

溶融塩による有機ハロゲン化合物無害化処理装置

Molten Salt Waste Disposal Equipment for Organic Halogen Compounds

東海林 裕一

SHOJI Yuichi

程塚 正敏

HODOTSUKA Masatoshi

山本 恵一

YAMAMOTO Keiichi

水酸化ナトリウム(NaOH)などのアルカリの溶融物(溶融塩)は、地球温暖化の原因の一つとされている特定フロンやPFC(PerFluoroCarbon)などに代表される有機ハロゲン化合物を、ダイオキシンなどの有害物を副生せずに分解できる。ハロゲンは溶融塩中に無機塩として取り込まれるため、塩酸やフッ酸などの強酸の生成がなく、それらによる装置腐食も発生しない。東芝は、溶融塩による特定フロン、PFC、揮発性有機化合物(VOC: Volatile Organic Compounds)などの有害物の無害化を実験的に実証し、更にフロンを対象とした分解処理装置の製品化を行い、1~2 kWhの電力と2.8 kgのNaOHで1 kgのCFC 12(ChloroFluoroCarbon 12)を処理できる、1トン/年の処理能力を持つフロン処理装置を試作した。

Molten alkaline salts, such as sodium hydroxide, can decompose organic halogen compounds represented by chlorofluorocarbons (CFCs) and perfluorocarbons (PFCs), which cause global warming, without generating any harmful by-products such as dioxins. Since halogenous elements can be incorporated in the molten salts as inorganic salts, equipment corrosion by strong acid does not occur.

Decomposition of substances such as CFCs, PFCs, and volatile organic compounds (VOCs) was experimentally proved, and CFC processing equipment was commercially developed. This processing equipment can decompose 1 ton of CFC12 per year. To decompose 1 kg of CFC12, 1 to 2 kWh of electric power and 2.8 kg of sodium hydroxide are required.

1 まえがき

オゾン層の破壊や地球温暖化など地球規模の環境破壊問題解決のため、特定フロン、PFC及び有害なハロゲンを含むVOCのような有機ハロゲン化合物の製造と使用は既に規制されているが、これまでに製造されたものの分解処理による無害化が急務となっている。特定フロンなどの有機ハロゲン化合物は極めて安定であり、分解過程でダイオキシン類などの有害物質を生成しやすく、完全な分解が困難である。

燃焼をはじめとして種々の処理方法が提案されているが、いずれの方法も有機ハロゲンを分解して塩酸やフッ酸などにした後にアルカリで中和するというプロセスを経るため、有害な副生成物の発生対策と処理設備の腐食対策が課題であった。

溶融塩は固体の無機塩を数百度で溶融したもので、アルカリを形成する金属イオンと酸を形成する非金属イオンからなる化合物である。広い使用温度範囲、大熱容量、高溶解度、低粘性で化学的に不活性などの特色を持っており、熱媒体や化学反応媒体として利用され、アルミニウム電解や燃料電池に応用されている。

また、NaOHなどのアルカリの溶融物も広義の溶融塩に含まれ、溶融アルカリを主体とする溶融塩は安価なうえに、広範な反応媒体として常圧で使用でき、有機ハロゲン化合物

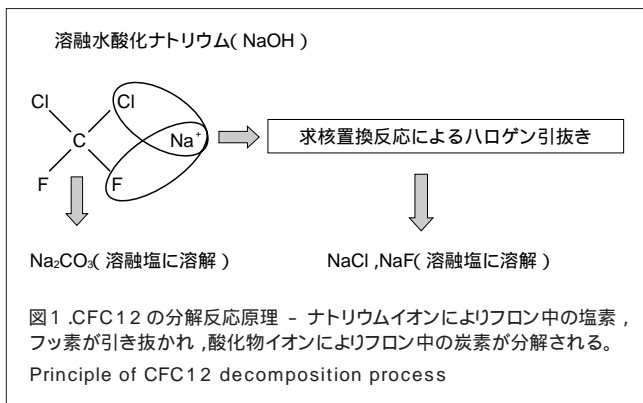
の分解などに利用することができる⁽¹⁾⁽²⁾。この分解反応ではハロゲンは直接無機塩となるため、有害な副生成物も生成されない。各種有機ハロゲン化合物に関する溶融塩による分解処理実験結果と、開発した溶融塩フロン処理装置の概要を以下に示す。

2 原理と特長

溶融塩中ではNaOHはイオン化し、ナトリウムイオンと水酸基となっている。このナトリウムイオンが、有機ハロゲン化合物中のフッ素(F)や塩素(Cl)に代表されるハロゲンを求核置換反応で引き抜き、塩化ナトリウム(NaCl)やフッ化ナトリウム(NaF)のような無機塩に分解し、炭素(C)も無機塩である炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)として分解する。フロンに対しての分解原理を図1に示す。

NaOHは融点が318.4℃と溶融塩としては低く、粘性係数も3.3 mPa/s(650℃時)と水と同程度に低い。溶融塩としてNaOHを使用することで、燃焼と比較してはるかに低い温度で有機ハロゲン化合物で分解が可能で、また粘性が低いので、ガス化した有機ハロゲン化合物を気泡の形で溶融塩に注入することができる。特長を以下に示す。

(1) 化学反応による分解であり、ダイオキシンのような有



害物を副生しない。

- (2) ハロゲンは分解して直接無機塩となるので, 強酸の生成がなく, 中和処理が不要であり, 設備を腐食させるおそれがない。
- (3) 化学反応なので不燃性化合物や難燃性化合物の処理が可能である。

3 熔融塩による有機ハロゲンの分解

有機ハロゲン化合物と総称される物質は多種多様である。ここでは, 特定フロンの中で特に分解しにくいCFC12, PFCの代表として四フッ化炭素(CF₄), VOCの代表として四塩化炭素(CCl₄)などの有機塩素化合物に対して行った試験結果を紹介する。

試験は実験室規模装置を用いて行った。試験装置は, SUS 316製円筒容器に1 kgの熔融塩を収納できるもので, 電気炉の均熱部で加熱する構造となっている。分解反応は発熱を伴うために, 温度制御をしやすくする目的で処理対象のガスは窒素(N₂)をキャリアガスとして希釈し, 内径6 mmの散気管から注入した。処理前後のガスをガスクロマトグラフィで分析し, 式(1)で分解率を求めた。

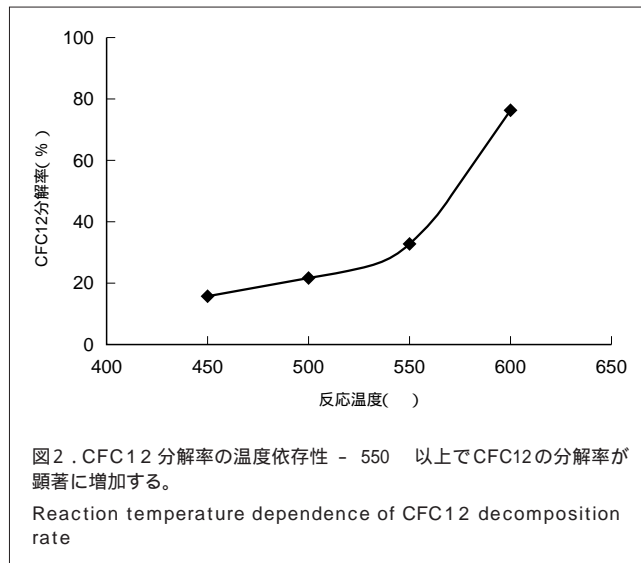
$$\text{分解率} = [1 - (\text{分解後濃度}) / (\text{分解前濃度})] \times 100 (\%) \quad (1)$$

3.1 フロン(CFC12)の分解試験

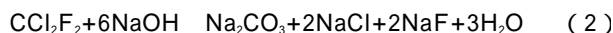
フロン濃度, 供給流量, 熔融塩の温度を変えて分解試験を行った。フロン濃度を5 vol%, 供給流量を500 ml/minとしたときのフロン分解率の温度依存性を図2に示す。600 で分解率は80%近くに達しており, 熔融塩の温度が高いほど分解率が上がることがわかる。

排ガスをガス質量分析器(GC-MS)で分析し, 微量の3種類のフロン類(C₂Cl₂F₄, C₂H₃F₃, C₂H₄F₂)の副生を検知したが, 他のハロゲン化合物は検出されなかった。これらのフロンに関してはCFC12より分解しやすいため, 多段処理すれば完全分解が可能である。

熔融塩中に捕捉(ほそく)したClとF量を化学分析により



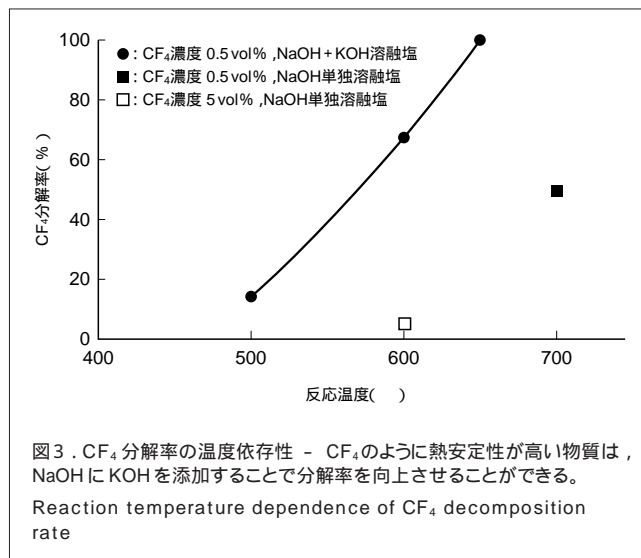
評価した結果, Clの78%, Fの74%が捕捉されていた。分析誤差を考慮すると, 既報²⁾の値とほぼ一致し, CFC12の分解が下記の反応式で表せることが確認された。



3.2 CF₄の分解試験

CF₄は難燃性で, 特定フロンと比較して熱的に安定しており分解しにくい物質である。熔融塩による分解試験はCF₄の濃度, 熔融塩温度及び熔融塩の種類を変数として行った。分解試験結果を図3に示す。

NaOH単独の熔融塩での分解率は反応温度700でも50%程度と低いが, NaOHより反応性が高い水酸化カリウム(KOH)を混合して用いることで分解率は顕著に改善し, 650でほぼ完全に分解する。難分解性の化合物に対しては熔融塩の種類を適宜選択して用いることで分解性能を向上することが可能であり, このことがこの方式の大きな特長

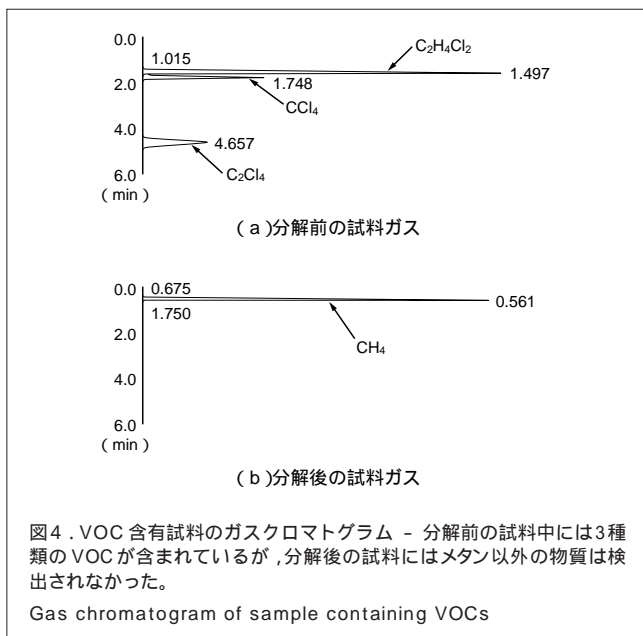


であることを確認できた。

3.3 VOCの分解試験

土壌汚染などで問題となっているVOCとして次の3種類を混合したのに対し分解試験を行った。すべてClで置換されている CCl_4 、炭素二重結合を持つ1,2-テトラクロロエチレン(C_2Cl_4)、水素(H)とClが結合しているジクロロエタン($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$)の3種である。濃度は1vol%で、溶融塩はNaOHである。

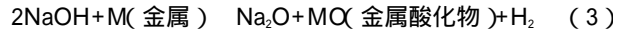
入口及び出口ガスをガスクロマトグラフィで分析し、図4に示すように、出口ガスの分析結果には各物質に対応するピークは認められず、混合した場合でもほぼ完全に分解できることを確認した。図で出口ガスに見られるピークはメタンである。処理後のガスに含まれる成分をGC-MSにより詳細に調べたが、有機塩素化合物は検出下限値(0.05ppm)以下であり、十分に無害化されていた。塩素化合物がフッ素化合物に比べて、溶融塩で分解しやすいことが実証された。



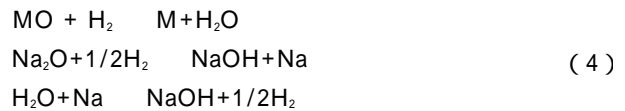
いが、散気口1か所当たりの注入量には上限がある。したがって、散気口には所定の処理量を得るために適した数量と配置がある。

散気口の数量と配置の検討には極力実機に近い条件が好ましいため、フロン処理機を試作して行った。なお、溶融NaOHは粘性が低いので、水を使った可視化が可能である。

4.1.2 溶融塩による容器材料の腐食 溶融NaOHとクロム、鉄、チタン、鉄合金などの金属との反応は式(3)により H_2 を発生して進行する。



しかし、ニッケルや銅ではこの反応に対して更に式(4)の反応が進行し、全体として反応が平衡すると考えられる。



これはNaOHの水溶液とは様相が異なり、水分や酸素(O)がない状態であれば鉄やステンレス鋼の使用も可能であることを意味する。溶融NaOHと金属との反応では温度の影響を強く受け、もっとも優れた耐食材であるニッケルも600以上では激しく腐食され、ステンレス鋼も600以上で腐食速度が速くなる⁽³⁾。したがって、容器材料の腐食に留意して運転温度を定める必要がある。

4.2 フロン処理機を試作

試作したフロン処理機を図5に示す。フロンの処理能力はCFC12の場合、1t/年である。CFC12は特定フロンの中でも特に熱分解しにくいものの一つであり、CFC12を処理できれば、他のフロン及び代替フロンは十分に処理可能である。そのため、試作機の処理対象をCFC12とした。

装置は原料塩溶融槽と溶融塩反応槽から構成される。固形NaOHは原料塩溶融槽で加熱溶融され、溶融されたNaOHは溶融塩反応槽に圧送される。溶融塩の移送後に原料塩溶融槽と溶融塩反応槽を接続する配管の温度を下げることで、フリーズシールを行うことができる。加熱手段は電気ヒータである。ヒータ容量は原料塩溶融槽が11kW、溶融塩反応槽が13kWであり、最高使用温度は原料塩溶融槽が500、溶融塩反応槽が700である。

製品機ではステンレス鋼の採用を考えているが、試験時の腐食による不要な H_2 の発生を抑えるために、各容器の材質は炭素鋼とし、ニッケルめっきを施した。金属腐食防止の観点から装置内部は不活性雰囲気とし、装置内は N_2 で置換したうえで運転を行った。

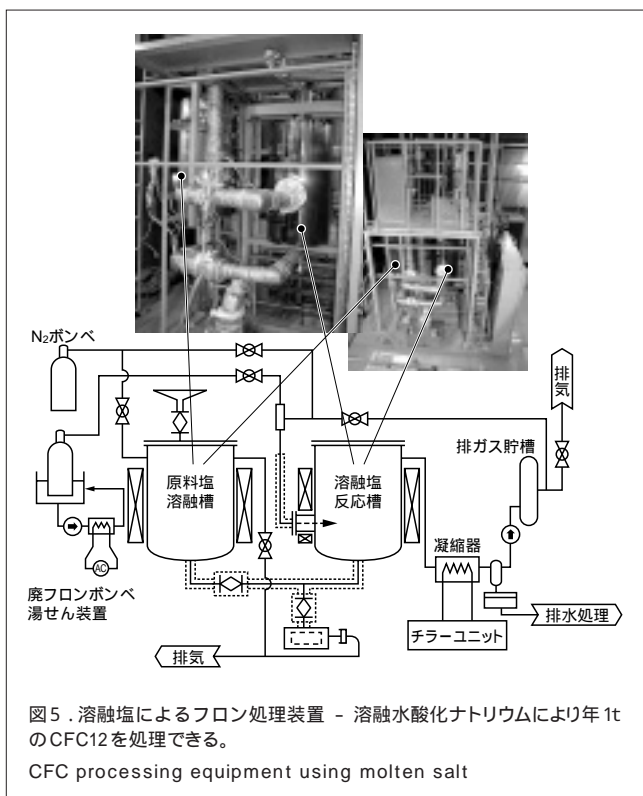
フロンは希釈・キャリア材として添加した N_2 により濃度調整が可能である。容器材料の腐食を避けるためには運転温度は低いほうが望ましいが、反応速度の低下から、分解率も

4 フロン処理機の開発

溶融塩による有機ハロゲン化合物の無害化処理装置の製品化にあたり、緊急性とハロゲンとしてCl及びFとを含んでいることから対象をフロンとした。課題と試作した装置に関し、以下に示す。

4.1 製品化にあたっての課題

4.1.1 処理量の大容量化 製品化を行うには実用上必要とされるレベルまで処理能力を向上させる必要がある。有機ハロゲン化合物は気化して散気管により溶融塩に注入するため、処理容量や処理速度は散気の方法に依存する。分解反応を高くするには溶融塩中の気泡径は小さいほど良



下がる。そのため、熔融塩反応槽から排出されたガスは入口に戻して循環運転することで、総合的な分解率を向上させる方式とした。分解されたフロン量に相当するフロンを供給することで連続運転が可能となる。この方法では未分解フロンを入口に戻すため、熔融塩反応槽でのフロン分解率が低くても使えるという利点がある。

装置完成後に原料塩溶解槽での加熱溶融試験、熔融塩反応槽への移送試験、N₂を使用した循環運転試験を行い、加熱能力などで所期の性能が得られることを確認し、循環運転に必要な運転条件などを把握した。

試験中に定期的にH₂発生量を測定し、400℃ではH₂発生が見られず、600℃でもわずかで腐食の問題がないことを確認した。

なお、装置の試作は東芝エンジニアリング 株 が担当した。

4.3 経済性

処理に掛かる主な費用は、熔融塩を高温に維持するためのエネルギー費と反応で消費されるNaOH費である。処理時は熔融塩反応槽しか運転せず、必要な加熱電力は放熱分のみなのでフロン1 kg当たり1 ~ 2 kWh程度であるが、フロン分解反応は発熱反応なので、分解時に必要な電力は更に低いものとなる。

熔融塩中でのCFC12の反応は式(2)で示されるので、1モルのCFC12に対し6モルのNaOHが必要であり、1 kgのCFC12

を処理するために必要なNaOHは1.98 kgである。NaOHの70%が消費されたレベルで交換するものとすれば、2.8 kgが必要となる。したがって、NaOH費を1 kg当たり50円、電気代を1 kWh当たり13円とすると、1 kgのCFC12の処理に必要な費用は166円程度であり、処理費の大幅な低減が可能である。

5 あとがき

熔融塩(熔融アルカリ)を使用することでフロン、PFC、VOCなどの有害あるいは難燃性の有機ハロゲン化合物をダイオキシンなどの副生成物を発生させずに分解できる、低コスト処理装置の実現見通しを得た。現在、試作した小型フロン処理機による試験を実施しているが、各種有害有機ハロゲンへの適用を図り、更なる処理能力及び経済性の向上を図っていく。

謝辞

装置開発にあたり、ご指導と助言をいただいた横浜国立大学 朝倉祝治 教授と同大学 蔵屋英介 技官に感謝の意を表します。

文献

- (1) 朝倉祝治, ほか. 熔融塩を用いた有害有機ハロゲン化合物の処理技術. 化学装置. 2, 2000, p.54 - 57.
- (2) 朝倉祝治, ほか. 熔融塩による有害有機化合物の無害化処理技術. OHM. 8, 2001, p.78 - 81.
- (3) 熔融塩・熱技術研究会編著. 熔融塩・熱技術の基礎. 東京, アグネ技術センター. 1993, 94p.



東海林 裕一 SHOJI Yuichi

電力・社会システム社 電力・産業システム技術開発センター 化学システム開発部 参事。廃棄物処理システムの開発に従事。原子力学会, 化学工学会, 電気化学会 会員。
Power and Industrial Systems Research and Development Center



程塚 正敏 HODOTSUKA Masatoshi

電力・社会システム社 電力・産業システム技術開発センター 化学システム開発部 主務。廃棄物処理システムの開発に従事。原子力学会 会員。
Power and Industrial Systems Research and Development Center



山本 恵一 YAMAMOTO Keiichi

電力・社会システム社 事業開発推進統括部 商品開発推進室 参事。原子力技術を応用した製品開発に従事。電気学会, 電気設備学会 会員。
New Business Promotion Div.