

1- 9 塩化カルシウムを通した塩ビからの塩素回収

(静岡大工) ^{すきがらとしみつ} 鋤柄俊満、^{あずまなおと} 東直人、^{うえのあきあみ} ○上野晃史*

廃塩ビの脱塩素工程で排出される塩化水素を酸化カルシウムで吸収し、塩素を塩化カルシウムとして固定したのち埋立てに供する方法が実用化されている。しかし、塩化カルシウムの埋立てでは塩素イオンの溶出による地下水汚染が憂慮されるので、環境的には必ずしも安全な方法であるとは言えない。そこで DEACON 反応を応用し、塩化カルシウムと酸素を反応させて塩素ガスを回収する方法について検討した。具体的には酸素との反応を促進させるため塩化カルシウムを加熱熔融し、塩化カルシウム熔融塩と酸素の反応について実験を行った。その結果、塩素回収率を向上させるためには、生成物（塩素ガスと酸化カルシウム）を速やかに反応系外に除去する必要がある、ということが分かった。

緒言：廃塩ビの排出量は年間で 100 万トンにも達すると言われている。多くはそのまま埋立てられているが大量に排出しているところでは脱塩素したのち高炉用コークスの代替品として、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。排出した塩化水素を水に吸収させ塩酸として再利用することも考慮されているが、化学プラントなどから供給される副生塩酸が年間 100 万トン程度もあるので、その新規用途を開発することは容易ではない。一般には酸化カルシウムの噴霧により塩化水素を塩化カルシウムとして固定し、これを特別管理廃棄物として埋立てに供している。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、この方法は環境的には必ずしも安全な方法であるとは言えない。本研究では塩化カルシウムを過熱・熔融し、塩化カルシウム熔融塩と酸素の反応による塩素ガスの回収について検討した。本反応は大きな吸熱反応であり熱力学的には容易に進行しない反応であるが、その進行を促進するために必要な基礎的データの収集を目的とした。

実験：本研究で用いた装置の概略を図 1 に示した。通常は、3.0 g の塩化カルシウム粉末を石英製のアンピルに入れ、これを石英反応管の中に設置する。試料管には四方コックを通して He が導入される。ヒーターにより試料を 900℃ に加熱し、試料が熔融してから四方コックを回して、導入ガスを酸素に切替える。塩化カルシウムの吸着水は 200℃ までの加熱出に完全に除去できる。熔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るが、これをチオ硫酸ソーダで滴定して塩素ガスの発生量を求めた。反応初期においては 10 分毎に、反応中盤以降では 15～20 分毎にヨウ化カリウム水溶液を取替え、その間に発生した塩素ガス量を求めた。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。なお、酸素の導入速度は、通常は 50 ml/min である。

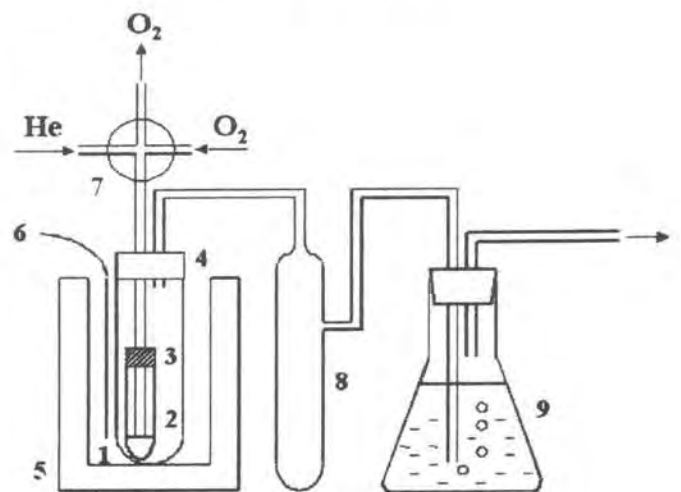
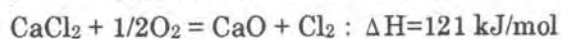


図 1 装置の概略図

- 1：塩化カルシウム粉末、2：ガス注入管、
- 3：試料管、4：石英管、5：ヒーター、
- 6：熱電対、7：四方コック、8：トラップ、
- 9：塩素トラップ用 KI 水溶液、

結果と考察

(1) 酸素導入量による影響：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。



そこで、生成する塩素ガスを反応系外に瞬時に除去し反応の進行を促進する目的で、酸素導入速度を 150ml/min まで増加させた。その時の塩素発生速度への影響を図 2 に示した。酸素導入速度が増大するとともに、特に反応初期における塩素発生速度が著しく改善される。しかし、反応の進行とともに発生速度が低下するが、これは逆反応の進行によるものと考えられる。即ち、副生する CaO の量が多くなると、生成した塩素が反応系外に除去されるよりも速くこれと反応し、再び CaCl₂ を生成するためである。

(2) シリカ添加による逆反応の抑制：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、CaCl₂ とシリカを混合したものを出発原料として、同様の実験を行った。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。3.0 g の CaCl₂ に 0.3 g のシリカを添加した時の実験結果を図 3 に示した。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速度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。

(3) シリカ添加による塩素発生量の改善：添加するシリカの量を変えて塩素発生量に及ぼす影響を観測した結果を、図 4 に示した。シリカ添加量が増えるにつれて塩素発生量も増大し、3.0 g のシリカを添加した場合には 2.5 時間の反応で 1,100 mg の塩素ガスが回収できた。3.0 g の CaCl₂ から回収できる塩素の理論量は 1,800 mg であるので、塩素回収率は約 61% である。反応後のアンピル管の内壁には白色の固体が付着している。これを掻き落としたのちエタノールで CaCl₂ 残渣を洗浄除去し、XRD 観測を行ったところ CaO とシリカとの反応物と思われる珪酸カルシウム塩 (Ca₂SiO₄) の存在が確認できた。

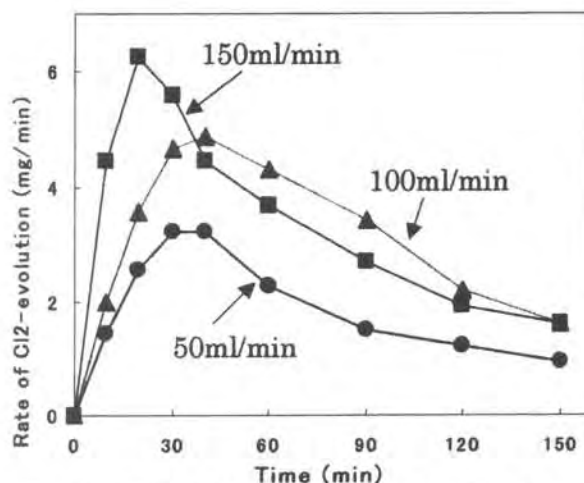


図 2 酸素導入量による塩素発生速度の変化

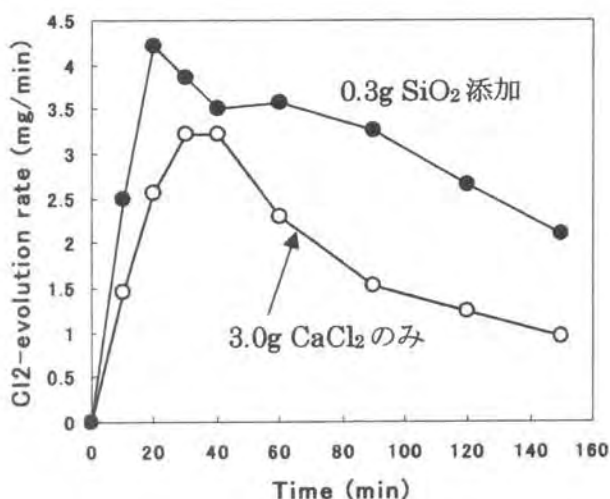


図 3 シリカ添加による塩素発生速度の改善 (酸素導入速度：50 ml/min)

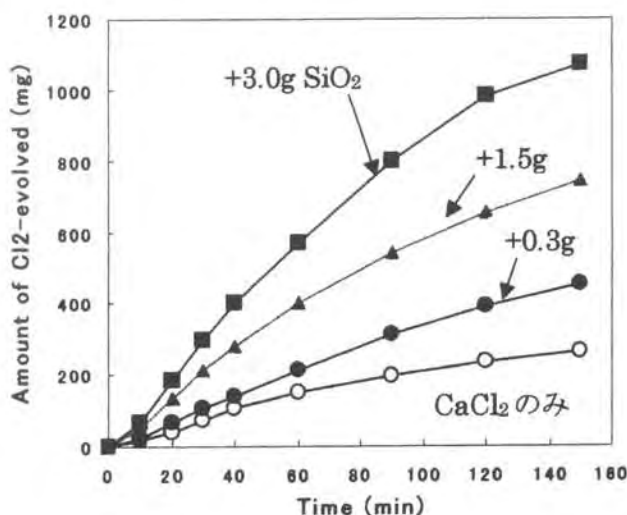


図 4 シリカ添加による塩素発生量の改善 (酸素導入速度：50 ml/min)