

技術開発報告書概要版

助成事業名称：含塩化ビニル廃材のガス化溶融塩素回収基盤技術の開発（J1504）

助成事業者名：住友金属工業株式会社

1．技術開発担当・照会先

1.1 実用化技術開発担当

	氏名	職名	所属	分担事項
研究責任者	山本 高郁	部長	総合技術研究所 製鉄研究開発部	企画統括
主任研究員	松倉 良徳	主任研究員	総合技術研究所 製鉄研究開発部	実証試験
主任研究員	宇治澤 優	主任研究員	総合技術研究所 製鉄研究開発部	実証試験

1.2 照会先

照会先；住友金属工業株式会社 総合技術研究所 製鉄研究開発部

連絡先；TEL 0479-46-5115

FAX 0479-46-5124

2．技術開発の目的と開発内容

2.1 達成すべき目標

本開発は含塩化ビニル廃材を安全かつ有効にマテリアルケミカルリサイクルする技術を開発するものである。平成13年度は含塩化ビニル廃材の安定ガス化溶融操業を実現するとともにダイオキシン類や重金属類の無害化技術を実証した。また、発生するガスはCO及び水素を主とする高カロリーガスであり高効率発電等への利用可能と評価した。平成14年度は塩酸回収設備を増設して排ガス中の塩化水素（HCl）ガスの塩酸回収試験を行い、その回収効率および品質等の評価を行った。

平成15年度は実用化段階での要求が多いと考えられる住建・土木系の含塩化ビニル廃材を処理対象廃棄物（試験サンプル）とし、無害化の実証および実廃材での回収塩酸品質の評価を実施すると共に、回収塩酸品質に基づく塩ビモノマー原料化阻害不純物の挙動（HClとの分離）をHCl精製設備を用いて検討した。

2.2 実証施設

図1に試験で用いた2t/日規模廃棄物ガス化溶融システムの試験設備フローを示す。廃材中の塩素は炉排ガス中HClガスとなり減温塔で急冷され（ダイオキシン類再合成抑制）、バグフィルターで除塵した後、塩酸として回収される。

図2にHCl精製設備フローを示す。25wt%程度に調整した

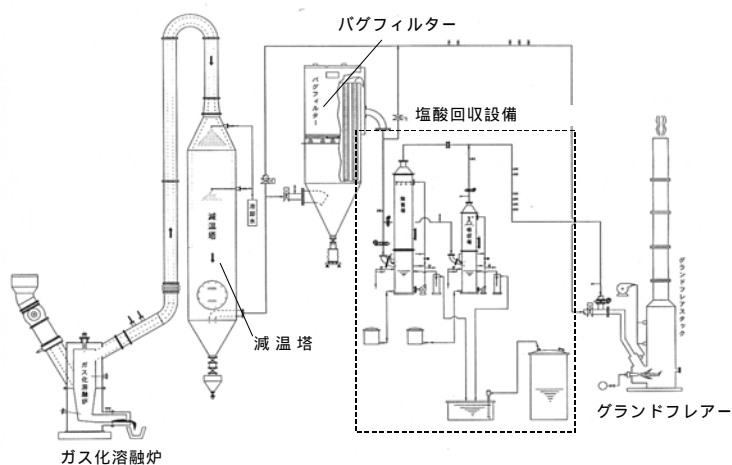


図1 試験設備フロー

サンプル塩酸を所定温度に保持した放散塔に供給し、塔底にHCl-H₂O系の共沸組成に近い組成の塩酸を残し、塔頂から出るHClガスを凝縮器で冷却して水分を分離・除去し、未凝縮のほぼ100%のHClガスを得る。

2.3 試験条件

実施した試験ケースを表1にまとめた。試験サンプルは採取現場の異なる建築系廃材を用い、ダイオキシン類や重金属類の無害化性能および生成ガスや塩素の有効リサイクル性、回収効率を評価すると共に、回収塩酸の品質評価（不純物成分）を行った。また、品質評価に基づき、精製HClの塩ビモノマー原料化阻害因子となる不純物について挙動調査（HCl精製試験）を実施した。

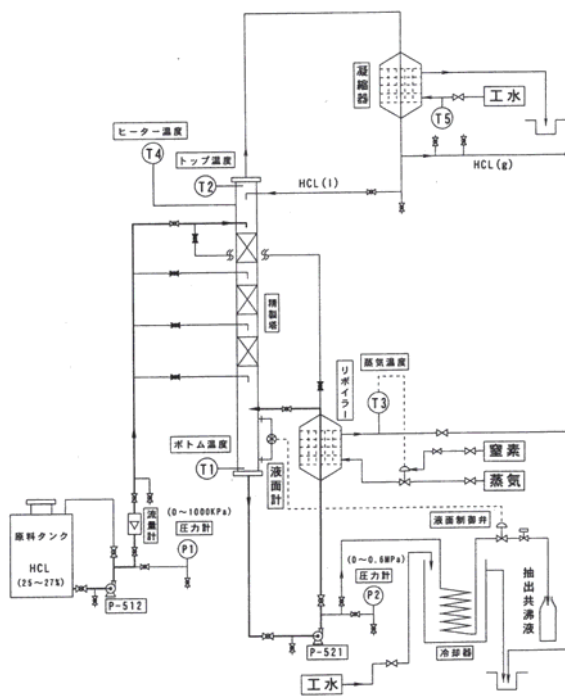


図2 HCl精製試験設備フロー

表1 試験ケース (: 実施)

試験サンプル		A	B	C	D	E	F
処理速度(kg/hr)		70	50	50	50	50	50
減温塔出口ガス温度()		170	170	170	170	200	170
分析項目	無害化性能	ダイオキシン類					
		重金属類					
分析項目	有効リサイクル	生成ガス					
		Cl回収率					
回収塩酸品質							

3. 技術開発の成果

3.1 ガス化溶融炉操業および無害化性能

平成13～14年度と同様に安定したガス化溶融操業を実現することができた。ダイオキシン類は炉頂ガス温度を1100以上に維持し、減温塔で急冷することにより、図3に示すように極めて低いレベルに抑えられた。

また、今回の試験サンプルは不燃分

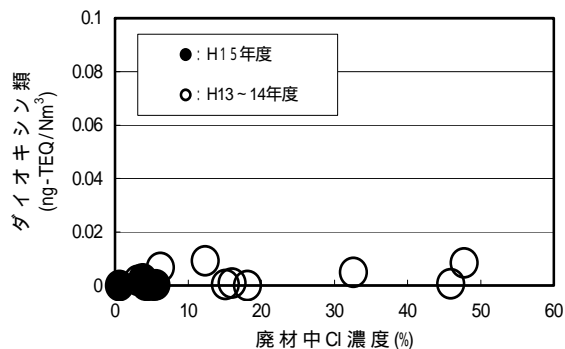


図3 廃材中塩素濃度とダイオキシン

が多いことが特徴であった。廃棄物中の不燃分は熔融スラグとなり炉下部出滓口から排出される。生成スラグ成分は表2に示すように重金属類の含有量も低く、全ての試験サンプルにおいて重金属溶出試験結果も土壤環境基準を満足するものであった。

表2 スラグ成分分析結果（＜付きは分析定量下限以下）

CaO (wt%)	SiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	MgO (wt%)	Zn (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Hg (ppm)	Se (ppm)
24.21	15.32	18.56	0.57	<10	<1	<10	60	<0.01	<50
~	~	~	~	~	~	~	~	~	~
41.66	40.42	46.54	3.03	40	4	40	1950	0.22	

3.2 回収塩酸品質評価

廃材に含まれる塩素は炉内で塩化水素ガスとなり塩酸回収設備で回収された。表3に回収塩酸の成分分析結果を示す。本結果を基に、何れのサンプルでも検知され比較的含有量の多いCa、Zn、定量下限以下であったが塩ビ添加剤として含有が懸念されるSn、Pb等を次項に述べるHCl精製試験の対象不純物とした。

表3 回収塩酸成分分析結果（単位：mg/L、＜付きは分析定量下限以下）

サンプル	A	B	C	D	E	F
Ca	20	16	18	18	0.9	0.8
Zn	0.13	0.14	0.35	0.55	0.13	0.09
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Sn	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50
Pb	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.019
Se	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
フッ素	0.24	0.13	0.16	<0.10	0.18	0.49
りん酸イオン	0.23	0.14	0.18	0.13	0.28	0.26
硫酸イオン	27	46	48	33	36	35

3.3 HCl精製試験

前項の分析結果を基に回収塩酸が25wt%まで濃縮された場合の各不純物濃度を想定し、試薬により所定濃度に調整したサンプルを供給塩酸原液とし、図2に示したHCl精製設備を用いて試験を行い、塔頂からのHClガスおよび塔底の残留塩酸を回収、分析した。分析結果の一例を表4に示す。

表4 HCl精製試験結果（一例）

	HCl	Ca	Sn	Pb	Zn
供給原液	24.5(wt%)	890(mg/L)	75(mg/L)	220(mg/L)	580(mg/L)
塔底残留液	19.9(wt%)	930(mg/L)	76(mg/L)	230(mg/L)	600(mg/L)
塔頂HCl	100(wt%)	0.046 (mg/g-HCl)	0.033 (mg/g-HCl)	<0.07 (mg/g-HCl)	<0.03 (mg/g-HCl)

4.まとめ

4.1 自己評価結果

採取場所の異なる6種の建築系廃材(実廃材)を処理対象物としてガス化溶融試験を行い、何れにおいても安定的にガス化溶融することができ、ダイオキシン類および重金属類に関する無害化性能が実証された。

生成するガスはCOと水素を主要成分とするものであり、50t/日実機規模の実炉では高効率発電への利用が可能な高カロリーガスの製造が見込まれた。

廃材中の不燃成分は溶融スラグ化され、重金属をほとんど含まないスラグとして回収された。重金属溶出試験結果も土壌環境基準を十分に満足するものであった。

廃材中の塩素はHClガスとしてガス化溶融炉から排出され塩酸として回収される。回収塩酸は廃材に混入する塩化ビニル以外の廃棄物や塩化ビニル中の添加剤に由来する不純物を含有するが、放散塔方式のHCl精製設備による分離・除去が可能であると見込まれた。

塩酸腐食抑制のためには減温塔以降の排ガス温度を高く維持することが望ましいが、ダイオキシン再合成抑制の観点からは減温塔出口ガスの制御温度には上限があると考えられる。従来の制御温度170を200(バグフィルター濾布耐熱より)に上げたケースにおいてもダイオキシン類濃度は排出基準以下であった。

4.2 生じた課題

今回試験においてダストへの塩素分配が従来より多い場合が見られた。サンプル中不燃分、特にCa含有率が高かったため、滓化せずにダストとして炉から排出されたCaとHClが反応し、塩化カルシウムとしてバグフィルターで捕集されたものと考えられる。後段の塩酸回収(塩素回収)率を向上させるためには廃材中Ca低減(分別)や投入されたCaの滓化促進等の手段が今後の検討項目の1つと考える。

本開発試験(H13~15年度)において使用したサンプル中塩素濃度は0.6~46%と広範囲であるが、塩素濃度の高いサンプルの方が塩素回収効率が高くなる等の利点が考えられる。したがって、実用化に向けては処理対象廃棄物中の塩素濃度が高いことが望ましい。そこで、塩ビ以外の高濃度含塩素廃材の混合処理等の技術も今後の検討項目の1つと考える。

4.3 廃棄物処理全体へのメリット

本事業の提案技術によれば、各自治体や化学産業事業者等がオンサイトで、現在活用されていない含塩化ビニル廃材をダイオキシン類発生や重金属類溶出などの懸念なく有効にリサイクルできる。また、公害防止効果として、廃プラスチックの単純焼却や埋め立て処理による地球温暖化、ダイオキシン、最終処分場確保等の問題への対策の一環となる。