

貧溶媒添加法による含塩素樹脂処理廃液からの NaCl 回収

Recovery of NaCl from waste fluid after dechlorination treatment of resin containing chlorine by antisolvent crystallization

○ 山田 健人 (東北大学) 庄司 知里 (東北大学) Grause Guido (東北大学)
 亀田 知人 (東北大学) 吉岡 敏明 (東北大学)

Kento Yamada, Chisato Shoji, Grause Guido, Tomohito Kameda and Toshiaki Yoshioka, Tohoku University

As for polyvinyl chloride(PVC), dechlorination processing is necessary in case of its disposal and recycling. A high degree of dechlorination is possible by using a NaOH/diol solution. In this case, a NaCl/diol mixed solution is produced as waste fluid. If NaCl could be collected from the NaCl/diol mixed solution and be used for PVC production, then chlorine circulation can be achieved. In this work, the collection of NaCl from a NaCl/diol mixed solution by antisolvent crystallization was investigated as one of the recovering methods of the salt from aqueous solution.

Key Words: polyvinyl chloride, diol, chlorine circulation , antisolvent crystallization

1. 緒言

ポリ塩化ビニル (PVC) は安価で耐久性や加工性に優れていることから幅広い用途に用いられている。しかし、加熱により塩化水素が発生し、配管の腐食を引き起こすことから廃棄やリサイクルの際には脱塩素処理が必要となる。塩基性溶液を用いた湿式脱塩素法は乾式の場合より穏やかな条件で高度に脱塩素が可能であり、既往の研究では水酸化ナトリウム/ジオール混合溶液(NaOH/ジオール混合溶液)を用いることで、大気圧下で高度に脱塩素が可能であることが報告されている⁽¹⁾。この際用いたジオールは、エチレングリコール(EG)、ジエチレングリコール(DEG)、トリエチレングリコール(TEG)、プロピレングリコール(PG)の4種類である。ジオールを用いた脱塩素方法は実用性の高い技術であり、新規脱塩素法として期待される。しかし、この時廃液として NaCl/ジオール混合溶液が生成するため、この溶液の処理が不可欠である。一方 NaCl は食塩電解等、PVC 工業の川上に位置するソーダ工業の原料となるため、NaCl/ジオール混合溶液から NaCl を回収し、回収した NaCl を再び PVC の原料となる塩素の製造に利用することにより、塩素循環が達成される。そこで、本研究では貧溶媒添加法を用いて NaCl/ジオールからの NaCl の回収を検討した。

2. 実験

NaCl/ジオール溶液 10 ml に貧溶媒 100 ml を添加し、30 分攪拌した。貧溶媒には、直鎖状アルコールとしてメタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、n-ペンチルアルコールの5種類を、エーテルとしてジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)の2種類を用いた。晶析した NaCl は、重量変化がなくなるまで乾燥させた後、イオン交換水に溶解し、TOC を用いて炭素濃度を測定した。

3. 結果と考察

Figure 1 に 5 wt%NaCl/EG 混合溶液に貧溶媒を添加した際の NaCl 回収率の結果を示す。アルコールについては、炭素数の多いものほど回収率が高くなった。この傾向は他のジオールの場合でも同様だった。また、ジエチルエーテルを用いた場合にはジオールとジエチルエーテルが混合せず、2層に分離し、NaCl は回収されなかった。一方、THF を添加した際は、いずれの NaCl/ジオール混合溶液の場合でも高い NaCl 回収率が達成された。

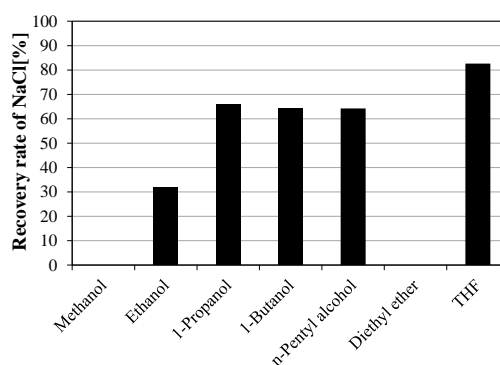


Figure 1 Recovery rate of NaCl(5 wt%NaCl/EG)

貧溶媒には、ジオールとの相溶性が高く、NaCl 溶解度が低い溶液ほど適していると言える。Table 1 に溶解度パラメータ⁽²⁾、Table 2 に各溶媒に対する NaCl 溶解度^{(3),(4)}を示す。溶解度パラメータはその値が近いほど相溶性が高いことを意味する。エーテルより極性の大きなアルコールの方がジオールとの相溶性がよく、アルコールの中でも炭素数が少なく、極性の大きなものほどジオールとの相溶性が良いが、極性が高い溶媒は同時に NaCl 溶解度も大きくなる。

Table 1 Solubility parameter of

EG and antisolvent		
Solvent	Solubility parameter σ (Mpa) ^{1/2}	$\Delta\sigma$
EG	29.9	—
Methanol	29.7	0.2
Ethanol	26	3.9
1-Propanol	24.3	5.6
1-Butanol	23.3	6.6
n-Pentyl alcohol	22.3	7.6
Diethyl ether	15.1	14.8
THF	18.6	11.3

Table 2 Solubility of NaCl

Solvent	solubility(25 °C) [g/100 g solution]
Water	35.9
Methanol	1.41
Ethanol	6.49×10^{-2}
1-Propanol	1.24×10^{-2}
1-Butanol	5.00×10^{-3}
n-Pentyl alcohol	1.80×10^{-3}
THF	n.d.

本実験では、最も相溶性の高いメタノールでは NaCl は回収されず、アルコールより相溶性の小さな THF で最も高い回収率となった。貧溶媒添加法による NaCl 回収においては、ジオールとの相溶性が良いことよりも貧溶媒に対する NaCl 溶解度が小さいことの方が重要であることが分かった。また、回収した NaCl 固体中の炭素成分の割合は 0.1 % 程度となり、非常に純度の高い NaCl が得られた(Figure 2)。

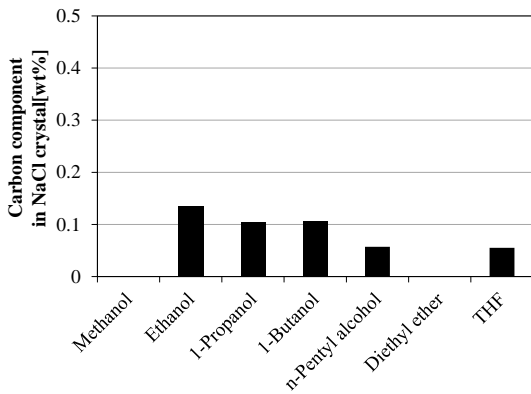


Figure 2 Carbon component in NaCl crystal(5 wt%NaCl/EG)

また、Table 3 に各溶媒の沸点⁽⁵⁾を示す。THFは沸点が66℃とジオールの沸点に比べ、沸点が低く、晶析後の母液の分離が容易であるため、ジオール及び貧溶媒の循環利用を考慮しても、THFは適切な貧溶媒であると考えられる。

Table 3 Boiling point of each solvent

Diol	Boiling point[°C]	Antisolvent	Boiling point[°C]
EG	197.6	Ethanol	78.325
DEG	245.8	1-Propanol	97.15
TEG	285	1-Butanol	117.9
PG	187.85	n-Pentyl alcohol	137.5
		Diethyl ether	34.481
		THF	66

次に、NaCl溶解度とNaCl回収率の関係を検討するために、NaCl/ジオール混合溶液に対して貧溶媒の量を1, 2, 3, 4, 5, 7, 10倍と変化させて実験を行った。5 wt%NaCl/EG混合溶液に対してTHFを添加した際の結果をFigure 3に示す。貧溶媒を添加すればするほど、NaCl回収率が高まった。貧溶媒の添加量を増やし、貧溶媒の濃度を上げれば上げるほど溶液全体の溶解度も低くなり、結果NaCl回収率が増加したと考える。

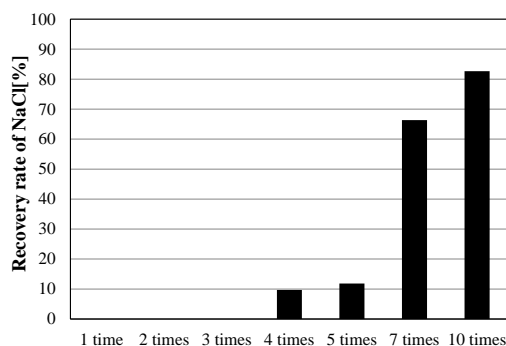


Figure 3 Effect of THF amount

NaCl溶解度とNaCl回収率の関係を調査するために、EG-THF系に対して溶解度を測定し、溶解度曲線を作成した(Figure 4)。また、5 wt%NaCl/EG混合溶液に1~10倍量のTHFを添加した際の溶液のNaCl濃度を同時に示す。溶液中のNaCl濃度はいずれのTHF濃度でも、溶解度を超える濃度にあるため、NaClは析出するはずだが、1~3倍の添加量ではNaClは析出しなかった。また、添加量4倍及び5倍においても、溶解度曲線から言えば理論的には50%を超える回収率が得られるはずだが、回収率は10%程度に留ま

った。実際の回収率が低下した原因としては、THFは揮発性の高い溶媒であるため、30分攪拌する中でTHFが揮発し、加えたTHF量から考慮したTHF濃度よりも小さくなっていったことが考えられる。また、析出したNaClがごく微量であるため、実験操作の中で大部分が損失してしまった可能性もあると考えられる。

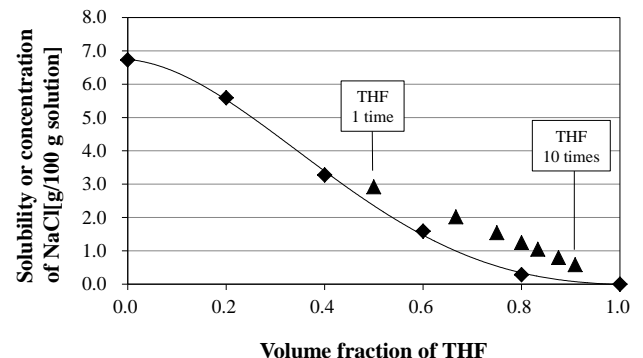


Figure 4 Solubility curve of NaCl

(◆:Solubility of NaCl, ▲:Concentration of NaCl in solution)

これまで、飽和溶液に近い濃度のNaCl/ジオール混合溶液を用いて実験を行ってきたが、実際の廃液は、これまでの実験で用いてきた溶液よりNaCl濃度が小さくなると考えられる。そこで、NaCl回収率に及ぼす初期NaCl濃度の影響を調査した。Figure 5に2 wt%NaCl/EG混合溶液を用いた際の結果を示す。初期NaCl濃度の低下により、大きく回収率が低下した。

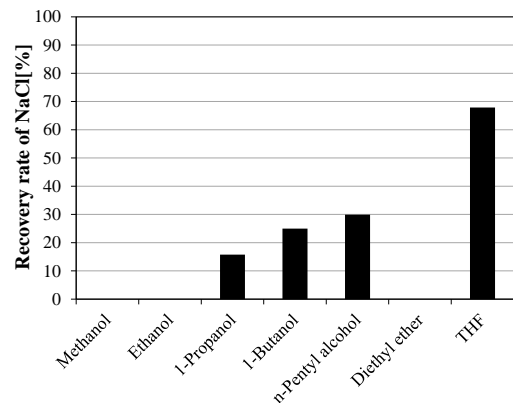


Figure 5 Recovery rate of NaCl(2 wt%NaCl/EG)

初期濃度が飽和濃度より小さくなれば小さくなるほど、局所的な過飽和が生じにくくなり、回収率が低下したと考える。よってPVCの脱塩素廃液からのNaClの回収を検討する場合には、脱塩素の際に廃液中のNaCl濃度ができるだけ高くなるような条件を検討する必要がある。

4. 参考文献

- (1) T. Yoshioka, T. Kameda, S. Imai, A. Okuwaki, *Plym. Degrad. Stab.*, **93**, 1138-1141, (2008)
- (2) J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke (eds), *Polymer handbook*, Wiley, New York, VII-675-714, (1999)
- (3) 化学便覧基礎編 改訂5版, 日本化学会編 (2004)
- (4) 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 改訂3版, 丸善 (1984)
- (5) 化学大辞典 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭編 東京化学同人(1989)