

酸化鉄触媒による廃プラスチック焼却時の環境負荷低減

戸田工業(株) 松井敏樹、藤井泰彦、今井知之

1. 緒言

人類最古の壁画と言われるアルタミラ洞窟壁画に用いられた着色材料¹⁾や、古代ローマの学者達が記した鉄を引き付ける天然石²⁾の主成分は、酸化鉄である。酸化鉄は、クラーク数が1の酸素元素と、同じく4の鉄元素から構成される無毒の化合物で、天然にも多く存在している。さらに酸化鉄は、鉄の3d軌道の電子配置により、特有の色、磁性、そして触媒活性が発現することから、古くから「べんがら」に代表される着色顔料³⁾や、磁性材料⁴⁾、そして化学触媒用途⁵⁾等広範な分野で利用されている。

本報では、酸化鉄を環境触媒⁶⁾として、廃プラスチックの焼却に係る環境負荷を解決する試みについて述べる。

2. 酸化鉄の酸化触媒作用

一般に酸化鉄などの遷移金属酸化物の触媒作用は、主に酸化反応と水素化・脱水素反応である⁷⁾。したがって、通常酸化鉄は、高温シフト反応やスチレンモノマー合成反応、そして、アンモニア合成等の主要な化学プロセス触媒として工業的に利用されている^{5, 8)}。この酸化鉄の触媒作用は、高い酸化状態であるFe(III)と、低い酸化状態のFe(II)との推移(Fe(III)⇌Fe(II))あるいは、低い酸化状態と金属鉄との推移(Fe(II)⇌Fe(0))で発現するRedox機構⁷⁾であるといわれている。しかしながら、酸化鉄は遷移金属酸化物のなかで、各種酸化燃焼反応において酸化活性が中程度であるため⁹⁾、工業的には通常酸化鉄単独で、炭化水素等の酸化触媒に用いられることはない。

3. 高活性酸化鉄触媒の特性¹⁰⁾

我々は、同じ酸化鉄においても、その生成条

表1 高活性酸化鉄触媒の粉末特性

| | |
|---|-------------------|
| Molecular structure | α -FeO(OH) |
| Particle shape | 紡錘状 |
| Specific surface area [m ² /g] | 86.3 |
| Moisture [%] | 0.98 |
| pH | 8.1 |
| Mean particle size [μ m] | 0.25 |

件や履歴の違いで酸化活性が異なると考え、組成、粒子径、形状等を変えた種々の酸化鉄を合成・評価し、通常酸化鉄よりさらに酸化活性を高めた新規な微粒子酸化鉄触媒を得た。

表1にこの高活性酸化鉄触媒の粉体特性を、図1にそのTEM写真を示す。本酸化鉄触媒の化学組成は、含水酸化鉄 α -FeO(OH)、ゲータイトである。平均粒子径が0.25 μ mの微粒子で、細長く微細な繊維状粒子が多数規則的に配列して紡錘状の粒子を形成している。このため、BET比表面積が大きく、可燃物の燃焼を促進する高い触媒作用が発現するものと思われる。

高活性酸化鉄触媒の酸化活性を評価するために、パルス式固定床反応装置を用いて、無酸素状態でのCOの接触酸化活性評価実験を行

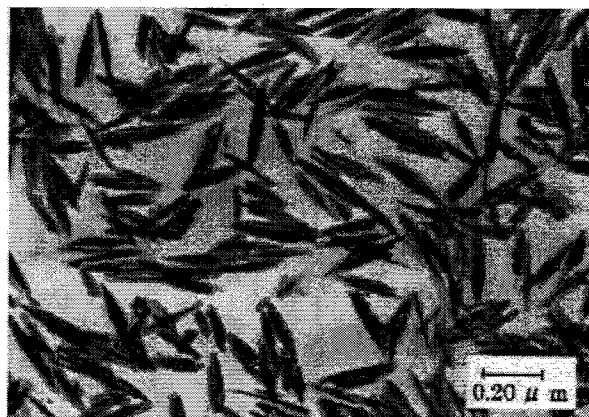


図1 高活性酸化鉄触媒のTEM写真

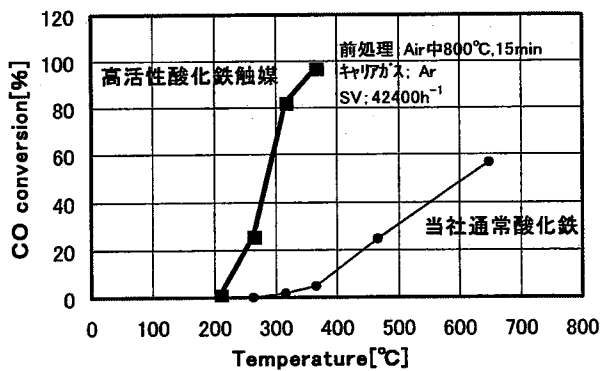


図2 反応温度とCO酸化活性の関係

なった。図2に高活性酸化鉄触媒と通常の酸化鉄の反応温度とCO酸化活性の関係を示す。高活性酸化鉄触媒は、低温からの酸化活性が高いことが特徴である。

4. 高活性酸化鉄触媒を添加したポリエチレンの燃焼特性¹¹⁾

生産量、廃棄量とも最も多い汎用性樹脂であるポリエチレン (PE) は、不完全燃焼するとベンゼン (C₆H₆) を生成する。そのC₆H₆は、ダイオキシン類の前駆体となり、PEだけの焼却においても炉内に残存する塩素の影響でダイオキシン類が発生した例も報告されている¹²⁾。

我々は安心して焼却できるPEを開発する目的で、高活性酸化鉄触媒を種々の割合で添加したPEシートを作成し、不完全燃焼が起りやすい条件で燃焼実験を行い、発生する燃焼ガス組成を分析し、高活性酸化鉄触媒の燃焼促進作用を調べた。

図3にPEシート中の高活性酸化鉄触媒の添加量に対する燃焼ガス中のCO₂、CO、およびC₆H₆の濃度変化の関係を、図4にPEシート中の高活性酸化鉄触媒の添加量と燃焼反応における見かけの燃焼活性化エネルギーの関係を示す。高活性酸化鉄触媒の添加量を増加させることにより、酸化促進作用が強くなり、C₆H₆とCOの生成は抑制され、それに対応してCO₂

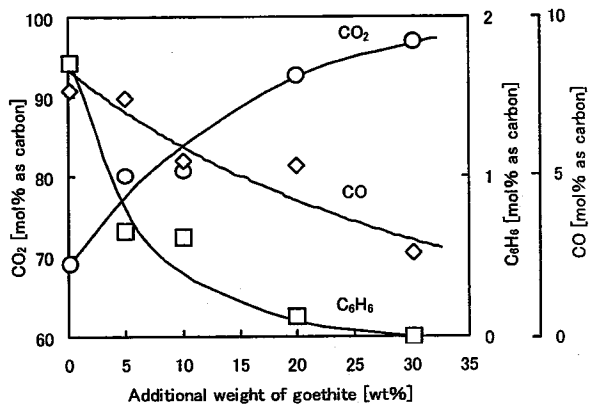


図3 PEシート中の高活性酸化鉄触媒の添加量に対する燃焼ガス中のCO₂、COおよびC₆H₆の濃度変化の関係(燃焼温度700℃)

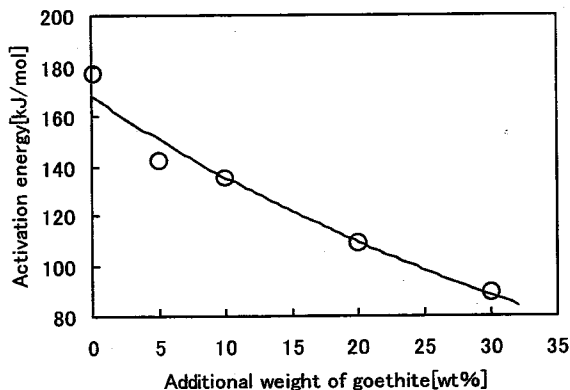


図4 PEシート中の高活性酸化鉄触媒の添加量と燃焼反応における見かけの燃焼活性化エネルギーの関係

の生成は促進されている。さらに、高活性酸化鉄触媒の添加量を増加させるにしたがって、燃焼の見かけの活性化エネルギーが低下しており、この結果からも燃焼が促進されていることが確認された。

5. 小型燃焼炉による高活性酸化鉄触媒を添加したプラスチック模擬ごみの燃焼試験^{13, 14)}

三菱重工業㈱の協力を得て、PE 90%に塩化ビニール (PVC) 10%を添加した模擬ごみと、さらに高活性酸化鉄触媒を1%添加した模擬ごみについて、それぞれ小型流動床式燃焼炉試

験を行った。

表2に焼却炉の設備概要を、表3に試験条件とその結果を示す。高活性化酸化鉄触媒を1%添加した模擬ごみでは、排ガス中のCO濃度が無添加模擬ごみに比べて、92%低下し、燃焼効率が大幅に促進された。また、この燃焼促進効果により、ダイオキシン類も85%低減することが確認された。

6. 高活性化酸化鉄触媒によるナイロン燃焼時のシアン化水素生成の抑制

ナイロンやポリアクリルニトリル等の窒素元素を含有するポリマーは、不完全燃焼時に有害なシアン化水素が生成することが知られている¹⁵⁾。

表4に、ナイロンと低密度PE(LLDPE)の積層フィルムと、このPEに高活性化酸化鉄触媒を0.9%添加した積層フィルム(大倉工業㈱製)の燃焼時のシアン化水素生成量を示す¹⁶⁾。PE層に高活性化酸化鉄触媒を添加することで、シアン化水素の生成が60%低減することが確認された。これは、PE中の高活性化酸化鉄触媒が、PEだけでなくナイロンの燃焼も促進しているためと考えられる。

7. まとめ

廃プラスチックの焼却処理時に生ずる環境負荷を低減するための酸化鉄の触媒作用について述べてきた。これらの成果により、大倉工業㈱の協力を得て、高活性化酸化鉄触媒を添加したプラスチックエコ製品を一部上市している。

酸化鉄はそれ自体が無毒であるという環境触媒として必須な要件を満たしており、かつ、資源的に豊富で、コストメリットもある利点を兼ね備えている。今後も酸化鉄の諸特性を探求して、優れた環境触媒を設計できればと考えている。

表2 燃焼炉設備概要

| | |
|-------|-------------------|
| | 三菱重工業㈱横浜研究所内基礎燃焼炉 |
| 焼却能力 | 0.1 t/日 |
| 形式 | 流動式 |
| 排ガス設備 | バグフィルター方式 |

表3 燃焼炉試験条件と結果

| | | 無添加 | 高活性化酸化鉄触媒 | |
|----|----------|--|-----------|--------|
| 条件 | 原料 | PE(90)+PVC(10) [kg/h] | 2.74 | 2.92 |
| | | 高活性化酸化鉄触媒 [kg/h] | 0 | 0.0292 |
| | 空気 | 供給量 [Nm ³ /h] | 45.2 | 45.6 |
| | | 空気比 | 1.53 | 1.45 |
| 結果 | 炉出口排ガス組成 | CO [ppm] | 125 | 10 |
| | | CO ₂ [%] | 7.5 | 7.7 |
| | | NO _x [ppm] | 7 | 8 |
| | | O ₂ [%] | 6.1 | 5.8 |
| | | H ₂ O [%] | 7.5 | 6.8 |
| | | ダイオキシン類 (O ₂ 12%換算) [ng-TEQ/Nm ³] | 12 | 1.8 |

表4 ナイロン/PE積層フィルム燃焼時のシアン化水素生成量¹⁶⁾

| フィルム種類 | シアン化水素生成量 [mg/g] |
|---------------------|------------------|
| ON(15μ)/ラミフェロキ(60μ) | 0.2 |
| ON(15μ)/LLDPE(60μ) | 0.5 |

試験方法：JIS K 7127に準拠

ON；6-ナイロン、ラミフェロキ(商品名、大倉工業㈱製)；高活性化酸化鉄を0.9wt%添加したLLDPE

参考文献

- 1) 熊野勇夫, *色材*, **55**, 328 (1982).
- 2) B. キレンスキー著, 石井, 川畑, 鳥谷部 訳, *磁性体の物理*, 総合科学出版 (1980).
- 3) 高田利夫, *粉体及び粉末冶金*, **4**, 169 (1958).
- 4) N. Sugita, M. Maekawa, Y. Ohta, K. Okinaka and N. Nagai, *IEEE Transactions on Magnetism*, **31**, 2854 (1995).
- 5) J. W. Geus, *Applied Catalysis*, **25**, 313 (1986).

- 6) 日本表面科学会編, *環境触媒*, 共立出版 (1997).
- 7) 日本化学会編, *実験化学講座 11*, 丸善 (1993).
- 8) A. Holt, *Iron Oxides 95*, *Intertech Corporation*, Texas (1995).
- 9) 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄, *金属酸化物と複合酸化物*, 講談社 (1978).
- 10) 今井, *第31回化学懇談会講演要旨集*, 56 (1999).
- 11) 今井, 松井, 中井, *化学工学論文集*, 25, 935 (1999).
- 12) 能登, 木村, 高菅, *第14回全国都市清掃研究発表会講演論文集*, 172 (1993).
- 13) 横山, 田中, 小川, 堀添, *第21回省エネルギー推進全国大会省エネルギー実施事例発表集*, 21 (1995).
- 14) 魚屋, 洞口, 志田, 吉良, 小野, *三菱重工技報*, 34, 174 (1997).
- 15) 森本, *高分子*, 22, 253 (1973).
- 16) 田中, *PACKPLA*, 32 (2000).