

【緒言】

近年、一般廃棄物から分別された混合プラスチックの油化がなされているが、PVCの混入による技術的問題が多い。著者らは、これまでに高温アルカリ水溶液中におけるPVCの酸素酸化により高価な化学原料に転換できることや、ダイオキシンなどの有機塩素化合物が副生しないことを明らかにしてきた^{1),2)}。しかし、その反応機構の解明にまでは至っていない。高温アルカリ水溶液中でPVCを処理すると、反応時間とともに反応物の組成や形状が変化するため、その機構を明らかにするためには残留物の化学構造を詳細に検討することが重要である。

本研究では、純PVC粉末を高温アルカリ水溶液中で処理したときの残留物の形状および化学構造に対する反応条件の影響について検討した。

【実験方法】

内容積1ℓのHastelloy-C内張りのステンレス製オートクレーブに予め溶液を450ml仕込み十分に窒素置換後、昇温時間の影響を避けるために所定温度に達した時点で試料導入管により水50mlとともに純PVC粉末約0.31gを圧入した。反応条件は、200～250℃、NaOH濃度0～2mol/l(M)、攪拌速度約1200rpm及び0～5時間とした。所定時間毎に反応溶液を分取し、希釈後、陽イオン交換樹脂によりNa⁺イオンを取り除き、イオンクロマトグラフを用いて塩化物イオンを定量し、脱塩素率を決定した。残留物は減圧乾燥後、走査型電子顕微鏡(SEM)により残留物表面を観察し、フーリエ変換型赤外分光分析装置(FT-IR)を用い、拡散反射法により残留物の化学構造を解析した。

【結果】

Fig.1にa):未反応PVC粉末、及びこれをb)～e):0～2M NaOH水溶液中でそれぞれ処理した場合の残留物のSEM写真を示す。反応条件はb)～e)全て230℃,5hである。b)の水中(NaOH濃度0M)で確認される粒子の溶融凝集はNaOH水溶液中では確認されず、残留物の見かけの形状は水中とNaOH水溶液中とでは大きく異なった。このことより、アルカリの存在によって粒子間の凝集が抑制されることが分かる。また、アルカリ濃度が高くなるのに伴い粒子径は小さくなったが、大きな違いは確認されなかった。

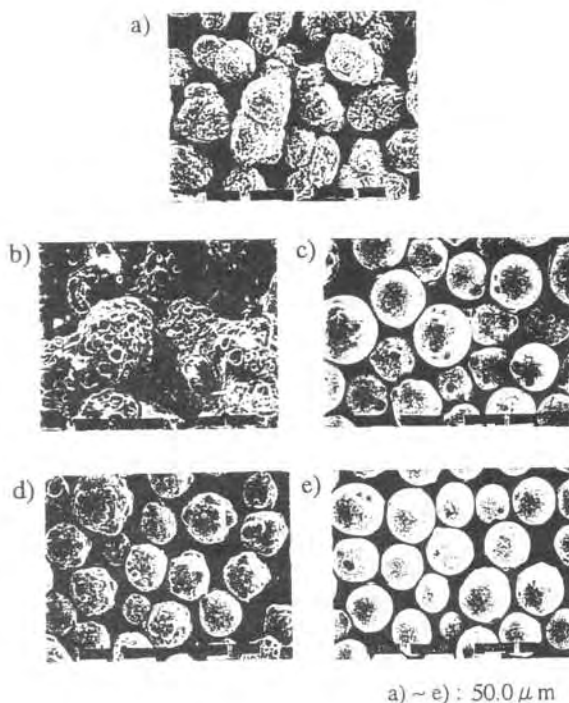


Fig.1 SEM photographs of PVC powder and residues in NaOH solution (0～2M) at 230℃ for 5h.

(a) unreacted PVC powder

(b) 0M, (c) 0.1M, (d) 0.2M, (e) 2M

* 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉
Tel: 022-217-7213

e-mail: sotoma@env.che.tohoku.ac.jp

Fig.2に250℃,5hでb):水中, c):0.1Mおよびd):0.2M NaOH水溶液中で反応させた場合の残留物のIRスペクトルを示す。

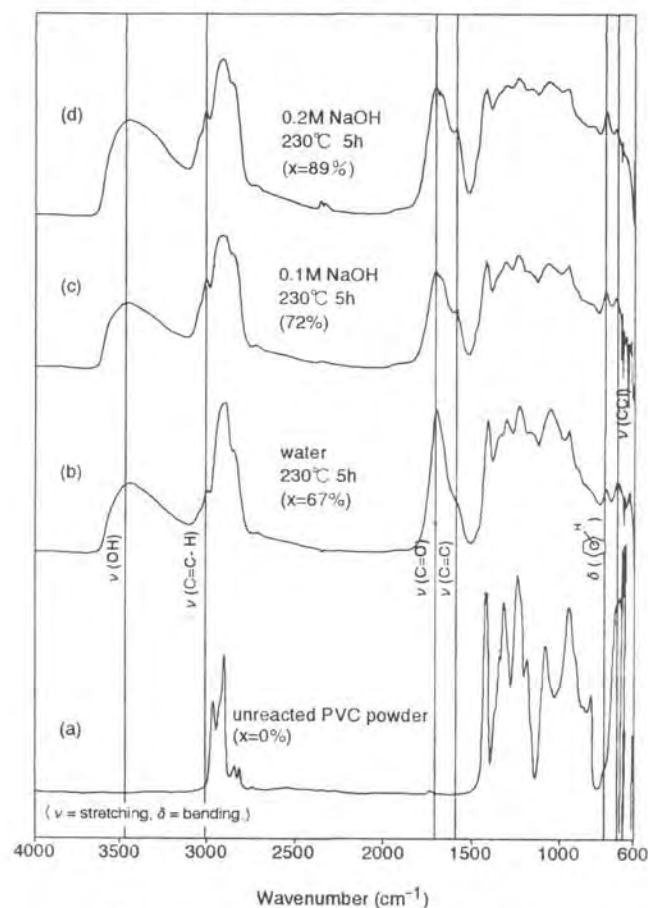


Fig.2 Diffuse reflectance spectra of dechlorinated PVC powder in NaOH solution.
(x: degree of dechlorination)

NaOH濃度によらず残留物の化学構造に大きな違いはなく、水中とNaOH水溶液中では見かけの形状は大きく異なるが、反応は同様の機構で進むことが示唆された。また、脱塩化水素により生成すると考えられるC=C伸縮振動による吸収が1600 cm^{-1} に、=C-Hの伸縮振動による吸収が3020 cm^{-1} に認められた。さらに、芳香環に起因する面外変角振動が760 cm^{-1} に確認された。このことより、分子内および分子間における環化反応や架橋反応が脱塩化水素とともに起きていると考えられる。その他に特徴的な吸収として1700 cm^{-1} にC=O伸縮振動による吸収、3500 cm^{-1} 付近にO-H伸縮振動による吸収が確認された。反応器内は十分に窒素置

換しているために、これらは溶液中の水酸基とPVCの塩素が置換して生成したことに起因すると考えられる。Fig.3に同じ試料を窒素中で熱分解した場合の残留物のFT-IRスペクトルを比較して示す。

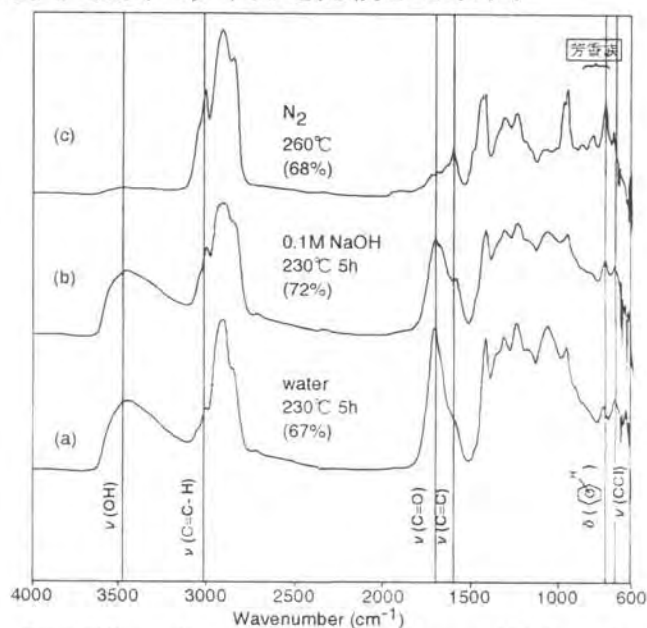


Fig.3 Diffuse reflectance spectra of dechlorinated PVC powder
(a): in water at 230°C for 5h (x=67%),
(b): in 0.1M NaOH solution at 230°C for 5h (x=72%),
(c): in N₂ at 260°C for 1.5h (x=68%).

熱分解の場合、残留物のFT-IRスペクトルには、高温アルカリ水溶液中での実験で確認されたC=OやO-Hの吸収がないことから、これらの生成はなく、さらに脱塩化水素により生成するC=Cの量と、芳香族の種類、量が多いことが確認された。以上のことより、高温アルカリ水溶液中で純PVC粉末を処理した場合には脱塩化水素以外にも水酸基と塩素との置換反応により脱塩素が進むと考えられる。

【結言】

高温アルカリ水溶液中で純PVC粉末を処理した場合、PVCの脱塩素挙動はアルカリ濃度によらず、脱塩化水素反と溶液中の水酸基とPVCの塩素との置換反応が併発して進むことを初めて明らかにした。

【文献】

- 1) 吉岡敏明, 安田真也, 川村邦男, 佐藤次雄, 奥脇昭嗣, 日本化学会誌, 534-541, (1992).
- 2) T. Yoshioka, A. Hasome, S. Watanabe, S. M. Shin, A. Okuwaki and H. Mametsuka, Proc. 2nd. Inter. Conf. Solvo-Thermal React., 46-49, (1996).