

廃プラスチック熱分解特性の研究

Research in Thermal Decomposition Characteristics of Plastic Waste

三方 信行^{* (1)}
Nobuyuki
MIKATA

橋本 茂^{* (2)}
Shigeru
HASHIMOTO

武内 隆春^{* (3)}
Takaharu
TAKEUCHI

西山 秀雄^{* (4)}
Hideo
NISHIYAMA

抄 録

一般廃棄物として排出される代表的なプラスチックは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン及びポリ塩化ビニルである。これらの熱分解特性について研究し、アレニウス因子等について解明することができた。更に電気炉での熱分解実験によりポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンが油化に適した材料であることも把握した。

Abstract

Typical plastics included in municipal solid waste are polyethylene, polypropylene, polystyrene and polyvinyl chloride. The authors have researched into the thermal decomposition characteristics of these plastics and obtained Arrhenius factors and so forth. Further, it has been confirmed from experimental results using electric furnace that these plastics except polyvinyl chloride are suitable materials for a liquefaction processing.

1. 緒 言

1995年6月16日に、ごみ排出量の抑制と再資源化の促進を狙った新しい法律“容器包装に係る分別収集及び再商品化の促進等に関する法律”(容器包装リサイクル法)が公布された。瓶、缶、紙、プラスチック等の資源ごみが、この法律の対象になっている。この中でプラスチックについては“油化”が受け皿技術として期待されており、2000年6月の施行に向けて活発な技術開発が展開されている。

機械・プラント事業部は、1990年から桶川市の分別プラスチックを原料とした“一般廃棄物系廃プラスチック油化設備”の開発を手掛け実用化のめどを得ている。この開発を推進する上で重要な要素技術であるプラスチックの熱分解特性の研究について、その成果の一部をここに紹介する。

2. 廃プラスチックの特性

2.1 廃プラスチックの構成

我々が日常生活で用いているはん用樹脂は、大半が熱可塑性プラスチックであり、これらが一般廃棄物として排出される。表1に、廃プラスチックの種類別構成比率について5自治体の調査結果の平均値を示す。

PE(ポリエチレン)、PP(ポリプロピレン)、PS(ポリスチレン)及びPVC(ポリ塩化ビニル)の熱可塑性プラスチックが全体の96%を占めている。その他の中には、PET(ポリエチレンテレフタレート)、ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)、PVDC(ポリ塩化ビニリデン)などが含まれている。最近PETが飲料用ボトルで多量に廃棄されているため、その他の比率が10%を超える傾向がある。

2.2 プラスチックの熱特性

プラスチックの熱分解反応は、約400℃前後での高温反応であり多くの素反応が同時に起こるため統一的に分類することがむずかしいが、各プラスチックは、特徴的な熱分解のパターンをもっておりこれに従って分類したものを表2に示す¹⁾。

気体生成型は、主鎖(C-C結合)切断により低分子量化し、最終的

表 1 廃プラスチックの種類別構成比率

種 類	比率 (wt%)
ポリエチレン及びポリプロピレン	60
ポ リ ス チ レ ン	23
ポ リ 塩 化 ビ ニ ル	13
そ の 他	4

* (1) 機械・プラント事業部 環境プラント部 掛長

* (2) 技術開発本部 プロセス技術研究所

熱流・環境プロセス研究所センター 主任研究員

* (3) 機械・プラント事業部 環境プラント部 部長代理

* (4) 機械・プラント事業部 環境プラント部

には常温で油とガス状生成物が得られるものである。主鎖の切断にはランダム分解と解重合があり、ランダム分解は主鎖が統計的であらめさで切断するもので代表例として、PE、PPがある。一方、解重合は、弱い結合の主鎖が切断し、その末端部が起点となり単量体(モノマー)が次々に切断されるもので、代表例としてPS、PMMA(ポリメタクリル酸メチル)がある。

これらのプラスチックは、熱分解温度に到達して単量体や二量体

を生成するが中間物質を生成しないため、残留物の重合度が大きく変化しないという特徴をもっている。

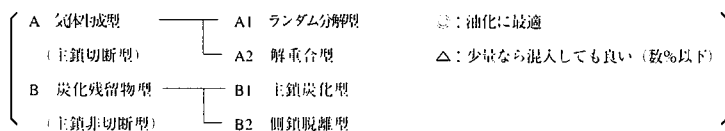
炭化残留物型(主鎖非切断型)は、結合解離エネルギーのより小さな側鎖(例えばC-C)が脱離し、次に二次反応として分解、環化その他の反応を起し分子全体が炭化するもので代表例としてPVCがある。なお、参考までに表3に汎用プラスチックの物性、熱分解パターン及び油化への適合性を示す。

表2 高分子の熱分解のパターン

高分子の熱分解 のパターン	気体生成型 (主鎖切断型)	ランダム分解型
		解重合型
炭化残留物型 (主鎖非切断型)	主鎖炭化型(橋かけ、環化、芳香族化、ポリエチン形成)	側鎖脱離型(脱ハロゲン化水素、脱オレフィン、ポリエチン形成)

表3 はん用プラスチックの特性

プラスチック名	◎ ポリエチレン (PE)	◎ ポリプロピレン (PP)	◎ ポリスチレン (PS)	△ アクリロニトリル ブタジエン・スチレン ABS樹脂	△ ポリ塩化ビニル (PVC)	△ ポリ塩化ビニリデン (PVDC)	△ ポリエチレン (ポリエチレン・テレフタレート) (PETP)
分類	ポリオレフィン系	ポリオレフィン系	ポリスチレン系	ポリスチレン系	ビニル系	ビニリデン系	ポリエステル系
分子構造	$[-CH_2-CH_2-]_n$	$[-CH_2-CH-CH_2-]_n$ CH ₃	$[-CH_2-CH-]_n$ C ₆ H ₅	$[-CH_2-CH-]_n$ C ₆ H ₅	$[-CH_2-CH-]_n$ Cl	$[-CH_2-CH-]_n$ C ₆ H ₄	$[-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-]_n$ (エステル結合)
モノマー分子量 (n)	28 (4 300~12 000)	42 (2 000~3 500)	104 (1 500~3 500)	197	62.5 (400~1 600)	97	208
比重	0.91~0.965	0.902~0.906	1.04~1.1	1.01~1.07	1.3~1.4	1.7~1.8	1.06~1.46
熱分解パターン	A1 ランダム分解型	A1 ランダム分解型	A2 解重合型	A2 解重合型	B2 (ジッパーリアクション) 側鎖脱離型 (環化・縮重合)	B2 側鎖脱離型 (環化・縮重合)	A1 エステル分解 脱炭酸反応
発熱量 (kcal/kg)	11 040	11 040	9 680	8 424 (~9 200)	4 230	2 000 (~2 600)	5 500
製品用途	フィルム(食品袋)、各種容器、玩具、日用品雑貨、電線被覆	フィルム、パイプ、ロープ、容器、電気器具、日用品雑貨	透明成形品、瓶、雑貨、玩具、文具、テレビ部品、スポンジ、容器	フロppyディスク、カセットテープ、車のダッシュボード、トランク	フィルム、レザー、シート、パイプ、スポンジ、板、雑貨、電線被覆、玩具	サランラップ、クレラップ(ガス透過性が小さい)、ハム・ソーセージ包装、網、濾布	PETボトル、テトロン繊維(ワイシャツ、布)、カセットテープ、フィルム、包装、エンブラ用



3. 熱分解基礎実験

プラスチックの熱分解反応速度を把握するため熱重量測定装置を用いて実験を行った。以下にその内容を示す。

3.1 実験方法

3.1.1 サンプル

サンプルは、汎用プラスチックであるPE, PP, PS及びPVCの4種類とし、これらの市販ペレット及び廃プラスチックの両方を用いた。サンプルの調製は、予め細かく碎き、液体窒素による凍結粉碎を行い、約2時間真空乾燥した後所定の粒径のみを実験用サンプルとした。これらの内容を表4に示す。サンプルの平均粒径としては、サンプルの熱分解ガス移動・拡散速度、伝熱速度及び膨脹等の影響を極力受けない100 μ m以下が適当であるとされているが、PP, PS, PVCについては粉碎が困難であり、約1.5倍程度の粒度のものをサンプルとして使用した。

3.1.2 実験装置

図1に熱重量測定装置を示す。本装置を用いてサンプルを一定のプログラムで加熱しながら、その重量変化を連続的に記録して、サーモグラム(TG曲線)を測定し各プラスチック固有の重量減少状況を把握することができる。

本装置の原理は、重量減少に対応してスプリングの収縮が発生しこれにより可動電機子が偏位し、この変化をソレノイドコイルが検出して元の位置に戻すようにソレノイドコイルに電流が流される。この電流値の大きさに比例した重量減少量が自動的に計測・記録されるようになっている。

3.1.3 実験条件

(1) 熱分解温度

あらかじめ行った熱分解実験より、どのプラスチックでも500 $^{\circ}$ C以上で重量減少が観察されないため、熱分解温度を常温から550 $^{\circ}$ Cまでとした。

(2) サンプル量

サンプル量の違いによる物質移動の影響を把握するため

表4 サンプルの種類と粒径

市販ペレット	廃プラスチック(呼称)	サンプルの平均粒径(μ m)
LDPE (低密度ポリエチレン)	包装用PEシート(PEシート)	56
HDPE (高密度ポリエチレン)		65
PP (ポリプロピレン)	包装用PPシート(PPシート)	135
PS (ポリスチレン)	トレイ用PSの減容品(PSチップ)	156
PVC (ポリ塩化ビニル)	卵容器用(PVC)	144

に、5mgと25mgの比較実験を行った。

(3) 加熱速度

プラスチックは熱伝導率が極めて悪く金属の400~500分の1程度である。従って加熱速度によって分解特性が影響を受けると考えられるため、5 $^{\circ}$ C/min, 20 $^{\circ}$ C/min及び50 $^{\circ}$ C/minの3点でその特性を比較した。

(4) 雰囲気ガス

一般にプラスチックの熱分解反応は固相分解反応であるが、生成ガス中のラジカルの影響で気-固相反応を二次的に起こす可能性がある。サンプルの熱分解特性を把握するためには生成ガスを速やかに系外に移動する必要があり本実験では、50ml/minの窒素気流中で行うことにした。

3.1.4 熱分解反応速度式の仮定

プラスチックの種類は多様であり、100%同一とはいえない三次元的ミクロ構造等の影響により正確な反応速度式を把握することは難しい。本稿では、近似的に未反応量の一次に比例する速度式で表わすことができ、かつArrheniusの式が成立するという二つの根本的な仮定に基づいてデータ解析を行う。

これらの仮定とTG曲線を用いて、アレニウス因子である K_0 (反応の頻度因子)及び E (活性化エネルギー)を求める方法が、いくつか提案されているが、本論文ではCoats & Redfernの積分曲線を利用する方法²⁾による。

上述の仮定より以下の式が成立することになる。

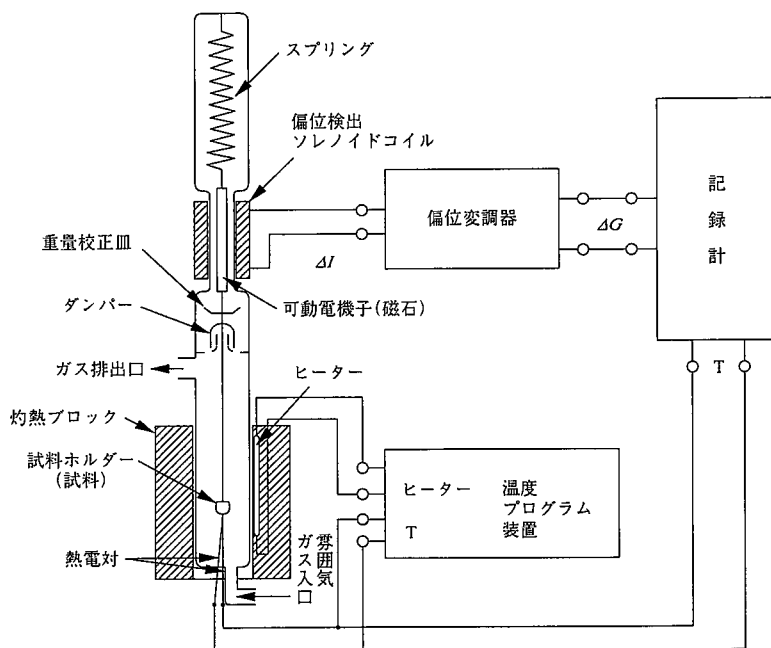


図1 熱重量測定装置

$$\frac{dx}{dt} = K_r(x^* - x) \quad \dots\dots (1)$$

$$K_r = K_{r0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \dots\dots (2)$$

x : 時間 t = t における反応率

x* : 時間 t = ∞ における反応率

K_r : 真の熱分解反応速度

K_{r0} : 反応の頻度因子

E : 活性化エネルギー

R : 気体定数

T : 反応温度

(1), (2)式より

$$\int_0^x \frac{dx}{x^* - x} = \int_0^t K_{r0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad \dots\dots (3)$$

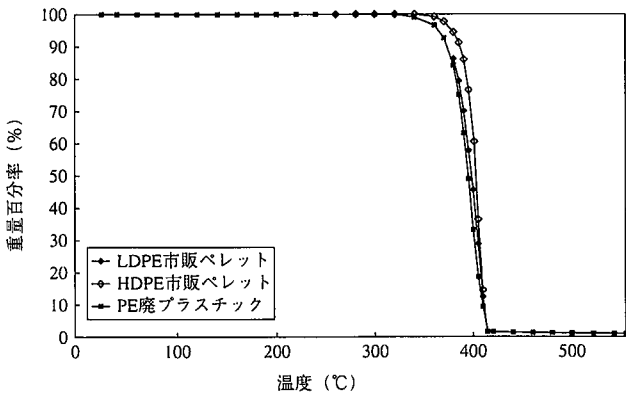
プラスチックの加熱速度を $m = \frac{dT}{dt}$ 一定とし、 $m = \frac{E}{RT} \gg 1$ とすると (3) 式の積分より (4) 式が得られる。以下の検討はこの (4) 式を用いて行う。

$$\frac{x^* - x}{x^*} = \exp\left\{-\frac{K_{r0} R T^2}{mE} \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right\} \quad \dots\dots (4)$$

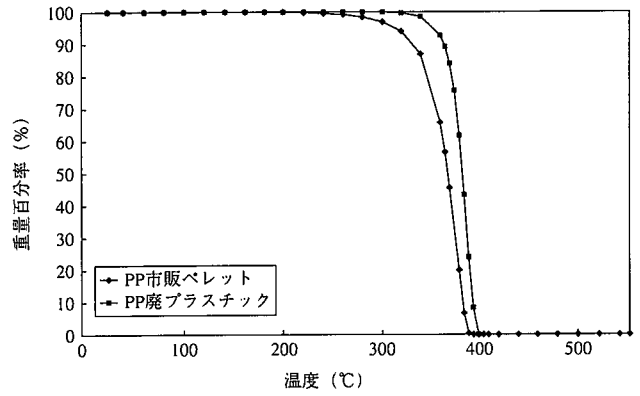
3.2 実験結果

3.2.1 TG曲線

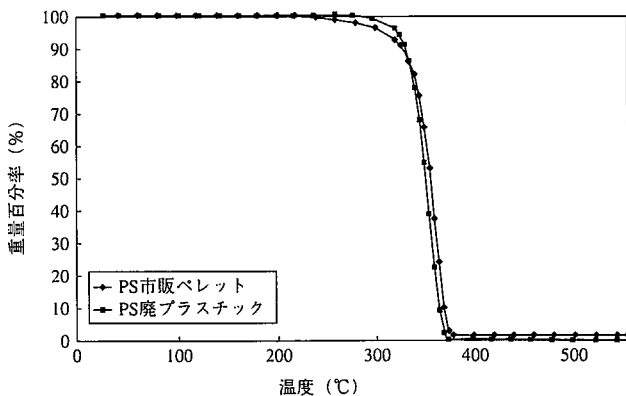
実験で得られた各種プラスチックのTG曲線は膨大なため誌面の都合上省略し、代表的なTG曲線のみを図2 (a)~(d)に示す。



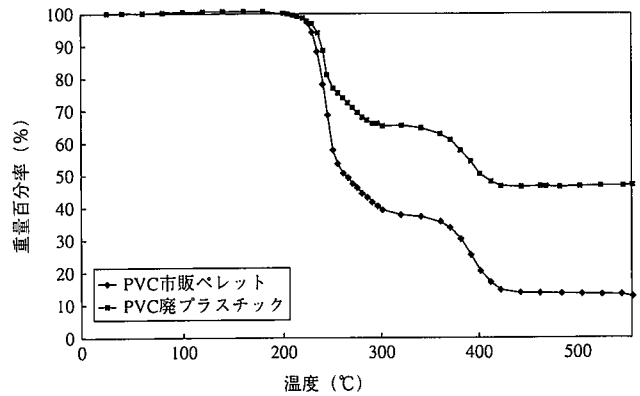
(a) PE



(b) PP



(c) PS



(d) PVC

図2 各種ベレットと廃プラスチックのTG曲線

PE, PP, PSについては、市販ベレットと廃プラスチックでは極めて類似したTG曲線を示している。PVCの廃プラスチックは添加剤・充填剤の混入の影響を受けて市販ベレットと比較してより多くの未分解物(残渣)が残存している。

ここで、TG曲線の特徴を端的に表わす方法として、5%重量減少点を熱分解開始温度(T_s)、TGの微分曲線を示すDTGの最大値(ピーク点)を熱分解ピーク温度(T_p)、重量減少率が0.1%以下になる点を熱分解終了温度(T_e)とし、これらを総称して熱分解特性温度と定義する。これに従って各プラスチックの熱分解特性温度をまとめたものを表5に示す。どの実験条件においても、PEの熱分解ピーク温度が最も大きく(396~441°C)、次にPP(378~425°C)、PS(358~416°C)、PVC(241~282°C)の順になっている。

3.2.2 アレニウス因子

TG曲線より得られる実測値 x^* , x , T , m 及び(4)式を用いてアレニウス因子 K_{r0} 及び E を求めることができる。測定点の最小二乗近似を用いて各プラスチックの実験条件ごとのアレニウス因子を算出した。この結果を表6に示す。

3.2.3 考察

(1) サンプル量

サンプル量が5mgの場合、熱分解開始温度及び終了温度が低く、昇温速度の違いによる影響を受けやすかつデーターのバラツキも大きい。

サンプル量が25mgの場合、表6に示すようにPVCを除いて相関

表 5 各プラスチックの熱分解特性温度

サンプル量25mg				(単位 °C)		サンプル量5mg		(単位 °C)	
[T _s]	5 °C/min		20 °C/min	50 °C/min		5 °C/min	50 °C/min		
	市販ペレット	廃プラスチック	市販ペレット	市販ペレット		市販ペレット	市販ペレット		
LDPE	360	360	390	410		330	370		
HDPE	380	—	400	420		340	410		
PP	330	360	350	380		270	370		
PS	320	320	340	360		220	340		
PVC-A	230	320	250	260		210	270		
PVC-B	370	340	370	380		360	380		
[T _p]									
LDPE	406	396	421	441		383	429		
HDPE	407	—	429	439		388	446		
PP	378	388	406	425		351	424		
PS	362	358	386	416		336	394		
PVC-A	242	241	265	282		230	286		
PVC-B	391	392	415	424		387	427		
[T _e]									
LDPE	420	420	440	460		400	440		
HDPE	420	—	440	460		400	460		
PP	390	400	420	440		360	450		
PS	380	370	410	440		350	420		
PVC-A	300	280	300	330		300	330		
PVC-B	420	440	440	450		410	470		

表 6 各プラスチックの熱分解反応におけるアレニウス因子

サンプル量25mg				(単位 s ⁻¹)		サンプル量5mg		(単位 s ⁻¹)	
[K _{r0}]	5 °C/min		20 °C/min	50 °C/min		5 °C/min	50 °C/min		
	市販ペレット	廃プラスチック	市販ペレット	市販ペレット		市販ペレット	市販ペレット		
LDPE	1.34 × 10 ²¹	1.35 × 10 ¹⁶	1.29 × 10 ²⁰	1.59 × 10 ²¹		1.81 × 10 ⁴	6.13 × 10 ¹³		
HDPE	4.26 × 10 ²⁹	—	2.66 × 10 ³⁰	4.44 × 10 ²⁹		2.09 × 10 ¹¹	1.07 × 10 ³¹		
PP	8.03 × 10 ¹³	1.87 × 10 ¹⁸	1.52 × 10 ¹³	9.35 × 10 ¹⁶		3.75 × 10 ⁵	9.76 × 10 ¹⁴		
PS	1.12 × 10 ¹⁷	1.09 × 10 ¹²	2.55 × 10 ¹⁵	9.24 × 10 ¹³		81.64	9.59 × 10 ¹⁴		
PVC-A	7.85 × 10 ⁹	7.46 × 10 ¹⁰	1.31 × 10 ¹⁹	6.88 × 10 ¹¹		2.26 × 10 ⁸	3.46 × 10 ¹²		
PVC-B	4.40 × 10 ¹¹	1.24 × 10 ¹⁰	1.26 × 10 ¹³	8.73 × 10 ¹²		2.09 × 10 ¹⁶	4.27 × 10 ¹⁰		
[E]	(単位 kcal/mol)								
LDPE	71.93	56.62	69.01	72.96		21.41	48.20		
HDPE	98.36	—	102.10	100.92		41.75	105.56		
PP	47.83	60.04	46.24	58.30		22.91	52.13		
PS	55.84	41.71	51.56	48.06		13.27	49.84		
PVC-A	29.96	32.01	51.90	34.60		25.89	36.57		
PVC-B	43.09	38.67	46.92	45.97		56.98	39.22		
[相関係数]	(単位 (-) × 100)								
LDPE	99.8	98.4	99.5	99.6		91.5	99.6		
HDPE	99.0	—	99.4	99.5		97.0	98.6		
PP	99.8	98.3	98.8	98.3		97.3	99.4		
PS	99.9	96.3	99.8	99.2		92.3	99.5		
PVC-A	96.0	98.4	98.4	92.7		97.7	95.6		
PVC-B	99.8	98.7	99.9	99.9		96.2	98.1		

係数が0.98~0.999以上と極めて高く、精度良いデータとして評価できる。このことは、サンプル量が5mgの場合ホットスポット等による偏反応による影響を受けやすいが、25mgの場合この影響が少ないと考えられる。

一般論としてもサンプル量が多いほど熱変化量の絶対値が大きくなるため、微小変化の検出には有利である。但し、プラスチックは熱伝導率が極めて悪いため、例えば数百mgレベルになるとサンプル堆積層内に温度分布やガス分圧差が生じ、熱変化が一様に起こらないことが予想されるため、サンプル量は25mg程度が妥当と考えられる。

(2)加熱速度

表5で明白のように、加熱温度を5℃/minから50℃/minに大きくすることにより、熱分解特性温度 T_s 、 T_p 及び T_c のすべてが高温側へシフトしている。

この原因として、(1)熱移動が昇温に追いつかない、(2)熱電対等の測定要因、(3)反応中間体が生成し分解エネルギーが変化する等が考えられる。本実験では、5℃/min、20℃/min、50℃/minの3条件の加熱速度で測定したが、表6に示すようにアレニウス因子に有意差がなく、この範囲であれば問題ないと考えられる。熱平衡により近い状態を再現するためには加熱速度は小さいほどよいと考えられるため、5℃/min程度の加熱速度が妥当と考えられる。

(3)アレニウス因子

サンプル量25mg、加熱速度5℃/minで得られたアレニウス因子について以下に考察する。

各プラスチックの熱分解反応における活性化エネルギーの実験値と文献値を比較したものを表7に示す。市販ベレット及び廃プラスチックの熱重量分析より求めた活性化エネルギーは文献値にかなり

表7 各プラスチックの活性化エネルギー

(単位 kcal/mol)

	実験値 (25mg, 5℃/min)		文献値
	市販ベレット	廃プラスチック	
LDPE	71.93	56.62	72 ^{b)}
HDPE	98.36	—	
PP	47.83	60.04	58 ^{b)}
PS	55.84	41.71	55 ^{b)}
PVC-A	29.96	32.01	34 ^{a)}
PVC-B	43.09	38.67	

近く、近似的には正しいデータとして評価できる。PVCは、TG曲線でも分かるように反応が2段になっており、1段目(PVC-A)が脱塩化水素反応におけるE値であり、2段目(PVC-B)は、環化・縮合反応におけるE値を示す。

また、頻度因子については公表されているものがなく定かではないが、一般論としてC-C結合の主鎖切断反応では、例えばナフサ分解において1010~1020のオーダー^{a)}といわれている。実験値はHDPEを除く市販ベレットで109~1017、廃プラスチックで1010~1018レベルであり、どちらも近似的には正しいデータとして評価できる。この結果より市販ベレットと廃プラスチックの熱分解速度データはほぼ等価であるといえる。

3.3 反応時間

アレニウス因子 K_{10} 、E及び(2)式を用いて、市販ベレット及び廃プラスチックのアレニウスプロットを求めた。これを図3、図4にそれぞれ示す。いま仮に、分解温度を410℃として図より K_1 を求め、これより反応率と反応時間の関係を計算すると表8及び表9のようになる。

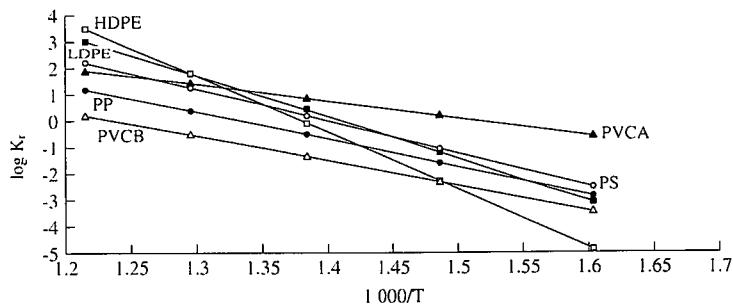


図3 市販ベレットのアレニウスプロット

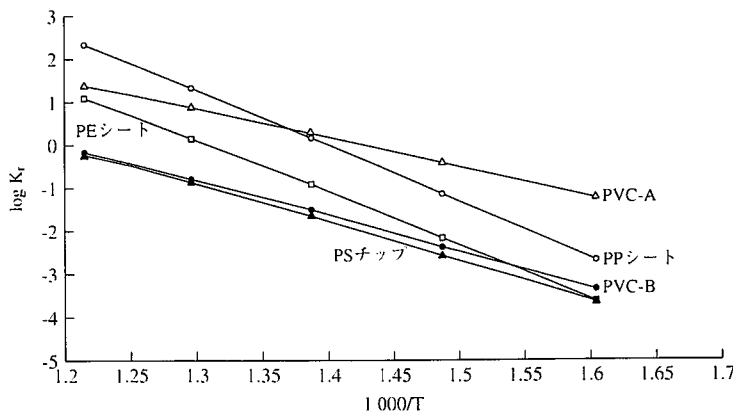


図4 廃プラスチックのアレニウスプロット

表 8 市販ペレットの反応率と反応時間の関係

種類	LDPE	HDPE	PP	PS
K_r	0.125	0.0137	0.039	0.148
T (°C)	410	410	410	410
x (反応率)	t (反応時間) (単位 s)			
0.99	37	336	118	31
0.9	18	168	59	15
0.8	13	117	41	11
0.7	9.6	88	31	8.1
0.6	7.3	67	23	6.2
0.5	5.5	51	18	4.7
0.4	4.1	37	13	3.4
0.3	2.9	26	9.2	2.4
0.2	1.8	16	5.7	1.5
0.1	0.8	7.7	2.7	0.7

表 9 廃プラスチックの反応率と反応時間の関係

種類	PEシート	PPシート	PSチップ
K_r	0.01	0.112	0.0482
T°C	410	410	410
x (反応率)	t (反応時間) (単位 s)		
0.99	458	41	96
0.9	229	21	48
0.8	160	14	33
0.7	120	11	25
0.6	91	8	19
0.5	69	6	14
0.4	51	5	11
0.3	35	3	7
0.2	22	2	5
0.1	10	1	2

なお、PVCについては第1段目の脱塩化水素反応が300°C付近で完了し、第2段目の反応は環化・縮合が主体となり油化率が極めて低いため検討の対象から外し、PE、PP、PSについての反応時間を計算した。この結果より、真の熱分解反応完了時間は、反応率99%の点において、市販ペレットでは最小31s (PS)、最大336s (HDPE)であり、廃プラスチックの場合もほぼ同レベルであり、最小41s (PP)、最大458s (PE)となった。従って、廃プラスチックを熱分解させた場合、物質移動の影響が全くない理想の状態においては、わずか1分弱から8分弱の短時間でPE、PP、PSがほぼ完全に分解ガス化することになる。

このことは、プラスチックの熱分解方法として、現在考えられている加熱炉循環と槽内滞留を組み合わせた緩速熱分解方法の外に、原料プラスチックを一過式加熱炉で急速熱分解させる方法も採用可能なことを示唆している。

しかしながら、物質移動を含めた総括の熱分解反応速度データによりその可否の最終判断をする必要があると思われる。

4. 電気炉による熱分解実験

廃プラスチックが熱分解して生成するガス及び油の量を把握するために電気炉による簡易な実験装置で確認した。以下にその内容を

示す。

4.1 実験方法

4.1.1 サンプル

各廃プラスチックを予め細かく碎き、液体窒素による凍結粉碎を行い、約2時間真空乾燥した後、所定の粒径のみを実験用サンプルとした。

4.1.2 実験装置

図5に実験装置を示す。市販の電気炉にガス捕集ラインを付属させた簡易な熱分解装置を用いて熱分解生成物量の測定を行った。

4.1.3 実験条件

生成物の重量測定を行うためにはある程度のサンプル量が必要であり、25mgでは正確な測定ができないため、サンプル量を500mgとした。

予め行った熱分解実験では、サンプル量500mgの場合、400°Cでは未分解プラスチックが多く残るため加熱温度を500°C、加熱時間を60分以上として実験を行った。また、雰囲気ガスとして窒素を700ml/min通ガスした。

4.2 実験結果

表10にPVCを除く各プラスチックの熱分解生成物の発生量及び成分を示す。PEシート、PPシート、PSチップのいずれもほぼ100%分解されており、生成する残渣は0.3~0.65wt%と極めて低い値である。このことは、これらのプラスチックが熱分解油化に適している材料であることを示す。なお、油の生成率については、簡易な実験装置のため正確な測定ができなかったのでここではデータを割愛するがおおむね70wt%近くの収率となっている。PVCは、脱塩化水素反応の後、主鎖の切断によるガス化と同時に環化・縮合反応が進行し、最終的にはグラファイトを形成するため他のプラスチックに比べて多くの残渣を生成するが、種類によってその熱特性が大きく異

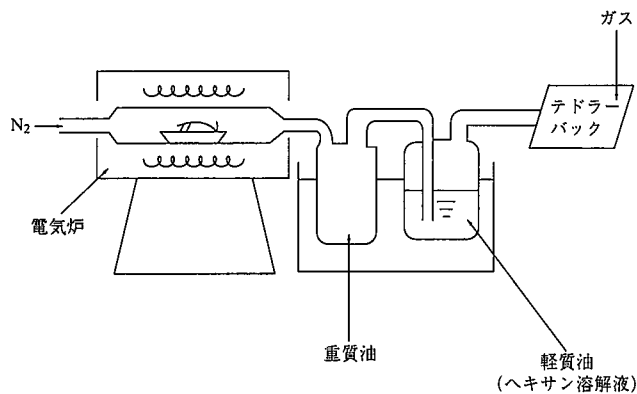


図 5 熱分解装置

表 10 各プラスチックの熱分解生成物

	PEシート	PPシート	PSチップ
ガス+油	99.35	99.7	99.36
生成物組成	オレフィン パラフィン	オレフィン パラフィン	スチレンモノマー ダイマー オリゴマー 多環芳香族 アルキルベンゼン
残渣	0.65	0.3	0.64

なるため数値は表示していない。

ガスクロ分析により同定された熱分解生成物の成分としては、PE, PPのポリオレフィン系はオレフィン及びパラフィンが検出され、PSは解重合によりスチレンモノマー、二量体、三量体、多環芳香族及びアルキルベンゼンが検出されている。

5. その他プラスチックの熱特性

一般廃棄物系プラスチックには今まで述べたプラスチック以外にPET, ABS, AS(アクリロニトリル・スチレン)及び極く微量ではあるが多種類の熱硬化性樹脂を含有している。これらの熱重量分析を行った結果を図6に示す。

このうち最近の傾向としてPET ボトル廃棄物が増大しており、分別収集プラスチック中に10%近く混入しているケースがある。PETは表3に示すようにテレフタル酸とエチレングリコールのエステル結合がポリマー化したものであり、熱分解パターンはランダム分解型でエステル分解反応を起こし結晶性成分のテレフタル酸を生成する。また、図6に示すようにガス化率が低く、残渣生成率が高いことが分かる。従って、ライン閉塞、燃焼阻害等の問題を引き起こす可能性があるため、その熱挙動を定性・定量的に把握し、適切な対策を講じる必要があるといえる。

また、熱硬化性樹脂は一般廃棄物系への混入率が極めて少ないため、熱分解特性にはほとんど影響ないと考えられる。しかし、熱分解パターンが熱硬化型であり、熱分解せず残渣として系内に蓄積されること及び分子構造上Nを含むものが多いため、微量ではあるが

HCN, NH₃等の有害ガスを生成することが分かっており、油化に適さない材料であるため、混入率が高い場合注意を要する。

6. 結 言

一般廃棄物系プラスチック中に多く含有されているPE, PP, PS, PVCについて市販ペレット及び廃プラスチックを用いて熱分解基礎実験を行い、各々のプラスチックについて真の熱分解反応速度式を確立することができた。本実験結果より短時間での熱分解油化方法の可能性が示唆された意義は大きい。また、電気炉での熱分解テストにおいてPE, PP, PSが油化に適した材料であることが確認された。

また、混合プラスチック系での熱特性についてもほぼ解明されているが、本稿では割愛し次の機会に公表する予定である。

本研究中の熱分解基礎実験については、技術開発本部プロセス技術研究所 熱流・環境プロセス研究センターとの委託研究の成果である。

参考文献

- 1) 向井淳二, 金城徳幸: 実学高分子, 講談社サイエンティフィック, 221
- 2) 神戸博太郎 ほか: 熱分析, 講談社サイエンティフィック, 60
- 3) 柘植新, 大谷肇編: 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー, テクノシステム, 5
- 4) 伊藤公正: プラスチックデータハンドブック, 工業調査会, 78
- 5) 高松武一郎 ほか: 化学工学便覧, 化学工学会, 194

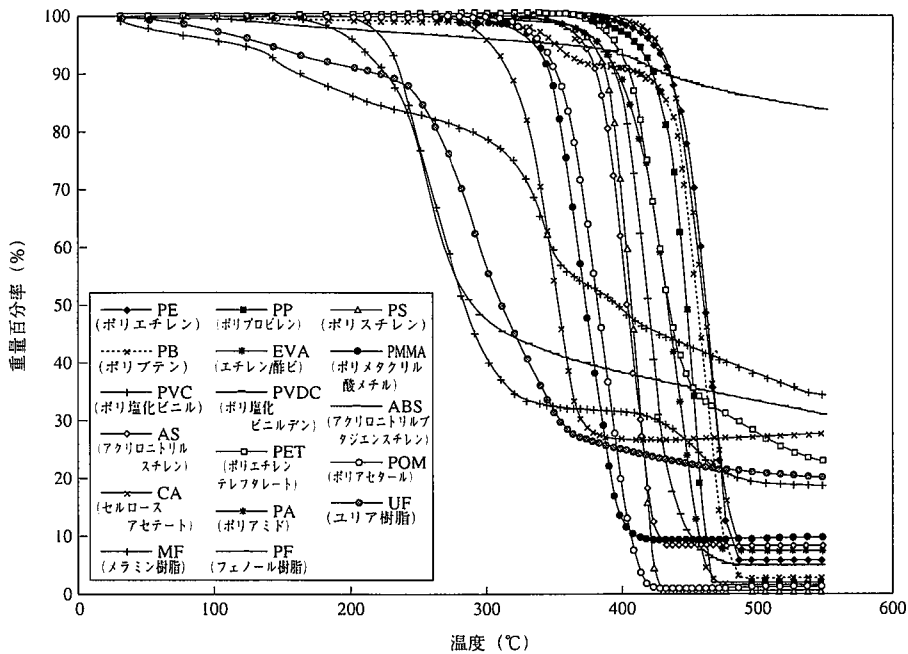


図6 その他のプラスチックのTG曲線