

2-3

アルカリ水酸化物/エチレングリコール 溶液中における PVC の脱塩素

(東北大学環境保全センター) ○和地慎太郎・吉岡敏明*・溝口忠昭
(東北大学名誉教授) 奥脇昭嗣

含塩素プラスチックを含む廃プラスチックの原燃料化では、簡素な装置で対応できかつ高度な脱塩素処理が必要である。著者らはこれまで、含塩素プラスチックを NaOH/エチレングリコール (EG) 溶液中で処理すると、大気圧下で高度に脱塩素が進むことを見出した。そこで本研究では、PVC に焦点をあて、NaOH 及び Ca(OH)₂ を用いた場合の脱塩素に及ぼす反応条件の影響について検討した。

1. 緒言

家庭などから排出される一般廃プラスチックは分別が困難なため、難処理材料の一つであるポリ塩化ビニル(PVC)の混入は避けられない。そのため塩素系プラスチックを含む一般廃プラスチックの原燃料化では前処理として脱塩素処理が不可欠となっている。その処理法の一つとして、我々は高温高圧のアルカリ水溶液による湿式脱塩素処理について研究しており、低温で反応が進み有機塩素化合物の生成も抑制できることを明らかにしてきた¹⁾。またこれと同様な方法で、デンマークの Stignæs では年間 5 万トンのテストプラントが稼働している²⁾。しかし、設備費など処理費用の観点から大気圧下で操作できる高沸点溶媒を用いた方が有利である。著者らはこれまで、含塩素プラスチックを NaOH/EG 溶液中で処理すると、大気圧下で高度に脱塩素が進むことを見出した³⁾。そこで本研究では、PVC の湿式脱塩素について、EG 中における NaOH 及び Ca(OH)₂ の影響について検討した。

2. 実験

内容積 100ml のパイレックス製三口フラスコに PVC 粉末 (重合度 1000±40) 0.1 g と所定濃度の NaOH/EG 溶液または Ca(OH)₂/EG 溶液 50ml を仕込み、100ml/min で窒素を流通させた。これを 190°C のシリコンオイルバスに設置し脱塩素処理した。溶液中の塩素分をイオンクロマトグラフィー(IC)により測定し脱塩素率を求めた。また脱塩素 PVC(D-PVC)の表面形状を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、化学構造をフーリエ変換型赤外分光分析(FT-IR)を用いて解析した。

3. 結果及び考察

1) アルカリ水酸化物濃度の影響

Fig. 1 に 190°C、各濃度における NaOH/EG または Ca(OH)₂/EG 中での脱塩素率の経時変化を示す。1M NaOH/EG 中では 40 分で脱塩素率がほぼ 100%に達した。一方、Ca(OH)₂/EG 中ではアルカリ濃度が増加しても脱塩素率に大きな変化は見られず、8 時間でも 75%程度であった。これは EG に対する Ca(OH)₂の溶解度が低いいため、NaOH に比べ水酸基の効果が不十分であったと考えられる。

2) 脱塩素 PVC の表面形状

Fig. 2 にそれぞれ(a):未反応 PVC 粉末、(b):0.1M NaOH/EG 中で反応させた D-PVC(脱塩素率 77%)、(c):0.05M Ca(OH)₂/EG 中で反応させた D-PVC(脱塩素

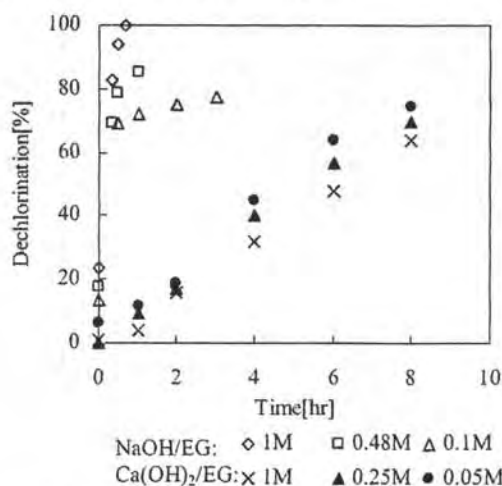


Fig. 1 Effect of NaOH or Ca(OH)₂ concentration on the degree of dechlorination.

率75%)、のSEM写真を示す。未反応PVC粉末(a)の表面は荒くなっており、NaOH/EG中で反応させても(b)、反応前後で表面形状に大きな変化は見られなかった。しかし、Ca(OH)₂/EG中(c)では表面に緻密な膜が形成されており、比表面積が減少しているのがわかる。実験条件ではNaOH、Ca(OH)₂両者ともEG中のOH濃度は等しくしているので、Ca(OH)₂の場合に脱塩素が進まなかったのは、OH濃度だけでなく比表面積の減少も要因であることを示している。

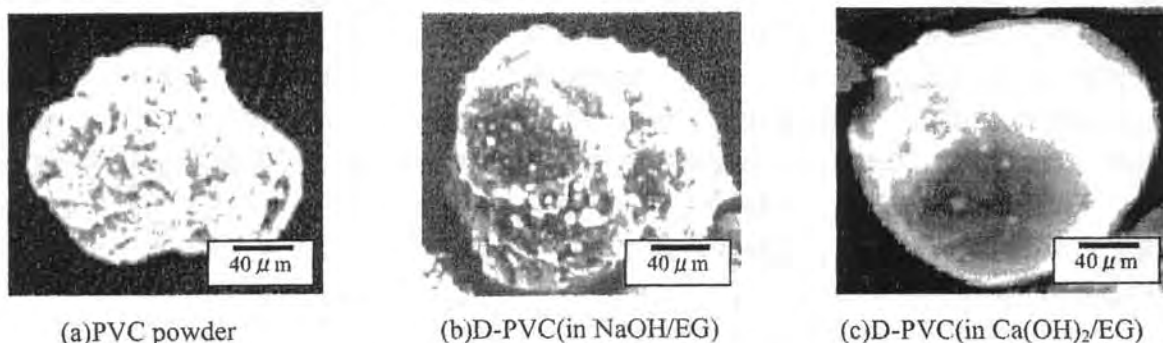


Fig. 2 SEM photographs of PVC powder and D-PVC. (Dechlorination: (a)0% (b)77% (c)75%)

3) 脱塩素PVCの構造解析

Fig. 3に0.1M NaOH/EGまたは0.05M Ca(OH)₂/EG中で反応させたD-PVC(各脱塩素率77%、75%)のFT-IRスペクトルを示す。NaOH/EG中と同様、Ca(OH)₂/EG中で反応させた場合においても、反応前と比べ3500cm⁻¹のO-H伸縮振動と3000cm⁻¹のC=C-Hの伸縮振動のピークがともに増加したことから、OH置換反応と脱塩化水素反応の競争反応が起きていることが示された(Scheme1)。また元素分析値により置換反応の割合は約60%程であり、両者で見かけの形状こそ異なるものの化学構造上に大きな違いはみられなかった。

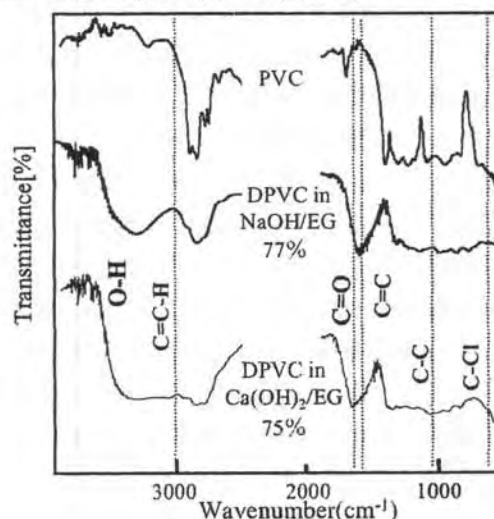
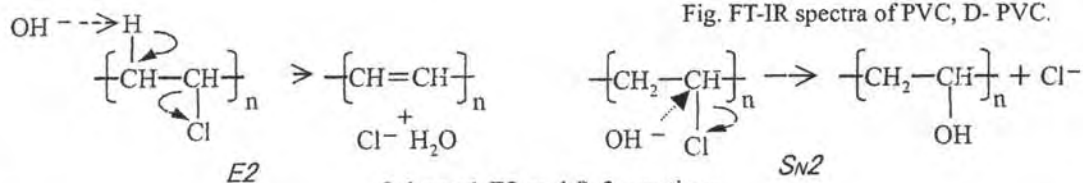


Fig. FT-IR spectra of PVC, D-PVC.



Scheme1 E2 and S_N2 reactions.

4. 結言

NaOH/EG中と比べCa(OH)₂/EG中での脱塩素では、EGに対する溶解度の低さのほかに、表面に緻密な膜が形成され比表面積が減少するために脱塩素反応が進行しにくくなったと考えられる。しかし、反応で得られるD-PVCの見かけの形状こそ異なるものの化学構造上に大きな違いはなく、NaOH/EG中と同様置換反応と脱離反応により脱塩素反応が進行していることがわかった。

参考文献

- 1) T.Yoshioka, S.Watanabe, S.M.Shin and A.Okuwaki, Proc,5th Int. Symp. *Hydrothermal Reactions*, Gatlinburg, Tennessee, U.S.A. July 20-24, 1997, 140-144
- 2) 家重ら, 第6回FSRJ討論会予稿集, 2003,13-14,
- 3) Development of Process for Recycling of PVC, RGS90 Industrimiljø, Stignæs A/S, Final report-Condensed Version 2002

*吉岡敏明 yoshioka@env.che.tohoku.ac.jp 022-217-7211