

鋳物砂から発生する悪臭物質の処理実験について

中戸 靖子^{*}、山内 茂弘^{**}、服部 幸和^{*}

1 はじめに

鋳物製造業においては、鋳物砂を加熱して鋳物型を製造する際に発生する臭気に対してしばしば周辺住民から苦情が寄せられている。これらの苦情に対し、環境指導室（現 環境管理室）事業所指導課の依頼により、事業者への臭気対策を指導するための基礎データとするため実験を行った。この実験では、①米国で消臭効果があると言われている消臭剤を使用した場合の実験室内における臭気の削減効果②臭気を水処理した場合の実験室内における臭気の削減効果の2点について検討した。本報では、これらの検討結果について報告する。

2 実験方法

2.1 測定項目

鋳物砂に含まれる成分より発生すると予想されるアンモニア、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド）、フェノールについて測定した。

表1 鋳物砂の成分

骨材	高純度珪砂	100%
レジン量	2.5%/sand	
	ホラックフェノールレジン	
ヘキサ量	15%/Resin	
	ヘキサメチレンテトラミン	
ステカル量	0.1%/sand	
	ステアリン酸カルシウム	

2.2 試薬

アンモニア測定用のほう酸は和光純薬製特級を、アンモニア標準液は和光純薬製を用いた。

また、アルデヒド類測定用のアセトニトリルは和光純薬製 HPLC 用を、アルデヒド分析用 6 種混合標準液は和光純薬製を用いた。

フェノール測定用の水酸化ナトリウム、りん酸およびフェノールは和光純薬製特級を用いた。

2.3 測定方法

(1) アンモニア

加熱抽出装置（ゲステル社製以下「TE」という。）により鋳物砂を 350℃で 20 分間加熱し、その発生ガ

ス(5L)をテドラーバックへ捕集した(図1)。その後、0.5%ホウ酸水溶液 40ml を入れた容量 50ml のバブラー(2連)をガスを捕集したテドラーバックに接続し、バッグの反対側をポンプへ接続して、捕集したガスを約 1.0L/min でホウ酸水溶液に吸収させた(図2)。吸収液をメスフラスコに移し、超純水を加え全量 100ml とした後、ディスポーザブルフィルター(ミリポア社製 MILLEX-GV, 孔径 0.22um) でろ過し、溶液をイオンクロマトグラフ(ダイオネクス社製 DX-320A)を用いて定量した。イオンクロマトグラフの測定条件を表1に示す。

表1 イオンクロマトグラフの測定条件

分離カラム	DIONEX 社製 IonPac CS12A
ガードカラム	DIONEX 社製 IonPac CG12A
溶離液	20mM マクシルホウ酸水溶液
オートサプレッサー	DIONEX 社製 ASRS-Ultra
流量	1.0ml/min
注入量	25ul
検出器	電気伝導度検出器

(2) アルデヒド類

(1) アンモニアと同様の方法によりガスを発生、捕集した。その後、オゾンスクラバ(日本ウォーターズ社製オゾンスクラバ)及びアルデヒド類捕集管(日本ウォーターズ社製 DNPH-Sep-Pak Xposur (2連))をアンモニアと同様にテドラーバック及びポンプに接続し、約 1.0L/min で捕集したガスを捕集管に再捕集した(図3)。この捕集管をアセトニトリル 4.0ml ずつで溶出し、全量 8.0ml とした後、溶液を高速液体クロマトグラフ(Agilent 社製 1100)を用いて定量した。高速液体クロマトグラフの測定条件を表2に示す。

表2 高速液体クロマトグラフの測定条件

カラム	Waters 社製 Pursil C18 (内径 4.6mm×長さ 250mm)
カラム温度	40℃
検出器	UV 検出器
検出波長	360nm
移動相	アセトニトリル：水=57:43
流量	1.0ml/min
注入量	10ul

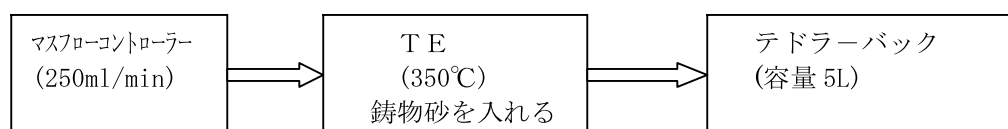


図1 ガス発生装置

* 大阪府環境情報センター環境科学室分析課 ** 大阪府環境情報センター環境科学室分析課（現 財団法人 大阪府みどり公社）

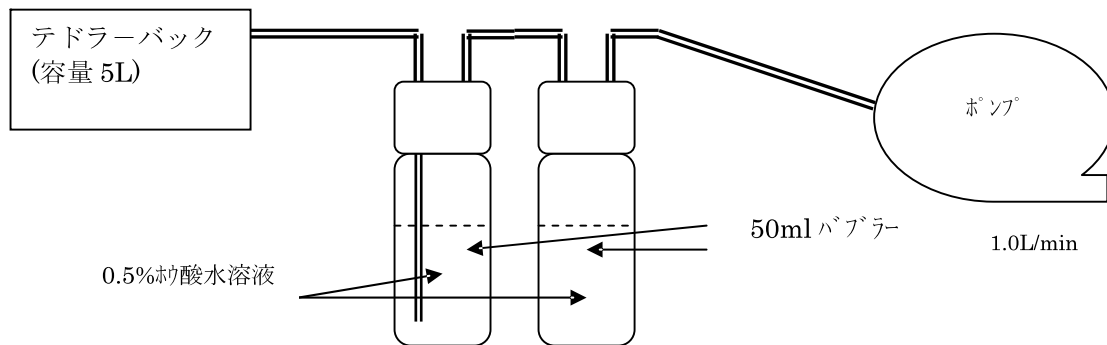


図2 アンモニアガス捕集装置

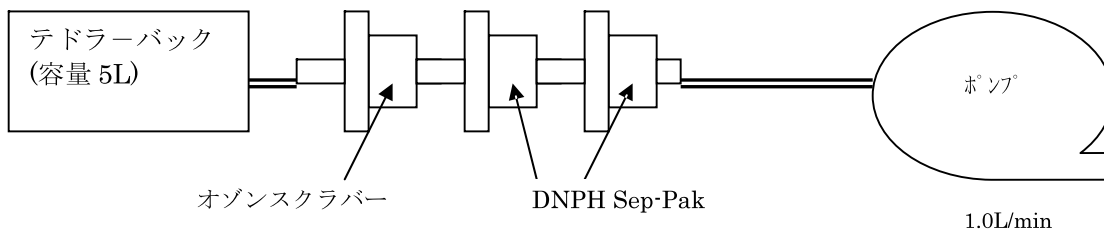


図3 アルデヒド類ガス捕集装置

(3) フェノール

(1) アンモニアと同様の方法によりガスを発生、捕集した。その後、0.02mol/lの水酸化ナトリウム5.0ml及び超純水5.0mlによりコンディショニングした捕集用陰イオン交換カートリッジ(日本ウォーターズ社製 Sep-Pak Accell QMA (1連))をアンモニアと同様にテドラーバッグ及びポンプに接続し、捕集したガスを約1.0L/minで陰イオン交換カートリッジに再捕集した(図4)。このカートリッジを3%リン酸水溶液で溶出し、全量3.0mlとした後、溶液を高速液体クロマトグラフ(Agilent社製1100)により測定した。¹⁾高速液体クロマトグラフの測定条件を表3に示す。

表3 高速液体クロマトグラフの測定条件

カラム	Waters社製 シメトリ C18 (内径4.6mm×長さ250mm)
カラム温度	40℃
検出器	蛍光検出器
検出波長	励起波長：275nm 蛍光波長：300nm
移動相	アセトニトリル：水：りん酸 =300：200：0.1
流量	1.0ml/min
注入量	10ul

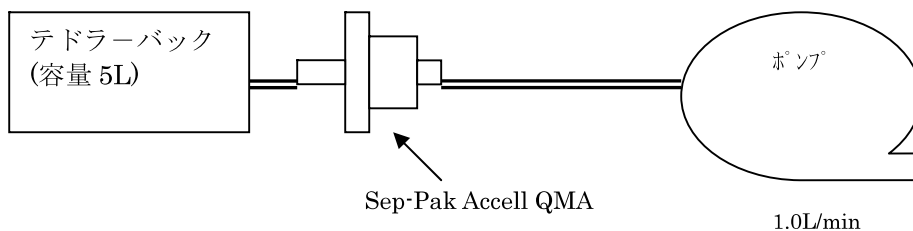


図4 フェノールガス捕集装置

2. 4 予備実験

加熱時における鋳物砂の最適量を求めるため、砂の量を変えて目的成分の発生量を測定した。

事業所において鋳物砂の加熱は2段階からなる。はじめに、シェルモードマシンにより鋳物の型を製造するために鋳物砂を加熱(350℃)する。その後、鋳物

の型(鋳物砂を加熱してできたもの)に鋳鉄を流し込む段階に加熱する(1200℃)。

本実験における加熱温度は最初の加熱時の温度である350℃とした。この段階でほとんどの有機成分がガスとなって発生すると予想されたためである。

この加熱条件において、鋳物砂の量を0.5g、1.0g、2.0gとして、2. 3の通り前処理を行い、アンモニア

及びアルデヒド類、フェノールについて測定を行った。

2. 5 本実験

予備実験の結果から使用する鋳物砂の量を 1.0g とし、以下の3通りの実験を行い、結果を比較した。なお、各実験は3回ずつ実施した。

①何も処理しない場合の目的成分の発生量を測定した。鋳物砂 1.0g を加熱し、2. 3の通り前処理を行い、アンモニア及びアルデヒド類、フェノールについて測定を行った。

②消臭剤を用いた場合の目的成分の発生量を測定した。鋳物砂 1.0g に、市販されている消臭剤を 1000 倍希釈したものを 0.1g 混合して試料を調製し、2. 3の通り前処理を行い、アンモニア及びアルデヒド類、

フェノールについて測定を行った。消臭剤の希釈倍率及び鋳物砂との混合割合は、消臭剤に添付されているマニュアルに従った。

③水処理を行った場合の目的成分の発生量を測定した。鋳物砂 1.0g を加熱し、発生したガスを水に通過させた後、2. 3の通り前処理を行い、アンモニア及びアルデヒド類、フェノールについて測定を行った。水への通過は、超純水 50ml を入れたバブラーを吸収液または捕集管の前に接続してガスを再捕集することにより行った。アンモニアガス捕集装置を図5、アルデヒド類ガス捕集装置を図6に、フェノール類ガス捕集装置を図7にそれぞれ示す。

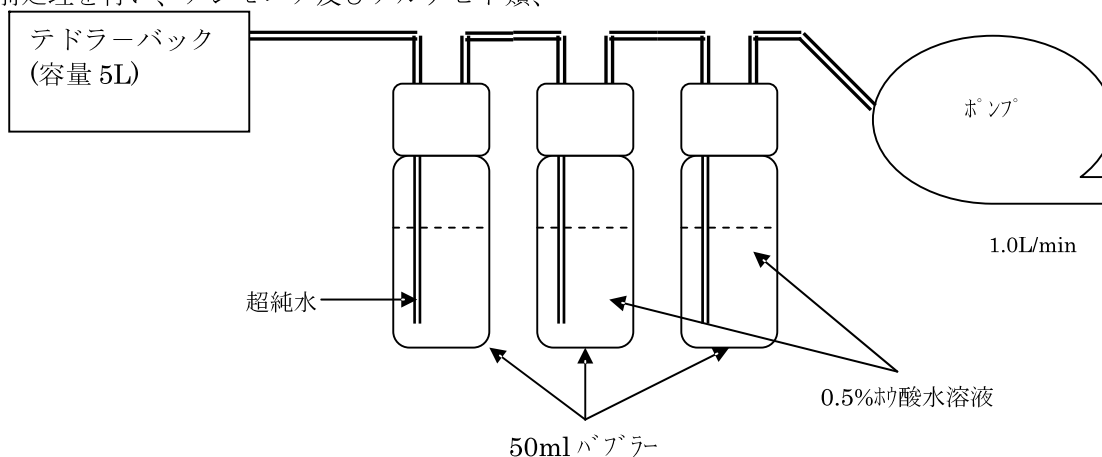


図5 水処理を行った場合のアンモニアガス捕集装置

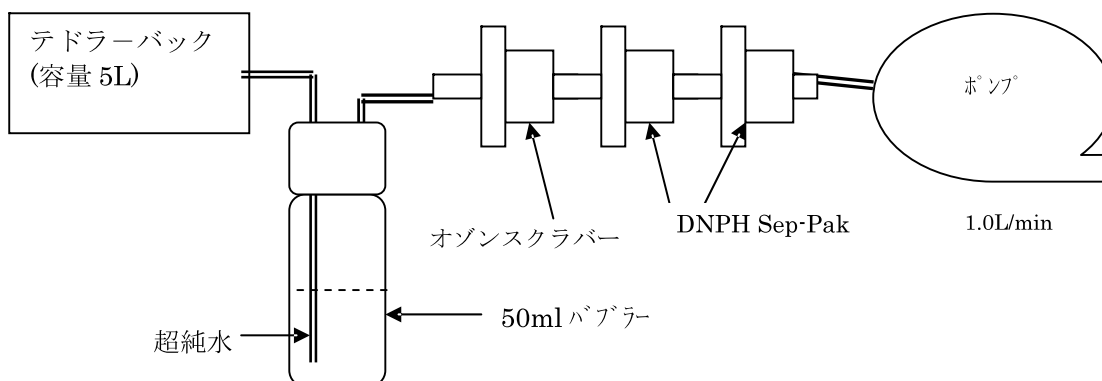


図6 水処理を行った場合のアルデヒド類捕集装置

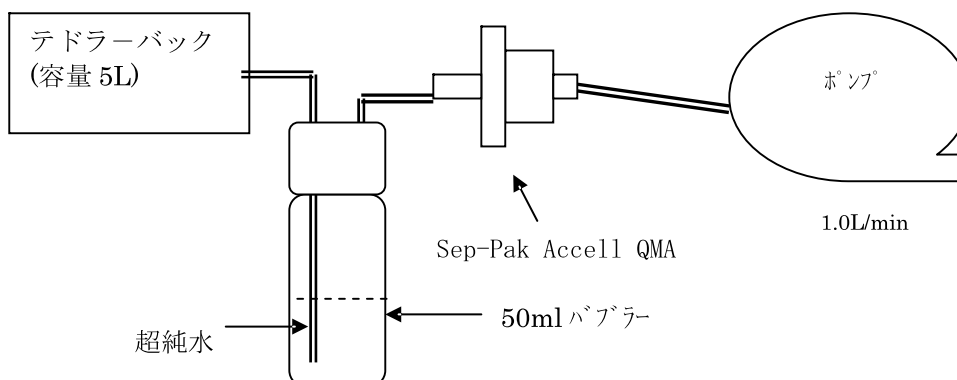


図7 水処理を行った場合のフェノール捕集装置

3 結果と考察

3.1 予備実験の結果

結果を表4～表7及び図8～図11に示す。

アンモニア及びフェノールについては、試料量と発生量の間に比例関係が認められた。アルデヒド類については、砂の量が0.5gと2.0gで発生量がほぼ同じ量であった。この原因については不明である。この結果から実験に用いる鋳物砂の量は1.0gとした。

また、ホルムアルデヒドは捕集管からアセトニトリルで溶出した後、時間の経過とともに測定値が増加する傾向が認められた。このことから、アルデヒド類については溶出後速やかに高速液体クロマトグラフによる測定を実施することとした。

表4 試料量とアンモニアの発生量

鋳物砂量(g)	アンモニア発生量(mg)
0.5	0.38
1.0	1.8
2.0	6.0

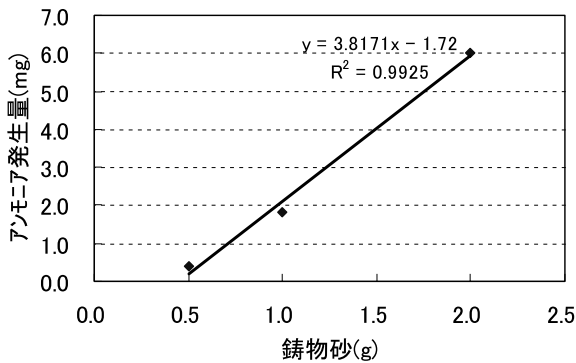


図8 試料量とアンモニアの発生量の関係

表5 試料量とホルムアルデヒドの発生量

鋳物砂量(g)	ホルムアルデヒド発生量(μg)		
	0.5時間後	6時間後	24時間後
0.5	7.8	17	18
1.0	15	23	26
2.0	6.4	11	18

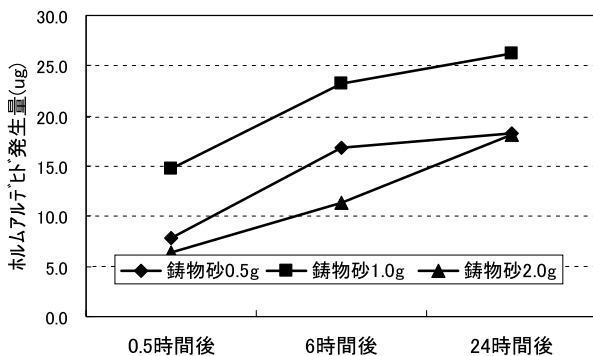


図9 試料量とホルムアルデヒドの発生量の関係

表6 試料量とアセトアルデヒドの発生量

鋳物砂量(g)	アセトアルデヒド発生量(μg)		
	0.5時間後	6時間後	24時間後
0.5	6.2	5.8	5.8
1.0	10.3	10.1	10.0
2.0	5.6	5.6	5.8

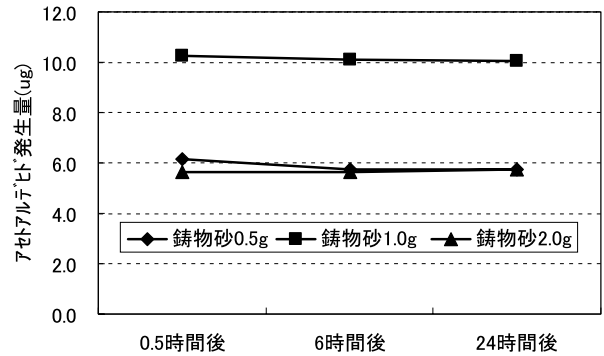


図10 試料量とアセトアルデヒドの発生量の関係

表7 試料量とフェノールの発生量

鋳物砂量(g)	フェノール発生量(μg)
0.5	1.2
1.0	2.9
2.0	4.1

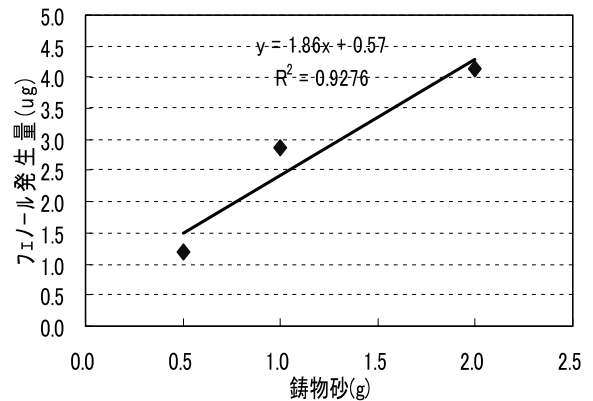


図11 試料量とフェノールの発生量の関係

3.2 本実験の結果

鋳物砂加熱時の発生ガスは、刺激的な焦げた臭いが非常に強かった。測定項目毎の結果は以下の通りである。

(1) アンモニア

結果を表8に示す。この結果から処理効率を計算した。鋳物砂のみから発生するアンモニア量を処理前の量、消臭剤を添加した鋳物砂から発生するアンモニア量を処理後として消臭剤を使用した場合の処理効率を計算すると、-19.8%であり、消臭剤の効果はみら

れなかった。

一方、同様にして水処理を行った場合の処理効率を計算すると、98.0%となり大部分のアンモニアが除去された結果となった。

以上のことからアンモニアを除去する方法として、排ガスを水に吸収させる方法が有効であるといえる。

表8 アンモニアの測定結果(mg)

	鋳物砂のみ	消臭剤添加	水処理
1回目	1.0	1.2	0.019
2回目	1.2	1.3	0.020
3回目	1.1	1.4	0.027
平均	1.1	1.3	0.022

(2) アルデヒド類 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド)

ホルムアルデヒドの測定結果を表9に示す。この結果からアンモニアと同様にして消臭剤を使用した場合の処理効率を計算すると、-26.5%であり、効果はみられなかった。

一方、水処理を行った場合には、処理効率が90.9%と大部分のホルムアルデヒドが除去された結果となった。

表9 ホルムアルデヒドの測定結果(μg)

	鋳物砂のみ	消臭剤添加	水処理
1回目	5.3	7.6	0.48
2回目	6.7	6.5	0.55
3回目	6.1	8.8	0.62
平均	6.0	7.6	0.55

また、アセトアルデヒドの測定結果を表10に示す。この結果からアンモニアと同様にして消臭剤を使用した場合の処理効率を計算すると、-12.1%であり、効果はみられなかった。

一方、水処理を行った場合の処理効率は75.3%であった。ホルムアルデヒドとの処理効率の差は、水に対する溶解性の違いが原因と考えられる。

以上のことからアルデヒド類を除去する方法として、排ガスを水に吸収させる方法が有効であるといえる。

表10 アセトアルデヒドの測定結果(μg)

	鋳物砂のみ	消臭剤添加	水処理
1回目	5.3	7.6	0.48
2回目	6.7	6.5	0.55
3回目	6.1	8.8	0.62
平均	6.0	7.6	0.55

(3) フェノール

フェノールの測定結果を表11に示す。この結果からアンモニアと同様にして消臭剤を使用した場合の処理効率を計算すると、0.0%となり効果はみられなかった。

一方、水処理を行った場合には、処理効率が95.0%と大部分のフェノールが除去された結果となった。

以上のことからフェノールを除去する方法として、排ガスを水に吸収させる方法が有効であるといえる。

表11 フェノールの測定結果(μg)

	鋳物砂のみ	消臭剤添加	水処理
1回目	53	54	2.7
2回目	68	58	0.89
3回目	47	57	4.8
平均	56	56	2.8

4 まとめ

鋳物砂を加熱して鋳物型を製造する際に発生する臭気について、市販の消臭剤を使用した場合の実験室内における臭気の削減効果及び臭気を水処理した場合の実験室内における臭気の削減効果について検討した。臭気の主成分であるアンモニア、アルデヒド類及びフェノールに対し、消臭剤は削減効果がみられなかったが、水処理については高い処理効率が得られた。

実際に工場から発生する臭気を処理するためには、臭気をいかに処理装置に集めて処理効率を上げるか、用いた水の処理をどうするかといった問題があるが、水処理法は有効な方法であるといえる。

5 参考文献

1) 中島秀一、桑田一弘：陰イオン交換体を用いた気体試料中の微量フェノール類の捕集とHPLC分析、第32回大気汚染学会年会講演要旨集、p459(1991)