

(千葉大学学位申請論文)

マイクロ波照射によるポリ塩化ビニルの
脱塩化水素に関する研究

2006年7月

千葉大学大学院自然科学研究科
物質高次科学専攻 応用化学講座

森脇 三郎

マイクロ波照射によるポリ塩化ビニルの脱塩化水素に関する研究

目次	I - III
要旨	A

頁

第1章 序論

1.1 緒言	1-2
1.2 本研究の背景および目的	2-5
1.3 塩ビの脱塩化水素に関する従来の研究	5-7
1.4 マイクロ波とその応用	7-13
1.4.1 マイクロ波について	
1.4.2 マイクロ波による加熱原理	
1.4.3 マイクロ波の伝播と電界強度	
1.4.4 マイクロ波による加熱技術	
1.5 本論文の構成	13-14
参考文献	15-18

第2章 マイクロ波によるポリ塩化ビニル（塩ビ）の脱塩化水素の可能性検証

2.1 緒言	19
2.2 第一期実験（電子レンジによる塩ビの脱塩化水素実験）	20-21
2.2.1 第一期実験用試料および実験装置	
2.2.2 実験結果および考察	
2.2.3 第一期実験結果のまとめ	
2.3 第二期実験	21-31
2.3.1 第二期実験の試料および実験装置	

2.3.2 実験結果および考察	
2.4 結論	32
参考文献	33-34

第3章 マイクロ波照射による塩ビの熱挙動に関する研究

3.1 緒言	35
3.2 実験方法および装置	35-39
3.2.1 実験用塩ビ試料	
3.2.2 実験装置および実験方法	
3.3 実験結果および考察	39-59
3.3.1 温度測定結果	
3.3.2 脱塩化水素率および分解率	
3.3.3 マイクロ波エネルギーの吸収	
3.3.4 塩ビの脱塩化水素におけるマイクロ波エネルギー収支	
3.4 結論	59-60
3.5 参考文献	61-62

第4章 脱塩化水素反応における活性化エネルギーに関する研究

4.1 緒言	63
4.2 実験方法および装置	64-66
4.2.1 マイクロ波照射による脱塩化水素実験	
4.2.2 熱分解による脱塩化水素実験	
4.3 実験結果および考察	66-73
4.3.1 熱分解とマイクロ波照射法による脱塩化水素反応の活性化エネルギー比較	
4.4 結論	73-74
参考文献	75-76

第5章 塩ビ添加物のマイクロ波吸収および塩ビ樹脂廃棄物の脱塩化水素に関する研究

5.1 緒言	77
5.2 実験方法および装置	77-80
5.2.1 供試試料	
5.2.2 実験装置	
5.2.3 脱塩化水素率の評価	
5.3 実験結果および考察	80-111
5.3.1 マイクロ波電力吸収におよぼす可塑剤の影響	
5.3.2 塩ビ安定剤のマイクロ波吸収	
5.3.3 塩ビ充填材としての炭酸カルシウムの影響	
5.3.4 塩ビ廃棄物の脱塩化水素結果	
5.4 結論	111-112
参考文献	113-114

第6章 総括および結論

6.1 研究-結果のまとめ	115-118
6.2 今後の研究課題	118-119

謝辞

付記

要旨

プラスチック廃棄物のうち、特に塩ビを含む混合プラスチック廃棄物の処理手段がなく、大部分は埋立て処分されている。混合プラスチック廃棄物の有効活用を図るには、これらの中に含まれる塩ビから塩素を除去する必要があるが、現在、塩素除去のための有効な手段は確立されていない。混合プラスチック廃棄物中の塩ビに対し、これを選択的に加熱・脱塩化水素を行うため、塩ビの誘電特性を利用したマイクロ波照射技術の適用が考えられる。本研究は、始めに、電子レンジを用いて塩ビにマイクロ波を照射し、脱塩化水素が出来る事を確認し、次いで高電界マイクロ波照射が可能な装置を作成しマイクロ波照射を行った。その結果、マイクロ波照射により生じる塩ビの特徴的な温度変化を明らかにし、さらに、その原因を追求した結果、特異的な温度上昇は、温度上昇に伴う誘電損失の急激な変化に起因する事を見出した。マイクロ波照射による迅速な脱塩化水素反応の解析のため、活性化エネルギーを測定し、マイクロ波による脱塩化水素反応の活性化エネルギーが熱分解法の 50%であることを明らかにした。

また、塩ビ樹脂製造時に添加されている各種添加剤のマイクロ波吸収と脱塩化水素への影響について研究し、可塑剤が優れたマイクロ波吸収剤であることを示した。代表的な塩ビ廃棄物および混合プラスチック廃棄物のマイクロ波脱塩化水素を行い、ポリマー材では見られなかった脱塩化水素挙動が明らかにされた。

第1章 序論

1.1 緒言

石油化学工業の発達により、安価で優れた特性を持つプラスチックが大量に生産されるようになり、従来の天然物から得られる木材、セラミックス製品あるいは金属製品等を駆逐する勢いであらゆる分野に活用されている。プラスチックの生産は世界的な広がりを見せ、使用量も増加の一途をたどっているが、材料として優れたプラスチック製品の最大の欠点は、これらの廃棄物を原材料としてリサイクル利用するのが困難なことである。リサイクルに要するコストと、バージン原料からの製造コストを比較した場合、リサイクル材にコスト優位性が見られなく、また、リサイクル原料中に混入する不純物が、製品品質に重大な欠陥を及ぼすため、プラスチック廃棄物の飛躍的なマテリアルリサイクルは困難な状態にある。一方、プラスチック廃棄物は高い熱エネルギーを持っているため、現在、熱回収(サーマルリサイクル)がプラスチック廃棄物リサイクルの中心として位置付けられており、塩ビを除くプラスチック廃棄物の39%はサーマルリサイクルされている。一方、混合プラスチック廃棄物中には、多くの場合、ポリ塩化ビニル(以下、塩ビという)製品が数%混入しているため、これらのサーマルリサイクルが妨げられている。塩ビは、極めて有用なプラスチックの一つであり、包装用材料として、あるいは、電線の被覆材、医療用素材等として欠くことの出来ない材料である。特に最近では、低熱伝導性に着目して、窓枠や建物の外壁材としての用途が見直され始め、地球温暖化防止の一端を担う材料として注目されつつある。塩ビは250~300℃程度の低温度でも容易に塩化水素ガスを放出する。発生した塩化水素ガスは有害で、また、燃焼装置等の腐食を著しく進行させる。このため、塩ビを含む混合プラスチック廃棄物のサーマルリサイクルが妨げられており、これらはリサイクルされず主として埋立て処分されている。科学の進歩により作られた新たな製品は、我々の生活を豊かにしている反

面、これらの製品がやがて廃棄され、その廃棄処理手段が確立されないまま、次々と新たな製品が開発されて来た。その結果、放射性廃棄物やプラスチック廃棄物など、多くの廃棄物処理技術の開発が後世に先送られている。

混合プラスチック廃棄物のサーマルリサイクルや油化処理を妨げている廃棄物中の塩ビに対する脱塩化水素処理技術として、著者等はマイクロ波を用いた新しい脱塩化水素法に関する研究を行い、マイクロ波照射による脱塩化水素の可能性を明らかにした。続いて、マイクロ波照射による脱塩化水素反応中の温度挙動の特徴と誘電損失の関係を明らかにした。さらに、マイクロ波照射による脱塩化水素反応が、熱効果以外にマイクロ波の特殊効果（非熱効果）との相乗的效果によることを明らかにするため、マイクロ波照射脱塩化水素反応における活性化エネルギーを測定し、非熱効果の存在の可能性を示した。塩ビ樹脂に添加されている多くの添加剤のうち、主要な添加剤のマイクロ波吸収特性と、脱塩化水素に対する影響に関する研究を行った。また、代表的な実用塩ビ樹脂廃棄物にマイクロ波を照射し、マイクロ波による塩ビ樹脂の脱塩化水素率に関する研究を行い、ポリマーの脱塩化水素率と比較した。以上の研究結果により、従来技術では処理が困難な混合プラスチック廃棄物中の塩ビの脱塩化水素が、マイクロ波照射により可能である事を明らかにし、さらに、マイクロ波照射による脱塩化水素技術の確立のための基礎的な研究成果を示した。

1.2 本研究の背景及び目的

18世紀半ばに、石油を出発原料として製造されるプラスチックの開発は急激な発展をとげ、次々と新たなプラスチックが開発され、生産量も増加の一途をたどって来た。世界のプラスチック生産量は、2002年 VKE/BASF 統計資料によると 194,000 千トンである。用途別に分類したプラスチック製品の国内生産割合は Table 1-1 に示すように、自動車、建材、電気製品などの工業用基礎資材として、また、包装用資材、医療、履

物などの一般消費材等として、最早、欠く事の出来ない重要な資材になっている。

Table 1-1 Production ratio of various plastics (%)

Civil engineering	4.64
Factory equipment	11.80
Film and sheet	39.35
Board	2.54
Pipe and joint	10.93
Vessel	11.88
Daily goods	5.39
Others	13.47

出典： 経済産業省化学工業統計（2005年）

また、プラスチックの消費量は Table1-2 に示すように、先進国ほど多い事が示され、発展途上国を含めた多くの国の生活水準が高まるにつれ、今後一層、プラスチック消費量が増加することが予想される。

Table 1-2 Consumptions of Plastics

Nations	Japan	France	USA, Germany, Belgium	Mexico
Consumption (kg/man・year)	81	90	>150	41

出典： (社) プラスチック処理促進協会（2003年）

一方、多様な用途に呼応して多くのプラスチック種が開発され使用されているが、生産、開発に対する努力に対比し、それらの廃棄物処理技術に対する研究が疎かにされて来た。生産量が少ない時は、廃棄処理問題は発生し難いが、今日のように多量のプラスチック廃棄物が発生するようになると、社会的問題として顕在化してくる。

プラスチックの中で、安価で優れた材料特性を有する塩ビは、世界統計によると、年間 25,000 千トン生産されており¹⁾、ポリエチレンに次いで生産量が多いプラスチック種である。

塩ビは熱を受けると容易に塩化水素を放出する。放出された塩化水素は装置の腐食や環境汚染を起こすため²⁻⁵⁾、塩ビを焼却処理することが困難であり、国内では 23% 強のマテリアルリサイクル⁶⁾を除いて、残りの塩ビ廃棄物の大部分は埋め立て処分されている。埋め立て処分により、地下水や土壌の汚染をもたらし、また、魚介類および植物に対しても悪影響を与える事が懸念されている。特に塩ビ添加物として使用されているビスフェノール A は最終処分場の浸出水中からも検出されており⁷⁾、単純埋め立て処理の問題が指摘されている。また、塩ビに添加されている可塑剤も環境ホルモン作用を示すことが知られている⁸⁾。更に、安定剤として添加されている金属類は、溶出して環境汚染を引き起こす。

著者等は、プラスチック廃棄物の有効活用を図る手段としてプラスチック類の炭化に関する研究を行い⁹⁾、特にそれらの炭材の調湿機能に着目して、サーマルリサイクルが困難な塩ビ廃棄物を炭化、減容化すると共に、炭材の調湿効果についての研究を行った。その結果、塩ビから調整した炭材には優れた調湿機能があることを見出した¹⁰⁾。

塩ビ以外の多くのプラスチックは、熱分解あるいは焼却によるサーマルリサイクルが行われているが¹¹⁾、塩ビは前述のように、300℃前後の比較的低温度で容易に腐食性の高い塩化水素を遊離するため、サーマルリサイクルが行われていない。加熱による塩ビの脱塩化水素残渣は、炭素源としての活用^{12,13)}およびサーマルリサイクルや分

解油原料¹⁴⁾としての有効活用が可能になる。しかし、塩ビ廃棄物は他のプラスチック種と混合されて排出される事が多く、それらの混合廃棄物を加熱脱塩化水素処理する時、塩ビの脱塩化水素に先立ち、低融点プラスチックが溶融し、塩ビ表面を覆い脱塩化水素を妨げるばかりか、脱塩化水素残渣とプラスチックが大塊化するため、混合プラスチックの加熱脱塩化水素処理は実用化されていない。更に、塩ビを含む混合プラスチックから塩ビを選別する技術開発¹⁵⁾および熱分解時に可能な限り塩化水素の発生を抑えるための添加剤の使用¹⁶⁻¹⁸⁾など混合プラスチック廃棄物のリサイクルに向けて多くの研究が行われているが、十分な効果を発揮するに至っていない。また、塩ビは極性が大きく、他のプラスチック種との相溶性に優れているため、多くの共重合ポリマーが製造されているが、これらの塩ビ共重合プラスチックを分離、選別する事は困難である。従って、塩ビを含む混合プラスチック廃棄物から、選択的に塩ビの脱塩化水素を行う新たな技術開発が期待されている。

本研究はこれらの社会的背景に鑑み、混合プラスチック廃棄物中の塩ビから脱塩化水素を行うことが出来る新たな技術を開発し、特に混合プラスチック廃棄物のサーマルリサイクルへの道を開く事を目的としている。

1.3 塩ビの脱塩化水素に関する従来の研究

塩ビの脱塩素（脱塩化水素）に関する研究は、熱分解を中心に古くから行なわれており^{19,20)}、脱塩化水素に関する熱力学的な解析²¹⁾も進んでいる。塩ビを加熱すると次のように塩化水素を遊離しながらポリエンを形成し、最終的に縮合多環炭化水素を形成する。

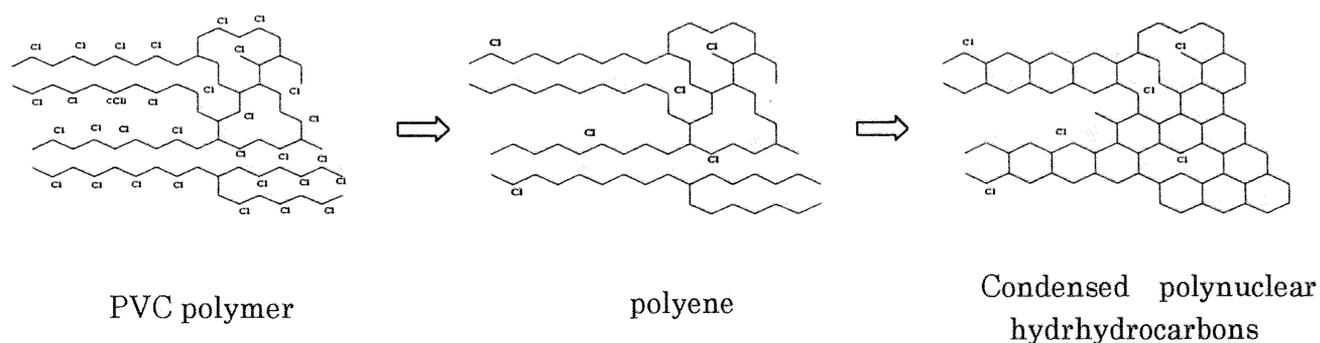


Fig. 1-1 The changes of PVC polymer by pyrolysis

Fig1-1 に示すように、加熱による塩ビの脱塩化水素反応は、Zipper 反応^{22,23)}と呼ばれており、塩ビは加熱により塩化水素を遊離しながらポリエンを形成する。この時、一部の塩素はポリエン中に残留し、安定な塩素となって、炭化温度まで加熱しても脱塩素が出来なく、炭化物中に残存する。加熱による脱塩化水素に関する熱力学的な研究は、Rosa Miranda らの報告例²⁰⁾に見られるように、3段階に分かれて熱分解が進行することが知られている。彼らの研究報告によると、その第一段階は280°Cをピークとした200~320°C範囲の脱塩化水素工程、第二段階は320°Cピークの250~375°C、第三段階は440°Cにピークを有する375~520°Cで重量変化を起こすことが明らかにされている。また、第一段階の脱塩化水素反応過程における活性化エネルギーは198kJ/mol、第二段階の揮発物放出過程のそれは143kJ/mol、第三段階の炭化過程のそれは243kJ/molであると述べている。

塩ビ廃棄物の脱塩化水素手段として、熱分解法が開発され、既に工業的規模で塩ビの前処理技術として発展している。この脱塩化水素技術は、塩ビ単独廃棄物の脱塩化水素には有効な手段であり、特に塩ビ樹脂製品の製造部門などで発生する廃棄物の処理として活用されている。脱塩化水素された残渣は、コークス代替炭素源として溶

鋳炉等に有効活用されている。しかし、建設廃材や自動車内装材などの塩ビは、他のプラスチック廃棄物と混合して廃棄される事が多いため、加熱脱塩化水素技術を混合プラスチック廃棄物の脱塩化水素に適用されていない。更に、プラスチック廃棄物は集荷問題など、多くの問題を抱えている。例えば、電線被覆に用いられている塩ビは、他のプラスチックと混合廃棄されていないにもかかわらず、35%程度がマテリアルリサイクルされているに過ぎなく²⁴⁾、残余は主として埋め立て処分されている。熱分解以外の脱塩化技術として、高温・高圧水による分解²⁵⁾、アルカリ水を用いた脱塩化水素技術²⁶⁾、ボールミルによる脱塩化水素²⁷⁾など、多くの研究が行なわれているが、大量の塩ビ廃棄物を処理するには難点がある。また、加熱法において、塩化水素の発生を低減するために、各種添加剤を加えて脱塩化水素を行い、発生する塩化水素ガスを添加剤に吸収させる方法も研究されているが¹⁶⁻¹⁸⁾、工業的規模で塩ビ廃棄物の脱塩化水素技術として適用し難い。また近年、溶剤を用いたモノマー化に関する研究（ビニループプロセス）が行われ、比較的大規模で塩ビ廃棄物のケミカルリサイクル推進の研究成果が実用化段階になって来ているが、混合プラスチック廃棄物処理にこの技術を適用する事は出来ない。本研究は、特に化学合成分野で注目されているマイクロ波照射技術を、塩ビ廃棄物の脱塩化水素に適用するため、先ず、予備実験によりマイクロ波による脱塩化水素の可能性を確認し、続いてマイクロ波による脱塩化水素挙動に関する基礎的な研究を行い、その成果を各論文誌に報告した。本報告は、これらの研究結果と実用塩ビ廃棄物にマイクロ波を照射した時の脱塩化水素について述べる。また、本研究結果から2件の特許^{28, 29)}を作成し申請した。

1.4 マイクロ波とその応用

1.4.1 マイクロ波について

マイクロ波は指向性が鋭く、エネルギーを分散させないため、衛星通信、携帯電話、

GPS などの通信手段として、あるいは、計測、医療など広い分野に活用されている。一方、マイクロ波は電子レンジに使用され、食品の加熱手段として広く活用されている。電波周波数とその応用例を Fig. 1-1 に示す。マイクロ波は、300MHz（波長 1 m）から 300GHz（波長 1 mm）の周波数帯の電波とされているが、一般に使用されている周波数は 2.45GHz（波長 124mm）である。この周波数は ISM 周波数帯として最大放射許容値の制限外の周波数帯であり、工業用、科学用、医療用、および家庭用などのために開放されている周波数である。

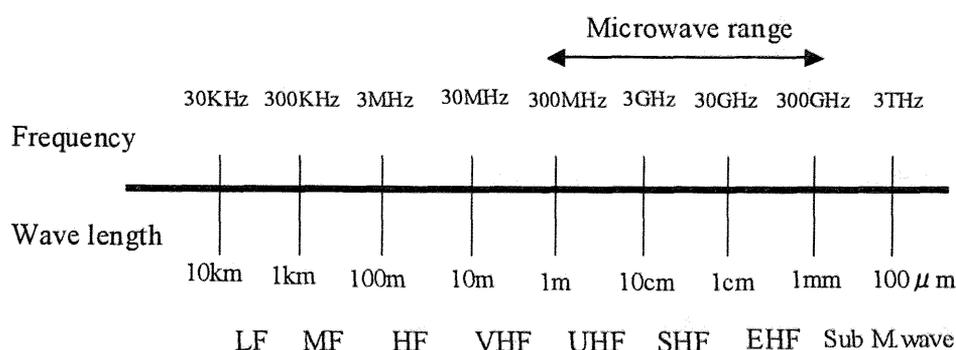


Fig.1-1 Wave length and microwave zone

1.4.2 マイクロ波による加熱原理

誘電体にマイクロ波を照射すると、導電率のある媒質中でマイクロ波はジュール損による減衰を受け、損失エネルギーが発熱として媒質を加熱する。一方、誘電体にマイクロ波が伝播すると、誘電体を構成する分子レベルのダイポールがマイクロ波電界によって振動を起こす。マイクロ波電界は高速でオシレートするため、電界変化にダイポールの振動が追従できず、マイクロ波電界とダイポールの間で位相差が生じ、誘電損失として観測される。マイクロ波は誘電損失により減衰し、その損失に相当した発熱を起こす。マイクロ波による加熱は、ジュール熱、誘電損あるいは、磁性損失による発熱が起きるが、それらは誘電損に代表される。一般に媒質の誘電率は複素数を用いて (1) 式で示す事が出来る。

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_0(\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'') \quad 1-(1)$$

ε_0 : 真空中の誘電率

ε' : 誘電率

ε_r'' : 比誘電損失

マイクロ波による発熱を P とすると

$$P = \omega\varepsilon_0\varepsilon''E^2 = \omega\varepsilon_0E^2\varepsilon_r'' \tan \delta \quad 1-(2)$$

ω : 角周波数 ($= 2\pi f$)

E : 電界

1-(2) 式は次の(3)式で表される

$$P = \omega\varepsilon_0\varepsilon''E^2 = 2\pi\varepsilon_0fE^2\varepsilon_r'' \tan \delta = 5.56 \times 10^{-11} fE^2\varepsilon_r'' \tan \delta \quad [\text{W/m}^3] \quad 1-(3)$$

$$(2\pi\varepsilon_0 = 2\pi \times 8.55 \times 10^{-12})$$

したがって、1-(3)式から、マイクロ波電界によって誘電体中に生じる熱は、周波数と電界強度が一定の時、照射体の誘電損失に支配される事がわかる。

マイクロ波周波数は、使用区分が用途別に厳しく区分されており、一般用にはエネルギー使用の大きさに無関係な値として、2.45GHzが開放されている。誘電率 ε' は誘電体により一定で、温度による変化は少ない。

一方、 ε'' は材料により変化するが、一般に温度依存性があり、マイクロ波周波数にも影響される。したがって、マイクロ波による加熱は、2.45GHzの周波数における誘電損失が高い材料ほどマイクロ波電力の吸収が高く、加熱が進行しやすい。

塩ビは Fig. 1-3 に示すような分子構造を持っており、Cl 原子は相互の反発によって長鎖の反対側に相互に位置している事が知られている。

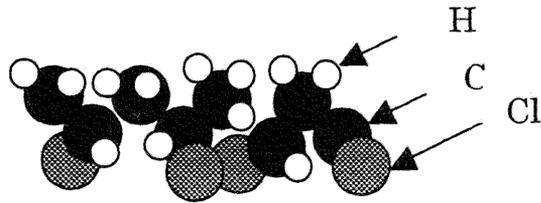


Fig.1-3 Model of PVC polymer molecular

従って急激な外部電界の変化に対し、Fig.1-4 に示すように C-C 結合軸を中心に Cl⁻が外部電界の変化に追従する時、急激な変化に追従できない事から生じる位相差により発熱が起きる。

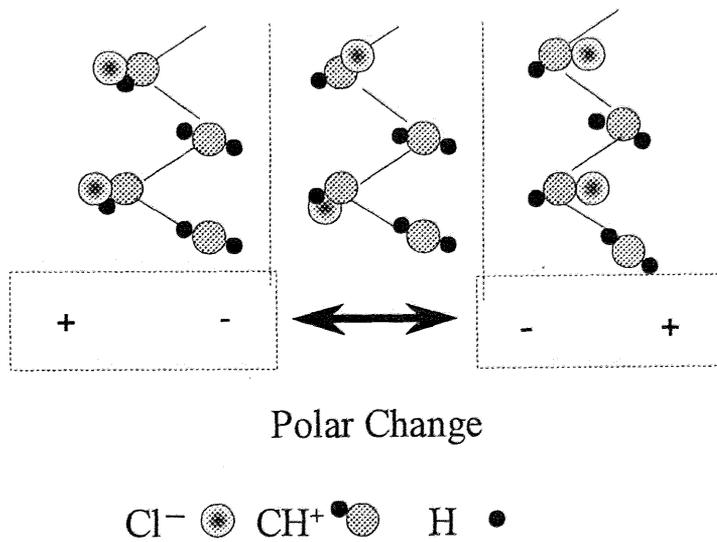


Fig.1-4 Mechanism of heat generation by microwave irradiation

1.4.3 マイクロ波の伝播と電界強度

マイクロ波は同軸ケーブル、ツインケーブルなどによっても伝播されるが、高エネルギーの伝播には導波管が使用される。導波管中を伝播するマイクロ波の波長は導波管形状により影響を受ける。本実験に使用した導波管は、 110×55 mm の矩形導波管であり、この時の遮断周波数は

$$f_c = 3 \times 10^8 / (2 \times 0.11) = 1.3636 \times 10^9 \text{ Hz} \quad 1-(4)$$

$$\text{遮断波長 } \lambda_c = 2 \times 0.11 = 0.22 \text{ m} \quad 1-(5)$$

$$\text{大気中波長 } \lambda = 3 \times 10^8 / (2.45 \times 10^9) = 0.116 \text{ m} \quad 1-(6)$$

となり、ガイド中を伝播するマイクロ波の波長は大気中の周波数を2.45GHzとした時、ガイド波長は

$$\lambda_g = \lambda / (1 - (f_c/f)^2)^{3/2} = 0.140 \text{ m} \quad 1-(7)$$

すなわち、大気中波長に対して0.024m長くなる。波長の大きさはマイクロ波電界の浸透深さや最適照射位置に関連する。

一方、進行波が反射板にあたって反射される時、アプリケーション内の電界は進行波電力を E_{in} とすると、

$$E_{in} = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad 1-(8)$$

として示され、反射波によって生じる反射波電界は

$$E_{ref} = -E_0 \cos(\omega t + kz) \quad 1-(9)$$

となる。ここで z は反射板からの距離、 k は位相速度($=2\pi/\lambda$)である。

したがって、シングルモードアプリケーションにおける照射位置の電力は、進行波電力と

反射波電力の合計となり、

$$E = E_{in} + E_{ref} = -2E_0 \sin(kz) \sin \omega t \quad 1-(10)$$

として表され、形成される電界は振幅が $2\pi z/\lambda$ で、 $\sin \omega t$ の定在波になる。その結果、電子レンジのようなマルチモードアプリケーションとは異なり、シングルモードアプリケーションでは、試料照射位置におけるマイクロ波電界が最大になるように反射板位置から照射位置までの距離「 z 」の選定がマイクロ波照射を行う上で重要な要素となる。但し、「 z 」は照射材のマイクロ波吸収特性によっても影響される事が観察されており、実質的には照射材によって最適な「 z 」を定める必要がある。

1.4.4 マイクロ波による加熱に関する技術

マイクロ波加熱の利用に関する歴史は長く、食品の加熱ばかりでなく、工業的にはゴムの加硫等の熱源として活用されている。ゴムを加硫するには加熱が必要であるが、従来の加熱法では、外部から熱が伝達されるため、表面部が焼ける問題がある。ゴムは誘電率が低く、単独ではマイクロ波を吸収しないが、多量の炭素を含んでいるため炭素がマイクロ波電力吸収助剤として作用する結果、マイクロ波照射により加熱され、加硫ができる。また、マイクロ波加熱技術は、木材の乾燥³⁰⁾、セラミックスの乾燥焼結³¹⁻³³⁾、食品の乾燥および殺菌³⁴⁾、鉱物の脱水^{35, 36)}など広い分野で使用されている。特に近年、有機物の合成・分解反応にマイクロ波が用いられ、今までにない優れた反応効率が得られ、注目されている³⁷⁻³⁹⁾。有機合成反応では、マイクロ波照射により、短時間で高い収率が得られ、また、高い立体選択性を持つ合成および無溶媒合成が可能となる等の優れた結果が報告されており、化学分野におけるマイクロ波使用は拡大する様相を呈している⁴⁰⁾。また、マイクロ波照射効果は、加熱効果のみならず、

非熱効果の存在を示す研究結果⁴¹⁾も発表されている。非熱効果に関して未だ理論的解明の途上にあるが、溶媒を用いた有機合成反応では、マイクロ波照射により生じる反応において活性化エネルギーが従来の加熱法に比べて低くなることが明らかにされている。

1. 5 本論文の構成

本論文は以下の6章から構成されている

第1章 「序論」では、本研究の背景、塩ビ脱塩化水素に関する従来の研究結果と新たな脱塩化水素法の開発の必要性を述べさらに、マイクロ波照射の基本原則について述べる

第2章 「マイクロ波によるポリ塩化ビニル(塩ビ)の脱塩素の可能性検証」は、市販調理用電子レンジにより塩ビにマイクロ波を照射し、脱塩化水素の可能性を見出した。続いてマイクロ波吸収助剤を用いて脱塩化水素を行い、マイクロ波照射により安定した脱塩化水素が可能であることを明らかにした。

第3章 「マイクロ波照射による塩ビの熱暴走に関する研究」では、マイクロ波照射による脱塩化水素技術の装置開発に対する基礎研究のため、脱塩化水素反応中の温度測定が可能なシングルモードアプリアータを作成し、高電界マイクロ波照射による脱塩化水素に関する研究を行った。また、照射中のマイクロ波電力吸収挙動に関する研究結果から、塩ビの温度上昇に関する特異性を表す原因を明らかにした。

第4章 「脱塩化水素反応の活性化エネルギーに関する研究」では、マイクロ波脱塩化水素反応における活性化エネルギーと熱分解脱塩化水素反応における活性化エネルギーを比較し、マイクロ波照射による塩ビの脱塩化水素反応は、熱効果と共にマイクロ波の非熱効果により起きている可能性を示した。

第5章 「塩ビ添加物のマイクロ波吸収および塩ビ樹脂廃棄物の脱塩化水素に関する研究」では、塩ビ樹脂中に添加されている主要な添加物のマイクロ波吸収に対する影響ならびに脱塩化水素に及ぼす充填剤の影響を明らかにした。また、代表的な塩ビ樹脂廃棄物にマイクロ波を照射し、脱塩化水素を行い、本プロセスの実用化における今後の課題を整理して示した。

第6章 「総括および結論」では、本研究結果を総括し、今後の方針を示す。

参考文献

- 1) 新居宏美, 地球環境, July Vol. 35, No. 08, (2005) 35-41
- 2) B. Hinz, M. Hoffmocker, K. Pohlmann, S. Schädel, I. Schimmel, H. Sinn, Dehalogenation of pyrolysis products, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 30. Issue 1. October (1994), 35-46
- 3) 上野芳夫, 谷雅人, 篠崎健介, 杉岡正敏, 金塚高次, 種々の金属塩化物を触媒とするポリ塩化ビニルの脱塩化水素反応, 日本化学会誌, 1991, (5) 591-596
- 4) K. Kulesza, K. German, Chlorinated pyrolysis products of co-pyrolysis of poly(vinyl chloride) and poly(ethylene terephthalate) Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 67, Issue 1, March(2003) 123-134
- 5) C. Borgianni, P. De Filippis, F. Pochetti, M. Paolucci, Gasification process of wastes containing PVC, Fuel, 00 (2002) 000-000
- 6) 塩ビ工業・環境協会 FACT BOOK (2005)
- 7) 坂本広美, 福井博, 惣田昱夫, 金子栄廣, 最終処分浸出水から検出されるビスフェノール A とその起源に関する研究, 廃棄物学会論文誌 Vol. 12, No. 6, (2004) 511-520
- 8) Christopher H. Hurst, David J. Wasman, Environmental phthalate monoesters activate pregnane X receptor-mediated transcription, Toxicology and Applied pharmacology. 199 (2004) 266-274
- 9) 立本英機, 森脇三郎, 町田基, プラスチック廃棄物の処理に関する研究, 第13回廃棄物学会研究発表会講演会論文集 2002 405-407
- 10) 町田基, 春原聡, 森脇三郎, 立本英機, プラスチック廃棄物から調製した炭化物の調湿特性 廃棄物学会論文誌 Vol. 17 No. 4 (2006) 9月掲載予定
- 11) (社) プラスチック処理促進協会資料 (2003年)

- 12) W. M. Qiao, S. H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, S. Inoue, T. Sakurai, T. Shinohara, Preparation of activated carbon fibers from polyvinyl chloride, Carbon, 42 (2004) 1327-1331
- 13) Seiji Nomura, Kenji Kato, Tomoyuki Nakagawa, Ikuo Komaki, The effect of plastic addition on coal caking properties during carbonization, Fuel ** (0000)
- 14) 吉岡敏明, 奥脇昭嗣, 廃プラスチックの原燃料への転換技術, 化学工業, 1994年4月号, 313-324
- 15) J. Drelich, J. H. Kim, T. Payne, J. D. Miller, R. W. Kobler, Purification of polyethylene terephthalate from polyvinyl chloride by froth flotation for the plastics (soft drink bottle) recycling industry, Separation purification Technology 15(1999) 9-17
- 16) C. Jacksland, E. Rasmussen, T. Rohde, A new technology for treatment of PVC waste, Waste Management 20 (2000) 463-467
- 17) 中澤克仁, 片山恵一, 坂村博康, 安井至, ポリ塩化ビニルの熱分解時に発生する塩化水素の抑制, 日本化学会誌, 2001 No. 1, 45-53
- 18) Laine Tiikma, Ille Johamas, Hans Luik, Fixation of chlorine evolved in pyrolysis of PVC waste by Estonian Oil Shales. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2005) in press
- 19) Kiyoshi Endo, Nobuyasu Emori, Dehydrochlorination of poly(vinylchloride) without anomalous units under high pressure and at high temperature in water, Polymer Degradation and Stability 74 (2001) 113-117
- 20) Rosa Miranda, Jin Yang, Christian Roy, Cornelia Vasil, Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC I Kinetic study, Polymer Degradation and Stability, 72 (2001) 469-491
- 21) Tamer Karayildirim, Jale Yanik, Mithat Yuksel, Mehmet Saglam, Cornelia

- Vasile, Hemning Bockhorn, The effect of some fillers on PVC degradation, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2005) in press
- 22) 田中義樹, 日下部哲郎, 辻俊郎, 柴田俊春, 上牧修, 伊藤博徳, ポリ塩化ビニルの熱分解による脱塩化水素モデル, 日本化学会誌, No. 10, (1998) 684-689
- 23) 加茂徹, プラスチックリサイクルの厄介者と仲良くつきあうために, PETROTEC 台 27 巻, 台 3 号, (2004) 11-20
- 24) 井上洋一, 棚橋尚貴, 小島義弘, 松田仁樹, PVC 電線被覆材の熱分解固体残渣中の Pb, Cl, S 成分の挙動, 廃棄物学会誌, Vol. 17, No. 1, (2006) 1-10
- 25) Kiyoshi Endo, Nobuyoshi Emori, Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride) without anomalous units under high pressure and at high temperature in water, Polymer Degradation and Stability 74 (2001)113-117
- 26) 申宜明, 吉岡敏明, 奥脇昭嗣, 農業用ポリ塩化ビニルフィルムの高温水溶液処理における分解挙動と生成する炭素質の特性, 廃棄物学会論文誌, Vol. 9, No. 4, (1998) 141-148
- 27) Shu Saeki, Junya Kano, Fumio Saito, Kaoru Shimme, Seiichi Masuda, Tsuyoshi Inoue, Effect of additives on dechlorination of PVC by mechano-chemical treatment, J. Mater. Cycles Waste Manag. Vol. 3, No. 1, (2001) 20-23
- 28) 小倉利夫, 梅木巖, 久我真澄, 森脇三郎, 立本英機, 特出願 2003-357341
- 29) 原田明一, 久我真澄, 森脇三郎, 立本英機, 特出願 2004-217641
- 30) A. Oloyede, P. Groombridge, The influence of microwave heating on the mechanical properties of wood, Journal of Materials Processing Technology, 100 (2000) 63-67
- 31) K. -H. Felgner, T. Müller, H. T. Langhammer, H. -P. Abicht, On the formation of BaTiO₃ from BaCO₃ and TiO₂ by microwave and conventional heating, Material Letters 58 (2004)1943-1947

- 32) A. Oloyede, P. Groombridge, The influence of microwave heating on the mechanical properties of wood, *Journal of materials processing Technology* 100 (2000) 67-63
- 33) Kaji E. Haque, Microwave energy for mineral treatment processes - a brief review, *International journal of Mineral Processing* 57 (1999) 1-24
- 34) 小黒友勝, 小倉利夫, 久我真澄, 古滝芳雄, 森池徹, 加圧およびマイクロ波加熱を利用した食品の高速加熱殺菌技術の開発, *食品工業*, Vol. 43, No. 22 (2000) 40-47
- 35) J. H. Huang and N. A. Rowson, Heating characteristics and decomposition of pyrite and marcasite in a microwave field, *Mineral Engineering*, Vol. 14, No. 9, (2000) 1113-1117
- 36) C-iğdem Eymir, Hüseyin, Okur, Dehydration of ulexite by microwave heating, *Thermochimica Acta*, (2004) in press
- 37) ManPark, SridharKomarneni, RustumRoy, Microwave hydrothermal decomposition of chlorinated organic compounds, *Materials Letters*, 43, (2000) 259-263
- 38) D. A. Lewis, J. D. Summers, T. C. Ward, and J. E. MCGRATH, Accelerated Imidization Reactions using Microwave Radiation, *Journal of Polymer Sciences: Part A, Polymer Chemistry*, Vol. 30, (1992) 1647-1653
- 39) František Adámek and Milan Hájek, Microwave assisted Catalytic Addition of Halocompounds to Alkenes, *Tetrahedron Letterd*, Vol. 33, No. 15 (1992) 2035-2042
- 40) Chunxiang Kuang, Hisanori Sebboku and Masao Tokuda, Convenient and stereoselective synthesis of)Z)-1-bromo-1-alkenes by midrowave-induced reaction, *Tetrahedron Letters* 42 (2001) 3893-3986
- 41) Laurence Perreux and André Loupy, A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic considerations, *Tetrahedron* 57 (2001) 9199-9223

第2章 マイクロ波によるポリ塩化ビニル(塩ビ)の脱塩化水素の可能性検証

2.1 緒言

塩ビは 300 °C前後の比較的低温度において腐食性の高い塩化水素ガスを放出するため、燃焼した時、装置の腐食問題¹⁾ や塩素に起因する環境問題^{2,3)} が起きる事が懸念される。一方、熱分解により油化する場合、生成した分解油が塩素で汚染される問題^{4,7)} が起きる。したがって塩ビ廃棄物のリサイクルを推進するには、リサイクルに先立ち、脱塩素(脱塩化水素)が重要な要件とされている。塩ビの脱塩化水素に関して、従来から多くの研究が行われ、熱力学的な解明も進められている⁸⁻¹⁰⁾。塩ビの脱塩化水素に関して、水熱反応¹¹⁾やアルカリ水を用いた高温・高圧下の反応^{12,13)}などの報告も見られるが、加熱による脱塩化水素に関する研究報告が主体である。近年、マイクロ波を用いた有機合成反応の成果に関する多くの報告¹⁴⁻¹⁶⁾から、著者はマイクロ波による有機物の分解反応の可能性に着目し、市販の塩ビ樹脂パイプにマイクロ波を照射して、脱塩化水素の可能性を調べた。塩ビは他のプラスチックに比べ誘電損失が高い特性があるため、混合プラスチック廃棄物にマイクロ波を照射した時、廃棄物中の塩ビが、選択的に加熱され脱塩化水素が出来ると考えた。そこで、第一期実験において、市販の電子レンジを用い、塩ビプラスチックにマイクロ波を照射した結果、塩ビの脱塩化水素は実験結果の再現性に欠けるが、脱塩化水素は可能である事が明らかになった。そこで、照射装置を改造し、第二期実験を行った。第二期実験ではマイクロ波吸収助剤を使用して塩ビの脱塩化水素に関する研究を行った。

2.2 第一期実験（電子レンジによる塩ビの脱塩化水素実験）

2.2.1 第一期実験用試料および実験装置

供試試料： 水道用硬質塩ビパイプを $3 \times 8 \times 15$ mm に切断し、洗浄、乾燥した。各実験では、約 0.3 g の試料を用いた。

マイクロ波照射装置： 小泉精器(NRX-1000, 2.45GHz, 500W)

反応容器および材質

ポート： 熔融シリカ

ポート： 磁性（ムライト）

ポート： アルミナ

バイアルびん： 耐熱ガラス（パイレックス）

実験方法： 約 0.3 g の試料を秤量した後、反応容器中に入れ、アプリケーション内の所定位置に置いてマイクロ波を照射した。アプリケーション内の電界強度は位置により変わるため、予め一定の水量を満たした秤量ビンを用い、最も加熱効率が高い場所を選定し、照射位置として固定した。

2.2.2 実験結果及び考察

磁性ポートおよびバイアルびんに入れた塩ビ試料は、マイクロ波照射により脱塩化水素反応が起きたが、アルミナ製ポートおよび石英製ポート中の塩ビは全く加熱されなかった。バイアルびんに入れた塩ビは短時間照射により脱塩化水素反応が観察されたが、マイクロ波照射中、突然破損を起こした。本実験の結果から、適切な反応容器材質を選択する事により、マイクロ波照射による塩ビの脱塩化水素が可能である事を確認した。しかし、脱塩化水素結果の変動が大きく、照射方法を改善する必要がある事が明らかになった。

2.2.3 第一期実験結果のまとめ

反応容器材質の誘電特性の差により、塩ビと同時に、容器がマイクロ波電力を吸収する結果、温度が上昇し、脱塩化水素反応が進行することが観察された。この結果から、適切な反応容器材質を選択する事により、塩ビの脱塩化水素が可能となる事が明らかにされ、また、マイクロ波出力を上げる事により反応容器の材質、形状にかかわらず、脱塩化水素が可能となる事が推測できた。

2.3 第二期実験

第一期実験によりマイクロ波による塩ビの脱塩化水素が可能である事を確認した。この結果から、照射電力を高くすることにより安定した脱塩化水素ができる事が考えられた。そこで、照射するマイクロ波電力の調整が可能で、更に、照射出力の測定が出来るように実験装置を改造した。また、第一期実験では、脱塩化水素結果が大きく変動したため第二期実験では、マイクロ波電力吸収助剤を使用出来るように断熱レンガを用いて試料容器保持架台を作成し実験を行った。

2.3.1 第二期実験の試料及び実験装置

① 供試試料:

Table2-1 に本実験に用いた塩ビ試料の特性を示す。塩ビ試料は各々5×3×2 mm に切断して水洗、乾燥後使用した。また塩ビポリマー試料は新第一塩ビ製 ZEST1000Z を用いた。

Table 2-1 The specifications of PVC resin sample

PVC materials	Polymerization degree	Content of PVC* polymer (%)	Additives
Binder holder	800	82.5	Sn-stabilizer
Flooring material	500- 800	6.0	Phthalic plasticizer
Hose	2200	48.2	Ba/Zn stabilizer
Pipe clamp	700	63.7	Sn-stabilizer

*PVC content in the resins are determined by thermal decomposition process

マイクロ波電力吸収助剤¹⁷⁾として、活性炭(武田化学製 X7000) 8g あるいは Zn-Mn 系フェライト粉末(川鉄フェライト製)を 28g をそれぞれ試料容器保持架台に設けた窪み部(65×30×15mm)に入れ、その直上に試料を入れた石英ボートを取り付け、アプリケーション内の所定の位置でマイクロ波照射を行った。

② 実験装置:

Fig. 2-1 にマイクロ波照射装置を示す。マイクロ波発生装置(マグネトロン)を電子レンジ本体から取り出し、アプリケーションとマグネトロン間を導波管で接続した。マイクロ波出力を検出するため、導波管の間にパワーモニター(東京電子製)を取り付けた。マイクロ波出力はマグネトロン入力電圧を変化させて調整した。塩ビ試料は石英製ボート内に所定量採取した。石英製ボートは、レンガを加工して作成した反応容器架台に乗せ、所定の位置(アプリケーション中の最も電界強度が高い場所)でマイクロ波照射を行った。塩ビポリマーおよび塩ビパイプ試料の熱重量変化の測定は、EXSTA6000(セイコーインスツルメント社製)を用いた。

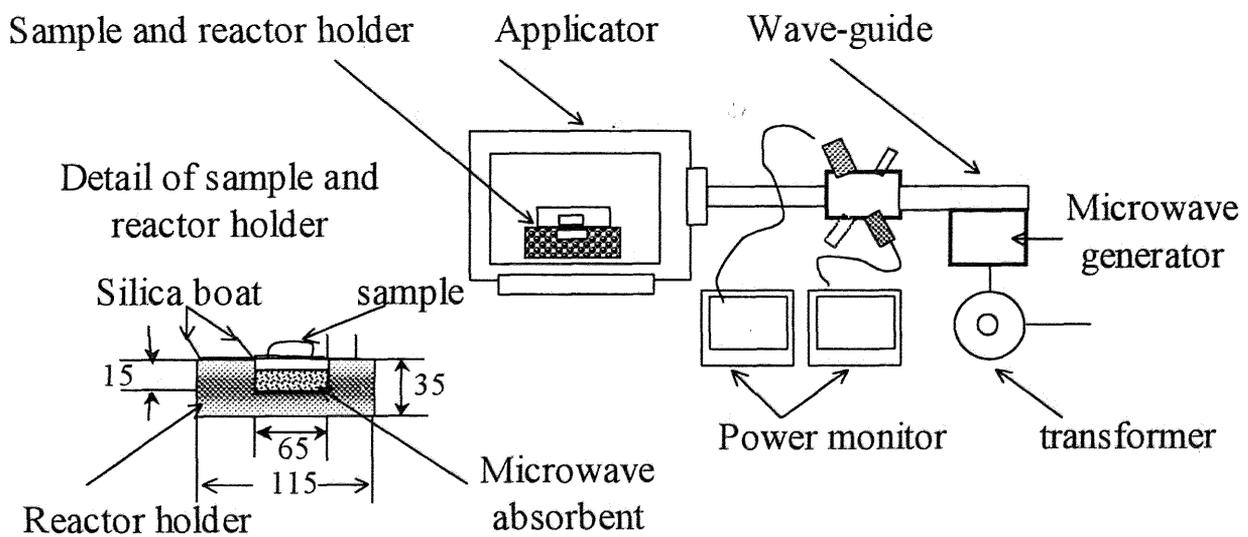


Fig. 2-1 Schematic view of microwave irradiation set-up and detail drawing of reactor holder

③ 脱塩化水素率の測定

脱塩化水素率の測定は、マイクロ波照射残渣を 1000 W 管状炉中で 400°C, 35 分間窒素雰囲気中において熱分解し、排ガスを 0.1M NaOH 水溶液 200 ml を入れたガス捕集ビンに吸収させ、硝酸銀滴定法 (JIS K0107) によって吸収液中の塩化水素 (HCl) を定量した。

脱塩化水素率および分解率は 2-(1), 2-(2) 式を用いて評価した。

$$\text{脱塩化水素率} = 1 - \frac{\text{マイクロ波分解残渣中HCl}}{\text{試料中HCl}} \quad 2-(1)$$

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{マイクロ波分解残渣重量}}{\text{試料重量}} \quad 2-(2)$$

2.3.2 実験結果および考察

Fig. 2-2 にマイクロ波電力吸収助剤別の塩ビポリマー分解率を示す。

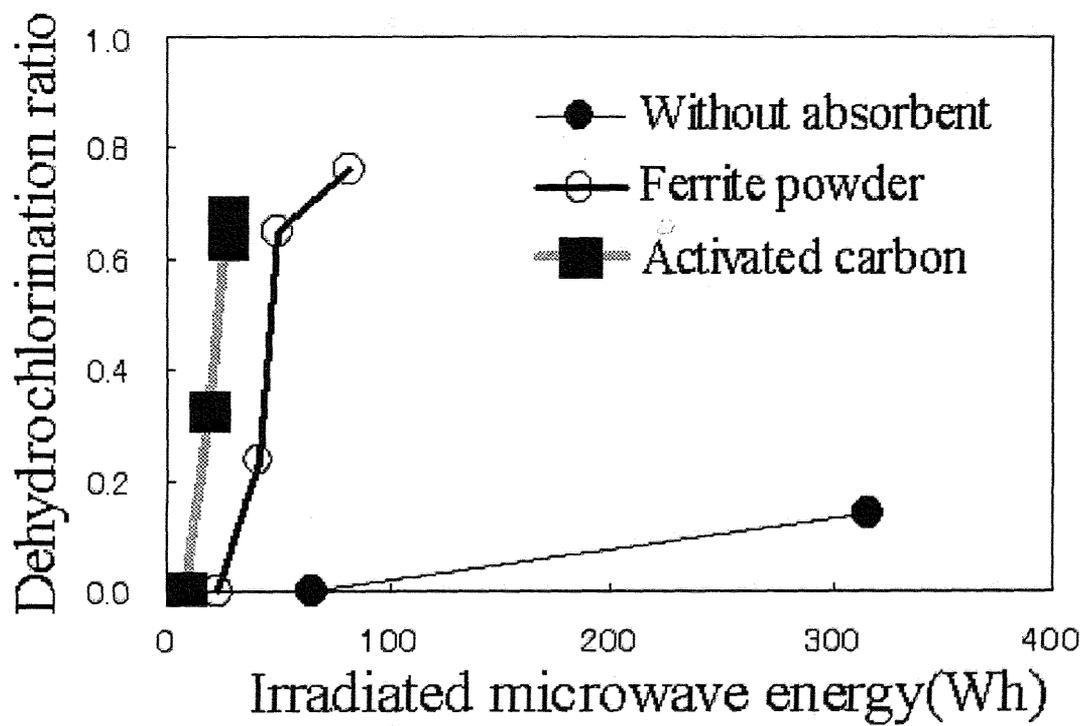


Fig. 2-2 The effect of microwave energy of decomposition yield on PVC polymer for different microwave energy absorbents

Fig. 2-2 に示すように、マイクロ波電力吸収助剤の使用により塩ビの脱塩化水素は極めて効率的に行われている事が明らかになった。実験中の目視観察により、マイクロ波照射により、先ず、吸収助剤が加熱され、吸収助剤の熱が塩ビに伝播し、塩ビの温度が上昇することにより脱塩化水素が進行する現象が確認された。目視観察結果からは、マイクロ波吸収助剤を使用した時、塩ビの脱塩化水素反応は、塩ビの誘電損失に無関係に起きるように見られた。この結果から、本法は、塩ビのような誘電損失が高い材料はもとより、誘電損失の低い材料に対しても、マイクロ波を用いた加熱が可能である事が解った。しかし、マイクロ波照射による塩ビの脱塩化水素技術の狙いは、混合プラスチック廃棄物中の塩ビが選択的にマイクロ波を吸収することにより脱塩化水素を行うというマイクロ波の特異性に着目しているため、マイクロ波吸収助剤の適用はこの特異性を喪失させる事になる。すなわち、塩ビを含む混合プラスチック廃棄物の脱塩化水素反応において、マイクロ波電力吸収助剤からプラスチック全体に熱が伝播されるため、塩ビ以外のプラスチック種も同時に加熱され、選択的加熱が出来なくなり、従来タイプの加熱脱塩化水素反応に対するマイクロ波照射の特色を喪失することが懸念される。

Fig2-2 に示す結果から明らかなように、フェライト材に比べ入手が容易な活性炭が優れたマイクロ波吸収効果を示したため、以降の脱塩化水素実験では、吸収助剤として活性炭を使用した。

・各種塩ビ製品の脱塩化水素率の比較

Table1-2 に示す各種塩ビ製品に対してマイクロ波を照射し、脱塩化水素率を測定した。その結果を Fig. 2-3 に示す。投入したマイクロ波はマイクロ波電力（入力側パワーモニター計測値×照射時間）として評価した。この結果から明らかなように、マイクロ波吸収助剤を使用することにより、低いマイクロ波電力でも高い脱塩化水素率が得られることが示され、また、投入したマイクロ波電力が高くなると、脱塩化水素率

が高くなることが明らかになった。脱塩化水素率は塩ビ材種によって変動し、塩ビポリマー配合率が低い塩ビ製品では脱塩化水素率が低く、ポリマー配合率が高い製品では低いマイクロ波電力によって高い脱塩化水素率が得られる事が明らかにされた。すなわち、マイクロ波吸収助剤を使用した場合でも、塩ビ自身のマイクロ波吸収特性が脱塩化水素反応に影響を及ぼし、塩ビポリマー配合率が高い製品は短時間で高い脱塩化水素率を達成していることが明らかにされた。一方、塩ビポリマー配合率が低い樹脂の脱塩化水素は、照射するマイクロ波電力を高くすることによって、高い脱塩化水素率を達成する事が出来ることが明らかにされた。

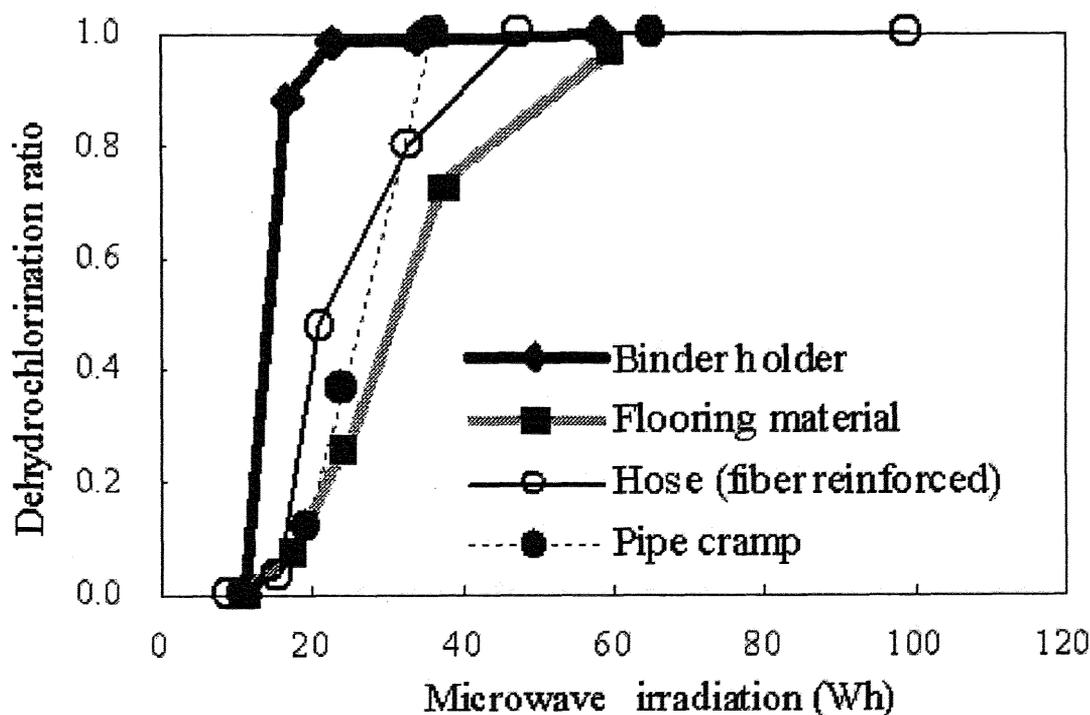


Fig. 2-3 Results of dehydrochlorination yield on each PVC resins by microwave irradiation

塩ビポリマーにマイクロ波を照射した時の分解率および脱塩化水素率から、塩ビの骨格分子の分解を含む揮発成分率を求め、その結果を Fig. 2-4 に示す。

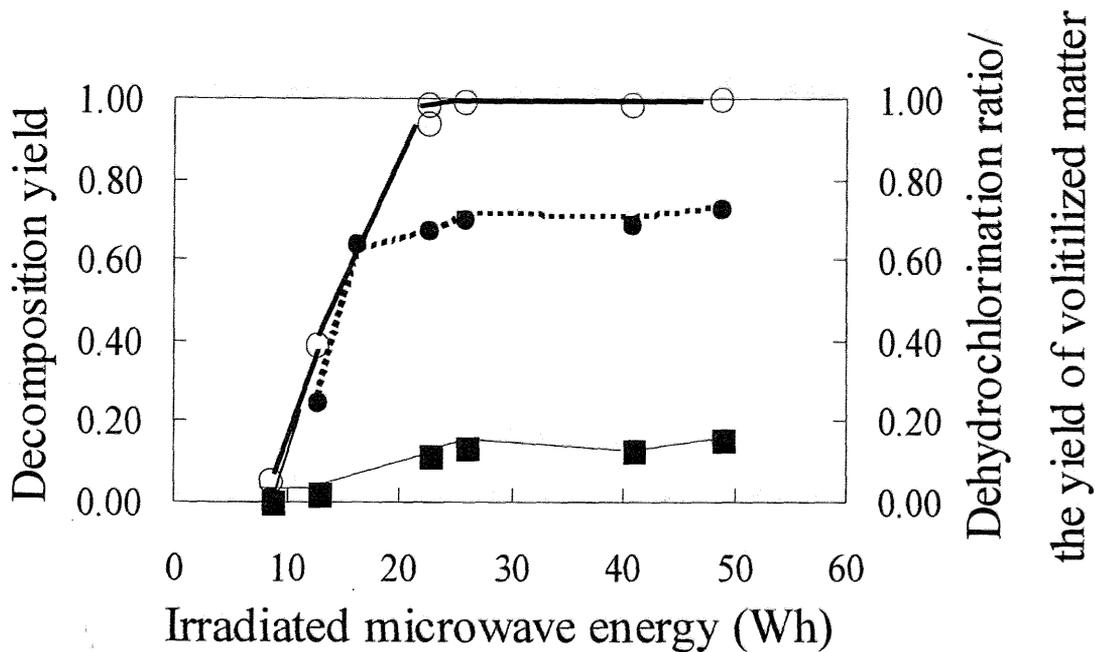


Fig. 2-4 The influence of irradiated microwave power on decomposition yield, dehydrochlorination yield and the ratio of volatilized materials

- Dehydrochlorination yield ● Decomposition yield
- Ratio of volatilized matter (hydrocarbons and others)

本実験結果により、脱塩化水素の進行と同時に塩化水素以外の成分（炭化水素の一部）がマイクロ波照射によりガス化されている事が明らかになった。塩ビは20 Whを超えるマイクロ波照射によって塩化水素を放出する。一方、マイクロ波照射によって生じる塩化水素以外のガス成分も比較的早期に一定の値になる事が観察された。したがって、本実験では、脱塩化水素が終了した後、更に分解が進行する様子は観察されなかった。

マイクロ波吸収助剤を用いて塩ビポリマーと軟質塩ビパイプの分解率を調査した結果をFig. 2-5に示しているが、塩ビパイプに比べて塩ビポリマーは低いマイクロ波電力で高い分解率が得られており、パイプ材に対してより高いマイクロ波電力が必要である事が示された。

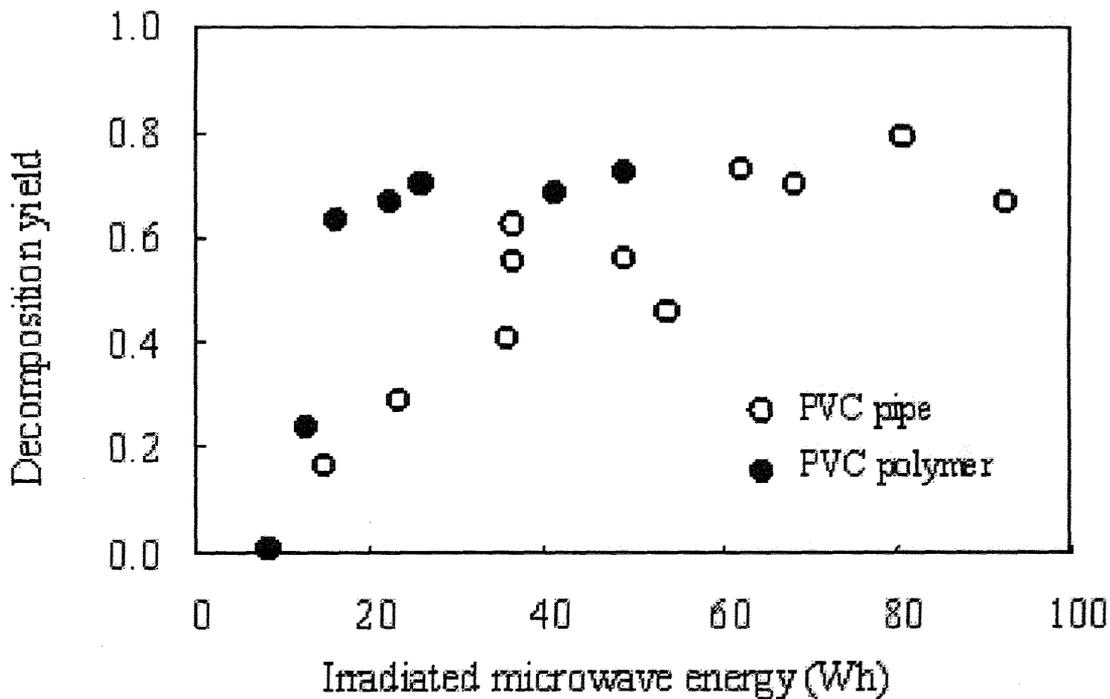
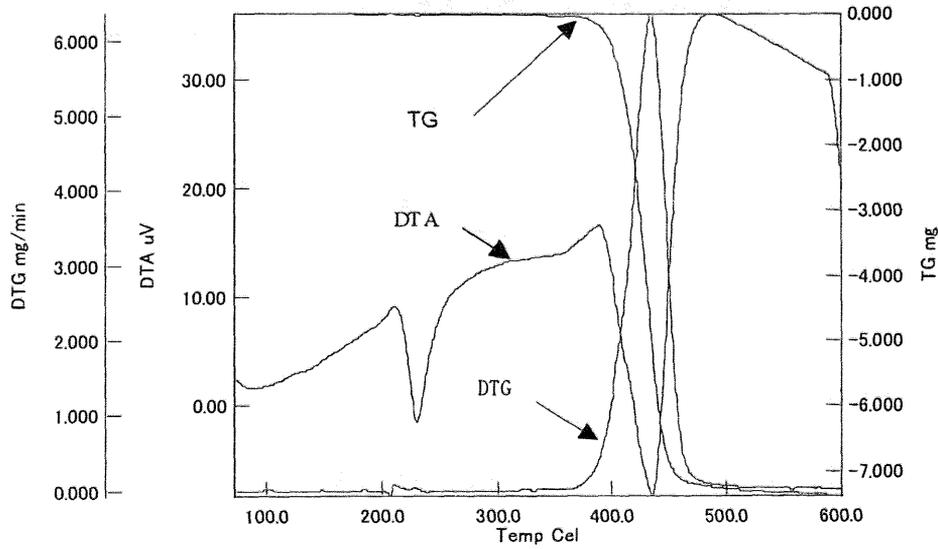
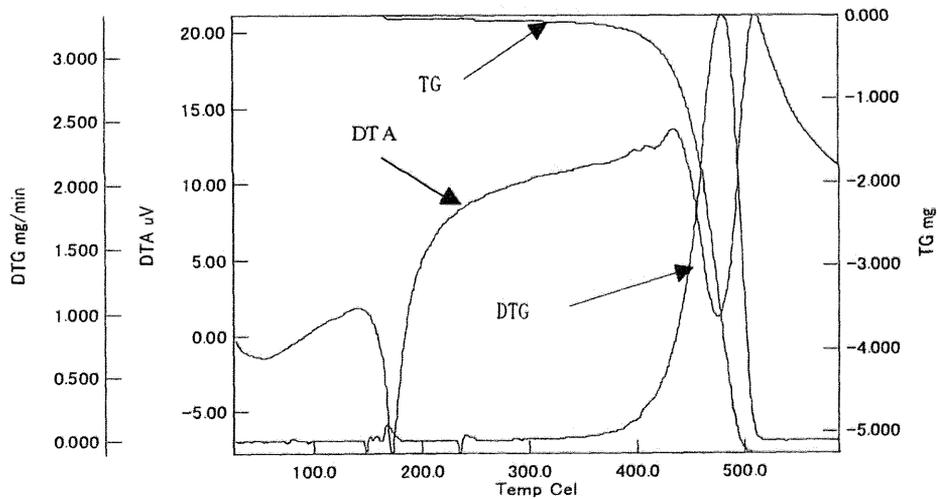


Fig. 2-5 Relation between irradiated microwave energy and decomposition yield of PVC polymer and PVC resin waste

この理由は、塩ビパイプ材には可塑剤、安定剤、充填材等各種の添加剤が含まれており¹⁸⁾、熱安定性が高くなったため、塩ビパイプ材のマイクロ波照射脱塩化水素に際して、高い照射電力量が必要となったものと考えられる。また、Fig. 2-6 に示す両者の熱重量分析結果からも同様に、塩ビパイプ材は、ポリマーに比べて高い温度安定性を有している事が示された。塩ビ樹脂の種類により添加剤種および添加量が異なるため、これらの添加剤が脱塩化水素反応の進行に影響を及ぼしていると考えられる。この結果から、添加剤の影響を把握することがマイクロ波照射による脱塩化水素反応において重要である事が示された。また今後、更に優れたマイクロ波吸収剤¹⁹⁾に関する研究も必要であると考えられる。



(a) PVC polymer



(b) PVC pipe product

Fig. 2-6 Results of thermo-gravimetric analysis:

(a) PVC polymer (b) PVC pipe wasted

(heating rate: 40°C/min, Atmosphere: N₂ gas, flow rate: 200ml/min)

2.4 結論

電子レンジを用いてマイクロ波照射を行い、塩ビの脱塩化水素の可能性を調査した結果、次の事が明らかになった。

- ① マイクロ波照射によって塩ビの脱塩化水素が可能である
- ② マイクロ波吸収助剤を用いる事により、安定して高い脱塩化水素率を得られることが明らかにされた。また、マイクロ波吸収助剤を用いることにより、低誘電損失の材料をマイクロ波により外部加熱することが可能となることが明らかになった
- ③ 塩ビ中のポリマー含有率が低い場合、脱塩化水素には高いマイクロ波電力が必要である
- ④ 塩ビポリマーに比べて塩ビ樹脂は脱塩化水素し難い
- ⑤ 塩ビポリマーのマイクロ波脱塩化水素において、高い脱塩化水素が得られるが、塩化水素放出以外に 15%程度の重量減少が観察され、塩ビの脱塩化水素において脱塩化水素残渣の一部が分解してガス化あるいは油化している事が予想される

参考文献

- 1) 浅沼稔, 家本勅, 有山達郎, 高炉における廃塩化ビニル樹脂リサイクル技術の開発, PETROTEC 27 (2004) 213 - 217
- 2) 今井知之, 松井俊樹, 藤井泰彦, 中井資, PVC燃焼時に発生する塩化水素捕捉用Ca-Fe複合酸化物とその熱安定剤としての評価, 廃棄物学会論文誌, Vol. 12, No. 4 (2001) 177 - 183
- 3) 加茂徹, プラスチックリサイクルの厄介者と仲よくつきあうために, PETROTEC 27 (2004) 205 - 208
- 4) 辻俊郎, 斎藤実, 田中義樹, 柴田俊春, 上牧修, 伊藤博徳, FT-IR スペクトル解析によるポリ(塩化ビニル)の熱分解脱塩化水素反応, 日本化学会誌 No. 6, (2000) 427 - 431
- 5) R. Zevenhoven, E. P. Axelsen, M. Hupa, Pyrolysis of waste-derived fuel mixtures containing PVCV, Fuel 81 (2002) 507-510
- 6) T. Urabe, T. Imasaka, Analysis of thermal decomposition products arising from polyvinyl chloride analogs by supersonic jet / multiphoton injection / mass spectrometry, Talanta 52(2000) 703-709
- 7) R. Miranda, H. Packdel, C. Roy, C. Vasile, Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC II Product analysis,), Polymer Degradation and Stability 73(2001)47-67
- 8) Tamer Karayildirin, Jall Yanik, Mithat Yuksel, Mehmet Saglam, Cornelia Vasile, Henning Bockhorn, The effect of some fillers on PVC degradation, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2005) in press
- 9) H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, P. Jakobströer, M. Kraus, Dehydrochlorination of plastic mixture, Journal of Analytical and Applied

- Pyrolysis 49(1999) 97-106
- 10) Rosa Miranda, Jin Yang, Christian Roy, Cornelia Vasile, Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC I Kinetic Study, *Polymer Degradation and Stability* 72(2001) 469-491
- 11) T. Kamo, Y. Kodera, Y. Sato, S. Kushiya, Effect of pressure on the degradation of poly(vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability* 84(2004) 79-85
- 12) 申宣明, 吉岡敏明, 奥脇昭嗣, 農業用ポリ塩化ビニルフィルムの高温水溶液処理における分解挙動と生成する炭素質の特性, *廃棄物学会論文誌*, Vol. 9 No. 4 (1998) 141-148
- 13) Kiyoshi Endo, Nobuyoshi Emori, Dechlorination of poly(vinyl chloride) without anomalous units under high pressure and at high temperature in water, *Polymer Degradation and Stability* 74(2001) 113-117
- 14) Ai Zhihui Yang Peng, Lu Xiaohua, Degradation of 4-chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes, *Chemosphere* 60 (2005) 825-827
- 15) František Adámek and Milan Hájek, Microwave assisted catalytic addition of halocompounds to alkenes, *Tetrahedron Letters*, Vol. 33, No. 15 (1992) 2039-2942
- 16) J. Berlan, Microwaves in chemistry: Another way of heating Reaction Mixtures, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 45, No. 4, (1995) 581-589
- 17) 実用プラスチック辞典 (材料編) 株式会社産業調査会 (1997)
- 18) Peelamedu D. Ramesh, David Brandon, Levi Schächter, Use of partially oxidized SiC particle bed for microwave sintering of low loss ceramics, *Material Science and Engineering A* 266(1999) 211-220

第3章 マイクロ波照射による塩ビの熱挙動に関する研究

3.1 緒言

第2章で述べた研究結果により、マイクロ波による塩ビの脱塩化水素が可能である事が明らかにされ、特にマイクロ波吸収助剤の使用により、安定して迅速な脱塩化水素が達成出来る事を示した^{1,2)}。プラスチックを含む一般廃棄物に炭材(マイクロ波吸収助剤)を混合してマイクロ波を照射し、脱塩化水素を行う報告がある³⁾。マイクロ波吸収助剤の使用は脱塩化水素反応には有効であるが、プロセスが複雑化するため、工業的規模で適用し難い。また前章で述べたようなマイクロ波吸収助剤と塩ビを分離して照射する方法⁴⁾でも処理工程が複雑になる。さらに、マイクロ波吸収助剤の使用により、低融点プラスチックが塩ビの脱塩化水素に先立って熔融する可能性がある。これらの事から、実用化プロセスを想定した場合、マイクロ波吸収助剤を使わない技術が望ましい。第2章の実験結果から、アプリケーション内のマイクロ波電界を高くすることによりマイクロ波吸収助剤なしで脱塩化水素が可能であると推察できる。本章では、アプリケーションをシングルモード化して局所的に高い電界強度を持つ新たなマイクロ波照射実験装置を作成し、マイクロ波照射実験を行った結果を示している。また、マイクロ波照射中の温度が測定できるように^{4,6)}、光ファイバーを用いた蛍光式ファイバー温度計を導入し、マイクロ波照射中の温度を試料中心部から直接測定した。その結果、マイクロ波による脱塩化水素反応中の温度挙動をはじめて明らかにする事ができ、脱塩化水素反応に関する多くの知見が得られた。また脱塩化水素中のマイクロ電力の波吸収測定を行い、マイクロ波の吸収と塩ビの特徴的な温度上昇の関係を明らかにした。

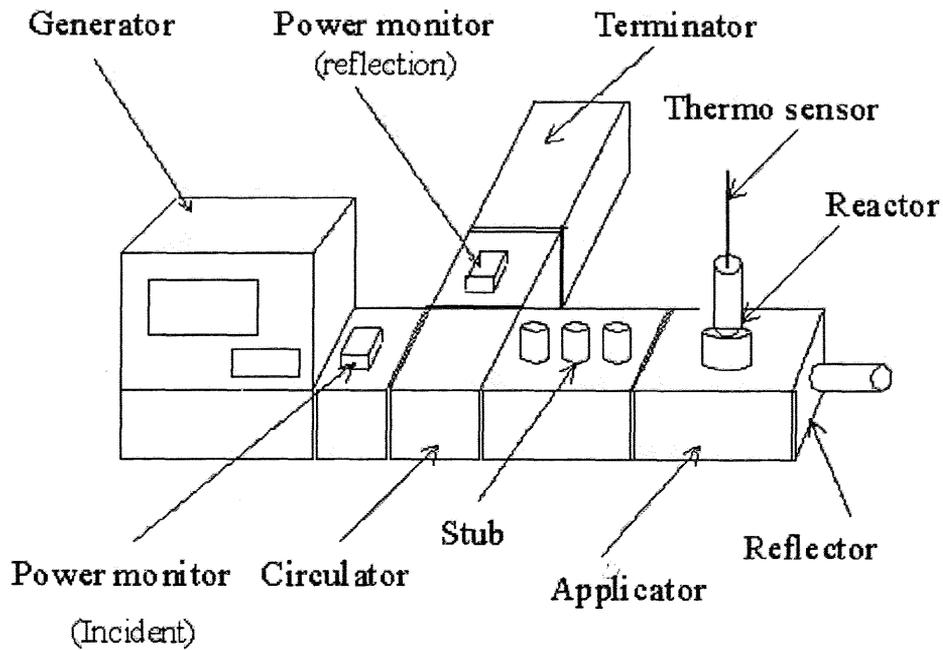
3.2 実験方法および装置

3.2.1 実験用塩ビ試料

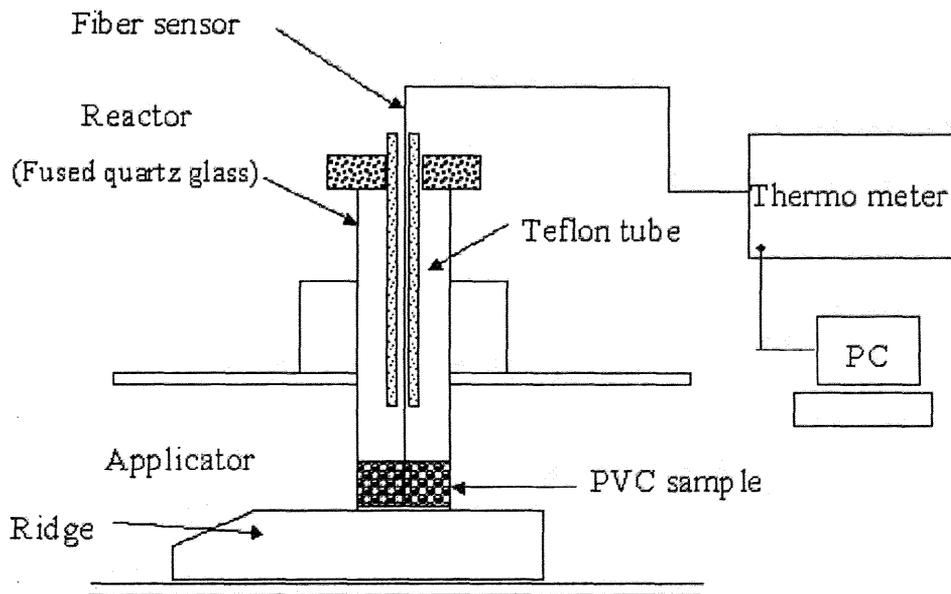
本実験では、新第一塩ビ製塩ビポリマー (ZEST1000Z) を供試材とした。塩ビポリマーは 90 °C、2 時間乾燥後、デシケータ中で冷却して使用した。

3.2.2 実験装置および実験方法

第2章に述べた実験結果から、高マイクロ波電界によりマイクロ波吸収剤を使用せずに脱塩化水素を行うことが出来ると予測し、新たにシングルモードアプリータを設計した。Fig. 3-1(a) に、本実験装置の全体を示す。マイクロ波発生装置 (HPP121A-iNV, 2.45GHz, 日立ディスプレイデバイス製) で発生したマイクロ波出力は入射波パワーモニター (東京電子製) で計測される。マイクロ波は矩形導波管を經由してアプリータに導入され、試料に吸収される。吸収されないマイクロ波はアプリータ端部の反射板で反射され、マイクロ波進行波と逆方向に反射される。この時アプリータ内の電界は、1-(10)式で示されるような定在波となる。したがって、反射板からの距離「z」によって、照射位置における電界強度は大きく影響され、最適 z 値の設定に注意が必要である。特に、非照射物のマイクロ波吸収特性により最適「z」値が変化するため、本実験における「z」値は、試行錯誤より最適値を求め、以降、その値を保持して実験を行った。反射板で反射されたマイクロ波は入射側に戻るが、サーキュレータで方向を転換してターミネータでエネルギーを喪失する。ターミネータとサーキュレータ間に反射波パワー測定のためにパワーモニター (東京電子製) を設置した。



(a) Experimental set-up



(b) Schematic of temperature measurement

Fig.3-1 Schematic drawing of experimental set-up

マイクロ波吸収電力 (E_{ab}) は, 3-(1) 式で示すように, 進行波パワーモニター測定値 (E_{in}) と反射波パワーモニター測定値 (E_{ref}) の差から求めた。

$$E_{ab} = E_{in} - E_{ref} \quad 3-(1)$$

脱塩化水素率は, 次のように評価した。

塩ビポリマーは分解により理論的に 56.8% の塩化水素が生成する。脱塩化水素反応によって生成する塩化水素は, 測温と同時にキャリアーガスによる排出ガスの吸収が出来ないため, マイクロ波照射残渣を 400°C, 35 分間窒素ガス雰囲気中で熱分解し, 発生した塩化水素ガスを 0.1M NaOH 水溶液に吸収させた。吸収液中の塩化水素は JIS K0107 による硝酸銀滴定法を用いて定量した。脱塩化水素率: D は, 3-(2) 式により求めた。

$$D = 1 - \frac{C}{C_0} \quad 3-(2)$$

C_0 : ポリマー中の理論塩化水素含有量

C : マイクロ波照射残渣中の塩化水素量 (熱分解により発生した塩化水素量)

マイクロ波照射中の試料温度は Fig. 3-1-(b) で示すように, 試料中心部に蛍光式サーモセンサー (安立計器製 FS400 - M) 先端部を挿入して測定した。蛍光式サーモセンサーは, 感温部に蛍光物質を使用している。この測温法式では, 蛍光物質が温度によって感応する特性が変化する事を応用しているため, マイクロ波の影響を全く受けなく, 連続して高精度で温度を測定できる。しかし, 本研究の場合, マイクロ波照射により発生した塩化水素ガスによりセンサー先端の蛍光物質が損傷すること, あるいはセンサー被覆材と残渣が固着して物理的に損傷する等のため, 容易に破損した。そこでセンサー先端

部を独自に極低誘電率材料で作成した保護シースにより、マイクロ波電界中、連続的かつ多数回の温度測定を可能とする測温方法を考案し使用した。

塩ビのマイクロ波吸収特性は、ネットワークアナライザー (HP8753C/HP8504A) および Agilent Technology HP85070C 誘電率測定プローブを用いて、2.45GHz における誘電特性を所定の温度毎に調べた。但し、本装置による誘電損失率測定では、紛体の測定が困難なため、塩ビ板 (三菱樹脂ヒシプレート FEEL) を用いて行った。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 温度測定結果

誘電体は、マイクロ波電界中でマイクロ波電力を吸収して発熱する。この時発生する熱は 1-(3) 式で示すように、照射装置により決まる条件 (E, f) が一定の時、誘電体の誘電損失によって支配される。塩ビは Table3-1 に示すように、他のプラスチック類に比べて誘電損失が高いため、混合プラスチック中の塩ビは選択的にマイクロ波を吸収し、加熱される事が期待できる。

Table 3-1 Dielectric properties of plastics

Material	Specific Gravity (g/cm ³)	Specific Heat (cal/deg·g)	Dielectric constant (at 1MHz)	tan δ (at 1MHz)
PVC resin (hard)	1.35~1.45	0.26~0.32	2.8~3.1	0.01~0.02
PVC resin (soft)	1.16~1.35	0.30~0.50	3.3~4.5	0.04~0.14
Polystyrene	1.05	0.32	2.5~2.7	0.0001~0.0004
Polypropylene	0.90~0.92	0.46	2.2~2.6	0.0005~0.0018
Polyethylene	0.91~0.96	0.55	2.3~2.4	0.0005

一方、塩ビの誘電損失は温度によって変化する事が考えられるため、市販塩ビ板を用いて温度による誘電損失の変化を測定した。その結果を Fig. 3-2 に示した。

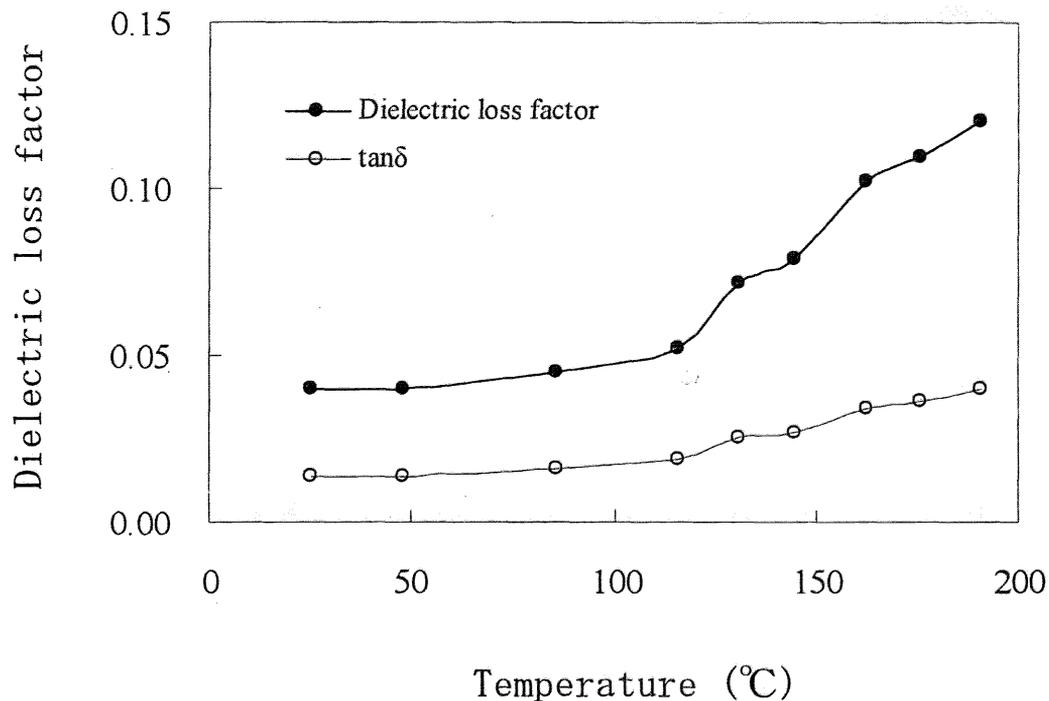
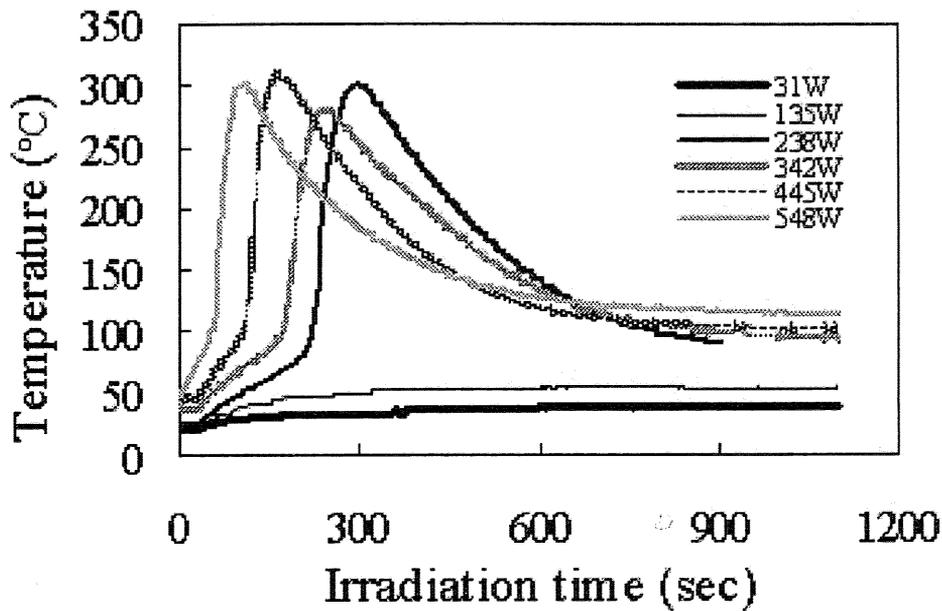


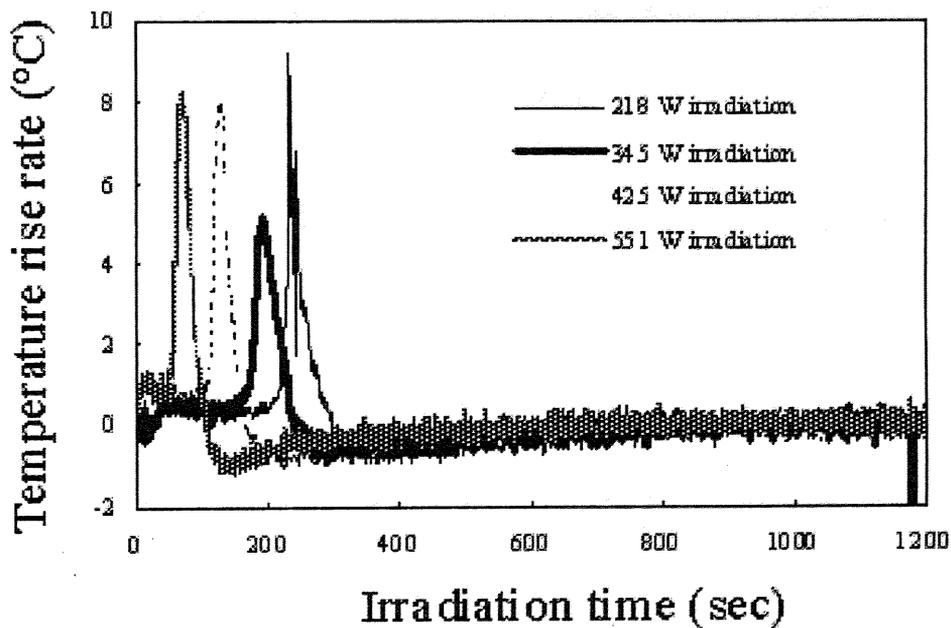
Fig.3-2 Dielectric characteristics of PVC resin plate (2.45GHz)

Fig. 3-2 に示しているように、塩ビ板の誘電損失は 120°C程度から急激に増加することが明らかにされた。従って 1 - (3) 式から、マイクロ波照射により、塩ビ板は 120°C近傍からマイクロ波電力を急激に吸収し始め、急激な温度上昇が開始すると予想される。マイクロ波照射による急激な温度上昇に関連する実験結果の一例として、Gasgnier らは⁷⁾ CuO と C の混合物にマイクロ波を照射した時、130°C近傍で急激な温度上昇を観察したことを報告しており、このような急激な温度上昇を熱暴走 (Thermal runaway : 以下 TR) と称した。

Fig. 3-3(a)に、各マイクロ波進行波電力（以下マイクロ波電力）別に測定した塩ビポリマー試料の温度推移を示す。マイクロ波電力が低い場合、温度上昇が生じず、脱塩化水素反応も観察されなかった。照射電力を高くすると、照射時間の経過に従い、温度が上昇し始め、突然TRが開始しその後、温度は最高温度に到達するまで上昇を続け、ピーク到達後急速に温度降下が起きる事が観察された。また、Fig. 3-3 に示すように塩ビのマイクロ波照射ではピーク温度が明確に形成する事が明らかになった。



(a) Temperature change on PVC polymer during microwave irradiation



(b) Time transition of temperature rise rate during microwave irradiation

Fig.3-3 Temperature change and temperature rise rate change on PVC polymer by microwave irradiation

マイクロ波照射初期の温度上昇速度と照射電力の関係を Fig. 3-4 に示しているが、照射電力に比例して初期の温度上昇速度が高くなる事が明らかにされた。

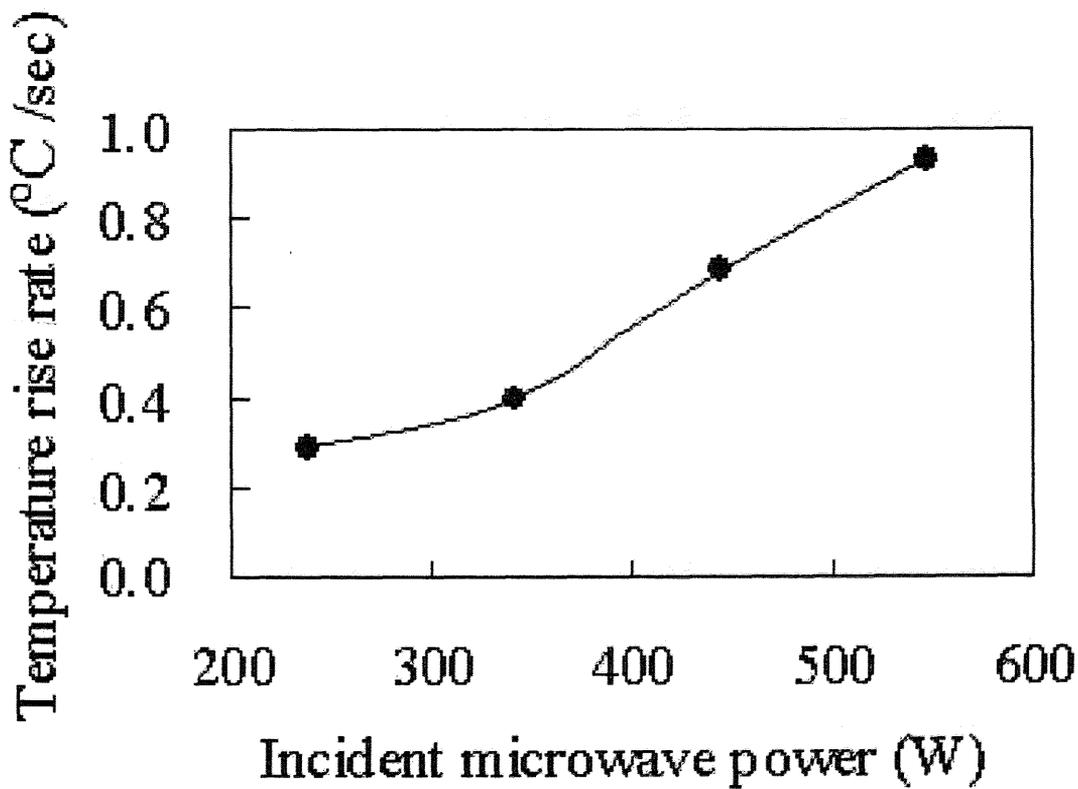


Fig.3-4 Relationship between incident microwave power and temperature rise rate before thermal runaway of PVC polymer

塩ビにマイクロ波を照射するとTRが発生する。TRを開始する温度 (TRT) とマイクロ波進行波電力の関係を Fig. 3-5 に示す。

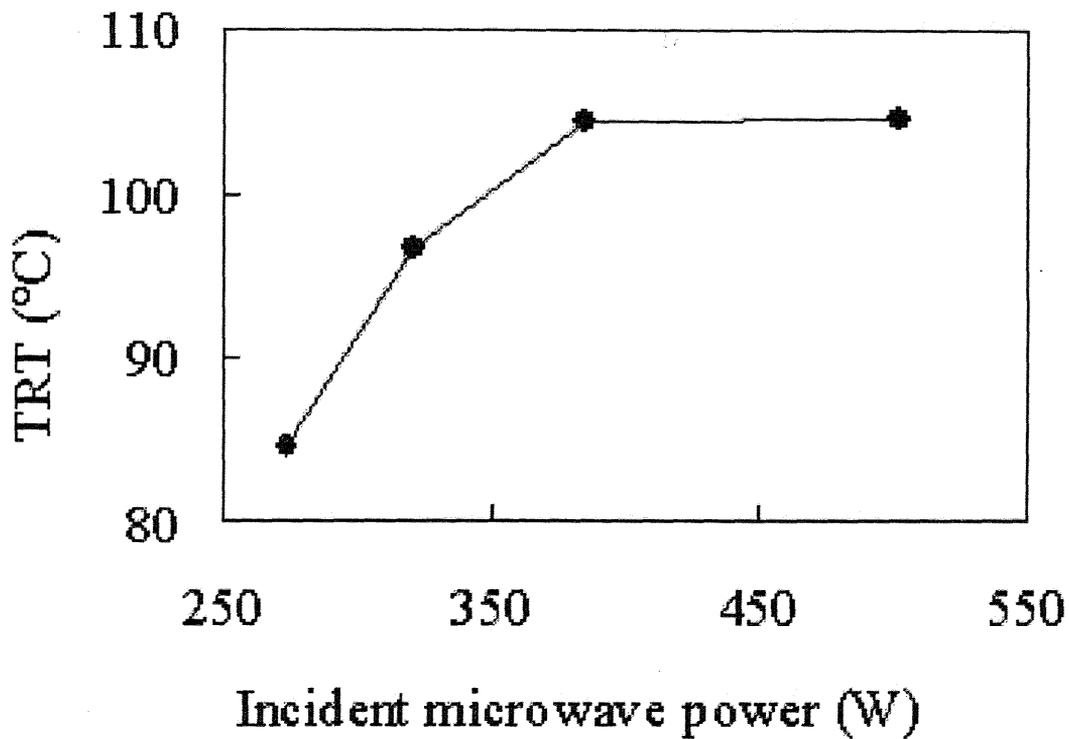
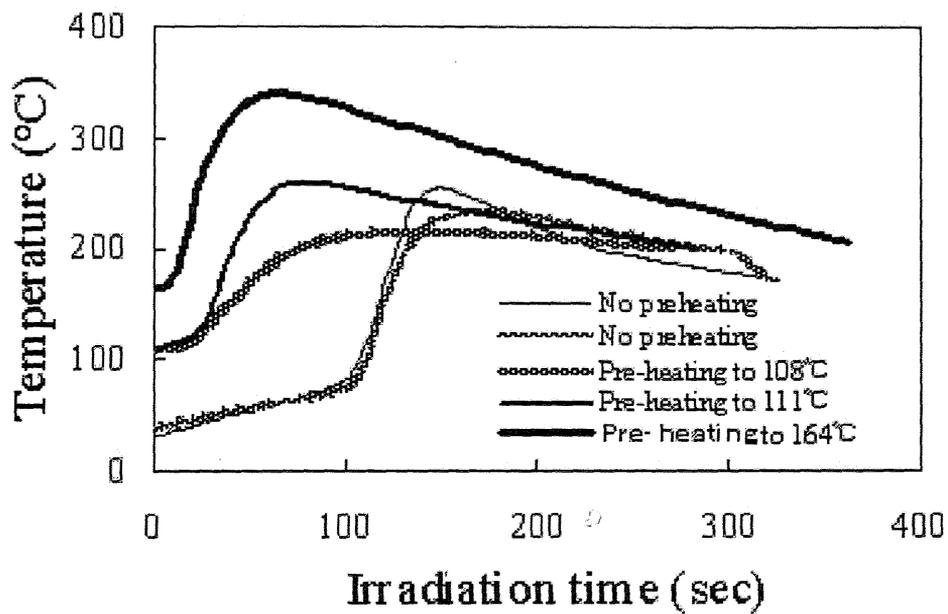
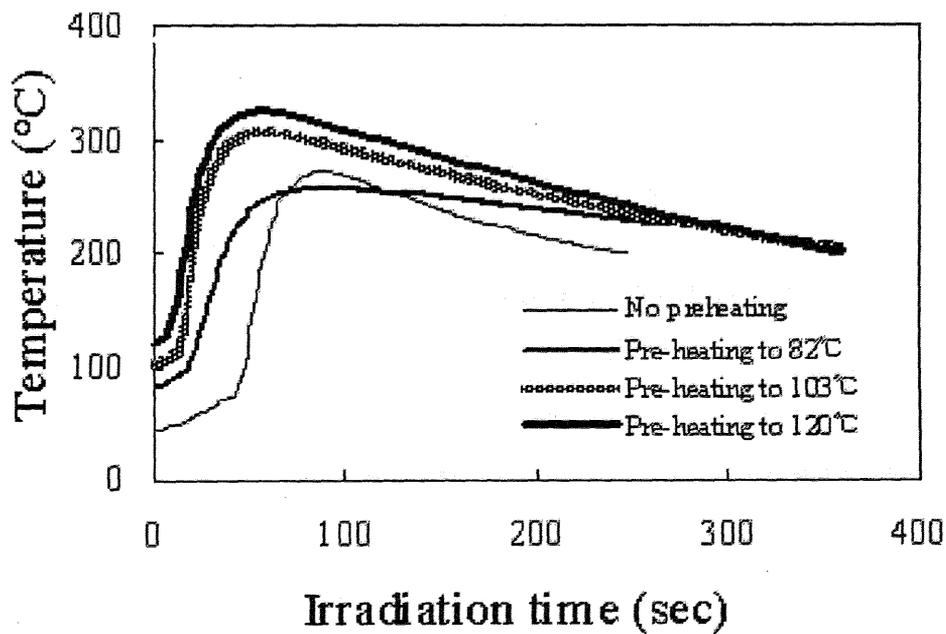


Fig.3-5 Relation between incident microwave power and thermal runaway temperature(TRT) on PVC polymer

TR 発生原因は、マイクロ波照射物の誘電損失の急激な変化により起きると考えられるため、TR が発生する温度 (TRT) は照射材料の物性により決まると推定することが出来る。プラスチック材料の誘電損失は、ガラス転位温度を境としてミクロブラウン運動⁸⁾が活性化され、この結果、誘電特性も急激に変化する⁹⁾。したがって塩ビにマイクロ波を照射した時、マイクロ波電力吸収が急激に増加する温度は一定の値になり、そのため TRT も固定した値になると予想出来るが、Fig. 3-5 に示しているように、本実験結果では TRT は一定値を示さず、マイクロ波電力の大きさによって変化し、マイクロ波電力が高くなると TRT が上昇する様子が観察された。また Fig. 3-6 に示したように、試料の予熱温度により TRT は影響されることが明らかになり、マイクロ波照射条件により TRT が変動する事が示された。



(a) Low microwave power irradiation (ca.360 W)



(b) High microwave power irradiation (ca.600 W)

Fig.3-6 Temperature profile as a function of time at low and high microwave power for different preliminary heated temperature conditions

以上のように、マイクロ波照射時間の経過と共に塩ビの温度は上昇するが、マイクロ波照射電力や予熱温度によって TRT は大きく変化することが実験の結果明らかにされた。同一レベルのマイクロ波照射出力下では、予熱温度が高い時 TRT が高くなり、予熱温度が低い時は、TRT が低くなる事が観察された。Fig. 3-7 には塩ビの TRT と予熱温度およびマイクロ波出力との関係を模式的に示している。

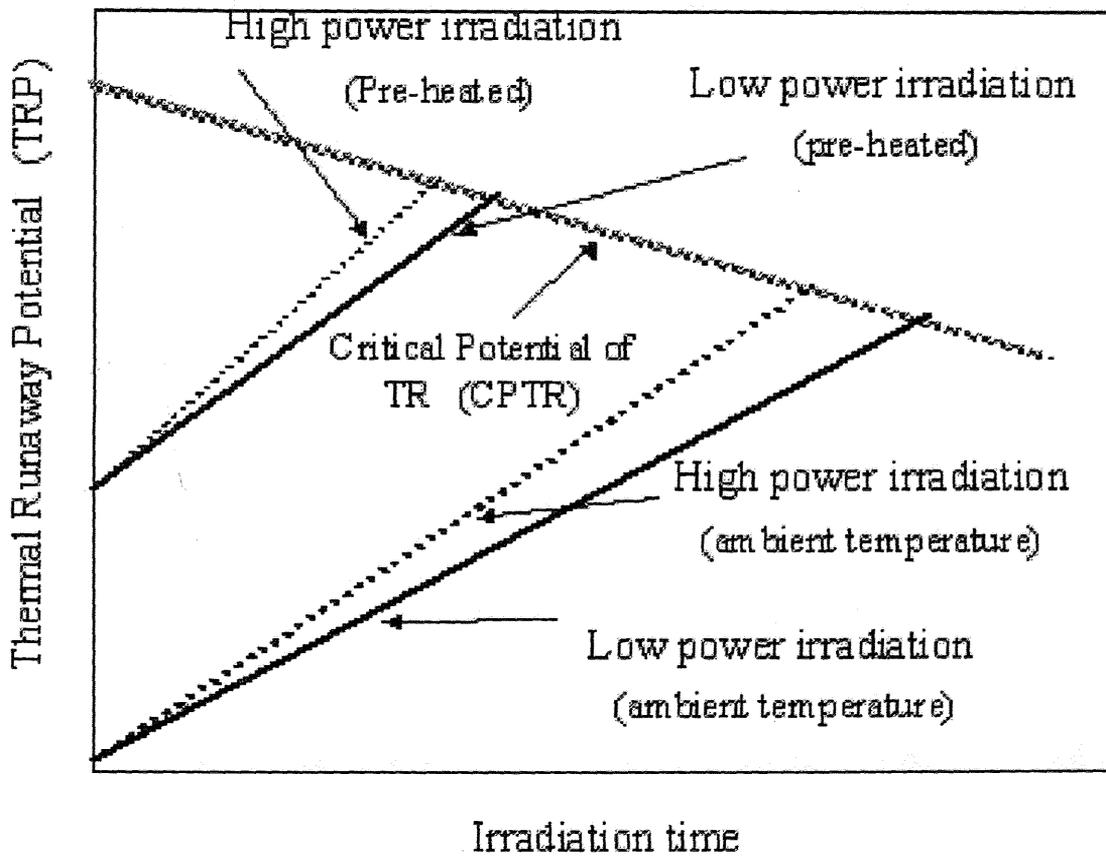


Fig.3-7 Schematic diagram of TRP and CPTR on PVC polymer for different irradiation conditions

Fig. 3-7 において、TR を起こすためのポテンシャル (TRP) が臨界 TRP (CPTR) に達すると TR が起る。CPTR はマイクロ波電界強度および試料の初期温度によって変動し、初期温度が一定の時、電界強度が高くなると、短時間照射により TRT に達するがこの時の CPTR は低電界強度照射に比べて TRT は高くなる。また、照射前の試料温度を高くした時は、照射前の PTR が高くなっているため、短時間のマイクロ波照射で TRT に到達するが照射前温度が低い場合に比べて CPTR は高くなるのが本図から容易に理解できる。

本実験結果における TRT と照射条件の関係を模式的に Fig. 3-8 に示す。

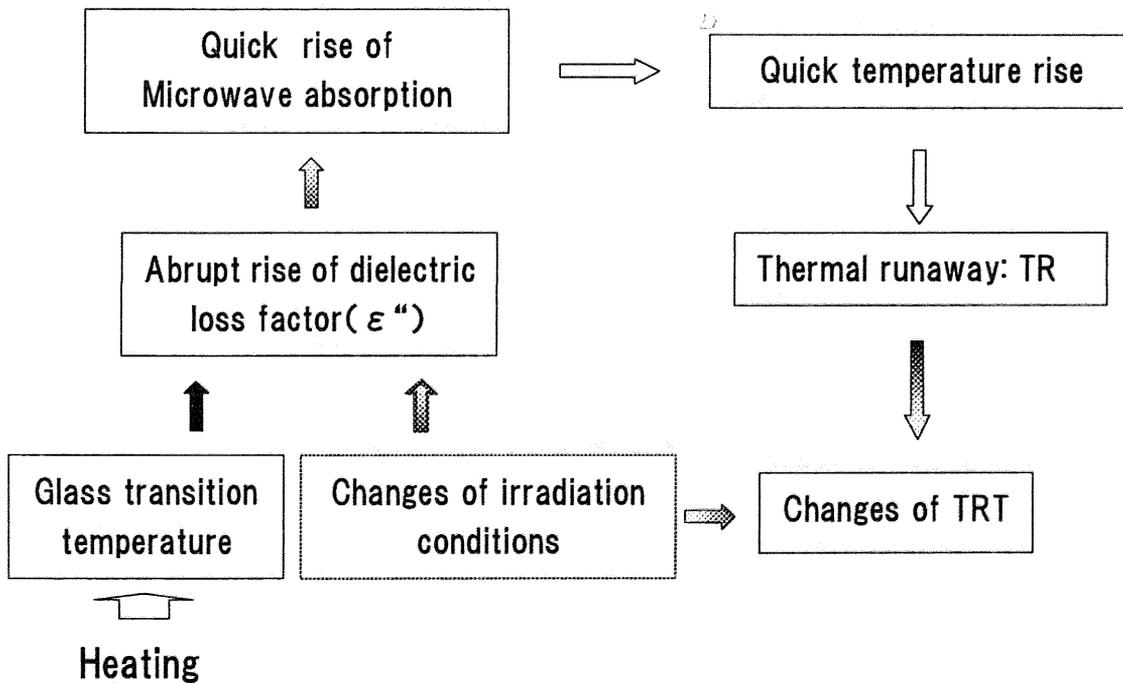


Fig.3-8 Mechanism of TRT generation by the changes of irradiation conditions

すなわち、塩ビはマイクロ波を吸収して温度が上昇し、ガラス転位温度に到達した時、誘電損失が急激に高くなり、マイクロ波吸収が急激に増加し始める。その結果、TRが開始するため、TRTはガラス転位温度により一義的に決まると考えられるが、本実験結果から、TRTは一定値を示さない事が明らかにされている。TRTが物理定数のように一定値を示さない例として、野寄らは、被測定物質の物理的性状によって誘電損失が変わると報告¹⁰⁾しており、この結果から、TRは物質のガラス転位温度だけでなく、他の要因によっても変化する事を示唆している。本実験結果では、TRTはマイクロ波照射条件により変動する事が明らかにされており、TRTを決定する ϵ'' がガラス転位温度ばかりでなく、マイクロ波照射条件によっても変わると考えると本実験結果を容易に説明することができる。

尚、マイクロ波照射条件が一定の時、ガラス転位温度とTRTの間に明確な関係が見られ、ガラス転位温度が高くなると、TRTも高くなる事が、重合度の異なる塩ビポリマーのマイクロ波照射結果から明らかにされており、ガラス転位温度がTRTの決定に重要な影響因子となる事が確認されている。

マイクロ波照射により、TRTを経由して塩ビの温度が急上昇しピーク値に達した後、下降することが明らかにされた。Fig. 3-3に示す温度上昇から、ピーク温度に到達した時は、すでに塩ビはマイクロ波を吸収しないポリエンに変化している¹¹⁾（一部の未反応塩ビがマイクロ波を吸収して、やや緩慢な温度降下が観察される）と推定される。マイクロ波照射残渣を室温から再度照射しても、残渣はマイクロ波を吸収して温度上昇する現象は観察出来ない。すなわち、ピーク温度に到達したマイクロ波照射残渣は極性を持たないポリエンに変化し、脱塩化水素が終了している事を示している。また、照射残渣がマイクロ波を吸収しない事から、マイクロ波照射によって塩ビはポリエンにまで変化するが、マイクロ波を吸収出来る炭素になるまでの高度な分解反応が進行していない事がピーク形成結果から明らかにされている。

3.3.2 脱塩化水素率および分解率

Table3-2 にピーク温度に到達以降のマイクロ波照射時間と分解率および脱塩化水素率を示しているが、ピーク温度に到達した時には脱塩化水素反応が終了している事が明らかにされた。

Table3-2 Relation between decomposition and dehydrochlorination yield on each retention time after peak temperature destination

(1000 W irradiation)

	Holding time of microwave irradiation after peak temperature destination			
	6 sec	18 sec	50 sec	165 sec
Decomposition yield	0.630	0.634	0.632	0.630
Dehydrochlorination yield	0.991	0.992	0.991	0.989

Fig. 3-9 にマイクロ波照射電力と塩ビポリマーの分解率および脱塩化水素率を示しているが、本実験に用いた非共振系アプリータによるマイクロ波脱塩化水素によっても、500 W 以上のマイクロ波電力で、95 %を越える高い脱塩化水素が可能である事が明らかになった。

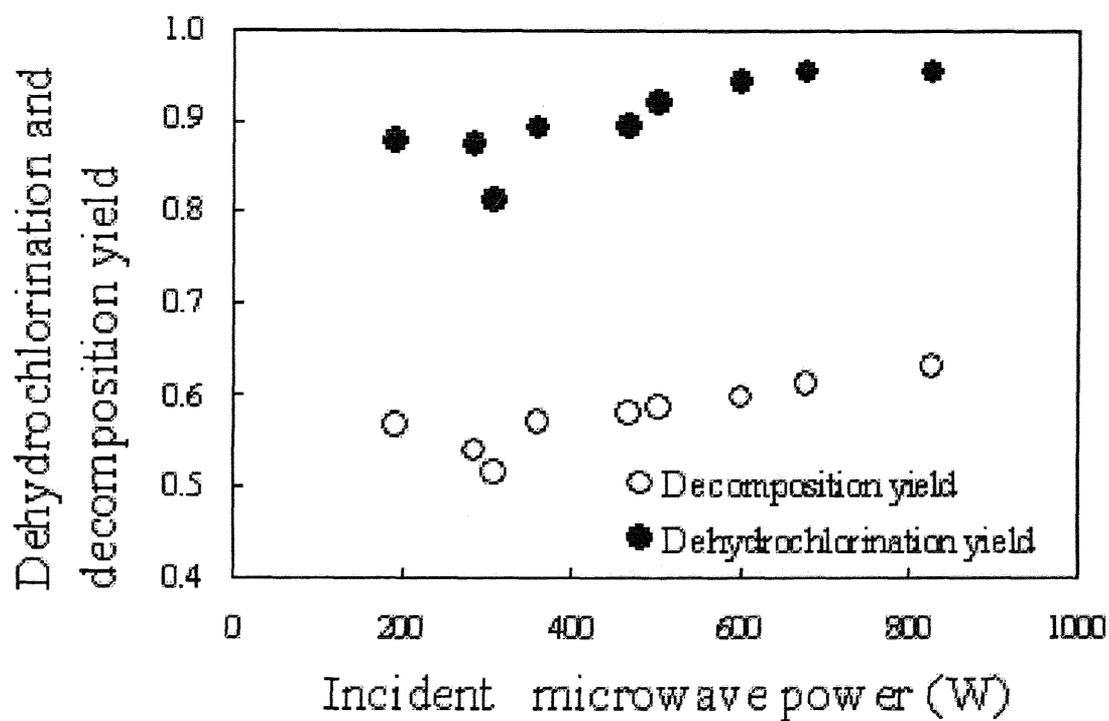
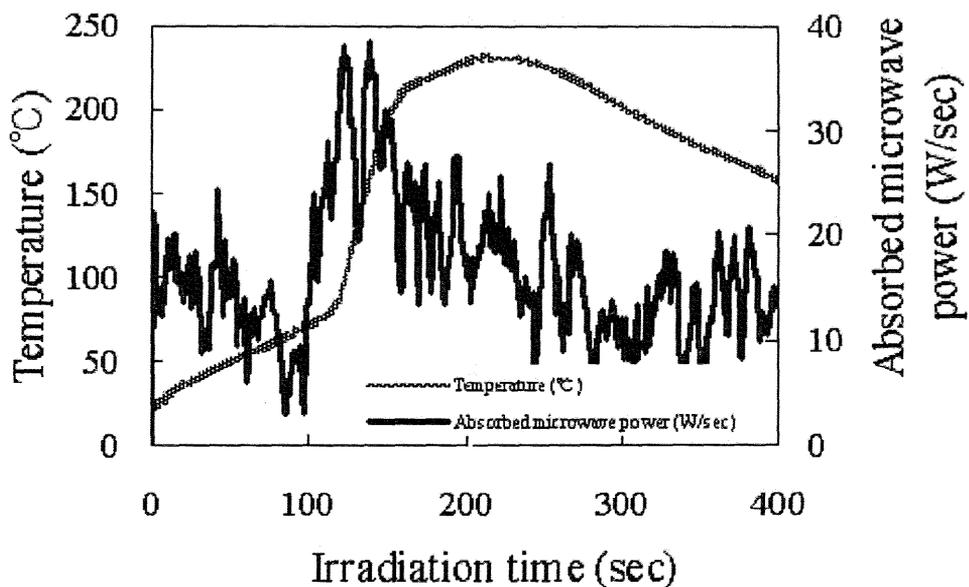


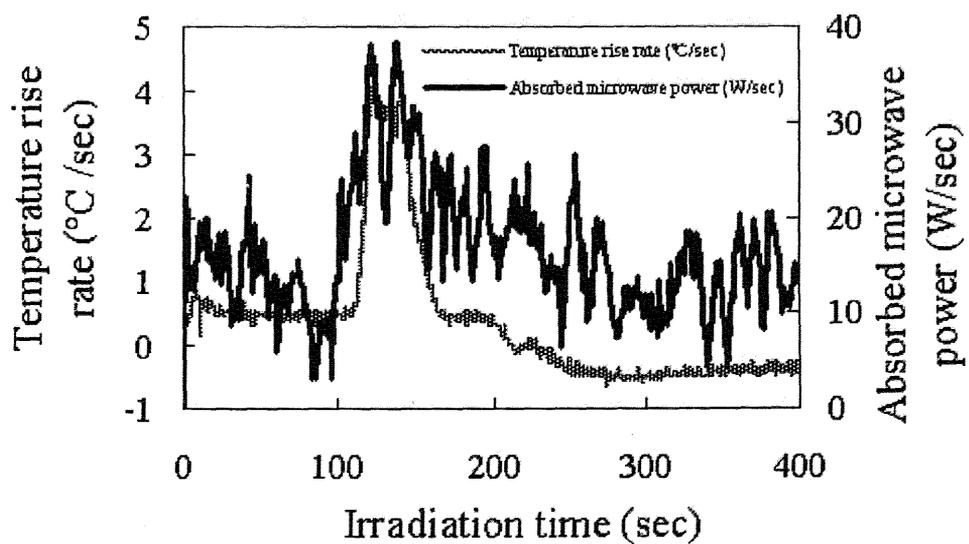
Fig.3-9 Result of decomposition and dehydrochlorination yield by microwave irradiation on PVC polymer (Irradiation time 3 min)

3.3.3 マイクロ波エネルギーの吸収

3.3.1で、マイクロ波照射により塩ビはTRを起こす事が明らかにされ、TRはFig. 3-8に示すように、温度上昇による急激な誘電損失の増加の結果生じるマイクロ波吸収電力の急増によって起きる事が考えられる。しかし今日まで、マイクロ波照射中に吸収したマイクロ波吸収エネルギーを測定した報告は見られない。そこで、TR発生原因を明らかにするためマイクロ波吸収挙動を測定した。吸収されるマイクロ波は、3-(1)式で示すように進行波電力と反射波電力の差で評価した。塩ビポリマーにマイクロ波を照射した時の温度推移および温度上昇速度と E_{ab} の関係をFig. 3-10に示している。



(a) Relation between microwave absorption and temperature transition



(b) Relation between temperature rise rate and microwave absorption

Fig.3-10 Time course of temperature and absorbed microwave power
(incident wave power: 380 W, non-resonant applicator)

Fig. 3-10 に示すように、マイクロ波電力の吸収変化と温度急上昇は一致し、温度が上昇することによりマイクロ波電力の吸収が急増し、その結果さらに誘電損失率が増加し、加速度的に 1-(3)式で示した電力吸収 P が増加する事を明らかにしている。Fig. 3-11 に 1-(3)式から誘導されるマイクロ波吸収挙動と照射経過時間の関係を模式的示している。マイクロ波照射初期は温度が低いため ϵ'' も低く、未反応塩ビが多いにもかかわらず吸収されるマイクロ波は低い。温度上昇に伴い ϵ'' が上昇し、脱塩化水素反応が進行する結果未反応塩ビが減少する。マイクロ波電力吸収は未反応塩ビ量と ϵ'' の積で示すことが出来るため、マイクロ波電力吸収は急激に増加するが未反応塩ビの減少により、ピーク値を形成した後低下する。この結果から、温度はマイクロ波電力の吸収がゼロに近づいた時、ピークとなる事が理解できる。

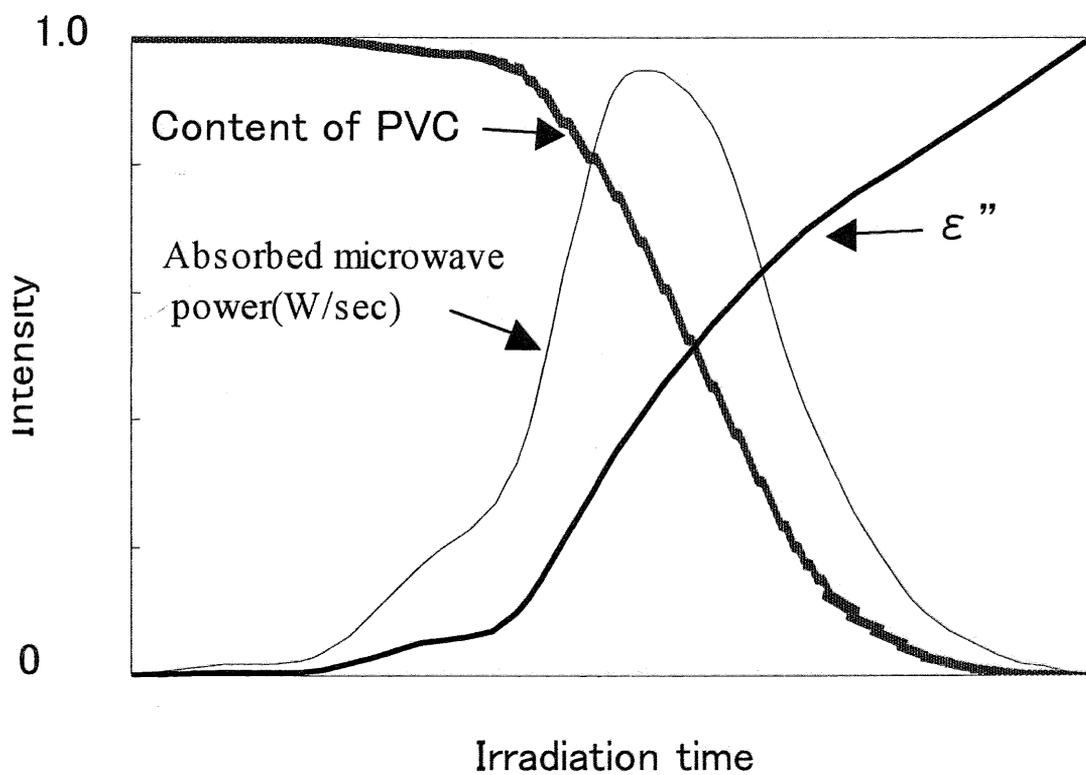


Fig.3-11 Microwave absorption model on PVC

Fig. 3-12 に照射前のポリマー温度とマイクロ電力波吸収挙動の関係を示す。マイクロ波照射電力がほぼ等しい Case a, c において、初期の塩ビ温度が高い場合は照射初期からマイクロ波電力吸収は高いことが示されている。照射電力値が低い Case b の場合、初期温度を 110°C に加熱しても、電力値の高い場合に比較して、TR を開始するまでマイクロ波電力吸収の急増が開始するまでに要する照射時間が長くなる事が示されている。またマイクロ波吸収ピーク値も照射電力が高い b, c に比較して低い事が明らかにされた。

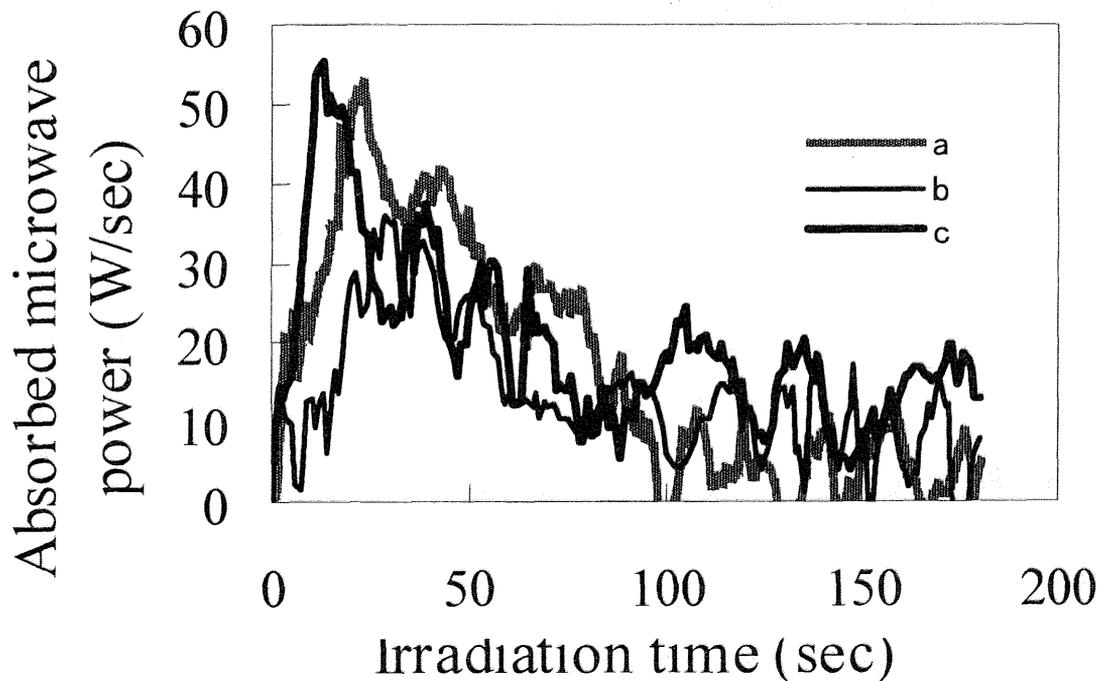


Fig.3-12 Time course of microwave absorption on different microwave power and pre-heat temperature conditions

- Case a incident microwave power;482W, temperature;100 °C
- Case b incident microwave power;359W, temperature;110 °C
- Case c incident microwave power;491W, temperature;128 °C

3.3.4 塩ビの脱塩化水素におけるマイクロ波エネルギー収支

塩ビは Zipper 反応で示されるように、加熱により塩化水素を放出しながらポリエンになり更に、一部は環化して縮合多環芳香族化合物を形成する事が知られている¹²⁾。マイクロ波による塩ビの脱塩化水素は、TRT 到達からピーク温度に達するまでの間に起きる事から、この間に吸収したマイクロ波吸収電力と脱塩化水素のためのマイクロ波エネルギー吸収バランスを求めた。先ず、照射したマイクロ波電力とアプリケーションが吸収したマイクロ波エネルギーから、本アプリケーションのエネルギー吸収効率を求め、さらに、アプリケーションが吸収したマイクロ波エネルギーと塩ビの温度上昇の関係からアプリケーションが吸収したマイクロ波が塩ビの加熱に使用される効率を求めた。

マイクロ波照射電力:380W

TR 開始温度:102°C

脱塩化水素反応終了温度:264°C

TR 開始から脱塩化水素反応終了までの時間:190sec

反応時間中に吸収したマイクロ波電力:0.336W (289cal)

照射したマイクロ波電力:8.51Wh (7319cal)

塩ビポリマーが最高温度到達までに吸収する理論エネルギー (64.7 cal)

従って、エネルギー効率は次のように表され

アプリケーションに吸収されるマイクロ波エネルギー効率: E-1

$$E-1 = \frac{\text{反応中に吸収したマイクロ波電力}}{\text{照射したマイクロ波電力}} = 289/7319 = 0.0395 \quad 4-(3)$$

吸収したマイクロ波が塩ビポリマーの加熱に使用される効率：E-2

$$E-2 = \frac{\text{塩ビポリマーが最高温度到達までに吸収する理論エネルギー}}{\text{反応中に吸収したマイクロ波電力}} = 67.4/289 = 0.233 \quad 4-(4)$$

すなわち、照射したマイクロ波電力の4%程度がアプリケーション内で吸収されているに過ぎなく、またアプリケーション内で吸収した電力の23%が脱塩化水素に使われている事が明らかになった。アプリケーション内でのマイクロ波吸収が低い原因は、アプリケーションが非共振系であるため、照射したマイクロ波の一部は試料に吸収されるが、吸収されなかったマイクロ波はアプリケーション端部の反射板で反射され、ターミネータ部で熱として吸収されるためである。また、アプリケーション内で吸収されたマイクロ波電力は、塩ビの脱塩化水素に必要なエネルギーを供給し、さらに、反応容器の温度を上げることなどに消費される。エネルギー効率を上げるためには、アプリケーションのマイクロ波吸収効率を上げるための照射装置設計および、マイクロ波照射前の試料温度を前もって上げておくこと³⁾等の対策が有効である事が明らかにされた。また、アプリケーション内のマイクロ波電界は1-(10)式に示されるように入射電力と反射電力から合成されており、照射位置とz値を最適化する事が極めて重要である事がわかる。

3.4 結論

シングルモード非共振系アプリケーションを用いて高電界マイクロ波照射による塩ビポリマーの脱塩化水素を行い、① マイクロ波吸収助材無しで脱塩化水素反応が進行することを確認した。② 蛍光式サーモセンサーを用いてマイクロ波照射中連続して温度を測定した結果、塩ビの温度上昇は特異的な傾向を示し、照射初期の低温度域では、温度がマイクロ波照射電力に比例して上昇するが、ある条件に達すると温度は急激に上昇を始

め、その後温度はピーク値を形成し、降下する事が明らかになった。③ TRT は、基本的には塩ビの物性に支配されるが、照射するマイクロ波電力の大きさと照射前の塩ビの温度によっても支配され、照射電力値が高いと TRT は高くなり、また、照射前の塩ビ温度を上げると TRT も高くなる事を明らかにした。また、TRT と照射条件の関係を PTR と CPTR を用いて説明した。④ 予熱した塩ビにマイクロ波を照射すると、照射開始直後から TR が起き、短時間のマイクロ波照射により塩ビの脱塩化水素が進行することが明らかになった。この事から、塩ビ廃棄物の脱塩化水素では、マイクロ波照射前に塩ビを予熱する事により、低温度域における低いマイクロ波吸収特性を改善し、短時間で効率のよい脱塩化水素が可能である事を確認した。⑤ 非共振系アプリータを用いたマイクロ波エネルギー吸収測定により塩ビの TR は、急激な誘電損失 (ϵ'') の増加により起きる事が確認された。⑥ 加熱した塩ビにマイクロ波を照射した時、TRT は短時間の照射により起る。⑦ 本実験に使用したアプリータは、マイクロ波吸収効率が極めて低くマイクロ波照射のために適さない。一方、アプリータ内において塩ビポリマーが吸収するマイクロ波電力の 23% は脱塩化水素反応に供されている事を明らかにした。

参考文献

- 1) Saburo Moriwaki, Motoi Machida, Hideki Tatsumoto, Yasufumi Otsubo, Masami Aikawa, Toshio Ogura, Dcehydrochlorination of poly(vinyl chloride) by microwave irradiation, Applied Thermal Engineering 26 (2006) 745-750
- 2) 森脇三郎, 立本英機, 町田基, 大坪泰文, 相川正美, マイクロ波照射による塩化ビニルの脱塩化水素の研究, 第14回廃棄物学会研究発表会講演論文集 I (2003) 404 - 406
- 3) Kazi E. Haque, Microwave energy for mineral treatment processes-a brief review, International Journal of Mineral Processing, 57 (1999) 1-24
- 4) 小倉利夫, 梅木巖, 久我真澄, 森脇三郎, 立本英機, 特出願 2003 - 357341
- 5) S. Kocakuçak, H. J. Köroğlu, R. Tolum, Dring of wet boric acid by microwave heating, Chemical Engineering and Processing 37 (1998) 197 - 201
- 6) Junwang Tang, Tao Zhang, Dogbai Liang, Huanghe Yang, Ning Li, Liwu Lin, Direct decomposition of NO by microwave heating over Fe/NaZSM-5, Applied Catalists B: Environmental 36 (2002) 1-7
- 7) Michel Gasgnier, Alain Petit, Henri Jullien and André Loupy, Microwave-monomode energy transfer: Chemical synthesis, crystallographic and Thermal properties of Mineral powders, Materials Research Bulletin, Vol. 31, No. 9 (1996) 1101-1109
- 8) 中浜精一, 野瀬卓平, 秋山三郎, 諸井浩平, 辻田義治, 土井正男, 高分子化学 講談社, (1991) p 146, 147
- 9) G. M. B. Parkes, P. A. Barnes, G. Bond, E. L. Charsley, Qualititative and quantitative aspects of microwave thermal analysis, Thermochemica Acta, 356 (2000) 80-96
- 10) 野寄龍介, マイクロ波領域における高分子材料の誘電分光, 放射線化学 第 78 号 (2000) 85 - 96

- 11) 加茂徹, プラスチックリサイクルの厄介者と仲よくつきあうために, PETROTEC 第27巻第3号 (2004) 17 - 21
- 12) 加茂 徹, 環境にやさしいポリ塩化ビニル <http://www.asist.go.jp/NIRE/publica/news-2000/2000-01-2htm>

第4章 脱塩化水素反応における活性化エネルギーに関する研究

4.1 緒言

マイクロ波を用いて塩ビポリマーの脱塩化水素を行った結果、低温度でしかも短時間(2~3分)の照射により90%を越える高い脱塩化水素率が得られることが明らかにされた¹⁾。近年、化学反応にマイクロ波照射を適用した報告事例が数多く見られるようになり、特に有機合成分野における報告例²⁻⁴⁾が多数を占めている。これらの報告の中で、マイクロ波照射効果は、加熱効果の外に加熱効果では説明し難い特殊な効果(非熱効果と称されている)の存在を報告している⁵⁻⁷⁾。非熱効果の存在の根拠を明らかにするため、D. A. Lewis等⁸⁾はマイクロ波を用いた化学反応と加熱による化学反応の活性化エネルギーを比較した。彼等はマイクロ波照射による化学反応の活性化エネルギーが、通常加熱による活性化エネルギーに対して著しく低いことを示し、マイクロ波法における非熱効果の存在を明らかにした。そこでマイクロ波照射による塩ビの脱塩化水素反応における非熱効果の存在を明らかにするため、活性化エネルギー測定を行った。マイクロ波による脱塩化水素反応の活性化エネルギーを求める上の問題点は、特に塩ビの脱塩化水素反応の場合、マイクロ波照射により突然、温度が急上昇(TR)が起きるため⁹⁾、マイクロ波照射中の温度を一定値に制御し難い事である。本研究は、マイクロ波による塩ビの脱塩化水素反応において、脱塩化水素反応中の温度を一定に保持した脱塩化水素実験を多数行い、それらの結果から、温度が $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ に制御されたデータを抽出し、さらに、温度毎にグループ化して各々の温度における反応速度定数を求めた。各温度における反応速度定数からマイクロ波による脱塩化水素反応の活性化エネルギーを求め、熱分解による脱塩化水素反応の活性化エネルギー測定結果と比較した。両脱塩化水素反応における活性化エネルギーの比較から、塩ビの

マイクロ波脱塩化水素反応の特徴について検討した。

4.2 実験方法および装置

4.2.1 マイクロ波照射による脱塩化水素実験

塩ビポリマーにマイクロ波電力照射を行った場合、ある条件 (Critical Potential of Thermal Runaway: CPTR) に到達すると TR が起きることが観察されている。そのため、マイクロ波照射による塩ビの脱塩化水素反応において、照射中の温度を一定の値に制御するのは困難である。本実験は、Fig. 3-1 に示すマイクロ波照射装置を改造し、アプリケーション部を共振系として照射部のマイクロ波電界を高めた実験装置を使用した。照射中の温度は、Fig3-1(b) で示す蛍光式光ファイバーセンサーを用いて、照射中一秒毎に連続測定した。温度はマイクロ波電界を間欠的に制御する事により、一定に保持した。したがって、マイクロ波照射中は、照射部の電界強度は一定 (270W) である (温度制御方式として、カスケード制御が一般的であるが、マイクロ波の非加熱効果を考慮して間欠制御方式を選択した)。塩ビにマイクロ波を照射し、CPTR に到達すると TR が開始し、ほとんど同時に脱塩化水素反応が開始する。そこで、TR 開始後の一定温度においてマイクロ波照射電源を遮断し、一旦、ピーク温度を確認した後、マイクロ波照射を間欠的に制御することにより、脱塩化水素反応中の試料温度が一定 ($\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ 以内) になるようにした。制御目標温度は、TR 開始後の電源遮断時の温度に依存するため、予め定めた温度に制御するのが困難である。そのため、多くの測定結果のうちから、制御温度が一定の範囲内に制御された実験結果を有効実験とし、それらの平均温度を求め、平均温度別にグループ化して照射時間と脱塩化水素率の関係を求めた。照射中の試料温度を測定するため、マイクロ波照射中に発生する塩化水素ガスを捕捉する事が出来ないため、第3章で述べた方法と同様に照射残渣の熱分解により塩素バランスから脱塩化水素率:D を求めた。

4.2.2 熱分解による脱塩化水素実験

マイクロ波法による塩ビポリマーの脱塩化水素反応活性化エネルギーを評価するため、熱分解による活性化エネルギーを求め比較した。熱分解脱塩化水素反応の活性化エネルギー測定結果の報告が多数あるが、その殆どは脱塩化水素反応領域における熱重量変化から求めた活性化エネルギー測定結果である。本実験は、Fig. 4-1 に示す熱分解装置により一定温度の炉中で脱塩化水素を行った。塩ビポリマー試料（新第一塩ビ製 ZEST1000Z）約 0.5g を熔融シリカ製ボートに秤量し、所定の温度に保持された管状炉（1kW）中に挿入して、窒素ガス（300ml/min）中で所定時間加熱処理を行い、生成したガスを前述と同様に、0.1M NaOH 水溶液に吸収させ、JIS K0107（硝酸銀滴定法）によって熱分解した塩化水素量を定量し、各温度における脱塩化水素反応速度定数を求めた。

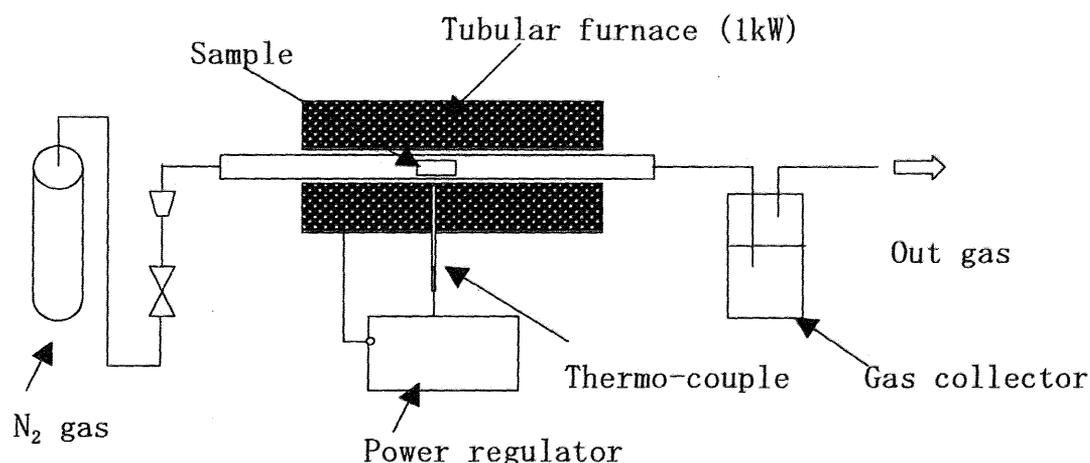


Fig.4-1 Thermal decomposition set-up for PVC dehydrochlorination

脱塩化水素率は 4-(1) 式によって算出した。

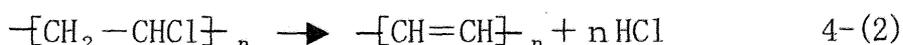
$$\text{脱塩化水素率 } D \text{ は, } D = \frac{C}{C_0} \quad 4-(1)$$

但し、 C_0 : 試料中の初期塩化水素量、 C : 吸収液中の塩化水素量とする。

4.3 実験結果および考察

マイクロ波照射における活性化エネルギーの測定例は極めて少なく、特に固体にマイクロ波照射して生じる化学反応の活性化エネルギーに関する報告は見られない。塩ビの脱塩化水素において、塩ビにマイクロ波を照射した結果、反応時間が著しく短く、しかも、高い脱塩化水素率が観察された。これらの実験結果から、マイクロ波による脱塩化水素反応の特異性に起因していると考え、特異性解明のために活性化エネルギーを測定した。

塩ビの脱塩化水素反応は



で示される Zipper 反応が知られている。この反応は 250°C から 300°C 程度の温度で進行し、腐食性が高い塩化水素ガスを生成する。熱分解によって起きるこの反応の反応速度は 4-(3) 式で与えられる

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad 4-(3)$$

4-(3) 式から 4-(4) 式が誘導される

$$\frac{1}{n-1} = \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A_0]^{n-1}} \right) = kt \quad n \neq 1 \quad 4-(4)$$

ただし、 n :反応次数、 k :反応速度定数、 A_0 :初期濃度、 t : 時間

ここで、 n に任意の値を代入して整理する。

$$n=1 \text{ の時は、} \log \frac{[A_0]}{[A]} = \frac{k}{2.303} t \quad \text{となり、各実験温度で求められた} \log \frac{[A_0]}{[A]} \text{ と } t \text{ の関係}$$

をプロットしその勾配から k を求める。 $n \neq 1$ の時、 n に各々任意の値を挿入し4-(4)式から反応速度定数を求め、最も相関係数が高い n 値を本反応の速度次数とする。

本分解反応における活性化エネルギーは、各温度における反応速度定数と温度の関係式を与える4-(5)からArrhenius plotを行い $\log k$ と $1/T$ の勾配から活性化エネルギー E を求めた。

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad 4-(5)$$

ただし、 A :頻度因子

熱分解法による反応速度定数は、多くの研究者により求められているが、4-(3)で示される反応次数 n は、研究者により異なった値を示している。本実験において、反応速度次数を1.0~2.0として得られた結果の相関係数に大きな差は見られなかったが、最も高い相関係数を示した $n=2$ を熱分解実験の反応次数とし、以降の解析を行った。

4.3.1 熱分解とマイクロ波照射法による脱塩化水素反応の活性化エネルギー比較

多くのマイクロ波照射による脱塩化水素結果から、良好な制御が行われ、且つ、制御温度がほぼ一定の値に安定して制御された実験結果をグループ化し、この時の一定温度保持時間と脱塩化水素率の関係を求めた。Fig. 4-3に温度制御結果の一例を示す。マイクロ波照射時間は、一定温度保持が開始した点から制御終了までの時間とした。

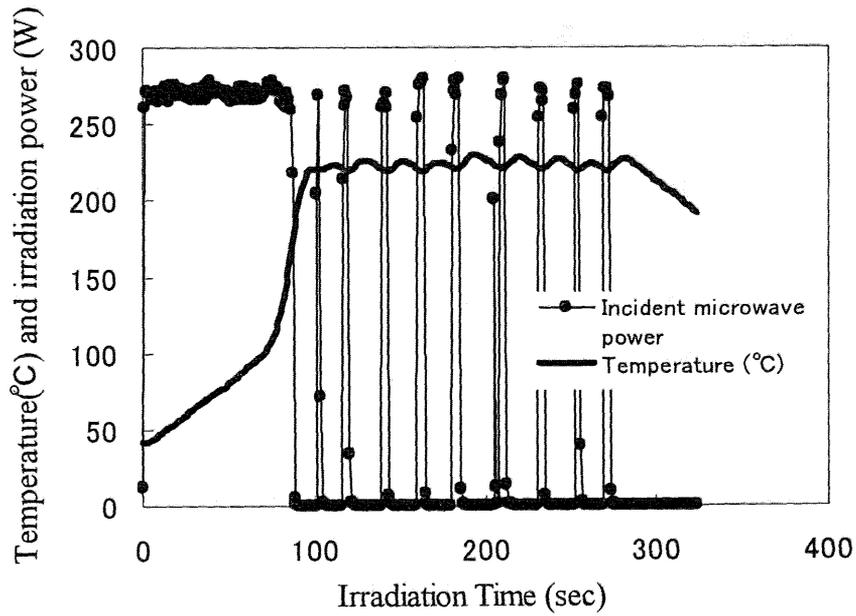


Fig. 4-3 Result of temperature regulation and microwave power control

温度制御中の詳細な温度推移結果の一例を Fig. 4-4 に示しているが、温度制御幅を 5°C以内とし、5°Cを越えた場合は実験結果から削除した。

マイクロ波照射中の温度制御結果の一例を Fig. 4-4 に示す。

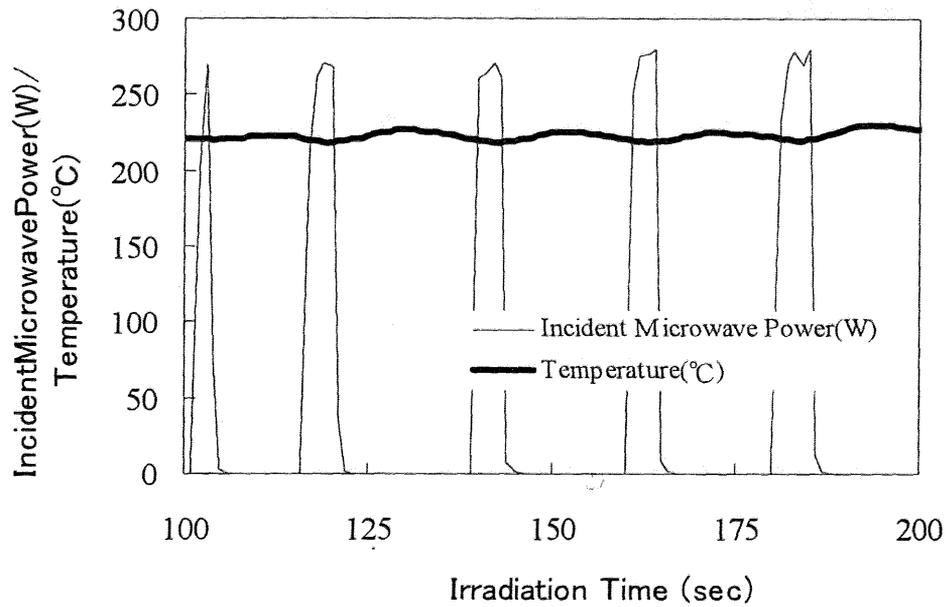


Fig.4-4 Detail configuration of temperature result by on /off power regulation method during microwave irradiation

各温度における反応速度定数は、Fig. 4-5 に示すそれぞれの回帰直線の勾配で示される。

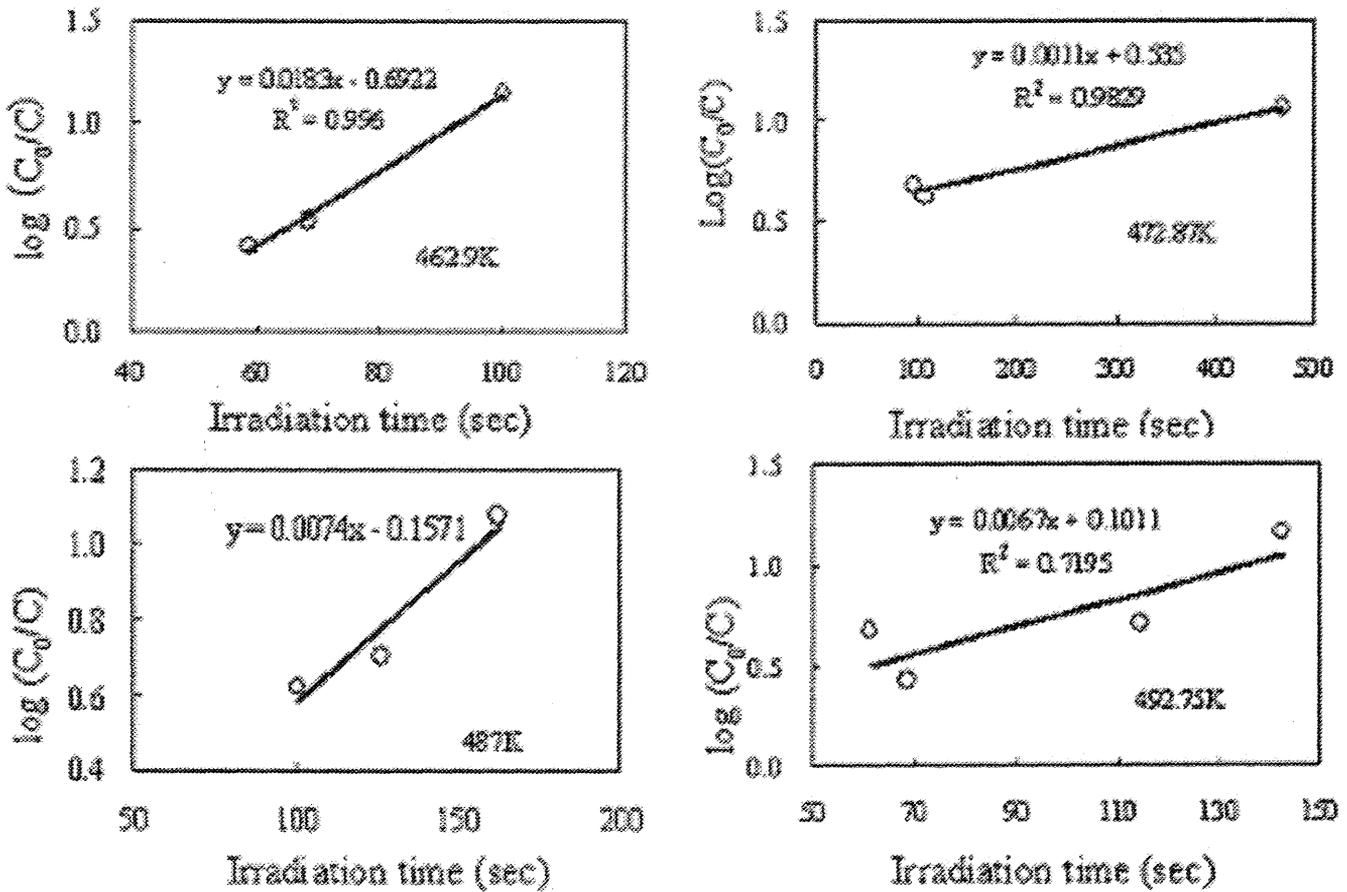


Fig. 4-5 Result of dehydrochlorination reaction rate constant on PVC polymer by microwave irradiation

これらの反応速度定数から、Arrhenius Plot を行い、その勾配から活性化エネルギーを求めた。

一方、加熱による脱塩化水素反応の活性化エネルギーは、Fig. 4-1 に示すように、一定温度に保持した管状炉によって塩ビポリマーの熱分解を行い、各温度における脱塩化水素結果から脱塩化水素反応次数と速度定数を求め、マイクロ波法と同様に Arrhenius Plot により活性化エネルギーを求めた。

これらの測定結果をまとめて Fig. 4-6 に示す。

Fig. 4-6 から明らかなように、マイクロ波による塩ビの脱塩化水素反応における活性化エネルギーは、110 kJ/mol であり、この値は、熱分解法の活性化エネルギー 220kJ/mol の50%であった。

注) 熱分解反応の活性化エネルギー測定は多くの研究者によって行われているが、多くは、熱重量変化から求めた活性化エネルギー (150~200kJ/mol) であり、脱塩化水素反応から直接求めた活性化エネルギーとは若干相違する。

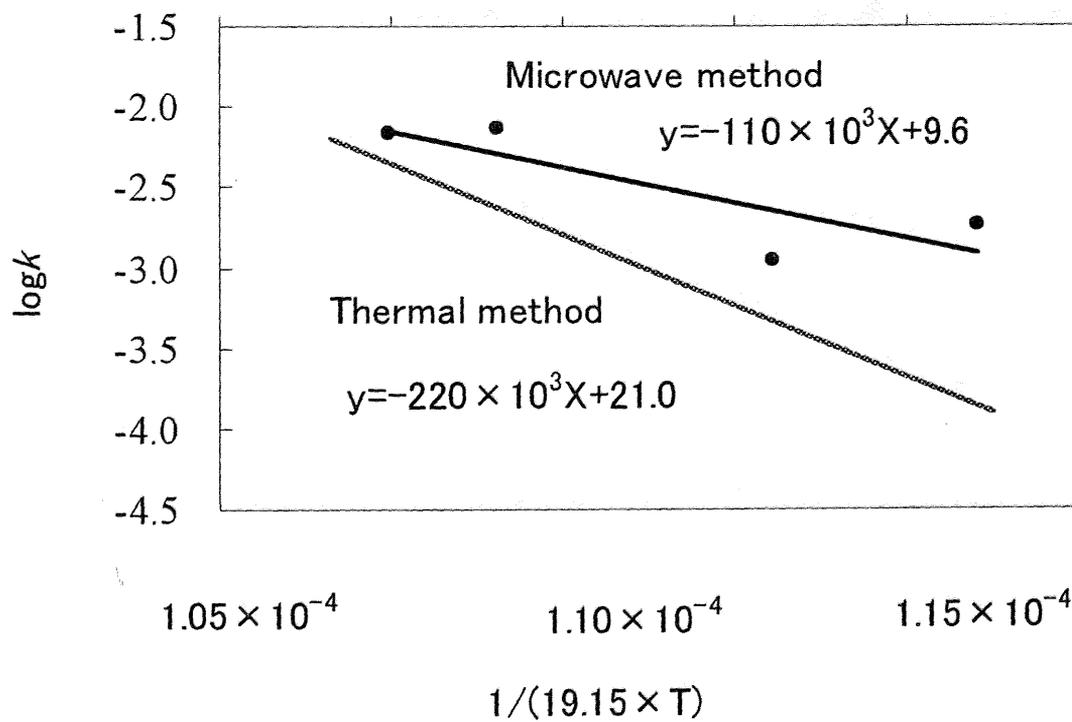


Fig. 4-6 Results of the Arrhenius Plot on PVC polymer dehydrochlorination reaction by microwave and thermal method

Fig. 4-6 に示す活性化エネルギー比較結果から、マイクロ波による脱塩化水素反応においてマイクロ波脱塩化水素反応は、エネルギー吸収による熱効果だけでなく、有機合成反応において報告されているマイクロ波の非熱効果が塩ビの脱塩化水素反応に影響していることが予想される。脱塩化水素反応における加熱以外のマイクロ波効果に関して次のように考察できる。すなわち、塩ビ分子の C-Cl 結合は極性を示し、この部分でマイクロ波電力を吸収する。HC⁺-Cl⁻結合にマイクロ波が作用すると、急激なマイクロ波電界の極性転換により、塩ビ分子の C⁺-Cl⁻結合部は C-C 結合軸を中心に回転、振動等の揺らぎ現象を呈し発熱する。塩ビの温度上昇に伴う塩素ラディカル Cl[·]の発生が、極性の激しい転換により助長される結果、脱塩化水素反応の活性化エネルギーが低下することに繋がると考えられる。D. A. Lewis⁸⁾らの研究によると、通常加熱とマイクロ波照射によるイミド化反応の活性化エネルギー比較結果でも、マイクロ波法の活性化エネルギーは 57 kJ/mol に対し加熱法では 105 kJ/mol であることを明らかにした。この結果から、マイクロ波を用いたイミド化反応においてマイクロ波の非熱効果が存在することを示した。マイクロ波の非熱効果に関して、マイクロ波による加熱は、Body Heating¹⁰⁾と言われる物体自体がマイクロ波を吸収して、内部から発熱するため、通常の加熱が外部から熱を受け温度が上昇するのに対し、局部的に高温度になる事が予想され、反応速度が高くなるとする研究結果も報告されている¹¹⁾。本実験においても、Body Heating の効果による可能性は考えられるが、例えば Body Heating 効果が 50°C であると仮定しても、活性化エネルギーは計算上、135 kJ/mol となり、熱分解法の活性化エネルギー値に比べ依然として低い値である。従って、マイクロ波による脱塩化水素は、加熱効果のみならず、非熱効果も脱塩化水素反応に寄与しているものと考えられる。

4.4 結論

塩ビポリマーの脱塩化水素反応において、加熱による脱塩化水素反応とマイクロ波照射による脱塩化水素反応の活性化エネルギーを比較した。特に、マイクロ波法は、固体反応であるため、温度一定制御が困難であったが、多くの測定結果から適正に制御されたデータを選択して、各温度における反応速度定数を求めた。加熱による脱塩化水素反応の活性化エネルギーは、220°Cから 270°Cの比較的低温域において 220 kJ/mol である事を明らかにした。一方、マイクロ波照射による脱塩化水素反応の活性化エネルギーは、110 kJ/mol となり、熱分解法の 50%程度の低い値を示した。このことは、有機合成反応で観察されているマイクロ波の非加熱効果が塩ビの脱塩化水素反応においても存在するものと考えられる。

参考文献

- 1) Saburo Moriwaki, Motoi Machida, Hideki Tatsumoto, Masami Kuga, Toshio Ogura, A study on thermal runaway of poly(vinyl chloride) by microwave irradiation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76 (2006) 238-242
- 2) Man Park, Sridhar Komarneni, Rustum Roy, Microwave hydrothermal decomposition of chlorinated organic compounds, *Materials Letters*, 43, (2000) 259-263
- 3) Chunxiang Kuang, Hisanori Senboku and Masato Tokuda, Convenient and stereoselective synthesis of (Z)-1-bromo-1-alkenes by microwave induced reaction, *Tetrahedron Letters*, Vol. 42, Issue 23, 4, (2001) 3893-3896
- 4) František Adámek and Milan Hájek, Microwave assisted Catalytic Addition of Halocompounds to Alkyls, *Tetrahedron Letters*, Vol. 33, No. 15 (1992) 2035-2042
- 5) T. J. Appleton, R. I. Collier, S. W. Kingman, I. S. Lowndes, A. G. Read, Microwave technology for energy-efficient processing of waste, *Applied Energy*, 81 (2005) 85-113
- 6) André Loupy, Laurence Perreux, Marin Iagré, Karine Burle and Michel Moneuse, Reactivity and selectivity under microwaves in Organic Chemistry. Reaction with medium effects and reaction mechanisms, *Pure Applied Chemistry*, Vol. 73, No. 1 (2001) 161-166
- 7) Laurence Perreux and André Loupy, A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic considerations, *Tetrahedron* 57 (2001) 9199-9223
- 8) D. A. Lewis, J. D. Summers, T. C. Ward, and J. E. MCGATH, Accelerated Imidization Reactions Using Microwave radiation, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 30 (1992) 1647-1653

- 9) Saburo Moriwaki, Motoi Machida, Hideki Tatsumoto, Masami Kuga, Toshio Ogura,
A study on thermal runaway of poly(vinyl chloride) by microwave irradiation,
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 76 (2006) 238-242
- 10) T. J. Appleton, R. I. Colder, S. W. Kingman, I. S. Lowndes, A. G. Read, Microwave
technology for energy-efficient processing of waste, Applied Energy 81 (2005)
85-113
- 11) D. Stuerger, K. Gonon, M. Lallemand, Microwave heating as a new way to induce
selectivity between competitive reactions. Application to isomeric ratio
control in sulfonation of naphthalene, Tetrahedron Vol. 49, No. 28 (1998)
6229-6234

第5章 塩ビ添加物のマイクロ波吸収および塩ビ樹脂廃棄物の脱塩化水素に関する研究

5.1 緒言

塩ビ樹脂はポリマー、可塑剤、安定剤、充填材をはじめ数多くの添加剤から構成されている。これらの添加剤の種類、添加量の調整により柔軟性や耐候性、機械的強度、耐薬品性など種々の特性をもつ素材設計が可能となる。塩ビは用途が広い材料であると共に、安価で製造にかかわるエネルギーが最も低い樹脂種¹⁾である。近年、特に塩ビの持つ高い断熱特性を生かして、住宅用外壁材、窓枠材等に用途が広がり注目されている。一方、塩ビの最大の弱点は、廃棄処理の困難さにある。一般のプラスチック廃棄物は、前処理無しにサーマルリサイクルが行われているのに対し、塩ビは燃焼すると塩化水素ガスを放出し、分解残渣はポリエチレンからさらに高温では、縮合多環芳香族化合物を形成する事が知られている^{2,3)}。燃焼によって生成した塩化水素ガスは、焼却装置の腐食を助長し^{4,5)}、あるいは、油化した時、分解油中に有機塩素化合物を形成する⁶⁻⁹⁾ため、脱塩化水素処理を行っていない塩ビ廃棄物から得た生成油の用途は閉ざされている。本研究は、塩ビ廃棄物にマイクロ波を照射して脱塩化水素処理を行い、それらのサーマルリサイクルあるいはケミカルリサイクルを可能ならしめる廃棄物事前処理に関する研究の一端として、塩ビ樹脂添加剤として多量に用いられている可塑剤および安定剤のマイクロ波吸収特性を明らかにし、さらに、充填材として使用されている炭酸カルシウムのマイクロ波吸収および脱塩化水素反応に対する影響を把握する事を目的とした。また、代表的な塩ビ廃棄物に対してマイクロ波を照射し、得られた脱塩化水素に関する研究結果を合わせて示す。

5.2 実験方法および装置

5.2.1 供試試料

- ① 塩ビ添加剤のマイクロ波吸収及び脱塩化水素への影響研究のための試料は次の通りである。

塩ビポリマー： 新第一塩ビ（株） ZEST1000Z

可塑剤： 関東化学（株）フタル酸ジ-2エチルヘキシル（DOP）

フタル酸ジイソノニル（DINP）

安定剤： 関東化学（株）ステアリン酸鉛

充填材： 関東化学（株）炭酸カルシウム

塩ビ樹脂板 三菱樹脂 ヒシプレート FEEL

塩ビ壁紙 A社製 A材, B材およびC材

- ② 塩ビ樹脂廃棄物の脱塩化水素実験に用いた各樹脂廃棄物についてTable5-1に示す。

Table 5-1 Details of wasted PVC samples

	PVC polymer contents	Plasticizer	Filler	Others
Wall paper A	31 (%)	DINP (17%)	CaCO ₃ ·TiO ₂ (27%)	Paper
Wall paper B	29.7 (%)	DOP (16%)	CaCO ₃ (26.1%)	Paper
Wall paper C	30.9 (%)	DOP (16.7%)	CaCO ₃ (27.2%)	Paper
Floor material	16.3 (%)	DOP (4.4%)	80.6%	Stabilizer and others
Agricultural waste	ca 50 (%)			Plasticizer, stabilizer
PP, PE, PS pellet (wasted)				
Vinyl acetate Co-polymer	90 (%)			

5.2.2 実験装置

マイクロ波照射は、Fig. 3-1 に示した装置を用いて行った。但し、使用したアプリケーションは試料照射部のマイクロ波電界を高めるために、アプリケーション内でマイクロ波が反射を繰り返す共振構造とした。

5.2.3 脱塩化水素率の評価

マイクロ波照射による塩ビの脱塩化水素の評価は、充填材が発生した塩化水素ガスを吸収するため、充填材の有無によって次のように区分した。

$$\text{充填材なしの場合： 脱塩化水素率} = \frac{[A]}{\text{塩ビポリマー中の塩化水素量}} \quad 5-(1)$$

$$\text{充填材を含む場合： 脱塩化水素率} = \frac{[A]+[B]}{\text{塩ビポリマー中の塩化水素量}} \quad 5-(2)$$

$$\text{未定量塩化水素率} = 1 - \frac{[A]+[B]+[C]}{\text{塩ビポリマー中の塩化水素量}} \quad 5-(3)$$

[A]: マイクロ波照射中に発生した塩化水素量

[B]: マイクロ波照射残渣を純水で抽出して得た塩化水素量（塩化カルシウム捕捉 HCl）

[C]: 水抽出残渣を更に熱分解して得られた塩化水素量

ただし、充填材を使用しない場合、マイクロ波照射残渣中に水抽出可能な塩素（塩化水素として定量）が残留していない事を確認した。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 マイクロ波電力吸収に及ぼす可塑剤の影響

フィルム材など柔軟性を要求される塩ビ材には、多量の可塑剤が添加されている。これらの可塑剤は極性物質であるためマイクロ波電力吸収が期待できる。しかし今まで、塩ビ樹脂中の可塑剤の抽出にマイクロ波を活用した報告¹⁰⁾は見られるが、可塑剤の誘電損失に関する報告は見られていない。そこで、マイクロ波吸収に関する可塑剤の影響について調査を行った。最も使用量が多い DOP および DINP の 2 種類の可塑剤に対し、各温度における誘電損失を調べ、可塑剤添加量が少ない塩ビプレートの誘

電損失測定結果とともに Fig. 5-1 に示している。DOP および DINP はともに、塩ビ樹脂に比べて誘電損失は著しく高く、しかも、低温度域でも高いことが明らかになった。塩ビは、低温度域では誘電損失が低いため、この温度域におけるマイクロ波吸収が低く、照射開始時はマイクロ波電力吸収が緩慢である。塩ビポリマーに低温度域で高い誘電損失の特性を有する可塑剤を添加する事により、照射初期でのマイクロ波吸収を向上させ、迅速な温度上昇が期待できる。すなわち、可塑剤は、マイクロ波吸収に関して、マイクロ波吸収助剂的な働きがあると考えられる。

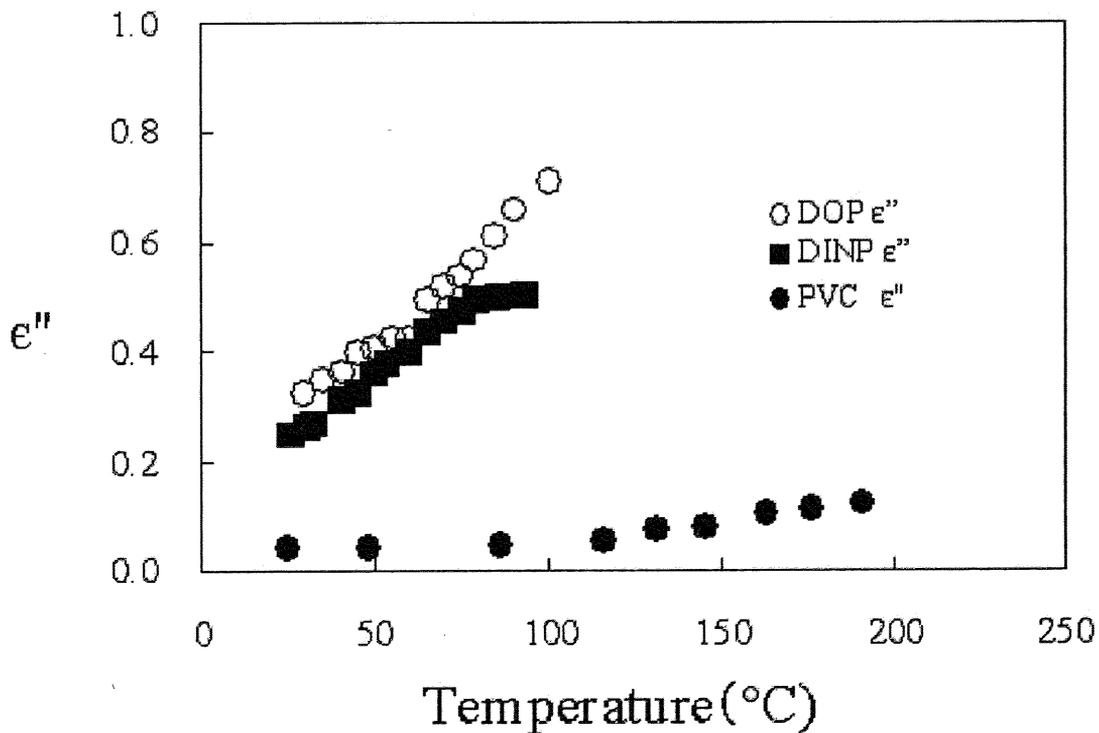


Fig. 5-1 Experimental results of dielectric loss factor on plasticizers

Fig. 5-2 に可塑剤 (DOP) 35%を含む塩ビポリマー, 塩ビポリマー単独および可塑剤 17%, 塩ビポリマー31%を含む塩ビ製壁紙 (C) に 90~100W のマイクロ波を照射した時の温度推移を示す。

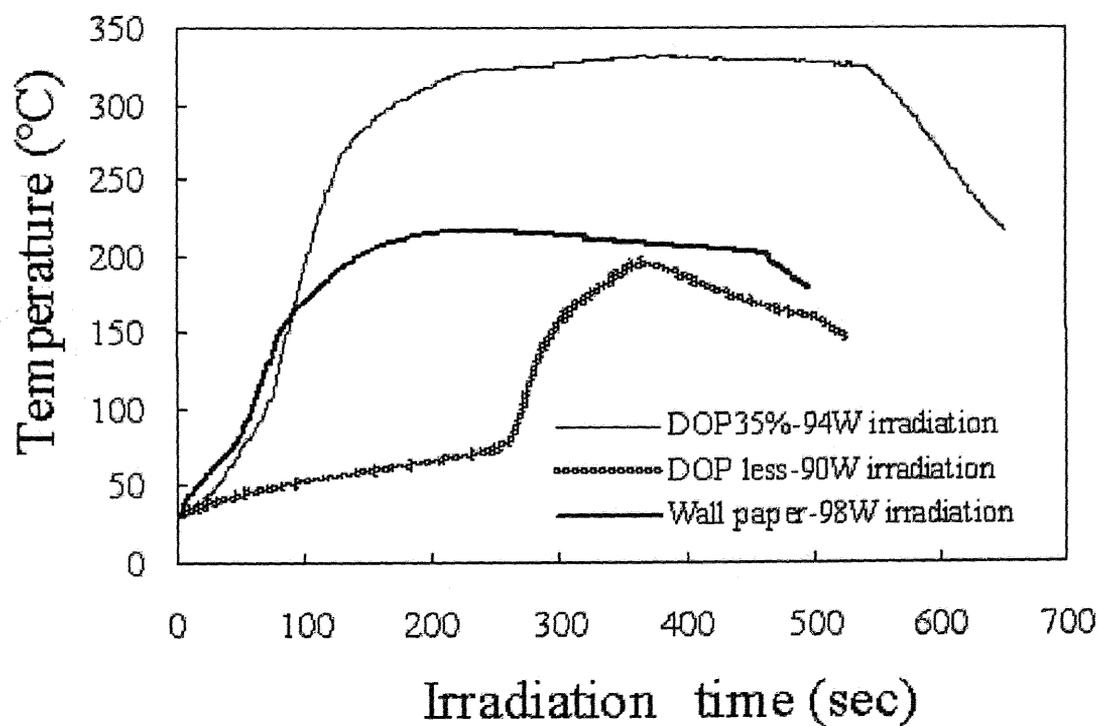
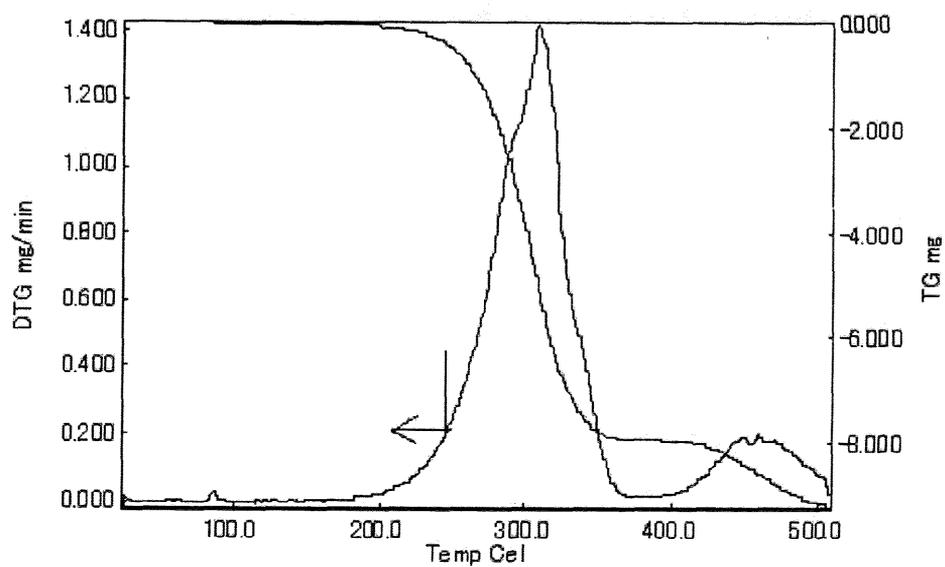
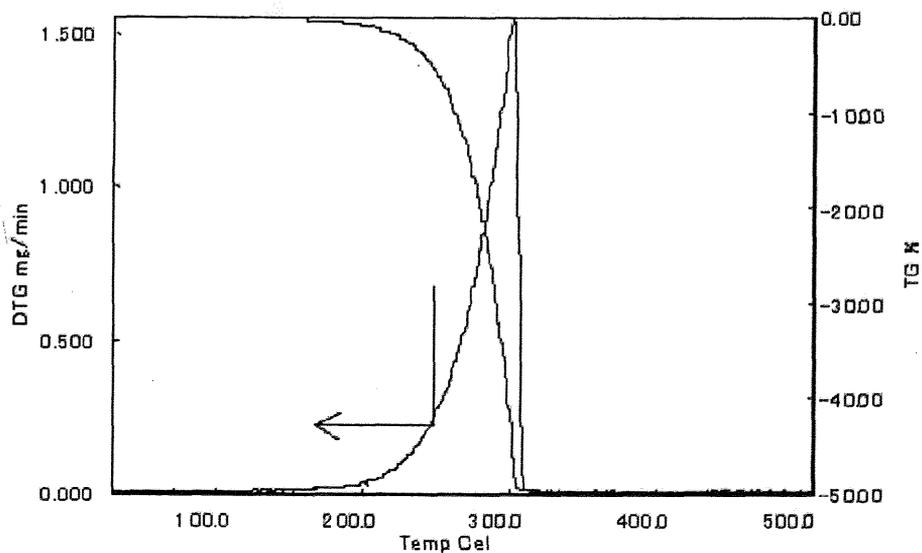


Fig. 5-2 Temperature transition on PVC polymer, DOP/PVC mixers and wall paper (C) at 90 to 100W microwave irradiation

DOP を含まない場合、マイクロ波照射開始により温度は緩慢に上昇し、約 280 秒後に TR が観察された。一方、DOP 35% を含む塩ビポリマーは、マイクロ波照射開始と共に温度が急激に上昇し、明確な TRT は観察できないほど照射初期から急激な温度上昇が観察された。またこの時、温度は急上昇した後、180 秒経過後最高温度に到達し、その後、ポリマー単体に比べて緩慢な温度降下を示した。塩ビ壁紙材の温度変化は、マイクロ波照射初期では DOP 35% を含む塩ビポリマーと同様の挙動を示したが、最高到達温度は低い値であった。この原因は、マイクロ波照射初期におけるマイクロ波吸収は、可塑剤に支配され結果急上昇するが、塩ビ配合率が低いため、熱源となる塩ビポリマーのマイクロ波吸収による温度寄与が少ないことから、最高到達温度が低くなっているものと考えられる。Fig. 5-2 に示すマイクロ波照射中の温度プロフィールから明らかなように、DOP を多量に含む実験材では、最高温度に到達した後、温度は緩慢に降下するが、塩ビポリマー単独の場合には最高温度到達後の温度降下が速い事が示されている。DOP を含むポリマーでは、マイクロ波照射を停止すると、急激に温度が降下する事から、最高温度到達後も試料の放熱量に相当するマイクロ波を吸収していることが明らかにされた。ポリマーの脱塩化水素後の反応容器外壁に、極僅かに未反応塩ビの残留が見られ、DOP を含む試料では、油状の物質が反応管壁に観察された。この油状物質は、気化後凝縮した DOP と考えられる。Fig. 5-3-A に塩ビポリマーに等量の DOP を添加した試料および Fig. 5-3-B に炭酸カルシウム（熱重量変化が低温度域では示さない）に等量の DOP を添加して熱重量変化を測定した結果を示す。



(A)



(B)

Fig. 5-3 Results of thermogravimetric analysis on PVC polymer/
DOP mixture (A) and DOP/ calcium carbonate mixture (B)
(heating rate: $5\text{C}^{\circ}/\text{min}$)

Fig. 5-3 から明らかなように、200°Cを越えると DOP は気化を開始し、300°Cで全てが気化することが明らかにされた。(DOP の沸点: 386°C) したがって、(A)に示されるように DOP を含む塩ビポリマーは、脱塩化水素温度範囲内で塩化水素の遊離と同時に DOP の気化が進行していることが明らかである。気化した DOP は冷却されて再度凝縮し、一部が反応管壁に凝縮する。これがマイクロ波を吸収し、最高温度到達後も緩慢な温度降下を呈する原因であると考えられる。

上記の結果から、DOP を多量に含む塩ビ製品のマイクロ波による脱塩化水素は、低ポリマー含有率の塩ビ樹脂製品でも、マイクロ波を有効に吸収して発熱する作用がある事が明らかにされ、さらに、特にエネルギー効率の面から、DOP を含む塩ビに対し、マイクロ波脱塩化水素技術は有効であると期待できる。

5.3.2 塩ビ安定剤のマイクロ波吸収

塩ビは、加工時に熱を加えられるが、この時、塩化水素を放出するため品質劣化が起きる。そこで加工時の塩化水素放出を防止するため、安定剤が添加されている¹¹⁾。安定剤として一般には、Pb系(ステアリン酸鉛)、Sn系(ジアルキル錫化合物)、Ba-Zn系、Ca-Zn系(ステアリン酸等の金属石鹼)等が用途に応じて添加されているが、これらの安定剤のマイクロ波吸収特性は明らかにされていない。そこで、安定剤として最も使用量が多いステアリン酸鉛に対するマイクロ波吸収特性を調べた。炭酸カルシウム(本実験温度範囲内ではマイクロ波を吸収しない)にステアリン酸鉛を等量添加してマイクロ波照射を行い、温度変化を測定した。その結果をFig. 5-4に示す。マイクロ波出力117Wでは、温度上昇が観察されず、495W照射では、55.7°CでTRが開始した。このことから、ステアリン酸鉛のマイクロ波吸収は塩ビポリマーと同等あるいは、それ以下の誘電損失であると推定され、低温度域でマイクロ波吸収補助材としての作用は期待できないが、TRTが低い事から予熱などの処理により低温度域のマイクロ波吸収対策が行われた時、マイクロ波吸収に寄与すると考えられる。

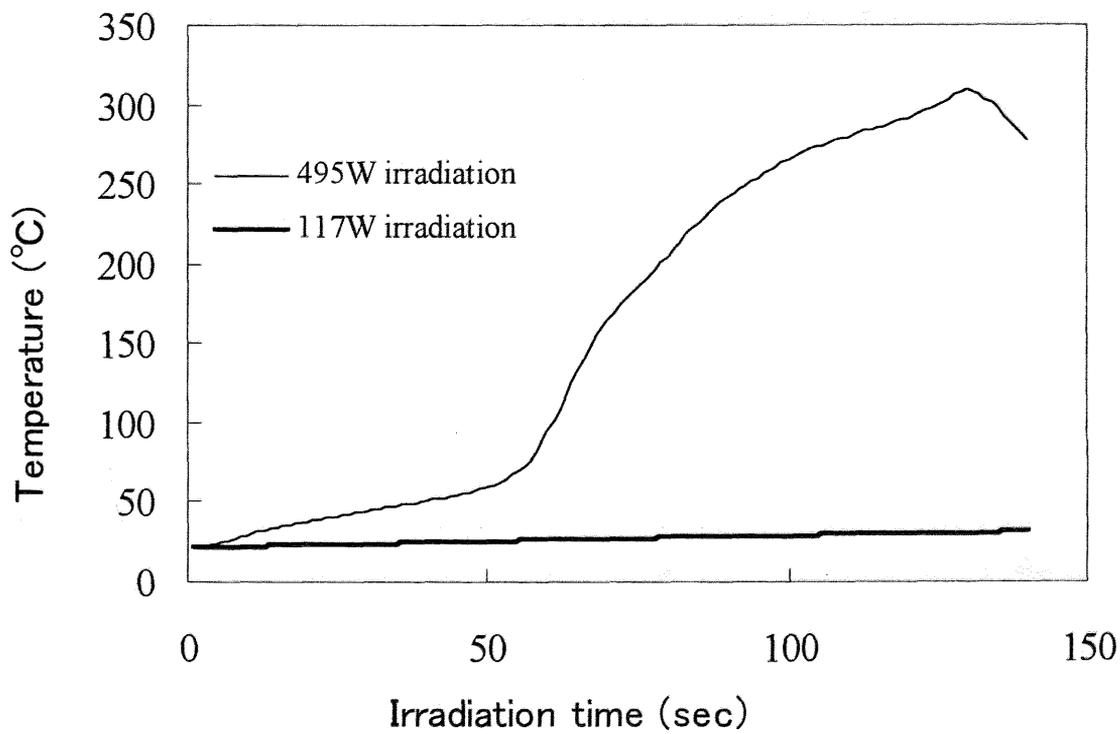
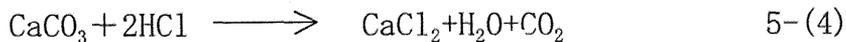


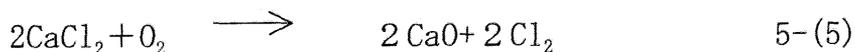
Fig. 5-4 Time course of temperature on stabilizer and PVC polymer mixture (Stearic lead 50%)

5.3.3 塩ビ充填材としての炭酸カルシウムの影響

塩ビプラスチックの製造において、充填材として炭酸カルシウムを使用しているものが多い。炭酸カルシウムは本実験温度範囲では熱分解を起こさなく、また、マイクロ波電力を吸収しないことが事前の調査により確認されている。したがって、炭酸カルシウム添加により、ポリマーのマイクロ波電力吸収により生じる熱が充填材に吸収されるため、ポリマーの温度上昇が妨げられることが考えられる。一方、炭酸カルシウムは、塩ビの脱塩化水素反応によって生成した塩化水素ガスと反応して、塩化カルシウムを生成する¹²⁾。



生成した塩化カルシウムは、NaCl などと同様に安定した化合物である。塩化カルシウムは高温度で焼却した時、金属触媒の存在下で 5-(5) 式の反応により、有毒な塩素ガスを生成し、ダイオキシンなどの環境汚染物質を生成させる¹³⁾。



したがって、塩ビの脱塩化水素において生成する塩化水素は、ガスとして回収する事が望ましいが、5-(4)式で示される反応が早いため、炭酸カルシウムを充填材に用いた塩ビ樹脂にマイクロ波を照射した時、残渣中に多量の塩化カルシウムが生成している。炭酸カルシウムによる塩化水素ガス吸収に関する影響を明らかにするため、塩ビポリマー試料に炭酸カルシウムを添加して、マイクロ波照射を行い、脱塩化水素率を調べた。CaCO₃ /PVC を 1/1 とした混合試料にマイクロ波照射を行い、脱塩化水素率を調べた結果を Fig. 5-5 に示す。

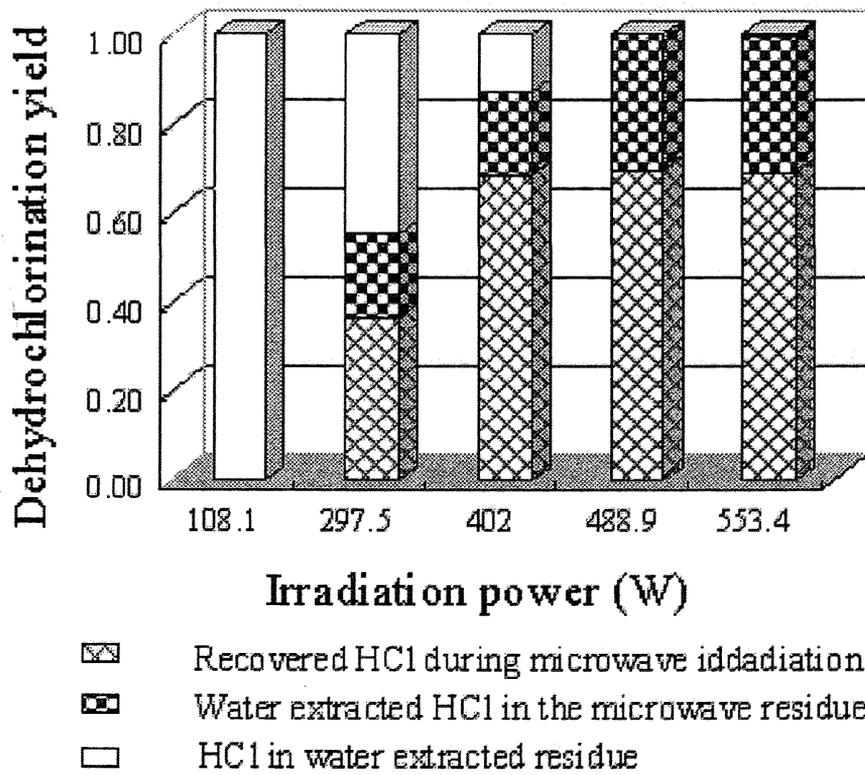


Fig. 5-5 Dehydrochlorination yield on PVC polymer mixed with calcium carbonate by microwave irradiation method

全脱塩化水素率（ガス状塩化水素捕捉率と塩化カルシウム捕捉塩化水素率の合計値）はマイクロ波照射電力に依存し、マイクロ波照射電力が低いと脱塩化水素率も低いことが明らかとなった。この結果、炭酸カルシウムのようなマイクロ波を吸収しない充填材が多量に含まれる場合、塩ビがマイクロ波を吸収して生じる熱をこれらの充填材が吸収する結果、TR発生が阻害され、また、脱塩化水素のためのエネルギーが不足し、その結果脱塩化水素率が低い値を示したと考えられる。Fig. 5-6に、塩ビポリマーと炭酸カルシウムの混合試料にマイクロ波を照射した時の熱伝導を模式的に示している。マイクロ波照射により、塩ビはマイクロ波電力を吸収して発熱するが、塩ビを取り巻く炭酸カルシウムはマイクロ波電力を吸収しないため自身は発熱を起こさず、塩ビから熱を吸収して温度が上昇する。その結果、5-(6)式で示されるように、塩ビポリマーに対する充填材比率 (W_2/W_1) が高い材料では、マイクロ波電力吸収によって発生した熱を充填材に奪われるため混合試料の温度上昇が阻害される。

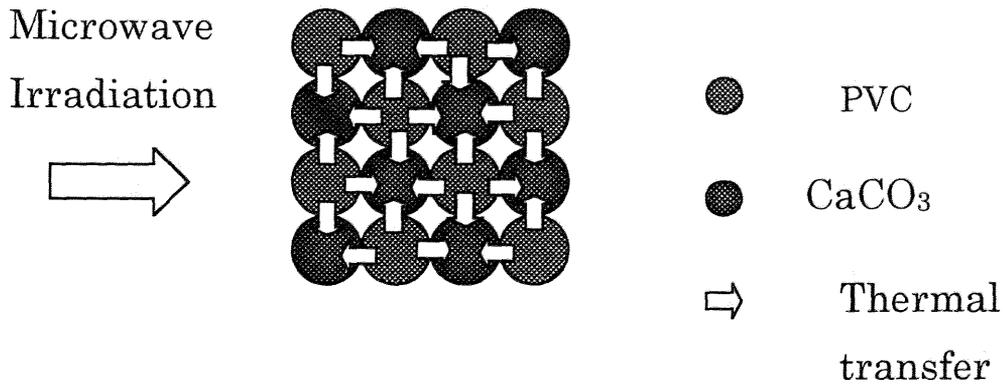


Fig. 5-6 Model of heat transfer

塩ビ重量: $W1$

炭酸カルシウム重量: $W2$

塩ビ比熱: C_{pvc} (1.3kJ/kg·K)

炭酸カルシウム比熱: C_{caco_3} (0.6kJ/kg·K)

マイクロ波吸収電力 = $0.55 f E^2 \epsilon'' \times 10^{-12}$

塩ビ比重: g_{pvc}

$$\text{温度上昇 } \Delta T = \frac{0.55 f E^2 \epsilon'' \times \frac{W1}{g_{pvc}} \times 10^{-12}}{W1 \times C_{pvc} + W2 \times C_{caco_3}} = \frac{0.55 f E^2 \epsilon'' \times 10^{-12}}{(C_{pvc} + C_{caco_3} \frac{W2}{W1}) g_{pvc}} \quad 5-(6)$$

(但し, ϵ'' は一定とする)

5-(6)式で示されるように、塩ビポリマーに対する炭酸カルシウム比率の増加により温度上昇が阻害されることになる。同様にして、マイクロ波電力を吸収しない充填材の混合比率が高い塩ビ製品では、マイクロ波照射による温度上昇が妨げられ脱塩化水素の低下が予測できる。したがって、これらの廃棄物の脱塩化水素に対してマイクロ波電界強度をさらに高くすることが必要となる。

マイクロ波脱塩化水素の優位性を明らかにするため、炭酸カルシウムを含む塩ビポリマーの熱分解脱塩化水素の比較を行った。

Fig. 5-7に熱分解による脱塩化水素結果を示す。400℃から650℃まで35分間の熱分解を行い、発生した塩化水素ガスをガス捕捉 HCl と塩化カルシウム捕捉 HCl を区分して求めた。塩化水素ガスとして捕捉された HCl 率は、65%から77%と低く、塩化カルシウム捕捉 HCl 率は、18%から26%であり合計の塩化水素捕捉率は95%程度であった。この結果から、炭酸カルシウムを含む塩ビの脱塩化水素を行ったとき、マイクロ波脱塩化水素法、熱分解法を問わず5-(4)式で示す中和反応によって発生した HCl ガスの相当部分は水に可溶性な塩化カルシウムとなる事が明らかになり、塩化水素ガス捕捉率に及ぼすマイクロ波照射の優位性が明らかにされなかった。また、熱分解では、分解温度が600℃を越えると、塩化水素ガス回収率が低下する事が示された。

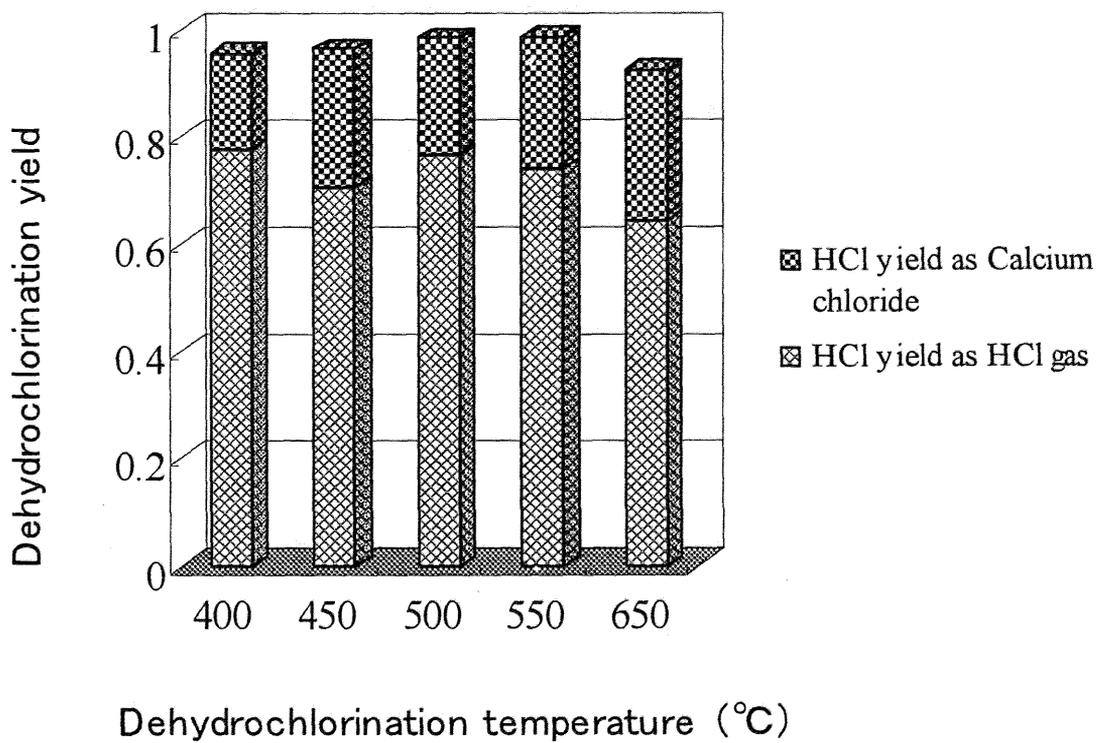
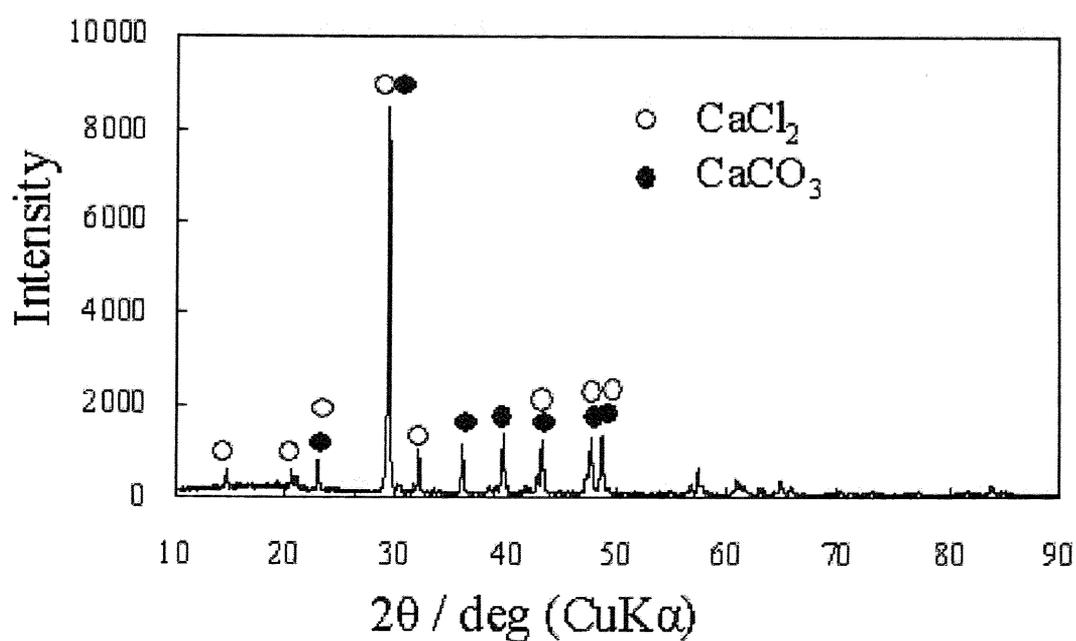
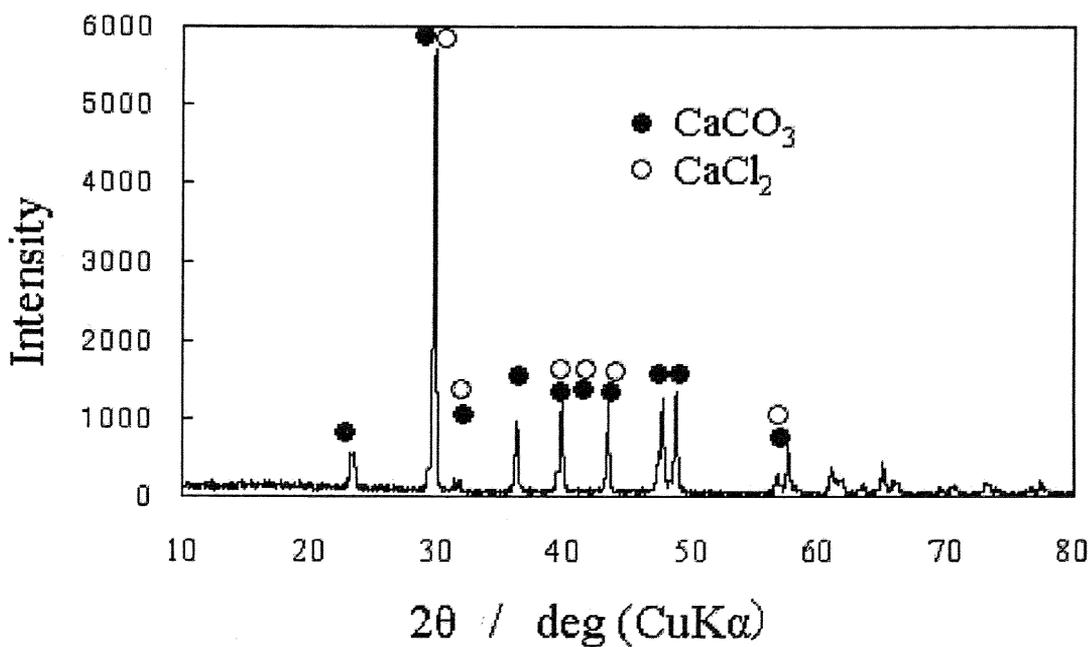


Fig. 5-7 Result of dehydrochlorination yield on PVC polymer and CaCO₃ mixture (1:1) by thermal decomposition (heating time: 35 min in N₂ gas)

マイクロ波照射による脱塩化水素反応において 5-(4) 式で示す塩化カルシウム生成反応が起きていることを検証するため、マイクロ波照射残渣と、同残渣に純水を加え、塩化カルシウムを抽出した残渣に対して、XRD 解析を行った。その結果を Fig. 5-8 に示す。炭酸カルシウムと塩化カルシウムの XRD 結果は極めて類似した様相を示すため、これらの純物質の XRD 結果と脱塩化水素残渣を比較した結果、マイクロ波照射残渣中に、塩化カルシウムが含有されている事および、水抽出残渣から、 2θ の値が塩化カルシウム特有の $10\sim 20$ 近傍にピークが検出されない事から、5-(4) に示す中和反応がマイクロ波照射中に起きている事が明らかにされた。また、生成した塩化カルシウムが、水抽出により除去出来ることが明らかになった。



(A)



(B)

Fig. 5-8 XRD patterns on microwave irradiation residue

(A) PVC polymer mixed with equal amounts of CaCO_3

(B) water extracted residue after microwave irradiation

したがって、塩ビの脱塩化水素において、充填材と塩化水素の反応により生成する塩化物がマイクロ波照射残渣中に残存する事になる。マイクロ波照射残渣をサーマルリサイクルした時、これらの塩化物がどう影響するかに関して今後の研究が必要である。

5.3.4 塩ビ廃棄物の脱塩化水素結果

マイクロ波による塩ビポリマーの脱塩化水素は、ポリマー単体、可塑剤・安定剤の混合試料は勿論、炭酸カルシウムと混合した場合でも、ガス状 HCl 捕捉と塩化カルシウム捕捉 HCl の合計脱塩化水素率は 95% を超える高い脱塩化水素率を示した。そこで、市場に流通している代表的な塩ビ樹脂廃棄物として、可塑剤使用量が比較的多く廃棄物処理が困難な壁紙材、塩ビポリマー配合率が 17% と低く 80% が充填材からなる塩ビ床材（クッションフロー材）、ポリマーを約 50% 含む農業用ビニル再生ペレット材、同ペレットと各種プラスチック廃棄物再生ペレットの混合試料に対するマイクロ波照射による脱塩化水素率の調査を行いさらに、塩ビと酢酸ビニル Co-polymer 材のマイクロ波照射脱塩化水素を行った。

①塩ビ製壁紙材の脱塩化水素結果

塩ビ製壁紙は、デザイン性、施工性、耐久性などに優れており、国内生産量は年間約 7 億 m²、重量約 20 万トンを使用しているが¹⁴⁾、寿命に到達する前に廃棄されている例が多く、住宅リフォーム市場の活性化により今後ますます廃棄物が増える事が予想される。塩ビ製壁紙は可塑剤含有率が高く（16～17%）マイクロ波照射により可塑材がマイクロ波を吸収して発熱を起こすため、Fig. 5-2 に示しているように、照射初期から急激な温度上昇が観察されている。また充填材は 30% 程度含まれるが、裏材に紙が 20% 使われているため製品の約 50% は実質的に充填材と考えられ、充填材使用率が高い材料といえる。塩ビ壁紙材はポリマー配合率が比較的低いにもかかわらず、マイクロ波照射の初期段階から急激な温度上昇が起る。

マイクロ波照射による塩ビ壁紙材種別の脱塩化水素結果を、Table. 5-2 に示す。マイクロ波照射中に捕捉したガス状 HCl は、A 材では 57%、C 材では 40% であり大きな開きが確認された。また、マイクロ波照射残渣を水抽出した時に捕捉される塩化水素（塩化カルシウムとして捕捉される塩化水素）は A, C 材とも 31% であった。

Table 5-2 Result of dehydrochlorination yield on PVC wall paper A and C by microwave irradiation (490 W, 3min)

	HCl yield recovered in dehydrochlorination gas	HCl yield (A)	HCl yield (B)	Balance of HCl (C)
Wall paper A	0.5697	0.3113	0.0317	0.0873
Wall paper C	0.3992	0.3137	0.0522	0.2349

(A) Recovered in water extraction

(B) HCl gas in water extraction residue (calcined at 800°C in air)

(C) Including volatilized organic chlorides, metal chlorides and others

壁紙には充填材として約 27% の炭酸カルシウムが配合されており、脱塩化水素反応により生成する塩化水素と反応して塩化カルシウムを生成するが¹⁴⁾、塩化カルシウムとして捕捉される HCl 量は照射される材料に拘らず大きな変動は見られなかった。また、マイクロ波照射残渣を水抽出した後、400°C で当該残渣を熱分解しマイクロ波脱塩化水素における未反応塩化水素を求めた結果、ほとんど検出できなかった。同残渣を 800°C で大気中燃焼した場合、その排ガス中の塩化水素量は (B) に示しているように、数% であり、特に A 材では安定して低い値を示した。この結果、マイクロ波照射残渣のサーマルリサイクルにおいて、残渣を高温焼却した場合、ポリエン中に捕捉された

塩素が 800°C の燃焼により塩化水素を生成させていることが明らかにされた。また、この時生成する塩化水素は、特に A 材では低いことが明らかにされ、A 材の脱塩化水素残渣はサーマルリサイクル原料として活用できるものと期待できる。

また、マイクロ波照射残渣を 400°C に加熱した時、塩化水素の発生がなかったことから、400°C 熱分解では、残渣のポリエレン中に安定した形で塩素が捕捉されているものと考えられる。マイクロ波照射中に発生した塩化水素は、安定剤等の金属と反応して金属塩化物を形成することが考えられる。金属塩化物は一部、マイクロ波照射残渣の水抽出により抽出され分析されているが、A, C 材において安定剤使用量には大きな差がないことから、A および C 材の金属塩化物量に大きな差異はないものと考えられる。したがって、A 材と C 材のガス状塩化水素捕捉率の差は、脱塩化水素反応中に有機塩化物としてガスあるいはタール中に捕捉された塩素量の違いによって生じたものと考えられる。これらの差が材料配合の差によって起きていることが予想され、熱分解法でも同様に起きる事が考えられたため、次に熱分解法による壁紙材の脱塩化水素を行った。その結果を Fig. 5-9 に示しているが、壁紙 B および C 材は、マイクロ波照射結果と同様、熱分解法でもガス捕捉 HCl 率が低く、また、塩化カルシウムとして捕捉された HCl との合計脱塩化水素率も、70% 弱であった。したがって、熱分解法による脱塩化水素でも B, C 材では試料中に含まれる理論塩化水素の 30% 程度が明らかにされていない。これらの未確定塩化水素は、マイクロ波法と同様にクロロベンゼンなどの有機塩素、金属塩化物或いは安定した有機塩素化合物となっているものと考えられる。また、Fig. 5-10 に示しているように、熱分解温度を 600°C としても、未確定 HCl 率に大きな変化がなく逆に、やや増加することから、脱塩化水素によって生成する塩化水素が、揮発性の高い有機塩化物になり、脱塩化水素反応中に塩化水素ガスと共に系外に放出されているものと考えられる。

塩ビポリマーの熱分解における塩素バランスを調査した Shibai Ma 等¹⁵⁾によると、300°C, 180 min の熱分解により、塩素は、塩化水素ガス 0.94, タール等液体生成物中

に0.06, 残渣中0.005であったと報告している。これらの値と, ポリマーのマイクロ波分解結果と比較した時, 大きな差が見られない。したがって, 塩ビ壁紙材の脱塩化水素において, 可塑剤, 安定剤, 充填材としての炭酸カルシウム, 酸化チタンなどの添加剤が塩素収支に影響し, A材に加えた添加剤の一部が塩化水素ガス生成を促進していると考えられる。

A材と他のB, C材の主要な成分の相違は, Table5-1に示すように可塑剤種と充填材種であり, 可塑材の種類による脱塩化水素への影響およびTiO₂添加に及ぼす脱塩化水素の影響を熱分解法により調査した。

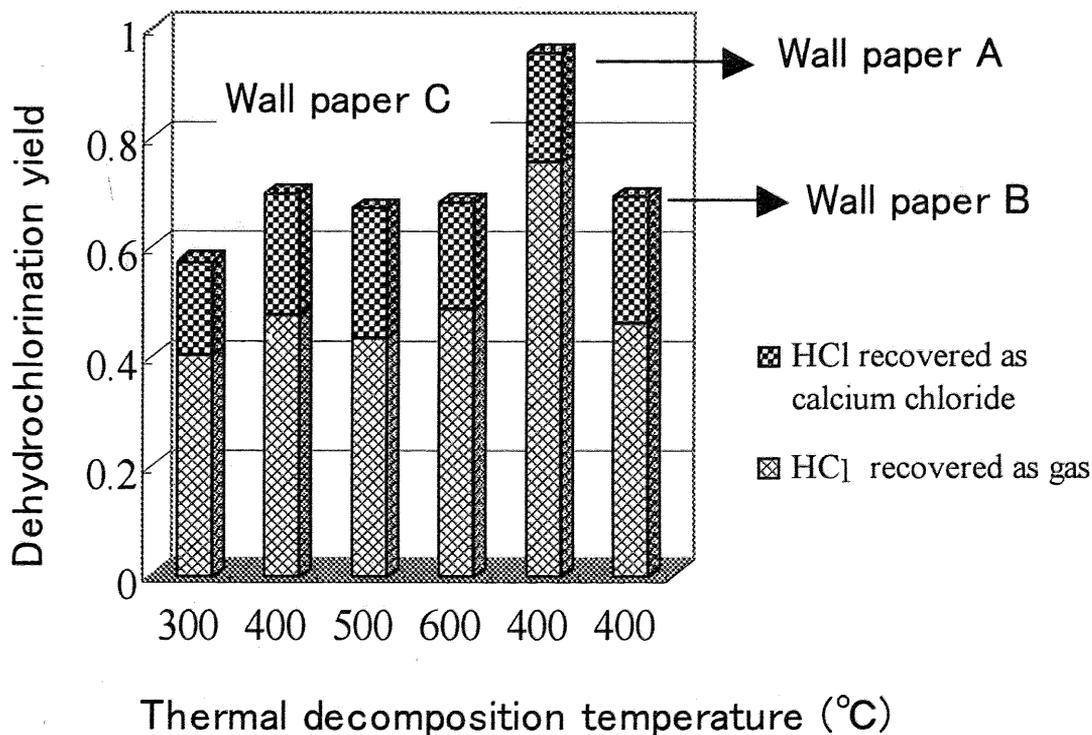


Fig. 5-9 Result of dehydrochlorination yield on wall papers by thermal decomposition

・可塑材種による脱塩化水素率への影響

塩ビポリマーに DOP および DINP の可塑剤をそれぞれ添加し、400°C炉中で 35 分間熱分解を行い、脱塩化水素率を調べ、その結果を Table5-3 に示す。

Table 5-3 Influence of plasticizer on dehydrochlorination yield

	Content of DINP	Dehydrochlorination yield (Yield of gaseous HCl)
DINP+PVC polymer	0.3597	0.9443
DINP+PVC polymer	0.3741	0.9210
	Content of DOP	Dehydrochlorination yield (Yield of gaseous HCl)
DOP+PVC polymer	0.3989	0.9557
DOP+PVC polymer	0.2290	0.9975

Table 5-3 から明らかなように、可塑材種による脱塩化水素率には大きな影響が認められなかった。

・TiO₂ 添加による脱塩化水素率への影響についての調査

A 材は充填材として TiO₂ が使用されている。TiO₂ は、1000°C から 1100°C で、炭素還元性雰囲気中において塩素ガスと反応し TiCl₄ が形成され、塩素ガスが捕捉されるが、本実験条件範囲では、チタン塩化物の形成は考え難い。そこで、TiO₂ が塩ビの脱塩化水素反応において触媒的な働きをする可能性を検証するため、塩ビポリマーに、一定量の炭酸カルシウムと TiO₂ を混合して、熱分解を行った。その結果を Fig. 5-10 に示す。

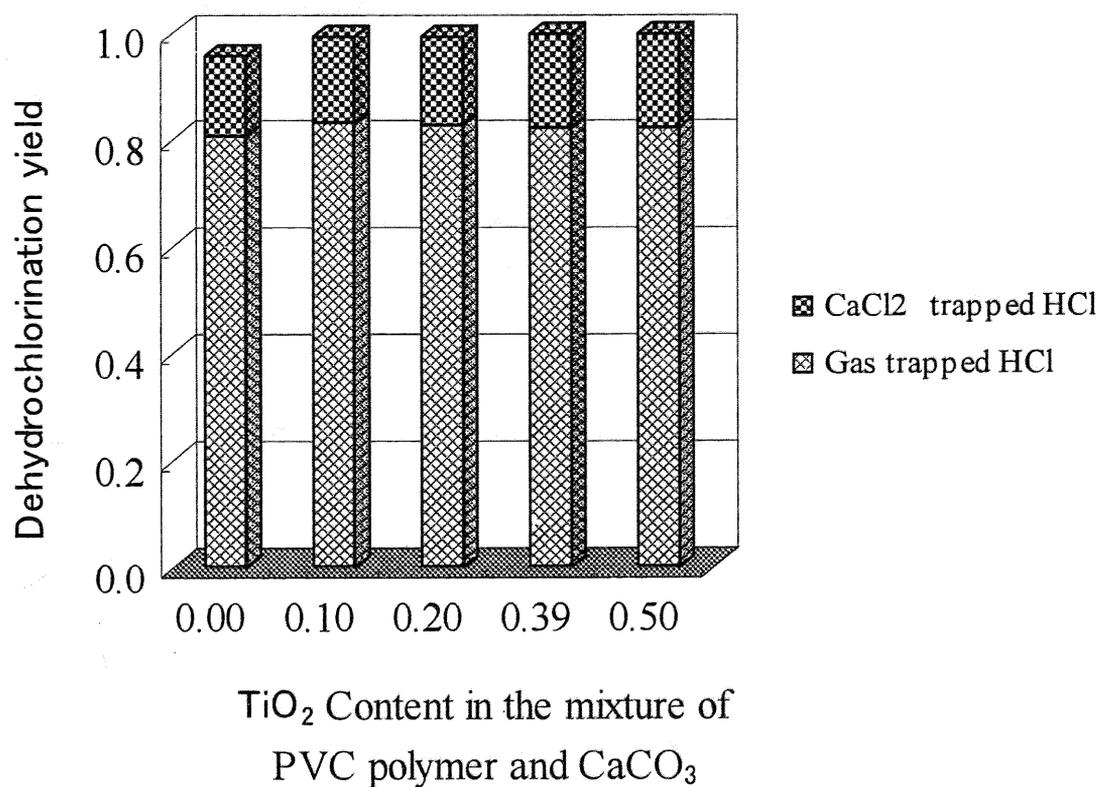


Fig. 5-10 Relation between TiO₂ content in the mixed sample and dehydrochlorination yield by thermal decomposition (400°C, 35min) sample : mixture of PVC polymer(0.5g) and CaCO₃(0.3g)

TiO₂添加塩ビポリマー材はガス状 HCl およびCaCO₃捕捉のHClの和が100%に近い高い捕捉率を示し、TiO₂添加無し材に比べ5%程度高い結果であった。

A材は、他の材料に比べて特に難燃性を高めた壁紙材として製造されており、B,C材とは異なる添加剤が使用されている。その結果、高い脱塩化水素率が得られたものと考えられ、これらの添加剤の脱塩化水素効果を明らかにしていくことが今後重要な課題である。

②塩ビ製床材の脱塩化水素

耐摩耗性、施工性、耐熱性、デザイン性等に優れたクッションフローア材として塩ビ製床材が使用されている。多くの塩ビ製品のうちで特に床材は、ポリマー含有率が最も低い材料の一種であり、建設廃材として排出されるため分別回収が困難で、床材廃棄物はリサイクルされず埋め立て処分されている。塩ビ製床材はTable5-1に示しているように、ポリマー配合率が16%、充填材が80%を占める材料である。

床材試料を2×3mm程度の小片に切断し、その1gを秤量してマイクロ波照射による脱塩化水素を行った。マイクロ波照射時に発生したHClガスおよび照射残渣を400℃に温度調整した管状炉中で熱分解してマイクロ波照射残渣中に残った未反応HCl量を定量した。また一部、マイクロ波照射残渣を純水で抽出し、抽出水中のHClを定量して、塩化カルシウム捕捉HClとして分析した。Fig.5-11にガス状HCl捕捉率と、マイクロ波残渣を水抽出した残渣中のHCl（マイクロ波未分解残渣相当）に及ぼすマイクロ波照射強度の関係を示す。

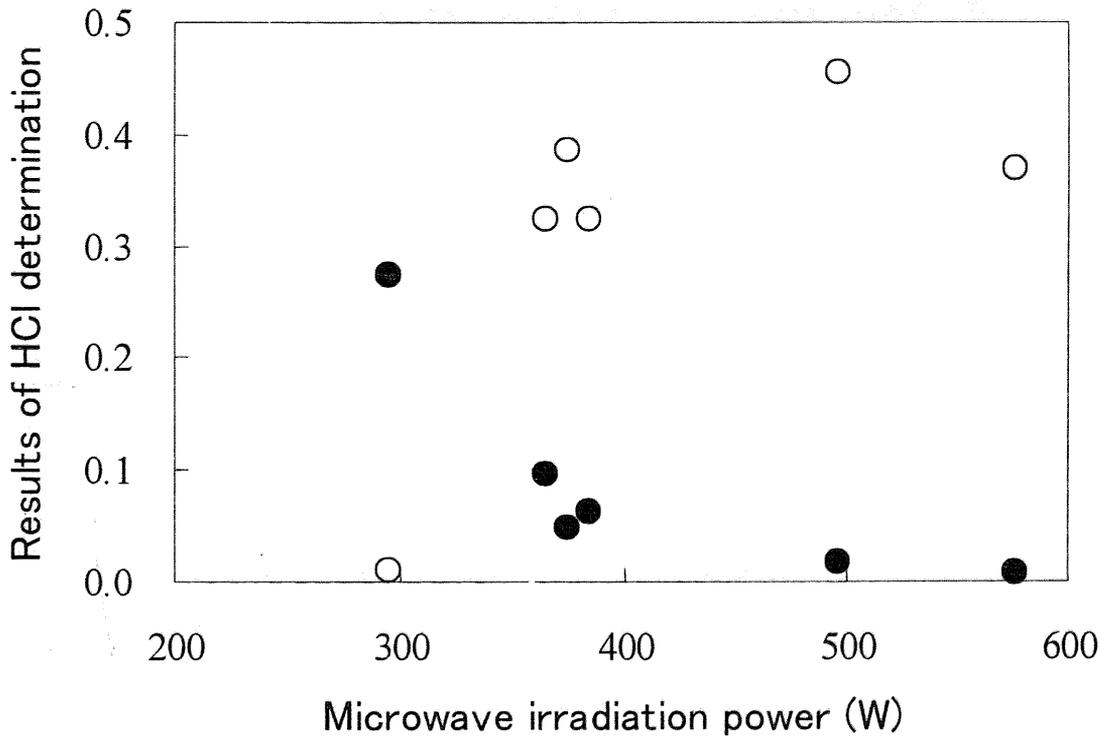


Fig. 5-11 Results of the yield on released HCl for PVC floor material by microwave irradiation

○ : Released HCl gas by microwave irradiation

● : Result of HCl content in microwave residue by thermal decomposition

300 W 程度のマイクロ波照射では、ガス状 HCl 捕捉率はごく僅かであり、未反応 HCl が 30 % 程度であった。マイクロ波照射出力を高くしていくと、ガス状 HCl 捕捉率は増加し、500 W を越えるとマイクロ波照射残渣中に未反応の塩ビの検出されない。床材のような充填材率が高く、ポリマー配合率が低い材料では 5-(1) 式で示されるようにマイクロ波吸収による温度上昇が妨げられるため、これらの塩ビ製品の脱塩化水素に対して高いマイクロ波電力が必要であることが明らかにされた。

一方、Table 5-4 に示すように、370W のマイクロ波照射による脱塩化水素において、ガス状 HCl と炭酸カルシウムが吸収した HCl は、合わせて 70% 程度が捕捉された。未定量の塩化水素を明らかにするため、マイクロ波照射残渣をさらに 400°C、35 分間熱分解し、マイクロ波照射未分解 HCl 量を定量した結果、5 から 10 % 程度の HCl が認められた。したがって、全塩化水素の 20 から 25 % が現在明らかにされていない塩化水素である。この結果から、壁紙材同様に充填材使用率の高い塩ビ床材廃棄物の脱塩化水素には高いマイクロ波電界による照射が必要とされ、また脱塩化水素における塩素挙動に関して、今後詳細な検討が必要である。

Table 5-4 Results of HCl recovery ratio by microwave irradiation on PVC floor material

Microwave power (W)	HCl recovery yield as gaseous HCl	HCl recovery as CaCl ₂
365.0	0.3222	0.4002
375.7	0.3859	0.2638

③ 農業用塩化ビニル廃棄物から成型した塩ビペレットの脱塩化水素

農業用塩化ビニル（以下農ビ）は全塩ビ生産量の3%程度を占めており、比較的多量の塩ビがビニルハウスや覆土用などの農業用に使用されている。これらの塩ビは短寿命のため、廃棄物化しやすい。農ビ廃棄物は土砂等の混入は多いが、他のプラスチックの混入はなく、リサイクルに適している材料といえる。農ビ廃棄物はペレット化され、床材等の建築資材原料あるいはサンダルなどの履物用素材として約50%がリサイクル活用されている。本実験は、マテリアルリサイクル以外のリサイクルを目的として、ペレット化した農ビ廃棄物のマイクロ波脱塩化水素を行い、その結果を評価した。

農ビペレットはポリマー配合率が49%と高く、柔軟性を付与するため、比較的多量の可塑剤が使用されている。したがって、マイクロ波を吸収しやすい材料種であると考えられる。Fig. 12に、農ビペレット、塩ビポリマーおよび壁紙材Cについてマイクロ波照射中の温度推移の結果を示す。

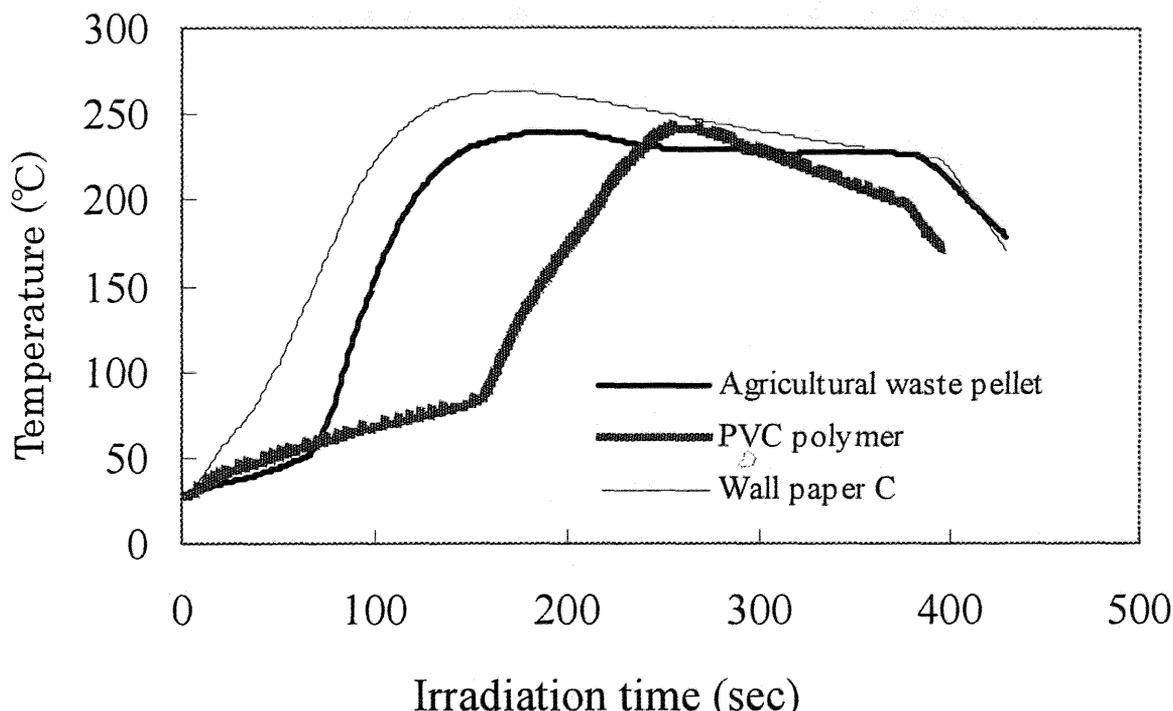


Fig. 5-12 Temperature transition of agricultural PVC waste during microwave irradiation (100W)

農ビは壁紙材に比べ TR 開始は遅いが、塩ビポリマーに比べて短時間照射により TR が開始する。農ビにマイクロ波を照射した時の温度上昇は、特に照射初期の温度変化はポリマーと同程度であり、低温度域における可塑剤のマイクロ波吸収効果が見られない。これらの温度挙動から、農ビ中の可塑剤含有率は低いと考えられる。一方、TRT は塩ビポリマーに比べて低いため、TR 開始までのマイクロ波照射時間が短くなっていると考えられる。TRT が低下する原因については現在検討中であるが、安定剤等の添加剤の影響によるためと考えられる。本試料のマイクロ波脱塩化水素結果を Fig. 5-13 に示す。

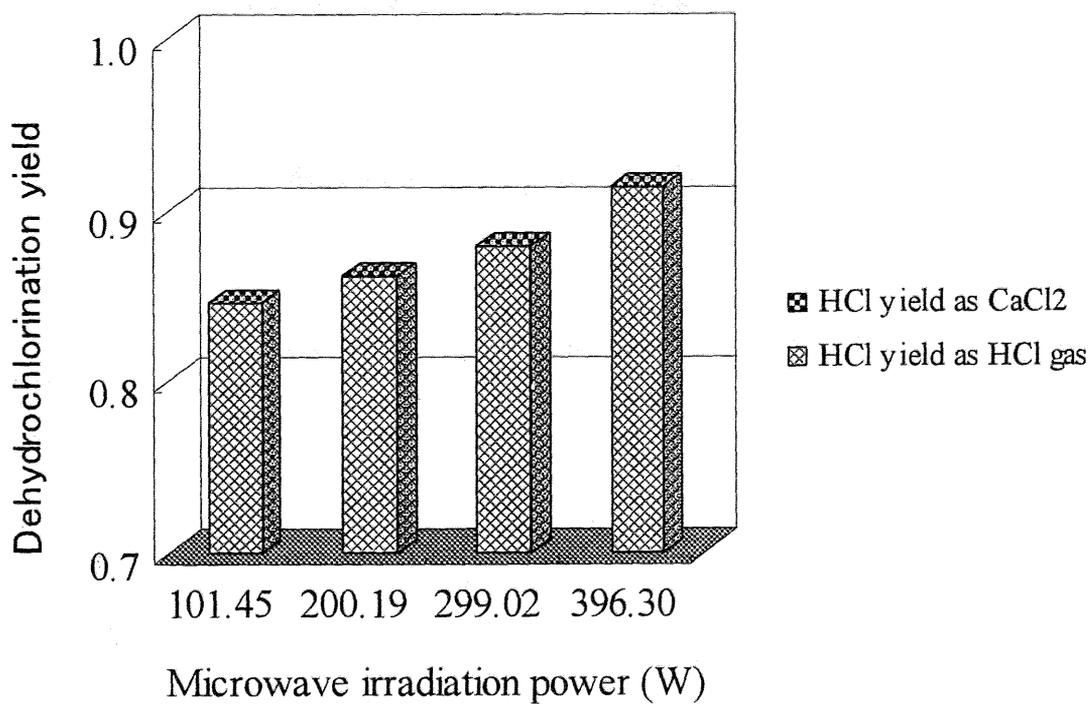


Fig. 5-13 Dehydrochlorination yield on the agricultural PVC waste pellet by microwave irradiation

Fig. 5-13 に示すように、農ビペレット材のマイクロ波照射脱塩化水素において、マイクロ波照射強度が高くなるに従い、ガス捕捉 HCl 率は高くなり、400W 照射により、91% を越えるガス状 HCl 捕捉が可能であった。マイクロ波照射残渣中の水抽出 HCl を求めたが、いずれのマイクロ波照射強度においても、0.1% 以下であった事から、これらの試料中には充填材として炭酸カルシウムはほとんど含まれていない事がわかった。また、水抽出残渣を熱分解し、残渣中の塩化水素の定量を行ったが、HCl は検出されなかった事から、マイクロ波照射による脱塩化水素は充分進行するが、尙未定量の HCl が 8.6% 程度存在する事が明らかであり、塩素の一部は有機塩化物として塩化水素ガスと共に系外に放出されているか、可塑剤などに捕捉されるか、安定剤中の金属と反応して金属塩化物として、あるいはポリエチレン中に捕捉され 400°C の熱分解では分解されない安定した塩素化合物に変化しているものと考えられるため、今後さらに詳細な塩素バランスを追求する必要がある。

④ 混合プラスチック廃棄物の脱塩化水素

混合したプラスチック廃棄物から脱塩化水素を行うには、マイクロ波照射のように選択的に脱塩化水素反応を起こさせる事が必要である。そこで、塩ビ廃棄物として農ビペレットにポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ポリエチレン (PE) の各廃棄物ペレットを加えて混合プラスチック廃棄物を作成し、マイクロ波照射による脱塩化水素を行った。PVC ペレットを 0.5 g として、PP 配合を変化させて、320 W のマイクロ波を照射し、脱塩化水素を行った。また、PVC ペレット 0.25 g に PE, PP および PS ペレットを各々 1.0 g 混合した試料にマイクロ波を照射した結果を Fig. 5-14 に示す。

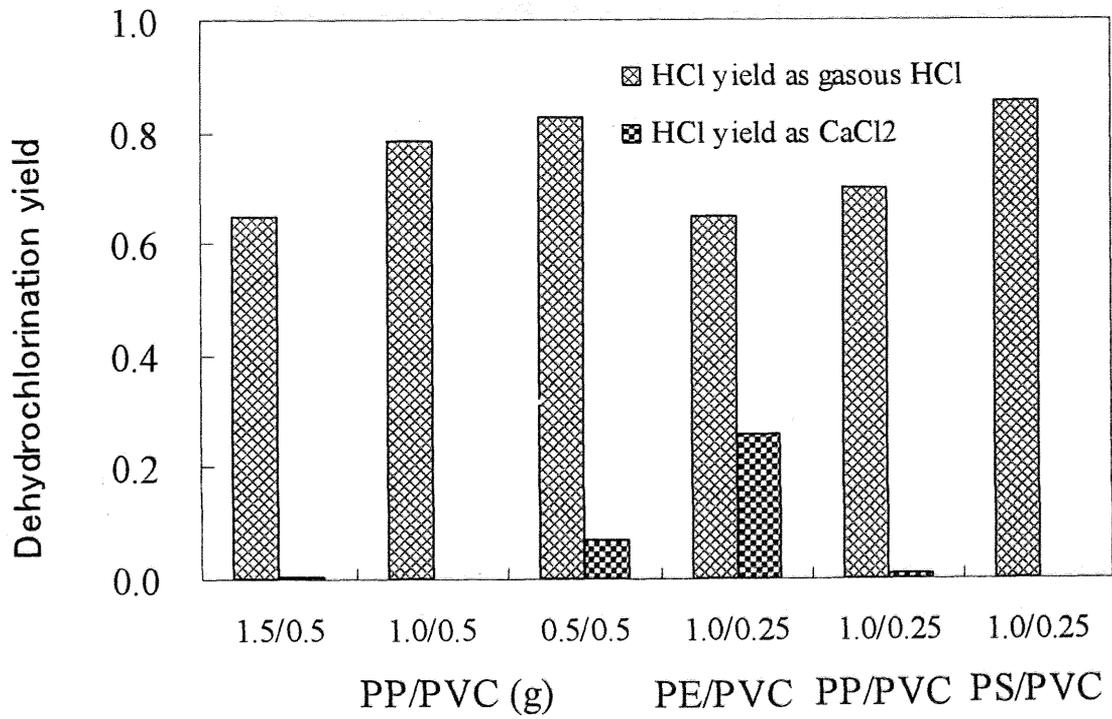


Fig. 5-14 Dehydrochlorination yield on different plastic mixtures by microwave irradiation (330 W irradiation)

Fig. 5-14 から明らかなように、PP/PVC 比率の上昇に伴い HCl ガス捕捉率は低下する傾向が示され、ペレット状の混合プラスチック廃棄物の脱塩化水素において、塩ビ配合率が脱塩化水素率に影響を及ぼすことを明らかにした。本実験中、塩ビと混合した他のプラスチック材は、塩ビがマイクロ波を吸収して温度が上昇する時、Fig. 5-6 で示した充填材による吸熱影響と同様に、塩ビが吸収したマイクロ波エネルギーを周辺のプラスチック材が吸収し、温度上昇を妨げている事が予想できる。また、熔融して塩ビ表面を覆い、一体化した塩ビ残渣を形成することが観察され、熱分解において生じる問題が、マイクロ波照射によっても同様に起きる事が明らかになった。塩ビペレット単独試料にマイクロ波を照射すると、塩ビは熔融することなく、脱塩化水素後の残渣は、赤色から黒色の多孔質材料となる。したがってマイクロ波による混合プラスチックの脱塩化水素処理において、塩ビと他のプラスチック種が重なり合わないようにする事で、マイクロ波による選択的な塩ビの脱塩化水素が可能となることが解った。また、混合されるプラスチック材料種により、脱塩化水素率が異なり、PE との混合材では、水抽出可能な塩化物生成が起きる事を明らかにした。

⑤ 塩ビ共重合材の脱塩化水素結果

塩ビポリマーは極性が大きく、他の機能性樹脂との相溶性が優れているため、これらの混合によりポリマーアロイ作事が出来る。塩ビのポリマーアロイは混合プラスチック廃棄物から物理的に選別する事が困難である。本実験では酢酸ビニル(10%)と塩化ビニル(90%)の共重合ポリマーに100Wのマイクロ波を照射し、温度プロフィールを測定した。Fig. 5-15 に温度推移を示す。TRT 発生までの照射時間は塩ビポリマー単体に比べて長くなるが、温度プロフィールは類似の結果を示し、マイクロ波による脱塩化水素が可能である事を示した。

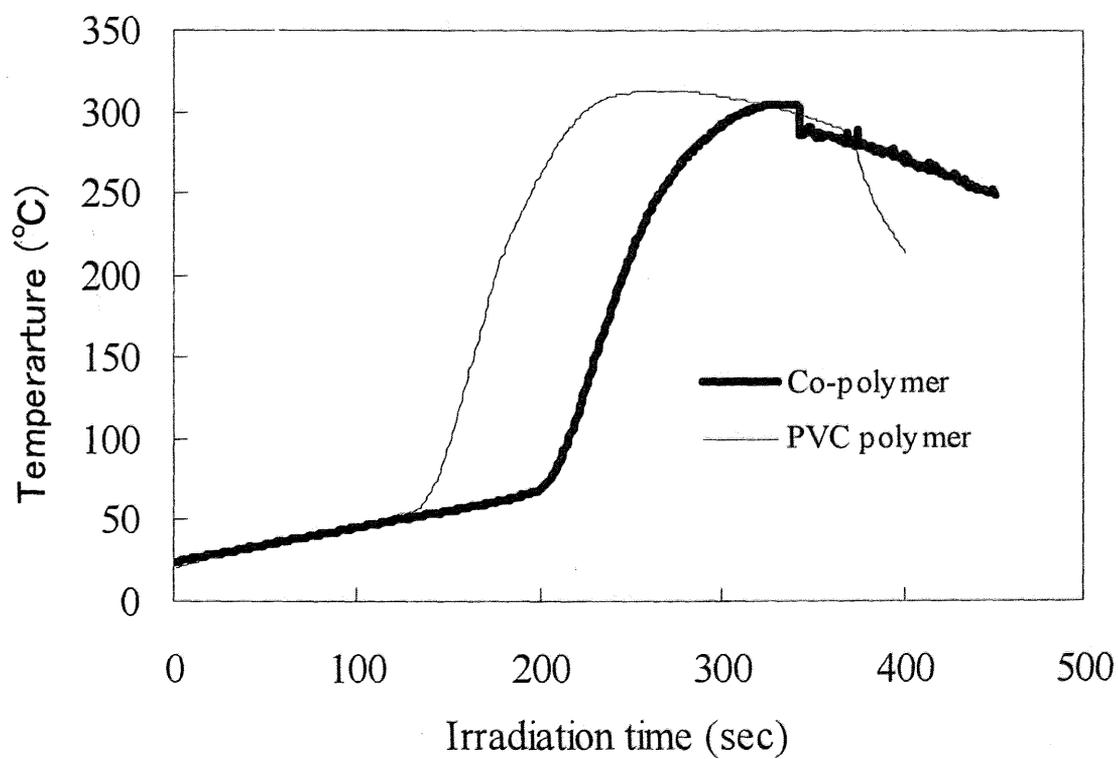


Fig. 5-15 Temperature transition on PVC and vinyl acetate copolymer by 100W of microwave irradiation

また、脱塩化水素率は、150W 照射において、0.948 と塩ビポリマーと同等であり、マイクロ波による共重合材の脱塩化水素も十分に可能である事が明らかとなった。

5.4 結論

マイクロ波照射による塩ビの脱塩化水素にあたり、可塑剤および塩ビ安定剤がマイクロ波吸収に及ぼす影響を検証した。また、多くの塩ビ製品に充填材として添加されている炭酸カルシウムの温度上昇への影響および塩化水素吸収に対する挙動を調べ、次の事が明らかにされた。

- ① 可塑剤は、マイクロ波を容易に吸収し、照射初期の低温度域から著しいマイクロ波吸収を起こす。そのため、多量に可塑剤を加えたポリマーでは明確な TRT は観察されない。
- ② 塩ビ安定剤として使用されるステアリン酸鉛は、低温度域では塩ビポリマーよりマイクロ波吸収は低い。しかし、温度が上昇して 56 °C になると TR を起こす。
- ③ 充填材として添加される炭酸カルシウムは、塩ビがマイクロ波を吸収して生じた熱を吸収し、温度上昇を阻害すると共に、脱塩化水素反応で生成した塩化水素と反応して塩化カルシウムを生成するため、ガスとして回収される塩化水素量を低下させる。生成した塩化カルシウムは、水を加える事により容易に溶解し、脱塩化水素残渣中の塩化カルシウムを容易に除去できる。
- ④ 塩ビ壁紙材のマイクロ波脱塩化水素では、壁紙種により脱塩化水素率が大きく変動し、壁紙材 C ではポリマー試料で得られた高い脱塩化水素率が得られなかった。また熱分解法と比較した時、熱分解でも脱塩化水素率が低い結果であった。
- ⑤ ポリマー含有率の低い塩ビ床材の脱塩化水素でも、脱塩化率が壁紙同様 70 から 75%程度であった。

- ⑥ 農ビはポリマー比率が高く、また充填材量が少ない材料であり、高いマイクロ波電界による照射を行った場合、高い脱塩化水素率が得られた。
- ⑦ 混合プラスチック廃棄物の脱塩化水素において、塩ビから発生した熱を他のプラスチックが吸収するため、マイクロ波照射時の材料配置が重要である。
- ⑧ マイクロ波による塩ビポリマーアロイの脱塩化水素が可能である。
- ⑨ 塩ビ樹脂廃棄物の脱塩化水素において、特に充填材配合率が高い樹脂廃棄物では、脱塩化水素反応により捕捉できるガス状塩化水素および水抽出可能な塩化物以外の塩素が、分解残渣中あるいは分解にともない生成するガスや油状物質中に残留する事が推定されるが、マイクロ波照射残渣を高温燃焼した時に発生する塩化水素ガスは少なく特に壁紙材 A は極めて低い値であった。今後、実用塩ビ廃棄物のマイクロ波脱塩化水素における塩素バランスを追及するとともに、マイクロ波照射残渣を高温燃焼した時の塩化水素ガスの挙動に関する詳細な調査が必要である。

参考文献

- 1) PVC Fact Book 塩ビ工業・環境協会 2005年 pp 56-63
- 2) 田中義樹, 日下部哲郎, 辻俊郎, 柴田俊春, 上牧修, 伊藤博徳, ポリ塩化ビニルの熱分解による脱塩化水素モデル, 日本化学会誌, No.10, (1998) 684-689
- 3) 加茂徹, プラスチックリサイクルの厄介者と仲良くつきあうために, PETROTEC 第27巻, 第3号, (2004) 11-20
- 4) 今井知之, 松井敏樹, 藤井泰彦, 中井資, PVC 燃焼時に発生する塩化水素捕捉用 Ca-Fe 複合酸化物とその熱安定剤としての評価, 廃棄物学会論文誌 Vol.12, No.4 (2001) 177-183
- 5) 中澤克仁, 片山恵一, 坂村博康, 安井至, ポリ塩化ビニルの熱分解時に発生する塩化水素の抑制, 日本化学会誌, No.1 (2001) 45-53
- 6) 辻俊郎, 斎藤実, 田中義樹, 柴田俊春, 上牧修, 伊藤博徳, FT-IR スペクトル解析によるポリ(塩化ビニル)の熱分解脱塩化水素反応, 日本化学会誌 No.6, (2000) 427 - 431
- 7) T.kamo, Y.kodera, Y.Sato, S.Kushiyama, Effect of pressure on the degradation of poly(vinylchloride), Polymer Degradation and Stability 84(2004)79-85
- 8) Shibai Ma, Jun Lu, and Jinsheng Gao, Study of the low temperature Pyrolysis of PVC, Energy and Fuels 16 (2002) 338-342
- 9) R.Miranda, H. Packdel, C. Roy, C.Vasile, Vacuum pyrolysis of commingled plastics
- 10) J.M.Cano, M.L.Marin, A.Sánchez, V.Hermandis, Determination of adipate in Poly (vinyl chloride) by microwave assisted extraction, Journal of Chromatography A 2002, 963 (2002) 401-409
- 11) プラスチック事典 材料編 (株) 産業調査会 1997年

- 12) C. Jaksland, E. Rasmussen, T. Rohde, A new technology for treatment of PVC waste, *Waste Management* 20 (2000) 463-467
- 13) T. Urabe, T. Imasaka, Analysis of thermal decomposition product arising from polyvinyl chloride analogs by Supersonic jet/ multiphoton ionization / mass spectrometry, *Talanta*, 52 (2000) 703-709
- 14) 草川紀久, よくわかるプラスチックリサイクル, (株)工業調査会, (1999) P29
- 15) Shibai Ma, Jun Lu, and Jinsheng Gao, Study of low temperature pyrolysis of PVC, *Energy and Fuels*, 16 (2002) 338-342

第6章 総括

6.1 研究結果のまとめ

プラスチック廃棄物のリサイクルは時代の要求であるが、特に塩ビを含む混合プラスチック廃棄物のリサイクル技術の進展は見られない。その原因は、塩ビは加熱により腐食性の高い塩化水素ガスを容易に放出するためである。塩ビをリサイクルするため、リサイクルに先立ち脱塩化水素する事が必要とされているが、特に、塩ビを含む混合プラスチック廃棄物の熱分解脱塩化水素は困難で実用化されていない。本論文は、現在、大部分が埋め立て処理されている混合プラスチック廃棄物に対し、新たな脱塩化水素技術としてマイクロ波照射法を提案し、その基礎的研究を行い、次の事を明らかにした。

<1>マイクロ波による塩ビの脱塩化水素の可能性

市販の電子レンジを用いてマイクロ波照射による塩ビの脱塩化水素の可能性を追及し、試料容器材質を適切に選択する事により脱塩化水素ができることを明らかにした。また、マイクロ波吸収助剤として活性炭を用いることにより、安定した脱塩化水素率を得ることができた。塩ビ樹脂は他のプラスチック種と異なり、誘電損失が高くマイクロ波を吸収しやすい特徴がある。市販の電子レンジではアプリケーション内の電界強度に限界があり、塩ビの脱塩化水素条件を満たす事が困難であるが、マイクロ波吸収助剤を使用する事により、安定した脱塩化水素が可能となった。但し、マイクロ波吸収助剤の使用は脱塩化水素処理工程を複雑化することおよび、マイクロ波脱塩化水素の特徴である選択的加熱を活かす事ができないことを明らかにした。

< 2 > 脱塩化水素における塩ビポリマーの温度挙動

マイクロ波吸収助剤を使用しない脱塩化水素のために、新たにマイクロ波照射装置を作成し、マイクロ波照射下で試料中心部の温度挙動を測定した。塩ビポリマーにマイクロ波を照射したところ、塩ビがある温度に到達すると、急激な温度上昇 (TR) が起きることを見出した。TR が起きる温度 (TRT) は電界強度が高い時は上昇し、また、塩ビを予熱した後マイクロ波照射を行うと、TRT は高くなることが明らかになった。塩ビにマイクロ波を照射すると TR が起き、急激に温度は上昇するが、やがて温度はピークを形成する。この原因は、脱塩化水素反応により、塩ビはポリエチンとなり極性を喪失するため、以降、マイクロ波を照射してもポリエチンがマイクロ波を吸収できないためである。この結果、マイクロ波照射ではポリエチン化以降の炭化反応が起きない事が明らかになった。

< 3 > 温度上昇とマイクロ波吸収

マイクロ波照射による塩ビの TR は、塩ビがマイクロ波を急激に吸収するために起きると考えられる。そこで、入射電力と反射電力が測定できるパワーモニターをライン内に組み込み、照射中のマイクロ波電力吸収を測定した。その結果、TR はマイクロ波電力を急激に吸収することにより起きる事を示した。また、照射したマイクロ波電力とアプリケーション内で吸収した電力を調べ、本実験装置では投入したマイクロ波電力の5%がアプリケーション内で吸収していることを明らかにした。一方、アプリケーション内で吸収した電力値の25%が塩ビの脱塩化水素に使われている事がわかった。本実験装置のような非共振系シングルモードアプリケーションでは、アプリケーション内のマイクロ波吸収効率が極めて低い事が示され、今後の装置設計指針として重要な情報が得られた。

<4>マイクロ波による脱塩化水素反応の活性化エネルギーの測定

マイクロ波による塩ビの脱塩化水素は、熱分解法に比べて極めて速く進行し、高い脱塩化水素率が得られることが明らかにされた。脱塩化水素反応が熱効果以外にマイクロ波の非熱効果との相乗的効果により起きる可能性を追及するため、脱塩化水素反応における活性化エネルギーを調べ、熱分解における活性化エネルギーと比較した。その結果、前者は110kJ/mol に対し後者の活性化エネルギーは220kJ/mol となり、マイクロ波による脱塩化水素法の活性化エネルギーが著しく低い値である事が解った。この事から塩ビの脱塩化水素反応にマイクロ波を用いた時、有機合成反応で見られるマイクロ波の非熱効果が、脱塩化水素反応において示されたものと考えられる。

<5>塩ビ添加材のマイクロ波吸収および脱塩化水素率への影響

実用塩ビ樹脂には可塑剤や安定剤をはじめ、多くの添加剤が使用されている。塩ビ廃棄物の脱塩化水素に際し、これらの添加剤のマイクロ波吸収特性および脱塩化水素への影響を調べる事は極めて重要である。

塩ビに添加されているDOPやDINPなどの可塑剤は、マイクロ波吸収助剤として有効に作用している事が明らかになった。塩ビポリマー配合率が低い材料の脱塩化水素でも、可塑剤を多量に含む塩ビ樹脂は、マイクロ波を吸収して脱塩化水素が容易になることが明らかにされた。また、充填材として使用されている炭酸カルシウムは、塩ビポリマーがマイクロ波電力を吸収して生じる熱を吸収して脱塩化水素反応を阻害する事が明らかになった。又、炭酸カルシウムは、脱塩化水素反応によって生成する塩化水素と反応して塩化カルシウムとなることが明らかになった。

＜6＞各種実用塩ビ廃棄物の脱塩化水素

塩ビポリマー配合率が30%程度の壁紙材、16%程度の建築用床材、および50%程度の農業用塩ビリサイクルペレットとポリエチレン等他のプラスチック廃棄物ペレット混合試料に対するマイクロ波照射による脱塩化水素率の調査を行った。その結果、塩ビポリマーで得られた高い脱塩化水素率は、充填材量が多い壁紙材や床材では得られなかった。この結果は、熱分解法でも同様であり、マイクロ波脱塩化水素の特有の現象ではないが、これらの廃棄物の場合、ガス状の塩化水素の捕捉が低いことが明らかにされた。また炭酸カルシウムの添加量にもよるが、塩化カルシウムとして捕捉される塩化水素が最大30%程度の高い値を示すことが明らかになった。塩ビ壁紙の脱塩化水素において、特定品種の壁紙で脱塩化水素率が極めて高い値を示しており、特定の塩ビ樹脂添加剤が、マイクロ波照射による脱塩化水素反応において発生するベンゼン等の気化しやすい有機化合物と塩素の反応により生成する有機塩素化合物の形成を妨げている可能性が示された。

6.2 今後の研究課題

あらたな塩ビの脱塩化水素技術として“マイクロ波による塩ビの脱塩化水素に関する研究”を開始した結果、マイクロ波を用いて塩ビの脱塩化水素が可能である事を明らかにした。特に、可塑剤を多量に含む塩ビの脱塩化水素に対し、マイクロ波照射法は有効である事が明らかにされた。今後、充填材添加量の多い実用塩ビ廃棄物および、混合プラスチック廃棄物中の塩ビの脱塩化水素に対する詳細検討を行うと共に、塩素バランスを追及し、それらの脱塩化水素促進のための対策を確立する。また、マイク

微波照射による脱塩化水素残渣を燃焼した時に生じる塩化水素の挙動を明らかにし、サーマルリサイクルにおける塩化水素問題を検証していくことが必要である。設備的には、マイクロ波照射装置の実用化に対する問題点を把握するため、スケールアップした適用実験を行い、本技術を工業的規模に拡大するための基礎的な研究を継続していく予定である。

謝辞

最初に、本研究に対し、ご支援、ご指導を戴きました総合安全衛生管理機構
工学博士 立本英機教授および工学部共生応用化学科 工学博士 町田基助教
授に感謝いたします。ご多用中にもかかわらず、本論文の審査にあたり、ご指
導と貴重な助言を戴きました 理学博士 小熊幸一教授、工学博士 斎藤恭一
教授、理学博士 坂本昌巳教授、Ph.D. 島津省吾教授、および千葉工業大学 工
学博士 瀧和夫教授に深く感謝の意を表します。また、本研究の実験装置製作
ならびに、貴重な各種装置を貸与して頂きました日立ディスプレイデバイス
社 部長小倉利夫氏、久我真澄氏、梅木巖氏、原田明一氏に感謝いたします。
マイクロ波電界環境における温度測定に関し、多くの情報とセンサー改善にご
協力いただいた安立計器 佐藤英明氏、藤田陽氏、泉澤聡子氏に感謝いたしま
す。各種塩ビサンプルをご提供いただきました株式会社東リ、信越化学株式会
社、新第一塩ビ株式会社、高知ビニル株式会社および、各種試料の提供と貴重
なご意見を賜りました塩ビ工業・環境協会 柳良夫氏、新居宏美氏、阪内妥史
氏に感謝いたします。独立行政法人理化学研究所前任研究員 理学博士 丑田
公規先生には、貴重なご意見とご指導を賜りました。感謝申し上げます。
本研究にあたり、ゼミで討議に参加され貴重な助言を戴いた木更津高専 理学
博士 相川正美教授、千葉県環境研究センター藤村葉子氏ならびに共に研究し
討論した研究室の諸氏に感謝申し上げます。最後に、本研究を通じて知り合い、
貴重な助言を戴いた多くの皆様方に感謝の意を表します。

付記

本論文に関連する誌上発表論文および学会発表講演要旨の一覧を下記に示す。

[論文]

- 1 S.Moriwaki, M. Machida, H. Tatsumoto, Y. Otsubo, M. Aikawa, T.Ogura, Dehydrochlorination of poly (vinyl chloride) by microwave irradiation, Applied Thermal Engineering 26 (2006) 745-750
- 2 S.Moriwaki, M. Machida, H. Tatsumoto, M. Kuga, T.Ogura, A study on thermal runaway of poly(vinyl chloride) by microwave irradiation, J. Anal. Appl. Pyrolysis 76(2006) 238-242
- 3 立本英機, 森脇三郎, 町田基, 小倉利夫, 久我真澄, マイクロ波を用いた塩化ビニルの脱塩化水素における温度とマイクロ波吸収挙動の研究, 廃棄物学会論文誌, Vol. 17 No.1 (2006) 61-68
- 4 森脇三郎, 町田基, 立本英機, 小倉利夫, 久我真澄, マイクロ波を用いた塩化ビニル (塩ビ) の脱塩化水素反応における活性化エネルギー、廃棄物学会論文誌, Vol. 17 No.4 (2006) 293-298
- 5 森脇三郎, 町田基, 立本英機, 小倉利夫, 久我真澄, マイクロ波照射による塩ビ添加剤の脱塩化水素に関する研究、 廃棄物学会論文誌投稿中

「国内および国際会議講演要旨」

- ① 春原聡、森脇三郎、町田基、立本英機、プラスチック廃棄物から調製した炭化物の調湿特性
第3回木質炭化学会研究発表会講演要旨集 35-38 (2005)
- ② 立本英機、森脇三郎、町田基、プラスチック廃棄物の処理に関する研究、第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集 I、405-407 (2002)
- ③ 森脇三郎、立本英機、町田基、大坪泰文、相川正美、マイクロ波照射による塩化ビニルの脱塩化水素の研究、第14回廃棄物学会研究発表会講演論文集 I、404-406 (2003)
- ④ 森脇三郎、町田基、立本英機、マイクロ波による塩化ビニルの脱塩化水素の研究 (II)、第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集 I、575-577 (2004)
- ⑤ Saburo Moriwaki, Hideki Tatsumoto, Masami Kuga, Akikazu Harada, Thermal decomposition method for PVC Assisted by Microwave, The forth Symposium on Microwave Science and Its Application to Related Fields, (2004)
- ⑥ Saburo Moriwaki, Motoi Machida, Hideki Tatsumoto, Masami Kuga, Toshio Ogura, Study on Dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) by microwave irradiation (Temperature change and Determination of Activated Energy), The forth Symposium on Microwave Science and Its Application to Related Fields, 130-131 (2005)
- ⑦ Saburo Moriwaki, Qingrong Qien, Motoi Machida, Hideki Tatsumoto, Tosio Ogera, Determination of activated energy of dehydrochlorination reaction on poly(vinyl chloride) by microwave irradiation, 16# Annual Conference of the Japan Society of Waste Management Experts International Session 19-21 (2005)

「その他の論文」

町田基、春原聡、森脇三郎、立本英機、プラスチック廃棄物から調製した炭化物の調湿特性 廃棄物学会論文誌 Vol. 17 No.4 (2006) 9月号掲載予定