

H107

フッ素系地球温暖化ガスの分解処理による CaF₂ の高純度化プロセス開発

(関西大環境都市工) (学)井上 元・(学)岡崎 隆宏(正)山本 秀樹

1. 緒言

本研究で提案するカルシウム化合物を用いた HFC ガス分解処理技術は HF ガスを発生せず、フッ酸の原料となる CaF₂ として固定化できることから、非常に有用な処理技術であると考えられる。一方、処理後に得られる反応生成物には不純物が多く含有しているが、CaF₂ の高純度化を行うことができればフッ素資源の再生が可能となる。本研究では、カルシウム化合物として炭酸カルシウム工程で廃棄される残渣(白石化学工業(株)製 以下残渣)を使用し、HFC ガスからの高純度 CaF₂ 回収プロセスを提案する。

2. CaF₂ 再生プロセス

本研究で提案する CaF₂ 再生プロセスフロー図を Fig.1 に示す。本プロセスは HFC-134a の分解処理および CaF₂ の高純度化に大別される。分解処理対象物質として HFC-134a を選定した。

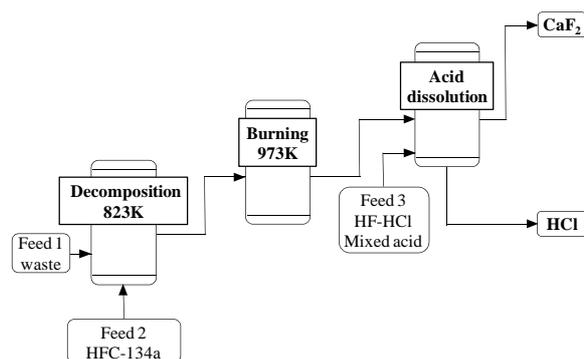
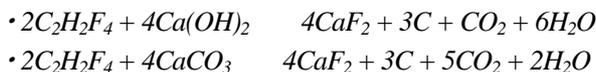


Fig.1 Recycle process of high quality for CaF₂ by decomposition of fluorinated global greenhouse gas.

2.1 HFC-134a の連続分解処理

HFC-134a の分解処理は流通式フロン分解装置(耐圧工業(株)製 反応容器内容積: 355.4cm³)を使用した。反応剤には反応性・コスト面を考慮し、残渣を用いた。残渣の主成分は Ca(OH)₂ および CaCO₃ であり、残渣と HFC-134a との化学反応式は以下ようになる。



HFC-134a の分解率は一定時間毎に出口ガスを採取し、ガスクロマトグラフ(GC323 ジーエルサイエンス(株)製)を用いた HFC-134a の濃度測定結果から、一点検量線法により算出した。反応条件は残渣の充填量を 20g、HFC-134a 流量を 10cm³/min、希釈剤である N₂ 流量を 50cm³/min および反応温度を 823K として行った。ガス流通時間は HFC-134a の排出規制値である分解率が 99.9% 以上に維持可能な 60min とした。

2.2 CaF₂ の高純度化

HFC-134a を分解処理後、反応生成物として CaF₂ が

得られる。しかしながら、反応生成物中には X 線回折パターンの測定結果から、CaF₂、CaO、CaCO₃ および固体炭素が含まれており、CaF₂ の純度が低く、再資源としてフッ酸の製造の再利用が困難であるため、本研究では CaF₂ の高純度化を検討した。

CaF₂ の高純度化プロセスは焼成、酸溶解・晶析および分離の各操作によって行った。焼成では反応生成物中の固体炭素を 973K で焼成し、除去した。酸溶解・晶析では CaO および CaCO₃ を HF-HCl に溶解し、CaF₂ を晶析させ、同時に不純物である金属イオンを溶解させた。混酸は 46wt% HF を 21.3g および 35wt% HCl を 104g 混合して調製した。最後に CaF₂ と HCl を固液分離で分離し、高純度の CaF₂ を回収した。各種分析には X 線回折装置(Rigaku(株)製 以下 XRD)、蛍光 X 線分析装置 (XRF-1800 (株)島津製作所製)、イオンクロマトグラフ (ICS1000 日本ダイオネクス(株)製)および ICP 発光分析装置 (ICPS-7510 (株)島津製作所製)を使用した。

3. 実験結果および考察

残渣を用いて HFC-134a の分解処理を行った際、ガス流通時間 60min において出口ガス中には HFC-134a が検出されなかった。HFC-134a の分解処理により得られた反応生成物を XRD で分析した結果、CaF₂ のピークが確認できたため、HFC-134a を無害で再資源として有用な CaF₂ に固定化できたことがわかった。実験結果から、残渣は本装置において HFC-134a を分解処理するのに適した反応剤であることがわかった。

反応剤に残渣を用いた場合において、CaF₂ の高純度化プロセスにより得られた固体物質および廃液の各種分析結果を Table1 に示す。固体物質に関しては、反応生成物中の CaF₂ を再資源として再利用できる純度まで高純度化することが可能であった。廃液に関しては F の含有量が多かったが、CaF₂ の溶解が原因であると考えられる。

Table1 Analysis of collected products and ion in solution that an experiment for acid dissolution and crystallization used by mixed acid (HF-HCl)

	Collected product				Wastewater				
	Weight [g]	Yield [%]	Purity [%]	Si [%]	F- [mg/dm ³]	Cl- [mg/dm ³]	Ca ²⁺ [mg/dm ³]	Si ⁴⁺ [mg/dm ³]	Acid Conc. [mol/dm ³]
Waste	17.8	88.9	98.3	0.61	2122	58717	18391	662	0.149

4. 結言

本研究で提案する CaF₂ 再生プロセスにより、反応剤に残渣を用いて HFC-134a を安全に分解処理することが可能であった。HFC-134a を分解処理後、反応生成物を再資源として再利用可能な高純度 CaF₂ を回収することが可能であった。

* E-mail : yhideki@kansai-u.ac.jp Tel : 06-6368-0972