

セメントキルンによるフロンの破壊 (第2報)

上野 広行 辰市 祐久 大岩川 由有子
早福 正孝 横田 久司 岩崎 好陽

要 旨

商業的にセメントを製造している実用炉を用いてフロン12、11、113の破壊実験を行った。その結果、キルンに注入したフロンはほぼ完全に破壊されることがわかった。また、フロン破壊時に発生する塩化水素、フッ化水素はほとんどセメント原料に吸収されていた。フロンを注入することによるダイオキシンなどの有害な有機塩素化合物の新たな生成はみられなかった。13日間にわたる長期連続注入実験の結果、製品であるセメントへの影響もなく、このフロン破壊手法が十分に実用化できることが確認された。

Destruction of Chlorofluorocarbons in a Cement Kiln (II)

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

Summary

The destruction of CFC12, CFC11 and CFC113 was studied in a cement kiln plant in an actual commercial operation. CFCs were almost completely destroyed in the kiln operated under normal conditions. Hydrogen chloride and hydrogen fluoride generated by the decomposition of CFCs were mostly absorbed by the cement materials. No formation of toxic halogenated organic compounds like polychlorinated dibenzo-p-dioxins or dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) was observed in the CFCs incineration. After thirteen days of continuous CFC destruction, no significant problems were observed. It confirms that this destruction method is applicable for practical use.

1 はじめに

フロンはオゾン層破壊物質であると同時に地球温暖化物質でもある。そのため特定フロンについては、1992年のモントリオール議定書締結国会議により、1995年末で製造が打ち切られた。現在日本においては、各地方自治体を中心に特定フロンの回収作業が進められている。回収されたフロンについては、再利用する方法も考えられるが、最終的には大気中に放出される可能性が大きい。そのため、フロンを安全で確実に分解する方法の確立が早急に望まれている。

そこで筆者らは実験用小型セメントキルンを用いてフ

ロン12の破壊実験を行ってきた^{1,2)}。ここでは、小型キルンの実験結果をふまえ、商業的にセメントを製造している実用炉を用いて実験を行った。また、フロン12に加え、フロン11、113についても破壊実験を行ったのでその結果を報告する。

2 実験

(1) セメントキルン

実験に用いたセメントキルンは、秩父小野田株式会社所有の一般的なポルトランドセメントを製造する施設である。セメント製造能力は5,000トン/日である。図1

に実験を行ったプラントの概要図を示した。ロータリーキルンの直径は5.5m、長さは83mであり、サイクロンを連結させた予熱装置 (New Suspended Preheater, NSP) を設置している。燃料は主に石炭で廃棄タイヤなども焼却している。ロータリーキルンの炉内温度は1450℃前後であり、ガスの炉内滞留時間は6~7秒程度である。煙突からの乾き排ガス量は 345,000m³N/hr である。フロンの注入は炉下部のメインバーナの部分から行った。また、排ガスの測定は電気集塵機(EP)と煙突の間で行った。

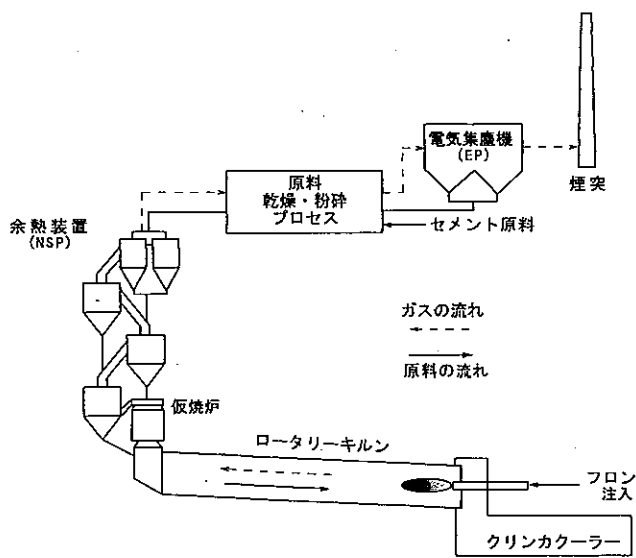


図1 セメントキルンの概要

(2) 実験に用いたフロンの

この実験に用いたフロンはフロン12、フロン11、フロン113である。フロンの炉内への注入量は前報^{1,2)}と同様、フロン中の塩素の量によって決定した。すなわち、フロンは炉内で分解し、塩化水素及びフッ化水素になり、セメント原料に取り込まれると予想される。セメント中の塩素濃度は日本工業規格(JIS R 5210)では200ppm以下と決められている。通常セメント中の塩素濃度は60~70ppmであり、品質保持のためこの値に10ppm上乗せされる量に設定した。各フロンの炉内への注入量は、フロン12が3.6kg/hr、フロン11が2.7kg/hr、フロン113が3.7kg/hrである。

(3) フロン注入方法

フロン12の炉内への注入は、フロン12の入ったロータリーポンプからミストセパレータ、フローコントローラ、フローメータを通して行った。フロン注入量を正確に把

握するため、高圧ポンプは精密秤の上に乗せ、ポンペ重量の減少量を自動的に記録した。注入場所は回転キルンのバーナ部分であり、通常使用していない重油用バーナのパイプを利用して注入した。フロン11及びフロン113についても同様の場所より注入した。ただし、フロン12は常温で気体であるが、フロン11及びフロン113は液体であるため気化してから注入する必要がある。フロン113の場合、容器からポンプにより汲み上げ、エジェクターでコンプレッサーの空気と一緒に炉内に吹き込んだ。フロン11の場合は沸点が低くポンプでの汲み上げが困難なため、フロン11を底に穴をあけた容器に移し、その穴からパイプをエジェクターまでつなぎ自然流下させた。どちらの場合も蒸発を防ぐため、容器は冷蔵庫の中に置き、冷蔵庫の下には精密秤を置いて重量減少量を自動的に記録した。

(4) 排ガス測定

排ガスの測定項目は、フロン、塩化水素及びフッ化水素、ダイオキシン類などの有機塩素化合物、ホスゲンである。各項目ごとの試料採取方法及び分析方法は概ね前報¹⁾のとおりであるが、以下に概要を示す。

①フロン：あらかじめ真空にしたステンレス容器(内容積約2ℓ)に排ガス試料を採取した。試料中の水分は過塩素酸マグネシウムにより除去した。ここから数百mlを液体酸素で濃縮しECD付きガスクロマトグラフで分析した。

②塩化水素及びフッ化水素：2連の吸収瓶にそれぞれ1/50N水酸化ナトリウム水溶液を80mlずつ入れ、排ガスを約20ℓ通気した。この吸収液中の塩化物イオン及びフッ化物イオンをイオンクロマトグラフにより分析した。

③有機塩素化合物：概ね長谷川ら³⁾の方法によった。すなわち、活性炭系吸着剤(スベルコ製カーボシーブG)を用い、試料ガスを0.3ℓ/min程度の流速で約2時間採取した。その後、吸着剤を試験管に移しトルエン5mlを加え5時間以上放置して抽出し、上澄みを試料とした。低沸点有機塩素化合物はECD付きガスクロマトグラフにより、クロロベンゼン類はガスクロマトグラフ質量分析計により分析した。

④ダイオキシン類：ダイオキシン測定マニュアル⁴⁾に従った。

⑤ホスゲン：サンプリングはJIS K 0090の方法により、アニリン溶液を吸収液として用いた。これを高速液

体クロマトグラフにより分析した。

なお、今回の研究においては製品であるセメントについても、蛍光X線法によりその成分を分析した。

(5) 実験期間

今回の実験は1994年度に実施した小型実験炉による調査結果をふまえて、1995年8月、10月、11月、1996年2月に行った。はじめは約6時間のフロン注入を行い、フロン破壊効率、二次汚染物質の排出状況の検討を行った。さらに3日間、13日間の連続注入実験を行い、安定的なフロンの破壊の検証、セメント製造プロセスへの影響を検討した。

3 実験結果

(1) フロン破壊効率

排ガス中のフロン濃度測定結果とフロンの破壊効率を表1にまとめた。表1には、参考までに一般環境大気中フロン濃度測定結果も示した。フロンの破壊効率は、以下の式により算出した。

$$\text{実測濃度} - \text{ブランク濃度}$$

$$\text{フロン破壊効率} = 100 - 100 \times \frac{\text{実測濃度} - \text{ブランク濃度}}{\text{破壊0\%時の理論濃度}}$$

$$\text{破壊0\%時の理論濃度}$$

ここで、ブランク濃度とは、フロン無注入時の実測濃

度である。破壊0%時の理論濃度とは、注入したフロンが全く破壊されないと仮定した場合、乾き排ガス量から計算した排ガス中の濃度である。これは、フロン12の場合1930ppb、フロン11の場合1260ppb、フロン113の場合1380ppbとなる。これに対し、表1に示した実測濃度は非常に低かった。破壊効率を計算するとフロン12、11の場合で99.99%以上となり非常に大きいことがわかる。特に、フロン12の場合、最終的な排ガス中のフロン濃度は一般環境大気中のフロン濃度より低い。このことは、注入したフロンのみならず、助燃空気中に含まれるフロンについても破壊していることを示している。一方、フロン113の場合の破壊効率はフロン注入時実測濃度よりもブランク濃度が高いため、上の式では100以上になってしまう。しかし、フロン113注入時の排ガス中濃度は低く、注入したフロンがほとんど破壊されていることは明らかである。

このようにフロン破壊効率が高かった理由は、炉内温度が1450℃と非常に高いこと、回転キルンを含む炉全体の容量が大きいこと、高温での滞留時間も長いことが考えられる。

(2) 塩化水素、フッ化水素

フロン類が水蒸気の下で分解されると、以下の反

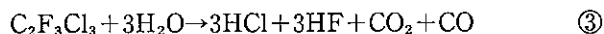
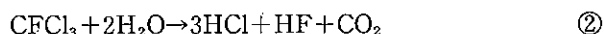
表1 フロン濃度測定結果及びフロン破壊効率

注入 フロン	フロン濃度(ppb)												フロン 破壊効率 (%)
	排ガス(フロン無注入)				排ガス(フロン注入)				一般環境大気				
	n	ave.	min.	max.	n	ave.	min.	max.	n	ave.	min.	max.	
CFC-12	8	0.24	<0.2	0.41	10	0.34	<0.2	0.62	22	0.87	0.44	2.7	99.99
CFC-11	2	0.42	0.34	0.50	2	0.58	0.48	0.68	14	0.38	0.21	0.81	99.99
CFC-113	2	3.6	2.3	4.9	2	2.8	2.1	3.4	14	0.43	0.08	1.3	-

表2 排ガス中の塩化水素、フッ化水素濃度

注入 フロン	HCl(ppm)								HF(ppm)							
	フロン無注入				フロン注入				フロン無注入				フロン注入			
	n	ave.	min.	max.	n	ave.	min.	max.	n	ave.	min.	max.	n	ave.	min.	max.
CFC-12	10	0.8	<0.1	2.3	10	0.3	<0.1	1.8	10	<0.2	<0.2	0.2	10	0.3	<0.2	0.6
CFC-11	2	0.1	<0.1	0.1	2	<0.1	<0.1	<0.1	2	<0.2	<0.2	<0.2	2	<0.2	<0.2	<0.2
CFC-113	2	0.1	<0.1	0.2	2	0.1	<0.1	0.2	2	<0.2	<0.2	<0.2	2	<0.2	<0.2	<0.2

応式により塩化水素とフッ化水素が発生すると考えられる。



ここで発生する塩化水素、フッ化水素はロータリーキルン、NSP、EPなどを通り、煙突から排出されるが、この過程でアルカリ性のセメント原料に吸収されることが期待できる。

実際の排ガス中の測定結果を表2に示した。表2からわかるように、排ガス中の塩化水素、フッ化水素濃度はほとんどが1ppm以下と非常に低い濃度であった。また、フロン注入による濃度の増加傾向も見られなかった。ここで、もしフロン由来の塩素、フッ素がすべて塩化水素、フッ化水素を生成し全く吸収されないと仮定すると、排ガス中の塩化水素、フッ化水素濃度はフロン113の場合には4000ppm程度になるはずである。このことから、塩化水素、フッ化水素はほぼ完全にセメント原料に吸収されていることは明らかである。

このように、セメントキルンによりフロンを破壊する長所は、フロン破壊時に発生する塩化水素及びフッ化水素などの酸性ガスを新たに処理する必要が無いことである。発生した酸性ガスは自動的にセメント原料に吸収される。

しかし、フッ素、塩素がセメント原料に吸収されることにより、セメント品質への影響があってはならない。フッ素はセメントの品質に特段障害になることはないが、塩素は悪影響を及ぼす。そこで、今回注入したフロン由来の塩素がすべてセメントに取り込まれた場合でも、このセメント中の塩素濃度が10ppmしか上乗せされないようにフロン注入量を制限した。

(3) 他の汚染物質

フロン破壊時に有害な二次汚染物質が排出されるかどうかは重要な問題である。特に、フロンには塩素が含まれるために、有害な有機塩素化合物の排出濃度が注目される。フロン12を注入した場合の排ガス中の各二次汚染物質の濃度を表3に示した。フロン無注入時とフロン注入時とで比較すると濃度的に差はなく、フロン注入による二次汚染物質の生成は見られなかった。また、排出濃度もppbレベルであり、石炭燃焼施設として特に問題になることはなかった。比較的高い値を示したのはクロロ

ベンゼンであるが、これはセメントキルンの燃料として一部廃油などが使用されていたためと考えられる。また、最も発生が懸念されるダイオキシン類については、0.1ng-TEQ/m³N以下であり、UNEP⁹⁾の推奨値(1.0ng-TEQ/m³N)の1/10以下と低い濃度であった。なお、これらの汚染物質の濃度は、フロン11、113の場合についても大きな違いは見られなかった。

表3 排ガス中汚染物質の測定結果 (n=10)

成分	フロン無注入			フロン12注入		
	ave.	min.	max.	ave.	min.	max.
1,1,1-トリクロロエタン(ppb)	1.1	1.0	1.6	1.5	1.1	2.0
四塩化炭素(ppb)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
トリクロロエチレン(ppb)	0.58	0.28	0.83	0.64	0.37	0.93
テトラクロロエチレン(ppb)	0.50	0.14	1.10	0.61	0.21	1.17
クロロベンゼン(ppb)	28	22	36	32	28	38
m-ジクロロベンゼン(ppb)	0.9	0.6	1.2	1.0	0.8	1.2
p-ジクロロベンゼン(ppb)	0.7	0.5	1.0	0.8	0.6	1.2
o-ジクロロベンゼン(ppb)	0.8	0.6	1.0	0.9	0.1	1.1
1,3,5-トリクロロベンゼン(ppb)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
1,2,4-トリクロロベンゼン(ppb)	<0.2	<0.2	0.2	0.2	<0.2	0.3
1,2,3-トリクロロベンゼン(ppb)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
ダイオキシン類(ng-TEQ/m ³ N)	0.01	0.00	0.02	0.04	0.00	0.08
ホスゲン(ppm)	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3

(4) セメントの品質に及ぼす影響

フロンを注入していない通常の運転時に生産した製品と、フロン注入時に生産した製品とで、塩素含有量等の品質に明確な差は見られなかった。13日間にわたる連続注入をしても、セメント製造プロセス及びセメントの品質に問題はなく、このフロン破壊手法が十分に実用化できることが確認された。

(5) セメントキルンによるフロン破壊処理量

フロンの注入量を今回の実験と同じ量に設定すると、この規模のセメント工場で年間25トンのフロン12の破壊処理が可能である。日本の国内でのセメント生産量はセメントハンドブック⁹⁾によると、年間9799万トン(1994年度)であるので、国内にある全てのセメント製造炉で、この注入比率でフロンを破壊すると、年間日本国内で約1500トンのフロン12を破壊処理することが可能である。

4 おわりに

今回の実用炉によるフロン破壊実験によって、以下のことが明らかになった。

①注入したフロンはほぼ完全に破壊され、助燃空気中のフロンまでも一部破壊していた。

②フロン破壊時に発生する塩化水素、フッ化水素はほとんどセメント原料に吸収されていた。

③有機塩素系炭化水素及びダイオキシンなどの二次汚染物質の濃度は、フロンを注入することによって増加することはなかった。

④13日間にわたる長期連続注入実験の結果、製品であるセメントへの影響もなく、このフロン破壊手法が十分に実用化できることが確認された。

フロンの破壊方法は現在種々の方法が提案されているが、これらのどの方法においても、特に排ガス中の塩化水素、フッ化水素の処理に多大の費用とエネルギーが必要とされる。しかし、このセメントキルン法においてはフッ化水素等の処理は特別必要としない。さらに、既存の施設をそのまま利用できることが最大のメリットであるといえる。

引用文献

- 1) 辰市祐久ら：セメントキルンによるフロンの破壊，東京都環境科学研究所年報1995,p.285～292.
- 2) 上野広行ら：セメントキルンによるフロン12の破壊に関する研究，大気環境学会誌,31(2)p.88～94(1996).
- 3) 長谷川敦子，矢島巖：吸着剤捕集/溶媒抽出/ガスクロマトグラフィーによる大気中有機ハロゲン化合物の定量，分析化学,40,p.489～493(1991).
- 4) 廃棄物研究財団：廃棄物処理におけるダイオキシン類測定マニュアル(1991).
- 5) UNEP,Adhoc technical advisory committee on ODS destruction technologies(1992).
- 6) セメント協会：セメントハンドブック1994年度版(1994).