

廃プラスチックの適正処理に関する研究 (Ⅱ)

古角雅行 源 素子* 相原利雄** 岩本聡浩***

(*現下水道局、**現廃棄物埋立管理事務所、***現多摩環境事務所)

要 旨

我が国の廃棄物焼却率は75%を超過し、世界的にも高い部類に属する。しかし、廃プラスチックは、有害ガス排出への懸念から焼却処理を忌避する傾向がある。その結果、最終処分のおよ半は焼却残渣と廃プラスチックになっており、その減量化と無害化処理が求められている。

本論では、廃プラスチックの熱処理に伴い発生するチャーの性状を調べた。その結果、チャーには固定炭素以外に揮発分や塩素が残存し、このチャーの処理がプラスチック処理の要点であることが分かった。

キーワード：プラスチック、熱回収、チャー、灰分

1 序論

廃プラスチック・リサイクルの可否は、その純度に依存するところが大きい。高い純度が得られれば、マテリアル・リサイクルを始め、利用形態の幅を広げることが容易となる。しかし、様々なプラスチックから成る混合系の廃棄物やマテリアル・リサイクルを経た後の最終廃棄物を想定した場合、その最適処理法は未確立である。

最も現実的な方法として焼却などの熱回収方式が挙げられるものの、ダイオキシン類を始めとした環境負荷に対する懸念を払拭するには至っていない。

プラスチックは熱処理に伴い、分解ガスと未燃炭素(チャー)に分離される。熱分解ガスのうち微量な炭化水素類は酸化・熱分解が比較的容易であるのに対し、チャーは酸化速度が遅いことから処理は困難である。

高熱処理プロセスにおける炭素材の挙動については、石炭類の高温ガス化やエネルギー回収など、国家プロジェクトで多面的研究が行われ、知見も豊富にある^{1,2)}。しかし、廃棄物処理のような温度条件や排ガス処理過程のようなさらに低温域での炭素の挙動についてはデータがほとんど無く、加えて排ガス処理過程におけるダイオキシン類のde-novo合成への影響他、その熱特

性に関する知見は乏しい

ここでは、流動床式焼却炉を模擬した小型燃焼装置を用い、プラスチックの種類別チャーの性状を調べた。また、塩化ビニル樹脂(PVC)を用い、発生するチャーの組成と処理温度との関係を調べると同時に、実機ガス化熔融炉から発生するチャーを収集し、その組成を比較した。さらに、周期律表に記載されるほとんど全ての金属が炭素の酸化触媒として作用することが古くから知られていることから、チャーを構成する灰分の組成も併せて調べた。

2 試験方法

熱重量・示差熱分析(TG-DTA)を用いたこれまでの研究により、①プラスチックの熱分解に伴う熱重量変化は、化学組成や芳香環の有無などより基本骨格の影響が大きく、さらに②酸素存在下では熱分解によるガス化、分解ガスの燃焼および分解残渣の燃焼に分かれ、それぞれに対応が必要になることが分かっている³⁾。そこで、小型燃焼装置を用いてチャーを作成し、プラスチックの種類とチャーの組成との関係を調べた。

(1) 試料と組成

表 1 供試試料

名称	記号	構造式	灰分 (%)	化学組成 (%)					
				炭素	水素	窒素	硫黄	塩素	酸素
低密度ポリエチレン	LDPE	(-CH ₂ -CH ₂ -) _n	0.17	85.7	14.3	0	0	0	0
高密度ポリエチレン	HDPE	(-CH ₂ -CH ₂ -) _n	0.039	85.7	14.3	0	0	0	0
ポリプロピレン	PP	(-CH ₂ -CH(CH ₃)-) _n	0.023	85.7	14.3	0	0	0	0
ポリスチレン	PS	(-CH ₂ -CH(Ph)-) _n	0.009	92.3	7.7	0	0	0	0
ポリ塩化ビニル	PVC	(-CH ₂ -CHCl-) _n	0.005	38.4	4.8	0	0	56.8	0
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	0.033	-	-	-	-	-	-
ポリエチレンテレフタレート	PET	(-CO-Ph-COO-(CH ₂) ₂ -O-) _n	0.024	62.5	4.2	0	0	0	33.3
ポリカーボネート	PC	(-O-Ph-C(CH ₃) ₂ -Ph-O-CO-) _n	0.003	75.6	5.5	0	0	0	18.9
ナイロン6	N6	(-NH-(CH ₂) ₅ -CO-) _n	0.047	63.7	9.7	12.4	0	0	14.2
事業系古紙固形燃料	RPF	-	7.7	36.7	5.0	0.07	0	0.02	41.3
可燃ごみ固形燃料	RDF	-	14.1	39.6	6.2	0.63	0.02	0.22	33.4

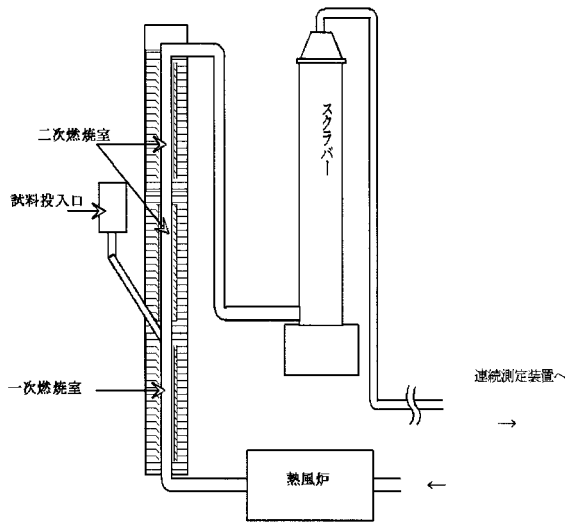


図 1 装置フロー図

試験に用いた試料とその組成を表 1 に示す。

ポリエチレンテレフタレート (PET) 以外のプラスチックは全て添加材を含まない素材であるため、化学組成には理論値を記載した。比較に用いた RDF は東京区部の可燃ごみを原料として作成した都市ごみ固形燃料、RPF は事業系の混合古紙を原料とした古紙固形燃料であり、いずれも、旧東京都港清掃工場に併設した「資源化センター・ごみ固形燃料化実証プラント」において、平成 12 年度の実証試験で試作した燃料である⁴⁾。いずれの試料も 1 mm 大に裁断ないしは破碎し、図 1 の試料投入口より連続投入した。

(2) 小型燃焼装置の仕様と試験条件

燃焼試験に用いた小型炉を図 1 に示す。小型試験炉は一次燃焼室および二次燃焼室から成り、それぞれ φ 85mm × 1000mmL、φ 85mm × 2000mmL のムライト製で

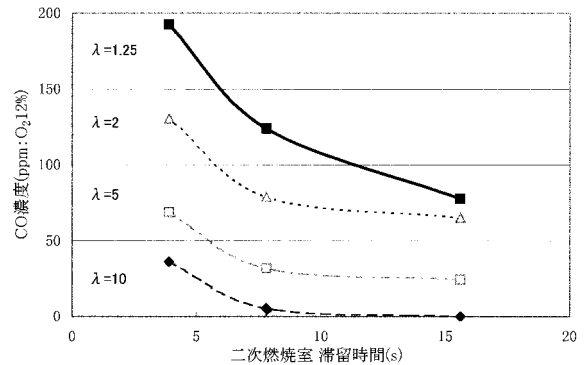


図 2 小型試験炉の燃焼特性

ある。これらは外熱ヒータで温度管理され、最 1000℃ まで昇温できる。燃焼空気は予熱機を通過後、炉底部から供給する。炉本体は珪砂を用いた流動床タイプの構造を持つが、流動床としての砂層の機能は確認できない。空気量は 10 ~ 50NL/min の範囲で制御可能であり、ガス滞留時間に対応する。空気比は設定空気量に対する試料投入速度により調整する。

この小型試験装置の燃焼特性を図 2 に示す。燃焼過程から発生するチャーは粒径が微細で分析必要量を得難たいと想定されたことから、燃焼温度は一次・二次燃焼室とも 900℃ とし、空気比を 1.4 に下げて運転した。この時のガス滞留時間は、一次燃焼室が 1.6 秒、二次燃焼室は 3.2 秒であり、ダイオキシン類発生防止ガイドラインの条件を満たす。

一次燃焼室で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、後段の湿式スクラバーで捕捉される。試料投入完了後 1 時間経過時点を燃焼完了とした。試験終了後、ガス冷却・洗浄水を全量排出し、さらにほぼ同量の水道水でスクラバー塔を洗浄、両者の約 120

L全量をろ過、乾燥・重量計量した後、乳鉢にて粉碎、組成分析に供した。

熱処理温度とチャーの化学組成との関係を把握するため、試料にPVCを用いた。一次燃焼室温度を500~900℃まで5段階、二次燃焼室温度は500~900℃まで3段階にそれぞれ変化させ、得られたチャーの組成を分析した。

化学組成 (CHON) は元素分析計 (エレメンタール社: Vario EL) を用い、塩素および硫黄の定量は燃焼法による。なお、灰分に富む実機チャーの場合、燃焼

法では燃焼性塩素および燃焼性硫黄の定量評価が不能なため、あらかじめチャーを熱水処理し、水溶性の無機塩を除去した後、測定した。

(3) 灰分の試料と組成

燃焼試験のチャーおよび実機のチャーをマッフル炉において800℃、2時間処理し、得られた灰分を蛍光X線分析装置 (理学電気㈱: RIX 3000) で分析し、酸化物換算した。

表2 小型燃焼装置によるチャーの発生率と組成

	キルン 産業廃棄物		キルン 一般廃棄物		流動床 一般廃棄物		シャフト炉 一般廃棄物	
	未処理	熱水洗浄	未処理	熱水洗浄	未処理	熱水洗浄	未処理	熱水洗浄
	炭素 (%)	34.9	45.0	51.8	53.5	29.3	32.9	57.0
水素 (%)	2.67	2.35	3.06	3.34	1.07	1.14	4.53	5.09
窒素 (%)	1.23	1.29	1.06	1.37	0.52	0.41	0.71	0.01>
硫黄 (%)	1.03	0.017	0.58	0.01>	0.32	0.01>	0.96	0.049
塩素 (%)	11.5	0.28	11.9	0.039	2.51	0.16	5.45	0.36
酸素 (%)		3.17		12.0		1.98		1.17
灰分 (%)	48.7	47.9	31.6	29.7	66.3	63.4	31.4	33.1

3 結果と考察

(1) プラスチックの種類とチャーの組成

ガス滞留時間は、一次燃焼室が約2秒、二次燃焼室は約3秒であり、ガイドラインに規定するガス滞留時間を十分に満足している。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、一酸化炭素濃度は抑制できてもチャーの完全燃焼はできないことを示し、既報の結果と符合する⁵⁾。

表2に示すようにチャーの発生率はプラスチックの種類により異なるが、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となり、このチャーの適正処理がプラスチック処理の要点であることが分かる。

チャーの水素/炭素比は0.01程度となり、いずれも原料の0.1前後に比較して1/10に低下し、熱分解による炭化が進んでいることを示す。しかし、原料の水素/炭素比がプラスチック種ごとに大きく異なり原料の特徴を反映するのに対して、チャーの水素/炭素比は原料と無関係にほぼ一定の数値を示す。

TG-DTAを用いた結果では、プラスチックの熱分解が基本骨格の影響を大きく受けるのに対し、光や炎を伴う燃焼時には、温度や空気比など燃焼条件の影響が支配的であるためと考えられる。

(2) 処理温度とチャーの組成

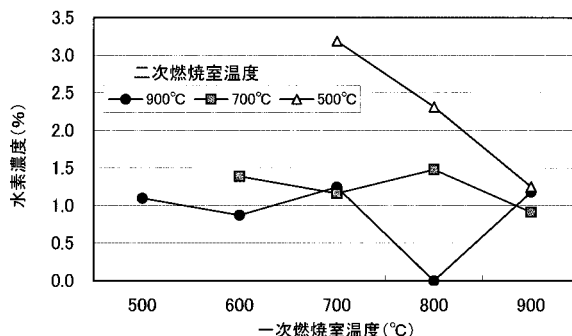


図3 PVC熱分解チャーの水素濃度

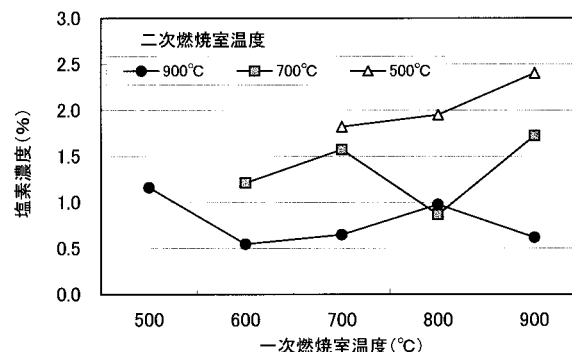


図4 PVC熱分解チャーの塩素濃度

既述の結果に基づき、特異的な組成であるPVCを用い、処理温度とチャーの組成との関係を調べた。

温度と水素濃度との関係を図3に、塩素濃度との関係を図4にそれぞれ示す。

二次燃焼室の温度が高ければ、一次燃焼室の温度に関係なく水素、塩素含有濃度ともに低くなる。二次燃焼室温度が低くなると一次燃焼室温度の影響が現れる傾向が認められる。すなわち、チャーの化学組成に影響が大きいのは二次燃焼室温度であると言えるが、二次燃焼室温度や滞留時間を保持できない場合は、一次燃焼室の影響も大きくなる。しかし、一次燃焼室、二次燃焼室の両者を900℃に維持し、ガス滞留時間を確保しても、チャーの完全炭化には至らないことが分かる。また、揮発性塩素の含有率は、東京区部の可燃ごみのレベル⁶⁾を上回り、プラスチックが多い不燃ごみのレベル⁶⁾に相当する。TG-DTAの結果では、PVC熱分解による塩化水素の放出が380℃付近で起こることが知られているものの、不完全燃焼時には揮発性塩素がチャーに残存する可能性が高い。

以上の結果から、プラスチックの熱回収プロセスから発生するチャーは純粋な固定炭素とは言えず、原料組成の影響を残すといえる。このように、プラスチックの熱処理工程においては、熱分解条件の選定が要点となり、石炭のガス化などで一般的に行われる高温ガス改質や水性ガス化等の反応条件を視野に入れる必要がある。

(3) 実機チャーとの比較

上記ラボ試験の結果を評価するため、実機的气体溶融炉および実機と同等規模の実証プラントで得られるチャーを入手・分析し、比較検討した。結果を表3に示す。

ここで、キルンタイプの場合は熱分解温度が450℃程度で前述のラボ試験の条件より低く、流動床タイプおよびシャフト炉タイプの場合は、温度、雰囲気ともにラボ試験に近い。

水素/炭素比はプラスチック原料とラボ試験で得られたチャーの中間に位置し、揮発分が多く、燃料比の小さい素材であることを示す。処理温度が高いシャフト

炉タイプのチャーが処理温度の低いキルンタイプのチャーと同様の水素/炭素比を示したのは、チャーのサンプリング方法の影響と推察される。

一般に、炭素に富む粉体試料は着火防止のため冷却する必要があり、このケースでは湿式スクラバーによる急冷法を採用している。その結果、スクラバーで凝縮した炭化水素類を多量に含むと考えられ、有姿試料のタール臭により確認された。

窒素含有量は温度の影響が顕著に認められ、処理温度の低いキルンタイプの方が窒素含有量は高い。

ラボ試験で用いたプラスチック試料が添加剤を含まない点を考慮しても、実機のチャーとラボ試験で得たチャーとの特徴的差異は灰分にあることが分かる。

チャーの熱水処理により水溶性塩類は確実に低下し炭素含量は相対的に増加するものの、処理後の灰分は30%程度ないしはそれ以上と高い値を示す。しかも、可燃分には燃焼性塩素が残存することを示し、前項の知見と符合する。

燃焼過程におけるチャーの化学組成と灰分の影響については未解明であり、プラスチック熱回収過程のクリティカルポイントとなる。

(4) 実機のチャーの灰分組成

石炭材料のガス化¹⁾やディーゼル排ガスの処理⁷⁾など、固定炭素の酸化分解と金属化合物の触媒作用については古くから知見が豊富にあり⁸⁾、それらの要点は以下のようなになる。

- ・周期律表のほとんどの金属元素が炭素の酸化触媒として作用する
- ・なかでも、遷移金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属の触媒作用が大きい代表的金属として、Cu, Pb, Feなどに関するデータが多い
- ・同じ金属でも化合形態により触媒作用の差異は大きく、酸塩化物>塩化物>酸化物の関係があり、硫酸化合物、硫化物の影響は殆どない

表3 実機ガス化溶融炉のチャーの組成

	LDPE	HDPE	PP	PS	PVC	ABS	PET	PC	N6	RPF	PDF
発生率(%)	10.7	10.7	17.9	8.9	21.9	11.0	6.9	6.1	11.3	2.2	1.7
炭素(%)	92.8	96.5	97.6	97.1	96.4	95.9	96.5	97.1	97.2	92.7	94.3
水素(%)	0.98	1.14	1.76	1.51	1.18	1.20	1.31	0.94	1.16	1.35	1.36
窒素(%)	ND	ND	ND	ND	0.19	0.94	0.46	ND	0.26	0.24	0.19
酸素+塩素(%)	3.48	1.60	0.35	1.32	2.17	2.68	2.19	1.90	1.56	5.95	4.38
灰分(%)	2.70	0.70	0.30	0.10	0.20	0.20	0.00	0.10	0.10		

表 4 実機ガス化溶融炉チャーの灰分組成

	キルン	キルン	流動床	シャフト炉
	産業廃棄物	一般廃棄物	一般廃棄物	一般廃棄物
SiO ₂ (%)	39.3	33.9	40.4	36.1
Al ₂ O ₃ (%)	3.71	13.9	21.7	12.7
Fe ₂ O ₃ (%)	5.27	1.93	2.68	5.40
CaO (%)	21.5	26.2	20.2	14.2
Na ₂ O (%)	2.59	4.33	5.26	2.80
K ₂ O (%)	0.28	2.43	2.86	2.52
P ₂ O ₅ (%)	0.75	3.43	3.67	6.39
SO ₃ (%)	4.19	2.53	0.06	5.79
ZnO (%)	1.91	0.12	0.10	3.53
PbO (%)	-	-	-	0.33
As (%)	-	-	-	0.00
F (%)	0.02	0.02	0.02	0.03
Cl (%)	2.59	7.03	4.29	0.08
合計 (%)	82.2	95.9	101	89.8

・混合系の場合、単体が持つ触媒作用の加性は成立せず、相乗効果が現れる

実機のチャーの灰分組成を表4に示す。

SiO₂, Al₂O₃ および CaO を最多成分とし、他にアルカリ金属、アルカリ土類金属および遷移金属の化合物から構成され、その組成は一次飛灰に類似する。ほぼ同様の組成を持つ焼却飛灰が未燃炭素の酸化触媒として作用することが分かっており⁹⁾、これら実機チャーの灰分も同様の触媒能を持つと推測される。

この灰分の存在は、高温雰囲気ではガス化の際のエネルギー回収率低下要因となり、低温雰囲気では炭素の酸化促進による炭化水素類の二次生成要因となる。

4 結論

代表的プラスチック素材および都市ごみ由来の固形燃料を用いた燃焼試験を行い、得られたチャーの組成を調べた。その結果、以下の知見を得た。

- (1) TG-DTAによる試験では、プラスチックの熱分解が基本骨格の影響を大きく受けるのに対し、光や炎を伴う燃焼時には、プラスチックの構造には関係なく、水素/炭素比がほぼ一定のチャーが得られる。
- (2) 処理温度を変えた試験から、チャーの化学組成に影響が大きいのは二次燃焼室温度であるが、二次燃焼室温度や滞留時間を保持できない場合は、一次燃焼室の影響も大きくなる。
- (3) 実機のチャーは灰分に富み、水溶性塩類を熱水洗浄しても処理後の灰分は30%程度ないしはそれ以上と高

い値を示す。しかも、可燃分には水素や窒素のみならず、燃焼性塩素も残存する。

(4) 実機のチャーの灰分は、SiO₂, Al₂O₃ および CaO を最多成分とし、他にアルカリ金属、アルカリ土類金属および遷移金属の化合物から構成され、その組成は一次飛灰に類似することから、焼却飛灰と同等の炭素酸化触媒能を持つと推測される。

ダイオキシン類を始めとする有害化学物質排出への懸念から、廃プラスチックの焼却を忌避する傾向が強くなり、分別・埋め立て処分の流れが一般化している。しかし、このプラスチック廃棄物は最終処分場の延命化を阻害する要因にもなることから、その適正な処理法の確立が求められている。

既に確立された領域にある焼却技術の応用として熱回収法が最も実現性の高い技術と考えられている。しかし、空気比を増すことで完全燃焼が期待されるものの、この空気比の増加は排ガス量の増大に直結する結果、排ガス処理設備のイニシャルおよびランニングコストの増大を招くことになる。そのため、最近では、低空気比での高温燃焼法や酸素付加技術の開発が行われている。いずれの場合も、プラスチックの熱分解に伴い発生するガスとチャーとの効率的処理、取り分けチャーの処理が課題として残される。チャーを純粋な固定炭素と見なすことが出来れば、酸化速度の異なる燃料として対応可能となる。しかし、熱分解過程から排出されるチャーの化学組成および灰分の影響につい

ては知見が乏しく、基礎データの蓄積が急務であり、多方面での検討が期待される。

終わりに、本研究にあたりガス化溶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) 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)
- 2) 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)
- 3) 豊田素子他：廃プラスチックの適正処理に関する研究、東京都清掃研究所研究報告、第28号、pp. 84-90 (1999)
- 4) 古角雅行他：古紙の資源化に関する研究-RPF化の試み-,第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 514-516 (2000)
- 5) 古角雅行他：プラスチックの最適処理方法に関する考察, 東京都環境科学研究所年報(廃棄物研究室編), pp. 94-99 (2000)
- 6) 増子知樹他：平成11年度搬入先等ごみ性状調査結果報告, 東京都環境科学研究所年報(廃棄物研究室編), pp. 14-27 (2000)
- 7) Guid Mul et al : Applied Catalysis B, Environmental 6, pp339-352 (1995)
- 8) 炭素材料学会編：新・炭素材料入門, リアライズ社 (2000)
- 9) 古角雅行他：排ガス処理過程におけるDXN類の挙動に与える固定炭素の影響に関する研究, 厚生科学研究費補助金, 平成12年度総括研究報告書 (2001)