

溶融炉によるフロン破壊

辰 市 祐 久 上 野 広 行 大岩川 由有子
早 福 正 孝 岩 崎 好 陽

要 旨

下水汚泥を焼却した灰を溶融処理する炉を用いてフロンの破壊実験を行った。フロンは原料の投入量の2%に当たる1.0Kg/Hを注入し、溶融炉の中で、約1,400℃の条件で破壊した。

その結果、通常の溶融炉の運転条件では、ほぼ完全にフロン12を破壊できることを確認した。フロンが破壊して生成した排ガス中のフッ化水素、塩化水素は水スクラバーを通過した後では97%以上除去されていた。

また、排ガス中のクロロベンゼンなどの有機塩素化合物、ダイオキシン類は低濃度であり、フロン注入による影響はほとんどみられなかった。

Destruction of Chlorofluorocarbon12 in Melting Furnace

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

Summary

The destruction experiment of CFC12 was done by using the melting furnace where the ash which was incinerated in the drainage sludge, was melted.

CFC12 was destroyed at the condition of 1400°C, with the inject rate of 1kg/h which corresponds to 2% of the amount of the raw material in melting furnace.

After the scrubber was passed, more than 97% of hydrogen fluoride and hydrogen chloride which were generated as exhaust gas from CFC12 destruction, were removed.

As a result, it was confirmed that CFC12 could be destroyed almost completely with the operating conditions of the usual melting furnace.

Moreover, chlorobenzenes and organic chlorine compounds such as polychlorinated dibenzo-p-dioxins in exhaust gas, were in low densities and the influence by CFC12 injection was not seen.

1 はじめに

地球規模の環境汚染として、フロンによるオゾン層の破壊が問題となり、「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」によって特定フロンは1995年で生産が中止された。このため、地方自治体、企業等では使用されたフロンの回収、再利用を進めており、東京都

清掃局では粗大ごみとして収集された冷蔵庫の中のフロン12等をポンペに回収する事業を行っている。さらに、この回収されたフロンを安全で確実に破壊することが社会的に求められている。

フロン破壊技術には、プラズマ分解法^{1),2)}、燃焼法^{1),3)}、熱分解法^{1),4),5)}、触媒法¹⁾などがあり、プラズマ法

では実用規模の試験が行われている。

また、東京都と秩父小野田株式会社は、共同でセメントキルンでフロンを破壊処理するための技術開発⁶⁾を進め、成功をおさめた。

東京都ではさらに別のフロン破壊処理法として、下水道局葛西処理場内の結晶化ガラス（メトロクリスタ）実験場の巡回溶融炉及び関連施設を用いてフロン12の破壊実験を行った。ここではその結果について報告する。

2 実 験

1995年6月に、溶融炉にフロンの濃度を変えて注入し、その時のフロン破壊効率を求めた。同年7月ではフロンを4時間一定に供給して、安定したフロン破壊効率を得られるかどうかを把握した。

(1) 実験装置

結晶化ガラス（メトロクリスタ）実験場の巡回溶融炉のフローシートの概要を図1に示す。

溶融炉の構成は、混合機、ホッパー、巡回溶融炉、清澄炉、結晶化設備、ガス冷却器、スクラバー等からな

る。

処理の概要は、最初に汚泥焼却灰と副資材の石灰等を混合機で混合し、ホッパーから巡回溶融炉に1時間当たり50kg供給する。巡回溶融炉にはA重油、燃焼空気が供給されている。次の清澄炉ではA重油、酸素、プロパンが供給され、炉温は1350～1450℃に保たれている。溶融炉におけるガスの滞留時間は0.7秒程度である。

清澄炉からの燃焼排ガスはガス冷却器で冷却後、スクラバーでアルカリ水により洗浄され、排気ファンにより煙突から排出されている。

測定はガス冷却器前とスクラバー後の2カ所で行った。

(2) 使用したフロン及び注入方法

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。

フロンは、ポンベからマスフローコントローラー、フローメーター、ガスメーターを経て、燃焼用空気の配管の途中から溶融炉内に導入した。フロン注入量については、汚泥等投入量1.2t/dの2%を最大注入量として

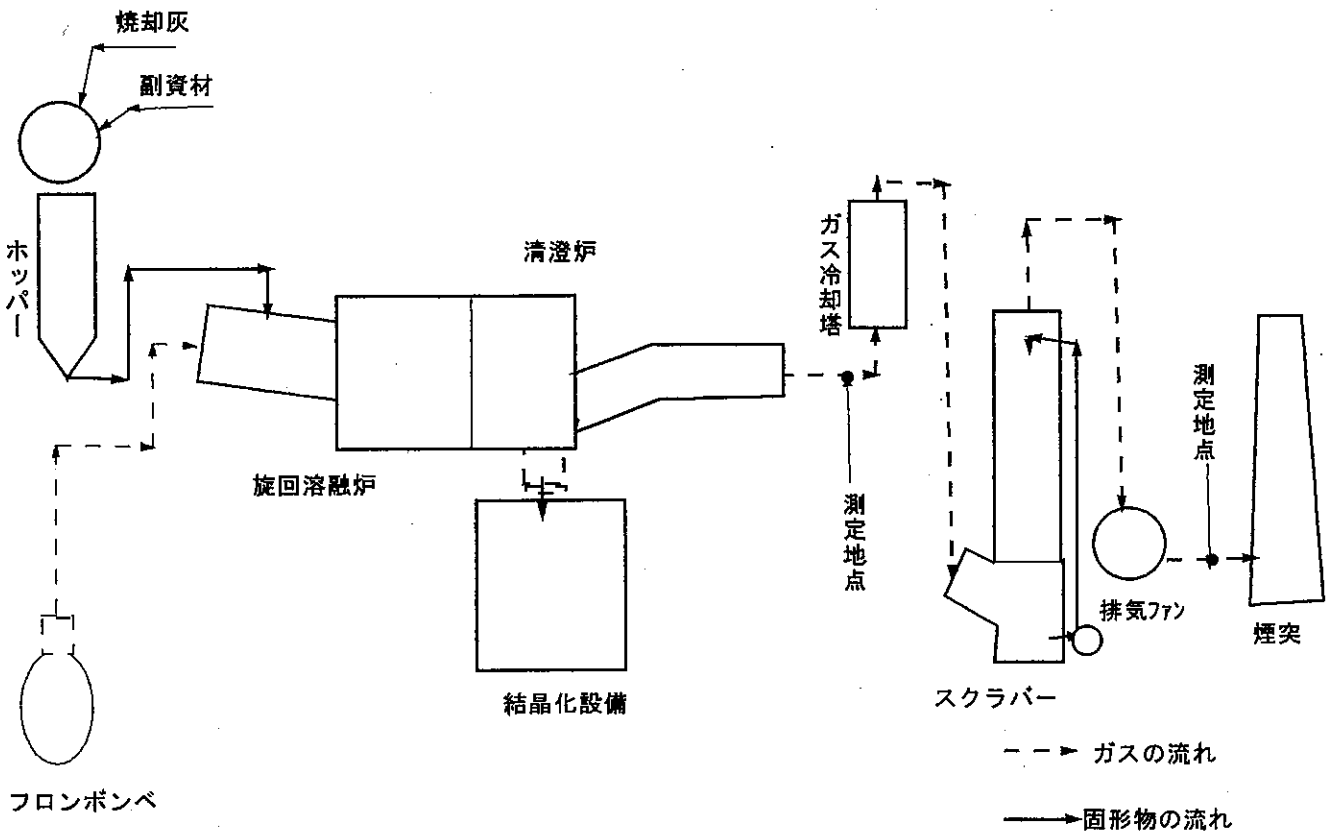


図1 巡回溶融炉のフローシートの概要

おり各実験のフロン注入量は表1に示すとおりである。

表1 フロン注入量

	実験番号	目標フロン注入量
予備実験	RUN1	0
	RUN2	0.1Kg/H(0.308ℓ/min)
	RUN3	0.3Kg/H(0.926ℓ/min)
	RUN4	1.0Kg/H(3.08ℓ/min)
本実験	RUN5	0
	RUN6	1.0Kg/H(3.08ℓ/min)
	RUN7	1.0Kg/H(3.08ℓ/min)

(3) 測定

排ガスの測定項目はフロン、フッ化水素、塩化水素、テトラクロロエチレンやクロロベンゼン等の有機塩素化合物、ダイオキシン類であり、溶融炉の運転状況を把握するため、酸素、一酸化炭素も連続測定した。

ア フロン

排ガス中の水分を過塩素酸マグネシウムで除去し、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。容器の試料数百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。

イ 塩化水素、フッ化水素

N/10水酸化ナトリウム水溶液を80ml入れた2本の吸収びんに排ガスを30ℓ程度吸引した後、吸収液を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。

ウ 有機塩素系化合物

排ガスを活性炭系吸着剤（スペルコ製カーボシーブ

G）に0.3ℓ/minで2時間程度通気した。吸着剤を遠沈管に取り出し、トルエン5mlに抽出後、ECD付きガスクロマトグラフ及びGC-MSにより分析した。

以上の分析条件については前報⁶⁾と同様に行った。

エ ダイオキシン類

（財）廃棄物研究財団ダイオキシン類測定分析マニュアル⁷⁾によった。

オ 酸素

磁気式酸素計によって測定した。

カ 一酸化炭素

赤外線吸収式一酸化炭素計によって測定した。

キ スクラバー水のフッ化水素、塩化水素

スクラバー水をポリエチレン容器に採取後、イオンクロマトグラフにより分析した。

ク 溶融物

形状を目視によって観察し、塩素、フッ素含量をアルカリ溶融一比色法により測定した。

3 実験結果

(1) フロンの破壊効率

フロンの濃度と破壊効率の結果を表2に示した。

フロンの注入濃度(ppm)は、フロン注入量と乾き排ガス量 320N m³/H (5300 ℓ/min)とから算出した。また破壊効率は次の式によって求めた。

$$\text{破壊効率} = 100 - \left(100 \times \frac{(\text{測定値} - \text{ブランク濃度})}{\text{フロン注入濃度}} \right)$$

この式のブランク濃度はフロン無注入の時の測定値を示す。実際のフロン注入量は各実験条件とも回収フロンに含まれる油分の影響で目標値より少なかった。

RUN2~RUN4ではフロン注入量を増加しても、フロ

表2 フロン12の分解率

実験	フロン注入量 ℓ/min	フロン注入 ppm	排ガスフロン濃度 ppm	フロン分解率 %
RUN2	0.286	53.6	<0.001	>99.99
RUN3	0.771	144	0.001	>99.99
RUN4	2.40	450	<0.001	>99.99
RUN6	2.31	433	<0.687	99.84~99.88
RUN7	2.39	448	<0.505	99.89~>99.99

ンはほとんど分解しており、RUN4と同条件のRUN6、RUN7でも、99.9%程度分解していた。このことから、溶融炉において、フロンはほぼ完全に破壊されたと考えられる。

(2) 排ガス中の塩化水素、フッ化水素

塩化水素、フッ化水素の測定結果を表3に示す。RUN2~RUN4のスクラバー前の結果では、供給したフロン12の量が増すにしたがって、塩化水素、フッ化水素濃度も増加していた。フロンの分解によって生じた塩素、フッ素の大部分は塩化水素、フッ化水素の形でスクラバーまで到達したと考えられる。しかし、RUN4、RUN6、RUN7のようにスクラバー前の塩化水素、フッ化水素濃度が高い場合でも、スクラバーにより、大部分（それぞれの除去率は97.7~99.7%，99.3~99.8%）が除去されていた。またこの結果、スクラバー通過後の排ガス中のフッ化水素濃度、塩化水素濃度は、UNEPが示したフロン分解における排ガスの推奨基準値⁹⁾（フッ化水素：6 ppm，塩化水素：60 ppm）以下の低い濃度であった。

表3 排ガス中のフッ化水素、塩化水素濃度

実験番号	フッ化水素 (ppm)		塩化水素 (ppm)	
	スクラバー前	スクラバー後	スクラバー前	スクラバー後
RUN1	64	0.7	8.2	12
RUN2	120	1.5	82	13
RUN3	220~240	3.7	210~230	15
RUN4	560~600	3.5	570~630	14
RUN5	37~39	0.5	6.9~8.8	0.7~0.9
RUN6	490~520	1.7	610~630	7.3
RUN7	650~680	0.9~2.1	810~870	2.3~2.6

(3) スクラバー水の塩素イオン、フッ素イオン

スクラバー水の塩素イオン、フッ素イオンの測定結果を表4に示す。スクラバー供給水は下水処理水のため塩素イオンはフッ素イオンに比べ高濃度に含まれ、RUN6,7では100mg/ℓを超えていた。排ガス中の酸性ガスを吸収した後のスクラバー排水は、RUN2~RUN4のように供給するフロン12の量が増すにしたがって、塩素イオン、フッ素イオン濃度が増加していた。

スクラバー排水を下水に流す場合には、フッ素化合物としての排出基準（15mg/ℓ以下）があるが、排水中のフッ素イオン濃度は排出基準以上のため水処理が必要と

なる。このため、フッ素イオンをカルシウムと反応させ、フッ化カルシウムにして、凝集沈殿処理により除去する必要がある。

表4 スクラバー水のフッ素、塩素イオン濃度

	番号	フッ素 mg/ℓ	塩素 mg/ℓ
スクラバー供給水	RUN3	0.29	42
	RUN4	0.31	50
	RUN5	0.38	89
	RUN5	0.18	88
	RUN6	0.43	110
	RUN7	0.38	130
スクラバー排水	RUN2	36	120
	RUN3	67	180
	RUN4	200	430
	RUN5	13	96
	RUN5	13	94
	RUN6	170	450
	RUN7	170	460

(4) 排ガス中の有機塩素化合物

フロンが破壊された場合、塩素が炭素と結合し有害な有機塩素化合物が発生しないかどうかを確認しておく必要がある。表5にスクラバー後で採取した排ガス中の低分子の有機塩素化合物及びクロロベンゼン類の濃度を示した。フロンを注入しないRUN1、RUN5の濃度は不検出あるいは1ppb以下であるが、フロンを注入したRUN2~4、RUN6、7の濃度もほとんど同様の値で、フロン注入による増加の傾向はみられなかった。また、溶融炉建物の周辺2カ所での環境濃度は排ガス濃度と同様か、それ以上の値であり、フロンの破壊によって、これらの有機塩素化合物の濃度に影響はなかったこととなる。なお、スクラバー前の有機塩素化合物の濃度はスクラバー後より低く、特に水洗スクラバーによる除去効果は認められなかった。

(5) 排ガス中のダイオキシン類

ダイオキシン類の測定結果を表6に示す。

ここでは、排ガスのダイオキシン類をガス状とダスト状に分けて測定し、毒性等価換算濃度で算出した。排ガス全体のダイオキシン類の濃度はUNEPの最低基準案⁹⁾ 1.0ng-TEQ/m³Nの1/5以下の低い濃度であった。スクラバー出口で検出されたダイオキシン類は極めて微量で

表5 排ガス中の有機塩素化合物の測定結果

単位：ppb

項目\ 実験番号	RUN1	RUN2	RUN3	RUN4	RUN5	RUN6	RUN7	環境	検出限界
クロホルム	0.11	0.24	0.14	0.24	0.55	0.66	0.49	0.06~0.07	0.01
トリクロロエチレン	0.05	0.81	0.24	0.42	0.06	0.07	0.20	0.07~0.59	0.01
テトラクロロエチレン	ND	0.29	0.04	0.04	0.04	ND	0.11	0.02~0.33	0.01
クロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02
m-ジクロロベンゼン	0.08	0.05	0.07	ND	0.03	0.02	ND	ND	0.02
p-ジクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	0.16	0.11	0.31	0.04~0.82	0.02
o-ジクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02
1,3,5-トリクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02
1,3,4-トリクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02
1,2,3-トリクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02
1,2,4,5-テトラクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02
1,2,3,5-テトラクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02
1,2,3,4-テトラクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02
ペンタクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02
ヘキサクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02

表6 排ガスのダイオキシン類の測定結果

単位 (ng-TEQ/m³N)

実験番号	スクラバー入口	スクラバー出口
RUN5	ガス状	0.10
	ダスト状	0.01
	全体	0.11
RUN6	ガス状	0.05
	ダスト状	0.07
	全体	0.12
RUN7	ガス状	0.01
	ダスト状	0.00
	全体	0.01

あるが、ガス状とダスト状に分けた場合、ほとんどがガス状となっていた。

なお、ダイオキシン類の生成と相関があるとされる一酸化炭素濃度は、UNEPの推奨基準⁹⁾では80 ppmとなっているが、排ガス中の濃度は40 ppmと低く、ほぼ完全な燃焼が行われていた。

(6) 溶融物への影響

汚泥焼却灰と溶融物の全塩素とフッ化物の含有量の測定結果を表7に示した。

フロンを注入した時の溶融物は外見で見ると、特に影響は見られなかった。また、汚泥焼却灰と溶融物の全塩素とフッ化物の含有量は共に0.01Wt%以下であり、

フロンの破壊で排出された酸性ガスが反応により、溶融物中の含有量が増加したかどうかは明確に把握できなかった。

表7 焼却灰、溶融物のフッ素及び塩素含量

単位：Wt%

	フッ素	塩素
焼却灰	< 0.01	< 0.01
溶融物	< 0.01	< 0.01

4 まとめ

本実験は、下水汚泥焼却灰溶融炉の燃焼用空気の中にフロン12を注入した時のフロンの破壊効率を求め、破壊によって生じると考えられる2次生成物を測定することによって、フロンが安全に処理できるかを調査した。実験の結果、以下のことが明らかになった。

- ① フロン12を最大1.0Kg/H注入し、破壊した場合、通常の運転では、フロン12をほぼ完全に破壊することができた。
- ② フロン破壊によって生成したフッ化水素、塩化水素

はスクラバーによって大部分除去された。

ただし、スクラバー排水のフッ素イオン濃度が高くなるため排水処理を必要とする。

- ③フロンの破壊による2次生成物（有機塩素化合物、ダイオキシン類）の発生量は極めて微量であった。
- ④フロンの注入による溶融物への影響は見られなかった。

なお、この実験は環境保全局及び下水道局計画部技術開発課が共同して行ったものである。

引用文献

- 1) 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），p.198～241(1994)。
- 2) 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，p.1083～1089(1992)。
- 3) 占部武生ら：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，p.296～304(1994)。
- 4) 竹内正雄ら：クロロフルオロカーボン—CFC113—の酸化熱分解特性，公害，25，p.97～104(1990)。
- 5) 竹内正雄ら：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，p.117～122(1990)。
- 6) 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。
- 7) 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分析マニュアル(1991)。
- 8) UNEP, Adhoc technical advisory committee on ODS destruction technologies (1992)。