Original Paper

Study on Chlorine Removal from Mixture of Waste Plastics

Katsumi HIRANO^{*1}, Yusuke KAKUTA^{*1}, Daizo KAMEOKA^{*1}, Hironori SHIMADA^{*1}, Megumi KIMURA^{*1},
Hidenori NAKAMORI^{*1}, Kunio MIYAZAWA^{*2}, Motoyuki SUGANO^{*3}, and Kiyoshi MASHIMO^{*1}

(Received July 8, 2004)

廃プラスチックの塩素除去

平野勝巳^{*1}, 角田雄亮^{*1}, 亀岡大造^{*1}, 島田裕紀^{*1}, 木村 恵^{*1},
中森秀紀^{*1}, 宮澤邦夫^{*2}, 菅野元行^{*3}, 真下 清^{*1}

The recycling of waste plastics that include chlorine-containing plastics, such as polyvinyl chloride, is difficult because that cause the equipment corrosion. Then, the dechlorination method of waste plastics containing chlorine (CCWP) that consists of the melt process and the hot water process of CCWP mixed with coal tar (HOB) and converter dust (CD) as the antichlor agents was examined. The following results were obtained;

- (1) Iron oxide of the principal element of CD combines with chlorine eliminated from CCWP, so that it forms the water-soluble iron chloride on the melt process.
- (2) HOB both promotes the pyrolysis reaction of CCWP and catches chlorine eliminated from CCWP on the melt process.
- (3) About 80% of chlorine included in CCWP forms iron chloride, but about 40% of that cannot be removed because HOB catches them on the melt process.
- (4) Iron chloride caught by HOB can be extracted on the hot water process.

Key Words

Dechlorination, Polyvinyl chloride, Waste plastic

1. 緒 言

プラスチックは高機能かつ安価であることから需要が増加したが、それに伴って廃プラスチックの排出量も増加した。日本では年間 997 万 t の廃プラスチックが排出されているが (2000 年), そのうち約 50% が有効利用されずに埋立てや単純焼却されている¹⁾。化石資源の保全と環境保護の観点から、2000 年 4 月に一般廃棄物系の容器包装プラスチックに対しては再商品化が義務付けられた²⁾。

容器包装プラスチックの再商品化手法の一つに高炉原料化

がある³⁾⁴⁾。容器包装プラスチックは多種類のプラスチックの混合物であり、ポリ塩化ビニル (PVC) などの含塩素プラスチックが 8 ~ 10% 含まれている⁵⁾。これを高炉原料化すると、熱分解時に生じる含塩素ガスが装置を腐食させる危険性があるため、様々な塩素除去方法が研究されている^{5)~7)}。しかしながら、いずれの方法によっても耐腐食性能を持つ高級材料を組み込んだ装置が必要になるため、現在は比重分離によって事前に含塩素プラスチックを取り除いた後、リサイクルしている⁴⁾。取り除かれた含塩素廃プラスチック (CCWP: Chlo-

* 1 Department of Materials and Applied Chemistry,
College of Science and Technology, Nihon University
1-8-14, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308,
Japan

* 2 NKK corporation
1-1-2, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8202, Japan

* 3 Department of Applied Chemistry,
Nihon University Junior College
24-1, Narashinodai 7-chome, Funabashi-shi, Chiba
274-8501, Japan

* 1 日本大学理工学部物質応用化学科
〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

* 2 日本鋼管株式会社
〒100-8202 東京都千代田区丸の内 1-1-2

* 3 日本大学短期大学部応用化学科
〒274-8501 千葉県船橋市習志野台 7-24-1

rine-Containing Waste Plastics) は有効利用されずに埋立て処理されている。

著者らは、CCWP から含塩素ガスを気散させずに塩素除去する方法について検討した。CCWP が製鉄所でリサイクルされることから、塩素捕捉剤として転炉ダスト (CD: Converter Dust) とコールタール重質成分 (HOB: Heavy Oil Bottom) を混合溶融してPVCから脱離した塩素を水溶性の塩化鉄として安定化させる方法を用いた。CDは製鉄所で副生する鉄化合物の微粉で、PVCから脱離した塩素と低温で反応して塩化鉄を形成することが期待される。コールタールは製鉄所で石炭乾留時に副生し、軽質成分は薬品原料などに利用されるが、HOBは難ハンドリング性のために需要が少ない。ただし、HOBは沸点および粘性が高いことから、熱媒として反応場を均一化すると共に脱離した塩素を気散させずに捕捉する可能性がある。

さらに、塩素除去した後の混合溶融物を水素化分解すると塩素捕捉剤として添加したCDが触媒作用を示す可能性があり、HOBの水素化分解を促進して液化率が向上することが期待される。

本報では、混合溶融処理時のCD、HOBの効果、および塩化鉄を分離除去するための熱水処理の効果について考察した結果を示す。なお、溶融処理条件の策定および各成分の影響把握のため、CCWPを主成分の高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン (3P: Three Plastics) およびPVCに、CDを Fe_2O_3 にモデル化した実験も行った。

2. 実験

2.1 溶融処理

CCWP 12g, HOB 18g, およびCCWP中の塩素に対する鉄添加量が塩化鉄を形成する化学量論比の2倍となるCD 1.1gまたは10倍となる5.5gを、内容積300mlの電磁誘導攪拌式オートクレーブに装入した。モデル化合物を用いる場合はPVC 1.2g, HDPE, PP, PS各3.6g, およびPVC中の塩素に対する鉄添加量が塩化鉄を形成する化学量論比の2倍となる Fe_2O_3 1.1gを、上記オートクレーブに装入した。なおCCWP, CD, PVC, HDPE, PP, PS, Fe_2O_3 は常温にて90分間真空乾燥したものを供試材とした。

オートクレーブを密閉後内部を窒素ガスで置換し、さらに窒素ガスを10kgf/cm²G (0.98MPa) まで充填した。外部電気炉で内容物を所定温度まで加熱し、60分間温度保持して溶融処理した。

反応後は直ちに空冷し、ガス (Gas) をテドラーバッグに回収してGC-TCDによる組成分析、ガス検知管による塩化水素の定性分析を行った。内容物 (溶融処理試料) は直接回収し、アセトン、ヘキサンによる溶剤分別を行い、それぞれアセトン不溶分 (AI) とアセトン可溶分 (AS)、ヘキサン不溶分 (HI) とヘキサン可溶分 (HS) に分別した。HIとAIの差分をアセトン可溶～ヘキサン不溶分 (ASHI) と仮定した。また、一部の溶融処理試料を1030℃で燃焼させて3% H_2O_2 含有NaOH溶液に吸収させ、吸収液中の塩素をイオンクロマトグラフによ

り定量した。また、溶融処理試料を純水で抽出後、残渣について同様の分析を行うと共にろ液中の塩素をそのまま定量し、残渣中の塩素を水不溶塩素 (WI)、ろ液中の塩素を水可溶塩素 (WS) とした。試料中の塩素量から溶融処理試料中の塩素量を差し引いたものを含塩素ガス (Cl-gas) と仮定した。

2.2 熱水処理

溶融処理試料 10g および純水 40g を上記オートクレーブに装入して密閉後、内部を窒素ガスで置換し、内容物を外部電気炉で250℃まで加熱した。

処理後は直ちに空冷し、内容物を水溶液と固形物 (熱水処理試料) に分けて回収し、それぞれイオンクロマトグラフ法による塩素分析を行い、固形物中の水不溶塩素 (WI) と水溶液中の塩素 (WS) を定量した。

3. 結果および考察

3.1 溶融処理

3.1.1 モデル物質

HOB, Fe_2O_3 の性状を Table 1 ～ 2 に、反応条件を Table 3 に、PVCの単独溶融処理において反応温度を変化させた時の結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より、反応温度の上昇に伴ってAIが減少し、HSが増加することがわかる。また、いずれの場合もCl-gas収率は50%程度で大きくは変わらなかった。反応温度を上昇させると熱分解が進行して軽質化するが、PVCの立体構造上全ての塩素が脱離できないことから⁸⁾、塩素の脱離率はこれ以上上昇しないと考えられる。このため、以降は250℃で溶融処理を行うこととした。

次に、PVC, 3P, HOBをそれぞれ単独で溶融処理した場合の生成物収率を Fig. 2 に、PVC単独溶融時の塩素分析結果を Table 4 に示す。なお、塩素分析結果は試料中の塩素量を基準として表記した。これらより、元来AIが90%以上を占める3P、およびHSが90%以上を占めるHOBは本実験条件下でほとんど変化しないことがわかる。一方、PVCは熱分解して54%のCl-gasを生成するが、溶融処理後の残留塩素は5.4%であった。さらに、塩化水素ガスが検出されたことから、本実験条件下でPVC中の脱離可能な塩素が塩化水素として脱離することが確認された。

次に、HOB と PVC または 3P を混合溶融処理した場合の生成物収率を Fig. 3 に、塩素分析結果を Table 4 に示す。なお、Fig. 3に上記の単独溶融実験結果から加成則が成立すると仮定

Table 1 Distillation analysis of heavy oil bottom

	I.B.P.	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	E.P.
B.P. (°C)	304	342	384	389	394	414	445	450	476	489	553

Table 2 Physical characteristics of Fe_2O_3 and converter dust

	Surface area [m ² /g]	Pore volume [ml/g]	Median diameter D ₅₀ [μm]
Fe_2O_3	4.3	0.01	104.3
Converter dust	18.6	0.04	1.7

Table 3 Reaction conditions of melt process using standard sample

Sample name	PVC	HDPE	PP	PS	HOB	Fe ₂ O ₃	Initial press.	Reaction temp.	Atmosphere
	[g]						[kg/cm ²]	[°C]	
PVC	12	0	0	0	0	0	10	250	N ₂
PVC (300)	12	0	0	0	0	0	10	300	N ₂
PVC (350)	12	0	0	0	0	0	10	350	N ₂
3P	0	3.6	3.6	3.6	0	0	10	250	N ₂
HOB+3P	0	3.6	3.6	3.6	18	0	10	250	N ₂
PVC+HOB	1.2	0	0	0	18	0	10	250	N ₂
PVC+3P	1.2	3.6	3.6	3.6	0	0	10	250	N ₂
PVC+3P+HOB	1.2	3.6	3.6	3.6	18	0	10	250	N ₂
PVC+HOB+Fe ₂ O ₃	1.2	0	0	0	18	1.1	10	250	N ₂
PVC+3P+Fe ₂ O ₃	1.2	3.6	3.6	3.6	0	1.1	10	250	N ₂
PVC+3P+HOB+Fe ₂ O ₃	1.2	3.6	3.6	3.6	18	1.1	10	250	N ₂

Fig. 1 Influence of reaction temperature on PVC melt process

Fig. 3 Product yields on mixed melt process using standard sample

Fig. 2 Product yields on each melt process using standard sample

Table 4 Chlorine distribution on melt process using standard sample

Sample name	Chlorine content [wt%]		Gas detection
	SMP*	Gas	
PVC	5.4	94.6	○
PVC+3P	7.6	92.4	○
PVC+HOB	36.3	63.7	○
PVC+3P+HOB	41.9	58.1	○
PVC+3P+Fe ₂ O ₃	63.2	36.8	×
PVC+HOB+Fe ₂ O ₃	81.9	18.1	×
PVC+3P+HOB+Fe ₂ O ₃	56.6	43.4	×

*Sample after melt process

した計算値を併記した。Fig. 3 より PVC + HOB の実験値は計算値に比べてAIとASHIが増加することがわかる。また、Table 4 より PVC + HOB は PVC 単独熔融処理に比べて熔融試料中の残留塩素が増加することがわかる。これらより、HOBはPVC分解物や脱離した塩素の一部を物理的に捕捉するか、これらと化学的に反応して重質化したと考えられる。

一方、Fig. 3 より 3P + HOB の実験値は計算値に比べてAIが大きく減少することがわかる。また、このときC₃H₈やi-C₄H₁₀などの炭化水素ガスの発生が認められた。これは、HOBが熱媒として作用し、3Pを溶解して熱分解を促進するが、これとは反応しないためと考えられる。

次に、PVC、3P、HOBの混合熔融処理におけるFe₂O₃添加の有無による生成物収率の変化をFig. 4に示す。これより、PVC + HOBにFe₂O₃を添加するとASHIが若干減少し、HSが増加することがわかる。PVC + 3P、PVC + 3P + HOBにFe₂O₃を添加すると、それぞれASHI以下の重質留分の増加傾向が認められる。本実験条件下でHOB、3Pは単独でほとんど変化しないことから、Fe₂O₃はPVCの分解触媒として作用したと考えられる。ただし、PVCと3Pが共存するとそれぞれの分解物が反応して重質化し、さらにHOBが共存するとこれらの反応が促進された可能性がある。

Table 4より、いずれの場合もFe₂O₃を添加すると残留塩素が増加し、塩化水素が検出されることがわかる。これは、Fe₂O₃がPVCから脱離した塩素の一部と反応して塩化鉄を形

Fig. 4 Effect of Fe_2O_3 on mixed melt process using standard sample

成し、溶融処理試料中に残存したためと考えられる。ただし、 Fe_2O_3 を添加した場合にもCl-gasが発生することから、有機塩素化合物が生成した可能性が示唆される。

3.1.2 CCWP

CD, CCWP の性状を Table 2, 5, 6 に、処理条件を Table 7 に、HOB, CCWPをそれぞれ単独または混合溶融した場合の

生成物収率を Fig. 5 に、塩素分析結果を Table 8 に示す。Fig. 5 より、本実験条件下ではCCWPは熱分解し、HSやGasを生成することがわかる。CCWPから発生するGasにはCOや CO_2 が含まれたが、これはポリエステル等の含酸素プラスチックが分解したものと考えられる。CCWPとHOBを混合溶融すると、Fig. 4に示すPVC+3P+HOBに比べてASHIが増加することがわかる。これにCDを添加すると、AIが減少した。これは、CDは Fe_2O_3 に比べて平均粒径が小さく、比表面積および細孔容積が大きいことから、より高い触媒活性を示したためと考えられる。

Table 8より、CCWPを単独処理すると未反応に比べてWIが大きく減少してWSが増加し、溶融処理試料中の残留塩素が72.8%に減少することがわかる。ただし、CCWPとHOBを混合溶融すると、モデル物質とは異なり塩素捕捉剤を添加しない場合もCl-gasが発生しなかった。さらに、これらにCDを添加するとWIが若干減少してWSが増加した。CCWPには塩素と金属塩化物を形成する灰分が含まれており、これがCDと同様の塩素捕捉剤作用を示した可能性がある。

次に、溶融処理試料中の塩素と鉄の状態を把握するため、

Table 5 Properties of chlorine-containing waste plastic

Content (%)			Method		
Moisture	15.4		JIS M 8812		
Ash	5.1		JIS M 8812		
Volatile matter	88.0		JIS M 8812		
C	70.4		JIS M 8813		
H	7.0		JIS M 8813		
N	0.4		JIS M 8813		
Cl	4.1		Ion chromatography		
O	13.0		(by difference)		
S	<0.1		Ion chromatography		

Content (%)			Method		
Fe	2.5				
SiO_2	19.2				
Al_2O_3	50.4				
CaO	10.8				
TiO_2	6.6				
MgO	7.1				
P_2O_5	0.8				
CuO	1.4				
ZnO	0.3				
MnO	0.1				

Table 6 Properties of converter dust

Content (%)		Content (%)	
Total Fe	70.76	Zn	0.48
Metal Fe	29.29	MnO	0.86
FeO	44.16	TiO_2	0.07
CaO	4.14	C	4.96
SiO_2	2.18	S	0.21
MgO	0.98	P	0.10
Al_2O_3	1.00

Fig. 5 Product yields on melt process using actual sample

Table 7 Reaction conditions of melt process

Sample name	CCWP	HOB	CD	Initial press.	Reaction temp.	Atmosphere
	[g]	[g]	[g]	[kg/cm ²]	[°C]	
CCWP	12	0	0	10	250	N ₂
HOB	0	18	0	10	250	N ₂
CCWP+HOB	12	18	0	10	250	N ₂
CCWP+HOB+CD	12	18	1.1	10	250	N ₂
CCWP+HOB+CD (5.5)	12	18	5.5	10	250	N ₂

Table 8 Chlorine distribution on melt process and hot water process using actual sample

Sample name	Chlorine content [wt%]			
	WI	WS	SMP* or SHWP**	GAS***
Raw CCWP	95.7	4.3	100	0
CCWP	16.8	56.0	72.8	27.2
CCWP+HOB	70.0	30.0	100	0
CCWP+HOB+CD	52.3	47.7	100	0
CCWP+HOB+CD (5.5)	59.2	40.4	99.6	0.4
After hot water process	16.3	80.7	97.0	3.0

* Sample after melt process

** Sample after hot water process

*** by difference

Fig. 6 Effect of amount of converter dust on melt process

CCWP+HOB, CCWP+HOB+CDについてSEMおよびEPMAによる元素分布分析を行った。SEMの反射電子像は原子番号の違いを反映し、高輝度部分は炭素より原子番号の大きい元素の存在を示すが、CCWP+HOBに比べてCCWP+HOB+CDは高輝度部分が数多く見られた。さらに、EPMAよりいずれの場合も塩素と鉄が検出され、電子反射像の高輝度部分と概略一致した。これらのことから、脱離した塩素の一部は塩化鉄となり、未反応の塩素を含めてHOB中に捕捉されたことが確認された。

次に混合熔融処理においてCD添加量を5.5gに増加した実験を行った。生成物収率をFig. 6に、塩素分析結果をTable 8に示す。Fig. 6より、CD添加量が増加するとASHIが若干減少してAIが増加するものの、生成物収率は大きく変化しないことがわかる。Table 8より、CD添加量を増加してもWIは大きく変わらないことから、本実験条件範囲においてCD添加量は1.1g (CCWP中の塩素に対する鉄添加量が、塩化鉄を形成する化学量論比の2倍) で必要十分と考えられる。ただし、熔融処理～熱水処理後のプロセスと想定される水素化分解時の触媒効果を期待し、以降はCD添加量5.5gで熱水処理を行うこととした。

3.2 熱水処理

塩化鉄が水溶性であることから、HOBに捕捉された塩素を取り除くために熱水処理を行った。塩素分析結果をTable 8に示す。これより、熱水処理するとWIは大きく減少し、WSが約80%となることがわかる。以上のことから、CCWPから脱離した塩素の約80%が熔融処理時にCDと反応して塩化鉄を

形成するが、その時のWSが約40%であったことから、残りの約40%はHOBに捕捉されたまま水溶性成分として分離除去できないと考えられる。これを熱水処理することにより、含塩素ガスを気散させずに水溶性成分として抽出できることが判明した。

4. 結 言

含塩素廃プラスチック、転炉ダストおよびコールタール重質成分を混合して熔融処理～熱水処理した結果、以下のことが明らかになった。

- ① 転炉ダストの主成分の酸化鉄が含塩素廃プラスチックから脱離した塩素と反応し、これを塩化鉄として固定化する。
- ② コールタール重質成分は熔融処理時に含塩素廃プラスチックから脱離した塩素の一部を物理的に捕捉またはこれと反応し、含塩素ガスの気散を抑制する。また、含塩素廃プラスチックの熱分解を促進する。
- ③ 含塩素廃プラスチック、コールタール重質成分および転炉ダストを混合熔融処理すると、含塩素廃プラスチック中の塩素の約80%が転炉ダストと反応して塩化鉄を形成する。ただし、そのうち約40%はコールタール重質成分に捕捉されたまま水溶性成分として分離除去できないが、熱水処理を加えることにより抽出できる。

文 献：References

- 1) (社)プラスチック処理促進協会プラスチック製品・廃棄物・再資源化フロー図, <http://www.pwmi.or.jp/pk/pk02/pkflm202.htm>: An Introduction to plastic recycling in Japan flow of plastic products, waste and recycling
- 2) (財)日本容器包装リサイクル協会, <http://www.jcpa.or.jp>: The Japan Containers and Packaging Recycling Association
- 3) 大垣陽二, 富岡浩一, 渡辺厚, 有田耕二, 栗山一郎, 菅昌徹朗, NKK技報, No. 169, 1-5 (2000): Ogaki, Y., Tomioka, K., Watanabe, A., Arita, K., Kuriyama, I., Sugayoshi, T., NKK Technical Report, No. 169, 1-5 (2000)
- 4) 大垣陽二, 日本エネルギー学会誌, 81, 74-80 (2002): Ogaki, Y., J. Jpn. Inst. Energy, 81, 74-80 (2002)
- 5) 浅沼稔, 有山達郎, 家本勲, 日本エネルギー学会誌, 79,

- 219-220 (2000): Asanuma, M., Ariyama, T., Iemoto, M., *J. Jpn. Inst. Energy*, **79**, 219-220 (2000)
- 6) Lingaiah, N., Uddin, Md. A., Muto, A., Imai, T., Sakata, Y., *Fuel*, **80**, 1901-1905 (2001)
- 7) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), 平成12年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「廃プラスチック分解油の深度脱塩素・脱臭素精製触媒および油化プロセスの実用化」成果報告書 (2000): Developments of an Integrated Dehalogenation Catalyst for Waste Plastic Derived Oil and Practical Plastics Liquefaction Process, Report of New Energy Industrial Technology Development Organization (NEDO), (2000)
- 8) 辻俊郎, 斎藤実, 田中義樹, 柴田俊春, 上牧修, 伊藤博徳, 日本化学会誌, **6**, 427-432 (2000): Tsuji, T., Saito, M., Tanaka, Y., Shibata, T., Uemaki, O., Itoh, H., *Journal of the Chemical Society of Japan*, **6**, 427-432 (2000)
-