

ビニループプロセスによる塩ビ系廃棄物の マテリアルリサイクルと適用用途

Material Recycling of Wasted Polyvinylchloride by
VinyLoop® Process and Case Study for Applications



技術開発本部
プロセス技術開発部新規プロセス室
井 出 昇 明
Shoaki Ide
環境事業推進部ビニループ事業室
星 野 孝
Takashi Hoshino

前報において農業用ビニルシート（農ビ）をビニループプロセスにより処理した再生塩ビの特性評価をおこなった結果、劣化品（埋め立て処分品）でも物性を支配する重合度の低下が認められないこと、バージン塩ビと比較して強度特性の点で遜色がないこと、そして電線被覆材に適用可能であることを報告した。

2006年度より開始する再生塩ビの販売事業に先立ち、各種再生塩ビの品質特性および成形加工性評価、そして各種用途に適用するための品質改良方法を検討した結果、いずれの再生塩ビも品質上大きな問題はなく、成形加工も既存の成形機で十分成形可能であることを確認した。また、引き続き取り組むべき課題として異物量のさらなる低減があることおよび特定安定剤の分離あるいは減量が大きな市場ニーズであることを確認した。

本報告では、各種再生塩ビの品質特性調査結果ならびに実用化を図るうえでの技術課題と対応策、そして各種用途への適用検討結果についてまとめた。

Evaluation was made on basic property of different kinds of regenerated PVC compounds (R-PVCs) recovered by VinyLoop® Process from Noubi sheets, the mixture of Noubi and wallpaper discards, and wasted cables to find possible technical problems and their countermeasures for practicable applications in preparation for the launch of recycling process with annual R-PVC production of 18 thousand tons. With no problem concerning quality of respective R-PVCs, among which the detail evaluation of Noubi R-PVC was reported in the previous issue, conventional molding machines can be used for fabrication. Reduction of foreign particles and removal of lead stabilizer were confirmed to be critical. In the case of Noubi R-PVC, for example, reduction of mud and sand for application to flooring material, and increase of insularity for application to cable sheath can be solved respectively by gravitational separation and by addition of functional filler. In the case of wasted cable R-PVC, lead stabilizer can be removed with combined treatments for application to cable sheath.

Key Words :

ビニループプロセス
ポリ塩化ビニル
リサイクル

Vinyloop process
Polyvinylchloride (PVC)
Recycling

まえがき

日本国内の塩ビリサイクルの現状は、年間約120万トンの使用済み塩ビが廃棄され、そのうち約30万トンが電線、床材、パイプ等に再利用されているといわれている。その処理対象は動力電線や施設園芸のビニルハウスの使用済みフィルムや硬質塩ビなど純粋な塩ビ製品が主体であり、低圧電線の銅回収後の被覆廃材や床材や防水シートなどに代表されるガラス繊維や他のプラスチックとの複合製品は再利用することが難しいため、それらの多くは埋め立てあるいは焼却処分されている。しかしながら、埋め立て処理も、ごみの最終処分場の枯渇問題を抱えており、また単純焼却ではダイオキシンの発生や炉の腐蝕問題が発生する。大型焼却炉やガス化炉のような高機能焼却炉やケミカルリサイクル処理では処理費が高騰してしまう。したがって、使用済み塩ビ系廃棄物のリサイクルは旧来の機械的破碎によるマテリアルリサイクル以上には進展しておらず適正な処理方法が望まれている。このような背景下において、当社がソルベイ社より技術導入したビニループプロセスは、従来の埋立て処分品を含むほとんどの使用済み塩ビ系廃棄物の処理を可能とすることから、リサイクル率の向上のみならず、廃棄物量の低減や環境問題の解決にも寄与できるものと確信している。

当社は、2006年度初めよりビニループプロセスによる使用済み塩ビ系廃棄物の処理と再生塩ビの販売事業に取り組むことを決定した。現在、千葉県富津市に年間2万6千トンの処理能力をもつプラントを建設するための準備を進めているが、並行して農ビ、廃電線、壁紙など当面の事業対象としている主要な

使用済み塩ビ系廃棄物の回収ならびに再生塩ビの適用用途の開拓をユーザ評価を仰ぎながら進めている。

すでに農ビおよび農ビ／壁紙混合品については、電線、土木シート、床材メーカ、ホースメーカなどを中心に採用可能との評価をえている。また、廃電線についても(社)電線総合技術センターとの共同研究のなかで使用可能の目処がえられている。

本報告では、再生塩ビの販売事業化において重要となる各種再生品の品質特性評価ならびに各種用途に展開するためのユーザ評価を基本とした技術課題の整理と具体的な対応策、今後の事業化計画等について報告する。

1. 既存のマテリアルリサイクルプロセスとビニループプロセスの特徴

表1に既存の塩ビ系廃棄物のマテリアルリサイクル技術の特長と課題を整理した。現状、塩ビ系廃棄物として農ビ、廃電線、管・継手等がマテリアルリサイクルされているが、農ビは破碎・洗浄後床材あるいは海外に、廃電線は剥線およびナゲット処理後銅や塩ビ以外の成分を比重分別した後電線や床材に再利用されている。また、管・継手も異物除去後ペレット化して三層管の内層に再利用されている。これら従来のマテリアルリサイクルは、原料ソースは高純度な塩ビ製品が主体であり、再利用は低品位部位あるいは製品に使用されるケースが多い。塩ビ以外の異種材料と混合された複合材料については、一部で塩ビを異種材料ともども微粉碎した後再利用する検討がされているもののほとんど再利用は困難となっている。

これらのマテリアルリサイクルプロセスに対して、

表1 既存マテリアルリサイクル技術の特長および評価

リサイクル技術	ビニループ	農ビリサイクル	電線リサイクル	塩ビ管・継手リサイクル
対象使用済み塩ビ	電線被覆廃材、廃農ビ	廃農ビ	電線被覆廃材	廃塩ビ管・継ぎ手
塩ビ濃度(%)	85	70(残りは泥および水)	50~100	ほぼ100
再生商品	塩ビコンパウンド用途；フレキシブルホーストンネル遮水シート	塩ビコンパウンド(フラフ、グラッシュ、ペレット)用途；床材(コア層)	塩ビコンパウンドペレット用途；電線被覆材	塩ビコンパウンドペレット用途；再生塩ビ管三層管コア材
品質	○	△	△	△
評価	品質安定用途展開が容易	経済性悪い用途が限定されている	経済性が銅価格に依存	受け入れ時の異物制限あり

ビニループプロセスは溶剤をもちいた使用済み塩ビ系廃棄物の再利用プロセスであり、表2に示すように異物の混入量が少ない、有機溶剤中で塩ビおよび添加剤が完全に溶解するので品質が安定すること、プロセスの途中で可塑剤・安定剤などを添加できるので再生塩ビの成分調整ができること、など従来法とは異なる多くの特長を有し、大部分の塩ビ系廃棄物を再利用することが可能である。写真1はビニループ法をもちいた世界初の実証工場であるソルベイ社フェラーラ工場を示す。同社では主に廃電線から銅を分離した後の混合廃プラスチックからの塩ビ再生品を製造販売しているが、すでにトンネル用防水シート、ガーデンホース用インナーチューブなど多くの用途に実用化されている。図1に廃電線を例に本プロセスの処理フローを示す。本プロセスは(1)前処理工程、(2)溶解工程、(3)分離工程、そして(4)沈殿・回収工程の4つの工程から成り立っている。前処理工程では、廃電線被覆材を剥線処理、さらには適当な大きさに破砕処理する。溶解工程では塩ビ(可塑剤、安定剤等を含む)を選択的に溶解する溶剤をもちいて、塩ビのみを溶解させ、ポリエチレン、繊維、紙など溶剤に不溶なその他成分と分離する。沈殿工程では、溶剤中に溶解した塩ビ溶液からスチーム・ストリップング操作により溶剤を蒸発させ、塩ビを顆

粒状に固化沈殿させ回収する。溶剤回収工程では、蒸発させた溶剤を冷却凝集させ、溶解工程で循環再利用する。

本処理技術の特長は以下のとおりである。

- ① ほとんどの塩ビ系混合廃棄物から塩ビのみを分離し、マテリアルリサイクルを実現できる。
- ② 回収された塩ビは、もともとの原料に含まれていた可塑剤や安定剤等の添加剤も塩ビとともに溶出するため、再利用する場合に可塑剤や安定剤の添加量を低減できる。
- ③ 塩ビ回収(溶解)工程において、必要に応じて可塑剤や安定剤など添加剤を投入して成分調整す



写真1 ソルベイ社フェラーラ工場ビニループ商業プラント

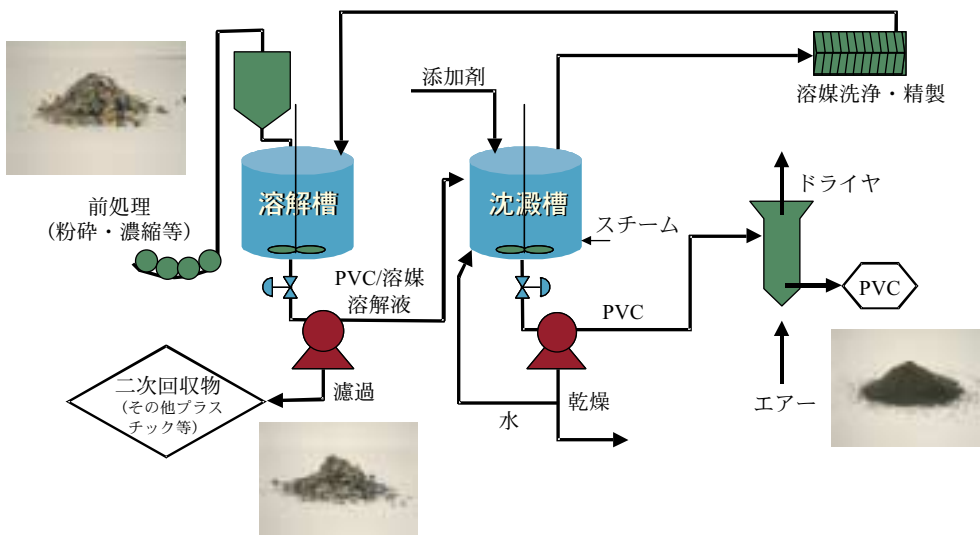


図1 ビニループプロセスフロー

表2 ビニループプロセスと従来のマテリアルリサイクル技術の比較













項目	ビニループ法	従来法
取り扱い性	粒子径が均一のため容易	性状の変動が大きいためやや困難なケースあり
異物混入	少ない	多い 注) 異物量が多いと再生を断念せざるを得ない場合がある
品質のバラツキ	溶剤中に塩ビおよび添加剤が均一に溶解するため安定	材料のバラツキがそのまま再生品のバラツキとなるために不安定
再生品の調整	プロセスの途中で添加剤を入れ硬度などを調整可能	簡単な処理のみ可能

ることも可能である。

- ④ 再生塩ビは、バージン材とくらべ物性的に遜色がなく、また可塑剤吸収量や加熱時のゲル化速度もバージン材とほぼ同じあるいは改善する挙動を示すことから、従来と同様な成型法をもちいて再利用が可能である。

これまでに本プロセスをもちいて処理試験した使用済み塩ビ系廃棄物とそれらの処理後の再生塩ビおよび不溶解物（二次回収物）を表3に示す。農ビ、電線被覆廃材、壁紙工場端材、防水シートなどの軟質系塩ビの他、プラスチックサッシフレーム、管・継ぎ手など硬質系塩ビも処理できることを確認済みである。上述のように、純粋な廃塩ビのみならず複

表3 使用済み塩ビ系廃棄物の処理試験結果の一例

塩ビ系廃棄物	原 料	再 生 品	不 溶 解 物
壁紙工場端材			
屋上防水シート			
自動車用ワイヤーハーネス			
廃電線			

合プラスチック、ガラス繊維、金属など異種材料との複合材についても適用範囲が大きいことが確認された。また、再生品の外形性状（粒子径、かさ密度等）は、可塑剤量や充填材の量によって若干異なるものの、再利用する際の加工性および成形品の物性は同一重合度および樹脂配合を持つバージン塩ビと遜色ないことを確認した。

2. 各種再生塩ビの品質特性および実用化のための技術課題と対応策

(1) 再生塩ビの品質特性

表4に農ビ、農ビと壁紙混合品、そして廃電線から回収した再生品の品質性状および基礎物性を示す。

① 農 び

前報において、再生塩ビの物性を支配する重合度を調査した結果、使用済み農ビは使用環境に関係なく重合度低下は認められないこと、そして可塑剤、安定剤を添加・補充しバージン塩ビと同一配合条件で比較した場合、遜色ない物性を発現することを報告した。今回は、既存成形機による成形加工性の調査および各種用途に適用するための品質改良方法の検討をおこなった。写真2は農ビ

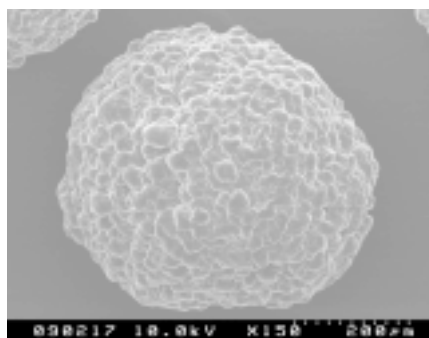


写真2 農ビからの再生塩ビのSEM写真

表4 各種再生塩ビの基本特性

	試験項目	単位	試験規格	原 料				バージン塩ビ (農ビ配合)
				農 び	農ビ/壁紙混合品		廃電線	
					75 : 25	50 : 50		
性状	密度	Kg/m ³	JIS K7112	1.30	1.30	1.42	1.31	—
	かさ密度	Kg/m ³	—	0.57	0.64	0.63	0.67	0.51
	平均粒度	μm	—	390	350	—	350	140
	水分	%	JIS K7251	<0.1	0.13	—	—	<0.1
	残留溶媒	ppm	GC法	<1.0	<1.0	<1.0	—	—
	可塑剤含有量	%	GC法	31	25	24	27	—
	重合度	—	JIS K6720	1300	1200	1100	1200	1300
基礎物性	硬度	ShoreA	JIS K6253	84	86	85	91	88
	引張強度	MPa	JIS K6723	23	20	14	22	20
	破断伸び	%	JIS K6723	320	248	220	293	344
	熱安定性(@200℃)	h	—	13	26	38	—	—
	同(コンゴレッド試験@180℃)	h	JIS K6723	4	—	—	2.5	4

からの再生塩ビ1粒子の走査電子顕微鏡（SEM）による観察結果である。表面性状は、懸濁重合によりえられた塩ビ粒子と酷似しており、微小粒子の凝集体である。図2は再生塩ビに可塑剤を添加した時の可塑剤吸収量を示すが、とくに大きな問題は認められていない。さらには、図3に加熱時のゲル化特性をバージン塩ビと比較評価した結果

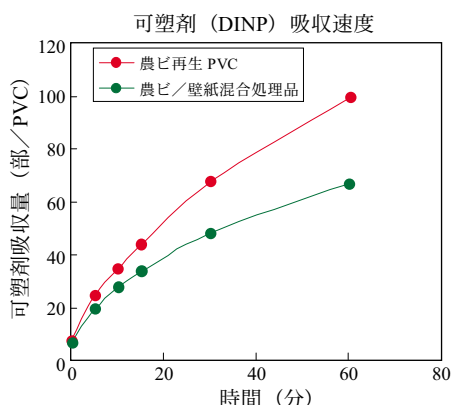


図2 再生塩ビの可塑剤吸収速度

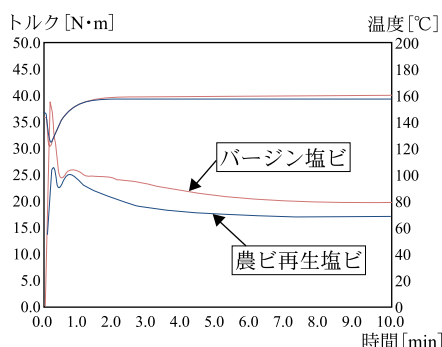


図3 農ビ再生塩ビのゲル化特性

を示す。農ビから回収した再生塩ビは、バージン塩ビにくらべて初期トルク値が小さく、ゲル化もやや早い既存の成形機で十分成形可能なレベルであることを確認した。

② 農ビ/壁紙混合品

図4に農ビ/壁紙混合品のGPCによる分析結果を示す。元々の重合度は農ビが1300、壁紙が800であり、混合割合によってえられる再生塩ビの分子量分布は異なるものの、いずれも均一組成であり、混合割合に応じて理論値に近い重合度を示す。例えば、農ビと壁紙を1：1で混合すると重合度約1100の再生塩ビをえることが可能である。混合品の機械物性は、表4に示すように混合割合に依存し、農ビ割合が大きいものほど物性は高く、一方、熱安定性は壁紙の割合が大きいものほど安定性に優れることを確認した。この原因は、工場端材の場合、安定剤がほとんど失活せずに残留していたものと推定している。

③ 電線被覆廃材

電線被覆廃材より回収した再生塩ビをもちいて、JISK6723に基づいて評価した結果を表5に示す。

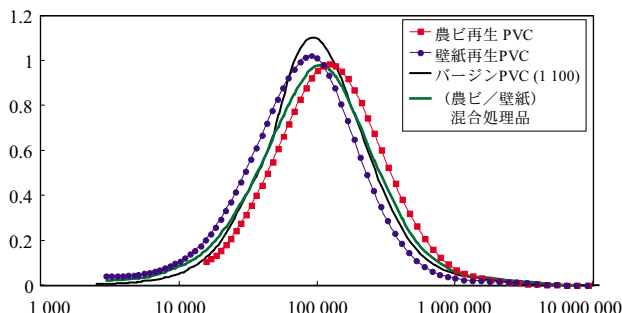


図4 農ビ/壁紙混合品のGPC分析結果

表5 廃電線からの再生塩ビの電線被覆シース規格に基づく評価結果

試験項目	単位	試験規格	廃電線再生塩ビ	規格	判定
引張特性	強度	JIS K6723	19.8	> 11.8	○
	伸び率		257	> 200	○
加熱老化 100℃×120h	強度残率	JIS K6723	97	> 90	○
	伸び残率		91	> 70	○
熱安定性(コンゴーレッド@180℃) 脆化温度	h	JIS K6723	4	> 2	○
	℃	JIS K6723	-17	< -15	○
体積抵抗率	30℃	JIS K6723	1.0×10 ¹³	—	—
	60℃		Ω・cm	1.4×10 ¹¹	—
耐油性 70℃×4h	強度残率	JIS K6723	92	> 85	○
	伸び残率		92	> 75	○
比重	—	JIS K7112	1.39	—	—
硬度	—	JIS K6253	96	—	—

表6 農ビ再生塩ビのユーザ評価結果

再生塩ビ	適用用途	評価方法	結果	課題	評価
農ビ	床材（中間層）	既存の農ビグラッシュ品と比較評価	加工性に優れる	とくに無し	○
	電線被覆材	同上	品質的に優れ、性能的にも適用可能なレベル	異物の低減	○
	すそ張りシート	現行農ビグラッシュと特性および品質比較評価	現行品とくらべて遜色なし	とくに無し	○
	窓枠ガasket	バージン樹脂と同一配合で成形加工性評価	異物が多く、低温成形時表面荒れが起こる	異物の低減	△
	止水板	バージン樹脂に約10%添加し成形加工性および物性評価	物性および外観が優れる	とくに無し	○
	エプロン	バージン樹脂に30%添加し成形加工性および品質評価	成形性、品質ともに問題ないレベル	とくに無し	○
	長靴	バージン樹脂に十数%添加し成形加工性および品質評価	同上	とくに無し	○

いずれの項目も規格を満たしており、電線被覆廃材から回収した再生塩ビは電線被覆材として再利用できることを確認した。

(2) 技術課題と対応策

上記3種類の再生品を各種用途に適用する場合の技術課題および対応策を以下にまとめた。

農ビからの再生品については、床材表層部など外装部品に適用する際の着色物（土や砂）の低減ならびに電線被覆材に再利用する場合の水や各種金属イオンの混入による絶縁特性向上が課題である。前者については、前処理工程である切断・破砕・洗浄・脱水の各工程の見直しにより土や砂の溶解工程への持ち込み量を低減できる。また、後者については、特殊無機フィラーの添加によりバージン塩ビと同等レベルまで改善できることを確認している。

電線被覆廃材については、ポリエチレンを主体とするその他プラスチックや紙や微量の金属などの異物量の低減が当面の課題である。銅を回収する目的でナゲット処理をしているナゲット業者では、電力電線のような塩ビを高純度に含んだ電線は銅を分離した後に被覆廃材を乾式・湿式比重分離処理して銅の純度をさらに高めたものをリサイクル用に販売しているが、中・低圧電線をナゲット処理した後の被覆廃材の大部分は乾式・湿式比重分離処理ではリサイクル材がえられないため未処理のまま埋め立てされている。従来のビニループ処理ではこの未処理の

被覆廃材を直接溶解工程に投入したため異物総量が多く、異物分離工程に大きな負荷がかかっていた。この負荷を軽減することで分離性能が向上することが確認できたため、今後はナゲット業者との間で最適な簡易比重選別処理を協議していく。

電線被覆廃材の電線被覆材へのリサイクルを検討していくなかで、現在多くの中・低圧電線メーカーが非鉛化の方向を検討していることが判明した。これは従来電線被覆廃材をリサイクル使用してコストを下げてきた電線メーカーには大きな痛手になる。ビニループ法は塩ビ樹脂成分を溶剤に溶解あるいは均一分散させることのできるプロセスであり安定剤の鉛を分離することも可能であり、ソルベイ社ではすでに鉛分離の基礎研究を終えており実用化を検討する時期にきている。日本での非鉛化の動きを注視しユーザニーズにタイムリーに応えていきたい。

3. 各種用途への適用検討

上記特性評価結果をもとに、再生塩ビの各種用途への適用についてユーザの協力を仰ぎながら検討を進めている。表6に使用済み農ビから回収した再生塩ビのユーザによる評価結果の一例を示す。使用済み農ビからの再生塩ビについては、多くのユーザより採用可能との評価をえた。とくに現行リサイクルされているグラッシュ品に比べて品質や物性の点で優れているとの高い評価をえている。また、廃電線から回収した再生塩ビを電線被覆材への再利用を

表7 廃電線からの再生塩ビの電線被覆シースへの再利用検討結果

JIS C3605 (600V EV用ビニルシース)		単 位	規 格 値	再生コンパウンド		市 販 材
				再生塩ビ A	再生塩ビ B	IGV9929Q
引張特性	強度	Mpa	>10	18.1	20.9	23.1
	伸び	%	>120	288	310	306
	100%モジュラス	MPa	—	11.5	11.7	13.6
加熱老化 100℃×48時間	強度残率	%	>85	110	97	98
	伸び残率	%	>80	113	107	100
	100%モジュラス残率	%	—	102	103	106
耐油性 IRM-902号油 70℃×4時間	強度残率	%	>80	106	84	100
	伸び残率	%	>60	97	98	97
	100%モジュラス残率	%	—	111	112	115
加熱巻付 (A法) 耐寒	120℃×1時間		ヒビ・ワレ無きこと	異常なし	異常なし	異常なし
			<-15	OK	OK	OK
脆化温度 加熱変形率	F (50)	℃	<-15	-27	-30	-40
	120℃×5N×30min	%	<50	9.0	9.7	7.3

検討した結果を表7に示す。電線を試作し物理特性をJISC3605 (EV用ビニルシース)にて評価した。その結果、表に示すように廃電線からの再生品はすべての試験項目を満たし、廃電線被覆材に再利用可能であることを改めて確認した。外観評価についても、異物量の低減により市販材と同等な品質がえられることを確認した。今後、再生塩ビの加工性についてユーザの評価を仰ぎながら実用化を目指す。

む す び

本事業は、千葉県の中西部エコタウン指定地域(富津市)を工場建設候補地とし環境省・千葉県からエコタウン補助を受ける予定である。主要な処理

対象廃棄物としては使用済み農ビを年間1万3千トン、壁紙工場からの端材が同3千トン、使用済み電線被覆材が同8千トン、その他2千トンで、これら廃棄物から再生塩ビとして年間1万8千トンを回収する計画である。本年3月に工場建設に着手し2006年度初めには試験操業を開始する予定である。

[参考文献]

- 1) 星野孝, 井出昇明, 神鋼環境ソリューション技報, Vol.1 (1), (2004)
- 2) 井出昇明, 星野孝, 後藤和彦, 「電気と工事」, 2月号 (2005)