

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 26 日現在

機関番号：34419
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22510092
 研究課題名（和文） 新規分子計測法の産業レベルでの廃プラスチック精密識別への展開

研究課題名（英文） Development of Precise Identification Based on Raman Scattering for Waste Plastic Recycling

研究代表者

河津 博文（KAWAZUMI HIROFUMI）

近畿大学・産業理工学部・教授

研究者番号：10150517

研究成果の概要（和文）：プラスチックは、原料がほとんど石油であり、リサイクルが必須である。マテリアルリサイクル（プラスチックを溶かして再成形し、そのまま再利用）は最も省資源・省エネルギー効果が大きく、そのためには多種多様なプラスチックを精密に識別する必要がある。本研究では、ラマン散乱を始め新しい分光手法を用いた高速かつ精密な識別技術を開発し、水平リサイクル（廃プラスチックを元と同じレベルの製品に再利用すること）に道を開いた。

研究成果の概要（英文）：New identification techniques for post-consumer plastic components have been developed usefully in mechanical recycling in which massive and accurate sorting processes are required. The high-speed Raman spectroscopy is successfully implemented into the online sensing in a shredded plastic recycling plant. Photo-thermal and laser-induced plasma identification techniques also developed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：リサイクル技術、廃プラスチック、ラマン散乱、光熱変換

1. 研究開始当初の背景

現代社会において大量に排出されるプラスチックのリサイクル技術は省資源省エネルギーさらにCO₂排出抑制による地球温暖化対策のために重要な環境関連の研究開発テーマである。家電リサイクル法などの法律が整備され、さらに、近年のアジア経済の活況により素材原料が不足するなど副次的な面からも重要なテーマとなっている。プラスチックのリサイクルにはケミカルリサイ

クルなど色々なアプローチがあるが、プラスチック成分を分解、燃焼処理せず、可能な限り元の形のままで再利用するマテリアルリサイクルは、最も省資源省エネルギーの効果が大きい。家電やOA機器のリサイクル処理で発生する多量の粉碎プラスチック片は種々雑多な成分混合物であるが、比較的高品質であり、PP（ポリエチレン）やPS（ポリスチレン）といったように成分毎に選別し、原料としてマテリアルリサイクルすること

が可能であり、そのための選別技術開発の必要性は非常に大きい。さらに、通常のプラスチックリサイクルでは品質の低下したものにしか再製品化できないが、「成分分類」のみならず劣化の程度や充填剤含量などを考慮した「品質分類」までできれば、バージン原料に近い回収プラスチックを供給でき、リサイクル前の製品と同品質のものへリサイクル可能な「水平リサイクル」が可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、プラスチック片の成分をラマン散乱や光熱変換などの新規のレーザ応用計測技術を用いて超高速、高精度に識別できる方法を系統的に展開し、キーテクノロジーとなるような環境技術開発を行うことである。主要な目的は、以下である。

- 1) プラスチックの種類を高精度（純度 95% 以上）で高速に（1 秒間に 100 回）識別できるラマン分光システムの開発
- 2) 吸収分光測定が苦手とする黒色のプラスチックを識別できるオプション機能の開発
- 3) 添加物を検出できるラマン分光法あるいは新規分光測定法の開発。
- 4) ラマンスペクトルによりプラスチックの劣化が判定できないか検討する。

3. 研究の方法

- 1) プラスチックのラマン散乱を超高速・高感度に測定するという視点で、従来の研究室にあるラマン測定装置とは全く異なったアプローチでラマン散乱識別機を試作する。高出力半導体レーザやホログラフィー技術による光学素子など光通信と共に発展した周辺技術を活用することで目標を達成する。
- 2) 黒色プラスチックの識別では、光学系を工夫したラマン分光装置を試作すると共に、光熱変換測定で、高出力半導体レーザ照射により黒色廃プラスチック片を加熱し、そこから放射される熱線を赤外線検出器により高感度に計測することで、表面温度の変化を非接触で測定する。得られる温度変化からプラスチックの種類を判定する。
- 3) 添加物の判定では、ラマン散乱スペクトルへ高分子劣化や添加物含有が与える影響を明らかにし、精密識別できるソフトウェアを開発する。また、高出力パルスレーザを照射するレーザ誘起プラズマ発光法により、添加物の元素分析についても研究する。

4. 研究成果

1) 高速高精度ラマン識別機

開発するラマン散乱識別機を工業レベルでオンラインにて使用するイメージを図 1 に示す。プラスチック識別に特化して、高出力半導体レーザ（785 nm）スルーポットの大き

な光学系、オンボード高速信号解析部などを含むラマン分光識別装置を開発した。家電廃プラスチックのほとんどを占める PP, PS, ABS プラスチック片からのラマン散乱スペクトルを図 2 に示す。毎分 100 m でベルトコンベア上を移動している数センチ角の廃プラスチック片から 3ms の測定時間で得た信号であるが、識別に十分な S/N 比が得られている。連携先の企業では、開発した 50 台のラマン散乱識別機を並列に並べ、毎時 200 Kg の処理が可能となっている。

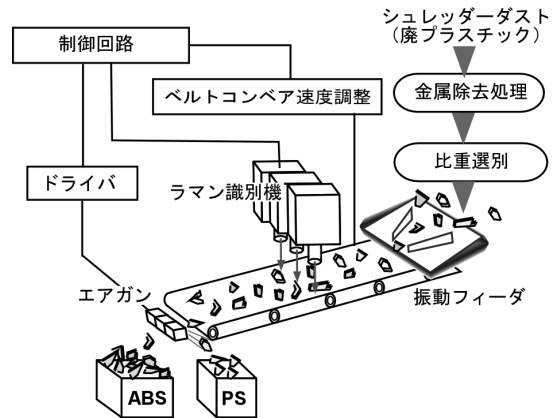


図 1 工業レベルで使用されるラマン散乱識別機のイメージ

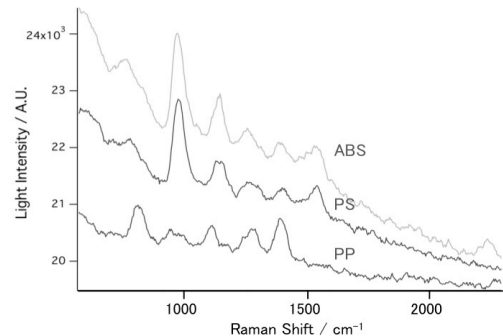


図 2 3ms で測定されたラマンスペクトル

2) 高機能ラマン識別機および光熱変換識別

今後求められていく廃プラスチックリサイクルでは、種類毎に分別されているだけではなく、品質的な純度も重要になると考えられる。すなわち、規制物質混入の除去、添加剤含有の判定、劣化程度の判定などが必要になる。現在でもヨーロッパの RoHS 指令に関連し、廃プラスチックバルクの臭素含有を数百 ppm レベルまで低減させることが求められている。一方で、廃家電製品のプラスチックにはしばしば臭素系難燃剤が 10~15% 程度含まれている。ラマン識別機の分解能を向上させ、臭素系難燃剤を検出できるようにした（図 3）。もちろん、研究向けのラマン分光装置では当然測定可能であるが、我々は実証システムでの識別機として、十分な速度と使

い勝手を持つものとして開発した。

分光測定をベースにした識別法では、黒色あるいは濃いグレーといった深色のプラスチックは、光を戻しにくいいため非常に判定が困難であった。一方で、家電製品には(将来的には自動車も)、テレビ等に黒色プラスチックが多用され、さらに臭素系難燃剤を含むことが多いという状況がある。そのような廃プラスチック識別のために集光効率など性能を向上させたポータブルラマン識別機を開発した。図4にカーボンブラック(CB)を所定量含有するよう調製した黒色プラスチック片を測定した結果を示す。バックグラウンドが非常に高いものの識別に可能な特徴的なピークが検出できている。今回開発した高機能識別機では、貼り合わせプラスチックの判別なども可能であり、廃プラスチック処理以外にも、生産開発現場でも色々な活用が考えられる。

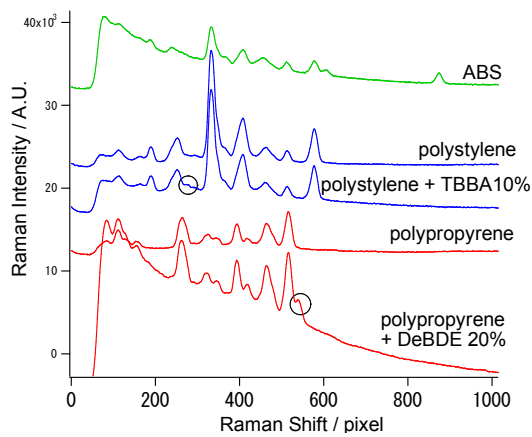


図3 臭素系難燃剤の検出

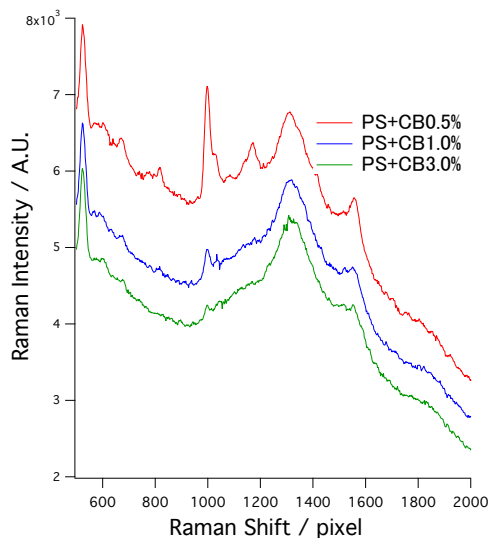


図4 黒色プラスチックの識別

プラスチックにレーザー光を吸収させ、光エネルギーが熱エネルギーに変化する光熱変

換現象を利用し、物質表面の昇温・冷却挙動から、プラスチックを識別するシーズ技術(特開 2005-28349)を有している。複雑で高価な分光装置を必要としない、成分が同一で密度(凝集状態)のみが異なるHDPEとLDPEの識別が可能、黒色の識別可能といった特徴がある。これを応用し、断続光により励起し、光熱変換信号の位相変化を測定する方法につき検討した。

強度変調した(1.0 kHz)近赤外レーザーを照射し、発生する赤外線ロックインアンプで検出するものである。外部変調しているためノイズに強く、プラスチックの種類毎による加熱・冷却過程の違いで生じる信号の歪みが、位相の違いになって現れると考えた。測定結果を金属プレート(アルミニウム)からのものと併せて図5に示す。変調周波数に伴う位相 ϕ_1 は、図でも見えないほど小さいが、高調波成分の位相 ϕ_2 、 ϕ_3 はそれぞれのプラスチック毎に違いが現れている。熱的性質の大きく異なる金属ではその違いも大きい。断続光による励起を利用したプラスチック識別は、これまで報告例が無く、種類以外のどのような因子が識別に影響するか検討を進める必要がある。



図5 光熱変換信号の位相変化

3) レーザ励起発光プラスチック識別

高出力パルスレーザーを照射し、表面に微小なプラズマ状態(発光プラーム)を発生させ、プラスチックからの発光を測定し、プラスチックの種類が識別できないか検討した。Nd:YAG レーザ(1064nm, 50 mJ/pulse)を照射し、プラズマ発光をマルチチャンネル分光器(浜松ホトニクスPMA-11)で検出した。発光スペクトルは、レーザーパルスに同期して0.1秒間だけ測定してSN比をあげるように工夫した。発光が弱いときは、必要に応じて複数パルス分積算した。プラズマ発生時の雰囲気による効果を見るため、空气中、窒素気流中、アルゴン気流中で測定した。

図6にABS, PE, PP, PS, PVCの未使用プラスチックの窒素気流中と廃プラスチックの空气中での発光スペクトルを示す。390nm付近に、N₂⁺発光が確認できた。ABSの場合にはCNの発光の可能性もあるが明確ではない。

450nm 付近に、CH(A-X) 発光が確認できた。430 から 580nm にかけて、スワンバンドと呼ばれる C₂ の発光が確認できた。590nm 付近に、CH(B-X) 発光が確認できた。656.3nm には、H 原子のバルマー線(H α 線)の鋭いピークが確認できた。750nm 以上では、N 原子やO 原子のピークが確認できるが、明確な同定をすることができなかつた。また PVC に含まれる Cl 原子からの発光が確認できた。塩素の除去はダイオキシン発生と関連し、リサイクルにおいてきわめて重要である。各発光強度を比較する前に、プラズマ発光の安定性をみるために同じプラスチック片で 1、2、3、4、10 回とレーザを照射し発光強度を比較した。約 10% 程度の変動であった。パルスレーザは出力の変動が大きく、プラズマ生成も爆発的な反応であるため、これ以上の安定性を得るのは難しいと考える。図 7 に、プラスチック毎の C・H が関係するピーク強度の比較を示す。500nm 付近の C₂ の発光強度に規格化してある。プラスチック毎にピーク強度比が異なり、強度比を測ることによって、プラスチックの識別ができると考えられる。

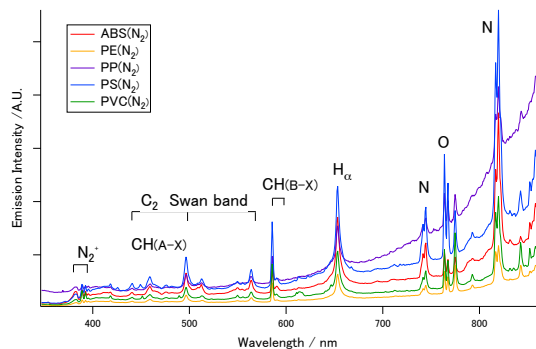


図 6 プラスチックのプラズマ発光スペクトル

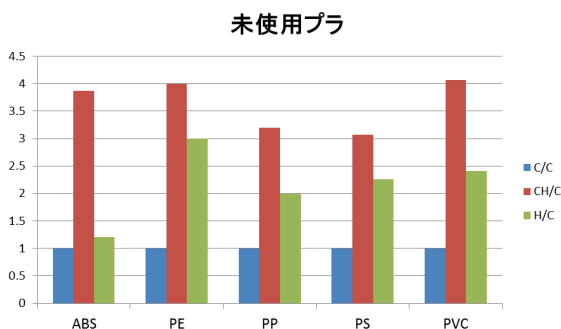


図 7 発光ピーク強度比の違い

4) スペクトルによる劣化判定の可能性

劣化の程度を数値化する方法は確立されていない。そこで、標準となる劣化サンプルを、PP、PS、ABS の板状試料をキセノンフェードメーター (スガ試験機 SC-700-FA) により 150W/m²-63°C の条件で促進暴露し、所定のエネルギー照射後、随時サンプリングすることにより作製した。それぞれのプラスチック

で、標準劣化サンプル (5 段階) と全くエネルギーを照射していないバージンプラスチックを用意し、従来のものより鋭いスペクトルを得ることができる高分解能ラマン分光装置 (サーモサイエンティフィック・ニコレー IDXR Smart・Raman : 分解能 2.4~4.4cm⁻¹) で測定した。

測定したスペクトルから主要なピーク 15 個を抽出し、以下の式でマハラノビス距離 (MD) を求めた。

$$MD^2 = (x - \bar{u})^T \Sigma^{-1} (x - \bar{u})$$

MD は、バージンプラスチックのとき値は 1 となり、大きくなれば、バージンプラスチックと異なっていること、すなわち、劣化の進行具合を判定することができると考えた。その際、どのピークを計算に利用するかを L16 直交表により決めた。その後、求めた MD と照射エネルギーで散布図を作製し、その直線性の相関係数により互いの関係性を評価した。

実験計画法の手法に従って、直交表で決められたピークを順次 7 個ずつ使って MD の計算を行った。その後、MD と照射エネルギーの直線性を求め、それを 16 回繰り返して、各ピークの要因効果を求めた。最後に、正の要因効果の大きなピーク 5 個を選び、再度、グラフを作成し、ピーク選択により、劣化の程度の評価が正しく行われているか検討した。ここで得たグラフの相関係数 R² が 1 に近ければ照射エネルギーと劣化の進行具合が比例していることになり、ラマンスペクトルによるプラスチックの劣化の評価ができるということになる。ピーク選択の結果は、PP では全く比例関係にならず、相関係数も 0.131 と、よい結果は得られなかった。一方、PS では 0.739 と比較的良好な直線関係となった。現在、熱物性の劣化とこのようなスペクトル情報との関係につき研究を進めている。

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 4 件)

- ① 「リサイクルのためのラマン分光法による廃プラスチックの識別と劣化評価」土田哲大, 吉田智弥, 土田保雄, 河洛博文, 分析化学, 61(12), 1027-1032 (2012) 査読有。
- ② 「ラマン識別による使用済みプラスチック選別回収システム」土田哲大, 土田保雄, 河洛博文, プラスチックエージ, 12, 64-68 (2012) 査読無。
- ③ 「ポリマー研究開発におけるラマン分光分析」河洛博文, ネットワークポ

リマー, 32(2), 110-115 (2011) 査読有.

- ④ “The Partnership between a University and 5 Schools for Wise Use of Biodiversity” Kanno K., Hidaka T., Kaneko T., Kawazumi H., Karube M., Kaneko Y., Journal of Sustainable Development, 4(3) 94-100 (2011) 査読有.

[学会発表] (計 7 件)

- ① Kawazumi H., Tsuchida A., Yoshida Y., Tsuchida Y., “High performance recycling system for waste plastics using Raman indentification”, 11th International Conference on Sustainable Energy Technologies, Vancouver, Canada (2012. 9. 5).
- ② 土田哲大, 吉田智弥, 土田保雄, 河済博文, 「高速ラマン識別による家電リサイクルシュレッダーダストからのプラスチックリサイクル」第 72 回分析化学討論会, 鹿児島市 (2012. 5. 19).
- ③ Kawazumi H., Tsuchida A., Arikata K., Tsuchida Y., Hasuo H. and Oosaki T., “High Performance Recycling System for Shredded Plastics by using Raman Indentification”, 6th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials, Toreda, Spain (2011. 11. 6).
- ④ 土田保雄, 河済博文, 土田哲大, 「プラスチックリサイクルにおける精密ラマン散乱識別法の展開」第 60 回高分子討論会, 岡山市 (2011. 9. 28).
- ⑤ 土田哲大, 有方和義, 土田保雄, 河済博文, 「ラマン分光による廃プラスチックの高速精密識別」日本分析化学会第 60 年会, 名古屋市 (2011. 9. 15).
- ⑥ Tsuchida A., Kawazumi H., Arikata K., Tsuchida Y., “High performance re-cycleing system for shredded plastics based on high-speed Raman spectroscopy identification”, PACIFICHEM 2010, Honolulu, USA (2010. 12. 18).
- ⑦ 土田哲大, 河済博文, 土田保雄, 「ラマン識別をコア技術とするシュレッダーダストのプラスチックリサイクル」第 21 回 廃棄物資源循環学会研究発表会, 金沢市 (2010. 11. 4).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ラマン散乱信号取得装置およびプラス

チック識別装置ならびにラマン散乱信号取得方法およびプラスチック識別方法

発明者: 土田保雄、河済博文、土田哲大

権利者: (株) サイム

種類: 特許

番号: 特開 2012-42248

公開日 2012 年 3 月 1 日.

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

近畿大学研究業績データベース

<http://rais.itp.kindai.ac.jp/researchdb/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河済 博文 (KAWAZUMI HIROFUMI)

近畿大学・産業理工学部・教授

研究者番号: 10150517