

塩ビ壁紙廃材からの活性炭製造プロセスの開発 (第 2 報)

呉羽環境 (株) (正) 福田弘之、吉賀俊一郎、(賛) 石橋丈厚、山崎彰、瀬尾郁夫

1. 目的

塩ビ製品の中で、塩ビ壁紙は市場に出て 30 年、意匠の自由度が高く、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、廃棄されるものは年間、メーカーの格外品 1.4 万トン、施工時の端材 7 千トンに加え、ビルや住宅の建て替えやリフォームで発生する量が 10~20 万トンと推定されている。そのため、塩ビ壁紙は資源有効利用促進法 (平成 13 年完全施行) 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、廃材の再利用は極めて困難で、焼却すると塩化水素が発生するため、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、石英管付き外熱式縦型電気炉を用いたラボ実験を行い、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) 融雪剤が生成可能であることを確認した。(詳細は既報¹⁾ 参照)

本報では、塩ビ壁紙の小型連続式ロータリーキルンによる熱処理過程における変化などを述べ、更に、得られた生成物の性能評価について報告する。

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。

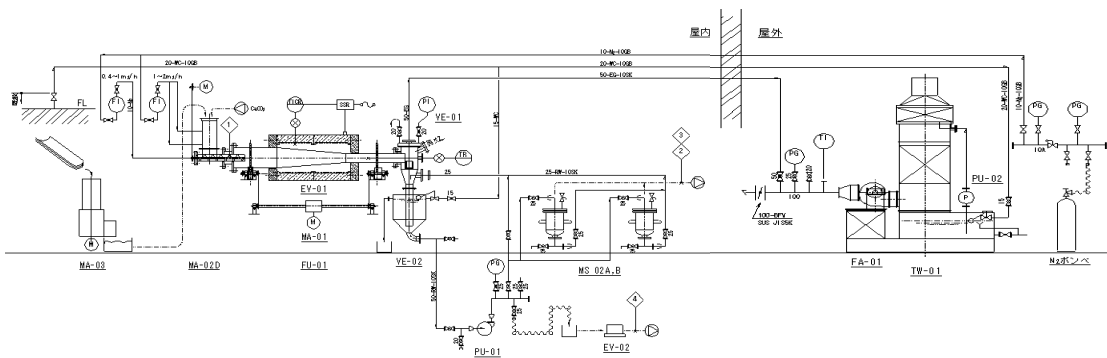


図 1 ロータリーキルン実験設備のフローシート

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°C の設計である。

[連絡先] 〒974-8232 いわき市錦町四反田 30 番地 呉羽環境株式会社 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、活性炭、吸着

2. 3 処理方法

2. 3. 1 400℃熱処理実験

破砕品はフィーダMA-02のスクリュの上部ホップから投入しながら、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℃に加熱する。キルンから吐出した処理物は循環水のスプレーにより湿式コレクタVE-02の水中に落とされ、抜き出しポンプPU-01により濾過機MS-02A,Bに送られ、捕集される。発生分解ガスは除害塔TW-01で処理し、大気放出する。捕集された炭化物中の未反応炭カルを希塩酸で溶解・除去した後、水洗処理する。

2. 3. 2 炭化・賦活処理実験

800℃炭化・賦活はカルシウム分を除去した400℃処理物を原料とし、400℃処理に用いた同じ装置で行い、同様な工程で処理する。

2. 4 塩カルの分離と回収

400℃処理物はキルン出口で循環水のスプレーにより湿式コレクタに落とされる。処理物中の未反応炭カルは循環水中に含まれる塩酸と反応し、塩カルとなり、キルン中で塩化水素と反応して生成された塩カルとともに循環水に溶解する。この循環水液はガラス製ロータリーエバポレータを用い、濃縮し、固形化塩カルを生成させる。

2. 5 得られた処理物の評価

400℃熱処理中での分解発生ガスの組成を分析調査した。400℃処理物はX線回析、比表面積、ヨウ素吸着やカラメル脱色性能を行った。800℃賦活処理品についてはSEMで表面観察、比表面積、細孔径分布およびヨウ素吸着やカラメル脱色力での吸着性能を調べた。

3. 結果および考察

3. 1 400℃熱処理について

塩ビ壁紙の破砕品のハンドリングを高めるために、水に湿潤した状態で連続的にロータリーキルンに供給し、400℃で加熱処理した。その運転条件、熱処理中の分解発生物の組成および得られた処理物の性状結果を表1に示す。

発生ガスの測定はかなりの誤差を含む可能性があるが、表1に示すような組成であった。一酸化炭素は紙や可塑剤などの含酸素化合物に由来し、二酸化炭素は上述した物質や炭カルが塩ビから脱離する塩化水素との反応で塩カルになる時に発生するものが考えられる。水は塩カルの生成時に発生する量に加え、原料の湿潤水として持ち込まれた量である。水素や有機化合物は塩ビ壁紙中の有機物の分解生成物である。

希塩酸処理した炭化収率はラボ実験の23%に比べ高い値を示した。これは処理物と発生タール物質が同伴される状況であるため、処理物に含浸されたことや持ち込み水による処理温度の不足などが考えられる。

炭カルから塩カルへの変換率はラボ実験と同等の70~75%であった。

図2に400℃処理物とその希塩酸洗浄物のX線回析パターンを示す。これより、塩ビ壁紙が熱処理中に炭カルから塩カルになっていることが確認できる。また、希塩酸洗浄によりカルシウム化合物が除去され、400℃処理物の主成分は炭化物とルチル型二酸化チタンであることが図2により確認できる。

上記の処理がされることにより、カルシウムの抜けた細孔が生じていることが考えられ、比表面積が僅かにもかかわらず、ある程度の吸着性能を備えていると考えている。

表1 400℃熱処理における運転条件と生成物の分析結果

項目		評価特性値
運転条件	供給量	kg/h 1.5
	処理温度	℃ 400
	窒素量	m ³ N/h 0.5
炭化収率	%	25~30
炭カルから塩カルの変換率	%	70~75
発生ガス量	m ³ N/h	0.17
ガス組成	水素	% 8
	炭化水素類(メタン、エタン、etc)	% 12
	一酸化炭素	% 13
	二酸化炭素	% 31
	芳香族類(ベンゼン、etc)	% 1
	有機塩類(硝酸、etc)	% 0.03
	塩化水素	% 0.2
	水	% 35
炭化物の性状	嵩密度	g/ml 0.24
	比表面積	m ² /g 10
	ヨウ素吸着性能	mg/g 210
	カラメル脱色性能	% 40

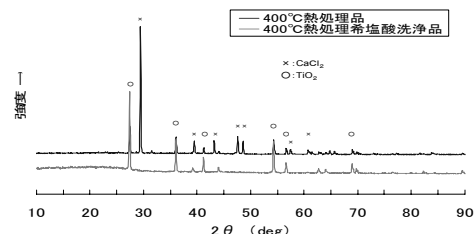


図2 塩ビ壁紙の熱処理品のX線回折パターン

3. 2 炭化賦活処理品について

800℃炭化賦活原料は400℃処理物からカルシウム化合物を除去したものである。フィーダ上部ホップから自重で供給スクリュに食い込ませて連続的にロータリーキルンに供給し、800℃炭化賦活処理を行った。

表2に800℃処理条件と得られた処理物の特性を示す。運転条件はラボ実験に近似されるように設定したが、目標とする活性炭の特性に至らなかった。収率は投入原料に対して65~70%とラボ実験の800℃炭化の78%より低くなっているもののラボ実験での50%に比べ、高かった。その結果、吸着性能が目標値の30~50%であった。この要因としては導入水蒸気や滞留時間の不足、また、ガス温度の低下による水性ガス反応率の不足などが考えられる。この試料を30分間のラボ追加実験を行った結果、表2に示されるような特性が得られることから、上述の原因の解明が必要である。

吸着は吸着される分子サイズと細孔径の関係が重要である。図3に得られた活性炭の細孔分布を示す。これは細孔径1.5nm付近にピークを持つ分布となっている。たとえば、ダイオキシン類の場合、分子サイズは1.4nmであることから、得られた細孔径はこのような物質などの吸着に効果を示すだろうと考えている。

図4に賦活処理物のSEM写真を示す。破碎形状に比べ活性炭の形状は熱分解や炭化により当初の数分の一に収縮しており、お互いに融着、塊状化することなく、出発破碎形状を保持していることが確認された。塩ビピッチと可塑剤に由来する約1000μmの炭化物の塊に10μmの繊維状物質が絡みついている様子が観察され、400℃処理中に塩ビ由来のピッチと可塑剤が共融し紙に含浸して一体となって炭化されたことを裏付けている。

3. 3 塩カルルの結晶化について

400℃熱処理物は塩酸を含む循環水系の濾過機に捕集されるが、循環水には400℃処理で生成された塩カルと未反応の炭カルからできた塩カルが溶解している。この水溶液を分取し、ガラス製ロータリーエバポレータを用いて、濃縮・固形化した。その純度を分析した結果、98%以上の固形化塩カルを得た。その形状写真を図5に示した。

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、ラボスケールでの実験結果をほぼ実現することができた。更に、実験を重ねながら、問題点の抽出と対応策を実施して、各工程の最適条件を確立し、早期に実用化を実現する。

<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)

表2 800℃運転条件と得られた処理物の特性

項目		評価特性値
運転条件	供給量 kg/h	1.0
	処理温度 °C	800
	窒素量 m ³ N/h	0.7~0.8
活性炭収率	%	65~70
活性炭の特性	高密度 g/ml	0.27
	比表面積 m ² /g	220(800)
	ヨウ素吸着性能 mg/g	385(1000)
	カドミウム吸着性能 %	63(92)

()はラボ追加賦活実験値

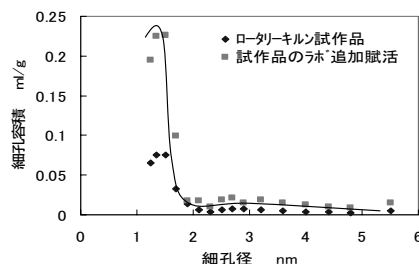


図3 細孔分布

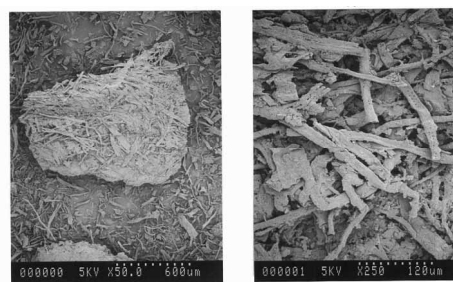


図4 800℃賦活炭のSEM写真



図5 塩カルルの結晶写真