

塩ビ壁紙廃材から得られた活性炭化物の性能について

(正) 福田弘之¹⁾、○ (賛) 石橋丈厚¹⁾、(賛) 瀬尾郁夫¹⁾、(賛) 山崎 彰¹⁾、(賛) 安藤暁宏¹⁾
 1) 株クレハ環境

1. 目的

塩ビ樹脂は単独では硬く脆いが、様々な物質との混和性が良いため、成形加工に際して、熱安定剤、可塑剤に加え種々の物質などを配合することにより、優れた特性を持つ製品に仕上げられる。塩ビ製品の中で、塩ビ壁紙は市場に出て 30 余年、難燃性、耐久性に優れた特長から、年間 20 万トン生産出荷され、全壁紙の 90% を占めている。一方、廃材は年間 14 万トン排出され、複合材である故に再利用や他の用途への活用が極めて困難で、99% が焼却や埋め立て処分されている。

我々は塩ビ壁紙の熱処理について、外熱式ロータリーキルンを用いた実験を行い、処理過程における物理的および化学的変化を調査してきた。その結果、塩ビ壁紙の組成を有効に活用し、有価物として吸着機能を有する炭化物の製造が可能であることを確認した。(詳細は既報^{1) 2) 3)} 参照)

本報では、塩ビ壁紙から得られる炭化物の製造工程の簡略化および製品化の一環として、数ナノメートルの分子サイズの吸着性の性能評価を行い、その結果について報告する。

2. 実験

2. 1 塩ビ壁紙の組成

実験に用いた塩ビ壁紙廃材は塩ビ樹脂にフタル酸エステル系可塑剤、カルシウム系安定剤、二酸化チタン光遮蔽剤および石灰石粉末充填剤(成分は炭酸カルシウム)を加え、紙に塗布した複合材である。製造格外品のロール巻きを~30mm のサイズに破碎して出発原料とした。

2. 2 装置

実験装置ロータリーキルン設備のフローシートを図1に示す。

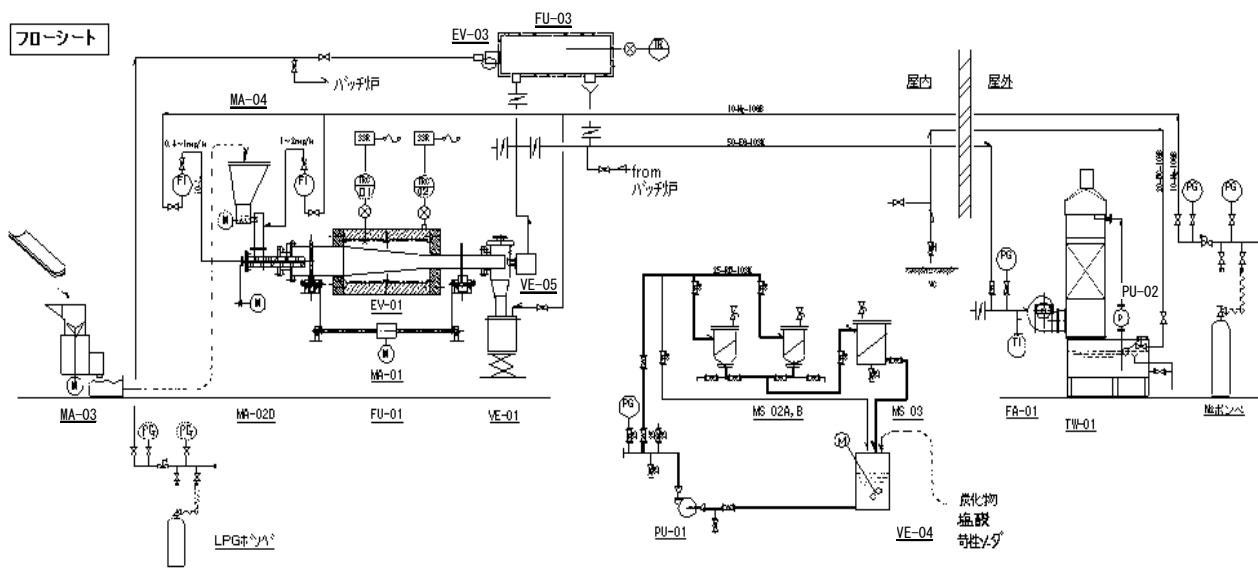


図1 ロータリーキルン実験設備のフローシート

【連絡先】 〒974-8232 いわき市錦町四反田 30 番地 株式会社クレハ環境 エコロテック部 石橋丈厚
 Tel : 0246-63-1231 Fax : 0246-63-1232 E-mail : jyokou_ishibashi@kurekan.co.jp

【キーワード】 塩ビ壁紙、脱塩化水素、熱処理、活性炭、吸着

FU-01 は駆動機 MA-01 を備えたロータリーキルンで内部に送り羽根を備え、処理能力 0.5~7.0kg/h、電気ヒータ EV-01 による外熱式で最高処理温度 900℃の設計である。

2. 3 処理方法

破砕品は MA-04 定量供給機、MA-02D フィーダのスクリーの上部ホッパから投入しながら、3kg/h で連続的に FU-01 ロータリーキルンへ供給し、窒素雰囲気下 600℃で加熱処理する。キルンから吐出した処理物は VE-01 密閉式受器に受ける。発生分解ガスは FU-03 排ガス燃焼筒で完全燃焼して、TW-01 除害塔で処理し、大気放出する。得られた炭化物のカルシウム化合物の除去はバッチ方式で処理する。炭化物を VE-04 混合槽に水および希塩酸を入れて混合し、PU-01 循環ポンプで循環して、炭化物からカルシウム化合物を溶出除去する。ポンプ循環で約 100 μm に破砕され、MS-03 製品濾過器で捕集する。このような処理して得た炭化物を評価用試料とした。

2. 4 評価

(1) 炭化物、炭化物の水洗品および希塩酸洗浄処理品の一般特性

各処理炭化物は JIS K 1474 に準拠して、ヨウ素吸着力やカラメル脱色性能を測定し、比表面積は BET 一点法で測定を行い、更に、排水中の微量ダイオキシン類の吸着試験を行った。

(2) 希塩酸洗浄した炭化物

産業廃棄物焼却設備の排水中の微量ダイオキシン類および調整したモデル試料のトランス油汚染 PCB の吸着試験を行った。

3. 結果および考察

3. 1 塩ビ壁紙の 600℃炭化物について

塩ビ壁紙は熱処理すると塩ビ樹脂から脱離する塩化水素が内包する炭酸カルシウムと反応し、塩化カルシウムとして固定し、塩ビ由来のピッチ状物質と可塑剤が紙に含浸し、破砕片同士が融着塊状化することなく炭化する。塩ビ壁紙の破砕品を窒素雰囲気下で 800℃まで 100℃刻みで熱処理を行った結果、600℃で得られた炭化物の希塩酸洗浄品が比表面積やヨウ素吸着力に最大値を示した。よって、600℃処理におけるカルシウム化合物の存在が熱処理時の影響について調査した。その結果を表 1 に示す。カルシウム化合物を除去した後に加熱した物と所定の温度まで加熱後カルシウム化合物を除去した物とでは、収率や特性にほとんど差がみられなかった。400℃~600℃の熱処理中でのカルシウム化合物が炭化物の特性に与える影響はほとんどないと考えている。600℃炭化物の炭酸カルシウムの存在する水洗品について、特性やダイオキシン類の除去率変化は収率分の性能低下であり、本質的なものではないと考えている。

表 1 炭化物の処理物の Ca の存在について

項目 \ 条件		炭化温度 600℃ 実験装置 ロータリーキルン			
		400℃加熱後 Ca 除去 600℃炭化物	600℃炭化物	600℃炭化後 水洗品	600℃炭化後 希塩酸洗浄品
収率	%	20	42	26	20
特性					
比表面積	m ² /g	261	121	251	246
ヨウ素吸着力	mg/g	348	312	291	322
カラメル脱色性能	%	21	17	17	19
ダイオキシン類の除去率	%	98	—	90	97

3. 2 炭化物の吸着性について

塩ビ壁紙から得られる炭化物は比表面積が市販の活性炭に比較して小さいが、比表面積中のメソ孔の割合が高い。よって、炭化物の数ナノメートルの分子サイズの吸着性を検討した。

産業廃棄物の焼却設備の排水中の微量ダイオキシン類の除去について、600℃処理炭化物の濃度と処理

時間を変化させて調査をした。その結果を図2および図3に示す。原排水に含まれるダイオキシン類が1 ng-TEQ/lであったのに対し、実験条件を添加濃度数百 ppm、処理攪拌時間 30 分間では除去率 98%であった。また、処理攪拌時間を半分以上短縮しても除去率 98%に達した。炭化物の比表面積が市販活性炭に比較して大きな差があるにもかかわらず、排水中の数ナノメートルの分子サイズのダイオキシン類に対する高い吸着機能を有することが確認された。

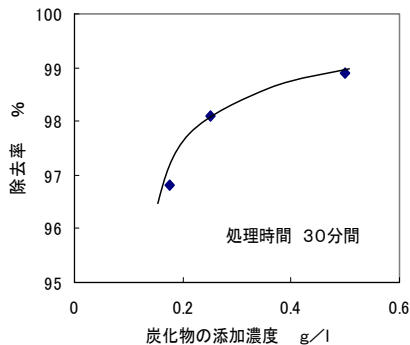


図2 炭化物の添加量の影響について

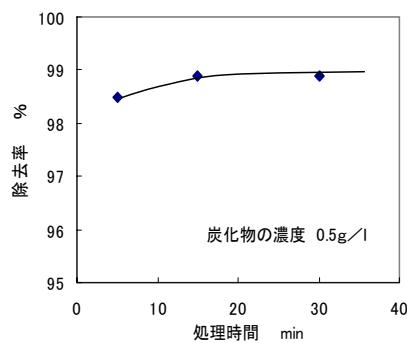


図3 処理時間の影響について

PCB の汚染されたトランス油のモデル試料を調整し、ビーカーによるバッチ方式による PCB の吸着実験を行った。約 50ppm の PCB 含有トランス油 50ml に炭化物を 0.1~25g 仕込み、振とう速度 150rpm で処理時間や炭化物の添加量の影響を調査した。その結果を図4および5に示す。

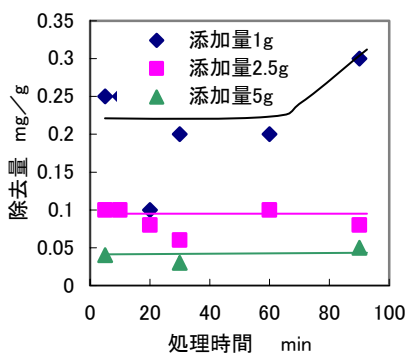


図4 処理時間の影響について

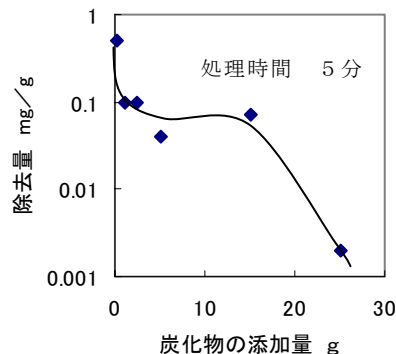


図5 炭化物添加量の影響について

PCB 吸着除去量は処理時間を長くしてもあまり増加せず、また、炭化物の添加量が大きいかほど添加量当たりの除去量が小さくなっている。この炭化物は PCB と同等の分子サイズの V_{B-12} の吸着については高い性能を有していることから、吸着対象物の溶解・分散溶液（溶媒）によって吸着性に差を生じるものと考えている。壁紙から得られた炭化物は水中のダイオキシン類や V_{B-12} に吸着機能を有することから、油中についての分子サイズの除去効果を上げるために何らかの表面性の改善が必要であろう。

4. まとめ

ラボ実験をもとに、実用化のためにパイロット設備として、連続式ロータリーキルンを選定し、一連の運転を実施した。その結果、賦活のない 600°C炭化でも有価物の可能な活性炭化物を得ることができた。得られた炭化物は数ナノメートルの分子サイズの吸着性は溶解・分散溶液（溶媒）によって差が生じていることが判った。これらは炭化物の表面性に起因していると考えている。

<謝辞> 本研究は、経済産業省からの産業公害防止技術開発費補助金を受け、(財)国際環境技術移転研究センター (ICETT) との共同研究の一環として平成 16 年度から実施中のものである。

- <参考文献>
- 1) 第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 I p578~580 (2004)
 - 2) 第 16 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 I p444~446 (2005)
 - 3) 第 17 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 I p552~554 (2006)