

# ビニループプロセスによる硬質塩ビ系廃棄物の マテリアルリサイクル

## Material Recycling of Waste Rigid Polyvinylchloride by VinyLoop<sup>®</sup> Process



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

(株)コベルコ・ビニループ・イースト  
星野 孝  
Takashi Hoshino

前報において使用済農業用ビニルシート（農ビ）を中心に、軟質塩ビ系廃棄物をビニループプロセスで処理した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をまとめ多くの用途に適用可能であることを報告した。

軟質塩ビ系廃棄物に対して、硬質塩ビ系廃棄物も既存のリサイクル法は、機械破砕による再利用あるいは処理コストの高いケミカルリサイクルのみであり、同廃棄物の多くは焼却や埋め立て処分されているのが実情である。硬質塩ビの有効利用方法の一つとして、ビニループプロセスにより硬質塩ビから回収した再生塩ビの各種用途への適用を検討した結果、硬質塩ビに再利用できるばかりでなく軟質塩ビにも転用できることが明らかとなった。本報告では、硬質塩ビ系廃棄物を再利用するうえでの技術課題ならびに軟質塩ビに適用するための同再生塩ビの粉体特性および基本物性の調査結果を中心に報告する。

In our previous report, we reported our investigation results of the basic properties of the regenerated PVC (R-PVC) obtained from waste PLASTICIZED PVC like Noubi Sheet and many kinds of other waste PVC products by Vinyloop Process, the application study in various markets, and the technical issue and the countermeasure on the utilization for their various use. As a result, we found out that most of R-PVC obtained from plasticized PVC can be applied to many kinds of products. On the other hand, most of waste RIGID (non-plasticized) PVC like pipe, connector etc. has not been recycled except for water pipe because of the difficult processability and the lower solubility to organic solvent. Eventually most of them has been treated by incineration or reclamation into ground. We investigated the utilization for their various use of the R-PVC obtained from rigid PVC by Vinyloop Process. As a result, it became clear that the R-PVC from waste rigid PVC can be applied for not only rigid PVC, but also plasticized PVC. This report shows the technical issue for recycling waste rigid PVC, the investigation results of basic and mechanical properties of the R-PVC for the utilization to plasticized PVC, and the application study in various markets.

### Key Words :

ビニループプロセス  
硬質ポリ塩化ビニル  
リサイクル

Vinyloop process  
Rigid polyvinylchloride (PVC)  
Recycling

## まえがき

現在、日本国内において年間約100万トンの使用済み塩ビが廃棄されているが、その内軟質塩ビ系廃棄物は約60万トンが廃棄され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などを中心に約20万トンが処理され、電線、床材等の用途に再利用されている。しかしながら、床材や防水シートなどに代表されるポリエステル繊維や他のプラスチック繊維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。

一方、硬質塩ビ系廃棄物は約40万トンが廃棄され、水道管を中心に約2万トンが再利用されているが、既存のリサイクルでは、水道管など一部の廃棄物に見られるように、機械的に破砕後ペレット化を経てもとの製品に再利用されたり、あるいは処理コストが高いケミカル処理されているのみである。また、硬質塩ビを可塑性剤や軟質塩ビと混合した軟質化が試みられているが、成形加工の段階で軟化点の違いにより相分離してしまうため技術的に困難である。そのため、硬質塩ビ系廃棄物のリサイクルはほとんど進展しておらず適正な処理方法が望まれている。

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、軟質塩ビ系廃棄物を中心にほとんどの使用済み塩ビ系廃棄物の処理が可能であり、2006年度初めより当社が90%を出資するコベルコ・ビニループ・イースト(KVE)が同プロセスによる使用済み塩ビ系廃棄物から回収する再生塩ビの販売事業に取り組む計画である。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中であり、2006年3月には完成し、4月より試験操業を開始する予定である。

すでに軟質塩ビ系廃棄物である農ビ、農ビ/壁紙混合品、そして廃電線については、電線、土木シート、床材メーカーを中心に採用可能との評価をえている。

本報告では、従来再生利用が困難であった硬質塩ビ系廃棄物を対象に、ビニループプロセスに適用するうえでの技術課題と対策、そしてえられた再生品の粒子性状や粉体特性ならびに基本物性評価を実施し、それらの結果をもとにその有効利用可能性について検討した結果を報告する。

## 1. ビニループプロセスの基本構成とその特長

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1に示すように異物の混入量が少ないこと、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性剤・安定剤などを添加できるので再生塩ビの硬度が調整できること、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



写真1 建設中の千葉工場（撮影日：2006.1.11）

表1 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
取扱性	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	品質の異なる塩ビ系廃棄物を同時処理することで再生品の品質調整が可能	簡単な処理のみ可能

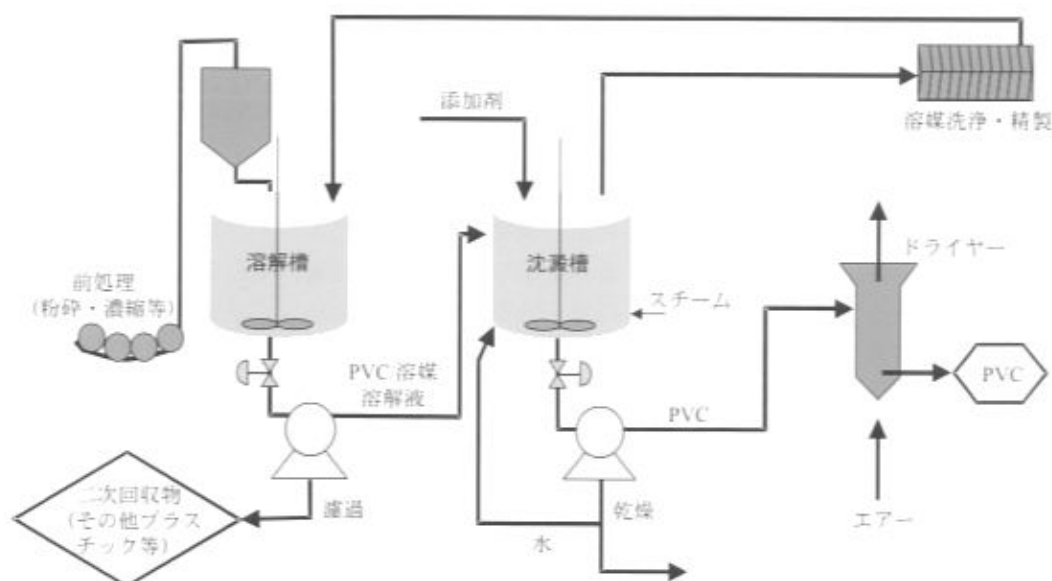


図1 ビニールプロセスフロー

表2 硬質塩ビと軟質塩ビの特長および相違点

項目	硬質塩ビ	軟質塩ビ
用途	水道用管継手、窓枠サッシ、波板、フィルム	農ビ、床材、電線シース、軟質フィルム、止水板
構成成分	安定剤、滑剤、フィラー (TiO <sub>2</sub> 等)	可塑剤、安定剤、フィラー (CaCO <sub>3</sub> 、TiO <sub>2</sub> 等)、繊維 (PET、GF 等)
主な塩ビ重合度	800、1100	800、1100、1300
特長および相違点	加工性や溶剤への溶解性に劣る、長期耐久性に優れる	加工性や溶剤への溶解性に優れる、成形性や製品設計の自由度が大きい

千葉県富津市に建設中のプラントを示す。図1に使用済農ビ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沈澱・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、使用済農ビを破砕機により適当な大きさに破砕処理した後農ビ表面に付着した土砂類を水洗浄し、土砂量を所定濃度以下まで低減させたのち溶解工程で容易に処理可能な形状に加工処理をおこなう。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、土砂やポリエチレンなど不溶なその他成分と分離する。沈澱工程では、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、塩ビを粒状に固化沈澱させ回収する。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、また従来と同様な成型法をもちいて再利用が可能である。

## 2. 硬質塩ビと軟質塩ビの特長および相違点

表2に硬質塩ビと軟質塩ビの特長および相違点をまとめて示す。軟質塩ビは塩ビのほか可塑剤、各種安定剤、添加剤等を含むが、その用途は農ビ、電線、軟質フィルム、床材など多種多様であり、使用される樹脂や添加剤（安定剤、可塑剤）そして強化材（ポリエステル繊維等）の種類も多い。一方、硬質塩ビの配合組成は塩ビ成分が主体であり、樹脂の種類も成形加工性確保を目的に低重合度品が中心に

使用されている。また、廃棄物の再利用の観点からは軟質塩ビは複合材を除けば有機溶剤に溶解しやすく成形加工性も良いことから比較的マテリアルリサイクルしやすい材料であるといえる。これに対して、硬質塩ビは有機溶剤に溶解しにくく、また成形体そのまま軟質塩ビや可塑剤と混ぜて使用することが不可能であるため、水道管など一部の廃棄物がペレット化されたのち再利用されているのみである。

表3に各種塩ビ系廃棄物の溶解性を調べるためにおこなった溶解条件と溶解度の関係を示す。使用済農ビをはじめ軟質塩ビは80℃、常圧、1～2時間あるいは100℃、1kg/cm<sup>2</sup>G、15分前後の条件下で完全に溶解するが、硬質塩ビは5mm前後まで微粉砕した場合においても80℃、常圧では溶解困難であり、100℃、1kg/cm<sup>2</sup>Gの条件下でも0.5～1時間の溶解時間が必要であり、軟質にくらべて溶解しにくい原材料である。また、硬質塩ビと軟質塩ビ混合

品の処理においても、硬質塩ビが溶解の律速となるため硬質と同様な溶解条件が必要である。硬質塩ビは軟質塩ビにくらべて溶解しにくい、溶解時間は破砕粒度を小さくすれば短縮できる。

### 3. 硬質塩ビ系廃棄物から回収した再生塩ビの粒子形態および粉体特性

使用済硬質塩ビから回収した再生塩ビが軟質塩ビ材料として利用できるか否かを調査する目的で、再生塩ビの粒子形態および粉体特性を調査した。

#### (1) 再生塩ビの粒子形態

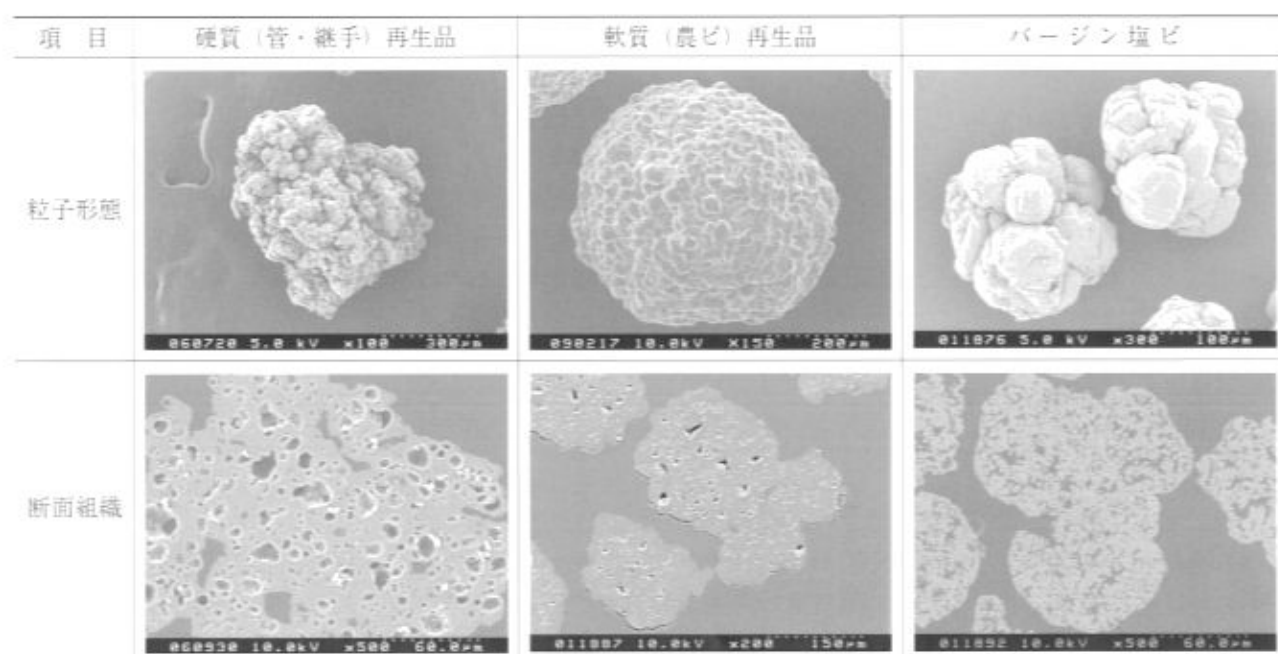
写真2に水道管・継手から回収した再生品粒子のSEMによる観察結果を示す。比較材として軟質塩ビ再生品（農ビ再生品）そして合成品（バージン）の各粒子の粒子形態、断面組織（モルホルジー）を示す。

懸濁重合により製造されたバージン材は数μm単位の一次粒子が凝集して形成された二次粒子がさ

表3 各種塩ビ系廃棄物の溶解条件と溶解時間の関係

項 目	軟 質 塩 ビ				硬 質 塩 ビ		
	形 状	農 び	壁 紙	管・継手	破砕品 (5mm)		
溶解条件	温 度 (℃)	80	100	80	100	80	100
	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> G)	0	1	0	1	0	1
溶解時間 (min) (注)		120	15	60	15	溶解せず	30

注) 塩ビ濃度10wt%において各種廃棄物が完全に溶解するまでに要する時間



注) 軟質 (農ビ) 再生品は可塑剤を含む

写真2 各種再生品のSEMによる観察結果

表4 各種再生品の粉体特性

項目	硬質（管・継手）再生品	軟質（農ビ）再生品	バージン塩ビ
かさ密度 (g/dm <sup>3</sup> )	0.43	0.56	0.51
平均粒子径 (μm)	210	340	150
空隙率 (cc/g) (注1)	0.39	0.06	0.33
可塑剤最大吸収量 (g/再生品100g)	80	70	(100)
可塑剤吸収時間 (分) (注2)	11	13	8

注1) 水銀注入法により測定 注2) DOP80部を添加した時の吸収時間

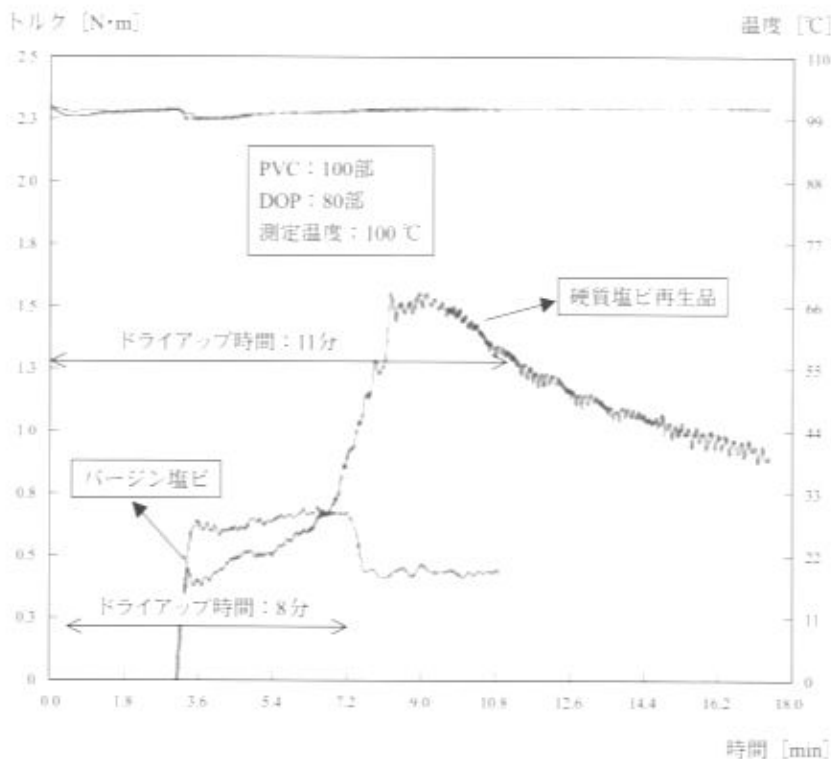


図2 可塑剤吸収特性試験結果

らに凝集した球状粒子であり、その粒子径は100～150 μmである。写真に示すように、バージン材には内部には無数の空隙部が存在し、可塑剤は本空隙部に吸収されると推定される。

軟質塩ビ再生品はバージンと同様に球状粒子であるが、粒子径は可塑剤を含むためにバージンよりも大きく350 μm前後である。可塑剤吸収性の目安となる内部空隙部の割合はバージンにくらべて少ないが、既報のように、成形加工上は問題ないことを確認済みである。

これに対して、硬質塩ビ再生品は、バージンや軟質塩ビ再生品と異なり均一な球状形態はとらないが、平均粒子径は可塑剤を含まないため軟質塩ビ再生品より小さくおよそ200 μmである。また、内部の空隙部は軟質塩ビより多い。それ故、可塑剤の吸収性は軟質塩ビ再生品と同等以上である。

## (2) 粉体特性

表4に上記3種類の試料の各種粉体特性（かさ密度、平均粒子径、空隙率、可塑剤吸収特性、可塑剤吸収時間）を示す。図2はラボプラストミルによる可塑剤吸収特性試験結果を示す。軟質塩ビ再生品はもともと可塑剤を含有（35部程度）していたが、さらに可塑剤を添加して吸収量を調べた結果、バージンにくらべて吸収時間は長い、最大70部まで吸収可能であった。一方、硬質塩ビ再生品は軟質塩ビ再生品と同様に吸収時間は長い、可塑剤吸収量はおよそ80部であった。

以上の結果より、異物を多く含む軟質系塩ビ廃棄物がビニループプロセスにより異物含有量の少ない軟質塩ビに再利用できたと同様に、硬質塩ビも同プロセスにより異物含有量の少ない硬質塩ビに再利用できることはもちろんながら軟質塩ビにも再利用で

表5 各種再生塩ビの物性測定結果

	試験項目	単位	試験規格	原 料			バージン塩ビ (農ビ配合)	
				硬質塩ビ (管継手)	硬質塩ビ/軟質塩ビ混合品			
				70:30	50:50	軟質塩ビ (農ビ)		
性状	密度	Kg/m <sup>3</sup>	JIS K7112	—	—	—	1.30	—
	かさ密度	Kg/m <sup>3</sup>	—	0.43	—	0.50	0.56	0.51
	平均粒度	μm	—	210	—	310	340	150
	水分	%	JIS K7251	<0.1	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
	残留溶媒	ppm	GC法	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	—
	可塑剤含有量	%	GC法	—	9	15	31	—
	重合度	—	JIS K6720	—	—	—	1300	1300
基礎物性	硬度(注)	ShoreA	JIS K6253	—	—	—	84	88
	引張強度(注)	MPa	JIS K6723	20.5	21.0	21.2	23	20
	破断伸び(注)	%	JIS K6723	280	300	300	320	344
	熱安定性(@200℃)	h	ISO	—	—	—	13	—
	同(コンゴレッド試験@180℃)	h	JIS K6723	—	—	—	4	4

注) 配合条件: 再生塩ビ100部、DOP40部、アデカサイザー O-130P 2部、アデカスタブ AC-278 2部

きると考える。

#### 4. 基本物性評価結果

表5に可塑剤および安定剤の配合割合を同一にした条件下(軟質シート配合)で、硬質塩ビ(管・継手)再生品単体および軟質塩ビ(農ビ)再生品との混合処理品(混合割合: 硬質: 軟質=70:30および50:50)の引張特性を調べた結果を示す。

表に示すように、引張強度は農ビ単体で20~23 MPa(破断伸び300~330%)であるのに対して硬質塩ビ再生品単体は21 MPa(破断伸び280%)であり軟質(農ビ)と比較して遜色ない物性を発現した。また、同硬質と農ビの混合処理再生品も同じ強度特性を確保できることを確認した。

今後、軟質シート、床材をはじめ各種用途への展開を検討する。

#### む す び

本事業は、出資会社であるコベルコ・ビニループ・イースト(KVE)が運営し、当社はプロセス供給

者の立場で同事業を技術開発面で支援する体制を敷いている。KVEは千葉県の中西部エコタウン指定地域(富津市)を工場建設地とし環境省および千葉県よりエコタウン補助を受けている。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、硬質塩ビを含むその他が同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し販売する計画である。2006年度3月にプラントが竣工し、4月より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)
- 3) 井出昇明, 星野孝, 神鋼環境ソリューション技報, Vol.1 (2), (2005)