

(静岡大工) 高井善文、請井博一、高三俊、

東直人、○上野晃史

1. 緒言

ポリエチレンやポリプロピレン、ポリスチレンなどの廃プラを燃料油として回収するプラントが稼動している。しかし、自動車のシュレッダーダストなどのように、塩ビが混入した混合廃プラについては分解中に塩化水素や塩素ガスが発生し、これが装置腐食や触媒劣化を誘発するため、装置に適用可能な廃プラからは除外されている。

本研究では塩ビの加熱時に発生する塩化水素を金属塩化物として固定するのに有効な塩化水素固定材料の探索を第一の目的とした。また、塩化水素固定により生成した金属塩化物からの金属酸化物の再生と塩素ガスの放出についても検討し、廃棄ポリ塩化ビニルから塩素ガスを回収するシステムの確立を最終的な目的とした。

2. 研究方法

金属酸化物による塩化水素の固定能を評価するため、図1に示すような反応装置を用いた。この装置は二本のガラス製反応管から構成されており、第一の反応管の管底には1gのポリ塩化ビニル試料が入れてある。これを窒素ガス流通下、260℃で加熱することにより塩化水素ガスを発生させる。発生した塩化水素ガスは窒素とともに第二の反応管に導入される。第二の反応管には300℃に加熱された所定量の金属酸化物粉末が充填されており、導入された塩化水素ガスと反応する($\text{MO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$)。金属酸化物と反応しなかった塩化水素ガスは反応管の出口に設置された水槽で吸収され、塩酸水溶液となる。水槽中の塩素イオン濃度をイオン分析計で定量することにより、金属酸化物と未反応の塩化水素ガス量を測定することができる。第二の反応管を空にしておけば1gのポリ塩化ビニルから発生する塩化水素ガスの全量を測定できるので、これから未反応塩化水素量を引き算すれば、金属酸化物粉末と反応した塩化水素量が算出できる。この値が金属酸化物の塩化水素固定能を示す指標となる。なお、1gのポリ塩化ビニルを260℃に加熱したとき発生する塩化水素の量は0.525gである。塩化水素固定能に優れた金属酸化物は酸化銅と酸化コバルトであった。これらの金属酸化物を化学量論量(酸化銅では0.636g、酸化コバルトでは

0.642g)だけ用いた場合には1gのPVCから発生する塩化水素の70%近くが金属塩化物として固定される。

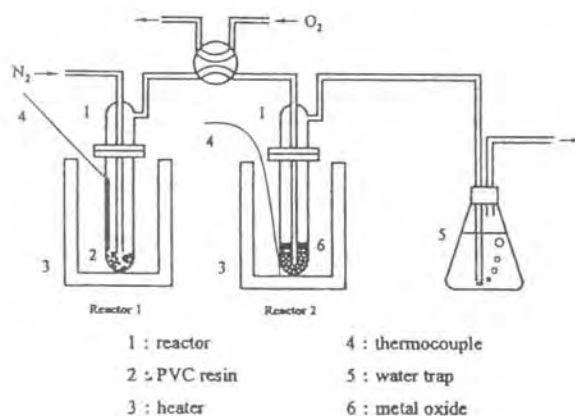


図1 塩素固定・放出用反応装置

図1の反応装置でPVCから塩化水素が発生しなくなったことを確認したら、装置上部の四方コックを回転して反応管に酸素ガスを導入する。それと同時に反応管を加熱して400℃に保ち、金属塩化物と酸素との反応($\text{MCl}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{MO} + \text{Cl}_2$)を行う。この反応で生成する塩素ガスの量をガスクロで定量し、金属塩化物からの塩素放出能を評価した。

3. 研究結果

1) 金属酸化物による塩化水素固定

金属酸化物粉末(MO)と塩化水素との反応は $\text{MO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ と表現できるので、0.525gの塩化水素と反応するのに必要な金属酸化物粉末の量(化学量論量)は容易に計算することができる。金属酸化物の塩化水素固定能を評価する時には化学量論量の金属酸化物粉末を反応管に充填して実験を行った。結果を表1に示した。反応管に充填する金属酸化物の量を変化させ、300℃における塩化水素固定量を観測した結果、酸化銅では化学量論量の1.5倍(0.955g)、酸化コバルトでは1.75倍(1.124g)を用いれば90%以上の塩化水素が固定されることが判明した。

これまでは塩化水素の固定化温度を300℃として測定してきたが、固定化温度を変化させ塩化水素固定率の変動を観測した。1gのPVCから発

表1 300℃における金属酸化物の塩素固定能
(化学量論量の金属酸化物を使用)

金属酸化物	使用量/g	塩素固定量/g
PVC only	-	0.525 ^{a)}
MgO	0.323	0.317
BaO	1.227	0.150
CaO	0.450	0.139
TiO ₂	0.640	0.017
Cr ₂ O ₃	0.607	0.020
Fe ₂ O ₃	0.640	0.047
Co ₃ O ₄	0.643	0.361
CuO	0.637	0.358
ZnO(260℃)	0.653	0.191

生ずる塩化水素を0.955 gの酸化銅、および1.124 gの酸化コバルトを用い、種々の温度で塩素固定を行った。いずれの場合も300℃が塩化水素固定の最適温度であった。金属酸化物による塩化水素の固定反応は発熱反応であり平衡的には低温ほど塩化水素の固定化が進行する。しかし、塩化水素の固定化速度は高温ほど速く、速度論と平衡論との兼ね合いで最適温度が決定する。

また、塩化水素固定後の試料をXRDで観測したところ、酸化コバルトは塩化水素を固定して塩化コバルト($\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を生成するが、酸化銅は塩化銅($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)とともに一価の酸化銅(CuCl)やオキシ塩化銅(Cu_2OCl_2)も生成することを確認した。

2) 生成した金属塩化物からの塩素ガス放出

塩化水素の固定により生成した塩化銅や塩化コバルトを種々の温度で酸素酸化することにより、酸化銅や酸化コバルトの再生とともに塩素ガスの回収を試みた。表2には400、450および500℃で反応させた時の結果をまとめて示してある。この結果より、塩化銅からの塩素放出量は塩化コバルトからの塩素放出量に比べるとその1/3～1/5と著しく少ないことが判明した。また、酸化コバルトで固定した塩素イオンの70%以上が塩素ガスとして放出されているのに対し、酸化銅で固定した塩素イオンではその10%程度が塩素ガスとして放出されたに過ぎない。塩素ガス放出後試料のXRD観測の結果では塩化コバルトは全て酸化コバルトとして再生されているのに対し、塩化銅では依然として一価の塩化銅やオキシ塩化銅の存在が確認された。すなわち、酸化銅や酸化コバルトでは塩化水素固定能がほぼ同程度であったが、生成した塩化銅と塩化コバルトでは塩素ガスの放出能に大きな差が観測された。本研究では主として酸化コバルトについて検討した。

表2 塩素固定後の金属酸化物からの塩素放出
(CuOは0.995g、Co₃O₄は1.124g使用)

金属酸化物	塩素放出温度/℃	塩素放出量/g
CuO	400	0.024
	450	0.141
	500	0.091
Co ₃ O ₄	400	0.330
	450	0.448
	500	0.392

3) 酸化コバルト～塩化コバルトサイクルによるPVCからの塩素ガス回収

図1の反応管に1.124 gの酸化コバルト粉末を充填し、300℃におけるポリ塩化ビニルからの塩化水素固定と、生成した塩化コバルトからの塩素放出(400℃)を繰り返し行った。塩化水素の発生には毎回1 gのPVCを第一の反応管に新たに充填し、260℃で加熱分解した。合計10回のサイクルを繰り返した結果を図2に示した。

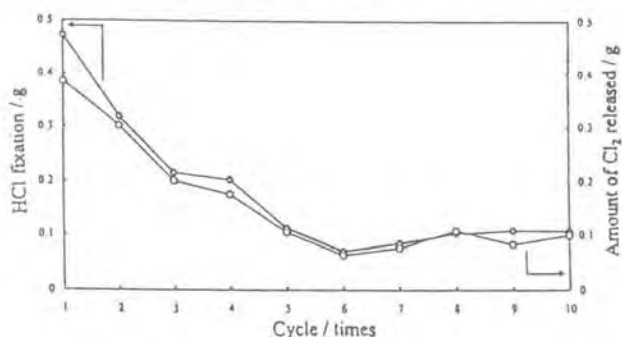


図2 繰り返し実験による塩素固定と放出

サイクルを繰り返す毎に塩化水素固定量が(したがって、塩素放出量も)大きく減少し、5回目以降のサイクルでは初期の塩化水素固定量の1/5程度にまで低下することが判明した。しかし、塩素ガスの放出量についてみると、固定された塩化水素のほぼ全量が塩素ガスとして放出されていることが分かる。すなわち、酸化コバルトの塩化水素固定能は低下するが、生成した塩化コバルトからの塩素ガス放出能は必ずしも低下しているわけではない。塩化水素の固定は塩化水素が酸化コバルト表面に吸着することからはじまるので、塩化水素の固定に最も寄与する因子は酸化コバルトの表面積である。そこで、各サイクル終了後の酸化コバルトの表面積を測定した。その結果、塩化水素固定量は酸化コバルト表面積の減少とともに低下することを確認した。塩化水素の固定は300℃とかなり低温で行っているがこの反応自身が発熱反応であるため酸化コバルトの熱溶解が進行し、酸化コバルトの表面積が減少したと考えている。