U 676.263.6 : 542.6.004.86

溶剤系シリコン樹脂塗工紙製造における 溶剤回収と再使用

創研化工(株)富士工場 小笠原 芳

Solvent-Recovery in Manufacturing Solvent-Based Silicone Coated Paper, And It's Usage.

Kaoru Ogasawara

Soken Paper Conversion Co., Ltd.

A solvent recovery plant was set up aiming at a recovering toluene from the drying process in our Fuji Mill.

The outline of the equipment and the practice of this solvent recovery plant is presented in this report.

Soken Paper Conversion Co., Ltd., 1-4-5, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo is a manufacturer of converted paper, film and foil, and has three mills located in Fuji, Gotenba, and Komatsu-shima.

Fuji Mill mentioned in this article, is located in Fuji City, Shizuoka Prefecture, Japan. This new mill was constructed in 1981, combining two old mills, Mishima Mill and Fuji Mill.

One of the main products lines of this mill is solvent-based silicone coated "Release Paper". Generally the solvent used in coating process is vaporized by hot air and exhausted to the atmosphere on the drying process.

In this new plant, however, a solvent recovery plant was equipped, and this plant has been working satisfactorily for about one year and the solvent recovered by this plant is being reused under certain restrictions.

1. はじめに

弊社は紙、フィルム加工品の製造販売を行っていて、工場は静岡県の富士市と御殿場市及び徳島県の小松島市の三工場である。富士工場は旧三島工場の移転のために新設し昭和56年に完成した新工場と昭和51年設立の旧工場を合体させた工場である。各種製造販売品目のうち溶剤系のシリコン樹脂を塗工したいわゆる剥離紙(離型紙)、剥離フィルムの生産も生販活動の柱のひとつである。

塗工液中の溶剤分は、塗工機の乾燥ボックス内で蒸発し、その溶剤ガスは加熱乾燥用の熱風の排気といっしょに大気に放出するというのが一般的であった。

この度、公害(臭気、大気汚染)防止対策と経済的

メリット追究の両面から検討し、溶剤回収装置を導入した。

弊工場は使用溶剤のうちトルエンの使用量が圧倒的に多く、しかも単独使用が大半である。本装置もシリコン樹脂塗工紙加工時に発生するトルエンガスを回収し再使用する目的で設置したものである。

運転開始以来、ほぼ1年経過し、当初やや懸念された再使用についても限定的であるが目途がたち、また、今後追究して行くべき方向についても見通し得る段階になった。

以下その概要と実績を紹介する。

2. 回収装置の設備概要

メーカー：東洋紡績株式会社

Fig. 1 吸脱着切替フロー

装置の名称：Kフィルター吸着装置

Kフィルター：東洋紡製活性炭素繊維

装置の型式：4 UG-24 型（4 槽式）

2.1 仕様の概要

2.1.1 主要諸元

据付寸法：W3,875×L5,970×H4,380

重量：約 9,700 kg（運転時約 10,7000 kg）

水蒸気圧力：4～5 kg/cm²・G 飽和，実使用圧力は
1.5～2.0 kg/cm²・G

圧縮空気：5～6 kg/cm²・G 槽切替弁作動用外，

冷却水圧力：2 kg/cm²・G（約 22°C）

電源：AC 200V 50 Hz

2.1.2 処理工程

吸着 2 槽，脱着 2 槽の交互切替の連続で切替動作は
出口濃度の自動検出とタイマーによる。

2.1.3 脱着

水蒸気脱着方式

2.1.4 運転

通常は全自動無人運転

2.1.5 装置の構成

1) プレフィルター：ポリエステル製のフィルター
とマイクログラスファイバーフィルターの 2 段式

2) 送風機：300 Nm³/分（40°C，344 m³/分）×410

mmAq，電動機は 45 kW，4 P

3) 回収装置本体：

(1) 吸着槽：4 槽 SUS 304

(2) 吸着エレメント：6 本/槽，合計 24 本

吸着材量は 1 本につき約 8 kg，1 槽あたり約 48
kg，合計約 192 kg

(注) 取替は装置上部より抜き取り，しかるのち
フィルターを付替える。なお，エレメントは
筒状で寸法は 外径450×内径200×長さ1,100
であり，材質は SUS 304 と SUS 316(金網)
である。

(3) 凝縮器：U 字管シェルチューブ式，伝熱面積は
約 30 m²，冷却水は循環使用とし冷水装置を付設。

4) セパレーターと回収タンク

(1) セパレーター：約 650 l SUS 304，静置分離式

(2) 回収タンク（クッションタンク）：約 100 l SU
S 304。

(注) 回収タンクの先はパイプ移送により地下埋
設タンクへ

5) パプリング装置：接液接ガス部は SUS 304，屋
外設置 ルーツブローアは 0.85 m³/分，1,000 mm
Aq，1.5 kW。

(注) 排水は近接の一般排水用 U 字溝へ

Fig. 2 トラブル発生時対策及安全対策（制御方式の模式図）

Fig. 3 装置全体のフロー

- 6) 回収トルエンの脱水装置：将来設置可能なレイアウトとするも今回は設置しない。脱水装置なしで再使用可能範囲と推定した 200～500 ppm が期待されるので除外した。
- 6) 制御及び操作について：既述のように通常は全自動無人運転であり，吸脱着の切替りは図1に示すフローになっている。また，トラブル発生時にもすみやかに，しかも安全に対応できるような制御方式になっているが，それを模式図的に示すと図2のようになる。
- 7) ユーティリティー消費量

電力：32～45 kWh

水蒸気：740～960 kg/h (圧力 1.5～2 kg/cm²G にて)

圧縮空気：630～750 Nl/h (圧力 5 kg/cm²G にて)

冷却水：循環量 44～58 m³/h，補給水 1.4～1.8 m³/h
 $\Delta t \approx 10^{\circ}\text{C}$ (22[°]C↔32[°]C) (圧力(2次圧) 5 kg/cm²G)

なお，活性炭量と脱着に要する蒸気量の関係は本装置でトルエンの場合約 1：1 になる。具体的には活性炭量は 2 槽分で 96 kg であるから脱着用蒸気量も 96 kg ということである。仮に 1 サイクル 7.5 分とすれば脱着も 7.5 分以内に終る必要があり 12.8

Table 1 排ガスの量、濃度の変遷例

原 反 幅 (mm)	蒸発トルエン		爆発下限にお ける排ガス量 (Nm ³ /分)	ガス濃度 2,000 ppmのときのガ ス量 (Nm ³ /分)	排ガス 250Nm ³ /分 のときのガ ス濃度 (ppm)
	重 量 (kg/分)	体 積 (Nm ³ /分)			
2,000	3.04	0.74	58.3	370	2,960
1,500	2.28	0.56	44.1	276	2,240
1,300	1.98	0.48	37.8	241	1,992
1,000	1.52	0.37	29.1	185	1,480

kg/分の蒸気噴射量ということになる。実際に装置に入るガス量、濃度は変動するので実態に合せて吸脱着切替フロー図(図1)の T_2 、 T_3 を設定しなおしたり、蒸気圧を変化させることにより効率の良い運転ができることになる。

2.2 装置全体のフロー

図3の通りである。

3. 回収、再使用の各種前提及び条件

溶剤系シリコン樹脂の塗工紙を加工する時に乾燥機の蒸発ゾーンから発生する排気ガスの中からトルエンのみを分離回収し再使用する。また、トルエン、n-ヘキサン混合溶剤を使うこともあり、この場合も回収対象とする。但し、回収率保証の対象外とし分離も不要とする。

3.1 排ガスの性状

3.1.1 ガス量

200~300 Nm³/分。設計基礎は 250Nm³/分

3.1.2 ガス温度

40~60°C

3.1.3 含有溶剤ガス

常態はトルエンのみ。時々トルエン、n-ヘキサンの混合ガス

3.1.4 ガス濃度

1,000~3,000 ppm。設計基礎は 2,000 ppm とする。

3.1.5 予想される含有不純物

1) シリコンミスト—微量

2) 重金属 (Pt, Sn, Pb, Fe 等)—微量

3) じんあい—微量

不純物の除去対策を重視した設計とする。

3.2 回収トルエンの含有水分

再使用前提の回収の場合、水分の含有率が重要になる。脱水装置を使用せず、max. 400~500 ppm (常温) にし得る装置とする。仮に、脱水装置を使う場合には 100 ppm 以下が目標値になる。

3.3 大気放出ガス (処理済排ガス)

ガス濃度 100 ppm 以下を目標にする。また、2次公害防止のため排ガス中の粉じんを皆無に近づけ得る構造の装置とする。

3.4 排水 (脱着用蒸気の凝縮水)

バブリング装置入口でのトルエン含有濃度は 400~500 ppm (常温) と予想されるが、これをエアレーションにより一般排水溝に放流可能なものにする。限度は COD で 10~30 ppm とする。

3.5 その他設計上留意すべき項目

1) 排ガスの性状変動 (量、濃度、温度) に容易に対応できること。量、濃度の変動例は表1に示す通り。

2) 蒸気、圧縮空気の供給条件の変化や冷却水の量、温度の変動に容易に対応できること。

3) 当然のことながら設備は防爆仕様とし、回収装置そのものの制御系統のドラブル発生時の対応が容易であることはもちろんのこと、ダクト接続する塗工機の休、運転及び操業条件の変化への対応が容易であることを重視した。

4) 1)~3)の条件を維持しつつ、通常は全自動無人運転とする。

5) 装置の容量を決定するための排ガスの性状については3.1に示した通りであるが、装置送りの送風機の容量は 300 Nm³/分とした。この理由は接続する塗工機の回収対象の排ガス総量が通常、最高 300 Nm³/分であるからである。更に、300 Nm³/分以上での塗工機の運転、回収対象外銘柄の塗工、回収装置の故障等を考慮し直接屋外へ排気できるようなダクトも併設した。

6) 騒音対策 (2次公害防止) を重視した設計とし、設置も屋内とした。

7) 回収率は 95% 以上を保証対象とした。但し、250 Nm³/分、40°C、2,000 ppm のとき。

概略、前記のことを設備仕様決定のための前提及び基本条件とした。

4. メーカー及び機種選定について

実運転開始以来、ほぼ1年経過し、ほぼ判断に誤り

がなかったと考えているが、ここにその理由等について簡単に述べる。

3. に示したことだけでは2. に示した設備を導入する理由としては乏しいことになる。回収装置そのものは既に上市されているどのメーカーのものもそれぞれ実績があり評価の高いものが多かった。その中からK フィルター吸着装置を選定したのは3. に示した諸条件を満足すると判断したことはもちろんであるが次のことがらを評価したからである。

1) 小型、軽量であり、つぎたし式の増設も可能。

このことは、たまたま設置予定場所との関連もあり極めて好ましいことであった。

2) 活性炭が粒状ではなく、なめらかな表面のフェルト状であること。

3) 粒状活性炭に比し摩耗による減耗の心配がほとんどないという点を次のこととの関連で評価した。

(1) 処理済排ガスの粉じん2次公害の心配がない。

(2) 減耗が少ない、または、ないということは寿命まで補充が不要ということにつながり設備管理面で有利であると判断した。

4) フィルター状の活性炭が交換時の作業性も考慮した筒状のエレメントに取りつけられている点を評価した。

(1) 交換が容易で短時間で行える可能性大で、このことは設備管理、操業管理面で有利であると判断した。

(2) 構造上、フィルター取替時の活性炭の飛散トラブルがほとんどないと判断した。

4.3 K フィルターの構造に起因する多くの特長

4.1~4.2 も、もとをただせば活性炭が繊維状であり、その繊維状の活性炭がフェルト状に作られていることから派生するものであろうが、その他に回収装置そのものの性能、安全性、経済性等を考える時、最大の特長と思われる外表面積が非常に大きいということと因果関係にあると思われる多くの特長を有していて、信ぴょう性の高いものであった。詳しくは、既に東洋紡績㈱より多くの技術資料や説明書が公開されているので省略するが、次の2点は魅力的であった。

1) 吸脱着サイクルが短かく、低温脱着であるため、活性炭内への高沸物の滞留が少なく、重合反応も進みにくく、従って劣化の度合いも少ない。このことを寿命と取替周期との関連（経済性）と既述の排ガス中の不純物との関連（回収トルエンの品質）で評価した。

2) 蒸気量の多少にかかわらず処理済排ガスの出口濃度を破過までは低いレベルに保ち得る。このことは公害対策面で極めて有利であると判断した。

5. 運転実績

既述のように実運転開始以来ほぼ1年経過し、故障、事故もなく順調である。但し、選定した装置に対する最終評価はあと1~2年待たないと下しにくい（活性炭の寿命と制御系統の寿命及びフィルター類の性能と寿命について）。また、シリコン塗工紙製造での回収~再使用が成功であったか否かの最終評価は、なお、多くの課題をかかえており、これから先、暫時実行する予定の実験結果を待って行うつもりである。現時点で言えることは限定的な範囲で使用可能ということである。

5.1 装置の運転状態と実績

塗工機での生産銘柄の変化もあり、延運転時間については、必ずしも計画通りではなく、従って回収装置の運転時間も計画よりは下廻っている（4,500~5,000時間/年を計画）。また、回収装置そのものではなく、塗工機の蒸発ゾーンのガス濃度分布と密接な関連のある送気排気の量と温度の調整に時間をかけたこともあり、厳密には、ほぼ仕様通りの排ガスを装置に入ればじめて半年の経過である。

以下、装置の評価と係わりのある諸項目について実績を紹介する。

5.1.1 排ガスの性状と吸脱着サイクル

1) 排ガス：230~270 Nm³/分、1,500~2,000 ppm、60~65℃

2) サイクル：蒸気噴射時間 7分設定

切替は濃度検出とタイマー併用

切替濃度は100 ppmに設定

タイマー設定は7分

従ってサイクルは14分-αとなる。

5.1.2 全自動無人運転は順調

運転開始時と停止時を除き、制御系統のトラブルもなく、全自動無人運転は順調である。

5.1.3 蒸気と電力使用量について

電力：計画通りである。

蒸気：現状、7分で90~100 kg (12.9~14.3 kg/分)、

圧力 1.5~2.0 kg/cm²G

5.1.4 回収率について

現状、95~98%程度にばらついている。装置入りのガス温度が60~65℃と高いことにも起因する。

5.1.5 破過まででの出口濃度について

ほとんど0に近いレベルになっていて期待通りである。

5.1.6 フィルターを目詰りにについて

1段目のポリエステル製のフィルターを目詰り、汚

Table 2 回収トルエン、分離水の性状

回収トルエン	含有水分 含有不純物 蒸発残渣	400～500 ppm キシレン：300 ppm，ベンズアルデヒド：44 ppm 55 ppm 以下（シリコン化合物と思われる）
分離水	バブリング前	トルエン：320 ppm C O D：210 ppm
	バブリング後	トルエン：未測定 C O D：16 ppm

測定者：東洋紡績㈱

記事：

- ・付加型シリコン塗工時に回収したトルエンである。
- ・使用トルエンは全購入トルエンであり、従って回収1回目ということである。

れ、べとつきは明らかで、月当り 250～300 時間の運転で2カ月当り差圧で1.0～1.5 mmAqの変動である。1～2カ月に1回、取りはずし掃除をしている。

2段目の高性能マイクロガラスファイバーフィルターは現状、やや詰りが感じられるが差圧変動となって表われる程ではなく、なお、継続して様子見の段階である。

5.1.7 活性炭の老化について

計画ではほぼ3年に1度、全1式の取替としている。1年経過後、現物未確認なるも関連する諸データから推定し、老化は進んでいないと判断している。本件については2～3年経過後でなければ最終評価はできない。

参考までに、全1式の取替費用は4,000～4,500千円/回と考えている。1年当りにすれば1,300～1,500千円/年になる。

5.1.8 排水（分離水）について

計画通りと考える。表2参照

5.1.9 回収トルエンの品質について

本機で回収したトルエンの性状について再使用にあたり重要と思われる項目についてまとめたものが、表2である。また、参考までに本機設置前にパイロットプラントを用いてテストを行ったが、その時の測定値を表3に示した。なお、表4は東洋紡績㈱発表の技術資料1)によった。

一般的な工業用購入トルエンに比較し、大きな差は認めにくいと言える。但し、このことは、再使用に関し心配はないということを意味しない。

5.2 回収トルエンの再使用

既述のように限定範囲ではあるが再使用している。剥離紙用シリコンは付加反応型と縮合反応型に分類でき、それ等のキュアー（焼付）阻害要因のひとつとし

て水分（湿気）があげられていることは衆知の事実である。そのほかに、付加型、縮合型によって影響度がちがうとされているが、ある種の重金属（これには触媒も入る）や硫黄化合物も阻害要因としてあげられている。また、それ等諸要因の影響度は塗工機の構造や加工条件によっても異なり、いちがいに断定しにくい面が多いことも事実である。

回収トルエンを再使用する時、全阻害要因の確認、諸要因とキュアー度に関する定量的把握、それ等と温度、時間並びに総熱量との関連等々の定量的な把握が課題になるが、方法論上難しいことがあったり、それぞれの関連が複雑に関与し合うこともあり、回収範囲や再使用の適用範囲を具体的、体系的に表現するのは難しい。

しかしながら、その都度、テーマをしぼり、要求される製品の品質やその用途を見極めながら、試行錯誤的な実験により範囲を決めることは可能であり、ある種のものについては混合使用のみにとどまらず回収トルエンのみで製造しているものもある。この場合、概して、高温キュアーものの方が再使用し易く、低温キュアーものや、ある種のシリコンについては慎重に対処する必要がある。また、トルエンの含有水分についても、細部は省略するが、約500 ppmのものでも、180℃以上の高温での再使用の場合、フレッシュトルエン使用時との差を認めにくくなる。

なお、回収トルエンの品質にもばらつきがあり、それと再使用可否判定との関連が重要な課題になるが、積み重ねたデータを参考にしながら、一般にシリコン樹脂やシリコン塗工紙の品質を判定するときに用いる方法を採用し対処しているのが現状である。

6. おわりに

Table 3 回収トルエンの物性（予備実験結果）

			試薬トルエン	購入トルエン		回収トルエン		
				脱水前	脱水後	脱水前	脱水後	
含有水分 (ppm) 比 重 (15°C)			未確認 0.873	190 0.873	150 0.869	150~250 0.853~0.873	10~150 0.848~0.873	カールフィッシャー法 JIS-K-2421
純 度	V/V %	A H	99 (メーカー表示)	97.4 94.1	94.4 91.1	86~97 84~93	83~97 83~92	ガスクロ法 A：面積法による H：ピーク高さによる 大～少：不純物中に占める割合についての実験者の判断 ※ 非芳香族炭化水素
	n-ヘキサン		少～中	未検出	大	大～中	大	
	エチルベンゼン		少	少	少	少～中	少～中	
	キシレン		少	少	少	少	少	
	ベンゼン		極 少	少	少	少	少	
	※		少	7～8種, 少	7～8種, 少	7～8種, 少	7～8種, 少	
外 観			透 明	透明	透明	透明～一部黄色のものあり		目視判断

重金属：蒸発残渣は少量の黄色液体と微量の褐色タール状のものから成り，分析はIR（赤外吸光分析）とXMA（X線マイクロアナリシス）による。黄色液体はシリコンであり，どのものからもXMAにてSiが検出された。タール状のものはシリコンと不純物らしきものでXMAによりどのものからもSiとSが検出された。試料によってはSn, Cu, Zn, Ca, Feが検出された（微量）。なお，購入トルエンの残渣はピンクでIRにより不純物らしきものが認められXMAにてSiとSが検出された。ほかに，Fe, Caの混入が認められた。不純物重金属の混入系路については多くのものは推測できるが，特定はできない。

測定者，考察：山陽国策パルプ(株)東京研究所

回収対象ガス：熱風製造法がガス直燃式である乾燥機から排出されたトルエンガス混合の排気ガス（シリコン塗工紙製造時）。

回収装置：東洋紡績(株)Kフィルター吸着装置（小型，テスト用）

Table 4 シリコン含有トルエンの回収品質

分 析 項 目	単 位	新 液	回 収 溶 剤	測 定 法
溶 剤 成 分	%	トルエン ≥ 70 キシレン C_6, C_6, C_7 C_8, C_9 } ≤ 30	同 左	ガスクロ
シリコン含有量	%	～3	0.5~0.9	蛍光X線
全 酸 価	$\frac{mgKOH}{g}$	<0.005	0.03	JIS-K-2501
ベンズアルデヒド	wt %	<0.0005	<0.0005	ガスクロ
比 重		0.835	0.836~0.845	JIS-K-2421
水 分 量	ppm	200~450	200~450	カールフィッシャー

公害対策と経済的メリット追究という両面から設置した装置であることは既述の通りであるが，実作業の中で稼働させて，ほぼ1年の経過で，まだまだ，検出不足，確認不足のことも多く，従って断じにくいこと

も多いが，現時点では成功であったと考えている。

参 考 文 献

- 1) 燃料及び燃焼，48 (7) (1981)