

セメント焼成炉によるフロン12の破壊

辰市 祐久 上野 広行 大岩川 由有子
早福 正孝 岩崎 好陽

要 旨

フロンは冷蔵庫やクーラー等の冷媒として使われてきたが、地球のオゾン層を破壊する物質として知られるようになった。そのためフロンを回収した後に、破壊することが必要となった。セメントキルンによるフロン破壊技術は国連環境計画 (UNEP) が推奨しているフロン焼却分解技術の一つである。この方法の有効性を確認するため、廃冷蔵庫より回収したフロン12を実験用小型セメントキルンの中で、1,400°Cの条件で破壊した。そして、フロンの破壊効率、二次汚染物質の排出状況について検討した。

その結果、通常のキルン運転条件でほぼ完全にフロン12を破壊できることを確認した。排ガス中のフッ化水素、塩化水素濃度は0.06ppm以下であった。また、排ガス中の低沸点有機塩素系化合物、クロロベンゼン類、ダイオキシン類は低濃度で、フロン注入による影響がほとんどみられなかった。

Destruction of Chlorofluorocarbon12 in Cement Kiln

Sukehisa Tatsuichi, Hiroyuki Ueno, Yuko Oiwakawa
Masataka Soufuku and Yoshiharu Iwasaki

Summary

Chlorofluorocarbons (CFCs) are used as coolant in refrigerators and air conditioners, believed to harm the earth's ozone layer. Therefore, after recovering, it needed to dispose.

Destruction method on CFCs in cement kiln is one of the thermal oxidation technologies recommended by United Nations Environment Programme (UNEP). CFC-12 recovered from old refrigerators was successfully destroyed at 1,400 degrees in small-sized cement kiln. Destroyed efficiency and secondary products from CFCs were measured.

CFC-12 was completely destroyed in the kiln operated under normal condition. Emission of hydrogen fluoride and hydrogen chloride in the flue gas was lower than 0.06ppm. Halogenated organic compounds of low boiling point, chlorinated benzenes, dibenzo-p-dioxins or dibenzofurans in the flue gas were low concentration, were not observed during CFC-12 incineration.

1 はじめに

クロロフルオロカーボン (以下、「フロン」という) は洗浄剤、発泡剤、冷媒等として広く使用されてきた。しかし、大気中に放出されたフロンが成層圏オゾン層を破壊し、人の健康や環境に重大な影響を与える可能性が

指摘され、現在は、国際的に厳しい生産規制が行われている。

フロンを大気中に放出させないためには、生産規制同様、各種の製品中に封入されているフロンの回収も重要である。特に、冷媒用のフロンの回収については、近年

地方自治体を中心に積極的に行われるようになってきた。東京都においても、特定フロンについては、庁有車や都府有施設の空調冷凍機、粗大ごみとして棄てられた家庭用冷蔵庫などからフロンを回収する施策を推進している。

回収されたフロンについては、再利用する方法と、安全な形で破壊する方法とが考えられる。しかしながら、再利用したフロンも回収して破壊しないかぎり、最終的には大気に放出されることになる。そのため、回収、再利用と平行してフロンの破壊手法を早急に確立することが社会的要請となっている。

フロン破壊技術としては、水野^{1,2)}が述べているように、プラズマ分解法^{3,4)}、燃焼法^{3,5-7)}、熱分解法^{3,8-10)}、触媒法³⁾、超臨界水分解法³⁾などが主に研究されてきた。

これらの技術の中で、通産省工業技術院資源環境技術総合研究所が開発したプラズマによるフロン分解技術³⁾は技術開発が進み、現在、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)が実用規模の試験を行っている。浦野ら^{11,12)}は、オゾン層保護対策産業協議会(JICOP)と共同で産業廃棄物焼却炉(ロータリーキルン)で調査研究を行い、フロンが99.99%分解可能としている。

また、UNEP(国連環境計画)のオゾン層破壊物質(ODS)分解技術に関する特別技術諮問委員会¹³⁾が推奨する焼却分解技術にセメントキルン法があるが、世界的に1, 2の実験¹³⁾が行われているのみであり、処理条件などを含めた詳細な実験結果は報告されていない。

そこで、筆者らはセメントキルンを用いて各種の燃焼条件におけるフロンの破壊実験を行った。ここでは、実用炉を用いる前のステップとして小型実験炉を用い、フロンの破壊効率及び二次汚染物質の排出状況について検討したので、その結果を報告する。

2 実 験

(1) 使用したセメントキルンおよび運転条件

実験に用いたセメントキルンは実験用小型セメント焼成炉(ロータリーキルン)である。炉の概要を図1に示す。焼成炉は耐火煉瓦内張り構造で、長さは834cm、内径47cmである。焼出し能力は、セメント半製品(クリンカー)で50kg/hr程度である。排ガス処理装置としてはサイクロンおよびバグフィルターが設置されている。このバグフィルター前に粉末セメント原料を模して消石灰が添加されている。セメント焼成の原料は、実用炉では

通常粉末原料を用いているが、この炉では焼成時に飛散するダストを分離回収するサスペンションプレヒーター(粉末原料を排ガスとサイクロン中で接触させ予熱する装置)が設置されていないため、セメント原料の粉末を5~10mm径に造粒乾燥したペレットとして供給した。

セメント焼成は、セメントペレット原料を100kg/hrで炉内に送入した。加熱はA重油を40ℓ/hr程度で燃焼させて行った。この実験炉における通常のセメント製造の一般的条件は、焼成帯温度1400℃、窯炭酸素濃度3~3.5%である。なお、実験炉内のガスの滞留時間は2.5秒程度である。

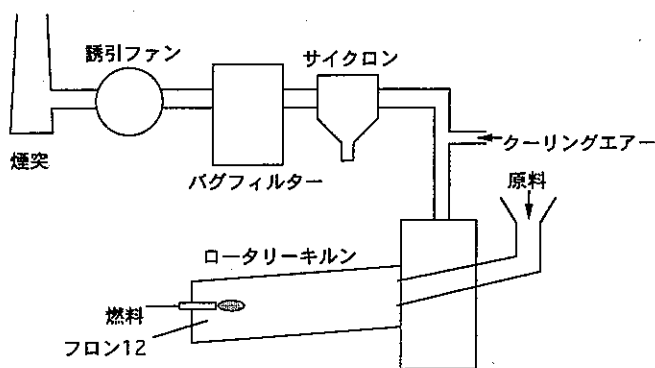


図1 小型セメントキルンの概要

(2) 使用したフロンおよび注入方法

使用したフロンは東京都清掃局が廃冷蔵庫から回収したフロン12を用いた。

フロン注入は、図2に示すようにフロン12のボンベからマスフローコントローラー、フローメーター、ガスマーターを接続し、ステンレスパイプ(内径mm、外径10mm)によりバーナー火炎手前から行った。フロン注入量はガスマーターから読み取った。

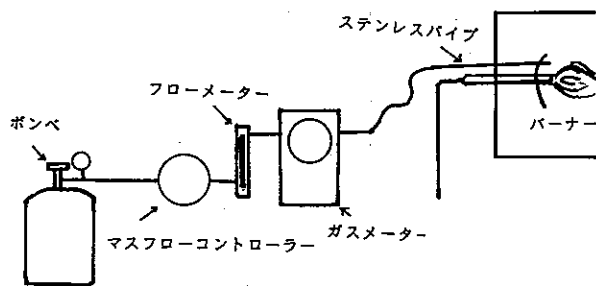


図2 フロン注入の経路

(3) 実験条件

フロンの注入量は20ml/minを定格注入量とした。こ

れは、セメントの品質を保持する必要上、フロン分解により生成する塩素がセメント製品中に含まれる割合を一定以下に抑えるために設定した注入量である。ポルトランドセメントの規格を設定した JIS R5210では、塩素の含有量を200ppm以下と規定している。また、現在、実際に製造されているポルトランドセメントの場合、塩素の含有量は50ppm程度である。

フロンを20ml/minで注入して、その塩素全てがセメント製品中に吸収されたとすると、約50ppm程度増加する量となる。そのほか、表1に示す実験条件のようにフロン注入量を増やした場合や炉内酸素濃度を通常の3%から2%まで低くした場合、及び炉内温度を通常の1400℃から1200℃へ下げた場合について実験を行った。

なお、各条件での実験時間は定常状態になってからのサンプリング時間等を考慮し、2時間から4時間程度とした。

表1 セメント焼成炉の実験条件

70×12の注入量	0	20	100	500	20	20
炉温 (°C)	1400	1400	1400	1400	1400	1200
O ₂ 濃度 (%)	3.3	3.1	3.3	3.4	2.3	3.2

注入量の単位 (ml/min)

(4) 排ガス測定

排ガスの測定は、セメントキルンの窯尻および最終排気口で行った。

測定項目はフロン、フッ化水素、塩化水素、テトラクロロエチレン等の低沸点有機塩素系化合物、クロロベンゼン類、ダイオキシン類、ホスゲンである。また、炉の運転状況を把握するため、酸素、一酸化炭素を連続測定した。

フロン分析用排ガス試料は、あらかじめ真空にしておいたステンレス製容器に採取した。なお、排ガス中の水分は過塩素酸マグネシウムを通して除去した。ここから、数百mlを液体酸素により低温濃縮し、ECD付きガスクロマトグラフにより分析した。この分析条件は表2に示す。

塩化水素、フッ化水素については、N/10水酸化ナトリウム水溶液を70ml入れた2本の吸収びんに排ガスを2ℓ/minで10ℓ程度吸引した後、ポリエチレン容器に

洗いだした。これをイオン交換水で200mlにメスアップし、イオンクロマトグラフにより分析した。イオンクロマトグラフの分析条件を表3に示す。

低沸点有機塩素系化合物とクロロベンゼン類については、排ガスを1ℓ/min程度で活性炭系吸着剤（スペルコ製ORBO32）に通気した。その後、吸着剤を遠沈管に取り出し、トルエン5mlを加えよく振とうした。これを遠心分離し、上澄みを試料溶液としてECD付きガスクロマトグラフ及びGC-MSにより分析した。これらの分析条件を表4、表5に示す。

表2 フロンガスの分析条件

ガスクロマトグラフ	: 島津 GC-3BE
検出器	: ECD(Ni63, 10mCi)
カラム	: Carbowax B/5%Fluorcol 10×1/8inch OD SP alloy
カラム温度	: 50°C
キャリアーガス	: N ₂ 70 ml/min
分析方法	: 試料ガス200mlを液体窒素で濃縮後、加熱気化してガスクロマトグラフに導入した。

表3 イオンクロマトグラフの分析条件

イオンクロマトグラフ	: DIONEX
検出器	: 電気伝導度検出器
カラム	: IonPac AS10 4mm
キャリアー液	: 80mM NaOH 10ml/min
再生液	: 50mM H ₂ SO ₄ 6 ml/min
サンプル	: 10 μl

なお、ORBO32で低沸点有機塩素系化合物とクロロベンゼン類が吸着し、トルエンで回収できるかを前もって試験した。現場でORBO32の捕集管2本を直列につなぎ、30分以上排ガスを通気した後、別々に分析を行った。初めの1本目に比べ2本目ではほとんど有機塩素系化合物が見られなかった。更に、有機塩素系化合物の標準試薬を真空瓶内に気化し、これを希釈してORBO32に通気した後、上述の方法で分析した。その結果、表6に示すように83%以上回収されており、有機塩素系化合物の大

部分はこの方法で捕集し、分析できるものと考えた。

ダイオキシン類は最終排気口のみで行った。測定法は(財)廃棄物研究財団ダイオキシン類測定分析マニュアル¹⁴⁾によった。

ホスゲンの測定は JIS K 0090 に準じて行った。すなわち、アニリン溶液を吸収液とし、紫外吸光光度法により分析した。

表 4 有機塩素系化合物のガスクロマトグラフの分析条件

ガスクロマトグラフ	: HP-5890 II
検出器	: ECD(Ni63, 10mCi)
カラム	: DB-624 0.5mmID×70m 250℃
カラム温度	: 40℃ ————— 210℃ 3min 10℃/min 8min
キャリアーガス	: He 10ml/min
注入口温度	: 230℃
サンプル	: 3 μl スリットレス

表 5 有機塩素系化合物の GC-MS 分析条件

GC-MS	: HP-5890, HP-5970
カラム	: SPB-5 0.25mmID×30m
カラム温度	: 38℃ ————— 200℃ 3min 8℃/min
キャリアーガス	: He 6.5psi
注入口温度	: 230℃
サンプル	: 1 μl スリットレス

表 6 ORBOでの有機塩素化合物の回収率

項目	回収率 (%)
1,1,1-トリクロロエタン	88
1,1,2-トリクロロエタン	92
m-ジクロロベンゼン	83
o-ジクロロベンゼン	94
	97

酸素の測定には磁気式の連続測定器、一酸化炭素については赤外線吸収法による連続測定器を用いた。

(5) セメント焼成におけるマスバランス測定

フロン無注入と定格でフロン12を注入した場合について、セメントペレット原料を炉内に送入した量を2時間ごとに1回、クリンカの焼出し量を1時間ごとに1回検量した。また、原料のサンプリングも2時間ごとに1回、クリンカのサンプリングを1時間ごとに1回行い、成分の分析を行った。

原料、クリンカ中のSiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, 塩素についての測定はJIS R 5202(1989)に準じて行い、フッ素の測定はセメント協会標準試験方法を基に行った。

塩素及びフッ素のマスバランスを求めるため、原料、クリンカ中の塩素及びフッ素含量と排ガス中の塩素及びフッ素濃度からダスト類に捕集される塩素及びフッ素量を推定した。

3 結果及び考察

(1) フロンの破壊効率

フロンの破壊効率は、以下の式により、注入量と理論排ガス量から計算した最終排気口での理論濃度と実測濃度から算出した。

フロン破壊効率=

$$100 - 100 \times \frac{\text{実測濃度} - \text{ブランク濃度}}{\text{破壊0\%時の理論濃度}}$$

ここで、ブランク濃度とは、フロン未注入時の実測濃度である。

表7に、定格注入量、標準の運転条件での最終排気口におけるフロン測定結果を示す。試料はフロン注入時、未注入時とも2回採取し、それぞれの分析値および平均値を示した。なお、この時の理論排ガス量は1080N m³/hr、破壊0%時の理論濃度は1030ppbであった。表7の平均値で見ると、フロン濃度はフロン未注入時よりフロン注入時の方が低かった。これよりフロン破壊効率を計算すると100%以上になる。また、実験時のフロン12の環境濃度を測定したところ、平均で0.8ppbであり、最終排気口でのフロン濃度はこれより低く、助燃空気中のフロンも破壊されていることは明らかである。このことから、セメントキルンによってフロンはほぼ完全に破壊されたと言える。

表7 最終排気のCFC12濃度 (ppb)

フロン12 注入量 (ml/min)	0	20
1	0.88	0.45
2	0.30	0.41
平均	0.59	0.43

表8 各実験条件におけるCFC12の分解効率

フロン12 注入量 (ml/min)	100	500	20	20
炉温 (°C)	1400	1400	1400	1200
O ₂ 濃度 (%)	3.3	3.4	2.3	4.2
分解効率 (%)	99.89	99.97	99.70	99.98

表8に、実験条件を変えた場合のフロン破壊効率を示す。フロン注入量と破壊効率の関係をみると、フロンを500ml/minと過剰に注入した場合でも99.97%と高い破壊効率を得られた。

注入量は定格とし、窯尻酸素濃度を3%から2%に落とした場合には破壊効率は99.70%まで低くなった。しかし、焼成体温度を1400°Cから1200°Cまで落としても破壊効率は99.98%と高かった。

この結果から、セメントキルンの1400°Cという温度は、フロンの破壊のための温度条件としては十分であると考えられる。また、酸素濃度が低くなって還元的雰囲気にならないように標準の運転条件で管理すれば問題ないことが分かった。

(2) フッ化水素及び塩化水素

フロンを燃焼処理する場合、通常燃料中に水素源があるため、フッ素、塩素は、フッ化水素と塩化水素になる。このため、炉材の腐食や排ガス処理装置が必要になるなど大きな問題がある。

フロン12は、以下のように分解されると考えられる。

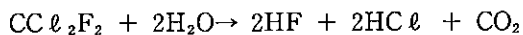


表9に、定格注入量、標準の運転条件での窯尻及び最終排気口におけるフッ化水素及び塩化水素の測定結果を示す。最終排気口におけるフッ化水素濃度、塩化水素濃度は0.06ppm以下であり、UNEPが示したフロン分解における排ガスの推奨基準値¹⁴⁾ (フッ化水素: 5mg/m³=

6ppm, 塩化水素: 100mg/m³=60ppm) に比べても非常に低い濃度であった。

窯尻ではフッ化水素、塩化水素とも14ppm前後であった。排ガスは窯尻から最終排気までにリークエアによって2.5倍に希釈されるが、最終排気口でのフッ化水素、塩化水素濃度ともそれ以上に減少しており、煙道内のセメントダスト及び添加した消石灰のついたバグフィルターで捕集されていることを示している。更に、フロン注入時とフロン未注入時とを比べて濃度には大差なく、フロン破壊によるフッ化水素、塩化水素の排出は問題ないと考えられた。

表9 排出ガス中の塩化水素、フッ化水素の分析結果

フロン12の注入量	キルン窯尻		最終排気		検出限界
	0	20	0	20	
HF (ppm)	13	14	0.06	ND	0.05
HCl (ppm)	13	16	ND	ND	0.02

注入量単位 (ml/min) ND:未検出

フロン注入量や運転条件を変えた場合についても、フロン未注入時と比較して、フッ化水素、塩化水素ともフロン注入による濃度の増加は見られなかった。

今回の実験炉において、フッ化水素、塩化水素が煙道等で吸着された結果が得られたことから、実用炉でも、フッ化水素、塩化水素は4または5段のサスペンションプレヒーターでセメント原料のアルカリ性ダストに吸収されると考えられる。実用炉ではこのダストは回収されセメント原料に戻されるため、フッ素、塩素は最終的にはセメント製品中に取り込まれることになる。

(3) 低沸点有機塩素化合物及びクロロベンゼン類

フロンの破壊時に有害な有機塩素化合物が発生しないことも確認しておく必要がある。

表10に、有機塩素化合物の測定結果を示す。低沸点有機塩素化合物、クロロベンゼン類ともにフロン未注入時と注入時を比較しても増加傾向は見られなかった。このことは、セメントキルンによるフロン破壊によって、二次汚染物質は新たに生成していないことを示している。

表10より見ると、最終排気口での濃度は、窯尻での濃度よりも高い傾向にあったが、濃度的には一般環境レベ

ル¹⁵⁾と同程度のもも多く、重油燃焼施設としては特に問題のないレベルと言える。

また、フロン注入量を増やした場合、酸素濃度を下げた場合、温度を下げた場合においても、これらの物質の濃度には大きな変化はみられなかった。

表10 排出ガス中の有機塩素化合物の分析結果

70/12の注入量 (ml/min)	キルン窯尻		最終排気		検出限界
	0	20	0	20	
ナフタレン (ppb)	ND	ND	0.44	0.35	0.01
トリクロロベンゼン (ppb)	0.01	0.01	0.08	0.07	0.01
112-トリクロロベンゼン (ppb)	ND	ND	0.19	0.23	0.03
トリクロロエチレン (ppb)	0.007	0.025	0.056	0.063	0.004
クロロベンゼン (ppb)	0.03	ND	0.07	0.05	0.02
m-ジクロロベンゼン (ppb)	ND	ND	0.06	0.05	0.02
p-ジクロロベンゼン (ppb)	0.20	0.02	0.09	0.04	0.02
o-ジクロロベンゼン (ppb)	ND	ND	0.07	0.05	0.02
135-トリクロロベンゼン (ppb)	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02
124-トリクロロベンゼン (ppb)	ND	ND	0.08	0.09	0.02
123-トリクロロベンゼン (ppb)	ND	ND	0.08	0.06	0.02
1235-1245-トリクロロベンゼン (ppb)	ND	ND	0.06	0.05	0.02
1234-トリクロロベンゼン (ppb)	ND	ND	0.04	0.03	0.02
ペンタクロロベンゼン (ppb)	ND	ND	0.039	0.040	0.005
ヘキサクロロベンゼン (ppb)	ND	ND	0.011	0.012	0.002
PCDDs/PCDFs (ng-TEQ/M ³)	-	-	0.94	0.98	
ホスゲン (ppm)	ND	ND	ND	ND	0.1

ND : 未検出
- : 測定していない

(4) ダイオキシン類

ダイオキシン類の測定結果を表10に示す。数値は、International法¹⁶⁾による毒性等価換算濃度で示した。フロン注入時のダイオキシン類濃度は、フロン未注入時と比較しても大差なかった。すなわち、フロン注入による新たなダイオキシン生成がないことを確認した。また、この濃度はUNEPの推奨基準値 (1.0ng/m³以下であった。

また、ダイオキシン生成と相関があるとされ¹⁷⁾、UNEPの推奨基準にも 100mg/m³ (=80ppm) という基準のある一酸化炭素濃度は最終排気口で50ppm程度と低く、ほぼ完全燃焼が行われていることを示しており、問題ないと考えられる。

(5) ホスゲン

測定結果を表10に示す。今回行ったJISによる測定法では検出限界以下であり、全く問題ないことが分かった。

(6) 原料、クリンカーの分析結果及び物質収支の結果
セメント原料、クリンカーの構成成分ごとの分析結果

を表11に示す。

原料重量とそれが焼成して数成分に別れた後の重量からマスバランスを求めることができる。投入セメント原料から生成クリンカー量、生成する水分量、生成する二酸化炭素量を引き、残りを飛散したダスト量あるいは不明分とした時、フロン注入の場合を概算すると、投入セメント原料100%に対してクリンカー量は55%、二酸化炭素量は36%、水分量1%以下でダスト量は8%程度となる。

表11 原料、クリンカーの分析結果

試料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	計	Cl	F
	%	%	%	%	%		mg/kg	mg/kg
原料								
無注入	17.7	4.3	2.2	72.8	1.3	98.3	90	210
注入	18.7	4.6	2.2	71.4	1.6	98.5	100	210
クリンカー								
無注入	17.4	4.4	2.2	73.0	1.6	98.6	30	180
注入	18.5	4.4	2.3	71.6	1.8	98.6	<20	190

このダストは、実用炉では原料と排気ガスが熱交換するプレヒータサイクロンで回収され、セメント原料として焼成炉に送られるが、実験炉では煙道、サイクロン、バグフィルターへ飛散している。

更に、塩素のマスバランスについては、セメント原料から時間当たりを持ち込まれる塩素重量10gと注入フロンからの塩素重量3.5gを合わせて100%とすると、クリンカー等への排出の割合はおおよそ次のように計算される。

セメント原料	}	クリンカー	8.1 %
74 %		ダスト捕集	91.9 %
フロン26 %		大気放出	0 %

フッ素のマスバランスについては、セメント原料から時間当たりを持ち込まれるフッ素重量21gと注入フロンからのフッ素重量1.3gを合わせて100%とすると、クリンカー等への排出の割合はおおよそ次のように計算される。

セメント原料	}	クリンカー	45.9 %
92 %		ダスト捕集	54.0 %
フロン8 %		大気放出	0.1 %

したがって、実験炉では、塩素は91%以上がダストとして捕集されるが、フッ素は46%がクリンカへ移行していた。セメント原料のカルシウムが塩化水素、フッ化水素と反応した場合、塩化カルシウム、フッ化カルシウムとなるが、沸点はそれぞれ1600℃、2500℃とフッ化カルシウムが高い。このためフッ化水素の方がクリンカへの移行が多いと考えられる。

4 まとめ

以上のように、小型実験炉によるフロン12の破壊実験を行った結果、通常の運転ではほぼ完全にフロン12を破壊することができた。また、フロン破壊によるフッ化水素、塩化水素、有機塩素系化合物の排出はほとんどみられなかった。この実験の物質収支から塩化水素よりフッ化水素がカルシウム等と反応してクリンカへ多く移行していた。

今回用いた炉は実験炉であり、設備的にも不備な点が多いが、実用炉は以下に示すようにフロン破壊に有利な点が多い。

①焼成温度が実験炉の1400℃に対し、1450℃以上と高い。

②滞留時間は実験炉の2.5秒に対し、10秒程度と長い。

③原料がペレットではなく、パウダーであり、プレヒーターサイクロン、仮焼炉があるため、アルカリ性の粉末と排ガスとの接触がよい。すなわち、フッ化水素、塩化水素が吸収されやすい。

セメントキルンは規模が大きいので、フロンの混入率が小さくてもかなりの処理量が期待できる。更に、フロン分解において常に問題となるフッ化水素、塩化水素のための排ガス処理装置を新たに設置する必要がないという大きな利点がある。この技術が実用化されれば、1日1万トンのセメントを製造する施設で、年間約50トンのフロン12の破壊が可能になる。今後は、早期の実用化に向け、実用炉で長期間フロンを注入した場合の設備面、セメント製品の品質面への影響を含めて実証実験を行う予定である。

なお、この研究は東京都環境保全局と秩父小野田株式会社が共同で行ったものである。

参考文献

- 1) 水野光一：フロンガスの排出抑制，公害，24 317～332 (1989)。
- 2) 水野光一：フロン分解技術の現状と国際的動向，資源と環境，1，53～63，(1992)。
- 3) 環境庁企画調整局地球環境部環境保全対策課研究調査室：地球環境研究総合推進費平成4年度終了研究成果報告集（I），198～241 (1994)。
- 4) 朝倉友美：フロン分解・無害化技術開発の現状，日本エネルギー学会誌，71，1083～1089 (1992)。
- 5) Pedersen, J.R. ; Kallman, B. : Investigation of the thermal destruction of chlorofluoromethanes in a turbulent flame, Chemosphere, 24, 117～126 (1993)。
- 6) Rttmeyer, C. ; Vehlow, J. : Decomposition of organohalogen compounds in municipal solid waste incineration plants. Part I : Chlorofluorocarbons, Chemosphere, 26, 2129～2138 (1993)。
- 7) 占部武生，高山恒一，基昭夫，酒井正幸，福田隆：フロンの分解に関する調査，平成5年度東京都清掃研究所研究報告，296～304 (1994)。
- 8) Graham, J.L. ; Hall, D.L. ; Dellinger, B. : Laboratory investigation of thermal degradation of a mixture of hazardous organic compounds. 1., Environ. Sci. Technol., 20, 703～710 (1986)。
- 9) 竹内正雄，今川隆，宮崎章，田中敏之：クロロフルオロカーボン-CFC113-の酸化熱分解特性，公害，25，97～104 (1990)。
- 10) 竹内正雄，今川隆，宮崎章，田中敏之：クロロフルオロカーボン-CFC113-の酸化熱分解-共存物質の影響-，公害，27，117～122 (1990)。
- 11) 浦野紘平，木村ちづの：フロン分解技術の現状と方向，資源環境対策，30，609～617 (1994)。
- 12) 浦野紘平，木村ちづの：特定フロンの焼却分解技術，PPM，7，77～83，(1994)。
- 13) UNEP, Adhoc technical advisory committee on ODS destruction technologies (1992)。
- 14) 廃棄物研究財団：廃棄物処理におけるグアイオキシン類測定分析マニュアル(1991)。

- 15) 東京都環境科学研究所：化学物質による環境汚染 (1994).
- 16) Frederick, w. Kutz et al: The international toxicity equivalency factor method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Chmosphere, Vol.20, No, 7-9, pp751-757, (1990).
- 17) 平岡正勝：廃棄物処理におけるダイオキシン類の生成と制御, 廃棄物学会誌, 1, 20~37 (1990).