

PVDCの熱分解により生成する有害気体成分の 金属酸化物添加による生成抑制の可能性

(名古屋大学大学院工学研究科) 高橋佑樹 寺門修 平澤政廣*

* 概要 *

本研究室では、製鋼ダストや磁石製造プロセスにより生じるスラッジなどの酸化物系廃棄物の有効利用法の開発を目的とし、金属酸化物とポリ塩化ビニル(PVC)との混合試料の高温反応における金属の塩化・還元プロセスについて基礎研究を行い、PVCの熱分解により生じるHClや有機塩素化合物の生成量が低減できることなどを見出してきた。

本研究ではPVCの次いで多く使用される塩素含有ポリマーであるポリ塩化ビニリデン(PVDC)と金属酸化物との混合物について熱分解生成物を調査した。実験結果 La_2O_3 はPVDC中の塩素の固定剤として高い能力があることがわかった。

* 諸言 *

ポリ塩化ビニリデン(PVDC)は水蒸気および酸素の透過性が極めて小さいために、ラップや包装フィルムとして大量に使用されている一方、その廃棄物の熱処理の際には塩化水素やダイオキシンなどの有機塩素化合物を生成し、処理装置の損傷や環境汚染の原因になるという問題が指摘されている。

このことから、焼却の際には脱塩素処理を行なう必要がある。本研究ではPVDCの脱塩素プロセスにおいて、再利用がまだ十分になされていない金属酸化物を利用することの可能性を探るために、それらをPVDCと混合加熱処理するプロセスについて基礎的な実験を行い、金属酸化物がPVDCの熱分解生成物におよぼす影響を検討した。

* 実験 *

PVDCとしてAldrich社のPoly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride)(見かけの組成 $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3$ 、粒径 $\sim 250\ \mu\text{m}$)を使用した。金属酸化物との混合物はモル比でPVDC:酸化物=2:1(ZnOの場合のみ2:3)で機械混合し、昇温速度 $10\ \text{°C}/\text{min}$ 、He雰囲気下で熱重量(TG)分析を行い熱分解挙動を検討した。

また混合試料をHe雰囲気下において $800\ \text{°C}$ で加熱して熱分解させ、発生する気体生成物を捕集した。この試料について生成物をガスクロマトグラフ質量(GC-MS)分析計により定性・定量分析を行った。また発生する塩化水素をイオン交換水トラップで捕集し、塩素イオン濃度を測定してHClの発生量と金属酸化物の関係を調べた。

* 結果と考察 *

Fig1のTGの結果から、PVDCは $180\ \text{°C}$ 付近から大きく重量減少し、 $300\ \text{°C}$ 付近から緩やかに重量減少している事がわかった。ZnO混合試料では重量減少開始温度が $40\ \text{K}$ 程度低くなることが分かった。さらに $390\ \text{°C}$ 付近で大きな重量減少が見られるが、これは本研究室での過去のPVCに関する研究[1]から ZnCl_2 の蒸発によるものと考えられる。 Fe_2O_3 混合試料でも同様に重量減少開始温度が $40\ \text{K}$ 程度低くなっていることがわかった。これはPVC- Fe_2O_3 系では見られない挙動であり、今後低温部での熱分解生成物の調査等を行なう予定である。希土類酸化物混合試料については、TG曲線に差が見られず、重量減少開始温度はPVDCの場合とほぼ等しくなっている。

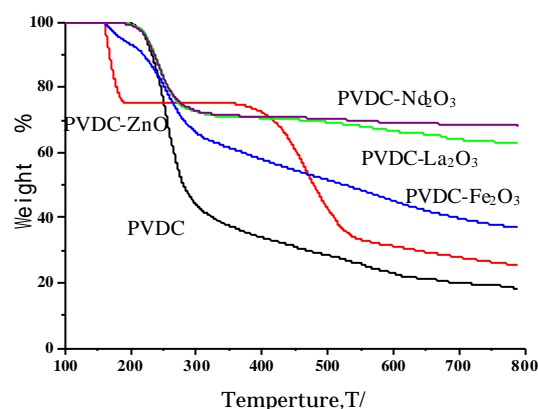


Fig1 TG曲線(He purge 1hour)

Fig2 に熱分解生成物としてヘキサントラップに捕集された成分の GC-MS 分析の結果を示す。PVDC のみの場合、図中に示す種々の有機塩素化合物の生成が認められた一方、ZnO を添加することでその発生を大幅に抑制できることがわかった。Fe₂O₃ を混合した系についても同様の抑制の効果が見られた。一方、希土類酸化物混合試料については PVDC のみの場合と違いが見られなかった。比較的発生量の多い、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンについて定量分析を行なった結果を Fig3 に示す。ZnO、Fe₂O₃ 混合試料では PVDC のみの試料に比べて 70% 程度減少していることがわかった。

熱分解の際に生成した塩化水素の発生量を Table1 に示す。PVDC のみの試料ではほぼ 100% の Cl が HCl として気相に移動することがわかった。一方、酸化物混合試料については HCl の発生が抑制されていることが分かった。

我々は以前 PVC 系において、希土類酸化物、とりわけ La₂O₃ が PVC 中の Cl を酸塩化物の形で固定化する能力が極めて高いことを見出したが[2]、本研究において PVDC-La₂O₃ 系についても残渣の XRD 分析より LaOCl が生成していることを確認した。従って本系においても La₂O₃ の混合比を変化させることで塩素の固定化が可能であると考えられる。そこで PVDC に対して La₂O₃ のモル混合比を変えて熱分解を行い、Cl 捕集固定化能力について検討を行なった。HCl 生成量の結果を Fig4 に示す。混合試料中の La₂O₃ がすべて LaOCl に転換されると仮定すると PVDC : La₂O₃ = 1 : 1.5 の場合では $W_{HCl}/W_{Cl,initial} = 0\%$ になるはずであるが、実験の結果この混合比では 20% 程度になっている。同様の実験を PVC で行なった場合は PVC : La₂O₃ = 2 : 1 で $W_{HCl}/W_{Cl,initial} = 3.1\%$ であった。したがって La₂O₃ の Cl 捕集能力は PVDC 混合下では、PVC 混合下の場合と比べて低くなることが認められた。これは PVC 系で熱分解初期に Zipper 反応機構で脱塩化水素が進行して共役ポリエンができるのに対して、PVDC 系ではポリマー鎖中に Cl が残存するためと考えられるが、詳細な原因は現在のところ不明である。

今後残渣中の成分分析や他の反応生成物について酸化物添加の影響について検討する予定である。

〔参考文献〕

- [1] B.Zhang et al., *Mater.Trans.JIM*,vol41,No10(2000),1342
- [2] Y.Masuda et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, In Press.

Table1 酸化物添加による生成 HCl 量への影響

	PVDC 中の初期塩素量(mg)	生成 HCl による塩素量(mg)	HCl としての塩素回収率(%)
PVDC	166	166	100
2PVDC-1ZnO	168	27	16.1
2PVDC-3Fe ₂ O ₃	169	126	74.8
2PVDC-3La ₂ O ₃	165	117	71.1
2PVDC-3Nd ₂ O ₃	162	105	65.1

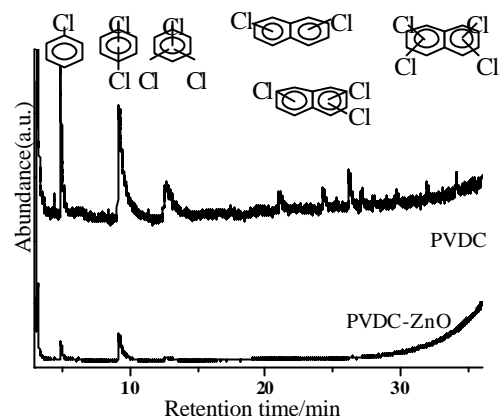


Fig2 ZnO 添加による有機塩素化合物の生成抑制

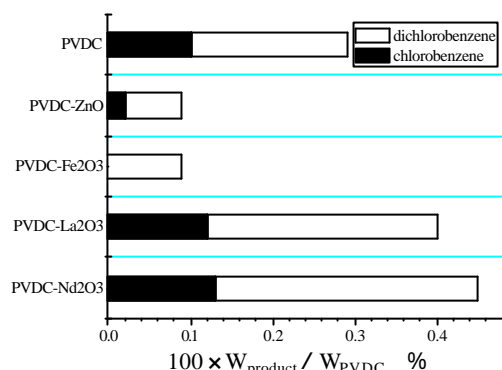


Fig3 酸化物に対する有機塩素化合物生成量

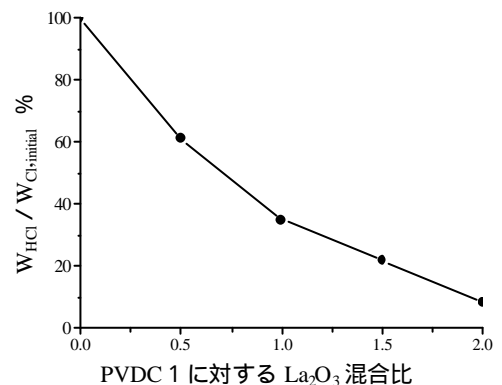


Fig4 La₂O₃ の種々の混合比に対する HCl 生成量

* <連絡>> 平澤政廣 hirasawa@numse.nagoya-u.ac.jp Tel 052-789-5309