

塩ビ壁紙廃材から得られる炭化物のアンモニア吸着特性

(正) 福田弘之¹⁾、○ (賛) 宋野淳¹⁾、(賛) 宝妻博¹⁾、(賛) 瀬尾郁夫¹⁾、(賛) 安藤暁宏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、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が困難であり、ほとんどが焼却や埋立により処分されている。著者らは個々の素材の特性を利用しつつ、加熱処理により有用な炭化物を得る製造プロセスを開発した。この製造プロセスによれば、熱処理により塩ビ樹脂から脱離する塩化水素の約 75%が塩化カルシウムとして固定できる。また、塩化水素が脱離した後のピッチ状物質と塩ビに添加されている可塑剤が溶解して紙に含浸し、破砕片同士が融着することなく炭化できる。熱処理により得られた炭化物の比表面積やヨウ素吸着力は 600℃～700℃で極大値を示す。(既報^{1) 2)} 参照) 600℃で熱処理して得られた炭化物の排水中ダイオキシン類の吸着性能は、市販の石炭系粒状活性炭と同等であった。

本報では、600℃炭化物によるアンモニア吸着特性、更には除湿特性を評価し、消臭、除湿など生活環境改善への利用可能性を探った。

2. 実験

2. 1 出発原料

実験に用いた塩ビ壁紙廃材の標準的な組成は、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。これを汎用の破砕機で 5～10mm のサイズに破砕した。

2. 2 実験装置および製造方法

実験装置を図 1 に示す。この炭化装置は送り羽根を備えたロータリーキルンで、電気ヒーターによる外熱式加熱により 900℃まで加熱できる。付帯設備として定量供給機、排ガス燃焼筒および炭化物の洗浄濾過器を有する。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℃で熱処理して試料とした (600℃炭化物)。比較対象として、この 600℃炭化物を水洗して塩化カルシウムを除去した試料 (水洗炭化物)、および市販活性炭 (三倉化成製水処理用石炭系活性炭 MM-CBP) を試料とした。



図 1 実験装置

【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、アンモニア吸着、官能基、酸性点

2. 3 評価方法

炭化物の酸性点の評価として、600℃炭化物、水洗炭化物および市販活性炭に100℃で30分間、塩基ブロープ分子であるアンモニアガスを吸着させた後、He気流中で100～800℃まで昇温する過程で脱離するアンモニアのピーク温度とその量を測定した。

また、アンモニアガスの吸着性能の評価として、各試料10gを入れたテドラーバッグ（5L容積）に初期濃度100ppmに調製したアンモニアを注入し、アンモニア濃度の経時変化を測定した。

更に、除湿性能の評価として、130℃で3時間減圧乾燥した各試料10gを調湿器に入れて、吸水率の経時変化を測定した。

3. 結果および考察

3. 1 炭化物の酸性点

吸着性能の重要な因子の一つとして、酸性点や塩基性点がある。そこで、酸性点の測定をNH₃-TPD（昇温脱離法）で行い、図2および表1の結果を得た。この試験は、弱い酸性点に吸着しているNH₃は低温で脱離し、強い酸性点に吸着しているNH₃は高温で脱離する特徴がある。弱い酸性点に吸着しているNH₃は100～200℃で脱離し、強い酸性点に吸着しているNH₃は600℃前後で脱離している。600℃炭化物および水洗炭化物の各ピーク温度は市販活性炭と近似しているが、イオン強度は大きく異なっている。高温すなわち強い酸性点に吸着したイオン強度が高く、NH₃の脱離量が多いことを示している。この脱離量から酸性点量が分かる。

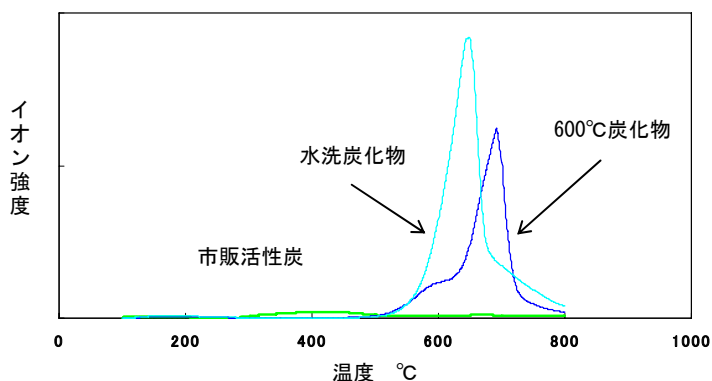


図2 試料のNH₃-TPD測定

表1 NH₃-TPD測定結果

	ピーク温度 (°C)		NH ₃ 脱離量 (mmol/g)					
	173	693	0.0046	0.31				
600℃炭化物	173	693	0.0046	0.31				
水洗炭化物	172	649	0.007	0.46				
市販活性炭	101	419	572	662	0.0035	0.023	0.0033	0.013

酸性点強度：ピーク温度 酸性点量：NH₃脱離量

表1に測定結果を示す。弱い酸性点量は3試料とも同等で少ないが、強い酸性点量は市販活性炭に比較して、600℃炭化物および水洗炭化物ともに非常に多く、高比表面積の市販活性炭に比較して20～30倍量であった。この要因は細孔の影響ではなく、多量の酸性官能基によるものと考えられる。

すなわち、炭化の過程で生成した塩ビ由来のピッチ状物質と塩ビに添加されている可塑剤が熔融し、紙に含浸・炭化するため、紙由来の酸素を含む側鎖が残存し、それが活性官能基として吸着に寄与していると考えられる。このように炭化物中の塩化カルシウムの有無に関わらず、強い酸性点量が極めて多いことから、アンモニアなど塩基性ガスの吸着性能が期待できる。

3. 2 アンモニアの吸着性能

結果を図3および図4に示す。図3のアンモニア吸着速度は数分で40~70%吸着され、1~1.5時間で平衡に達する。600℃炭化物および水洗炭化物は、市販活性炭と比較して吸着速度が速く、また吸着量も多いことから、市販活性炭よりも吸着能力に優れていることが分かる。600℃炭化物や水洗炭化物には、アンモニアと結合しやすいカルボキシル基やラクトンなどの活性官能基が存在していると考えられる。

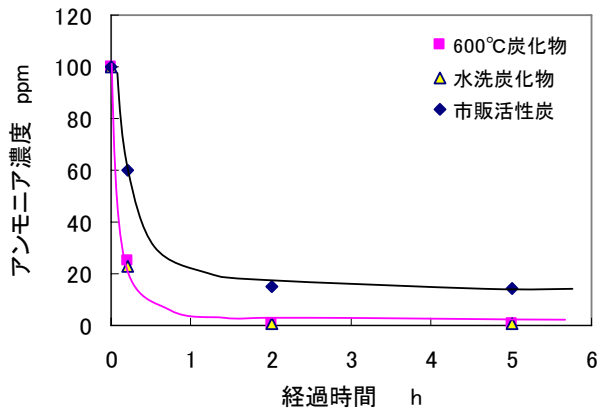


図3 アンモニアの吸着速度

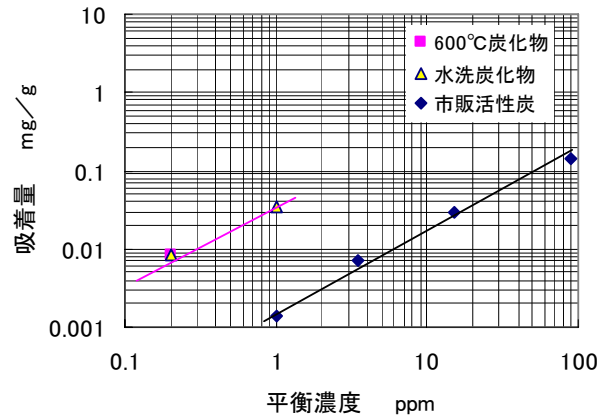


図4 アンモニアの吸着量

3. 3 除湿効果

結果を図5に示す。市販活性炭は湿度に関係なく2~3日で平衡になり、吸水率は15~16%であった。一方で600℃炭化物の吸水率は湿度の影響を大きく受け、湿度60%以下の条件においては約3日間で平衡に達し吸水率はその湿度と同等の数値を示したが、湿度84%の条件では3日間直線的に吸水し、その後も時間とともに緩やかに吸水した。この600℃炭化物の吸水率が高いのは塩化カルシウムを含有しているためである。試料表面で水滴が生じ、その水滴が試料表面から落ち、再び試料表面に水滴が生じるサイクルにより、湿度が高いほど吸水率も高く、高い除湿性能を示した。

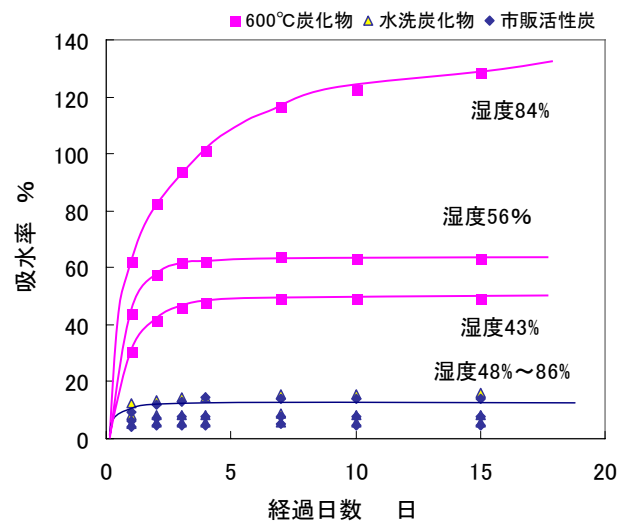


図5 各湿度における吸水率の経時変化

4. まとめ

塩ビ壁紙廃材から得られる600℃炭化物は、市販活性炭に比べ強い酸性点量が多く、アンモニアの吸着に優れた性能を持つことがわかった。更に除湿性能にも優れ、生活環境改善への有用な材料になり得ると考える。

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