

マイクロ波プラズマ方式フロン分解装置の開発

Development of CFCs Decomposition System Using Microwave Plasma

技術本部 別所 正博^{*1} 服部 敏夫^{*2}
 団野 実^{*3} 池田 哲也^{*4}
 エアコン製作所 岡田 有二^{*5}

冷熱製品等に用いられるフロンはオゾン層破壊、地球温暖化に影響を与えるため回収、破壊システムが整いつつある。そこで、分解方式として当社独自のマイクロ波プラズマ方式を選定し原理実証機による検討を行った。この結果、フロンと水蒸気の混合体を常圧下でプラズマ化することに成功し、他方式と比べキャリアガスや助燃剤を必要としない高効率で安価な技術を開発した。この方式によると、CFC 12 の分解率は 99.99 % 以上であり、ふっ化水素や塩化水素等の排出も国連環境計画の推奨値をクリアした。また、ダイオキシン類も推奨値を大幅に下回っておりフロン分解技術として有望であることを確認した。

Chlorofluorocarbons (CFCs) long used as refrigerants in air conditioners and refrigerators have been found to contribute to the destruction of the earth's ozone layer. We decomposed CFCs by microwave-discharged thermal plasma under atmospheric pressure. The plasma consisted only of CFCs and steam, resulting in low gas emission and high electrical efficiency because no other gas such as Ar, He, LNG, or LPG is needed in this process to break down over 99.99% of CFCs. Gas discharge after neutralization met United Nations Environment Programme (UNEP) guidelines and dioxin in the emitted gas was much less than the regulation set in Japan.

1. はじめに

フロンは従来、洗浄剤、冷媒、発泡剤、噴射剤等の用途に用いられてきたが、大気中に放出されたフロンがオゾン層を破壊することや地球温暖化に影響を与えることが明らかになったため、現在、世界的に排出が規制及び禁止される方向にある⁽¹⁾。このため、これらオゾン層破壊物質 (ODS) に対する代替技術 (代替物質や代替プロセス) の開発とともに、回収や分解といった排出抑制技術の確立が求められている。現在、回収したフロンの処理形態は①大規模集中処理と②小規模分散処理の2つに大きく分けられる。また、これらフロンの分解方法については燃焼法⁽²⁾、触媒法、プラズマ法⁽³⁾⁽⁴⁾、爆ごう (轟) 法など様々な方法が研究、開発され一部が実用化されている。本開発では、小規模分散型のフロン分解装置の装置化を目的とし、分解方式として安定した分解が可能で小型化が容易な熱プラズマ法を適用した。さらに、熱プラズマ法の中でもマイクロ波プラズマを選定し、コンパクトな分散型フロン分解装置の開発を目標に、分解性能の評価及び排ガスの無害化処理について検討を行った。

2. フロン分解処理の現状

冷蔵庫やカーエアコン、業務用冷凍空調機器などから排出されるフロンはフロン回収機を用いて主に 20 kg ボンベに移充でんされ、大規模集中処理の場合、10 本から 20 本貯蔵した後、分解処理設備に運搬され処理される。しかし、運搬費用が必要なこととボンベの返却まで時間を要するため多数のボンベを保有、保管する必要があり、身近で簡単に処理が可能な分散型処理の要望が強い。分散型処理とした場合、回収したフロンを自社で処理することが可能になり分解処理費用の低減につながる。

現在、国内では処理量が 1 kg/h の小規模なものから 140 kg/h の大規模なものまで合せると 30 箇所以上のフロン分解設備が稼働しており、その処理能力は約 3 000 t/y と推測される。

3. マイクロ波プラズマ方式フロン分解装置

3.1 開発目標

マイクロ波プラズマ方式フロン分解装置の開発に当って、フロン処理量、フロン分解率、単位電力当りの処理量など表 1 に示す開発目標を掲げて取組んだ。フロン処理量は 2 kg/h と設定した。これは事前のヒアリング等による市場調査と製品コストとの兼ね合いから設定した。また、フロン分解率は国連環境計画の推奨値を、単位電力当りの処理量は他のプラズマ方式以上の性能を持つものとした。処理量及び分解率の目標を達成するため、要素試験により必要なマイクロ波電力を検討した。また、高い単位電力当りの CFC 12 処理量を達成するために、電磁波解析によるキャビティの最適設計やキャリアガスを必要としない Ar レスプラズマの生成技術を検討し取入れた。

表 1 開発目標
Development goals

項目	目標
処理量 (CFC 12)	2 kg/h
フロン分解率	99.99 % 以上
単位電力当りの処理量	0.5 kg/kWh 以上
排ガス成分	UNEP ガイドライン値
HCl	<100 mg/m ³
HF	<5 mg/m ³
CO	<100 mg/m ³

3.2 マイクロ波プラズマの発生

マイクロ波とは一般的に周波数が 1 GHz から数百 GHz までの電磁波のことを表すが、本分解装置では 2.45 GHz のマイクロ波を用いプラズマを発生させた。

図 1 にマイクロ波プラズマの発生回路を示す。マイクロ波はマ

*1 名古屋研究所高分子・化学研究室

*4 広島研究所応物・振動研究室主務

*2 名古屋研究所産器・エンジン研究室主務

*5 技術部ルームエアコン設計課

*3 基盤技術研究所基礎工学研究室

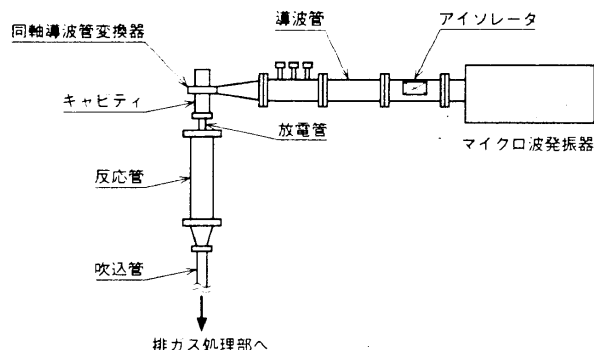


図1 マイクロ波プラズマ発生回路 本フロン分解装置にて使用したマイクロ波プラズマを発生する立体回路を示す。
Microwave plasma-generating system

マイクロ波発振器内に具備されたマグネトロンから発振され、アイソレータ、導波管及び同軸導波管変換器を経て当社独自の構造をとった同軸型キャビティに導入される。導入されたマイクロ波は共振器の軸方向に電界を発生させる TM_{010} モードにより、図2に示した同軸キャビティ内部の内軸（ブローブアンテナ）と下部端板とのギャップ間に高電界を形成する。キャビティ内部には石英製の放電管が同軸上に設置され、この内部にプラズマが形成される。放電管は石英製の内管及び外管とこれらを保持する金属製ホルダにより構成されており、内管及び外管の寸法は、プラズマの熱による溶融破損等が起らないよう、ガス流量に合せた最適寸法を採っている。さらに、ホルダには外管と内管の間にガス導入口から供給したガスが流れるように加工が施してあり、この内管と外管との二重管作用により内管端部によどみ点が形成され、プラズマを保持しやすくするとともにプラズマフレームが不安定になるのを防止している。

3.3 システムの構成

図3にフロン分解装置のシステムフローを示す。システムの構成は大きく分けて、ガス供給部、プラズマ発生部、分解反応部、

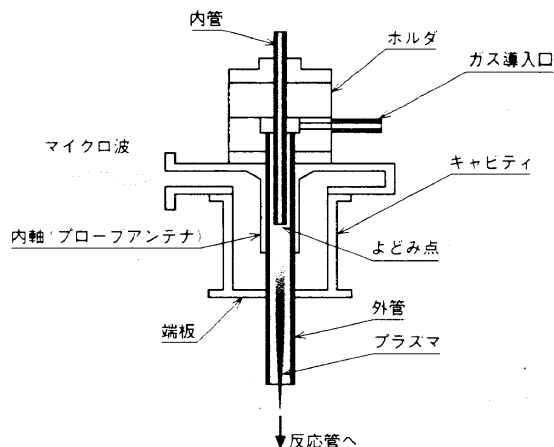
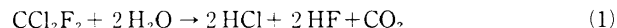


図2 キャビティ及び放電部の構成 キャビティと放電管により構成されるマイクロ波プラズマの生成部の詳細構造を示す。
Structure of cavity and discharged section

排ガス処理部により構成されている。

水蒸気をプロセスガスとして用いた場合、フロン（CFC 12）の分解反応は式(1)で示される。



CFC 12は水と反応することにより塩化水素、フッ化水素及び二酸化炭素へと分解される。

図3において、ボンベから供給されたフロンと定量ポンプで送られた水は電気ヒーターを備えた水蒸気発生器内で約 150°C まで加熱されフロン／水蒸気の混合体としてプラズマ発生部へと供給される。なお図3中のArはプラズマ点火時のみ使用するものであり、運転中はプロセスガスとしては使用しない。プラズマ発生部に供給されたフロン／水蒸気の混合体はマイクロ波によってプラズマ化し解離状態となる。この解離状態となった物質は下流側に接続された反応管内でそれぞれ化学平衡状態となるよう反応し塩化水素、フッ化水素、二酸化炭素となる。塩化水素、フッ化水素

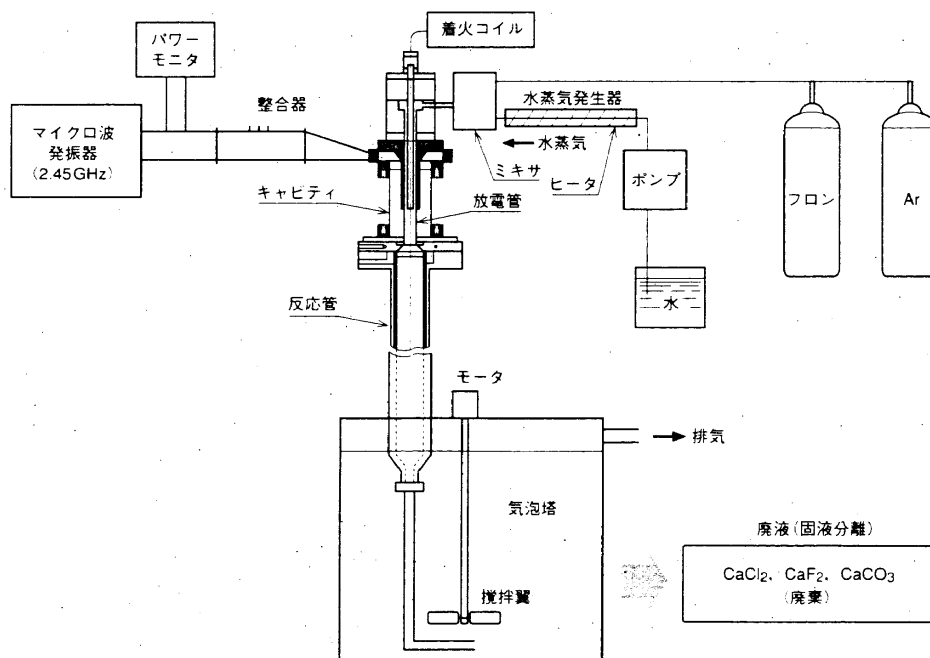
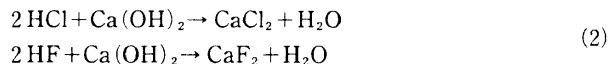


図3 フロン分解装置のシステムフロー 本試験にて使用したフロン分解装置の概要を示す。
Apparatus of CFCs decomposition system

の両強酸性ガスの中和には下記理由により消石灰スラリーによる気泡塔式の処理法を選定した。

- (1) 水への溶解速度の大きいガスに向いていること。
- (2) 排ガス量の少ない場合に適用しやすいこと。
- (3) 設備がコンパクトにでき、比較的安価であること。

なお、塩化水素及びフッ化水素と消石灰との中和反応は式(2)で示される。



塩化カルシウムは水に溶解する。フッ化カルシウムは溶解度が低いので個体として液中に残存する。

3.4 マイクロ波プラズマ方式の特徴

マイクロ波プラズマを利用したフロン分解装置の特徴として以下のことが挙げられる。

- ① 約 6000 K の超高温場で分解するため他方式に比べ短時間で分解が完結する。このため、安定した分解性能を有するとともに滞留時間を短く設計できるため分解反応部を小型化できる。
- ② 電源の投入によって瞬時に所要の超高温場を形成することができるため装置のスタートアップが短く操作性に優れる。
- ③ プロセスガスとして水蒸気を使用でき、OH ラジカル作用により高い分解率が得られる。
- ④ Ar や LNG, LPG 等の他のアシストガスを必要としないため電力効率がよく安価である。また、排ガス量が少ないため排ガス処理装置がコンパクト化できる。

4. フロン分解性能

4.1 特定フロン (CFC 12) の分解

図3に示したフロン分解システムを用いて、特定フロン (CFC 12) の分解実証試験を行った。

先に示した CFC 12 の分解反応式(1)より、1 mol の CFC 12 の分解に必要な H_2O 量は化学量論的には 2 mol である。しかし、化学量論比で分解を行った場合、フロンと水蒸気の混合が少しでも不十分であると容易に酸化不足を起し CO を生成するため、化学量論比に対して 1.5 倍の H_2O を供給して分解試験を実施した。表2に CFC 12 分解試験時の条件を示す。

また、表3にフロン分解装置の仕様等をまとめて示す。

図4は CFC 12 の処理量を 2.0 kg/h で一定とし投入マイクロ波電力を変化させた際の分解率の変化を示す。投入マイクロ波電力 1.8 kW において分解率は UNEP (United Nations Environment Programme) で推奨された分解率 99.99 % をクリアすることが確認された。また、投入マイクロ波電力が 2.4 kW まで石英管の溶融破損がなく安定した分解運転が行われることを確認している。分解率が投入マイクロ波電力に影響を受ける原因としては、分解場の領域と温度が変化するためであると考えられる。

次に、図5は CFC 12 処理量を変化させた際の CFC 12 分解率の

表2 CFC 12 分解試験条件
Experimental conditions

投入マイクロ波電力	1.25~2.3 kW
CFC 12 処理量	1.0~2.3 kg/h
水蒸気/CFC 12 モル比	3.0
燃焼用空気流量	0.6~1.8 Nm^3/h
消石灰濃度	10 wt %
中和槽攪拌回転数	360 rpm

表3 フロン分解装置仕様

Specification of CFCs decomposition system

破壊方式	マイクロ波プラズマ方式
分解率	99.99 % 以上
マイクロ波周波数	2.45 GHz
破壊対象フロン	CFC 12, HCFC 22, HFC 134 a, R-502 ほか
供給フロン濃度	23~33 vol %
プロセスガス	水 (水蒸気), 空気, アルゴン (スタート時のみ)
分解温度	6000 K 以上
圧力	1.0~1.2 kg/cm^2
ガス滞留時間	0.5~1.0 s
分解ガス処理方式	気泡塔 (消石灰スラリー) による中和処理
排ガス温度	20~70 °C
ユーティリティ	水, 空気, アルゴン, 電気, 消石灰
消費電力	5.5 kW

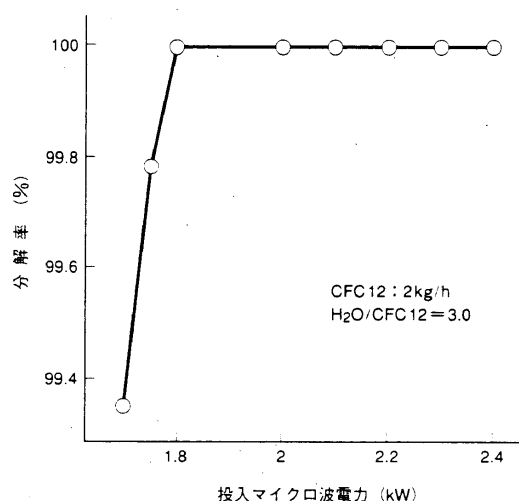


図4 フロン分解率と投入マイクロ波電力との関係
マイクロ波電力が 1.8 kW 以上で高分解率を示しているのが認められる。
Relationship between CFCs decomposition rate and microwave power

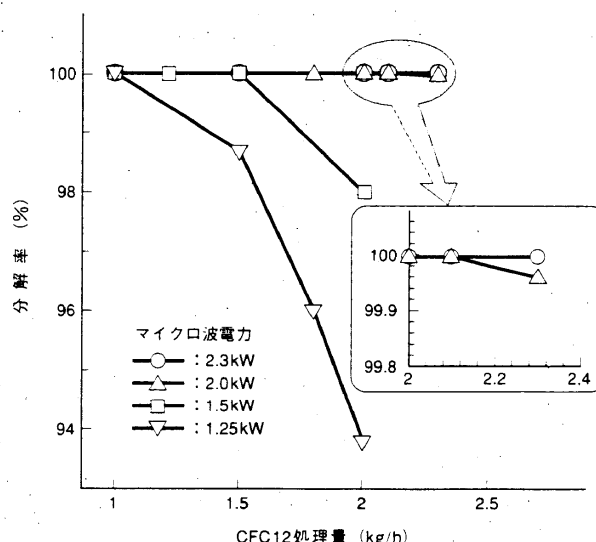


図5 フロン分解率と処理量との関係 CFC 12 処理量が 1.7~2.1 kg/h までは高分解率を示しているのが確認される。
Relationship between decomposition rate of CFC 12 and feed rate

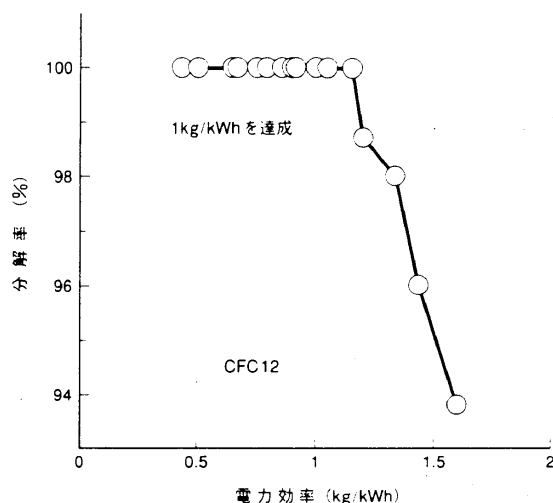


図6 単位電力当りのフロン処理量と分解率との関係
1 kg/kWhにて分解率は99.99%以上を達成、これ以上では分解率の低下が見られる。
Relationship feed rate of CFC 12 per electric power and decomposition rate

測定結果を示す。

マイクロ波電力2.0 kWにおいて、CFC 12処理量が1.0～2.1 kg/hの範囲では排ガス中にCFC 12又は未分解物と思われるピークは見られず99.99%以上の高い分解率を示すが、2.3 kg/hになると分解率は低下(99.957%)し所望の性能を満たさない。マイクロ波電力1.5 kWでは2.0 kg/hで、1.25 kWでは1.5 kg/hで分解率の低下が見られた。一方、投入電力2.3 kWでは処理量2.3 kg/hまで分解率の低下は見られなかった。図6は得られた試験結果を単位電力当りのCFC 12処理量と分解率との関係として表したものである。

単位電力当りの処理量は1.0 kg/kWhまで分解率は目標値を達成するが、それ以上では低下傾向を示した。

この結果、目標処理量2 kg/hを達成するために必要なマイクロ波電力は図4より1.8 kW以上である。安全を見込んで2.0 kWとした際、単位電力当りの処理量は1.0 kg/kWhと目標を達成することができた。

4.2 分解排ガスの性状

中和処理後の排ガスを分析した結果を表4に示す。表4には国連環境計画のガイドライン値も併せて示した。排ガス中には、CFC 12や未分解物に起因するピークは見られなかった。表4中のO₂及びN₂はCOからCO₂への酸化転化を促進するためにプラズマ下流部に添加した燃焼用空気によるものである。この結果から、分解により生成した塩化水素やフッ化水素は検出限界以下であり中和槽で十分に無害化処理されていることが確認できた。また、排ガス分析結果は国連環境計画のガイドライン値をすべて満足しており本フロン分解装置の性能を原理的に証明することができた。ダイオキシン類濃度も計測し推奨値以下であることを確認した。

これ以外にも、HCFC 22及びHFC 134aを分解対象とした試験を実施しCFC 12と同等に良好な結果を得ている。

5. 今後の展開

原理実証機による試験の結果、当初の開発目標を達成した。今後はマグネトロンや石英管等の耐久性、材料の耐食性、寿命等の項目についてさらに長期耐久試験にて確認し装置化をさらに進め

表4 CFC 12分解時の排ガス組成

Analysis data of composition of exhaust gas at CFC 12 decomposed

物質名	測定値	UNEP ガイドライン値
CFC 12 濃度	0.5 ppm	分解率: 99.99%以上
HCl (塩化水素) 濃度	<0.3 mg/Nm ³	<100 mg/Nm ³
HF (フッ化水素) 濃度	<0.7 mg/Nm ³	<5 mg/Nm ³
CO (一酸化炭素) 濃度	4 mg/Nm ³	<100 mg/Nm ³
ダイオキシン類	0.001 ng-TEQ/Nm ³	<1.0 ng-TEQ/Nm ³
O ₂ (酸素) 濃度	11.6 vol %	—
N ₂ (窒素) 濃度	87.2 vol %	—
CO ₂ (二酸化炭素) 濃度	1.1 vol %	—
Cl ₂ (塩素) 濃度	<2.0 mg/Nm ³	—

る予定である。

開発製品の大きさは、幅2×奥行2×高さ2 mに収まり分散型として装置化できる見通しが得られた。

一方、中和処理後の廃液中に含まれるフッ化カルシウム等についても単なる産業廃棄物として処理するのではなく、有効利用法について継続的に検討していく必要がある。

また、今後はCFC、HCFC、HFCなどのフロンのみならず半導体の製造分野で使用されているPFC (Perfluorocarbon) など他の地球温暖化物質についても本プロセスの有効性を検討しマイクロ波プラズマを用いた有害物質無害化処理技術の幅広い展開を図る予定である。

6. まとめ

地球環境に影響を与える特定フロンの分解無害化処理を目的にマイクロ波プラズマ法による原理実証試験を行った結果、次のことが明らかになった。

- (1) フロンと水蒸気との混合物をマイクロ波によりプラズマ化することに成功し、他のアシストガスを必要としない高効率で安価な処理プロセスを確立した。
- (2) CFC 12の分解では2 kWのマイクロ波電力で2 kg/hの処理を達成し、その分解率は99.99%以上を示し目標値を達成した。
- (3) 分解ガス中に含まれる塩化水素、フッ化水素などの有害物質は気泡塔により完全に中和除去され、排ガス中にこれらの成分は認められなかった。また、排気ガス中に含まれる一酸化炭素濃度も規制値をクリアした。

今後、さらに長期耐久試験を通して装置の耐久性を確認するとともに他の有害物質分解処理への技術展開を図る予定である。

参考文献

- (1) 平岡正勝, フロン等の規制と回収・再利用・破壊の動向, 廃棄物学会誌 Vol.5 No.4 (1994) p.344
- (2) 浦野紘平ほか, フロンの産業廃棄物焼却施設における分解, 第5回廃棄物学会研究発表会講演論文集 (1994) p.501
- (3) 水野光一, 成層圏オゾン層破壊の対策, 大気環境学会誌 Vol.31 No.4 (1996) p.83
- (4) Mizuno, K. et al., Inductively Coupled r. f. Plasma Reactor for Destruction of Ozone Depleting Substances, Thermal Science and Engineering Vol.3 No.3 (1995) p.141