

# ハロン1301の熱分解特性

上野 広行 辰市 祐久 大岩川 由有子

## 要 旨

オゾン層破壊物質であるハロンを熱的に破壊処理する手法を検討するため、電気炉を用いて温度、滞留時間を変え、ハロン1301の分解実験を行った。その結果、ハロン1301はフロン12より100℃程度低い温度で分解することが明らかになった。99.9%以上分解する条件は、温度900℃、滞留時間1秒であった。また、メタンの共存はハロン1301の分解特性に大きく影響しなかった。分解生成物はほとんど臭素あるいは臭化水素、フッ素あるいはフッ化水素であった。

## Thermal Decomposition of Halon1301

Hiroyuki Ueno, Sukehisa Tatsuichi and Yuko Oiwakawa

### Summary

To investigate the thermal destruction method of halons which are ozone-depleting substances, thermal decomposition studies of Halon1301 were performed under various conditions using electric furnace. Halon1301 was decomposed at temperatures 100℃ lesser than that of Chlorofluorocarbon12. The 99.9% decomposition condition was at 900℃ and 1 second of the gas residence time. No significant effect on the Halon1301 decomposition efficiency was observed in the presence of methane. Main decomposition products were Bromine or Hydrogen bromide and Fluorine or Hydrogen fluoride.

### 1 はじめに

ハロンは、フロンと同様にオゾン層破壊物質であり、そのオゾン層破壊能力はフロンを上回ることが知られている。そのため、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り、1994年1月1日以降の生産が世界的に全廃された。

ハロンの用途は主に消火剤であり、生産されたハロンのほとんどは消火設備に設置されている。そこで、設置済みのハロンを適切に管理するため、我が国では民間団体としてハロンバンク推進協議会<sup>1)</sup>が設置された。この協議会では、設置済みのハロンのデータベースを作成し、建築物の建て替えなどにより不要になったハロンを回収、再生し、再利用のための調整を行っている。1995年7月現在、協議会に登録されているハロンの量は1万7千ト

ンあまりであり、その9割がハロン1301である。

このようにハロンのリサイクルは行われているが、火災が発生すれば少しずつではあるが確実にハロンは大気に放出されていく。また、ハロンの代替消火剤が開発、普及していくことも予想され、将来的にはハロンを安全に廃棄処理する必要が生じてくると思われる。

そのため、ハロンの安全で確実な破壊処理方法を研究開発する必要がある。しかし、ハロンの破壊手法に関する研究報告は非常に少ない。資源環境技術総合研究所<sup>2,3)</sup>では、ハロン1301の熱分解実験を行い、その分解特性を検討している。また、今川ら<sup>4)</sup>は、ハロン分解時の副生成成分の分析について検討している。しかし、ハロンの分解率に及ぼす高温での滞留時間の影響や、生成する臭化水素等の分析結果など完全に明らかになっている

わけではない。ここでは、ハロンを燃焼により破壊処理することを想定し、最も使用量の多いハロン1301について基礎的な熱分解特性を把握するための実験を行った。

## 2 実験

### (1) 実験装置

実験装置を図1に示した。反応管には内径8cmのアルミナ管を用いた。滞留時間を小さくする場合は内径3cmのものを用いた。電気炉は温度制御が3分割されており、各部を独立に制御し、目的の温度に設定した。反応管内の温度分布については、あらかじめ所定の温度、空気量に設定して熱電対で測定し、有効管長さを決定した。ハロンはポンプよりマスフローコントローラーを通して一定流量に制御し導入した。希釈用の空気はシリカゲル、活性炭を通したものをを用いた。なお、排ガスは活性炭及び水洗スクラバーにより処理した。

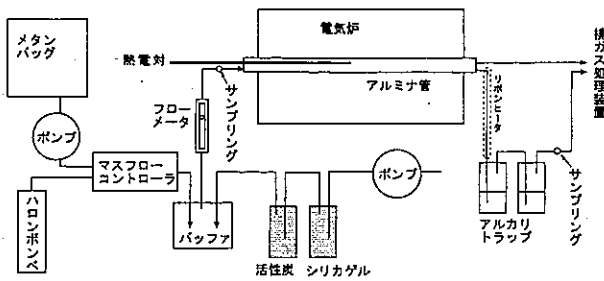


図1 実験装置

### (2) 実験方法

ハロン分解率の温度依存性を検討するため、電気炉の中で600~1100℃に加熱したアルミナ管に、100ppm (v/v) 程度に空気で希釈したハロン1301を導入し、ハロンの分解率を測定した。

また、水素源の有無による分解率の変化を検討するため、メタンを導入して実験を行った。メタン導入量は、メタンに含まれる水素とハロンに含まれるハロゲン元素との原子数の比 (以下 H/X比と示す。) を0~5程度まで変化させた。メタンはテドラーバッグに5000ppm程度の濃度で作成し、マスフローコントローラーにより供給量を調節した。

滞留時間の影響を検討するため、設定温度での滞留時間を0.3~2秒に変化させ、分解率を測定した。

### (3) 分析

ガスのサンプリングは、反応管の入口と出口の2カ所で行い、ハロン濃度、メタン濃度を測定した。試料はガスタイトシリンジにより、0.05~0.5ml採取し、直接ガスクロマトグラフに導入した。ガスクロマトグラフの分析条件を表1に示した。

生成すると考えられる臭化水素等をトラップするため、反応管出口には、1/50N水酸化ナトリウム水溶液80mlを入れた吸収びんを設置した。今回の実験では臭素ガス、臭化水素、フッ素ガス、フッ化水素が生成する可能性があるが、いずれもアルカリ吸収液にトラップされ臭化物イオン、フッ化物イオンを生ずると考えられる。吸収液中の臭化物イオン、フッ化物イオンはイオンクロマトグラフにより分析した。表2には、イオンクロマトグラフの分析条件を示した。

表1 ガスクロマトグラフ分析条件

	ハロン	メタン
GC カラム	HP5890 SERIES II GS-Q 0.53mm I. D. × 30m	HP6890 GS-Q 0.53mm I. D. × 30m
オープン温度	60°C	40°C
注入口温度	150°C	150°C
検出器	ECD	FID
検出器温度	230°C	250°C

表2 イオンクロマトグラフ分析条件

IC 検出器	Dionex 4000i 電気伝導度検出器
カラム	IonPac AS4A
溶離液	1.5mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
サンプルループ	20 μl

## 3 結果及び考察

### (1) 分解温度

図2にハロンの分解率の温度依存性を示した。比較のため、フロン12についての結果も示した。滞留時間は2秒である。この条件では、ハロン1301は、700℃程度から分解しはじめ、900℃では99.9%以上分解していた。これに対し、フロン12は800℃程度から分解しはじめ、

1000℃程度で99.9%以上分解した。すなわち、ハロン1301はフロン12より100℃程度低い温度でも分解することが分かった。したがって、これまで研究されてきたフロン破壊処理技術の応用は、温度条件からは容易であると考えられる。

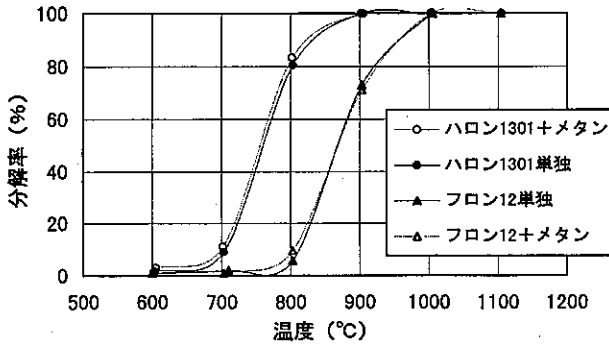


図2 ハロン1301及びフロン12分解率の温度依存性 (滞留時間 2秒)

また、ハロン及びフロン単独の場合の他、メタンをH/X比 2~3で導入させた場合の結果も示したが、後述のように、分解率に対するメタン濃度の影響は小さく分解温度は単独の場合とほとんど変わらなかった。

(2) 分解率に対する共存メタンの影響

水素源が無い条件ではハロン及びフロン中のハロゲン元素は臭素ガス、フッ素ガス、塩素ガスになると考えられる。しかし、通常の燃焼施設では水等の水素源があり、この条件では臭化水素、フッ化水素、塩化水素を生成すると考えられ、分解率にも影響する可能性がある。ここでは、共存メタン濃度を変化させ、H/X比の異なる条

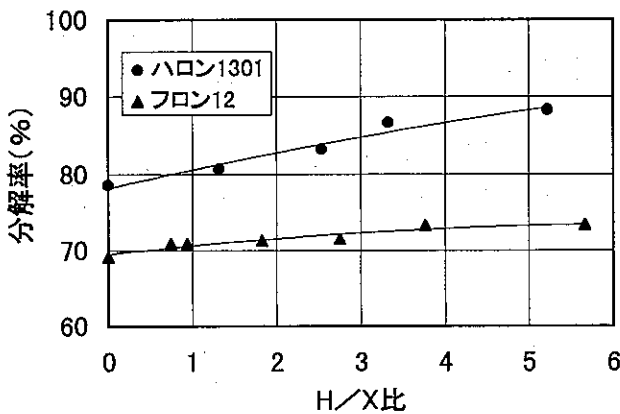


図3 H/X比とハロン1301及びフロン12分解率との関係  
炉内温度：803℃(ハロン1301)、903℃(フロン12)  
滞留時間：2秒

件でのハロン1301及びフロン12の分解率を測定した。結果を図3に示したが、H/X比が大きくなるとハロン分解率は高くなる傾向が見られた。しかし、H/X比が0の場合に比べ、5と水素が過剰の場合でも分解率の上昇は10%程度であり、H/X比の影響はそれほど大きくなかった。

(3) 分解率に対する滞留時間の影響

分解率を上げるためには、温度を高くするか、滞留時間を長くすることが有効である。ここでは、温度 900℃の条件で滞留時間を一般的な焼却条件である0.3~2秒に変え、分解率を測定した。結果を図4に示したが、滞留時間は1秒以上あればハロン1301は99.9%以上分解した。しかしこれ以上短くなると分解率は減少し、0.3秒では73%まで落ちた。図2の結果で炉内温度 800℃では滞留時間を2秒とっても80%程度の分解率であることから、現実の処理を考えると温度 900℃で滞留時間1秒以上の処理条件が必要である。

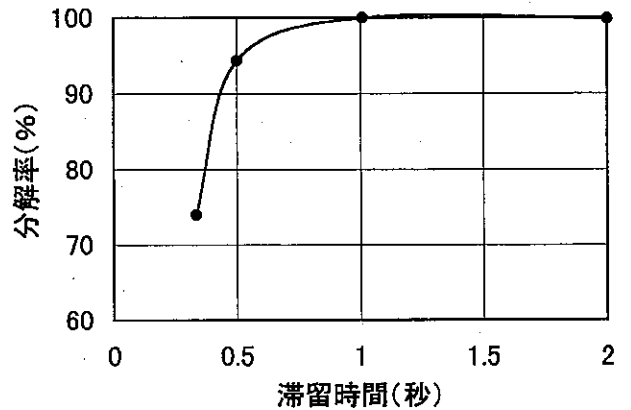


図4 ハロン1301分解率に対する滞留時間の影響 (炉内温度 900℃)

(4) 分解生成物

ハロンの分解率は、ガスクロマトグラムピークの減少から計算しており、炭素-フッ素結合、炭素-臭素結合がすべて完全に切れ、臭素あるいは臭化水素、フッ素あるいはフッ化水素まで完全に分解酸化されたことを確認したわけではない。そこで、分解ガスをアルカリ吸収液に通気し、吸収液中の臭化物イオン、フッ化物イオンを分析した。

図5及び図6には、各分解温度における1ℓのガスについて、分解されたハロン中に含まれていた臭素及びフッ素の重量と、吸収液から検出された臭化物イオン及び

フッ化物イオンの重量をプロットした。その結果、臭素についてはほぼ1:1の関係にあり、分解されたハロンはほとんど臭素あるいは臭化水素まで完全に分解していたことが確認された。フッ素については吸収液から検出された分がやや少ない傾向がみられるが、これはフッ素の高い反応性により配管内でのロスがあったためと考えられる。

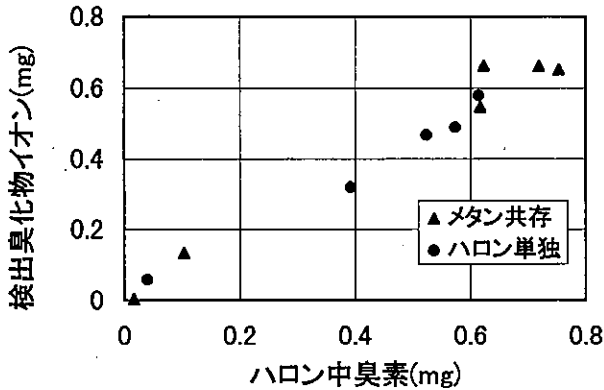


図5 分解したハロン中に含まれる臭素と検出された臭化物イオンとの関係

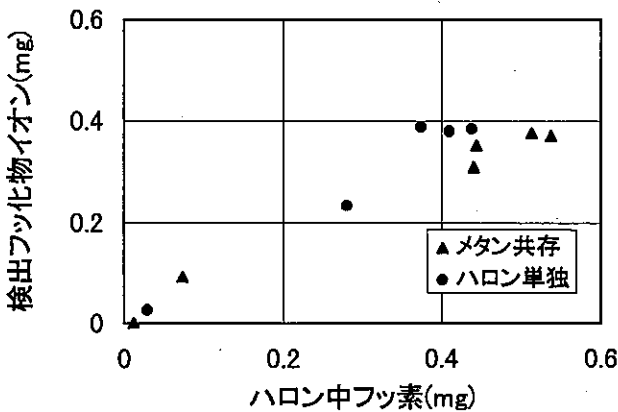


図6 分解したハロン中に含まれるフッ素と検出されたフッ化物イオンとの関係

#### 4 結 論

ハロン1301にメタンを共存させて温度、滞留時間を変え分解特性を調べた。その結果、ハロン1301はフロン12より100℃程度低い温度で分解し、900℃、滞留時間1秒の条件で99.9%以上分解することがわかった。また分解生成物はほとんど臭素あるいは臭化水素、フッ素あるいはフッ化水素であった。

このことから、熱的条件からは、これまで研究されてきたフロン破壊技術が適用可能であるが、生成する臭化

水素の処理に注意する必要がある。また、微量でも有害性のある臭素化合物、フッ素化合物の生成についても検討を行う必要がある。

#### 引用文献

- 1) ハロンバンク推進協議会：ハロンバンクガイドブック(1995)。
- 2) 環境庁：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(1994)。
- 3) 環境庁：地球環境研究総合推進費平成5年度研究成果報告集(中間報告)(1994)。
- 4) 今川隆ら：オゾン層破壊物質処理実験における副生成成分分析, 環境化学 5(2), p.384~385(1995)。