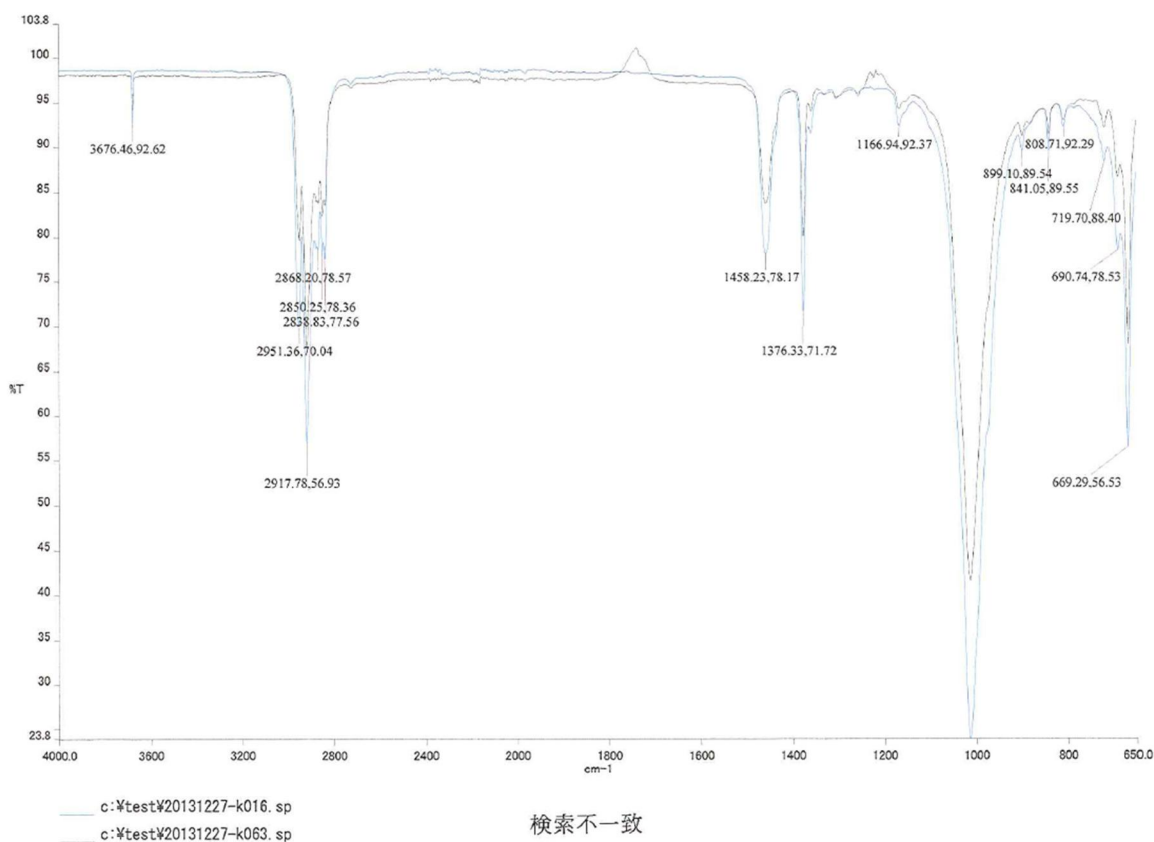


③ ASR 由来 PP 系樹脂の波形

2950、2870、1376 のピークに CH₃ 基、3676、1018、669 のピークに炭カルとなっているため、炭カルコンパウンド PP と想定される。



20131227-k016.sp / Spectrum.1st Euclidean Search Hit List

0.921 A06492 A00680.DX POLYETHYLENE
 0.833 A08566 A06173.DX TRIS(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHATE
 0.826 AP0050 POLYETHYLENE, CHLORINATED 25% CHLORINE
 0.816 A13660 T22403.DX TETRAHYDROTHIOPHENE 1-OXIDE, 96 %
 0.811 A01596 237825.DX BIS(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHATE, 97 %
 0.806 A06491 A00678.DX POLYETHYLENE
 0.797 A07845 A04296.DX JAPANESE ACID CLAY
 0.793 A13360 SI1795.DX POLYETHYLENE CHLORINATED, CHLORINE CONTENT 48 %
 0.786 A06493 A00681.DX POLYETHYLENE
 0.776 A00972 194654.DX CHRYSANTHEMYL ALCOHOL, 98 %, MIXTURE OF CIS AND TRANS

20131227-k063.sp / Spectrum.1st Euclidean Search Hit List

0.927 A06492 A00680.DX POLYETHYLENE
 0.869 AP0050 POLYETHYLENE, CHLORINATED 25% CHLORINE
 0.848 A06491 A00678.DX POLYETHYLENE
 0.820 A08566 A06173.DX TRIS(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHATE
 0.804 A13660 T22403.DX TETRAHYDROTHIOPHENE 1-OXIDE, 96 %
 0.790 A01596 237825.DX BIS(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHATE, 97 %
 0.788 A07845 A04296.DX JAPANESE ACID CLAY
 0.781 AP0053 POLYETHYLENE, CHLORINATED 48% CHLORINE
 0.775 A00972 194654.DX CHRYSANTHEMYL ALCOHOL, 98 %, MIXTURE OF CIS AND TRANS
 0.774 A04207 396362.DX GERMANIUM(IV) METHOXIDE, 97 %

図 1-26 ASR 由来 PP 系樹脂の波形

(2)硬質系樹脂の組成分析結果

選別された硬質系のプラスチックについて、表面を削ってフーリエ変換赤外分光分析装置 (FT-IR) により登録されているバージンの波形と比べてそれぞれ樹脂名を特定した。その結果、約 8 割が PP を主成分とした樹脂であることがわかり、PE、PA、ABS の順で多かった。しかしながら、PP の約 46%がバージンの PP の波形は示さなかったため、タルク入り PP と想定される。

表 1-4 硬質系樹脂の組成分析結果

樹脂名	成分比	備考
PP	ポリプロピレン	81.4%
PE	ポリエチレン	4.7%
PA	ポリアミド	4.7%
ABS	アクリルニトリルブ タジエンスチレン	4.2%
PC	ポリカーボネイト	1.5%
PET	ポリエチレンテレフ タレート	1.0%
PVC	塩ビ樹脂	0.9%
POM	ポリアセタール	0.4%
PS	ポリスチレン	0.1%
他樹脂		0.9%

(3)シート系樹脂の組成分析結果

選別されたシート系のプラスチックについて、表面を削ってフーリエ変換赤外分光分析装置 (FT-IR) により登録されているバージンの波形と比べてそれぞれ樹脂名を特定した。その結果、約 6 割が PP を主成分とした樹脂であることがわかり、PE、PVC、ABS の順で多かった。しかしながら、PP の約 60%がバージンの PP の波形は示さなかったため、タルク入り PP と想定される。

表 1-5 シート系樹脂の組成分析結果

樹脂名	成分比	備考
PP	ポリプロピレン	63.4%
PE	ポリエチレン	24.1%
PVC	塩ビ樹脂	9.2%
ABS	アクリルニトリルブ タジエンスチレン	0.6%
PS	ポリスチレン	0.3%
他樹脂		2.4%

(4)ASR に含まれる廃プラスチックの組成

硬質系樹脂とシート系樹脂を合算した場合の ASR に含まれる廃プラスチックは、硬質系樹脂が 26.4%、シート系樹脂が 6.5%の合計 32.9%であった。ASR 全体に占める PP と PE の比率は、28.7%であり、ASR のプラスチックに占める割合は、87.3%であった。

その他樹脂は、PVC を除けば、わずかであり、回収することは困難であると判断できた。

表 1-6 ASR に含まれる廃プラスチック類の組成比率

樹脂名	ASR の廃プラスチックに対する比率	ASR に対する比率
PP	67.0%	22.0%
PE	20.3%	6.7%
PVC	7.6%	2.5%
ABS	1.3%	0.4%
PA	0.9%	0.3%
PC	0.3%	0.1%
PS	0.3%	0.1%
PET	0.2%	0.1%
POM	0.1%	0.0%
他樹脂	2.1%	0.7%
計	100.0%	32.9%

(5) 臭素系難燃剤の分析

ASR における臭素系難燃剤については、硬質系プラスチックの難燃剤と内装材のシートの繊維に含有していることがわかっている。当初の計画では ASR に含まれる臭素系難燃剤(PBDE、PBB 及び HBCD)の定量分析を行うこととしていたが、環境省担当官と協議し、必要最低限の分析として選別後の PP リッチペレット(PE 含む)についてのみ分析を行うこととした。なお、既往の調査による ASR に含まれる臭素系難燃剤の分析結果は、表 1-7 のとおりである。

臭素系難燃剤の分析方法は、蛍光 X 線分析により含有について把握し、含有が確認されたら詳細分析を行うこととしたが、蛍光 X 線分析結果は、不検出だったため、材料リサイクルの原料として検討している PP リッチペレット (PE 含む) には、臭素系難燃剤(PBDE、PBB 及び HBCD)が含まれていないと判断した。

表 1-7 ASR 中の臭素系難燃剤含有量(mg/kg)

調査年度		平成24年度	平成22年度	
			(12年以降販売車)	(8年以前販売車)
試料数		(N=4)	(N=5)	(N=5)
P B D E	MoBDE (1)	ND (<1)	ND (<1)	ND (<1)
	DiBDE (2)	ND (<1)	ND (<1)	ND (<1)
	TrBDE (3)	ND (<1)	ND (<1)	ND (<1)
	TeBDE (4)	<1 ~ 26 (7)	ND (<1)	ND (<1)
	PeBDE (5)	<1 ~ 50 (13)	ND (<1)	ND (<1)
	HxBDE (6)	<1 ~ 8 (2)	<1 ~ 2 (<1)	ND (<1)
	HpBDE (7)	ND (<1)	ND (<1)	ND (<1)
	OcBDE (8)	ND (<1)	ND (<1)	ND (<1)
	NoBDE (9)	10 ~ 37 (19)	2 ~ 10 (6)	10 ~ 28 (20)
	DeBDE (10)	110 ~ 410 (210)	37 ~ 180 (120)	190 ~ 590 (410)
	T-PBDE (総PBDE)	120 ~ 530 (250)	41 ~ 190 (130)	200 ~ 620 (430)
PBB		ND (<1)	ND (<1)	ND (<1)
H B C D	α	ND (<2)	ND (<2)	3 ~ 6 (5)
	β	ND (<2)	ND (<2)	ND (<2)
	γ	ND (<2)	<2 ~ 8 (2)	8 ~ 12 (11)
	T-HBCD (総HBCD)	ND (<2)	<2 ~ 8 (2)	11 ~ 18 (15)

(出典：「ASR分析調査結果について」、環境省、平成25年8月7日発表資料)

表 1-8 自動車における臭素系難燃剤の使用動向

素材	使用状況	本事業の活用性
PP	自動車軽量化のための汎用材料となっている。エンジン回りに臭素系難燃剤（PBDE、ポリブロモジフェニルエタン）が主に処方されている。	検討中
ABS	内装材としてインストルメントパネル用に臭素系難燃剤（TBBA、臭素化カーボネートオリゴマー）を処方できるが、まだ多用されていない。	活用なし
PA(HTPA)	電装部品として、コネクタ、リレー、ボビン、ジャケット用に臭素系難燃剤（臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカーボネートオリゴマー）を処方する。	活用なし
PBT	PA 同様、電装部品にコネクタ、コイル、ECU ケースに臭素系難燃剤（臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカーボネートオリゴマー）が使われる。	活用なし

（出典：平成 23 年度使用済自動車再資源化に係る臭素系難燃剤等対策調査業務、環境省、平成 24 年 3 月より作成）

表 1-9 PP の蛍光 X 線分析方法

項目	概要
測定元素	臭素(Br)
定量方法	バルク検量線法
コリメータ	Φ8.0mm
使用機器	エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 SEA1200VX エレメントモニタ
分析機関	一般財団法人化学物質評価研究機構

表 1-10 臭素分析結果

項目	検出値	定量下限(mg/kg)
臭素(Br)	不検出	50

2. 光学選別機及びメタルソーサーを利用した ASR 高度選別実証試験の実施

2.1 ASR 高度選別実証試験設備の概要

本実証事業では、使用済小型家電及び使用済家電 4 品目のミックスプラスチックを選別することを目的とする設備で実証実験を行うことを計画している。そのため、金属類は、回収よりも除去することを主眼とおいている。設備ごとの特徴については、下記のとおりである。

振動篩機は、スクリーンは変更可能であるが、既存の設備は、小型家電用であるため、樹脂に砂が混入しないために、2mm のスクリーンを使用した。ASR 用に、スクリーンを 5mm と 20mm に変更して実証試験を行った。

メタルソーサーは、鉄と非鉄を除去できる。センサーの感度は、可変であり、ベルトの下から感知させている。

光学選別機の選別精度は、我が国最大精度の 1 秒間に 32 万スキャンポイントの精度で、130cm の幅のベルトコンベア上にあるものを選別することができる。

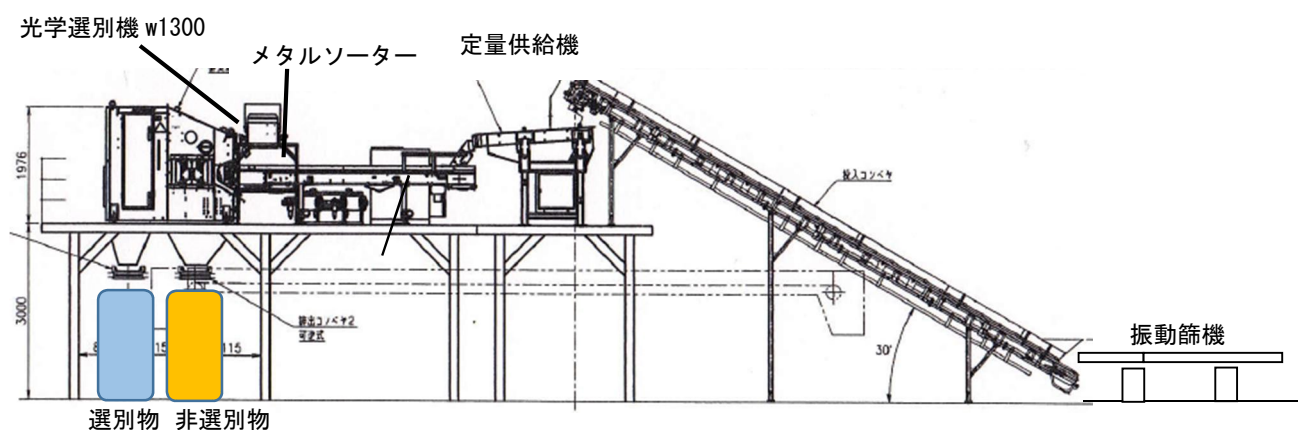


図 2-1 高度選別施設の立面図



図 2-2 振動篩機



図 2-3 投入口と投入コンベア



図 2-4 定量供給機



図 2-5 光学選別及びメタルソーター



图 2-7 選別物排出口

2.2 高度選別施設を活用した ASR の効率的な選別方法の検討

ASR を効率的に選別する方法について、プレテストを実施し、課題点を整理した。ASR をそのまま選別しようとするすると表面に砂が付着しており、センサーが誤って選別してしまう課題があった。そのため、振動篩機においてくず（金属くずや樹脂くず）を除去した。

一方、ASR の物理組成分析結果からわかるように、繊維くずが多く含まれており、これらが金属くずに絡まり、手で取ることさえ、困難であり、選別機では分離することが難しいことがわかった。従って、金属くずの金属としての回収は、諦め、プラスチックを選別する際に阻害要因となるものを除去することを目的に、金属が少しでも付着しているプラスチック（ビス付き含む）、繊維類と一緒に除去することをめざし、メタルソーターの設定を強くし、選別した。

実際に、未選別の ASR190kg を対象に、振動篩機にて、2mm のスクリーンと 25mm の孔に落ちた微細な ASR は、51kg であった。次に、メタルの感度を強く設定したメタルソーターにより、選別したところ、メタル含有の異物が、42kg 回収できた(図 2-12 参照)。しかしながら、メタルに異物が絡みすぎて、回収物は、メタルとしての価値はでないようなものであった。

次に、非選別物 72.5kg(図 2-12 参照)を対象に、プラスチックの選別に邪魔なウレタン 12kg(図 2-13 参照)を選別した。ウレタンには、ウレタンに絡まった繊維、プラスチックなども混入している。

次に、ウレタン以外の非選別物 52.5kg から、PP9.5kg(図 2-15 参照)を回収した。しかしながら、PP に絡まった繊維などが混入しているため、PP としては利用できない状況であった。

次に、メタルとして回収した 42kg からメタル選別の感度を落として選別したところ、15.5kg のメタル(図 2-16 参照)を回収したが、メタルとしては価値がないものであった。

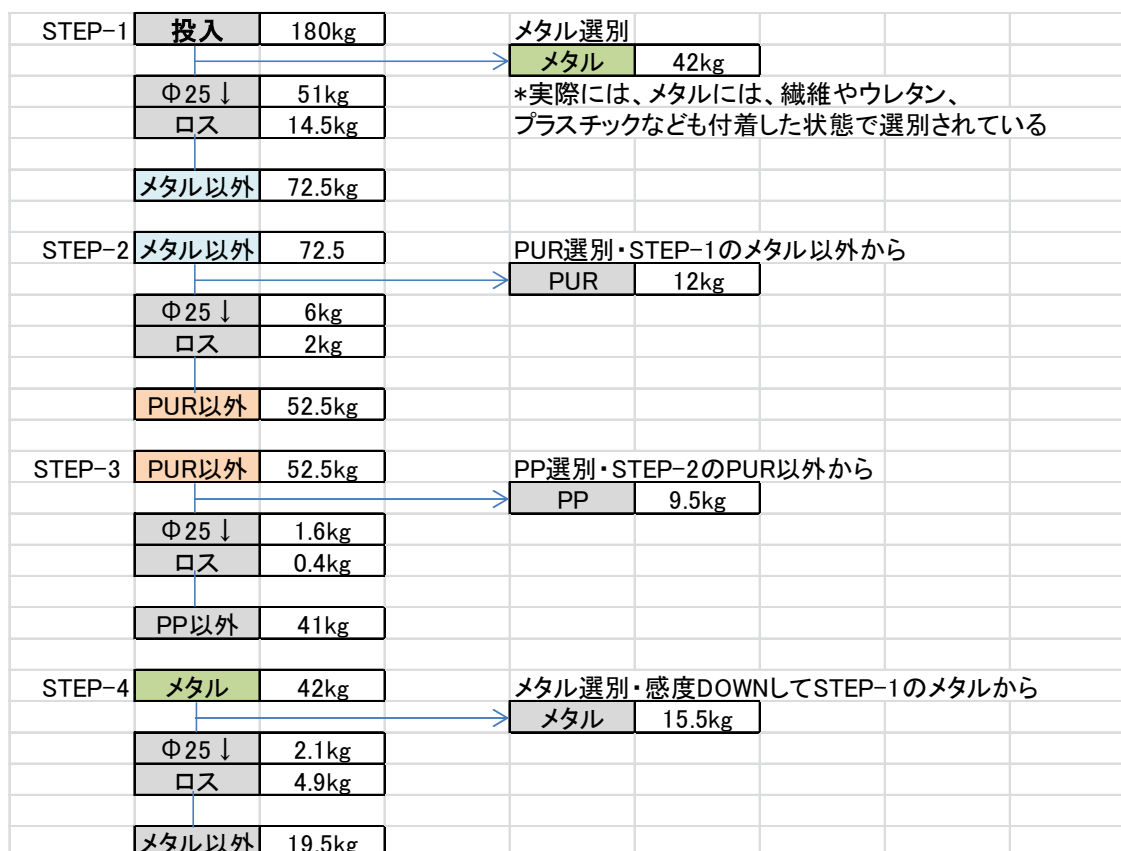


図 2-8 ASR のプレ選別試験フロー



図 2-9 ASR (190kg)



図 2-10 振動篩



図 2-11 定量供給機



図 2-12 金属選別物(42kg)



図 2-13 非選別物(72.5kg)



図 2-14 ウレタン(12kg)



図 2-15 PP(9.5kg)



図 2-16 メタルからのメタル(15.5kg)

以上の結果から、ASR には、微細な砂状の異物が多いため、センサーによる選別に影響を及ぼしてしまうことが明らかになった。しかしながら、砂を除去することを目的としたスクリーンの孔が 25mm であったため、投入量の約 27% も除去されてしまったため、スクリーンの孔は、20mm に改良することにした。また、ASR から物理選別により金属を回収することは、メタルソーターの感度関係なく、繊維等が絡まって、価値がない資源となってしまうため、異物を除去するためのメタルソーターという位置づけが望ましい。

次にメタルやプラスチックの量については、光学選別機の機能により、表面積を積算することはでき、およその割合を把握することができる。メタルが多いのはメタルが繊維やウレタンに絡まっているものもメタルとして認識する。次に、ウレタンが多いため、ウレタンについてもセンサーで選別する。塩ビについては、コンベアが認識されている部分も多い。樹脂については、PP が圧倒的に多く、次に ABS、PE、PET、PC_ABS が認識されている。

従って、実際には、メタルとウレタンを 1 台の自動選別機で一気に選別し、除去することが望ましい。次に、振動篩機の脇に 2 名程度立ち、繊維や木くずなど異物を手選別し、次に色のついている ABS、PET、PC_ABS、POM を除去すれば、残ったものは、PP、PE ということになる。PP、PE であっても、ねじ付きや金属付き硬質系樹脂は、メタルソーターにより除去した。シート系の PE 等は、ウレタンや繊維などが付着されているものも除去されている。さらに、木や紙など異物を手選別で取り除いたものが PP、PE 原料となるが、ソーターによる分析結果から大半の 9 割が PP であった。メタルが実際の回収量より多く見えているのは、メタルに絡まった繊維やウレタン、ねじ付きや金属付き硬質系樹脂もメタルとして認識されたためである。

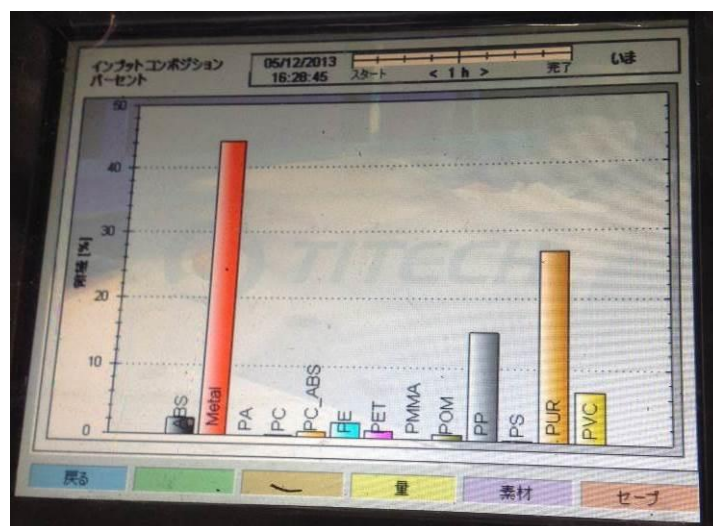


図 2-17 光学選別機による表面積から算定される樹脂の割合

2.3 ASR 高度選別実証試験による材料リサイクル向け原料の選別試験

材料リサイクル向けサンプルは、PP を回収することを目的とし、PP 選別をする際の異物を除去し、光学選別機が正確に選別できるようにした。プレ実証試験において、鉄や非鉄などの金属類は、メタルソーターを複数回通しても繊維やウレタンが引っかかり金属類のみを除去することが困難であったため、本選別試験においては、光学選別機を正確に運転するための異物を除去することを目的として選別試験を行った。

しかしながら、自動車の PP は黒が多かったため、光学選別機は、機能せず、収率は、極めて低い結果となった。このような状況であったため、PP だけを選別した材料リサイクルの検証をしたとしても事業として成立しないことが予想されるため、PE が含有した PP リッチな状況で、コンパウンドを行えば、材料リサイクル向け原料となることが一般的に可能な状況であったため、PP を中心としたプラスチック原料として材料リサイクルの試験を実施することとした。

表 2-1 高度選別機による材料リサイクル原料製作プロセス

番号	対象物	実施内容	選別物	備考
1	フレコン入り ASR	フレコンの重量を計量し、記録する。	—	
2		振動篩機により、20mm アンダーのものを除去する	微細物を取り除いた ASR	
3	微細物を取り除いた ASR	メタル及びウレタンのみ光学選別機で選別する。	メタル、ウレタンを含む異物	異物除去を目的とし、金属回収は想定していない
4			非選別物	
5		振動篩機により、20mm アンダーのものを除去する	微細物を取り除いた非選別物	
6		振動篩機の上で、手選別により、木、紙、繊維などを取り除く	プラスチック	
7	プラスチック	PP を光学選別機で選別する。	PP	

ASR投入	2,500	kg						
振動篩(φ20)	525	kg(砂、ガラス等)						
ロス	63	kg	メタルソーターと光学選別機による選別					
				878	kg			
			(メタル以外にも、繊維やウレタン、金属付きプラなどが絡まった状態)					
非選別物	1,035	kg						
振動篩(φ20)	124	kg(砂、ガラス等)						
ロス	21	kg						
手選別	155	kg(繊維、木、ゴム、紙等)						
			光学選別機によるPP(黒以外)の選別					
				31	kg			
非選別物	704	kg						

図 2-18 材料リサイクル向け原料の選別フロー

一方、ASRに含まれるPS、PCについては、ASR中には、0.1%しか含有してないことがわかったため、回収対象とはしなかった。また、PE、ABSについては、ASR中には、6.7%、0.4%含有していることがわかっている。PE、ABSの端材について再生樹脂商社に価格相場を確認したところ、それぞれ、50円/kg、60円/kgという相場であった。しかしながら、黒の樹脂が多いため、光学選別機では、収率があがらないため、比重分離による分離方法はあるが、ABSの回収は、0.4%含有であるため、比重分離装置の投資対効果が見込めない。

PEについては、一定の割合があるが、自動車部品のシート系材料などは、PEをコンパウンドすることもあるため、PPとPEを光学選別するより、選別することは黒の樹脂が多いため、困難であり、比重分離もPPとPEの選別は困難であるため、PPリッチペレットとしてコンパウンドする方が、事業性が高まると考えられる。



図 2-19 選別 PE サンプル



図 2-20 選別 ABS サンプル

2.4 ASR 高度選別実証試験による油化向け原料の選別試験

油化に必要な原料は、PP、PE、PS であるが、PS はほとんどないため、PP と PE を中心とした原料を生産することを目的に選別試験を行った。油化の実証実験は、ASR4t から表 2-2 のプロセスにより、PP が大半の PE を含む油化原料を作成した。

油化試験に必要なウレタンについては、2 段階目で回収したメタルとウレタンからウレタンのみ回収し、油化原料とした。

本実証試験は、事業性を向上させるため、従来の熱分解油化プラントではなく、使用済 FCC 触媒を利用した接触分解方式の油化プラントにて実証実験を行うこととし、株式会社野田修護商店が所有する実証プラントにて実証試験を行った。同社によると油化実験のためには 1 検体 120kg 程度必要であるとのことから、ウレタンの含有量を調整した表 2-3 の油化サンプルを作成した。

表 2-2 高度選別機による油化原料作成プロセス

番号	対象物	実施内容	選別物	備考
1	フレコン入り ASR	フレコンの重量を計量し、記録する。	—	
2		振動篩機により、20mm アンダーのものを除去する	微細物を取り除いた ASR	
3	微細物を取り除いた ASR	メタル及びウレタンのみ光学選別機で選別する。	メタル、ウレタンを含む異物	異物除去を目的とし、金属回収は想定していない
4			非選別物	
5		振動篩機により、20mm アンダーのものを除去する	微細物を取り除いた非選別物	
6		振動篩機の上で、手選別により、木、紙、繊維などを取り除く	プラスチック	
7	プラスチック	ABS、PC、POM、PVC を光学選別機で選別する。	PP、PE	

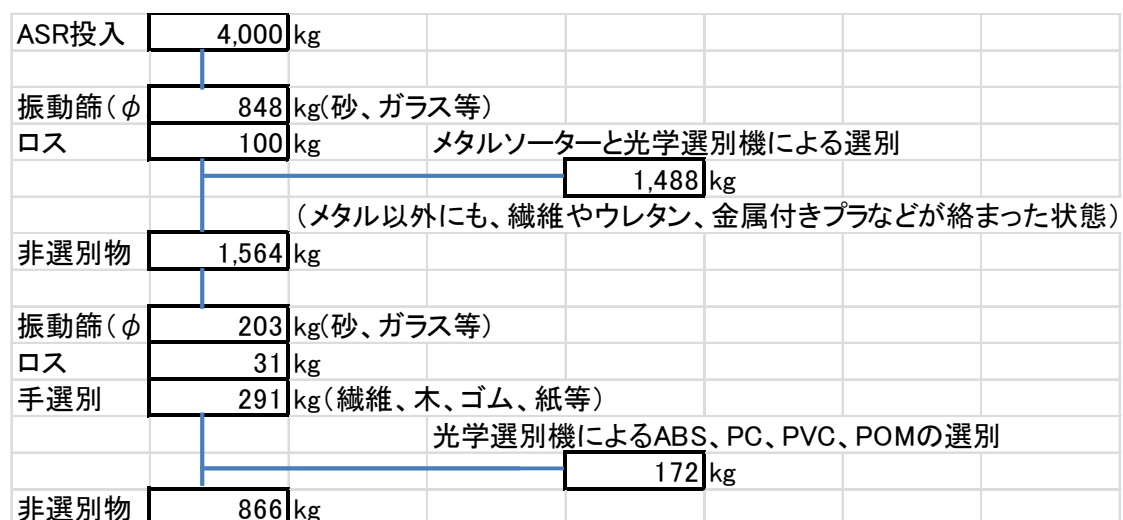


図 2-19 油化向け原料の選別フロー

表 2-3 油化実験のための必要サンプル量

油化サンプル	3P の量	ウレタン	ウレタン比率
A	120kg	0kg	0%
B	114kg	6kg	5%
C	108kg	12kg	10%
D	96kg	24kg	20%
計	438kg	42kg	