

ハロゲン含有プラスチックに脱ハロゲン処理を行い助燃剤転化する方法

代表研究者 東北大学多元物質科学研究所 助手 植田滋 (申請時 岩手大学工学部 助手)
共同研究者 岩手大学工学部 助教授 山口勉功

1. はじめに

家電リサイクル法、自動車リサイクル法の施行に伴い、廃プラスチックの処理及び再資源化の必要性がいっそう高くなった。ハロゲンを含む混合廃プラスチックをマテリアルリサイクルするには回収集積および再精製等のコストがかかるため、フューエルリサイクルが現実的である。プラスチックはカーボンニュートラルな高炉用助燃剤として、利用することが出来る。また排出炭素発生量あたりのエネルギーが大きく、総炭素発生量も削減できる。しかし、塩化ビニル、ふっ素樹脂等のハロゲン元素を含む廃プラスチックは人体やプラントに有害なガスを発生するため現状では使用されていない。これらの樹脂を含む廃プラスチックをそのまま高炉原燃料として使用出来れば、分離コストをかけず汎用的なフューエルリサイクル利用が可能となる。

一方、建設廃材として発生する廃石膏は空気中の水分と反応し有害な硫化水素を発生する可能性がある。それに加え、建設リサイクル法の施行により使用済みの石膏ボードの再利用が必要となった。石膏ボードは石膏の他に紙等の有機物を含有するため直接石膏としてリユースすることが出来ず、難処理物質とされている。

熱力学的な計算により、塩化ビニル、ふっ素樹脂と石膏ボードとを反応させることで、塩化カルシウム、フッ化カルシウムと元素硫黄或いは硫酸を回収でき、廃棄物の無害化と資源化を同時に行えるプロセスが予見できた。本研究では図1に示すようにハロゲン元素を含む廃プラスチックと石膏ボード等の廃石膏を反応させふっ化カルシウム、塩化カルシウム等の資源と燃料利用可能な炭化水素化合物を回収できるプロセスを提案することを目的とした。

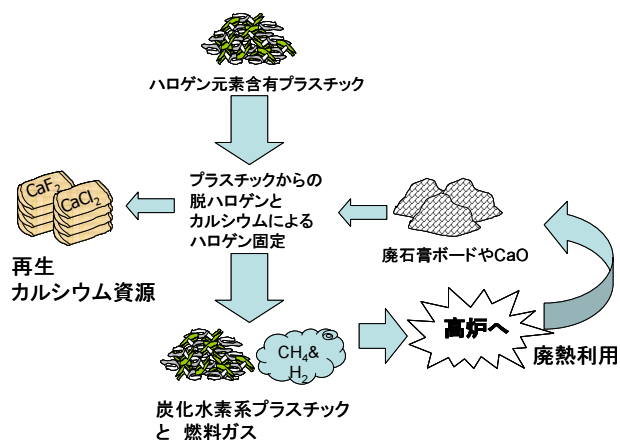


図 1 本研究の目標とするプロセス

2. 石膏とプラスチックの平衡反応

2. 1 石膏と塩化物系プラスチックの熱力学平衡

1モルの石膏 $\text{CaSO}_4(\text{s})$ 、2モルの塩化ビニル $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}(\text{s})$ (ここでは塩化ビニルポリマー82gを1モルとした)から生成する化合物種とその生成量を図2に示す。800K以下ではCaのほぼ全量が CaCl_2 として安定であるが、温度の上昇とともに、 CaS の共存量が増加する。熱力学的には低温ほど CaCl_2 の生成が有利になることが分かる。カルシウムで固定されない塩素は HCl として揮発し、温度上昇とともに塩素化物固体生成が低下する。低温では、平衡 CO/CO_2 比が低く、塩化ビニルからの炭素生成も多い。

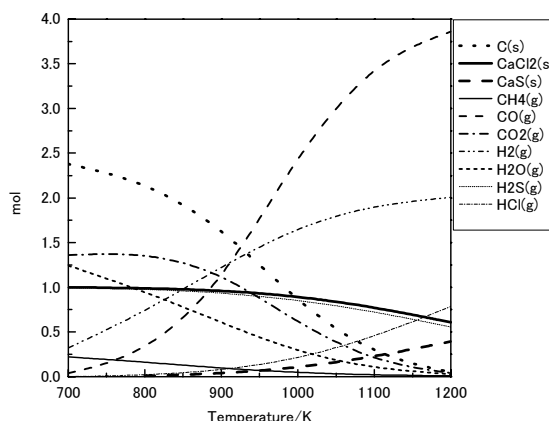


図2 CaSO_4 1mol と $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 2 mol の平衡生成物

2. 2 石膏とふっ化物系プラスチックの熱力学平衡

石膏とふっ化物含有プラスチックの主反応は以下のように示すことができる。



式1の生成エネルギーは900-1300Kの領域では負に大きいため、ほぼ全量右辺の化合物を生成し平衡する。

3. ハロゲン含有プラスチック乾留による分解

3. 1 塩化ビニルの分解

塩化ビニルの脱塩素に関する研究は加藤ら¹⁾により報告されている。図3に5°C/minの温度上昇中の重量変化をしめす。PE,PP,PSが400°C以上の温度域で重量変化を示すのに対して、塩化ビニルは250°C以上の温度域で重量変化を開始する。塩化ビニルより HCl のみが分解すると反応前重量の41%の重量となる。塩化ビニルは分解初期に以下の反応を進行する。



図3中の350°C前後で、試料重量の変化が停滞していることから、 HCl が350°C以下で分解しているのが分かる。

塩化ビニルの乾留による分解の特徴としてPE等の炭化水素化合物が乾留によりほぼ全量ガス化するのに対して、 HCl 分解の後期に塩化有機物、 CH_4 、 CH_2 などを発生する反応を同時に進行し、塩化水素分解後には炭化水素の分解を進行し、最終的に炭

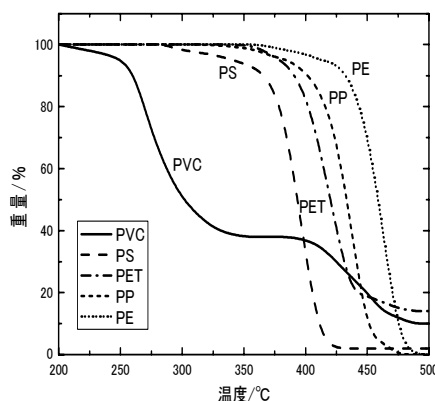


図3 プラスチック類の昇温にともなう重量変化¹⁾

素を主体とする固体を残存する。

前述の測定のような温度上昇を伴う乾留反応は昇温条件により発生するガス種と残存固体が変化する。本研究では、温度履歴の影響をなくするために定常温度に保持した炉内で塩化ビニルの乾留実験を行い、HClの分離に最適な条件を調査した。

3.2 実験方法

実験には図4に示すように縦型の電気抵抗炉を用いた。縦型電気抵抗炉に反応管としてシリカチューブを設置し、上端にガス排出管を有したシリコン栓を取り付けた。炉の温度はPIDコントローラにより制御し反応管下部を均熱体として $\pm 2\text{K}$ 以内で制御した。反応容器としてアルミナ製のるつぼを用い、これを炉下部の均熱帯に設置した。可塑剤を含まない試薬の軟質塩化ビニル（約5 g）を所定の時間Ar雰囲気下において573、673Kで乾留し、試料の重量変化を測定した。また、残留した固体に関しては1073Kで加熱しHClを分解し、発生したガスを苛性ソーダ水溶液に吸収し、硝酸銀法（JIS 0107）により呈色し以下の式3で残留塩素濃度を定量した。

$$\% \text{Cl} = \frac{(a-b) f/f' \times 0.00355 \times 100 \times \text{全量} / \text{分取量}}{\text{炭化水素系固体重量 (g)}} \quad (3)$$

a: 空サンプルの滴定量 (ml)、b: サンプルの滴定量 (ml)、f: N/10 チオシアン酸アンモニウム溶液のファクター、f': N/10 硝酸銀溶液のファクター

3.3 実験結果

図5に塩化ビニルをアルゴン中一定温度で乾留した際の重量変化を示す。573Kでは、1時間までに大きく重量が変化し、その後初期重量の41%に近づく。図中に示す実線は塩化ビニル中からHClガスが完全に分解した時の重量変化を示している。573Kで乾留した場合、反応時間60分まで試料の重量減少が見られたが、その後は乾留時間を増加させても試料の重量がほとんど減少しなかったため、573Kでは塩化ビニルを60分以上乾留することでほぼ脱塩素可能であることがわかる。673Kにおいては乾留時間30分で脱塩素が完了するが、乾留時間の増加に伴い試料が徐々に減少した。これは673Kで乾留した場合、HClガスだけでなく塩化ビニル中の炭化水素系気体も生成して

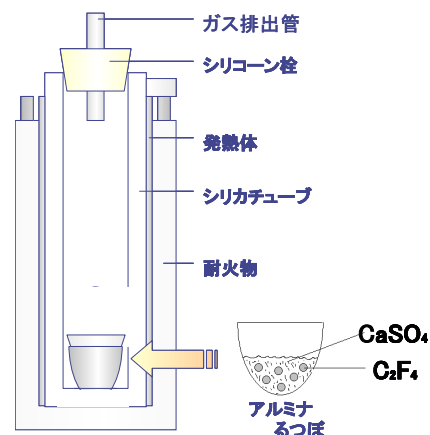


図4 実験装置概略図

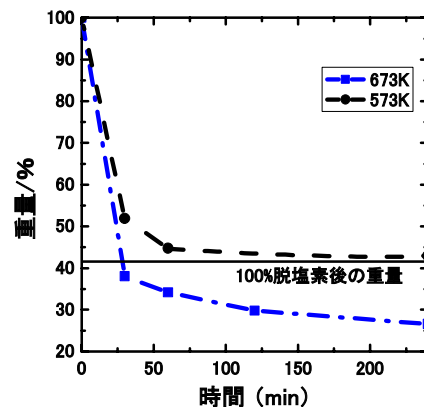


図5 一定温度下の乾留による塩化ビニルの重量変化

いるためである。脱塩素を目的とした塩化ビニルの乾留を行うためには、573Kで60分程度の反応で良好な分離が可能であることが分かった。

図6に573Kにおける反応後の試料中塩素濃度を示す。乾留時間が15、30分では残留塩素濃度がそれぞれ28、15%であった。60分経過以降の試料は塩素を検出出来なかった。塩化水素の分離とともに塩素濃度が減少する。

60分乾留した試料は、図5において重量が41%まで減少していないが、図6において塩素が検出されていない。この原因として塩素分析では苛性ソーダによる吸収法を用いているため、HCl以外の有機塩化物を捕集できないことがあげられる。初期ではHClの分解が主であるが、反応後期には一部有機塩化物を発生していることが推測できる。

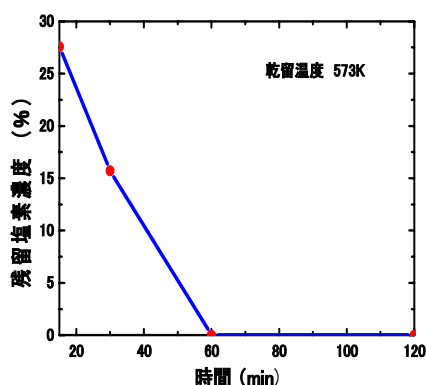


図6 乾留後試料中の塩素濃度

3. 4 ふっ素樹脂の気化

塩化物と同様にアルゴン中でふっ素樹脂の乾留を行った。773K以上で重量減少が著しくなり、残留物はなかった。

4. 石膏とハロゲン含有プラスチックの反応

4. 1 ハロゲン含有プラスチックと石膏の反応

ハロゲン含有プラスチックの代表組成として可塑剤を含まない塩化ビニル試薬粉とテフロン（ふっ素樹脂）を選択した。ふっ素樹脂は市販のテフロンチューブを裁断し、一粒が約0.02gとなるようにしたものを試料とした。また、試薬の半水石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ）と、あらかじめ1573Kで4～6時間加熱保持し無水石膏としたものと、半水石膏に水分を加え、生成した二水石膏を試料として使用した。プラスチックの乾留実験同様の装置を用いた。アルミナるつぼを均熱帯に設置して、反応容器とした。このるつぼの中に予め所定のモル比で CaSO_4 （約1g）と塩化ビニル或いはふっ素樹脂（ C_2F_4 ）を1モルと換算）を充填した。るつぼ中にふっ素樹脂から発生するガスを一時滞留させるために小径の通気孔を有するアルミナ製の蓋をるつぼに載せた。これらを873～1173Kに保持した縦型の電気抵抗炉に入れ、空気雰囲気下で所定の時間加熱保持した後、試料を取り出し重量変化及びX線回折より試料の成分および生成率を推算した。また、石膏の分解と共にハロゲンガスを石膏中に固定することも目的としているため、石膏と塩化ビニル、ふっ素樹脂のモル比を $\text{CaSO}_4:\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}=1:2$ および $\text{CaSO}_4:\text{C}_2\text{F}_4=2:1$ で反応実験を行った。

この反応が進行した場合、ふっ素樹脂中のふっ素分がすべて石膏に固定され、石膏をふっ化カルシウムに分解すると共にふっ素樹脂の無害化を計ることができる。

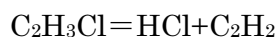
4. 2 塩化ビニルと石膏の反応

4. 1の実験方法により CaSO_4 と塩化ビニル ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ を1モルと換算) をモル比 1 : 2 で混合したものをろつぼに入れ、973~1473K で保持し反応させたが、 CaCl_2 の生成 (塩素の固定) が確認できなかった。

試料の加熱中に塩化ビニル中の塩素が石膏と反応する温度に達する前に、 HCl が気化し拡散するため、石膏と塩素の反応が起きないことが理由と推測し、塩化ビニルを 523~673K で乾留して HCl

ガスと CH_2 系の固体に分離し、 HCl ガスと石膏を反応させ CaCl_2 の生成を試みた。

図 7 に実験装置の概略図を示す。縦型の電気抵抗炉を直列につなぎ上部の炉の上端にはガス排出管、下部の炉には塩化ビニル供給孔と Ar 導入管を取り付けた。塩化ビニルは外気に接触させずに、任意に投下できる。炉の温度は PID コントローラにより制御し上部の炉の中間を均熱体とし $\pm 2\text{K}$ 以内で制御した。 CaSO_4 を均熱体に設置し実験を行った。塩化ビニルは随時投入するため、粉末状の軟質塩化ビニルでは一回の投下に対する重量を規定できないため、硬質塩化ビニルを使用し、一粒が約 0.02 g となるよう切断し試料とした。また、予備実験より気化速度、気化温度共に軟質塩化ビニルと硬質塩化ビニルに有意な差がないことを確認した。あらかじめ 573K に保持してある下部の炉に塩化ビニルを所定の流速となるよう連続投入し HCl ガスと CH_2 系の固体に分離する。 HCl の流速については塩化ビニルの分解は式 4 が進行すると想定し 20ml/min となるよう塩化ビニルを 33 s に一粒 (0.02 g) 投入した。



4

下部の炉へキャリアガスとして Ar ガスを吹き込み、 HCl ガスを上部の炉へ流動し 1473K で CaSO_4 と反応させた。反応後の試料は X 線回折より成分を同定した。

また、下部の炉を 873K に保持し、 HCl ガスと CH_2 系の固体から発生する CH_2 系ガスを同時に上炉へ運び CaSO_4 と反応させる還元雰囲気での実験も行った。

すべての実験条件での反応後の試料を X 線回折によって分析したが、生成物を特定できなかった。よって図 8 に 1473K における反応時間と試料の重量変化の関係を下部の炉が 573K の場合 (HCl ガスと CaSO_4 の反応) と 873K (HCl ガスと CH_2 系ガス

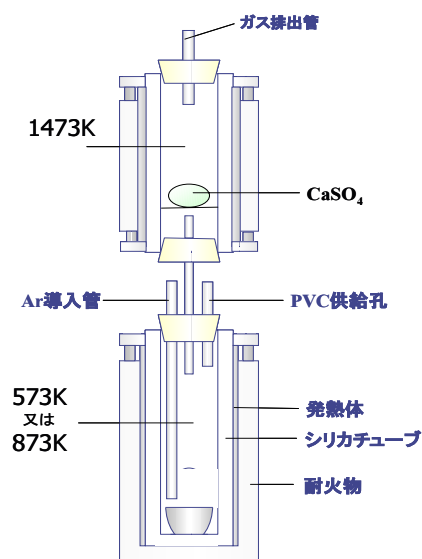


図 7 実験装置概略図

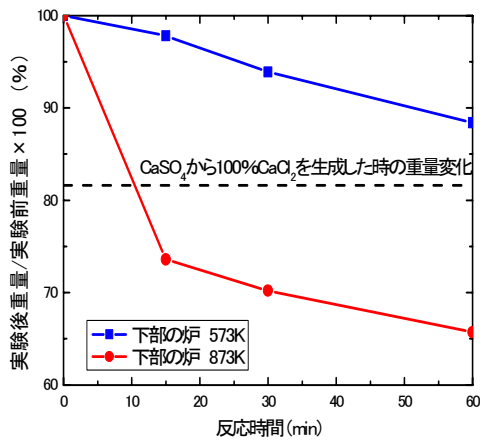


図 8 1473K における HCl を主としたガスと石膏の反応による石膏の重量変化

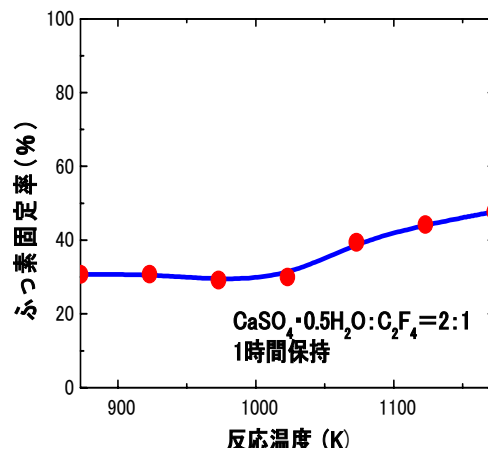


図 9 石膏とふっ素樹脂の反応によるふっ素の固定率

と CaSO_4 の反応) の場合について示す。図中の破線は CaSO_4 が 100% CaCl_2 に分解した時の重量変化を示している。どちらの場合においても実験後の試料が潮解性を示していることから、 CaCl_2 が生成している可能性がある。還元雰囲気での実験では CaSO_4 が 100% CaCl_2 に分解した時の重量変化を大きく上回る結果となった。これは CaSO_4 が CaCl_2 だけでなく CaO や CaS に分解しているためと考えられる。下部の炉が 573K の場合においては反応時間の増加に伴い CaCl_2 が生成しているように見えるが、実験後の試料が潮解しているため重量による CaCl_2 生成率の判断は出来なかった。どちらの場合においても反応の進行が遅いため、HCl ガスを CaSO_4 により効果的に固定することができない。

4. 3 ふっ素樹脂と石膏の反応

ふっ素樹脂と石膏の反応により生成した試料は X 線回折結果より、 CaSO_4 が C_2F_4 と反応し CaF_2 に分解していることが分かった。また、実験後の試料には CaF_2 以外のカルシウム化合物のピークが存在していないため、 CaSO_4 と C_2F_4 を反応させると CaSO_4 は CaF_2 にのみ分解する。反応時間 30、90、120 分の場合においても同様に CaF_2 にのみ分解していることが確認できた。

図 9 にモル比 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{F}_4 = 2 : 1$ として 1 時間反応させた時の反応温度とふっ素の固定率の関係を示す。ふっ素固定率は、 CaSO_4 から CaF_2 のみが生成したと仮定して試料の重量変化から CaF_2 生成率をはじめに以下のように求め、

$$\text{CaF}_2 \text{ 生成率} / \% = \frac{\gamma_i - \gamma_f}{\gamma_i} / \frac{M_{\text{CaSO}_4} - M_{\text{CaF}_2}}{M_{\text{CaSO}_4}} \times 100 \quad 5$$

生成したふっ化カルシウムの重量からふっ素の固定率を以下のように求めた。

$$\text{ふっ素固定率}/\% = W_{\text{CaF}_2} \frac{M_{\text{F}_2}}{M_{\text{CaF}_2}} / W_{\text{C}_2\text{F}_4} \frac{M_{\text{F}_4}}{M_{\text{C}_2\text{F}_4}} \times 100 \quad 6$$

ここで y_i 、 y_f 、 M_i 、 W_i はそれぞれ初期試料重量、反応後の試料重量、 i の分子量、 i の質量を示す。反応温度が 1000K 程度まではふっ素の固定率は 30%程度と一定の値を示していたが、1000K 以上で反応温度の上昇に伴い、ふっ素の固定率も上昇し 1173K でふっ素の固定率は 48%となった。また、容器内に未反応の C_2F_4 は存在せずすべて気化或いは反応していた。

4. 4 水分による CaF_2 生成への影響

図 10 に、1173K においてモル比 $\text{CaSO}_4 \cdot X\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{F}_4 = 2 : 1$ として 1 時間反応させた時の石膏中の結晶水量とふっ素の固定率の関係を示す。ここで $X\text{H}_2\text{O}$ は石膏中の結晶水量を示す。無水石膏 ($X=0$) と C_2F_4 の反応ではふっ素の固定率が 25%程度であるのに対し、半水石膏 ($X=0.5$) 以上の水分を含んだ石膏との反応ではふっ素の固定率が約 50%と大きく上昇する結果となった。

図 11 に CaSO_4 2 モル、 C_2F_4 1 モル、Air 5 モルを反応させた時の平衡生成物、図 12 に $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 2 モル、 C_2F_4 1 モル、Air 5 モルを反応させた時の平衡生成物を示す。これらの図を比較すると、半水石膏の反応にのみ HF ガスが生成していることがわかる。

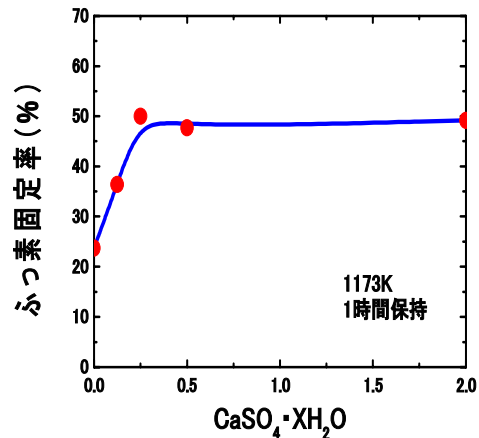


図 10 1173K において $\text{CaSO}_4 \cdot X\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{F}_4 = 2 : 1$ を平衡させた際の水分量とふっ素固定率の関係

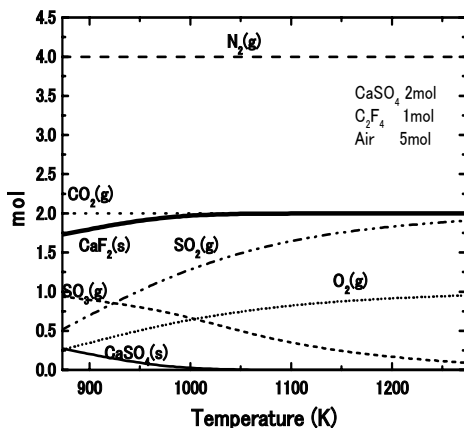


図 11 $\text{CaSO}_4 : \text{C}_2\text{F}_4 : \text{Air} = 2 : 1 : 5$ からの平衡生成物

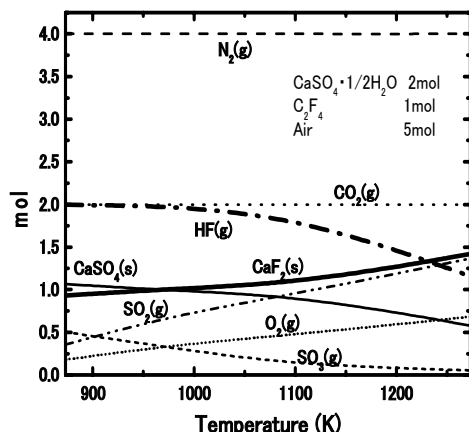


図 12 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{F}_4 : \text{Air} = 2 : 1 : 5$ からの平衡生成物

図12の平衡計算の結果では、HFガスの生成にC₂F₄中のふっ素分が使用されるため、CaF₂のモル数が無水石膏の反応に比べ少ない結果となっているが、実際には半水石膏のほうがCaF₂の生成率が大きく、このHFガスがCaF₂の生成の中間体となり、反応を促進していると考えられる。

5. 結言

ハロゲン含有プラスチックから脱ハロゲンを行い、ハロゲンは石膏を用いて固定、脱ハロゲン後の固体を助燃剤として用いる方法を検討し以下の知見を得た。

- 石膏とふっ素樹脂の反応によりふっ素を固定するには 1173K 以上の高温が有利である。
- CaF₂の生成には水和石膏の H₂O が反応を促進する傾向が観察された。
- CaCl₂の生成は 1073K 以下ではほとんど反応が進行しない、一方 1273K 程度では迅速に反応が進行する。

今後の検討課題

生成後のハンドリングを考慮して、潮解性の低い CaCl₂の生成条件を探索する必要がある。

実用化の為にはハロゲンの固定率と石膏の分解率を同時に上昇する条件の探索、または生成したハロゲン化カルシウムとその他のカルシウム化合物の効率的分離法の確立が必要である。

参考文献

- 1) 加藤健次、ふえらむ、Vol. 10, pp. 33–39(2005)