

## 2-9 PVC の熱処理におけるダイオキシン類の生成挙動

○柴田悦郎、山本 暁、葛西栄輝、中村 崇（東北大・素材工学研究所）

PVC と CuO の混合試料を用い、密封系内での熱処理過程におけるダイオキシン類の生成、分解および再合成挙動について検討した。その結果、300°C においては保持時間 50h 付近で PCDD/Fs の生成量のピークが見られた。高温（700、900°C）保持後の水冷と徐冷（100°C/h）後では PCDD/Fs 生成量にほとんど差が見られなかった。また、200°C では保持時間が長時間（192h）では短い場合（96h）に比べて数百倍の PCCDD/Fs が生成した。

### 1. 緒言

廃プラスチックの年間総排出量は約 900 万トンでそのうち約 55% が一般廃棄物、残りが産業廃棄物である。廃プラスチックをプラスチックとして再び使用することをマテリアルリサイクル、原料に戻して再びプラスチックに加工して利用することをケミカルリサイクル、燃焼させてエネルギーを得る方法をサーマルリサイクルと言う。これらの処理方法の比率はマテリアルリサイクルとケミカルリサイクル合わせて 11%、サーマルリサイクルは 14%、その他焼却処理が 37%、埋め立て処理が 38% である。廃プラスチックのうち PVC は 10% 以下と推定されるが、塩素を含有しているためサーマルリサイクルの際には前処理として脱塩素化を施す必要がある。しかし、現在はまだ実用化への移行段階である。また、一般および産業廃棄物焼却炉での PVC の焼却処理においては塩化水素や塩素ガスが発生するため廃棄物焼却時には必ず存在し触媒となる銅の存在下でのダイオキシンの生成が問題視されている。PVC の焼却処理等の燃焼プロセスにおけるダイオキシン類の排出抑制のためには、高温下でのダイオキシン類の生成抑制と分解促進が必要である。本研究では、そのための基礎的データ取得を目的として、PVC と CuO の混合試料を用い、密封系内での熱処理過程におけるダイオキシン類の生成、分解および再合成挙動について検討した。

### 2. 実験方法

重量比が 1 : 6 の PVC と CuO の粉状試薬を乳鉢で混合した後、内容積約 30cm<sup>3</sup> の石英製アンプルへ真空封入し、熱処理温度 200°C ではオイルバス内で、300°C 以上では電気抵抗炉内でそれぞれ所定時間保持した。冷却後、アンプル内の試料および内壁の洗浄液についてダイオキシン類量を定量した。Table 1 に実験条件を示す。

Table 1 Experimental conditions.

Temperature (°C)	Retention time (h)	Sample mass (mg)		Way of cooling
		PVC	CuO	
200	12, 96, 192, 288, 480	50	300	under atmosphere
300	12, 36, 48, 60, 96	40	240	under atmosphere
400	2, 6, 12, 24, 36, 72	35	220	under atmosphere
700	2	40	240	in water or furnace
900	2	30	200	in water or furnace

アンプルの冷却方法は 200°C、300°Cおよび 400°Cでは空冷、700°Cおよび 900°Cにおいては、水冷と冷却速度 100°C/hの炉内での徐冷の 2 種類の方法で冷却することにより再合成挙動について検討した。

### 3. 結果および考察

Fig.1 に 300°Cにおける PCDD/Fs の生成量の時間変化を示す。横軸は保持時間、縦軸は PVC1 g 当たり換算したダイオキシン類 (PCDD/Fs) の生成量である。48h の生成量が最も多く、その後減少している。この条件においては長時間反応させることにより、PCDD/Fs の分解速度が生成速度を上回るものと考えられる。

Fig. 2 に 700°Cおよび 900°Cでの熱処理において生成した PCDD/Fs 量を示す。通常、このような高温では、PCDD/Fs は完全に分解するものと考えられているが、熱処理中にアンプルを水に直接落下させる水冷条件下においても PCDD/Fs が検出され、徐冷と比較しても明確な差は認められなかった。水冷のような短い冷却時間内に PCDD/Fs が再合成されている可能性は残っているものの、この結果はこのような高温下においてもある条件下では PCDD/Fs は完全には分解されずに残ることを示唆していると考えられる。

Fig.3 に 200°Cにおける PCDD/Fs の生成量の時間変化を示す。保持時間が 12h、96h と比較的短い場合では PCDD/Fs の生成量は小さく 300°Cの場合とほぼ同程度であるが、192h、288h、480h と長時間では保持時間が短い場合に比べて数百倍の PCDD/Fs が生成していた。192h以降は生成量は時間とともに減少しており、分解反応が進行していることがわかる。PCDD/Fs の同族体の分布を調べると 480h では塩素数の少ないものの比率が大きくなっており、分解反応と同時に脱塩素化反応が進行していることがわかった。

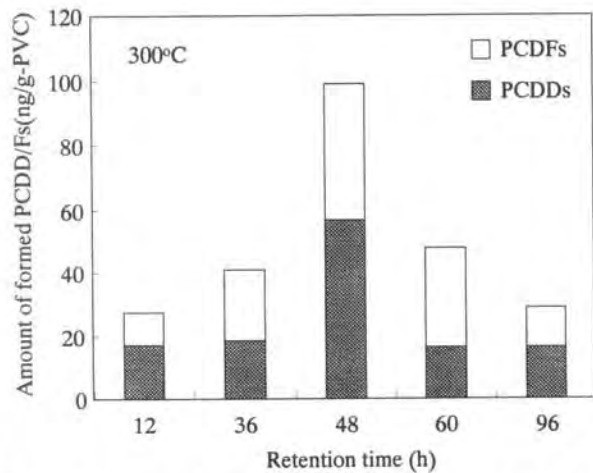


Fig.1 Relation between the amount of PCDD/Fs formation and retention time at 300 °C.

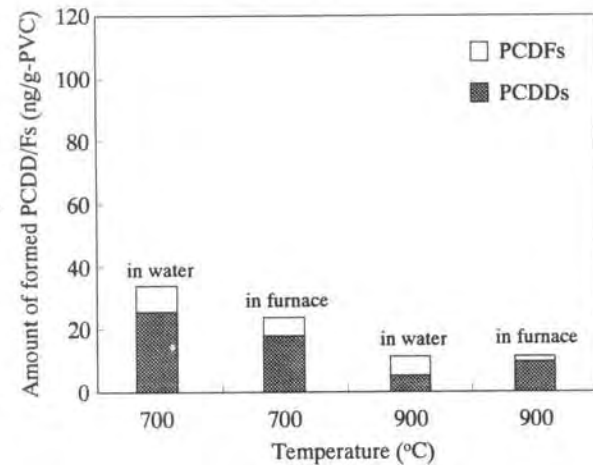


Fig.2 Effect of cooling procedure of sample on the amount of PCDD/Fs at 700 and 900°C.

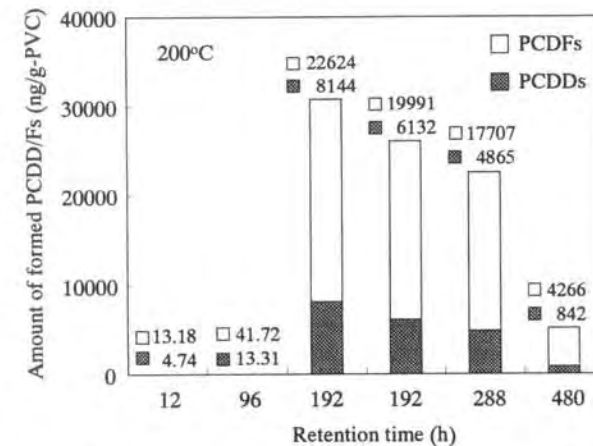


Fig.3 Change in the total amount of PCDD/Fs with retention time at 200°C.