

# 触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

## “廃プラ” 処理の深刻な問題、塩ビを考える

中條哲夫

### 1、はじめに

廃プラ特に汎用樹脂塩化ビニルを取り上げた。日本では回収システムが根付いている(PET ボトルや食料品のプラスチック皿を洗浄し回収する)が、期待を裏切らない様、有効に活用出来ないか常々気になっていた。

#### (1) 廃プラ塩ビは何故深刻な問題なのか。

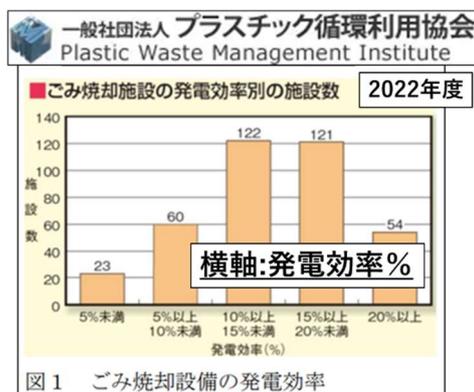


図1 ごみ焼却設備の発電効率

VEC 塩ビ工業・環境協会  
Vinyl Environmental Council

ダイオキシン:焼却条件で決まる。燃焼物よりも。

設備腐食防止:<320℃なら安全。>400℃腐食発生。

#### 図1 塩ビ問題の提起

塩ビ混入ゴミは設備腐食を生じる為高温での焼却が出来ない。その為、低温での操業になりエネルギー回収率が極めて低い。折角集めた廃プラは 2/3 が焼却されるが、エネルギー回収は僅かで、炭素資源を捨て炭酸ガス放出しているのが実情である。

廃プラの回収には関連する業者が負担し

ているが、出所は購入した我々消費者が払っている。時には自治体も回収運搬に関与する場合もあるが我々の税金である。

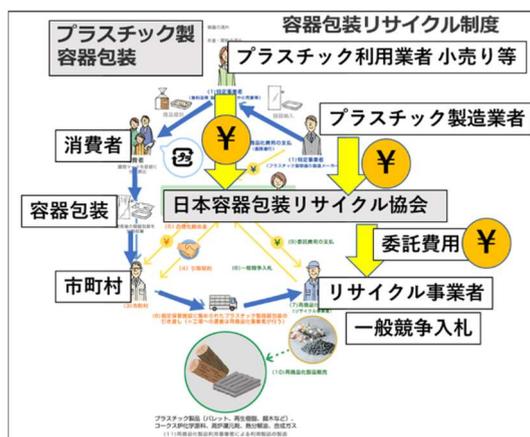


図2 廃プラ回収システム

敢えて強調するとプラスチック循環利用協会のグラフはゴミ焼却設備であり、廃プラ専用ではない。また塩ビ工業・環境協会もダイオキシンではなく設備腐食に注目している。SUS304 という汎用材質では 350℃で問題が生じることが知られている。(エバラ時報 2017) 塩素が関わる腐食性は保護的腐食生成物が緻密性に欠け保護被膜としての機能が極めて低い。

環境問題の観点からもより高温 800-1000℃が望ましいが、400℃以下ではエネルギー回収が低くなる。耐熱鋳鋼でも 1000h/3mm 減肉が高温化で観測されている。

## (2) 廃プラ塩ビ対策①付加価値化②CI 除去

そこで廃プラ塩ビを①付加価値化出来ないか。今回は補足説明として欄外に付けた。②腐食が生じない脱塩素系の反応が出来ないのか調べた。原理原則的に可能である。また以前報告した溶媒抽出プロセスは(Solvay vinyloop process)は2018年に中止された。再調査の価値がある。

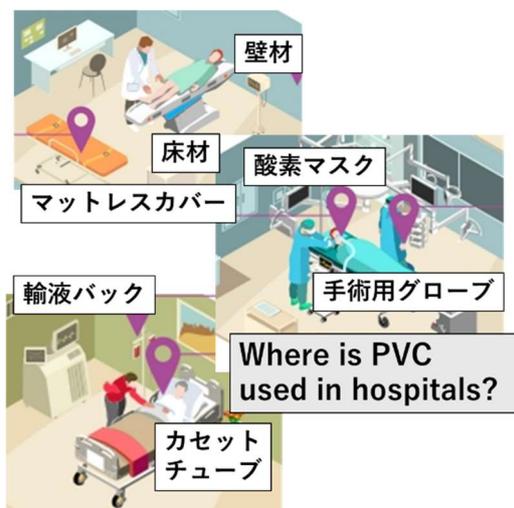
## 2、塩ビ製品はあらゆる分野で必要不可欠。

### (1) ユニークな用途展開

協会トップページの写真には①塩ビパイプ②農業用フィルム③樹脂サッシ④防災テント⑤床材⑥ラップフィルム⑦薬品包装⑧電線が掲載されている。協会でも医療機器として輸液パック、輸液・輸血セットが記載されていて人命救助に貢献している。

### (2) PVC Medical device recycling

医療機器を始め病院での塩ビ材料使用は環境に配慮して供給している。欧州を中心にカナダ、オーストラリア、ニュージーランドなど参加した連合団体の活動である。



**図3 病院での塩ビ製品**

取り組み例として①使用済み塩ビのエネルギー回収は酸性ガスを中和し大気放し

ていない。②一回だけの使用医療用チューブは粉碎し病院の壁に転用③フェイスマスク、酸素チューブは高品質を保っているが、マット、ホース等に転用している。

コロナウイルス流行時には使い捨て医療機器が劇的に増大した。適正な分別回収によって院内感染防止と同時に廃棄物管理でコスト削減に努めた。



**図4 使い捨て医療機器**

## 3、望まれる廃プラ塩ビの処理法

### (1) 脱塩素/塩酸反応に関して

基礎研究の3例を表1に示す。

**表1 塩ビポリマーから脱塩素塩酸**

#### **基礎研究の例**

##### **1) KOH/PGE 室温で4時間 生成物 A**

Polymer 2001 42 5581 (PGE:ポリエチレングリコール)  
生成物の組成比から98%脱塩素

##### **2) NaOH/DMSO 80°Cで3時間 生成物 B**

Polym Degrad Stab 2004 86 541  
(DMSO:ジメチルスルホキシド)  
不均一で、生成物で原料が被覆されない様攪拌必要。  
生成物を単離 98.5% (脱塩素でもある)

##### **3) NaOH/EG 190°Cで45分間**

生成物 A 58% + B 40% 98%以上の脱塩素  
Polym Degrad Stab 2008 93 1138

##### **3') NaOH/EGとNaOH/水の比較**

200°Cで150倍EG系の方が速い。

#### **生成物**

A) ポリアセチレン:- $(\text{CH}=\text{CH})-$

B) ポリビニルアルコール:- $(\text{CH}_2-\text{CHOH})-$

1) どの実験でも原料塩ビポリマーを前処理粉碎しアルカリ溶液との反応性を高めている。バッチ反応であり反応を追い込むには長時間の反応条件になりがちである。

2) 基礎研究 2 は特殊で原料系とアルカリ溶液が不均一であり、その界面だけで反応し生成物被毒を回避している。

3) エチレングリコール EG は高沸点 197°C でアルカリ EG 溶液は、アルカリ水溶液に比べ 200°C では 150 倍の PVC 反応速度である。

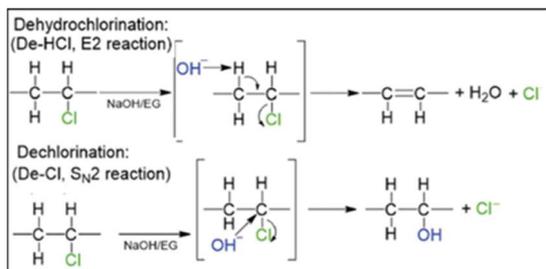


図 5 脱塩酸反応と脱塩素反応

その他、下記の文献によれば光と熱で Polymer Degradation and Stability 96 (2011) 404—415 脱離反応が起こりポリエンは 5 ~ 2.5 長さで光を吸収し黄変する。最終的には黒色になりクロスリンクしネットワークを形成する。単純な式で表すと、  
 $-(\text{CHCl}-\text{CH}_2)- \Rightarrow -(\text{CH}=\text{CH})-$  Network  
 処理目的には塩素の物質収支が重要である。

(2) 塩ビポリマーを分別する。

Waste Management 88 (2019) 28-38

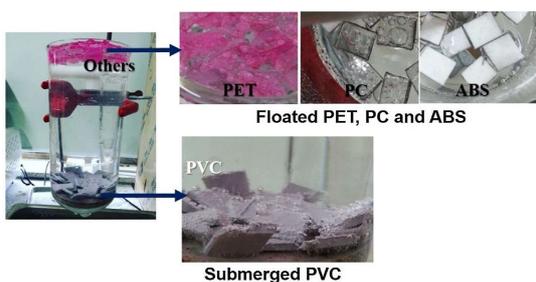


図 6 超音波/HOOH による PVC 分別

論文の表 3 に塩ビポリマーを他の樹脂と分別する方法が列挙されている。サイクロン、触媒を使ったオゾン処理、KMnO<sub>4</sub> 処理、μ波と加熱処理、Fenton (Fe/HOOH) 処理。文献では超音波/HOOH の併用を研究している。

超音波下、3%過酸化水素溶液で PVC 表

面を親水化し他のポリマーと分離した。30分攪拌すると比重差で沈む。サンプルサイズ数ミリに揃え分別条件最適化した。回収率 100%純度 98%。しかし大きなサイズや過酸化水素溶液再使用では純度が大幅低下した。PVC の高い回収率は保持されている。

(3) 塩ビポリマーから塩素脱離させる

Polym. Degra. and Stab., 94 (2009) 1047

触媒、酸化剤を用い比較的温和な条件である 180°C/0.5Mpa で反応した。90%塩素脱離させている。1.0M/l NaOH、PVC2g/l 1.76M/l HOOH と触媒 Pd/AC を用いたが、8時間後の結果である。水系の限界か。

(4) NaOH/EG 系

Resources, Conservation & Recycling 133 (2018) 354-361

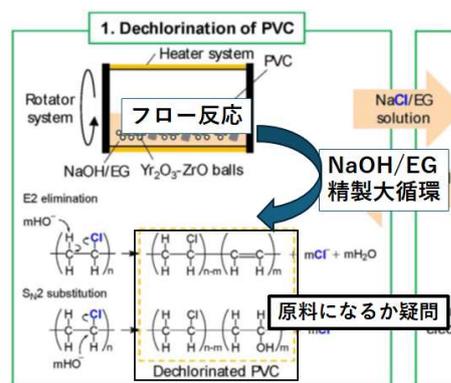


図 7 塩ビポリマーの脱塩素系

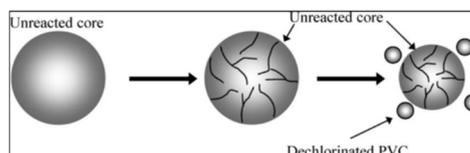


図 8 粉砕過程での脱塩素の模式図

Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 8619-8625

図 8 は原料塩ビポリマー粉砕で新たな反応面が出て来る様子を示している。図 7 の粉砕工程は図 8 と同じである為、執筆者が好ましい工程を加えた。一つはバッチ反応

からフロー反応へ。循環形式も必要。精製分離も気液でない固体が入るとより複雑になる。ここでは完成されたプロセスは確認できなかった。この延長に求める解決策があるのか慎重に見極めたい。

#### 4. まとめ

ゴミ焼却時の混入塩ビポリマーの問題は、低エネルギー回収率であり喫緊の課題である。世界中未解決のままである。

表2 塩ビポリマー分別回収メリット

塩ビポリマー「分別回収」出来ると
焼却炉の寿命延びる事になる。 減価償却費の大幅低下＝設備費低減 (イメージ；10-20年⇒>30年) 設備メンテナンス費用低下(人/時間) (イメージ；常時自動点検指標導入) (イメージ；振動/温度分布/伝音/差圧)
焼却温度を上げ燃焼熱回収を大幅向上。 現在<400℃熱回収率10%程度 脱塩素で500-600℃50-60%回収可

- 1) 通常的大型設備、ましてや公共性を担うゴミ焼却炉なら 30 年以上の耐久性であるべきだ。全面停止を回避する予備工程を備える為にも汎用材質焼却設備は必須である。
- 2) 腐食性廃棄物含めないゴミ焼却設備ならば 800-1000℃で約 100%、脱塩素されたゴミなら 50-60%回収の可能性はある。

表3 廃プラ処理ブロック図イメージ



- 1) 焼却ゴミの前処理、塩素分析をサンプリングによって如何に高めるかは最大の課題である。更に見逃した場合の本プロセス前

の防御も重要だ。

- 2) 高塩素ゴミは設備腐食防止の観点から本プロセスには入れず低温処理工程に。

表3 塩素系廃プラのデータ化

混合ポリマー 粉碎品 出所/季節などデータ化 <塩素系廃プラの統計解析でプロセス負荷低減> <塩素含有製品の表示/分別回収の徹底>
---

- 1) 日本ではゴミ収集回収システムが根付いている。その中に塩素系プラスチックは、塩素含有製品と表示し新たに分別回収すべきだ。PET 回収システムのように。
- 2) サンプリングデータとゴミ排出の特定が明確になると対処法も具体化出来る。
- 3) 最終的には焼却設備への腐食等が懸念される廃棄物の LCA を認識し製品の利便性を享受する。上手に使うべきである。

残念ながら歯切れの良い内容にならなかった。塩ビ問題の深刻さが少しでも伝わればと思う。また技術面でも実用化に必要な検討に期待している。また分別回収システムを足掛かりに塩ビポリマーに対しても結束力でバックアップして欲しい。

(日付) 2024年6月3日

<補足説明>

当初塩ビポリマーを混合物から分別回収し再利用する事も考え調査してみた。しかし、医療関係でも慎重な扱いであり、既存製品と同等なら安値の価値にしかならず、今回は高付加価値化などは断念した。

- 1) 塩ビポリマーの反応性の良さ
- 2) 反応と製品イメージ
- 3) 塩ビポリマーとのクロスリンク
- 4) 相溶化剤として  
など添付した。

## 廃プラ塩ビの反応

塩ビポリマーは反応性に富んでいる。

### (1) 廃プラ塩ビを原料に付加価値化

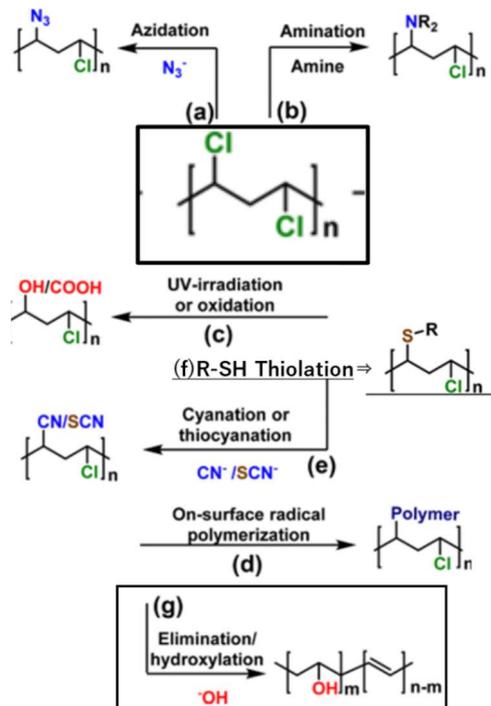


図 塩ビポリマーからの誘導

Chem. Soc. Rev., 2023, 52, 4755

一般論として、求核置換反応促進の為、粉碎顆粒化し溶解・融解速度を高めている。ケーブルの場合、塩ビポリマーの含有量は37重量%と半分以下で、フィラーCaCO<sub>3</sub>やフタレート等が占める。塩ビポリマーの前処理は高温で、粉碎サイズを小さくすると効率的である。Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 1822-1825

図の(a)の反応応用例を示す。グラフト化やフタレート代替を示している。

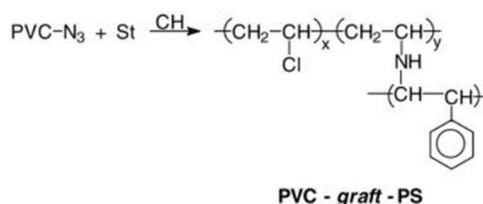
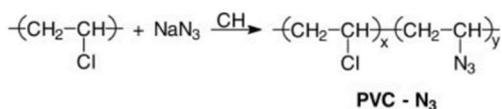


図 ポリスチレングラフト PVC

J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2006, 44, 2476

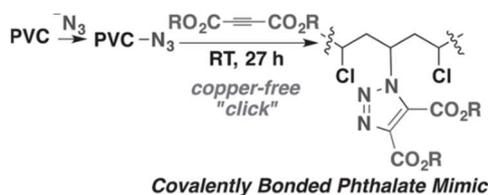


図 フタレート代替

Macromol, Rapid Commun., 2014, 2825, 666

### (2) 廃プラ塩ビのクロスリンク

塩ビポリマーのクロスリンクの例も多い。シリコン架橋で超微細なメンブレンフィルターもその一つ。J. Membrane Science, 2023, 121884 その他、重金属吸着剤やゴム成分とのクロスリンクで高温時の電気伝導度が高まった。CO<sub>2</sub>吸着剤。汚れ防止。

### (3) 廃プラ塩ビを相溶化剤に

LDPE と PVC の混合に相溶化剤が接着効果を発揮した。J. App, Pol, Science, 110, 1750 - 1755, 2008

以上