

## 塩ビ壁紙廃材から得られる炭化物の物性

(正) 福田弘之<sup>1)</sup>、○ (賛) 佐々木千聡<sup>1)</sup>、(賛) 宝妻博<sup>1)</sup>、(賛) 安藤暁宏<sup>1)</sup>、(賛) 瀬尾郁夫<sup>1)</sup>

1) (株)クレハ環境

### 1. 目的

塩ビ壁紙は塩ビ樹脂に可塑剤、安定剤、充填剤および光遮蔽剤を配合し、これを紙に塗布した複合材である。その廃材は複合材であるが故にリサイクル困難物とされてきた。著者らはこの廃材のリサイクルに取り組み、素材個々の物性を相互に結びつけた結果、単に 600℃で熱処理するのみで排水中ダイオキシン類の吸着に著効を示す炭化物を製造することに成功した。(既報<sup>1) 2) 3)</sup> 参照) この炭化物の吸着機構は活性炭の吸着機構とはかなり異なることが予想される。

塩ビ壁紙の炭化の過程は、その素材である塩ビ樹脂単独の炭化とも紙単独の炭化とも異なっている。このことは塩ビ樹脂と紙との間に何らかの相互作用があることを示唆している。

600℃の熱処理炭化物が吸着機能を発現する原因を究明するため、炭化過程の収率変化を追うとともに各種機器分析により炭化物表面の物理的・化学的構造を解析した。その結果について報告する。

### 2. 600℃までの収率変化

#### 2. 1 実験方法

原料として、塩ビ樹脂粉末と紙片、および塩ビ壁紙片を使用し比較した。壁紙組成は、塩化ビニル樹脂：31%、可塑剤：14%、カルシウム系安定剤：1%、炭酸カルシウム充填剤：23%、二酸化チタン光遮蔽剤：6%、紙：25%である。

実験装置を図1に示す。外熱式縦型電気加熱炉に内径50mmの目皿付き石英管を装着したラボスケール装置である。石英管内に原料を充填し、窒素雰囲気下、所定の温度で処理した。

#### 2. 2 実験結果

600℃までの熱処理過程における収率変化を図2に示す。塩ビ樹脂の250～300℃における急激な収率減少は塩化水素の脱離によるものである。更に高温ではエチレンなどの低分子化合物が脱離し、環化、芳香族化、低分子化が進み、ピッチ状融解物となる。紙は塩ビと同じ様な傾向の収率減少を示すが、分解生成物は大き



図1 実験装置

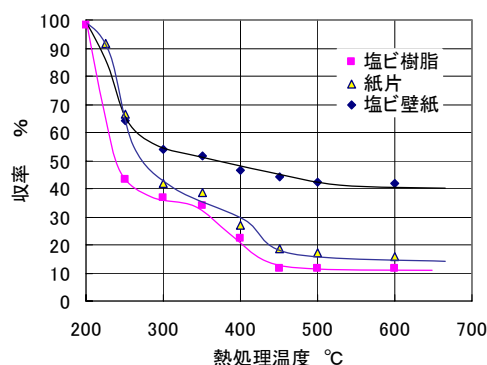


図2 熱処理における収率変化

【連絡先】〒974-8232 いわき市錦町四反田 30 番地 (株)クレハ環境 企画開発部 佐々木千聡

Tel : 0246-63-1231 Fax : 0246-63-1232 E-mail : chisato\_\_sasaki@kurekan.co.jp

【キーワード】塩ビ壁紙、熱処理、吸着、官能基

く異なる。すなわち、300℃まではセルロースからの脱水、300～350℃で主鎖その他C-O及びC-C結合の開裂を生じ、450℃までCO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>などの低分子化合物を発生する。これに対し、塩ビ壁紙の収率減少は相対的に少ない。すなわち、塩ビ壁紙中の塩ビおよび紙の含有率はそれぞれ31%、25%であることから、単品での収率から、600℃での収率を計算すると8%である。しかし、無機物質を除いた塩ビ壁紙の600℃の収率は13%と8%より多い。この理由は塩ビ樹脂の液相炭化と紙の固相炭化が絡み合うため、複雑な反応過程を通り、共存する無機酸化物などの影響で収率を高めていると推測される。

### 3. 600℃炭化物の製造方法とその物性

#### 3. 1 製造方法と評価試料

前述の塩ビ壁紙を汎用の破砕機で5～10mmに破砕し、原料とした。図3に実験装置を示す。内部に送り羽根を備えた電気外熱式ロータリーキルンである。原料を3kg/hで連続的にロータリーキルンへ供給し、窒素雰囲気下600℃で熱処理した。得られた炭化物の質量組成は、炭化物(純)：29%、塩化カルシウム：42%、炭酸カルシウム：14%、二酸化チタン：13%、その他無機物：2%であった。

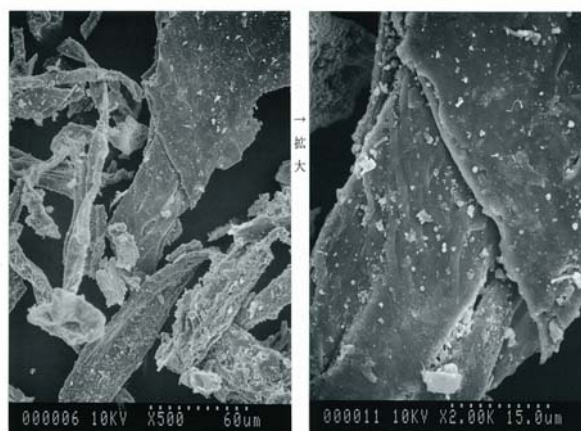


図3 実験装置

#### 3. 2 600℃炭化物の表面特性の評価

1) 走査型電子顕微鏡 (SEM) / エネルギー分散型蛍光X線回折 (EDX) による形態観察と定性分析

SEM写真を図4に示す。左は500倍、右は2000倍である。500倍では10～100 μmの塊と数μmの繊維状物質が観察される。炭化物の表面は有機物の炭化物と同様な光沢が見られるが、これは塩ビの液相炭化からの物と考えられる。この表面のEDXによる定性分析の結果、C、O、Al、Si、Cl、Ca、Tiなどが検出された。これらの検出元素は原料である塩ビ壁紙の配合物に起因する。



500倍 2000倍

図4 炭化物のSEM写真

2) X線光電子分光法 (XPS) による表面の構成元素や化学状態などの構造

Al Kα線を用いて得た広域XPSスペクトルを図5に示す。600℃炭化物の表面を構成する元素として、C、O、Si、Clの元素が識別できる。着目元素の高分解能測定により、表面を構成する元素、化

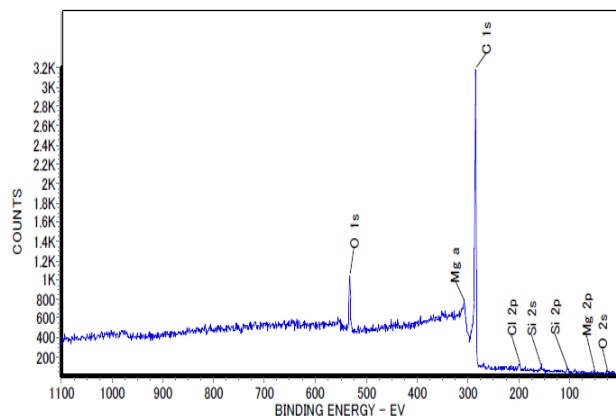


図5 広域XPSスペクトル

学状態と存在割合に関する情報を得るために解析を行った。C<sub>1s</sub>領域のXPSスペクトルを図6に示す。600℃熱処理で生成された多環芳香族分子の積層集合した乱層構造部分と脂肪族鎖状構造からなる部分すなわち縮合分子固体のC-C、C-H結合に帰属されるCの結合エネルギー値(284.6 eV)よりも高エネルギー側のエーテル結合、水酸基、カルボニル基やカルボン酸などの酸素官能基に由来する炭素が存在することが分かった。このように、炭化物には塩ビ由来のピッチ状物質が紙に含浸して紙由来の酸素が残存し、酸素官能基として存在していると推察される。

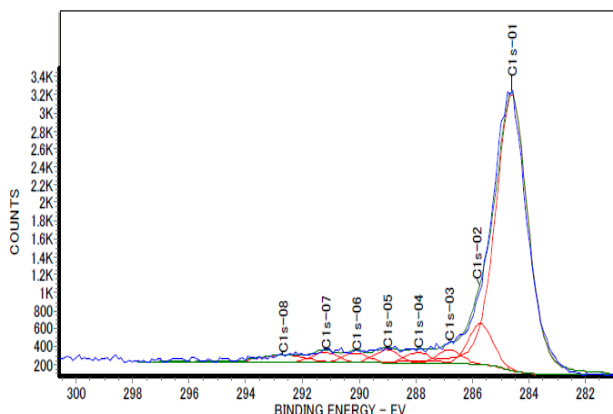


図6 C<sub>1s</sub> ピークXPSスペクトル

### 3) 水蒸気の吸着・脱着性

細孔構造や表面特性を調査するために純水の吸着・脱離について調査した。前処理として120℃で8時間真空脱気を行った本炭化物と三倉化成製水処理用石炭系活性炭 MM-CBP(市販活性炭)を試料とし、室温、飽和蒸気圧 3.169kPa、吸着質(純水) 断面積 0.125nm<sup>2</sup>の条件下で、定容法により純水の吸着・脱離量を測定した。その結果を吸着・脱離等温線として図7に示す。市販活性炭の純水の吸着・脱離等温線は相対圧(p/p<sub>0</sub>)0.5 以下までは吸着量が小さく、相対圧 0.5 以上での吸着量の増加が細孔内での毛細管凝縮に起因し、脱離ではヒステリシスが存在する。これに対し、600℃炭化物は非常に低い相対圧から高い純水の吸着能力を示し、相対圧 0.8 以上で飛躍的に増大し、市販活性炭の 6 倍量にも達する。この理由は内包している塩化カルシウムの吸湿効果である。

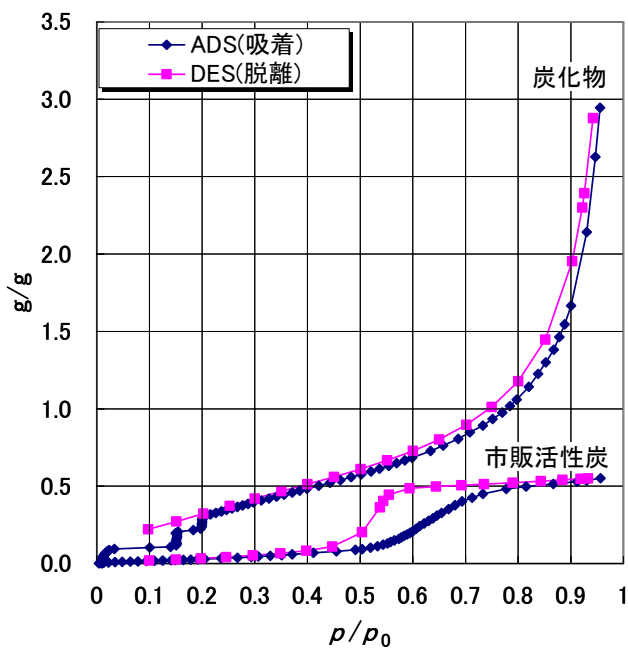


図7 水の吸着・脱着等温線

### 4. まとめ

塩ビ壁紙廃材の 600℃処理炭化物が無賦活にもかかわらず、吸着機能を有している理由は、紙由来の酸素官能基が多く残存し、それが活性な官能基として働くものと推察される。今後、官能基の定量化と効果の確認を進め、本炭化物の用途を拡げていく。

- <引用文献>
- 1) 第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 I p 578~580 (2004)
  - 2) 第 17 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 I p 552~554 (2006)
  - 3) 第 18 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 I p 442~444 (2007)