

1-10 廃プラスチック分解回収油中のダイオキシン前駆体の分析

(NTT オートリス) ○石原由美子*、(産総研) 小寺洋一
(高分子分解研・NTT オートリス出向) 黒木健

廃プラスチック分解生成油中に有機塩素化合物が存在すると、分解油の燃焼過程においてダイオキシンが生成する可能性がある。本研究はダイオキシン類の化学構造を考慮してダイオキシン類生成の反応前駆体の可能性をもつ塩素化芳香族の生成条件を分析した。その結果、ポリ塩化ビニル存在下でのポリスチレンの分解反応において、多量の塩素化芳香族が生成することを見出した。さらに、これらの成分の燃焼試験を行ったところ、各種ダイオキシンが生成することを確認した。

1. はじめに

廃プラスチックの油化プラントに関して、分解回収油中にダイオキシン生成の原因物質が生成していれば、プラントの存在そのものの意義が薄れるばかりか、将来のフィードストックリサイクル、燃料リサイクル等の本格的発展をも阻害しかねない。そこで、一般的な廃プラスチック油化プラントの分解反応過程におけるダイオキシン前駆体となり得る有機塩素化合物の生成条件についての理論的反應解析を行った。その結果、TGA によるデータ分析から、有機塩素化合物である塩素化芳香族が 380℃以下の低温分解温度領域において、選択的に生成する可能性のあることがみいだされた。本研究では TGA による理論的分析結果をポリ塩化ビニル存在下のポリスチレンの別途熱分解実験で追証し、さらに塩素化芳香族を含むポリスチレン分解油の燃焼によるダイオキシン類の生成について報告する。

2. 実験

【試料および分解装置】 試料はポリスチレンペレット（大日本インキ製、CR-3500）にポリ塩化ビニル（三井東圧製）を添加させた各種条件下で実験を行った。

装置は石英製フラスコ反応器を用いて反応温度 380～400℃、反応時間 1～2 時間、分解生成物として油状成分を回収した。

【燃焼試験装置】 ダイオキシン類測定のための燃焼試験装置は JIS K7217 に準拠した燃焼試験装置を用いて実施した。

【燃焼条件】 燃焼温度 600℃、酸素濃度 15wt%、燃焼時間 10 分の条件下で燃焼させた。

【分析】 分解生成物中の全塩素濃度は電位差滴定により測定した。また、ダイオキシン類の分析は GC-MS を使用した。

3. 結果と考察

3-1. TGA による反應解析

以前に、黒木ら(1)は可塑化ポリ塩化ビニル(PVC)を熱分解して、2-エチル-1-クロロオクタンが生成することを見出した。これはジオクチルフタレート分解物の末端オレフィンへの塩化水素の付加であり、有機塩素化合物が容易に生成することを確認した。この反応は PVC 存在下のプラスチック類の熱分解油化反応でも生起すると考えられる。

図 1 に PVC、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)の TGA データを示す。PVC は 250℃近辺から分解を始め、その主成分は塩化水素である。また、PS は 350℃を超えると揮発物の生成が始まり、380℃になると多量の揮発物が留出する。PE、PP はこの温度ではまだ熔融状態にあり、揮発物の生成は少量である。この領域での PS の分解生成物はスチレントリマー、ダイマーであり、とくにトリマーの収率が高い(2)。400℃以下ではトリマー(bp390℃、4mmHg)は揮発することが困難なため再分解してダイマーとモノマーになる。ゆえに、低温における PE、PP の熔融ポリマーの反応系において、ダイマー、モノマーのオレフィンに対する塩化水素の付加反応が起こり得る。理論的には塩素化芳香族が選択的に生成する可能性がある。

*Tel. 03-3222-2990, ishihara@nttal.co.jp

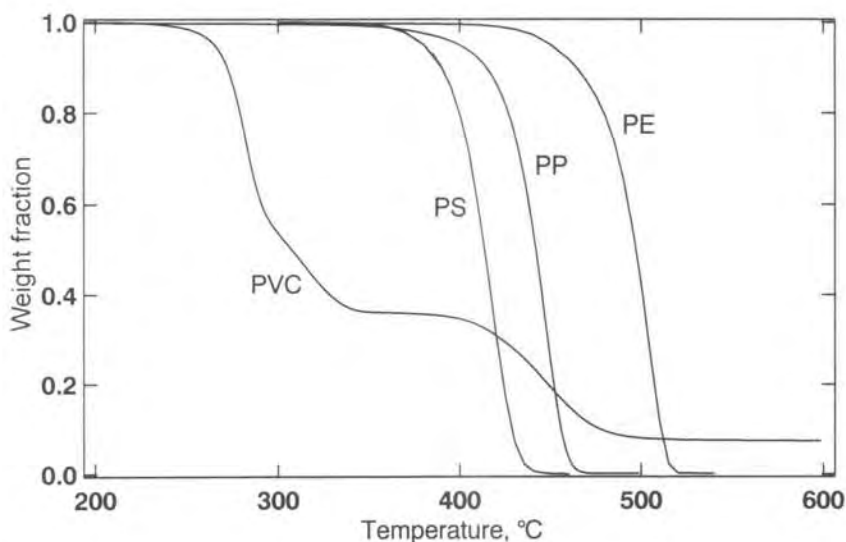


図1 TGA データ

3-2. ポリ塩化ビニル添加ポリスチレン分解油中の全塩素濃度

低温における上記の理論的な反応を確認するために、PSにPVCを添加(各種濃度)した実験を行い、その回収油成分中の全塩素濃度を分析した。結果を表1に示す。PVC濃度を増加させると回収油中の全塩素濃度も増加した。とくにPVC20wt%の場合、4.7%と著しく高い値が観測された。

表1 ポリ塩化ビニル添加ポリスチレン分解油中の全塩素濃度

PS中のPVC添加率 (wt%)	回収油成分中の全塩素濃度 (%)
1	0.7
5	1.9
10	2.5
15	3.2
20	4.7

よって、PVCが混入した廃プラスチックを原料とする油化反応では、その回収油中に塩素化芳香族の生成することが明らかになった。

3-3. 分解回収油の燃焼試験によるダイオキシン類の分析

GC-MSを用いた分解生成物の分析結果を表2に示した。ジベンゾフラン(PCDFs)およびダイオキシン(PCDDs)に分け、その合計をダイオキシン総量として表した。分析値にバラツキがみられるものの、表1に示した塩素化芳香族の燃焼によって、ダイオキシン類の生成することを確認した。

表2 ポリ塩化ビニル添加ポリスチレン分解油の燃焼試験

成分 (ng/g) PVC添加率(wt%)	ダイオキシン類		PCDFs + PCDDs
	ジベンゾフラン(PCDFs)	ダイオキシン(PCDDs)	
1	0.13	0.052	0.18
5	21.0	39.0	60.0
10	14.0	3.9	17.9
15	5.1	4.6	9.7
20	37.0	17.0	54.0

引用文献

- 1) 道祖土勝彦、本橋重康、里見政吉、桐澤誠、黒木健、池村紘、日本大学薬学研究報告、19、1、1979
- 2) Ogawa, T., Kuroki, T., Ide, S. and Ikemura, T., J. Appl. Polym. Sci., 27, 857, 1981