

プラスチックの最適処理方法に関する考察

古角 雅行 源 素子 森 美由紀* 相原 利雄 岩本 聡浩

プラスチックの熱重量・示差熱分析、燃焼試験および技術開発の解析から、プラスチックを含む廃棄物の最適処理方法について検討を行った。その結果、プラスチックの熱処理においては、熱分解に伴い発生するチャーが課題となることが明らかになった。また、このチャーの性状を調べた結果、固定炭素以外に揮発分や塩素を内在し、排ガス処理過程におけるダイオキシン類のde-novo合成への影響が懸念され、その対応が今後の課題であることが分かった。

キーワード：プラスチック 熱重量・示差熱分析 チャー

1 はじめに

都市ごみ中間処理施設の整備に伴い、一般廃棄物の最終処分の対象は、焼却残渣と廃プラスチックに集約されている。このうち焼却残渣については灰溶融技術の導入によりその減量が期待されることから、プラスチックの処理処分が課題として残される。プラスチックはその機能に起因する特性から、廃棄物処理の難題として永く注目されてきた。量と質の両面において、焼却処理はもとより、最終処分に際してもその安定化や延命化を阻害する要因の筆頭に挙げなくてはならない。

プラスチックは、本来の特性が維持される限り、繰

り返しリユースされることが望ましい。しかし、焼却過程でのダイオキシン類への影響や使用時の環境ホルモン物質溶出等の諸課題から、プラスチックの使用を忌避する動きがある。その一方において、プラスチックの利便性と有害性との関係の評価が確定するには至らず、抜本的な処理技術が確立される状況にもない。加えて、あらゆるリサイクル・リユース製品に共通し、その特性が失われた時点では必ず廃棄物としての処理処分が必要になる。

ここでは、プラスチックの熱分解特性の把握と燃焼試験との知見さらには処理技術開発の現状とから、プラスチックを含む廃棄物の最適処理方法について考察を行った。

表-1 供試プラスチック

名称	記号	構造式	化学式	基本骨格
低密度ポリエチレン	LDPE	$(-CH_2-CH_2-)_n$	C ₂ H ₄	PE
高密度ポリエチレン	HDPE	$(-CH_2-CH_2-)_n$	C ₂ H ₄	PE
ポリプロピレン	PP	$(-CH_2-CH(CH_3)-)_n$	C ₃ H ₆	PE
ポリスチレン	PS	$(-CH_2-CH(Ph)-)_n$	C ₈ H ₈	PE
ポリ塩化ビニル	PVC	$(-CH_2-CHCl-)_n$	C ₂ H ₃ Cl	PE
アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン	ABS	$(-CH_2-CH(CN)-)_n-(CH=CH-CH=CH-)_m-(-CH_2-CH(Ph)-)_l$	-	PB, PE
ポリエチレンテレフタレート	PET	$(-CO-Ph-COO-(CH_2)_2-O-)_n$	C ₁₀ H ₈ O ₄	
ポリカーボネート	PC	$(-O-Ph-C(CH_3)_2-Ph-O-CO-)_n$	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	
ナイロン6	N6	$(-NH-(CH_2)_5-CO-)_n$	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ N ₂	

* 水道局金町浄水管理事務所

2 プラスチックの熱分解特性

2.1 熱重量・示差熱分析による検討

従前よりプラスチックの熱分解の検討やその分解生成物についての研究は多く行われてきた²⁾が、プラスチックの熱分解特性をその化学構造や化学組成の差違から考察したものはほとんどない。

そこで、プラスチックの生産統計³⁾から代表的な試料を選定し、表1に示すプラスチック原料を用いて熱重量・示差熱分析(TG-DTA: 理学電機TG8110)を行い、以下にその熱特性を把握した⁴⁾。

2.1.1 無酸素雰囲気での熱重量・示差熱変化

酸化を伴わない窒素雰囲気での熱重量・示差熱分析結果から、プラスチックは以下の3タイプに分類される。

「タイプI; LDPE, HDPE, PP, PS」

1段階で100%減量するタイプ

「タイプII; PVC」

第1段階で約64%、第2段階で約23%、第3段階で残りが減量し、しかもその時の吸熱が大きいタイプ

「タイプIII; ABS, PC, N6, PET」

第1段階で70~100%近く減量し、第2段階で残りが大きな吸熱を伴い減量するタイプ

プラスチックの化学構造に基づく熱分解の差違は、構造中の芳香環の有無などよりも、基本骨格に依存する。化学式の影響はPVCのみ特異であり、それ以外の試料で顕著な差違は見られない。

全ての試料が550°Cを境にし、低温側では低分子成分がガス化する熱分解、高温側では分子量の大きな残渣の熱分解が起きる。

2.1.2 酸素存在下での熱重量・示差熱変化

酸化反応を伴う空気雰囲気下での熱重量・示差熱分析結果から、試料プラスチックは次の3つに分類される。

「タイプI'; LDPE, HDPE, PP」

発熱を伴い1ないしは2段階で90-97%減量し、次の段階で残りが減量しかつ発熱するタイプ

「タイプII'; PS, PVC, ABS, PC, PET」

発熱は小さくあるいは発熱を伴わずに1ないしは2段階で70-100%近く減量し、次の段階で残りが減量しかつ発熱するタイプ

「タイプIII'; N6」

タイプII'の残渣減量時に発熱が見られないタイプ
空気雰囲気でも窒素雰囲気と同様、500°C(PCのみ550°C)を境として低温度域ではガス化を中心とした減量が、高温度域では分解残渣の減量が起きる。

空気雰囲気では熱による分解と同時に酸化反応が起きることによって、環化など構造変化を生じ、分解残渣量が窒素雰囲気よりもかえって増加する等、分解構造が複雑化する。分解残渣量は最も少ないPPで3%、最も多いPCでは35%にもものぼる。これら分解残渣は緩やかに減量し、前段の熱分解・酸化燃焼に比較して残渣の燃焼速度が小さいことを示す。

窒素雰囲気では熱分解のみが起きるのに対し、空気雰囲気では、ガス化、ガス燃焼および分解残渣燃焼の3つの反応が起こり、しかもそれらの比率はプラスチック種ごとに異なる。

このように、ガス化成分と分解残渣との二分化により一つの燃焼空間で燃焼が管理できないこと。すなわち、燃焼管理の二分化がプラスチック熱処理の課題であり、燃焼装置設計上の要点といえる。

また、空気雰囲気では窒素雰囲気と比較して熱分解ガスの組成も多成分化する結果、熱分解ガスを構成する全ての成分を同定し、さらには各成分ごとの量的な変動を考慮しつつそれぞれに最適な処理条件を得ることは極めて難しい。

2.2 小型試験炉を用いた燃焼状態の検討

小型の試験炉を用い、プラスチック原料の燃焼特性を把握した。装置は、ムライト製の一次燃焼室(φ85mm×1000mmL)、二次燃焼室(φ85mm×2000mmL)および湿式ガス冷却スクラバーとからなり、一次燃焼室は珪砂を充填した流動床型の構造を持つ。処理能力は、送風量最大(40NL/min)かつ空気比 $\lambda = 1$ の時点で固定炭素4.5g/minに相当し、どちらも最高1000°Cまで昇温できる。

LDPEを用いた燃焼試験の結果⁵⁾を図1に示す。熱分解ガスのうち燃焼速度の大きい成分については燃焼装置の構造、燃焼室温度、ガス滞留時間および空気比の制御により完全燃焼は可能であり、「ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン」(以下、ガイドライン)に規定されるCO濃度(既設50ppm、新設30ppm以下)を維持できる。

残渣となる固定炭素は、燃焼時間の確保によって処理できる。しかし、多くの成分から構成される炭化水素類は燃焼速度の異なる成分をも含むことから、新ガ

イドラインに示される炉温度やガス滞留時間の制御に加え、空気量の増加によって燃焼の促進を図る必要がある。さらに、この分解ガスには分子量の大きいタール状成分に止まらず微細なチャーを含み、その発生量はプラスチックの種類により大きく異なるものの、処理量のパーセントレベルに達するケースも想定される(表2)。この固定炭素を主成分とし揮発分を内包するチャーの排出抑制と排ガス処理過程での管理とが、プラスチック熱処理の本質的なテーマと言える。

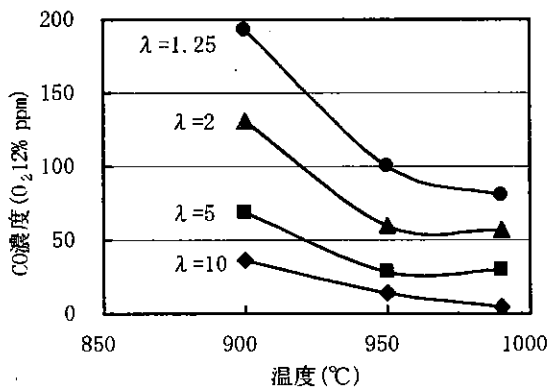


図-1 二次燃焼室温度とCO濃度との関係

表-2 燃焼時の炭素バランス

	二次燃焼室滞留時間		
	4sec	8sec	16sec
PP			
炭化水素・チャー (%)	6.0	9.2	5.5
固定炭素 (%)	7.7	7.3	12.8
CO・CO2 (%)	86.3	83.5	81.7
PC			
炭化水素・チャー (%)	0.7	2.2	-2.4
固定炭素 (%)	25.8	26.8	32.2
CO・CO2 (%)	73.5	71.0	70.2

3 プラスチック熱処理技術

プラスチックの熱処理技術は次のように分類できる。

3.1 焼却

第一に、現行中間処理技術の中心である焼却処理方式が挙げられる。高速かつ大量処理が可能な技術として信頼性が高く、都市ごみを始めとした様々な廃棄物処理やエネルギー回収も含め確立したものと言える。

しかし固体状態の廃プラスチックないしはこれを多く含む廃棄物を処理対象とする場合は、前述した複雑な燃焼構造への対応を適切に行う必要があることから、高カロリー廃棄物への自由度が高い流動床炉の適用が考えられる。

流動床炉を用いたプラスチック専焼炉に関する研究は古くから行われ、均一な試料形状を得れば一般廃棄物以上に火炉負荷を高くとることができ、かつ未燃ガスの発生も十分抑制可能との結論が得られている⁶⁾。

しかし、この焼却処理方式はダイオキシン類生成への懸念が払拭しきれていないことに加えて、ダイオキシン類生成要因の一つである塩化水素の発生が避けられず、この塩化水素に起因する腐食対策が不可欠となる。

また、空気比の増大や火炉負荷の増加により一酸化炭素の排出抑制が図られるものの、排ガス量の増大が避けられないことに加え、微量の炭化水素類についてもダイオキシンレベルで排出抑制するのは困難である。その結果、プラスチック単独焼却よりプラスチックに富む廃家電や自動車のシュレッダーダストを対象とした処理⁷⁾や、混合廃プラスチックを破碎・PVC分離・選別後、高炉のコークス代替材として利用するなど、特化した処理の流れが検討されている。

この焼却技術に課せられた有害物質の環境負荷低減、エネルギー効率向上、地球温暖化ガスの排出抑制および二次生成物の資源化・再利用を主目的として、次世代技術の開発が進められている。現在、進められている次世代技術は「ガス化溶融」技術を対象としており、ガス化温度から2区分、設備構成・機能上は3タイプに分類される(表3)。

3.2 低温ガス化

450から600°C程度の還元雰囲気下で熱分解することにより、固体状被処理物を気体状の炭化水素類と固定炭素に富むチャーを得る。物理形態の変化によって固体状態での処理に比較して燃焼制御性の向上が図られる結果、低空気比での燃焼が可能となり排ガス設備の小型化と熱効率向上が期待されるとともに、炭化水素類の燃焼が促進される。また低温かつ還元雰囲気下での分解により、無機塩からの塩素の発生が抑制されることから、排ガス中の塩素負荷は低下する。ごみ中塩素の大半は、ごみのアルカリ金属・アルカリ土類金属と反応してチャー中に固定化されるとの報告もある⁸⁾が、そのメカニズムや固定化のレベルは明確でない。熱平衡理論上、高温・還元雰囲気下でアルカリ金属

表-3 ガス化熔融技術の比較

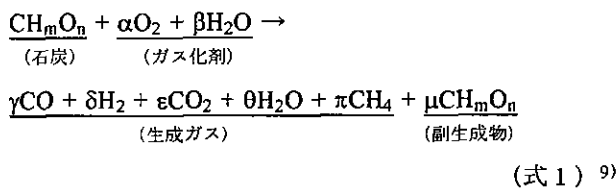
	低温ガス化		高温ガス化	
	機能分離型		一体型	直接熔融型
構成	熱分解炉	熔融炉	一体型 ガス化・熔融炉	積層型 ガス化・熔融炉
前処理	要	要	要	要
方式	流動床又はキルン炉	旋回熔融炉	シャフト炉	シャフト炉
炉内雰囲気	還元	酸化	強還元	強還元
エネルギー効率	自己完結		自己完結	低
熱回収・利用	-	要検討 脱塩後に可	要検討 脱塩後に可	10 - 25 %
二次生成物	粗物 > メタル > スラグ > 熔融飛灰		スラグ > 熔融飛灰 > メタル	
スラグ発生率 (灰分比)	-	10-30 % (飛灰相当)	80-90 %	60 - 100超 %
熔融飛灰発生率 (灰分比)	-	0.5-3 %	4-10 %	10 - 30 %
金属回収	適	-	適	可

と塩素のモル比が1以上の場合、アルカリ金属は塩化物として存在する。しかし、400~600℃程度のガス化雰囲気温度では、原料ごみ中に存在するアルカリ金属やアルカリ土類金属は安定化合物として存在し、塩素ないしは塩化水素との反応は起きないと考えられる。しかし、高温かつ熱分解ガスの塩素分圧が高いケースなどでは、塩素の挙動が変化すると推察され、その影響の詳細を検討する必要がある。

この低温ガス化プロセスは、後段に付加される熔融工程のための熱源発生装置としての意義も持つ。そのため、熔融工程での熱効率を高めるため、熱分解により発生するチャーには揮発分を残すことが行われる。しかし、このチャーの燃料比（固定炭素/揮発分比）や残存塩素レベルは、熔融工程における熱効率のみならずダイオキシン類再合成への影響が懸念されることから、その性状の解明が急がれる。

3.3 高温ガス化

高温、還元かつ水蒸気存在下で炭化水素類は以下の式に従い、低温ガス化とは異なる挙動を示す。



これは石炭のガス化反応であり、CO、H₂および

CH₄を中心とした低分子の良質な燃料ガスを得ることを目的とする。プラスチックの場合もこれと同様の挙動を示し、μ=0となるべく温度および水蒸気比を管理することによってガス化を促進することができ、炭化水素類の発生レベルは前2者に比較して低レベルに抑制できる。また塩素あるいは塩化水素についても還元雰囲気下で除去できれば、ダイオキシン類の生成抑制に有効となる。しかし、除じん、脱塩等の排ガス処理を空気遮断状態で行わなければならないことから、未燃ガスの漏洩防止措置など設備上の対応が不可欠となる。

廃棄物を原料とした場合、石炭のような均一な性状が得難く、しかも異物の混入が避けられない。TEXACO、DOW、SHELL等、現在研究されている主な石炭ガス化技術は、すべて噴流層タイプの高温ガス化方式を採用している。廃棄物を対象とした場合においても微粉バーナの粉流床での反応を利用した石炭の高温ガス化¹⁰⁾と同一の処理プロセスを構築することは不可能に近く、一次乾溜ガスを対象とした水性ガス化装置としての利用に止まらざるを得ない。

エネルギー効率に限っても、これら3つの方式では、自己完結の程度が大きく異なる。未燃ガスの組成は、その処理温度の差異に起因して大きく異なるものと推察されるが、詳細な知見は乏しい。まして、熱分解に伴い発生するチャーの性状に至っては、ほとんど知見は無い。

4 熱分解チャーの組成

チャーは熱分解工程の投影であり、その組成・性状は、原料や熱履歴を正確に示すと推察される。そこで、小型炉を用いたプラスチック燃焼試験時に排出されるチャーとガス化溶融施設の熱分解チャーの組成を調査した。

4.1 小型試験炉から発生するプラスチックの熱分解チャー

前述の小型試験炉を用い、一次燃焼室900℃、二次燃焼室900℃、空気比1.4でプラスチック試料を焼却処理した。不完全燃焼により発生したチャーは燃焼排ガスと共に二次燃焼室を通過し、後段の水洗浄スクラバーで冷却・洗浄・捕捉される。ガス冷却・洗浄水を排出後、スクラバー塔をほぼ同量の水道水で洗浄。それぞれ全量をろ過・乾燥・重量計量し、乳鉢にて粉碎後、組成分析に供した(表4)。

表-4 プラスチック燃焼試験時のチャー

	LDPE	PP	PC
チャー発生率 (%)	10.7	17.9	6.1
チャーの組成			
炭素 (%)	94.1	98.1	97.1
水素 (%)	1.1	1.8	0.9
灰分 (%)	2.7	0.3	0.1

滞留時間は、一次燃焼室が2秒、二次燃焼室は4秒であり、ガイドラインに規定するガス滞留時間を十分満足する。しかし、空気比を抑えた燃焼条件においてプラスチックの完全燃焼は困難であり、CO濃度は抑制できてもチャーの完全燃焼はできないことがわかる。

この燃焼排ガスに随伴して排出されるチャーは極微細な粒子であり、その発生機構がカーボンブラックの生成条件に近いことから、その性状も類似する点があると推察される。

処理負荷の違いもあってチャーの発生率は表3の結果と異なるが、不完全燃焼時に発生するチャーの量は無視しえないレベルにあることを示す。

このチャーは、炭素が主成分で水素は少なく、原料プラスチックの化学組成の影響は認められない。

なお、供試プラスチックの灰分はLDPE 0.12%、PP 0.023%、PC 0.003%で、いずれも添加材を含まないバージン材料の特徴を示す。しかし、本試験では全体に灰分が高く、二次燃焼室からスクラバーに至る配管部の腐食による鉄錆の影響であることが分かっている。

4.2 低温ガス化プロセスから発生する熱分解チャー

3種類の廃棄物処理用ガス化溶融プロセスから発生した熱分解チャーを入手し、その組成を調べた(表5)。

表-5 ガス化施設のチャーの組成

	A	B	C
炭素 (%)	45.0	53.5	32.9
水素 (%)	2.4	3.3	1.1
塩素 (%)	0.28	0.039	0.16
硫黄 (%)	0.017	0.0028	0.0029
酸素 (%)	4.5	13.4	2.4
灰分 (%)	47.9	29.3	63.1

注1 酸素は 100-C-H-Cl-S-灰分 として算出

2 灰分は熱水処理後の計測値

これら試料の排出施設は、原料組成、ガス化方式、ガス化条件、チャー排出機構および後段の溶融方法のすべてが異なる。その結果、試料形状はAが乾燥・粉体、Bは原料形状の名残を残した有姿の未燃物、CはAよりさらに細かなダスト状の試料である。

原料が廃棄物であることに加え、廃棄物由来の灰分の混入が避けられないことから、主成分は炭素と灰分で構成される。両者はほぼ同等あるいは灰分過多のケースもあり、固定炭素を主成分とするチャーの一般的な概念とは大きく異なる。また、10%程度ないしはそれ以上の揮発分を残すことから、バージンプラスチックから生成されたチャーに比較して、水素/炭素比や酸素濃度が高い点に特徴がある。

チャーに残存する燃焼性塩素を測定した。

ここではチャーの灰分が高いため、無機塩の影響を排除する目的からあらかじめチャーを熱水で処理し、水溶性の塩を除去した後、分析を行った。

いずれのケースも想定される原料中の塩素より濃度は低く、とりわけ試料Bでは他に比較して1/10程度と明らかに減量しているものの、燃焼性塩素がチャーに残留する事が分かる。

以上のように、熱分解チャーは、原料や処理条件に依存し組成・性状を異にする。これらの詳細を明らかにすることが、プラスチック熱処理の課題と言える。

5 まとめ

これまでに取得したプラスチックの熱特性に関する知見をもとに、廃プラスチックを処理する上での問題点と適正処理のための条件について考察した。

廃プラスチックを熱処理する場合、その要点は熱分解により発生するチャーの処理に収斂される。

従来技術の代表である焼却方式の場合はもちろん、次世代技術とされるガス化方式やその変法である高温ガス化方式であっても、その要点は変わらない。

廃プラスチックの最適処理技術の確立は、埋立処分される廃プラスチックを熱源として利用することができ、埋立処分場への負荷軽減に寄与するだけでなく、これまで埋立処分された膨大な量のプラスチックを新たなエネルギー源として利用することも可能になる。

プラスチックの熱処理技術確立に向けた今後の取り組みとして、チャーの物性とダイオキシン類生成機構との関係の把握、添加剤として使用されている重金属への対応が挙げられる。

終わりに、本研究にあたりガス化熔融炉のチャーを快く提供して下さった環境プラントメーカーの研究者各位に深謝します。

参考文献

- 1) 東京都清掃局：平成10年度清掃局事業概要
- 2) 例えば、本多淳裕、井上三郎、山田浩一：プラスチック廃棄物の燃焼特性とその焼却方法、用水と廃水、Vol.15, No.6 (1973)
- 3) プラスチック処理促進協会資料 (1996)
- 4) 豊田素子、岩本聡浩、古角雅行：熱重量・示差熱分析に基づくプラスチックの燃焼に関する考察、第10回廃棄物学会研究発表会 (1999)
- 5) 豊田素子、森美由紀、古角雅行、相原利雄：小型試験炉を用いたプラスチックの燃焼試験、第10回廃棄物学会研究発表会 (1999)
- 6) プラスチック専焼炉の運転研究報告書、平成3年11月、(社)プラスチック処理促進協会 (1991)
- 7) 廃プラスチックの燃焼技術調査報告書ーダイオキシン低減、飛灰金属回収のための処理システムに関する調査ー、平成9年3月、(社)プラスチック処理促進協会 (1997)
- 8) 熊谷親徳ら：ごみのガス化熔融技術に関する研究、鉄鋼協会高温プロセス部会製錬フォーラム、社会鉄鋼工学部会Bフォーラム共催「環境とパイロメタラジー研究セミナー」(1998)
- 9) 石炭の高温ガス化とガス化発電技術、日本エネルギー学会ガス化委員会編、アイピーシー (1993)
- 10) 石炭利用水素製造技術開発総合報告書、平成7年3月、(財)新エネルギー・産業技術総合開発機構、クリーン・コール・テクノロジー・センター技術開発室 (1995)

A Study on Thermal Treatment of Waste Plastics

Masayuki Kokado, Motoko Minamoto, Miyuki Mori, Toshio Aihara and Akihiro Iwamoto

Summary

In Japan, the incineration ratio of solid waste is high compared to major countries worldwide. Plastics, however, have been eliminated from incineration in Tokyo, as they generate toxic gases and damage incinerators. As a result, incineration residue and waste plastics have become the major the waste which must be dumped in the landfill site. Therefore waste management must reduce these waste and make them harmless.

In this paper, thermal properties of plastics and components of char from gasifying process of solid waste are investigated.

It is confirmed that generated char prohibits perfect combustion of plastics due to its complicated composition; including fixed-carbon, volatile hydrocarbon and ash. Therefore treatment of this char is critical point in thermal treatment waste plastics.

Keywords : waste plastics, TG-DTA (Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis), char