

引火性溶剤含有廃棄物の引火抑制技術の開発

橋本寿之, 小村直樹

Study of Technology to Improve Inflammability of Waste that contains Inflammable Solvent

HASHIMOTO Toshiyuki and KOMURA Naoki

To improve inflammability of filter cartridge of dry-cleaning unit, we applied steam distillation to remove inflammable solvent from components of dry-cleaning filter cartridge.

石油系溶剤を含有する廃棄物の引火性を改善する技術開発を試みた。水蒸気蒸留処理によって、石油系溶剤を除去することが可能であるものの、実用化するためには溶剤除去効率を向上させるなどの課題があることがわかった。

キーワード：引火性溶剤, 特別管理廃棄物, リサイクル

1. 緒 言

ドライクリーニング装置の使用済みフィルターユニットには石油系溶剤が多量に残留しており、ユニット中の部材は特別管理廃棄物として焼却処分されているため、現状では処分コストが高く、燃料化にむけての様々な加工も困難である。特別管理廃棄物に指定されない程度に安全性を向上するには、溶剤を除去するか、引火点を70℃以上に上げる処理が必要となる。これまで、界面活性剤含有水で石油系溶剤含有廃棄物をコーティングすることによって、引火点を改善した報告⁽¹⁾があるものの、燃料に加工する技術開発は行われていない。

そこで、本研究では、ドライクリーニング用フィルターユニットのうち、現状で焼却処分されている強化紙製ろ紙および木炭系活性炭の性状（溶剤残留量、引火点など）を評価し、燃料化に向けてのリサイクル方法の確立を検討したので、報告する。

2. 実験方法

2.1 材料

集荷された使用済みフィルターユニットは、現状では最初に、斜めに立て掛けた状態で一定時間放置され、自然に流出する石油系溶剤（引火点約40℃）が回収される。次に、ユニットが分解され、部材ごとに仕分けされて、リサイクルおよび焼却処分されている。本研究では、分解した直後の使用済みフィルターユニット中のろ紙、木炭系活性炭、石炭系活性炭およびアルミナをサンプリングして用いた。

2011. 5. 31 受理 材料技術研究部

2.2 実験方法

溶剤を除去する方法として、減圧処理と水蒸気蒸留処理を検討し、引火点を上昇させる方法として、水コーティング処理、パラフィンコーティング処理および溶剤置換処理を検討した。各処理の具体的な方法は、以下のとおりである。

a) 減圧処理

紙および活性炭を秤量瓶に正確に測りとり、ポリカーボネート製デシケーター内で室温下で減圧処理を行った。デシケーターと真空ポンプのあいだに、液体窒素で冷却したトラップを設置し、溶剤を捕捉した。

b) 水蒸気蒸留処理

充填式分留管（SIBATA 製、カラム内径 15mm、長さ 170mm）にろ紙または活性炭を充填し、水蒸気蒸留を行った。留出液 100ml を得た時点で蒸留を停止し、分留管中のろ紙または活性炭を取り出して、水蒸気蒸留処理サンプルとした。

c) 水コーティング処理

アニオン系界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、カチオン系界面活性剤としてジメチルドデシルベンジルアンモニウムクロライドの20g/リットル溶液を調製し、ろ紙および活性炭を2分間浸漬させた。浸漬後、ろ紙および活性炭を引き上げ、表面に残留している余分な水溶液を除き、水コーティング処理サンプルとした。

d) パラフィンコーティング処理

融点の異なる2種類のパラフィン（融点 56～58℃と68～70℃）をビーカーに採取し、加熱して溶融させた。パラフィン槽にろ紙および活性炭を浸漬し、ただちに引き上げて、ろ紙および活性炭表面にパラフィン薄膜を形成させ、パラフィンコーティング処理サンプルとした。

e) 溶剤置換処理

引火点が 70℃以上である溶剤出光興産製ダフニーアルファクリーナーH (以下「溶剤H」と記載, 引火点 89℃), および, 出光興産製ダフニークリーナーNH (以下「溶剤NH」と記載, 引火点 92℃) にフィルターまたは活性炭を 2 分間浸漬させた。溶剤槽に浸漬後, ろ紙および活性炭を引き上げ, 表面に残留している余分な溶剤を除き, 溶剤置換処理サンプルとした。

処理後のろ紙および活性炭の引火点測定は, セタ密封式で測定し, 発熱量測定はボンベ型熱量計で測定した。分離した溶剤の低位発熱量, 引火点, 水分, および灰分は, JIS K2279, JIS K2265-3, JIS K2275 および JIS M8812 に準拠して測定した。

水蒸気蒸留によって分離した溶剤に含まれる懸濁物質の元素分析は, (株) 日立製作所製走査型電子顕微鏡 S-4100 と (株) 堀場製作所製 EDX EX-400 を用いて実施した。溶剤の組成は, (株) 島津製作所製 GCMS-QP5000 (カラムはフロンティアラボ製 UA-PY1, スキャンモード測定) により得られたクロマトグラムの 3 つの大きなピークの面積比から簡易的に算出した。

3. 結果及び考察

3.1 ろ紙および木炭系活性炭の性状分析

使用済みフィルターユニットは, 分解した後, それぞれの部材をリサイクル利用している。石油系溶剤を含有する部材の中で, 石炭系活性炭およびアルミナについては, 加熱処理によってリユースされているが, ろ紙および木炭系活性炭については焼却処分されている。そこで, ろ紙及び木炭系活性炭を複数サンプリングし, その性状を分析した。減圧処理を 4 時間実施した場合の減量率を表 1 に示す。本結果より, ろ紙および活性炭に含まれる溶剂量は, 全体の 30~40% 程度であると推測される。よって, 加工性や安全性の問題から, 燃料への加工は困難であると考えられた。

表 1 減圧処理後のろ紙および活性炭の質量減量率

	質量減量率 (%)	
	ろ紙 (n = 8)	木炭系活性炭 (n = 4)
平均	27.8	33.3
最低	10.1	27.0
最高	39.1	38.0
偏差	10.9	4.6

3.2 各処理後のろ紙および木炭系活性炭の性状変化

処理前および各処理後のろ紙と木炭系活性炭の引火点測定結果を表 2 に示す。減圧処理サンプルの引火点は 50℃

程度であったことから, 減圧処理後においても溶剤が残留していると推測された。水蒸気蒸留処理サンプルは, 溶剤が水に置換されているため, 引火点が上昇したと思われる。

水コーティング, パラフィンコーティング, 溶剤置換により, 引火点の上昇は確認できたが, どれも 70℃を超えていなかった。パラフィン単独の引火点は 190℃前後であることから, パラフィンのコーティング厚を増加させる改善策を講じることで, 引火点を目標値以上に改質することは可能であろうと推測される。

表 2 各処理後の引火点測定結果 (℃)

	ろ紙	木炭系活性炭
無処理	45.0	46.0
減圧	54.5	52.0
水蒸気蒸留	90 以上	90 以上
水コーティング (アニオン系)	53.5	48.6
水コーティング (カチオン系)	53.5	46.0
パラフィンコーティング (高融点)	64.0	65.0
パラフィンコーティング (低融点)	64.0	65.0
溶剤置換 (溶剤 H)	47.0	58.0
溶剤置換 (溶剤 NH)	56.5	57.5

処理前および各処理後のろ紙と活性炭の発熱量測定結果を表 3 に示す。減圧処理サンプルの発熱量は, 処理前と比べて若干減少している。これは, 溶剤が除去されたためと推測される。水蒸気蒸留によって発熱量は半減しているが, 溶剤が除去され, かつ, 水に置換されているためだと思われる。パラフィンコーティング処理および溶剤置換処理によって, 発熱量は増加しており, 燃料化としての適性は向上したと判断できる。

表 3 各処理後の発熱量測定結果 (kJ/kg)

	ろ紙	活性炭
無処理	25680	38710
減圧	19320	35350
水蒸気蒸留	11080	15960
水コーティング (アニオン系)	19320	未測定
パラフィンコーティング (低融点)	34230	43930
溶剤置換 (溶剤 H)	30090	未測定

以上の結果より, 水蒸気蒸留およびパラフィンコーティング処理が引火抑制技術として有望であることがわかった。処理後のろ紙および活性炭を固形燃料として再利用するには, 発熱量から考えるとパラフィンコーティング処理の方が有利だが, 引火点を 70℃以上に改善できたとしても, 引火性は引き続き保持されるため, 固形燃料への加工および利用は困難であると予想された。そこで, パラフィンコーティング法による引火抑制技術は実用化が難しいと判断し, 水蒸気蒸留に絞って詳細な検討を実施することとした。

3.3 水蒸気蒸留による詳細な検討

ろ紙、木炭系活性炭、石炭系活性炭およびアルミナを水蒸気蒸留処理して得られた留出液の性状を表4に示す。活性炭とアルミナ由来の溶剤層は懸濁していたことから、不純物が混在していると推測された。活性炭とアルミナ由来の溶剤をそれぞれ遠心分離して懸濁物質を集め、105℃で4時間処理し、電子顕微鏡に附属しているEDXを用いて元素分析をおこなった。その結果(図1と図2を参照)、活性炭の懸濁物質は炭素が主成分であり、アルミナの懸濁物質は炭素とアルミニウムと硫黄が主成分であることがわかった。このことより、それぞれの懸濁物質は、アルミナや活性炭に含まれる微粉であると推測された。

表4 留出液の性状

	溶剤層	水層
ろ紙	無色透明	薄茶色透明
木炭系活性炭	灰白濁	透明
石炭系活性炭	灰白濁	微白濁
アルミナ	白濁	微白濁

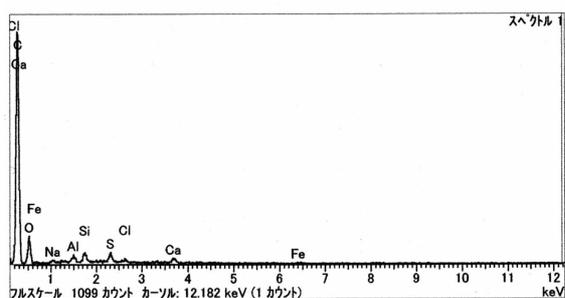


図1 木炭系活性炭由来の懸濁物質の元素分析結果

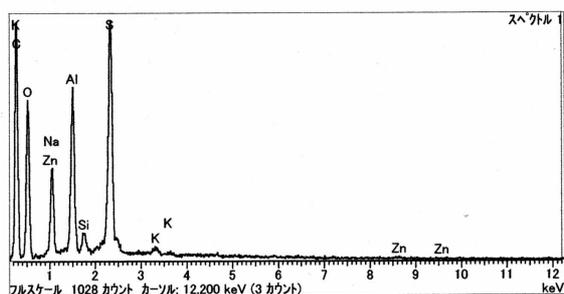


図2 アルミナ由来の懸濁物質の元素分析結果

次に、各部位を水蒸気蒸留および減圧処理を実施し、それぞれの処理で得られた溶剤量をもとにして溶剤含有率を算出した。結果を表5に示す。部位によって溶剤含有率が大きく異なることが示唆された。

表5 各部位の溶剤含有率 (質量%)

	水蒸気蒸留
ろ紙	27.9
木炭系活性炭	36.3
石炭系活性炭	10.0
アルミナ	6.1

留出液の水層のCOD_Mを測定した結果(表6)、700から1000で比較的高い値であった。各部位に吸着していた水溶性汚濁負荷物質が流出したことが原因と推測される。水蒸気蒸留で留出した水は、何らかの排水処理を実施する必要があることがわかった。

表6 留出液の水層のCOD_M

	水層のCOD _M mg O/リットル
ろ紙	992
木炭系活性炭	860
石炭系活性炭	780
アルミナ	718

得られた溶剤に無水硫酸ナトリウムを適量添加して脱水処理し、燃料としての適性を評価した結果を表7に示す。フィルター分解前に自然流出させた溶剤とろ紙由来の水蒸気蒸留留出液は、水分と灰分が低く、発熱量や引火点は灯油と同程度であることから、燃料としての適性は高いことが判った。木質系活性炭由来の留出液は水分含有率が高かったが、これは、懸濁物質に水分が吸着しているためだと推測される。すなわち、水蒸気蒸留によって得られた溶剤に懸濁物質が混在する場合は、懸濁物質を除去する必要があることがわかった。

表7 蒸留留出液の燃料適性評価

	発熱量 kJ/kg	引火点 ℃	水分 質量%	灰分 質量%
自然流出液	46540	45	<0.1	0.05
蒸留留出液(ろ紙)	46790	44	<0.1	<0.01
蒸留留出液(活性炭)	40710	40	14.0	0.04

得られた溶剤の組成変化をGC-MSによって確認した。ニューソルDX(未使用溶剤)を分析して得られたクロマトグラムを図3に示す。

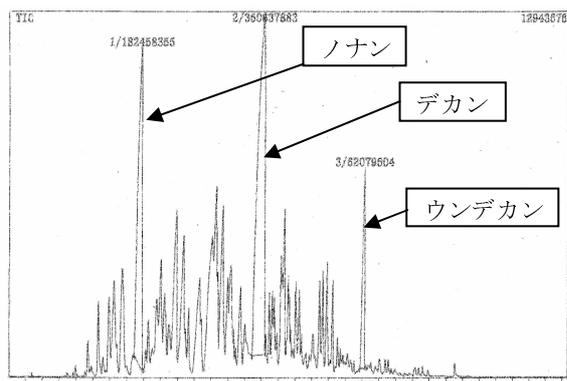


図3 溶剤のGC-MS分析で得られるクロマトグラム

ドライクリーニングで使用される溶剤は灯油同等品であることから、数十のピークが重なった状態のクロマトグラムになっている。各ピークごとの分析は困難なため、比較的ピークが高い成分であるノナン、デカン、ウンデカンの面積比をクロマトグラムから算出し、組成比とした。結果を表8に示す。三成分の組成比は、未使用溶剤と自然流出液とろ紙由来水蒸気蒸留留液はほぼ同じであったが、木質系活性炭由来留液では低沸点成分であるノナンの割合が若干高かった。このために、木質系活性炭由来留液の引火点が他に比べて低かったのだと推測される。

表8 蒸留留液の組成分析結果

	ノナン 面積%	デカン 面積%	ウンデカン 面積%
ニューソル DX	18.2	47.1	34.7
自然流出液	15.3	56.5	28.2
蒸留留液 (ろ紙)	20.4	42.8	36.8
蒸留留液 (活性炭)	32.3	57.6	10.1

4. 結 言

石油系溶剤を含有するフィルターユニット部材をリサイクルする目的で、引火抑制技術について検討した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 引火点を上昇させる方法としてパラフィンコーティングが、溶剤を除去する方法として水蒸気蒸留処理が有効であることがわかった。
- 2) 水蒸気蒸留によって得られた留出液の溶剤層は灯油と同等な発熱量を有しており、燃料としてリサイクル可能であることが分かった。また、水層の汚濁負荷は高かったため、何らかの汚濁負荷除去処理が必要であることがわかった。
- 3) 活性炭およびアルミナからの留出液は懸濁しており、燃料としてリサイクルするためには懸濁物質の除去が必要であることがわかった。

水蒸気蒸留処理による引火性溶剤含有廃棄物処理を実用化するためには、フィルターユニットを丸ごと処理できる装置の開発が望ましい。また、過熱水蒸気を用いることで、溶剤除去効率の改善と処理後の部材の含水率低下が期待できる。以上の点を踏まえた実証試験を実施することが、今後の課題となる。

謝 辞

本研究は、NPO 法人広島循環型社会推進機構からの受託研究として行った。広島大学環境安全センター西嶋渉教授、奥田哲士助教、株式会社エヌ・イー高須賀俊蔵技術顧問に多大なるご協力をいただいた。厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 福田弘之:第17回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 北九州市, 2006, ポスター2 B1-13