

## 資源・物質循環型社会の実現を目指して

Aimed on the realization of a resources-material recycling society

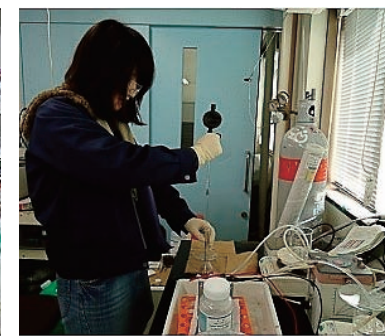
教授 吉岡 敏明  
Professor  
Toshiaki Yoshioka



准教授  
亀田 知人  
Associate Professor  
Tomohito Kameda



助教  
ギド・グラウゼ  
Assistant Professor  
Grause Guido



1. Simultaneous silver and benzene recovery from X-ray film  
From the previous research in our laboratory, it is known that the formation of sublimating substances during the pyrolysis of PET can be avoided and mainly benzene is produced in the presence of calcium oxide (CaO) and steam. In this study, X-ray film, mainly containing silver and PET, was degraded in the presence of CaO, and more than 95% silver and 42% benzene with a purity of 78% were recovered.
2. Debromination of flame retarded high impact polystyrene  
Plastics containing brominated flame retardants produce brominated organic compounds during their thermal treatment, making debromination necessary prior to recycling of these plastics. We investigated the debromination of high impact polystyrene containing decabromodiphenyl ethane as the brominated flame retardant and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a synergist, using a wet process bases on NaOH/ethylene glycol solutions.
3. Chemical modification of PVC by the S<sub>N</sub>2 reaction using layered double hydroxides as a catalyst  
The advanced dechlorination of poly(vinyl chloride) (PVC) and its chemical modification by nucleophilic substitution was examined. Cl was substituted in solution by alkyl thiols. The product is expected to act as plasticizer-free flexible PVC.
4. Removal of chloride from organic waste fluids, derived from the dechlorination of PVC  
The dechlorination of PVC in NaOH/diol solutions results in an enrichment of chloride in the solution. In this study, we investigated the removal of Cl<sup>-</sup> and the regeneration of the diol by electro dialysis using a NaA type zeolite membrane.
5. Synthesis of LiFePO<sub>4</sub> by the conversion of coating sludge and its performance as rechargeable lithium batteries  
During the coating of metal surfaces with corrosion resistant nonmetals, a sludge rich FePO<sub>4</sub> is accumulated. In this study, LiFePO<sub>4</sub> was prepared using this conversion treatment waste sludge as a raw material. This material can be repeatedly charged and discharged, and therefore, it is suitable as a material for rechargeable batteries.
6. Selective uptake of rare earth metals (Sc, La, Y) from mixed solution using Cu-Al layered double hydroxides intercalated with edta (edta-Cu-Al LDHs)  
Since rare earth metals (REM) are essential for many high-tech applications, measures have to be taken for securing resources. In order to maintain the supply with REM, it is necessary to recover this materials from waste water. In this study, we investigated the selective uptake of REM (Sc, La, Y) from mixed solutions using edta-Cu-Al LDHs.
7. Treatment of acid gas using magnesium-aluminium oxide (Mg-Al oxide) slurries  
Mg-Al oxide reacts with anions in aqueous solution, and forms Mg-Al layered double hydroxides (Mg-Al LDH). In this study, we researched the formation of Mg-Al LDH associated with the absorption of NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> gas by Mg-Al oxide slurries.
8. Adsorption of aromatic compounds by organically modified montmorillonite  
Montmorillonite (MT) modified with tetraphenylphosphonium (TPP-MT) has a specific uptake behavior for aromatics from aqueous solutions. This is attributed to the extent of π-π stacking interactions between the benzene rings of intercalated TPP<sup>+</sup> and the benzene rings of aromatics, which is strongly related to the different electronic states of the aromatic compounds.

### 1. X線フィルムからの銀とベンゼンの同時回収

熱分解油化はメカニカルリサイクルでは処理できない廃PET製品にも適用可能な技術の一つである。当研究室ではPETに生石灰を添加して熱分解することにより、選択的にベンゼンを生成することを報告している。本研究では、PETをベースとした金属複合材料として、X線フィルムの熱分解を行った。その結果、平均で95%以上の銀を金属銀として回収すると同時に、選択的にベンゼンを生成することを明らかにした (Fig.1)。

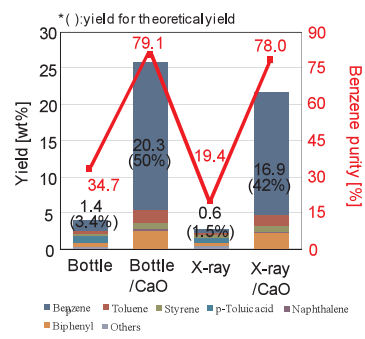


Fig. 1 Distribution of oil products from the pyrolysis of PET bottles and X-ray film.

### 2. 臭素系難燃剤含有プラスチックの湿式脱臭素

臭素系難燃剤を含んだプラスチックは熱処理によって臭素系有機化合物を生成するため、リサイクルの前処理として脱臭素が必要となる。本研究では難燃剤としてデカブROMジフェニルエタン (DDE) を含有した耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) を、NaOH/EG 溶液中でボールミル反応器を用いて脱臭素した (Fig.2)。また、DDE の他に難燃剤である Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含有した樹脂も処理し、その影響を調査した。その結果、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含有している場合、脱臭素率は減少するが 50% 以上脱臭素可能だということが示唆された。

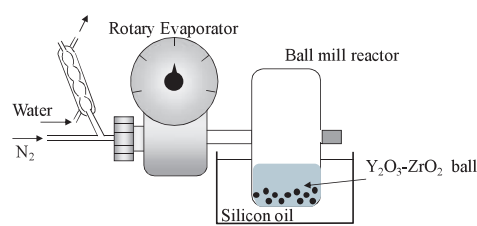
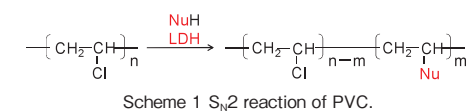


Fig. 2 Ball mill apparatus.

### 3. 層状複水酸化物(LDH)を用いた S<sub>N</sub>2 反応による PVC の化学修飾

プラスチックの一種であるポリ塩化ビニル (PVC) は、化学的安定性や機械的安定性から包装材料、コードの被覆材、医療用品などさまざまな用途で用いられている汎用性の高いプラスチックである。しかしながら、PVC は熱分解処理の際に塩化水素を発生し、装置を腐食させる問題を生じるため、事前に脱塩素処理を行う必要がある。本研究では層状複水酸化物 (LDH) を塩基触媒として用いた置換反応によって、PVC の塩素を他の官能基と置換することにより、脱塩素と同時に新たな機能を付与するアップグレードリサイクルの検討を行った (Scheme1)。



### 4. PVCの脱塩素廃液から塩化物イオンの回収

ポリ塩化ビニル (PVC) は加熱すると HCl を生成し、配管等の腐食の原因となるため、廃棄やリサイクルの際には脱塩素処理が必要となる。本研究の既往の研究より、NaOH/ジオールを用いた湿式脱塩素処理により高度に脱塩素が可能であることが報告されている。その際廃液として、NaCl/ジオールが生成するが、この廃液から塩素成分を回収し、再び PVC の製造に利用することで塩素循環が達成される。そこで、本研究では、ゼオライト膜を隔膜に用いた電気透析法により、NaCl/ジオールからの Cl<sup>-</sup> 回収を検討した。

### 5. 化成処理スラッジを原料とした LiFePO<sub>4</sub> の合成と電極特性評価

金属表面の塗装前処理工程で排出される化成処理スラッジはリン・鉄を主成分とする。本研究では、このスラッジをリン源・鉄源としてリチウムイオン二次電池正極材料である LiFePO<sub>4</sub> を合成し、電極特性を評価した。結果、放電容量は少ないものの繰り返し充放電が可能で正極材の合成に成功した (Fig.3)。LiFePO<sub>4</sub> の放電容量 143 mAh/g に対してスラッジをリン源とした正極材料の放電容量は 73 mAh/g であった。

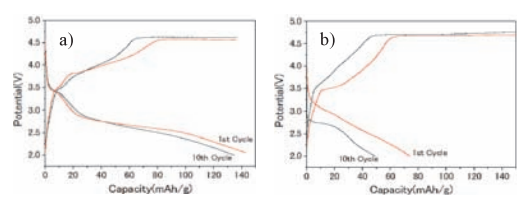


Fig. 3 Charge/discharge curve of a) pure-LiFePO<sub>4</sub>, b) cathode material synthesized from sludge.

### 6. edta 型 Cu-Al 系層状複水酸化物による Sc, La 及び Y 混合溶液からの選択的捕捉

レアアースは現在の産業に必要な不可欠な金属であり、安定な供給を得るためには、廃棄物からの回収が必要となる。本研究では、廃棄物の処理過程で発生する廃液中のレアアースを回収する場合を想定し、キレート剤 edta をインターカレートした Cu-Al 系 LDH を用いて、Sc, La 及び Y を含む混合水溶液中からの捕捉を検討している。現在までに、La 及び Y よりも Sc を選択的に捕捉することがわかった (Fig.4)。この選択性はキレート錯体の安定定数の違い (Sc : 23.1 > Y : 18.1 > La : 15.5) に起因すると考えられる。

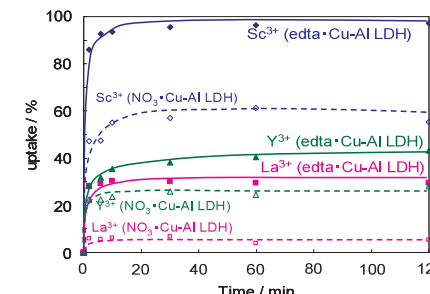


Fig. 4 Time dependence of the Sc<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, and Y<sup>3+</sup> uptake from a mixed solution by suspended edta-Cu-Al LDH. (The same amounts of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cu-Al LDH and edta-Cu-Al LDH were used.)

### 7. Mg-Al 酸化物スラリーを用いた酸性ガスの処理

Mg-Al 酸化物を用いた酸性ガスの処理方法は、循環利用が期待できる。これは Mg-Al 酸化物が H<sub>2</sub>O 存在下でアニオンと反応し、Mg-Al 系層状複水酸化物 (Mg-Al LDH) になる特性を応用するものである。本研究では、Mg-Al 酸化物スラリーを用いた酸性ガス処理について、特に SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> の吸収に伴う Mg-Al LDH の形成について検討した。

### 8. 有機修飾モンモリロナイトによる芳香族化合物の捕捉

テトラフェニルホスホニウム (TPP)、及びドデシルトリメチルアンモニウム (DTMA) をインターカレートした TPP50-モンモリロナイト (MT) 及び DTMA50-MT、また 2,7-ナフタレンジルホン酸イオン (NDS) 型 LDH による 6 種芳香族化合物単一水溶液からの捕捉率の結果を Fig.5 に示す。TPP50-MT は π-π スタッキング相互作用により、芳香環電子密度の大きい芳香族化合物を選択的に捕捉できることが分かった。

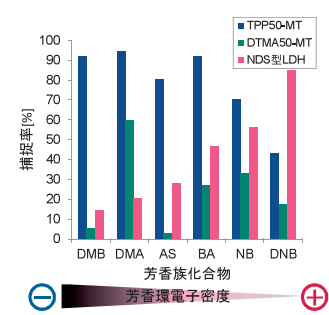


Fig. 5 Absorption rates of six aromatics by organoclay.