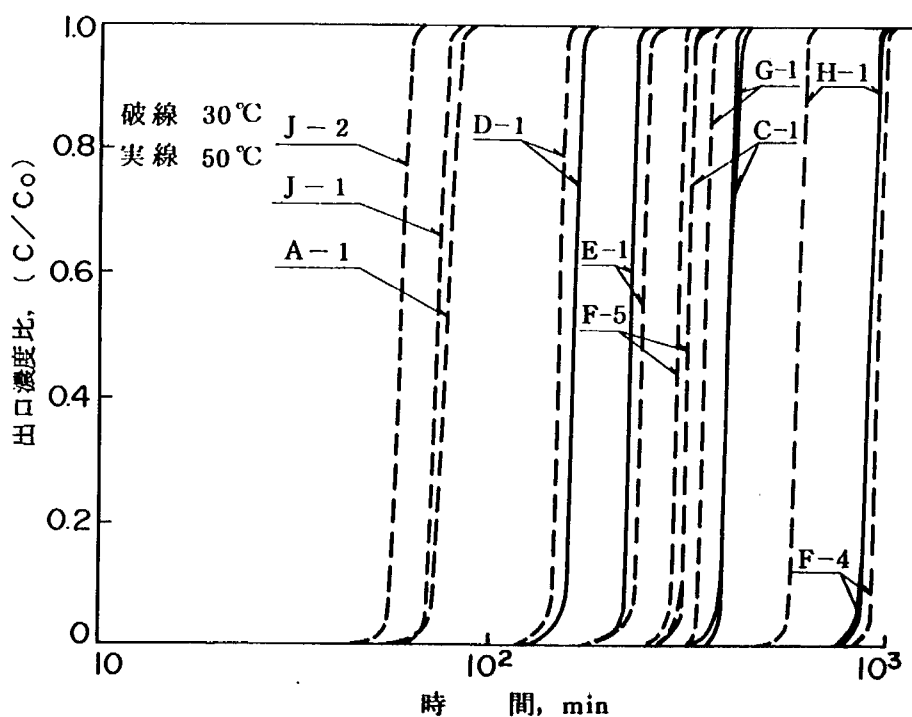


図-11 酸性臭気用活性炭の破過曲線

表－5 酸性臭気用活性炭の破過時間と吸着量

特性 活性炭 温度	破過時間(min)		吸着量 (ml/g)	
	30 ℃	50 ℃	30 ℃	50 ℃
A — 1	72	—	1.52	—
C — 1	290	378	4.54	6.17
D — 1	142	153	2.85	3.12
E — 1	230	218	3.65	3.32
F — 4	920	880	11.2	11.0
F — 5	283	302	4.06	4.40
G — 1	333	381	4.88	5.51
H — 1	580	870	7.32	10.5
J — 1	70	—	1.23	—
J — 2	56	—	0.82	—

5.2 塩基性臭気用活性炭の脱臭性能

市販されている脱臭用活性炭のうち塩基性臭気用活性炭を中心に10種類の活性炭についてその脱臭性能試験を行なって得られたアンモニアガス濃度 200 ppm と 500 ppm の破過曲線を図－12－1～12－2 に、破過曲線より求めたアンモニアガス濃度 500 ppm の破過時間と吸着量を表－6 に示す。破過曲線は傾きの大きいものと小さいものに2大別され、傾きの大きい活性炭ほど破過時間は長く、傾きの小さいものほど短くなっている。吸着量は破過曲線の形状に無関係に C－2 と F－1 が非常に大きい値を示している。また、活性炭 A－1 の 10, 30 及び 50 ℃における破過曲線の形状はよく似ているが、温度の低い方が吸着量は大きくなっている。

以上のことから、活性炭の適用ガスが酸性臭気か塩基性臭気にかかわらず、一定量の活性炭を充填したカラムをある温度に維持し硫化水素ガスかアンモニアガスを一定圧、一定流量で流し、その時の活性炭カラム出口のガス濃度の時間変化を調べることによって活性炭の脱臭性能に応じた破過曲線が得られ、破過時間及び吸着量が求められることからこのような実験より活性炭の脱臭性能が評価できることが明らかとなった。

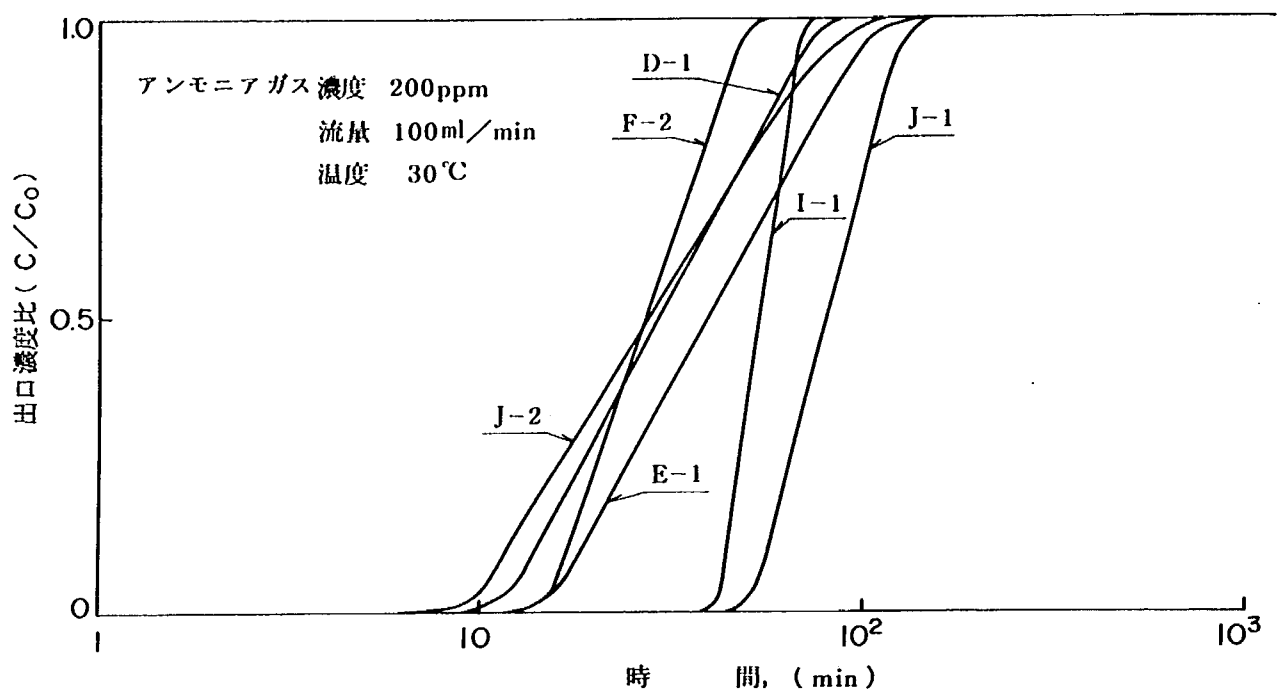


図-12-1 塩基性臭気用活性炭の破過曲線 (アンモニアガス 200 ppm)

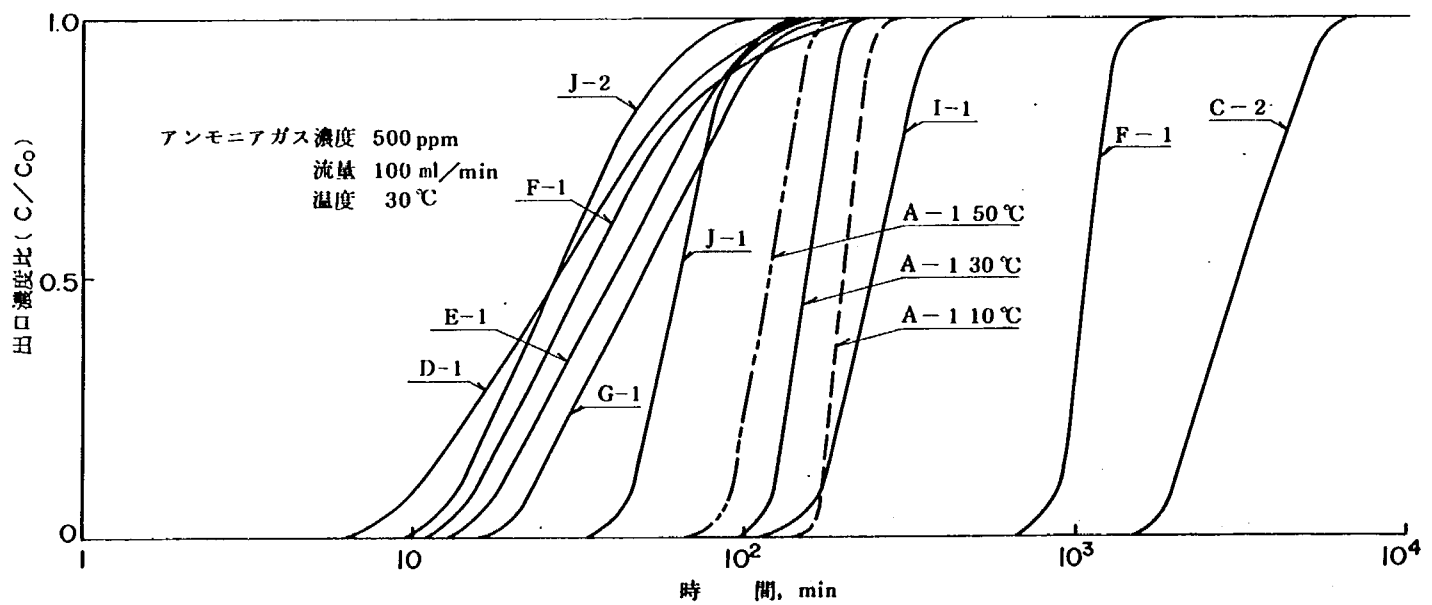


図-12-2 塩基性臭気用活性炭の破過曲線 (アンモニアガス 500 ppm)

表－6 塩基性臭気用活性炭の破過時間と吸着量

活性炭	温度(℃)	破過時間(min)	吸着量(ml/g)
A－1	10	163	3.27
	30	118	2.51
	50	85	2.03
C－2	30	1900	50.8
D－1	30	9	1.16
E－1	30	17	1.10
F－1	30	810	16.2
F－2	30	14	2.55
G－1	30	20	1.25
I－1	30	16	0.36
J－1	30	43	1.03
J－2	30	12	0.76

6. あ と が き

下水道施設で使用されている脱臭用活性炭の吸着特性に関する各種の実験的な検討を行ない、活性炭の脱臭性能を評価するための試験法(案)を提案したが、必ずしも十分なものとは考えていないが、活性炭の合理的な使用を図る上で多少なりとも役立てば筆者らの幸いとするところである。また、さらにこの試験法(案)を充実完成させるためにも現場担当者ら諸兄のご教示をお願いする次第です。

最後に、本報告の中で、アンモニアガスの分析法の検討並びに塩基性臭気用活性炭の脱臭性能に関する各種実験を行なっていただいた初山久美子女史（前株式会社建設技術研究所）に感謝の意を表する次第です。

活性炭の脱臭性能評価試験法(案)

1. 適用

本試験法は終末処理場等下水道施設における臭気対策として使用される脱臭用活性炭の脱臭性能を評価する際に適用する。

2. 概要

下水道施設で発生する臭気のうち最も代表的な臭気である硫化水素ガス（酸性臭気）又はアンモニアガス（塩基性臭気）を定圧、定流量で活性炭に吸着させ、破過曲線から破過時間を求め活性炭の脱臭性能を評価するものである。

本試験法は酸性臭気用活性炭と塩基性臭気用活性炭の2つの試験法からなる。

3. 酸性臭気用活性炭の脱臭性能評価試験法(案)

3.1 酸性臭気用脱臭性能評価試験装置の概略図を図-1に示す。

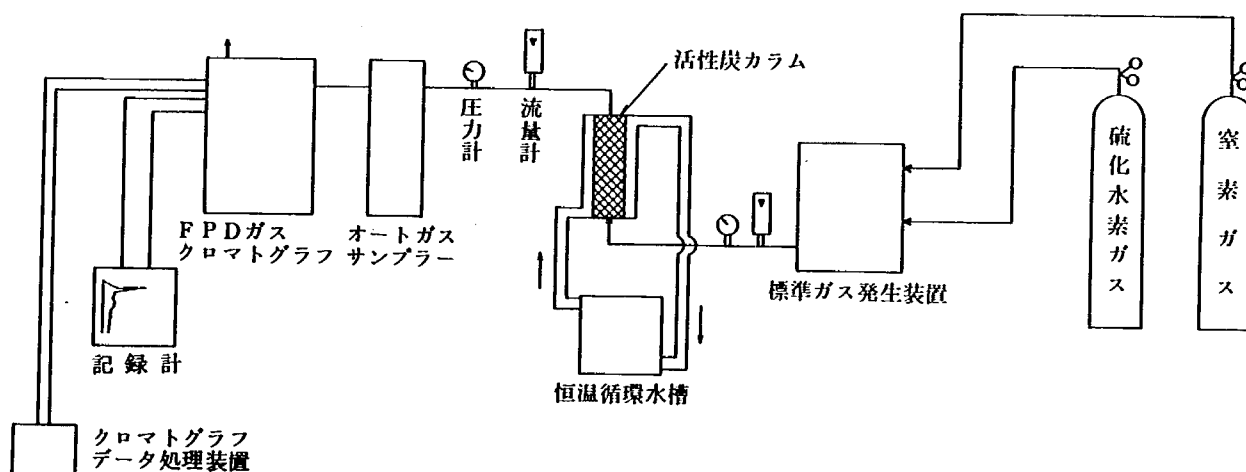


図-1 酸性臭気用脱臭性能評価試験装置

3.1.1 FPDガスクロマトグラフ（分析カラム及び分析条件の一例を表-1に示す。）

表-1 分析カラム及び分析条件

分 析 カ ラ ム				測 定 条 件						
固 体 液 相	担 体	粒 度 (mesh)	内 径 × 長 さ	キャリ アガス (kg/cm)	H ₂ ガス (ml/min)	O ₂ ガス (ml/min)	N ₂ ガス (ml/min)	恒温槽 温 度 (℃)	インジェ クション 温 度 (℃)	ディテ ク 温 度 (℃)
Polyphenylether 5 ring 5%	Chromosorb W AW, DMCS	80/100	Teflon 3mmφ×6m	2	80	20	20	70	130	130

3.1.2 オートガスサンプラー

3.1.3 記録計又はクロマトグラフデータ処理装置

3.1.4 活性炭カラム（ジャケット付内径 10mm 長さ 50 ～ 300mm 程度）

3.1.5 恒温循環水槽

3.1.6 標準ガス発生装置

3.1.7 硫化水素ガス（窒素ガスバランス 200 ppm 程度）

3.2 操 作

I 活性炭カラム出口濃度の測定

- (1) 活性炭カラムに、供試活性炭をカラムの周囲を軽く指でたたきながら充填する。活性炭の充填量を測っておく。
- (2) 活性炭の温度を一定にするため恒温循環水槽の温度を設定する。
- (3) 活性炭が設定温度になったら、硫化水素ガスを活性炭との接触時間が 1 秒以上になるようにガスの圧力を調整して定圧、定流量で流す。
- (4) 硫化水素ガスを流すと同時に記録計あるいはクロマトグラフデータ処理装置を起動する。
- (5) 一定時間（15 分程度）ごとにオートガスサンプラーにより活性炭カラムを通った硫化水素ガスを自動的にガスクロマトグラフに注入する。
- (6) ガスクロマトグラフによる分析結果は、ピーク高さ又はピーク面積を求め、あらかじめ求めておいた検量線から硫化水素ガスの活性炭カラム出口濃度を求める。
- (7) 出口濃度がカラム入口濃度と同じになったところで測定を終了する。

II データの整理

(1) 破過曲線

硫化水素ガスの活性炭カラム出口濃度 C とカラム入口濃度 C_0 の比を縦軸に、横軸に時間を対数目盛でとり時間ごとの濃度比をプロットして破過曲線を描く。

(2) 破過時間

破過曲線より $C/C_0 = 0.05$ のときの時間を破過時間とする。

(3) 吸着量

吸着量 q_0 (ml/g) は次式で求める。

$$q_0 = \frac{QC_0}{W} \int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt$$

ここで、 Q はガス流量 (ml)

C_0 はカラム入口濃度 (ppm)

W は活性炭充填量 (g)

III 検量線

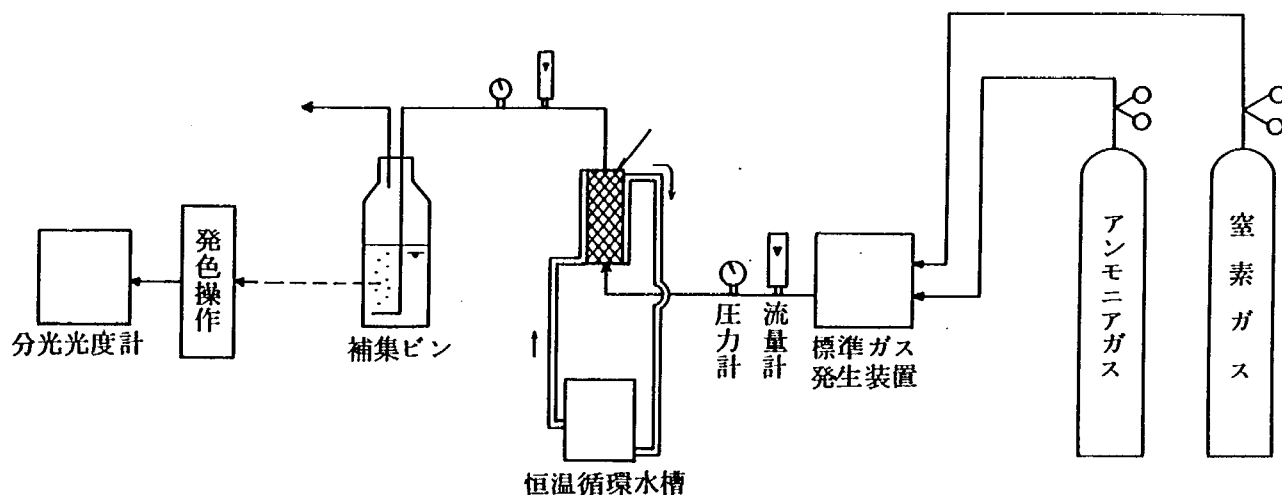
- (1) 空のカラムに標準ガス発生装置で硫化水素ガスを段階的に希釈して流し、以下 I の操作を繰り返す。

(2) 濃度とピーク高さあるいはピーク面積の関係より検量線を求める。

4. 塩基性臭気用活性炭の脱臭性能評価試験法（案）

4.1 装置

塩基性臭気用脱臭性能評価試験装置の概略図を図一Ⅱに示す。



図一Ⅱ 塩基性臭気用脱臭性能評価試験概略図

4.1.1 分光光度計（ダブルビーム）

4.1.2 活性炭カラム（ジャケット付内径 10mm 長さ 50 ～ 300mm 程度）

4.1.3 恒温循環水槽

4.1.4 補集ビン（容量 500 ml，多孔質板付洗滌ビン）

4.1.5 標準ガス発生装置

4.1.6 アンモニアガス（窒素ガスバランス 500 ppm 程度）

4.2 操作

I 活性炭カラム出口濃度の測定

- (1) 活性炭カラムに、供試活性炭をカラムの周囲を軽く指でたたきながら充填する。活性炭の充填量を測っておく。
- (2) 活性炭の温度を一定にするため恒温循環水槽の温度を設定する。
- (3) 活性炭が設定温度になったら、アンモニアガスを活性炭との接触時間が 1 秒以上になるようにガスの圧力を調整して定圧，定流量で流す。
- (4) アンモニアガスを流す際には、あらかじめ濃度の高い硫酸を入れた補集ビンに接続しておく。
- (5) 一定時間（30 分程度）ごとに活性炭カラムを通ったアンモニアガスを 5 分間 1/50 規定硫酸 250 ml を入れた補集ビンに通す。

- (6) 補集ビンから 10 ml の溶液をホールピペットで採取する。
- (7) 採取液をインドフェノール青法（下水道試験法）で発色させる。
- (8) 分光光度計（640 nm）で発色させた液の吸光度を測定する。
- (9) あらかじめ作成しておいた検量線よりアンモニアガスの活性炭カラム出口濃度を求める。
- (10) 出口濃度がカラム入口濃度と同じになったところで測定を終了する。

II データの整理

3.2 の II，データ整理と同じ。

III 検量線

3.2 の III，検量線と同じ。

活性炭の脱臭性能評価試験法（案）解説

1. FPD ガスクロマトグラフ

分析カラムは表－1 のものにこだわらずに他のイオウ化合物用カラムを使用してもよい。

2. オートガスサンプラー

オートガスサンプラーの替りに手動切換コックを用いてもよい。ただし、活性炭によっては連続 2 昼夜に渡ることもあるのでオートガスサンプラーの方が便利である。

3. 活性炭カラム

活性炭カラムは液体クロマト用のガラスカラムを使用すると便利である。

4. 標準ガス発生装置

標準ガス発生装置は 1 年に 1 度発生ガス濃度の検定を行なうことが望ましい。

5. 硫化水素ガス及びアンモニアガス

ガス濃度は低すぎると破過まで長時間を要し、高すぎると破過曲線が得られないことがあるので注意が必要である。

6. 活性炭温度

実際に活性炭の使用を予定している施設における臭気温度は近の温度に設定することが望ましいが、温度によって活性炭の吸着能力は異なるので温度を変えた試験も行ない活性炭の最適温度を知ることが必要と思われる。

7. 試験装置

硫化水素ガス及びアンモニアガスは共に有毒ガスであるので試験装置はすべてドラフト内に組み立てるべきであり、ガスの取扱いには十分注意して行なわねばならない。なお、硫化水素ガスは腐食性も強いので試験終了後には試験装置の配管内などにガスが残らないように窒素ガスでパージすることが望ましい。

臭気と脱臭方法に関する研究

ISSN 0386-5878
土木研究所資料第2214号
マイクロフィルム第 号
昭和 60 年 3 月
蒔田実, 森芳徳, 守屋進

キーワード: 脱臭, 活性炭, 脱臭性能評価試験法(案), 低濃度臭気成分, 分析,
ガス, アンモニアガス

要 旨: 近年, 開発されてきた各種脱臭用活性炭の脱臭性能を適確に評価する目的で以下の項目について実験的な検討を行った。

- (1) 低濃度臭気成分の分析法及び分析精度の検討
 - 1) 硫化水素ガスのガスクロマトグラフ法による分析精度の検討
 - 2) アンモニアガスの捕集方法及び分析法の検討
- (2) 各種活性炭の硫化水素ガス及びアンモニアガスの吸着特性に関する検討

これら検討結果より, 脱臭用活性炭の脱臭性能評価試験法 (案) の提案を行った。

○

郵便はがき

305-□□

40円切手
をはって
下さい。

茨城県筑波郡豊里町大字旭一番地

建設省土木研究所

地質化学部化学研究室

御中

No _____

No _____

配布先氏名

配布先住所

土木研究所資料第2214号 部

上記のとおり受領しました。

所 属 (住 所)

氏 名

印