

平成 24-26 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「大風量低濃度排ガス用直接加熱式吸着回収装置の研究開発」

研究開発成果等報告書

平成 27 年 3 月

委託者 近畿経済産業局

委託先 一般財団法人 関西環境管理技術センター

目 次

第1章 研究開発の目的と概要	1
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	2
1-4 当該研究開発の連絡窓口	3
第2章 研究の内容と成果	4
【1】磁気発熱八ニカムの開発	4
【1-1】八ニカム基材の開発	4
【1-2】八ニカム基材への吸着剤担持法	9
【2】大風量低濃度吸着回収システムの開発	13
【2-1】30m ³ /min 規模のローター式装置の試作	13
【2-2】回収効率の向上のための操業条件と装置構成の最適化	14
【3】模擬 VOC 排ガスでの実証試験	19
【3-1】長時間連続試験	19
第3章 全体総括	20

第1章 研究開発の目的と概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

多量の VOC を排出する塗装工程は排ガス風量が大きく濃度が低いため、高効率の除去が困難である。本研究開発の目的は、VOC 排出削減の取組みが遅れている塗装ブースの大風量低濃度の排出ガスを対象として、ハニカムローター式濃縮装置をベースに、ハニカムローター自身を内部から発熱させることによって VOC を直接液化回収する全く新しい吸着回収装置を開発することとしている。

研究の目標として、当面、実用最小規模の 30 m³/min クラスのローター式吸着回収装置を目指し、VOC 除去率は 90%以上で、設置スペースは 3 m²程度、イニシャルコストは 1,000 万円程度を目指している。

背景

- 揮発性有機化合物(VOC)は、地球環境汚染、地域環境汚染を引き起こすとして問題となっており、更なる排出低減が求められている。
- 最大の排出源は塗装(図1)。その内の9割が中小塗装工業。
- 塗装ブース排ガスは低濃度かつ大風量のため取組みが遅れ。



図1 VOC排出割合(H22年度)

本研究のイメージ

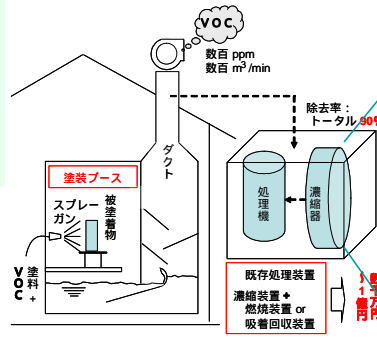


図2a 塗装ブースからのVOC排出と既存処理装置

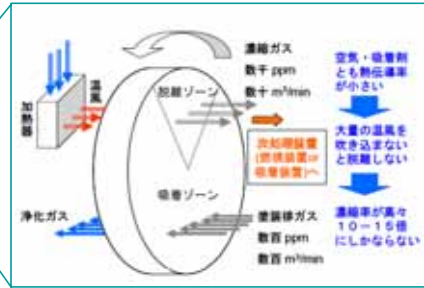


図2b 既存濃縮装置(ハニカムローター)の問題点

提案技術

- ハニカムローター式濃縮装置をベース。
- ハニカムローター自身を内部から発熱させる。
- 磁気発熱ハニカム + トランスパース方式の高周波誘導加熱**
- これによってVOCを直接液化回収する全く新しい吸着回収装置を開発する。

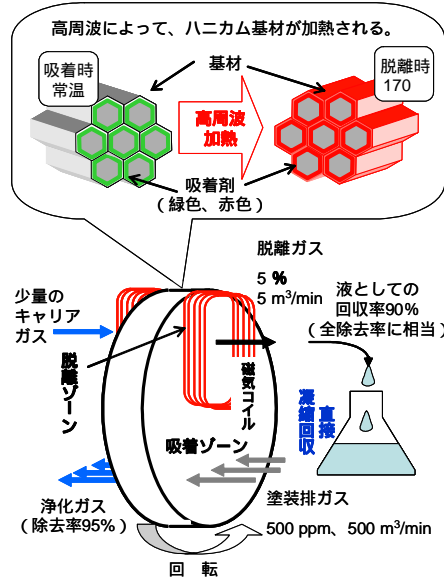


図3 新規ローター式吸着回収装置

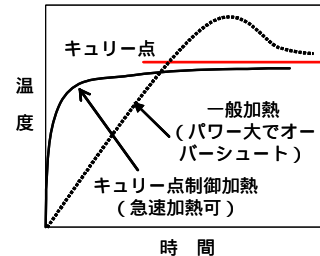


図4 キュリー点制御

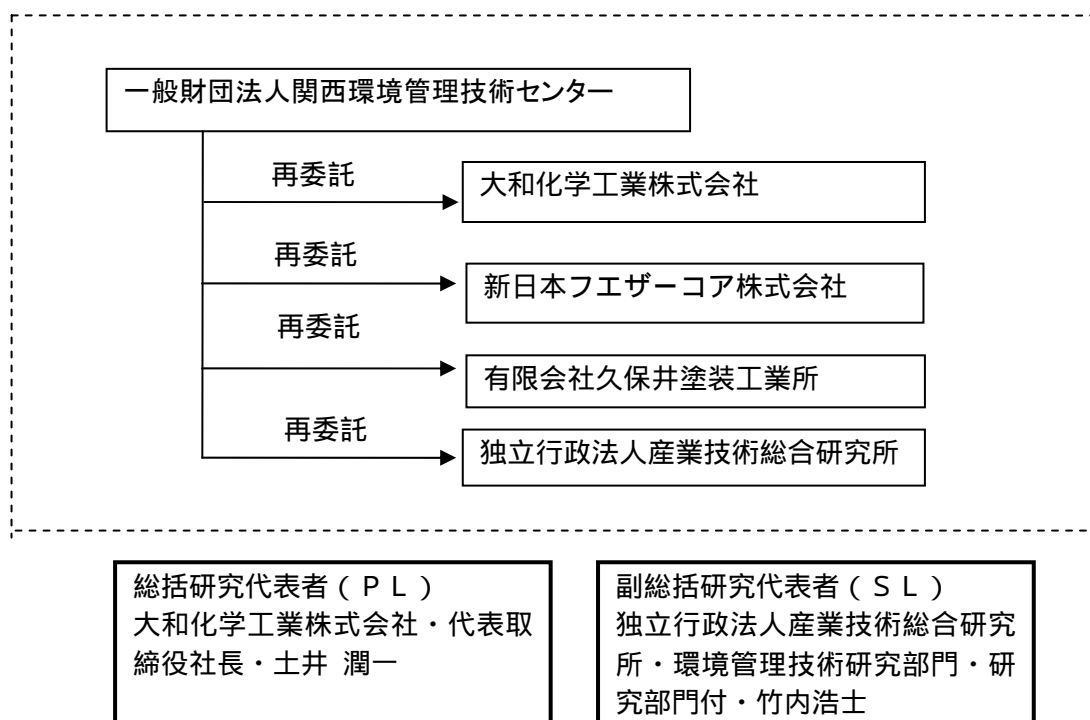
- 磁性体のキュリー点を利用した高周波加熱で、大きなパワーをかけてもキュリー点を超えないことを利用するもので、急速加熱が可能

開発目標

- 処理風量: 30 m³/min (将来的には300 m³/min)
- 処理濃度: 300 ~ 500 ppm
- 除去(回収)率: 90%以上
- 設置面積: 3 m² (30 m³/minに対して)
- イニシャルコスト: 1,000万円 (30 m³/min) (1,800万円 (150 m³/min)、2,500万円 (300 m³/min))

1-2 研究体制

研究体制は、以下に示す通りである。



1-3 成果概要

VOC の更なる排出低減が求められている。最も多量の VOC を排出する塗装工程は排ガス風量が大きく濃度が低いので除去処理の前に濃縮する必要があるが、ハニカムローター式濃縮装置は温風で脱離するため濃縮率が上がらない。本研究開発では、ハニカムローター自身を内部から発熱させることによって最小限のキャリアーガスで脱離させ、これによって濃縮率を飛躍的に高め、VOC を直接液化回収除去する省エネで省スペースなシステムを構築する。

これを実現するために以下の実験を行った

- 【1】従来技術の温風加熱に替わる効果的な直接加熱を達成するための磁気発熱ハニカムの開発
- 【2】前記の成果を組み込んだ大風量低濃度排ガス用吸着回収システムの開発
- 【3】模擬VOC排ガスでの実証試験

得られた成果の概要は以下の通りである。

【1】磁気発熱ハニカムの開発

高周波磁界で発熱するハニカム素材として種々の磁性合金箔を調査し、また実験的に検討した結果、長尺の箔状で流通している素材として今プロジェクトでは SUS430 を選定した。

次いで、高周波磁界で一様に発熱するハニカムの構造として、渦巻き型構造は不適で平行平板型が優れていることを磁界シミュレーション、並びに、ラボスケールの実験的研究の両面から見出した。これを大型のハニカムローターとして実現するために4分割ハニカムユニットを組み合わせる構造を考案した。

また、ハニカム素材である金属箔上に吸着剤を担持するための方法を検討し、ゼオライト吸着剤の場合にマグネシア系プライマーとシリカ系バインダーを用いる方法を見出し、これを基にハニカムローターにゼオライトを担持した。

さらに、ラボスケールの吸脱着試験装置を作成し、ゼオライトを担持した平行平板型ハニカムを用いて模擬 VOC ガスの吸脱着試験を行い、高周波加熱脱離のパワー依存性や吸

着量依存性などローター式吸着回収試験装置の操作条件の構築に役立つデータが得られた。

【2】大風量低濃度吸着回収システムの開発

平成 24 年度には、八ニカム基材を円周上に巻いた非担持八ニカムローターを作成したが自重の影響により形状の維持が困難であった。そのため、平成 25 年度にはローターを 4 分割しそれぞれの筐体にベークライトを用いた平行平板型のローターを完成させた。

ローター格納機については、当初箱形状でローター全体を密閉する方式を採っていたが、八ニカム基材の若干のずれに対応するために、八ニカムローターの表面部分で密閉する方式に変更し、密閉に必要なパッキンを取り付ける部分はスライドし調節が可能な形状としてシール性を高めた。

八ニカムローターの加熱試験においては、平成 25 年度に確認された格納機フレーム等の局部的加熱、また平成 26 年度には八ニカムの火花放電様現象に遭遇したが、それぞれ対策を立案・実行し、これまでに八ニカムローターを長時間安定的に加熱できる状態となった。一方、種々の条件におけるローター加熱試験においては、ローター部位によって温度上昇ムラが存在することがわかった。対策として IR 温度測定器によるローターの温度測定と制御器による高周波電源出力の PID 制御に着手したが、温度ムラを効果的に解消するには至っていない。

トルエンを用いた模擬 VOC 排ガスによる吸脱着試験においては、VOC 除去率 30%程度・濃縮率 5 倍程度に留まっている。

【3】模擬 VOC 排ガスでの実証試験

吸脱着試験に着手したものの、吸着時の VOC 除去率が低く脱着に関しても液化回収できる濃縮率に達しなかったため、長時間の吸脱着試験に取り組むには至らなかった。

一方、長時間の加熱試験に使用した八ニカムローターを分解し点検確認を行ったが、火花放電様現象によるものと見られる痕跡は確認されなかったため、これまでに講じた対策に一定の効果があったものと判断される。

【特許出願】1 件 特願 2015-040328 : 「揮発性有機化合物濃縮装置、揮発性有機化合物回収装置、及び、揮発性有機化合物濃縮装置用ローター」

1-4 当該研究開発の連絡窓口

一般財団法人関西環境管理技術センター

〒550-0021 大阪府大阪市西区川口2丁目9番地10号

TEL 06-6583-3262 (代)

FAX 06-6583-3274

担当：越智 和逸 (kannsai_kannri@ematec.or.jp)

第2章 研究の内容と成果

【1】磁気発熱ハニカムの開発

【1-1】ハニカム基材の開発

1) 技術目標

種々の磁性合金及びそのハニカム化法の中から効率的な発熱ができる素材・加工法を見出す。また、エネルギー効率をコイルの間隔(ハニカムローターの厚み)の関数として明らかにする。

2) ハニカム素材の選定

高周波磁界下では磁性体はヒステリシス損失および渦電流損失によって発熱するがどちらの損失も磁性体固有のキュリー点を境に発熱しやすさが大きく変わるので、言わばキュリー点で自律的な温度制御ができることになる。本プロジェクトも可能な限り脱離温度に対応したキュリー点を持つ素材でハニカムを構成したいと考え、素材の選定に取り掛かった。

表 2-1-1 に 20 ~ 50 μm 厚の箔の形で今回入手した磁性合金とその性質を示す。

表 2-1-1 入手しやすい磁性金属・合金箔

試料	特徴・用途等	主な組成 (%)	密度 (g/cm^3)	キュリー点 ($^{\circ}\text{C}$)
スーパーインバー	低膨張率合金	Ni 31, Co 4-6, Fe 63	8.2	258
42 インバー	ガラスに近い膨張率	Ni+Co 41-43, Fe 57	8.2	336
ニッケル		Ni >99	8.9	357
78 パーマロイ<PC>	高透磁率合金	Ni+Co 70-80, Mo 4, Fe 20-30	8.6	372
45 パーマロイ<PB>	高透磁率合金	Ni+Co 40-50, Fe 50-60	8.25	425
コパール	ガラス封入用材料	Ni 29, Co 17, Fe 53	8.5	433
SUS430		Cr 17, Fe 82	7.75	698

(ニラコ カタログ¹⁾より。また、キュリー点の値は産業技術総合研究所による実測(未発表))

また、箔以外の形状の素材も含めて産業技術総合研究所で実測した飽和磁化とキュリー点のプロットをそれぞれ図 2-1-1 に示す。

表 2-1-1、図 2-1-1 に見られるように、脱離温度(150 ~ 200 程度)に対応した適度なキュリー点をもつ素材はいくつか存在する。しかし、長尺の箔の状態で入手できるかどうかと素材価格が開発装置の目標価格から見て妥当なものかどうかを検討して行かねばならない。

図2-1-1における F170 ~ F255の一連の合金は公称キュリー点が170 ~ 255 で、脱離温度に近い期待できる。これは、分析装置の一種であるキュリーポイントパイロライザーのパイロホイールとして用いられ、分析試料をこの箔に包んで高周波で急速加熱するために使用されている²⁾。50 μm 程度の箔状で販売されているが分析用ということもあって極めて高価である。

SUS430 の場合は流通量も多く、また、ニッケルを含有していないので価格の面では要求を満たしているがキュリー点は700 と高いためキュリー点温度制御は期待できない。その点は、次善の策として操業方法の工夫(例えばローターを断続回転にしてフィードバック制御を取り入れる等)で補う等の可能性を探る必要が有ろう。42 インバーについては、300mm 幅で 2km 程度の長尺ものについて 8800 円/kg 程度を提示する業者が一社あったがこの価格で装置化が可能かどうか上記の操業上の工夫の成否を勘案しつつ検討していくこととしたい。

Cr 20%-Al 5%を含むステンレススチールは一度 1000 $^{\circ}\text{C}$ 程度以上に加熱すると含まれる Al が一部酸化されて表面に酸化皮膜を形成し、これが触媒担体である γ -アルミナと親和性が高いということで、触媒担持用ステンレススチールとして用いられている。ただし、磁気特性に関しては文献に記載が無く、手元で測定することも現状では容易でない。本プロジェクトへの適用可能性の観点では、幅広の SUS 箔を

1000℃程度に加熱することは専用の炉を必要とし、製造エネルギーコストも無視できないという問題点がある。

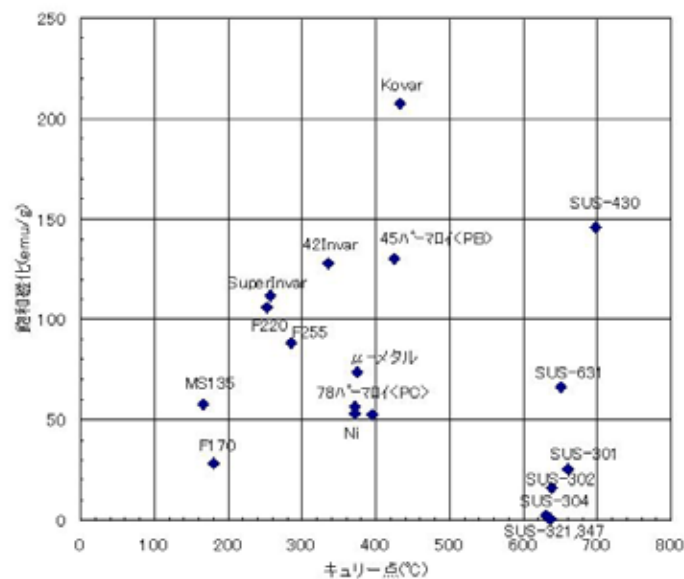


図 2-1-1 市販磁性合金の飽和磁化とキュリー点のプロット

F170,F220,F255:日本分析工業 パイロヒール, MS-135:日立金属 感温磁性材料,
 μ-メタル:磁気シールド材料(Ni 77%, Fe 16%, Cu 5.5%)
 理研電子製 振動試料型磁力計 BHV-55 にて測定 (4 kOe における磁化)。

実際に、表 2-1-1 の各種合金については磁気発熱実験も行い、各種磁性合金の発熱性の傾向を明らかにしているが、結論として、今プロジェクトにおいては入手容易性および価格の観点から SUS430 で進めることとした。今後、本装置が上市された後も、より良いハニカム素材の探索は、効率アップ・省エネルギーにも繋がるので是非とも進めていく必要がある。

3) ハニカム構造の基礎的検討

高周波磁界で一様に発熱するハニカムの構造を見出すために、実験・理論の両面で検討を進めた。理論的検討には有限要素法による電磁界シミュレーションソフトウェア ANSYS/Emag を用いた調和磁場解析を行った。実験的には、コルゲート形状(ダンボール断面形状)に成型した SUS430 箔製の試作渦巻状ハニカム、及び試作平行平板型ハニカムを用いて、一対の磁気コイルの中間に設置し、そのトランスバース型磁界の下で発熱特性を調べた。磁気コイルと試作ハニカムのセットアップ状況を図 2-1-2 に示す。

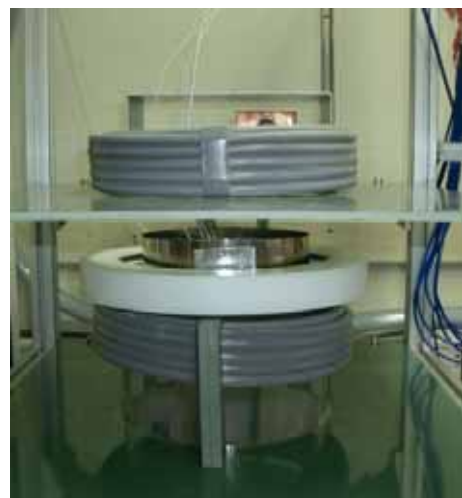


図 2-1-2 磁気発熱試験状況

渦巻き型ハニカムと平行平板型ハニカムの発熱分布:

各々のハニカムの発熱実験時の熱画像を図 2-1-3 に示す。各々上から、可視画像、熱画像、熱画像中の一点鎖線に沿った温度プロファイルである。

図より、トランスバース型磁界中で渦巻き型ハニカムには極端な温度差が発生していることがわかった。これは、図示していないがコイルとハニカムの軸をずらしてみても同様で、コイル内の、渦巻き型ハニカムの端の部分しか発熱しない。

一方、平行平板型ハニカムの場合はほぼ一様に発熱することがわかった。図中最下段の温度プロファイルに見えるように、枠のすぐ近くから急激に立ち上がって、ほぼ一定温度になっていることがわかる。

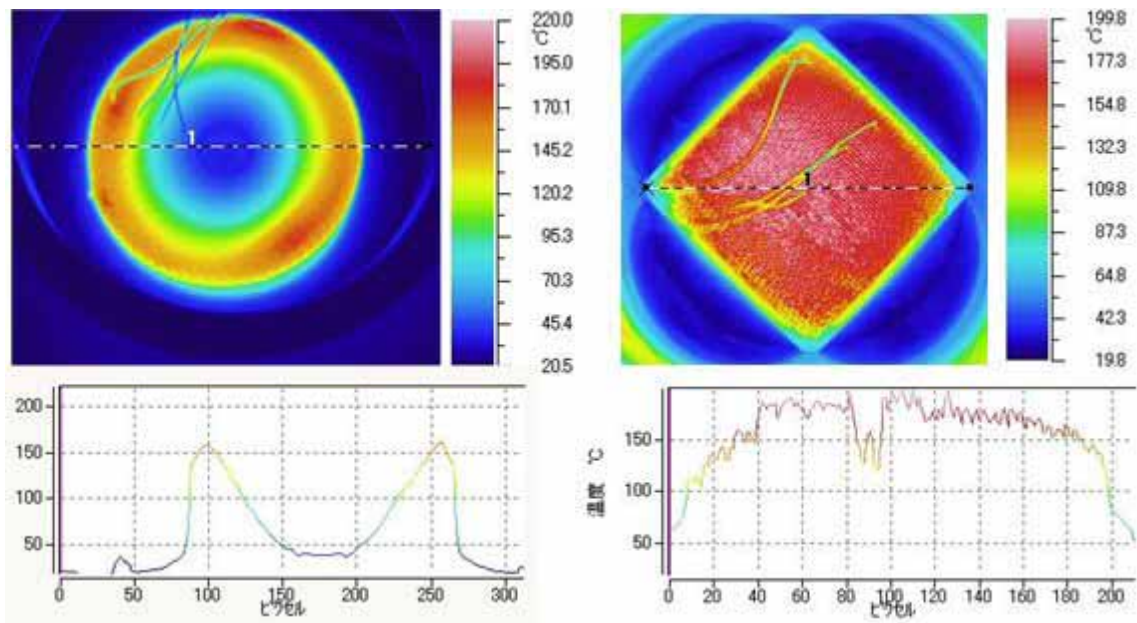
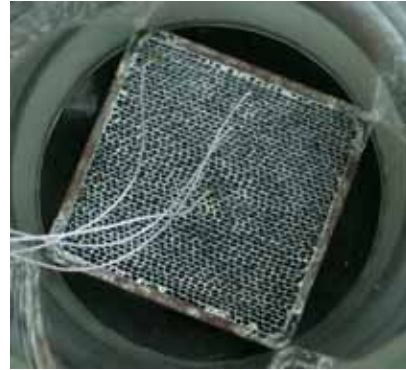


図 2-1-3 渦巻き型ハニカム(左)と平行平板型ハニカム(右)の熱画像

次いで、この現象を電磁界シミュレーションで検証した。

磁気コイルはローター式吸着回収試験装置用のものでモデル化した。一对の矩形状 400mm×700mm のコイルである。ハニカムの厚み方向は 300mm とした。渦巻き型ハニカムのモデルとしては四重の円筒とし、各々の円筒の厚み、及び平行平板型ハニカムの基材の厚さは 10mm とした。これは用いた PC のパワーの限界でメッシュの密度に制約があるため、これ以上薄くできなかったことによる。それぞれの三次元シミュレーション結果からジュール発熱分布をプロットしたものが図 2-1-4、図 2-1-5 である。計算は 1/4 モデルで行ったが、拡張表示機能を用いてフルサイズで表示してある。

図より、円筒の場合には外周のコイルに近い端部のみしか発熱していないことがわかる。一方、図 2-1-5 の場合には中央付近も発熱しているのがわかる。

このように、実験・理論の両面から平行平板型の磁性体構造が一様加熱に適していると言えることができる。

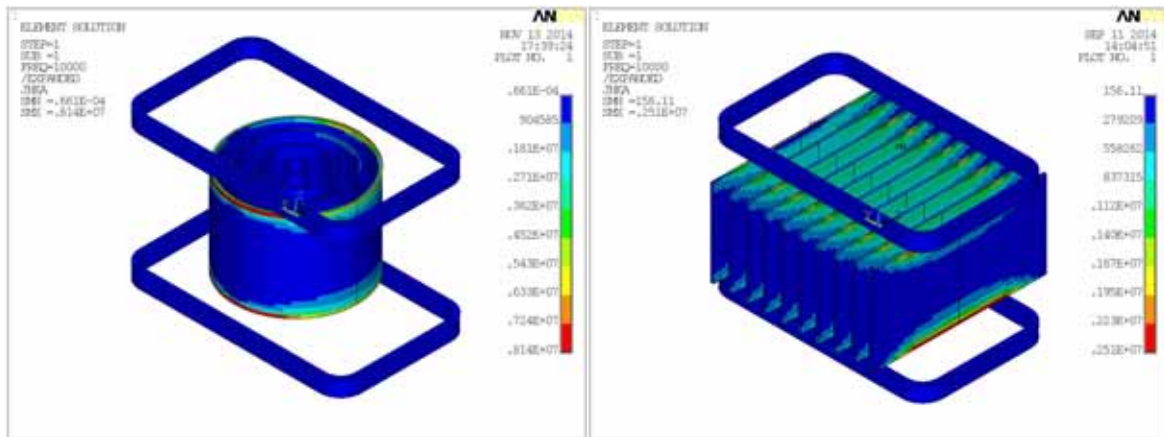


図 2-1-4 4重円筒磁性体のジュール発熱分布 図 2-1-5 磁性平行平板のジュール発熱分布

なお、上で平行平板型構造が一様発熱に有効と述べたが、平行平板の終端部の構造も重要であることがわかった。図 2-1-6 に平行平板の終端に同じ磁性板を電氣的に接触するように配置した場合のジュール発熱分布のプロットを示した。この場合には外周の端部のみしか発熱していない。一方、この終端板を平行平板から僅かに離して配置すると図 2-1-7 のように中央部も良く発熱するようになることがわかる。

このことは、磁気コイルに沿った周状に誘導電流が流れにくい構造になっていると、高周波磁界がより内部に浸透することによって内部も磁気加熱されることによるのではないかと考えている。

実際の構造体の作成には、終端板の間に絶縁材を介在させるか、または終端板を絶縁体で構成すればよい。

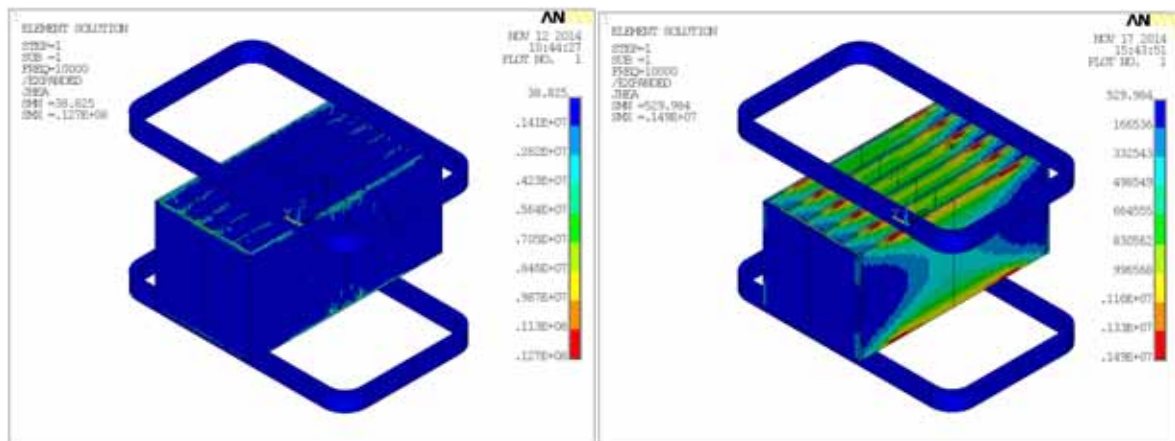


図 2-1-6 平行平板の終端板を接触させた場合のジュール発熱分布 図 2-1-7 平行平板の終端板を僅かに離した場合のジュール発熱分布

コイル間隔依存性：

実験的にコイル間距離依存性を測定するために、コイル間隔を 60～180mm に変えて試作ハニカムの発熱試験を行い、200℃に昇温・維持するために必要な電流値を計測した。また、実測結果と比較するために ANSYS/Emag によってシミュレーションを行った。

その結果、共振周波数は若干変化するもののほとんど一定であった。高周波電流はほぼ直線的に増加した。パワーは高周波電流の二乗に効いてくるようで、一連の測定の範囲で数倍の開きがあることがわかった。このことからローター式吸着回収試験装置においても可能な限りコイル間隔は狭めるべきであると言うことができる。

4) ローター式吸着回収試験装置用のハニカム構造の検討

(1) 平板積層型ユニットの提案

ハニカム構造に関して平成 24 年度には渦巻き型を試みたが、コルゲーション部とライナー部の巻取りを連続で行うため、ある巻径を超えるとコルゲーション部分の変形が起きてしまい、ローター部にズレが生じてしまうという問題点が生じていた。その解決のため検討を行なった結果、ローター部分を分割構造にして各々にコルゲーション部とライナー部を平板状に積層することにより諸問題の解決を図ることとした。こうすることによって、ハニカム基材への吸着剤の担持が連続作業でなくなるため内製にて作業できること、基礎的な検討から得られた結論である一様加熱に有利であることなどの利点も見込まれる。ローターの分割数については4分割とした。

具体的な実現方法は、4分割収納ユニットについてはローター回転軸中心から芯がずれたハニカム収納ユニット形状とした(図 2-1-8 参照)。図の右側は基本ユニット1/4個、左側は組立て図である。

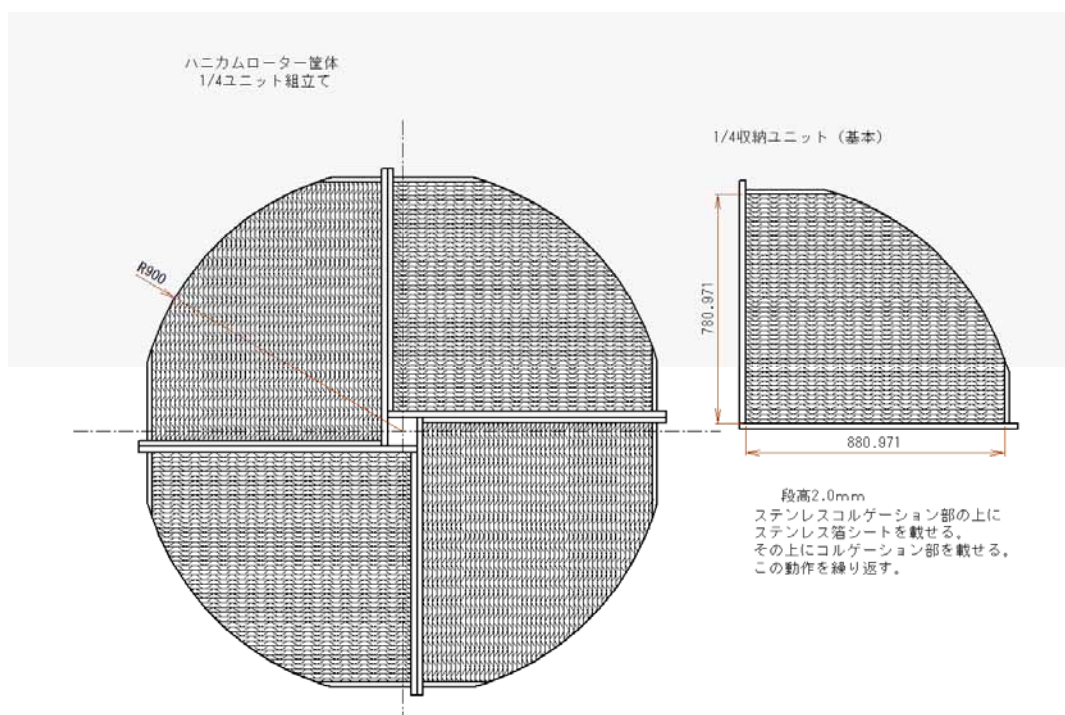


図 2-1-8 提案した平板積層型 4 分割ハニカム吸着器模式図

(2) 4 分割ユニットの積層

ベークライトと SUS304 で作製された収納ユニットへのハニカム部積層については、コルゲーション部を最初に敷き次に平シートのライナー部を載せる、次いで、ライナー部の上にコルゲーション部を載せる、という作業を繰り返し、所定の高さ(枚数)を積み上げる。

所定枚数は一つのユニットについて約 900 枚である。900 枚の根拠は R=900mm、段高さ 2.0 mm、ライナー部厚み 25 μ m をベースとして算出した。

一ユニットについて積層・収納した結果が図 2-1-9 である。

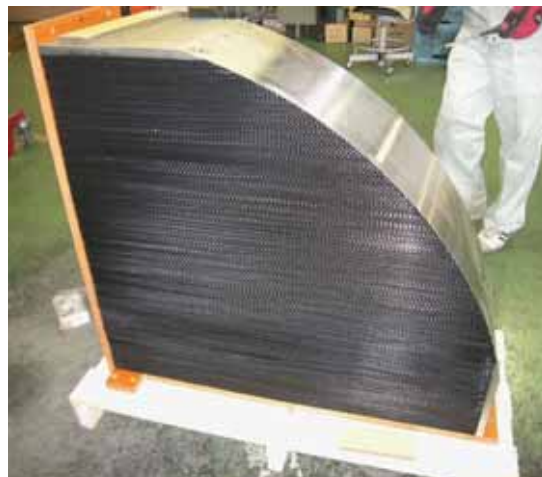


図 2-1-9 ハニカム積層結果

5) まとめ

高周波磁界で発熱するハニカム素材として種々の磁性合金箔を調査し、また実験的に検討した結果、長尺の箔状で流通している素材として今プロジェクトでは SUS430 を選定した。

次いで、高周波磁界で一様に発熱するハニカムの構造として、渦巻き型構造は不適で平行平板型が優れていることを磁界シミュレーション、並びに、ラボスケールの実験的研究の両面から見出した。これを大型のハニカムローターとして実現するために4分割ハニカムユニットを組み合わせる構造を考案した。

【1-2】ハニカム基材への吸着剤担持法

1) 技術目標

加熱冷却の繰返しに耐える吸着剤の厚肉コーティング法を開発する。また、吸着特性は原料吸着剤粉末の 70%以上を維持することを目指してバインダー等担持法を選定する。

2) 吸着剤担持方法

上記の目標を達成するために、主に湿式の担持方法をピーカー実験により検討した。当初ハニカム加工前に担持する方針としていたが、【1-1】でローターを4分割したことにより、ハニカム加工後の担持が可能となり、これにより、担持法に課せられる強度の要件が緩くなったため、ハニカム吸着器の担持はコルゲート形状に加工してから内製にて行うこととした。これに付随して、硬化処理温度は通常の乾燥炉で可能なように熱処理温度が 150 程度以下であることという制約の下で探索した。

吸着剤としてはユニオン昭和の疎水性ゼオライト USKY-790 を主に対象とし、活性炭については和光純薬の試薬特級を用いて試行的に検討した。

ゼオライトの担持法について、計 15 種類の無機接着剤、無機バインダー、耐熱性有機接着剤を検討候補とした。接着剤に関しては、吸着剤のバインダーとしての使用方法と、磁性金属上に吸着剤 + バインダーが付着しやすくするためのプライマーとしての使用方法とを想定した。

熱的・機械的特性の評価法の一つとして、試験試料の中から有望そうなものについては熱サイクル試験を行った。これは、担持後のゼオライトは短時間で昇温と冷却が繰り返されることになるため、あらかじめそのような熱衝撃に対する耐性を試験してみたものである。電気炉を用い、室温から 200 まで 30 分で昇温し、1 分間保持のち室温まで冷却する。なお、実際には電気炉のオーバーシュートのため、最高温度は 216 に達する。冷却後ピンセットによる引っ掻き試験、並びに機械的衝撃として爪で弾き、その減量を記録する。これを 10 回繰り返して総減量で評価した。

種々試行錯誤的に探索した結果、SUS430 箔上にはやはりプライマーを介してゼオライトを担持させるのが好ましいという結論になり、プライマーとしてマグネシア系のセラマボンド#571(アテムコ社製)、バインダーとしてスノーテックス-O(日産化学)が最良の結果が得られた。硬化処理温度は 150℃以下で、比表面積を測定したところ、原料吸着剤粉末の 82%と、目標値 70%以上を維持していた。

なお、活性炭用のバインダーとしては、十分検討が進まなかったが、有機バインダーの一種のスミカフレックス 752(住化ケムテックス)が有望との感触を得ている。

3) ローター式吸着回収試験装置用のハニカムへのゼオライト担持

2)で作成されたレシピに基づき、現場での細かな工夫も加えてプライマー加工、及びゼオライト担持を行った。塗布後の写真を図 2-1-10、11 に示す。



図 2-1-10 ゼオライト塗布後(全景)

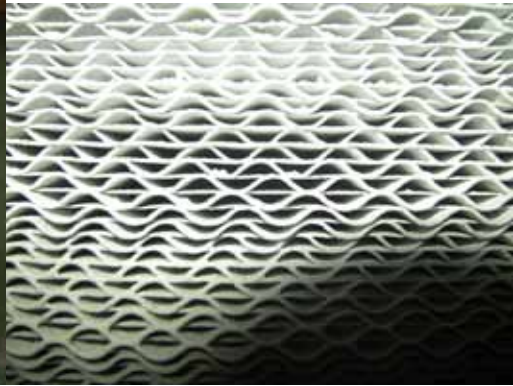


図 2-1-11 ゼオライト塗布後(拡大)

4) ラボスケールの吸脱着試験

吸着剤を担持した試作ハニカムについて、模擬 VOC 排ガスを用いて吸着脱離実験を行い、昇温速度、脱離キャリアーガス流量等の脱離特性への影響等の評価を行って 30 m³/min 規模ローター式吸着回収試験装置の運転条件の策定に必要なデータを取得することを目的としてほぼ 1/10 スケールの吸脱着試験装置を用いて検討を行った。

(1) 実験装置及び実験方法

装置の全景を図 2-1-12 に示す。実験方法の概略は以下のようである。

- ・VOC 供給系はシリンジポンプから送られた有機溶媒を気化器にて蒸発し、キャリアーガスで図 2-1-12 中央のガラス吸脱着容器内のハニカムに供給。

- ・VOC のモニターは PID(光イオン化検出器)方式の mini RAE 3000 と図中右端の QMS(四重極型質量分析計)。(主に QMS のデータで整理)

- ・ハニカムは 120×120×30 で疎水性ゼオライト USKY-790 を担持してある。

- ・ハニカムは図中央の一对の磁気コイルに挟まれた部分にセットされている。ハニカムの厚さ方向の寸法はローター式吸着回収試験装置の 1/10 モデルとなっており、吸着ガス、脱離ガスのハニカム内の滞在時間が試験装置とほぼ同じになるように流量を選んだ。

- ・温度センサーは図 2-1-3 右上のように 4 本の TC を耐熱性エポキシ接着剤で固定して用いた。

- ・ハニカム中央の熱電対(ch2)の出力を制御信号として PID 制御を行った。設定温度は主に 180°C で脱離を行った。

実験項目は、



図 2-1-12 吸脱着実験システム全景

- ・吸着については、[飽和吸着の場合、定時間吸着(100分:飽和吸着の約1/2)の場合、種々吸着量を変えた場合(飽和の20%~40%)、吸着ガス量(風量)を変えた場合、吸着ガスに空気を混合した場合]、
- ・脱離については、[パワー依存性、脱離キャリアーガス流量依存性、吸着量依存性、設定温度依存性]を検討した。

(2) 結果および考察

これまで行った吸着脱離実験の中からいくつかの結果を紹介・考察する。

脱離濃度について:吸着後の脱離実験時には上方から少量の脱離キャリアーガスを流しながら高周波加熱を行い、高濃度のトルエン蒸気を含んだガスがガラス吸脱着容器の底から分析系に導かれるわけであるが、例えば run#1d の実験時には検出された脱離最高濃度が3万ppm超などと計測される(吸着ガス濃度が600~700ppmであったから50倍の濃縮が達成されていることになる)。

ここで、脱離直後はさらに高濃度になっている可能性がある。図 2-1-13 に run#1d の実験時の吸脱着容器壁が結露する様子の写真を示す。「7分後には上下のガラス筒に結露。23分後ほぼ曇りは解消。」とのメモが残っている。QMSを見ると水はそれほど出てこなかったのでおそらくトルエンが凝縮したものと思われる。すると脱離直後のトルエン濃度はさらに高かったものと考えられる。

脱離曲線に及ぼすパワーの影響:図 2-1-14 に高周波パワーをパラメーターとした脱離曲線を示す。パワーによって立ち上がりの傾きも徐々に大きくなっていき、ある程度パワーが大きくなるとそれ以上には傾きが変わらないことがわかる。傾きは脱離トルエンの最高濃度に関係する。

なお、全ての条件でハニカム中央部の TC(ch2)の温度が180℃になるようにフィードバック制御を行っており、数分で設定温度に到達するのでそれ以降はパワーの影響はないはずである。最もパワーが大きい脱離曲線は50分後程度まで脱離量が増え続けているが、50分後まで影響が出ることは考えにくい。したがって、上述の凝縮が関与しているものと考えられる。すなわち、ハイパワーによって(大きな昇温速度によって)脱離は効果的に起きたが器壁等で凝縮が起これ、その後は一定のガス濃度で流れ続けるのではないかと考えられる。

吸着量の影響:吸着量を種々変えた場合の影響を図 2-1-15 に示した。最高濃度は吸着されていたトルエン量に比例している。このこと自体は当然の結果ではあるが、実機で運転する際には吸着量は飽和の20%未満とされているので、低吸着量でも濃度高く脱離させる条件探しが重要になってくる。その試みの一つとして図 2-1-15 においてパワーを1070Wから1700Wに変えると、30%程度向上し、また、図示していないが設定温度を180℃から195℃に変えた場合は、16%(1070Wの場合)~29%(1700Wの場合)向上する等の結果が得られている。

吸着ガス流量の影響:run#22a では吸着初期に吸着ガス流量を通常の15 l/minの他に22 l/min、30 l/minに変え、風量が増えても十分吸着するかを見た。そのため、除去率を



図 2-1-13 脱離時の結露状況

$$\text{除去率} = ([\text{吸着前濃度}] - [\text{吸着後濃度}]) / [\text{吸着前濃度}]$$

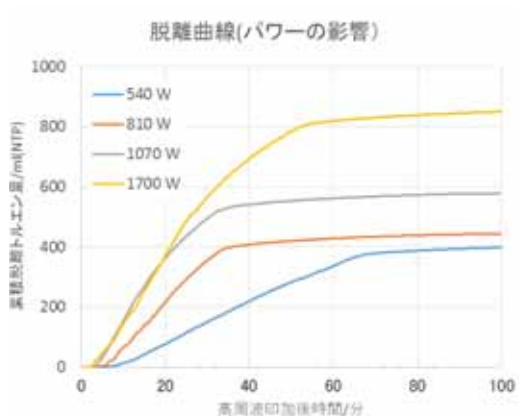


図 2-1-14 脱離曲線に及ぼすパワーの影響

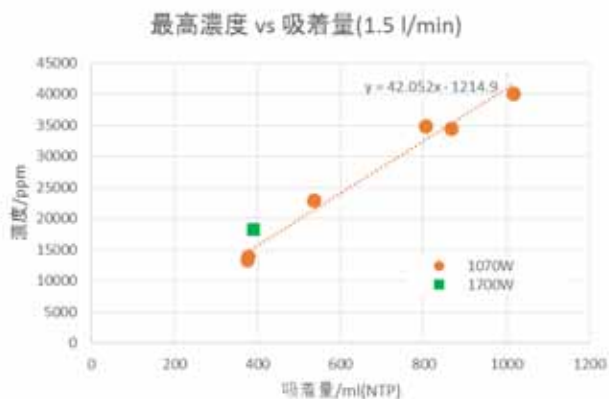


図 2-1-15 吸着量が脱離最高濃度に及ぼす影響

と定義してそれぞれのガス流量に対して算出した。その結果、

	吸着前 100%濃度	吸着直後濃度	除去率
15 l/min	650 ppm	57.9, 55.6 ppm	91.1%, 91.4%
22 l/min	439 ppm	40.8 ppm	90.7%
30 l/min	321 ppm	29.0 ppm	91.0%

と、除去率は全て 91%と一致しているので、吸着ガスを増加しても十分吸着できていると考えられる。

5) まとめ

ハニカム素材である金属箔上に吸着剤を担持するための方法を検討し、ゼオライト吸着剤の場合にマグネシア系プライマーとシリカ系バインダーを用いる方法を見出し、これを基にハニカムローターにゼオライトを担持した。

また、ラボスケールの吸脱着試験装置を作成し、ゼオライトを担持した平行平板型ハニカムを用いて模擬 VOC ガスの吸脱着試験を行い、高周波加熱脱離のパワー依存性や吸着量依存性などローター式吸着回収試験装置の操作条件の構築に役立つデータを得た。

《参考文献》

- 1) 株式会社ニラコ カタログ(Web <http://nilaco.jp/jp/>).
- 2) 日本分析工業 パイロホイル <http://www.jai.co.jp/products/py/pyrofoil.html>.

【2】大風量低濃度吸着回収システムの開発

【2-1】30m³/min 規模のローター式装置の試作

1) 技術目標

高周波磁界存在下という制約のもとで【1】の成果を盛り込んだ回収装置を構築する。空運転状態での温度分布測定を行い脱離ゾーン全体で±30℃以内に収まることを確認する。

【2-1-1】磁気発熱八ニカムローター格納機的设计試作

1) ローター部の設計試作

平成 24 年度には、フレーム、八ニカムローター駆動軸、コイル近傍のダクトをステンレス材 SUS304 で制作を行うとともに、ローター状の非担持八ニカムを組み込み、磁気発熱八ニカムローター格納機を完成させた。平成 25 年度には、前年度の問題点の解決のため、ローターを 4 分割し、それぞれに平行平板型の八ニカムを積層する方式を採った。設計においては、八ニカムローターを組み立てた際に筐体として形状を維持すること・また筐体自体が高周波コイルからの電磁界の影響により発熱しないことを最重要とし、エンジニアプラスチックのベークライトを筐体に使用したローターを完成させた。



図 2-2-1 4分割八ニカムローター筐体

2) ローター格納機的设计試作

平成 24 年度に制作した八ニカムローター格納機は、円周上に巻かれている八ニカムローターを組み込む必要があったため、上下 2 分割とし、上下とも箱状の形状の構造としていた。一方、八ニカムローターを構成する八ニカム基材は同じ幅の材料をコイル状に巻いた形状であるが、巻いた状態では、前後方向にずれが生じるため、各工程ごとの空間を仕切るパッキンの取付けに対し、調整が必要であった。そのため、平成 25 年度には上述の通り 4 分割構造を採用したが、八ニカム基材を積層するにあたり、若干のずれが発生し、調整が必要となってくると想定された。よって、格納機の箱形状で全体を密閉する方式を取りやめ、八ニカムローターの表面部分で密閉を行う方式とすることとし、密閉に必要なパッキンを取り付ける部分は、前後にスライドし、調節が可能な形状とした。

【2-1-2】ローター式吸着回収装置の試作

平成 24 年度は、30 m³/min、500ppm 濃度トルエンガスの吸着後の脱着工程時に発生する脱着ガスを凝縮回収することを想定した装置設計および試験装置の完成、I/O チェック、制御確認、動作の確認まで完了した。

平成 25 年度は、【2-1-1】で制作した 4 分割磁気発熱八ニカムローターを組み込んだ試作ローター式装置を用いて、高周波パワーと昇温速度、温度分布の関係について検討した。温度測定実験の結果、非磁性体である SUS304 であっても、高周波コイル内側に存在する場合は加熱されることがわかったため、平成 26 年度に【2-2】に述べる対策を行った。

【2-2】回収効率の向上のための操業条件や装置構成の最適化

1) 技術目標

濃縮率 100 倍以上で除去率 90%以上を達成する操業条件を見出すとともに、安全で、吸着濃縮能力が低下しないことを確認する。

2) 研究経過

平成 24 年度においては、30 m³/min、500ppm 濃度のトルエンガスを想定した装置設計、および試験装置を完成した。平成 25 年度からは、試作ローター式装置を用いて高周波を印加し加熱試験を行った。平成 26 年度においては、加熱試験時に遭遇した火花放電様事象に対する対策及び高周波印加時の八ニカムローター以外の局部的な加熱に対する対策を立案・実行し、その上で再度八ニカムの加熱実験に着手、その後模擬 VOC 排ガスの吸脱着実験を実施した。

3) 火花放電様事象について

火花放電様事象の概要

事象発生日時 2014 年 7 月 1 日 (火) 14:42

発生事象 回収装置ローター上部にて、八ニカムと八ニカム押さえ板の接触部で火花放電様の事象が発生

発生時状況詳細

14:40 高周波電源装置出力 60%にてローターの加熱を開始。

14:42 加熱開始 2 分後に下記赤丸部位にて目視で火花放電らしき現象が確認されたため、加熱を停止。

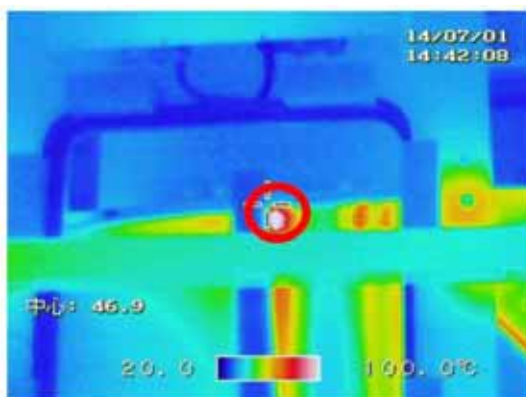


図 2-2-2 発生時のサーモグラム

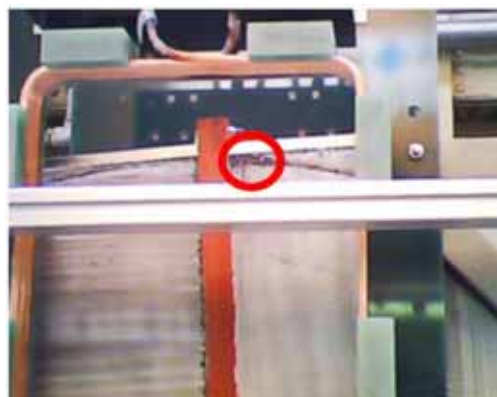


図 2-2-3 左図の該当部位の写真

発生箇所の八ニカム

後に、火花放電様事象発生箇所の八ニカムを分解確認したところ、図 2-2-4 のように焼け焦げたようになっていた。



図 2-2-4 火花放電様事象発生箇所の八ニカム

対策

①ハニカム押え板とハニカムシート間に絶縁シートを挿入する

ハニカムシートとステンレス製押え板の間にテフロン等絶縁性の高いシート状の資材を挿入することで絶縁し、電流が流れないようにすることで火花放電の発生は防げるものと考えられる。

ハニカム押え板とハニカムシート間を絶縁すればハニカムシートの他の端部はベークライト(絶縁体)に接しているため、これで全て絶縁されることになる。



図 2-2-5 ハニカム押え板へのテフロンシート貼付け作業



図 2-2-6 絶縁シート貼付済ハニカムローター(1/4 ユニット)

ハニカムローターを分解した上で、図 2-2-5 に示すように、1mm 厚のテフロンシートをハニカム押え板に貼付けた(図 2-2-5 左：薄い押え板、図 2-2-5 右：厚い押え板)。その後、改めて組み上げたハニカムローター(1/4 ユニット)が図 2-2-6 である。

② 磁場コイルをハニカム押え板より内側にする

おそらく対策 だけで十分と考えられたが、テフロンシートが万一破れてしまった場合でも大丈夫なように、押え板 - ハニカムシート間の電位差を大きくしないための措置としてコイル寸法の適正化をはかり、二重の安全性をめざした対策とした。

具体的には、図 2-2-7 及び図 2-2-8 の通り、磁場コイル寸法を W400×H700 から W400×H400 に変更し、コイルがローター外径よりはみ出さない寸法とし、かつ高周波電源の再調整を行った。

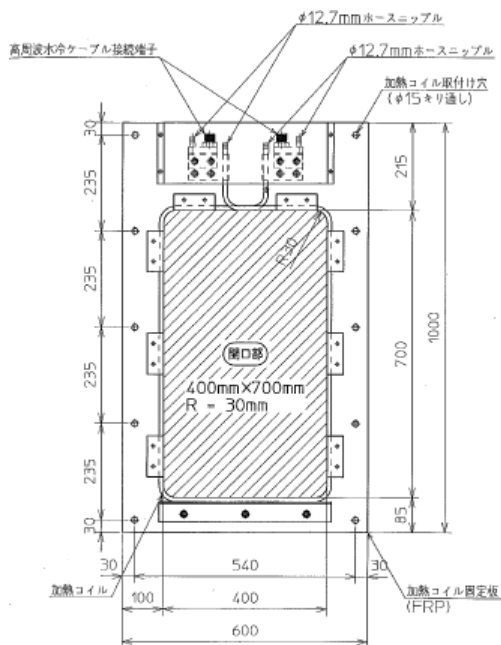


図 2-2-7 改造前コイル形状

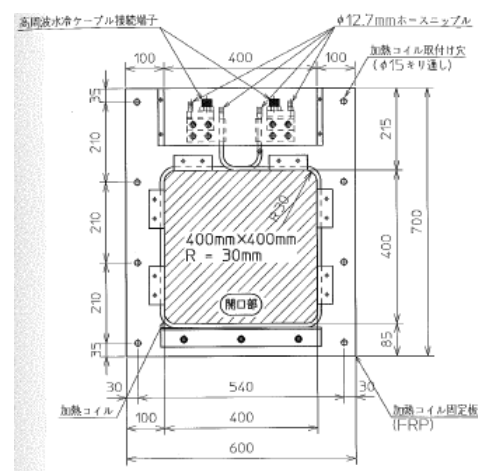


図 2-2-8 改造後コイル形状

4) 高周波印加時におけるフレームの局部的加熱について

平成 25 年度においては高周波印加時に図 2-2-9 の様に高周波コイルとローターの間を横切る SUS304 製の固定枠が局部的に加熱される現象が確認された。

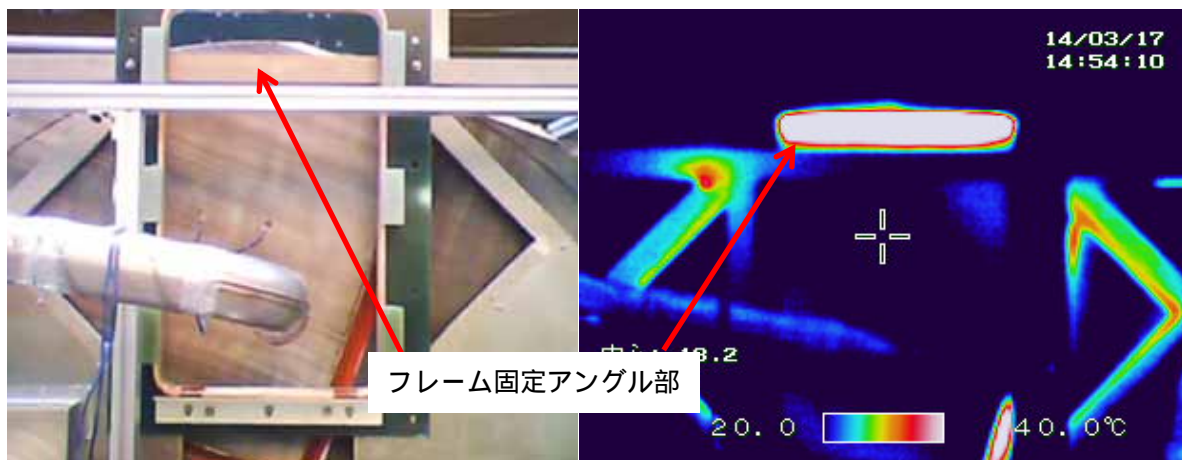


図 2-2-9 フレーム固定アングル部の発熱

よって、平成 26 年度においては、まずコイルを横断するアングル部を切除し、再度加熱実験を行った。その結果、アングル部の加熱は解消されたが、図 2-2-10 のようにコイル端から、約 600mm 離れた鉄製のフレーム固定ボルトの発熱が確認された（フレームはアルミ製）。

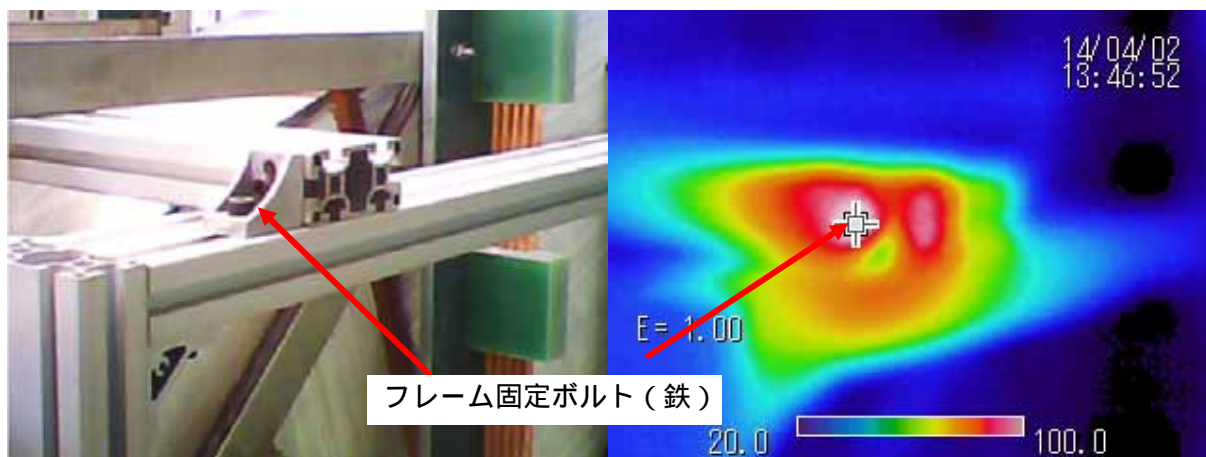


図 2-2-10 フレーム固定ボルトの発熱

接合部の位置はコイルから 600mm ほど離れた部位であるために、高周波コイルの渦電流の直接的な影響による加熱ではないと考えられた。一方、発熱の起こった接合部のフレームは高周波コイルの外側を横切っているために渦電流の影響を受けているものと考えられる。フレームは装置を囲む形状で構成されているために電流が周回することとなり、電気抵抗率の低いアルミ製フレームに比して電気抵抗率の高い接合部の鉄製ボルトが発熱するという影響を受けたと思われる。（高周波電源メーカーによる見解）

対策案としては、

フレーム接合部のボルトを電気抵抗の小さいものに変更する。

フレーム自体を絶縁抵抗の高いもので制作する

の 2 案が考えられたが、結果的に を採用しフレーム全体を絶縁抵抗の高い木材で製作しなおした。

対策結果

機器改修前においては、火花放電様事象及びフレーム等の局部的加熱により、高周波電源の出力は60%程度までしか上げることができず、装置全体の性能を左右する高周波加熱性能が制約される状態であった。しかしながら 八ニカムシートと押え板の間への絶縁シートの挿入 磁場コイルを八ニカム押え板より内側にする フレーム自体を絶縁抵抗の高い材質にする という3点の対策実施後の加熱実験においては、高周波印加時において目視上火花放電は確認されなくなり、またフレームの局部的な加熱も起こらないことが確認され、高周波電源の出力に関しては85%まで上げることが可能な状態となった。

一方、改修後においても85%の出力制限となっている理由は、高周波電源側の電圧制限（マッチング不良）であり、さらに出力を向上するためには、水冷コンデンサー及び高周波電源装置内部部品の変更が必要となる。

5) 八ニカムローター温度分布の計測

3)4) に述べた機器改修を行った後、八ニカムローターの加熱時の温度分布に関して、種々の条件において温度分布の測定を行った。その結果の一例を以下に記す。

ローターを回転させた状態での温度上昇分布

ローターを回転させた状態で、ローターの表側・裏側（図2-2-11）からそれぞれ加熱コイル部位のサーモグラムを撮影し、両面の温度を比較。

電源出力 85% 1回転：30分 1セグメント通過時間：7分30秒

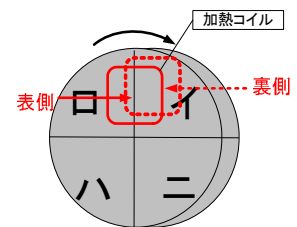


図 2-2-11 八ニカムローター固定部位

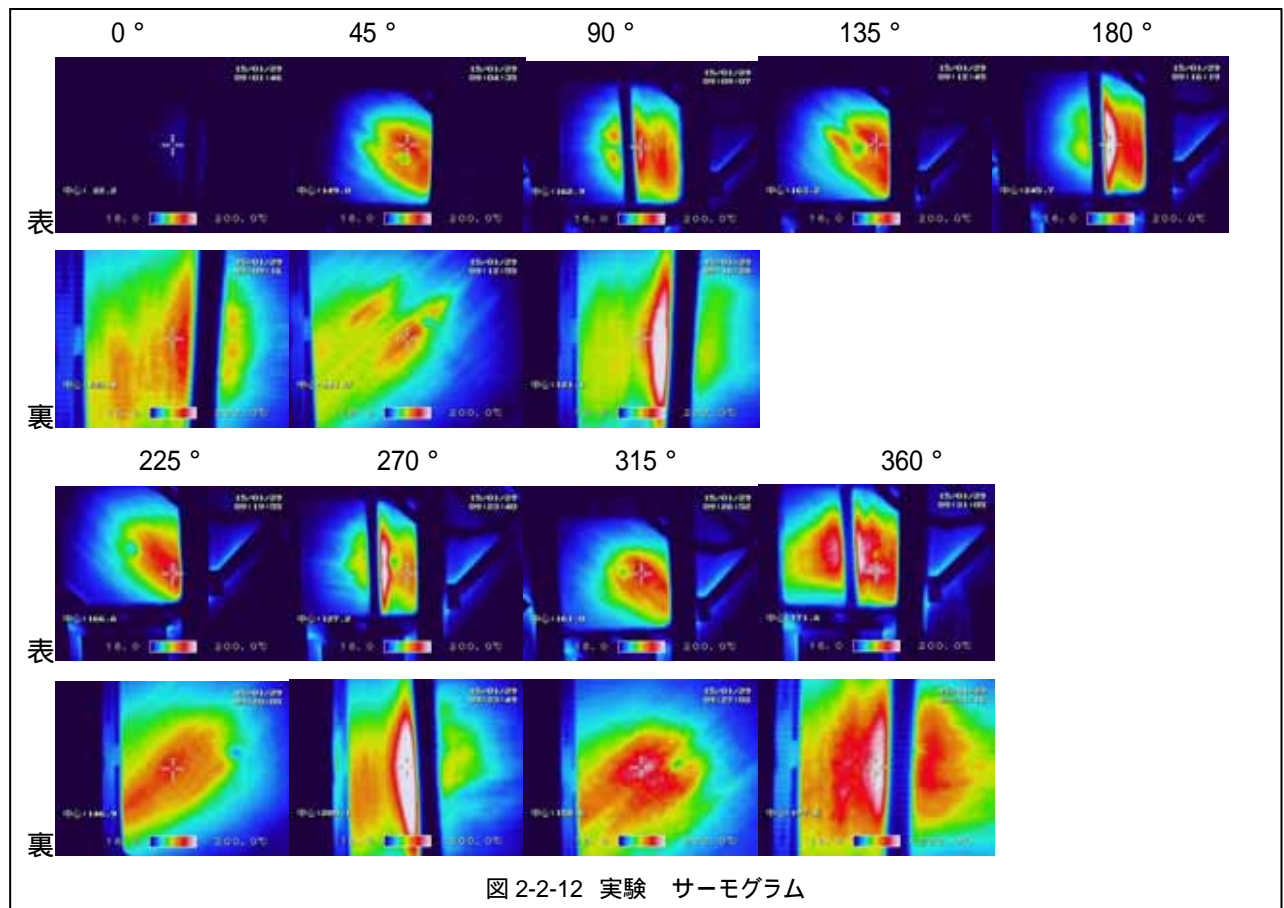


図 2-2-12 実験 サーマグラム

考察

ローターを回転させた状態で加熱温度分布測定を行った場合、若干の差はあるものの表側裏側ともほぼ同様に加熱されているように見受けられる。一方、ハニカム各部位において温度上昇ムラが存在しているため、ローターを回転させた状態においてもハニカムが一様には加熱されていないことがわかる。

6) 電源出力のPID制御実験

5)の各実験の結果、ローター各セグメントおよび各セグメント内における部位について温度上昇ムラが存在することがわかったために、IRセンサーによるローター加熱部温度測定と測定した温度から電源出力を制御する制御機を導入し、ローター測定部位の表面温度からPID出力制御ができるか検討した。



図 2-2-13 IRセンサーの取り付け



図 2-2-14 制御器

これまでにIRセンサーの測定温度により電源出力をPID制御できる状態となっているが、IRセンサーの温度測定位置が局部であり、またローターにおける温度上昇速度の局部的な差異が極めて大きいために同制御によってローター全体の温度上昇を均一化するには至っていない。

一方、最も温度が上昇しやすい部分にて温度測定し出力制御をすることで、過度の温度上昇を抑えるようなインターロックとしての使用は現状においても可能である。

7) 吸脱着試験

実験方法

吸脱着試験については、下記の手順で実験を行った。

トルエンの蒸発実験 時間当たり一定量のトルエンを蒸発させる条件設定

吸着試験 ローターを回した状態(ローター1周約30分)で吸引トルエン濃度・風量 及び排気トルエン濃度・風量を測定。

脱着試験 ローターを回した状態(ローター1周約30分)でローターを加熱し(170 でPID制御設定)脱着ラインのトルエン濃度・風量を測定。

実験結果概略

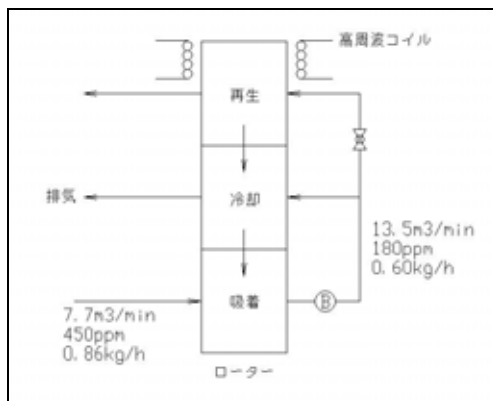


図 2-2-15 吸着試験時の風量とトルエン濃度

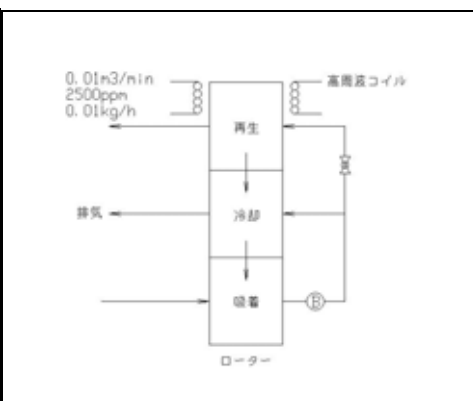


図 2-2-16 脱着試験の風量とトルエン濃度

考察

種々の条件を変えてのデータ取得にまで至っていないが実験結果から下記の点が問題として挙げられる。

吸着試験（図 2-2-15）においてにおいて入口側と出口側の風量が大きく変わっていることから、特にローターのシール部分から周辺の空気を吸っていると考えられる。

吸着試験（図 2-2-15）において入口側と出口側のトルエン濃度から、ローターを通過する際に十分にトルエンが吸着されていないと考えられる。

脱着試験において脱着時の濃度が薄い（目標 50,000ppm 程度に対して、現状約 2,500ppm）ために、液化回収ができない。

上述の問題点の原因としては、下記が考えられる。

に関して

- a) ローター通過時の線速度（LV）が適正でない
（吸着実験時で、吸引側換算ローター部 LV0.15m/sec・排気側換算ローター部 LV0.27m/sec で実際のローター通過時 LV は両者の間と想定される。）
- b) 吸着ガスがローターを均一に通過していない
- c) 吸着材の添着不足あるいはこれまでの加温試験等による脱落・劣化
c) に関しては目視上相当量の吸着剤の脱落が確認されている。

に関して

- a) そもそもの吸着量が少ない
- b) 温度上昇が均一でない
- c) キャリアーガスの流量が適正でない

8) まとめ

これまでに種々の機器改修を経て高周波電源による八ニカムローターの安定した連続加熱が可能となった。加熱実験時に遭遇した火花放電様事象に関しては、対策案の実施後少なくとも目視上においては確認されていない。一方、八ニカムローター加熱実験においては、ローターの部位及び各セグメントにおける温度上昇ムラが確認された。温度上昇ムラに関しては、IR 温度センサー及び PID 制御による出力制御に着手したが、効果的に解決するまでには至っていない。

吸脱着試験においては、トルエン 400ppm ~ 500ppm を含有する模擬 VOC 排ガスを用いた試験に着手したが、吸着率が低く脱着時の濃縮率に関しても 5 倍程度に留まっている。

【3】模擬 VOC 排ガスでの実証試験

【3-1】長時間連続試験

1) 研究経過

本年度は、種々の機器の改修を行い長時間の安定的な八ニカムローターの加熱が可能となった。一方、吸脱着試験に関しては着手したものの、吸着時の VOC 除去率が低く（約 30%程度）脱着時の濃縮倍率においても 5 倍程度に留まり液化回収するに至らなかったため、長時間の吸脱着試験は実施できなかった。

2) 加熱試験後の八ニカムローター分解検査

H26 年度加熱実験時に八ニカム部において火花放電様事象が発生したため、八ニカムと押さえ板の間にテフロンシートを挿入する等対策を採った。ローター形状での外部からの目視のみでは火花放電様事象の発生有無が確認できないため、長時間の加熱試験に使用した同八ニカムユニットについて分解し内部に異常が無いか目視確認を行った。結果、八ニカムローター各ユニットを分解し、それぞれ目視確認を行ったが、高温による変色箇所は確認されたが、放電によって発生したと思われる焦げのような形跡は確認されなかった。

第3章 全体総括

3-1 磁気発熱八ニカムの開発

基礎的な検討から、高周波磁界で一様に発熱する八ニカム構造として、渦巻き型構造は不適で平行平板型が優れていることを磁界シミュレーション、並びに、ラボスケールの実験的研究の両面から見出した。次いで、これを八ニカムローターとして実現するために4分割八ニカムユニットを製作して組み合わせる構造を考案した。このことが最終的に装置として形作ることができた一番の要因であったと考えられる。

また、八ニカム素材である金属箔上に吸着剤を担持するための方法を探索し、ゼオライト吸着剤の場合にマグネシア系プライマーとシリカ系バインダーを用いる方法を見出し、これを基に八ニカムローターにゼオライトを担持した。

さらに、ラボスケールの吸脱着試験装置を作成し、ゼオライトを担持した平行平板型八ニカムを用いてトルエンを含む模擬 VOC ガスの吸脱着試験を行い、ローター式吸着回収試験装置の操作条件の構築に役立つデータが得られた。

基礎的な観点からの検討については、以上のように当初の予定以上の成果が得られたものと評価できる。

3-2 大風量低濃度吸着回収システムの開発

平成 24 年度には、八ニカム基材を円周上に巻いた非担持八ニカムローターを作成したが自重の影響により形状の維持が困難であった。そのため、平成 25 年度にはローターを4分割しそれぞれの筐体にベークライトを用いた平行平板型のローターを完成させた。

ローター格納機については、当初箱形状でローター全体を密閉する方式を採っていたが、八ニカム基材の若干のずれに対応するために、八ニカムローターの表面部分で密閉する方式に変更し、密閉に必要なパッキンを取り付ける部分はスライドし調節が可能な形状としてシール性を高めた。

八ニカムローターの加熱試験においては、平成 25 年度に確認された格納機フレーム等の局部的加熱、また平成 26 年度には八ニカムの火花放電様事象に遭遇したが、それぞれ対策を立案・実行し、これまでに八ニカムローターを長時間安定的に加熱できる状態となった。一方、種々の条件におけるローター加熱試験においては、ローター部位によって温度上昇ムラが存在することがわかった。対策として IR 温度測定器によるローターの温度測定と制御器による高周波電源出力の PID 制御に着手したが、温度ムラを効果的に解消するには至っていない。

トルエンを用いた模擬 VOC 排ガスによる吸脱着試験においては、VOC 除去率 30%程度・濃縮率 5 倍程度に留まっている。

吸脱着試験に関しては着手したものの、吸着時の VOC 除去率が低く脱着に関しても液化回収できる濃縮率に達しなかったため、長時間の吸脱着試験に取り組むには至らなかった。

一方、長時間の加熱試験に使用した八ニカムローターを分解し点検確認を行ったが、火花放電様事象によるものと見られる痕跡は確認されなかったため、これまでに講じた対策に一定の効果があったものと判断される。

これまでにない全く新しい吸着回収装置の開発であったため、予期しないトラブルに何度も遭遇したが、最終的に装置として組み上げることができた。また、磁気発熱を利用した新しい吸着回収装置として特許出願(特願 2015-040328)をすることができた。これらの点は大きな成果として挙げるができる。

3-3 今後の課題

これまでの実験において、大型のハニカムローターでは当初目標とした「吸着時 VOC 除去率」及び「液化回収できるだけの脱着時濃縮率」が得られていない。一方、脱着時の濃縮率は吸着材の VOC 吸着量にも依存するため、当面の課題は「VOC 除去率の向上」であると考えられる。今後、VOC 除去率向上のためには、吸着ガスがローターを通過する際の線速度(LV)の適正化及び均一化、ローターに添着された吸着剤量が目標 VOC 除去率に対して十分であるかの確認が肝要であり、本技術的課題が解決された後に他の操業条件や装置構成を最適化して行く必要がある。