

過熱蒸気反応法によるフロン分解 システムの性能試験について

The performance test of CFC Decomposition System by Excess Heated Steam Reaction Method

西原 幸一	高橋 敏夫	勝間 孝
Kouichi NISHIHARA	Toshio TAKAHASHI	Takashi KATSUMA
鈴木 佳代子	石川 英樹	合田 順一
Kayoko SUZUKI	Hideki ISHIKAWA	Junichi GOUDA

The test of CFC destruction was done by CFC decomposition machine made by Tadano Corporation which uses the excess heated steam reaction method.

Decomposition rate was high as 99.99981 through 99.999995%, and it satisfied enough to meet UNEP's admirable standard of CFC Destruction Rate which is 99.99% or above.

The water was used with the rate of 3 kg/hour when CFC destroyed with the rate of 2 kg/hour. The amount of decomposed solution came out about the rate of 4 kg/hour and the concentration of each component was the following: 22~24% chloride ion and 11~13% fluoride ion.

The decomposed gas was exhausted at the rate of 350~700 l/hour with 5.5%(90g/Nm³) hydrogen chloride gas and 0.21%(1.9g/Nm³) hydrogen fluoride gas. The concentration of carbon monoxide was about 10% and other main components were carbon dioxide and hydrogen gas.

The exhausted gas amount, sometimes not present, was maximum 419 l/hour. The concentration of hydrogen chloride and hydrogen fluoride was low as 0.3~0.4mg/Nm³, and main components of exhausted gas were carbon monoxide, carbon dioxide and hydrogen. Almost no secondary-generated hazardous material was produced and polychloro dibenzo dioxines concentration was 0.021ngTEQ/Nm³ which was well enough to meet the UNEP's admirable standard of 1.0ngTEQ/Nm³.

Matter revenue and expenditure of before and after the decomposition nearly agreed when generated solid substances were considered in it.

はじめに

フロンは化学的に安定で、冷媒等に広く用いられていたが、大気中に放出された後、分解せずに成層圏まで上昇し、極地成層圏のオゾンを破壊することが指摘されている。また極域のオゾンホールが、毎年大きくなっていることが観測されている。

そこで使用の規制とともに、すでに使用されたフロンの回収・破壊が重要な問題となっている。

フロン破壊処理技術として、CFC 破壊処理ガイドライン¹⁾には、ロータリーキルン・セメントキルン法や触媒を用いた分解法等が示されており、他の処理技術も検討されているところである。香川県では、株式会社タダノの開発した、過熱蒸気反応法によるフロン分解システムについて、処理性能の評価を行った。この分解システムでは、650℃の高温・常圧の過熱蒸気により、主として加水分解によりフロンを分解するものである。

この分解システムでは、分解生成物の量は少ないが、

高濃度の塩化水素やフッ化水素を含有することが予想され、これらの試料の採取方法や分析方法等について、検討が必要であった。

この結果について、予備調査を含めて報告する。

調査期間等

フロン分解システムの運転はタダノが行い、分解ガス・排出ガス等の試料採取及び分析を環境研究センターで行った。

1. 調査期間

平成9年1月22日～2月4日、2月14日、2月17日

なお、予備調査を平成8年12月10日及び18日に実施した。

2. 採取方法

分解ガス

揮発性有機化合物用及び未分解フロン用は、100mlのインピンジャーを二連にして、酸性ガスを除去して採取した。

塩化水素及びフッ化水素用は、テドラーバッグに直接採取し、すぐ25mlのインピンジャーを二連にして、トラップした。トラップ後のガスの量を測定しておき、採取された試料中の量を測定した後、トラップされていないガスの量を計算して元の濃度を計算した。

揮発性有機化合物等の濃度も塩化水素等の量から、酸性ガス除去前のガス量を求め算出した。

分解液

測定時間中、すべての分解液を採取し、容量及び重量を測定した。

排出ガス

ダイオキシン類以外は、直接テドラーバッグに採取した。

ダイオキシン類は、差圧を調整することにより、排出ガス流量と等しい量をポンプで吸引して採取した。

3. 測定項目及び測定方法

フロンの分解率及び分解前後の物質収支を調べるため、分解ガス及び分解液を測定した。分解前のフロン12の濃度は、新品では100%とし、回収ではボンベから採取して濃度を測定した。

また排出ガスを測定して、分解に伴って生成するおそれのある有害成分について調査した。なお、排出ガスが少なく採取できない時は、排出ガスとして分解ガスを水トラップして採取した。

フロンの供給量は、運転中連続してボンベの重量の減少を測定することにより行った。

水の供給は、高速液体クロマト用の送液ポンプを用いており、事前にメスシリンダーで測定した。

測定項目及び測定方法は、表1のとおりである。

表1 測定項目及び測定方法

測定項目	試料	測定方法
流量及び液量	分解ガス	直接法により乾式ガスメータ測定（乾式ガスメータを交換して劣化を防止）
	分解液	メスシリンダーにより容量、台秤りにより重量
	排出ガス	直接法又は吸引法により乾式ガスメータで測定
フロン12	分解前	GC-FID（ガス）
	分解ガス	GC-ECD（ガス及び固体吸着-溶媒抽出）
	分解液	GC-ECD（溶媒抽出）
塩化水素	分解ガス	イオンクロマトグラフ法（JISK0107）
	分解液	
	排出ガス	
フッ化水素	分解ガス	イオンクロマトグラフ法（塩化水素と同様操作）
	分解液	
	排出ガス	
ダイオキシン類	排出ガス	主として廃棄物処理におけるダイオキシン類測定マニュアル（排出ガス全量を採取し、円筒ろ紙部を省略）
クロロホルム トリクロロエチレン テトラクロロエチレン 1,1,2-トリクロロエタン 1,1,1-トリクロロエタン 四塩化炭素	分解ガス	水トラップ後のガスはGC-ECD（固体吸着-溶媒抽出） トラップ液はGC-MS（ヘッドスペース）
	分解液	GC-ECD（中和後溶媒抽出）
	排出ガス	GC-ECD（固体吸着-溶媒抽出）
フロン11 フロン113	分解ガス	水トラップ後のガスはGC-ECD（固体吸着-溶媒抽出）、トラップ液はGC-ECD（溶媒抽出）
	分解液	GC-ECD（中和後溶媒抽出）
	排出ガス	GC-ECD（固体吸着-溶媒抽出）
二酸化炭素	分解ガス	水トラップ後GC-TCD（活性炭カラム）
	排出ガス	GC-TCD（活性炭カラム）
一酸化炭素 メタン 水素 酸素	分解ガス	水トラップ後GC-TCD（モレキュラーシーブカラム）
	排出ガス	GC-TCD（モレキュラーシーブカラム）
フロン22	分解前	GC-FID（ガス）
	分解ガス	GC-ECD（ガス）

予備調査検討結果

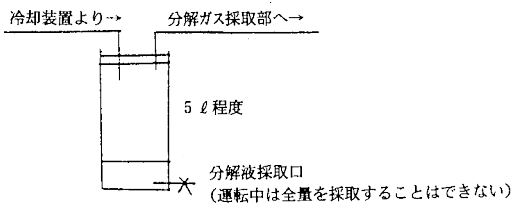
分解ガスや分解液は、塩化水素やフッ化水素濃度が高く強い酸性であり、試料の採取時や分析時に、装置や機器等を腐食したり分析を妨害することが考えられた。そこで流量の測定方法や、試料の採取から前処理方法、及び試料の各濃度の概要把握のため、予備調査を行い、本調査の試料採取方法等の決定を行った。

検討した項目はつぎの1～3とおりであり、各試料採取口付近の略図は下のとおりでである。なお各図で使用しているマークは次のものを表す。

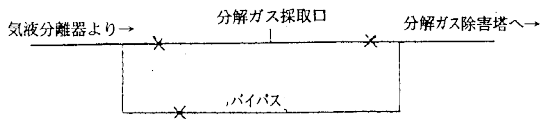
- × … 開閉弁
- ⊗ … 流量調整弁
- Ⓟ … ポンプ
- Ⓢ … ガスメータ

試料採取口付近略図

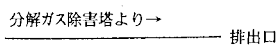
分解液採取部



分解ガス採取部



排出ガス採取部

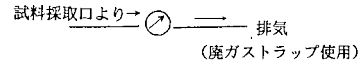


1. 流量の測定方法の検討

1-1 分解ガスの流量測定

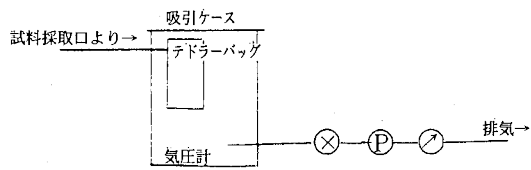
a) 直接測定法

分解ガスをそのままガスメータに通す方法



b) 間接測定法

吸引ケースを使用し、ケースの気圧を一定に保ち、ケース内の空気をガスメータに通す方法



1-2 排出ガスの流量測定

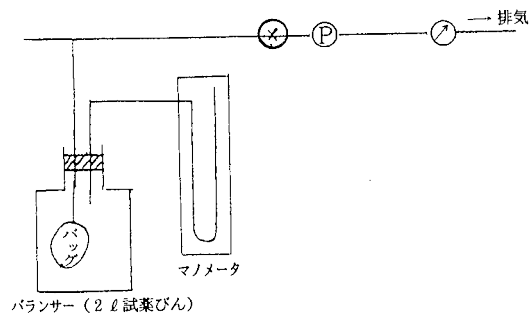
a) 直接測定法

排出ガスをそのままガスメータに通す方法



b) 吸引測定法

排出ガスは少量であり、圧力がほとんど無い。排ガス量と等しい量のガスを吸引して流量を測定する方法

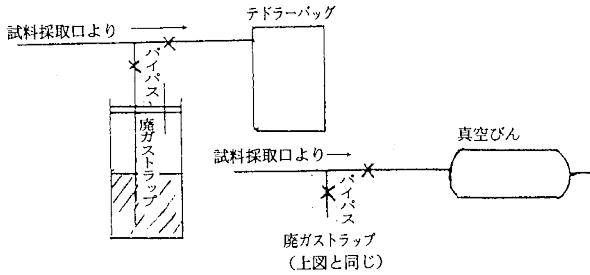


2. 採取方法の検討

2-1 分解ガスの採取方法

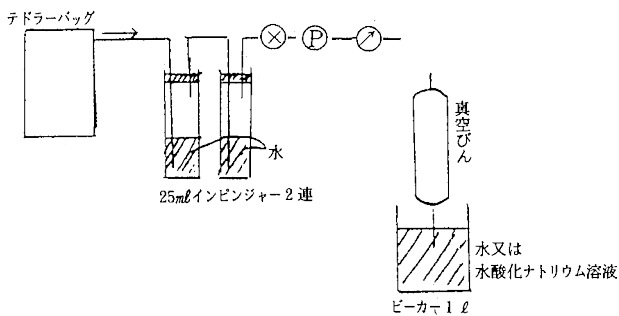
a) 直接採取

試料採取口より直接テドラーバッグに採取するが、開始及び停止時の分解ガスが外部に漏れないように廃ガストラップをバイパスに設置



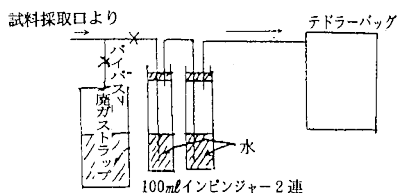
塩化水素及びフッ化水素用
採取した試料はすぐ現場処理を行う

現場処理



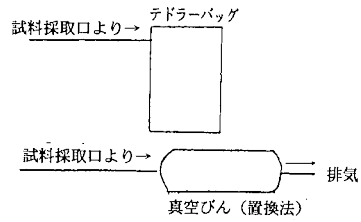
b) 水洗浄後採取

揮発性有機化合物及び未分解フロン用
100mlの水を入れたインピッチャーを二連を通して採取



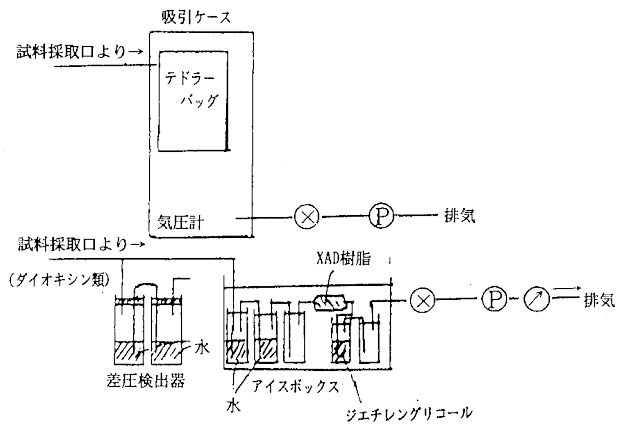
2-2 排出ガス

a) 直接採取



b) 吸引採取

排出ガスの圧力が無いため、排出量とバランスを取って吸引して採取



3. 試料の各濃度の概要把握

3-1 分解ガス, 排出ガス

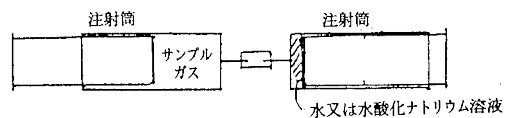
a) ガス容量法によるガス分析法

水に溶解するガス

HCl, HF

水酸化ナトリウム溶液に溶解するガス

HCl, HF, CO₂



調査結果及び考察

b) 検知管法

デドラーバッグに採取

CO₂, O₂, CO, CH₄, HCl, H₂

c) イオンクロマト法

Cl⁻, F⁻

d) 酸素メーター

O₂

3-2 分解液

イオンクロマト法

Cl⁻, F⁻

3-3 液量

容量はメスシリンダーで、重量は台ばかりで測定
この予備調査の結果は表2のとおりであった。

表2 予備調査結果（成分濃度の概要）

分解ガス (500~700l/hr)	HCl 3~6%程度
	HF 0.1%程度
	CO ₂ , CO, CH ₄ , H ₂ が含まれる
分解液	HCl 25%程度
	HF 15%程度
排出ガス (200~400l/hr)	HCl 1ppm未満, HF 0.1ppm未満
	フロン12は ppmオーダー

また流量の測定方法は表3のとおりであった。

表3 予備調査結果（流量の測定方法）

分解ガス	間接測定法が可能であることがわかったが、短時間であれば直接測定法も可能であることがわかった。
排出ガス	排出ガスの圧力が低い場合、吸引法によって採取が可能であることがわかった。予備調査時の流量や圧力であれば、直接法で可能であることがわかった

調査期間中のフロン12等の供給量等は表4に示すとおりであり、容量比をフロン：水=1：2となるように調整し、実施した。これはモル比で、フロン：水=1:10.4である。

表4 調査期間中の運転時間とフロン12及び水の供給量

測定日	運転時間	サンプリング 時間	測定時間中の供給量	
			フロン12 (100%として)	水
1月23日	9:34~16:04	10:00~16:03	11735g 1939.7g/hr	18622g 3078g/hr
1月30日	16:25~20:30	17:30~20:30	5701.2g 1900.4g/hr	9234g 3078g/hr
1月31日	10:07~13:43	10:53~13:41	5367.6g 1917.0g/hr	8618.4g 3078g/hr
2月3日	10:25~14:55	10:30~14:50	8544.0g 1971.7g/hr	13338g 3078g/hr
2月4日	11:00~16:42	12:26~14:58	4932.4g 1947.0g/hr	7797.6g 3078g/hr

1. ガス量等

調査期間中の排出ガス量、分解ガス量、分解液量は表5~7及び図1~2のとおりであった。排出ガス量は、最大で419l/時であり、ロータリーキルンと比較して非常に少なかった。分解ガス量は、1月30日にオーバーホールした後に前の57%と減少した。分解液量は、重量で約4kg/時で安定していた。

表5 排出ガス量

測定日	時刻	ガスメータ 実測値 (l/時)	ガス温度 (°C)	0°C換算 流量 (l/時)
1月23日	10:00	386	9.2	374
	11:00	435	10.3	419
	12:00	356	11.5	342
	13:00	360	12.5	344
	14:00	399	12.5	382
	15:00	341	11.9	327
	16:00	334	12.8	319

表6 分解ガス量

測定日	時刻	ガスメータ 実測値 (l/時)	ガス温度 (°C)	0°C換算 流量 (l/時)
1月23日	10:30	694	13.0	662
	13:30	643	16.6	606
	15:30	617	16.3	582
1月30日	17:30	377	10.2	363
	19:00	371	10.5	357
2月3日	20:10	355	9.3	343
	13:00	392	13.0	374
	14:25	385	14.0	366

表7 分解液量

測定日時	重量(g)	容量(ml)	密度(g/ml)
1月23日 10:00~16:03	23830 (3939g/hr)	20310	1.17
1月30日 17:30~20:30	12185 (4062g/hr)	10524	1.16
2月3日 10:30~14:50	17623 (4067g/hr)	15225	1.16

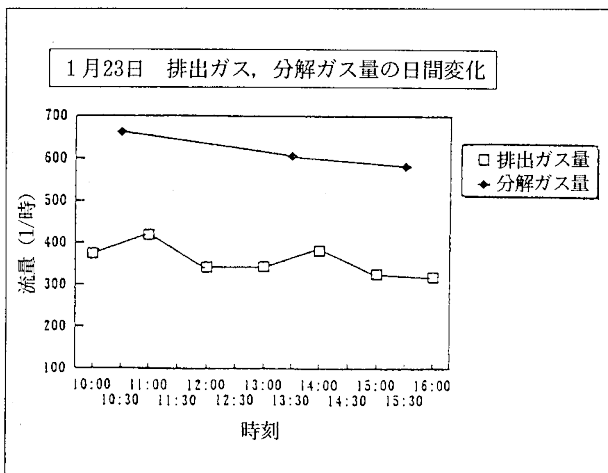


図1 排出ガス量及び分解ガス量の日間変化

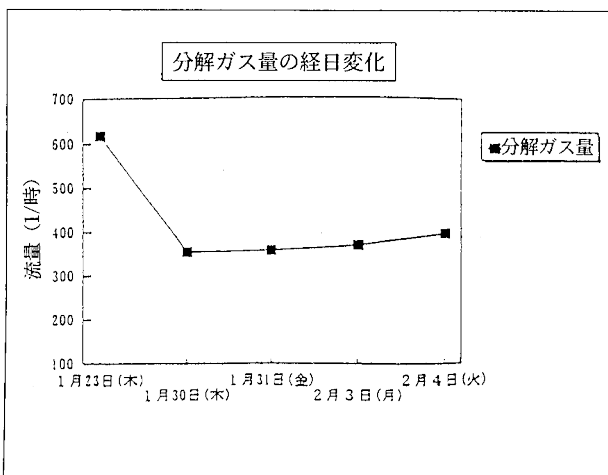


図2 分解ガス量の経日変化

2. フロン分解率

フロンの分解率は表8に示すとおり、99.99981~99.999995%と良好である。分解ガス中の未分解フロンの濃度は、インピンジャーに水を入れ塩化水素等をトラップし除いた後のガスについて測定した。この水中のフロン12は検出されず、検出限界を考慮して無視できる。

3. 二次生成物等の濃度

排出ガス又は水トラップ後の分解ガス中の、二次生成物等の濃度は表9のとおりであり、CO以外は低濃度であった。水トラップ後の分解ガスは、排出ガスと比較すると、HCl、HFについては差はなかったが、活性炭塔を通過していないので、VOCガスは高濃度になる可能性がある。

4. 分解液の性状

分解液の性状については、表10~11に示すとおりである。分解液は時刻別に厳密に分離して採取することはできないが、おおよその変動を調べるため1月23日の調査では、採取時刻順に11試料に分取した。変動は見られなかったため、後の調査では一日分の分解液を一試料にした。

五日間の測定結果から、塩素イオン濃度は23.0~24.6%、フッ素イオン濃度は10.8~13.1%と高濃度であった。

また、クロロホルムが最高3.3 μ g/l検出されているが、クロロホルムは蒸留水から4.5 μ g/l検出されており、水道水からトリハロメタンとして通常検出される量より少ない。このことからクロロホルムが生成したとしても、分解されている方が大きいと考えられる。トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1・1・1トリクロロエタン、1・1・2トリクロロエタンは、すべて検出されなかった。

表8 フロンの分解率

		供給 フロン 12濃度 (%)	時間当 フロン12供 給量 (g)	分解ガス 中の未分 解フロン 濃度 (ppm)	時間当 分解ガス 量 (ℓ)	時間当 分解ガス中 未分解フロン 12量 (g)	分解液中 濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)	時間当 分解液量 (g)	時間当 分解液中 未分解フロン 12量 (g)	フロン分解率 (%)
1月23日(木)	10:30~10:45	100	1.94×10^3	0.039	662	1.4×10^{-4}	< 1	3939	$< 3.5 \times 10^{-6}$	99.99993
	13:30~13:45			0.030	606	9.8×10^{-5}				99.99995
	15:30~15:45			0.086	582	2.7×10^{-4}				99.99986
1月30日(木)	17:30~17:45	100	1.90×10^3	1.3	363	2.5×10^{-3}	< 1	4062	$< 3.5 \times 10^{-6}$	99.99987
	19:30~19:15			1.2	357	2.3×10^{-3}				99.99988
	20:10~20:20			2.0	343	3.7×10^{-3}				99.99981
2月3日(月)	13:00~13:10	90	1.8×10^3	0.27	374	5.5×10^{-4}	< 1	4067	$< 3.5 \times 10^{-6}$	99.99969
	14:25~14:35			0.95	366	1.9×10^{-3}				99.99989

表9 排出ガス中の2次生成物質等

		時刻	HCl	HF	クロロホルム	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	1,1,2-トリクロロエタン	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	フロン11	フロン113	CO
排出ガス	1月23日(木)	10:15	0.4	ND	1.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.4	6.9
		13:15	0.3	ND	1.3	0.7	ND	ND	ND	0.06	ND	ND	11.5
		15:15	0.2	ND	1.4	0.6	ND	ND	ND	0.05	ND	0.7	13.8
水トラップ後の分解ガス	1月23日(木)	10:45	0.6	0.2	16	1.8	0.46	9	ND	0.43	ND	0.7	6.3
		13:45	0.3	0.4	6.3	0.9	0.09	5	0.4	0.10	ND	0.3	6.8
		15:45	ND	ND	15	1.6	0.17	9	ND	0.05	ND	7.2	5.9
	1月30日(木)	17:45	0.5	0.3	14	2.1	0.12	ND	ND	0.23	3.4	1.7	11.5
		19:15	0.3	0.4	27	2.8	0.24	ND	ND	0.07	4.1	1.7	13.0
		20:20	0.3	0.3	18	2.3	0.13	ND	ND	ND	3.6	2.3	12.0
	2月3日(月)	13:10	ND	0.7	21	2.4	0.59	ND	ND	0.18	3.1	1.3	10.5
		14:35	0.2	0.5	8.2	2.5	0.36	ND	ND	0.09	2.9	0.8	11.3
単位及び検出限界			mg/Nm ³ 0.2	mg/Nm ³ 0.2	ppb 0.1	ppb 0.1	ppb 0.02	ppb 1	ppb 0.1	ppb 0.01	ppb 0.1	ppb 0.2	% 0.5
参考〔香川県内の環境 大気中濃度レベル〕			/	/	0.01 ~0.18	0.02 ~0.19	0.01 ~0.31	/	0.05 ~0.55	0.07 ~0.18	0.16 ~0.35	0.04 ~0.12	/

表10 分解液の性状(1月23日の変動)

	重量 (g)	密度 (g/ml)	塩素イオン濃度 (%)	フッ素イオン濃度 (%)
1	2327	1.17	27.8	13.8
2	2176	1.18	24.1	12.7
3	2289	1.17	24.0	12.8
4	2295	1.17	24.4	13.2
5	2131	1.17	24.6	13.4
6	2298	1.17	24.2	12.8
7	2421	1.18	23.9	12.8
8	2182	1.17	24.0	13.0
9	2355	1.18	24.6	13.3
10	2316	1.17	24.2	13.2
11	1040	1.17	25.1	13.4
計	23830	1.17	24.6	13.1

表11 分解液の性状(測定日5日間の変動)

	密度 (g/ml)	塩素イオン濃度 (%)	フッ素イオン濃度 (%)	クロロホルム	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	1,1,2-トリクロロエタン	1,1,1-トリクロロエタン
1月23日(木)	1.17	24.6	13.1	1.7	ND	ND	ND	ND
1月30日(木)	1.16	23.7	11.4	3.3	ND	ND	ND	ND
1月31日(金)	1.15	22.6	10.8	3.1	ND	ND	ND	ND
2月3日(月)	1.16	24.2	12.2	3.0	ND	ND	ND	ND
2月4日(火)	1.16	23.0	11.7	0.7	ND	ND	ND	ND
単位及び 検出限界	g/ml -	% -	% -	$\mu\text{g}/\ell$ 0.2	$\mu\text{g}/\ell$ 0.2	$\mu\text{g}/\ell$ 0.2	$\mu\text{g}/\ell$ 0.2	$\mu\text{g}/\ell$ 0.2

5. ダイオキシン類濃度

ダイオキシン類測定用試料は、排出ガスが少ないため、分解ガスを水に通して塩化水素ガス等を除き、簡易活性炭塔を通したものを採取した。その濃度は表12に示すとおり0.0027と0.039ngTEQ/Nm³であり、二回の調査のいずれもUNEP推奨基準である1.0ngTEQ/Nm³をはかるに下回っていた。

6. 分解前後の物質収支

分解前のC, Cl, Fの供給量は処理したフロンから、H,

Oは使用した水量から算出した。分解後の量は分解ガス及び分解液の濃度と量から算出した。物質収支は、表13～16及び図3に示すとおりである。

水素については、ほぼ100%の物質収支が得られ、酸素も95%以上となった。炭素は1月23日の調査では、ほぼあったが、後の調査では8割程度であり、塩素は9割程度、フッ素は8割程度であった。この違いについて、この調査では実施しなかったが、固体生成物を考慮するとほぼ合致する。

表12 ダイオキシン類濃度

水トラップ後簡易活性炭塔通過後分解ガス					
採取日時	区	分	実測濃度 ng/Nm ³	毒性等価係数 TEF	毒性等量 ng-TEQ/Nm ³
新品フロン 12の 処理結果	ダイオキシン	2, 3, 7, 8-T ₁ CDD	0(<0.01)	1	0(<0.01)
		T ₁ CDDs	0(<0.01)	—	—
		1, 2, 3, 7, 8-P ₁ CDD	0(<0.01)	0.5	0(<0.005)
		P ₁ CDDs	0(<0.01)	—	—
		1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDD	0(<0.01)	0.1	0(<0.001)
		1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD	0(<0.01)	0.1	0(<0.001)
		1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDD	0(<0.01)	0.1	0(<0.001)
		H ₆ CDDs	0.070	—	—
		1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	0(<0.01)	0.01	0(<0.0001)
		H ₇ CDDs	3.3	—	—
	O ₂ CDD	0(<0.05)	0.001	0(<0.00005)	
	Total PCDDs	3.4	—	0(<0.009)	
	ジベンゾフラン	2, 3, 7, 8-T ₁ CDF	0(<0.01)	0.1	0(<0.01)
		T ₁ CDFs	0(<0.01)	—	—
		1, 2, 3, 7, 8-P ₁ CDF	0(<0.01)	0.05	0(<0.0005)
		2, 3, 4, 7, 8-P ₁ CDF	0(<0.01)	0.5	0(<0.005)
		P ₁ CDFs	0(<0.01)	—	—
		1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF	0.061	0.1	0.0061
		1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF	0(<0.01)	0.1	0(<0.001)
		1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDF	0(<0.01)	0.1	0(<0.001)
2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₆ CDF		0(<0.01)	0.1	0(<0.001)	
H ₆ CDFs		0.83	—	—	
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF	3.3	0.01	0.033		
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₇ CDF	0(<0.01)	0.01	0(<0.001)		
H ₇ CDFs	1.7	—	—		
O ₂ CDF	0.81	0.001	0.00081		
Total PCDFs	6.7	—	0.039		
Total (PCDDs+PCDFs)			10	—	0.039
採取日時	区	分	実測濃度 ng/Nm ³	毒性等価係数 TEF	毒性等量 ng-TEQ/Nm ³
回収フロン 12の 処理結果	ダイオキシン	2, 3, 7, 8-T ₁ CDD	0(<0.01)	1	0(<0.01)
		T ₁ CDDs	0(<0.01)	—	—
		1, 2, 3, 7, 8-P ₁ CDD	0(<0.01)	0.5	0(<0.005)
		P ₁ CDDs	0(<0.01)	—	—
		1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDD	0(<0.01)	0.1	0(<0.001)
		1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD	0(<0.01)	0.1	0(<0.001)
		1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDD	0(<0.01)	0.1	0(<0.001)
		H ₆ CDDs	0.059	—	—
		1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	0(<0.01)	0.01	0(<0.0001)
		H ₇ CDDs	0.80	—	—
	O ₂ CDD	0(<0.05)	0.001	0(<0.00005)	
	Total PCDDs	0.86	—	0(<0.009)	
	ジベンゾフラン	2, 3, 7, 8-T ₁ CDF	0(<0.01)	0.1	0(<0.01)
		T ₁ CDFs	0(<0.01)	—	—
		1, 2, 3, 7, 8-P ₁ CDF	0(<0.01)	0.05	0(<0.0005)
		2, 3, 4, 7, 8-P ₁ CDF	0(<0.01)	0.5	0(<0.005)
		P ₁ CDFs	0(<0.01)	—	—
		1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF	0(<0.01)	0.1	0(<0.001)
		1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF	0(<0.01)	0.1	0(<0.001)
		1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDF	0(<0.01)	0.1	0(<0.001)
2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₆ CDF		0(<0.01)	0.1	0(<0.001)	
H ₆ CDFs		0(<0.01)	—	—	
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF	0.25	0.01	0.0025		
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₇ CDF	0(<0.01)	0.01	0(<0.001)		
H ₇ CDFs	0.064	—	—		
O ₂ CDF	0.22	0.001	0.00022		
Total PCDFs	0.53	—	0.0027		
Total (PCDDs+PCDFs)			1.4	—	0.0027

表13 分解ガス主成分濃度及び量

採取日	時期	CO ₂		CO		CH ₄		HCl		HF		H ₂		O ₂	
		濃度 (%)	量 (t/hr)	濃度 (%)	量 (t/hr)	濃度 (%)	量 (t/hr)	濃度 (%)	量 (t/hr)	濃度 (%)	量 (t/hr)	濃度 (%)	量 (t/hr)	濃度 (%)	量 (t/hr)
1月23日(木)	10:45	51.6	15.2	6.0	1.8	<0.1		4.5	1.3	0.09		37.7	11.1	0.5	0.1
	13:45	51.1	13.8	6.4	1.7	<0.1		6.3	1.7	0.13		35.4	9.6	0.5	0.1
	15:45	52.1	13.5	5.5	1.4	0.1		6.9	1.8	0.15		33.9	8.8	0.3	0.1
	平均		14.2		1.6		0.0		1.6		0.0		9.8		0.1
1月30日(木)	17:45	70.8	11.5	11.1	1.8	<0.1		3.6	0.6	0.21	0.0	9.4	1.5	0.5	0.1
	19:15	69.4	11.1	12.2	1.9	<0.1		5.7	0.9	0.33	0.1	7.6	1.2	0.3	0.1
	20:20	69.5	10.6	11.1	1.7	<0.1		7.4	1.1	0.37	0.1	6.6	1.0	0.3	0.0
	平均		11.1		1.8		0.0		0.9		0.1		1.2		0.1
2月3日(月)	13:10	70.8	11.8	10.0	1.7	<0.1		4.7	0.8	0.20	0.0	8.1	1.4	0.4	0.1
	14:35	70.9	11.6	10.7	1.7	<0.1		4.9	0.8	0.23	0.0	5.9	1.0	0.3	0.0
	平均		11.7		1.7		0.0		0.8		0.0		1.2		0.1

表14 分解液濃度

採取日	分解液		HCl(Clとして)		HF(Fとして)		H ₂ O (g) { HCl, HFの残量 H ₂ Oとした }
	重量(g)	容量(ml)	濃度(g/ml)	量(g)	濃度(g/ml)	量(g)	
1月23日(木)	23830	20310	0.289	5866	0.154	3126	14508
1月30日(木)	12185	10524	0.274	2884	0.132	1389	7758
2月3日(月)	17623	15225	0.280	4264	0.141	2146	11001

表15 分解前供給量

採取日	時間当 フロン供給量 (g/hr)	時間当 水供給量 (g/hr)	C (当量/hr)	Cl (当量/hr)	F (当量/hr)	H (当量/hr)	O (当量/hr)
1月23日(木)	1939.7	3078	16.0	32.1	32.1	342	171
1月30日(木)	1900.4	3078	15.7	31.4	31.4	342	171
* 2月3日(月)	1971.7	3078	16.9	31.6	33.9	344	171

* : 2月3日の回収フロンは、フロン12が90%で、フロン22が10%であった。

表16 分解後の各成分量 (当量/hr)

採取日	C		Cl		F		H		O	
1月23日(木)	15.8	98.8%	28.9	90.0%	27.2	84.7%	342	100%	163	95.3%
1月30日(木)	12.9	82.2%	28.0	89.2%	24.5	78.0%	342	100%	168	98.2%
2月3日(月)	13.4	79.3%	28.5	90.2%	26.1	77.0%	339	98.5%	167	97.7%

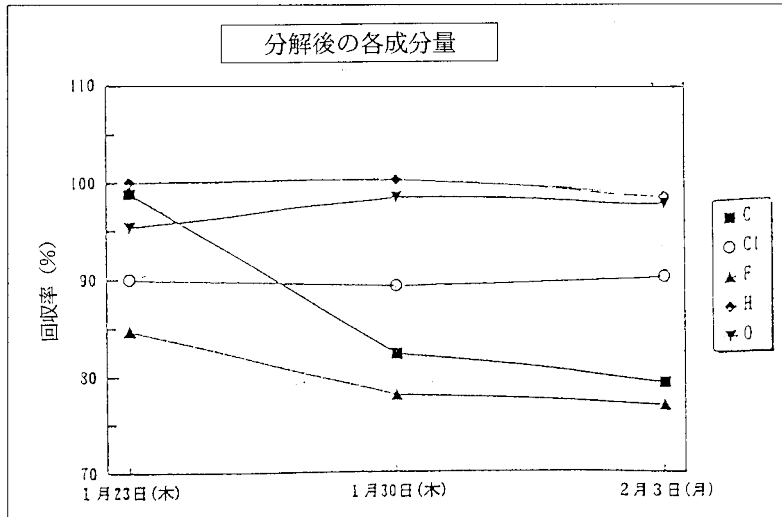


図3 分解前後の物質収支

7. フロン22の調査結果

結果は表17のとおりで、99.999%以上の分解率が得られ

回収したフロン22について、分解性のみ調査を行った。 ており、フロン12同様に分解できることがわかった。

表17 フロン22の分解率

		供給 フロン22濃度 (%)	時間当 フロン22量 (g)	分解ガス中の 未分解 フロン22濃度 (ppm)	時間当 分解ガス量 (ℓ)	時間当 分解ガス中 未分解 フロン22量 (g)	フロン22 分解率
2月14日(金)	11:30	90	1.7×10^3	ND	714	< 0.014	> 99.99918
	13:15			ND	678	< 0.013	> 99.99924
	15:00			ND	642	< 0.012	> 99.99929
				[検出限界 5ppm]			

8. まとめ

これまでの結果をまとめると、表18~19となっていた。

表18 総括表(フロン12)

	運転中 フロン破壊量 (kg)	サンプリング中				フロン分解率
		フロン破壊量 (g)	排出ガス量 (ℓ)	分解ガス量 (ℓ)	分解液量 (g)	
1月23日(木)	12.6	11735	2167	3731	23830	99.999991
1月30日(木)	7.8	5701		1063	12185	99.99985
1月31日(金)	6.9	5368				
2月3日(月)	8.9	8544		1603	17623	99.999930
2月4日(火)	11.1	4932				

表19 総括表（排出ガス中の2次生成物質等）

	濃度	時間当たりの量	UNEP推奨基準
塩化水素	0.3 mg/Nm ³	0.1 mg/hr	100 mg/Nm ³ 未満
フッ化水素	0.4 mg/Nm ³	0.1 mg/hr	5 mg/Nm ³ 未満
ダイオキシン類	0.021ngTEQ/Nm ³		1.0 ngTEQ/Nm ³ 未満
クロロホルム	9.8 ppb	3.5 μℓ/hr	
トリクロロエチレン	1.6 ppb	0.56 μℓ/hr	
テトラクロロエチレン	0.20 ppb	0.07 μℓ/hr	
1,1,2トリクロロエタン	< 1 ppb	< 0.36 μℓ/hr	
一酸化炭素	11.1 %	40.1 ℓ/hr	100 mg/Nm ³ 未満

ま と め

株式会社タダノが製作した過熱蒸気反応法によるフロン分解装置を用いて、フロンの破壊試験を行った。

その結果は次のとおりであった。

1. フロンの分解率

フロン12の分解率は、三日間で8回調査した。

99.99981～99.999995%と変動したが、99.99%以上を十分に満足していた。

2. 装置の安定性

一日の運転中は流量や分解率、分解ガス成分量等変動は少なかった。しかし、オーバーホール前後で分解ガス排出ガスとも大きく変動した。水素の量に変化していたが、分解率はいずれも高く問題はなかった。

3. 反応生成物

分解ガス中の塩化水素、フッ化水素は高濃度であったが排出ガスでは低濃度となっていた。一酸化炭素濃度は非常に高かったが、ガス量が少なく排出量は40ℓ/時程度であった。

揮発性有機化合物等の濃度は低く、有害な二次生成物

はなかった。

分解液中の塩化水素、フッ化水素濃度も高濃度であった。しかし他の有害な二次生成物はなかった。

4. 分解前後の物質収支

水素及び酸素は良くあった。炭素は合う時と合わない時があり、塩素は9割、フッ素は8割程度と合わなかった。このことについては、固体生成物を考慮すると合致するものと考えられる。

5. 排出ガス

主成分は水素と一酸化炭素及び二酸化炭素であり、二酸化炭素の濃度はガス処理装置のpHで変動する。

量は最大で419ℓ/時と少なく、ほとんど無くなる時もある。

調査を行うにあたりご協力をいただいた、株式会社タダノの方々に深謝いたします。

文 献

- 1) 環境庁大気保全局企画課広域大気管理室編
フロン回収・破壊モデル事業事例集