

(論文)

廃プラ脱塩素設備より回収された塩酸精製技術

A Purification Method for Hydrochloric Acid Recovered from Waste Plastic De-chlorination Facilities



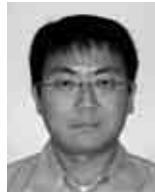
村上 裕*
Hiroshi Murakami



矢古宇靖子*
Yasuko Yakou



由良慶太*
Keita Yura



北川展久**
Nobuhisa Kitagawa



藤尾明久*
Akihisa Fujio

Kobe Steel's Kakogawa Works has a new de-chlorination system which recycles hydrochloric acid from waste plastics containing vinyl chloride. A purification method for recovered hydrochloric acid using an anion-exchange resin was developed. Using this method, continuous adsorption and repeated regeneration testing were carried out. In terms of cost, the anion-exchange method was superior to the distillation method for initial cost and running cost. Overall, the results showed that the anion-exchange method was feasible.

まえがき = 当社加古川製鉄所では、環境保全への取組みの一環として2000年4月より、容器包装リサイクル法(以下、容リ法)により分別収集された「その他プラスチック製容器包装(以下、容リプラ)」を高炉の還元材として利用するリサイクル事業を開始している。

年間およそ1万トンの容リプラを回収し処理を行っているが、高炉投入前に比重選別されたポリ塩化ビニル樹脂(以下、塩ビ)などの塩素含有廃プラスチックは利用されないまま処分されるため、廃プラスチック再商品化率(リサイクル率)は60%程度に留まっていた。しかしながら、2004年度から容リ法のガイドラインが改定され、高炉利用については再商品化率が75%以上となったため、未利用廃プラスチックのリサイクルが再商品化率向上への課題となっていた。そこで、容リプラの再商品化率75%以上を達成するために「廃プラスチック脱塩素処理設備」を導入した(2004年4月稼働開始)。

この設備は㈱日本製鋼所が社団法人塩ビ工業・環境協会(以下、VEC)の支援を得て開発したもので、塩ビ含有廃プラスチックの「脱塩素設備」と、そこで発生した排ガス中の塩素を塩酸として回収する「塩酸回収設備」とからなっている。回収された塩酸は、将来的には加古川製鉄所内の鋼板酸洗処理工程で再利用する計画としているが、回収塩酸中に鋼板表面めっきへ悪影響を及ぼす可能性が有る重金属類が不純物として存在すると、所内での再利用ができなくなる。

本報では、回収された塩酸性状を確認するとともに、回収塩酸中に混入が予測される重金属類をイオン交換樹脂を用いて除去し、回収塩酸を所内再利用可能なレベルにまで精製する技術を検討した結果について報告する。

なお、本報告はVECとの共同研究で、2003年10月から2005年3月までの期間に実施した研究成果の一部をまとめたものである。

1. 容リプラ処理プロセス

容リプラ処理フローを図1、設備全景を写真1に示す。容リプラは破碎・粒度調整された後、比重選別装置で軽量プラスチック(ポリエチレン、ポリプロピレンなどの比重1.0未満のプラスチック;約50~60wt%)と、重量プラスチック(塩ビ、塩化ビニリデンなどの比重1.0以上のプラスチック;約40~50wt%)に分離される。軽量プラスチックはそのまま熔融・造粒して高炉に投入されるが、塩ビを含む重量プラスチックは、新たに導入された脱塩素設備により処理された後、高炉還元剤として利用される。

重量プラスチック中の塩ビ比率は重量比で10%程度である。脱塩素設備に供給された重量プラスチックは、加熱・熔融 脱塩素処理 造粒の工程を経て塩素が除去される。処理能力は最大800kg/hで、脱塩素処理後のプラスチックはペレットにカットされた後、最後に規定の粒度に調整されて、高炉に投入される。

一方、脱塩素設備から発生した塩化水素を含む排ガスは、1,200℃で燃焼後、ダイオキシンの再合成を防ぐため90℃まで急冷され、吸収除害塔で濃度18%の塩酸として回収され鋼板酸洗処理工程で使用される。

2. イオン交換樹脂による塩酸中重金属の吸着除去原理

一般に回収塩酸中の不純物除去には蒸留法が用いられている¹⁾。しかし蒸留法は多量の熱エネルギーを必要とし、耐酸、耐熱製容器が必要なためインシヤルコストも大きい。より安価な省エネ型の精製法の開発が望まれていた。

我々は、Fe、Pbなどいくつかの重金属種は、濃塩酸溶液中では $[MCl_m]^{n-m}$ (M:金属元素, Cl:塩素, n:金属元素価数, m:配位するハロゲン元素の個数)の形態

*技術開発本部 機械研究所 **鉄鋼部門 加古川製鉄所 エネルギー部

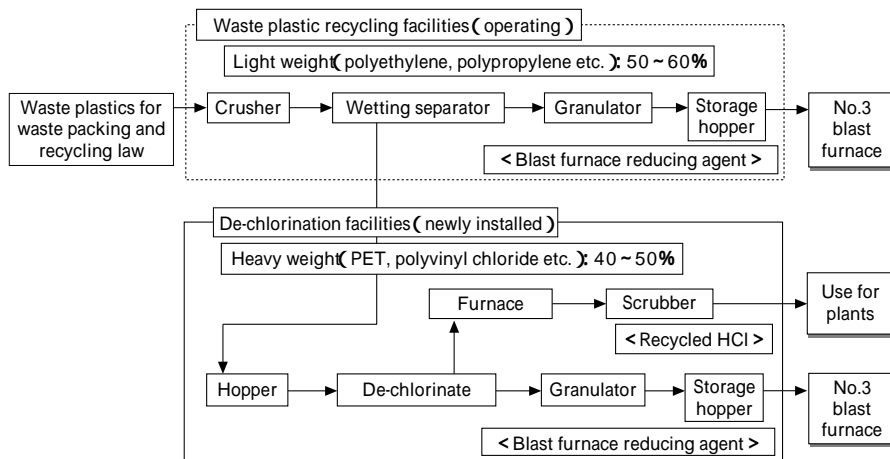


図1 容器包装プラスチック処理フロー
Fig. 1 Flow diagram of waste plastics treatment



写真1 脱塩素処理設備全景
Photo 1 De-chlorination facilities in Kakogawa Works

の陰イオン（クロロ錯イオン）として存在し、強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着する²⁾ことに着目し、イオン交換による塩酸中の不純物除去方法を検討した。イオン交換樹脂により回収塩酸中の重金属類が効率的に除去できれば、イニシャルコスト、ランニングコストともに蒸留法よりも安価なプロセスになる可能性がある。蒸留法との処理コストの比較を試みた結果についても記す。

3. イオン交換樹脂による塩酸中の重金属除去

3.1 各種重金属類の平衡吸着量確認（バッチ試験）

3.1.1 試験方法

イオン交換樹脂による塩酸中の重金属の吸着を確認するため、バッチ試験を実施した。対象重金属は混入量が最も多いと考えられるFe、ならびに鋼板表面めっき密着性・接着性に悪影響を及ぼす可能性があるPbとした。

イオン交換樹脂は、三菱化学製の強塩基性陰イオン交換樹脂（SA10A）を用いた。また回収塩酸は、塩酸にFe、Pbを溶解させた模擬溶液を調製して用いた。イオン交換樹脂を10mℓ分取し、所定濃度の塩酸に所定濃度の重金属類を溶解させた試験液100mℓに投入した。十分に接触させるためスターラで攪拌した。所定時間後に溶液中の重金属類濃度を原子吸光光度法により測定し、吸着量を算出した。実験条件を表1に示す。

3.1.2 試験結果ならびに考察

各塩酸濃度でのFeの吸着平衡を図2に示す。これより明らかなように、塩酸濃度が高いほどFeの吸着量が大きいことが確認でき、実施設で回収する塩酸濃度18%においては樹脂への吸着が良好に進行することが示され

表1 バッチ試験の条件
Table 1 Condition of batch test

Anion-exchange resin	SA10A
Vol. of resin (mℓ)	10
Vol. of solution (mℓ)	100
Treatment time (h)	72
Treatment temperature ()	20 ~ 23 (Room temperature)
Conc. of HCl (%)	Fe : 5, 10, 18
	Pb : 18
Conc. of heavy metal (mg/ℓ)	10, 100, 1,000

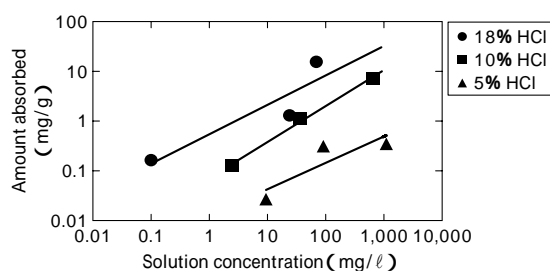


図2 各塩酸濃度におけるFeの吸着平衡
Fig. 2 Adsorption isotherm of Fe at each HCl conc.

た。

またFeおよびPbの単独での吸着平衡を図3に示す。PbはFeと比較すると吸着困難な種であったが、本法で除去可能であることが確認できた。また、Fe、Pbが混在する系でもほとんど同様の吸着特性であることを確認しており、重金属混合系でも相互作用はほとんどないものと思われる。

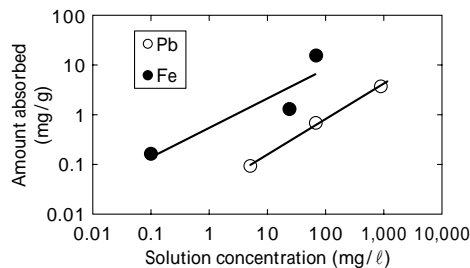


図3 18%塩酸におけるPb, Feの吸着平衡
Fig. 3 Adsorption isotherm of Pb, Fe at 18% HCl

3.2 イオン交換樹脂充填カラムを用いた連続通液試験 (カラム試験)

イオン交換樹脂による不純物の吸着除去プロセスは、吸着剤充填塔に被処理液を連続通液する操作方法が一般的である。そこで、カラムを用いた連続吸着試験を実施した。

3.2.1 試験方法

容量20mℓのカラムにイオン交換樹脂10mℓを充填し、Fe 1,000mg/ℓの18%塩酸溶液をチューブポンプで通液した。カラム出口のFe濃度をモニタリングし、破過挙動を確認した。Fe濃度は比色法(簡易分析)で検出した。実験条件を表2に、実験装置を写真2に示す。

なお金属種を吸着した樹脂の再生は水の通液で可能であり、Feの場合吸着した $[FeCl_4]^-$ は脱着して $FeCl_3$ 水溶液の形態で回収される。しかし、その過程において、 Fe^{3+} と OH^- の反応により $Fe(OH)_3$ が生成し、脱着されずに樹脂中に残存することが避けられない。そこで、安定的に再生を行うために希塩酸溶液(1.8%塩酸)を使用した。

3.2.2 試験結果ならびに考察

カラム通液試験では、カラムから排出される塩酸溶液の吸光度をモニタリングし破過点を確認した。破過点とは、カラムから排出される流体中の対象成分(ここではFe)濃度が、ある許容濃度を越えて流出し始める点のことで、一般には流入濃度の5~10%が流出した時点とみなす場合が多いが、今回はFeが検出され始めた時点とした。通液速度(SV)を変えたときの吸着曲線(流出液中Fe濃度を経時的にプロットしたものを)を図4に、そ

表2 カラム試験の条件

Table 2 Condition of column test

Anion-exchange resin	SA10A	
Vol. of resin (mℓ)	10	
Temperature of column ()	20 ~ 23 (Room temperature)	
	Adsorption	Desorption (Regeneration)
Flow rate (mℓ/h)	19 (= SV:2) 29 (= SV:3)	19 (= SV:2)
Conc. of HCl (%)	18	1.8
Conc. of heavy metal (mg/ℓ)	1,000	

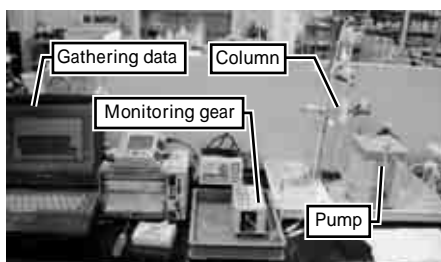


写真2 カラム実験装置の外観
Photo 2 Apparatus of column test

の際の通液量ならびに破過時間(破過点に達するまでの時間)を表3に示す。SVが低い方が破過までに吸着するFe量を多くできることが確認できた。なお、SV=4.5では十分に吸着されず、カラムからの漏出がみられた。

次に、樹脂の再生の確認を行った。Feを吸着させたカラムに1.8%塩酸をSV=2で通液したところ、図5のような脱着挙動が観測された。Feを100mg(1,000mg Fe/18%塩酸 100mℓ)吸着した樹脂の再生に1.8%塩酸が110mℓ必要であった。これは排水量としては精製された18%塩酸と同等量の1.8%塩酸が発生することを示唆しており、排水量の低減が今後の課題である。ただし再生処理に必要な塩酸は、濃塩酸換算では精製された塩酸の約1/10であり、本プロセスは成立している。

3.3 イオン交換樹脂の耐久性試験

イオン交換樹脂を用いた吸着プロセスでは、吸脱着を繰返す長期間の連続操作が想定される。イオン交換樹脂の寿命は、費用発生を伴う樹脂交換頻度に影響を与えるのでコストインパクトが大きい。そこで、樹脂の耐久性を把握するため、吸脱着繰返し試験を実施した。

3.3.1 試験方法

手順は前項3.2.1に準じた。破過挙動が大きく変わらない範囲で試験時間を短縮させるため、通液速度はSV=4で実施した。チューブポンプをタイマで制御し、吸着、再生を4時間ごとに自動的に繰返した。実験装置を図6に示す。

3.3.2 試験結果ならびに考察

吸着・再生繰返し試験の結果を図7に示す。繰返し201回目までの破過開始点はほぼ一定(約40分)であっ

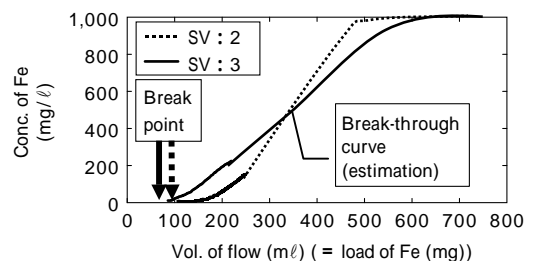


図4 Feの吸着挙動(破過曲線)
Fig. 4 Break-through curve of Fe adsorption

表3 カラム吸着実験の結果

Table 3 Results of column test

	SV=2	SV=3
Break point (min)	260	130
Vol. of flow (mℓ)	86.7	65
Fe adsorbed (mg/g-resin)	12.7	9.5

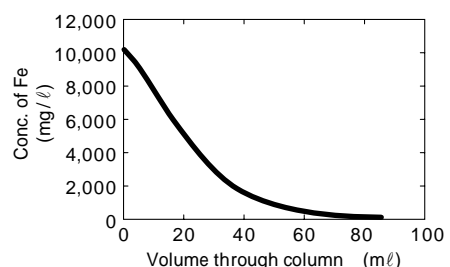


図5 再生時のFeの脱着挙動
Fig. 5 Desorption curve of Fe from saturated resin

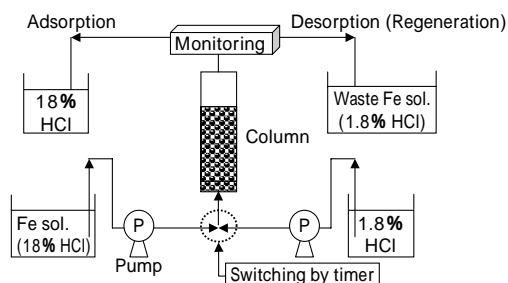


図6 イオン交換樹脂耐久性試験の装置図

Fig. 6 Diagram of apparatus for endurance test

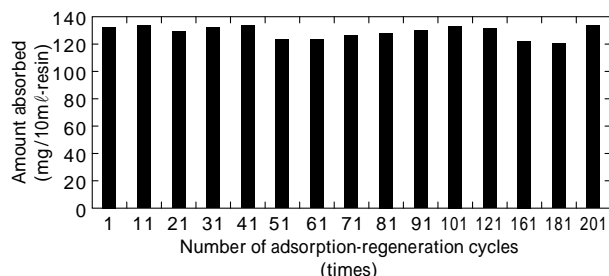


図7 イオン交換樹脂耐久性試験結果

Fig. 7 Results of endurance test for anion-exchange resin

表4 廃プラ処理設備より回収された塩酸の性状

Table 4 Composition of recovered HCl

Items	Unit	Recovered HCl		
Conc. of HCl	%	14.4	17.2	17.8
Fe	mg/l	1.04	0.031	1.38
Ca	mg/l	10.7	22	7.13
Mg	mg/l	1.31	4.1	1.09
Ti	mg/l	0.01	1.7	0.08
Cd	mg/l	0.001	0.002	<0.001
Si	mg/l	0.12	0.22	8.4
Al	mg/l	0.5	11	0.76
Pb	mg/l	0.02	0.04	0.02
Cu	mg/l	0.01	0.03	0.01
Mn	mg/l	0.01	0.98	0.06
Ni	mg/l	0.04	0.03	<0.01
Zn	mg/l	0.18	0.29	0.08
Cr	mg/l	0.01	0.12	0.01
As	mg/l	0.0001	<0.001	0.029
Hg	mg/l	0.0247	0.039	0.05

表5 廃プラ処理設備からの回収塩酸及びイオン交換樹脂処理後の塩酸の性状

Table 5 Composition of recovered HCl before and after treatment in anion-exchange resin

Items	Unit	Recovered HCl	Purified HCl	HCl used for acid-wash process
HCl	%	17.3	17.3	17.2
Ignition residuum (Sulfate)	mg/l	100	100	-
Fe	mg/l	0.24	0.04	261
Ca	mg/l	3.18	2.77	17.1
Mg	mg/l	0.48	0.4	2.05
Ti	mg/l	<0.01	<0.01	0.08
Cd	mg/l	<0.001	<0.001	0.001
Si	mg/l	2.8	2.8	0.43
Al	mg/l	0.1	0.1	1.45
Pb	mg/l	<0.01	<0.01	0.05
Cu	mg/l	<0.01	<0.01	2.53
Mn	mg/l	<0.01	0.01	4.35
Ni	mg/l	<0.01	<0.01	0.09
Zn	mg/l	<0.01	0.02	0.89
Cr	mg/l	<0.01	<0.01	0.2
As	mg/l	0.002	0.004	0.044
Hg	mg/l	0.0106	<0.0005	0.0005

た。破過開始点までの Fe 吸着量は 200 回程度の繰返し使用では低下せず、十分な耐久性が確認された。

3.4 実回収塩酸での吸着の確認

3.4.1 実回収塩酸の性状

廃プラ処理設備より回収された塩酸（実液）の分析結果の数例を表4、表5に示す。表5には、参考として酸洗工程で使用されている塩酸の一例も併せて示す。塩酸濃度が17~18%の塩酸中に含まれる重金属はFe、Pbともに予想よりも低い濃度であった。今回の測定結果は、実設備の稼働が安定操業に入る前のデータであり今後の検証が必要であるが、処理対象が廃棄物であることを考慮すれば、原料の変動によって高濃度のFeやPbが混入してくることも想定される。そこで、この実液を用いたカラム通液試験を行った。

また当初は混入を予期していなかった元素としてHgが含まれていることが明らかとなった。Hgは原料廃プラ中に混在するボタン電池由来と考えられ、酸洗工程での使用には悪影響を及ぼさないものの作業環境悪化の可能性も有るため、本技術で除去できるかどうかを確認した。

3.4.2 試験方法

手順は前項3.2.1に準じた。100mℓのイオン交換樹脂を充填したカラムに、実回収塩酸をSV=2で通液し、カラム通液前後の溶液に含まれる各種重金属を定量分析した。

3.4.3 試験結果ならびに考察

実回収塩酸及びイオン交換樹脂通液後の溶液中の定量分析結果を表5に示す。

実回収塩酸中に混在している重金属濃度は当初予想よりも低かったが、Fe、Hgでは顕著な吸着除去が確認できた。一方で、Al、As、強熱残分（Si、Caなど；工業用塩酸の規格）は除去できないことも確認できた。これらの元素は塩酸中でクロロ錯イオンを形成せず、陰イオン交換樹脂には吸着しない²⁾ためである。これらの元素は酸洗後の工程に悪影響を及ぼすことはないと考えられており、酸洗工程での使用に関しては問題ないと考えている。

今後は、引続き実設備からの回収塩酸性状のデータ蓄積を図り、被処理液スペックを定めるべく各イオン種濃度の推移を把握していく予定である。

4. イオン交換樹脂法と蒸留法の比較

これまでの結果を基に、イオン交換樹脂法と蒸留法のコスト比較を行った。プロセス設計にあたり、前提条件となる回収塩酸量、濃度は下記のとおりとした。

【前提条件】

- 容リプラ処理量：5,000t/年
- Cl含有量：5%
- 18%塩酸発生量：190kg/h
- 比重：1.09
- 発生量：174.3ℓ/h = 4,183.5ℓ/日 4.2m³/日
- 128t/月 = 1,536t/年
- 塩酸中のFe濃度 1,000 mg/ℓ

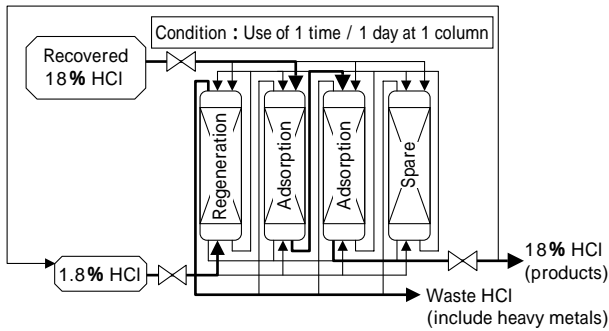


図8 イオン交換樹脂による回収塩酸精製プロセス

Fig. 8 Diagram of purification process for recovered HCl by anion exchange resin

表6 コスト比較
Table 6 Cost estimation

Anion-exchange	Distillation
Initial cost (relativity)	
100	140
(Specifications) Anion-exchange resin : 48ℓ × 4 column/year Adsorption tower : 0.25 × 1m × 4 column Thermostat : heating or cooling Pump, Tank	(Specifications) Glass-lining tank (8m ³) Tower + Filler Heat-exchanger Pump
Running cost	
0.52 yen/kg-Purified 18% HCl Resin cost (exchange per a year)	1 yen/kg-Purified 35% HCl Steam cost

4.1 イオン交換樹脂法による回収塩酸精製プロセス

回収塩酸発生量 174.3ℓ/h より、通液速度を SV = 4 とすると、必要樹脂量は 43.6ℓ/塔となる。10%の余裕を見て、48ℓ/塔とした。塔を直列に接続し、飽和吸着に至った塔を切離して再生するというプロセスを考えると、必要吸着剤量は、飽和吸着量で見積もることができる。塔数を4塔(予備1塔を含む)とすると、必要総樹脂量は合計 196ℓとなる。吸着塔の層高を 1m と仮定し、吸着塔1本の直径を 0.25m とした。また、樹脂の耐久性を 200 回使用と仮定し、1 回/日の使用のプロセスであることから 200日 = 7 カ月で樹脂を交換すると設定した。よって、年間の必要樹脂量は 336ℓとなる。装置プロセスイメージを図8に、装置コストの概算を表6に示す。ランニングコストの算出は、精製する回収塩酸 1kg あたりの樹脂の費用のみで算出し、0.52 円/kg・精製塩酸とした。

4.2 蒸留法による回収塩酸精製プロセス

水・塩酸系は常圧あたりでは、塩酸濃度 20%程度で共沸することから、これを利用して 18%以上の塩酸を回収する。処理対象塩酸量は前提条件より 4.2 m³/日とし、タンクはガラスライニング製で 8m³、12h/日のバッチ運転とした。装置プロセスイメージを図9に、装置コストの概算を表6に示す。ランニングコストは、精製する回収塩酸 1kg 当たりの主に蒸気の費用である。35%の精製

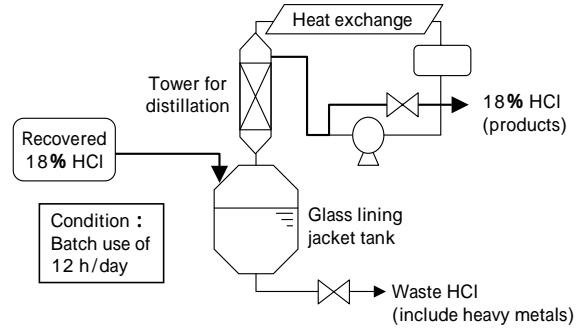


図9 蒸留法による回収塩酸精製プロセス

Fig. 9 Diagram of purification process for recovered HCl by distillation

塩酸の場合 1 円/kg・精製塩酸であるが、18%の場合は 1 円/kg・精製塩酸より少し下回ると考えられる。

4.3 イオン交換樹脂法と蒸留法の比較結果

表6より、イオン交換樹脂法と蒸留法による回収塩酸精製プロセスを比較すると、初期投資である装置の概算コスト、ランニングコストともにイオン交換樹脂法の方が小さいことがわかる。今回のコスト試算では、樹脂再生頻度を処理対象塩酸中の Fe 濃度 1,000mg/ℓ の場合で 1 年ごとと計算したが、表5に示すように実際には処理対象塩酸中の Fe 濃度は更に低いことが予想されるため、イオン交換樹脂法におけるランニングコストはさらに低くなる。以上より、イオン交換樹脂による回収塩酸精製の経済性は、従来の蒸留法と比較して同等以上であり、コンパクトなプロセスであることから十分に実用化可能であると考えられる。

むすび= 廃プラ脱塩素設備より回収される塩酸の精製方法として、イオン交換樹脂による重金属の吸着除去法を検討した結果、従来の蒸留法と同等あるいはそれ以上のプロセスとなり得る可能性を見出すことができた。回収塩酸を所内酸洗工程で使用することにより、新規塩酸購入費のコストダウンを図ることができる。したがって、今後は更に本技術の検討を進め、製鉄所現場への適用可能性を見極めていく所存である。

本開発の実施にあたり、共同研究機関として参画支援を頂いた塩ビ工業・環境協会殿に対し深く感謝の意を表するものである。

参考文献

- 1) 浅沼 稔ほか : PETROTECH, 3, 27 (2004) p.25.
- 2) K. A. Kraus et al. : Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva. 7 (1956) p.113.