

519.1  
09

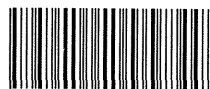
# 廃プラスチックの低温燃焼処理技術の開発

(課題番号 : 07459078)

平成7年度～平成8年度 科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))  
研究成果報告書

平成9年3月

横浜国立大学附属図書館



10303956

研究代表者 小川 輝繁  
(横浜国立大学工学部教授)

## 摘要

近年プラスチック製品には用途の多様化に伴い様々な配合剤が添加されているため、有害ガスの発生や重金属の飛散などの問題を有し、焼却処理では適切に処理できないプラスチックも多く存在する。特に電気、自動車、航空、建築など様々な分野で使用されている難燃化プラスチックには、耐熱性を付加させるために難燃剤が添加されているが、この難燃剤には燃焼により毒性の強い物質を生成する物質や発ガン性が懸念されている重金属が多く使用されており、近年大きな問題となっている。そのため海外においては、通常の焼却よりも高温で焼却することが規定されている国もある。我が国においても排出量が増加しているにも関わらず、適切な処理方法が確立されていないのが現状である。

そこで本研究では、廃プラスチックの低温燃焼処理技術を確立することを目的とし、近年難分解性物質の無害化処理技術として注目されている湿式酸化法を採り上げ、難燃化プラスチック処理技術としての有効性を検討した。

本研究では、難燃化プラスチックの焼却処理実験により、燃焼特性を把握した上で、難燃化プラスチックの湿式酸化処理による分解生成物の把握し、焼却処理との比較を行い、その有効性の検討を行った。

分解生成物を定性定量した結果、湿式酸化処理では難燃剤の臭素化合物は、種類によって分解しないものもあるが、これらは回収・再利用が可能で、また分解生成物としては約 1ppm のブロモベンゼンが検出されたが、他の臭素は全てイオンとして溶液中に存在し、毒性の強い物質の生成の可能性は極めて低いことが分かった。また三酸化アンチモンは固体残留物として残留するため、環境中に排出されることはなく、さらに残留物は利用価値の高い五酸化アンチモンであることが分かった。以上のことより、湿式酸化処理は焼却処理と比較して、有害物質の排出を抑制可能な点で環境負荷が低いことが明らかとなった。

## 研究組織

研究代表者：小川輝繁（横浜国立大学 工学部 教授）

研究分担者：三宅淳巳（横浜国立大学 工学部 講師）

## 研究経費

平成7年度	2,500 千円
平成8年度	900 千円
計	3,400 千円

## 研究発表

### 口頭発表

高木晋洋，小川輝繁他：難燃化プラスチックの湿式酸化処理に関する研究，  
第7回廃棄物学会研究発表会，福岡，1996年10月9日

## 目次

第1章 緒論	1
1.1 緒言	1
1.2 廃プラスチック処理の現状	1
1.2.1 埋立処理	2
1.2.2 焼却処理	2
1.2.3 リサイクル	4
1.3 難燃化プラスチック	6
1.3.1 プラスチックの難燃化	7
1.3.2 難燃剤	7
1.3.3 難燃剤の有害性	8
1.3.4 難燃化プラスチックに関する従来の研究	8
1.3.5 本研究で用いた難燃化プラスチック	9
1.4 湿式酸化	10
1.4.1 湿式酸化の原理	10
1.4.2 湿式酸化の利用	11
第2章 難燃化プラスチックの熱分解実験	22
2.1 概要	22
2.2 実験装置及び方法	22
2.3 結果及び考察	22
第3章 難燃化プラスチックの焼却処理実験	35
3.1 概要	35
3.2 実験装置及び方法	35
3.2.1 実験装置	35
3.2.2 実験方法	35
3.3 分析方法	36
3.3.1 燃焼生成ガス	36
3.3.2 無機臭素化合物	36
3.3.3 アンチモンの分析	37
3.4 結果及び考察	38
3.4.1 CO, CO <sub>2</sub> 発生量	38
3.4.2 燃焼生成ガス	38
3.4.3 アンチモンの挙動	40
3.5 まとめ	41

第4章 難燃化プラスチックの湿式酸化処理実験	58
4.1 概要	58
4.2 実験装置及び方法	58
4.2.1 湿式酸化装置	58
4.2.2 実験方法	58
4.3 分析	59
4.3.1 排出ガス	59
4.3.2 反応溶液	59
4.3.3 固体残留物	59
4.4 結果及び考察	59
4.4.1 ポリマーの分解	59
4.4.2 難燃剤の分解挙動	63
4.4.3 アンチモンの挙動	64
4.5 まとめ	65
4.6 焼却処理と湿式酸化処理の比較	65
第5章 結論	86
5.1 本研究で得られた成果	86
5.2 今後の課題	86

参考文献

## 廃プラスチックの低温燃焼処理技術の開発

## 第1章 緒論

### 1.1 緒言

現在廃プラスチックは主に焼却により減溶化され埋立処理されている。しかし近年ではプラスチック製品の用途の多様化に伴い、様々な配合剤が添加されており、焼却に適さないものも多く存在する。

難燃剤の添加されている難燃化プラスチックは耐熱性の必要とされる電気、自動車、航空、建築などの分野で広く利用されてきた。近年では製品の安全対策から難燃化プラスチックの使用分野も拡大し、また1995年7月には製造物責任法が施行されたことにより、今後各種メーカーによる自主規制が厳しくなることから、難燃化プラスチックのさらなる需要増加が予想される。それに伴って今後廃棄物として排出される量の増加も見込まれる。難燃化プラスチックに添加されている難燃剤は、焼却処理の場合、燃焼温度によっては猛毒なポリ臭化ジベンゾパラダイオキシン (PBDDs) やポリ臭化ジベンゾフラン (PBDFs) などを生成したり、重金属が飛散するといった問題を有している。埋立処理の場合には、難燃剤はプラスチックに固定化されるため、難燃剤成分が溶出する危険性は少ないが、一般の廃プラスチックと同様に埋立地の用地不足、地盤の軟弱化といった大きな問題を有している。またリサイクルについては、添加されている難燃剤が不純物となるため、ほとんど行われていないのが現状である。この様に難燃化プラスチックの処理には多くの問題があり、現時点では効果的な廃棄処理方法は未確立である。また現存の処理方法で適切に処理するには新たな対策が必要となる。

そこで本研究では、難燃化プラスチックの新たな処理方法の確立を目的として、近年難分解性物質などの無害化処理技術としても注目されている湿式酸化法を採り上げた。湿式酸化法では水溶媒中で対象物質を分解させるため、難燃化プラスチックの処理において問題となる有害ガスの発生抑制、重金属の飛散抑制が期待できる。したがって、従来の燃焼法などと比較して環境低負荷型の処理方法である。

本研究では、まず実験室規模の小型焼却炉を用いた難燃化プラスチックの焼却処理実験を行い、燃焼生成ガス及び固体残留物を定性定量することにより、難燃化プラスチックの燃焼特性を把握する。次に湿式酸化処理実験を行い、発生ガス、反応溶液、固体残留物を定性定量することにより、分解生成物を把握し、焼却処理と湿式酸化処理との比較検討を行う。

以上のことから、難燃化プラスチック処理技術としての湿式酸化法の有効性の検討することにより、新たな処理方法を提案することができる。

### 1.2 廃プラスチック処理の現状

プラスチックは耐久消費材としての用途もあるが、その大半が非耐久消費財

として使用され、大量生産、大量消費に伴い発生する廃棄量も増加している。それに伴って焼却炉の処理能力の不足や都市周辺の埋立地の用地不足が目立ってきている。また都市ごみの排出割合を見ても生活様式の変化などにより、紙ごみ・プラスチックごみの割合が増加している。そのプラスチックの素材の中には本来有害物である原料を合成することで無害化して、使用している素材等がある。このような素材は処理する段階で各種異物が飛散したり、新たな有害物の発生原因となる場合がある。このような状況において、廃プラスチックの処理では排出元や種類などにより様々な方法が採られてる<sup>15)</sup>。図 1-1 に現在行われているプラスチック処理の処理体型を示す。処理体型を大きく分けると処分するか、リサイクルするかに分かれる。処分では単純焼却と埋立処理がある。リサイクルではそのままの形でリサイクルするマテリアルリサイクル、ガス化・油化によって化学原料にまで戻すケミカルリサイクル、ガス化・油化・固形燃料化を経てエネルギー回収するサーマルリサイクルがある。

#### 1.2.1 埋立処理<sup>16)</sup>

埋立処理の方法は、内陸埋立と海面埋立に区別される。内陸埋立には、投げ込み方式、サンドイッチ方式、セル方式の 3 つがある。投げ込み方式は、山の中腹から谷間にゴミを投棄する方式であるが、覆土をしないためゴミの飛散や悪臭などの二次公害の発生原因となっている。サンドイッチ方式は、ゴミを水平に敷き、この層と覆土層とを交互に積み重ねる方式である。またセル方式は、一日分の廃棄物セルを形成し覆土をする方式である。

プラスチックを埋立処理する場合、重量に比べて容積が大きいため処理量が十分な埋立地を必要とすることや腐敗しないため地盤の軟弱化などの問題を引き起こしている。またわが国では、国土が狭いためにプラスチックをそのまま埋め立てすることは少なく、焼却などの中間処理を行ってから埋め立てられているが、近年では周辺住民の反対などから、埋立地の確保が困難となっていることから、埋立処理は今後減少することが予想される。また通産省の打ち出した「廃棄プラスチック 21 世紀ビジョン」によれば、埋立処理は 21 世紀までに 10%以下にするとされている<sup>17)</sup>。

#### 1.2.2 焼却処理<sup>18)</sup>

焼却処理はゴミの減容化、安定化、無害化などの観点から、現在わが国では焼却処理が最も有力な方法となっており、排出される一般・産業廃棄物のうち廃プラスチックの 6～7 割が焼却処理されている。

しかし、焼却処理には有害ガスの発生および廃プラスチックの高発熱性による炉の損傷という問題点がある。プラスチックは有機物なので、大半の廃プラスチックは焼却処理によって、酸化分解させることは可能であるが、木や紙の



ような生物が造った天然の有機物を燃焼させるのとは異なり、プラスチックは燃焼速度が速いため、大量の燃焼空気を要し、また高温で燃焼するものが多いので、炉の材質も耐火度の高いものを必要とする。一般廃棄物の発熱量は1,000～1,200kcal/kgであるのに対し、プラスチックの発熱量は約10,000kcal/kgに及ぶため、一般廃棄物用に設計された従来の焼却炉では許容量をはるかに越えている。またプラスチックを焼却すると多くの有害ガスが発生する。それらはプラスチックの種類や燃焼条件などにより発生するガスの種類や量が異なってくる。特に塩化ビニルのように燃焼時に腐食性の塩化水素を発生するようなものについては、装置も耐食性の材料を使う必要があり、また排ガス処理装置など特別な燃焼技術が必要となる。

このように廃プラスチックを焼却するには、焼却する物の性状に応じた対策が必要であり、焼却炉も様々な形式の炉が開発されている<sup>19)</sup>。そこで焼却方式から炉を分別したものを図1-2に示す。

#### 1)火格子焼却炉

火格子焼却炉は、固形物を焼却する炉として都市ごみ焼却炉などに広く使用されている。火格子は、下から燃焼用空気を供給すると同時に燃焼によって生じる灰を火格子の隙間から下へと落とす役目をしている。熱硬化性樹脂のプラスチックは、火格子焼却炉で焼却することができるが、熱可塑性樹脂のプラスチックは、焼却の途中で熱により熔融してしまい、火格子の間から垂れ落ちたり、火格子を目詰まりさせる原因となるので、廃プラスチックの専焼炉としては不向きである。

#### 2)固定床方式焼却炉

固定床焼却炉は、目詰まりを起こす火格子がなく、耐火物で作られた平らな床の上で物が燃焼する方式の炉である。火格子がないため燃焼用空気は、燃焼室の両側壁・後壁に広く分布するように設けられた多数のノズルから、燃焼させる物に向かって高速で噴出させるようになっている。ポリエチレンやポリスチレンなどの炭化水素系の廃プラスチックを小規模に焼却するのに適している。

#### 3)ロータリーキルン

ロータリーキルンは、内部に耐火物をライニングした横置回転路で、乾燥・主燃・おき燃焼を兼ねた焼却炉である。構造が簡単で炉容量が比較的大きく、廃プラスチックをはじめ各種の廃棄物を単独あるいは混合状態のまま焼却することができる。

#### 4)回転炉床炉

固定床焼却炉の炉床を回転させることにより、廃棄物の供給・炉内の移送・層の攪拌や灰出し操作を連続的に行うことのできるように考案した炉が回転炉床炉である。固定床焼却炉より火床面積を広くとることができ、廃棄物の炉内滞留時間も長くとれるので、大型化することができる。

## 5)流動床炉

流動床炉は、通常縦長の円筒状の炉内に砂などの流動媒体を入れ、底部より空気を吹き込み媒体を流動させながら、ごみを投入し流動燃焼を行う方式である。流動媒体の熱容量が大きく、被焼却物であるごみは絶えず流動状態であるため、攪拌・反転・媒体や酸素との接触頻度が極めて高く、乾燥速度や燃焼速度が非常に速いのが特徴である。

### 1.2.3 リサイクル<sup>20)</sup>

現在地球規模で環境保全問題が活発に論議されるようになり、廃棄物の処理及び清掃に関する法律の改正や再生資源の利用の促進に関する法律が制定されるなど、廃棄物の減量化・資源の有効利用の必要性が求められている。そのため、今日では廃プラスチックの処理方法として油の状態に戻したり、建設廃材や紙類を破砕選別し廃プラスチックと混合成形加工し固形燃料としたり、石油製品でもあるプラスチックは発熱量が大きいいため、積極的に燃料として利用する方法など種々の処理方法が開発されつつある。

リサイクルを行う場合、経済性で可能・不可能の論議がされる場合が多いが、リサイクルは資源等地球規模で考え実行すべきである。しかし再利用する際のメカニズムについてまだまだ解明されきっていない部分もあり、「資源－原料生産－製品生産－流通－使用（消費）－リサイクル－廃棄」と続くライフサイクル全体が地球全体に与える影響を充分考慮し再利用の技術開発をすべきである。

#### (1)マテリアルリサイクル（再利用）<sup>21)</sup>

家庭から排出される包装廃棄物の中で、容器が比較的大きいPETボトル、発泡スチロール製トレイは、住民、自治体流通関係の協力を得て一部の地域で回収・リサイクルが進められている。また産業系の廃プラスチックについては、異種類のプラスチックが混入していないものや、汚れていないなど比較的状态の良いものは、再度原料に戻したり、直接加工して再生品として利用されている。

##### 1)単純再生

樹脂別の仕分けができまた色別の仕分けのできている良質の廃プラスチック原料を使用し、再生ペレットやフラフ・顆粒などに加工し成型用原料とするもので、この原料は単独あるいはバージン樹脂と混合して使用される。対象樹脂は、主として熱可塑性の汎用樹脂で、他のプラスチックに比べ生産量の多いポリエチレン（PE）・ポリプロピレン（PP）・ポリスチレン（PS）・ポリ塩化ビニル（PVC）が主体となっている。ついでABS・ナイロンが続いている。

単純再生加工技術は良質の樹脂を樹脂別に仕分けし、再生ペレットを作るもので特別に新しい技術は必要なく、従来からの押出成形技術がそのまま適用で

きる。単純再生技術で特徴的なことは、異物の除去に特別な注意が払われていることと、単一樹脂の再生にとどまらず、他の樹脂やバージン樹脂・添加剤を加えて、耐衝撃性を増したり、樹脂の流動性を増すようにするなどして樹脂の性質を細かく変えて、利用者の要求に応えるようになっている。

## 2)複合再生

製造・加工・流通段階で排出される廃プラスチックのうち、単純再生に不向きなものを原料として、熔融固化し直接棒や杭・土木建設資材等に成形する。

対象樹脂は PE・PP 等の熱可塑性樹脂が主で、これに PS を混合し製品の硬さを調節している。PVC とは相容性が悪く配合できない。

複合再生技術は、産業系廃プラスチックが原料となり、異物を除去し種類別に分類し、破碎・加工する。製品の種類、性状に応じ破碎した原料を一定の割合で混合し、熔融・混練・成形する。近年、複合再生品が土木建設資材・農林水産資材・電力用資材・ガス用資材・包装用資材等幅広い分野で使用されるようになってきた。これにともない品質向上の要求に応じるため、原料樹脂を一定の割合で配合し、選りすぐれた製品の製作にも力を入れるようになっている。また、リサイクル気運の高まるなか消費段階で発生する廃プラスチックの複合再生の開発も進み利用されつつある。

## (2)ケミカルリサイクル (燃料・原料)

### 1)熱分解油化<sup>22)</sup>

原料やそれを材料とし成形加工する単純再生や複合再生に適しにくい廃プラスチックの一つの有効利用方法 (単純再生や複合再生できる廃プラスチックでも可能) として考え出された技術に、熱分解油化处理がある。

プラスチックは種類によって固有の温度範囲以上に加熱すると、分解し油とガスになる。この特性により熱分解油化技術が成り立っている。わが国において廃プラスチックの油化は、1970 年代初期にはすでに技術開発が進められていたが、長期安定運転の難しさ、処理対象樹脂が限られること、コスト、廃プラスチック収集などの問題で沈静化していった。しかし、近年の公害問題・リサイクルへの意識の高まりのなか、廃プラスチック処理技術のひとつとして再び油化技術が注目されることになった。対象樹脂は主に PE・PP・PS で原料プラスチックと同量の生成油が回収できるシステムが開発されている。現在一般的に用いられている技術は、熱分解+接触分解法と呼ばれるもので、前処理工程として分別収集された廃プラスチックから異物を除去・破碎する工程が 2 段階で行われる。そして油化处理工程では加熱・熔融し、塩化ビニルや塩化ビニリデン中に含まれる塩素分をほぼ完全に HCl として離脱させる。そして熱分解・攪拌・混合によりガス化したものをゼオライトなどの触媒が充填された層を通して、より分子量の小さい炭化水素ガスとする。このガスを冷却させると石油

精製におけるナフサに近い蒸留特性をもつ生成油が得られる。

## 2) 固形燃料化<sup>21)</sup>

消費段階での廃プラスチックを粉砕等前処理を行い、RPF（リサイクル・プラスチック・フューエル）と呼ばれる固形燃料を作る技術として、固形燃料化があり実用化しつつある。燃料化ということで、ほかの燃焼可能な異物の混入に必要以上の神経を使わなくてすむばかりでなく、ほかの建築廃材や段ボール等の紙屑と混合する事により、これらの再利用にも役立つことになる。

廃プラスチックを燃料として使用するため、ほかの公害発生の要因とならないことが必要条件になってくる。このことから、主要な廃プラスチックとしてはPE・PPが使用される。PVCは多量の塩素を含むため燃焼に際しHClガスを発生させるとともに難燃性である。またPSは不完全燃焼により黒煙を発生しやすいため通常は除去される。形状は燃料として安定した燃焼が得られるとともに、運搬・貯留・取り扱いの容易さが必要とされる。また再利用の条件でもある経済性も具備しなければならない。

## (3) サーマルリサイクル<sup>20)</sup>（焼却）

プラスチックは石油製品であり、他の石油燃料と同じ高カロリー燃料という考えに立てば、焼却処理しても問題はなく、このとき発生する熱を電気エネルギーや熱エネルギーとして回収し利用するという方法で、これをサーマルリサイクルという。プラスチックそのものは石油製品であるが、製品として成形性・加工性・耐久性などの向上及び装飾のために種々の添加剤が使われている場合が多い。このため焼却時の高発熱による焼却炉の焼損・焼却処理量の減少の他に、塩化水素の発生、重金属類の排出等の問題がある。したがって高発熱量のごみに対応でき、高温の燃焼に耐えられる焼却炉や塩化水素・重金属等が除去され公害発生のない焼却設備が開発されれば、この方法も有効である。しかし再利用という考え方からすれば原料の状態に戻し再生利用することが最も望ましいと考えられる。

## 1.3 難燃化プラスチック

プラスチック製品は量産性、均一性、軽量化、耐食性などの特性を有しており、その応用分野は家庭用品、電気機器、自動車、航空機、建材など非常に多様化している。そのため近年では、プラスチック製品に高い性能や新しい性能が要求されるようになっている。

難燃化もその一つである。プラスチックは本来可燃性物質であり、火災の出火原因や火災拡大の要因になることがある。1968年に米国NCPSが調査した結果では、火災事故原因にTVの特定部品が関与していることが明らかとなった。そのため1970年代から難燃化に対する規制が厳しくなり始め、社会的にも消費

者保護のため製品の安全性の要求が高まり、難燃化プラスチックが様々な分野で使用されるようになった。また 1995 年 7 月に施行された製造物責任法 (PL 法) によりメーカーによる自主規制が強化され、今後さらに難燃化の需要が高まることも予想される<sup>2)</sup>。

### 1.3.1 プラスチックの難燃化

プラスチックの難燃化はプラスチックの着火性、火炎伝播速度を小さくすることにある。難燃化の基本的な方法には以下の項目がある<sup>3)</sup>。

- 1) プラスチックの改質により、酸化劣化に強く分解開始温度の高いプラスチックを作る。
- 2) プラスチックに無機充填剤を添加することなどにより、可燃性物質の割合を少なくする。
- 3) プラスチックにハロゲン系、リン系、無機充填剤などの添加型の難燃剤を添加することにより、プラスチックの燃焼反応を抑制する。
- 4) 難燃性材料との複合構造として可燃性ポリマーを保護する。

これらの方法の中で、材料の本質的機能・加工性・コストなどのバランスから、現在は難燃剤を添加する方法が最も広く用いられている。

プラスチックの燃焼性を抑制する機構については、完全に解明されていない部分もあるが、難燃剤を添加した場合については、以下ような効果が発現することにより、難燃化されると考えられている<sup>4)</sup>。

- 1) プラスチックの熱分解過程でフリーラジカルを補足して連鎖反応を抑制する。
- 2) 可燃性ガスへの空気または酸素の拡散を遮断する。あるいは、可燃性ガスを稀釈するような不活性ガスを発生する。
- 3) 燃焼中のポリマー表面に被覆を形成し、熱エネルギーの供給を遮断し、温度上昇を抑える。

### 1.3.2 難燃剤

現在使用されている難燃剤は、図 1-3 に示すように大きく分けると反応型と添加型とに分類することができる。需要量は添加型が主体であり、反応型の 6~7 倍が使われている<sup>5)</sup>。また、世界全体の難燃剤の使用量は年間約 40~45 万 t であろうと推定されている。このうち、約 30%が建築分野、20%が輸送関係、25%が電子電気関係で、残りが繊維、家具、塗料関係である。また最も伸び率が高いのが電子電気関係で、回路板、電線ケーブル、ラミネート製品、OA 機器がその大半を占めている。さらに 1988 年から 1995 年までの日本における各種難燃剤の需要量<sup>6),7),8),9)</sup>を表 1-1 に示す。臭素系難燃剤や無機系難燃剤の需要が高く、また年々増加していることが分かる。中でもテトラブロモビスフェノール A (TBBA)、デカブロモジフェニルオキサイド (DBDPO)、水酸化アルミニウ

ム、三酸化アンチモンなどの需要が非常に高い。これらの中には、そのもの自体が人体に対する毒性や有害性を有するものや焼却などにより有害物質を生成するものが含まれている。

### 1.3.3 難燃剤の有害性

臭素系難燃剤の中でも重要量の多い DBDPO については、1986 年に熱分解により猛毒なポリ臭化ジベンゾパラダイオキシン (PBDDs) 及びポリ臭化ジベンゾフラン (PBDFs) を生成することが指摘され、その取り扱いが問題となっている。ドイツやオランダなどでは臭素化ジフェニルエーテル系難燃剤は使用禁止の方向にあるが、現段階ではコスト、加工性、物性のバランスのとれた新しい難燃剤が見いだされてない。また PBDDs, PBDFs の生成に関して、アメリカや他の欧州諸国と見解が一致しないために、臭素系難燃剤全体としては今後も需要増加が見込まれる<sup>2),9),10)</sup>。

また三酸化アンチモンはハロゲン系難燃剤と併用することにより、相乗効果を示し、難燃効果を向上させることから難燃助剤として広く使用されている。しかしアンチモンは、「国際間の有害廃棄物の越境移動及びその処分に関するバーゼル条約」(バーゼル条約)で規制対象として挙げられている物質である。そのため 1994 年 12 月にはバーゼル条約に批准するための国内法が成立し、水道水基準や水質環境基準の監視項目に追加されるなど、今後も国内での新たな規制が予想される物質である。毒性については、化合物と接触や吸入による皮膚炎や結膜炎等の可能性があり、毒・劇物取締法で劇物に指定され、許容濃度が  $0.1\text{mg}/\text{m}^3$  となっている<sup>11)</sup>。最近では発ガン性の可能性も懸念されている。

### 1.3.4 難燃化プラスチックに関する従来の研究

難燃化プラスチックについては、難燃剤として使用されている DBDPO の熱分解により PBDDs や PBDFs が検出されたとの報告があったことから、近年多くの研究が行われている。以下にその研究例を示す。

E.S.Lahniatis らは、DBDPO やポリブロモジフェニルオキサイド (PBDPO) を難燃剤として含むプラスチックをの熱分解させたところ、 $600^\circ\text{C}$  でテトラブロモジベンゾダイオキシン (TBDD) とテトラブロモジベンゾフラン (TBDF) が、それぞれ  $0.01\sim 7\text{ppm}$  と  $0.01\sim 6\text{ppm}$  の濃度で生成し、 $800^\circ\text{C}$  以上ではこれらの異性体は限界濃度  $0.01\text{ppm}$  で検出することができなかつたと報告している<sup>12)</sup>。

R.Dumler らは、純粋な DBDPO を  $700^\circ\text{C}$  で熱分解させたところ臭化率の高い PBDF が生成し、また酸化アンチモンの存在下では PBDF の生成量は 16% も増加したと報告している<sup>13)</sup>。

K.H.Schwind らは、都市廃棄物による飛灰についての分析を行っている。これによると、飛灰には PCDD や PCDF だけでなく臭素と塩素両方の付いたダイ

オキシシンやフランが含まれており、これらは臭素系難燃剤を含んだプラスチックを焼却したときに発生する PBDD や PBDF と HCl が反応して生成する。また、これらの物質の発生量は難燃化処理されたプラスチックの生産量と深く関係しているとしていると報告している<sup>14)</sup>。

上述の研究例を含め、難燃化プラスチックに関しては PBDDs 及び PBDFs の測定に関する研究が多く行われている。これらの結果から、焼却処理における燃焼温度などの条件設定に関する提案も幾つかなされている。しかし、臭素系難燃剤と同様に難燃化プラスチックに広く用いられている三酸化アンチモンについては、毒物であるにも関わらずほとんど研究がなされていないため、焼却処理の際の挙動についても全く把握されていないのが現状である。

### 1.3.5 本研究で用いた難燃化プラスチック

本研究では、2種類のプラスチックに2種類の難燃剤と難燃助剤の配合比を変化させて作製した10試料を用いた。これらの試料には可塑剤などの添加剤は含まれておらず、ポリマー成分と難燃剤のみのモデル試料である。

プラスチックにはアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合樹脂（組成比：23/15/62）（ABS樹脂）とポリプロピレ（PP）を選択した。各プラスチックの構造を図1-4に示す。ABS樹脂とポリプロピレンはポリエチレン（PE）やポリエチレンテレフタレート（PET）と並んで汎用性プラスチックとして需要の高いプラスチックである。特にABS樹脂については、テレビやOA機器のハウジング、自動車部品などに難燃性の製品が非常に多く使用されている。またPPはABSと比較して難燃化された製品は少ないと考えられるが、炭素と水素のみで構成されており、その構造も比較的単純なため、分析及び解析が容易に行うことができる。

難燃剤にはテトラブロモビスフェノールA（TBBA）とデカブロモジフェニルオキサイド（DBDPO）を、難燃助剤には三酸化アンチモンを選択した。各難燃剤の構造を図1-5に示す。これら2種類の難燃剤は表1-1に示すように、臭素系難燃剤の中で現在最も需要の多いものである。DBDPOについてはPBDDs及びPBDFs生成の問題もあり注目されている難燃剤である。また三酸化アンチモンは、ハロゲン系難燃剤との相乗効果により難燃効果を高めるために、ハロゲン系難燃剤の難燃助剤として広く用いられている。一方ではバーゼル条約の規制対象物質であり、さらに近年では発ガン性についても懸念されている物質である。各試料ABS（東レ（株）製）、PP（三菱化学（株）製）の難燃剤の配合比を表1-2に示す。ここで各難燃剤TBBA、DBDPOの配合比の多い試料（ABS-2、ABS-4、PP-2、PP-4）は、米国の難燃化の規格であるUL規格のUL94燃焼性におけるVO相当の難燃性を、また配合比の少ない試料（ABS-3、ABS-5、PP-3、PP-5）は、同規格のV2相当の難燃性をそれぞれ有している。

#### 1.4 湿式酸化<sup>18),23)</sup>

湿式酸化は100℃以上の熱水を溶媒とする水熱反応の一分野である。水熱溶液の中では、加水分解作用が大きい、溶解度が高いなどの利点がある。さらに、湿式酸化では分解により生じるハロゲンや硫黄酸化物、窒素酸化物などの処理が容易であり、熱回収、触媒などの助剤の分散の上でも有利である。

この湿式酸化はアメリカで高水分の泥炭からエネルギー回収を行うために実用化されたもので、高水分の有機物から蒸気または電気力を回収できる廃棄物の処理方法である。日本でも、し尿処理や下水汚泥の処理・ソーダ法パルプ廃液・アクリロニトリル製造廃液・コークス炉ガス液・醸造工場のもろみ廃液・みそ製造工場の大豆煮汁等が湿式酸化法によって処理されており、パルプ廃液の処理ではソーダ回収と水蒸気回収が行われている。

##### 1.4.1 湿式酸化の特徴

湿式酸化法の原理は、高温高压にした水に空気あるいは酸素富化空気などを吹き込み有機物を二酸化炭素・窒素・水などに分解するものである。反応条件は、処理対象にもより異なるが、概ね175～325℃、2～20MPaの範囲で行われる。この方法の特徴は、ひとたび酸化反応が始まると、有機物の酸化に伴う発熱で反応は持続し、補給燃料が不必要となることである。有機物濃度が高ければ、発生する蒸気やガスを熱や電力として回収することができる。図1-6に排水中の有機物濃度と必要熱量の関係を通常の燃焼法と比較して示す。酸素富化空気または純酸素を使用すれば、エネルギー回収はさらに有利になる。以下に湿式酸化法の特徴を挙げる。<sup>18),24)</sup>

—長所—

- (1)高水分の支燃性のない有機物の水分を除去せずに難分解性有機物を酸化分解することができる。
- (2)生物処理に比較して分解速度が速く、そのため装置が小型となり、施設用地が少なく済む。
- (3)高水分の有機物を分解させるための補助燃料が不必要である。
- (4)寒冷地でも冬期でもエネルギー回収が可能である。
- (5)生物分解不能な有機物塩素化合物でも分解できるものがある。
- (6)連続操作が容易である。
- (7)リン酸塩の溶出を防止できる。
- (8)アンモニアも分解可能であり、脱色・脱臭・殺菌ができ、処理水の水質が良好である。
- (9)イオウ分は酸化されて硫酸イオンになり、窒素分は窒素酸化物にならないため大気汚染物質であるSO<sub>2</sub>やNO<sub>x</sub>を排出しない。
- (10)次亜塩素酸のような酸化剤でも分解できないような難分解性のシアン化合物



物でも分解できる。

—短所—

- (1)装置のコストが高い。
- (2)運転管理に熟練を要する。
- (3)高圧を取扱うので資格を有する管理者が必要である。

このような特徴を有する湿式酸化法は難分解性廃棄物の無害化処理技術としても注目されており、さらに21世紀の技術に必要とされる省エネルギー、環境融和の両面を兼ね備えており今後の発展が期待される技術である。

#### 1.4.2 湿式酸化の利用例

近年、湿式酸化を含む分野の水熱反応を利用した廃棄物処理技術に関する研究が盛んに行われている。水熱反応では、高温・高圧下の水溶媒中における酸素の溶解度の増加、加水分解作用の増大などにより、従来の方法では分解困難とされてきた物質についても分解可能となるため、フロンやダイオキシンなどの難分解性物質の処理方法としての研究も行われている。以下に水熱反応を利用した廃棄物処理に関する研究例を示す。

##### (1)含油廃水の処理

油圧機器などで使用される作動油などは、漏洩や噴出などに伴う火災・爆発の危険性が指摘されている。従って、作動油には火災を防止するため、水溶性グリコールなど含水率の高い難燃性作動油の使用量が拡大している。これらの水溶性グリコール作動油は酸化処理が難しいのみならず、油が完全に相溶しているため希釈状態での油水分離、焼却も困難である。したがって含油廃水の有効な処理方法の確立が望まれている。

若倉らは、含油廃水モデルとしてポリグリコールなどの水溶性切削油などについて湿式酸化の検討を行っている<sup>25)</sup>。

試料としてポリグリコール、ポリオール、パラフィン系鉱油をベースとする水溶性切削油などを用いて、反応温度240℃において、酸素富化空気を反応容器底部から定速で供給し分解を行っている。その結果、パラフィン系鉱油が主成分の水溶性切削油については無触媒でも純酸素を流通することにより、高い分解効率が得られ、またグリコール水溶液は純酸素を用いた場合でも分解効率は低いですが、酸化ルテニウム触媒を用いることにより分解効率が上がったと報告している。

##### (2)有機塩素化合物の処理

有機有害廃棄物の中でも、フロンやPCBなどはその安定性のために環境中でも生物分解が期待できず、むしろ環境中生物に濃縮されるなどの理由から環境

汚染物質として製造が禁止され、あるいはされようとしているものの、分解方法が確立されていないために社会問題化している。これらの物質の処理方法がいくつか提案されているが、どの方法も多くの難点を抱えている。

山崎らは、トリクロロエタン、フロンなどの水素を持つ飽和脂肪族有機塩素化合物およびBHC、クロルベンゼン、4-クロルビフェニル、PCBなどの環状有機塩素化合物について水熱反応を利用した分解処理の検討を行っている<sup>26)</sup>。

試料と水酸化ナトリウム水溶液をかき混ぜ用のボールと共に小型のオートクレーブに入れ、振り混ぜ式の誘導加熱炉の中でかき混ぜながら高速で昇温し、試料の分解を行っている。その結果、分子中に水素を含むトリクロロエタンは200°C程度で脱塩化水素反応により完全分解し微小球状の炭素が生成し、一方分子中に水素を含まないフロンは約300°Cで脱塩素分解により分解したと報告している。さらにフロンの水への溶解度を大きくさせるために、メタノールを添加したところ、分解温度が極度に低下したとしている。

またPiccinoらは過酸化水素を酸化剤として、分解処理の困難なPCBなどの分解を行っている<sup>27)</sup>。

実験にはPCBをアルキル芳香族化合物などで希釈したものを非分開始量として使用し、常圧、100°Cにおいて高速で攪拌して分解を行っている。その結果、PCB自体は概ね95%以上消失するが、40%程度は多種の複製生物として系内に残存したと報告している。

### (3)爆発性物質の処理

側鎖にニトロ基を持つ芳香族化合物は爆発、燃焼性の高いものが多く、その無害化処理は容易ではない。

Ollverらは5-ニトロ-*o*-トルスルホン酸(NTSA)の湿式酸化を行い、最適分解条件の設定や副生成物の毒性について検討している。<sup>28)</sup>

2lのオートクレーブにNTSA2g/lを仕込み、酸素を流通した後、加熱し反応温度300~320°Cで分解を行っている。その結果、反応時間3~4時間でほぼ分解し、最終生成物の大部分はN<sub>2</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>2</sub>であり、環境汚染源となるNO<sub>x</sub>やSO<sub>x</sub>は検出されなかったと報告している。また硝酸や亜硝酸がほとんど生成しないことから、NTSAの湿式酸化では酸化反応と反応中間体による還元反応が理想的に進むものと推定している。

### (4)廃プラスチックの処理

#### 1)ポリスチレン

Duboisらは汎用プラスチックのポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)の湿式酸化を行っている<sup>29)</sup>。

ハステロイC製の小型(600ml)のオートクレーブに蒸留水150ml、ペレッ

ト上の試料 2.5g 及び金属酸化物触媒を密閉し、酸素 50%の酸素富化空気を流通させ試料の分解を行っている。その結果、無触媒 320℃で 4 時間または触媒を用いた 280℃、1 時間の反応で COD 換算で 100%近い分解収率を得た。プラスチックの湿式酸化では反応中に多量の酢酸が生成し反応を抑制するが、反応温度を 300℃以上に保持するか、触媒を添加することにより、酢酸は効率的に分解した。また微量成分として酢酸、ベンゾアルデヒド、アセトフェノン、メチルベンゾエートなどが残存したと報告している。

## 2) ポリ塩化ビニル

榎本らは汎用樹脂の中でも微量のダイオキシン等の有害物質の副生による環境汚染等の諸問題を含んでいるポリ塩化ビニル (PVC) の湿式酸化を行っている<sup>30)</sup>。

試料 3g, 蒸留水 50ml 及び NaOH を仕込んだテフロン製ビーカーを内容積 300ml のオートクレーブに入れ、窒素置換し反応温度まで昇温し、酸素で置換し、試料の分解を行っている。その結果、NaOH 濃度 15mol/kg-H<sub>2</sub>O (m), 酸素圧 5MPa, 反応温度 250℃, 7 時間で PVC はほぼ分解した。NaOH 濃度は 5m で重量減少率が極大になり、それ以上では NaOH 濃度の増加と共に減少した。これは高濃度域では、酸素の溶解度が小さいためと報告している。また分解生成物はシュウ酸及びベンゼンカルボン酸類と CO<sub>2</sub> であり、その収率は酸素濃度が高い程増加し、また NaOH 濃度に対しては 15m でシュウ酸収率が最大となったと報告している。

## 3) ポリエチレンテレフタレート

奥脇らは飲料用ボトルとして多く用いられているポリエチレンテレフタレート (PET) についての湿式酸化も行っている<sup>31)</sup>。その結果、PET のモノマーであるテレフタル酸 (TPA) は酸化されず、また NaOH 濃度の影響を受けずどの濃度域においても TPA の収率はほぼ 100%の収率であったと報告している。

表 1-1 日本の難燃剤市場の分析

難燃剤	需要量 [トン]				
	1988年	1989年	1991年	1992年	1995年
テトラブロモビスフェノール A	18000	20000	23000	23000	29000
デカブロモジフェニルエキサイド	5000	6000	8000	6300	5300
ヘキサブロモシクロドデカン	700	700	700	1400	1800
オクタブロモジフェニルオキサイド	1000	1100	1100	1100	—
テトラブロモジフェニルオキサイド	1000	1000	1000	—	—
ポリジブロモフェニレンオキサイド	200	—	170	—	—
ビストリブロモフェノキシエタン	400	400	400	1000	750
トリブロモフェノール	450	450	450	2000	—
エチレンビステラブロモフタルイミド	600	600	1000	1300	—
ペンタブロモベンジルポリアグリロレート	160	—	160	—	—
TBA エポキシオリゴマー・ポリマー	—	1000	2500	6000	7450
臭化ポリスチレン	—	—	500	1300	1500
臭化ポリカーボネイトオリゴマー	—	—	1000	2500	2750
臭素系 計	27610	31250	39980	45900	48550
塩化パラフィン	4500	4500	3500	4500	—
パークロシクロペンタデカン	400	400	500	600	—
クロレンド酸	300	300	200	300	—
塩素系 計	5200	5200	4200	5400	—
リン酸エステル	4200	4400	5400	4400	—
含ハロゲンリン酸エステル	3000	3000	3000	3100	—
ポリリン酸塩系	1500	1500	1500	1500	—
赤リン	250	250	250	310	—
リン系 計	8950	9150	10150	9310	—
三酸化アンチモン	8800	15000	15000	18500	—
水酸化アルミニウム	33000	35000	40000	42000	—
窒素化グアニジン	5000	5000	5000	5000	—
五酸化アンチモン	100	300	300	1000	—
水酸化マグネシウム	2200	2400	3000	3000	—
無機系 計	49100	59700	63300	69500	—
総合計	92050	103300	117630	130110	—

表 1-2 試料の配合比

	プラスチック (wt.%)	難燃剤 (wt.%)	難燃助剤 (wt.%)
ABS-1	ABS 樹脂 (100)	—	—
ABS-2	ABS 樹脂 (83.0)	TBBA (12.0)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.0)
ABS-3	ABS 樹脂 (91.5)	TBBA (6.0)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.5)
ABS-4	ABS 樹脂 (83.0)	DBDPO (12.0)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.0)
ABS-5	ABS 樹脂 (91.5)	DBDPO (6.0)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.5)
PP-1	PP (100)	—	—
PP-2	PP (60.0)	TBBA (26.7)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (13.3)
PP-3	PP (80.0)	TBBA (13.3)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6.7)
PP-4	PP (60.0)	DBDPO (26.7)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (13.3)
PP-5	PP (80.0)	DBDPO (13.3)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6.7)

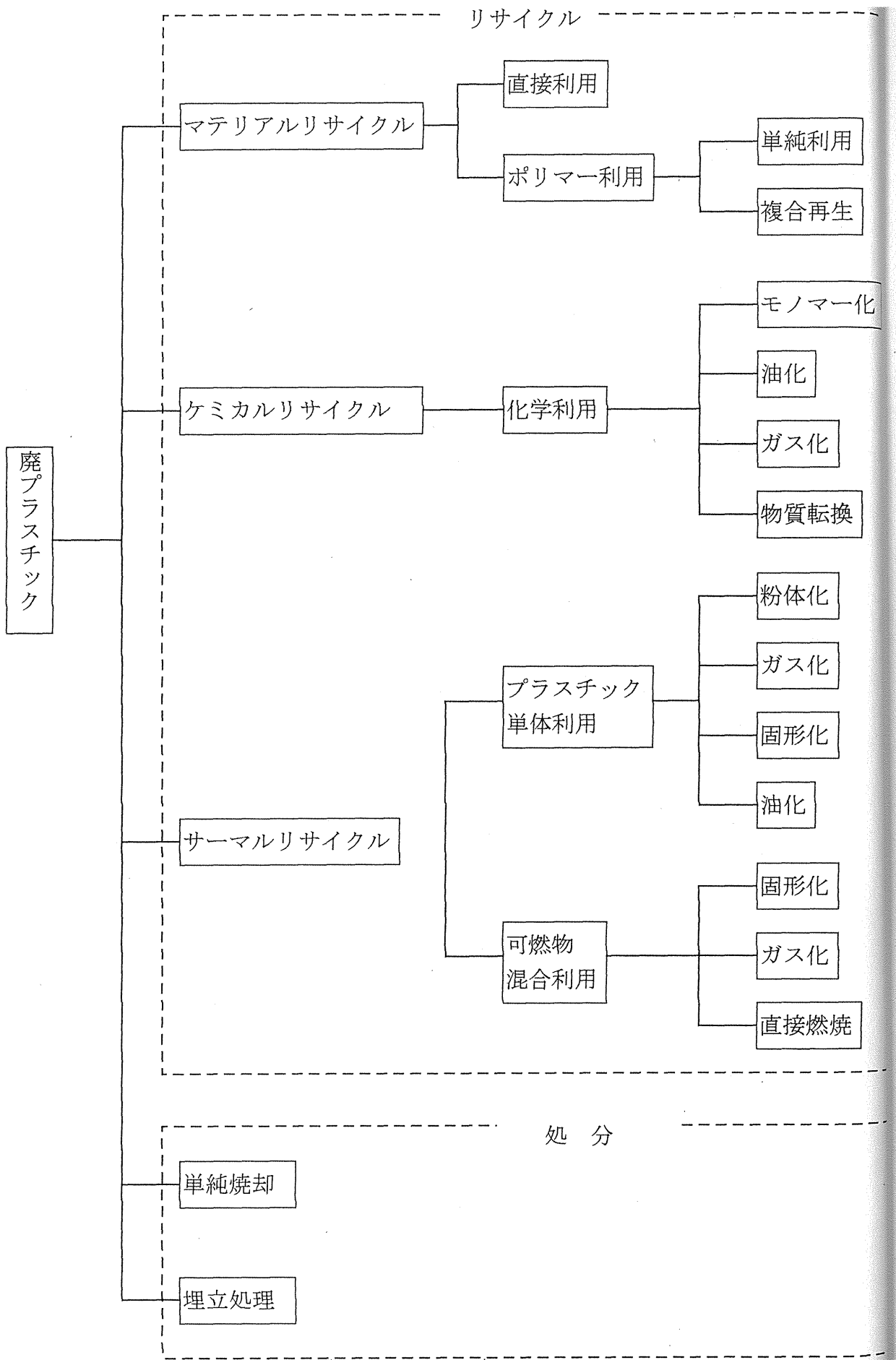


図 1-1 廃プラスチック処理体系

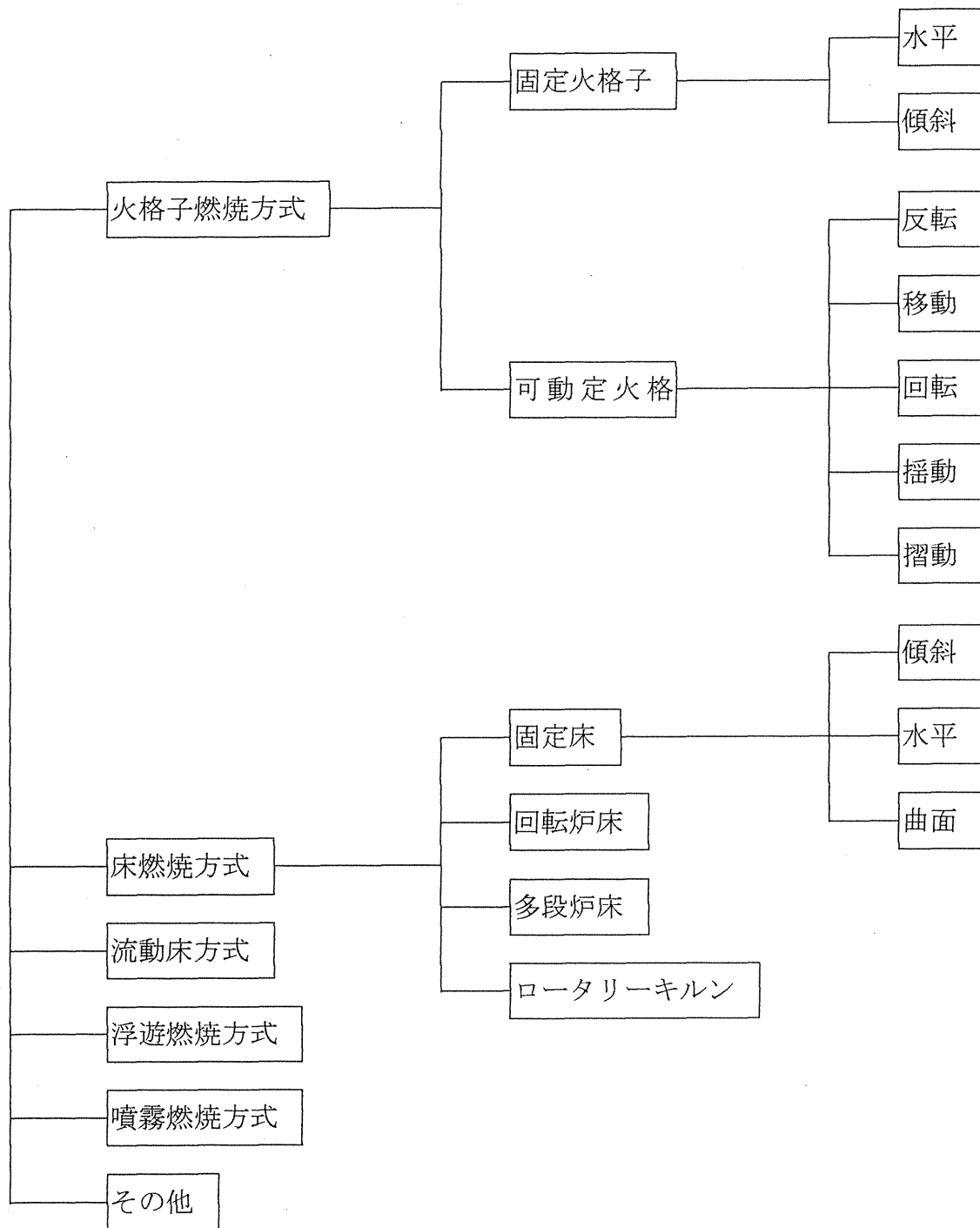


図 1-2 燃焼方式による炉の分類

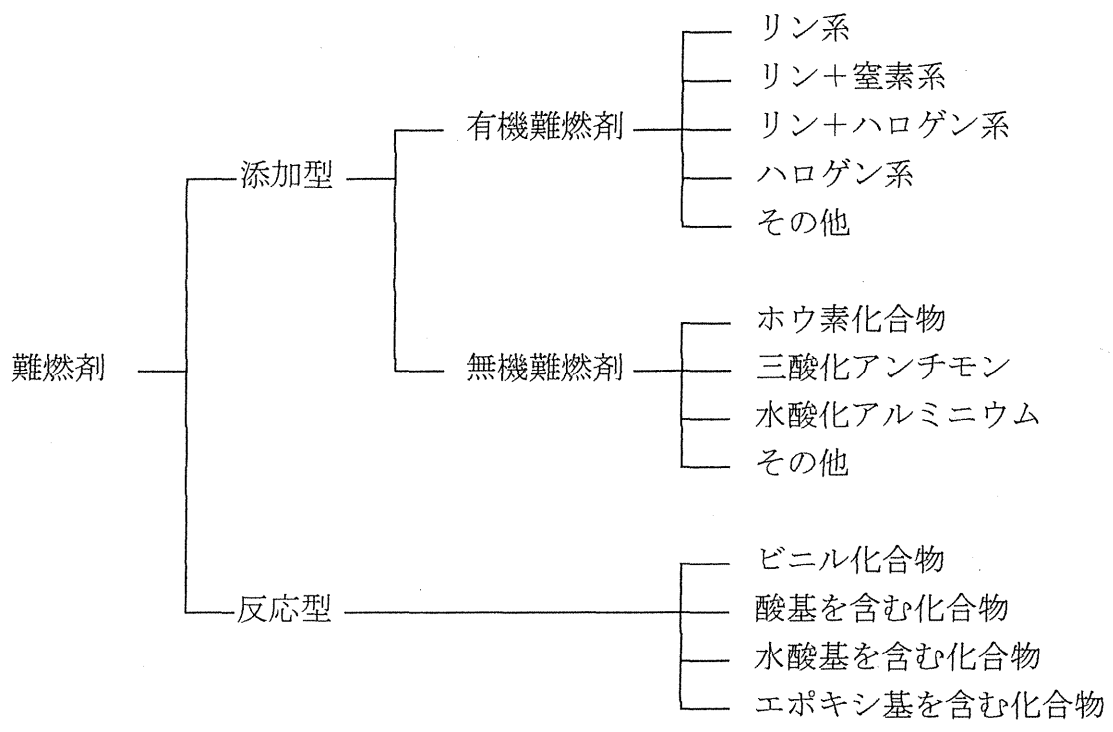
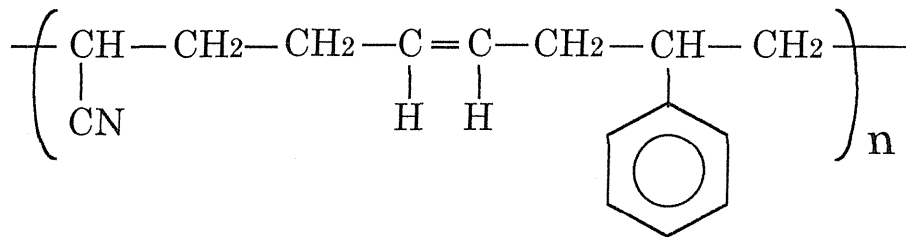
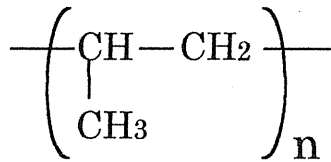


図 1-3 難燃剤の分類



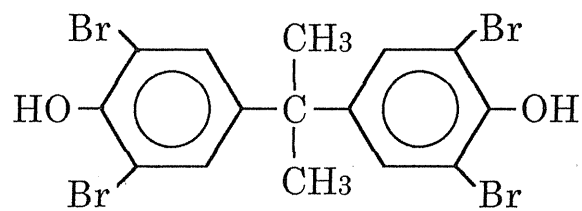


ABS 樹脂：アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合樹脂

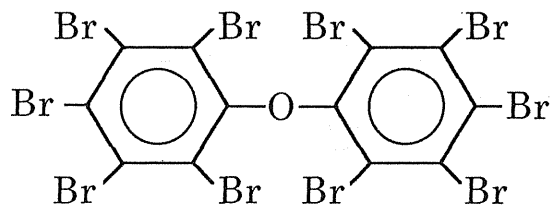


PP：ポリプロピレン

図 1-4 プラスチックの構造



TBBA：テトラブロモビスフェロール A



DBDPO：デカブロモジフェニルオキサイド

図 1-5 難燃剤の構造

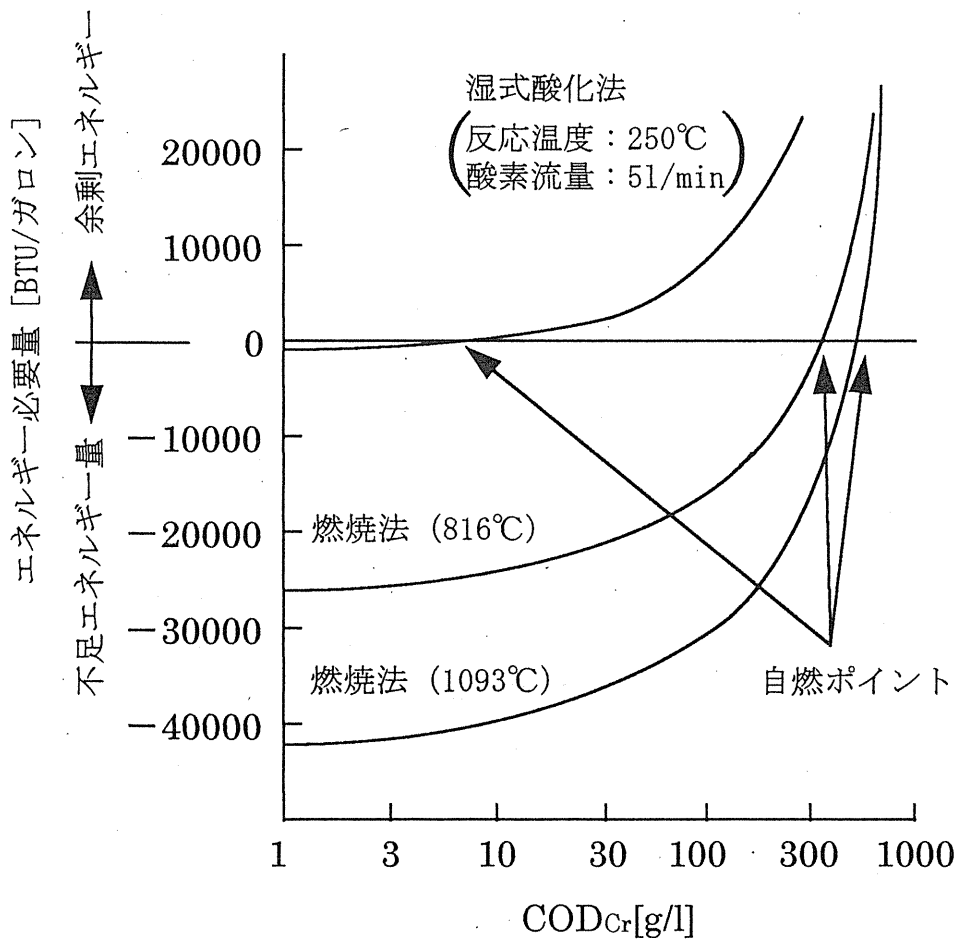


図1-6 廃水中の有機物濃度と必要エネルギーの関係

## 第2章 難燃化プラスチックの熱分解実験

### 2.1 概要

次章では二段燃焼式焼却炉を用いて焼却処理実験を行う。この燃焼炉では第1段目の炉において熱分解させ、そのガスを第2段目の炉で酸化分解（燃焼）させるものである。そこで本章では1段目の熱分解炉での熱分解温度を設定することを目的として、表1-2の各試料について熱重量測定（TG）を行うことにより、熱分解開始温度及び熱分解挙動を把握した。

熱重量測定とは物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、その物質の質量を温度の関数として測定する技法である<sup>32)</sup>。

### 2.2 実験装置及び方法

熱重量測定装置（島津 TGA-50）を用いて、各試料について熱重量測定を行った。表2-1に測定条件を示す。

### 2.3 結果及び考察

各試料の測定結果を図2-1～2-10に示す。また表2-2に測定結果から得られた分解開始温度を示す。この分解開始温度は熱重量曲線（TG 曲線）のベースラインと重量減少率が最大となる温度における TG 曲線の接線との交点から求めたものである。

難燃剤を添加した試料と難燃剤を添加していない試料の分解開始温度を比較すると、難燃剤を添加した試料の方が低くなっている。ハロゲン系難燃剤の効果は、燃焼時に含ハロゲンガスを放出することにより、酸素を遮断してポリマーの燃焼反応を抑制することにある。したがって難燃剤の分解開始温度はポリマー自身の分解開始温度よりも低いため、難燃剤を添加した試料は難燃剤を添加しない試料よりも分解開始温度が低下したと考えられる。また雰囲気ガスとして窒素を用いた場合よりも空気を用いた場合の方が分解開始温度が低くなっている。これはポリマーの分解が空気雰囲気下では、熱分解のみでなく酸化分解も同時に起こることにより分解開始温度が低下すると考えられる。

PPの試料については、難燃剤を添加しない試料の方が難燃剤を添加した試料より空気雰囲気下においてのみ分解開始温度が低くなっており、他とは異なった結果になっている。これは分解開始温度の定義方法によるものである。実際には難燃剤を添加した試料の方が分解を開始する温度は低いが、難燃剤の作用により酸素が遮断されるために酸化分解が進みにくい。このため初期段階での重量減少率が非常に小さいが、難燃剤を添加していない試料は重量減少率が大きい。今回の定義方法では難燃剤を添加しない試料の方が分解開始温度が

低い結果となったと言える。

重量減少に関してはどの試料も雰囲気ガスの種類によらず、500℃までに80%以上の重量減少が見られた。またそれ以上の温度範囲では、ほとんど重量減少が見られなかった。難燃剤を添加していない試料は、固体残留物はほとんどなかったが、難燃剤を添加した試料は、難燃剤成分もしくはポリマーが炭化したものと思われる黒灰色の固体残留物が認められた。

以上の結果から、熱分解炉での熱分解温度は500℃とした。また雰囲気ガスは窒素のみでなく酸素を混合した方が熱分解の効率が上がるため、空気の方が望ましいと考えられるが、酸素の存在により発煙燃焼が生じる可能性がある。今回の実験では発生ガスの定性を行うため、熱分解の段階において発煙燃焼は起こらない方が望ましい。そこで雰囲気ガスは窒素とした。

したがって、次章で行う焼却処理実験の熱分解炉の条件は、500℃の窒素雰囲気下とする。

表 2-1 TG の測定条件

試料量	約 10mg
雰囲気ガス	空気, 窒素
ガス流量	50ml/min
昇温速度	20°C/min
試料容器	アルミ容器
測定温度範囲	室温~600°C

表 2-2 分解開始温度

試料	分解開始温度[°C]	
	空気雰囲気	窒素雰囲気
ABS-1	414	426
ABS-2	322	328
ABS-3	332	323
ABS-4	341	343
ABS-5	343	343
PP-1	342	465
PP-2	370	409
PP-3	381	418
PP-4	360	376
PP-5	364	358

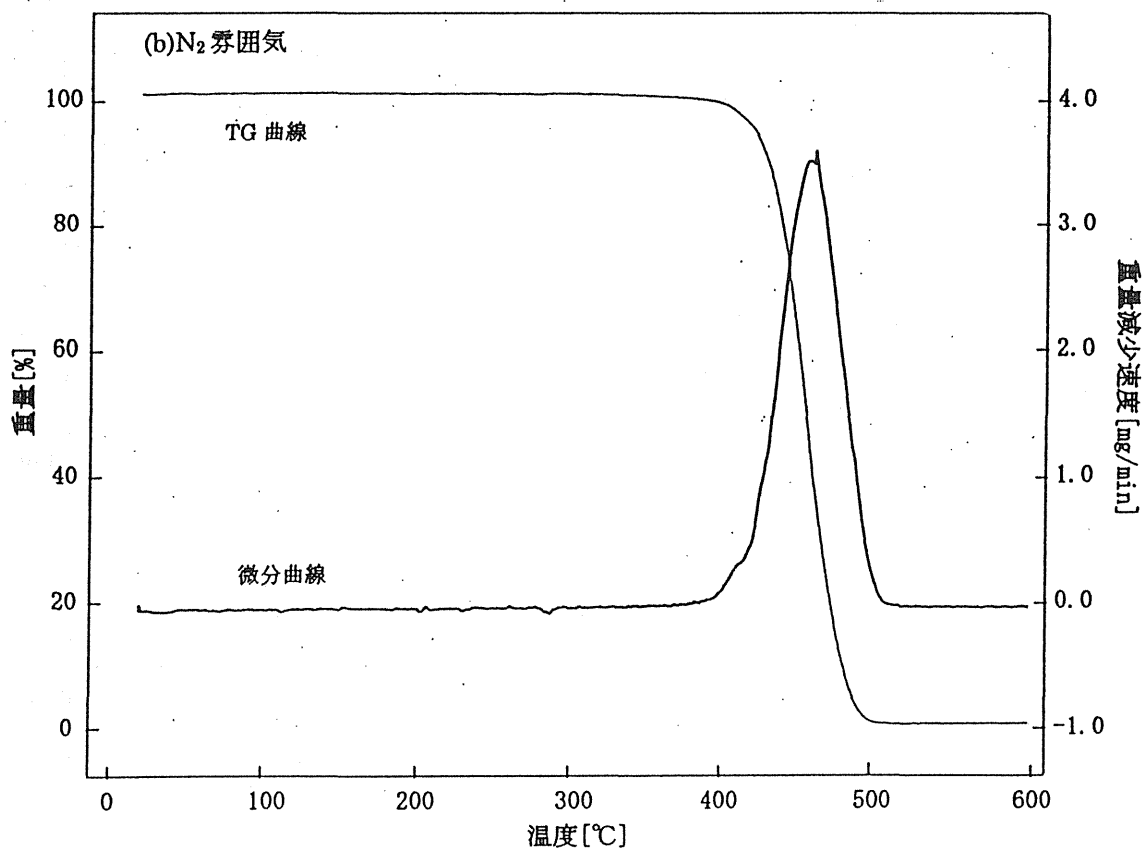
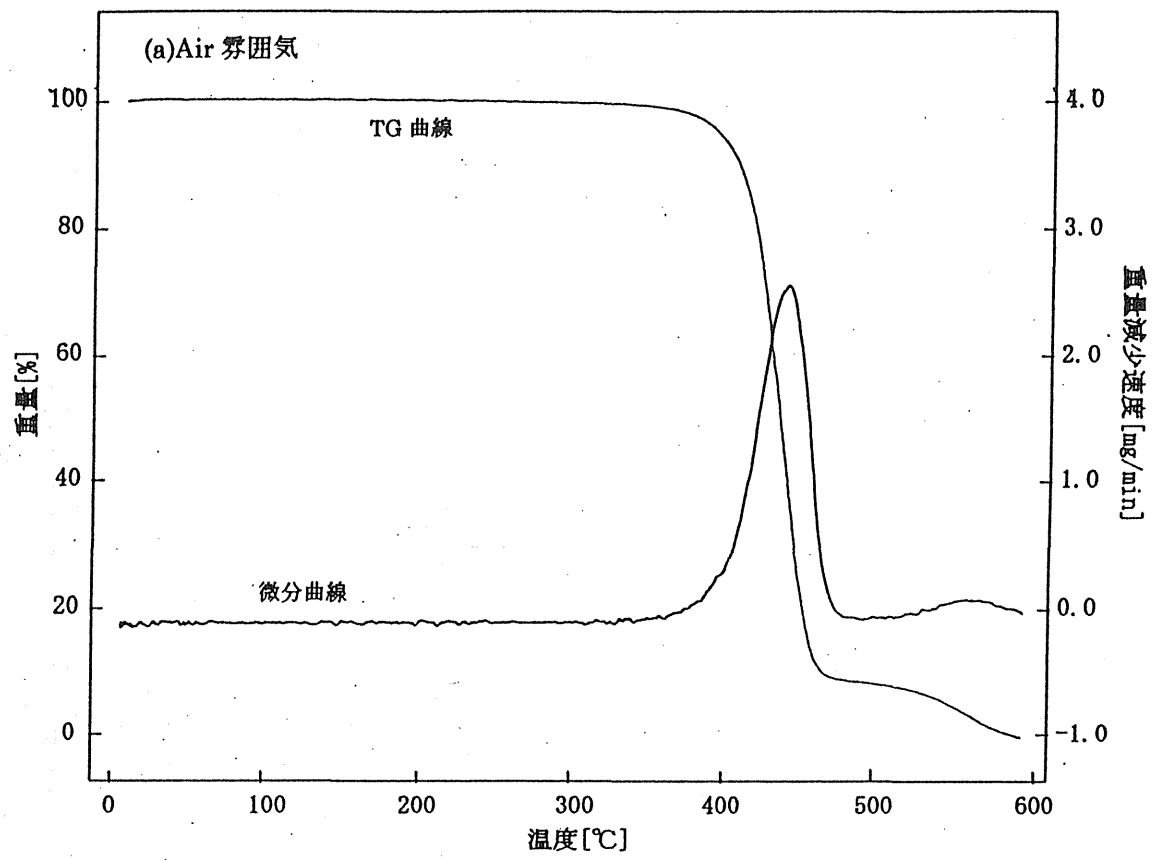


図 2-1 ABS-1 の TG 曲線

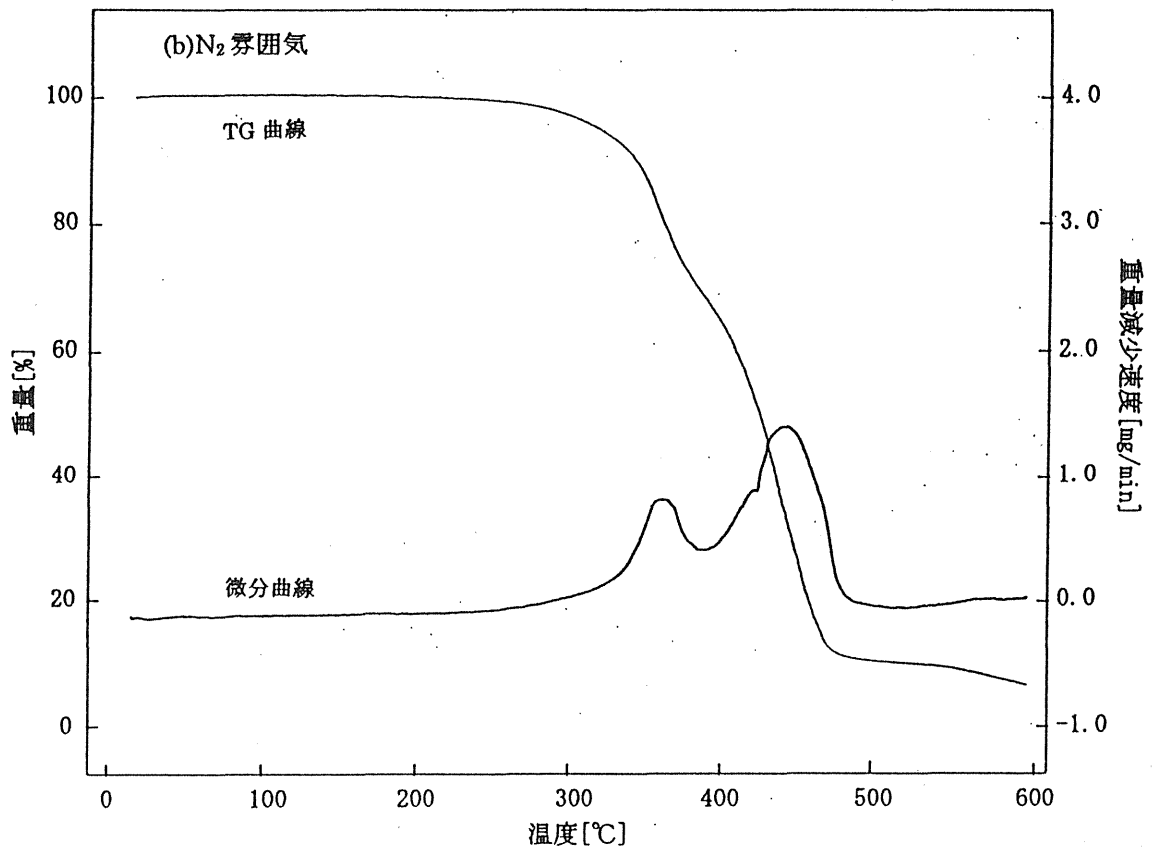
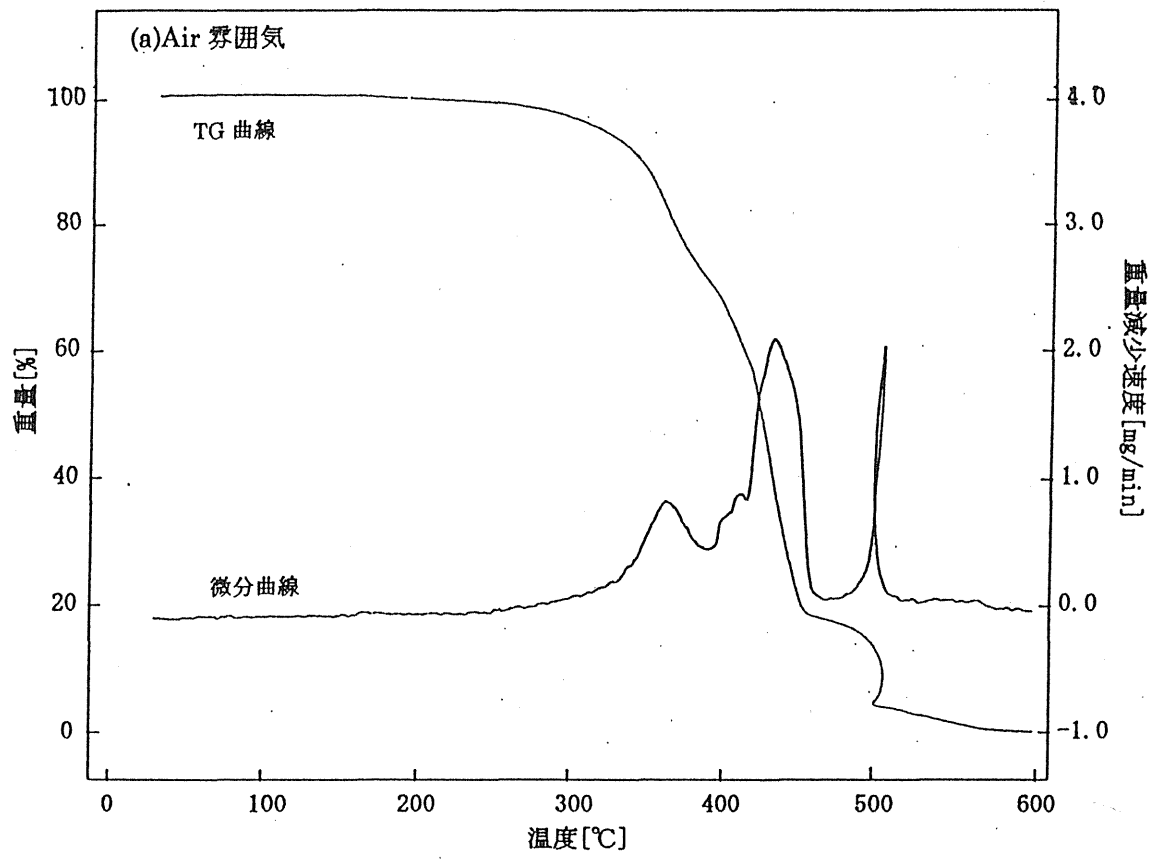


図 2-2 ABS-2 の TG 曲線



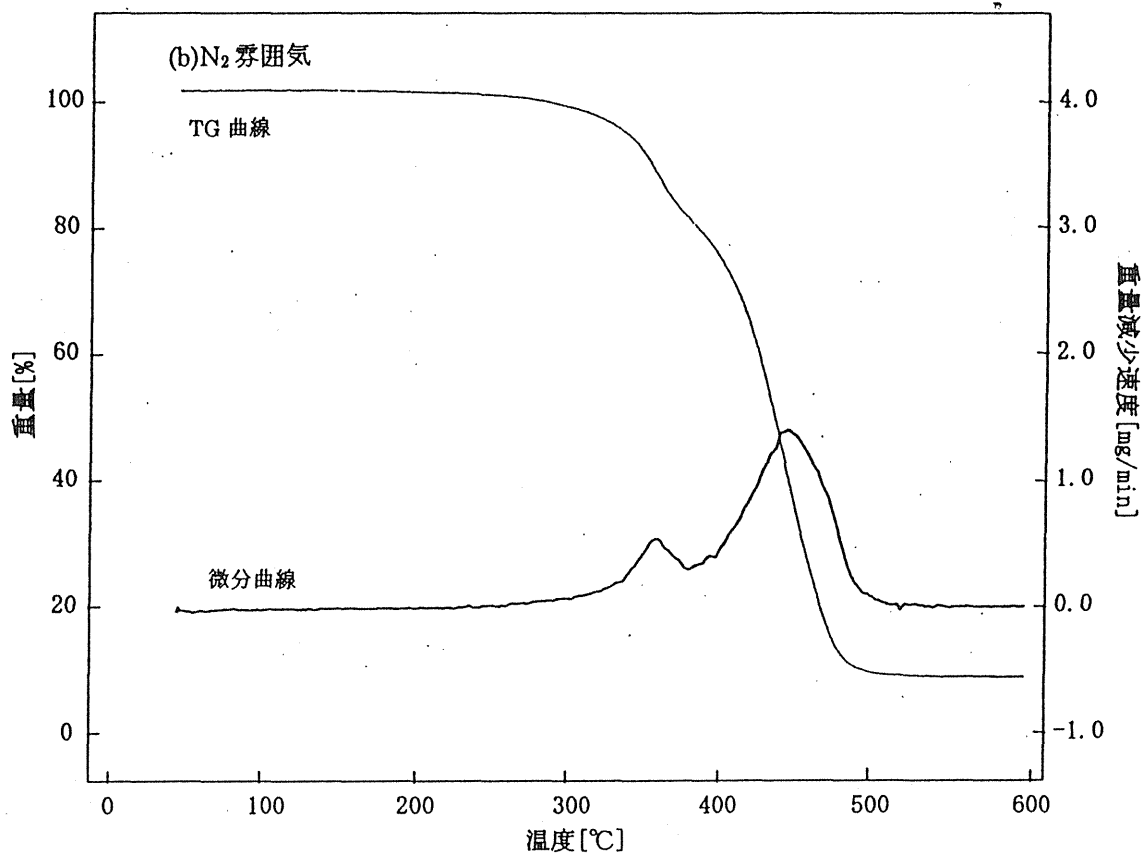
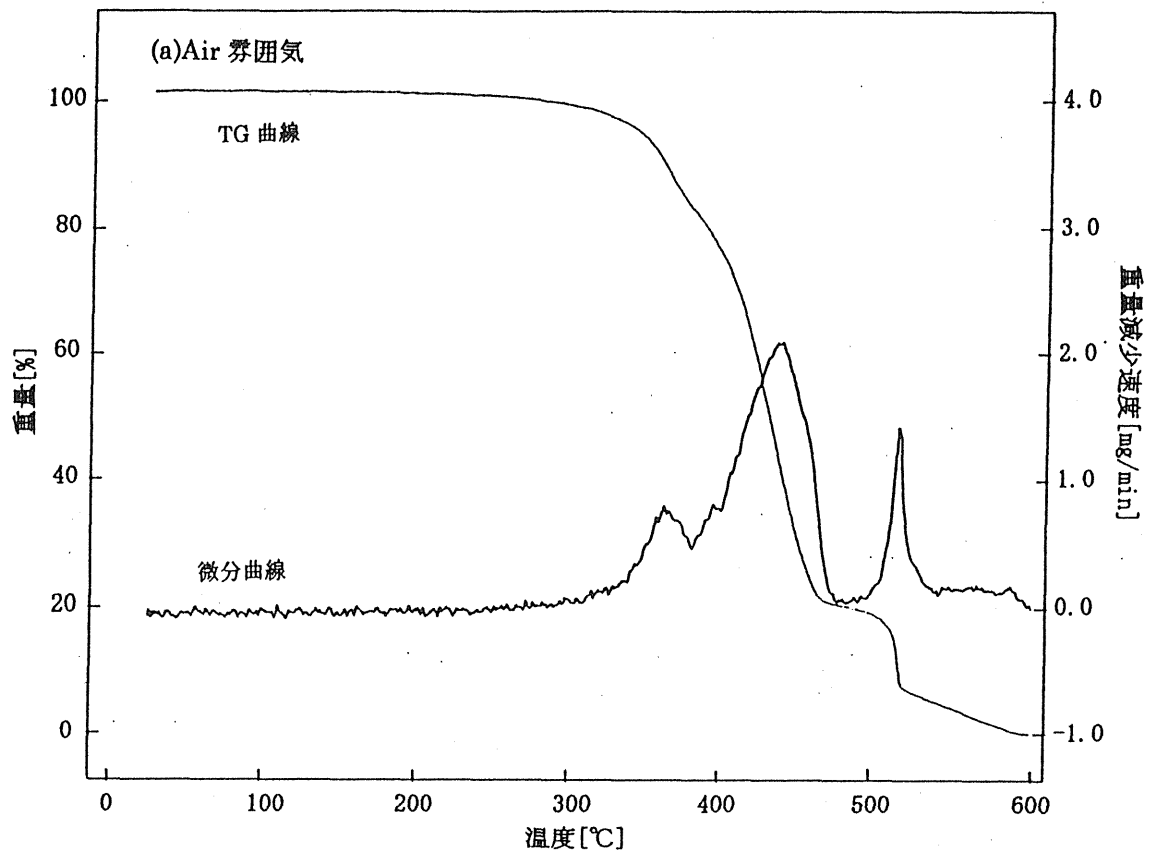


図 2-3 ABS-3 の TG 曲線

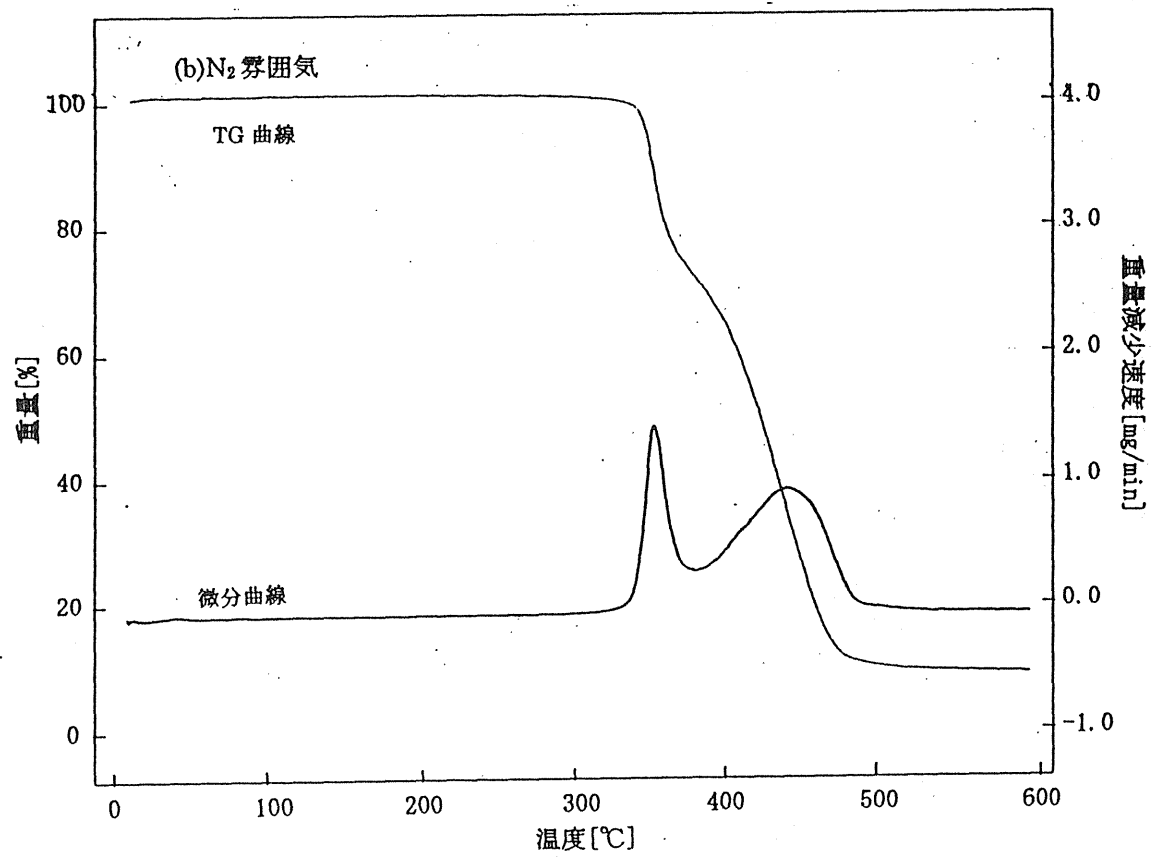
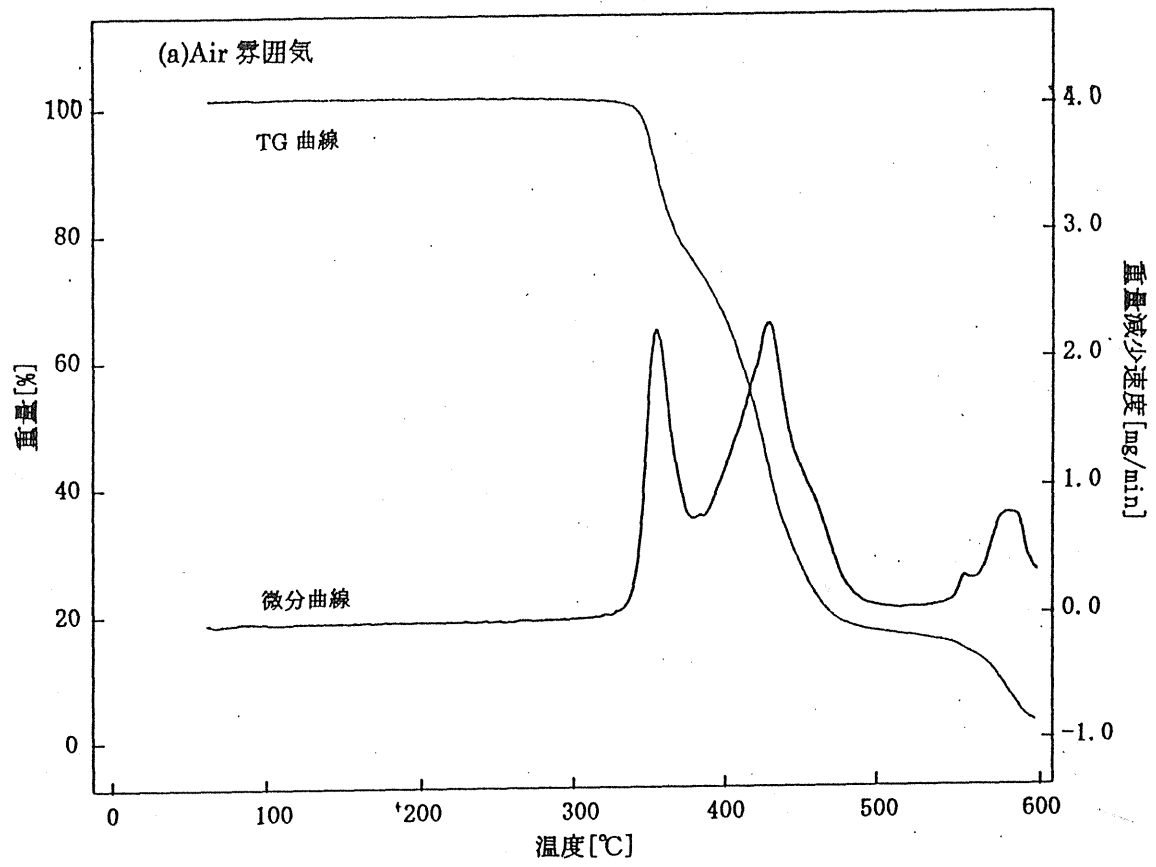


図 2-4 ABS-4 の TG 曲線

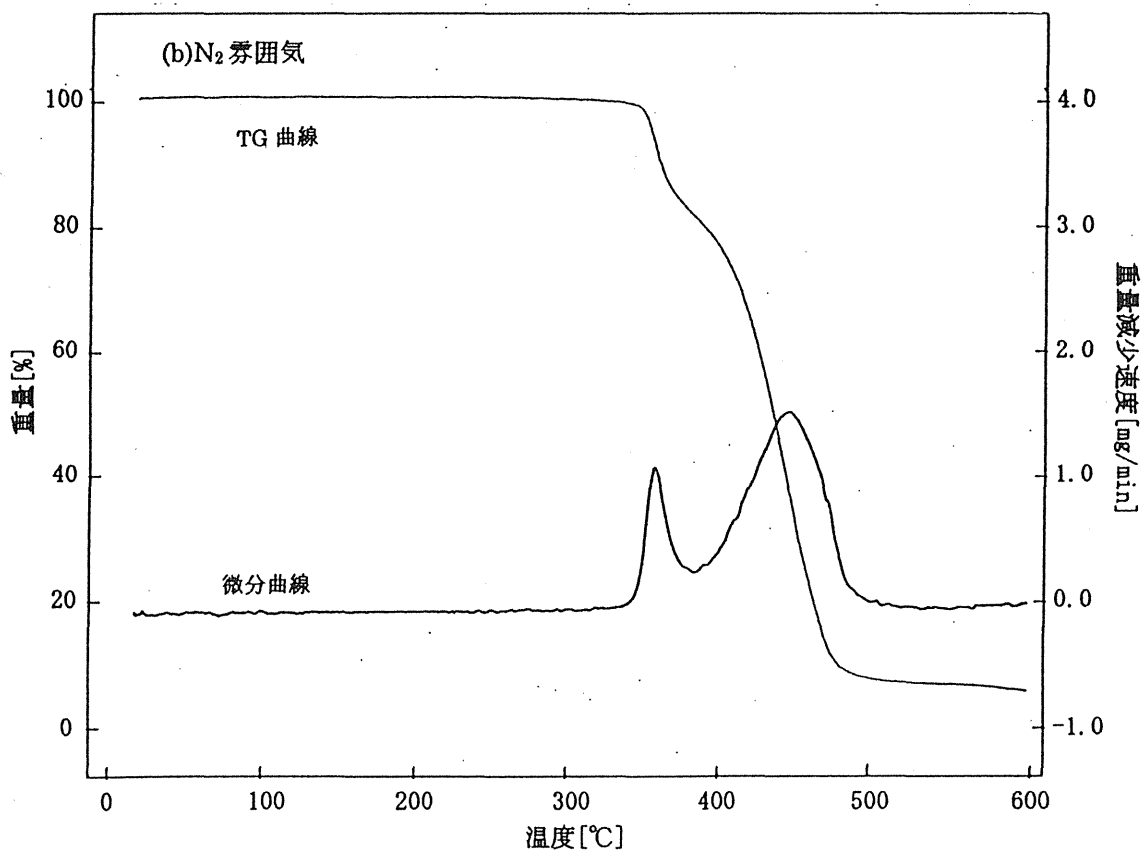
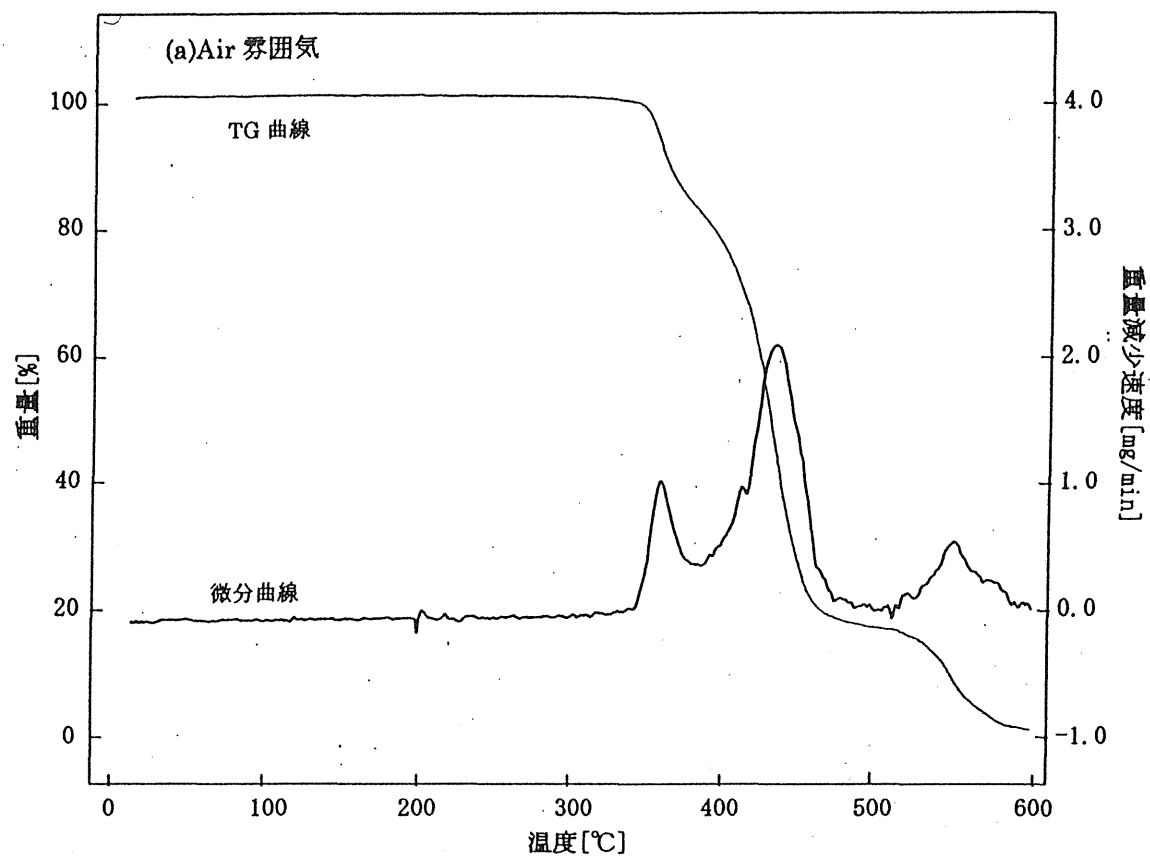


図 2-5 ABS-5 の TG 曲線

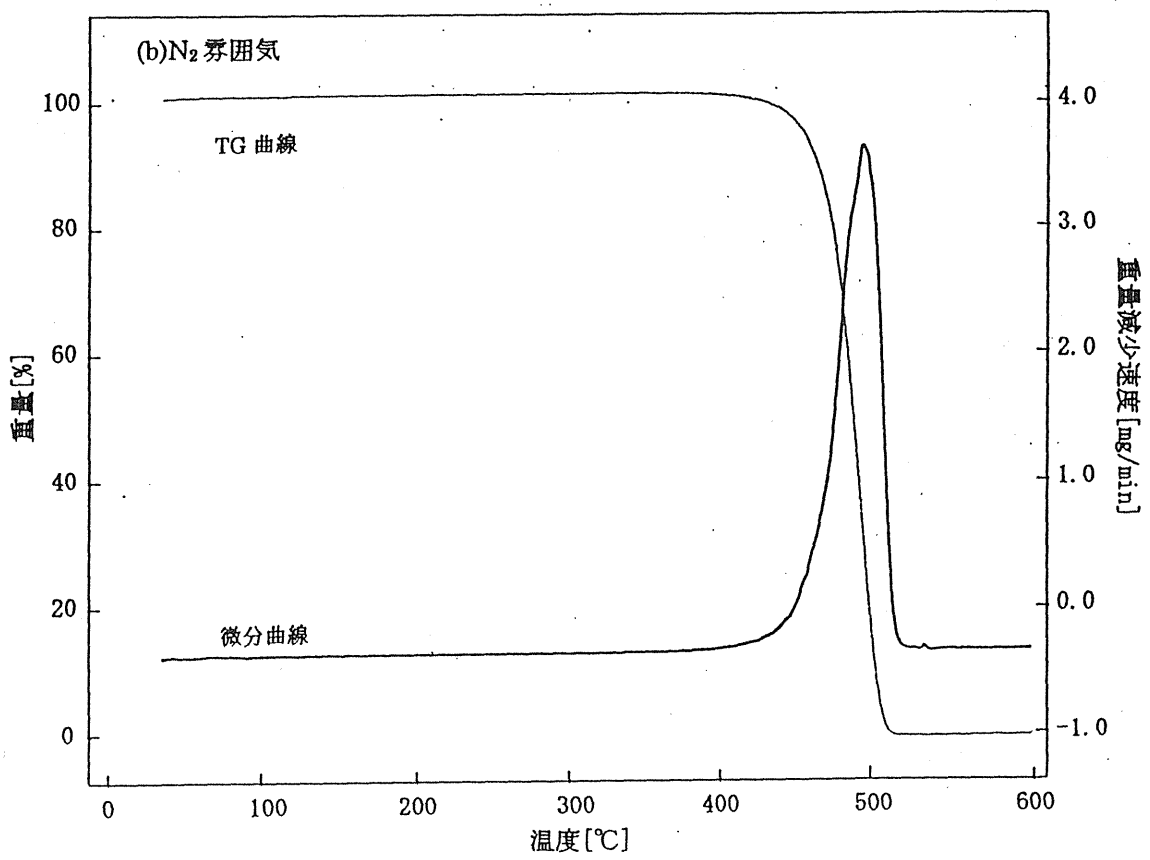
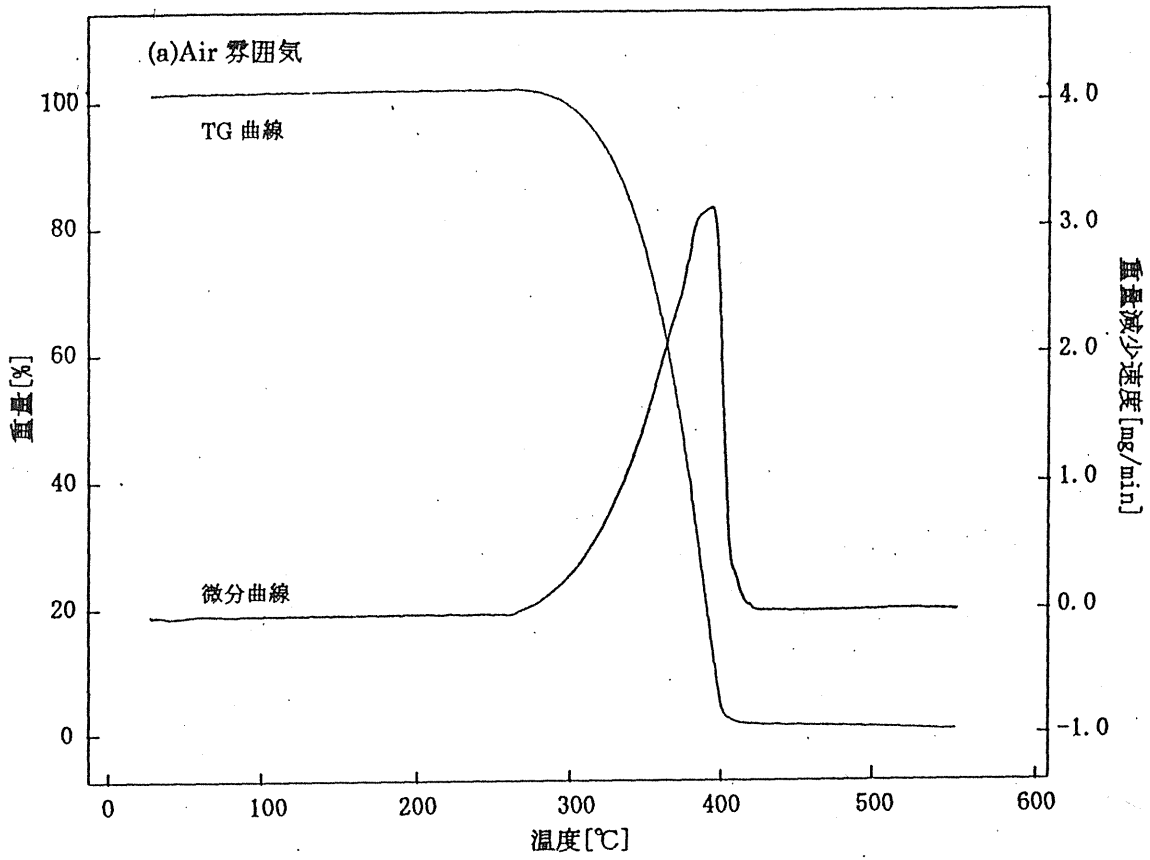


図 2-6 PP-1 の TG 曲線

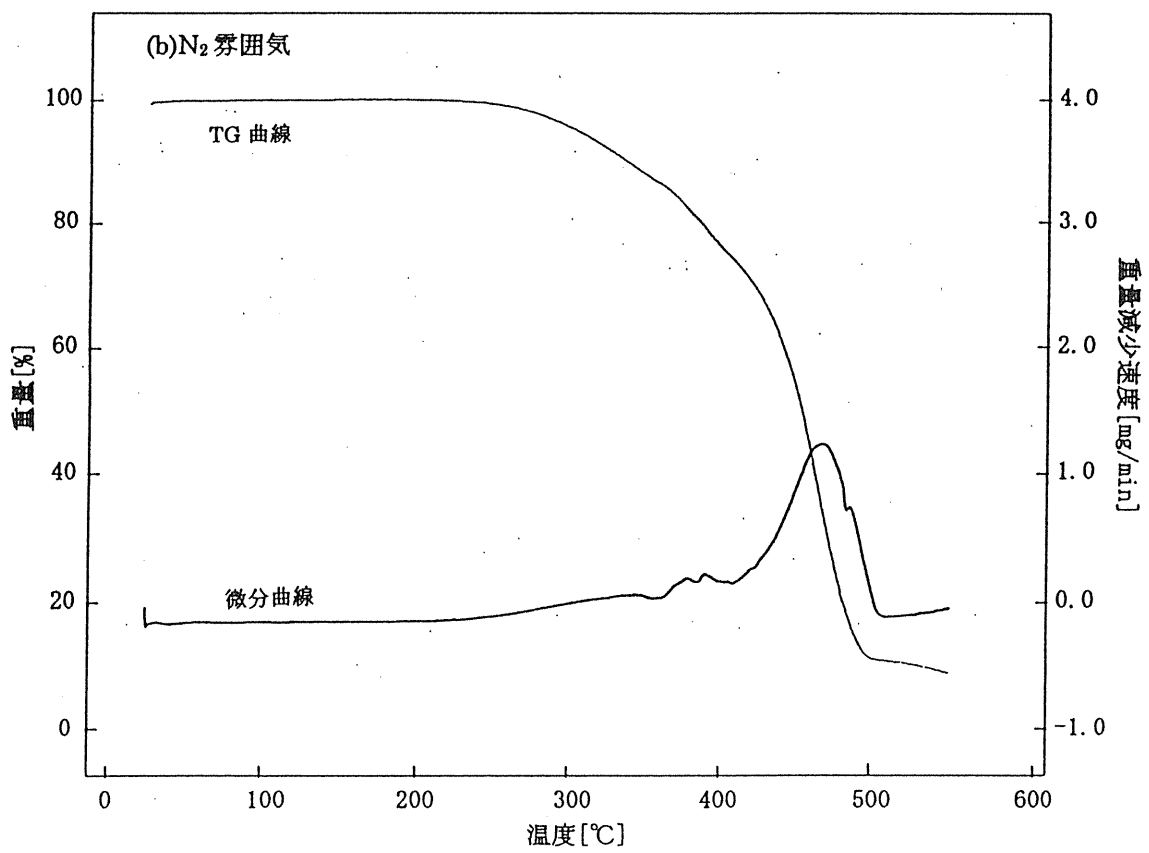
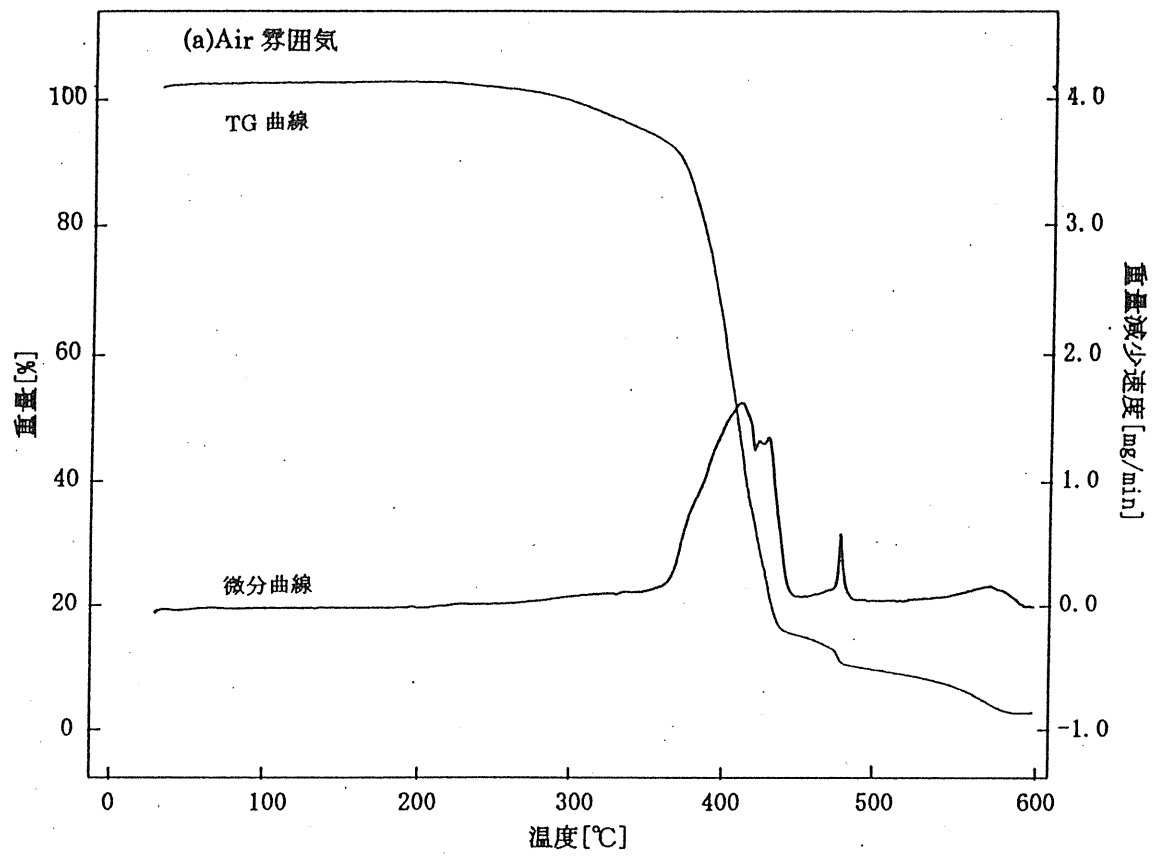


図 2-7 PP-2 の TG 曲線

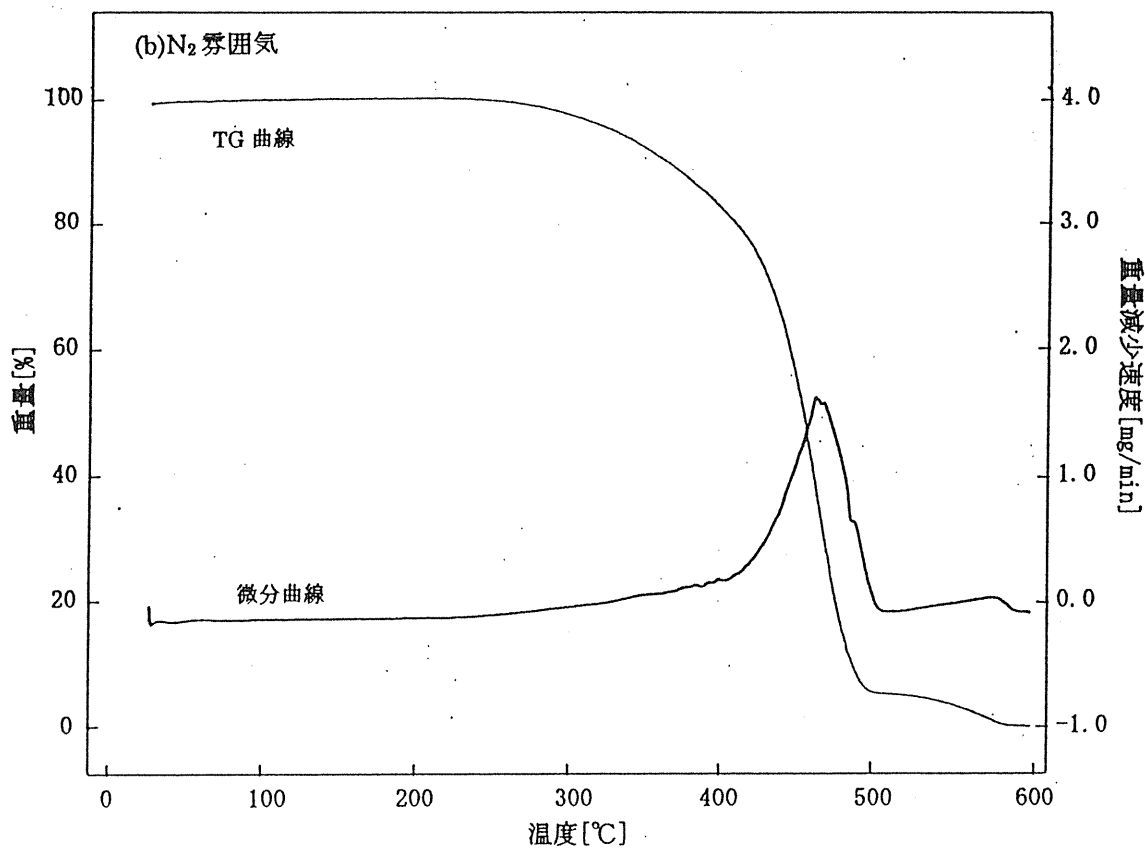
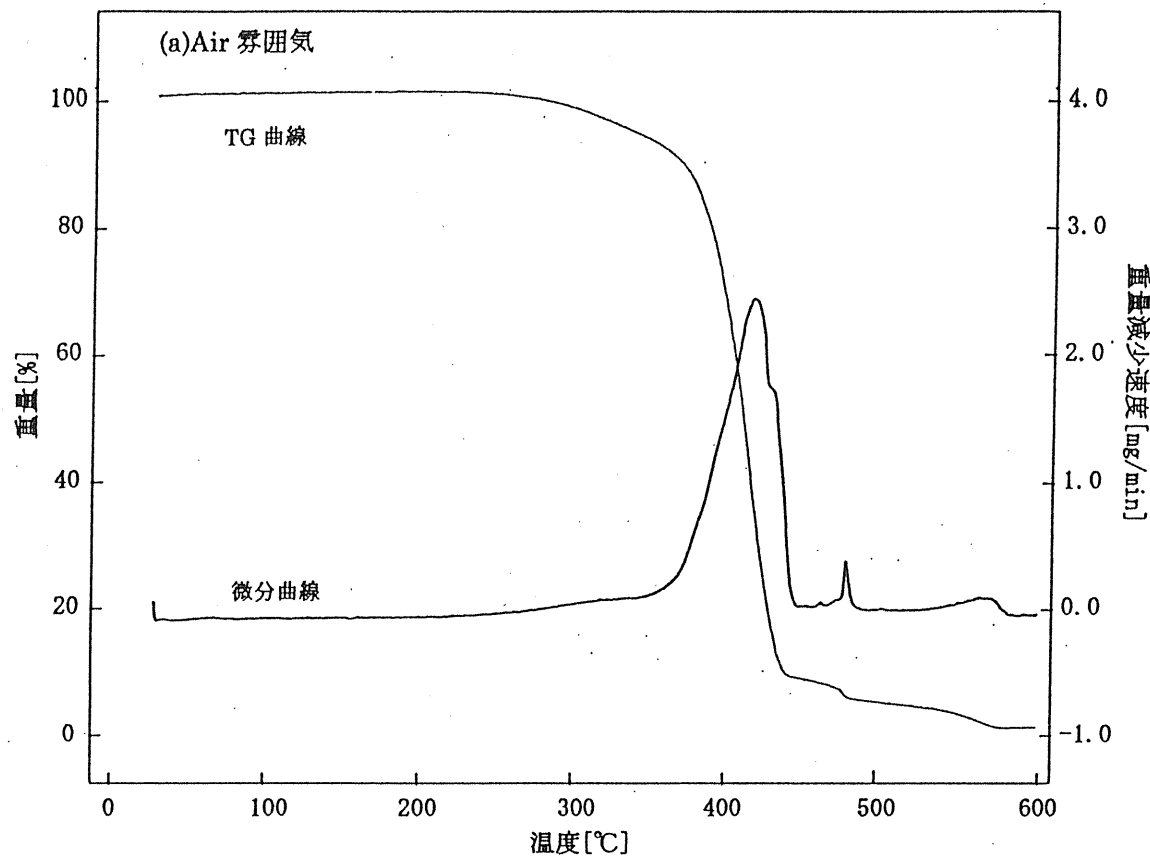


図 2-8 PP-3 の TG 曲線

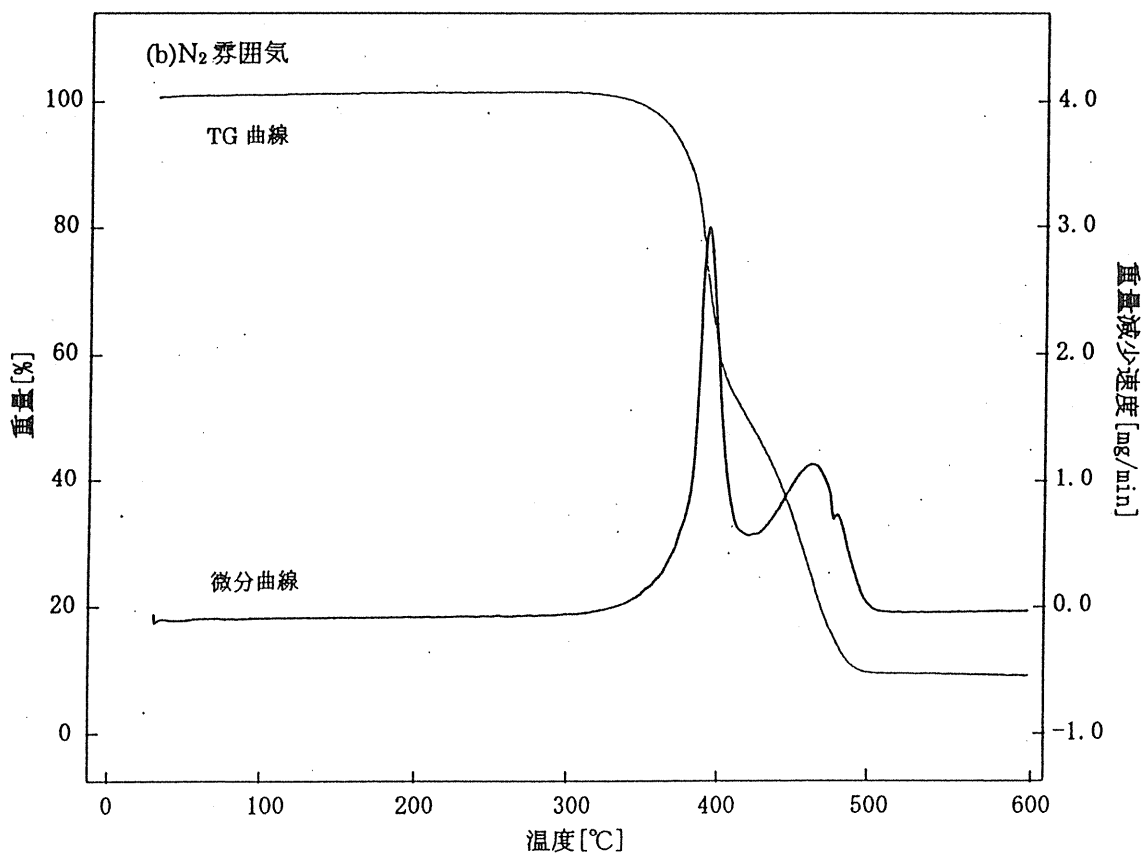
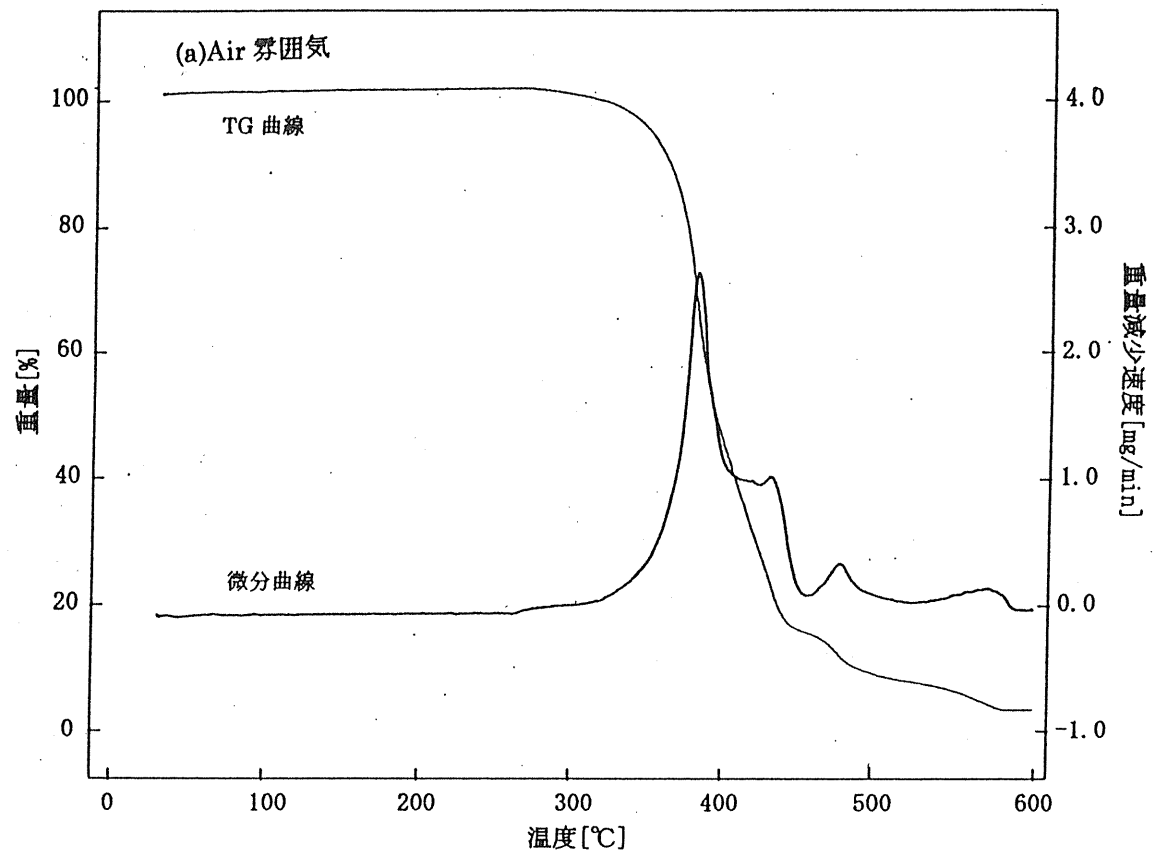


図 2-9 PP-4 の TG 曲線

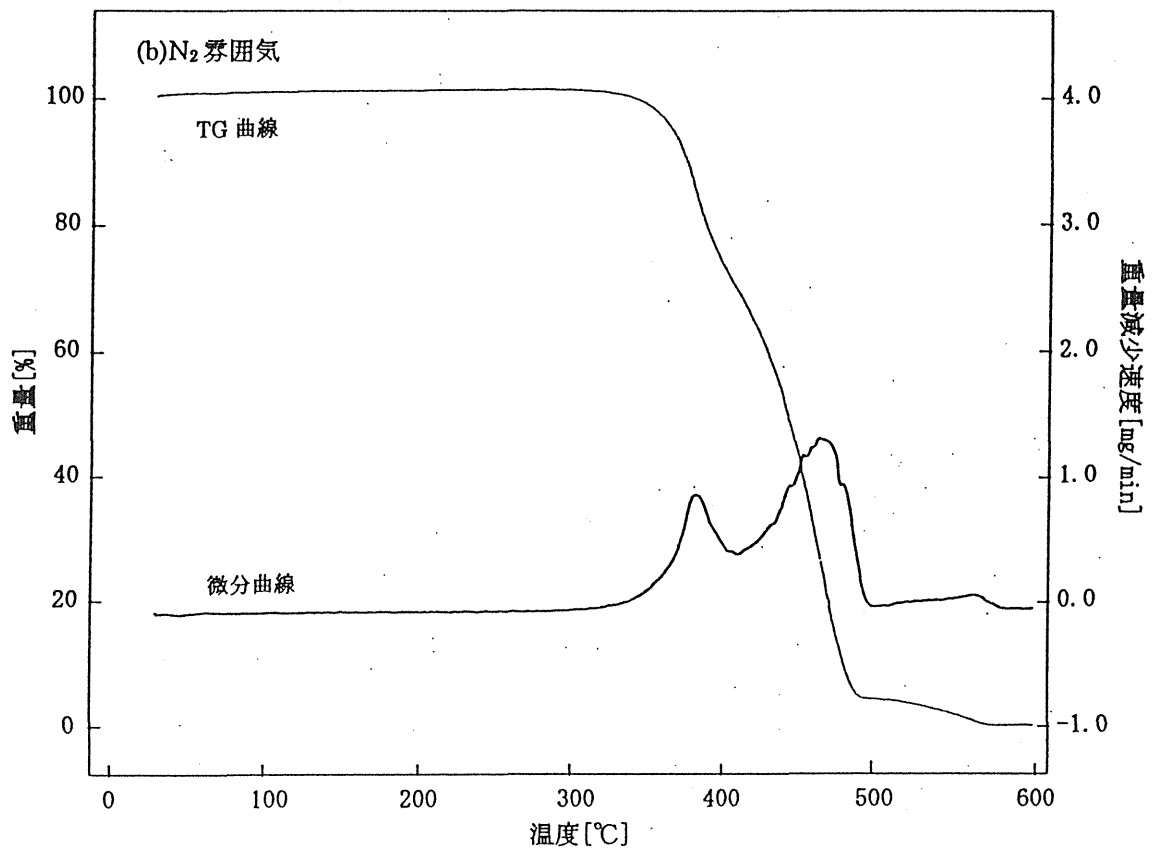
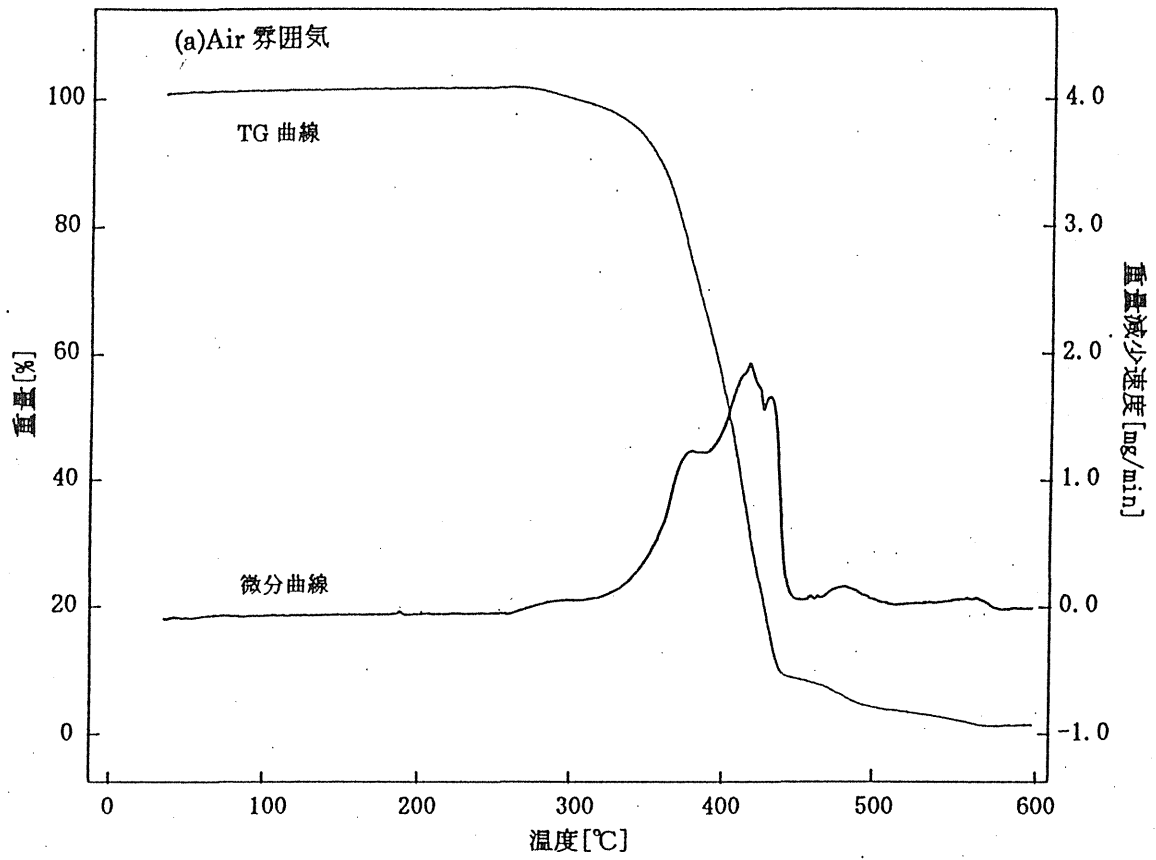


図 2-10 PP-5 の TG 曲線



## 第3章 難燃化プラスチックの焼却処理実験

### 3.1 概要

本章では、焼却処理における難燃化プラスチックの燃焼特性を把握することを目的として、実験室規模の小型燃焼炉を用いて難燃化プラスチックの焼却処理実験を行った。燃焼生成物を把握するため、発生ガス及び固体残留物の定性・定量を行った。またプラスチックに添加されている三酸化アンチモンについては環境中への飛散が問題となるため、熱分解ガス中に含まれるアンチモンの定量も同時に行った。

燃焼炉には二段燃焼式燃焼炉を用いた。二段燃焼式燃焼炉は、プラスチックを熱分解させる熱分解室と生成した熱分解ガスを燃焼させる燃焼室から構成される焼却炉である。この焼却炉は、局部燃焼がないため NO<sub>x</sub> の発生量が少なく、低過剰空気で完全燃焼・長時間安定燃焼が可能であり媒塵の生成も少ない特徴を有しているため、固体であるプラスチックの焼却には有効であると考えられている<sup>33)</sup>。

### 3.2 実験装置及び実験方法

#### 3.2.1 実験装置

今回使用する二段燃焼式焼却炉の概略図を図 3-1 に、また燃焼生成ガス回収部の概略図を図 3-2 にそれぞれ示す。試料の投入は試料滴下装置を用いることにより、試料の連続投入および滴下量の調節が可能となっている。熱分解炉には円筒の石英ガラス管を使用し、この中にステンレス箔を敷き、そこでプラスチックを熱分解させた。燃焼炉にはセラミック製の断熱繊維スリーブを使用し、この中で発生した分解ガスを助燃バーナーによって空気と混合燃焼させた。また一酸化炭素、二酸化炭素及び酸素濃度を CO-CO<sub>2</sub> 濃度計（島津ポータブルガステスト CGT-10-2A）及び O<sub>2</sub> 濃度計（島津ポータブルガステスト POT-101）によりそれぞれ測定した。各濃度計の仕様を表 3-1, 3-2 に示す。

またアンチモン回収実験に用いた装置の概略を図 3-3 に示す。熱分解炉は燃焼実験と同様のものを用い、そのガス出口にガラスビーズを詰めた U 字管を連続に取り付け、熱分解ガスの捕集を行った。

#### 3.2.2 実験方法

以下に実験手順を示す。また表 3-3 に実験条件を示す。

- (1)冷却管に冷却水を流した後、熱分解炉に窒素を流し、吸引ポンプを作動させ、熱分解室のヒーターを入れ所定の温度まで加熱した。
- (2)所定の温度に達したら助燃バーナーを点火し、試料滴下装置により試料の滴

下を開始した。

- (3)プラスチックの分解が開始したら、燃焼炉内の温度および O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 濃度の測定を開始した。
- (4)試料を 10 分間滴下したところで、試料の滴下を中止した。
- (5)試料の滴下を中止した後、20 分間熱分解室の温度を保ち試料を完全に分解させ、ヒーターを切って温度を下げた。
- (6)実験終了後、コールドトラップに捕集されたガス、バブリング用の水についてそれぞれ分析を行った。

アンチモン回収実験は、燃焼実験の手順(1), (2), (4), (5)を行った後、ステンレス箔上の固体残留物及び U 字管により捕集した成分について分析を行った。

### 3.3 分析方法

#### 3.3.1 燃焼生成ガス<sup>32),34)</sup>

燃焼生成ガスには CO, CO<sub>2</sub> などの無機ガスの他に様々な有機化合物のガスが発生する。そこで燃焼生成ガスの定性にはガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) (島津小型四重極質量分析装置 QP1000-EX) を用いた。

GC/MS とは基本的にガスクロマトグラフ、セパレータ、マススペクトロメータで構成されている。ガスクロマトグラフで分離された溶出成分はキャリアガスと共にセパレータに送られ、ここでキャリアガスのみが除去され試料成分はマススペクトロメータに導入される。ここで試料成分は電子衝突を受けイオン化される。このイオンの質量と電荷数の比に応じて分離検出するとマススペクトルが得られ、このスペクトルのピーク位置から成分を定性することができる。

GC/MS の分析条件を表 3-4 に示す。また分析は以下の手順で行った。

- (1)捕集剤としてガラスビーズを入れた U 字管を塩化ナトリウムを含む氷水で冷却した。
- (2)燃焼実験を開始し、発生ガスを捕集した。
- (3)実験終了後、U 字管中にヘキサンを滴下しガラスビーズ表面に凝縮したガスを溶解させた。また冷却管についてもヘキサンにより壁表面に凝縮したガスを溶解させた。
- (4)ガスを溶解させた溶液を濾過した後、溶液が 1/10 程度になるまで濃縮した。
- (5)濃縮した溶液をシリンジで 0.5 μl 取り GC/MS に挿入し分析を行った。

#### 3.3.2 無機臭素化合物

今回の実験の試料には難燃剤として臭素化合物の難燃剤が含まれているため、

燃焼生成ガスには臭化水素や臭素酸などの臭素化合物が発生すると考えられる。そこでグラジエントイオンクロマトグラフ (IC) (DIONEX 4020i) を用いて無機臭素化合物の定量をおこなった。

イオンクロマトグラフとは高速液体クロマトグラフの 1 つであり、担体表面の電解質であるイオン交換体を固定相として移動相中に存在する対イオンと可逆的に交換する事により分離を行う方式で、溶質が水溶液中で陽イオンまたは陰イオンの形で存在するときに有効である<sup>35)</sup>。

分析条件を表 3-5 に示す。また分析は以下の手順で行った。

- (1) 0.1N の水酸化ナトリウム水溶液 400ml と 35% の過酸化水素 20ml を混ぜ水を加えて 1ℓ としたものをバブリング溶液として集気瓶の中に 250ml 入れた。
- (2) 燃焼実験を開始し、発生ガスをこの溶液中をバブリングさせた。
- (3) 実験終了後バブリング溶液を 10ml ビーカーに取り、加熱して過酸化水素を蒸発させた後、溶液を 100ml とした。
- (4) この溶液を 2.5ml のシリンジに取りイオンクロマトに挿入し分析を行った。

### 3.3.3 アンチモン

固体残留物及び熱分解ガス中のアンチモンは、ヨウ化カリウムを用いた吸光度法で定量を行った。また粉末 X 線回折装置 (シーメンス D500) を用いて固体残留物の定性を行った。

吸光度法とは目的とする物質を特定の試薬と反応させ呈色化合物を作り、その水溶液に特定の波長の光を照射すると光が吸収される。その吸光度を測定することにより物質の定量を行うことができる<sup>36)</sup>。また X 線回折装置は、結晶性物質に X 線を照射した際に生じる散乱を利用し、結晶中の物質の定性分析を行う装置である。X 線の回折角、回折強度は物質に固有のものであるため、機知の物質の回折 X 線に関するデータと比較することにより、物質を同定することができる<sup>37)</sup>。

今回用いた吸光度計 (日立製作所製 U-1000) 及び粉末 X 線回折装置の仕様及び分析条件を表 3-6, 3-7 に示す。今回吸光度測定に使用した吸収波長は 425nm である。

分析は以下の手順で行った。

- (1) 燃焼実験終了後、ステンレス箔上の固体残留物を集め重量を測定した。
- (2) 固体残留物の一部をビーカーに取り濃硫酸 10ml を加えて白煙がでるまで加熱した。
- (3) 濃硝酸を駒込ピペットで数滴滴下し固体残留物を分解させた。
- (4) 分解させた溶液に 12N の硫酸を加えて 50ml にし、試料溶液とした。

(5)試薬の溶液としてヨウ化カリウム 11.2g とアスコルビン酸 2.0g を 100ml の水に溶解させたヨード・アスコルビン酸溶液を作成した。

(6)試料溶液 4ml を 25ml のメスフラスコに移し、ヨード・アスコルビン酸溶液 12.5ml と 12N の硫酸 4ml を入れ水を加えて 25ml として呈色させ吸光度計により吸光度を測定した。

熱分解ガス中のアンチモンの分析は、U 字管中のガラスビーズをビーカーに取り出し、(2)～(6)の操作を行った。

### 3.4 結果及び考察

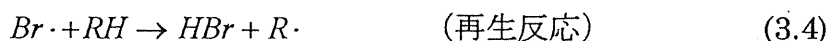
#### 3.4.1 CO, CO<sub>2</sub> 発生量

連続測定した CO, CO<sub>2</sub> 濃度を用いて、各試料の単位質量当たりのガスの発生量を求めた。各試料の CO, CO<sub>2</sub> の発生量を表 3-8 に示す。

難燃剤を含まない試料 (ABS-1, PP-1) では CO の発生量が 50mg/g 程度であるのに対し、難燃剤を含む試料 (ABS-2, ABS-4, PP-2, PP-4) では CO の発生量が 250～300mg/g と非常に多くなっている。Bendnas は、臭素系難燃剤を添加した PET の燃焼実験を行った結果、難燃化を施した試料は、難燃化を施さなかった試料と比較して CO の発生量が増加したと報告している<sup>38)</sup>。本研究での結果はこの結果と一致している。これらは難燃剤の燃焼抑制効果によるものと考えられる。ポリマーの燃焼は以下のラジカル反応により反応が進行する。



しかし難燃剤を含む試料では難燃剤から生成する臭化水素 (HBr) が反応性の高い OH ラジカルと反応し、反応性の低いラジカルを生成する<sup>4)</sup>。



つまり、ポリマーのラジカル反応において本来 OH ラジカルと反応して CO<sub>2</sub> を生成する CO が酸化されずにラジカル反応が終了するため、難燃剤を含む試料では CO の発生量が増大したと考えられる。

#### 3.4.2 燃焼生成ガス

##### (1)無機臭素化合物

燃焼生成ガスを吸収させた溶液について、IC を用いて臭素イオン (Br<sup>-</sup>) の

定量を行った。その結果を表 3-9 に示す。ここで換算 HBr 濃度とは、IC により定量された Br<sup>-</sup>を臭化水素 (HBr) 濃度に換算したものである。また臭素収率とは、難燃剤中に含まれる臭素に対する定量された Br<sup>-</sup>の重量割合である。

各試料とも換算 HBr 濃度は許容濃度 (3ppm)<sup>39)</sup>以下であり、また臭素収率は 1.0%未満であり、HBr や HBrO<sub>3</sub>などの無機臭素化合物の生成量は非常に微量であると考えられる。しかし HBr は水への溶解度が非常に高いため、実験装置の冷却管において凝縮した水に吸収される可能性がある。そこで冷却管部分で捕集された水についても IC を用いて Br<sup>-</sup>の定量を行った。ただし、難燃剤の熱分解により生成する三臭化アンチモン (SbBr<sub>3</sub>) も水への溶解度が非常に高いため、SbBr<sub>3</sub>に由来する Br<sup>-</sup>も検出されることが予想される。そこでアンチモンについての定量も行った。臭素については換算 HBr 濃度にして 80ppm に相当する Br<sup>-</sup>が検出された。またアンチモンについては約 30mg が含まれる結果となった。検出されたアンチモンが全て SbBr<sub>3</sub>によるものとする、燃焼生成ガス中に含まれる無機臭素化合物の量は、換算 HBr 濃度で約 30ppm となった。このことから、TBBA や DBDPO を難燃剤として含む難燃化プラスチックを焼却した場合には、許容濃度の 10 倍を越える高濃度の HBr が生成することが分かった。

また難燃剤の種類による比較を行うと、TBBA を含む試料の方が DBDPO を含む試料に比べて換算 HBr 濃度が高くなっている。TBBA は分子中に水素原子を含んでおり、自己の熱分解により HBr を生成できるのに対し、DBDPO は分子内に水素原子を含んでおらず、自己の熱分解により HBr を生成することはできない。したがって TBBA を難燃剤として含む試料の方が換算 HBr 濃度が高くなったと考えられる。

## (2)燃焼生成ガスの定性

コールドトラップにより捕集した燃焼生成ガスをヘキサンで抽出し、GS/MS を用いて燃焼生成ガスの同定を行った。また実験装置内の冷却管において高沸点の化合物が凝縮することが予想されるため、冷却管をヘキサンで洗浄しその洗浄液についてもトラップしたガスと同様に GC/MS により同定した。その結果を図 3-4~図 3-9 に示す。また主な生成物の構造式を図 3-10、図 3-11 示す。

難燃剤を含む ABS-2, ABS-4, PP-2 からは、ポリ臭化ジベンゾダイオキシシン (PBDDs) やポリ臭化ジベンゾフラン (PBDFs) の前駆体である 2-ブロモフェノールや 2,6-ジブロモフェノールが同定された。また PP-4 からは臭素化合物は検出されなかったが、PBDFs と同様の分子構造を持つジベンゾフランが検出された。ジベンゾフランなどの物質は燃焼過程において生成した炭化水素同士が冷却過程において再結合して生成すると考えられる。難燃剤からの生成が懸念されている PBDDs や PBDFs については、ジベンゾフランなどと同様の生

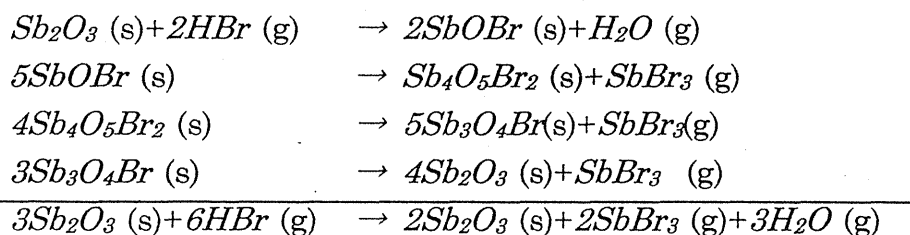
成過程でハロゲンと反応することより生成し、またその再生温度は 300~600°C 程度と考えられている<sup>40)</sup>。今回の分析結果では PBDDs や PBDFs は検出されなかったが、二次燃焼炉の温度が 600~700°C であり、ジベンゾフランや PBDDs 及び PBDFs の前駆体が検出されていることから、これらの物質が生成している可能性は高いと考えられる。

その他の生成物として、ABS の試料からはフェノールやナフタレンにシアノ基の結合したナフタレンカーボンニトリルなどの窒素を含む化合物が多く同定された。PP の試料からは多環芳香族化合物が主に同定された。PP の構造は本来直鎖であり、ベンゼン環などの芳香族化合物は含まれないが、燃焼過程において再結合したため多環芳香族化合物が生成したものと考えられる。また PP の試料についても一部窒素を含む化合物が検出されているが、PP は炭素と水素のみから構成されるプラスチックであり、分子中に窒素を含まない。したがって、これは GC/MS の分析において、試料の挿入に使用したシリンジの洗浄が不十分であったことが原因である。

### 3.4.3 アンチモン

固体残留物及び熱分解ガス中に含まれるアンチモンについて、ヨウ化カリウムを用いた吸光光度法により定量した結果を表 3-10 に示す。

固体残留物中に含まれるアンチモンの量は、いずれの試料についても添加量の 10wt.% 未満であるのに対し、熱分解ガス中には 80wt.% 以上が含まれることが分かった。また粉末 X 線回折による定性の結果、固体残留物中には三酸化アンチモンと臭化酸化アンチモンが含まれることが分かった。難燃化プラスチックに含まれる三酸化アンチモンは難燃助剤として添加されており、ハロゲン系の難燃剤と共に使用することによりハロゲン化アンチモンが生成する。このハロゲン化アンチモンは沸点が 300°C 以下であり、熱分解時には不燃性ガスとして存在し、気相中で熱分解の連鎖反応を停止させる働きがある。以下に臭素系難燃剤と三酸化アンチモンの反応機構を示す<sup>4)</sup>。



この反応機構によれば、3mol の  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  が 6mol の  $\text{HBr}$  と反応して、最終的に 2mol の  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  と 2mol の  $\text{SbBr}_3$  と 3mol の  $\text{H}_2\text{O}$  が生成する。今回の実験条件では熱分解温度が 500°C であり、三酸化アンチモンの融点は 656°C であることから、

試料に混入されている  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  のうち約 6 割は固体残留物として残ると考えられる。しかし実際には固体残留物中には添加量の 10wt.%程度しか残らず、熱分解ガス中に 80wt.%近くが含まれる結果となった。そこでこの原因を検討するために、三酸化アンチモン単体について示差熱重量同時測定 (TG-DTA) を行った。その結果を図 3-12 に示す。

この結果では三酸化アンチモンは 500°C 付近から重量減少が始まり、670°C ではほぼ 100%の重量減少となっている。三酸化アンチモンの融点が 656°C であることから、650°C 付近に見られる吸熱は融解によるものと考えられる。したがって、融点より低い温度で重量減少が開始している。融点以上の温度からの重量減少であれば、揮発などの原因が考えられるが、今回の現象についての明確な理由は分からない。考えられる理由としては窒素気流下 (100ml/min) で行っているため、気流により微粒子として飛散したことが挙げられる。焼却処理実験においても窒素気流下 (4l/min) で行っているため、同様の理由が考えられる。以上より、プラスチックに添加されている三酸化アンチモンは臭化アンチモンとして飛散するのみでなく、三酸化アンチモン自体も融点以下の低温度で飛散することが明らかとなった。

### 3.5 まとめ

焼却処理における難燃化プラスチックの燃焼特性として、CO 生成量の増加、HBr 及び芳香族臭素化合物の生成が確認された。また三酸化アンチモンについては臭化アンチモンへの転化による昇華だけでなく、三酸化アンチモン単体でも非常に飛散しやすく、燃焼温度 500°C 以上では 8 割以上が飛散することが明らかとなった。したがって、難燃化プラスチックの焼却処理を行う場合、難燃化されていない一般のプラスチックと同じ燃焼条件では CO の発生量が増加するため、供給酸素量の増加や燃焼温度の上昇、滞留時間の増加などの対策をとる必要がある。また臭素化合物からは PBDDs 及び PBDFs の生成する可能性が高いので 1000°C 以上の高温燃焼が必要である。実際ドイツでは、難燃化プラスチックについては 1200°C 以上の高温で燃焼させる規制が設けられている。さらに発ガン性が懸念されている三酸化アンチモンは添加量の大部分が飛散するため、排ガスの洗浄・吸収や集塵などの排ガス処理装置の充実が不可欠である。

表 3-1 CO-CO<sub>2</sub>濃度計の仕様

測定原理	非分散型赤外線吸収式
測定範囲	CO : 0~5.0vol.% CO <sub>2</sub> : 0~20/100vol.%
再現性	フルスケールの±2%
測定ガス流量	約 2.5ℓ/min
応答時間	2.5m の配管を含めて約 20 秒
許容周囲温度	5~40℃
流量の影響	1.0±0.5ℓ/min の変化でフルスケールの±1%以内

表 3-2 O<sub>2</sub>濃度計の仕様

測定原理	時期風式
測定精度	フルスケールの±3%以内
測定範囲	0~10/25vol.%
再現性	フルスケールの±1%
応答時間	30 秒以内
測定ガス流量	約 2ℓ/min
許容周囲温度	5~30℃

表 3-3 実験条件

熱分解温度	500℃
雰囲気ガス	窒素
雰囲気ガス流量	4ℓ/min
試料滴下量	0.5~0.7g/min



表 3-4 GC/MS 分析条件

使用カラム	キャピラリーカラム HR-52
カラム温度	50°C (5min) →10°C/min→250°C (10min)
注入口温度	250°C
検出器温度	250°C
キャリアーガス	He : 1.5kg/cm <sup>2</sup>

表 3-5 IC 分析条件

使用カラム	陰イオン分離カラム HPIC-AS-4A
溶離液	5mM Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
流量	1.5ml/min
注入量	50 μl
検出器	電気伝導度検出器

表 3-6 吸光度計の仕様

波長範囲	325~1100nm
スペクトルバンド	5nm
迷光	0.05%以下 (220nm : NaI, 340nm : NaNO <sub>2</sub> )
波長精度	±1nm
測光モード	ABS, %T, Conc
測定レンジ	ABS : -0.50~3.00 %T : 0~300% Conc : 0.00~9999
測光精度	±0.002 ABS (0~0.5 ABS) ±0.004 ABS (0~1 ABS) ±0.3 %T

表 3-7 粉末 X 線回折分析条件

対陰極	Cu
フィルター	Ni
励起電圧	40kV
管電流	30mA
回折角	5~105 度

表 3-8 CO, CO<sub>2</sub> 発生量

試料	CO 発生量[mg/g]	CO <sub>2</sub> 発生量[mg/g]
ABS-1	3.4	166.7
ABS-2	24.4	35.6
ABS-4	29.7	48.8
PP-1	2.5	166.9
PP-2	29.5	35.0
PP-4	25.1	48.4

表 3-9 HBr 発生量

試料	換算 HBr 濃度[ppm]	臭素収率[%]
ABS-2	2.01	0.71
ABS-4	1.64	0.40
PP-2	1.28	0.19
PP-4	0.93	0.07

表 3-10 アンチモン収率

試料	熱分解ガス[%]	固体残留物[%]
ABS-2	81.8	8.8
ABS-4	80.0	5.8
PP-2	79.4	1.4
PP-4	76.8	4.7

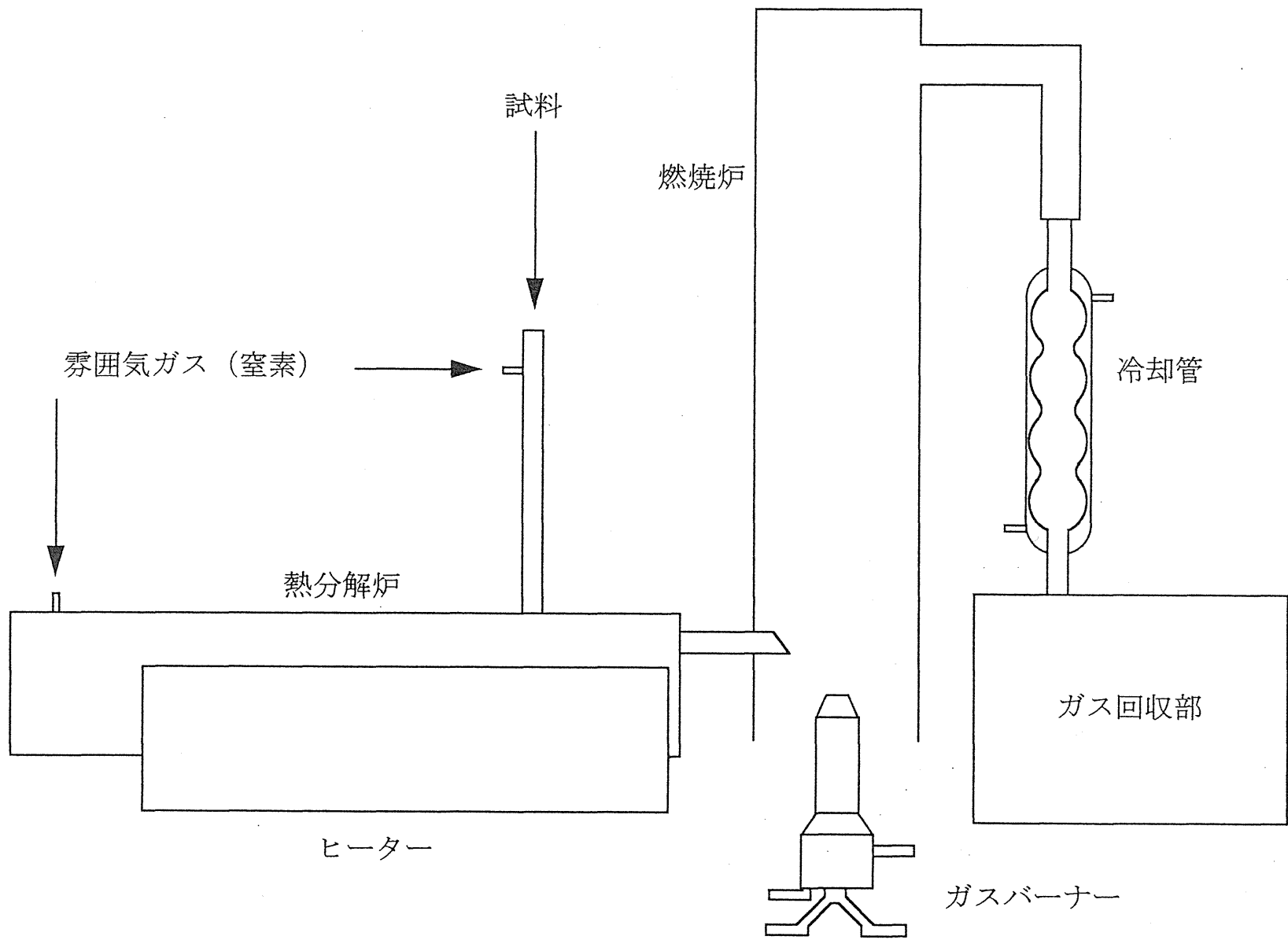


図3-1 二段燃烧式燃烧炉概略図

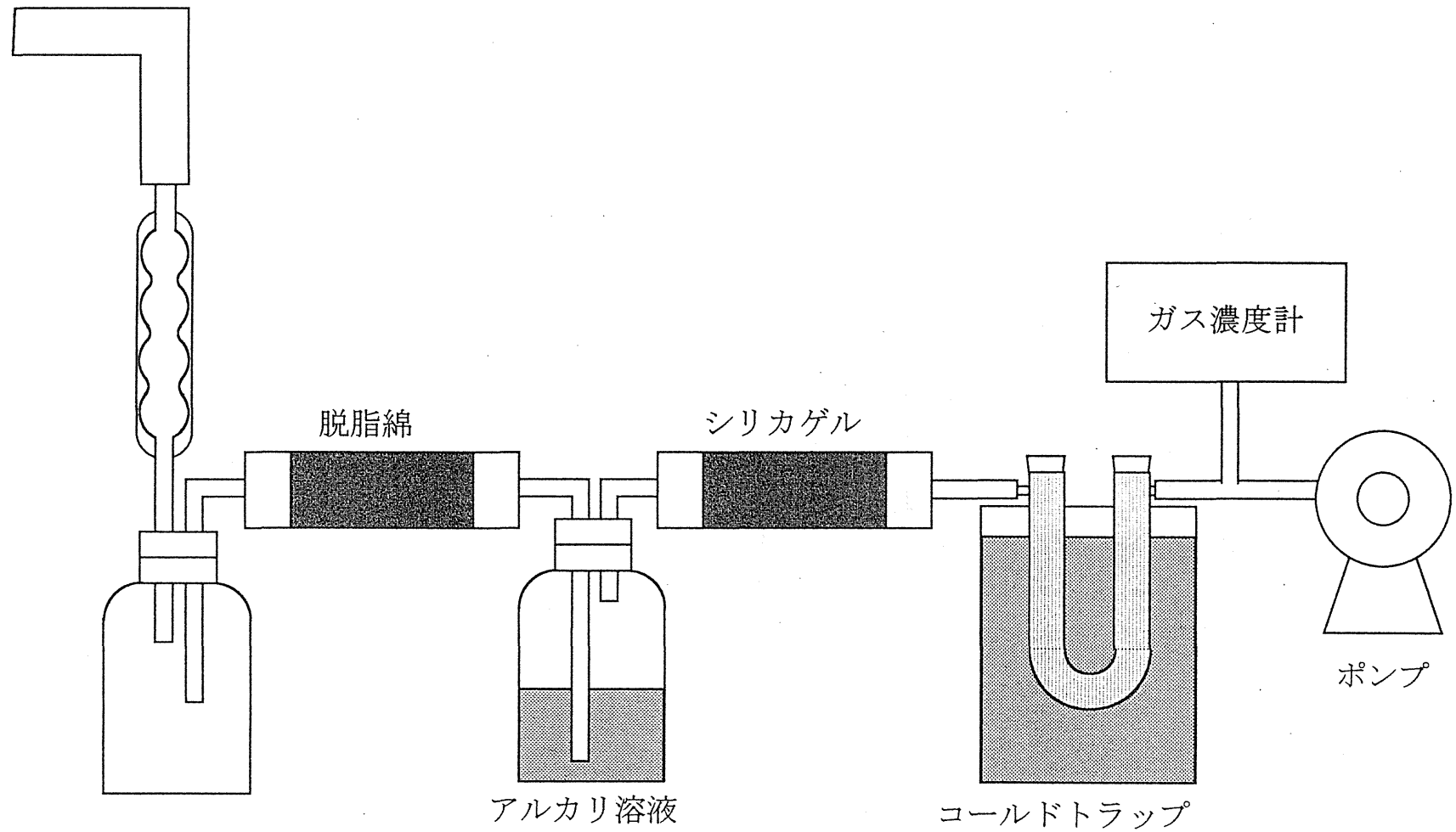


図3-2 ガス回収部概略

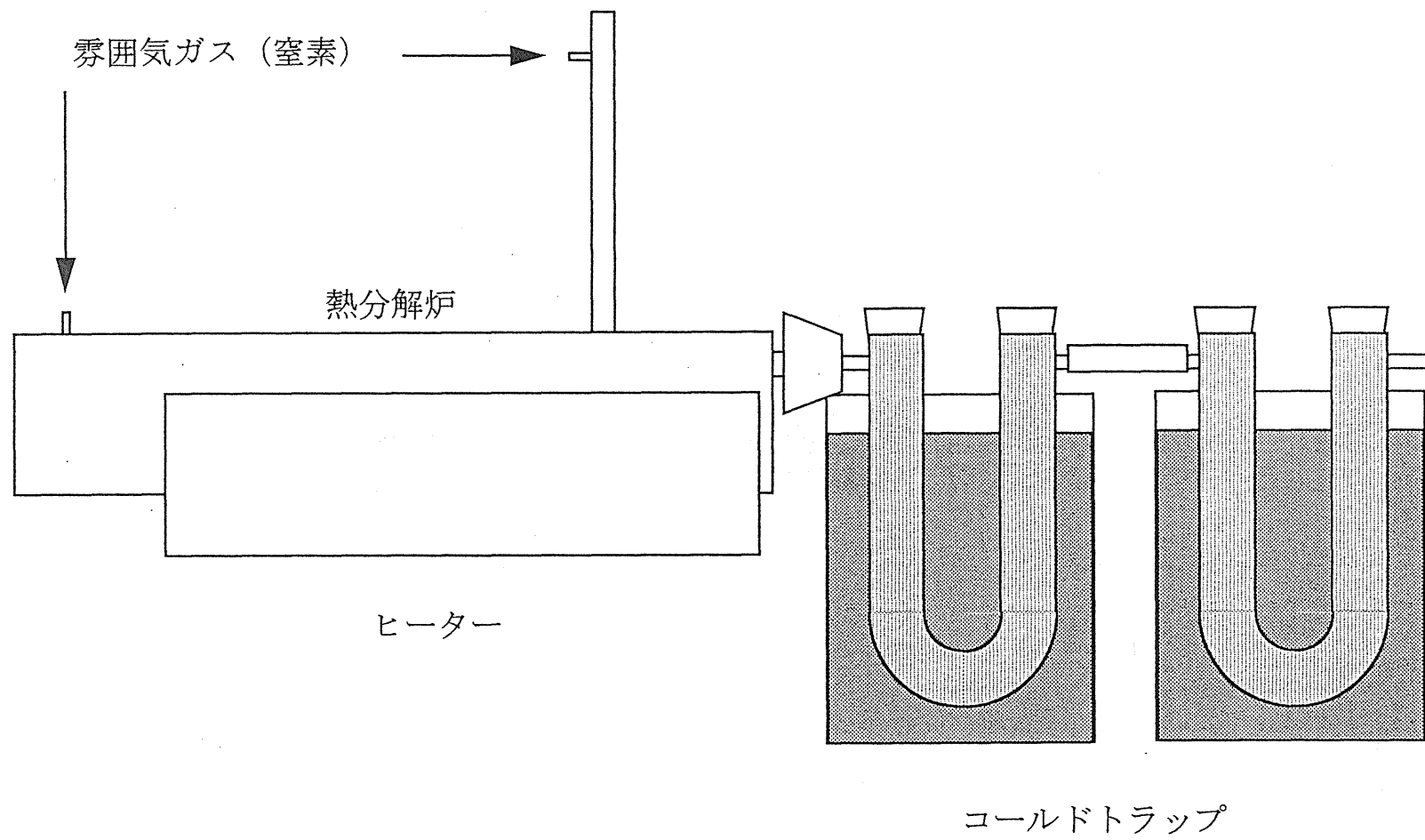


図3-3 アンチモン回収実験装置概略

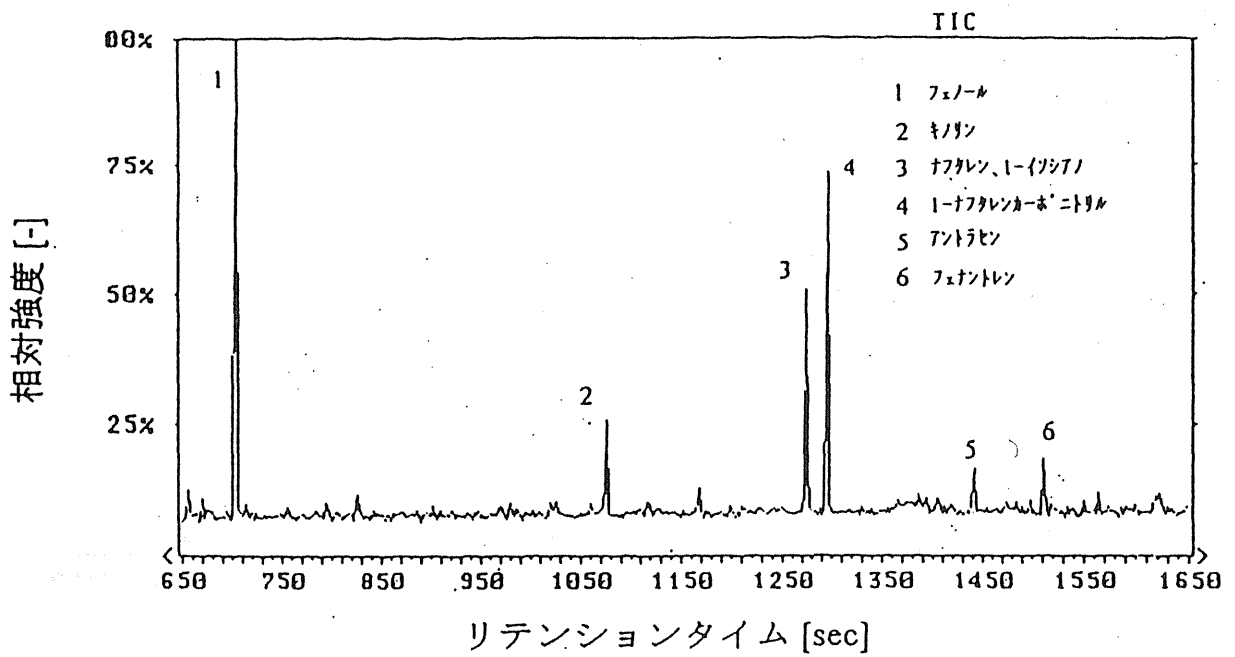
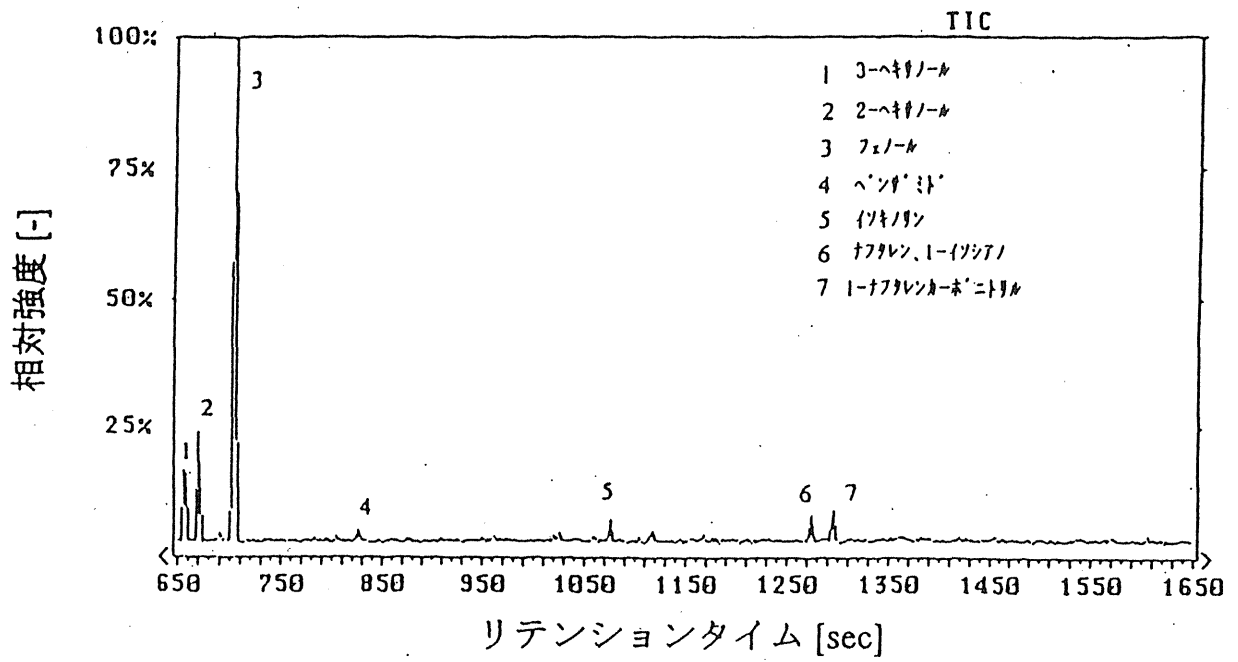


図 3-4 GC/MS による燃焼生成ガス分析結果 (ABS-1)

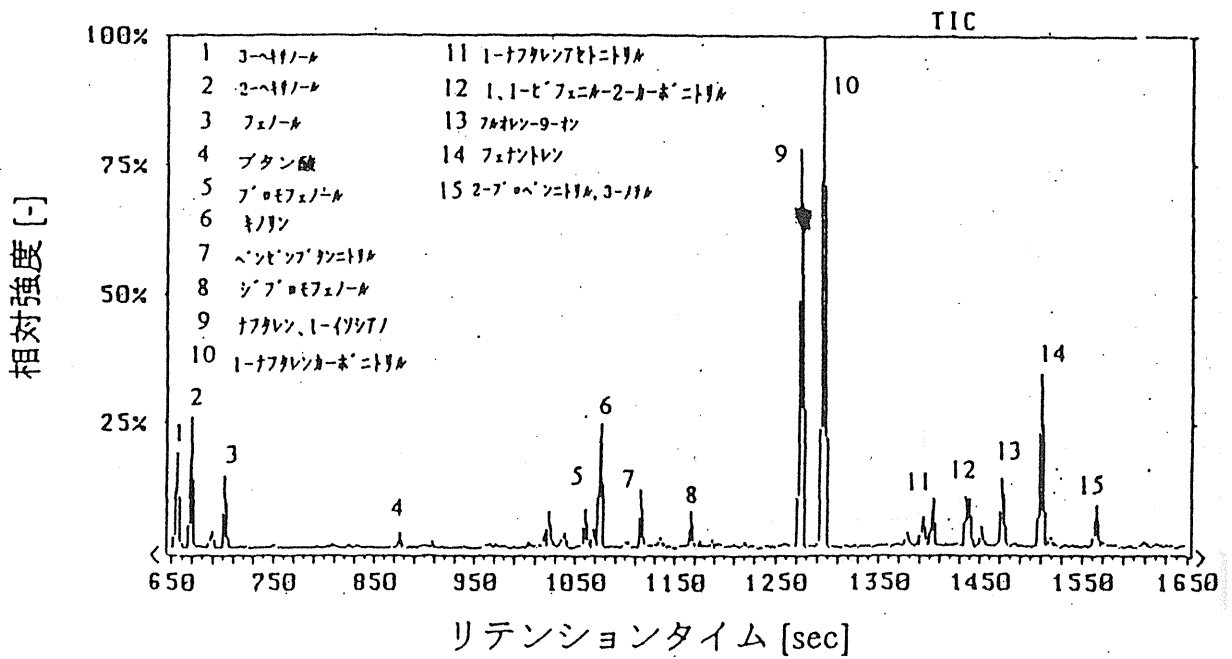
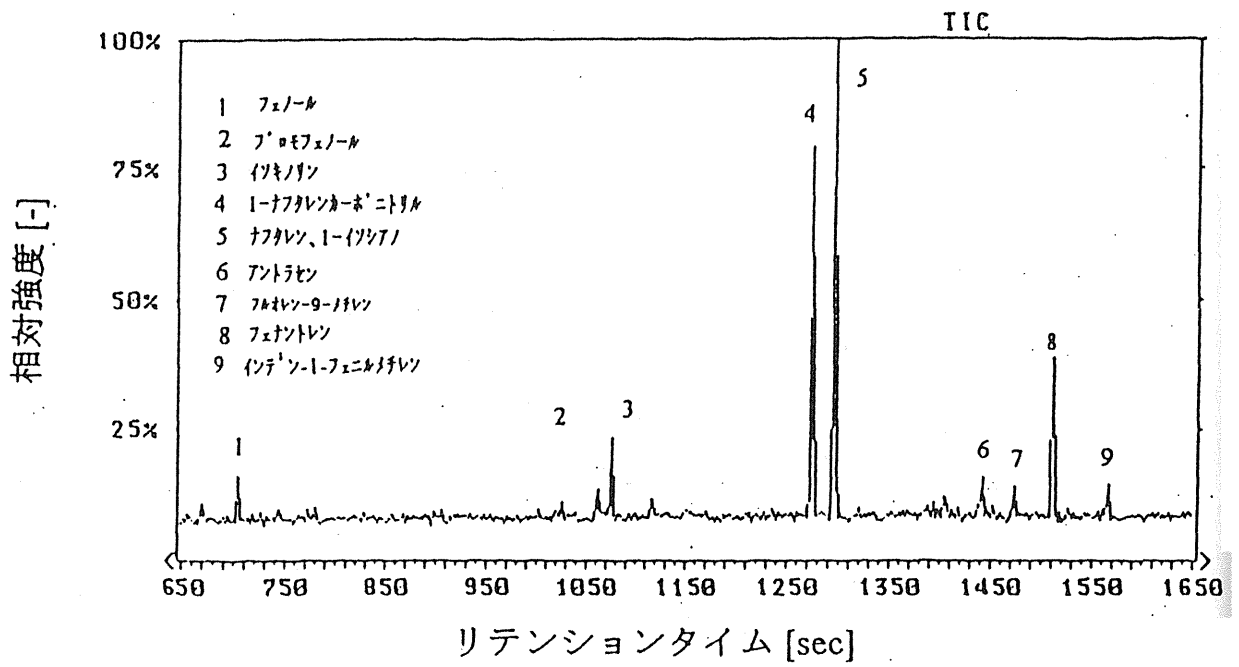
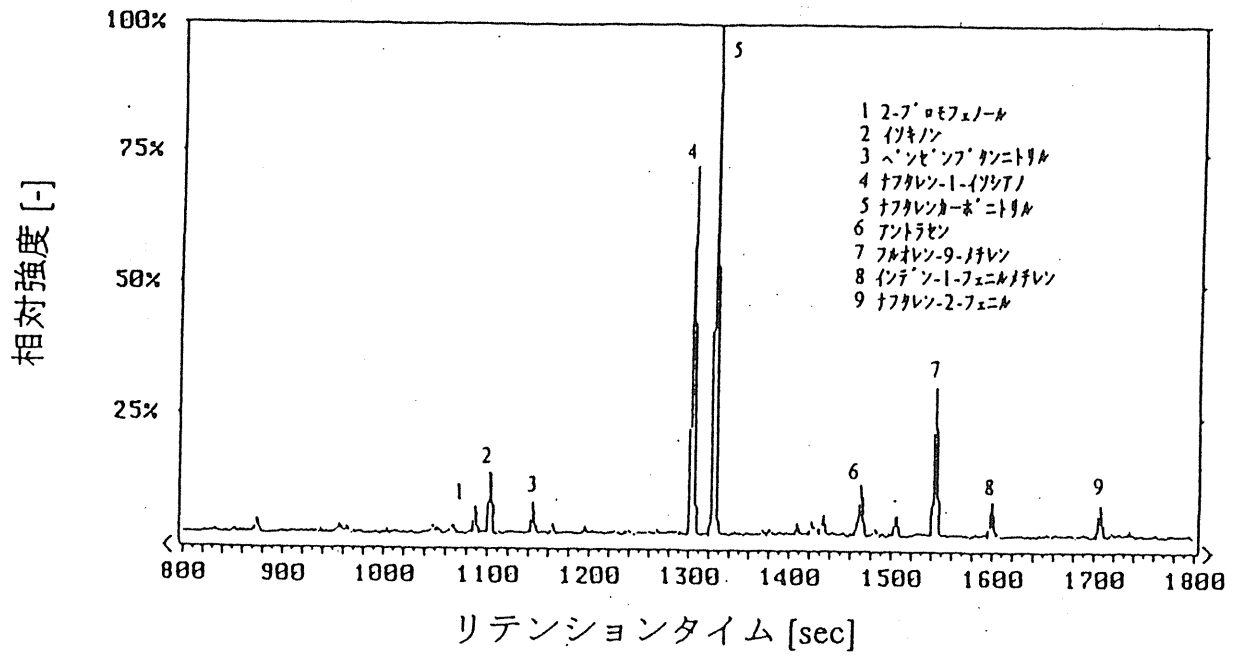
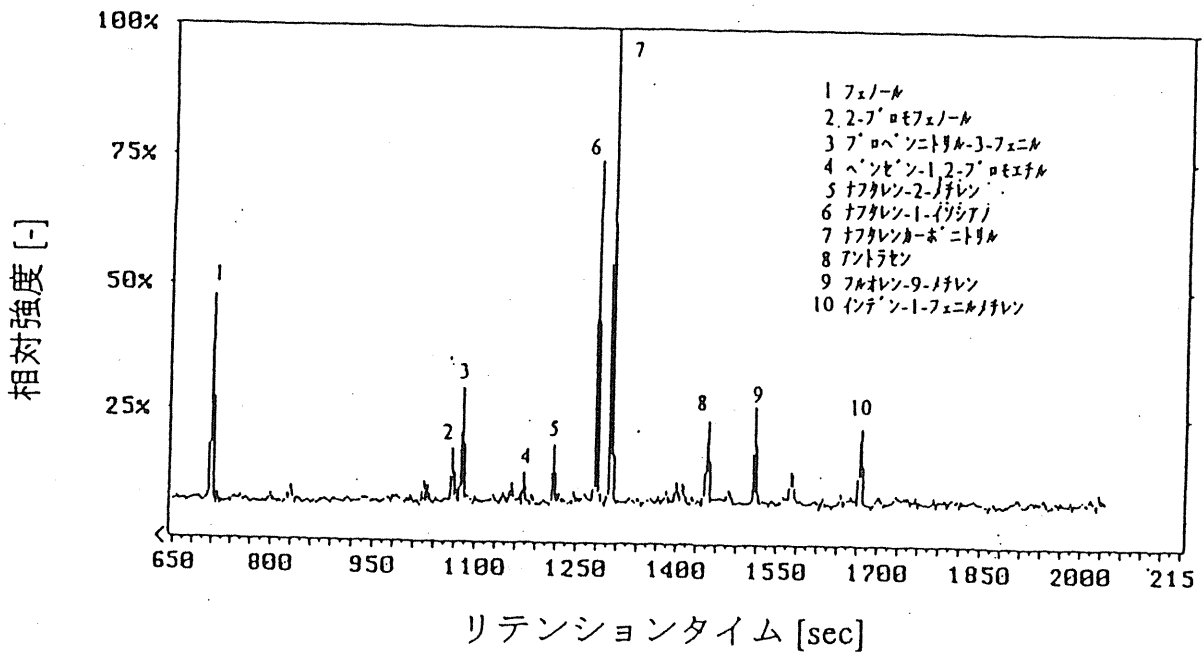


図3-5 GC/MSによる燃焼生成ガス分析結果 (ABS-2)



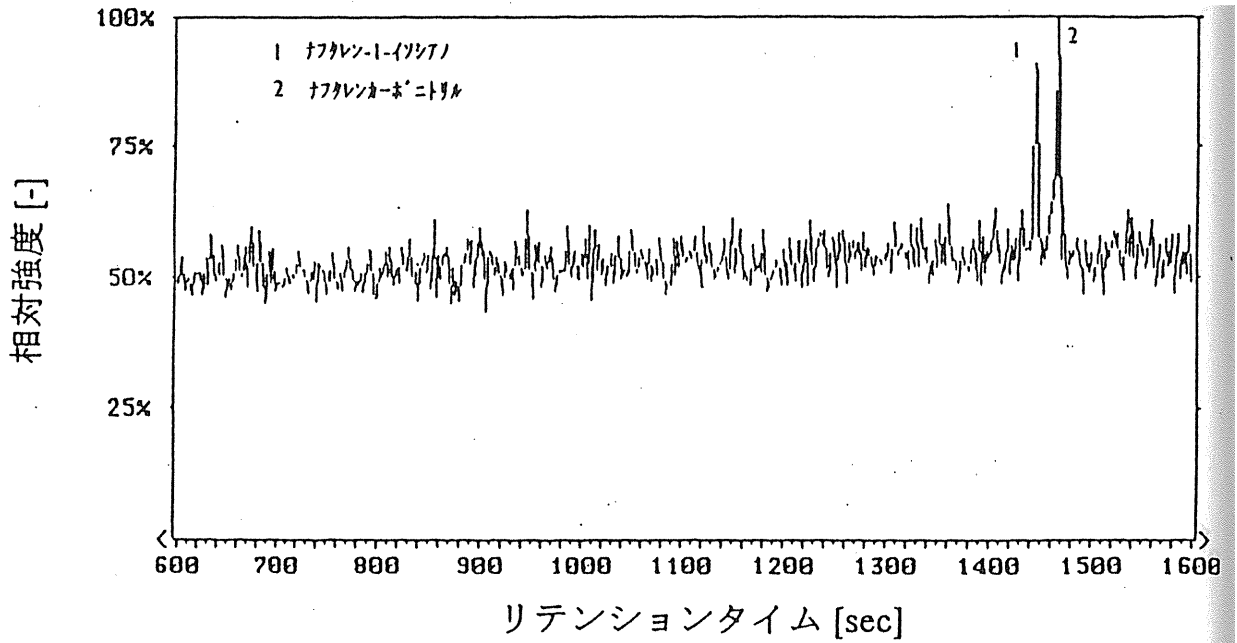


(抽出液)

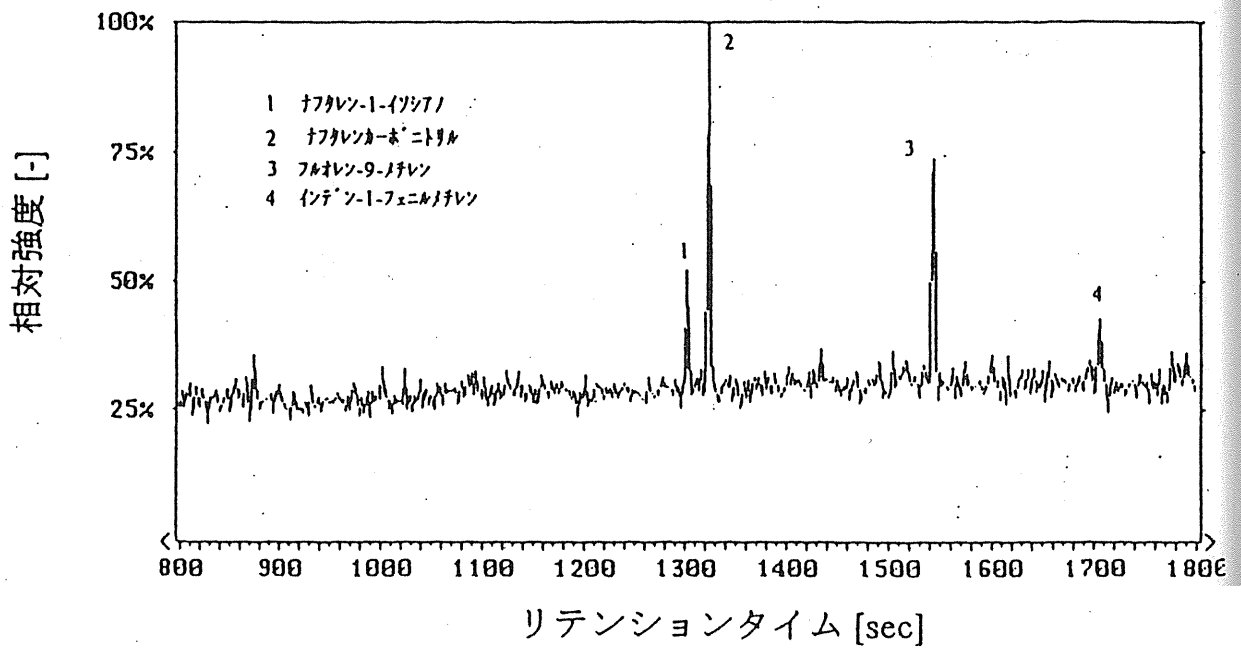


(洗浄液)

図 3-6 GC/MS による燃焼生成ガス分析結果 (ABS-4)

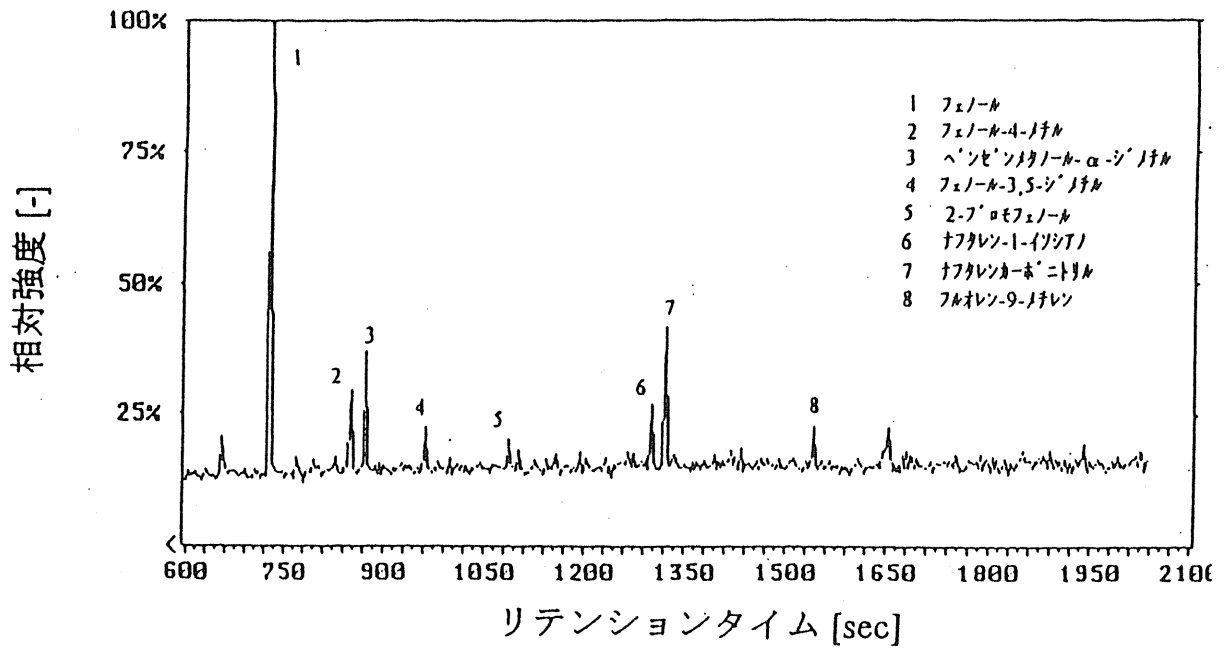


(抽出液)

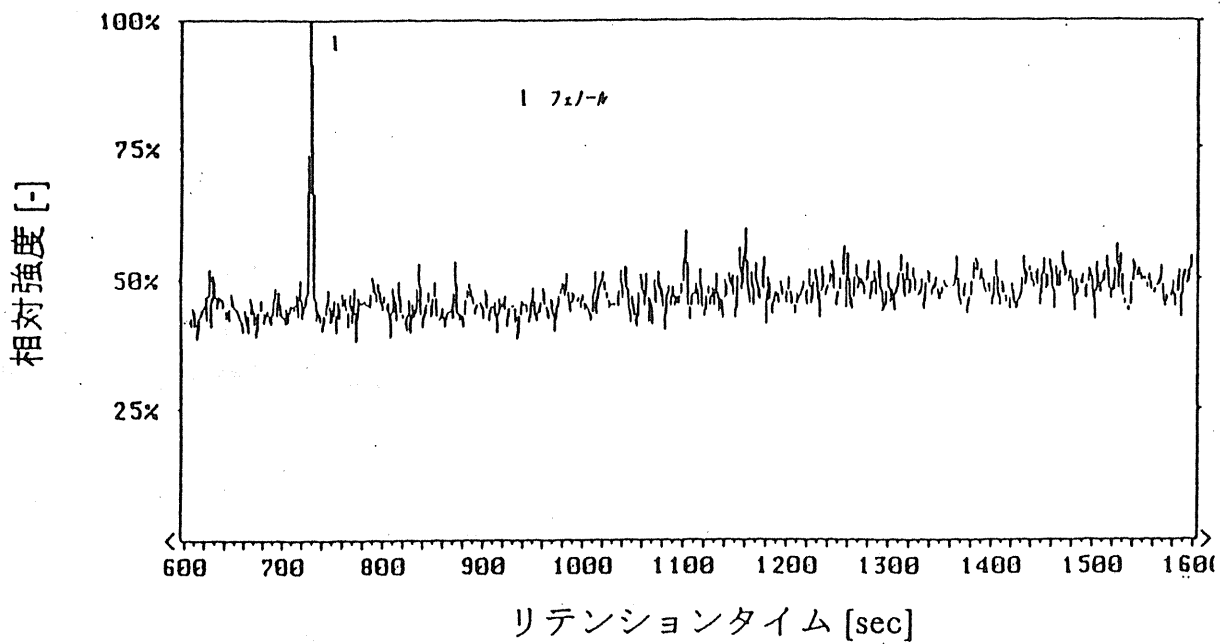


(洗浄液)

図 3-7 GC/MS による燃焼生成ガス分析結果 (PP-1)

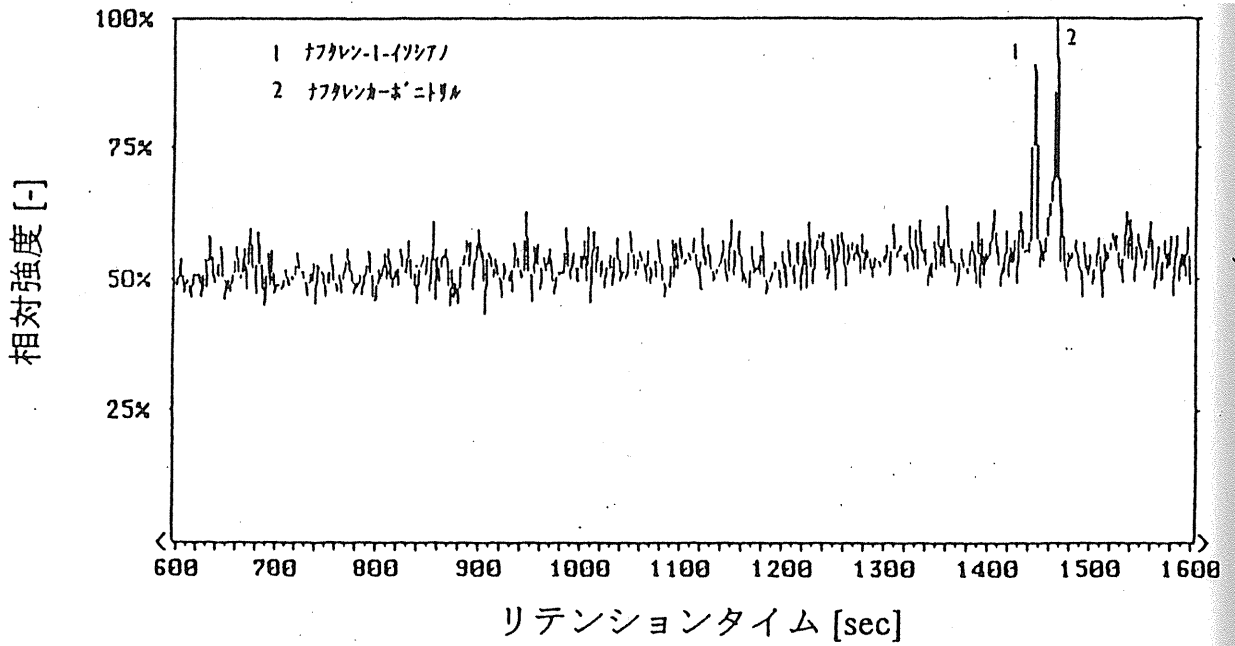


(抽出液)

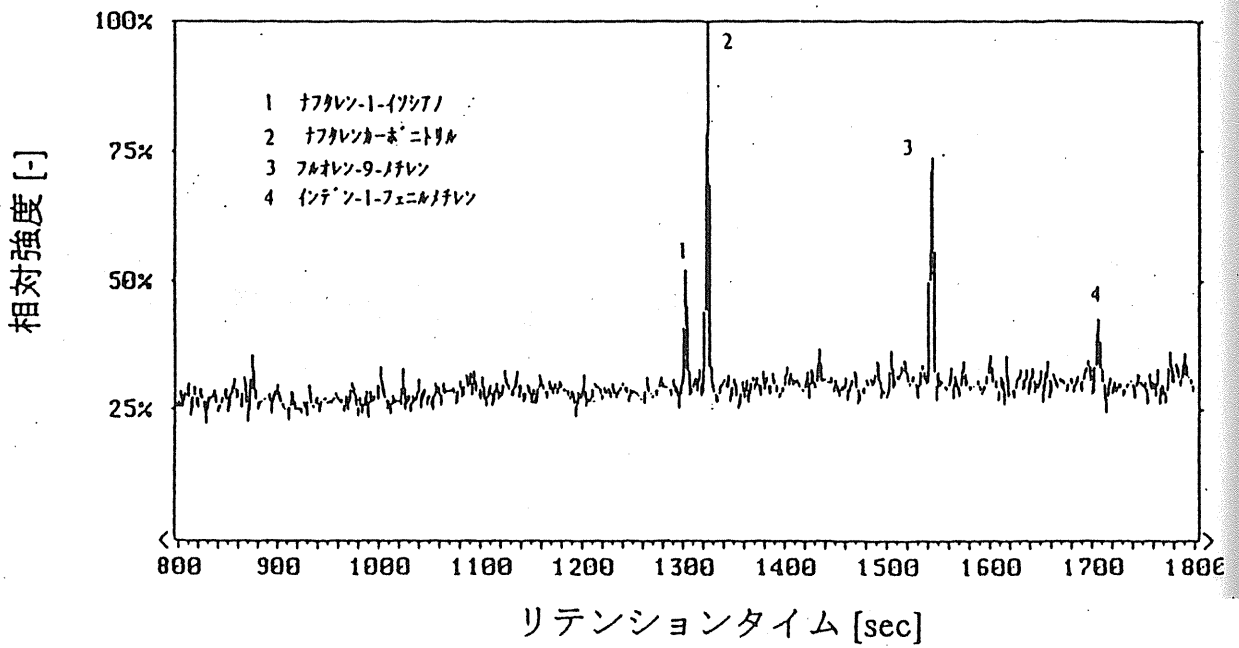


(洗浄液)

図 3-8 GC/MS による燃焼生成ガス分析結果 (PP-2)

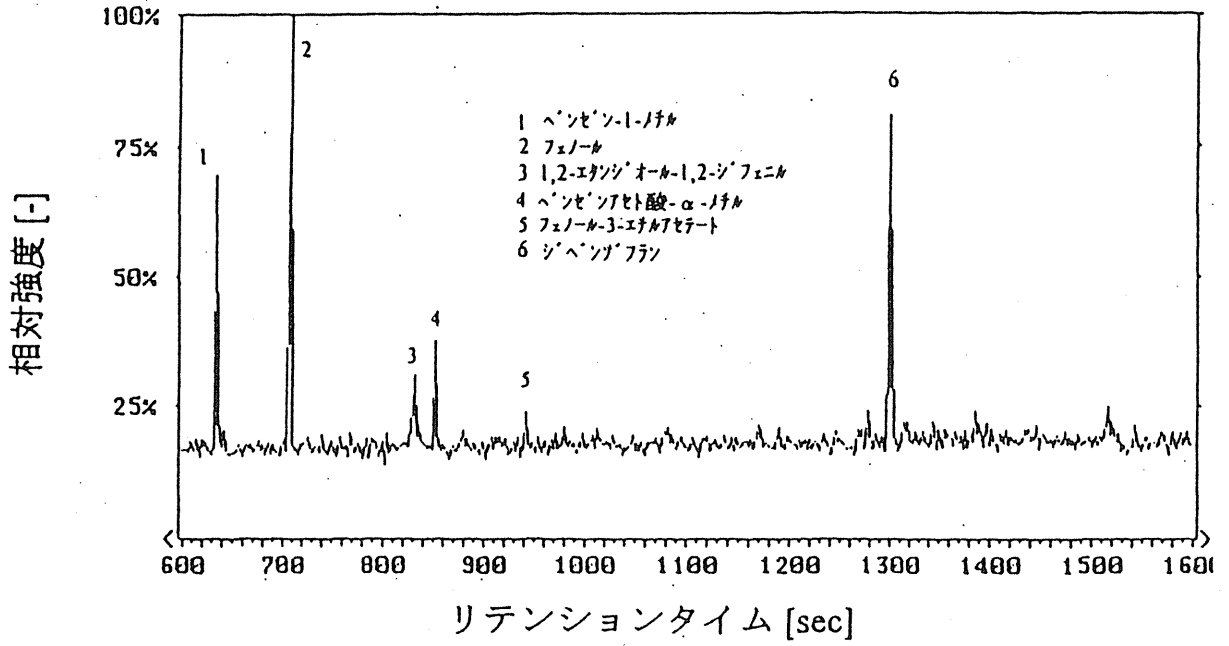


(抽出液)

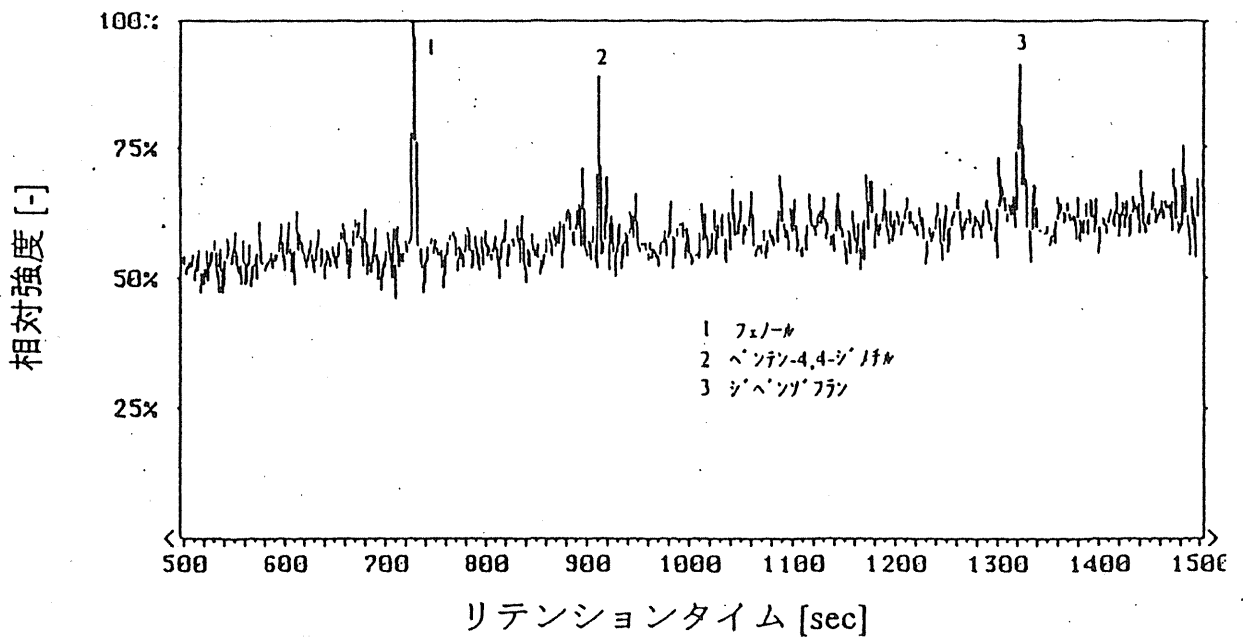


(洗浄液)

図 3-7 GC/MS による燃焼生成ガス分析結果 (PP-1)

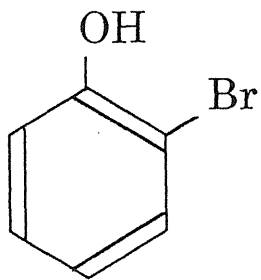


(抽出液)

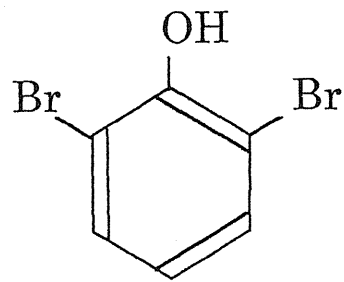


(洗浄液)

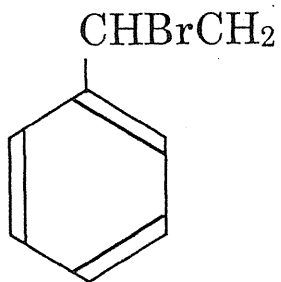
図 3-9 GC/MS による燃焼生成ガス分析結果 (PP-4)



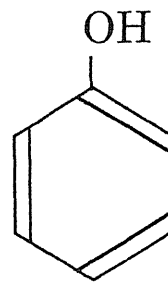
ブロモフェノール  
( $C_6H_5BrO$ )



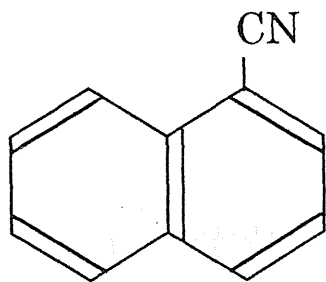
ジブロモフェノール  
( $C_6H_4Br_2O$ )



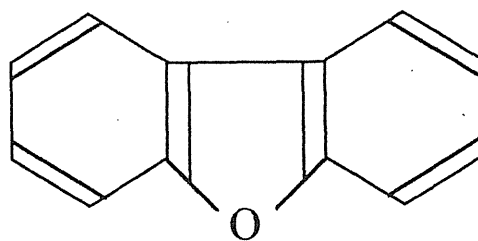
ベンゼン-1,2ジブロモエチル  
( $C_8H_8Br_2$ )



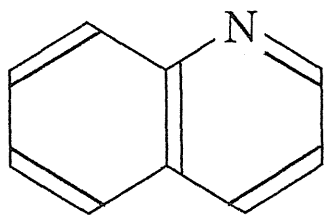
フェノール  
( $C_6H_6O$ )



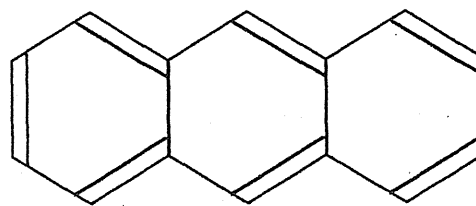
ナフタレン-1-シアノ  
( $C_{14}H_{10}$ )



ジベンゾフラン  
( $C_{12}H_8O$ )

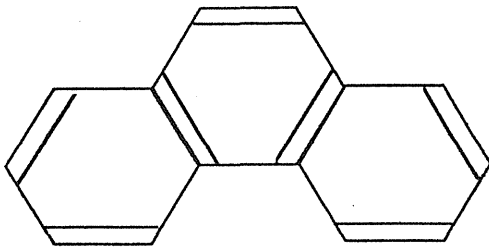


キノリン  
( $C_9H_7N$ )

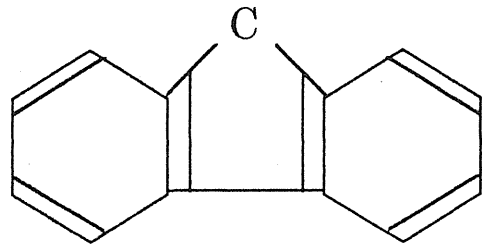


アントラセン  
( $C_{14}H_{10}$ )

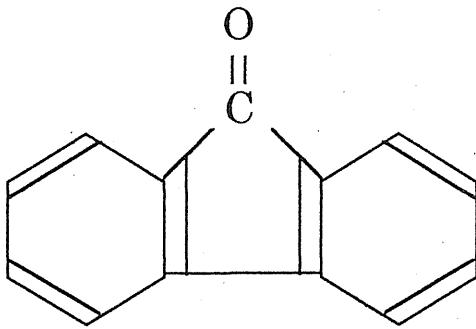
図3-10 GC/MSにより同定された物質の構造式 (その1)



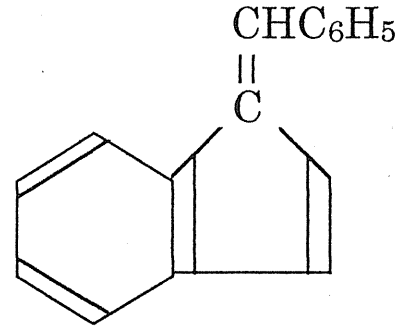
フェナントレン  
( $C_{14}H_{10}$ )



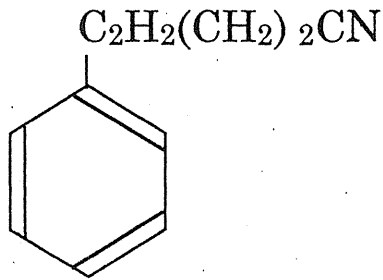
フルオレン-9-メチレン  
( $C_{14}H_{10}$ )



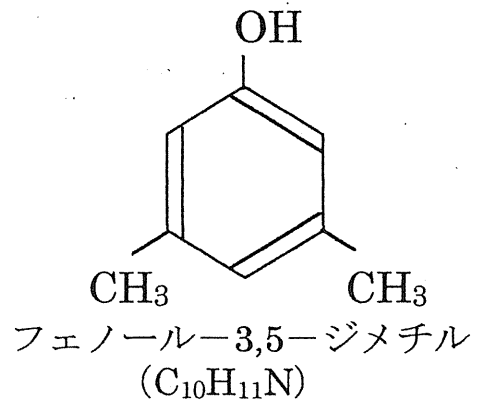
フルオレン-9-オン  
( $C_{14}H_{10}$ )



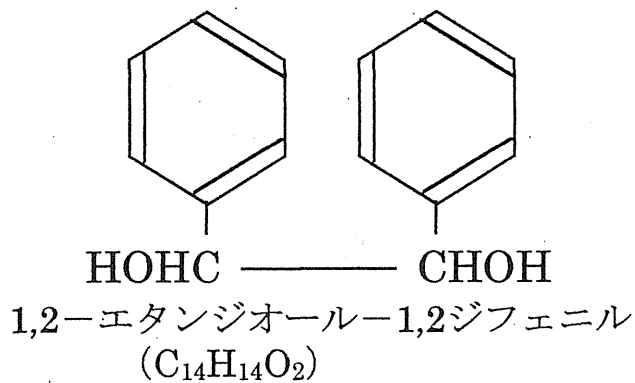
インデン-1-フェニルメチレン  
( $C_{16}H_{12}$ )



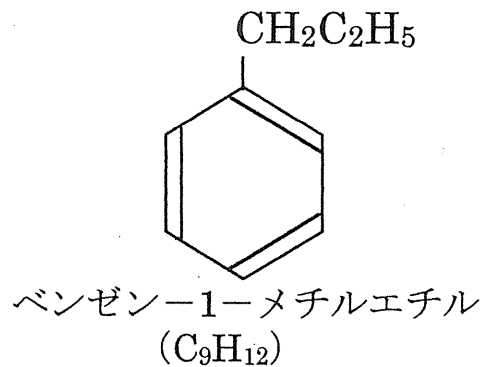
ベンゼンブテンニトリル  
( $C_{10}H_{11}N$ )



フェノール-3,5-ジメチル  
( $C_{10}H_{11}N$ )



HOHC ———— CHOH  
1,2-エタンジオール-1,2ジフェニル  
( $C_{14}H_{14}O_2$ )



ベンゼン-1-メチルエチル  
( $C_9H_{12}$ )

図3-11 GC/MSにより同定された物質の構造式 (その2)

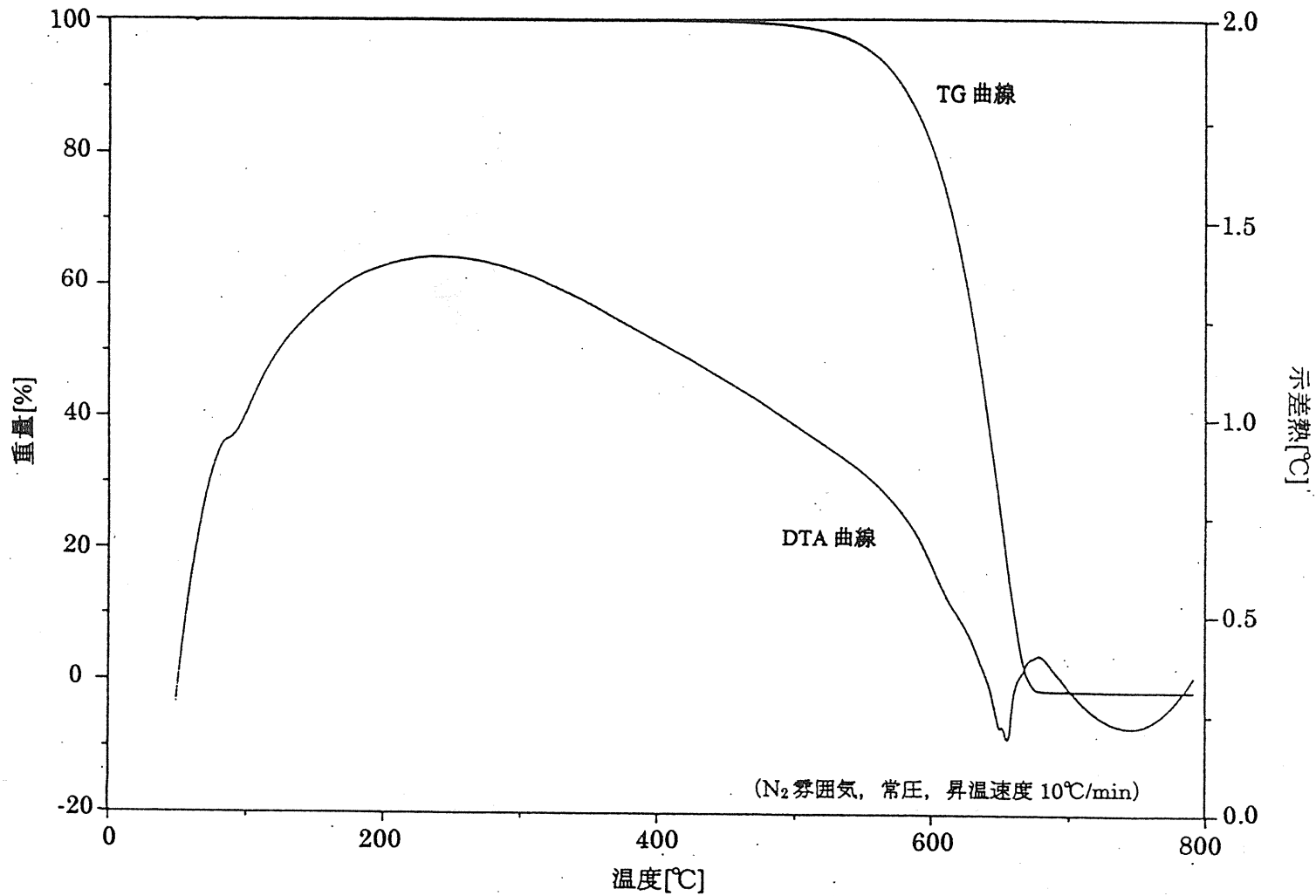


図 3-12 三酸化アンチモンの TG-DTA 曲線



## 第4章 難燃化プラスチックの湿式酸化

### 4.1 概要

本章では、湿式酸化処理における難燃化プラスチックの分解挙動を把握することを目的とし、難燃化プラスチックの湿式酸化処理実験を行った。分解生成物を把握するために、排出ガス、反応溶液、固体残留物中に含まれる炭素成分、臭素、アンチモンについて定性・定量を行った。プラスチックの種類、難燃剤の有無及び種類による違いを検討するために、表 1-2 に示した試料のうち、ABS-1, ABS-2, ABS-4, PP-1, PP-2, PP-4 の6種類の試料を用いて実験を行った。

### 4.2 実験装置及び実験方法

#### 4.2.1 湿式酸化装置

本実験で用いた湿式酸化装置の概略図を図 4-1 に示す。本装置は反応容器、ガス導入部及び温度制御部から構成されている。

反応容器には内容積 1000ml の SUS316 ステンレス製オートクレーブを用いた。このオートクレーブの最大使用圧力及び最大使用温度はそれぞれ 10MPa 及び 250°C である。また環流装置、安全弁、セルフリリースバルブ（放圧弁）及び攪拌器が付属している。攪拌器は回転数 0~1000rpm の範囲で調節可能となっている。安全弁は 8MPa に設定されており、またセルフリリースバルブは反応条件を考慮し 5MPa に設定した。

ガス導入部は、導入配管途中において配管をコイル状にして加熱用電気炉により、導入ガスの加熱を行することができる。またデジタルマノメーターにより導入ガス流量を 1~10ℓ/min の範囲で調節可能である。

#### 4.2.2 実験方法

以下に実験手順を示す。また表 4-1 に反応条件を示す。

- (1) オートクレーブにイオン交換水 750ml, 試料 5.0g, 触媒 (CuO) 1.5g 及び中和剤として水酸化ナトリウム (NaOH) 0.6g を密封した。
- (2) オートクレーブ内を窒素で 5MPa まで加圧し、攪拌器を 500rpm で回転させ、外部ヒーターにより反応温度まで昇温させた。
- (3) 反応温度に到達後、攪拌器の回転数を 1000rpm まで上昇させ、設定流量の酸素を吹き込み試料の分解を行った。また酸素を吹き込み開始時間を反応開始時間とした。
- (4) 反応開始からガス濃度計により排出ガス中の CO, CO<sub>2</sub> 濃度を連続測定し、またサンプリング口より反応溶液を 10 分間隔でサンプリングした。
- (5) 60 分間で酸素の吹き込みを止め、実験を終了し、オートクレーブを室温まで冷ました。冷却後オートクレーブ内の反応溶液、固体残留物を回収し分析を

行った。

## 4.3 分析

### 4.3.1 排出ガス

排出ガスについては排気ラインに設置した CO-CO<sub>2</sub> 濃度計（島津ポータブルガスタスタ CGT-10-1A）により、排出ガス中の CO 及び CO<sub>2</sub> 濃度の連続測定を行った。また排気ラインにはデジタル流量計が設置してあり、CO-CO<sub>2</sub> 濃度計と共にパーソナルコンピュータに接続しており、CO、CO<sub>2</sub> の各成分について炭素の積算値を求めた。

また排気ライン中にコールドトラップ（ドライアイス/メタノール）を設置し、排出ガス中に含まれる CO、CO<sub>2</sub> 以外の炭化水素系のガスを捕集し、GC/MS（HEWLWTT PACKARD HP 6890）を用いて排出ガス中に含まれる有機化合物の定性・定量を行った。GC/MS の分析条件を表 4-2 に示す。

### 4.3.2 反応溶液

反応開始から 10 分間隔でサンプリングした反応溶液は 50~200 倍に希釈し、グラジエントイオンクロマトグラフ（IC）（DIONEX 4020i）を用いて、反応溶液中に含まれる有機酸及び難燃剤の分解生成物であるハロゲンイオンの定性・定量を行った。IC の分析条件を表 4-3 に示す。

またサンプリングした反応溶液を 10 倍に希釈し、全有機炭素濃度計（TOC 計）（島津 TOC-5000）を用いて、反応溶液中に含まれる有機炭素及び無機炭素の定量を行った。TOC 計の使用を表 4-4 に示す。

### 4.3.3 固体残留物

実験終了後の反応溶液から吸引濾過により固体残留物を回収し、粉末 X 線回折装置（シーメンス D500）を用いて、固体残留物の定性を行った。分析条件を表 4-5 に示す。

また固体残留物中のアンチモンの定量は 3.3.3 節と同様に行った。ただし固体残留物中には、酸性溶液に溶解しにくい五酸化物が含まれていたため、硫酸を加熱する際にろ紙片を加え、三酸化物に還元させてから硫酸に溶解させた。

## 4.4 結果及び考察

### 4.4.1 ポリマーの分解

#### (1) CO, CO<sub>2</sub> 発生挙動

難燃化プラスチックの湿式酸化による分解実験を行ったところ、各試料とも実験開始直後に反応溶液に 3~5℃ の温度上昇が見られ、実験開始 6~7 分後から CO、CO<sub>2</sub> が発生し、反応時間 60 で各ガスはほとんど発生しなくなった。ABS-2

及び PP-2 について、CO、CO<sub>2</sub> 濃度計により測定した CO、CO<sub>2</sub> 濃度の経時変化を図 4-2、4-3 に示す。

CO、CO<sub>2</sub> 濃度については、反応容器内のガスが置換されるまでに時間がかかるため、かなりの遅れ時間が生じる。そこで遅れ時間の測定を行ったところ、ガスの吹き込みから濃度計が検出するまでの遅れ時間は 5~6 分であった。したがって、図 4-2、図 4-3 より実験開始直後から燃焼（分解）反応が起り、同時に CO、CO<sub>2</sub> が生成していると考えられる。

また各試料の結果を比較すると、ポリマー成分の違いによりガスの発生挙動に相違が見られる。ABS-2 は CO、CO<sub>2</sub> の発生挙動が 2 段階になっているのに対し、PP-2 は 1 段階である。また各濃度の最大値を比較すると、CO で約 4 倍、CO<sub>2</sub> で約 3 倍それぞれ PP-2 の方が ABS-2 よりも多くなっている。他の試料についても難燃剤の有無及び種類による違いは見られず、ポリマー成分が同一のものについては同様の傾向が見られた。この理由はポリマーの熱分解特性<sup>4)</sup>によるものと考えられる。ABS の場合、3 つのモノマーの共重合から成っているため、初期段階では各モノマー単位に分解する解重合が起り、各モノマーのラジカルが生成する。モノマー単位では比較的分子量が大きいいため、急激な酸化分解は生じないと考えられる。一方 PP の場合モノマー単位で分解は進まず、無秩序に分解が進行するランダム分解が起り、メタン、エタン等の低級炭化水素のラジカルが生成される。分解により生成したラジカルの分子量が小さいため、急激な酸化分解を生じやすくなるものと考えられる。

また排出ガス中の CO 濃度は ABS の試料で約 1% また PP の試料については約 4% と非常に高濃度になっている。これらの値は焼却炉の排ガスの排出基準を大きく上回っている。したがって、反応条件の検討による CO 発生量の低減、あるいは触媒やガス吸収等の排ガス処理装置の設置が必要である。

## (2) 排出ガス中の微量成分の分析

コールドトラップで捕集したガスについて GC/MS により定性した結果を図 4-4~4-9 に示す。また図 4-10 に主な物質の構造を示す。

難燃剤を含む試料（ABS-2、ABS-4、PP-2、PP-4）から、難燃剤に由来するブromobenzene が同定された。定量結果から排出ガス中には約 1ppm のブromobenzene が含まれることが分かった。しかし焼却処理実験で同定されたジベンゾフランやアントラセンなどのような多環芳香族系の物質は検出されなかった。ジベンゾフランなどの物質は燃焼過程において生成した炭化水素同士が冷却過程において再結合して生成すると考えられる。難燃剤からの生成が懸念されている PBDDs や PBDFs については、ジベンゾフランなどと同様の生成過程において、ハロゲンとの反応により生成し、その再生温度は 300~600℃程度と考えられている<sup>4)</sup>。今回の実験条件では反応温度が 240℃とダイオキシン類の再生

温度以下であり、分解反応から排出に至るまでの一連の流れにおいて再生温度に到達することはない。このことはジベンゾフランなどの多環芳香族系の物質が検出されていないことから確認できる。したがって、PBDDs 及び PBDFs が生成する可能性は極めて少ないと考えられる。今回試料として使用した難燃剤は図 1-3 に示したようにベンゼン環に臭素が付加した構造をしていることから、今回検出されたブロモベンゼンは再生により生成した物質ではなく、難燃剤の分解過程の中間生成物であると考えられる。ブロモベンゼンは引火点 53°C の危険物第 4 類第 2 石油類に規定される非水溶性液体であり、その毒性として脱脂作用及び刺激作用などの急性毒性を持ち高濃度では麻酔性を有しているが、PBDDs などと比較するとその毒性は極めて小さい<sup>42)</sup>。

その他の物質については ABS と PP どちらのプラスチックからもアセトアルデヒドが生成していることが分かった。さらに PP の試料についてはアセトンをはじめとして、2-ブテナール、2-ペンタノンなど比較的 low molecular weight のアルデヒドやケトン類が同定された。ABS の試料についてはアルデヒドやケトン類の他に各モノマーの構造に近い物質であるブタン、ベンゼン、ベンズアルデヒド、スチレンなどが同定された。これらは ABS の解重合により生成した各モノマーが酸化分解された中間生成物であると考えられる。

### (3)炭素収率

各試料の反応終了時における、主な分解生成物の収率を図 4-11 に示す。ここで縦軸に示した炭素収率は、試料中に含まれる炭素重量に対する各種分析により定量した成分中の炭素の重量割合を表すものである。

各試料の主な分解生成物は、CO、CO<sub>2</sub> のガス成分が 6~7 割と酢酸、蟻酸などの有機酸及び水溶性有機成分が約 2 割であった。反応終了後の固体残留物について熱重量測定 (TG 測定) を行ったが、重量減少は全く見られなかった。また固体残留物について元素分析を行ったでは、炭素は検出されたがその濃度は非常に微量であった。これは固体残留物の洗浄及び乾燥が不十分であったため、酢酸など反応溶液中に含まれる有機成分が固体残留物中に含まれていたためと考えられる。したがって、湿式酸化によりプラスチック自体は完全に分解していると考えられる。また各試料とも合計の収率が 8 割程度であるが、これは排出ガス中に有機物が含まれること、反応溶液のサンプリング時にガスも排出されること、ガス濃度計の CO<sub>2</sub> の測定限界が 1.0% であること及び分析誤差などによるものである。

各試料の分解生成物を見ると、有機酸の生成量にポリマーの種類による影響が見られたが、難燃剤の有無及び種類による影響はほとんど見られなかった。特に燃焼実験では、難燃剤を添加した試料は難燃剤を添加していない試料に比べて CO の生成量が 5~6 倍と非常に多くなったのに対し、湿式酸化ではこのよ

うな傾向は見られなかった。これは 3 章の(3.3)(3.4)式で示したように、焼却処理では難燃剤から生成する臭化水素 (HBr) により CO の生成量が増加したが、湿式酸化では、難燃剤中に含まれる臭素 (Br) は臭素イオン ( $\text{Br}^-$ ) として溶液中に存在し、気相中で起こる(3.3)(3.4)式の反応が起こらないためと考えられる。

酢酸の生成量は、PP の試料が ABS の試料に比べて 5 倍程度多くなった。これはポリマー成分の構造によるものである。PP の熱分解ではランダム分解により低級炭化水素が生じる。これらから生じたラジカルは湿式酸化では酸素により酸化されるため、アルデヒドを経由してカルボン酸に転化する。これに対し ABS の熱分解は解重合であり、モノマーのラジカルが形成される。ABS のモノマーには直鎖の低級炭化水素は含まれておらず、酢酸は生成しにくいと考えられる。ただし、有機シアン化合物は加水分解によりカルボン酸とアンモニアを生成する性質がある<sup>43)</sup>。このことから ABS 試料の酢酸はシアン基を含むアクリロニトリルから生じたものと考えられる。

#### (4)窒素の挙動

ABS にはシアン基 ( $-\text{CN}$ ) が含まれており、焼却した場合シアン化水素 (HCN) の生成や  $\text{NO}_x$  の発生源となるなどの問題がある。尚ほ ABS と同様にシアン基を含むポリアクリロニトリル (PAN) の湿式酸化実験を行っており、その結果、窒素はアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) に転化したと報告している<sup>44)</sup>。

そこでサンプリングした反応溶液を IC により  $\text{NH}_4^+$  について定量を行った。図 4-12 に生成した  $\text{NH}_4^+$  の経時変化について示す。ここで縦軸に示した窒素収率は、試料中に含まれる窒素重量に対する IC により定量した窒素の重量割合を表すものである。

難燃剤の有無及び種類による影響は見られず、各試料とも反応開始後から  $\text{NH}_4^+$  の量が増加し、30 分後には試料中に含まれる窒素の約 9 割が  $\text{NH}_4^+$  に転化していることが分かる。その後徐々に減少し、最終的には 8~9 割の窒素が  $\text{NH}_4^+$  に転化する結果となった。排ガス中の  $\text{NO}_x$  及び HCN の測定も行ったが、どちらも検出限界以下であり、反応溶液についても IC によりシアンイオン ( $\text{CN}^-$ ) の定量を行ったが、検出されなかった。このことから湿式酸化では、ポリマー中の窒素は  $\text{NH}_4^+$  に転化されることが分かった。有機シアン化合物は加水分解によりカルボン酸と  $\text{NH}_3$  を生成する性質を有しており<sup>43)</sup>、また湿式酸化の反応溶液中では加水分解作用も非常に増大することから、 $\text{NH}_4^+$  はアクリロニトリルのモノマーの加水分解により生成したのと考えられる。今村らはアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を湿式酸化した結果、 $\text{NH}_3$  は窒素酸化物や硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) に分解したと報告している<sup>45)</sup>が、今回の実験では  $\text{NO}_3^-$  は検出されなかった。したがって 30 分以後に  $\text{NH}_4^+$  が減少した理由は、 $\text{NH}_4^+$  が酸化されて  $\text{N}_2$  もしくは  $\text{N}_2\text{O}$  などの窒素酸化物に転化したのと考えられる。

#### (5)反応溶液中の pH

サンプリングした反応溶液の pH を pH メータにより測定した。図 4-13 に ABS-2 と PP-2 の反応溶液中の pH の経時変化を示す。NaOH0.6g を 750ml のイオン交換水中に溶解させた場合、計算では pH12.3 となる。しかし図 4-13 の結果では ABS-2 で pH10, PP-2 では pH7.5 である。これは反応時間 0 分では既に難燃剤が分解し、臭素がイオンに転化しているためと考えられる。また難燃剤の添加量は表 1-2 に示すように、PP-2 の方が ABS-2 の約 2 倍であるため pH が低くなっている。各試料とも反応開始 10 分までは pH が減少し、その後 PP-2 ではほぼ一定の値を示したのに対し、ABS-2 では 10 分以後 pH は増加し、反応時間 50 分で約 pH10 となり一定となった。これは上述したように各試料とも分解生成物として酢酸や蟻酸等の有機酸が生成するため pH が低下し、PP の試料ではその後酢酸や蟻酸は減少しないため、ほぼ一定値を示し、ABS の試料ではプラスチック中に含まれる窒素がアンモニウムイオンに転化するため、10 分以後で pH が増加したと考えられる。

#### 4.4.2 難燃剤の分解挙動

焼却実験の結果では難燃剤からの分解生成物として、HBr や臭化フェノールなどの生成が確認された。一方湿式酸化では一般に水溶媒中で反応させるため、ハロゲンイオンとして溶液中に取り込まれ、ハロゲン化水素や PBDDs 及び PBDFs の生成は抑制可能と考えられる。そこで、サンプリングした反応溶液を臭素について定量した結果を図 4-14 に示す。ここで、縦軸に示した臭素収率は難燃剤中に含まれる臭素の重量に対する定量した臭素イオンの重量割合を表したものである。

難燃剤の種類により分解に大きな違いが見られた。難燃剤として TBBA を添加した試料 (ABS-2, PP-2) は、反応開始 (酸素吹き込み) 前から臭素がイオンとして遊離し、反応開始 20 分ではほぼ 100% の臭素がイオンとして溶液中に存在しているのに対し、難燃剤として DBDPO を添加した試料 (ABS-4, PP-4) では、酸素吹き込み後から分解が始まり、反応終了時における臭素イオンの収率が TBBA と比較して低くなった。ABS-4 については添加量の約 8 割の臭素がイオンに転化したが、PP-4 については反応終了時においても添加量の 2~3 割の臭素がイオンに転化したのみであった。PP-4 については反応終了後に反応溶液表面や反応容器側面などに白色粉末が付着していた。DBDPO 単体は白色で水に不溶であることから、これらの物質が DBDPO であり、DBDPO はほとんど分解していないことが予想された。そこでこの物質を回収し、フーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR) により定性した結果、DBDPO であることが確認された。FT-IR による分析結果を図 4-15 に示す。

このように難燃剤の種類により分解の違いが見られたのは難燃剤の構造によ

るものと考えられる。一般に湿式酸化の反応はラジカル反応で進むと言われており<sup>31)</sup>、水素引き抜き反応によって分解が始まると考えられる。図 1-3 に示したように TBBA はベンゼン環の周りに水素が付加しており、水素引き抜き反応は起こり得るが、DBDPO はベンゼン環の周りが全て臭素で置換されており、ベンゼン環同士も酸素で結合しているため、水素引き抜き反応は起こらない。したがって、DBDPO の場合は酸化分解が起こりにくいと考えられる。また同じ DBDPO を含む試料でも ABS の試料では 8 割近くの臭素がイオンに転化している。このようにポリマー成分の違いにより分解の違いが見られた理由は明確ではないが、ABS の試料の場合  $\text{NH}_4^+$  を生じるため、 $\text{NH}_4^+$  が DBDPO の分解に何らかの影響を与えるものと考えられる。

また難燃剤からの臭素以外の分解生成物を把握するために、各難燃剤を同様の実験条件（反応温度：240℃，反応圧力：5MPa，酸素流量：2ℓ/min，CuO 触媒：1.5g）で湿式酸化による分解実験を行った。その結果、TBBA は難燃剤に含まれている炭素の 8 割近くが CO，CO<sub>2</sub> に転化し、約 1 割が酢酸や蟻酸等の有機酸に転化した。一方、DBDPO は CO，CO<sub>2</sub> は全く生成せず、難燃剤に含まれる炭素の 2 割程度が酢酸や蟻酸等の有機酸に転化するにとどまった。

#### 4.4.3 アンチモンの挙動

燃焼実験では、プラスチック中に含まれる三酸化アンチモンは熱分解により 80%以上が飛散する結果となったが、湿式酸化では水溶媒中で分解反応が起こるため、重金属類の飛散は抑制可能と考えられる。

固体残留物中のアンチモンについて定量した結果を表 4-6 に示す。固体残留物中に含まれるアンチモンは添加量の 5~8 割と分析結果にはかなりのばらつきが生じた。これは分析を行う際、固体残留物中の一部を採取し濃硫酸により分解し吸光度を測定したが、固体残留物が均一でないため採取の仕方により違いが現れたものと考えられる。また残留物中のアンチモン化合物の粒子径が非常に小さいために濾過の際フィルターを通過し、全量を回収できなかったことによりアンチモンの収率が低かったと考えられる。反応溶液についてもヨウ化カリウムを用いた吸光度法によりアンチモンについて分析した結果、溶液中には溶解していないことが分かった。また燃焼実験の結果からアンチモンが昇華性のある臭化アンチモン ( $\text{SbBr}_3$ ) として排ガス中に含まれることも予想されるが、3.4.2 節で述べたように  $\text{SbBr}_3$  は水への溶解度が非常に高く、溶解すると  $\text{Br}^-$  と三酸化アンチモン ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) に分解するため、水溶媒中で反応させる湿式酸化では排ガス中にアンチモンが含まれることはない。したがって、固体残留物の分析結果ではアンチモンの収率は 5~8 割であったが、湿式酸化ではプラスチック中に含まれる  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  は、全て反応容器中に残ると考えられる。

粉末 X 線回折により固体残留物の定性を行った結果を図 4-16 に示す。固体残

留物の成分は、触媒に用いた酸化銅 (CuO) と五酸化アンチモン (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) であることが分かった。プラスチックに添加したアンチモンは三価であり、湿式酸化により五価に酸化されることが明らかとなった。Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比較すると透明性、樹脂の特性に与える影響が少ないなどの特徴を有しており高価ではあるが、その特徴からエンジニアプラスチックなどの高性能樹脂の難燃化には欠かせない物質となっている<sup>46)</sup>。そこで Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のリサイクルを考えると、固体残留物中には CuO と Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が混在していることが問題となる。しかし Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は塩酸、濃硫酸、濃硝酸などの強酸及びアルカリなど他の溶媒に対して不溶性を有している<sup>47)</sup>ことから、強酸等を用いることにより CuO のみを溶解させることにより、容易に Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を分離・回収することができる。

#### 4.5 まとめ

湿式酸化法による難燃化プラスチックの処理では、難燃剤の分解生成物による燃焼抑制作用を受けないため、難燃化されていないプラスチックと同一の反応条件において、難燃化されていないプラスチックと同等の分解効率を得ることが可能である。難燃剤からは極微量のプロモフェノールを生成するが、難燃剤中の Br はほぼ全てが Br<sup>-</sup> に転化し、残りの炭素などの有機成分はポリマーの分解生成物と同様の有機酸に転化する。さらに排出ガス中に HBr は含まれず、PBDD や PBDF の排出される可能性も極めて低いと考えられる。また DBDPO のように分解されにくい難燃剤も存在するが、そのままの形で反応容器中に残留するため、回収・再利用が可能である。Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に酸化され反応容器中に残留するため、リサイクルが可能である。

#### 4.6 焼却処理と湿式酸化処理との比較

##### (1) CO 発生量

焼却処理では、難燃剤から臭化水素 (HBr) が発生することにより、難燃化されたプラスチックは、難燃化されていないプラスチックと比較して CO の発生量が増大した。一方、湿式酸化処理では、難燃剤に含まれる臭素はイオン (Br<sup>-</sup>) として反応溶液中に存在し、排ガス中に HBr が含まれないため、難燃剤の有無による CO 発生量の差は見られなかった。

##### (2) 臭素化合物

難燃化プラスチックの焼却処理では、燃焼生成ガスから 10ppm 以上の HBr (許容濃度: 3ppm) 及び臭化フェノールなどの芳香族臭素化合物が検出された。一方、湿式酸化処理では、排出ガスから約 1ppm のプロモフェノールが検出されたが、これは難燃剤の中間生成物と考えられ、反応温度が低温であること及び多環芳香族化合物が生成しないことなどから、PBDDs や PBDFs などが生成する可能性は極めて低い。

##### (3) アンチモン

難燃化プラスチックの焼却処理では、熱分解温度 500℃において添加量の 8



割以上のアンチモンが飛散し、固体残留物としてはほとんど残らなかった。一方、湿式酸化処理では、排出ガス中及び反応溶液中にアンチモンは全く含まれず、ほぼ全量が固体残留物として反応容器中に残留した。また三酸化アンチモンはより利用価値の高い五酸化アンチモンに転化し、容易に回収可能である。

以上のことから、湿式酸化処理では排ガスに対して、ガス洗浄用のスクラバーや集塵用のバグフィルターなどを設置する必要がないといえる。またダイオキシン類の生成もないことから、難燃化プラスチックのようなハロゲンや重金属類を含むプラスチックの処理には、湿式酸化が有効な手法であると考えられる。しかし、排出される CO、CO<sub>2</sub> が非常に高濃度 (CO : 1~5%, CO<sub>2</sub> : 10~30%) であるため、吸収あるいは固定化などの対策を講じる必要がある。

表 4-1 湿式酸化反応条件

反応温度	240℃
反応圧力	5MPa
吹き込みガス	酸素：2ℓ/min
攪拌速度	1000rpm
溶媒	イオン交換水：750ml
試料量	5.0g
触媒	CuO：1.5g
中和剤	NaOH：0.6g

表 4-2 GC/MS 分析条件

使用カラム	キャピラリーカラム HP-5MS (5%Phenyl Methyl siloxane)
カラム温度	50℃ (5min) →10℃/min→250℃ (10min)
注入口温度	250℃
検出器温度	250℃
キャリアーガス	He：3.0ml/min

表 4-3 IC 分析条件

使用カラム	陰イオン分離カラム HPIC-AS-4A
溶離液	5mM Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
流量	1.5ml/min
注入量	50 μℓ
検出器	電気伝導度検出器

表 4-4 TOC 計の仕様

測定成分	TC, IC, TOC (TC-IC) , NPOC
測定原理	燃焼-非分散形赤外線ガス分析法
燃焼温度	680℃
測定範囲	4ppb~4000ppm
測定時間	通常 2~3min
精度	レンジの 1~2%以内
試料注入法	オートインジェクタ
試料注入量	50~2000 $\mu$ l
キャリアガス	高純度空気 圧力：0.6MPa 流量：150ml/min

表 4-5 粉末 X 線回折分析条件

対陰極	Cu
フィルター	Ni
励起電圧	40kV
管電流	30mA
回折角	5~105 度

表 4-6 固体残留物中のアンチモンの定量結果

試料	アンチモン収率[-]
ABS-2	0.64
ABS-4	0.55
PP-2	0.78
PP-4	0.58

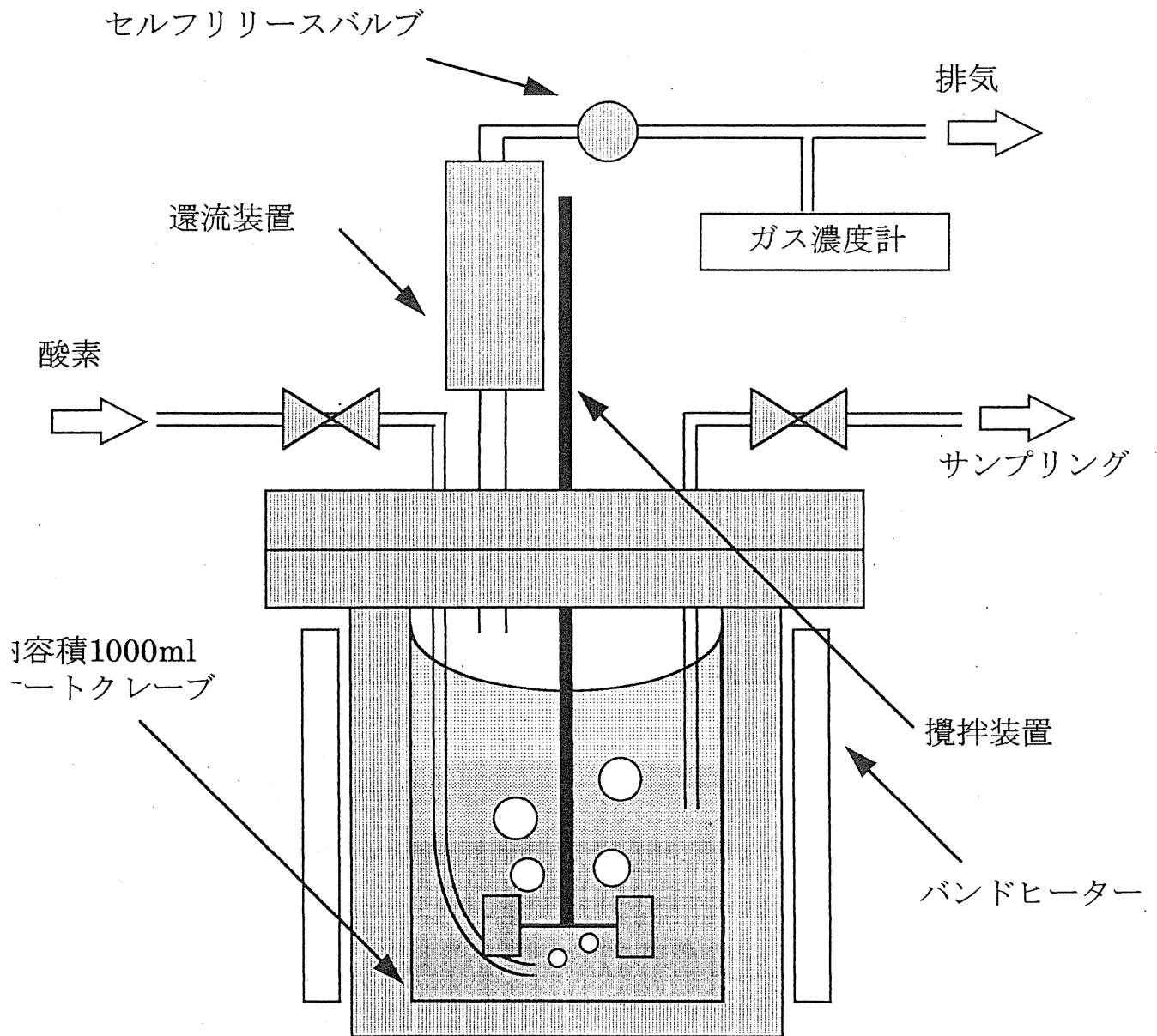


図4-1 湿式酸化実験装置概略

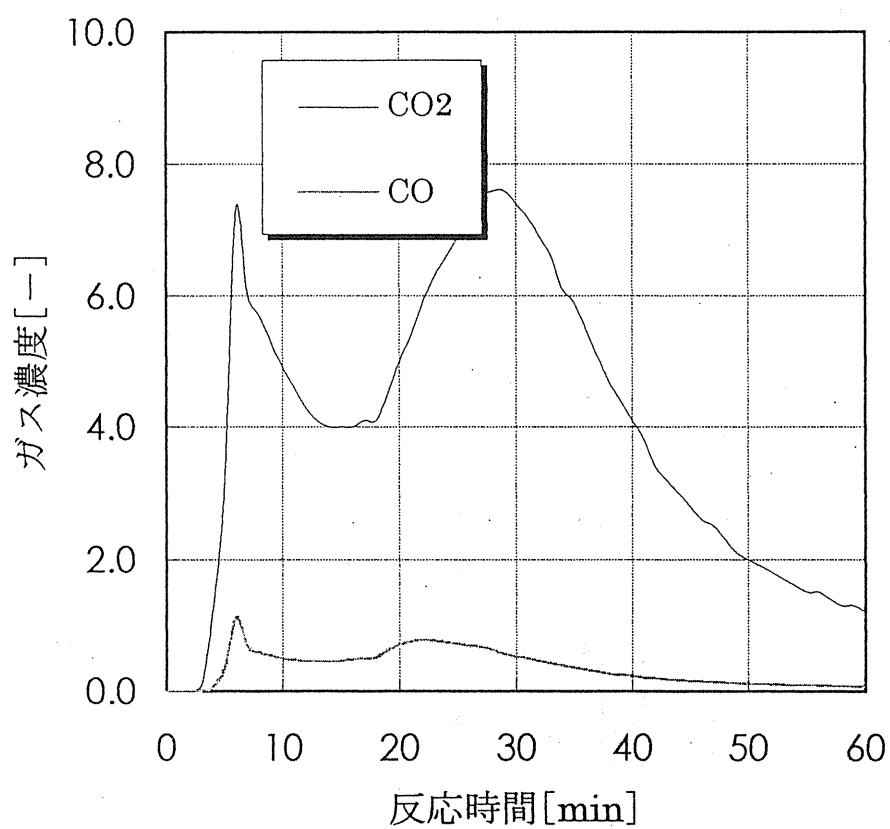


図4-2 ABS-2のCO, CO<sub>2</sub>濃度の経時変化

<実験条件>

反応温度：240℃, 反応圧力：5MPa

反応時間：60min, 酸素流量：2l/min

試料：5.0g, NaOH：0.6g, 触媒：1.5g (CuO)

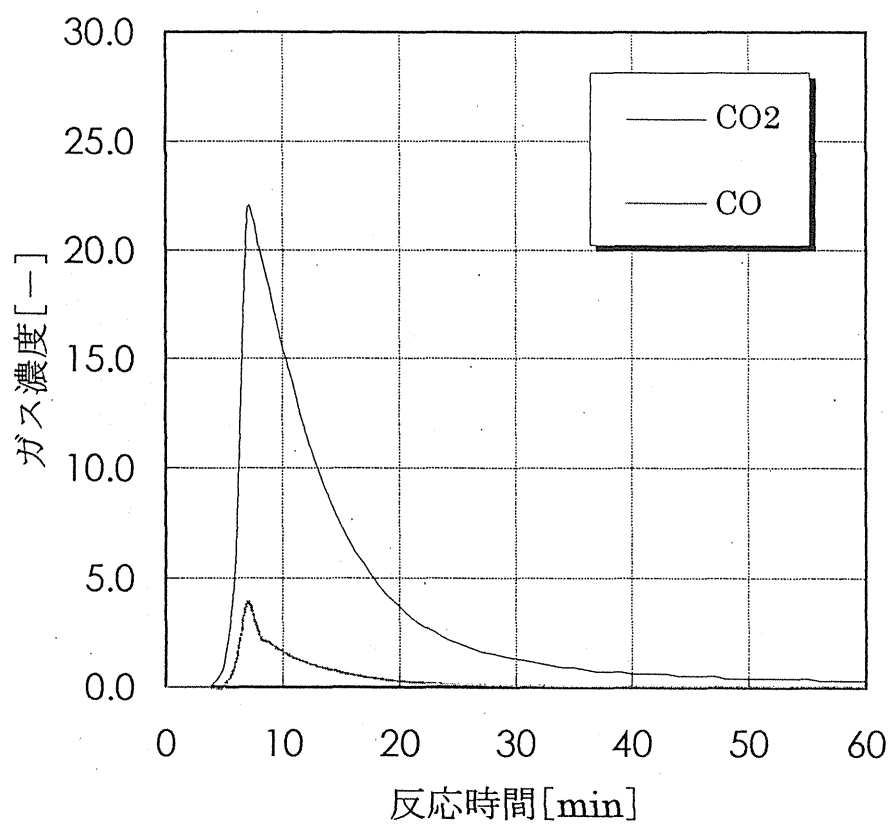


図4-3 PP-2のCO, CO<sub>2</sub>濃度の経時変化

<実験条件>

反応温度：240℃, 反応圧力：5MPa

反応時間：60min, 酸素流量：2ℓ/min

試料：5.0g, NaOH：0.6g, 触媒：1.5g (CuO)

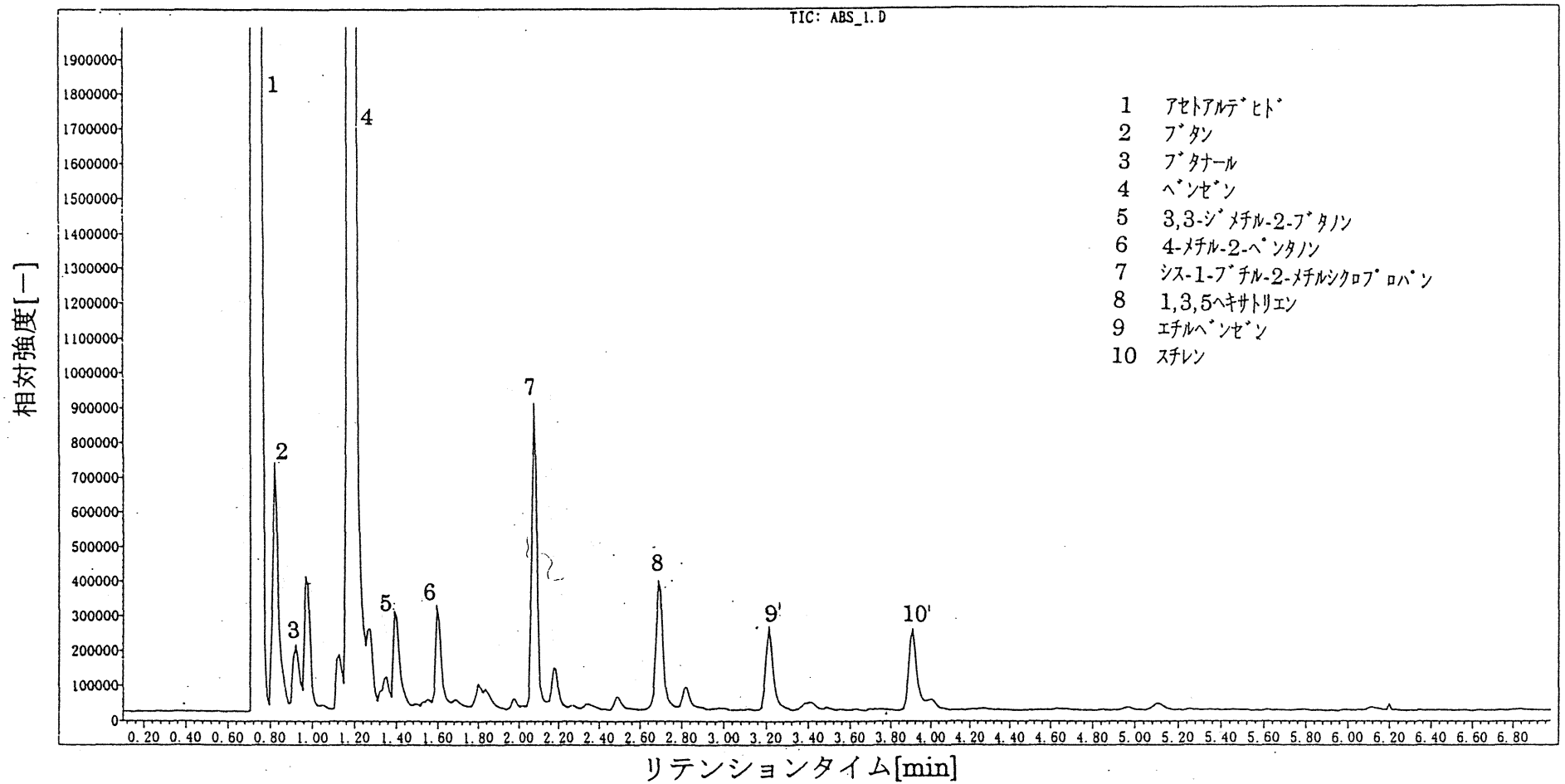


図 4-4 GC/MS による排出ガスの分析結果(ABS-1)



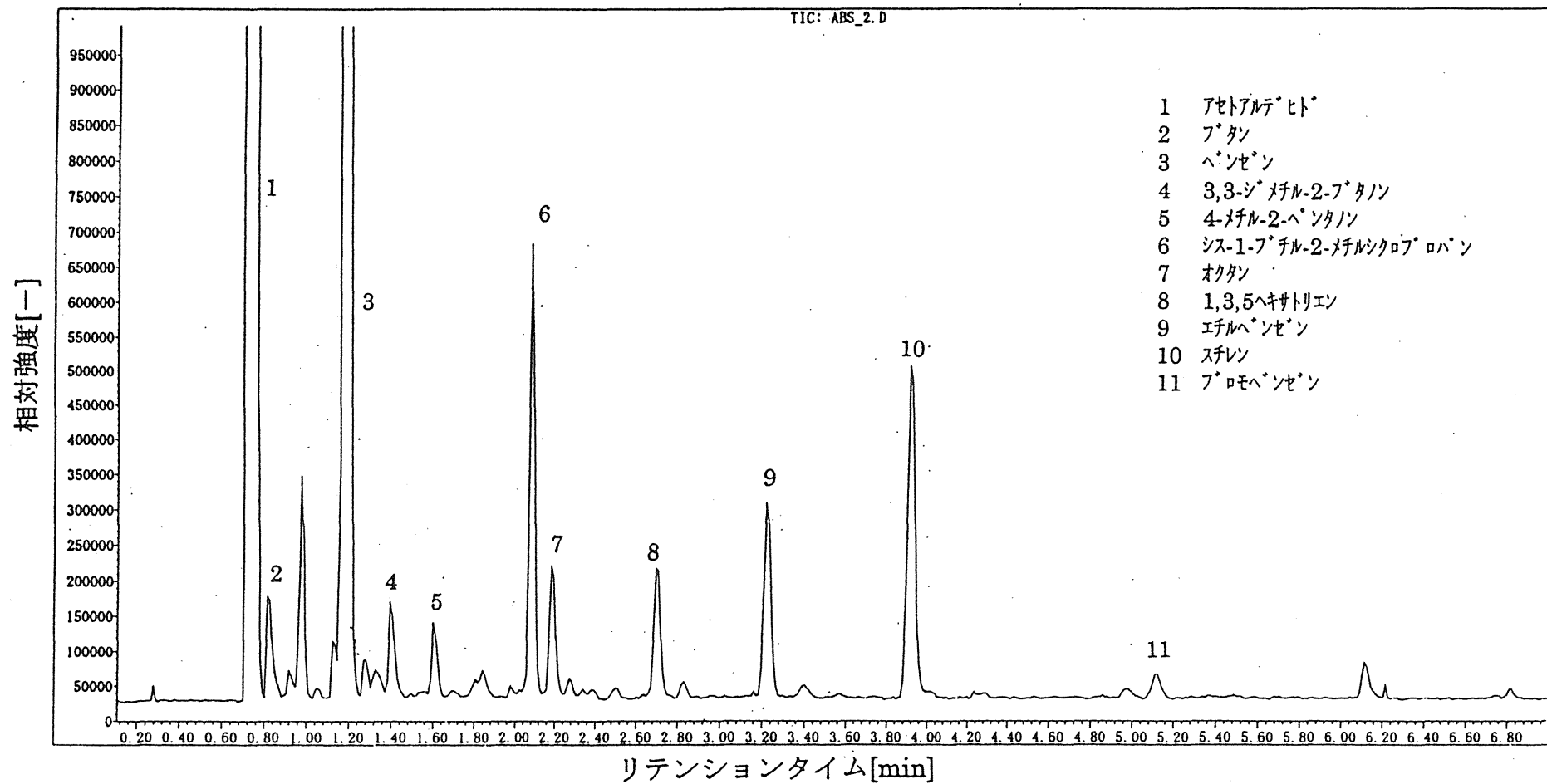


図 4-5 GC/MS による排出ガスの分析結果(ABS-2)

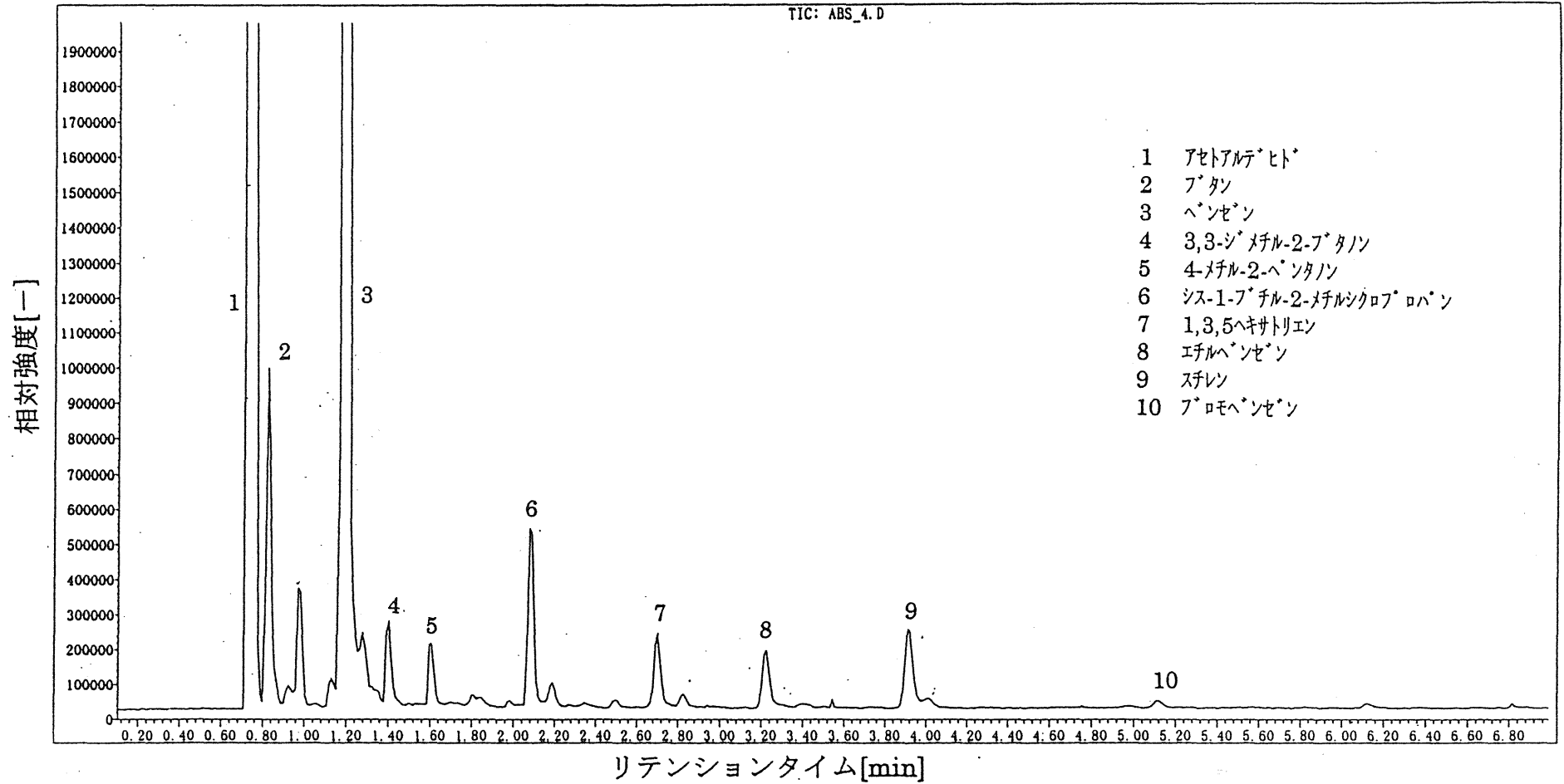


図 4-6 GC/MS による排出ガスの分析結果(ABS-4)

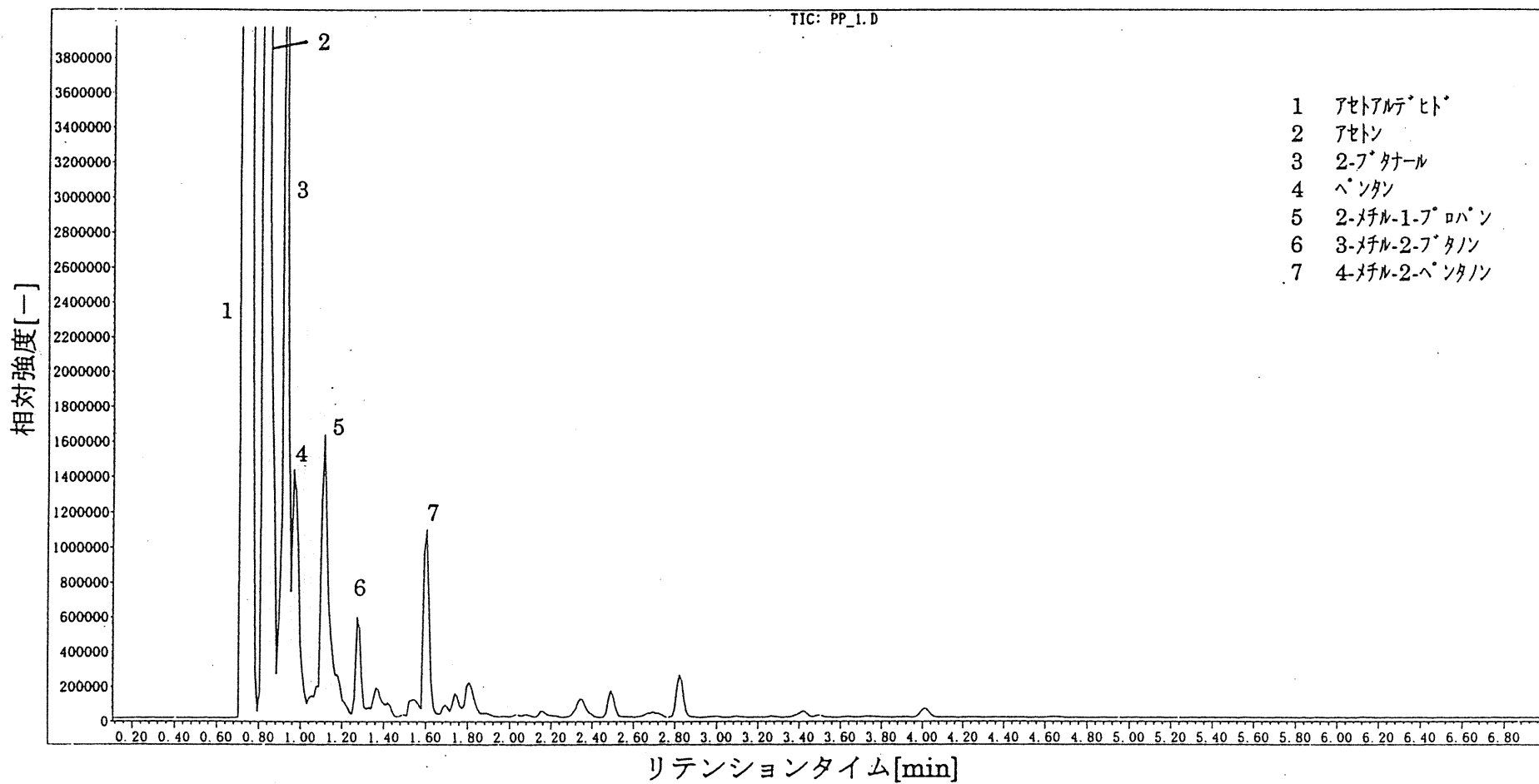


図 4-7 GC/MS による排出ガスの分析結果(PP-1)

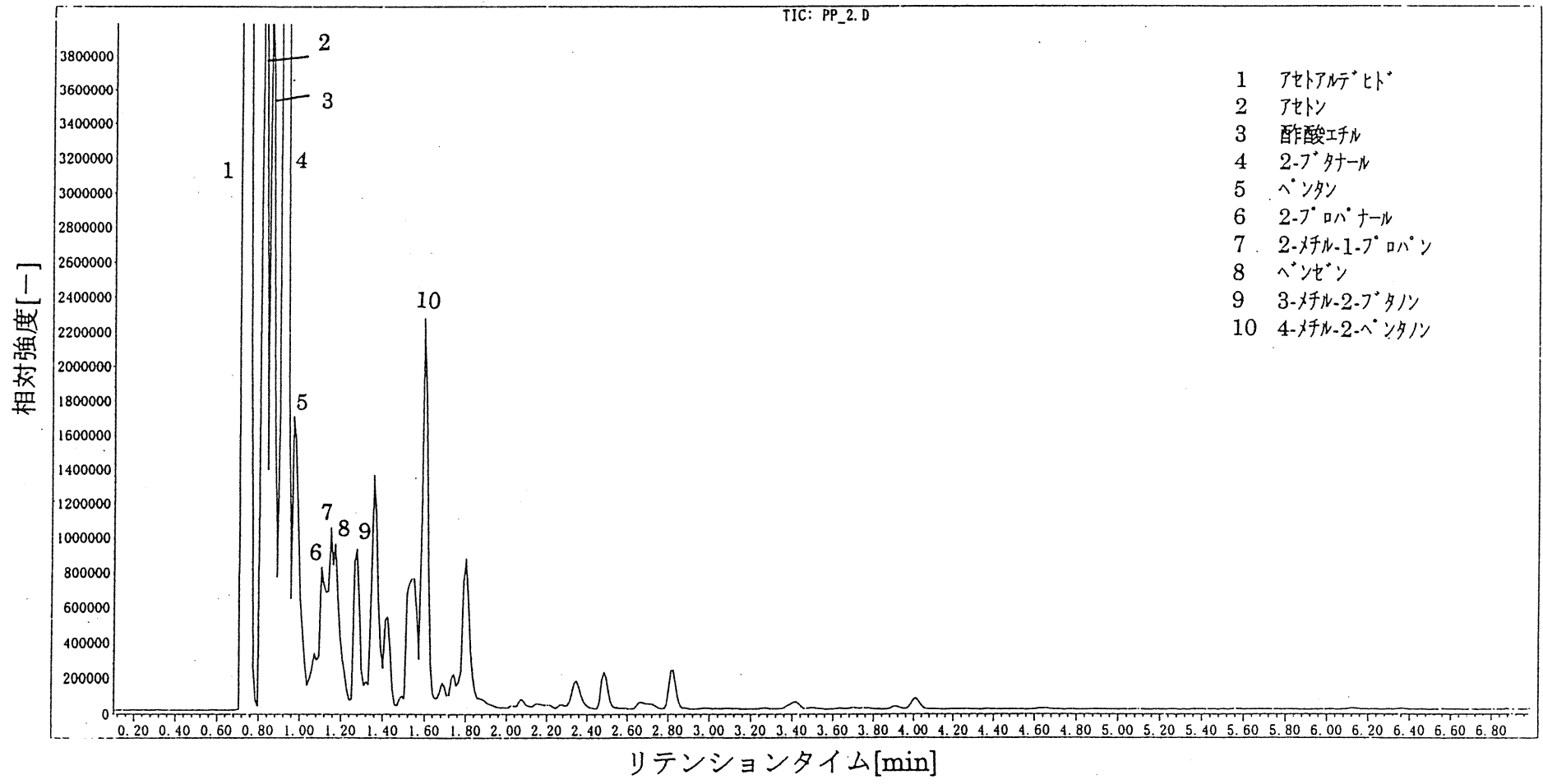


図 4-8 GC/MS による排出ガスの分析結果(PP-2)

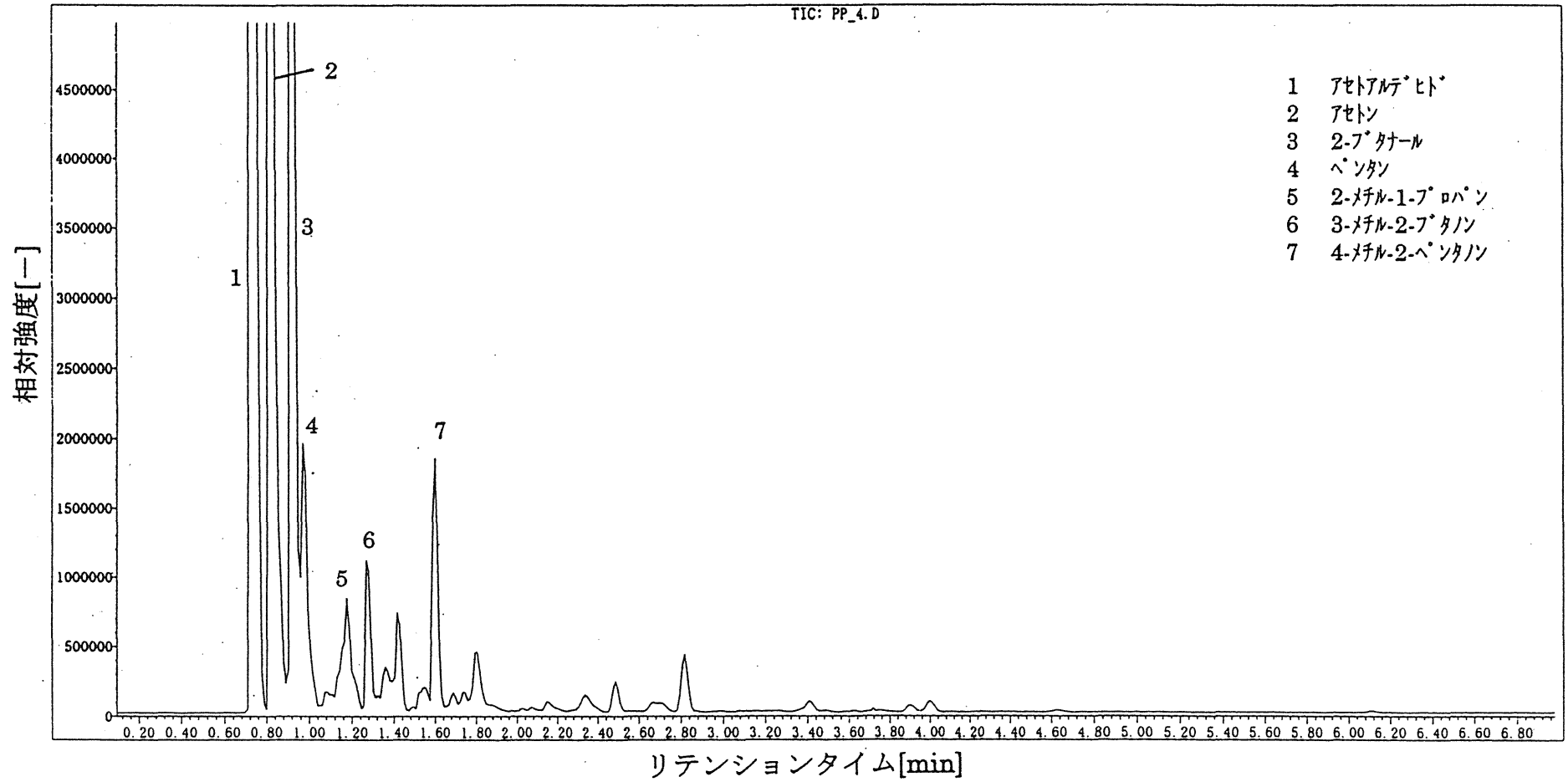
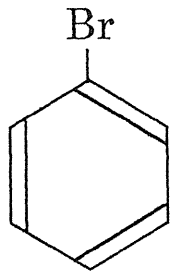
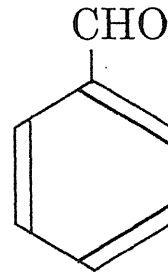


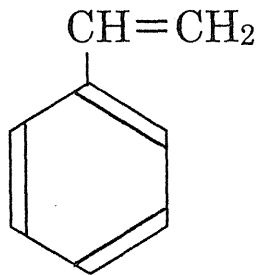
図 4-9 GC/MS による排出ガスの分析結果(PP-4)



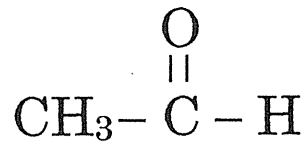
ブロモベンゼン  
( $C_6H_5Br$ )



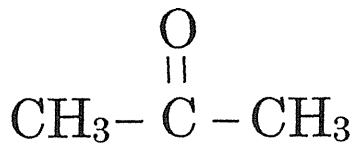
ベンズアルデヒド  
( $C_7H_6O$ )



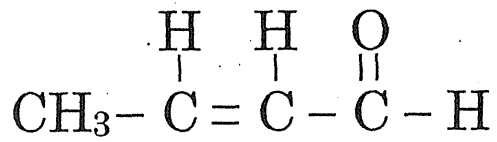
スチレン  
( $C_8H_8$ )



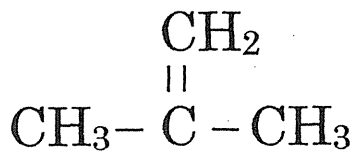
アセトアルデヒド  
( $C_2H_4O$ )



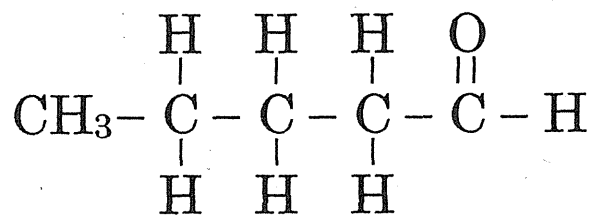
アセトン  
( $C_3H_6O$ )



2-ブタナール  
( $C_4H_6O$ )



2-メチル-1-プロパペン  
( $C_4H_8$ )



2-ペンタノン  
( $C_5H_{10}O$ )

図4-10 GC/MSにより同定された物質の構造式

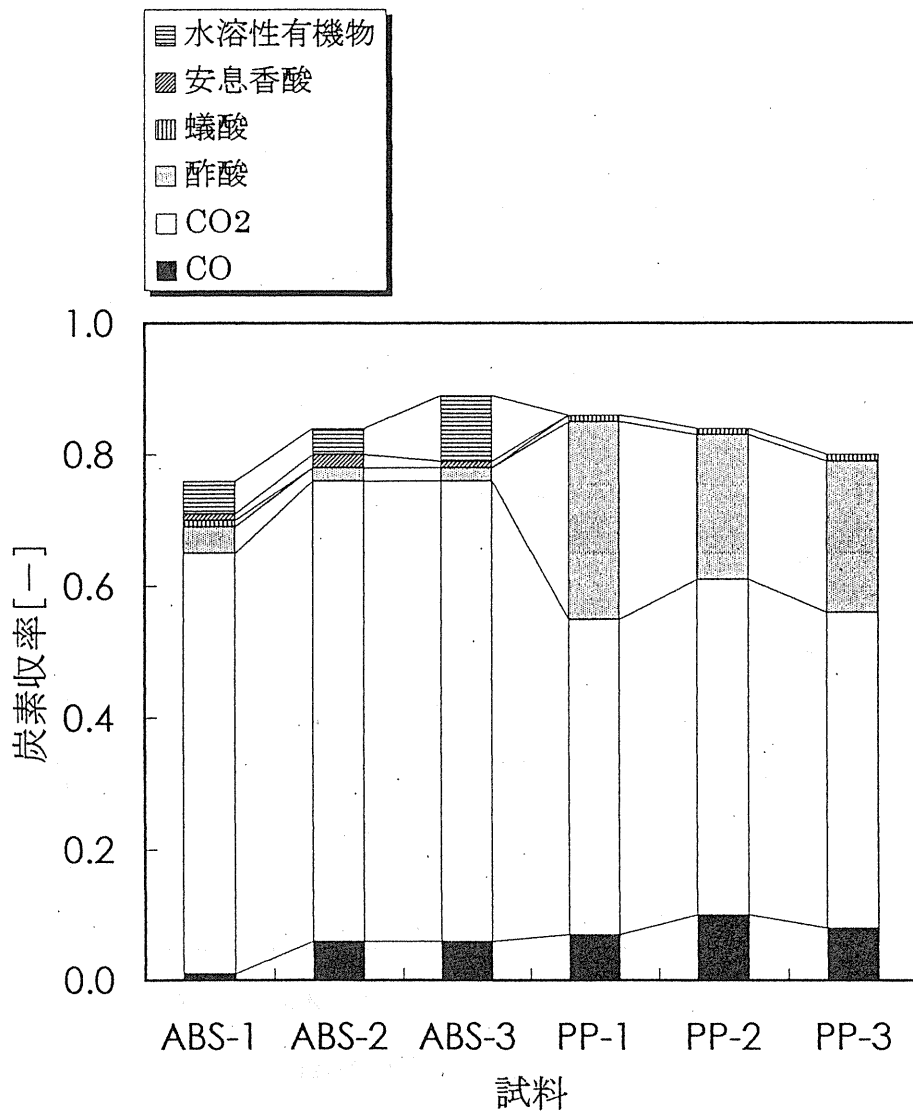


図4-11 分解生成物の炭素収率

<実験条件>

反応温度：240℃，反応圧力：5MPa

反応時間：60min，酸素流量：2ℓ/min

試料：5.0g，NaOH：0.6g，触媒：1.5g (CuO)

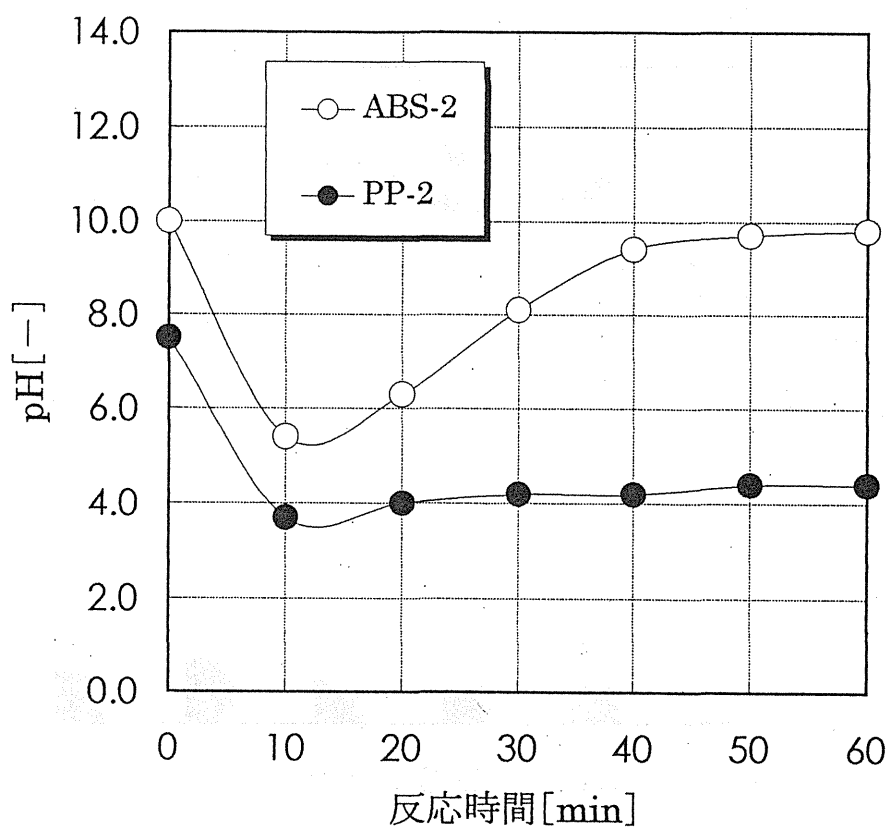


図4-13 反応溶液中のpHの経時変化

<実験条件>

反応温度：240℃，反応圧力：5MPa

反応時間：60min，酸素流量：2ℓ/min

試料：5.0g，NaOH：0.6g，触媒：1.5g (CuO)



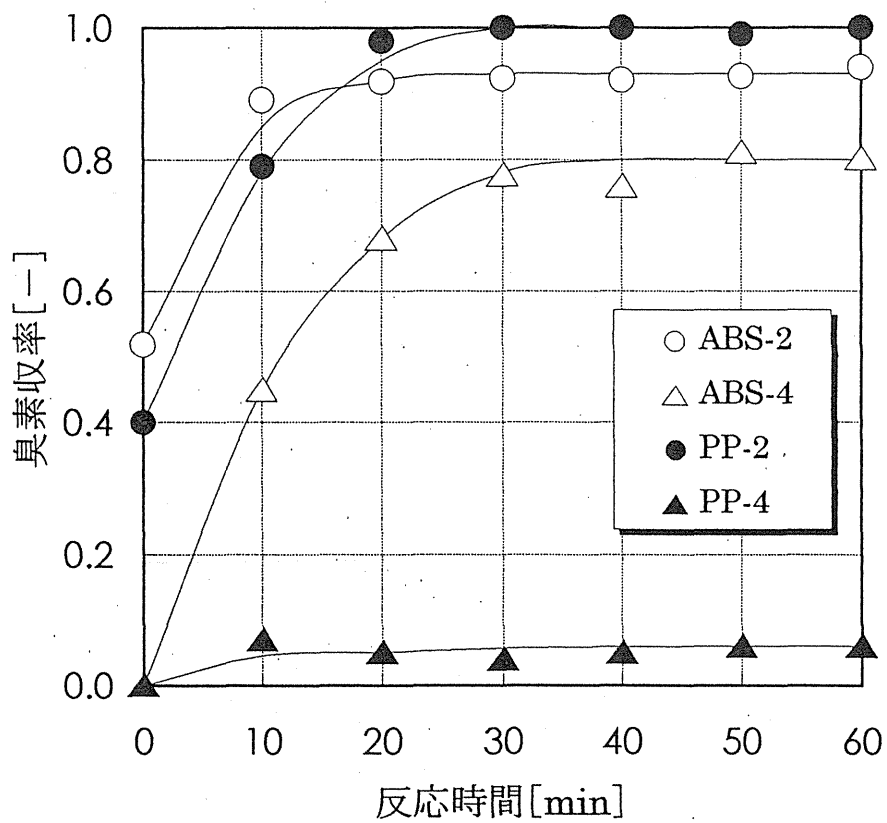


図4-14 臭素のイオン転化率

<実験条件>

反応温度：240℃，反応圧力：5MPa

反応時間：60min，酸素流量：2ℓ/min

試料：5.0g，NaOH：0.6g，触媒：1.5g (CuO)

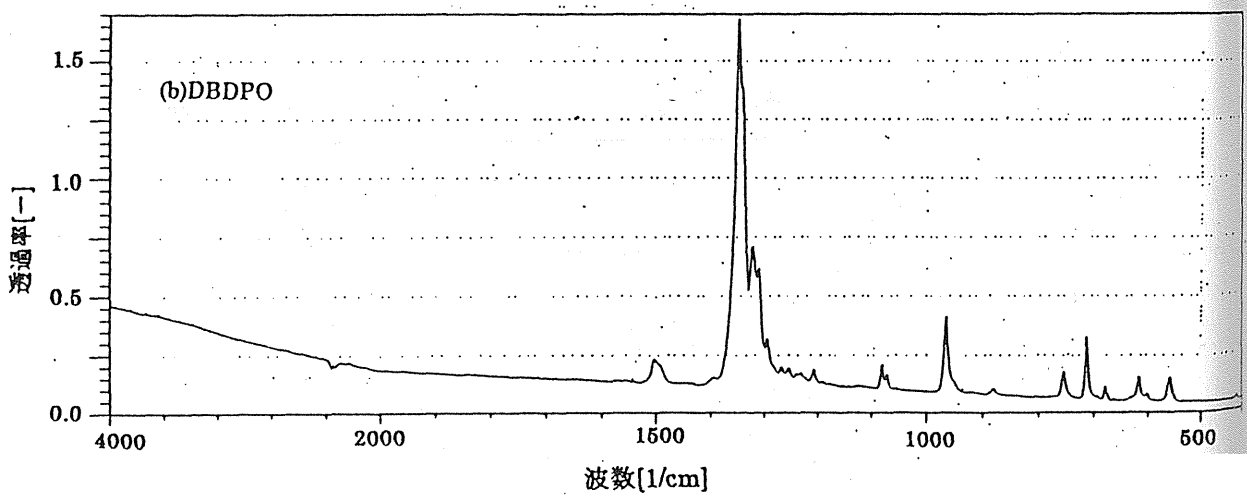
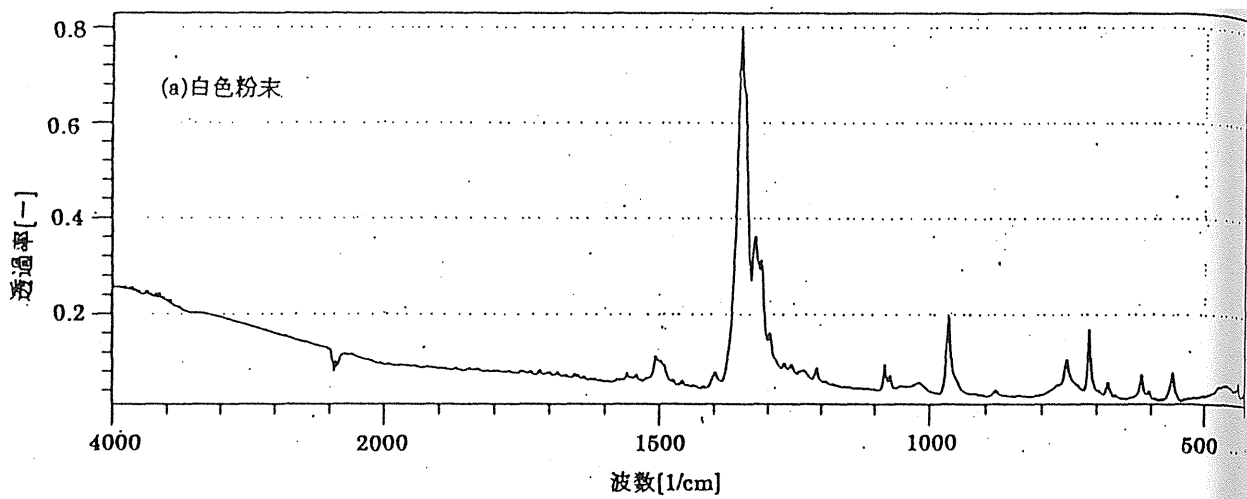


図 4-15 FT-IR による白色粉末分析結果

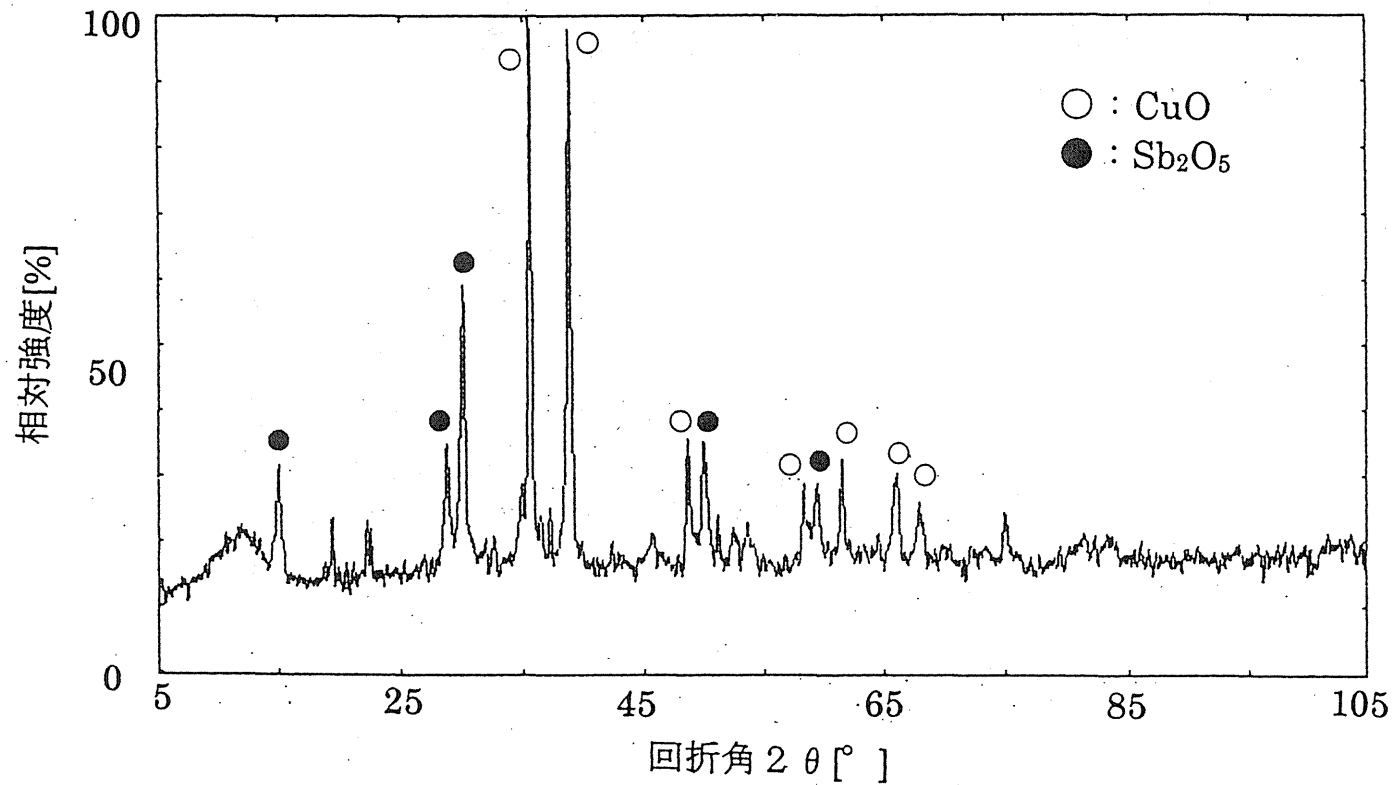


図 4-16 X線回折による固体残留物分析結果

## 第5章 結論

### 5.1 本研究で得られた成果

廃プラスチックの低温燃焼処理方法として湿式酸化法を採り上げ、特に難燃化プラスチックに対してその処理技術としての有効性を検討した。本研究で得られた知見を以下に示す。

- [1] 難燃化プラスチックの焼却処理における燃焼特性を調査した結果、熱分解温度 500°Cにおいて三酸化アンチモンは添加量の8割以上が飛散することが明らかとなった。
- [2] 湿式酸化法による難燃化プラスチックの処理では、難燃剤の燃焼抑制の影響を受けずに処理できることが分かった。
- [3] 難燃剤は種類によってはほとんど分解しないものも存在するが、これらは分離・回収が可能である。また難燃剤の分解生成物として約 1ppm のブロモベンゼンが検出されたが、他の臭素化合物は検出されておらず、PBDDs 及び PBDFs の生成の可能性は極めて低いことが分かった。
- [4] 三酸化アンチモンは溶液及び排ガス中には含まれず、添加量全てが固体残留物として残留することが明らかとなった。また残留物は利用価値の高い五酸化アンチモンであり、回収・再資源化が有効であることが分かった。

以上の結果より、湿式酸化法の難燃化プラスチック処理技術としての有効性が確認され、廃プラスチックの低温燃焼処理技術確立のための有効な知見を得ることができた。

### 5.2 今後の課題

現在廃棄物処理の分野では、経済性が最も優先される問題となっている。いかに有害物質の無害化及び排出抑制が可能な処理法であっても、既存の処理方法に比べ多大なコストを要するものであれば、それらは実用化されないのが現状である。しかし近年では廃棄物の種類も多様化し、その排出量も飛躍的に増大しているため、既存の方法では処理困難なものも増加し、環境汚染が進行している。したがって、これからの廃棄物処理では処理対象物質によってはコストよりも無害化を重視した処理法を採用していく必要がある。

本研究により、湿式酸化法はダイオキシン類の発生や重金属類の飛散といった難燃化プラスチック処理における問題点を解決できることが分かった。しかし、ポリマー成分については、CO<sub>2</sub>の収率が約6割程度で完全分解（酸化）に

は至っておらず、溶液中に2~3割の有機成分が存在している。そのため現状の処理方法では反応後の液の処理が大きな問題となる。したがって、分解率の向上、もしくはケミカルリサイクルの観点から有用物質の収率の向上が今後の課題として挙げられる。これらの課題の解決により、湿式酸化法を難燃化プラスチックのみならず、焼却処理において問題を有するプラスチックに対して有効な処理方法となり、廃プラスチックの環境低負荷型処理技術となることが期待される。

## 参考文献

- 1)宮泰介：難燃剤工業材料， pp1229-1230 (1975)
- 2)中川祐一：火災， vol.46, No.5, pp.34-38 (1996)
- 3)英一太：プラスチックの難燃化， 日刊工業新聞社 (1978)
- 4)西沢仁：ポリマーの難燃化， 大成社 (1992)
- 5)西沢仁：高分子添加剤の開発と最新技術， シーエムシー， pp.201-205 (1991)
- 6)高野菊雄：プラスチック成形技術， vol.10, No.1, pp.14-19 (1993)
- 7)村田徳治：月刊廃棄物， No.4, pp.222-225 (1991)
- 8)高場正明：プラスチックス， vol.44, No.9, pp.51-53 (1993)
- 9)Polyfile 編集部：Polyfile, vol.33, No.391, pp.30-34 (1996)
- 10)加藤寛：プラスチックエージ， vol.42, No.503, pp.106-112 (1996)
- 11)12394 の化学商品， pp.177-179, 化学工業日報社 (1994)
- 12)E.S.Lajaniatis：Toxicological and Enviromental Chemistry, vol.31, pp.521-526 (1991)
- 13)R.Dumler：Chemoshere, vol.20, No.10, pp.1867-1873 (1990)
- 14)K.H.Schwind：Chemoshere, vol.17, No.9, pp.1875-1884 (1988)
- 15)羽賀育子他：廃棄物学会第7回研究発表会講演論文集， pp54-55 (1996)
- 16)田中勝， 高月紘：現代のごみ問題 技術編， pp.162-167, 中央法規 (1991)
- 17)須藤真：プラスチックス， vol.45, No.1, pp.14-15 (1994)
- 18)村田徳治：リサイクル技術の実際， pp.169-171, pp.192-194, オーム社 (1993)
- 19)村田徳治：廃棄物のやさしい化学 第2巻 廃油・廃プラスチックの巻， pp.188-197, 日報 (1995)
- 20)プラスチックごみ最適処理技術研究会：プラスチックごみの減量化とリサイクル， pp.22-114, 日報 (1995)
- 21)飯島林蔵：マテリアルリサイクル， プラスチックス， vol.47, No.7, pp.16-22 (1996)
- 22)廃棄物学会編：廃棄物ハンドブック， pp.157-203, 571-576, 525-528, オーム社， (1996)
- 23)若倉正英， 足立文雄：災害の研究， vol.26, pp.274-287 (1995)
- 24)榎本兵治：エネルギー・資源， vol.16, No.2, pp.161-164 (1995)
- 25)若倉正英， 足立文雄：エネルギー有効利用技術事業報告書， 神奈川県工業試験所 (1985-1987)
- 26)山崎仲道：エネルギー・資源， vol.16, No.2, pp.187-194 (1995)
- 27)T.Piccinno, et al.：Weste Manage., vol.11, p.125 (1991)
- 28)J.H.Ollver, et al.： Environ.Sci.Technol., vol.27, p.1650 (1993)

- 29) M.A. Dubois, et al. : Environ. Technol., vol.14, p.195 (1993)
- 30) 榎本兵治 他 : 廃棄物学会論文誌, vol.6, No.1, pp.16-22 (1995)
- 31) 有機廃棄物の資源化ー水熱プロセスの利用ー, 公開シンポジウム予稿集, pp.94-97 (1996)
- 32) 斎藤安俊 : 熱分析の基礎, 共立出版 (1990)
- 33) 奥野敏 : 廃プラスチック処理とエネルギー利用, 省エネルギー, pp.32-33 (1992)
- 34) 荒木峻 : ガスクロマトグラフィー, 東京化学同人 (1981)
- 35) 神奈川県工業試験所 : 先端材料技術セミナー資料 (1994)
- 36) 平野四蔵 : 無機応用比色分析 4, pp.458-468, 共立出版 (1975)
- 37) 泉美治 他 : 機器分析のてびき, pp.69-80, 化学同人 (1986)
- 38) M.E. Bednas : Journal of Applied Polymer Science, vol.26, pp.277-289 (1981)
- 39) 東京消防庁消防科学研究所 : 火と煙と有毒ガス, p.129 東京連合防火協会東京法令出版 (1986)
- 40) 安原昭夫 : 燃焼・熱分解と化学物質, pp.54-130, 公害対策技術同友会 (1991)
- 41) 神戸博太郎 : 高分子の熱分解と耐熱性, pp.217-249, 倍風館 (1974)
- 42) 9586 の化学商品, p.576, 化学工業日報社 (1986)
- 43) H. Hart 著, 秋葉欣哉, 奥彬共訳 : ハート 基礎有機化学, p.247, 倍風館 (1992)
- 44) 尚昌華 : 横浜国立大学工学研究科物質工学専攻修士論文 (1995)
- 45) S. Imamura : Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, vol.24, pp.75-80 (1985)
- 46) 日産化学工業 : Polyfile, vol.33, No.391, p.41 (1996)
- 47) 日本化学会偏 : 化学便覧 基礎編 I, p.184, 丸善 (1984)