

塩ビ壁紙廃材からの活性炭製造プロセスの開発 (第3報)

(正) 福田弘之¹⁾、吉賀俊一郎¹⁾、○石橋丈厚¹⁾、山崎彰¹⁾、瀬尾郁夫¹⁾

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、顔料に加え、石灰石粉末を 20%以上配合して、紙に塗布された製品であり、数々の優れた特性から、全壁紙の 90%を占め、現在年間 20 万トンが出荷されている。一方、廃材はメーカーの製造格外品、ビルや住宅の新築端材およびリフォームや解体などで発生する量に加え、年間約 10 万トンと推定されている。そのため、塩ビ壁紙は平成 13 年に完全施行された資源有効利用促進法で指定表示製品となり、分別回収と再利用を促進すべき識別表示がなされた。しかし、この廃材は複合材であるが故に、再利用や他の用途への活用は極めて困難で、ほとんど埋め立て処分されているのが実状であり、有効利用技術の開発が強く求められている。

我々は塩ビ壁紙の熱処理について、石英管状炉および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变化を調査してきた。その結果、塩ビ壁紙の組成を有効に活用して、活性炭と塩化カルシウム (以下、塩カル) 融雪剤が製造可能であることを確認した。(詳細は既報^{1) 2)} 参照)

本報では、連続式ロータリーキルンを用い、塩ビ壁紙の各熱処理温度における収率変化および得られた炭化物の特性を述べ、更に、長時間の連続運転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の標準的な組成は、塩ビ : 31%、フタル酸エステル系可塑剤 : 14%、カルシウム系安定剤 : 1%、二酸化チタン光遮蔽剤 : 6%、石灰石粉末充填剤 (成分は炭酸カルシウム以下、炭カル) : 23%、紙 : 25% である。原料は製造格外品のロール巻きで、これを汎用の破砕機 MA-03 で 5~10mm のサイズに破砕して出発原料とした。

2. 2 装置

実験装置連続式ロータリーキルン設備のフローシートを図 1 に示す。

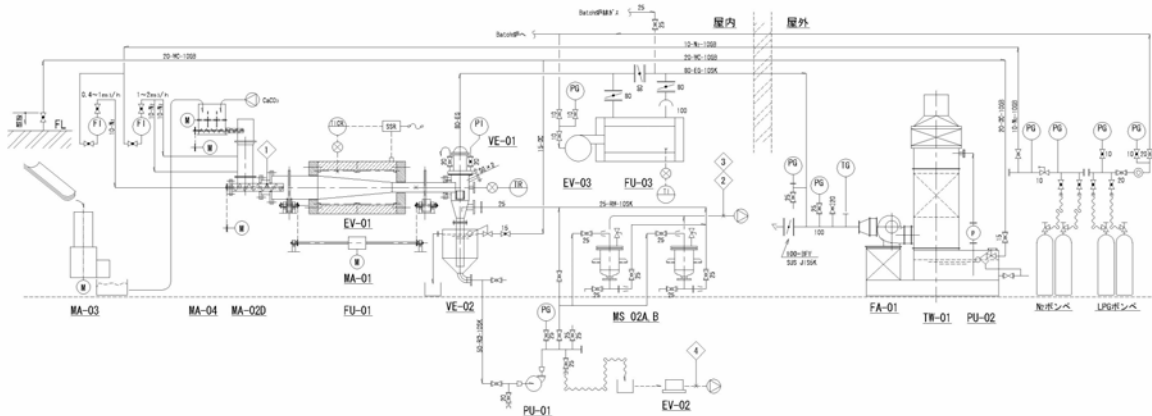


図 1 連続式ロータリーキルン実験設備のフローシート

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 0.5~3.0kg/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。付帯設備として MA-04 定量供給機、FU-03 排ガス燃焼筒および VE-02 炭化物の濾過器が設置してある。

[連絡先] 〒974-8232 福島県いわき市錦町四反田 30 番地 株式会社クレハ環境 福田 弘之
Tel:0246-63-1231 Fax:0246-63-1232 E-mail: hifukuda@kurekan.co.jp

[キーワード] 塩ビ壁紙、脱塩化水素、熱処理、炭化物、ダイオキシン類の吸着

2. 3 処理方法

破砕品は定量フィーダ MA-04 を経てスクリュ MA-02D へ落しながら、連続的にロータリーキルン FU-01 へ供給し、窒素気流中下 400℃～800℃まで 100℃刻みで加熱する。キルンから出た処理物は循環水のスプレーにより湿式コレクタ VE-02 の水中に落とし、抜き出しポンプ PU-01 により濾過機 MS-02A,B に送り、捕集する。発生分解ガスは FU-03 排ガス燃焼筒で完全燃焼し、除害塔 TW-01 で処理し、大気放出する。捕集した炭化物中の未反応炭カルを希塩酸で溶解・除去した後、水洗処理し、評価用試料とした。その結果をもとに、600℃で長時間連続運転を実施し、運転性を確認した。

2. 4 得られた炭化処理物の評価

各温度熱処理物は JIS K 1474 に準じて、ヨウ素吸着力やカラメル脱色性能を測定した。比表面積は BET 一点法で測定した。排水中のダイオキシン類の吸着性能も検討した。600℃連続運転熱処理中での分解発生ガスの組成を分析調査した。600℃処理連続運転品については SEM で表面観察、比表面積、ヨウ素吸着力やカラメル脱色性能、また、排水中でのダイオキシン類の吸着性能を調べた。

3. 結果および考察

3. 1 各処理温度の影響について

塩ビ壁紙の破砕品の熱処理を様々な温度で行い、その結果を図2に示す。350℃までに脱塩化水素などの熱分解により急激な収率低下が起こり、その後、処理温度が上がるに従い熱分解が進み、収率は徐々に減少する。カルシウム化合物の存在の影響を見るため、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してからカルシウム化合物を除去した物とで比較したところ、収率にほとんど変化がなく、一般的な特性についても何ら差が見られなかった。

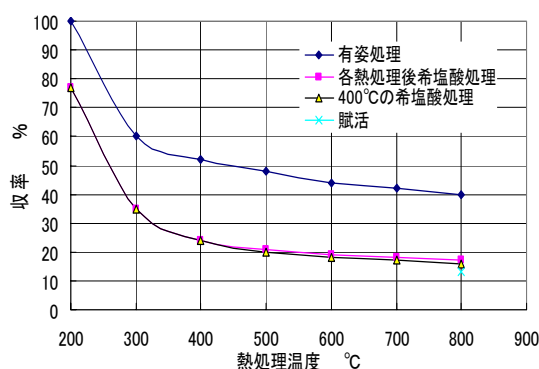


図2 ～800℃までの収率変化

塩ビから脱離する塩化水素は石灰石粉末と反応して塩カルとして固定され、塩ビ由来のピッチ状物質と可塑剤は紙に含浸し、一体化して炭化する。カルシウム化合物は希塩酸に溶解し、炭化物から分離する。顔料の二酸化チタンや発泡剤、安定剤などに含まれるシリカ、アルミナなどは炭化物中に残る。炭化物の収率は処理温度が上がるに従い、減少する。800℃賦活性炭は炭化物による水性ガス反応により、炭化物に細孔を発達させるため、炭化物の収率は低下する。

熱処理温度と炭化物の一般特性の関係を図3に示す。

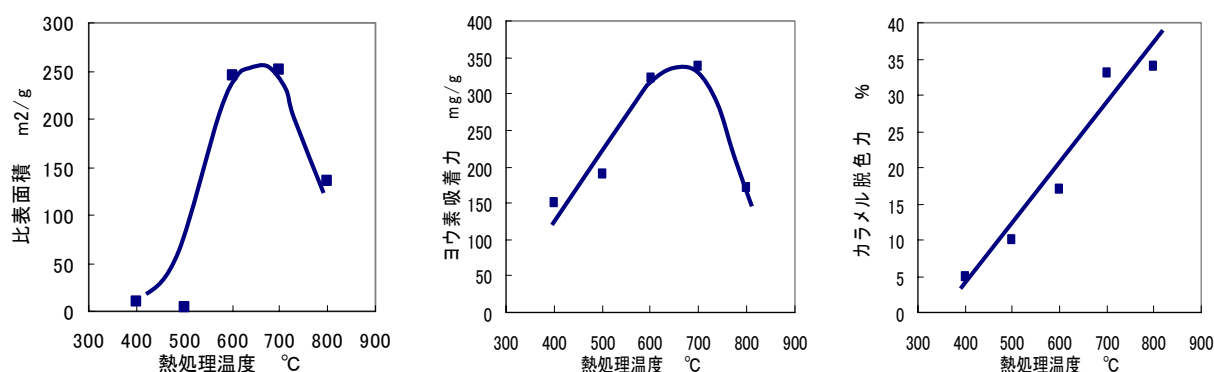


図3 熱処理温度と炭化物の一般特性の関係

比表面積は熱処理温度 600～700℃でピークを持ち、800℃になると炭化物の収縮により小さくなると考えられる。ヨウ素吸着力は比表面積と同様な挙動を示す。カラメル脱色性能は処理温度が高くなるに従って、大きくなる傾向にあり、炭化物の表面構造に起因していると考えられる。

各処理温度で得られた炭化物と排水中のダイオキシン類の除去性能を調査した。その結果を図4に示す。500℃処理炭化物でもダイオキシン類の除去率は70%近くあり、600℃～700℃の炭化物では98%以上の除去効果を示した。

塩ビ壁紙の熱処理で得られる炭化物は賦活などの処理をすることなく、熱処理だけで吸着機能を有する炭化物に仕上げることができた。

3. 2 600℃での連続運転について

600℃の熱処理で得られた炭化物は破砕片同士塊にならず、均一に炭化が進み、比表面積が小さいにもかかわらず、数ナノメートルの分子サイズのダイオキシン類などの化合物に対する高い吸着機能を有する事を確認した。そこで、実証装置である連続式ロータリーキルンに付帯設備として、排ガス燃焼、炭化物からカルシウム化合物の溶解除去、炭化物の水中粉碎および含水率の調整などを直結して、長時間の連続運転を実施した。長時間連続運転の条件と生成された炭化物、塩カルスの収量とアルゴントレーサー方式による発生分解ガスの収量と組成および得られた炭化物の特性を表1に示す。塩ビから脱離する塩化水素の70%程度が壁紙に内包する石灰石粉末と反応して塩化カルシウムを生成し、当量の二酸化炭素が発生する。塩ビ由来のピッチ状物質、可塑剤、紙から水素、メタン、エチレン、プロピレンなどの炭化水素類、ベンゼン、トルエンなどの芳香族類が発生し、原料比の98%が捕集され、約2%がタール状物質や粉塵であった。得られた炭化物は平均粒径39μmであり、特性はラボ品と同等の結果であった。

600℃炭化物のSEM写真を図5に示す。10～100μmの炭素の塊と約10μmの繊維状物質が観察される。このように、しっかりした繊維状の形で存在しているのは熱処理時塩ビ由来のピッチと可塑剤の紙への含浸、被覆の結果であると考えられる。

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、一連の運転の結果をもとに連続運転を実施した。その結果、ラボスケールでの実験結果をほぼ再現することができた。更に、賦活処理を行うことなく、600℃程度の熱処理温度で吸着機能を有する炭化物を得ることができた。今後、各工程の最適条件を確立し、早期に実用に供する製品化を実現する。

<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(ICE-TT)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)

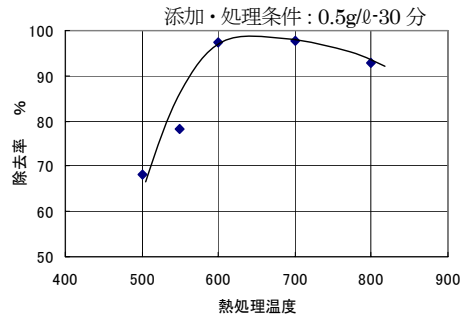


図4 炭化処理物によるダイオキシン類の除去

表1 連続式ロータリーキルンによる600℃熱処理連続運転条件と生成物について

項目	単位	測定値
運転時間	h	5.3
運転条件		
供給量	kg/h	1.0
処理温度	°C	600
炭化物		
収量	kg	10.4
収率	%	19.6
カルシウム分 (塩カル60%、炭カル40%)		
収量	kg	11.5
収率	%	21.7
発生ガス		
ガス量	m ³ N/h	0.47
ガス収率	%	56.7
ガス組成		
水素	%	7
メタン	%	7
炭化水素類 (エチレン、プロピレン etc)	%	4
一酸化炭素	%	1.7
二酸化炭素	%	2.9
芳香族類 (ベンゼン etc)	%	1
有機酸類 (酢酸 etc)	%	0.03
塩化水素	%	0.3
水	%	3.5
炭化物の性状		
比表面積	m ² /g	2.46
ヨウ素吸着力	mg/g	3.12
カラメル脱色性能	%	1.8
ダイオキシンの除去率 (処理条件: 0.5g/l・30分間)	%	9.9

注) 上記以外にタール状物質、粉塵などが約1kg存在した。

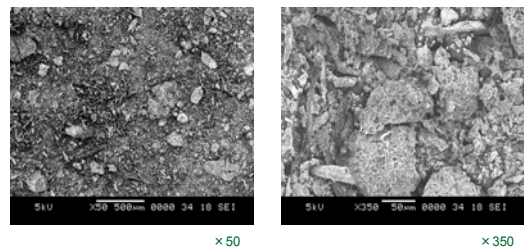


図5 600℃処理物のSEM写真