



# VOCC(Volatile Organochlorine Compounds)の冷却凝縮による回収装置の開発

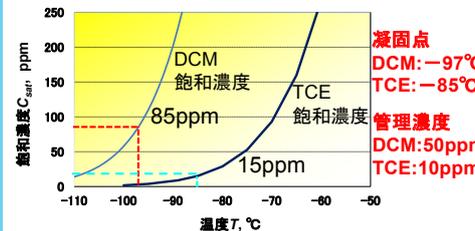
慶應義塾大学理工学部環境化学研究室

## 7種の揮発性有機塩素化合物(VOCC)の物理化学的性質

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 (20°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

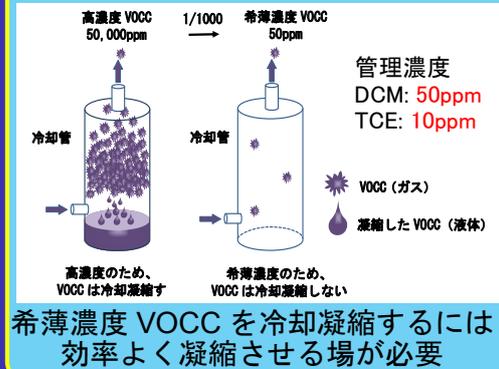
\*1,2-ジクロロプロパンの管理濃度については2013年5月14日に産業衛生学会が暫定的に定めたもの

Riedel式によって算出された各温度に対するDCM(ジクロロメタン)、TCE(トリクロロエチレン)の飽和濃度



凝固点よりもさらに低温にしなければDCM, TCEの管理濃度を達成することはできない

## VOCCの希薄濃度における冷却凝縮の概略図



## ハイブリット型VOCC冷却管



銅製蛇管の冷却管で大部分のVOCCを冷却凝縮した後、銅カットウールを充填した直管で希薄濃度VOCCを凝縮する

## DCM冷却凝縮実験における充填物の有無による比較実験

銅カットウール	冷却凝縮温度 T, °C	冷却管内 DCM濃度, ppm		DCM凝縮率 %	DCM理論飽和濃度 C <sub>sat</sub> , ppm	濃度比 C <sub>OUT</sub> /C <sub>SAT</sub>
		入口 C <sub>in</sub>	出口 C <sub>out</sub>			
有	-96.4 ±0.2 (n=115)	17700 ±120 (n=4)	28±4 (n=5)	99.8	92	0.30
有	-97.3 ±0.4 (n=115)	19100 ±1310 (n=4)	25±5 (n=5)	99.9	83	0.30
無	-96.1 ±1.2 (n=115)	21600 ±2000 (n=4)	61±6 (n=4)	99.7	101	0.60
無	-97.3 ±0.4 (n=115)	20200 ±750 (n=4)	75±14 (n=4)	99.6	84	0.89

銅カットウール充填量: 13.8g

## TCE冷却凝縮実験における充填物の有無による比較実験

銅カットウール	冷却凝縮温度 T, °C	冷却管内 TCE濃度, ppm		TCE凝縮率 %	TCE理論飽和濃度 C <sub>sat</sub> , ppm	濃度比 C <sub>OUT</sub> /C <sub>SAT</sub>
		入口 C <sub>in</sub>	出口 C <sub>out</sub>			
有	-96.4 ±0.2 (n=115)	24600 ±1280 (n=4)	2±0.2 (n=5)	100.0	3	0.67
有	-97.3 ±0.4 (n=115)	32200 ±4390 (n=4)	2±1.0 (n=5)	100.0	3	0.67
無	-96.1 ±1.2 (n=115)	30200 ±1220 (n=4)	9±4 (n=4)	100.0	3	3.00
無	-97.3 ±0.4 (n=115)	32200 ±4390 (n=4)	18±7 (n=4)	99.9	3	6.00

銅カットウール充填量: 13.8g

## DCM冷却凝縮実験における充填量による比較実験

銅カットウール充填量 g	冷却凝縮温度 T, °C	冷却管内 DCM濃度, ppm	出口 DCM濃度, ppm	DCM凝縮率 %	DCM理論飽和濃度 C <sub>sat</sub> , ppm	濃度比 C <sub>OUT</sub> /C <sub>SAT</sub>
13.8	-96.4 ±0.2 (n=115)	17700 ±120 (n=4)	28±4 (n=5)	99.8	92	0.30
13.8	-97.3 ±0.4 (n=115)	19100 ±1310 (n=4)	25±5 (n=5)	99.9	83	0.30
6.9	-97.8 ±0.2 (n=115)	19500 ±1400 (n=4)	28±3 (n=5)	99.9	77	0.40
6.9	-98.1 ±0.2 (n=115)	23900 ±2800 (n=4)	22±5 (n=4)	99.9	74	0.30

## 排気ガス中VOCC回収の大型冷却凝縮装置

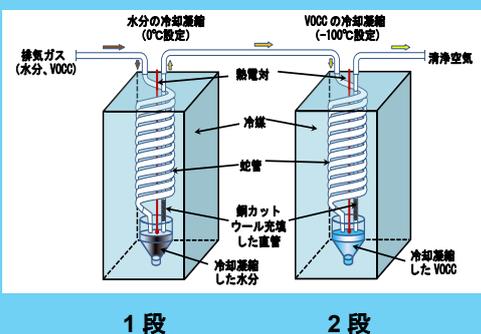


## 排気ガス中DCMの冷却凝縮による回収 — 大型冷却凝縮装置と小型冷却凝縮装置の実験結果の比較

装置	冷却凝縮温度 T, °C	導入空気流量, L/min	冷却管内 DCM濃度, ppm		DCM凝縮率 %
			入口 C <sub>in</sub>	出口 C <sub>out</sub>	
大型冷却凝縮装置	-98.8±1.1 (n=181)	35	15800±890 (n=3)	26±1 (n=3)	99.8
	-102.0±1.0 (n=121)	35	25400±430 (n=2)	25±2 (n=2)	99.9
小型冷却凝縮装置	-96.4±0.2 (n=115)	7	17700±120 (n=4)	28±4 (n=5)	99.8
	-97.3±0.4 (n=115)	7	19100±1310 (n=4)	25±5 (n=5)	99.9

導入空気流量を5倍増大させてもDCM濃度を管理濃度(50ppm)以下にすることができた

## ハイブリット冷却管による排気ガス中水分とVOCCの二段冷却凝縮装置



## 予冷装置を用いた水蒸気の冷却凝縮の実験結果

導入空気流量 L/min	予冷装置温度, °C	水蒸気冷却凝縮装置入口			水蒸気冷却凝縮装置出口			水蒸気の冷却凝縮率 %
		温度, °C	湿度, %	水分濃度, g/m <sup>3</sup>	温度, °C	湿度, %	水分濃度, g/m <sup>3</sup>	
35	-8.5	13.7±0.1 (n=3)	81.3±0.7 (n=3)	9.6 (n=3)	7.2±0.8 (n=5)	20.2±1.5 (n=5)	1.6	83.5
		25.6±0.1 (n=91)	58.6±0.7 (n=91)	21.0±0.7 (n=91)	14.5±0.7 (n=91)	1.1	2.7	
48	-1.9	0.1 (n=91)	1.3 (n=91)	14.0 (n=91)	1.1 (n=91)	0.7 (n=91)	3.0	88.2
		31.1±0.8 (n=91)	79.2±1.7 (n=91)	17.2±0.5 (n=91)	19.9±1.8 (n=91)	1.2	2.7	
29	2.1	1.5 (n=85)	0.7 (n=85)	24.0 (n=85)	1.2 (n=85)	2.5 (n=85)	2.7	88.0
		29.8±1.5 (n=85)	79.4±1.8 (n=85)	17.2±0.5 (n=85)	18.5±1.8 (n=85)	1.2	2.5	

## まとめ

- 銅製蛇管の冷却管を用いて、冷却温度：-97°C、空気流量：7L/minで、排気ガス中数万ppmレベルのDCMとTCEを99%以上の効率で冷却凝縮して回収することができた。しかしながら、冷却管出口での排気ガス中DCMとTCE濃度は、管理濃度(DCM: 50ppm, TCE: 10ppm)以下に冷却凝縮することはできなかった。
- 蛇管と銅カットウールを充填した直管を組合せたハイブリット型冷却管を用いて、冷却温度：-97°C、空気流量：7L/minで、排気ガス中数万ppmレベルのDCMとTCEとを冷却凝縮を行った場合、冷却管出口での排気ガス中DCMとTCE濃度は、管理濃度(DCM: 50ppm, TCE: 10ppm)以下となった。
- 実用化のために冷却凝縮装置を大型化し実験を行ったところ、水蒸気を80%以上回収することができただけでなく、DCM濃度を管理濃度(50ppm)以下にできた。

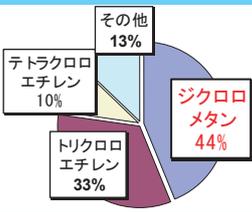
# 冷却フィンを用いた除去液噴霧方式による 排気ガス中ジクロロメタン(DCM)除去処理装置の開発

慶應義塾大学理工学部・環境化学研究室

## 概要

揮発性有機塩素化合物(VOC)は、塗装・印刷工場における洗浄剤や溶剤として主に使用され年間約3.7万トンが排出されている。

中でもジクロロメタン(DCM)はVOC排出量の44%を占めている。



環境省、揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ報告書, 2012

VOCは大気汚染の原因物質であるだけでなく発ガン性も報告されている有害物質である

## 代表的VOCの物理的性質と管理濃度

化学物質名	分子量, g/mol	沸点, °C	引火点, °C	蒸気圧, Pa(25°C)	管理濃度, ppm
ジクロロメタン(DCM)	85	40	-	58100	50
1,2-ジクロロエタン	99	84	13	10500	10
1,2-ジクロロプロパン	113	96	16	7100	10
1,3-ジクロロプロパン	113	121	21	2400	未設定
1,1,1-トリクロロエタン	133	74	-	16500	200
トリクロロエチレン	131	87	(-59)	9900	10
テトラクロロエチレン	166	121	-	2500	50

DCMは沸点が非常に低く分子量も小さいうえ管理濃度50ppmと極めて厳しい規制がある

## 現在の排気ガス中DCM除去法に関する問題点と解決策

- ・吸着法(活性炭フィルター)  
→DCMは沸点が40°Cと非常に低く分子量も小さいため吸着剤ではほとんど除去できない
- ・冷却凝縮法  
→処理量が実際の工場からの排気ガスの数十分の一しかなく、コスト的に現実的な方法ではない

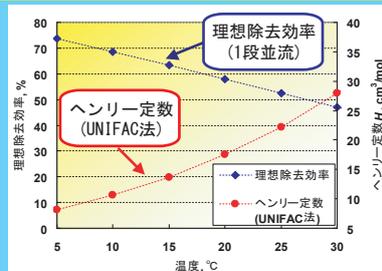
### 除去液による吸収除去

一般的に吸着剤よりも吸収容量が大きく様々な溶媒から除去に適した溶媒を選択できる

## 並流条件におけるガス吸収プロセスの概略と理想除去効率

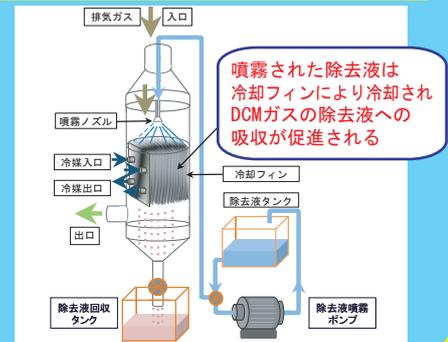
- 気液間の物質収支  
 $Q(y_i - y) = L(c - c_i)$   
L: 除去液流量[L/min] Q: 通気風量[m<sup>3</sup>/min]
- 気液間の平衡関係(ヘンリーの法則)  
 $y = H \cdot c$   
H: ヘンリー定数[cm<sup>3</sup>/mol]
- 理想除去効率  
 $I.R.E. [%] = \frac{P_0 H \cdot Q}{RT \cdot L} + 1$   
R: 気体定数[J/mol·K] T: 温度[K] P<sub>0</sub>: 圧力[kPa]

## DCM/TEGDME系のヘンリー定数及び理想除去効率と温度との関係



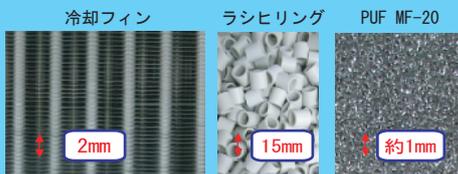
温度が低いほどヘンリー定数が小さく理想除去効率が高くなる

## 冷却フィンを用いた、除去液噴霧による排気ガス中DCM除去処理装置の概略図

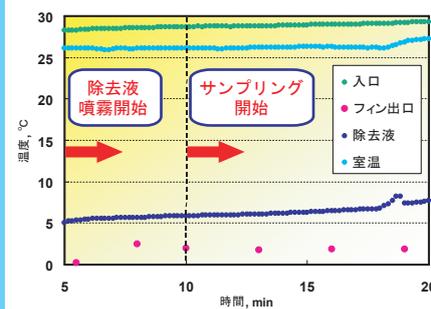


## ガス吸収の各充填物の仕様比較

	冷却フィン	ラシヒリング	PUF MF-20
空隙率, %	80	74	97
比表面積, m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	980	297	1490
重量, kg/m <sup>3</sup>	368	602	30



## 冷却フィンを用いた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

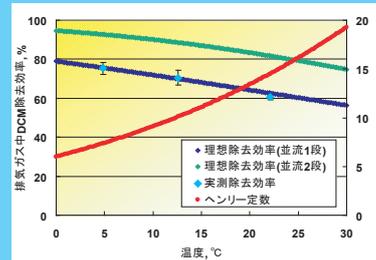


## 冷却フィンを用いた除去処理装置によるDCM除去効率の測定結果

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	入口	出口	
10-12	28.8 ± 0.05	2.0	225.9	67.4	70.2
13-15	28.9 ± 0.05	1.7	259.8	65.8	74.7
16-18	29.0 ± 0.05	1.9	234.7	59.8	74.5
19-21	29.3 ± 0.06	1.9	252.0	63.3	74.9
22-24	29.4 ± 0.04	2.8	219.7	44.3	79.8
Ave.	29.1 ± 0.05	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	

並流条件 通気風量: 1m<sup>3</sup>/min 除去液流量: 0.97L/min

## 冷却フィンを用いた除去処理装置によるDCM除去実験における温度と除去効率との関係



並流条件 通気風量: 1m<sup>3</sup>/min 除去液流量: 1.0L/min

いずれのガス吸収温度においても測定された除去効率は理想除去効率とほぼ一致した

## 冷却フィンの冷却能力

装置に導入前後で排気ガスと除去液から取り除かれた熱量の合計が、冷却フィンの持つ冷却能力に等しい

排気ガス	温度, °C		冷却熱量, W
	入口	フィン出口	
29.0 ± 0.2 (n=60) (湿度 48%)	1.9 ± 0.1 (n=4)	1023	
除去液 (TEGDME)	6.5 ± 0.6 (n=60)	1.9 ± 0.1 (n=4)	157
<b>冷却能力</b>		<b>1180</b>	

## まとめ

- ・沸点が40°CであるDCMを排気ガス中から効率的に除去するため、冷却フィンを用いた除去液噴霧方式による排気ガス中DCMの除去処理装置を開発した。
- ・熱交換器として用いられている冷却フィンは、一般的な充填物であるラシヒリングと比較して約9%高い空隙率と約3.3倍のガス吸収面積を持ち、重量を約40%軽減出来た。
- ・冷却フィンを用いた排気ガス中DCM除去処理装置によりガス吸収温度を4.8°Cに冷却すると、DCM除去効率は74.8%となり、理想除去効率とほぼ一致した。
- ・さらに冷却フィンによる排気ガス中DCM除去処理装置を多段化(2段)することにより、92%以上のDCM除去効率を得られる。



# 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

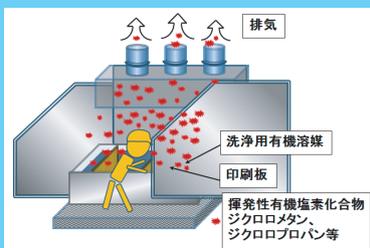
慶應義塾大学理工学部・環境化学研究室

## 7種の揮発性有機塩素化合物(VOCC)の物理化学的性質

化学物質名	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)	85	40	なし	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	10500 (25°C)	10	1	
3 1,2-ジクロロプロパン	113	96	16	27900 (25°C)	1	10	
4 1,3-ジクロロプロパン	113	121	21	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	16500 (25°C)	200	350	
6 トリクロロエチレン	131	87	なし	7700 (20°C)	10	100	
7 テトラクロロエチレン	166	121	なし	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。

## インク洗浄の過程で使用される DCM(Dichloromethane)



近年、印刷会社従業員が多数胆管癌を発症するという労働災害が発生した。この原因とされるのが、インク洗浄の過程で使用されるジクロロメタンやジクロロプロパンである。

## 従来のDCM除去処理技術の問題点

### 冷却凝縮によるDCM回収法

⇒処理風量が数百L/minと小さく、実際の数m<sup>3</sup>/minの風量を処理するため、大量のエネルギーコストがかかる

### 活性炭を用いたDCM吸着除去法

⇒分子量が小さく、沸点が40°Cと低いため活性炭による吸着が一般的に困難である

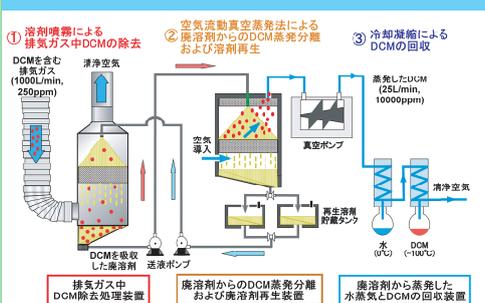
現在、DCMを有効に除去する技術がなく、除去処理技術の開発が急務となっている。

## 循環効率的なDCM除去処理システムに最適な溶媒の選定

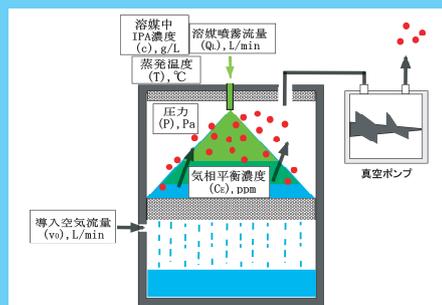
化学物質名	溶剤に対するDCMのヘンリー定数 <sup>1)</sup> H, cm <sup>3</sup> /mol	沸点, °C	分子量, g/mol	粘度 <sup>2)</sup> , mPa·s	引火点, °C	健康有害性
エチレングリコール	62.5	197	62	16.1	111	有
エチレングリコールモノメチルエーテル	44.7	171	118	3.5	60	有
ジエチレングリコールモノメチルエーテル	27.3	194	120	4.1	93	有
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	37.2	230	162	6.6	116	有
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	26.9	249	164	8.3	118	
ジブチレングリコールモノメチルエーテル	31.9	188	148	4.1	74	
トリブチレングリコールモノメチルエーテル	32.2	241	206	5.3	113	
テトラエチレングリコールジメチルエーテル	22.3	275	222	3.8	141	
3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール	37.3	174	118	6.2	68	

- 20°CにおけるUNIFAC法による計算値
- 25°Cにおける値

## 循環効率的なDCM除去処理システムの概略図



## 空気流動真空蒸発法によるDCMを含んだ除去液(溶媒)再生実験の概略図



## 各導入空気流量における溶剤(TEGDME)中DCM蒸発分離実験からのDCM蒸発濃度およびDCM回収率

導入空気流量, v <sub>0</sub> , L/min	圧力, Pa	蒸発温度, °C (n=120)	DCM蒸発濃度, C, ppm (n=4)	DCM回収率, y, % (n=4)
7 <sup>-1</sup>	1200	25.8 ± 0.6	11202 ± 421	67.6 ± 2.5
10 <sup>-2</sup>	1700	26.2 ± 0.7	6630 ± 419	65.1 ± 4.1
19 <sup>-3</sup>	2800	26.8 ± 0.5	3895 ± 229	73.4 ± 4.3

TEGDME (Tetraethylene glycol dimethyl ether)

測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU製)

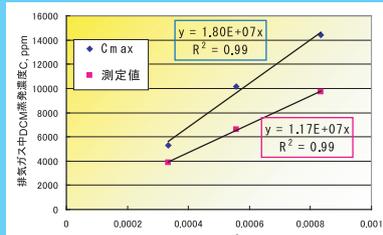
溶剤噴霧流量 (Q<sub>s</sub>): 0.35L/min

\* 1溶剤 (TEGDME) 中DCM濃度 (c): 1.15g/L

\* 2溶剤 (TEGDME) 中DCM濃度 (c): 1.01g/L

\* 3溶剤 (TEGDME) 中DCM濃度 (c): 1.01g/L

## 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) 溶剤中DCM濃度: 1.0g/L  
溶剤噴霧流量: 0.35L/min 圧力: 1200, 1700, 2800Pa  
導入空気流量: 7, 10, 19L/min 蒸発温度: 26.3 ± 0.4°C

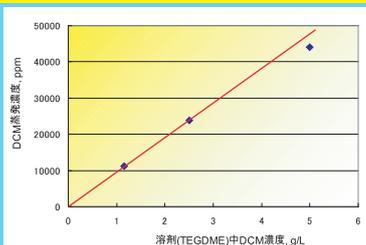
## DCM回収率(y)に影響を与える各パラメータ

$$y = \frac{P_{\text{sat}} \times \beta \times X \times 84.9}{24.45} \times \frac{v_0}{P} \times \frac{1}{Q_s \times c} \times 100$$

y[%]: DCM理論回収率 P<sub>sat</sub>[Pa]: 飽和蒸気圧 β [-]: 蒸発係数 X[-]: モル分率 84.9[g/mol]: DCMの分子量 v<sub>0</sub>[L/min]: 導入空気流量 P[Pa]: 圧力 24.45[L/mol]: 25°Cにおける1molの気体体積 c[g/L]: 溶剤中DCM濃度 Q<sub>s</sub>[L/min]: 溶剤噴霧流量

これらのパラメータを基にして装置の設計、スケールアップが可能となる。

## 溶剤(TEGDME)中DCM蒸発分離実験における溶剤中DCM濃度(c)とDCM蒸発濃度(C)の関係



測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU製)

溶剤 (TEGDME) 中DCM濃度: 1) 1.15g/L, 2) 2.50g/L, 3) 5.01g/L

導入空気流量: 7L/min 圧力: 1200Pa

蒸発温度: 26.0 ± 0.2°C 溶剤噴霧流量: 0.35L/min

## VOCC冷却凝縮用二段目冷却管によるDCMの凝縮率

実験時間, min	冷却管入口 DCMガス濃度, C, ppm	冷却管出口 DCMガス濃度, C, ppm	DCM凝縮率, y, %
	1-5	46339	
6-10	56065	403	99.3
11-15	50414	168	99.7
16-20	53260	295	99.4
21-25	55565	162	99.7
26-30	54027	125	99.8
Ave.	52612 ± 3348	236 ± 96	99.6 ± 0.2

測定装置: GC-MS QP2010 (SHIMADZU製)

溶剤 (TEGDME) 中DCM濃度: 5.02g/L 冷却温度: -98.1 ± 0.4°C

導入空気流量: 7L/min 圧力: 1200Pa 溶剤噴霧流量: 0.40L/min

## まとめ

⇒溶剤の選定において、DCMの溶解性、DCMとの沸点差、粘度、引火点、有害性を検討した結果、高沸点グリコールのTEGDMEが最適であった。

⇒理論的考察によって、廃溶剤からの蒸発分離するDCM回収率は蒸発温度、真空ポンプ性能に比例し、DCM導入量に反比例することが判った。

⇒TEGDME溶剤中DCM濃度1.15g/L、導入空気流量7L/min、圧力1200Pa、蒸発温度25.8°C、溶剤噴霧流量0.35L/minの場合、DCM蒸発濃度は11202ppmであり、TEGDME溶剤からDCMが67.6%蒸発分離できた。

⇒真空ポンプから排気された水蒸気及びDCMを冷却温度0°Cと-100°Cの二段階に設定された冷却管でそれぞれ冷却凝縮して回収した。排気ガス通気流量7L/min、冷却温度-98.1°Cの場合、排気ガス中DCMの冷却凝縮装置による凝縮率は99.6%となった。