

# フッ素系温室効果ガスと窒素の混合ガス処理法の環境影響評価と

## 新規なガス分離法の開発

環境システムコース 環境プロセス工学分野 36644 塩尻一尋

### 1、緒言

含フッ素化合物であるハイドロフルオロカーボン (HFCs) や六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ ) は、京都議定書において排出削減対象ガスとして規定されている。これらのフッ素系温室効果ガスの排出量は  $\text{CO}_2$  に比べると小さいが、大気寿命が長いいため少量でも地球温暖化への影響は無視できない。フッ素系温室効果ガスはその化学的安定性から幅広い応用分野で使用されており、排出削減のためには使用後の適切な処理が問題となる。現在、様々なフッ素系温室効果ガスの処理プロセスが提案されており、そのいくつかは実用化されているが、処理に伴う環境影響を考慮しつつ最適な処理プロセスを適用する必要がある。本研究では、代表的なフッ素系温室効果ガスとして HFC-134a と  $\text{SF}_6$  を取り上げ、環境影響を考慮した最適処理プロセスを提案、構築することを目的として、特に窒素との混合ガスをターゲットにして、使用後の処理法に関するいくつかのシナリオを想定し、処理に伴う環境影響を定量的に評価することを試みた。環境影響の評価項目としては、地球温暖化のほか、エネルギー消費、酸性化、富栄養化、光化学オキシダント発生、人間毒性の 6 項目を取り上げ、ライフサイクル的な手法によってそれぞれの処理法に伴うリスクのポテンシャルを評価した。環境影響評価の結果に基づき、混合ガスの処理シナリオにおいて最も重要な要素技術であると考えられた混合ガス分離回収に関して、無機多孔質膜細孔内の表面拡散を利用する新規な分離方法を提案し、実験的にその有効性を実証した。さらに、得られた分離性能を環境影響評価のスキームにフィードバックすることで、開発した新規技術を適用することによる環境影響低減効果を評価することを試みた。

### 2、HFC-134a/窒素混合ガス処理プロセスに伴う環境影響評価

処理プロセスに伴う環境影響評価の対象としたガスは HFC-134a、及び  $\text{SF}_6$  と窒素との混合ガスである。結果の一例として、断熱材に発泡ガスとして用いられている HFC-134a と窒素の混合ガス処理プロセスの評価結果について述べる。以下の M-1~4 の 4 種類のシナリオを設定した。

- M-1...断熱材を回収後、分解施設まで輸送し、分解
- M-2...断熱材を回収後、その場で分解
- M-3...断熱材を回収後、分離施設にて HFC-134a のみを分離回収し、精製してリユース
- M-4...断熱材を回収後、その場で HFC-134a のみを分離回収し、精製してリユース

ライフサイクル的手法を用いて各処理シナリオに必要なエネルギー量及び環境汚染物質の発生量を推算した。推算に当たって、分解あるいは分離施設までの輸送距離は 100 km とした。分離法として圧縮液化法を、分解技術としては過熱蒸気反応法を想定した。輸送以外のエネルギーは火力発電所からの電力の形で供給されたとした。得られた環境汚染物質のインベントリーに、それぞれの物質の地球温暖化係数(GWP)、酸性化係数(AP)、富栄養化係数(EP)、光化学オキシダント発生係数(POCP)の値を重みづけて積算することで各カテゴリーの環境影響を評価した。人間毒性の指標としては TLV-TWA の値の逆数を用いた。

HFC-134a/窒素比が 50%/50% の混合ガスを対象とした場合の環境影響評価の結果を Table 1 に示した。エネルギー消費量はリユースを行う M-3、M-4 が分解を行う M-1、M-2 に比べて低減できるのに対し、地球温暖化ポテンシャルはリユースシナリオの方が大きくなる。前者は分解時のエネルギー消費が大きくなること、後者は分離処理中の HFC-134a の漏出

によるものである。一方、酸性化、富栄養化、光化学オキシダント発生リスクについては、断熱材回収後の輸送を行わない M-2、M-4 の値が小さくなる。これは上記の環境影響指標が輸送用の自動車からの排気ガスの影響を大きく受けるためである。一方、人間への毒性に関しては分解を伴う M-1、M-2 が比較的高くなった。これは分解時の生成物の毒性によるものである。以上の指標を統合化手法である LIME あるいは Eco-Indicator 99 を用いて統合化して評価を行った結果、いずれの手法を用いてもその場で分離、リユースする M-4 の環境影響が最小となった。以上の結果は、絶縁ガスとして用いられている SF<sub>6</sub> と窒素の場合についても同様であった<sup>[1]</sup>。その場で分離、リユースするシナリオに対して、より高効率な分離法を適用することで分離時の漏出を防止できれば、地球温暖化ポテンシャルを低減することが可能になり、より最適な処理プロセスが構築できるものと考えられる。そこで、圧縮液化法に替わるより効率的な分離法の開発を行うこととした。

Table 1 Life cycle impact assessment results (scenarios using 50%-HFC-134a + 50%-N<sub>2</sub>)

Impact Category	Unit	M-1	M-2	M-3	M-4
Energy Consumption	MJ/mol	7.55	7.09	5.09	4.67
Global Warming	kg-CO <sub>2</sub> /mol	67.1	67.1	73.5	73.5
Acidification	g-SO <sub>2</sub> /mol	0.747	0.374	0.747	0.397
Eutrophication	mg-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /mol	139	69.5	139	73.7
Photochemical Oxidants	mg-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /mol	147	73.6	147	78.2
Toxicity	mg/TWA/mol	118	99.0	92.2	74.8

### 3、無機多孔質膜細孔内の表面拡散を用いた新規なフッ素系温室効果ガスの分離法の開発

フッ素系温室効果ガスは比較的凝縮性が強いいため、圧縮液化法により窒素との混合ガスからの分離が容易であり、実用化もされている。しかしながら圧縮液化法は圧縮エネルギーや凝縮熱の除去などエネルギー多消費型のプロセスであり、またプロセスの連続化が困難であるなどの問題点がある。連続化可能でかつ省エネルギー的なガス分離法として膜分離法が考えられるが、通常の高分子膜を用いる方法では分子径の小さな窒素ガスが選択的に透過するため、HFC-134a や SF<sub>6</sub> の回収には不適切である。これらの問題点を解決する新規なガス分離法として、本研究では、マイクロ細孔（細孔径 数 nm）内での表面拡散現象を用いた分離法を考案した。表面拡散は細孔表面に吸着した分子の吸着量の勾配を駆動力とした拡散現象であり、吸着量の大きい、即ち凝縮性の強い気体ほどその効果が顕著である。

HFC-134a や SF<sub>6</sub> は窒素に比べて凝縮性が強いいため表面拡散速度が大きくなると考えられ、その差を利用することで窒素との混合ガスから濃縮分離が可能であるものと予想される。プロセスの連続化を念頭に置いて、無機多孔質膜である Vycor Glass を用いてガス分離実験を行い、提案した分離法の有効性の実証を行った。

#### 3-1、ガス分離実験

ガス分離実験に用いた実験装置の概

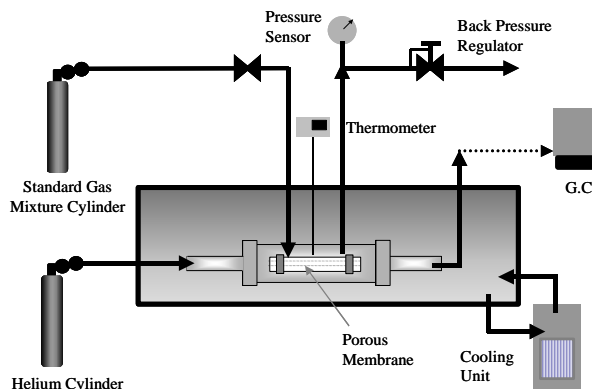


Fig. 1 Schematic drawing for the experimental set-up for the gas separation experiments

略図を Figure 1 に示す。中空系型の Vycor Glass 膜 ( Corning 社製 #7930、平均細孔径 4 nm ) を恒温槽に浸漬した透過セル内に設置した。一定組成の混合標準ガスが膜の外側に一定圧力で供給され、膜の内側に透過する。透過ガスの組成はガスクロマトグラフィーを用いて測定し、透過速度は石鹼膜流量計を用いて測定した。

### 3-2、純ガス透過実験結果

Figure 2 は HFC-134a 及び窒素の純ガスの透過流束 ( 単位時間あたり、膜面積あたりの透過モル数 ) の実験結果を示したものである。純窒素の透過流束は供給側圧力に比例して増加し、同一圧力に対しては 275 K と 295 K の間で殆ど温度依存性が見られなかった。一方、HFC-134a の透過流束は、供給側圧力が 1.5 bar 以下の低圧域においては 275 K、295 K の共に圧力に比例する結果となったが、高圧域では、透過流束が頭打ちになる傾向を示した。同一供給側圧力で比較すると、275 K における透過流束は 295 K での値に比べて 2 倍程度の値となった。また、HFC-134a の透過流束は窒素の値と比較して大きく、特に低温でその差が顕著であった。

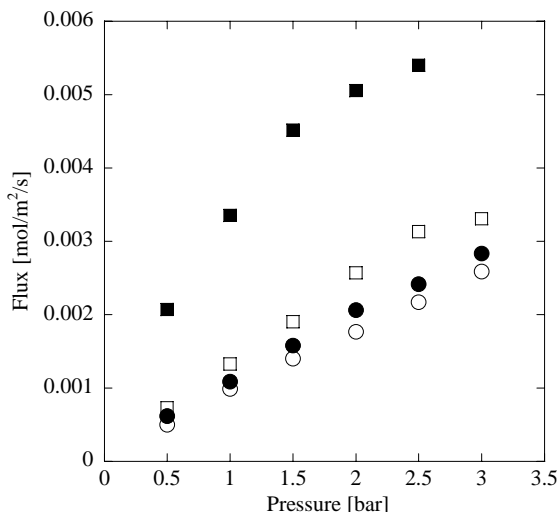


Fig. 2 Observed fluxes of pure components through Vycor Glass membrane  
 Keys: ( ) Nitrogen (275 K); ( ) Nitrogen (295 K); ( ) HFC-134a (275 K); ( ) HFC-134a (295 K)

### 3-3、吸着量測定実験および表面拡散係数

細孔内の透過メカニズムを明らかにするために、定容法により Vycor Glass への吸着等温線を測定した。温度 275 K において窒素の吸着は殆ど無視できたのに対し、HFC-134a に対しては Figure 3 に示すような吸着等温線が得られた。等温線の形状から多分子層吸着が起こっているものと推測され、吸着等温線は BET 式<sup>[2]</sup> ( 図中実線 ) によってよく相関することができた。透過実験の結果とあわせると、窒素は気相拡散である Knudsen 拡散のみによって透過するものと考えられるのに対し、HFC-134a は気相拡散に加えて細孔への吸着による表面拡散による透過流束の寄与が大きいものと考えられた。HFC-134a の表面拡散係数を算出したところ、 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  のオーダーであり、吸着量の増大と共に減少した。以上の結果から、表面拡散流束の違いを利用して HFC-134a の分離が可能であるものと考えられた。

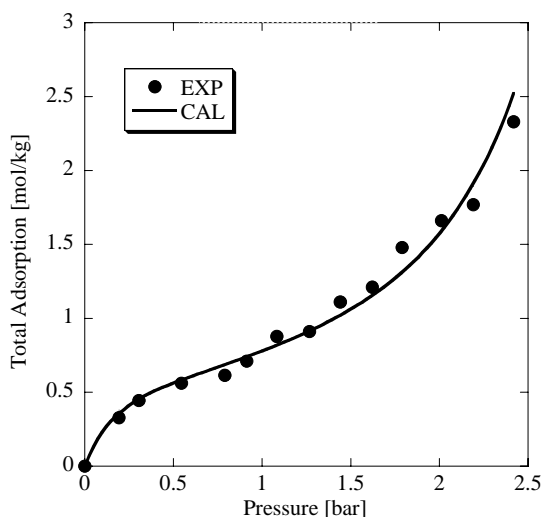


Fig. 3 Adsorption isotherm of HFC-134a on porous Vycor Glass at 275 K

### 3-4、混合ガス分離実験結果

275 K における混合ガスの分離実験の結果を Figures 4, 5 に示した。それぞれ横軸は供給側の HFC-134a 及び窒素の分圧を、縦軸は HFC-134a 及び窒素の透過流束を表す。Figure 4

より、混合ガス中の HFC-134a の透過流束は分圧の増加に対して直線的に増加することが明らかになった。一方で窒素の透過流束は混合ガスの場合には組成ごとに頭打ちの傾向を示し、純成分の透過と比較して流束の値が低下した。これは HFC-134a のモル分率が高い場合に顕著な傾向であり、共存成分である HFC-134a が窒素の透過を阻害していることを示している。窒素の透過メカニズムは Knudsen 拡散であると考えられるが、Knudsen 拡散係数は細孔径に比例する。よって、吸着された HFC-134a 分子が細孔径を狭めることによって、窒素の透過速度が減少したものと考えられた。また、HFC-134a についても純成分と比較して混合ガスを用いた場合には透過流束が低下しており、窒素の影響を受けていることが明らかになった。それぞれのモル分率の場合で比較すると、全圧の増加と共に窒素の透過流束が低下し、選択性は急激に増加する傾向が見られた。以上の結果から HFC-134a と窒素の混合ガスに対して表面拡散を利用した HFC-134a を分離が可能であることが示された。同様の結果を SF<sub>6</sub> と窒素の純ガスおよび混合ガスについても実験的に検討し、多孔質ガラス細孔内の表面拡散を利用することで SF<sub>6</sub> の分離回収が可能であることを確認している。

#### 4. 提案した分離技術を適用した場合の環境影響評価

リユースするシナリオである M-3 および M-4 に対して本研究で提案した分離法を適用した場合の環境影響評価を行った。分離法の部分だけを圧縮液化法と比較したところ、エネルギー消費量は約 3 分の 1 に低減でき、地球温暖化に対する影響はほぼ無視できる程度に低減できることが明らかになった。その結果、ライフサイクル全体に占める統合化指標である LIME、及び Eco-Indicator 99 の値を一割程度低減することができた。以上の結果から本研究で提案した分離法を適用することでより低環境負荷のフッ素系温室効果ガスの処理プロセスを構築できることが示された。

#### 引用文献

- [1] K. Shiojiri, et al., Life Cycle Impact Assessment of Various Treatment Scenarios for Sulfur Hexafluoride (SF<sub>6</sub>) used as an Insulating Gas, submitted to *Environment International*.
- [2] S. Brunauer, et al., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.60, pp.309-319, 1938.

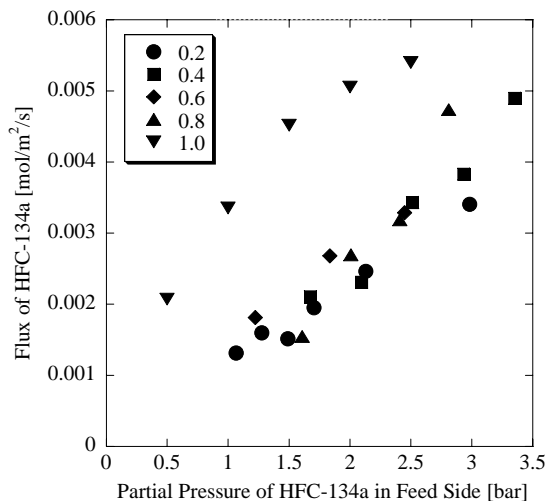


Fig. 4 Permeation flux of HFC-134a through porous Vycor Glass membrane

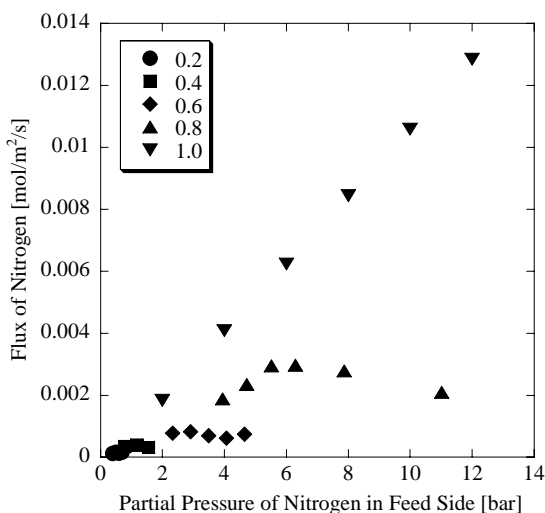


Fig. 5 Permeation flux of Nitrogen through porous Vycor Glass membrane