

(プラ処理協) 梶 ^{かじ} 光雄、(千代田化工) ^{しちかわけんじ} 下川憲治(サン分析センター) ○安田 ^{やすだ} 誠 ^{まこと} *

1. 緒言

廃プラスチック（以下廃プラと記す）の熱分解物を燃料等に利用する際、品質に大きく影響を及ぼす物質として塩素化合物がある。廃プラ熱分解物中の塩素化合物は、原料である廃プラ中のポリ塩化ビニルに由来するものが多い。廃プラ熱分解プロセスにおいては、脱塩素工程の能力評価および製品として得られる分解油の品質評価のために、熱分解物中の塩素を全塩素、無機塩素および有機塩素に分別して定量する必要がある。さらに、廃プラ熱分解プロセスを開発する上で無機塩素化合物の形態を明らかにすることが望まれている。そこで、廃プラ熱分解物中の塩素分析の問題点の抽出とその対策について検討した。

2. 塩素分析の問題点とその対策

(1) 固体試料の調製；

廃プラを脱塩素工程で熱分解した後の熔融固化プラスチック（以下熔融プラと記す）は硬い塊状であり、金属小片等も含まれ、含有物組成の均一性が不十分である。さらに、試料中に塩化水素ガスが存在し、このガスの一部が分析時に揮散するため、全塩素および無機塩素の分析値に変動が見られる。

これらの対策のため、次のような試料調製を行った。

- ・ 試料を粗粉碎後、さらに液体窒素中で 0.5mm 以下の大きさに微粉碎し均一化する。
- ・ 微粉碎した試料を常温、10Torr 以下の減圧下で 2 時間以上乾燥し、試料中に存在する塩化水素ガスを十分除去する。

このように調製した試料を用いて以下に述べる分析を行うことにより全塩素および無機塩素が再現性良く定量された。

(2) 固体試料の全塩素分析の前処理；

固体試料の前処理法としては、試料を燃焼処理し、有機塩素化合物は塩化水素に変え、無機塩素化合物とともにアルカリ水溶液に吸収させた後、生成した塩化物イオンを機器分析または化学分析により定量する方法が一般的である。

固体試料の燃焼方法として次の 3 法がある。①ボンベに既知量の試料とアルカリ吸収液を入れ、純酸素で加圧した後電流を流して試料を燃焼させるボンベ式。②横型の管状電気炉に既知量の試料を入れ、試料部を昇温しながら酸素気流中で燃焼し、燃焼排ガスをアルカリ水溶液に吸収させる燃焼管式。③耐圧性の酸素フラスコにアルカリ吸収液を入れる。ろ紙に包んだ試料 20mg を上記フラスコの栓に取り付けた白金線に固定し、ろ紙に火を着けて酸素雰囲気内の酸素フラスコ内で燃焼させる酸素フラスコ燃焼法。等がある。

ボンベ式および燃焼管式の方法には試料に含まれる物質や装置の構造により次のような問題点がある。例えば、ボンベ式は塩素濃度が低い試料では、塩化物イオンが装置内で吸着し十分回収できない。また、燃焼管式は金属塩素化合物の回収率が低い。しかし、酸素フラスコ燃焼法は、試料を微粉碎する事でほぼ 100% の回収率が精度良く得られた。

(3) 固体試料中の全塩素の直接定量

試料の全塩素は前記のように燃焼処理後、各種分析方法を用いて塩化物イオンを定量している。しかし分析操作の工程が多くなるにしたがって分析精度が悪くなる事が予想される。

この問題を解決するためには、試料中の塩素を直接定量する必要がある。そこで、塩素の直接定量を検討した。塩素分析装置 TOX-100 型（三菱化学製）により行った。この装置は、試料をアルゴン/酸素気

* 740-0061 山口県玖珂郡和木町和木 6-1-2

流中で燃焼し、生成した塩化水素を滴定セルへ導き電量的に発生させた銀イオンで自動的に滴定する。滴定に要した電気量から塩素量を計算する。この装置を用いてNa,Mg,Al,K,Caそれぞれの塩素化合物および脱塩素溶融プラ中の塩素の回収率を調べた。

その結果、各種無機塩素化合物の塩素濃度はイオンクロマト装置で定量した値と良く一致し、脱塩素溶融プラ中の全塩素は、酸素フラスコ燃焼／イオンクロマト法の値と良く一致した。また測定精度も良好であり固体試料の全塩素の定量に適用できる事が分かった。

(4)液体試料中の全塩素分析；

液体試料中の全塩素分析は、固体試料と同様にボンベ式や燃焼管式により前処理後、機器分析または化学分析により測定する方法がある。この他に市販の自動分析装置による方法がある。この方法は、酸化分解式微量電量滴定式（三菱化学製）でTOX-100型による場合と同様である。この方法で液体試料中の全塩素を測定した結果、高感度、高精度の全塩素分析が可能であった。

(5)無機塩素分析の前処理；

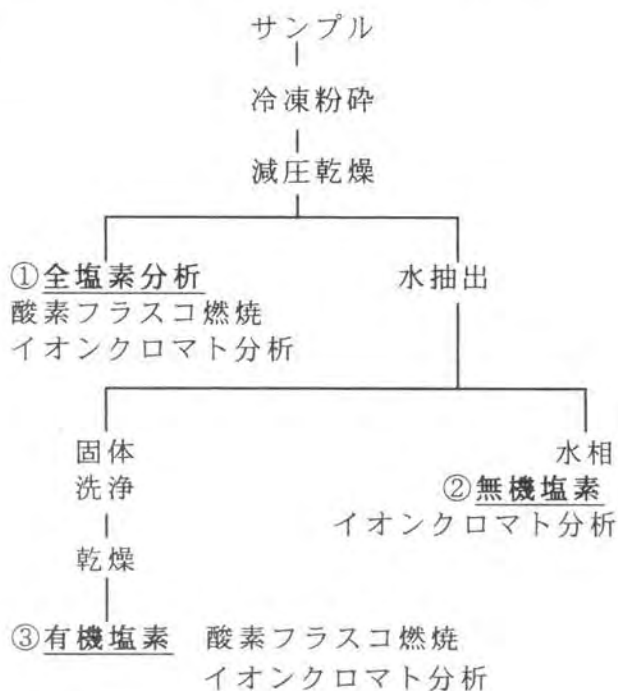
無機塩素分析は、固体試料および液体試料ともに試料中の塩化物イオンを水抽出し水相中の塩化物イオンを機器分析または化学分析により定量する。この場合、固体試料中の塩化物イオンを十分抽出することが重要である。

微粉碎した試料に純水を加え攪拌抽出を行う。抽出操作は2回以上行い、抽出液の一部に硝酸銀水溶液を加え白濁沈殿が認められない点をもって抽出操作を終了とする。

(6)有機塩素分析；

有機塩素の分析値は、液体試料、固体試料ともに通常全塩素分析値と無機塩素分析値の差より求められる。しかし、この方法は、全塩素および無機塩素の分析値の誤差が、有機塩素濃度に対しては大きな誤差として影響する場合がある。そこで、有機塩素濃度を直接測定するために、無機塩素の測定で水抽出した残試料中の全塩素を分析した。その結果、良好な精度で有機塩素濃度を測定することができた。

固体試料の分析フローの1例を以下に示す。



3. 無機塩素化合物の推定

溶融プラを水抽出し、その水相中の無機塩素イオン量と金属イオン量をそれぞれ測定し、比較することにより無機塩素化合物の種類を推定した。

無機塩素イオン量は前記2(5)の前処理後定量し、また金属イオン量は誘導結合プラズマ発光分析装置で測定した。

その結果、無機塩素イオンと全金属イオンの当量比が1.1から1.2となり、両者のイオン量がほぼ一致した。本分析に用いた溶融プラ試料では、金属イオンの中ではカルシウムイオン量が最も多く、無機塩素化合物としては、塩化カルシウムが最も多い事が推定された。

4. 結論

廃プラ熱分解物中の全塩素量、無機塩素量、有機塩素量を精度良く分析する方法を確立した。

また、これらの方法により、溶融プラ中の無機塩素化合物の種類を推定することができた。