

## 酸素濃度制御システム(ICS)による不活性ガスとVOC排出量の削減

### 1. 始めに

可燃性の溶媒及び極めて燃焼し易い粉体は多くの工業製造プロセスに欠かせないものです。このような溶媒と粉体が同時に存在すると、これらのプロセスで火災や爆発が起きる危険性が高くなります。

可燃性混合物中の酸素濃度を十分に下げた場合、着火したとしても、炎は伝播しません。そのため、火災や爆発を防ぐため、プロセス容器内を不活性ガスで覆う方法(即ち、不活性ガスによるパージ法)が利用されます。この方法によりプロセス内の酸素濃度は効果的に減少するので、これは十分に安全な対策となります。

しかし、パージ法は揮発性有機化合物(即ち、VOC)の排出量に大きな影響を与えます。VOCはプロセスで使われる溶媒からなります。VOCの排出量はプロセス容器に導入された不活性ガスの量に比例します。

プロセス中の酸素濃度を不活性ガスで制御するシステム(ICS)を使用すれば、不活性ガスの使用量を最適な量にし、その結果、VOCの排出量を最小限に抑えることができます。

### 2. 不活性ガスの導入量 = VOCの排出量

VOC排出量を算出し、最終的にはその量を最小限に抑えるために、プロセスをパージするために必要な不活性ガスの量を理解することが重要です。

まず、不活性ガスの使用量に大きく影響する次の要因を理解することが重要です。

- プロセス容器のサイズと形状
- プロセスの温度と圧力
- 不活性ガスの種類: 窒素、炭酸ガス、スチーム
- 漏れ
- ヘッドスペースの大きさ
- タンクでの充填速度又は抜き出し速度

#### 2.1 プロセス容器のサイズと形状

代表的な化学プロセス容器(遠心分離機、ミキサー、反応器)の形状とサイズを考慮すると、層流よりは乱流を用いるパージ法が効果的です。乱流により完全な混合が行われ、プロセスのガスは不活性ガスにより均一に希釈されるからです。

#### 2.2 プロセスの温度と圧力

高温の蒸気や液体が冷えると、容器のヘッドスペースに

おいて凝縮が起こります。凝縮によりヘッドスペースの圧力が下がり、減圧状態になることもあります。プロセス容器内の圧力が大気圧より低い場合、空気がプロセス内のリーク箇所から侵入することがあります。そのような場合、安全なレベルにまで酸素濃度を下げるために、余分のパージガスが必要となります。高温のプロセスの場合、一般に高圧で運転されるので、VOCの排出量が多くなる可能性があります。

ほぼ大気圧で運転している屋外のプロセス容器の場合、パージガスの供給所要量は温度が低下するにつれて増加します。大部分の場合、代表的なプロセス容器で151リットルの容器の容量に付き、毎時28リットルのパージガスが必要です。

ガス排出口からのガスの逆流を最小限に抑えるため、コンサーベーション・ベント(conservation vent)によりプロセス容器の圧力をわずかに高く保持します。このベントは、容器のヘッドスペースにおけるパージガスの圧力をわずかに高く保つためにスプリングがついています。これにより、プロセスへの空気の侵入を最小限に抑え、プロセス容器の最適なパージ制御を行うことができます。

#### 2.3 不活性ガスの種類

各種の不活性ガスを容器から酸素をパージするために使用することができます。例えば、窒素、ヘリウム、スチーム、又は炭酸ガスが使われます。パージガスの種類は、各種溶媒の熱容量が異なるので、各種の溶媒の燃焼に必要な最小限の酸素量に大きく影響します。入手が容易であり、価格が高くないため、一般的には、窒素や炭酸ガスがパージガスとして用いられます。炭酸ガスは窒素よりも重いいため、素早くは拡散しません。従って、ある場合には、炭酸ガスを希釈ガスとして用いると、VOCの排出量が少なくなります。

#### 2.4 漏れ

良く密閉されているプロセス容器の場合、パージガスの消費量は少ないので、結局、VOCの排出量も少なくなります。更に、プロセス容器に入る溶媒、製品、洗浄の各パイプには、これらを追加していない間の容器の密閉を助けるためにバルブを付けるべきです。また、可能であるならば、パージガスの使用量を最適にし、VOCの排出量を最小限に抑えるために、マンホールのふたや出入り口からの手による追加を最小限にすることが重要です。

### 2.5 ヘッドスペースの大きさ

大部分の場合、プロセス容器は、ヘッドスペースの容積を最小限にするため、適したレベルまで充填します。ヘッドスペースが大きいと、多くの不活性ガスが必要となり、その結果、VOC の排出量も多くなります。逆に、プロセス容器に過剰充填した場合、製品が供給管やガスの排出管にあふれて、製品のロスや汚染につながります。

### 2.6 タンクでの充填速度又は抜き出し速度

容器に原材料を充填する場合、パージガスは置換される容積に見合う速度で加える必要があります。逆に、製品を抜き出す場合、不活性ガスの量はヘッドスペースの増加に見合うように増やす必要があります。

## 3. 不活性ガス使用量の推定

次の式を使って、最初のパージに必要な不活性ガスの使用量を計算することができます。プロセス内の酸素濃度（空気中の酸素濃度）から目標の酸素濃度に希釈するために最初のパージが行われた後は、目標の酸素濃度を維持するために追加の不活性ガスが必要になる場合があります。

$$V = 2.34 \times \text{Log} \left\{ \frac{(I-C)}{(F-C)} \right\}$$

ここで、

V = 不活性ガス使用量(ヘッドスペース容積の倍数量として表示)

I = ヘッドスペース内の最初の酸素濃度

C = 不活性ガス中の酸素濃度

F = ヘッドスペース内の目標酸素濃度

#### 例 1:

パージガスとして純窒素を使って、ヘッドスペース内の酸素濃度を空気中の酸素濃度 20.9%から 5%に下げの場合、

$$V = 2.34 \times \text{Log} \frac{(20.9 - 0)}{(5-0)}$$

V = 1.45 (ヘッドスペース容積の 1.45 倍が必要)

#### 例 2:

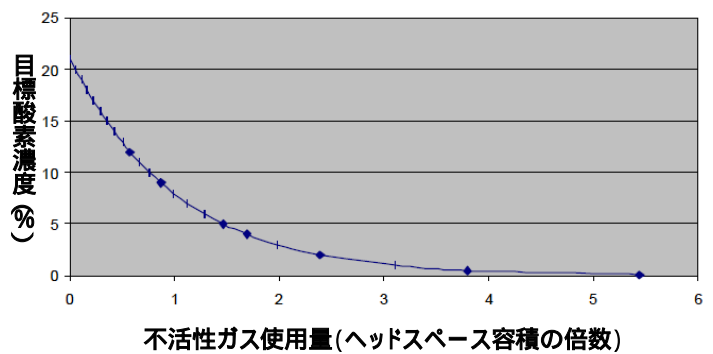
酸素濃度 3%・純度 97%の窒素を使って、20.9%の酸素を 5%に下げの場合、

$$V = 2.34 \times \text{Log} \frac{(20.9 - 3)}{(5-3)}$$

V = 2.23 (ヘッドスペース容積の 2.23 倍が必要)

従って、容積が 500 立方フィート(14.2m<sup>3</sup>)である容器の 50%が製品で満たされている場合、ヘッドスペースの容積は全容積の 50%、即ち、250 立方フィート(7.1m<sup>3</sup>)です。この場合、空気中の酸素濃度 20.9%から 1%の酸素濃度に下げのために必要な不活性ガス量は、3.1×250 立方フィート = 775 立方フィート(21.9m<sup>3</sup>)となります。

図1 目標酸素濃度と不活性ガス使用量との関係



F	I/F	V
目標酸素濃度 (%)		2.34*Log(I/F)
21	1.00	0.00
20	1.05	0.05
19	1.11	0.10
18	1.17	0.16
17	1.24	0.21
16	1.31	0.28
15	1.40	0.34
14	1.50	0.41
13	1.62	0.49
12	1.75	0.57
11	1.91	0.66
10	2.10	0.75
9	2.33	0.86
8	2.63	0.98
7	3.00	1.12
6	3.50	1.27
5	4.20	1.46
4	5.25	1.69
3	7.00	1.98
2	10.50	2.39
1	21.00	3.09
0.5	42.00	3.80
0.1	210.00	5.43

## 4. パージ方法の比較

実際に消費される不活性ガスの量はパージ方法(即ち、酸素制御法、連続パージ法、加圧法)によって異なります。

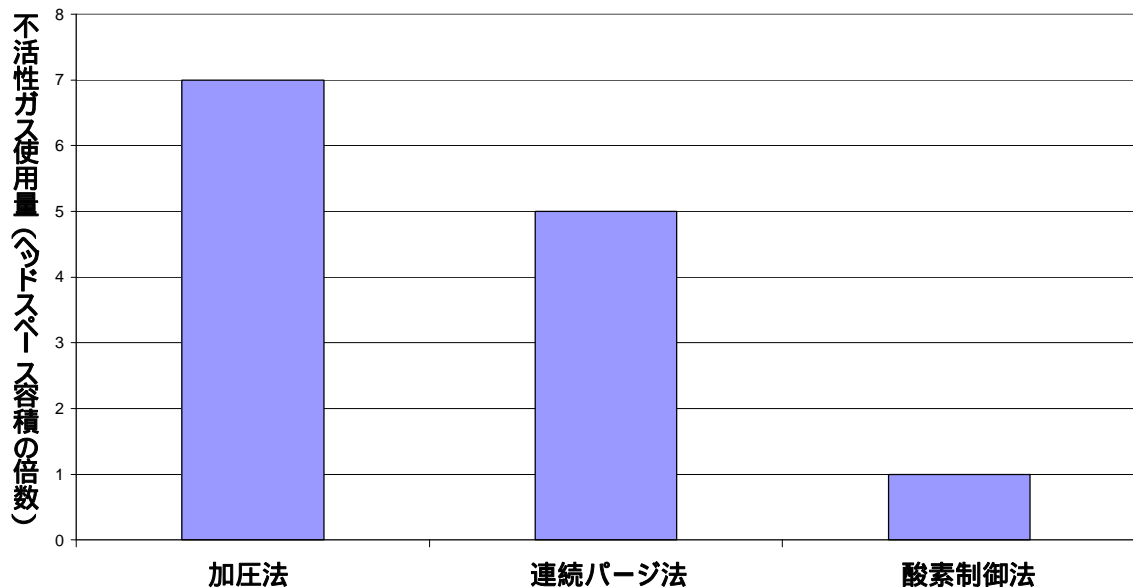
**加圧法**では、プロセス容器の圧力を加圧状態に常に維持します。酸素濃度の測定は行わないので、確立された方法としては、プロセス容器内のヘッドスペースの安全を保つため、酸素濃度が 0% 近くになるように最初にパージを行います。次に、プロセス容器内の圧力を加圧状態に維持します。この操作は、圧力確認用圧力センサー付きの圧力調整器を用いて行います。この方法は、初めにプロセス容器から酸素を追い出した後は、容器内が加圧状態であれば、空気が容器内に侵入することはないと仮定しています。この方法により、(窒素をパージガスとして用いた場合)容器内の酸素濃度は一般に 0.01% 近くに維持されます。

**連続パージ法**は、安全な酸素濃度になるまで、不活性ガスを連続的に流してヘッドスペースを連続的にパージする方法です。この方法も、上記の方法と同じく、酸素濃度を測定しないので、確立された方法では、プロセス容器内のヘッドスペースを安全に保つため、酸素濃度が 0% 近くになるようにパージします。容器を使用する前に、不活性ガスを勢いよく流して容器内を十分にパージします。

この最初のパージでは、酸素濃度が安全な値になるように条件が設定されます。最初のパージが完了すると、計算された一定流量の不活性ガスが連続的に流されます。連続パージ法は、安全な酸素濃度が容器内で保たれていると仮定しています。この方法では、計算上の必要量よりも多くの量を通常必要とします。この方法は現代の複雑な製造プロセスで起こりうる変化を考慮していません。この方法を用いる代表的なプロセス容器における窒素の実際の使用量は、ヘッドスペース容積の約 4~5 倍、並びに原材料を手で加える間の追加の窒素消費量を必要とします。手による原材料の追加がない場合、容器のヘッドスペース内の酸素濃度は約 1% に保たれます。

**酸素制御法**では、安全なレベルを維持するために、適量の不活性ガスが容器に自動的に加えられます。この加えられる量は、推定値や計算値ではなく、直接測定された酸素濃度に基づいています。これは、安全が確保されると共に、不活性ガスの使用量が最適化されることを意味します。この方法により、通常、酸素濃度 5.0~7.0% が維持されます。

図2 不活性ガス使用量に対するパージ法の影響



(注)このデータは北米の製薬工場での実績データに基づく。

## 5. VOC 排出量と不活性ガス使用量との関係

大部分の有機溶媒は揮発性が極めて大きいです。これらは速やかに蒸発し、プロセス容器のヘッドスペースで平衡に達します。ヘッドスペース内の有機溶媒蒸気量は溶媒の蒸気圧、プロセスの温度と圧力により直接影響を受けます。一般的に言うと、溶媒は、大部分のプロセスにおいて、ヘッドスペース内で飽和蒸気圧に達すると仮定することができます。

溶媒の物理的特性(蒸気圧、分子量など)、プロセスの温度と圧力が分かると、不活性ガスの使用量1立方フィート(28.3 リットル)当たりの溶媒(VOC)の排出量を計算することができます。

全圧  $P_T$ 、温度  $T$  ° K のヘッドスペース内が窒素と飽和溶媒蒸気で満たされている場合、気体の状態方程式を適用することにより、次の関係が成り立ちます。

$$\begin{aligned} & \text{ヘッドスペース内の窒素モル数} \\ &= \frac{(P_T - P_s) \times V_H}{RT} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{ヘッドスペース内の溶媒モル数} \\ &= \frac{P_s V_H}{\mu RT} \end{aligned}$$

ここで、 $P_s$ : 温度  $T$  ° K における溶媒の蒸気圧  
 $\mu$ : 溶媒蒸気の圧縮係数

従って、

$$\begin{aligned} & \text{(溶媒のモル数)/(窒素のモル数)} \\ &= \frac{P_s}{\mu (P_T - P_s)} \text{ ----- (式1)} \end{aligned}$$

圧力1気圧、温度 23 °C でアセトンを溶媒として使用するプロセスの場合、

$P_s = 211.8 \text{ mmHg} = 0.279 \text{ 気圧}$  (出典: Lang handbook of chemistry 1992 年 14 版)

$\mu = 0.94$  (出典: Chemical Engineers Handbook 1973 年 5 版)

式 1 により、

$$\begin{aligned} & \text{(アセトンのモル数)/(窒素モル数)} \\ &= \frac{0.279}{0.94 (1 - 0.279)} = 0.412 \end{aligned}$$

これを以下のように換算すると、窒素使用量1立方フィート(28.3 リットル)当たりのアセトンの排出量が求められます。

$$\begin{aligned} & (0.412 \text{ lb-mole アセトン}) / (\text{lb-mole } N_2) \\ &= \{(0.412 \text{ lb-mole アセトン}) / (\text{lb-mole } N_2)\} \times \\ & \quad \{(58.08 \text{ lb}) / (\text{lb-mole アセトン})\} \times (453.6 \text{ g/lb}) \times \\ & \quad \{(1 \text{ lb-mole}) / (359 \text{ 立方フィート } N_2)\} \\ &= (30.2 \text{ g アセトン}) / (1 \text{ 立方フィート } N_2 @ \\ & \quad 1 \text{ atm-0 } ) \\ &= (27.9 \text{ g アセトン}) / (1 \text{ 立方フィート } N_2 @ \\ & \quad 1 \text{ atm-23 } ) \end{aligned}$$

(参考文献)

ANSI / NFPA 69, 1998 Explosion Prevention Systems

Industrial Explosion Prevention and Protection, Frank Bodurtha 1980

Lang handbook of chemistry, 14<sup>th</sup> edition, 1992

Chemical Engineers Handbook, 5<sup>th</sup> edition, 1973

図3 パージ法の比較 : VOC 排出量と不活性ガス使用量

