

塩ビ壁紙廃材からの活性炭製造技術の開発

呉羽環境(株) (正) ○福田弘之、吉賀俊一郎、山崎 彰、瀬尾郁夫

1. 目的

塩ビ樹脂は様々な物質との混和性がよいため、成形加工に際して、熱安定剤、可塑剤、耐衝撃改質剤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。また、石灰石粉末(炭カル)、紙や他の繊維との複合材もあり、塩ビ製品はパイプ、シート、フィルム、ホース、レザー、壁紙、電線被覆、床材など多岐に亘っている。

塩ビ製品の廃材のうち、分別収集の進んでいるパイプは50%が再生パイプに、農ビは50%が床材に再利用されている以外、再利用はいまだ試行の段階である。

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、施工性、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、廃棄されるものはメーカーの格別品、施工時の端材に加え、ビルや住宅の建て替えやリフォームで発生する量が増え、年間20万トンと推定され、これは生産量に匹敵する。

廃材処理は、焼却では塩化水素の中和設備を有する新鋭の焼却炉で行う必要があり、費用がかさむため、ほとんどが埋め立てになっている。但し、紙が存在するため、安定型ではなく排水処理設備を有する管理型の処分場にしなければならず、その残量容量が逼迫しているという問題がある。そのため、塩ビ壁紙の新たな処理法の開発が必要になってきている。

本報では、塩ビ壁紙の熱処理過程における収量変化、処理中の物理的および化学的变化などを述べ、更に、得られた活性炭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組成は 塩ビ:31%、可塑剤:14%、安定剤:1%、顔料:6%、炭カル:23%、紙:25%であり、これを5~10mmのサイズに破碎して出発原料とした。

2. 2 装置および処理方法

実験装置の外観を図. 1に示す。内径50mmの目皿付き石英管を外熱式縦型電気加熱炉に装着し、石英管内に試料100gを密充填する。窒素気流1ℓ/min中で400℃まで1時間で昇温、この温度で2時間保持する。得られた黒色処理物は5%塩酸に浸し、攪拌して溶解物を口別する。

口過残を水洗、乾燥後、再び石英管に充填し、窒素気流1ℓ/min中で800℃まで1.5時間で昇温後、水蒸気1g/min導入して1.5時間保持し、賦活処理した。

2. 3 得られた処理物の評価

形状観察はSEM、細孔性は比表面積、細孔径分布および吸着性能はヨウ素吸着で行い、さらに、カラメル脱色力、排水中のダイオキシン類などの吸着試験を行った。

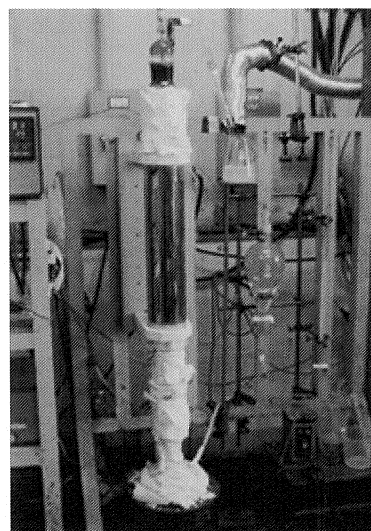


図. 1 実験装置外観

[連絡先]〒974-8232 いわき市錦町四反田7番地1 呉羽環境株式会社 企画開発本部

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

3. 結果および考察

3. 1 400℃までの収率変化

塩ビ壁紙と主成分である塩ビポリマーと紙について、400℃までの熱処理時の収率変化を図. 2に示す。塩ビは250℃まで脱離する塩化水素が主に生じ、急激な収率低下が起る。その後の加熱で脱水素が促進し、熔融しながら環状化が起る。紙は300～350℃で熱分解を生じ、急激な収率低下が起る。400℃では紙と塩ビの収率の差は見られなかった。

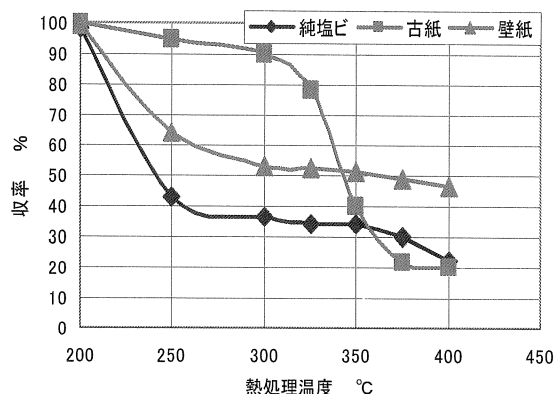


図. 2 ～400℃までの収率変化

塩ビ壁紙の収率変化は塩ビと同様の挙動を示したが、複合材であるため、紙と可塑剤は単独とはやや異なる挙動を示すと考えられる。

3. 2 各処理工程における収率とその組成

塩ビ壁紙は塩ビ、紙、可塑剤、石灰石粉末などで構成されており、これらを包括的に有効利用するための処理方法の検討を進めた。その処理過程の収率と組成物の変化を表. 1に示す。

壁紙破砕物を400℃で加熱する過程で発生する塩化水素の大半が炭酸カルシウムと反応して塩化カルシウムとなって固定される。この400℃処理物は脱塩化水素した塩ビ由来のピッチと可塑剤がともに熔融状態で紙に含浸され、破砕片同士が融着塊状化することなく、粉粒状炭化物になった。この時の収率は48%であった。このことはX線回析パターンからも確認できた。この粉粒状炭化物を希塩酸に浸し、塩化カルシウムを溶解・除去した後、水洗・乾燥した。この希塩酸処理物の蛍光X線分析の結果、カルシウム分が検出されないことから、カルシウム化合物は除去されたことが確認された。更に、800℃に加熱して水蒸気賦活により、収率14%の活性炭を得た。塩ビ由来の炭化物の賦活には長時間を要するが、この場合の賦活時間はヤシ殻活性炭と同等であり、カルシウム分が抜けた微細孔が賦活反応を促進しているものと考えられる。この賦活炭の中には約5割の白色顔料であるルチル型の酸化チタンが残存していることが、X線回析パターンから確認した。

表. 1 熱処理における組成とその収率の変化

組成	400℃処理物	希塩酸処理物	800℃炭化炭	800℃賦活炭
炭化物	16	16	11	7
塩化カルシウム	25	0	0	0
酸化チタン	6	6	6	6
その他の無機物	1	1	1	1
収率 %	48	23	18	14

原料壁紙の破砕品と活性炭の有姿形状を図. 3に示す。原料壁紙の破砕形状に比べ活性炭の形状は熱分解と炭化により、当初の数分の1に収縮しており、お互いに融着・塊状化することなく、出発破砕形状を保持している事が確認できる。これは炭カルと裏打ちの紙の存在が塩ビ由来のピッチの熔融時の流動を妨げているためだろうと言える。塩ビから発生する塩化水素が塩化カルシウムとして固定化できることから、脱離塩化水素の系外放散の低減と出発形状の保持は工程通過性やハンドリング性を容易とし、製造設備の簡素化に繋がるものと考えている。

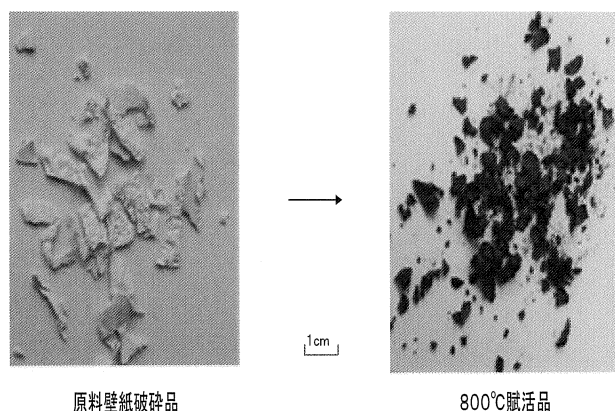


図. 3 塩ビ壁紙破砕品と800℃賦活品の有姿形状

3. 3 活性炭の特性

3. 3. 1 活性炭の形状

SEM 写真を図. 4 に示す。左は 50 倍で、全体を観察し、中央と右は 1000 倍で詳細を観察した。その結果、100~1000 μ m の炭素の塊に約 10 μ m の繊維状物質が絡みついているのが観察される。

このようにはっきりした繊維状の形で存在しているのは熱処理時の塩ビ由来のピッチと可塑剤の紙への含浸、被覆の結果であろうと考える。

3. 3. 2 活性炭の諸特性

得られた活性炭の特性をヤシ殻活性炭との比較を表. 2 に示す。一般的に、活性炭は比表面積と吸着量に相関があると言われているが、得られた活性炭の比表面積が若干少ない割にヨウ素吸着量やカラメル脱色力が良好な値になっている。また、排水の汚れの清浄化やダイオキシン類の除去率も高いレベルを示している。

3. 3. 3 細孔径分布

吸着は吸着される分子サイズと細孔径との関係が重要である。得られた活性炭の平均細孔直径はヤシ殻活性炭より若干小さく、1.5nm であった。ダイオキシン類の分子サイズは 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大きな効果を示すだろうと考えている。また、マイクロ細孔容積もヤシ殻活性炭とほとんど同等であった。

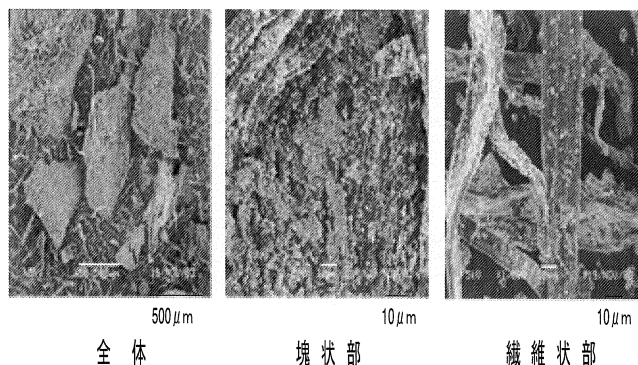


図. 4 壁紙800℃賦活品のSEM写真

表. 2 活性炭の諸特性

特性	銘柄	壁紙からの活性炭	ヤシ殻活性炭
比表面積	m ² /g	900	1,020
ヨウ素吸着量	mg/g	1,000	1,050
カラメル脱色力	%	90	76
排水中のダイオキシン類の除去率	%	> 90	—

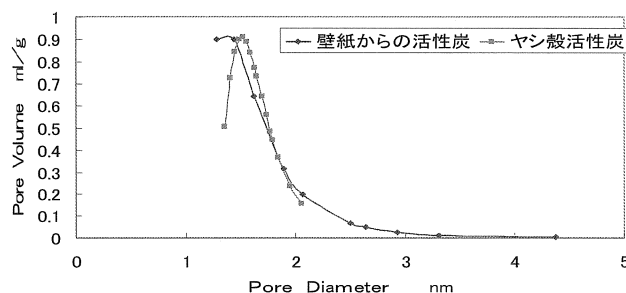


図. 5 細孔径分布

4. まとめ

塩ビ壁紙の原料特性を生かし、化学的に処理して、有用な活性炭を得ることができた。

- (1) 塩ビ壁紙の加熱で発生する塩化水素が内在する炭酸カルシウムと反応して、塩化カルシウムに固定化できる。よって、塩化水素の系外への放出のない処理プロセスが可能である。
- (2) 400℃炭化物は破砕片が収縮した形状で、塩ビ由来のピッチと可塑剤が熔融状態で紙に含浸一体化し、炭化されるが、破砕片同士が融着、塊状化することがなかった。
- (3) 400℃炭化物を希塩酸に浸し、塩化カルシウムを溶解・除去した後、水洗・乾燥し、更に、800℃で水蒸気賦活することにより有用な炭化物に仕上がる。
- (4) 塩化カルシウムは濃縮、固化させて、融雪剤として使える。

よって、塩ビ壁紙の組成の特性を生かした処理を更に追求することによって、市場性のある環境浄化用炭化物が得られるだろうと考えている。

謝辞

本研究は（社）プラスチック処理促進協会の支援を受けて進めたものであり、実用化への基礎が得られたことに謝意を表します。