

(静岡大学)○岡島いづみ*、佐古猛

超臨界水を用いて難処理プラスチック廃棄物から効率よく水素ガスを製造する技術を開発するために、架橋ポリエチレン、脱塩化水素処理したポリ塩化ビニルとともに、現在、埋立て以外に適切な処理方法がないシュレッダーダストの代表的な構成成分であるポリウレタン、ABS樹脂の超臨界水ガス化・水素製造条件の検討を行った。その結果、700°Cの条件で、水とプラスチック中の炭素のモル比が高いほど、圧力が低いほどプラスチック単位重量当りの水素生成量が増加することがわかった。またABS樹脂やポリウレタンは、構成原子の窒素や酸素によって生成水素の一部が消費されるため、炭素と水素のみからなる架橋ポリエチレンに比べて水素生成量が低くなることが明らかになった。

1. はじめに

廃自動車や廃家電品などの最終工程において、有価金属やリサイクル可能なプラスチック部品を取り除いた後に排出されるシュレッダーダストは、様々なプラスチックや無機分などを含んでいるためにリサイクルが難しく、難処理廃棄物として主に埋立て処理が行われている。しかし埋立地の確保の困難さ、処理費用の高騰から、新しい減容化技術や適正処理方法の開発が急務となっている。

最近、我々は超臨界水を用いてシュレッダーダストなどの混合プラスチック廃棄物から効率よく水素ガスを製造する技術の研究開発を行っている。本研究では超臨界水中でABS樹脂、ポリウレタン、架橋ポリエチレンおよびポリエンの分解・ガス化を行い、水素ガスの生成量に対する温度、圧力、水とプラスチック中の炭素のモル比などについて検討したので報告する。

2. 実験方法

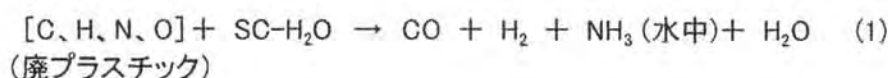
サンプルにはABS樹脂、ポリウレタン、架橋ポリエチレンおよびポリエン(ポリ塩化ビニルを380°C、0.1MPaの窒素雰囲気下で脱塩化水素処理したもの、元素比C:H=1:1)を使用した。また触媒には、KOHを用いた。

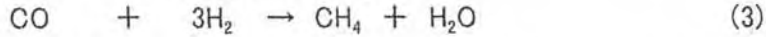
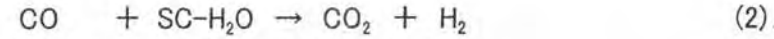
実験方法として、まず初めに内容積約9cm³のステンレス製反応管に所定量の水、プラスチック及び触媒を仕込み、管内の空気をアルゴンガスで置換した後、容器を密閉した。そしてあらかじめ反応温度に加熱しておいたサンドバスに入れて昇温し、管内の圧力が安定した後、送液ポンプによって少量の水を添加しながら圧力調整を行った。この圧力調整終了時を反応開始時刻とした。一定時間分解・ガス化後、反応管を取り出して水に浸けて急冷し、反応を止めた。

冷却後、反応管内の生成ガスをデドラーバッグに回収し、TCD検出器付きガスクロ2台[水素、窒素、CO分析用:GC-8A(カラム:Molecular Sieve 5A、キャリアーガス:アルゴン)、メタン、CO₂、エタン分析用:GC-14B(カラム:Porapak Q、キャリアーガス:ヘリウム)]を用いて生成ガス中の各成分の定量分析を行った。また反応管から回収した水はTOC分析を行い、水中のガス化していない有機物濃度を測定した。一方、固形分は塩酸処理により触媒を溶解・除去し乾燥した後、その重量を測定してプラスチックの分解率を求めた。

3. 結果と考察

超臨界水中での廃プラスチックのガス化では主に以下の反応が進行する。





ABS樹脂やポリウレタンは架橋ポリエチレンやポリエチンと異なり、炭素や水素原子とともに、窒素や酸素原子も含んでいる。このため、(1)式に示すように水素を消費して窒素原子からアンモニア、酸素原子から水を生成することから、ポリエチレンやポリエチンよりも水素生成量が減少した。

図1に、超臨界水ガス化におけるABS樹脂とポリウレタンからのガス生成量の温度依存性を示す。ここでグラフの縦軸はサンプル1gをガス化した際に生成するガスの体積(25°C、大気圧)を表す。触媒はKOHで、仕込み量はサンプルに対して20wt%だった。水素生成量は温度の上昇とともに大幅に増加した。700°CではABS樹脂およびポリウレタンはほぼ完全に分解し、ABS樹脂1gから生成ガス全体の75%に当たる1990cm³、ポリウレタンでは生成ガス全体の71%に当たる1890cm³の水素が生成した。

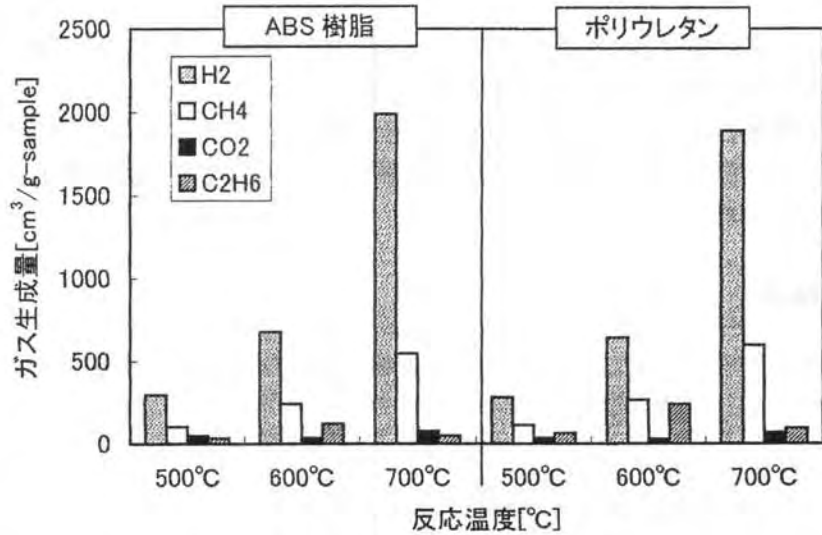


図1 超臨界水ガス化におけるガス生成量の温度依存性 (10MPa、30分、H₂O/C=20、KOH20wt%)

図2に、超臨界水ガス化におけるABS樹脂とポリウレタンからのガス生成量の圧力依存性を示す。どちらのプラスチックも、圧力上昇により水素生成量が大幅に減少し、一方でメタンの生成量が若干増加するという結果が得られた。10MPaではそれぞれのプラスチック1g当たり約2000cm³の水素が生成したが、30MPaでは1000cm³まで減少した。その結果、水素の組成は71~75%から50~53%まで減少した。この理由として、(3)式のメタン化反応式が示すように、反応圧力が増加するとル・シャトリエの法則によりメタン化

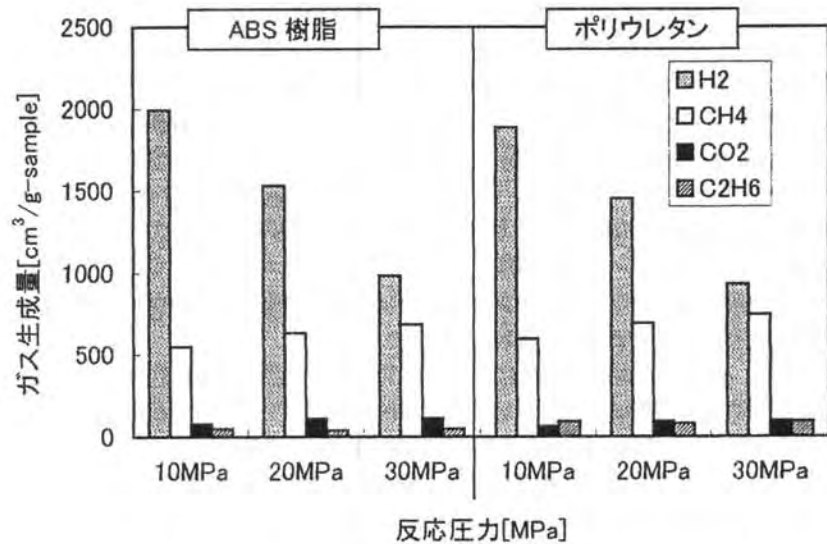


図2 超臨界水ガス化におけるガス生成量の圧力依存性 (700°C、30分、H₂O/C=20、KOH20wt%)

反応が進行し、その結果、水素が消費されてその生成量が減少すること、および(2)式の水性ガスシフト反応が抑制されて水素生成量が減少することが考えられる。以上のことから、水素の生成を目的とする場合、反応の低圧化により水素生成の促進を図ることが可能であることがわかった。