

プラスチック資源循環に向けて ～ハロゲン循環・制御の必要性と方策

東北大学大学院環境科学研究科



吉岡 敏明



齋藤 優子



熊谷 将吾

1 はじめに

プラスチックの高機能化・複合化が進み、分離・分別のハードルが上がってきている。製品からの有用部品、有価金属の回収後の混合残渣を動脈システムに戻すためには、コンパウンディング産業または動脈産業側で受け入れ可能な性状・物質への変換と安定供給を実現することが必要である。ここで共通のハードルとなるのが、塩素、臭素などのハロゲン含有物質である。化学産業における需給バランスやプラスチックの機能性を高める役割を果たすこれらの元素は、一方で、リサイクルプロセスでは機器の腐食や触媒の被毒、有害性など、プラスチック循環の阻害要因となってきた。図1の通りプラスチックを高効率に分別・回収できれば金属の選別純度も上がり、結果として使用済み製品を構成する再生資源全体の価値も向上する。マテリアルリサイクルではインフラ・建築分野や自動車・家電産業での利用、ケミカルリサイクルではガス化・油化・高炉還元剤としての利用と共に、化学産業や石油化学産業における化学原料化の可能性も広がる。またハロゲン濃度を下げることで高品質燃料としての価値が高まり、従来他の原料を混ぜ全体量を増やすことでハロゲン濃度を調節してサーマルリサイクルへ適用していた工程が不要となる。

塩素に関しては、ポリ塩化ビニル (PVC) やポリ塩化ビニリデン (PVDC) 等、塩素含有プラスチックあるいは塩素含有混合廃棄物からの塩素回収が可能となれば、塩素需要を満たすためにソーダ工業界で現在行われている塩水の電気分解に供することで、塩素循環を指向し、いわゆる「インバランス」の是正も期待できる。

国際・国内的にプラスチックの使用量削減、代替製品開発・政策推進の機運は高まり、各国におけるプラスチック廃棄物の輸入規制によって、プラスチック廃棄物の

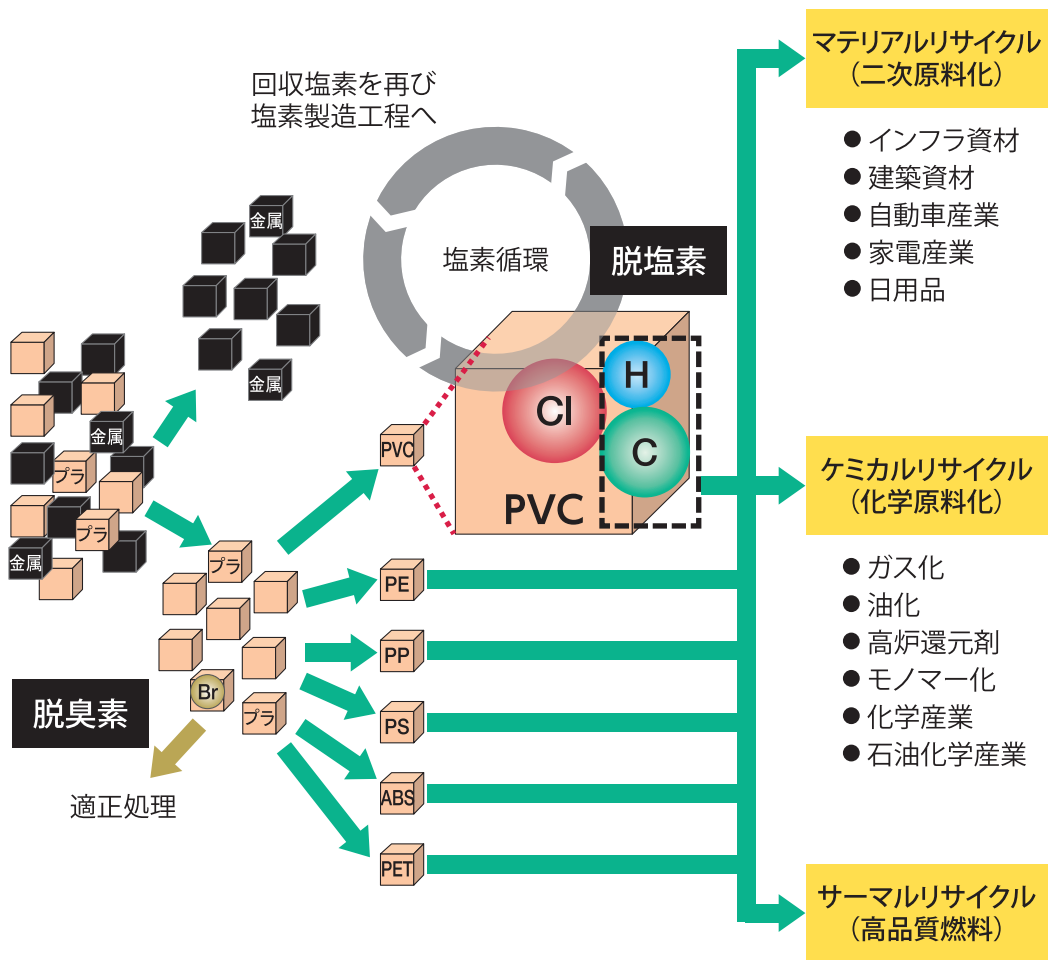


図1. プラスチックリサイクルとハロゲンの位置づけ

行き場が制限されている。国内では単純焼却や埋立量が増える懸念が高まり、輸入規制の無いアジア諸国へ膨大な廃プラスチックが押し寄せれば、リサイクルや適正処理がなされず環境汚染を引き起こす恐れもある。こうしたプラスチックのマテリアルフローの大きな変化に対して、ハロゲンを「循環資源」と捉え、脱ハロゲン技術を基軸とした技術展開が不可欠になってきている。

本稿では筆者らの研究グループがこれまで進めてきた湿式脱塩素法に関する研究成果を中心に国内外の関連研究を交えて解説する。また、脱塩素法から塩素回収、脱臭素、環境影響評価への研究展開について紹介する。尚、本稿の内容は『プラスチックのケミカルリサイクル技術』(シーエムシー出版)¹⁾に記した著者らの内容を一部改編したものである。

2 脱ハロゲン技術開発

2.1 PVCの廃棄およびリサイクルの現状

PVCは樹脂組成の56.8 wt%を塩素が占める極性の大きなポリマーである。そのため比較的少量の炭化水素原料でPVC製造が可能であるとともに、他の樹脂や添加剤との高い相溶性を持つ。また強度、難燃性、加工性に優れたポリマーとして、パイプ、フィルム・シート、建材、電線被覆、医療チューブ等幅広い製品に用いられている。PVCのマテリアルリサイクルの事例としては、パイプ、床材、壁紙、農業用フィルム等が報告されている²⁻⁴⁾。

日本において2015年にマテリアルリサイクルされた再生樹脂・製品（PVC製品を含むプラスチック全体）205万トンのうち70.6%は輸出され、残り29.4%（61万トン）の再生プラスチックが国内で利用された⁵⁾。しかし2019年のデータでは、マテリアルリサイクル（プラスチック全体）186万トンの内訳は輸出が42.8%（79万トン）、国内が57.2%（106万トン）となり、国内利用と輸出の割合が逆転している⁶⁾。これは2017年以降中国を起点とし東南アジア諸国へも波及している廃プラスチック輸入規制措置^{7,8)}の影響があると考えられる。マテリアルリサイクル向けに占めるPVCの割合の推移をみても、19万トン（2015年）から 23万トン（2019年）へと増加しており、国内リサイクル処理の必要性が高まっていると言える。

2.2 乾式脱塩素法

マテリアルリサイクルに適さないPVCを含む混合プラスチック廃棄物は、ケミカルリサイクルで処理されているが、高炉への投入による鉄の還元、コークス炉における化学原料化、油化、ガス化など、2019年のケミカルリサイクルの割合は廃プラスチック全体のわずか3%に留まる⁶⁾。混合プラスチック廃棄物に含まれるPVCからは、これらの熱処理の際に塩化水素（HCl）が生成する。例えば、プラスチックをコークス炉にて炭化水素油、コークス、コークス炉ガスへ原燃料化する手法であるコークス炉化学原料化法においては、プラスチック中の塩素の98%が処理工程を経て気相へ移行するため、HClのガス発生により処理設備の腐食が懸念される⁹⁾。PVCを含む混合プラスチックの脱塩素化手法としては、工業的に350℃程度の熱源による乾式法が一般的であり、PVC含有プラスチックの溶融・熱分解過程で発生するHClを含むガスは塩酸として水に吸収させる処理を行う^{10,11)}。乾式法に関する研究をレビューし、PVC

の熱分解過程のベンゼン等芳香族炭化水素生成メカニズムを論じた研究もある¹²⁻¹⁴⁾。乾式処理においては、PVCの脱塩化水素反応の進行に伴い、ポリエーテル鎖の伸長、環化、および架橋反応が起こり、その過程で塩素がより安定な状態で構造中に残存する¹⁵⁾。

PVCの脱塩化水素については、安定化という観点で主に300℃で速度解析が進められてきた経緯があり、これら一連の研究を並べてみると活性化エネルギーは約116.5kJ/mol¹⁶⁾である(図2)。この値は脱塩化水素反応が反応律速で進むことを示している。一方、脱塩素処理として必要な300℃以上では17.1kJ/mol¹⁶⁾であることから熱移動律速で進む。つまり、PVCそのものへ如何に効率的に熱を伝えるかが重要な鍵になることを示している。

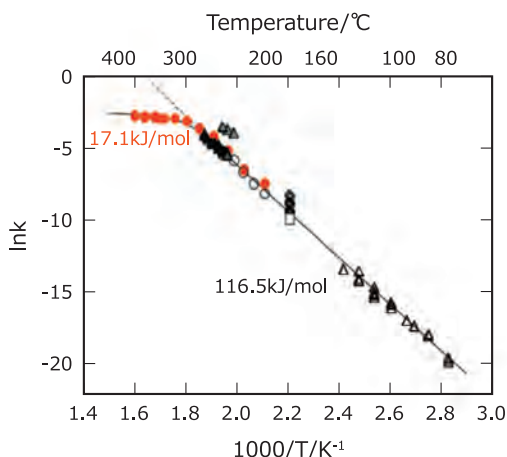


図2. PVCの熱分解による脱塩化水素の活性化エネルギー¹⁶⁾

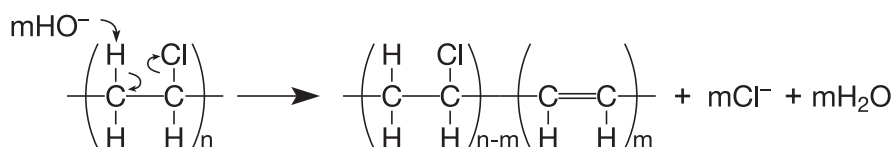
PVCを含む廃棄物のうち、マテリアルリサイクルやケミカルリサイクルができないものは、燃料利用・セメント原燃料利用・発電焼却・熱利用焼却によるサーマルリサイクルや、埋立により処理される。2019年には514万トンの廃プラスチックがサーマルリサイクルによって処理され⁶⁾。PVCは焼却時においてもHClを生成し、通常は水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)等で中和されて塩化カルシウム(CaCl₂)とし、粒子捕集フィルターで飛灰の成分として回収され、埋立処理される¹⁷⁾。

以上の通り、現行のリサイクル過程において、熱処理においては腐食性のHClや一部有害な塩素系有機化合物の生成の懸念から塩素の処理工程が必要となる。

2.3 湿式脱塩素法

筆者らはより温和な条件で高度に脱塩素が可能となる湿式脱塩素法に関する研究を進めてきた。湿式脱塩素法は、塩基を添加した溶媒中においてPVCから塩素を脱離させる手法である。PVCの熱分解温度より低い温度で処理するため塩素が安定な状態で構造中に残存することを回避することができる¹⁸⁾。PVCの脱塩素化はE2脱離反応とS_N2置換反応の二つの反応により進行する¹⁹⁻²¹⁾。E2脱離反応は、塩基、例えばブレンステッド塩基性の強い水酸化物イオンがまず塩素の結合した炭素に隣接した炭素上の水素を引き抜き、それと同時に塩化物イオンが脱離する。その際、両炭素間に二重結合を形成する。一方、S_N2置換反応は、求核剤が脱離基となる塩素の背後に求核攻撃を仕掛ける反応が起点となる。図3では水酸化物イオンによるS_N2置換反応を例示しており、水酸化物イオンと炭素の間に新しい結合が形成される。その際、立体反転を伴いながら塩化物イオンが脱離する。

E2 elimination



S_N2 substitution

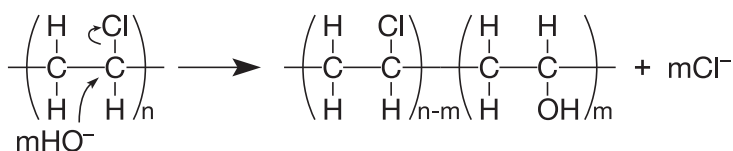


図3. PVCの反応機構(E2脱離反応およびS_N2置換反応)²¹⁾

水酸化ナトリウム水溶液(NaOH/H₂O)を用いた硬質PVCの脱塩素処理において、3.0 M NaOH濃度では180℃の場合 12時間、250℃の場合は3時間で脱塩素がほぼ100%に達した²²⁾。溶媒として水を用いて効率的に脱塩素を行う場合は250℃前後の温度が必要となり、オートクレーブ等耐圧容器が不可欠である。そこで常圧下でも脱塩素可能とするため、沸点が高く常圧でも脱塩素反応が進行するエチレングリコール(EG, b.p.196℃)を溶媒に用いた^{19,20,23,24)}。図4に軟質PVCを1.0 M NaOH/EG溶液150 ~ 190℃で脱塩素化した結果を示す。粒子径120μmの軟質PVCを190℃で処理した場合、脱塩素化率は100%に達した。粒子径が小さくなると、有効比表面積が

大きくなり、軟質PVCとNaOH/EG溶液中のOH⁻との接触面が大きくなり、高い脱塩素率が得られた²¹⁾。

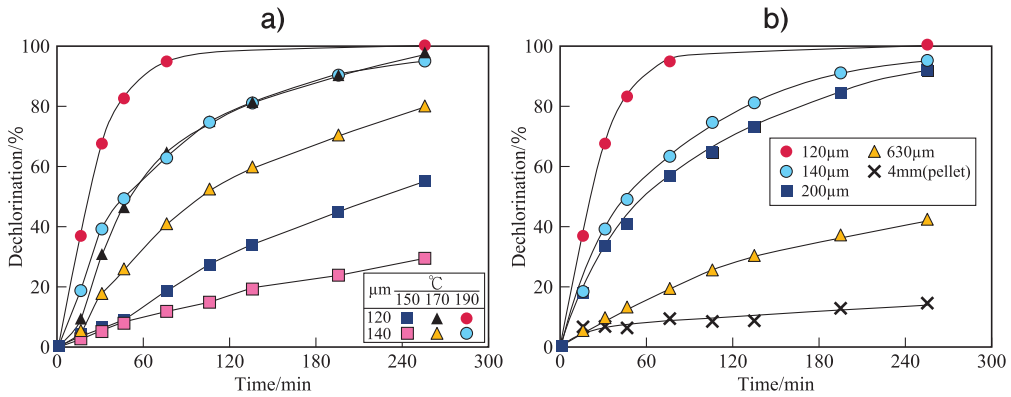


図4. 軟質PVCの脱塩素に及ぼす a)温度, および b)サンプル粒度の影響²⁰⁾

そこで接触効率に着目し、軟質および硬質PVCをジルコニア (Y₂O₃-ZrO₂) ボールを用いて脱塩素を行う²³⁾と、ボールミルを用いた場合は、軟質PVCは2時間で97%、硬質PVCは6時間で84%の脱塩素率となり、いずれもボールミルを用いなかった場合よりも脱塩素率が高くなった。これは、脱塩素反応が進んだPVC表面を削り取り、新たな未反応面を露出させる効果があるためである。この反応は著者らが提案している修正未反応核モデル²⁵⁾で説明できる。

また、この手法をポリ塩化ビニリデンに応用した結果を図5に示す。例えば300°Cの熱分解では脱塩素率が約60%で頭打ちになるものの、NaOHを用いた湿式法では、約90%程度まで脱塩素することが可能となる²⁵⁾。

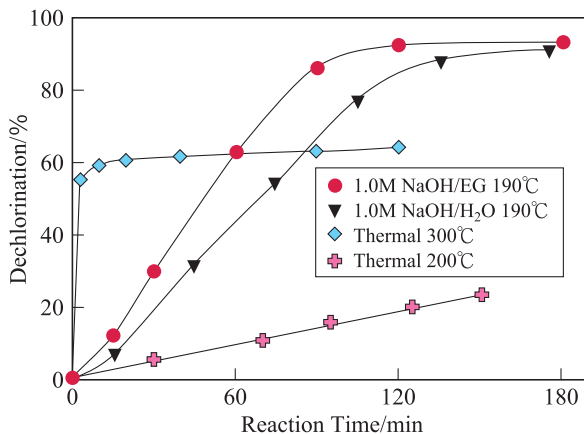


図5. PVDCの乾式(熱分解)と湿式脱塩素挙動²⁵⁾

3 塩素回収および塩素循環システム

湿式脱塩素法では、塩素を塩化物イオンとして溶媒中に固定することが可能となり、リサイクル処理工程にこの技術を適用した場合、HClや塩素系有機化合物を発生させないことは、環境リスク低減の側面から意義が大きい。さらに溶媒中から塩素を回収し、再び塩素製造工程に戻すことができれば「塩素循環システム」が構築できる。

「塩素循環システム」の概念図を図6に示す²⁶⁾。PVCからの脱塩素工程と溶媒中からの塩素回収工程を組み合わせることにより、様々なメリットが生ずる。脱塩素後PVCはEGに溶解せず固体として回収でき、マテリアルリサイクルやケミカルリサイクル向けの炭素資源となり、十分に塩素濃度が低いため処理工程の装置腐食の懸念なく利用できる。一方溶媒中の塩素をNaClとして回収し塩の食塩電解を行う動脈産業に戻すことができれば、原料塩調達量を低減することが可能となる。

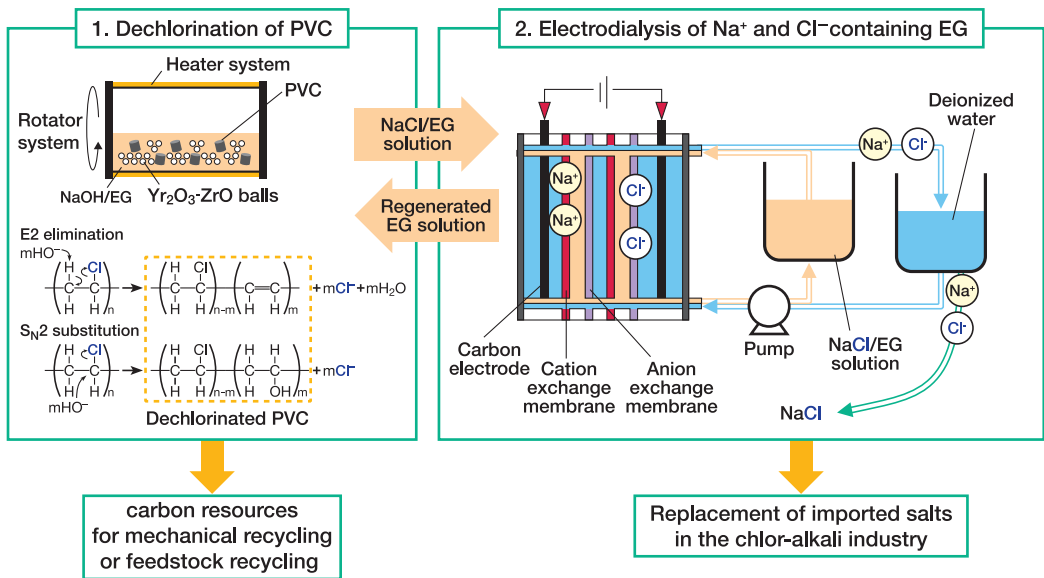


図6. 「塩素循環システム」の概念図²⁶⁾

筆者らは「塩素循環システム」実現を目指し、電気透析法を用いた塩素回収、溶媒再生を目的とした研究を実施した結果、EG溶液からNaClを効率的に除去することができ、12Vで5時間後には約98%の脱塩が達成された²⁶⁾。この際有機イオン交換膜を用いたが、5時間の電気透析の後7～11 wt%のEGの膜の通過、すなわちEGの損失がみられた。また有機イオン交換膜は有機溶媒中で膨潤するという課題があり、

アルミナ/ゼオライト膜を用いた実験も行った²⁷⁾。その結果ゼオライト層によってEGの移行が抑制されることが示唆された。

現在日本の工業用塩は全量海外から輸入している。またソーダ工業における苛性ソーダ(NaOH)と塩素の国内需要の差をインバランスと呼ぶが、塩水の電気分解はNaOHとCl₂を重量比で約1.0 : 0.9で製造するため、塩素需要を満たすためにはNaOHが余剰となり、余剰分は塩素誘導品として輸出されている。このインバランスの状況は50年以上続いており、近年は逡増傾向にある²⁸⁾。国際政治状況や自然災害等様々な要因の影響を受け資源調達リスクが伴う塩の輸入依存を軽減し、原料塩や塩素誘導品の輸出入の運搬に伴う化石燃料消費や地球温暖化ガス排出等の環境負荷を低減する側面から、廃PVCから塩素を回収し動脈産業に戻す「塩素循環システム」構築の意義は大きい。そのインパクトの可視化を行うため、2012年のデータをもとに塩の輸入、ソーダ工業、PVC生産・廃棄、リサイクルについてマテリアルフロー解析を実施し、PVC廃棄物から塩素を回収するポテンシャルを明示した²⁶⁾。その結果、日本のソーダ工業は完全に輸入塩に依存しており、2012年の必要塩量は輸入塩に依存しており、2012年の必要塩量は輸入塩(4078 kt-Cl)の84%に相当した。塩ビ工業は1346 kt-ClのCl₂ガスを消費しており、ソーダ工業のCl₂生産量の43%を占めている。また、2012年には、585 kt-Cl相当のPVC製品が製造され、466 kt-Cl相当のPVC廃棄物推定量となり、これはソーダ工業からのCl₂生産量の15%に相当する。既往研究の軟質・硬質PVC廃棄物の推定量と脱塩素・塩素回収プロセス^{22,26)}に基づき、2012年の塩素回収可能量は293 kt-Clと推定された。これは、PVC樹脂生産における塩素需要の40%、ソーダ工業におけるCl₂生産の9%、輸入塩の7%に相当し、十分意義のあるポテンシャルであることが示唆された。

4 スケールアップ試験による環境影響評価

技術プロセスの社会実装を見据えベンチタイプの反応炉を用いての試験を実施している。この試験では、ラボスケール同様にNaOHやボールミルの効果を確認し、廃家電パッキンでは最大99%、廃ケーブル被覆では最大92%の脱塩素率が得られた。実験に用いたステンレスボールの反応器内の動きをシミュレーションし衝撃エネルギーを計算することで、NaOH濃度やボールの数・大きさ、回転速度が脱塩素反応速度に及ぼす影響を明らかにした²⁷⁾。

また、演繹的LCA(Life Cycle Assessment)アプローチを用いてPVC廃棄物からの塩素回収プロセスに関する環境影響評価を行った^{28,29)}。演繹的LCAとは、技術プロセスが確立した後に環境影響を評価する従来型LCAに対し、マテリアルフロー解析の結果をもとに達成すべき目標を事前に設定し、そこから技術プロセスに求められる要件を逆算することで技術開発にフィードバックすることができる手法である。例えば、脱塩素プロセスのエネルギー消費量の例では図7のような開発目標マップを作成し、正味エネルギー消費量の等高線を描き、技術実装するためには縦横軸の交点(技術開発の現在地)を実線で示すベンチマーク線よりも下の領域に持って行くことが必要であること、すなわち技術開発目標の方向性を視覚的に示すことができた。

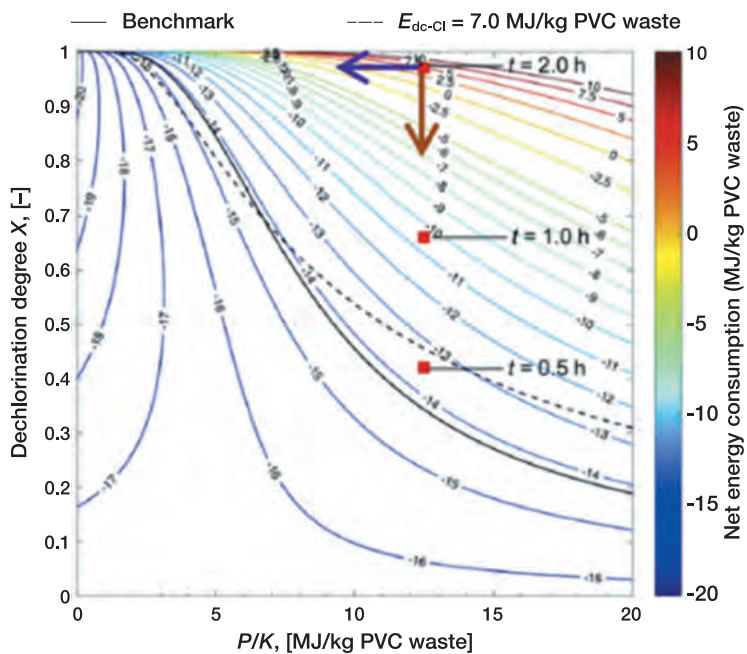


図7. PVC廃棄物からの塩素回収における正味エネルギー消費量等高線を描いた技術開発目標マップ³⁰⁾

5 おわりに

2015年に欧州委員会が提示した「サーキュラーエコノミーパッケージ (Circular Economy Package)」を発端として、製品のバリューチェーン全体で資源循環に取り組む世界的潮流が見られるようになった。昨今の海洋プラスチック問題の顕在化もあり、2018年「循環経済におけるプラスチックの欧州戦略 (A European Strategy for Plastics in a Circular Economy)」策定や 2019年の日本の「プラスチック資源循環戦略」策定へと繋がり、従来の廃棄物処理・リサイクルの枠組みを大きく拡大した具体のアクションプランやマイルストーンが明示されてきている。まさに、リサイクル産業が従来の静脈産業という産業形態から環境産業へと脱却・革新し、動脈産業と静脈産業が協働した持続可能なプラスチックリサイクルシステムを構築³⁰⁾するために、確実に歩みを進める時期に来ている。

本稿で紹介した「塩素循環プロセス」も従来の動脈産業と静脈産業の連携が不可欠であり、この実現により原料や製品の輸出入に伴う資源調達リスク軽減、環境負荷低減、廃PVCから脱塩素することで後工程のリサイクルプロセスへのメリット創出、といった全体最適化が可能となる。ラボスケールの要素技術開発を起点としてスケールアップの実行とシミュレーション、マテリアルフロー解析と環境影響評価も包摂した一連の本研究は技術の社会実装を見据えた研究であり、JST未来社会創造事業 (2017年度～ 2018年度 JPMJMI17C4: 研究代表者 吉岡敏明)、JSPS科研費 (2017年度～ 2020年度 JP17H00795: 研究代表者 吉岡敏明、2020年度～ JP20H05708: 研究代表者 吉岡敏明) の支援を受けている。現代社会に多くの利便性をもたらしてきたプラスチックを持続可能社会でさらに上手に利用していくための研究を推進する意義は非常に大きく、プラスチックを取り巻く状況を考慮すると研究推進を急がねばならないと考える。



- 1) 齋藤優子・熊谷将吾・吉岡敏明,「プラスチックのケミカルリサイクル技術」第7章:湿式法を用いたハロゲン含有プラスチックの化学リサイクル
- 2) 塩ビ工業・環境協会 (2019)
- 3) S. Seki, F. Osakada, T. Yoshioka, J. Mater. Cycles Waste Manag., 16(3), 385-397 (2014)
- 4) S. Seki, T. Yoshioka, J. Mater. Cycles Waste Manag., 19(1), 21-31 (2015)
- 5) 一般社団法人プラスチック循環利用協会 (2016)
- 6) 一般社団法人プラスチック循環利用協会 (2020)
- 7) 森田宜典,林志浩, *Policy Brief*, 41, 1-10 (2018)
- 8) S. Qu et al., *Resour., Conserv. Recycl.*, 144, 252-255 (2019)
- 9) 井口雅夫, コークス炉化学原料化法によるプラスチックリサイクル, プラスチックの資源循環に向けたグリーンケミストリーの要素技術, シーエムシー出版 (2019)
- 10) M. Fukushima, B. Wu, H. Ibe, K. Wakai, E. Sugiyama, H. Abe, K. Kitagawa, S. Tsuruga, K. Shimura, E. Ono, J. Mater. Cycles Waste Manag., 12(2), 108-122 (2010)
- 11) 福島正明ほか, 廃棄物資源循環学会論文誌, 22(3), 178-189 (2011)
- 12) G. Montaudo, C. Puglisi, *Polym. Degrad. Stab.*, 33, 229-262 (1991)
- 13) T. Bhaskar, Y. Sakata, "Liquefaction of PVC Mixed Plastics", *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*, 493-529, John Wiley & Sons (2006)
- 14) W. H. S. Jr., *Prog. Polym. Sci.*, 27, 2133-2170 (2002)
- 15) 熊谷将吾, 吉岡敏明, 最新 材料の再資源化技術事典, 334-341, (株)産業技術サービスセンター (2017)
- 16) T. Yoshioka, N. Saitoh, A. Okuwaki, *Chemistry Letters*, 34, No.1, 70-71 (2005)
- 17) S. Y. Kim, T. Matsuto, N. Tanaka, *Waste Manage. Res.*, 21, 416-423 (2003)
- 18) 吉岡敏明, 安田真也, 川村邦男, 佐藤次雄, 奥脇昭嗣, 日本化学会誌, 5, 534-541 (1992)
- 19) T. Yoshioka, T. Kameda, S. Imai, A. Okuwaki, *Polym. Degrad. Stab.*, 93(6), 1138-1141 (2008)
- 20) T. Yoshioka, T. Kameda, M. Ieshige, A. Okuwaki, *Polym. Degrad. Stab.*, 93(10), 1822-1825 (2008)
- 21) S. Kumagai, T. Yoshioka, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 59(6), 243-253 (2016)
- 22) S. M. Shin, T. Yoshioka, A. Okuwaki, *Polym. Degrad. Stab.*, 61, 349-353 (1998)
- 23) T. Kameda, M. Ono, G. Grause, T. Mizoguchi, T. Yoshioka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(22), 8619-8624 (2008)
- 24) T. Yoshioka, T. Motoki, A. Okuwaki, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(1), 75-79 (2001)
- 25) T. Yoshioka, T. Kameda, S. Imai, M. Noritsune, A. Okuwaki, *Polym. Degrad. Stab.*, 93(10), 1979-1984 (2008)
- 26) S. Kumagai, J. Lu, Y. Fukushima, H. Ohno, T. Yoshioka, *Resour., Conserv. Recycl.*, 133, 354-361 (2018)
- 27) J. Lu, S. Borjigin, S. Kumagai, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka, *Waste Manage.*, 99, 31-41 (2019)
- 28) J. Lu, S. Kumagai, H. Ohno, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka, Y. Fukushima, *Resour., Conserv. Recycl.*, 151, 1-9 (2019)
- 29) J. Lu, S. Kumagai, Y. Fukushima, H. Ohno, T. Kameda, Y. Saito, T. Yoshioka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59(45), 20112-20122 (2020)
- 30) 吉岡敏明, 齋藤優子, 熊谷将吾, 環境情報科学, 48(3), 39-44 (2019)

塩化ビニリデン技術協議会加盟会社（五十音順）

旭化成株式会社 旭化成ホームプロダクツ株式会社 岡田紙業株式会社 株式会社クレハ
興人フィルム&ケミカルズ株式会社 シールドエアージャパン合同会社
ダイセルミライズ株式会社 東タイ株式会社 フタムラ化学株式会社
三井化学東セロ株式会社 ユニチカ株式会社

ビニリデン協だより No.83

2022年3月発行

塩化ビニリデン技術協議会

〒104-0033 東京都中央区新川1-4-1 住友不動産六甲ビル8階
Tel:03-6280-5673 Fax:03-6280-5674 URL:<https://vdkyo.jp/>