プラスチック廃棄物の熱分解に関する研究 (IV)

分解反応における滞留時間と低沸点分増加の速さ

—1977. 11. 30 受理—

公害資源研究所 阿部敏次, 安藤 宏, 猪俣 紀
松沢貞夫, 清水征生

1. 緒 言

プラスチック廃棄物の熱分解は 溶融浴法¹⁾, 流動法²⁾, スクリュー法³⁾ などの方式があり, そのうちスクリー法は他法と異なり分解してもしなくても押出される点の特徴といえる。そのためスクリー炉内における滞留時間が分解の度合を決定する一つの因子となっている。スクリーが単軸である場合はスクリーの回転に応じてプラスチックが送られる, 即ち回転数と滞留時間は反比例するものと考えてよい。しかしわれわれの使用している 2 軸スクリーの場合は 2 本のスクリーが互いにかみ合って同方向に回転するため, プラスチックがどのような状態で送られるものか, 回転数と滞留時間との関係は全く不明であった。現在までに発表⁴⁾ したものは回転に応じて押出されるとして計算した理論滞留時間, またはプラスチックを入口に入れてから出口に生成油が出始める時間を滞留時間としたものであった。今回は実際に滞留する時間を直接測定し, それから分解反応速度を計算⁵⁾ しようとしたものである。

2. 実験装置と実験方法

2.1 実験装置

実験装置は 2 軸スクリー式熱分解装置であり, その構造や取り扱いとは前報⁴⁾ と全く同様である。スクリーのピッチは 20mm のものを用いた。ただ熱分解炉の出口は冷却器を取り付けず, 直ちに生成油を回収できるようにした。

2.2 実験方法

滞留時間を測定する方法は種々考えられているが, スクリュー式の装置で行なうことのできる方法として次のような方式を試みた。

- a) 原料プラスチックの一部を着色し, または着色物質を加え, 排出される生成物の着色を測定する。
- b) プラスチックにベントナイトのような無機物質を加え, 排出される生成物を一定時間毎に採取し, その灰分量を分析する。
- c) 上記の無機物の代りに KIO_3 を加え生成物を水で抽出し, ヨードメトリーにて I 量を分析する。
- d) KIO_3 の代りに油溶性 S 化合物を加え, 生成物中の S 量を分析する。

以上の方法のうち a) 法は生成物自身が着色しており, また着色の度合が徐々にあつて着色点など明瞭でない点が多い。b) および c) 法は生成物が粘度の低い油となるため, 無機物や KIO_3 は油と分離し, 出口に留ったりして測定に正確が期し難い。d) 法は S の分析に蛍光 X 線を使用すれば分析が非常に簡単で測定が容易であつたので, この方法を採用した。

上記の d) の方法で滞留時間を測定した例を Fig. 1

Fig. 1 Distribution of S in the product oil from PP (500°C. 5 rpm 2.48kg/hr)

Fig. 2 Distribution of S in the product oil from PS (600°C, 2 rpm 2.48kg/hr)

～2 に示す。横軸に時間 (分) をとり、縦軸にSの分析値 (蛍光X線硫黄分析装置の指示数値) をとれば図のように鋭いピークをもつ山形またはややなだらかな山形の図形を示す。これは添加したS源となるフェノチアジンは2軸スクリーにて攪拌される間に順調に送出される部分と逆流するものとが生じ、さらに後から送られるプラスチックによって次第に送出されるため、回転の早いものがFig. 1, 遅いものがFig. 2のようになる。このような図形より滞留時間を計算する方法として、ピーク頂点をとるか、図形面積の1/2をとるか、ピーク立上りの初めをとるか問題であるが、今回は図形面積の1/2の点の時間を平均滞留時間と称し、本報告では断わりのない限りこれを滞留時間として用いることにした。なお予熱部である単軸スクリー部を通過する時間は一定の回転数と温度条件でプラスチックの種類が決まれば常に一定となるから、ホッパーにフェノチアジンを加えた時間よりその分だけ差引けば正確な2軸炉中の滞留時間が得られる。

3. 滞留時間

以上述べたd)の方法で種々の回転率の場合の滞留時間を測定した。まずポリスチレン (PS) について500°C および 600°C における結果を Fig. 3a に示す。縦軸に滞留時間 (秒) 横軸にスクリー回転率 (rpm) の対数をとって示した。600°C における滞留時間は500°C におけるものより少なく、一般に理論滞留時間より多くなっている。この理由は温度の差については後述のように温度の高いものの方が溶融 PS の粘度が低く、早く排出されるためであり、理論滞留時間より長く滞留する理由は、理論滞留時間とは単軸スクリーで理想的に順調に送られる場合を想定して計算したもので、スクリーの1回転につきスクリーの1ピッチ

Fig. 3(a) Average residence time of PS

だけプラスチックが前進するものとした。今回の装置ではスクリーネジ部長さ 930mm, ネジピッチ 20mm であるので、例えば 5 rpm の場合の理論滞留時間は $930/(20 \times 5) \times 60$ 秒となる。

現実には2軸スクリーにて攪拌されつつ、逆流も同時に起こりながら排出されるわけであるから、滞留時間が長くなるのは当然であろう。

なお PS の滞留時間について先に発表した報告⁴⁾があるが、それは理論滞留時間または油状生成物が初めて排出される時間 (初流滞留時間 Initial discharge time) を述べたものである。滞留時間曲線のピーク頂点までの時間をピーク滞留時間 (Peak residence time) と名付け、これらの滞留時間とスクリー回転率との関係を図示したのが Fig. 3b および c である。初流滞留時間が理論滞留時間より短いのは、溶融 PS の粘度が低く、スクリーの回転よりも早く液状生成油が流

Fig. 3(b) Initial discharge time

Fig. 3(c) Peak residence time

れることを示し、ピーク滞留時間よりも平均滞留時間が長いことは、スクリーによる攪拌のため逆流または停滞の現象が起きていることを示している。

PP (ポリプロピレン) の滞留時間については Fig. 4a に 500°C および 600°C におけるものを示した。この場合は PS と異なりほとんど直線の図形を画いている。しかもその線は PS よりも理論滞留時間の線に近づいている。これは熔融した状態の差より生ずるものであろう。初流およびピーク滞留時間 (Fig. 4b & c) については PS の場合と全く同様で、時間の長さからすれば初留<ピーク<平均の滞留時間の順となっている。原因も PS と同様である。

以上の滞留時間の測定は約 2.5kg/hr の供給速度で原料を供給した場合の滞留時間である。この供給の速度を変えた場合滞留時間が変わるか否かをみたものが

Fig. 4(a) Average residence time of PP

Fig. 4(b) Initial discharge time

Fig. 4(c) Peak residence time

Fig. 5 に示すものである。即ち滞留時間と供給量 (kg/hr) を共に対数目盛にて画した場合直線となる。供

Fig. 5 Relation between feed rate and residence time (PS, 600°C.)

給量が多くなればそれに応じて滞留時間は少なくなる。

4. 2 軸スクリーンの回転率の影響

前報¹⁾にて PS の熱分解において 5~12rpm の回転範囲では分解が順調に行なわれず、未分解の PS が大量に生成油中に排出され装置内につまってしまうため、実際には熱分解が不可能であることを示した。しかしこの場合は 90mm ピッチのスクリーンを用いていたのでピッチが粗く滞留時間が短いためと考えていた。今回 20mm ピッチのスクリーンを用いて実験を行なったところ、Fig. 6 に示すような結果を得た。450℃ においてはスクリーンの回転率を変えても 200℃ 以

Fig. 6 Relation between rotation rate of twin screws and yields of low boiling products (PS)

下の低沸点留分の収率（大部分は PS モノマーである）に変化はない。500℃ では回転率が上ると収率が增加するようになる。さらに 550℃ では 10rpm 近くにやや凹んだ個所を生ずるようになり、600℃ では明かに 5~10rpm の個所に収率が著しく低下する個所を生ずる。20mm ピッチの場合は 90mm ピッチのスクリーンの場合と異なり、固状の PS が排出されることはなかった。90mm のものに比して同一回転率では 4.5 倍の滞留時間があるためであろう。次に 600℃ において原料供給量の差による影響は Fig. 7 のようになる。供給率 (kg/hr) が増加するにつれて収率の最低点は回転率の大きい側に移動し、その収率の最低値も低下する。以上のような現象は PP, PE においては認められない。しかし回転率の増加即ち滞留時間の減少によって、低沸点分の収率の減少は少なく、とくに PE においては増加するような傾向もうかがえる。以上の現象の理由については前報¹⁾にも述べたが、直接その現象の原因を測定または観察することはできない

Fig. 7 Effects of feed rate on the yields of low boiling products (PS, 600°C.)

が、可能性のないものを消去する方式による結論は次のとおりである。Fig. 8 を説明図とする。単軸スクリーナ炉（予熱炉）より入った PS は 2 軸スクリーナ炉でまず粘度の低い液となるまでのやや粘度の高い状態 (A) であり、次に熱分解が始り粘度が低くなり回転率が低い場合は溶融体は (B) のようにシリンダーの底を流れる状態で送られる。(2kg/hr, 2rpm)。25rpm のように早く回転する場合は B 部はスクリーンについて回転しシリンダー全面より十分に熱を受ける。2rpm の場合は底を流れるだけであるが滞留時間が長いので十分熱分解を受けると考えられる。その中間の回転数では (例えば 10rpm) スクリューについて回転する程には回転が早くなくまた 2rpm より早く送出される

Fig. 8 Model state of fused plastics in screw cylinder

Table 1 Calculation of constants of reaction rate

(PS, 600°C)

residence time	bellow 200°C fraction	difference	average velocity	average concentra- tion	constants	
					at 1st order	at 1.5 order
400	0.425					
		0.085	0.051	0.383	0.133	0.215
500	0.340					
		0.063	0.038	0.309	0.123	0.221
600	0.277					
		0.047	0.028	0.254	0.110	0.218
700	0.230					
		0.035	0.021	0.213	0.098	0.214
800	0.195					
		0.028	0.017	0.181	0.094	0.221
900 mean	0.167					0.218

ため、壁面より熱の供給が十分でないためである。原料供給率が増加すれば滞留時間が少なくなるので、全体的に収率が低下しA部が増加しB部が減少し、さらに供給量の増加により底部加熱面積の増加によって最低点が回転率の大きい方に移動するものである。ただこのような現象は冷却後のスクリュウ内のプラスチックの状態、排出側のスクリュウシリンダーより出てくる生成物の状態などにより推定されたものである。600°C にて収率の最低点を生じ 550°C 以下では生じない理由は、Fig. 8 におけるB部の熔融液の粘度が原因であり、600°C ではPSの熔融体に熱分解したが気体にならない分、例えば 2~3 量体などを混じ、550°C 以下の分よりもその程度が大きく、さらに温度の因子も加わって粘度が低下しているためと考えられる。

5. 分解反応の速さ

滞留時間測定のための分解反応速度を求めることであったが、前述のように反応装置内における状態がスクリュウの回転率の差によって異なり、また滞留時間が短い回転率の大きい条件で反応率が高いのでは反応速度を計算することができない。そこで次のような2方式によって反応速度定数の計算を試みた。なお反応速度は素反応についてそれぞれ測定すべきであるが、今回のような原料プラスチック自身が一定の分子量の物質ではなく、素反応が複雑で明かにされていないので200°C 以下の低沸点分を目的物と考え、原料プラスチックに対して 200°C 以下留分の増加の速度について計算した。そのため本数値は厳密な意味での速度定数とは言い難いが、本装置における各種プラスチックの分解の速さを比較するには用いられると考えている。まず回転率が30rpm 以上は本装置では実施できないが、反応率 (200°C 以下留分の収率) の曲線から 30rpm では回転率の影響は極めて少ないと考えられるので、

反応開始より 30rpm における滞留時間まで分解反応が順調に進行するものと仮定して反応速度定数を計算した。また Fig. 5 に示すように原料供給率を増加した場合、滞留時間が供給量に対して対数目盛にて直線関係にあることを利用し、速度定数を計算した。これらの数値は前者では 30rpm における滞留時間の1点のみの測定であり、後者は原料供給量に変化しても反応の状態が変化しないと仮定して求めた数値である。なお反応次数を 1.5 次として計算した理由は、Table 1 に示すように PS, 600°C における速度定数を計算したとき、1.5 次反応とした場合が最もよく一致するためであり、30rpm における滞留時間による方式も、他のプラスチックについても同様と考えて 1.5 次反応としたものである。このようにして原料プラスチックに対し、200°C 以下留分の増加の速度定数を計算した結果を Table 2 に示す。200°C 以下の留分の増加はプラスチックの分解の程度が増加したと考えてよいであ

Table 2 Constants of reaction rate

	tempera- ture(°C)	PS	PP	PE
calculation by residence time at several feed rate (rotation rate of screws; 3rpm)	600	0.22 (0.50)*	0.17	0.05
	550		0.03	0.02
	500	0.04	0.02	0.002
calculation by residence time at rotation rate of screws 30rpm	600	0.28	0.45	0.51
	550	0.23	0.17	0.12
	500	0.17	0.06	0.02
	450	0.11		

* 600°C 25rpm

Table 3 Total residence time and discharge time

rotation rate of twin screws (rpm)	total residence time (min)				discharge time (min)				rotation number in total residence time at 500°C	
	PS		PP		PS		PP		PS	PP
	500°C	600°C	500°C	600°C	500°C	600°C	500°C	600°C	500°C	500°C
2	37.0	31.5	39.2	40.0	21	21	21	27	74	78
3				38.0				29		
5	27.1	26.7	30.0	32.0	21	22	23	27	136	150
10	25.5	24.5	27.3	23.0	22	22	23	20	255	273
20	23.7	23.9	26.6	22.0	21	22	23	21	454	532
mean					21	22	23	25		

* Feedrate 2.9 kg/hr

ろうから、分解は温度の上昇とともに反応速度が速くなり、プラスチックの種類については、一般的に PS > PP > PE の順で速い。なお 30rpm における滞留時間による方法と、供給量による方法の速度定数間に差のあるのは、計算基礎となるデータの仮定の置き方に差のあるためと考えている。

6. 2軸スクリーウ炉内におけるその他の現象

プラスチックに加えた S 分が 2 軸スクリーウ炉に入ってから完全に排出されるまでの時間を総滞留時間 (Total residence time), S 分が排出され始める時間から排出終るまでの時間を排出時間 (Discharge time) と名付ければ、排出時間 = 総滞留時間 - 初流滞留時間となる。総滞留時間と排出時間を PS と PP について示したものが、Table 3 のごとくになる。

2 軸スクリーウにおける理論滞留時間は 2rpm で 1350 秒, 20rpm で 135 秒であり、その間におけるスクリーウの総回転数は 45 回である。同回転数ではフェノチアジンの攪拌され拡散する程度は同じ筈であるが、実際には総滞留時間におけるスクリーウの回転数は Table 3 のように PS 500°C では 2rpm で 74 回, 20rpm で 454 回であり、理論値とは著しくかけ離れている。なお理論滞留時間の場合は攪拌による拡散はないと仮定しているので、平均、総両滞留時間は等しく、排出時間は 0 となっている。実測による排出時間は供給量が同じであれば、スクリーウの回転率が変わってもほとんど変化はない。換言すればスクリーウの回転率が增加しても、総回転数が増加してもスクリーウ内におけるプラスチックの拡散の程度に変化はない。この場合拡散の程度とは、長さの拡散ではなくて排出に

要する時間を指している。スクリーウの回転が速ければ広く拡散するが、回転が速いため短時間に排出され、結果的にはほとんど同時間で排出されるので、時間的に同程度の拡散と言う表現をしたものである。このように回転が速ければ滑りや逆流の程度が増加するので、熔融したプラスチックの粘度が異なる場合、回転率の低い場合は滞留時間が等しくても、回転率の向上と共に粘度の影響があらわれ、滞留時間のカーブが回転率と共に離れる現象が起きる。Fig. 3 a および 4 a における図形はこれを示している。

7. 結 言

プラスチックを 2 軸スクリーウ式熱分解装置により熱分解を行ない、このときの滞留時間を測定して反応速度を求めようとした。しかしスクリーウの回転率によって反応装置内におけるプラスチックの状態が異なるため計算できなかった。便法として 2 方法により計算したが、これは本装置における熱分解の速度を比較するに用いられるのみであろう。なお回転率によって熱分解の程度が著しく変化する理由についても考察した。

文 献

- 1) 鍋島, 親本, 塩ビとポリマー, **12**, No. 6, 10 (1972)
- 2) 荒木, 有合誌, **33**, 342 (1975)
- 3) 土屋, 酒井, 日本製鋼技報 No. 35, 66 (1974)
- 4) 安藤ほか, 燃協誌, **53**, 646 (1974)
- 5) 安藤ほか, 公資研彙報 **5**, No. 1 (1975)
- 6) 安藤ほか, 高分子学会, 高分子の崩壊と安定化研究討論会 (昭52. 11. 1)
- 7) E. キング著, 川口信一訳, 化学反応はいかに進

むか p. 26 (1967) (化学同人)

Studies on Pyrolysis of Plastic Waste (IV)

—Residence time and Reaction rate of Pyrolysis—

by Toshiji Abe, Hiroshi Ando, Osamu Inomata,

Sadao Matsuzawa and Yukio Shimizu

(National Research Institute for Pollution and Resources)

SYNOPSIS:—Several kinds of plastics were pyrolyzed with the continuous pyrolyzer equipped with twin screws. The residence time in the pyrolyzer was measured by determination of sulfur in the product oils; phenothiazine was added in the feed plastics as sulphur source and then the rate of pyrolysis reaction was tried to be calculated. But the calculation of reaction rate has been unsuccessful because of the variable state of fused plastics in the screw cylinder. The calculation was made by the following two methods: 1) the difference of the residence time at various feed rate and 2) the residence time at 30 rpm rotation rate of screws.

The yield curves of low boiling products has a minimum point within the range of rotation rate 5-12 rpm in the case of pyrolysis of polystyrene at 600°C. The reasons for this phenomenon were discussed.