熱流動を利用したプラスチック-金属系複合廃棄物の分離回収法*

Separation Technique for Plastic-metal Compound Wastes by Using a Thermo-Fluid Flow

天谷 賢児**

Kenji AMAGAI

新井 雅隆**

Masataka ARAI

Abstract In recent years, recycling of the plastic wastes has increased in importance for the environmental conservation and energy recovery. It is necessary to develop separation techniques of the plastics from the compound wastes which consisted of plastic and metals and these materials mechanically coupled with each other. In this paper, we introduce a new separation technique of plastics from compound wastes using a molten salt developed by the authors. A simple theoretical model was developed for predicting of the separation phenomena. The model includes both heating and deformation processes of the plastic. The heating process was analyzed as the boundary value problem of heat conduction involving with heat transfer. The flow of the fluidized plastic was described as a high viscosity flow driven by the buoyancy force. The separation time was theoretically derived from a combination of the heating time and the deformation time. The theoretical result was found to agree well with the experimental result.

Keywords: Recycling, Plastic, Compound wastes, Molten-salt, Theoretical analysis.

1. はじめに

エネルギーと資源を有効に利用し、地球環境を保全するために廃棄物の無公害化やリサイクルが強く望まれている[1]。しかし、その一方で機能性を付加したり、機械的強度を増加させるためにプラスチックとそれ以外の材料を組み合わせた複合部品や複合材料が多用されるようになってきた。それに伴いその廃棄物（本稿ではこれを複合廃棄物とよぶ）も増加している。廃棄物中からプラスチックのみを分離回収できる場合には、もう一度製品に還元するマテリアルリサイクルやそれを燃料化して再利用することが可能であるが[2]、金属とプラスチックの締結状態が強い場合にはそのリサイクルが困難であり、不燃ごみとして投棄されているのが現状である。しかしながら埋め立て地の減少やダイオキシン発生等の深刻な問題を考えると、現段階では複合廃棄物の分離技術を開発し、そのリサイクル法を確立することが急務と考えられる。

著者らは、プラスチックの複合廃棄物からの分離法として、熔融塩による熱流動を利用した方法を提案してきた。本稿では、複合廃棄物の分離回収法に関する問題点等を概説するとともに、著者らの行った

熱流動解析の結果を紹介する。

2. 複合廃棄物の分離技術

プラスチックとそれ以外の物質を組み合わせた材料は様々な分野で利用されている。繊維強化プラスチックはその一例であるが、プラスチックの特性に他の素材の持つ特性を合わせることで、機械的性質を改善したり、機能性を付加している。このような材料は一般に複合材料と呼ばれるが、これ以外にもプラスチックと異種材料（特に金属部品）を組み合わせた複合部品が多用されている。例えばOA機器などに組み込まれている金属製のシャフトにプラスチック製歯車を取り付けられた部品、自動車のハンドル、さらに簡単な例では、プラスチックに針を埋め込んだ画紙やコンパクトディスク、プラスチック被服電線など、複合部品と考えられるものは無数に存在する。このような複合部品はその利便性からますます多用される傾向にあり、その廃棄物もますます増加している。また、家電製品や自動車のリサイクルを行う場合、一般的にはシュレーダ処理を行い、一度破碎したものを機械的に分別している。しかしながら、ワイヤーハーネスや針金状の金属等がプラ

* 1999.4.28 受付

** 群馬大学工学部機械システム工学科 〒376-8515 桐生市天神町1-5-1

TEL(0277)30-1523 FAX(0277)30-1521 E-mail: amagai@me.gunma-u.ac.jp

スチックやウレタンなどと絡まりあって、従来の分別装置では分離できないものがかなりの比率で残存する。これも一種の複合廃棄物といえ、現在その分離分別技術の開発が望まれている。

しかしながら、このような問題に関する技術開発は歴史が極めて浅く、十分な研究開発が行われていないのが現状である。特に、これまでの技術がたぶんに試行錯誤的、経験的であり、工学的なアプローチがされた例は少ない。今後、この分野を進展させるためにも、より基礎的な研究が必要であると思われる。特に、様々な物理的特質を持った物質が複雑に混ざり合った複合廃棄物の分離回収技術では、熱流体力学や混相流に関する知識が必要不可欠で、他の工学分野にも増して寄与できるものと考えられる。

プラスチックと金属が単に混在して互いに締結していない場合には、比重差分離や磁選など従来の分離技術が適用できる。しかしながら前述のような複合廃棄物では新しい原理による分離技術を考える必要がある。

これまでに考案されているいくつかの複合廃棄物の分離法を紹介すると、加熱された食用廃油中に複合廃棄物を投入し、プラスチックを溶解してその廃油を燃料として利用するとともに、金属部材を回収する方法[3]や、繊維強化プラスチックの炭素繊維やガラス繊維が分解しない温度でプラスチックのみを燃焼させる方法[4,5]等がある。

また、プラスチックを燃焼させずに回収する方法としてプラスチックを適当な高温条件で溶解し、そ

れより重い金属類を沈降させる方法[6]が考えられている。さらに、プラスチックと金属の複合廃棄物ではないが、融点の異なる数種のプラスチックが混ざった廃棄物を温度の異なる熱媒体（溶融塩）中で個別に融解して、プラスチックを選別する方法[7]なども提案されている。著者らが考案した溶融分離法もこれらの方法に類似したもので、基本的にはプラスチックを燃焼させずに、金属と分離する方法である。以下では、この溶融分離法について概説する。

3. 溶融分離法とその特徴

ここで紹介する溶融分離法[9,10]は、溶融塩中に複合廃棄物を直接投入して加熱してプラスチックを軟化溶解し、それとともに比重差によって金属と分離する方法である。溶融塩は無機塩が高温で融解した液体で[11]、その比重が約2でありプラスチックは溶融塩より軽く金属は重いために、溶融プラスチックのみが溶融塩液面上に浮遊する。溶融塩には様々な種類のものがあり、プラスチックの流動化温度である250℃以上でも安定なものが多い。また、基本的にはプラスチックや金属を溶解しないので本方法の熱媒体として適している。

この溶融分離法は以下のような特長を有している。

- (1) 溶融塩の熱容量が大きいので精密な温度制御が可能であり、プラスチックの熱分解を防ぎつつ分離を行うための温度条件が容易に設定できる。
- (2) 液中無酸素環境下で分離を行うために、プラスチックの変質を最小限に押さえることができる。

Fig.1 Experimental apparatus

Fig.2 Separation process

- (3) 複合廃棄物と高温の溶融塩とが直接に接触するので気相中よりもプラスチックを加熱しやすく、分離の効率を高められる。

このような特徴を有する溶融分離法に関して、著者の行った基礎的研究の結果を以下に紹介する。

4. 実験装置

Fig.1に実験装置の概略を示す。分離過程を観察するために可視化窓を有するステンレス製容器を用いた。実験に用いた溶融塩は硝酸塩-亜硝酸塩系の混合塩で Heat Transfer Salt (HTS: $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaNO}_2$; 44-7-49 mol%) と呼ばれている。比重は約1.8、融点は425Kであり、最高670K程度まで熱分解しない。実験では溶融塩の温度を約450Kから600Kの範囲で変化させた。ただし、プラスチックと溶融塩との化学的な反応については未検討であり、安全性を確認し、今後より適切な塩の選定が必要と考えられる。

プラスチックとしては、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリカーボネイト等を用いた。

溶融分離法の基本特性を明らかにすることを目的として、円筒状プラスチックの中心に真鍮棒が挿入された試験片を製作し、複合廃棄物を模擬した。試

験片は分離過程が観察しやすいように、液面より深さ約50mmの位置に水平に固定した。また、分離過程はCCDカメラで記録した。さらに、溶融塩中にプラスチックを挿入した際に見られる周囲の流れの様子を調べるためにシュリーレン法を用いた。

5. 実験結果

5.1 分離過程の観察

Fig.2はポリスチレンの分離の様子をスケッチしたものである。投入後プラスチックは徐々に変形を始め、ある時間になると一度に多くのプラスチックが分離し浮上した。最終的に若干のプラスチックが金属棒の表面に残留した。

Fig.3はシュリーレン法により試験片周りの溶融塩の流れの様子を調べた結果である。投入後8秒程度でプラスチック周囲に安定した層流温度境界層が形成され、試験片の下部から下降流が生じた。プラスチックの変形は温度境界層が消失する前後で始まり、側部および底部の厚みが徐々に減少すると同時に上部が急速に上方に伸びることが観察された。

変形挙動を定量的に求めた結果をFig.4に示す。図の横軸は試験片を投入してから時間である。図より側面と底面はほぼ同時に薄くなるのに対して、上面は急速に大きくなる。このような変化は溶融塩温度が高いほど早く始まり、その変形速度も大きいことがわかった。

5.2 分離特性の評価

プラスチックの分離量を定量的に評価するために、溶融塩液面上に浮上したプラスチックの質量と最初のプラスチックの質量との比 S を求め、これを分離率と定義した。Fig.5はその結果を示した例で、溶融塩中に投入後ある程度時間が経過すると一度に7割以上のプラスチックが浮上し、その後徐々に S が増加することがわかった。ポリカーボネイトの場合

Fig.3 Schlieren photographs of natural convection around the test piece

Fig.4 Deformation of the plastic

Fig.5 Effect of bulk temperature on separation ratio

合には分離率は9割程度に達した。

次に、試験片を投入してから浮上するプラスチックの割合 S が急に増大するまでの時間を分離時間 t_s と定義し、それを測定した。Fig.6は各種のプラスチックについて溶融塩温度 T_b が分離時間 t_s に与える影響を示している。 T_b の上昇に伴い t_s が減少した。また、十分に長い時間溶融塩中に浸しておいても、分離が生じない温度があることも確認できた。

実際の複合廃棄物の代表的なものとしてプラスチック被覆の電線（Fケーブル）を用いて分離実験を行った。分離の様子は試験片の場合と同様で、分離時間の結果をFig.7に示す。図中の領域Aは分離が確認されなかった温度範囲、領域Bは分離が生じた温度範囲、領域Cは分離途中でプラスチックの炭化

Fig.6 Effect of bulk temperature on separation time

Fig.7 Separation time of F-cable

が起こり溶融塩液面上で回収できなかった温度範囲である。また、400K以上で、多数の気泡が発生し、刺激臭があった。

6. 分離機構の解析

6.1 分離モデル

実験結果をもとに分離機構について簡単な理論的考察を行った。まず、次のような仮定を行った。

- (1) 実験結果よりプラスチック部全体がその流動化温度に達するまでは変形しない。
- (2) プラスチック部全体がその流動化温度以上になると、プラスチックは一定の粘性係数を持つ高粘性流体として振る舞う。

Fig.8 Thermal model

すなわち、上記の(1)の温度範囲ではプラスチックの昇温特性のみを、(2)の温度範囲では変形特性のみを独立に扱った。いま、プラスチック全体がその流動化温度を越える時間を t_f で、変形を開始してから分離するまでの時間を t_H で表し、試験片を投入してから分離するまでの時間を分離時間 t_S を、

$$t_S = t_f + t_H \quad (1)$$

とし、この t_f と t_H をそれぞれ理論的に予測した。

6.2 昇温特性の解析

まず、 t_f を求めた。Fig.8 のように試験片の加熱は表面からの層流熱伝達で行われ、試験片内部では熱伝導によって熱が伝わる。これを解析するために以下のような仮定をした。

- (1) 試験片は軸方向に長く軸対称的で、表面からの熱流入量や温度分布は周方向に変化しない。
- (2) 表面の加熱は層流熱伝達で行われる。

これより、プラスチックおよび内部の金属について熱伝導方程式を立て、表面から一定の熱伝達率で加熱を受ける初期境界値問題を解析的に解くことができる。解析の詳細は割愛するが(文献9を参照)、ベッセル関数を含んだ形で解を得ることができ、プラスチック内の各位置での温度上昇特性が求まる。

Fig.9 および Fig.10 は温度分布の計算例である。図の横軸はプラスチック外径が1になるように無次元化した半径 r^* 、縦軸は試験片初期温度と熔融塩温

Fig.9 Temperature profiles in test piece ($\gamma = 0.2$)

Fig.10 Temperature profiles in test piece ($\gamma = 0.8$)

度の差で無次元した温度 T^* である。その他の無次元量の定義は Table 1 に示した。時間とともに試験片内の温度が上昇する様子がわかる。特に、熱伝達率の違いで金属部に比べてプラスチック部には大きな温度勾配が存在することが確認できた。

以上のような解析をもとに、プラスチック全体がその流動化温度を上回るまでの時間が求まる。これを式(1)の t_f とした。

6.3 変形特性の解析

次に t_H を求めるためにプラスチック部の変形挙動を解析した。まず、次の仮定をおいた (Fig.11)。

- (1) プラスチックは非圧縮性流体で物性値が一定の

Table 1 Dimensionless parameters

r^*	$t^*(Fo)$	t^+	T^*	δ^*	
$\frac{r}{R_2}$	$\frac{a_2^2 t}{R_2^2}$	$\frac{\Delta \rho g R_2^2}{\mu R_1}$	$\frac{T - T_i}{T_b - T_i}$	$\frac{\delta}{R_2}$	
Fourier number					
Bi	Nu	β	γ	ε	κ
$\frac{R_2 \alpha}{\lambda_2}$	$\frac{2 R_2 \alpha}{\lambda_{ms}}$	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	$\frac{R_1}{R_2}$	$\sqrt{\frac{a_2}{a_1}}$	$\frac{\lambda_{ms}}{\lambda_2}$
Biot number	Nusselt number	Heat conductivity ratio	Radius ratio	Thermal diffusivity ratio	Heat conductivity ratio

ニュートン流体とする。

- (2) 流れは金属部の中心を通る鉛直面に対して対称で、流れは主に周方向に生じる。また、軸方向に無限の長さがある二次元流れとする。
- (3) 流れは遅く粘性力に比べ慣性力が無視できる。

このときプラスチック内の微小要素に作用する力として浮力と r 方向の速度勾配による粘性応力を考え、それらが釣り合うとすると次式が成り立つ。

$$\mu \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left\{ \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot (r v_\theta) \right\} = -\Delta \rho g \sin \theta \quad (2)$$

ここで $\Delta \rho$ はプラスチックと熔融塩の密度差である。また、 θ は試験片の鉛直下側からはかった周方向の角度、 μ はプラスチックの粘性係数、 v_θ は θ 方向速度、 g は重力の加速度である。式(2)を解くための境

界条件は、金属とプラスチックの接合面 ($r = R_1$) において滑りなしの条件、および、プラスチック表面 ($r = R$) において v_θ の法線方向微分が零という条件である。

$$v_\theta|_{r=R_1} = 0, \quad \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \bigg|_{r=R} = 0 \quad (3)$$

第二の条件はプラスチックの粘度に比べて熔融塩の粘度が十分小さいときに成り立つ。今の場合、プラスチックの粘度は熔融塩のその 10^3 倍程度あるのでこの条件が成立する。プラスチックの厚みが R_1 に比べて小さい場合を想定すると速度分布は近似的に次式で与えられる。

$$v_\theta(\eta, \theta) = - \left(\frac{\Delta \rho g}{\mu} \sin \theta \right) \left(\delta(\theta) - \frac{\eta}{2} \right) \eta \quad (4)$$

ただし、プラスチック部厚みを $\delta(\theta)$ 、金属部表面からとった r 方向の座標を η とした。

この速度分布をもとにプラスチック部の厚みを支配する方程式を求めることができる。今、ある角度 θ の位置に微小角 $d\theta$ を考えると θ 面と $\theta + d\theta$ 面で流入するプラスチックの流量変化 dQ が次式で表される。

$$dQ = d\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^\delta v_\theta d\eta \quad (5)$$

また、 $d\theta$ 部分でのプラスチック体積の時間変化 dQ' は次式となる。

$$dQ' = (R_1 + \delta) d\theta \frac{\partial \delta}{\partial t} \quad (6)$$

ここで改めて δ は θ と t の関数と考え、 dQ と dQ' が釣り合うので次式が求まる。

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} + \frac{\Delta \rho g}{3\mu R_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} (\delta^3 \sin \theta) = 0 \quad (7)$$

Fig.11 Flow model

最終的に Table 1 の無次元変数を用いて次式を得る.

$$\frac{\partial \delta^*}{\partial t^*} + \frac{1}{3} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} (\delta^{*3} \sin \theta) = 0 \quad (8)$$

この方程式は δ に関して非線形の方程式であり, その一般解を得ることは難しい. ここではプラスチックの底面 ($\theta=0$), 側面 ($\theta=\pi/2$), 上面 ($\theta=\pi$) の近傍での近似解を求めた. それぞれの近傍で式(8)は次のようになり,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta^*}{\partial t^*} + \frac{1}{3} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} (\delta^{*3} \theta) &= 0, \quad (\theta \cong 0) \\ \frac{\partial \delta^*}{\partial t^*} + \frac{1}{3} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} (\delta^{*3}) &= 0, \quad (\theta \cong \frac{\pi}{2}) \\ \frac{\partial \delta^*}{\partial t^*} - \frac{1}{3} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} (\delta^{*3} \theta) &= 0, \quad (\theta \cong \pi) \end{aligned} \quad (9)$$

それぞれの解は次式のように与えられる.

$$\delta^* = \delta_0^* \left\{ \frac{3(1 - \theta^{\frac{2}{3}})}{2t^* \delta_0^{*2} + 3} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (\theta \cong 0) \quad (10)$$

$$\delta^* = \delta_0^* \left\{ \frac{2\theta}{2t^* \delta_0^{*2} + \pi} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (\theta \cong \frac{\pi}{2}) \quad (11)$$

$$\delta^* = \delta_0^* \left\{ \frac{3(\theta^{\frac{2}{3}} - 1)}{2t^* \delta_0^{*2} + 3(\pi^{\frac{2}{3}} - 1)} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (\theta \cong \pi) \quad (12)$$

ここで, δ_0^* はプラスチックの厚みを R_2 で無次元化したものである.

Fig.12 は解析解をもとに, プラスチック底面, 側面, 上面の変形挙動を求めた結果である. 底面と側面はほぼ同時に薄くなり, 上面は急速に大きくなる. この結果は前出の Fig.4 の実験結果と良く一致していることがわかる.

解析解ではプラスチック上面の位置は急速に増大し, ある時刻で無限大に発散する. 実験においては, この時刻が分離時間に対応するものと考えられる. そこで, 式(12)において解が発散する条件から t_{II} を理論的に求めると次式を得る.

$$t_{II}^* = \frac{0.8007}{\delta_0^{*2}} \quad (13)$$

6.4 実験結果との比較

実験結果と比較を行うためにはプラスチックの密度と粘性係数を与える必要がある. ここではポリスチレンを考え, 粘性係数については既存のデータ [12] から作成した見かけ粘性係数を用いた. ここで用いたデータはキャピラリー法による測定値で, 温

Fig.12 Theoretical result of plastic deformation

Fig.13 Effective viscosity of plastic

度 453, 473, 503K および見掛けせん断速度 $2 \sim 3000 \text{ s}^{-1}$ の範囲で見掛け粘性係数が与えられている (Fig.13). まず, 各温度における粘性係数を外挿して零せん断速度の値を求め, さらに, その値の温度依存性を考慮して本実験の温度における粘性係数を算出した [13]. その結果, 温度 532K のときに $2.2 \times 10^3 \text{ Pa.s}$ となった. また, ポリスチレンの密度は 1050 kg/m^3 であり, 熔融塩の密度 1787 kg/m^3 から密度差を $\Delta\rho = 737 \text{ kg/m}^3$ として計算した. Fig.14 はプラスチックの厚さ δ_0 を変えた場合の分離時間 t_S を, 理論と実験と比較した結果である. とともに分離時間に極小値が現れ, 両者が定性的に良く一致していることがわかった. 解析結果から, δ_0 の増大とともに t_I が増大する理由は熱伝導率の低いプラスチックが

Fig.14 Comparison between theory and experiment for separation time

厚くなるために、プラスチック内部への熱の流入量が減るためであること、また、 t_{II} が減少する理由はプラスチック部に作用する全体の浮力が減少するためであることがわかった。これより、溶融分離法の分離機構を明確にすることができた。

7. まとめ

以上、複合廃棄物の分離回収についての問題点と従来の研究例を示し、著者らの研究結果を紹介した。ここで示したもの以外に、溶融分離法で得られた分離プラスチックの熱による変質を評価を行った。これは分離プラスチックをマテリアルリサイクルする場合に重要になる。結果は、プラスチックの種類によっては変質を生じるものがあった。詳細は既報[10]に譲るが溶融塩の選定も含めて分離プラスチックの劣化解析は今後の検討課題である。本稿で示した部分で得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) 溶融塩温度が高くなるのに従って分離時間は著しく短縮され、分離率は増加する。また、溶融塩温度が高すぎる場合には溶融塩中でプラスチックの熱分解が生じたり、分離したプラスチックが溶融塩液面で炭化する。
- (2) プラスチック被服のケーブル電線を対象にした実験を行い、その溶融分離が可能であることを確認した。
- (3) 分離時間を予測する簡単な理論モデルを提示し、実験結果を良く表現できることを示した。

謝辞 本研究の一部は（財）日本科学協会研究助成金（平成5年度，9年度）ならびに住友財団環境研究助成（平成6年度）の援助を受けたものである。ここに謝意を表す。

Nomenclature

a	:thermal diffusivity	[m ² /s]
L	:length of test piece	[m]
R	:radius	[m]
T_b	:bulk temperature of molten salt bath	[K]
T_i	:initial plastic temperature	[K]
(Greek letters)		
α	:heat transfer coefficient	[W/m ² ·K]
δ	:thickness of plastic	[m]
$\Delta\rho$	$:=\rho_{ms}-\rho_2$	[kg/m ³]
λ	:thermal conductivity	[W/m·K]
μ	:viscosity of plastic	[kg /m·s]
ρ	:density	[kg/m ³]
(Subscript)		
1	:metal	
2	:plastic	
ms	:molten salt	

参考文献

- [1] 徳田昌則，日本機械学会誌，Vol.95, 177 (1992).
- [2] 原田紘一，エネルギー・資源，Vol.15, 71 (1994).
- [3] 特開平5-147041
- [4] 特開平6-40735
- [5] 特開平4-323009
- [6] 実公昭51-44789
- [7] 特開昭49-71063
- [8] 天谷賢児，新井雅隆，日本エネルギー学会誌，Vol.74, 962 (1995).
- [9] 天谷賢児，新井雅隆，日本エネルギー学会誌，Vol.76, 37 (1997).
- [10] 天谷賢児，新井雅隆，ケミカルエンジニアリング，Vol.44, 135 (1999).
- [11] 飯田嘉宏，溶融塩・熱技術の基礎，アグネ技術センター，129 (1993).
- [12] 伊藤公正編，プラスチックデータハンドブック，工業調査会，42 (1980).
- [13] 日本塑性加工学会編，プラスチックの溶融・固相加工—基本現象から先進技術へ—，コロナ社，27 (1991).