

平成 22 年 5 月 25 日現在

研究種目：基盤研究 (A)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19206097
 研究課題名 (和文) 高度リサイクルのためのオキシハロゲン化合物の物理化学データベースの確立
 研究課題名 (英文) Establishment of physicochemical database of oxyhalogen compounds for advanced recycling
 研究代表者
 中村 崇 (NAKAMURA TAKASHI)
 東北大学・多元物質科学研究所・教授
 研究者番号：20112360

研究成果の概要 (和文)：カルシウム系複合ハロゲン化酸化物の生成を行い、安定生成条件を調査した。その結果、200℃、Ar-5%O₂-0.1%HCl-10%H₂O の流通ガス (100ml/min) の条件化では、Ca(OH)₂ (水酸化カルシウム) からは CaClOH が生成し、CaCl₂ までの反応の進行は見られなかった。従来の熱力学データで推算したオキシハロゲン化合物の安定条件と実験の結果を比較検討することにより、Ca(OH)₂ は CaClOH と平衡して CaCl₂ とは直接平衡しないことが示唆された。また、代表的な臭素系難燃剤である TBBPA の熱分解により生成する HBr ガスによる重金属酸化物 (ZnO, Fe₂O₃, PbO, Cu₂O, Sb₂O₃) の臭素化反応実験を行った。この臭素化反応実験により、TBBPA の熱分解に伴う重金属臭素化物の生成条件ならびに臭素系のオキシハロゲン化合物の生成の可能性を調査した。

研究成果の概要 (英文)：In this study, we investigated the formation mechanisms of CaClOH by chlorination of Ca(OH)₂ using HCl gas. Ca(OH)₂ powder was placed in the gas flow reactor, and then chlorinated by mixed gas of HCl, H₂O, O₂ and Ar. In the experimental results, CaClOH formation was obviously increased with reaction time. And, CaClOH formation was slightly increased with increase in H₂O content in gas. In thermodynamic considerations, Ca(OH)₂ is equilibrated with CaClOH, not with CaCl₂.

Thermodynamic considerations indicate that base metal oxides such as ZnO, PbO, Cu₂O, Sb₂O₃ etc. should easily react with HBr, the main gaseous product from the thermal decomposition of tetrabromobisphenol A (TBBPA), to form low boiling point metallic bromides suitable for volatile separation. In this work a differential scanning calorimeter and laboratory-scale furnace was used to investigate the scope and conditions for the bromination of ZnO, Sb₂O₃, PbO, Fe₂O₃ and Cu₂O by the thermal decomposition of TBBPA.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	16,500,000	4,950,000	21,450,000
2008年度	16,600,000	4,980,000	21,580,000
2009年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	37,100,000	11,130,000	48,230,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：廃棄物再資源化、オキシハロゲン、物理化学、熱力学

1. 研究開始当初の背景

本研究の目的は、複合オキシハロゲン化合物 (Oxyhalogen compounds) の生成機構ならびに物理化学的特性を解明するものである。複合オキシハロゲン化合物は、一般ゴミならびに産業廃棄物の焼却・熔融処理から排出される燃え殻や飛灰中に含有されており、現在非灰処理の一部に導入された水浸出によるハロゲン除去後の重金属回収を妨害している。複合ハロゲン化合物の生成機構ならびに水溶解機構が明らかにすることにより、焼却・熔融処理プロセスで発生する飛灰の形態制御が可能となり、その結果非灰の水洗効率がよくなる。最終的には、重金属の回収も含め、燃え殻や非灰の高度な資源化が促進される。複合オキシハロゲン化合物の生成機構ならびに物理化学特性を明らかにする研究例は国内外に皆無に等しく、それらが焼却残渣の水浸出処理の妨害物質となっていることさえほとんど知られていない。これら物理化学特性が明らかにされれば、廃棄物の焼却・熔融プロセスの最適化に向けた重要な知見となることは明らかである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、複合オキシハロゲン化合物 (Oxyhalogen compounds) の生成ならびに分解機構、さらには水溶解に関する物理化学的特性を解明するものである。複合オキシハロゲン化合物は、一般ゴミならびに産業廃棄物の焼却・熔融処理から排出される燃え殻や飛灰中に含有されており、現在非灰処理の一部に導入された水浸出によるハロゲン除去後の重金属回収を妨害している。複合オキシハロゲン化合物の生成・分解機構を明らかにすることにより、焼却・熔融処理プロセスで発生する飛灰の形態制御が可能となり、その結果非灰の水洗効率がよくなる。最終的には、重金属の回収も含め、燃え殻や非灰の高度な資源化が促進される。

3. 研究の方法

「複合オキシハロゲン化合物の生成条件の確立ならび生成条件・安定性の物理化学的検討」

カルシウム系の複合オキシハロゲン化合物の作製を行い、安定生成条件を確定する。作製方法は、自作したガス流通式反応装置を用いて、ガス中の HCl 分圧、O₂ 分圧、水分量を調整して反応実験を行う。従来の熱力学デー

タで推算したオキシハロゲン化合物の安定条件と合成実験の結果を比較検討することにより、オキシハロゲン化合物の熱力学的な生成条件を明確にする。また、TG/DSC による熱分解測定を行い熱的安定性を明らかにする。

「重金属酸化物の臭素化反応実験」

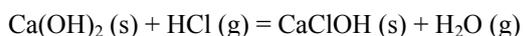
代表的な臭素系難燃剤である TBBPA の熱分解により生成する HBr ガスによる重金属酸化物 (ZnO, Fe₂O₃, PbO, Cu₂O, Sb₂O₃) の臭素化反応実験を行う。この臭素化反応実験により、TBBPA の熱分解に伴う重金属臭素化物の生成条件ならびに臭素系のオキシハロゲン化合物の生成の可能性を調査する。実験試料は TBBPA 粉末と重金属粉末の混合試料とし、DSC による熱分析ならびに TG/DTA による熱重量分析で反応解析を行う。また、小型炉による反応実験も行う。小型炉での実験温度は 250~650℃とし、実験後の固体残渣、揮発回収物、水ならびにヘキサンによるガス捕捉物を、ICP、イオンクロマト、XRD、EPMA、GC/MS により分析を行い、重金属臭素化物の生成条件ならびに臭素系のオキシハロゲン化合物の生成の有無を調査する。

4. 研究成果

「複合オキシハロゲン化合物の生成条件の確立ならび生成条件・安定性の物理化学的検討」実験では、ガス流量調整系において、Ar、O₂、Ar+1%HCl 混合ガスの流量をマスフローコントローラーでそれぞれ 84ml/min、5ml/min、10ml/min に制御して混合した。Ar ガスは 11℃に保たれた恒温槽中の蒸留水に流通させて約 1ml/min の水蒸気を含有させた。ガラスボールを詰めたガス混合器で混合させた後に反応管内に流通させた。流通経路内で水蒸気が凝集するのを防ぐため、混合ガスの流通経路はすべてリボンヒーターで 100℃に加熱して凝集を防いだ。反応管に流通されるガス組成は Ar+5%O₂+0.1%HCl+1%H₂O となる。電気炉内に設置された石英製反応管中央に、200mg の Ca(OH)₂ 粉末を均一に敷き詰めた石英ボートを設置し、真空下で 200℃まで加熱した。その後、混合ガスを流通させて管内部を大気圧まで上げ、引き続き排気ガス吸収系へガスを流通させる。この時点から反応開始時間とし、反応時間は 1、3、5 時間とした。

各試料の XRD 測定結果を図 1 に示す。未反応物である Ca(OH)₂ ならびに反応生成物で

ある CaClOH のピークが確認できた。 CaClOH のピークは反応時間が増すごとに大きくなっていることがわかる。HCl ガスによる塩化により以下の反応が進行していると考えられる。



実験後の試料は、アルカリ溶液ならびに希硫酸で塩素の全浸出を行なった。Cl⁻イオンをイオンクロマトグラフで分析を行うことに

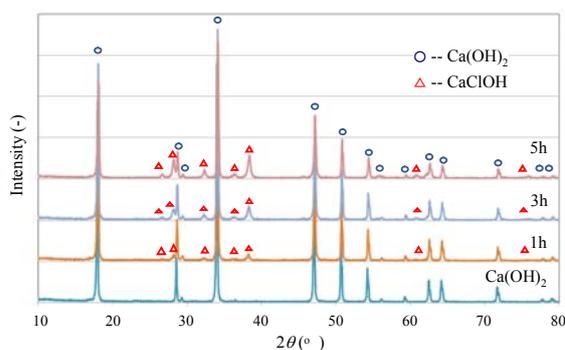


図 1 各試料の XRD 測定結果

より、塩化反応率を求めた。表 1 に実験前の Ca(OH)_2 量、反応塩素量、反応式(1)から求めた Ca(OH)_2 に対する CaClOH の生成率を示している。

表 1 各反応時間に対する Ca(OH)_2 の塩化反応率

	Ca(OH)_2 初期量 mmol	反応塩素量 (Cl ⁻ 検出量) mmol	CaClOH 生 成率 %
1h	2.71	0.129	4.76
3h	2.70	0.362	13.42
5h	2.73	0.541	19.83

図 2 に、473K ($P_{\text{O}_2} = 0.05 \text{ atm}$) における $\text{Ca-HCl-H}_2\text{O}$ ポテンシャル図を示す。図より、 Ca(OH)_2 は CaCl_2 とは直接には平衡せず、 CaClOH と平衡関係にあることがわかる。本実験条件では反応は粉末試料中のガス拡散律速であると考えられる。したがって、本実験での流通ガス組成は CaCl_2 の安定領域にあるが、未反応の Ca(OH)_2 が粉末試料内に残留している状態では、粉末試料中の HCl ポテンシャルは流通ガス中よりも低く抑えられ、 CaCl_2 への塩化反応は進行せずに CaClOH で塩化反応が停滞していることが熱力学的に考えられる。これより、 CaCl_2 への塩化は CaClOH という中間反応物を経て進むものであり、 Ca(OH)_2 の CaClOH への塩化が終了し

た段階で CaCl_2 への塩化反応が進行することが予想される。

以上のことから、過剰の Ca(OH)_2 を吹き込んで焼却炉の排ガス処理工程では、熱力学的には CaCl_2 ではなく CaClOH の生成が優(劣)されることが推測される。

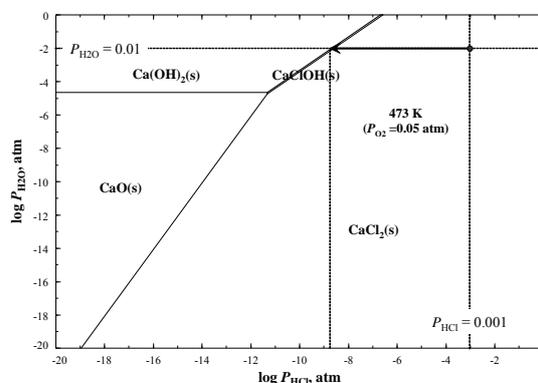


図 2 $\text{Ca-HCl-H}_2\text{O}$ ポテンシャル図 (473K)

「重金属酸化物の臭素化反応実験」

TBBPA 単独の DSC ピークより TBBPA は 180°C 付近で溶解し、 300°C 付近で熱分解により HBr 等熱分解ガスを顕著に発生することがわかった。各金属酸化物 (ZnO , PbO , Fe_2O_3 , Cu_2O , Sb_2O_3) と混合した試料の DSC 測定より、各金属酸化物が 300°C 以下で臭素化反応による発熱ピークを示すことを明らかにした。また、例えば、TBBPA+ZnO (重量比 3.34:1) 混合試料では、図 3 に示す TG-MS の実験では、3 段階の重量減少を示していた。220~ 320°C の一段目は TBBPA の熔融後の揮発、またその間に同時に ZnO の ZnBr_2 への臭素化が進行していた。330~ 550°C の二段目で ZnBr_2 の揮発が進行していた。小型炉の実験では、 290°C 以降、 ZnBr_2 の生成が顕著となり、 550°C 以降で揮発が優先的に進行していた。 340°C 以降は ZnBr_2 の生成量としては変わらず、ZnO の約 65% が ZnBr_2 に臭素化されていることがわかった。 650°C では初期の ZnO の約 27% が ZnBr_2 として揮発していた。各温度での熱分解残渣中の ZnBr_2 両ならびに揮発割合等を示した図を図 4 に示す。TBBPA+Sb₂O₃ (2.82:1) 混合試料では、図 5 に示すように 350°C 以降で、Sb の臭素化揮発が進行しており、 500°C で Sb の臭素化揮発がほぼ終了していた。また、図 6 に示す XRD 測定より 490°C から還元生成した金属アンチモン(Sb)のピークが見られた。それ以外は、Sb₈O₁₁Br₂ のピークであり、 490°C では揮発せずに残渣中に残留している。 540°C 、 640°C と Sb₈O₁₁Br₂ のピークが低下していることと、アンチモンの揮発量は増加していないことから、還元されて金属アンチモンとして残渣中に残っていることがわかった。低温側を見ると、 250°C で既に、Sb₄O₃Br₂ のピークが見られ、臭素化が進

行していた。TBBPA+Cu₂O (3.80 : 1) 混合試料では、300°C以上で TBBPA の熱分解が進行し、それに伴い 340°C付近から CuBr が生成し始めていた。また、600°C以上で CuBr の揮発が進行することがわかった。また、流通ガス中に酸素 (5vol%) 混合した実験では、本実験条件下では顕著な影響は見られなかった。混合粉末ペレット内部の TBBPA の熱分解とそれに伴う金属酸化物の臭素化が主要な反応サイトとなるので雰囲気酸素分圧は影響しなかったと考えられる。その他、主要な臭素系難燃剤である TBBPA の熱分解生成有機化合物についても詳細に調査した。

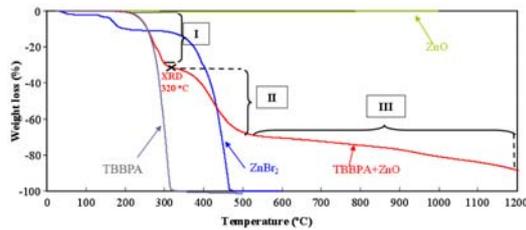


図3 TBBPA+ZnO 混合試料ならびに、TBBPA 単独、ZnBr₂ 単独、ZnO 単独の DSC 測定結果

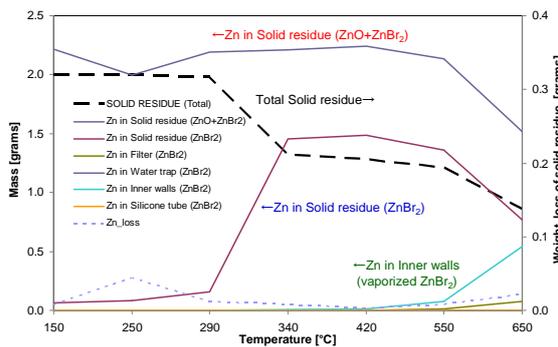


図4 TBBPA+ZnO 混合試料の熱処理実験における固体残渣の重量変化ならびに ZnBr₂ の生成ならびに揮発量

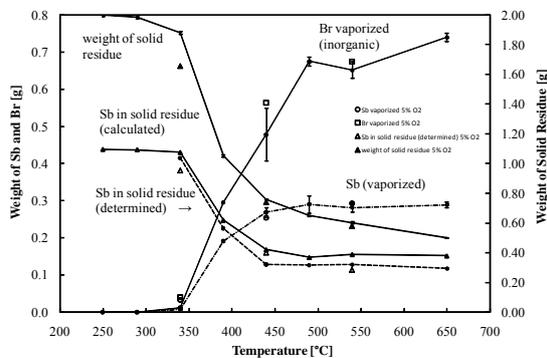


図5 TBBPA+Sb₂O₃ (2.82:1)試料の一定昇温

による反応実験結果 (Ar ガス中)

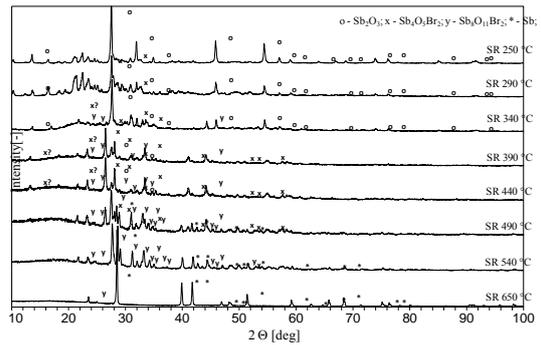


図6 TBBPA+Sb₂O₃ (2.82:1)試料の一定昇温による反応実験後 (Ar ガス中) の残渣の XRD 分析結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. M. Rzyman, M. Grabda, S. Oleszek-Kudlak, E. Shibata, T. Nakamura

Studies on bromination and evaporation of antimony oxide during thermal treatment of tetrabromobisphenol A (TBBPA)

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 査読有 88, 2010, 14-21.

2. M. Grabda, S. Oleszek-Kudlak, M. Rzyman, E. Shibata, T. Nakamura

Studies on Bromination and Evaporation of Zinc Oxide during Thermal Treatment with TBBPA

Environ. Sci. Technol., 査読有 43, 2009, 1205-1210.

3. M. Grabda, S. Oleszek-Kudlak, E. Shibata, T. Nakamura

Influence of temperature and heating time on bromination of zinc oxide during thermal treatment with tetrabromobisphenol A

Environ. Sci. Technol., 査読有 43, 2009, 8936-8941.

[学会発表] (計 15 件)

1. M. Rzyman, S. Oleszek-Kudlak, M. Grabda, E. Shibata, T. Nakamura

Bromination and Evaporation of Antimony Oxide During Thermal Decomposition of TBBPA

The 10th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH 2009) 2009年11月3日 Jeju, Korea

2. S. Oleszek-Kudlak, M. Grabda, E. Shibata, M. Rzyman, T. Nakamura

- Kinetics of bromination of ZnO during thermal treatment of TBBPA and vaporization of formed products under inert atmosphere and in presence
The 10th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH 2009) 2009年11月3日 Jejudo, Korea
3. S. Oleszek-Kudlak, M. Grabda, M. Rzyman, E. Shibata, T. Nakamura
Pyrolysis study of mixtures TBBPA with various metal oxides
資源・素材 2009 (札幌) 2009年9月9日札幌
 4. S. Oleszek-Kudlak, M. Grabda, M. Rzyman, E. Shibata, T. Nakamura
Effect of oxygen on bromination reaction of heavy metal oxides during thermal decomposition of TBBPA
資源・素材学会春季大会、2009年3月26日千葉
 5. M. Grabda, S. Oleszek-Kudlak, M. Rzyman, E. Shibata, T. Nakamura
Kinetics studies on the bromination of ZnO by products of thermal decomposition of TBBPA
資源・素材学会春季大会、2009年3月26日千葉
 6. 柴田悦郎, オレシエククドラク, シルビア, グラブダ, マリウシュ, ジーマン, ミハウ, 中村 崇
臭素系難燃剤の熱分解と重金属酸化物の臭素化反応
第19回廃棄物学会研究発表会、2008年11月21日京都
 7. M. Rzyman, M. Grabda, S. Oleszek-Kudlak, E. Shibata, T. Nakamura
Bromination of Sb₂O₃ during thermal decomposition of TBBPA
資源・素材 2008 (仙台) 2008年10月9日仙台
 8. M. Grabda, S. Oleszek-Kudlak, E. Shibata, T. Nakamura
Bromination of metallic oxide by SbBr₃ and thermal degradation of TBBPA
資源・素材学会春季大会、2008年3月27日東京
 9. S. Oleszek-Kudlak, M. Grabda, E. Shibata, T. Nakamura
Theoretical and experimental investigations on bromination reactions of heavy metal oxides
The 5th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science 2007年12月20日
北九州
 10. M. Grabda, S. Oleszek-Kudlak, E. Shibata,

T. Nakamura

Fundamental study on bromination reaction of heavy metal oxides by SbBr₃ and TBBPA

第7回多元物質科学研究所研究発表会、2007年12月12日仙台

11. M. Grabda, S. Oleszek-Kudlak, E. Shibata, T. Nakamura
Bromination Reactions of Heavy Metal Oxides by SbBr₃ and TBBPA
第18回廃棄物学会研究発表会、2007年11月19日つくば
12. E. Shibata, S. Oleszek-Kudlak, M. Grabda, T. Nakamura
Thermodynamic Consideration on Thermal Recycling of Waste Plastics Bearing Brominated Flame Retardant
The 9th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH 2007) 2007年10月31日仙台
13. 15S. Oleszek-Kudlak, M. Grabda, E. Shibata, T. Nakamura
Fundamental study on bromination reaction of metal oxide using DSC and TG/DTA
資源・素材 2007 (名古屋)、2007年9月26日名古屋

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 崇 (NAKAMURA TAKASHI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：20112360

(2) 研究分担者

柴田 悦郎 (SHIBATA ETSURO)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：70312650

(3) 連携研究者

()

研究者番号：