

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業
「織染加工工程において排出される新規なVOC低減・回収技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成22年 3月

委託者 四国経済産業局

委託先 財団法人とくしま産業振興機構

目 次

第1章 研究開発の概要	
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	2
1-3 成果概要	5
1-4 当該研究開発の連絡窓口	5
第2章 マルチチャンネル静電霧化ノズル(MuCESA)の開発	
2-1 目的	7
2-2 内容と成果	7
2-2-1 マルチチャンネル静電霧化ノズルの設計・試作	7
2-3 まとめ	8
第3章 霧化条件の検討による粒径の微小化	
3-1 目的	9
3-2 内容と成果	9
3-2-1 界面活性剤の影響	9
3-3 まとめ	9
第4章 VOC成分の測定・評価	
4-1 目的	10
4-2 内容と成果	10
4-2-1 混合ガスの除去率評価	10
4-2-2 排液・回収液の評価	10
4-3 まとめ	11
第5章 生成ミスト粒径の測定・評価	
5-1 目的	12
5-2 内容と成果	12
5-2-1 光散乱測定装置による測定・評価(担当:産総研)	12
5-2-2 X線回折装置による測定・評価(立命館大学)	13
5-3 まとめ	14
第6章 ミスト・ガス混相流体の最適な混合溶液計上の流体力学的最適化検討	
6-1 目的	15
6-2 内容と成果	15
6-3 まとめ	17

第7章 生成オゾンガスによるミスト吸収表面の酸化速度の評価	
7-1 目的	18
7-2 内容と成果	18
7-3 まとめ	19
第8章 モデル試験装置（小型）での評価試験	
8-1 目的	20
8-2 内容と成果	20
8-3 まとめ	20
第9章 VOC対策装置のパイロット試験機での評価試験	
9-1 目的	22
9-2 内容と成果	22
9-2-1 VOC除去効率に及ぼすMuCESA構造の効果	23
9-3 まとめ	23
第10章 VOC回収装置における静電霧化法によるVOCガスの濃縮・精製法に関する試験	
10-1 目的	24
10-2 内容と成果	24
10-3 まとめ	25
第11章 全体総括	26

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

近年一般市民の環境問題に対する意識が高まり、織染加工に係わる関係業者も環境配慮型プロセスを構築する必要性が生じている。特に排気ガス中に含まれる VOC 対策に関しては早急な対策を迫られている。

これら VOC 対策分野にはいくつかの手法が存在し、それぞれ一長一短がある。性能面で確実なものは燃焼法であるが、イニシャルコスト、ランニングコスト、廃熱や環境面で問題が指摘されており、大半の事業者では負担できない高額な装置である。したがって、要望としては水を利用しつつ、イニシャルコストとランニングコストが安く、環境面での負荷をかけない装置開発が要望されている。

1-1-2 研究開発の目標

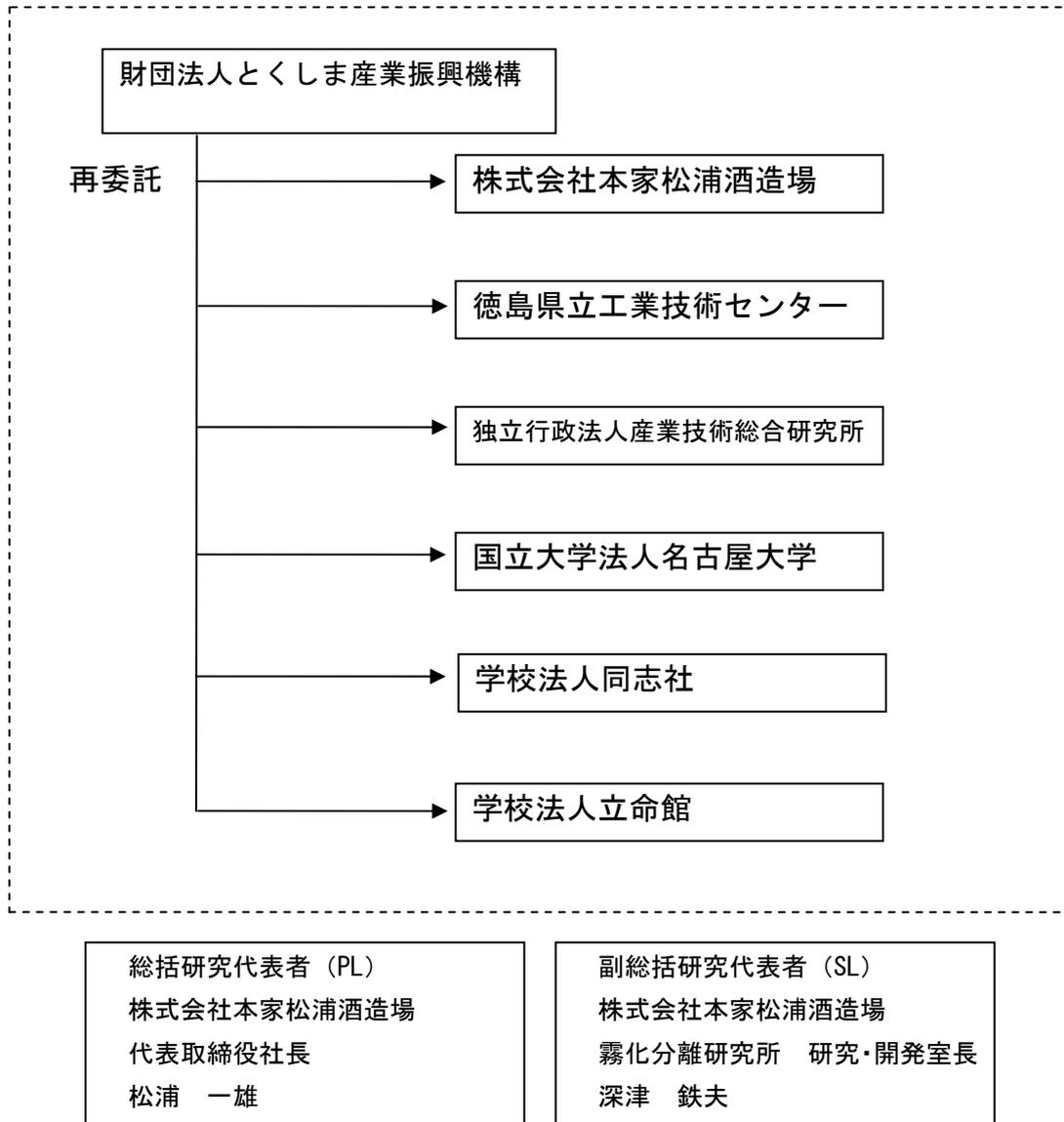
前項に述べた背景のもと報告者は、研究開発の目標として①水を主たる吸収剤として稼働し、②電気をユーティリティとし、③ランニングコストが安く、④イニシャルコストが安いVOC対策装置の開発を目標として掲げた。開発の数値目標を表1-1にまとめた。

表1-1 研究開発の数値目標

装置	目標数値		単位	設定根拠
VOC 対策装置	トルエン除去後濃度	100 以下	ppm	規制値
	酢酸エチル除去後濃度	150 以下	ppm	規制値
	IPA 除去後濃度	200 以下	ppm	規制値
	年間ランニングコスト	20,000	円/m ³	活性炭法の 40%↓回収溶剤活用可 燃焼法と同等
	イニシャルコスト	450,000	円/m ³	規制値は排出されることを考慮
	VOC 回収率	70	%	現在までの当社実績値
	VOC 濃縮濃度	99	Wt. %	
VOC 回収装置	VOC 回収到達濃度	99.5 以上	%	
	廃水中 VOC 除去率 (下限値)	200 以下	ppm	規制値
	VOC 含有廃水霧化所要電 力量(ランニングコスト)	1200 以下 1000 以下	Wh/kg Kcal/kg	膜分離法の最高値から 2 割削減 膜分離法と同等
	装置イニシャルコスト	30 以下	万円/kg- 廃水	

1-2 研究体制

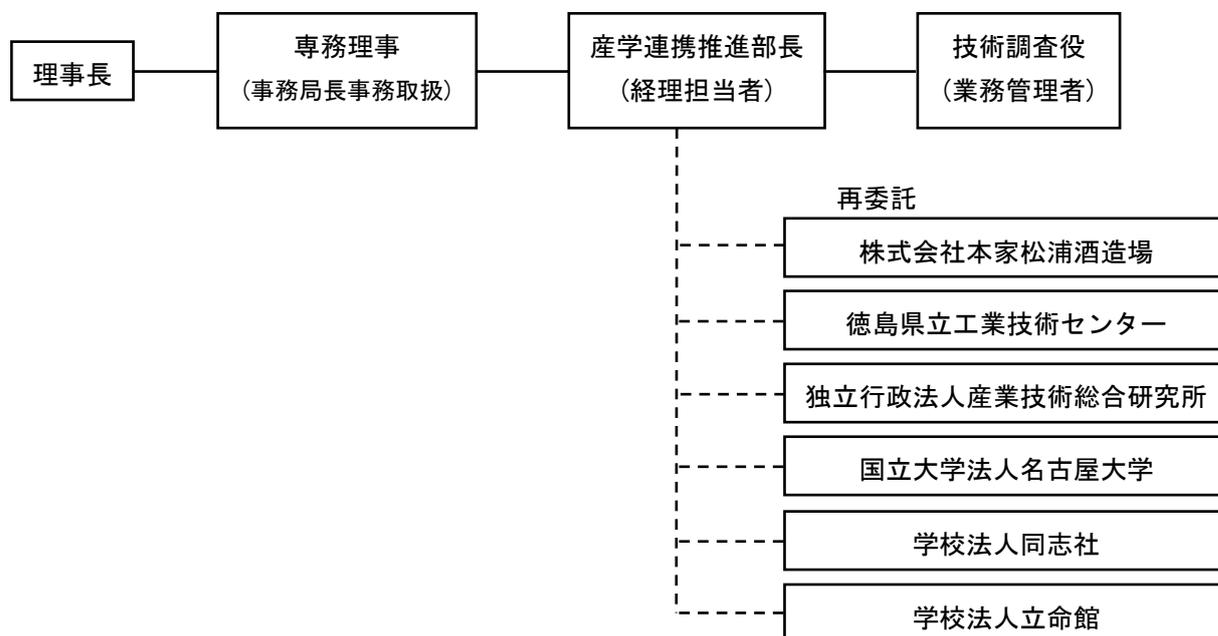
1-2-1 研究組織



1-2-2 管理体制

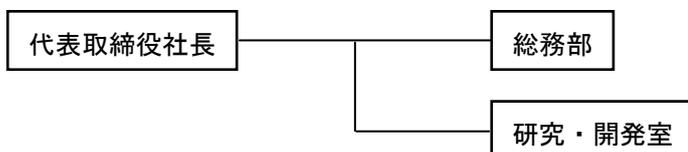
① 管理法人

【財団法人とくしま産業振興機構】

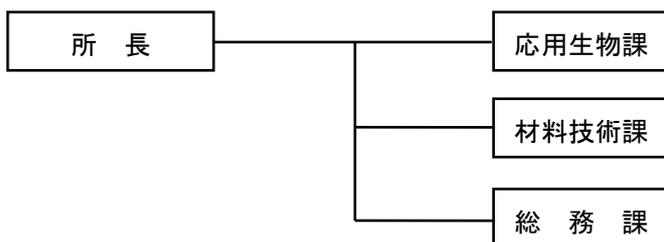


② 再委託先

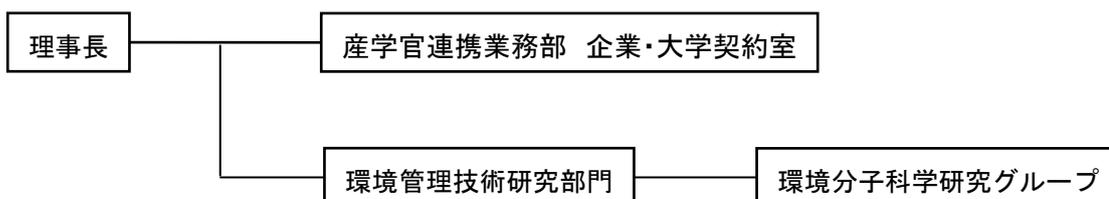
【株式会社本家松浦酒造場】



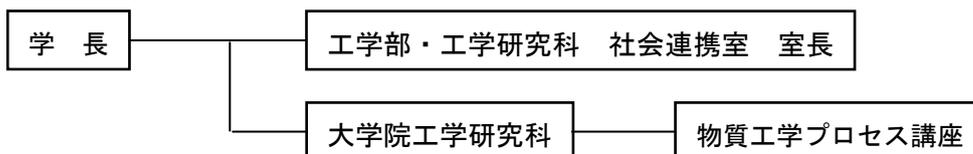
【徳島県立工業技術センター】



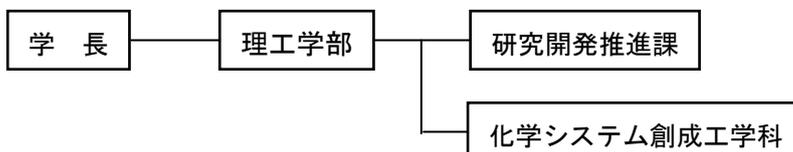
【独立行政法人産業技術総合研究所】



【国立大学法人名古屋大学】



【学校法人同志社】



【学校法人立命館】



1-2-3 管理員及び研究員

【事業管理者】財団法人とくしま産業振興機構

① 管理員

氏名	所属・役職	備考
植田 淳司	産学連携推進部 部長	
大村 芳正	産学連携推進部 技術調査役	
日開野 輔	産学連携推進部 研究員	

【再委託先】※研究員のみ

株式会社本家松浦酒造場

氏名	所属・役職	備考
松浦 一雄	代表取締役社長	総括研究代表者(PL)
深津 鉄夫	研究・開発室 室長	副総括研究代表者(SL)
砂川 隆幸	研究・開発室 係長	
加藤 由希子	研究員	
東 市子	研究員	

徳島県立工業技術センター

氏名	所属・役職	備考
岩田 深也	応用生物課 課長	
山本 澄人	応用生物課 専門研究員	
有澤 隆文	材料技術課 主任研究員	
新居 厚子	材料技術課 研究員	

独立行政法人産業技術総合研究所

氏名	所属・役職	備考
脇坂 昭弘	環境分子科学研究グループ グループ長	
小原 ひとみ	環境分子科学研究グループ	

国立大学法人名古屋大学

氏名	所属・役職	備考
二井 晋	大学院工学研究科物質工学プロセス講座 准教授	

学校法人同志社

氏名	所属・役職	備考
土屋 活美	理工学部化学システム創成工学科 教授	

学校法人立命館

氏名	所属・役職	備考
矢野 陽子	総合理工学研究機構 客員教授	

1-3 成果概要

1) マルチチャンネル静電霧化装置 (MuCESA) の開発

表記装置の開発が完了した。

霧化機構を構成するステンレスキャピラリーの口径、対向電極の形状、キャピラリーノズルの集合体の先端形状、キャピラリー間の隙間処理方法を検討し、微細なミストを持続的に大量霧化できる機構を開発することができた。超音波霧化に匹敵する微小液滴の生成を確認した。

2) MuCESAを組み込んだ脱臭装置・VOC処理装置の開発

VOC含有ガスを一定濃度で連続的に生成させる装置を開発し、該発生装置から流入するVOCガスを新たに開発した脱臭装置によってVOC濃度を低減させることができた。IPA、THF、酢酸エチルの回収除去においてはほぼ問題のないレベルにきたが、トルエンの回収には改良の余地がある。

3) MuCESAを組み込んだVOC分離装置の開発

脱臭回収したVOCを表記分離装置で回収分離することが可能であった。

超音波霧化と同等の分離性能を示した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

① 事業管理者

【財団法人とくしま産業振興機構】

〒770-8021 徳島県徳島市雑賀町西開1 1-2

TEL:088-669-4757 / FAX:088-669-4759

E-mail:tec-desi@our-think.or.jp

(経理担当者) 産学連携推進部 部長
(業務管理者) 産学連携推進部 技術調査役

植田 淳司
大村 芳正

② 再委託先

【株式会社本家松浦酒造場】

〒779-0393 徳島県鳴門市大麻町池谷字柳の本19

(経理担当者) 総務部 部長
(業務管理者) 研究・開発室 室長

新居 直樹
深津 鉄夫

【徳島県立工業技術センター】

〒770-8021 徳島県徳島市雑賀町西開11-2

(経理担当者) 総務課 係長
(業務管理者) 応用生物課 課長

藤野 正敏
岩田 深也

【独立行政法人産業技術総合研究所】

〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1

(経理担当者) 産学官連携業務部 企業・大学契約室 主査
(業務管理者) 環境管理技術研究部門 部門長

野口 真希
田尾 博明

【国立大学法人名古屋大学】

〒464-8601 愛知県名古屋市千種区不老町

(経理担当者) 工学部・工学研究科 社会連携室
(業務管理者) 大学院工学研究科 研究科長

山川 明美
小野木 克明

【学校法人同志社】

〒610-0394 京都府京田辺市多々羅都谷1-3

(経理担当者) 研究開発推進課 課長
(業務管理者) 化学システム創成工学科 主任

藤井 邦宏
土屋 活美

【学校法人立命館】

〒525-8577 滋賀県草津市野路東1-1-1

(経理担当者) 研究部 理工リサーチオフィス
(業務管理者) 総合理工学研究機構 機構長

柳瀬 圭志
牧川 方昭

第2章 マルチチャンネル静電霧化ノズル(MuCESA)の開発

2-1 目的

化学工学的に広義な意味での吸収装置を構成するにあたり、気体に存在する何らかの物質を液体中に捕集・吸収しようとする、その総括的物質移動速度は吸収空間あたりの液体の総表面積に依存して決定づけられる。また、吸収剤として使用する液体の量が少ない方が、吸収した後の液体処理および対象物質の分離・精製の際に有利となる。この意味で、液体を微粒化した場合の比表面積（液体重量ないしは体積あたりの表面積）が大きいほど優れた吸収装置を構成することができる。

策定したこの枠組みのもとで、報告者らは超音波霧化技術に着目し、ガス中の悪臭物質を水に対して吸収することを試みたところ、アンモニアだけでなく硫化水素、硫化メチル、メチルメルカプタンなどの疎水性であって中性領域の物質も脱臭することが可能であった。

ところが、超音波霧化は霧化ユニットあたりのハードウェアコストおよび施工コストが思いの外高額であり、織染加工工程をはじめとして中小企業から排出するVOCガスの対策装置を製造しようとした場合にその価格が機能に対して十分でないという問題があった。

こうした背景のもと、報告者は静電霧化に着目し、その「電源供給方法において直列処理が可能である」という点を重要視した。すなわち、一台の供給電源から直列繋ぎによって電圧を印可すれば、理論的に全ての静電霧化機構にほぼ同様の電圧を供給することができる。このことは施工コストに大きなメリットをもたらすだけでなく、ランニングコストにも大きな変革をもたらす。従来超音波霧化における霧化所要エネルギーは、ユニット一単位あたり20W~30Wであった。霧化速度が、100g~500g/h/unitであることを考慮すると、スプレー法などと比較すると格段に大きい。

2-2 内容と成果

1) 本章の目標

- 第一目標 上記範囲内の静電電圧下で目視でミスト発生が確認できること
- 第二目標 粒径計測装置を用いて水ミストを用いた場合に平均粒径が2-5micrometerであること
- 第三目標 霧化速度が一体あたり1L/h以上であること

2-2-1 マルチチャンネル静電霧化ノズル(MuCESA)の設計・試作

目的に記述の狙いのもと、の設計制作を行った。図2-1に設計図を示す。

図の上部から溶液が供給され、MuCESAを経て溶液がキャピラリーのマルチチャンネルを通過し、キャピラリー先端から溶液が開放される際に静電電圧が印可されており、微粒化が進行する。

表2-1 各霧化槽に装着したMuCESA仕様

	霧化槽1	霧化槽2	霧化槽3	霧化槽4
キャピラリー内径	0.1	0.2	0.1	0.2
先端形状	コーン	フラット	フラット	フラット
電極形状	リング	リング	金網	リング
スタティックミキサー	12枚	6枚	12枚	18枚

以降実験結果を示すが、その際には表2-1に示す仕様のMuGESAを装着した霧化槽として結果表示する。キャピラリー内径、先端形状、電極形状スタティックミキサーの攪拌翼枚数を示している。ここで、先端形状とは束にしたキャピラリー束の先端の形状を示しており、フラットはキャピラリー先端を平面上で揃えている場合をさしている。コーンは、下向きに装着したMuGESAの中心部分が最も下部にあって飛び出しており、円錐状に先端がずれている場合をさす。後者は対向電極に向かってキャピラリー先端からミストが噴出するわけであるが、隣り合うキャピラリーの先端部分で相互干渉によってミスト発生が妨げられる可能性を考慮したものである。

2-3 まとめ

多針型静電霧化ノズルを開発した。

その結果、次のような特徴を有する成果物を得た。

- 1) 55本のキャピラリーに一括して液体を送液できる
- 2) 55本のキャピラリーに一括して電気を供給できる
- 3) キャピラリー内径は0.1mmの場合により小さな液滴が発生した
- 4) キャピラリー内径が0.1mmであり、キャピラリー束先端形状がフラット、対向電極が金網の場合に10kVの電圧をかけても継続して霧化が生じ、霧化速度が優れていた
- 5) 今回の開発を通じて最大の霧化速度は、387g/unitであり、超音波霧化の場合の3倍程度であった
- 6) 粒径は、可視光型の粒径測定装置を使用しただけでは十分でないが、0.3~5umの範囲のミスト粒径数は0.2mmが多く、全体の霧化量が0.1mmタイプが多くて可視光範囲のミスト粒径数が圧倒的に少ないことから、ナノスケールのミストが多数生成されていることが示唆された（第5章参照のこと）。

第3章 霧化条件の検討による粒径の微小化

3-1 目的

本章では、前章でのべたMuCESAの各種霧化条件の霧化粒径への影響について述べる。前章においては主として設計上の変数に対する霧化速度や液滴径についての影響を述べたが、ここでは霧化条件を種々検討し、小さな液滴を多数生成させる操作条件を探索する。

3-2 内容と成果

3-2-1 界面活性剤の影響

最初に界面活性剤の影響を調べた。

界面活性剤の粒径への添加の影響をも他結果が、図3-1である。

測定条件は、表2-1に示す霧化槽1を使用し、静電圧10kV、水温60°C、空気通気速度90L/min.で霧化試験を行った。界面活性剤としてPEG10,000を使用し、濃度は0.1wt.%とした。図3-1に示すように、この試験条件では、0.07 μ m未満のミスト数が増加していた。

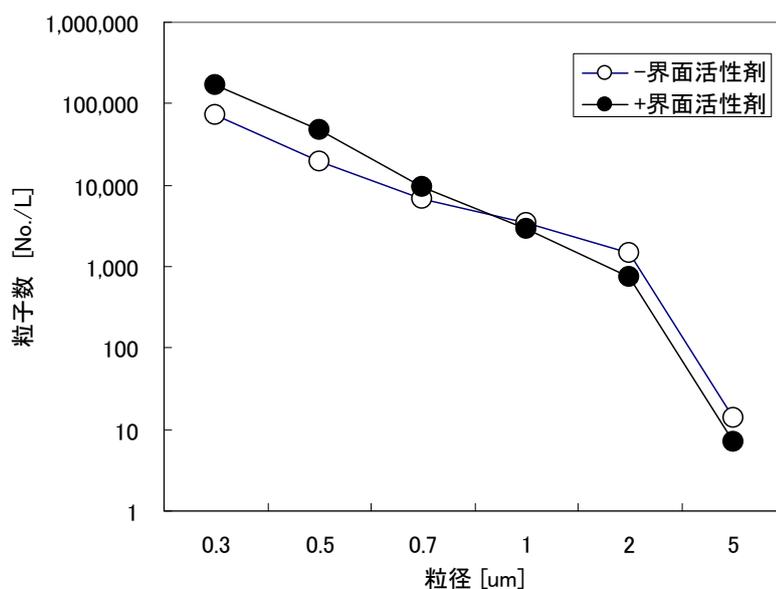


図3-1 ミスト粒径に及ぼす界面活性剤の添加効果

3-3 まとめ

多チャンネル型静電霧化 (MuCESA) における様々な条件の生成ミスト粒径とその生成数への影響を調べた。その結果、下記の結果を得た。

- 1) 界面活性剤の添加はナノスケールミストの生成数を増加させる
- 2) 液温の上昇はミストの生成数を全体的に増加させる
- 3) 空気通気速度を増加させると、空気による蒸発の促進と希釈が起こるためにミスト数が減少する
- 4) 静電電圧を15kVに増加させると対向電極の形状が結果に大きく影響し、かご型金網電極の場合にはミストの生成数が全領域で増加する。

第4章 VOC成分の測定・評価

4-1 目的

本章では、対策装置のパイロット試験機を用い、4種類の霧化槽（MuCESA）に IPA（イソプロピルアルコール）、酢酸エチル、THF（テトラヒドロフラン）、トルエンのガスを通気させ、その除去効果と排液、回収液の濃度を測定する。評価に用いた装置の概要は図4-1に示す。

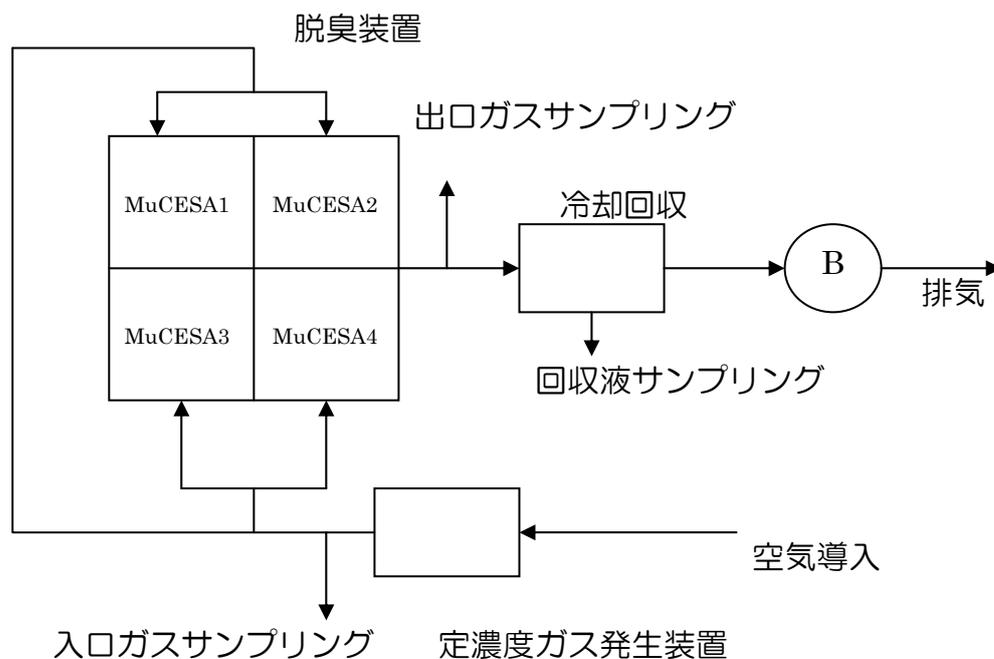


図4-1 脱臭装置フロー図

4-2 内容と成果

4-2-1 混合ガスの除去率評価

THFは、MuCESA（霧化槽）のタイプに関わらず処理前後ともにほとんどが定量下限値未満であった。

酢酸エチルは、MuCESA 2の除去率が55%と4タイプの中で最大であった。IPAは、MuCESA 1~3のタイプで除去率が86%以上を示した。トルエンは、試験条件ではほとんど除去できなかった。

4-2-2 排液・回収液の評価

いずれの試料も非常に高濃度であったため、シリンジ等で希釈した。分析結果を表4-1に示す。気体濃度が高いと液中でも高濃度で存在していた。液相の結果からは、気相から液相への回収率評価は困難であるが、今回のミストには界面活性剤が添加されてなくも、ある程度の回収効果は認められた。

表 4-1 排液、回収液の VOC 濃度

MuCESA (霧化槽)		IPA	酢酸エチル	THF	トルエン
1	排液	2,100	77	33	12
	回収液	2,800	110	45	3
2	排液	800	41	13	16
	回収液	2,500	160	38	11
3	排液	1,700	230	52	15
	回収液	1,700	160	34	14
4	排液	2,500	520	27	16
	回収液	10,000	790	76	12

単位 : mg/l

4-3 まとめ

今回の結果では、ガスの生成・供給は同一条件で行ったにもかかわらず、ガス処理前の濃度にかんがりのばらつきが見られた。この理由としては、数秒あるいは数分程度でガスのサンプリングが終了してしまうため、ガス濃度が均一に供給されていない時にサンプリングを行ったことが考えられる。したがって、この実験において、MuCESAの性状の違いによる明確な除去率の差を評価することは難しいが、酢酸エチルやIPAでは、MuCESA 4において除去率が低い傾向が見られた。また、純水のみでも酢酸エチルやIPAは高い除去率を示す場合もあったが、トルエンはほとんど除去不可能であった。

今後は、今回、検出されなかったTHFも含めて、均一な濃度の作製・供給が検討課題であり、各VOC物質の溶解速度等を考慮し、排液・回収液量の測定や気体濃度の制御を的確に行い、液相への回収率や気体濃度の除去率等や全体のVOC濃度の収支を見積もる必要がある。

第5章 生成ミスト粒径の測定・評価

5-1 目的

静電霧化法によって生成するミスト液滴は、ノズルに印加する電圧の大きさと極性（正または負）、及び霧化する溶液の種類に顕著に依存する。本章では、これらの霧化条件がミスト液滴の粒径分布に与える効果について、光散乱測定法とX線回折法を用いて検討した結果について報告する。

5-2 内容と成果

5-2-1 光散乱測定装置による測定・評価（担当：産総研）

（1）はじめに

静電霧化法の実用化のためには、比表面積が大きく拡散速度の大きいサブミクロン領域の微小液滴（ナノドロプレット）を安定的に発生する技術を確認することが必要である。本課題では、静電霧化ノズルで発生する液滴に対する印加電圧および水溶液の組成の効果を検討し、ナノドロプレット発生に最適な静電霧化の条件について検討した。

（2）実験

静電霧化ノズルは図5-1に示す単一型ノズルを用いた。シリンジ内の水溶液を一定速度（0.01 ml/min）で押し出しながら金属針先端に高電圧（-9～+9 kV）を印加し、溶液の静電反発を利用して液滴を得た。ノズル先端から粒径測定器の間にはリング状のアース電極を置き、電場勾配によって液滴を測定器に導入した。液滴の発生部および計測装置は、帯電防止のため、金網付きの密封容器内に設置した。内部は清浄空気（または窒素）で換気して、バックグラウンド粒子の影響を排除した。

測定には、LIGHTHOUSE社製のハンドヘルド3016型光散乱式粒径測定器を用いた。本計測法では粒子（液滴）の散乱光を計測するため、液滴の電荷に影響を受けることなく粒径を測定することができる。計測範囲は直径0.3 μm以上の粒子である。実験に用いた試薬は、和光純薬製の蒸留水および99.5%エタノールである。

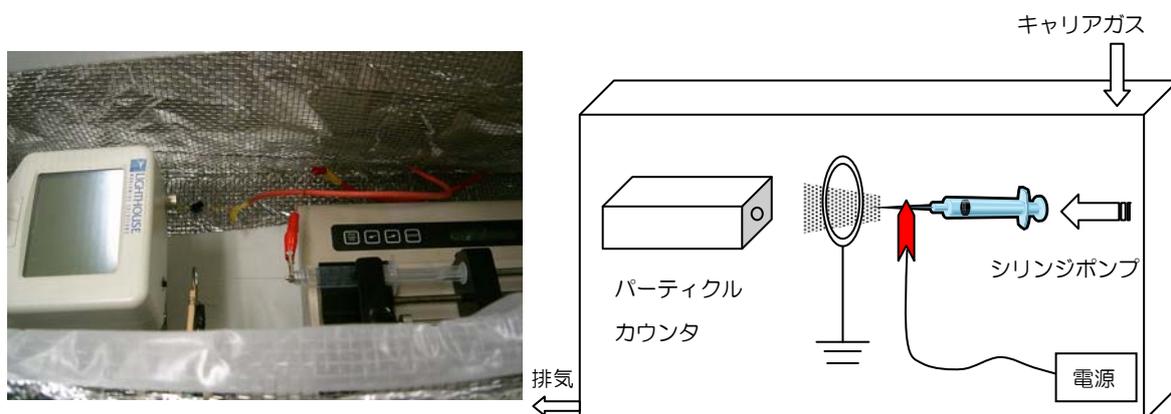


図 5-1 単一静電霧化ノズルと光散乱式粒径測定器

(3) 単一静電霧化ノズルにより発生する液滴数濃度

エタノール-水混合溶液を用いて静電霧化を行い、発生した液滴の個数濃度を図5-2に示す。条件によってはスプレーが安定せず誤差が大きい、印加電圧の絶対値が小さいほど液滴の発生数は大きい傾向があった。正電圧印加では特に電圧との逆相関関係が顕著であり、液滴霧化の電氣的なコントロールが可能であることを示している。液滴の発生数は正電圧ではエタノール濃度5から40 wt%で比較的多かった。一方、負電圧印加では、エタノール濃度40 wt%以上で液滴発生数が多くなる傾向を示した。

5-2-2 X線回折装置による測定・評価

(1) はじめに

静電霧化法によって発生するミストの粒径を制御するためには、ミスト発生メカニズムを知ることが重要である。我々はこれまでの超音波霧化法による一連の研究から、『気液平衡』『溶液構造』『ミスト発生の際の投入エネルギー』がミストの粒径を左右すると考えている。よって、本研究では、ミスト発生法の違い（単一静電霧化ノズル、マルチチャンネル静電霧化ノズル (MuCESA)、超音波霧化法)、および、液体の種類（水、アルコールの種類、濃度）による粒径の違いを比較することで、ナノミストの効率的な発生条件について検討した。

(2) 測定法：X線小角散乱法

X線小角散乱法とは、回折角が数度以下に現れる散漫散乱プロファイルを解析することによって、散乱体の大きさや形状などの情報を得る手法である。ナノサイズの領域まで測定でき、その場観察が可能などのメリットがある。図5-2に超音波霧化法によって発生した水およびエタノールミストのX線小角散乱強度と得られた粒径分布を示す。X線小角散乱強度の横軸は散乱ベクトル q ($= 4\pi/\lambda \sin\theta$, λ はX線の波長 θ は回折角)と呼ばれ、粒径の逆数に対応している。得られた粒径分布からは、水ミストはサブミクロン以上の粒径、エタノールミストは1 nm程度の粒径が支配的であることがわかる。

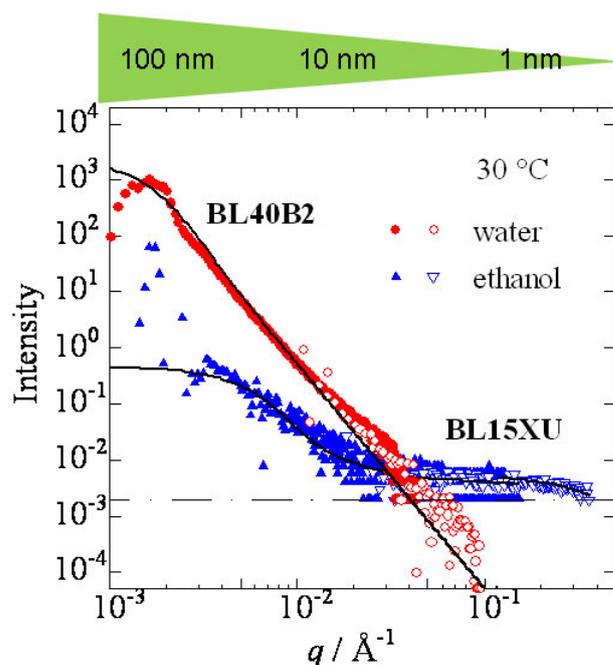


図 5-2 水およびエタノールミスト（超音波霧化法）の X 線小角散乱強度と得られた粒径分布

5-3 まとめ

ミスト発生法の違い（単一静電霧化ノズル、マルチチャンネル静電霧化ノズル (MuCESA)、超音波霧化法）、および、液体の種類（水、アルコールの種類、濃度）による粒径の違いを比較した。単一静電霧化ノズルでは、超音波霧化法と同様に中心粒径がマイクロメートルとナノメートルの二つの領域に分布をもつミストが発生していることがわかった。マルチチャンネル静電霧化ノズル (MuCESA) では、対電極が円環のものより網状円筒形の方が、また印加電圧が高い (10kV) 方が $1\mu\text{m}$ 以下のミストの発生量が多いことがわかった。一方、アルコール水溶液を霧化させた場合は、炭素数が多く理想溶液からのずれが大きい方がマイクロドロップレット、ナノドロップレット両者の発生量が増加することがわかった。

第6章 ミスト・ガス混相流体の最適な混合溶形状の流体力学的最適化検討

6-1 目的

微小ミストとキャリアーガスを良く混合し、ガス内に存在するVOC成分を微小液滴状に吸収させるには、適切な混合操作が欠かせない。本プロジェクトが掲げているテーマは、VOC回収装置の開発であり、その装置要素は①霧化部、②気液混合部、③気液分離部、④ミスト回収部から成っている。この中でも流体力学的寄与の大きい部分は②～④であり、微小ミストがよく混合された後、気液分離ないしはミスト表面にVOCを吸収したものの回収に関してはサイクロンに期待される比重は高い。

ここではサイクロンに進入してきたミストの挙動を流体力学的シミュレーションによって解析し、最適なサイクロン形状を求めることに主眼を置いた。特に、進入してきたミストにかかるGを求め、そのミストの捕集という観点から最適化を行う。

6-2 内容と成果

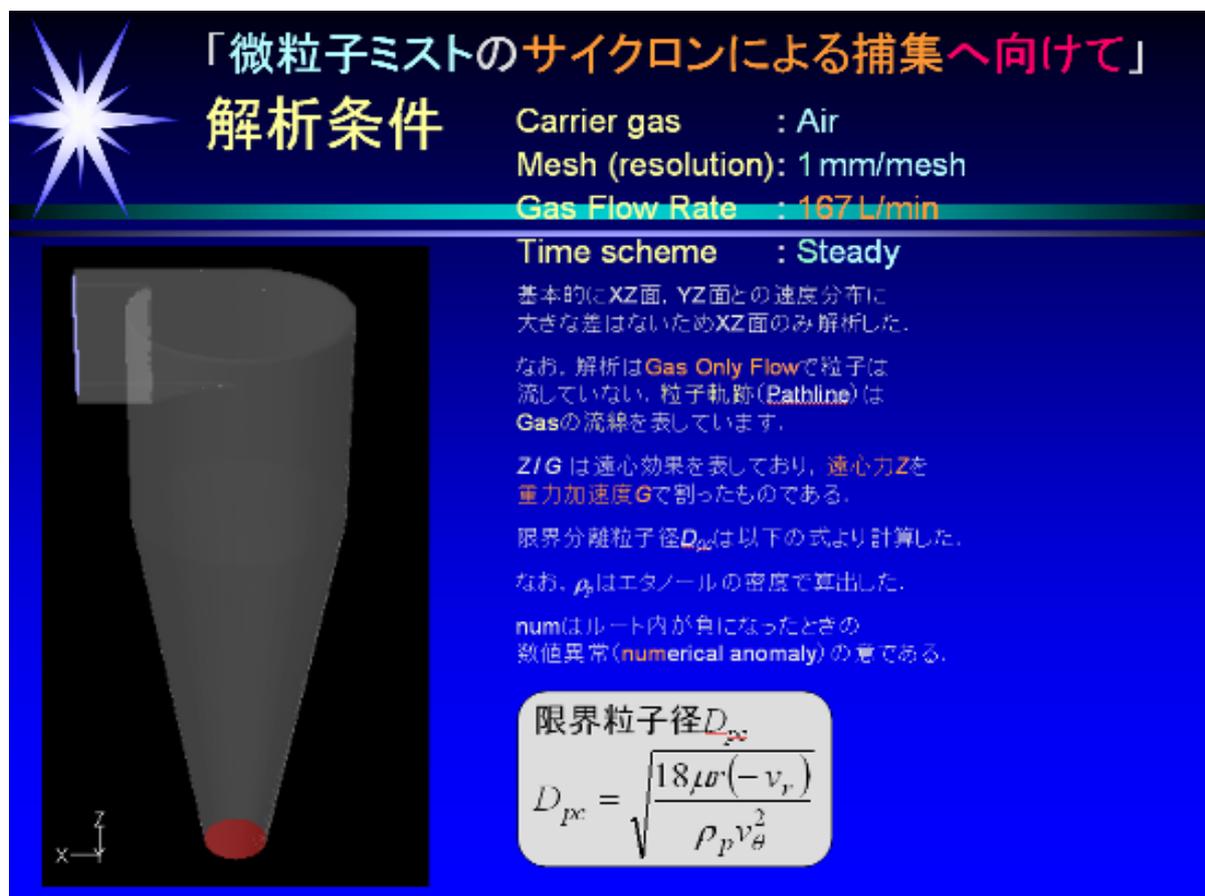


図 6-1 解析条件

サイクロンにおいて捕集できる限界粒子径は、上述の式によって求めることができる。限界粒子径が小さいほど小さなミストを捕集することができるサイクロンとなる。

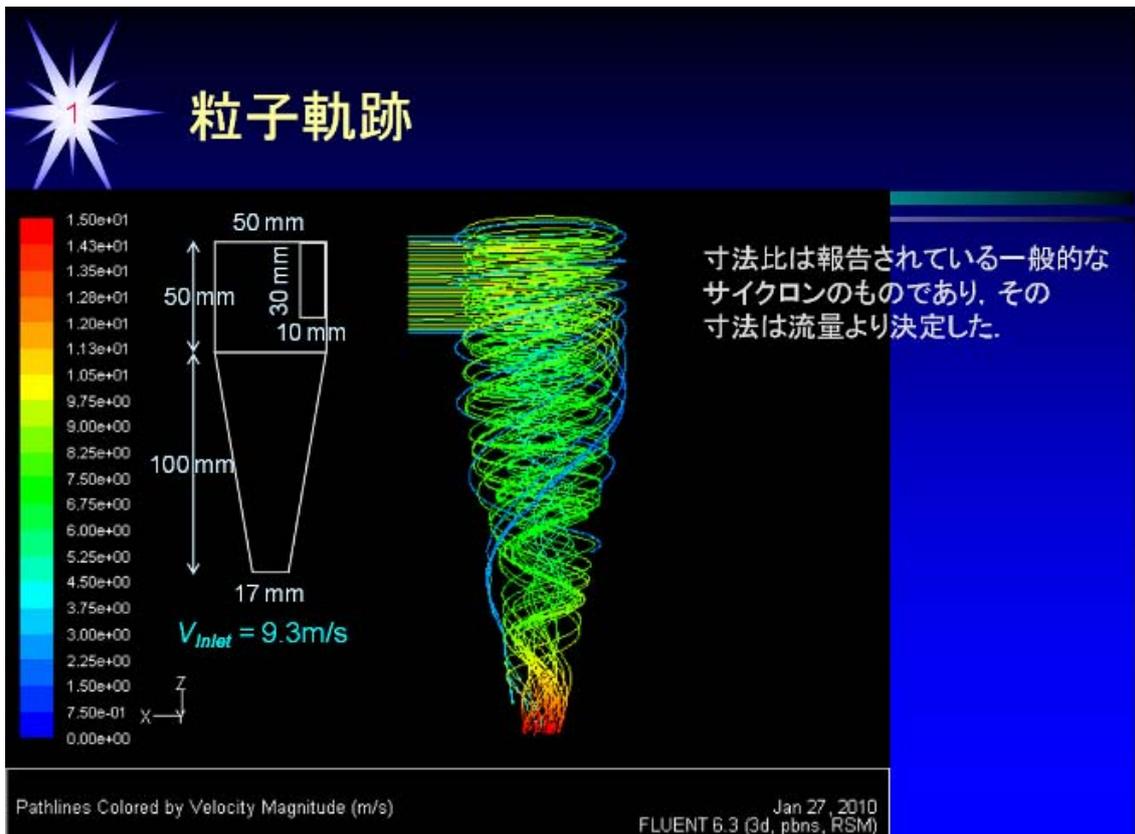


図 6-2 粒子軌跡

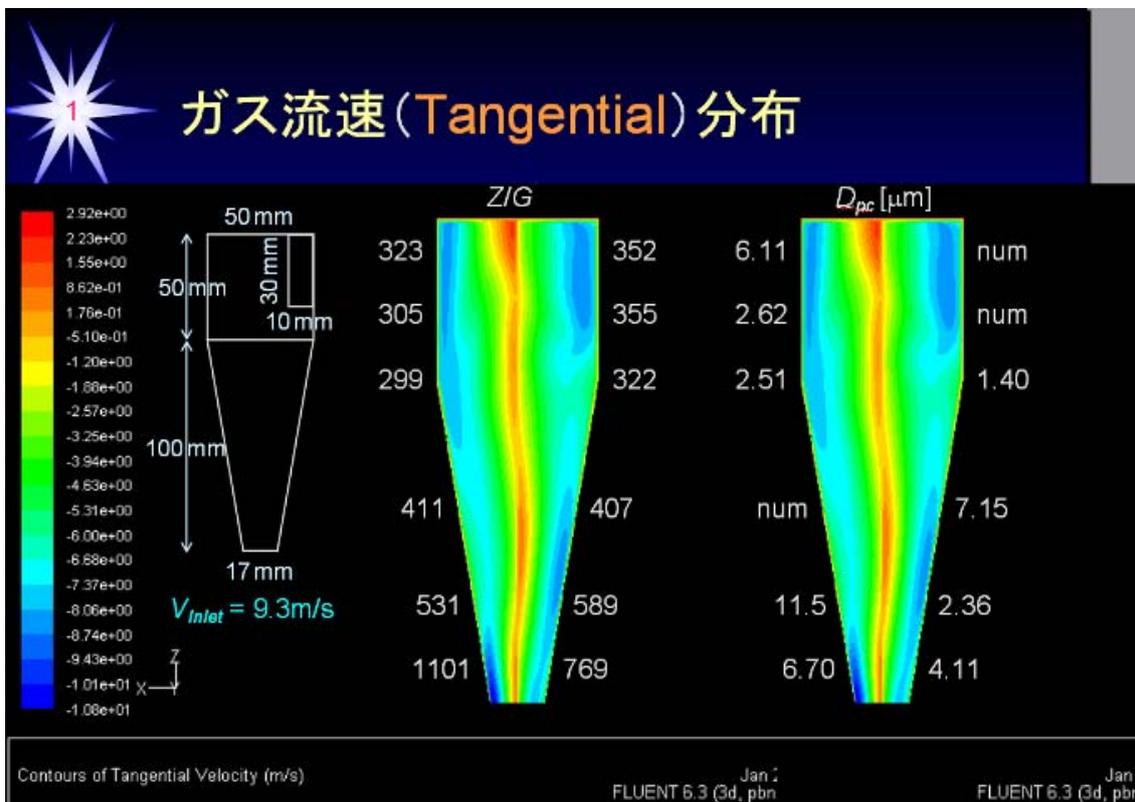


図 6-3 ガス流速 (Tangential) 分布

図 6-4 ガス流速 (Radial) 分布



Conclusion

- 1, 2より, スケールを小さくすることで, 遠心効果が増加した.
- 2~4より, 入り口のAspect比が大きくなるほど遠心効果は増加した.
- 2, 5, 6より, 出口の径が小さくなるほど遠心効果は増加した.
- 2, 7, 8より, 円柱の高さが低くなるほど遠心効果は増加した.

捕集できるミストの径が小さければ小さいほど良いとのことでしたが, 今回の解析結果では, 限界分離粒子径には大きな差はなかった. しかし, 遠心効果の向上が捕集される粒子径を小さくすることに繋がるため, 遠心効果の増加に着目した.

図 6-8 結論

6-3 まとめ

Fluentを用いたCFD解析の結果、サイクロンに進入してきたミストの軌跡とそのミストにかかる力を算出することができた。その結果として最適なサイクロン形状を提案した。

第7章 生成オゾンガスによるミスト吸収表面の酸化速度の評価

7-1 目的

5章で検討したように、ミストはナノメートルからマイクロメートルスケールであるため、生成したミストは標的物質の濃縮液の「微小容器」と見なせる。これらの「容器」にオゾンガスを接触させることで、標的物質を迅速に酸化分解させることができると考えられる。オゾンガスは水中に溶存する有機物質の分解に、従来からよく用いられるが、水中への溶解度が小さいために量論比よりも大過剰に投入しなければならない。オゾン含有ガス中にミストを分散させれば、大きい気液界面積のために分解反応が迅速に進行し、さらに「容器」サイズが小さいため、分子拡散が遅いことによる大きい物質移動抵抗の問題も避けられる。

5-2-2節での検討結果により、静電霧化で生成されたミストと2.4 MHzでの超音波霧化で生成したミストの粒径分布に類似性が示された。そこで、2.4 MHzでの超音波霧化により標的物質を含むミストを発生させ、オゾン含有ガスと接触させることで標的物質の酸化を行って分解速度を評価する。

7-2 内容と成果

(1) メチレンブルー分解実験の方法

標的物質としてはメチレンブルー（以降MBと表記）を選択し、試料溶液として0.1 mol/m³のMB水溶液を調製した。オゾン発生器に酸素を流通してオゾンガスを発生させ、空気で搬送されたミストとオゾンガスを混合して反応させた。実験装置の概略を図7-1に示す。霧化カラムに試料溶液を満たし、一定温度に制御した。カラム底部の2.4 MHzの超音波振動子(HM-2412、本多電子)を13 W

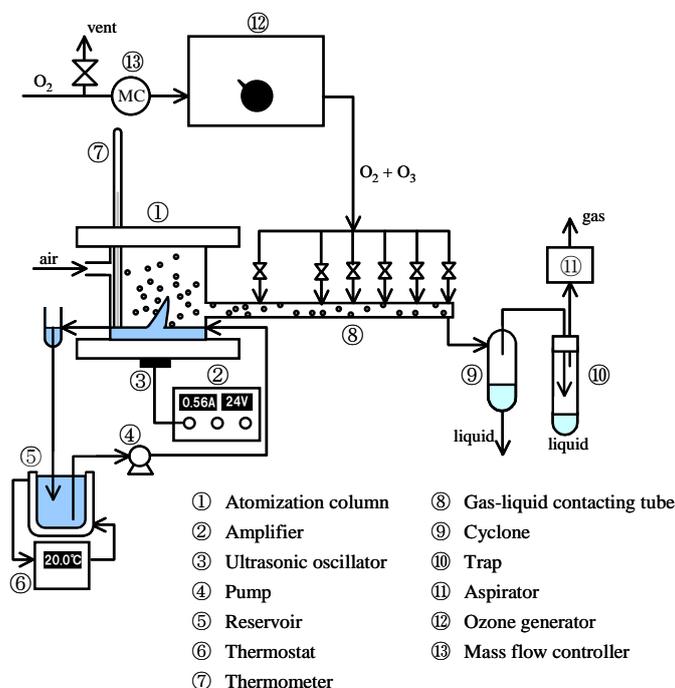


図 7-1 超音波霧化反応装置概略図

の投入電力で駆動させて液滴を生成した。アスピレーターにより装置内部を減圧し、カラムに液滴のキャリアーガスとして空気を流量 $1.9 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{s}$ で取り込んだ。液滴は気液接触管でオゾンガスと接触し、サイクロンへと導かれて気液分離された。液体は下部から回収され、気体はアスピレーターで吸引されて排出された。液温293 Kで2分間の操作を行い、回収液中のMB濃度を660 nmの吸光度より決定した。

7-3 まとめ

標的物質を霧化してオゾン含有ガスと接触させて標的物質を分解する場合には、非常に大きな比表面積が得られ、液中へのオゾン吸収速度が増大するため、迅速な分解が可能である。

第8章 モデル試験装置（小型）での評価試験

8-1 目的

第2章、第3章および第5章でも述べたように、粒径分布においても特段の変化は見られない。差異点があるとするならば1~5ミクロンメートルの領域で超音波霧化のミスト生成数（濃度）が多いことである。VOC成分のガス吸収を主たる目的としているので、ミスト粒径が小さいほど吸収表面積が大きくなるのでむしろ望ましいと考えている。少なくとも超音波霧化法よりも静電霧化法による粒径分布が小さい領域にあるようなので、ここではまず超音波霧化法を用いた脱臭装置を構成し、小型試験機を製作して脱臭試験を行い、その結果を静電霧化VOC対策装置設計へと反映させる。

8-2 内容と成果

VOC代表物質としてトルエン表8-1を使用した。図8-1は試験に使用した装置フローである。

表8-1 トルエンの主要な性質

特性	
分子式	C7H8 (C6H5CH3)
モル質量	92.14 g/mol
外見	無色透明の液体
密度	0.8669 g/mL, 液体
融点	-93 ° C
沸点	110.6 ° C
水への溶解度	0.47 g/l (20-25° C)

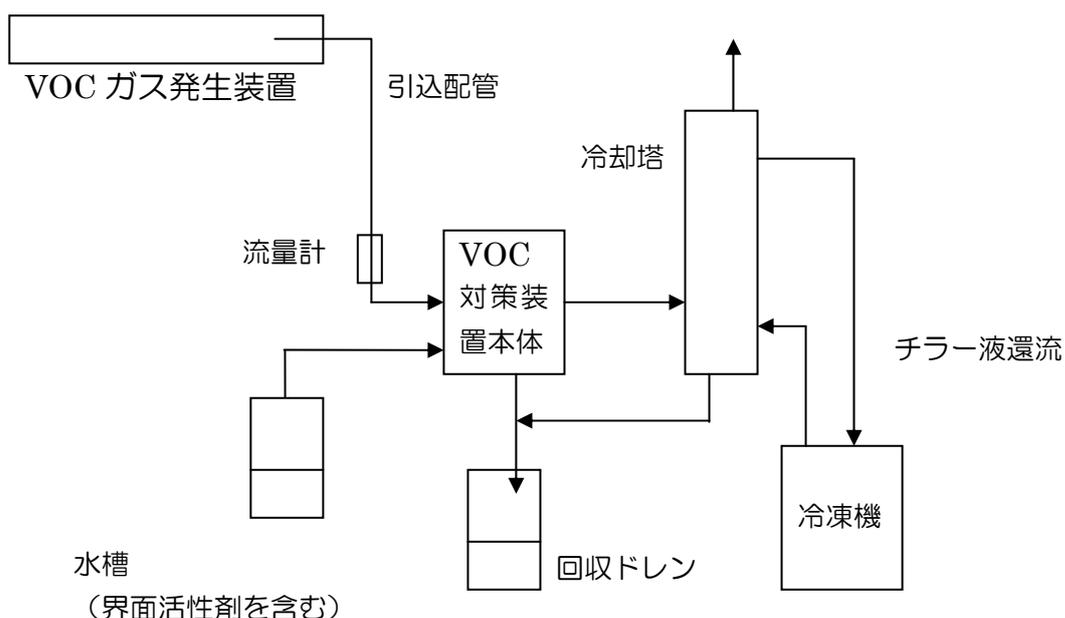


図8-1 モデル試験装置フロー

VOC対策装置の内部処理のフローを図8-2に示した。

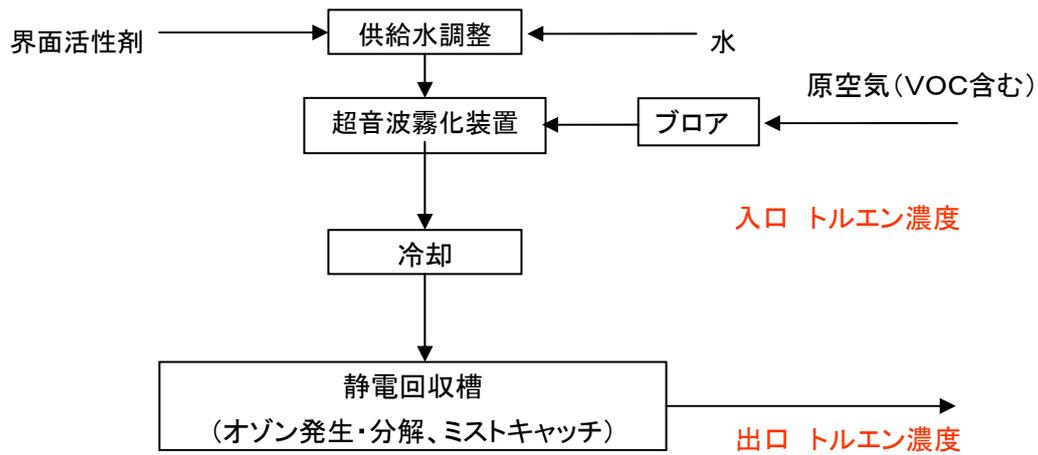


図8-2 超音波式VOC対策装置（モデル試験装置）内のフロー

8-3 まとめ

静電霧化法とほとんど変わらない粒径分布を持つ超音波霧化法によって想定されるパイロット試験機の必要要件を洗い出すべく、ビーカー規模で予備的にモデル試験を行った。その結果、界面活性剤としてPEGを使用し、冷却と併用しつつナノサイズの水ミスト表面にVOC（トルエン、酢酸エチル）を吸収させた後ミストを回収することによって、VOCを効率よく除去することができた。

またVOCの回収後の再飛散が大きな問題であり、回収したVOCおよび水が形成する液膜を速やかに隔離することが肝要であった。したがって、ミストの回収にあたって、サイクロンをはじめとするミスト捕集装置の機能の高さが重要であり、後で述べるサイクロン式冷却回収機はミストの捕集と冷却を同時に行うことを目標としている。

第9章 VOC対策装置のパイロット試験機での評価試験

9-1 目的

第8章で述べたように、十分小さな液滴を生成させ適切に選択した界面活性剤を選定すれば水に不要なVOCといえども回収・除去できる可能性はあることがわかった。そこで次いで第2章で開発した静電霧化式のみスト発生装置を用いてVOC対策装置を設計、製作し、VOC回収除去試験を行い、その対策装置の性能を評価する。

9-2 内容と成果

まず装置構成を示す。装置全体のフローを図9-1に示す。

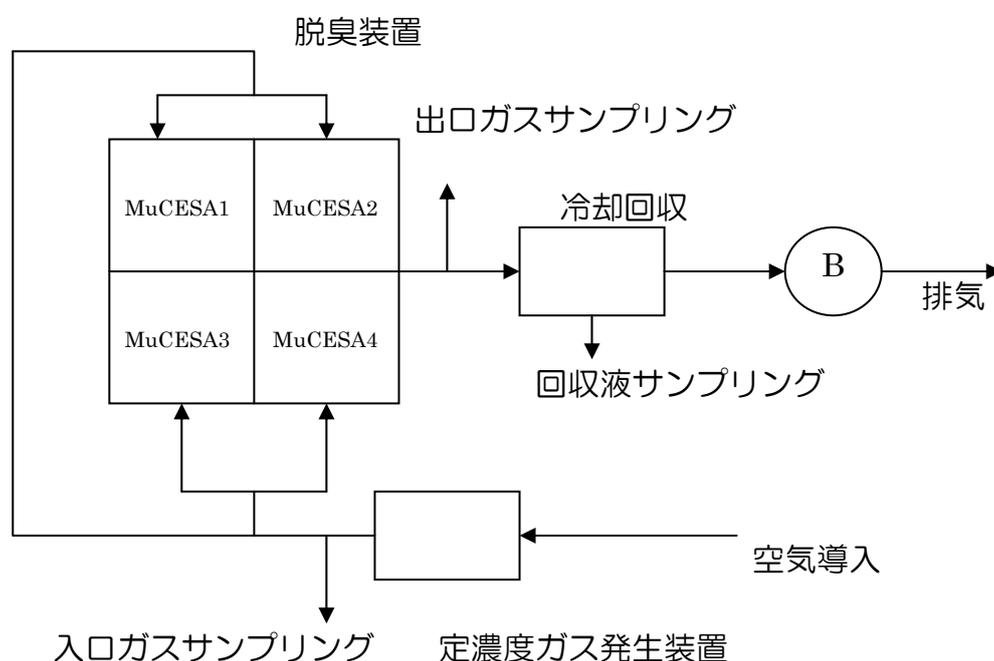


図9-1 VOC対策装置フロー（再掲：図4-1）

以降写真をあげつつ各構成機器の機能を説明する。

VOC除去性能を測定する上で制御した指標は表9-1の通りである。

表9-1 VOC除去装置の操作指標

操作変数	操作範囲
溶液温度（界面活性剤水溶液）	室温、60°C
VOCガス流速	40 or 100 L/min.
電圧	10 or 15 kV
界面活性剤の有無	PEG10,000
冷却の有無	+ or -（冷却型サイクロン）

9-2-1 VOC除去効率に及ぼすMuCESA構造の効果

VOC除去試験の結果を併せて掲載している。トルエンは、装置出口濃度が入口濃度を上回っており、装置内のどこかに回収したトルエンが対流してガス流れにさらされており、トルエンが一旦回収したものが再飛散していることを推測させる。回収部に改造の余地がある。

IPAは霧化槽1～3において極めて良好に回収できており、霧化槽4では稼働に何らかの不備があったと思われる。

酢エチは水への溶解度が低く回収困難なVOCの一種であるが、霧化槽1においては除去率が50%を越えており、その後の検証が求められるが先端部形状コーン以外の要因は考えにくいことから、コーン状の加工が好ましい可能性がある。

THFにおいても霧化槽1は60%近い除去率を示している。

霧化槽各列の最後は、トルエン以外の各VOC成分の炭素数をAREAにかけて合算したものであり、入口と出口に同様の処理を施している。これは装置に流入した炭素の数で加重をつけた除去効果を見たものであり、霧化槽1で80数%、霧化槽2で75%、霧化槽3で62%であった。

1-4加重合計とは、各VOC成分について霧化槽1～4までのAREA値に炭素数をかけて合計した濃度について除去率を見たものである。その結果、IPAは良好に回収できているが酢エチとTHFは30%程度の除去率である。トルエンはほとんど回収されていない。

9-3 まとめ

MuCESAを組み込んだ霧化槽を4種類用意し、それぞれにトルエン、IPA、酢エチ、THFをガス状にして供給し、除去効率を調べた。その結果条件を適切に選択すれば、IPAは90%以上、トルエンは40%弱、酢エチ70%程度、THFは70%強の除去効率を示した。界面活性剤の効果、冷却の効果は確認されたが、数十%の除去効率を求めるだけで良いのであれば、冷却は不要であると考えられる。また稼働電圧は、10kVでよく、15kVでは電圧を上げた効果が見られなかった。

トルエンの除去にはまだ問題があり、冷却回収用サイクロンの形状をよりいっそう改良して、再飛散をしない気液分離構造にする必要がある。

酢エチ程度の水への溶解性を示す物質であれば完全な除去でなく規制値以下にする目的であれば、MuCESAの規模、ガス供給量を最適に選択すれば本対策装置はその使用電力量を考慮した場合十分使用できると考える。

第10章 VOC回収装置における静電霧化法によるVOCガスの濃縮・精製法に関する試験

10-1 目的

前章までにMuCESAを組み込んだ霧化装置を使用して、効率的にVOCガスを水に吸収させることの可能性を示した。次いで一旦このようにして水を媒体としてVOCを回収したわけであるが、水の比率の方が圧倒的に高く回収したVOC溶液の濃度は必ずしも高くない。

一方繊維染工程は昼に稼働して、夜間の一部の時間帯には停止している可能性が高い。MuCESAを使用したVOC対策装置のメリットの一つは冒頭にも示したが、電気で稼働するために生物脱臭法や燃焼法と異なり、停止と起動が極めて速やかであることである。この特性をより活用するために、昼間はVOC対策装置として機能させ、夜間には回収したVOCを濃縮することができれば装置の稼働効率も上昇し、かつ償却可能性が大きく上昇する。あるいは、VOCを回収しつつ一方においてVOC再精製工程を同時に稼働させることができれば使用する回収用水の循環使用ができるので、外部に出すことになる廃水を最小化できる。

10-2 内容と成果

霧化分離装置は、第9章で示したMuCESAを組み込んだ霧化槽および冷却型サイクロンをそのまま使用して行った。実験方法は、次の手順を経て行った。使用した実験装置のフローを図10-1に示す。

- 1) 実験装置に送液するエタノールの溶液を調整する。
- 2) 溶液供給タンクにエタノール溶液をセットする。この時正確に初期重量を測定すると共に、エタノールの濃度を振動子気密度計（京都電子工業、DA505）を使用し、あらかじめエタノール水溶液の濃度と密度の関係から求めておいた検量線からエタノール濃度[wt.%]を特定した。
- 3) この溶液を静電霧化し、キャリアガス（空気）を100L/min. で通気しつつ生成ミストとキャリアガスをスタティックミキサーの通過によって良く混合し、気液分離装置をへてすり抜けた気体部分（微細ミストを含む）を冷却型サイクロン（2連）によって凝縮回収させた。
- 4) 霧化分離試験終了時点の、溶液供給タンク内の溶液重量とエタノール濃度を測定し、かつミストにならなかった上記気液分離装置の液側回収溶液の重量と濃度を測定して実験後のミストにならなかったエタノール重量を求めた。
- 5) 実験に用いたエタノールの濃度、冷却型サイクロンにおいて得られた凝縮回収液中のエタノール濃度、および次式を用いて得られたマスバランスから求めたミスト化した（液体として回収されなかった）画分の液体としての量とそのエタノールの濃度を評価した。

（マスバランスによるミスト中平均エタノール濃度の算出式）

$$Y_m = \{ W_1 X_1 - (W_2 X_2 + W_3 X_3) \} / \{ W_1 - (W_2 + W_3) \} \quad (9-1)$$

ここで、

Y_m : ミスト中の平均エタノール濃度 [wt.%]

W_1, W_2, W_3 : 溶液タンク内の初期重量、終了時重量、および気液分離装置で回収された液重量 [g]

X_1, X_2, X_3 : 溶液タンク内初期、終了時、および気液分離装置で回収された溶液中の各エタノール濃度[wt.%]

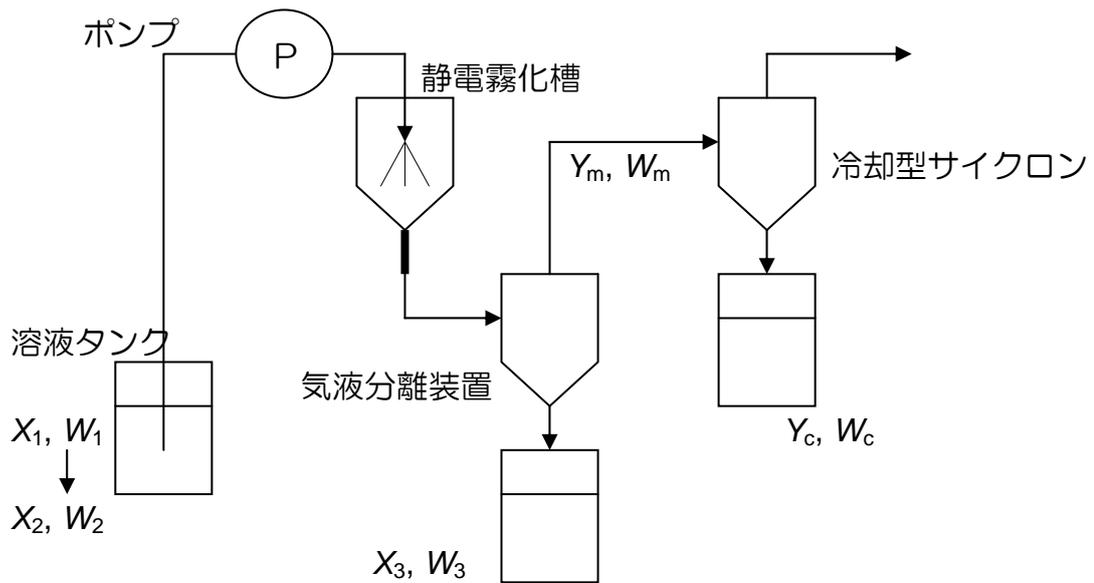


図10-1 静電霧化分離実験装置フロー

加えて、各アルコール水溶液の濃度ごとに実験中のミスト粒径分布をパーティクルカウンターにて測定した。

10-3 まとめ

静電霧化分離法による分離濃縮法を確立するためにMuCESAを組み込んだ霧化槽を製作し、分離試験を行いこの時の生成ミスト中のエタノール濃度、所要電力量、0.3 μ m~5 μ mの範囲のミスト粒径およびその密度を測定した。下記の実験結果を得た。

- 1) 超音波霧化分離と同様、静電霧化分離においても良好な分離結果が得られ、霧化前の溶液の濃度以上の回収液が得られると共に、マスバランス法によってミスト中の平均エタノール濃度を求めたところ、回収液を越える濃度のミストが発生していることが示された。
- 2) 静電霧化分離法は超音波霧化分離法と比較して、電力供給法が簡単で各ユニットに回路が不要でかつ溶液供給が簡単でコントロールできるなどの装置コスト上のメリットがある。
- 3) 粒径分布はエタノール濃度が低いほど大きなミストが生成されており、10%以上の高濃度領域ではX線などのより小さな粒径領域の観測結果が要望される。

この静電霧化分離法は、その装置のシンプルさと消費電力量の少なさから、今後より詳細な条件検討とスケールアップによる実証的確認が産業上の競争力や環境装置の普及の観点から強く要望される。

第11章 全体総括

静電霧化を用いたVOC回収対策装置および分離装置を開発するために、多チャンネル式静電霧化装置：MuCESAを開発・製作すると共に、その条件検討を行い持続的に微小な液滴を霧化可能な構造を見いだした。この装置をVOC回収装置に組み込んでVOC回収除去試験を行うと共に、VOC濃縮分離装置の設計・制作を行い分離試験を試みた。

その結果下記の実験結果、評価結果を得た。

1. キャピラリー数55本のMuCESAを作成し、性能を評価した。
 - 1) 液体および電気を多数のMuCESAに同時に供給できた。
 - 2) キャピラリー内径は小さいほどミスト粒径が小さくなったが、必要圧力が増した。
(0.2MPa=>0.6MPa)
 - 3) 先端形状はフラットでもよい。
 - 4) 対向電極は金網状が望ましい。
 - 5) 最大の霧化速度は387g/h/MuCESAであり、キャピラリーあたり約7gであった。
 - 6) 1kg/h/unitを越える霧化速度を得るためには150本ほどのキャピラリーを集積する必要がある。
 - 7) 可視光領域のミスト粒径はキャピラリー内径に強く影響を受けた。
 - 8) 霧化量と可視領域の粒径から0.3um未満のナノ液滴が多数生成していることが予想された。
 - 9) 液温の上昇により生成ミスト数を増加させる。
 - 10) キャリアガスの導入によりミスト数が減少する。
 - 11) 単針構造の静電霧化において、0.3um~5umの領域のミスト粒径を調査したところ、水においては電圧の影響がやや小さく、エタノールにおいては電圧が小さいほど粒子数が増す傾向が見られた。
 - 12) 同上、正電圧印加と負電圧印加で粒子生成の傾向が異なり、負電圧印加ではエタノールにおいて生成数が多く、正電圧印加では水において生成数が多くなった。
 - 13) 同上、電圧をあげるとマイクロドロプレットの生成数が減少し、ナノドロプレットの生成割合が増す。
 - 14) 同上、エタノールの濃度を変化させると40wt.%付近でナノ領域の生成数が最大となり、濃度がこれ以上増すと観察限界以下のナノ領域のミスト生成が支配的になるようであった。
 - 15) X線小角散乱法による分析の結果、超音波霧化と静電霧化のミスト粒径プロファイルは極めて似ており、いずれも水はマイクロ領域、エタノールはナノ領域のミストが生成していた。
 - 16) 静電電圧を上げるとミスト粒径が小さくなる。
 - 17) 網状円環状の対向電極はナノ領域ミストの生成数を増加させる。
 - 18) 非理想性を大きくさせる溶質の添加はミストの発生量を増やす。
2. VOC回収対策装置を構築し、次のような結果を得た。
 - 1) 予備試験としてビーカースケールの超音波ミストによるトルエンと酢エチの回収除去試験を行った結果、界面活性剤と冷却の併用により90%以上の除去率を確認した。この時、一旦回収したVOCの再飛散の対策が除去率増大に効果的であった。
 - 2) Fluentを用いたCFD解析の結果、サイクロンに進入してきたミストの軌跡とそのミストにかかる力を算出することができた。その結果として最適なサイクロン形状を提案した。
 - 3) トルエンの水による回収除去は困難であり、IPAやTHFは比較的容易であった。
 - 4) オゾンによるミスト表層の分解速度を速度論的に評価した結果、非表面積の増加により液中へのオゾンの溶解速度が増大するため迅速な分解が可能となる。

5) パイロットスケールのVOC回収除去装置を製作し、VOC除去試験を行った。その結果条件を適切に選択すれば、IPAは90%以上、トルエンは40%弱、酢エチ70%程度、THFは70%強の除去効率を示した。界面活性剤の効果、冷却の効果は確認されたが、数十%の除去効率を求めただけで良いのであれば、冷却は不要であると考えられる。また稼働電圧は、10kVでよく、15kVでは電圧を上げた効果が見られなかった。トルエンの除去にはまだ問題があり、冷却回収用サイクロンの形状をよりいっそう改良して、再飛散をしない気液分離構造にする必要がある。

3. VOC濃縮精製を行うための静電霧化分離方式の分離装置を構築し、VOCの分離試験を行った。その結果、下記の結果を得た。

- 1) 超音波霧化分離と同様、静電霧化分離においても良好な分離結果が得られ、霧化前の溶液の濃度以上の回収液が得られると共に、マスバランス法によってミスト中の平均エタノール濃度を求めたところ、回収液を越える濃度のミストが発生していることが示された。
- 2) 静電霧化分離法は超音波霧化分離法と比較して、電力供給法が簡単で各ユニットに回路が不要でかつ溶液供給が簡単でコントロールできるなどの装置コスト上のメリットがある。
- 3) 粒径分布はエタノール濃度が低いほど大きなミストが生成されており、10%以上の高濃度領域ではX線などのより小さな粒径領域の観測結果が要望される。

この静電霧化分離法は、その装置のシンプルさと消費電力量の少なさから、今後より詳細な条件検討とスケールアップによる実証的確認が産業上の競争力や環境装置の普及の観点から強く要望される。