

特集 健康な地球・健康な人間・健康な材料

炭酸水素ナトリウム製剤を用いた排ガス処理*

桜井 茂**

1 はじめに

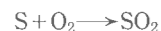
高度な工業化はわれわれにさまざまな恩恵を授けた一方、光化学スモッグ、ダイオキシン、地球温暖化、オゾンホールなどの汚染を局地的なものから地球規模のものまで種々もたらした。その反省から起こった世界的な環境負荷低減の流れの中で、日本においても人々の意識の変化、規制強化は、従来の技術進歩を上まわる速度で進むようになってきている。

炭酸水素ナトリウム(重曹, NaHCO_3)は、従来から人体と環境にとって安全な弱アルカリとして医薬品、食品、入浴剤、洗剤、飼料、消火剤、化学薬品用原料、土木などに使用されてきたが近年、ボイラやごみ焼却場、窯炉、電子産業など、広い領域での排ガス処理で利用されるようになってきている。

ここでは炭酸水素ナトリウムを使用した、酸性成分を含む排ガス処理のなかの具体例として、(1)硫黄を含む燃料の燃焼により発生する SO_3 の除去、(2)半導体製造設備からの排ガス中に含まれる Cl_2 の除去、の二つの例について紹介する。

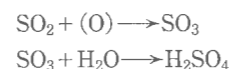
2 燃焼排ガスからの SO_3 の除去

代表的な硫黄を含む燃料は、重油、石炭である。硫黄は燃料の燃焼過程で SO_x となるがそのほとんどは SO_2 である。しかし以下に示す反応式のように重油灰の触媒作用による $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ への転化反応や、 SO_2 の直接酸化反応により一部が SO_3 となる¹⁾。 SO_3 はさらに煙道中で水分と反応して硫酸(H_2SO_4)、ついで煙突から排出されるまでには酸露点以下となり²⁾、硫酸ミストとして排出され、紫煙として長くたなびき(図1)、ついには地面に着地する。また SO_3 は SO_2 以上に呼吸器系統に悪影響を及ぼすといわれている。



* Sodium Bicarbonate Materials for Exhaust Gas Treatment

** Shigeru SAKURAI

図1 SO_3 による紫煙の様子2.1 従来の SO_3 の除去技術

2.1.1 排煙脱硫装置

SO_2 は石灰や水酸化マグネシウム、カセイソーダを使用した脱硫装置で除去する手法が種々確立されているが、吸収塔での気-液接触による手法を採用している前記装置では特性上、粒子径が $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度である煙突から排出される硫酸ミストは除去しがたい³⁾。

2.1.2 電気集塵機

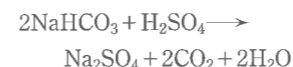
SO_3 分を積極的に除去する技術としては、アンモニア注入+乾式電気集じん機を排煙脱硫装置前に設置するシステムおよび湿式電気集じん機を排煙脱硫装置後に設置するシステムが実用化されているが、これらを既設プラントに適用する場合は設置スペースおよび設備建設費用に難点があった。

2.2 特殊重曹製剤による SO_3 の除去

2.2.1 特殊重曹製剤

筆者らは炭酸水素ナトリウムの特殊粉砕品「アクレシア」(以下、特殊重曹製剤)を煙道に注入することで、簡便に高濃度の SO_2 を含む燃焼排ガス中の SO_3 由来の H_2SO_4 を下記の反応で選択的に除去し、紫煙を劇的に低減できることを見出し(図2)^{4),5)}、特殊重曹製剤として市場に展開をしている。表1に特殊重曹

製剤の粉体物性を示した。

2.2.2 SO_3 除去システム

さらに三菱重工環境エンジニアリング社と、本特殊重曹製剤を利用し実際のボイラに適用可能な一連の図3に示すような紫煙除去設備を、「シエントール21」システム(以下、特殊重曹製剤使用 SO_3 除去システム)として開発した⁶⁾。このシステムは、筆者らの北九州工場での自家発電所にて2003年4月の停止まで

表1 特殊重曹製剤の粉体物性

主成分	炭酸水素ナトリウム
平均粒径	$9 \mu\text{m}$
BET 比表面積	$10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
かさ密度	$0.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
安息角	50°

図2 特殊重曹製剤使用 SO_3 除去システム稼働時の煙

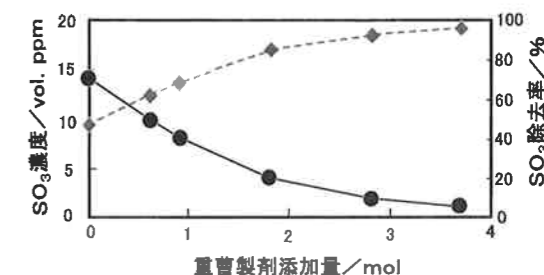
約2年半の連続運転の実績をもつ。

システム実用化の課題は排ガス中での被除去成分と特殊重曹製剤の短時間での反応と長期にわたる安定稼働であったが、製剤の粉体特性の最適化、微粉粒体取り扱いノウハウ、煙道中での高効率な分散、連続稼働による運転ノウハウを集積して実用化を実現させた。

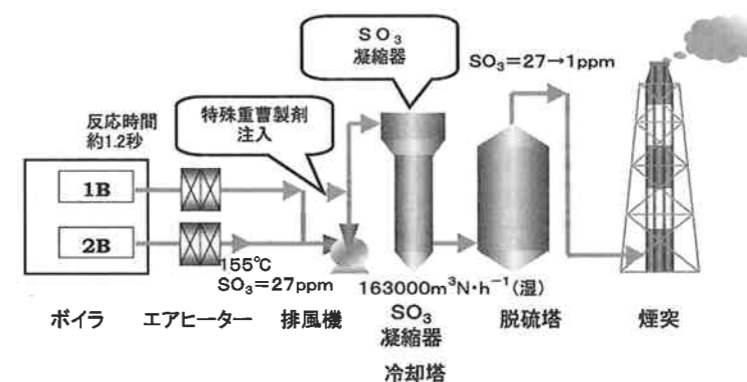
2.2.3 脱 SO_3 データと効果

図4に示す排煙脱硫後段において、特殊重曹製剤添加量と脱 SO_3 率の関係のとおり、被除去成分の高度な除去が可能である。ここでは、発生した SO_3 のうちおよそ半分は排煙脱硫前段のガス冷却装置において凝縮除去されるので、残り半分についての除去が課題となっている。

有効主成分である炭酸水素ナトリウムは、約 100°C 以上で加熱されると急速に分解して下記の反応式で示す通り水と二酸化炭素を放出し、炭酸ナトリウム

図4 SO_3 除去能力データ

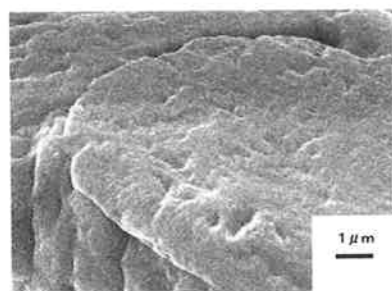
ボイラ型式 強制貫流式ベンソンボイラ、蒸発量 $83 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$ 、蒸気温度 520°C 、蒸気圧力 14 MPa 、硫黄分 3% 、 O_2 $4.5 \text{ vol.}\%$ 、 SO_2 1400 vol. ppm 、 SO_3 26.6 vol. ppm

●: SO_3 濃度, ◆: SO_3 除去率図3 特殊重曹製剤使用 SO_3 除去システムフロー

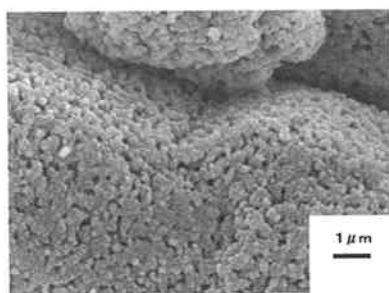
(ソーダ灰)を生成する。



その際粒子表面には多数の空孔が形成され、図5に示す分解前後の表面の様子から判別できるように、表面積が増大する。また、図6の概念図に示すように、形成された空孔が酸性成分との反応による生成物によってつぶれない特徴をもつ。よって粉体粒子全体が有効に使用されやすく、製剤の反応効率が低い。一方、脱硫用途の製剤として知られる水酸化マグネシウムや酸化マグネシウムをSO₃除去剤として使用する例もあるが、煙道中の温度において、このような分解反応は起こらないため、反応効率が低い(図7)。さらに、



a 熱分解前



b 熱分解後

図5 特殊重曹製剤のSEM像

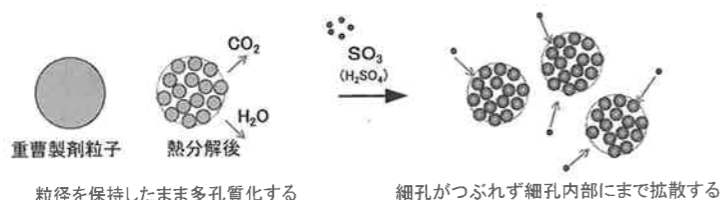


図6 SO₃除去概念図

水溶液の噴霧が簡易な手法として発想されやすいが、微細な液滴を煙道中で噴霧することは技術的に困難なため、高い除去率を実現することはむずかしい。

また図8に示す出口のばいじん濃度低下の効果については、反応生成物にポイラダストが付着し、後段の排煙脱硫出口ばいじん濃度を低減させることができたと考えている。

2・3 展望

特殊重曹製剤については、SO₃以外のHF、HClなどの酸性ガスとの反応性にも優れる。ごみ焼却炉排ガス処理や窯業関連の排ガス処理など、幅広い分野での適用が期待できる。

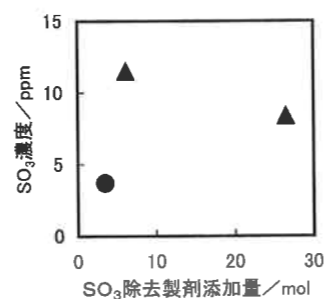


図7 SO₃除去能力の比較
▲: MgO, ●: 特殊重曹製剤

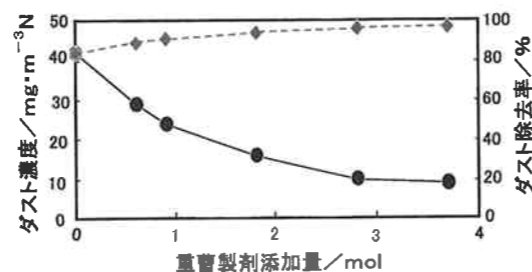


図8 ばいじん除去性能データ
●: ダスト濃度, ◆: ダスト除去率

3 半導体製造設備からの排ガス中に含まれるCl₂などの除去

半導体を製造する工程の中にドライエッチングの工程があり、ここではCl₂がしばしば使用される。また除去の対象ガスとしてCl₂以外に、BCl₃などがあるが、分解生成物としてCl₂などを発生させる。このケースの塩素の除去方法としては、熱分解法、乾式の除去方法である吸着法、湿式吸収法に大別されるが、現状においては乾式の除去方法の採用がほとんどであり⁷⁾、吸着剤として一般に活性炭が採用されている。

3・1 現状の除去方法

3・1・1 活性炭吸着での課題

吸着剤としての活性炭には、1) 被処理ガスの吸着熱による発熱にともなう発火の恐れ、2) 使用済みの吸着剤から脱着するCl₂ガスの発生による、吸着剤交換時の劣悪な作業環境、3) 吸着容量の増加、といった各課題が存在する⁷⁾。吸着容量の増加により、吸着剤購入費用および吸着剤交換費用が節減できるが、とくに交換にかかる費用の割合が大きい。

この課題解決の要請は、使用頻度の高いCl₂ガスや、Cl₂とBCl₃との混合ガスの除去の際に顕著であった。

3・2 重曹造粒製剤による除去

3・2・1 重曹造粒製剤の開発

筆者らは炭酸水素ナトリウムと、活性炭に代表される炭素質材料を組み合わせることで、Cl₂ガスの単位体積当たりの処理容量が活性炭より高く、しかも、薬剤の交換時に臭気の発生を起こさない造粒製剤を開発⁸⁾し、現在除去装置メーカーでのラボ評価と、電機メーカー所有の実ラインによるフィールド試験とを並行して実施中である。本造粒製剤は炭酸水素ナトリウムと活性炭とを均一に混合したものを原料に、板状に圧縮成型した後、破碎、ふるい分けして得たものである(図9、表2)。元来、活性炭と炭酸水素ナトリウムなどの無機塩類はなじみが悪い材料のため、成形して適当な粒度を得るには工夫を要する。

3・2・2 脱Cl₂データ

Cl₂除去能力を測定したデータを表3に示す。実験は、図10の概略図に示すフローの装置を実験室内に組んで行った。内径51 mm、高さ600 mmの円筒容器に薬剤を500 g充填させたカラムに、25℃のCl₂:N₂=2:8(体積比)の混合ガスを、250 cm³·min⁻¹の流速で連続通気させた際、薬剤を充填したカラムの出口において被除去ガスが検出されるまでの時間(以下、破過時間)の測定と、使用後の薬剤からの臭気の発生

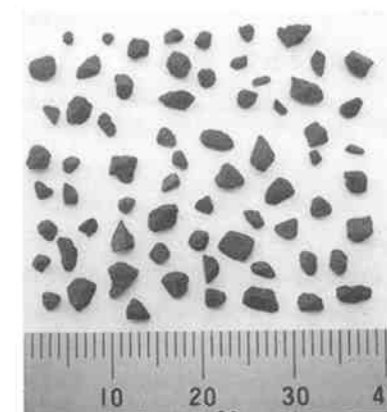


図9 造粒製剤の外観

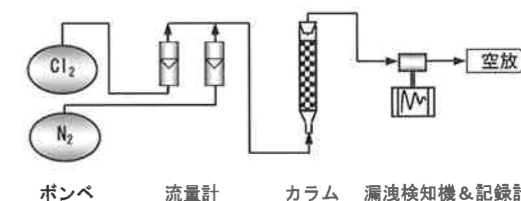


図10 Cl₂除去の実験フロー図

表2 造粒製剤の物性

成分	炭酸水素ナトリウム, 活性炭
平均粒径	2~2.5 mm
色	黒灰色
かさ密度	0.85 g·cm ⁻³

について観測した。その結果本造粒製剤がもっとも破過時間が長くまた、臭気の発生もみられなかった。

一般に使用されている活性炭に比較し本造粒製剤は、充填密度が高い。よって、既存の排ガス処理設備のカラム容積が決まっているなかで、より多くの質量の薬剤を充填することが可能となり、カラムあたりの処理容量を大きくすることが可能となる。

3・2・3 脱Cl₂の機構

本造粒製剤の特徴として、使用後薬剤の交換作業時に、Cl₂ガスに起因する臭気を発生させないことがあげられる。一般に使用されている活性炭の場合、交換作業時に、活性炭の空孔に吸着されていたCl₂ガスの一部が脱着するために臭気が発生するので、交換作業時の作業環境を改善することができる。

臭気の生成させない仕組みは、本造粒製剤は下記で

表3 Cl₂除去試験データ(1)

No.	炭酸水素ナトリウム	活性炭	破過時間	充填容量	充填密度	臭気発生
	/mass%	/mass%	/min	/cm ³	/g·cm ⁻³	
1	97	3	506	596	0.84	なし
2	100	0	5	531	0.94	若干あり
3	0	100	380	778	0.64	あり

試験ガス組成 Cl₂:N₂=2:8(体積比)

No. 1: 本造粒製剤, No. 2: 炭酸水素ナトリウムのみによる造粒製剤, No. 3: 粒状活性炭(市販)

表4 Cl₂除去試験データ(2)

No.	炭酸水素ナトリウム	活性炭	破過時間	充填容量	充填密度	臭気発生
	/mass%	/mass%	/min	/cm ³	/g·cm ⁻³	
4	97	3	271	602	0.83	なし
5	0	100	175	782	0.64	あり

試験ガス組成 BCl₃:Cl₂:HCl:N₂=1:1:1:13(体積比)

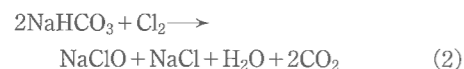
No. 4: 本造粒製剤, No. 5: 粒状活性炭(市販)

説明する反応を脱 Cl₂ の機構に応用しているためである⁸⁾。

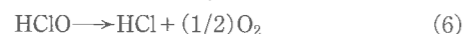
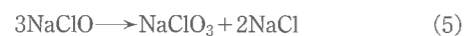
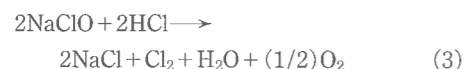
まず, (1)式のように炭素は水分の存在下で塩素と反応する。本造粒製剤中に存在させている活性炭は, 吸着剤としてではなく還元剤として機能する。除去反応が進むにつれ活性炭が消費されるので使用後の本造粒製剤はほとんどを水に溶解させることができ, 廃棄物の削減の検討が可能となる。



一方, 塩素と炭酸水素ナトリウムが存在する系においては(2)式の反応が進むので, この反応により発生する次亜塩素酸ナトリウムの分解の促進が必要となる。

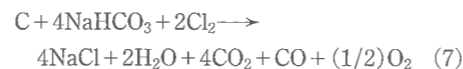


そこで(1)式で発生する塩化水素が, (3)式のように上記の次亜塩素酸ナトリウムの分解を促進する。



次亜塩素酸ナトリウムの分解反応は(4)~(6)式の反応も起こるので, 全体として(7)式の反応により除去

が進むと考えている。



この一連の反応の開始には水分が必要であるが, 被処理ガス中や本造粒製剤表面に付着したごくわずかな量で十分であることが実験により実証された。

3.3 その他のガス

被除去成分として, Cl₂ ガス単独である場合以外に, 25°C の BCl₃:Cl₂:HCl:N₂=1:2:1:13(体積比) などを含む混合ガスを 250 cm³·min⁻¹ の速度で, 3·2·2 に示したものと同様のカラムに通過させて実験をしたところ, 表4に示すようによい結果を得ている。

また, 3·2·3 に示した機構は塩素以外のフッ素や臭素といったハロゲンガスにも同様に適用が可能である。さらに炭酸水素ナトリウムでは下記の反応が起こるため, 塩化水素はもちろん塩化水素以外のハロゲン化水素の除去, および水分の存在下ハロゲン化水素を生成する化合物の除去に使用できる。



3.3 展望

本造粒製剤は, まだ試験による改良の余地が残されている開発途上の商品である。この分野でのガスの除去処理では, 広範な種類の化合物の処理をできるだけ少ない種類の製剤で, しかも長期間実施できることが

要求事項となっている。この要請を満足するより使いやすい安全な製剤の開発が望まれる。

4 おわりに

炭酸水素ナトリウムの新しい応用分野として, 酸性成分を含む排ガス処理について紹介した。炭酸水素ナトリウムは昔から身近に使用されているごくありふれた化学物質であるが, 粉碎加工や他物質との混合, 造粒といった2次加工による複合化を通じ有用な機能を引き出すことができるユニークな物質でもある。今後も安全な化学物質である特性を保持しながら, さらに地球環境の保全に寄与する機能を発現可能性を素材であると考えている。

文 献

- 1) 新井紀男, “燃焼生成物の発生と抑制技術”, テクノシステム(1997) p. 131.
- 2) 通産省立地公害局監修, “五訂・公害防止の技術と法規(大気編)” (1998) p. 302.
- 3) 斎藤保夫, 田代浩二, 小村重徳, 立花直治, 松井和夫, 矢田勝利, 三菱重工技報, 13, 27

(1976).

- 4) 桜井 茂, 森 要一, 平野八朗, 野田寛章, 吉田 誠, 特開 2002-035546.
- 5) 桜井 茂, 森 要一, 平野八朗, 特開 2002-035547.
- 6) 片山博幸, 加賀見守男, 矢田勝利, 特開 2002-263441, 特開 2002-263342.
- 7) ULSI 生産技術緊急レポート編集委員会, “ULSI 生産技術緊急レポート”, No. 3 (1996) p. 17.
- 8) 森 要一, 有馬寿一, 平野八朗, 特願 2002-910614.

筆者紹介

桜井 茂 旭硝子(株)化学品カンパニー事業統括本部無機ファイングループ主席

1992年東京理科大学理学研究科化学専攻修士課程修了, 同年旭硝子(株)入社, 現在に至る。

連絡先 〒100-8405 東京都千代田区有楽町 1-12-1(勤務先)

(2003. 5. 30 受付)
(2003. 7. 7 受理)