研究論文

オンサイト型プラズマフロン分解装置の開発

大野 誠^{*, **}・小澤 泰裕^{**}・水野 彰^{***}・小野 泰蔵^{*, ****}

要 旨

大気中に放出されたフロンはオゾン層の破壊や地球温暖化を招く。こうした地球環境への影響を抑止するための措置として、フロンの回収、移送、無害化処置が行われている。すなわち、回収業者がフロンをボンベに回収し、そのボンベを破壊業者まで陸送し、無害化処理する。こうしたフロンの集約処理過程には移送に伴う危険性や費用が発生する。一方、その場で分散処理する方法があれば、移送に伴う危険性がなく、またその費用も削減され、安全かつ総合的にコストを下げる事が可能になる。本研究では、分散処理が可能なオンサイト型フロン分解装置を開発した。具体的にはアークプラズマを用いた分解装置の最適化と電極の長寿命化を検討し、装置重量が400kgのオンサイト型装置の開発に成功した。さらに、アークプラズマの欠点である電極の消耗を最小限に抑え、電極を交換せずに長時間安定してフロンを分解することを可能とした。また、環境省の排ガス・排水基準値もクリアし、ダイオキシン類が発生しないことも確認した。

キーワード：フロン、分解装置、プラズマ、オンサイト、オゾン層破壊

1. はじめに

優れた冷媒特性を有するフロンは、広くエアコン等の冷媒として利用されている。食品の保存、輸送が可能になり、快適な現代生活に欠かせない存在となっている。一方、フロンは適切な回収が行われずに大気中へ放出されると、オゾン層を破壊するなどの地球規模での環境問題を起こすものとしてクローズアップされている。

特に塩素を含んだフロン類（CFC、HCFC）は、大気中で分解すると塩素ラジカルというオゾンに触媒的に分解する化学種を生成し、オゾン層の減少をもたらす¹⁾。オゾン層の減少は、地上に到達する有害紫外線の量を増加させるために生態系に重大な影響をもたらす。また、オゾン層を破壊しないように設計し開発された塩素を含まない代替フロン（HFC）も、二酸化炭素の数千倍の地球温暖化効果があるために、地球規模での気温上昇、それに伴う海面の上昇や自然災害の発生など新たな地球環境問題を提起している。

こうしたことを背景に日本では、オゾン層保護法等に基づき、塩素を含んだフロンの段階的削減を行っている。また、平成13年4月から家電リサイクル法に基づき、家庭用冷蔵庫やエアコンの冷媒、平成14年4月からフロン回収破壊法に基づき、業務用冷凍空調機器やカーエアコンに使用されている冷媒の回収が義務付けられた。現在、回収されたフロン類は、国の許可を受けたフロン類破壊業者により分解処理されている^{2, 3)}。

こうした施策にもかかわらず、業務用冷凍空調機器のフロンの回収率は、30%弱⁴⁾と低水準にとどまり、未回収のフロン放出によりオゾン層破壊や地球温暖化が懸念されている。そのため、回収率を60%まで引き上げることを目標とした改正フロン回収破壊法が、周知期間を経て平成19年10月1日に施行されることになっている。それに伴い、フロンの回収量も現在よりも2倍程に増えると予想される。

現在、登録された破壊業者は全国で約80ヶ所あり、回収フロンは陸送され、集められて無害化処理される。改

*名古屋工業大学大学院都市循環システム工学専攻 Makoto OHNO, Taizo ONO

2007年1月17日受付

**アサダ(株) Makoto OHNO, Yasuhiro OZAWA

2007年2月8日受理

***豊橋技術科学大学エコロジー工学系 Akira MIZUNO

****(独)産業技術総合研究所中部センター Taizo ONO

正フロン回収破壊法が施行されると、フロンの回収量が増え、現在の処理施設での能力では足らなくなる。したがって、その分のフロンの分解処理装置が必要となる。

フロン回収用ポンベは、液化したフロンを90%以上充填した状態で、周囲温度が58℃になると破裂し、フロンが大気中に噴き出す危険性がある⁵⁾。したがって、真夏の炎天下でのフロンを充填したポンベの移送は、十分な管理のもとに行わないと逆にフロンを大気に出すことになる。移送による危険性をなくすためにも分散処理が必要になる。

これらの理由により、本研究では分解装置を小型化し、オンサイトでフロンを分解する装置を開発した。本研究で提唱するフロン無害化までのフロー図を図1に示す。フロンを集めて処理するのではなく、分散処理することによりフロンを安全に処理できるだけでなく、移送費用がなくなり、総合的にコストを下げる事が可能となる。例えば、自動車の解体業であれば、車のフロンを回収しながらその場で分解処理することができれば、フロン回収時のフロンのリークもなくなり、安く処理できる。また、アメリカや中国のような広大な地域では、フロンを回収し移送することはコストが高くなり、小型の分解装置が有利となる。

フロンの分解技術として、燃焼法、セメントキルン法、プラズマ法、触媒法、過熱蒸気分解法等が研究され、分解装置として稼動している⁶⁾。アークプラズマで使用する直流電源は近年小型化されてきており、耐久性が高く、安価であり、プラズマの制御も比較的簡単である。我々は以上の観点から、アークプラズマ分解法の装置を製作し、分解条件、耐久性など種々の検討を行った。

図2に示すように回収されているフロンは、HCFC

回収量

(出典:経済産業省)

図2 平成16年度業務用冷凍空調機器から回収されたフロンの種類別の割合

が約8割を占めており、そのほとんどがフロン22である。したがって本研究ではフロン22の分解を最適化し、以前自動車用に使っていたフロン12についても検証した。さらに、アークプラズマの欠点である電極の消耗を最小限に抑え、電極を交換せずに長時間安定してフロンを分解するための検討を行った。さらに排ガス等については、環境省の基準値をクリアし、ダイオキシン類が発生しないことも確認した。

2. 実験方法

2.1 実験装置及び分析方法

アークプラズマ装置のトーチ部は電極部とガス導入配管部から構成される。図3にトーチ部(直径15cm, 長さ20cm)の断面図を示した。トーチ部の電極は銅製の陽極ノズルと電極中心にハフニウムを埋め込んだ銅製の陰極よりなり、両電極間にはプラズマガスとして供給される窒素ガス配管が装備されている。電極には直流電源が接続され、それぞれ冷却配管がなされている。プラズマジェットが形成される分解処理空間は、処理すべきフロンとともに水蒸気及び空気を送り込むための貫通孔を有し、それぞれのガス配管に接続され

図1 従来のフロン無害化処理と本研究との比較

図3 プラズマトーチ断面

た構造となっている。

窒素などのプラズマガスは陽極ノズルの中心孔から下向きに噴出され、陰極と陽極ノズルの電極間に供給される。直流電源から印加された電圧により陰極と陽極ノズルとの間でアークが発生し、そのアークにプラズマガスを通すことにより、分解処理空間にプラズマジェットが形成される。このプラズマジェットにフロンとともに水蒸気と空気を供給することによってフロンが分解される。

電源としては、最大出力電流値80Aのプラズマ切断機用の直流電源（Panasonic PF80）を使用した。排ガス中のフロン量の測定は、キャピラリーカラム（DB-624 1.4 μ m $\times$ 60m）を装着したガスクロマトグラフ質量分析計（Shimadzu QP-5050）で行った。

フロン分解率は、次式で算出した。

$$\text{フロン分解率} = \left(1 - \frac{\text{排ガス中のフロン量}}{\text{フロン注入量}}\right) \times 100$$

一酸化炭素の測定は赤外線式ガス濃度測定装置（Shimadzu CGT-7000）を用いて行った。

2.2 フロン分解最適化実験

フロン分解最適化実験は、図4に示したフロン分解のフロー図にしたがって行った。フロンの分解は、プラズマトーチ部に発生させたプラズマの周りの約2000℃の高温部にフロンと水蒸気と空気を注入することにより行った。

化学式(1)で表されるようにフロン22の分解反応では、水、酸素が変数となる。したがって最適化実験は、プラズマの大きさの影響に加えて、水蒸気と空気の影響について行った。

環境省『フロン類の破壊に関する運用の手引き』⁷⁾では、フロン分解率の基準を99.9%以上と設定しているが、我々は本装置の安全性を高めるためにフロン分解率の目標値を99.99%に設定し、この目標を達成するための最適化条件に関する実験を行った。本最適化実験で求めた条件でのフロン分解率及び生成する排ガス中のフロン含有率については最終的に外部分析機関に依頼して行った。

2.2.1 プラズマの大きさの影響

アークプラズマ法では、直流電源の電流値及びプラズマガスの流量を変えることによって、プラズマジェットの大きさを自由に制御できる。直流電源の電流値すなわちプラズマジェットの大きさが与えるフロン分解率の影響を調べた。

予備実験よりフロン22の分解処理速度を2 kg/hに設定し、この処理速度で分解条件を検討した。

2.2.2 水蒸気と空気の影響

2.2.1と同じくフロン22の処理速度を2 kg/hに設定し、実験を行った。直流電源の電流値は、2.2.1で求めた最適値（50A）を用い、この条件下で水蒸気と空気の混在比がフロン分解に与える影響を調べた。

2.3 電極の消耗

銅製の陽極ノズルと分解処理空間との間にステンレス製の腐食ガス逆流防止体を設けた。フロン分解処理時に分解処理空間で発生する腐食性ガスを、この腐食ガス逆流防止体でプラズマジェットを絞り込むことにより、腐食性ガスが陽極ノズル側へ逆流して陽極ノズルに接触するのを防止し、電極の消耗を防ぐ。

この腐食ガス逆流防止体の穴の大きさを変えたときの陽極ノズルの消耗時間を測定し、穴の大きさを最適化する実験を行った。

実験はフロン22を2 kg/hの処理速度で処理し、2.2

図4 フロン分解フロー図

で最適化した条件（直流電源の電流値：50A、窒素ガス流量：12ℓ/min、水蒸気量：12ml/min、空気流量：10ℓ/min）で行った。

2.4 排ガス・排水組成の確認実験

フロン分解装置では、フロンを分解した時に発生するフッ化水素や塩化水素の処置が問題となる。フロンの分解によって生成したこれらの強酸性ガスの無害化は、化学式(2)に示したようなアルカリ性の消石灰による中和反応で行った。

ここで生成した排ガスと排水を採取し、外部分析機関に依頼し、このような有害物質を出さないことを確認する実験を行った。その測定項目は、環境省の『フロン類の破壊に関する運用の手引き』にしたがって、排ガスについては、CO濃度、HF濃度、HCl濃度、排水については水素イオン濃度、フッ素化物イオン濃度、クロム含量、ニッケル含量とした。さらに一般的にダイオキシン類は燃焼過程と排ガス処理過程において不完全燃焼物から生成することが知られており⁸⁾、塩素を含んだフロンが不完全燃焼した時にダイオキシン類を発生させることが懸念されるので排ガス、排水、固形廃棄物の全てについてダイオキシン類濃度の測定を同様に外部分析機関に依頼して行った。フロン12も同様に分解実験を行い、分析を行った。これらの分析は、JISに準拠した測定方法で行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 プラズマの大きさ

写真に開放空間でのプラズマの発光状態を示す。電源の電流値を上げるとプラズマジェットの発光部が大きくなり、分解処理空間の温度が上がる。温度が上昇するに伴い、フロンの分解率も上がっていくことが容易に想定される。

図5にこのプラズマトーチの電圧と電流の関係を示

写真 プラズマジェットの発光部

図5 電流と電圧の関係

す。電源の垂下特性により電流値の上昇に伴い電圧値が減少することが判る。

フロン22の分解処理速度を2kg/hに設定して分解実験を行った結果を図6に示す。

電流値の増加に伴い高い分解率を達成できることが判った。50A以上の電流値であれば、分解率99%以上で、2kg/hのフロンを分解処理することが可能であった。

フロン回収現場では、一般的に内容量20kgのボンベが使われる。このボンベで一日に処理するためには、少なくとも2kg/hの処理能力（2kg/h×10時間=20kg）が必要である。プラズマの大きさを調整することで分解率99%までは達成できることが判った。さらに目標の分解率99.99%を達成するために実験を3.2で行った。

3.2 水蒸気と空気の注入量

水蒸気と空気の注入量の最適化を行った。化学式(1)よりフロン：水蒸気：酸素 = 1 : 1 : 0.5である。フロンは難分解性の物質であることから、不完全燃焼した物質を出さないようにするためには水蒸気を少し過剰にする必要がある。空気量も、一酸化炭素の発生をおさえるためやはり過剰にする必要がある。図7に水気と分解率の関係、図8に水蒸気と一酸化炭素の関係を示した。空気の注入量は、10ℓ/minで一定とした。

図7, 8より、フロンと同時に注入する水蒸気量の最適範囲は、11～13ml/minと判った。その量より少ないとフッ化水素を生成するために必要な水素と酸化

図6 プラズマの大きさと分解率の関係

図7 水蒸気と分解率の関係

図8 水蒸気と一酸化炭素の関係

に必要な酸素が十分に供給されず、不完全燃焼し、分解率が下がり一酸化炭素の濃度が高くなると考えられた。逆に水蒸気の量が適量よりも多すぎると、プラズマの温度を下げることになり、同じく分解率が下がり、一酸化炭素の濃度が高くなることが考えられた。

図9に空気と分解率の関係、図10に空気と一酸化炭素の関係を示した。水蒸気の注入量は、10ml/minで

図9 空気と分解率の関係

図10 空気と一酸化炭素の関係

一定とした。

図9, 10より、フロンと同時に注入する空気量の最適範囲は、8～12 l/minであった。その量より少ないと二酸化炭素を生成するために必要な酸素が十分に供給されず、分解率が下がり一酸化炭素の濃度が高くなると考えられた。逆に空気の量が適量よりも多すぎると、プラズマの温度を下げることになり、分解率が下がり一酸化炭素の濃度が高くなることが考えられた。フロンと一緒に注入する水蒸気と空気の量を最適化することによってフロンの分解率を上げ、一酸化炭素の濃度を下げることが可能であることが明らかとなった。これらの条件を設定することによって最終的にはフロンの分解率99.99%を達成することができた。

今回の実験で得られたフロン分解装置の設定条件をまとめ、表1に示した。

3.3 電極の消耗

アークプラズマ法によるフロンガスの分解処理装置では、陽極ノズルが短時間で腐食して消耗してしまうため、長時間安定した分解処理（分解反応）を行うことが難しい⁹⁾という問題がある。その原因は、フロンを分解した強酸性かつ腐食性ガスの一部が、フロンの分解処理空間から電極側に逆流し銅製の陽極ノズルに接触するためである。陽極ノズルは導電性及び熱伝導性から銅製のものが最適であるが、強酸性のガスに腐食されやすいという欠点がある。ノズルの消耗を少なくするために銅製の陽極ノズルと分解処理空間との間に腐食ガス逆流防止体を設けた。

腐食ガス逆流防止体におけるプラズマジェット絞り込み穴は、小さすぎると腐食ガス逆流防止体でプラズ

表1 フロン分解装置設定条件

方 式	アークプラズマ
電 源	三相 200V
処理能力	2kg/h (HCFC22 分解時)
分解率	99.99%
分解温度	2,000℃以上
水蒸気供給量	11～13ml/min (HCFC22 分解時)
空気供給量	8～12l/min (HCFC22 分解時)
消費電力 (プラズマ発生)	4kW
外形寸法	1500×930×1526 mm
重 量	400kg

マジェットが細くなり、フロンを分解するのに必要なエネルギーを失ってしまう。逆に絞り込み穴が大きすぎると腐食性ガスが陽極ノズル側に逆流する量が増え、ノズルの寿命を短くしてしまうことが予想される。

この腐食ガス逆流防止体の穴の大きさを最適化する実験を行った結果を表2に示す。

腐食ガス逆流防止体の穴径がφ 5 mmでは、分解率が99%しかなく、消耗テストに進めることができなかった。また、穴径φ 6 mmでの陽極ノズルの消耗具合の判断は、電源の電圧値が変動し、分解率99.99%を維持できない時点を寿命と判断し、それまでの時間を消耗時間とした。穴径φ 7 mmでは、分解率99.99%を5時間維持することはできたが、陽極ノズルに明らかに逆流したと見られる付着物があつたので、それまでの時間を消耗時間とした。

穴の径をφ 6 mmにすることによってフロンの分解率を低下させることなく、陽極ノズルの寿命を延ばすことができた。穴径が小さいと、プラズマが絞られて分解率が低下し、逆にφ 6 mmより大きいと、陽極ノズルの寿命が短くなった。

表2 腐食ガス逆流防止体穴径実験結果

腐食ガス逆流防止体 穴径(mm)	陽極ノズルの消耗時間(h)
φ 5	分解率 99.99 に達成せず
φ 6	30
φ 7	～5

腐食ガス逆流防止体は、長時間（100時間程度）の使用において熱による変形があるので、交換できる設計にした。このような構造にすることでランニングコストの増大を防ぐことができる。

分解率99.99%で30時間以上、安定してプラズマジェットを発生することが可能となった。

プラズマトーチの構造をシミュレーションすることによりさらに寿命を延ばすことが可能であると思われるが、今後の検討課題である。

3.4 排ガス・排水・ダイオキシン類等の分析結果

フロン12、22を分解した時の排ガス、排水、ダイオキシン類の分析結果を表3に示した。排ガス、排水、固形廃棄物のいずれの測定項目においても、分析値は環境省の基準を下回り、本装置によるフロンの分解が安全に行えることが確認できた。

ダイオキシン類は、塩素が含まれているフロンを燃焼した後、冷却温度が、300℃で再合成することが知られている^{10, 11)}。外部分析機関で測定した結果、排ガス中にはダイオキシン類が0.0000022ng-TEQ/Nm³含まれているが、この数値は環境省の排出基準の1/10000であり、極めてダイオキシン類の発生量が低いことが確認できた。一方、排水及び固形廃棄物中に含まれるダイオキシン類の量も環境省の排出基準1/1000程度であり、圧倒的に少ないことが判った。

今回開発した装置は重量400kgであり、リフトを使えば容易に移動できる。したがって、フロン回収現場に持ち込み、オンサイトでフロンを安全に分解できる

表3 排ガス・排水・ダイオキシン類の分析と環境省の基準

測 定 項 目		CFC	HCFC	環境省の基準
		R12	R22	
排 ガ ス	フロン分解率 (%)	>99.99	>99.99	>99.9
	フロン含有率 (ppm)	4	5	<15
	CO 濃度 (ppm)	60	<10	<100
	HF 濃度 (mg/m ³ N)	<10	<10	<100
	HCl 濃度 (mg/m ³ N)	<0.9	<0.9	<5
排 水	水素イオン濃度	6.4	8.1	5.8～8.6
	フッ素化物イオン濃度 (mg/ℓ)	6.4	5.0	≤8
	クロム含量 (mg/ℓ)	<0.1	0.82	≤2
	ニッケル含量 (mg/ℓ)	<0.05	0.06	≤0.1
ダ イ オ キ ン 類	排ガス (ダイオキシン類濃度) (ng-TEQ/Nm ³)*	0.0000022		≤1
	排水 (ダイオキシン類濃度) (pg-TEQ/ℓ)	0.072		≤10
	固形廃棄物 (ダイオキシン類濃度) (ng-TEQ/g)	0.0043		≤3

*2,3,7,8- 四塩化ジベンゾジオキシン (TeCDD) の量に換算した数値

ようになった。

4. ま と め

本研究では、アークプラズマを用いたオンサイト型のフロン分解装置を開発することを目的として、処理装置の最適化と電極の長寿命化について研究した。本実験で得られた成果をまとめると以下のとおりである。

- 1) プラズマ電源の出力と空気、水蒸気の注入量を最適化することによりフロン処理速度が2 kg/h (20kg ボンベを1日で処理が可能) で分解率99.99%を達成することができた。
- 2) 分解によって生じる腐食性ガス(HCl, HF)による電極の消耗を腐食性ガス逆流防止体で抑制することにより電極の寿命を長くすることが可能となった。
- 3) 環境省の『フロン類の破壊に関する運用の手引き』に記載されている排ガス・排水の排出基準値をクリアすることができ、ダイオキシン類が発生していないことが判った。
- 4) 装置重量が400kgで、オンサイト型として使用可能でフロンを安全かつ安定的に処理することができる小型装置の開発に成功した。

フロン回収破壊法が改正されるに伴い、フロンの回収量が増え、このような分散型のフロン分解装置の需要が大きくなると見られる。今後オンサイト型のフロン分解装置が国内外で稼動することにより、フロン回収率が

上がり、結果として大気中に放出されるフロン量が減少し、地球環境の保全に寄与することが期待される。

謝辞：本研究は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)地域コンソーシアム研究開発事業の一環として研究したものをさらに事業化に向けて研究したものである。ここに記して、感謝の意を表します。

文 献

- 1) M.J.Molina, F.S.Rowland ; Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, 249, p.810-812, 1974.
- 2) 水野光一；オゾン層破壊に関する対策技術－成層圏オゾン層破壊と地球温暖化にかかわるフッ素化合物－, *環境技術*, **30**, (2), p.87-88, 2001.
- 3) 環境省；平成17年度環境白書, ぎょうせい, p.54-63, 2005.
- 4) 日本工業新聞社編；地球環境2006年7月号, 日本工業新聞社, p.24, 2006.
- 5) 冷媒回収推進・技術センター編；冷媒回収処理技術, 日本冷凍空調設備工業連合会, p.66, 2002.
- 6) 通商産業省基礎産業局オゾン層保護対策室；特定フロン等の破壊技術に関する手引き, p.3, 2000.
- 7) 経済産業省製造産業局オゾン保護等推進室, 環境省地球環境局環境保全対策課フロン等対策推進室；フロン類の破壊に関する運用の手引き第6版, p.32-33, 2006.
- 8) 公害防止の技術と法規編集委員会；公害防止の技術と法規(ダイオキシン類編), 丸善, p.210, 2000.
- 9) 木下幸一, 森棟隆昭；アークプラズマによるフロン分解特性, *日本機械学会論文集*, **66**, (646), p.1494-1500, 2000.
- 10) 堤井信力, 小野茂；プラズマ気相反応工学, 内田老鶴圃, p.227, 2000.
- 11) 竹内順；プラズマによるフロン分解, *プラズマ・核融合学会誌*, **73**, (9), p.941-945, 1997.

Development of an On-site Plasma-induced Degradation Device for Freon

Makoto OHNO, Yasuhiro OZAWA, Akira MIZUNO, Taizo ONO

ABSTRACT

Freon discharged in the atmosphere has a global warming effect and when destroyed by photoreaction in the stratosphere it causes ozone depletion; therefore the emission of freon should be minimized. The most common practice for minimizing emissions is to collect the freon, pressurize it into a cylinder, transport it to processing facilities and then convert it so that it is harmless to the environment. However, there are some disadvantages in the above processes, for example leakage of freon, explosion of pressurization cylinders, and transportation costs. With this background we designed an on-site plasma-induced degradation device from the point of view of cost and safety. All the conditions for degradation are optimized, such as making the electrodes long-lived. We succeeded in reducing the size of the degradation system to a weight as low as 400 kg for the whole system. In addition, we achieved stable operation for up to 30 hrs without having to exchange the electrodes. Moreover, we confirmed that the regulations set by the Ministry of Environment for exhausted gases and effluents were satisfied.

Key Words : Freon, Decomposition, Plasma, On-site, the ozone layer