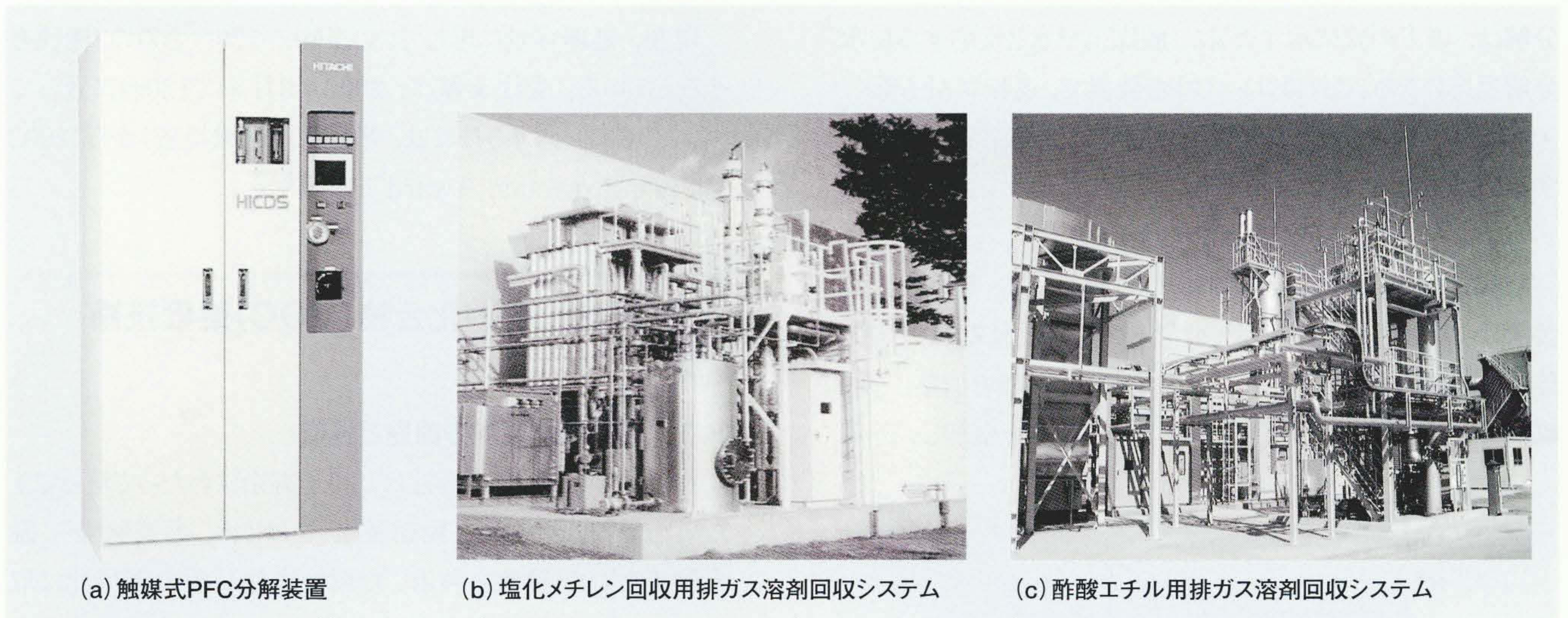


大気環境浄化システム

触媒式PFC分解技術，揮発性有機化合物処理技術および溶剤回収技術の適用例

Atmospheric Environment Purification Systems

黒川 秀昭 Hideaki Kurokawa 向井 利文 Toshifumi Mukai
宮原 茂 Shigeru Miyahara 渡辺 紀子 Noriko Watanabe



(a) 触媒式PFC分解装置

(b) 塩化メチレン回収用排ガス溶剤回収システム

(c) 酢酸エチル用排ガス溶剤回収システム

注：略語説明 PFC(Perfluorocompounds)

大気環境を守る日立グループのさまざまなシステム

日立グループは、大気環境保全のためのさまざまな技術や装置を開発し、製品化している。

工業プロセスでの排ガス中に含まれる環境汚染物質の排出規制強化や、温室効果ガス削減による地球温暖化の防止など、大気環境の保全が要望されている。

それにこたえて、日立グループは、地球温暖化ガス

の一つであるPFCガスを触媒によって99%以上分解する装置を開発し、国内外の半導体・液晶メーカーに120台を納入している。また、工業プロセス内で使用した揮発性有機化合物(VOC)の処理システムや、揮発性有機溶剤の回収・再利用を行うシステムを提供している。

1 はじめに

地球環境保全，特に大気環境保全には，地球温暖化ガスや各種大気汚染物質の放出量削減が急務であり，そのための規制強化や新たな法整備が進められている。

1996年5月に大気汚染防止法が改定され，新たな規制物質が追加されたほか，1999年7月には，特定化学物質の管理を義務づける「PRTR(Pollutant Release and Transfer Register)法」が公布された。また，1997年12月に京都で開催された「気候変動に関する国際連合枠組み条約第3回締約国会議(COP3)」では，地球温暖化ガス大気放出の大幅な削減が約定され，それに伴って「大綱」が制定された。

このような流れに合わせ，日立グループは，大気環境に有

害な物質の回収・分解・除去を行う技術の開発・実用化を推進している。

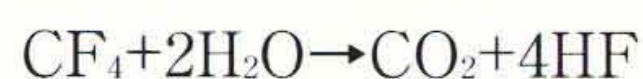
ここでは，これらの技術のうち，触媒式PFC(Perfluorocompounds)分解技術，VOC(Volatile Organic Compounds：揮発性有機化合物)処理技術，溶剤回収技術，およびこれらの技術を適用したシステム・装置について述べる。

2 触媒式PFC分解技術

半導体や液晶の製造に欠かせないPFCにプラズマを照射すると，フッ素ラジカルが生ずる。これは，半導体製造工程のドライエッチングとCVD(Cheical Vapor Deposition：化学蒸着)装置のクリーニングに有効である。しかし，PFCは赤

外領域に強い吸収帯を持ち、化学的安定性が高く、大気寿命が数千年から数万年と長いことから、地球温暖化への影響が大きい。このため、COP3(地球温暖化防止京都会議)では、地球温暖化物質と見なされ、規制対象ガス6種の一つに指定され、放出量削減のために半導体や液晶業界では自主規制の動きにある。

日立グループが開発した触媒式PFC分解装置は、新開発の触媒により、分解温度750℃(通常1,000～1,200℃)で全PFCに対して99%以上の分解率を持っている(図1参照)¹⁾。分解は、以下の式に示すように、触媒上で水と反応する加水分解反応になる。これはコンパクトな装置で、運転コストも低く、メンテナンス性にも優れ、使用済み触媒は製鉄業界で再使用することができる。



触媒式PFC分解装置のフローを図2に示す。半導体製造装置から排出されたPFCは、前置充てん塔と水スプレーで同伴した不純物を除去した後、予熱器で750℃まで加熱し、触媒層で分解する。さらに、冷却室で分解ガスを冷却し、分解

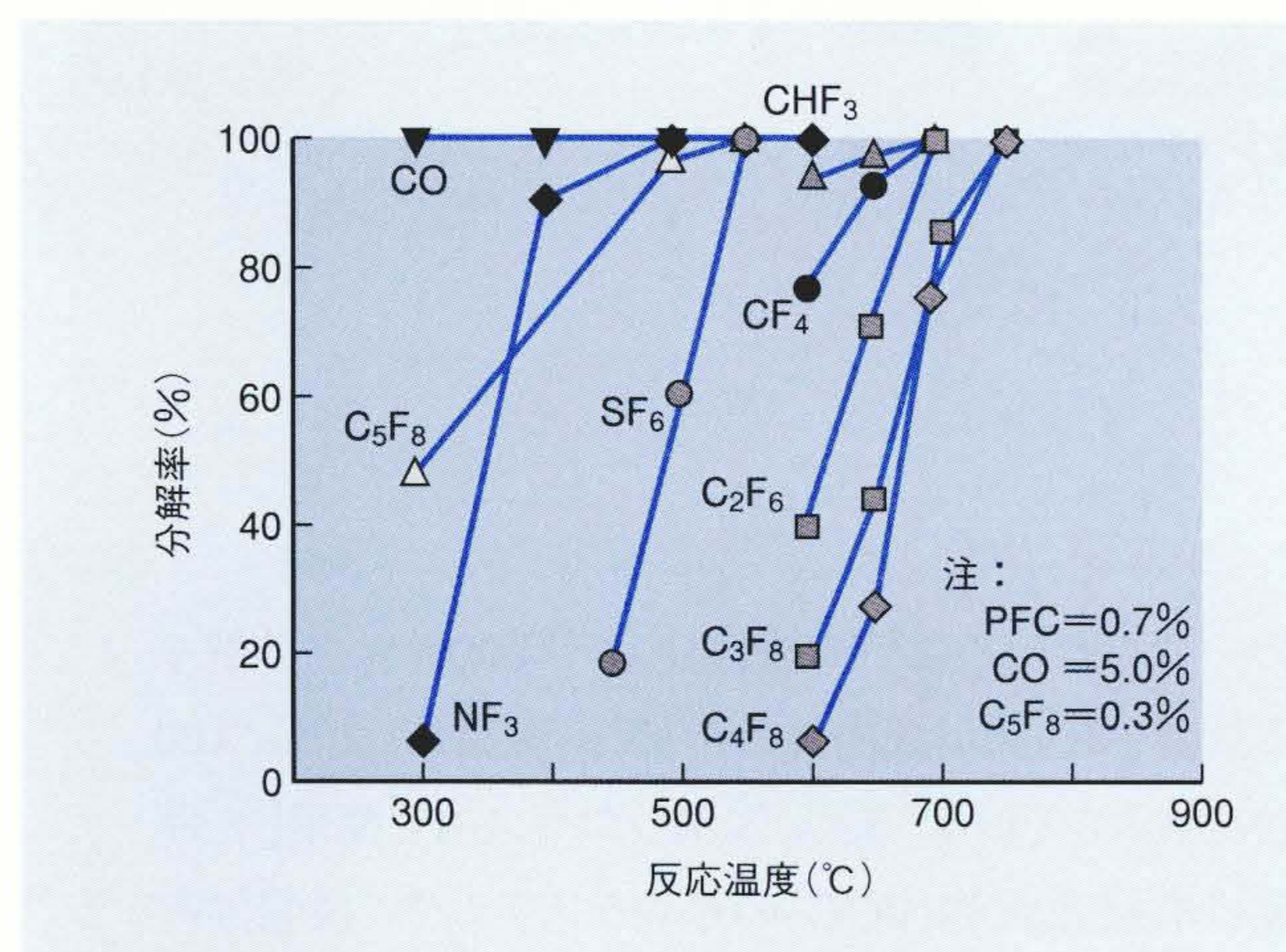


図1 触媒によるPFC分解性能

PFCとCOに対して99%以上の分解性能を持つ。

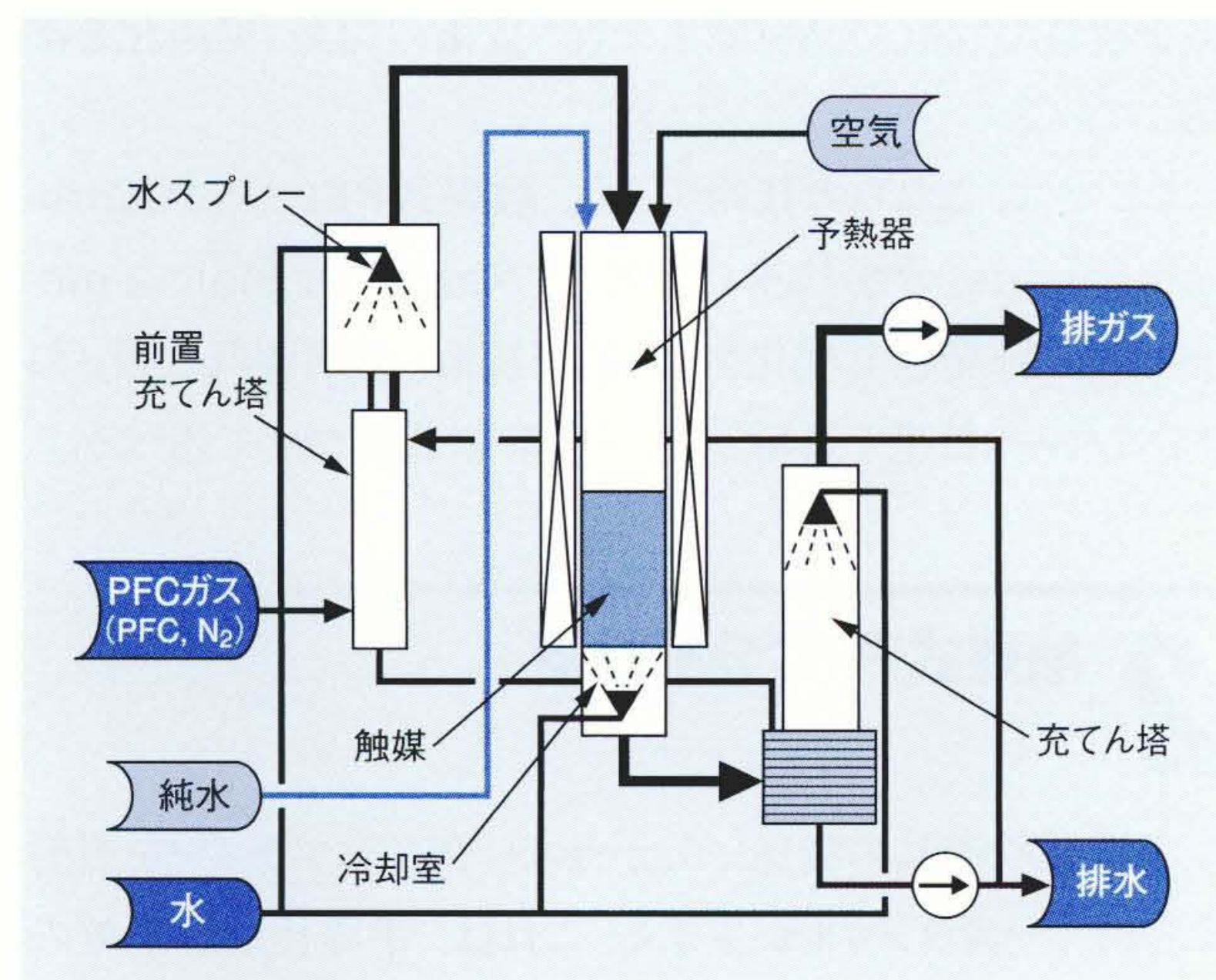


図2 触媒式PFC分解装置のフロー

PFCを低温(750℃)で高効率かつ安全に分解処理する。

で生成した酸性ガスを充てん塔で除去して排出する。

半導体製造工程から排出されるガスには、PFCのほか、一酸化炭素や酸性ガス、固形分などがある。これまでハロゲン(塩素、臭素など)は処理できなかったが、触媒による分解条件と装置構成材料の最適化により、ハロゲンガスも処理できるようにした。したがって、この触媒式PFC分解装置は、半導体製造工程のエッチング工程で使用する物質を一括して処理することができる。また、この装置は、低運転コストで、省スペースという特徴も持っている。

現在、処理容量に応じて、CD-60、-120、-200の3機種をそろえている。受注実績は、2002年3月末で120台に達している。さらに、同年3月には、米国EPA(環境省)から“2002 Climate Protection Award”を受賞した。

3 揮発性有機化合物(VOC)処理技術

3.1 蓄熱燃焼装置の原理と性能

バブcock日立株式会社は、30年有余にわたって培ってきた火力発電所の排ガス脱硝触媒²⁾をはじめ、燃焼触媒³⁾、脱臭触媒⁴⁾など、触媒を利用した環境浄化装置の実用化に取り組んできた。触媒燃焼処理に関しては、化学プラントの排ガス処理を中心に納入実績があり、この中には、処理量60,700 m³/h(Normal)規模の装置まで含まれる。最近では、これらの触媒技術と、燃焼および熱回収技術を融合し、数十から数千ピーピーエム(ppm)のVOC処理に有効な蓄熱燃焼装置を開発している。

蓄熱触媒燃焼装置(RCO)の概略構成を図3に示す。この装置は、(1) VOCを浄化する燃焼触媒部、(2) その触媒の予熱部、および(3) 燃焼ガスの排熱を回収するための蓄熱体と分配弁から成る再生式熱交換器で構成している⁵⁾。触媒を用いない蓄熱直接燃焼装置(RTO)の場合は、触媒の代わりに、完全燃焼に必要な温度と滞留時間を可能にする燃焼室を設置する⁶⁾。

RCOのガスと熱の流れを図3および図4に示す。まず、分配弁からVOC含有ガスが導入される。このガスは、蓄熱体から熱を受けながら温度上昇し、触媒での可燃温度まで予熱されて触媒内で燃焼する。次いで燃焼ガスの持つ熱が蓄熱体に戻され、温度の下がった処理済みガスは、再び分配弁を通して排気される。蓄熱体を通過するVOC含有ガスと処理済みガスは、分配弁によって周期的に切り替えられ、高い熱回収率が得られる。この分配弁は、浄化率や信頼性に直接かわる重要な構成要素である。このため構造が簡便でシール部の少ない円板式回転弁を採用し、さらに、堅ろう設計のツールである「タグチメソッド」を適用することにより、しゅう動部の耐摩耗性向上とリーク量の低減を実現している。

この装置により、VOCの浄化率98%以上、熱回収率95%

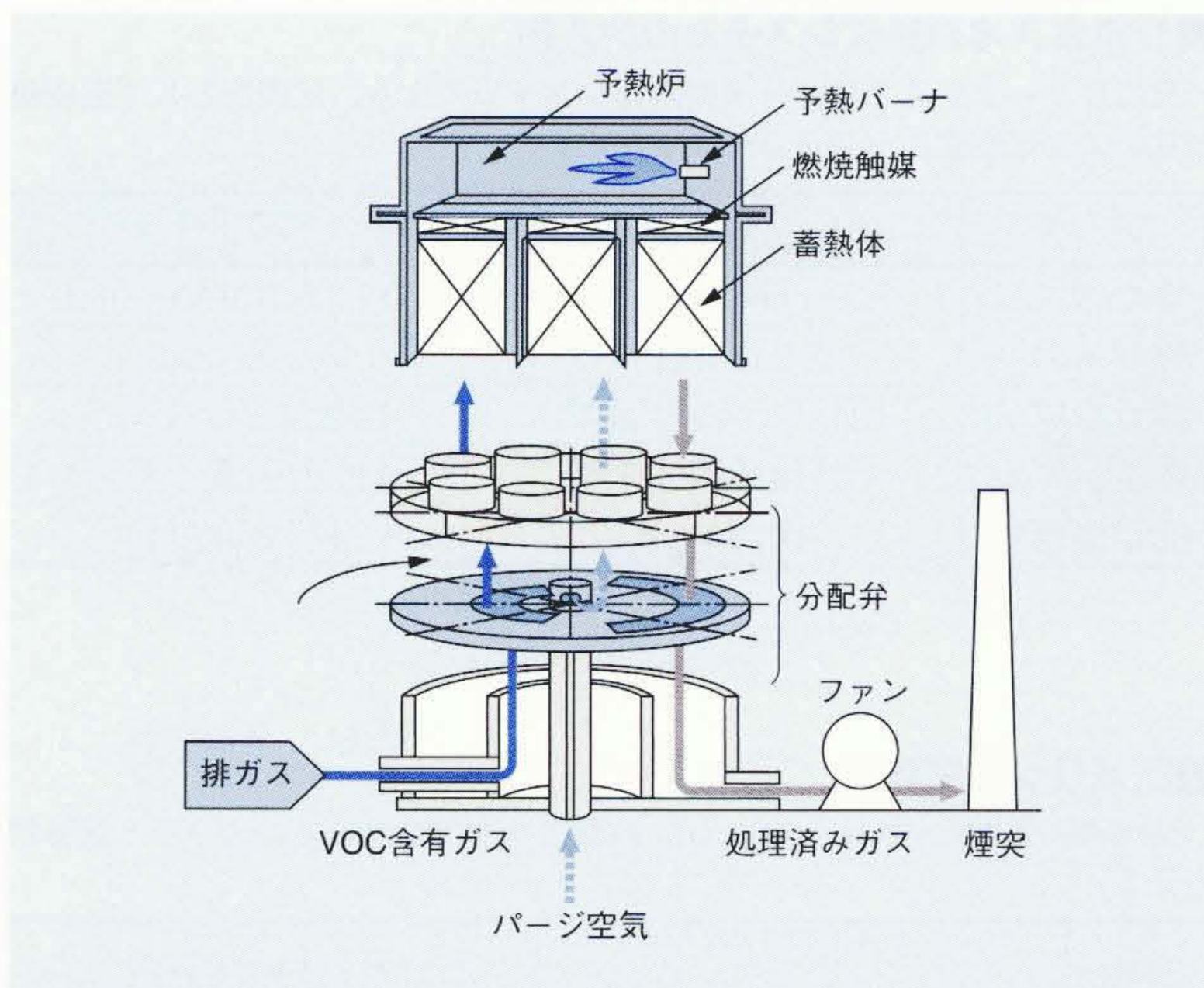
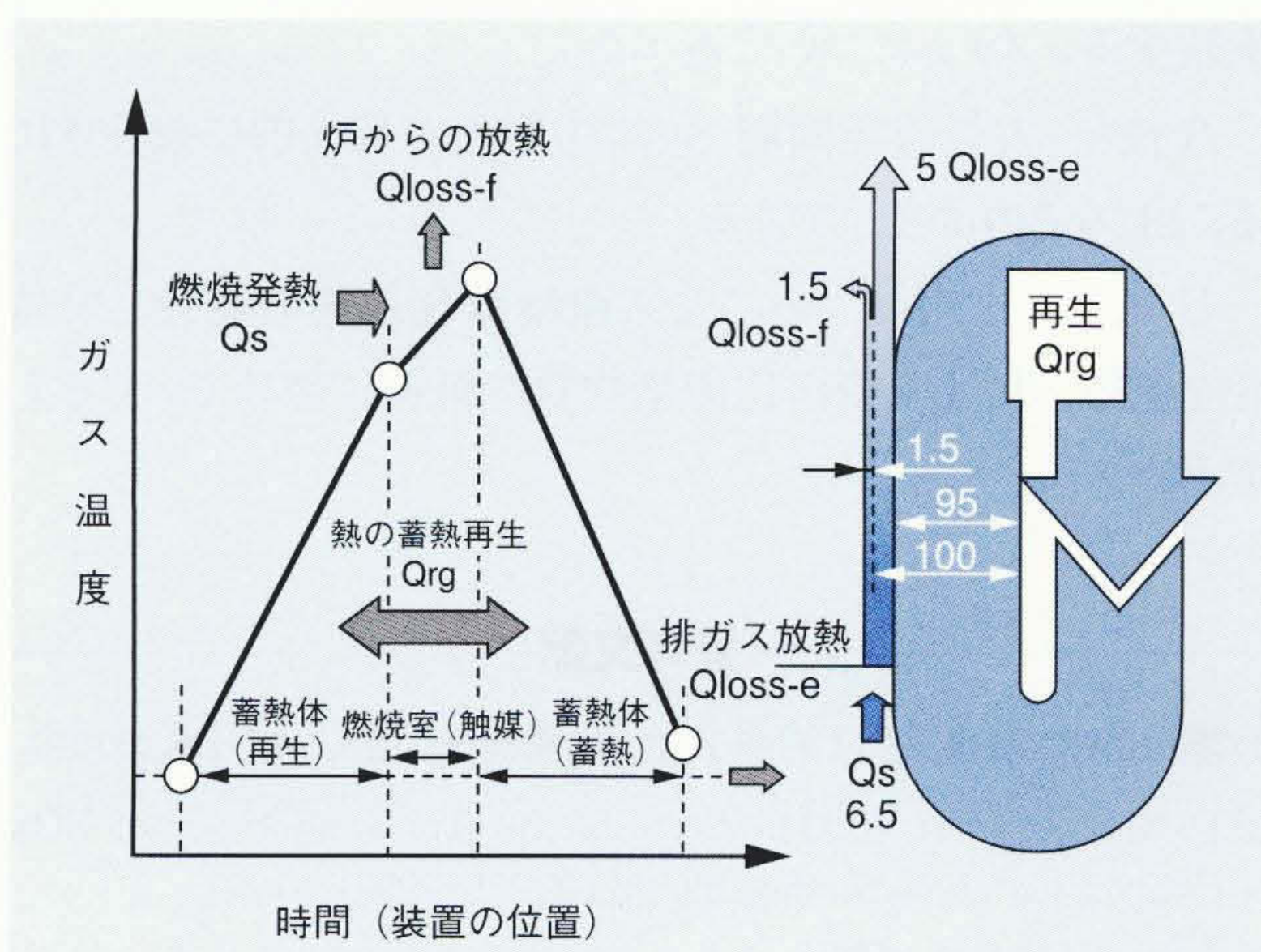


図3 蓄熱触媒燃焼装置(RCO)の概略構成およびガスと熱の流れ

触媒燃焼器と蓄熱式熱交換器の組合せにより、VOCを連続的に浄化し、その熱を再生する。



注：数字は燃焼部のガスの保有熱量から炉の放熱を除外した保有熱量を10Qとした値を示す。

図4 RCO運転中のガスと熱の流れ

燃焼ガスの保有熱の95%を再生することができる。その結果、ランニングコストの削減や、VOCの低濃度域での自然が可能となる(トルエンの場合の自然濃度は200 ppm以下)。

以上を実現した(図4参照)。特に、RCOでトルエン含有ガスを処理した場合、自然点が200 ppm以下となり、ランニングコストの削減に大きな効果を発揮している⁵⁾。

3.2 多様な排ガスの処理や生産設備に適したトータルシステム

(1) 多様な排ガスへの対応

ガス組成や濃度に応じて、ROCかRTOを選択する。ランニングコストに優れたRCOの適用範囲を拡大するため、耐ハロゲン触媒や耐有機シリコン触媒を開発している。一方、排ガスに対して制約条件の少ないRTOも実用化している⁵⁾。

また、有機シリコンやタール分を多量に含む排ガス処理では、蓄熱体への付着物が問題となっている。これに関しては、付着のメカニズムの解明により、抑制技術を確立している⁶⁾。

(2) 生産設備への対応

排ガスのVOC濃度変動やガス量変動への対応、この装置に由来する圧力変動の抑制についても、制御技術と組み合わせたシステムを実用化している。また、高濃度VOC処理の場合には熱利用も推奨しており、顧客の生産設備に適したトータルシステムを目指している。

3.3 今後の展開

塗装、印刷、特殊紙加工の排ガス処理に加え、VOC汚染土壌の処理時のガスや、化学プラント・食品関連の装置からの臭気処理、多相複合ガス処理などについて、用途の適用拡大を図っていく予定である。

4 溶剤回収技術

4.1 排ガス排出抑制に対する動向

工場から排出されるガスには、二酸化炭素、窒素酸化物、ばいじんといったもののほかに、トルエンなどの有害化学物質が含まれていることがある。1999年7月に公布されたPRTR法では、一定の条件に合致する事業者は、環境中へのガスの排出量や廃棄物の移動量についての届け出を義務づけられている。

地方自治体でも、PRTR法を基にした環境保全に関する条例が定められている。例えば、東京都の環境確保条例では、トルエン、酢酸エチル、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトンなどの有害ガス排出規制基準が定められている。これらの法制面のほか、ISO14001などで排出量を自主的に削減しようという動きも活発になっている。このような動きの背景には、化学物質の管理や環境保全に対する関心の急速な高まりがある。

このような状況の下では、これまで大気中に放出していた排ガス中の溶剤を回収し、工場内で再利用することは、排出抑制と溶剤購入コスト削減による工場運営費低減の両面から非常に有効な手段である。

4.2 排ガス中の溶剤処理方法

排ガス中の溶剤処理方法には、(1) 希釈拡散方式、(2) 水による吸収方式、(3) 直接燃焼方式、(4) 触媒燃焼方式、(5) 活性炭による吸着・回収方式などがある。水による吸収や燃焼処理はこれまで広く用いられてきたが、これらの方法では処理後のガスを大気にそのまま放出するので、二酸化炭素排出量や排水処理負荷が増えるなどのデメリットがある。

一方、排ガス中の溶剤を液として回収すれば、精製して工場内で再利用できるので、株式会社日立インダストリイズは、活性炭による吸着・回収方式に着目した。排ガス溶剤回収システム納入例を35ページの図に、排ガス溶剤回収システムの

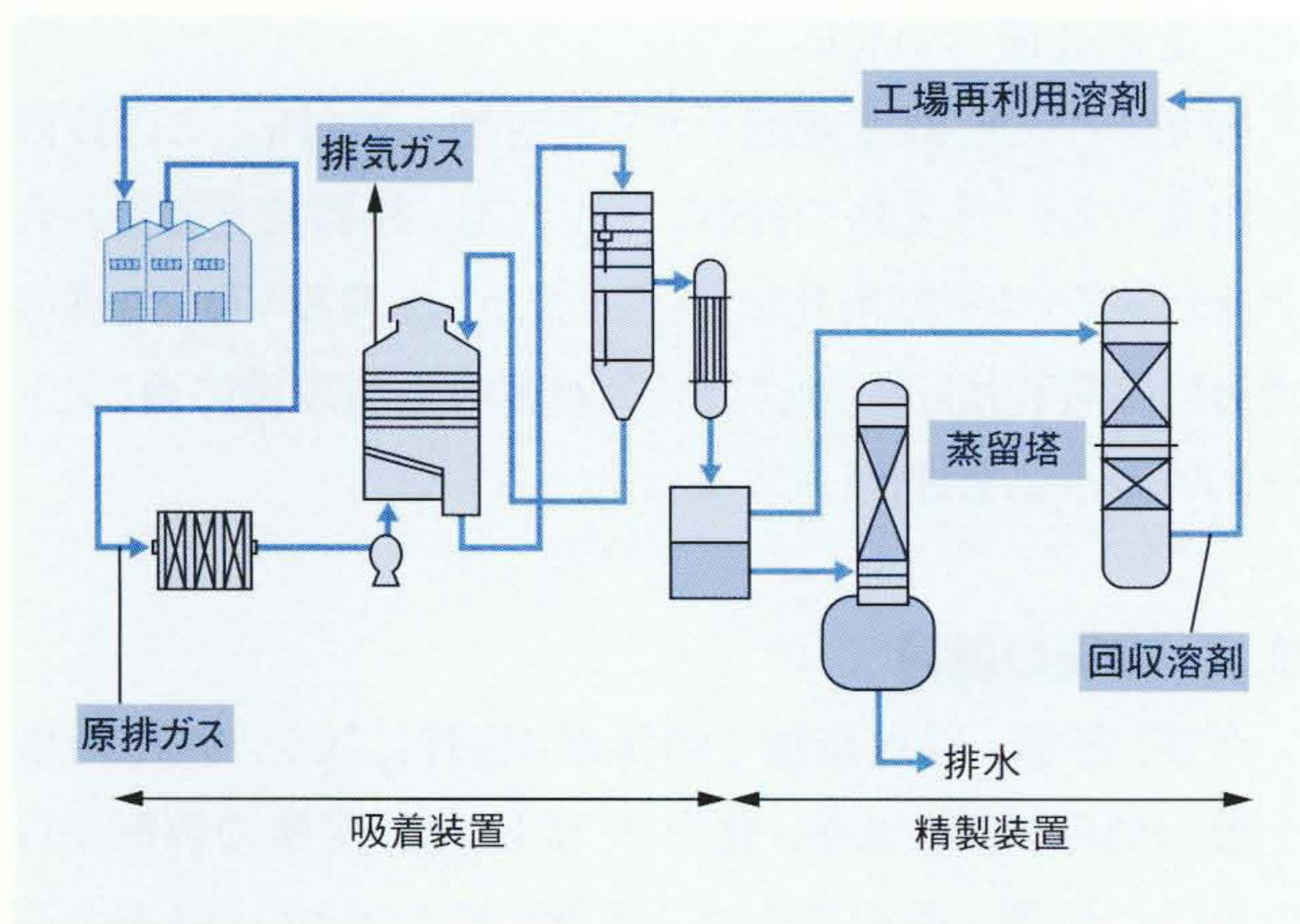


図5 排ガス溶剤回収システムのフロー

工場排ガスに含まれた溶剤分を吸着、精製した後、再び工場生産ラインに戻し、リサイクルと再利用を実現している。

フローを図5にそれぞれ示す。

4.3 排ガス溶剤回収システム導入によるメリット

排ガス溶剤回収システムの納入例を表1に、排ガス風量を700 m³(Normal)/min、酢酸エチル900 ppmをモデルケースとしたメリット試算例を表2にそれぞれ示す。

表2の例では回収溶剤量を約135 kg/hとしているが、設備償却を5年としても大きなメリットがある。

この例は単一の溶剤が排ガスに含まれる場合であるが、多種の溶剤が含まれるときは、回収溶剤を工場内の洗浄溶剤に再利用したり、ボイラ燃料に利用することもできる。また、工場で用いる蒸気の一部にリサイクルする方式なども採用できる。

工場排ガスは、その処理方法を適切に選定すれば、大気への放出規制を満足させるだけでなく、顧客に対するメリットという形での貢献も可能である。

5 おわりに

ここでは、PFCの分解、VOCの処理および溶剤の回収を

表1 排ガス溶剤回収システムの納入例

日立グループ納入の排ガス溶剤回収システムのうち、代表例として医療機器業および印刷業用システムの仕様を示す。

納入先	A社	B社
排ガス風量	90 m ³ (Normal)/min	700 m ³ (Normal)/min
排ガス濃度	約1,700 ppm	約900 ppm
排ガス成分	塩化メチレンほか	酢酸エチルほか
処理方法	活性炭吸着+蒸留	活性炭吸着+蒸留
回収溶剤量	約35 kg/h	約135 kg/h

表2 メリット試算例

排ガス風量700 m³(Normal)/min、酢酸エチル900 ppmでのメリット試算例を示す。

支出	設備減価償却費(5年), メンテナンス・用役費	1か月約670万円
収入	回収溶剤購入減額分	1か月約890万円
収支		1か月約220万円

実現するシステムについて述べた。

今後も、大気環境問題への取り組みが世界的に強化されることになるのは必至である。

日立グループは、さらに大気環境浄化技術の開発と製品化を進め、大気環境浄化汚染物質の低減に努めていく考えである。

参考文献

- 1) 黒川, 外: 触媒式PFC分解装置, 産業機械, 612, 11~13(2001.9)
- 2) F. Nakajima, et al.: The State of the Art Technology of NOx Control, Catalysis Today, 29, pp.109-115(1996)
- 3) 一柳, 外: 触媒燃焼の工業設備への応用, 省エネルギー, 39-3(1987)
- 4) 一柳, 外: 快適生活環境に貢献する触媒燃焼式脱臭装置, 日立評論, 74, 4, 339~342(1992.4)
- 5) 向井, 外: 日本機械学会関西支部 第75期定時総会講演会 講演論文集, pp.1-39~42(2000)
- 6) 向井, 外: 第1回環境技術研究会研究発表大会 講演予稿集, pp.219~222(2001)

執筆者紹介



黒川秀昭

1983年日立製作所入社, 電力・電機グループ 社会システム事業部 環境システム本部 所属
現在, PFCなどの分解装置関連業務に従事
工学博士
化学工学会会員
E-mail: hideaki_kurokawa @ pis. hitachi. co. jp



宮原 茂

1983年日立製作所入社, 株式会社日立インダストリイズ エンジニアリング事業部 産業システム部 所属
現在, 環境プラントシステムの開発・取りまとめ業務に従事
E-mail: miyahara-shigeru @ gm. hitachi-hic. jp



向井利文

1982年バブコック日立株式会社入社, 呉事業所 プラントシステム技術本部 新事業開発部 所属
現在, 環境浄化装置の開発・設計に従事
日本機械学会会員
E-mail: mukai-t @ kure. bhk. co. jp



渡辺紀子

1983年日立製作所入社, 電力・電機グループ 電力・電機開発研究所 第四部 所属
現在, 排ガス浄化触媒, 水素製造用触媒およびそのシステム開発に従事
日本化学会会員, 触媒学会会員
E-mail: noriko_watanabe @ pis. hitachi. co. jp