

(北工研) ○齊藤 喜代志* (塩化ビニル環境対策協議会) 金子 孝三

1. 緒言

ポリ塩化ビニル (PVC) は、優れた用途の適用性を持ち、生産コストが安価のため、広い分野に使用されている。反面、使用済みの PVC は他のプラスチック類と共に廃棄されるが再資源化を図るためには、前段階で脱塩化水素処理を行うことにより燃料として有効利用が可能となる。すでに、脱塩化水素処理する異方向回転式2軸スクリー熱分解装置を開発し¹⁾、軟質 PVC の混合率 4~40 wt% までの脱塩化水素処理について報告した²⁾。

本研究では、更なる高濃度塩化ビニル含有廃プラスチックの脱塩化水素処理技術の確立と固体燃料として再利用を目的としている。そのため、本熱分解装置による PVC の混合率 52 wt% から限界混合率までを検討するため、熱分解温度 320~360 °C における滞留時間(試料供給速度)と Cl 除去率の関係を明らかにし、脱塩化水素固体生成物の物性を評価する。

2. 試料及び Cl 分析方法

本実験に用いた PVC は廃濃ビ用再生ペレット、LDPE は粒状加工用原料である。

PVC の含有塩素濃度と脱塩化水素処理後の固体生成物中の残留塩素濃度の分析法は回分式熱分解装置を用い、試料 10g を室温から昇温速度 10 °C/min で 360 °C まで昇温した後、360 °C で 10 分間保持した。その後 360~800 °C まで昇温速度 10 °C/min で昇温し、さらに 800 °C で 10 分間保持して生成したガス、油分と残留物に分離した。

分解ガス中の HCl 濃度の分析には、耐腐食性フィラメントの熱伝導型検出器を用いたガスクロマトグラフ (GC) を使用した。カラム充填剤はシリコン GESF-96 グリンソルブ F (3mm φ×5m)、キャリアガスは H₂ (40ml/min) である。分析時間は 10 分以内で測定できた。生成油中の有機 Cl の測定には、水に溶解してから 60 分間振盪した後、イオンクロマト (IC) で分析した。

PVC の含有塩素濃度及び脱塩化水素処理した残留塩素濃度の測定には、ガス中の HCl 濃度を Cl 濃度に換算した値と油分中の Cl 濃度を加算した値である。また 2000 Ppm 以下の低濃度のガス生成中の HCl 及び生成油中の有機 Cl については IC で分析した。

PVC の含有 Cl 濃度は 34.34 wt% であった。

3. 実験装置と運転方法

図1は、実験に使用した脱塩化・減容化処理を行うベンチスケール規模の異方向回転式2軸スクリー熱分解装置の側面の概略図を示した。

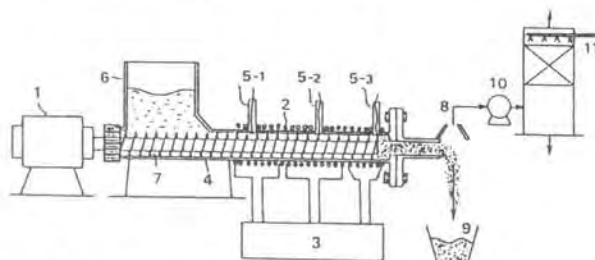


図1 異方向回転式2軸スクリー熱分解装置

1.Motor 2.Heater 3.Temp.controller 4.Reactor 5.Thermocouple
6.Hopper 7.Dual shaft screws which rotate with each other
opposite direction 8.Gas decomposed 9.Outlet of plastics melted
10.Vacuum pump 11.Absorber for HCl

図に示すように、反応器 (4)、熱電対 (5-1~3)、ホッパー (6)、異方向回転式2軸スクリー (7) には SUS 306 の耐腐食材料を使用した。反応筒の長さ 300 mm、内径 26 mm φ (2個) の筒内に、直径 14 mm φ、長さ 290 mm の軸 (2本) 上に等間隔に翼を取り付け、一定溝深さの構造のスクリーが設置されている。反応筒の空間容積は 0.2 l である。混合試料は、予め計量して反応筒の上部に設置されたホッパー (5.0 l) に投入され、試料の上部に重しを載せながら、反応筒内の異方向回転式2軸スクリーで連続的に供給した。供給された試料は、反応筒外周の加熱ヒータにより設置温度に加熱した。出口部ではガス成分と融解物に分離した。ガス成分は HCl 回収器 (11) で吸収して中和した。

4. 実験結果と考察

図2、図3には、PVC-LDPE 混合物中の PVC の混合率 52 wt%、73 wt% と一定にし、本熱分解装置を使用して試料供給量 0.61~1.90 kg/h、熱分解温度 320~360 °C において処理した滞留時間と Cl 除去率との関係を示した。

ここで、滞留時間 θ (min) は次のように求めた。

* 〒062-8517 札幌市豊平区月寒東2条17丁目2-1
Tel:011-857-8450 Fax:011-857-8900

$$\theta = V \times \gamma \times 60 / F$$

V : 熱分解筒の空間容積 (ℓ)

γ : 見掛け密度 (g/cm³) F : 試料の処理量 (kg/h)

ここでの見掛け密度は、流出した融解固体生成物の値である。融解固体生成物の見掛けの密度は、50cm³のガラス容器に充填し、その重さを計量して求めた。

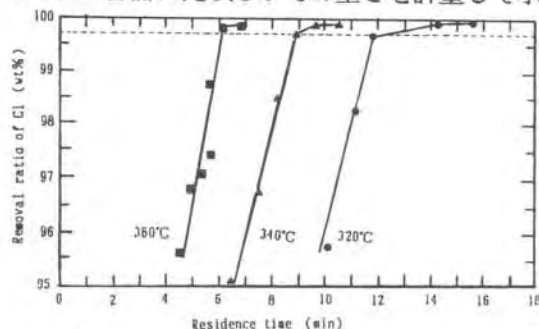


図2 軟質PVCの混合率 (PVC/(PVC+PE)) × 100 = 52.0 wt%の分解温度による滞留時間とCl除去率の関係

図2に示した PVC の混合率 52 wt%試料の場合、99.7 wt%以上の高い Cl 除去率にするためには、320 °Cで 11.8 min (0.81kg/h)、340 °Cで 8.9 min (1.05kg/h)、360 °Cで 6.1 min (1.53kg/h) 以上の滞留時間が必要であった。

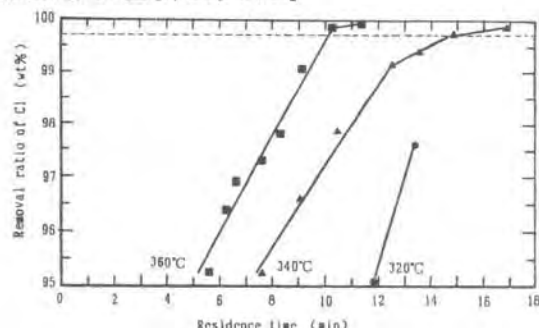


図3 軟質PVCの混合率 (PVC/(PVC+PE)) × 100 = 73.0 wt%の分解温度による滞留時間とCl除去率の関係

図3に示した PVC の混合率 73 wt%試料の場合、340 °Cで 14.9 min (0.63kg/h)、360 °Cで 10.3 min (0.90kg/h) 以上の滞留時間が必要であった。

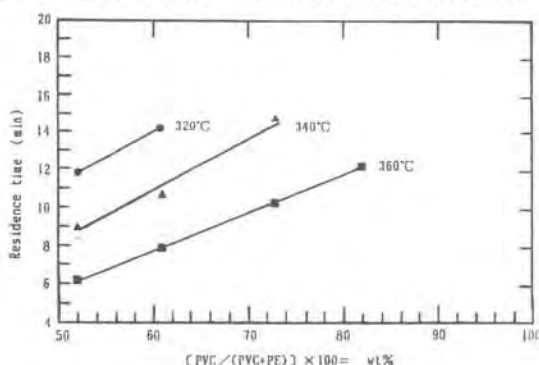


図4 熱分解温度における軟質PVC混合率と滞留時間の関係

しかし 320 °Cでは、滞留時間が 13.4 min (Cl除去率 97.55 wt%、0.72 kg/h) 以上になると図1に示すホッパー (6) から熱分解ガスが逆流して融解流出物が不均一となるため安定運転が不可能であった。

この原因としては、反応筒内で熱分解して生成した HCl ガスが滞留時間が長いために圧力が高くなり、融解 LDPE の逆流防止壁が破壊されるためと考えられる。

図4には、PVC の混合率 52~82 wt%、320~360 °C、Cl 除去率 99.7 wt%以上に処理した場合の混合率と滞留時間の関係を示した。320 °Cで脱塩化水素処理は PVC の混合率 61 wt%、340 °Cで 73wt%、360 °Cで 82 wt%まで行うことができた。

すなわち、PVC の混合率が大きくなると熱分解温度を高くすることにより脱塩化水素処理が可能であった。また熱分解温度 360 °Cの条件で PVC の混合率 52 wt%と 82 wt%を比較すると PVC の混合率が大きくなると除去率に要する滞留時間が2倍ほど長くなった。

表1には、PVC の混合率 52 wt%と 82 wt%、熱分解温度 360 °Cにおける Cl 除去率 99.7 wt%以上に脱塩化水素処理した条件と固体生成物の物性を示した。固体生成物の H、C の値及び発熱量は LDPE に類似している。

表1 軟質PVC混合プラスチックを脱塩化水素処理した固体生成物の物性

[PVC/(PVC+PE)] × 100 = (wt%)	52.0	82.0
Temperature (°C)	360	360
Removal ratio of Cl (wt%)	99.80	99.72
Residence time (min)	6.1	12.1
Feed rate of sample (kg/h)	1.53	0.69
H (%)	10.0	9.7
C (%)	83.2	84.1
N (%)	0.0	0.0
O (%)	7.0	5.4
Apparent specific gravity (g/cm ³)	0.777	0.703
Ash (%)	0.77	1.47
Higher calorific value (cal/g)	9,410	9,580

5. 結論

軟質 PVC+LDPE 混合物を異方向回転式2軸スクリュ熱分解装置を使用して、熱分解温度 360 °Cで脱塩化水素処理すると、PVC の混合率 52~82 wt%まで滞留時間 6.1分から 12.1分の短時間で 99.7 wt%以上の高い Cl 除去率を行うことができた。しかし熱分解温度 320 °Cでは PVC の混合率 61 wt%、340 °Cでは 73 wt%までに限定され、混合率の影響を受けた。脱塩素化した固体試料は、総発熱量 9,400 cal/g 以上であり、燃料として再利用が可能である。

参考文献

- 1) 特許第2648412号
- 2) 斉藤喜代志; 資源処理技術、Vol.45、NO.4 (1998.10)