

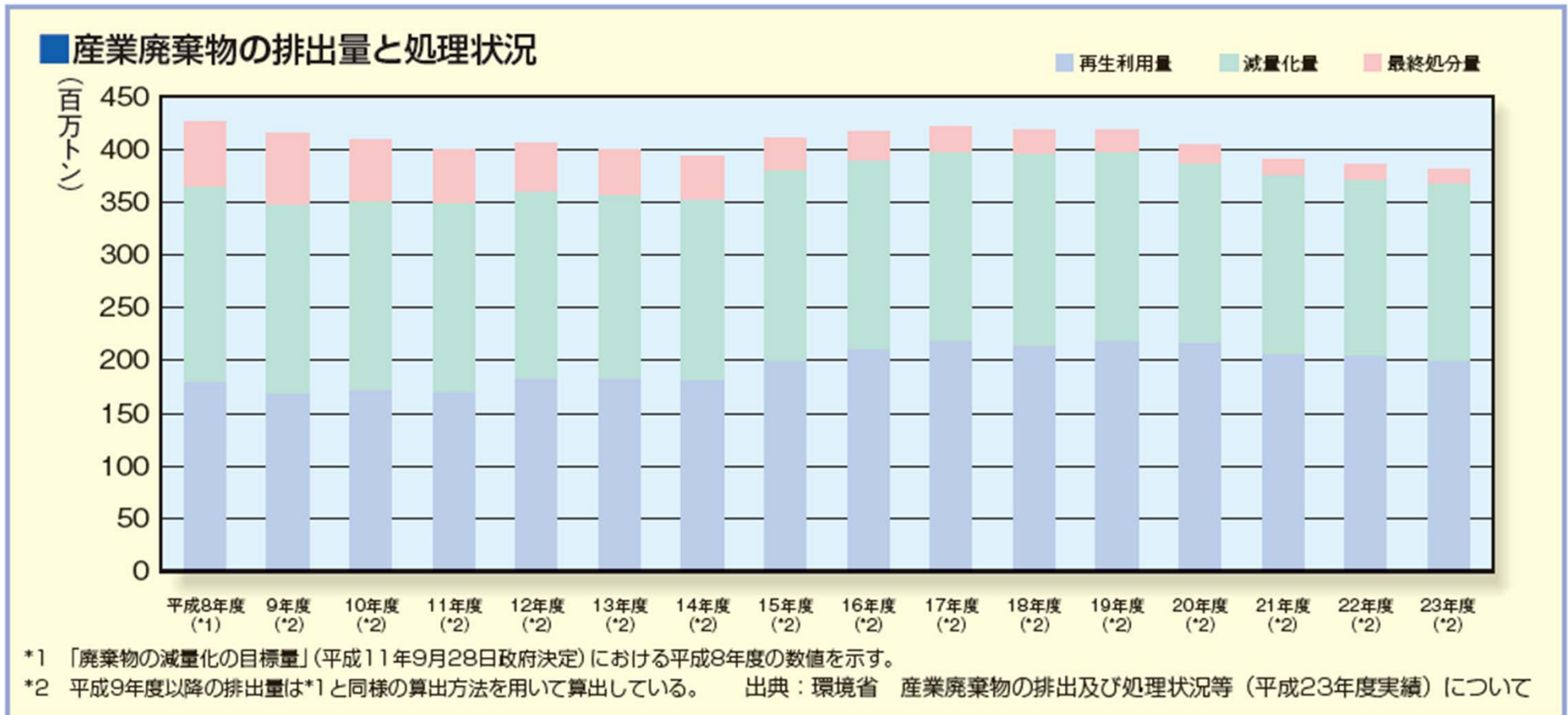
廃棄物をつくらないためのコンセプト

吉岡敏明

東北大学大学院環境科学研究科



産業廃棄物の排出量と処理状況



(一社)プラスチック循環利用協会, プラスチックリサイクルの基礎知識2014, <http://www.pwmi.or.jp/pdf/panf1.pdf> (閲覧日 2014年11月4日)
 元の統計値：環境省, 産業廃棄物の排出及び処理状況等(平成23年度実績)

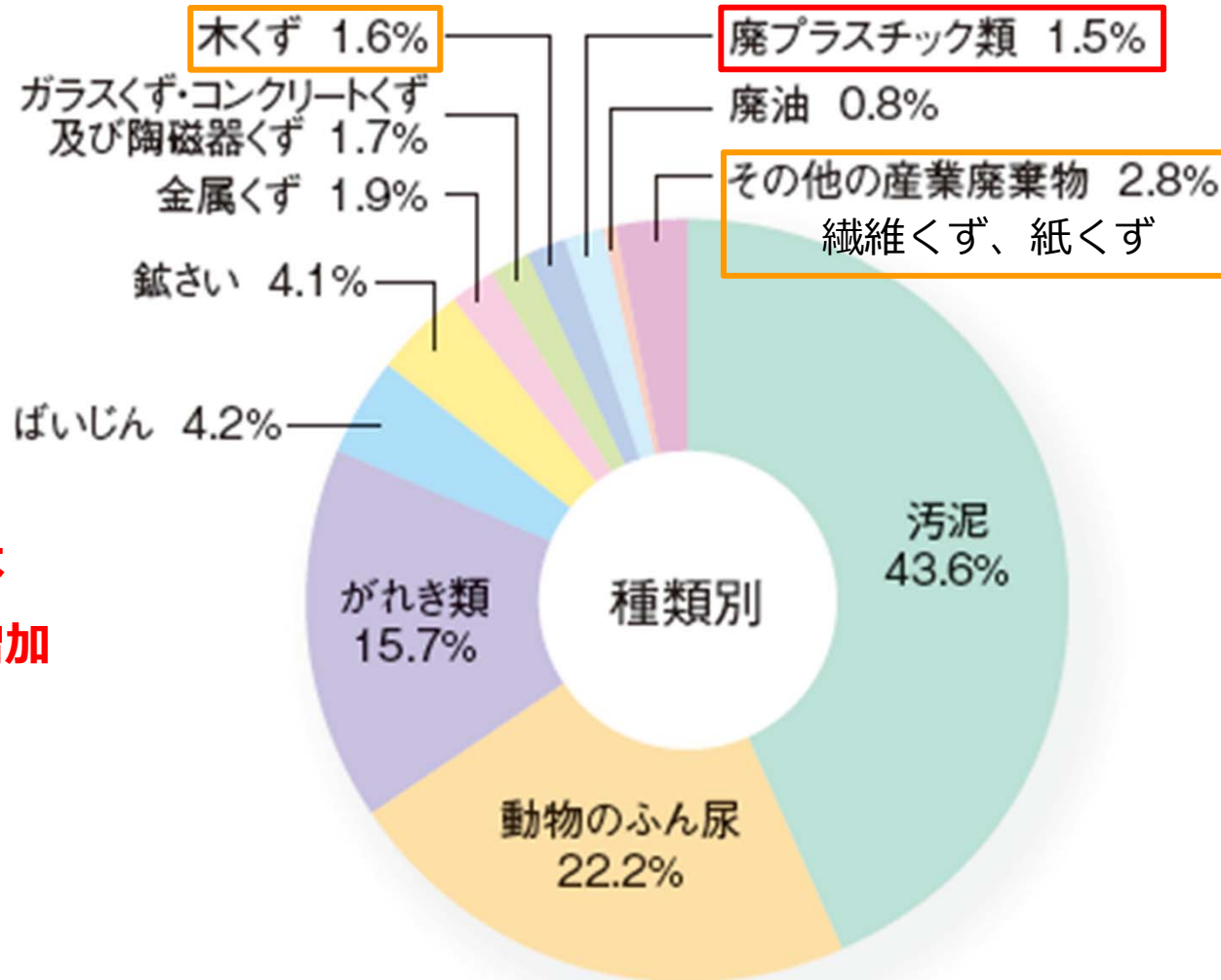
産業廃棄物の内訳

平成23年度

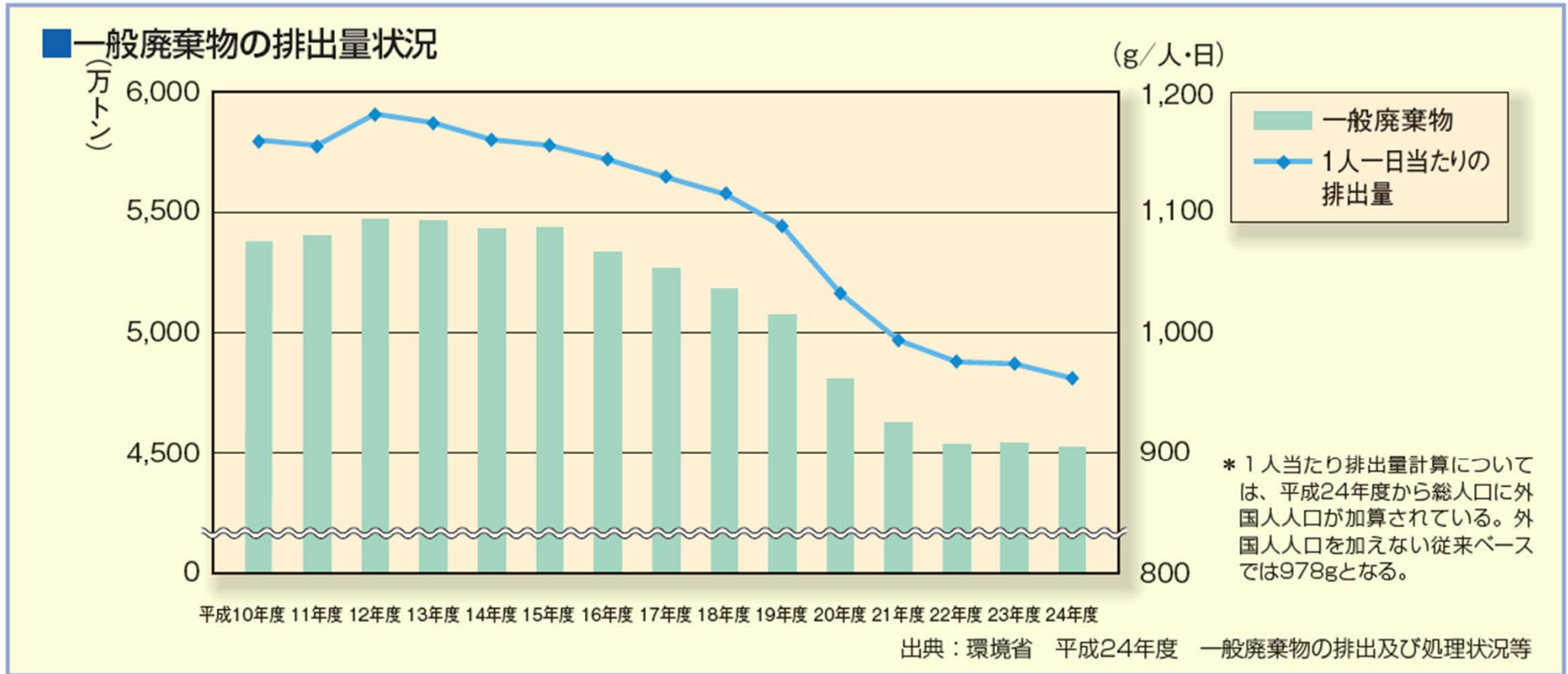
産業廃棄物内訳

(湿重量基準)

体積基準では
割合は大きく増加



一般廃棄物の排出量状況



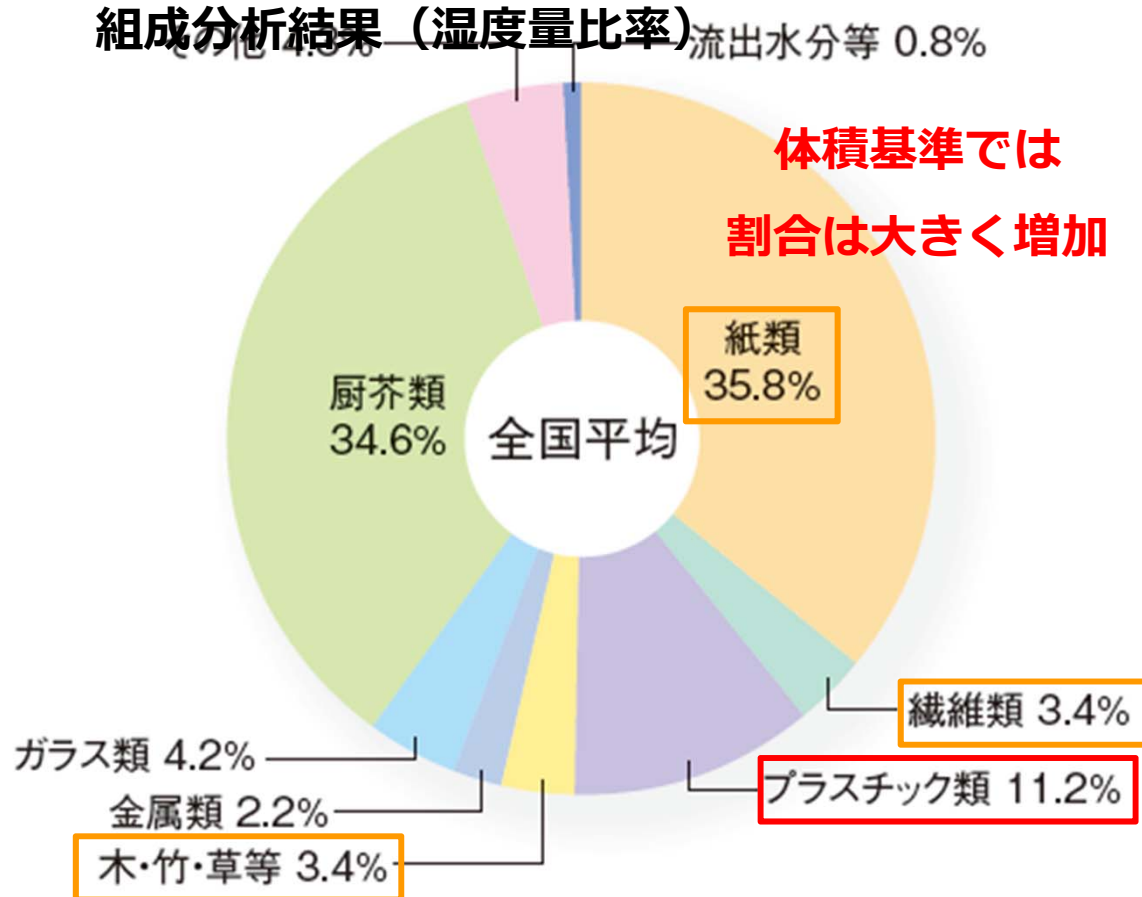
(一社)プラスチック循環利用協会, プラスチックリサイクルの基礎知識2014, <http://www.pwmi.or.jp/pdf/panf1.pdf> (閲覧日 2014年11月4日)
元の統計値：環境省, 平成24年度 一般廃棄物の排出及び処理状況等

一般廃棄物の内訳および処理状況

平成24年度

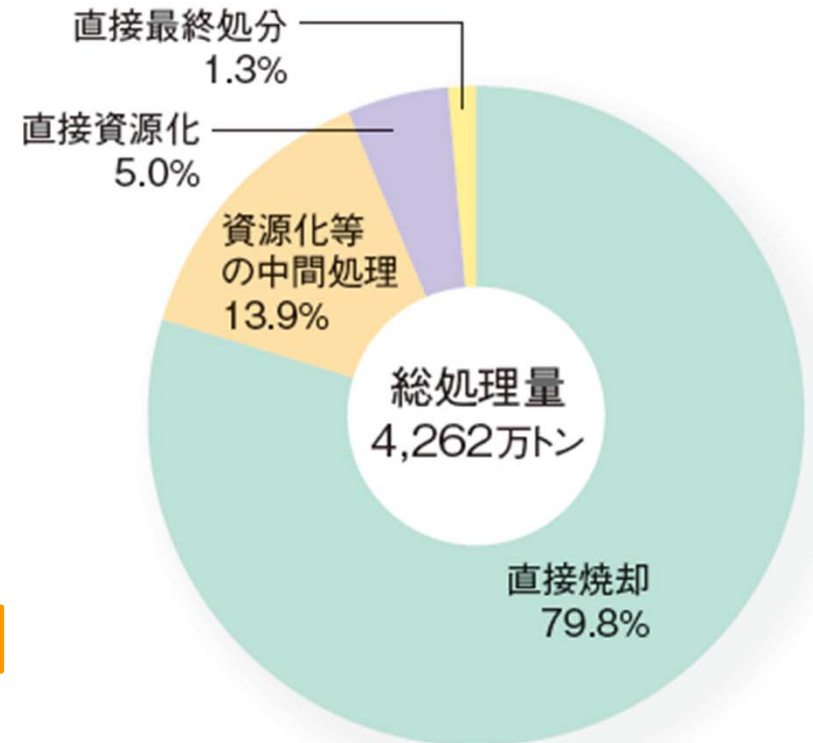
ゴミステーションに排出されたごみの

組成分析結果（湿度量比率）



平成24年度

処理状況

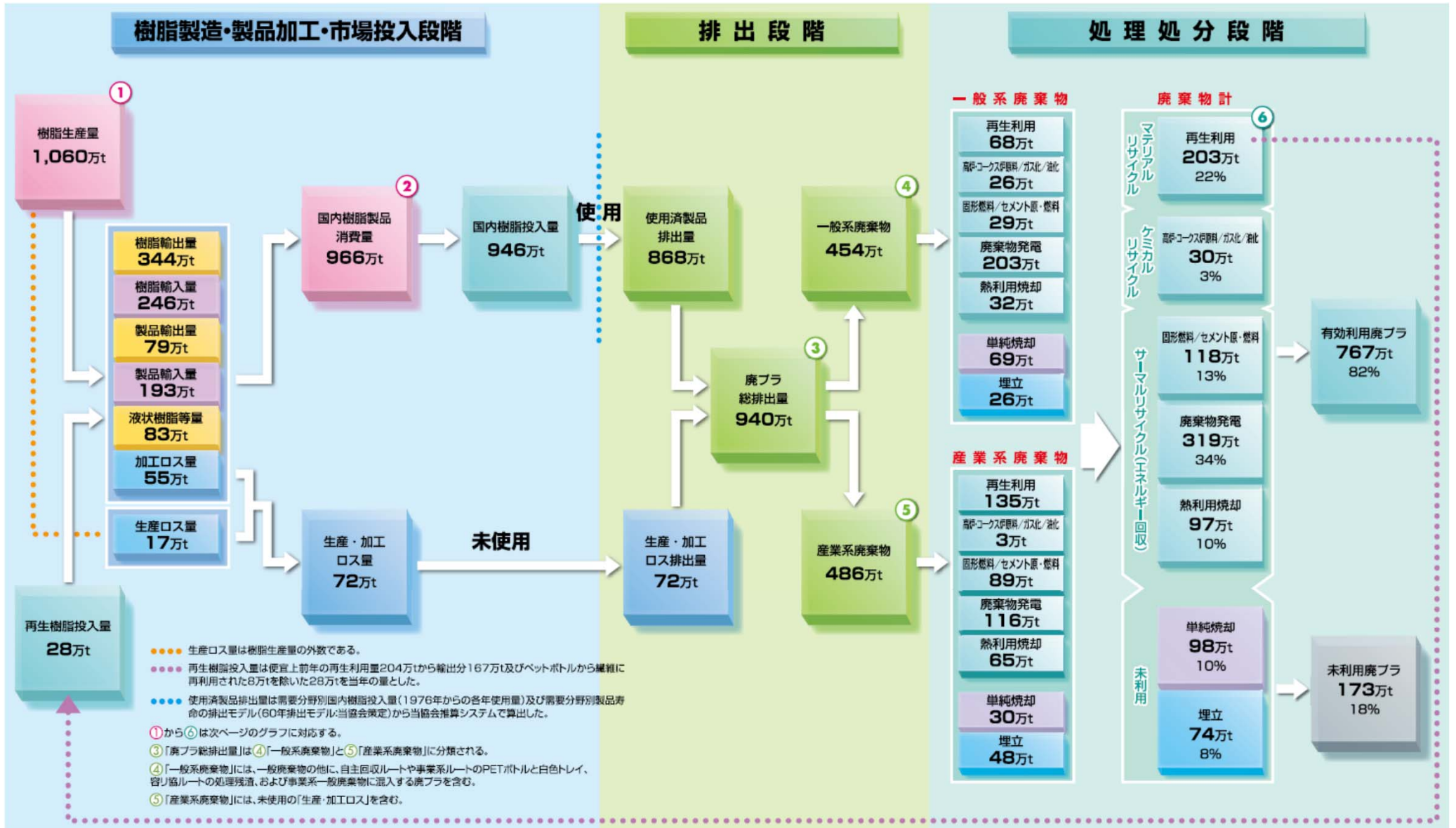


(一社)プラスチック循環利用協会, プラスチックリサイクルの基礎知識2014, <http://www.pwmi.or.jp/pdf/panf1.pdf> (閲覧日 2014年11月4日)

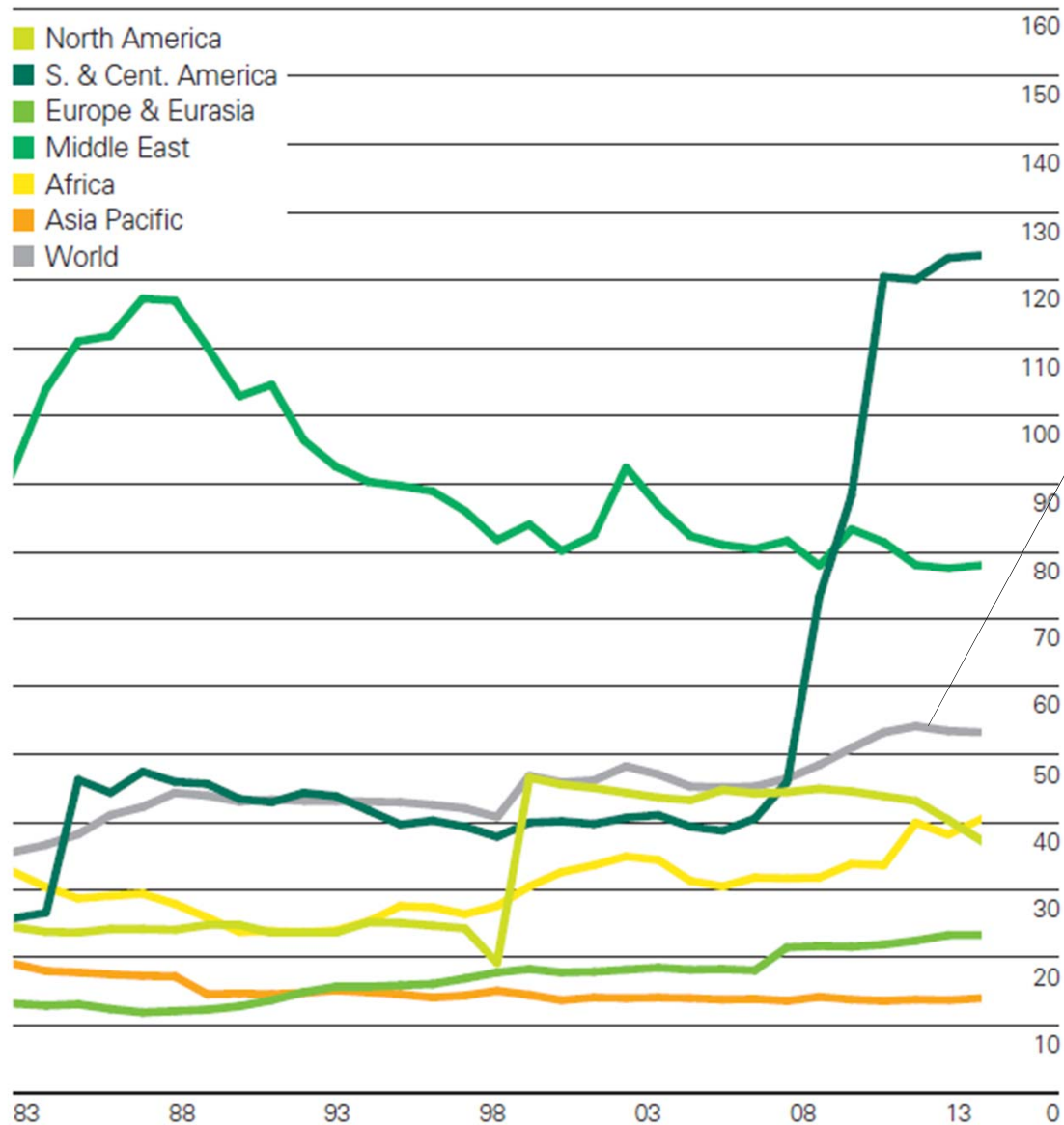
元の統計値：左図：環境省, 容器包装廃棄物の使用・排出実態調査(平成24年度)

右図：環境省, 平成24年度 一般廃棄物の排出及び処理状況等

プラスチックのマテリアルフロー（2013）



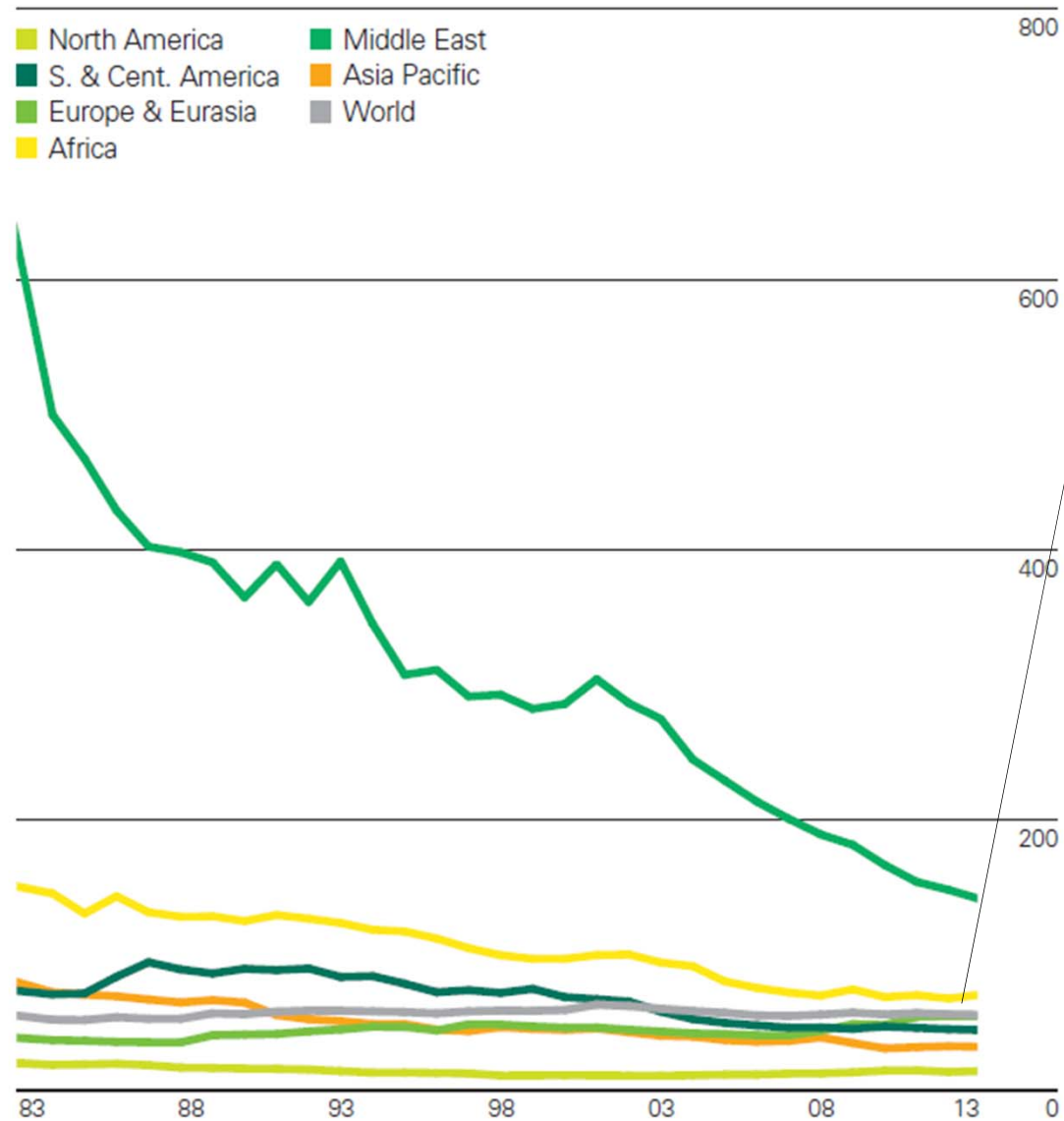
原油の可採年数の経時変化



可採年数 : 53.3年 (2013年時点)

$$\text{可採年数} = \frac{\text{確認埋蔵量}}{\text{生産量}}$$

天然ガスの可採年数の経時変化



可採年数：55.1年 (2013年時点)

$$\text{可採年数} = \frac{\text{確認埋蔵量}}{\text{生産量}}$$

廃プラスチックポテンシャル



単一樹脂
(樹脂純度が高い)



プリント基板



シュレッダーダスト



建築材料



木材と複合化した樹脂

電子・電気機器類樹脂

難燃剤や金属と複合化した樹脂

素材分離が困難 (樹脂純度が低い)

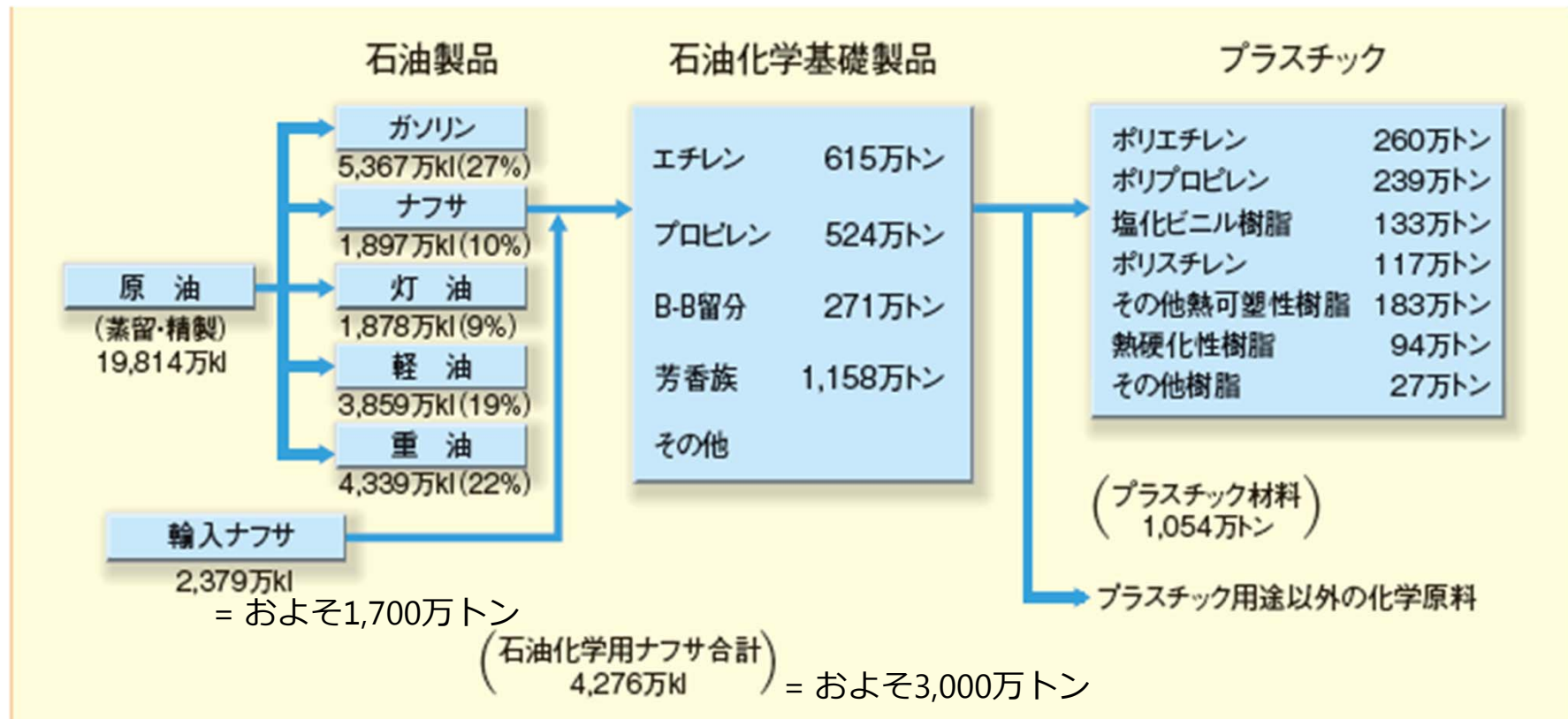
2013年度国内廃プラスチック処理量内訳¹

材料リサイクル (再び樹脂製品へ) 203万トン	樹脂の焼却によるエネルギー回収 534万トン	単純	埋立
		焼却 98 万トン	74 万トン
フィードストックリサイクル 30万トン	“物質資源”として再資源化可能なポテンシャル:687万トン		

身近な廃棄物から資源を創出，資源の有効利用・安定供給に貢献

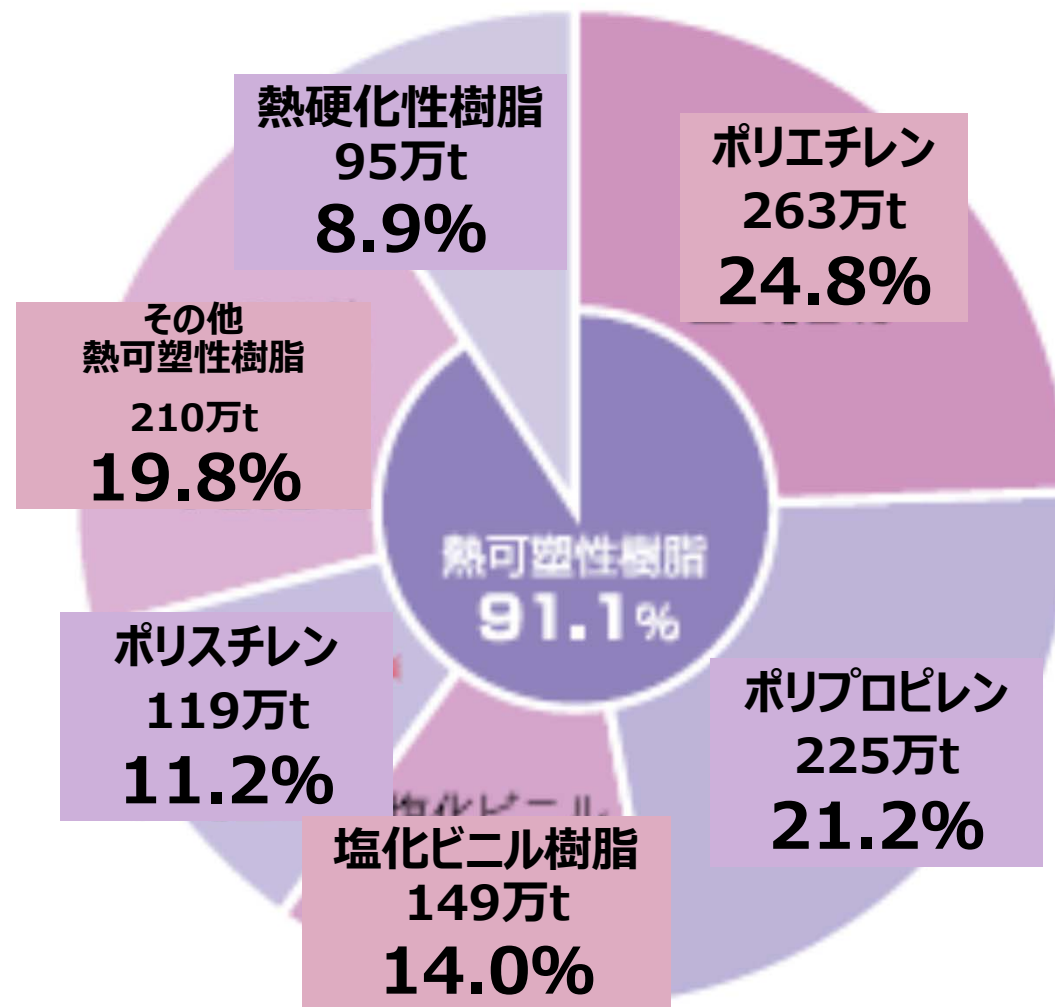
¹(一社)プラスチック循環利用協会, 2013年プラスチック製品の生産・廃棄・再資源化・処理処分の状況, <http://www.pwmi.or.jp/pdf/panf2.pdf> (閲覧日2015年10月21日)

原油使用量と製品別生産量 (2012年実績)

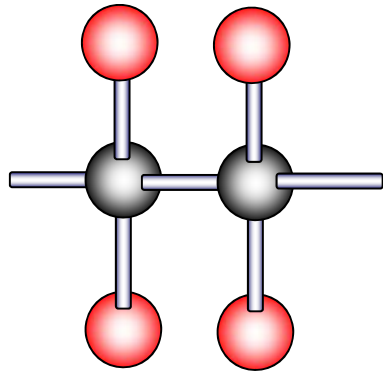


例) 700万トンの廃プラスチックからナフサに相当する熱分解油を収率50%で回収
350万トン生成→石油化学用ナフサの約12%を代替可能、輸入ナフサの約20%に相当

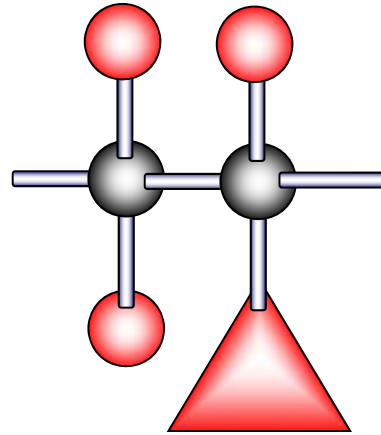
プラスチック樹脂生産の内訳（2013）



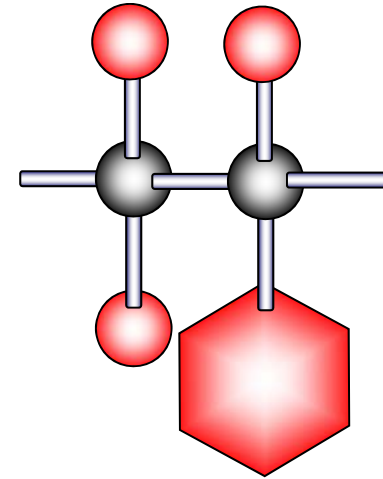
出典：プラスチック循環利用協会（2014）



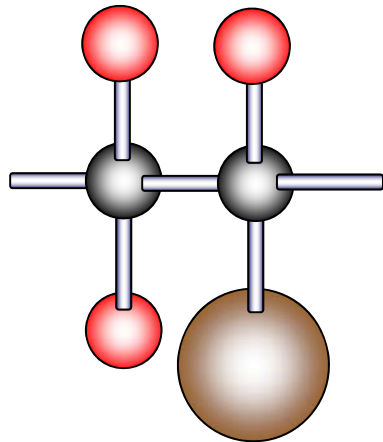
PE



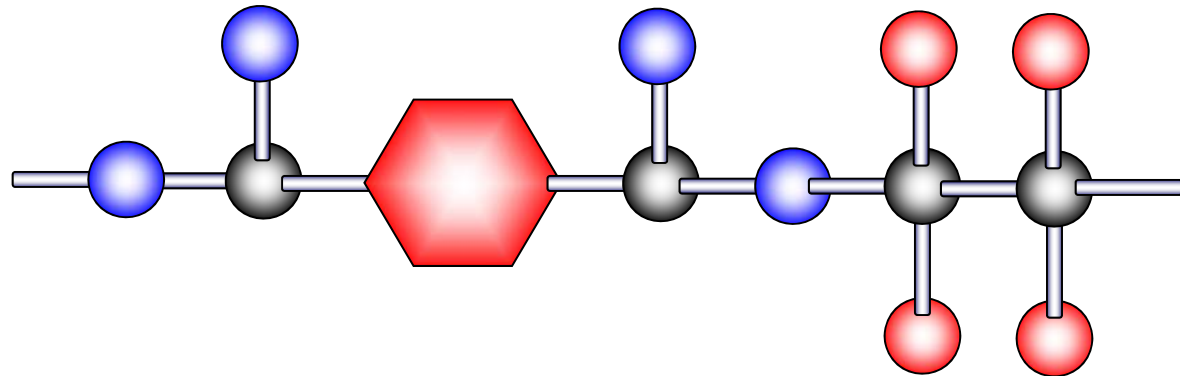
PP



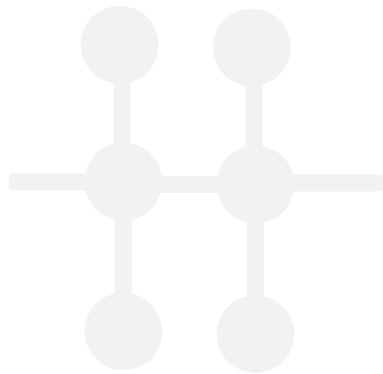
PS



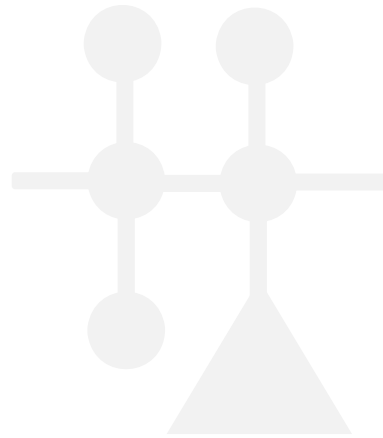
PVC



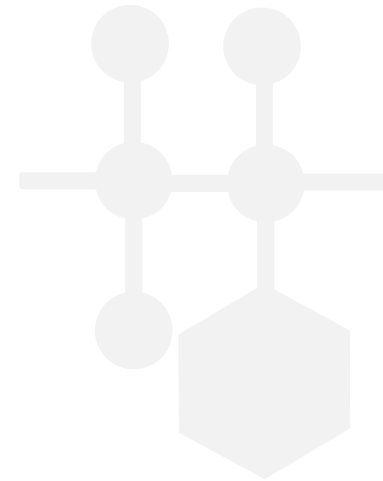
PET



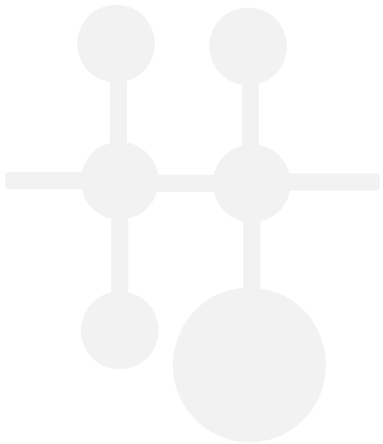
PE



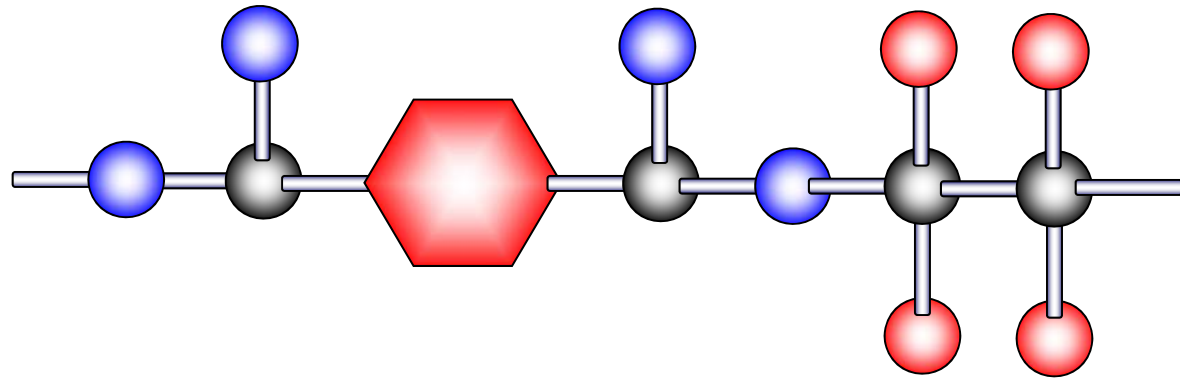
PP



PS



PVC



PET



1 : solution of bags



2 : compression



3: separation by hand



4: crushing



5. washing



6. Wind sorting

Recycled PET flakes



Recycle Products from waste PET bottle



Plastics



目次

メチルトリクロロシラン	1056
モノメチルトリイソシアネートシラン	1056
シランカップリング剤	1057
シリル化剤	1059
その他のシラン	1061
シリコーン	1061
シリコーンオイル	1065
オイル二次製品	1065
シリコーンレジン	1066

第14類 プラスチックス

熱可塑性プラスチック	1069
アイソノマ	1069
アミノポリアクリルアミド	1069
イソブチレン無水マレイン酸コポリマー	1070
A B S	1070
A C S	1072
A E S	1072
A S	1073
A S A	1073
M B S	1075
エチレン-塩化ビニルコポリマー	1075
エチレン酢酸ビニルコポリマー	1076
変性エチレン酢酸ビニルコポリマー	1077
エチレン酢酸ビニルコポリマー粉末	1077
塩素化エチレン酢酸ビニルコポリマー	1077
エチレン酢酸ビニル塩化ビニル	
グラフトポリマー	1078
エチレン・ビニルアルコールコポリマー	1078
塩素化ポリ塩化ビニル	1078
塩素化ポリエチレン	1079
塩素化ポリプロピレン	1079
カルボキシビニルポリマー	1080
ケトン樹脂	1080
臭素化ポリスチレン	1081
非晶性コポリエステル	1081
ノルボルネン樹脂	1082
フッ素プラスチック	1082

ポリテトラフルオロエチレン	1083
ポリテトラフルオロエチレン澱粉	1084
フッ化エチレンポリプロピレン	
コポリマー	1084
P F A	1084
ポリクロロトリフルオロエチレン	1085
エチレンテトラフルオロエチレン	
コポリマー	1085
低融点エチレンテトラフルオロ	
エチレンコポリマー	1086
ポリフッ化ビニリデン	1086
ポリサルホン	1087
ポリアセタール	1087
ポリアミド(P A)	1088
ポリアミド G	1089
モノマーキャストナイロン	1090
ポリアミド 66	1090
ポリアミド 610	1091
ポリアミド 612	1091
ポリアミド 11	1091
共重合ポリアミド	1092
ポリアミド M X D 6	1092
ポリアミド 46	1093
メトキシメチル化ポリアミド	1093
特殊耐熱ポリアミド	
ガラス繊維強化プラスチック	1093
共重合ポリアミドエマルジョン	1094
ポリアミドイミド	1094
ポリアリレート	1095
熱可塑性ポリイミド	1096
ポリエーテルイミド	1096
ポリエーテルエーテルケトン	1096
ポリエチレン	1097
粉末ポリエチレン	1099
超高分子量ポリエチレン	1099
ポリオレフィン系エマルジョン	1100
ポリエチレンオキシサイド	1100
ポリエチレンテレフタレート	1101
ポリエチレンナフタレート	1101

ポリ塩化ビニリデン	1101
塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合物、 塩化ビニリデン-アクリル酸 アルキルエステル共重合物	1101
ポリ塩化ビニリデンラテックス	1102
ポリ塩化ビニル	1103
ポリカーボネート	1105
ポリ酢酸ビニル	1106
ポリスチレン	1108
ポリスチレンの種類と性状	1108
ポリサルホン	1109
ポリサルホン	1109
ポリエーテルサルホン	1110
ポリアミンサルホン	1111
ポリパラビニルフェノール	1111
ポリパラメチルスチレン	1111
ポリアリルアミン	1112
ポリビニルアルコール	1112
ポリビニルエーテル	1113
ポリビニルブチラール	1113
ポリビニルホルマール	1114
ポリフェニレンエーテル (ポリフェニレンオキシサイド)	1114
変性ポリフェニレンエーテル (変性ポリフェニレンオキシサイド)	1115
ポリフェニレンサルファイド	1116
ポリブタジエン	1118
ポリブチレンテレフタレート	1118
ポリプロピレン	1119
ポリメチルベンテン	1121
ポリメチルメタクリレート	1121
液晶ポリマー	1123
ウエノ-L C P	1123
ザイダー	1124
スミカスーパー-L C P	1124
ノバキュレート	1124
ベクトラ	1125
ロッドラン	1125
熱硬化性樹脂	1126 ~ 1170

目次

エポキシ樹脂	1126
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂	1129
臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂	1133
低臭素化型	1133
高臭素化型	1133
オルソクレゾールノボラック型 エポキシ樹脂	1134
脂環式エポキシ樹脂	1134
D C P D エポキシ樹脂	1134
オリゴエステルアクリレート	1135
キシレン樹脂	1135
グアミン樹脂	1136
ジアリルフタレート樹脂	1137
D F K 樹脂	1139
熱硬化性樹脂プレポリマー	1140
ビニルエステル樹脂	1140
フェノール樹脂	1140
不飽和ポリエステル樹脂	1142
フラン樹脂	1144
ポリイミド	1145
ポリ(p-ヒドロキシ安息香酸)	1146
ポリウレタン	1146
ウレタンフォーム	1147
ウレタンエラストマー	1148
塗料用ウレタン樹脂	1149
ウレタン樹脂接着剤	1149
スパンデックス	1150
マレイン酸樹脂	1150
メラミン樹脂	1150
ユリア樹脂	1151
二次加工樹脂	1153 ~ 1170
イオン交換樹脂	1153
イオン交換膜	1156
FRP・FRTP	1157
F R P	1157
F R T P	1159
合成紙	1160
合成バルブ	1161
発泡プラスチック	1161

Additives



目次

第15類 プラスチックス添加剤

可 塑 剤	1195 ~ 1213
D M P	1197
D E P	1198
D B P	1198
D O P	1199
D I N P	1200
D I D P	1200
D T D P	1200
B B P	1201
D C H P	1201
テトラヒドロフタル酸エステル	1202
D O A	1202
D I N A	1202
D I D A	1202
D610A, 610A	1203
B X A	1203
D O Z	1203
D B S	1203
D O S	1204
D B M	1204
D O M	1204
D B F	1204
T C P	1205
T E P	1205
T B P	1206
T O P	1206
T C E P	1206
C R P	1207
T B X P	1207
T M C P P	1207
T P P	1208
リン酸トリス(イソプロピルフェニル)	1208
オクチルジフェニルホスフェート	1208
C D P	1209
A T E C	1209
A T B C	1209
エポキシ系可塑剤	1210
トリメリット酸系可塑剤	1210
ポリエステル系可塑剤	1210
塩素化パラフィン	1211
ステアリン酸系可塑剤	1212
ゴム用可塑剤	1212
チオコールTP	1212
アデカサイザーRSシリーズ	1212
モノサイザーW-260シリーズ	1213
塩 比 安 定 剤	1213 ~ 1218
有機スズ系安定剤	1214
ジ-n-オクチルスズ系安定剤	1214
ジ-n-オクチルスズビス(イソオクチルチオグリコール酸エステル)塩	1214
ジ-n-オクチルスズ	

マレイン酸塩ポリマー	1215
ジ-n-オクチルスズジラウリン酸塩	1215
ジ-n-オクチルスズ	
マレイン酸エステル塩	1215
ジ-n-ブチルスズ系安定剤	1215
ジ-n-ブチルスズビスマレイン酸	
エステル塩	1215
ジ-n-ブチルスズマレイン酸塩ポリマー	1215
ジ-n-ブチルスズビスオクチルチオグリコール酸エステル塩	1216
ジ-n-ブチルスズβ-メルカプトプロピオン酸塩ポリマー	1216
ジ-n-ブチルスズジラウレート	1216
ジメチルスズ系安定剤	1216
ジ-n-メチルスズビス(イソオクチルメルカプトアセテート)塩	1216
その他の安定剤	1217
鉛系安定剤	1217
鉛塩系安定剤	1217
鉛系石けん	1217
金属石けん系安定剤	1217
亜鉛系石けん	1217
バリウム系石けん	1217
鉛系石けん	1217
複合型金属石けん	1217
その他の金属石けん	1217
ステアリン酸カルシウム	1218
酸 化 防 止 剤	1218 ~ 1227
フェノール系酸化防止剤	1219
1. モノフェノール系	1219
2,6-ジ- <i>n</i> -ブチル- <i>p</i> -クレゾール	1219
ブチル化ヒドロキシ	
アニソール(BH A)	1219
2,6-ジ- <i>n</i> -ブチル-4-エチルフェノール	1220
ステアリン-β-(3,5-ジ- <i>n</i> -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート	1220
2. ビスフェノール系	1220
2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- <i>n</i> -ブチルフェノール)	1220
2,2'-メチレンビス(4-エチル-6- <i>n</i> -ブチルフェノール)	1221
4,4'-チオビス(3-メチル-6- <i>n</i> -ブチルフェノール)	1221
4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6- <i>n</i> -ブチルフェノール)	1221
3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-(β-(3- <i>n</i> -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン	1222
3. 高分子型フェノール系	1222
1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5- <i>n</i> -	

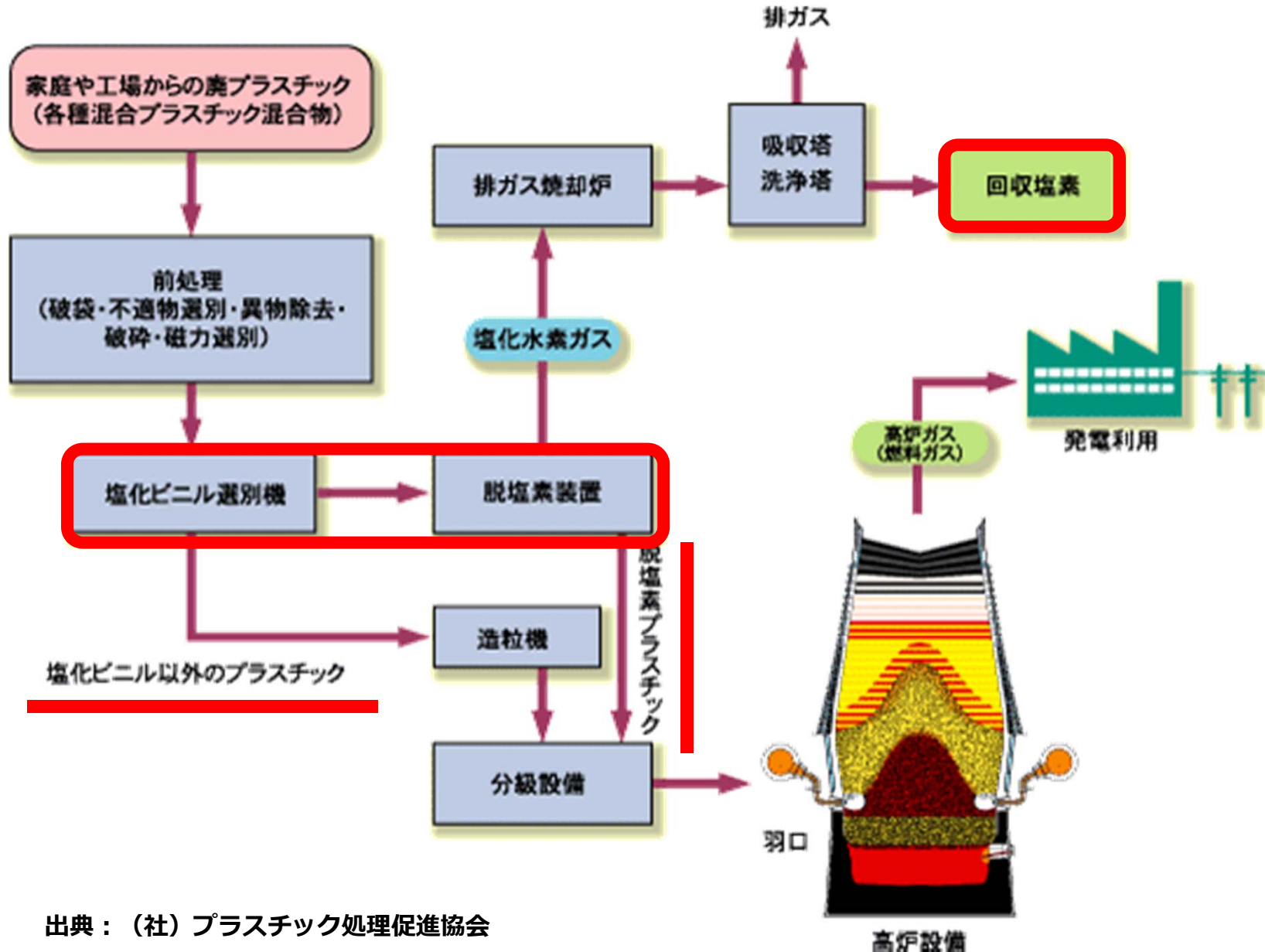
ブチルフェニル)ブタン	1222
1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ- <i>n</i> -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン	1222
テトラキス-(メチレン-3-(3',5'-ジ- <i>n</i> -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン	1223
ビス[3,3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'- <i>n</i> -ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル	1223
1,3,5-トリス(3',5'-ジ- <i>n</i> -ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)- <i>sec</i> -トリアジン-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)トリオン	1223
トコフェロール(類)	1223
硫黄系酸化防止剤	1224
ジラウリル 3,3'-チオジプロピオネート	1224
ジミリスチル 3,3'-チオジプロピオネート	1224
ジステアリル 3,3'-チオジプロピオネート	1224
リン系酸化防止剤	1224
トリフェニルホスファイト	1224
ジフェニルイソデシルホスファイト	1225
フェニルジイソデシルホスファイト	1225
4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6- <i>n</i> -ブチルフェニル)ジトリデシル)ホスファイト	1225
サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)	1225
トリス(ノルフェニル)ホスファイト	1225
トリス(モノおよび/あるいはジフェニル)ホスファイト	1226
ジイソデシルペンタエリスリトールジフォスファイト	1226
9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファエナントレン=10-オキサイド	1226
10-(3,5-ジ- <i>n</i> -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファエナントレン=10-オキサイド	1226
10-デシロキシ-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファエナントレン	1226
トリス(2,4-ジ- <i>n</i> -ブチルフェニル)ホスファイト	1227
サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,4-ジ- <i>n</i> -ブチルフェニル)ホスファイト	1227
サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ- <i>n</i> -ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト	1227
2,2-メチレンビス(4,6-ジ- <i>n</i> -ブチル	

The kinds of Resins and Additives in Plastic Materials (2013)



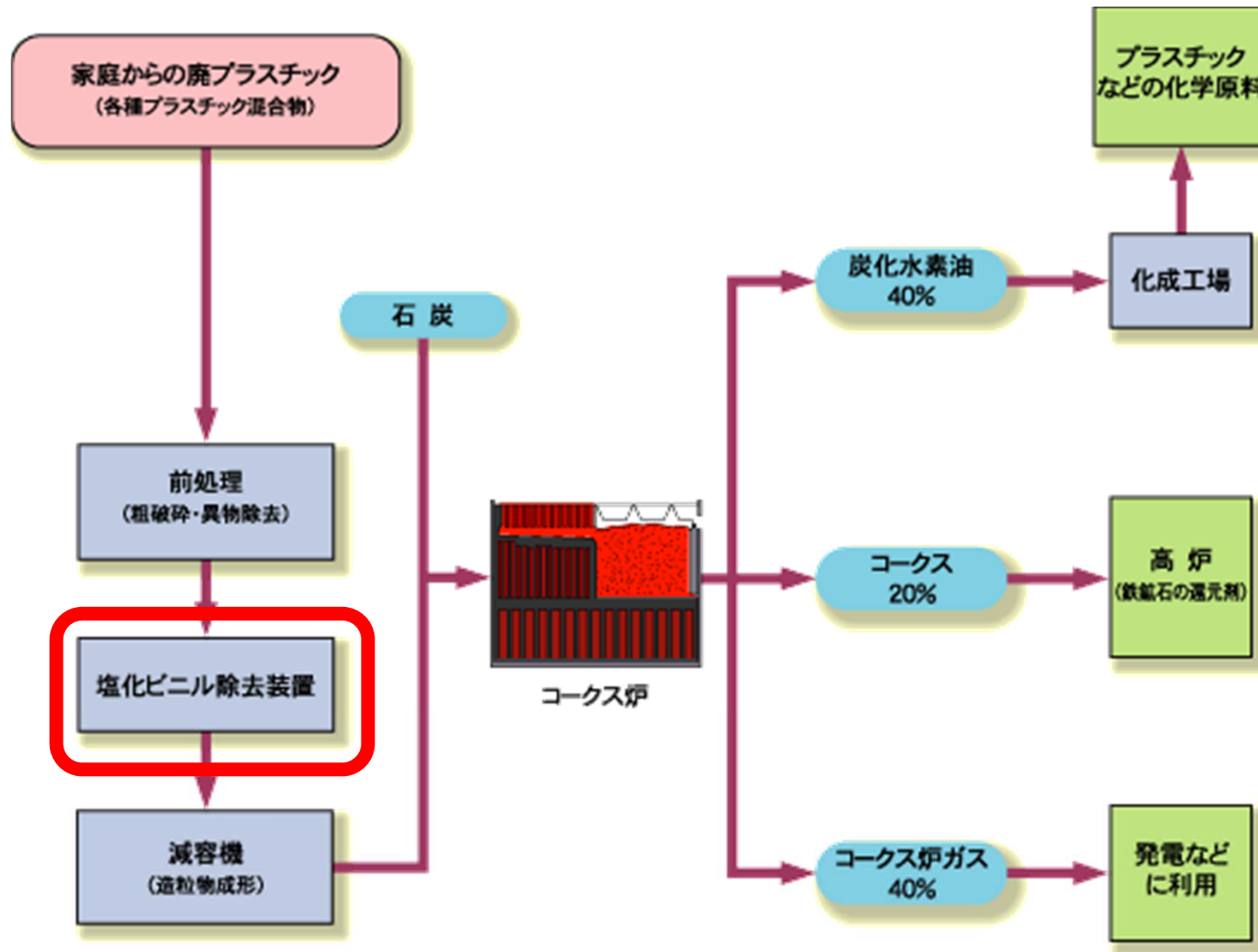
Resins		
	Thermoplastics resin	85
	Thermosetting resin	37
	natural macromolecule, others	35
	Total	153
Additives		
	Plasticizer	46
	Stabilizer	39
	Oxidation inhibitor	30
	Ultraviolet absorbing agent	42
	Antistatic	18
	Flame retardant	24
	Organic blowing agent	5
	Lubricant	7
	Antifungal	17
	Crystalline nucleus agent	2
	Total	230

高炉還元法 (JFE)



出典：(社)プラスチック処理促進協会

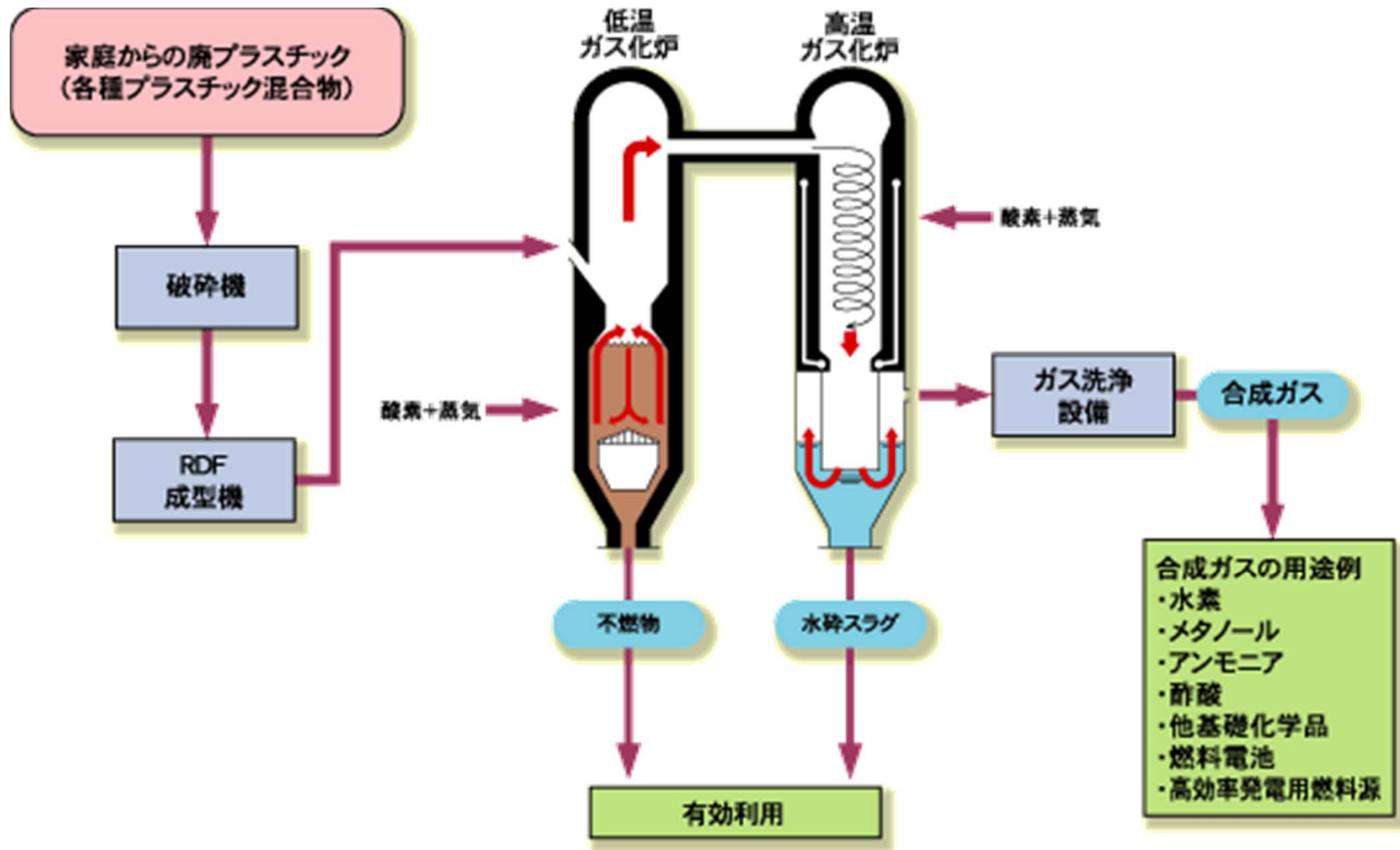
コークス炉化学原料化（新日鉄住金）



出典：（社）プラスチック処理促進協会

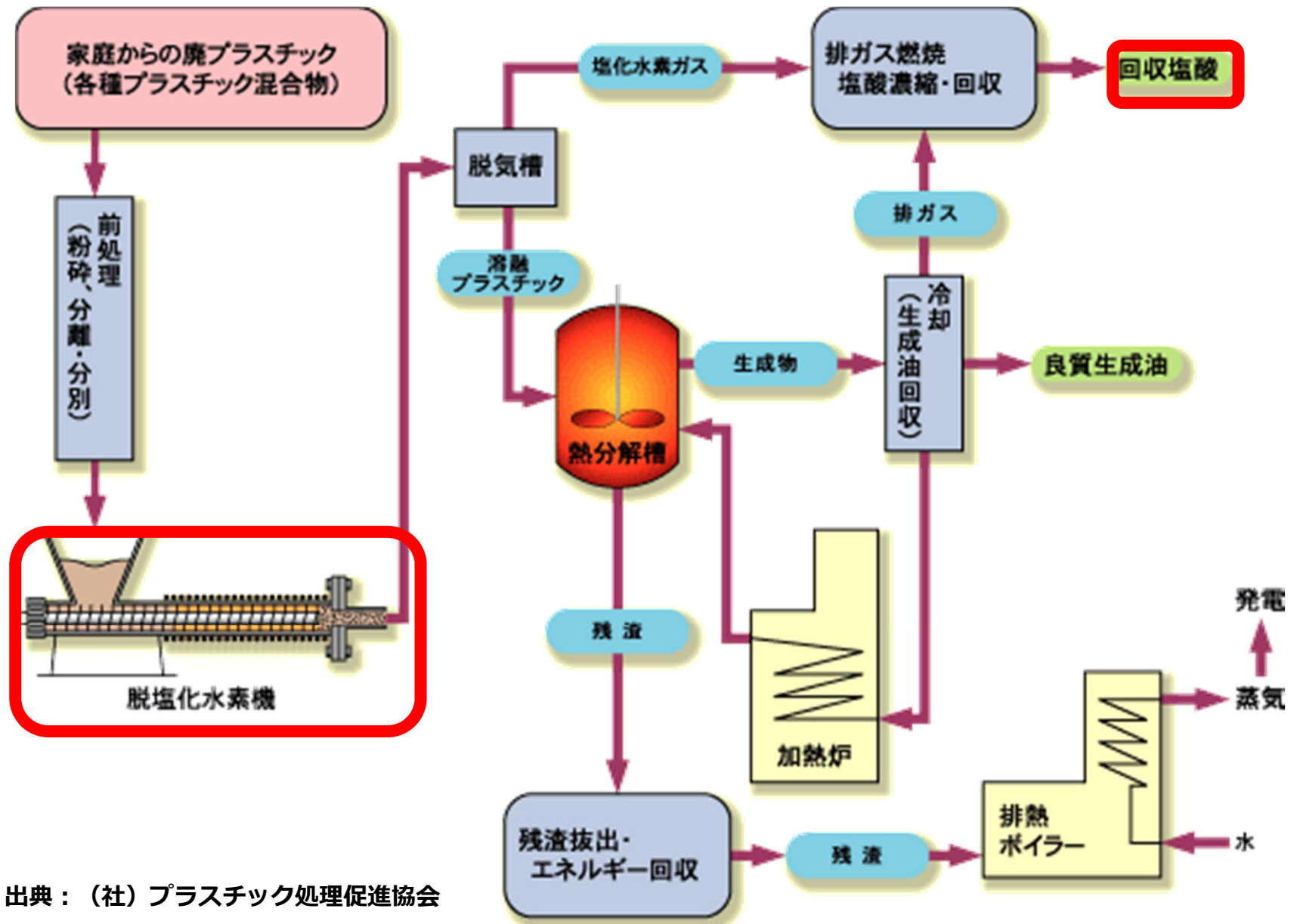
%:再商品化比率

ガス化（昭和電工）



出典：（社）プラスチック処理促進協会

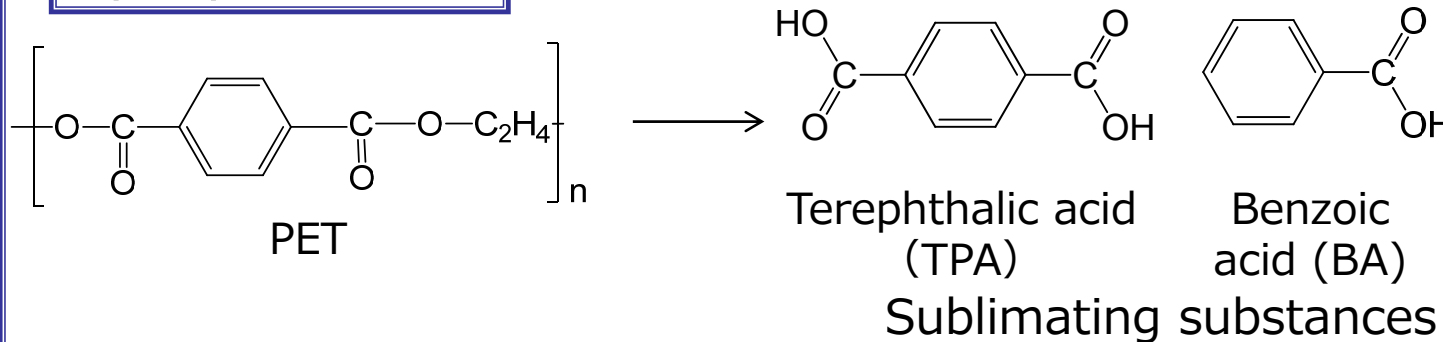
油化 (SPR)



出典：(社)プラスチック処理促進協会

Pyrolysis of PET and PVC, and its Issue

Pyrolysis of PET

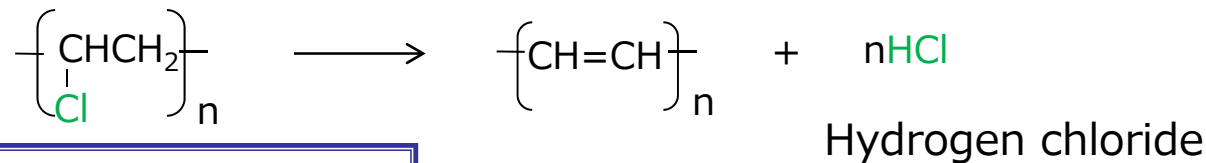


Causing corrosion and clogging of pipes

Unsuitable material for pyrolysis³⁾

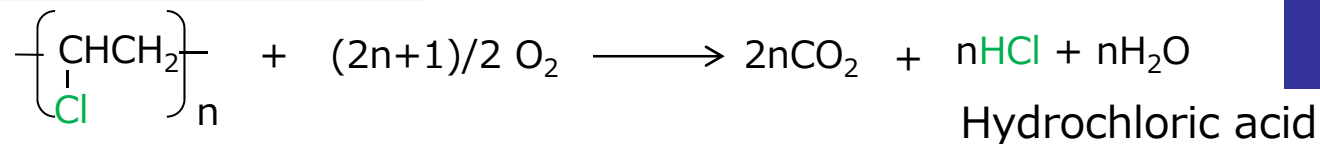
3) Williams, E.A.; Williams, P.T. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1997, **70**, 9-20.

Pyrolysis of PVC



Causing corrosion of pipes

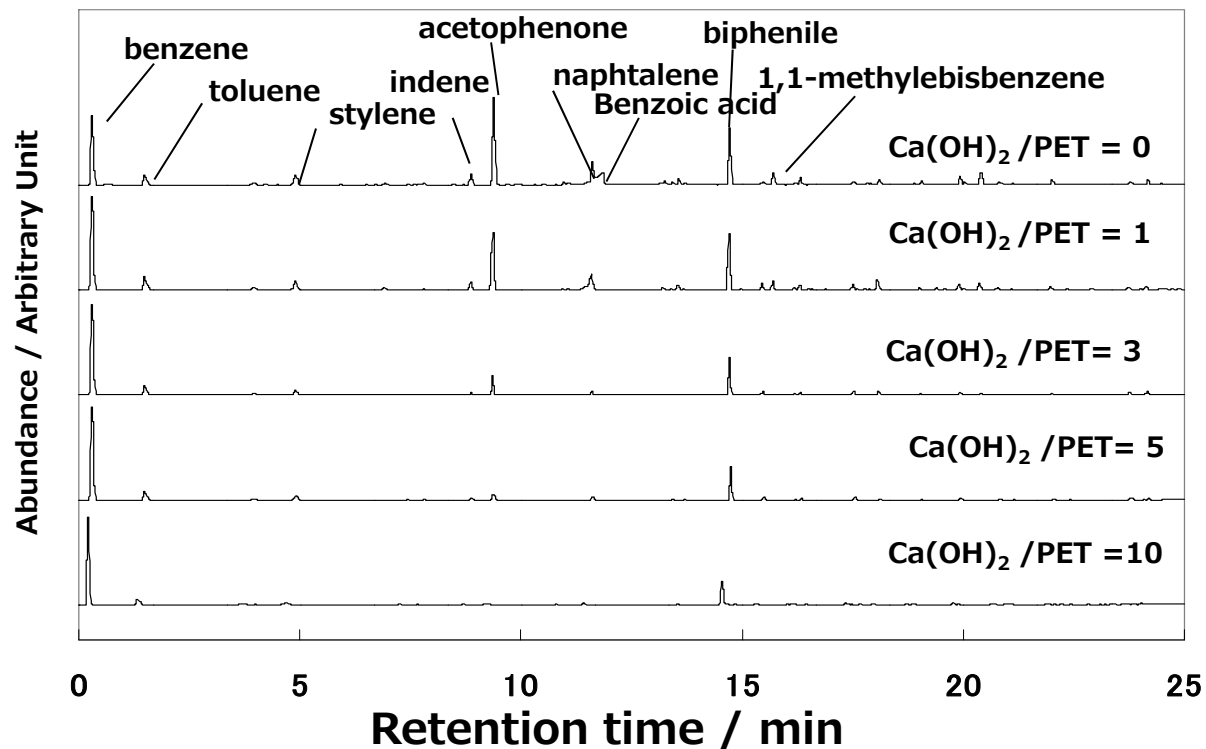
Incineration of PVC



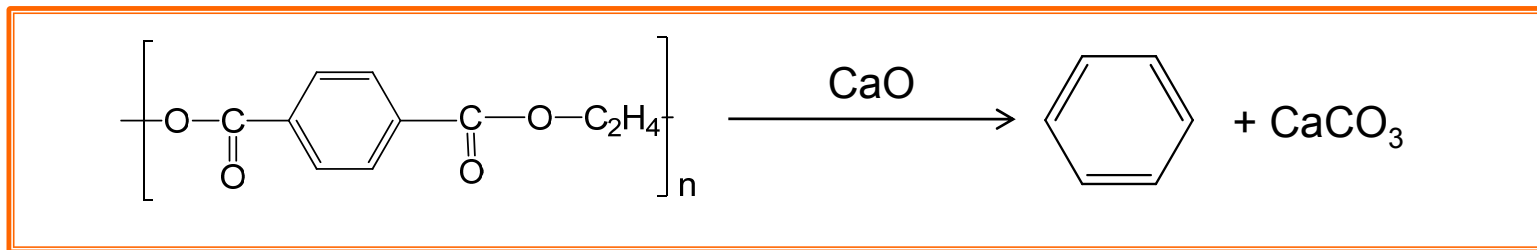
Production of trace organochlorine compound.

Pyrolysis of PET in the presence of CaO or Ca(OH)₂

Benzenes is obtained selectively without producing sublimating substances^{4),5)}

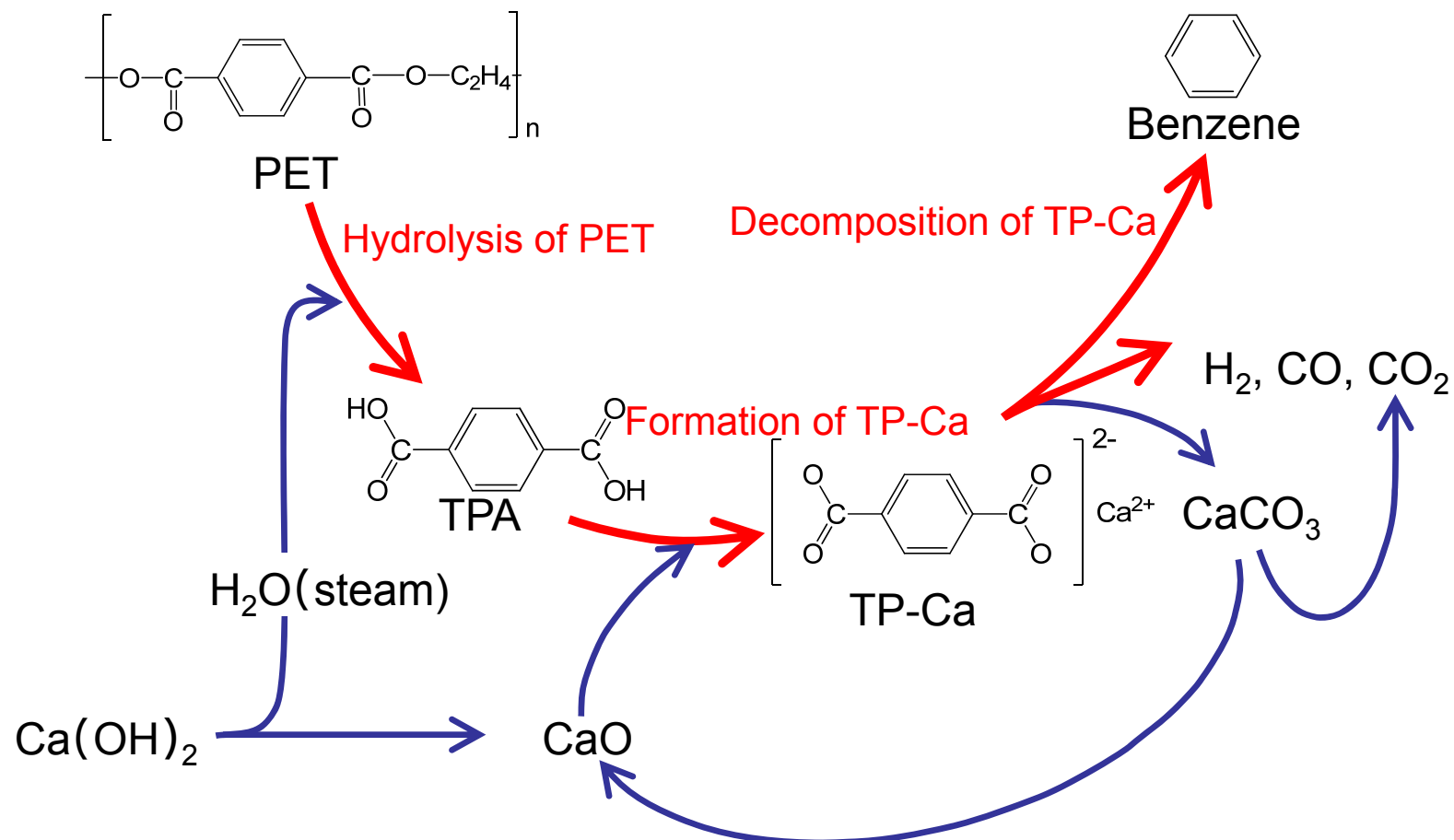


T. Yoshioka, E. Kitagawa, T. Mizoguchi, A. Okuwaki. *Chem. Lett.* 2004, **33**, 282.



ex.) G. Grause, T. Handa, T. Kameda, T. Mizoguchi, T. Yoshioka. *Chem. Eng. J.* 2011, **166**, 523.

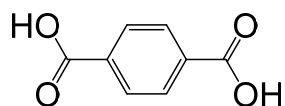
Benzene recovery process from PET using calcium catalysts



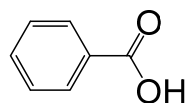
S. Kumagai, G. Grause, T. Kameda, T. Takano, H. Horiuchi, T. Yoshioka. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, **50**, 1831.

S. Kumagai, G. Grause, T. Kameda, T. Takano, H. Horiuchi, T. Yoshioka. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, **50**, 6594.

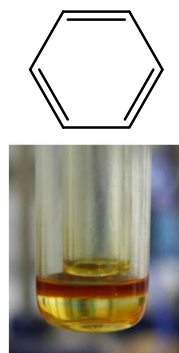
Selective conversion into Benzene from aromatic acids ¹⁻³⁾



TPA



Benzoic acid

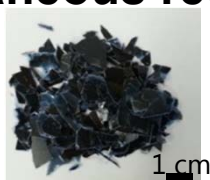


Fundamental resources in petrochemicals
Feedstocks of Styrene, Phenol, Aniline etc.

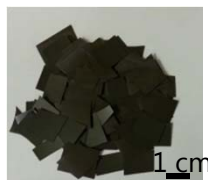
Selective conversion into oil (benzene) from PET becomes available.

(Liquefaction of PET has been considered to be difficult.)

Simultaneous recovery of metals and benzene from metal-containing PET ⁴⁻⁶⁾



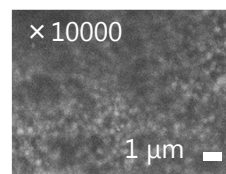
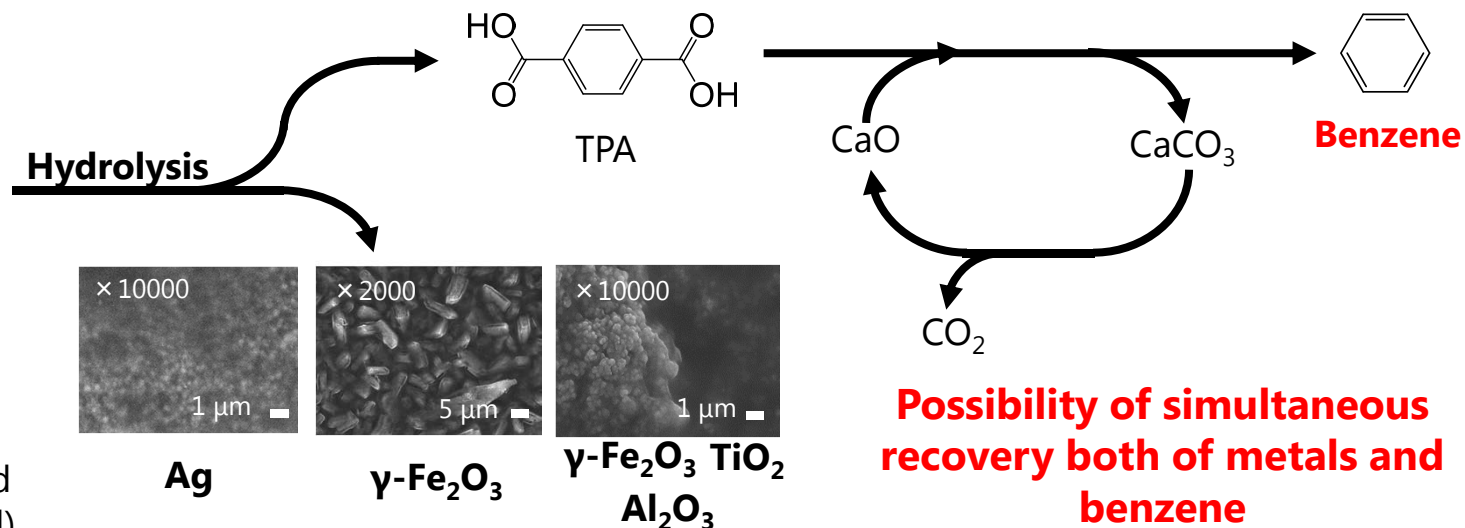
X-ray films (PET+Ag)



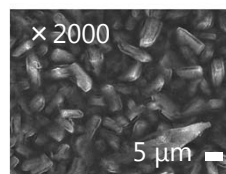
Magnetic tape (PET+Fe)



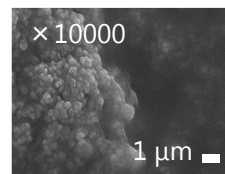
Magnetic card (PET+Fe, Ti, Al)



Ag



γ -Fe₂O₃

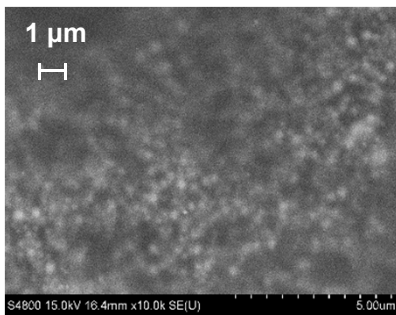
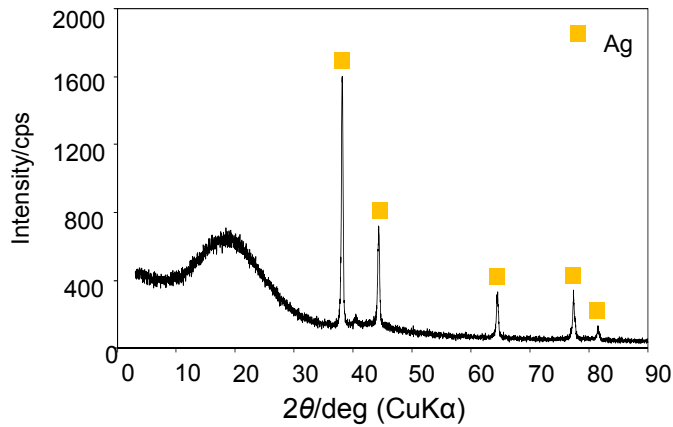


γ -Fe₂O₃ TiO₂
Al₂O₃

Ex.) our published papers

1) *Chem. Lett.*, **43**, 637 (2014). 2) *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 1831 (2011). 3) *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 6594 (2011).
4) *J. Mater. Cycles and Waste Manag.*, **16**, 282 (2014). 5) *Chem. Lett.*, **42**, 212 (2013). 6) *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 3430 (2014).

Metal recovery from some composite materials



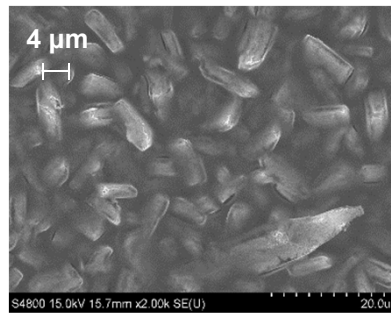
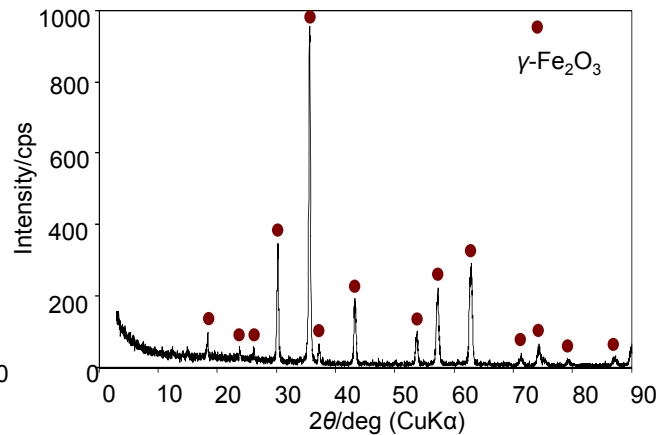
X-ray film

Ag recovery **over 97%**

Residue composition **Ag : 3%**

Carbon:97%

**Ag concentrated from
the initial 0.4 wt% to 3 wt%**



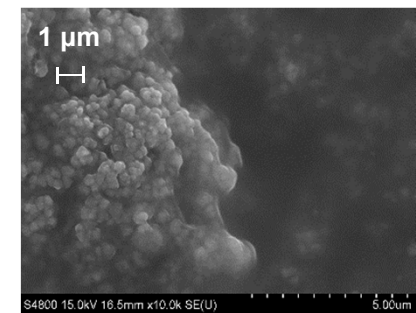
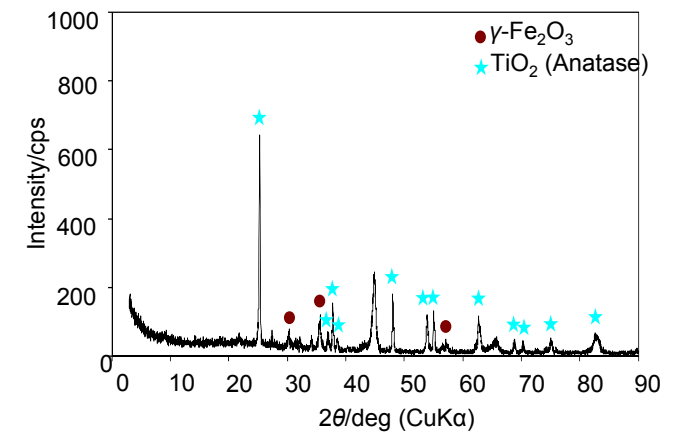
Video tape

γ -Fe₂O₃ recovery **over 98%**
No transformation to α type

Residue composition

γ -Fe₂O₃:66% (Fe:46%)

Carbon:34%



Prepaid card

γ -Fe₂O₃ recovery **over 98%**

TiO₂ recovery **over 97%**

No transformation was observed

Al₂O₃ recovery **100%**

Residue composition

γ -Fe₂O₃:37%

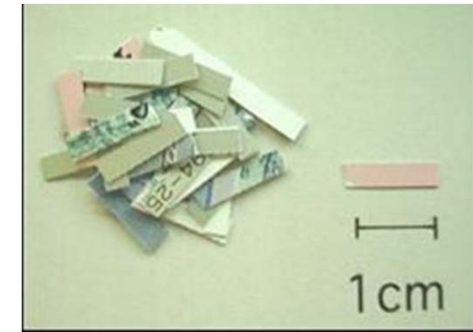
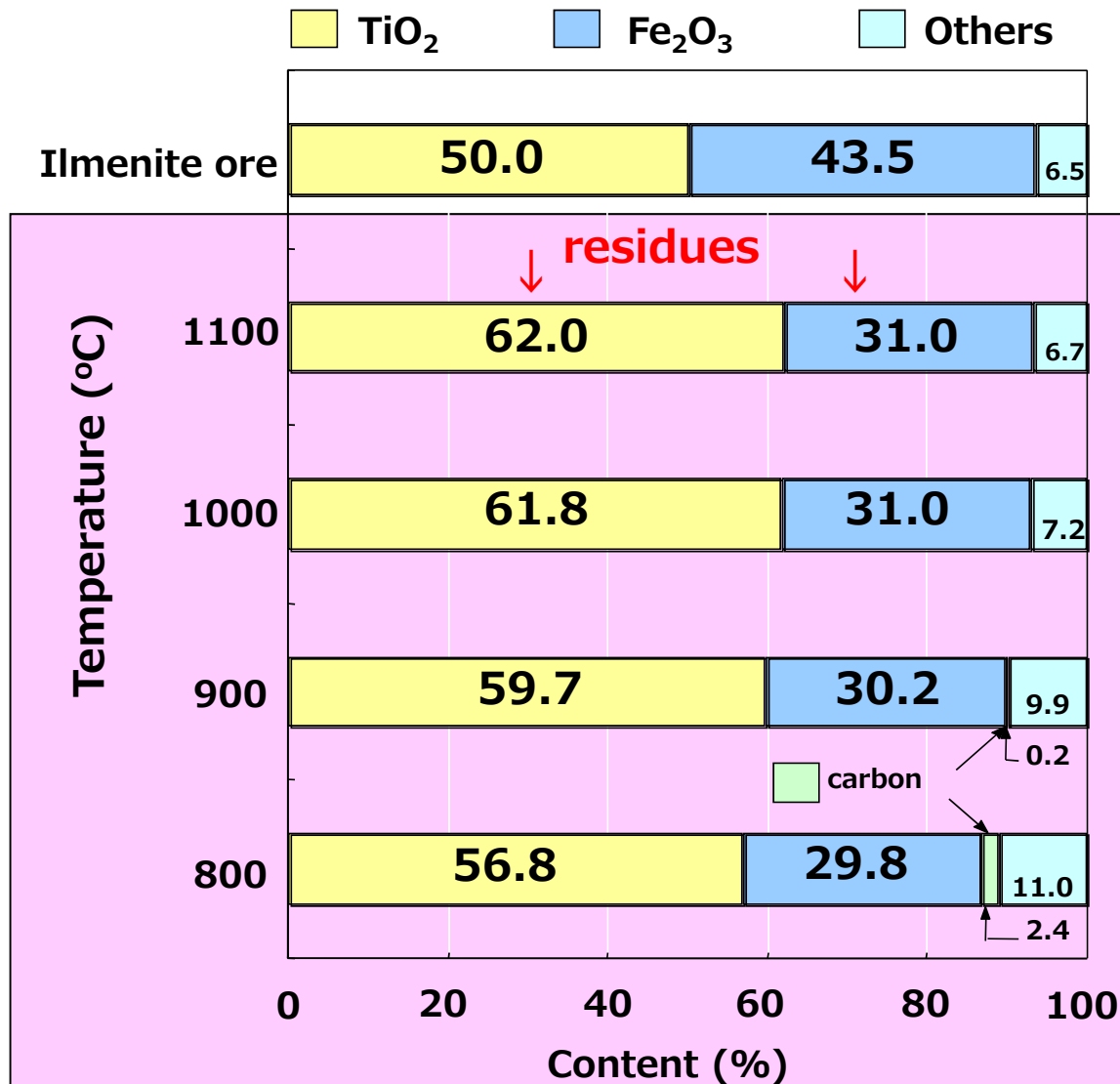
TiO₂:35%

Al₂O₃:2%

**It might become
an ilmenite
substitute
(TiO₂: 45~60%)**

Hydrolysis temp. 450 °C, steam 88 vol%

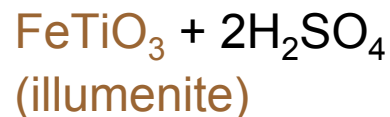
Comparison of the composition of residues with ilmenite



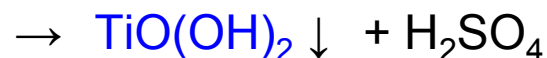
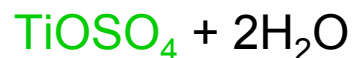
Recovery of TiO₂ by Manufacturing process (Sulfate process)



Solution



Hydrolysis



Calcination



from prepaid card

from ilmenite

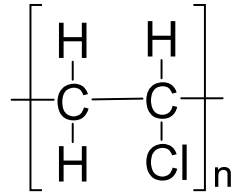
Table Degree of TiO₂ leached from residues

Temperature (°C)	800	900	1000	1100	illumenite
Leaching ratio of TiO ₂ (%)	100.0	100.0	96.4	72.3	46.4

conc.-H₂SO₄ at 220 °C

Recycling of PVC

PVC



Low cost, good machinability, Chemical resistance, good durability

Production (Japan) **1.5 million ton** (in 2013)

Domestic disposal (Japan) **0.82 million ton** (in 2012)

0.23 million ton (28%) was recycled by mechanical recycling¹⁾



Pipes



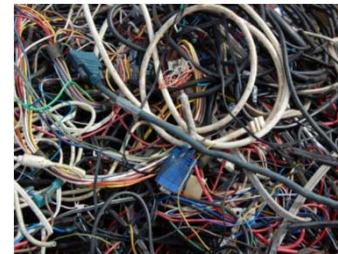
Film

Stable component

Easy to recycle



Floor



Cable covering
material



Medical tube

Complex with other materials

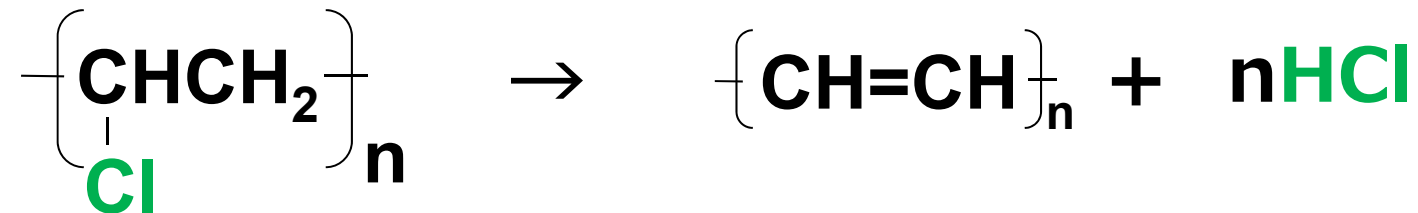
Difficult to recycle

1) Plastic Waste Management Institute, Plastic Products, Plastic Waste and Resource Recovery (2012).

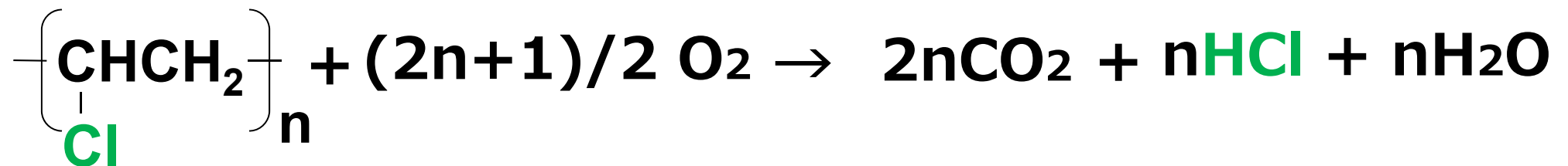
Alkali industry = Chlorine production



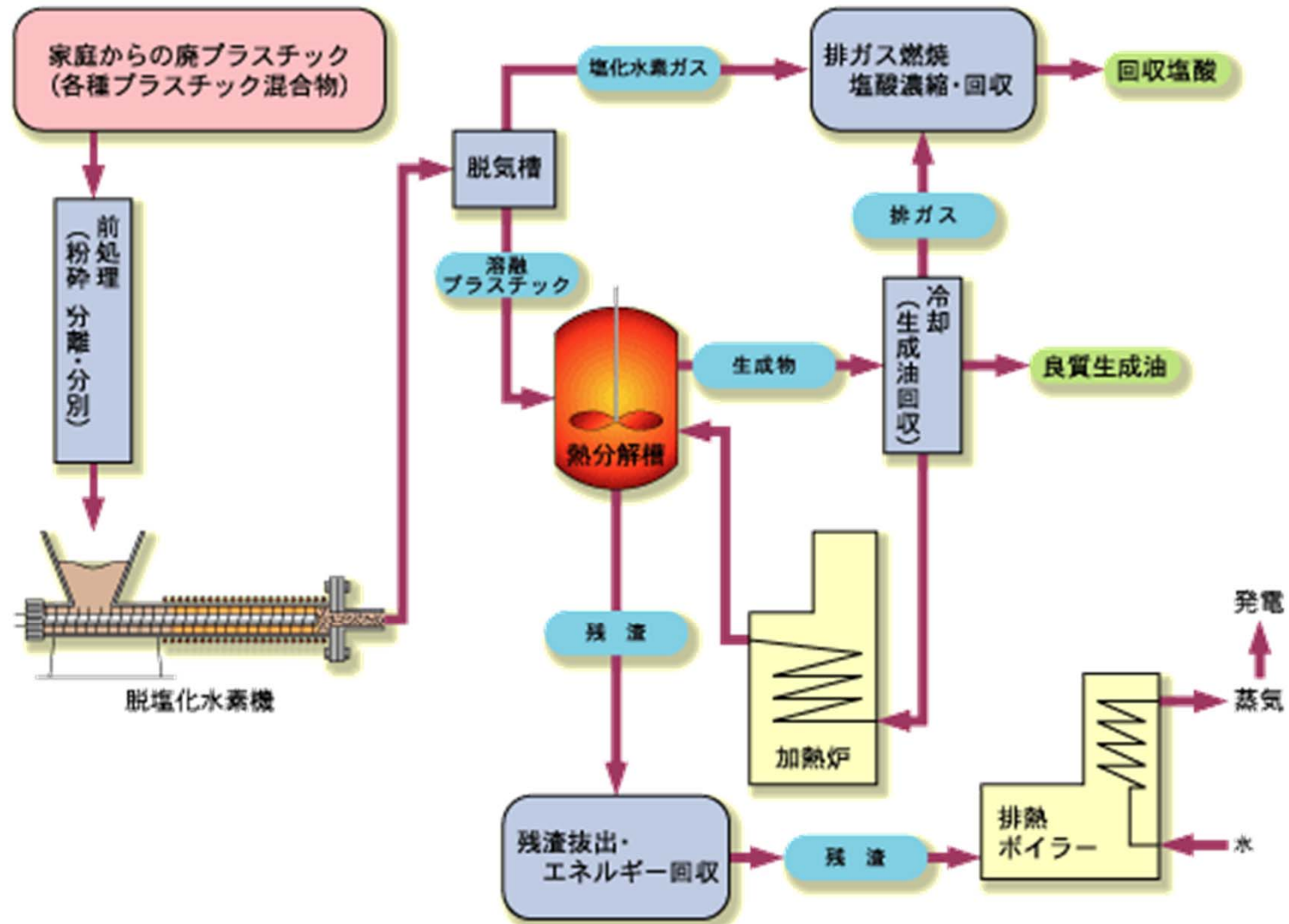
Thermal decomposition



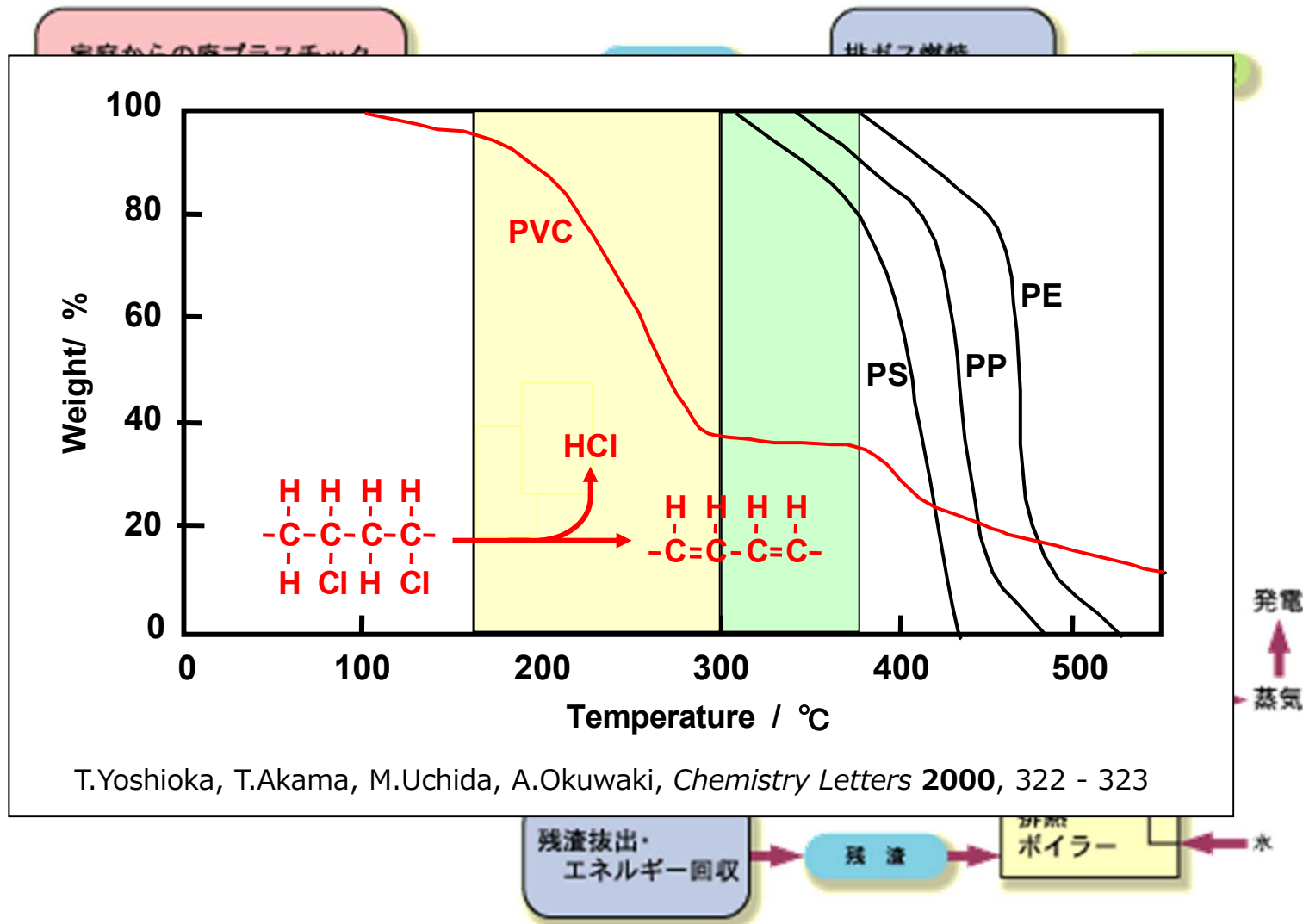
Incineration



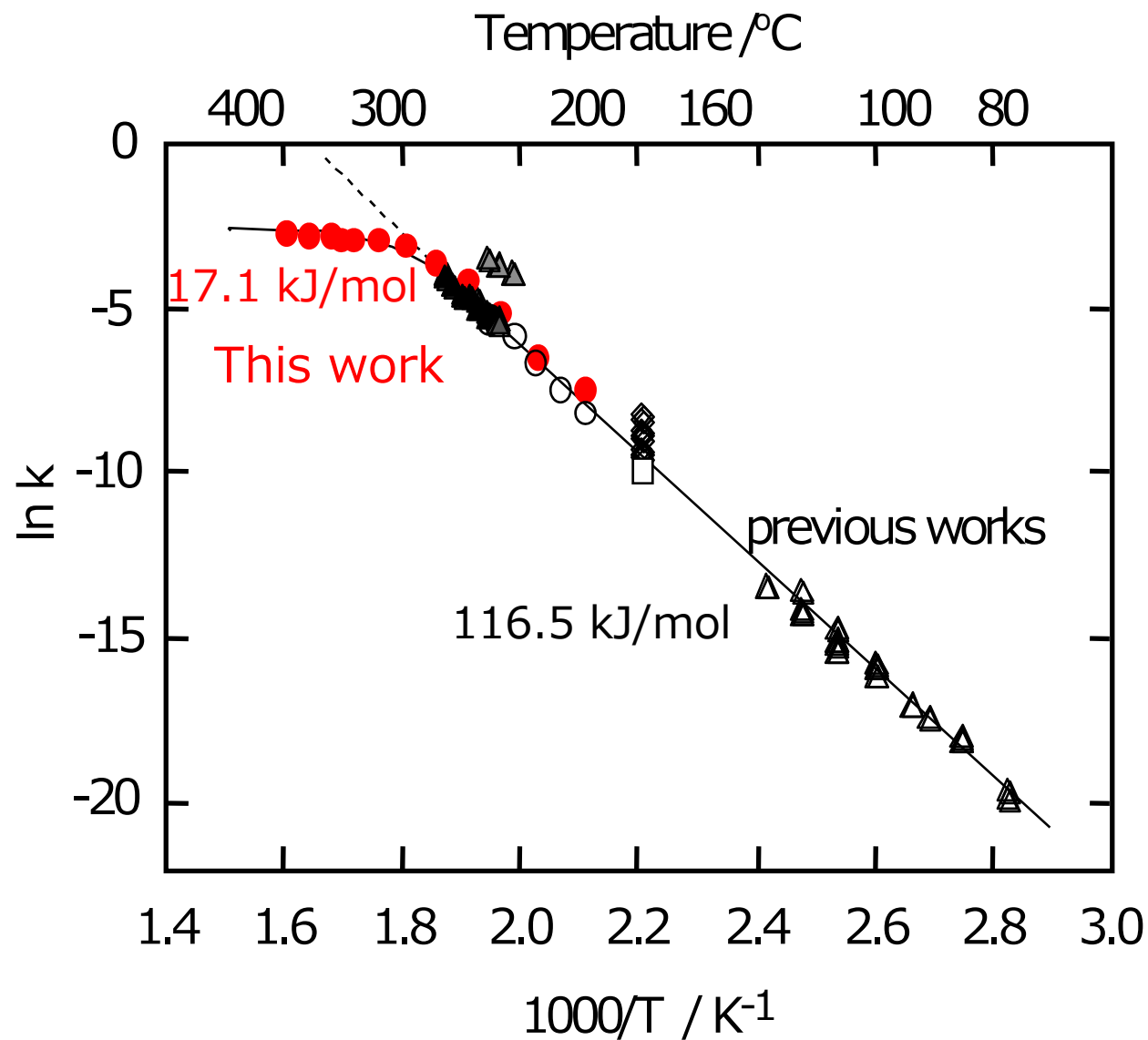
廃プラスチック油化の概略



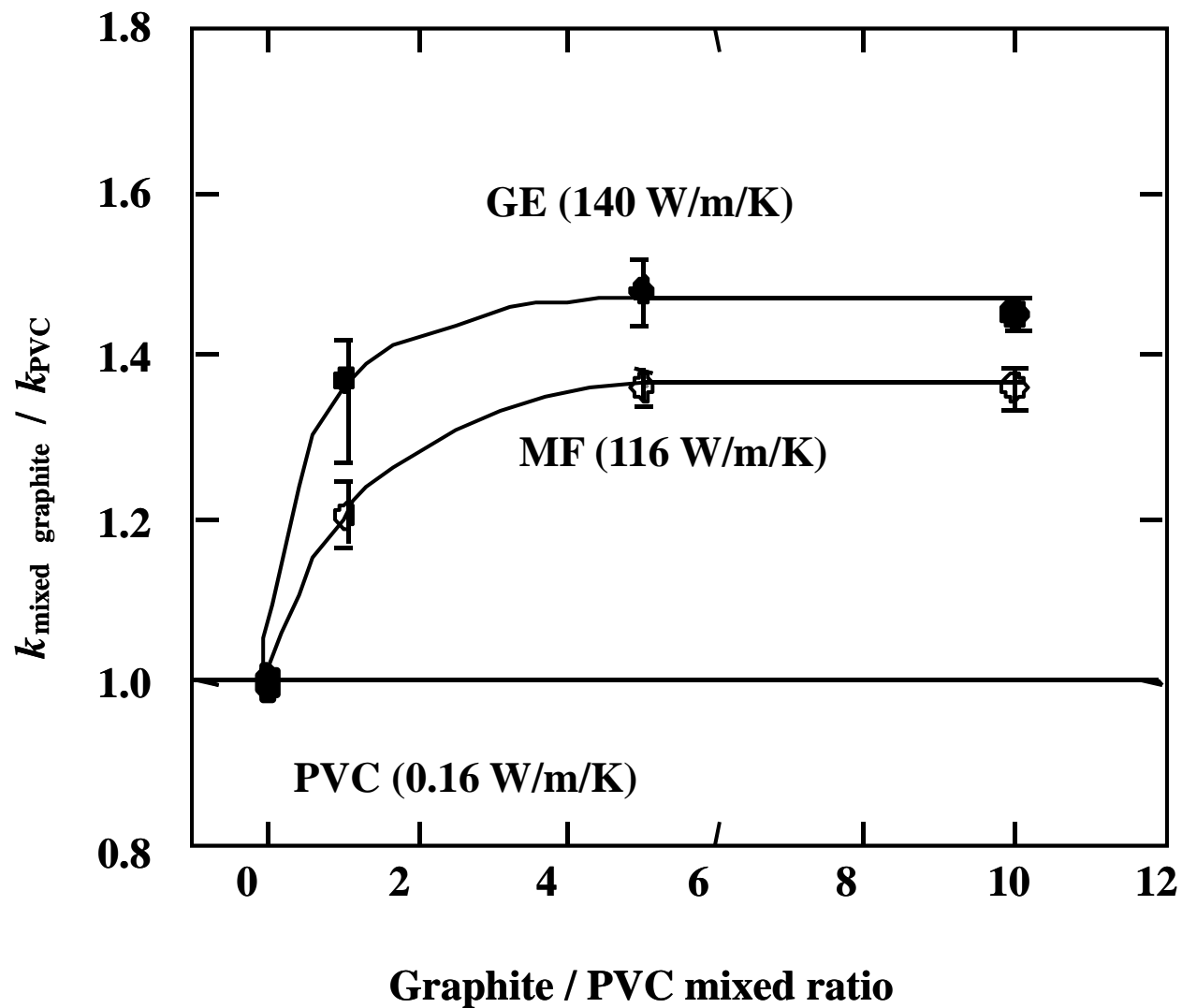
廃プラスチック油化の概略



PVC脱塩化水素の温度依存性



PVCの脱塩化水素に及ぼす黒鉛添加の影響



Gas washing by neutralization

Plastic waste

HCl

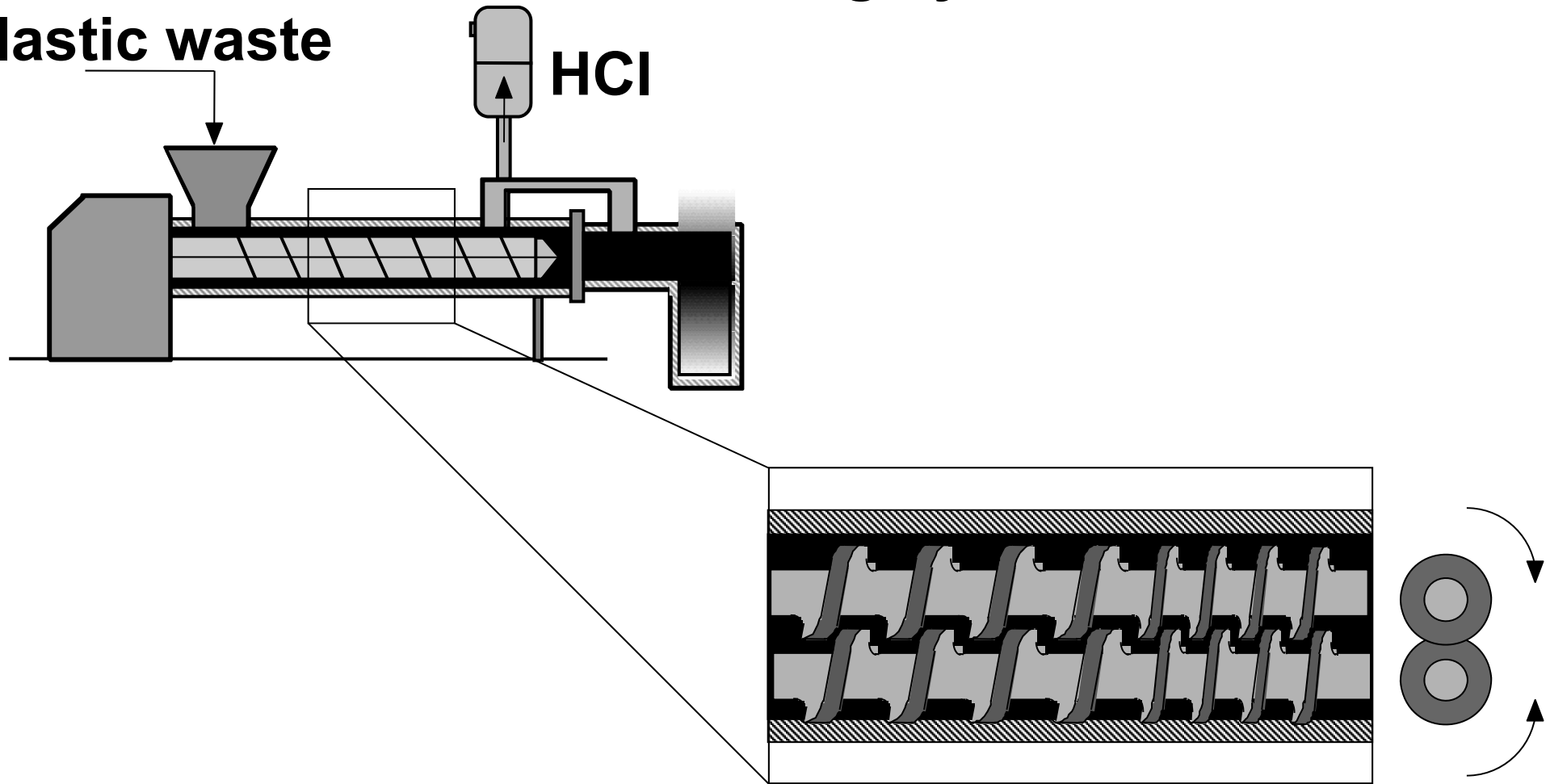
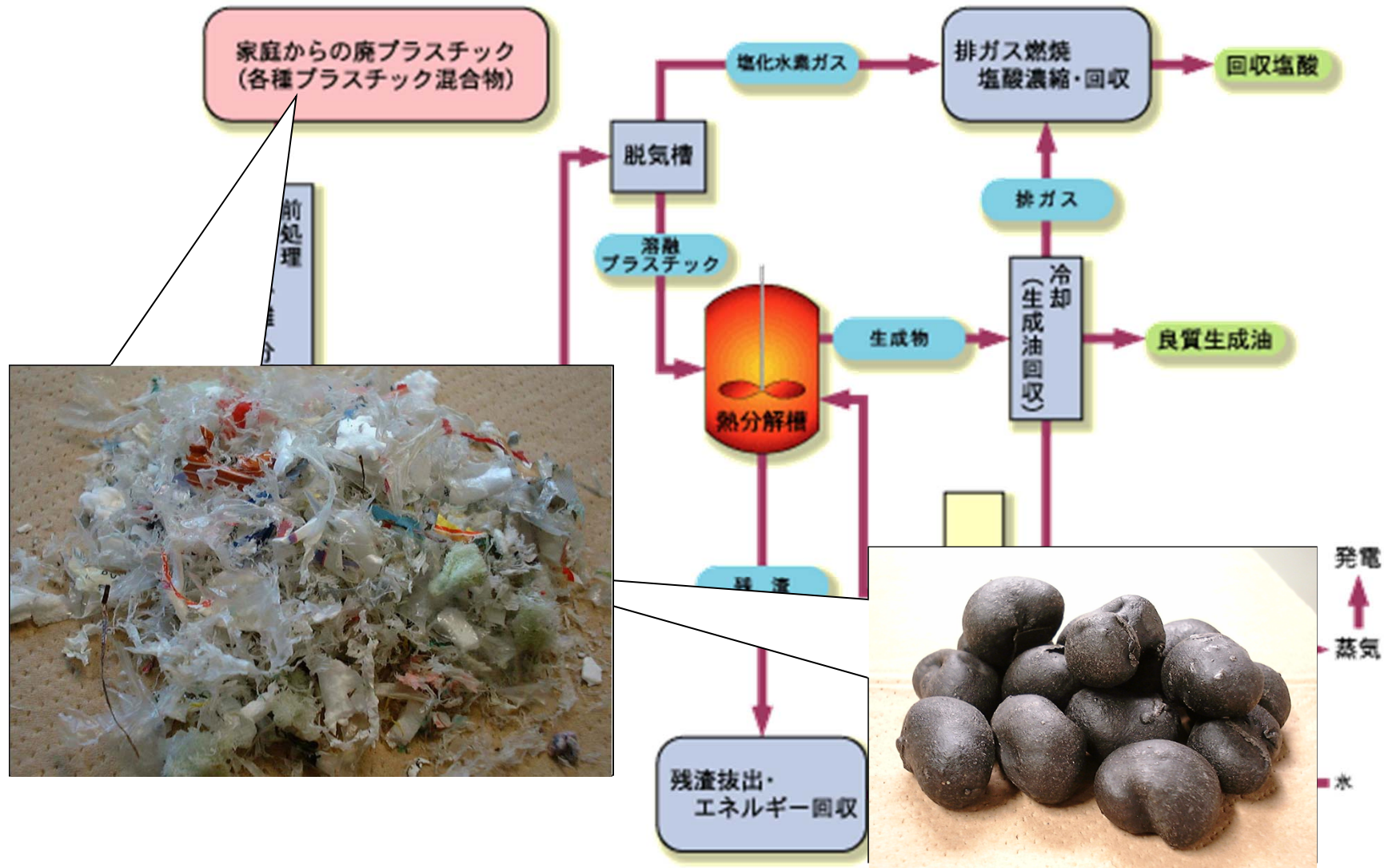


Fig. Counter-rotating twin-screw extruder

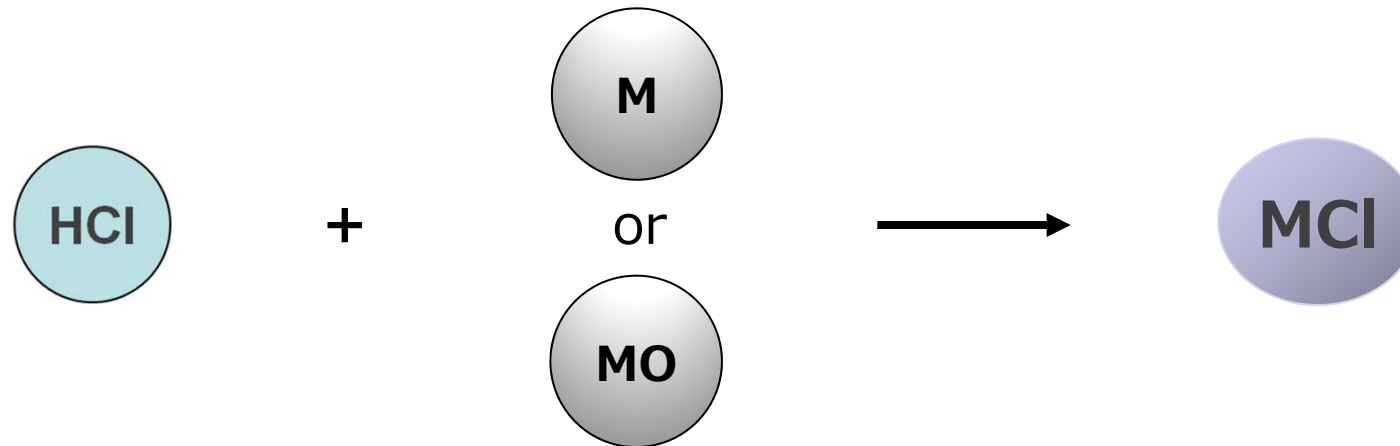
廃プラスチック油化の概略



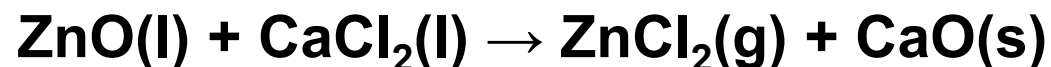
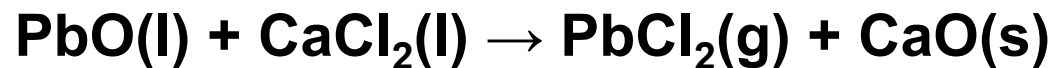
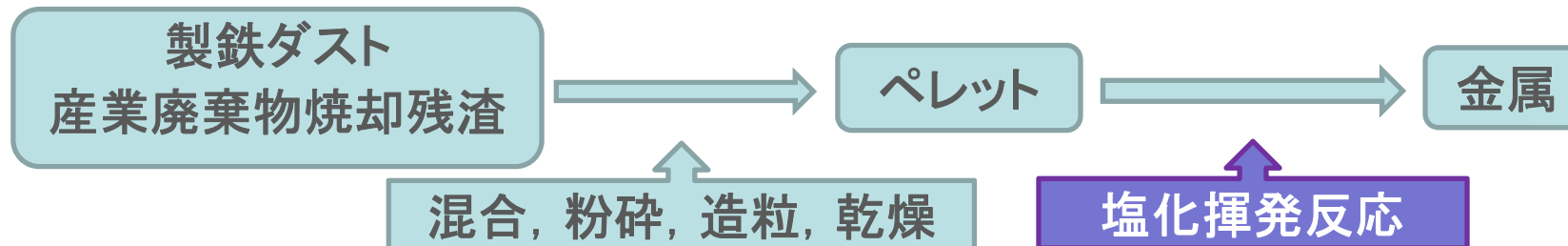
HClを使った金属回収

塩化揮発反応

金属塩化物の沸点 < 金属酸化物の沸点



- 硫酸焼鉱を原料として高炉用ペレットを製造
- 焼鉱中に含まれる有価金属を回収



処理困難物の例

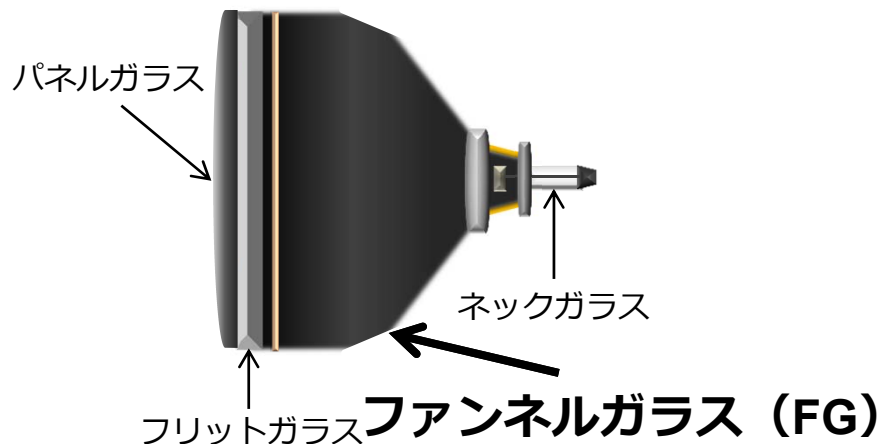
配線スクラップ



配線スクラップ組成

Component	Content[wt%]	Component	Content[wt%]
C	42.92	Cl	14.57
H	5.71	N	0.37
Ca	3.85	Mg	1.31
Cu	1.08	Al	0.58
Pb	0.26	Zn	0.23
Fe	0.13	Sn	0.07
Pb	0.05	Ba	0.02
Others	28.83		

CRTガラス：ブラウン管テレビの50 wt.%以上



FG組成（酸化物換算）

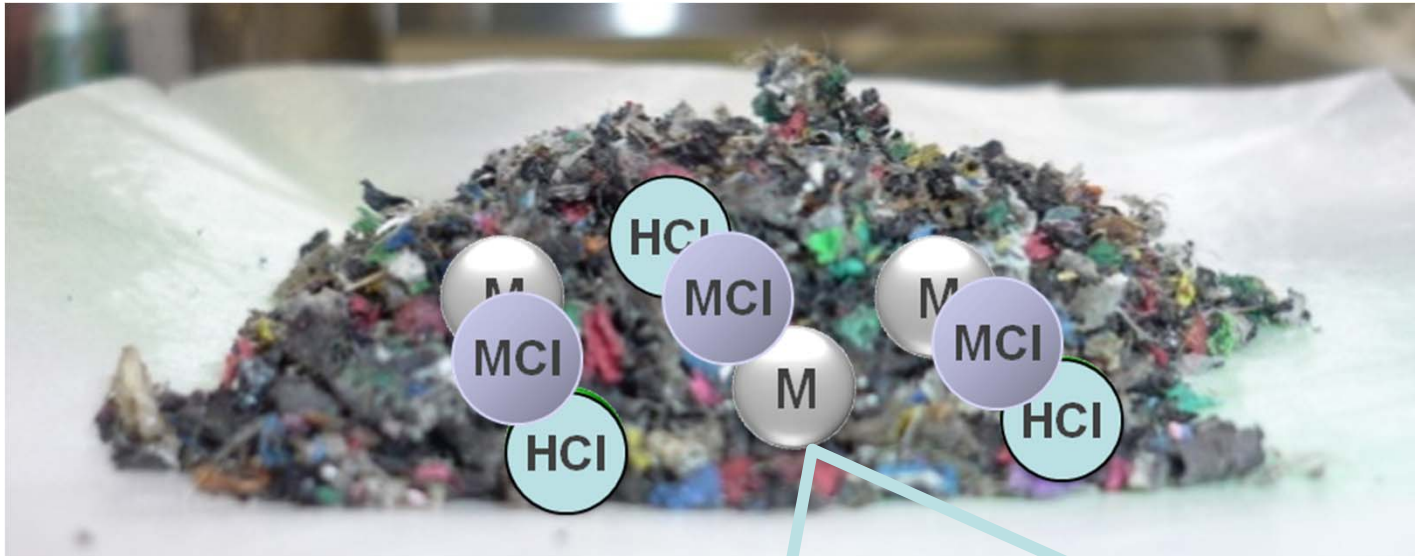
Component	Content [wt. %]
SiO ₂	54.4
PbO	27.9
K ₂ O	6.07
CaO	3.78
MgO	2.89
Al ₂ O ₃	2.38
Na ₂ O	0.350
Others	2.12

埋め立て判定基準 (0.3 mg/L) を上回る鉛溶出量*)

*) 環境省, 「ブラウン管ガラスカレットの溶出試験結果」, (2010).

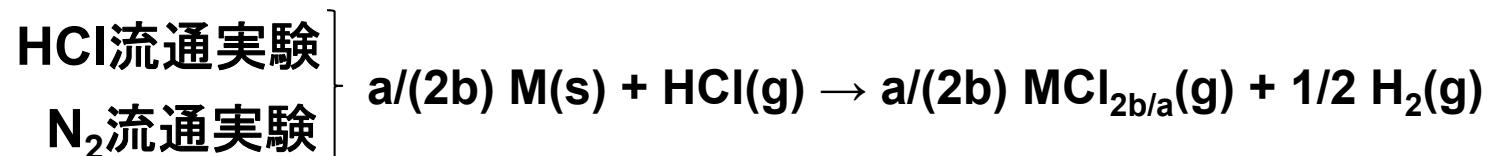
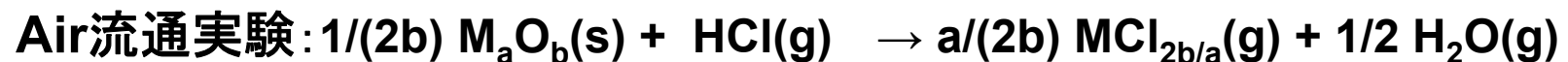
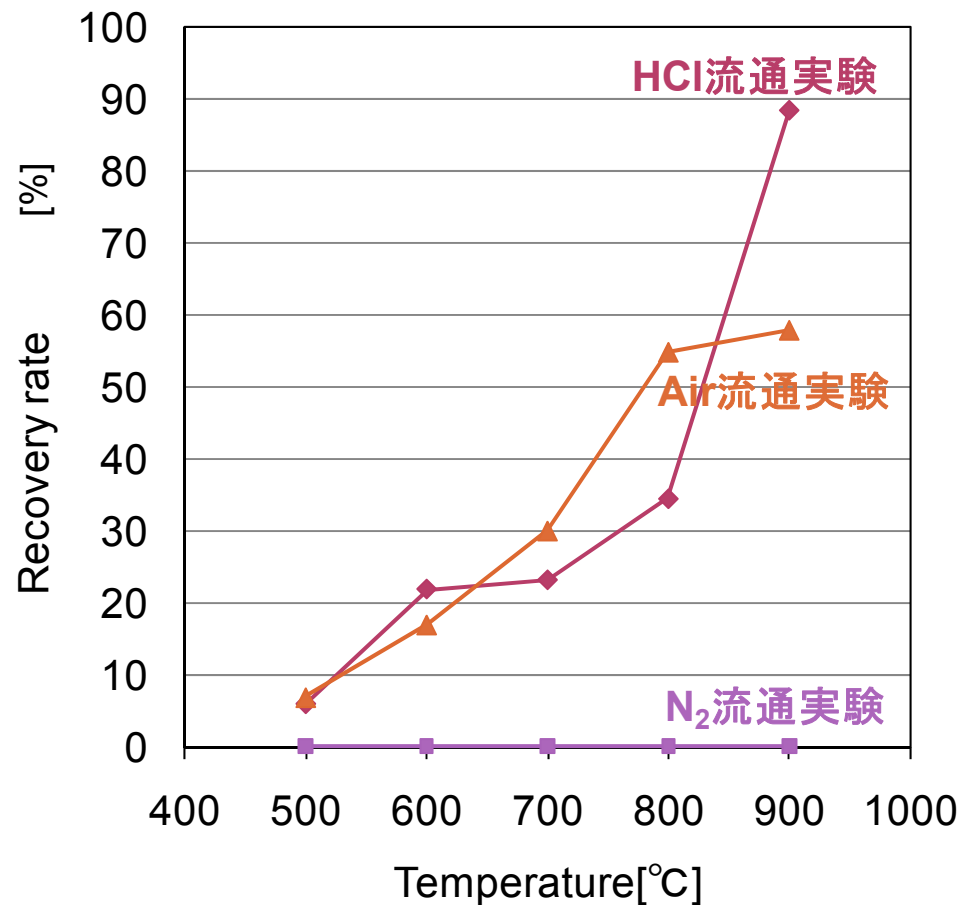
PVCを塩素化剤*)とした配線スクラップからの金属回収

*) K.S.Park, W.Sato, G.Grause, T.Kameda, Toshiaki Yoshioka, *Thermochimica Acta*, (493), 105-108, (2009)

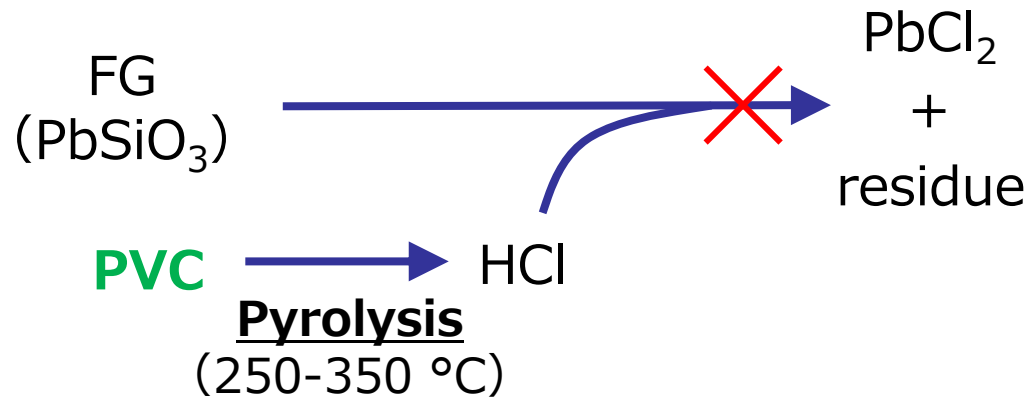


Component	Content[wt%]	Component	Content[wt%]
C	42.92	H	5.71
Cl	14.57	Cu	1.08
N	0.37	Mg	1.31
Ca	3.85	Al	0.58
Pb	0.26	Zn	0.23
Fe	0.13	Sn	0.07
P	0.05	Ba	0.02
Others	28.83		

配線スクラップからの塩化揮発法による銅の回収

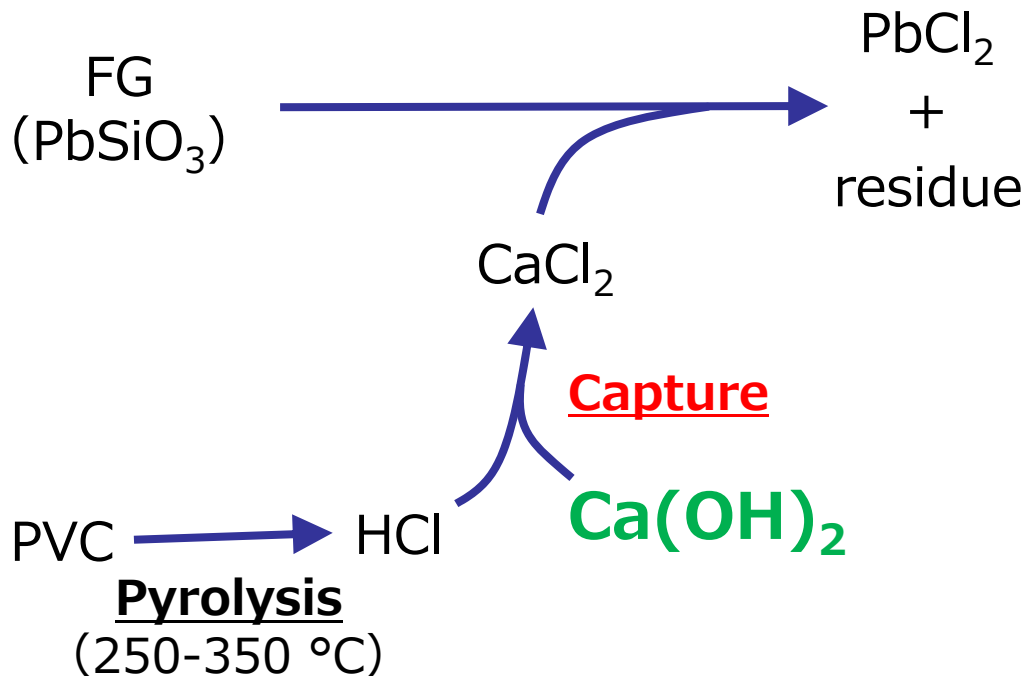


Pb removal from Funnel Glass using Pyrolysis of PVC

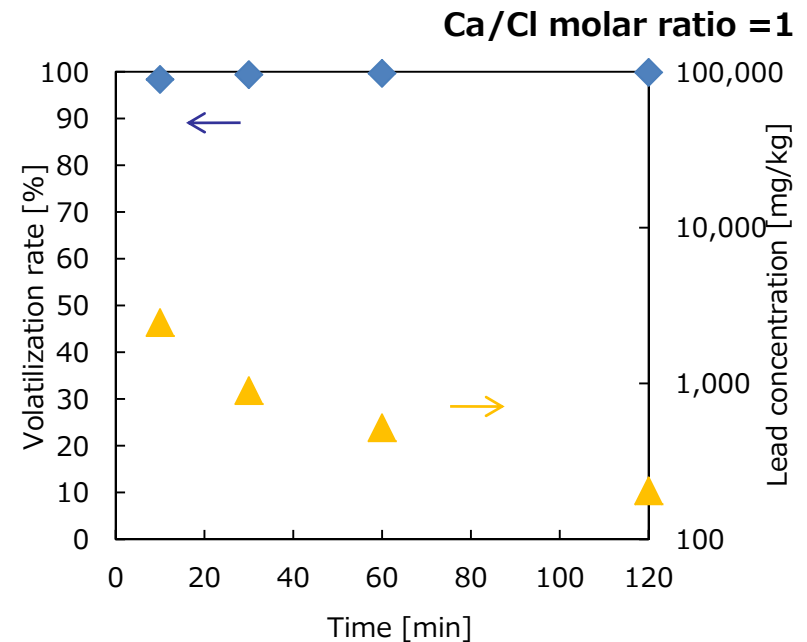


Pb removal : 1.47 %

Int. J. Environ. Sci. Tec., 11, 959-966, (2014).



Pb removal : 99.9 %



Thermochimica Acta, 596, 49-55 (2014).

ファンネルガラスからの鉛除去技術の比較

FGからの鉛除去技術	装置コスト	消費電力 [W]	添加剤	処理時間 [h]	反応温度	鉛除去率 [%]
水熱処理後に抽出 ¹⁾	5400 USD	2200	HNO ₃	18-22	355 °C (3-7 h) 100 °C (15 h)	93.0
ボールミル処理後に抽出 ²⁾	2700 USD	750	HNO ₃	3	95 °C (1 h)	92.5
超音波抽出 ³⁾	1000 USD	800	HNO ₃	1	室温	91.0
SiCを用いた還元溶融 ⁴⁾	900 USD	4000	SiC	1	950 °C	40.0
減圧条件下での還元揮発 ⁵⁾	1200 USD	4200	C	4	1000 °C	98.6
減圧条件下での塩化揮発 ⁶⁾	1200 USD	4200	CaCl ₂	2	1000 °C	99.1

1) H. Miyoshi, D. P. Chen, T. Akai, *Chem. Lett.*, **33**, 956–957 (2004).

2) P. G. Yot, F. O. Mear, *J. Hazard. Mater.*, **172**, 117–123 (2009).

3) A. J. Saterlay, S. J. Wilkins, R. G. Compton, *Green Chemistry*, **3**, 149–155 (2001).

4) W. Yuan, J. Li, Q. Zhang, F. Saito, B. Yang, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **632**, 2–10 (2013).

5) M. Chen, F.-S. Zhang, J. Zhu, *J. Hazard. Mater.*, **161**, 1109–1113 (2009).

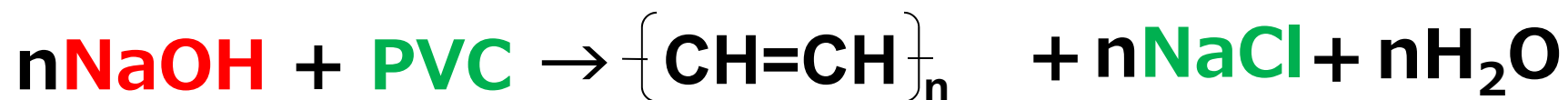
6) A. Erzat, F.-S. Zhang, *Environ. Technol.*, **35**, 2774–2780 (2014).

■ 塩化揮発法 :

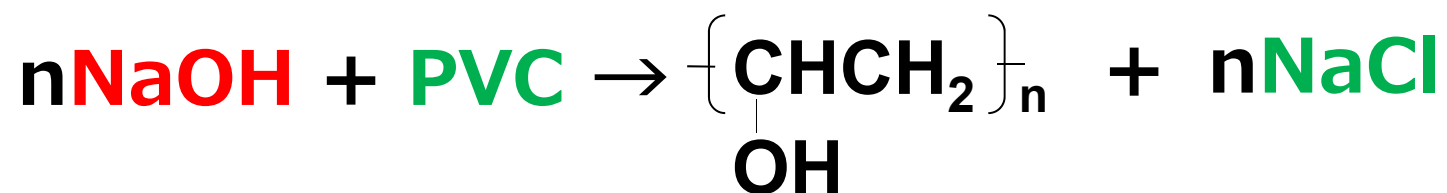
メリット : 鉛除去率が高い、生産性が高い、装置コストが低い、添加剤が安価

デメリット : 消費電力が大きい

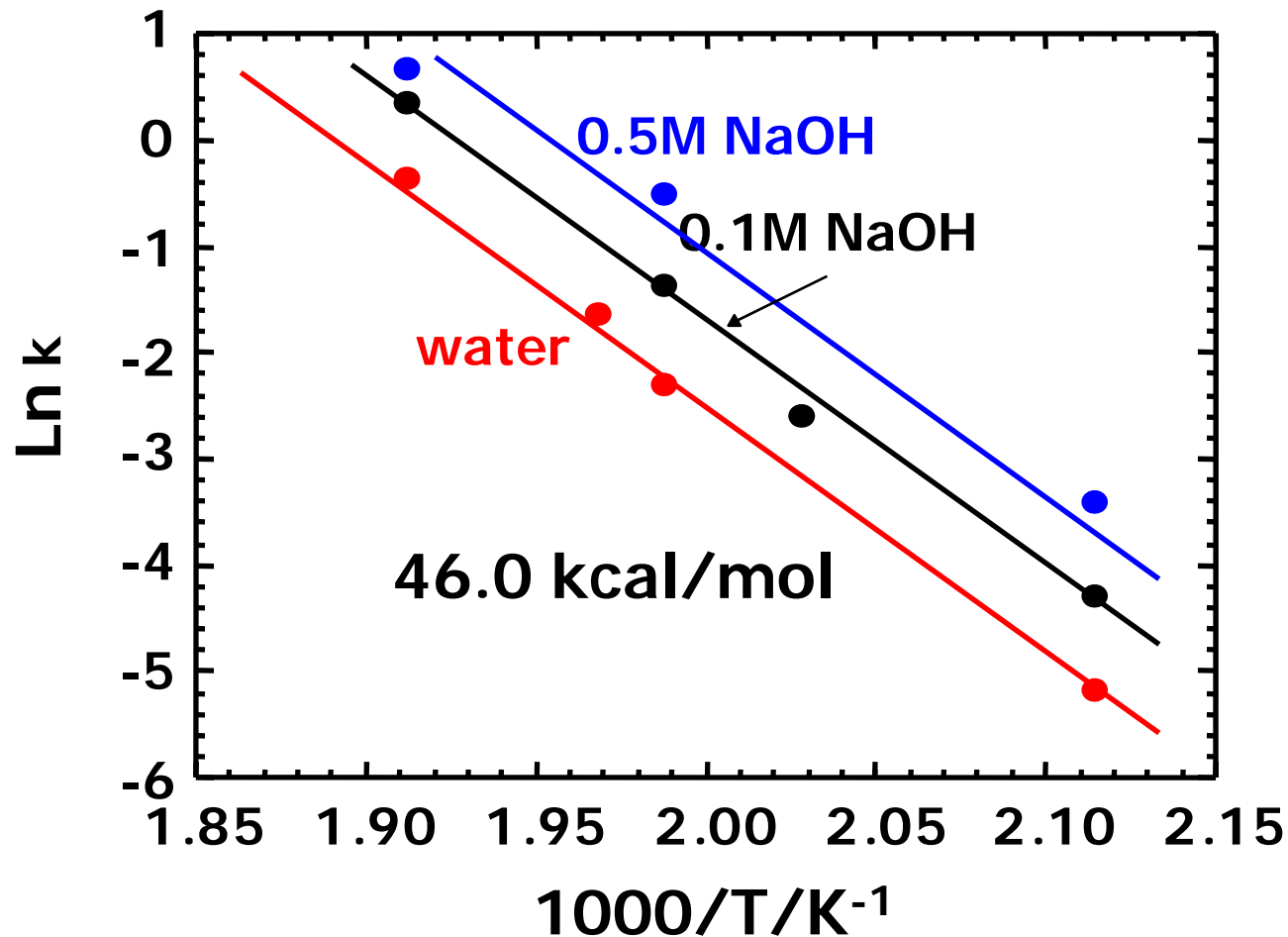
E2 elimination



S_n2 substitution



NaOH水溶液中における脱塩素の活性化エネルギー



吉岡敏明、安田真也、川村邦男、佐藤次雄、奥脇昭嗣、日本化学会誌、**1992**,534-541

申宣明、渡辺修一、吉岡敏明、奥脇昭嗣、日本化学会誌、**1997**、64-68

申宣明、吉岡敏明、奥脇昭嗣、廃棄物学会論文誌、**1998**、vol. 9, 141-148

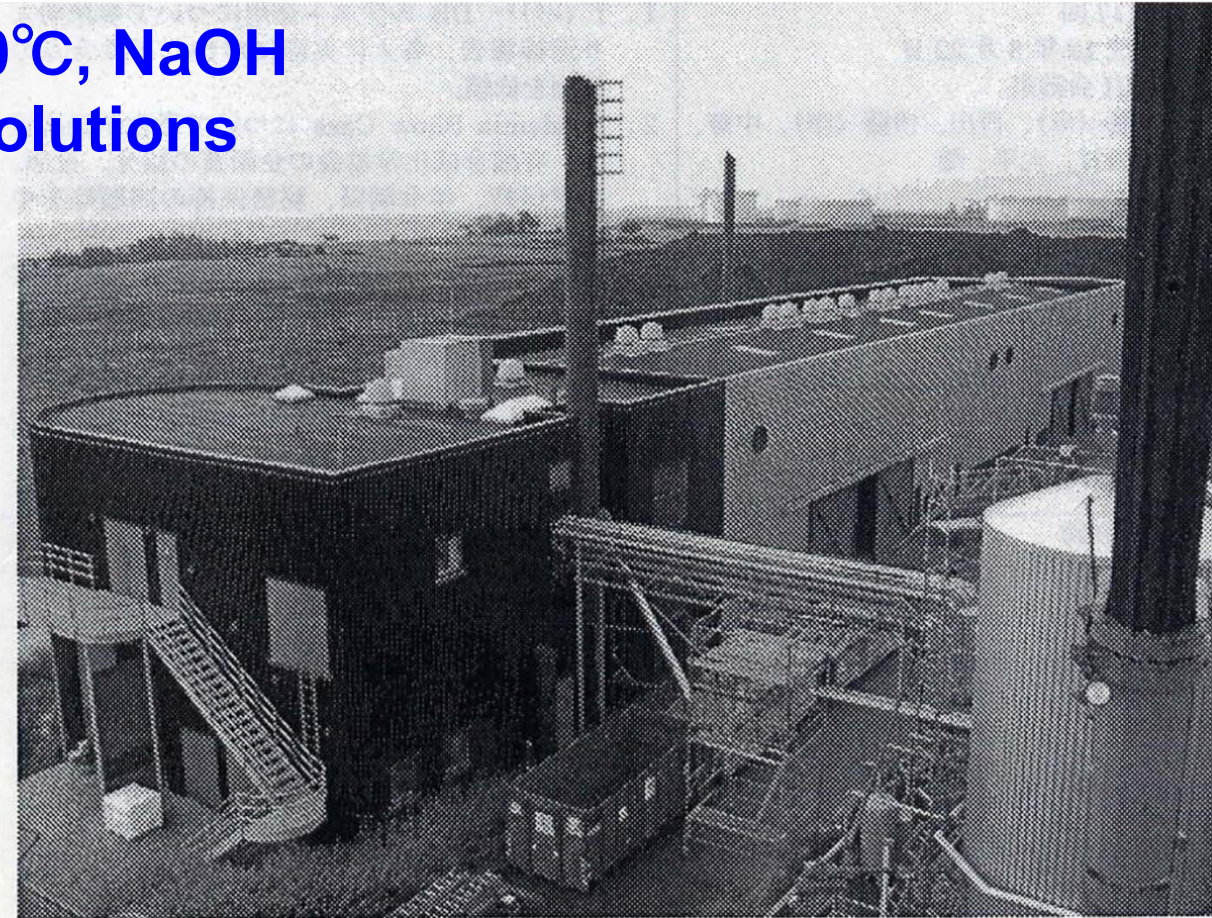
S.M.Shin, T. Yoshioka, A. Okuwaki, *Polymer Degradation and Stability*, **1998**, vol. **61**, p349 – 353

Shun-Myung Shin, T. Yoshioka, A. Okuwaki, *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, vol.**67**, p2171 – 2177

T. YOSHIOKA, K. FURUKAWA, T. SATO, A. OKUWAKI, *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, vol. **70**, p129 – 135

Dechlorination plant by wet processing Stigsæs Industrimiljø A/S Full-scale Test

250°C, NaOH
solutions



Capacity: 20,000 t/y

Dechlorination in NaOH/diols

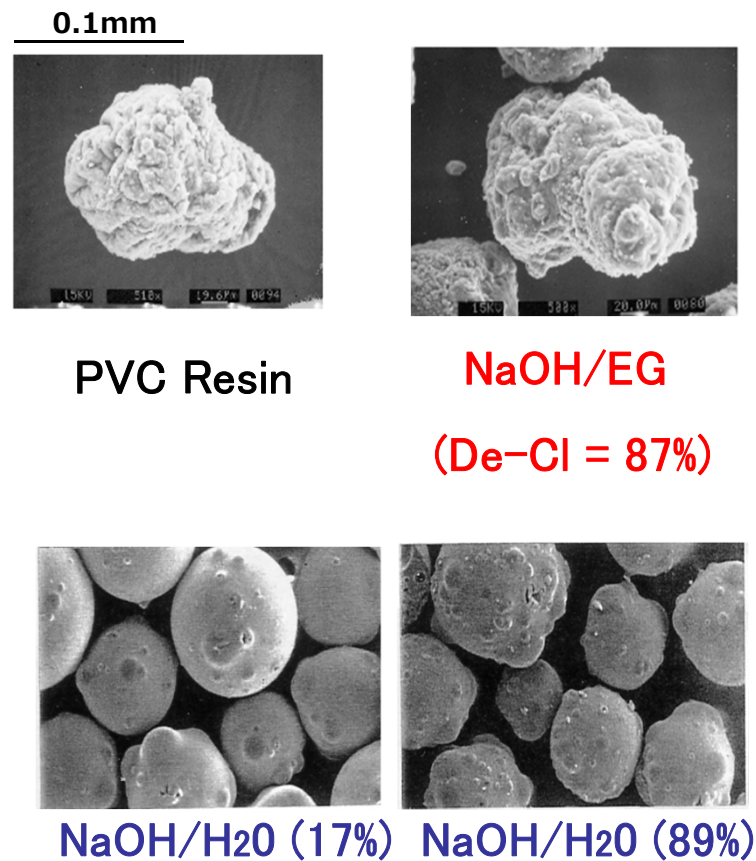
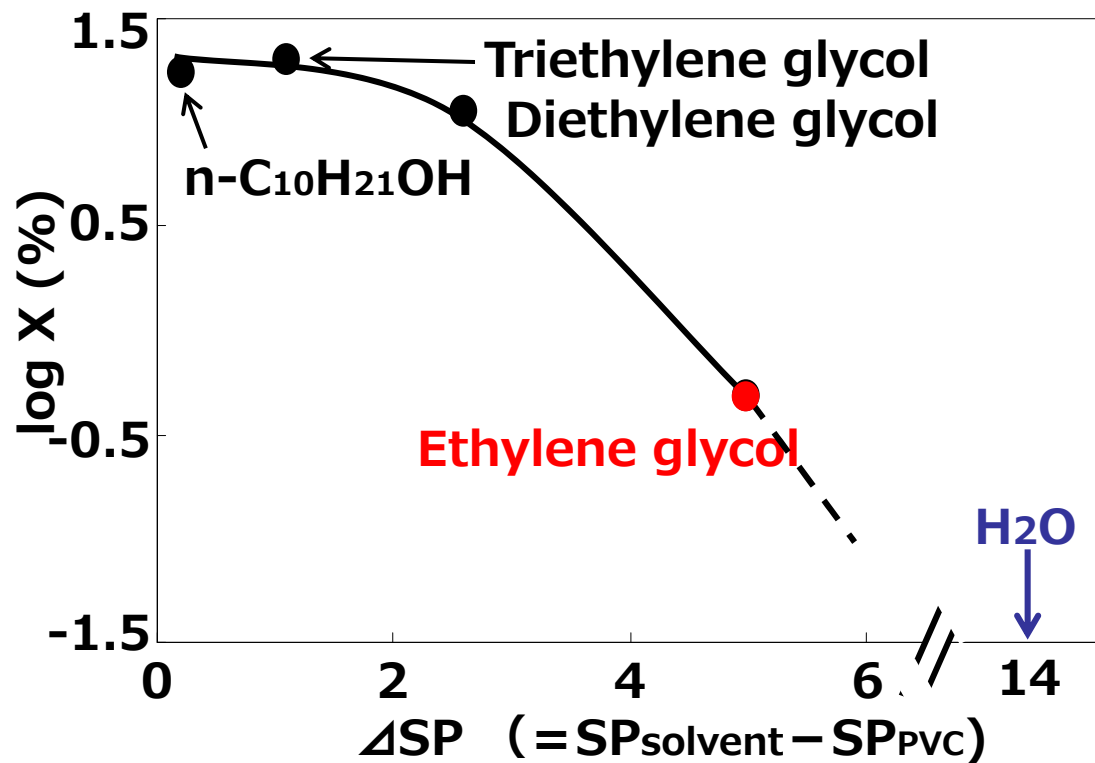
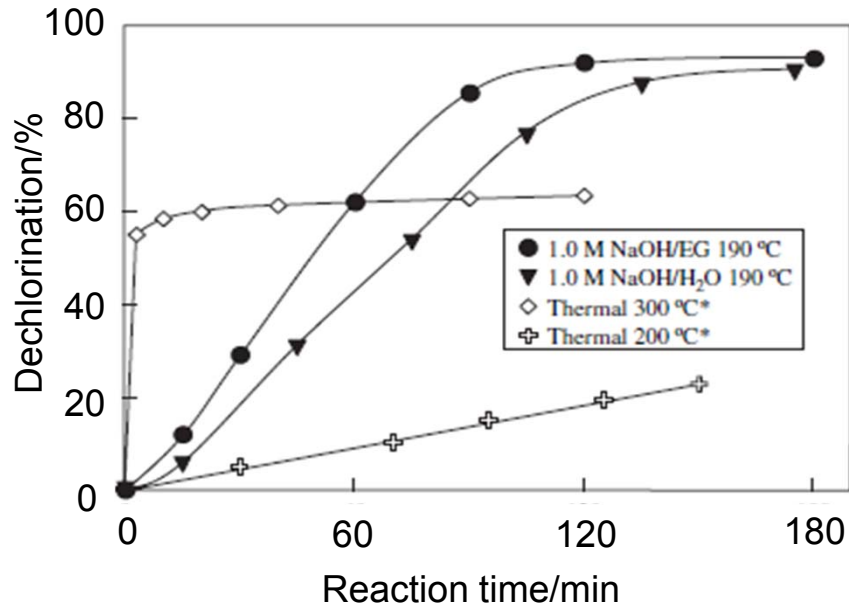


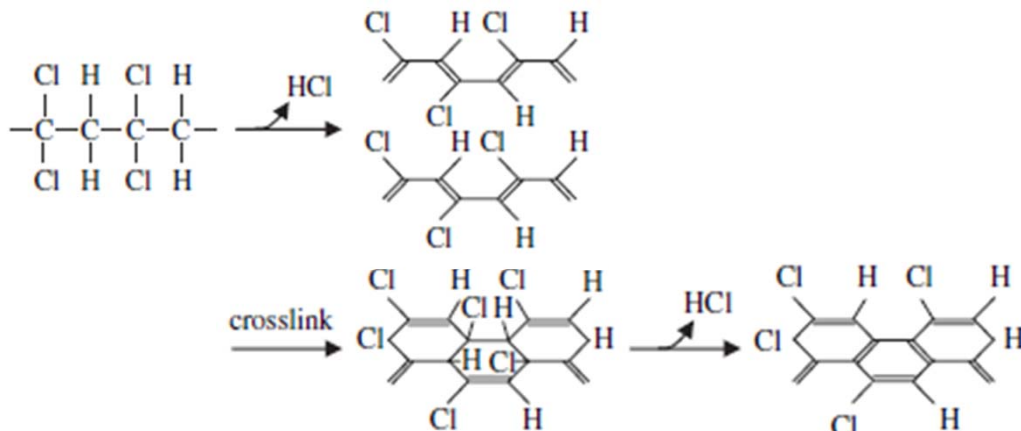
Fig. Effect of solvent SP on dechlorination of PVC
in 0.05M NaOH solution at 170°C

Dechlorination of other chlorine containing materials

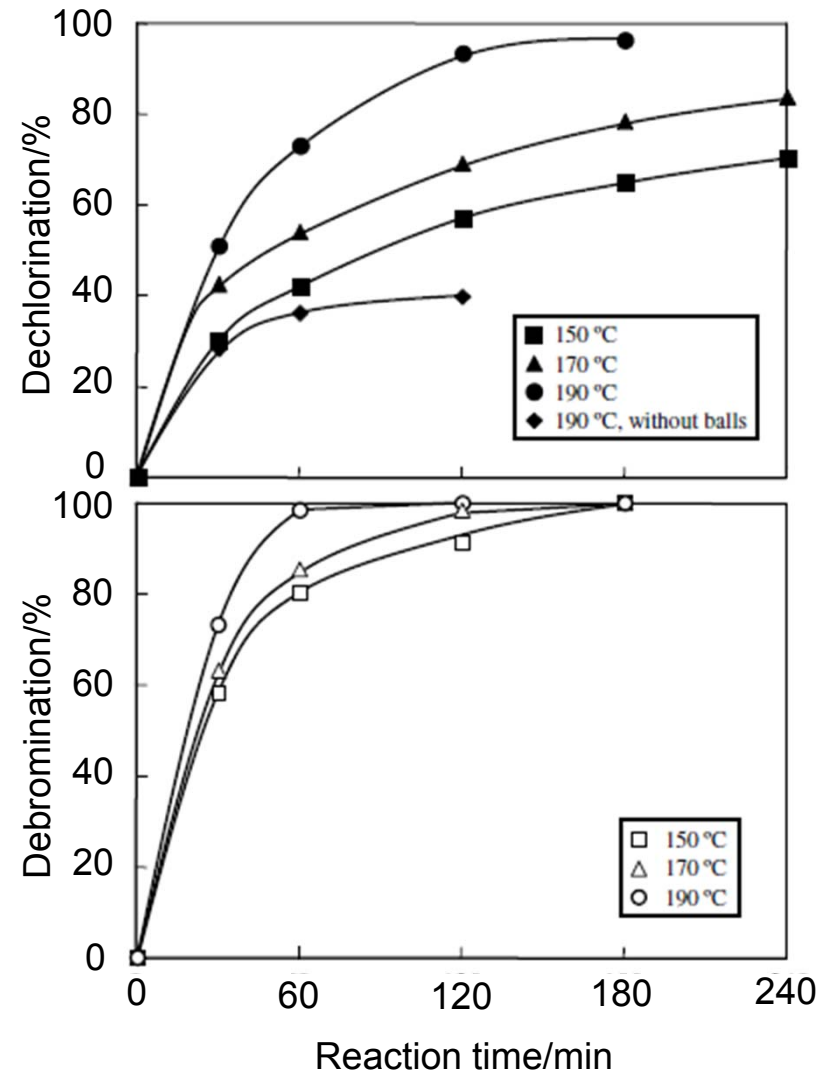
Poly(vinylidene chloride)⁹⁾



Dehydrochlorination of PVDC (thermal)¹⁰⁾



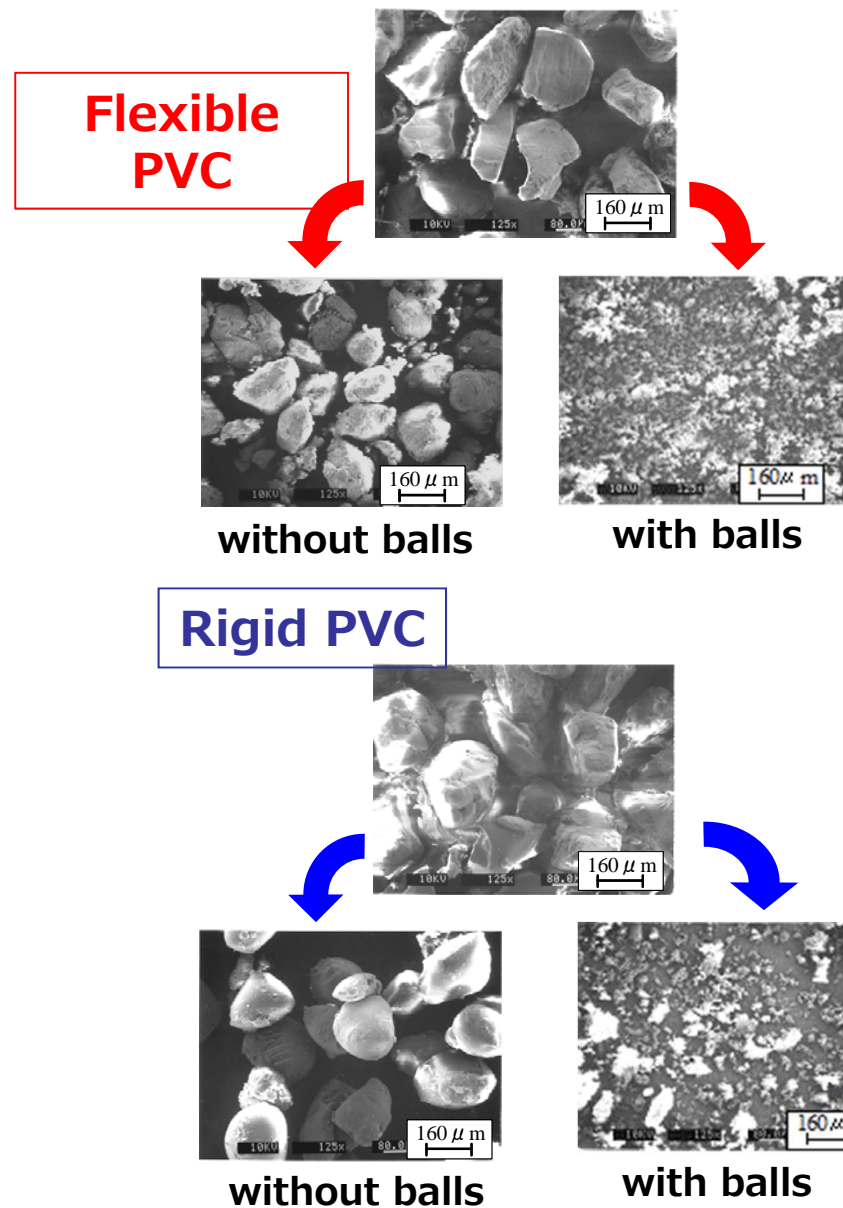
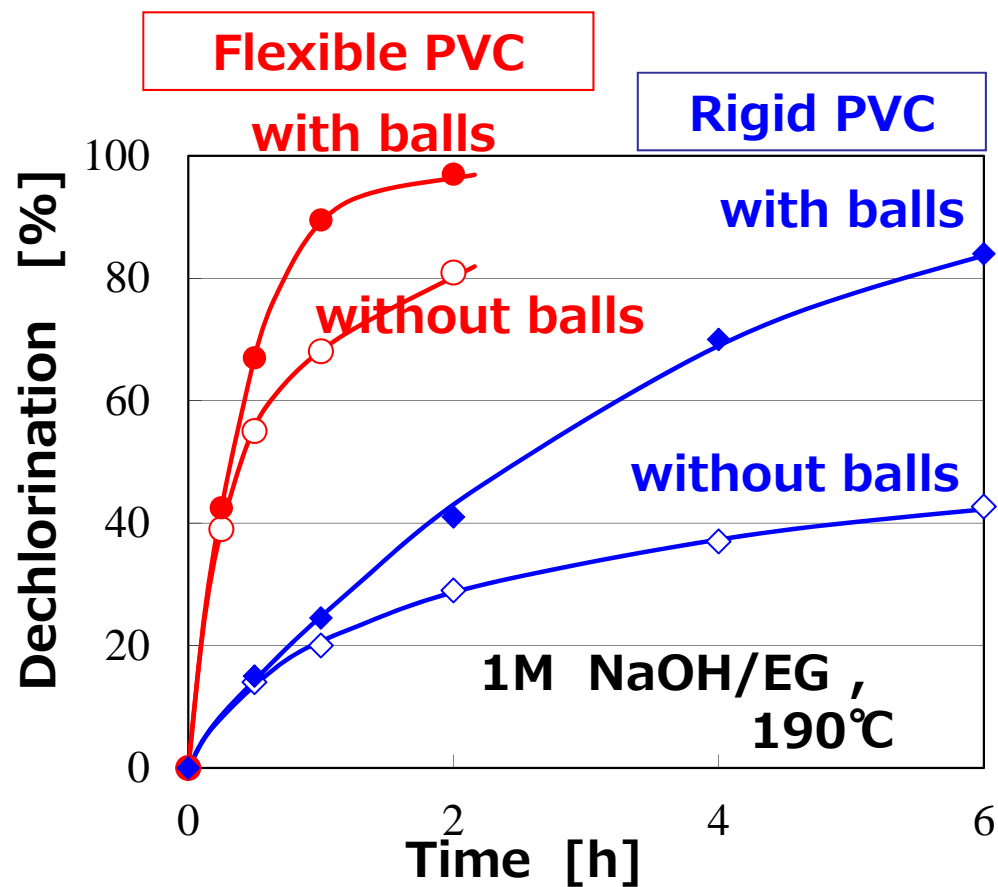
Automobile Shredder Dust¹¹⁾



9) Kameda, Yoshioka et al., *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 1979 (2008).

10) Shun et al., *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1193 (1985). 11) Kameda, Yoshioka et al., *Chemosphere*, **74**, 287 (2009).

脱塩素に及ぼすボールミル処理の効果



T.Kameda, M.Ono, G.Grause, T.Mizoguchi, T. Yoshioka,
Industrial & Engineering Chemistry Research, vol.47, p8619-8624, 2008

ASRの化学組成

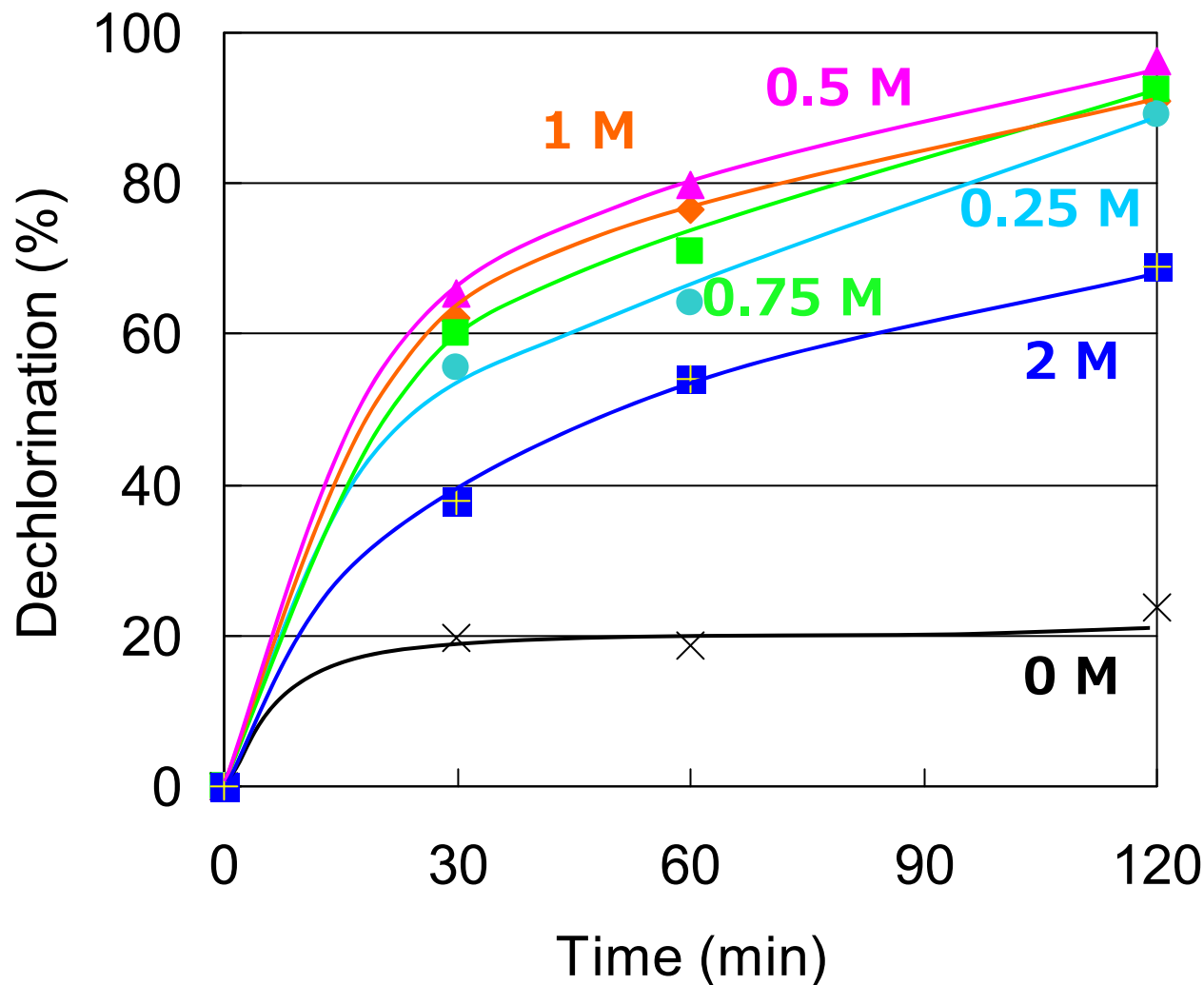


Particle size	wt. %
>2.80mm	8.4
1.00 ~ 2.80 mm	39.9
500 ~ 1000 μ m	22.6
250 ~ 500 μ m	18.8
150 ~ 250 μ m	5.9
<150 μ m	4.4

Organic	wt. %	Inorganic	wt. %
C	45.62	Fe	4.67
H	5.42	Ca	1.49
N	1.45	Cu	0.82
S	0.19	Al	1.15
Cl	2.49	Pb	0.14
Br	0.87		

ASR脱塩素に対するNaOH濃度の影響

190°C, NaOH/EG

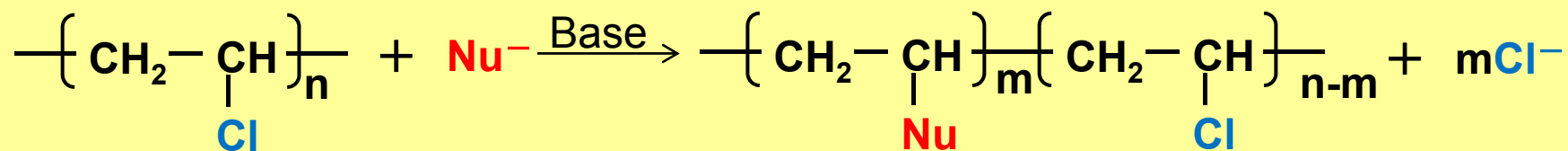


反応残渣のハロゲン含有率

	Cl (wt.%)	Br (wt.%)
0 M	1.65	0.30
0.25 M	0.22	0.01
0.5 M	0.06	<0.01
0.75 M	0.08	<0.01
1 M	0.18	<0.01

化学的手法によりPVCに新たな機能を付与し、高付加価値をもつ材料として再利用

置換反応によるPVCの化学修飾



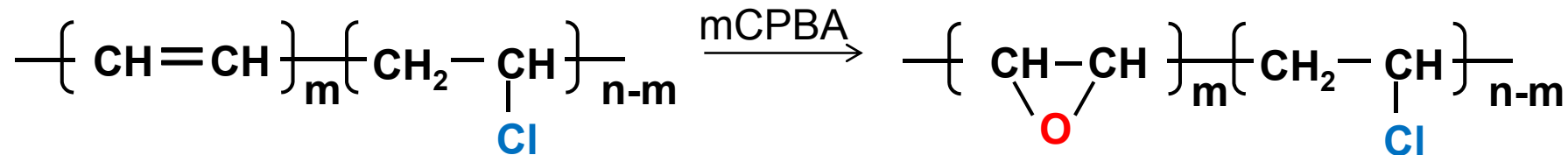
ex)

T.Kameda, K.Imai, G.Grause, T.Mizoguchi, T.Yoshioka, *Polym. Degrad. Stab.*, vol.94, p1595-1597, **2009**.

Y.Fukuda, G.Grause, T.Yoshioka, *Polym. Eng. Sci.*, 51, 1108 (**2011**).

G. Grause, T. Hosoya, K. Hashimoto, T. Kameda, T. Yoshioka, *J. Mater. Cycles. Waste. Manag.*, 16, 519, (**2014**).

付加反応によるPVCの化学修飾³⁾



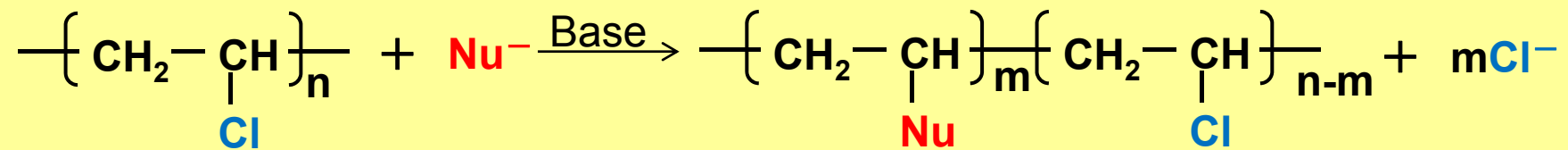
ex)

T. Szakács, B. Iván, *Polym. Degrad. Stab.*, 85, 1035, (**2004**).

化学修飾により期待される効果

修飾基により様々な機能を付与可能  添加剤不要のPVC

修飾基	長炭素鎖	親水基	エポキシ基	架橋 ¹⁾	SCN基 ²⁾
機能	可塑性	親水性	高反応性	耐熱性 機械的特性	抗菌性



1) M. Hidalgo, H. Reinecke, C. Mijangos, *Polymer*, **40**, 3535, (1999).

2) T. Kameda, M. Ono, G. Grause, T. Mizoguchi, T. Yoshioka, *J Polym Res.*, **18**, 945, (2011).

Upgrading Recycling of PVC

Introduction of function group by S_N2 reaction

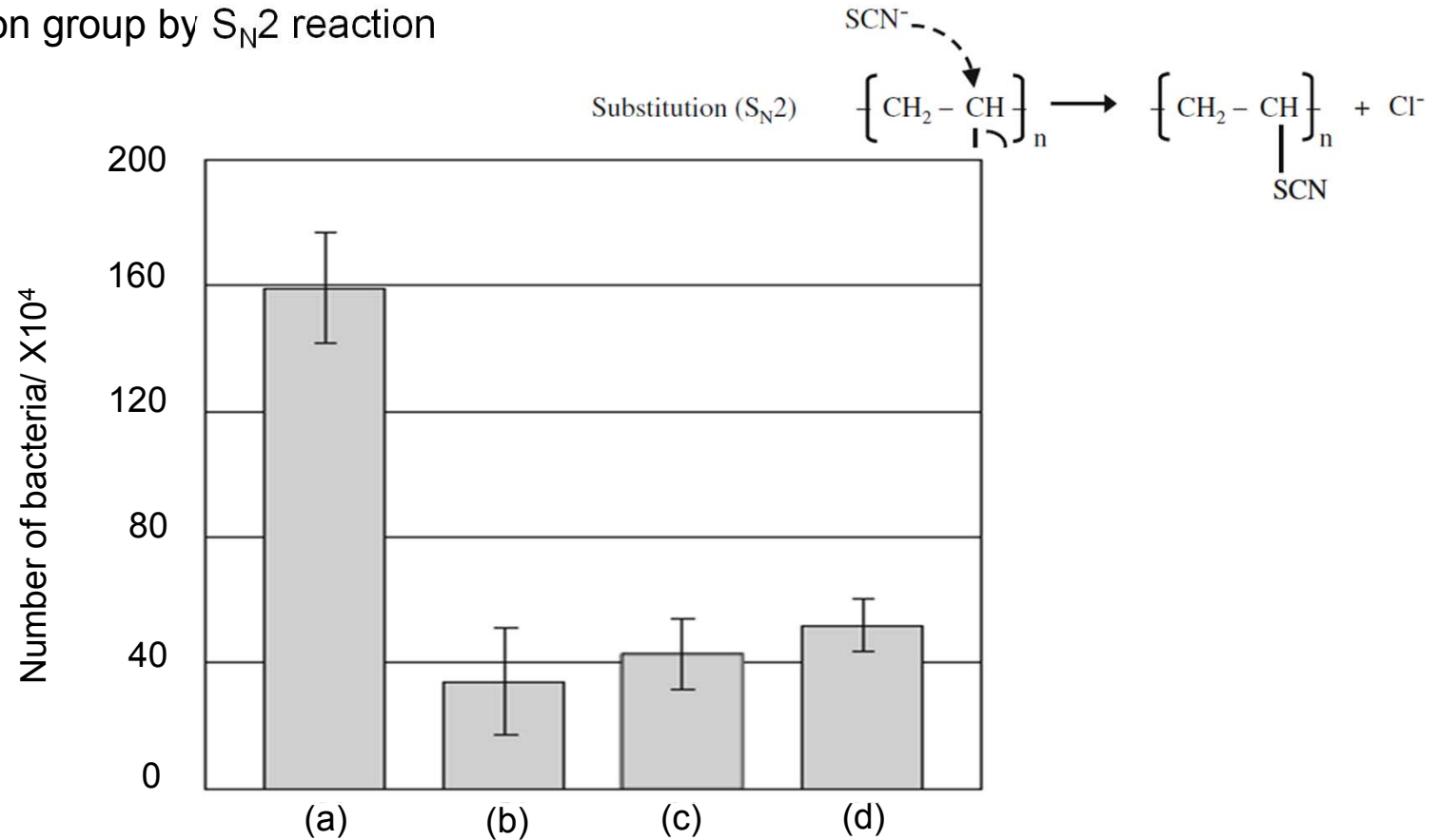
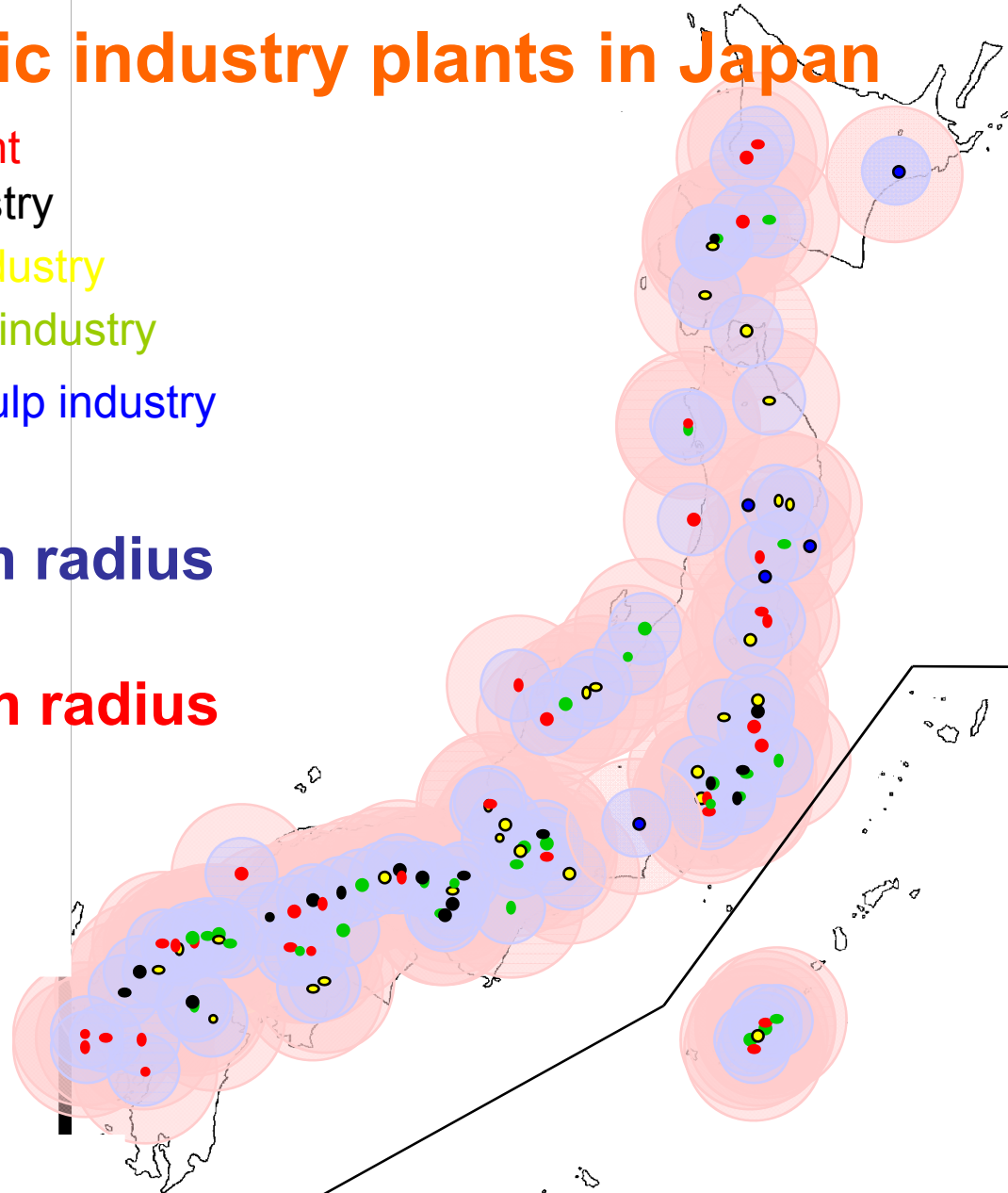


Table Samples used for bacterial adhesion study

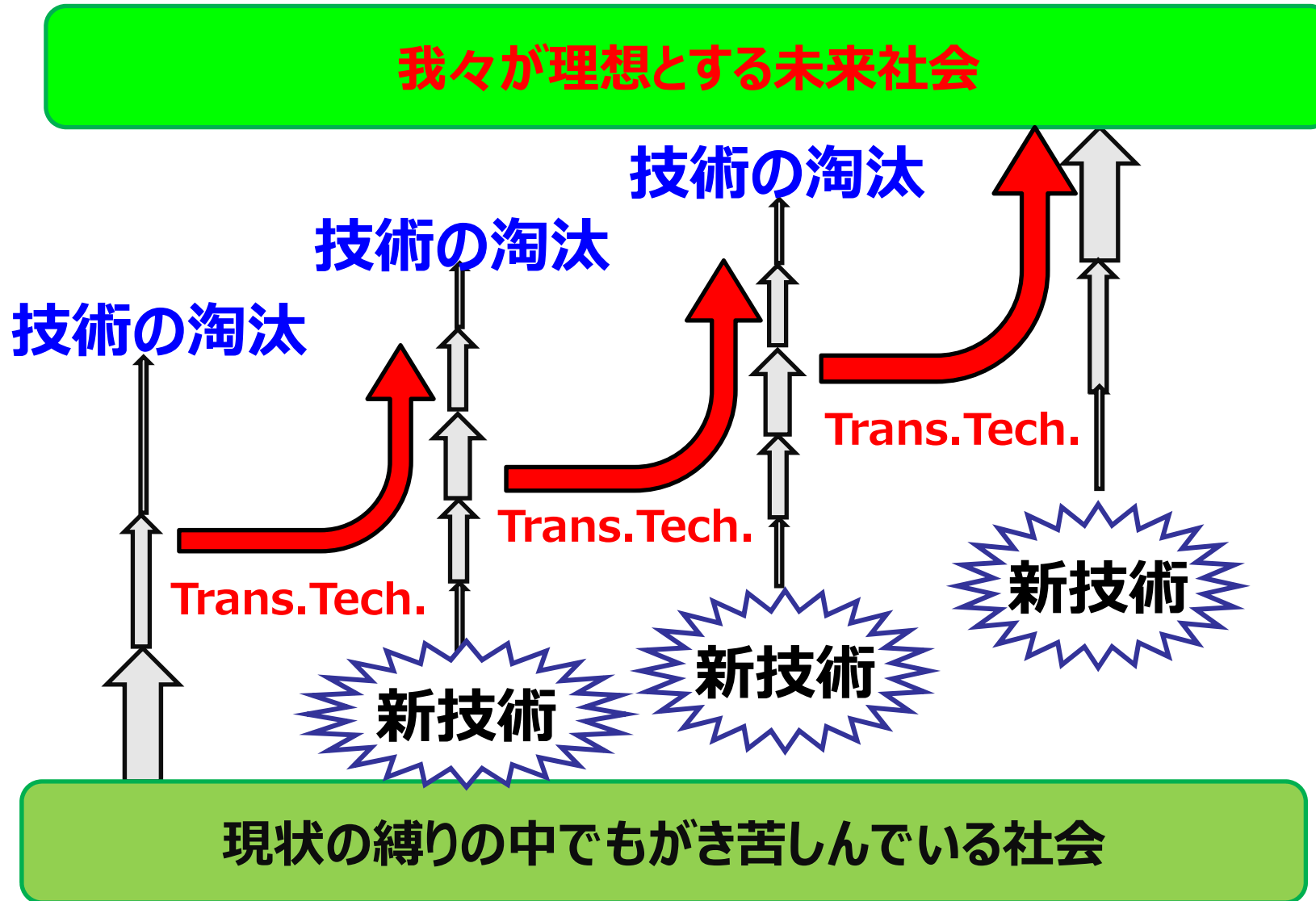
sample	substitution[%]	elimination[%]	FT-IR spectra		reaction condition
			thiocyanate	isothiocyanate	
(a) PVC	—	—	×	×	—
(b) SCN-PVC	3.8	0.4	×	○	KSCN/THF-DMSO
(c) SCN-PVC	18.7	10.2	○	○	KSCN/DMF
(d) SCN-PVC	3.8	1.0	○	○	KSCN/H ₂ O+TBAB

Circles of 50km and 100km radius around the each basic industry plants in Japan

- Power plant
 - Steel industry
 - Cement industry
 - Petroleum industry
 - Paper & Pulp industry
-
- 50km radius
 - 100km radius



Transfer Technology (トランスファーテクノロジー)



Thank you for your attention