

湿式共粉碎によるガラス・塩化ビニル樹脂（PVC）の中和処理

野田 玲治^{1*}, 北井 春貴²

Neutralization of Glass/Poly-Vinyl Chloride (PVC) Mixture by Wet Co-Milling

Reiji Noda^{1*} and Haruki Kitai²

Received 4 May 2025; Accepted 22 July 2025

A lab-scale wet jet mill was prototyped to investigate whether dechlorination of PVC can be achieved in hot water using Na from glass as a counterion. Experiments were conducted to observe the elution amounts of sodium (Na) and chlorine (Cl) when glass and PVC were co-ground, and the elution mechanism was examined. The results led to the following conclusions: (1) The amount of Na eluted from the glass increased as grinding progressed; higher grinding intensity led to greater Na elution. (2) For PVC, granulation occurred instead of grinding at low grinding intensities. However, when coexisting with glass at temperatures above 200°C, Cl elution occurred without grinding. This reaction is considered to be the result of a mechanochemical interaction with the glass, causing Cl to elute near the surface of the PVC particles. At higher grinding intensities, both grinding and granulation occurred simultaneously, and Cl eluted from the newly formed surfaces created by the grinding process.

Keywords: Co-milling, Glass, PVC, Neutralization, Mechanochemical reaction.

1. 緒 言

ポリ塩化ビニル（PVC）は、その優れた耐久性、加工性、経済性から、建材、配管、包装資材など多岐にわたる用途で広く利用されている。しかし、使用済み PVC の処理においては、燃焼時に有害な塩化水素（HCl）ガスを発生するため、環境上の大きな課題を抱えている。

日本における廃プラスチック全体のリサイクル状況を見ると、サーマルリサイクル（熱回収）が60%以上を占め、マテリアルリサイクル（再製品化）やケミカルリサイクル（化学的再資源化）を大きく上回っている[1]。PVC についても例外ではなく、サーマルリサイクルへの依存が続いている現状にある。

PVC のサーマルリサイクルでは、燃焼時に発生する塩化水素ガスを適切に除去する必要があるため、そのために消石灰（Ca(OH)₂）や苛性ソーダ（NaOH）といった中和剤が使用される。中和プロセスとしては、消石灰から塩化カルシウム（CaCl₂）を生成する乾式または半乾式排ガス

処理プロセス、あるいは苛性ソーダから塩化ナトリウム（NaCl）を生成する湿式処理プロセスがある[2]。苛性ソーダを用いた湿式処理は高い反応効率を誇るが、排水処理が必要となり、運用コストが増加することが指摘されている。また、苛性ソーダの原料は塩化ナトリウム（NaCl）であり、その製造段階で回収時の塩素と同量の塩素を発生させており、塩素循環の視点でいえばまったく問題が解決されない。消石灰による中和はコスト面で有利という特徴があるが、低い反応率や、塩素中和のために天然の石灰石などの資源を採掘しなければならず、やはり資源循環の視点で課題が残る。このような状況下において、合理的な PVC のリサイクルを検討することは重要である。

著者らは、PVC 中の Cl のカウンターイオンとして廃棄ガラスに含まれる Na を利用することで、苛性ソーダや消石灰といった新たな資源投入なしで中和が可能であること、さらには中和過程でガラス中の Na と PVC 中の Cl が NaCl としてガラス表面に析出し、Na と Cl を含まないセメント原燃料転換が可能であることを報告した[3–7]。中和反応は、ガラス粒子表面で生じており、中和反応速度はガラス中の Na の内部から表面への拡散律速であることが示されている[7]。実用化には反応速度が重要であり、水蒸気雰囲気中で Na の拡散速度が向上することが示されたが、ガラスを溶融させずに粉体層として操作可能な 550°C の温度条件であっても、実用化のためにはかなり大きな滞留時間を要し、さらなる反応速度の改

¹ 群馬大学大学院理工学府
(〒 376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)
Graduate school of Science and Technology, Gunma University
(1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan)

² 群馬大学理工学部
(〒 376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)
School of Science and Technology, Gunma University
(1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan)

* Corresponding Author noda_r@gunma-u.ac.jp

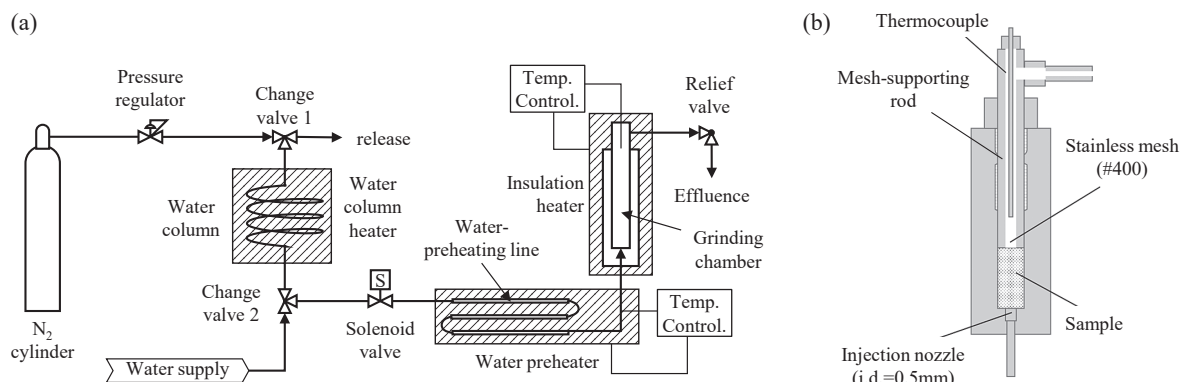


Fig. 1 Experimental setup (a) and Grinding chamber (b)

善が必要であることもわかった。

反応速度をさらに高めるためには、ガラスの溶融温度以上で反応させる方法がありうるが、その実現はハードルが高い。そのため、粒子としてハンドリング可能な操作条件で、Na 拡散律速を高める方法を探索する意義は大きい。固体の状態でガラス中に含まれる成分の溶出速度を高める方法については、CRT に用いられている鉛ガラスからの Pb 除去へのメカノケミカル反応の適用事例がある[8–11]。Sasai et al.は、常温の 4 M Na₂EDTA 水溶液中で初期粒径 50~500 μm の鉛ガラス粒子からの Pb 溶出試験を行った。メカノケミカル処理を伴わない場合、95 wt% の Pb 溶出に 72 時間程度必要であったのに対して、湿式ボールミルによるメカノケミカル反応によって、5 時間程度まで Pb 溶出時間を短縮できたことを報告した[8]。Yuan et al.は、124~178 μm の鉛ガラス粒子をプラネタリボールミルを用いて 95°C の希硝酸水溶液中で行い、120 分の処理で 92.5 wt% の Pb を溶出できたことを報告した[9]。Zhang et al.は、150 μm 以下の鉛ガラス粒子を 80°C の 5 M NaOH 水溶液中で湿式ボールミル処理することで、メカノケミカル反応を伴わない場合に 5 wt% であった Pb 溶出率を、90 wt% 以上に向上できることを示した[10,11]。いずれの報告においても、溶出速度の増加は、湿式粉碎処理時のメカノケミカル反応によって、ガラス中の SiO₄ 正四面体のネットワーク構造が物理化学的に破壊されることに起因していると結論付けている。これらの成果に基づけば、ソーダ石灰ガラスを水溶液中で湿式粉碎することで、Na の溶出速度を高められることは十分に期待できる。

PVC のメカノケミカル反応については、斎藤らが遊星ボールミルを用いて、カルシウム化合物中で PVC を処理した一連の実験結果がある[12–14]。PVC からの脱塩素速度が高いのは CaO あるいは CaCO₃ を用いた場合であり、Ca/Cl (モル比) = 4 の条件で 2 時間程度の処理で 95% 以上の脱塩素が可能であることを示した。ただし、これらの結果は、乾式処理であり、水分が共存する場合の挙動については研究が存在しない。他方、吉岡らは、190°C の NaOH エチレングリコール溶液中で PVC あるいは PVC を含有するカーシュレッターダスト (ASR) と CaCO₃ をボールミル処理して Cl を除去する実験を行った

[15,16]。実験の結果、軟質塩ビの場合、2 時間の処理で 97%、硬質塩ビでは 6 時間処理で 84% の脱塩素が可能であった[15]。ASR の場合、5 時間処理で 96% の脱塩素が可能であることを示した[16]。

以上の結果に基づけば、ガラスと PVC を熱水中で湿式共粉碎することで、Na と Cl を溶出させ、中和させることが期待できる。さらに、メカノケミカル反応を併発させることができれば、より効率的な中和反応操作になりうる。本研究では、熱水中でガラス中の Na をカウンターイオンとして PVC の脱塩素が可能かどうかについて、ラボスケールの湿式ジェットミルを試作し、ガラスと PVC を共粉碎した際の Na および Cl 溶出速度を実験的に観察することで、その溶出メカニズムを検討した。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

湿式粉碎装置を Fig. 1 に示す。Fig. 1 (a) に示すように、粉碎実験装置は上流側から貯水カラム、電磁弁、流体予熱ライン、ジェットノズル、粉碎チャンバー、リリース弁で構成されており、熱水での操作が可能のように耐圧仕様で製作されている。粉碎チャンバー下部からノズル (内径 = 0.5 mm) が挿入されている。ノズルから熱水を噴射して粉碎チャンバー内に充填した粒子を粉碎する。粒子層上部には粒子の流出を防ぐためにステンレスメッシュを設置している。メッシュの位置は支持棒のねじ込み位置によって調整可能である。貯水カラムにイオン交換水を充填し、窒素ガスによって所定の圧力に加圧した状態で、プログラムリレーによって制御されたソレノイドバルブを開閉することでジェット噴射を制御し、保水カラムは電磁弁の耐熱温度以下で保温した。電磁弁から噴射ノズルの間に流体予熱ラインが設置されており、ノズル直前の温度が所定の値となるように予熱ライン温度を制御した。粉碎チャンバーの後段にはリリースバルブを設置し、200°C の熱水の蒸気圧よりも高い 2.0 MPa の背圧をかけて液相での粉碎処理となるようにした。

粉碎チャンバーの構造を Fig. 1 (b) に示す。粒子の粉碎は粉碎チャンバー下部に形成されるジェット近傍で生じるため、充填したガラス粒子あるいは PVC 粉末からの溶出率そのものに大きな意味はなく、Na あるいは Cl の溶

Table 1 Experimental conditions

RUN#	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Reaction temp. [°C]	100			150	200				
Particle condition	Mono-milling	1:1 co-milling	10:1 co-milling			Mono-milling	10:1 co-milling		
Glass size [μm]	125–150								
Chamber press. [MPa]	2								
Solenoid valve operation	Pulse: Close 5 sec/Open 0.1 sec								
Injection press. [MPa]	5						10	5	
Glass filling [g]	2.5							0	
Alumina filling [g]	0							2.5	
PVC filling [g]	0	2.5	0.25			0	0.25		
Fluid	Deionized water								19 mg/L NaOH

出量と粉碎条件との関係から、溶出機構を検証するのが目的である。他方で、ガラスあるいはPVCからのNaあるいはClの溶出率を高める装置設計やスケールアップ方法論などは今回の研究の対象とはしない。

実験にはソーダ石灰ガラス粉碎物、塩化ビニル樹脂（和光純薬製）およびサンドブラスト用アルミナ粒子（WA-60，秋山産業製）を使用した。ガラス粉碎物を125～150 μm に篩い分けしたものを実験に使用した。PVC粒子は試薬のまま使用し、初期粒子径は100～150 μm であった。ガラス粒子の表面にはナトリウムが付着しているため、イオン交換水を用いて粒子表面の洗浄を行った。ガラスを洗浄したイオン交換水を原子吸光分光光度計（AA-6200，島津製作所）で分析し、ナトリウムイオンが検出されなくなるまで洗浄を繰り返し、その後、乾燥機でガラス粒子を乾燥させ、実験試料とした。

2.2 実験方法

粉碎チャンバーに所定量のガラス、あるいはガラスとPVCの混合物を充填し、内部に隙間がなくなるようにメッシュ支持棒を挿入して固定した。貯水カラムの加熱温度を80°Cに設定した状態で、貯水カラム上部の切換え弁1を流出側に切り替え、下部の切換え弁2をイオン交換水供給ラインに切り替えて、カラム内にイオン交換水を注入した。切換え弁1から水が流出した段階で、切換え弁1を窒素ガス化加圧側へ、切換え弁2をジェット供給側に切り替えたのち、窒素ガスを用いてカラム内を2 MPaに加圧した。リリーフバルブを閉止した状態で、電磁弁を開放したのち、リリーフバルブを徐々に開放して2 MPaで流体が流れる状態に設定し、出口から水が流出するのを確認してから電磁弁を閉じた。最初と同じ方法で貯水カラムに水を充填し、流体予熱ラインおよび粉碎チャンバー保温ヒーター温度を反応温度に設定し、安定するまで待機した。温度が安定したことを確認して、電磁弁をパルス運転（開時間：0.1 s，閉時間：5.0 s）することにより、粉碎実験を行った。パルス運転を行う理由は、予備的に行った実験の結果、連続噴射に比べて、パルス噴射したほうが、流通した水の単位体積あたりの粉碎の効率が高く、より少ない水量で実験を実行できたためである。給水カラムを空にしないように、600回噴射ごとに貯水カラムに水を充填しながら、5回（合計3000

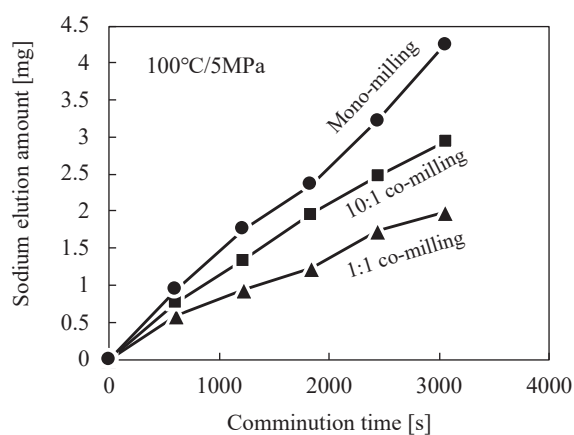
噴射）の粉碎処理を行った。実験中はリリーフバルブから排出される溶出液は500噴射ごとに回収し、実験後に粉碎チャンバー内の粒子を回収した。

回収した粒子は、食塩水を用いてガラス粒子とPVC粒子に比重分離し、水洗したのちに乾燥させた。それぞれの粒子について、走査型電子顕微鏡（TM-1000，日立ハイテク）による粒子の表面観察、およびイメージ式粒度分布計（CAMSIZER X2，マイクロトラックベル）による粒度分布測定を行った。500噴射ごとに回収した溶出液は、原子吸光分光光度計（AA-6200，島津製作所）を用いNa量を、イオンクロマトグラフ（IA-300，東亜ディーケーケー社製）でCl濃度を定量した。実験条件をTable 1にまとめる。

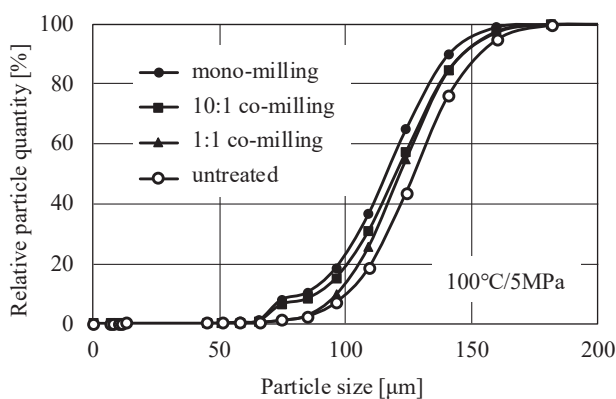
3. 実験結果および考察

3.1 粒子仕込み量によるNa溶出挙動の違い

Fig. 2 (a)に100°CにおいてガラスとPVCの仕込み量を変化させたときのNa積算溶出量を、Fig. 2 (b)に実験終了後のガラスの粒度分布を示す。粉碎チャンバーへのガラス充填量は2.5 gを基準とし、これに対してPVCを混合しない場合を単粉碎、2.5 gのPVCを混合した場合を1:1共粉碎、0.25 gのPVCを混合した場合を10:1共粉碎と呼ぶことにする。Fig. 2 (a)の結果から、Na積算溶出量は、単粉碎、10:1共粉碎、1:1共粉碎の順で多くなった。PVCの混合率が高いほど、Na溶出量が低下していることから、PVCが緩衝材となって、ガラス粒子の粉碎を抑制していることが予想される。Fig. 2 (b)に示すように、単粉碎、10:1共粉碎、1:1共粉碎の順で粉碎が進行していることがわかった。粉碎は、ノズル近傍に形成された粉碎領域で生じるものと考えられる。PVCの混合割合を増加させると、ガラス–PVC間およびPVC–PVC間の衝突頻度が増加する。実験に用いたPVCの粒径はガラス粒子と同程度であり、粒子全体の衝突頻度は大きく変化しないものの、ガラスの粉碎に寄与しないPVC–PVC間衝突頻度分だけ、ガラス–ガラス間およびガラス–PVC間の衝突頻度が低下する。そのため、粉碎領域に存在するガラスの密度低下によるガラスの衝突頻度の減少が、粉碎抑制の要因の一つと考えられる。一方で、10:1共粉碎では、相対的にPVC–PVC間衝突頻度は少なく、衝突



(a) Cumulative elution of Na



(b) Cumulative particle size distribution of glass

Fig. 2 Sodium elution and particle size distribution of glass in mono- and co-milling (100°C/5 MPa)

の大部分はガラス-ガラス間およびガラス-PVC間で生じるものと考えられる。10:1 共粉碎の条件においても粉碎は抑制されており、ガラス-PVC間の衝突において粉碎が抑制されているものと考察できる。そのため、PVCは緩衝材として作用し、PVC粒子の共存もガラス粉碎の抑制要因の一つとなる。また、PVCの混合によって、粉体層体積も増大することから、粉体層体積に対する粉碎領域の割合が変化したことも、粉碎抑制の要因の一つとなりうる。

3.2 反応温度および噴射圧力の違いによるCl溶出挙動の違い

Clの溶出条件を明らかにするために、150°C/5 MPa (RUN4)、200°C/5 MPa (RUN5) および 200°C/10 MPa (RUN7) での粉碎実験を行った。実験の結果、150°C/5 MPaの条件ではClの溶出は認められなかったが、200°C/5 MPa および 10 MPa ではClの溶出を確認できた。200°C 粉碎におけるNaおよびClの溶出挙動を Figs. 3, 4 に示す。噴射圧力を5 MPa から 10 MPa へ高めることで、より高いNa溶出率およびCl溶出率を実現できることが示された。Cl溶出挙動を比較すると、5 MPaでは500 sまでの粉碎でCl溶出量が飽和しているのに対して、10 MPaでは500 s後もCl溶出量が増加を続けた。

粉碎実験前後のガラス粒子およびPVC粒子の粒度分布を Figs. 5, 6 に示す。また、実験前後のPVC粒子のSEM画像を Fig. 7 に示す。ガラス粒子 (Fig. 5) については、噴射圧力の増加によって粉碎が大幅に進行していることが見て取れる。一方で、PVC粒子は5 MPaにおいて造粒のみが進行してより大きな粒子を形成しているのに対して、10 MPaでは造粒と粉碎が生じている様子がうかがえる。Fig. 7 をみると、5 MPa および 10 MPa とともに、1次粒子の凝集物とみられる粒子を確認できる。5 MPaでは、凝集構造が比較的明確に判断できるのに対して、10 MPaでは、1次粒子同士の粒子境界が不鮮明で、1次粒子同士の融合が進んでいるように見受けられる。同時に、10 MPaでは、より小さい粒子の生成も確認された。可塑剤を含まない硬質PVCの融点は200°C前後といわれており、

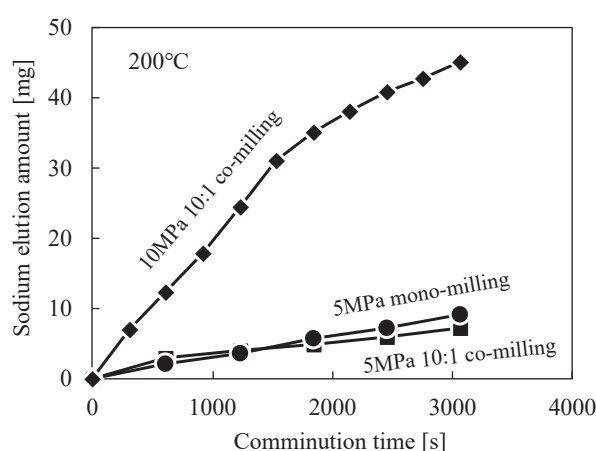


Fig. 3 Cumulative elution of Na (200°C)

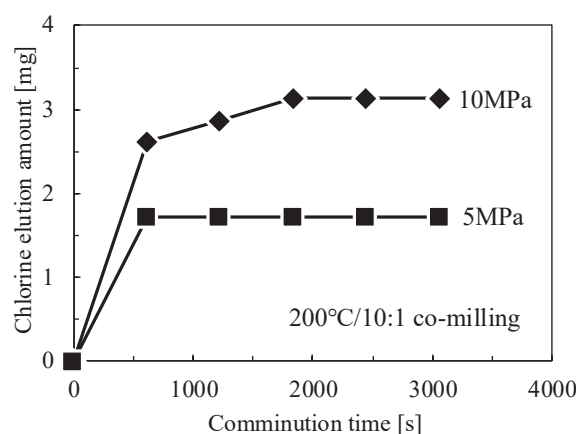


Fig. 4 Cumulative elution of Cl (200°C)

今回の条件では、PVCは溶融はしていないものの、粉碎時に凝集し、一部融合が進むものと考えられた。10 MPaでは、PVC粒子の融合が進む一方で、融合した粒子の一部が破壊されるものと考えられた。したがって、200°CでPVCを処理した場合、5 MPaでは、PVCの粉碎は生じておらず、ガラス粒子の衝突によって、PVCの表面近

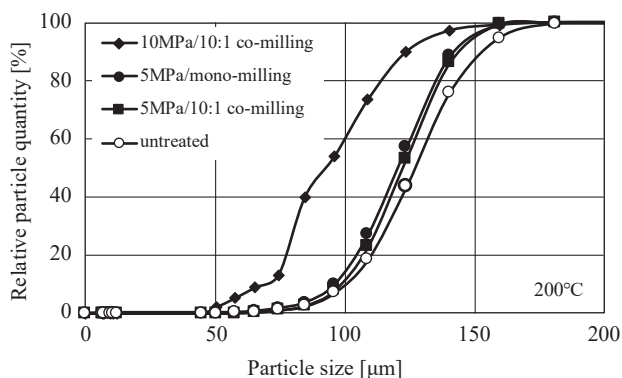


Fig. 5 Cumulative particle size distribution of glass (200°C)

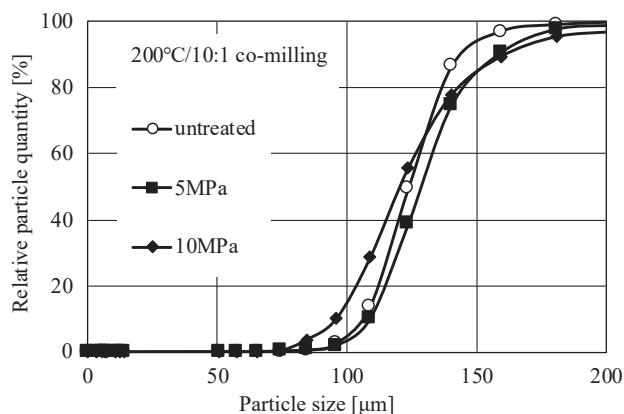


Fig. 6 Cumulative particle size distribution of PVC (200°C/10:1 co-milling)

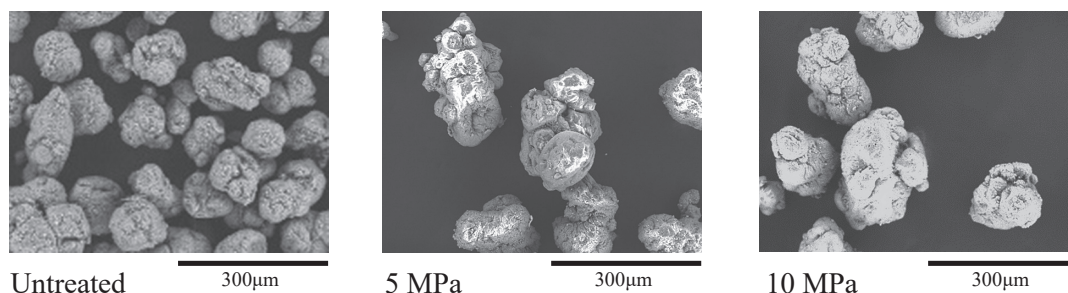


Fig. 7 PVC particles before/after the co-milling (200°C/10:1)

傍のClのみが溶出しながら、PVCの造粒が進むものと考察できる。他方で、10 MPaでは、粉碎開始時には5 MPaの場合と同様に、PVC表面近傍のClの溶出が支配的であるものの、形成されたPVC粒子の破壊が生じるため、新たに形成されたPVC表面からのClの溶出が起るものと考察できる。

3.3 Cl溶出機構の検討

Clの溶出がメカノケミカル反応によるものかどうかを検討するために、200°C/5 MPaの条件で、Naを含まないアルミナ粒子による粉碎実験を行った(RUN8)。使用したアルミナ粒子は、サンドブラスト用であり、密度は3980 kg/m³、粒子径180~250 μmで、形状は実験に使用したガラス粉碎物と類似のものである。アルミナの密度、粒径ともにガラス粒子(2500 kg/m³、125~150 μm)よりも大きく、同一ジェット噴射条件では、アルミナ粒子を利用したほうが、衝突の衝撃力は高い。アルミナ粒子を用いた系でClが溶出した場合、アルミナ粒子がPVC粒子に衝突したことによるPVC粒子の変形や破壊によって、Clが溶出するものと判断できる。実験の結果は、アルミナ粒子を用いた系ではClはまったく溶出しなかったことを示した。アルミナ粒子を用いた系において、PVC粒子の粉碎が生じているかどうかは未確認であるが、ガラス粒子よりも衝撃力は大きいため、200°Cの条件で、少なくともPVC粒子に衝撃を与えて変形などを起こさせても、Clは溶出しなかったことがわかった。

他方で、溶液中に溶出したNaイオンによるPVC中Clの溶出促進の可能性もあるために、200°C/5 MPaにおける最終的なNa溶出濃度に相当する19 mg/L NaOH水溶液中でのアルミナ粒子によるPVC粉碎処理実験を行った(RUN9)。実験の結果、RUN9の条件においてもClの溶出を確認することができなかった。したがって、200°CにおけるPVCからのCl溶出は、PVC粒子とガラス粒子の衝突時に、ガラス粒子表面のNaと、PVC表面近傍に存在するClとの間のメカノケミカル的な反応によって引き起こされているものと結論付けられた。

4. 結 言

ガラスとPVCの混合物を温度や水の噴射圧力を変化させて共粉碎し、Na溶出量、Cl溶出量に対する反応条件の影響を実験的に検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) ガラス中のNa溶出量は粉碎の進行に伴って増加し、粉碎強度を高めると、Na溶出量も高まる。
- (2) PVCについて、粉碎強度が低い場合には、粉碎は起こらず造粒が進行するが、200°C以上温度でガラスと共存することで、粉碎が生じていなくてもClの溶出が生じる。この反応は、ガラスとのメカノケミカル反応によって生じており、PVC粒子表面近傍のClが溶出したものと考察された。より高い粉碎高度では、粉碎と造粒が同時に進行し、粉碎に伴う新規表面でのCl溶出が生じる。

References

- [1] Plastics Waste Management Institute, Basic Knowledge of Plastic Recycling 2024 Edition, Plastics Waste Management Institute, Japan. <https://www.pwmi.or.jp/column/column-2566/> (Viewed on April 10, 2025)
- [2] A. Nishimura, Current status and issues in flue gas treatment technologies for waste incineration, *J. Jpn. Soc. Waste Manag. Experts* 26 (2015) 162–170.
- [3] H.-J. Sung, R. Noda, M. Horio, Thermal treatment of waste PVC with chlorine neutralization by waste glass, *J. Chem. Eng. Jpn.* 38 (2005) 220–228.
- [4] R. Noda, H.-J. Sung, A. Honya, T. Hirotani, C. Sysanet, M. Horio, K. Miura, T. Okiri, K. Sato., Conceptual process and energy efficiency of simultaneous treatment of PVC and glass, *Proc. Ann. Conf. of Jpn. Inst. Energy* 15 (2006) 401–402.
- [5] A. Honya, H.-J. Sung, R. Noda, M. Horio, Energy recycle of PVC wastes with neutralizing the product gas with waste glass, *Fluidization '06: Sci. and Technol.*, Beijing (2006) 249–254.
- [6] A. Honya, H.-J. Sung, R. Noda, M. Horio, Energy recycling of waste PVC using neutralization by waste glass, *Proc. 12th Symp. Fluidization and Part. Process.*, Tsukuba (2006) 1–5.
- [7] H.-J. Sung, R. Noda, M. Horio, Coupled recycling of PVC and glass wastes producing chlorine-free fuels and cement feed stock, *Env. Sci. Technol.* 43 (2009) 47–52.
- [8] R. Sasai, H. Kubo, M. Kamiya, H. Itoh, Development of an eco-friendly material recycling process for spent lead glass using a mechanochemical process and Na₂EDTA reagent, *Env. Sci. Technol.* 42 (2008) 4159–4164.
- [9] W. Yuan, J. Li, Q. Zhang, F. Saito, Innovated application of mechanical activation to separate lead from scrap cathode ray tube funnel glass, *Env. Sci. Technol.* 46 (2012) 4109–4114.
- [10] C. Zhang, J. Wang, J. Bai, J. Guan, Recovering lead from cathode ray tube funnel glass by mechano-chemical extraction in alkaline solution, *Waste Manag. Res.* 31 (2013) 759–763.
- [11] C. Zhang, L. Zhuang, W. Yuan, J. Wang, J. Bai, Extraction of lead from spent leaded glass in alkaline solution by mechanochemical reduction, *Hydrometallurgy* 165 (2016) 312–317.
- [12] F. Saito, Q. Zhang, J. Kano, Mechanochemical dechlorination of waste PVC resin and feedstock recycling, *Powder Technol.* 448 (2024) Article ID: 120330.
- [13] W. Tongamp, J. Kano, Q. Zhang, F. Saito, Mechanochemical dechlorination of polyvinyl chloride with calcium sulfates, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 10 (2008) 140–143.
- [14] W. Tongamp, J. Kano, Q. Zhang, F. Saito, Simultaneous treatment of PVC and oyster-shell wastes by mechanochemical means, *Waste Manag.* 28 (2008) 484–488.
- [15] J. Lu, S. Borjigin, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, Y. Fukushima, T. Yoshioka, Practical dehalogenation of automobile shredder residue in NaOH/ethylene glycol with an up-scale ball mill reactor, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 22 (2020) 1620–1629.
- [16] T. Kameda, M. Ono, G. Grause, T. Mizoguchi, T. Yoshioka, Ball mill-assisted dechlorination of flexible and rigid poly(vinyl chloride) in NaOH/EG solution, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8471–8476.