

容り法対応でPVC含有廃プラスチックの 熱分解油化プラントの脱塩化水素メカニズムについての考察

Consideration of Dehydrochlorination mechanism on the Pyrolysis Plants for the Waste Plastics including PVC

○正 橋 秀昭 ((元) (社)プラスチック処理促進協会(PWMI)、札幌プラスチックリサイクル㈱
(現)廃プラスチック熱分解油化技術アドバイザー)
Hideaki Tachibana (Technical Adviser for the Pyrolysis of Waste Plastics)

The technical characteristics of the Pyrolysis Plants for the waste plastics corresponding to the Plastics Container and Packaging Recycling Law which include PVC and PET are outlined. From the operating experiences of these plants, the dehydrochlorination mechanism of PVC is considered. Although the dehydrochlorination has been satisfactorily operated in these plants, it is not recommended to treat the waste plastics from the Recycling Law because of the unstable supply of the waste plastics and also less competitive cost on bid compared with other chemical recycling systems. Therefore the simplified and low cost Pyrolysis Plant shall be locally installed for the industrial waste plastics collected in the area and with calcium hydroxide addition system, if necessary, and the pyrolysis oil shall be also locally applied for boiler and other general uses.

Key Words : Pyrolysis, PVC, PET, Dehydrochlorination, Calcium hydroxide, Reflux

1. はじめに

表1は、容器包装リサイクル法(以下、容り法)対応で、PVCやPETを含有した混合廃プラスチックを処理する熱分解油化プラントを示し、表2には、それらの技術的な特徴をまとめている。

表1 容り法対応廃プラスチックの油化プラント

油化プラント	技術	所在地	処理能力	稼働状況
新潟プラスチック油化センター / 歴世礦油㈱	PWMI	新潟市	6,000 t/y (20 t/d)	1997~2007
札幌プラスチックリサイクル㈱	㈱東芝	札幌市	14,800 t/y (20 t/d x 2)	2000~ 稼働中
㈱道央油化センター	㈱クボタ	三笠市	6,000 t/y (20 t/d)	2000~2004
㈱最上機工 (小型バッチ式)	橋	新庄市	1,000 t/y (1.5 t/d x 2)	2007~ 稼働中

- ・「新潟油化」は、PET由来のテレフタル酸による配管の閉塞や加熱炉のコーキング問題をブレイクスルーして、順調な運転が行われていたが、容り協会の入札で2年連続廃プラ供給がゼロとなり、稼働開始後 10 年目にこの事業から撤退した。
- ・「札幌油化」は、消石灰添加技術の開発により運転の安定化が図られ、2009 年度は一時的に 14,000 トンの入札を得て、フル運転が実証されたが、慢性的な原料不足は変わっていない。
- ・「三笠油化」は、合成ゼオライト触媒(ZSM5)を使用して軽質化を行うプロセスであったが、安定運転に問題あり、またハイコストの為に、4 年目に撤退した。
- ・2007 年に稼働開始した小型でバッチ式の「新庄油化」は、容り協会から事業者登録の認定は取得したが、これに応札せず、地域の産廃のプラを処理し、生成油は地元へ還元するシステムにて事業が行われている。

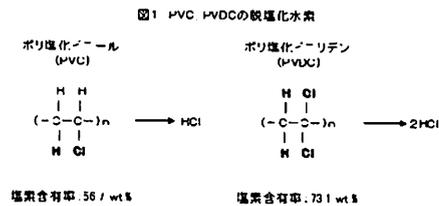
表2 各プラントの特徴

プラント	プロセス	原料	原料	脱塩化水素工程	熱分解装置	脱塩化水素剤	物質移動	廃渣処理	触媒	油回収	材料	配置
新潟油化	流式	フラク	弱	ナフソ法 + 脱塩化	縦型流式	無	グラファイト	間歇 油含有	無	3カット	CS	屋外
札幌油化	流式	造粒	弱	シングルステージ + 脱塩化	ローリヤル	電気加熱	グラファイト	間歇 ドライ	無	3カット	SS	屋内
三笠油化	流式	PPF	弱	縦型流式	縦型流式	無	水平ベグ	連続 油含有	有	2カット	CS	屋外
新庄油化	バッチ式	圧縮 造粒	強	縦型流式	縦型流式	電気加熱	移動式	バッチ ドライ	無	2カット	CS	屋内

これらのプラントの運転パフォーマンスの内、原料廃プラ中に混在しているPVCの脱塩化水素メカニズムを中心に考察し、併せて今後の油化事業のあるべき姿について考える。

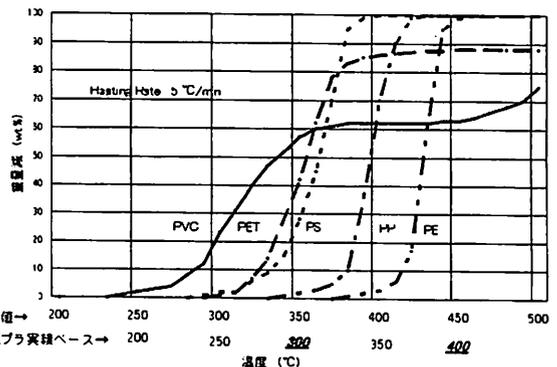
2. PVC と PVDC の脱塩化水素

図1は、PVC と PVDC の示性式を示し、約 300℃にて塩素は水素と共にHCl の形にて分離される。



3. 各種プラスチックの熱重量分析

図2の横軸(A)は文献値を示しているが、実プラントでの運転実績では、これより約 50℃低い(B)が実態である。これは原料中に混入している金属類による触媒作用だとの説があるも、確認はされていない。

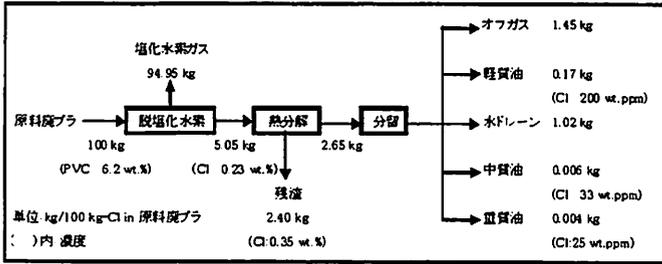


塩素を約 60wt.%含有する PVC は、300℃前後にて脱HClする特徴を捉えて、表1に示すいずれのプラントも、先ず脱塩化水素を行い、続いて熱分解を行わせる“2段熱分解法”を採っている。脱HCl温度を高めれば脱HCl率の向上が期待されるが、PETやPSの分解量が増加してロスが増えるので、実際の脱塩化水素温度は320℃辺りが適当であり、また熱分解は380℃付近にて運転されている。但し、ドライな残渣を得るプラントでは、400℃以上にてドライアップされている。

4. 塩化水素バランス

図3は、「新潟油化」の消石灰無添加での運転実績の物質収支及び分析値から、HCl バランスを試算したものである。

図3 新潟油化の容り法プラ熱分解油化プロセスにおけるHClバランス
(消石灰無添加ベース)



1999年3月 PWMI発行 新潟プラスチック油化プラント 運転転報報告書より

脱塩化水素工程にて 95wt.%の塩素がHClガスとして分離され、5wt.%は熱分解工程に入り、その約半量は残渣中に分離される。これは廃プラ中に含まれていたFe, Al等の金属と反応して塩化物になったと考えられる。残りのHClは分留工程に入って、その殆どはオフガス及び水ドレインに溶解して排出される。生成油中のHClは溶解度の差により、凝縮温度の低い(40℃)軽質油に多く含まれ、留出温度の高い中質油(200℃)や重質油(300℃)中には100ppm以下となって、外販されている。

一方では、技術仕様(TS Z 0025)にて定められ、容り法にてこれを準拠する事になっている“塩素分 100ppm以下”は、その決定の技術的根拠は希薄であり、実プラントでの運転実績からこの100ppmを多少超過しても、燃料として何ら問題ない事が認められている。

5. 消石灰添加効果

実プラントにてPET対策を主目的にて先行実施された消石灰添加について、某実験室にてPVC対策を主眼に確認実験を実施した。図4はその実験装置で、表3にその結果を示す。

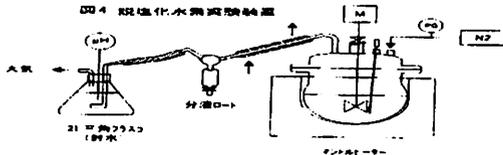


表3 脱塩化水素実験結果

条件: 330℃ x 2h, 原料: 実廃プラ造粒品 100g, 単位: g

	HCl	昇華物	水分	pH変化
消石灰なし	0.17	7.86	0.00	8.06→2.25
消石灰添加(5.5 wt.%)	0.05	3.22	3.50	8.08→6.97
低下率	30.0%	41.0%		

消石灰添加により、HCl発生量は30%に減少し、昇華物(テレフタル酸)は41%に減少、水ドレイン中のpHは2台から7へ上昇して、消石灰の添加効果が定量的に認められた。これは、PVCからのHClの70%がCaCl₂となり、またPET由来のテレフタル酸はその60%がCa塩になって、いずれも安定な固形物となって残渣サイドに分離された事を示す。残ったHClは図3のバランスにて分留工程にて分離され、テレフタル酸は熱分解工程にて安息香酸等に分解され、その大部分もCa塩になって残渣サイドに分離されるものと考えられる。

6. 新庄油化にて得られた知見

6.1 還流効果

熱分解ガス配管が大口径で、上り配管となった結果、ここでの

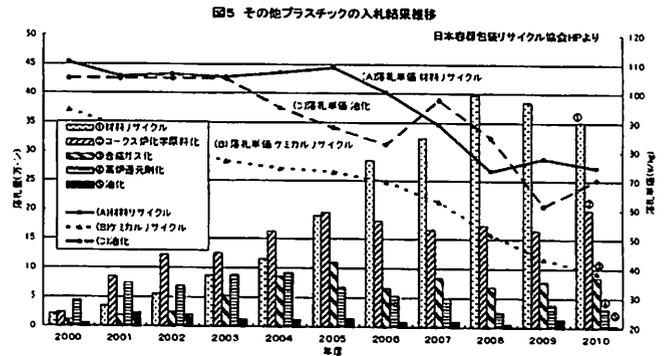
空冷により予想以上の還流が発生して、低流動点の軽質な油を生成し、他方、凝縮温度が低いので塩素分が多い目となっている。この知見から、触媒なしでも適正な還流となるような配管設計により、軽質化効果が得られることがわかった。しかしながら、高流動点(50℃)問題は60~70℃への昇温により液体となるが、20℃以下の低引火点は消防法の第4類第1石油類の適用となり、汎用の燃料としての取り扱いが困難になるので、触媒及び還流いずれも過剰な軽質化は実用上好ましくない。

6.2 スラッジ分が少なく、無機塩素分が少ない。

熱分解釜に満杯に充填された嵩比重0.3の廃プラは、溶解により比重が約1になるので、熱分解中の液レベルは半分以下になる。この結果、上部の半分以上が空間となるので、CaCl₂を含んだカーボン残渣の微粉末が熱分解ガスに同伴してキャリーオーバーすることが少なく、スラッジ分や無機塩素が少なくて、きれいな重質油が得られている。他のタイプの熱分解装置では、重質油中のスラッジを分離する為に遠心分離機が必要となる。

7. おわりに

容り法プラの脱塩化水素は工業的には確立されたと思われるが、図5に基づき容り法と油化との関連について考えたい。



近年の全入札量は70万トン弱の頭打ちで、全廃プラ発生量1,000万トンの7%に過ぎず、これに巨額な社会的コストがかけられている。分野別では、依然として入札優先の「材料リサイクル」は75¥/kg前後の高価格にて、全体の50~60%の落札量を占めている。残りの「ケミカルリサイクル(コークス炉や高炉処理、ガス化や油化)」では、激しい入札競争の為に必要量は確保されず、落札単価は産廃レベルに近い30¥/kg台に下がってきている。この状況の中では、油化はもはやPVCやPETの処理をしてまで容り法プラにこだわる理由はなくなってきている。

従って、今後の油化は、地域の非塩ビ系の製品プラや産廃プラを安定的に確保し、必要な場合は消石灰添加を行って、脱塩化水素工程のない一段熱分解法とすべきである。更に無触媒で2カットのシンプルなプロセス設計として、コストの低減を図って、事業採算性を向上させることである。一方では、生成したA重油相当の汎用燃料は、地元の既存のボイラーや加熱炉に供給して、地域循環型を目指していくことになろう。即ち、新庄油化モデルを改善・発展させる方向が良いと考えられる。

「サーマルリサイクル」としては、廃プラ処理の30%を占める廃棄物発電では発電効率は10%程度と見られているが、油化は、油収率70~80%(内、自家消費分20%)、ボイラーでの燃焼効率80%として、全エネルギー回収効率は40~50%と試算され、このごみ焼却・発電に比べ効率は遥かに高いのである。