様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成２２年５月１１日現在

研究種目：若手研究（A）
研究期間：2007～2009
課題番号：19686054
研究課題名（和文）　ＰＶＣの選択的な表面改質の促進とプラスチックリサイクルへの応用

研究課題名（英文）Enhancement of selective hydrophilization of PVC surface and its application for plastic recycle

研究代表者
奥田　哲士（OKUDA TETSUJI）
広島大学・環境安全センター・助教
研究者番号：60343290

研究成果の概要（和文）：
リサイクル時に問題になる塩化ビニル（PVC）を主とする塩素系プラスチックを、種々のプラスチックが混ざる混合廃プラから除去する技術開発を行った。PVC の選択的親水化の機構を解明し、オゾン処理時間や濃度の増加により強化されるが、選択性の点から最適値があることを明らかにした。また、浮遊選別条件の最適化や形状の影響も検討し、種々のプラスチックに対応できる条件を明らかにし、湿式比重分離の効率改善への応用も行った。

研究成果の概要（英文）：
The separation of PVC and other chlorinated plastics from mixture of waste plastics was investigated and separation technology was developed. The mechanisms of hydrophilization of PVC surface was found and enhancement of hydrophilization of PVC surface was achieved at higher ozone concentration and ozonation time. Optimization of the condition of froth flotation was optimized and these technologies were applied to the improvement of wet density separation of PVC.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2007 年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2008 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総　計	11,200,000	3,360,000	14,560,000

研究分野：廃棄物工学、環境工学

科研費の分科・細目：総合工学、リサイクル工学

キーワード：塩化ビニル、塩化ビニリデン、混合プラスチック、分別、浮遊選別、オゾン、表面、リサイクル

１．研究開始当初の背景
近年のプラスチックの年間生産量は 1,300 万ｔを超えており、年間約 1,000 万ｔの廃棄プラスチック（廃プラ）が発生しているが、そのリサイクルは缶やビンのように容易では無い。特に、容器包装リサイクル法に基づいて回収される種々のプラスチックが混ざった廃プラのリサイクルは困難である。リサイクルを困難にしている主要原因の一つがポリ塩化ビニル（PVC）の混入である。これ

はPVCを含む混合廃プラではリサイクル過程である燃焼・加熱時に塩素ガス、塩化水素ガス、ダイオキシンを発生させるため、作業者や周辺住民に対する健康被害、燃焼炉等の装置の腐食が問題となるためである。

よって現状では混合廃プラを比重分離によりPVCを含まない「軽いプラスチック」とPVCを含む「重いプラスチック（重プラ）」に分離し、軽プラスチックのみがリサイクルされ、重プラは埋め立てられている場合が多い。しかし、例えば容器包装プラスチックでは、PVC以外にも重プラは多々あり、埋め立てられている重プラ中には、実はPVCはそれほど入っておらず、本来資源化できるプラスチックが80%以上である場合もあるが、PVCが少しでも混じっているために埋め立てられている場合が多い。

そこで、混合プラスチックからPVCなどの塩素系プラスチックを除去することが求められている。

２．研究の目的

混合プラスチックからPVCなどの塩素系プラスチックを除去するため、申請者の持つオゾンによる表面酸化とそれに続く浮遊選別による分離（参考：図１）を基礎とし、フィルム状プラスチックに適用できるほどの強力で選択的なPVCの表面親水化方法や浮遊選別の条件の最適化などを検討することを目的とした。

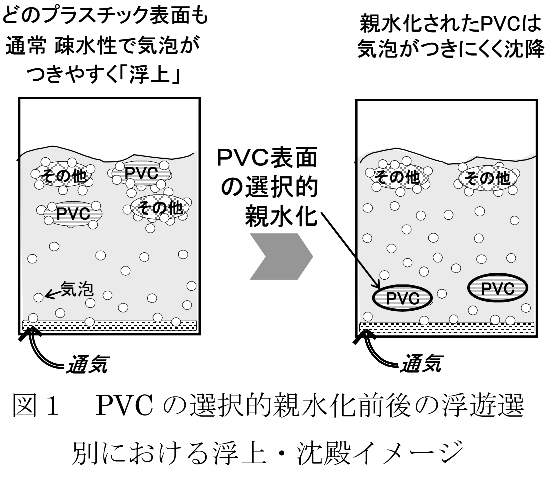


図１　PVCの選択的親水化前後の浮遊選別における浮上・沈殿イメージ

個別には、大きく分けて「親水化の機構解明」と「選択的親水化の強化」「実際のフィルム状廃プラでの分離性の確認」を行い、オゾンによる現状の親水化の程度やオゾンによる親水化のメカニズムの解明、他のプラスチックは親水化しない程度で最も塩素系プラスチックを親水化できる最適条件を明らかにすること、開発した強化法・条件に基づいて実際のフィルム状混合廃プラを用いた浮遊選別による分離を試みることを目的とした。

３．研究の方法

（１）親水化の機構解明

ここでは選択的親水化のメカニズムを解明することとした。サンプルにはこれまで用いているバージンのペレット状のプラスチックを用いた。プラスチック種としては、選択性の検討を行うため、PVC（硬質、軟質、色などの添加物の異なるものを数種）の他、重プラスチックであるPET、ポリメチルメタアクリレート(PMMA)、ポリカーボネート(PC)、ポリスチレン（PS）などを対象とした。これらの測定は主に外注、あるいは測定装置を短期間レンタルして行う。

現有の高精度の反射光－赤外分光光度計を用いた官能基分析をオゾン処理前後で行い、K-M変換などの解析から塩素基の減少とそれに伴うカルボキシル基や水酸基など親水基の増加を定量的に解析した。同様の官能基分析を、定量ができるX線光電子分光法（ESCA）を用いて、外注で行った。

（２）選択的親水化の強化

サンプには各種のバージンのプラスチックを用い、研究の応用先はフィルム状のプラであるものの本検討は基礎的な部分であるため、フィルムだけでなくペレット状のプラスチックについても行った。

親水化を定量的に把握は現有の接触角による評価を行った。メカニズム解析の結果を参考に、促進酸化処理（ラジカル反応）による促進、高濃度のオゾン気体による促進、高濃度のオゾン溶液（溶媒）による促進などを検討した。

（３）実際のフィルム状廃プラでの分離性の確認他

浮遊選別でのフィルム状のPVCの除去性を向上できることを浮遊選別実験により確認した。浮遊選別実験は上述のオゾン反応装置で行える。これには、バージンのフィルム廃プラ以外に、実際のフィルム状の混合廃プラを用いても行った。ここではバージンと実廃棄物の混合プラの結果を比較し、プラスチックの色素などの添加物や汚れの影響も把握した。

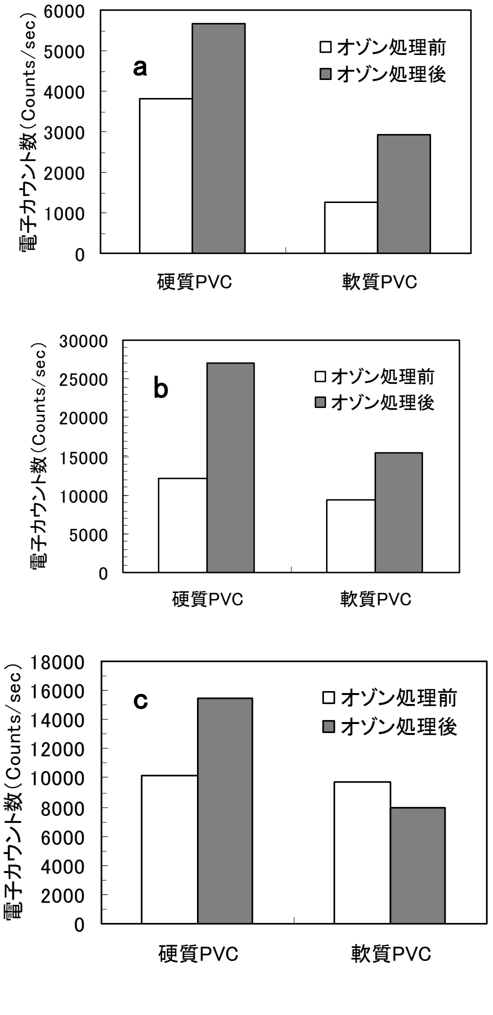
またPVCの親水化の選択性を最大限に引き出せるように、浮遊選別法のパラメータとして、浮選の気泡の大きさ（散気板の孔径、気泡剤）および気泡の量（空気流量）、気泡の気体の種類（空気、窒素、酸素、炭酸、ヘリウム、オゾンなど）、攪拌や対流などのプラスチック表面からの気泡剥離強度・条件の最適化も行った。

さらに他の方法として、フィルムのネジレ性、あるいは融着による分離を検討し、それら技術へのオゾンの影響を検討した。

４．研究成果

（１）親水化の機構解明

種類の異なる PVC について表面分析と XPS などを用いた表面分析を詳しく行った。その結果、セシルバブル法を用いた測定で PVC 以外のプラスチック中、ポリメチルメタアクリレートの親水化は認められなかったが、ポリカーボネートやポリエチレンテレフタレートは、接触角で約 10%の親水化が見られた。これに対して、PVC は 30 以上の親水化率で、特異的ではないが、高い反応性により、選択的親水化が達成されることがわかった。このＰＶＣの選択的親水化について、種々の可塑剤量の樹脂についての検討を行った結果、PVC 基質量と親水化度に相関があることがわかり、添加物ではなく、PVC 本体にオゾンが作用しているようであった。さらに、赤外スペクトル、X 線光電子分光スペクトルによる解析（図２）では、ビニル基が減少し、ケトンやカルボキシシル基が増加しているという結果を得た。これに加えて行った原子間力顕微鏡を用いた表面解析の結果からは、大きな表面粗さの変化は認められなかった。



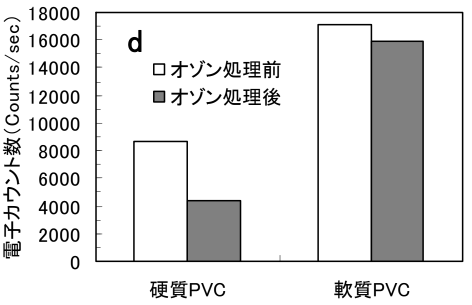


図２　オゾン処理に伴う XPS の各結合エネルギー（a：O=C-O（288.5eV)、b：C=O（531.8eV)、c：C-O（533.3eV)、d：-CHCl-CH_2-（200.0eV と 201.6eV）に対応する電子カウント数の変化

また、実混合廃プラの PVC 濃度の測定も行なった。

（２）選択的親水化の強化

ペレットおよびフィルムを対象とした種々の条件のオゾン処理による接触角の変化の評価を行った結果、促進酸化処理（ラジカル反応）を過酸化水素の共存で行ったが、オゾンに比べ、改善は見られなかった。オゾン濃度は接触角の増加に影響したが、0.1mg/L 以上では変化が無く、高濃度のオゾンではＰＶＣ以外のプラスチックの表面も親水化され、差がなくなった。また、液中でのオゾン処理と気中でのオゾン処理を比較した結果、図３のように気中のオゾン処理において若干浸水かを強化できていた。

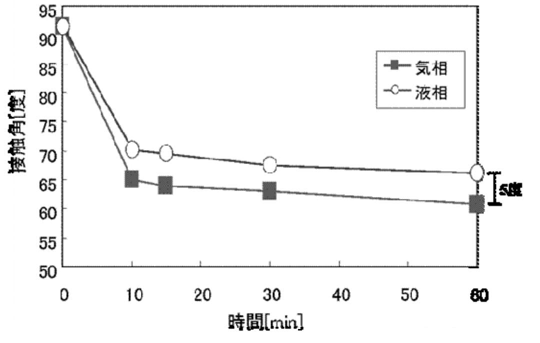


図３　気中と液中でのオゾン処理の親水化

（３）実際のフィルム状廃プラでの分離性の確認他

まず、浮遊選別条件の影響について検討した。その中で、洗浄の影響をペレットについてではあるが行った結果、分離の改善が見られた。しかしながら、フィルムに対してはプラスチック体積に対して付着気泡の体積の割合が大きく、実混合廃プラの分離試験においても分離が困難であった。（写真１）

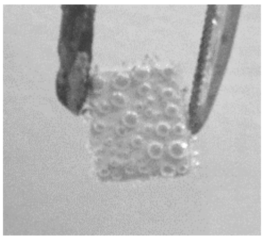


写真１　表面への気泡付着

実際のフィルム状廃プラを対象とした最適なオゾン処理における前処理後の、最適な浮遊選別条件における分離の検討も行った。種々の検討をおこなったがそれらの結果、当初予定していたオゾン-浮遊選別法での分離は難しいと判断した。その原因は、オゾン処理や浮遊選別処理の条件最適化による分離性の向上が、ペレットではなくフィルムであることの比表面積の増加に追いつかず、少量の気泡付着でも浮上してしまうことが原因と考えられた。

しかしながら各種の調査より、対象としているフィルムの実際の分別工場の比重分離装置においては、比重が重く湿式比重選別で沈殿するはずの塩素系プラスチックが浮上してしまう問題があることがわかり、その原因である気泡付着の低減程度には本技術を導入することを考えた。結果、図４に示すように、オゾン処理を行うことで 91％であった浮上率が 89％に減少した。また図中には浮上分の塩素系プラの含有率も示すが、オゾン処理を行わない比重分離では内包する気泡の影響でおそらくすべての塩素系プラが浮上してしまっており、浮上分中の塩素系プラ含有率は比重分離を行う前と同様の 1.3wt％であった。ここで、前オゾン処理により、表面を親水化することで、ほぼすべての塩素系プラを沈殿させることができるようになり、含有率を０wt％にできた。このように、本技術は比重分離装置の改善に応用可能であることを明らかにした。

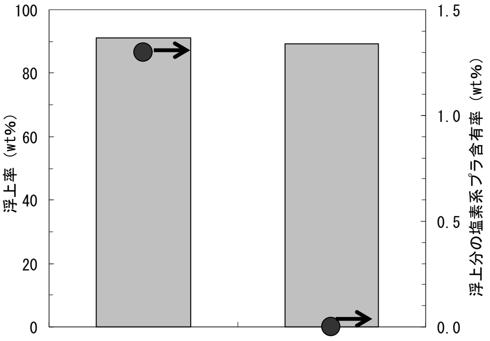


図４　オゾン処理の有無による容リプラ全体での浮上率と浮上分の塩素系プラ含有率

また、当初の目的の達成のため他の方法を検討し、フィルムのネジレ性（写真 2)、あるいは融着による分離を検討し、それら技術へのオゾンの影響などを検討した結果、目的である混合廃プラスチックから塩素系プラスチックを分離する技術の開発を達成した。

写真２　塩素系プラのねじれ

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７件）

① Mallampati Srinivasa REDDY, Takefumi Yamaguchi, Tetsuji OKUDA, Tsung-Yueh TSAI, Satoshi NAKAI, Wataru NISHIJIMA, Mitsumasa OKADA、Feasibility study of the separation of chlorinated films from plastic packaging wastes、査読有、Waste Management、30 (2010) 597-601

②西嶋渉、奥田哲士、オゾンを用いた塩素含有プラスチックの分離、ペトロテック、査読無、32 (2009)、404-408

③奥田哲士、西嶋　渉、岡田光正、オゾン処理による塩化ビニルの選択的表面改質と分離への応用、査読無、機能材料、29 (2009) 50-55

④ Keisuke KUROSE, Satoshi NAKAI, TSAI Tsung-Yueh, Tetsuji OKUDA, Wataru NISHIJIMA, Mitsumasa OKADA 、HYDROPHILIZATION OF POLYVINYL CHLORIDE SURFACE BY OZONATION、査読有、Surface Review and Letters、15 (2008) 711-715

⑤ Martha Alcántara, Tetsuji OKUDA, Tsung-Yueh TSAI, Wataru NISHIJIMA, Mitsumasa OKADA 、 Ozonation of trichloroethylene in acetic acid solution with soluble and solid humic acid、査読有、Journal of Hazardous Materials、662 (2008) 662-667

⑥ Martha Alcántara, Tetsuji OKUDA, Tsung-Yueh TSAI, Wataru NISHIJIMA, Mitsumasa OKADA、Experimental and mathematical evaluation of trichloroethylene removal from saturated soil using acetic acid with saturated ozone、査読有、Separation and Purification Technology、52 (2008) 299-307

⑦ Mallampati Srinivasa REDDY, Keisuke KUROSE, Tetsuji OKUDA, Wataru NISHIJIMA, Mitsumasa OKADA、Selective recovery of PVC-free polymers from ASR polymers by ozonation and froth flotation、査読有、Resources, Conservation and Recycling、52 (2008) 941-946

〔学会発表〕（計９件）

①岡島大輔，奥田哲士，西嶋渉，岡田光正他 オゾン ― 生物ハイブリッド処理による界面活性剤の分解、第 44 回日本水環境学会年会、2010 年 3 月 15 日～17 日、日本（福岡）

② Tetsuji Okuda, Mallampati Srinivasa Reddy他５名、Separation of Chlorinated Plastic by Selective Twist Formation、Separation of Chlorinated Plastic by Selective Twist Formation、The 10th International symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH2009)、2009.11.2～6、韓国（Jejudo）

③Tetsuji Okuda, Keisuke Kurose他 5 名、SELECTIVE SURFACE OZONATION OF POLYVINYL CHLORIDE FOR ITS SEPARATION FROM WASTE PLASTIC MIXTURE BY FROTH FLOATATION、The 5th International Symposium on Feedstock and Mechanical Recycling of Polymeric Materials (ISFR)、2009.10-11～14、中国（Chengdu）

④奥田哲士・M.S.レディ・中井智司・西嶋渉・岡田光正、オゾンを用いた親水化によるフィルム状塩素系プラスチックの沈降促進、第２０回廃棄物資源循環学会研究発表会 2009年9月17日～19日、日本（名古屋）

⑤Wataru Nishijima, Tetsuji Okuda他２名、Removal of odorous compound on rubber seals using ozone in beverage industries、19th Ozone World Congress & Exhibition、2009.8.31～9.3、日本（東京）

⑥ Mallampati Srinivasa REDDY, Tetsuji OKUDA他２名、Separation of Poly Vinyl Chloride (PVC) from ASR by Froth flotation with Ozonation、INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECYCLING AND REUSE OF MATIRELS (ICRM-2009)、2009.7.17～19、インド（Kerala）

⑦奥田哲士，西嶋渉，岡田光正、オゾンによる選択的表面酸化－浮遊選別による自動車破砕屑中のポリ塩化ビニルの分離、環境資源工学会　シンポジウム「リサイクル設計と分離精製技術」、２００９年２月１３日、日本（東京）

⑧Tetsuji OKUDA他３名、Heavy Metal Removal with Ion Exchanger Produced from Sawdust by a Novel Green Procedure in Solvent-free Conditions、International Water Association World Water Congress and Exhibition、2008.09.8、オーストリア（ウィーン）

⑨ Tetsuji Okuda,Mallampati Srinivasa REDDY他３名、Separation of Poly(vinyl chloride) (PVC) from Automobile Shredder Residue (ASR) by Selective Surface Modification with Ozone and Froth Flotation、2007WORLD CONGRESS ON OZONE AND ULTRAVIOLET TECHNOLOGIES (IOA-IUVA JOINT WORLD CONGRESS)、2007.8.27～29、アメリカ合衆国（ロサンゼルス）

〔産業財産権〕

○出願状況（計１件）

名称：プラスチック混合物からの高比重プラスチック分離方法
発明者：西嶋渉、奥田哲士、中井智司、岡田光正
権利者：西嶋渉、奥田哲士、中井智司、岡田光正、特定非営利活動法人広島循環型社会推進機構
種類：特許
番号：特願 2009-181566
出願年月日：2009.8.5
国内外の別：国内

６．研究組織

(1)研究代表者
奥田　哲士（OKUDA TETSUJI）
広島大学・環境安全センター・助教
研究者番号：60343290

(2)研究分担者
該当なし

(3)連携研究者
該当なし