

A-(2) 臭化メチル等の削減・代替技術の開発と評価に関する研究

① 臭化メチルの使用実態調査と回収・破壊技術の開発・評価に関する研究

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 大気圏環境部 鷺田 伸明
(委託先) 横浜国立大学工学部 浦野 紘平

平成8-10年度合計予算額 17,213千円
(平成10年度予算額 7,465千円)

【要旨】 検疫用途の臭化メチルの使用・排出実態を明らかにするため、ヒアリング・アンケート調査を行い、臭化メチルを回収・破壊する場合の条件を詳細に検討した。サイロおよび倉庫による検疫くん蒸について1回当たりの使用量、くん蒸後の排ガス濃度、排気ブロウの風量、排気時間などの回収・破壊技術を考える上で重要な排出実態が明らかとなった。さらに、調査結果をもとに削減可能量の推算を行った。また、各種の回収技術および破壊技術に関する調査を行い、回収・破壊効率、作業性、経済性などの点から評価を行った。回収技術として、実験により4種類の活性炭の臭化メチル吸着性能の評価を行い、回収システムと回収装置の基本設計を行った。また、臭化メチルの高温分解による破壊技術の基礎として、室内での分解実験を行い、その分解特性を調べ、さらに、産業廃棄物焼却処理施設による破壊実験を行い、臭化メチルの破壊技術として実用可能であることを確認した。

【キーワード】 臭化メチル、検疫、くん蒸排ガス、回収技術、破壊技術

1. 序

特定フロンなどのオゾン層破壊能力の大きい物質が製造禁止となり、ややオゾン層破壊能力の小さい臭化メチルなどの使用規制に焦点が移ってきた。大気中臭化メチルの大部分は大洋由来であるが、畑地くん蒸や検疫くん蒸により人為的に大気中に放出される臭化メチルによって大気中臭化メチルの濃度が従来より高くなり、オゾン層への影響が懸念されている。1995年改正モントリオール議定書では、臭化メチルの規制が定められているが、検疫および出荷前処理に使う臭化メチルについては規制除外とされている。一方、大気放出量を削減するためには、できるだけ代替物質や代替技術を用い、臭化メチルを使用する場合にも、くん蒸処理後のガスを回収・再利用・破壊する技術を生かすよう勧告している。しかし、現時点では適切な技術がなく、経済的な技術の開発・実用化が急務となっている。

2. 研究目的

本研究は、臭化メチルの大気放出量を削減するため、次のような事項を検討し、検疫で不合格となった輸入作物のくん蒸に使用した臭化メチルの排ガスを回収および破壊する技術を開発し、効率性、経済性などを評価することを目的とした。

- (1) 臭化メチルの製造量、用途別消費量およびくん蒸方法の実態について詳細にヒアリング調査を行い、排ガス回収・破壊を行う上でどのような条件があるかなどを明らかにする。
- (2) 従来研究されてきた各種回収技術および各種破壊技術についての関連資料を収集し、回収・破壊効率、作業性、経済性などの点から評価を行う。
- (3) 他の物質の排ガス回収で実用例の多い吸着法を用いた回収技術開発のため、吸着剤を選定して実験によりそれらの性能評価を行い、回収システムと回収装置の基本設計を行う。
- (4) 臭化メチルの高温分解による破壊技術の基礎として、室内での分解実験を行い、各温度、各滞留時間での分解率を測定し、分解特性を調べる。
- (5) 産業廃棄物焼却施設による破壊実験を行い、破壊技術としての実用化を検討する。

3. 使用・排出実態調査

3.1 製造量および用途別消費量

わが国の臭化メチル出荷量は、図1に示すとおり、徐々に増加して1993年には1万トンを超えたが、1995年には8,713トン、1997年には7,908トンと徐々に減少している。これは、モントリオール議定書により、検疫・出荷前処理以外の用途については、1995年には1991年の消費量以下、2001年には75%以下、2005年には50%以下、2010年には消費禁止にするとの規制が定められたためである。また、1997年9月に開かれた締約国会合ではこの規制がさらに前倒しになり、1999年には75%以下、2001年には50%以下、2003年には30%以下、2005年(開発途上国は2015年)には全廃することになった。

臭化メチル消費量の7割は土壌くん蒸、3割弱が検疫くん蒸、残りが飛行機や船などの輸送機器あるいは製粉所、美術館などの建造物のくん蒸に消費されてきた。土壌くん蒸の分野は2010年には生産・消費が禁止されるため、農水省の研究所などで代替技術、代替剤、使用量抑制技術、回収・分解技術などの開発が行われているが、検疫くん蒸の分野は規制対象外であるためにこれらの開発が遅れている。しかし、消費の続く検疫用途こそ回収・分解技術などを確立すべきである。

検疫用途の消費量については、3千トン弱で横ばいできたが1995年は2,450トン、1996年は2,200トンとやや減少している。これは投薬量を月別の薬量基準表によっていたのを穀物温度による薬量基準によるように変更したためである。また、倉庫・サイロは気密性の程度によってA, B, Cのランク分けがされていたが、1996年からAランクの倉庫・サイロのうち、とくに気密性の高いものを特Aとし、投薬基準量をAより10%減らし、1997年6月からは国内農業への危険度が高い病害虫のみが検疫対象となった。これらによって、今後さらに検疫用途の消費量は減少すると考えられる。また、1995年の輸入植物検疫用消費量は2,370トンで、くん蒸対象物別内訳は、木材用が半分以上の1,318トン、穀類用が約3割の817トン、残りが

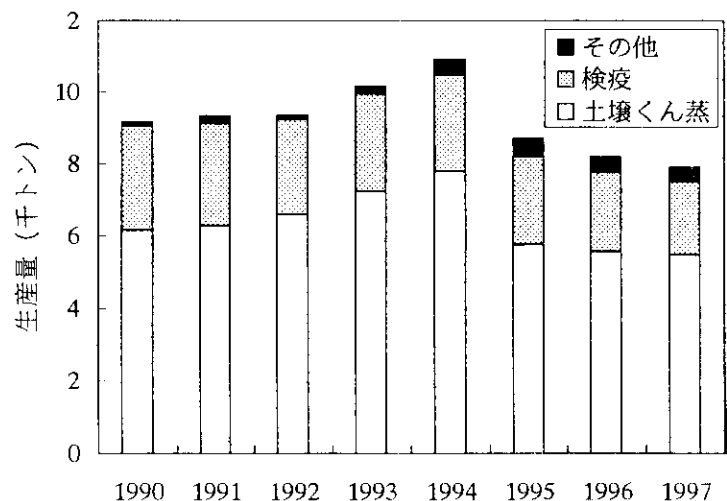


図1 臭化メチルくん蒸剤用途別出荷量

青果物、切り花、種子などで235トンである。したがって、消費量の多い木材、穀類用の臭化メチルの回収・分解技術を優先して開発すべきである。

3. 2 作物別くん蒸方法と排出実態

(1) 作物別検疫くん蒸方法の概要調査

各作物の主なくん蒸方法の概要を文献、現地調査およびヒアリングにより調べた。木材は、荷揚げして天幕を用いてくん蒸する方法と本船、または、はしけに積んだままくん蒸する方法とがあるが、大部分は天幕くん蒸である。木材の天幕くん蒸は、丸太を積み上げて1枚のビニールシートで覆い、ポンベから耐圧ホースを差し込んで液状で臭化メチルを導入し、気化する勢いで天幕内に拡散させる。くん蒸後は排気装置を用いずに風下から天幕をはずして大気中に放散させる場合が多い。

穀類はバラまたは袋詰め状態で輸入されるが、バラの占める割合の方が多い。船倉に積まれてきたバラの穀類はベルトコンベアなどで直接海岸近くのサイロに入れられる。サイロは通常、数基から数十基が連結配管されている。臭化メチルガスを送るブロワは共通で、サイロ間のバルブの開閉によって、くん蒸するサイロだけに臭化メチルが導入されるようになっている。

袋詰め穀類および青果物等は倉庫を使用してくん蒸を行う。青果物等の場合は温度を一定に保った定温倉庫の場合が多い。また、空容積 1m^3 当りの臭化メチルの投薬量は、施設の種類とガスの漏れやすさ等による等級、攪拌または循環装置の有無、くん蒸する物の種類、収容比(作物収容量 t /倉庫内容積 m^3)、温度、および指定幅内で選択するくん蒸時間などによって決められている。すなわち、木材の天幕くん蒸では $32.5\sim 48.5\text{g}/\text{m}^3$ 、穀類等のサイロでは $10\sim 83\text{g}/\text{m}^3$ 、穀類等の倉庫では $7\sim 67\text{g}/\text{m}^3$ 、青果物等の倉庫では $16\sim 48.5\text{g}/\text{m}^3$ の幅があり、一般に施設の等級が上ほど、収容比が小さいほど、温度が高いほど、くん蒸時間が長いほど、また、攪拌または循環装置があれば、ない場合より基準薬量は少なくてよいことになっている。

(2) 木材用天幕くん蒸のヒアリング等による実態調査

くん蒸後の排ガスを回収・分解する技術を開発するためには、実態を詳しく調べ、開発する上で必要な条件を明らかにする必要がある。木材用天幕くん蒸については、木材くん蒸を行っている典型的な現場の視察とヒアリングを行った。木材用天幕くん蒸の実態を表1にまとめて示す。輸入木材のうち、くん蒸されるのは樹皮の中に虫がいる丸太であり、製材品はくん蒸対象にならない。輸入木材の40%弱が丸太であり、平成7年度では丸太輸入量は $2,587\text{万}\text{m}^3$ である。丸太の検疫合格率は低く、そのほとんどがくん蒸されてきたが、1997年4月からは日本にいる虫だけの場合はくん蒸しなくてもよくなったので、合格率が高くなっていると推測される。

天幕一つの容積が 600m^3 以上の場合には、排気方法の作業基準を作成するなど、くん蒸作業の規制が厳しくなっているので、 $400\sim 600\text{m}^3$ で行うことが多く、通常、広い敷地で数天幕から数十天幕をまとめて行っている。天幕内容積に占める木材容積の割合は木材の太さによって異なるが、 $0.4\sim 0.7$ である。木材の天幕くん蒸の基準薬量は、内容積 1m^3 当たり気温 15°C 以上の

表1 典型的な木材用天幕くん蒸

天幕容積(m^3)	400~600
1回当たりの天幕数	数天幕~十数天幕
基準薬量(g/m^3)	32.5(15°C 以上)、48.5(15°C 以下)
くん蒸時間(h)	24
くん蒸後濃度(ppm)	7,000~9,000
排気方法	風下からシートをはずす。ブロワは用いない。
天幕内湿度	高い
その他	全天幕の排気作業を約2時間で完

ときは32.5g、気温15°C以下のときは48.5gとされている。したがって、一天幕当たりの臭化メチル必要量は、平均葉量を40g/m³として天幕容積が400~600m³であれば16~24kgとなる。1回のくん蒸作業で5~15天幕行うとすれば、80~360kgの臭化メチルが必要となる。処理時間は24~72時間とされているが、24時間としている場合が多い。投葉後すぐに天幕内が均一となったとすると理論的なくん蒸初期の臭化メチル濃度は、木材容積の天幕内容積に対する割合を0.5とすると、約16,000~23,000ppm(v/v)となるが、くん蒸処理後の濃度は6,700~9,100ppmという測定例があり、約5,000~10,000ppmとみなせる。くん蒸後はブロワなどの排気装置を用いずに、風下から天幕をはずして約2時間放散させる場合が多い。したがって、木材天幕くん蒸後の臭化メチルを回収する上で考慮すべき点としては、初期濃度が約5,000~10,000ppmであることのほかに、天幕内の湿度が高いこと、排気作業を2時間くらいで行わなければならないことが上げられる。

(3) サイロ・倉庫くん蒸のアンケート等による実態調査

サイロ・倉庫によるくん蒸の実態を把握するため、横浜市植物防疫所が管理しているコンクリート造りまたは鉄鋼板造りの倉庫・サイロを所有する138業者にアンケートを送付した。

アンケートの有効回答数は69で有効回収率は50%であった。これらの業者の所有するサイロ・倉庫の数は全国のサイロ・倉庫の数の5分の1程度となるので、この調査結果からほぼ全体の様子を把握できると考えられる。サイロを所有する37業者は穀類等を扱っているが、その商品はトウモロコシ、麦類、豆類が多く、トウモロコシは24業者(65%)、麦類は22業者(59%)、豆類は11業者(30%)が扱っていた。倉庫を所有する39業者の主要商品は、22業者(56%)が穀類等、12業者(31%)が青果物等、5業者(13%)が穀類等と青果物等の両方であった。

平均的な年間くん蒸回数を図2に示す。サイロ業者、倉庫業者ともに50回未満の業者が多く、サイロ業者では約58%、倉庫業者では約72%であった。しかし、青果物を扱う倉庫業者は比較的くん蒸回数が多く、年間200回以上行っている3業者は、すべて青果物を扱う業者であった。

1回のくん蒸作業に使用する臭化メチルの平均使用量は、サイロ業者、倉庫業者ともに50kg未満の業者が多く、サイロ業者では約42%、倉庫業者では約75%が50kg未満であった。サイロ業者では、100kg以上使用する業者も約30%あり、倉庫業者では、10%未満であった。

施設容積、ブロワ風量、排気時間については、サイロまたは倉庫のそれぞれ代表的な施設について1業者当たり最高3施設まで回答してもらった。施設容積に関するサイロ業者の回答では、

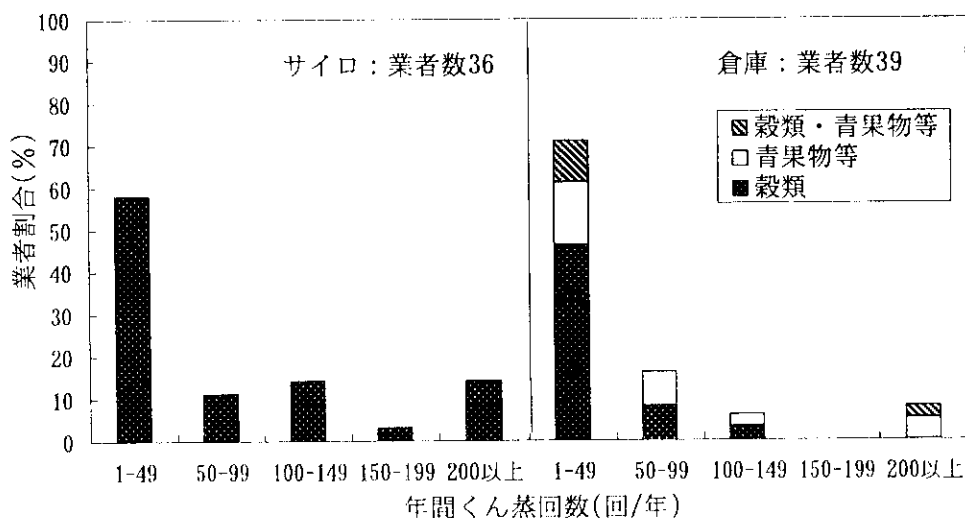


図2 サイロ・倉庫業者の年間くん蒸回数の実態

びん1本の容積は500m³から2000m³までの範囲のものが多かった。倉庫の容積分布を図3に示す。穀類等を扱う倉庫は、比較的容積が大きいものが多く、2,000m³以上のものが最も多い。青果物等を扱う倉庫は容積が500m³未満の小さいものが多い。

ブロワが設置されていれば、排ガスを回収するときに利用できる可能性がある。ブロワ風量について回答のあった業者は58業者(84%)あった。残り11業者(16%)のうち、2業者(3%)は穀類等のみを扱う倉庫業者で自然排気、9業者(13%)は未回答であった。ブロワ

風量の実態を調べたところ、サイロは49施設について回答があり、50m³/min未満が約70%、50~100m³/minが約20%であり、大規模なブロワはほとんどなかった。倉庫は35施設について回答があり、50m³/min未満のブロワが最も多いが、サイロに比べて幅が広がった。倉庫容積も小規模なものと同規模なものに分かれており、大規模な倉庫では大規模なブロワが設置されている。これは青果物等では臭化メチルガスに長時間触れさせていると傷むため、短時間で排気する必要があるためと考えられる。

排気時間については、サイロ、倉庫ともに32施設について回答があった。図4に示すように、サイロ、倉庫ともに5時間未満の施設が約50%と多いが、サイロや穀類等のみを扱う倉庫では、1日の勤務時間である8時間程度、あるいは1日または2日間ブロワを運転している施設もあった。青果物等を扱う倉庫では前述した理由から5時間未満が多く、そのほとんどが0.5~1.5時間であった。

投薬後のガス濃度は作物等に収着して低くなり、その収着量はくん蒸条件により異なるが、同条件であれば単位体積当たりの表面積が大きい作物ほど大きく、また臭化メチルと反応しやすい蛋白質含有量が多い作物ほど収着量が大きくなり、くん蒸処理後の施設内のガス濃度は低くなる傾向がある。木材は表面積が小さいのでガス濃度の低下は小さく、くん蒸後の濃度は5,000~10,000ppmの場合が多い。サイロは一般に収容比が大きく、投薬量も多めであるが、収着により

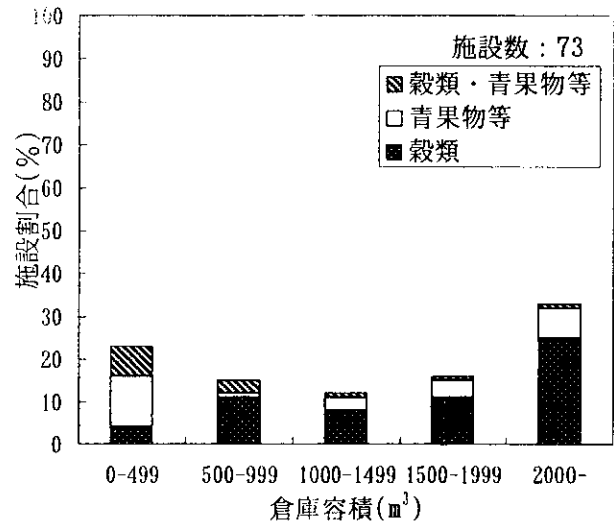


図3 倉庫容積の実態

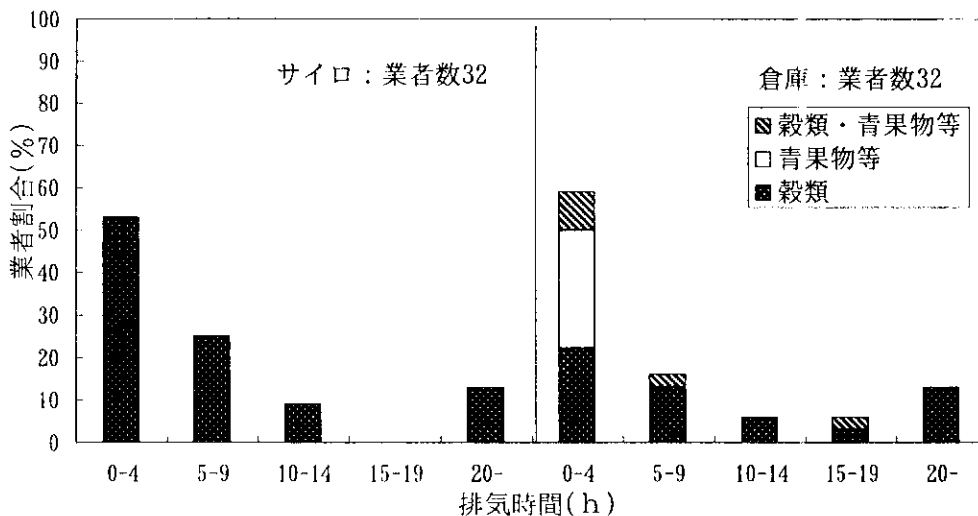


図4 サイロ・倉庫の排気時間の実態

かなり減少する。例えば、小麦粉、大豆などのくん蒸後の濃度は1,000~2,000ppmまで下がるといわれている。青果物等はくん蒸温度が低く、くん蒸時間が短いため収着量が少なく、くん蒸後濃度は7,500ppm以上が多くなり、10,000ppmを超える高濃度となる場合も多い。収着した臭化メチルのうち、物理的に吸着した分は排気するに従って脱離してくるが、作物に吸収された分はほとんど脱離しない。この吸収量はくん蒸温度が高いほど多くなる。

くん蒸処理後の施設内濃度を測定したことのある業者は、図5に示すように、69業者中43業者(62%)であったが、測定施設数はサイロで26、倉庫で33のみであった。サイロでは約85%が7,500ppm以下であるが、作物やくん蒸条件により異なり、2,500ppm未満が35%、2,500ppm以上で5,000ppm未満が23%、5,000ppm以上で7,500ppm未満が27%であり、大きな濃度幅があった。倉庫では、穀類等を扱う施設はサイロと同様に約86%が7,500ppm未満であり、青果物のみを扱う倉庫は、くん蒸後濃度が高い施設の数が多く、10,000ppm以上の施設はすべて青果物を扱う倉庫である。

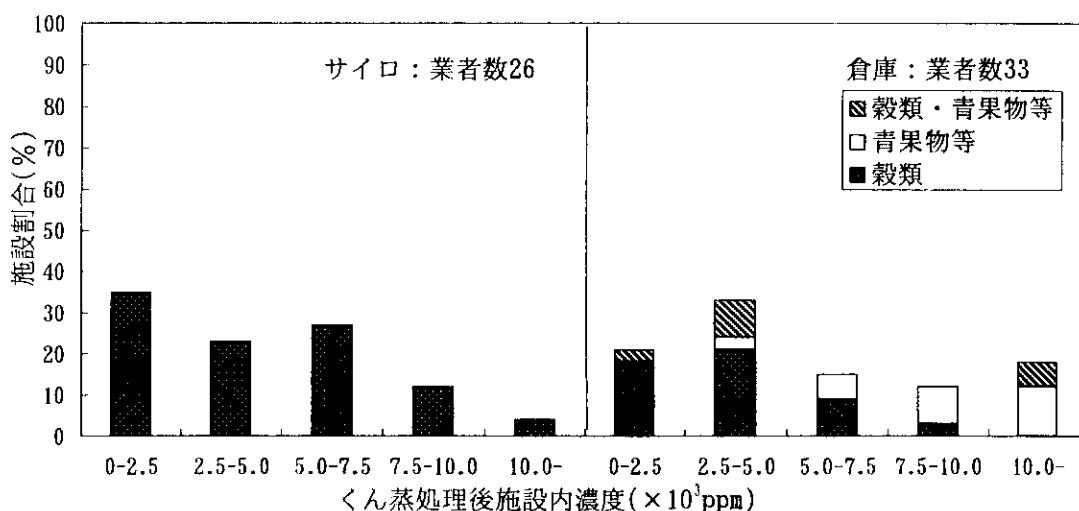


図5 サイロ・倉庫のくん蒸処理後施設内濃度の実態

69のサイロ・倉庫業者のうち65業者は木材くん蒸を行っていなかった。したがって、サイロ、倉庫業者と木材くん蒸を行う業者は全く別であると推定された。また、67業者は専門の防除業者に委託していたが、1業者は自社で、1業者は自社と委託と両方でくん蒸を行っていた。排ガス回収装置が開発された場合、回収装置を設置する考えがあるかという問については、設置すると答えたのは7業者(10%)、検討するが54業者(78%)、設置しないが5業者(7%)であり、3業者(4%)は未回答であった。排ガス回収装置の設置については、現時点では必ずしも意欲的ではないと考えられ、臭化メチルの排出抑制技術の普及を図るためには何らかの啓発が必要であると考えられた。

(4) 削減可能量の推算

1991年の臭化メチルの使用実績は9,336トンであり、そのうち、土壌くん蒸用が6,269トン、検疫用が2,848トン、その他が219トンであった。1997年のモントリオール議定書の締約国会合では、検疫用以外の消費量を、1995年には1991年と同量(6,488トン)以下、1999年までの規制値75%(4,866トン)以下、2001年までに50%(3,244トン)以下、2003年に30%(1,946トン)以下、2005年に0%とすることが義務づけられている。以上の調査結果から、1995年実績をベースにした臭化メチルの排出の削減可能量は、次のように推算される。

土壌くん蒸用の臭化メチルは、1994年まで増え続けたが、1995年には使用の適正化や排出抑制

フィルムの使用などの使用技術の改善で、5,742トンとなって規制値以下となっているが、その後の削減はあまり進んでおらず、1997年で5,470トンであり、1999年の4,866トン以下という目標は厳しい状況にある。しかし、土壌くん蒸を行っている地域や農作物は限られているので、適正使用の一層の徹底、代替薬剤や代替技術の普及などに努力すれば、国際的な規制値レベルは削減可能と考えられる。

一方、検疫用の臭化メチルは、規制の対象外とされているが、適正使用の指導や1996年からの倉庫・サイロの特Aランクの設定と適正使用の指導などにより、1995年には2,448トン(1991年の86%)になり、1997年には2,030トン(1991年の71%)になっている。さらに、1997年からは検疫対象病害虫の変更などにより、使用量が10%程度は削減されると予想される。

また、1995年の検疫用臭化メチル2,448トンのうち、木材くん蒸用の1,318トンは、収着による損失率が20%程度で少ないので、排出前に高濃度ガスのみ(約60%)を現場用回収機(回収率80%)で回収するとすれば、 $80 \times 0.6 \times 0.8 = 38\%$ 、すなわち、500トン程度が削減可能と推計される。

一方、サイロ・倉庫での穀物くん蒸用の817トンは、収着による損失率が70%程度あり、回収機による回収率を80%として $30 \times 0.8 = 24\%$ 、すなわち、196トン程度が削減可能と推計される。さらに、倉庫での野菜・果実燻蒸用の235トンは、収着による損失率が20%程度であるから、回収機による回収率を80%として $80 \times 0.8 = 64\%$ 、すなわち、150トン程度が削減可能と推計される。

したがって、検疫用の臭化メチルを回収すれば、約850トン、すなわち、全使用量の約36%の削減が可能と推計される。

4. 回収・破壊技術の調査

4. 1 必要条件

回収・破壊技術に必要な条件をくん蒸対象物ごとに整理して表2に示す。

ブロワは回収または分解装置に排ガスを導入するために必要であり、木材くん蒸ではほとんどブロワを使用していないので、新たなブロワが必要である。穀類や青果物のくん蒸施設では通常ブロワがあるので、この既設のブロワ規模に合わせた装置規模を考えるのが原則である。とくに、青果物では短時間に排気する必要があるために大規模なブロワが用いられているので、排ガス処理施設も大型のものが必要になると考えられる。

表2 回収・破壊技術に必要な作物別条件

作物	木材	穀類		青果物
		バラサイロ	袋詰倉庫	
くん蒸施設	天幕			倉庫
残存臭化メチル量(kg)	10~18	17~46または110~260	6~45	4~59
くん蒸後濃度(ppm)	5,000~10,000	1,000~7,500	<7,500	>7,500
ブロワ	無	有	有	有
ブロワ風量(m ³ /min)	—	<50	<50	<50または>200
湿度	高(70~90%) ⁵⁾	低	低	高
作業時間制限	約2時間	—	—	約1時間
付近に利用可能な電源の有無	無	有	有	有
付近に利用可能なスチームの有無	無	無	無	無
付近に利用可能な水の有無	無	有	有	有
装置の形	移動式、並列回収	固定式	固定式	固定式
その他		火気を使わない		

吸着法で回収する場合や触媒法で分解する場合は、排ガス中の湿度が高いと吸着量が減少したり、触媒の活性が低下することがある。木材の天幕内や青果物の倉庫内は湿度がかなり高く、排ガスを装置に導入する前に除湿操作を考える必要がある。

排ガス回収作業にあてられるのは木材は約2時間、青果物では作物の品質に影響が出ないように約1.5時間以内で排ガスを回収しなければならない。このように短時間で排ガス回収するためには、ブロワや装置の規模を大きくするか、回収率や分解率の目標値を低くすることを考えなければならない。したがって、どの程度の規模の装置で、どの程度の回収率や分解率を得れば経済的に臭化メチルの環境への排出量を削減できるかを検討する必要がある。

吸着回収後または分解処理後の濃度(除去率)あるいは吸着剤や触媒の寿命を考えるためには、くん蒸処理後の施設内濃度が必要である。実態調査の結果より、主な濃度範囲は木材用天幕では約5,000~10,000ppm、バラ穀類用サイロでは約1,000~7,500ppm、袋詰穀類用倉庫では約1,000~7,500ppm、青果物等用倉庫では6,000~12,000ppmである。また、吸着剤の量あるいは薬剤や触媒で分解するための必要薬剤量や触媒量等を決めるためには、1回のくん蒸処理後に、回収または分解の対象となる臭化メチルの量を把握する必要がある。この臭化メチル量は、くん蒸処理後に施設内の空間に残っている量(くん蒸に使用した量から作物に収着した量を引いた量)と、排気するに従い、作物に収着した臭化メチルのうちで脱離してくる量を合計した量である。くん蒸処理後に施設内の空間に残っている量の使用量に対する割合(%)は次式で求められる。

$$\frac{\{(1 - \text{収容比}(\text{t}/\text{m}^3) / \text{作物の密度}(\text{t}/\text{m}^3)) \times \text{くん蒸処理後濃度}(\text{g}/\text{m}^3)\}}{\text{基準投薬量}(\text{g}/\text{m}^3)} \times 100$$

ここで、基準投薬量は濃度ではなく、くん蒸施設の空容積 1m^3 当たりの使用g数のことである。通常の収容比は、文献値およびヒアリングより、木材くん蒸では約 $0.5\text{t}/\text{m}^3$ 、サイロ穀類くん蒸では約 $0.7\text{t}/\text{m}^3$ 、倉庫穀類くん蒸では約 $0.3\text{t}/\text{m}^3$ 、倉庫青果物等くん蒸では約 $0.1\text{t}/\text{m}^3$ とみなせる。密度は、穀類では $1\text{t}/\text{m}^3$ よりやや大きいものが多いが、ここではどの作物も $1\text{t}/\text{m}^3$ として計算する。基準投薬量は、木材くん蒸では $40\text{g}/\text{m}^3$ 、サイロ穀類くん蒸は $30\text{g}/\text{m}^3$ 、倉庫穀類くん蒸では $25\text{g}/\text{m}^3$ 、倉庫青果物等くん蒸では $40\text{g}/\text{m}^3$ と仮定する。実態調査の結果から得られたくん蒸処理後濃度より上式を計算すると、使用量に対して木材くん蒸では約20~50%、サイロ穀類くん蒸では約10~30%、倉庫穀類くん蒸では約10~80%、倉庫青果物等くん蒸では約50~95%がくん蒸後に残っていると推算される。残りの大部分は作物に収着していることになる。排気に従って脱離してくる量の収着量に対する割合は、倉庫青果物等くん蒸では53~68%との測定例があるが、他の作物については不明である。脱離量の収着量に対する割合を50%と仮定して計算すれば、回収や分解の対象となる臭化メチルの量は、使用量に対して、木材くん蒸では約60~75%、サイロ穀類くん蒸では約55~65%、倉庫穀類くん蒸では約55~90%、倉庫青果物等くん蒸では約75~98%となる。したがって、アンケート結果等から1回のくん蒸作業で使用する臭化メチル量の代表的な範囲を木材くん蒸では1天幕当たり約16~24kg、5~15天幕とすれば約80~360kg、サイロ穀類くん蒸では約30~70kgまたは約200~400kg、倉庫穀類くん蒸では約10~50kg、倉庫青果物等くん蒸では約5~60kgとすれば、回収または分解の対象となる臭化メチル量の代表的な範囲は、木材くん蒸では1天幕当たり約10~18kg、5~15天幕とすれば約50~270kg、サイロ穀類くん蒸では約17~46kgまたは約110~260kg、倉庫穀類くん蒸では約6~45kg、倉庫

青果物等くん蒸では約4～59kgとなる。

なお、装置の運転には電力が必要であり、また、場合によっては工業用水やスチームが必要になる。木材等のくん蒸現場では、これらの供給は難しく、この点を考慮した回収・分解装置を考える必要がある。また、木材くん蒸では、くん蒸方法および作業時間が制限されているので、移動式かつ装置1台で同時に数天幕を処理できる形のもの求められる。その他には、くん蒸施設では安全面から火気厳禁であるので火を使用することはできない。

4. 2 回収・破壊技術の現状と問題点

日本では、1970年代に臭化メチルの規制を厳しくすることが検討され、回収・分解技術が研究されたが、その後規制がなかったため、実用化するに到っていない。しかし、現場の実ガスで試験した当時の報告があるので、以下に紹介する。

木材くん蒸用天幕排ガスを活性炭で回収する方法では、95%以上の高い回収率が得られ、回収時間も1時間程度でできたとされている。また、トラックに載せて移動可能な装置規模であり、高度な運転技術も不要であるので、作業性もよくなっている。なお、この方法では活性炭カートリッジの再生を別の場所で行うので経費がやや高くなるとされている。

木材くん蒸用天幕排ガスをモノエタノールアミン水溶液に吹き込み、加水分解する方法では、分解率は70%とやや低く、時間も50～100分とやや長めであり、また、薬液の寿命、廃薬液の処理方法が不明確なことと、装置が重いために移動性が悪いことなども課題とされている。

また、サイロのくん蒸排ガスを活性炭で吸着し、脱離した臭化メチルを次のくん蒸に再利用する報告がある。これによると、サイロ出口の濃度が500ppm以下になるまでに10～80分(作物により異なる)かかり、吸着脱離1回(回収量3.45kg)当たりのランニングコスト(活性炭、除湿剤、電力、冷却水、熱源)は、回収臭化メチルの代金を差し引いて2,340円と推算されている。実際には、この他に人件費、建設費等々が必要になるのでかなりの経費が必要になると考えられる。

また、最近では、(社)日本くん蒸技術協会が銅5wt%ゼオライト担持触媒を用いて、小型倉庫で大豆をくん蒸した排ガスの分解試験を行っている。収容比0.43および0.10t/m³、SV=6,000/h、入口温度280℃の条件で、99%以上の高い分解率が得られているが、処理後のガス処理や触媒の寿命を考えた経済性に課題がある。なお、分解装置入口濃度は30分排気で50～90ppmまで下がっている。この他に倉庫メーカーは、青果物倉庫の排ガスを活性炭で吸着し、別の場所で脱離し、脱離した高濃度臭化メチルをチタニア系触媒を用いて分解する技術を小規模で検討している。

これらの例を含めた従来の回収・分解技術の原理と特徴を表3、4にまとめて示す。なお、くん蒸排ガス中の臭化メチルの回収・分解システムとしては、1) 回収した臭化メチルを別のくん蒸に再利用する、2) 回収した臭化メチルを別の場所で分解する、3) 回収した臭化メチルを現場で分解する、4) 排ガス中の臭化メチルを直接現場で分解する、といった4つが考えられる。

回収技術には吸着法と冷却法とがあるが、活性炭等を用いた吸着法の研究例が多い。吸着法は

表3 臭化メチルの回収技術の研究例と特徴

回収技術名	原理	回収率	作業性	経済性
吸着法	吸着剤として活性炭、ゼオライト等を用いてMBガスを吸着し、MBを脱離回収し、吸着剤を再生する。	○	○	△
冷却法	排ガスを冷凍機器に通して凝縮液化して回収する。	△	○	△

表4 臭化メチルの分解技術の研究例と特徴

分解技術名	原理	分解率	作業性	経済性
高温分解法	MBガスまたはMBを捕集した吸着剤を加熱分解し、生成したHBr、Br ₂ をアルカリで中和する。	○	△	△
薬液法	酸、塩基、有機化合物等の水溶液とMBガスをガス分散方式または液分散方式により接触させて分解(加水分解、酸化、還元)する。	△	△	○
触媒酸化法	一定温度の触媒層中にMBガスを通して接触分解させ、生成したHBr、Br ₂ をアルカリで中和する。	△	△	×
オゾン酸化法	オゾンガスを発生させ、MBガスと接触させ、酸化分解して生成したHBr、Br ₂ をアルカリで中和する。	△	○	×

回収率が高く、作業性も良いが、ガス濃度の変化や水蒸気共存の影響などに注意した設計が必要であり、使用済吸着剤の再生方式や脱離回収した臭化メチルの取り扱い方法を適切に選定する必要がある、できれば現場で再生し、回収臭化メチルをくん蒸へ再利用する経済的なシステムの確立が望ましい。冷却法は臭化メチルの沸点が低いのでかなり低温に冷却しなければ回収率を高くできないので特別な工夫が必要であり、また、大量のガス処理には適さないので、活性炭吸着法との組合せなどを考える必要がある。

分解技術のうち、高温分解法は分解率が高く、産業廃棄物焼却炉などの既存施設を利用すれば設備費はほとんど不要であるが、近くに施設がなければ運搬費がかかる。このため、現地での高温分解処理装置の開発も考える必要がある。薬液法は、現地での処理が可能であるが、今のところ吸収効率や反応速度および廃薬液の無害化などに問題があり、一層の工夫と改善が必要である。触媒分解法も現地での処理が可能であるが、臭化メチルよりも腐食性、毒性、刺激性が強いHBr、Br₂あるいはCO₂や他の有機臭素化合物が生成するので、これらによる装置の腐食や触媒の長期的劣化に十分な注意が必要であり、また、分解後の排ガスの安全性を確保するための後処理の設備費・薬剤費がかかる点など、課題も多い。また、オゾン酸化法はオゾンの発生費やオゾンの反応効率の点から経済性に問題があるとされている。この他に低温プラズマ分解法が研究されているが、水蒸気の共存や生成物の処理および経済性に課題がある。なお、常温での光触媒分解に関する研究もあるが反応速度が著しく遅く、実用的でない。

以上のように、1970年代から実用に近い規模での研究開発もなされてきたが、今のところ、長期安定処理や安全性および経済性などについての検討が不十分である。今後、前述した排出実態と必要条件を考慮して、従来の各回収・分解技術の短所を補い、表2の条件を満たせる作業性、安全性、経済性の高い回収・分解技術を早急に開発することが望まれる。

5. 活性炭の吸着性能評価と回収装置の基本設計

5. 1 活性炭の吸着性能評価

吸着率、再生温度、原料の価格等を調べたところ、吸着剤には活性炭が適切であると考えられた。石炭系破砕(CQS)、ヤシ殻系成形(Sx)、ヤシ殻系破砕炭(HC)、ピッチ系繊維状(A20)の4種類の活性炭について実験により性能評価を行った。まず、充填密度はCQSとSxとHCが0.5g/cm³、A20が0.1g/cm³であった。また、臭化メチル単一成分の吸着平衡実験を行い、結果を以下に示す

Dubinin-Polanyi式で整理すると、図6に示すようによく適合した。

$$W(\text{cm}^3/\text{g-AC}) = W_0 \exp(-\kappa A^2)$$

$$A = -RT \ln(P/P_0)$$

W_0 : 極限吸着容量($\text{cm}^3/\text{g-AC}$)、 κ : 活性炭の特性を表すパラメータ、

A : 吸着ポテンシャル(J/mol)、 R : 気体定数、 T : 吸着時の温度(K)、

P : 吸着質の蒸気圧、 P_0 : 吸着質の飽和蒸気圧

図6より、くん蒸後の施設内濃度である数千~1万ppmの範囲ではHC、

CQS、Sx、A20の順で吸着量が多く、重量で活性炭の15~20%の臭化メチルが吸着できることが分かった。したがって、使用する活性炭はHCが良いことが分かった。また、各活性炭への水蒸気の吸着平衡実験により、湿度70%以上になると水分の吸着量が急激に増え、湿度が高いと臭化メチルの吸着量が水蒸気に阻害され減少することが分かった。

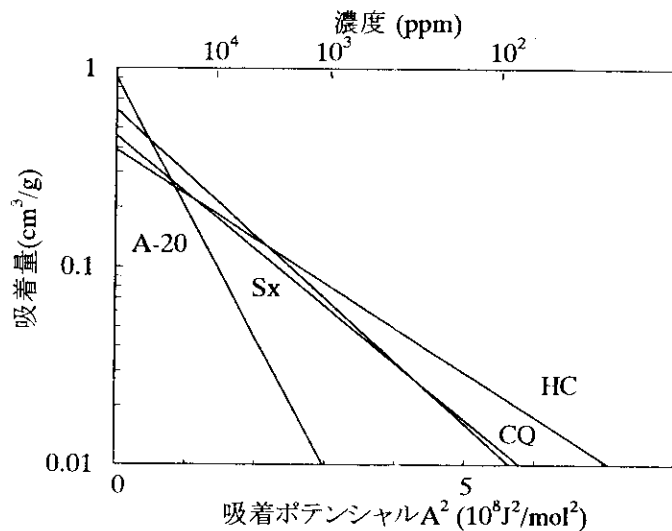


図6 臭化メチルの活性炭への吸着等温線(20°C)

Dubinin-Polanyi式は同一吸着剤に対する各種気体の吸着等温線を一本の

曲線に収束させるために親和係数 β を導入し、一般化することが可能である。通常、基準吸着質としてベンゼンや窒素を用いる。活性炭HCにおけるDubinin-Polanyi式は以下ようになる。

$$W(\text{cm}^3/\text{g-AC}) = 0.43 \cdot \exp\{-\kappa (As/\beta)^2\}$$

β : 親和係数(-)、 As : 基準吸着質の吸着ポテンシャル(J/mol)

水蒸気共存下においても、共存する相対湿度が一定であれば親和係数 β で補正するとDubinin-Polanyi式には従わないものの一本の曲線に収束することを4種類の活性炭、9種類の有機物で実験的に確認を行った。その結果、活性炭HCにおける共存する水蒸気の相対湿度が90%における有機物の平衡吸着量は以下の式で表されることが分かった。

$$W_{90\%}(\text{cm}^3/\text{g-AC}) = 0.43 \cdot \exp\{-(As/12100 \cdot \beta)^2 \cdot 7\}$$

したがって、 β が分かれば、上式を用いて臭化メチルの吸着量の推算が可能である。基準吸着質であるベンゼンと臭化メチルの単成分吸着等温線より親和係数 β を算出したところ $\beta = 0.63$ となった。そこで、単成分吸着等温線より算出した臭化メチルの親和係数を用いて水蒸気共存下における臭化メチルの平衡吸着量を推算した。その結果、臭化メチル濃度が薫蒸開始時の10000ppm程度であれば、平衡吸着量は単成分の10%となり、1000ppmになると臭化メチルの吸着量は単成分の約0.2%となった。したがって、活性炭吸着で回収する場合には除湿装置が必要である。

5. 2 回収システムと回収装置の基本設計

(1) 回収システム

回収技術には吸着法と冷却法とがあるが、活性炭等を用いた吸着法の研究例が多い。吸着法は使用済吸着剤を現場で再生または処分できれば経済的であり、脱離回収した臭化メチルをくん蒸

に再利用できればより経済的である。平成8、9年度の検討から、吸着率、再生温度、原料の価格等を考慮すると、吸着剤には活性炭が適切である。また、くん蒸後の施設内濃度である数千～1万ppmの範囲ではヤシ殻系破碎炭(HC)、ヤシ殻系成形炭(Sx)、石炭系破碎炭(CQ)、ピッチ系繊維状炭(A20)の順で吸着量が多く、重量で活性炭の15～20%の臭化メチルが吸着できることが分かった。活性炭吸着装置を用いた臭化メチルの回収システムの例を図7に示す。

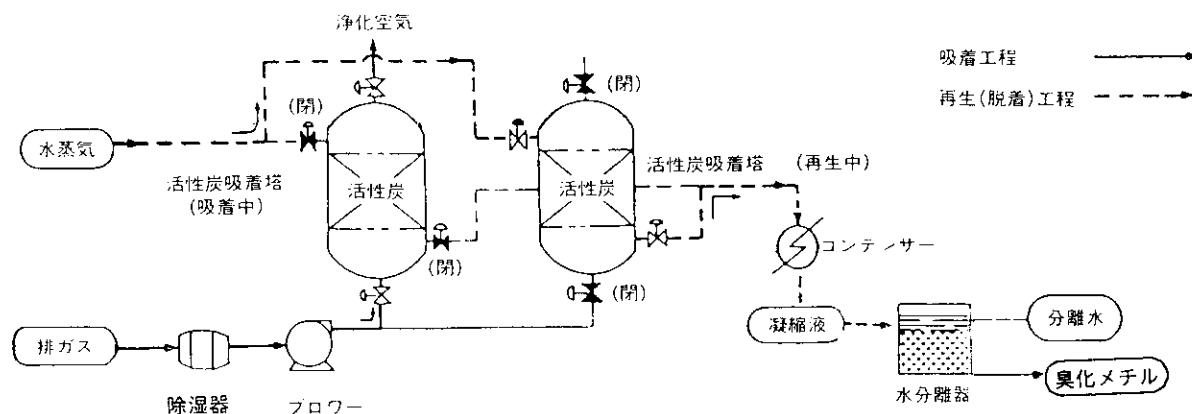


図7 活性炭吸着による臭化メチルの回収システムの例

(2) 必要活性炭量と装置の大きさの決定

排出実態の調査結果をもとに、ヤシ殻系破碎炭HCを用いた回収装置の場合の活性炭の必要量と装置の大きさを決定する方法を以下に示す。

いま、作業時間1時間で吸着除去し、その後再生するとすると、通気臭化メチル量(kg)は、吸着初期濃度を C_0 (ppm)、燻蒸設備のガス体積を V (m^3)とすると次のようになる。

$$(C_0 - C) \times 10^{-6} V (m^3) \times 95 \times 10^{-3} (kg/mol) / 24 \times 10^{-3} (m^3/mol) = 4.0 \times 10^{-6} (C_0 - C) V (kg)$$

また、吸着終了濃度 C (ppm)に対する臭化メチルの平衡吸着量を W ($cm^3/g-AC$)、臭化メチルの液体密度を 1.7 (g/cm^3)、平衡吸着量の約60%で破過するとすると、活性炭 X (kg)での吸着可能臭化メチル量は、次式で求められる。

$$W (cm^3/g-AC) \times 1.7 (g/cm^3) \times 0.6 \times X (kg-AC) = 1.0WX (kg)$$

通気臭化メチル量が吸着可能臭化メチル量より小さくならないので、 $4.0 \times 10^{-6} (C_0 - C) V \leq 1.0WX$ の関係から X は次式の範囲とする必要がある。

$$X \geq 4.0 \times 10^{-6} (C_0 - C) V / W$$

充填密度を 500 (kg/m^3)とすれば、 $X/500 m^3$ の活性炭を使う必要があることになり、一般に同程度の空間部分が必要なので、装置の体積はさらに約2倍程度となり、約 $4 \times 10^{-3} X$ 程度になる。

ただし、風量を F (m^3/min)とすると、1時間当たりの風量(m^3/h)と活性炭体積(m^3)の比である空間速度を SV ($1/h$)は、次式のようになり、一般に SV を約10000/h以下にする必要がある。

$$SV (1/h) = F (m^3/min) \times 60 (min/h) / X (kg) / 500 (kg/m^3) = 30000F / X \leq 10000$$

例えば、空間体積 $1000m^3$ の倉庫内の 5000 ppmのガスが 500 ppmになるまで吸着回収する場合には、 W を約 0.04 ($cm^3/g-AC$)とすると、必要活性炭量 X は 450 kg以上となり、装置体積は約 $1.8m^3$ 以上、流速 F は $150m^3/min$ 以下とする必要があることになる。

6. 破壊技術の開発

6. 1 室内高温分解実験

臭化メチルの高温分解による破壊技術の基礎として、室内での分解実験を行い、各温度、各滞留時間での分解率を測定し、分解特性を調査した。

(1) 装置および実験方法

臭化メチルの高温分解実験を行うため、分解温度および滞留時間を容易に変化させることができる

図8に示す装置を設計、作製した。この際、反応管内での導入ガスの混合が良好になるように、また、急速に昇温、降温することができ、一定温度の高温分解反応域に比べて、これらの影響を小さくするなどの工夫をした。

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る。臭化メチルは、空気とともに予混合して電気炉で加熱された反応管に導入して高温分解し、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ガスタイトシリンジを用いて直接サンプリングできるようにした。分解後の残存臭化メチルは、ECD-GCまたはGC-MSで分離定量した。

実験条件は、臭化メチルの導入濃度は100ppmとし、滞留時間は廃棄物焼却施設等も想定して、やや短い施設を想定した2秒、やや長い4秒、そして充分長い8秒の3条件とした。

(2) 実験結果

臭化メチルの各滞留時間における分解温度による残存率の変化を図9に示した。残存率は分解温度が高くなるか滞留時間が長くなるにつれて低くなり、滞留時間4秒では750°C以上、8秒では700°C以上で臭化メチルが99.99%以上分解することが推定できた。

また、滞留時間と残存率との関係を調べたところ、片対数で $\log 1.0$ を通る直線とならないことから、臭化メチルの分解反応速度式はフロン等の分解と異なり、1次式で表せないことが分かった。これより、臭化メチルのような臭素を含む揮発性有機ハロゲン化合物の分解は、その他の揮発性有機ハロゲン化合物の分解とは反応機構が異なると考えられた。さらに臭素を含む揮発性有機ハロゲン化合物の高温分解実験を行い、分解反応速度式の推定と解析をする必要がある。

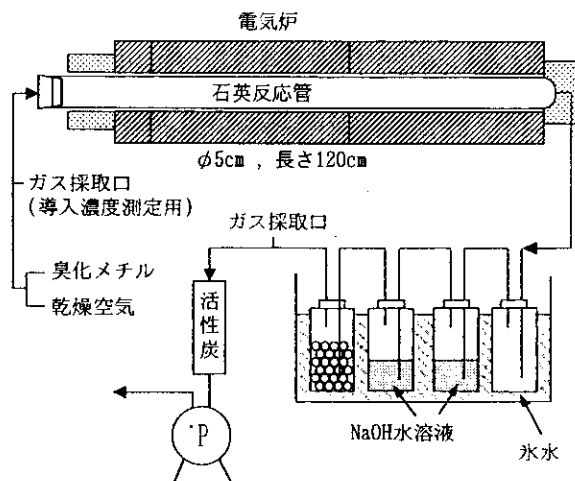


図8 高温分解反応実験装置概略図

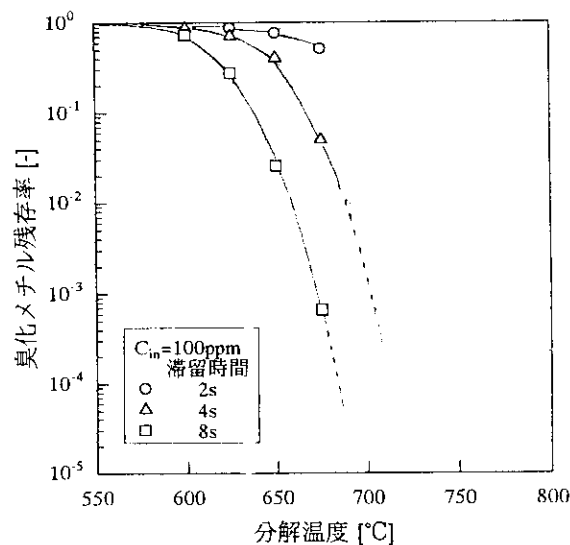


図9 分解温度による臭化メチル残存率変化

6. 2 産業廃棄物焼却処理施設での破壊実験

臭化メチルの破壊処理実験は、塩素系廃溶剤を焼却処理し、適切な運転管理、確実な排ガスや排水の処理を行っていると考えられるロータリーキルン式産業廃棄物処理施設を選定して行った。

(1) 焼却処理施設および実験方法

施設のフローシートを図10に、実験条件を表5に示す。この施設では、廃液、廃溶媒、汚泥、廃塗料等約900kg/hの廃棄物を処理している。廃棄物は補助燃料なしで焼却されており、通常の焼却炉の平均温度は、ロータリーキルン出口で970°C、二次

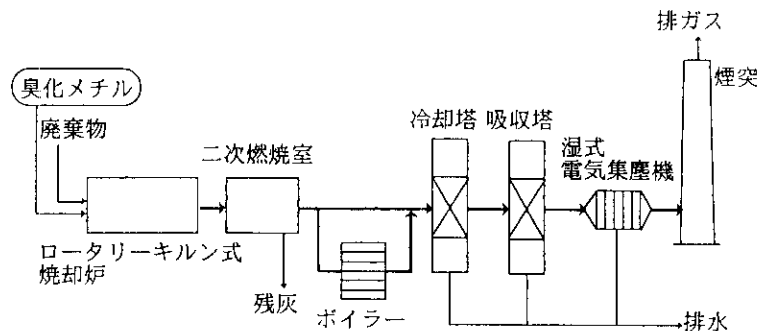


図10 産業廃棄物焼却処理施設のフロー

燃焼室出口で870°Cであった。ロータリーキルンと二次燃焼室での出口温度換算の見かけの滞留時間の合計は約2秒であった。排ガス中の塩化水素(HCl)やフッ化水素(HF)および硫酸化物(SO_x)などの酸性ガスは、充填層式冷却塔および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(除ミスト)され、煙突から放出されている。排ガス流量は乾燥ガス量に換算して約9,600m³_N/hであった。臭化メチルは、ロータリーキルンの入口より廃棄物とともに約10kg/hで導入した。

排ガスのサンプリングは、臭化メチルを導入しない場合(ブランク)と導入した場合について、排ガス処理後の煙突入口で行った。塩化水素、フッ化水素、臭化水素などの酸性ガスは0.01mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で吸収し、未分解の臭化メチルは、ガスサンプル瓶の両端のコックをサンプリング終了時に閉じて排ガスを捕集し、GC-MSで分離定量した。

(2) 実験結果

煙突排ガス中の臭化メチル濃度の測定結果および臭化メチル分解率の結果を表5に示す。

排ガス中の臭化メチル濃度は10ppb以下で、臭化メチルを導入しないブランク時の濃度(10ppb以下)と同レベルで、分解率は99.996%以上となった。

煙突排ガス中のHF、HCl、HBr、Br₂等の濃度は、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。

以上の結果から、臭化メチルは基礎実験でも比較的低い温度で分解可能であることが分かり、実施設においても確実な破壊処理が可能であることが確認できた。したがって、塩素系廃溶剤を焼却処理し、適切な運転管理、確実な排ガスや排水の処理を行っている全国の優良な施設で臭化メチルの破壊処理の実用化が可能であることが分かったが、今後はさらに分解に伴う臭素化ダイオキシン類等の臭素を含む有害物質の生成の有無についても検討する必要がある。

表5 焼却実験条件と煙突排ガス中の臭化メチル濃度と分解率

対象物質	臭化メチル	ブランク
試料導入量 (kg/h)	10	
廃棄物焼却量 (kg/h)	919	
試料導入率 ^{a)} (wt%)	1.1	
ロータリーキルン出口温度 (°C)	970	
二次燃焼室出口温度 (°C)	870	
滞留時間 (s)	1.7	
乾き排ガス量 (m ³ _N /h)	9610	
平均CO濃度 (ppm)	16	
臭化メチル (ppb)	<10	<10
臭化メチル分解率 (%)	>99.996	---

a) 廃棄物焼却量に対する重量比

7. 本研究により得られた成果

本研究により得られた成果を以下にまとめる。

- 1) 日本の臭化メチルの出荷量は1万トン弱であり、そのうち植物検疫用は約2,400トンで減少傾向にある。このうち木材用が半分以上の約1,300トン、穀類用が1/3の約800トン、青果物、種子、切り花など用が残りである。
- 2) 木材は天幕、バラ穀類はサイロ、袋詰め穀類および青果物は倉庫でくん蒸することが多い。一度にくん蒸する容積は数百～数千 m^3 が多いが、サイロは大規模なものでは数万 m^3 になることもある。くん蒸後の濃度は木材が中位で5,000～10,000ppmが多く、穀類は低めで5,000ppm以下が多く、青果物は高めで10,000ppm以上の場合が多い。サイロや倉庫ではブロワが設置されており、排ガスの回収・破壊に利用できる可能性が高い。
- 3) 回収技術は吸着法の研究例が多く、一般的には吸着剤は活性炭が経済的である。吸着法は現場で吸着剤の再生または処分ができると経済的になりうる。
- 4) 破壊技術は高温分解法、薬液法、触媒酸化法、オゾン酸化法の研究例があった。高温分解法は分解率が高く、既存施設を利用すれば設備費はほとんど不要であるが、近くに施設がなければ運搬費がかかるため、現地での高温分解処理装置の開発も考える必要がある。
- 5) 石炭系破砕(CQS)、ヤシ殻系成形(Sx)、ヤシ殻系破砕炭(HC)、ピッチ系繊維状(A20)の4種類の活性炭に対する臭化メチルガスの吸着容量はDubinin-Polanyi式で整理でき、検疫くん蒸後の濃度範囲では活性炭の15～20wt%が吸着し、HC、CQS、Sx、A20の順で吸着量が多かった。また、湿度が70%以上になると水分の吸着量が急増し、臭化メチルの吸着量が減少した。
- 6) 排出実態の調査結果をもとに、ヤシ殻系破砕炭HCを用いた回収装置の場合の活性炭の必要量と装置の大きさを決定する方法を提示できた。
- 7) 室内加熱分解実験装置を作製し、臭化メチルの分解実験を行ったところ、臭化メチル濃度100ppm、滞留時間4秒以上では750℃以上で臭化メチルが99.99%以上分解することが分かった。
- 8) 産業廃棄物焼却処理施設で破壊処理実験を行ったところ、分解率は99.99%以上となり、全国の優良な施設で臭化メチルの破壊処理の実用化が可能であることが実証された。

8. 参考文献

- 1) 浦野紘平ら、臭化メチルによる検疫くん蒸の実態と排ガス回収・分解技術の必要条件、大気環境学会誌、33, 5, 322-334 (1998)
- 2) 浦野紘平ら、フロン・有機塩素系溶剤排ガスの除去、回収装置の評価(1); (2)、資源環境対策、29, 225-230; 465-472 (1993)
- 3) 浦野紘平ら、ロータリーキルン式産業廃棄物焼却施設によるフロン類の分解処理技術、廃棄物学会論文誌、8, 5, 225-234 (1997)

[国際共同研究などの状況] なし

[研究成果の発表状況]

(1) 口頭発表 なし

(2) 論文発表

浦野紘平ら、臭化メチルによる検疫くん蒸の実態と排ガス回収・分解技術の必要条件、大気環境学会誌、33, 5, pp.322-334 (1998)