

平成 26 年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

廃有機溶剤の効率的再生処理技術の実用化
(3K123010)

平成 27 年 3 月

慶應義塾大学 田中 茂

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 24 年度～平成 26 年度）

所管 環境省

国庫補助金 62,736,000 円（複数年度の総計）

研究課題名 廃有機溶剤の効率的再生処理技術の実用化

研究期間 平成 24 年 6 月 8 日～平成 27 年 3 月 31 日

研究代表者名 田中 茂（慶應義塾大学）

研究分担者 加藤 辰夫（進和テック株）
澤田 哲郎（進和テック株）

プロジェクト

会議アドバイザー 柘植 秀樹（慶應義塾大学名誉教授）

オブザーバー 藤岡 完（アネスト岩田株）
伊藤 洋（アネスト岩田株）

佐々木 和慶（サンライズ工業株）

鈴木 康弘（東製株）
宇田津 佑介（東製株）

目次

総合研究報告書概要	1
本文	
1. 研究背景と目的	21
1.1 除去液噴霧による排気ガス中 VOC(揮発性有機化合物)の除去処理技術	22
1.2 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理技術	24
参考文献	26
2. 研究方法	27
2.1 除去液噴霧による排気ガス中 VOC(揮発性有機化合物)の除去処理技術	28
2.1.1 PUF(ポリウレタンフォーム)を用いた除去液噴霧による排気ガス中 IPA の除去処理	28
2.1.2 冷却フィンを用いた除去液噴霧による排気ガス中 VOCC(揮発性有機塩素化合物)の除去処理	33
2.1.3 各溶剤に対する VOC のヘンリー定数の測定	35
2.2 「空気流動真空蒸発法」による溶剤の再生処理技術	40
2.2.1 「空気流動真空蒸発法」による IPA を吸収した廃溶剤の再生処理	40
2.2.2 「空気流動真空蒸発法」による VOCC(揮発性有機塩素化合物)を吸収した廃溶剤の再生処理	42
2.2.3 廃溶剤から蒸発分離した VOC の冷却凝縮による回収	46
参考文献	52
3. 結果と考察	54
3.1 除去液噴霧による排気ガス中 VOC(揮発性有機化合物)の除去処理技術	54
3.1.1 PUF(ポリウレタンフォーム)を用いた除去液噴霧による排気ガス中 IPA の除去処理	54
3.1.2 冷却フィンを用いた除去液噴霧による排気ガス中 VOCC(揮発性有機塩素化合物)の除去処理	59
3.1.3 排気ガス中 VOCC(揮発性有機塩素化合物)の除去処理試作装置の工場での性能評価	71
3.2 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理技術	75
3.2.1 「空気流動真空蒸発法」による IPA を吸収した廃溶剤の再生処理	75
3.2.2 「空気流動真空蒸発法」による VOCC(揮発性有機塩素化合物)を吸収した廃溶剤の再生処理	80
3.2.3 廃溶剤から蒸発分離した VOC の冷却凝縮による回収	85
3.2.4 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理試作装置の工場での性能評価(1) ーアネスト岩田(株)での実験	91
3.2.5 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理試作装置の工場での性能評価(2) ー東製(株)での実験	99
3.3 従来技術と開発技術とのランニングコスト、CO ₂ 排出量の比較	114
3.3.1 従来技術の概要	114
3.3.2 従来技術と開発技術とのランニングコスト、CO ₂ 排出量の比較	116
3.3.3 開発装置のコスト	118
3.4 開発装置の市場	119
3.4.1 溶剤の市場動向	119
3.4.2 廃溶剤再生装置の市場	124
参考文献	125
4. 結論	126
5. 研究発表	129
論文発表	
学会等発表	
※「国民との科学・技術対話」の実施	
6. 知的財産権の取得状況	131
7. 研究概要図	132
8. 英文概要	133

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名：廃有機溶剤の効率的再生処理技術の実用化

研究番号：3K123010

国庫補助金清算所要額：62,736,000 円（複数年度の総計）

研究期間：平成 24 年 6 月 8 日～平成 27 年 3 月 31 日

研究代表者名：田中茂（慶應義塾大学）

研究分担者：加藤辰夫（進和テック株）、澤田哲郎（進和テック株）

研究目的

工場、事業所から使用済みの廃溶剤が産業廃棄物として排出され、その削減は重要な課題である。廃溶剤の多くは、燃焼処分されている。燃焼処分すれば、二酸化炭素を排出し温暖化対策で問題となるばかりか、エネルギー・コスト面でも問題となる。

3R の観点から、廃溶剤量を減らすには、できるだけ、廃溶剤を再生し再利用することが必要不可欠である。従来、廃溶剤の再生には加熱蒸留が用いられてきたが、廃溶剤の再生処理能力、エネルギー・コスト面で充分とは言えず、特に、高沸点の溶剤の場合、加熱温度が高くなり引火等の安全面でも問題があり、廃溶剤の再生は一部に限定されているのが実状である。その為に、加熱温度を下げ、低温でも蒸発が可能な真空蒸発法が実用化されてきた。本研究では、真空蒸発よりも更に効率良く溶剤の再生が可能なエネルギー・コスト面で有利な廃溶剤再生処理装置を実用化し、大量に廃棄されてきた廃溶剤の削減を目指す。

研究方法

本研究では、様々な工場、事業所から使用済みの VOC を含む廃溶剤を迅速・効率良く再生するために、「空気流動真空蒸発法」を用いた廃溶剤の再生処理技術を実用化する。図 1 に、本研究で実用化される排気ガス中 VOC の溶剤による除去、廃溶剤再生利用、蒸発分離した VOC の回収の概念図を示す。排気ガス中 VOC を除去液（溶剤）で吸収する。除去液（溶剤）で吸収された VOC を廃溶剤から蒸発分離し、廃溶剤を再生し除去液として循環利用するばかりでなく、廃溶剤から蒸発した高濃度 VOC を冷却凝縮して回収するシステムである。

具体的には、図 2 の VOC を含む廃溶剤の循環効率的再生処理技術のシステム概要図に示す装置を試作し性能評価を行う。廃溶剤の循環効率的再生処理技術には、3 つの装置から構成される。①溶剤噴霧による排気ガス中 VOC 除去処理装置、②「空気流動真空蒸発法」による VOC を吸収した廃溶

剤からの VOC 蒸発分離および廃溶剤再生装置、③廃溶剤から蒸発分離した VOC の冷却凝縮による回収装置である。

平成 24 年度は、半導体製造ラインの乾燥過程で使用される有害なイソプロピルアルコール(IPA)、平成 25 年度は、印刷工場で洗浄剤として使用され胆管ガンの発生が大きな社会問題となった DCE、TCE 等の揮発性有機塩素化合物 (VOCC) を対象として、排気ガス中の IPA、DCE、TCE を除去液を噴霧して効率良く除去し、これらの有害 VOC を含む溶剤から IPA を蒸発分離し溶剤を再生する「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤再生装置の実用化を検討した。

最終年度の平成 26 年度は、廃溶剤再生処理装置を実際の工場、事業所に設置し、具体的に廃溶剤の性能評価試験を行った。その性能評価試験を通じて改善点を検討しその改良を行うとともに、装置作動の自動連続化について検討した。また、本装置による廃溶剤の再生処理のランニングコスト、エネルギー、二酸化炭素排出量のデータを整え、今後の本再生処理装置の実用化、普及への基礎データを整備した。

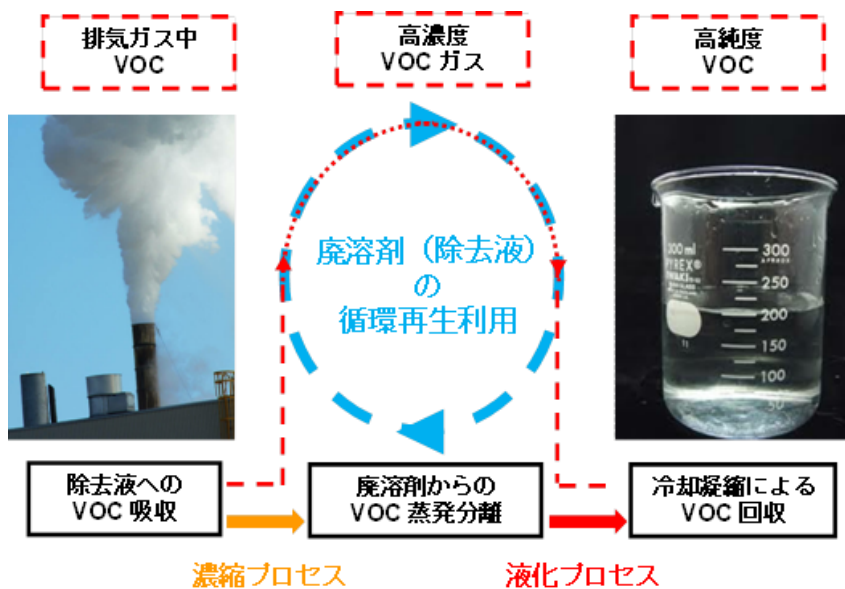


図 1 排気ガス中 VOC 除去・廃溶剤再生利用・VOC 回収

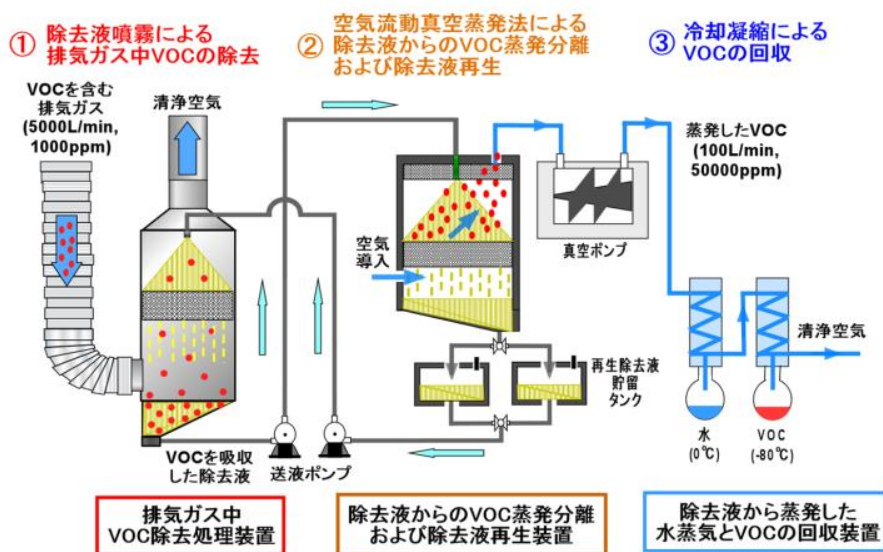


図 2 VOC を含む廃溶剤の循環効率的再生処理技術のシステム概要図

結果と考察

1. 除去液噴霧による排気ガス中 VOC(揮発性有機化合物)の除去処理技術

1.1 PUF (ポリウレタンフォーム) を用いた除去液噴霧による排気ガス中 IPA の除去処理

IPA が水に溶け込みやすい性質から水を除去液として排気ガス中 IPA を吸収・除去していたが、水に吸収されやすい IPA を水と分離することが困難であり、IPA 廃液の効率的な処理と IPA の再生利用ができなかった。そこで、水の代わりに、IPA を良く吸収し、IPA との蒸発分離が可能な高沸点のグリコール系溶剤を除去液として使用することを検討した結果、TPGME(トリプロピレングリコールモノメチルエーテル)は沸点が高く、IPA との蒸発分離に適しており、①IPA に対する溶解性、②安全性・有害性、③粘度、④価格を考慮して最適な除去液であった。

従来のガス吸収の充填物のセラミック製ラシヒリングに替えて、スポンジ状の多孔体である PUF を用いて、VOC 除去容量の大きい除去液噴霧による排気ガス中 IPA の吸収除去を行った。PUF は、ガス吸収表面積が大きく、空隙率が高く、排気ガス処理量が大きければならず、軽量で低コストと言った優れたガス吸収の充填剤である。図 3 に、PUF を用いた除去液噴霧による排気ガス中 IPA の除去処理装置と IPA 除去効率測定の実験装置の写真を示した。200ppm 程度の IPA ガスを排気ガス中 IPA の除去処理装置に導入し、除去処理装置の入口、出口での IPA 濃度を GC-MS 分析計 (SHIMADZU 製 QP2010) で測定し、その濃度差から除去効率を算出した。排気ガス通気風量： $1\text{m}^3/\text{min}$ 、除去液噴霧流量： $1\text{L}/\text{min}$ に設定し、排気ガスと除去液の導入が並流になるように上から下へ流した。

図 4 に、実験で得られた排気ガス中 IPA 除去効率の測定値と理論式 (p32、(2-1-10)式) から算出した理想除去効率 (青線) をそれぞれ示した。ガス吸収温度を実験装置入口と出口との平均温度とし、ガス吸収温度が 18.7°C の場合、IPA 理想除去効率 66.7% に対して、実測した IPA 除去効率は 62.5% となり、両者の値はほぼ一致した。ガス吸収温度が 26.4°C 、 30°C の場合においても、IPA 理想除去効率と実測した IPA 除去効率は、 56.4% と 55.1% (26.4°C)、 49.9% と 48.2% (30°C) とほぼ同じ値となり、試作した排気ガス中 IPA 除去装置は、理論式に基づき設計できることが確認できた。

更に、本試作装置により、90%以上の高い IPA 除去効率を得るために除去装置の多段化した 2 段並流システムについても検討を行い、排気ガス中 IPA 除去効率を測定した結果を図 4 に合わせて示した。排気ガス中 IPA 除去効率の測定結果は、ほぼ理想除去効率 (赤い点線) と一致しており、2 段並流システムによる試作装置は、異なるガス吸収温度においても理論式通りに排気ガス中 IPA を除去できることが確認できた。また、図 4 に示した 1 段並流による排気ガス中 IPA の除去効率と比較して、2 段並流システムにすることで 20%除去効率を向上することができ、ガス吸収温度を 15°C に設定すれば、90%以上の高効率で排気ガス中 IPA を除去できることが判った。

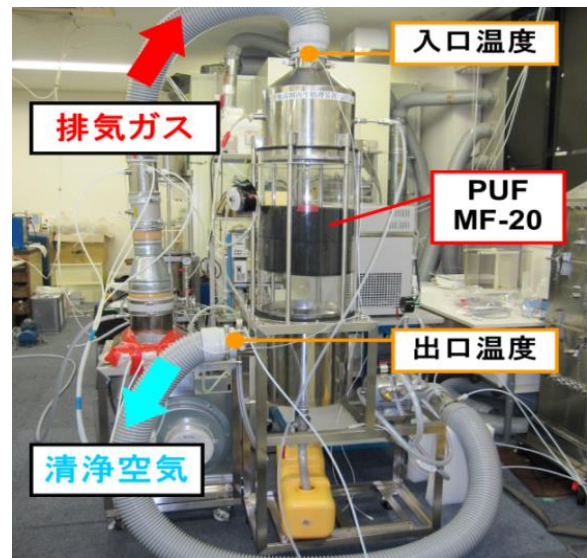


図 3 並流条件での IPA 除去実験装置

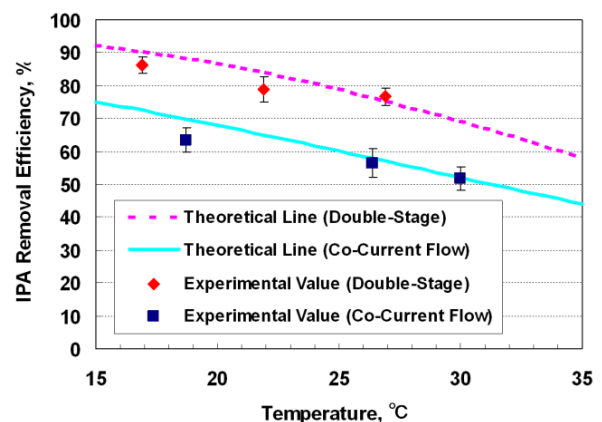


図 4 2 段並流システムでの IPA 除去効率の実験結果
通気風量： $1\text{m}^3/\text{min}$ 除去液 (TPGME) 流量： $1\text{L}/\text{min}$

1.2 冷却フィンを用いた除去液噴霧による排気ガス中 DCM、TCE の除去処理

排気ガス中 DCM、TCE を効率良く吸収除去するには、DCM、TCE の溶解性の高い溶剤を除去液として選択する必要がある。DCM のヘンリー定数について文献検索を行い、グリコール系溶剤の TEGDME (Tetra Ethylene Glycol Di Methyl Ether) が見出された。そこで、TEGDME と同様な 19 種類のグリコール系溶媒を取り上げ、ヘンリー定数、沸点、粘度、安全性などの面から除去液としての適性を検討した結果、やはり TEGDME が最適であることが判った。DCM に対する各溶剤のヘンリー定数は、グループ寄与法の一つである UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient) 法により算出した。

一般に、溶剤へのガス吸収は温度が低い方が大きく、ガス吸収温度を低くする方が排気ガス中 DCM、TCE の除去効率は高くなる (図 5 の赤実線参照)。そこで、ガス吸収の充填材のポリウレタンフォーム (PUF) を熱交換器である冷却フィンに替えた図 6 に示す排気ガス中 DCM、TCE の除去処理装置を試作した。冷凍機によりガス吸収温度を 10℃以下にすることが可能である。

また、排気ガス中 DCM、TCE を高い除去効率で吸収除去するには、除去装置の多段化が有効である。そこで、除去処理装置を 2 台接続した 2 段並流システムを検討した。2 段並流システムでは、排気ガスは 1 段目から 2 段目に、除去液は 2 段目から 1 段目に逆方向で流す。各段を流れる気液の順を逆にすることで各段において並流条件でも濃度差を作り、効率良く DCM ガス吸収が行へ除去液量を増やすことなく 1 段の場合と同じ量にできる。

数百 ppm の DCM、TCE ガスを除去処理装置に導入して除去液 (TEGDME) を噴霧し、排気ガス中 DCM、TCE の除去実験を行った。通気風量: 1m³/min、除去液流量: 1L/min とした。図 5 に、ガス吸収温度に対する排気ガス中 DCM 除去効率及び DCM/TEGDME 系のヘンリー定数の関係を示した。図 5 より、1 段並流および 2 段並流システムいずれにおいても異なるガス吸収温度において、理論値通りの DCM 除去効率を得ることができた。このことから、2 段並流システムの場合、ガス吸収温度を 10℃以下にすることで排気ガス中 DCM を 90%以上の高効率で除去できることが確認できた。TCE についても同様な結果が得られた。

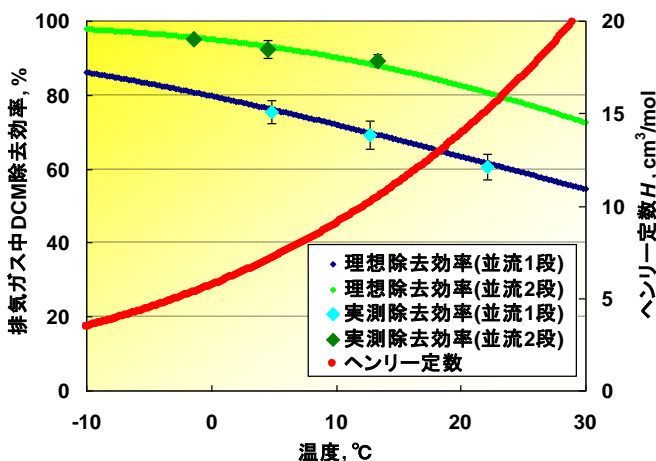


図 5 DCM 除去実験における
除去効率実測値と温度の関係

通気風量: 1m³/min 除去液 (TPGME) 流量: 1L/min

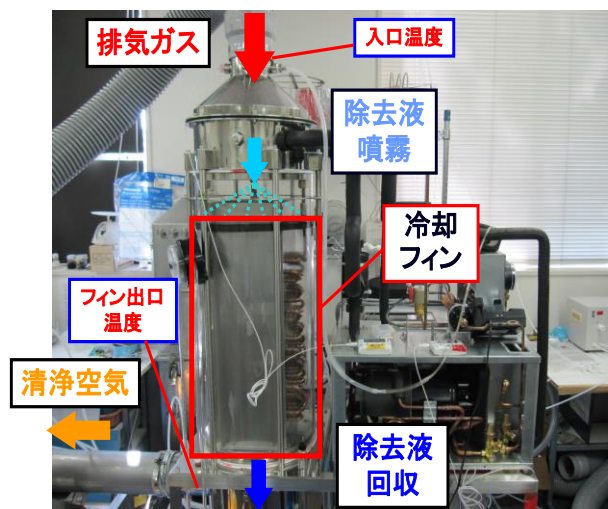


図 6 冷却フィンを用いた排気ガス中
DCM、TCE 除去処理装置

1.3 冷却フィンを用いた除去液噴霧による排気ガス中 DCM、TCE 除去処理装置による工場での排気ガス中 DCM、TCE 除去処理の性能評価

開発研究の最終年度は、開発した試作装置の実用性を確認するために、実際の工場において、排気ガス中 DCM、TCE の除去処理の性能評価実験を行った。図 7 に、サンライズ工業㈱と共同で試作した冷却フィンを用いた除去液噴霧による多段化した 3 段並流システムの排気ガス中 DCM、TCE 除去処理装置を示した。

これまで検討してきた除去液 (TEGDME) は、DCM、TCE の溶解性が極めて高い溶剤であるがコストが高い点が課題であった。そこで、実用性を考慮して、DCM、TCE の溶解性は TEGDME より劣るが、コストが 1/4 である同じ高沸点グリコール系溶剤の TPGME を除去液として使用した。また、TPGME は、IPA の除去液としても同様に使用できる。

東製㈱の協力を得て、工場内に、冷却フィンを用いた除去液噴霧による 3 段並流システムの排気ガス中 DCM、TCE 除去処理装置を設置し、実際に、排気ガス中 DCM、TCE 除去処理の性能評価実験を行った。排気ガス風量 $1\text{m}^3/\text{min}$ 、除去液噴霧流量 $1\text{L}/\text{min}$ 、排気ガス中 DCM、TCE 濃度は数百 ppm であった。表 1 に、排気ガス中 DCM、TCE の除去効率の実験結果を記した。

各段でのガス吸収温度の平均値 8.1°C の場合、DCM 除去効率は、排気ガス 1 段目で $59.9 \pm 1.9\%$ 、排気ガス 2 段目で $59.0 \pm 7.0\%$ 、排気ガス 3 段目で $58.1 \pm 4.2\%$ となり、3 段並流システムにおける全体での排気ガス中 DCM 除去効率は $93.1 \pm 1.6\%$ となった。TCE 除去効率は、排気ガス 1 段目で $76.6 \pm 4.5\%$ 、排気ガス 2 段目で $80.5 \pm 5.5\%$ 、排気ガス 3 段目で $76.1 \pm 2.6\%$ となり、3 段並流システム全体での排気ガス中 TCE 除去効率は $98.8 \pm 0.6\%$ となった。排気ガス中 DCM、TCE 濃度を許容濃度 50ppm (DCM)、 10ppm (TCE) 以下に削減できた。また、DCM と TCE とともに各ガス吸収温度 (8.1°C 、 11.9°C 、 35.1°C) における 3 段並流システムでの除去効率実測値は理論値とほぼ一致した。

3 段並流システムの排気ガス中 DCM、TCE 除去処理装置は、DCM、TCE の溶解性は TEGDME より劣る TPGME を除去液に使用してもガス吸収温度を 10°C 以下にすれば、排気ガス中 DCM、TCE を 90% 以上の高効率で除去でき、実用性が確認できた。

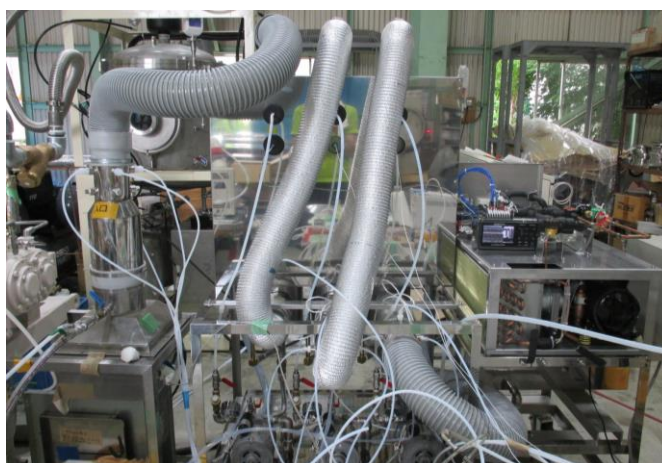


図 7 3 段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置

表 1 3 段並流システムでの各温度における排気ガス中 DCM、TCE 除去実験結果

No	ガス吸収温度, $^\circ\text{C}$	DCM 除去効率, %		TCE 除去効率, %	
		実測値	理論値	実測値	理論値
1	8.1	93.1 ± 1.6 (n=5)	89.9	98.8 ± 0.6 (n=5)	99.0
2	11.9	82.8 ± 4.0 (n=2)	82.8	98.1 ± 0.6 (n=2)	98.0
3	35.1	42.5 ± 2.7 (n=2)	45.9	86.1 ± 2.5 (n=2)	84.4

通気流量： $1\text{m}^3/\text{min}$ ， 除去液 (TPGME) 流量： $1.0\text{L}/\text{min}$

2. 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理技術

2.1 「空気流動真空蒸発法」による IPA を含む廃溶剤からの IPA の蒸発分離による再生処理と冷却凝縮による IPA の回収

「空気流動真空蒸発法」による IPA を吸収した廃溶剤の再生処理装置の概略図を図 8 に示した。本装置は、従来の真空蒸発法とは異なり、蒸発した VOC の透過抵抗となるシリコン膜、テフロン膜を使用せずに、直接、廃溶剤を噴霧ノズルで真空容器内に微小なミストとして噴霧する。廃溶剤の噴霧により、廃溶剤からの VOC 蒸発表面積を飛躍的に拡大できる。更に、膜分離とは異なり、数 Pa の高真空で処理するのではなく、意図的に真空をリークして数千 Pa の低真空で真空容器内に空気を流動させ、廃溶剤から大量の VOC を蒸発させ、蒸発した VOC を効率良く真空容器から排出できる。その結果、従来の膜分離の真空蒸発法と比較して、「空気流動真空蒸発法」は、廃溶剤からの VOC 蒸発速度を 2 桁以上向上でき、本法により大量な廃溶剤のリアルタイムでの再生処理が実現できる。

ステンレス製真空容器 (45L) の上板に噴霧ノズル (株いけうち製、KB023) を取り付け、真空容器の上部には噴霧された廃溶剤が真空ポンプに入らない様に、ブロックとして PUF (ポリウレタンフォーム) を設置し、下部にも PUF を設置して噴霧され再生した溶剤を回収する。真空容器内をスクロール型ドライ真空ポンプ GVS-500 (アネスト岩田(株)製、排気速度:846L/min) で減圧し、廃溶剤からの IPA の蒸発分離の実験を行った。廃溶剤から蒸発分離し真空ポンプから排気された試料ガス中 IPA 濃度は、TVOC 計 PID VX500 (Industrial Scientific Corporation 製) を用いて連続的にモニタリングした。また、排気された試料ガスをテドラーバックに採取し、GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製) によって試料ガス中 IPA 濃度の測定も並行して行った。

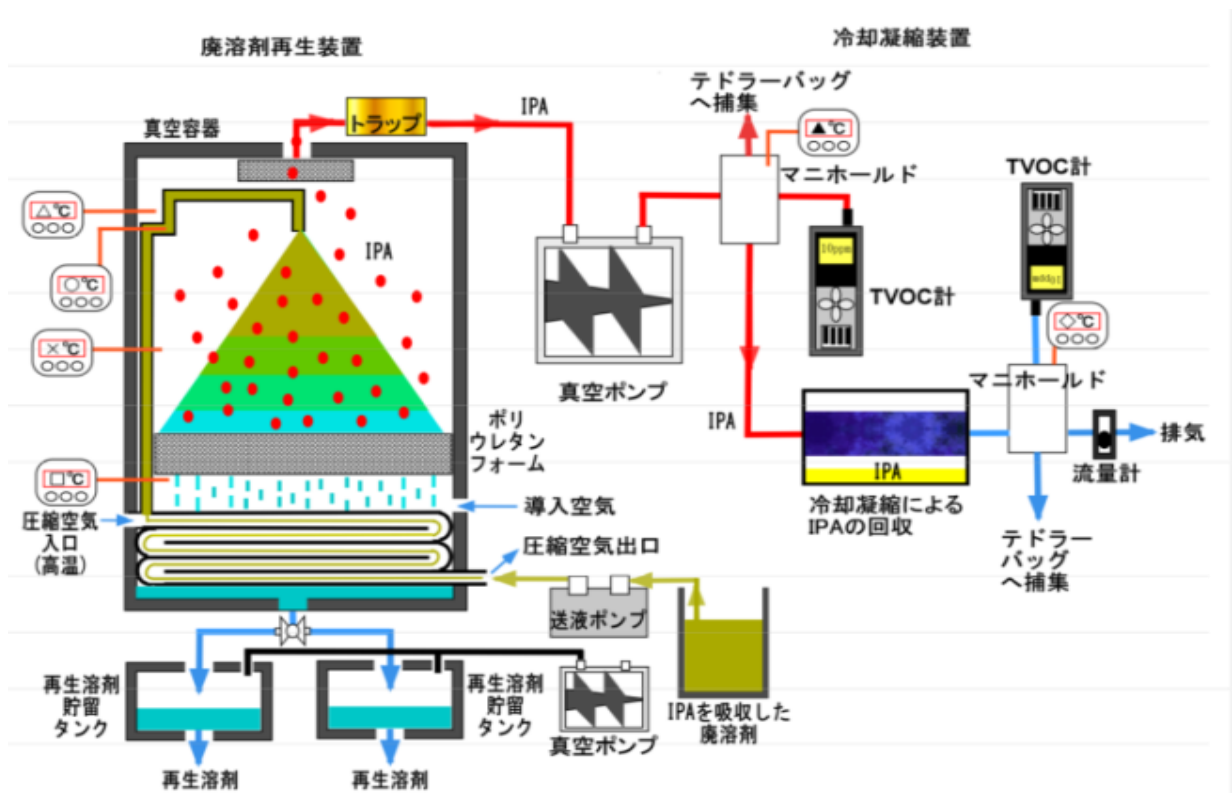


図 8 廃溶剤再生装置および IPA 冷却凝縮装置の概略図

溶剤として、EG(エチレングリコール、分子量 62)、TPGME(トリプロピレングリコールメチエーテル、分子量 206)、DEHA(アジピン酸ジ 2-エチルヘキシル、分子量 371)を用いて、溶剤からの IPA の蒸発分離を行い、蒸発係数 (β) を測定した結果を表 2 に記した。蒸発温度が室温(26℃)の場合、IPA の蒸発係数(β)は、EG で 0.5、TPGME で 0.63、DEHA で 0.73 となった。また、蒸発温度が 40℃~50℃の場合、IPA の蒸発係数(β)は、EG で 0.69、TPGME で 0.94、DEHA で 0.92 となった。IPA を吸収した溶剤 (TPGME) からの IPA 蒸発係数(β)が 0.94 となり、廃溶剤からの蒸発分離による IPA の回収率はほぼ 100%近くとなり、廃溶剤から IPA をリアルタイムで蒸発分離できることが判った。また、いずれの場合にも、IPA の蒸発係数(β)は、溶剤の分子量が大きい方が高く、分子量の大きい TPGME が、IPA 蒸発分離には有利な溶剤であることも確認できた。

次に、廃溶剤から蒸発分離された IPA は、真空ポンプにより排気される。排気された IPA は、図 8 に示す冷却凝縮装置により回収される。冷却管入口 IPA ガス濃度は 6,613±585ppm(n=7)であったが、冷却管出口 IPA ガス濃度は 76±10ppm(n=7)と極めて低くなり、厚生労働省により定められた IPA の管理許容濃度 200ppm を下回り、許容濃度をクリアすることができた。その結果、IPA 冷却凝縮率は 98.9±0.22%と極めて高い値となり、廃溶剤再生装置の真空ポンプから排気された IPA を本冷却凝縮装置によりほぼ 100%回収できることが確認できた。

表 2 各溶剤中 IPA の回収実験での蒸発係数の比較

VOC/溶剤	溶剤中 IPA濃度 c,g/L	蒸発温度 ℃	蒸発係数 β , -
IPA/EG系 ¹⁾	10.0	26.0	0.50
	1.0	45.6	0.69
IPA/TPGME系 ^{2),3)}	1.0	26.4	0.63
	1.0	50.7	0.94
PA/DEHA系 ⁴⁾	16.7	26.5	0.73
		42.2	0.92
	1.67	26.1	0.73
		44.1	0.92

測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)

溶剤噴霧流量: 1)0.4L/min, 2)0.39L/min, 3)0.38L/min, 4)0.4L/min

2.2 「空気流動真空蒸発法」による DCM、TCE を含む廃溶剤からの DCM、TCE の蒸発分離による再生処理と冷却凝縮による DCM、TCE の回収

排気ガス中 DCM、TCM の除去処理と吸収した DCM、TCM を含む溶剤の再生処理を行う上で、溶剤として、①DCM、TCE の溶解性が高いこと、②DCM、TCE との蒸発分離を行うために高沸点であること、③溶剤の噴霧を行うために低粘性であること、④有害性や引火性など扱う上で安全であること、⑤低コストであることが求められる。そこで20種類の高沸点グリコール系溶剤の中から検討した結果、TEGDME (Tetraethylene glycol dimethyl ether、沸点 275℃)が最適であることが判った。

溶剤中 DCM、TCE の蒸発分離について考えるとき、DCM、TCE の飽和蒸気圧 (P_{sat}) は、Antoine の式で算出される。室温 25℃における DCM の飽和蒸気圧は 58,095Pa、TCE の飽和蒸気圧は 9,903Pa であるが、温度を 40 度まで上げると DCM の飽和蒸気圧は 102,223Pa、TCE の飽和蒸気圧は 41,512Pa となり、DCM で約 2 倍、TCE では約 4 倍に蒸気圧が上昇する。そこで、蒸発温度を高くすることで、溶剤からの蒸発分離による DCM と TCE の回収率の向上を検討した。室温 (25℃) と 40℃での溶剤 (TEGDME) からの DCM、TCE の蒸発分離実験を行った結果を表 3 に示した。DCM の場合、温度を室温 (25℃) と 40℃に上昇させても数%程度しか DCM 回収率は向上せず、大きな変化は見られなかった。この原因としては、DCM の場合には、沸点が 40℃と低く 25℃における飽和蒸気圧が 58,095Pa と既に高く、蒸発温度を 40℃に上げて飽和蒸気圧の変化はそれほど大きくなかったためである。一方、TCE を室温 (25℃) と 58.5℃で加温をした溶剤からの蒸発分離の実験結果を比較すると、TCE 回収率は 50.3%から 74.6%に 25%程度大きく上昇した。蒸発温度を上昇させることで、沸点が 87℃の TCE の回収率を高くできることが確認できた。

表 3 室温及び加温条件における溶剤 (TEGDME) 中 DCM、TCE 蒸発分離実験での DCM、TCE の飽和蒸気圧 (P_{sat})、蒸発濃度 (C) および回収率 (y)

蒸発温度, °C	飽和 蒸気圧 P_{sat} , Pa	DCM 蒸発濃度 C, ppm(n=4)	DCM 回収率 y, %(n=3)
24.6	57175	53317	64.5
40.8	105167	63656	80.2
蒸発温度, °C	飽和 蒸気圧 P_{sat} , Pa	TCE 蒸発濃度 C, ppm(n=4)	TCE 回収率 y, %(n=3)
26.9	10812	36685	50.3
58.5	39319	51601	74.6

測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)
 溶剤 (TEGDME) 中 DCE、TCE 濃度: 5.0g/L,
 圧力: 1200Pa 導入空気流量: 7L/min,
 溶剤噴霧流量: 0.4L/min

溶剤から蒸発分離して真空ポンプから排気される DCM、TCE は、冷却凝縮して回収する。冷却温度を -80°C に設置して、冷却凝縮装置出口での IPA 濃度は許容濃度 200ppm 以下となり問題はなかった。しかしながら、DCM と TCE の場合は、許容濃度が 50ppm と 10ppm であり、更に、冷却温度を下げる必要がある。DCM の場合、 -100°C に冷却しないと許容濃度 50ppm 以下にならず、許容濃度が 10ppm と厳しい TCE の場合も -90°C に冷却する必要があり、許容濃度以下にするには、いずれの場合も凝固点以下 (DCM: -97°C 、TCE: -85°C) の -100°C 程度に冷却温度を設定しなければならない。

そこで、冷却管の温度を -100°C に設定して、排気ガス中 DCM、TCE の冷却凝縮率を測定した結果、銅製冷却管の入口と出口での排気ガス中 DCM 濃度は 63,656ppm と 273ppm となり、DCM の凝縮率は 99.6% と高い値となったが、冷却管出口濃度は 200ppm を超えて、許容濃度 50ppm 以下にすることはできない新たな課題が発生した。

数万 ppm の高濃度 VOCC は排気ガス中での分布密度が高く、冷却して容易に気体から液体に凝縮できるが、50ppm 程度の希薄濃度 VOCC では、排気ガス中での分布密度が低く、簡単に気体同士が集まり液体に凝縮できない。大気中の水蒸気が凝縮して雲粒が生成する場合に、凝縮の場となる凝結核が必要であり、排気ガス中 VOCC の冷却凝縮においても、VOCC 濃度が希薄な場合には、同様に、何らかの凝縮の場が必要である。そこで、銅製蛇管型冷却管とその後に凝結核としての効果が期待できる銅カットウールを充填した銅製冷却管 (直管) とを組み合わせたハイブリット型 VOCC 冷却管を開発した。ハイブリット型 VOCC 冷却管に DCM と TCE を含む排気ガスを導入し、排気ガス中 DCM と TCE の冷却凝縮の性能評価実験を行い、表 4 に実験結果を示した。

DCM の場合、銅カットウールを充填した場合、入口と出口での排気ガス中 DCM 濃度は 17,700ppm と 28ppm (9/17)、19,100ppm と 25ppm (10/8) となり、DCM の冷却凝縮率は、99.8% (9/17) と 99.9% (10/8) となり、DCM 出口濃度は DCM の許容濃度 50ppm 以下となった。一方、銅カットウールを充填しない場合、入口と出口での排気ガス中 DCM 濃度は 21,600ppm と 61ppm (9/25)、20,200ppm と 75ppm (10/8) となり、DCM の冷却凝縮率は 99.7% (9/25) と 99.6% (10/8) と高い値が得られたが、冷却温度を DCM 凝固点 -96.8°C 付近にしても冷却管に銅カットウールを充填しなければ、DCM の許容濃度 50ppm 以下に出口濃度を下げることができなかった。

また、TCE の場合も銅カットウールを充填した場合、入口と出口での排気ガス中 TCE 濃度は 24,600ppm と 2ppm (9/17)、28,400ppm と 2ppm (10/8) となり、TCE の冷却凝縮率は 99.99% となり、TCE 出口濃度を TCE 許容濃度 10ppm 以下にすることができた。

表 4 カット銅ウール充填の有無によるハイブリット型冷却管を用いた VOCC 冷却凝縮装置の入口/出口でのジクロロメタン (DCM) 濃度と DCM 冷却凝縮効率

実験日時	銅カットウール	冷却凝縮温度 $T, ^{\circ}\text{C}$	冷却管内 DCM ガス濃度, ppm		DCM 冷却凝縮率, %	DCM 理論飽和濃度 C_{sat}, ppm	$\frac{C_{out}}{C_{sat}}$
			入口 C_{in}	出口 C_{out}			
9/17	有	-96.4 ± 0.2 (n=115)	17710 ± 120 (n=4)	28 ± 4 (n=5)	99.84	92	0.3
10/8	有	-97.2 ± 0.2 (n=115)	19077 ± 1308 (n=4)	25 ± 5 (n=5)	99.87	83	0.3
9/25	無	-96.1 ± 1.2 (n=115)	21557 ± 1997 (n=4)	61 ± 6 (n=4)	99.72	101	0.6
10/8	無	-97.3 ± 0.4 (n=115)	20202 ± 751 (n=4)	75 ± 14 (n=4)	99.63	84	0.9

測定装置:GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製), 通気流量:7L/min

2.3 工場での廃溶剤からの DCM、TCE の蒸発分離による再生処理と DCM、TCE の冷却凝縮

開発研究の最終年度では、「空気流動真空蒸発法」を用いた廃溶剤からの VOCC の蒸発分離による廃溶剤リサイクル装置と冷却凝縮装置を東製(株)と共同で試作した。その性能評価実験を東製(株)の工場で行った。2つの試作装置の写真を図8と図9にそれぞれ示した。試作装置は、これまで大学の実験室で使用してきた装置を5倍拡大したもので、真空ポンプの排気流量5,000L/minの排気能力を持つ大型真空ポンプを使用し、廃溶剤の噴霧流量は2L/minで1時間当たり120Lの廃溶剤の再生処理が可能である。

本試作装置を使用して、性能評価実験を東製(株)の工場で行った結果、溶剤(TPGME)からの蒸発分離によるDCM、TCEの回収率は、87.5%と64.2%(2014年7月)、83.9%と71.8%(2014年11月)、79.0%と62.2%(2015年1月)となった。溶剤(TPGME)からDCMをリアルタイムで80%以上の高い回収率で蒸発分離できることが確認できた。また、TCEについては、蒸発温度50℃では、蒸発分離による回収率は65%程度であったが、TCEの沸点が87℃であり、蒸発温度を50℃以上(60℃程度)に高く設定すれば、DCM同様、80%以上の高い回収率で蒸発分離ができる。

昨年の平成25年度は、溶剤として、Tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME)を選択し溶剤中DCMを40℃で80%以上の回収率で蒸発分離することができた。平成26年度には、価格が1/4の安価なTripropylene glycol methyl ether (TPGME)に溶剤を変更したが、溶剤からの蒸発分離によるDCM、TCEの回収率は同程度といった実験結果が得られた。今後は、価格が1/4の安価なTPGMEを溶剤として使用できることが確認できた。



図8 廃溶剤からのVOCCの蒸発分離による廃溶剤リサイクル装置



図9 排気ガス中揮発有機塩素化合物(VOCC)のハイブリッド型冷却管を用いた冷却凝縮装置

排気された DCM と TCE は、本研究で開発した銅カッターを充填したハイブリッド型冷却管を用いた冷却凝縮装置で回収される。ハイブリッド型冷却管を用いた VOCC 冷却凝縮装置の入口・出口でテトラバックを用いて排気ガス試料を採取し、排気ガス試料中 DCM と TCE 濃度を GC-MS 分析装置で測定した。その入口と出口での濃度差から DCM と TCE の冷却凝縮率をそれぞれ算出した。2 回の実験での冷却管温度(冷却凝縮温度)は、 -98.8°C と -100.6°C であった。DCM と TCE の冷却凝縮の実験結果を表 5 に示した。

DCM の場合、1 回目の冷却凝縮装置の入口と出口濃度は 15,816ppm と 26ppm であり、冷却凝縮率は 99.84%となった。2 回目では、冷却凝縮装置の入口と出口濃度は 25,400ppm と 25ppm であり、冷却凝縮率は 99.90%となった。いずれの場合にも、99.9%の極めて高効率で DCM を冷却凝縮でき、DCM 出口濃度を許容濃度 50ppm 以下に減少することができた。また、TCE の場合でも、冷却凝縮温度が TCE の凝固点 -87°C 以下であるので、1 回目の冷却凝縮装置の入口と出口濃度は 12,109ppm と 2ppm であり、冷却凝縮率は 99.98%となった。2 回目では、冷却凝縮装置の入口と出口濃度は 14,171ppm と 4ppm であり、冷却凝縮率は 99.97%となった。いずれの場合にも、ほぼ 100%の極めて高効率で TCE を冷却凝縮でき、TCE 出口濃度を許容濃度 10ppm 以下の数 ppm レベルまでに減少することができた。

表 5 東製における新冷却凝縮装置を用いた充填の有無による DCM の冷却凝縮実験結果

銅カッター	冷却凝縮温度, $^{\circ}\text{C}$	冷却管内 DCMガス濃度,ppm		DCM冷却凝縮率, $\%$	DCM理論飽和濃度 C_{sat} ,ppm	濃度比 $\frac{C_{\text{out}}}{C_{\text{sat}}}$
		入口 C_{in}	出口 C_{out}			
有 ¹⁾	-98.8 ± 1.0 (n=168)	15816 ± 885 (n=3)	26 ± 1 (n=3)	99.84	70.1	0.37
有 ²⁾	-100.6 ± 3.5 (n=132)	25400 ± 430 (n=2)	25 ± 2 (n=2)	99.90	54.3	0.46

銅カッター	冷却凝縮温度, $^{\circ}\text{C}$	冷却管内 TCEガス濃度,ppm		TCE冷却凝縮率, $\%$	TCE理論飽和濃度 C_{sat} ,ppm	濃度比 $\frac{C_{\text{out}}}{C_{\text{sat}}}$
		入口 C_{in}	出口 C_{out}			
有 ¹⁾	-98.8 ± 1.0 (n=168)	12109 ± 1019 (n=3)	2 ± 0 (n=3)	99.98	2.6	0.77
有 ²⁾	-100.6 ± 3.5 (n=132)	14171 ± 368 (n=2)	4 ± 0 (n=2)	99.97	2.3	0.58

導入空気流量：¹⁾28.9L/min(n=6), ²⁾26.2L/min(n=4)
銅カッター充填量：13.8g

環境政策への貢献

1. 除去液噴霧による排気ガス中 VOC(揮発性有機化合物)の除去処理技術

2006年4月より、VOC(揮発性有機化合物)の排出抑制に向けて大気汚染防止法が改正され、VOC排出規制が開始された。当初は、大規模な排出施設が対象となるが、2010年度からは、多くの排出施設においてVOCの30%削減が義務づけられており、トルエン、IPA(イソプロピルアルコール)等のVOC削減対策技術の開発は緊急の研究課題である。大規模なVOC排出施設では、数億円の大規模な化学プラント装置でVOCを燃焼して分解処理する燃焼法を採用したが、原油高による処理のランニングコストの高騰とCO₂の排出といった地球温暖化問題を新たに引き起こすこととなる。又、燃焼方式では、中小規模のVOC排出施設を対象としても装置コストが数千万円以上、ランニングコストも年間1000万円以上と高く、中小企業が多数を占める塗装・印刷工場での導入は困難であった。従って、エネルギー・コスト的に合理性を持ち、この問題を解決できるVOC削減対策技術の開発は進んでいないのが現状である。

更に、最近では、図10に示す印刷工場のインク洗浄過程で洗浄剤として使用されてきたジクロロメタン、ジクロロプロパンによる胆管ガンの発生が大きな社会問題となっている。

一方、従来技術では、

- (1) 活性炭などの吸着剤方式では、十分にジクロロメタンを吸着除去できない。
- (2) 冷却凝縮方式では、排気ガス処理風量が小さく、エネルギー・コストがかかる。

といった問題がある。

このような従来技術の課題を解決するために、ジクロロメタン、トリクロロエチレン等の揮発性有機塩素化合物(VOCC)の溶解性の高い溶剤を使用して、効率よく排気ガス中VOCCを除去処理する技術を実現する。

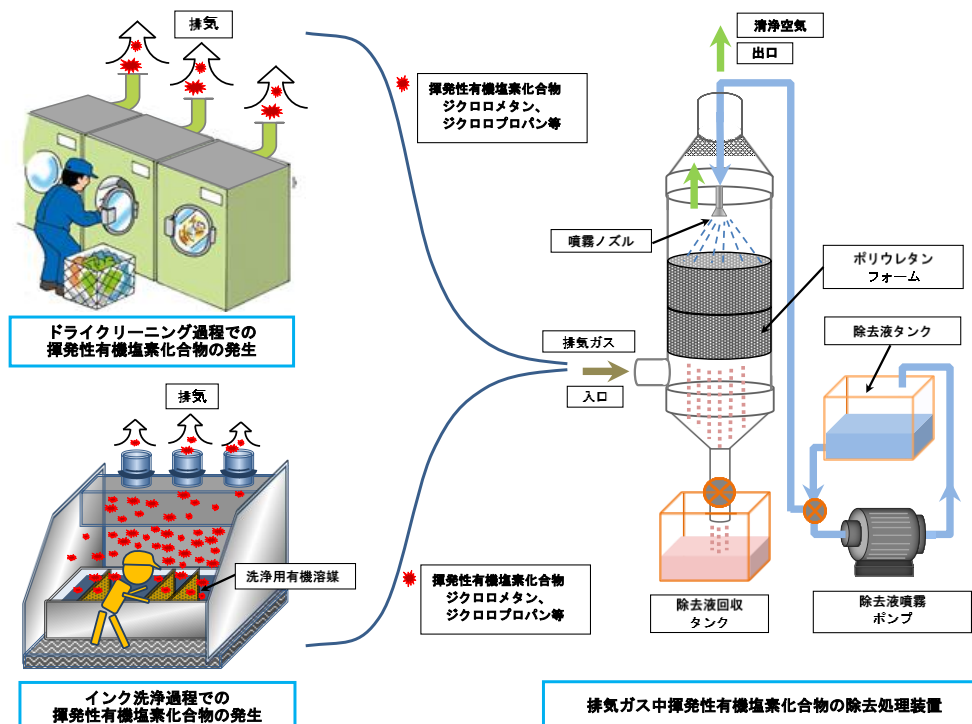


図10 ドライクリーニング、インク洗浄過程で発生する排気ガス中揮発性有機塩素化合物の除去処理装置

そこで、中小企業が多数を占める塗装・印刷工場での導入が可能となるエネルギー・コスト的に合理性を持ち、排気ガス中のトルエン、IPA(イソプロピルアルコール)、DCM(ジクロロメタン)、TCE(トリクロロエチレン)等の様々な VOC を効率良くできる簡便な除去処理装置を実現した。

従来のガス吸収の充填物に替えて、図 11 に示す様に、ガス吸収温度を低下するために熱交換器のアルミ製冷却フィンを用い、VOC 除去容量の大きい除去液を噴霧して排気ガス中 VOC を効率良く吸収除去を行った。冷却フィンは構造的に、ガス吸収表面積が大きく、空隙率が高く、排気ガス処理量が大きくできるばかりでなく、軽量で低コストと言った優れたガス吸収の充填剤となることが初めて確認できた。VOC は様々な化学物質があるが、対象となる VOC を吸収除去する最適な除去液を選択することで全く同じ除去処理装置を使用して対応することができる。胆管ガンの発生で大きな社会問題となっているジクロロメタン等の低沸点の有害性揮発性有機塩素化合物 (VOCC) についても 90% 以上の高い除去効率で除去処理できた。

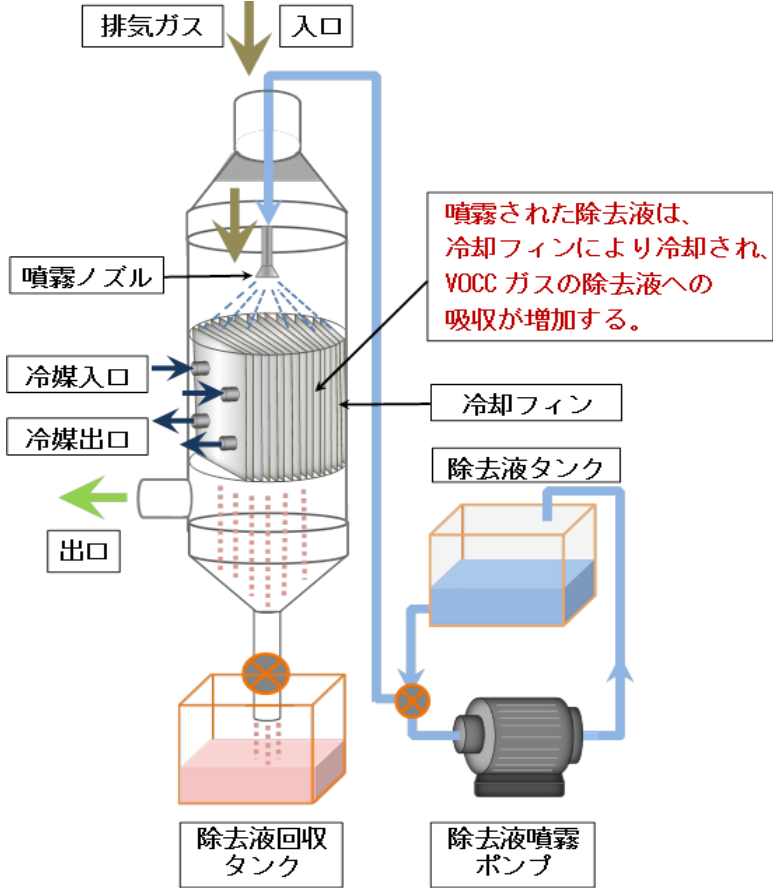


図 11 冷却フィンを用いた排気ガス中 VOCC の除去処理装置 (並流条件)

2. 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理技術

様々な工場、事業所から使用済みの廃溶剤が産業廃棄物として排出されている。多くは燃焼され処理されているが、二酸化炭素を排出し地球の温暖化を招き、また、エネルギー・コスト面でも問題となる。廃溶剤の主な化学成分は、揮発性有機化合物 (VOC) であり揮発・蒸発しやすい性質を持つ。VOC は、それ自身が有害物質であるばかりでなく、大気汚染や健康被害をもたらす浮遊粒子状物質や光化学オキシダントの原因物質であり、その削減は重要な課題である。平成 18 年 4 月には、大気汚染防止法で VOC 排出施設毎に VOC の排出基準が定まり、平成 22 年からは、中小規模の排出施設においてもいっそうの削減対策が求められている。3R の観点から、廃溶剤量を減らすには、できるだけ、廃溶剤を再生し再利用することが必要不可欠である。

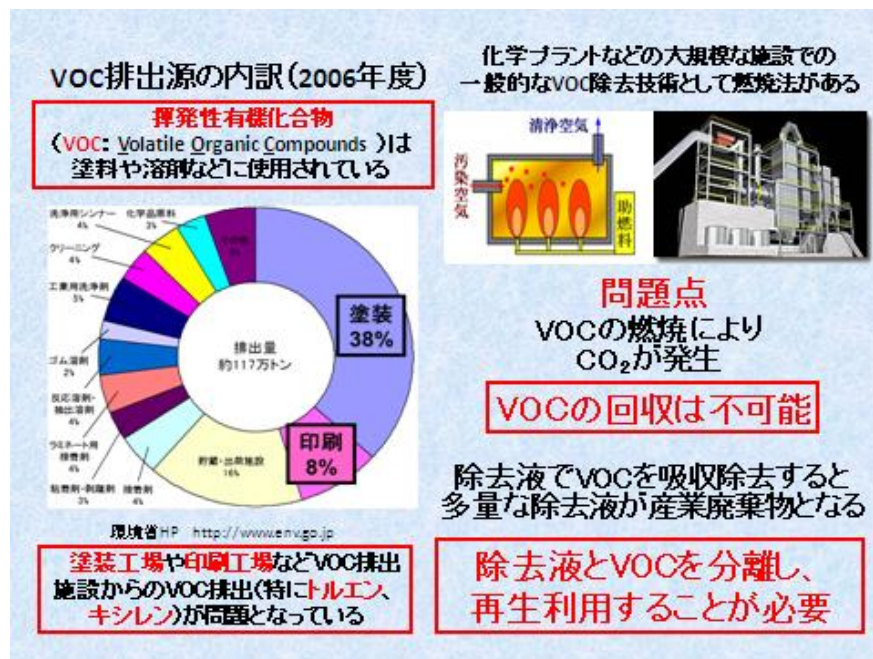


図 12 VOC 排出源と削減対策、3R (リデュース・リユース・リサイクル) の推進

従来、VOCを含む廃溶剤の再生には、図13の上に示す加熱蒸留が用いられてきたが、バッチ方式による廃溶剤の再生処理能力、エネルギー・コスト面で充分とは言えない。特に、廃溶剤処理の場合、加熱温度が高くなると蒸発するVOCの引火等の安全面でも問題があり、廃溶剤の再生は一部に限定されているのが実状であった。そこで、加熱温度を下げ、低温でも廃溶剤からVOCの蒸発が可能な図13の下に示す真空蒸留法が実用化されてきた。真空蒸発による膜分離(PV法)では、気液境界面となるシリコン膜、テフロン膜で廃溶剤から蒸発するVOC透過速度が律則となるので、蒸発速度が小さく、廃溶剤の再生処理量が小さく、数Paと言った高真空が必要なことが課題であった。

一方、本研究で実用化する図 14 に示した「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理では、蒸発した VOC の透過抵抗となるシリコン膜、テフロン膜を使用せずに、直接、廃溶剤を噴霧ノズルで真空容器内に微小なミストとして噴霧する。廃溶剤の噴霧により、廃溶剤からの VOC 蒸発表面積を飛躍的に拡大できる。更に、膜分離とは異なり、数 Pa の高真空で処理するのではなく、意図的に真空をリークして数千 Pa の低真空で真空容器内に空気を流動させ、廃溶剤から大量の VOC を蒸発させ、蒸発した VOC を効率良く真空容器から排出できる。

その結果、従来の膜分離の真空蒸発法と比較して、「空気流動真空蒸発法」は、廃溶剤からの VOC 蒸発速度を2桁以上向上でき、本法により大量な廃溶剤のリアルタイムでの再生処理が実現できる。また、真空蒸発法のように数 Pa の高真空を必要としないため、高真空用の真空ポンプや真空容器の厳密な耐久性が求められることもなく、装置の軽量化、低コスト化が期待できる。

このような優れた特徴を持つ「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理装置を実用化し、様々な工場、事業所に導入することで、これまで検討の対象とならなかった溶剤の再生使用、更には循環使用が現場で行われ、大量に廃棄されてきた廃溶剤を大幅に削減することが期待できる。

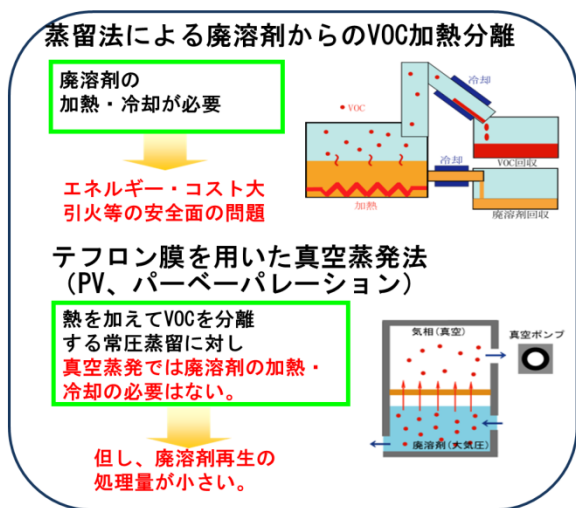


図 13 VOC を吸収した廃溶剤再生の従来技術 (加熱蒸留法、真空蒸発法)

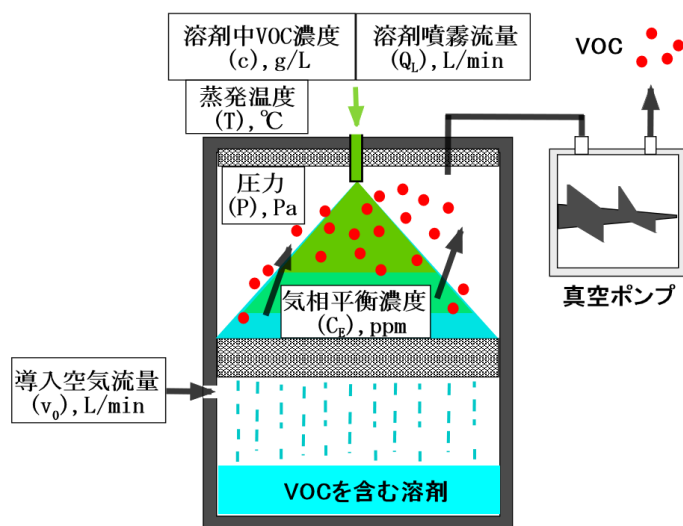


図 14 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生と吸収されたVOCの蒸発分離の概略図

3. 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理技術のランニングコスト、CO₂発生量の算出

本研究で実用化される廃溶剤の再生処理装置のランニングコスト、CO₂発生量について算出した結果を表6に記す。比較のために、市販されている加熱蒸留法による従来の廃溶剤再生処理装置のランニングコスト、CO₂発生量についても合わせて記した。従来の廃溶剤再生処理装置としては、引火性の高いVOCに対応できる防爆タイプのフォルメコ社製D120Axのカタログ値から引用した。

実用化する「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理装置と加熱蒸留法による従来装置との大きな差は、廃溶剤からのVOCの蒸発分離を真空蒸発させるのか加熱蒸発させるかの違いによる。廃溶剤から蒸発分離したVOCを冷却凝縮して回収する装置は同じである。廃溶剤液を加熱蒸発させると大量のエネルギーとコストが必要となる。また、廃溶剤処理量が小さく、廃溶剤の処理は原則的にバッチ方式となり連続運転は困難である。

一方、「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理装置の場合、廃溶剤からのVOCの蒸発分離を真空蒸発させるが、これまで使用されてきた高分子膜を利用した高真空(数Pa)での真空蒸発法とは異なり、比較的low真空(数千Pa)で蒸発分離を行うので、高真空領域で使用される高性能な真空ポンプを使用する必要がなく電力消費量が小さい。また、原理的に廃溶剤連続処理が可能であるので、廃溶剤処理量も加熱蒸留法と比較して大きい。

その結果、1日10時間、装置を稼働させた場合、フォルメコ社製廃溶剤再生処理装置(D120Ax)と本研究で開発した廃溶剤再生装置とVOCC冷却凝縮回収装置について比較した結果を表6に示した。今回、比較のため、本研究で開発した廃溶剤再生装置は、大学の実験室で使用した試作装置(廃溶剤噴霧流量0.4L/min、24L/h)を基に、ランニングコスト、CO₂発生量を算出した。東製(株)と共同で開発した試作装置では、廃溶剤噴霧流量2L/min、120L/hと廃溶剤処理能力を5倍に拡大しており、単位当たりの廃溶剤処理のランニングコスト、CO₂発生量を大幅に削減できる。

表6に示すように、本研究で開発した装置は、1L当たりのランニングコスト3円となり、フォルメコ社製廃溶剤再生処理装置(D120Ax)のランニングコスト6.4円の1/2以下となった。また、単位廃溶剤処理当たりのCO₂発生量も1/2以下となった。以上の結果から、本研究で開発した装置は、従来法の装置と比較して、ランニングコストとCO₂発生量を大幅に削減できることが明らかとなった。

「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤再生処理装置のコストは、試作装置からの概算で500万円程度となる。一方、加熱蒸留法による従来装置も防爆タイプとなると500万円以上の価格となり、装置のコスト面ではほぼ同じ程度と言える。

表6 開発した廃溶剤再生処理技術と従来技術のエネルギー・コスト比較

	主要構成機器	運転方法	処理流量(L/h)	電力(kW)	稼働時間(h)	消費電力量(kWh)	ランニングコスト		CO ₂ 発生量*2(kg*CO ₂ /日*L)
							(円/日)*1	(円/L)	
従来装置	加熱装置(ボイラー等)冷却凝縮器	バッチ	24	10	10	100	1541	6.4	1.7
開発装置	送液ポンプ真空ポンプ冷却凝縮器	連続	24	4.7	10	47	724	3.0	0.8

従来技術は、フォルメコ社製廃溶剤再生処理装置 Solvent Recycler D120Ax

*1 1kWh=15円41銭 東京電力HPの工場料金メニュー(平成25年10月)

*2 0.406kg-CO₂/kWh 東京電力HPのCO₂排出量・排出原単位

「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理技術の利点を以下にまとめて記す。

- ① 空気をリークして真空系内の空気を流動させるので、数千パスカルの比較的真空で VOC の蒸発分離を行え、従来のシリコン膜、テフロン膜を用いた真空蒸発法で必要な数パスカルの高真空を必要としない。
- ② 比較的真空での使用のため、厳密な耐圧性、高性能な真空ポンプの必要がなく、装置の軽量・低コスト化が期待できる。
- ③ 従来のシリコン膜、テフロン膜等の高分子膜を用いた真空蒸発法と比較して、VOC 蒸発速度が 2 桁以上向上でき、大量の廃溶剤の連続処理が行える。
- ④ 廃溶剤の加温、送液等は、圧縮空気で行うので、引火性の高い廃溶剤の再生処理に対して安全である。

研究成果の実現可能性

半導体製造ラインの乾燥過程で使用される有害なイソプロピルアルコール（IPA）蒸気をポリウレタンフォームの充填材に除去液を噴霧して効率良く吸収除去した。その後、「空気流動真空蒸発法」を用いて IPA を含む廃溶剤から、IPA を蒸発分離し廃溶剤を再生することを検討した。また、蒸発分離した IPA は冷却凝縮して回収した。「空気流動真空蒸発法」を用いた廃溶剤の再生処理装置を平成 24 年度に実用化できた。

一方、ジクロロメタン、トリクロロエチレン等の揮発性有機塩素化合物 (VOCC、Volatile Organochlorine Compounds) による健康被害が問題となっている。印刷工場の洗浄過程等から排出されるジクロロメタン (DCM、Dichloromethane)、ドライクリーニングで使用されるトリクロロエチレン (TCE、Trichloroethylene) の除去処理に取り組んだ。排気ガス中 DCM は、沸点が低く活性炭等の吸着剤による除去は困難である。そこで、除去液を冷却フィンに噴霧して、除去液で濡れた冷却フィン表面に DCM、TCE を効率良く吸収除去した。その後、「空気流動真空蒸発法」により、除去液の再生と DCM、TCE の回収が可能な廃溶剤再生処理装置を平成 25 年度に実用化できた。

更に、平成 26 年度は、研究分担者の進和テック㈱、研究のオブザーバーとして本開発研究に参画したサンライズ工業㈱、アネスト岩田㈱、東製㈱等の企業の協力を得て、これまで大学の実験室で使用してきた試作装置をスケールアップした実機に近い装置を共同で試作した。1) サンライズ工業㈱と共同で試作した「冷却フィンを用いた除去液噴霧による 3 段並流システムの排気ガス中 VOC 除去処理装置 (平成 25 年 12 月特許出願)」、試作品は、2014 年 5 月の「NEW 環境展 (N-EXP2014、東京ビックサイト)」で展示された。2) アネスト岩田㈱ と共同で試作した「空気流動真空蒸発法」による IPA を含む廃溶剤再生処理装置」、試作品は、2014 年 9 月の「イノベーション・ジャパン 2014 (JST/NEDO 主催、東京ビックサイト)」で紹介された。3) 東製㈱と共同で試作した「空気流動真空蒸発法による廃溶剤リサイクル装置と蒸発分離した VOCC の冷却凝縮装置」がある。いずれの試作装置も今後企業による製品化のベースモデルと言える。

これらの試作装置を実際の工場に設置し、実証試験を通じて、製品化への性能データを得ることができた。除去液を噴霧し、これまで熱交換器として使用されてきた冷却フィンを除去液の冷却とガス吸収に用いた除去処理装置により、排気ガス中 DCM、TCE をいずれも 90% の高効率で除去できることが確認できた。そして、DCM、TCE を含む廃溶剤の再生処理能力の評価を行った結果、120L/h の廃溶剤処理能力が確認でき、本試作装置により 1 日の 10 時間の連続運転で、ドラム缶 (200L) 約 6 本分の廃溶剤の処理が可能である。また、廃溶剤から蒸発分離した DCM、TCE を本研究で開発した「銅カットウールを充填したハイブリッド型冷却管 (平成 26 年 12 月特許出願)」で効率良く冷却凝縮して回収し、これまで困難であった冷却凝縮による希薄濃度の DCM、TCE 除去を許容濃度以下にすることができた。

廃溶剤再生処理装置のランニングコストは、加熱蒸留法による防爆タイプの従来装置の 1/2 以下と大幅に削減できた。また、装置コストは、試作装置からの概算で 500 万円程度であり、加熱蒸留法による防爆タイプの従来装置では 500 万以上の価格であることから、「空気流動真空蒸発法」を用いた廃溶剤再生処理装置は、価格、ランニングコストの点で有利である。

2015 年 1 月に、企業、研究機関を対象としたグリーンイノベーション新技術説明会 (JST 東京本部別館ホール) で「排気ガス中揮発性有機塩素化合物の循環効率的な除去処理技術」の発表を行い、企業の本研究開発の関心の高さを実感した。また、化学工業日報の 2015 年 1 月 29 日朝刊に紹介記事として掲載された。

以上の結果から、本開発研究により多くの新規性の高い研究成果が得られ、関連する企業の関心の高い。今後も東製㈱と共同で、試作した「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤リサイクル装置と蒸発分離した VOC の冷却凝縮装置の製品化を目指して、①作動操作の自動化、②長時間連続運転、③長期間運転の耐久性等の検討を継続的に行う。したがって、本研究成果の実現性は高い。

結論

平成 24 年度は「空気流動真空蒸発法」を用いた廃溶剤の再生処理装置を設計・試作した。具体的には、半導体製造ラインでの乾燥過程で使用される有害なイソプロピルアルコール (IPA) 蒸気を効率良く除去するために、除去液 (TPGME、Tripropylene glycol methyl ether) を充填剤のポリウレタンフォーム (PUF) に噴霧して IPA を吸収除去した。また、「空気流動真空蒸発法」により、IPA を吸収除去した廃溶剤から IPA を蒸発分離して廃溶剤を再生処理する技術を実用化した。

- ・ PUF (ポリウレタンフォーム) は、空隙率 97% で通気抵抗が小さく、比表面積 $1,490\text{m}^2/\text{m}^3$ と気液接触面積が極めて大きく、排気ガス処理量が大きいばかりでなく、軽量で低コストと言った優れたガス吸収の充填剤であった。
- ・ IPA (イソプロピルアルコール) は親水性 VOC であるため、20 種類の高沸点グリコール系溶剤の中では、極性の高いグリコール系溶剤である高沸点の TPGME (トリプロピレングリコールモノメチルエーテル) が IPA との蒸発分離に適しており、① IPA に対する溶解性、②安全性・有害性、③粘度、④価格を考慮して最適な除去液であった。
- ・ 通気流量 $1\text{m}^3/\text{min}$ 、除去液 (TPGME) 流量 $1.0\text{L}/\text{min}$ の並流条件で、ガス吸収温度 18.7°C での IPA 実測除去効率は $62.5 \pm 3.6\%$ ($n=5$) であり、IPA 理想除去効率 66.7% とほぼ一致した。同様の条件で、多段化した 2 段並流システムでは、ガス吸収温度 16.9°C での IPA 実測除去効率は $86.4 \pm 2.9\%$ ($n=5$) であり、IPA 理想除去効率は $86.4 \pm 2.9\%$ ($n=5$) であり、IPA 理想除去効率 90.5% とほぼ一致し、1 段並流と比較して約 20% 除去効率が向上した。
- ・ 実測した除去効率と理論式から算出した理想除去効率がほぼ一致し、排気ガス中 IPA を 90% 以上除去する装置の設計とスケールアップが可能となった。
- ・ 廃溶剤中 IPA の蒸発分離の主なパラメーターである①真空容器内圧力、②導入空気流量、③除去液導入方法、④真空容器内の蒸発温度、⑤蒸発係数等について検討した結果、廃溶剤からの蒸発分離する IPA 回収率は、蒸発温度、溶剤の分子量、真空ポンプ性能に比例することが判った。
- ・ TPGME において、溶剤中 IPA 濃度 $1.0\text{g}/\text{L}$ 、導入空気流量 $25\text{L}/\text{min}$ 、圧力 $2,800\text{Pa}$ 、蒸発温度 44.6°C 、溶剤噴霧流量 $0.4\text{L}/\text{min}$ の場合、IPA 回収率は 94.2% となった。「空気流動真空蒸発法」を用いることで廃溶剤中 IPA をリアルタイムで蒸発分離し、廃溶剤を再生できた。
- ・ 溶剤から蒸発分離し真空ポンプから排気された IPA は、 -80°C に設定した冷却管で冷却凝縮され、冷却凝縮率は 98.9% となり、ほぼ 100% IPA を回収できた。また、出口 IPA 濃度は 76ppm となり、排出許容濃度 200ppm 以下となった。

平成 25 年度は、最近、印刷工場のインク洗浄過程で問題となったジクロロメタン (DCM)、トリクロロエチレン (TCE) などの揮発有機塩素化合物 (VOCC) を対象とした。

ガス吸収の充填剤のポリウレタンフォームに代わり、ガス吸収温度を低くできる熱交換器として使用されてきた冷却フィンを用いた除去液噴霧による排気ガス中 VOCC 除去処理装置を新たに試作した。また、「空気流動真空蒸発法」により、VOCC を吸収除去した廃溶剤から VOCC を蒸発分離して廃溶剤を再生処理する技術を実用化した。

- ・ 除去液には、20 種類の高沸点グリコール系溶剤の中で、DCM と TCE の溶解性の高い TEPGDME (Tetra ethylene glycol dimethyl ether) が最適であった。

- ・熱交換器として使用されてきた冷却フィンの平行板の隙間に排気ガスを流し、除去液 2 段並流システムの場合、通気風量 1m³/min、除去液流量 1L/min、ガス温度 4.5℃で、排気ガス中 DCM (287ppm)、TCE (297ppm) の除去効率は、それぞれ、92.3%と 92.5%と高い値が得られた。2 段並流システムの場合、ガス吸収温度を 10℃以下にすることで排気ガス中 DCM、TCE を 90%以上の効率で除去することが確認できた。
- ・各段において理想除去効率と実測除去効率がほぼ一致しており、理論に基づく装置設計が可能となった。
- ・DCM と TCE を含む溶剤 (TEPGDME) を「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤再生装置で蒸発分離を行った結果、導入空気流量 7L/min、圧力 1,200Pa、溶剤噴霧流量 0.4L/min の場合、蒸発分離した DCM の回収率は、蒸発温度 40.8℃で 80.2%と室温(24.6℃)で 64.5%となった。また、同様に、蒸発分離した TCE の回収率は、蒸発温度 58.5℃で 74.6%と室温(26.9℃)で 50.3%となった。
- ・溶剤から蒸発分離し真空ポンプから排気された DCM と TCE は、-100℃に設定された冷却凝縮装置で冷却凝縮して回収する。通気流量：7L/min で、DCM と TCE の冷却凝縮率は 99%以上となったが、冷却管出口の DCM と TCE 濃度は許容濃度(DCM:50ppm、TCE:10ppm)以下に削減できなかった。DCM と TCE の許容濃度が、凝固点以下の温度での飽和濃度より低く設定されているためである。
- ・銅製蛇管の冷却管の後に、希薄濃度の DCM と TCE を冷却凝縮させるために、凝結核としての働きをする銅カットウールを充填した銅製直管を接続したハイブリット型冷却管を開発した。ハイブリット型冷却管を使用した場合、-100℃に設定された冷却凝縮装置で、冷却管出口の DCM と TCE 濃度は、許容濃度(DCM:50ppm、TCE:10ppm)以下となった。銅製蛇管の冷却管と銅カットウールを充填した銅製直管を接続したハイブリット型冷却管により、希薄濃度の DCM、TCE を効率良く許容濃度以下に冷却凝縮して回収できた。

最終年度の平成 26 年度は、本装置の実用性を確認するために、実験装置を企業と共同で試作した。実際の工場に試作した排気ガス中 VOCC 除去処理装置、5 倍スケールアップした廃溶剤再生装置と冷却凝縮装置を設置して、試作装置の性能評価実験を行った。また、平成 25 年度に選定した TEPGDME は DCM と TCE の吸収液として優れた溶解性を持つが高価な溶媒である。そこで、実用化のため、DCM と TCE の溶解性では劣るが価格は 1/4 の安価な TPGME を除去液として検討した。

- ・冷却フィンをういた除去液(TPGME)噴霧による排気ガス中 VOCC 除去処理装置 (3 段並流システム) において、通気風量 1m³/min、除去液流量 1L/min、ガス吸収温度 4.5℃の場合、排気ガス中 DCM と TCE を 90%以上の除去効率で吸収除去できた。除去液としての TPGME の実用性が確認できた。
- ・DCM と TCE を含む溶剤 (TPGME) を「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤再生装置で蒸発分離を行った結果、導入空気流量 50L/min、圧力 1,400Pa、溶剤噴霧流量 2.3L/min の場合、蒸発温度 52.7℃で、蒸発分離した DCM と TCE の回収率は、それぞれ、87.5%と 64.2%となった。
- ・溶剤 (TPGME) から蒸発分離し真空ポンプから排気された DCM と TCE は、-100℃に設定された銅製蛇管の冷却管と銅カットウールを充填した銅製直管を接続したハイブリット型冷却管により冷却凝縮して回収する。通気流量 28.9L/min で、DCM と TCE の冷却凝縮率は、それぞれ、99.84%と 99.98%となり、ほぼ 100%回収できた。また、冷却管出口での DCM と TCE 濃度は、それぞれ、26ppm と 25ppm (DCM)、2ppm と 4ppm (TCE) となり、DCM と TCE の許容濃度(DCM:50ppm、TCE:10ppm)以下に大きく削減することができた。

1. 研究背景と目的

様々な工場、事業所から使用済みの廃溶剤が産業廃棄物として排出されている。その主な化学成分は、揮発性有機化合物（VOC）であり揮発・蒸発しやすい性質を持つ。全国のVOC排出事業所（年間取扱量5トン以上）は21,700件とされ、VOC規制対象の塗装施設、化学製品乾燥施設、工業用洗浄施設・乾燥施設、印刷施設、貯蔵施設、接着剤使用施設・乾燥焼付施設を有する業種は多数存在し、悪臭防止法、PRTR法、大気汚染防止法と言った法規制が年々強化されている¹⁾。更に、作業環境の改善、近隣住民への配慮、ISO14000シリーズやゼロエミッションの推進など様々な方面から各企業が自主的かつ積極的にVOC削減対策に取り組んでいる。VOCは、シックハウス症候群や化学物質過敏症を引き起こす原因となるほか、発癌性を有する有害物質であるばかりでなく、大気汚染や健康被害をもたらす浮遊粒子状物質や光化学オキシダントの原因物質であり、その削減は重要課題である^{2), 3)}。こうした現状から、平成18年4月には、大気汚染防止法でVOC排出施設毎にVOCの排出基準が定まり、平成22年からは、中小規模の排出施設においても削減対策が求められている。

一方、VOCを含む廃溶剤の多くは、燃焼して焼却処分されている。燃焼処分すれば、二酸化炭素を排出し温暖化対策で問題となるばかりか、エネルギー・コスト面でも問題となる。3R（リデュース・リユース・リサイクル）の観点から、廃溶剤量を減らすには、廃溶剤を再生し再利用することが必要不可欠である。従来、廃溶剤の再生には加熱蒸留方式が用いられてきたが、廃溶剤の再生処理能力、エネルギー・コスト面で充分とは言えず、特に、高沸点の溶剤の場合、加熱温度が高くなり引火等の安全面でも問題であり、廃溶剤の再生は一部に限定されていた。

本研究で開発する「空気流動真空蒸発法」を用いた廃溶剤の再生技術^{4), 5)}は、加熱蒸留法とは異なり、真空蒸留法に基づくので比較的低温で溶剤を蒸発できる。真空容器内をリークして空気を導入して、溶剤の蒸発の場である真空容器内に空気を流動させることで、テフロン膜を用いた従来の真空蒸発法と比較して、2桁以上高い蒸発速度が得られる。従って、エネルギー・コスト面で革新的な廃溶剤の再生技術と言える。本研究で開発される技術により廃溶剤の再生処理装置が実用化され、様々な工場、事業所に導入されれば、これまで対象とならなかった廃溶剤の再生使用、更には循環使用が現場で行われ、大量に排出されてきた廃溶剤を大幅に削減することに貢献できる。その結果、塗装・印刷工場などの固定発生源からのVOC排出量を大幅に削減でき、我が国の環境大気中オキシダント濃度を低下させ、更に、VOC削減のためCO₂を新たに発生させることなく温暖化対策を同時に進めることも可能となる。

本研究では、1. 除去液噴霧による排気ガス中VOC（揮発性有機化合物）の除去処理技術と2. 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理技術を実用化する。以下に、実用化する2つの技術の研究背景と目的について、それぞれ解説を行う。

1.1 除去液噴霧による排気ガス中 VOC(揮発性有機化合物)の除去処理技術

2006年4月より、VOC(揮発性有機化合物)の排出抑制に向けて大気汚染防止法が改正され、VOC排出規制が開始された。当初は、大規模な排出施設が対象となるが、2010年度からは、多くの排出施設においてVOCの30%削減が義務づけられており、トルエン、IPA(イソプロピルアルコール)等のVOC削減対策技術の開発は緊急の研究課題である。大規模なVOC排出施設では、数億円の大規模な化学プラント装置でVOCを燃焼して分解処理する燃焼法を採用したが、原油高による処理のランニングコストの高騰とCO₂の排出といった地球温暖化問題を新たに引き起こすこととなる。又、燃焼方式では、中小規模のVOC排出施設を対象としても装置コストが数千万円以上、ランニングコストも年間1000万円以上と高く、中小企業が多数を占める塗装・印刷工場での導入は困難であった^{6)、7)}。従って、エネルギー・コスト的に合理性を持ち、この問題を解決できるVOC削減対策技術の開発は進んでいないのが現状である。

中小企業が多数を占める塗装・印刷工場での導入が可能となるエネルギー・コスト的に合理性を持ち、排気ガス中のトルエン、IPA(イソプロピルアルコール)、DCM(ジクロロメタン)、TCE(トリクロロエチレン)等の様々なVOCを効率良くできる簡便な除去処理装置を実現する。

従来のガス吸収の充填物に替えて、スポンジ状の多孔体であるPUF(ポリウレタンフォーム)、更に、ガス吸収温度を低下するために熱交換器のアルミ製冷却フィンを用い、VOC除去容量の大きい除去液を噴霧して排気ガス中VOCを効率良く吸収除去を行った。冷却フィンは構造的に、ガス吸収表面積が大きく、空隙率が高く、排気ガス処理量を大きくできるばかりでなく、軽量で低コストと言った優れたガス吸収の充填剤となることが初めて確認できた。VOCは様々な化学物質があるが、対象となるVOCを吸収除去する最適な除去液を選択することで全く同じ除去処理装置を使用して対応することができる。

更に、最近では、図1-1に示す印刷工場のインク洗浄過程で洗浄剤として使用されてきたジクロロメタン、ジクロロプロパンによる胆管ガンの発生が大きな社会問題となっている⁸⁾。

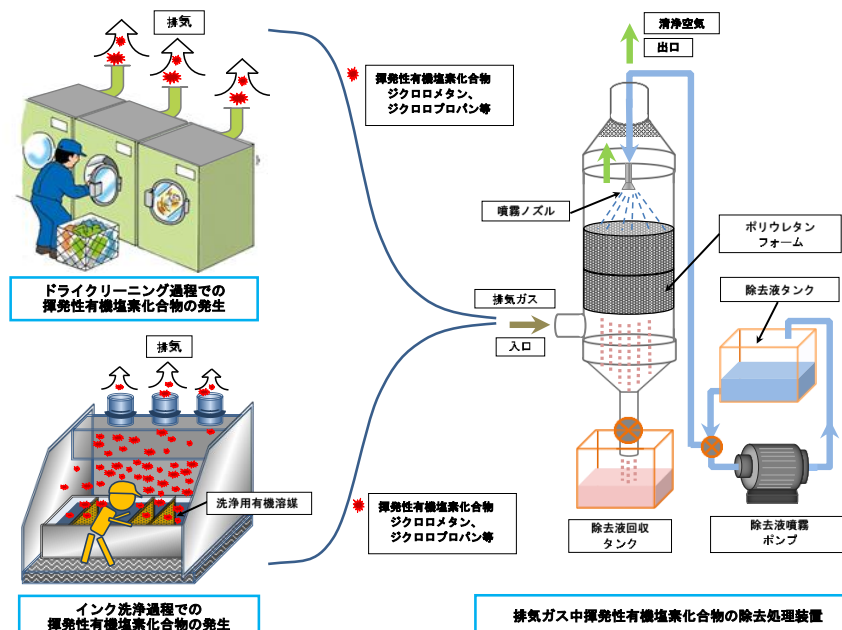


図1-1 ドライクリーニング、インク洗浄過程で発生する排気ガス中揮発性有機塩素化合物の除去処理装置

表 1-1 は、7 種類の揮発性有機塩素化合物 (VOCC) の物理化学的性状と許容濃度を示した^{9)~15)}。ジクロロメタンは、様々な分野で洗浄剤として使用され、沸点が 40℃と低く、極めて蒸発しやすい物質であり、許容濃度は 50ppm に設定されている。

図 1-2 は、活性炭繊維フィルターを用いた排気ガス中揮発性有機塩素化合物 (VOCC) の除去効率を示した。沸点の高いトリクロロエチレン (TCE)、テトラクロロエチレン (PCE) は、活性炭等の吸着剤で除去できるが、沸点の低いジクロロメタン (DCM) は、活性炭ではほとんど吸着除去できない。

表 1-1 7 種の VOCC の物理化学的性状と許容濃度

化学物質名	CAS番号	分子式	分子量 g/mol	沸点, °C	引火点, °C	蒸気圧, Pa	許容濃度, ppm	
							日本	アメリカ
1 ジクロロメタン (二塩化メチレン) ¹⁾	75-09-2	CH ₂ Cl ₂	85	40	なし	47400 (20°C)	50	25 ⁸⁾
2 1,2-ジクロロエタン (二塩化エチレン) ²⁾	107-06-2	C ₂ H ₄ Cl ₂	99	83.5	13	10500 (25°C)	10	1 ⁹⁾
3 1,2-ジクロロプロパン ³⁾	78-87-5	C ₃ H ₆ Cl ₂	113	96	16	27900 (20°C)	1*	10 ¹⁰⁾
4 1,3-ジクロロプロパン ⁴⁾	142-28-9	C ₃ H ₆ Cl ₂	113	121	21.1	2400 (25°C)	未設定	未設定 ¹¹⁾
5 1,1,1-トリクロロエタン ⁵⁾	71-55-6	C ₂ H ₃ Cl ₃	133	74.1	なし	16500 (25°C)	200	350 ¹²⁾
6 トリクロロエチレン ⁶⁾	79-01-6	C ₂ HCl ₃	131	87.2	なし	7700 (20°C)	10	100 ¹³⁾
7 テトラクロロエチレン ⁷⁾	127-18-4	C ₂ Cl ₄	166	121	なし	2500 (25°C)	50	100 ¹⁴⁾

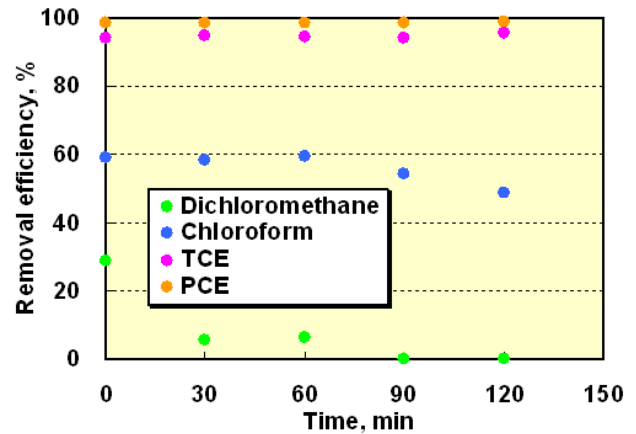


図 1-2 活性炭繊維フィルターを用いた平行板型拡散スクラバーによる排気ガス中 VOCC 除去効率

また、図 1-3 に示す排気ガス中のジクロロメタン (DCM) を冷却凝縮して回収する装置も実用化されているが¹⁶⁾、表 1-2 に示すように、排気ガス処理風量が 0.162m³/min と極めて小さく、一般的な排気ガス処理風量の数 m³/min に適用できない。冷却凝縮方式では、装置を更にスケールアップしても排気ガス処理にかかるエネルギー・コストが膨大となり、現実的な方法とは言えない。

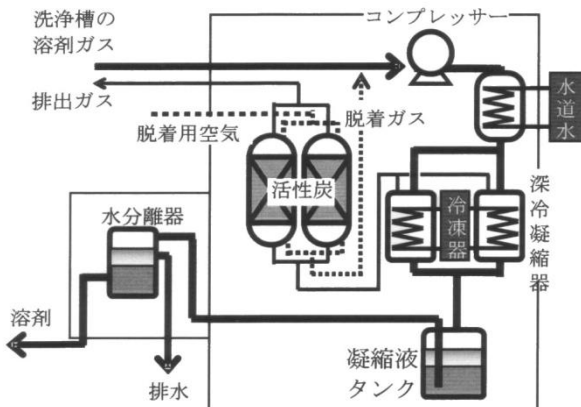


図 1-3 圧縮深冷凝縮方式溶剤ガス回収装置の概略図¹⁶⁾

表 1-2 圧縮深冷凝縮方式溶剤ガス回収装置¹⁶⁾

項目		単位	測定値	
試験条件	処理時間	min	490	
	実験室条件	温度	°C	22.1
		湿度	%	30
	ジクロロメタンガス濃度		ppm	平均 74,700 最大 221,000
	流入ガス	温度	°C	32.3
		流量	Nm ³ /min	0.162
溶剤投入量		g	11,990	
試験結果	ジクロロメタン排出濃度		ppm	平均 4 最大 35
	排出ガス	温度	°C	20.3
		流量	Nm ³ /min	0.197
	処理率		%	99.9
	溶剤回収	回収量	g	12,310
		回収率	%	102.7

この様に、従来技術では、

- (1) 活性炭などの吸着剤方式では、十分にジクロロメタンを吸着除去できない。
- (2) 冷却凝縮方式では、排気ガス処理風量が小さく、エネルギー・コストがかかる。

といった問題がある。

この様な従来技術の課題を解決するために、ジクロロメタン、トリクロロエチレン等の揮発性有機塩素化合物 (VOCC) の溶解性の高い溶剤を使用して、効率よく排気ガス中 VOCC を除去処理する技術を実現する。

1.2 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理技術

図 1-4 に示す様に、様々な工場、事業所から使用済みの廃溶剤が産業廃棄物として排出されている。多くは燃焼され処理されているが、二酸化炭素を排出し地球の温暖化を招き、また、エネルギー・コスト面でも問題となる。廃溶剤の主な化学成分は、揮発性有機化合物 (VOC) であり揮発・蒸発しやすい性質を持つ。VOC は、それ自身が有害物質であるばかりでなく、大気汚染や健康被害をもたらす浮遊粒子状物質や光化学オキシダントの原因物質であり、その削減は重要な課題である。平成 18 年 4 月には、大気汚染防止法で VOC 排出施設毎に VOC の排出基準が定まり、平成 22 年からは、中小規模の排出施設においてもいっそうの削減対策が求められている。3R の観点から、廃溶剤量を減らすには、できるだけ、廃溶剤を再生し再利用することが必要不可欠である。

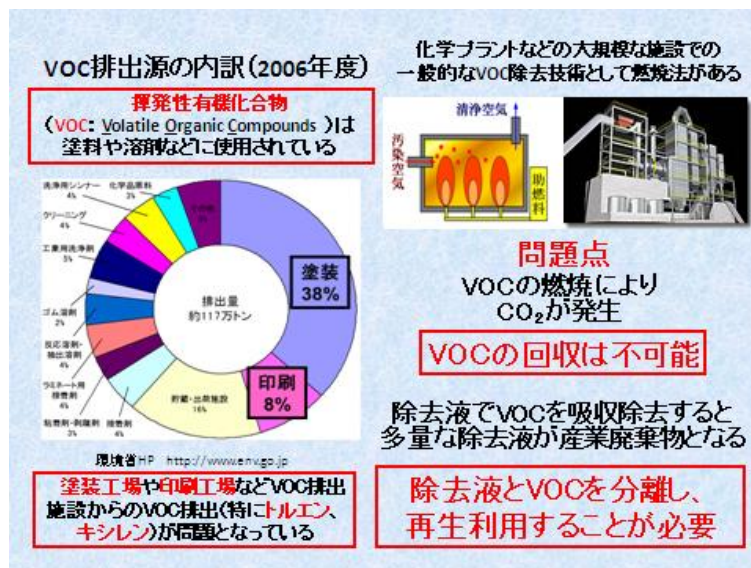


図 1-4 VOC 排出源と削減対策、3R (リデュース・リユース・リサイクル) の推進

従来、VOCを含む廃溶剤の再生には、図1-5の上を示す加熱蒸留が用いられてきたが、バッチ方式による廃溶剤の再生処理能力、エネルギー・コスト面で充分とは言えない。特に、廃溶剤処理の場合、加熱温度が高くなると蒸発するVOCの引火等の安全面でも問題があり、廃溶剤の再生は一部に限定されているのが実状であった。そこで、加熱温度を下げ、低温でも廃溶剤からVOCの蒸発が可能な図1-5の下に示す真空蒸留法が実用化されてきた。真空蒸発による膜分離(PV法)では、気液境界面となるシリコン膜、テフロン膜で廃溶剤から蒸発するVOC透過速度が律則となるので、蒸発速度が小さく、廃溶剤の再生処理量が小さく、数Paと言った高真空が必要なことが課題であった。

一方、本研究で実用化する図 1-6 に示した「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理^{4)、5)}では、蒸発した VOC の透過抵抗となるシリコン膜、テフロン膜を使用せずに、直接、廃溶剤を噴霧ノズルで真空容器内に微小なミストとして噴霧する。廃溶剤の噴霧により、廃溶剤からの VOC 蒸発表面積を飛躍的に拡大できる。更に、膜分離とは異なり、数 Pa の高真空で処理するのではなく、意図的に真空をリークして数千 Pa の低真空で真空容器内に空気を流動させ、廃溶剤から大量の VOC を蒸発させ、蒸発した VOC を効率良く真空容器から排出できる。

その結果、従来の膜分離の真空蒸発法と比較して、「空気流動真空蒸発法」は、廃溶剤からの VOC 蒸発速度を2桁以上向上でき、本法により大量な廃溶剤のリアルタイムでの再生処理が実現できる。また、真空蒸発法のように数 Pa の高真空を必要としないため、高真空用の真空ポンプや真空容器の厳密な耐久性が求められることもなく、装置の軽量化、低コスト化が期待できる。

このような優れた特徴を持つ「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理装置を実用化し、様々な工場、事業所に導入することで、これまで検討の対象とならなかった溶剤の再生使用、更には循環使用が現場で行われ、大量に廃棄されてきた廃溶剤を大幅に削減することが期待できる。

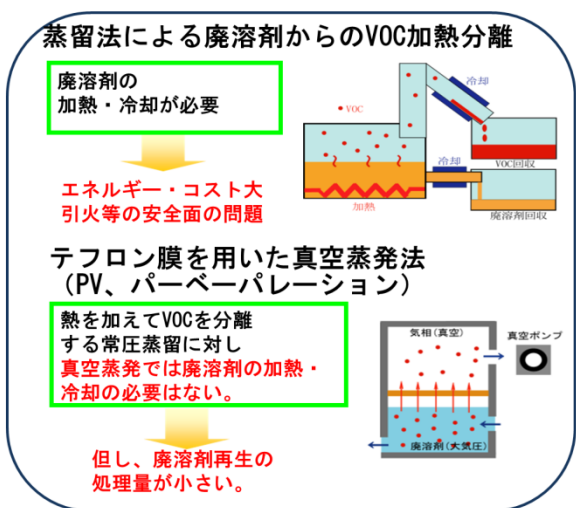


図 1-5 VOC を吸収した廃溶剤再生の従来技術 (加熱蒸留法、真空蒸発法)

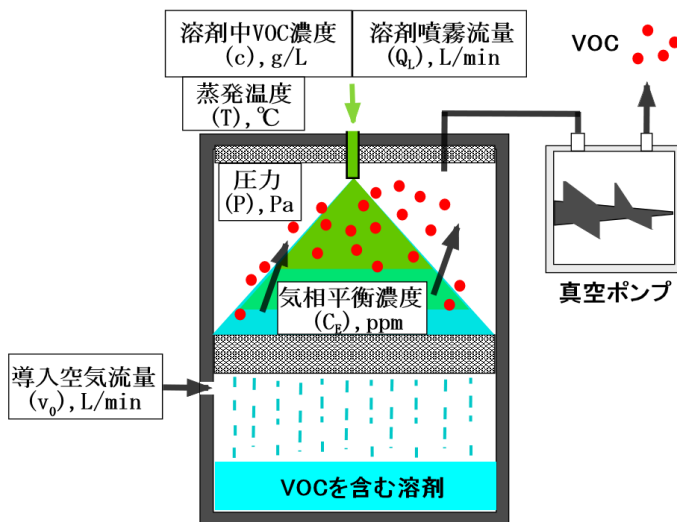


図 1-6 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生と吸収された VOC の蒸発分離の概略図

参考文献

- 1) 環境省, 揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ報告書 (2014)
https://www.env.go.jp/air/osen/voc/inventory/rep_h2603/01main.pdf
- 2) 環境省, SPM とオキシダントの生成メカニズム,
<https://www.env.go.jp/air/osen/voc/materials/101.pdf>
- 3) VOC 排出抑制検討会, 環境と測定技術, 31, 2, 33-54 (2004)
- 4) 田中 茂, 「空気流動を用いた真空蒸発法による VOC ガスを除去した廃溶剤の新たな再生技術」, クリーンテクノロジー, 21, 12, 28-32 (2011)
- 5) 田中茂, 「「空気流動真空蒸発法」による VOC を含む廃溶剤の新たな効率的再生技術」, ケミカルエンジニアリング, 1, 31-35, (2013)
- 6) 岸本健, 有機溶剤等の排出抑制・処理技術の比較評価と状況に合った選定法, (2006)
- 7) 富原道晴, Packpia, 49, 10, 26-31 (2005)
- 8) 労働安全衛生総合研究所, 災害調査報告書 大阪府の印刷工場における疫病災害 (2012)
- 9) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
ジクロロメタン, (2006)
- 10) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
1,2-ジクロロエタン, (2010)
- 11) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
1,2-ジクロロプロパン, (2009)
- 12) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
1,3-ジクロロプロパン, (2012)
- 13) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
1,1,1-トリクロロエタン, (2009)
- 14) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
トリクロロエチレン, (2009)
- 15) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
テトラクロロエチレン, (2010)
- 16) 平成 16 年度環境技術実証モデル事業 VOC 処理技術分野 実証試験結果報告書: 環境省 (2005)

2. 研究方法

本研究では、様々な工場、事業所から使用済みの VOC を含む廃溶剤を迅速・効率良く再生するために、「空気流動真空蒸発法」を用いた廃溶剤の再生処理技術を実用化する。図 2-1 に、本研究で実用化される排気ガス中 VOC の溶剤による除去、廃溶剤再生利用、蒸発分離した VOC の回収の概念図を示す。排気ガス中 VOC を除去液（溶剤）で吸収する。除去液（溶剤）で吸収された VOC を廃溶剤から蒸発分離し、廃溶剤を再生し除去液として循環利用するばかりでなく、廃溶剤から蒸発した高濃度 VOC を冷却凝縮して回収するシステムである。

具体的には、図 2-2 の VOC を含む廃溶剤の循環効率的再生処理技術のシステム概要図に示す装置を試作し性能評価を行う。廃溶剤の循環効率的再生処理技術には、3つの装置から構成される。①溶剤噴霧による排気ガス中 VOC 除去処理装置、②「空気流動真空蒸発法」による VOC を吸収した廃溶剤からの VOC 蒸発分離および廃溶剤再生装置、③廃溶剤から蒸発分離した VOC の冷却凝縮による回収装置である。

平成 24 年度は、半導体製造ラインの乾燥過程で使用される有害なイソプロピルアルコール (IPA)、平成 25 年度は、印刷工場で洗浄剤として使用され胆管ガンの発生が大きな社会問題となった DCE、TCE 等の揮発性有機塩素化合物 (VOCC) を対象として、排気ガス中の IPA、DCE、TCE を除去液を噴霧して効率良く除去し、これらの有害 VOC を含む溶剤から IPA を蒸発分離し溶剤を再生する「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤再生装置の実用化を検討した。

最終年度の平成 26 年度は、廃溶剤再生処理装置を実際の工場、事業所に設置し、具体的に廃溶剤の性能評価試験を行った。その性能評価試験を通じて改善点を検討しその改良を行とともに、装置作動の自動連続化について検討した。また、本装置による廃溶剤の再生処理のランニングコスト、エネルギー、二酸化炭素排出量のデータを整え、今後の本再生処理装置の実用化、普及への基礎データを整備した。

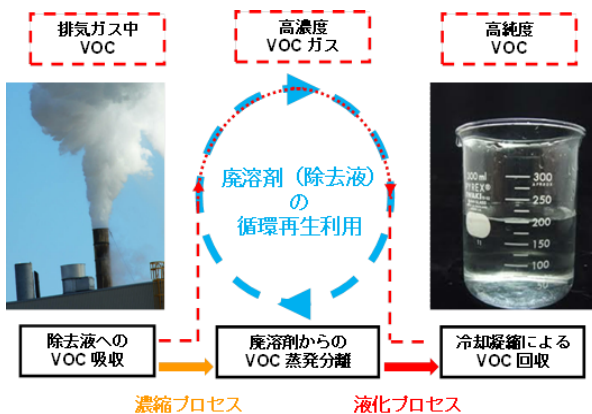


図 2-1 排気ガス中 VOC 除去・
廃溶剤再生利用・VOC 回収

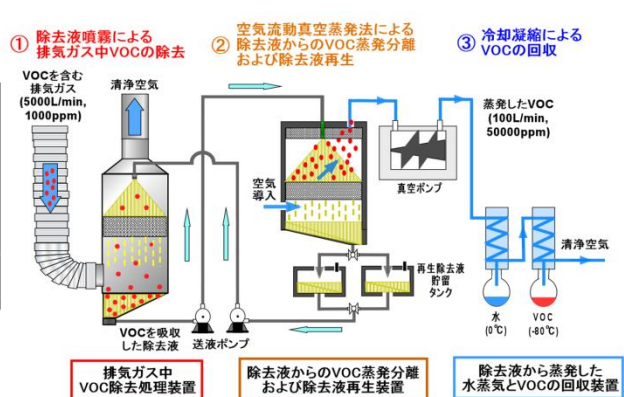


図 2-2 VOC を含む廃溶剤の循環効率的
再生処理技術のシステム概要図

2.1 除去液噴霧による排気ガス中 VOC(揮発性有機化合物)の除去処理技術

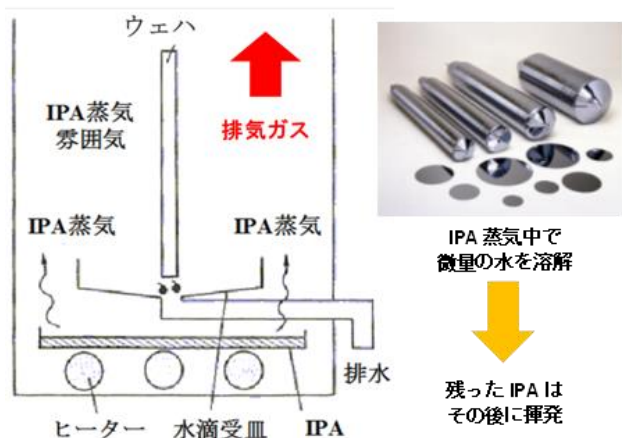
2.1.1 PUF(ポリウレタンフォーム)を用いた除去液噴霧による排気ガス中 IPA の除去処理

図 2-1-1 に示す様に、半導体製造ラインのウェハー洗浄後の乾燥過程では、水に溶解しやすいイソプロピルアルコール(IPA)蒸気が大量に使用されている^{1), 2)}。乾燥に使用された IPA は排気されるが、有害物質(許容濃度(TLV):200ppm)であるので、水スクラバーで除去している。しかしながら、水で除去された IPA 廃液は産業廃棄物として処理しなければならず、処理量も大きく問題となっている。最近では、IPA 廃液を微生物で処理する技術も検討されているが、IPA の大量消費を解消できない。今後の環境対策、省資源・省エネルギーを進める上で、IPA 廃液を単に産業廃棄物として処理するのではなく、3R(リデュース・リユース・リサイクル)の観点から、再生して使用する技術開発は必要不可欠である。

(1) 排気ガス中 IPA の除去液の選択

これまでは、IPA が水に溶け込みやすい性質から水を除去液として排気ガス中 IPA を吸収・除去していたが、水に吸収されやすい IPA を水と分離することが困難であり、IPA 廃液の効率的な処理と IPA の再生利用ができなかった。そこで、水の代わりに、IPA を良く吸収し、沸点 82.4℃の IPA との蒸発分離が可能な高沸点のグリコール系溶剤を除去液として使用することを検討した。

IPA 除去液としては、①IPA に対する溶解性(ヘンリー定数(H))、②沸点、③安全性・有害性、④粘度(除去液を噴霧して使用するため)、⑤価格等が必要な要素となる。表 2-1-1 にこれらの要素を検討し、IPA 除去液として選択される高沸点のグリコール系溶剤をまとめて記した。これまで排気ガス中 IPA の吸収に使用された水と比較して、EG(エチレングリコール)³⁾、DEG(ジエチレングリコール)⁴⁾、EGBE(エチレングリコールモノブチルエーテル)⁵⁾、TPGME(トリプロピレングリコールモノメチルエーテル)⁶⁾は沸点が高く、IPA との蒸発分離に適している。また、これらの高沸点のグリコール系溶剤は、ヘンリー定数(H)が水よりも低く IPA の溶解性も高い。しかしながら、EG や DEG の場合、粘度が大きく除去液として噴霧して使用することが困難である。EGBE の場合、発ガン性があり安全性に問題がある。そこで、TPGME が、①IPA に対する溶解性、②沸点、③安全性・有害性、④粘度を考慮して最適な除去液(溶剤)と言える。また、⑤価格も 1L 当たり 500 円程度と安価である。参考までに、IPA 除去液として検討した 20 種類の高沸点のグリコール系溶剤の物理化学的性質を表 2-1-2 に記した^{3)~22)}。



小川洋輝他, はじめての半導体洗浄技術, 工業調査会, p. 82 (2002)

図 2-1-1 IPA(イソプロピルアルコール)蒸気による半導体ウェハーの乾燥プロセスの概略図

表 2-1-1 IPA に対する除去液の選定

	沸点, °C	粘度, mPA·s	安全性	ヘンリー定数* H, cm ³ /mol
H2O	100	0.89	○	11
EG	197	16	○	5.0
DEG	245	35	○	6.4
EGBE	172	3.5	発がん性	7.7
TPGME	241	5.3	○	12
DEHA	335	14	○	60

* UNIFAC(Universal Functional Coefficient)法による推算値

DEG : DiEthylene Glycol

EGBE : Ethylene Glycol mono-n-Buthyl Ether

TPGME : TriPropylene Glycol mono-Methyl Ether

表 2-1-2 20 種類のグリコール系溶媒の物理化学的性質^{3)~22)}

分子式	ヘンリー定数H, cm ³ /mol (20°C)	粘度, mPa·s (20°C)	沸点, °C	健康有害性	分子量, g/mol	密度, g/cm ³ (20°C)
ジエチレングリコールエチルメチルエーテル	21.1	1.2	176		148	0.923
トリエチレングリコールジメチルエーテル	21.2	2.2	216	有	178	0.984
テトラエチレングリコールジメチルエーテル	22.4	3.5	275		223	1.009
ジプロピレングリコールジメチルエーテル	22.5	1.2	171		148	0.955
トリプロピレングリコールジメチルエーテル	24.6	2.3	215		220	0.930
ジエチレングリコールジエチルエーテル	25.3	1.4	189		162	0.907
トリエチレングリコールブチルメチルエーテル	25.4	2.9	261		220	0.942
ジエチレングリコールブチルメチルエーテル	25.4	1.6	212		176	0.904
ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	26.1	2.8	218-219		176	1.01
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	26.9	8.3	249		164	1.05
ジエチレングリコールジメチルエーテル	29.8	1.1	162	有	134	0.943
ジエチレングリコールモノメチルエーテル	30.0	4.1	194	有	120	1.02
ジエチレングリコールジブチルエーテル	30.3	2.4	256		218	0.884
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	31.9	4.1	188		148	0.955
トリプロピレングリコールメチルエーテル	32.2	5.3	241		206	0.967
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	37.2	6.6	230	有	162	0.952
3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール	37.3	6.2	174		118	0.927
エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	44.8	-	171-172	有	118	0.898
ジエチレングリコール	46.0	35.0	245	有	106	1.12
エチレングリコール	62.5	16.1	197	有	62	1.113

(2) PUF (ポリウレタンフォーム) を用いた除去液噴霧による排気ガス中 IPA の除去

1) ガス吸収の充填物の選択

図 2-1-2 に、PUF (ポリウレタンフォーム)²³⁾を用いた除去液噴霧による排気ガス中 IPA の除去処理の概要図を示した。ガス吸収の充填物として、スポンジ状の多孔体である PUF を用いて、噴霧ノズルを用いて除去液を均等に広げ噴霧し、除去液で濡れた PUF 表面で排気ガス中 IPA が吸収される仕組みである。従来のガス吸収の充填物としては、図 2-1-3 に示す様に、セラミック製ラシヒリングが一般的である²⁴⁾。充填物の仕様として、サイズ、重量、比表面積、空隙率があげられるが、ラシヒリングの重量は 600~800kg/m³と重く、PUF の重量は 30kg/m³となり 20~30 分の 1 と軽い。比表面積もラシヒリングと比較して数倍大きい。また、空隙率も PUF は大きく排気ガスの通気抵抗も小さい。これらの点から考慮して、PUF は優れた充填物であり、コストも大幅に安く、本研究においては、排気ガス中 IPA 除去処理の充填物に PUF を検討した。

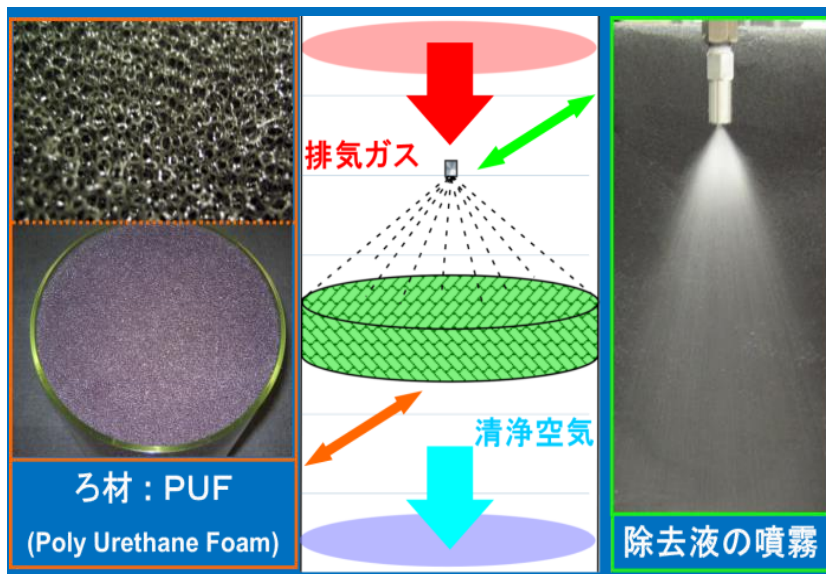
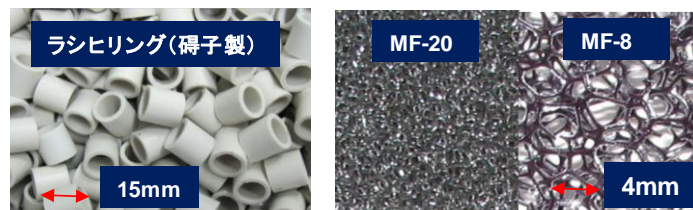


図 2-1-2 PUF を用いた除去液噴霧方式による IPA 除去処理の概要図

	(称呼寸法) (孔径)	重量, kg/m ³	比表面積, m ² /m ³	空隙率, %
ラシヒリング* (セラミック製)	13mm	881	367	64
ラシヒリング (磚子製)	15mm	602	297	74
PUF MF-8	4mm	30	719	97
PUF MF-20	1.5mm	30	1490	97



* 化学工学会 化学工学便覧 丸善 p. 605 (1999)

図 2-1-3 PUF とラシヒリングの充填物性能の比較

2) 排気ガス中 IPA の理想除去効率の算出

並流条件での VOC ガス吸収概念図を図 2-1-4 に示す。排気ガス（気相）と除去液（液相）を同じ向きに流す並流条件でガス吸収操作を行う場合、塔高 $z=Z$ から任意の高さ $z : (x, y)$ の間で気相と液相の間で VOC の物質収支をとると (2-1-1) 式になる。

$$G(y - y_t) = L(x_t - x) \quad \dots (2-1-1)$$

y : 気相中 VOC モル分率 x : 液相中 VOC モル分率

G : 気体モル流量 (mol/min) L : 液体モル流量 (mol/min)

塔頂から新規の除去液を導入した場合は $x_t=0$ なので、(2-1-1) 式に代入し変形すると、 y は x の一次式で表すことができ、これを装置の操作線と呼び、(2-1-2) 式になる。

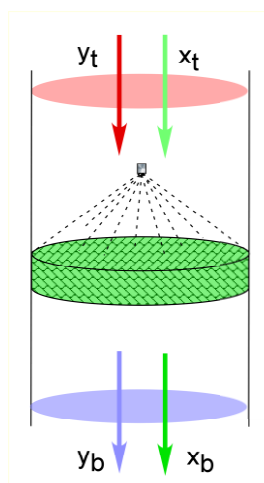
$$y = -\left(\frac{L}{G}\right)x + y_t \quad \dots (2-1-2)$$

VOC ガス吸収プロセスにおいて、気液間の VOC 物質移動は最後にヘンリー則に基づくと考えられ、(2-1-3) 式で表される。ヘンリー則の (2-1-3) 式は、気液間の VOC 物質移動が平衡に達したとき、気相中 VOC 濃度 (y) は液相中 VOC 濃度 (x) に比例することを表し平衡線と呼ばれる。

$$y = mx \quad \dots (2-1-3)$$

並流条件でのガス吸収における操作線 ((2-1-2) 式) と平衡線 ((2-1-3) 式) を図 2-1-5 に示す。気液間の物質移動が平衡に達したとすると、操作線と平衡線の交点が平衡に達して理想的に除去が行われた点となる。操作線と平衡線の交点が塔底 (x_b, y_b) のモル分率となるため、塔底と塔頂の気相モル分率より理想的な条件での除去効率を算出することができる。2 直線の交点より、塔底における気相中 VOC モル分率 (y_b) は、(2-1-4) 式で表される。

$$y_b = \frac{y_t}{1 + \frac{L}{mG}} \quad \dots (2-1-4)$$



y_t : 塔頂における気相中 VOC モル分率
 x_t : 塔頂における液相中 VOC モル分率
 y_b : 塔底における気相中 VOC モル分率
 x_b : 塔底における液相中 VOC モル分率

図 2-1-4 並流における VOC ガス吸収概念図

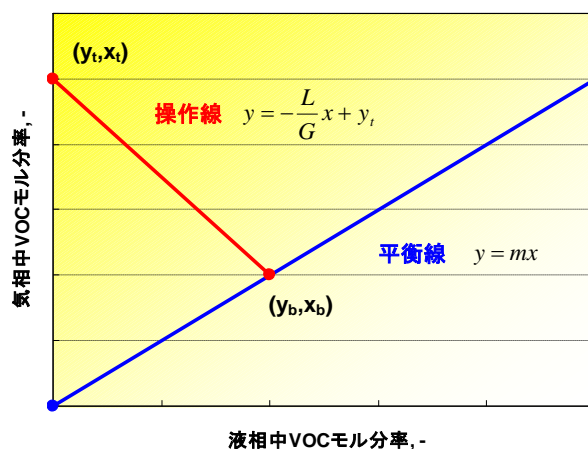


図 2-1-5 並流条件でのガス吸収における操作線と平衡線

また、除去効率(R. E. : Removal Efficiency)は(2-1-5)式として定義できる。

$$R. E., \% = \frac{y_t - y_b}{y_t} \times 100 \dots (2-1-5)$$

(2-1-4)式を(2-1-5)式に代入すると、並流条件での理想除去効率(R. E.)は(2-1-6)式で表わされる。

$$R. E., \% = \frac{y_t - \frac{y_t}{1 + \frac{L}{mG}}}{y_t} \times 100 = \frac{\frac{L}{mG}}{1 + \frac{L}{mG}} \times 100 \dots (2-1-6)$$

(2-1-6)式より、並流条件での理想除去効率(R. E.)は、入口濃度に依存せず、ヘンリー一定数(m)と気液の流量比(操作線の傾き)(L/G)に依存することが判る。

理想除去効率(R. E.)の算出に用いる気液の流量としてモル流量を用いてきた。しかしながら、実際に気液の流量を考える場合にはモル流量ではなく体積流量も用いた方が格段に把握しやすく便利である。

モル流量から体積流量への変換式を(2-1-7)式、(2-1-8)式に示す。Q[m³/min]は気体の体積流量、l[L/min]は液体の体積流量、P₀[kPa]は大気圧力、R[J/(mol・K)]は気体定数、T[K]は温度、ρ[g/cm³]は除去液の密度、M[g/mol]は除去液の分子量である。(2-1-7)式において気体のモル体積として理想気体のモル体積を用いる。

また、ヘンリー一定数(m)は、(2-1-9)式によりヘンリー一定数H[cm³/mol]として表されている。

$$G = Q \times \frac{P_0}{RT} \dots (2-1-7) \quad L = l \times \frac{\rho}{M} \dots (2-1-8)$$

$$H[\text{cm}^3/\text{mol}] = \frac{m \times M}{\rho} \dots (2-1-9)$$

(2-1-7)式、(2-1-8)式、(2-1-9)式より、並流条件における理想除去効率(R. E.)は、(2-1-6)式から(2-1-10)式に表される。(2-1-10)式から、並流条件における理想除去効率(R. E.)は、除去液流量(l)と排気ガス流量(Q)との流量比(l/Q)とVOCと除去液とのヘンリー一定数(H)に依存する。

$$R. E. = \frac{\frac{RT}{P_0 H} \frac{l}{Q}}{1 + \frac{RT}{P_0 H} \frac{l}{Q}} \times 100 \dots (2-1-10)$$

2.1.2 冷却フィンを用いた除去液噴霧による排気ガス中 VOCC (揮発性有機塩素化合物) の除去処理
ジクロロメタン (DCM) を効率よく吸収し (表 2-1-3 参照)、その後の再生処理を考慮し、最適な溶剤として 20 種類の高沸点グリコール系溶剤について、①DCM に対する溶解性 (ヘンリー定数 (H))、②沸点、③安全性・有害性、④粘度、⑤価格を検討した結果、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (TEGDME) が最適であった。この溶剤を排気ガス中に噴霧し、効率よく排気ガス中の DCM を吸収除去する。

また、図 2-1-6 から明らかな様に、ガス吸収温度が低くなるとヘンリー定数 (H) は小さくなり、ガス吸収温度 5°C の場合、排気ガス中 DCM 除去効率は 73.8% に上昇する (排気ガス風量: 1m³/min、除去液噴霧流量: 1L/min)。従って、溶剤で DCM を吸収除去する場合、ガス吸収温度を低くすることは、排気ガス中 DCM 除去効率を高める上で有利である。

表 2-1-3 ジクロロメタン (DCM) の各溶剤に対するヘンリー定数 (H) の計算値²⁵⁾と文献値²⁶⁾

温度, °C	TPGME	TEGDME		DEHA	
	UNIFAC	文献値	UNIFAC	文献値	UNIFAC
5	12.4	-	8.5	-	25.4
10	16.0	-	11.0	-	32.3
15	20.4	-	14.1	-	40.6
20	25.8	-	17.9	-	50.6
25	32.4	-	22.5	-	62.5
30	40.2	30.6	28.2	119.3	76.6

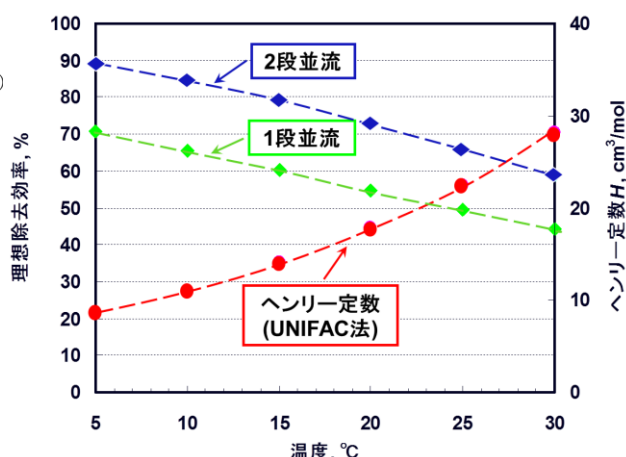


図 2-1-6 排気ガス中 DCM の理想除去効率と温度との関係 (除去液: TEGDME)

そこで、ガス吸収の充填物として、熱交換器に使用されている冷却フィン²⁷⁾を用いた図 2-1-7 と表 2-1-4 に示す排気ガス中 VOC 除去処理装置を開発した。

図 2-1-7、表 2-1-4 に示すように、冷却フィンは、20cm×20cm の厚さ 1mm のアルミ板 100 枚を隙間 2mm の間隔でスリット上に配置したもので、その隙間に排気ガスを流す。冷却フィン上部で除去液を噴霧し、冷却フィン表面が除去液で濡れ、排気ガス中 DCM が吸収除去される。冷却フィンの表面積は 16.2m² と膨大であり、ガス吸収の充填物として有用である。冷却フィンには伝熱管がはりめぐらされた冷媒により冷却フィンが冷され、冷却フィン表面でガス吸収を行う除去液を 5°C に冷却できる。

また、排気ガス中 DCM、TCE を高い除去効率で吸収除去するには、除去装置の多段化が有効である。そこで、除去処理装置を 2 台接続した 2 段並流システムを検討した。2 段並流システムでは、排気ガスは 1 段目から 2 段目に、除去液は 2 段目から 1 段目に逆方向で流す。各段を流れる気液の順を逆にすることで各段において並流条件でも濃度差を作り、効率良く DCM ガス吸収が行へ除去液量を増やすことなく 1 段の場合と同じ量にできる。

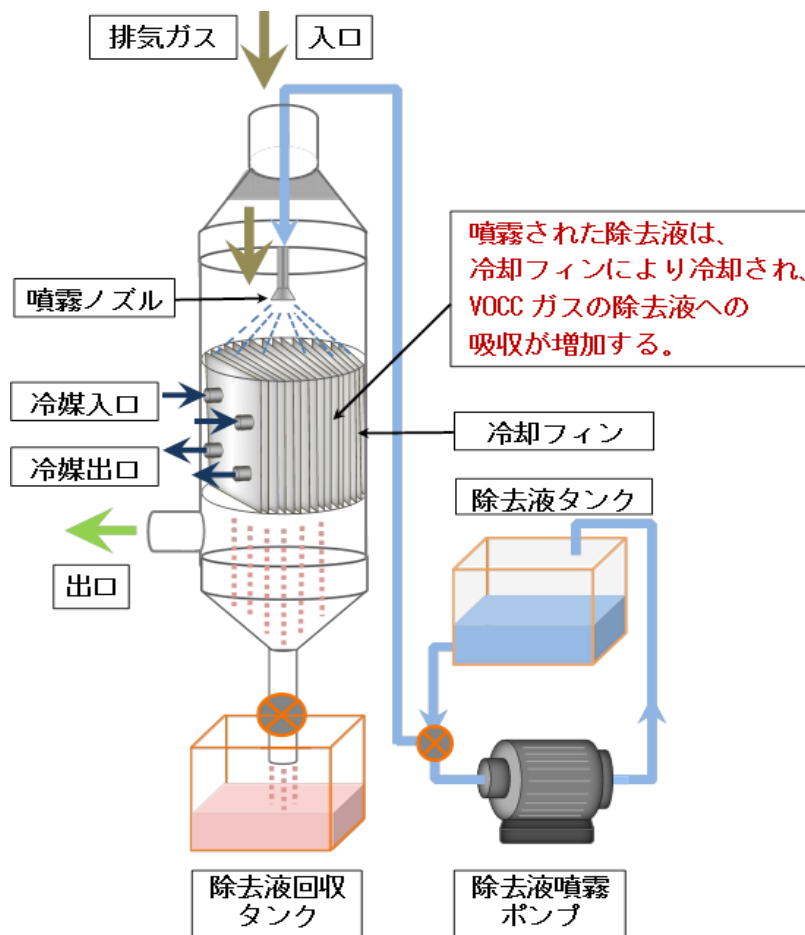


図 2-1-7 冷却フィンを用いた排気ガス中 VOC の除去処理装置（並流条件）

表 2-1-4 排気ガス中 DCM(ジクロロメタン)を吸収除去する冷却フィンの仕様

		冷却フィン
	ガス吸収表面積, m ²	16.2
	空隙率, %	79.9
	開口部, mm×mm	204×200
	高さ, mm	396
	フィン間隔, mm	2.0
	フィン枚数, 枚	100
	伝熱管本数, 本	144
伝熱管直径, mm	9.53	

2.1.3 各溶剤に対する VOC のヘンリー定数の測定

VOC の溶剤への溶解性を評価する上で、ヘンリー定数 (H) は、極めて重要なパラメーターである。VOC と溶剤との組み合わせは、数百万以上の多岐に渡り、特殊な場合を除いて、VOC と溶剤とのヘンリー定数 (H) は、ほとんど明らかにされていないのが実情である。そこで、VOC と溶剤とのヘンリー定数 (H) を算出するために、1975 年に Fredenslund らが UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient) 法を考案した²⁵⁾。

官能基による相互作用のパラメーターから、気相と液相との二成分間の活量係数 (γ) を推算する手法である。求めた活量係数 (γ) からヘンリー定数 (H) を算出する。VOC と溶剤とのヘンリー定数 (H) を算出することが可能となった。しかしながら、UNIFAC 法で算出したヘンリー定数 (H) が実際の VOC と溶剤とのヘンリー定数 (H) と必ずしも一致している訳ではなく、目安とはなるが、実際には、VOC と溶剤とのヘンリー定数 (H) を測定する必要がある。

(1) ヘンリー定数 (H) の測定方法

ヘンリー定数 (H) とは、(2-1-11) 式に示す気液平衡状態における気相側と液相側の DCM 濃度比となる。DCM の溶解性が高いほど液相側の濃度が高いため、ヘンリー定数の値が小さくなり、ヘンリー定数の値がより小さくなる吸収液を選択する必要がある。

$$H = \frac{y}{c} \quad \dots (2-1-11)$$

H : ヘンリー定数 [cm³/mol]

y : 気相モル分率 [-]

c : 液相モル濃度 [mol/cm³]

UNIFAC 法は、吸収液への DCM の溶解性を示すヘンリー定数 (H) を推算することができるが、あくまで目安としての推算値である。実際には、ヘンリー定数 (H) を実験により実測定する必要がある。図 2-1-8 にヘンリー定数 (H) 測定の実験装置の概略図を示した。ガス発生装置により DCM ガスを発生させる。発生した DCM ガスは流量制御装置により一定濃度に乾燥空気で希釈混合し、吸収液 (100ml) の入った吸収ビンに導入 (通気流量 1.0L/min) して DCM を吸収する。ヘンリー定数 (H) は温度に依存するので、吸収液は恒温槽により一定温度に保つ。吸収ビンの入口と出口においてテドラーバックで試料ガスを採取し、試料ガス中 DCM 濃度を GC-MS 分析装置で測定する。

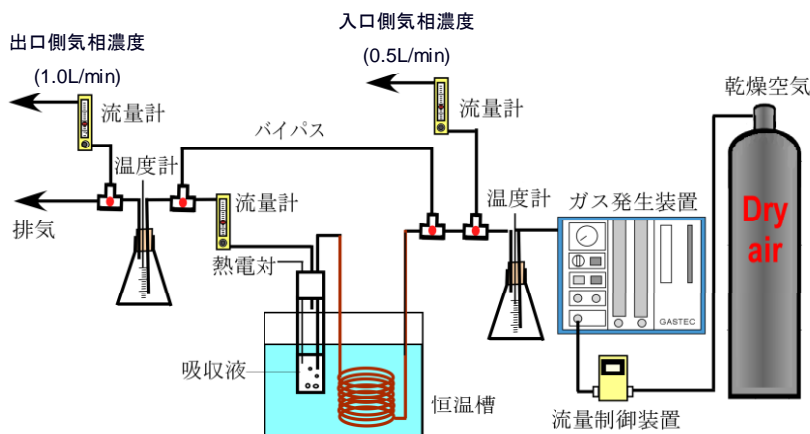


図 2-1-8 ヘンリー定数 (H) 測定の実験装置の概略図

図 2-1-9 に、ヘンリー定数 (H) の測定実験における入口と出口の気相中 DCM 濃度の経時変化を示した。出口の気相中 DCM 濃度は、初めは DCM が吸収液に全て溶解するため、ほぼゼロとなるが、時間が経つとともに吸収液に吸収されず、DCM 濃度が上昇し、最終的には吸収液に吸収されず入口の気相中 DCM 濃度と一致する。この時点を DCM が吸収液にこれ以上溶解することのできない気液平衡の到達点とし、吸収液中 DCM 濃度を GC-MS 分析装置で測定して気相側と液相側の DCM 濃度比であるヘンリー定数 (H) を算出する。

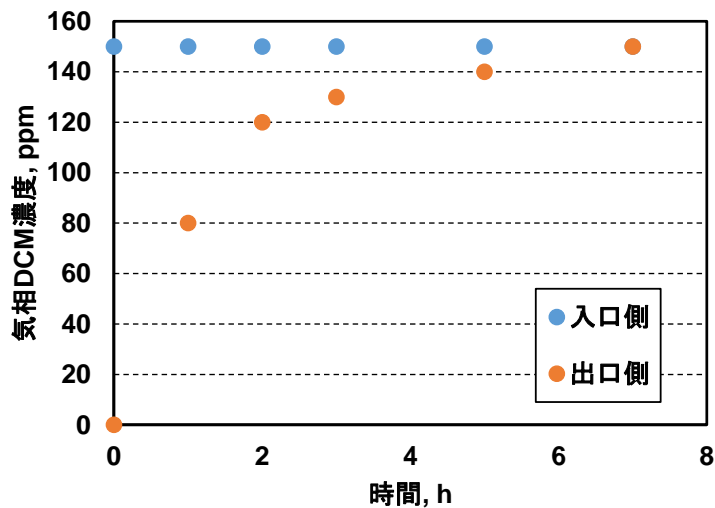


図 2-1-9 DCM/TPGME 系のヘンリー定数測定実験における気相 DCM 濃度の経時変化
 導入空気流量：1.0L/min, 溶媒液量：100mL, 温度：25°C

(2) TEGDME と TPGME に対する DCM、TCE のヘンリー定数 (H) の測定結果

各温度 (5、15、25℃) における、DCM/TEGDME と TCE/TEGDME、DCM/TPGME と TCE/TPGME のヘンリー定数 (H) の測定結果を表 2-1-5 と表 2-1-6 にそれぞれ示した。室温 (25℃) でのヘンリー定数 (H) の測定実験は、それぞれ 4 回行い、DCM/TEGDME のヘンリー定数 (H) は 17.0 ± 0.5 、相対標準偏差が 2.9% となり、TCE/TEGDME のヘンリー定数 (H) は 11.9 ± 0.4 、相対標準偏差が 4.2% となった。また、DCM/TPGME のヘンリー定数 (H) は 42.5 ± 0.6 、相対標準偏差が 1.4% となり、TCE/TPGME のヘンリー定数は 12.4 ± 0.2 、相対標準偏差が 1.6% となった。いずれの場合も高い再現性が得られ、このことから、本実験装置で繰り返し精度の高いヘンリー定数 (H) が得ることができた。

DCM、TCE に対するヘンリー定数 (H) は、TPGME と比較して、TEGDME のほうが小さく、溶解性が高いことが確認できた。

表 2-1-5 DCM/TEGDME 系と TCE/TEGDME 系のヘンリー定数測定結果

DCM/TEGDME						TCE/TEGDME					
温度, °C	平衡時 気相濃度, ppm	平衡時 液相濃度, g/L	ヘンリー定数 $H, \text{cm}^3/\text{mol}$ 実測値	Ave.	R.S.D. %	温度, °C	平衡時 気相濃度, ppm	平衡時 液相濃度, g/L	ヘンリー定数 $H, \text{cm}^3/\text{mol}$ 実測値	Ave.	R.S.D. %
5	183	2.2	7.2	7.2	4.2	5	258	2.2	3.4	3.2	6.3
	167	1.9	7.6	±			254	1.9	3.3	±	
	696	8.7	6.8	0.3			220	8.7	3.0	0.2	
15	201	1.6	10.9	10.5	2.9	15	337	1.6	6.1	5.7	3.5
	208	1.7	10.6	±			333	1.7	5.7	±	
	111	0.9	10.1	0.3			275	0.9	5.4	0.2	
25	230	1.2	16.8	17.0	2.9	25	289	1.2	3.1	11.9	3.4
	281	1.4	17.3	±			289	1.4	3.3	±	
	424	2.0	17.6	0.5			240	2.0	2.7	0.4	
	170	2.3	16.1				271	2.3	3.2		

表 2-1-6 DCM/TPGME 系と TCE/TPGME 系のヘンリー定数測定結果

DCM/TPGME						TCE/TPGME					
温度, °C	平衡時 気相濃度, ppm	平衡時 液相濃度, g/L	ヘンリー定数 $H, \text{cm}^3/\text{mol}$ 実測値	Ave.	R.S.D. %	温度, °C	平衡時 気相濃度, ppm	平衡時 液相濃度, g/L	ヘンリー定数 $H, \text{cm}^3/\text{mol}$ 実測値	Ave.	R.S.D. %
5	132	0.72	7.2	15.7	—	5	215	5.8	4.8	4.9	4.1
	130	0.70	7.6				237	6.2	5.0	±	
15	143	0.47	26.1	26.6	1.1		204	5.7	4.7	0.2	
	115	0.37	26.6	±			211	5.3	5.2		
	165	0.52	26.8	0.3		239	4.4	7.0	7.0		
25	150	0.48	26.8	42.5	1.4	15	217	4.2	6.8	±	1.4
	157	0.32	42.1	±		209	3.8	7.1	0.1		
	149	0.29	43.4	0.6		222	2.3	12.5	12.4		
	156	0.31	42.4			25	219	2.4	12.1	±	
	144	0.29	42.0			221	2.3	12.5	0.2		

導入空気流量: 1.0L/min 吸収液量: 100mL

液相抽出装置: Head Space Sampler Turbo Matrix (Perkin Elmer 製)

液相測定装置: GC-MS QP5050 (SHIMADZU 製); 気相測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)

(3) ヘンリー定数 (H) の温度依存性

本研究では廃溶剤中 DCM の蒸発分離を可能にするために、DCM ガスの吸収は、一般に、温度の低い方が大きい。そこで、室温 (25°C) だけでなく、5°C と 15°C において、DCM/TEGDME と TCE/TEGDME のヘンリー定数 (H) の測定を行った。5°C では、DCM/TEGDME と TCE/TEGDME のヘンリー定数 (H) は、それぞれ、 7.2 ± 0.3 (n=3)、 3.2 ± 0.2 (n=3) となり、10°C では、それぞれ、 10.5 ± 0.3 (n=3)、 5.7 ± 0.2 (n=4) となった。5°C では、室温 (25°C) と比較して、ヘンリー定数 (H) は、DCM/TEGDME で 1/2 以下、TCE/TEGDME で 1/3 以下と小さくなり、吸収液への溶解性が大きく上昇することが明らかとなった。

ヘンリー定数の対数值 ($\ln H$) と温度の逆数 ($1/T$) との間には比例関係があることが知られており²⁸⁾、図 2-1-10 と図 2-1-11 に、ヘンリー定数の対数值 ($\ln H$) と温度の逆数 ($1/T$) をプロットした。その結果、DCM/TEGDME と TCE/TEGDME のいずれにおいても R^2 値が 0.99 の高い相関関係を持つヘンリー定数の対数值 ($\ln H$) と温度の逆数 ($1/T$) との直線近似式が得られた。今回得られたヘンリー定数の対数值 ($\ln H$) と温度の逆数 ($1/T$) との直線近似式を用いることで、任意温度におけるヘンリー定数 (H) を算出することができ、吸収液を噴霧して排気ガス中 VOC を吸収除去する装置による理想除去効率を算出でき、除去装置の設計に利用できる。

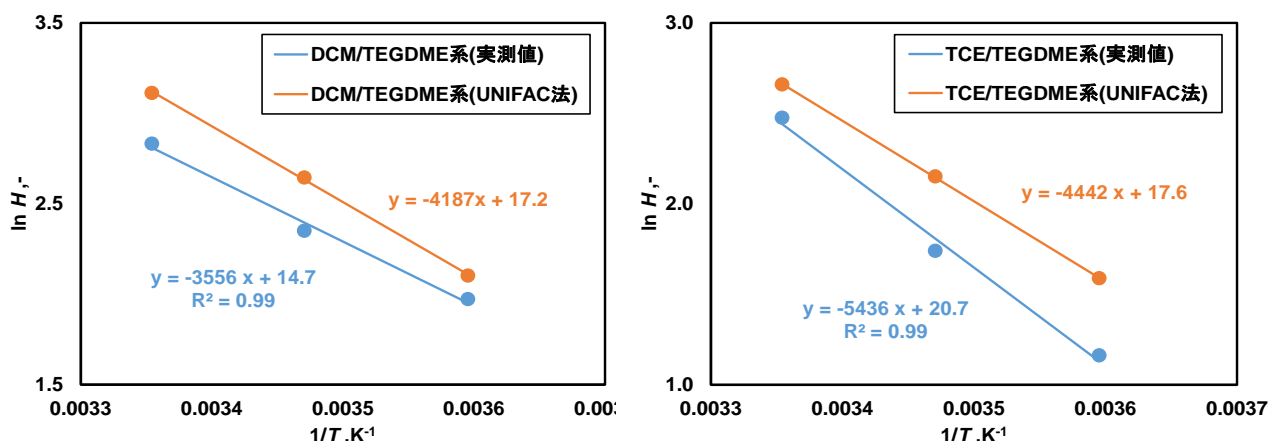


図 2-1-10 DCM/TEGDME 系と TCE/TEGDME 系のヘンリー定数の温度依存性 (5°C、15°C、25°C)

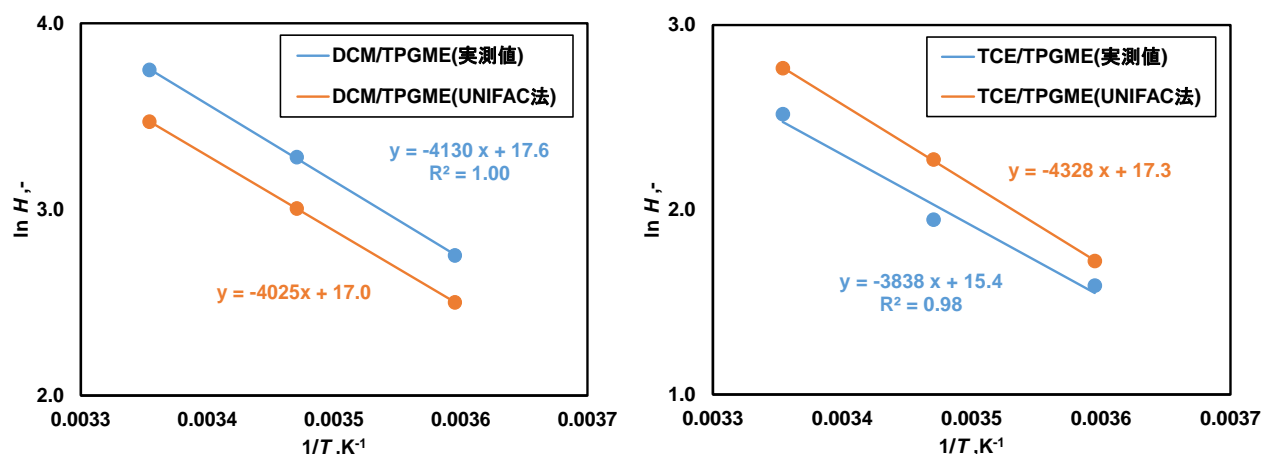


図 2-1-11 DCM/TPGME 系と TCE/TPGME 系のヘンリー定数の温度依存性 (5°C、15°C、25°C)

(4) UNIFAC 法と実測値による各溶剤に対する VOC のヘンリー定数 (H) の比較

表 2-1-7 に、室温(25°C)における各 VOC に対する溶剤のヘンリー定数 (H) の実測値と UNIFAC 法による推算値とを比較して記した。各溶剤に対する VOC のヘンリー定数 (H) の実測値を求めてきたが、VOC と溶媒の組み合わせによってさまざまな値が得られた。また、UNIFAC 法による推算値と比較すると、実測値と異なることが判った。従って、各溶剤に対する VOC のヘンリー定数 (H) を測定する必要があると言える。

VOC と溶剤に含まれるヒドロキシ基 (OH) の個数が 1 つ以上の場合、ヘンリー定数の実測値は、UNIFAC 法による推算値を上回ることが判った。従って、溶剤に対する VOC の溶解は実際には低くなる。また、VOC あるいは溶媒のいずれにもヒドロキシ基を含まない場合、ヘンリー定数の実測値が UNIFAC 法による推算値を下回ることも判った。この場合には、溶剤に対する VOC の溶解は実際には高くなる。UNIFAC 法による推算値と実測値との乖離の原因に関しては、未だに解明できていないのが現状である。UNIFAC 法は、VOC と溶剤の官能基による相互作用のパラメーターに依存しており、その相互作用のパラメーターをどの様に評価するのが課題となる。

表 2-1-7 溶質あるいは溶媒に含まれるヒドロキシ基の個数と VOC のヘンリー定数 (H)

OH基の 個数	VOC	吸収液	ヘンリー定数 H cm^3/mol (25°C)	
			実測値	UNIFAC法
0	Toluene	DEHA	7.1	8.9
	DCM	TEGDME	17.0	22.5
1	DCM	TPGME	42.1	32.2
	IPA	DEHA	55.6	32.3
2	IPA	TPGME	17.4	12.2

(5) まとめ

- ・ 20 種類の高沸点グリコール系溶媒を検討した結果、DCM と TCE の除去に最適な吸収液は、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (TEGDME) であった。
- ・ 吸収液を入れた吸収ビンへ DCM と TCE ガスを導入し、ヘンリー定数 (H) を測定する実験装置により、室温 (25°C) において、DCM/TEGDME のヘンリー定数 (H) は 17.0 ± 0.5 、相対標準偏差が 2.9% となり、TCE/TEGDME のヘンリー定数 (H) は 11.9 ± 0.4 、相対標準偏差が 4.2% となった。本実験装置で繰り返し精度の高いヘンリー定数 (H) が得ることができた。
- ・ 測定したヘンリー定数の対数値 ($\ln H$) と温度の逆数 ($1/T$) には、相関関係の極めて高い以下の直線近似式が得られ、これらの式から、任意の温度におけるヘンリー定数を算出することができる。

DCM/TEGDME の場合 : $\ln H = 14.7 - 3556/T$;

DCM/TPGME の場合 : $\ln H = 17.6 - 4130/T$

TCE/TEGDME の場合 : $\ln H = 20.7 - 5436/T$;

TCE/TPGME の場合 : $\ln H = 15.4 - 3838/T$

2.2 「空気流動真空蒸発法」による溶剤の再生処理技術

2.2.1 「空気流動真空蒸発法」による IPA を吸収した廃溶剤の再生処理

(1) 「空気流動真空蒸発法」の概要^{28)、29)}

従来、廃溶剤の再生には図2-2-1に示す加熱蒸留が用いられてきたが、バッチ方式であり、廃溶剤の再生処理能力、エネルギー・コスト面で充分とは言えない。特に、VOCを含む廃溶剤処理の場合、加熱温度が高くなり蒸発するVOCの引火等の安全面でも問題があり、廃溶剤の再生は一部に限定されているのが実状であった。そこで、加熱温度を下げ、低温でもVOCの蒸発が可能な真空蒸留法が実用化されてきた。真空蒸発による膜分離(PV法)では、気液境界面となるシリコン膜、テフロン膜で廃溶剤から蒸発するVOC透過速度が律則となるので、蒸発速度が小さく、廃溶剤の再生処理量が小さく、数Paと言った高真空が必要なことが課題であった。

一方、本研究で実用化する図 2-2-2 に示した「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理では、蒸発した VOC の透過抵抗となるシリコン膜、テフロン膜を使用せずに、直接、廃溶剤を噴霧ノズルで真空容器内に微小なミストとして噴霧する。廃溶剤の噴霧により、廃溶剤からの VOC 蒸発表面積を飛躍的に拡大できる。更に、膜分離とは異なり、数 Pa の高真空で処理するのではなく、意図的に真空をリークして数千 Pa の低真空で真空容器内に空気を流動させ、廃溶剤から大量の VOC を蒸発させ、蒸発した VOC を効率良く真空容器から排出できる。

その結果、従来の膜分離の真空蒸発法と比較して、「空気流動真空蒸発法」は、廃溶剤からの VOC 蒸発速度を2桁以上向上でき、本法により大量な廃溶剤のリアルタイムでの再生処理が実現できる。また、真空蒸発法のように数 Pa の高真空を必要としないため、高真空用の真空ポンプや真空容器の厳密な耐久性が求められることもなく、装置の軽量化、低コスト化が期待できる。

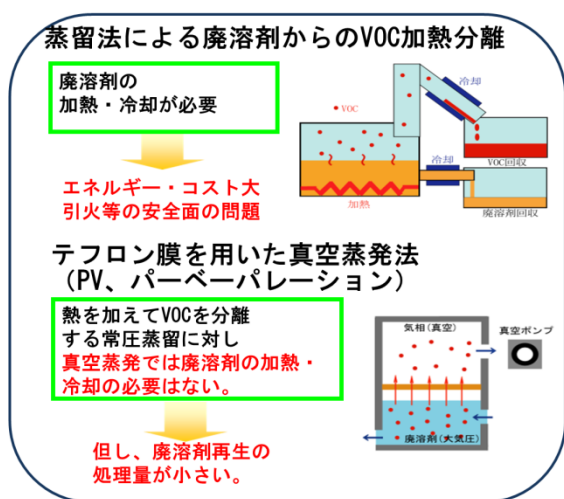


図 2-2-1 VOC を吸収した廃溶剤再生の従来技術 (加熱蒸留法、真空蒸発法)

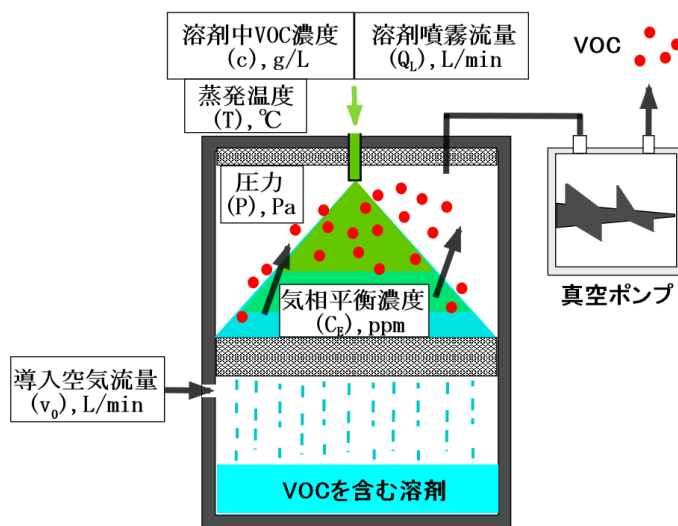


図 2-2-2 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生と吸収された VOC の蒸発分離の概略図

(2) 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤からの IPA 蒸発分離の理論的考察

任意温度(T, °C)における IPA の飽和蒸気圧(P_{sat} , mmHg) は、(2-2-1)式に示した Antoine の式より算出できる。

$$\log P_{sat} = A - \frac{B}{C+T} \dots (2-2-1)$$

A、B、C は Antoine 定数であり物質によって固有の値を示す。(2-2-1)式より 25、50°Cにおける IPA 飽和蒸気圧はそれぞれ 5, 932、23, 572Pa である²⁹⁾。

また、本真空容器内の任意の圧力(P, Pa)における IPA 平衡蒸発濃度(C_E , ppm)は、(2-2-2)式で表され、実際の IPA 蒸発濃度(C, ppm)は、蒸発係数(β)を考慮した(2-2-3)式で表される。

$$C_E = \frac{P_E}{P} \times 10^6 = \frac{P_{sat} \times X}{P} \times 10^6 \dots (2-2-2)$$

$$C = \frac{P_{sat} \times \beta \times X}{P} \times 10^6 \dots (2-2-3)$$

P_E [Pa]: IPA 平衡蒸気圧 β [-]: 蒸発係数 X [-]: IPA モル分率

(2-2-1)式より、加温により飽和蒸気圧(P_{sat} , Pa)を増加させることで、溶剤から蒸発する IPA 蒸発濃度(C, ppm)を増大できる。

次に、廃溶剤から蒸発分離する IPA 理論回収率(y , %)は、IPA 蒸発濃度(C, ppm)と導入空気流量(v_0 , L/min)の積で表される IPA 蒸発量を溶剤中 IPA 濃度(c , g/L)と溶剤噴霧流量(Q_L , L/min)の積で表される IPA 導入量で割った(2-2-4)式で示される。

$$y[\%] = \frac{C_T[\text{ppm}] \times 10^{-6} \times v_0[\text{L/min}] \times 60.1[\text{g/mol}]}{24.45[\text{L/mol}]} \times \frac{1}{c[\text{g/L}] \times Q_L[\text{L/min}]} \times 100 \dots (2-2-4)$$

また、(2-2-1)～(2-2-4)式より、(2-2-5)式が導かれる。

$$y[\%] = \frac{P_{sat}[\text{Pa}] \times \beta \times X \times 60.1[\text{g/mol}]}{24.45[\text{L/mol}] \times c[\text{g/L}]} \times \frac{v_0[\text{L/min}]}{P[\text{Pa}]} \times \frac{1}{Q_L[\text{L/min}]} \times 100 \dots (2-2-5)$$

(2-2-5)式より、飽和蒸気圧(P_{sat} , mmHg)と導入空気流量(v_0 , L/min)と真空容器内の圧力(P, Pa)との比 v_0/P とが大きいほど回収率(y , %)は高くなり、廃溶剤再生処理量を大きくできる。また、 v_0/P は真空ポンプ性能(排気速度)に依存する。

実際に蒸発分離した IPA 蒸発濃度(C, ppm)に対する蒸発係数(β)は(2-2-6)式で表される。ここで廃溶剤中に含まれる IPA が全て蒸発した場合の蒸発濃度を C_{max} とすると、 $C_E > C_{max}$ となる場合、IPA 蒸発濃度が C_E に達さないため、実際の蒸発濃度は C_E と大きく乖離する。従って $C_E > C_{max}$ となる場合、 C_{max} を基準にした(2-2-7)式で蒸発係数(β)は表される。

$$\beta = \frac{C}{C_E} \dots (2-2-6)$$

$$\beta = \frac{C}{C_{max}} \dots (2-2-7)$$

2.2.2 「空気流動真空蒸発法」による VOCC (揮発性有機塩素化合物) を吸収した廃溶剤の再生処理

(1) 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤からの DCM 蒸発分離の理論的考察

任意温度 (T, °C) における DCM の飽和蒸気圧 (P_{sat} , mmHg) は、(2-2-1) 式に示した Antoine の式より算出できる。

$$\log P_{sat} = A - \frac{B}{C+T} \dots (2-2-1)$$

A、B、C は Antoine 定数であり物質によって固有の値を示す。(2-2-1) 式より 25、50°C における DCM 飽和蒸気圧はそれぞれ 58, 095、144, 086 Pa である²⁹⁾。

また、本真空容器内の任意の圧力 (P, Pa) における DCM 平衡蒸発濃度 (C_E , ppm) は、(2-2-2) 式で表され、実際の DCM 蒸発濃度 (C, ppm) は、蒸発係数 (β) を考慮した (2-2-3) 式で表される。

$$C_E = \frac{P_E}{P} \times 10^6 = \frac{P_{sat} \times X}{P} \times 10^6 \dots (2-2-2)$$

$$C = \frac{P_{sat} \times \beta \times X}{P} \times 10^6 \dots (2-2-3)$$

P_E [Pa]: DCM 平衡蒸気圧 β [-]: 蒸発係数 X [-]: DCM モル分率

(2-2-1) 式より、加温により飽和蒸気圧 (P_{sat} , Pa) を増加させることで、溶剤から蒸発する DCM 蒸発濃度 (C, ppm) を増大できる。

次に、廃溶剤から蒸発分離する DCM 理論回収率 (y, %) は、DCM 蒸発濃度 (C, ppm) と導入空気流量 (v_0 , L/min) の積で表される DCM 蒸発量を溶剤中 DCM 濃度 (c, g/L) と溶剤噴霧流量 (Q_L , L/min) の積で表される DCM 導入量で割った (2-2-4) 式で示される。

$$y[\%] = \frac{C_T[\text{ppm}] \times 10^{-6} \times v_0[\text{L/min}] \times 60.1[\text{g/mol}]}{24.45[\text{L/mol}]} \times \frac{1}{c[\text{g/L}] \times Q_L[\text{L/min}]} \times 100 \dots (2-2-4)$$

また、(2-2-1) ~ (2-2-4) 式より、(2-2-8) 式が導かれる。

$$y[\%] = \frac{P_{sat}[\text{Pa}] \times \beta \times X \times 84.9[\text{g/mol}]}{24.45[\text{L/mol}] \times c[\text{g/L}]} \times \frac{v_0[\text{L/min}]}{P[\text{Pa}]} \times \frac{1}{Q_L[\text{L/min}]} \times 100 \dots (2-2-8)$$

(2-2-8) 式より、飽和蒸気圧 (P_{sat} , mmHg) と導入空気流量 (v_0 , L/min) と真空容器内の圧力 (P, Pa) との比 v_0/P とが大きいほど回収率 (y, %) は高くなり、廃溶剤再生処理量を大きくできる。また、 v_0/P は真空ポンプ性能 (排気速度) に依存する。

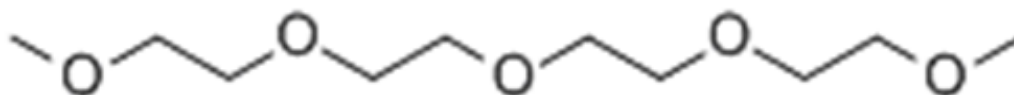
実際に蒸発分離した DCM 蒸発濃度 (C, ppm) に対する蒸発係数 (β) は (2-2-6) 式で表される。ここで廃溶剤中に含まれる DCM が全て蒸発した場合の蒸発濃度を C_{max} とすると、 $C_E > C_{max}$ となる場合、DCM 蒸発濃度が C_E に達さないため、実際の蒸発濃度は C_E と大きく乖離する。従って $C_E > C_{max}$ となる場合、 C_{max} を基準にした (2-2-7) 式で蒸発係数 (β) は表される。

$$\beta = \frac{C}{C_E} \dots (2-2-6) \quad \beta = \frac{C}{C_{max}} \dots (2-2-7)$$

(2) 溶剤の種類による VOCC(揮発性有機塩素化合物)の蒸発分離による回収率の理論的考察

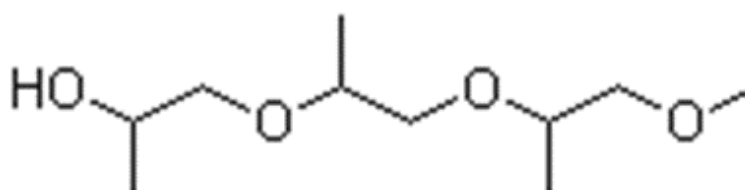
DCM、TCE の除去液の溶剤としては、①DCM、TCE の溶解性が高いこと、②DCM、TCE との沸点差を持たせるために高沸点であること、③溶剤の噴霧を行うために低粘性であること、④有害性や引火性など扱う上で安全であることを考慮する必要がある。そこで、20 種類の高沸点グリコール系溶剤を検討した結果、昨年・平成 25 年度は、Tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME)を選択して、溶剤中 DCM を 40℃で 80%以上の回収率で蒸発分離することができた。

しかしながら、TEGDM は、1 斗缶当たり 4 万円と高価であることが課題である。そこで、DCM の溶解性では、TEGDME と比較してやや劣るが、価格が 1/4 である Tripropylene glycol methyl ether(TPGME)を用いて、DCM、TCE の蒸発分離について検討した。TEGDME と TPGME の構造式と物理化学的性状について図 2-2-3 に示す^{6)、9)}。



TEGDME (Tetraethylene glycol dimethyl ether)

melting point : -33°C , boiling point : 275°C ,
vapor pressure : $0.01\text{hPa}(20^{\circ}\text{C})$, density : $1.01\text{g}/\text{cm}^3$,
Henry' s constant (DMC/TEGDME) : $22.3\text{cm}^3/\text{mol}(25^{\circ}\text{C})$



TPGME (Tripropylene glycol methyl ether)

melting point : -77°C , boiling point : 241°C ,
vapor pressure : $0.03\text{hPa}(25^{\circ}\text{C})$, density : $0.967\text{g}/\text{cm}^3$,
Henry' s constant (DMC/TPGME) : $32.2\text{m}^3/\text{mol}(25^{\circ}\text{C})$

図 2-2-3 TEGDME と TPGME の構成式と物理化学的性状

溶剤から蒸発分離する VOCC の回収率(y)は、(2-2-9)式で表わされる。

$$y(\%) = \frac{P_{sat} \times \beta \times x}{P} \times V_0 \times \frac{1}{24.45} \times \frac{100}{x \times L} \dots (2-2-9)$$

P_{sat} [Pa] : 飽和蒸気圧、 β [-] : 補正係数、 x [-] : モル分率、
 P [Pa] : 真空容器内圧力、 V_0 [L/min] : 導入空気流量、
 L [mol/min] : 溶剤モル流量

飽和蒸気圧(P_{sat})は Antoine の(2-2-1)式から得られる値で、蒸発温度のみに依存する。(Antoine の(2-2-1)式での P_{sat} の単位は mmHg で表わされている)

$$\log P_{sat} = A - \frac{B}{C+T} \dots (2-2-1)$$

P_{sat} [mmHg] : 飽和蒸気圧、 A, B, C [-] : 定数、 T [°C] : 蒸発温度

(2-2-9)式において溶剤に関わるパラメーターとして考えられるのは溶剤モル流量(L)である。溶剤モル流量(L)は、溶媒分子量(M_L)、密度(ρ)から(2-2-10)式で表わされる。

$$L = \frac{Q_L \times \rho \times 10^3}{M_L} \dots (2-2-10)$$

L [mol/min] : 溶剤モル流量、 Q_L [L/min] : 溶剤噴霧流量、
 ρ [g/cm³] : 溶剤密度、 M_L [g/mol] : 溶剤分子量

(2-2-9)式に(2-2-10)式を導入すると(2-2-11)式となる。(2-2-11)式より、回収率(y)は VOCC の飽和蒸気圧(P_{sat})、真空ポンプの性能(V_0/P)、溶剤分子量(M_L)に比例し、溶剤導入量(Q_L)、溶剤密度(ρ)に反比例することがわかる。

$$y(\%) = P_{sat} \times \beta \times \frac{V_0}{P} \times \frac{1}{2445} \times \frac{100}{Q_L \times \rho \times 10^3} \times M_L \dots (2-2-11)$$

一方、ヘンリー則は、揮発性の溶質を含む希薄溶液が気相と平衡にあるときには、気相内の溶質の分圧は溶液中の濃度に比例する関係のもと成り立つ法則であり、(2-2-12)式で表わされる。

$$m = \frac{y}{x} = \frac{P_v}{P_0} \dots (2-2-12)$$

m [-] : ヘンリー定数、 y [-] : 気相モル分率、 x [-] : 液相モル分率
 P_v [Pa] : 分圧、 P_0 [Pa] : 大気圧

また、ラウール則は、混合溶液の各成分の蒸気圧はそれぞれの純液体の蒸気圧と混合溶液中のモル分率の積で表される関係のもと成り立つ法則で、(2-2-13)式のように表される。

$$P_v = P_{sat} \times x \dots (2-2-13)$$

さらに、(2-2-13)式におけるラウール則は理想溶液のもとに成り立つ式であり、実際に用いる溶液では理想溶液になることは考えにくい。このような非理想溶液を扱うときは溶質と溶媒の相互作用を考慮した活量が与えられる。活量はモル分率と活量係数をかけたもので表されるため、(2-2-13)式は、(2-2-14)式で表わされる。

$$P_v = P_{sat} \times x \times \beta \cdots (2-2-14)$$

β [-]: 活量係数

ヘンリー則の(2-2-12)式、ラウール則の(2-2-14)式から、ヘンリー一定数(m)は、(2-2-15)式で表わされる。

$$m = \beta \frac{P_{sat}}{P_0} \cdots (2-2-15)$$

(2-2-15)式を(2-2-11)式へ導入し、(2-2-16)式が得られる。

$$y(\%) = \frac{P_0 V_0}{P} \times \frac{1}{24.45} \times m \times \frac{100}{Q_L \times \rho \times 10^3} \times M_L \cdots (2-2-16)$$

(2-2-16)式において(2-2-17)式のボイル則と(2-2-18)式のヘンリー一定数(H)の単位換算式から、VOCC回収率(y)は、(2-2-19)式で表わされる。

$$PV = P_0 V_0 \cdots (2-2-17)$$

$$H[cm^3/mol] = \frac{m \times M_L}{\rho} \cdots (2-2-18)$$

$$y(\%) = H \times V \times \frac{100}{24.45 \times Q_L \times 10^3} \cdots (2-2-19)$$

V [L/min]: 真空ポンプ排気速度

(2-2-19)式より、VOCC回収率(y)は、ヘンリー一定数(H)とポンプ排気速度(V)に比例し、噴霧流量(Q_L)に反比例することがわかる。

2.2.3 廃溶剤から蒸発分離した VOC の冷却凝縮による回収

(1) 廃溶剤から蒸発分離した IPA の冷却凝縮による回収

「空気流動真空蒸発法」により、廃溶剤から IPA は蒸発し真空ポンプから排気される。真空ポンプから排気される IPA は親水性であり、沸点が比較的 low、一般的に用いられている粒状活性炭への吸着では効率よく除去することができない。また、折角、廃溶剤から蒸発分離した IPA を粒状活性炭へ吸着させれば、IPA を再生利用することもできず、IPA を吸着した粒状活性炭も産業廃棄物として処理しなければならない。そこで、真空ポンプから排気される IPA は、再生利用する上では冷却凝縮して回収することが必要である。

IPA の融点は -89.5°C 以下である。また、多くの VOC の融点も -80°C 程度であることから、冷却凝縮温度を -80°C にすることで効率的に IPA を回収できる。また、真空ポンプからの排気ガス中には IPA だけでなく水蒸気も含まれている。水蒸気の融点は 0°C であるため、 -80°C で冷却すると冷却管内で氷結し、冷却管を閉塞させ、排気ガスが流れなくなる。

そこで、冷却管内での水の氷結を防ぐために、図 2-2-4 に示す様に、排気ガスをまず 0°C に設定された冷却管で冷やして水蒸気と一部の IPA を回収し、次に、 -80°C に設定された冷却管で、VOC を冷却凝縮する 2 段階の冷却凝縮を行った。

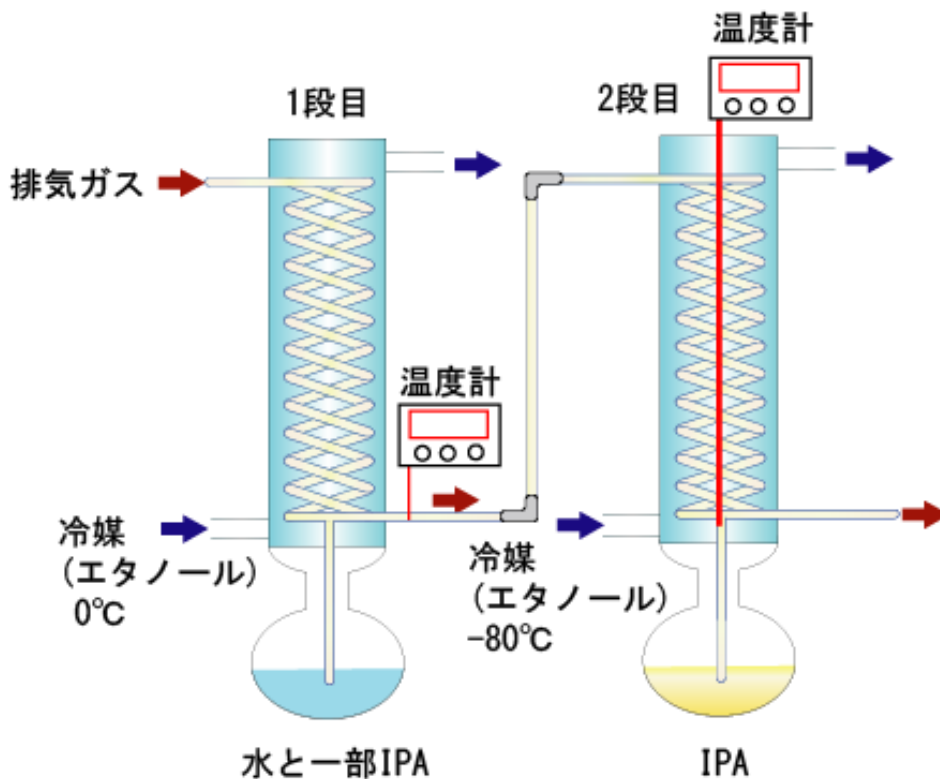


図 2-2-4 排気ガス中水蒸気および IPA の 2 段階冷却凝縮による回収装置の概要

(2) 廃溶剤から蒸発分離した VOCC の冷却凝縮による回収

1) 揮発性有機化塩素化合物 (VOCC) について

表 2-2-1 に VOCC の中でも有害性の高い塩素を含む揮発性有機化塩素化合物 (VOCC) の 7 種類の物理化学的性状と許容濃度をまとめて記した^{30)~36)}。平成 22 年度における VOCC は年間 3.7 万 t 排出されており、その 43% をジクロロメタン (DCM : Dichloro methane)、33% をトリクロロエチレン (TCE : Trichloro ethylene)、10% をテトラクロロエチレン (PCE : Perchloro ethylene) が占めている。主に、工業用洗浄剤及びドライクリーニングの溶剤として使用されている。VOCC はいずれも健康有害性を有しており、発がん性や臓器障害を引き起こすことが知られているため、厚生労働省により VOCC の許容濃度は、DCM : 50ppm、TCE : 10ppm、PCE : 50ppm に定められている。最近では、印刷会社での従業員のジクロロメタン、1,2-ジクロロプロパンによる胆管がん発症の問題が起これ、1,2-ジクロロプロパン (DCP : Dichloro propane) については、許容濃度を 10ppm に定める労働法が 2013 年 10 月 1 日に改正された。

表 2-2-1 各 VOCC の物理化学的性状と許容濃度^{30)~36)}

化学物質名	分子量, g/mol	沸点, °C	引火点, °C	凝固点, °C	蒸気圧, Pa	管理濃度,ppm	
						日本	アメリカ
1 ジクロロメタン (二塩化メチレン)	85	40	なし	-97	47400 (20°C)	50	25
2 1,2-ジクロロエタン (二塩化エチレン)	99	84	13	-36	10500 (25°C)	10	1
3 1,2-ジクロロプロパン	113	96	16	-100	27900 (20°C)	1	10
4 1,3-ジクロロプロパン	113	121	21	-100	2400 (25°C)	未設定	未設定
5 1,1,1-トリクロロエタン	133	74	なし	-33	16500 (25°C)	200	350
6 トリクロロエチレン	131	87	なし	-85	7700 (20°C)	10	100
7 テトラクロロエチレン	166	121	なし	-22	2500 (25°C)	50	100

*1,2-ジクロロプロパンの許容濃度については 2013 年 5 月 14 日に産業衛生学会が暫定的に定めたもの。

2) VOCC の冷却凝縮について

VOCC の中で広く使用されている DCM は分子量が小さく、沸点が 40℃ と非常に低く室温で蒸発する特徴があり、活性炭などの吸着剤ではほとんど除去できないといった問題がある。そこで、排気ガス中の DCM を冷却凝縮して除去する方法が使用されている。冷却凝縮法とは、排気ガスを冷却して排気ガス中 DCM を気体から液体に凝縮し回収する方法である。図 2-2-5 に低温領域の蒸気圧を算出できる Riedel 式により算出した各温度に対する各種 VOCC の飽和濃度を示した³⁷⁾。

Riedel 式³⁸⁾は、蒸気圧を推算する初歩の式である Clausius-Clapeyron 式 ($\ln P_{sat} = A - B/T$) を応用したものであり (2-2-20) 式で示される。Riedel 式は Antoine 式に比べると精度は劣るとされているものの、Antoine 定数が未知の物質や Antoine 式適用可能な範囲を超える温度の飽和蒸気圧を推算することができる。

$$\ln P_{vpr} = A - \frac{B}{T_r} + C \ln T_r + D T_r^6 \quad \dots (2-2-20)$$

$$\left(\begin{array}{l} P_{vpr} = \frac{P_{sat}}{P_c} \\ T_r = \frac{T}{T_c} \end{array} \right)$$

P_{vpr} : 対臨界圧力 T_r : 対臨界温度 A, B, C, D : 定数
 P_{sat} [atm] : 飽和蒸気圧 P_c [atm] : 臨界圧力
 T [K] : 温度 T_c [K] : 臨界温度

また定数 A~D は (2-2-21) 式に示すように、物質の沸点 (T_b)、臨界圧力 (P_c)、臨界温度 (T_c) に依存し、それらのデータがあれば求められる。

$$\left. \begin{array}{l} A = -35Q, \quad B = -36Q, \quad C = 42Q + \alpha_c, \quad D = -Q \\ Q = 0.0838(3.758 - \alpha_c) \\ \alpha_c = (0.315\Psi_b + \ln P_c) / (0.0838\Psi_b - \ln(T_b/T_c)) \\ \Psi_b = -35 + 36/(T_b/T_c) + 42 \ln(T_b/T_c) - (T_b/T_c)^6 \end{array} \right\} \dots (2-2-21)$$

飽和濃度は、(2-2-22) 式に示すように大気圧と VOCC 飽和蒸気圧の比で求めることができる。

$$C_{sat} = \frac{P_{sat}}{P_0} \times 10^6 [ppm] \quad \dots (2-2-22)$$

C_{sat} [ppm] : 飽和濃度 P_{sat} [Pa] : 飽和蒸気圧
 P_0 [Pa] : 大気圧 (101325 Pa)

DCM の場合、 -100°C に冷却しないと許容濃度 50ppm 以下にならず、許容濃度が 10ppm と厳しい TCE の場合も -90°C に冷却する必要がある、許容濃度以下にするには、いずれの場合も凝固点以下 (DCM: -97°C 、TCE: -85°C) の -100°C 程度に冷却しなければならない。

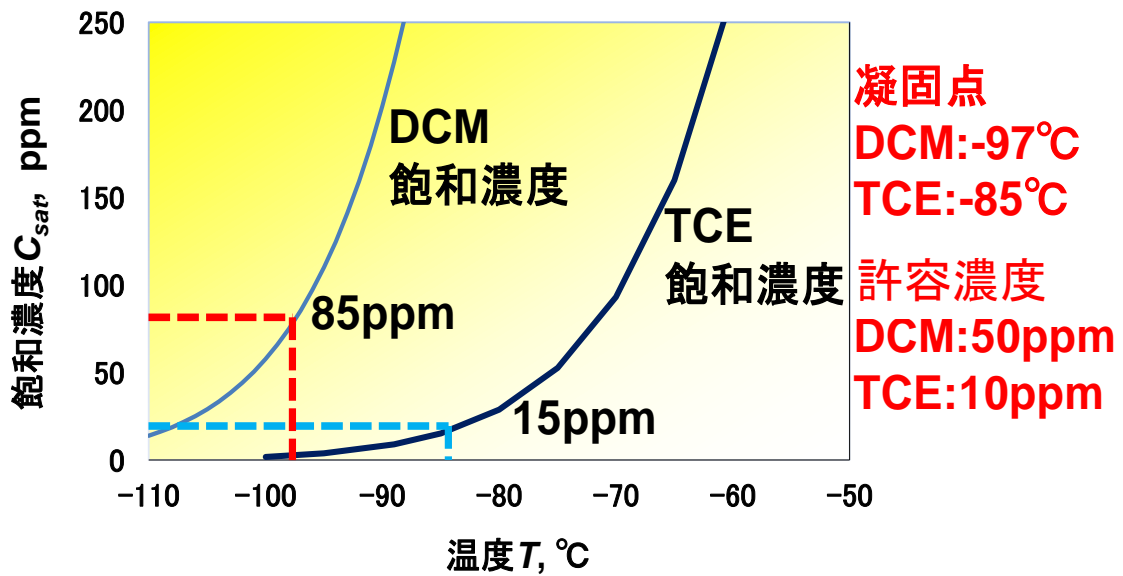


図 2-2-5 Riedel 式によって算出した各温度に対する DCM, TCE の飽和濃度

図 2-2-6 に、高濃度および希薄濃度における VOCC の冷却凝縮の相違を示した。50,000ppm (5%) の高濃度 VOCC は排気ガス中での密度が高く、冷却して容易に気体から液体に凝縮できるが、1/1000 の 50ppm の希薄濃度 VOCC は排気ガス中での密度が低く、簡単に気体から液体に凝縮できないことが考えられる。大気中の水蒸気が凝縮して雲粒が生成する場合に、凝縮の場となる凝結核が必要であり、排気ガス中 VOCC の冷却凝縮においても、VOCC 濃度が希薄な場合には、同様に、何らかの凝縮の場が必要である。

排気ガス中高濃度 VOCC を物理的に冷却凝縮して回収する方法は有効な方法であるが、設定された 50ppm といった希薄な許容濃度以下にするには、根本的な問題が残されていた。従来技術では、排気ガス中高濃度 VOCC を 99% 冷却凝縮して回収し、残り 1% の希薄濃度の VOCC は活性炭等の吸着剤で除去処理することで、VOCC 濃度を許容濃度以下にすることで対応してきた。しかしながら、DCM などの活性炭等の吸着剤で除去処理できないものについては、問題が解決されないのが現状である。

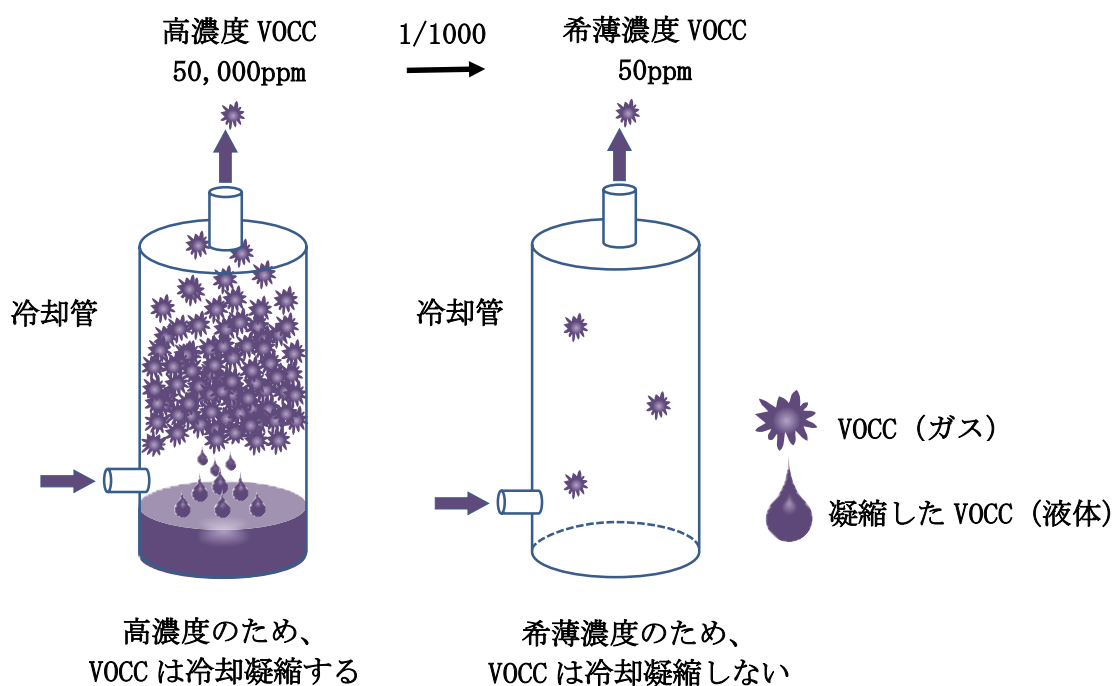


図 2-2-6 高濃度および希薄濃度における VOCC の冷却凝縮の相違

3) ハイブリット型冷却管を用いた VOCC 冷却凝縮装置

VOCC 濃度が希薄な場合、冷却管内の VOCC が許容濃度以下に冷却凝縮できない問題を解決するために、本研究では、雲粒の生成に必要となる凝結核と同様に、冷却管内の VOCC を凝縮する場として金属カットウールを検討した。具体的には、銅製蛇管型冷却管を利用して、空気温度を -97°C 程度に冷却し大部分の VOCC を冷却凝縮し、その後に、銅カットウール（太さ $200\mu\text{m}$ ）を充填した銅製冷却管（直管、管径 9.5mm 、長さ 20cm ）で希薄濃度の VOCC を冷却凝縮する 2 段階の図 2-2-7 に示すハイブリット型 VOCC 冷却凝縮装置を試作した。

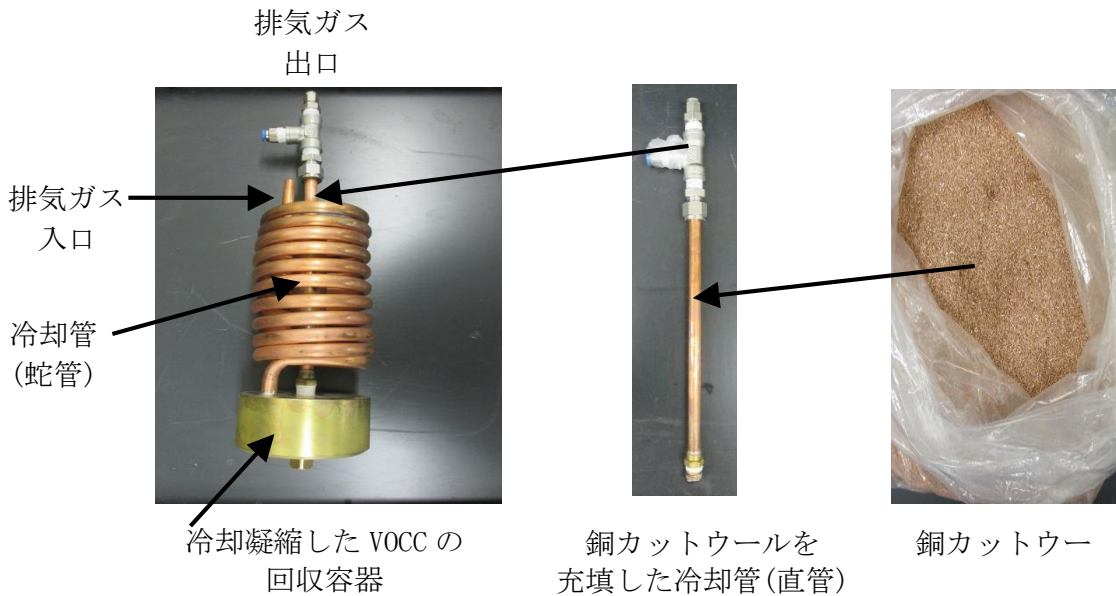


図 2-2-7 冷却管 (蛇管) とカット銅ウールを充填した冷却管 (直管) とを
組合せたハイブリット型冷却管を用いた VOCC 冷却凝縮装置

参考文献

- 1) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
イソプロピルアルコール (2006)
- 2) 小川洋輝ら, 初めての半導体洗浄技術, 82-83(2002)
- 3) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
エチレングリコール(2009)
- 4) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
ジエチレングリコール(2006)
- 5) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル(2010)
- 6) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
トリプロピレングリコールメチルエーテル(2012)
- 7) 東邦化学工業株式会社 (製品紹介、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル) HP,
<http://www.toho-chem.co.jp/products/structure/>
- 8) 東邦化学工業株式会社 (製品紹介、トリエチレングリコールジメチルエーテル) HP,
<http://www.toho-chem.co.jp/products/structure/>
- 9) 東邦化学工業株式会社 (製品紹介、テトラエチレングリコールジメチルエーテル) HP,
<http://www.toho-chem.co.jp/products/structure/>
- 10) 東邦化学工業株式会社 (製品紹介、ジプロピレングリコールジメチルエーテル) HP,
<http://www.toho-chem.co.jp/products/structure/>
- 11) 東邦化学工業株式会社 (製品紹介、トリプロピレングリコールジメチルエーテル) HP,
<http://www.toho-chem.co.jp/products/structure/>
- 12) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
ジエチレングリコールジエチルエーテル(2012)
- 13) 東邦化学工業株式会社 (製品紹介, トリエチレングリコールブチルメチルエーテル) HP,
<http://www.toho-chem.co.jp/products/structure/>
- 14) 東邦化学工業株式会社 (製品紹介, ジエチレングリコールブチルメチルエーテル) HP,
<http://www.toho-chem.co.jp/products/structure/>
- 15) 東邦化学工業株式会社 (製品紹介, ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート) HP,
<http://www.toho-chem.co.jp/products/structure/>
- 16) 東邦化学工業株式会社 (製品紹介, トリエチレングリコールモノメチルエーテル) HP,
<http://www.toho-chem.co.jp/products/structure/>
- 17) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
ジエチレングリコールジメチルエーテル(2009)
- 18) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
ジエチレングリコールモノメチルエーテル(2009)
- 19) 東邦化学工業株式会社 (製品紹介、ジエチレングリコールジブチルエーテル) HP,
<http://www.toho-chem.co.jp/products/structure/>

- 20) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(2006)
- 21) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
ジエチレングリコールモノブチルエーテル(2010)
- 22) 東邦化学工業株式会社 (製品紹介, 3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール) HP,
<http://www.toho-chem.co.jp/products/structure/>
- 23) 株式会社イノアックコーポレーション SPONGE21.com : <http://www.sponge21.com>
- 24) 化学装置コストハンドブック, 斉藤義巳, 工業調査会(1977)
- 25) Aegle Fredenslund et al., *AIChE Journal*, 21, 6, 1086 (1975)
- 26) R. Hadjoudj et al., *Ind Eng Chem Res*, 43, 2238-2246 (2004)
- 27) 中山 恒, エネルギー工学のための熱交換技術入門, オーム社, 43-49 (1981)
- 28) F. Heymes et al., *Chemical Engineering Science*, 62, 9, 2576-2589(2007)
- 29) 化学便覧基礎編改訂5版, 丸善(1999)
- 30) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
ジクロロメタン(2006)
- 31) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
トリクロロエチレン(2009)
- 32) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
テトラクロロエチレン(2010)
- 33) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
1,2-ジクロロエタン(2010)
- 34) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
1,2-ジクロロプロパン(2009)
- 35) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
1,3-ジクロロプロパン(2012)
- 36) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート
1,1,1-トリクロロエタン(2009)
- 37) 佐藤一雄, 物性定数推算法, 丸善(1954)
- 38) Riedel L., *Chem. Eng. Tech.*, 26, 83-89(1954)

3. 結果と考察

3.1 除去液噴霧による排気ガス中 VOC(揮発性有機化合物)の除去処理技術

3.1.1 PUF(ポリウレタンフォーム)を用いた除去液噴霧による排気ガス中 IPA の除去処理

(1) 試作装置による排気ガス中 IPA 除去効率の測定

図 3-1-1 と図 3-1-2 に、試作装置による排気ガス中 IPA 除去効率の測定のための高濃度 IPA ガス除去実験の概略図と実際の装置の写真をそれぞれ示した。IPA ガスの発生は、廃溶剤再生に使用する「空気流動真空蒸発法」を用いた廃溶剤再生装置を使用した¹⁾。IPA を含む溶剤 (DEHA、アジピン酸ジ2-エチルヘキシル²⁾) から IPA を蒸発分離し、蒸発した数千 ppm の高濃度 IPA ガスを空気希釈混合し 200ppm 程度の IPA ガスを調製した。排気ガス中 IPA 濃度は、PID 分析計 (Industrial Scientific Corporation 製 VX500) を使用して連続的に IPA 濃度のモニタリングを行った。除去液 (TPGME) 噴霧には、(株)いけうち製噴霧ノズル (BBXP008PDVF) を使用した。また、排気ガス通気風量: 1m³/min、除去液噴霧流量: 1L/min に設定し、排気ガスと除去液の導入が並流になるように上から下へ流した。

排気ガス中 IPA 除去処理装置のガラス製円筒内 (内径 29cm) に厚さ 20cm の PUF (MF-20) を充填物としてセットし、装置に室内空気を導入し、風速計 (日本カノマックス (株) 製 アネモマスター) を用いて装置入口と出口の風量を測定した。その結果、入口と出口の風量は一致し、実験装置で空気漏れがないことを確認した。除去処理装置の入口、出口、ガラス製円筒内の温度を温度センサーで測定した。次に、除去液 (TPGME³⁾) を噴霧する前に実験装置の入口及び出口の排気ガス中 IPA 濃度をそれぞれ測定した。入口と出口での IPA ガス濃度はほぼ一致し、除去液が噴霧されない場合には、除去処理装置内で VOC ガスが除去されないことが確認できた。

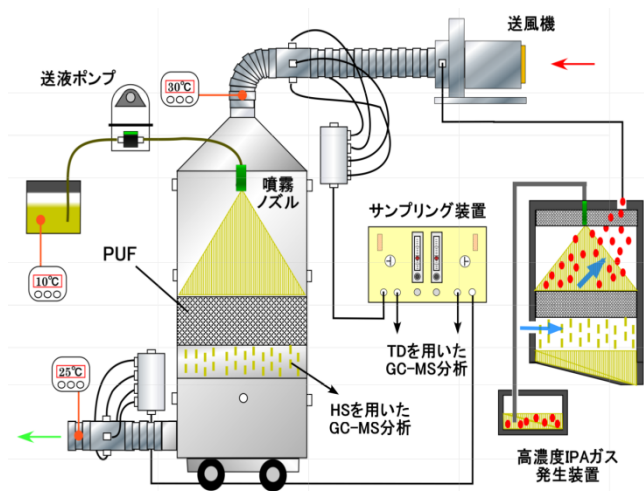


図 3-1-1 並流条件での高濃度 IPA ガス除去実験概略図

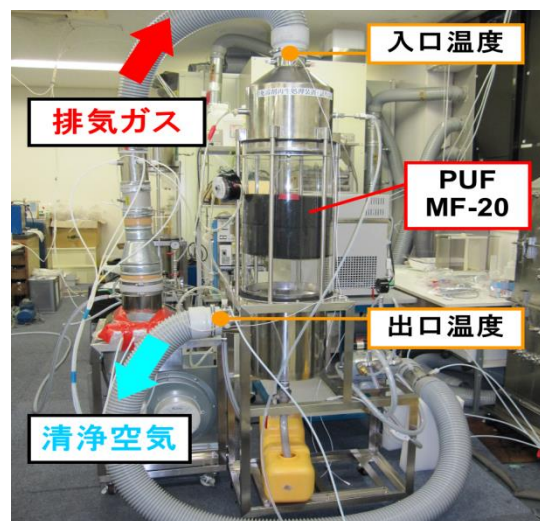


図 3-1-2 並流条件での IPA 除去実験装置

実験装置の入口、出口において、サンプリング装置を用いて3分おきに2分間、2L/minで試料ガスをテドラーバックへ捕集した。実験は除去液を噴霧してから5分～15分の間に5回試料ガス採取した。サンプリングした試料ガス中IPA濃度の測定にはGC-MS分析計（SHIMADZU製QP2010）を使用して、実験装置入口、出口でのIPA濃度を分析し、その濃度差から除去効率を算出した。除去効率の算出は(3-1)式に示す。

$$\text{除去効率(\%)} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \dots (3-1)$$

C_1 : 除去装置入口のVOC濃度 C_2 : 除去装置出口のVOC濃度

表3-1-1に、実験で得られた排気ガス中IPA除去効率と研究方法の項の理論式(3-2)式により算出した理想除去効率をそれぞれ示した。ガス吸収温度を実験装置入口と出口との平均温度とし、ガス吸収温度が18.7℃の場合、IPA理想除去効率66.7%に対して、実測したIPA除去効率は62.5%となり、両者の値はほぼ一致した。ガス吸収温度が26.4℃、30℃の場合においても、IPA理想除去効率と実測したIPA除去効率は、56.4%と55.1%（26.4℃）、49.9%と48.2%（30℃）とほぼ同じ値となり、試作した排気ガス中IPA除去装置は、理論式に基づき設計できることが確認できた⁴⁾。

$$\text{R. E. [\%]} = \frac{\frac{RT}{P_0 H} \frac{1}{Q}}{1 + \frac{RT}{P_0 H} \frac{1}{Q}} \times 100 \dots (3-2)$$

除去液噴霧流量(L)と排気ガス通気風量(Q)との比(L/Q)が一定であれば、IPA理想除去効率(R. E.)はヘンリー定数(H)に依存し、ヘンリー定数(H)が小さくなるほど除去効率は高くなる。一方、ヘンリー定数(H)は温度に依存し、温度が低くなる程小さな値となる。今回の実験結果から、ガス吸収温度が10℃低下するとIPA除去効率は10%程度上昇し、ガス吸収温度が低い程、排気ガス中IPA除去効率は高くなった。

実際に溶剤(TPGME)に対するIPAのヘンリー定数を15℃～35℃の温度範囲で測定した結果、溶剤(TPGME)に対するIPAのヘンリー定数の温度依存性の実験式は(3-3)式で表される⁴⁾。(3-3)式を用いることで、任意ガス吸収温度におけるIPA理想除去効率(R. E.)を(3-2)式から算出することが可能となった。但し、排気ガス通気風量：1m³/min、除去液噴霧流量：1L/minに設定した。

$$\ln H = 22.50 - \frac{5854}{T} \dots (3-3)$$

図 3-1-3 に、(3-3)式から算出した各温度における溶剤(TPGME)に対する IPA のヘンリー定数(H)赤線) と(3-2)式から算出した各温度における IPA 理想除去効率(R. E.) (青線) とをそれぞれ示した。また、今回の実験で測定した各温度における IPA 除去効率 (表 3-1-1) も合わせてプロットした。ガス吸収温度が 30℃の場合、IPA 除去効率は 50%程度であるが、ガス吸収温度が 15℃となれば IPA 除去効率は 70%へ向上する。

IPA 理想除去効率(R. E.)は(3-2)式から算出でき、除去液噴霧流量(L)と除去液噴霧流量(L)との比(L/Q)を変えることで、即ち、除去液噴霧流量(L)を大きく、除去液噴霧流量(L)を小さくすることで、IPA 除去効率を向上することも可能である。

表 3-1-1 理想除去効率と実測除去効率の比較

ガス吸収温度, °C	IPA除去効率,%	
	理想除去効率	実測除去効率
18.7±0.1 (n=60)	66.7	62.5±3.6 (n=5)
26.4±0.2 (n=60)	55.1	56.4±1.6 (n=3)
30*	48.2*	49.9±3.4 (n=3)

通気風量 : 1m³/min 除去液 (TPGME) 流量 : 1L/min
 *入口温度 31.7℃のみのデータとなるため、参考値。

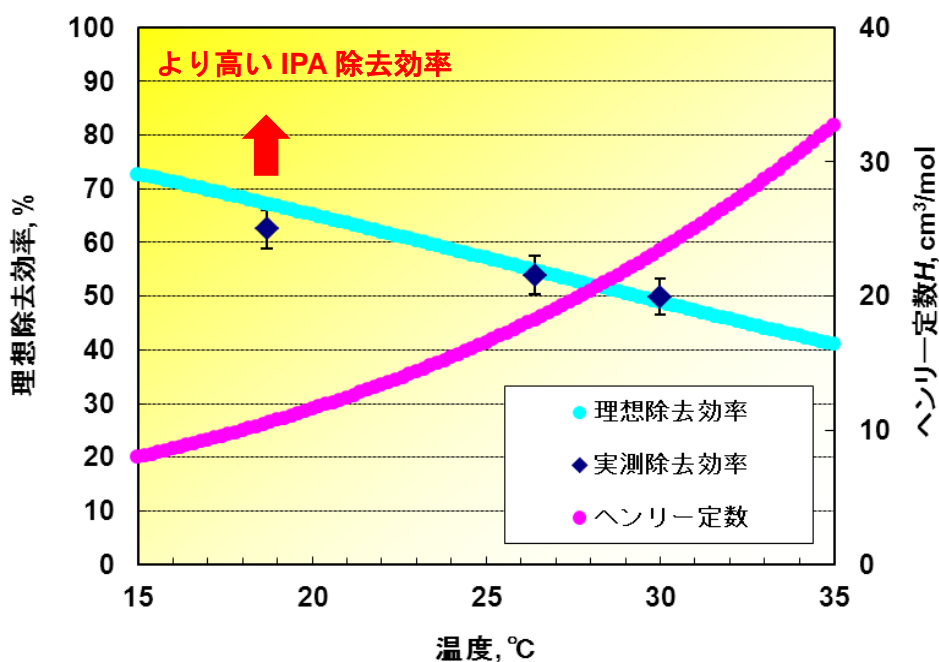


図 3-1-3 並流条件における IPA 除去効率の実験結果と温度に対するヘンリー定数

通気風量 : 1m³/min 除去液 (TPGME) 流量 : 1L/min

(2) 2段並流システムによる排気ガス中 IPA 除去効率の測定

本試作装置により、更に、90%以上の高い IPA 除去効率を得るために 2 段並流システムを用いることを検討した。排気ガス中 IPA の除去効率を高めるためには、除去装置の多段化が一般的に用いられる。

図 3-1-4 に、2 段並流システムによる IPA 除去の概略図を示した。2 段並流システムでは赤線で示した排気ガスは 1 段目から 2 段目へ流れ、青い点線で示した除去液については、逆に、2 段目から 1 段目へ流れ、各段においては並流条件でガス吸収を行う。単純に、除去装置を 2 段にし、それぞれの除去装置で除去液を噴霧すると除去液の使用量が 2 倍となってしまうが、排気ガスと除去液の各段に流れる順序が逆にすることで、除去液流量を 2 倍にする事なく気液の濃度差を作り出し、効率よく排気ガス中 IPA を除去することができる。

各段での物質収支式とヘンリー則から 2 段並流システムでの理想除去効率を算出すると、1 段目が(3-4)式、2 段目が(3-5)式、全体が(3-6)式で表される。

$$R.E._1 = \frac{y_0 - y_1}{y_0} \times 100 = \frac{\left[\frac{RT}{P_0 H Q}\right]^2}{1 + \frac{RT}{P_0 H Q} + \left[\frac{RT}{P_0 H Q}\right]^2} \times 100 \dots (3-4)$$

$$R.E._2 = \frac{y_1 - y_2}{y_1} \times 100 = \frac{\frac{RT}{P_0 H Q}}{1 + \frac{RT}{P_0 H Q}} \times 100 \dots (3-5)$$

$$R.E._{total} = \frac{y_0 - y_2}{y_0} \times 100 = \frac{\frac{RT}{P_0 H Q} + \left[\frac{RT}{P_0 H Q}\right]^2}{1 + \frac{RT}{P_0 H Q} + \left[\frac{RT}{P_0 H Q}\right]^2} \times 100 \dots (3-6)$$

図 3-1-5 の写真に示す 2 段並流システムでの排気ガス中 IPA 除去実験装置により、1 段並流と同様に排気ガス中 IPA 除去効率の測定を行った。実験条件は通気風量：1m³/min、除去液 (TPGME) 流量：1L/min に設定した。ガス吸収温度 (1 段と 2 段との平均温度) 26.6℃、21.9℃、16.9℃において実験を行った。

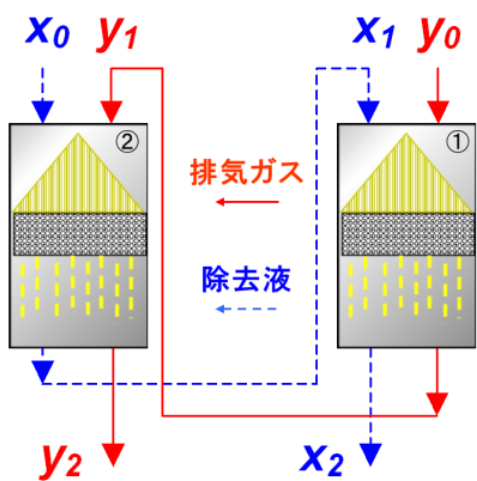


図 3-1-4 2 段並流システムの概略図

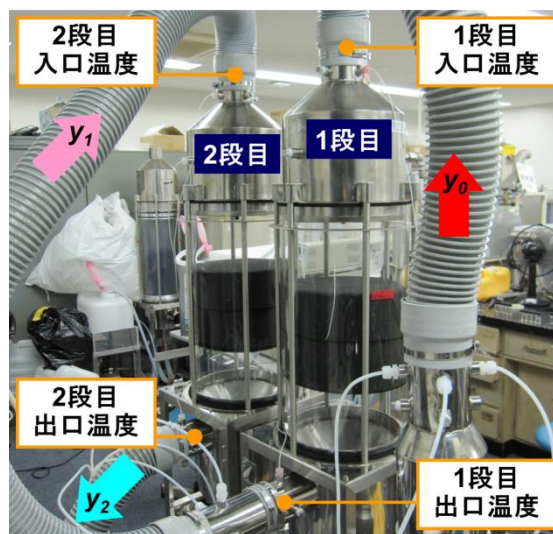


図 3-1-5 2 段並流システムでの IPA 除去実験装置

ガス吸収温度 16.9℃での実験結果を表 3-1-2 に示した。排気ガス中 IPA 濃度は、1 段目入口で 242ppm だったものが、1 段目出口で 84.8ppm、2 段目出口で 39.8ppm と減少し、IPA 除去効率は、1 段目で 65.0%、2 段目で 61.0%、全体で 86.4%と高い除去効率を得られた。また、(3-4)、(3-5)、(3-6)式から算出した理想除去効率は、1 段目で 65.0%、2 段目で 61.0%、全体で 86.4%となり、実測した IPA 除去効率は、理想除去効率とほぼ一致した結果となった。

図 3-1-6 に、各ガス吸収温度における 2 段並流システムによる排気ガス中 IPA 除去効率の測定結果と各吸収温度における理想除去効率（赤い点線）を示した。排気ガス中 IPA 除去効率の測定結果は、ほぼ理想除去効率と一致しており、2 段並流システムによる試作装置は、異なるガス吸収温度においても理論式通りに排気ガス中 IPA を除去できることが確認できた。また、図に示した 1 段並流による排気ガス中 IPA の除去効率と比較して、2 段並流システムにすることで 20%除去効率を向上することができ、ガス吸収温度を 15℃に設定すれば、90%以上の高効率で排気ガス中 IPA を除去できることが判った⁴⁾。

表 3-1-2 2 段並流システムでの IPA 除去効率の実験

(n=5)	y_0 , ppm	y_1 , ppm	y_2 , ppm	$R.E._1$, %	$R.E._2$, %	$R.E._{total}$, %
Ave.	242.1	84.8	33.0	65.0	61.0	86.4
S.D.	29.2	36.0	5.3	10.9	17.8	2.5
R.S.D., %	12.1	42.5	16.0	16.8	29.1	2.9

	1 段目	2 段目	Total
ガス吸収温度, °C (n=60)	17.9±0.1	15.9±0.1	
理想除去効率, %	63.6	73.9	90.5

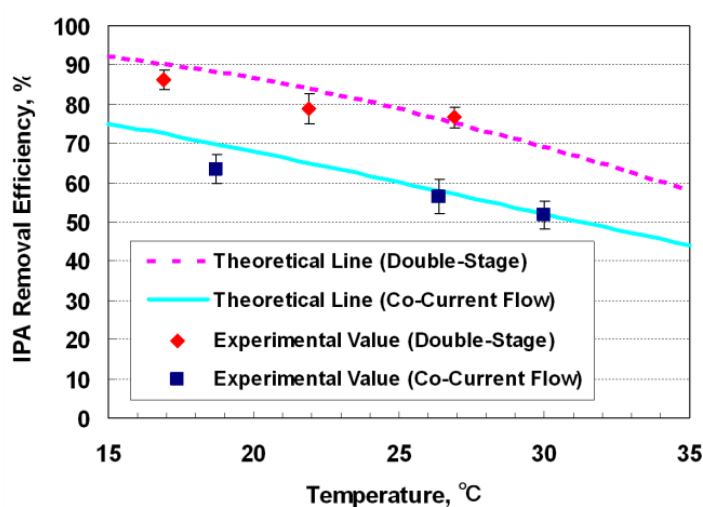


図 3-1-6 2 段並流システムでの IPA 除去効率の実験結果
 通気風量：1m³/min 除去液 (TPGME) 流量：1L/min

3.1.2 冷却フィンを用いた除去液噴霧による排気ガス中 VOCC (揮発性有機塩素化合物) の除去処理

(1) 冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置の概要

排気ガス中 VOCC を除去するために本研究では除去液として TEGDME⁵⁾ を検討しているが、例えば、DCM は沸点が 40℃ と低いため、室温における吸収では不十分である。より排気ガス中 DCM を効率良く除去するために、より低いガス吸収温度 DCM の除去を行う必要がある。

そこで、冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置を開発した。図 3-1-7 に、冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置の概略図を示す。一般的に冷却フィンは、熱交換をより素早く行えるよう伝熱面積を多く取るため、金属フィンを多層に重ねている。ここでは伝熱面積として広く取られた金属フィンを気液の接触面積としても扱うことで、金属フィン表面で除去液及び排気ガスを冷却するとともに、広範囲で気液を接触させ、より低い温度で排気ガス中 VOCC を効率的に除去することが可能である。

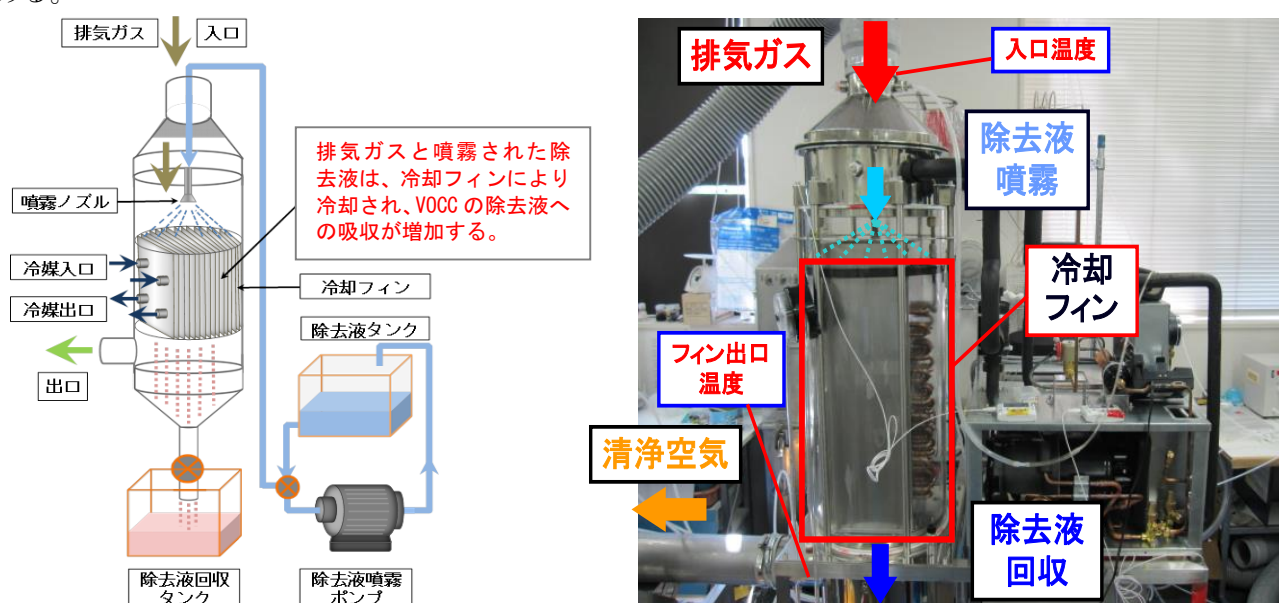


図 3-1-7 冷却フィンを用いた排気ガス中 VOCC 除去処理装置の概略図

並流条件 通気風量：1m³/min
 除去液 (TEGDME) 噴霧流量：0.97L/min
 噴霧ノズル：1 頭充円錐ノズル BBXP 008 PDVF (株式会社いけうち)
 噴霧圧力：0.40MPa 噴霧距離：約 13cm

また、表 3-1-3 に PUF と冷却フィンとの性能比較を示す^{6), 7)}。空隙率は冷却フィンのほうが PUF よりも 17% 低く、ガスが通過できる断面積は半分の大きさだが、長さを PUF の約 2 倍にしているため、結果的にガスが充填物を通り抜ける通過時間は、冷却フィンと PUF とでほぼ変わらない。また、気液接触面積も PUF と冷却フィンとで同等である。すなわち、充填物を冷却フィンに変更しても PUF 使用時と同等の除去効率が得られると予想され、かつ熱交換に必要な面積も十分に確保していると言える。

表 3-1-3 PUF と冷却フィンの比較

	PUF MF-20	冷却フィン
空隙率, %	97	80
ガス通過断面積, cm ²	640	326
通気速度, cm/s	26.0	51.1
長さ, cm	20	39.6
通過時間, s	0.77	0.78
気液接触面積, m ²	19.7	15.8
重量, kg	0.40	5.9

(2) 冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置による排気ガス中 DCM、TCE の除去効率の測定

図 3-1-8 に冷却フィンを用いた DCM 除去実験における各所の温度経時変化を、表 3-1-4 に冷却フィンを用いた DCM 除去実験結果を示した。あらかじめ除去液 (TEGDME) を $6.5 \pm 0.6^\circ\text{C}$ に冷却した上で除去実験を行ったところ、入口側排気ガス温度が $29.1 \pm 0.1^\circ\text{C}$ であったにも関わらずフィン出口において $2.1 \pm 0.4^\circ\text{C}$ まで温度低下した。そのため表 3-1-4 に示すように、DCM 除去効率は $74.8 \pm 3.1\%$ となった。

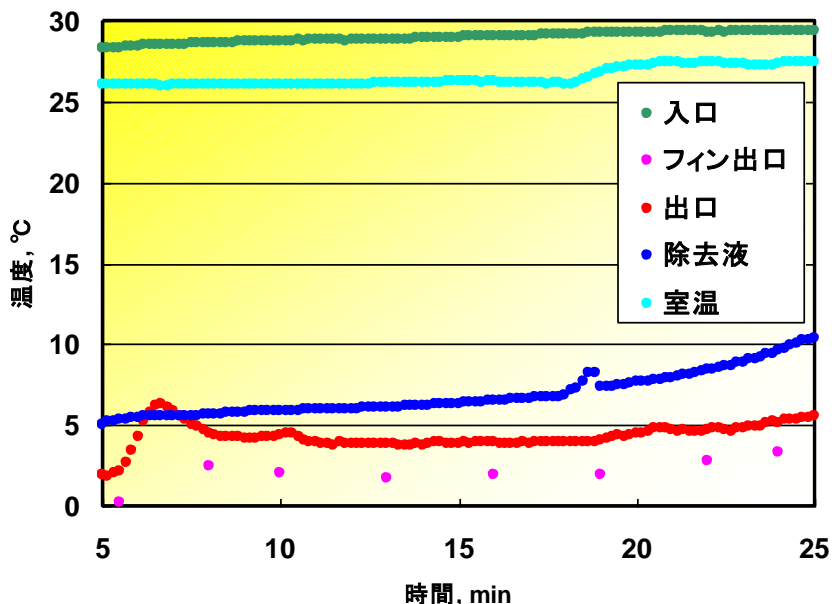


図 3-1-8 DCM 除去実験における各箇所の温度の経時変化

表 3-1-4 冷却フィンを用いた排気ガス中 DCM 除去処理装置による DCM の除去効率 (除去液 (TEGDME) 5°C 冷却後噴霧)

時間, min	排気ガス温度, $^\circ\text{C}$			排気ガス中 DCM 濃度*, 除去効率, PPM, %		
	入口	出口	フィン出口	入口	出口	%
10~12	28.8 ± 0.05	4.0 ± 0.3	2.0	225.9	67.4	70.2
13~15	28.9 ± 0.05	3.8 ± 0.1	1.7	259.8	65.8	74.7
16~18	29.0 ± 0.05	3.9 ± 0.1	1.9	234.7	59.8	74.5
19~21	29.3 ± 0.06	4.5 ± 0.2	1.9	252.0	63.3	74.9
22~24	29.4 ± 0.04	4.9 ± 0.2	2.8	219.7	44.3	79.8
Ave.	29.1 ± 0.05	4.2 ± 0.2	2.1	238.4	60.1	74.8
S.D.			0.4	15.2	8.3	3.1
R.S.D., %			18.6	6.4	13.8	4.1

排気ガス導入 5 分後除去液噴霧、10~25 分間に試料ガス 5 回テドラーバッグで採取
分析装置 : GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)

* 試料 10ml を乾燥空気で 101 倍に希釈して分析

表 3-1-5 と表 3-1-6 に、①除去液 (TEGDME) 噴霧前に冷却しない場合と②除去液 (TEGDME) 噴霧前に冷却せず、更に、冷却フィンも作動しない場合の排気ガス中 DCM の除去を行った実験結果をそれぞれ示した。

①の場合、入口側排気ガス温度が $20.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ であったにも関わらずフィン出口において $5.3 \pm 0.04^\circ\text{C}$ まで温度が低下した。その結果、表 3-1-5 に示す様に、DCM 除去効率は $69.2 \pm 3.7\%$ となった。

②の場合、入口側排気ガス温度が $28.9 \pm 0.02^\circ\text{C}$ であったが、冷却フィンを作動しておらず、フィン出口において温度は余り低下せずに $24.2 \pm 0.03^\circ\text{C}$ となった。その結果、表 3-1-6 に示す様に、DCM 除去効率は $60.5 \pm 0.8\%$ に低下した。

表 3-1-5 冷却フィンを用いた排気ガス中 DCM 除去実験結果
(噴霧前除去液 (TEGDME) 冷却せず)

時間, min	排気ガス温度, $^\circ\text{C}$		気相濃度, ppm		ヘンリー定数, cm^3/mol	除去効率, %	
	入口	フィン出口	入口	出口		理論値	実測値
10~12	20.0 ± 0.00	5.3 ± 0.05	246.4	76.8	10.1	68.5	68.8
12~14	20.0 ± 0.04	5.4 ± 0.0	256.7	70.5	10.2	68.5	72.6
14~16	20.1 ± 0.04	5.3 ± 0.1	242.9	66.9	10.1	68.5	72.5
16~18	20.0 ± 0.04	5.2 ± 0.0	276.5	103.9	10.1	68.6	62.4
18~20	20.0 ± 0.00	5.2 ± 0.05	264.6	80.4	10.1	68.5	69.6
Ave.	20.0 ± 0.02	5.3 ± 0.04	257.4	79.7	10.1	68.5	69.2
S.D.			12.2	13.0	0.0	0.0	3.7
R.S.D., %			4.7	16.3	0.2	0.0	5.3

並流条件 通気風量: $1\text{m}^3/\text{min}$ 除去液 (TEGDME) 流量: $0.94\text{L}/\text{min}$
気相分析装置: GCMS-QP2010 (SHIMADZU 製)

表 3-1-6 冷却フィンを用いた排気ガス中 DCM 除去実験結果
(噴霧前除去液 (TEGDME) 冷却せず、冷却フィン不作動)

時間, min	排気ガス温度, $^\circ\text{C}$		気相濃度, ppm		ヘンリー定数, cm^3/mol	除去効率, %	
	入口	フィン出口	入口	出口		理論値	実測値
10~12	28.6 ± 0.06	24.1 ± 0.05	251.6	96.5	17.9	56.8	61.7
12~14	28.8 ± 0.05	24.1 ± 0.00	215.0	87.9	18.0	56.7	59.1
14~16	29.0 ± 0.07	24.2 ± 0.04	242.5	95.3	18.1	56.6	60.7
16~18	29.1 ± 0.05	24.2 ± 0.00	236.4	94.2	18.2	56.5	60.1
18~20	29.3 ± 0.04	24.3 ± 0.05	222.3	86.9	18.2	56.4	60.9
Ave.	28.9 ± 0.05	24.2 ± 0.03	233.6	92.2	18.1	56.6	60.5
S.D.			13.3	3.9	0.1	0.1	0.8
R.S.D., %			5.7	4.3	0.6	0.2	1.4

並流条件 通気風量: $1\text{m}^3/\text{min}$ 除去液 (TEGDME) 流量: $0.96\text{L}/\text{min}$
気相分析装置: GCMS-QP2010 (SHIMADZU 製)

図 3-1-9 に冷却フィンを用いた TCE 除去実験における各所の温度経時変化を、表 3-1-7 に冷却フィンを用いた TCE 除去実験結果を示した。あらかじめ除去液を 5℃に冷却した上で除去実験を行ったところ、入口側排気ガス温度が $25.2 \pm 0.2^\circ\text{C}$ であったにも関わらずフィン出口において $1.9 \pm 0.2^\circ\text{C}$ まで温度低下した。そのため表 3-1-7 に示すように、TCE 除去効率は $79.7 \pm 2.1\%$ と高い値となった。

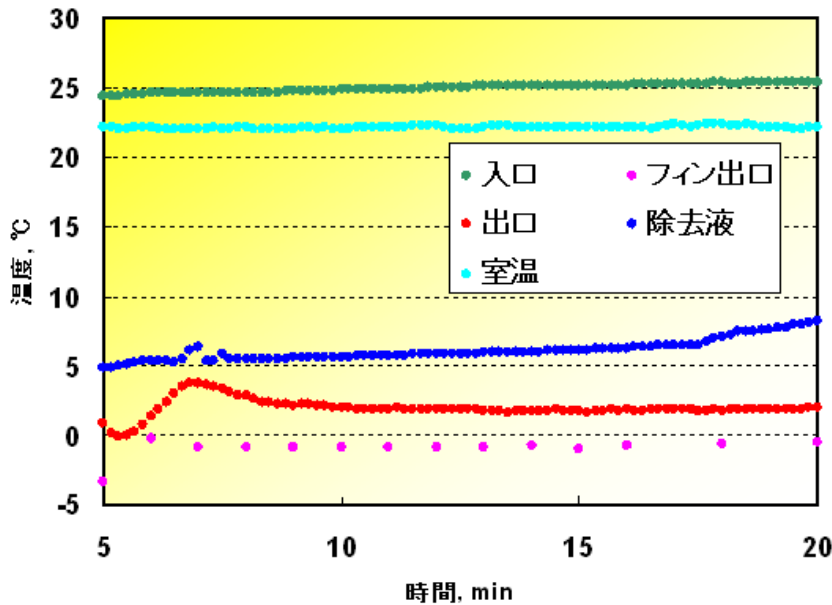


図 3-1-9 TCE 除去実験における各箇所の温度の経時変化

表 3-1-7 冷却フィンを用いた排気ガス中 VOCC 除去処理装置による TCE の除去効率 (除去液 (TEGDME) 5℃ 冷却後噴霧)

時間, min	排気ガス温度, °C			気相濃度, ppm		除去効率, %
	入口	出口	フィン出口	入口	出口	
10~12	24.9 ± 0.04	1.9 ± 0.1	-0.9 ± 0.0	544.8	101.7	81.3
12~14	25.1 ± 0.05	1.8 ± 0.1	-0.9 ± 0.05	570.0	106.1	81.4
14~16	25.2 ± 0.04	1.7 ± 0.1	-0.9 ± 0.1	505.7	99.4	80.3
16~18	25.3 ± 0.05	1.8 ± 0.1	-0.8 ± 0.05	502.2	101.0	79.9
18~20	25.4 ± 0.04	1.9 ± 0.1	-0.6 ± 0.1	455.6	111.2	75.6
Ave.	25.2 ± 0.2	1.9 ± 0.2	-0.8 ± 0.1	515.6	103.9	79.7
S.D.				39.2	4.3	2.1
R.S.D., %				7.6	4.1	2.7

排気ガス導入 5 分後除去液噴霧、10~20 分間に試料ガス 5 回テドラーバッグで採取
分析装置：GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)

* 試料 10ml を乾燥空気で 101 倍に希釈して分析

表 3-1-8 と表 3-1-9 に、①除去液 (TEGDME) 噴霧前に 10℃に冷却した場合と②除去液 (TEGDME) 噴霧前に 20℃に冷却し、冷却フィンが作動しない場合の排気ガス中 TCE の除去を行った実験結果をそれぞれ示した。

①の場合、入口側排気ガス温度が 25.1 ± 0.04 ℃であったにも関わらずフィン出口において 5.3 ± 0.05 ℃まで温度が低下した。その結果、表 3-1-8 に示す様に、TCE 除去効率は 74.6 ± 2.0 %となった。

②の場合、入口側排気ガス温度が 23.7 ± 0.05 ℃であったが、冷却フィンを作動しておらず、フィン出口において温度はほとんど変わらず 23.3 ± 0.01 ℃となった。その結果、表 3-1-9 に示す様に、TCE 除去効率は 64.0 ± 2.7 %に低下した。

表 3-1-8 冷却フィンを用いた排気ガス中 VOCC 除去処理装置による TCE の除去効率
(除去液 (TEGDME) 10℃)

時間	時間, min	排気ガス温度, °C			気相濃度, ppm		除去効率, %
		入口	フィン出口	出口	入口	出口	
10	10~12	24.9 ± 0.04	5.0 ± 0.05	7.1 ± 0.06	231.8	62.2	73.2
12	12~14	24.9 ± 0.05	5.2 ± 0.05	7.1 ± 0.04	209.0	49.4	76.3
14	14~16	25.1 ± 0.05	5.3 ± 0.05	7.2 ± 0.05	218.8	51.4	76.5
16	16~18	25.2 ± 0.03	5.4 ± 0.05	7.3 ± 0.06	226.9	64.7	71.5
20	18~20	25.3 ± 0.05	5.3 ± 0.08	7.4 ± 0.05	201.5	49.2	75.6
	Ave.	25.1 ± 0.04	5.2 ± 0.05	7.2 ± 0.05	217.6	55.4	74.6
	S.D.				11.1	6.7	2.0
	R.S.D., %				5.1	12.1	2.6

表 3-1-9 冷却フィンを用いた排気ガス中 VOCC 除去処理装置による TCE の除去効率
(除去液 (TEGDME) 20℃、冷却フィン作動)

時間	時間, min	排気ガス温度, °C			気相濃度, ppm		除去効率, %
		入口	フィン出口	出口	入口	出口	
10	10~12	23.5 ± 0.04	23.3 ± 0.00	22.9 ± 0.00	204.2	74.8	63.4
12	12~14	23.6 ± 0.03	23.3 ± 0.00	22.9 ± 0.00	175.4	60.2	65.7
14	14~16	23.7 ± 0.07	23.3 ± 0.00	23.0 ± 0.05	166.7	68.3	59.0
16	16~18	23.9 ± 0.05	23.3 ± 0.05	23.0 ± 0.00	155.4	53.0	65.9
20	18~20	24.0 ± 0.07	23.4 ± 0.00	23.0 ± 0.00	158.3	53.5	66.2
	Ave.	23.7 ± 0.05	23.3 ± 0.01	23.0 ± 0.01	172.0	62.0	64.0
	S.D.				17.6	8.5	2.7
	R.S.D., %				10.2	13.7	4.2

(3) ガス吸収温度の算出

DCM 除去処理装置の性能を検討する上で、ガス吸収温度を決定することは不可欠である。しかし、冷却フィンを用いた除去処理装置では熱交換と物質移動が同時に行われるため、ガス吸収温度を冷却フィンのある箇所の温度と定めて測定することは難しい。そこで、除去効率実測値とヘンリー一定数の温度依存式から、除去実験全体でのガス吸収温度を算出する方法を検討する。理想除去効率はヘンリー一定数、温度、気液の流量比に依存し、ヘンリー一定数は温度に依存する。それぞれ(3-7)式、(3-8)式で表され、(3-7)式と(3-8)式とを連立することで(3-9)式よりガス吸収温度を求めることができる。

$$I.R.E. [\%] = \frac{\frac{RT}{P_0 H} \cdot \frac{l}{Q}}{1 + \frac{RT}{P_0 H} \cdot \frac{l}{Q}} \times 100 \quad \dots (3-7)$$

$$\ln H = 13.5 - \frac{3179}{T} \quad \dots (3-8)$$

$$\frac{V_m}{H} = \frac{I.R.E. [\%]}{100 - I.R.E. [\%]} \times \frac{Q}{l}$$

$$\therefore \frac{T}{\exp(13.5 - \frac{3179}{T})} = \frac{I.R.E. [\%]}{100 - I.R.E. [\%]} \times \frac{Q}{l} \times \frac{P}{R} \quad \dots (3-9)$$

l : 除去液流量[L/min] Q : 通気風量[m³/min] H : ヘンリー一定数[cm³/mol]
 R : 気体定数[J/(K・mol)] T : 温度[K] P₀ : 大気圧[kPa]

その結果、除去液 5℃冷却の場合、I. R. E. = 74.8%、T = 278.4 [K] = 5.2 [℃]となり、除去液 20℃冷却の場合、I. R. E. = 69.2%、T = 285.0 [K] = 11.9 [℃]となる。

一方、ガス吸収温度(T)を除去液温度(入口)と冷却フィン出口温度(出口)との平均値と仮定すると、除去液 5℃冷却の場合、(6.5℃+1.9℃)/2=4.2℃、除去液 20℃冷却の場合、(20.0℃+5.3℃)/2=12.7℃となった。

以上の結果から、(3-9)式より算出したガス吸収温度(T)と除去液温度(入口)と冷却フィン出口温度(出口)の平均値がほぼ一致したので、今後、ガス吸収温度(T)は、除去液温度(入口)と冷却フィン出口温度(出口)の平均値とする。

ガス吸収温度を除去液温度（入口）と冷却フィン出口温度（出口）との平均値として算出し、冷却フィンを用いた排気ガス中 VOCC 除去処理装置による DCM、TCE の除去効率を測定した実験値と (3-2) 式から求めた理論値を表 3-1-10 と表 3-1-11 にそれぞれ記した。ガス吸収温度が低く、ヘンリー定数が小さいほど排気ガス中 DCM、TCE の除去効率は高くなり、実測値は理論値とほぼ一致した結果となった。

表 3-1-10 冷却フィンを用いた排気ガス中 VOCC 除去処理装置による DCM 除去の実験結果

ガス吸収温度, °C	DCM除去効率, %	
	実測値	理論値
4.8±1.0 (n=60)	74.8±3.1 (n=5)	75.7
12.7±0.1 (n=60)	69.2±3.7 (n=5)	68.5
22.1±0.2 (n=60)	60.5±0.8 (n=5)	56.6

並流条件 通気流量：1m³/min 除去液（TEGDME）流量：1.0L/min
 気相分析装置：GCMS-QP2010（SHIMADZU 製）

表 3-1-11 冷却フィンを用いた排気ガス中 VOCC 除去処理装置による TCE 除去の実験結果

ガス吸収温度, °C	TCE除去効率, %	
	実測値	理論値
2.9±0.4 (n=60)	79.7±2.1 (n=5)	89.5
12.6±0.0 (n=60)	74.6±2.0 (n=5)	81.8
21.6±0.0 (n=60)	64.0±2.7 (n=5)	72.1

並流条件 通気流量：1m³/min 除去液（TEGDME）流量：1.0L/min
 気相分析装置：GCMS-QP2010（SHIMADZU 製）

(4) 冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置による DCM、TCE 除去効率と温度の関係

これまでの DCM 除去実験における除去効率実測値と温度の関係を図 3-1-10 に示す。ここでは、ガス吸収温度は噴霧前除去液温度とフィン出口温度の平均値とした。並流 1 段ではガス吸収温度がそれぞれ 22.1℃、12.7℃、4.8℃である。図 3-1-10 より、いずれの温度においても理想除去効率と実測除去効率はほぼ一致した。

よって、冷却フィンにより熱交換と物質移動を同時に行う除去処理装置が非常に有効であることがわかった。

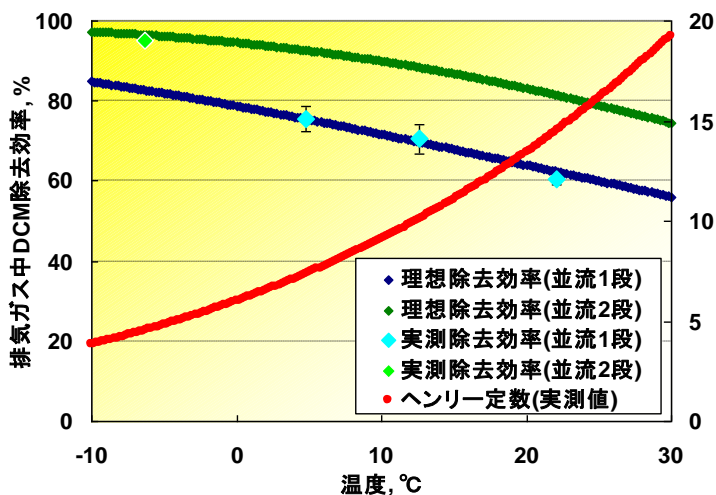


図 3-1-10 DCM 除去実験における除去効率実測値と温度の関係

冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置によって TCE (Trichloro ethylene) 除去実験も行った。TCE 除去実験における除去効率実測値と温度の関係を図 3-1-11 に示す。冷却フィンを用いた TCE 除去実験は、ガス吸収温度がそれぞれ 21.6℃、12.6℃、3.0℃である。図 3-1-11 より、いずれの温度においても理想除去効率と実測除去効率はほぼ一致した。冷却フィンにより熱交換と物質移動を同時に行う除去法が理論的に正しく、TEGDME が TCE 除去にも適用できることが確認できた。

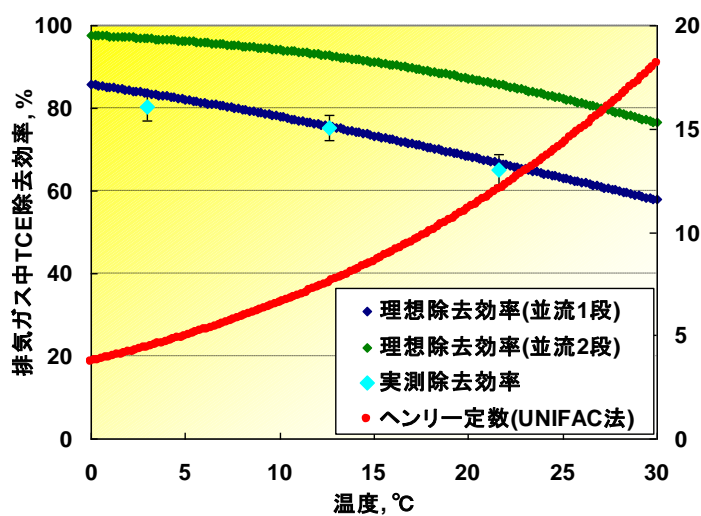


図 3-1-11 TCE 除去実験における除去効率実測値と温度の関係

(5) 冷却フィンの冷却能力の算出

まず、排気ガスの持つ熱量であるが、外気のように水蒸気を含む空気(湿り空気)の持つ熱量を表すのに比エンタルピーが用いられる。比エンタルピー h [kJ/kg(DA)]は、1kgの乾き空気と x kgの水蒸気を持つ全熱量として(3-10)式で計算することができる。

$$h = C_{pa} \times t + (\gamma + C_{pv} \times t) \times x \quad \dots (3-10)$$

C_{pa} : 乾き空気の定圧比熱[kJ/(kg・K)] C_{pv} : 水蒸気の定圧比熱[kJ/(kg・K)]
 γ : 1気圧、0℃の水の蒸発潜熱[kJ/kg] t : 湿り空気の温度[℃] x : 絶対湿度[kg/kg(DA)]

一方、除去液の持つ熱量は(3-11)式で表される。表 3-1-10 と(3-10)、(3-11)式から、排気ガスおよび除去液それぞれを冷却するために必要な冷却能力を算出すると表 3-1-11 のようになる。

$$Q = M \cdot c \cdot \Delta T \quad \dots (3-11)$$

Q : 熱量[J] M : 重量[g] c : 比熱[J/g・℃] T : 温度[℃]

表 3-1-10 空気および TEGDME(Tetra ethylene glycol di methyl ether)の物性値

	体積, L/min	密度, g/L	比熱, J/g・℃
空気	1000	1.2	1.007*
除去液 (TEGDME)	0.97	1009	2.1**

* 20℃における比熱 ** TPGME の比熱値を代用

表 3-1-11 排気ガスおよび除去液(TEGDME)の必要冷却能力

	除去液冷却5℃			除去液冷却20℃		
	入口側 温度,℃	フィン出口 温度,℃	冷却熱量, W	入口側 温度,℃	フィン出口 温度,℃	冷却熱量, W
排気ガス	29.0±0.2 (n=60) (湿度 48%)	1.9±0.1 (n=60)	1023	27.7±0.3 (n=60) (湿度 40%)	5.3±0.1 (n=60)	791
除去液 (TEGDME)	6.5±0.6 (n=60)	1.9±0.1 (n=60)	158	20.0±0.04 (n=60)	5.3±0.1 (n=60)	504

表 3-1-11 より冷却フィンの冷却能力は、排気ガスと除去液を冷却するために用いた熱量の合計に等しいので、除去液冷却 5℃の場合、1,023 + 158 = 1,181 [W]となり、除去液冷却 20℃の場合、791 + 504 = 1,295 [W]となった。

除去液冷却温度 6.5℃の場合、冷却熱量はほとんど排気ガスの冷却に必要となるが、除去液冷却温度 20℃の場合には、排気ガスと除去液双方に冷却熱量が必要となる。いずれの場合においても、室温(25℃)程度で、排気ガス 1m³/min と除去液 1L/min を 5℃に冷却するには冷却フィンの冷却能力は 1.2kw 程度必要であることがわかった。

(6) 2段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置による DCM、TCE 除去実験結果
 1) 2段並流システム

図 3-1-12 に 2 段並流システムでの VOCC 除去の概念図を示す。図 3-1-12 より、2 段並流システムでは、気相が 1 段目から 2 段目に流れるのに対し、液相は 2 段目から 1 段目に流れる。各段を流れる気液の順を逆にすることで、各段において並流条件でも濃度差を効率よく作り、有効なガス吸収を行うことができる。2 段並流システムにおいても、物質収支式およびヘンリー則から理想除去効率を求めることができ、(3-12)式で表される。

$$I.R.E.[\%] = \frac{\frac{RT}{P_0 H} \cdot \frac{l}{Q} + \left(\frac{RT}{P_0 H} \cdot \frac{l}{Q} \right)^2}{1 + \frac{RT}{P_0 H} \cdot \frac{l}{Q} + \left(\frac{RT}{P_0 H} \cdot \frac{l}{Q} \right)^2} \times 100 \quad \dots (3-12)$$

排気ガス 1 段目の塔頂において、VOCC 濃度が高い (y_0) 排気ガスと排気ガス 2 段目で使用後の除去液 (x_1) 同士が接触し、塔底に進むにつれて濃度差が小さくなっていく。排気ガス 2 段目においては、新規の除去液 (x_0) と排気ガス 1 段目で除去された VOCC 濃度の低い (y_1) 排気ガスが塔頂で接触し、塔底に進むに連れて濃度差が小さくなっていく。つまり 2 段並流システムの場合、 y_0 と x_1 、 y_1 と x_0 の 2 箇所において濃度差を作り出せている。物質移動の推進力は 2 相の濃度差に比例するため、使用する除去液を削減しつつ、より効果的な VOCC 除去が行えると期待される。

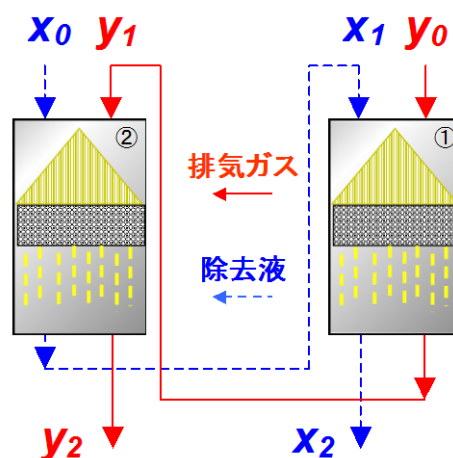


図 3-1-12 2 段並流システムでの VOCC 除去の概念図

2) DCM、TCE 除去実験結果

図 3-1-14 に 2 段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置による DCM 除去実験における各所温度の経時変化を、表 3-1-12 に 2 段並流システムでの VOCC 除去処理装置による冷却フィンを用いた DCM 除去実験結果を示す。実験開始とともに VOCC 除去処理装置に DCM ガスを導入し、実験開始 5 分後から除去液を噴霧し始め、排気ガス試料のサンプリングを開始した。

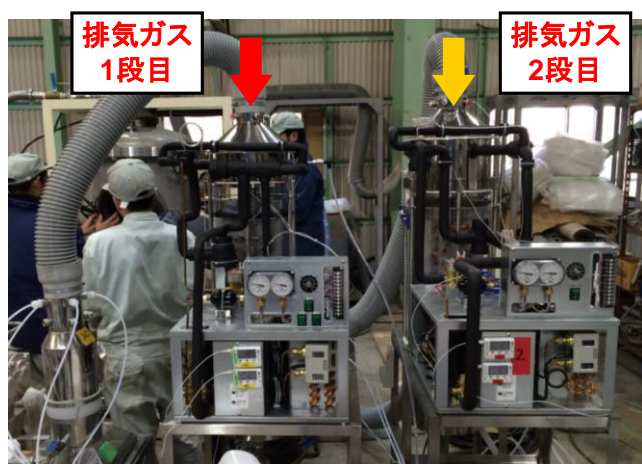


図 3-1-13 2 段並流システムでの排気ガス中 VOCC 除去処理装置の外観

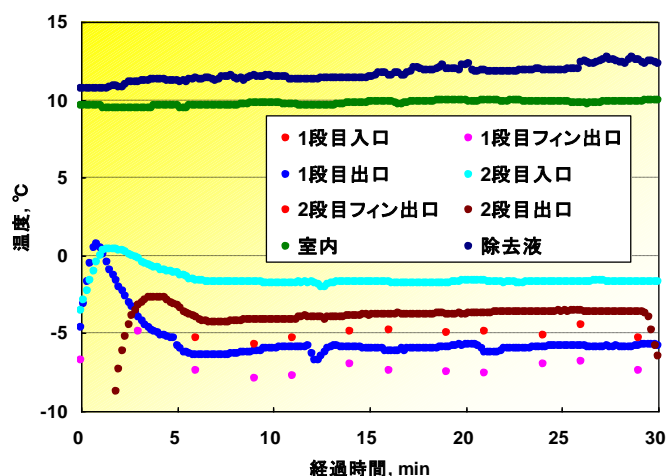


図 3-1-14 2 段並流システムでの冷却フィンを用いた DCM 除去実験における各段での温度の経時変化

2 台の VOCC 除去処理装置で冷却フィンを作動させて DCM 除去実験を行ったところ、フィン出口温度は排気ガス 1 段目で $-7.4 \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 、排気ガス 2 段目で $-5.1 \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ まで低下した。その結果、表 3-1-12 より、除去効率は排気ガス 1 段目で $73.8 \pm 2.6\%$ 、排気ガス 2 段目で $81.3 \pm 4.6\%$ となり、2 段並流システムでの VOCC 除去処理装置全体での除去効率は $95.2 \pm 0.8\%$ に向上できた。

表 3-1-12 2 段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置による DCM 除去実験結果

時間, min	排気ガス中 DCM 濃度, ppm			除去効率, %		
	1 段目入口	1 段目出口	2 段目出口	1 段目	2 段目	全体
5~8	363.7	103.7	17.1	71.5	83.5	95.3
10~13	350.4	89.5	19.9	74.5	77.8	94.3
15~18	358.2	102.9	16.5	71.3	83.9	95.4
20~23	368.8	94.4	13.3	74.4	85.9	96.4
25~28	276.5	61.9	15.4	77.6	75.1	94.4
Ave.	343.5	90.5	16.4	73.8	81.3	95.2
S.D.	38.1	17.0	2.4	2.6	4.6	0.8
R.S.D., %	11.1	18.8	14.7	3.5	5.6	0.9

2 段並流 通気風量： $1\text{m}^3/\text{min}$ 除去液 (TEGDME) 噴霧量： $0.99\text{L}/\text{min}$

冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置によって TCE (Trichloro ethylene) 除去実験も行った。表 3-1-13 に、2 段並流システムでの TCE 除去実験結果 (排気ガス 2 段目冷却フィンのみ作動) を示した。ガス吸収温度が 4.5°C の場合、表 3-1-13 より、2 段並流システムでの VOCC 除去処理装置全体での TCE 除去効率は、それぞれ $92.5 \pm 1.2\%$ となった。

表 3-1-13 2 段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置による TCE 除去実験結果 (排気ガス 2 段目冷却フィンのみ作動)

時間, min	排気ガス中 TCE 濃度, ppm			除去効率, %		
	1 段目入口	1 段目出口	2 段目出口	1 段目	2 段目	全体
5~8	245.4	35.0	19.8	85.8	43.2	91.9
10~13	251.2	48.6	23.0	80.6	52.7	90.8
15~18	336.9	43.7	27.1	87.0	38.1	92.0
20~23	323.4	63.1	19.1	80.5	69.7	94.1
25~28	329.2	68.7	23.2	79.1	66.3	93.0
Ave.	297.2	51.8	22.4	82.6	54.0	92.5
S.D.	45.0	13.9	3.2	3.5	13.8	1.2
R.S.D., %	15.1	26.8	14.1	4.3	25.6	1.3

2 段並流 通気風量： $1\text{m}^3/\text{min}$ 除去液 (TEGDME) 噴霧量： $0.99\text{L}/\text{min}$

3) 冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置による DCM、TCE 除去効率と温度の関係

これまでの DCM 除去実験における除去効率実測値と温度の関係を図 3-1-15 に示す。冷却フィンを用いた排気ガス中 VOCC 除去処理装置によって 6 回の DCM 除去実験を行った。ガス吸収温度は噴霧前除去液温度とフィン出口温度の平均値とし、並流 1 段ではガス吸収温度がそれぞれ 22.1°C、12.6°C、4.8°C と定めた。並流 2 段では、2 段並流システム全体でのガス吸収温度を各段におけるガス吸収温度の平均値と仮定し、それぞれ -1.4°C、4.5°C、13.2°C と定めた。図 3-1-15 より、いずれの温度においても理想除去効率と実測除去効率は同等の値であることがわかった。よって、除去液噴霧による DCM の除去処理技術は理論的に正しく、本研究室で開発した冷却フィンにより熱交換と物質移動を同時に行う除去処理装置が非常に有効であることがわかった。また多段化により除去処理装置をスケールアップし、理想通りの結果が得られた⁸⁾。

TCE 除去実験における除去効率実測値と温度の関係を図 3-1-16 に示す。冷却フィンを用いた TCE 除去実験は、並流 1 段ではガス吸収温度がそれぞれ 21.6°C、12.6°C、3.0°C において、並流 2 段ではガス吸収温度それぞれ 4.5°C、13.2°C として行った。図 3-1-16 より、いずれの温度においても理想除去効率と実測除去効率は、ほぼ一致した⁸⁾。

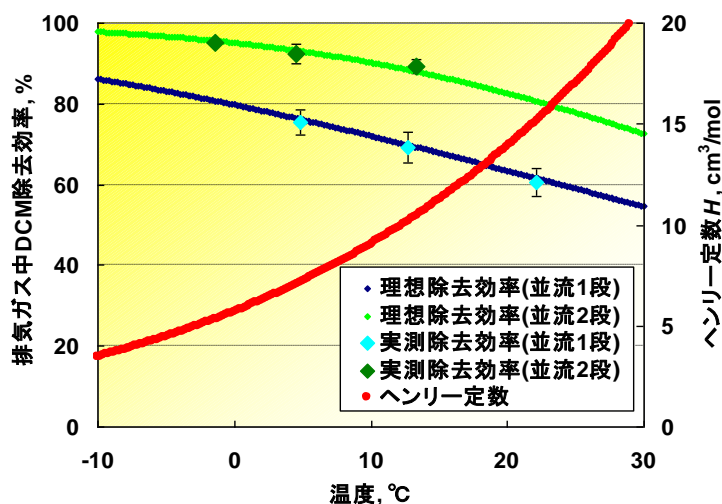


図 3-1-15 DCM 除去実験における除去効率実測値と温度の関係

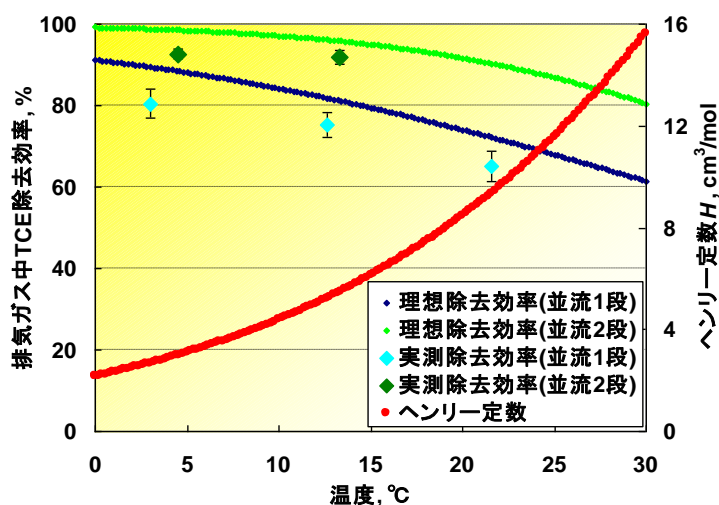


図 3-1-16 TCE 除去実験における除去効率実測値と温度の関係

3.1.3 排気ガス中 VOCC (揮発性有機塩素化合物) の除去処理試作装置の工場での性能評価

(1) 3 段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置

図 3-1-17 に 3 段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置の概略図を示す。2 段並流システム同様に各段に流れる気液の方向を逆にしてている。3 段並流システムにおける理想除去効率 I. R. E. は(3-13)式で表される。

$$I.R.E.[\%] = \frac{\frac{RT}{P_0H} \cdot \frac{l}{Q} + \left(\frac{RT}{P_0H} \cdot \frac{l}{Q}\right)^2 + \left(\frac{RT}{P_0H} \cdot \frac{l}{Q}\right)^3}{1 + \frac{RT}{P_0H} \cdot \frac{l}{Q} + \left(\frac{RT}{P_0H} \cdot \frac{l}{Q}\right)^2 + \left(\frac{RT}{P_0H} \cdot \frac{l}{Q}\right)^3} \times 100 \quad \dots (3-13)$$

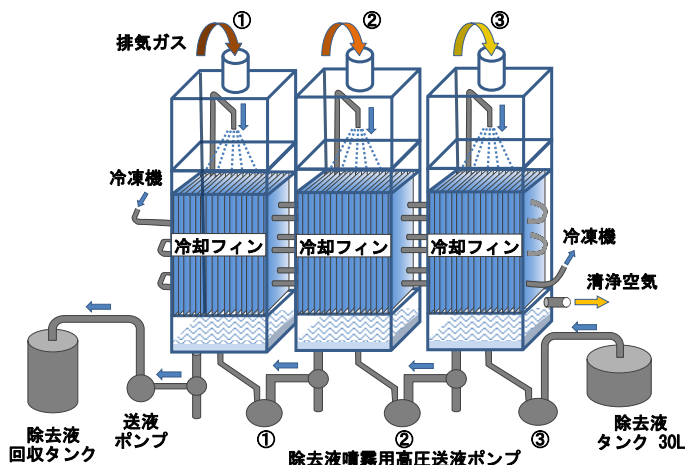


図 3-1-17 3 段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置の概略図

(2) 東製(株)での 3 段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置による VOCC 除去実験結果

1) 実験手順

図 3-1-18 に、実際の 3 段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置を示す。図 3-1-18 において、左側の送風機から VOCC ガスを装置に導入する。また装置右側には冷凍機が設置されている。まず、実験では、開始とともに VOCC 除去処理装置に VOCC ガスを導入し、冷却フィンを作動させた。次に、実験開始 10 分後から排気ガス 3 段目で、12 分後から排気ガス 2 段目、14 分後から排気ガス 1 段目で除去液 (TPGME : Tripropylene glycol methyl ether) を噴霧し始めた。実験開始 20 分後から排気ガス試料のサンプリングを開始し、3 分おきに 5 回の排気ガス試料サンプリングを行った。除去液試料は実験開始 32 分後にサンプリングを行った。排気ガス試料は GCMS-QP2010 (SHIMADZU 製) で分析、除去液試料は Headspace Sampler TurboMatrix40 (Perkin Elmer 製) で抽出した後、GCMS-QP5050A (SHIMADZU 製) を用いて分析した。

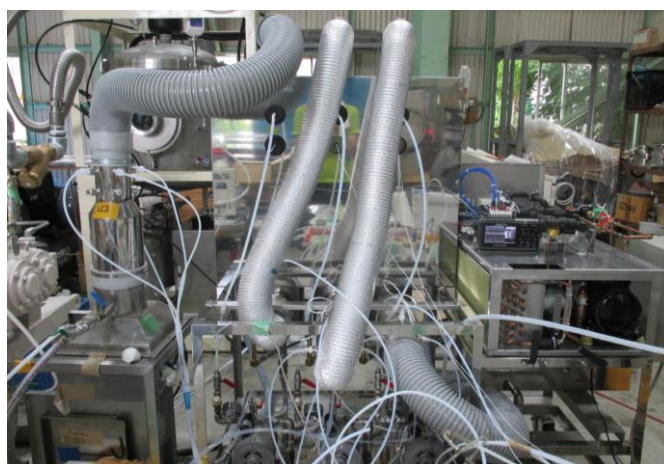


図 3-1-18 3 段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置

2) 装置各段の温度経時変化

図 3-1-19 に、3 段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置による装置各段の温度経時変化を示す。図 3-1-19 より、室温は 20～35 分で $21.6 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ($n=91$) であったが、冷却フィンの使用により排気 1 段目出口では $4.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ($n=169$)、排気 2 段目出口では $3.3 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ($n=169$)、排気 3 段目出口では $4.4 \pm 0.4^\circ\text{C}$ ($n=169$) であった。

表 3-1-14 に 3 段並流システムでの VOCC 除去実験における各段での温度とガス吸収温度を示す。各段でのガス吸収温度を塔導入前後での除去液温度の平均値とすると、排気 1 段目では 7.6°C 、排気 2 段目では 3.9°C 、排気 3 段目では 13.0°C となった。よって、3 段並流システム全体でのガス吸収温度は、各段でのガス吸収温度の平均値とし、 8.1°C であると仮定した。

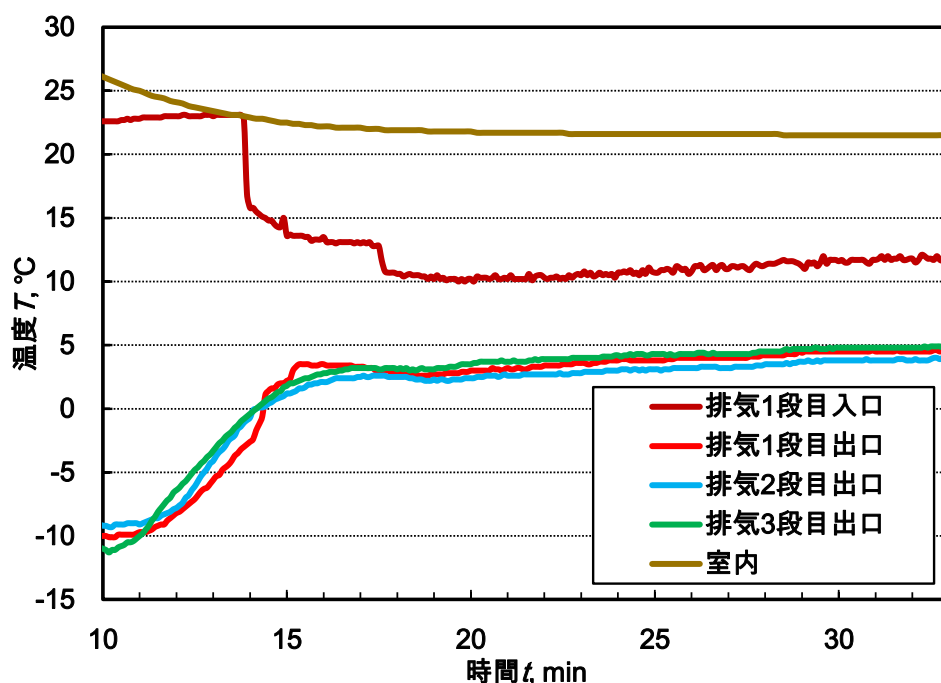


図 3-1-19 3 段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置による装置各所の温度経時変化

表 3-1-14 3 段並流システムでの VOCC 除去実験における各段での温度とガス吸収温度

		排気1段目	排気2段目	排気3段目	Total
温度, °C	入口	11.1 ± 0.6 ($n=169$)	4.4 ± 0.4 ($n=169$)	21.6 ± 0.1 ($n=91$)	
	出口	4.0 ± 0.5 ($n=169$)	3.3 ± 0.5 ($n=169$)	4.4 ± 0.4 ($n=169$)	
ガス吸収温度, °C		7.6	3.9	13.0	8.1

3) 各段での排気ガス中 DCM、TCE 濃度と除去効率

表 3-1-15 に、3 段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置による DCM 除去実験結果を示す。表 3-1-15 より、DCM 除去効率は排気ガス 1 段目で $59.9 \pm 1.9\%$ 、排気ガス 2 段目で $59.0 \pm 7.0\%$ 、排気ガス 3 段目で $58.1 \pm 4.2\%$ となった。よって、3 段並流システムにおける VOCC 除去処理装置全体での排気ガス中 DCM 除去効率は $93.1 \pm 1.6\%$ となった。

表 3-1-15 3 段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置による DCM 除去実験結果

時間, min	排気ガス中 DCM 濃度, ppm				除去効率, %			
	1 段目 入口	1 段目 出口	2 段目 出口	3 段目 出口	1 段目	2 段目	3 段目	全体
20~21	308.3	127.8	70.0	29.3	58.5	45.2	58.2	90.5
23~24	344.4	145.3	56.1	27.5	57.8	61.4	50.9	92.0
26~27	329.5	135.3	50.0	20.0	58.9	63.1	60.0	93.9
29~30	335.4	128.0	50.7	18.4	61.8	60.4	63.7	94.5
32~33	362.3	135.4	47.8	20.2	62.6	64.7	57.8	94.4
Ave.	336.0	134.4	54.9	23.1	59.9	59.0	58.1	93.1
S.D.	17.8	6.4	8.0	4.4	1.9	7.0	4.2	1.6
R.S.D., %	5.3	4.7	14.6	19.2	3.2	11.9	7.2	1.7

3 段並流 通気風量: $1\text{m}^3/\text{min}$ 除去液噴霧量: $1.0\text{L}/\text{min}$
 気相分析装置: GCMS-QP2010 (SHIMADZU 製)

表 3-1-16 に、3 段並流システムでの冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置による TCE (Trichloroethylene) 除去実験結果を示す。表 3-1-16 より、TCE 除去効率は排気ガス 1 段目で $76.6 \pm 4.5\%$ 、排気ガス 2 段目で $80.5 \pm 5.5\%$ 、排気ガス 3 段目で $76.1 \pm 2.6\%$ となり、3 段並流システムにおける VOCC 除去処理装置全体での排気ガス中 TCE 除去効率は $98.8 \pm 0.6\%$ となった。

表 3-1-16 3 段並流システムにおける冷却フィンを用いた VOCC 除去処理装置による TCE 除去実験結果

時間, min	排気ガス中 TCE 濃度, ppm				除去効率, %			
	1 段目 入口	1 段目 出口	2 段目 出口	3 段目 出口	1 段目	2 段目	3 段目	全体
20~21	128.2	36.7	11.1	3.1	71.4	69.8	72.4	97.6
23~24	150.6	40.5	7.5	1.6	73.1	81.5	78.7	98.9
26~27	132.7	33.0	5.6	1.2	75.1	83.2	77.6	99.1
29~30	157.4	31.0	5.1	1.1	80.3	83.4	78.3	99.3
32~33	182.6	30.4	4.6	1.2	83.3	84.8	73.5	99.3
Ave.	150.3	34.3	6.8	1.6	76.6	80.5	76.1	98.8
S.D.	19.5	3.8	2.4	0.7	4.5	5.5	2.6	0.6
R.S.D., %	12.9	11.0	34.8	43.9	5.9	6.8	3.4	0.6

3 段並流 通気風量: $1\text{m}^3/\text{min}$ 除去液噴霧量: $1.0\text{L}/\text{min}$
 気相分析装置: GCMS-QP2010 (SHIMADZU 製)

4) 3段並流システムにおけるVOCC除去処理装置によるVOCC除去効率と温度の関係

図3-1-20にDCM/TPGME系の温度と除去効率およびヘンリー定数の関係、図3-1-21にTCE/TPGME系の温度と除去効率およびヘンリー定数の関係を示す。

表3-1-17に示すように、DCMとTCEともに各ガス吸収温度(8.1℃、11.9℃、35.1℃)における3段並流システムでの除去効率実測値は理論値とほぼ一致した。また、3段並流システムでは、TEGDMEと比較して、DCM、TCEの溶解性の低いTPGMEを使用してもガス吸収温度8.1℃の場合で90%以上の高い除去効率を得られた⁹⁾。

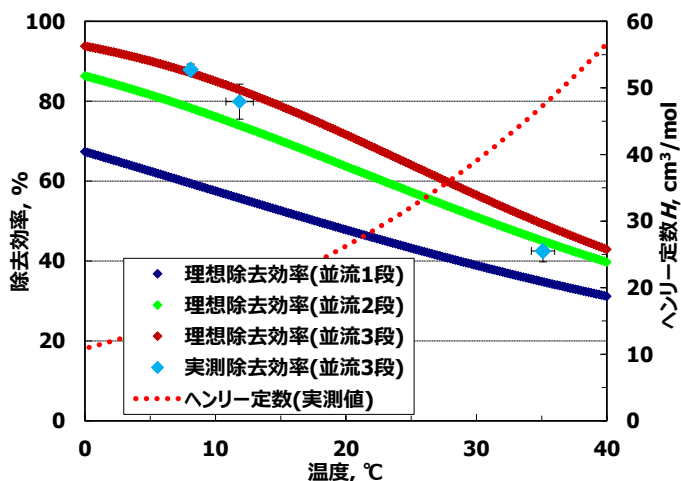


図3-1-20 DCM/TPGME系の温度と除去効率およびヘンリー定数の関係
通気流量：1m³/min, 除去液(TPGME)流量：1.0L/min

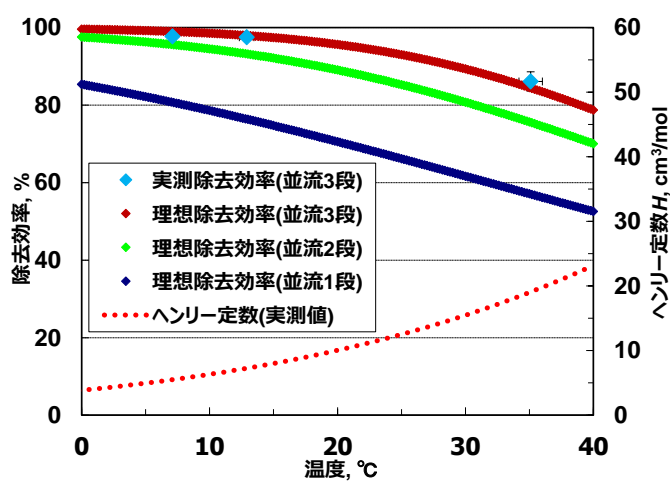


図3-1-21 TCE/TPGME系の温度と除去効率およびヘンリー定数の関係
通気流量：1m³/min, 除去液(TPGME)流量：1.0L/min

表3-1-17 3段並流システムでの各温度における排気ガス中DCM、TCE除去実験結果

No	ガス吸収温度, ℃	DCM 除去効率, %		TCE 除去効率, %	
		実測値	理論値	実測値	理論値
1	8.1	93.1 ± 1.6 (n=5)	89.9	98.8 ± 0.6 (n=5)	99.0
2	11.9	82.8 ± 4.0 (n=2)	82.8	98.1 ± 0.6 (n=2)	98.0
3	35.1	42.5 ± 2.7 (n=2)	45.9	86.1 ± 2.5 (n=2)	84.4

通気流量：1m³/min, 除去液(TPGME)流量：1.0L/min

3.2 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理技術

3.2.1 「空気流動真空蒸発法」による IPA を吸収した廃溶剤の再生処理

(1) 廃溶剤の再生処理と廃溶剤からの IPA 蒸発分離

図 3-2-1 と図 3-2-2 に、噴霧ノズルを用いた廃溶剤噴霧による廃溶剤再生装置の写真と実験装置の概略図をそれぞれ示した。

ステンレス製真空容器(45L)の上板に噴霧ノズル(株式会社 榊原製作所製、KB023)を取り付け、真空容器の上部には噴霧された除去液が真空ポンプに入らない様に、ブロックとして PUF (ポリウレタンフォーム) を設置し、下部にも PUF を設置して噴霧され再生した溶剤を回収する。真空容器内をスクロール型ドライ真空ポンプ GVS-500 (アネスト岩田株式会社製、排気速度:846L/min)で減圧し、廃溶剤からの IPA の蒸発分離の実験を行った。噴霧されて微小なミストとなった廃溶剤が真空ポンプへ入るのを防ぐために EV (エバポレーション) トラップを設置した。

廃溶剤から蒸発分離し真空ポンプから排気された試料ガス中 IPA 濃度は、TVOC 計 PID VX500 (Industrial Scientific Corporation 製)を用いて連続的にモニタリングした。また、排気された試料ガスをテドラーバックに採取し、GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)によって試料ガス中 IPA 濃度の測定も並行して行った。



図 3-2-1 「空気流動真空蒸発法」による IPA ガスを吸収した廃溶剤再生装置

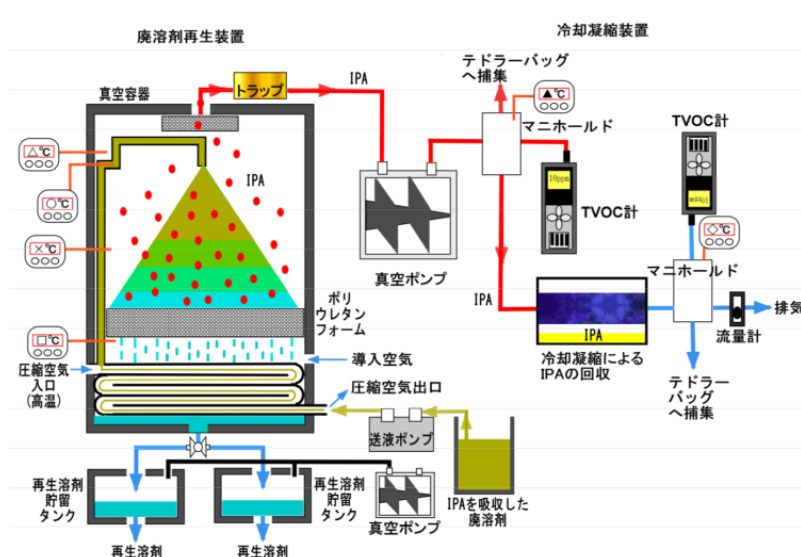


図 3-2-2 廃溶剤再生装置および IPA 冷却凝縮装置の概略図

廃溶剤としては、排気ガス中 IPA の最適な除去液と選択した TPGME(トリプロピレングリコールモノメチルエーテル)を使用した。TPGME は、沸点が 241℃と高く IPA との蒸発分離に適している。また、真空容器内で廃溶剤を噴霧するために低粘性であること、有害性や引火性に問題はなく取り扱う上で安全であること、低コストであることと言った条件にも適しており、「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤再生において優れた溶剤である。

廃溶剤中 IPA 濃度：1g/L、廃溶剤噴霧流量：0.4L/min に設定し、真空容器内への導入空気流量を 100L/min、50L/min、25L/min に変化させ、真空容器内の蒸発温度を室温(26.4℃)と 50℃の場合において廃溶剤からの IPA 蒸発分離実験を行った結果を表 3-2-1 に示した。

蒸発温度を室温(26.4℃)の場合、導入空気流量：100L/min、真空容器内圧力：12,800Pa で、IPA 蒸発濃度は 1,125ppm、IPA 回収率は 70.8%となった。導入空気流量：50L/min、真空容器内圧力：5,800Pa で、IPA 蒸発濃度は 1,823ppm、IPA 回収率は 57.5%となった。導入空気流量：25L/min、真空容器内圧力：2,800Pa で、IPA 蒸発濃度は 4,039ppm、IPA 回収率は 63.6%となった。従って、室温においても「空気流動真空蒸発法」により、廃溶剤 (TPGME) から IPA を 60~70%の効率で蒸発分離できることが確認できた。

一方、廃溶剤を加温して蒸発温度を 50℃に高くした場合、導入空気流量：100L/min、真空容器内圧力：12,800Pa で、IPA 蒸発濃度は 1,542ppm、IPA 回収率は 99.5%となった。導入空気流量：50L/min、真空容器内圧力：7,300Pa で、IPA 蒸発濃度は 2,946ppm、IPA 回収率は 95.3%となった。導入空気流量：25L/min、真空容器内圧力：4,300Pa で、IPA 蒸発濃度は 5,786ppm、IPA 回収率は 93.6%となった。この結果から、蒸発温度を室温から 50℃へ高くすることで、IPA の飽和蒸気圧は 5,932Pa から 23,572Pa に増加し、それに伴い IPA 蒸発濃度も 40%程度増加し、廃溶剤からの蒸発分離による IPA の回収率はほぼ 100%近くとなり、廃溶剤 (TPGME) から IPA をリアルタイムで蒸発分離できることが判った。

表 3-2-1 廃溶剤からの IPA 蒸発分離実験における IPA 蒸発濃度と IPA 回収率

VOC/廃溶剤	蒸発温度, ℃	導入空気 流量V ₀ , L/min	圧力 P, Pa	排気ガス中 IPA濃度 C, ppm	IPA 回収率 y,%
IPA/TPGME系	26.4	100	12800	1125	70.8
		50	5800	1823	57.5
		25	2800	4039	63.6
IPA/TPGME系	44.5	100	12800	1542	99.5
	51.2	50	7300	2946	95.3
	55.1	25	4300	5786	93.6

測定装置：GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)
 廃溶剤噴霧流量：0.4L/min 廃溶剤 IPA 濃度：1g/L

(2) 蒸発係数(β)の算出

廃溶剤から蒸発分離した IPA 蒸発濃度(C, ppm)は、蒸発係数(β)を考慮した(3-14)式で表され、IPA 蒸発濃度(C, ppm)は、真空容器内圧力の逆数(1/P)に比例する。そこで、表 3-2-1 の廃溶剤(TPGME)中 IPA 蒸発分離実験において、真空容器内圧力の逆数(1/P)と IPA 蒸発濃度(C, ppm)を図にプロットした結果、図 3-2-3 に示すように、良好な直線関係が得られた。この直線関係式の傾き($P_{sat} \times \beta \times X \times 10^6$)から、蒸発係数(β)を算出することができ、蒸発係数(β)を算出した結果を表 3-2-2 に記した。

$$C = \frac{P_{sat} \times \beta \times X}{P} \times 10^6 \quad \dots (3-14)$$

P_E [Pa]: IPA 平衡蒸気圧 β [-]: 蒸発係数 X [-]: IPA モル分率

蒸発温度: 26.3°Cの実験における蒸発係数(β)は 0.63 となり、蒸発温度: 50.7°C (3つの実験結果の平均値)の実験における蒸発係数(β)は 0.94 に上昇し、蒸発温度が高いほど蒸発係数(β)も大きくなった。蒸発係数(β)は、Antoine の式より算出した IPA の飽和蒸気圧(P_{sat})に基づく IPA 平衡蒸発濃度(C_E , ppm)と実際の IPA 蒸発濃度(C, ppm)との乖離を表す補正係数である。IPA/TPGME 溶液は非理想溶液であるので、蒸発係数(β)には理想溶液との乖離を示す活量係数(γ)の項が含まれている。活量係数(γ)は温度が高いほど大きくなると考えられる。従って、蒸発温度を高くすることで活量係数(γ)も高くなり、蒸発係数(β)も高くなることは妥当な結果と言える。

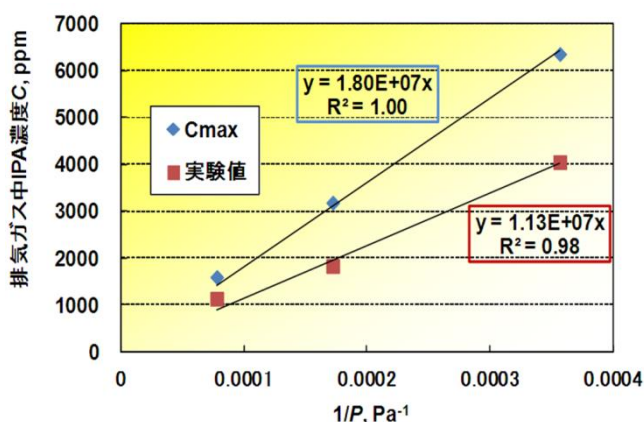


図 3-2-3 溶剤 (TPGME) 中の IPA 回収実験における真空容器内圧力の逆数 (1/P) と排気ガス中 IPA 濃度 (C) の関係

測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)
 溶剤中 IPA 濃度: 1.0g/L,
 導入空気流量: 25, 50, 100L/min
 圧力: 2800, 5800, 12800Pa,
 溶剤噴霧流量: 0.39L/min
 蒸発温度: 26.3±1.5°C

表 3-2-2 溶剤 (TPGME) 中の IPA 回収実験での排気ガス中 IPA 濃度 (C) と最大蒸発濃度 (Cmax) を基準に算出した蒸発係数 (β)

蒸発温度 $T, ^\circ\text{C}$	飽和蒸気圧 P_{sat}, Pa	1/Pに対する Cの傾き	1/Pに対する C_{max} の傾き	蒸発係数 $\beta, -$
26.3	6415	1.13×10^7	1.80×10^7	0.63
50.7	24415	2.37×10^7	2.51×10^7	0.94

測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)
 溶剤 (TPGME) 中 IPA 濃度: 1.0g/L

(3) 溶剤中 IPA 濃度(c)と IPA 蒸発濃度(C)との関係

IPA 蒸発濃度(C)は、(3-14)式から溶剤(TPGME)中 IPA 濃度(c) に比例して増加する。そこで、溶剤(TPGME)中 IPA 濃度(c)：1、3、10、20g/L に変化させ、廃溶剤噴霧流量：0.4L/min、真空容器内への導入空気流量：25L/min、真空容器内圧力：2,800Pa、真空容器内の蒸発温度を 45℃に設定して廃溶剤中 IPA 蒸発分離実験を行った。

溶剤(TPGME)中 IPA 濃度(c)に対する測定した IPA 蒸発濃度(C)をプロットした結果を図 3-2-4 に示す。図 3-2-4 より明らかなように、溶剤中 IPA 濃度(c)：10g/L 以下では、IPA 蒸発濃度(C)が溶剤中 IPA 濃度(c)に比例して増加した。しかし、溶剤中 IPA 濃度(c)：20g/L においては、IPA 蒸発濃度(C)は比例関係で増加せず、51,386ppm 程度に留まり、それ以上に増加しないことが判った。これは、溶剤中 IPA 濃度(c)：10g/L 以上となると真空容器内での IPA 蒸発濃度が数万 ppm(数%)と極めて高くなり、廃溶剤からの IPA の蒸発が制限されるためだと考えられる。

今回の実験では、真空容器内での IPA 蒸発濃度が数万 ppm(数%)が限界となることが明らかとなったが、「空気流動真空蒸発法」では、(3-14)式で表される IPA 蒸発濃度(C)は、真空容器内の圧力(P)に反比例する。溶剤(TPGME)中 IPA 濃度(c)：10g/L 以上の場合、仮に、導入空気流量：100L/min と 4 倍にして、真空容器内の圧力(P)を高く設定すれば、溶剤(TPGME)中 IPA 濃度(c)は 4 倍高い 40g/L まで適応でき、廃溶剤(TPGME)中高濃度 IPA をリアルタイムでほぼ 100%蒸発分離することも可能である。

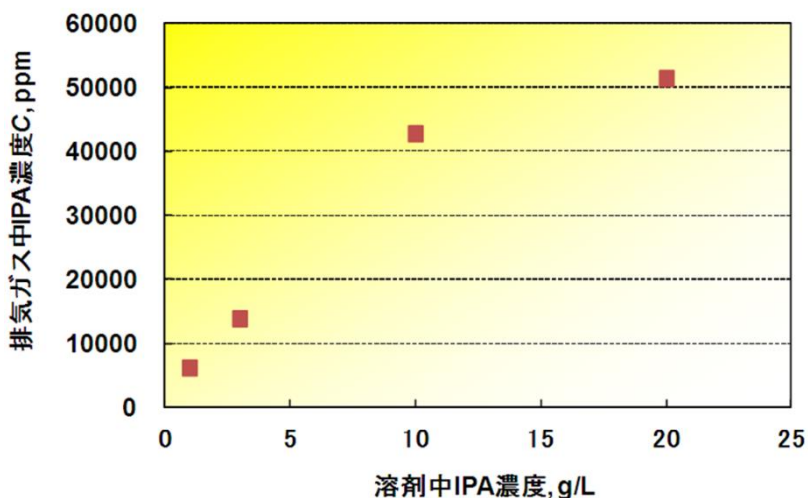


図 3-2-4 溶剤(TPGME)中の IPA 回収実験における
溶剤中 IPA 濃度(c)と排気ガス中 IPA 濃度(C)の関係

測定装置：GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)

溶剤中 IPA 濃度：1) 1g/L, 2) 3g/L, 3) 10/L, 4) 20g/L

蒸発濃度：1) 44.6℃, 2) 41.3℃, 3) 45.2℃, 4) 48.6℃

導入空気流量：25L/min,

圧力：2800Pa, 溶剤噴霧流量：0.40L/min

(4) 溶剤の種類と蒸発係数 (β) との関係

廃溶剤から IPA 蒸発分離による IPA 回収率(y)は、IPA 蒸発量(g/min)を IPA 導入量(g/min)で割った(3-15)式で表される。

$$y[\%] = \frac{P_{sat}[Pa] \times \beta \times X \times 60.1[g/mol]}{24.45[L/mol] \times c[g/L]} \times \frac{v_0[L/min]}{P[Pa]} \times \frac{l}{Q_L[L/min]} \times 100 \dots (3-15)$$

IPA 蒸発量と IPA 導入量の単位を g/min からモル/min に変えると (3-15)式は、溶剤モル流量(L)を用いて(3-16)式に変形できる。

$$y(\%) = \frac{P_{sat} \times \beta \times X}{P} \times V_0 \times \frac{1}{24.45} \times \frac{100}{X \times L} = \frac{P_{sat} \times \beta}{P} \times V_0 \times \frac{1}{24.45} \times \frac{100}{L} \dots (3-16)$$

y : 回収率(%), P_{sat} : VOC 飽和蒸気圧(Pa)、β : 蒸発係数(-)
V₀ : 導入空気流量(ℓ/min)、P : 圧力(Pa)、X : 溶媒中 VOC モル分率、L : 溶媒モル流量(モル/min)

溶剤モル流量(L)は、溶剤噴霧流量(Q_L, L/min)、溶剤密度(ρ、g/cm³)、溶剤分子量(M)により、(3-17)式で表される。

$$L = \frac{Q_L \times \rho \times 10^3}{M_L} \dots (3-17)$$

(3-17)式を(3-16)式に代入すると(3-18)式が得られ、IPA の回収率(y)は、溶剤分子量(M_L)に比例することがわかる。よって、使用する溶剤の分子量が大きい方が、IPA の蒸発分離には有利と言える。

$$y(\%) = P_{sat} \times \beta \times \frac{V_0}{P} \times \frac{1}{24.45} \times \frac{1}{Q_L \times \rho \times 10^3} \times M_L \times 100 \dots (3-18)$$

実際に、溶剤として、EG(エチレングリコール、分子量 62)¹⁰⁾、TPGME(トリプロピレングリコールメチエーテル、分子量 206)³⁾、DEHA(アジピン酸ジ 2-エチルヘキシル、分子量 371)¹⁾を用いて、溶剤からの IPA の蒸発分離を行い蒸発係数(β)を測定した結果を表 3-2-3 に記した。蒸発温度が室温(26°C)の場合、IPA の蒸発係数(β)は、EG で 0.5、TPGME で 0.63、DEHA で 0.73 となった。また、蒸発温度が 40°C~50°C の場合、IPA の蒸発係数(β)は、EG で 0.69、TPGME で 0.94、DEHA で 0.92 となった。いずれの場合にも、IPA の蒸発係数(β)は、溶剤の分子量が大きい方が高く、分子量の大きい TPGME が、IPA 蒸発分離には有利な溶剤であることが確認できた。

表 3-2-3 各溶剤中 IPA の回収実験での蒸発係数

VOC/溶剤	溶剤中 IPA 濃度 c,g/L	蒸発温度 °C	蒸発係数 β,-
IPA/EG系 ¹⁾	10.0	26.0	0.50
	1.0	45.6	0.69
IPA/TPGME系 ^{2),3)}	1.0	26.4	0.63
	1.0	50.7	0.94
PA/DEHA系 ⁴⁾	16.7	26.5	0.73
		42.2	0.92
	1.67	26.1	0.73
		44.1	0.92

測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)

溶剤噴霧流量: 1)0.4L/min, 2)0.39L/min 3)0.38L/min, 4)0.4L/min

3.2.2 「空気流動真空蒸発法」による VOCC(揮発性有機塩素化合物)を吸収した廃溶剤の再生処理

(1) 廃溶剤中 DCM、TCE 蒸発分離における溶剤の最適化

廃溶剤中 DCM、TCE の蒸発分離を可能にするために、DCM、TCE を吸収する溶剤の検討を行った。

まず溶剤には①DCM、TCE の溶解性が高いこと、②DCM、TCE との沸点差を持たせるために高沸点であること、③溶剤の噴霧を行うために低粘性であること、④有害性や引火性など扱う上で安全であること、⑤低コストであることが求められる。そこで DCM、TCE の除去処理において最適な溶剤を、20 種類の高沸点グリコール系溶剤の中から検討した結果、Tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME、沸点 275℃)が最適であることが判った。

「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤中 DCM、TCE 蒸発分離実験の概要図を図 3-2-5 に示す。ステンレス製真空容器(45L)内に溶剤噴霧ノズルを接続し、スクロール型ドライ真空ポンプ GVS-501(アネスト岩田(株)製、最大排気速度:790L/min)で減圧した容器内に DCM、TCE を溶け込ませた廃溶剤を噴霧した。微細な噴霧ミストの莫大な表面を蒸発面として蒸発する DCM、TCE は、真空ポンプにより真空容器内から排気される。真空ポンプから排気されたガスをテドラーバッグに捕集し、GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)により排気ガス中 DCM、TCE 濃度分析を行った。

(2) 溶剤(TEGDME)からの DCM の蒸発係数(β)の算出

実際の DCM 蒸発濃度(C)は、蒸発係数(β)を考慮した(3-15)式で表され、DCM 蒸発濃度(C)は真空容器内圧力の逆数(1/P)に比例する。図 3-2-6 に溶剤(TEGDME)中 DCM 蒸発分離実験における真空容器内圧力の逆数(1/P)と DCM 蒸発濃度(C)をプロットした結果、良好な直線関係が得られた。この直線関係式の傾きから、室温での DCM の蒸発係数(β)は 0.67 と算出された。

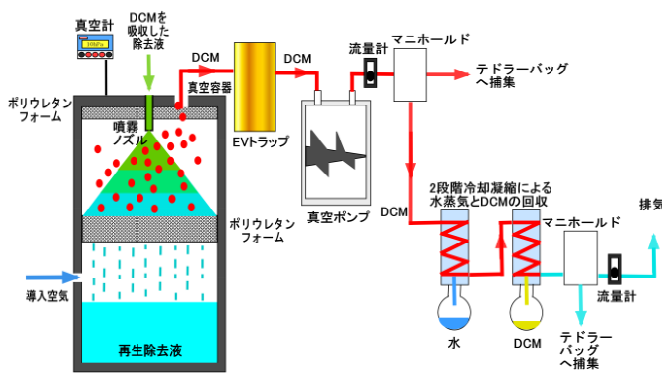


図 3-2-5 廃溶剤再生装置および DCM、TCE 冷却凝縮装置の概要図

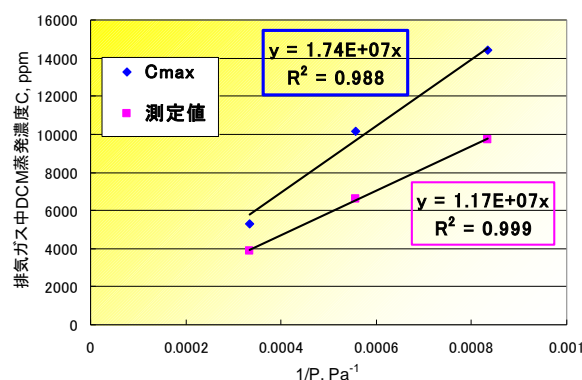


図 3-2-6 溶剤(TEGDME)中 DCM 蒸発分離実験における真空容器圧力の逆数(1/P)と排気ガス中 DCM 濃度(C)の関係

測定装置: GC-MS QP2010(SHIMADZU 製)
 導入空気流量: 7, 10, 19L/min 溶剤: TEGDME
 圧力: 1200, 1700, 2800Pa, 溶剤噴霧流量: 0.35L/min
 溶剤中 DCM 濃度: 1.0g/L 蒸発温度: 26.3±0.4℃

(3) 溶剤中 DCM、TCE 濃度(c)と DCM、TCE 蒸発濃度(C)の関係

溶剤(TEGDME)中 DCM 濃度(c) : 1.15、2.5、5.0g/L の条件下において溶剤中 DCM 蒸発分離実験を行い、DCM 蒸発濃度(C)を測定した。溶剤中 DCM 濃度(c)に対応する DCM 蒸発濃度(C)をプロットした結果を図 3-2-7 に示した。

溶剤(TEGDME)中 DCM 濃度(c)1g/L から 5g/L において、排気ガス中 DCM 蒸発濃度(C)は、溶剤(TEGDME)中 DCM 濃度(c)に比例し増加することが判った。このことから、実用化のために想定している廃溶剤(TEGDME)中 DCM 濃度(c)、数 g/L を十分に蒸発分離できることが判った。

また、溶剤(TEGDME)中 TCE 濃度(c) : 2.7、5.0g/L の条件下において溶剤中 TCE 蒸発分離実験を行い、TCE 蒸発濃度(C)を測定した。溶剤中 TCE 濃度(c)に対応する TCE 蒸発濃度(C)をプロットした結果を図 3-2-8 に示した。

溶剤(TEGDME)中 TCE 濃度(c)5g/L の範囲において、排気ガス中 TCE 蒸発濃度(C)は、溶剤(TEGDME)中 TCE 濃度(c)に比例し増加することが判った。このことから、実用化のために想定している廃溶剤(TEGDME)中 TCE 濃度(c)、数 g/L を十分に蒸発分離できることが判った。

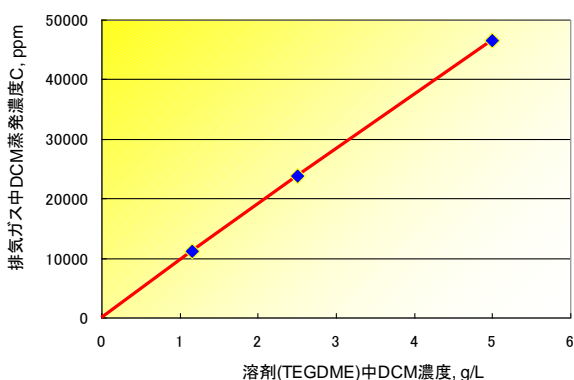


図 3-2-7 溶剤(TEGDME)中 DCM 蒸発分離実験における溶剤中 DCM 濃度(c)と排気ガス中 DCM 濃度(C)の関係

測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)
導入空気流量: 7L/min 圧力: 1200Pa
溶剤噴霧流量: 0.35L/min,
蒸発温度: 25.4±0.6°C

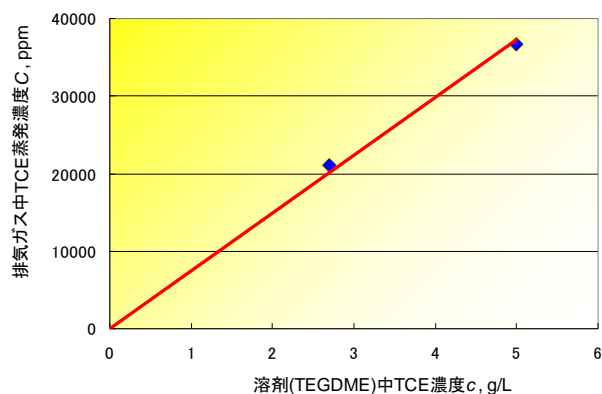


図 3-2-8 溶剤(TEGDME)中 TCE 蒸発分離実験における溶剤中 TCE 濃度(c)と排気ガス中 TCE 濃度(C)の関係

測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)
溶剤(TEGDME)中 TCE 濃度 : 1)2.7g/L, 2)5.0g/L
溶剤噴霧流量: 0.40L/min 導入空気流量: 7L/min
圧力: 1200Pa 蒸発温度: 1)27.0°C, 2)26.9°C

(4) 溶剤から蒸発分離される DCM、TCE の蒸発濃度 (C)、回収率 (y) と蒸発温度 (T) との関係
溶剤中 DCM、TCE の蒸発分離について考えるとき、DCM、TCE の飽和蒸気圧 (P_{sat}) は、
Antoine の (3-19) 式で算出される。

$$\log P_{sat} = A - \frac{B}{C+T} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (3-19)$$

P_{sat} [mmHg]: 飽和蒸気圧 T [°C]: 蒸発温度 DCM : A : 7.0803 B : 138.91 C : 231.45¹⁴⁾
TCE : A : 7.0281 B : 1315.10 C : 230.00¹⁴⁾

室温 25°C における DCM の飽和蒸気圧は 58,095Pa、TCE の飽和蒸気圧は 9,903Pa であるが、温度を 40 度まで上げると DCM の飽和蒸気圧は 102,223Pa、TCE の飽和蒸気圧は 41,512Pa となり、DCM で約 2 倍、TCE では約 4 倍に蒸気圧が上昇すると予想される。そこで、蒸発温度を高くすることで、溶剤からの蒸発分離による DCM と TCE 回収率の向上を検討した。

室温 (25°C) と 40°C での溶剤 (TEGDME) からの DCM、TCE の蒸発分離実験を行った結果を表 3-2-4 に示した。DCM の場合、温度を室温 (25°C) と 40°C に上昇させても数%程度しか DCM 回収率は向上せず、大きな変化は見られなかった。この原因としては、DCM の場合には、沸点が 40°C と低く 25°C における飽和蒸気圧が 58,095Pa と既に高く、蒸発温度を 40°C に上げても飽和蒸気圧の変化はそれほど大きくなかったためである。一方、TCE を室温 (25°C) と 58.5°C で加温をした溶剤からの蒸発分離の実験結果を比較と、TCE 回収率は 50.3% から 74.6% に 25% 程度大きく上昇した。このことから、蒸発温度を上昇させることで、沸点が 87°C の TCE の回収率を高くできることが確認できた。

表 3-2-4 室温及び加温条件における溶剤 (TEGDME) 中 DCM、TCE 蒸発分離実験での DCM、TCE の飽和蒸気圧 (P_{sat})、蒸発濃度 (C) および回収率 (y)

蒸発温度, °C	飽和 蒸気圧 P_{sat} , Pa	DCM 蒸発濃度 C, ppm(n=4)	DCM 回収率 y, %(n=3)
24.6	57175	53317	64.5
40.8	105167	63656	80.2
蒸発温度, °C	飽和 蒸気圧 P_{sat} , Pa	TCE 蒸発濃度 C, ppm(n=4)	TCE 回収率 y, %(n=3)
26.9	10812	36685	50.3
58.5	39319	51601	74.6

測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)
溶剤 (TEGDME) 中 DCE、TCE 濃度: 5.0g/L,
圧力: 1200Pa 導入空気流量: 7L/min,
溶剤噴霧流量: 0.4L/min

(5) 各溶剤からの DCM と TCE の蒸発分離による回収率の比較

「空気流動真空蒸発法」による TPGME、TEGDME の溶剤中 VOCC (DCM、TCE) の蒸発分離実験装置の概要図を図 3-2-5 に示す。ステンレス製真空容器(45L)内に溶剤噴霧ノズルを接続し、スクロール型ドライ真空ポンプ GVS-501 (アネスト岩田(株)製)で減圧した容器内に DCM、TCM を溶解させた溶剤 (DCM、TCE 濃度、それぞれ 5g/L) を噴霧した。微細な噴霧ミストの莫大な表面を蒸発面として蒸発する DCM、TCM は、真空ポンプにより真空容器内から排気される。真空ポンプから排気ガスをテドラーバッグに捕集し、GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)により排気ガス中 DCM、TCM 濃度の分析を行った。真空容器は、一部リークして、導入空気流量 7~11L/min で流し、容器内の真空度は、1,200~1,900Pa に設定した。また、真空容器内温度は室温(25°C)、溶剤噴霧流量は 0.4L/min に設定した。

排気ガス中 DCM、TCE 量の測定値と真空容器内に噴霧した溶剤中の DCM、TCE 投入量から、溶剤から蒸発分離した DCM、TCE の回収率(y)を算出した。表 3-2-5 に、TPGME、TEGDME の溶剤の分子量(M_L)、密度(ρ)等の物理化学的特性を示した。また、表 3-2-6 に、TPGME、TEGDME 溶剤からの蒸発分離による DCM、TCE の回収率(y)の実験結果と UNIFAC 法¹¹⁾から計算したヘンリー定数(H)をそれぞれ示した。

理論的な VOCC 回収率(y)は、(3-16)式で表わされる。

$$y(\%) = \frac{P_{sat} \times \beta \times x}{P} \times V_0 \times \frac{1}{24.45} \times \frac{100}{x \times L} \dots (3-16)$$

P_{sat} [Pa] : 飽和蒸気圧、 β [-] : 補正係数、 x [-] : モル分率、
 P [Pa] : 真空容器内圧力、 V_0 [L/min] : 導入空気流量、
 L [mol/min] : 溶剤モル流量

(3-17)式において溶剤に関わるパラメーターとして考えられるのは溶剤モル流量(L)である。溶剤モル流量(L)は、溶媒分子量(M_L)、密度(ρ)から(3-18)式で表わされる。

$$L = \frac{Q_L \times \rho \times 10^3}{M_L} \dots (3-17)$$

L [mol/min] : 溶剤モル流量、 Q_L [L/min] : 溶剤噴霧流量、
 ρ [g/cm³] : 溶剤密度、 M_L [g/mol] : 溶剤分子量

(3-16)式に(3-17)式を導入すると(3-18)式となる。(3-18)式より、回収率(y)は VOCC の飽和蒸気圧(P_{sat})、真空ポンプの性能(V_0/P)、溶剤分子量(M_L)に比例し、溶剤導入量(Q_L)、溶剤密度(ρ)に反比例することがわかる。

$$y(\%) = P_{sat} \times \beta \times \frac{V_0}{P} \times \frac{1}{2445} \times \frac{100}{Q_L \times \rho \times 10^3} \times M_L \dots (3-18)$$

従って、分子量(M_L)が大きく、密度(ρ)が小さい溶剤を使用した方が、溶剤からの VOCC の回収率(y)は大きくなる。

表 3-2-5 に、TPGME、TEGDME 溶剤の M_L/ρ をそれぞれ算出したが、219.8 と 213.0 となり、TPGME と TEGDME にはほとんど差がなく、溶剤からの VOCC の回収率(y)は変わらないことになる。しかしながら、表 3-2-6 に示す様に、DCM の場合、室温 (25°C) での溶剤からの回収率(y)は、75.3% (TPGME)と

63.8% (TEGDME) となり、TPGME の場合の方が、溶剤からの蒸発分離による DCM の回収率(y) が明らかに高くなった。一方、TCE の場合、室温 (25℃) での溶剤からの回収率(y) は、51.4% (TPGME) と 50.3% (TEGDME) となり、TPGME と TEGDME の溶剤から蒸発分離による TCE の回収率(y) は、ほとんど相違はなかった。

VOCC 蒸発分離の回収率の理論的考察での、VOCC の各溶剤の溶解性のパラメーターであるヘンリー定数(H)を考慮した(3-20)式では、同一の実験条件では、異なる溶剤を使用した場合、VOCC の回収率(y) は、ヘンリー定数(H)に比例する。VOCC の各溶剤の溶解性が低く、ヘンリー定数(H)が大きい溶剤を使用した方が、溶剤からの VOCC の回収率(y)は大きくなる。

$$y(\%) = H \times V \times \frac{100}{24.45 \times Q_L \times 10^3} \dots (3-20)$$

V [L/min] : 真空ポンプ排気速度

そこで、表 3-2-6 に示される DCM の各溶剤のヘンリー定数(H)は、32.2 (TPGME) と 22.0 (TEGDME) となり、DCM の溶解性の低い溶剤 TPGME を使用した方が蒸発分離による DCM の回収率(y)が高くなるのは妥当な結果と言える。一方、TCE の場合、各溶剤のヘンリー定数(H)は、16.4 (TPGME) と 15.7 (TEGDME) であり、TCE の各溶剤の溶解性の相違はなく、TPGME と TEGDME の溶剤から蒸発分離による TCE の回収率(y)が、ほとんど相違がないことも妥当な結果と言える。

以上の実験結果から、今後、「空気流動真空蒸発法」を用いて各溶剤から VOCC を蒸発分離する場合には、VOCC の各溶剤の溶解性のパラメーターであるヘンリー定数(H)を考慮することが重要である¹¹⁾。

表 3-2-5 各溶剤 (TEGDME、TPGME) の物理化学定数特性

溶剤	沸点 (°C)	分子量 M _L (g)	密度 ρ (g/cm ³)	M _L /ρ
TEGDME	275.0	222.0	1.01	219.8
TPGME	241.0	206.0	0.97	213.0

表 3-2-6 各溶剤 (TEGDME、TPGME) からの蒸発分離による DCM、TCE の回収率と DCM、TCE のヘンリー定数

VOCC	溶剤	噴霧流量 Q(L/min)	蒸発温度 T(°C)	ヘンリー定数 H(cm ³ /mol)	VOCCの回収率 y(%)	回収率の比 (TEGDME/TPGME)
DCM	TPGME	0.40	25.3	32.2	75.3	1.18
	TEGDME	0.40	24.6	22.0	63.9	1.00
TCE	TPGME	0.40	25.3	16.4	51.4	1.01
	TEGDME	0.40	26.9	15.7	50.3	1.00

3.2.3 廃溶剤から蒸発分離した VOC の冷却凝縮による回収

(1) 廃溶剤から蒸発分離した IPA の冷却凝縮による回収

廃溶剤から蒸発分離し真空ポンプから排気された IPA の冷却凝縮による回収実験に使用した 2 段階目冷却管の写真と仕様を図 3-2-9 と表 3-2-7 にそれぞれ示した。

2 段階目冷却管は、真空ポンプからの排気ガスを 0°C に設定された 1 段階目冷却管で水蒸気を冷却凝縮し回収した後、排気ガス中 IPA を冷却凝縮し回収するために -80°C に設定された冷却管である。旧冷却管は市販のガラス製の装置であり、新冷却管は IPA の冷却凝縮効率を高くするために試作したステンレス製の装置である。冷却管の材質をガラスから、熱伝導率が 11.6 倍高いステンレスに変更した。冷却管の口径は同じであるが、冷却管の長さを 91cm から 339cm に長くし、熱交換の伝熱面積を 252cm² から 937cm² と 3.7 倍に拡大した。

2 段階目冷却管は、冷却装置 (UT-4000、EYALA 製) のエタノール冷却槽内にしずめて使用する。冷却装置の冷却能力は 170W である。真空ポンプから排気されたガスを 0°C から -80°C へ冷却するのに必要な熱量は、排気ガス流量 : 50L/min の場合で 161W と算出され、本冷却装置の場合、冷却凝縮に対応できる排気ガス流量は 50L/min 以下となる。

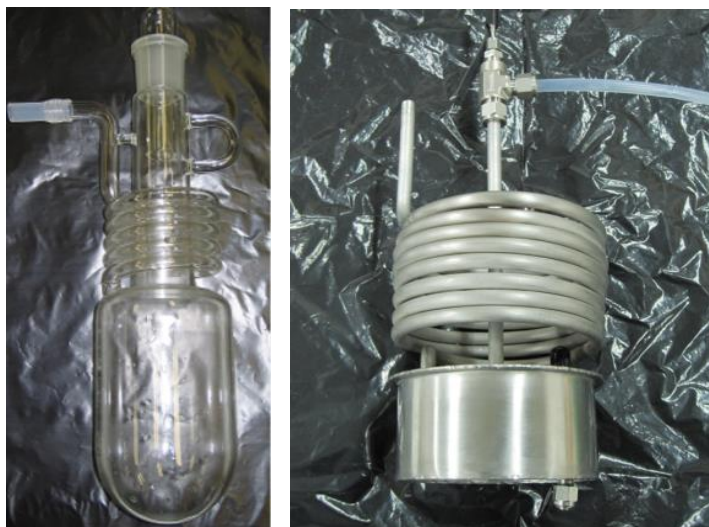


図 3-2-9 新・旧の 2 段階目冷却管の写真

表 3-2-7 新・旧の 2 段階目冷却管の仕様比較

	新冷却管	旧冷却管
管の材質	ステンレス	ガラス
管の熱伝導率, W(m・K)	16.0	1.38
管外径, cm	1.0	1.0
管内径, cm	0.76	0.76
管の長さ, cm	339	91
管の伝熱面積, cm ²	937	252

実際に、真空ポンプから排気されたガスを本冷却凝縮装置に導入し、2 段目冷却管内の温度をモニタリングした結果を図 3-2-10 に示した。2 段目冷却管内の温度の測定には、白金測温抵抗体（東邦電子製）を使用した。

真空ポンプから排気されたガス流量が 50L/min の場合、市販のガラス製冷却管（旧冷却管）では、冷却装置を -80℃ 設定しても冷却管内温度は -70℃ 程度となり、真空ポンプから排気されたガスを冷却管に導入すると冷却温度は上昇し -50℃ で定常となり、冷却温度を -80℃ に保つことはできなかった。一方、試作したステンレス製冷却管（新冷却管）では、冷却装置を -80℃ 設定すれば冷却管内温度は -80℃ 程度となった。真空ポンプから排気されたガスを冷却管に導入すると冷却温度はわずかに上昇し -75℃ で定常となった。また、真空ポンプから排気されたガス流量を 25L/min へ下げた場合、試作したステンレス製冷却管（新冷却管）においては、排気ガスを導入しても冷却管内温度を -80℃ に一定に保てること確認できた。

次に、真空ポンプから排気された IPA が 2 段目冷却管により効率よく冷却凝縮されているかを実験した結果を表 3-2-8 に記した。廃溶剤 (TPGME) 中 IPA 濃度：1g/L、蒸発温度：50℃、空気導入流量：25L/min として、廃溶剤再生装置により廃溶剤から IPA を蒸発分離し、真空ポンプから排気された IPA を排気ガス流量：25L/min で冷却凝縮装置に導入した。

サンプリング装置を用いて 5 分おきに 2 分間、2 L/min で、冷却管入口および冷却管出口で試料ガスをテドラーバックへ捕集した。実験は、真空ポンプから排気された IPA を冷却管に導入後、3 分～35 分の間に 7 回試料ガスを採取した。サンプリングした試料ガス中 IPA 濃度の測定には GC-MS 分析計 (SHIMADZU 製 QP2010) を使用して、冷却管入口、出口での IPA 濃度を分析し、その濃度差から IPA 冷却凝縮率を算出した。

冷却管入口 IPA ガス濃度は $6,613 \pm 585 \text{ ppm}$ ($n=7$) であったが、冷却管出口 IPA ガス濃度は $76 \pm 10 \text{ ppm}$ ($n=7$) と極めて低くなり、厚生労働省により定められた IPA の管理許容濃度 200ppm を下回り、許容濃度をクリアすることができた。その結果、IPA 冷却凝縮率は $98.9 \pm 0.22\%$ と極めて高い値となり、廃溶剤再生装置の真空ポンプから排気された IPA を本冷却凝縮装置によりほぼ 100% 回収できることが確認できた¹⁾。

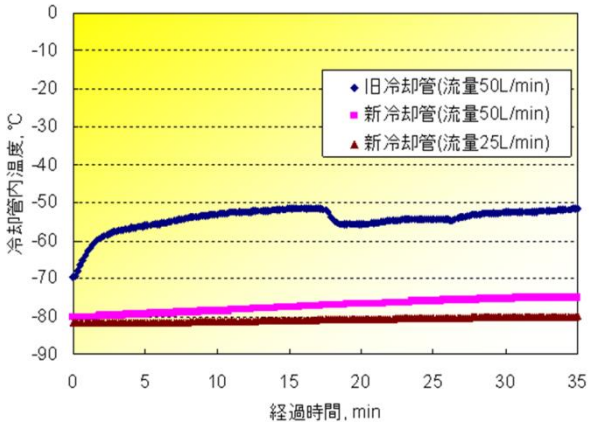


図 3-2-10 排気ガスの各通気流量における VOC 冷却凝縮用 2 段目冷却管内温度の経時変化

表 3-2-8 VOC 冷却凝縮用 2 段目冷却管 (新) による IPA (イソプロピルアルコール) の凝縮率
排気ガス通気流量：25L/min

実験時間, min	冷却温度, °C	冷却管入口 IPA ガス濃度, ppm	冷却管出口 IPA ガス濃度, ppm	IPA 凝縮率, %
3-5	-81.9±0.00	6613	86	98.7
8-10	-81.6±0.05	7431	57	99.2
13-15	-81.4±0.06	6350	80	98.7
18-20	-81.1±0.05	6938	70	99.0
23-25	-80.9±0.04	7481	76	99.0
28-30	-80.7±0.04	7581	75	99.0
33-35	-80.5±0.05	6129	87	98.6
Ave.	-81.2±0.49	6932±585	76±10	98.9±0.22

測定装置：GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)

(2) 廃溶剤から蒸発分離した VOCC の冷却凝縮による回収

1) 従来型冷却管（蛇管）を用いた冷却凝縮による VOCC の回収

図 3-2-11 に示したステンレス製又は銅製の蛇管型冷却管（管径 9.5 mm φ × 長さ 300cm のステンレス製管又は銅製管を環状に 13 巻に巻いたもの）を冷却装置のエタノール溶剤槽に設置し、エタノール溶剤温度を -100℃ に設定して、通気流量 5L/min で空気を冷却管に導入した結果、図 3-2-12 に示す様に、ステンレス製および銅製の蛇管型冷却管内の温度は -97 ~ -98℃ で安定に保たれた。この状態で DCM を含む排気ガスを冷却管に導入して DCM を冷却凝縮して回収する実験を行った。



図 3-2-11 ステンレス製（左）及び銅製（右）冷却管

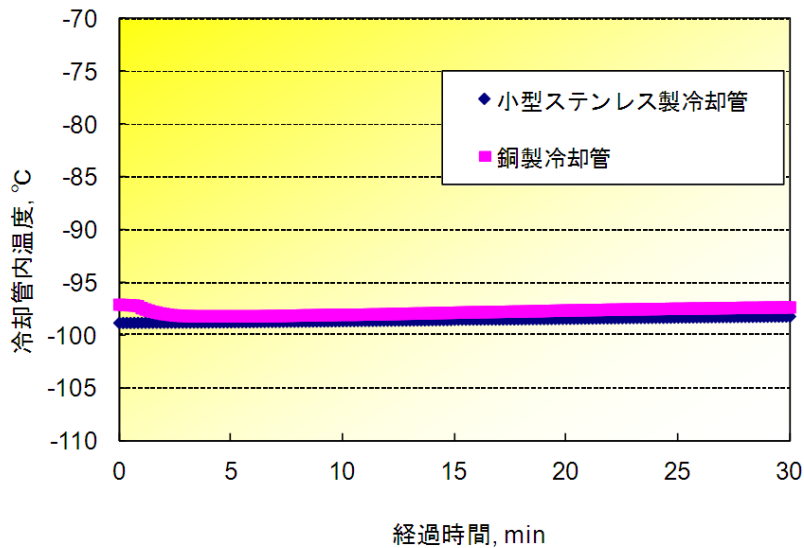


図 3-2-12 冷却設定温度 (-100℃) における銅及びステンレス製冷却管内の温度の比較
通気流量: 5L/min 冷却装置: UT-2000

冷却管入口と出口で、テドラーバックで排気ガス試料を採取し、排気ガス試料中の DCM 濃度を GC-MS 分析装置で測定した。その実験結果を表 3-2-9 に示した。ステンレス製冷却管の場合、入口と出口での排気ガス中 DCM 濃度は 53,300ppm と 236ppm となり、DCM の凝縮率は 99.6% となった。また、銅製冷却管の場合、入口と出口での排気ガス中 DCM 濃度は 63,700ppm と 273ppm となり、DCM の凝縮率は 99.6% となった。いずれの冷却管の場合においても排気ガス中 DCM を極めて効率良く冷却凝縮して回収することができた。しかしながら、冷却管出口濃度は 200ppm を超えて、許容濃度 50ppm 以下にすることはできなかった。

更に、冷却管内の温度に基づき算出した DCM 理論飽和濃度は、74ppm (−98.1°C) と 84ppm (−97.1°C) であるが、冷却管出口 DCM 濃度は、236ppm (−98.1°C) と 273ppm (−97.1°C) となり、DCM 理論飽和濃度の 3.2 倍と 3.3 倍も高い濃度であった。冷却温度に対する DCM の冷却凝縮が十分に行えないことが明らかとなった¹²⁾。

表 3-2-9 銅及びステンレス製冷却管使用におけるジクロロメタン(DCM)の出口濃度(C_{out})、理論飽和濃度(C_{sat})とその濃度比

冷却管の材質	二段目冷却 凝縮温度, °C	冷却管 DCM ガス濃度 C, ppm		DCM 凝縮率, %	DCM 理論 飽和濃度 C _{sat} , ppm	濃度比 $\frac{C_{out}}{C_{sat}}$
		入口 C _{IN}	出口 C _{OUT}			
ステンレス	-98.1±0.4 (n=180)	53317±1870 (n=4)	236±96 (n=6)	99.6	74	3.2
銅	-97.1±0.1 (n=180)	63656±6752 (n=4)	273±70 (n=6)	99.6	84	3.3

通気流量: 5L/min 冷却装置: UT-2000

2) ハイブリッド型冷却管を用いた冷却凝縮による VOCC の回収

銅カットウールを 13.8g 充填した銅製円筒冷却管を冷却装置のエタノール溶剤槽に設置し、エタノール溶剤温度を -100°C に設定して、通気流量 7L/min で空気を冷却管に導入し冷却管内の温度を測定した結果、冷却管内温度は $-96\sim-97^{\circ}\text{C}$ で安定した。図 2-2-7 (P51 参照) に示す銅製蛇管型冷却管と銅カットウールを充填した銅製冷却管 (直管) とを組み合わせたハイブリッド型 VOCC 冷却凝縮装置に DCM と TCE を含む排気ガスを導入し、排気ガス中 DCM と TCE の冷却凝縮の性能評価実験を行った。排気ガス通気流量は 7L/min として、ハイブリッド型冷却管を用いた VOCC 冷却凝縮装置の入口・出口でテドラーバックを用いて排気ガス試料を採取し、排気ガス試料中の DCM 濃度を GC-MS 分析装置で測定した。その入口、出口での DCM 濃度差から DCM の冷却凝縮率を算出した。

表 3-2-10 に示す DCM の場合では、銅カットウールを充填した場合、入口と出口での排気ガス中 DCM 濃度は 17,700ppm と 28ppm (9/17)、19,100ppm と 25ppm (10/8) となり、DCM の冷却凝縮率は、99.8% (9/17) と 99.9% (10/8) となり、DCM 出口濃度は DCM の許容濃度 50ppm 以下となった。一方、銅カットウールを充填しない場合、入口と出口での排気ガス中 DCM 濃度は 21,600ppm と 61ppm (9/25)、20,200ppm と 75ppm (10/8) となり、DCM の冷却凝縮率は 99.7% (9/25) と 99.6% (10/8) と高い値が得られたが、冷却温度を DCM 凝固点 -96.8°C 付近にしても冷却管に銅カットウールを充填しなければ、DCM の許容濃度 50ppm 以下に出口濃度を下げることができなかった。

銅カットウール充填した場合、冷却管内の温度に基づき算出した DCM 理論飽和濃度は 92ppm (-96.4°C) と冷却管出口 DCM 濃度は 83ppm (-97.2°C) となり、冷却管出口 DCM 濃度と DCM 理論飽和濃度との濃度比は 0.3 となった。明らかに銅カットウール充填の冷却凝縮効果が認められた。仮に、銅カットウール充填した場合で、冷却管内温度が -92.6°C となれば DCM 理論飽和濃度は 151ppm となり、冷却管出口 DCM 濃度と DCM 理論飽和濃度との濃度比 0.3 を掛けると冷却管出口の DCM 濃度は 45ppm と推算され、DCM 許容濃度 50ppm を下回ることになる¹³⁾。

表 3-2-10 カット銅ウール充填の有無によるハイブリッド型冷却管を用いた VOCC 冷却凝縮装置の入口/出口でのジクロロメタン (DCM) 濃度と DCM 冷却凝縮効率

実験 日時	銅カッ トウール	冷却凝縮 温度 $T, ^{\circ}\text{C}$	冷却管内 DCMガス濃度, ppm		DCM 冷却凝縮率, %	DCM理論 飽和濃度 C_{sat}, ppm	$\frac{C_{out}}{C_{sat}}$
			入口 C_{in}	出口 C_{out}			
9/17	有	-96.4 ± 0.2 (n=115)	17710 ± 120 (n=4)	28 ± 4 (n=5)	99.84	92	0.3
10/8	有	-97.2 ± 0.2 (n=115)	19077 ± 1308 (n=4)	25 ± 5 (n=5)	99.87	83	0.3
9/25	無	-96.1 ± 1.2 (n=115)	21557 ± 1997 (n=4)	61 ± 6 (n=4)	99.72	101	0.6
10/8	無	-97.3 ± 0.4 (n=115)	20202 ± 751 (n=4)	75 ± 14 (n=4)	99.63	84	0.9

測定装置:GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製), 通気流量:7L/min

表 3-2-11 に示す TCE の場合では、銅カットウールを充填した場合、入口と出口での排気ガス中 TCE 濃度は 24,600ppm と 2ppm (9/17)、28,400ppm と 2ppm (10/8) となり、TCE の冷却凝縮率は 99.99% となった。更に、TCE 出口濃度は TCE 許容濃度 10ppm 以下となった。一方、銅カットウールを充填しない場合、入口と出口での排気ガス中 DCM 濃度は 30,200ppm と 9ppm (9/25) と 32,200ppm と 18ppm (10/8) となり、TCE の冷却凝縮率は 99.79% (9/25) と 99.94% (10/8) と高い値が得られたが、やはり、冷却管に銅カットウールを充填しなければ、TCE の許容濃度 10ppm 以下にすることは困難であった¹³⁾。

表 3-2-11 カット銅ウール充填の有無によるハイブリット型冷却管を用いた VOCC 冷却凝縮装置の入口/出口でのトリクロロエチレン(TCE)濃度と TCE 冷却凝縮効率

実験 日時	銅カット ウール	冷却凝縮 温度 $T, ^\circ\text{C}$	冷却管内 TCEガス濃度,ppm		TCE 冷却凝縮率, %	TCE理論 飽和濃度 C_{sat} ,ppm	$\frac{C_{out}}{C_{sat}}$
			入口 C_{in}	出口 C_{out}			
9/17	有	-96.4±0.2 (n=115)	24556±1284 (n=4)	2±0.2 (n=5)	99.99	3	0.7
10/8	有	-97.2±0.2 (n=115)	28442±3349 (n=4)	2±1.0 (n=5)	99.99	3	0.7
9/25	無	-96.1±1.2 (n=115)	30155±1215 (n=4)	9±4 (n=4)	99.79	3	3.0
10/8	無	-97.3±0.4 (n=115)	32229±4392 (n=4)	18±7.1 (n=4)	99.94	3	6.0

測定装置:GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製), 通気流量:7L/min

3.2.4 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理試作装置の工場での性能評価(1)

ーアネスト岩田(株)での実験

(1) 廃溶剤中 VOC の再生処理装置の構成

アネスト岩田と共同で試作した「空気流動真空蒸発法」による除去液再生装置の概略図を図 3-2-13、写真を図 3-2-14 と図 3-2-15 にそれぞれ示した。ステンレス製 200L の真空容器と大型真空ポンプ（アネスト岩田(株)製、GVS-1000 2台又は5台、最大排出速度 2,000L/min 又は 5,000L/min）を組み合わせ、真空容器上部にセットした噴霧ノズル（(株)いけうち製、7KB124）から VOC を吸収した廃溶剤を噴霧流量 2.4L/min で噴霧し、廃溶剤から VOC を真空蒸発させ回収する装置である。

廃溶剤からの VOC の蒸発は、蒸発温度が室温より高い方が有利である。IPA を例にすると室温 25℃ では飽和蒸気圧は 5,932Pa であるが、50℃では飽和蒸気圧は 23,572Pa と 3.97 倍高くなり、廃溶剤から蒸発できる IPA の気相平衡濃度も 3.24 倍高くなる。そこで、廃溶剤の加温には、コンプレッサーで空気を圧縮することで 200℃となった圧縮空気を利用して真空容器内下部に設置した熱交換器（写真③参照）に導入し廃溶剤の加温（50℃）を行った。加温された廃溶剤は真空容器内に噴霧ノズルで噴霧され（写真④参照）、噴霧ミスト表面を蒸発面として廃溶剤から VOC が蒸発する。VOC が蒸発し再生したミスト状の溶剤を回収するために、真空容器内の下部にポリウレタンフォームを充填した。VOC が蒸発し再生した除去液は、真空容器下部に接続した 2 つの貯留タンク（30L）により電磁弁の切り替えで交互に回収されるので（写真⑥参照）、真空系を断ち切ることなく連続的に除去液の再生が可能である。又、真空容器の上部にも噴霧ミストが真空ポンプに流れないようにブロックとしてポリウレタンフォームを充填した。

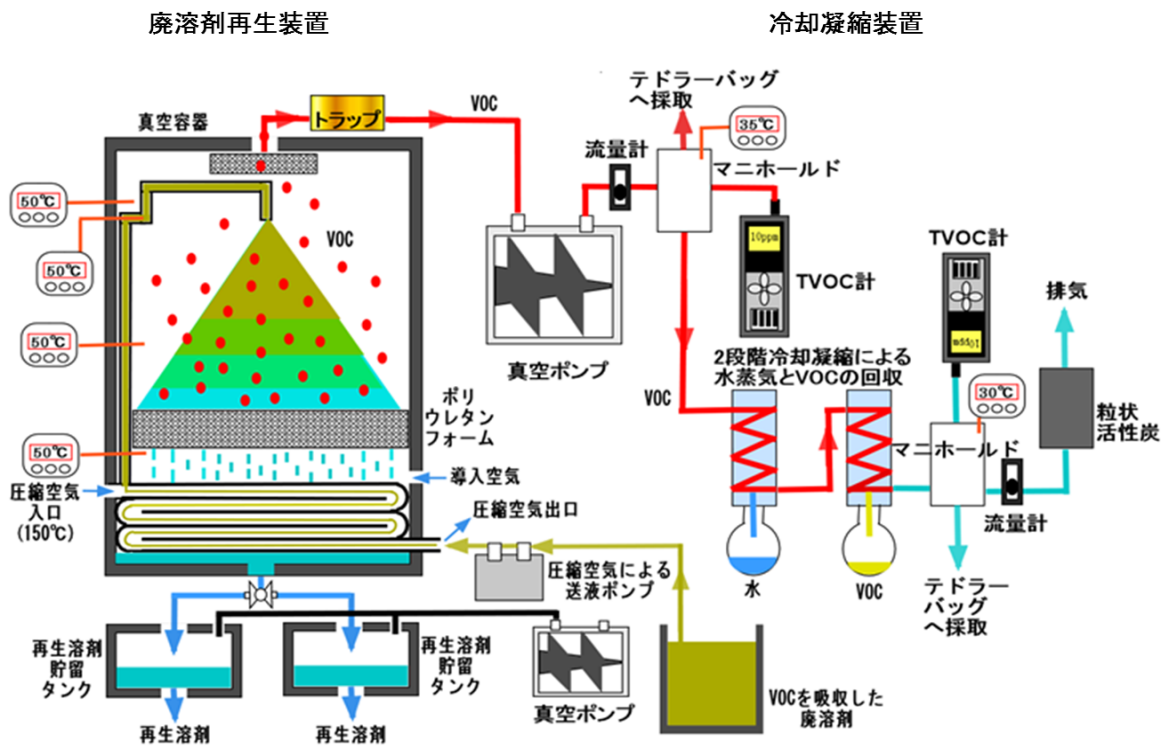
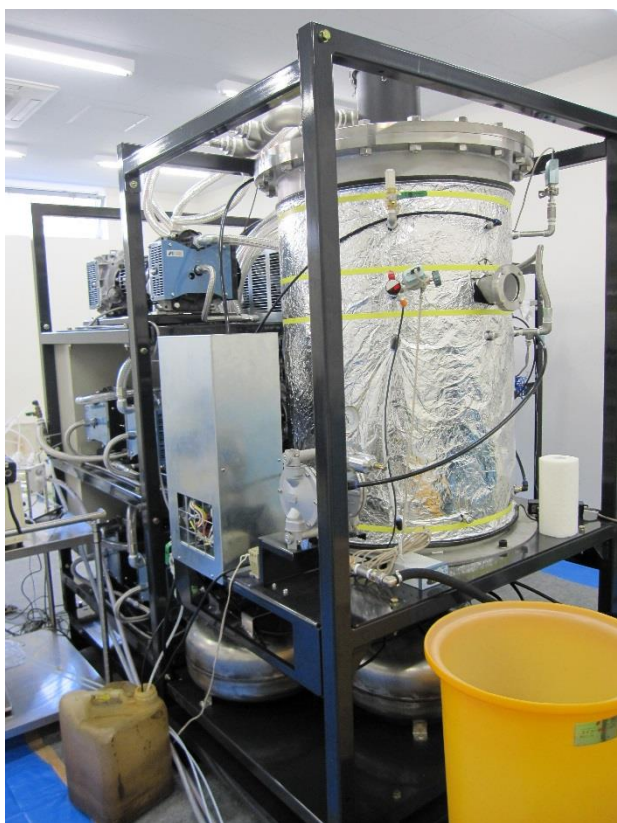


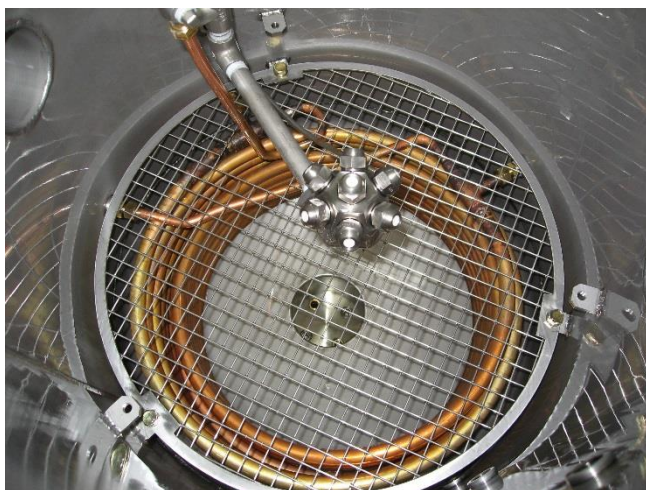
図 3-2-13 実用化する廃溶剤再生装置と蒸発した VOC の冷却凝縮装置の概略図



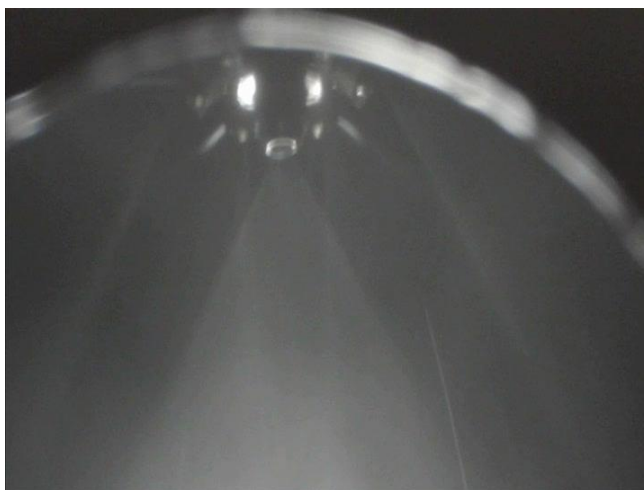
①廃溶剤再生装置全体



②真空ポンプ

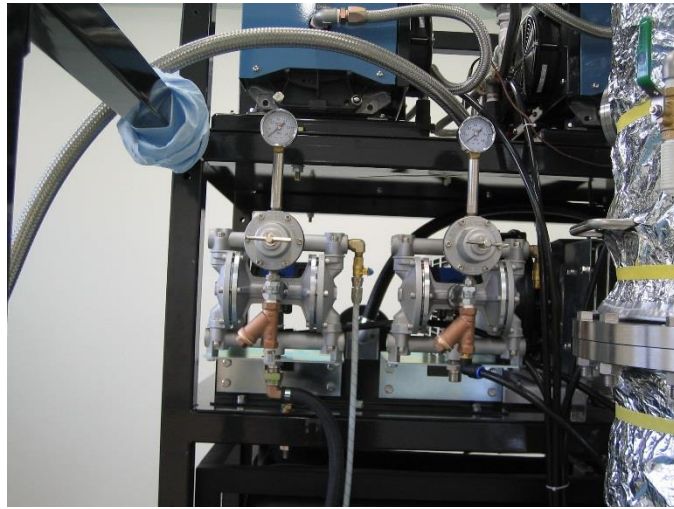


③真空容器内部（噴霧ノズル及び熱交換器）



④廃溶剤噴霧状況

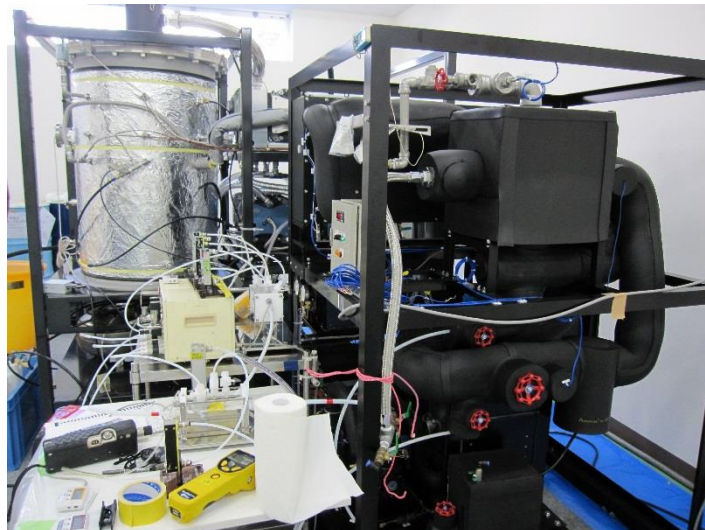
図 3-2-14 試作した廃溶剤再生装置の写真(1)



⑤ 圧縮空気を動力とした送液ポンプ



⑥ 再生溶剤貯留タンク



⑦ VOC 冷却凝縮装置 (右)

図 3-2-15 試作した廃溶剤再生装置の写真(2)

(2) 溶剤 (DEHA) 中 IPA の蒸発分離実験

1) 溶剤 (DEHA) 中 IPA の回収実験

蒸発する VOC を Toluene から IPA に変え、除去液 (DEHA) に IPA 1.0g/L を含んだ試料液を真空容器に噴霧し、除去液から蒸発し、ドライ真空ポンプから排気された IPA 濃度を測定し、除去液からの IPA の回収率を測定した。

実験における真空容器内の上部、中部、下部の 3 箇所の温度、除去液の熱交換器前後の温度、圧縮空気の熱交換器前後の温度を連続して測定し、その結果を図 3-2-16 と表 3-2-12 に、それぞれ示した。真空容器内の上部、中部、下部の 3 箇所の温度と除去液温度は、除去液噴霧後 10 分で、それぞれ 50°C 程度となりほぼ一定となった。しかしながら、その後、真空容器内の上部、中部、下部の 3 箇所の温度と除去液温度が、次第にわずかずつであるが低下することが認められた。

真空容器内への導入空気流量を 100L/min (真空容器内の圧力 2,800Pa) で、除去液を真空容器内に噴霧し除去液から蒸発した IPA 濃度を測定した結果を示した。蒸発した IPA 濃度が安定した除去液噴霧開始 10 分後に排気ガス試料をテドラーバックで採取し、排気ガス中 IPA 濃度を GC-MS 分析装置で測定した。

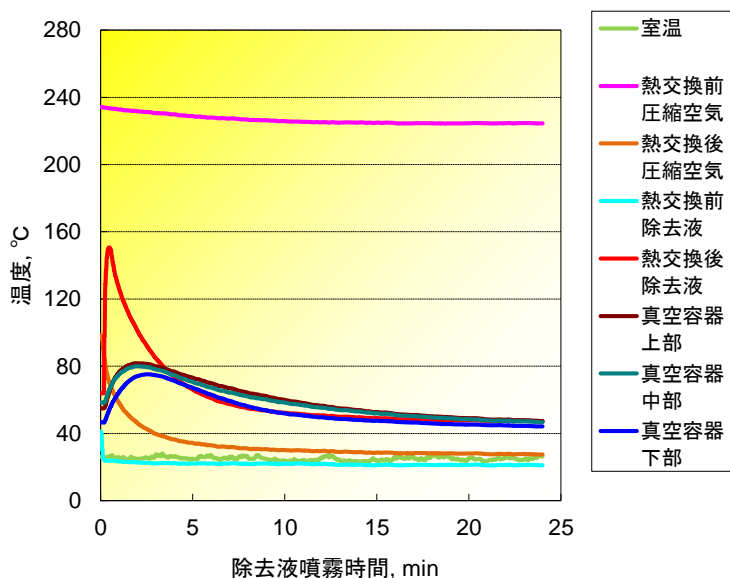


図 3-2-16 廃溶剤中 IPA 蒸発分離実験における各温度の経時変化 (溶剤中 IPA 濃度: 1g/L)

表 3-2-12 廃溶剤中 IPA 蒸発分離実験における各温度* (溶剤中 IPA 濃度: 1g/L)

n=841	室温	真空容器 上部	真空容器 中部	真空容器 下部
温度, °C	24.8 ± 1.0	51.8 ± 3.5	51.0 ± 3.3	46.9 ± 2.1
n=841	熱交換前 圧縮空気	熱交換後 圧縮空気	熱交換前 除去液	熱交換後 除去液
温度, °C	224.8 ± 0.3	28.5 ± 0.7	21.4 ± 0.3	48.9 ± 1.4

* 10min 以降における各温度の平均

除去液から蒸発した IPA 濃度の測定値としては、分析精度の高い GC-MS 分析装置で測定した IPA 濃度値を採用し、その値を基にして、除去液中 IPA の回収率を算出した結果を表 3-2-13 に示した。また、回収実験終了後、IPA が蒸発した除去液中の残留 IPA 濃度を測定し、回収実験前後の除去液中 IPA の濃度差から除去液からの IPA の回収率を測定した結果を表 3-2-14 に示した。除去液から蒸発した IPA 濃度から算出した除去液中 IPA の回収率は、16~24 分間の平均値は 104% (蒸発温度 50.1°C) となった。一方、回収実験前後の除去液中 IPA の濃度差から算出した除去液中 IPA の回収率は、90.7%となった。

表 3-2-13 廃溶剤中 IPA 蒸発分離実験における排気ガス中 IPA 濃度および IPA 回収率

実験時間, min	蒸発温度, °C, (n=120)	排気ガス中 IPA濃度 C, ppm	IPA 回収率 y, %
4-6	70.7 ± 2.1	9202	94.3
7-9	62.1 ± 1.3	10753	110.1
10-12	56.8 ± 0.9	10568	108.2

16-18	50.2 ± 0.4	10646	109.0
19-21	49.1 ± 0.3	10732	109.9
22-24	47.1 ± 0.2	9205	94.3

測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)

導入空気流量: 100L/min, 圧力: 2800Pa, vo/P: 3.57×10^{-2}

溶剤中 IPA 濃度: 1.0g/L, 溶剤噴霧流量: 2.40L/min

表 3-2-14 廃溶剤中 IPA 蒸発分離実験における溶剤中 IPA 濃度分析による IPA 回収率の算出結果

	除去液中 IPA濃度, g/L			IPA 回収率, %	除去液中 IPA濃度, g/L			IPA 回収率, %
	再生前	再生後			再生前	再生後		
	0.98	0.058	94.1		0.98	0.092	90.6	
	0.95	0.059	93.8		0.95	0.088	90.8	
	0.93	0.056	94.0		0.93	0.085	90.8	
Ave., g/L	0.96	0.058	94.0	Ave., g/L	0.96	0.088	90.7	
S.D., g/L	0.03	0.002	0.2	S.D., g/L	0.03	0.004	0.1	
R.S.D., %	2.8	3.0	0.2	R.S.D., %	2.8	4.1	0.1	

除去液噴霧時間 : 0~12min
蒸発温度: 67.0 ± 8.0°C

除去液噴霧時間 : 12~24min
蒸発温度: 50.1 ± 2.5°C

測定装置: Head Space Sampler Turbo Matrix40 (Perkin Elmer 製)
GC-MS QP5050A (SHIMADZU 製)

溶剤中 IPA 濃度: 1.0g/L, 溶剤噴霧流量 : 2.40L/min

2) 高濃度 IPA を含んだ除去液中 IPA の回収実験および真空ポンプから排気される高濃度 IPA ガスの冷却凝縮

更に、除去液中の IPA 濃度を 5g/L に 5 倍にした試料液を真空容器で噴霧し、除去液から蒸発し、ドライ真空ポンプから排気された IPA 濃度を測定し、除去液からの IPA の回収率を測定した。

実験における真空容器内の上部、中部、下部の 3 箇所の温度、除去液の熱交換器前後の温度、圧縮空気の熱交換器前後の温度を連続して測定し、その結果を図 3-2-17 と表 3-2-15 に、それぞれ示した。真空容器内の上部、中部、下部の 3 箇所の温度と除去液温度は、除去液噴霧後 10 分で、それぞれ 50°C 程度となりほぼ一定となった。しかしながら、その後、真空容器内の上部、中部、下部の 3 箇所の温度と除去液温度が、次第にわずかずつであるが低下することが認められた。

真空容器内への導入空気流量を 100L/min (真空容器内の圧力 2,800Pa) で、除去液を真空容器内に噴霧し除去液から蒸発した IPA 濃度を測定した結果を示した。蒸発した IPA 濃度が安定した除去液噴霧開始 10 分後に排気ガス試料をテドラーバックで採取し、排気ガス中 IPA 濃度を GC-MS 分析装置で測定した。

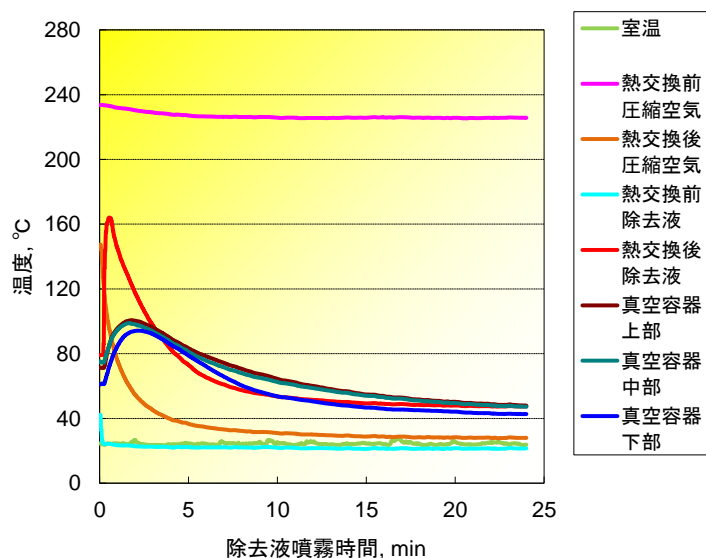


図 3-2-17 廃溶剤中 IPA 蒸発分離実験における各温度の経時変化 (高濃度 IPA)

表 3-2-15 廃溶剤中 IPA 蒸発分離実験における各温度* (高濃度 IPA)

n=841	室温	真空容器 上部	真空容器 中部	真空容器 下部
温度, °C	24.5 ± 0.7	53.8 ± 4.7	52.9 ± 4.4	46.3 ± 3.1
n=841	熱交換前 圧縮空気	熱交換後 圧縮空気	熱交換前 除去液	熱交換後 除去液
温度, °C	225.7 ± 0.2	28.9 ± 0.9	21.5 ± 0.2	49.2 ± 1.7

* 10min 以降における各温度の平均

除去液から蒸発した IPA 濃度の測定値としては、分析精度の高い GC-MS 分析装置で測定した IPA 濃度値を採用し、その値を基にして、除去液中 IPA の回収率を算出した結果を表 3-2-16 に示した。また、回収実験終了後、IPA が蒸発した除去液中の残留 IPA 濃度を測定し、回収実験前後の除去液中 IPA の濃度差からも除去液からの IPA の回収率を測定した結果を表 3-2-17 に示した。除去液から蒸発した IPA 濃度から算出した除去液中 IPA の回収率は、76.8% (蒸発温度 51.6°C) となった。一方、回収実験前後の除去液中 IPA の濃度差から算出した除去液中 IPA の回収率は、72.1% となった。

表 3-2-16 廃溶剤中 IPA 蒸発分離実験における排気ガス中 IPA 濃度および IPA 回収率

実験時間, min	蒸発温度, °C, (n=120)	排気ガス中 IPA 濃度 C, ppm	IPA 回収率 y, %
4-6	81.3 ± 3.4	36455	74.7
7-9	68.0 ± 1.9	38081	78.0
10-12	60.6 ± 1.1	34741	71.2
16-18	52.0 ± 0.6	35822	73.4
19-21	50.1 ± 0.4	34328	70.3
22-24	47.6 ± 0.2	35462	72.6

表 3-2-17 廃溶剤中 IPA 蒸発分離実験における溶剤中 IPA 濃度分析による IPA 回収率の算出結果

除去液中 IPA 濃度, g/L			IPA 回収率, %	除去液中 IPA 濃度, g/L			IPA 回収率, %
再生前	再生後	再生前		再生後			
4.76	0.69	85.6	4.76	1.13	76.2		
4.72	0.65	86.2	4.72	1.09	77.0		
4.71	0.63	86.7	4.71	1.07	77.3		
Ave., g/L	4.73	0.66	86.1	Ave., g/L	4.73	1.10	76.8
S.D., g/L	0.02	0.03	0.4	S.D., g/L	0.02	0.03	0.4
R.S.D., %	0.5	4.3	0.5	R.S.D., %	0.4	2.3	0.6

除去液噴霧時間 : 0~12min

蒸発温度: 77.1±13°C

測定装置: Head Space Sampler Turbo Matrix40 (Perkin Elmer 製)

GC-MS QP5050A (SHIMADZU 製)

溶剤中 IPA 濃度: 5.0g/L, 溶剤噴霧流量: 2.40L/min

除去液噴霧時間 : 12~24min

蒸発温度: 51.6±3.3°C

除去液を真空容器内で噴霧し、蒸発した VOC はドライ真空ポンプから排気される。排気された VOC は、冷却凝縮装置で回収する。除去液中の IPA 濃度を 5g/L にした試料液を真空容器で噴霧し、除去液から蒸発しドライ真空ポンプから排気された IPA を冷却凝縮装置へ導入し、冷却凝縮装置の入口と出口での IPA 濃度を測定し、その入口と出口での IPA の濃度差から冷却凝縮された IPA の凝縮率を測定した。

除去液を真空容器内で噴霧開始後の冷却凝縮装置（冷凍機）の出口と内部の温度を記した。また、冷却凝縮装置の入口と出口で、排気ガス試料をデトラーバックで採取し、GC-MS 分析装置で IPA 濃度を測定し、その IPA 濃度から算出した IPA の冷却凝縮率を表 3-2-18 に示した。

労働衛生での IPA 許容濃度は、200ppm であり、IPA の飽和濃度は -43.7°C で 200ppm であることより、今後は、排気ガス中 IPA が冷却凝縮される実際の温度のモニターと冷却温度 -45°C の確保が必要である。

今回の実験では、冷却温度を -60°C に設定した。冷却凝縮装置入口での IPA 濃度が約 10,000ppm で、出口での IPA 濃度は 100ppm 程度となり、99%の高い冷却凝縮効率が得られ、IPA 許容濃度 200ppm より低い濃度に減少することができた。

表 3-2-18 冷却装置入口および出口における IPA ガス濃度と IPA 冷却凝縮率

サンプリング 時間, min	入口 IPA濃度, ppm	出口 IPA濃度, ppm	IPA 冷却凝縮率 y,%
4-6	9202	71	99.2
7-9	10753	80	99.3
10-12	10568	122	98.8
16-18	10646	107	99.0
19-21	10732	78	99.3
22-24	9205	148	98.4
Ave.,	10184	101	99.0

測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)
 導入空気流量: 100L/min, 溶剤中 IPA 濃度: 1g/L
 冷却温度: -60.0°C , 溶剤噴霧流量: 2.40L/min

3.2.5 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理試作装置の工場での性能評価(2)

－東製(株)での実験

(1) 廃溶剤リサイクル装置の構成

東製(株)と共同で試作した「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤からのVOCCの蒸発分離装置と冷却凝縮によるVOCC回収装置の概略図を図3-2-18に、写真を図3-2-19にそれぞれ示した。東製(株)との共同研究では、主として、DCM、TCEと言った揮発性有機塩素化合物を対象とした。

溶剤からのVOCCの蒸発は、蒸発温度が室温より高い方が有利である。トリクロロエチレン(TCE)を例にすると室温25℃では飽和蒸気圧は9,902Paであるが、50℃では飽和蒸気圧は28,590Paと2.89倍高くなり、溶剤から蒸発できるTCEの気相平衡濃度も3.24倍高くなる。そこで、溶剤の加熱には、図に示す様に、コンプレッサーで空気を圧縮することで150℃となった圧縮空気を利用して真空容器内下部に設置した熱交換器に導入し溶剤の加熱(50℃)を行った。加温された溶剤は真空容器内に噴霧ノズルで噴霧され、噴霧ミスト表面を蒸発面として除去液中のVOCCが蒸発する。VOCCが蒸発し再生したミスト状の溶剤を回収するために、真空容器内の下部にポリウレタンフォームを充填した。VOCCが蒸発し再生した溶剤は、真空容器下部に接続した2つの貯留タンク(30L)により電磁弁の切り替えで交互に回収されるので、真空計を断ち切ることなく連続的に除去液の再生が可能である。又、真空容器の上部にも溶剤の噴霧ミストが真空ポンプに流れないようにブロックとしてポリウレタンフォームを充填した。

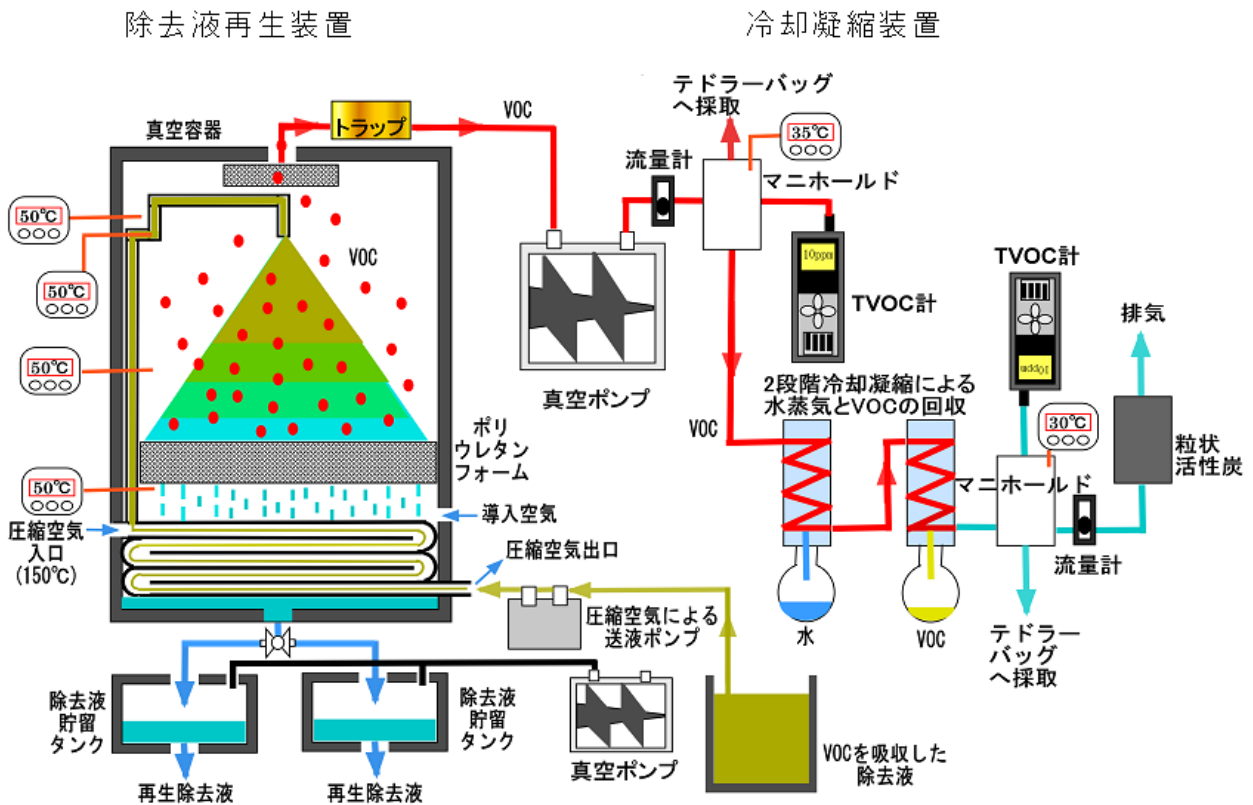


図 3-2-18 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤からのVOCCの蒸発分離装置と冷却凝縮によるVOCC回収装置の概略図



溶剤リサイクル装置
(真空容器内で溶剤噴霧)



廃溶剤加温熱交換器



廃溶剤噴霧ノズル



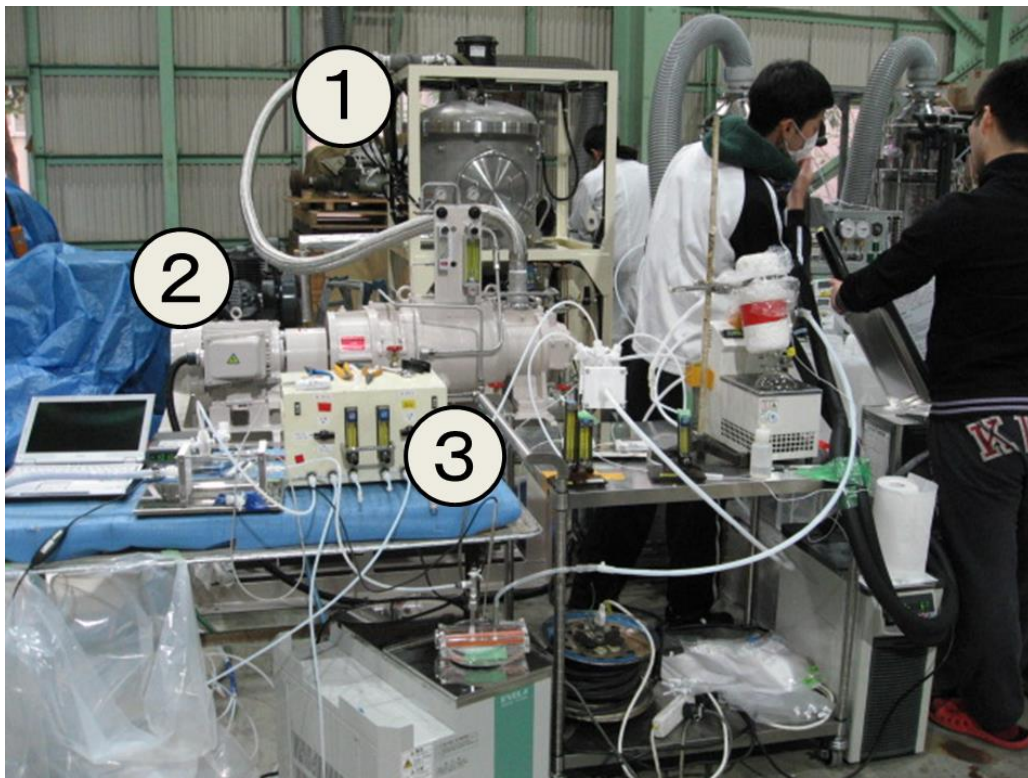
再生した除去液の貯蔵タンク 1、2

図 3-2-19 試作した廃溶剤再生装置の写真

(2) 溶剤(TEGDME)中DCM、TCEの蒸発分離の実験

1) 実験装置の作動確認

図3-2-20に、溶剤(TEGDME)を使用した溶剤リサイクル装置の性能評価実験の実験装置を示した。真空容器をリークしないで大型真空ポンプ(大晃機械工業㈱、MDP-680V)で吸引した結果、真空容器内の真空度は69Paとなり、真空容器の漏れがないことが確認できた。真空容器をリークして、真空容器内の真空度を1,000Paに調整した際の真空容器への導入空気流量は38L/minとなった。導入空気流量と圧力との比(v/P)は 3.8×10^{-2} となった。大型真空ポンプの真空度1,000Paにおける排気速度は5,000L/min(カタログ値)であり、大気圧に換算すると49.4L/minとなる。その値から算出した導入空気流量と圧力との比(v/P)は 4.9×10^{-2} であり、ドライ真空ポンプの最大排気性能の77.6%を得ていることが確認できた。溶剤は、ダイヤフラム式送液ポンプにより真空容器内の2つの噴霧ノズルから噴霧される。溶剤の噴霧流量は2L/minに設定した。



- ①溶剤リサイクル装置(試作品)
- ②高性能ドライ真空ポンプ(試作品)
- ③排気ガスサンプリング装置

図3-2-20 溶剤リサイクル装置の性能評価の実験装置

2) 圧縮空気による溶剤 (TEGDME) の加温と真空容器内 (上部、中部、下部) の温度

実験においては、真空容器内の上部、中部、下部の3箇所の温度、溶剤の熱交換器後の温度、室温を熱電対で連続して測定し、その結果を図3-2-21と表3-2-19にそれぞれ示した。

除去液を真空容器内に噴霧してから5分程度で真空容器内の温度と溶剤温度は44°C程度で一定になることが確認された。圧縮空気で加温された溶剤を真空容器内へ噴霧すると真空容器内の温度が急激に上昇し5分程度で44°Cの一定温度となった。当然のことながら、熱交換器の上に設置した熱電対による真空容器内下部の温度は8°Cほど高かったが、溶剤の温度は、真空容器内中部の温度とほぼ一致し、真空容器内中部の温度を溶剤からのDCM、TCEの蒸発温度とした。

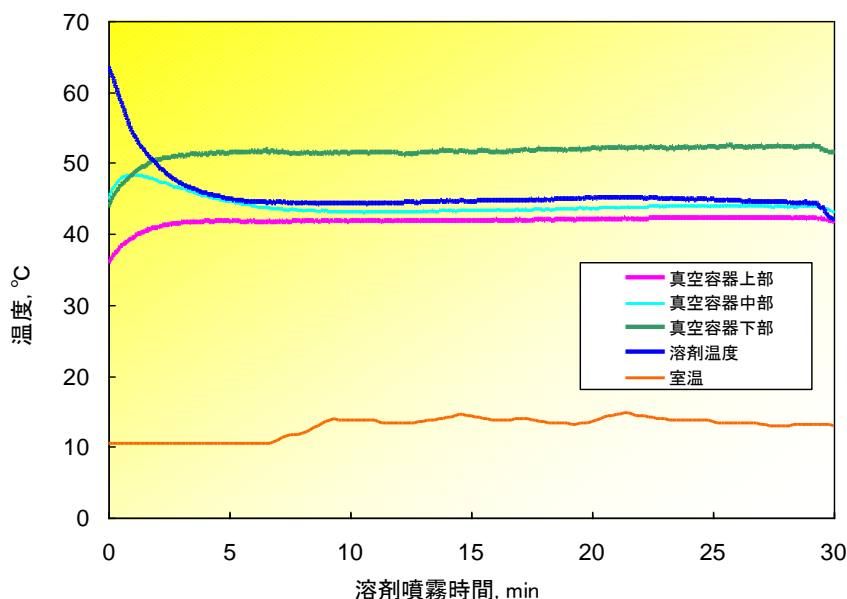


図 3-2-21 溶剤 (TEGDME) 中 DCM、TCE 蒸発分離実験における各温度の経時変化

表 3-2-19 溶剤 (TEGDME) 中 DCM、TCE 蒸発分離実験における各温度*

n=1201	真空容器 上部	真空容器 中部	真空容器 下部
温度, °C	42.0 ± 0.2	43.6 ± 0.3	51.9 ± 0.3
	溶剤温度 (n=1201)	室温 (n=121)	
温度, °C	44.7 ± 0.4	13.7 ± 0.4	

* 10min 以降における各温度の平均値

3) 溶剤 (TEGDME) からの DCM、TCE の蒸発濃度と回収率

溶剤 (TEGDME) に DCM 1g/L と TCE 1.5g/L を含んだ試料液を真空容器に噴霧し、溶剤から蒸発しドライ真空ポンプから排気された DCM と TCE 濃度をそれぞれ測定し、その結果を基にして、溶剤から蒸発分離した DCM と TCE の回収率をそれぞれ算出した。図3-2-22 と図3-2-23 に真空ポンプから排気された DCM と TCE 濃度の測定結果を示した。真空容器内に DCM と TCE を含む溶剤を噴霧すると急激に DCM と TCE 濃度が上昇し、10分程度で DCM 7,000ppm、TCE 7,600ppm で安定した蒸発濃度となった。溶剤噴霧15分後、再生した溶剤を回収する2つのタンクの切り替えを行ったが、DCM と TCE 蒸発濃度に大きな変動は認められなかった。

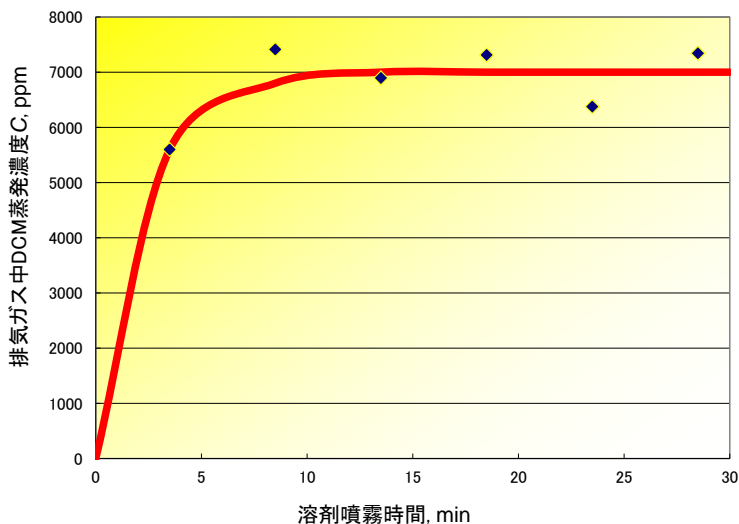


図 3-2-22 溶剤 (TEGDME) 中 DCM 蒸発分離実験における排気ガス中 DCM 蒸発濃度の経時変化 (GC-MS 分析結果)

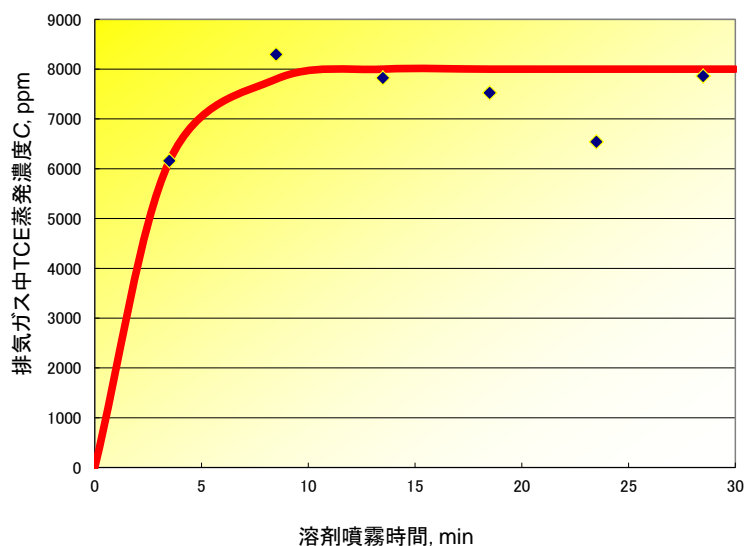


図 3-2-23 溶剤 (TEGDME) 中 TCE 蒸発分離実験における排気ガス中 TCE 蒸発濃度の経時変化 (GC-MS 分析結果)

表3-2-20にDCM蒸発濃度の測定結果から算出したDCMの溶剤からの回収率を示した。溶剤から蒸発分離によるDCMの回収率は、5回の平均値で81.8%となった。また、DCMの回収実験終了後、DCMが蒸発した溶剤中の残留DCM濃度をGC-MS分析装置で測定し、回収実験前後の溶剤中のDCM濃度差からも溶剤からのDCMの回収率を算出した。その結果を表3-2-21に示した。溶剤からのDCMの回収率は、6つの試料液の平均値で82.9%となり、溶剤から蒸発したDCM濃度により算出した回収率81.8%とほぼ一致した値となった。

表 3-2-20 溶剤 (TEGDME) 中 DCM 蒸発分離実験における排気ガス中 DCM 蒸発濃度および DCM 回収率

サンプリング時間 (min)	DCM蒸発濃度 C, ppm	DCM回収率 y, %
2-5	5599	64.8
7-10	7412	85.8
12-15	6895	79.8
17-20	7311	84.6
22-25	6376	73.8
27-30	7341	85.0
Ave.*	7067(n=5)	81.8(n=5)
S.D.*	390	4.5
R.S.D.,%*	5.5	5.5

測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)
 導入空気流量: 50L/min, 圧力: 1800Pa, $vo/P: 2.78 \times 10^{-2}$
 溶剤 (TEGDME) 中 DCM 濃度: 1.0g/L,
 溶剤噴霧流量: 1.5L/min, 蒸発温度 (n=1201): $43.6 \pm 0.3^{\circ}\text{C}$
 *平衡に達したサンプリング時間 5 分以降の平均値

表 3-2-21 溶剤 (TEGDME) 中 DCM 蒸発分離実験における溶剤中 DCM 濃度分析による DCM 回収率

前半 (0分~15分)	溶剤中 DCM濃度, g/L		DCM 回収率, %	後半 (15分~30分)	溶剤中 DCM濃度, g/L		DCM 回収率, %
	再生前	再生後			再生前	再生後	
	1.00	0.18	82.5		1.00	0.16	83.8
	0.99	0.17	82.6		0.99	0.17	83.3
	0.95	0.17	82.2		0.95	0.16	83.1
Ave., g/L	0.98	0.17	82.4	Ave., g/L	0.98	0.16	83.4
S.D., g/L	0.03	0.003	0.2	S.D., g/L	0.03	0.003	0.4
R.S.D., %	3.0	1.8	0.3	R.S.D., %	3.0	1.9	0.5

測定装置: Head Space Sampler Turbo Matrix40 (Perkin Elmer 製)
 GC-MS QP5050A (SHIMADZU 製)
 溶剤噴霧流量: 1.5L/min, 圧力: 1800Pa
 導入空気流量: 50L/min, 蒸発温度 (n=1201): $43.6 \pm 0.3^{\circ}\text{C}$

一方、表3-2-22にTCE蒸発濃度の測定結果から算出したTCEの溶剤からの回収率を示した。溶剤から蒸発分離によるTCEの回収率は、5回の平均値で90.9%となった。また、TCEの回収実験終了後、TCEが蒸発した溶剤中の残留TCE濃度をGC-MS分析装置で測定し、回収実験前後の溶剤中のTCE濃度差からも溶剤からのTCEの回収率を算出した。その結果を表3-2-23に示した。溶剤からのTCEの回収率は、6つの試料液の平均値で61.1%となり、溶剤から蒸発したDCM濃度により算出した回収率90.9%と比較して、30%低い値となった。DCMの沸点40℃、TCEの沸点87.2℃を比較するとTCEはDCMに比べて蒸発しにくく、溶剤からのTCEの回収率は、溶剤中の残留TCE濃度をGC-MS分析装置で測定した61.1%の値が妥当と言える。

表 3-2-22 溶剤 (TEGDME) 中 TCE 蒸発分離実験における排気ガス中 TCE 蒸発濃度および TCE 回収率

サンプリング時間 (min)	TCE蒸発濃度 C, ppm	TCE回収率 y, %
2-5	6157	73.5
7-10	8294	99.1
12-15	7822	93.4
17-20	7524	89.9
22-25	6541	78.1
27-30	7858	93.9
Ave.*	7608(n=5)	90.9(n=5)
S.D.*	587	7.0
R.S.D.,%*	7.7	7.7

測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU 製)
 導入空気流量: 50L/min, 圧力: 1800Pa, $v_o/P: 2.78 \times 10^{-2}$
 溶剤 (TEGDME) 中 TCE 濃度: 1.5g/L,
 溶剤噴霧流量: 1.5L/min, 蒸発温度 (n=1201): $43.6 \pm 0.3^\circ\text{C}$
 *平衡に達したサンプリング時間 5 分以降の平均値

表 3-2-23 溶剤 (TEGDME) 中 TCE 蒸発分離実験における溶剤中 TCE 濃度分析による TCE 回収率

前半 (0分~15分)	溶剤中 TCE濃度, g/L		TCE 回収率, %	後半 (15分~30分)	溶剤中 TCE濃度, g/L		TCE 回収率, %
	再生前	再生後			再生前	再生後	
	1.43	0.54	62.1		1.43	0.53	62.7
	1.42	0.58	59.2		1.42	0.52	63.2
	1.40	0.54	61.2		1.40	0.58	58.3
Ave., g/L	1.42	0.55	60.8	Ave., g/L	1.42	0.55	61.4
S.D., g/L	0.02	0.021	1.5	S.D., g/L	0.02	0.033	2.7
R.S.D., %	1.2	3.9	2.5	R.S.D., %	1.2	6.0	4.5

測定装置: Head Space Sampler Turbo Matrix40 (Perkin Elmer 製)
 GC-MS QP5050A (SHIMADZU 製)
 溶剤噴霧流量: 1.5L/min, 圧力: 1800Pa
 導入空気流量: 50L/min, 蒸発温度 (n=1201): $43.6 \pm 0.3^\circ\text{C}$

(3) 溶剤 (TPGME) 中DCM、TCEの蒸発分離実験

1) 実験装置の作動確認

図3-2-18に示す溶剤リサイクル装置の性能評価実験の実験装置を使用して、溶剤 (TPGME) 中 DCM、TCEの蒸発分離実験を行った。真空容器をリークしないで大型真空ポンプ (大晃機械工業㈱、MDP-680V) で吸引した結果、真空容器内の真空度は数十Pa以下となり、真空容器の漏れがないことが確認できた。真空容器をリークして、導入空気流量を50L/minに設定した場合、真空容器内の真空度を1,400Paとなり、真空容器への導入空気流量と圧力との比 (v/P) は 3.6×10^{-2} となった(2014年7月9日の東製での実験)。大型真空ポンプの真空度1,000Paにおける排気速度は5,000L/min(カタログ値)であり、大気圧に換算すると49.4L/minとなる。その値から算出した導入空気流量と圧力との比 (v/P) は 4.9×10^{-2} であり、ドライ真空ポンプの最大排気性能の73.4%を得ていることが確認できた。また、2014年11月27日の東製での実験では、導入空気流量37L/minで、真空容器内の真空度が1,000Paとなり、真空容器への導入空気流量と圧力との比 (v/P) は 3.7×10^{-2} となった。しかしながら、2015年1月9日の東製での実験では、導入空気流量43.3L/minで、真空容器内の真空度が2,200Paとなり、真空容器への導入空気流量と圧力との比 (v/P) は 2.0×10^{-2} と大きく減少し、真空ポンプ排気性能の低下が認められた。この原因としては、ダイヤモンド膜をコーティングしていないためによる大型真空ポンプ内の腐食、大型真空ポンプの排気ラインへのミストトラップ等を設置したことによる抵抗などが考えられる。溶剤は、ダイヤフラム式送液ポンプにより真空容器内の2つの噴霧ノズルから噴霧される。溶剤の噴霧流量は2L/minに設定した。

2) 溶剤からのVOCCの蒸発分離による回収率測定の実験結果

溶剤 (TPGME) にジクロロメタン (DCM) とトリクロロエチレン (TCE) をそれぞれ含んだ試料液を真空容器内で噴霧し、溶剤から蒸発し、ドライ真空ポンプから排気された DCM 濃度を測定し、その結果を基にして溶剤から蒸発分離した DCM、TCE の回収率を算出した。具体的には、真空ポンプから排気された試料ガスを 5L テドラーバックで採取し、排気ガス中 DCM と TCE 濃度を GC-MS 分析装置でそれぞれ測定した。溶剤から蒸発分離実験の条件として、溶剤の加熱蒸発温度 50℃、導入空気流量 50L/min、溶剤噴霧流量 2L/min に設定した。また、DCM、TCE の蒸発分離の回収実験終了後、DCM、TCE が蒸発した溶剤中の残留 DCM、TCE 濃度を GC-MS 分析装置でそれぞれ測定し、回収実験前後の溶剤中の DCM、TCE 濃度差からも溶剤からの DCM、TCE の回収率を算出した。

2014年7月、11月、2015年1月での実験結果を表3-2-24～表3-2-28にそれぞれ示した。表の再生後（前半）の溶剤は、溶剤噴霧開始から0～15分間に溶剤貯留タンクAに保存された試料液であり、再生後（後半）の溶剤は、溶剤噴霧開始から15～30分間に溶剤貯留タンクBに保存された試料液である。各試料液ともに3つの試料液中DCM、TCE濃度の平均値から回収率を算出した。溶剤噴霧開始後、溶剤から蒸発分離した排気ガス中DCM、TCE濃度が安定するのに5分程度かかるので、再生後（前半）の試料液中DCM、TCE濃度から算出したDCM、TCEの回収率より、再生後（後半）の試料液から算出したDCM、TCEの回収率の方が若干高く、妥当な値と言える。

表3-2-24～表3-2-28に示したように、溶剤（TPGME）からの蒸発分離によるDCM、TCEの回収率は、87.5%と64.2%（2014年7月）、83.9%と71.8%（2014年11月）、79.0%と62.2%（2015年1月）となった。この結果から、溶剤からDCMをリアルタイムで80%以上の高い回収率で蒸発分離できることが確認できた。また、TCEについては、蒸発温度50℃では、蒸発分離による回収率は65%程度であったが、TCEの沸点が87℃であり、蒸発温度を50℃以上（60℃程度）に高く設定すれば、DCM同様、80%以上の高い回収率で蒸発分離ができる。

平成25年度は、溶剤として、Tetraethylene glycol dimethyl ether（TEGDME）を選択し溶剤中DCMを40℃で80%以上の回収率で蒸発分離することができた。平成26年度は、価格が1/4の安価なTripropylene glycol methyl ether（TPGME）に溶剤を変更したが、溶剤からの蒸発分離によるDCM、TCEの回収率は同程度といった実験結果が得られた。今後は、価格が1/4の安価なTPGMEを溶剤として使用できることが確認できた。

溶剤 (TPGME) 中 DCM と TCE の蒸発分離による回収率の測定 (2014 年 7 月 9 日)

表 3-2-24 溶剤 (TPGME) 中 DCM 蒸発分離実験における溶剤中 DCM 濃度分析による DCM 回収率

	溶剤中 DCM濃度, g/L			DCM 回収率 前半, %	DCM 回収率 後半, %
	再生前	再生後(前半) (0-15min)	再生後(後半) (16-30min)		
	1.92	0.29	0.25	84.7	87.2
	1.94	0.29	0.24	85.2	87.5
	1.97	0.29	0.24	85.5	87.7
Ave., g/L	1.94	0.29	0.24	85.1	87.5
S.D., g/L	0.03	0.004	0.002	0.4	0.3
R.S.D., %	1.3	1.5	0.8	0.5	0.3

測定装置: Head Space Sampler Turbo Matrix40 (Perkin Elmer 製)

GC-MS QP5050A (SHIMADZU 製)

溶剤噴霧流量: 2.3L/min, 圧力: 1400Pa

導入空気流量: 50L/min,

蒸発温度: $52.7 \pm 1.6^\circ\text{C}$ (n=1081) (真空容器上部と中部の平均値)

表 3-2-25 溶剤 (TPGME) 中 TCE 蒸発分離実験における溶剤中 TCE 濃度分析による TCE 回収率

	溶剤中 TCE濃度, g/L			TCE 回収率 前半, %	TCE 回収率 後半, %
	再生前	再生後(前半) (0-15min)	再生後(後半) (16-30min)		
	1.91	0.79	0.69	58.4	63.8
	1.93	0.78	0.69	59.6	64.2
	1.96	0.77	0.70	60.6	64.5
Ave., g/L	1.94	0.78	0.69	59.5	64.2
S.D., g/L	0.03	0.01	0.003	1.1	0.4
R.S.D., %	1.3	1.3	0.4	1.8	0.6

測定装置: Head Space Sampler Turbo Matrix40 (Perkin Elmer 製)

GC-MS QP5050A (SHIMADZU 製)

溶剤噴霧流量: 2.3L/min, 圧力: 1400Pa

導入空気流量: 50L/min,

蒸発温度: $52.7 \pm 1.6^\circ\text{C}$ (n=1081) (真空容器上部と中部の平均値)

溶剤 (TEGME) 中 DCM と TCE の蒸発分離による回収率の測定 (2014 年 11 月 27 日)

表 3-2-26 溶剤 (TPGME) 中 DCM 蒸発分離実験における溶剤中 DCM 濃度分析による DCM 回収率

	溶剤中 DCM濃度, g/L		DCM 回収率, %
	再生前	再生後	
	1.80	0.28	84.7
	1.80	0.30	83.4
	1.80	0.30	83.6
Ave., g/L	1.80	0.29	83.9
S.D., g/L	0.00	0.013	0.7
R.S.D., %	0.3	4.6	0.8

測定装置: Head Space Sampler Turbo Matrix40 (Perkin Elmer 製)

GC-MS QP5050A (SHIMADZU 製)

溶剤噴霧流量: 2.5L/min, 圧力: 1000Pa

導入空気流量: 37L/min,

蒸発温度: (50°C以下)

表 3-2-27 溶剤 (TPGME) 中 TCE 蒸発分離実験における溶剤中 TCE 濃度分析による TCE 回収率

	溶剤中 TCE濃度, g/L		TCE 回収率, %
	再生前	再生後	
	1.75	0.47	72.9
	1.76	0.51	71.1
	1.76	0.50	71.4
Ave., g/L	1.76	0.50	71.8
S.D., g/L	0.01	0.019	1.0
R.S.D., %	0.3	3.8	1.4

測定装置: Head Space Sampler Turbo Matrix40 (Perkin Elmer 製)

GC-MS QP5050A (SHIMADZU 製)

溶剤噴霧流量: 2.5L/min, 圧力: 1000Pa

導入空気流量: 37L/min,

蒸発温度: (50°C以下)

溶剤 (TPGME) 中 DCM と TCE の蒸発分による回収率の測定 (2015 年 1 月 9 日)

表 3-2-28 溶剤(TPGME)中 DCM、TCE 蒸発分離実験における
溶剤中 DCM、TCE 濃度分析による DCM、TCE 回収率

	溶剤中 DCM濃度, g/L			DCM 回収率 前半, %	DCM 回収率 後半, %
	再生前	再生後(前半) (0-15min)	再生後(後半) (16-30min)		
	2.02	0.43	0.41	78.5	79.9
	2.05	0.44	0.40	78.7	80.4
	1.63	0.44	0.39	73.2	75.9
Ave., g/L	1.90	0.44	0.40	77.1	79.0
S.D., g/L	0.23	0.002	0.006	3.1	2.5
R.S.D., %	12.2	0.5	1.6	4.1	3.1

	溶剤中 TCE濃度, g/L			TCE 回収率 前半, %	TCE 回収率 後半, %
	再生前	再生後(前半) (0-15min)	再生後(後半) (16-30min)		
	2.43	0.89	0.90	63.5	63.1
	2.41	0.89	0.88	62.9	63.3
	2.23	0.89	0.86	60.0	61.2
Ave., g/L	2.36	0.89	0.88	62.2	62.6
S.D., g/L	0.11	0.003	0.016	1.9	1.2
R.S.D., %	4.7	0.3	1.9	3.0	1.8

測定装置: Head Space Sampler Turbo Matrix40 (Perkin Elmer 製)
GC-MS QP5050A (SHIMADZU 製)

溶剤噴霧流量: 1.9L/min, 圧力: 2200Pa

導入空気流量: 43.3L/min,

蒸発温度: 50.8±0.8°C (n=1204) (真空容器上部と中部の平均値)

3) 試作した冷却凝縮装置の性能評価実験

3.2.3 項の廃溶剤から蒸発分離した VOC の冷却凝縮による回収の実験結果を基にして、平成 26 年度に排気ガス中揮発性有機塩素化合物 (VOCC) のハイブリッド型冷却管を用いた冷却凝縮装置とその前段で排気ガス中水蒸気を取り除く水蒸気の冷却凝縮装置を試作した。その試作装置の写真を図 3-2-24、図 3-2-25 にそれぞれ示した。



図 3-2-24 排気ガス中揮発有機塩素化合物 (VOCC) のハイブリッド型冷却管を用いた冷却凝縮装置



図 3-2-25 排気ガス中水蒸気の冷却凝縮装置

試作した排気ガス中揮発性有機化塩素化合物 (VOCC) のハイブリッド型冷却管を用いた冷却凝縮装置とその前段で排気ガス中水蒸気を取り除く水蒸気の冷却凝縮装置の性能評価実験を 2014 年 11 月と 2015 年 1 月に行った。

揮発性有機化塩素化合物の DCM と TCE を含む溶剤 (TPGDME) を真空容器内で噴霧し、蒸発した DCM と TCE は大型ドライ真空ポンプから排気される。排気された DCM と TCE は、ハイブリッド型冷却管を用いた冷却凝縮装置で回収される。ハイブリッド型冷却管を用いた VOCC 冷却凝縮装置の入口・出口でテドラーバックを用いて排気ガス試料を採取し、排気ガス試料中 DCM と TCE 濃度を GC-MS 分析装置で測定した。その入口と出口での濃度差から DCM と TCE の冷却凝縮率をそれぞれ算出した。

11 月の実験では、ハイブリッド型冷却管を用いた冷却凝縮装置の性能評価実験を 2 回行った。その性能評価の実験結果を表 3-2-29 に示した。本溶剤リサイクル装置で真空度 1,000Pa において、ドライ真空ポンプから冷却凝縮装置へ導入された排気ガス流量は 28.9L/min と 26.2L/min であった。また、その際の冷却凝縮装置内の冷却管温度 (冷却凝縮温度) は、それぞれ、 -98.8°C と -100.6°C であった。表 3-2-29 に示す様に、DCM の場合、1 回目の冷却凝縮装置の入口と出口濃度は 15,816ppm と 26ppm であり、冷却凝縮率は 99.84% となった。2 回目では、冷却凝縮装置の入口と出口濃度は 25,400ppm と 25ppm であり、冷却凝縮率は 99.90% となった。いずれの場合にも、99.9% の極めて高効率で DCM を冷却凝縮でき、DCM 出口濃度を許容濃度 50ppm 以下に減少することができた。TCE の場合でも、冷却凝縮温度が TCE の凝固点 -87°C 以下であるので、1 回目の冷却凝縮装置の入口と出口濃度は 12,109ppm と 2ppm であり、冷却凝縮率は 99.98% となった。2 回目では、冷却凝縮装置の入口と出口濃度は 14,171ppm と 4ppm であり、冷却凝縮率は 99.97% となった。いずれの場合にも、ほぼ 100% の極めて高効率で TCE を冷却凝縮でき、TCE 出口濃度を許容濃度 10ppm 以下の数 ppm レベルまで減少することができた。

表 3-2-29 東製における新冷却凝縮装置を用いた充填の有無による DCM と TCE の冷却凝縮実験結果

銅カットウール	冷却凝縮温度, $^{\circ}\text{C}$	冷却管内 DCM ガス濃度, ppm		DCM 冷却凝縮率, %	DCM 理論飽和濃度 C_{sat} , ppm	濃度比 $\frac{C_{\text{out}}}{C_{\text{sat}}}$
		入口 C_{in}	出口 C_{out}			
有 ¹⁾	-98.8 ± 1.0 (n=168)	15816 ± 885 (n=3)	26 ± 1 (n=3)	99.84	70.1	0.37
有 ²⁾	-100.6 ± 3.5 (n=132)	25400 ± 430 (n=2)	25 ± 2 (n=2)	99.90	54.3	0.46

銅カットウール	冷却凝縮温度, $^{\circ}\text{C}$	冷却管内 TCE ガス濃度, ppm		TCE 冷却凝縮率, %	TCE 理論飽和濃度 C_{sat} , ppm	濃度比 $\frac{C_{\text{out}}}{C_{\text{sat}}}$
		入口 C_{in}	出口 C_{out}			
有 ¹⁾	-98.8 ± 1.0 (n=168)	12109 ± 1019 (n=3)	2 ± 0 (n=3)	99.98	2.6	0.77
有 ²⁾	-100.6 ± 3.5 (n=132)	14171 ± 368 (n=2)	4 ± 0 (n=2)	99.97	2.3	0.58

導入空気流量: ¹⁾ 28.9L/min (n=6), ²⁾ 26.2L/min (n=4)

銅カットウール充填量: 13.8g

表 3-2-30 に、予冷装置（図 3-2-25 参照）による排気ガス中水蒸気の除去効率を示した。今回の実験では、予冷装置に後に粒状シリカゲルを充填した乾燥管を接続し、予冷装置で冷却凝縮できない排気ガス中水蒸気の除去についても検討を行った。予冷装置の冷却温度は -8.5°C に設定した。また、排気ガス流量は $27.9\text{L}/\text{min}$ であった。

予冷装置の入口と出口、更に、乾燥管の出口で排気ガスの温度・湿度を測定し、各地点での排気ガス中水分濃度を算出した。予冷装置の入口と出口、乾燥管の出口での排気ガス中水分濃度は、それぞれ、 $9.6\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1.6\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1.6\text{g}/\text{m}^3$ であった。その結果を基にして算出した予冷装置による水蒸気の除去率は 83.5% 、乾燥管による水蒸気の除去率は 0% となった。予冷装置により排気ガス中水蒸気量を $1/5$ 以下に減少できることが確認できたが、その後の粒状シリカゲルを充填した乾燥管で水蒸気を更に減少する効果はなかった。

表 3-2-30 予冷装置による排気ガス中水蒸気の除去率

	予冷装置(A)				乾燥管(B)		水蒸気除去率%	
	入口		出口		出口		A	B
	温度 $^{\circ}\text{C}$	湿度 %	温度 $^{\circ}\text{C}$	湿度 %	温度 $^{\circ}\text{C}$	湿度 %		
平均値*	13.7 ± 0.1 (n=3)	81.3 ± 1.7 (n=3)	7.2 ± 0.8 (n=5)	20.2 ± 1.5 (n=5)	13.9 ± 0.0 (n=25)	13.0 ± 0.0 (n=25)	83.5	0
水分濃度 g/m^3	9.6		1.6		1.6			

空気流量: $27.9\text{L}/\text{min}$, 予冷装置温度: -8.5°C

3.3 従来技術と開発技術とのランニングコスト、CO₂排出量の比較

3.3.1 従来技術の概要

(1) 圧縮深冷凝縮方式による VOCC 冷却凝縮

圧縮深冷凝縮方式は、ガスを加圧することにより VOCC 濃度を高くすることができ、効率よく凝縮することができる方法である。そのため、VOCC 除去処理法として応用されている。圧縮深冷凝縮方式の一例として(株)モリカワで開発された圧縮深冷凝縮方式溶剤ガス回収装置 (SOLTRAP S-150WACW) を用いた VOCC 冷却処理装置があり、その装置概略図を図 3-3-1 に示し、その仕様を表 3-3-1 に記した¹⁵⁾。

図 3-3-1 に示す様に、装置は、予冷凝縮器、コンプレッサー、水冷凝縮器、深冷凝縮器、活性炭、凝縮タンク、水分離器からなる。まず、吸引したガスをコンプレッサーにより 0.5MPa 程度に加圧する。加圧により温度上昇したガスを、水冷凝縮器(20℃)で冷却し、高濃度のガスの凝縮および深冷前の予備冷却を行った後、深冷凝縮器(-40℃)で液化凝縮する。深冷凝縮によって液化できなかったガスは活性炭で回収し、排出ガス濃度をほぼゼロとする。活性炭はコンプレッサーの圧縮熱によって脱着し、脱着したガスはコンプレッサーにより再吸引される。また、活性炭は再利用される。

圧縮深冷凝縮方式溶剤ガス回収装置は、DCM をほぼ 100%凝縮し、回収できる性能を有する。しかしながら、排気ガス処理風量が 162L/min と小さく、実際に工場などから排気される数 m³/min の風量には対応できない。また、排気ガス処理風量のスケールアップには、原理的に多額のエネルギーとコストがかかり実用的でない。更に、VOCC 凝縮時に圧力をかけるために、危険を伴うという課題がある。

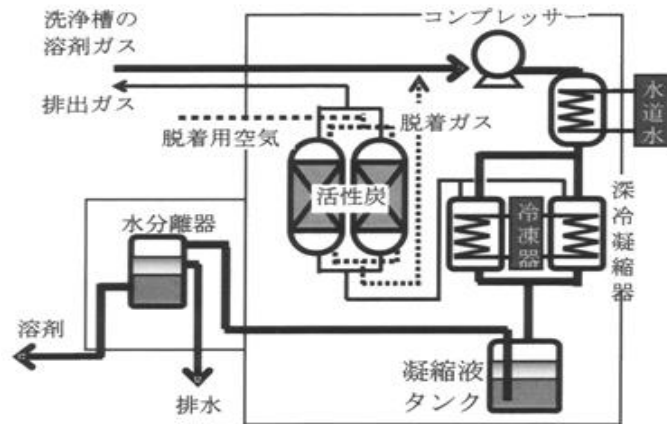


図 3-3-1 圧縮深冷凝縮方式溶剤ガス回収装置の概略図¹⁵⁾

表 3-3-1 圧縮深冷凝縮方式溶剤ガス回収装置
SOLTRAP S-150WACW¹⁵⁾

形式	SOLTRAPS-150WACW
サイズ	W1650mmxD580mmxH1622mm
重量	500kg
処理風量	0.162m ³ /min
電力(8時間あたり)	32.8kWh

(2) 加熱蒸留法による VOCC 蒸発分離

加熱蒸留法による VOCC 蒸発分離による市販されている装置として、フォルメコ社製廃溶剤再生処理装置 (D120Ax) がある¹⁶⁾。フォルメコ社製廃溶剤再生処理装置 (D120Ax) は、120L の廃溶剤を 5 時間かけて加熱蒸留し回収する装置である。その装置の写真及び仕様については、図 3-3-2 及び表 3-3-2 にそれぞれ示した。所要電力は、10kW である。

この方式では、バッチ処理であるために連続的に溶剤を再生することはできない。廃溶剤の処理能力が 24L/h と小さく、単位処理量当たりのランニングコストが高くなる。加熱蒸留法の場合、加熱するので、再利用する溶剤が劣化、変色する可能性がある。また、引火性の高い VOC を処理することは危険であり、そのための防爆仕様にする装置コストが大幅に高くなるといった課題がある。



図 3-3-2 廃溶剤再生装置 Solvent Recycler D120Ax の写真¹⁶⁾

表 3-3-2 廃溶剤再生装置 Solvent Recycler D120Ax の仕様¹⁶⁾

処理容量[L]	120
処理温度°C	50-200
処理時間[hr]	4-5
回収率[%]	70-95
電源	200V 3相
消費電力[kW]	10
装置寸法[mm]	1180×1520×2030
装置重量[kg]	400

3.3.2 従来技術と開発技術とのランニングコスト、CO₂排出量の比較

本研究開発した「排気ガス中 VOCC の循環効率的な除去処理技術」の消費電力について記す。排気ガス中 VOCC の循環効率的な除去処理装置と廃溶剤再生装置及び冷却凝縮装置の消費電力の内訳を表 3-3-3 と表 3-3-4 に、それぞれ示した。

排気ガス中 VOCC 除去装置については、ここでは VOCC として DCM を想定した。DCM は揮発性が非常に高いために、排気ガス中 DCM の除去処理には低温が適している。そこで、排気ガス中 DCM (排気ガス風量：1m³/min) を冷却フィンで冷却した容器内に溶剤を噴霧 (噴霧流量：1L/min) することにより吸収除去している。そのため、冷却フィンおよび低温恒温水槽を用いる。送液ポンプは溶剤噴霧に用いる。消費電力の合計は 6.4kW となった。

次に、廃溶剤再生装置については、溶剤噴霧 (噴霧流量：0.4L/min) のため用いる送液ポンプ (株式会社、KRT20-1IK) と真空容器内から空気を排気するためのスクロール型ドライ真空ポンプ GVS-501 (アネスト岩田製) 2 台である。また、真空ポンプから排気される VOCC の冷却凝縮については、1 段目の水蒸気の冷却凝縮による回収には冷却水循環装置 CCA-1111 (EYELA 製)、2 段目の VOCC の冷却凝縮による回収には冷却トラップ装置 UT-2000A (EYELA 製) をそれぞれ用いた。消費電力の合計は 4.7kW となった。

表 3-3-3 排気ガス中 VOCC の循環効率的な除去処理装置の消費電力内訳

		使用電力(kW)	
除去処理装置	{	冷却フィン	0.6
		低温恒温水槽	0.9
		送液ポンプ	0.2
廃溶剤再生装置	{	送液ポンプ	0.2
		真空ポンプ×2	2.4
冷却凝縮装置	{	冷却器(CCA-1111)	0.8
		冷却器(UT-2000)	1.3
		計	6.4

表 3-3-4 開発した廃溶剤再生装置及び冷却凝縮装置の消費電力内訳

		使用電力(kW)	
廃溶剤再生装置	{	送液ポンプ	0.2
		真空ポンプ×2	2.4
冷却凝縮装置	{	冷却器(CCA-1111)	0.8
		冷却器(UT-2000)	1.3
		計	4.7

一般に市販されている従来法の装置と本研究で開発した装置によるランニングコストとCO₂発生量について算出し比較した結果を表3-3-5と表3-3-6にそれぞれ示した。

表3-3-5に示す様に、(株)モリカワ社製圧縮深冷凝縮方式溶剤ガス回収装置(SOLTRAP S-150WACW)¹⁵⁾と本研究で開発した排気ガス中VOCCの循環効率的な除去処理装置を比較すると、研究開発した排気ガス中DCMの処理風量1.0m³/minは、圧縮深冷凝縮方式溶剤ガス回収装置(SOLTRAP S-150WACW)の処理風量0.16m³/minに比べて大きく、1m³当たりのランニングコストは1.6円となり、圧縮深冷凝縮方式溶剤ガス回収装置(SOLTRAP S-150WACW)のランニングコスト7.5円の約1/5と低くなった。また、単位排気ガス処理当たりのCO₂発生量も1/4となった。

次に、表3-3-6に示す様に、フォルメコ社製廃溶剤再生処理装置(D120Ax)¹⁶⁾と本研究で開発した廃溶剤再生装置とVOCC冷却凝縮回収装置について比較すると、本研究で開発した装置は、1L当たりのランニングコスト3円となり、フォルメコ社製廃溶剤再生処理装置(D120Ax)のランニングコスト6.4円の1/2以下となった。また、単位廃溶剤処理当たりのCO₂発生量も1/2以下となった。

以上の結果から、本研究で開発した装置は、従来法の装置と比較して、ランニングコストとCO₂発生量を大幅に削減できることが明らかとなった。

表3-3-5 開発した排気ガス中VOCCの循環効率的な除去処理技術と従来技術のエネルギー・コスト比較

	主要構成機器	運転方法	処理風量(m ³ /min)	電力(kW)	稼働時間(h)	消費電力量(kWh)	ランニングコスト		CO ₂ 発生量*2(kg*CO ₂ /日・m ³)
							(円/日)*1	(円/m ³)	
従来装置	圧縮深冷凝縮方式溶剤ガス回収装置	連続	0.16	4.1	8	33	577	7.5	83.2
開発装置	冷却フィン送液ポンプ真空ポンプ冷却凝縮器	連続	1.0	6.4	8	51	789	1.6	20.8

従来技術は、モリカワ社製溶剤ガス回収装置 SOLTRAP S-150WACW¹⁵⁾
(環境省実証実験結果報告書引用)

*1 1kWh=15円41銭 東京電力HPの工場料金メニュー(平成25年10月)¹⁷⁾

*2 0.406kg-CO₂/kWh 東京電力HPのCO₂排出量・排出原単位¹⁸⁾

※従来技術では、電力コストの他に水道代等72円/日かかる

表3-3-6 開発した廃溶剤再生処理技術と従来技術のエネルギー・コスト比較

	主要構成機器	運転方法	処理流量(L/h)	電力(kW)	稼働時間(h)	消費電力量(kWh)	ランニングコスト		CO ₂ 発生量*2(kg*CO ₂ /日・L)
							(円/日)*1	(円/L)	
従来装置	加熱装置(ボイラー等)冷却凝縮器	バッチ	24	10	10	100	1541	6.4	1.7
開発装置	送液ポンプ真空ポンプ冷却凝縮器	連続	24	4.7	10	47	724	3.0	0.8

従来技術は、フォルメコ社製廃溶剤再生処理装置 Solvent Recycler D120Ax¹⁶⁾

*1 1kWh=15円41銭 東京電力HPの工場料金メニュー(平成25年10月)¹⁷⁾

*2 0.406kg-CO₂/kWh 東京電力HPのCO₂排出量・排出原単位¹⁸⁾

3.3.3 開発装置のコスト

本研究開発した「排気ガス中 VOCC の循環効率的な除去処理技術」に基づく装置は、研究概要図に示される様に、1) 排気ガス中 VOCC の循環効率的な除去処理装置と 2) 廃溶剤再生装置及び冷却凝縮装置からなる。

廃溶剤再生装置のコストは、廃溶剤処理量により異なるが、既存の廃溶剤再生装置（蒸留方式）であるフォルメコ社製廃溶剤再生処理装置 (D120Ax)、廃溶剤処理量：60L/min の場合で、700 万円程度である。同等の処理能力を持つ本開発装置の場合、試作装置から基づき算出したコストは 500 万円程度と若干低くなった。

また、排気ガス中 VOCC 除去処理装置を含めた本装置 1 式のコストは、排気ガス処理風量：1m³/min の場合で、1000 万円程度となる。既存の排気ガス中 VOCC 除去処理装置として、(株)モリカワ社製圧縮深冷凝縮方式の溶剤ガス回収装置（SOLTRAP S-150WACW）があるが、排気ガス処理風量：0.16m³/min と小さく、実際の工場での大容量の排気ガス中 VOCC の除去処理には適応できず、しかもコストは 1000 万円以上であった。

VOC 排出の大多数を占める中小の企業に環境改善意欲はあっても高額な廃溶剤再生装置を簡単に投資することは困難である。今後は、本研究開発技術に基づき装置の最適条件化を図り、高性能を維持したコスト削減の検討、量産化を通じた更なるコストの削減が必要不可欠となる。

3.4 開発装置の市場

3.4.1 溶剤の市場動向

(1) 溶剤の生産量と用途

日本における溶剤の主な用途別生産量と溶剤上位 3 つの生産量を表にまとめて示した。溶剤の年間生産量は 2500 千トンとなり、その用途は、塗料、印刷・インキ、洗浄材としての使用が 37%となる。また、溶剤としては、酢酸エチル、トルエン、ブタノールが上位 3 位の生産量となっている。以下に、主要な溶剤 9 種類（酢酸エチル、トルエン、ブタノール、キシレン、MEK(メチルエチルケトン)、NMP(N-メチル-2-ピロリドン)、PM(プロピレングリコールモノメチルエーテル)、PMA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)、IPA(イソプロピルアルコール)) の価格、生産量、用途、市場状況について、個別に記した。

<溶剤の主な用途別生産量>

(単位:千トン)

2011 年度	塗料	印刷 インキ	洗浄剤	粘着剤	接着剤	ラミネート	その他	合計
生産量	530	230	180	130	100	50	1,280	2,500
構成比	21%	9%	7%	5%	4%	2%	52%	100%

(矢野経済研究所推計)

<日本国内の主な溶剤上位 3 つの生産量>

(単位:千トン)

2011 年度	生産量
酢酸エチル	300
トルエン	200
ブタノール	200

(矢野経済研究所推計)

<酢酸エチル>

- ・価格は 150 円/ℓ前後(中国製品であれば 100 円を切る)で約 300 千トン生産されている。金額ベースでは約 450 億円となる。トルエンからの代替等により 2009 年度以降は上昇傾向。
- ・用途は粘着剤が約 100 千トン、印刷インキが約 90 千トン、塗料が約 70 千トン、その他が約 40 千トン程度。

<トルエン>

- ・価格は 100 円/ℓ前後で約 200 千トン生産されている。金額ベースでは約 200 億円となる。平成 21 年度以降は大きな変動はない。
- ・用途は粘着剤が約 70 千トン、塗料が約 60 千トン、印刷インキが約 40 千トン、接着剤が約 20 千トン、その他が約 10 千トン程度。

<ブタノール>

- ・価格は約 150 円~200 円/ℓ程度で約 200 千トン生産されている。金額ベースでは約 350 億円となる。多くは原材料として使用されており、平成 21 年以降は上昇傾向。
- ・用途は化合物生産の原材料用途が約 100 千トン(プシルセロソルブが約 35 千トン、酢酸ブチルが約 35 千トン、その他が約 30 千トン)、塗料が約 15 千トン、印刷インキで約 5 千トン、その他が 80 千トン程度。

<キシレン>

- ・価格は約 100 円/ℓ程度で約 200 千トン生産されている。金額ベースでは約 200 億円。平成 21 年以降はその毒性及び環境保護の問題から下降傾向にある。
- ・用途は、塗料が約 100 千トン、印刷インキが約 20 千トン、その他が約 80 千トン程度。

(単位:千トン)

2011 年度	塗料	印刷 インキ	その他	合計
生産量	100	20	80	200
構成比	50%	10%	40%	100%

(矢野経済研究所推計)

<MEK(メチルエチルケトン)>

- ・価格は約 200 円/ℓ程度で約 100 千トン生産されている。金額ベースでは約 200 億円となる。平成 21 年以降は上昇傾向。
- ・用途は印刷インキが約 40 千トン、塗料が約 30 千トン、接着剤が約 10 千トン、粘着剤が約 10 千トン、その他が約 10 千トン程度。

(単位:千トン)

2011 年度	印刷 インキ	塗料	接着剤	粘着剤	その他	合計
生産量	40	30	10	10	10	100
構成比	40%	30%	10%	10%	10%	100%

(矢野経済研究所推計)

<NMP(N-メチル-2-ピロリドン)>

- ・価格は約 700 円~1,200 円/ℓ程度で約 8 千トン生産されている。金額ベースでは約 76 億円。市場の拡大が見込まれるリチウムイオン電池の電極板製造プロセスで使用されている。平成 21 年以降は上昇傾向にある。
- ・用途は塗料が 5 千トン、洗浄剤が 2 千トン、その他が 1 千トン程度。
- ・リチウムイオン電池における主な使用国は日本、韓国、台湾、中国である。

(単位:千トン)

2011 年度	塗料	洗浄剤	その他	合計
生産量	5	2	1	8
構成比	63%	25%	13%	100%

(矢野経済研究所推計)

<PM(プロピレングリコールモノメチルエーテル)>

- ・価格は約 200 円～250 円/ℓ程度で約 18 千トン生産されている。金額ベースでは約 40.5 億円。平成 21 年以降は上昇傾向にある。
- ・洗浄剤が 10 千トン、塗料が 6 千トン、印刷インキが約 2 千トン程度。
- ・洗浄剤における主な使用国は米国、韓国、台湾である。

(単位:千トン)

2011 年度	洗浄剤	塗料	印刷・ インキ	合計
生産量	10	6	2	18
構成比	56%	33%	11%	100%

(矢野経済研究所推計)

<PMA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)>

- ・価格は約 210 円～220 円/ℓ程度で約 16 千トン生産されている。金額ベースでは約 34.4 億円となる。平成 21 年以降は上昇傾向にある。
- ・洗浄剤が 10 千トン、塗料が 5 千トン、印刷インキが約 1 千トン程度。
- ・洗浄剤における主な使用国は米国、韓国、台湾である。

(単位:千トン)

2011 年度	洗浄剤	塗料	印刷・ インキ	合計
生産量	10	5	1	16
構成比	63%	31%	6%	100%

(矢野経済研究所推計)

<IPA(イソプロピルアルコール)>

- ・価格は 150 円/ℓ前後で約 130 千トン生産されている。金額ベースでは約 195 億円。平成 21 年以降は上昇傾向にある。
- ・洗浄が約 60 千トン、印刷インキが約 40 千トン、塗料が約 30 千トン程度。
- ・最先端の洗浄装置でも IPA を多量使っている。

(単位:千トン)

2011 年度	洗浄	印刷 インキ	塗料	合計
生産量	60	40	30	130
構成比	23%	31%	46%	100%

(矢野経済研究所推計)

(2) 半導体洗浄・乾燥プロセスでの IPA(イソプロピルアルコール)の使用状況

半導体製造ラインのウェハー洗浄後の乾燥過程では、水に溶解しやすいイソプロピルアルコール (IPA) 蒸気が大量に使用されている。半導体洗浄・乾燥装置の台数と 1 台あたりの IPA 使用量を表にまとめて示した。装置 1 台の 1 日当たりの IPA 使用量は、30~50L であり、この廃溶剤を再生処理する必要がある。

乾燥に使用された IPA は排気されるが、有害物質(許容濃度(TLV):200ppm)であるので、水スクラバーで除去している。しかしながら、水で除去された IPA 廃液は産業廃棄物として処理しなければならず、処理量も大きく問題となっている。最近では、IPA 廃液を微生物で処理する技術も検討されているが、IPA の大量消費を解消できない。今後の環境対策、省資源・省エネルギーを進める上で、IPA 廃液を単に産業廃棄物として処理するのではなく、3R (リデュース・リユース・リサイクル) の観点から、再生して使用する技術開発は必要不可欠である。

半導体洗浄・乾燥装置の台数と 1 台あたりの IPA 使用量

・装置台数は、世界市場規模 3,000 億円、日本市場規模 200 億円を半導体洗浄・乾燥装置の平均的な価格である 1,500 万円で除して計算すると、世界市場が約 20,000 台、日本市場が約 1,300 台となる。

(単位:台)

2011 年度	世界市場	日本市場
小型((4・5・6 インチ)	1,000	60
中型(200mm)	4,000	260
大型(300mm)	15,000	980

(矢野経済研究所推計)

・1 台あたりの IPA 使用量は、240 日稼働として、小型(4・5・6 インチ)が 30ℓ/日で年間使用量が 7,200ℓ、中型(200mm)が 40ℓ/日で年間使用量が 9,600ℓ、大型(300mm)が 50ℓ/日で年間使用量が 12,000ℓ程度である。

(単位:ℓ)

	使用量/日	年間使用量
小型(4・5・6 インチ)	30	7,200
中型(200mm)	40	9,600
大型(300mm)	50	12,000

(矢野経済研究所推計)

(3) リチウムイオン電池製造プロセスでの NMP(N-メチル-2-ピロリドン)の使用状況

NMP は、リチウムイオン電池の電極板製造プロセスで使用される溶剤で、乾燥して排気されている。2011 年度の生産量は 8 千トンであるが、市場の拡大が見込まれ、また、溶剤の価格が 700～1200 円と比較的高価なため、排気ガス中 NMP の回収が行われ、NMP 溶剤の再生使用が実際に行われている。開発した廃溶剤再生装置の今後の有望な市場である。

(4) 工業用洗浄剤、ドライクリーニングでの VOCC(揮発性有機塩素化合物)の使用状況

DCM(ジクロロメタン)、TCE(トリクロロエチレン)、PCE(テトラクロロエチレン)などの VOCC は、工業用洗浄剤、ドライクリーニングで広く使用されている。VOCC の年間排出量は 3 万 3 千トンで、その内の半分の 1 万 7 千トンが DCM であり、TCE は 8 千 6 百トン、PCE は 2 千 6 百トンと推定されている(環境省、揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリー報告書)。

いずれも発癌性を持つ有害物質であり、日本における許容濃度は、DCM(50ppm)、TCE(10ppm)、PCE(50ppm)と厳しく規制されている。沸点の高いトリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PCE)は、活性炭等の吸着剤で除去できるが、沸点の低いジクロロメタン(DCM)は、活性炭ではほとんど吸着除去できない技術的な課題がある。VOCC を取り扱う事業者の多くは中小企業であり、数として 2、3 万社と推定される。資金力に劣るこれらの中小企業で導入できるコストの安い排気ガス中 VOCC の除去処理装置、廃溶剤再生装置の実用化が必要であり、開発した廃溶剤再生装置の今後の有望な市場である。

3.4.2 廃溶剤再生装置の市場

現在、市場で用いられる廃溶剤再生装置は、高温で蒸留分離するものが一般的であるために消費電力が高く安全管理上の問題もある。また、フィルター等を用いる方式もあるが、有害物質の除去効率が悪く頻繁なフィルター交換・清掃が必要になるためにランニングコストがかさむという問題があって普及していない。

また、上記の装置は一般に1000万円以上の投資となり、加えてランニング費用がかかることから罰則規制の弱い現状ではなかなか普及しにくい状況となっている。しかしながら、塗装、印刷、半導体など廃溶剤を扱うユーザーにおいては環境改善意識が高く、安定的に80%以上の除去効率を維持しつつ、3年以内で投資回収可能な普及型モデルがあれば設備投資意欲があることが判ってきた。

本研究プロジェクトのオブザーバーのアネスト岩田(株)藤岡完氏によれば、従来の廃溶剤再生装置は数千万円単位の大掛かりな施設が中心であって、財務体質が強固な大企業が自社PRのために導入するケースが多く、VOC排出の大多数を占める中小の企業では、環境改善意欲はあっても簡単に投資できるものではなかった。また、加熱処理やフィルターによってランニングコストがかさむことが普及への足かせとなっている。安全かつ高効率な小型廃溶剤再生装置があれば2から3年以内に投資回収することが可能であり、廃液処理量60~120L/min程度の汎用モデルが望まれている。

その状況を踏まえて、「空気流動真空蒸発法」による最適条件化を図ることで、高再生効率を維持しつつイニシャルコストを下げることを検討する。また、開発装置は燃焼機構が不要であり、エネルギーコストが低い。消耗品が少ないためにランニングコストが抑制できる。イニシャルとランニングの生涯コストを抑制することで、従来は廃溶剤処理費用の負担が大きかった中小企業での負担を低減させて、普及を促進できる。

参考文献

- 1) 田中茂, 小島朋之, 島田潤, 坂口典央, 司馬里佳, 空気流動真空蒸発法による VOC を吸収した廃溶剤再生装置の開発, 第 30 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会講演要旨集, 172-174(2013)
- 2) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(2010)
- 3) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート トリプロピレングリコールメチルエーテル(2012)
- 4) 田中茂, 永田智裕, 秋山喬之, 司馬里佳, 除去液を噴霧した排気ガス中 IPA (Isopropyl alcohol) 除去処理技術の開発, 空気清浄, 51, 6, 4-8(2014)
- 5) 東邦化学工業株式会社 (製品紹介、テトラエチレングリコールジメチルエーテル) HP, <http://www.toho-chem.co.jp/products/structure/>
- 6) 株式会社イノアックコーポレーション SPONGE21.com : <http://www.sponge21.com/>
- 7) 化学装置コストハンドブック, 斉藤義巳, 工業調査会 (1977)
- 8) 田中茂, 秋山喬之, 村上貴志, 司馬里佳, 冷却フィンを用いた除去液噴霧による排気ガス中 DCM (Dichloro Methane) 除去処理技術の開発, 第 31 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会講演要旨集, 92-94(2014)
- 9) 秋山喬之, 牧菌大輝, 司馬里佳, 田中茂, 冷却フィンを用いた除去液噴霧による排気ガス中ジクロロメタン (DCM)、トリクロロエチレン (TCE) の除去処理装置の開発, 第 32 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会講演要旨集, 223-226(2015)
- 10) 中央労働災害防止協会 安全情報センター, 製品安全データシート エチレングリコール(2009)
- 11) 田中茂, 岩村岳, 下釜駿紀, 司馬里佳, 空気流動真空蒸発法による VOCC (Volatile Organochlorine Compounds) ガスを吸収した廃溶剤再生装置の開発—VOCC 蒸発分離における溶剤の影響, 第 32 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会講演要旨集, 227-229(2015)
- 12) 田中茂, 排気ガス中揮発性有機塩素化合物 (VOCC) の除去処理技術の実用化, 第 27 回環境工学連合講演会 (招待講演) 講演論文集, 77-80(2014)
- 13) 岩村岳, 下釜駿紀, 司馬里佳, 田中茂, ハイブリッド型冷却管を用いた VOCC (Volatile Organochlorine Compounds) の冷却凝縮による回収装置の開発, 第 32 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会講演要旨集, 230-231(2015)
- 14) 化学便覧基礎編改定 5 版, 丸善(1999)
- 15) 環境省, 平成 16 年度環境技術実証モデル事業 VOC 処理技術分野 実証試験結果報告書(2005)
- 16) マーキュリーサプライシステム社, 溶剤回収装置フォルメコ社製(D120Ax)カタログ, <http://www.mssc.co.jp/solvent/medium.html>
- 17) 東京電力 HP, 工場電力料金メニュー契約電力 500kW 未満(平成 25 年 10 月時点) <http://www.tepco.co.jp/e-rates/corporate/charge/charge15-j.html>
- 18) 東京電力 HP, 「2012 年度の CO2 排出原単位の実績等について」(平成 25 年 7 月 30 日) http://www.tepco.co.jp/cc/press/betu13_j/images/130730j0101.pdf

4. 結論

1. 除去液噴霧による排気ガス中 VOC(揮発性有機化合物)の除去処理技術

半導体製造ラインでの乾燥過程で使用される有害なイソプロピルアルコール (IPA) 蒸気を効率良く除去するために、除去液 (TPGME、Tripropylene glycol methyl ether) を充填剤のポリウレタンフォーム (PUF) に噴霧して IPA を吸収除去した。以下に、研究成果をまとめて記す。

- ・ PUF(ポリウレタンフォーム)は、空隙率 97%で通気抵抗が小さく、比表面積 $1,490\text{m}^2/\text{m}^3$ と気液接触面積が極めて大きく、排気ガス処理量が大きいばかりでなく、軽量で低コストと言った優れたガス吸収の充填剤であった。
- ・ IPA (イソプロピルアルコール) は親水性 VOC であるため、20 種類の高沸点グリコール系溶剤の中では、極性の高いグリコール系溶剤である高沸点の TPGME(トリプロピレングリコールモノメチルエーテル)が IPA との蒸発分離に適しており、①IPA に対する溶解性、②安全性・有害性、③粘度、④価格を考慮して最適な除去液であった。
- ・ 通気流量 $1\text{m}^3/\text{min}$ 、除去液 (TPGME) 流量 $1.0\text{L}/\text{min}$ の並流条件で、ガス吸収温度 18.7°C での IPA 実測除去効率は $62.5 \pm 3.6\%$ ($n=5$) であり、IPA 理想除去効率 66.7% とほぼ一致した。同様の条件で、多段化した 2 段並流システムでは、ガス吸収温度 16.9°C での IPA 実測除去効率は $86.4 \pm 2.9\%$ ($n=5$) であり、IPA 理想除去効率は $86.4 \pm 2.9\%$ ($n=5$) であり、IPA 理想除去効率 90.5% とほぼ一致し、1 段並流と比較して約 20%除去効率が向上した。
- ・ 実測した除去効率と理論式から算出した理想除去効率がほぼ一致し、排気ガス中 IPA を 90%以上除去する装置の設計とスケールアップが可能となった

ガス吸収の充填剤のポリウレタンフォームに代わり、ガス吸収温度を低くできる熱交換器として使用されてきた冷却フィンを用いた除去液噴霧による排気ガス中 VOCC 除去処理装置を新たに試作した。印刷工場のインク洗浄過程で問題となったジクロロメタン (DCM), トリクロロエチレン (TCE) などの揮発有機塩素化合物 (VOCC) を対象とした。

以下に、研究成果をまとめて記す。

- ・ 除去液には、20 種類の高沸点グリコール系溶剤の中で、DCM と TCE の溶解性の高い TEPGDME (Tetra ethylene glycol dimethyl ether) が最適であった。
- ・ 熱交換器として使用されてきた冷却フィンの平行板の隙間に排気ガスを流し、除去液 2 段並流システムの場合、通気風量 $1\text{m}^3/\text{min}$ 、除去液流量 $1\text{L}/\text{min}$ 、ガス温度 4.5°C で、排気ガス中 DCM (287ppm)、TCE (297ppm) の除去効率は、それぞれ、 92.3% と 92.5% と高い値が得られた。2 段並流システムの場合、ガス吸収温度を 10°C 以下にすることで排気ガス中 DCM、TCE を 90%以上の効率で除去することが確認できた。
- ・ 各段において理想除去効率と実測除去効率がほぼ一致しており、理論に基づく装置設計が可能となった。

本装置の実用性を確認するために、実際の工場に試作した装置を設置して、性能評価実験を行った。また、選定した TEPGDME は DCM と TCE の吸収液として優れた溶解性を持つが高価な溶媒である。

そこで、実用化のため、DCM と TCE の溶解性では劣るが価格は 1/4 の安価な TPGME を除去液として検討した。

・冷却フィンを用いた除去液 (TPGME) 噴霧による排気ガス中 VOCC 除去処理装置 (3 段並流システム) において、通気風量 1m³/min、除去液流量 1L/min、ガス吸収温度 4.5℃の場合、排気ガス中 DCM と TCE を 90%以上の除去効率で吸収除去できた。除去液としての TPGME の実用性が確認できた。

2. 「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤の再生処理技術

「空気流動真空蒸発法」により、IPA を吸収除去した廃溶剤から IPA を蒸発分離して廃溶剤を再生処理する技術を実用化した。以下に、研究成果をまとめて記す。

- ・廃溶剤中 IPA の蒸発分離の主なパラメーターである①真空容器内圧力、②導入空気流量、③除去液導入方法、④真空容器内の蒸発温度、⑤蒸発係数等について検討した結果、廃溶剤からの蒸発分離する IPA 回収率は蒸発温度、溶剤の分子量、真空ポンプ性能に比例することが判った。
- ・TPGME において、溶剤中 IPA 濃度 1.0g/L、導入空気流量 25L/min、圧力 2,800Pa、蒸発温度 44.6℃、溶剤噴霧流量 0.4L/min の場合、IPA 回収率は 94.2%となった。「空気流動真空蒸発法」を用いることで廃溶剤中 IPA をリアルタイムで蒸発分離し、廃溶剤を再生できた。
- ・溶剤から蒸発分離し真空ポンプから排気された IPA は、-80℃に設定した冷却管で冷却凝縮され、冷却凝縮率は 98.9%となり、ほぼ 100%IPA を回収できた。また、出口 IPA 濃度は 76ppm となり、排出許容濃度 200ppm 以下となった。

印刷工場のインク洗浄過程で問題となったジクロロメタン (DCM)、トリクロロエチレン (TCE) などの揮発有機塩素化合物 (VOCC) を対象とし、「空気流動真空蒸発法」により、VOCC を吸収除去した廃溶剤から VOCC を蒸発分離して廃溶剤を再生処理する技術を実用化した。以下に、研究成果をまとめて記す。

- ・DCM と TCE を含む溶剤 (TEPGDME) を「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤再生装置で蒸発分離を行った結果、導入空気流量 7L/min、圧力 1,200Pa、溶剤噴霧流量 0.4L/min の場合、蒸発分離した DCM の回収率は、蒸発温度 40.8℃で 80.2%と室温 (24.6℃) で 64.5%となった。また、同様に、蒸発分離した TCE の回収率は、蒸発温度 58.5℃で 74.6%と室温 (26.9℃) で 50.3%となった。
- ・溶剤から蒸発分離し真空ポンプから排気された DCM と TCE は、-100℃に設定された冷却凝縮装置で冷却凝縮して回収する。通気流量：7L/min で、DCM と TCE の冷却凝縮率は 99%以上となったが、冷却管出口の DCM と TCE 濃度は許容濃度 (DCM:50ppm、TCE:10ppm) 以下に削減できなかった。DCM と TCE の許容濃度が、凝固点以下の温度での飽和濃度より低く設定されているためである。
- ・銅製蛇管の冷却管の後に、希薄濃度の DCM と TCE を冷却凝縮させるために、凝結核としての働きをする銅カットウールを充填した銅製直管を接続したハイブリット型冷却管を開発した。ハイブリット型冷却管を使用した場合、-100℃に設定された冷却凝縮装置で、冷却管出口の DCM と TCE 濃度は、許容濃度 (DCM:50ppm、TCE:10ppm) 以下となった。銅製蛇管の冷却管と銅カットウールを充填した銅製直管を接続したハイブリット型冷却管により、希薄濃度の DCM、TCE を効率良く許容濃度以下に冷却凝縮して回収できた。

本装置の実用性を確認するために、実験装置を企業と共同で試作した。実際の工場に5倍スケールアップした廃溶剤再生装置と冷却凝縮装置を設置して、試作装置の性能評価実験を行った。選定したTEPGDMEはDCMとTCEの吸収液として優れた溶解性を持つが高価な溶媒である。そこで、実用化のため、DCMとTCEの溶解性では劣るが価格は1/4の安価なTPGMEを除去液として検討した。以下に、研究成果をまとめて記す。

- DCMとTCEを含む溶剤（TPGME）を「空気流動真空蒸発法」による廃溶剤再生装置で蒸発分離を行った結果、導入空気流量50L/min、圧力1,400Pa、溶剤噴霧流量2.3L/minの場合、蒸発温度52.7℃で、蒸発分離したDCMとTCEの回収率は、それぞれ、87.5%と64.2%となった。溶剤をTEPGDMEからTPGMEに替えても溶剤から蒸発分離するDCMとTCEの回収率は余り変わらなかった。
- 溶剤（TPGME）から蒸発分離し真空ポンプから排気されたDCMとTCEは、-100℃に設定された銅製蛇管の冷却管と銅カッターを充填した銅製直管を接続したハイブリット型冷却管により冷却凝縮して回収する。通気流量28.9L/minで、DCMとTCEの冷却凝縮率は、それぞれ、99.84%と99.98%となり、ほぼ100%回収できた。また、冷却管出口でのDCMとTCE濃度は、それぞれ、26ppmと25ppm（DCM）、2ppmと4ppm（TCE）となり、DCMとTCEの許容濃度（DCM:50ppm、TCE:10ppm）以下に大きく削減することができた。

5. 研究発表

論文発表

- (1) 「「空気流動真空蒸発法」による VOC を含む廃溶剤の新たな効率的再生技術」、田中茂、ケミカルエンジニアリング、第 1 号、31-35、2013 年 1 月
- (2) 「” 拡散スクラバー法 ” を用いた大気環境計測技術と空気清浄技術の開発」、田中茂、大気環境学会誌、第 49 巻、第 2 号、69-77、2014 年 1 月
- (3) 「除去液を噴霧した排気ガス中 IPA (Isopropyl alcohol) 除去処理技術の開発」、田中茂、永田智裕、秋山喬之、司馬里佳、空気清浄、第 51 巻、第 6 号、4-8、2014 年 3 月

学会等発表

・学会発表

- (1) 田中茂、司馬里佳、第 23 回廃棄物資源循環学会、仙台国際センター、2012 年 10 月 22～24 日、「空気流動真空蒸発法」による VOC を含有した廃溶剤の新たな再生技術
- (2) 田中茂、永田智裕、秋山喬之、司馬里佳、第 30 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、早稲田大学国際会議場、2013 年 4 月 23、24 日、「除去液を噴霧した排気ガス中 IPA (Iso Propyl Alcohol) 除去処理技術の開発」
- (3) 田中茂、小島朋之、島田潤、坂口典央、司馬里佳、第 30 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、早稲田大学国際会議場、2013 年 4 月 23、24 日、「空気流動真空蒸発法による VOC を吸収した廃溶剤再生装置の開発」
- (4) 田中茂、第 54 回大気環境学会年会 (学術賞)、朱鷺メッセ (新潟コンベンションセンター)、2013 年 9 月 19 日、「拡散スクラバー法による大気環境計測技術と空気清浄技術の開発」
- (5) 坂口典央、岩村岳、司馬里佳、田中茂、第 54 回大気環境学会年会、朱鷺メッセ (新潟コンベンションセンター)、2013 年 9 月 20 日、「空気流動真空蒸発法による Dichloromethane (DCM) を吸収した廃溶剤再生装置の開発」
- (6) 坂口典央、岩村岳、司馬里佳、田中茂、第 24 回廃棄物資源循環学会、北海道大学工学部、2013 年 11 月 2～4 日、「空気流動真空蒸発法による VOCC (Volatile Organochlorine Compounds) ガスを吸収した廃溶剤再生装置の開発」
- (7) 田中茂、第 27 回環境工学連合講演会 (招待講演)、日本学術会議、2014 年 5 月 12 日、「排気ガス中揮発性有機塩素化合物 (VOCC) の除去処理技術の実用化」
- (8) 秋山喬之、村上貴志、司馬里佳、田中茂、第 31 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、早稲田大学国際会議場、2014 年 5 月 20、21 日、「揮発性有機塩素化合物 (VOCC) の溶剤への溶解性 (ヘンリー定数(H)) の測定」
- (9) 田中茂、秋山喬之、村上貴志、司馬里佳、第 31 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、早稲田大学国際会議場、2014 年 5 月 20、21 日、「冷却フィンを用いた除去液噴霧による排気ガス中 DCM (Dichloro Methane) 除去処理技術の開発」
- (10) 田中茂、坂口典央、岩村岳、司馬里佳、第 31 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、早稲田大学国際会議場、2014 年 5 月 20、21 日「空気流動真空蒸発法による VOCC (Volatile Organochlorine Compounds) ガスを吸収した廃溶剤再生装置の開発」

- (11) 秋山喬之、牧藪大輝、司馬里佳、田中茂、第 32 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、早稲田大学国際会議場、2015 年 4 月 21、22 日
「冷却フィンを用いた除去液噴霧による排気ガス中ジクロロメタン (DCM)、トリクロロエチレン (TCE) の除去処理装置の開発」
- (12) 田中茂、岩村岳、下釜駿紀、司馬里佳、第 32 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、早稲田大学国際会議場、2015 年 4 月 21、22 日
「空気流動真空蒸発法による VOCC (Volatile Organochlorine Compounds) ガスを吸収した廃溶剤再生装置の開発－VOCC 蒸発分離における溶剤の影響」
- (13) 岩村岳、下釜駿紀、司馬里佳、田中茂、第 32 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、早稲田大学国際会議場、2015 年 4 月 21、22 日
「ハイブリッド型冷却管を用いた VOCC (Volatile Organochlorine Compounds) の冷却凝縮による回収装置の開発」

・その他

- (1) 「慶大、液体噴霧し効率除去 胆管がんの「原因物質」、日経産業新聞、2012 年 12 月 25 日
- (2) 「慶大、排ガス VOCC 効率除去 冷却フィンに除去液噴霧」、化学工業日報、2015 年 1 月 29 日

※「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) KEIO TECHNO-MALL2012、東京国際フォーラム、2012 年 12 月 2 日
- ① PUF (ポリウレタンフォーム) を用いた除去液噴霧による排気ガス中 IPA 除去処理技術の開発
 - ② 空気流動真空蒸発法による IPA を吸収した除去液再生装置の開発
 - ③ 真空ポンプから排出された IPA の冷却凝縮による回収
- 2) KEIO TECHNO-MALL2013、東京国際フォーラム、2013 年 12 月 13 日
- ① 冷却フィンを用いた除去液噴霧方式による排気ガス中ジクロロメタン (DCM) 除去処理装置の開発
 - ② 空気流動真空蒸発法による VOCC (Volatile Organochlorine Compounds) ガスを吸収した廃溶剤再生装置の開発
- 3) KEIO TECHNO-MALL2013、東京国際フォーラム、2014 年 12 月 5 日
冷却フィンを用いた除去液噴霧による排気ガス中 VOCC の除去処理装置
- 4) イノベーション・ジャパン 2014－大学見本市、東京ビッグサイト、2014 年 9 月 11、12 日
排気ガス中揮発性有機塩素化合物 (VOCC) の除去処理技術の実用化
- 5) 朝日ビジネスマッチング 2014、東京ドームホテル、2014 年 10 月 21 日
排気ガス中揮発性有機塩素化合物の循環効率的な除去処理技術
- 6) グリーンイノベーション新技術説明会、JST 東京本部別館ホール、2015 年 1 月 16 日
排気ガス中揮発性有機塩素化合物の循環効率的な除去処理技術
- 7) <http://www.applc.keio.ac.jp/~tanaka/lab>

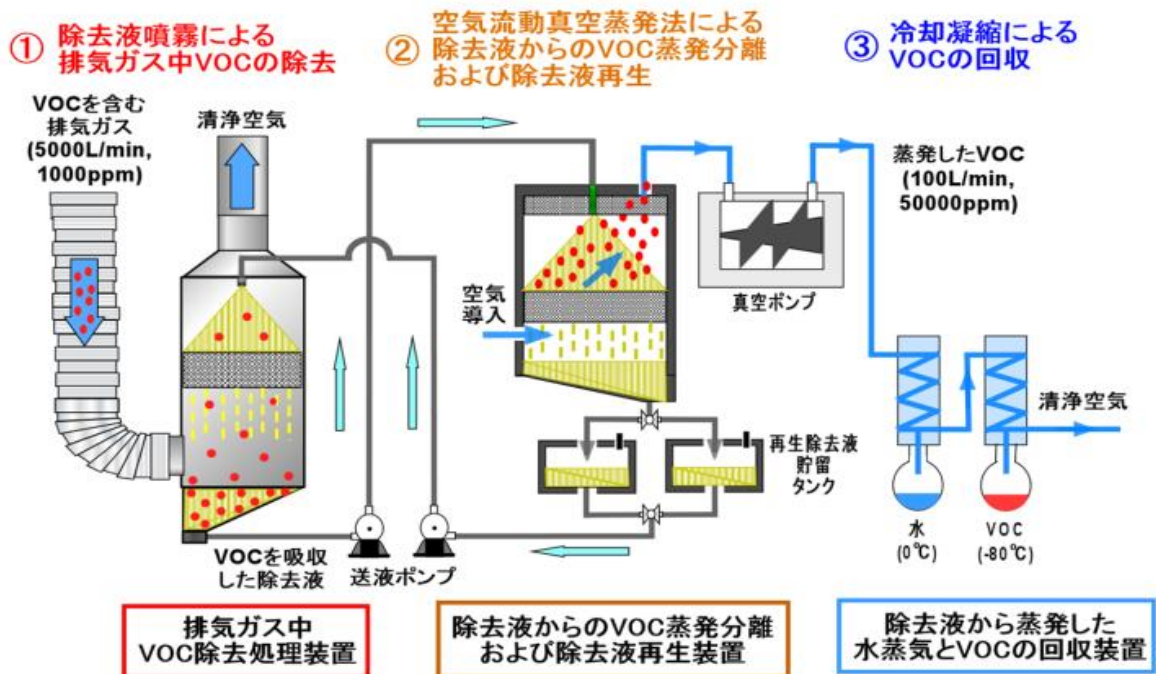
6. 知的財産権の取得状況

- (1) 「VOC 除去液再生・回収装置及び再生・回収方法」、特許第 5187861 号
出願人：学校法人慶應義塾、発明者：田中 茂
- (2) 「VOC 除去装置、VOC 除去システム、VOC 除去方法および VOC 除去用除去液」、特願 2013-257511
出願人：学校法人慶應義塾、発明者：田中 茂
- (3) 「気体回収装置および気体回収方法」、特願 2014-246355
出願人：学校法人慶應義塾、発明者：田中 茂

7. 研究概要図



排気ガス中 VOC 除去・廃溶剤再生利用・VOC 回収



VOC を含む廃溶剤の循環効率的再生処理技術のシステム概要図

8. 英文概要

Development of the Efficient Recycling Technology for Waste Organic Solvent

Recently, Volatile Organic Compounds (VOC) exhausted from coating and printing plants has become a serious problem as air pollution. Particularly, VOCC (Volatile Organochlorine Compounds) such as DCM ((Dichloromethane) and TCE (Trichloroethylene) was reported as carcinogens by Ministry of Health. DCM was the largest amount of emission among VOCC in 2012 and is difficult to remove by general adsorbents because of its low boiling temperature. The method absorbing VOC in the exhaust by the removal solvent is effective. However, the removal solvent absorbed VOC become industrial waste if it throws away, so that the regeneration of the removal solvent is preferable. In this study, the efficient regeneration technology of waste solvent containing VOC was developed. We investigated about the following research subjects.

1. The removal technology for VOC in the exhaust gas by spraying removal solvent

The removal treatment of IPA (Isopropyl Alcohol) which released from the drying process in semiconductor manufacturing process has become a problem. The removal technology of IPA was developed by spraying removal solvent to PUF (Polyurethane Foam) as a gas absorption material. As the result of calculating Henry's constant for various solvents by using UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient) method, it was found that TPGME (Tri propylene glycol mono-methyl ether) is the best removal solution for IPA. TPGME also meets other requirements as a removal solvent such as high boiling point, low viscosity, safety property and reasonable price.

As results of evaluation experiments removing IPA in the exhaust gas, it was found that the developed equipment could remove IPA with 62.5% of removal efficiency by the condition of co-current flow at flow rate of 1m³/min of exhaust gas and 1L/min of removal solvent. Moreover, more than 90% of IPA in the exhaust gas can be removed in the case of the double-stage equipment at 15°C of gas absorption temperature.

According to Henry's law, the lower gas absorption temperature becomes the more gases absorbing into removal solvent. The removal equipment for VOCC such as DCM and TCE by spraying removal solvent to cooling fin as a heat exchanger was developed. Because of its large heat transfer area of cooling fin, fast heat exchanging coincided with fast gas absorption into removal solvent. TEGDME (Tetra ethylene glycol dimethyl Ether) was selected as the best removal solvent by using UNIFAC method. As results of evaluation experiments removing DCM and TCE in the exhaust gas, it was found that the developed double-stage equipment could remove 92.3% of DCM and 92.5 % of TCE by the condition of co-current flow at flow rate of 1m³/min of exhaust gas and 1L/min of removal solvent in the case of 4.5°C of gas absorption temperature.

Furthermore, the third-stage removal equipment was investigated to use TPGME which is one quarter the price instead of TEGDME. Removal experiment of DCM and TCE from exhaust gas using the third-stage equipment with cooling fins was carried out, and removal efficiencies of DCM and TCE was 93.1±1.6% (n=5) and 98.8±0.6% (n=5), respectively, at 8.1°C. These experimental removal efficiencies were agreed with theoretical values of 93.2% for DCM and 99.5% for TCE.

As the result of several experiments, the developed equipment by spraying removal solvent to cooling fin can remove VOCC in exhaust gas with the removal efficiency of more than 90%.

2. The efficient regeneration technology of waste solvent containing VOC by “vacuum evaporation with air flow” method

As a conventional method of the evaporation of IPA from the waste solvent, the vacuum evaporation and the distillation with heating were generally used. However, the distillation with heating has a problem which consumes a lot of energy and cost, and it cannot be applicable for flammable solvents. The usual vacuum evaporation has a problem of a small treatment amount.

In this study, we have developed “vacuum evaporation with air flow” method to solve these problems. This method is leaking air into the vacuum vessel and efficiently releases IPA which is evaporated from waste solvent. This method can perform higher evaporation of IPA from waste solvent, lighter equipment and cost reduction. Because this method need not operate at high vacuum condition compared with the usual vacuum evaporation.

The removal solvent (TPGME) containing IPA was sprayed to vacuum vessel at flow rate of 0.4L/min, and then IPA was rapidly evaporated from TPGME. The recovery efficiency of IPA from TPGME was 94.2% at 44.6°C of evaporation temperature. It was found that regeneration of TPGME in real time can be achieved by “vacuum evaporation with air flow” method. For the cold condensation of IPA which was released from the vacuum pump, the exhaust gas was introduced into the cold trap which was kept at a temperature of -60°C. 99.0% of IPA in the exhaust gas was condensed and recovered. The concentration of IPA at the outlet of the cold trap was 101ppm, so that less than 200ppm of the acceptable concentration of IPA could be confirmed.

TEGDME was the best removal solvent for VOCC such as DCM and TCE due to its high solubility. The regeneration experiment of TEGDME as a removal solvent containing DCM and TCE was carried out. The recovery efficiencies of DCM from TEGDME were 80.2% at 40.8°C and 64.5% at 24.6°C and that of TCE from TEGDME were 74.6% at 58.5°C and 50.3% at 26.9 °C in the case of spraying flow rate of 0.4L/min. The regeneration experiment of TPGME which is one quarter the price instead of TEGDME containing DCM and TCE was also carried out. The recovery efficiencies of DCM from TPGME was 75.3% at 25.3°C and that of TCE from TPGME were 51.4% at 25.3°C in the case of spraying flow rate of 0.4L/min.

For the cold condensation of DCM and TCE which was released from the vacuum pump, the exhaust gas was introduced into the cold trap which was kept at a temperature of -97.3°C. More than 99% of DCM and TCE in the exhaust gas were condensed and recovered. However, concentrations of DCM and TCE at the outlet of the cold trap were 75ppm and 18ppm, respectively. These concentrations exceeded the acceptable concentration of 50 ppm for TCM and 10ppm for TCE. In order to achieve the acceptable concentrations of DCM and TCE, the hybrid type of cooling tube was developed. The developed cooling tube was the usual cooling tube of copper coil which was connected to the straight tube packed with copper wool as a condensation nucleus. The concentrations of DCM and TCE at the outlet of the hybrid type of cooling tube at the temperature of -97.2°C were 25ppm and 2ppm, respectively. The cold condensation of DCM and TCE by the hybrid type of cooling tube could decrease lower than their acceptable concentrations.

Finally, on the basis of the above research results, the efficient regeneration equipment of waste solvent containing VOC and the recovery equipment for the evaporated VOC from waste solvent by cold condensation were produced for the development of the real product by cooperative research with ANEST IWATA corp. and TOSEI corp. The developed equipment can regenerate waste solvent containing VOC with treatment ability of 120L/h and recovery the evaporated VOC.