

## 2-4 熱水雰囲気下におけるポリ塩化ビニルの脱塩素化速度

(中央大 理工) ○若山豊、須賀昭二、船造俊孝\*

**概要** ポリ塩化ビニル (PVC) の処理方法として様々な方法が提案・研究されているが、PVC と熱水とを接触させることにより塩素を溶媒中に吸収させながら脱塩素化を行う熱水処理が有効な方法の一つと考えられる。本研究では PVC 試料を仕込んだ半連続式反応器に熱水を連続的に供給し、脱塩素化反応を行った。流出液を一定時間間隔で採取し、溶存する塩素イオン濃度の経時変化から脱塩素化速度を求め、酸化剤など各種添加物の脱塩素化速度に及ぼす影響を調べた。蒸留水を用いた場合、280 °C、80 min においてほぼ 100 % の脱塩素率が得られた。また、三種類の酸性溶媒をそれぞれ添加した場合も PVC の脱塩素化反応に有効であることがわかった。

### 1. 緒言

現在、その処理が大きな問題となっている廃プラスチックのうち、約 10 % を占める PVC 中の塩素は焼却時の装置の腐食や、油化のリサイクル処理における製品の品質劣化などの原因となっている。PVC の処理方法としては主に熱分解など様々な方法が提案・研究されているが、PVC は他のプラスチック類よりも比較的低い温度 (200~300 °C) で分解が起こり脱塩素化することが知られている。これより高い温度では PVC の主鎖の分解が起こり有害な生成物を生じる恐れがあることから、水の臨界温度以下の比較的低い温度条件における PVC の脱塩素化が望ましいと考えられる。従って PVC と熱水とを接触させることにより塩素を溶媒中に吸収させながら脱塩素化を行う PVC の熱水処理が有効な方法の一つと考えられる。そこで本研究では種々の熱水処理条件が PVC の脱塩素化反応に及ぼす影響について調べた。

### 2. 実験

実験は半連続式反応器を用い、Fig. 1 に実験装置図を示す。室温のステンレス製 (SUS304) の反応管 (内容積 3.5 mL) に粉末 PVC (関東化学社製) 50 mg をステンレス製の網に包んで入れ、仕込んだ試料が流出しないように反応管の出入りに焼結フィルター (2 μm) を設置し、これを流路に取り付けた。実験装置はポンプから溶媒を流速 3 mL/min で送り、予熱カラム、反応管、冷却管、背圧弁を経て反応液をサンプリングする構造となっている。ポンプから溶媒を送り

始めて流量が安定した後、背圧弁の圧力を 10 MPa に保った。設定圧力に達した時点を実験開始時間とし、反応管を予熱カラムとともに予め設定温度に保たれている溶融塩恒温槽に入れた。その後、反応液を一定間隔で採取し、イオンクロマトグラフにより塩素イオン濃度を測定した。

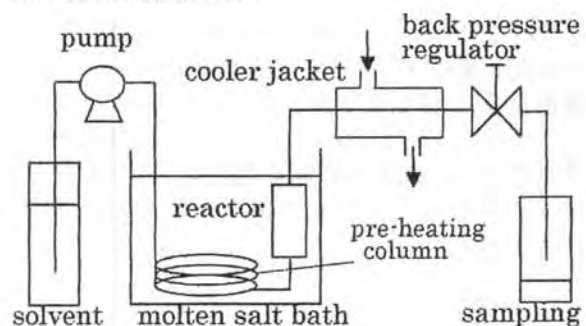


Fig. 1 Schematic diagram of semi-batch experimental apparatus

### 3. 結果

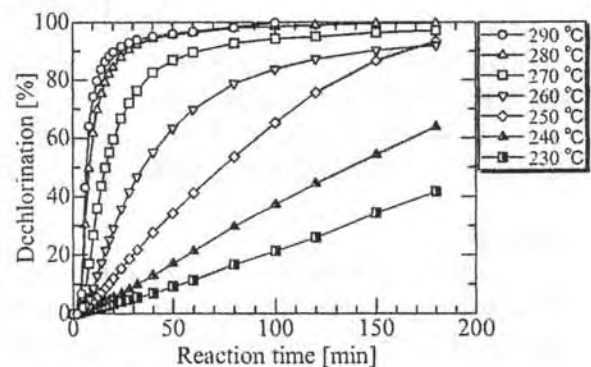


Fig. 2 Effect of temperature on dechlorination with water

Fig. 2 には溶媒として蒸留水を用いた場合の積算した脱塩素率を示す。これより、PVC の脱塩素化は温度が高いほどより早い時間に急激に起こり、反応時間が長くなるとともに脱塩素率が高くなることがわかった。また、反応温度 280 °C、反応時間 80 min においてほぼ 100 % 近い脱塩素率が得られた。

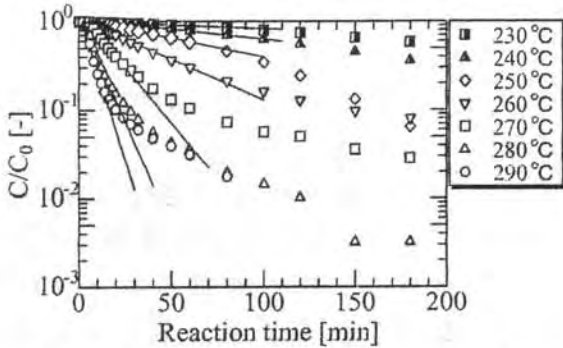


Fig. 3  $C/C_0$  vs. reaction time with water (The data are the same as in Fig. 2)

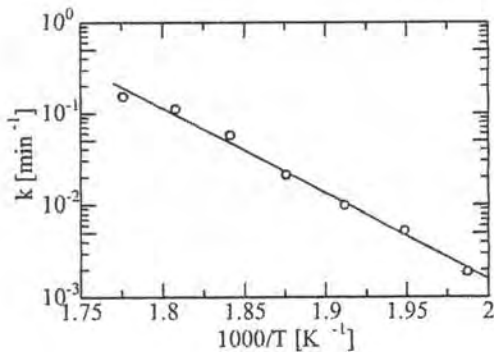


Fig. 4 Arrhenius plot for the apparent rate constant of dechlorination with water

Fig. 3 には、反応時間に対して  $C/C_0$  を対数プロットしたものを示す。ここで、 $C_0$  は処理前の PVC 中に含まれる塩素量で、 $C$  は各時間において PVC に残留している塩素量を表している。これより、各温度条件において一次反応速度式で近似すると直線が得られ、その直線の勾配から速度定数  $k$  を求めた。

Fig. 4 には、Fig. 3 において得られた速度定数  $k$  のアレニウスプロットを示す。比較的良好な直線関係が得られ、その直線の勾配より活性化エネルギーと頻度因子を求めた。溶媒として蒸留水を用いた場合、活性化エネルギーは 177 kJ/mol、頻度因子は  $5.55 \times 10^{15}$  1/min であった。

Fig. 5 には本研究で用いたそれぞれの溶媒で得られた速度定数のアレニウスプロットと、比較のために Fig. 4 で求めた蒸留水を用いた場合についても併せて示す。0.03 M の過酸化水素水を用いた場合は、蒸留水の場合より速度定数は大きく、PVC の脱塩素化反応に有効であることがわかった。活性化エネルギーは 141 kJ/mol と蒸留水の場合より低い。また、0.1 M の炭酸ナトリウムを用いた場合は、活性化エネルギーが 209 kJ/mol と蒸留水を用いた場合と比較すると低い温度条件ではさほど差はないが、温度が高くなるほど蒸留水との速度定数の差が大きくなり、その効果が見られた。また、0.1 M の硝酸を用いた場合は、活性化エネルギーが 294 kJ/mol と蒸留水と比較すると高い値となったが、230 °C 程度でも脱塩素化反応にかなり有効であることがわかった。

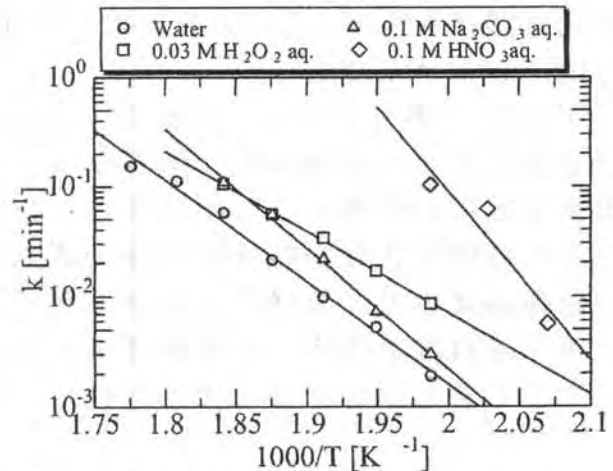


Fig. 5 Effect of the additives on the apparent rate constant

#### 4. 結言

熱水を用いた PVC の分解反応は、塩素を容易に水溶液として回収でき、280 °C、80 min においてほぼ 100 % の脱塩素率が得られた。

過酸化水素、炭酸ナトリウム、硝酸のいずれの溶媒を添加した場合も PVC の脱塩素化反応は一次反応速度式で近似することができ、蒸留水を用いた場合と比較して脱塩素化反応に有効であることがわかった。

\* Fax: 03-3817-1895, e-mail: funazo@chem.chuo-u.ac.jp