

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

- 研究課題名・研究番号＝プラスチック含有廃棄物の処理およびリサイクル過程における有害物質の生成特性解析と効率的対策手法の開発（K2028）
- 国庫補助金精算所要額（円）＝72,194,000
- 研究期間＝2006～2008
- 代表研究者名＝川本克也（独立行政法人国立環境研究所）
- 共同研究者名＝野馬幸生（独立行政法人国立環境研究所）、呉畏（独立行政法人国立環境研究所）、安田憲二（独立行政法人国立環境研究所）、渡部真文（独立行政法人国立環境研究所）、富樫圭一（筑波大学）

1. 研究目的

ダイオキシン類に対する排出抑制の一方で、ニトロ PAHs などの排ガス中に有害性の懸念される含窒素有機化合物が増加するという報告がある。また、廃プラスチック類のリサイクルが行われる施設において工程によりこれらの物質を含む多数の物質の生成が想定されるが、実態などは明確になっていない。いずれも温度が重要な因子の一つと考えられることから、本研究では低温から高温に至る各種温度条件で廃プラスチック類から生成可能性のある有機窒素化合物等種々の化学物質を対象に、物質の分析方法および体系的測定方法を開発し、要素実験により温度特性など生成上の諸特性を定量的に明らかにし、さらにガス中の対象物質を高効率触媒の適用などによって適正に低減する技術を開発する。これにより、1) 科学的知見の不十分な有機汚染物質について、的確な測定方法と基礎試験および実プラント調査を通じて詳細を明らかにすること、2) 廃棄物処理および資源循環施設に適合する対策技術を開発することで、適正な物質管理方策を提示することを目的とする。

2. 研究方法

2.1 廃プラスチック含有廃棄物の燃焼時におけるニトロ PAHs の挙動

廃棄物焼却炉におけるニトロ PAHs の挙動研究として、パイロットスケールの実験炉での燃焼試験や実炉での実態調査を行い、ニトロ PAHs の挙動に燃焼温度や排ガス処理が及ぼす影響を明らかにするとともに、ダイオキシン類や PAHs、窒素酸化物の挙動との関連性を探った。また、排ガスや灰媒体に対応した分析法の確立を試みた。

2.2 プラスチックの低・中温域で揮散する化学物質の同定と挙動

粉碎や圧縮形成、ペレット化など低温・中温域の廃プラスチック処理工程で揮散する化学物質を推定するために、各種プラスチックを 70~300℃で加熱し、揮散する化学物質の同定とその熱挙動の把握を試みた。また、これらの化学物質について、ガスクロマトグラフの保持時間、質量分析計のマスマスペクトル、検量線情報を登録した一斉分析用データベースの構築を目指した。

2.3 廃プラスチックリサイクル施設における実態調査

廃プラスチックリサイクル施設における化学物質の揮発の実態を把握するため、圧縮梱包施設 1 施設と RPF (Refused Paper and Plastic Fuel) 製造施設 2 施設で調査を実施し、作業環境試料および排ガス試料を採取、有機窒素化合物や法令対象物質を分析し、揮発する化学物質の種類・量の把握、排ガス処理系統における除去挙動の解明を行った。

2.4 気体試料におけるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の分析法確立と実試料への適用

プラスチック等に汎用されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (以下、BTUV-S) の一種、2-(3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazole (以下、DBHPBT) が化審法第一種特定化学物質に本年度指定されたことから、この物質と国内で使用量の多い BTUV-S 6 物質について、廃プラスチックリサイクル施設における実態を把握するため、ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (以下、GC/HRMS) を用いた測定法の確立し、上記の廃プラスチックリサイクル施設の試料へ適用した。

2.5 施設改修による RPF 製造施設での有害化学物質の挙動変化

脱臭装置及び集塵装置を新たに設置する改修を実施した RPF (Refused Paper and Plastic Fuel) 製造施設において、装置設置による施設内作業環境における有害化学物質レベルの改善状況や脱臭装置による有害化学物質の除去状況を明らかにするため、施設改修前後で作業環境試料や排ガス試料を採取し、有機窒素化合物や法令対象物質を分析し、揮発する有害化学物質の種類・量の把握、作業環境の改善状況、脱臭装置における除去挙動の解明を行った。

2.6 中～高温でのニトロ PAHs 生成・分解の模擬試験

ここでの目的は、焼却施設すなわち 800~1000℃程度の高温での燃焼過程から 200℃弱程度までの排ガスの冷却過程において、多環芳香族化合物 (PAHs) と窒素酸化物との反応によってニトロ化した化合物 (ニトロ PAHs) が生成するとの仮説にもとづき、この生成・分解特性を種々の条件で明らかにすることである。

そこで、図 1 に示す、PAHs 含有ガス調製装置（パーミエータ：ガステック製 PD-230）および加熱反応管装置を中核とした実験装置を用いて実験を行った。すなわち、PAHs モデル化合物として、ピレン、アントラセンおよびナフタレンを用い、こ

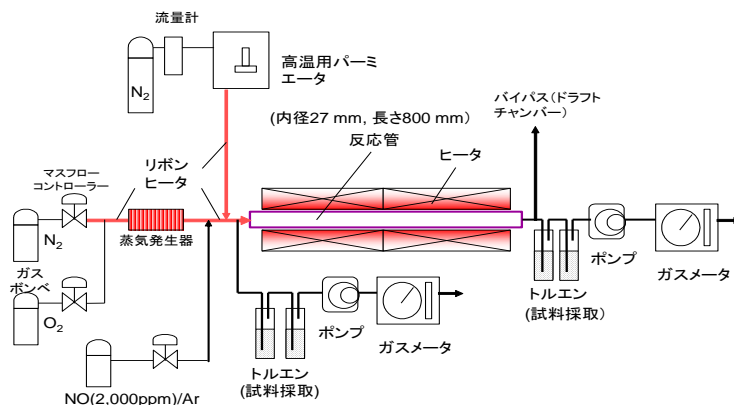


図 1 有機ガスの調整系および加熱反応管からなる実験装置

れをパーミエータ恒温槽内で 130~200℃に加熱することで 100~20,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後の濃度のガスを調製した（キャリアーガス流量 1 l/min）。実験に使用したモデル化合物に関する基本的事項を表 1 に示す。

これに対し、発生源を模擬するため一酸化窒素（NO）含有ガスと混合させ（混合時濃度 150 ppm）、内径 27 mm、長さ 800 mm の石英製反応管に流入させた。反応管の温度を 200~1000℃で変化させ、ガス濃度の測定は主として反応管入口側と出口側でガスをトルエン（ピレン、アントラセン）およびポリウレタン製の Supelpac 20E（ナフタレン）に捕集する方法で行った。また、加熱実験ではガス中に水蒸気が無添加の場合とガス中濃度で約 30% の蒸気を添加した 2 条件において実験を行った。

捕集溶媒については濃縮後、またポリウレタンに捕集したものはジクロロメタンとアセトンで抽出・濃縮

後に GC/MS システムを用いて SIM 法により、PAHs とニトロ PAHs などに関する定量分析を行った。

表 1 モデル化合物の物理化学的性状

IUPAC 名	ピレン	アントラセン	ナフタレン
分子式	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	C_{10}H_8
分子量	202.3	178.2	128.2
比重	1.28	1.25	1.16
融点	156℃	218℃	80℃
沸点	404℃	342℃	218℃

2.7 触媒分解試験

(1) 活性試験

有機窒素化合物の触媒による低減技術の開発のために、触媒開発の指針を得ることを目的として、モデル化合物としてベンゼン及びナフタレン、さらにそれぞれのニトロ化物であるニトロベンゼンやニトロナフタレンを用いることとした。ニトロベンゼンは水に難溶

であるものの、その水溶液は気化するときに、水だけではなくニトロベンゼンごと気化する特性があるため、導入ラインを十分に加熱することができれば定常的に一定濃度でフィードすることが可能である。またナフタレンやニトロナフタレンは水に難溶であるため、水とこれら化合物の両方に対して相溶性の高いアセトンを混合することで水とナフタレンを同時にフィードすることが可能となった。

(2) 触媒分解試験

図2はニトロベンゼン水溶液を窒素キャリアで導入し、300°Cで水蒸気改質活性を比較した結果である。その序

列は $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ISOP} \ll \text{Ni}/\text{CeO}_2 < \text{Rh}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni}+\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Pt}/\text{Ni}+\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ となり、 CeO_2 を含有する触媒が全体的に高い活性を示しており、 CeO_2 の添加により触媒のニトロベンゼン分解活性が向上する可能性が示唆される。この CeO_2 の添加による触媒活性の向上効果は、バイオマスタールの水蒸気改質反応の際にも見られたものであり、 CeO_2 添加触媒に関しては、バイオマスタールの改質活性とニトロベンゼン分解活性との間に一定の相関関係が見られた

(図3)。また、 CeO_2 を含まない触媒が、含む触媒と比較して

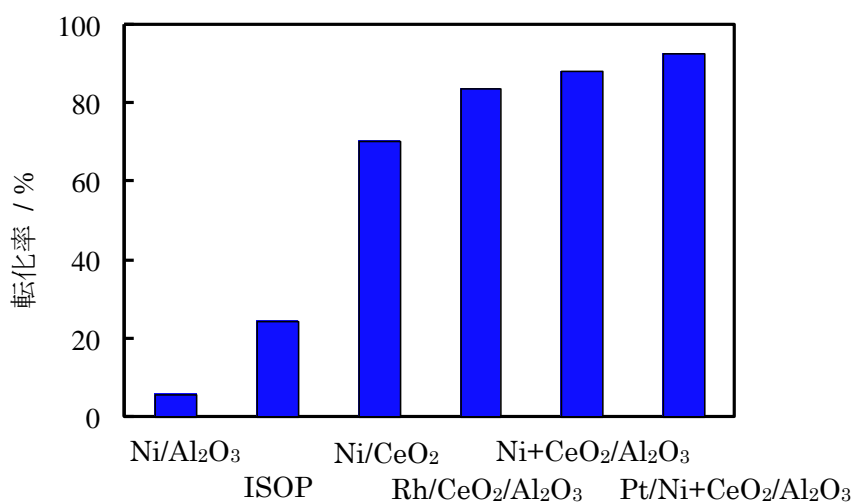


図2 ニトロベンゼン反応活性比較(300°C)

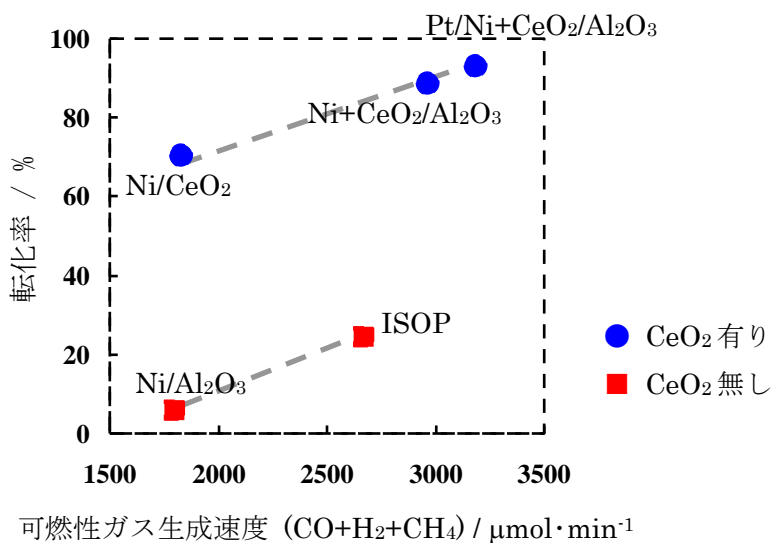


図3 各触媒のバイオマスタールの水蒸気ガス化性能とニトロベンゼン分解除去能の相関

極めて活性が低い理由として、Ni 粒子上で分解されたにもかかわらず CeO₂ がいないために、そのまま炭素として析出してしまう分が多いという可能性が考えられる。バイオマスタールの改質反応で最も高い活性を示した Pt/Ni+CeO₂/Al₂O₃ がニトロベンゼンの分解反応にも最も高い活性を示している。ニトロベンゼンの分解活性は触媒の依存性を大きく受けるが、バイオマスタール改質用触媒活性を参考にして、ニトロベンゼンの分解反応用の触媒を設計できる可能性も示唆している。

次にキャリアを窒素から空気に変え、反応を水蒸気改質反応から燃焼反応に切り替えた際の結果を示す。ナフタレンを反応物とした場合、CeO₂ を含む触媒の燃焼活性が非常に高いということと、Ni/Al₂O₃ と Al₂O₃ の活性を見比べることで Ni がほとんど燃焼活性に寄与しないことが分かった。これに似た傾向は反応物をニトロナフタレンとした時にも見られ、Ni はむしろ燃焼反応を阻害するような挙動に見て取れた。しかし、この度行ったこれらナフタレン、ニトロナフタレンに対する燃焼反応では溶媒中に含まれるアセトンの燃焼熱による影響が無視できず、アセトンの燃焼と連動してナフタレンやニトロナフタレンが反応してしまった可能性が高い。そこでこのアセトンによる影響を無くすためにアセトン無しでも水に溶解するベンゼンやニトロベンゼンを用いて同様に燃焼活性を調べた (図 4)。

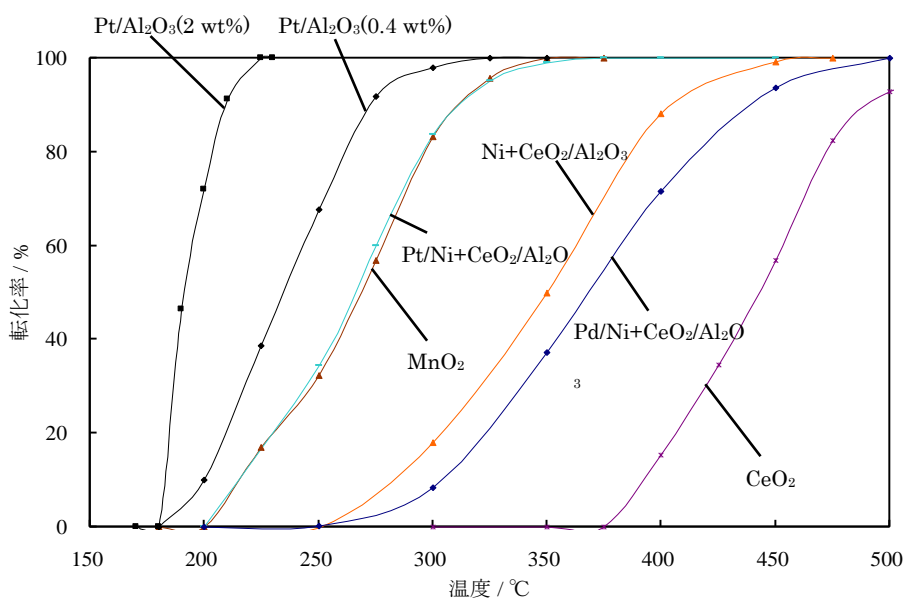


図 4 ベンゼン燃焼反応

反応条件

反応ガス : Benzene/H₂O/Air = 4.3×10⁻⁴/3.7/60 ml/min(ベンゼン 6.8 ppm)

触媒量 : 50 mg 接触時間 : W/F = 0.28 gh/mol 前処理 : なし

3. 結果と考察

3.1 廃プラスチック含有廃棄物の燃焼時におけるニトロ PAHs の挙動

各種カラムクロマトグラフィーによるクリーンアップを実施し GC/HRMS や GC/NCI/MS で定性・定量することで、36 種類のニトロ PAHs を数 ng/g、数 ng/m³N レベ

ルまで測定可能な分析手法を確立し、本研究に活用した。

燃焼実験の結果、一次燃焼温度を高くすると、ニトロ PAHs の生成量が減少した(図 5)。これは PAHs と類似の傾向であったが、生成量にほとんど変化のなかったダイオキシン類や窒素酸化物と異なっていた。つまり、廃棄

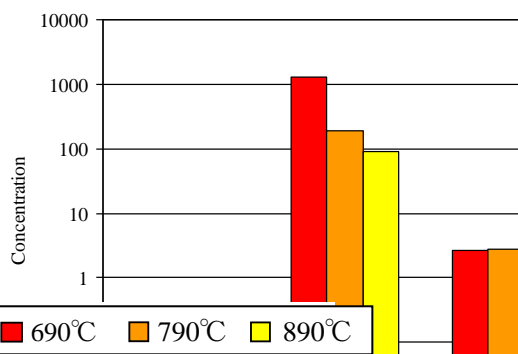


図 5 一次燃焼温度によるキルン出口排ガス中化学物質の濃度変動

物焼却におけるニトロ PAHs の生成は、PAHs によって制御されており、窒素酸化物量の影響を受けないことを実証した。

一次燃焼で生成したニトロ PAHs の大部分は、PAHs やダイオキシン類と同様に二次燃焼によって大きく減少(分解)された。このことは、廃棄物焼却炉からのニトロ PAHs の環境放出削減に関して、二次燃焼が重要であることを意味している。最終排ガスや灰に含まれるニトロ PAHs 量は、投入物中の量より少なくなっており、適切な(例えばダイオキシン類排出削減対策で実施されている)燃焼条件や排ガス処理により、廃棄物焼却炉から放出されるニトロ PAHs 量を低く抑えられることを明らかにした。

実際の廃棄物焼却炉の排ガスを調査した結果、すべての施設から検出されたニトロ PAHs は 1-ニトロナフタレンのみであり、ほとんどの施設から検出されたのは、2-ニトロナフタレン、3-ニトロビフェニル、1-ニトロピレンであり、これら以外のニトロ PAHs はほとんど検出されなかった(表 2)。検出されたニトロ PAHs の濃度はダイオキシン類と同レベルであり、PAHs

表 2 廃棄物焼却炉の最終排ガスにおけるニトロ PAHs、ダイオキシン類、PAHs の濃度

物質名	濃度 (ng/m ³ N 酸素12%換算値)			検出率*
	平均値	最小値	最大値	
1-ニトロナフタレン	2.6	0.17	510	50/50
2-ニトロナフタレン	1.5	0.077	470	49/50
2-ニトロビフェニル	0.45	0.030	60	29/50
3-ニトロビフェニル	0.44	0.030	16	43/50
4-ニトロビフェニル	0.46	0.027	5.8	29/50
3-ニトロジベンゾフラン	1.3	0.13	13	20/50
9-ニトロアントラセン	2.3	0.061	85	23/50
9-ニトロフェナントレン	0.72	0.14	8.1	22/50
3-ニトロフェナントレン	1.9	0.20	22	19/50
3-ニトロフロランテン	1.9	0.050	250	17/50
1-ニトロピレン	5.3	0.15	850	39/50
7-ニトロベンゾ[a]アントラセン	3.6	0.14	72	20/50
6-ニトロクリセン	3.6	0.20	240	18/50
ニトロPAHs (総濃度)	11	0.28	1,700	50/50
PAHs (EPA16種の総濃度)	6,000	330	3,400,000	50/50
ダイオキシン類 (総濃度)	19	0.12	20,000	50/50
ダイオキシン類 (TEQ)	0.19	0.00010	340	50/50

*: 検出検体数/分析検体数

に比べ数桁低い値であった。

実際の廃棄物焼却炉の排ガスから検出されたニトロ PAHs の濃度は、ダイオキシン類と正の相関がみられた(図 6)。このことは、ダイオキシン類の排出削減をすることでニトロ PAHs の排出量も削減できることを意味している。また、ニトロ PAHs の濃度は PAHs の濃度と正の相関が見られるのに対し、窒素酸化物との関係はなかった。このことは、ニトロ PAHs の生成・除去が PAHs と同じ挙動であることを意味している。

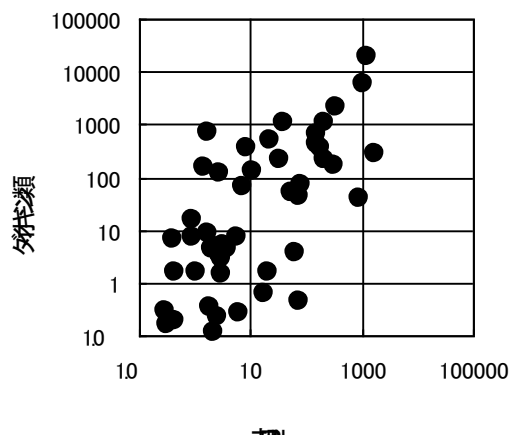


図 6 廃棄物焼却炉の最終排ガスにおけるニトロ PAHs とダイオキシン類との関係
単位は ng/m³N (酸素 12%換算値)

3.2 プラスチックの低・中温域で揮散する化学物質の同定と挙動

8 種類のプラスチックを 70-300℃で加熱したところ、500 以上の有機化学物質が検出された(表 3)。含窒素樹脂からは、揮散した化学物質のうち約半数が有機窒素化合物であったのに対し、不含窒素樹脂 (PE, PP, PS) からは 2 物質のみで添加剤由来と考えられる化合物であった。これらの結果は、プラスチックから発生する化学物質中の窒素原子は、反応ガス中の無機窒素ではなく、樹脂や添加剤由来であることを意味している。

プラスチックを加熱して揮発する化学物質は、添加剤のほか、樹脂の原材料やその不純物、分解物、二次生成物であった。加熱温度を高くすると、揮発する化学物質種類が増加し、揮発量も多くなったが、加熱温度による化学物質の揮発パターンは物質により大きく異なっていた。

プラスチックから揮散した或いは揮散が予想される化学物質約 100 種について、保持時間、マススペクトル、検量線情報を採取し、一斉分析用データベースを構築した。このデータベースを用い、捕集液からの再現性試験を実施したところ、ほとんどの化学物質において分析誤差は 30%以内と良好な結果が得られ、本研究に活用した。

表 3 各種プラスチックを加熱したときに発揮する化学物質の数

樹脂種類	全揮散	DB	^a NR	^a NR
ビニル類	9	3	2	2
アクリル系	0	1	9	9
アクリル系同数	5	0	5	5
アクリル系同数	2	1	1	1
アクリル系同数	8	4	9	9
アクリル系同数	5	1	1	1

揮散値は揮散化合物の数
^a DB: 窒素, NR: 窒素類, NR: 含窒素

3.3 廃プラスチックリサイクル施設における実態調査

廃プラスチックの低温リサイクル工程として、圧縮梱包施設及び RPF 製造施設で実施調査を実施した。有機窒素化合物は検出された物質数が少なく、検出頻度も低い(図 7)。

これは、原材料（廃棄物）中の窒素分が少ないことに起因していると考えられた。

比較的高頻度で検出される物質は、トルエンや低分子のアルデヒド類、n-アルカン類であ

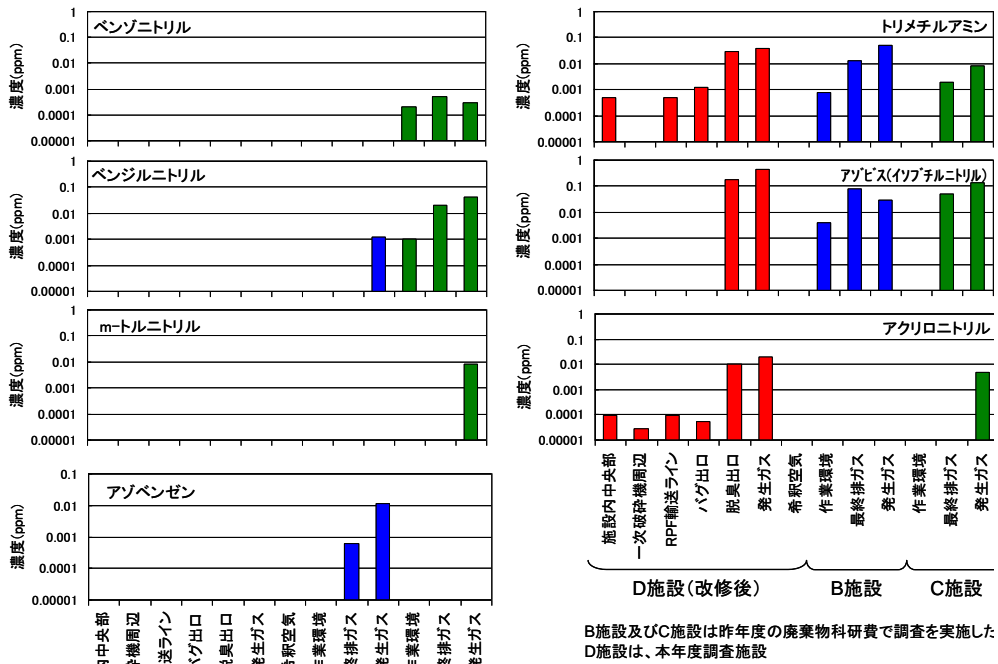


図7 RPF製造施設から検出された有機窒素化合物の比較

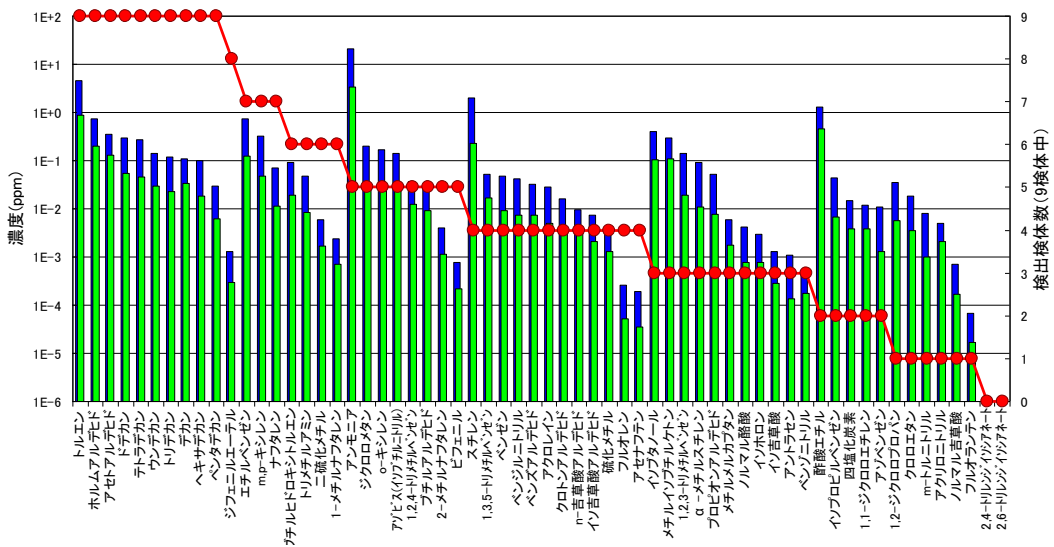


図8 検出された化学物質の検出頻度と最高・平均濃度

分子量の最も小さい-(5-methyl-2-hydroxyphenyl)benzotriazole が検出頻度・濃度とも高くなっていたが、これ以外は施設によって揮発する種類・量が異なっており、原材料（廃棄物）に含まれるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の組成に起因していると考えられた。

3.5 施設改修による RPF 製造施設での有害化学物質の挙動変化

検出された有機窒素化合物は、付着腐敗物由来と考えられるトリメチルアミン、ABS や AS などの原材料であるアクリロニトリル、発泡剤や重合開始剤として使用されるアゾビス(イソブチルニトリル)のみであり、これら以外の窒素系樹脂の低・中温加熱試験時に揮発した中揮発性有機窒素化合物はほとんど検出されなかった。3.3 の施設と比較した場合、付着腐敗物由来と考えられるトリメチルアミンはすべての施設から検出されるのに対し、これ以外の有機窒素化合物は施設により揮発する物質種が異なっていた (図 7)。

工場内の集塵を行うことで、作業環境中のほとんどの化学物質の濃度が減少し、環境が良くなることが示された (図 9)。造粒時発生ガスを湿式の脱臭装置に通すことで、特定悪臭物質はもちろん、多くの化学物質の除去ができることを確認した (図 10)。

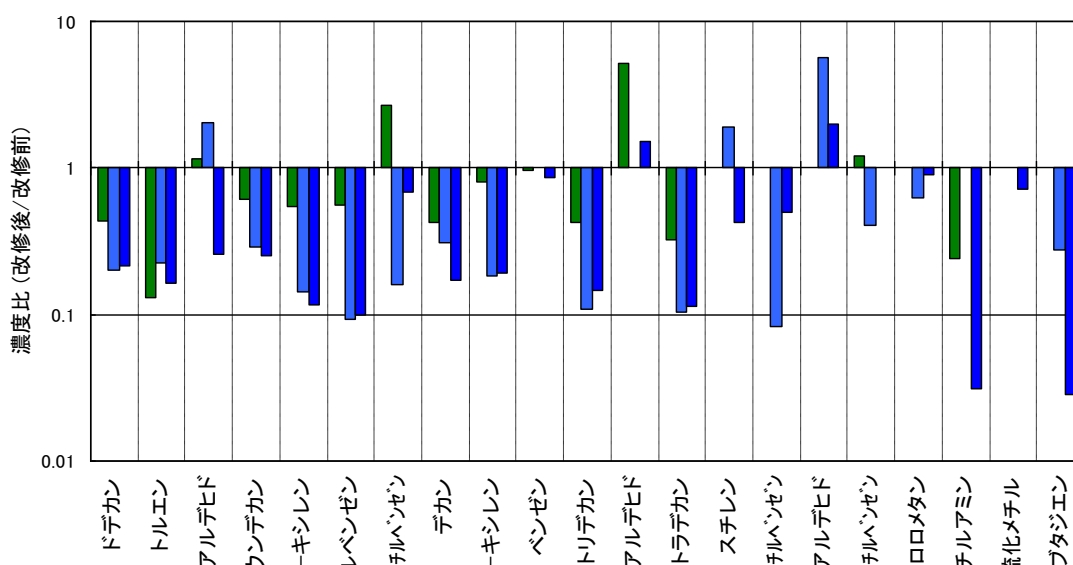


図 10 集塵処理装置設置前後における作業環境中の有害科学物質濃度の変化

3.6 中～高温でのニトロ PAHs 生成・分解の模擬試験

有機成分として用いたピレン、アントラセンおよびナフタレンのパーミエータによる調製ガスは NO を含むキャリアガスと混合することで約 1/3 に希釈される。しかし、とくに

ピレンおよびアントラセンの場合、沸点がかなり高い物質であるため配管系での凝縮を生じやすく、ヒーターにより配管を 150~200°C に加熱することで凝縮を防いだ。

パーミエータ温度が 130°C の条件におけるガス状ピレン、アントラセンおよびナフタレンについて、種々の温度に設定した反応管に投入して得られた管出口での濃度を反応管温度との関係

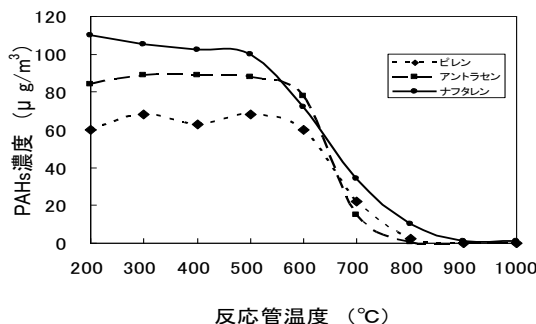


図 11 反応管出口側での各 PAHs 濃度の温度依存性

を図 11 に示す。この結果から、いずれの場合もキャリアーガスが酸素を含む系であるためとくに 700°C 以上になるとかなり分解が進み、900 および 1,000°C では分解率が 99% 以上に達することがわかった。

PAHs モデル物質のガス体を発生させるパーミエータ加熱温度が 130°C の条件では、ニトロ PAHs 生成濃度は低く、分析に使用した四重極 GC/MS では検出下限値以下になることが多かったため、外部委託して高感度 HRGC/HRMS による分析も併せて実施した。分析の結果、ニトロ PAHs として検出されたのは 1-ニトロピレン、9-ニトロアントラセン、1-ニトロナフタレンおよび 2-ニトロナフタレンであり、ジニトロ PAHs を含めて他のニトロ PAHs は不検出であった。9-ニトロアントラセンの分析例を図 12 に示す。

図 12 から明らかなように、ニトロ PAHs として検出された 9-ニトロアントラセン濃度は 0.03 μg/m³ 以下ときわめて低かった。ピレン、ナフタレンについても同様にニトロ PAHs は低濃度であったことから、この条件では四重極 GC/MS による分析はきわめて困難であると判断された。

パーミエータ温度を 200°C に設定して PAHs モデル物質のガス濃度を高くした時のピレン、アントラセンおよびナフタレンの 3 種類の PAHs を用いた加熱実験で検出されたニトロ PAHs 濃度の温度依存性の結果を図 13~図 16 に示す。

1-ニトロピレンの場合は図 13 に示したように、蒸気添加無の条件において加熱温度 500°C で小さなピーク (0.3 μg/m³) が認められるが、その後は

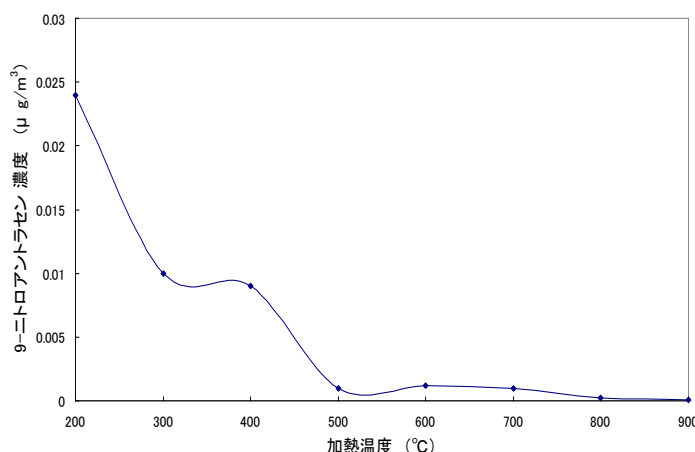


図 12 9-ニトロアントラセン濃度の温度依存性 (パーミエータ温度 130°C)

800℃まで連続的に濃度が減少する。これに対して、蒸気添加有ではピレンが蒸気添加で90%以上が分解されていることもあり、濃度は200℃で最大の0.05 μg/m³となり、その後は加熱温度800℃まで連続的に濃度は減少した。

9-ニトロアントラセンでは図14から明らかなように、蒸気添加無の条件において加熱温度200℃で最大濃度(6.5 μg/m³)を示し、400℃で小さなピーク(2 μg/m³)が認められた後はピレンと同様に900℃まで連続的に濃度が減少していた。蒸気添加有の温度依存性は1-ニトロピレンと同様であり、200℃が最大値(0.08 μg/m³)でその後は900℃まで濃度が連続的に減少していた。

ニトロナフタレンの場合、蒸気添加によるナフタレンの分解率が50%程度とピレンやアントラセンと比べて小さいことから、蒸気添加の有無による温度依存性は異なる挙動を示した。

まず1-ニトロナフタレンは、図15に示したように、水添加無では熱温度200℃で最大濃度(4.5 μg/m³)を示し、400℃と600℃で小さなピークが認められた後は800℃まで連続的に濃度が減少した。水添加有の条件では、1-ニトロナフタレン濃度は水添加無と比べて濃度は低くなるが、温度依存性はほぼ同じで400℃と600℃で小さなピークが認められた。2-ニトロナフタレンにおいても、図16に示したように、1-ニトロナフタレンと同じ温度依存性を示した。

各加熱温度におけるニトロ PAHs の生成

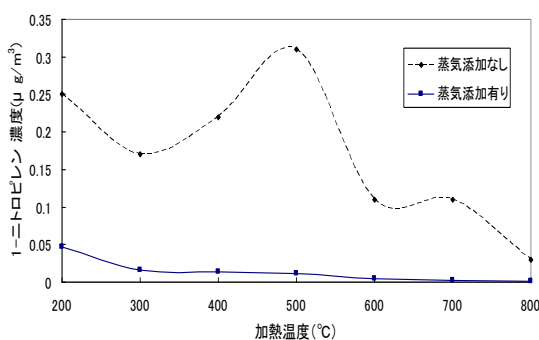


図13 1-ニトロピレンの温度依存性

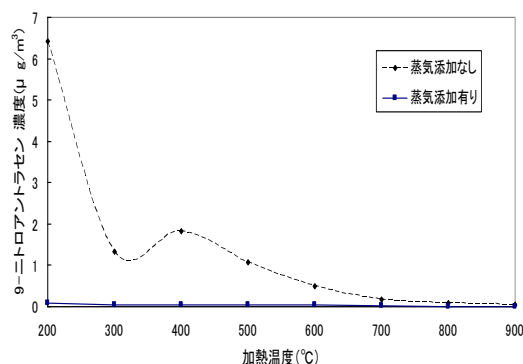


図14 9-ニトロアントラセンの温度依存性

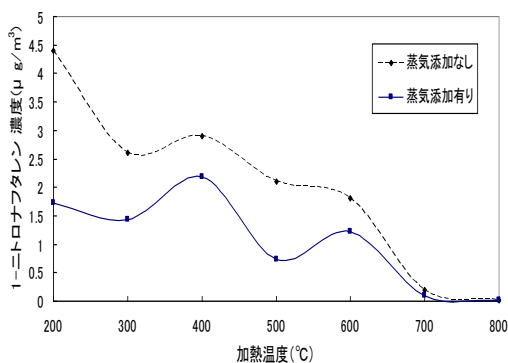


図15 1-ニトロナフタレンの温度依存性

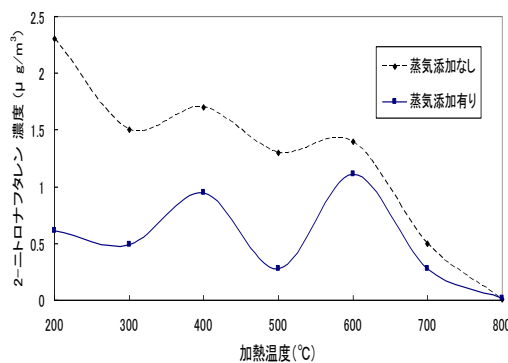


図16 2-ニトロナフタレンの温度依存性

率 (PAH に対するニトロ PAH の生成割合を示す、ニトロ PAH/PAH) を検討した結果、1-ニトロピレンは水添加無で 0.02% 以下、水添加有でも 0.06% 以下と低かった。9-ニトロアントラセンの場合が水添加無の条件で最も高い 0.12% であったが、水添加有では 0.02% 以下であった。比較的ニトロ化物の生成濃度が高かったニトロナフタレンでも、1-ニトロおよび 2-ニトロナフタレンの両方とも水添加無と有で 0.02% 以下と低かった。

3.7 触媒分解試験

ベンゼン燃焼反応では、ニトロナフタレン燃焼反応 (多量のアセトン含む) で高い活性を示していた CeO_2 の燃焼活性が低いことが分かった。一方で際立った燃焼活性をみせたのが MnO_2 であり、 CeO_2 と比べても 200°C 近くも低温から反応が進行していることがわかる。この MnO_2 の活性は $\text{Pt}/\text{Ni}+\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ にほとんど匹敵するものであり、 $\text{Ni}+\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Pd}/\text{Ni}+\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ よりも遥かに優れているものである。また、Pt を添加した触媒の中では $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(2 \text{ wt}\%) > \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(0.4 \text{ wt}\%) > \text{Pt}/\text{Ni}+\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Pt } 0.1 \text{ wt}\%)$ という Pt の持量に従った序列が見て取れた。すなわち Pt の担持量が多いほど燃焼活性が高くなると考えられ、ベンゼンの燃焼反応においては Pt の影響が非常に大きいということができる。

図 17 はニトロベンゼンを反応物としたときの結果である。ニトロベンゼン燃焼反応においてはニトロナフタレン燃焼反応 (多量のアセトン含む) ではそれなりの活性を見せていた Fe_2O_3 や CoO_x について見ると Fe_2O_3 に比べて CoO_x だけの活性が著しく低くなると

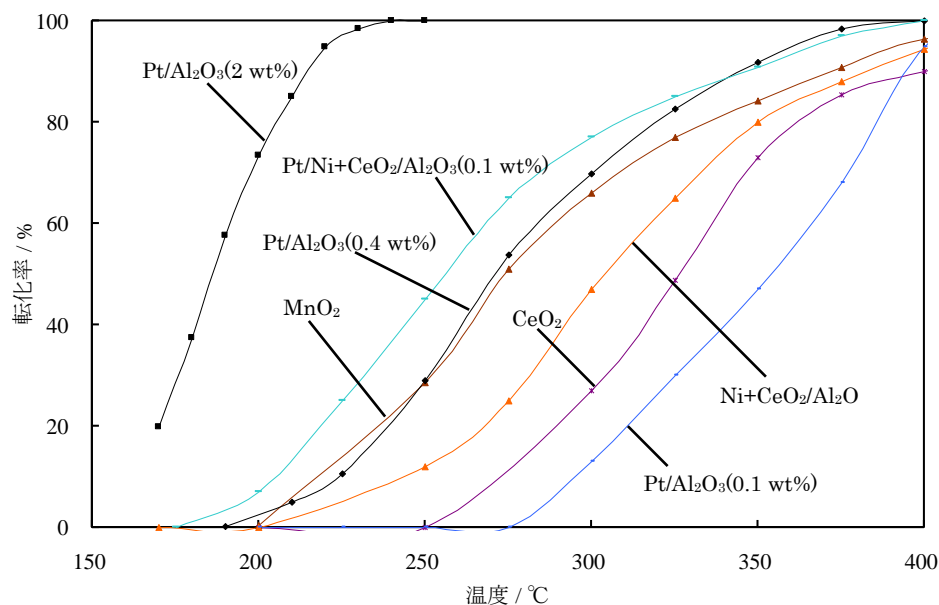


図 17 ニトロベンゼン燃焼反応

反応条件

反応ガス : Nitro-benzene/ H_2O /Air = 8.2×10^{-4} /3.7/60 ml/min (ニトロベンゼン 13 ppm)

触媒量 : 50 mg 接触時間 : $W/F = 0.29 \text{ go/mol}$ 前処理 : なし

ということがわかった。ニトロナフタレンとニトロベンゼンは環の数が違うだけでどちらもニトロ基を一つだけ持つ化合物であり、ニトロナフタレンの燃焼に長けている触媒であればニトロベンゼンの燃焼にも長けている可能性が高いことを考えれば、やはりニトロナフタレン燃焼反応の時にはアセトン燃焼反応の活性を比較していた可能性が高い。また、 CeO_2 及び MnO_2 は他の酸化物と比較しても高い燃焼活性を持っていることが明らかになった。この時、ベンゼン燃焼反応の際、 CeO_2 と MnO_2 間に 200°C 程あった反応温度の差が縮まっていることから、反応物がニトロ基を有する場合には CeO_2 の持つ塩基としての性質がニトロ基と相互に作用しあった可能性が考えられる。この CeO_2 の機能の影響もあり、同反応ではバイオマスガス化用触媒である $\text{Pt}/\text{Ni}+\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は Pt 担持量が 4 倍の $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(0.4 \text{ wt}\%)$ 以上に高い活性を示した他、Pt を担持していない $\text{Ni}+\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(0.1 \text{ wt}\%)$ を大きく上回る活性を見せるといった結果に繋がった。

また、 $\text{Pt}/\text{Ni}+\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ における寿命試験の結果から 12 時間の試験では活性劣化は全く見受けられない結果となった。

今後、実用化を考えるのであればコスト低減のためにも脱白金は重要であり、 MnO_2 や CeO_2 などの比較的安価な酸化物を用いての酸化除去の可能性が拓けたといえる。これら酸化物は複合酸化物を形成することで PM の燃焼除去活性が向上するという報告もあり、さらなる反応温度の低温化も可能であると考えられる。

4. 結論

(1) 廃棄物焼却時におけるニトロ PAHs の挙動として、燃焼実験を行った結果、ニトロ PAHs は一次燃焼温度の高温化によりその生成が抑制されること、一次燃焼で生成した大部分は二次燃焼により分解することを明らかにした。また、実炉における調査結果、ダイオキシン類の排出量削減対策を実施することで、ニトロ PAHs の排出量も削減できることを明らかにした。

(2) 廃プラスチックの圧縮梱包施設や RPF 製造施設から揮発する有機窒素化合物の種類は少なく、また、濃度も低い。プラスチックの単純加熱試験の結果、揮発する有機窒素化合物の窒素原子は樹脂由来であることを明らかにしたこと、また、実施設の原材料中の窒素分が 0.1%と低いことが関係していると考えられた。

(3) 低温域で廃プラスチックを処理する圧縮梱包施設及び RPF 製造施設を調査した結果、有機窒素化合物はほとんど検出されないこと、VOCs や悪臭物質、低分子のアルデヒド類の検出頻度・濃度が高いこと、圧縮梱包時に揮発する化学物質は種類・量ともに少ないこと、作業環境中の濃度はほとんどの物質で評価基準値や許容濃度を大きく下回っていること、集塵・脱臭による除去効果を確認した。

(4) 化審法第一種特定化学物質に指定された 2-(3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazole (以下、DBHPBT)を含むベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (以下、BTUV-S) の捕集方法と GC/HRMS を使った測定方法を確立し、圧縮梱包施設および RPF 製造施設の

排ガスや作業環境、敷地境界試料の分析を行い、DBHPBTは検出されないこと、検出頻度が高いのは2-(5-methyl-2-hydroxyphenyl)benzotriazoleであること、揮発するBTUV-Sは施設によって異なっていること、集塵・脱臭による除去効果を確認した。

(5) 施設改修を実施したRPF製造施設で調査を実施した結果、揮発する有機窒素化合物の種類は少なく、原材料に含まれる窒素分がほとんどないことが起因していると考えられた。高頻度で検出されたのは、アルカン類やトルエン、アセトアルデヒドであるのに対し、アンモニア等の特定悪臭物質は検出頻度が低いものの、検出された場合比較的濃度が高くなる傾向がみられた。破砕機や選別機からの粉じんを集塵することで、作業環境中の有害化学物質の濃度が減少し、環境が改善されることが明らかとなった。また、脱臭を目的とした装置を通過させることで、造粒時発生ガス中の有害化学物質が特定悪臭物質のみならず、その他の化学物質についても除去できる可能性を示唆した。

(6) 加熱反応管を用いてピレン、アントラセンおよびナフタレンとガス状窒素酸化物との反応によるニトロPAHsの生成・分解挙動について基礎的な検討を行った。その結果、窒素酸化物とガス状PAHsのいわゆるガス-ガス間反応では、ニトロPAHsの生成量はきわめて低く、またガス中に水蒸気を添加するとPAHsの分解が促進され、ニトロPAHsの生成も抑制されることが判明した。

(7) ニトロPAHの除去触媒開発を目指し、モデル化合物を用いて燃焼反応を行った。その結果、CeO₂やMnO₂が高い燃焼活性を示すということ及び、NiやCeO₂、Ptを導入したバイオマスガス化用触媒が有効であることを見出した。

- 英語概要
- 研究課題名 = 「Study on the Formation Characteristics of Hazardous Substances in the Treatment and Recycling Process of the Solid Waste Containing Plastics and Development of Effective Measures」
- 研究代表者名および所属 = Katsuya Kawamoto (National Institute for Environmental Studies)
 Yukio Noma (National Institute for Environmental Studies),
 Kenji Yasuda (National Institute for Environmental Studies),
 Mafumi Watanabe (National Institute for Environmental Studies), Keiichi Tomishige (University of Tsukuba)
- 要旨 (200 語以内) = The study was conducted 1) to develop an integrated measurement method for nitro-PAHs, 2) to measure and characterize the pollutants emitted from incineration and plastic recycling facilities, 3) to investigate the formation of nitro-PAHs in a model thermal system, and 4) to develop an effective reduction technology using catalytic decomposition. The following results were obtained. 1) A systematic GC-MS analytical procedure was developed and applied for taking measurements. 2) The flue gas measurement data showed nitronaphthalenes, 1-nitropyrene and some other species to be present at fairly low levels. No inverse relationship between dioxins and nitro-PAH levels was observed. These compounds, including VOCs, in exhaust gases in a recycling facility were curtailed by applying gas cleaning techniques. 3) Model experiments using gas-borne PAHs in the presence of NO showed that trace levels of nitro-PAHs were formed over a wide range of temperatures (200 to 1,000 °C). 4) Catalytic decomposition technology was developed to reduce nitro-PAHs. The results, using model compounds, showed CeO₂ and MnO₂ to have high oxidation activity, and biomass gasification catalysts containing Ni, CeO₂ and Pt to be very effective for oxidation decomposition of these compounds.
- キーワード (5 語以内) = Nitro-PAH, VOCs, Inverse relationship between dioxins and nitro-PAH levels, Gas cleaning, Catalytic decomposition