

プラスチック廃棄物の炭化処理による炭化物の特性評価

矢ヶ崎 隆義* 木村 雄二* 佐藤 公三**

* 工学院大学工学部環境化学工学科

東京都新宿区西新宿 1-24-2

** 工学院大学大学院工学研究科工業化学専攻修士課程

東京都八王子市中野町 3665-1

概要

一般廃棄物および医療廃棄物などには、種別を個々に認識しにくいプラスチック廃材（複合プラスチック廃棄物、混雑プラスチック廃棄物、有機低分子物質と混在したプラスチック廃棄物など）が多く含まれており、これらの分別・回収は極めて困難な現状にある。現在、これらの廃棄物は主として焼却および埋立によって処理されており、その中に含まれる有機高分子物質に関わる諸問題が取り沙汰されてもいる。そこで、これらプラスチック廃材を含む廃棄物の減容化および最終処理を目的とした炭化処理を試みた。併せ、得られた炭化物の有効利用の可能性の有無について、炭化物の有する吸着特性等の検討を実施した。これらの結果について報告する。

キーワード

炭化処理、プラスチック系廃棄物、減容化処理、最終処理、炭化物、特性評価

1 はじめに

環境耐性が高く且つ複合化した材料がその使命を終え廃棄物となったとき、その処理が大きな社会問題として立ち塞がっていることは見逃せない事実である。現在、有機高分子系廃棄物自体の処理手段として、種々のマテリアルリサイクル、エネルギーリサイクル、ケミカルリサイクル手法が提案され、熱可塑性樹脂を母材とするものに対して実際に運用され始めてもいる。特に、プラスチック系廃棄物について考えた場合、工場内などの現場で生ずる同廃棄物は、通常、種別ごとに分別化され排出されることが多く、比較的容易に前述のリサイクルの対象となり得ている。

他方、複合化したプラスチック系廃棄物、一般廃棄物に混在するプラスチック廃棄物、及び感染症などの恐れから有機低分子物質と一緒に排出される医療用プラスチック廃棄物等については、その分別・回収が極めて困難であることなどからリサイクル等の対象にはなりにくく、その大部分が減容処理および最終処理を目的とした埋立であるいは焼却処分がなされている現状にある。埋立処分については埋立て処分場の慢性的な不足が深刻化する一方であり、また焼却処分については焼却処理工程でダイオキシン等の有害物が発生することなど、未だ多くの課題が残されている状況がある。

本研究では、有機高分子のリサイクル過程で生ずる残渣、そして分別回収が困難とされる一般廃棄物および医療廃棄物中に混在するプラスチック系廃棄物を対象として、それらのプラスチック廃材を含む廃棄物の減容化処理と最終処理および有効利用を可能とする処理手段として炭化処理技術を適用することを考え、プラスチック廃材及び有機低分子物質と混在したプラスチック廃材を含む廃棄物の炭化処理を試みた。併せ、有効利用の観点から、得られた炭化物の吸着特性等を評価した。本報では、主として炭化処理条件と吸着特性について報告する。

2 供試材料及び実験方法

2.1 供試材料

実験には、各種プラスチック系廃棄物を想定し、以下の供試材料を用いた。

- (1) ポリエチレンテレフタレート樹脂 (PET) /PET ボトル
- (2) 塩化ビニル樹脂 (PVC-1) /汎用送水配管
- (3) 塩化ビニル樹脂 (PVC-2) /血液パック、カテーテル
- (4) 複合樹脂/院内拭用ティッシュ
- (5) 複合樹脂/医療用紙おむつ

2.2 炭化処理装置及び炭化処理条件

炭化処理には、Fig.1 に示す大型炭化炉および処理炉内圧を任意に調整出来且つガス置換の可能な小型炭化処理装置 (同装置については、セッションD-21・4を参照) を試作し、これらを用いた。Fig.2 に、大型炭化炉を用いた炭化処理手順の概略を示す。また、炭化処理時間は、十分に炭化反応が進行することが予め

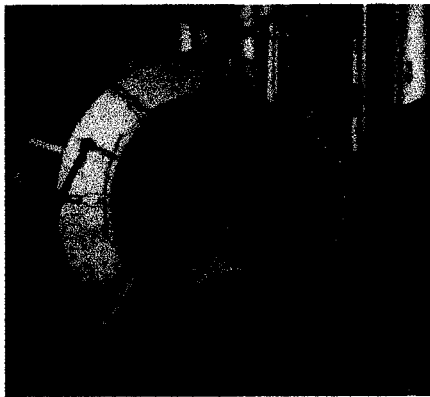


Fig.1 Appearance of carbonizing furnace.

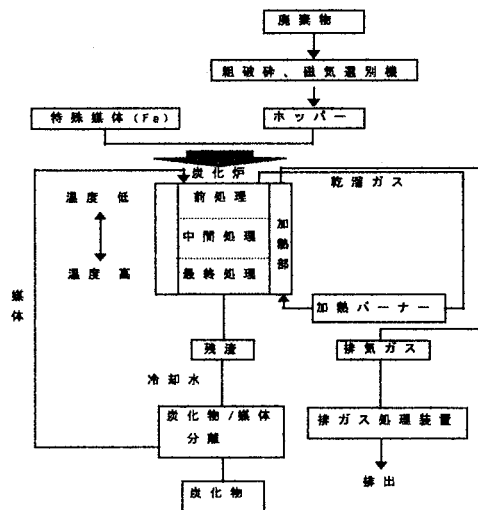


Fig.2 Flow diagram of carbonizing treatment.

確認された0.5hr以上とした。尚、供試材料については炭化処理前に予め所定の乾燥処理を施し、さらに必要に応じて脱塩処理を施した。炭化処理条件等を以下に示す。

- ① 炭化処理前真空乾燥処理:真空乾燥器中48hr保持
- ② 脱塩処理:炭化炉にて310℃・0.5hr保持
- ③ 炭化処理炉にて500℃・0.5hr、500℃・1hr、500℃・2hr、500℃・3hr保持

(炭化処理炉内圧:大気圧(常圧), 1×10^1 Pa(減圧))

2.3 炭化物の分析法、評価法及び観察手法

各種供試材料の炭化処理により得られた炭化物の分析および特性等を評価するために、主として以下の方法を用いた。

分析法

- ① 熱分析法 (TG-DTA)
- ② フーリエ赤外分光法 (FT-IR)

特性評価法

- ① フェノール吸着法 (アンモニア吸着法)
- ② 抗菌試験 (落下菌法)

- ③ X線回折法 (XRD)
- ④ エネルギー分散X線分析法 (EDX)
- ⑤ ラマン分光法 (RS)
- ③ 曲げ試験

尚、微細組織などの観察には、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) およびレーザー顕微鏡 (LM) とを用いた。

3 結果及び考察

3.1 炭化処理条件の設定および炭化物のEDX分析結果

炭化処理温度および処理時間が炭化率にどのような影響を齎すのかを確認し、炭化処理条件を設定するために、供試材料について種々の炭化処理条件下で得られた炭化物の炭素原子濃度を測定した。PVC-2の結果をTable 1に例示する。炭化処理温度500℃で得られた炭化物の炭素原子濃度を350℃でのそれを比較

Table 1 The changes of C atomic conc. with carbonizing treatment conditions.

Specimen No.	Carbonizing treatment conditions		C (Atomic wt.%)
	Temperature (°C)	Time (hrs)	
PVC-2-1	350	0.5	63.23
PVC-2-2	350	3.0	78.16
PVC-2-3	500	0.5	93.68
PVC-2-4	500	3.0	94.27

した場合、いずれの処理時間であっても炭素原子濃度は高くまた処理温度による差は比較的小さかった。この結果より、以後、炭化処理温度を500℃、炭化処理時間を0.5時間と設定した。次に、同条件による炭化処理によって得られた種々の炭化物について、炭化反応の完結度を類推するために炭化物のEDX分析を実施した結果をFig. 2に示す。いずれの炭化物についても原子重量濃度で90%以上の炭素が検出された。こ

Table 2 Results of EDX analysis.

	Carbide				
	PET	PVC-1	PVC-2	Tissue paper	Napkin (water 0%)
C	93.32	94.56	93.68	98.01	91.87
O	5.75	4.00	5.14	1.22	6.89
Na	0.01	0.03	0.02	0.00	0.07
Si	0.00	0.01	0.00	0.05	0.04
Cl	0.00	0.08	0.04	0.07	0.04

これらの炭化物の炭素重量濃度は、市販の高級活性炭の有する炭素重量濃度C=95.3%とほぼ同レベルであった。したがって、本実験に用いた炭化処理炉による種々の廃棄物の炭化処理によって得られた炭化物は、活性炭に匹敵する炭化度を有する炭化物となっていることが確認された。尚、炭化物であるにもかかわらず、いずれについても酸素原子濃度が比較的高いのは炭酸塩が残存しているためと考えられる。

3.2 炭化物のTG-DTA結果

通常、炭化処理をして得られた炭化物は、炭素の同位体である黒鉛あるいは無定形炭素のいずれかになっているものと考えられる。そこで、EDX分析の結果、活性炭に匹敵する炭化度を有することが確認された種々

の炭化物について、それぞれの炭化物を構成する炭素の状態を類推するために、熱重量分析 (TG-DTA) 測定を試みた。その一例として、PVC-2 供試材料を 500℃ に 3hr 保持する条件にて炭化した炭化物の TG-DTA 曲線を Fig. 3 に示す。TG 曲線では、350~500℃ 付近での重量の減少は殆ど認められず、僅かに 550~600℃ 付近で重量減少 (発熱反応) が生じている程度であった。いずれの温度領域での重量減少も極めて僅かであること

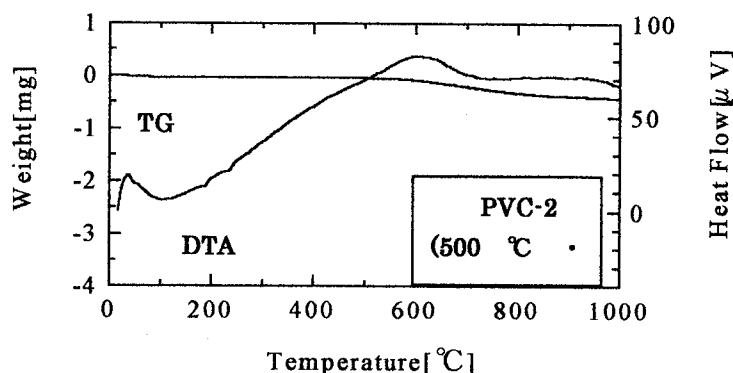


Fig. 3 Result of TG-DTA.

から、未炭化有機物の残存及び測定温度領域での炭化物の構造変化はそれ程大きくはなく安定したものであることが確認された。また、PET 等他の炭化物についても程度の差はあるものの PVC-1 と同様な結果が得られた。一般に、黒鉛は 900℃ 以上で重量減少を生ずるとされていることから、本実験で得られた炭化物はその大部分が無定形炭素によって構成されている可能性があるものと考えられる。

3.3 炭化物の XRD 測定結果

炭化処理によって得られた炭化物が、どのような構造を有するのかを確認するために、種々の炭化物について X 線回折 (XRD) 測定を実施した。いずれの炭化物についても 2θ にブロード様炭素ピークが認められたが、その形態は炭化物の主体が無定形炭素であることを示唆するものであった。次に、炭化処理に要する時間 (保持時間) の短縮による影響を確認するために、保持時間を変えて炭化処理して得られた炭化物について X 線回折を行なった。Fig. 4 に 500℃ で 0.5hr 保持して得た PVC-2 炭化物の XRD 測定結果を示す。3hr 保持 (Fig. : 省略) と Fig. 4 の回折結果とを比較すると、両者でピーク高が若干異なるものの、構造を示す特有ピークについて、その位置は全く同じであることが確認された。この結果及びその他の結果を考え併せると、炭化時間による炭化物の構造に顕著な優位差はない判断される。しかしながら、炭化処理条件である減圧度及び処理時間の炭化物の構造等に及ぼす影響について、今後、更なる精査が必要であると考えられる。

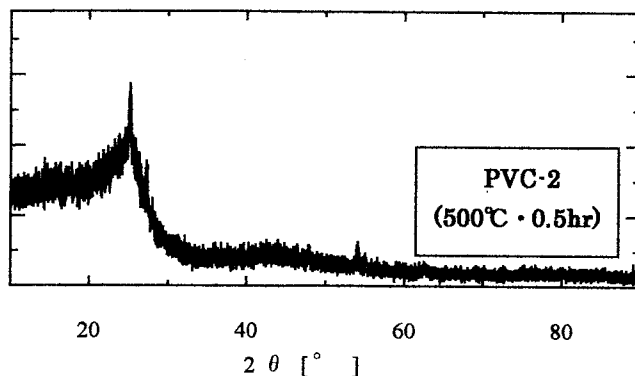


Fig. 4 Result of XRD Measurement.

3.4 炭化物の吸着試験結果

炭化処理によって得られた炭化物が、極めて活性炭に類似した炭素重量濃度を有し、その構造の主体が無定形炭素であることが確認されたことから、活性炭とこれら炭化物の吸着特性との比較を試みた。インドフェノール法による吸着試験結果を Table 3 に示す。活性炭の吸着能力、吸着速度を 100% とすると、Table

Table 3 Results of Adsorption Tests. (%)

Carbide	Adsorption performance	Adsorption rate
Activated carbon	100.0	100.0
PET	11.3	14.9
PVC-1	44.5	61.7
PVC-2	58.1	69.2
Tissue paper	21.6	18.8
Napkin (water: 0%)	47.3	59.4

に示したように、それぞれの炭化物の有する吸着能力および吸着速度には差異が存在するものの、いずれにしても土壌改良剤等に用いる低品位炭化物を越える吸着特性を有することが確認された。このことから、プラスチック廃棄物の炭化処理によって得られる炭化物が吸着剤等として再利用出来る可能性のあることが明らかとなった。尚、炭化物の微視観察結果とを考慮併せると、それぞれの炭化物における吸着特性の違いは炭化物の表面及び内部の細孔分布等の微細構造に起因するものと考えられる。

3.5 炭化物の再利用の可能性についての検討結果

種々の供試材料から得られた炭化物が良好な吸着特性を有することから、医療廃棄物を想定した PVC-2 供試材料の炭化物を用いて、ウッドプラスチックおよび珪藻土ボールを試作し、その特性を評価した。

ウッドプラスチック板は、プラスチック 70wt. %、ウッドチップ 15wt. % に PVC-2 炭化物 15wt. % を混練し成形したものである。Table 4 にその外観形状と、板密度・曲げ強度・吸水率の測定結果を炭化物を含まないウッドプラスチックのそれとを比較して示す。Table 中に W.P.-1 で示す通常のウッドプラスチックの



Table 4 Physical properties of wood plastic containing re-produced carbide.

Specimen	Density (g/cm ³)	Bending strength (kgf/cm ²)	Water absorption (wt.%)
W.P.-1	1.08	295	0.17
W.P.-2	0.96	266	0.27

W.P.-1 : Plastic;70wt.%, Wood chip;15wt.%

W.P.-2 : Plastic;70wt.%, Wood chip;30wt.%, Carbide(PVC-2);15wt.%

密度、曲げ強度、吸水率に比較して W. P. -2 で示すそれらの値に大きな差異は認められず、ほぼ同等の特性を示すことが確認された。

次に、珪藻土に 35wt.%の炭化物、珪藻土に 34wt.%の炭化物と 1wt.%の Ag、とを混合物からボールを試作して、落下菌を用いた寒天培地上での抗菌効果をコロニー形成の有無で確認した。Table 5 にその結果を示す。

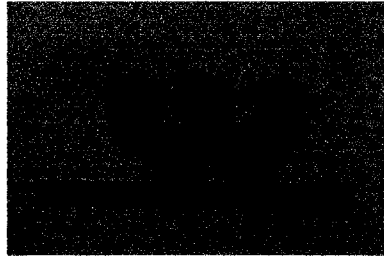


Table 5 Results of antibacterial activity test.

Specimen(wt.%)	Antibacterial test (days)						
	14	28	42	56	70	84	98
Blank test	++	+++++	*	*	*	*	*
Carbide 35%+ Diatom earth 65%	-	-	-	-	-	-/+	++
Carbide 35%+ Diatom earth 64%+ Ag 1%	-	-	-	-	-	-	-

* non-observed

寒天培地のみのもものでは、放置直後から落下菌によるコロニーが観察されるのに対して、炭化物を含むボールの周辺の培地にはほぼ 80 日間コロニーの形成が認められなかった。さらに、炭化物に銀を 1wt.%加えたボールについては、周辺の培地上に試験開始後未だコロニーの形成が確認されていない。後者については Ag による殺菌効果が考えられるが、前者については炭化物による菌の吸着効果に帰するものとも考えられる。この点については今後さらにその詳細について検討する必要がある。

4 結論

プラスチック廃材を含む廃棄物の減容・最終処理システムに適用することを目的に、大型炭化炉および実験炉による炭化処理を試みた。併せ、得られた炭化物の再利用の可能性についても検討を加えた。その結果、以下の事柄が明らかとなった。

- 1) 実機炭化炉での炭化処理条件について、処理温度が 500℃、処理時間が 0.5 時間で十分な炭素原子濃度を有する炭化物が得られること等が明らかとなった。
- 2) 炭化処理により得られた炭化物の主体は無定形炭素であり、また未炭化物質の占める割合は極めて少ないこと等が明らかとなった。また、炭化物は、低級活性炭に匹敵する吸着性能を有すること等が明らかとなった。
- 3) 炭化物を利用したウッドプラスチックは、同系新品に近い機械的・物理的特性を有すること等が明らかとなった。また、炭化物を利用した珪藻土ボールには抗菌特性があり、且つその特性は添加物により強化できる可能性のあること等が明らかとなった。

以上の事柄より、プラスチックを含む廃棄物の減容および最終処理を目的とする炭化処理が有効であること、及び、現時点では現行法上問題があるものの同系廃棄物の再利用にも可能性があることが確認された。

〈参考文献・謝辞：省略〉