

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 熊谷 将吾
Assistant Professor
Shogo Kumagai



特任助教 齋藤 優子
Assistant Professor
Yuko Saito

We are developing and designing new chemical processes to convert polymeric wastes such as plastics and wood biomass into chemical feedstocks. For the purpose of this, pyrolysis mechanism of these polymeric materials, catalytic reaction, and dechlorination of chlorine-containing plastics have been widely investigated.

In addition, we are developing new environmental conservation and purification technologies aimed to reducing inorganic and organic burdened environmental substances in aqueous solution. For example, we are working on chemically modifying an inorganic compound having a layered structure to make it functional, and applying it to removing trace amounts of heavy metals and harmful organic matter in waste water. Material recovered from wastewater is oriented toward recycling as valuable material.

1. ポリエチレンテレフタレートのベンゼン化に及ぼす生石灰活性の検討

ポリエチレンテレフタレート (PET) は、樹脂純度の高いペットボトルにおいて効果的にリサイクルされている一方、他のプラスチックとの混合プラスチックや金属との複合物に対しては、効果的なリサイクル手法が確立していない。当研究室では PET の水蒸気分解によりテレフタル酸を生成し、更に生石灰 (CaO) の添加により選択的にベンゼンを回収することを報告している (Fig.1)。本年は、比表面積や表面塩基量等の活性の異なる CaO を用いて、PET のベンゼン化に及ぼす CaO 活性の影響を検討した。その結果、活性が高い CaO を用いる程ベンゼンやピフェニル等の芳香族炭化水素の割合が増加し、一方、低活性の CaO 程、反応性低下、テレフタル酸等有機酸の増加、および高活性の CaO では起こらない副反応が進行することを明らかにした。

2. プナ / ポリエチレン混合物の共熱分解機構の解析

建設廃棄物等に由来する木材やプラスチック等の混合廃棄物は素材分離が困難であるため、再資源化の難しい廃棄物の一つである。本研究ではこれらの化学原燃料化を目的に、熱分解法に着目した。効果的な原燃料回収のためには原料成分の共熱分解機構の解明が重要である。本研究ではプナ (BW) 及びポリエチレン (PE) を選択し、これらの

共熱分解機構を検討した。昇温速度 10 °C/min で室温から 650 °C まで低速熱分解実験を行った結果、レボグルコサン (LG) ラジカルが PE 由来生成物から水素ラジカルを引き抜き、安定化することによる低分子化合物への分解反応の抑制が確認された (Fig. 2)。また、チャー形成の際に生成する水素ラジカルを PE 由来生成物ラジカルが受け取ることによる停止反応が確認された。このことより、低速熱分解条件では水素ラジカルの授受が主な相互作用であると考えられる。

3. シクロデキストリン修飾 Zn-Al 系層状複水酸化物による Ni²⁺ の吸着

アニオン交換能を持つ層状複水酸化物 (LDH)(Fig.3(a)) に、錯形成を有するシクロデキストリン (CD)(Fig.3(b)) をインターカレートして得られる複合体は、CD 由来の錯形成能を保持する吸着剤として期待される。本研究では、カルボキシメチル化シクロデキストリン (CMCD) 型 LDH(Fig.3(c)) を合成し、これを用いた Ni²⁺ 吸着実験を行うことで、金属イオン吸着剤としての応用を検討した。CMCD 型 Zn-Al LDH を 1 mM Ni²⁺ 溶液に投入した際、24 時間後の吸着率は 89% に達した。また吸着等温線が Langmuir 式に一致するため、化学吸着が示唆された。これは、CMCD と Ni²⁺ の錯形成が吸着に起因していると考えられるため、CMCD 型 Zn-Al LDH による Ni²⁺ 吸着の効果が確認できる結果が得られた。

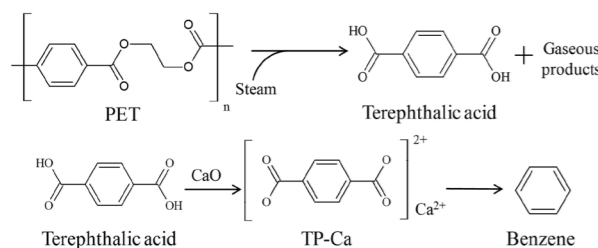


Fig.1 Benzene recovery process from PET in the presence of CaO

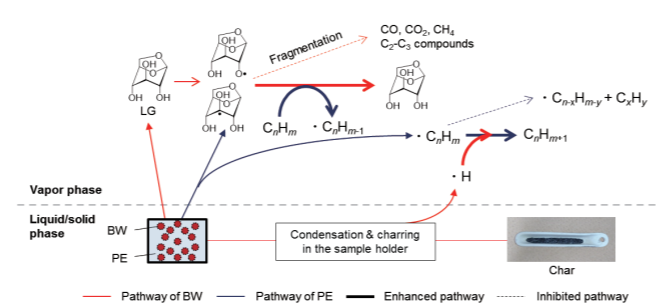


Fig.2 Interactions between cellulose and PE during co-pyrolysis

4. イオン会合体を用いたモルデナイトからの Cs 脱着

福島第一原発事故により、¹³⁷Cs が多量に放出された。¹³⁷Cs は半減期が約 30 年と長い放射性物質であり、我々の生活を維持する上で大きな障害となっている。放出された ¹³⁷Cs は土壌中の鉱物に強く吸着されており、量も膨大であるため、土壌を適切に処分・減容化することが必要となる。そこで本研究では、土壌に含まれる鉱物の一種であり、Cs を強く吸着することが知られているモルデナイトに Cs を吸着させ、その後イオン会合試薬を用いて Cs 脱着を検討した。Cs を 220 mg/g 吸着させたモルデナイトから、Sodium tetrakis(4-fluorophenyl)borate[NaTFPB] を用いることで、最大で Cs 脱着率 96% が得られた。モルデナイトから Cs を脱着できたことから、本手法により ¹³⁷Cs に汚染された土壌を処理可能とすることが示唆された。

受賞

- ・井上科学振興財団第 32 回井上研究奨励賞 / 熊谷将吾 (助教)
- ・第 8 回廃棄物資源循環学会東北支部研究発表会 / 最優秀発表賞 / 清水翔太 (M1)
- ・日本学術振興会第 8 回 HOPE ミーティング / JSPS HOPE Fellow 任命 / 熊谷将吾 (助教)
- ・2016 Spring Scientific Conference by Korea Society of Waste Management / Award for Excellent Poster Presentation / 小野俊輔 (M1)
- ・第 19 回プラスチックリサイクル化学研究会 (FSRJ) 研究討論会 / 若手研究者賞 / 山崎傑太 (M1)
- ・平成 28 年度化学系学会東北大会 / 優秀ポスター賞 / 矢吹良介 (M1)
- ・エヌエフ基金第 5 回研究開発奨励賞・選考委員会特別賞 / 熊谷将吾 (助教)

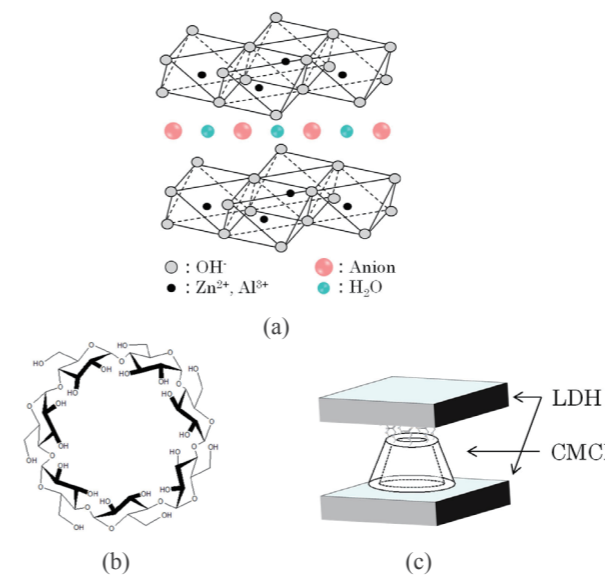


Fig.3 The structure of (a) Zn-Al LDH, (b) beta-cyclodextrin, and (c) CMCD-Zn-Al LDH

招待・基調講演

- ・Toshiaki Yoshioka, "The role of 3R action visible through the experiment of disaster waste treatment", The 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management, 2016.3.9-11, Hà Noi, Vietnam
- ・Toshiaki Yoshioka, "Chemical processing for feedstock recycling of waste plastics", The 21st International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2016.5.9-12, Nancy, France
- ・吉岡敏明, "工業化学におけるプラスチックリサイクルの位置付け", 第 10 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 2016.10.13, 仙台

特筆すべき業績

- Effect of CaO activity on the formation of benzene from poly(ethylene terephthalate) (PET)
We have reported that organic acid produced by steam decomposition of PET was converted into benzene by using CaO. In this study, we performed characterizations of CaO which are calcined at different temperature and investigated the effect of CaO with different activities on the formation of benzene from PET.
- Co-pyrolysis behavior of beech wood and polyethylene mixtures
Interactions between woody biomasses and plastics during co-pyrolysis of these mixtures have been investigated to recover useful materials. In this work, we researched the interaction between beech wood (BW) and polyethylene (PE). The present work revealed that the interactions between BW and PE mainly involve H-exchange during slow pyrolysis.
- Adsorption of Ni²⁺ using Zn-Al layered double hydroxide intercalated with cyclodextrin
It is expected that composite of LDHs and cyclodextrin(CD) have effect on the adsorption of metal ions. In this work, adsorption of Ni²⁺ from aqueous solution was carried out using CMCD-Zn-Al LDH, resulting in maximum adsorption of 89%.
- Desorption of cesium from mordenite using ionic associate
Volume reduction of the radioactive cesium contaminated soil is one of the most important issue in Japan due to the lack of storage site. In this work, desorption of cesium from mordenite was carried out using an ionic associate, tetrakis(4-fluorophenyl)borate [NaTFPB], resulting in maximum removal of 96%.

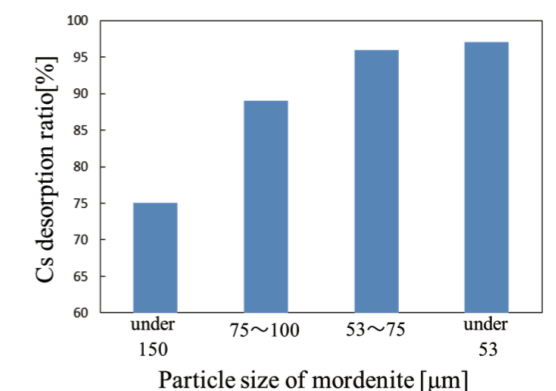


Fig.4 Cs desorption ratio from different particle size of mordenite using NaTFPB