

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560820

研究課題名（和文）フロン類の乾式再資源化技術の開発

研究課題名（英文）Development of dry-processing technology for reconverted-resources of Chlorofluorocarbon

研究代表者

安井 晋示（YASUI SHINJI）

名古屋工業大学 大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30371561

研究成果の概要：

京都議定書目標達成計画において冷媒用廃フロン類の回収量が益々増加する一方で、これら回収フロン類の適正処分が重要な課題となっている。本研究では、廃フロンに含まれるフッ素を再度フッ素資源としての蛍石に乾式で転換する研究開発を行った。代表的な廃フロンである HCFC、HFC を水蒸気とともに熱分解し、その分解ガスをカルシウム系吸収材と 400℃以下の低温で気固反応させた。カルシウム吸収材として炭酸カルシウムを用いた場合、HCFC 分解ガスを反応させると HF が選択的に反応し、高純度のフッ化カルシウムが生成する。この場合の反応は気固反応における未反応核モデルにより進行し、粒径が小さい試料ほど高純度のフッ化物を短時間で生成できる。しかし、塩素も最大約 3% 吸収され、塩素を除去することが高純度化に向けた課題である。一方、HFC 分解ガスでは塩素が含まれず、実用的な粒径である 2~4 mm の炭酸カルシウムを用いた場合でも 97% 以上と高純度のフッ化物が短時間で生成できた。カルシウム系吸収剤として酸化カルシウムを用いた場合では、フッ素回収率は粒径に依存せず、反応温度に強く依存する。しかし反応温度を 400℃と高くした場合でもフッ素回収率は 80% 程度でありフッ素資源としては利用できない。HCFC および HFC 分解ガスと炭酸カルシウムとの気固反応における時間特性、破過特性を解析し、再資源化処理実用プラントの設計を行い、経済性および環境性を評価した。廃棄物を発生させることなく、有価品としてのフッ化物が得られ、環境性はもちろん経済性にも優れるシステムを構築できる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学（リサイクル工学）

キーワード：フロン類、再資源化、乾式、フッ素、ホタル石、炭酸カルシウム

1. 研究開始当初の背景

「フロン回収破壊法」に基づき回収された廃フロン類は、現在、主に産業廃棄物用の焼却炉で焼却処理されているが、その焼却処理

過程においてダイオキシンが発生するなど、今後増え続ける廃フロン類をどのように適正処理するかが社会的な課題になっている。さらに、多くの廃フロン処理法は廃棄物とし

て処理されており、再資源化はほとんど考慮されていない。一方で、ほぼ全量中国からの輸入に頼っているフッ素資源についても、その価格が高騰しているため、フッ素資源のリサイクル技術の開発が喫緊の重要課題になっている。このため、廃フロン類からフッ素を回収できる新たな再資源化処理技術の開発が望まれている。

2. 研究の目的

廃フロン類の乾式再資源化処理技術を開発するために、以下の研究課題を明らかにする。

(1) フロン類の高温分解特性の解明

これまで未解明の廃フロン類の水蒸気と空気による高温分解特性を明らかにする。

(2) フロン分解ガスの固定化反応特性の解明

フロン分解ガスに含まれるフッ化水素(HF)とカルシウム系吸収材との気固反応特性を明らかにし、高純度のフッ化物を連続的に回収するための固定化炉反応管の設計条件を得る。

(3) 生成フッ化物の品質評価

フロン分解ガスと炭酸カルシウムとの反応により生成したフッ化物の品質を評価し、フッ素の再資源化に向けた課題を抽出する。

(4) 実用処理化に向けた課題の抽出とその解決方策の解明

廃フロン類の乾式再資源化処理実用システムの設計を行い、実用化に向けた課題を抽出し、その解決方策を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) フロン類の高温分解特性の解明

回収量が多い代表的な冷媒用フロン類であるHCFC、HFCに対して水蒸気分解するときの分解率を温度と滞留時間に対して調べ、国連環境基準である99.99%以上分解する条件を抽出する。

(2) フロン分解ガスの固定化反応特性の解明

固定層反応炉を用いて、フロン分解ガスと固体吸収剤との気固反応特性について、吸収剤の種類、温度、粒径などについて調べるとともに、その破過特性から高純度の蛍石を回収するための反応管の設計条件を抽出する。

(3) 生成フッ化物の品質評価

フロン分解ガスと固体吸収材との反応により生成したフッ化物のフッ素吸収量、結晶構造、強度、比表面積、成分濃度分布などの物理的・化学的性状を分析し、反応特性を評価するとともに再資源化に向けた品質を評価する。

(4) 実用処理化に向けた課題の抽出とその解決方策の解明

研究項目(1)~(3)の結果と実用システムの設計から実用化に向けた課題を抽出し、その解決方策を明らかにする。

4. 研究成果

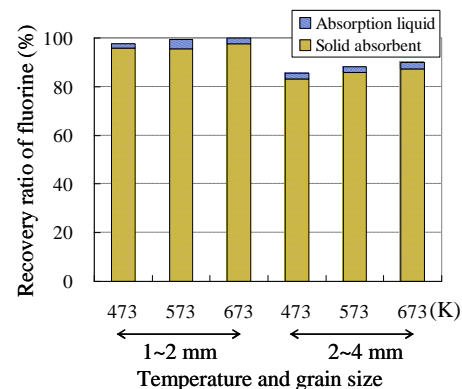
(1) フロン類の高温分解特性の解明

回収量が多い代表的な冷媒用フロン類であるHCFC、HFCを対象として、管状炉により水蒸気加熱分解し99.99%以上分解する滞留時間と温度の条件を抽出した。HCFC、HFCともに量論水蒸気量を混合した条件で1,000℃の滞留時間5秒で99.99%分解した。これらの結果は、冷媒用フロン類の中で比較的分解し難いCFCの分解条件でこれらのフロン類も分解できることを示した。

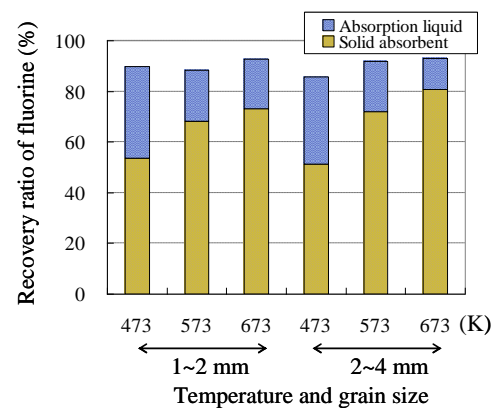
(2) フロン分解ガスの固定化反応特性の解明

① フッ素回収率

カルシウム系の固体吸収材の種類を変えて、その粒度、温度をパラメータとしてフッ素吸収量を評価した。固体吸収材のフッ素理論吸収容量と等モル量のフッ化水素を流通させた時の、炭酸カルシウムおよび酸化カルシウムのフッ素回収率の結果を図1に示す。なお、消石灰、塩化カルシウムについても同様に行ったが、これらは強度が弱く吸湿性があるため、実用上の理由は困難と判断した。ここに、フッ素回収率は、各吸収剤が完全に蛍石(CaF₂)に転化する場合のフッ素理論吸収容量に対するフッ素吸収量の割合で示している。



(a) CaCO₃



(b) CaO

図1 固体吸収材のフッ素回収率

固体吸収材として炭酸カルシウムを用いた場合でフッ素回収率が極めて高く、粒径が1~2 mmの試料では95%以上の回収率を達成した。しかし、CaOを用いた場合では最大でも80%程度となった。各条件とも、反応温度を高めることでフッ素回収率も向上し、特に、CaOを用いた場合で大きく向上している。一方、粒径についてはCaCO₃を用いた場合で粒径を大きくするとフッ素回収率が低下したが、CaOを用いた場合では粒径に対する依存性はほとんどない。

次に、固定化層内でのフッ素回収率の分布を図2に示す。ここに、固定層内において、反応ガスが流入する側から順に上部(upper)、中部(middle)、下部(lower)と示している。CaCO₃の場合には、反応ガスが流入する上部の試料ほどフッ素の回収率は高くなっている。すなわち、フッ化水素濃度が高い反応ガスとの接触時間が長くなるほど、フッ素化反応が進行している。一方、CaOの場合には、回収場所の違いによりフッ素の回収率に明確な差が認められない。すなわち、各試料において反応挙動が異なることを示している。

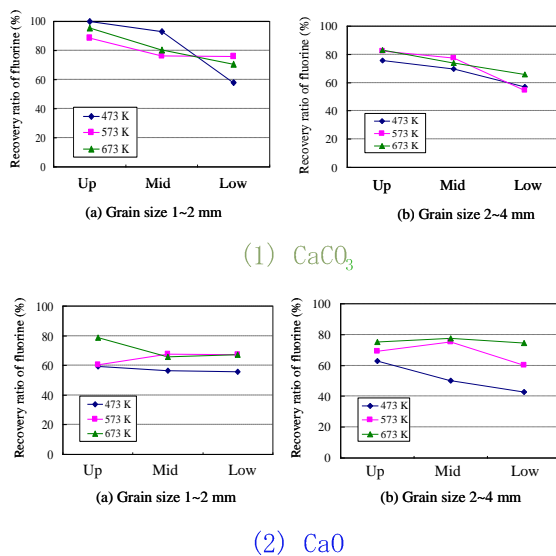


図2 フッ素回収率の固定層内分布

②固体吸収材の反応挙動

図3に、粒径が2~4 mmの試料を473 Kで反応させた時の試料断面の蛍光X線分析(EPMA)結果を示す。ここに、上は組成像で下はフッ素濃度の定性分析結果を示し、(a)Initialは未反応の試料である。

CaCO₃の場合には、粒子の表面から芯に向かって均等に反応が進行し、反応途中の境界面がハッキリしている。そして、反応後の試料は試料の芯まで含めて均一に反応し、いわゆる未反応核モデルにより反応が進行している。したがって総括反応速度が粒子径に大きく依存し、粒子径が大きくなることで高純度の

フッ化物になるまでの時間が長くかかる。CaCO₃の場合には、反応ガスとの反応によりCO₂が生成し、これが次々と細孔を生みだし反応ガスが粒の芯まで進行して反応が進むと考えられる。

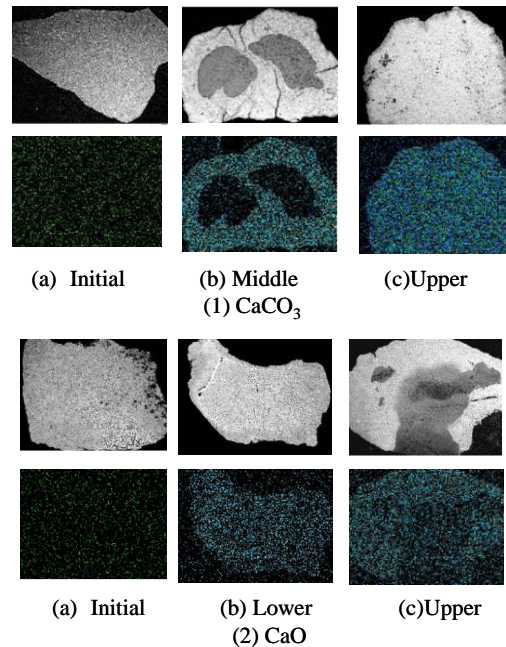
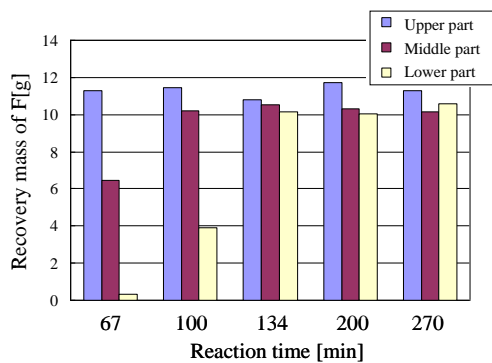


図3 固体吸収材のフッ素反応特性

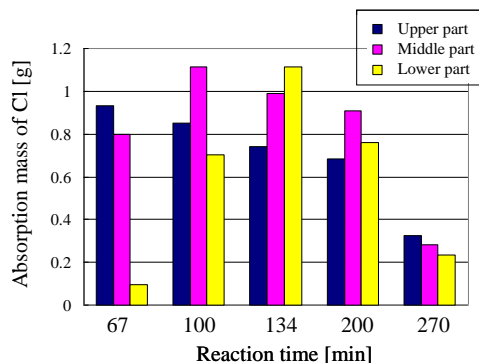
一方、CaOの場合には、固定層下部の試料でも反応が粒の中心部でも生じている。そして、上部の試料では全体的にフッ素濃度が若干高くなっており、いわゆる全域反応モデルで反応が進行している。CaOの場合には、その製造段階でCO₂を発生させており、反応前の試料で既に細かい粒子状の集合体になっている。反応ガスとの反応ではCaO粒子表面での酸素とフッ素が置き換わる反応であり、微細粒子の反応率が粒子全体のフッ素回収率に影響したと考えられる。

③フッ素吸収量の時間特性

HCFC分解ガスを炭酸カルシウムと気固反応させたときのフッ素と塩素の吸収量の時間変化を図4に示す。フッ素については、固定層の中部、下部の試料は反応時間の経過とともに回収量が多くなり、十分反応しきると上部、中部、下部共に変化があまり見られなくなる。塩素については、固定層上部の試料では反応時間の経過とともに吸収量が減少している。中部、下部の試料では、時間の経過とともに一旦は増えるが、その後減少する。これは、CaCO₃と一端反応した塩素がフッ素と置き換わることを示している。



(1) フッ素吸収量



(b) 塩素吸収量

図4 フッ素と塩素吸収量の時間特性

(3) 生成フッ化物の品質評価

生成フッ化物の蛍石としての純度は、吸収材として粒径1~2 mmの炭酸カルシウムを用いた場合で約95%となった。主な不純物は炭酸カルシウム由来の成分であり、その他としては、フロン分解ガス中の塩素が最大20 mg/g程度、吸収率でいうと最大約3%吸収された。これはHCFCの分解ガスを反応させた場合であって、塩素を含まないHFC分解ガスを反応させた場合では97%以上とアシッドグレードの原料蛍石と同等の純度が得られた。

一方、吸収材としてCaOを用いた場合、塩素の吸収量は最大5 mg/g程度であり、吸収率でいうと1%未満と非常に低くなった。しかし、フッ素の吸収率は高くなく、フッ素原料としては使用できない。鉄鋼精錬における脱硫材などへの利用が期待される。

(4) 実用処理化に向けた課題の抽出とその解決方策の解明

塩素を含まないHFC分解ガスを実用上の粒径2~4 mmの炭酸カルシウムと気固反応させることで、フッ素資源となり得る高純度の蛍石が得られることを確認した。この場合の反応特性では、フッ素の理論吸収容量の1.5倍程度反応させることで、固定層内の試料全

量が高純度の蛍石に転換した。空塔速度、空間速度(SV)などの条件から実用装置の設計と経済性、環境性評価を行った。廃棄物を発生せず、有価品として再生できることから、現状のフロン破壊処理費用においても極めて経済性に優れることを確認した。実証試験と実用化を推進したい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① S. Yasui, K. Ikeda and H. Shirai: Research on dry-processing technology for reconverted resources fluorine from waste chlorofluorocarbons, 2007 AIChE Annual Meeting, Salt Lake City, Paper no.173d, Nov 4-9, 2007. (査読有)
- ② 安井晋示, 池田弘一, 白井裕三: 「フロンの乾式再資源化技術の基礎研究」、化学工学論文集 Vol.34 No.2 pp.297-303 (2008) (査読有)
- ③ S. Yasui, S. Nakai, A. Ueno, T. Utsumi, T. Imai, T. Murakami: Low temperature dry processing technology for exhaust gases containing fluorine using calcium absorbents, 18th International congress of chemical and process engineering, Paper no. G2.1, Praha, August 27-31, 2008. (査読有)

[学会発表] (計5件)

- ① 「安井晋示, 河本将司, 堀内一真: フロンの乾式再現化技術の基礎研究(II)、化学工学会「2007春の年会」P305、2007年3月、京都大学
- ② 中井 智, 内海 友佑, 安井 晋示, 今井 勉, 村上 達夫: フロンの乾式再資源化技術の基礎研究(III)、化学工学会「2007秋季大会」、0220、2007年9月 北海道大学
- ③ 上野晃, 内海友佑, 安井 晋示, 今井 勉, 村上 達夫: 固定層内における炭酸カルシウムとHCFC22分解ガスの乾式固定化反応の時間特性、化学工学会「2008春の年会」、S116、2008年3月 静岡大学
- ④ 内海友佑, 上野晃, 安井 晋示, 今井 勉, 村上 達夫: フロン分解ガスと炭酸カルシウムとの乾式固定化反応速度に関する検討、化学工学会「2008秋の大会」、A206、2008年8月 東北大学
- ⑤ 内海友佑, 上野晃, 安井 晋示, 百田邦堯: 排ガス中のフッ素および塩素のナトリウム系吸収材による吸収特性、化学工学会「2009春の年会」、N206、2009年3月 横浜国立大学

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：フロン破壊ガス、または、ドライエッチング排ガス中の塩素およびフッ素の選択的固定化と回収物のリサイクル

発明者：百田邦堯、安井晋示

権利者：森田化学工業

種類：番号：特願 2008-295446

出願年月日：平成 20 年 11 月 19 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://gakka.ee.nitech.ac.jp/yasui/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安井 晋示 (YASUI SHINJI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30371561