

## A-2 オゾン層破壊物質及び代替物質の排出抑制システムに関する研究

### (1) 廃自動車等からのフロン類の回収システムとハロン類の分解技術システムに関する研究

#### ③ハロン類の安全確実な高温分解技術システムに関する研究

横浜国立大学大学院環境情報研究院 浦野紘平

平成11～13年度合計予算額 19,476千円

(うち、平成13年度予算額 7,336千円)

#### [要旨]

本研究では、3種類のハロンと臭化メチルについて、高温分解を行い、分解温度、炭化水素濃度、酸素濃度、滞留時間等が高温分解反応に与える影響を検討し、分解反応速度式を推定した。その結果、炭化水素が共存しない場合には、ハロン 1301、ハロン 2402 の分解反応速度は1次式で表せ、頻度因子、活性化エネルギーを求めることができた。ハロン 1211 と臭化メチルの分解反応は単純な分解反応速度式で表すことができなかつた。また、ハロン類と臭化メチルの分解性を比較したところ、臭化メチル>ハロン 2402 >ハロン 1211 >ハロン 1301 の順で分解しやすいことが分かつた。炭化水素が共存した場合には、いずれのハロンも分解が促進された。そこで、ハロンの中でも特に使用・蓄積量が多く、分解しにくいハロン 1301 について、ハロンの熱分解と酸化分解、炭化水素の熱分解による有機ラジカルの生成とラジカルの酸化、ハロンと有機ラジカルとの反応、生成した有機ラジカルの酸化、ハロン分解で生成した臭素ラジカルによる有機ラジカルの消費の各反応が起こっているとしてハロンの総括分解反応速度式を推定し、推定した式が適用できることを確認した。さらに、各炭化水素(トルエン、プロパン、ヘプタン、ドデカン)における総括分解反応速度式の各パラメータ値が求められ、任意の条件での分解率が予測できるようになった。

分解に伴う副生成物質を調べたところ、炭化水素共存の有無によらず、揮発性有機ハロゲン化合物の生成は認められなかつた。また、炭化水素がハロン導入濃度に対して過剰に存在すれば、ほとんど一酸化炭素は生成しなくなることが分かつた。

室内実験の結果を参考にして、実際の廃棄物焼却処理施設で3種類のハロンと臭化メチルの分解処理実験を行った。その結果、ハロン 1211、ハロン 2402、臭化メチルについてはいずれも十分に分解できたが、ハロン 1301 を直接導入すると、炉内濃度が高い部分で消火効果が現れ、一酸化炭素濃度が上昇し、分解率が安定しない場合があつた。そこで、導入量と導入方法を検討し、廃棄物量の1%程度、平均ガス中濃度 100ppm 以下となるように、空気と十分に予混合して導入すれば、高い分解率が得られることを明らかにした。

[キーワード] オゾン層破壊、ハロン、臭化メチル、高温分解、焼却分解

#### 1. はじめに

ハロンや臭化メチルなどの臭素系オゾン層破壊物質が環境中に放出されるとオゾン層破壊が促

進される。現在、フロンについては、破壊技術として産業廃棄物処理場における焼却分解が技術的、経済的にも確立しつつあり、臭素系オゾン層破壊物質についても焼却分解技術が適用できると考えられる。しかし、臭素系オゾン層破壊物質は臭素が燃焼抑制作用を持つため、焼却炉内に臭素系オゾン層破壊物質を導入した際に焼却炉内の燃焼状態が悪化し、安全確実な分解ができない可能性がある。また、臭素系オゾン層破壊物質の高温分解に関する知見は国際的にも乏しいので、適切な滞留時間や分解温度などの条件を決定することが必要である。

## 2. 研究目的

本研究では、実験室規模の装置で条件を変えて臭素系オゾン層破壊物質の高温分解を行い、分解温度、炭化水素濃度、酸素濃度、滞留時間等が高温分解に与える影響を明らかにし、臭素系オゾン層破壊物質の高温分解反応速度式を推定し、高温分解特性を明らかにするとともに、実際の焼却施設等での最適な分解条件と技術システムを明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究方法

### (1) 室内高温分解反応実験

#### ① 実験装置

本研究で用いた実験装置の概略を図1に示す。実験装置は、大きく導入部、高温分解部、サンプリング部で構成されている。ハロンや臭化メチルは空気、窒素、炭化水素とともに予混合し、電気炉で加熱された直径50mm、定温加熱部86±2cmの石英製反応管に導入して高温分解した。分解後のガスは酸性ガスを水酸化ナトリウム水溶液で除去した後、ガス採取口を設けて直接サンプリングできるようにした。

#### ② 実験条件と方法

一般に有機ハロゲン化合物の分解反応は、500℃程度から起こることが知られている。また、電気炉のヒーター寿命や実施設での火災を除くガス温度を考慮しても温度を1000℃以上にする必要はないため、分解温度範囲は625～900℃とした。滞留時間は実施設を想定して2～8秒とした。また、廃棄物処理施設では、炉材が劣化し、その交換頻度に影響しないように、生成するハロゲン化水素濃度が2000ppm程度以下となるように廃棄物中の有機ハロゲン化合物濃度を制御している。これと同様に、実験室規模の装置においてもハロゲン化水素濃度を2000ppm程度以下とするように、導入濃度は20、100、500ppmとすることとした。実施設において臭素系オゾン層破壊物質は大過剰の廃棄物とともに焼却処理されるため、水素/ハロゲン比(H/X比)は数十～数百程度となる。そこで、炭化水素が共存しない場合と炭化水素濃度がH/X比から実施設で推定した炭化水素濃度レベルと同程度に高濃度の場合まで、すなわち、0～7000ppmとした。炭化水素は廃溶剤中に多く含まれる可能性の高いトルエンの他にプロパン、ヘプタンを選定した。実施設では、廃棄物の燃焼により酸素濃度が低下するので、酸素導入濃度は7～21%とした。

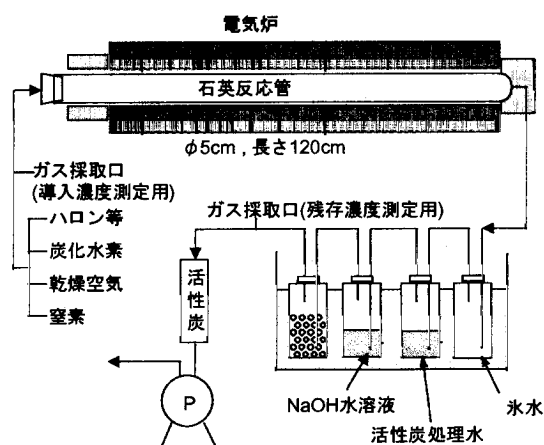


図1 高温分解反応実験装置概略図

## (2) 廃棄物焼却施設での分解実験

### ① 施設

塩素系廃溶剤を焼却処理し、確実な排ガスや排水の処理を行っていて、すでにフロン類の分解処理が行われており、ハロン類の分解処理の潜在的能力があると考えられる施設の中から、廃棄物、焼却条件、排ガス処理システムなどの異なる2ヶ所のロータリーキルン式産業廃棄物焼却施設(A, B)を選定して行った。

施設 A では、約 1,000kg/h の廃棄物を処理しており、フロン類は約 5t/月で分解処理している。通常の焼却炉の平均温度は、ロータリーキルン出口で 840 ~ 900 °C、二次燃焼室出口で 800 ~ 820 °C であり、ロータリーキルンと二次燃焼室での見かけの滞留時間の合計は約 2 秒である。二次燃焼室からの排ガスは、排熱ボイラーで約 270 °C まで冷却され、冷却塔に送られて約 75 °C まで冷却される。排ガス中の塩化水素、ふっ化水素、臭化水素および硫黄酸化物などの酸性ガスは、充填層式冷却塔・吸収塔により処理されている。さらに、排ガスは湿式電気集じん機で除じんされ、煙突から放出されている。

施設 B では、約 2,500kg/h の廃棄物を処理しており、フロン類は約 15t/月で分解処理している。焼却炉の平均温度は、ロータリーキルン出口で約 950 ~ 1,100 °C、二次燃焼室出口で約 770 ~ 920 °C であり、ロータリーキルンと二次燃焼室での見かけの滞留時間の合計は 6 ~ 11 秒である。二次燃焼室からの排ガスはダストチャンバーによって比較的大きなダストが除かれ、その後、2 基のスプレー式吸収塔により酸性ガスやダストが除去され、約 750 °C から約 75 °C まで一気に冷却されている。さらに、排ガスは湿式電気集じん機により除じんされ、煙突から排出されている。

### ② 実験条件

施設 A での分解処理条件を表 1 に示す。分解対象物質はハロン 1301、ハロン 1211、ハロン 2402、臭化メチルの 4 種類である。RUN7 では炉内温度によるハロン 1301 の分解率への影響を検討するために、廃棄物中の廃溶剤量を調節して通常運転より温度を下げた実験を行い、RUN8 ではハロン 1301 と空気を圧縮空気予混合して炉内に導入して実験を行った。

表 1 施設 A での分解処理条件

RUN	1	2	3	4	5	6	7	8
対象物質	BLANK	ハロン 1301	ハロン 1211	ハロン 2402	臭化 メチル	ハロン 1301	ハロン 1301	ハロン 1301
試料導入量 [kg/h]	0	12	17	20	10	12	12	7
廃棄物焼却量 [kg/h]	912	753	753	887	919	808	808	888
試料導入率 <sup>a)</sup> [wt%]	0	1.6	2.3	2.3	1.1	1.5	1.5	0.8
ロータリーキルン出口温度 [°C]	900	900	900	940	970	930	840	900
二次燃焼室出口温度 [°C]	840	780	780	860	870	820	720	840
滞留時間 [s]	1.9	1.8	1.8	1.6	1.7	2.0	2.0	2.0
乾き排ガス量 [m <sup>3</sup> /h]	8560	9380	9380	9410	9610	8640	8830	8800
平均 CO 濃度 [ppm]	<5	75	130	25	16	<10	<10	220

a) 廃棄物焼却量に対する重量比

施設 B での分解処理条件を表 2 に示す。分解対象物質はハロン 1301、ハロン 1211 の 2 種類である。

表 2 施設 B での分解処理条件

RUN	1	2	3	4
対象物質	BLANK	ハロン 1211	ハロン 1301	ハロン 1301
試料導入量 [kg/h]	0	36	16	32
廃棄物焼却量 [kg/h]	2375	2500	2467	2150
試料導入率 <sup>a)</sup> [wt%]	0	1.4	0.7	1.5
ローターキル出口温度 [°C]	950	1000	1140	1000
二次燃焼室出口温度 [°C]	770	900	880	800
滞留時間 [s]	11	8.0	5.6 ~ 11	
乾き排ガス量 [m <sup>3</sup> /h]	7840	8000	12700	16100
平均 CO 濃度 [ppm]	14	25		

a) 廃棄物焼却量に対する重量比

### ③ ハロン導入方法

常温気体のハロン 1301 等は高圧ポンプにより保管される。ポンプの内部にサイフォン管が入っており、さらに窒素を充填することで一気に液状で放出できるようになっている。そのためハロン 1301 はポンプから出ると気化熱を奪われ、配管が凍ってしまう。そこで、ポンプ出口直後にレギュレータをつけて、配管を湯浴で暖めて気体で放出するようにした。また、経時的にポンプ自身の重量を測ることにより、一定流量でのハロン 1301 の導入を確認した。

常温液体でドラム缶等に保管されているハロン 2402 は、直接ポンプを用いて導入した。

## 4. 結果・考察

### (1) ハロン類および臭化メチルの高温分解反応の解析

#### ① 炭化水素が共存しない場合のハロン 1301 の分解反応速度式の解析

##### ア. 分解反応速度式の推定

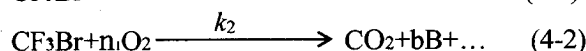
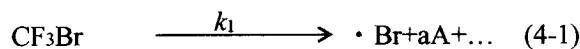
炭化水素が共存しない場合、酸素濃度 21% の乾燥空気中での 20、100、500ppm のハロン 1301 の分解における滞留時間と残存率との関係を調べた結果、いずれの温度、導入濃度でも滞留時間とハロン 1301 残存率の関係は片対数で直線となった。また、分解温度が同じ場合、いずれの導入温度でも同じ直線にのって分解が進行した。したがって、炭化水素が共存しない場合、ハロン 1301 の分解反応速度は一次式で表されることが確認された。

##### イ. 酸素濃度影響の解析

炭化水素が共存しない場合、入口酸素濃度が 0% とし、750 °C ~ 900 °C まで分解温度を変化させて実験を行った。その結果、分解温度が高くなることによって残存率は低くなったが、滞留時間 4s ~ 8s の間で残存率がほとんど変化せず、反応速度は一次式で表せなかった。したがって、入口酸素濃度 0% のとき、熱分解反応はほとんど起こらず、試料ガス中、もしくは微量に実験系に混入してきた物質により、滞留時間が短い範囲で分解が促進され、その後、ハロン 1301 は分解しないと考えられた。

分解温度 750 ~ 850 °C で、反応管入口酸素濃度が空気中の他に、約 3 ~ 14 % に変化させて分解実験を行った。その結果、各入口酸素濃度において、滞留時間とハロン 1301 の残存率の関係は片対数で  $\log 1.0$  を通り、酸素濃度が高いほど分解反応が促進されることが分かった。すなわち、酸素がある程度存在するときの分解速度はほぼ一次式で表された。そこで、酸素濃度による反応速度定数  $k$  の変化を調べたところ、酸素濃度の  $2/3$  乗値と直線関係に近似することができた。

また、炭化水素非共存、酸素共存系でのハロン 1301 の反応は(4-1)、(4-2)式が並発しているとみなせた。



この場合のハロン 1301 の総括分解反応速度式は(4-3)式で表すことができる。

$$\begin{aligned} -\frac{dC}{dt} &= k_1 C + k_2 C \text{CO}_2^{\frac{2}{3}} \\ &= (k_1 + k_2 \text{CO}_2^{\frac{2}{3}}) C \end{aligned} \quad (4-3)$$

ここで、 $k_1$  : (4-1)式の速度定数、 $k_2$  : (4-2)式の速度定数 [1/s]、 $\text{CO}_2$  : 酸素濃度 [%]、 $C$  : ハロン 1301 濃度 [ppm] である。

#### ウ. 温度影響の解析

このことから、各分解温度における分解反応速度定数  $k_1$  および入口酸素濃度 0% における分解反応速度定数  $k_2$  を求め、 $k_1$ 、 $k_2$  の対数と  $1/T [1/k]$  との関係調べた結果、 $k_1$ 、 $k_2$  各々について直線関係が得られ、Arrhenius 式から分解反応速度定数の頻度因子と活性化エネルギーを求めることができた。

$$k_1 = 7.31 \times 10^4 \exp\left(-\frac{1.30 \times 10^5}{RT}\right) \quad (4-4)$$

$$k_2 = 1.62 \times 10^7 \exp\left(-\frac{1.72 \times 10^5}{RT}\right) \quad (4-5)$$

これより、総括反応速度定数  $k$  を求めることができ、炭化水素非共存下における任意の温度、任意の酸素濃度での残存率は(4-6)式で計算できることになる。

$$\log \frac{C}{C_0} = -\frac{1}{2.3} \left[ 7.31 \times 10^4 \exp\left(-\frac{1.30 \times 10^5}{RT}\right) + \left\{ 1.62 \times 10^7 \exp\left(-\frac{1.72 \times 10^5}{RT}\right) \text{CO}_2^{\frac{2}{3}} \right\} \right] \quad (4-6)$$

(4-6)式を用いて、酸素導入濃度 14%での分解温度によるハロン 1301 残存率を計算した結果と実測値を図 2 に示す。計算値と実測値とはほぼ一致し、任意の酸素濃度、滞留時間、分解温度におけるハロン 1301 の分解率が計算できるようになった。

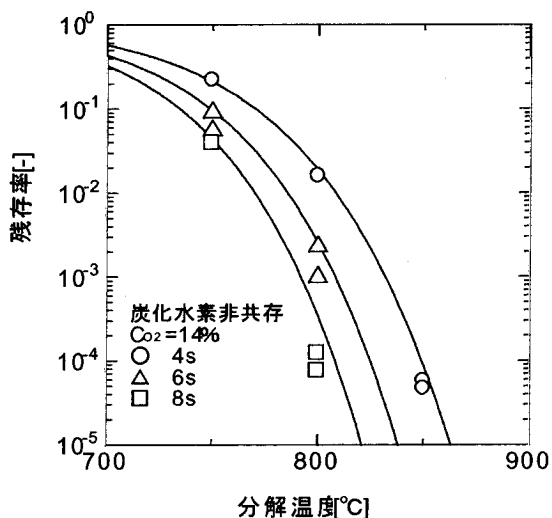


図 2 酸素導入濃度 14%での各滞留時間における分解温度による残存率の変化

## ② 炭化水素が共存しない場合のハロン 2402 の分解反応速度式の解析

### ア. 分解反応速度式の推定

炭化水素が共存しない場合、酸素濃度 21%の乾燥空気中での 100ppm のハロン 2402 の分解における滞留時間と残存率との関係を調べた結果、ハロン 1301 と同様に、いずれの温度でも滞留時間とハロン 2402 残存率の関係は片対数で直線となった。また、導入濃度 20ppm でも 100ppm の結果とほぼ一致し、同じ直線にのって分解が進行した。したがって、炭化水素が共存しない空気中の場合、ハロン 2402 の分解反応速度は一次式で表されることが確認された。

### イ. 温度影響の解析

滞留時間と残存率との関係の直線の勾配から求めた  $k$  について、 $1/T$  と  $k$  の対数との関係を調べた結果、600 ~ 750 °C の範囲で  $1/T$  と  $k$  の対数との関係は直線となり、炭化水素が共存しない空気中における各フロン分解反応の活性化エネルギー  $E_a$  は 170[kJ/mol]、頻度因子  $A$  は  $3.07 \times 10^9$ [1/s] と求められた。したがって、炭化水素が共存しない空気中の場合のハロン 2402 の任意の分解温度、滞留時間における残存率を求める式が求められ、その計算値と実測値はほぼ一致したことから、任意の条件でのハロン 2402 の残存率を求められることが確認できた。

なお、各温度での酸素濃度の影響を確認することで任意の酸素濃度、分解温度、滞留時間の残存率が求められるようになる。

## ③ 炭化水素が共存しない場合のハロン 1211 の分解反応速度式の解析

### ア. 分解反応速度式の推定

炭化水素が共存しない場合、酸素濃度 21%の乾燥空気中での導入濃度 100、500ppm のハロン 1211 の分解における滞留時間と残存率との関係を調べた結果、100ppm では、残存率が  $10^{-4}$  程度、500ppm では残存率が  $10^{-3}$  程度までは、滞留時間と残存率の関係は片対数で直線で近似できたが、それ以降は、残存率の変化が少なくなり、一定値に近づく傾向を示した。これは、分解反応の他

に分解生成物質からの逆反応、すなわち、ハロン 1211 の生成反応が起こっているためと考えられる。ハロン 1211 の分解生成物質としては CFC-12 が分解量の 10～20%も生成していた。炭化水素が共存しない場合で、入口酸素濃度が 21%のときの滞留時間と CFC-12 の生成濃度の関係を調べた結果、100ppm のときと比較して、500ppm では生成する CFC-12 の濃度が高く、分解生成物質の逆反応が CFC-12 の濃度によるならば、CFC-12 の生成濃度が高い 500ppm の方が、100ppm よりもハロン 1211 の生成濃度が高くなり、残存率が高いところで分解が進まなくなることと一致する。しかし、この反応速度の解析を試みたが、ハロン 1211 の分解に伴う他の生成物と CFC-12 との反応や CFC-12 の分解生成物質とハロン 1211 との反応など、いくつかの反応が並発または結合していると考えられ、単純な反応速度式では表せないことが分かった。

このように、ハロン 1211 の分解挙動がハロン 1301 やハロン 2402 と異なるのは、ハロン 1301 やハロン 2402 が塩素を含まないのに対し、ハロン 1211 は塩素を含む化合物であり、また副生成物質として、CFC-12 のように安定な物質を生成するためと考えられる。

#### イ. 酸素濃度影響の解析

炭化水素が共存しない場合に、導入濃度 100、500ppm において、分解温度 700℃で、乾燥空気中の他に入口酸素濃度を 0%、約 7%、約 14%と変化させて分解実験を行ったときの滞留時間とハロン 1211 残存率の関係を調べた結果、分解温度 700℃の場合、導入濃度に関わらず、酸素濃度 0%以外、すなわち、酸素がある程度存在すれば、酸素濃度はハロン 1211 の分解率に影響しないことがわかった。

なお、さらに異なる温度でも実験を行い、いずれの分解温度においても、酸素濃度がハロン 1211 の分解率に影響を与えないことを確認することが望まれる。

### ④ 炭化水素が共存しない場合の臭化メチルの分解反応速度式の解析

#### ア. 分解反応速度式の推定

炭化水素が共存しない場合、酸素濃度 21%の乾燥空気中での 20、100、500ppm の臭化メチルの分解における滞留時間と残存率との関係を調べた結果、いずれの導入濃度でも滞留時間が短いところで分解が進みにくくなる傾向がみられ、導入濃度が低いほど、その傾向が顕著であった。その後、どの導入濃度においても残存率が大きく下がり、再び残存率の変化が小さくなる傾向があった。すなわち、片対数で滞留時間と残存率の関係は逆 S 字の形になった。このようなタイプの反応では逐次反応になっていることが多く、臭化メチルの分解も比較的安定な中間生成物を経て、この中間生成物の分解が連鎖的に加速していくような反応となっており、滞留時間が長くなってくると、停止反応が起こるような経路で分解が進んでいくと考えられる。したがって、この中間生成物が多く生成すると考えられる導入濃度 500ppm の方が残存濃度がより低くなると考えた。以上のように、滞留時間と残存率の関係は片対数で直線にならず、ハロン 1211 同様、臭化メチルの分解では単純な反応速度式で表すことはできなかった。

### ⑤ ハロン類および臭化メチルの分解性の比較

3種類のハロン類と臭化メチルの分解性を比較したところ、炭化水素が共存しない場合には、臭化メチル>ハロン 2402 >ハロン 1211 >ハロン 1301 の順で分解しやすいことが分かった。

とくに、臭化メチルとハロン 1301 以外のハロン類は、炭化水素が共存しない場合でも比較的

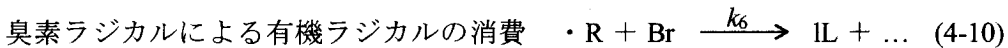
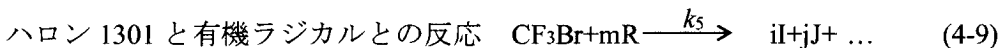
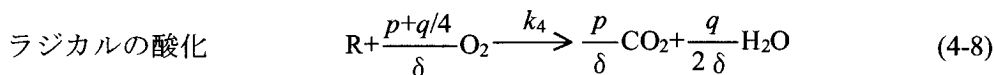
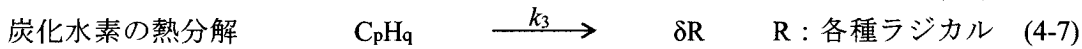
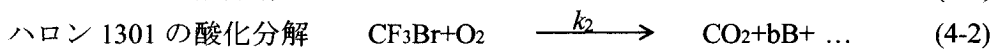
低い温度で十分に分解できることが確認でき、廃棄物などからの炭化水素が十分に共存する実施設の焼却施設でも確実に分解できると考えられた。

⑥ 炭化水素が共存する場合のハロン 1301 の分解反応速度式の解析

ア. 分解反応速度式の推定

分解温度 750 °C ハロン導入濃度 100ppm、酸素導入濃度 21% で約 1500 ~ 9500ppm のトルエン共存下でのハロン 1301 の分解における滞留時間  $\theta$  とハロン残存率との関係は、トルエンが共存すると反応初期にハロン濃度が大きく減少し、その後はトルエンが共存しない場合と同じ勾配の直線によって減少し、トルエン導入濃度が高濃度になるほど残存率も著しく低下し、トルエン濃度がハロン 1301 の分解に大きく影響することが分かった。また、炭化水素導入濃度を一定とした場合、ハロン導入濃度が大きくなるほど分解が進まないことが分かった。

以上の結果から、炭化水素共存下でのハロン 1301 の分解速度式は以下のように推定された。



ここで、 $\text{CF}_3\text{Br}$  の濃度を  $C_t$ 、炭化水素の濃度を  $C_H$ 、 $\text{R}$  の濃度を  $C_R$ 、酸素の濃度を  $C_{\text{O}_2}$  として以下の仮定をした。

- ①(4-1)式の反応速度はハロン濃度  $C_t$  について 1 次とみなせる。
- ② 700 °C 以上では(4-7)式の反応は非常に速い。したがってラジカルの生成濃度  $C_{R0}$  は炭化水素濃度の初濃度  $C_{H0}$  の  $\delta$  倍に比例するとみなせる。
- ③(4-8)式の反応速度はラジカルの濃度  $C_R$  について 1 次、 $\text{CO}_2$  について  $n$  次とみなせる。
- ④(4-9)式の反応速度は  $C_t$  について 1 次、 $C_R$  について  $m$  次とみなせる。
- ⑤有機ラジカルの反応は(4-9)式より(4-8)式が主である。
- ⑥有機ラジカルの初期濃度は、炭化水素導入濃度の  $\delta$  倍とハロン導入濃度の  $\gamma$  倍で表せる。

ここで、仮定①はハロン 1301 については 4. (1) で実証されていることを述べた。また、②と⑤は酸素が十分にある状態での炭化水素の燃焼について一般に成立すると考えられるが ②については、炭化水素のみの分解実験で確認することができる。

実際にトルエンのみで空気による分解実験を行った結果、700 °C で  $\theta = 1\text{s}$  以上ではいずれも残存せず、②の仮定が成立することが確認された。

⑥については、次の仮定が成り立つと仮定する。

$$C_{R0} = \delta C_{H0} - \gamma C_0 \quad (4-11)$$

つまり、炭化水素を共存させて分解を促進させる効果があるその限界は有機ラジカルの初期濃



度が0となるときとなる。この限界でのパラメータをεとする。

$$\left| \frac{C_{H0}}{C_0} \right|_C = \frac{\gamma}{\delta} \equiv \varepsilon \quad (4-12)$$

このεの値は炭化水素の種類によって違うと考えられるが、このパラメータを用いるとラジカルの初期濃度は(4-13)式で表せる。

$$C_{R0} = \delta(C_{H0} - \varepsilon C_0) \quad (4-13)$$

以上の仮定から、ハロン1301とラジカルの反応速度式はそれぞれ(4-14)、(4-15)式で表される。

$$-\frac{dC_I}{dt} = (k_1 + k_2 C_{O_2}) C_I + k_5 C_I C_{R^m} = \{(k_1 + k_2 C_{O_2}) + k_5 C_{R^m}\} C_I \quad (4-14)$$

$$-\frac{dC_{R^m}}{dt} = k_4 C_{O_2}^n C_{R^m} + k_5 C_I C_{R^m} \doteq k_4 C_{O_2}^n C_{R^m} \quad (4-15)$$

仮定をもとに反応速度式を解くと、残存率C/C<sub>0</sub>は(4-16)式で与えられることになる。

$$\log \left( \frac{C}{C_0} \right) = -\frac{(k_1 + k_2 C_{O_2}^{2/3}) \theta}{2.3} - \frac{\delta^m k_5 (C_{H0} - \varepsilon C_0)^m}{2.3 m k_4 C_{O_2}^n} \quad (4-16)$$

したがって、θとlog(C/C<sub>0</sub>)の関係を図示すると、勾配-(k<sub>1</sub>+k<sub>2</sub>C<sub>02</sub><sup>2/3</sup>)/2.3、切片-δ<sup>m</sup>k<sub>5</sub>(C<sub>H0</sub>-C<sub>0</sub>)<sup>m</sup>/2.3mk<sub>4</sub>C<sub>02</sub><sup>n</sup>の直線となるはずである。

#### イ. 推定した分解反応速度式の適用性

C<sub>H0</sub>一定下、C<sub>0</sub>を変化させることにより各炭化水素についてεを導くことができる。プロパンではε=50、トルエン、ヘプタンではε=5、ドデカンではε=1となり、分解を促進する有機ラジカルの量は炭化水素の炭素数が影響するものと考えられる。このεを用いると、図3のようにC<sub>0</sub>を変化させても、C<sub>H0</sub> - εC<sub>0</sub>を一定にすれば、同じ直線に沿って分解が促進することが分かり、推定した分解反応速度式は妥当であると考えられた。

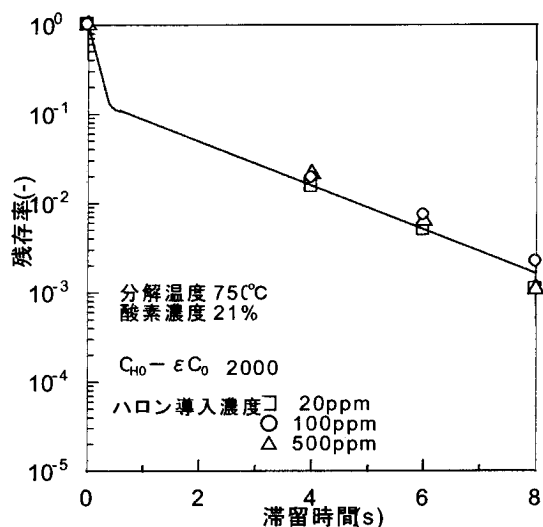


図3 C<sub>H0</sub> - εC<sub>0</sub>一定下でのハロン1301残存率の変化

#### ウ. 各炭化水素におけるパラメータの算出

(4-16)式の第2項、δ<sup>m</sup>k<sub>5</sub>(C<sub>H0</sub>-C<sub>0</sub>)<sup>m</sup>/2.3mk<sub>4</sub>C<sub>02</sub><sup>n</sup>の対数をとると(4-17)式となる。

$$\log \left( \frac{\delta^m k_5 (C_{H0} - \varepsilon C_0)^m}{2.3 m k_4 C_{O_2}^n} \right) = m \log (C_{H0} - \varepsilon C_0) + \log \frac{\delta^m k_5}{2.3 m k_4 C_{O_2}^n} \quad (4-17)$$

したがって、C<sub>H0</sub> - C<sub>0</sub>とδ<sup>m</sup>k<sub>5</sub>(C<sub>H0</sub>-C<sub>0</sub>)<sup>m</sup>/2.3mk<sub>4</sub>C<sub>02</sub><sup>n</sup>との関係を両対数グラフにとると、勾配mの直線となり、nも求めることができる。実際に調べた結果、m、n共に分解温度によらない一定値が得られ、(4-16)式の妥当性が確認された。

以上より、分解反応速度式の各パラメータが求まり、図4に例を示すように、任意の分解温度、滞留時間、炭化水素濃度、酸素濃度での分解率を計算できるようになった。なお、求められた各パラメータを表3にまとめて示した。

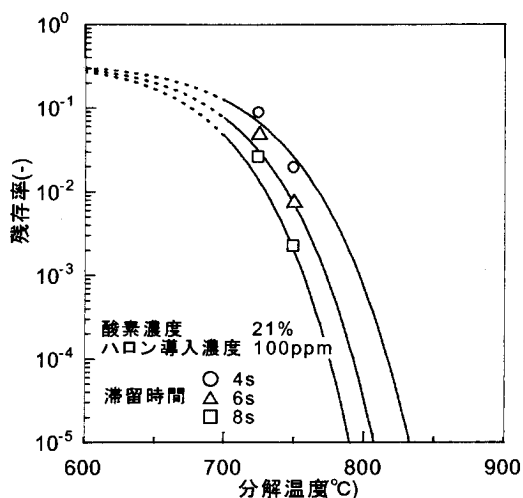


図4 トルエン 2500ppm 共存下での分解温度による ハロン 1301 残存率の変化

表3 各炭化水素のパラメータ

	炭素数	$\epsilon$	m	n
プロパン ( $C_3H_8$ )	3	50	0.4	0.7
トルエン ( $C_7H_8$ )	7	5	0.7	0.7
ヘプタン ( $C_7H_{16}$ )	7	5	0.7	0.7
ドデカン ( $C_{12}H_{26}$ )	12	1	0.7	

⑦ ハロン 1301 の高温分解時における副生成物質

ハロン 1301 の高温分解時において、炭化水素共存の有無によらず、沸点-40 °C以上の揮発性有機ハロゲン化合物の生成は認められなかった。

ア. 炭化水素が共存しない場合の副生成物質

ハロン 1301 について炭化水素非共存下において高温分解を行い、PFC-116 及び CO 濃度の分析を行った。その結果、CO 濃度は検出限界以下(1ppm 以下)であった。PFC-116 濃度については、酸素濃度が低くハロン導入濃度が高いほど PFC-116 が生成したが、分解温度が 850 °C 以上になると減少することが分かった。

イ. 炭化水素が共存する場合の副生成物質

ハロン 1301 について炭化水素共存下において高温分解を行い、PFC-116 及び CO 濃度の分析を行った。その結果、トルエン共存下、プロパン共存下、ヘプタン共存下、ドデカン共存下において PFC-116 は検出限界以下であった。したがって、実際にハロン分解を行う焼却分解施設では、常に炭化水素(廃棄物)が導入されているため、PFC はほとんど生成しないと考えられる。

CO については、ハロン濃度に対する炭化水素濃度が低いほど、また滞留時間が早いほど CO 濃度は高くなることがわかった。すなわち、ハロン導入濃度に対して、炭化水素を過剰に導入すれば、CO の生成濃度は非常に低くなることが分かった。また、 $\epsilon_{Co/CH_0}$  に対する  $CO/pCH_0$  の関係を

みることにより、炭素導入量に対する CO 生成量の関係を調べた結果を図 5 に示す。 $\epsilon_{CO}/C_{H_0}$  の値が 0.2 以下であればハロンの燃焼抑制作用はほとんどなくなることが考えられた。これより、実施設における廃棄物および燃料が分かれば、CO の生成しない条件を決定できるようになった。

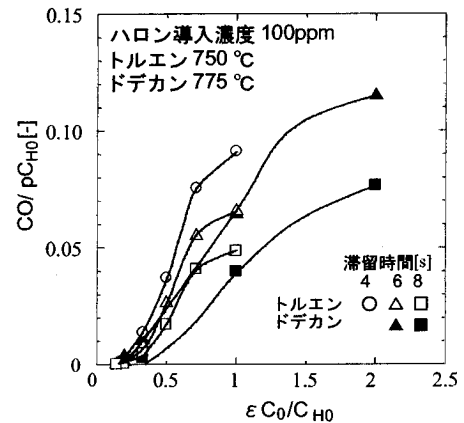


図 5  $\epsilon_{CO}/C_{H_0}$  に対する  $CO/pC_{H_0}$  の関係

## (2) ハロン類および臭化メチルの産業廃棄物処理施設での分解特性

### ① 施設 A での分解

施設 A でのハロン類および臭化メチルの分解率等を調べた結果を表 4 に示す。ハロン 1211、ハロン 2402、臭化メチルについては、分解率 99.99% 以上で、大気への排出濃度は、ハロン類のオゾン層破壊係数がフロン類と比較して 10 倍程度高いことを考慮しても、環境省のフロン破壊ガイドライン値の 1ppm の 10 分の 1 の 100ppb を下回っており、基準を十分に満足していた。また、分解に伴って、他の揮発性有機ハロゲン化合物濃度が増加することもなかった。いずれも、室内実験において、比較的低温で分解されており、廃棄物焼却施設で十分な分解率が得られることが実証された。ただし、CO 濃度を常時監視するなどして、これらの物質を導入したことにより、炉内の燃焼状態が悪化した場合には、導入濃度を下げるなどの注意が必要と考えられる。

一方、RUN2 のハロン 1301 の分解実験では、他の揮発性有機ハロゲン化合物濃度が増加することはなかったが、排ガス中のハロン 1301 濃度は 150ppb でやや高くなり、分解率は 99.93% であった。そこで RUN6 で、ほぼ同様の条件で再実験を行い、また、RUN7 では焼却廃棄物中の廃溶剤の量を調節して、通常温度条件よりも温度を 100°C 下げて、焼却温度のハロン 1301 分解率に与える影響を検討した。排ガスのサンプリングは、各 RUN で 2 回行ったが、RUN6、RUN7 とも 2 回のサンプル間のばらつきが大きく、1ppm を越えることがあった。しかし、分解温度による明確な影響は見られなかった。このことから、同じ条件下での二つのサンプル間のハロン残存濃度のばらつきは、室内実験とは異なり、ハロン 1301 を 100% で火炎部に導入するために、一ヶ所に高濃度のハロン 1301 が導入され、炭化水素と十分に混合することなく、さらにハロン 1301 の燃焼抑制作用が働くために、安定した分解率が得られないのではないかと考えた。そこで、通常は使用していない圧縮空気とハロン 1301 を炉に導入する前に予め混合し、1ヶ所にハロン 1301 の燃焼抑制作用が働くことを避け、安定した分解が起こるように RUN8 の実験を行い、約 10 分おきに 6 回のサンプリングを行った。その結果、6 回の測定のうち二つのサンプルで 1ppm を大きく越え、導入直後 CO 濃度が 350ppm まで上昇し、炉内を観察するカメラでも炉内は通常運転時に比べて暗く、炉内で不完全燃焼によるすすが発生した。

RUN6 ~ RUN8 の分解率が安定しない理由としては、消火剤であるハロン 1301 の燃焼抑制効果により、ハロンの分解で重要な導入部付近での反応が安定して起こらないためと考えられる。

また、RUN8でハロン1301を通常は使用していない圧縮空気と予混合したにも拘わらず分解率が上がらなかったのは、空気との予混合がまだ十分ではなかったためであると考えられた。また、室内実験において、ハロン1301は一定炭化水素濃度下においてハロン導入濃度の影響を受けることが確認されていることから、ハロン1301の導入量を廃棄物重量の約0.8～1.7%、6～14kg/hとやや少なくし、空気と予混合させた試料を通す配管を炉内の火炎部分の少し手前で切り、そこでさらに空気と十分混合できるように工夫して導入して実験を行った。その結果を表5に示す。滞留時間が約2秒とやや短い施設でも、試料を空気と十分予混合することで、ハロン1301を99.99%以上分解できることがわかった。また、ハロン1301の分解にともなって、他の揮発性有機ハロゲン化合物はほとんど生成しないことが確認できた。

しかし、ハロン1301を導入するとCO濃度が上昇することから、実施設においてハロン分解を行うときはハロン導入濃度を100ppm程度以下と低めにする必要があることが明らかになった。

また、施設Aにおける煙突排ガス中のHF、HCl、HBr、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、粒子状物質の濃度は、いずれのハロン類、臭化メチルを導入したときにおいても、ブランク時と明確な差はなく、全て大気汚染防止法による規制値を十分に満たしていた。

表4 施設Aでのハロン・臭化メチル分解率と煙突排ガス中の揮発性有機ハロゲン化合物の測定結果(1)

RUN	1	2	3	4	5	6	7
対象物質	BLANK	ハロン 1301	ハロン 1211	ハロン 2402	臭化 メチル	ハロン 1301	ハロン 1301
CFC-11 [ppb]	2.2	—	—	2.3	—	—	—
CFC-12 [ppb]	<9	—	—	<1	—	—	—
CFC-113 [ppb]	<6	—	—	9.9	—	—	—
HCFC-141b [ppb]	—	—	—	<20	—	—	—
HFC-134a [ppb]	—	—	—	—	—	—	—
ハロン 1301 [ppb]	—	150	—	—	—	3400	<30
			—	—	—	67	1200
ハロン 1211 [ppb]	—	—	12	—	—	—	—
ハロン 2402 [ppb]	—	—	—	<1	—	—	—
臭化メチル [ppb]	—	—	—	—	<10	—	—
クロロホルム [ppb]	<2	<30	<30	<2	—	—	—
1,1,1-トリクロロエタン [ppb]	<0.6	<30	<30	<0.2	—	—	—
四塩化炭素 [ppb]	<0.3	<30	<30	<0.8	—	—	—
トリクロロエレン [ppb]	<1	<30	<30	<8	—	—	—
テトラクロロエレン [ppb]	<0.4	<30	<30	<0.3	—	—	—
ハロン・臭化メチル 分解率[%]		99.93	99.996	>99.9993	>99.996	98.3 99.97	>99.99 99.4

値は全て12%O<sub>2</sub>換算値

表 5 施設 A でのハロン 1301 の分解率と煙突排ガス中の揮発性有機ハロゲン化合物等の測定結果(2)

RUN	1	2	3	4
対象物質	BLANK	ハロン 1301	ハロン 1301	ハロン 1301
ハロン 1301 [ppb]		8.6	<6.3	12
		10	<6.3	24
クロロホルム [ppb]	<2		—	—
1,1,1-トリクロロエタン [ppb]	<0.6	<30	—	—
四塩化炭素 [ppb]	<0.3	<30	—	—
トリクロロエチレン [ppb]	<1	<30	—	—
テトラクロロエチレン [ppb]	<0.4	<30	—	—
平均 CO 濃度 [ppm]	5.6	76	150	160
ハロン 1301 分解率[%]		99.99	>99.995	99.995
		99.99	>99.995	99.99

## ② 施設 B での分解

施設 B でのハロン類の分解率等を調べた結果を表 6 に示す。ハロン 1211 を導入した RUN2 では、大気への排出濃度は 7.5ppb と十分に低く、分解率 99.999% で十分な分解率が得られた。しかし、ハロン 1211 導入から 5 分後より、CO 濃度の上昇が確認され、最大 50ppm に達し、導入終了後もさらに上昇し、それは約 25 分間継続した。したがって、施設 B では、ハロン 1211 の分解は十分可能であると考えられるが、今後、CO 濃度上昇の原因を明らかにする必要がある。

一方、ハロン 1301 を分解した、RUN3、RUN4 では、導入量が少なく、また通常の焼却条件よりも排ガス流量が大きいこと、導入濃度が低くなったこと、検出限界が 100ppb であるために見かけ上、分解率が低くなっているが、排ガス中の濃度は少なくとも 100ppb 以下になっており、CO 濃度の増加も見られなかったため、施設 B で、ハロン 1301 は十分に分解が可能であると考えられた。とくに、施設 B は炉内が高温であり、滞留時間が長いこと、炉導入部での分解率が変化しても、その後十分に分解が進んだものと考えられる。また、RUN3、RUN4 とも 30ppb 以上の揮発性有機ハロゲン化合物の生成は見られず、ハロン 1301 の分解において、特に有害な揮発性有機ハロゲン化合物は生成しないことが確認できた。

また、施設 B においても、施設 A と同様に煙突排ガス中の HF、HCl、HBr、SOx、NOx、粒子状物質の濃度は、いずれのハロン類を導入しても、ブランク時と明確な差はなく、全て大気汚染防止法による規制値を十分に満たしていた。

表6 施設Bでのハロン分解率と煙突排ガス中の揮発性有機ハロゲン化合物の測定結果

RUN	1	2	3	4
対象物質	BLANK	ハロン 1211	ハロン 1301	ハロン 1301
CFC-12 [ppb]	<1	—	—	—
HCFC-22 [ppb]	<1	—	—	—
ハロン 1211 [ppb]	—	7.5	—	—
ハロン 1301 [ppb]	—	—	<100	<100
クロロホルム [ppb]	<1	—	—	—
1,1,1-トリクロロエタン [ppb]	<1	—	—	—
四塩化炭素 [ppb]	<1	—	—	—
トリクロロエチレン [ppb]	<1	—	—	—
テトラクロロエチレン [ppb]	<1	—	—	—
ハロン分解率 [%]	—	99.999	>99.4	>99.7

## 5. 本研究により得られた成果

本研究では、3種類のハロンと臭化メチルについて実施設での分解条件範囲を考慮した基礎実験を行い、それぞれ高温分解特性を明らかにし、分解速度に与える影響因子を考慮して、分解反応速度式の推定を行った。とくに、ハロンの中でも使用・蓄積量が多く、分解しにくいハロン1301について、ハロンの熱分解と酸化分解、炭化水素の熱分解による有機ラジカルの生成とラジカルの酸化、ハロンと有機ラジカルとの反応、生成した有機ラジカルの酸化、ハロン分解で生成した臭素ラジカルによる有機ラジカルの消費の各反応から総括分解反応速度式を推定し、その適用を確認し、任意の滞留時間、分解温度、ハロン導入濃度、炭化水素導入濃度、酸素濃度での分解率が予測できるようにした。

また、分解に伴う副生成物質を調べたところ、炭化水素共存の有無によらず、揮発性有機ハロゲン化合物の生成は認められず、また、炭化水素が共存する場合はPFC-116の生成も認められなかった。炭化水素がハロン導入濃度に対して過剰に存在すれば、ほとんど一酸化炭素は生成しなくなるのが分かった。とくに、炭化水素供給量に対するCO生成割合を考えることにより、炭化水素の種類によらず、ほとんどCOの生成しない条件を推算することができるようになった。

さらに、室内実験の結果を参考にして、焼却条件および排ガス処理方式等の異なる2ヶ所のロータリーキルン式産業廃棄物焼却施設(施設A、B)でハロン類と臭化メチルの分解処理実験を行った。ハロン1211、ハロン2402、臭化メチルについてはいずれも十分に分解できることが分かった。また、試料を空気と十分予混合することで、滞留時間の短い施設でもハロン1301を99.99%以上分解できること、および、揮発性有機ハロゲン化合物はほとんど生成しないことが確認できたが、ハロン1301を導入するとCO濃度が上昇することがあること、ハロン導入ガス濃度を100ppm程度以下にして空気と予混合して導入するとよいことを明らかにした。

既存の廃棄物処理施設でハロン類の分解処理を全国に展開するためにも、施設ごとに、安定して確実に分解でき、効率のよい作業が可能となるハロン類の導入方法を明確にすることが求められる。

[国際共同研究等の状況]

なし

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表

- ① 浦野紘平、加藤みか：資源環境対策、38(2), 165-186 (2001)  
「フロン類の破壊処理技術の全体像－基礎から現状、評価まで－」
- ② M.Kato, K.Urano and T.Tasaki : Environ. Sci. Technol., 34(19), 4071-4075 (2000)  
"Development of semi-and nonvolatile organic halogen as a new hazardous index of flue gas"

(2) 口頭発表

- ①竹下圭、加藤みか、浦野紘平：10回廃棄物学会研究発表会（1999）  
「フロン類の高温分解反応の速度(第2報)-各種フロン類の分解に対する炭化水素共存の影響」
- ②加藤みか、小澤憲司、浦野紘平：10回廃棄物学会研究発表会（1999）  
「フロン類の高温分解反応の速度(第3報)-炭化水素共存下での分解反応速度の解析」
- ③三宅祐一、加藤みか、浦野紘平：第11回廃棄物学会研究発表会（1999）  
「半・難揮発性有機フッ素・塩素・臭素・ヨウ素の新測定方法と焼却排ガス中濃度レベル」

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし

(6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

本研究の成果は、環境省オゾン層保護対策実践モデル事業の実施に参考とされ、近く制定が検討されている「ハロン類破壊ガイドライン」に反映される。