アークプラズマによるフロン分解特性* (フロン 12 の分解基礎特性)

木下 幸一^{*1}, 森 棟 隆 昭^{*2}

Characteristics of CFCs Decomposition by DC Arc Plasma (Fundamental Properties of CFC12 Decomposition)

Koichi KINOSHITA^{*3} and Takaaki MORIMUNE

^{*3} Shonan Institute of Technology, Dept. of Mechanical Engineering,
1-1-25, Tsujidoh Nishi-Kaigan, Fujisawa, Kanagawa, 251-8511 Japan

We have experimentally evaluated applying the DC arc plasma reactor apparatus to decompose the chlorofluorocarbons (CFCs). The CFC 12 is mixed with Ar gas as a plasma operating fluid and CFC 12 is destroyed in plasma high-temperature atmosphere. In our study, the effects of plasma input power, CFC 12 concentration, plasma temperature and CFC 12 injection method to plasma on CFC 12 decomposition rate have been put into consideration. We found that (i) the maximum decomposition rate of 87% is obtained by (Ar+CFC 12) mixing plasma method, (ii) the decomposition rate of 97% is obtained by using CFC12 direct injection method to plasma jet, and (iii) the decomposition rate is improved by using the reaction pipe installed at the wake of plasma jet. Also discussed is the harmless treatment of by-products in the decomposed gas, as well as the nomination of harmful products associated with practical application.

Key Words: CFCs, Arc Plasma, Argon, CFCs Decomposition Rate, CFCs Injection Method, Harmless Treatment of By-Products

1. まえがき

揮発性有機物質の処理は世界的にも深刻な問題の1つといえる。特にフロン(CFCs)によるオゾン層破壊はさらに深刻な問題であり、南極のオゾンホールは毎年拡大している。1995年末で5種類の特種フロンが製造中止となったとはいえ、今なお、カーエアコン、電気機器の冷媒等に使用されている。これまで燃焼法⁽¹⁾⁽²⁾、超臨界水法⁽³⁾、触媒法⁽⁴⁾、プラズマ法⁽⁵⁾などがフロン分解における中心的技術となっているほか、パルスコロナ放電⁽⁶⁾による揮発性有機物質処理実験も行われている。

この中で高周波プラズマ法や焼却炉燃焼法は現在稼働しているものの代表的な処理技術である。また2001年度に家電リサイクル法が施行されるにともない、産業界においても家電リサイクル実証プラントによりフロンの回収処理実験が行われている⁽⁷⁾。しかし、少量のフロンを回収し処理する場合には、さらに低コストで安全、簡易な分解方式が期待される。そこで本研究ではアークプラズマ法を用いたフロン分解技術に着目した。従来、アークプラズマ法⁽⁸⁾⁽⁹⁾では放電電力を数kWとしてフロン12の処理が行われているが、主として計算により解析した結果を報告しており、基礎分解特性に不明な点があった。これより本研究では、放電電力を1kW程度としたアルゴンアークプラズマ発生装置におけるフロン12分解特性と分解時のプラズマ特性、分解に適したフロン12注入方法および分解後の副生成物とその処理について検討を加えた。

* 原稿受付 1999年7月9日。

^{*1} 正員, 湘南工科大学大学院 (〒251-8511 藤沢市辻堂西海岸1-1-25)。

^{*2} 正員, 湘南工科大学工学部。

E-mail: kinoshita@mech.shonan-it.ac.jp

2. フロン分解装置の構造と実験方法

2.1 フロン分解装置の構造 図1にフロン分解装置概略を示す。この分解装置は Ar プラズマを発生させるジェネレータ部、プラズマによるフロン 12 の分解処理を行うリアクター部、分解後の排ガスを通す排気通路部、また有機塩素系物質が発生した時に処理が可能なチタニウム系触媒と活性炭を充填した触媒層から成っている。リアクターは 20cm 角の立方体型で SUS304 より製作されており、リアクター側面にはプラズマジェットの観察が行えるよう観察窓が取り付けられるほか、分光分析実験時には光ファイバーを取り付けられる仕組みとしている。Ar プラズマ中で分解されたフロン 12 はリアクター排気通路部の配管を通り触媒層を経てポンプにより外部へ排出される。実験時には、分解後の排ガスがリアクター外部へ漏出しないようにリアクター内は -30mmHg 程度の圧力となっている他、分解装置全体がドラフトチェンバ内に設置されている。

Fig.1 Experimental apparatus for CFC12 decomposition by DC arc plasma

図2にアークプラズマジェネレータ概略を示す。陽極には水冷式銅ノズル（ノズル径 $d=3\text{ mm}$ ）、陰極にはトリウム入りタングステン棒 ($lc/dc=8.3$, $dc=3\text{ mm}$) を使い、プラズマ作動流体である Ar ガス (12 l/min, 20°C) をトーチ部内へ流入して、両極の接触法によりプラズマを発生させる。電源には直流電源 (60V、60A) を使用しており、実験では最大入力電力 1.2kW 程度としている。なおジェネレータ陽極とリアクター部はテフロンにより電気絶縁されている。

2.2 ジェネレータの特性 ジェネレータの電圧電流特性を図3に示す。フロン 12 分解の有無に関わらず電圧値の増加により電流値が減少しており、アーク放電プラズマの特徴である右下がりの垂下特性⁽¹⁵⁾が確認された。低濃度のフロン 12 の分解においては

Fig. 2 Plasma Generator

Ar プラズマのみの電圧電流値とあまり変化はない。

Ar プラズマのみとフロン 12 分解時における電極の冷却水出入口の温度測定を行った結果より冷却した熱量を求め、電力に換算した値を図4に示す。ジェネレータ冷却のために消費される電力は入力によらずほぼ一定であり、入力電力の 50~70% であることがわかる。また後述する 2 種類の分解法の変化による違いはないことが確認できた。なお陰極部を冷却した熱量は陽極の場合と比較してきわめて少ないことがわかった。

Fig. 3 V-A relation of plasma generator

Fig. 4 Heat balance of plasma generator

2.3 分解実験の方法と条件 分解するフロンは冷媒として使用頻度の高いフロン 12 (CCl_2F_2) であり、Ar と混合した後の濃度を 1000~3000ppm (0.065~0.194 g/min) として分解実験を行った。ガス分析にはガスクロマトグラフ (TCD, ECD) を使用するとともに、検知管により簡易分析を行なった。また実験では、反応室側面に設置した光ファイバーでプラズマ光を集光し、分光器に導いて各スペクトルにおける光強度を光電子増倍管に通してペンレコーダーに記録した。

まず基礎実験としてフロン 12 の分解時のプラズマの安定性、連続運転の可能性を検討するとともにフロン 12 の供給方法として図 5 に示す 2 つの注入方法を用いて実験を行った。すなわち、フロン 12 を Ar ガスと混合させ、トーチ部内に流入して Ar のプラズマ化と同時に高温のプラズマ中でフロン 12 を分解する方法 (混合プラズマ分解法) と、ノズル出口にステンレスの細管 ($\phi 2$) を 4 本設置しプラズマジェットへ 4 方向からフロン 12 だけを注入して分解を行う方法 (プラズマジェット直接注入分解法) である。この直接注入法では注入管からプラズマジェット中へのフロン 12 の噴出し速度は、フロン 12 濃度 1000~3000ppm の場合、プラズマジェット上の注入部の温度を 300K とすると注入各管で約 $1.6 \times 10^{-2} \sim 4.8 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ であった。

Fig. 5 Plasma torch (CFC12 injection methods)

なおノズル出口とリアクター後方の排気出口との距離が 100mm 程度のスペースがあるためにリアクター内壁のふく射の影響を受けてプラズマの温度が降下

すると考え、陽極銅ノズル出口から 15mm 後方の位置よりステンレス管 (図 1 上の塗り潰し部) を排気出口方向へ設置した実験も行っている。このステンレス管上から排気出口部方向にガス温度測定を 3 箇所 (30, 200, 300mm) に K 熱電対を設けており、反応管を設置しない場合、排気出口部 (ノズル出口より約 215mm) のみに K 熱電対を設けた。

3. 化学平衡計算による分解生成物の推定

フロン分解実験に先立ち、高温場でのフロン 12 分解時の平衡濃度を平衡計算プログラム STANJAN で推定した。計算では、Ar 中のフロン 12 濃度を 1000, 2000, 3000ppm として計算を行った。図 6 に計算結果の例としてフロン 12、1000ppm の場合の化学平衡組成を示す。なお、図 6 では Ar を省略している。

フロン 12 の各濃度における平衡組成を比較すると、フロン 12 濃度により成分のモル率の違いは見られたものの傾向は一致しており、3600K 以上においては、C、F、Cl の 3 原子に分解される。3600K 以下では固体炭素 (C(S))、3000K 以下では四フッ化炭素 (CF_4)、塩素 (Cl_2) などの生成が見られる。また、フロン 12 の濃度増加によりフロン 13 (CClF_3) の濃度が増加し、フロン 12 は分解しきれずに残る結果となった。なお、この結果は従来の神沢ら⁽⁸⁾による平衡計算の結果と同傾向を示している。

本装置による Ar プラズマの温度は、従来の結果⁽¹²⁾において電流値を 30A として、入力電力 16V, 17V のときそれぞれ約 4000K, 4500K という温度値が得られていることから、本実験での 1kW 程度の装置で少量のフロン 12 を解離するエネルギーは十分あると考えられる。

Fig. 6 Equilibrium composition of (Ar + CFC12)

4. フロン12注入時のプラズマの分光分析と温度特性

4.1 プラズマジェットの発光特性 実験では Ar プラズマジェットは、ノズル出口より青白く発光しており、プラズマへの入力増加に伴いプラズマジェット発光部も長く大きくなった。図 7(a)に混合プラズマ分解法の場合のプラズマ発光写真例を示す。フロン 12 が 1000ppm 含まれることにより、プラズマジェット発光部の後縁が青緑色に発光し、2000,3000ppm になるとさらに青緑色の部分が拡大することが観察された。これは分解時に塩素、フッ素などのハロゲンが陽極銅ノズルと反応し青緑色に発光⁽¹³⁾したものと考えられる。

図 7(b)にプラズマジェット直接注入分解法の場合のプラズマ発光写真例を示す。図 7(a)で見られたような青緑色の発光は肉眼では見られず、後縁部がわずかに赤味を帯びる程度であった。また入力電力増加に伴いジェット発光部が長く大きくなるが、混合プラズマ法と比較するとプラズマジェットの発光部の長さは短くなったことから、混合プラズマ分解法とプラズマジェット直接注入分解法では再結合終了位置が変化すると考えられる。

Fig.7 Photographs of plasma jet

4.2 プラズマ分光分析 この実験では、プラズマの高温領域中でフロン 12 が解離し、C, Cl, F がプラズマジェット中に存在することになる。これを確認するために C, Cl, F, Ar および W の線スペクトルが混在する 390~610nm の波長範囲で分光分析を行った。

混合プラズマ分解法によるフロン 12 分解時の相対強度分析例を図 8(a)に示す。Ar のみのプラズマの場合、非常に安定していた波形は、フロン 12 を分解した場合、図 8 (a) に示すように波形の乱れが生じるが、C, Cl, F のスペクトルが確認できたことからフロン 12 の分解が行われていること、またタングステンのスペクトルが確認できたことから陰極部のタングステンが消耗していることが推察された。

プラズマジェット直接注入分解法の場合 (図 8(b))、C, Cl, F 等のスペクトルは確認できなかった。この理由は、ジェットとともにフロン 12 は高速で流れるためジェット発光部中では分解されなかったためと考えられる。また陰極部に使用している W のスペクトルも確認されなかった。これより直接注入分解法ではプラズマ作動流体は Ar だけであり、電極消耗が生じないと言える。

(a) Mixing method

(b) Direct injection method

Fig.8 Spectroscopy

4.3 プラズマの温度特性 図9に入力電力とプラズマジェット後縁部における温度の関係を示す。温度測定点は、ノズル出口より $l/d=5$ の位置としており、温度測定には W-Re 高温熱電対を使用した。なお、リアクター内壁面のふく射の影響を考慮して計算しており、得られた温度はおおよそ 1200~4200K である。Ar のみのプラズマを測定して得られた温度に比べ、混合プラズマ分解法の場合、得られた温度は上昇し、プラズマジェット直接注入分解法の場合には温度が低下傾向を示した。混合プラズマ分解法はトーチ部内において Ar とともにフロン12の一部がプラズマ化しており、ノズル出口以後の再結合終了位置が後方となって温度は高温となった。一方、プラズマジェット直接注入分解法では、フロン12がノズル出口で注入されるために再結合終了位置がノズル出口に近くなり温度が低く測定されたと考えられる。このことは、前述の図7(a), (b)からもプラズマジェットの発光部の変化が確認でき、また後述するように同じ入力電力で比較すると、混合プラズマ法による分解率が高くなることに対応する。なおフロン12を分解する際、以下に示すような吸熱反応⁽¹⁴⁾が生じる。

しかし本実験では、フロン12の分解流入量が少ないためプラズマジェットの温度への影響は少ないものと考えられる。

Fig. 9 Relation between input power and temperature of plasma jet

5. フロン12の分解実験

5.1 フロン12分解率の定義 本実験では、ガスクロマトグラフの分析結果より次式の分解率を求める。

$$\text{フロン12分解率 } Dr = \left(\frac{(\text{CFC})_0 - (\text{CFC})_1}{(\text{CFC})_0} \right) \times 100 \quad (\%) \quad \dots\dots\dots(2)$$

式(2)で $(\text{CFC})_0$ 、 $(\text{CFC})_1$ はそれぞれフロン12分解前後のガスクロマトグラムより得られたフロン12濃度値である。

5.2 フロン12注入法の比較検討 図10に混合プラズマ分解法とプラズマジェット直接注入分解法を用いた場合の分解率の比較を示す。いずれの注入方法においても入力電力増加に伴いフロン12の分解が進む。混合プラズマ分解法の場合、入力電力950Wで最高分解率87%であるが、電極の消耗によってプラズマは不安定となり、950W以上ではプラズマの連続作動は困難であった。なお、電極の消耗による塩化タングステン(WCl_6)や塩化銅(CuCl_2)の粉末が実験後配管内に確認された。一方、プラズマジェット直接注入分解法では、フロン12をノズル出口のプラズマジェットに直接注入するため、ジェネレータのプラズマ発生には直接の関係はなく、プラズマは安定している。そのため連続運転も可能で電力も1.2kW程度まで入力可能であり、フロン12の最高分解率は97%であった。

以上よりプラズマジェット直接注入分解法を用いれば、入力電力1.2kWで最高分解率97%が得られ、電極消耗もなくプラズマの作動が安定で、分解時には連続運転が可能であることがわかった。

Fig.10 Relation between input power and decomposition rate using two methods of CFCs injection

5.3 反応管設置によるフロン12分解率の向上

フロン12を分解するには入力電力上昇すなわちプラズマの温度を上げることが必要であると考え、ノズル

出口15mmの位置から出口方向へ2つの異なる内径をもつステンレス製反応管（内径 $d_1=8\text{mm}$, $d_2=16\text{mm}$ ）を設置し、分解後の排ガスを通過させた。図11に反応管を設置したときの入力電力とフロン12分解率との関係例を示す。反応管を設置することで低入力電力時においても高分解率が得られており、最高分解率は内径 $d_1=8\text{mm}$ のとき99%であった。このことから反応管を設置することでプラズマの温度降下を防ぐ結果となったといえる。なお、フロン12濃度が2000ppmの場合にも同傾向の結果が得られている。図11において反応管内径 $d_2=16\text{mm}$ の場合に、入力電力増加にともない分解率が低下しているが、これは、陰極タングステンを $lc/dc=13.3$ と通常より長くとしたために、プラズマがトーチ部内で発生し、ジェットの温度が低下して分解率が減少したものと考えられる。なお、長時間運転した場合、反応管 d_1 においては、内径が小さいため高温流中の耐熱性に問題が生じた。

Fig.11 CFC12 decomposition in case of using reaction pipe

6. 副生成物とその処理

6.1 副生成物の処理装置 分解実験を行う際に、フロン12はハロゲン化合物であることからプラズマによりフロン12が分解された後に再びフロン12に再結合することや、有害な副生成物が生成することなどが考えられることから無害化処理する必要があるといえる。廃棄物焼却炉によるフロン12分解実験⁽¹⁰⁾においても、フロン類や微量のクロロホルム、塩化水素、フッ化水素等が煙突部などで検出されている。水野⁽⁵⁾らは、高周波プラズマ法を用いて水蒸気とフロンを混合し分解した場合の副生成物の処理を行っている。また関口ら⁽⁸⁾⁽⁹⁾はアークプラズマ法においてフロン12を分解する際に添加剤として H_2 , O_2 および水蒸気

を用いることで副生成物を処理している。

本研究では水に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混入した処理器を用いて、分解後の副生成物抑制の検討を行った。排ガス処理器はリアクター排気通路部と触媒層との間に設置してある。これはノズル出口付近で水を添加した場合、電極損傷を引き起こす恐れがあることから、電極より距離を置いて排気通路部の後方で処理を行なうものである。この処理器内で水に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混ぜ合わせ、分解ガスをバブリングすることにより電離し活性化されたフロン12と水の総括反応式(3)⁽⁵⁾⁽⁹⁾により生成された HCl と HF が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応することにより無害化される状況を実験的に検討した。

処理器は HCl , HF の発生を想定し腐食を防ぐ⁽¹¹⁾ためフッ素樹脂製であり、熱変形を防ぐため冷却されている。

6.2 無害化処理実験の結果 分解後の副生成物の処理を行うために、水(500cc)と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (25g)を混合させた水溶液の入った排ガス処理器中にガスを通過させる実験を行った。図12に処理器出入口の排ガスのガスクロマトグラム例を示す。処理器入口においては、#1(空気+Ar)、#2(フロン12)、#3(ジフルオロジメチルシラン)、#4(塩素分を含まない化合物)が確認された他、微量の副生成物が確認された。これに対し、処理器出口では、入口で検出されていた微量生成物は認められず、フロン12濃度も減少する結果となった。

(a) Inlet of treatment vessel (b) Outlet of treatment vessel

Fig.12 Gas chromatograms (ECD)

また検知管を用いて分析を行った結果を表1に示すが、HF、四塩化炭素、テトラクロロエチレンは出口では検出されておらず、HClも4から0.8ppmへ減少した。以上のようにプラズマにより少量のフロン12を解離・分解した後、Ca(OH)₂の水溶液中において後処理を行うことでHCl、HF等の放出を抑制することが可能であった。しかし、少量のフロン12を分解しているためフロン12が水に吸着・溶解する可能性も考えられ、今後この点も検討する必要があるといえる。

Table 1 Results of analysis by detection tube

	Inlet of Vessel	Outlet of Vessel
HF	75ppm	ND
HCl	4ppm	0.8ppm
Carbon tetrachloride	0.8ppm	ND
Chloroform	1ppm	ND
Tetrachloroethylene	5ppm	ND
Trichloroethylene	10ppm	ND
1-1-1 trichloroethane	N D	N D
Polyvinyl chloride	N D	N D

ND : Non Detected

7. まとめ

本研究では、アーク放電プラズマを用いたフロン12分解装置の特性を検討することを目的として、分解装置の基礎特性、フロン12の供給分解方法および副生成物の処理方法を考察した。フロン12分解方法として混合プラズマ分解法は、高分解率が得られるが、高電力入力ではプラズマの連続発生が困難であり、分解時には電極消耗を引き起こす。一方、プラズマジェット直接注入分解法の場合、プラズマは安定で分解時には入力電力にかかわらず連続運転も可能であり、入力電力1.2kWで最高分解率97%が得られた。これより本研究ではプラズマジェット直接注入法をフロン12

供給方法として適当であると判断した。

またジェット後縁部に反応管を設置することでプラズマ温度降下を防ぎ、分解率はさらに上昇した。なお、プラズマ中でフロン12を分解した後に、副生成物が生成されることから、水とCa(OH)₂の混合液中で排ガス処理を行った結果、副生成物の処理が可能であることを確認した。

終わりに本実験に協力した当時湘南工科大学生の黒田篤君、糸賀宏明君、和泉尚君ほか5名に感謝する。

参考文献

- (1) 浦野・加藤, 高温ガス, 34-2(1997), 19-24.
- (2) 岩崎, 高温ガス, 34-2(1997), 25-30.
- (3) 佐藤・ほか5名, GERF 研究報告書H5~H7, 通産省工業技術院資源環境技術総合研究所, 34-38.
- (4) 佐々木・ほか4名, 機械学会第6回環境シンポジウム集, 96-4(1996), 254-257.
- (5) 水野・ほか9名, 機械学会第5回環境シンポジウム集, 95-23(1995), 200-203.
- (6) T. Yamamoto et al., IEEE Trans. Ind. Applicat., Vol.28, No.3 (1992) 528-534.
- (7) 福本, 機械学会誌, 101-960(1998.11), 850-85.
- (8) 神沢・関口, 化学工業, (1993.3), 204-209.
- (9) 関口・神沢, 化学工学論文集, 19-5, (1993), 925-927.
- (10) 占部・ほか7名, 東京都清掃技報, 22, (1997), 3-14.
- (11) (社)産業環境管理協会, 大気汚染対策の基礎知識, (1995), 丸善.
- (12) 森棟・塚越, 機論, 60-570, B(1994), 687-692.
- (13) 野村・小林, 基礎からの化学, (1990), 数研出版.
- (14) 浦野, 季刊化学総説, 11(1991), 144-158.
- (15) 赤崎・ほか3名, プラズマ工学の基礎, (1996), 産業図書.