

金属酸化物とポリ塩化ビニルの反応解析

ひらさわ まさひろ
○平沢 政広 (東北大学・素材研)

製鋼ダストなど酸化物系廃棄物からの素材再生とポリ塩化ビニル(PVC)の処理法の開発を目的とし、基礎研究として、製鋼ダストの主成分であるZnO、Fe₂O₃とPVCの反応について熱重量分析－質量分析法の実験を行った。とくに酸化物中の金属の塩化・還元反応に注目して実験結果を検討した実験の結果、PVCの分解反応に伴い、ZnO-PVC系ではZnCl₂が生成するのに対して、Fe₂O₃-PVC系ではFeの塩化は進行せず、PVCの分解反応と並行して酸化鉄の段階的還元が進行した。また、PVC残渣の分解挙動も酸化物により変化した。

1. 緒言

製鋼ダストは製鋼プロセスから排出され、主として鉄と亜鉛の酸化物からなる酸化物系の廃棄物であり、近年、Znの分離・回収による製鋼ダストのリサイクル率の向上が求められている。著者らは、1273 K以下の比較的低温における製鋼ダストとPVCの同時処理・リサイクリングプロセスを提案し、不活性ガス雰囲気下でダスト中ZnをPVCのClによりZnCl₂に選択的に塩化・蒸発させるとともにPVC中のClを金属塩化物として固定し、同時にダスト中Feを金属Feへ還元することによってZnとFeを分離・回収するプロセスについて、熱力学的観点にもとづく基礎的検討を行い、プロセスの可能性を示した。¹⁾しかし、PVCの分解反応は、熱力学的に記述することが困難であり、ダストとPVC間の反応の進行過程についてより基礎的な知見が必要である。本研究では、ダスト中の主成分である亜鉛および鉄の酸化物とPVCの反応について、熱重量分析(TG)－質量分析(MS)による実験的検討を行い反応機構について考察する。

2. 実験

実験試料として、試薬の酸化物およびPVC粉末を使用した。酸化物の平均粒径は、ZnO 1.48 μm、Fe₂O₃ 8.45 μmである。PVCは、主として、平均分子量M=1100、粒径137 μmの試薬である。所定量の酸化物とPVC粉末を機械的によく混合し、直径4.6 mmのディスク(~30 mg)に成型して試料とした。実験においては、酸化物/PVC混合比などの条件を変化させた。なお、以下では、酸化物とPVCの混合比を1MO-kPVC (1 molの酸化物MOとk molのC₂H₃Cl)のように表す。TG炉内に試料を装入して、一定の昇温速度で353K~1223Kの温度範囲で加熱し、試料質量の経時変化を測定する。炉内にはHeを一定流量(~100 cm³/min)流す。同時に炉の排ガス中の反応成分の質量分析を行う。なお、実験開始に先立ち、TG炉内に2 hの間Heを流し、炉内雰囲気置換をおこなう。また、TG炉とMS分析装置の間は623 Kに加熱されたキャピラリーで接続されている。

3. 実験結果と考察

図1に、ZnOとPVCの混合比を種々変化させたTG実験の結果の一例を示す。図を一見すると、温度 $T = 473 \sim 623 \text{ K}$ と $T = 623 \sim 873 \text{ K}$ の2段階の反応に見えるが、MS分析の結果と照らし合わせると、 H_2O の発生が認められる $T = 473 \sim 555 \text{ K}$ 、 HCl および少量の炭化水素の発生が認められる $T = 555 \sim 618 \text{ K}$ 、炭化水素のみの $T = 618 \sim 688 \text{ K}$ 、 ZnCl_2 の蒸発が進行すると考えられる $688 \sim 873 \text{ K}$ の4つの温度域に区別することができる。ここで、 $T = 473 \sim 555 \text{ K}$ の Stage I では、通常のPVCの熱分解とは異なり HCl の生成を伴わない $\text{ZnO(s)} + 2\text{H(in PVC)} + 2\text{Cl(in PVC)} \rightarrow \text{ZnCl}_2\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ の反応が進行すると考えられ、それ以降、ZnOと未反応のPVCの脱 HCl (Stage II) および PVC 脱 HCl 残渣の分解 (Stage III), ZnCl_2 の蒸発 (Stage IV) の順で段階的に反応が進行すると考えられた。

図2に、 Fe_2O_3 -PVC系のTG実験の結果を示す。図から、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PVC}$ の場合には、stage f-I (513 ~ 673 K), stage f-II (713 ~ 823 K), stage f-III (823 ~ 893 K), stage f-IV (893 ~ 1073 K) のIVつの反応段階が認められた。さらに、MS分析により、stage f-Iでは HCl の存在が確認され、ここでは主として通常のPVCの熱分解と同様の脱 HCl 反応が進行していることが推察された。また、stage f-IIでは HCl 以外にベンゼン、トルエンを含む炭化水素が認められた。さらに、stage f-IIIでは、種々の炭化水素が生成し、stage f-IVでは、 CO と CO_2 のシグナルが観察された。これらの結果から、 Fe_2O_3 の場合は、ZnOと異なり、PVC分子と酸化物間の相互作用は比較的小さく、ほぼ通常のPVCの熱分解と並行して、分解生成物に起因するC、Hによる酸化鉄の金属鉄への段階的還元が進行することがわかった。

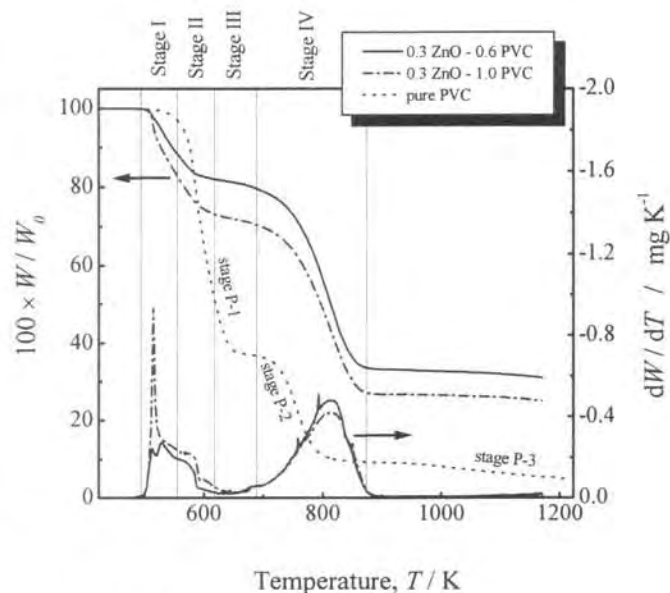


図1 ZnO-PVC系のTG曲線

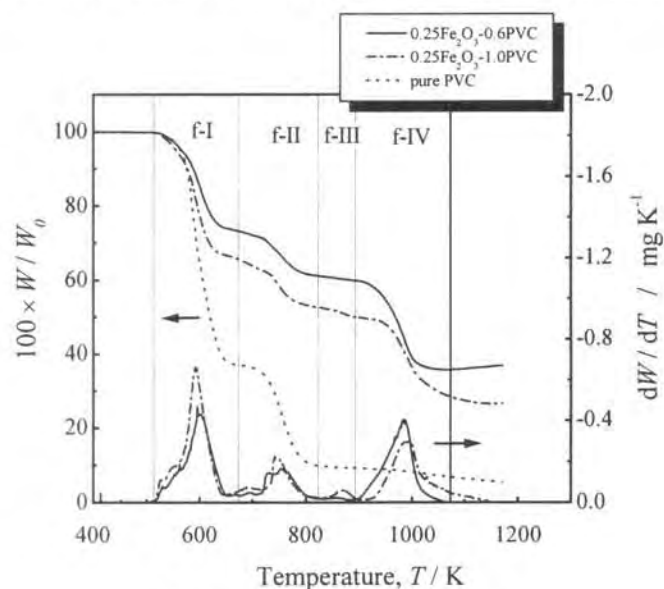


図2 Fe_2O_3 -PVC系のTG曲線

文献 1) B. Zhang et al.: High Temp. Mater. and Processes, 18 (1999), 197.