

機関番号：32665

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560760

研究課題名（和文） 一般炭による廃液中重金属回収，廃プラスチック脱塩素，並びに高発熱量発電燃料の創製

研究課題名（英文） Recovery of metals from liquid, dechlorination of waste plastics, and production of high calorific fuel for power generation by using thermal coal.

研究代表者

菅野 元行（SUGANO MOTUYUKI）

日本大学・理工学部・准教授

研究者番号：70256808

研究成果の概要（和文）：重金属水溶液に一般炭を混ぜてろ過することにより，一般炭中のカルボキシル基のプロトンと重金属イオンが交換されたカチオン交換炭を得た．交換炭とポリ塩化ビニルの共熱分解反応を行い，交換炭からの金属脱離の促進にともない有機塩素化合物の生成が抑制でき，高発熱量の固体燃料が得られた．鉛交換炭を用いて，水溶媒量 11.1ml とし 300℃で 0min. 保持する共熱分解反応により最も金属・塩素含有率の低い固体燃料が得られた．

研究成果の概要（英文）：Through ion exchange between heavy metal ion and proton of carboxyl groups in thermal coal, the cation exchanged coal was obtained by mixing and filtration of thermal coal in aqueous solution containing heavy metal. A high calorific solid fuel was obtained by suppression of production of chlorine containing organic compounds with enhancement of metal removal from the exchanged coal during co-pyrolysis reaction of the cation exchanged coal and polyvinylchloride. A solid fuel with lowest content of metal and chlorine was obtained after co-pyrolysis reaction of zinc exchanged coal and polyvinylchloride with 11.1 ml of water at 300℃ for 0min.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総 計	1,700,000	510,000	2,210,000

研究分野：資源利用化学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：発電燃料，廃プラスチック，重金属回収，一般炭，脱塩素，カチオン交換炭，ポリ塩化ビニル，有機塩素化合物

1. 研究開始当初の背景

褐炭や亜瀝青炭のような低石炭化度炭である一般炭は，水分量や含酸素官能基の含有量が高いため，発熱量が低い．そのため，一般炭の主用途である燃焼による熱エネルギー効率は必ずしも高いとはいえない．しかし

ながら，一般炭の確認可採埋蔵量は石炭全体の約半分にあたる 5,100 億トンとなっており，付加価値の付随した改質技術の開発が必要とされている．

また，一般炭は含酸素官能基の含有量が高いため，金属水溶液との接触により，金属を

イオン交換することができる。従って、重金属水溶液の廃液処理において重金属イオンを捕捉するイオン交換剤としての役割を果たすことができる。実際に本研究代表者は一般炭のイオン交換性を利用して、イオン交換による一般炭の構造変化[1]、触媒活性を持つ金属のイオンの交換による一般炭の高効率液化反応[2]について研究してきた。

一方、年間1,000万トン以上排出されている廃プラスチックには、通常ポリ塩化ビニルも混入しており、燃焼処理において含塩素ガスやダイオキシンが発生する。そのため、廃プラスチックの約3割は埋め立て処理となっているが、埋立可能地の逼迫、及び地球上の塩素の収支を考えると、廃プラスチックから効率的に塩素を回収し、残りの廃プラスチックは燃焼処理により熱エネルギーへ変換することが求められる。ポリ塩化ビニルの熱分解反応において金属を添加すると、塩素は塩化金属として反応系外に取り出すことが可能となり、ポリ塩化ビニルの有効な脱塩素処理として注目されている[3]。

2. 研究の目的

本研究では一般炭のイオン交換性を利用した廃液中の重金属イオンの捕捉、そして重金属イオンを捕捉したイオン交換炭と廃プラスチックの共熱分解反応による廃プラスチックからの塩素捕捉について検討する。さらに、水抽出により共熱分解反応生成物から塩化金属を分離すると、一般炭・廃プラスチック混合有機物が残存する。これを火力発電に使用すれば、高発熱量を得ることができる。

発電燃料として使用している一般炭は我が国では全て輸入しているが、本研究が実用化できれば一般炭使用量を低減できるため燃料輸入に掛かるコストを低減できるだけでなく、廃プラスチックの有効利用も実現可能になることが期待される。

従来行われているように、一般炭をそのまま火力発電に供した場合に比べて、本研究のプロセスにより、化学工場等廃液中の重金属回収、廃プラスチック中の塩素捕捉、廃プラスチックの熱エネルギー変換による埋立処理の低減、火力発電における一般炭使用量低減による輸入コスト低下、さらに一般炭・廃プラスチック混合有機物の火力発電使用による発電コスト低下といったメリットを想定している。具体的には、以下の三点について検討し、一般炭による廃液中重金属回収、廃プラスチック脱塩素、並びに高発熱量発電燃料の創製のための最適反応条件を明らかにする。

- ① 一般炭による重金属イオンの捕捉能における諸因子(金属種、炭種、溶液のpH)。
- ② ポリ塩化ビニルの脱塩素率に対する重金属イオン交換炭との共熱分解反応に

おける反応条件。

- ③ 実際の重金属廃液と廃プラスチックを使用したプロセス実用化の検討。

- [1] Sugano, M., Mashimo, K., Wainai, T. ; Fuel ; 78 巻 (8 号) ; 945-951 (1999)
- [2] Sugano, M., Hirano, K., Mashimo, K. ; Fuel Processing Technology ; 85 巻 (8-10 号) ; 837-848 (2004)
- [3] 平野勝巳, 菅野元行, 真下 清, 他 ; 日本エネルギー学会誌 ; 84 巻 (3 号) ; 242-247 (2005)

3. 研究の方法

(1) 脱灰処理

褐炭試料としてロータースピードミルを用いて100mesh以下に粉碎した豪州産 Morwell 褐炭 22.0g を 1.0N に調製した HNO_3 水溶液 880ml 中に含浸, 24 時間攪拌させた後, 純水を用いてろ液が中性になるまでろ過した。ろ過後, 110°C にて 10 時間真空乾燥したものを脱灰炭とした。脱灰炭に対して灰分測定を行い, 交換率算出の際のブランク値とした。

(2) カチオン交換操作

(1) で得られた脱灰炭 22.0g を各 1.0N に調製した金属塩水溶液 (CuSO_4 , PbNO_3) 880ml 中に含浸, 24 時間攪拌させた後, 純水を用いてろ液が中性になるまでろ過した。同様の操作を再度行った後, 110°C にて 10 時間真空乾燥したものをそれぞれ Cu 交換炭, Pb 交換炭とした。各交換炭に対して灰分測定を行い, 交換率 (mol/g) を算出した。

(3) カルボキシル基(-COOH 基)含有量測定

脱灰炭 0.3g にメタノール 4.0ml, 3.0N 酢酸ナトリウム水溶液を加えて 40ml に調製し, 常温で 48 時間攪拌した。その後, ろ過を行いろ液が 200ml になるまで純水で洗浄した。ろ液を 0.01N NaOH により滴定を行い, pH 10.80 になるまで行った。カルボキシル基(-COOH 基)含有量は(1)式より算出した。

(4) 共熱分解反応

内容積 100ml 電磁誘導攪拌式オートクレーブに溶媒として純水を所定量, 反応試料として Cu 交換炭, Cu 粉末+脱灰炭, Pb 交換炭のいずれか, 及びポリ塩化ビニル (PVC) を金属量と PVC 中の塩素のモル比が 1:2 となるような所定量をそれぞれ装入し, 窒素ガスを置換した後, 2.0MPa まで加圧した。外部電気炉にて所定温度まで昇温させ, 所定時間温度を保持して反応させた。反応終了後は直ちに空冷し, 気体生成物 (Gas) はデドラーバックにて直接回収後 GC-TCD による定量分析, またガス検知管にて塩素系ガス (Cl_2 , HCl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, CH_2CHCl ,

CHCl_3 , CH_2Cl_2)の定性分析を行った。生成物スラリーに対して純水抽出を行い、水不溶分(WI)と水可溶分(WS)を得た。WIの塩素残存率は高温燃焼イオンクロマトグラフ法、WSの塩素残存率は重量法により求めた。WS中の塩素は交換炭中の金属により塩として安定化された無機塩素、WI中の塩素は有機塩素とし、WI中の塩素の割合を塩素残存率(%)とした。なお、WIを改質燃料とし、その灰分測定から金属残存率(%)を求めた。

(5) 分析

① GC-TCDによる分析

反応後、テトラバッグにより回収された気体生成物(Gas)は熱伝導度検出器(TCD)を備えたGC-TCDを用いて定量分析を行った。定量方法は組成割合が既知の混合標準ガス(CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12})を用い、絶対検量線法によってガス組成割合(vol%)を測定した。

② 灰分測定

真空乾燥させた石炭試料または改質燃料0.5(g)を恒量したるつぼに入れ、昇温したのち、 $815 \pm 5^\circ\text{C}$ で60分間保持した。空冷後、るつぼ内残留物を灰分とし、交換率の算出を行った。

③ 元素分析

試料を真空乾燥した後、本学材料創造研究センターに工業分析(JIS M 8813)に準拠した元素分析を依頼した。

④ 塩素分析

改質燃料に対しては住友金属テクノロジー(株)に塩素分析を依頼し、高温燃焼IC法によって分析を行った。WS成分に対して重量法の手順に従い、回収後のろ液に関して所定濃度の硝酸銀水溶液、硝酸水溶液を添加し、塩化銀沈殿として含有塩素分を無機塩素分として定量した。

4. 研究成果

(1) 金属形態の変化による金属および塩素残存率の検討

共熱分解反応時において混入する金属形態をCu単体およびCu交換炭に変化させて反応を行った。混入する金属形態の違いによる金属および塩素残存率を図1に示す。これより、Cu交換炭を用いた反応による金属および塩素残存率は、Cu+脱灰炭+PVCの反応の値に比べてそれほど低下していない。

これは、各反応において、PVCから脱離した塩素が Cu^{2+} またはCuにより CuCl_2 として捕捉されたため、塩素と石炭の有機質との接触確率が低下し、有機塩素化合物の生成が抑制さ

れたため、塩素残存率が減少したと考えられる。以上より、交換炭を用いることで金属単体とほぼ同等に有機塩素化合物の生成抑制が可能であると考えられる。

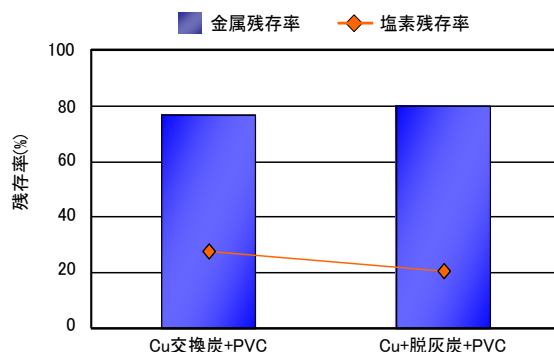


図1 金属形態の違いによる金属・塩素残存率[反応温度 300°C 、水溶媒量 11.1ml、保持時間 60min.]

(2) 共熱分解の反応温度の変化による金属および塩素残存率

Cu交換炭またはPb交換炭を用いて反応温度を変化させた反応を行った。反応温度の変化による改質燃料中の金属および塩素残存率、塩素分布をそれぞれ図2、3に示す。

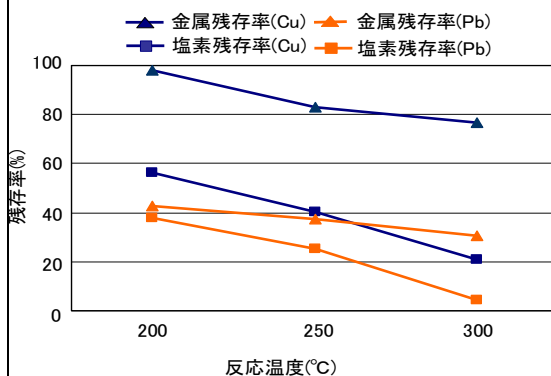


図2 反応温度の変化による金属・塩素残存率[水溶媒量 11.1ml、保持時間 60min.]

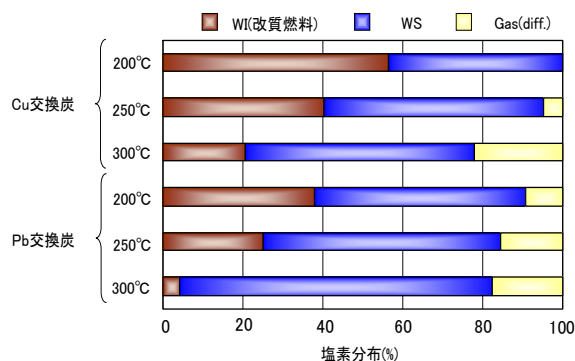


図3 反応温度の変化による塩素分布[水溶媒量 11.1ml、保持時間 60min.]

これらの結果から、反応温度の上昇にともない金属および塩素残存率が減少し、WS中の塩素収率が増加することがわかる。また、いずれの反応温度においてもCu交換炭を用いた場合に比べてPb交換炭を用いることで残存率が減少した。

これは、200℃から反応温度の上昇にともない脱炭酸反応が生起し、250℃において交換炭中の金属カチオンが脱離したためと考えられる。また、Pb交換炭においては反応温度250℃以下において一部のPbが水溶媒中の H^+ との間でイオン交換を生起し、 Pb^{2+} として脱離したと考えられる。これは、PbはCuに比べイオン化傾向が高く、共熱分解反応時に水溶媒中の H^+ とのイオン交換が生起しやすかったためと考えられる。これにより、金属脱離が促進し、塩素が捕捉されることで有機塩素化合物の生成が抑制され、塩素残存率が減少したと考えられる。以上より、交換炭からの金属脱離はCu交換炭では脱炭酸反応、Pb交換炭では脱炭酸反応および水溶媒中の H^+ とのイオン交換により促進されること、交換炭からの金属脱離の促進にともない有機塩素化合物の生成が抑制できることが考えられる。

(3) 共熱分解反応の保持時間の変化による金属および塩素残存率

Cu交換炭およびPb交換炭を用いて反応温度300℃において保持時間を変化させて反応を行った。保持時間の変化による改質燃料中の金属および塩素残存率、塩素分布をそれぞれ図4、5に示す。

これらの結果から、保持時間の延長にともないCu交換炭では金属および塩素残存率が増加、Pb交換炭では減少したことがわかる。また、Cu交換炭を用いた反応では保持時間の延長により CO_2 の収率が増加していることがわかる。

これは、保持時間の延長にともない交換炭の脱炭酸反応が進行し、金属カチオンの脱離が促進され、金属残存率が減少したためと考

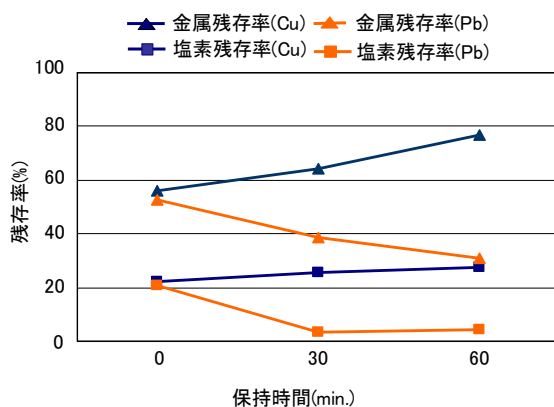


図4 保持時間の変化による金属・塩素残存率[反応温度300℃、水溶媒量11.1ml]

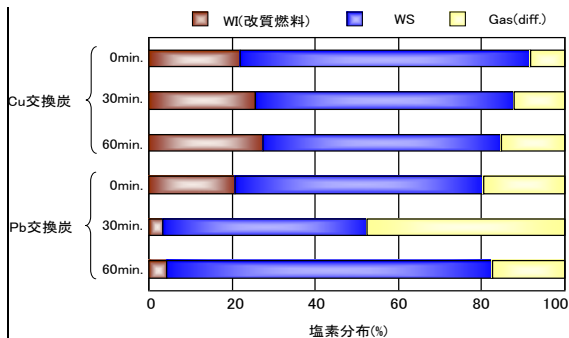


図5 保持時間の変化による塩素分布
[反応温度300℃、水溶媒量11.1ml]

えられる。しかし、Cu交換炭を用いた反応では脱離した Cu^{2+} が溶媒中に溶存した CO_2 と反応し水不溶性の $CuCO_3$ を生成したため、 Cu^{2+} による塩素捕捉が抑制され、残存塩素率が増加したためと考えられる。以上より、Cu交換炭では保持時間を短縮、Pb交換炭では延長することで金属および塩素残存率を低減できると考えられる。

(4) 共熱分解反応における水溶媒量の変化による金属および塩素残存率

Cu交換炭またはPb交換炭を用いて反応温度300℃において水溶媒量を変化させた反応を行った。水溶媒量の変化による金属および塩素残存率、塩素分布をそれぞれ図6、7に示す。

これらの結果から、水溶媒量の増加にともない金属および塩素残存率はCu交換炭では減少、Pb交換炭では増加することがわかる。

これは、水溶媒量の増加にともない H^+ 以外に OH^- の量が物理的に増加したため、Pb交換炭からイオン交換により脱離した Pb^{2+} と OH^- が反応し、水不溶性の $Pb(OH)_2$ が生成してしまったためと考えられる。また、Pbは原子半径がCuに比べて大きく水和しやすいため、Cuに比べて水酸化物が生成しやすかったと考えられる。以上より、Cu交換炭では水溶媒量

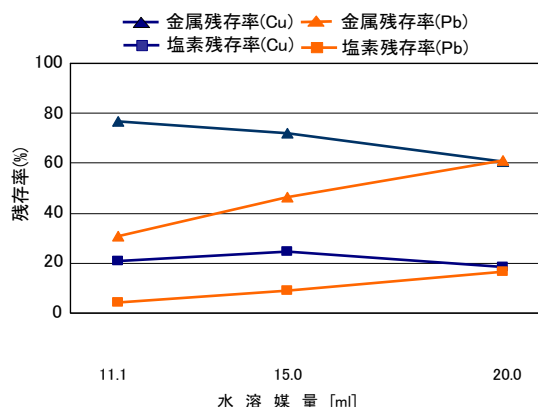


図6 水溶媒量の変化による金属・塩素残存率[反応温度300℃、保持時間60min.]

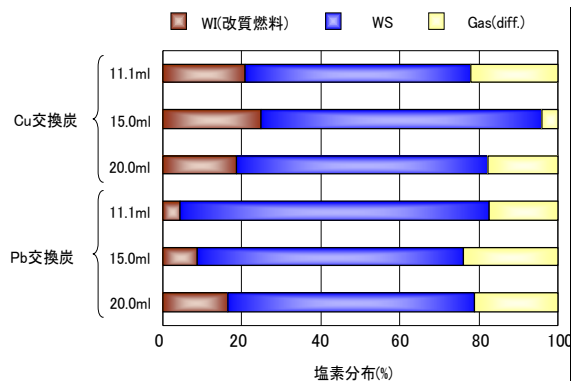


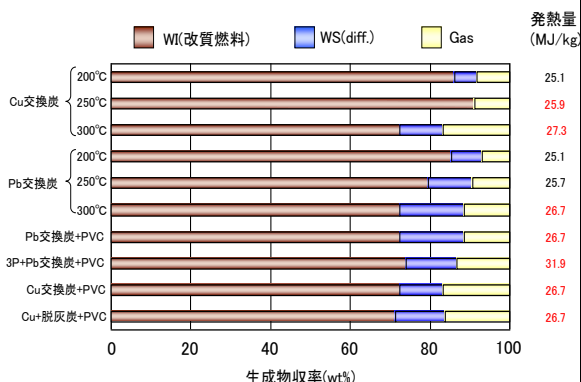
図7 水溶媒量の変化による塩素分布
[反応温度 300℃, 保持時間 60min.]

の増加, Pb 交換炭では減少させることで金属および塩素残存率を低減できると考えられる。

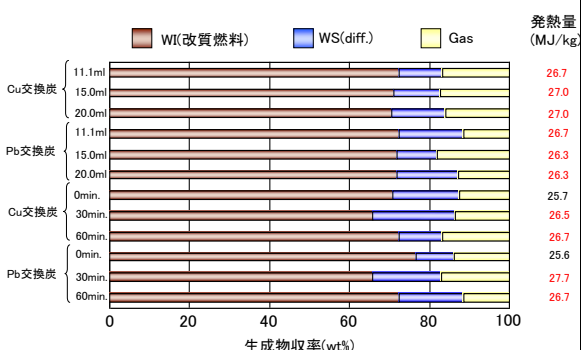
(5) 共熱分解反応の反応条件および金属種の違いによる生成物収率および発熱量

(1)～(4)までに示した共熱分解反応による生成物収率および発熱量を図 8(a), (b)に示す。

これらの結果から, 各交換炭を用いたいずれの反応条件においても 60wt%を超える高い



(a) 反応温度による影響
[水溶媒量 11.1ml, 保持時間 60min.]



(b) 保持時間および水溶媒量の影響
[反応温度 300℃]

図8 各反応条件および金属種の違いによる生成物収率および発熱量

収率で改質燃料が得られる, 共熱分解反応後に得られる改質燃料の発熱量が Morwell 褐炭の発熱量である 23.1 (MJ/kg) よりも高く, 火力発電所に用いられる標準発熱量である 26.6 (MJ/kg) をほぼ満たすことがわかる。

これは, 共熱分解反応を行ったことでカチオン交換炭の脱炭酸反応が進行, PVC 由来の炭化水素が混入したことで, 改質燃料の酸素含有率が減少したことにより, 炭素および水素含有率が増加したためであると考えられる。以上より, 各交換炭と PVC を共熱分解反応することで高収率かつ, 高い発熱量の改質燃料が得られることが明らかになった。

(6) まとめ

異なる金属種を使用してカチオン交換により調製した Cu 交換炭または Pb 交換炭を用いて PVC との共熱分解反応において反応条件を変化させたところ, 以下の知見が得られた。

- ① カチオン交換における金属種はイオン化傾向の影響を受けることから, イオン化傾向が H^+ に比べ低い, または H^+ 付近の金属種を用いることでカチオン交換が促進される。
- ② PVC との共熱分解反応に交換炭を共存させることで, 金属単体を添加した場合とほぼ同等量の塩素が固定・除去できる。
- ③ 交換炭からの金属脱離は, Cu 交換炭では脱炭酸反応, Pb 交換炭では脱炭酸反応および水溶媒中の H^+ とのイオン交換により促進される。
- ④ 交換炭からの金属脱離の促進にともない有機塩素化合物の生成が抑制でき, 改質燃料中の塩素残存率が減少する。
- ⑤ 保持時間の延長により $CuCO_3$, 水溶媒量の増加により $Pb(OH)_2$ が生成し, 金属カチオンによる塩素捕捉が抑制されることで, 有機塩素化合物が生成し, 塩素残存率が増加する。
- ⑥ カチオン交換炭と PVC の共熱分解反応を行うことで, 高収率および高発熱量の改質燃料を得ることができる。
- ⑦ カチオン交換炭と廃プラの共熱分解反応において, Pb 交換炭を用いて, 反応温度 300℃, 水溶媒量 11.1ml, 保持時間 0min. で行うことで金属および塩素含有率の最も低減された改質燃料が得られる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計2件)

- ① Motoyuki Sugano, Mitsuo Hara, Ryusuke Ichikawa, Naonari Shitara, Yuka Saitoh, Yusuke Kakuta, Katsumi Hirano, Inhibition of chlorinated organic compounds production by co-pyrolysis of poly (vinyl chloride) with cation exchanged coal, The 10th Japan-China Symposium on Coal and Cl Chemistry, 平成 21 年 7 月 10 日, つくば国際会議場
- ② 原 光男, 斉藤由佳, 吉原正高, 菅野元行, 角田雄亮, 平野勝巳, 真下 清, カチオン交換炭とポリ塩化ビニルの共熱分解による有機塩素化合物の生成抑制, 日本エネルギー学会第 45 回石炭科学会議, 平成 20 年 10 月 10 日, 京都大学百周年時計台記念館

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅野 元行 (SUGANO MOTUYUKI)
日本大学・理工学部・准教授
研究者番号: 70256808

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

真下 清 (MASHIMO KIYOSHI)
日本大学・理工学部・教授 (H21. 3. 31 退職)
研究者番号: 10059834
(H21 年度のみ)