

フロン類破壊装置

清水典貞

Norisada Shimizu

月島環境エンジニアリング株式会社 取締役執行役員 技術本部 副本部長

1. はじめに

フロン類 (CFC, HCFC, および HFC) および PFC, SF₆ の放出は、地球のオゾン層破壊や温暖化に対する原因物質としてその対策が進められている。

オゾン層保護の問題は、他の地球環境問題に先駆けて検討が行われており、国際的枠組みであるウィーン条約が 1985 年に、オゾン層破壊物質 (CFC, HCFC, 臭化メチル, ハロン, 四塩化炭素他) の削減スケジュールなど具体的な規制措置を定めたモントリオール議定書が 1987 年に採択され、国際的にオゾン層破壊物質の生産および消費の削減が義務付けられた。更に、代替フロンとしての HFC 等 (HFC, PFC, SF₆) は、炭酸ガスを基準とした地球温暖化指数 (GWP) が数百から数万の値を持ち、1997 年の第 3 回気候変動枠組条約締約国会議 (COP3, 京都議定書) の結果、CO₂、メタン、N₂O に加えて、温暖化の規制ガスに指定され、2005 年 2 月に京都議定書が発効された。さらに、同年 12 月に COP11・COP/MOP1 が開催され、京都議定書の実施基盤を整備し本格始動した。

我が国においてもフロン類の回収および破壊等を義務付けた「特定製品に係るフロン類の回収および破壊の実施の確保等に関する法律 (フロン回収破壊法)」が 2002 年 4 月 1 日から施行され、先進国としての舵

取りが期待されている。特に、回収されたフロン類を安全かつ確実に処理する破壊技術が必須要求条件となっている。

当社では、有機塩素系廃棄物を燃焼処理して塩酸を回収する技術を応用し、全国に先駆け液中燃焼方式によるフッ素、塩素含有の廃液および廃ガスの燃焼処理装置を開発し、1992 年にその 1 号機として製造工程より排出される副生物である廃液および廃ガスの処理装置 (以下、フロン類破壊装置) をフロン製造工場へ納入した。その後、日本国内に 12 基、海外に 5 基を納入し、安全で確実なフロン類破壊装置として確立した。

その成果が評価され、第 30 回優秀環境装置の日本産業機械工業会会長賞 (2004 年) を受賞¹⁾。また、第 8 回オゾン層保護・地



図 1 フロン類破壊装置

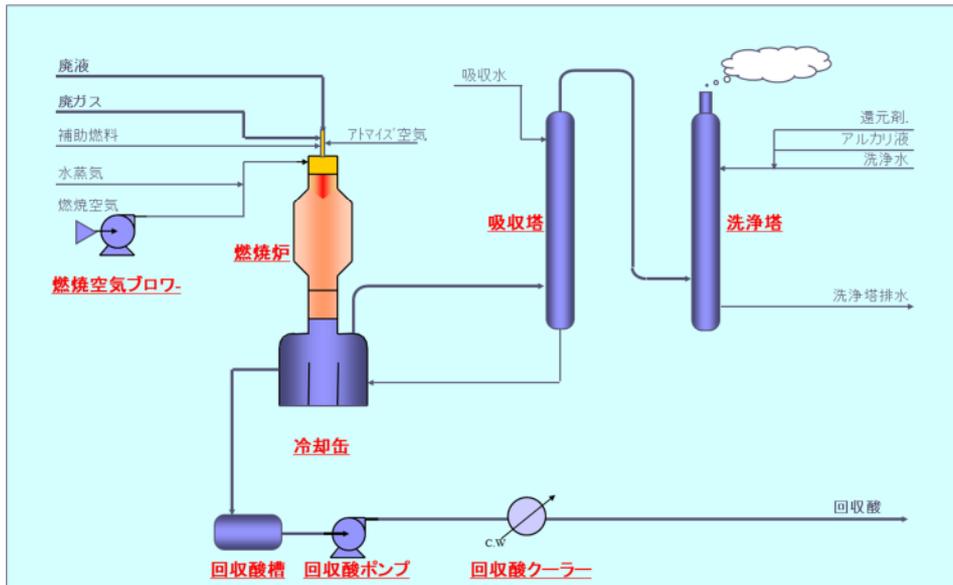


図2 フロン類破壊装置フローシート

球温暖化防止大賞では経済産業大臣賞（2005年）を受賞した²⁾。さらに、応用分野で、平成17年度資源循環技術・システム表彰で奨励賞（2005年）を続けて受賞した³⁾。

2. 装置の概要

本装置（図1）は、図2に示すようにフロン等フッ素含有廃液および廃ガスを燃焼分解し、フッ化水素および塩化水素を水溶液として回収するものである。

処理システムは、燃焼分解工程（燃焼炉）、ガス冷却工程（冷却缶）、酸吸収工程（吸収塔）および排ガス洗浄工程（洗浄塔）の4工程から成る。

本システムでは、フロン等フッ素含有廃液、廃ガスおよび補助燃料をバーナーに導き、所定量の空気と共に焼却する。バーナーは高速短焰バーナーを用いて高負荷燃焼を行っているため有機物は完全に分解され、塩素分はほとんどが塩化水素に、フッ素分はフッ化水素になる。

この燃焼ガスは、吸収塔から戻る希酸により満たされている冷却缶の液中に一気に噴出され、液体と燃焼ガス気泡との直接接触によって瞬時に冷却されると同時に、含有する塩化水素およびフッ化水素が吸収される。

冷却缶より出た燃焼ガスは吸収塔に導入され、塩化水素およびフッ化水素は、吸収水により希酸として回収され、冷却缶に戻される。

一方、吸収塔頂部より出る燃焼ガスは、更に洗浄塔にてアルカリ液で中和処理され大気に放出される。洗浄塔頂には塩化水素、フッ化水素等の除去用のアルカリ水溶液と、燃焼により一部生成される塩素に起因する次亜塩素酸ソーダを分解するための還元剤が供給され、塔底から洗浄塔排水として排出される。

2.1 燃焼分解工程

本工程は、難燃焼のフロン等フッ素含有

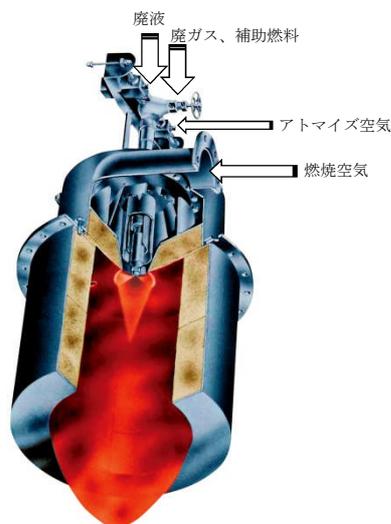


図3 ボルテックスバーナー説明図

廃液および廃ガスを特殊な設計の基に開発された燃焼炉により、高負荷燃焼および高分解効率を実現するものである。

(1) 高負荷燃焼バーナー

一般にフロン等は、難分解性であり発熱量が低いため、補助燃料と共に高温度による酸化分解が必要とされる。そのため、バーナーは廃液および廃ガスを補助燃料と共に供給し、極力小空間で効率良く燃焼して高温を得られる高負荷燃焼が可能であることが望ましい。

高負荷燃焼とは、極めて小さい空間で、燃焼を短時間に完結し熱エネルギーの供給を行うものであり、燃焼負荷が通常の場合の10倍またはそれ以上で燃焼が行われる。このような高い燃焼負荷を実現するためには、燃焼および廃液（廃ガス）と空気の混合および拡散を急速に行う必要がある。そのためには、燃焼および廃液（廃ガス）と空気の急速混合の他に、供給物が液体（燃料、廃液）の場合には、微細化が必要となる。当装置では、アトマイズ空気をを用い噴

霧微粒化（平均噴霧粒径 $\leq 100 \mu\text{m}$ ）する2流体噴霧ノズルを合わせ持った、「ボルテックスバーナー」を使用してこれを実現している。

図3にその説明を示した、液体燃焼（廃液）を噴霧微粒化すると同時に燃焼用の空気と共に急速な旋回流を与えて短時間に燃焼が完結するので、炎が非常に短い。これにより、燃焼負荷は $38\text{GJ}/\text{m}^3/\text{h}$ ($9\text{Gcal}/\text{m}^3/\text{h}$)程度となり、バーナー一部にて難燃性のフロン等の処理物はほとんど酸化分解が完了する。さらに、完全燃焼を達成するには燃焼炉チャンバーとしての燃焼空間が必要となるが、高負荷バーナーを用い、短時間で燃焼を完結するので、炉内で高温状態での滞留時間（燃焼時間）を有効に利用できる。

本装置では、燃焼炉内でのガス滞留時間は、 $1,200^{\circ}\text{C} \sim 1,450^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にて1~2秒としている。

実際の運転では、HCFC, HFC(HFC-134a, HFC-407c, HFC-32, HFC-125, HFC-134a), PFC(C_2F_6 , C_6F_{14}), SF_6 等の破壊効率は99.99%以上という結果が得られた。

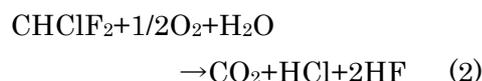
(2) 燃焼反応

一般に、フロン類は、補助燃料の存在下で空気をを用いて燃焼させる。代表的な燃焼反応は以下の通りである。

CFC-12



HCFC-22



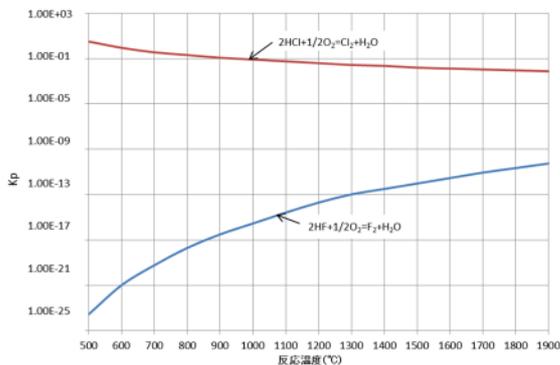
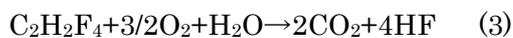
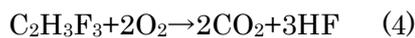


図 4 ハロゲンガス生成反応の平衡定数 4)

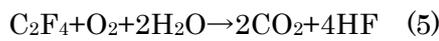
HFC-134a



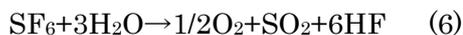
HFC-143a



PFC



SF₆



上記の通り、ほとんどのフロン類は、水素がハロゲンの数より少ないかまたは無いものが多い。そのため燃焼反応には酸素はもとより、水蒸気の介在が必要となってくる。

一般には、補助燃料の燃焼により生成される水蒸気で補われるが、PFCs等の処理の場合は、 $F > H$ で反応が不完全となり未燃のフッ素化合物が生成または残留する。この未燃物の生成または残留を防ぐためには、十分な酸素濃度以下においてある程度過剰の水蒸気（または水噴霧）添加を行なう必要がある。

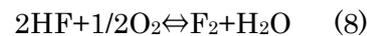
そこで、当社は以下を設計基準とし破壊

効率を向上させた。

- 1) バーナー部の燃焼空気過剰比（空気比）を 1.2 以上とし、かつ燃焼炉排出燃焼ガスの残存酸素濃度を 3vol%以上とする
- 2) 補助燃料の調整により燃焼炉排出燃焼ガス温度を 1,200~1,450°Cとする
- 3) 炉内滞留時間を 1 秒以上とする
- 4) ハロゲンに対し適切な水蒸気分圧を持つようにする

なお、一定温度に保つために補助燃料の供給量および燃焼空気量を自動制御することにより、処理物の変動に対応している。

炉内では上記反応の他に以下の反応により極微量の塩素、フッ素等のガスも生成する。



この反応の平衡定数 K_p を調べると、図 4 のようになる。これから、 Cl_2 は低温が生成し易いので、高温での燃焼が望ましい。一方、 F_2 の生成は逆の温度傾向を示すが、 K_p のオーダーが 10 桁以上も小さいため、 F_2 の生成はほとんど無視できる。

しかし、塩素は、微量ではあっても水に吸収し難いので洗浄塔でアルカリにより吸収するが、次亜塩素酸ナトリウムが副生し、これが強力な酸化性を示すため装置材質の高級化や還元剤の添加が必要となる。なお、前述の水蒸気添加による燃焼ガス中の水蒸気分圧を上げる操作は、平衡上、塩素低減効果もある。

2. 2 ガス冷却工程（液中燃焼法）

本装置において、燃焼炉排出ガスは、冷却缶の水の中に一挙に噴出され、液体と燃焼ガス気泡との直接接触によって瞬時に冷却

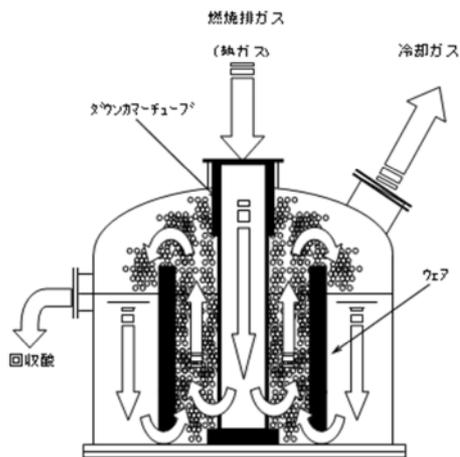


図 5 冷却缶構造図

される。この方式を液中燃焼法という。

冷却缶の構造は図 5 に示す通りである。

燃焼炉より下方に燃焼ガス吹込み管（ダウンマニチューブ）が冷却缶の液中に挿入され、缶体の内部には燃焼ガス吹込み管と同心的に円筒状のウェアが設けられている。燃焼ガス吹込み管下部より液中に噴出された燃焼ガスは、無数の気泡となり、蒸発水蒸気とともに燃焼ガス吹込み管とウェアとの間を上昇する。

このとき生ずるエアリフト効果により、液は燃焼ガス吹き込み管周壁面を上昇し、上部で燃焼ガスおよび水蒸気と分離し、ウェアの外側を流下し、再びウェア下部に設けられた孔よりウェア内部に入る（液の自然循環）。

燃焼ガスは、このウェアと念用ガス吹込み管の間を通過する間に液の蒸発のために必要な潜熱を液に与え、燃焼ガス自体は温度が降下して缶上部のガス出口より缶外に放出される。

高温燃焼ガスは、直接液中に噴射され、無数の微細な気泡となって液中を浮上するためにその伝熱面積は莫大なものとなる。

このように高温ガスと液が直接接触するために、極めて高い熱交換率が得られるのが特徴である。

更に、上記のように、高温燃焼ガスは直接液中に噴射され、無数の微細な気泡となって液中を浮上するため、ガス冷却効果と同じく、燃焼ガス中に含まれるフッ化水素や塩化水素の水への吸収効果が高い。

また、これらの熱交換は、ウェアを上昇する間の非常に短時間の間に完了するため一般の焼却設備で指摘される燃焼ガスの冷却過程で生じるダイオキシン類などの痕跡有害物質の生成がほとんど無いこともこの装置の大きな特徴である。

2. 3 酸吸収工程（吸収塔）

冷却缶を出るガスはまだフッ化水素および塩化水素分を含むので、これは別に設けた吸収塔に導きフッ化水素、塩化水素を吸収する。吸収塔には泡鐘塔ないし充填塔が使用され、気液向流接触により水吸収が行なわれる。吸収塔はオーバーフローにて前段の冷却缶の補給水として戻り、回収酸として回収される。

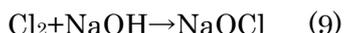
2. 4 ガス洗浄工程（洗浄塔）

前述 2.1 燃焼分解工程で生成する塩素（反応式(7)）は水に対する溶解度が低く冷却缶および吸収塔では完全には吸収除去できない。

従って、燃焼ガスは大気に放出する前に、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ液で洗浄してこれらの有害ガスを除去し、同時に酸吸収工程で吸収しきれなかった微量の残存塩化水素、フッ化水素等も中和洗浄する。洗浄塔には吸収塔と同様、泡鐘塔

または充填塔が使われ、気液向流接触によりアルカリ液を用いた化学吸収が行われる。

なお、水酸化ナトリウム水溶液中では塩素は不均一化し、水溶液中で次式のように次亜塩素酸ナトリウムを生成する。



これらは、洗浄設備の構造材料であるFRP等の樹脂層と反応して設備を腐食させる原因となる。従って、亜硫酸ナトリウム等の還元剤を添加して以下のように分解し設備の腐食を防ぐ。



以上の洗浄塔での管理は、pH測定により苛性ソーダ供給量を、ORP(酸化還元電位)測定により還元剤供給量を自動または手動制御としている。

これら排水は、必要に応じてCa系薬剤を用いた水処理設備で処理された後放流される。

3. 成果

3.1 性能

フロン類破壊装置の第1号機納入以降の性能実績は、顧客要求値を全て満足しており、当社の長年のノウハウに基づく高負荷バーナー、液中燃焼、酸回収、除害などの技術をフロン類の分解に適用し、難分解性物質であり、ハロゲン化ダイオキシン類の発生が懸念されるフロン類を安全かつ確実に分解できた。分解率としては前述通り99.99%以上が達成されており、痕跡痕有害物質であるダイオキシン類の発生も廃棄物処理法で規定される値より十分低い値である。すなわち、ダイオキシン類については、

液中燃焼の効果により、排ガスおよび排水では全て客先要求値の1/10~1/100以下の値が得られており、十分安全に処理が行われている。

また、フロン類破壊装置は、基本的には定期点検を除く連続運転(年間稼働時間8,000時間程度)が可能であり、定常時は自動制御で運転が行われるため、特に異常が発生しない限り計器盤を監視するのみで、特別の操作は不要である。

3.2 独創性

本装置は、1965年頃より弊社が独自に開発し改良を続けてきた液中燃焼方式の採用と、難燃物とされる有機塩素系廃棄物の燃焼技術と塩酸回収技術の応用のもとに開発された装置であり、当社の長年のノウハウとフッ素系廃棄物を扱う場合に特有な材質、構造、設計上のノウハウの組み合わせが生かされ、10年以上の運転実績をもっている。特に、本フロン類破壊装置に関わる特徴は以下の通りである。

- 1) 液中燃焼法の採用による安全・確実分解が可能
- 2) フッ化水素の耐性に優れた耐火物の選定
- 3) 燃焼炉外壁(シェル)のフッ化水素、塩化水素に対する耐性に考慮
- 4) 塩酸、フッ化水素酸の飽和条件下における冷却缶および吸収塔、洗浄塔の耐性に考慮した材料を使用

3.3 経済性

本装置は、小空間で多量の燃焼熱量を実現できる高負荷燃焼バーナーをフロン等フッ素含有廃液および廃ガスの燃焼処理に応

表 1 他フロン破壊装置比較⁵⁾

破壊処理方法	処理方法	フロン類供給量 kg/h	他廃棄物	助燃剤	破壊温度 ℃	滞留時間 秒
ガス化溶融炉	混焼炉	1.43	一般廃棄物	コークス	1500	8
ロータリーキルン	混焼炉	<5	産業廃棄物	A重油	850以上	4
二段階燃焼法半ガス化焼却炉	混焼炉	11	廃タイヤ	灯油	1050	2以上
セメントキルン	混焼炉	5~	(セメント)	石炭	1000以上	8
石灰焼却炉	混焼炉	27	(石灰)	コークス	1000以上	7
炉内分解型液中燃焼法 (当社装置)	専焼炉	10~ 300以上	—	A重油、 LNG他	1200以上	1以上
バーナー部分分解型液中燃焼法	専焼炉	5~15	—	LPG	1200以上	1以上
高周波プラズマ法	専焼炉	100	—	電気	—	2
マイクロ波プラズマ法	専焼炉	2	—	電気	—	0.5以上
アークプラズマ法	専焼炉	10	—	電気	—	0.12以上
TiO ₂ 触媒法	専焼炉	1	—	電気	440	1500h-1
加熱蒸気反応法	専焼炉	10	—	電気	850~900	1.8

用したものであり、高効率でコンパクトな燃焼処理装置である。

フロンの破壊設備としては国内では表 1 に示すように都市ごみガス化溶融炉、ロータリーキルン、二段階燃焼法半ガス化溶融炉、セメントキルン、石灰焼成炉などのように、本来の焼成目的物に微量同伴させて混焼する設備と、本装置に代表される液中燃焼炉、高周波・アーク・マイクロ波プラズマ炉、触媒燃焼炉、加熱蒸気反応炉などの専焼設備があげられる。この中で、混焼による方法は、製品あるいは処理物への混入許容量から特殊な場合を除き処理物に対し多くても数%程度しか混入できず、定常、効果的な処理法としては難しい面がある。一方、専焼設備ではあってもバーナー部分分解型液中燃焼法や各種プラズマ法、触媒法および加熱蒸気反応法による設備はその処理量が小さく、唯一高周波プラズマ炉の 10kg/h が報告されている程度である。プラズマトーチは大型になるとプラズマの安定性が問題となりこの程度の規模までが経済的な大きさと考えられる。これに対し、当社液中燃焼設備（炉内分解型液中燃焼法）は大容量処理が可能であり、200~300kg/h もしくはそれ以上の規模も可能であり、1

基当たりの処理能力も国内最大を誇る。また、国内でのフロン類破壊量は当社装置による処理が大半を占めているのが現状である。

大容量処理設備とすることで単位処理量当たりの設備コストや運転コストのメリットが大きくなり、また排ガスや排水の処理も効果的に行うことができる。

フロン類の破壊設備として当社方式の液中燃焼法は、設備の安定性、処理の完全性、処理物組成や処理量の変動への柔軟性などから、現状最も効果的な方法と考えられる。

燃焼温度が 1,200~1,450℃と高温でかつ、高負荷燃焼させるため、エネルギー効率（HFC 等）は約 0.4~0.7kg/kW と若干低い、高周波プラズマ法に比べ 2~3 倍以上、大容量の空気で希釈する触媒法に比べ 10 倍以上の値であり、さらに、主な設置場所はフロン製造工場等のため可燃性廃液および廃ガスとの混焼となるケースが多く、この場合フロン等の破壊によるエネルギー増分はほとんど発生しない。

4、おわりに

本装置は、1992 年フロン類破壊装置とし

て開発、納入し、その後の数多くの経験により安定、安全な設備として完成した。

今後、フロン類の回収が徹底化されるに従い、単一成分で回収することが困難になり、フロン類や他のハロゲン化有機物等の混合物として回収されることが予想される。すなわち、雑種、雑多な回収フロン類を一括に効率良く破壊するには、設備の安定性、処理の完全性、処理物組成や処理量の変動への柔軟性に優れた当社液中燃焼方式による処理法が、最も有効と考えられる。

応用分野としては、現在規制されていないフロン類やそれ以外のフッ素系化合物（ NF_3 , SF_6 等）も同様の処理方法または本装置を応用することにより十分対応可能である。

オゾン層破壊物質の一つである大量のフロン類を、一元化した設備により安全に破壊することは地球環境保全のため必須の事項であり、将来的にも期待できる設備と考える。

参考文献

- 1) (社)日本産業機械工業会主催、経済産業省後援、第30回優秀環境装置、63-77(2004)
- 2) 日刊工業新聞社 主催、経済産業省・環境省 後援、オゾン層・気候保護産業協議会、第8回オゾン層保護・地球温暖化防止大賞、6-7(2005)
- 3) (財)クリーン・ジャパン・センター、資源循環技術研究発表会講演論文集、第13回別添(2005)
- 4) Materials-oriented
Little Thermodynamic database MALT for Windows with gem and CHD, National Institute of Advanced Industrial

Science and Technology

- 5) 経済産業省製造産業局オゾン層保護等推進室、環境省地球環境局環境保全対策課フロン等対策推進室、フロン回収破壊法、フロン類の破壊に関する運用の手引き、第5版(2003)