

P-20 塩化カルシウム溶融塩からの塩素ガス回収

-シリカの添加効果-

(静岡大工)○藤田 昌弘・横地 伸介・東 直人・上野 晃史*

概要

廃棄 PVC の熱処理時に発生する塩化水素は、酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムの噴霧により塩化カルシウムとして固定され、埋め立てに供されている。本研究では塩化カルシウム溶融塩中に酸素を吹き込み、塩素ガスを回収する方法について検討した。今回は、反応中に生成する酸化カルシウムを除去するため、シリカ粉末を添加した時の効果について報告する。結果として、シリカ粉末を添加することで酸化カルシウムと塩素の逆反応を防ぎ、反応速度を高めることができた。また、塩素回収反応を連続的に進行させるため、バッチ式ではなく、試料粉末の連続供給方式も考案し反応を行ったが、改良すべき問題点が見つかった。

1. 緒言

廃棄 PVC の排出量は年間で 100 万トンにも達すると言われている。その多くはそのまま埋め立てられているが一部では脱塩素したのち高炉用コークスの代替品、あるいは熱分解油化により燃料油として利用する方向で、実用化に向けた研究が進められている。これらの技術を実用化するためには、脱塩素時に発生する塩化水素の無害化処理技術や再資源化技術を開発しなければならない。一般には塩化水素は、酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムの噴霧により塩化カルシウムとして固定され、これを特別管理廃棄物として埋め立てに供している。しかし、雨水による塩素イオンの溶出を通して地下水汚染なども憂慮されるので、この方法は必ずしも安全な方法であるとは言えない。

本研究では、埋め立て処理されている塩化カルシウムと酸素の反応による塩素ガスの回収について検討した。ここでは、反応により副生する酸化カルシウムが及ぼす反応への影響と、塩素ガス回収率の向上を目的として、シリカの添加効果について検討した結果を報告する。

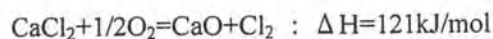
2. 実験

3.0g の塩化カルシウム粉末を石英反応管(26mm φ)の中に充填する。反応管の中には三方コックを通して He が導入される。ヒーターにより試料を 900℃に加熱し、試料が溶融してから三方コックを回して、導入ガスを酸素に切り替える。塩化カルシウムの吸着水

は 200℃までの加熱中に完全に除去できる。溶融塩と酸素の反応で発生する塩素ガスはヨウ化カリウム水溶液で捕集され、これをチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定して塩素ガス発生量を求めた。反応初期においては 10 分毎に、反応中盤以降では 20~30 分毎にヨウ化カリウム水溶液を取り替え、その間に発生した塩素ガス発生量を求めた。この実験により塩素ガスの発生速度と総発生量を計測した。

3. 結果と考察

本反応は次式で示すように 900℃においても大きな吸熱反応であり、熱力学的にはほとんど進行しない。



また、せっかく反応が進行しても副生する CaO が生成した塩素と反応し、再び CaCl_2 を生成してしまう。そこで、反応中に副生する CaO を素早く捕獲し反応系外に除去することを目的に、 CaCl_2 とシリカを混合したものを出発原料として実験を行った。CaO がシリカと反応し珪酸カルシウムとして反応系外に除去され、その結果、逆反応の進行が抑制されることを期待した。その結果を Fig.1 に示す。これより反応の中盤以降だけでなく初期においても塩素発生量の改善が確認された。即ち、反応の初期から逆反応が進行していることが分かった。

次に、予め CaO を含む試料においてもシリカ添加による逆反応抑制効果があるかどうか調査した。なぜ

なら、廃棄物として得られる CaCl_2 には 3~5 割程の CaO が含まれているからである。シリカと CaO を添加した時の実験結果を Fig.2 に示した。これより、予め CaO を含む試料においてもシリカの添加効果が確認できた。4.5g のシリカを添加した場合には 3 時間の反応で 970mg の塩素ガスが回収できた。3.0g の CaCl_2 から回収できる塩素の理論量は 1,800mg であるので、塩素回収率は約 51% である。

次に、生成する塩素ガスを反応系外に瞬時に除去し反応を恒常的に進行させる目的で、酸素導入速度を 150ml/min まで増加させた。その時の塩素発生量への影響を Fig.3 に示した。酸素導入速度が増加するとともに、特に反応初期における塩素発生量が著しく改善された。酸素導入速度が 150ml/min の場合には 3 時間の反応で、塩素回収率は 67%(1290mg)まで改善することができた。

4. 試料の連続供給装置

反応管の改良を行い、反応中にも試料を供給することができる装置を考案した。これを Fig.4 に示す。予め試料供給器に試料を充填し、リボンヒーターで加熱することで塩化カルシウム中の水分を除去しておく。その後、試料供給器を作動させ、900℃に加熱した反応管(35mm φ)へ定量的に供給する。生成した塩素ガスは、従来通りにヨウ化カリウム溶液で捕集し、チオ硫酸ナトリウムで滴定を行った。

反応を行ってみると、試料供給器への酸素や塩素ガスの流入が起こり、ヨウ化カリウム(塩素捕集トラップ)への流れが止まってしまった。試料供給器からは定量性を高めるために常に空気が排出されているが、それだけでは酸素や塩素ガスの流入を防ぐことはできなかった。現状では試料の連続供給は不可能であるので、試料供給口をふさぎ、従来のバッチ式と同じ反応を行った。その結果を Fig.5 に示す。同じバッチ式の反応であるのに初期における塩素ガスの回収速度は下がってしまった。これは、連続供給用の反応管の方が大きいいため、酸素が試料全体に行き渡りにくくなったことが原因であると考えられる。

試料供給器への酸素や塩素ガスの流入を防ぎ、酸素と試料の接触効率を高めることができるように反応管を改良することが今後の課題である。

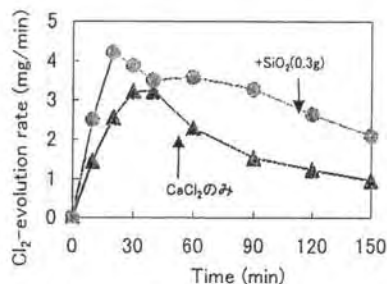


Fig.1 シリカ添加による塩素発生速度 (酸素流量: 50ml/min, CaCl_2 : 3.0g)

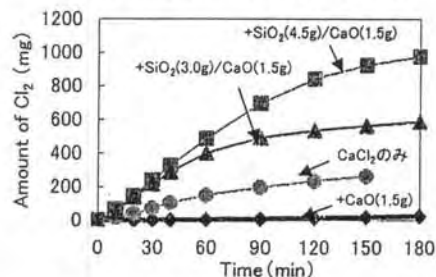


Fig.2 CaO含有試料におけるシリカ添加効果 (酸素流量: 50ml/min, CaCl_2 : 3.0g)

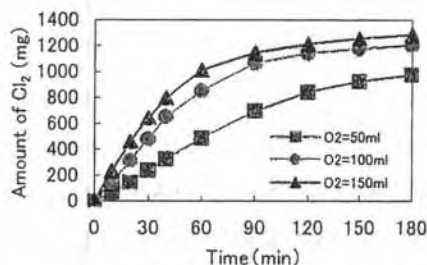


Fig.3 酸素導入量による塩素発生量の変化 (CaCl_2 : 3.0g, SiO_2 : 4.5g, CaO : 1.5g)

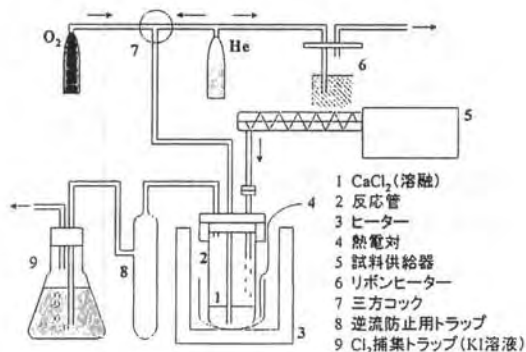


Fig.4 連続反応装置概要

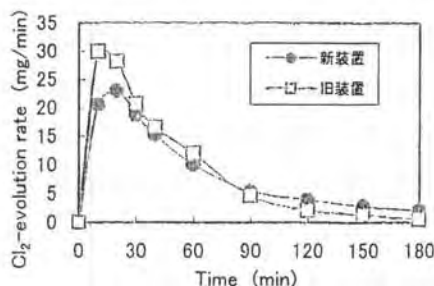


Fig.5 装置の違いによるバッチ式反応の結果 (酸素流量: 150ml/min, CaCl_2 : 3.0g, SiO_2 : 3.0g)

*Tel & FAX : 053-478-1154

E-mail : tcuenuo@ipc.shizuoka.ac.jp