

## A-2 オゾン層保護対策技術の開発と評価に関する研究

### (6) フロン等の回収・分解のためのトータルシステムの開発と評価手法に関する研究

研究代表者 横浜国立大学工学部 浦野 紘平

#### 環境庁国立環境研究所

地球環境研究グループ オゾン層研究チーム 中根 英昭  
(委託先) 横浜国立大学工学部 浦野 紘平

平成6-7年度予算額 14,896千円

(平成7年度予算額 7,398千円)

[要旨] 特定フロン等は、1996年から製造禁止となるが、社会的に冷媒や断熱材として大量に蓄積されており、これらを廃棄段階で回収・分解することが必要である。横浜市で採用されたフロン回収・分解システムでは、既存の廃棄物回収ルートを活用して消費者、家電品製造業者、廃棄物処理業者などの関係者の役割分担と費用分担が定められており、このようなシステムが他の自治体や業界に普及すれば、フロンの回収・分解が促進されると考えられる。また、地域ごとでの回収・分解システムが経済的と考えられるが、アンケート調査からフロンの焼却処理が可能と考えられる産業廃棄物焼却処理事業所は全国に32カ所あり、潜在的に年間約2万トンのフロン類を分解処理する能力があると推定された。

炉の形式等の異なる4カ所の産業廃棄物焼却処理施設でフロン焼却分解実証試験を行い、いずれの施設でも特定フロン等をほぼ完全に分解でき、排ガス中の一般規制項目や揮発性有機塩素化合物の濃度は、基準値以下で問題ないことが確認できた。排ガス中のダイオキシン類は、いずれも都市ごみ焼却施設排ガスの現状より低く、とくに2施設ではUNEPのガイドライン値も大幅に下回っていた。

フロン焼却排ガス中のダイオキシン類は、水とジエチレングリコールの吸収びん各1本で捕集でき、厚生省の定めたサンプリング方法を簡易化できた。また、難揮発性全有機ハロゲン化合物(NVTOX)を簡易に高感度で測定する方法を開発し、都市ごみ焼却施設も含めて測定したところ、ダイオキシン類濃度とある程度の相関があることがわかった。

[キーワード] フロン、回収・分解、産業廃棄物焼却処理、トータルシステム、ダイオキシン

#### 1. はじめに

オゾン層破壊物質である特定フロン等は、1989年から段階的に消費量の国際的な規制が行われ、1994年から特定ハロンのブロモフルオロカーボン(BFC)類が製造禁止となり、1996年から特定フロンのクロロフルオロカーボン(CFC)類および1,1,1-トリクロロエタン(MC)と四塩化炭素などのオゾン層破壊力の大きな物質が製造禁止となった。これらの規制によって大気中の塩素濃度の増加は少なくなったものの、現在の対流圏大気中の塩素濃度の約3ppbが1950年代の約1ppbレベルにもどるには、製造を禁止しても100年以上かかると推定されている。したがって、この

時間を短縮するため、不要となったこれらの物質を大気中に放出せずに、回収・分解することが求められている。

噴霧剤用途と洗浄剤用途の特定フロン等は、製造禁止に伴って短期間になくなくなると考えられる。しかし、冷媒用途と硬質ウレタンフォーム等の断熱材用途の特定フロンおよび消火剤用途の特定ハロンについては、製造禁止になったからといってすぐに社会からなくなるわけではない。すなわち、これらは各種の製品、建築物および消火施設などに封入されて蓄積しており、数年から数十年の間に廃棄され、大気中に放出されることになる。このような特定フロン類は我々の調査によって約14～22万トン蓄積されていると推算されている<sup>1)</sup>。これらを回収・分解するための社会システムと排ガス処理や排水処理を含めた安全な分解技術およびそれを管理するためのトータル技術システムを開発、評価し、確立することが緊急の課題となっている。

## 2. 研究の目的

本研究では、自治体と廃棄物処理業者へのアンケート調査を中心に回収・分解に関連する様々な既存の社会システムを詳細に調査し、これを利用しながら回収・分解の可能量を増加させるための方向を提示する。

また、今までの研究<sup>2), 3)</sup>により、適切な焼却処理施設で他の焼却物とともにフロンを焼却し、分解させることが可能であることが明らかとなったので、さらにいくつかの実施設で回収した特定フロン等の焼却実験を行い、分解した排ガスの測定を行い、フロンの焼却分解に適した焼却処理施設と運転条件を明確にする。さらに、焼却排ガスのより簡易なサンプリング方法を検討し、ダイオキシン類、難揮発性全有機ハロゲン化合物濃度(NVTOX)による排ガス及び排水の安全性の簡易な確認手法を検討し、フロン等の回収・分解を安全、的確に行えるようにすることを目的としている。

## 3. 回収・分解の社会システム調査

環境庁をはじめ、各地方公共団体や業界団体がフロン等の回収事業を始めているが、行政、フロン等を含む製品の販売業者と利用者、廃棄物処理事業者等を含めた回収・分解のための広範な社会システムを構築するには至っていない。そこで、このような社会システムの構築の妨げとなる問題点とフロンの回収・分解を推進するための改善の方向を探るため、自治体と産業廃棄物処理業者へアンケート調査を行った。

### 3. 1 自治体アンケート

まず、1994年に実際に回収・分解の社会システム構築に自治体がどの程度取り組んでいるかを把握するため、全国47都道府県と75の主要都市に冷媒、断熱材の回収・分解についてどのような対策を行っているか、行う予定があるかについてアンケート調査を行った。アンケートの回収率は、それぞれ98%（46都道府県）および93%（70都市）であり、以下のことが明らかとなった。

- (1) 庁舎の空調機器、公営バス、および公用車からのフロン回収は3～5割の自治体で行われていた。
- (2) 都道府県の管轄内市町村への粗大ごみからのフロン回収指導、フロン回収技術研修、フロン回収装置購入資金の助成等の実施率は2～3割程度であった。

- (3) 主要都市の半数以上が粗大ごみからのフロン回収をはじめており、廃冷蔵庫だけでなく、ルームエアコンからの回収例もあった。
- (4) 自動車メーカー、家電機器メーカーまたはその販売業者、冷凍空調機器設置業者に対する回収指導の実施率は低かった。
- (5) 回収フロンを再利用しているところがかかりあった。
- (6) 都道府県の2割、主要都市の3割が回収フロンの分解処理を予定していた。
- (7) ほとんどの自治体がフロン分解処理施設の指定または助成等の予定はなかった。
- (8) 蓄積量の多い断熱材やHCFC22以外の代替フロンの回収・分解処理についてはほとんどの自治体がまだ対策を考えていなかった。

### 3. 2 産業廃棄物焼却処理事業所アンケート

適切な既存の産業廃棄物焼却処理施設において、適切な条件で、フロンを他の廃棄物とともに焼却処理すれば、経済的に、安全、確実に分解処理できることが明らかになってきた<sup>2)、3)</sup>。この適切な産業廃棄物焼却処理施設がどこにどのくらい存在するか、処理可能量はどのくらいあるかを調査することは、回収・分解の社会システムを構築するうえで重要である。そこで、全国に存在する特別管理廃棄物に指定されているトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなどの塩素系溶剤の入った汚泥、廃油および廃液の処理許可を得ている109カ所の産業廃棄物処理事業所に対してアンケート調査を行った。回答は93事業所から得られ、回答率は85%であった。そのうちの58カ所が塩素系溶剤の焼却許可取得事業所であり、33カ所が精製事業所であり、残り2カ所は塩素系溶剤の焼却許可取得が確認できなかった。この58カ所の産業廃棄物焼却処理事業所の回答から以下のことが明らかとなった。

- (1) 58カ所の塩素系溶剤の焼却許可取得事業所の地区別、規模別分布を図1に示す。東北地方や四国地方は小規模な事業所が少数あるのみであったが、主な工業地域とその周辺には中、大規模な事業所があった。
- (2) トリクロロエチレン(TCE)やテトラクロロエチレン(PCE)などの入った汚泥、廃油および廃液の処理許可を得ていても、これらの処理を積極的に行っている事業所は必ずしも多くなかった。
- (3) 58事業所の処理規模を調べた結果を表1に示す。100トン/日以上、500トン/日未満の事業所が13カ所、10トン/日以上、100トン/日未満の事業所が19カ所あり、両者を合わせた10トン/日以上と比較的大規模な事業所が32カ所あった。
- (4) アンケートおよびいくつかの事業所でのヒヤリングから全焼却物重量の約2%までは耐火レンガの張り替えや腐食により傷んだ部品の交換頻度等に影響を与えずに処理できると考えられる。そこで58事業所の廃棄物処理実績から、日本全国での潜在的な焼却処理可能量を推算した結果を表1に示す。フロン類では年間に約2万トンが58事業所で処理可能であり、その大部分は廃棄物処理規模が10トン/日以上、32事業所によるものであることがわかった。この年間分解可能量は、日本に蓄積している特定フロンの約1割に相当し、回収率および回収年数を考えれば十分な処理能力といえる。

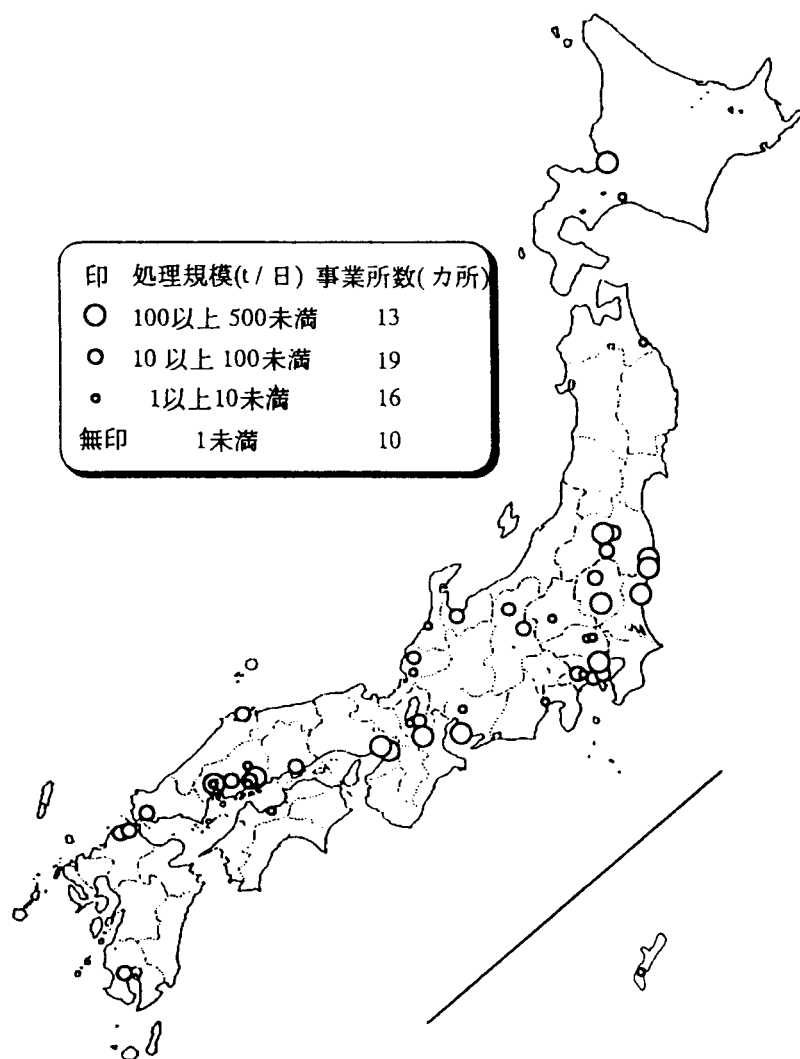


図1 産業廃棄物(塩素系溶剤)焼却処理事業所の規模別分布

表1 フロンの焼却処理可能量の推算

事業所の 処理規模 (t/日)	事業 所数 (カ所)	全焼却処理量合計		フロン焼却 処理可能量合計 <sup>a)</sup>	
		(t/日)	(千t/年) <sup>b)</sup>	(t/日)	(千t/年) <sup>b)</sup>
100以上500未満	13	3,206	802	64	16
10以上100未満	19	682	171	14	4
1以上10未満	16	66	17	1	0
1未満	10	5	1	0	0
計	58	3,959	991	79	20

a) 全焼却処理量(重量)の2%まで処理可能と仮定

b) 年間操業日数250日と仮定

### 3. 3 社会システムの問題点とフロン回収・分解推進の方向

フロン等の回収、分解処理を順調に進めるためには、使用、廃棄現場から分解処理施設までの回収、貯蔵、輸送などの社会システムを確立すること、安全、確実な分解処理を行うためのマニュアルをつくること、経費負担のルールをつくること、および関係法規を整備することが必要である。これらについて、自治体と廃棄物処理業者へのアンケート調査結果および行政、フロン等を含んだ製品の販売業者と利用者、廃棄物処理業者等に対するヒヤリング調査結果より、現在の回収システム構築の進捗状況を用途別に表2に整理した。

また、現状の社会システムの問題点およびその改善の方向について、以下のことを明らかにした。

- (1) 市町村における粗大ごみからのフロン回収が急速に広がっており、回収フロンの分解処理を予定している自治体が多いが、分解技術が確立されていないので、ボンベの保管場所などの問題から半ば無理に再利用しているところもある。
- (2) ルームエアコンについては、一部の自治体でフロンを回収している例があるのみであるが、廃冷蔵庫の総合的な回収・分解システムができれば、同じルートにのせることが可能になると考えられる。
- (3) カーエアコンについては、漏洩や事故等による損失分を補充するためにディーラー系の販売店、整備工場、廃車工場が廃車からフロンを回収している。しかし、年間400万台の廃車のうち、フロンが回収されているのは2～3割である。廃車は、ディーラー、整備業者、中古車販売業者などを通じて最終的には自動車解体業者に集められる。神奈川県内の自動車解体業者88社は、神奈川県自動車処理協会を設立し、フロンの問題を含めた環境問題にも積極的に取り組むとしている。このような業界団体が全国的に組織されれば、業界全体の意識が高まり、フロン回収が一層進むと考えられる。

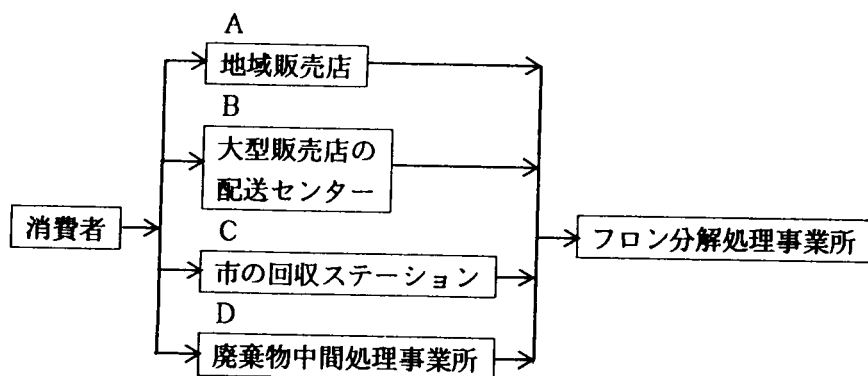
表2 フロン・ハロン回収システムの進捗状況

用 途		進 捗 状 況	
冷 媒	冷蔵庫	多数の自治体による粗大ごみからの回収 横浜市が販売店経由の廃冷蔵庫も含めた回収システムを構築中 (財)家電製品協会が断熱材を含めたフロン回収システムを実証試験予定	○
	ルームエアコン	自治体が粗大ごみから回収	○
	カーエアコン	ディーラー系業者が回収	○
	業務用冷凍機器	設置業者が回収	○
	ビル空調用冷凍機	設置業者が回収	◎
断熱材	冷蔵庫	(財)家電製品協会が実証試験予定	△
	業務用冷凍機器	未着手	×
	ビル	未着手	×
消火剤	ビル等	設置・管理業者が回収 ハロンバンク推進協議会が保管量を管理	◎

◎全国レベルで実施、○一部で実施、△試験段階、×実施例なし

- (4) 業務用冷凍空調機器については、静岡県冷凍空調工業会、愛知県冷凍空調工業会、福岡県冷凍空調工業会が組織的に各県内の全域で修理時、機器交換時などに冷媒のフロンを回収している。他の県でも個別業者がフロンの回収を行っているが、各県および全国で組織的に冷媒と断熱材の両方からフロンの回収を行う必要がある。
- (5) ドイツ、オランダ、スウェーデン、スイスの4カ国は、全国レベルで廃冷蔵庫から冷媒と断熱材の両方を回収しているが、わが国では冷媒の約4倍のフロンを含む断熱材からの回収は行われていない。しかし、(財)家電製品協会は、廃冷蔵庫の総合的な処理システムの実証試験を行っている。これは、自治体や販売店が収集した廃冷蔵庫を廃棄物再生事業者が集め、冷媒のフロンと冷凍機油を回収し、コンプレッサをとりはずした後、冷蔵庫ごと破碎して鉄、銅、アルミニウム、プラスチック、ウレタンフォームなどを選別し、ウレタンフォームはさらに微粉碎してフロンを液化回収し、分解するシステムである。将来的に、年間十万台を処理する事業所を全国に十カ所程度設置することが予定されており、実用化されれば、廃冷蔵庫の断熱材からのフロン回収が可能となる。
- (6) 建築用断熱材は、フロン蓄積量が大きいかかわらず、従来は建設廃材から断熱材を分別回収するのは困難であると考えられてきた。しかし、埋立地の不足もあり、建築物解体時にできる廃棄物をできるかぎり、木、コンクリート、金属、ガラス、紙、繊維、プラスチック等に分別回収し、再利用できるものは再利用し、焼却処理ができるものは焼却処理して減量化をはかろうとする動きがある。したがって、建築物解体業者の協力が得られれば、断熱材からのフロンの回収・分解も可能になると考えられる。
- (7) 消火剤については、ハロンバンク推進協議会が会員である消火設備の設置業者からの情報をもとに、ハロンの回収量と供給量および補充量のデータベースを作成し、ハロン量の管理およびハロンを保管している業者とハロンを必要としている業者との斡旋などを行っている。なお、ハロン1301は再利用されているが、ハロン1211とハロン2402は再利用先がなく、保管された状態であり、分解処理が必要である。
- (8) 最も効率的で経済的な回収箇所は廃棄ルートのどの箇所かは、機器別、地域別などにより異なるので、それぞれ関連者が協力して経費負担のルールも含めて慎重に検討し、選定を行う必要がある。
- (9) いずれの回収者においても、回収装置の購入、作業員の確保、作業場所やボンベ保管場所の確保、回収技術の習得などの問題点があり、広く回収を行うには国や都道府県あるいはフロン使用機器メーカーや設備業者による資金補助や技術研修が必要である。
- (10) フロン類は産業廃棄物焼却施設で分解処理が可能であることが明らかになってきたので、ボンベの輸送費用を考慮すると全国に分散する既存の産業廃棄物焼却処理施設の中で優良な施設、技術を持つ業者を育成して地域ごとに回収・分解システムを構築するのが経済的である。
- (11) 10トン/日以上処理規模で有機塩素系廃溶剤を処理している産業廃棄物焼却処理事業所は全国で32カ所あり、これらの事業所でフロンやハロンの分解を行えば、1年あたり約2万トン以上の分解処理ができると推算される。これは、当面回収されるフロンやハロンの量に対して十分な能力と考えられる。

- (12) 塩素系溶剤の処理許可を取得していても、焼却によって生成する酸性ガスで炉が傷むことなどを心配して、塩素系溶剤を積極的に処理している事業所は多くない。塩素の他に耐火レンガと反応しやすいフッ素を含むフロンについても同様と考えられる。管産学が協力して安全、確実に、また経済的にフロンを焼却分解する技術を確立し、マニュアル化するとともに、国や自治体が焼却施設の改造費等の補助を行なうことなどによって技術普及を図ることが必要である。
- (13) 横浜市では関連業者、消費者、市の三者で構成する「横浜市フロン回収・処理協議会」を設置し、図2に示したように、様々な既存の廃冷蔵庫処理の流れを生かしてフロン回収・分解を行うしくみづくりを行い、市内のすべての廃冷蔵庫から冷媒フロンの回収と分解処理を始めることになった。役割と費用分担については、家電製品協会がフロン回収機を購入して協議会に提供し、冷蔵庫とフロンの回収は消費者の経費負担を含めた協力を得て販売店が行い、市はそれを促進するためのPRと分解処理技術の開発、確立を支援することで合意している。なお、この方式では、冷蔵庫1台から冷媒フロンを回収・分解処理する費用は、数百円と試算されている。横浜市のフロン回収・分解のしくみが成功すれば、他の自治体や他の製品中のフロンの回収・分解処理にも普及することが期待される。
- (14) 関係法規の整備については、自治体による指導のほか、国による高圧ガス取締法や廃棄物の処理および清掃に関する法律の柔軟な運用によるフロン回収・分解の促進、フロンの回収・分解の努力義務を定めた法の制定など、を一層推進することが求められている。
- (15) また、回収フロンの収集運搬についても、産業廃棄物焼却処理会社は、独自の収集運搬システムを持っており、なかには、ドライクリーニングの廃溶剤のような小規模分散型のものにも対応している会社もある。すなわち、収集運搬システムについても産業廃棄物焼却処理会社の既存のルートを利用することが可能である。なお、最近、大手荷物運送会社が廃棄物収集運搬許可をとっており、これを利用することもできる。



- ・フロンの回収はA～Dの各場所で行われる。
- ・冷蔵庫の解体は、A～Dで行われる場合と、A～Cではフロン回収だけが行われ、Dで解体される場合とがある。

図2 横浜市の廃冷蔵庫からのフロン回収・分解システム

#### 4. 複数の施設におけるフロン焼却分解実証試験

フロンを既存の施設で焼却分解できることが明らかとなってきた。しかし、全国規模でフロンの回収・分解を推進するには、フロンの運搬費用が高いため、いくつかの既存施設でフロンを焼却分解を行い、地域ごとのフロン回収・分解システムを確立する必要がある。また、焼却処理施設は、施設ごとに炉の形式、排ガス処理方式が異なるので、どのような施設であればフロンの分解に適するのかが、条件を明らかにする必要がある。そこで、離れた地域にあるいくつかの異なる形式の産業廃棄物焼却処理施設においてフロン焼却分解の実証試験を行い、一定の条件を満たせば、異なる形式の施設でもフロンを安全・確実に分解できることを確認した。なお、環境庁でも3カ所のロータリーキルン式産業廃棄物焼却処理施設と2カ所のセメントキルンおよび1カ所の特殊反応器でのフロン分解処理のモデル事業を行っているが、今のところデータの公表はない。

##### 4. 1 焼却分解施設と焼却条件の概要

フロンの焼却分解実証試験を行った4カ所の施設A～Dの炉の形式と運転条件等を表3に示す。これらの施設は、いずれも塩素系溶剤を処理している施設で、排ガスや排水処理の施設を含めて適切な構成の施設であり、温度や酸素濃度等の運転管理もしっかりと行われている。すなわち、フロンが完全分解できるように、焼却炉の温度が800℃以上、滞留時間が2秒以上、酸素濃度が6%以上で運転されている施設である。また、フロンの分解に伴って生成する有害な塩化水素やフッ化水素を確実に処理できる排ガス処理や排水処理の設備を備えている。また、近年、一般廃棄物焼却施設や金属精錬所等の排ガスで問題となっているダイオキシン類を生成させないように、一酸化炭素濃度をUNEPのフロン破壊ガイドラインの80ppmよりかなり低く保った。

各廃棄物焼却処理施設で焼却分解を行ったフロンは、CFC11、CFC12、CFC113および代替フロンのHCFC22である。なお、CFC113は新品を用いて実験を行ったが、CFC11、12、HCFC22はすべて各地で回収された廃フロンを用いた。また、従来の実証試験より、フロンは難燃性ではあるが助燃剤がなくても焼却分解できることがわかっているため、助燃剤の予混合は行わなかった。各試験ともフロンを混入しない空白試験を行った。これは、通常操業時の値

表3 フロン焼却分解の実証試験を行った施設の概要

	A	B	C	D
炉の型式	ロータリーキルン	ロータリーキルン	ロータリーキルン+ 噴霧燃焼炉	流動床
炉の温度(℃) <sup>1)</sup>	800～900	850～1000	800～950	900～950
排ガスの炉内滞留時間(秒) <sup>2)</sup>	2～3	8～9	7～8	12～13
廃棄物処理規模(kg/h)	約1,000	約2,500	約2,000	約12,000
乾燥排ガス量(m <sup>3</sup> /h)	約8,000	約9,000	約18,000	約30,000
酸素濃度(%)	11～14	6～7	10～12	6～7
平均一酸化炭素濃度(ppm)	約20	1以下	1以下	約6

1) 二次燃焼室(炉)を含む

2) 二次燃焼室(炉)を含む



を測定し、フロンを入れた時と比較をするためである。また、いずれの場合も廃棄物焼却量に対して重量で2%以下となるように導入した。これは、大量のフロンを導入するとフロンの濃度が高い部分で温度が下がり、不完全燃焼を起こすだけでなく、高濃度の塩化水素やフッ化水素が生成して配管や炉材等を傷めるからである。いいかえると、フロン混入率を2%程度以下とすれば、生成する塩化水素とフッ化水素の合計濃度が3000ppmを超えることはなく、業者の過去の実績から炉材の交換頻度に全く悪影響を与えないと考えられるからである。

#### 4. 3 分析方法

フロンを焼却分解した排ガスの安全性を確認するための分析項目と分析方法は次のとおりである。フッ化水素、塩化水素などの酸性ガスは、排ガスを通したアルカリ吸収液を高速イオンクロマトグラフィー（HPIC）で分析した。窒素酸化物はJIS B 7982 化学発光法、またはJIS K 0104により測定し、ばいじんはJIS Z 8808、酸素はJIS B 7983によって、一酸化炭素は定電位電解方式の一酸化炭素計により測定した。

フロン類をはじめとする揮発性有機塩素化合物類については、ガスサンプル瓶に捕集したガスを電子捕獲型検出器ガスクロマトグラフィー（ECD-GC）によって分析した。ただし、CFC12の一部およびHCFC-22はECD-GCでは感度が悪く、分離も悪いため、ガスクロマトグラフィー—質量分析器（GC/MS）のSIM法により分析した。

ダイオキシン類、クロロベンゼン類の測定のための前処理を図3に示す。これはダイオキシン類測定分析マニュアル<sup>4)</sup>のダイオキシン類の分析のための操作手順をもとに簡易化したものである。なお、厚生省のマニュアルではメタノールを使用することになっているが、本実験ではより低毒性で同じ作用のあるエタノールを使用した。クロロベンゼン類は、分取した一次濃縮液をそのままGC/MSのSIM法により分析した。ダイオキシン類は、残りの一次濃縮液をさらに精製濃縮してGC/MSのSIM法により分析した。難揮発性全有機ハロゲン（NVTOX）は同様の試料をTOX計で測定した。

#### 4. 4 分解処理結果

##### (1) フロン分解率及び一般規制物質

施設Aで行ったフロン焼却分解実証試験の煙突での一般規制項目の排ガス分析結果の例を表4および表5に示す。いずれのフロンについても、分解率は99.99%以上の高い値となり、排ガス中のフロン濃度は煙突からの排出濃度は約15ppb以下であり、市大気中濃度と大差なかった。

大気汚染防止法によって排出が規制されている塩化水素、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）、硫黄酸化物（SO<sub>x</sub>）、粒子状物質は、いずれも表2の右端の欄に示した規制値を全て十分に満たしていた。また、UNEPのフロン破壊ガイドラインにあるフッ化水素のガイドライン値も十分に満たしていた。なお、排水の処理後のフッ化物イオン濃度も5mg/l以下で基準値を満足していた。試験したいずれの施設でもほぼ同様の結果が得られており、フロンを入れることによって放出される排ガスや排水が悪化することは全くないことが確認された。

また、施設B、C、Dのいずれでもフロンの分解率は99.99%以上であり、塩化水素、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）、硫黄酸化物（SO<sub>x</sub>）、粒子状物質は、すべて規制値を満足していた。したがって、いずれの施設でもフロンは分解処理可能であることが確認された。

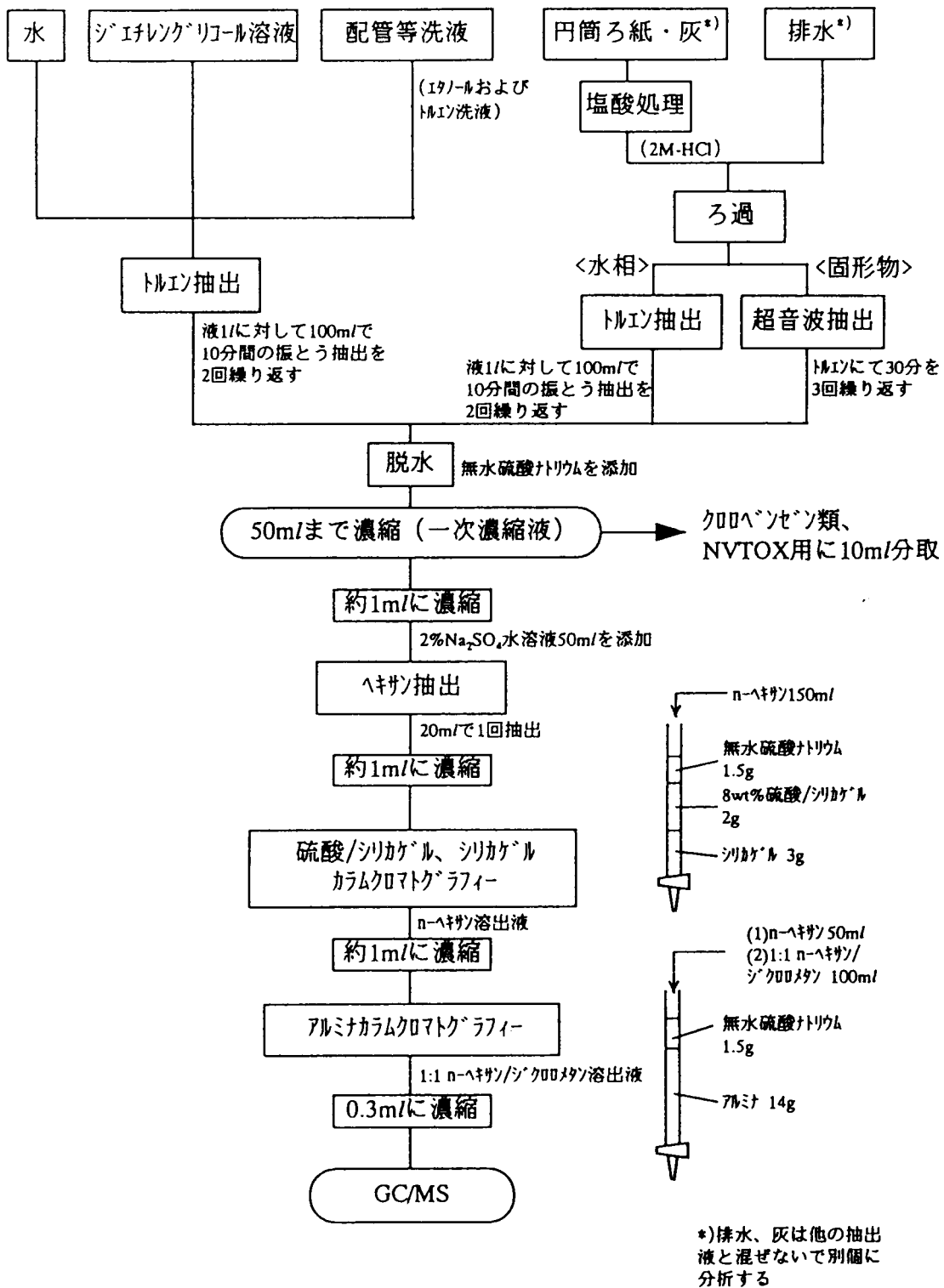


図 3 ダイオキシン類等の分析のための前処理操作

表4 排ガス中の一般規制項目測定結果の例(施設A)

施設	A				規制値等*
	CFC11	CFC12	CFC113	HCFC22	
導入フロンの種類					
フロン混入率 (wt%)	1.8	2.0	2.0	1.8	
フロン分解率	99.99%以上	99.99%以上	99.99%以上	99.99%以上	(99.99%)以上
塩化水素 (mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> )	3	<9	2	9	100
フッ化水素 (mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> )	Trace (<1.6)	N. D. (<0.5)	N. D. (<0.5)	N. D. (<0.5)	5
窒素酸化物 (ppm)	55	40	15	13	250
硫黄酸化物 (ppm)	0.4	1.0	0.1	1.7	420**
粒子状物質 (mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> )	<5	<5	<5	6	20

N. D. は不検出、Trace定量限界以下

\* 般規制値、UNE Pフロン破壊ガイドラインのうち最も厳しい値を表記

\*\* K値規制によるA施設固有の値

表5 排ガス中の一般規制項目測定結果の例(施設B、C、D)

施設	B	C	D
導入フロンの種類	CFC12	CFC12	CFC12
フロン混入率 (wt%)	1.2	1.9	0.97
フロン分解率	99.99%以上	99.99%以上	99.99%以上
塩化水素 (mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> )	0.6	29	9.2
フッ化水素 (mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> )	Trace (<1.6)	N. D. (<0.3)	N. D. (<0.1)
窒素酸化物 (ppm)	19	96	27
硫黄酸化物 (ppm)	Trace (<0.4)	8.7	44
粒子状物質 (mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> )	3.8	150	29

N. D. は不検出、Trace定量限界以下

## (2) 揮発性有機塩素化合物

フロン不完全分解で生成するとされている各種の揮発性有機塩素化合物の測定結果の例を表6および表7に示す。煙突から排出されるこれらの物質は、全ての実験において不検出または25ppb以下であった。これらの日本における大気濃度は0.01から数ppbであるものが多く<sup>5)</sup>、また、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンについては大気環境指針(暫定値)が年平均値としてそれぞれ250 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ 、230 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ (43ppb、31ppbに相当)以下と定められている。したがって、各種の揮発性有機塩素化合物の排出濃度は大気濃度と同程度、または大気環境指針値以下であり、フロンを焼却分解するときに、有害な揮発性有機塩素化合物が排出されることはないことが確認された。

## (3) ダイオキシン類及びクロロベンゼン類

遺伝子毒性物質として、毒性が非常に強いダイオキシン類についての測定結果は、いずれの施設でも既設の都市ごみ焼却施設の排ガス濃度を0.2~500ng-TEQ/ $\text{m}^3\text{N}$ 、算術平均46ng-TEQ/ $\text{m}^3\text{N}$ (合計濃度3,600ng/ $\text{m}^3\text{N}$ )<sup>6)</sup>に比べて十分に低いレベルであった。なお、TEQとは、ダイオキシン類の中で最も毒性の強い2,3,7,8-テトラクロロジベンゾダイオキシンと同じ毒性濃度に換算した2,3,7,8-TCDD毒性等価濃度で、合計濃度の約100分の1から80分の1になる。とくに、2施設では、UNEPのフロン破壊ガイドライン値の1ng-TEQ/ $\text{m}^3\text{N}$ を大幅に下回り、また、他の1施設では、焼却条件および運転管理を従来そのままとしたのでは、1ng-TEQ/ $\text{m}^3\text{N}$ を前後するので、焼却条件と運転条件の管理を十分に行うこととした。一方、残りの1施設では、1ng-TEQ/ $\text{m}^3\text{N}$ をやや超えたので、現在、施設の改善を進めており、改善工事が完成次第、再度実験を行うことになっている。

なお、ダイオキシン類と相関関係があるといわれている一酸化炭素濃度は、フロン焼却分解試験を行った施設では、いずれも表3に示すように十分に低い濃度で管理されていたが、ダイオキシン類濃度がUNEPのフロン破壊ガイドライン値を超える場合があり、一酸化炭素濃度を管理することだけでは、ダイオキシン類の排出濃度をUNEPのガイドライン値のように非常に低い値に保つことはできないことが分かった。

## 5. 排ガスサンプリング方法の簡易化と微量有害物質の簡易測定指標の検討

日本全国の数カ所以上の既存施設で、フロン等の焼却分解処理を行うには、排ガス中の安全性を容易に確認する手法を確立することが不可欠である。なお、排ガスの安全性の確認方法の簡易化は、フロンの分解だけでなく、廃棄物焼却全体に役立つことがある。したがって、以下の研究は都市ごみ焼却施設での測定値も加えて考察したので、この点に注意して頂きたい。

### (1) 排ガスサンプリング方法の簡易化

排ガスの安全性を確認するには、フロン分解率、塩化水素やフッ化水素などの酸性ガスの排出濃度およびダイオキシンをはじめとする各種の微量有害物の排出濃度など、いくつかの項目について測定をしなければならない。一度のサンプリングで多くの項目を測定したいので図4のような排ガスサンプリング装置を考案し、実際に排ガスをサンプリングして分析を行った。すなわち、円筒ろ紙で粒子状物質の除去をした排ガスをダイオキシン・フラン類、難揮発性全有機ハロゲン(NVTOX)、クロロベンゼン類などを測定するための高沸点化合物捕集側と、低沸点有機塩素化合

表6 排ガス中の揮発性有機塩素化合物測定結果の例(施設A)

施設	A			
	導入フロンの種類	CFC11	CFC12	CFC113
クロロホルム (ppb)	N. D. ( < 4. 0 )	N. D. ( < 1. 7 )	N. D. ( < 1. 7 )	N. D. ( < 1. 7 )
四塩化炭素 (ppb)	N. D. ( < 0. 4 )	N. D. ( < 0. 3 )	N. D. ( < 0. 3 )	Trace ( < 1. 5 )
1, 1, 1-トリクロロエタン (ppb)	N. D. ( < 1. 4 )	N. D. ( < 0. 7 )	N. D. ( < 0. 7 )	N. D. ( < 0. 7 )
トリクロロエチレン (ppb)	N. D. ( < 3. 0 )	N. D. ( < 1. 3 )	N. D. ( < 1. 3 )	Trace ( < 6. 5 )
テトラクロロエチレン (ppb)	N. D. ( < 0. 5 )	N. D. ( < 0. 3 )	Trace ( < 1. 5 )	2. 4

値はすべて12% O<sub>2</sub>換算値

表7 排ガス中の揮発性有機塩素化合物測定結果の例(施設B、C、D)

施設	B	C	D
導入フロンの種類	CFC12	CFC12	CFC12
クロロホルム (ppb)	N. D. ( < 2. 0 )	Trace ( < 8. 5 )	N. D. ( < 0. 8 )
四塩化炭素 (ppb)	N. D. ( < 0. 2 )	Trace ( < 1. 5 )	N. D. ( < 0. 1 )
1, 1, 1-トリクロロエタン (ppb)	N. D. ( < 0. 7 )	N. D. ( < 0. 7 )	N. D. ( < 0. 3 )
トリクロロエチレン (ppb)	N. D. ( < 0. 6 )	Trace ( < 6. 5 )	N. D. ( < 0. 5 )
テトラクロロエチレン (ppb)	N. D. ( < 0. 1 )	4. 6	N. D. ( < 0. 2 )

値はすべて12% O<sub>2</sub>換算値

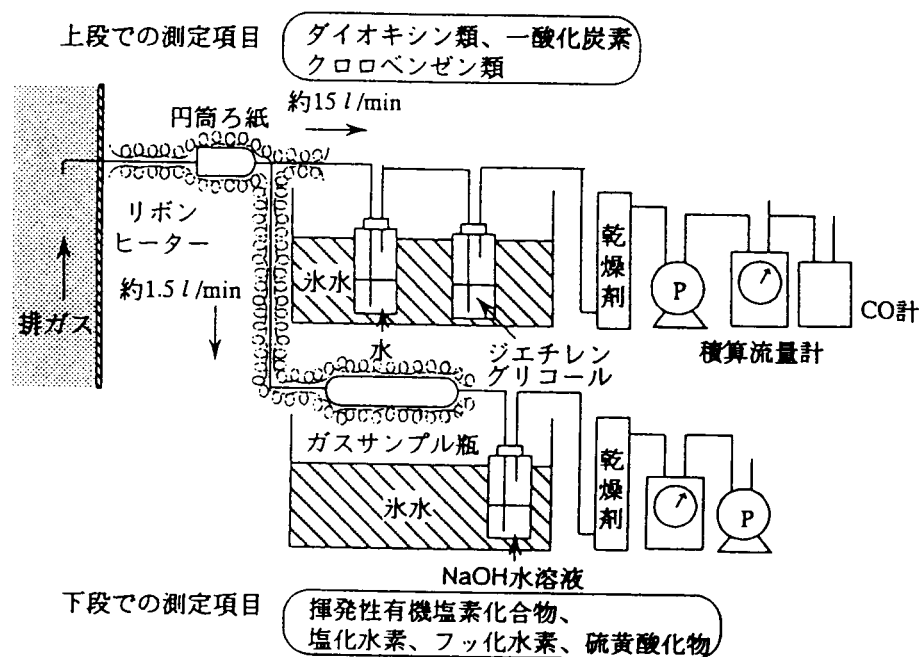


図4 排ガスサンプリング方法の簡易化装置と測定項目

物類および塩化水素、フッ化水素、硫黄酸化物などの酸性ガスを測定するための低沸点化合物捕集側の2系統に分けた。低沸点化合物捕集側では、アルカリ吸収びんを2本直列にして、各びんでの塩化水素、フッ化水素、硫黄酸化物についての吸収率を調べてみたが、いずれも1本で98%以上吸収できることが確認されたので1本のみにした。

高沸点化合物捕集側では、まず、ダイオキシン類測定分析マニュアル<sup>4)</sup>に従って、水の入ったガス吸収びんを2本直列につなぎ、さらにXAD-4樹脂カラム、ジェチレングリコールの入ったガス吸収びんをつなぎ、氷水で冷却しながら排ガスをポンプで吸引した。ただし、厚生省マニュアルによる方法では、2本目の水の入ったガス吸収びんとジェチレングリコールの入ったガス吸収びんの後ろに液体の飛沫捕集、脈流防止および逆流時のトラブル防止などのための空のガス吸収びんが組み込まれているが、これらは特に必要なかったので省略した。

次に、サンプリング方法を簡易化するため、上記の厚生省マニュアルによる方法とともに、水の入ったガス吸収びんとジェチレングリコールの入ったガス吸収びんを直列につなぎ、これに、XAD-4樹脂カラムとジェチレングリコールの入ったガス吸収びんをつなぎ、氷水で冷却しながら排ガスをポンプで吸引した。この方法で、前2本のガス吸収びんまでとそれ以降の2つに分けてダイオキシン・フラン類およびクロロベンゼン類の捕集量を比べ、厚生省マニュアルによる方法での測定結果と比較した。その結果、ダイオキシン類濃度が $100\text{ng-TEQ}/\text{m}^3$ 以上の都市ごみ焼却施設から $1\text{ng-TEQ}/\text{m}^3$ 程度の産業廃棄物焼却処理施設まで、いずれの場合も水とジェチレングリコールの吸収びん各1本で厚生省マニュアルによる方法と同等または約数%高い値が得られた。また、その後のXAD樹脂とジェチレングリコールの吸収びんでは、前2段に比べて数%以下しか捕集されなかった。すなわち、びんの数が多く、精製や抽出の面倒なXAD樹脂を用いる厚生省のサンプリング方法を大幅に簡易化でき、簡易化したことによって操作中のロスも減ることが確かめ

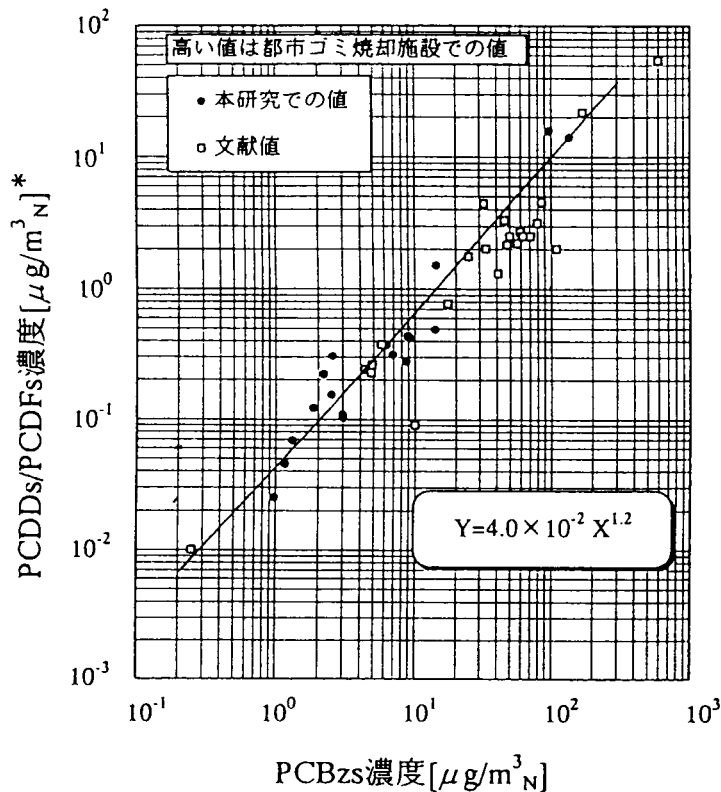


図 5 都市ゴミ焼却施設および産業廃棄物焼却施設でのクロロベンゼン類合計濃度とダイオキシン類合計濃度との関係

\*TEQ $\approx$ 0.01 × [PCDDs/PCDFs]

られた。

また、ばいじんがほぼ完全に除去されている煙突では円筒ろ紙を省略できた。

## (2) クロロベンゼン類

強力な遺伝子毒性物質であるダイオキシン・フラン類は、異性体が多い上にごく低濃度であるため、測定の手続きが煩雑で高価な装置を必要とし、1検体の測定に50~100万円と高額な費用がかかる。このため、個々の焼却施設で頻りに測定するのは不可能である。これに対して、クロロベンゼン類や難揮発性全有機ハロゲン化合物 (NVTOX) は、より安価に測定でき、簡便な安全性評価方法となる可能性がある。

ダイオキシン類濃度と相関があると報告されている塩素数3以上のクロロベンゼン類の合計濃度とダイオキシン類の合計濃度と関係を図5に示す。対数での相関係数は0.93で都市ごみ焼却施設での高い値の延長線上に産業廃棄物焼却処理施設での低い値があり、両者の関係は、両者の単位を $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ にそろえると、 $Y = 4.0 \times 10^{-2} X^{1.2}$ で近似できた。これによると、クロロベンゼン類濃度が $2 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ 以下であれば、ダイオキシン類合計濃度が $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ 、TEQ濃度で $1 \text{ ng-TEQ}/\text{m}^3\text{N}$ 以下となることが多いと考えられる。ただし、対数での相関であるので、同じクロロベンゼン類濃度に対してダイオキシン類濃度は、約5倍異なるので、クロロベンゼン類濃度を測定しても正確なダイオキシン類濃度を求めることはできない。なお、ダイオキシン類濃度は、クロロベンゼン類濃度の数%から10%になる。

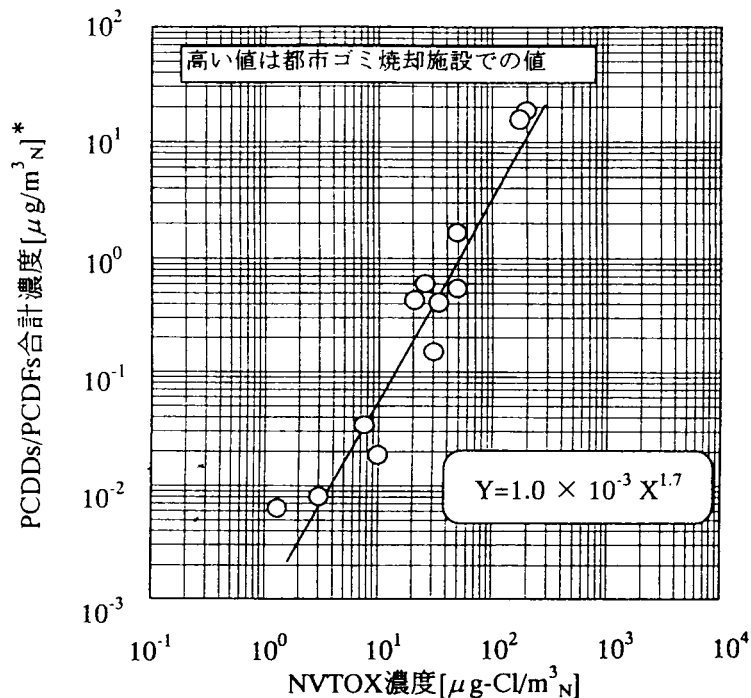


図 6 都市ゴミ焼却施設および産業廃棄物焼却施設での NVTOX 濃度とダイオキシン類合計濃度との関係

\*TEQ $\approx$ 0.01 $\times$ [PCDDs/PCDFs]

### (3) 難揮発性有機ハロゲン化合物 (NVTOX)

難揮発性全有機ハロゲン化合物は、クロロベンゼン類やダイオキシン類、PCB類などの多種類の有機ハロゲン化合物の総量をハロゲン量として表すものであり、排ガス中の有機ハロゲン化合物による汚染の程度を総括的に評価できる方法である。NVTOXの測定方法は次のとおりである。図4に示したサンプリング装置で排ガスを約1m<sup>3</sup>N捕集し、水の入ったガス吸収びんとジエチレングリコールの入ったガス吸収びんをトルエンで抽出し、エバポレータで5mlに濃縮する。この液をアンプルに移し、30℃の恒温槽につけて窒素パージにより0.1mlに濃縮し、そのうち20μを三菱化学製のTOX計に導入して測定する。

この方法で回収される物質がどのような物質であるかを調べるため、沸点の異なる化合物について回収率を求めたところ、30℃で濃縮すれば、沸点が180℃以上の物質が80%以上回収され、0.5μg-Cl/m<sup>3</sup>Nまで測定できることがわかった。NVTOXとダイオキシン類の合計濃度との関係を両対数で図6に示す。データは少ないが、両者の関係は $Y = 1.0 \times 10^{-3} X^{1.7}$ で近似できた。これによると、NVTOXが10μg-Cl/m<sup>3</sup>N以下であれば、ダイオキシン類合計濃度は0.1μg/m<sup>3</sup>N、TEQ濃度で1ng-TEQ/m<sup>3</sup>N以下になることが多いと考えられる。ただし、同じNVTOXでもダイオキシン類濃度は約5倍異なるのでNVTOXから正確なダイオキシン類濃度を求めることはできない。なお、ダイオキシン類のNVTOXに占める割合は、0.数%から10%であり、またクロロベンゼン類濃度はNVTOXの数%であり、NVTOXはダイオキシン類やクロロベンゼン類以外の有害物を含めて測定されている可能性があり、今後、この点についての検討が期待される。



## 6. 結論

### 6. 1 回収・分解の社会システム調査

- (1) フロンの回収の経費は、回収場所の選定によって大きく異なり、また回収装置の購入、作業員の確保、作業場所やボンベ保管場所の確保、回収技術の習得などが問題点となっているので、横浜市の例のように、自治体や関係業者が連携して、冷蔵庫、自動車、その他のフロンの使用機器の既存の廃棄ルートをできるだけ活用して回収を行うとともに、国や都道府県が回収・分解処理の制度や経費負担ルールを確立し、技術の開発や改良を行うことが必要である。
- (2) 回収フロンの分解施設までのボンベの輸送費を安くするために、全国に存在する廃棄物焼却処理業者のうちで、優良な施設・技術をもつ業者を1～数都道府県ごとに育成して各地域での回収・分解システムを確立することが必要である。
- (3) 全国の産業廃棄物焼却処理事業所が、処理重量の2%のフロンの類を処理したとすると、年間約2万トンの分解処理できる潜在的能力があると推定され、フロンの類の蓄積量と今後の回収率とから推算される分解処理必要量に対して当面は十分であると考えられる。なお、そのほとんどが廃棄物処理規模が10トン/日以上32事業所によるものである。
- (4) 管産学が協力して安全、確実にフロンを焼却分解する技術を確立し、マニュアル化するとともに、国や自治体が焼却施設改造費等の補助を行ってフロンの分解技術を普及させる必要がある。

### 6. 2 複数の施設におけるフロンの焼却分解実証試験

- (1) 4施設でフロンの焼却分解実証試験を行い、焼却炉の温度が800℃以上、炉内滞留時間が2秒以上、酸素濃度が6%以上で運転され、有害な塩化水素やフッ化水素を確実に処理できる排ガス処理や排水処理の設備を備えている施設であれば、炉の形式や排ガス処理方式が異なっても、フロンの分解率は99.99%以上となり、排ガス中の一般規制物質、揮発性有機塩素化合物の濃度はフロンの導入によって影響されずに、十分に低い濃度であることが確認された。
- (2) いずれの施設でも一酸化炭素濃度は、UNEPのフロンの破壊ガイドラインの80ppmや厚生省のガイドライン値の200ppmよりかなり低濃度で管理されていたが、一部の施設でダイオキシン類濃度が、UNEPのフロンの破壊ガイドライン値を超えることがあり、従来行なわれてきた一酸化炭素濃度を管理するだけではダイオキシン類排出濃度をごく低濃度に保つことはできないことが分かった。

### 6. 3 排ガスサンプリング方法の簡易化と微量有害物質の簡易測定指標の検討

- (1) 排ガスの安全性を確認するには、フロンの分解率、塩化水素やフッ化水素などの酸性ガスの排出濃度およびダイオキシンをはじめとする各種の微量有害物の排出濃度などいくつかの項目について測定をしなければならないが、これらの項目を一度にサンプリングできる排ガスサンプリング装置を考案した。
- (2) ダイオキシン類の測定のためのサンプリング方法については、水とジエチレングリコールの吸収びん各1本でほぼ完全に捕集でき、厚生省の定めたサンプリング方法を簡易化できることが分かった。
- (3) 従来の知見で得られているようにクロロベンゼン類合計濃度 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ ] とダイオキシン類

合計濃度 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ ] との間には焼却施設によらず、両対数で相関があり、その関係は  $Y = 4.0 \times 10^{-2} X^{1.2}$  で近似された。クロロベンゼン類濃度を測定することで、ダイオキシン類の正確な濃度を求めることはできないが、濃度レベルを知ることができることがわかった。

(4) 高沸点全有機ハロゲン(NVTOX) [ $\mu\text{g-Cl}/\text{m}^3\text{N}$ ] とダイオキシン類合計濃度 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ ] との間にも両対数で相関があり、 $Y = 1.2 \times 10^{-2} X^{1.8}$  で近似された。したがって、NVTOXを測定することで、ダイオキシン類の正確な濃度を求めることはできないが、濃度レベルを知ることができることがわかった。

## 7. 参考文献

- 1) 浦野紘平、木村ちづの、フロン類の焼却分解技術、冷凍、71、119-125 (1996)
- 2) 浦野紘平、木村ちづの、フロン分解技術の現状と方向、資源環境対策、30、609-617 (1994)
- 3) 加藤みか、木村ちづの、浦野紘平、今川隆、フロンの産業廃棄物焼却施設における分解、第5回廃棄物学会講演要旨集、501-502 (1994)
- 4) (財) 廃棄物研究財団編、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)
- 5) 環境庁編、平成7年版環境白書、大蔵省印刷局 (1995)
- 6) 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課監修、廃棄物処理におけるダイオキシン等の発生メカニズム等に関する研究 総合報告書、(財) 廃棄物研究財団 (1995)

## 8. 研究発表

- 1) 浦野紘平、木村ちづの、フロン等の回収・分解処理に対する自治体の取組みと焼却処理施設の実態、資源環境対策、31、247-255、317-322(1994)
- 2) K. Urano, M. Kato and S. Tsushima, "Combustion Destruction of CFC-12 in a Rotary Kiln Industrial Waste Incineration Facility and a Steelworks Dust Roaste", Proceedings of Intern. CFC and Halon Alternatives Conf. (Washington) add. 1010-1024 (1995)