

(日本大学) 角田雄亮*・菅野元行・平野勝巳・真下清

塩素含有廃プラスチックは、リサイクル時に塩化水素等を気散して環境に悪影響を及ぼすため、そのままでは有効利用できない。そこで、塩素捕捉剤としてコールタール重質成分と鉄化合物を共存させ、塩素含有廃プラスチックの混合溶融処理を行い、塩化水素を気散させずに塩化鉄を形成させる方法について研究した。反応条件を変更した混合溶融実験より、塩素を塩化鉄として固定する機構、および接触確率の上昇により塩化鉄形成を促進して塩化水素等の気散が抑制できる見通しを得た。

1. 緒言

主に家庭から排出される一般系廃プラスチックはポリエチレン、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ポリ塩化ビニル (PVC) 等の混合物であり、そのまま高炉原料として用いると、約 10wt% 含まれている PVC が熱分解時に塩化水素 (HCl) を発生して装置を腐食する危険性がある¹⁾。

著者らは高炉原料化が行われる製鉄所において副生するコールタール重質成分 (HOB) を溶媒とし、酸化鉄を主成分とする転炉ダストを塩素捕捉剤として用い、塩素含有廃プラスチックと共に混合溶融処理して HCl を気散させずに塩化鉄を形成させた後、水素化分解して液体燃料を得る方法を研究してきた。これまでに、塩素含有廃プラスチック、転炉ダストをそれらの主成分である高密度ポリエチレン (HDPE)、PP、PS (3P)、PVC、および Fe₂O₃ にモデル化し、溶融処理生成物について塩素分析を行った結果、PVC から脱離した HCl は Fe₂O₃ と反応して塩化鉄を形成することが確認された²⁾。しかし、同時に有機塩素化合物が生成する可能性が示唆された。そこで、溶融処理における塩素挙動および塩化鉄形成因子について検討した。

2. 実験

2.1 溶融処理

各種プラスチックおよび Fe₂O₃ を所定量内容積 300ml の電磁誘導攪拌式オートクレーブに封入して窒素ガスを 1.0MPa まで充填した。なお、PVC、3P、重量混合比は 1:9、3P 中の HDPE、PP、PS の重量混合比は 3:3:3 とした。PVC、HOB の重量混合比は 1:10、

15、30 と変更した。Fe₂O₃ 添加量は PVC 中の塩素が全て塩化鉄 (FeCl₂) となる理論当量の 2 または 10 倍とした。次に、100rpm の水平攪拌を行いながら内容物を 250℃ まで加熱し、60 分間温度保持して溶融処理を行った。処理後は直ちに室温まで空冷し、ガス (Gas) はテドラーバッグに捕集してガス検知管による塩化水素 (HCl) の定性分析を行った。また、一部の生成ガスについて GC-MS による有機塩素化合物の同定を行った。内容物は回収し、イオンクロマトグラフにより塩素残存率を定量した。ここで、溶融処理前の塩素量との差分を非定量塩素 (ND) と仮定した。また、一部の溶融処理生成物をベンゼンおよび純水で抽出し、水不溶分 (WI)、水可溶分 (WS) に分別し、それぞれ上記と同様の塩素分析を行った。なお、WS 中の塩素は無機塩素、WI 中の塩素は有機塩素と仮定した。さらに、溶融処理生成物について XRD による鉄化合物の同定を行った。

3. 結果および考察

3.1 溶融処理における塩素挙動

塩素分析結果を Table1 に示す。なお、ガス検知管による生成ガスの HCl の定性分析結果も併記した。Table1 より、PVC に HOB を添加すると WI および WS が上昇することがわかる。さらに 3P を添加すると、WI が低下した。PVC+HOB、PVC+3P+HOB にそれぞれ Fe₂O₃ を添加すると、3P の有無に関わらず WI および ND が低下し、WS が上昇した。生成ガス中に HCl は検出されなかった。ND が多く生成した PVC+3P+HOB+Fe₂O₃ の生成ガスに対して GC-MS による有機塩素化合物の同定を行った結果、有機塩素

*日本大学 理工学部 物質応用化学科 資源利用化学研究室 〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台 1-5

E-mail; kakusuke1207@ybb.ne.jp Tel; 03-3259-0815

Table1 Chlorine distribution on melt process

	Slurry [wt%]		Total	ND* [wt%]	Gas detection HCl
	Organic	Inorganic			
	WI	WS			
PVC	4.9	0.5	5.4	94.6	O
PVC+HOB	20.5	11.5	32.0	68.0	O
PVC+HOB+Fe ₂ O ₃	15.5	62.0	77.5	22.5	X
PVC+3P+HOB	12.2	11.7	23.9	76.1	O
PVC+3P+HOB+Fe ₂ O ₃	9.8	38.7	48.5	51.5	X

*by difference
[PVC:HOB=1:15]
[Fe₂O₃ stoichiometric ratio:2 times]

化合物は検出されなかった。また、WS が多く生成した PVC+HOB+Fe₂O₃ の熔融処理生成物に対して XRD による鉄化合物の同定を行った結果、Fe₃O₄、FeCl₂·2H₂O、FeO (OH, Cl)が検出された。これらのことから、PVC から脱離した HCl の一部は HOB 中に物理的に捕捉され、熔融処理生成物中に残存すると考えられる。有機塩素化合物は PVC と HOB を混合熔融すると生成するが、Fe₂O₃ を添加すると捕捉された HCl が順次金属塩化物として安定化されるため、また 3P を添加すると HOB の割合が相対的に低下して接触確率が低下するため、有機塩素化合物の生成が抑制されると考えられる。また、3P は捕捉された HCl と鉄化合物の接触確率を低下させるため、HCl の一部が鉄化合物と反応せずに熔融処理生成物中に残存し、分析操作時に気散して ND となる可能性がある。

3.2 塩化鉄形成因子

PVC に対する HOB 添加割合を変更した場合の塩素残存率を Fig.1 に、Fe₂O₃ の添加割合を変更した場合の塩素残存率を Table2 に示す。なお、Table2 にガス検知管による生成ガスの HCl の定性分析結果も併記した。Fig.1 より、PVC+HOB において HOB 添加割合を 15 から 10 に低下させると塩素残存率が低下することがわかる。これに Fe₂O₃ を添加しても、同様の傾向が認められた。一方、HOB 添加割合を 15 から 30 に上昇させると塩素残存率は上昇した。これに Fe₂O₃ を添加しても塩素残存率に変化は見られなかった。Table2 より、いずれの場合も HCl は検出されず、Fe₂O₃ の添加割合を上昇させると WI および ND が低下して WS が上昇することがわかる。

以上のことから、金属塩化物の生成には一定量の HOB を添加して物理的に捕捉される HCl の割合を保つ必要があり、このとき Fe₂O₃ の添加割合

を上昇させて、塩素との接触確率を高めることが有効と考えられる。

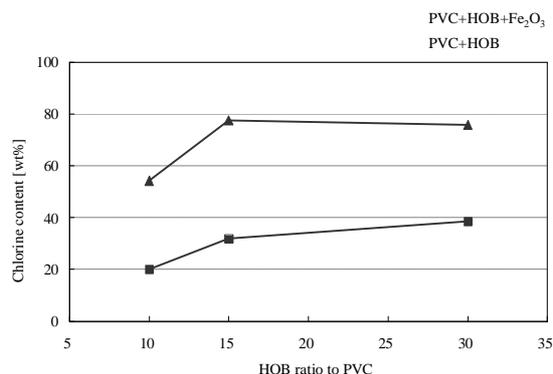


Fig.1 Effect of HOB additional ratio on melt process
[Fe₂O₃ stoichiometric ratio:2 times]

Table 2 Effect of Fe₂O₃ additional ratio of PVC+3P+HOB+Fe₂O₃

Stoichiometric ratio	Slurry [wt%]		Total	ND* [wt%]	Gas detection HCl
	Organic	Inorganic			
	WI	WS			
2.0	9.8	38.7	48.5	51.5	X
10.0	6.2	81.4	87.6	12.4	X

* by difference
[PVC:HOB=1:15]

4. 結言

熔融処理における塩素挙動および塩化鉄形成因子について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

PVC から脱離した HCl は一旦 HOB に物理的に捕捉され、その後鉄化合物と反応して FeCl₂·2H₂O などの金属塩化物を形成する。

有機塩素化合物は PVC と HOB を混合熔融すると生成するが、Fe₂O₃ を添加すると捕捉された HCl が順次金属塩化物として安定化されるため、また 3P を添加すると HOB の割合が相対的に低下して接触確率が低下するため、有機塩素化合物の生成が抑制される。

FeCl₂·2H₂O などの金属塩化物を高収率で得るためには、一定量の HOB を添加して物理的に捕捉される HCl の割合を保つ必要があり、このとき Fe₂O₃ の添加割合を上昇させて塩素との接触確率を高めることが有効である。

参考文献

- 1) 大垣陽二ら、NKK 技報、179、p.130 (2002)
- 2) 平野勝巳ら、日本エネルギー学会誌、84、242-247 (2005)