

近臨界及び超臨界領域における有害物質の無害化処理の試み

河野ひかる*、木村雄二**、矢ヶ崎隆義**
森重之*

* 工学院大学大学院工学研究科工業化学専攻

東京都八王子市中野町 3665-1 総合工学研究棟 12-114 号室

** 工学院大学工学部環境化学工学科

東京都八王子市中野町 3665-1 総合工学研究棟 12-114 号室

概要

プラスチックのケミカルリサイクル工程で生ずるリサイクル残渣等の無害化処理技術の確立を目的とした基礎研究を実施した。その結果、近臨界及び超臨界水によりナイロン66は完全に溶解したのに対し、PVCでは固体状残渣を生じた。固体状残渣は、温度が上がると概ね固体状残渣が減少する方向へ進んだが、圧力に対しては近臨界領域では圧力の増加に伴い固体状残渣は増加したのに対し、超臨界領域では固体状残渣は減少した。これらの分解挙動について報告する。

キーワード

近臨界水、超臨界水、ポリ塩化ビニル

1. 緒言

プラスチック製品は軽くて丈夫で、成形容易な性質などを有することから広範囲で使用されてきた。通常、これらのプラスチック製品は使い終わったら直ちに廃棄されることになる。すなわち、使用寿命が短いため、一年単位で見れば使った分だけほぼ廃棄されているといっても過言ではない。廃棄物処理の側面からすれば、廃棄物最終処分場の容積確保の面からは、できる限り同系廃棄物の発生を減すことが急務であることは自明である。又、プラスチックの最終処理量を減ずる手段の一つとして、焼却処理が行われている。焼却による方法では、プラスチック系廃棄物は燃烧温度を上昇させるプラス要因と見ることができ、これに伴う二酸化炭素排出、そこで発生する排ガス及び焼却灰中の有害物質の処理等が大きな社会問題となっている。

PVC（ポリ塩化ビニル）及びPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）はその優れた特性と経済性等から広く利用されている。しかし、前者は焼却処理時における塩酸ガスやダイオキシン等の発生問題が契機となり、現在、PVC自体の排除の動きが活発になっている。又、後者は加熱すると470℃でパーフロロイソブチレン、500～650℃でフッ化カルボニルという人体に有毒なガスが発生することが知られており、今後問題となる樹脂の一つと考えられる。

プラスチックの積極的なリサイクル及び最終処理が進展しない理由の一つに、それらの工程から排出される有害物質の分解処理技術の不完全さが指摘されてもいる。このような観点から、ケミカルリサイクル工程で生ずるリサイクル残渣及び最終処理工程で生ずる残渣の無害化処理技術の確立を目的とした研究を開始する前に、その予備研究としてハロゲン化樹脂の超臨界及び近臨界領域での分解処理に関わる基礎的な挙動を確認するための実験を試みた。

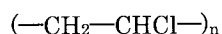
2. 供試材料及び実験方法

2・1 供試材料

供試材料には、塩素が導入されていないナイロン 66 及びポリエチレン (PE)、塩素導入型樹脂であるポリ塩化ビニル樹脂 (ハロゲン化樹脂の一つ) 及びフッ素導入型樹脂であるポリテトラフルオロエチレン (ハロゲン化樹脂の一つ) を用いた。

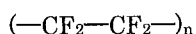
ナイロン 66 については、すでに種々の分解処理技術が提案されその一部は実施されており、PE は PVC 及び PTFE の基本骨格をなす樹脂であるため本研究ではこれを比較材料とした。

PVC は、次に示す基本構造単位を有する汎用高分子材料である。



同樹脂は、通常、重合した粉末状ポリマーに安定剤、可塑剤、着色剤などの各種添加剤を加えて混練し、押出、射出等の成形加工法によって製造されている。現在、軟質品は主として床材、壁材、食品包装用フィルム等に、硬質品は送水パイプ、建材等に多用されている。本研究では種々の PVC の内、添加物質の含まれていない PVC 粉末(固体材原料) - 〈sample 1〉、通常の添加物の含まれている板状 PVC - 〈sample 2〉、波板 PVC(白色-鉛系安定剤) - 〈sample 3〉、及び、FRP である波板 PVC(透明-ガラス繊維入り-錫系安定剤) - 〈sample 4〉 とを用いた。

PTFE は、次に示す基本構造を有する。



同樹脂は、一般的性質として耐熱、対薬品性に優れ、バルブ、パッキング、シール材等に、又摺動性、非粘着性を生かして、軸受け等の摺動材料、調理器具のコート材、多孔質としてフィルターの防水透湿性布地に、電気絶縁性のよさから電子部品、電線被覆にも用いられている。

2・2 近臨界及び超臨界領域での分解処理実験

試験片を真空乾燥器中にて 24 時間乾燥後、試験片とイオン交換水 (比抵抗 $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下) とを超臨界分解用耐高温高圧セル (容積 21.6cm^3) の中に導入した。

分解用セル内の空気をヘリウムガスで十分に置換し、その後セル内を同ガス圧 5MPa で充填した。

セルを所定温度に保持したソルトバスの中に一定時間浸漬後、ソルトバスからこれを取り出した。

セルの温度を常温まで自然降温させた後、処理残渣を取り出した。

2・3 観察及び分析手法

処理残渣の表面観察には電子顕微鏡等を、分析には GC-MS 等を用いた。

3. 結果及び考察

3・1 ポリ塩化ビニル (PVC)

近臨界及び超臨界領域での処理によってナイロン 66 はほぼ完全に溶解分解したものの、PVC の分解処理後には 400°C 、 375°C 、 350°C いずれの温度での処理であっても固体状残渣及び、溶液状残渣を生じた。因みに、この系における近臨界と超臨界状態との境界は、圧力 22.1MPa の時温度 374°C である。

3・1・1 溶液状残渣

近臨界及び超臨界領域での PVC の分解処理によって得られた溶液状残渣が、目的とする物質になったか

否かを確認するために、同残渣を分留し金属分を除いた後 GC-MS による分析を試みた。その結果、図1のピークに示されるように、PVCの炭素鎖の間に酸素が入ることが明らかとなったこと等から目的とする低分子化の現出が確認された。

3・1・2 固体状残渣

PVCの分解処理では近臨界及び超臨界の両領域で分解処理残渣を生じた。同残渣について、温度と残渣量との関係、及び、圧力と残渣量との関係を求めた。図2に前者の関係、図3に後者の関係を示す。

図2より、いずれのPVC供試材料についても分解処理温度が高くなるに伴い残渣量が概ね減少していることが認められ、処理温度は分解効率に関与し且つ分解の促進に寄与することが確認された。

他方、図3に示す圧力条件の変化に伴う残渣量の変化について、400℃及び375℃に保持し圧力を高くした場合には残渣量が減少するものの、350℃に保持して圧力を高くした場合には逆に残渣量が増加することが確認された。通常、圧力を高くした場合、残渣が減少する方向に進むものと考えられる。そこで、この残渣が添加物に由来するものか否かを確認するために、無添加のPVC粉末（sample 1）の分解を試みた結果、図中の●に示す残渣の生ずることが明らかとなった。従って、この残渣は、他の要因によるものと考えられる。又、残渣の構造の解析を試みるために、PVC粉末について350℃と400℃での分解残渣をFT-IRにより分析した結果、図4に示されるように構造に大きな変化は見られなかった。更に、燃焼フラスコ法で同残渣を燃焼させたものをイオン交換水に吸着させ、ICにより塩素を定量した結果、virgin材とほぼ同量の塩素含有量が認められた。

これらの残渣の生じる原因として、導入されている塩素が、PVCの構造によるものではないかと考えている。すなわち、PVCの分解は炭素鎖が切れることにより進むことから、超臨界領域ではこの反応が進むのに対し、近臨界領域ではこの反応が進まず炭素が凝集する方向に進むのではないかと考えられる。

これについて、PVCの基本骨格にあたるPEを超臨界領域で分解を試みた結果、図5に示されるように非常に分解されにくい樹脂であることが確認された。このことから、PVC等の基本骨格を占める炭素鎖は分解されにくいいため残渣として残るのではないかと考えられる。

3・2 ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)

PTFEを超臨界領域で処理したところ、400℃・24.3Mpa・30分での処理後は処理前に比べ0.2wt%の重量増加が認められた。これは処理した際、イオン交換水が吸水されたためと考えられる。また、図6に示すように、超臨界水による損傷が確認された。これらの詳細については発表時に示す。

4. 結言

PVCは炭素鎖の間に酸素が導入されることにより、目的とする低分子量化が進むことが確認された。又、超臨界領域では前述の反応が進み全体的に残渣量が減少する方向に進むが、近臨界領域においては前述の反応が進み難く、高圧においては炭素が凝集し残渣量が増加するのではないかと考えられる。

PTFEは処理前に比べ処理後の重量が増加したが、超臨界水により損傷を受けた痕跡が見受けられることから、今後条件を変化させることにより分解を進めることが可能ではないかと考えられる。

5. 参考文献

- (1) 今中勲、エコマテリアルシリーズ 高分子材料のリサイクル、化学工学日報社、1996年9月30日 初版 第1刷
- (2) 佐藤修ら、超臨界流体によるプラスチックの分解、日本エネルギー学会誌、第76巻 第九号 (1997)
- (3) 社団法人日本分析化学便覧、改定四版分析化学便覧、丸善株式会社、平成12年11月30日

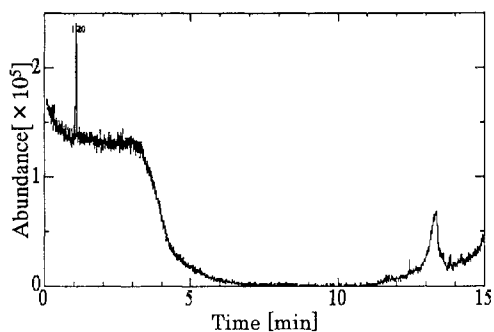


Fig.1 The Results of GC-MS Analysis

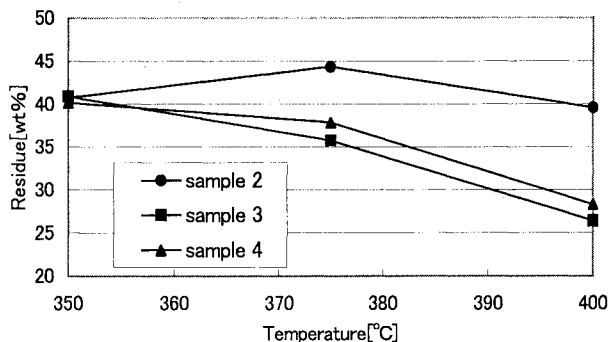


Fig.2 Relation between temperature and residue

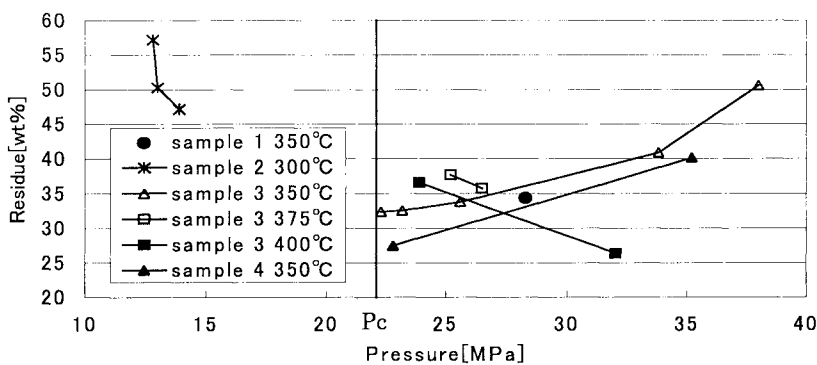


Fig.3 Relation between pressure and residue

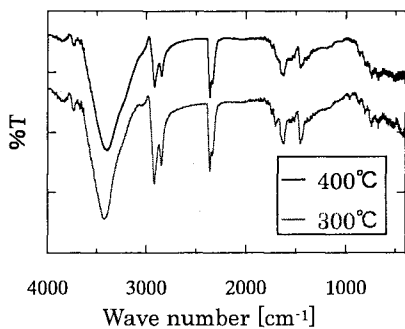


Fig.4 The Results of FT-IR (KBr)

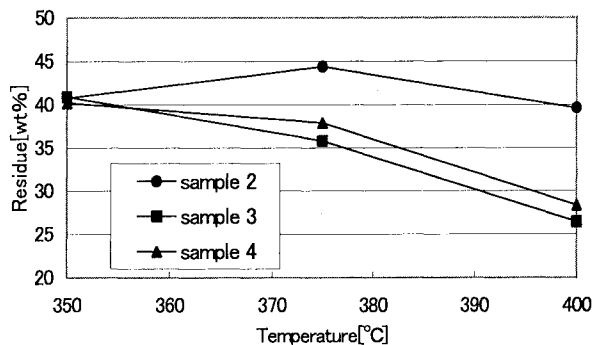


Fig.2 Relation between temperature and residue

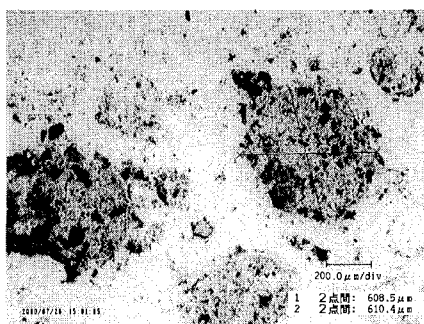


Fig.6 The photograph of PTFE