

PVC 燃焼時に発生する塩素捕捉促進用 酸化鉄触媒

まつい としき ふじい やすひこ おきた ともこ いまい ともゆき
○松井 敏樹・藤井 泰彦・沖田 朋子・今井 知之
(戸田工業)

廃プラスチックリサイクルプロセス開発の基礎研究として、粉末状 PVC と塩素捕捉剤である CaCO_3 または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を乾式混合した場合と、これらに酸化鉄触媒を添加して燃焼した場合における PVC 燃焼時に発生する塩素捕捉率を測定した。その結果、酸化鉄触媒は、塩素捕捉剤の塩素捕捉反応を促進することが明らかになった。 CaCO_3 添加の場合における酸化鉄触媒による塩素捕捉促進効果は、酸化鉄の比表面積が小さい領域では比表面積に依存する傾向がみられた。また、酸化鉄触媒の組成と塩素捕捉促進効果との相関はなかった。さらに、塩素捕捉反応のメカニズムについても考察した。

1. 緒言

現在、廃プラスチックのケミカル及びサーマルリサイクルプロセスを開発する上での技術的な課題の一つとして、廃プラスチックに約 7% 混入している PVC 等に由来する塩酸で代表される塩素化合物をいかに確実に、簡便そして安価に除去できるかが挙げられる。さらに、これらの塩素化合物を除去することは、ダイオキシン類の発生を抑制することにも繋がる。

一方、酸化鉄は資源的に豊富で無害であり、地球環境に対する負荷も低い。また、古くから酸化鉄は、塩素や塩素化合物と反応することも知られており、その速度論的研究がなされている^{1,2)}。

本研究では、廃プラスチックリサイクルプロセス開発の基礎研究として、現行使用されている塩素捕捉剤と各種酸化鉄触媒を粉末状 PVC に混合して燃焼を行い、生成する HCl の捕捉機能を検討した。

2. 実験

2-1 試料の調製

平均重合度 800、比表面積 $0.02\text{m}^2/\text{g}$ の粉末状 PVC に、塩素捕捉剤である比表面積 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ の CaCO_3 または比表面積 $10\text{m}^2/\text{g}$ の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し、さらに $3.4\sim 85\text{m}^2/\text{g}$ の各種酸化鉄触媒 ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 、 $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および Fe_3O_4) を所定量添加して、3 分間、乳鉢で乾式混合して調製した。尚、塩素捕捉剤として添加する量は、PVC 中の全 Cl を CaCl_2 とする理論量とした。

2-2 燃焼試験および塩素捕捉評価

燃焼試験は、固定床半回分式燃焼装置 (三菱化学機製 QF-02) を用いて、各試料 70~80mg を高さ 10mm、長さ 50mm の石英ガラス製試料ポート内に設置し、その試料ポートを $500\sim 900^\circ\text{C}$ 、 O_2 が $100\text{ml}/\text{min}$ 流通する石英反応管内に 4 分間挿入することで行った。塩素捕捉率は、燃焼残渣をイオン交換水に浸せきした後に濾過し、この濾液中の可溶性 Cl を試料中の全 Cl で除したものとした。測定法は JIS K 0101 のチオシアン酸水銀吸光光度法を用いた。

3. 結果と考察

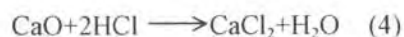
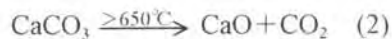
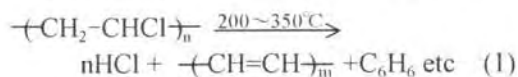
図 1 に CaCO_3 系における燃焼温度と塩素捕捉率の関係を示す。全温度範囲において、 CaCO_3 単独に比べて CaCO_3 /酸化鉄触媒 ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) 混合物の方が、高い塩素捕捉率が得られた。また、酸化鉄触媒の添加量は、80 部の方が 8 部よりも塩素捕捉率が顕著に高く、酸化鉄触媒 80 部添加の場合は、 CaCO_3 単独の場合の 3~6 倍となった。PVC/酸化鉄触媒のみでは、塩素捕捉しないことから、酸化鉄触媒は CaCO_3 の塩素捕捉反応を促進しているものと考えられる。

図 2 に燃焼温度 700°C における 4 種類の酸化鉄触媒の比表面積と塩素捕捉率の関係を示す。 CaCO_3

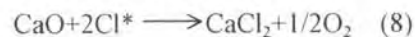
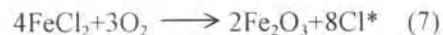
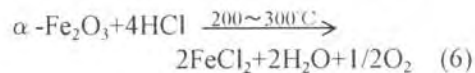
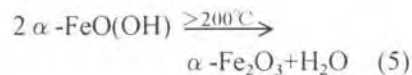
系においては、酸化鉄触媒の比表面積が小さい領域（ $\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 以下）では、塩素捕捉率は比表面積に依存したが、比表面積が大きい領域（ $\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 以上）では、その依存性はみられなかった。これは、酸化鉄触媒の比表面積が小さい領域では、酸化鉄触媒と PVC から発生する HCl および CaCO_3 との化学反応律速であり、比表面積が大きい領域では、Cl の生成物層内拡散律速である³⁾ことが影響していると考えられる。一方、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系においては、塩素捕捉率は酸化鉄触媒の比表面積に依存しなかった。これも、Cl の生成物層内拡散律速であると考えられる。また、酸化鉄触媒の組成と塩素捕捉促進効果との相関はなかった。

以上の結果から、酸化鉄触媒の塩素捕捉促進反応のメカニズムは次のように考えられる。

一般に、 CaCO_3 単独による塩素捕捉機構は式(1)~(4)のように考えられている。



これに対して、 CaCO_3 /酸化鉄触媒 ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) 混合物においては、式(5)~(8)に示すように、脱水により生成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と HCl とが低温で容易に FeCl_2 を生成し⁴⁾、これが酸化して活性な Cl^* を生成し⁵⁾、 CaO との反応を高めると考えられる。



(参考文献)

- 1) 佐藤亨司, 富田稔, 日本鋳業会誌, 88, 435(1972).
- 2) F.C.Gennari and D.M.Pasquevich, *Thermochemica Acta*, 284, 325(1996).
- 3) 小林義雄, 化学工学論文集, 19, 810 (1993).
- 4) 笠岡成光, 阪田祐作, 白田真久, 日本化学会誌, 11, 1728 (1977).
- 5) 渡辺信久, 井上三郎, 伊藤尚夫, 第19回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 687 (1998).

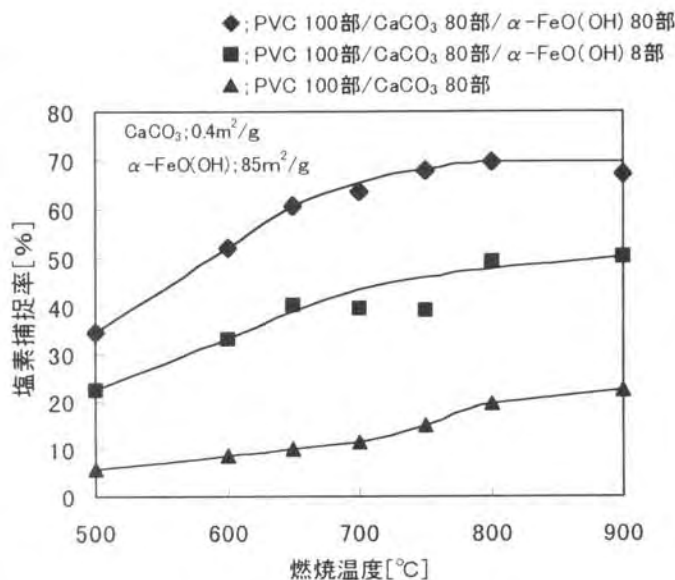


図1 CaCO_3 系における焼成温度と塩素捕捉率の関係

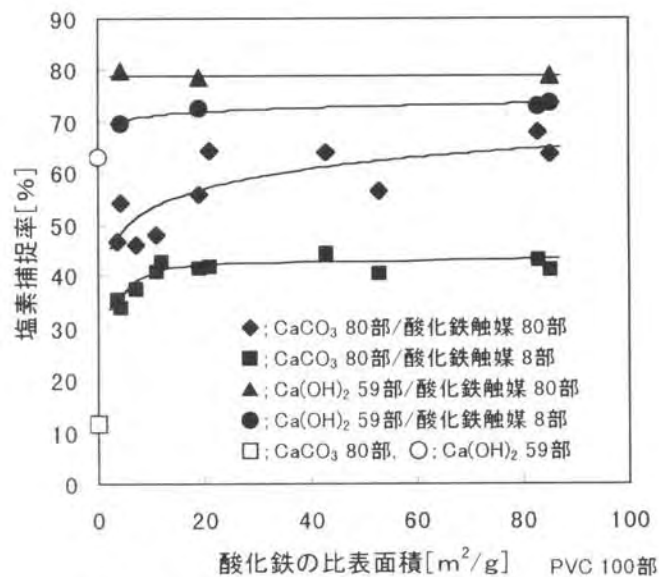


図2 焼成温度700°Cにおける酸化鉄の比表面積と塩素捕捉率の関係