

博士学位請求論文

自動車破碎屑（ASR）の
再資源化に関する研究

広島大学大学院工学研究科

物質化学システム専攻

黒瀬 啓介

第一章 緒論

第1章 緒論

1.1 我が国における廃棄物問題とその歴史

日本は、戦後、社会・経済活動を通じた著しい経済発展を経験するとともに、多くの環境問題も経験し、それに対処してきた。例えば、四大公害（水俣病・第2水俣病・四日市ぜんそく・イタイイタイ病）に代図される高度経済成長期の環境問題では、企業の経済活動の結果生じた有害物質が水質・大気汚染を引き起こし、それが近隣住民に健康被害を与えた⁽¹⁻¹⁾。しかし、いわゆる公害裁判を経て、原告（被害者）側が勝利し、加害企業の過失が認められた。そして、昭和48年の「公害健康被害の補償等に関する法律」に基づいて、企業・国・自治体は被害者に対する補償などを行ってきた⁽¹⁻¹⁾。現在でも、汚染が完全に除去され、被害者に対する完全な補償がなされているとは必ずしも言えないが、同じような問題が現在でも生じることは無いと考えられる。

一方で、人々の生活に密接であり、今でも依然として日本の環境問題に貢献し続けているものとして、廃棄物に係る問題（以下、廃棄物問題と略）が挙げられる。本来、廃棄物は人々の生活とは不可避のものであり、様々な社会・経済活動を通じて発生するものである。そして廃棄物はそのまま何も処理せずに放置しておく、悪臭、水質汚染や土壌汚染など何らかの環境問題を引き起こしてしまうものでもある。これらの環境問題を回避するためには、人々の力だけでなく、国や自治体などによる対処が求められる。実際、過去から現在にかけて、廃棄物問題に対処するために、国は廃棄物に係る法律を制定し、廃棄物処理制度を整備してきた⁽¹⁻²⁾。しかし、廃棄物に係る法制度の整備は新たな廃棄物問題を生み出し、また新たな廃棄物問題は更なる廃棄物に係る法律の制定を促しており、依然として廃棄物問題に対する完全な解決策を得ることは出来ていないようである。そのため、廃棄物問題は様々な環境問題の中でも、昔から人々の関心を集めてきた⁽¹⁻³⁾。また、公共政策の観点からも、廃棄物問題を解決する方法を探ることは現在でも重要な課題であり続けている。

戦後日本において、廃棄物問題は、汚物による「公衆衛生の問題」として認識されていた。これは、都市への人口の流入などによる廃棄物の排出量の増加と、化学肥料の普及を背景としてし尿処理の問題が大きくなってきたことが原

因と考えられる。そのような状況下で、昭和29年4月に「清掃法」が公布され、7月に施行された。本法では、汚物を衛生的に処理し、生活環境を清潔にすることにより、公衆衛生の向上をはかることを目的としていた。具体的には、清掃事業の実施主体を全国の自治体に拡大し、市街地を中心とした汚物処理の区域を明確にすることで、廃棄物処理体制の整備が図られた。また、本法において対象となる「汚物」を、「ごみ、燃え殻、し尿または犬、猫、鼠等の死体」と定義している⁽¹⁻⁴⁾。本法の特徴としては、廃棄物は、処理しなければ、ハエや悪臭の発生源となり、国民の健康に悪影響を与えるものとして見なされていたことである。清掃法の施行後、昭和30年代から昭和40年代中頃にかけて、日本は高度成長期に突入する。この時代は、三種の神器(テレビ・冷蔵庫・洗濯機)に代図されるように、急速な経済発展を背景として、大量生産・大量消費型の社会が形成された時代である。そして、大量生産・大量消費型社会の形成を背景として、更なる新製品やニューモデルの登場が既存製品の陳腐化を早め、廃棄物の発生量の増加に繋がった。また、工業や商業の都市への集中を伴い、地方から都市への人口流入が加速し、都市部での大量の廃棄物発生をもたらした⁽¹⁻⁵⁾。一方では、生活の利便性の向上を背景として、大量の紙類やプラスチック類の排出がなされ、またカン・ビン類などの飲料容器や金属・ガラス類などの増加、そして家電製品の普及による大量の粗大ごみの発生をもたらした。これは、発生する廃棄物の質の変化をもたらし、現状の自治体における処理技術では困難なものとなってきた。さらに、事業者の生産活動から生じる廃棄物に係る問題も生じてきた。これは、建設廃材や有害廃棄物など、自治体で処理困難な廃棄物を増加させた。それらの不適正処理は水質汚濁などの環境汚染を引き起こし、公害問題を顕在化させた。以上のような廃棄物問題に対処するために、昭和45年のいわゆる「公害国会」において、清掃法は廃止され、新たに「廃棄物の処理及び清掃に関する法律（以下、廃棄物処理法）」が制定された。本法は翌年の9月末に施行され、これをもって現在の日本の廃棄物処理制度の基本的枠組みが形成された。本法では、廃棄物は、事業者の生産活動から生じる廃棄物(産業廃棄物)と、それ以外の一般廃棄物に区分し定義された。そして、汚染者支払い原則に基づいて、事業者による産業廃棄物に対する処理責任が明確にされた⁽¹⁻⁶⁾。また、事業者は、物の製造、加工、販売などに際して、その製品、容

器などが廃棄物となった場合においてその適正処理が困難とならないようにしなければならないこととされ、事業者の責務が定められた。さらに本法では、生活環境の保全及び公衆衛生の向上を図ることを目的としている。このことは、清掃法においては衛生処理の観点だけから廃棄物処理を行うことが規定されていたが、本法において初めて生活環境の保全という環境問題を意識した廃棄物処理制度が構築されたことを意味する。廃棄物処理法の制定によって、産業廃棄物と一般廃棄物とに分類され、それらの処理責任などが明確になったが、これは新たな位置づけであったため、その処理実態を的確に把握する仕組みが不十分となり、産業廃棄物の不法投棄などの違法行為が生じてしまった。例えば、昭和50年夏には、東京都内の重クロム酸ソーダ等六価クロム化合物製造工場における有害物質の埋立て処分に伴う周辺的环境汚染が、住民の健康被害の恐れを生じさせた⁽¹⁻⁷⁾。ここから、他地域でも同様の汚染の可能性が発覚し、当時は大きな社会問題となった。また一般廃棄物に関しては、全ての地域で十分な処理能力が確保出来ない状況下で、公害問題による環境汚染への人々の関心が高まり、一般廃棄物の処分について発生した地域内で処理すべきであるという自区域内処理の考え方が広まった。そのため、最終処分場を持っていない自治体と、一般廃棄物の搬入を阻止しようとする自治体の間での紛争が生じてしまった。

このように、新たな廃棄物処理制度の下で、社会問題として注目を浴びるほどに廃棄物問題は更なる深刻化を増し、それに対応すべく廃棄物適正処理のための各種基準などが策定され、廃棄物処理制度の整備が進められた。昭和51年には、廃棄物処理法の改正が行われ、排出事業者・処理業者の確実な責任の遂行や最終処分を確保する観点からの規制強化がなされた。そして、翌年には、「一般廃棄物の最終処分場及び産業廃棄物の最終処分場に係る技術上の基準を定める命令」が公布され、廃棄物の内容に応じて、遮断型、安定型、管理型の3類型を最終処分場の方式として定め、各類型に応じた構造・維持管理上の基準が設定された。以上のように廃棄物処理制度の整備は進められてきたが、当時の廃棄物処理制度は、廃棄物の発生量に応じた収集能力の向上、廃棄物の減量化・減容化等を目的とした中間処理施設の整備や廃棄物の内容に応じた最終処分場の建設を通じた処理能力の拡充を中心的に進めてきた。つまり、当時の

廃棄物処理制度は、廃棄物の発生量や廃棄物の質の変化自体に対しては具体的な策を講じずに、多様な質を持ち大量に発生した廃棄物を適正に処理することにのみ焦点を当ててきたといえる⁽¹⁻⁸⁾。このような、いわゆる対症療法的な法制度は、新たな廃棄物問題をもたらした。それは、ダイオキシン問題やPCB問題に代図されるような、廃棄物処理を起因とした環境問題である。まず、ダイオキシン問題について見ていく。これは、発がん性物質と言われるダイオキシンが中間処理施設の焼却過程で生成され、排出ガス・焼却灰とともに排出されることが発覚したことで、住民による焼却施設の操業停止等を求める訴訟や反対運動が生じることによって社会問題化してしまった⁽¹⁻⁹⁾。そして、PCBとは、ポリ塩化ビフェニールの略であり、電気機器を始めとする幅広い用途に用いられてきた物質であり、その人体への有害性が社会問題化し、昭和49年には新たなPCBの製造・使用は禁止となった。一時、PCB焼却施設の設置の動きもあったが、焼却に伴う排ガス等に対する住民の不安を拭う事が出来ず、未処理で大量のPCBが長い間保管されてきた。しかし、その間に紛失が起きる、劣悪な保管状況等によって、環境汚染の危険性が指摘された。最後に、最終処分場の建設に係る問題が存在する。これは、埋立てに伴う浸出水による水質汚染や土壌汚染等の環境リスクの高まりから、住民による最終処分場建設への反対運動が生じたことによって、新たな最終処分場の確保が困難となったことである。この問題を背景として、香川県豊島で発覚した大規模な産業廃棄物の不法投棄事件などをもたらした。以上、廃棄物問題とそれに係る法制度の状況から、戦後からバブル期後までの経済における物そして廃棄物の流れをまとめたのが、図1である。図1において、資源利用から生産そして消費への流れは経済における物の動きを示している。これは、事業者が原油や鉄などの資源を利用して生産活動を行い、消費者と物を取引していることを示している⁽¹⁻¹⁰⁾。そして、事業者による廃棄物である産業廃棄物と消費者から生じる一般廃棄物とが経済における廃棄物の発生量となり、そこから分別収集・運搬、中間処理そして最終処分への流れが廃棄物の動きである。

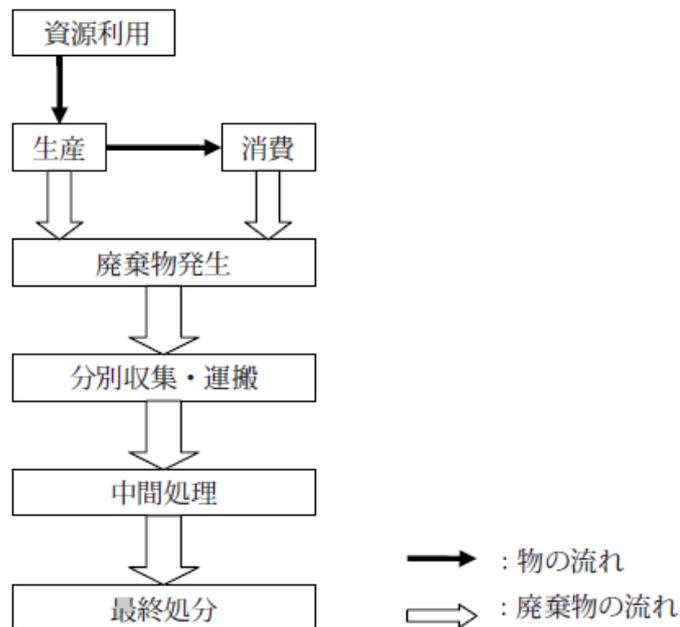


図1 戦後からバブル期後までの物・廃棄物の流れ

上で述べたように、その当時の廃棄物処理制度は対症療法的であり、その事が様々な環境問題を引き起こし、それによる人々の反発から、同様の考え方で制度を進めていくことには限界が生じてきていた。そこで、廃棄物排出抑制や再生利用等により最終処分場の延命化を図ることを目的として、廃棄物処理法の改正が行われ、「再生資源利用促進法」が制定・施行された。まず、「改正廃棄物処理法」は平成3年に制定、H4年に施行されたが、従来の廃棄物処理法と大きく異なるのは、その目的において、廃棄物の排出抑制や再生利用による減量化を位置づけた点にある。また、特別管理廃棄物制度を導入し、人の健康又は生活環境に係る被害を生ずる恐れがあるものを特別管理廃棄物(特別管理一般廃棄物・特別管理産業廃棄物)と定義し、その処理に際しては、内容に応じた特別な基準を設けることで、有害廃棄物の適正処理の仕組みを確保した。そして、不法投棄等の不適正処理を防止するための罰則強化を行った。また、「再生資源の利用の促進に関する法律(以下、再生資源利用促進法)」は平成3年に制定・施行された。本法は、資源の有効な利用の確保を図るとともに、廃棄物の発生及び環境の保全に資するため、使用済み物品等及び副産物の発生の抑

制並びに再生資源及び再生部品の利用の促進に関する所要の措置を講ずることを目的としていた。この事は、日本において初めて廃棄物減量化の手段として、リサイクルが明確に位置づけられたことを意味している⁽¹⁻¹¹⁾。

以上のように、従来の廃棄物発生量に応じた対症療法的な法制度に対して、ここでの考え方は廃棄物発生量それ自体に注目することで、従来よりも事前的制度が構築された。この政策転換は、地球温暖化などの地球環境問題への国際的な取組みの中で、先進諸国においても廃棄物減量化の手段としてリサイクルが注目されてきたことが大きな要因である。さらに、平成4年の地球サミット（国連環境開発会議）において生まれた「持続可能な発展」という概念に基づいて、昭和42年に制定された「公害対策基本法」に代わるものとして平成5年に「環境基本法」が制定・施行された。また時を同じくして、平成4年には、国際的な有害廃棄物の越境移動を規制する「バーゼル条約」が採択され、日本においても、「特定有害廃棄物等の輸出入などの規制に関する法律(以下、バーゼル法)」が制定された。同時に、廃棄物処理法が改正され、廃棄物の輸出入に関して、環境大臣の確認・許可を要する等の規制が行われた。これらは、廃棄物問題が国内だけでの問題ではなく、国際的な問題として認識され始める契機となった。この頃には、国際的な取組みだけでなく、国内の法制度の整備も進んできた。まず平成6年には、廃棄物処理法の第6条の3の規定に基づいて、適正処理困難物として特定の一般廃棄物（ゴムタイヤ、大型テレビ、大型冷蔵庫、スプリング入りマットレス）を指定し、これらの処理に関しては事業者に協力を求めることが可能となった。また平成7年には、個別製品に対するリサイクルを義務付ける法律（通称、個別リサイクル法）の最初のものとして、「容器包装に係る分別収集及び再商品化の促進などに関する法律（以下、容器包装リサイクル法）」が制定され、平成10年には「特定家庭用機器再商品化法（以下、家電リサイクル法）」が制定された。そして、平成9年には廃棄物処理法の改正が行われ、リサイクル推進や不法投棄対策が図られた。リサイクル推進に関しては、再生利用認定制度が新設され、一定の廃棄物のリサイクルについては、環境大臣の認定を設け、それを受けた場合には処理施設等の許可が不要となる。これは、リサイクルに係る規制緩和として見なされ、特に個別リサイクル法の促進を意図したものである。また、不法投棄対策に関しては、廃棄物

管理票（マニフェスト）制度がすべての産業廃棄物に適用されることが定められた。また、不法投棄等に対する罰則が大幅に強化された。「不法投棄に係る原状回復措置命令」が履行されない場合に、都道府県が代執行する規定が導入され、その費用を支援するための基金が置かれた。最後に、平成11年に「ダイオキシン類対策特別措置法（以下、ダイオキシン特措法）」が制定されることによって、焼却施設における規制が強化され、中間処理におけるダイオキシン類の排出は環境基準内に削減された⁽¹⁻¹²⁾。

以上のように、廃棄物問題とそれに係る法制度の状況から、バブル期後から平成12年までの経済における物、廃棄物そして再生資源の流れをまとめたのが、図2である。図1との違いは、廃棄物削減手段としてリサイクルが明確な役割を果たすようになったことである。

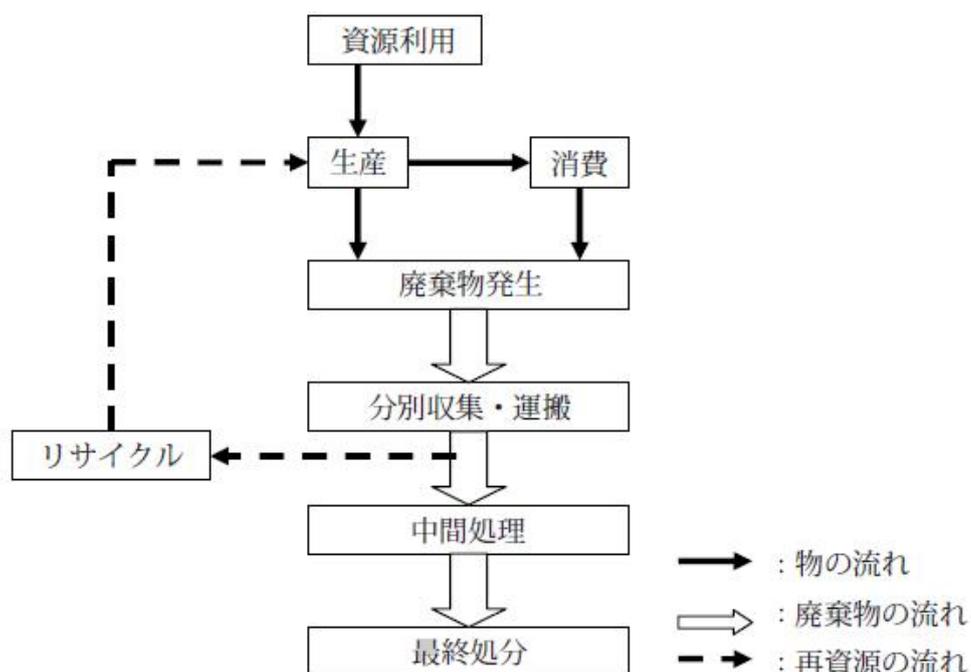


図2 バブル期後から平成12年までの物・廃棄物・再生資源の流れ

以上のように、廃棄物処理制度はリサイクルを中心とした整備が行われているが、ここでのリサイクルは中間処理や最終処分へ回ってしまう廃棄物を出来る限り削減するための、いわゆる廃棄物減量化手段の一つとしての側面が大きい。

かった⁽¹⁻¹³⁾。しかし、大量生産・大量消費の陰にはその生産を賄うだけの大量の資源消費が存在している。さらに世界的にも資源が枯渇している現状を考慮した時、ほとんどの資源を海外に依存している日本にとって、現在の大量生産・大量消費型社会を早期に変更する必要に迫られた。そこで、リサイクルのもう一つの役割である、ヴァージン資源の節約という側面を利用した社会を目指すことが目標として定められた。その結果、平成12年に「循環型社会形成推進基本法」が制定され、平成13年に施行された。本法において、循環型社会とは、「第1に製品等が廃棄物等となることを抑制し、第2に排出された廃棄物等については出来るだけ資源として適正に利用し、最後にどうしても利用できないものは適正に処分することが徹底されることにより実現される、天然資源の消費が抑制され、環境への負荷が低減される社会」と定義される。また、そのような社会を形成するための施策の優先順位が定められている⁽¹⁻¹⁴⁾。それは、第1に廃棄物の発生抑制（リデュース）、第2に再使用（リユース）、第3に再生利用（リサイクル）、第4に熱回収（サーマル・リサイクル）、そして最後に適正な処分となっている⁽¹⁻¹⁵⁾。ここで、従来の廃棄物処理制度と異なるのは、リデュース・リユースの観点が明確となり、さらにリサイクルよりも上位に位置している点である。この事は、更なる廃棄物排出抑制のためには、廃棄物自体を発生させない事が重要であるという考えを表していると言える。そして、もう一つの重要な相違は、「拡大生産者責任」の概念を重視している点である。これは、最終的な排出者が消費者であったとしても、その廃棄物に係る責任はその製品の生産者にあるということを意味している。この事は、生産者に対して製品が廃棄物となることを想定した行動を取らせようとすることを企図している。しかしながら、「循環型社会形成推進基本法」は廃棄物処理制度における新たな基本理念を示すだけに留まっている。そのため、循環型社会を形成するための具体的な方策が同年に次々と成立した。それらは、「資源の有効な利用の促進に関する法律（以下、資源有効利用促進法）」、「建設工事に係る資材の再資源化等に関する法律（以下、建設リサイクル法）」、そして「食品循環資源の再生利用等の促進に関する法律（以下、食品リサイクル法）」である。最初の「資源有効利用促進法」は、「再生資源利用促進法」の改正版であり、従来と異なるのはリデュース・リユース対策を重視している点である。また、

「建設リサイクル法」は、建設工事によって生じる建設廃棄物のリサイクルを事業者に義務付ける法律である。また、「食品リサイクル法」は、食品の売れ残りや食べ残しにより、又は食品の製造過程において発生する食品廃棄物のリサイクルを義務付ける法律である。また、循環型社会形成推進基本法施行の翌年である平成14年には「使用済み自動車の再資源化等に関する法律（以下、自動車リサイクル法）」が制定され、廃自動車のリサイクルに関する仕組みが定められた。

以上のように、循環型社会形成推進基本法を中心に資源有効利用促進法と廃棄物処理法を柱とした現在の廃棄物に係る法制度の全体像を表しているのが図3である。

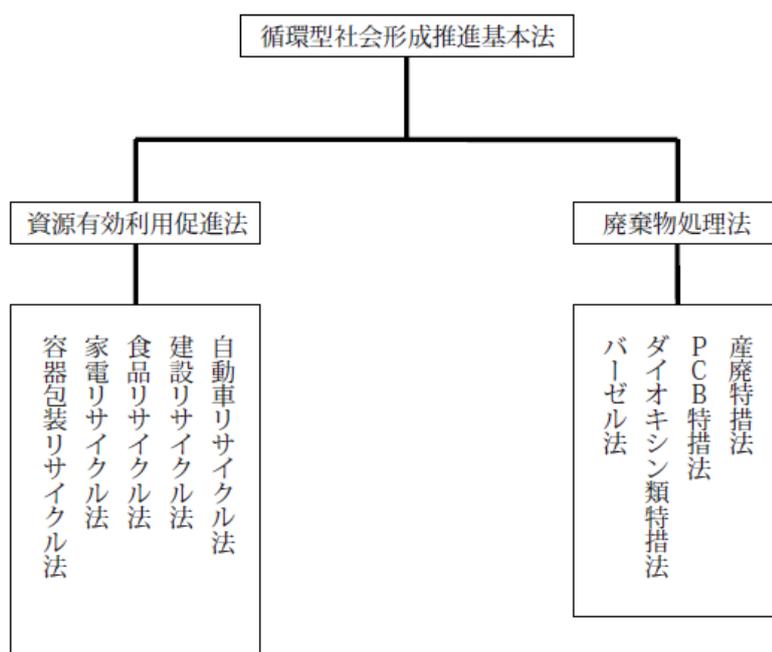


図3 循環型社会形成推進基本法の下での廃棄物法制度

これらから、現在の廃棄物処理制度は戦後以来のものとは大きく異なってきたことが分かる。しかしながら、現在の廃棄物処理制度の下で新たな廃棄物問題を生じさせた。現在の法制度は、国内で生じた廃棄物問題を解決するための有効な手段であるのは確かであるが、近年では新たな問題を生じさせている。その問題とは、循環型社会形成のために行われた法制度が、国内での廃棄物の

再使用・再資源化の費用を増大させ、他のより安価な再使用・再資源化の方法が選択されてしまうことによるものである。その安価な再使用・再資源化の方法とは、近隣のアジア諸国への廃棄物の輸出である。アジア諸国では日本と比べ再使用・再資源化の技術水準が低いために、製品内部の有害物質などが再資源化作業中の労働者の健康被害を引き起こし、有害物質の不適正処理による環境被害などが問題となっているのである。つまり、日本からの廃棄物の輸出の増加は、外国での環境負荷を増大させてしまっているのである。また、近年アジア諸国は、急速な経済発展を経験し、原材料などの資源需要を大いに高めている。そのため、他国特に先進国からの廃棄物を資源として輸入する誘因が働いている。この誘因は、バーゼル法の違反對象となり得るような有害性を持つ廃棄物の不法貿易の拡大をもたらしている。さらに、合法または不法を問わず廃棄物の貿易の拡大は、国内の循環型社会形成のために構築された廃棄物処理・再資源化システムに悪影響を与えていることも見逃せない点である。例えば、家電リサイクル法によって構築された家電製品（冷蔵庫・テレビ・洗濯機・エアコン）の廃棄物処理・再資源化システムでは、製品の製造業者または輸入業者がその処理・再資源化の役割を担っている。しかし、廃棄された家電製品がより安価で再使用・再資源化される可能性のあるアジア諸国へと流出してしまい、国内でのシステムは円滑に回らなくなってしまうのである。最後に、循環型社会形成推進基本法を中心とする廃棄物処理制度の下での、経済における物、廃棄物、再生資源の流れについて表しているのが図4である。

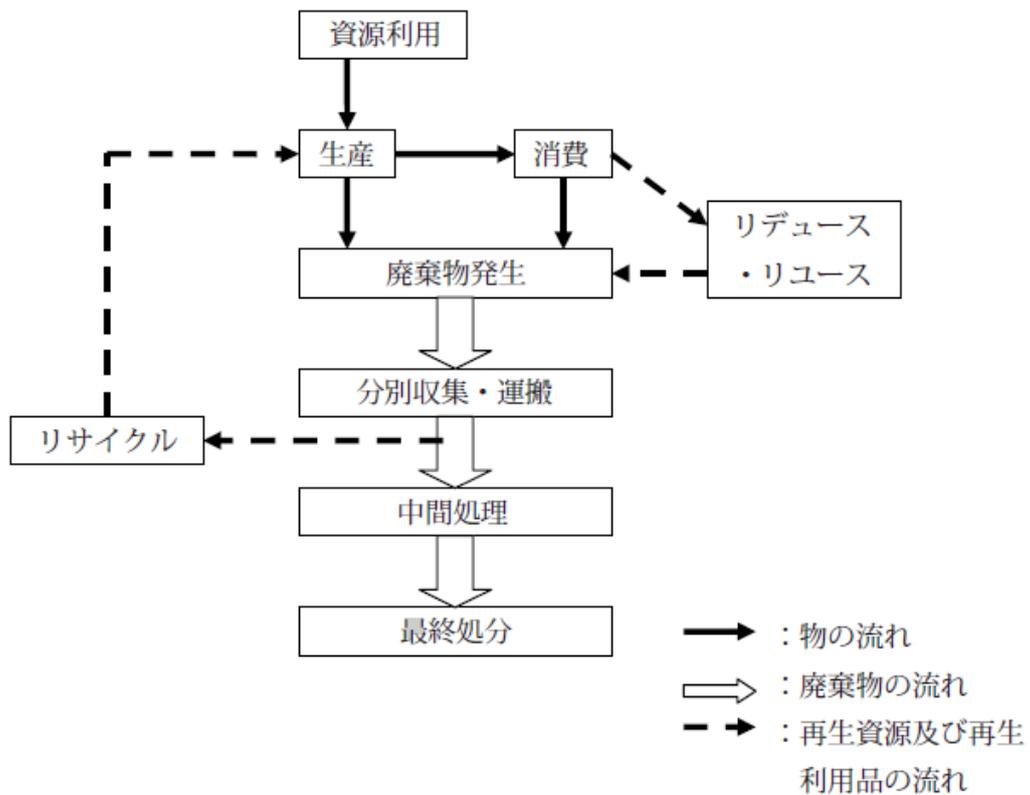


図4 現在の廃棄物処理制度下での物、廃棄物、再生資源の流れ

現在までに、制定・施行されている個別リサイクル法は以上であり、次にこの5つのリサイクル法の主要内容についてまとめる。

1.2 各種廃棄物のリサイクル法について

(1) 容器包装リサイクル法

目的：

本法では、輸送、商品の保護、販売促進等の目的で使われる全ての容器包装を対象として、市町村がこれらを分別収集した場合は、製造販売にかかる事業者に取り取らせてリサイクル（再商品化）させる制度である。再商品化は、各事業者が個別に行ってもかまわないが、指定法人に委託することもできる。実際には指定法人が窓口となって、再商品化の技術のある再生資源業者等に市町村から（回収した容器包装を）取り取らせることになる。各事業者は、再商品化にかかるコストを指定法人に支払う。再商品化の方法は、「マテリアルリサイクル」すなわち原材料としての利用が原則で、どうしても原材料として利用できない場合は国が方法を定めることになっている。

各関係主体の役割：

- ①消費者：分別収集に協力する。
- ②市町村：容器包装の分別収集に努める。
- ③事業者：市町村が分別収集した容器包装を再商品化する。

(2) 家電リサイクル法

目的：

家電リサイクル法は、販売店による下取りという古くからの慣習を制度化し、販売店に戻った使用済み製品をメーカーに取り取らせることによって部品・素材のリサイクルを図ろうというものである。平成10年12月にエアコン、テレビ（液晶は除く）、冷蔵庫、洗濯機の4品目が当初の対象機器として指定された。そのため家電リサイクル法と呼ばれている。対象は、家電製品を中心とする家庭用機器から、①市町村等による再商品化等が困難であり、②再商品化等をする必要性が特に高く、③設計、部品等の選択が再商品化等に重要な影響があり、④配送品であることから小売業者による収集が合理的であるものを対象機器として政令で指定することとなっている。再商品化とは部品や材料を新たな製品の原材料または部品として利用することと、これを燃料として利用することと定められている。再商品化の方法は、国が定める基準に従わなければならない。

具体的には次の基準以上の再商品化（部品・材料のリサイクルのみ。熱回収は当初は含まれない）。エアコン（60%以上）、テレビ（55%以上）、冷蔵庫（50%以上）、洗濯機（50%）。家電リサイクル法では、小売店が引き取る場合に、再商品化のために必要な費用を排出者に請求できることを定めている。料金は、小売業者の引き取り料金（収集運搬料金）、メーカーが再商品化するための料金（再商品化等料金）がある。適正にリサイクルされたかどうかを確認するために、小売業者は家電リサイクル券の写しを消費者に交付しなければならない。この券はマニフェスト（廃棄物管理票）を兼ねたものである。料金は、排出時に消費者が負担する方式となっている。また料金はメーカーが自由に設定し、行政は直接的に関与しないが、あまり原価とかけ離れている場合は是正勧告することができる。メーカーが設定した料金はほぼ横並びで、一部の輸入業者を除いて大手メーカーの料金は一律となっている（エアコン：3500円、テレビ：2700円、冷蔵庫：4600円、洗濯機：2400円）。ただし、小売業者の引き取り料金にはかなりの幅がある。

各関係主体の役割：

- ①消費者：使用済み製品を小売店に引渡し、リサイクル料金を支払う。――
- ②市町村：粗大ごみとして収集することができる。市町村が集めた場合は、対象機器を製造業者に引き渡すことができる。この場合は、容器包装リサイクル法とは異なり、市町村が処理費を負担しなければならない。したがって、市町村は排出者から適切な料金を徴収する必要がある。
- ③小売業者：自分が販売した対象機器の引取りを求められたときや、新たな製品を販売するときに同種の対象機器の引取りを求められたときは、これを引き取らなければならない。さらに、引き取ったときは、対象機器の製造業者に引き渡さなければならない。

(3) 食品リサイクル法

目的：

この法律は、生ごみ、調理くず、食品加工残渣などの食品廃棄物の減量とリサイクルの促進を目的とした法律である。飼料・肥料等の原材料となる有用な食品廃棄物を「食品循環資源」と定義し、食品加工や飲食業、旅館業などの食品関連事業者は、食品廃棄物の発生抑制や再生利用に努めなければならない。

年間排出量が100トン以上の事業者に義務付けられ、取り組みが不十分な場合には主務大臣は勧告や命令ができる。また堆肥化や飼料化を促進するために登録再生事業者制度を設け、廃棄物処理法に基づく廃棄物処理業者の許可を不要としたほか、堆肥、飼料関係法の規制緩和措置を定めている。再生利用の方法として、堆肥化、飼料化、油脂化、メタン化などがあり、再生利用以外の減量方策としては、脱水、乾燥、発酵や炭化処理による減量化が定められている。農林水産省では法律に基づいて基本方針を策定しており、2006年度（平成18年）までに20%以上を減量・再生利用することを目標として掲げている。

(4) 建設リサイクル法

目的：

この法律は、建設廃棄物の「分別解体」と資源化を促進する目的で制定されたものであるが、不法投棄される廃棄物の中で家屋の解体廃棄物が多いことから、これらに網をかけることをねらっている。そのために、対象となる建築物の規模は、解体工事では床面積の合計が80m²以上、新築または増築の工事については床面積の合計が500m²以上と政令で指定されている。解体業者や工事発注者に分別解体を義務付けるとともに、解体工事業者の不法投棄等を抑制するために登録制度を設けた。また、発注者の工事届出義務、分別解体のための工事指導、改善命令などが主な内容となっている。工事受注者は、分別解体等に伴って生じた特定建設資材廃棄物（建設廃棄物のうち政令で指定したもの、①コンクリート、②コンクリートおよび鉄からなる建設資材、③木材、④アスファルト・コンクリートが指定されている）を再資源化しなければならない。法律に基づいて国土交通省が示した基本方針では、2010年（平成22年）の再資源化目標を95%と設定している。

各関係主体の役割：

- ①解体事業者・工事発注者：分別解体する
- ②工事受注者：分別解体等に伴って生じた特定建設資材廃棄物を再資源化する

(5) 自動車リサイクル法

目的：

この法律は、自動車メーカー等（輸入業者を含む）に対して、製造または輸入した自動車在使用済みとなった場合、その自動車から発生するフロン類、エアバッグおよびシュレッダーダストを引き取り、リサイクル（フロン類については破壊）を適正に行うことを義務付けた法律である。ただし、被けん引車、二輪車、大型特殊自動車、小型特殊自動車等は対象外である。自動車の引取業者（販売、整備業者等）は都道府県知事の登録制となる。引取業者は所有者から使用済自動車を引き取り、解体業者やフロン類回収業者に引き渡す。フロン類回収業者（都道府県知事の登録制）はフロン類を適正に回収し、自動車メーカーに引き渡す（自動車メーカー等にフロン類の回収費用を請求できる）。解体業者、破碎業者（都道府県知事の許可制）は、使用済自動車のリサイクルを適正に行い、エアバッグ、シュレッダーダストを自動車メーカー等に引き渡す（エアバッグについては、自動車メーカー等に回収費用を請求できる）。引取業者、フロン類回収業者、解体業者、そして破碎業者までの流れと各主体と自動車製造業者および輸入業者との取引は電子マニフェストで管理されている。製造業者等は、エアバッグ類（85%）、シュレッダーダスト（段階的に平成21年度までは30%、平成26年度までは50%、平成27年度以降は70%以上）のリサイクル率を達成するとともに、そのリサイクル状況を毎年度公図しなければならない。リサイクルを適正に行わない関係業者については、都道府県知事が指導、勧告、命令でき、悪質な業者は登録や許可を取り消す。また、無登録、無許可業者には罰則が科せられる。リサイクルに要する費用については、所有者に料金の負担を求める。リサイクル料金の負担は、制度施行後に販売される自動車については、新車販売時に価格に上乗せしてあらかじめ徴収する。制度施行時の既販車については、最初の車検時まで徴収することとなっている。リサイクル料金はあらかじめ各メーカーが定めて公図する。不適切な料金設定に対しては国が是正を勧告・命令できる。徴収した料金は、資金管理法人が管理し、メーカーはシュレッダーダスト等のリサイクルにあたり料金の払い渡しを請求することができる。また、中古車として輸出された等によって返還請求がない場合の剰余金については、不法投棄対策、離島対策等にあてるほかユー

ザー負担の軽減に活用する。

各関係主体の役割：

- ①新車（既販車）所有者：リサイクル料金の支払い。
 - ②最終所有者：引渡し義務
 - ③自動車製造業者・輸入業者：フロン類，エアバッグ，シュレツダーダストの引き取り及びリサイクル（フロン類は破壊）
 - ④引取業者・フロン類回収業者・解体業者・破碎業者：適正処理，引渡し義務
- 以上が各個別リサイクル法の概要であるが，これらの法律を束ねているのが「資源有効利用促進法」であり，これは循環型社会形成推進基本法を支える二本の柱のうちの一つであり，リデュース・リユース・リサイクルの仕組みを規定する法制度であるといえる。一方で，もう一つの柱は廃棄物の処理に係る側面であり，これは廃棄物処理法を基礎としている。この廃棄物処理法自体も平成12年以降改正を重ねてきている。平成12年の改正では，発生抑制対策の強化，不適正処理対策などが中心であり，不法投棄等が行われた場合に原状回復等を命ずる措置命令制度が強化された。そして平成15年の改正では，不法投棄の未然防止のため，不法投棄等に係る罰則の強化がなされた。最後に，平成16年の改正では，指定有害廃棄物（硫酸ピッチ）の不適正処理の禁止を定めた。また，廃棄物処理法を補完する法律として，前述した「バーゼル法」と「ダイオキシン類特措法」と，平成13年に制定された「PCB廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法（以下，PCB特措法）」そして，平成15年に制定された「特定産業廃棄物に起因する支障の除去等に関する特別措置法（以下，産廃特措法）」が挙げられる。まず，「PCB特措法」は，PCB廃棄物について，処理体制の速やかな整備と確実かつ適正な処理を推進し，国民の健康保護と生活環境の保全を図ることが目的として定められた。そして，「産廃特措法」では，平成10年6月以前に不適正処分された産業廃棄物に起因する生活環境保全上の支障の除去などを自ら行う都道府県等に対し，それに要する経費に国が財政支援などを行うための枠組みを規定している。

1.3 国内廃棄物の排出量

(1) 産業廃棄物

産業廃棄物は、工場など事業活動から排出される廃棄物をいう。産業廃棄物の排出量、内訳、処理状況をそれぞれ図5、図6、図7に示す。日本国内で排出される産業廃棄物の量は年間約4億トンで推移している。内訳を見ると汚泥が全体の半分近く、ついで動物のふん尿、がれき類が続いている。この3つで全体の約80%に達している。業種別では、電気・ガス・熱供給・水道業の都市インフラ関係、農業、建設業の3業種が全体の約60%を排出している。

これら産業廃棄物の処理状況をみると、再生利用量の増加と最終処分つまり埋立処分の料が減少する傾向にある。最終処分の割合は約6%と減少傾向にある。最終処分場の残余年数は、全国平均で7.2年、首都圏3.4年、近畿圏5.8年と特に大都市圏で厳しい状況が続いている。

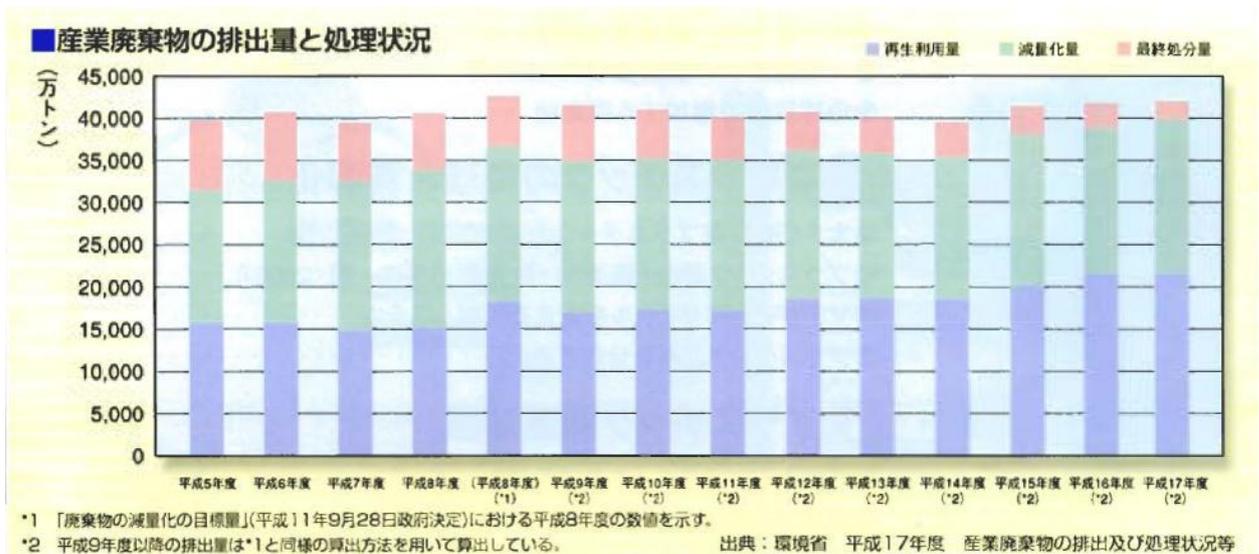
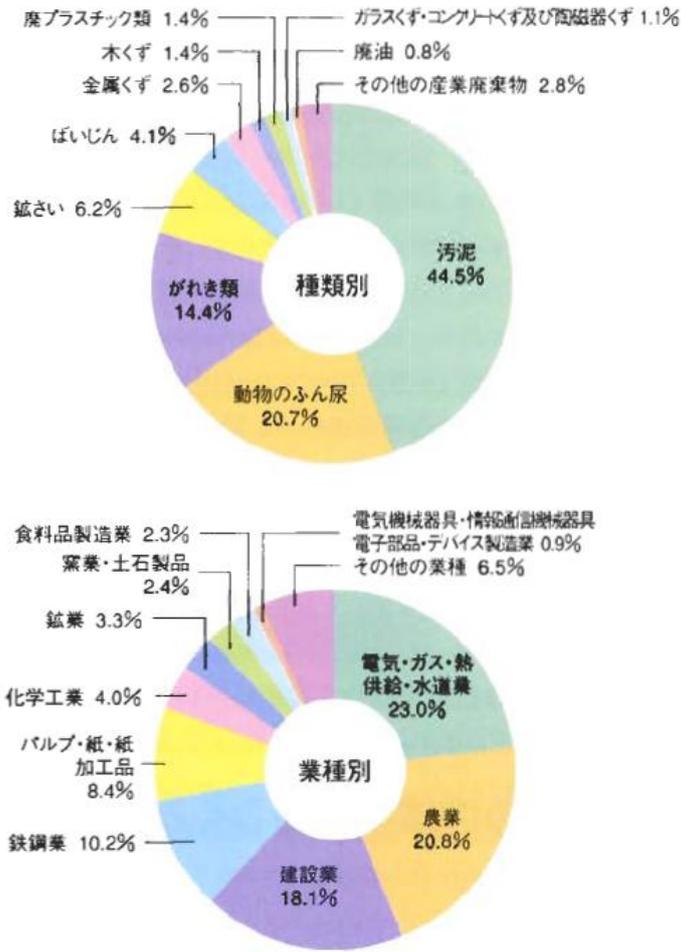


図5 産業廃棄物の排出量と処理状況



出典：環境省 平成17年度 産業廃棄物の排出及び処理状況等

図6 産業廃棄物の内訳

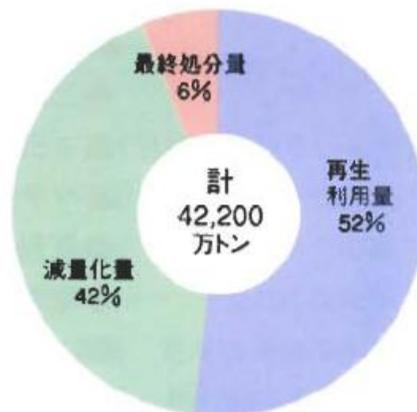


図7 産業廃棄物の処理状況

(2) 一般廃棄物

一般廃棄物はおもに家庭から排出される廃棄物と、飲食店や事業所からのゴミなど自治体事業系廃棄物も含まれ、その処理は市町村が担当している。一般廃棄物の排出量、内訳、処理状況をそれぞれ図7、図8、図9に示す。

平成17年度に日本国内で排出される一般廃棄物の量は、約5,000万トン、一人当たりの排出量は1.13kgとなり、平成12年度以降継続的に減少し、基本方針でベースラインとしている平成9年度5,310万トンをはじめて下回った。また1人1日あたりの排出量はピーク値の平成12年度から5%程度減少している。

廃棄物の内訳では、紙、厨芥（台所から出る生ゴミなど）、プラスチックがほとんどを占めている。

図9にあるように、一般廃棄物は大部分が焼却処分されている。一方で、最終処分場（埋立処分場）の残余年数は全国平均で14.8年、首都圏では15.0年、近畿圏では12.0年となっている。

最終処分場の確保は、日本の狭い国土を考えれば大きな問題となっている。

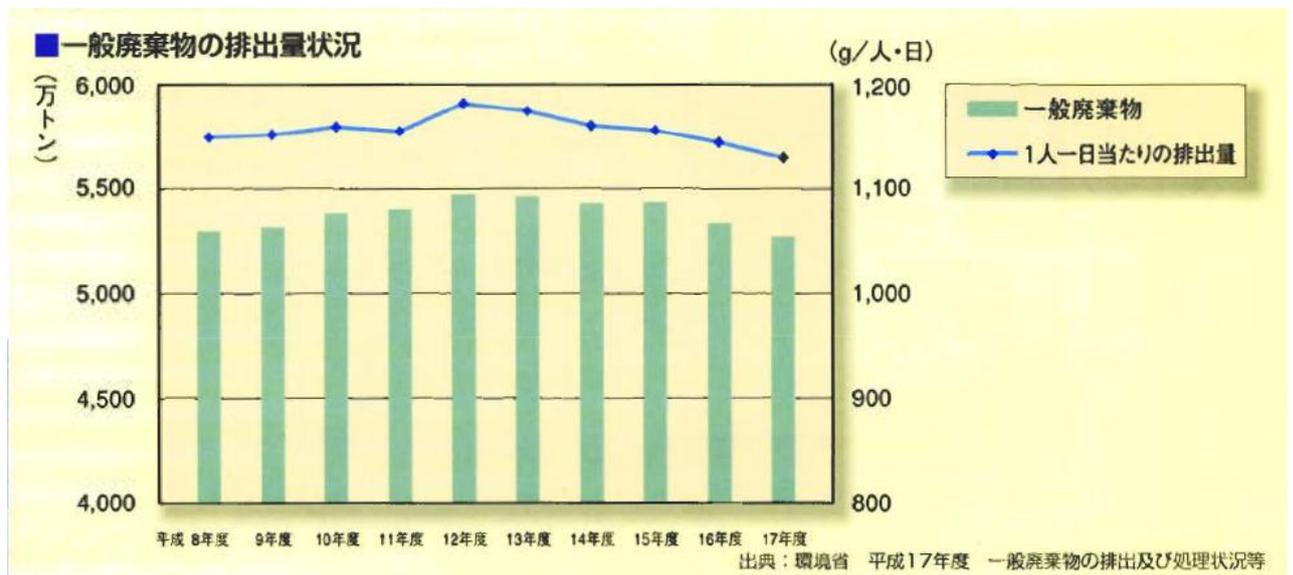
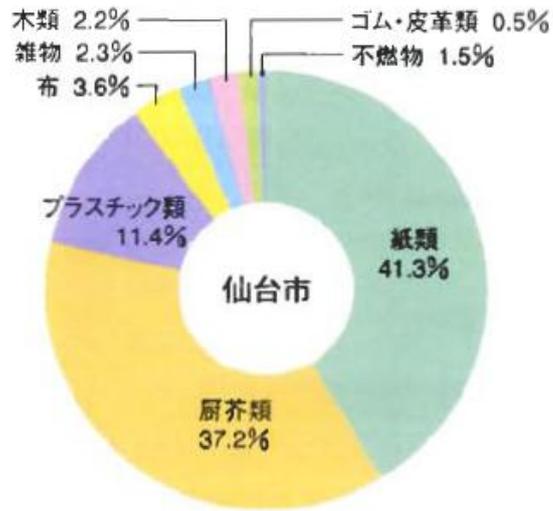
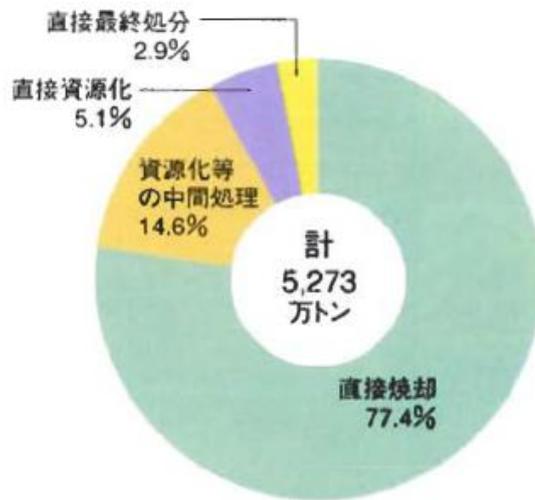


図7 一般廃棄物の排出量と処理状況



出典：仙台市環境局 平成18年度 家庭ごみの物理的組成(湿ベース)
(単位：重量%)

図8 一般廃棄物の内訳



出典：環境省 平成17年度 一般廃棄物の排出及び処理状況等

図9 一般廃棄物の処理状況

1.4 廃プラスチックの有効利用

(1) 廃プラスチックの有効利用状況

国内でのプラスチックの生産量と排出量を図 10 に、国内廃プラスチックの有効利用量と有効利用率を表 1 に示す。国内のプラスチック生産量は、1997 年の 1,521 万トンにピークに減少しているがここ数年は横ばいで推移しており 2006 年は 1,445 万トンであった。廃プラスチックの総排出量もここ数年は横ばい傾向をたどっており、2006 年で 1,005 万トンであった。一般廃プラスチックは 508 万トン (-12 万トン)、産業廃プラスチックは 498 万トン (+12 万トン) であった。一般系の廃プラスチックは、容器包装向け樹脂使用量の減少に伴う排出量の減少が顕著であり、産業系廃プラスチックの増加は昨今の、自動車リサイクル法の施行初年度に起因した廃車数の減少の影響 (-10 万トン) が解消された事によるものである。図 11 から、マテリアル、ケミカルリサイクルに加え固形燃料化、廃棄物発電、熱利用焼却などのサーマルリサイクルの合計で 721 万トン：対 2001 年比 186 万トンの増加となっている。一方で、香港・中国向けを中心とした廃プラスチックの輸出は 130 万トンを超えマテリアルリサイクルの約 60%が輸出されていることから、リサイクルの国際循環と、国内リサイクルシステムの維持が大きな課題であると考えられる。

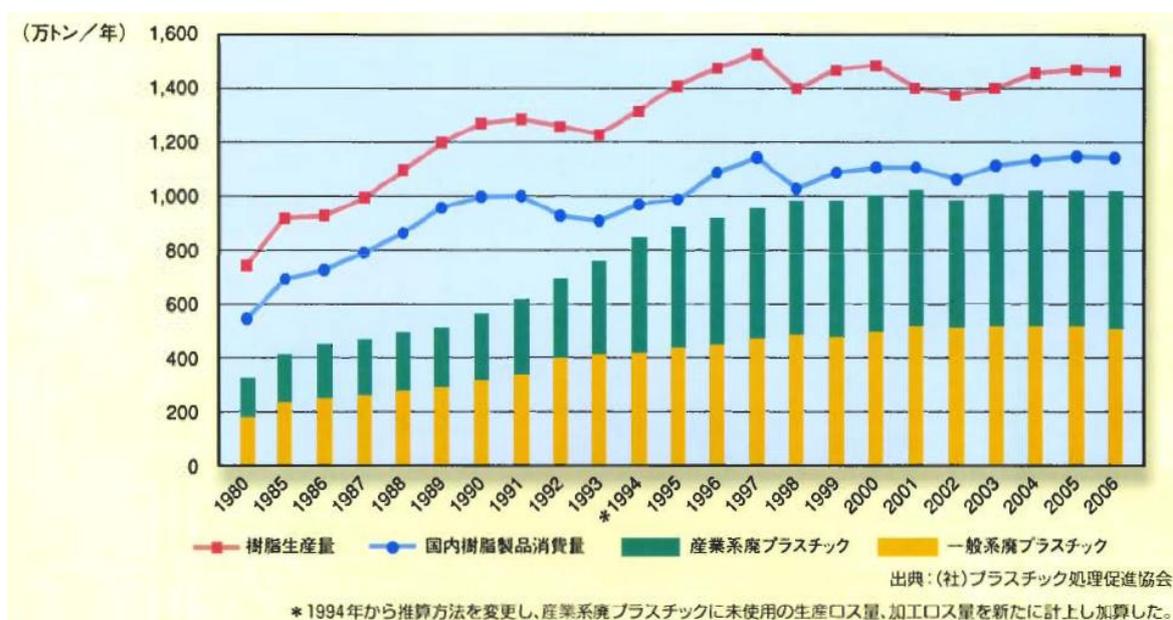


図 10 プラスチックの生産量・排出量

表1 廃プラスチックの有効利用量と有効利用率の推移

年	1990	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
有効利用量 万トン	144	221	358	399	435	452	494	535	542	575	611	628	721
有効利用率 %	26	25	39	42	44	46	50	53	55	58	60	62	72

出典：(社)プラスチック処理促進協会

プラスチック製品の生産・廃棄・再資源化・処理処分の状況に関する詳細データはホームページに記載していますのでご参照下さい。

ここで、プラスチック製品・廃棄物・再資源化のフロー図を図11に示す。図11と5年前から実施されている産業系廃プラスチック処理の大規模調査により、産業系の廃プラスチックの埋立量が大幅に減少していることが分かっている。この結果マテリアルリサイクル204万トン（対前年比+19万トン）、サーマルリサイクル489万トン（対前年比+75万トン）と大幅に増大し、廃プラスチックの有効利用率が72%となった。しかし、以前として約3割程度（約284万トン）の廃プラスチックは有効利用されておらず、埋立処理や焼却処理されている為、今後の有効利用率の向上が急務となってきている。また、主なプラスチックの特性と用途を表2に示す。

出典：(社) プラスチック処理促進協会

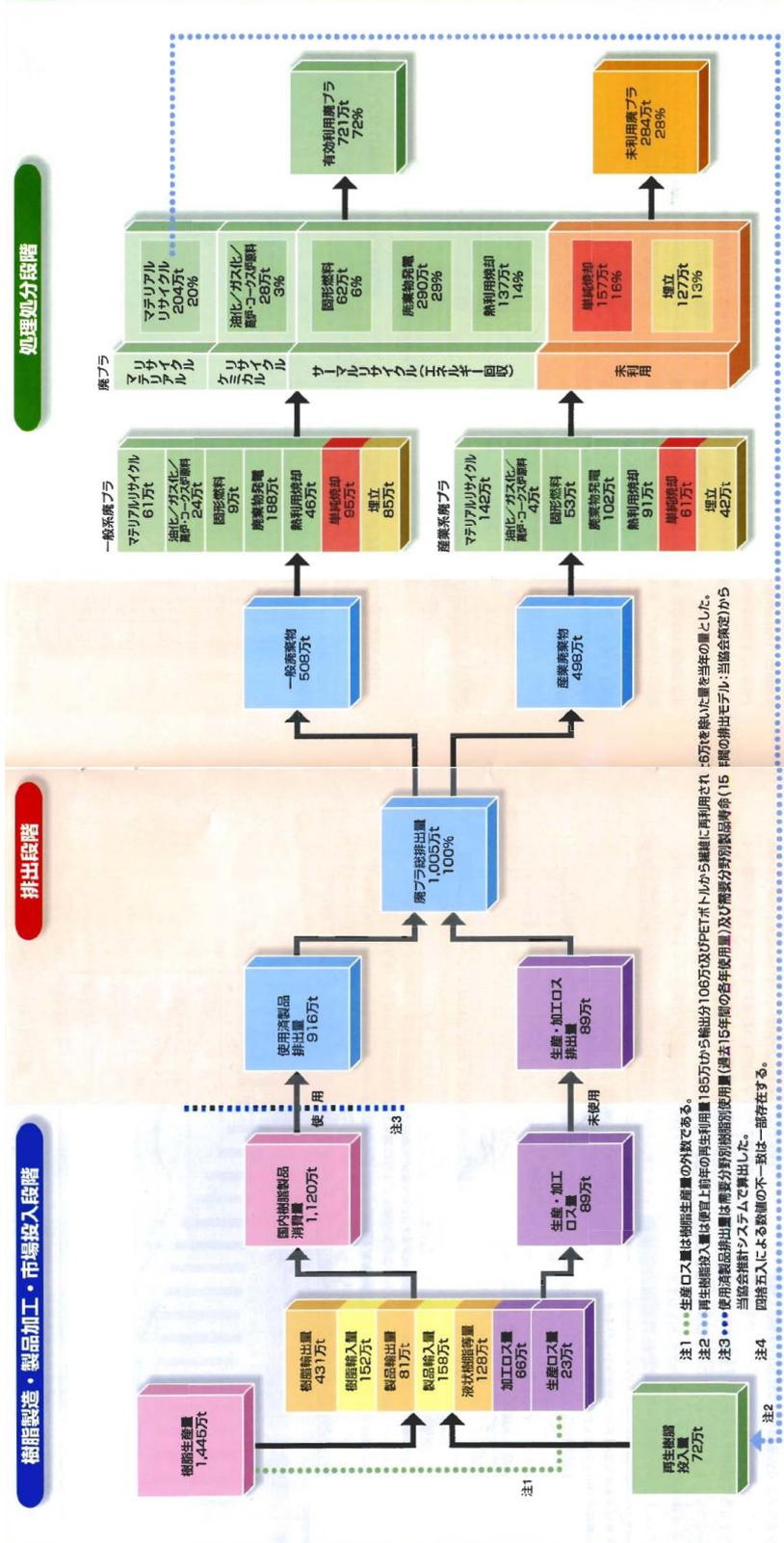


図 11 プラスチック製品・廃棄物・再資源化フロー

JIS樹脂	樹脂名	常用耐温度 (°C)	酸に對して	アルカリに對して	アルコールに對して	煤油に對して	特 長	主な用途
汎用プラスチック	PE ポリエチレン	低密度ポリエチレン	良	良	良	良	柔軟性、伸縮性、耐衝撃性、耐低温性、耐酸化性、耐薬品性に優れる。電絶性、耐電圧性に優れる。加工性がよく、成形しやすい。密度が低く、浮力がある。透明性、耐熱性に優れる。主に、フィルム、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
		高密度ポリエチレン	良	良	良	良	高密度ポリエチレンは、強度が高く、耐摩耗性に優れる。また、耐熱性にも優れる。主に、パイプ、容器、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
	EVAC	多量に溶かされるものもある。	多量に溶かされるものもある。	良	良	良	透明性、柔軟性、耐衝撃性に優れる。主に、フィルム、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
	PP	良	良	良	良	耐熱性、耐油性、耐薬品性に優れる。また、耐摩耗性にも優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆	
	PVC	塩化ビニル樹脂(塩化ビニル)	良	良	良	良	耐熱性、耐油性、耐薬品性に優れる。また、耐摩耗性にも優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
	PS ポリスチレン (スチロール樹脂)	ポリスチレン	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
		発泡ポリスチレン	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
	SAN	AS樹脂	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
	ABS	ABS樹脂	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
	PET	ポリエチレンテレフタレート(PET樹脂)	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
エンジニアリングプラスチック	PMMA	メタクリル樹脂(アクリル樹脂)	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
		ポリメタクリル樹脂	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
	PVAL	ポリビニルアルコール	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
	PVDC	塩化ビニル樹脂(ポリ塩化ビニレン)	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
	PC	ポリカーボネート	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
	PA	ポリアミド(ナイロン)	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
	POM	アセタール樹脂(ポリアセタール)	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
	PBT	ポリブチレンテレフタレート(PBT樹脂)	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
	PTFE	ふっ素樹脂	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
	熱硬化性樹脂	PF	フェノール樹脂	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。
MF		メラミン樹脂	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
UF		ウレタン樹脂	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
PUR		ポリウレタン	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
EP		エポキシ樹脂	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆
UP		不飽和ポリエステル樹脂	良	良	良	良	透明性、耐熱性に優れる。主に、容器、パイプ、ケーブル、玩具、農業資材などに用いられる。	包装材料(袋、ラップフィルム)、食品チューブ(用途)、農用フィルム、電線被覆

常用耐温度(°C)は、それ以上の温度に使用すると、機械強度が低下する場合があります。汎用樹脂とエンジニアリング樹脂では、耐熱温度が異なります。汎用樹脂は、長時間使用する場合は、長時間耐熱温度と見なされます。エンジニアリング樹脂は、長時間耐熱温度と見なされます。この表の表示は、目安に標準的なグレードの樹脂を基準としたものです。製品の設計に応じて樹脂の選定は必ず製造業者様とご相談ください。

表2 主なプラスチックの特性と用途

(2) プラスチックリサイクルの手法

廃プラスチックのリサイクルについては、長年の技術開発によって、現在では多くの手法が実用化されている。これらの手法を大きく分けると以下の3つになる。

- ①マテリアルリサイクル（再生利用）
- ②ケミカルリサイクル（モノマー・原料化，高炉還元剤，コークス炉原料化，ガス化，油化など）
- ③サーマルリサイクル（セメントキルン，ごみ発電，RDF，RPF）

このように、リサイクル技術は著しい進歩を遂げ、広く普及している。しかし、リサイクルはリサイクルすることそのものが目的でない。2000年に制定された循環型社会形成推進基本法が明確に示しているように、資源の循環的な利用により、石油など限りある天然資源の消費を抑制し、また環境への負荷をできる限り低減することが、リサイクルの目的である。したがってリサイクルを進める際に、その手法により新たな資源の投入が抑えられるか、環境への負荷が抑えられるかを慎重に見極める必要があります。

廃プラスチックのリサイクルでも、対象の廃プラスチックの置かれた状況を考え、もっとも社会的コストが低く、そして環境への負荷も抑えられる手法を選択することが重要と考えられる。

また、プラスチックのリサイクルにおいて比重の近いプラスチックを分離することは非常に難しく、種々な方法が考案されているが工業的に実用化している例はまだ少ない。

表3 プラスチックリサイクルの手法

分類(日本)	リサイクルの手法	ヨーロッパでの呼び方
マテリアルリサイクル (材料リサイクル)	再生利用・プラ原料化 ・プラ製品化	メカニカルリサイクル (Mechanical Recycle)
ケミカルリサイクル	原料・モノマー化	フィードストックリサイクル (Feedstock Recycle)
	高炉還元剤	
	コークス炉化学原料化	
サーマルリサイクル (エネルギー回収)	ガス化	化学原料化
	油化	
	セメントキルン	エネルギーリカバリー (Energy Recovery)
	ごみ発電 RDF *1 RPF *2	

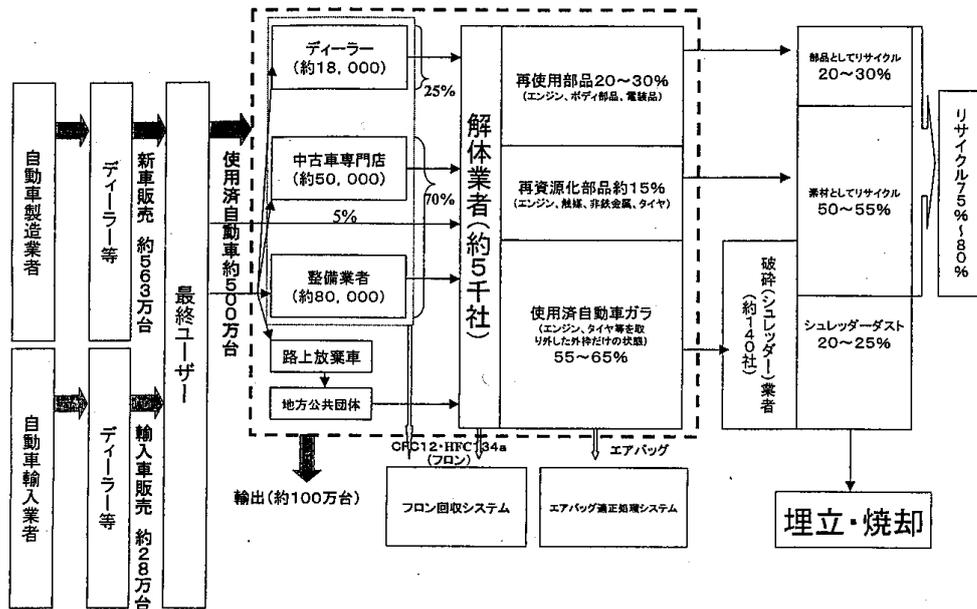
*1: Refuse Derived Fuel (生ごみや可燃ごみや廃プラスチックなどからつくられる固形燃料)

*2: Refuse Paper & Plastic Fuel (古紙と廃プラスチック類を原料とした高カロリーの固形燃料)

(3) リサイクルの困難な混合廃プラスチックの事例

使用済み自動車をはじめ、家電製品、自動販売機等、鉄、非鉄金属等を含む金属部品を含む使用済み製品から金属を回収する際に発生するシュレッダースト (Automobile Shredder Residue) ^{(1-16), (1-17)} は主に樹脂類、ゴム、ガラス、繊維類、鉄、非鉄金属等で構成 ^{(1-18), (1-19)} されている。このシュレッダーストの発生量は総量で年間約70~80万tに上るが、そのほとんどが現在管理型埋立て処分場に埋立て処分されている ⁽¹⁻²⁰⁾。

一方、可燃性物質を含む廃棄物の処理方法として各種の熱回収システム ^{(1-21), (1-22), (1-23), (1-24)} が開発されている。しかし、構成要素が多岐に渡るほか重金属等の有害物質を多様な形で含んでいる為それらから有価物を回収し、有害物質等を除去するのは非常に困難である。したがって、将来はシュレッダーストを発生させないリサイクルプロセスの構築が必要であるが、当面は大量のシュレッダーストの処理の必要性は引き続き生じると考えられる。その中でも特に廃自動車は有価物と有害物質を多種多様に含んでいることから、その取り扱いには十分な配慮が必要であると考えられる。



注) ディーラー, 中古車専門店, 整備業者はそれぞれ兼業している場合がある。

図 12 ASR の発生フロー

現在, 図 1 に示すように使用済み自動車のみを考えると日本国内だけで年間 500 万台発生している⁽¹⁻²⁵⁾。このうち約 400 万台が解体, 破碎処理によって有用な部材などが回収された後, 年間約 80 万 t がシュレッダーダストとなりその大半は埋立て処分されている。ところが, 埋立て処分場の容量は絶対的に不足し, しかも自動車由来のシュレッダーダスト (Automobile Shredder Residue 以下 ASR と略) 中には銅, 鉛, 亜鉛等の重金属類が依然として含まれていることから, ASR の処分に関しては改善策を求める声が高まってきている。具体的な ASR の処理方法としては, 熔融炉, 焼却炉, 乾留炉^{(1-26), (1-27)} によるものが挙げられているが現状では熔融炉, 焼却炉による処理が一般的な処理になりつつある。しかし, この熔融, 焼却プロセスを用いることによって新たな問題を引き起こす可能性があると考えられる。例えば, シュレッダーダスト中の銅の含有量は約 3% 前後であるが, シュレッダーダストを焼却処理した後は重金属成分は濃縮され 4~5 倍になる。したがって, 焼却残渣中には銅, 亜鉛, 鉛などの濃縮が容易に予測される。これらのことを考慮すると, 有価物としての銅, 亜鉛の回収, 有害物質としての鉛の除去はますます重要になると考えられる。

以上のことから、焼却、溶融処理を行うに当たって前処理として①有価物の回収、②有害物質の除去が ASR に関する今日の課題となっている。

先に述べたように、現在管理型処分場の不足から ASR を埋立て処分するのではなく、ASR のリサイクル率を向上させることが求められている^{(1-28), (1-29), (1-30)}。平成 9 年には経済産業省（元 通産省）が埋立て処分される ASR の年間総量を 2015 年度時点で 1996 年の 1/5 以下に削減する目標（廃車リサイクル・有害物質削減目標値）⁽¹⁻³¹⁾ を策定している。また、2003 年 1 月には「自動車リサイクル法が一部施行される等、その要求は年々と増加している。

ここで、先に述べた重金属類の溶出といった ASR の毒性は、有価物として回収されなかった金属が依然混入している為であると考えられるが、これら金属等⁽¹⁻³²⁾のリサイクル可能な物質を、リサイクル率を向上させるという目的から選別・再利用した場合、重金属の溶出量も低減する等、ASR の毒性^{(1-33), (1-34)}を低減できる可能性は大いにある。この毒性について検討する場合の評価基準のひとつとしては、平成 15 年 2 月に施行された土壤汚染対策法の基準^{(1-35), (1-36)}が挙げられる。すなわち ASR を土壌と同様に考え、修復処理の必要があるかどうかという判断基準を用いるという考え方である。また、近年上記の管理型処分場における浸出水の処理等が問題となっているが、ASR からの重金属溶出による浸出水への負荷⁽¹⁻³⁷⁾ということ考えた場合、溶出液中の重金属濃度が一般の排水基準を満たしているかどうかということは重要である^{(1-38), (1-39), (1-40)}。

1.4 本研究の全体の目的と構成

(1) 本研究の全体の目的

ここまで述べたように、現在多くの廃棄物が依然としてリサイクルが行なわれずに、埋立処分や焼却処分されている。これら廃棄物の中でも特に資源になり得る可能性の高い廃プラスチックとして「自動車破碎屑 (ASR)」に着目した。これは、上記混合廃プラスチックでは比重の近いプラスチックが最終的には混在し、さらにポリ塩化ビニル樹脂 (PVC) が混入している。その結果として混合廃プラスチックは埋立処分や焼却処分をしなければならない状況に陥っている。

以上の事から、本論文では依然としてリサイクルが困難な ASR の混合プラスチック廃棄物を再資源化する技術に関して評価及び検討を行なうことを主目的とする。

(2) 本研究の構成

本章では、我が国における廃棄物の問題点及び歴史を踏まえた上で、各種廃棄物のリサイクル法、国内廃棄物の排出量、廃プラスチックの有効利用、リサイクル困難な混合廃プラスチックの事例などについて述べてきた。

第一章では、我が国における廃棄物の問題点及び歴史を踏まえた上で、各種廃棄物のリサイクル法、国内廃棄物の排出量、プラスチック廃棄物の有効利用状況及びリサイクル方法、リサイクルが困難な混合廃プラスチックの1つとして ASR について述べる。

第二章では、PVC 樹脂が共存する混合プラスチック廃棄物として実際の ASR に着目し、プラスチックの混合状況や重金属汚染の状況を調査し、さらに重金属を除去するための方法について検討する。ここでは、重金属除去を判定する為の基準として、溶出試験や含有量試験を用いることで、どの段階まで重金属を除去することがリサイクルに必要な条件になるのかも同時に述べる。

第三章では、実際の ASR を構成するプラスチックの組成を模擬し、純粋なプラスチック混合物にオゾン処理を行い、PVC 樹脂のみを選択的に親水化させる方法について評価を行う。さらに、鉍物の選別・分別で利用されている「選鉍 (浮選) 法」という技術を応用して、他の疎水性プラスチックの混合物から選

択的に親水化した PVC 樹脂をのみを分離する方法について述べる。

第四章では、第三章で得られた選択的な親水化のメカニズムについて解析を行い、PVC 樹脂のみ特異的に親水化する反応形態について述べる。

第五章では、第三章で行った「オゾン処理+浮選（以下、オゾン浮選と略）」を実際の ASR に適用し、実際の ASR でも混合廃プラスチック中から PVC 樹脂を選択的に分離できるか検討を行い、さらに構成プラスチックの特性ごとにさらに分離が可能かどうかを検討する。

第六章では、せん断と破碎方法及び構成プラスチックの組成の異なる 3 種類の実際の ASR を用いてオゾン浮選を適用し、さらなる分離精度の向上に関する検討及び評価を行う。ここでは、同時にオゾンによる親水化の阻害因子として実 ASR 表層に付着する不純物の影響を考慮に入れ、表面洗浄として水酸化ナトリウム水溶液での洗浄を前処理として組み合わせた「アルカリ洗浄+オゾン浮選」について述べる。

第七章では、各章で得られた結果を要約して、本論文の研究成果を明らかにするとともに、リサイクルが困難とされる ASR 中のポリマーに関するリサイクルの可能性について総括する。

1.4 参考文献

- (1-1) 和田英松,「新訂官職要解」,講談社,1998年
- (1-2) 溝入茂,「ごみの百年史—処理技術の移り変わり」,學藝書林,1987年
- (1-3) 「環境史年表」,河出書房新社,2005年
- (1-4) 東京都清掃局,「東京都清掃事業百年史」,2000年
- (1-5) 環境省,「平成13年度版循環型社会白書」,ぎょうせい,2001年
- (1-6) 「ごみの百科事典」,丸善,2003年
- (1-7) 安藤順平・藤田慶喜,「人間と環境」,日新出版株式会社,1998年
- (1-8) 石川英輔,「大江戸リサイクル事情」,講談社,1997年
- (1-9) 「1998年版廃棄物年鑑」,環境産業新聞社,1998年
- (1-10) 厚生省生活衛生局水道環境部計画課監修,「廃棄物六法」,
中央法規出版,1998年
- (1-11) 柴田徳衛,「日本の清掃問題」,東京大学出版会,1961年
- (1-12) 小林康彦,「20世紀の環境衛生行政・廃棄物行政」,生活と環境,Vol.45,
No12,2000
- (1-13) 稲村光郎,「東京都における清掃技術と行政」,廃棄物学会誌,Vol.11,
No6,2000
- (1-14) 溝入茂,「ごみ処理史から見える数々の問題点」,都市と廃棄物,Vol.31,
No12,2001
- (1-15) 内藤祐作,「東京ごみ戦争を振り返って」,都市と廃棄物,Vol.32, No6,
2002
- (1-16) 「どうなる?シュレッダーダスト問題」 高杉晋吾
いんだすと, Vol.12, pp30~40, 1997
- (1-17) 「使用済み自動車の処理とシュレッダーダストの処分」 渡邊昇治
環境管理, Vol.33, No.1, 1997
- (1-18) 「シュレッダーダストの性状調査」 柿本工幸司
廃棄物学会誌, Vol.10, No.3, pp228~240, 1999
- (1-19) 「自動車シュレッダーダストリサイクル技術開発」 飯田修司
自動車研究, Vol.21, No.12, pp34~40

- (1-20) 「シュレッダーダストは管理型処分を義務づけ」
月刊廃棄物, Vol.11, 1994, pp39~41
- (1-21) 「シュレッダーダストのエネルギーリカバリー技術」 浅川薫
自動車研究, Vol.21, No.12, pp29~33
- (1-22) 「廃棄物熱分解処理システムの開発」 佐藤和雄等
第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp710~712, 1999
- (1-23) 「ASRのサーマルリサイクルに関する研究」 近藤元博等
自動車技術会学術講演会前刷集, No.43, pp9~12, 1999
- (1-24) 「使用済みプラスチックの高炉原料化」 大垣楊二
金属, Vol.71, No.4, pp19~24, 2001
- (1-25) 「使用済み自動車の再資源化等に関する法律案の概要」 坂川勉
廃棄物学会誌, Vol.13, No.4, pp183~192, 2002
- (1-26) 「使用済み自動車のシュレッダーダスト (ASR) の乾留ガス化処理」
堀井光雄等, 自動車技術会学術講演前刷集, No.43, pp5~7, 1999
- (1-27) 「自動車シュレッダーダストの乾留ガス化技術の研究開発その2」
堀井光雄等, 自動車研究, Vol.21, No.12, pp703~706, 1999
- (1-28) 「自動車のリサイクルの実状と新たな取り組み」 東畑透,
素形材, Vol.8, pp9~15, 1999
- (1-29) 「リサイクル率の向上と車造り」 梶原拓治等,
自動車技術, Vol.53, No.12, pp24~29, 1999
- (1-30) 「自動車のリサイクル向上活動」 藤川勝久,
技術と経済, 2000年3月号, pp54~63
- (1-31) 「使用済み自動車からの再資源化」 梶原拓治,
成型加工, Vol.12, No.1, pp26~31, 2000
- (1-32) 「廃棄物からの金属の回収」 原田種臣,
廃棄物学会誌, Vol.4, No.4, pp265~278, 1993
- (1-33) 「水環境に存在する重金属 (微量元素) の毒性」 有菌幸司,
水環境学会誌, Vol.22, No.5, pp13~17, 1999
- (1-34) 「シュレッダー廃棄物の有害成分と適正処理」 酒井伸一等,
廃棄物学会論文誌, Vol.2, No.2, pp33~42, 1991

- (1-35) 「汚染土壌等の共通試料による精度管理調査について」 鈴木茂等,
廃棄物学会誌, Vol.14, No.2, pp93~104, 2003
- (1-36) 「土壌汚染対策法の施行について」 由田秀人,
廃棄物学会誌, Vol.14, No.2, pp79~84, 2003
- (1-37) 「非鉄金属のリサイクルの現状について」 日野順三等,
資源処理技術, Vol.46, No.2, pp14~19, 1999
- (1-38) 「廃棄物試料中の有害無機物質の溶出ポテンシャル評価方法」 王寧等,
用水と廃水, Vol.39, No.7, pp11~19, 1997
- (1-39) 「使用済み自動車シュレッダーダストからの鉛の溶出に関する研究」
森忠司等, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.79, 1999
- (1-40) 「薬剤添加によるシュレッダーダスト焼却灰・飛灰の重金属類溶出抑制
に関する検討」, 柿本幸司等, 廃棄物学会論文誌, Vol.13, No.1, pp41
~45, 2002

第二章

自動車破碎屑（ASR）からの 重金属除去に関する検討

2.1 研究の背景

我が国では、1975年から自動車の登録数は年々増加してきており、2002年での国内の自動車の保有台数は約7,250万台となっている⁽²⁻¹⁾。また、毎年約500万台以上の使用済み自動車（廃棄自動車：End-of-Life-Vehicle：ELV）が発生し、その廃棄自動車から有価金属や有価パーツが取り除かれた自動車破砕屑（Automobile Shredder Residue：以下、ASRと略）は毎年約90万トン発生し、処理されている⁽²⁻²⁾。

現在、ほとんどのASRは埋立処分されており、日本では埋立処分場の容量が毎年減少してきており、その結果として2004年での産業廃棄物と一般廃棄物の埋立残余年数はそれぞれ2年と8年にまでなっている⁽²⁻³⁾。それゆえに、ASRのプラスチック廃棄物に対するリサイクル及びリユースは早急に解決すべき問題となっており、多くのリサイクル技術の開発が提案されている⁽²⁻⁴⁾、⁽²⁻⁵⁾。

プラスチックのリサイクル方法は大きく分けて3つあり、①サーマルリサイクル（エネルギーリサイクル）、②ケミカルリサイクル（フィードストックリサイクル）、③マテリアルリサイクル（メカニカルリサイクル）に分けられる。ASRのマテリアルリサイクルは一般的に難しく、その理由はASR中に含まれている重金属汚染が主な原因となっている。このASR中の重金属は環境中に溶出する可能性がある⁽²⁻⁶⁾。日本では1976年以降、ASRからの重金属の溶出は社会的関心も非常に高まり、ASRは有害物質扱いになり管理型埋立処分場への処理が義務付けられた。そのASRの重金属は主に、残留している金属片、はんだ、可塑剤、塗料等に起因していると考えられている⁽²⁻⁷⁾、⁽²⁻⁸⁾、⁽²⁻⁹⁾。日本では、プラスチック中の重金属による環境汚染は想定されておらず、またこれらプラスチック廃棄物のリサイクルやリユースに関する技術もまだない事などから、プラスチック中の重金属に関する基準や規制は未だに定義されていない。

ASRのマテリアルリサイクルとしての利用先としては、屋外で使用される製品が主に想定される。例えば、プラスチック製のコンテナボックス、ベンチ、フェンス、ブロック等が挙げられる。そのリサイクル先の理由としては、このタイプの製品は産業廃棄物であるプラスチックのマテリアルリサイクル先として実際にすでに完成した製品として使用されている為である。それゆえに、屋

外で使用されるマテリアルリサイクル製品においては特に雨水等による重金属の溶出を抑制しなければならない。日本では、土壤汚染対策法で土壤からの重金属の溶出が環境に与える影響および有害性について規制されている。もし、マテリアルリサイクルされた製品が屋外で使用された場合において、周辺環境に溶出する重金属濃度が土壤汚染対策法に規定された基準値よりも低ければ、その溶出は有害でないと判定することができる。それゆえに、マテリアルリサイクルが可能かどうかの判定基準は土壤汚染対策法の基準を満たすことであると言える。

国内で実際に稼働しているプラントにおいて、ASR 中に残った有価物（鉄、非鉄金属類）はその有価物の回収の為にさらなる選別工程を用いて選別・回収される。そして、これら有価物を回収した後の ASR は主にプラスチックの混合廃棄物として残留する。それゆえに、この有価物の回収によって残留したプラスチック中の重金属含有量は大幅に減少し、土壤汚染対策法の基準を満たしている可能性がある。したがって、有価物の選別工程ごとの ASR 中の重金属の挙動は、ASR をリサイクルする上で重要であると考えられる。

本研究における主な目的は、土壤汚染対策法の基準と比較して各選別工程後に重金属を除去し、ASR を資源物としてリサイクルすることができるかを評価することである。また、ASR をリサイクルする上で土壤への重金属汚染に関する安全性の指標として、土壤汚染対策法の重金属に関する含有量基準と溶出基準をそれぞれ用いた。

本研究では、プラスチックリサイクルを促進するために重金属の除去という観点から、実際の各選別工程における重金属の挙動について評価を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 有価物の選別工程

工業的に実際に稼動している選別工程のフローシートを図 2-1 に示す。

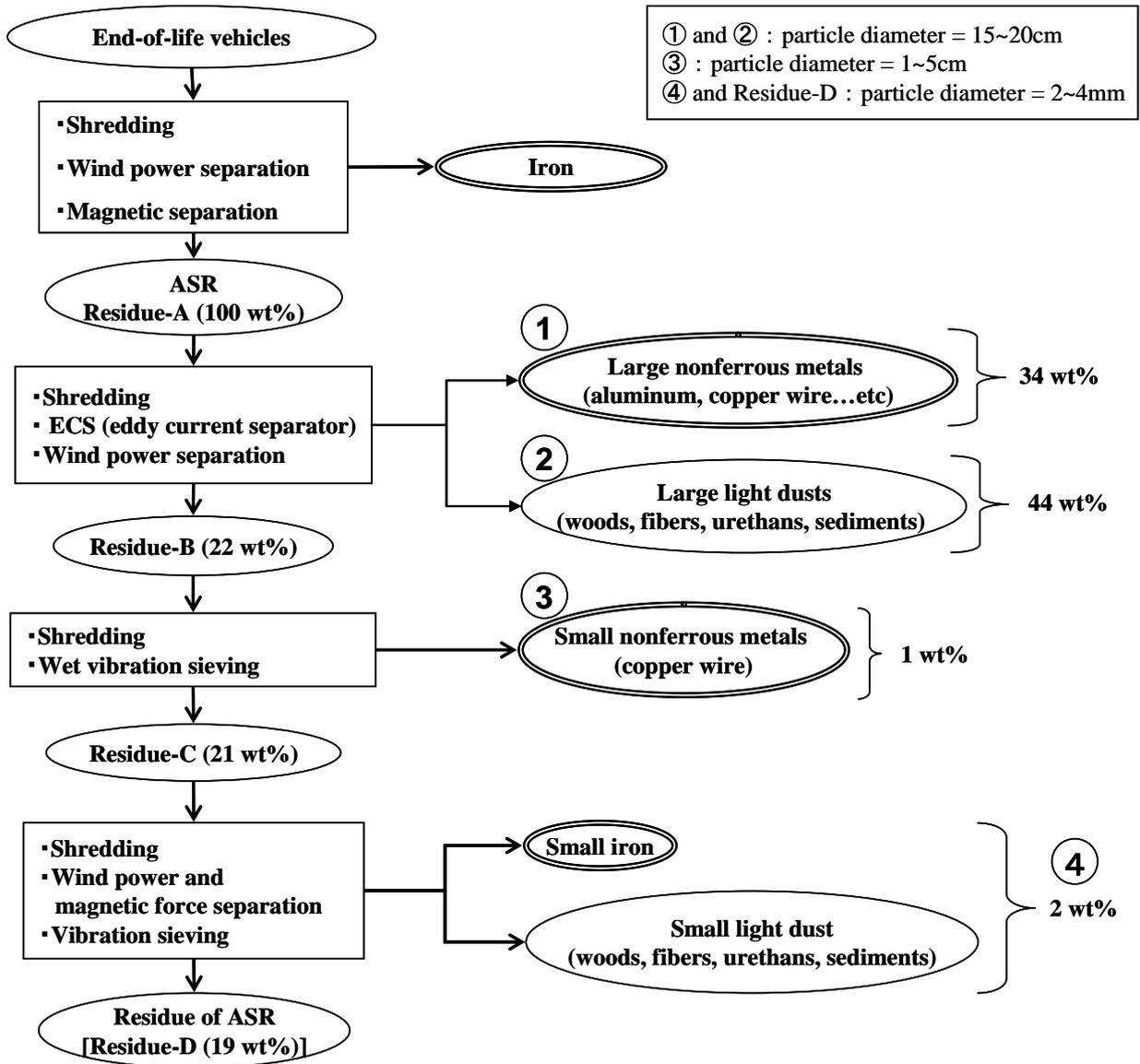


図 2-1 Flow diagram for the separation process.

二重線は、国内において有価物として取り扱われている物を表している。一般的な ASR である Residue-A は、永久磁石によってシュレッダーにかけられた廃棄自動車 (ELV) から鉄を除去した残留物である。ASR は一般的に ELV の約 8% を占める。大きな軽質プラスチック分 (主にウレタン)、大きな非鉄金属分 (アルミニウム、銅線)、大きな軽質ダスト分 (木くず、繊維くず、ウレタン、その他) はシュレッダー (粒子径=15~20cm) にかけて後に渦電流選別装置 (Eddy current separator : ECS) や風力選別機を用いて Residue-A から除去される。重質分と軽質分は、両画分の比重の違いによって風力選別を用いて選別される。その渦電流選別装置は、磁石部から成っている (一般的には、フェライトセラミック製やさらに強力な希土類製があるが用途によって使い分けられる) ローターを用いて分離を行う。そのローターは 3000rpm 以上の回転数で回転し異なる金属と反応し、渦電流を発生させ比重や電気伝導度に基づいて帯電した粒子に対する反発力を発生させ分離する。もし、アルミニウムのように金属として重量が軽く、電気伝導度が高い場合に選別対象の混合物から容易に浮上し、除去することができる。この選別後に、Residue (残留物) は主に小さな画分から構成されており、本研究では Residue-B となる。

Residue-B はさらにシュレッダーにかけられ (粒子径=1~5cm)、そして非鉄金属 (主に銅線) は振動篩機を用いて粒子径ごとに分離され、これを Residue-C とする。Residue-C はさらにシュレッダーにかけられ (粒子径=2~4mm)、そして小さな鉄やその他の軽質ゴミは振動篩をベースに風力選別機と磁力選別機を用いて除去される。最終的に残った残留物は Residue-D であり、そしてそれは主に 2~4mm 程度の小さな重質プラスチックから構成されている。

2.2.2 ASR に対する重金属の含有量試験方法

ASR の各選別工程における重金属の挙動を解明するために、選別工程ごとに重金属の含有量を求めた。また、ASR 中の重金属含有量を評価するために土壤汚染対策法の含有量基準と比較を行った。

ASR 及び各工程の残留物 (Residue) における重金属含有量は、土壤汚染対策法にある試験方法を用いて含有量及び溶出量を求めた。

一方で、有価物の選別後に残った ASR から重金属をさらに除去する為に数種類の洗浄方法の検討を行った^{(2-10), (2-11)}。各 ASR 中の重金属含有量を求めるために、含有量試験方法として L/S (固液比: ml/g) を 100/3, 1M の塩酸を用いて室温で 2 時間の抽出を行った。抽出後の不溶分は 0.45 μ m のメンブレンフィルター (Millipore HA) を用いて固液分離を行った。そして As (ヒ素), Se (セレン), Pb (鉛), Cr (クロム), Cd (カドミウム) の濃度は ICP-AES (ICAP-575 II, Japan Jarrell-Ash 社製) を用いて測定した。これら 5 つの重金属類の検出限界は約 0.001mg/kg であった。重金属含有量の測定結果は、3 回の測定値の平均値を表しており、変動係数はそれぞれ 10% 未満であった。

2.2.3 ASR に対する重金属の溶出試験方法

各 ASR の安全性を評価する為に、選別工程ごとの ASR における重金属の溶出量を求め、土壤汚染対策法の溶出基準と比較を行った。

日本の溶出試験方法としては環境省告示法第 46 号 (JLT-46)⁽²⁻¹²⁾ を用い、ASR やその残留物に対する重金属の溶出濃度を求め評価を行った。溶出試験方法は、初期 pH で 5.8~6.3 に調整した塩酸を用い、L/S 比は 10 に調整し、室温において 6 時間の抽出を行った。不溶分は 1 μ m のメンブレンフィルター (Whatman GF/B) を用いて固液分離を行った。そして As (ヒ素), Se (セレン), Pb (鉛), Cr (クロム), Cd (カドミウム) の濃度は ICP-AES (ICAP-575 II, Japan Jarrell-Ash 社製) を用いて測定した。これら 5 つの重金属類の検出限界は約 0.001mg/L であった。重金属溶出量の測定結果は、3 回の測定値の平均値を表しており、変動係数はそれぞれ 10% 未満であった。

2.2.4 溶媒を用いた洗浄方法

Residue-D における As, Se, Pb の溶出濃度は土壤汚染対策法の溶出基準を満たすことができなかつた為、これら重金属の溶出濃度を削減する為さらなる洗浄処理を行った。

Residue-D に対する洗浄方法では、いくつかの溶媒を用いた。洗浄溶媒としては、1mM の塩酸、1mM の水酸化ナトリウム水溶液を用いて比較を行った。さらに、HCl/KCl 緩衝溶液 (pH=1) を用いた洗浄処理も行った。各洗浄の方法は、環境省告示法第 46 号 (JLT46) と同様に室温で 6 時間の洗浄とした。洗浄後に、残った残留物は 1 μ m のメンブレンフィルター (Whatman GF/B) を用いて固液分離を行い、さらに超純水で溶媒を洗い流した後に 60 度で 24 時間の乾燥を行った。溶媒洗浄後の溶出試験結果は、3 回の測定値の平均値を表しており各測定値の変動係数は 10% 未満であった。ここで、3 種類の溶媒を用いた洗浄条件を表 2-1 に示す。

表 2-1 Condition for washing solution

Washing solution	Concentration(mM)	Initial pH	Final pH
Hydrochloric acid (HCl)	1.0	3.03	8.47
Sodium hydroxide (NaOH)	0.01	11.85	9.52
Potassium chloride-hydrochloric buffer solution (HCl/KCl)	200	1.00	1.00

2.3 結果と考察

2.3.1 選別工程ごとの重金属の挙動

土壤汚染対策法の含有量試験方法を基に Residue-A から Residue-D までの重金属含有量を測定した結果を図 2-2 に示す。

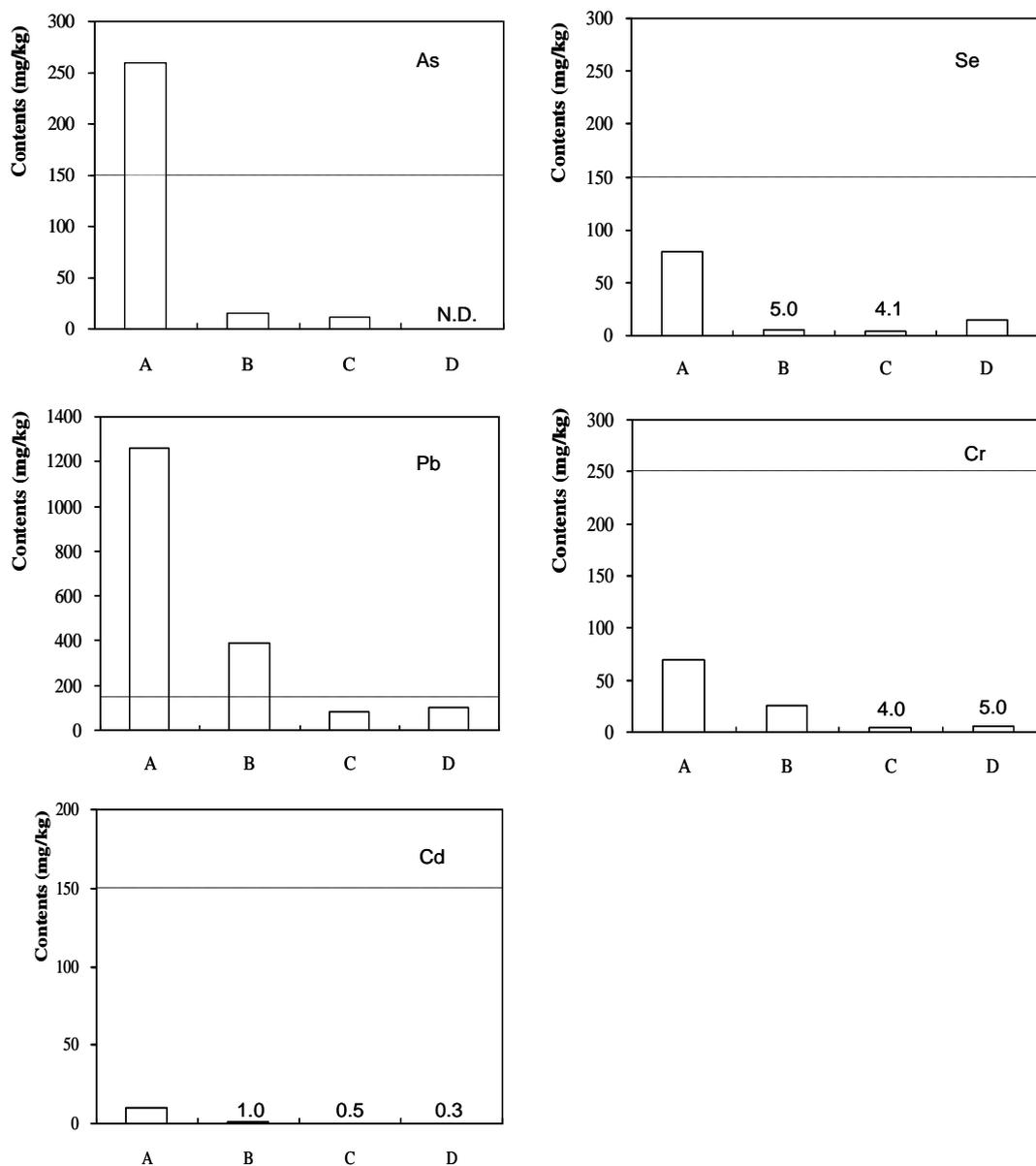


図 2-2 Heavy metal content in residue-A,B,C and D (dotted line indicates

EQSS-c)

点線部は各重金属に関する土壤汚染対策法の含有量基準を表している。Residue-A の As と Pb の含有量は基準値のそれぞれ 1.7 倍，8.4 倍の数値を示した。Residue-B の 5 つの重金属全てが Residue-A の含有量よりも大幅に低い値を示した。したがって，Residue-A から除去された大きな軽質分及び非鉄金属の画分中には多くの重金属を含んでいたと言える。Residue-B と Residue-C においては，As と Pb の含有量が含有量基準よりもそれぞれ低くなった一方で，Se，Cr，Cd の含有量は Residue-A の段階ですでに含有量基準値を下回っていた。As，Se，Cd に関しては主に Residue-A から Residue-B の間で除去されており，Pb と Cd に関しては主に Residue-C までの間で除去されていた。また，Residue-C と Residue-D の間で得られた Se，Pb，Cd の濃度が増加しているのは，この 3 つの重金属を含んだ画分がこの選別工程間で除去されなかった為，全体に対する相対濃度として高くなったと考えられる。選別工程は，重金属の除去のために行われているわけではないが Residue-A から Residue-C の区間では有価物の回収に伴い ASR 中の重金属含有量は大きく減少していた。Residue-A から Residue-D の区間の選別によって，As と Pb の除去率はそれぞれ 100wt% と 92wt% であった。

表 2-2 Elution of heavy metals from residues-A, B, C and D

	As	Se	Pb	Cr	Cd
A	1.08	1.46	1.27	0.12	1.42
B	0.18	0.06	0.15	0.02	0.03
C	0.13	0.06	0.04	N.D.	N.D
D	0.03	0.04	0.08	N.D.	N.D
EQSS - e (mg/L)	0.01	0.01	0.01	0.05	0.01

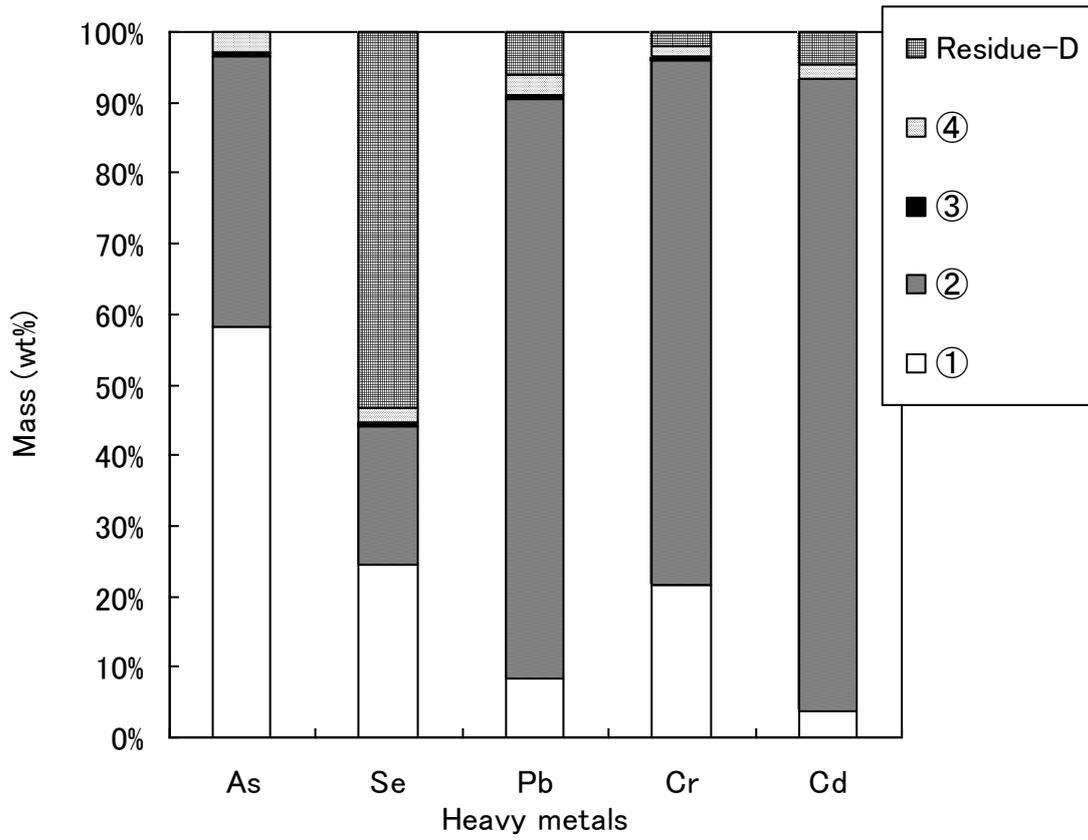
N.D.: not detected (less than 0.001 mg/L) Italics mean to satisfy with EQSS-e.

各 ASR の重金属の溶出試験結果を表 2-2 に示す。Residue-A における As，Se，Pb，Cr，Cd の溶出濃度は土壤汚染対策法の溶出基準値の 108，146，127，2.4，142 倍の値を示した。Residue-D における As，Se，Pb の溶出濃度は溶出

基準値のそれぞれ 3, 4, 8 倍の値を示した。この結果, As, Se, Pb に関しては土壌汚染対策法の溶出基準をクリアーするためにはさらなる重金属の除去が必要であることが分かった。

各工程における ASR 中の重金属寄与を明らかにするために, Residue-D と 4 つの画分 (図 1 の(1)~(4)) における重金属のマスバランスを計算した結果を図 2-3 に示す。各画分における重金属の含有割合 (wt%) は図 2-1 で得られた含有量の数値から計算した。また, ASR の各画分における重量比率も同時に図 2-3 の ASR 項に示す。

全ての重金属の重量割合 (wt%) は, 5 つの画分に分散していた。約 60wt% の As は, 画分(1)で検出され, ASR 中の画分(1)の比率 (約 35wt%) と比較しても大きな値を示していた。また, Pb, Cr, Cd は画分(2)中に 75~90wt% 検出された。これらの結果から, 軽質ダスト (木くず, 繊維くず, ウレタン, その他) を含んだ画分(1)を除去することで, ASR 中の As は大幅に除去され, さらに非鉄金属 (アルミニウム, 銅線) を含んだ画分(2)を除去することで Pb, Cr, Cd を除去することができた。画分(2)の残留物中には, As を含んだ合金やはんだに起因した粉末状もしくは塊状の物質として存在しており, そして「その他」中の Pb が画分(1)で As の含有量に寄与していたと考えられる。選別工程においてこれら金属は大幅に除去されたのにも関わらず, Residue-D から溶出した As, Se, Pb の濃度はまた土壌汚染対策法の含有量基準を満たすことができなかった。Residue-D 中に残留した As, Se, Pb は依然として容易に溶出可能であると言える。



☒ 2-3 Mass balance data for the separation process.

2.3.2 Residue-D の洗浄による重金属の除去

表 2-2 にあるように、Residue-D からの As, Se, Pb の溶出濃度は土壌溶出基準を満たすことができなかった。したがって、溶出濃度を削減し基準を満たすため、いくつかの異なる洗浄溶媒を用いた洗浄を行った。

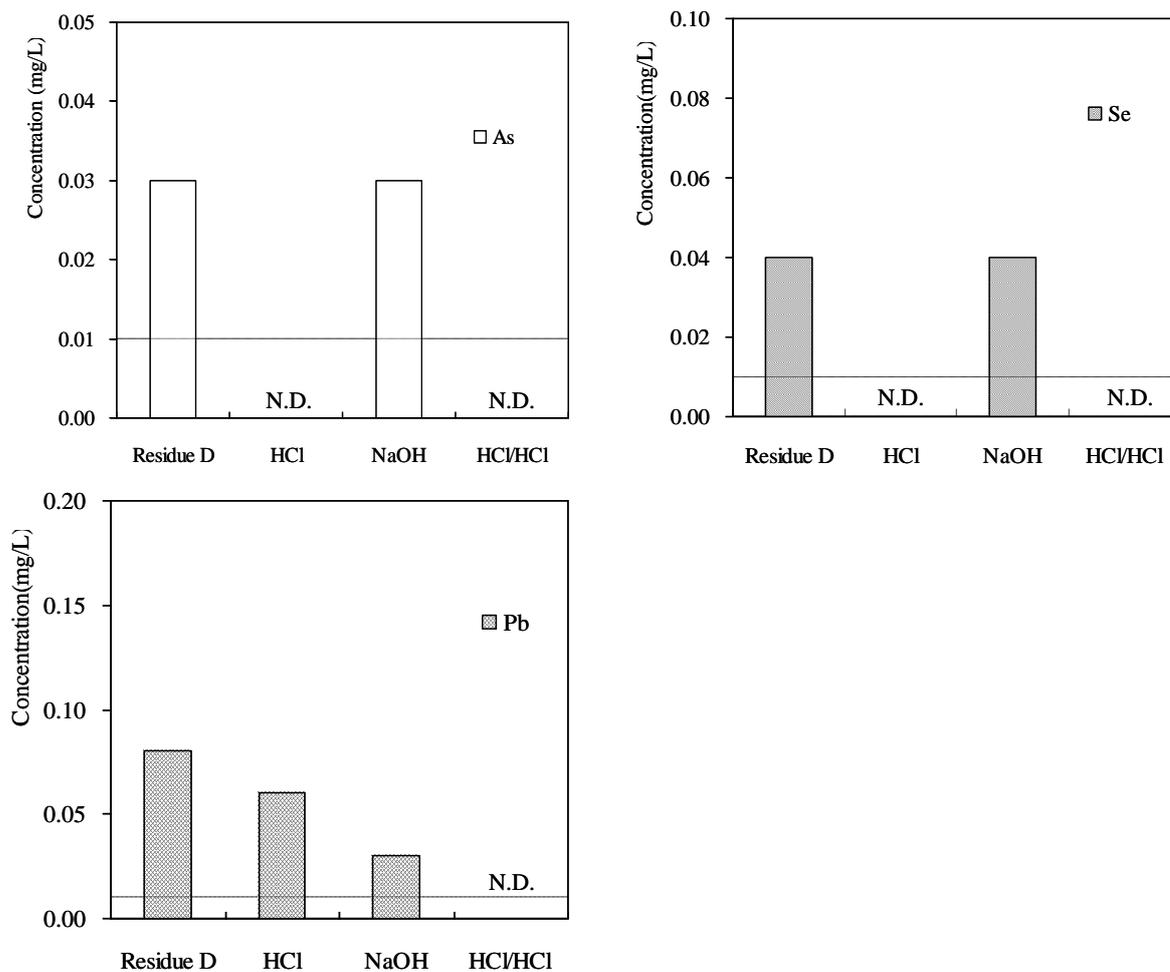


図 2-4 Concentrations of heavy metals after washing (dotted line indicates EQSS-e).

図 2-4 は異なる 3 つの溶媒を用いた洗浄後の Residue-D からの As, Se, Pb の溶出濃度を示している。1mM の水酸化ナトリウム水溶液を溶媒として洗浄し

た場合には、これら3つの重金属の溶出基準値以下にすることはできなかった。次に、1mMの塩酸を用いて洗浄した場合は3つの重金属の溶出量を大幅に削減することができたが、Pbのみが溶出基準値を満たすことができなかった。一般的に重金属の抽出総量は溶媒中のpHに依存している⁽²⁻¹²⁾。ASRの洗浄に際して、1mMの塩酸溶媒でさえ洗浄後にpHは8以上に増加した。したがって、洗浄中のpHを1に維持するためにHCl/KCl緩衝溶液を用いた。このHCl/KCl緩衝溶液を溶媒として洗浄することで3つの重金属の溶出濃度は溶出基準を満たすことができた。これらの結果から、Residue-DはpHを1に維持した洗浄を行うことで安全に資源としてリサイクルすることが可能であると言える。

2.4 結論

ASRに対する有価物の選別工程や洗浄方法における重金属の挙動について研究を行ってきた。上記選別工程は、重金属の除去のために構成された工程ではなく、有価物の選別のために用いられたものにも関わらずASR中の重金属は効果的に除去されていた。また、Residue-BとResidue-Cの区間において、AsとPbの含有量は土壤汚染対策法の含有量基準を満たしていた。一方で、Se、Cr、CdはResidue-Aの段階ですでに上記含有量基準を満たしていた。また、As、Se、CdはResidue-AとResidue-Bの区間において主に除去されており、PbとCdはResidue-Cまでの間で主に除去されていた。Residue-AからResidue-Dまでの選別工程において、As、Se、Pbの除去率はそれぞれ97%、97%、93%であった。

ASRの選別工程において、Pb、Cr、Cdは非鉄金属（アルミニウム、銅線）の回収に伴って除去され、Asは軽質ダスト（木くず、繊維くず、ウレタン、その他）の回収に伴って除去された。

有価物の回収を終えたASR残留物（Residue-D）において、As、Se、Pbの溶出濃度はそれぞれ溶出基準値の3倍、4倍、8倍という高い数字を示した。しかし、これら3つの重金属はpHを1に維持した洗浄を行うことで溶出基準値を満たすことが可能であった。

2.5 参考文献

- (2-1) T. Otsuka, The Establishment and Problems of Automobile Recycling Act, J. Jpn. Soc. Waste Manage. Experts 13 (4) (2002) 193-199.
- (2-2) D. Mirabile, M.I. Pistelli, M. Marchesini, The thermal valorization of automobile shredder reissue: injection in blast furnace, Waste Manage. 22, (2002) 841-851.
- (2-3) H. Alter, The recovery of plastics from waste with reference to froth flotation, Resources Conserv. Recycl. 43 (2005) 119-132.
- (2-4) G.A. Marques, J.A.S. Tenorio, Use of froth flotation to separate PVC/PET mixtures, Waste Manage. 20 (2000) 265-269.
- (2-5) H. Matsumoto, Recycling trend of plastic materials for automobiles, Adv. Composite Mater. 4 (1996) 309-320.
- (2-6) A. Andrew, Meharg, C. Michael, Heavy metals as markers for assessing environmental pollution from chemical warehouse and plastics fires, Chemosphere 30 (10) (1995) 1987-1994.
- (2-7) H. Yoshida, Implementing the soil pollution control law, J. Jpn. Soc. Waste Manage. Experts 14 (2) (2003) 79-84.
- (2-8) T. Ernst, R. Popp, R. van Eldik, Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electrotechnical applications, Talanta 53 (2000) 347-357.
- (2-9) S. Suzuki, A. Kida, S.-I. Sasaki, M. Morita, J. Jpn. Soc. Waste Manage. Experts 14 (2) (2003) 93-104.
- (2-10) S.-I. Sakai, S. Mizutani, H. Takatsuki, Leaching tests for waste materials, J. Jpn. Soc. Waste Manage. Experts 7 (5) (1996) 383-393.
- (2-11) T. kurokawa, T. Komatsu, T. Fukushima, Evaluation of heavy metal solubilization in solid waste landfill layers, J. Jpn. Soc. Waste Manage. Experts 12 (5) (2001) 209-218.
- (2-12) S.-I. Sakai, S. Mizutani, H. Takatsuki, T. Kishida, Leaching test of metallic compounds in fly ash of solid waste incinerator, J. Jpn. Soc. Waste Manage. Experts 6 (6) (1995) 225-234

第三章

オゾンによる表面処理後に浮選分離を組み合わせた
混合プラスチックからPVCの選別分離に関する検討

3.1 研究の背景

我々の生活や産業活動の様々なところで有機高分子材料（主に合成樹脂）は幅広く利用されている。我が国においては、年間約 990 万トンのプラスチック廃棄物が最終的に廃棄されている^{(3-1), (3-2)}。プラスチック廃棄物は、他のプラスチックが複合的に混入していないような純粋なプラスチックであれば容易にリサイクルすることが可能である。しかし、自動車破砕屑（ASR）のような種々のプラスチックが混合したプラスチック廃棄物は一般的に直接埋立て処分場へ埋め立てるか、もしくは焼却後に埋め立て処理される。

焼却によるエネルギー回収（サーマルリサイクル）はプラスチック廃棄物をワンウェイリサイクルする事になる。しかし、ポリ塩化ビニル（PVC）を含んだプラスチック廃棄物を焼却する際、サーマルリサイクルの過程で発生する有害物質である塩化水素、ダイオキシンやその他の有害物質を発生するといった危険性があると考えられる^{(3-3), (3-4)}。一方、実際に行われているマテリアルリサイクル技術としては、プラスチック廃棄物を溶かした後にマテリアルとしてリサイクルするという方法もある。しかしここでも、PVC を含んだプラスチック廃棄物を溶解する際に塩化水素が同時に発生するといった問題が生じる。したがって、PVC 中の塩素に起因する上記問題は、プラスチック廃棄物から PVC を分離することによって解決することができると考えられる。

日本では、実際に使用されているプラスチックの内約 75% が 6 種類のプラスチックで構成されており、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、PVC、ポリスチレン（PS）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、アクリルニトリル-ブタジエン-スチレンレジン（ABS）の 6 つとなっている。これら 6 つの主要プラスチックである PE, PP, ABS, PS, PET, PVC における比重はそれぞれ、0.9, 0.9, 1.1, 1.1, 1.3, 1.4g/cm³ である^{(3-1), (3-5), (3-6)}。湿式（溶媒：水）の比重分離を用いることで、PE, PP は中比重グループ（PS と ABS）と重比重グループ（PET と PVC）から水中で分離することができる。しかし、中比重グループから重比重グループを分離することは非常に困難であり、特に比重差を用いて PET から PVC を分離することは技術的に不可能である。

それ故に、PET やその他の重質プラスチック混合物中から PVC を分離する

ために、表面特性、X線、赤外線 (IR)、溶媒への溶解度に基づいた新しい分離技術が考案されている^{(3-6), (3-7), (3-8), (3-9)}。例えばこれらの新しい分離技術としては、ジグ技術⁽³⁻¹⁰⁾、液流動床技術⁽³⁻¹¹⁾、静電技術^{(3-12), (3-13)}等がPVCを分離するための技術として研究開発が行われている。しかし、混合プラスチックからのPVC分離は未だに達成されていない。

我々は、プラスチック混合物中でPVC表面のみ選択的に親水化する改質処理に取り組んでいる。もし、PVC表面のみを選択的に親水化することができれば浮選分離を用いることで、その他の疎水性プラスチック類から分離することが可能になる。浮選工程において、適切な条件下で空気をバブリングさせることで表面が親水性である物質は選択的に沈殿させることができる一方で、疎水性表面を持つ物質は浮上させる。現在までに研究されている、プラスチックの親水性（ぬれ性やぬれ容量）を向上させる方法としては、ぬれ試薬を用いて選択的にプラスチック表面に親水性を付与する方法といった化学的処理方法が1つとして挙げられる。また、他にプラスチックの表面の親水化方法としては、フレイム処理（火炎処理）、熱処理やプラズマ処理⁽³⁻⁷⁾による物理的処理も挙げられる。しかしながら、化学的処理を用いる場合は薬品を含んだ廃水処理が問題になり、物理的処理では、PVC以外の全てのプラスチックも同時に親水化してしまい親水化の選択性がなくなってしまう等の問題が発生する。

廃水処理の分野では、溶解した有機塩素化合物はオゾンを用いることで容易に酸化及び脱塩素化することが一般的によく知られている⁽³⁻¹⁴⁾。それゆえに、オゾンはプラスチック混合物中のPVCの表面を選択的に改質できるのではないかと考えた。

本研究では、PVC表面をオゾン処理によって選択的に親水化させ、さらに浮選法を用いてPVCと近い密度を持つPET, PC, PMMAからPVCを選択的に分離することを目的とする。

3.2 実験方法

3.2.1 サンプル

純粋なプラスチックとして、サンブラテック社製（日本-大阪）のPVC（軟質PVC, 硬質PVC）、PET、PC、PMMAの四角柱状チューブ（断面：3mm×3mm）をサンプルとした。これらのプラスチックは比重が近いプラスチックとして選択した。一方、実際の試験では上記サンプルを長さ5mmに切り取り試験に供与した。各10サンプルずつの5種類のプラスチックは後述のオゾン処理、浮選工程で用いた。

3.2.2 オゾン処理器

オゾン処理装置は、高さ18cm・内径5.0cmのガラスリアクターで容積が0.35dm³であり、底面にガラス繊維製散気板（ポア径：10～16μm）が設置してある装置となる。この装置図を図3-1に示す。

超純水中（pH=7）にプラスチックのサンプルを底面に沈め、オゾン発生装置（POX-10, Fuji-Electric, Tokyo, Japan）を用いて、90～150mg-O₃/Lのオゾンガスをリアクター底面に設置した散気板から50mL/minの流速で導入した。

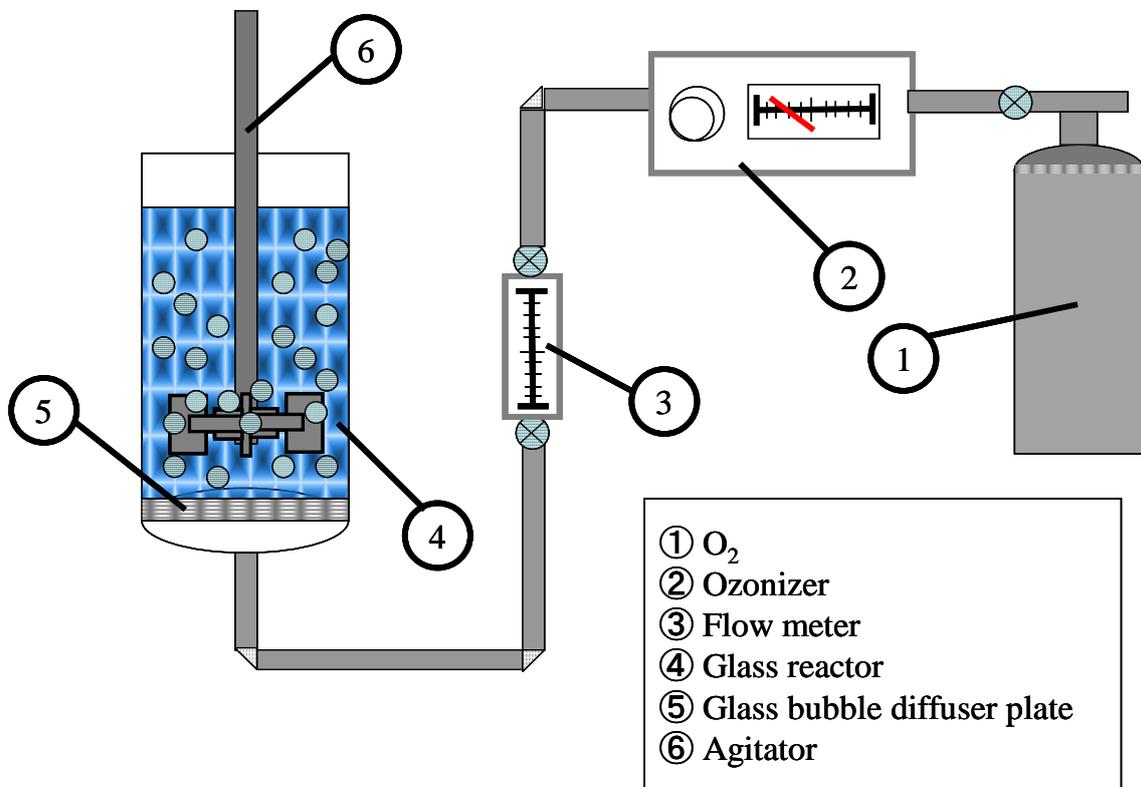


图 3-1 Schematic diagram for ozonation and froth flotation.

3.2.3 接触角

PVC表面の選択的な親水性の変化を評価するために、オゾン処理前後におけるプラスチックサンプルの接触角をそれぞれ測定した。接触角計は、協和界面化学社製（CA-XP, Tokyo Japan）の装置を用い、解析にはFAMAS（Face Measurement & Analysis System）を用いた。各サンプルは、3回ずつ測定し標準誤差は平均値で0.1degであった。

3.2.4 表面の化学構造

表面の化学構造を評価するために、10分のオゾン処理前後におけるPVC表面をサンドペーパー（BELLSTAR, #320）で表層1~5 μ m部を削り取り、測定を行った。分析機器は、FTIR-ATR（Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflection）を用いた。FTIRのスペクトルは、島津社製のスペクトロメーターを用いて、解析用にクベルカ-ムンク変換（Kubelka-Munk Transformation）を用いた。

3.2.5 浮選分離

プラスチックサンプルへの10分間のオゾン処理前後に上記と同じオゾン処理装置を用いた浮選を行った。リアクター内には4.0cmのパドル型攪拌器を設置し、内部の攪拌を行った。また、MIBC（Methyl Isobutyl Carbinol, 4-Methyl-2-pentanol）を気泡剤として用いた⁽³⁻³⁾。窒素ガス（純度99.9%、中村酸素社製）は、各攪拌条件下にてリアクター内に15秒間導入した。窒素ガスの供給後に攪拌を止め、浮上分と沈殿分の計測を行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 オゾンによる表面改質

PVC, PET, PC, PMMA に対する 240 分間のオゾン処理前後における接触角の変化を図 3-2 に示す。

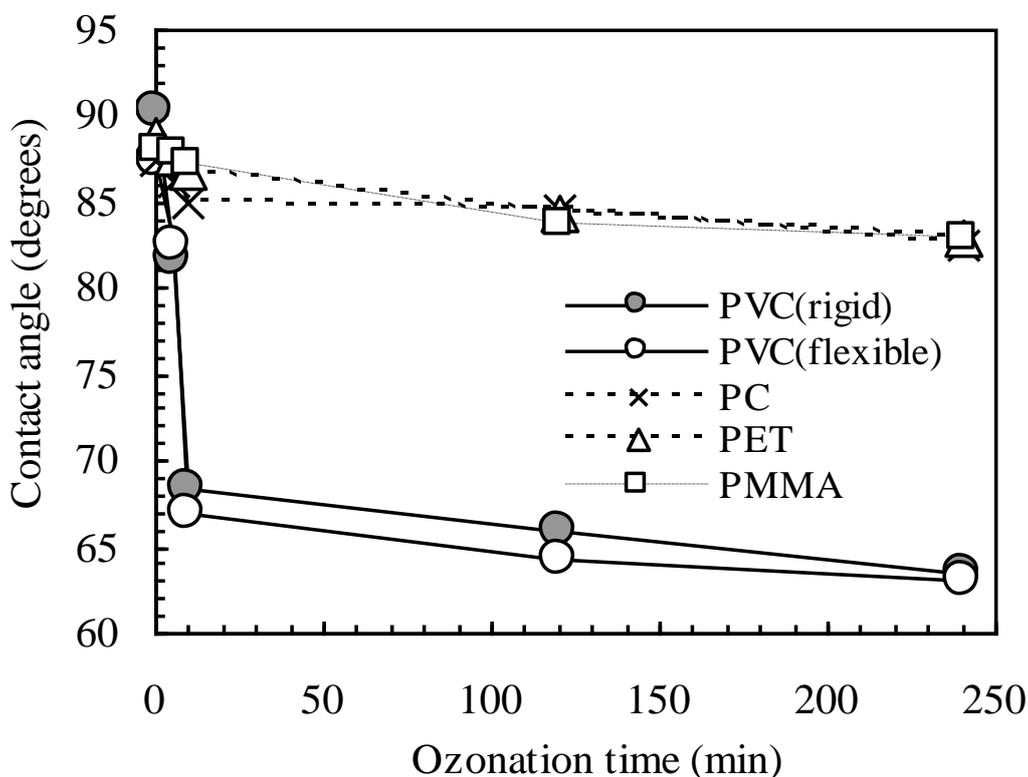


図 3-2 Contact angles of PVCs, PC, PET and PMMA during ozonation.

各プラスチックの接触角はオゾン処理前で 82~89deg であり概ねどのプラスチックも同じような数値となった。しかし、オゾン処理後の PVC (軟質・硬質) は 10 分後に顕著な減少が確認された。10 分間のオゾン処理によって、軟質 PVC が 87.5deg から 68.4deg に、硬質 PVC が 90.3deg から 66.9deg となり、一方でその他のプラスチックは微小な減少幅となった。プラズマや紫外線処理といったその他の表面改質処理では、種々のプラスチックに対して選択性はなく全てのプラスチックの親水性が向上すると報告されている^{(3-15), (3-16)}。

これらの結果から、オゾンは軟質・硬質 PVC の接触角を選択的に減少させることが可能であり、つまり軟質・硬質 PVC の表面の親水性を向上することができる。これは、PVC 表面の塩素基が親水性官能基であるヒドロキシル基 (OH) やカルボキシル基 (COOH) に置換されたためと推測される。

3.3.2 PVC表面の化学構造

オゾン処理前後における PVC 表面の IR スペクトルを図 3-3 に示す。

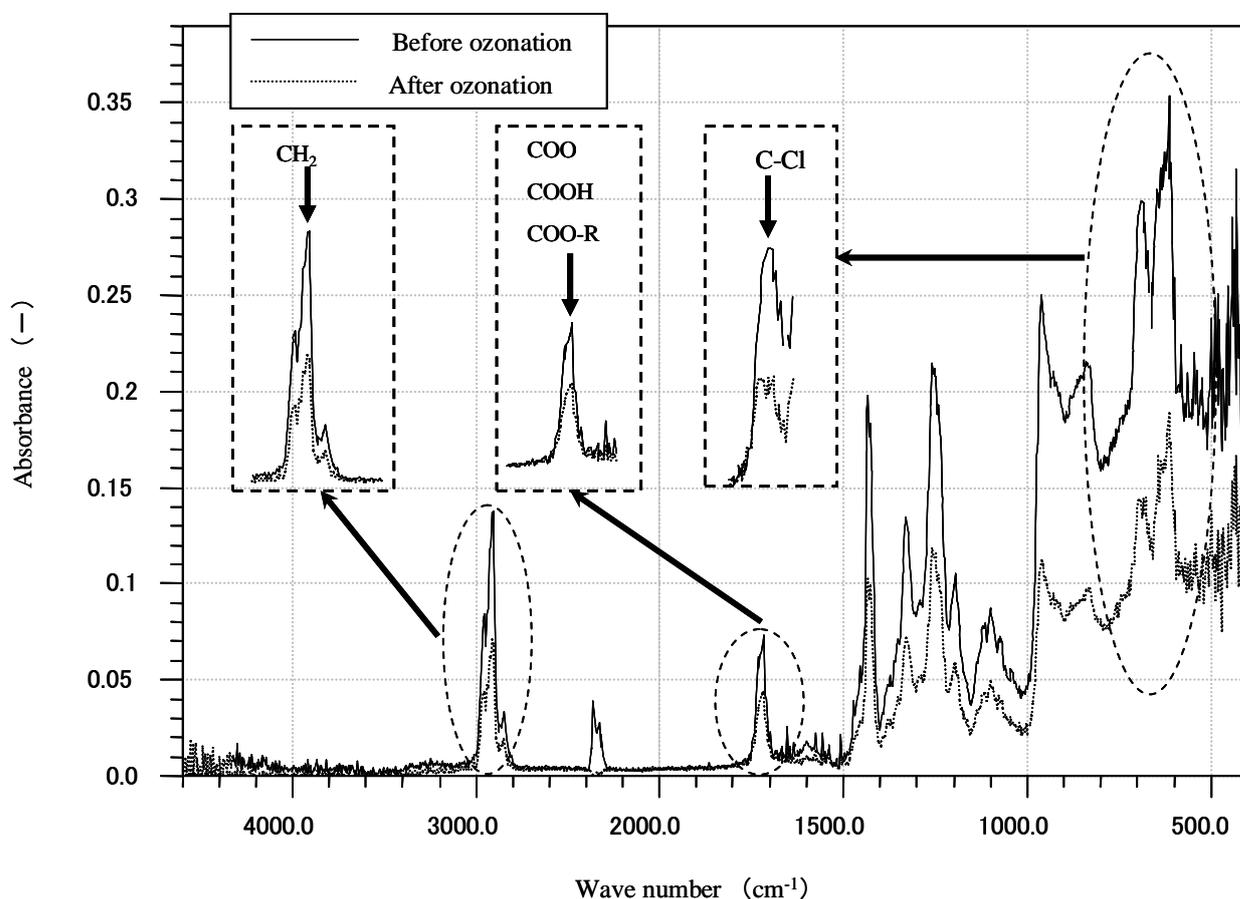
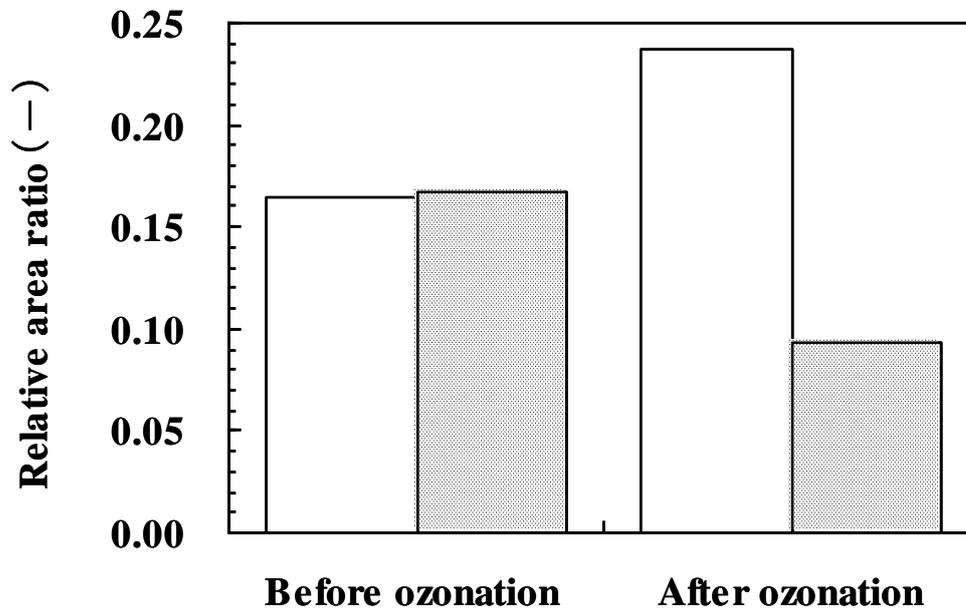
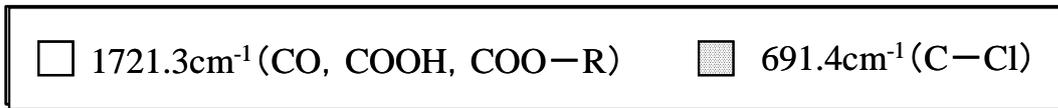


図 3-3 FT-IR spectrum of PVC surface before and after ozonation.

(Ozonation time : 10 min, Ozone concentration : 7.5 mg-O₃/min)

カルボニル基 (CO), カルボキシル基 (COOH), エステル基 (COO) といった親水性官能基は, C と O の 2 重結合に起因しており $1,710\sim 1,745\text{cm}^{-1}$ において検出された。その他の PVC 中における化学結合を表すいくつかの特定ピークは, $601\sim 698\text{cm}^{-1}$ で C-Cl 結合, $2,800\sim 3,000\text{cm}^{-1}$ で CH_2 結合がそれぞれ検出された^{(3-16), (3-17)}。図 3-3 に示してあるように, $2,907.5\text{cm}^{-1}$ の CH_2 基, $1,721.3\text{cm}^{-1}$ の CO 基, COOH 基, COO-R 基, 691.4cm^{-1} の C-Cl 基はオゾン処理前後で検出された。

ベースピーク (CH_2) と特定ピークエリア (C-Cl, CO, COOH, COO-R) の面積比を相対面積比 (relative area ratios)⁽³⁻¹⁸⁾ とし, 図 3-3 から計算した結果を図 3-4 に示す。ベースピーク ($2,907.5\text{cm}^{-1}$) と親水性官能基 ($1,721.3\text{cm}^{-1}$) の相対面積比はオゾン処理前後で 0.16 から 0.24 (-) まで顕著に増加した。図 3-4 において, オゾン処理前に高い相対面積比を示したのは, C=O の二重結合を持つ可塑剤の DEHP (Di[2-ethylhexyl]phthalate) に起因するものと考えられる^{(3-19), (3-20)}。一方で, 塩素基 (C-Cl: 691.4cm^{-1}) とベースピークの相対面積比は, オゾン処理によって 0.17 から 0.09 (-) まで減少した。この傾向は, 塩素グループが親水性グループに置換されたことを示しており, つまりオゾンによって PVC 表面の疎水性官能基が親水性官能基に置換されたと言える。



☒ 3-4 Relative area ratios before and after the ozonation for PVC.(Ozonation time : 10 min, Ozone concentration: 7.5 mg-O₃/min)

3.3.3 浮選を用いた混合プラスチック中からのPVCの分離

オゾンによってPVCとそれ以外のプラスチック間 (PET, PC, PMMA) でそれぞれ親水化の変化が異なった為、これを応用してPET, PC, PMMA から浮選を用いてPVCを分離できるかの評価を行った。始めに、オゾン処理前後における各プラスチックの浮選工程における挙動を示す。

図 3-5 は、10 分間のオゾン処理前後における PVCs (軟質及び硬質 PVC) の浮選挙動 (浮上分及び沈殿分への分配挙動) を示した。

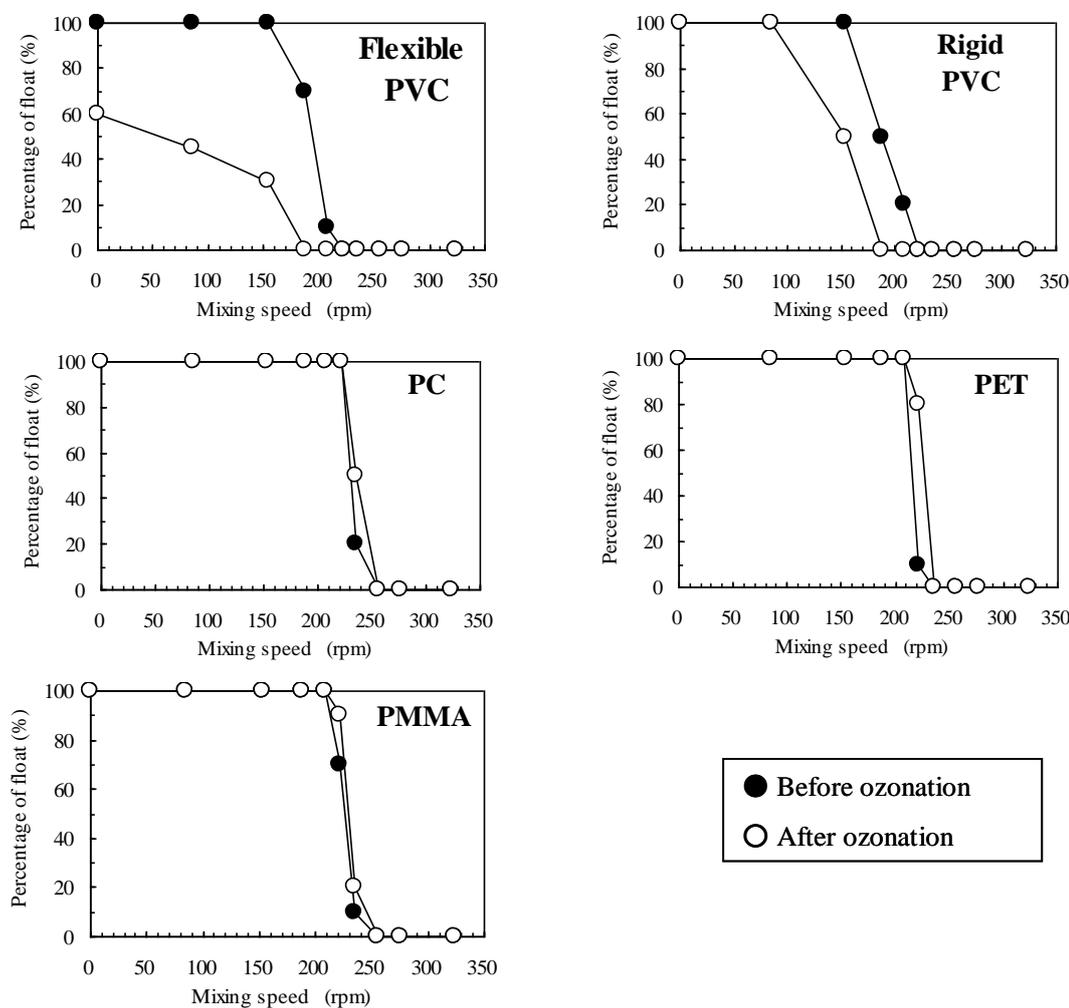


図 3-5 Floating-settling behavior in each plastic before and after ozonation in the froth flotation process. (Ozonation time : 10 min, Ozone concentration: 7.5 mg-O₃/min)

図 3-5 から、攪拌速度を増加させることで、PVCs 表面に新たな気泡の付着は阻害され、さらに付着していた気泡も取り除かれて沈降は促進した。そしてオゾン処理によって PVCs 表面の親水性が向上したことで、オゾン処理前よりもオゾン処理後のほうが沈降しやすくなっていた。図 3-5 (PC, PET, PMMA) は、3つのプラスチックにおける浮選の結果を表しているが、これら3つのプラスチックはオゾン処理前後において浮選で有意な差は見られなかった。PC, PET, PMMA の浮選結果は、図 3-2 のオゾン処理によって微小な接触角変化しか起こらなかった結果と一致していた。

図 3-6 は、図 3-5 の 5つのプラスチックにおける浮遊沈殿挙動の結果を比較するために再整理した結果を示す。図 3-6 の(a)は、オゾン処理前のプラスチックの浮遊沈殿挙動を表す。オゾン処理前において、PVC を沈殿分、その他の3つのプラスチックを浮上分として分離するための最適な攪拌速度は存在しなかった。しかし、10分間のオゾン処理後においては、攪拌速度を 190~210rpm として分離を行うことで全ての PVC を沈殿分へ、その他の3つのプラスチックを浮上分に分離することが可能であった。つまり、オゾンによって選択的な改質後に浮選を行うことで、PVC と比重の近いプラスチックから PVC のみ選択的に分離することが可能であると言える。

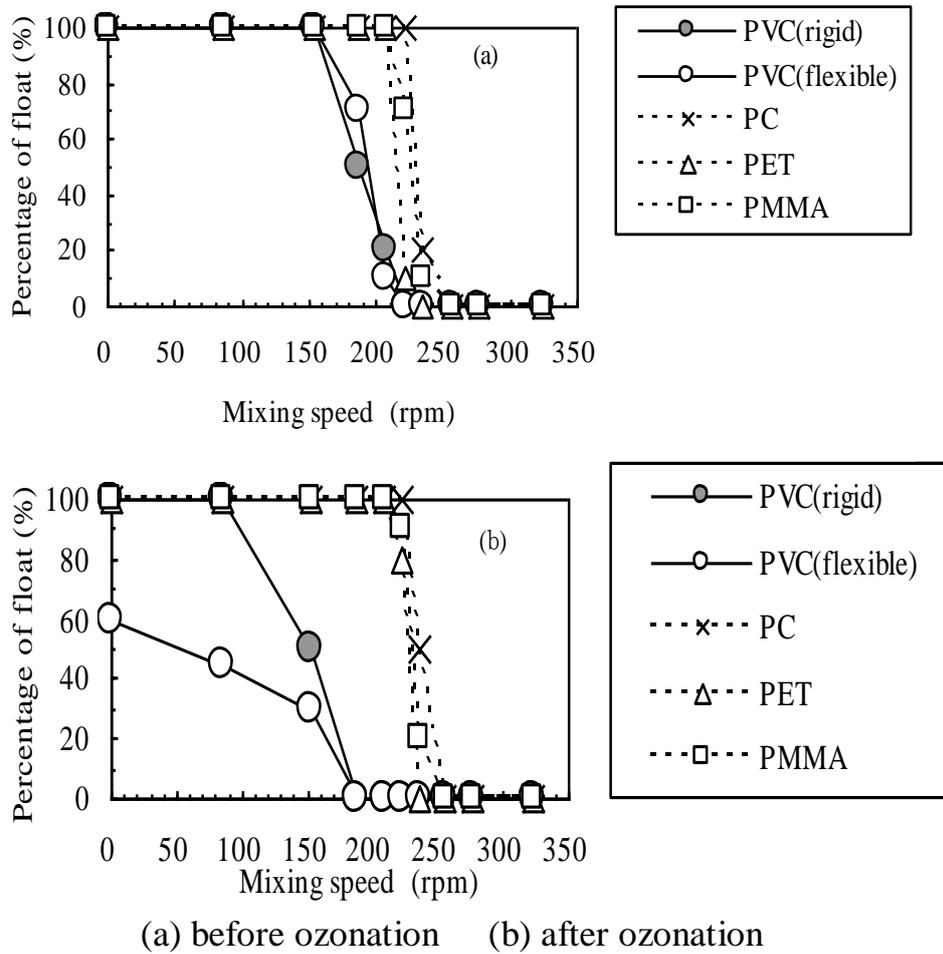


图 3-6 Effect of ozonation on the selective separation of PVC in the froth flotation. (Ozonation time : 10 min, Ozone concentration: 7.5 mg-O₃/min)

3.4 結論

比重の近いプラスチック中 (PVC, PET, PC, PMMA) からオゾンによる選択的な表面改質を用いて PVC 表面を親水化させ、浮選を用いてその他のプラスチック (PET, PC, PMMA) から分離する評価を行った。オゾン処理によって、軟質 PVC の接触角は 87.5deg から 68.4deg, 硬質 PVC の接触角は 90.3deg から 66.9deg へ減少し、その他のプラスチックでは接触角の変化はほとんど見られなかった。これは、PVC 表面の塩素基が親水性官能基 (カルボニル基, カルボキシル基, エステル基) への置換が起こった為と考えられる。PVC に対するオゾンの選択的な表面改質を行い、さらに浮選を用いる事で比重の近い混合プラスチックから PVC のみを選択的に分離できることが分かった。

3.5 参考文献

- (3-1) Shen, H., E. Forssberg, and R.J. Pugh, “Selective Flotation Separation of Plastics by Particle Control” , Resour. Conserv. Recycl., 33, pp.37-50, (2001)
- (3-2) Plastic Waste Management Institute (<http://www.pwmi.or.jp/ei/>), An Introduction to Plastic Recycling in Japan, Tokyo, 2004.
- (3-3) Marques, G.A., and J.A.S. Tenorio, “Use of Froth Flotation to separate PVC/PET Mixtures” , Waste Management, 20, pp.265-269, (2000)
- (3-4) Shen, H., E. Forssberg, and R.J. Pugh, “Selective Flotation Separation of Plastic by Chemical Conditioning with Methyl Cellulose” , Resource. Conserv. Recycl., 35, pp.229-241, (2002)
- (3-5) Shen, H., R.J. Pugh, and E. Forssberg, “A Review of Plastics Waste Recycling and the Flotation of Plastics” , Resour. Conserv. Recycl., 25, pp.85-109, (1999)
- (3-6) Hu, H. and J.M. Calo, “Enhancement of Liquid-Fluidized Bed Classification (LFBC) of Plastic Particle Mixtures via Select Thermal Particle Modification” , Powder Technol., 151, pp.44-53, (2005)
- (3-7) Ehring, R.J., Ed. Plastics Recycling (New York: Products and Processes, pp.1, (1992)
- (3-8) Pascoe R.D. and Y.Y. Hou, “Investigation of the Importance of Particle Shape and Surface Wettability on the Separation of Plastics in a LARCODEMS Separator” , Miner. Eng., 12, 4, pp.423-431, (1999)
- (3-9) Schut, J.H., “New Ways to Salvage Plastic Waste” , plast. Technol., 47(August), pp.58-61, (2001)
- (3-10) Masami, T., N. Banryu, and O. Shingo, H. Kunihiro, H. Naoki, I. Masazumi, and H. Tsuyoshi, “Jig separation of plastics from Scrapped Copy Machine” , Int. J. Proc., 76, pp.67-74, (2005)
- (3-11) Takehiko K., O. Kazuaki, and Y. Koichi, “Separation of Plastic Mixtures Using Liquid-Fluidized Bed Technology” , Chemosphere, 63,

- pp.893-902, (2006)
- (3-12) Dodbiba, G., J. Sadaki, and K. Okaya, "The Use of Air Tabling and Triboelectric Separation for Separating a Mixture of Three Plastic" , Miner. Eng., 18, pp.1350-1360, (2005)
- (3-13) Hearn, G.L. and J.R. Ballard, "The Use of Electrostatic Techniques for the Identification and Sorting of Waste" , Resource Conserv. Recycl., 44, pp.91-98, (2005)
- (3-14) Graham, N., W. Chu, and C. Lau, "Observation of 2,4,6-Trichlorophenol Degradation by Ozone" , Chemosphere, 51, pp.237-243, (2003)
- (3-15) Kaczmarek, H., J. Kowalonek, and A. Szalla, "Surface Modification of Thin Polymeric Films by Air-Plasma or UV-Irradiation" , Surf.Sci., 510, pp.883-888, (2002)
- (3-16) Svorcik, V., V. Kotal, and P. Slepicka, "Modification of Surface Properties of Polyethylene by Ar Plasma Discharge" , Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B., 244, pp.365-372, (2006)
- (3-17) Montrikool, O., J. Wootthikanokkhan, and V. Meeyoo, "Effect of Maleic Anhydride on Degradation of PVC During Pyrolysis" , J. Anal. Appl. Pyrol., 73, pp.77-84, (2005)
- (3-18) Zhenxing, L., C. Weimin, and L. Jianguo, "FT-IR Study of the Microstructure of Nafion Membrane" , J. Memb. Sci., 233, pp.39-44, (2004)
- (3-19) Marcilla, A., S. Garcia, and J.C. Garcia-Quesada, "Study of the Migration of PVC Plasticizer" , J. Anal. Appl. Pyrol., 71, pp.457-463, (2004)
- (3-20) Mayer, J. and M. Szadkowska-Nicze, "Ionic Reactions in Pulse Irradiation poly(bnvl chloride) Film-The Effect of Plasticizer" , J. Photochem. Photobiol. A Chem., 183, pp.106-110, (2006)

第四章

オゾンによる PVC 表面の 親水化に関する検討

4.1 研究の背景

我々の生活や産業活動の様々なところで有機高分子材料（主に合成樹脂）は幅広く利用されている。我が国においては、年間約 1000 万トンのプラスチック廃棄物が最終的に廃棄されている^{(4-1), (4-2)}。プラスチック廃棄物中に含まれる PVC は、サーマルリサイクルやマテリアルリサイクルの際の熱処理（溶解）で行う加熱処理の際に一つの大きな問題を発生させる。これは、PVC に起因した塩化水素、塩素ガス、ダイオキシン、フラン等の有害化学物質が発生することである^{(4-3), (4-4)}。したがって、プラスチック廃棄物をリサイクルする前に PVC を事前に選別（分離）することが必要であると考えられる。

プラスチック廃棄物において PE, PP, ABS, PS, PET, PVC は主な構成プラスチックとなり、それらの密度はそれぞれ 0.9, 0.9, 1.1, 1.1, 1.3, 1.4g/cm³ となっている^{(4-1), (4-5)}。重力選別において、PET と PVC が同じような比重を持つ事を利用して、PET, PVC, PS, ABS の 4 つの混合プラスチック系で 70～80% の PET, PVC と PS, ABS に分離することが可能であった⁽⁴⁻⁶⁾。したがって、高い比重を持つ PET やその他の重質プラスチック混合物中から PVC を分離するために、表面特性、X 線、赤外線 (IR)、溶媒への溶解度に基づいた新しい分離技術が考案されている^{(4-5), (4-7), (4-8), (4-9)}。

ほとんどのプラスチックは表面に疎水性を持っている。それ故に、もし PVC の表面を選択的に親水化させることができれば、PVC のみを他の混合プラスチックから分離することが可能である^{(4-10), (4-11)}。実際に、オゾンによって選択的に表面が親水化した PVC は浮選によって分離することが可能であった。しかしながら、オゾンによる PVC 表面の選択的な親水化に関するメカニズムはまだ明確にはなっていない^{(4-12), (4-13)}。本研究の目的は、オゾンによる PVC 表面の選択的な改質（親水化）に関するメカニズムを調査することとする。

4.2 実験方法

4.2.1 サンプル

PVC の分離実験を行う為に、軟質と硬質の純粋な 2 つの PVC プレート (Takiron Ltd, 10×10mm with 2mm thickness) を用いた。この硬質と軟質 PVC には添加物としてそれぞれ 8%と 36wt%の物質が含まれていた。この添加物の一覧を表 4-1 にまとめる。

表 4-1. Properties of rigid⁽³⁻¹⁴⁾ and flexible⁽³⁻¹⁵⁾ PVC

		Rigid PVC	Flexible PVC
Content (wt%)	Vinyl chloride	92	64
	Plasticizer	0	27
	Colorant and stabilizer	8	9
Density (g/cm ³)		1.43	1.24

4.2.2 PVC中の添加物

一般的には硬質 PVC 中には少量の可塑剤が含まれているが、本研究では親水化と可塑剤 (添加物中) の関係を調査するために、可塑剤の入っていない硬質 PVC を実験に供与した。

プラスチックと添加物の均質な混合は機械的性質 (引っ張り強度, 圧縮強度, せん断強度) を満たすために必要な条件である⁽⁴⁻¹⁶⁾。結果的に、軟質 PVC の表層から深層まで相溶性⁽⁴⁻¹⁷⁾に基づいて均質に存在している。

可塑剤としては、フタル酸ジオクチル (Diocetyl phthalate:DOP) が使用されており、その DOP 中の二重結合はオゾンと反応する可能性があった。また、顔料や安定剤としては、二酸化チタンや鉛化合物 (3PbO · PbSO₄ · H₂O) をそれぞれ用いた。そしてこれらの無機酸化物はオゾンとはほとんど反応しないと考えられる。種々のプラスチックの製造では、一般的にこれらの可塑剤, 顔料, 安定剤等が用いられる。

4.2.3 接触角

PVC表面の選択的な親水性の変化を評価するために、オゾン処理前後におけるプラスチックサンプルの接触角をそれぞれ測定した。接触角計は、協和界面化学社製（CA-XP, Tokyo Japan）の装置を用い、解析にはFAMAS（Face Measurement & Analysis System）を用いた。各サンプルは、3回ずつ測定し標準誤差は平均値で0.1degであった。本研究では、浮選時における気泡の付着性を正確に評価するためにセシルバブル法を用いた。

オゾンによるプラスチックの表面改質はガラスリアクターを用いた。オゾンによる改質処理装置は、高さ18cm・内径5.0cmのガラスリアクターで容積が0.35dm³であり、底面にガラス繊維製散気板（ポア径：10～16μm）が組み込まれている装置を用いた⁽⁴⁻¹¹⁾。

4.3 実験結果

4.3.1 接触角

プラスチック表面の接触角は、PVC への 60 分間のオゾン処理後にセシルバブル法によって測定し、その結果を図 4-1 に示す。図 4-1 から、30 分のオゾン処理によって硬質 PVC が 107.9deg から 160.1deg、軟質 PVC が 124.2deg から 141.9deg へそれぞれ増加した。硬質 PVC は軟質 PVC に比べてより親水化し易かった⁽⁴⁻¹⁷⁾。さらに、30 分間のオゾン処理後の PVC サンプルは次の表面解析の試験に用いた。

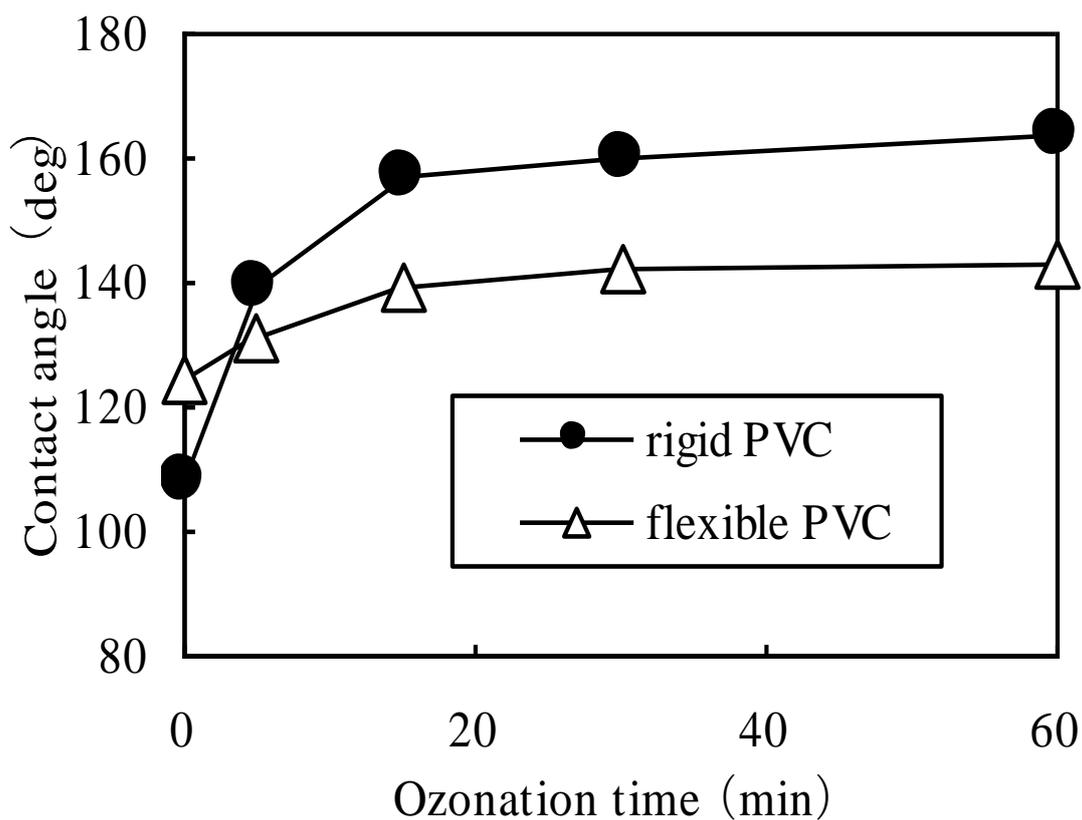


図 4-1 Increase in contact angles of PVC by ozonation. (Sessile bubble method, CA-XP).

4.3.2 AFMによる解析

AFM (Atomic Force Microscopy) 解析は、オゾン処理によって物理的な表面変化を調査するために用いた。一般的には、プラスチックの表面粗さの減少によって表面の親水性は増加するとされている⁽⁴⁻¹⁸⁾。また、本研究ではオゾン処理前後において、PVC表面のAFM深さイメージから得られた表面平均粗さ(Root mean square:RMS)を用いて表現した結果を図4-2に示す。これらオゾン処理を行ったPVCに対する表面平均粗さの値は他の論文で言われている数値と概ね一致していた⁽⁴⁻¹⁹⁾、⁽⁴⁻²⁰⁾、⁽⁴⁻²¹⁾。

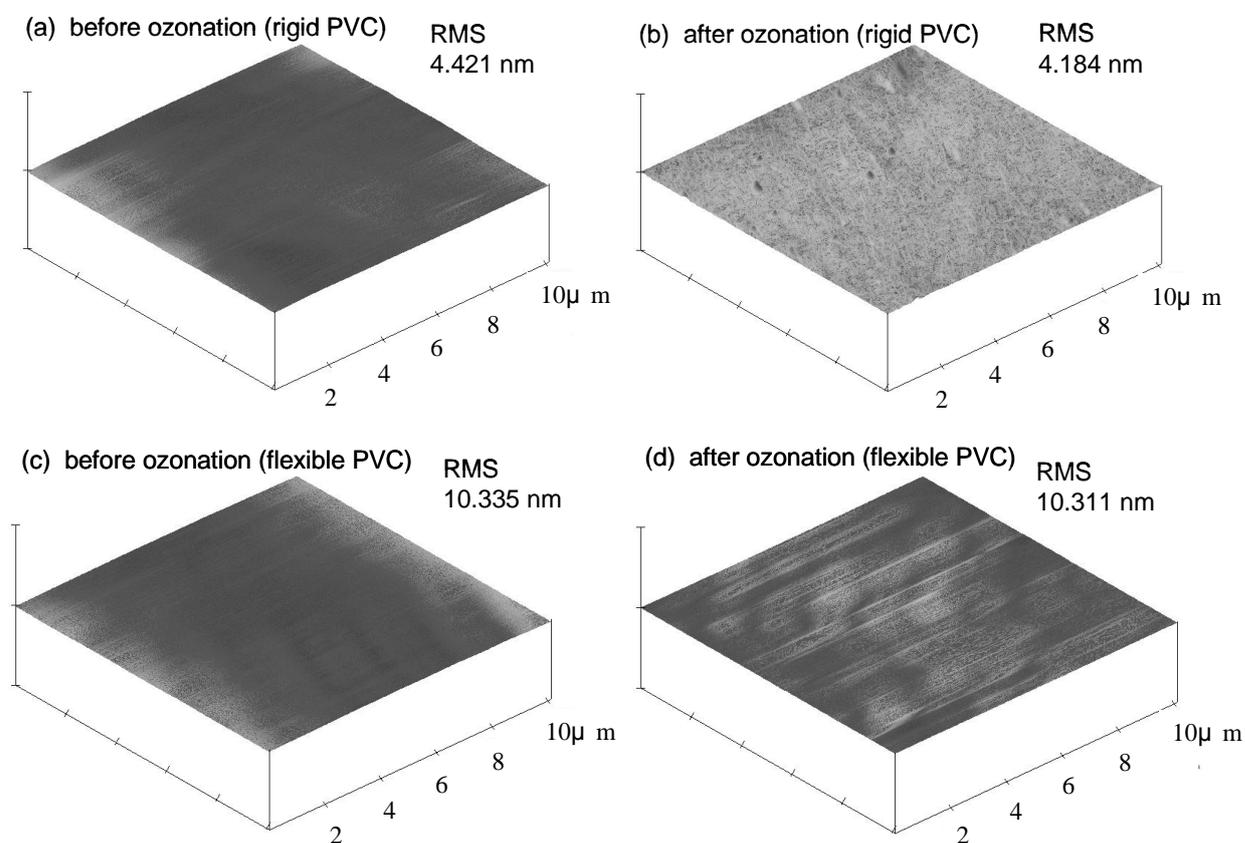


図 4-2 Representative AFM height image of rigid PVC before (a) and after (b) ozonation, flexible PVC before (c) and after (d) ozonation (ozonation: 30 min, scan size: 20×20 μm², x-range: 2 μm/div, y-range: 700 nm/div, z-range: 700 nm/div, Nano Scope III multimode AFM).

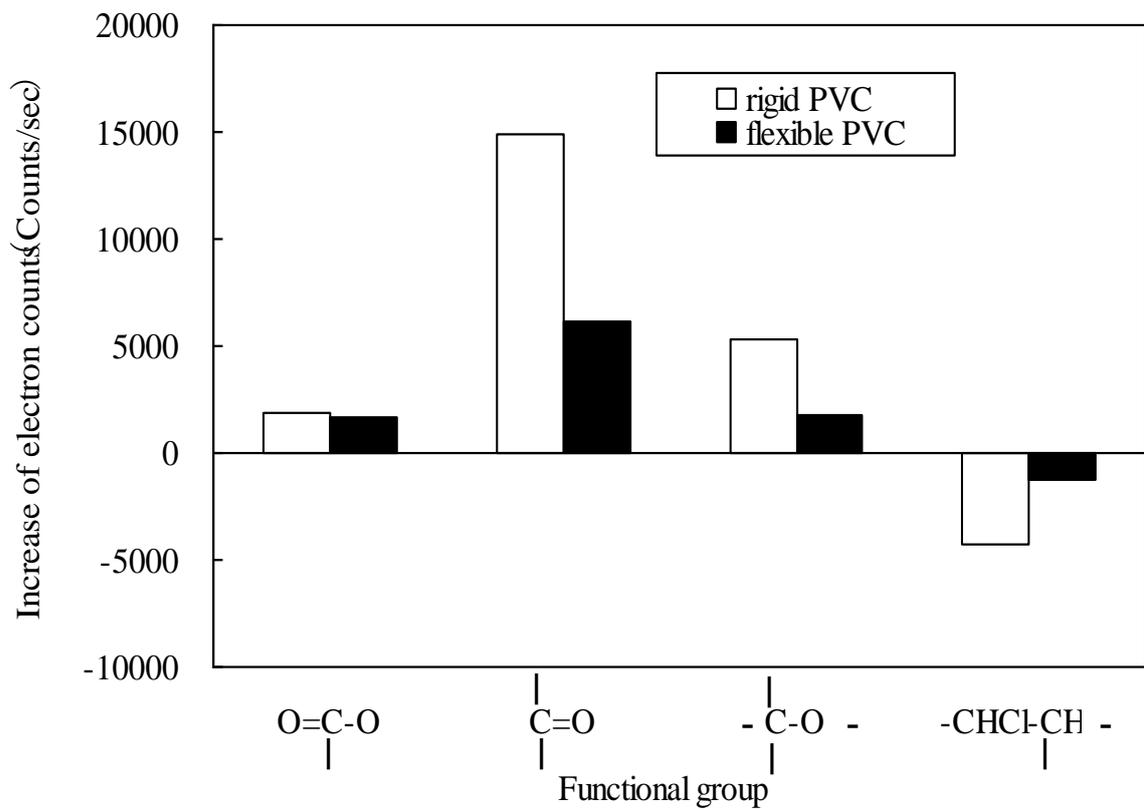
図 4-2 の RMS の数値はオゾン処理前後で、硬質 PVC が 4.421mm から 4.184mm へ、軟質 PVC が 10.355mm から 10.311mm へそれぞれ微小な減少を示した。しかしながら、オゾン処理前後の PVC に対する RMS 変化は約 6% 未満に過ぎず、これは PVC の親水化が表面粗さの変化によって引き起こされているわけではないことが分かった⁽⁴⁻¹⁴⁾。

4.3.3 IRによる解析

オゾン処理前後における PVC 表面の赤外線スペクトル (IR-Infrared) による解析結果を図 4-3 に示す。図 4-3 から、親水性官能基 (親水性官能基) であるカルボニル基、カルボキシル基は、C と O の二重結合に起因し、 $1,710\sim 1,745\text{cm}^{-1}$ にて検出された。その他の親水性官能基 (親水性官能基) であるアルコール基やエーテル基は C と O のエーテル結合に起因し、 $1,210\sim 1,260\text{cm}^{-1}$ にて検出された。これら硬質 PVC と軟質 PVC では、親水性官能基のスペクトル強度はオゾン処理前後において増加した⁽⁴⁻²²⁾。これらの結果から、双方の PVC の親水化は、表層での親水性官能基の生成に起因していると考えられる。

4.3.4 XPSによる解析

XPS (X-ray Photoelectron Spectrometer) による解析結果から、オゾン処理によってカルボニル基、カルボキシル基、アルコール基及びエーテル基が増加したことが確認された。オゾン処理前後における XPS のエレクトロンカウント (electron counts) の変化を図 4-4 に示す。図 4-4 の結果から、オゾン処理によって PVC 表層でヒドロキシ酸基、ケトン基及びカルボン酸基といった親水性官能基が PVC 表層で増加しており、これに伴って逆に塩化ビニル基が減少していることが明らかとなった。この現象は、軟質 PVC よりも硬質 PVC のほうが顕著に生じており、図 4-1 の結果と一致していた。これらの結果から、親水性官能基の増加に伴って塩化ビニル基が減少していた為、PVC の親水化は添加物 (可塑剤, 顔料, 安定剤等) の酸化ではなく、塩化ビニル基自身の酸化に起因したものであると言える。



☒ 4-4 Changes in electron counts in XPS analysis before and after ozonation.

4.4 結論

PVC 中の塩化ビニル基に含まれる塩素は、オゾン処理によってヒドロキシ酸、ケトン基、カルボン酸基に置換された。このオゾンによる化学反応は、塩素を持つプラスチックのみその構造中に起こり、そして種々のプラスチック混合物中で PVC のみ選択的に親水化することが可能であった。

4.5 参考文献

- (4-1) Chul-Hyun Park, Ho-Seok Jeon, Jai-Koo Park, *Journal of Hazardous Materials*, **144**, pp.470-476, (1996).
- (4-2) Seiji Nomura, Kenji Kato, *Fuel*, **84**, pp. 429-434, (2004).
- (4-3) Gisela Ablas Marques and Jorge Alberto Soares Tenório, *Waste Management*, **20**, 4, pp. 265-269, (2000).
- (4-4) Huiting Shen, E. Forssberg and R. J. Pugh, *Resources Conservation and Recycling*, **35**, pp. 229-241.
- (4-5) Xinhui Hu and J.M. Calo, *Powder Technology*, **151**, 1-3, pp. 44-53 , (2005).
- (4-6) Shent R. J. Pugh, E. Forssberg, *Resour Conserv Recy*, **25**, pp. 85-109, (1999).
- (4-7) R. D. Pascoe and Y. Y. Hou, *Minerals Engineering*, **12**, pp. 423-431, (1999).
- (4-8) Jan H. Schut, *Plastic Technology*, **47**, 8, pp. 58-61, (2001).
- (4-9) Raymond J. Ehrig, *Hanser*, New York (1992)
- (4-10) J.Shibata, S. Matsumoto, H. Yamamoto, E. Kusaka, *Int. J. Miner. Process*, **48**, pp. 127-134, (1996).
- (4-11) Tetsuji Okuda, Keisuke Kurose, Wataru Nishijima, Mitsumasa Okada, *Ozone Science and Engineerings*, **29**, 5, pp. 373-377, (2007).
- (4-12) Youngsoo Kim, Yoenhee Lee, Seunghee Han, Kang-Jin Kim, *Surface & Coatings Technology*, **200**, pp. 4763-4769, (2006).

- (4-13) V. Svorcik, K. Kolarova, P. Slepicka, A. Mackova, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, pp. 1219–1225, (2006)
- (4-14) Material safety data sheet (MSDS), No112–787, Takiron Ltd, Japan.
- (4-15) Material safety data sheet (MSDS), No113–168, Takiron Ltd, Japan
- (4-16) Attila Olah, Henrik Hillborg, G. Julius Vancso, *Applied Surface Science*, **239**, pp. 410–423, (2005).
- (4-17) Michael. Ash, Irene. Ash, *Handbook of Plastic and Rubber Additives Second Edition*, (2005)
- (4-18) Bolgor. Michael, Hubball. Jack, Groeger. Joe, Meronek. Susan, *Handbook for the Chemical Analysis of Plastic And Polymer Additives*, (2007)
- (4-19) H. J. Busscher, A. W. J. Vanpelt, P. Deboer, H. P. DE JONG, *Colloid and Surface*, **9**, pp. 319–331, (1984).
- (4-20) Olgun Guven, Ali alacakir, Erdal Tan, *Radiat. Phys. Chem*, **50**, 2, pp. 165–170, (1997).
- (4-21) V. Svorik, K. Kolarvova, P. Slepicka, A. Mackova, M. Novotna, V. Hnatowics, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, pp. 1219–1225, (2006).
- (4-22) D. Atek, N. Belhaneche–Bensemra, *European Polymer Journal*, **41**, pp. 707–714, (2005).

第五章

オゾン処理と浮選による ASR からの PVC の選択的 分離に関する検討

5.1 研究の背景

近年、製造されている自動車は金属よりもプラスチックの含有率が高くなってきている^{(5-1), (5-2)}。廃棄自動車中の金属類はリユースによって回収されている⁽⁵⁻³⁾。残った非鉄部分は、主にプラスチックから構成されており ASR と呼ばれ一般的に埋立処分場に運ばれて処分されている^{(5-4), (5-5), (5-6), (5-7), (5-8)}。しかし、その ASR にはリサイクル可能なプラスチックも含まれている。ASR は日本で 550,000 t ~ 800,000 t / 年という量が発生していると推測される。日本の経済産業省は、廃棄自動車のリサイクル率を現状の 75% のリサイクル率から 2015 年までに 95% を達成するような数値目標を掲げている。その総合的かつ持続可能で環境に配慮した処理方法は、それゆえに需要が増してきている^{(5-4), (5-5), (5-6), (5-7), (5-8)}。

ASR からのプラスチックの回収は主に、熱源として熱分解やガス化用に溶鉍炉で行っていると考えられる。ASR はいくつかのプラスチックすなわち PE, PP, PVC, PS, PET, ABS, PMMA, PBMA, EA, PC, ナイロン, ゴム等で構成されており、その中でも PVC は環境中で熱処理を行う際に、有害化学物質である塩素系有機化合物やダイオキシン等の有害化学物質発生させる恐れがある^{(5-9), (5-10), (5-11), (5-12), (5-13), (5-14), (5-15)}。それゆえに、PVC は ASR から除去される必要がある。PVC は一般的には混合プラスチックから比重選別によって分離することができる。一般的に、各種プラスチックの密度はおおよそ、PE と PP (0.9 g/cm^3), PVC (1.42 g/cm^3), POM (1.41 g/cm^3), PS (1.03 g/cm^3), PET (1.27 g/cm^3) ABS (1.05 g/cm^3), PMMA (1.12 g/cm^3), ナイロン (1.19 g/cm^3), ゴム (1.51 g/cm^3) となっている^{(5-15), (5-16), (5-17), (5-18)}。PVC は重プラスチック類として扱われ、POM, PET, PS, ABS, PMMA, PC, ナイロン, ゴム類等の比重が 1.0 g/cm^3 以上の物と一緒に ASR から分離される。しかしながら、その重プラスチック中から PVC を比重分離でさらに分離するのは非常に困難である。

混合プラスチック中から PVC を分離する新しい分離技術として、(A) 表層の静電的特性、(B) X 線や IR スペクトル、(C) 溶媒中への溶解によって分離する技術が報告されている^{(5-16), (5-17), (5-18)}。しかし、これらは混合プラスチ

ック中から PVC を分離する技術としては分離方法自体が簡単ではなく、また高価な技術となっている。もし、PVC の表面が選択的に親水化することができ、他のプラスチックの表面を疎水性にできれば、浮選という技術を用いて混合プラスチック中から PVC を分離することが可能になる^{(5-19), (5-20), (5-21)}。

一方、濡れ性を向上させる（親水化させる）方法の一つに、プラスチックの表面に選択的に吸着するような薬剤を用いた化学的な表面処理方法がある。また、物理化学的なプラスチック表面の改質方法として、例えば火炎処理、加熱処理、プラズマ処理といった方法が考案されている^{(5-22), (5-23), (5-24)}。しかし、化学薬品を用いることは廃水を発生させる原因となり、また PVC を分離する前の軽プラスチックと重プラスチックを分ける湿比重選別の後に火炎処理やプラズマ処理を適用する際には、湿式比重選別後のプラスチック表面は水分の付着によって濡れている為、非常に困難である。それ故に、プラスチックが濡れた状況下でも適用できるような表面処理技術の開発が期待されている。

一般的に廃水処理の分野で、廃水中の有機塩素化合物がオゾンによって脱塩素化されることはよく知られている⁽⁵⁻²⁵⁾。もし、オゾンが PVC 粒子の表面から脱塩素化することができるなら、PVC の親水性は増加すると考えられる。我々の近年の研究結果から、純粋なプラスチックを用いた系で、オゾンが混合プラスチック中（PET, PC, PMMA）から選択的に PVC 表面のみに反応し、親水性が向上するといった知見が得られている⁽⁵⁻²⁶⁾。さらにそのオゾンによる PVC 表面の選択的な親水化を基に、浮選を用いて混合プラスチック中から選択的に PVC を分離することが可能であった。

本研究では、あらかじめ湿比重分離を用いて軽プラスチックを除去した後の重プラスチック混合物である ASR からオゾンを用いて PVC を選択的に分離する方法を検討しその評価を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 ASRサンプル

ASRのサンプルは、広島にある実際の廃棄自動車破砕プラントからサンプルを採取した。採取したASRサンプルは、さらに一般的な卓上破砕機(ASONE, RBK-01)を用いて直径5.0mm程度の大きさに破砕した。各サンプル粒子は、FT-IR(Perkin-Elmer, Spectrum one)を用いて同定を行った。

5.2.2 疎水性を持つASRプラスチックに対するオゾン処理の影響

オゾン処理によるPVC表面の選択的な改質を評価するために、ASRから分離した各ASRポリマー(PVC, PET, PMMA, PBMA, EA, PC)の接触角をオゾン処理前後で測定を行った。ここで、ASR中の比重が $1.0\text{kg}/\text{cm}^3$ 以下のPPやPE等の軽質プラスチックは、湿式の比重差分離で容易に分離することが可能である為、オゾン処理の評価を行わなかった。10ピースの重質プラスチックは、非イオン水による洗浄を行い前処理としての準備を行った。本研究で用いた実験装置を図5-1に示した。このオゾン処理装置は、高さ18cm・内径5.0cmのガラスリアクターで容積が 0.35dm^3 であり、底面にガラス繊維製散気板(ポア径:10~16 μm)が設置してある装置を用いた。また、超純水中(pH=7)にプラスチックのサンプルを底面に沈め、オゾン発生装置(POX-10, Fuji-Electric, Tokyo, Japan)を用いて、90~150 $\text{mg-O}_3/\text{L}$ のオゾンガスをリアクター底面に設置した散気板から100 mL/min の流速で導入した。また、オゾンを吹き込む際に、250~300rpmの回転速度で攪拌を行った。

接触角計(CA-XP, 協和界面科学社製)はASRのプラスチックサンプルに対する親水化の度合いを評価するために用いた。接触角の各測定は3回ずつ行いその平均を求め、さらに標準誤差は接触角計で0.1degであった。

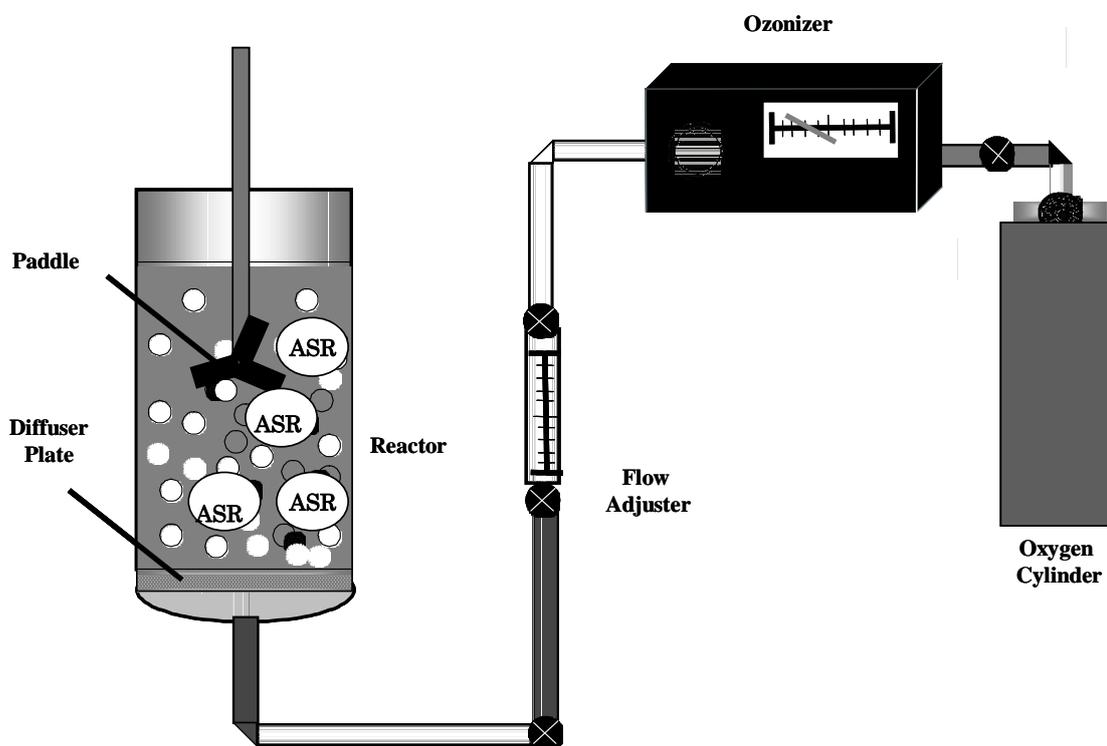


図5-1 Shows apparatus used and scheme of the experimental method.

5.2.3 ASRからのPVCの選択的な除去

オゾン処理と浮選を組み合わせた ASR 中の重質プラスチックからの PVC の選択的な分離において、二つのサンプルに対して評価を行った。ASR から採取した各プラスチックの 10 ピースはオゾン処理後に浮選に用いた。ASR の重質プラスチックの実際のサンプル重量 (3.4g) をオゾン処理後の浮選に適用した。このプラスチックは先ず非イオン水にて表面洗浄を行い、その後に超純水中に MIBC⁽⁵⁻¹⁵⁾ (methil isobutyl carbinol, 4-methyl-2-pentanol) を気泡剤として 36 μ g/L 同時に添加し、10 ピース及び 3.4g の重質プラスチックは図 6-1 に示されたリアクター内に封入した。そして、オゾンは 5.2.2 で示した条件で 10 分間処理を行い、100rpm にて 1 ~ 5 分の攪拌を行った。その浮上分と沈殿分は同定及びその数を計測した。

5.3 結果と考察

5.3.1 ASR組成の定量化

実 ASR のプラスチック組成を FT-IR を用いて求めた結果を図 5-2 に示す。FT-IR を用いた同定結果から、それぞれの含有量は、ポリプロピレン (PP) が 45%、ポリエチレン (PE) が 17%、ポリ塩化ビニル (PVC) が 3%、ポリエチレンテレフタレート (PET) が 8%、ポリメチルメタクリレート (PMMA) が 9%、エチルアクリレート (EA) が 4%、ポリカーボネート (PC) が 4%、ゴム類が 4%であった。実際の ASR は、38%の重質プラスチックと 62%の軽質プラスチックから構成されており、これら二つの画分は比重分離によって分離することが可能であった。

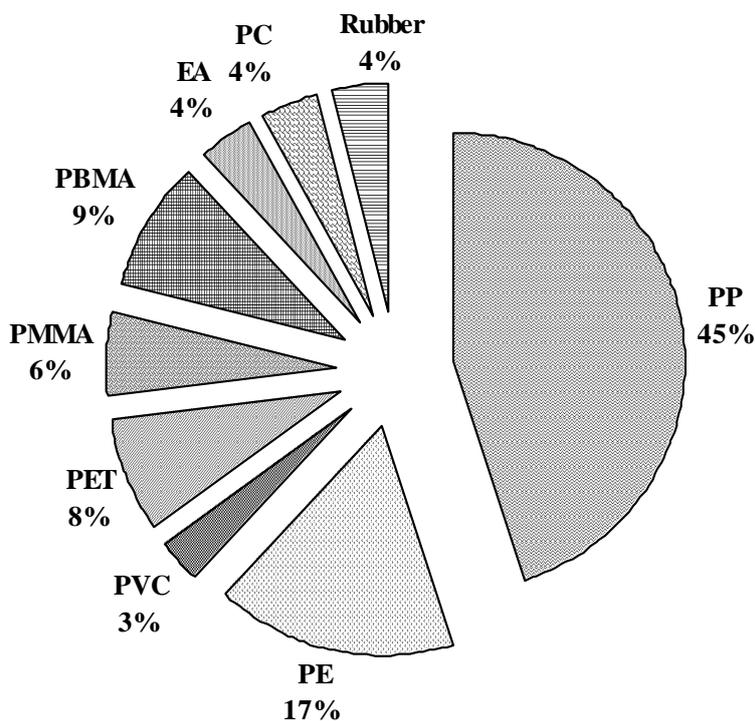


図6-2 Polymer composition in the ASR (wt%).

5.3.2 ASRプラスチックの疎水性に及ぼすオゾン処理の影響

オゾン処理前後において、ASR から採取したプラスチックと純粋なプラスチックに対して接触角の測定を行った。純粋なプラスチックに対する接触角の変化を表 5-1 に示す。表 5-1 の結果から、オゾン処理によって PVC の接触角は 90.3deg から 68.4deg まで減少したが、他のプラスチックに関してはほとんど有意な変化は見られず概ね 86.0deg 前後の値になった。

表 5-1 Contact angles of virgin polymers
before and after 10 min-ozonation.

	Contact angle (°)	
	Before ozonation	After ozonation
PVC	90.3	68.4
PC	87.4	84.9
PMMA	88.1	87.3
PET	88.8	86.9

ASR 中のプラスチックサンプルにおける接触角の変化を表 5-2 に示す。表 5-2 の結果から、10 分間のオゾン処理によって PVC の接触角は 89.5deg から 73.0deg まで減少したが、他のプラスチックは PET が 88.8deg から 83.4deg、EA が 85.2deg から 80.6deg、PBMA が 80.5deg から 77.0deg、PMMA が 80.2deg から 76.7deg、PC が 79.7deg から 76.3deg へとそれぞれが若干の減少傾向を示した。これらは、ASR 中の PVC の接触角が顕著に減少していたことを表している。一方で、ASR 中の他のプラスチックにおいても若干の接触角の減少傾向は確認されたが、オゾン処理前後で比較すると有意な差とは言えない程度の減少であった。さらに、オゾン処理前の接触角の値は純粋なプラスチック (表 5-1) と比べて低い値になることが分かった。実 ASR から採取したプラスチックは、試験前に水で表面を洗浄したにも関わらず、表面に付着物質として顔料、油分等が依然として付着していた可能性がある。これらプラスチック表面の付着物質は、各プラスチックの接触角を変化させたと考えられる。上記プラスチックのオゾン処理による接触角の減少は、主にプラスチック表面の付着物質が酸化した為であると考えられる。

表 5-2 Contact angles of ASR polymers before and after 10 min-ozonation

	Contact angle (°)	
	Before ozonation	After ozonation
PVC	89.58	73.06
PC	79.72	76.36
PET	88.88	83.42
EA	85.24	80.66
PBMA	80.58	77.02
PMMA	80.22	76.78

以上の結果から、実際の ASR 中の PVC の接触角を選択的に減少させることが可能であることが分かった。これは PVC 表面の塩素基が親水性官能基であるヒドロキシル基、カルボキシル基に変化した為であると考えられる^{(5-25), (5-26), (5-27)}。オゾン処理以外の表面改質方法として、プラズマ処理や紫外線処理があり、これらの方法を用いれば親水化は可能であるが、PVC に対する選択性はないという結果が報告されている^{(5-23), (5-24), (5-25)}。

5.3.3 ASR中の各プラスチックに対する浮選時の浮上沈殿挙動

実 ASR サンプルにおける PVC の選択的な接触角の減少は、似た比重を持つポリマー群から PVC のみを選択的に分離できる可能性を示した。それ故に、実 ASR から採取した PVC, PET, PMMA, PBMA, EA, PC, ゴムの各サンプル 10 ピースに対して 10 分間のオゾン処理を行った後に攪拌速度を変化させた場合の浮選挙動について評価を行った。全ての ASR サンプルはオゾン処理前に超純水中に沈められ、10 分間のオゾン処理後にゴムを除いた全てのプラスチックは気泡と共に浮上した。

10 分間のオゾン処理後に 50~350rpm の攪拌速度を用いて、ゴムを除いた ASR の各重プラスチックに対して浮選を行った結果を図 5-3 に示す。

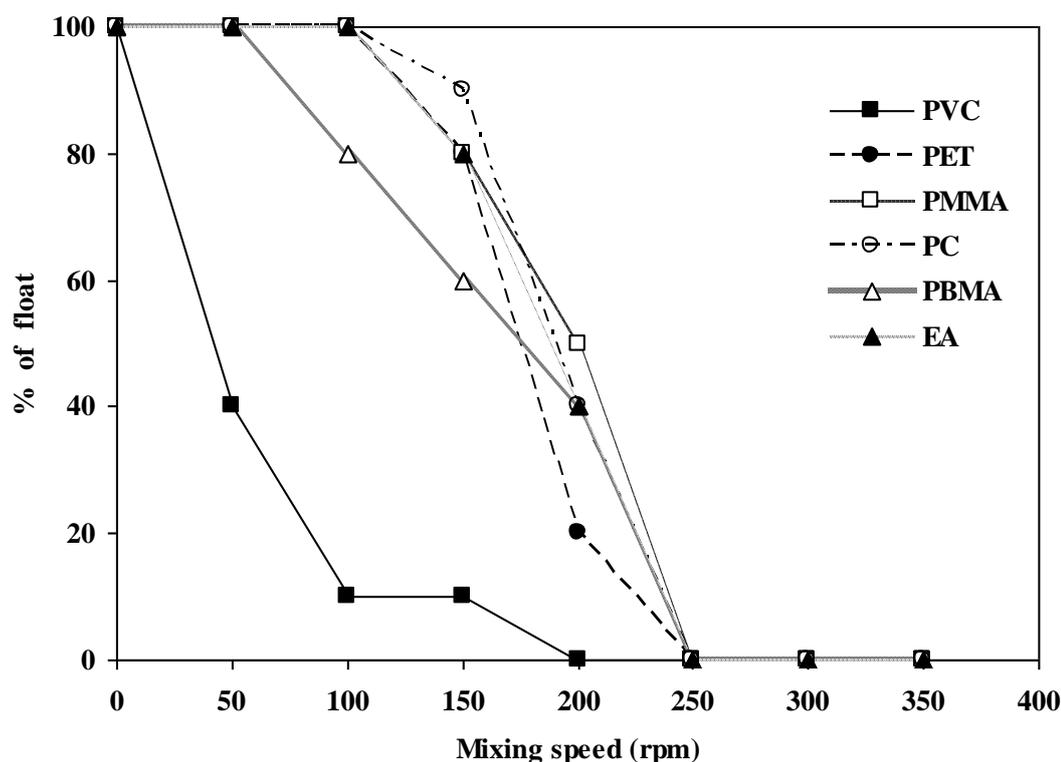


図5-3 The floating/settling behaviors for 10 pieces of each heavy ASR polymers at each mixing speed after 10 min-ozonation during froth flotation.

図 5-3 から、PVC は他のプラスチックと比較して低回転の攪拌速度から沈殿しており、100rpm において 90% の PVC は沈殿し、この時、20% の PBMA が同時に沈殿した。しかし、PET、PMMA、EA、PC は完全に浮上していた。他のプラスチックからの PVC 分離において、最大効率 は攪拌速度が 100rpm の時であった。攪拌速度が 200~300rpm の時には PVC は完全に沈殿するが、他のプラスチックも同時に沈殿した。実 ASR 中のプラスチックの分離では、最適な攪拌速度は純粋なプラスチック類 (330~366rpm) と比較して低回転数であることが分かった⁽⁵⁻²³⁾。この実 ASR プラスチックと純粋なプラスチックの相違点は、表 5-1 と表 5-2 に示したようにオゾン処理前後の接触角 (親水化度) の違いに起因するものであると考えられる。

5.3.4 ASR プラスチックの浮選中の浮上沈殿挙動

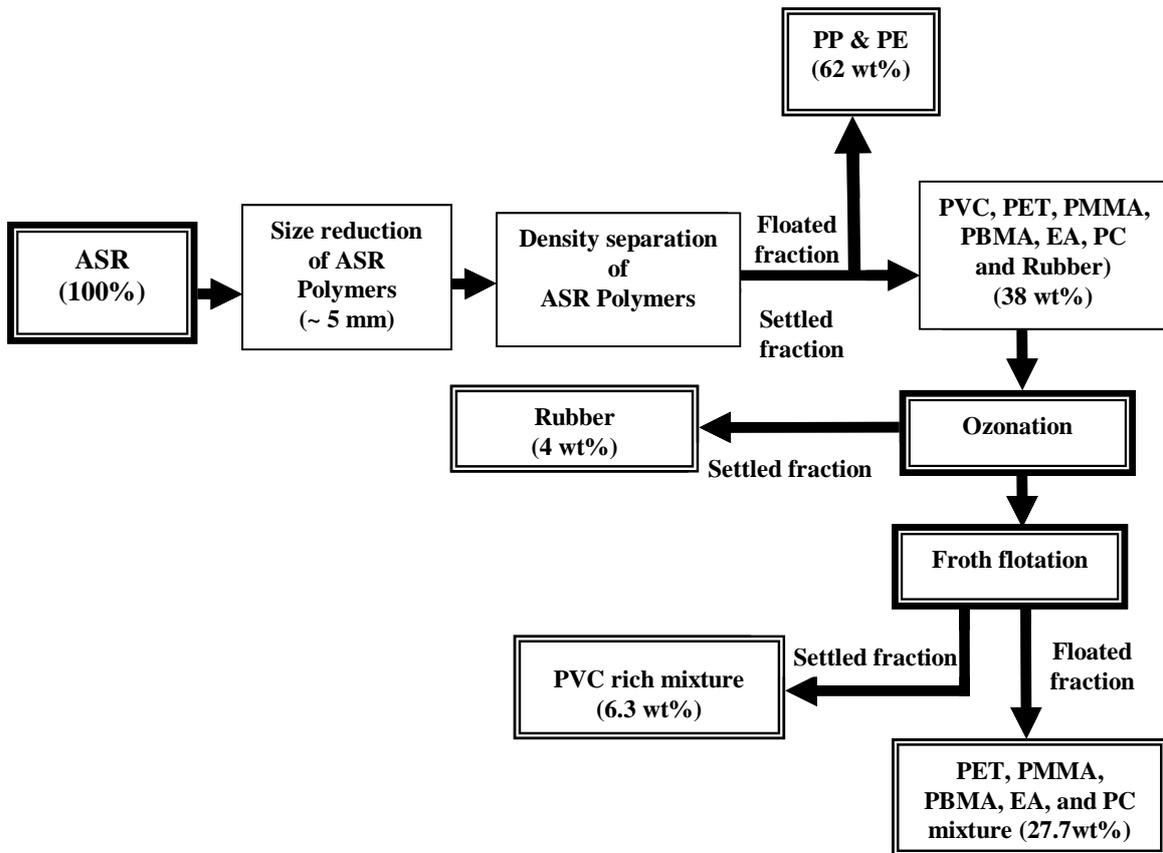
事前に比重分離で分離しておいた ASR (3.4g) の重質分に対して、10 分間のオゾン処理後に攪拌速度 100rpm にて浮選を行った。10 分間の浮選によって各プラスチックの浮上・沈殿分を重量% で求めた結果を表 5-3 に示す。表 5-3 の結果から、72.4% が浮上し、27.6% が沈殿した。また、表 5-3 にあるように沈殿分中の PVC は 97% となった。一方、10% の PET、10% の PMMA、19% の PMBA、45% の EA、45% の PC はまた沈殿した。

表5-3 The percentage of float/settled fraction of heavy ASR polymers after froth flotation.

	Settled (wt%)	Floated (wt%)
PVC	97	3
PET	10	90
PMMA	7	93
PBMA	19	81
EA	45	55
PC	45	55

これらの結果から、PVCはASRから選択的に分離することが可能であり、分離前に3%だった含有量が沈殿分ではゴムを除いた重質プラスチック中で30%まで濃縮することが可能であった。結果的に、ASRに対してオゾン処理後の浮選を用いることで、93.7%のPVCフリーなプラスチック（PVC含有量が0.41%未満）を得ることができた。

本研究の結果から、ASRプラスチックからのPVCとゴムは、比重分離、オゾン処理、浮選を含めた3ステップのプロセスを用いることで、選択的に回収できることが分かった。PVCの選択的な回収方法を図5-4にまとめる。ASRの重質プラスチック混合物中から、比重分離を用いて62wt%のPPとPEを浮上分として分離し、そして残った重質プラスチック(PVC, PET, PMMA, PBMA, EA, PC)に対してオゾン処理を行うことで4wt%のゴムを分離することが可能であった。そのオゾン処理された重質プラスチック群はさらに浮選を用いて分離を行い、最終的には浮選前の34%のPVCフリーなプラスチックから沈殿分として6.3wt%のPVCリッチな画分を分離することができた。以上から、PVCを除いた最終的なリサイクル率は93.7%を達成しており、従来型の比重分離のリサイクル率62wt%と比較しても十分な結果が得られた。



☒ 5-4 A simplified flow sheet for the selective removal of PVC from ASR (wt%).

5.4 結論

同じような比重や疎水性を持つ混合プラスチック中でも、オゾン処理を用いる事でPVCの表面を選択的に改質することが可能であった。実際に、ASRから採取したPVCの接触角はオゾン処理前後で89.5degから73.0degまで変化した。他の重質プラスチックの接触角はオゾン処理前後でも76.3~83.4degとなりあまり大きな変化を与えなかった。

ゴム類は、オゾン処理中にPVCを含んだASRプラスチック中から沈殿分として分離することが可能であった。オゾン処理後の浮選においては、重質のASRプラスチック混合物中から選択的に除去され、分離前ではPVCの元々の含有量である3%から約30%程度まで濃縮させた形で分離させることができた。結果的に、ASR中からPVC含有率が0.41%未満のほぼPVCフリーなプラスチックを93.7wt%を得ることができた。

5.5 参考文献

- (5-1) B. J. Jody, E. J. Daniels, and A. P. S. Teotia, Recycling of Polymers from Automobile Shredder Residue, opening chapter in a book entitled, Conversion and Utilization of Waste Materials, Taylor and Frances for the American Chemical Society, 1995.
- (5-2) B. J. Jody, E. J. Daniels, P. V. Bonsignore, and N. F. Brockmeier, A Process to Recover Plastics from Obsolete Automobiles Using Solvents at Ambient Pressure, presented at and published in the proceeding of the 206th American Chemical Society National Meeting, (1993) 22-27.
- (5-3) B. J. Jody, E. J. Daniels, P. V. Bonsignore, and N. F. Brockmeier, Recovering Recyclable Material from Shredder Residue, J. Metals 46 (1993).40-43.
- (5-4) B. J. Jody, E. J. Daniels, Automobile Shredder Residue: Treatment Options, Hazard. Waste Hazard. Mate. 8 (1992) 219-230.
- (5-5) P. V. Bonsignore, B. J. Jody, E. Daniels, Separation Techniques for Auto Shredder Residue in Designing for Recyclability and Reuse of Automotive PolymersSP-867, Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pennsylvania, 1991, pp. 59-63.
- (5-6) H. Hock, M. A. Maten, A Preliminary Study of the Recycling and Recovery of Automotive Polymers, Automobile Life Cycle Tools and Recycling Technologies SP-966, Society of Automotive Engineers, 1993, pp. 59-71.
- (5-7) B. J. Jody, E. J. Daniels, P. V. Bonsignore, Alternatives for Recycling of Auto Shredder Residue, the Journal of Resource Management and Technology, 20 (1992) 14-26, 1992.
- (5-8) B. J. Jody, E. J. Daniels, P. V. Bonsignore, A Process to Recycle Shredder Residue, DOE case No. S-76, 923, Patent Application S. N. 972, 426.

- (5-9) B. Andricic, T. Kovacoc, Non-isothermal degradation of poly (vinyl chloride)/methylmethacrylate-butadiene-styrene blends, *Polymer Degrad. Stabil.* 65 (1999) 59-64.
- (5-10) E. J. Anthony, L. Jia, D. L. Granatstein, Dioxin and Furan formation in FBC boilers. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3002-3007.
- (5-11) B. Baum, L. H. Wartman, Structure and mechanism of dehydrochlorination of polyvinyl chloride. *Journ. Polymer Sci.* 28 (1958) 537-546.
- (5-12) T. Hjertberg, Degradation of PVC in Landfills – a theoretical evaluation. Report R23981.000, Norsk Hydro Research Centre, Porsgrunn, 1995.
- (5-13) J. Bernard, H. Ole, V. Jürgen, The Influence of PVC on the Quantity and Hazardousness of Flue Gas Residues from Incineration, Released by Bertin Technologies Tarnos (F), Contract Number : B4-3040/98/000101/MAR/E3, 2000.
- (5-14) J. Balg, Recycling fly ash from incinerators. *Proc. Recycle'96*, Davos, Switzerland, 1995.
- (5-15) A. M. Gisela, J. A. S. Tenorio, Use of froth flotation to separate PVC/PET mixtures. *Waste Manage.* 20 (200) 265-269.
- (5-16) H. Shen, E. Forssberg, R. J. Pugh, Selective flotation separation of polymersby particle control, *Resources Conser. Recycl.* 33 (2001) 37-50.
- (5-16) G.. W. Espiridion, J. Wayne, Separation of polymersby flotation, 1979. Patent Application S. N. 870,161.
- (5-18) E. S. Huiting, R. J. Pugh, Selective flotation separation of polymersby chemical conditioning with methyl cellulose, *Resources Conser. Recycl.* 35 (2002) 229-241.
- (5-19) J. Drelich, T. Payne, J. H Kim, J. D. Miller, R. W Kobler, S. Christiansen, Selective Froth Flotation of PVC from PVC/PET Mixtures for the Polymers Recycling Industry. *Polymer Eng. Sci.* 38

- (1998) 1378-1386.
- (5-20) J. Drelich, J. H Kim, T. Payne, J. D. Miller, R. W Kobler, Purification of Polyethylene Terephthalate from Poly (vinyl chloride) by Froth Flotation for the Polymers (soft-drink bottle) Recycling Industry. Separation Pur. Technol. 1999; 5: 9-17.
- (5-21) T. Takoungsakdakun, S. Pongstabodee, Separation of mixed post-consumer PET-POM-PVC plastic waste using selective flotation. Separation. Pur. Technol. (2006).
- (5-22) X. Hu, J. M. Calo. Enhancement of liquid-fluidized bed classification of plastic particle mixtures via selective thermal particle modification. Powder Technol. 151 (2005) 44-53.
- (5-23) G. L. Hearn, J. R. Ballard, The use of electrostatic techniques for the identification and sorting of waste packing materials. Resources Conser. Recycl. 44 (2005) 91-98.
- (5-24) R. J. Ehring. Plastic Recycling: Products and processes, Hanser, New York. 1992.
- (5-25) N. Graham, W. Chi, C. Lau, Observations of 2,4,6-trichlorophenol degradation by ozone, Chemosphere, 51 (2003) 237-243.
- (5-26) T. Okuda, K. Kurose, W. Nishigima, M. Okada, Separation of Poly Vinyl Chloride (PVC) from plastic mixture by froth flotation with ozonation by surface modification. (Communicated).
- (5-27) E. M. Sanders, S. H. Zeronian, An analysis of the moisture-related properties of hydrolyzed polyester. J. Appl. Polym. Sci. 27 (1982) 4477-4491.

第六章

オゾン処理と浮選を用いた ASR からの PVC フリー
なプラスチック類の選択的な回収に関する検討

6.1 研究の背景

我が国では、年間 500,000～800,000 t の ASR が発生していると推測される^{(6-1), (6-2), (6-3), (6-4)}。現在、総合的、持続可能、環境融和型の処理方法が求められてきている^{(6-5), (6-6), (6-7), (6-8), (6-9), (6-10), (6-11), (6-12)}。また、国内における ASR の埋立処分に関するコストは増加する一方で、その埋立処分場の残余容量は逼迫している。そのような状況下で、自動車産業において、ASR は廃棄物としてではなく再利用できる価値のある資源として見直されてきている。国内での新しい自動車リサイクル法では、自動車関係のスクラップの処理コストの増加に対する対策として、行政が解決案として出してきた法律となっており、それは埋立処分場が不足していることを反映している。日本の経済産業省は、現在の ASR のリサイクル率である 75% から 2015 年までに 95% まで引き上げるように目標を設定している⁽⁶⁻¹³⁾。

ASR はプラスチックの複合物となっており、ゴム、ウレタン、繊維、ガラス、木、砂、砂利、潤滑油やその他の液体に混じった混合物となっている^{(6-14), (6-15), (6-16), (6-17), (6-18), (6-19), (6-20), (6-21)}。ASR 中でプラスチックは全重量の内 15～20% となっており、最も価値のある有効な成分である^{(6-14), (6-18), (6-20), (6-21)}。ASR の主な構成要素は、PE, PVC, PS, PET, PC, ABS, PMMA, POM, ナイロン、ゴム、等である^{(6-6), (6-7), (6-18), (6-19), (6-20), (6-21)}。現在、ASR の埋立処理の代替方法としては、メカニカルリサイクル、フィードストックリサイクル、エネルギーリサイクルの 3 つがある^{(6-20), (6-21), (6-22)}。メカニカルリサイクルは、高い選別精度が必要となっている。一方、フィードストックリサイクルは本質的に可能性の高いアプローチ方法となっているが、この方法はとてもしサイクルコストがかかることが問題となっている^{(6-23), (6-24)}。また、エネルギーリサイクルでは、ASR のプラスチック廃棄物の除去に対して有効な代替方法として言われている一方で、大気汚染に係わる可燃性ガスの問題も同時に考慮しないとイケない^{(6-7), (6-23), (6-24), (6-25), (6-26)}。熱回収法はプラスチックの新しいリサイクル方法ではあるが、塩素を含んだタイプのプラスチック（特に PVC）は、ASR 中に 5%～10% 含まれており、これらは除去しなければならない。これは、塩素ガスが PVC の存在下で燃焼排ガス中に塩化水素酸として灰（煤塵）に保持さ

れた形で存在している為である^{(6-25), (6-26), (6-27), (6-28), (6-29), (6-30)}。日本においては、製鉄会社はプラスチック廃棄物（PVC含有量が1%未満）の有効利用方法として溶鉱炉中へ石炭の代替品として利用する計画を立てている⁽⁶⁻²²⁾。これらの問題が踏まえると、サーマルリサイクルする為には、いづれにしてもASR中からPVCを除去しなければならない。

比重選別は、ASRからPVCの分離する為に利用されている。プラスチックの比重は、0.93（PE）、0.95（PP）、1.42（PVC）、1.03（PS）、1.27（PET）、1.05（ABS）、1.19（PC）、1.12（PMMA）、1.41（POM）、1.19（ナイロン）、1.51（ゴム）（ g/cm^3 ）となっている。ポリオレフィン（例えば、PPやPE）等の軽プラスチック（ $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ ）はPVCを含む重プラスチック（ $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ ）から容易に分離される^{(6-31), (6-32), (6-33), (6-34)}。しかしながら、比重選別の後にPET、POM、PS、ABS、PMMA、PC、ナイロン、ゴムといった重プラスチック中からPVCを分離することは困難である。混合プラスチック中からPVCを除去する種々の分離技術が提案されてきている。例えば、プラスチック表面の静電特性、X線特性、IR特性や溶媒中への溶解度等を利用した分離技術である。比重の近いプラスチックを含む混合プラスチック廃棄物から高純度のプラスチックを分離するために浮選プロセスは利用されてきた⁽⁶⁻³⁵⁾。アルカリ溶液を用いて事前にプラスチックの表面処理を行った後、浮選によって混合プラスチックから特定のプラスチックのみを分離することができるという報告もある^{(6-29), (6-36), (6-37), (6-38), (6-39), (6-40)}。さらに、プラスチックごとに適切な界面活性剤を用いることで混合プラスチックからPVCを分離することができるという報告もある^{(6-41), (6-42), (6-43), (6-44), (6-45), (6-46)}。適切な界面活性剤を用いると、特定のプラスチックのみ表面特性を変えることができる。プラスチックの改質方法として、物理的な改質方法（例えば、フレイム処理やプラズマ処理）はまたPVCの選択的な表面改質を行うために用いられている^{(6-47), (6-48), (6-49)}。しかしながら、これらの分離方法の中には廃水処理や高価な界面活性剤を必要になり、また分離後の混合物に対する脱水工程や乾燥工程等が余分に必要になるといったデメリットもいくつか存在する。フレイム処理やプラズマ処理を比重分離後に適用することは経済的に不適切である。このために、湿環境下でも適用できる代替的な表面改質技術の開発が望まれている。

廃水処理分野においてオゾンによって有機塩素化合物が脱塩素化されることは一般的によく知られている。もし、オゾンがPVC粒子の表面で脱塩素化することができるならば、PVCの親水性は向上すると考えられる。奥田等⁽⁶⁻⁵¹⁾は、PET、PC、PMMA等のプラスチック混合物中からPVC表面の親水性を選択的に向上させることができることを示しており、実際に異なる疎水性表面を持つプラスチック混合物中から浮選によって100%PVCを分離することが可能であった。水中での比重分離後の湿環境下でオゾン処理を適用することは可能である。しかし、他の物理的処理は乾式環境下でのみ適用することができる。さらに、オゾン処理後の同じ溶液中で、そのまま浮選を実行することができる。実際、オゾンと浮選を組み合わせることによってASRに適用できたが、オイル、グリース、その他の界面活性剤等のPVC表面の汚染によってオゾン処理を妨げることが分かっている⁽⁶⁻⁵²⁾。さらに、実際のASRに対してこの組み合わせ方法を適用する際には、プラスチックの形やサイズの影響は考慮しなければならない⁽⁶⁻⁴⁰⁾、⁽⁶⁻⁴⁵⁾、⁽⁶⁻⁵³⁾。

本研究の目的は、ラボスケールのオゾン処理と浮選の組み合わせによってASRプラスチック混合物からPVCフリーのプラスチックを選択的に回収し、ASRプラスチックのリサイクル方法を新たに提案することである。また、ASR表面上の異物（付着物）を除去するためにアルカリ洗浄を行った。ASRに対する、2軸せん断法や1軸ロータリーグラインダー法等の異なる2つの表面研磨方法を用いて、PVCの分離効率に影響を与える因子を調査し、さらにその際の浮遊分と沈殿分の挙動に対して評価を行った。ここでは、3つの異なるサンプルを用いてその分離効率を確かめた。

6.2 実験方法

6.2.1 ASRプラスチックのサンプル

一般的に、ELV（廃棄自動車）はハンマーミルによってこぶし大もしくはそれ以下のサイズにまで破碎される。これらはさらに、風力選別、磁力選別、ECS（渦電流）選別などの選別ラインによって、鉄スクラップ、非鉄スクラップ、そしてASRといった三つの画分に分けられる。この鉄スクラップと非鉄スクラップは、廃棄自動車の約75%を占めている。残りの25%がASRとなり、金属の含まない軽質プラスチック（繊維、木、ゴム等）を含んでおり、これらはさらに大きな画分、中程度の画分、細かい画分と分類することができる。これら3つの画分はさらに分離（分類）される。ASR中の大きな画分のサンプルは、国内の中国地区にある3箇所のASRの選別工場（A～C）から2006年に集められたものを用いた。

6.2.2 サンプルの破碎

集められたASRの大きなサイズのプラスチックサンプルは、均質化させるために2種類の方法（2軸せん断破碎、1軸のロータリーグラインダー）で破碎を行った。そして、均質化されたASRサンプル（5mm程度）は篩いにかけて、個々のASRサンプルは破碎後にFT-IR（Perkin Elmer, Spectrum one）を用いて同定を行った。同定されたASRプラスチックのサンプルはさらなる実験に供与した。1軸のロータリーグラインダーは、実際にASRを工業的に破碎しているプラントでも用いられている共通の方法であった。

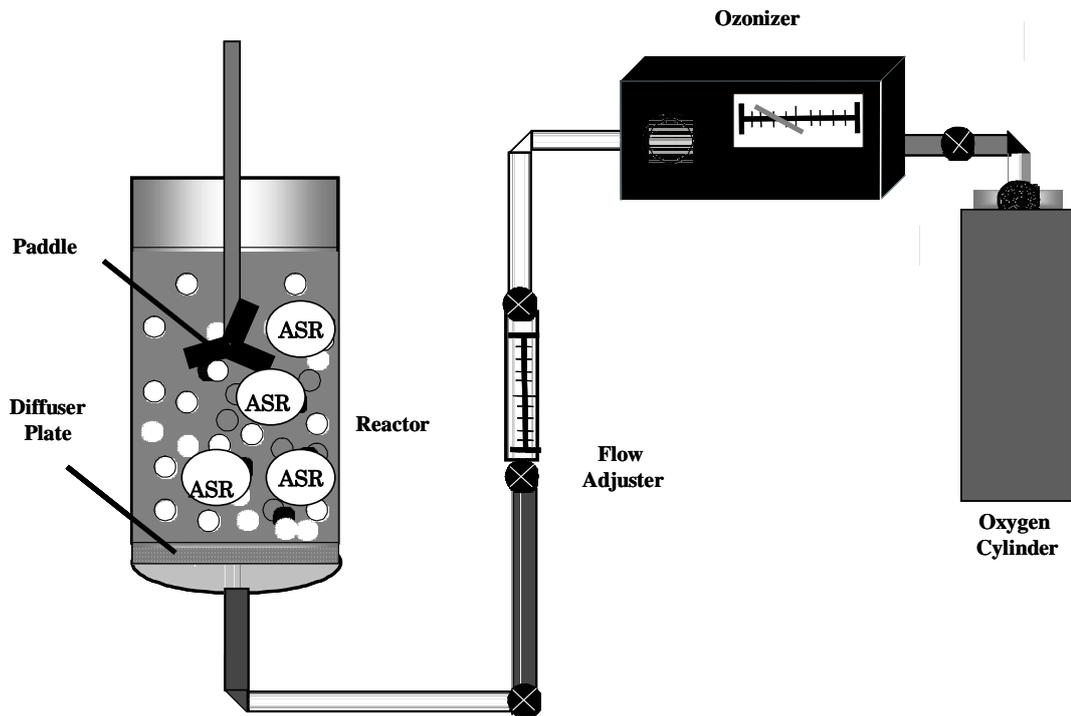
6.2.3 アルカリ溶液を用いた前処理としての洗浄方法

一般的に、ASR プラスチックの表面は、リサイクルプラントにおいて、選別・破碎工程において混入した油分、グリース等の汚染物質を含んでいる。それゆえに、オゾン処理を行う前に前処理としてアルカリ溶液を用いた洗浄を行った。アルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液（10wt%）を用い、ASR の10~20g のサンプルと 500mL のビーカー中で混合した。このアルカリ溶液を用いた前洗浄は、約 1hr の攪拌を行った。分析用の水酸化ナトリウムと非イオン水を用いてアルカリ洗浄溶液としての調整を行った。ASR 中で、比重が 1.0 g/cm³ 以下の軽質プラスチック（PE, PP）は、湿式の比重差選別によってオゾン処理前に除去しておいた。

6.2.4 オゾンによるPVC表面の選択的な改質

アルカリ洗浄後、10 ピースの各 ASR プラスチックは後の実験に供与した。オゾン処理は図 6-1 に示す装置を用いて行った。オゾン処理装置は、高さ 18cm・内径 5.0cm のガラスリアクターで容積が 0.35dm³ であり、底面にガラス繊維製散気板（ポア径：10~16 μm）が設置してある装置であった。また、超純水中（pH=7）にプラスチックのサンプルを底面に沈め、オゾン発生装置（POX-10, Fuji-Electric, Tokyo, Japan）を用いて、90~150mg-O₃/L のオゾンガスをリアクター底面に設置した散気板から 100mL/min の流速で導入した。また、オゾンを吹き込む際に、250~300rpm の回転速度で攪拌を行った。

接触角計（CA-XP, 協和界面科学社製）は ASR のプラスチックサンプルに対する親水化の度合いを評価するために用いた。接触角の各測定は 3 回ずつ行いその平均を求め、さらに標準誤差は接触角計で 0.1deg であった。



☒6-1 Apparatus for ozonation and froth flotation experiments.

6.3 結果と考察

6.3.1 ASRポリマーを構成する組成の定量化

異なる工場から採取した3種類のASRの構成要素を同定した結果を表6-1に示す。サンプルA～CまでのPVC含有量はそれぞれ、3.2wt%、2.0wt%、3.4wt%であった。

表6-1 ASR polymer compositions in three samples

ASR Polymer	Sample A (wt%)	Sample B (wt%)	Sample C (wt%)
PE	29.3	13.4	28.5
PP	7.4	7.4	16.0
PVC	3.2	2.0	3.4
PET	12.0	7.5	9.3
PMMA	5.0	0.4	2.3
PC	2.3	1.2	2.4
PA	8.1	0.4	5.9
Polystyrene	0.6	4.6	1.8
Nylon	1.9	2.0	11.6
Rubber	12.3	36.6	11.1
Unidentified	17.9	24.4	7.7

6.3.2 浮選挙動に対するASRの破碎方法の影響

プラスチックの浮選における浮上，沈殿挙動がPVC分離の効率に影響を与える為，プラスチックの異なる2つの破碎方法を用いて，浮上，沈殿挙動に及ぼす影響について評価を行った。異なる2つの破碎方法を用いて，PVC，PET，PMMAの浮選における挙動の比較調査を行う為に，2軸せん断破碎と1軸ロータリーグラインダーをASRのサンプルA（10g）に適用した。5mm以下のサイズのASRサンプルAにおけるPVC，PET，PMMAの浮選結果を図6-2に示す。50～150rpmの攪拌速度において，ロータリーグラインダーによる破碎を行ったプラスチックはせん断破碎の時と比べて概ね5～12%程度PVCが多く浮上した。一方で，PETとPMMAの浮選挙動は，両破碎条件においてほとんど同じ結果が得られた。また，オゾン処理後に浮選を行うケースにおいて，破碎方法によるPVCの分離効率に有意な差は見られなかった。それ故に，ASRの破碎としては最も一般的な方法であるロータリーグラインダーを用いた破碎方法でのみ評価を行っていく事とする。

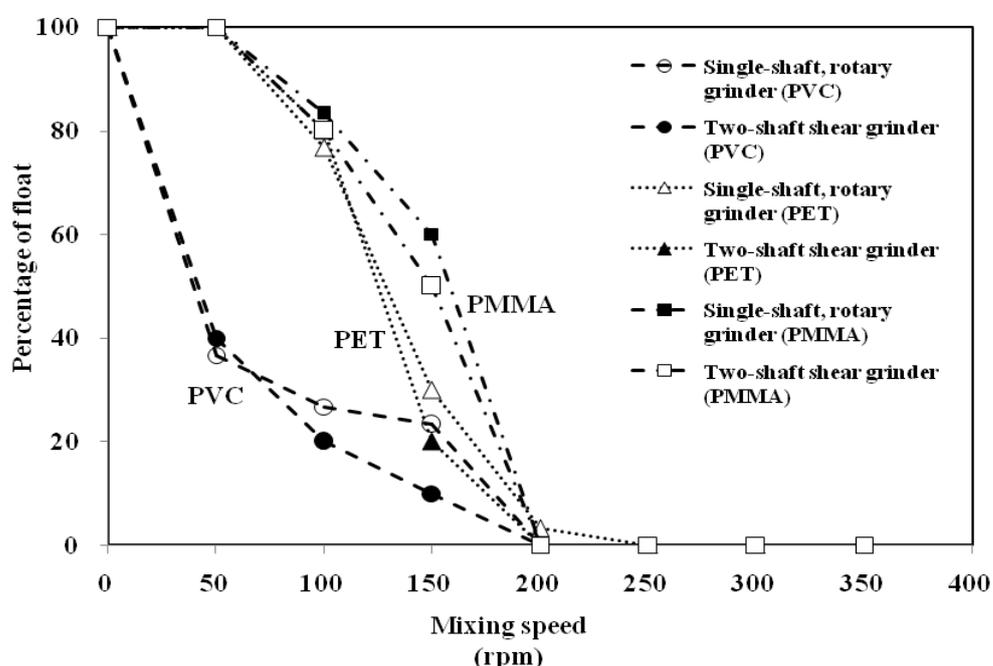


図6-2 Flotation response at various mixing speed during froth flotation after ozonation of different (two-shaft shear shredder and single-shaft rotary grinder) grinding samples (Sample A, each 10 g sample).

6.3.3 オゾンによる PVC の親水化に及ぼすアルカリ洗浄の影響

ASR プラスチックは、油分、グリス、界面活性剤等によって表面に汚れが付着しており、オゾンによる表面改質や浮選時における浮上沈殿挙動に影響を与える可能性がある。したがって、水酸化ナトリウム水溶液による洗浄（NaOH 洗浄）を行い、プラスチック表面の汚れを除去した上で、オゾン処理前後の接触角の変化を指標として評価を行った。サンプル A の結果を図 6-3 に示す。NaOH 洗浄なしの場合、PVC のオゾン処理前後の接触角は 89.5deg から 73.0deg に減少したが、NaOH 洗浄を行うことで 55.0deg まで減少した。PVC のオゾンによる表面改質効果の向上は、PVC 表面の汚染物質を除去したことに起因していると考えられ、その汚染物質は PVC 表面と反応する前にオゾンを浪費させ、PVC 表面とオゾンとの反応を阻害していたと考えられる。オゾン処理による PET の接触角の減少は、同様に NaOH 洗浄を行うことでさらに減少した。しかし、オゾン処理と NaOH 洗浄を組み合わせても接触角は 70deg 程度までしか向上されず、NaOH 洗浄とオゾン処理を行った PVC に比べると有意な違いがあったとは言なかった。一方で、PC と PMMA はほとんど有意な差は見られなかった。

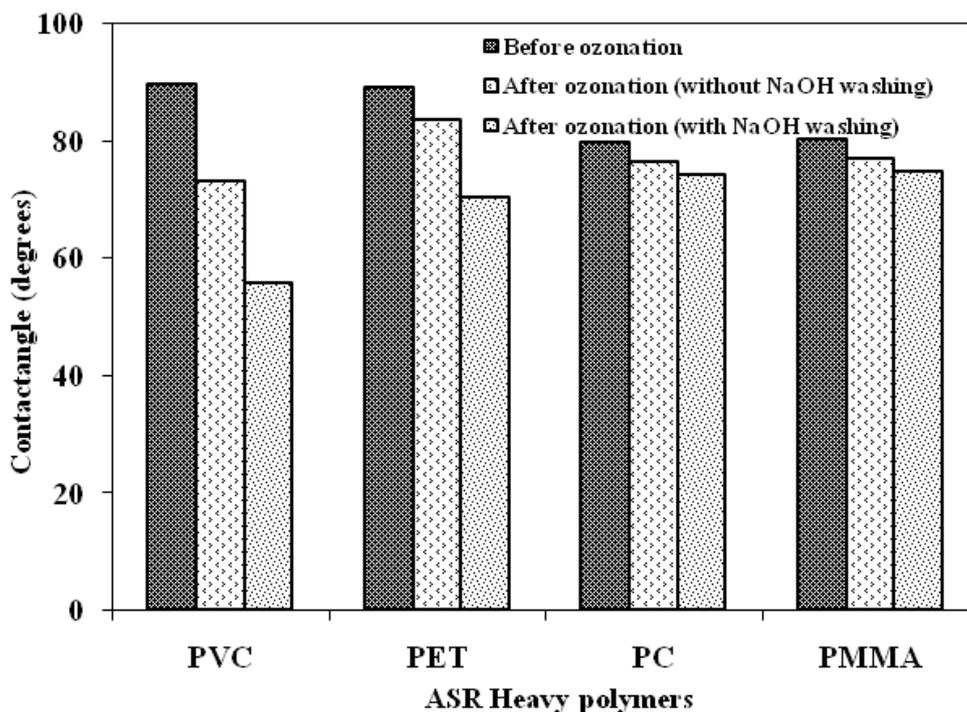


図 6-3 Comparison of contact angles of (PVC, PC, PET, and PMMA) polymers in ASR (Sample A) sample before and after ozonation and 10 wt % NaOH solution treatment.

6.3.4 浮選による実 ASR の浮上沈殿挙動

サンプル A の PVC, PET, PMMA を各 10 サンプル用いて、30 分のオゾン処理を行い、攪拌速度を変えて浮選を行い、さらに NaOH 洗浄による浮上沈殿挙動への影響についても同時に評価を行った結果を図 6-4 に示す。図 6-4 (a) ~ (c) において、NaOH 洗浄を用いた PVC は 50rpm で 20% 浮上し、100rpm では 0% の浮上となった。しかし、NaOH 洗浄をしなかった場合には 100 ~ 150rpm においても 10 ~ 20% 程度の浮上分が存在していた。つまり、NaOH 洗浄は低回転数における PVC の沈殿を促進していたと言える。一方、PET と PMMA においては NaOH 洗浄の有無による浮上沈殿挙動の違いを確認することができなかった。以上の事から、これら 3 種類の混合状態において、NaOH 洗浄有りて攪拌回転数を 100rpm にすることで PVC の選択的な分離を達成することが可能であった。

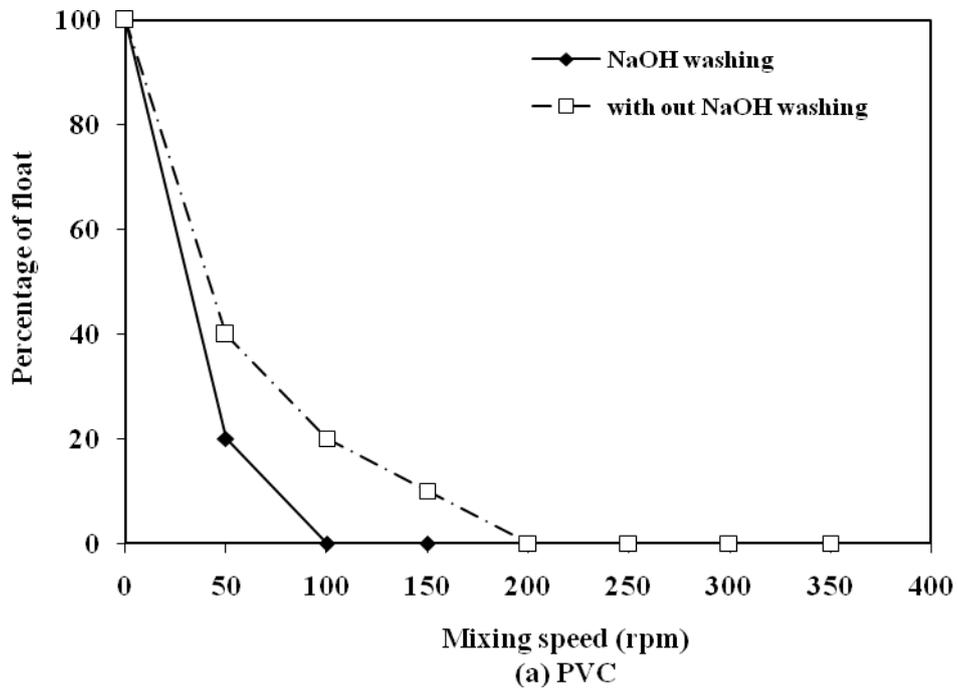


图 6-4 (a) PVC

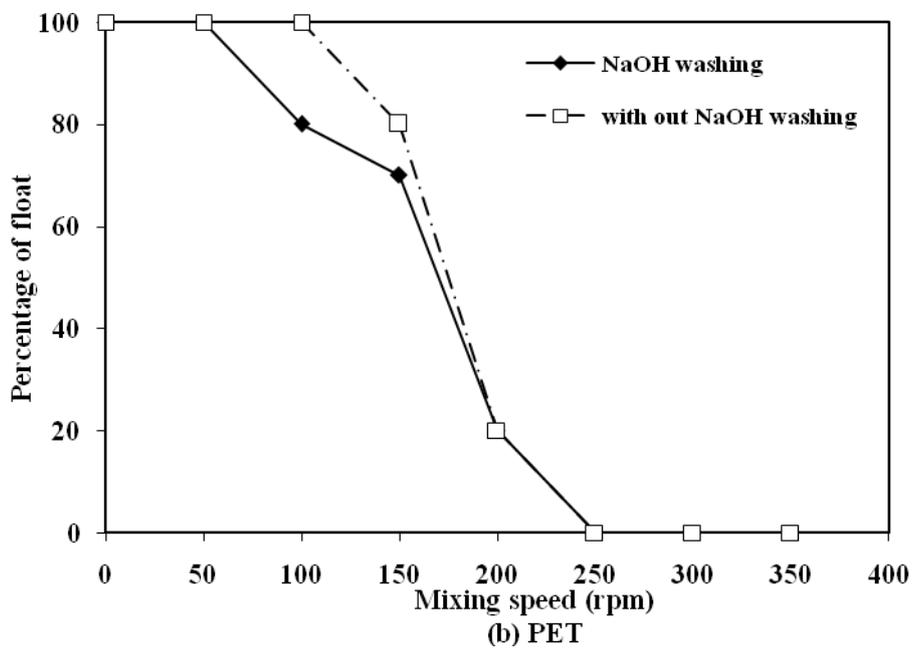


图 6-4 (b) PET

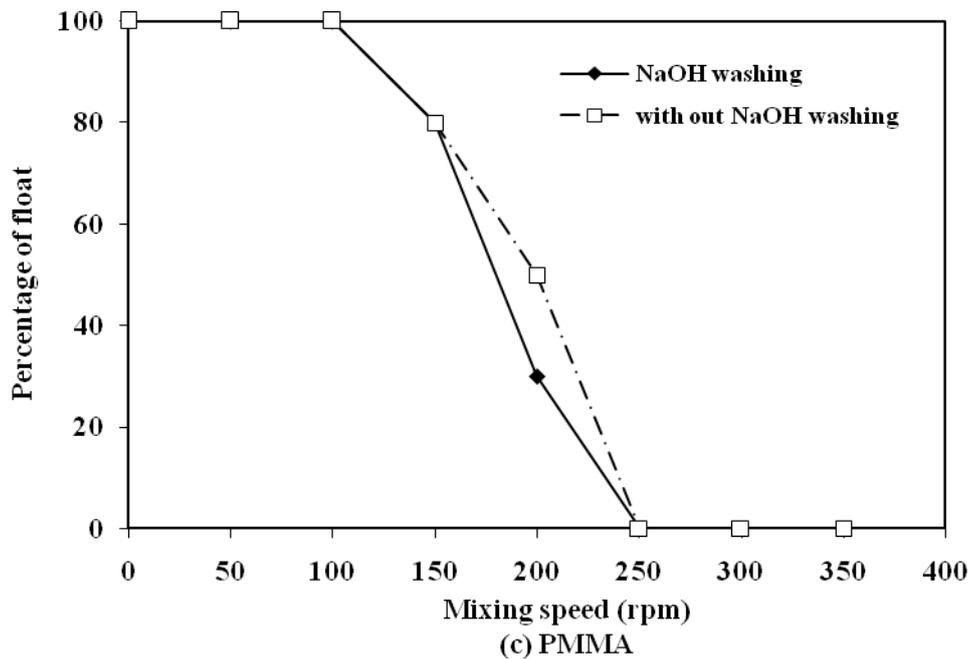
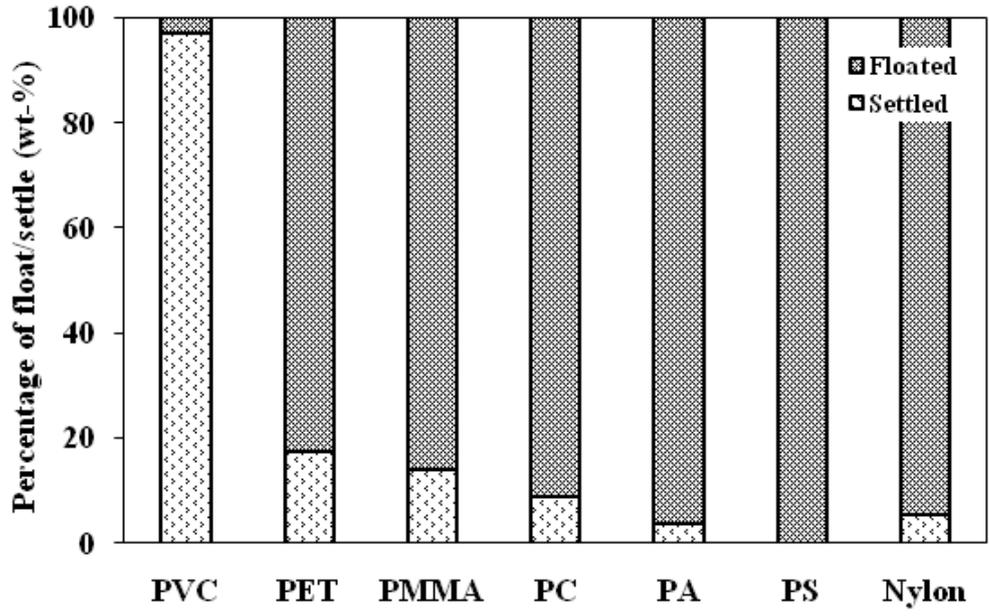
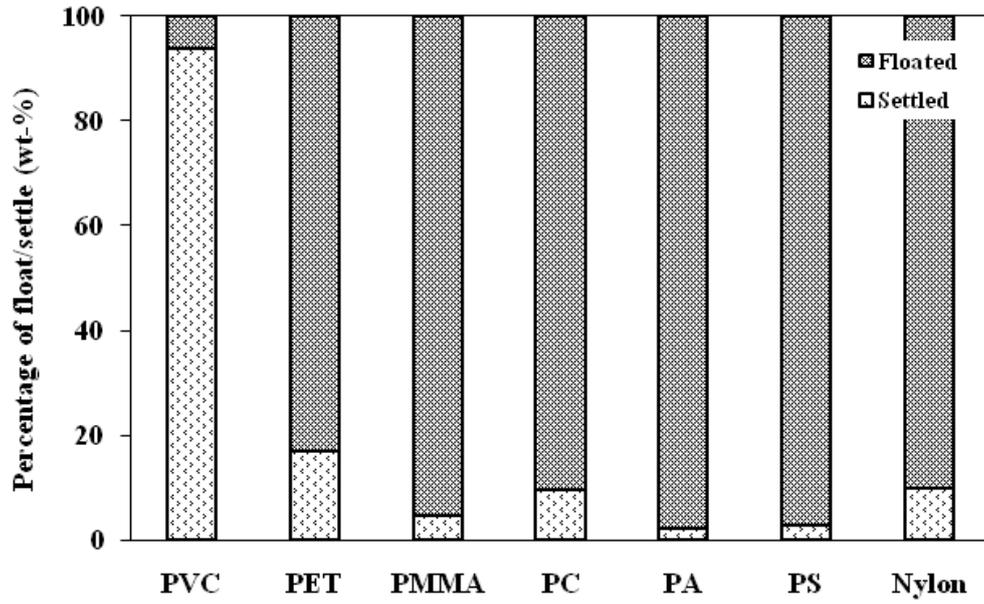


図6-4 (a)- (c) The percentages float of (Sample A, each 10 pieces) each polymers at each mixing speed during froth flotation (after 30 minutes ozonation, with 10 wt% NaOH treatment, rotary grind samples).

実 ASR のサンプル A～C に対して事前に 100rpm における比重分離を行い、この時に得られた実 ASR の重質プラスチックの 3 種類のサンプル (サンプル A =3.31g, サンプル B=1.81g, サンプル C=3.67g) に対して、さらに NaOH 洗浄 (濃度 10wt%) と 30 分のオゾン処理を行った後に浮選を行った。この浮選では 10 分間の試験を行い、その結果各プラスチックの浮上沈殿画分の重量%を用い、その効果に対する評価を行った。重質プラスチックの中で、約 80～85% は浮上し、15～20% は沈殿した。これらの結果を図 6-5 (a) ～ (c) に示す。PVC の沈殿画分は重量%で表すと、サンプル A で 97%、サンプル B とサンプル C で 94% をそれぞれ示した。同様な浮上沈殿挙動の結果は、サンプル A～C の間でそれぞれ確認された。



(a) Sample A



(b) Sample B

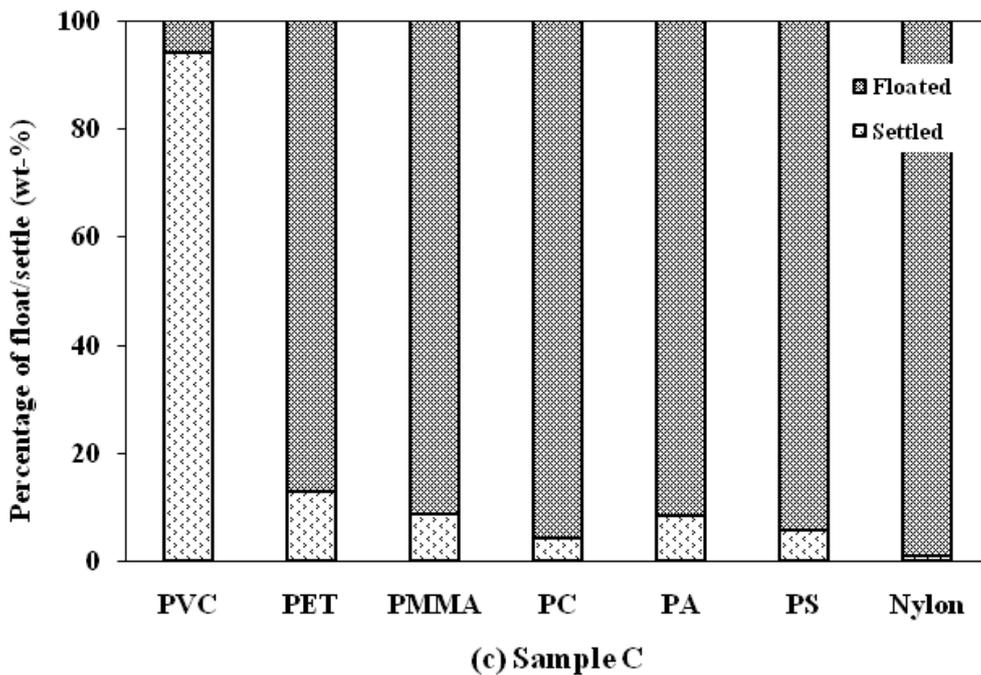


図 6-5 (a-c) The percentage of floated/settled fraction after separation of heavy ASR (30minuts ozonation and 10 minutes froth flotation at 100 rpm after treatment with 10 wt% NaOH samples).

上述の実 ASR サンプルに対する浮選を行い、実 ASR サンプルごとの PVC フリーな混合物の含有量（重量%）とその時の PVC 含有量（重量%）を表 6-2 に示す。表 6-2 から、オゾン処理後の浮選によって実 ASR プラスチックのサンプル A~C において、93.5~96.4wt%の PVC フリーな ASR プラスチックが得られ、その際の PVC 含有量はそれぞれ 0.1~0.2wt%程度であった。一方、3.6~6.5%のプラスチックが沈殿分に残り、このときの PVC 純度はサンプル A で 48%、サンプル B で 51%、サンプル C で 59%となった。今までの研究結果から、沈殿分における PVC の純度は約 30%程度であった⁽⁶⁻⁵²⁾。図 6-6 では、沈殿分における PVC の純度を実 ASR サンプル、NaOH 洗浄の有無で比較した結果を示す。図 6-6 において、以前の研究結果から得られた沈殿分中の PVC 純度と比較しても、NaOH 洗浄によって PVC の分離精度が向上し、沈殿分中に PVC を濃縮（20~30%の向上）できていることが分かった。

表 6-2 Total recovered ASR polymers and PVC content by ozonation and froth flotation.

ASR Sample	ASR Mixture mass (wt%)	PVC content (wt%)
A	93.5	0.1
B	96.6	0.1
C	94.5	0.2

PVC 分離の研究における経済性の評価を以下にまとめる。日本では現在平均して約 675,000 トン/年で ASR は発生していると推測される^{(6-1), (6-4)}。その中で、15%がゴムやタイヤを含んだプラスチックである^{(6-1), (6-4)}。ASR 中の PVC 含有量を約 3%と仮定すれば、これは 3037 トンの PVC の処理を含んでいると考えられる。一方、他のプラスチックは約 98,212 トンあると推測される。一般的に、日本ではプラスチック廃棄物の処理コストは約 40,000 円/トン (US \$ 380 トン⁻¹) である⁽⁶⁻⁵⁴⁾。したがって、例え PVC フリーの ASR プラスチックが素材としてのリサイクル価値が 0 円であったとしても、ASR から PVC を選別することで 37,600 円/トンのコスト削減を行うことができると推算できる。

一方で、本分離システムはシンプルな分離プロセスである為、イニシャルコストとランニングコストは非常に低くなる。ここでランニングコストはそれぞれ、オゾン処理で 2,280 円/トン、エネルギー消費量から計算すると浮選で 468 円/トン、その他のコストが 3,000 円/トンと計算することができる。それ故に、日本においてこの技術は経済的な利益として年間約 2.9 億円/年 (US \$ 2700 万) の削減ができると推算される。リサイクルプラスチックの純度の向上及び市場の要求するプラスチックの純度を満たすように、パイロットスケールでの試験開発を現在も進めている。

6.4 結論

本研究では、ASR プラスチックのリサイクル率を向上させるために二つの異なる破碎方法やアルカリ洗浄方法を用い、オゾン処理と浮選を用いたPVCの選択分離のための評価を行った。ASR に対する選択的な分離効率に、2軸のせん断法や1軸のロータリーグラインダー法といった2つの破碎方法は、ASR からの選択的なPVCの分離に影響を与えなかった。ASR プラスチックに対するNaOH洗浄は、PVC表面の親水性を向上させたが、他の重プラスチックの表面の親水性は変化しなかった。結果として、オゾン処理と浮選を用いる事で、純度93.5%~96.4%以上のPVCフリーなASR プラスチック (PVC含有率0.1~0.2%) は異なるASR 組成においても十分に分離することが可能であった。また、3つの実ASR サンプルにおいて分離効率は同じであった。ASR に対するNaOH洗浄を用いたオゾン処理は非常に有効であり、NaOH洗浄無しの場合と比較してPVCの純度を約20~30%向上させることができた。オゾン処理と浮選を組み合わせた処理は、ASR ポリマーからPVCを分離するに当たってシンプルかつ効果的であることが分かった。

6.5 参考文献

- (6-1) Endoh S, Takahashi K, Lee JR. Mechanical treatment of automobile shredder residue for its application as a fuel. *J Mater Cycles Waste Manag* 200;8:88-94.
- (6-2) Japan Automobile Manufacturers Association (JAMA), Japan Automobile Manufacturers Association strategy of recycling ELVs. JAMA Report, 1999; vol 49.
- (6-3) Japan External Trade origination (JETRO). Car recycling business in Japan. 2006,
<http://www.jetro.go.jp/en/market/industrial/pdf/jer0607-2e.pdf>
- (6-4) Sakai SI, Noma Y, Kida A. End -of-life vehicle recycling and automobile shredder residue management in Japan. *J Mater Cycles Waste Manag* 2007;9:151-158.
- (6-5) Bonsignore PV, Jody BJ, Daniels E. Separation techniques for auto shredder residue in designing for recyclability and reuse of automotive polymers SP-867, Society of Automotive Engineers; 1991. p. 59-63.
- (6-6) Forton OT, Harder MK, Moles NR. Value from shredder waste: Ongoing limitations in the UK. *Resour Conserv Recycl* 2006;46:104-113
- (6-7) Harder MK, Forton OT, A critical review of developments in the pyrolysis of automotive shredder residue, *J Anal Appl Pyrol* 2007;79:387-394.
- (6-8) Hock, H, Maten, MA. A Preliminary study of the recycling and recovery of automotive polymers, automobile life cycle tools and recycling technologies SP-966, Society of Automotive Engineers; 1993:59-71.

- (6-9) Hooper R, Harder MK, Potter AKN. Profit from Plastic, Engineering for Profit from Waste, VI International Conference, London, UK, 2001.
- (6-10) Jody BJ, Daniels EJ. Automobile shredder residue: Treatment options. *Hazard Waste Hazard Mater* 1991;8:219-230.
- (6-11) Jody BJ, Daniels EJ, Bonsignore PV. Alternatives for recycling of auto shredder residue, *J Resour Manag Technol* 1992;20:14-26.
- (6-12) Joung HT, Cho SJ, Seo YC, Kim WH. Status of recycling end-of-life vehicles and efforts to reduce automobile shredder residues in Korea. *J Mater Cycles Waste Manag* 2007;9:159-166.
- (6-13) Ministry of Economy, Trade and Industry (METI), Towards Advancement of a Recycling-Oriented Economic System; 2002. <http://www.meti.go.jp/english/report/downloadfiles/gRO0203re.pdf>.
- (6-14) Ambrose, C., Singh, M., Harder, M., The material composition of shredder waste in the UK, *IWM Scientific & Technical Review*; 2000. p. 27-35.
- (6-15) Day M, Recycling options for automotive shredder residue, *Issues in automotive material recycling*, Society of Automotive Engineers; 1994. p. 41-46.
- (6-16) Pett RA, Golovoy A, Labana SS. Automotive Recycling, in 'Polymers, Rubber, and Paper Recycling: A Programmatic Approach', ACS Symposium; 1995. p. 47-61.
- (6-17) Sendjarevic V, Pokorski B, Klempner D, Frisch KC. Recent developments in shredder downstream separation processes and recycling options for automotive shredder residue, *New polymers applications for the automotive industry*, Society of Automotive Engineers, Inc.; 1997 pp. 163-171.
- (6-18) Singh MM, Williams KS, Hooper R, Harder MK. Proving the principle-recovery of plastics from grinded ELVs. In: Institute of

- Mechanical Engineers 6th international conference on engineering for profit from waste; 2001. p. 181-9.
- (6-19) Smith M, Jacobson J, Webb B. Abandoned vehicles in England: impact of the end of life directive and new initiatives, on likely future trends. *Resour Conserv Recycl* 2004;41:177-89.
- (6-20) Waste & Energy Research Group (WERG). Polymer processing B: towards processing polymers from ASR polymer processing. A report by the Waste & Energy Research Group, University of Brighton, commissioned by Brighton Environmental Body Ltd. for the Consortium of Automotive Vehicle Recycling; 2002a.
- (6-21) Waste & Energy Research Group (WERG). Pyrolysis of shredder residue (fine). A report by the Waste & Energy Research Group, University of Brighton, commissioned by Brighton Environmental Body Ltd. for the Consortium of Automotive Vehicle Recycling; 2002b.
- (6-22) Dodbiba G, Fujita T. Progress in separating plastic materials for recycling. *Physical Sep Sci Eng* 2004;13,165-182.
- (6-23) Molgaard C. Environment impacts by disposal of plastic from municipal solid waste. *Resour Conserv Recycl* 1995;15:51-63.
- (6-24) Trouve G, Kauffmann A, Delfosse L. Comparative thermodynamic and experimental study of some heavy metal behavior during automotive shredder residues incineration. *Waste Manage* 1998;8:301-307.
- (6-25) Anthony EJ, Jia L, Granatstein DL. Dioxin and Furan formation in FBC boilers. *Environ Sci Technol* 2001;35:3002-3007.
- (6-26) Bernard J, Ole H, Jurgen V. The influence of PVC on the quantity and hazardousness of flue gas residues from incineration, Released by Bertin Technologies Tarnos (F), 2000.
- (6-27) Andricic B, Kovacoc T. Non-isothermal degradation of poly (vinyl chloride)/methylmethacrylate-butadiene-styrene blends, *Poly Deg Stability* 1999;65:59-64.

- (6-28) Balg J. Recycling fly ash from incinerators. Proc. Recycle'96, Davos, Switzerland. 1995.
- (6-29) Gisela A. M, Tenorio JAS. Use of froth flotation to separate PVC/PET mixtures. Waste Management 2000;20:265-269.
- (6-30) Hjertberg T. Degradation of PVC in landfills-A theoretical evaluation. Norsk Hydro Research Centre, Porsgrunn. 1995, R23981.
- (6-31) Buchan R, Yarar B. Application of mineral-processing technology to polymers recycling, Mining Eng 1996;48:69-72.
- (6-32) Ferrara G, Meloy TP. Low dense media process: a new process for low density solid. Separ Powder Technol 1999;103:151-155.
- (6-33) Huiting ES, Pugh RJ. Selective flotation separation of polymers by chemical conditioning with methyl cellulose. Resour Conserv Recycl 2002;35:229-241.
- (6-34) Shen H, Forssberg E, Pugh RJ. Selective flotation separation of polymers by particle control. Resources Conserv Recycl 2001;33:37-50.
- (6-35) Jody BJ, Daniels EJ. Technologies for Recycling Shredder Residue. Society of Automotive Engineers, World Congress & Exhibition; 2007. p. 526.
- (6-36) Drelich J, Miller JD, Good RJ. The effect of drop (bubble) size on advancing and receding contact angles for heterogeneous and rough solid surfaces as observed with sessile-drop and captive-bubble techniques, J Colloid Interface Sci 1996;179:37-50.
- (6-37) Drelich J, Payne T, Kim JH, Miller JD, Kobler RW, Christiansen S. Selective froth flotation of PVC from PVC/PET mixtures for the polymers recycling industry. Polymer Eng Sci 1998;38:1378-1386.
- (6-38) Drelich J, Kim JH, Payne T, Miller JD, Kobler RW. Purification of polyethylene terephthalate from poly (vinyl chloride) by froth flotation for the Polymers (soft-drink bottle) recycling industry. Sep Puri Technol 1999;5:9-17.

- (6-39) Haghghat KM, Nouri M. Effects of sodium hydroxide and calcium hydroxide on polyester fabrics. *J Applied Poly Sci* 1999;72:631-637.
- (6-40) Shibata J, Matsumoto S, Yamamoto H, Kusaka E. Flotation separation of polymers using selective depressants. *J Mineral Proce* 1996;48:127-134.
- (6-41) Askvik, KM. Hetlesæther, S, Sjoblom, J, Stenius, P. Properties of the lignosulfonate-surfactant complex phase, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2001;182:178-189.
- (6-42) Fraunholz N. Separation of waste plastics by froth flotation—a review. Part I, *Miner Eng* 2004;17:261-268.
- (6-43) Pascoe RD. The use of selective depressants for the separation of ABS and HIPS by froth flotation. *Mineral Eng* 2005;18:233-237.
- (6-44) Sanders EM, Zeronian SH. An analysis of the moisture-related properties of hydrolyzed polyester. *J Applied Poly Sci* 1982;27:4477-4491.
- (6-45) Shen H, Pugh RJ, Forssberg E. Floatability, selectivity and flotation separation of plastics by using a surfactant, *Colloids Surf. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2002;196:63-70.
- (6-46) Singh BP. Wetting mechanism in the flotation separation of plastics. *Filt Sep* 1998;35:525-527.
- (6-47) Hearn GL, Ballard JR. The use of electrostatic techniques for the identification and sorting of waste packing materials. *Resour Conserv Recycl* 2005;44:91-98.
- (6-48) Hu X, Calo JM. Enhancement of liquid-fluidized bed classification of plastic particle mixtures via selective thermal particle modification. *Powder Technol* 2005;151:44-53.
- (6-49) Park CH, Jeon HS, Park JK. PVC removal from mixed plastics by triboelectrostatic separation. *J Hazard Mater* 2007;144:470-476.
- (6-50) Graham N, Chi W, Lau C. Observations of 2,4,6-trichlorophenol degradation by ozone. *Chemosphere* 2003;51:237-243.

- (6-51) Okuda T, Kurose K, Nishigima W, Okada M. Separation of Poly Vinyl Chloride (PVC) from polymers mixture by froth flotation with ozonation by surface modification. *Ozone Sci. Eng.* 2007;29:373-377.
- (6-52) Srinivasa Reddy M, Keisuke K, Okuda T, Nishijima W, Okada M. Separation of Poly Vinyl Chloride (PVC) from Automobile Shredder Residue (ASR) by Froth flotation with Ozonation. *J Hazard Mater* 2007; 147:1051-1055.
- (6-53) Pascoe RD, Hou YY. Investigation of the importance of particle shape and surface wettability on the separation of plastics in a larcodems separator. *Mineral Eng* 1999;12:423-431.
- (6-54) Daigo I, Terasawa T, Matsuno Y, Yamashita M, Adachi Y. Environmental and economic analysis of recycling system using gasification plant for flame retardance waste. *Tetsu-to-Hagane*, 2005; 91:192-198 (*Japanese*).

第七章
総括及び付記

7.1 本研究の総括

第一章では、我が国における廃棄物の問題点及び歴史的な背景を踏まえた上で、各種廃棄物のリサイクル法、国内廃棄物の排出量、プラスチック廃棄物の有効利用状況及びリサイクル方法、リサイクルが困難な混合プラスチック廃棄物の1例としてASRについて述べた。

第二章では、ASRに対する有価物の選別工程における重金属の挙動及び洗浄による重金属の除去について検討を行った。まず、ASRが重金属によって汚染されている可能性があった為、これら有用プラスチック廃棄物をリサイクルするためにはまず重金属の除去が必要であることが分かった。ここで、ASR中のプラスチックが安全であることを示すために、重金属汚染の安全性の指標として土壤汚染対策法の基準及び試験方法を適用した。

有価物の選別工程においては、本来有価物を回収するための選別工程で構成されているはずであったが、有価物の選別に伴い重金属も同時に除去されていた。実際に、有価物の選別のみで土壤汚染対策法の含有量基準を完全に満たすことができた。しかし、同法の溶出基準を満たすことはできなかった為、さらなる重金属の除去を目的として種々の溶媒を用いた洗浄を行った。結果として、ASRの洗浄において洗浄中に溶媒中のpHが上昇し重金属の除去効果が低下することが分かった為、緩衝溶液を用いてpHを固定した洗浄を行うことで同法の溶出基準まで満たすことができた。以上の事から、ASRから有価物を選別した上で、緩衝液にてpHを一定に保った上で洗浄を行うことで、ASR中の有用プラスチックが一般土壌と同等な安全性になったことを示した。

第三章では、実際のASRを構成するプラスチックの組成を模擬し、純粋なプラスチック混合物にオゾン処理を行い、PVC樹脂のみを選択的に親水化させる方法について評価を行い、さらに鉍物の選別・分別で利用されている「選鉍（浮選）法」という技術を応用して、他の疎水性プラスチックの混合物から選択的に親水化したPVC樹脂のみを分離する方法について評価を行った。実際に、オゾン処理によって硬質PVC、軟質PVCの接触角は減少しており、親水化されたことを示唆していた。この時、PVCと比重の近いPC、PET、PMMAはオゾン処理によってPVCの接触角変化と比較して大きな変化は見られなかった。つ

まり、これらプラスチックの混合物にオゾン処理を行っても PVC (軟質・硬質) のみが選択的に親水化できる事が証明された。さらに、PVC 表面を調査することで塩素基が親水性官能基 (カルボニル基, カルボキシル基, エステル基) への置換が行われていた事が分かった。以上の点から、PVC に対するオゾンによる選択的な表面改質を行い、さらに浮選を用いる事で比重の近い混合プラスチックから PVC のみを選択的に分離できることが分かった。

第四章では、第三章で得られた選択的な親水化のメカニズムについて解析を行い、PVC 樹脂のみ特異的に親水化する反応形態に評価を行った。ここでは、IR による表面解析に加えて XPS による表面解析を行いより詳細な調査を行った。結果的に、第三章で結論付けられた塩素基から親水性官能基への置換反応 (酸化反応) は XPS によっても実際に確認された。以上の点から、このオゾンによる化学反応は、塩素を持つプラスチックのみその構造中に起こり、そして種々のプラスチック混合物中で PVC のみ選択的に親水化し、塩化ビニル基に含まれる塩素は、オゾン処理によって親水性官能基に置換することが可能であった。

第五章では、第三章で行った「オゾン処理+浮選 (以下、オゾン浮選と略)」を実際の ASR に適用し、実際の ASR でも混合廃プラスチック中から PVC 樹脂を選択的に分離できるか検討を行い、さらに構成プラスチックの特性ごとにさらに分離が可能かどうかの評価を行った。実 ASR に対するオゾン処理によって、純粋プラスチックの際の試験結果と同様に PVC のみを選択的に親水化させることが可能であった。さらに、実 ASR を構成するプラスチック混合物中から、比重分離やオゾン処理後の浮選を用いることで、軽質プラスチック (PP, PE), ゴム, PVC 主体の混合物, PVC のほぼフリーなプラスチック混合物の 4 つの画分に分離できることが分かり、最終的に PVC フリーなプラスチック混合物を得ることが可能であることから、実 ASR に対するリサイクルの可能性が示唆された。

第六章では、2 つの破碎方法及び構成プラスチック組成の異なる 3 種類の実際の ASR を用いてオゾン浮選を適用し、さらなる分離精度の向上に関する検討及び評価を行う。ここでは、同時にオゾンによる親水化の阻害因子として実 ASR 表層に付着する不純物の影響を考慮に入れ、表面洗浄として水酸化ナトリウム

水溶液中での洗浄を前処理として組み合わせた「アルカリ洗浄+オゾン浮選」について評価を行った。まず、ASR に対する 2 つ破碎方法の違いによって PVC の選択的な分離に影響を及ぼさなかったことが示された。また、3 種類の実 ASR に対しても PVC の選択的な分離は可能であり、さらに NaOH 水溶液を用いた洗浄では、洗浄なしの場合に比べて親水化をさらに促進させ、より精度の高い PVC 分離を実現することが可能であった。

以上の事から、種々の廃棄物の中でも特に資源として有効度の高いプラスチック廃棄物に着目し、その混合プラスチック廃棄物の中でも現時点ではリサイクルが困難とされている自動車破碎屑（ASR）のリサイクルについて評価を行ってきた。ASR のようなリサイクルが困難な廃棄物に対しては、現時点では明確なリサイクルの指標すら提示されていない中で、まずは ASR を安全なプラスチック混合物として取り扱うために問題点の提起及びその解決方法について評価を行った。次に、実 ASR が安全なプラスチック混合物として扱えることが判定された為、これらプラスチック混合物をリサイクルするための方法として PVC を選択的に分離するという観点からオゾン処理と浮選を組み合わせることで実 ASR のリサイクルに対する可能性及びそのメカニズムを明確に示すことができた。

最後に、オゾン処理と浮選をうまく組み合わせることで、低コストかつ効果的な ASR のリサイクル方法が実現可能であろうと考えられた。

7.2 投稿論文一覽

Heavy metals removal from automobile shredder residues (ASR)

Keisuke Kurose, Tetsuji Okuda, Wataru Nishijima, Mitsumasa Okada
Journal of Hazardous Materials, Vol.137, Issue3, No.11, Page.1618- 1623,
2006

Separation of polyvinyl chloride from plastic mixture by froth flotation after surface modification with ozone

Tetsuji Okuda, Keisuke Kurose, Wataru Nishijima, Mitsumasa Okada
Ozone science and Engineering, Vol.137, Issue3, No.11, Page.1618- 1623,
2007

Hydrophilization of polyvinyl chloride surface by ozonation

Keisuke Kurose, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Tsai Tsung-Yueh, Wataru Nishijima, Mitsumasa Okada
Surface Review and Letters, Surface Review and Letters, Vol.15, No.6, 2008

Selective recovery of PVC-free polymers from ASR polymers by ozonation and froth flotation

Mallampati Srinvasa Reddy, Keisuke Kurose, Tetsuji Okuda, Wataru Nishijima, Mitsumasa Okada
Resources, Conservation and Recycling, Vol.52, Page.941-946, 2008

Separation of polyvinyl chloride(PVC) from automobile shredder residue(ASR) by froth flotation with ozonation

Mallampati Srinvasa Reddy, Keisuke Kurose, Tetsuji Okuda, Wataru Nishijima, Mitsumasa Okada
Journal of Hazardous Materials, Journal of Hazardous Materials, Vol.147, No.3, Page.1051-1055, 2008

謝 辞

私が今日の博士研究をまとめるに当たって数々の方のご助言・ご支援の賜物と確信致しております。本日は、中でも特にお世話になった方々にこの場を借りて御礼申し上げたいと存じます。

指導教官である岡田光正教授、西嶋渉教授及び当研究室の先生方、中でも直接ご指導いただいた奥田先生には研究のイロハから物事の考え方に至るまで様々なことをご教授いただきました。また、都留稔了先生には表面解析を行うに当たっての様々なテクニックや知見をご教授いただきました。

研究するに当たって数々のサポートをしていただいた岡田研究室の先輩である、中野陽一先生、小瀬知洋先生、玉置仁先生には卒業・在籍の有無を問わず博士の在り方や研究の悩み事についてご相談させていただきました。

また、当研究室のポストドクターである Reddy さん及び同じ研究グループである山口剛史くん、斉藤健くん他後輩諸君が居てくれたからこそ自分はこの研究を行うことができました。

研究のみでなく広島大学での長い生活を影で暖かく支えてくれていた、故父、母、兄弟、植田実枝さんには特に感謝の想いでいっぱいです。

尚、この場では申し上げられない程の御助言・御支援を賜った数々の方々にも併せて御礼申し上げます。

出会えた皆様がいつまでも幸せでありますように。

2009年3月

黒瀬啓介