

総合論文

塩素含有プラスチックの熱分解および燃焼における生成塩素化合物の鉄酸化物による除去プロセスの開発に関する基礎研究

今井 知之

戸田工業株式会社 CS 事業本部

〒739-0652 広島県大竹市明治新開 1 番 4

(平成 13 年 5 月 31 日受理)

Study on Development of Processes for Removing Chlorine Compounds Formed During Thermal Decomposition and Combustion of Plastics Containing Chlorine

Tomoyuki Imai

Toda Kogyo Corporation

Meijishinkai, Otake, Hiroshima 739-0652, Japan

Abstract: Harmful chlorine compounds are emitted during thermal decomposition and combustion of plastics containing chlorine. Those compounds lead to the formation of high toxic dioxins, which has recently become a serious public concern in Japan, during an incineration of municipal solid waste. In order to develop new processes for removing chlorine compounds in such waste treatments, a novel iron oxide with high oxidative catalysis was investigated on the basis of three researches as follows. ① Acceleration for combustion and oxidation of hydrocarbons. ② Dehydrochlorination and oxidative decomposition of organic chlorine compounds. ③ Capturing HCl.

Key words: Chlorine, Iron oxide, Dioxins, Waste plastics, Incineration

1. 緒 言

年間 5000 万 ton 以上排出されている我が国の都市ごみ中には約 10 mass% のプラスチックが含まれ、さらにその廃プラスチック中には 5-8 mass% の塩素含有プラスチックが含まれている[1]。国土が狭く、人口密度が高い我が国ではそれらの廃棄物の約 80 mass% が長年焼却処理されている。塩素含有プラスチックは、熱分解および燃焼時に有害な塩素化合物を生成する。さらに、焼却炉から発生する猛毒の有機塩素化合物のダイオキシン類が、最近深刻な問題となっている。現在定説となっている Karasek の都市ごみ焼却におけるダイオキシン類生成経路[2]を基に作成した模式図を Fig. 1 に示す。塩素含有のプラスチックや食品残渣を含む厨芥類等の都市ごみを燃焼した場合、塩化水素(HCl)や局所的な不完全燃焼から発生する未燃焼の炭化水素や粒子状炭素が発生する。これらの原因物質からダイオキシン類が生成する経路は、前駆体物質経路(Precursor path)と De novo 合成(De novo synthesis)の二経路に分けられる。前駆体物質経路では、燃焼室内で HCl と炭化水素により芳香族炭化水素を経て、比較的早い時期にクロロベ

ンゼンやクロロフェノール等の前駆体物質を經由しダイオキシン類となる。一方、De novo 合成では、燃焼室を出た粒子状炭素が、焼却炉の排ガス処理系で 523 - 773 K の温度領域で脂肪族炭化水素あるいは芳香族炭化水素となり、ゆつくりと時間をかけて前駆体物質を經由してダイオキシン類に成る。

一般に有害な汚染物質を低減除去する方法は、その発生を源から抑制することが最も理にかなっている。しかしながら、ダイオキシン類を発生元から抑制する方法は、焼却炉の運転制御や炉の改造以外に革新的な方法や研究は見当たらない。

本研究は、廃棄物の処理過程で廃棄物中に含まれるポリ塩化ビニル(PVC)等の塩素含有プラスチックから由来し発生する HCl や、また、HCl を經由し未燃焼炭化水素と反応して生成する我が国の廃棄物処理における緊急かつ深刻な課題である猛毒のダイオキシン類発生を、安価で毒性がない鉄酸化物の高い触媒作用により解決できる新技術プロセスの提供の目的で行ったものである。具体的には、

- ① 炭化水素の燃焼、酸化促進
- ② 有機塩素化合物の脱塩素および酸化分解
- ③ HCl の捕捉

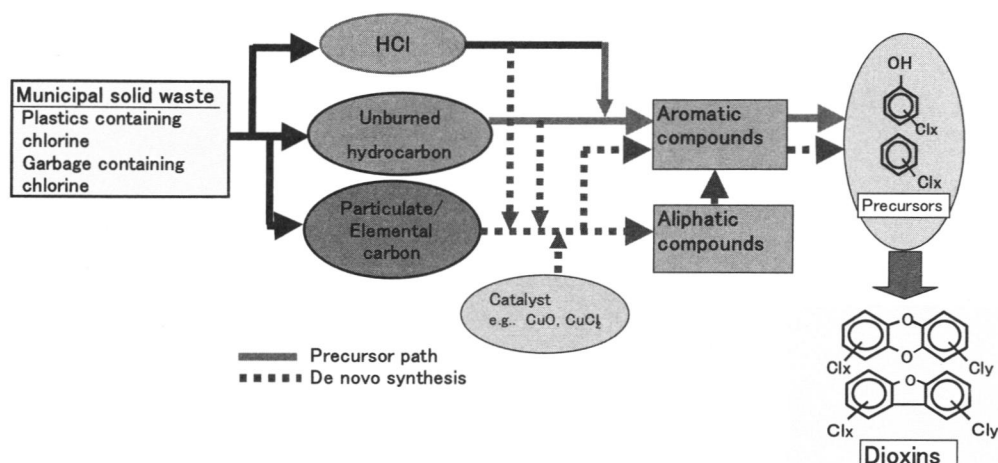


Fig. 1 Potential dioxins formation routes by municipal solid waste incineration.

の三つの観点から詳細に検討を行った。すなわち、高い酸化活性を有する新規な鉄酸化物を合成し、触媒として設計し、その鉄酸化物の実験室レベルでの触媒活性、作用原理を確認したうえで、実際に稼動しているごみ焼却施設へ鉄酸化物を適用し、ダイオキシン類抑制の実証試験を通し、廃棄物処理における革新技术の開発研究を行ったものである。

2. 高酸化活性を持つ鉄酸化物の合成

鉄酸化物は、資源的に豊富、安価で毒性が無く、色、磁性、そして触媒作用といった機能を持つ。環境汚染物質を触媒作用でその発生から抑制するという環境触媒としては、使用中に二次汚染物質を出さず、使用後の廃棄の際にも環境負荷が小さいことから、鉄酸化物は最適な素材と言える。種々の鉄酸化物のうち、触媒用途としては、ヘマタイト(α - Fe_2O_3)が最も一般的であり、そのうち、水溶液から調製したゲータイト(α - $\text{FeO}(\text{OH})$)を脱水した α - Fe_2O_3 が興味をもたれている。

これより、硫酸第一鉄に炭酸ナトリウムを中和剤とする反応をベースに、種々の条件で合成した α - $\text{FeO}(\text{OH})$ を、パルス式マイクロリアクターによる一酸化炭素(CO)の酸化活性度を評価することで合成条件を決定した[3]。その結果、高い酸化活性を持つ紡錘状微粒子 α - $\text{FeO}(\text{OH})$ を得た。そのTEM写真と粉体特性をFig. 2およびTable 1に示す。

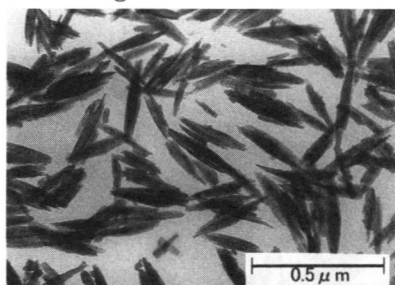


Fig. 2 TEM image of novel goethite.

Table 1 Powder characteristics of novel goethite.

Molecular structure	α - $\text{FeO}(\text{OH})$
Specific surface area	85 m ² /g
Mean particle size	0.25 μm
Particle shape	Spindle type

3. ポリエチレン樹脂の燃焼、酸化促進

新規に合成した α - $\text{FeO}(\text{OH})$ の炭化水素の燃焼促進を、代表的な汎用樹脂のポリエチレン(PE)に配合してその燃焼基本特性を評価した[4]。PEは、燃焼条件によってはダイオキシン類前駆体物質となるベンゼン(C_6H_6)を発生する。試料は、種々の割合の α - $\text{FeO}(\text{OH})$ と低密度PEを熔融混練後、厚さ1.3 mmのシートに加工して燃焼実験に使用した。燃焼実験はFig. 3に示す、三菱化学(株)製の固定床半回分式燃焼試験装置QF-02を使用し、温度973 Kで行った。テドラーバッグに捕集した生成燃焼ガスの組成および量を分析した。

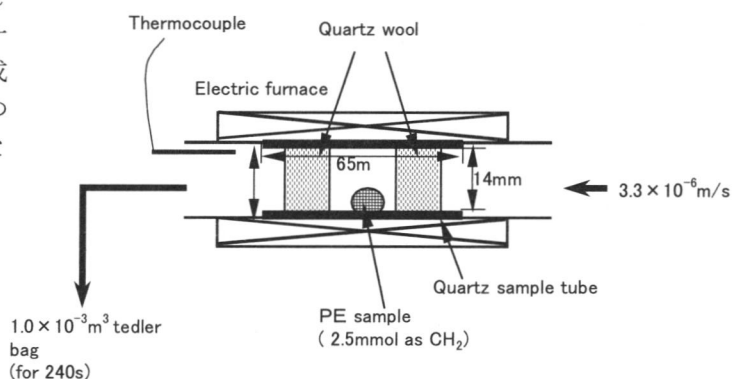


Fig. 3 Experimental apparatus of PE combustion.

さらに、試料のTGおよびDTGによる熱分析を行い、

常法によって試料の燃焼時における見かけの活性化エネルギーを算出した。

Fig. 4 に PE シート中の α -FeO(OH) 添加量に対する燃焼排ガス中の CO_2 , CO , およびベンゼン(C_6H_6) の濃度変化の関係を示す。通常の PE では本燃焼条件下においては、ダイオキシン類前駆体となる C_6H_6 の発生が見られた。 α -FeO(OH) 添加量を増加させるにつれて、 C_6H_6 と CO の生成は抑制され、それに対応して CO_2 の生成は促進されている。これより α -FeO(OH) は PE の酸化を促進していると考えられる。また、燃焼の活性化エネルギーは、通常の PE で 177 kJ/mol にたいして、 α -FeO(OH) を 30 mass% PE に添加したシートでは 89 kJ/mol に著しく低下した。

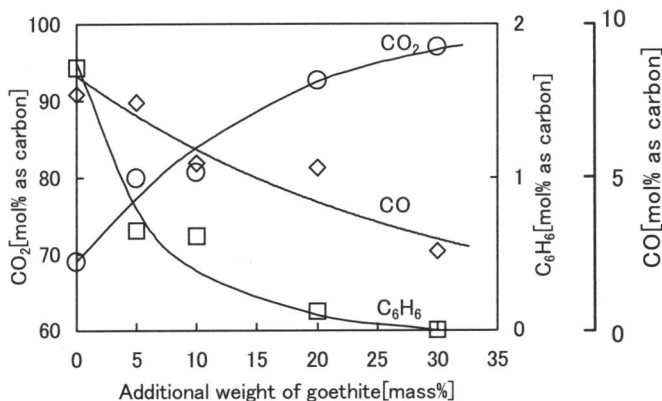


Fig. 4 Concentration change of CO_2 , CO and C_6H_6 in Gas with additional mass of goethite in PE sheets.

PE の燃焼過程においては、まず火炎からの熱伝達によって PE が熔融し、熱分解を起こしながら気化した低分子物質が、気相中から拡散してきた O_2 と酸化反応を起こすと考えられる。一方、ゲータイト添加 PE の燃焼過程については、 α -FeO(OH) から α - Fe_2O_3 への脱水反応とさらに、 α - Fe_2O_3 からマグネタイト(Fe_3O_4)への還元反応により生成する O_2 によって、熔融 PE の熱酸化反応が起こって PE 主鎖の開裂が進むものと考えられる。

4. 有機塩素化合物の脱塩素および酸化分解

4.1 クロロアルカンの選択的脱塩素反応

クロロアルカンモデル反応物質に、新規に合成した α -FeO(OH) やその他の鉄酸化物そして、 α -FeO(OH) をフェノール樹脂と混合熱処理を行い調製した Fe_3O_4 -炭素複合材を触媒として気相での脱塩素反応特性を検討した[5]。本検討は、廃プラスチック熱分解油の高度脱塩素システムの基礎研究としても位置付けられる。用いた実験装置を Fig. 5 に示す。気相での鉄酸化物触媒上のクロロシクロヘキサン

(CCH) の脱塩素反応により 98 % の選択で主としてシクロヘキセンが生成した。他の生成物 (選択率 2 % 以下) としては、メチルシクロペンテンとクロロシクロヘキセンが検出された。1-クロロヘプタンの触媒脱塩素反応では、約 97 % の選択率で 1-ヘプテンが生成した。これより鉄酸化物によりクロロアルカンは、選択的にアルケンまで脱水素的に脱塩素されることを確認した。反応後の鉄酸化物触媒の XRD 解析により比較的大きな $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2, 4$) のピークがみられた。

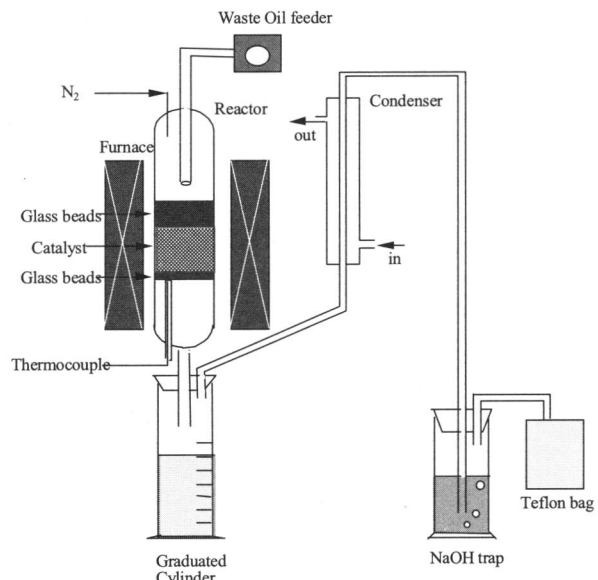


Fig. 5 Experimental set-up.

この脱塩素反応と鉄酸化物表面の塩化物相への変化の関連を調べるため、 Fe_3O_4 -炭素複合材を用いてまず、その触媒を 673 K で 4h, HCl により処理し、酸化物を塩化物相に転換させ、続いてその触媒を用いて脱塩素反応実験を行った。結果を Fig. 6 に示す。

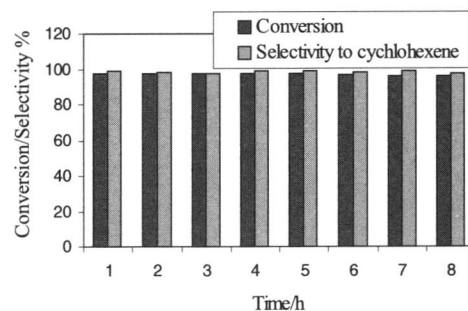


Fig. 6 Activity and selectivity during de-hydrochlorination of chlorocyclohexane over HCl treated TR-97305 catalyst.

HCl 処理された Fe_3O_4 -炭素複合材(TR97305)は、もとの触媒と同様な高い安定性を持つ活性と選択性を示した。この結果は、鉄酸化物触媒は最初は触媒として反応し、その条件下で生成した HCl との作用で FeCl_2 に転換されることを示唆している。さらに、その FeCl_2 は、また脱塩素反応の触媒として機能すると考えられる。

Fig. 7 に活性のある鉄酸化物系触媒 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 、マグヘマイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)そして Fe_3O_4 -炭素複合材(TR97305)の CCH の分解率と選択率の時間変化を示す。種々の脱塩素反応において Pd, Pt, Rh そして Ni 触媒は、反応中に生成した HCl の触媒金属の被毒と安定な塩化物の形成により活性が低下するが、本研究の鉄酸化物触媒は全て安定した高い活性と選択性を示した。

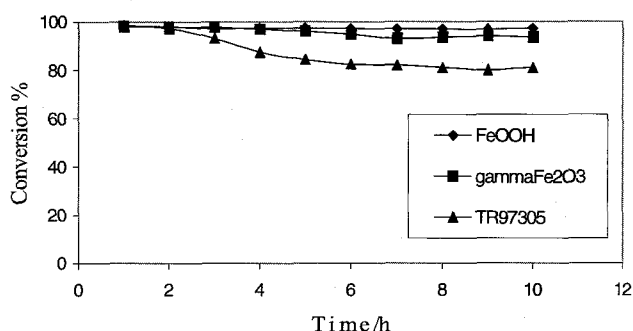


Fig. 7 Time on stream analysis:
Dehydrochlorination of chlorocyclohexane over iron oxide catalysts.

さらに、ポリプロピレン(PP)/PVC(20 mass%)を含む廃プラスチックの熱分解油を用いて、 Fe_3O_4 -炭素複合材がモデル油中の有機塩素を 12000 ppm から 200 ppm まで著しく低減させることを実験室的に確認した。

4.2 クロロベンゼンの接触酸化

ダイオキシン類前駆体物質のひとつであるクロロベンゼン(CB)を反応物質に、 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ を脱水処理して得られた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ による気相での接触酸化実験を行った[6]。用いた実験装置を Fig. 8 に示す。

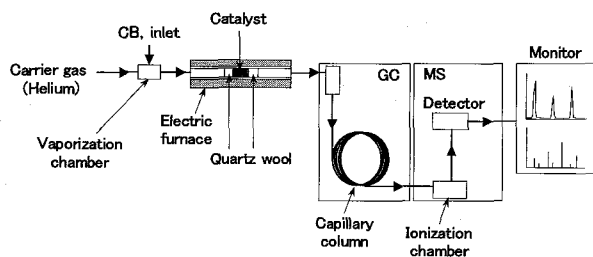


Fig. 8 Schematic diagram of microcatalytic pulse reactor.

Fig. 9 に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ による CB の接触酸化反応の結果を示す。CB の接触酸化においては、573 K から脱塩素反応によりベンゼン(B)が生成し、さらにそれが $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の格子酸素により完全に酸化されて二酸化炭素となる。触媒表面上には遊離炭素の析出がみられたが、一酸化炭素および B 以外の炭化水素は生成しなかった。

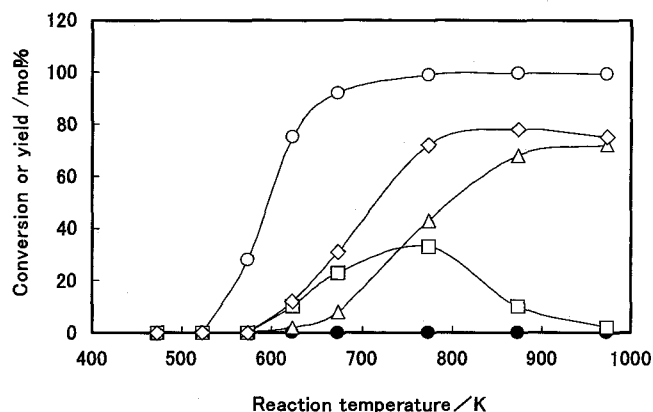


Fig. 9 Temperature dependence of conversion of CB and product yields over hematite catalyst (carbon - basis). ●:CB conversion (no catalyst), ○:CB conversion, □:B yield, △:CO₂ yield, ◇:B+CO₂ yield

このように、新規に合成した $\alpha\text{-FeO(OH)}$ を脱水して得られる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、ダイオキシン類前駆体物質を分解する高い酸化触媒活性を有することが確認できた。また、接触酸化反応の速度論的解析により、CB は 573–673 K および 773–973 K の温度領域において、接触酸化の見かけ反応速度は一次反応とみなせた。同一の鉄酸化物触媒を繰返しパルス反応に使用すれば、表面の格子酸素を失い活性が低下するが、酸化による再活性化を行うと、673 K 以上の温度領域では初期の活性が回復した。これは、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が、パルス反応の繰返しによって Fe_3O_4 化するとともに、炭素および塩化水素が触媒中に析出、吸着して活性低下が起こるが、酸化による再賦活によって Fe_3O_4 の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 化が起こり、炭素および塩素量が低下するために初期の活性が回復したものと考えられる。

5. HCl の捕捉

PVC 燃焼時に生成する HCl を除去する捕捉剤として、鉄酸化物と従来から用いられている捕捉剤の炭酸カルシウム(CaCO_3)から調製した新規な Ca-Fe 複酸化物について検討を行った[7]。Ca-Fe 複酸化物を、PVC 粉末と混合した粉末試料または、PVC に混合してシート化した試料を、Fig. 10 に示す固定床半回分

式燃焼試験装置を用いて 973 K の温度にて燃焼実験を行い、それらの塩素捕捉率（燃焼後の試料中の Cl / PVC 中の Cl）を評価検討した。

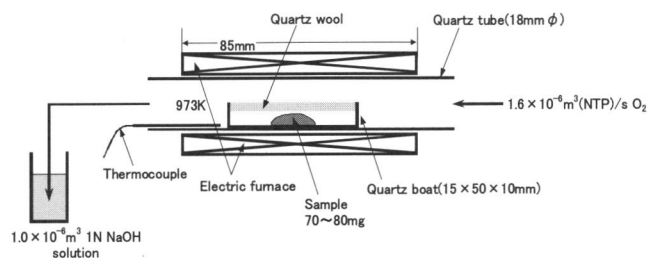


Fig. 10 Experimental apparatus for PVC combustion with additives.

また、シート化した試料を 463 K に設定したギア一式老化試験機に入れ、時間経過に対するシート表面の色調の変化から、PVC シートの熱安定性を評価した。Ca-Fe 複酸化物の構造は、粒子表面がカルシウムフェライト層で内部は CaO、そして表面にわずかな未反応の α -Fe₂O₃ が残存していた。

Fig. 11 に捕捉剤の全比表面積に対する塩素捕捉率の関係を、通常の CaCO₃ および α -Fe₂O₃ との比較で示す。図から明らかなように、同一表面積では Ca-Fe 複酸化物の塩素捕捉率が CaCO₃ 単独系の 1.5–2.1 倍になっている。塩素捕捉反応が物質移動支配であれば、塩素捕捉率は表面積のみに比例する筈であるから、この反応系では Ca-Fe 複酸化物中における Fe の接触機能の寄与が大きいと考えられる。

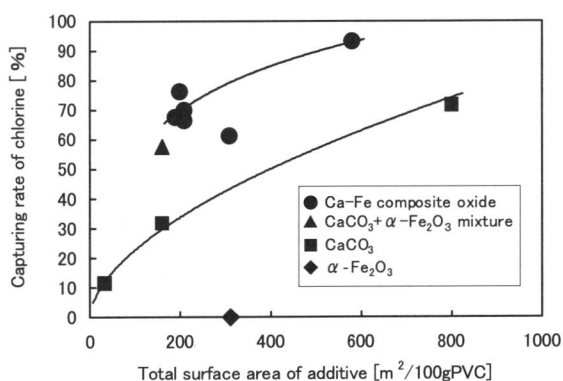


Fig. 11 Relation between capturing rates of chlorine and total surface area of additives at 973 K.

これらの結果から、Fig. 12 に示すような本複酸化物による塩素捕捉機構が考えられる。すなわち、本複酸化物の構造は内部には CaO があり、表面近傍に Ca₂Fe₂O₅ および α -Fe₂O₃ が分散していると考えられる。この本複酸化物が燃焼ガス中の HCl と接触した

場合、 α -Fe₂O₃ および Ca₂Fe₂O₅ 中の Fe と気相中の HCl とが比較的低温で反応して FeCl₂ となり、これがさらに酸化され活性 Cl* を生成し効率的に CaO および Ca₂Fe₂O₅ 中の Ca と容易に反応して CaCl₂ を生成するものと考えられる。

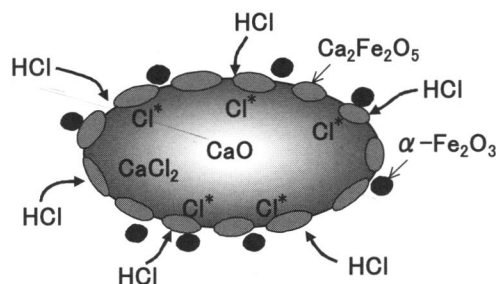


Fig. 12 Mechanism of capturing chlorine by Ca-Fe composite oxide.

さらに、本複酸化物を PVC 100 部に対して 67 部練り込んだシートの燃焼実験においても、CaCO₃ を 80 部練り込んだシートが 23 % の HCl 捕捉率に対して、複酸化物シートでは 74 % の高い捕捉率を示した。さらにそのシートは、極めて優れた熱安定性に示した。

6. ごみ焼却におけるダイオキシン類の抑制

6.1 小型ごみ焼却炉での実証試験

α -FeO(OH) を配合した PE ごみ袋で回収したごみおよび、通常の PE ごみ袋で回収したごみを、770 kg/Th の能力の小型焼却炉を用いて、それぞれ焼却を行った[3]。

燃焼温度および可燃ごみが入っている PE 製ごみ袋の種類に対する排ガス中のダイオキシン類濃度の変化を Fig. 13 に示す。

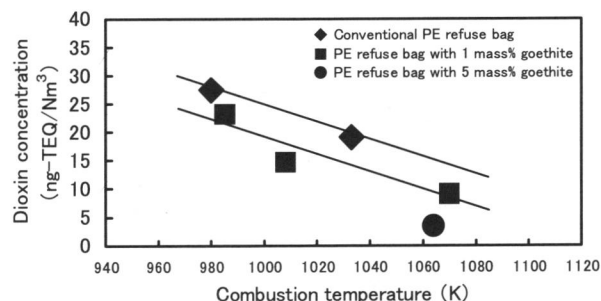


Fig. 13 Relation between combustion temperature and dioxins concentration at combustion of solid wastes in PE refuse bags.

燃焼温度が高くなるにつれて、そして、鉄酸化物を配合した PE 製ごみ袋を使用することで、排ガス

中のダイオキシン類濃度は低下した。特に鉄酸化物を 5 mass%配合した PE 製ゴミ袋を使用した際のダイオキシン類濃度は 3.4 ng-TEQ/Nm³ まで抑制された。また、さらにこのダイオキシン類の同族体分布の解析から、ダイオキシン類の低減は、 α -FeO(OH)の燃焼促進と、さらに燃焼室を出た α -FeO(OH)による De novo 合成の抑制によるものと考えられる。

6.2 自治体ごみ焼却炉での実証試験

岡山県 A 町のごみ焼却炉にて、 α -FeO(OH)を気流搬送で燃焼室に吹込み、ダイオキシン類抑制の実証試験を 7 ヶ月に亘って行った[8]。

本焼却炉は、6 t/日の焼却炉能力で集じん器としてバグフィルター(BF)を有する機械化バッチ炉である。実証試験直前の排ガス中のダイオキシン類濃度は 19 ng-TEQ/Nm³ であったことから、平成 14 年 12 月 1 日以降も継続的稼働のためには、ダイオキシン類規制値 10 ng-TEQ/Nm³ をクリアする必要があった。

Table 2 にダイオキシン類濃度の測定結果を示す。 α -FeO(OH)を焼却炉に、ごみに対して 0.24 mass%吹込むことにより排ガス中のダイオキシン濃度が約 85%低減された。これにより、平成 14 年 12 月から規制されるこの焼却炉の能力に対する排ガス中のダイオキシン類濃度規制値 10 ng-TEQ/Nm³ 以下を達成することができた。通常最も多くダイオキシン類が生成すると言われている炉の立ち上げ時においても定常時とほぼ同じダイオキシン濃度であった。さらに、飛灰中のダイオキシン類も鉄酸化物により約 1/3 に低減された。一酸化炭素濃度も鉄酸化物の吹込みで約 1/10 に低下したことから、燃焼が促進されてダイオキシン類の発生が源から抑制されたものと考えられる。

Table 2 Concentrations of dioxins in gas and flyash.

Measurement time	Iron oxide feed ratio (wt%)	Dioxins concentration	
		BF outlet gas (ng-TEQ/Nm ³)	Fly ash (ng-TEQ/g)
Steady state	0	19	5
Steady state	0.24	2.8	1.7
Start up	0.24	3.8	—
Start up	0.24	4.2	—

Table 3 には、排ガス中の HCl 濃度を測定した結果を示す。 α -FeO(OH)を炉内に吹込むことにより、HCl 濃度が大幅に低下した。これは鉄酸化物による消石灰(Ca(OH)₂)と HCl の反応促進によるものと考えられる。また、 α -FeO(OH)の吹込みで焼却炉内で塩化鉄が生成し、その塩化鉄によりダイオキシン類が逆に多く生成する危険性については、熱力学計算により全く皆無であることを証明した。

Table 3 HCl concentration in combustion gas.

Feed ratio (wt%)		HCl BF outlet (mg/Nm ³)
Iron oxide	Ca(OH) ₂	
0	1.3	260
0.24	1.3	14
0.24	1.1	40
0.27	0.4	170

7. まとめ

本研究の結果から、 α -FeO(OH)の有害塩素化合物の除去プロセスとしての実用化の局面は、次のようにまとめられる。

- ① ごみ焼却炉に α -FeO(OH)を吹込みダイオキシン類の発生を抑制するプロセス
- ② 可燃ごみとして焼却してもダイオキシン類の発生の抑制作用や塩化水素の捕捉作用がある低環境負荷型プラスチック製品
- ③ 廃プラスチック熱分解油や各種リサイクル油の高付加価値化、再燃料油化のための高度脱塩素触媒プロセス

が考えられる。実際に①と②は一部実用化されており、さらに、③については新たな開発研究への波及が図られている。

文 献

1. プラスチック処理促進協会編：プラスチックリサイクルの基礎知識，プラスチック処理促進協会 (2000).
2. F. W. Karasek, *Organohalogen Compounds*, **23**, 315 (1995).
3. T. Imai, T. Matsui, Y. Fujii, T. Nakai, and S. Tanaka, *J. Material Cycles and Waste Management*, **3**, 2 (2001) in press
4. 今井知之，松井敏樹，中井資，*化学工学論文集*, **25**, 935 (1999).
5. N. Lingaiah, Md. A. Uddin, Y. Shiraga, H. Tanikawa, A. Muto, Y. Sakata and T. Imai, *Chemistry Letters* 1321 (1999).
6. 今井知之，松井敏樹，藤井泰彦，沖田朋子，中井資，*日本化学会誌*, No. 8, 541 (2000).
7. 今井知之，松井敏樹，藤井泰彦，中井資，*廃棄物学会論文集*, **12**, (2001). 印刷中
8. 今井知之，藤井泰彦，松井敏樹，中井資，*廃棄物学会論文集*, **11**, 67 (2000).