

## ■ 技術報告 ■

## 革屑の燃焼方法の検討ならびに燃焼残分からのクロムの回収

## Study on Incinerating Method of Leather Scraps and Recovery of Chromium from Incinerated Residues

岡村 浩\* 今井 哲夫\*\*  
Hiroshi Okamura Tetsuo Imai

## 1. はじめに

皮革製造工程中に発生するシュービング屑, ウェットブルーおよび革の裁断屑などのクロム含有副廃物は, その大部分が埋立て, 燃焼などの方法により処理されているのが現状である<sup>1)~5)</sup>. 通商産業省の統計によれば, 北米より輸入される成牛皮だけでも年間約18万トンであり, 水分を平均30%とすると無水物換算で12.5万トンとなる. この無水物の約45%が革として生産されている. 最近では, クロム鞣剤の使用量を節減しているため, 革中のクロム含有量も少ないが, 革無水物に対し $\text{Cr}_2\text{O}_3$ として2%程度は含まれているものと推算される. したがって, 年間1140トンの $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が埋立物や燃焼灰中に移行するものと考えられる. これらの有効利用は単に公害防止にとどまらず, その殆どを海外に依存しているクロム原料の資源節約の面からも総合的な回収利用を考えねばならない. この方法としては, 発生源において, あるいは地域的に収集し, 無公害的にクロム革屑, 使用済み革製品等を燃焼し灰化させ, クロム鞣剤の原料として再利用することが望ましい.

革屑を燃焼させて, その燃焼残分からクロムを回収する試みは, 日本皮革技術協会が通商産業省の受託研究として, 昭和51年度に行っている<sup>6)</sup>. またAloyも2段燃焼方式で革屑を燃焼し, 臭気はほとんどなく, 革中のクロムは完全に燃焼残分中に回収されると報告している<sup>7)</sup>.

著者らは, これらの結果を基本とし, 乾留2段燃焼方式による実験炉を試作し, 湿式アルカリスクラバーおよび燃焼排ガスの熱を利用する温水ボイラーを設置した.

本技術報告では, この実験炉を用いて有害ガス成分

を低減させる燃料条件およびスクラバーによる除去効果, 燃焼残分の化学組成とその再利用等に関する検討結果をとりまとめた.

## 2. 燃焼実験炉の試作と燃焼条件の検討

## 2.1 燃焼実験炉の試作

試作した燃焼実験炉の概要を次に記載する.

## 2.1.1 燃焼実験炉の本体

- (1) 概要: 革屑をステンレス製の穴あき蓋付容器に詰め2個(1個70ℓ程度)を台車に乗せて実験炉に入れ1次室オイルバーナー2基により昇温して乾留燃焼を行い, 2次室にオイルバーナー1基を設置して乾留ガスを完全燃焼させる.
- (2) 型式: バッチ式台車型
- (3) 方式: 1次室乾留・2次室燃焼方式
- (4) 寸法: 巾1,100mm×全長1,810mm×全高2,015mm
- (5) 台車: 鉄骨製, エプロンにはステンレスSUS304使用
- (6) 乾留容器: ステンレスSUS304使用, 穴あき蓋付, 厚み3mm×径500mm×高400mm, 内容70ℓ, 2個

## 2.1.2 燃焼装置

- (1) 方式: 電気着火, ON-OFF全自動方式
- (2) 型式: ガンタイプオイルバーナー
- (3) 燃料: 灯油
- (4) 1次室: 燃焼量4~81ℓ/h モーター200V×0.125KW×2基
- (5) 2次室: 燃焼量5~101ℓ/h モーター200V×0.125KW×1基

## 2.1.3 廃熱温水ボイラー

- (1) 型式: 立て型煙管式, 開放式
- (2) 発生熱量: 最大60,000Kcal/h. 給湯40℃, 1,500ℓ/h
- (3) 寸法: 本体 径600mm×高1,900mm 煙道径200mm

## 2.1.4 スクラバー装置

- (1) 型式: 湿式スクラバー

\* 昭和女子大学教授・東京都立皮革技術センター所長

〒154 東京都世田谷区太子堂1-7

\*\* 東京都立皮革技術センター主任研究員

〒131 東京都墨田区東墨田3-3-14

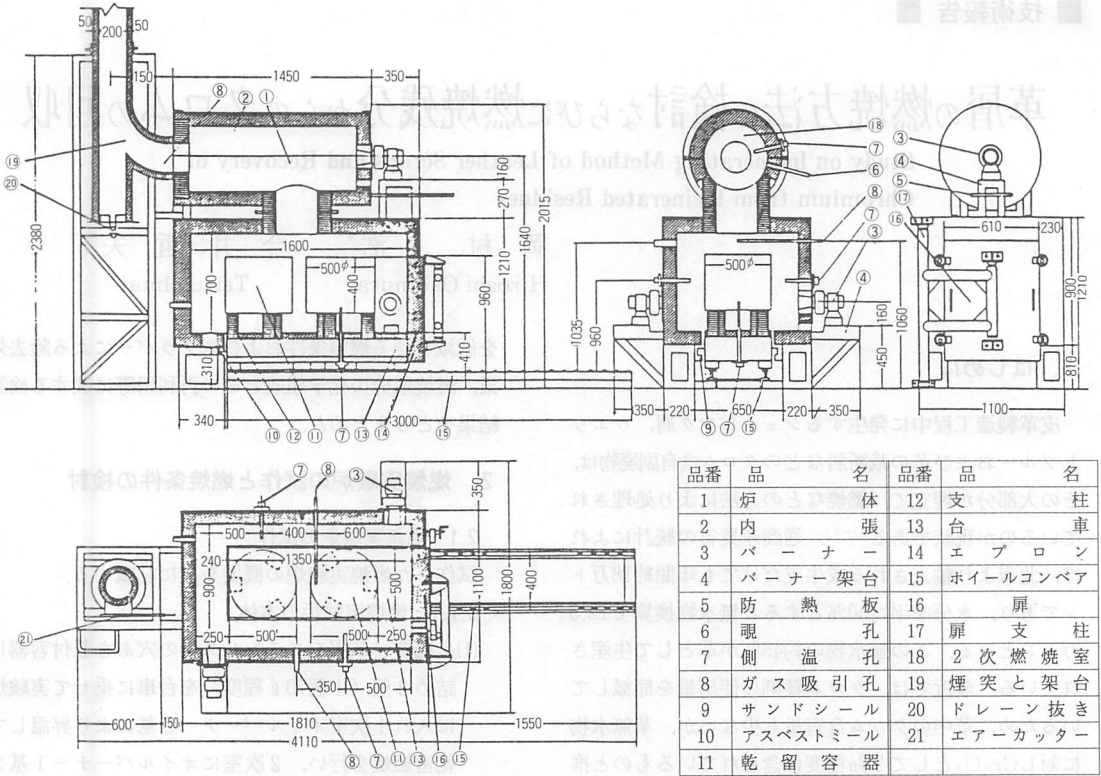


図-1 実験炉の概要図

- (2) 寸法：巾1,300mm×長2,800mm×全高3,100mm
- (3) 概要：主としてSO<sub>x</sub>含有ガスを水酸化ナトリウム溶液で除去する。
- (4) 性能：SO<sub>2</sub>除去率90%以上。
- (5) 処理ガス量：最大660N<sup>3</sup>/h(空気比3.0の場合)。
- (6) 炉条件：炉出口温度700℃、SO<sub>2</sub>濃度最大550ppm 燃焼実験炉の概要図を図-1に示す。

2.2 燃焼方法

革屑を穴あきの蓋を備えた燃焼容器2個(各約70ℓ容)にそれぞれ約10kgを入れた。第1次燃焼室の設定温度は、直接火炎のかからないよう容器の直下に設けたセンサーにより調節し、後に記す温度条件とした。第2次燃焼室の温度は800℃とした。被燃焼物の温度は容器内にセンサーを挿入して測定した。各燃焼温度は打点式記録計で記録した。燃料は灯油を用い4時間燃焼した。空気吸引量は、2次燃焼室後部のダンパーにより、炉内がやや減圧になるよう調節した。

2.3 革屑の燃焼状況

豚トリミング屑を用いて、1次燃焼室の設定温度を250℃、300℃および400℃として燃焼した。この時の燃焼温度の経過を図-2に示した。1次燃焼温度は設定

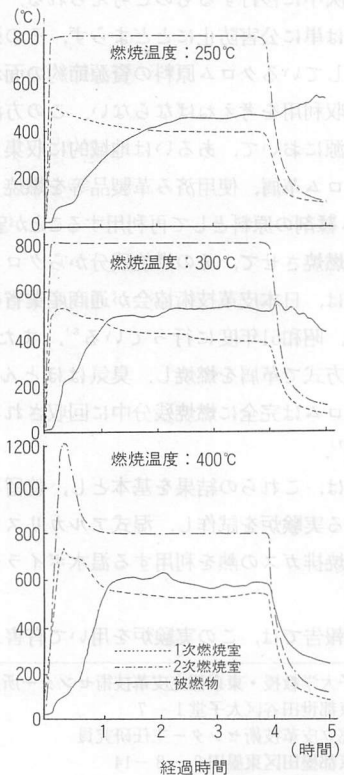


図-2 燃焼温度の経過(その1)

温度より100~200℃高かった。これは1次燃焼室温度測定用センサーと設定温度制御用センサーの位置の相違によるものと考えられる。

設定温度250℃の燃焼では、被燃焼物の温度は2時間30分後までゆっくりと上昇し、450℃で平均に達した。4時間後にバーナーを停止したが、自己燃焼は終了せず、その後2時間以上くすぶりつづけた。2次燃焼室温度は800℃を維持した。

1次燃焼室の設定温度を300℃とした場合、1次、2次燃焼室とも急激な温度上昇はみられなかったが、バーナー停止後の被燃焼温度の下降はゆるやかであり、若干の未燃焼革屑がくすぶっていることを示した。

1次燃焼室の設定温度を400℃とした場合、1次燃焼室は約15分後に約750℃になった。この時、2次燃焼室の温度は一時的に1200℃以上になった。これは、革屑の燃焼が激しく、急激に可燃性ガスが発生したことを示している。両温度とも約1時間後には一定になり、1次燃焼室では約550℃、2次燃焼室では800℃になった。バーナー停止後には、すみやかに温度は下がり、大部分の革屑が燃焼したことを示した。

### 3. 排ガス中の有害成分の発生およびスクラバーの除去効果

#### 3.1 排ガスの測定方法

##### 3.1.1 ガスおよびダストの採取方法

ガス採取管およびダスト試料採取用吸引ノズルを、スクラバーの前後に挿入した。ダスト測定におけるガス採取は、着火後約10分、30分、1時間30分、2時間30分、3時間30分、4時間および4時間15分ないし30分後に行った。ダスト測定以外のガス採取は、着火からバーナー停止後1時間まで連続採取し、島津製作所前処理セットCFP-301を通してガス分析機に接続した。

##### 3.1.2 排ガスの分析方法

- (1) 硫酸化物：島津製作所製赤外線式ガス濃度測定装置を用いJIS K 0103赤外線吸収法により二酸化硫黄として測定した。
- (2) 窒素酸化物：島津製作所製ポータブルNO<sub>x</sub>分析計を用い、JIS K 0104化学発光法により、一酸化窒素として測定した。
- (3) 一酸化炭素および二酸化炭素：島津製作所製ポータブルガステスターCGT・10・1Aを用いて測定した。
- (4) 酸素：島津製作所製ポータブル酸素計POT-101を用いて測定した。

(5) ダスト濃度：石橋科学工業製ダストユニコンを用いてJIS Z 8808円形ろ紙1形により測定した。

(6) 水分：JIS Z 8808吸湿管法により測定した。

(7) クロム：(5)によってダストを捕集した円形ろ紙を全てケルダールフラスコに入れ、硫酸、硝酸および過塩素酸でダストを湿式分解した。NO.6のろ過し残分を十分に洗浄し、洗液とともに200mlに定容とした。グラファイトアトマイザーを装備した原子吸光度計によりクロム量を測定し、ダスト捕集中の乾燥排ガス量中におけるクロム酸量として計算した。

#### 3.2 排ガス中の有害成分の発生状況とスクラバーによる除去効果の検討

2.3の設定温度で燃焼した時に発生した硫酸化物(以下、SO<sub>2</sub>と記載する)窒素酸化物(以下、NO<sub>x</sub>と記載する)およびダスト濃度の経過を図-3に示した。

設定温度250℃の燃焼では、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>およびダスト濃度は、いずれも燃焼開始後30分までにピークに達し、その後1時間30分から2時間後に大巾に減少した。それぞれの最高値は、SO<sub>2</sub>：160ppm、NO<sub>x</sub>：95ppm、ダスト濃度：0.13g/Nm<sup>3</sup>であった。すなわち、アルカリススクラバーにより、いずれも除去効果が認められ、特にSO<sub>2</sub>では20ppm以下にすることができた。

設定温度300℃の燃焼では、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>およびダスト濃度の最高値は、それぞれ265ppm、165ppmおよび0.18g/Nm<sup>3</sup>であった。NO<sub>x</sub>ではスクラバー処理の効果は認められなかった。

設定温度400℃の燃焼では、SO<sub>2</sub>およびNO<sub>x</sub>は急激な燃焼に伴い、30分後までに多量発生し、その最高濃度はSO<sub>2</sub>：500ppm以上、NO<sub>x</sub>：250ppmに達した。ダスト濃度も高く、最高0.23g/Nm<sup>3</sup>であった。いずれも急激な燃焼がおさまるにしたがって、発生量は激減した。SO<sub>2</sub>が大量に発生したが、アルカリススクラバーにより20ppm以下にすることができた。NO<sub>x</sub>については、スクラバーの効果はみられなかった。また、ダストではピークを低減させる効果がみられた。

設定温度が低い場合、NO<sub>x</sub>の発生が少ないことから、革屑を完全に燃焼させ、しかもNO<sub>x</sub>の発生を低くおさえる燃焼条件として、1次燃焼室の温度を段階的に昇温させる燃焼方法、すなわち、設定温度を燃焼開始から1時間まで250℃、その後の1時間を325℃、さらに2時間を400℃とし計4時間燃焼する方法(以下、昇温燃焼と記載する)を試みた。

燃焼温度の経過およびSO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、ダストの発生

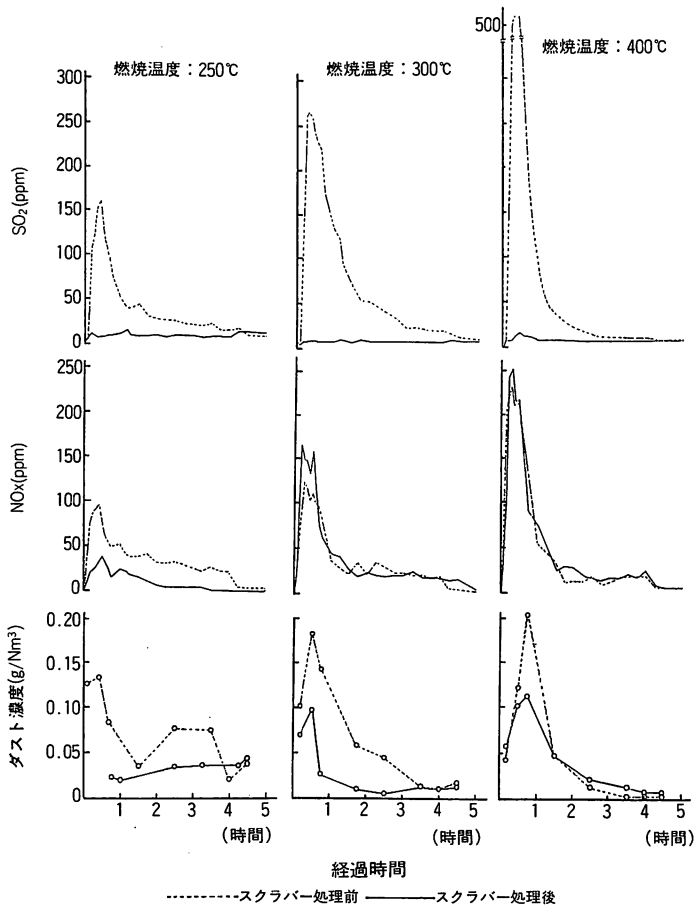


図-3 有害成分の発生経過

状況を図-4に示した。設定温度が上昇するにつれて、1次燃焼室の温度は、革屑の自己燃焼が加わり一時的に上昇するが、徐々に低下した。被燃焼物の温度も段階的に上昇し、約2時間後に600℃に達し、そのままバーナー停止時まで推移した。また、バーナー停止後に温度はすみやかに下がり、ほぼ燃焼しつくしたことを示した。

SO<sub>2</sub>およびNO<sub>x</sub>は、燃焼温度が上昇するごとに発生したが、その量は徐々に低下した。NO<sub>x</sub>の最大値は120ppmであり、400℃に設定した場合よりかなり低くおさえることができた。ダスト濃度は図-5に示すとおりで、スクラバー処理の効果はみられなかったが、最大で0.09g/Nm<sup>3</sup>と低い値であった。

次に一般的な樹脂仕上げ甲革を主とする裁断屑（以下、甲革裁断屑と記載する）および牛ガラス張り革を主とする裁断屑（以下、ガラス張り革裁断屑と記載する）を用いて、前述の昇温燃焼を行った。燃焼温度の経過は豚トリミング屑の場合と同様であった。SO<sub>2</sub>、

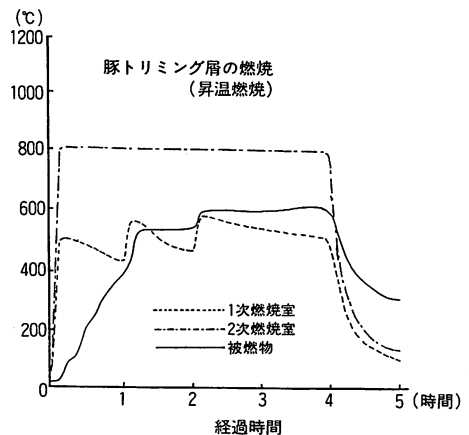


図-4 燃焼温度の過程（その2）

NO<sub>x</sub>およびダスト濃度の発生経過を図-6に示した。

豚トリミング屑の場合と同様に、昇温とともにSO<sub>2</sub>およびNO<sub>x</sub>が発生したが、SO<sub>2</sub>はスクラバーにより大部分除去された。NO<sub>x</sub>の最大値はいずれの裁断屑

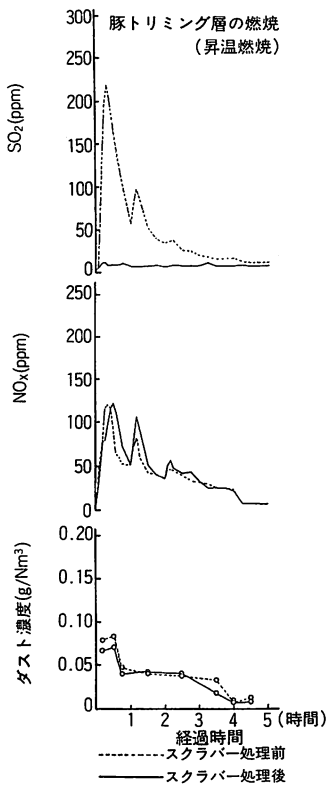


図-5 有害成分の発生経過 (その3)

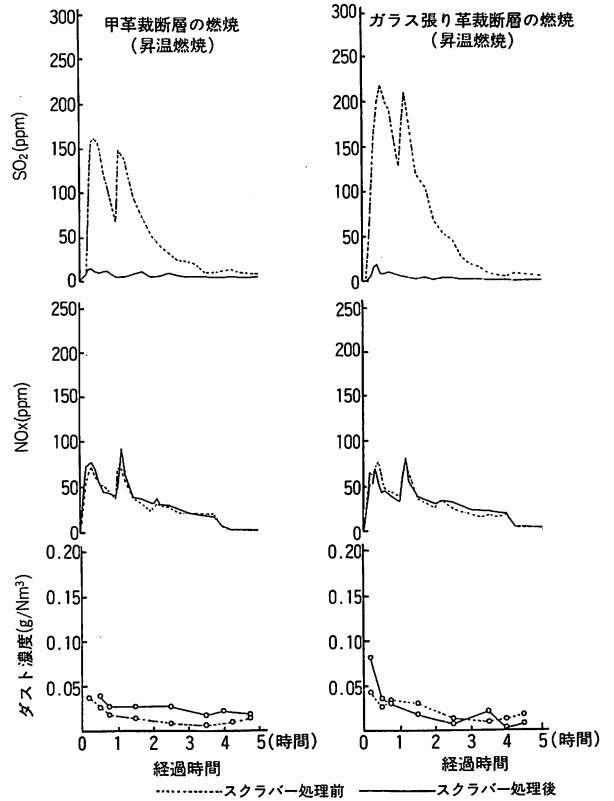


図-6 有害成分の発生経過 (その4)

とも100ppm以下におさえることができた。ダスト濃度も0.08g/Nm³以下の低い値であった。

以上の結果、仕上げ革裁断屑の燃焼においても、昇温燃焼がNOxおよびダスト濃度の低温に有効であることが認められた。

3.3 燃焼排ガスの組成

スクラバー処理前および処理後の排ガスの組成を表1に示した。スクラバー処理前では148~200℃であった。スクラバー処理液の蒸発損失を考慮すると、本試

表1 燃焼排ガスの組成

測定項目	スクラバー処理前	スクラバー処理後
排ガス温度	148~200℃	42~45℃
排ガス流速*	6.26m/s	5.09m/s
湿り排ガス流量*	434Nm³/h	486Nm³/h
乾き排ガス流量*	415Nm³/h	459Nm³/h
水分*	4.4%	5.6%
CO₂*	42%	4.4%
O₂*	14.4%	15.1%
N₂*	85.6%	84.9%
空気比*	2.7	3.0
クロム酸	0.04~0.12mg/Nm³	0.01~0.09mg/Nm³

\* 燃焼中の平均値

験で設置した温水ボイラー型の熱交換器では排ガスの温度低下は不十分であった。空気比が2.7と大きな値を示したが、スクラバーで強制的に排気を行っているため、必然的に空気流入量が多くなったものと考えられる。

3.4 燃焼実験における燃料消費量

燃焼実験における灯油消費量、燃料残分回収量および温水回収量を表2に示す。

熱交換器により得られた温水は90℃以上を示した。供給水量を増加することにより、70℃程度の温水を表2の値以上回収することが可能と考えられるが、装置の性能上、確認はできなかった。灯油消費量は、燃焼装置の能力(一次燃焼室バーナー: 4ℓ/h 2基、二

表2 燃焼実験による経済性

燃焼革屑	燃焼設定温度	灯油消費量(ℓ)	燃焼残分回収量(kg)	温水回収量(ℓ)
豚トリミング屑	昇温	35.8	1.1	1.6
甲革裁断屑	昇温	37.9	1.1	1.6
ガラス張り革裁断屑	昇温	38.2	1.3	1.8
平均		37.3	1.2	1.7

次燃焼室バーナー：5 l/h1基) から計算すると約70%の運転率であった。

#### 4. 燃焼残分に関する検討

##### 4.1 燃焼残分に関する試験

###### 4.1.1 燃焼試験に使用した革屑の分析

燃焼革屑の分析は、水分、全灰分、脂肪分、皮質分、クロム含む有量およびpHについてJIS K 6550によって行った。

###### 4.1.2 燃焼残分量の測定

燃焼を4時間継続した後、燃焼残分を冷却するため一夜放置し、重量を測定し燃焼残分量とした。

###### 4.1.3 燃焼残分より分析用資料の採取

燃焼残分を均一に混合し、そのうちから片寄りのないように一部を採り、これを均一にするために、磁製乳鉢ですりつぶし分析用試料とした。

###### 4.1.4 燃焼残分の分析法

- (1) 水分および強熱減量：分析用試料約3gを磁製ルツボに精秤し、150℃で乾燥し恒量にして水分を算出した。乾燥後のルツボを電気炉で600℃、3時間強熱し、冷却後重量を測定し強熱減量を算出した。
- (2) 全酸化クロム量：革のクロム分析法と同様に湿式酸化法により測定した。
- (3) 6価クロム：分析用試料約5gを200ml容の3角フラスコに精秤し、50mlの蒸留水を加え、20℃

で6時間振とう後、NO.6のろ紙でろ過し6価クロムの溶出液をえた。この溶出液について、JIS K 0102のジフェニルカルバジドにより発色させ、吸光光度法で測定した。

- (4) カルシウム：分析用紙料約1.5gを精秤し、硝酸と過塩素酸で分解し、適量に希釈後、微量の不溶解物をガラスフィルターNO.4Gで除去し200mlに希釈した。これを試験液として、JIS K 0102の原子吸光法により測定した。

##### 4.2 燃焼残分の組成

豚トリミング屑、甲革裁断屑およびガラス張り革裁断屑の化学分析結果を表3に示した。3.2の条件で燃焼して得た燃焼残分の分析結果を表4に示した。

燃焼残分の強熱減量に対する燃焼温度の影響は明らかでなかった。低温燃焼の場合、バーナー停止後もくすぶりつづけたが、一夜放置後に燃焼残分を回収したため、その間に未燃焼物が燃焼し、強熱減量に顕著な差がみられなかったものと考えられる。

6価のクロム含有量は254~1834ppmを示し、燃焼温度が高いほど、6価クロムの生成量の多い傾向が見られた。しかし、実験室規模の燃焼<sup>9)</sup>に比較して、生成量は、はるかに少なかった。これは乾留式燃焼方法のため酸化の遅くなっているものと考えられる。

Covington<sup>9)</sup>は、燃焼残分中にカルシウムが多量含有されていると、これを焙焼する際に、発ガン作用のあるカルシウムクロメートが生成し不都合であると指

表3 燃焼実験に使用した革屑の化学分析値

燃焼実験に使用した革屑	水分	全灰分	脂肪分	クロム含有量 (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	皮質分	pH
豚トリミング屑	12.36	4.76	14.58	3.51	74.33	4.12
甲革裁断屑	13.01	4.98	5.73	3.93	79.95	3.49
ガラス張り革裁断屑	13.21	6.34	5.24	3.70	71.47	3.79

水分：採取試料に対する%、全灰分、脂肪分、クロム含有量、皮質分：無水物換算の%

表4 燃焼残分の化学分析値

燃焼革屑	燃焼設定温度	水分 (%)	強熱減量* (%)	全クロム量* (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	6価クロム*量 (Cr, ppm)	6価クロム**生成割合 (%)	カルシウム*含有量 (Ca, %)
豚トリミング屑	250℃	3.64	23.89	59.18	254	0.06	0.46
豚トリミング屑	300℃	3.31	26.44	58.92	914	0.23	0.75
豚トリミング屑	400℃	4.96	29.12	49.14	1834	0.55	0.43
豚トリミング屑	昇温	3.82	19.64	57.02	673	0.17	0.44
甲革裁断屑	昇温	3.54	15.58	61.15	297	0.06	0.37
ガラス張り革裁断屑	昇温	2.89	7.23	52.19	867	0.24	0.68

\*無水物換算値です。

\*\*全クロム量にたいする6価クロム量の% (Crとして)

摘している。そこで、燃焼残分中のカルシウムを測定した。その結果、0.37～0.68%であり通常のクロム鉄鉱(約0.3%)より若干多い含有量を示しただけで、大きな差異はみられなかった。

その他の成分として、ケイ素および塩素が相当量検出されたが、ケイ素はクロム焙焼時に炭酸ナトリウムと反応し、ケイ酸ナトリウムに変化する。しかし、反応物のケイ酸ナトリウムは後の精製工程で除去できるので問題にはならない。塩素は製革工程で使用された塩化ナトリウムによるものと考えられた。塩素は精製工程で除去できないため、化学薬品用の重クロム酸ナトリウム製造には、燃焼残分の使用は制限されるが、クロム鞣剤への利用には差支えないものと考えられる。

#### 4.3 燃焼残分のクロム焙焼実験

次に示す化学反応式に従い、燃焼残分を20～30g採取し、酸化クロム当量の炭酸ナトリウムを混合して焙焼した。焙焼条件は1000℃、30分間および1100℃、30分間の2水準とした。4.1.4の(3)と同条件でクロムを抽出し、クロム回収率を計算した。結果を表5に示した。

表5 焙焼実験によるクロム回収率

原 料	焙 焼 条 件	
	1000℃, 30分間	1100℃, 30分間
クロム鉄石	70.3 (%)	85.8 (%)
豚トリミング屑燃焼残分	86.9	73.2
甲革裁断屑燃焼残分	87.8	84.3
ガラス張り革裁断屑燃焼残分	80.9	65.4

クロム鉄石と比較すると、燃焼残分は反応性がよく、低温の焙焼条件で80%以上のクロム回収率を示した。しかし、一般的なクロム鉄石の焙焼条件である1100℃以上では、クロム鉄石が70.3%から85.8%に回収率が上昇したにもかかわらず、燃焼残分の焙焼では逆に低下した。この原因としては、燃焼残分の強熱減量が大きいため、焙焼時に残分が収縮し、空気との接触が阻害され、酸化反応が低下するものと推察される。

燃焼残分は非常に軽く、その取り扱い時およびロータリーキルンの吹き込み空気により飛散する怖れがある。この対策として、CMCの1%水溶液を燃焼残分重量に対し50%添加し、混練し円筒状に押し出し成形して乾燥したものを試作した。このものは、粉塵の飛散が少なく、輸送等の取り扱いが容易になった。

## 5. まとめ

乾留2段燃焼方式による実験炉を試作し、湿式アル

カリスクラバーおよび温水ボイラー等を架設し、革屑を燃焼する際に発生する有害ガス成分を低減させる燃焼条件およびスクラバーによる除去効果を検討した。さらに、燃焼残分の化学組成およびクロム焙焼工程へ利用するための検討も併せ行った。その結果は、次のとおりである。

- (1) 燃焼設定温度を250℃、325℃、400℃と段階的に上昇させる燃焼方法により、革屑は大部分燃焼し、排ガス中のNO<sub>x</sub>およびダスト濃度を基準内におさえることができる。
- (2) SO<sub>2</sub>はアルカリススクラバーによりほぼ完全に除去することができる。
- (3) 燃焼残分中のカルシウム含有量は、クロム鉄石と同程度であり、クロム焙焼でのクロム回収を阻害する要因とはならないと考えられた。
- (4) クロム焙焼工程へ利用する場合、強熱減量を可能なかぎり少なくし、さらに飛散しにくい形状にする等の処理が必要である。

以上の革屑燃焼実験炉による検討結果を総合すると革屑を乾留2段燃焼方式により燃焼させ、その燃焼残分からクロムを回収し、再びクロム鞣剤の製造原料として利用することが可能であると考えられた。

#### 〈付記〉

革屑燃焼実験炉での一連の結果を基礎に、革屑を1トン/日燃焼する実用炉の設計を東セラエンジニアリング㈱に依頼した。詳細は東京都立皮革技術センター事業部報告書(昭和63年度)に記載した。

なお、本実験に多大なご協力をいただいた日本化学工業㈱の芦澤正矩氏および飯塚栄氏に感謝いたします。

## 引用文献

- 1) Jones B. H. : *Leather Manufacture*, 95, (12), 26(1977)
- 2) Muralidhara, H. S. and Maggin, B. : *Leather Manufacture*, 97, (9), 30(1979)
- 3) Jones, B. H. : *Leather Manufacture*. 98, (6), 31 (1980)
- 4) Terrell, G. : *Leather Manufacture*, 98, (8), 12(1980)
- 5) Tancous, J. J., Bellingham, R. and McDnell, A. : *Journal of the American Leather Chemists Association*, 76, 164(1981)
- 6) 通商産業省委託研究報告書「皮革産業における副産物の処理並びに有効利用に関する基礎研究1」日本皮革技術協会(昭和51年)
- 7) Aloy, M : *Techni cuir* 18, 46(1984)
- 8) 岡村浩, 田中伸子, 安原勝子 : *皮革化学* 27, 83(1981)
- 9) Covington, A. D. : *BLMRA Journal*, 24, 16(1981)