

塩化ビニル樹脂用ダイオキシン類抑制剤の開発

Development of a Dioxin Inhibitor for Polyvinyl Chloride Resin

井本 泰造* 宮内 修平** 奥村 俊彦***
 Taizo Imoto Shuhei Miyauchi Toshihiko Okumura
 原田 齋**** 赤松 保行*****
 Itsuki Harada Yasuyuki Akamatsu

(2003年7月14日 受理)

New polyvinyl chloride(PVC) resin has been developed for reducing dioxins during incineration of PVC. It is already known that hydrogen chloride produced during PVC combustion is stabilized by alkali materials and its concentration was reduced. The alkali materials as the dioxin inhibitor has been added to PVC resin. This process is as follows:

- (1) The alkali materials were crushed with a wet grinder to fine particles whose sizes were about 1.3 μm .
- (2) The surfaces of the particles were treated by chemicals to prevent PVC resin from being dechlorinated and colored.
- (3) The fine alkali materials were thoroughly mixed into PVC resin.

Dioxin inhibition tests performed using a tilt-type electrical tube furnace indicated that dioxin toxicity equivalent quantities in exhaust gas were substantially reduced by the fine alkali materials to PVC resin.

キーワード：ダイオキシン類，塩化水素，塩化ビニル樹脂，焼却処理，アルカリ材，微粒化

1. はじめに

塩化ビニル樹脂は，他のプラスチックと比較し，安価かつ優れた性能を持つため，電線の被覆，水道管，バケツ，窓枠，車の泥よけ，床材，柵，屋外用遊具など様々なところで年間200万トン強と大量に生産・消費されている。しかし，塩化ビニル樹脂には塩素が含まれるため，スクラップとして焼却処理される過程でダイオキシン類を発生する恐れがあるので，材料として耐候性・耐薬品性・低価格等の優れた特性を持って

いるにもかかわらず，社会的に敬遠されている。したがって，塩化ビニル樹脂の焼却においてダイオキシン類を抑制する添加剤が安価に市場に提供されれば，社会的にも経済的にも大きく貢献できる。

また，従来から塩化ビニル樹脂にアルカリ材を添加することで，塩化ビニル樹脂燃焼時に発生する塩化水素を固定化し，燃焼排ガス中の塩化水素濃度が低下することがわかっている。また，塩化水素濃度とダイオキシン類生成の間に相関があることも知られている。しかし，これらの反応は固体反応であり，アルカリ材の表面積そのものが塩化水素固定化にも大きく影響するため，表面積を大きくすることが固定化に有利に働くことは当然と考えられる。

そこで，アルカリ材表面積を大きくするため湿式粉碎機によりアルカリ材を微粉碎し，薬剤で表面処理を行なった後塩化ビニル樹脂に練り込むことで，ダイオ

* システム技術部 環境・エネルギーグループ
 ** 業務推進部 技術支援センター
 *** 生産技術部 プラスチック技術グループ
 **** 住吉金属株式会社
 ***** 用瀬電機株式会社

キシソ類抑制効果をもたせた塩化ビニル樹脂を試作し、ダイオキシソ類発生抑制を検証するために、傾斜型電気管状炉で燃焼試験を行なった。その結果、微粉碎されたアルカリ材(1.3 μ m)を塩化ビニル樹脂に添加することで、排ガス中のダイオキシソ類毒性当量が大幅に低減される結果を得た。

2. ダイオキシソ類抑制塩化ビニル樹脂

ダイオキシソ類と称されているものは、一般にはポリ塩化ジベンゾパラダイオキシソ、ポリ塩化ジベンゾフランとコプラナPCBであり、前の2者は平面構造を持つ芳香族有機化合物である。化学構造は、2個のベンゼン環が2あるいは1つの酸素原子で結合される構造であり、1~4位と6~9位の水素が塩素と置換したものであり、223種類の異性体が存在する。燃焼において、塩素源と炭素源が空気中で燃やされることによりダイオキシソ類は生成する。したがって、塩素源がなければダイオキシソ類は生成しない。また、排ガス中の塩化水素濃度とダイオキシソ類の関係には相関があり、塩化水素濃度が低くなるとダイオキシソ類濃度も低くなる。そこで、塩化ビニル樹脂の燃焼によって発生する排ガス中塩化水素をアルカリ材(Mg, Caが主成分の化合物)により塩化物として固定化することで、排ガス中の塩化水素濃度を低減させ、ダイオキシソ類生成の抑制を試みた。

塩化ビニル樹脂の熱分解により発生する塩化水素を捕捉するには、脱離瞬時の塩化水素近傍にアルカリ材があることが望ましい。そこで、アルカリ材を直接塩化ビニル樹脂に練りこむことにしたが、塩化ビニル樹脂中の塩素がアルカリ材により脱塩され、着色及び特性に悪影響を与える。一方、アルカリ材と塩化水素との反応性を考えると、粒径が小さいほうが表面積が大きくなり有利である。これらのことから、アルカリ材を湿式粉碎機により1 μ m程度に微粉碎すると同時に、塩化ビニル樹脂の脱塩を抑えるために、アルカリ材表面を薬剤で処理した¹⁾。このアルカリ材を塩化ビニル樹脂に練りこむことで、ダイオキシソ類抑制塩化ビニル樹脂とした。

表1 ダイオキシソ類抑制塩化ビニル樹脂配合割合
Composition of PVC and dioxin inhibitor

	PVC	可塑剤	アルカリ材	薬剤	薬剤B
No.1	100部	70部	0部	0部	0部
No.2	100部	70部	75部	2.25部	0部
No.3	100部	70部	100部	3部	0部
No.4	100部	70部	150部	4.5部	0部
No.5	100部	70部	100部	6部	3部

ここで、表1に示す配合で試料を作製し、ダイオキシソ類抑制塩化ビニル樹脂の特性試験¹⁾(比重(JIS K 7112-A)、硬さ(JIS K 7215)、引張試験(JIS K 6723))を行った結果を表2示す。

表2 特性試験結果

Characteristic examination result of trial production PVC sheet

	比重	硬さ	引張強度(MPa)	破断伸び(%)
No.1	1.21	HDA77	14.7	206.4
No.2	1.41	HDA83	9.6	185.6
No.3	1.46	HDA88	8.3	132.9
No.4	1.55	HDA92	8	63.3
No.5	—	—	8.8	141.8

表2よりアルカリ材添加割合が増すほど、比重・硬さは大きく、引張強度・破断伸びは小さくなる結果となった。また、薬剤Bを添加したNo.5は、脱塩による着色をある程度抑えることができた。

ダイオキシソ類抑制塩化ビニル樹脂の用途展開に関しては、塩化ビニル樹脂を用いた製品の評価基準の一つに、「軟質塩ビコンパウンド」(JIS K 6723)があり、この規格は用途として電線被覆およびホース等を想定したものである。その中で引張特性および耐熱性に関する基準値を設けているが、現状ではその基準値を満たしていない。したがって、現状の特性に見合う何か他の用途展開を考える必要がある。用途展開の方向性を示す一例として、PVCビニルレザーが挙げられる。

表3 ビニルレザーの代用的物性値
Physical properties of vinyl leather

	車両	かばん	靴	家具	No.5
表面層の構造	非発泡	発泡	発泡	発泡	非発泡
基材の種類	メリヤス	平織り	平織り	メリヤス	—
厚さ(mm)	0.91	1	1.5	0.88	1
重量(g/m ²)	912	680	1200	521	—
見かけ比重(g/cm ³)	1	0.69	0.8	0.61	—
引張強度(MPa)	縦	0.83	0.93	2.04	0.5
	横	0.6	0.47	1.36	0.23
破断伸び(%)	縦	33	13	22	31
	横	229	24	25	219
引き裂き強さ(kg)	縦	2.8	1.5	5.7	2.1
	横	3.2	2.1	4.3	1.7
はく離強さ(kg/cm)	1.6	1.1	1.2	0.96	—

表3に代表的なビニルレザー製品の用途別物性値²⁾を示す。一部の用途においては、引張強度および破断伸びについて現状の性能で確保できているものもあり、ビニルレザーとしての用途展開の可能性があったことがわかった。

次に、ダイオキシソ類抑制塩化ビニル樹脂の、塩化水素抑制率の測定を行った。なお、塩化ビニル樹脂100部に対し、アルカリ材50部でほぼ化学当量となる。

図1に燃焼試験装置の概略図を示す。

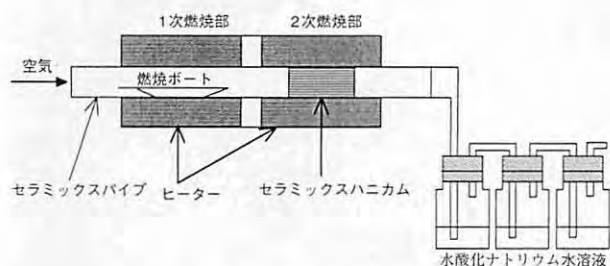


図1 燃焼試験装置の概略図

Schematic diagram of combustion test equipment

試料500mgを一次燃焼部温度350℃、二次燃焼部温度700℃、送風量0.5lit/minとした管状電気炉に入れ、その温度を10分間保った後、25分間で一次燃焼部の温度を700℃とし、30分間燃焼させた。燃焼ガスはバブリング瓶を用いて0.2N水酸化ナトリウム溶液に吸収させた。また、燃焼ポートおよびセラミックスハニカム、セラミックスパイプをイオン交換水で洗浄し、残灰中の塩素濃度測定用の溶液とした。これらの溶液を硝酸で中和した後、沈殿滴定法を用いて硝酸銀で滴定し、試料1g当たりの塩化水素発生量および残灰中の塩化水素換算量を求めた。その結果を表4に示す。

表4 塩化水素抑制率
Hydrogen chloride suppression rate

	塩化水素発生量 mg/g	残灰中塩化水素量 mg/g	抑制率 %
No.1	326.9	1.0	-
No.2	65.3	157.7	70.7
No.3	13.2	190.8	93.5
No.4	4.7	164.7	97.2

この試験結果から得られた塩化水素総量は、表1から計算で求められる塩化水素総量343, 236, 214, 180mg/gの約95%であり、残り約5%は未分解物と考えられ、この結果は妥当な値と考えられる。ここで、抑制率は(残灰中塩化水素量)/(残灰中塩化水素量+塩化水素発生量)として求めた。その結果、アルカリ材添加率が増えるに従い、No.2試料で71%、No.3試料で94%、No.4試料で97%と塩化水素抑制率も増えている。しかし、これ以上添加量を多くしても、塩化水素抑制率はあまり変わらないこと、また、塩化ビニルとしての特性の劣化から、ダイオキシン類抑制試験用塩化ビニルシートのアリカリ材添加割合は150部を最大とした。

3. ダイオキシン類抑制試験

(1) 試料作製

本研究ではアルカリ材のダイオキシン類発生抑制効果を調べるため、表5に示す成分を調整したRDF(固形燃料)を作製した³⁾。これは都市ごみの乾物性状を模擬したものである。RDFの基本組成は紙、木材、小麦粉、プラスチックで構成し、可能な限り塩素および銅を含まない材料を選定した。紙は酸素漂白紙、木材は梱包材用米松、小麦粉は無塩小麦粉、プラスチックはバージンPE樹脂の各粉末とし、これらの材料にアルカリ材の配合量を変えた塩化ビニル樹脂を加えた。原材料は、成分の均一性を高めるためにロータリカッターにより、紙を1.0mm以下、木材を1.5mm以下に微粉碎し、小麦粉、PEおよび1.0mm以下に微粉碎したアルカリ材添加塩化ビニル樹脂を加え混合攪拌した後、含水率が10%になるように蒸留水を加え、均一に混合した。RDFへの成形は、リングダイ式成形機により、φ11mmのRDFを作製した。また、燃焼試験には、RDFを再粉碎した後、ポリエチレンをラミネートした紙袋に5.0g秤量し、シーラーで封じたものを試料とした。

表5 RDF組成割合
RDF composition rate

	RDF1		RDF2		RDF3	
	Blank		アルカリ材 75部		アルカリ材 150部	
紙(無漂白紙)	38		35		32	
厨芥(小麦粉)	15		15		15	
木(Cl free)	20		20		20	
PE	20		20		20	
PVC	4	7	4	10	4	13
可塑剤	2.8		2.8			
アルカリ材	—		3			
薬剤	—		0.09		0.18	

(2) 試験炉

試作炉(傾斜型電気管状炉)全景を図2に示す。設計は、廃棄物焼却施設の構造・維持管理基準で示されている燃焼温度800℃以上、燃焼排ガス滞留時間2秒以上、CO濃度100ppm以下で燃焼できることを前提に進めた。試作炉の燃焼管にはムライトチューブ(内径135mm×1000mm)を4本つなぎ合わせ全体の長さを4mとし、ムライトチューブを外周から管状ヒーターで外部加熱することで実炉の温度場を模擬できる形式とした。炉は一次、二次燃焼部に分け、また燃焼ガスが逆流して炉入口から系外に流出しないように約12度の傾斜をつけて設置し、試料投入位置は入口側か

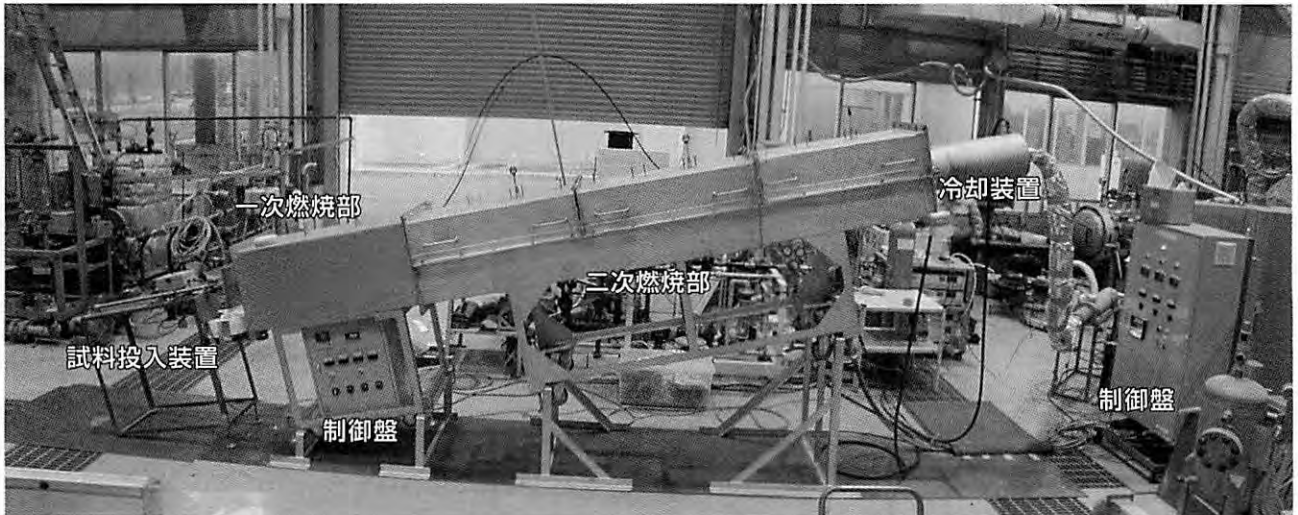


図2 試験炉全景
Panoramic view of test furnace

ら約40cmの箇所とした。

二次燃焼部は燃焼排ガスの混合を良くし、完全燃焼(CO濃度100ppm以下)させるため図3に示す燃焼促進用バッフルを設置した。燃焼促進用バッフルAおよびBをあわせて26枚使用し、通過断面積はいずれも円筒断面積の1/10程度としているので、バッフル通過時に燃焼ガス速度が約10倍と速くなり十分な混合が可能となっている。一次および二次燃焼部の有効容積は約8.6ℓおよび34ℓとなっている。ここで、試料RDF1のブランクについて空気比2で焼却処理した場合、必要空気量は $8.3\text{m}^3\text{N/kg}$ 、排ガス量は $8.8\text{m}^3\text{N/kg}$ ($38\text{m}^3\text{N/kg}$ at 900°C)となり、一次、二次燃焼部をあわせた燃焼ガス滞留時間は約4秒であり、試験条件として十分な滞留時間である。また、そのときの排ガス中の塩化水素濃度は $1750\text{mg/m}^3\text{N}$ となる。

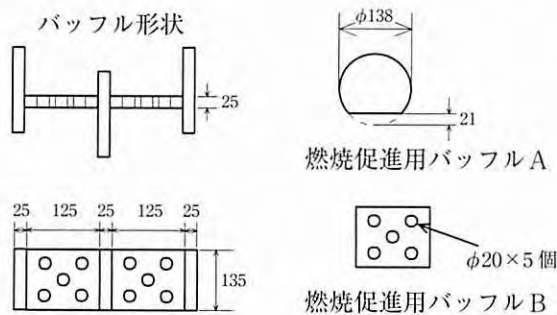


図3 燃焼促進用バッフル形状
Baffle shape to facilitate combustion

(3) ダイオキシン類抑制燃焼試験

①試験方法

試験は、炉をヒーターで 850°C に昇温した後、炉内

に試料を25秒間隔で投入し(720g/h)、排ガス酸素濃度が約12%となるように排気ファンを調整した。約1時間後、投入された試料が定常的に燃焼していることを確認し、ダイオキシン類等の測定を開始した。図4に試験装置の概略図および温度測定位置、排ガス測定位置を示す。排ガス中 O_2 ・CO濃度、および各温度はデータロガーに記録した。ダイオキシン類のサンプリング・分析は外部に委託した。

ダイオキシン類の再合成(デノボ合成)を避けるため、炉出口にて排ガスの急冷を行なう冷却装置を取りつけた。しかし、排ガス冷却装置で冷水を使用した場合、排ガス冷却装置内の壁面温度は 50°C 前後となって、排ガス中の水蒸気が結露し、ここに塩化水素が吸収され(塩酸が生じる)、排ガス中の正確な塩化水素濃度を計測できないことがわかった。そこで、冷却を冷水から温水(約 80°C)に変更し、また配管・測定部を保温し測定口付近の温度が 100°C 前後となるようにし、排ガス中の水分の結露(塩酸の凝結温度： 72°C)を防

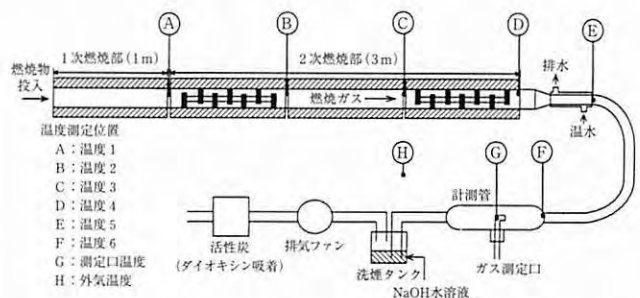


図4 試験装置概略図および温度・排ガス測定位置
Schematic diagram of test equipment and temperature and exhaust gas measurement position

いだ。さらに、ダイオキシン類の量そのものは、基本的に少ないものであるため、炉内のコンタミが測定結果に大きな影響を与える恐れがある。そこで、各試験が終了するごとに管状炉内、冷却部分および配管等の清掃を行なうとともにバッフルを全て交換した。

②試験結果

図5にRUN1(アルカリ材無添加)での経過時間における燃焼状態(温度・排ガス濃度)を、図6にアルカリ材配合量とダイオキシン類毒性当量および塩化水素濃度との関係を示す。

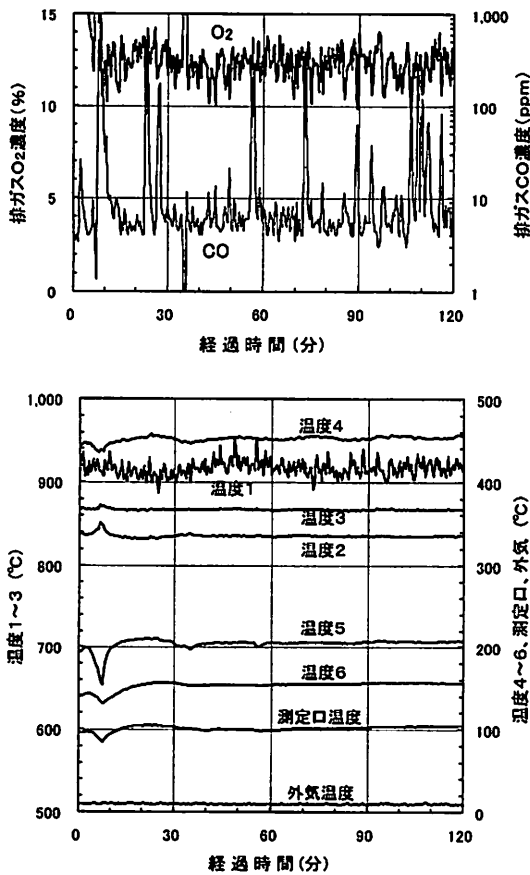


図5 燃焼状態(RUN1)
Combustion state (RUN1)

図5のRUN1の各測定点における燃焼状態において、酸素濃度は12%前後であり、一酸化炭素濃度は8ppmをベースに数100ppmのピークが出ている。これは試料を25秒間隔で投入しているため若干のバラツキは生じるが、各測定点における温度は安定している。各試験における燃焼状態(測定値の平均値)は、排ガス中酸素濃度11.2~12.5%、一酸化炭素濃度4~26ppm、一次燃焼部出口温度916~954°C、二次燃焼部温度850°C前後、排ガス測定口温度100°Cとなっているため、ダイオキシン類生成に大きな影響を与える変動とはなっていないと考えられる。

試験結果から、アルカリ材配合0, 75, 150部の場合、排ガス中の塩化水素濃度は表2の抑制率から計算すると、1025, 387, 31mg/m³Nとなるが、実測値は1205, 385, 50mg/m³Nとなっており、排ガス中の塩化水素濃度については計算値と実測値は大きく変わらない。

また、それぞれのダイオキシン類毒性当量は1.6 ng-TEQ/m³N, 0.19ng-TEQ/m³N, 0.0015ng-TEQ/m³Nとなっており、アルカリ材の添加によりダイオキシン類の生成が大きく抑制されることが検証された。飛灰中の銅による触媒効果により、銅濃度がダイオキシン類生成に大きく関与する⁴⁾ことから、焼却灰の分析を行った結果、銅濃度は50~100mg/kgであり、本実験においてダイオキシン類生成に対する銅の影響は少ないものと思われる。

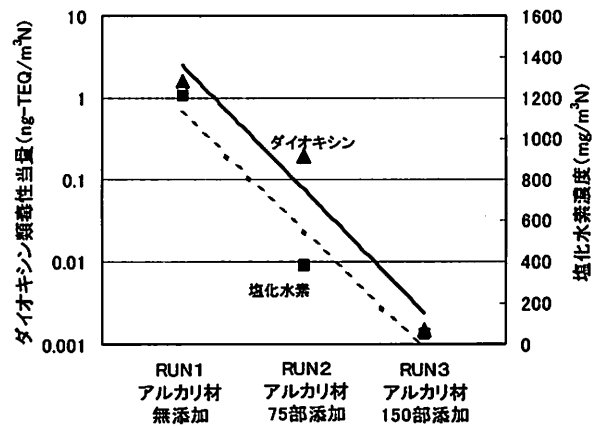


図6 アルカリ材配合量とダイオキシン類毒性当量および塩化水素濃度との関係

Variation of dioxin toxicity equivalent quantity and hydrogen chloride concentration with alkali material mixture

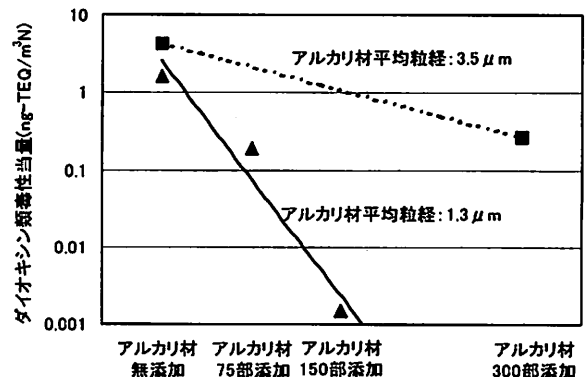


図7 アルカリ材粒径の違いによるダイオキシン類毒性当量

Dioxin toxicity equivalent quantity in relation to particle size of alkali materials

また、図7にアルカリ材粒径の違いによるダイオキシン類毒性当量を示す。これより、アルカリ材の粒径が $3.5\mu\text{m}$ で300部配合した場合、ダイオキシン類毒性当量は $0.27\text{ng-TEQ}/\text{m}^3\text{N}$ であった⁵⁾のに対し、今回使用した $1.3\mu\text{m}$ は粒径が小さく表面積が大きくなったため、75部配合した場合に $3.5\mu\text{m}$ の300部配合の場合と同等の抑制効果が得られており、添加量を少なくしても良好な抑制効果が得られることがわかった。さらに、ダイオキシン類と塩化水素の関係は、塩化水素濃度の低下により、ダイオキシン類生成は大きく低減されることがわかった。

4. まとめ

塩化ビニル樹脂用ダイオキシン類抑制剤の開発を行ない、燃焼試験によるダイオキシン類抑制効果の検証を行った結果、以下の成果が得られた。

アルカリ材を湿式粉碎機により $1\mu\text{m}$ 程度に微粉碎すると同時に、表面を薬剤で処理することで、アルカリ剤を直接塩化ビニル樹脂に練りこんでも、脱塩による着色をある程度抑えることが出来、練り込みによる特性の低下は見られるが、現状の性能では、ビニルレザーへの用途展開の可能性があるとわかった。

RDF中の塩化ビニル樹脂100部に対してアルカリ材を150部添加にすることで、ダイオキシン類毒性当量は大幅に低減され、アルカリ材添加による抑制効果が検証された。また、ダイオキシン類と塩化水素の関係は、塩化水素濃度の低下により、ダイオキシン類毒性当量は大きく低減されることがわかった。

アルカリ材を微粉碎し表面積を大きくすることで、ダイオキシン類抑制効果が高くなり、添加量を少なくしても良好な抑制効果があることがわかった。

謝 辞

本研究は、平成13年度即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業「ダイオキシン類発生抑制塩化ビニル樹脂の実用化技術の開発」の一環として、当研究所をはじめ立命館大学、用瀬電機(株)、住吉金属(株)、大貴工業(株)が実施したものである。また、管理法人として研究の取りまとめに努力された学校法人立命館および研究を推進するにあたり協力・助言をいただいた総括研究代表者立命館大学工学部教授吉原福全氏、立命館大学エコ・テクノロジー研究センター長平岡正勝氏をはじめ関係各位に感謝の意を表します。さらに、ダイオキシン類の分析について、大阪府立環境情報センター服部幸和氏以下多くの方々にお世話になったことに謝意を表します。

参考文献

- 1) 平成13年度即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業 ダイオキシン類発生抑制塩化ビニル樹脂の実用化技術の開発 成果報告書 (2003)
- 2) 化学便覧応用化学編第5版, 日本化学会編集, II-464, 丸善 (1995)
- 3) 平成12年度 新エネルギー・産業技術総合開発機構共同研究 環境負荷抑制対策対応廃棄物エネルギー利用促進研究 成果報告書 (2002)
- 4) 平岡正勝, 岡島重信: ダイオキシン類削減対策の手引き, 118, 環境新聞社 (1998)
- 5) 井本泰造, 宮内修平他: 大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, 126 (2002)