

固体アルカリ反応方式によるハロン分解処理法の開発

当社独自技術による温室効果ガス“ハロン”の分解処理

Development of Decomposition Method for Halon with Solid Alkali Reaction

New Original Method for Decomposition of the Global Warming Gas "Halon"

(エネルギー応用研究所 都市・産業技術G 産業エネルギー T)

ハロンはフロン類の一種であり、主として消火剤に用いられている物質であるが、地球温暖化やオゾン層破壊に対する大きな影響が報告されており、不要となったハロンを分解していく動きが高まってきている。

一方で、ハロンには燃焼を抑制する特性があるので通常の燃焼方式では分解処理することが難しい。今回、当社独自技術によりハロンを適切に分解処理する方法と装置を開発し、実証レベルのフィールド検証試験を行ったので報告する。

(Industrial Energy Team, Urban and Industrial Technology Group, Energy Applications Research and Development Center)

Halon is a type of fluorocarbon, mainly used in fire extinguishing agents. However, a significant impact on global warming or ozone layer destruction has been reported, and there has been an increasing movement to decompose halon that is no longer needed. On the other hand, Halon has properties to suppress combustion; therefore, it is difficult to decompose it using a normal burning method. We have developed a method and device for decomposition treatment of Halon using its unique technologies and conducted a demonstration-level field verification test.

1 はじめに

ハロンは消火剤として開発された化合物であり、水を使用できない場所の消火剤として、主としてコンピュータ室、電気室、駐車場などの消火設備に利用されてきた。しかし、ハロンは地球温暖化やオゾン層破壊への影響が大きいため1994年から製造が禁止されている(使用は可能)。さらに、2006年には環境省から「ハロン破壊処理ガイドライン」が策定され、不要となったハロンは分解していく方向性が示されたことより、ハロン分解の動きが高まってきている。ところが、ハロンは消火剤として使用されていることからわかるように燃焼を抑制する能力が高いため、通常の燃焼方式では適切に分解処理することが難しい。

当社では今までに、ハロンと化学的に構造が類似しているフロンについて、電気で加熱した固体アルカリ反応処理材と直接反応させて分解処理する独自技術「固体アルカリ反応方式」を開発した。この方式は燃焼を伴わない化学反応を用いているため、燃焼抑制作用のあるハロンの分解にも適している。また、腐食性のハロゲン化合物ガスが発生しないので分解装置の耐久性も高い。

今回、この技術をハロンの分解処理に応用して実用化を目指し、必要な技術開発を行うとともに、装置ユーザである中京フロン(株)と共同で実稼働状況に合わせた実証レベルのフィールド検証試験を実施し、分解処理装置の稼働の安定性および分解性能の確認を行った。

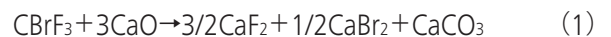
2 研究の概要

(1)ハロン分解装置

主なハロンの種類には気体のハロン1301(CBrF₃)および液体のハロン2402(C₂Br₂F₄)がある。本方式では各々のハロンは反応処理材(軽焼ドロマイト(主成分: CaO))

と主として式(1)、(2)の反応により分解処理される。ハロン中のハロゲン成分(F, Br)はCaOとの反応によりCaF₂やCaBr₂などの安定な固体化合物になるため、腐食性のハロゲン化合物ガスは発生しない原理になっている。

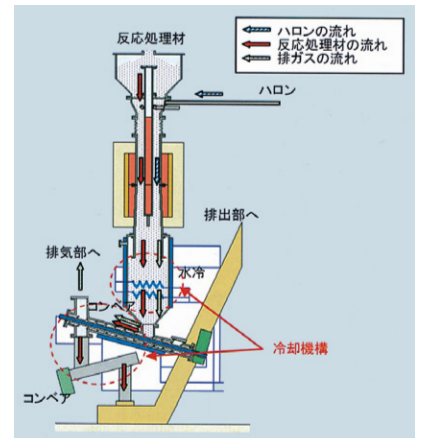
ハロン1301:



ハロン2402:



ハロン分解の流れを第1図に示す。反応処理材は粒度5~10mmに調整され、一定量が分解装置の反応管内に充填される。反応処理材は反応管内で外部ヒータおよび内部ヒータの双方から加熱された後に、水冷式スクリーコンベアで所定量を排出する移動層となって



第1図 分解処理装置(主要部)と処理の流れ



第2図 分解処理装置の外観

いる。ハロンは気化後に装置上部から供給され、加熱された反応処理材と直接反応して分解処理される。

第1表 分解装置の仕様

処理性能	分解率 99.9% 以上
処理能力	3 kg/h (ハロン 1301、ハロン 2402)
処理温度	850℃
大きさ	(W) 7.4 m × (D) 2.0 m × (H) 5.7 m
重量	5,300 kg
加熱方式	電気ヒータ式 外部ヒータ 24 kW 内部ヒータ 14 kW

(2) ハロン分解評価

ハロン分解処理時の排ガスについては、ハロン濃度をガスクロマトグラフィ質量分析計で測定し、ハロン濃度と排ガス量からハロン分解効率を計算してハロン破壊処理ガイドライン基準値との比較評価を行った。

また、ハロン分解に伴う副生成物ガスについてもハロン破壊処理ガイドラインに従い、フッ素、臭素、塩化水素および一酸化炭素を測定した。排ガスおよび使用済み反応処理材中のダイオキシン類は高分解能ガスクロマトグラフィ質量分析計で測定し、毒性等量(TEQ)を計算して評価した。臭素化ダイオキシン類の指標であるダイオキシン類縁物臭素については燃焼イオンクロマトグラフィ分析計で測定して評価した。

分解処理装置の稼働の安定性については、装置反応部の温度が安定する50時間の連続稼働の状況により評価した。

(3) 液体ハロン供給機構の開発と評価

常温常圧で液体のハロン2402については、液体のまま装置内に供給すると偏在化して反応が不均一になって十分進まなかったり、一度気化しても装置内の温度が低い部分で再凝縮したりするため、安定的に気化して分解装置内へ供給することが難しいことがわかった。この課題を解決するために、液体ハロンを加熱気化し、エアで飽和蒸気圧以下に希釈することで均一に装置内へ供給する機構を開発し、安定供給について評価した。

(4) 副生成物抑制機構の開発と評価

原理的には、ハロンと反応処理材の反応においては腐

食性のハロゲン化合物ガスは発生しないことがわかっているが、実験においてはハロンと反応した後の反応処理材(以下、使用済み反応処理材)が、高温下ではフッ素成分や臭素成分が腐食性のガスとして再脱離することが確認された。使用済み反応処理材の特性を評価した結果、この腐食性ガスの再脱離を防止するためには、使用済み反応処理材を300℃程度以下に冷却すると良いことを見出した。

ハロンの連続分解処理を実用化するため、気密性を確保しながら使用済み反応処理材を安定的に冷却して副生成ガスを抑制する機構を開発し(第1図参照)、排ガス測定結果について評価した。

3 研究成果

- 副生成ハロゲンガス抑制のためにハロン分解処理後の反応処理材を冷却する機構を付加することにより、副生成ガスであるフッ素および臭素の生成を抑制できることを確認した。
- フィールド検証試験により、装置反応部温度が安定する50時間の安定稼働を確認した。開発した液体ハロン気化供給機構についても同様に50時間の連続稼働を確認した。
- ハロン1301およびハロン2402の分解フィールド検証試験を行い、反応処理材供給量30kg/h、処理温度850℃の条件において、ハロン破壊処理ガイドラインの基準値を十分クリアする分解性能を確認した。処理能力3kg/h、分解率99.98%以上(分析装置の定量下限から算出)、ダイオキシン類およびダイオキシン類縁物臭素(臭素化ダイオキシン類の指標)についてはほとんどゼロといって良いレベルであった。

4 今後の展開

共同研究先において、ハロン分解処理の受け入れを開始した。今後は、中電グループ内外のハロン分解処理のニーズに対してPRを行い、本処理装置の普及拡大に努める。

第2表 ハロン分解処理結果

	ガイドライン基準値	結果		評価	
		ハロン1301	ハロン2402		
排ガス	未分解ハロン濃度 (ppm)	≦ 15	不検出	○	
	ハロン分解率 (%)	≧ 99.9	> 99.98	○	
排ガス	副生成物				
	一酸化炭素 (mg/Nm ³)	< 100 (12% O ₂ 換算)	不検出	不検出	○
	塩化水素 (mg/Nm ³)	< 100	不検出	不検出	○
	フッ化水素 (mg/Nm ³)	< 5	不検出	不検出	○
	臭素 (mg/Nm ³)	< 5	不検出	不検出	○
	フロン14 + フロン116 (ppm)	≦ 15	2.2	不検出	○
ダイオキシン類 (ng-TEQ/Nm ³)	≦ 1	0.0000042	0.000001	○	
使用済み反応処理材	ダイオキシン類 (ng-TEQ/g)	≦ 3	0.0000025	0.000000057	○



執筆者 / 竹内章浩