

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3273316号
(P3273316)

(45)発行日 平成14年4月8日(2002.4.8)

(24)登録日 平成14年2月1日(2002.2.1)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 J 11/16

C 0 8 J 11/16

B 0 9 B 3/00

B 0 9 B 3/00

3 0 4 P

請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-41272
(22)出願日 平成11年2月19日(1999.2.19)
(65)公開番号 特開2000-239435(P2000-239435A)
(43)公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)
審査請求日 平成11年2月19日(1999.2.19)

(73)特許権者 391012394
東北大学長
宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号
(72)発明者 奥脇 昭嗣
宮城県仙台市太白区山田羽黒台31-9
(72)発明者 吉岡 敏明
宮城県仙台市太白区向山1-13-17
(72)発明者 申 宣明
宮城県仙台市太白区太白2-10-7-503
(72)発明者 内田 美穂
宮城県仙台市太白区八木山南1-9-7-202
(74)代理人 100058479
弁理士 鈴江 武彦 (外5名)
審査官 真々田 忠博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プラスチック混合廃棄物の処理方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 含塩素系樹脂が混合され、破碎されたプラスチック混合廃棄物と35～50重量%の濃度の水酸化ナトリウム水溶液とを、前記プラスチック混合廃棄物が前記水酸化ナトリウム水溶液に浸漬された状態で反応容器内に収容する工程と、

該反応容器内の前記プラスチック混合廃棄物が浸漬された前記水酸化ナトリウム水溶液を250～310に加熱して、前記プラスチック混合廃棄物と前記水酸化ナトリウム水溶液とを反応させて、塩素および可塑剤を脱離し、水酸化ナトリウム水溶液に高純度の炭化水素を生成、浮遊させる工程と、

を具備したことを特徴とするプラスチック混合廃棄物の処理方法。

【請求項2】 前記破碎されたプラスチック混合廃棄物

は、最大長さが5～15mmであることを特徴とする請求項1に記載のプラスチック混合廃棄物の処理方法。

【請求項3】 前記水酸化ナトリウム水溶液に対する前記プラスチック混合廃棄物の比は、1～8重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載のプラスチック混合廃棄物の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチック混合廃棄物の処理方法に係り、特に、アルカリ性溶液を用いたプラスチック混合廃棄物の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】日本におけるプラスチックの原材料の生産量は、年間約1466万トンにも達する。この内、ポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデンなどの塩素を含有す

るプラスチックは、約21%を占めている。現在、これら塩素を含有するプラスチック原料から製造される製品は、広範な用途に多量使用されている。例えば、ポリ塩化ビニルは、安価な樹脂で加工性、機械的性質が優れているので広く工業用、一般用に用いられている。含塩素系樹脂以外にもポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン等のプラスチック類は、非常に用途範囲が広く、多量に使用されている。

【0003】一方、プラスチック生産量の増加とともに、プラスチック製品の廃棄物は年々増大しており、大きな社会問題となっている。

【0004】プラスチック廃棄物は、通常、様々なプラスチックの混合した廃棄物として排出される。例えば、一般家庭において不要となった塩化ビニルやペット材等の様々なプラスチック製品は、通常、一般ごみとして排出され、プラスチックの混合した廃棄物として一括回収されている。

【0005】現在、プラスチック混合廃棄物の処理としては、(1)埋立、(2)再生加工、(3)焼却、(4)熱分解油化、(5)固形燃料化、および(6)高炉原料化などがある。

【0006】(1)の「埋立」には、代表的に、海面埋立や低地埋立がある。しかしながら、現在のところ、新規に埋立地を確保することが困難な状況である。また、プラスチックは、腐らない。このため、プラスチック廃棄物を埋立てた地盤は不安定である。

【0007】(2)の「再生加工」は、通常、混合したプラスチック廃棄物中の良質なものを分別回収して、所望の製品に加工する処理方法である。このように、再生加工においては、プラスチック廃棄物の各々が再生加工に適するか否かが分別する必要がある。したがって、混合したプラスチック廃棄物に対してこれを適用する場合、非常に効率が悪い。このように、再生加工による処理方法では、全てのプラスチック廃棄物を処理し得ず、また、非効率である。

【0008】(1)および(2)のような物理的処理方法に対して、(3)ないし(6)の処理方法は、プラスチック自体を分解する方法である。プラスチック混合廃棄物には、上述の塩素が含有されたプラスチックが混合されているため、分解時に、塩酸が発生する。それゆえ、廃棄物の処理設備は、高温状態で塩酸にさらされるため、急激に劣化する。また、塩素が含有されたプラスチックの分解時に、有機塩素化合物が微量生成され得る。このような有機塩素化合物は、環境に好ましいものではなく、環境汚染の問題が生じ得る。また、上述の塩素を含有するプラスチックには、塑性を与えるために可塑剤が混合されているものが多い。このような可塑剤は、プラスチック分解時に、環境ホルモンとして挙動し得るので、処理過程で問題を引き起こす可能性がある。仮に、塩素を含有するプラスチックが混合されていない

廃棄物であったとしても、一般の廃棄物中には塩化ナトリウムや無機塩素化合物等が不可避免的に混入し得る。これらは、廃棄物の焼却や熱分解中に有機塩素化合物として生成し得る。

【0009】(4)の熱分解油化の場合、混合する廃棄物によっては、設備の運転や製品の品質に大きく影響を及ぼす。そのため、プラスチック廃棄物中の飲料用ペット製品等は、あらかじめ手選別で取り除かれ、また、アルミニウム等の金属は、渦電流発生装置によって混合廃棄物中から分離される。しかし、飲料用以外の食品用や洗剤用のペット製品は、不可避免的に廃棄物中に混合され得る。これらは、設備稼働時、配管等を閉塞する原因となっている。また、廃棄物中には水分が不可避免的に混入し得る。水分は、生成油の品質に大きな影響を及ぼすので、前処理の段階で除去しなくてはならず、それ故、十分乾燥させる工程が必要である。このように、従来の熱分解油化等の場合、ペット材、金属、水分等を前処理の段階で取り除く工程が必要である上、これらを前処理で全て取り除くことは困難である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題とするところは、前処理をほとんど必要とせず、環境汚染物質を排出することなく、プラスチック混合廃棄物を処理し、高純度炭化水素を回収して再資源化するための処理方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、含塩素系樹脂が混合され、破碎されたプラスチック混合廃棄物と35～50重量%の濃度の水酸化ナトリウム水溶液とを、前記プラスチック混合廃棄物が前記水酸化ナトリウム水溶液に浸漬された状態で反応容器内に収容する工程と、該反応容器内の前記プラスチック混合廃棄物が浸漬された前記水酸化ナトリウム水溶液を250～310に加熱して、前記プラスチック混合廃棄物と前記水酸化ナトリウム水溶液とを反応させて、塩素および可塑剤を脱離し、水酸化ナトリウム水溶液に高純度の炭化水素を生成、浮遊させる工程と、を具備したことを特徴とするプラスチック混合廃棄物の処理方法が提供される。

【0012】前記破碎されたプラスチック混合廃棄物は、最大長さが5～15mmであることが好ましい。

【0013】

【0014】前記水酸化ナトリウム水溶液に対する前記プラスチック混合廃棄物の比は、1～8重量%であることが好ましい。

【0015】

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0017】本発明において、処理対象であるプラスチック混合廃棄物は、プラスチックが混合された、一般家

庭から排出されるごみおよび/または各種産業から排出されるごみであって、少なくとも含塩素系樹脂が混合されている廃棄物を対象とすることができる。

【0018】例えば、一般家庭から排出されるごみには、通常、ペットボトル等のペット材やペットボトル用のアルミニウム蓋等の金属もが混合されている場合が多い。本発明によれば、これらペット材や金属等は、廃棄物中に混合したままでもよく、これらをあらかじめ取り除くための前処理工程を特に必要としない。すなわち、ペット材はアルカリにより加水分解することができ、アルミニウム等の金属はアルカリ溶液中に溶解処理することができるからである。また、本発明では、湿式処理であるため、廃棄物中の水分をあらかじめ除去する工程をも必要としない。

【0019】本発明によれば、前処理として、プラスチック混合廃棄物をカッター等であらかじめ破碎することが望ましい。破碎の程度として細かければ細かいほど、後のアルカリ性溶液との接触反応をより十分に行うことができる。しかし、あまり細かくしすぎるような破碎は、効率の観点から望ましくない。本発明によれば、破碎プラスチックの最大長さが、5mmないし15mmとなるように破碎することが好ましい。このような破碎の程度で、後のアルカリ溶液との接触反応を十分に行うことができる。

【0020】本発明では、前述の従来技術のようなペット材や金属の除去および水分除去のような前処理を特に必要とせず、好ましくは上記のような破碎だけの簡単な前処理でよい。もちろん、プラスチックの個々の大きさが予め細かい場合には、破碎しなくてもよいことはいうまでもない。

【0021】次に、上記のように好ましくは破碎したプラスチック混合廃棄物とアルカリ性溶液とを反応容器に収容する。

【0022】本発明では、アルカリ性溶液を用いるため、反応容器としては、耐アルカリ性であることが好ましい。また、容器内面がライニング加工された容器、例えば、テフロン等を内張りした反応容器も好ましい。また、後述のように加熱するため、より好ましくは、耐アルカリ性であって、耐熱性でもあることが望ましい。

【0023】本発明で用いるアルカリとしては、水酸化カルシウムスラリー等の弱アルカリ性を示すものも用いることができるが、このような弱アルカリではプラスチックからの脱塩素速度および脱フタル酸速度、並びにペット材の分解速度が小さく、処理効率上あまり実用的ではない。したがって、苛性アルカリ等の強アルカリ性を示すものが好ましく、水酸化ナトリウムがより好ましい。水酸化カリウムも水酸化ナトリウムと同様に好適ではあるが、水酸化ナトリウムよりも高価であり、経済性の観点から水酸化ナトリウムの方がより好ましい。なお、苛性アルカリを用いると、脱離したフタル酸を、フ

タル酸ナトリウム塩やフタル酸カリウム塩として回収することができる。このようなフタル酸塩は、所望の化学原料として再利用することができる。

【0024】上記のような苛性アルカリを用いる場合、その濃度としては、塩素およびフタル酸を迅速に脱離させ得る濃度であることが処理効率上重要である。濃度が低いと、水蒸気圧が高い。それ故、密閉容器を用いる場合、後述の加熱および保持時に対応し得る強度を有する容器を用いる必要があり得る。本発明では、これらを勘案し、アルカリ濃度としては、15重量%以上の濃度が好ましく、35ないし50重量%がより好ましい。このような濃度範囲であれば、脱塩素および脱フタル酸を効率的に進行させることができる。また、水蒸気圧も高くなり得ないので、密閉容器を用いる場合には、耐圧容器としなくてもよい。

【0025】こうして濃度調整したアルカリ性溶液と、好ましくは破碎したプラスチック混合廃棄物とを各々所定量反応容器内に収容する。

【0026】本発明では、固液接触反応であるため、適切な固液比であることが望ましい。ここで、本明細書において固液比とは、液体の重量に対する固体の重量の比を表す。この固液比は、処理効率の観点からは、大きい値であることが望ましいが、プラスチックの比重はアルカリ溶液のそれに比して小さいため、プラスチックの量によっては、アルカリ性溶液上に浮いてしまう量が多くなるため、固液接触が十分に行われ得ない可能性がある。本発明では、このような点を勘案して、固液比としては、1重量%以上であることが好ましく、より好ましくは、1ないし8重量%であることが望ましい。

【0027】また、破碎プラスチック廃棄物およびアルカリ性溶液を反応容器内に収容するに当たっては、反応容器内雰囲気として、不活性ガス雰囲気とすることが安全上好ましい。すなわち、廃棄物中に混合され得るアルミニウム等の金属が、アルカリ性溶液と反応して水素ガスを発生し得るからである。ただし、廃棄物中のアルミニウム等の金属量にもよるので、必ずしも不活性ガス雰囲気とすることに限定されるものではない。

【0028】次に、反応容器内にプラスチック混合廃棄物とアルカリ性溶液とを収容した後、所定温度に加熱する。本発明においては、アルカリとの接触反応によって、含塩素系樹脂から塩素を抽出し、含塩素系樹脂に含まれる可塑剤およびペット材の分解によってフタル酸等を抽出するため、反応温度としては、これら塩素やフタル酸を速やかに抽出することができるような温度であることが効率上望ましい。この反応温度は、前述のアルカリ濃度と関連するが、反応温度を低温に設定すると、プラスチックからフタル酸のみが抽出され得ることになったり、フタル酸ばかりが先に抽出され、塩素の抽出に長時間を要することになり得る。含塩素系樹脂からの脱塩素は、200以上で進行するので、反応温度として

は、200 以上であることが好ましい。しかしながら、あまり高温にしても反応容器によっては腐食による劣化が進行しやすく、また、エネルギー消費が大きくなり経済的でない。したがって、本発明では、これらの点を勘案して、反応温度としては、200 ないし310 であることがより好ましい。最も好ましくは、250 ないし310 の反応温度であり、脱フタル酸はもちろん、脱塩素をより一層効率的に進行させることができる。

【0029】加熱は、反応容器を電熱、ガスバーナーまたは過熱水蒸気等によって行うことができる。

【0030】上記のような所定温度に加熱した後、所定時間保持する。この保持時間の間、破碎したプラスチック混合廃棄物から塩素を抽出させ、同時にフタル酸をも抽出させる。塩素およびフタル酸を完全に抽出するための時間は、前述のアルカリ濃度および/または反応温度によって決定され得る。この保持時間は、アルカリ性溶液の濃度が低いほど長くし、アルカリ濃度が高いほど短くすることができ、また、反応温度が低いほど長くし、温度が高いほど短くすることができる。本発明では、前述の好ましいアルカリ濃度および反応温度にすれば、保持時間は、0.5 ないし5 時間に設定することができる。

【0031】ところで、本発明においては、破碎プラスチックとアルカリ性溶液との密度差が大きい。このため、破碎プラスチックおよびアルカリ性溶液を静止した状態、あるいは反応容器を静置した状態では、破碎プラスチックとアルカリ性溶液とが十分に接触し得ず、反応が促進し得ない可能性がある。従って、温度保持の間、反応促進のためには、できるだけアルカリ性溶液と破碎プラスチックとを十分に接触させることが望ましい。本発明においては、反応容器自体の振とうまたは回転、あるいは攪拌装置等により、反応容器内の破碎プラスチックとアルカリ性溶液との接触機会を増大させることが好ましい。一例として、攪拌装置を用いる場合、攪拌羽等の攪拌性能にもよるが、攪拌回転数として、400 ないし1000 rpm 程度とすることが好ましい。

【0032】以上のようにして、プラスチック混合廃棄物における含塩素系樹脂から塩素を抽出することができ、同時に含塩素系樹脂に含まれている可塑剤をも分解することができるため、高純度の炭化水素を回収して再資源化することができる。また、可塑剤の分解によって、フタル酸を得ることができる。

【0033】さらに、廃棄物中に含まれ得るペット材をも分解することができ、テレフタル酸およびエチレングリコールを得ることができる。このように、本発明によれば、従来、熱分解油化等の処理方法で問題となるペット材をも廃棄物中に混合したまま処理することができ、

また、分解生成物を化学原料として得ることができる。

【0034】上記のフタル酸、テレフタル酸およびエチレングリコールは、当該分野で知られる好適な方法によって、アルカリ性溶液中から各々純粋に分離することができる。これらは、各々、所望の化合物の化学原料や原燃料として再利用することができる。

【0035】炭化水素についてもアルカリ溶液中から回収することができ、精製することによって、高炉還元剤や固体燃料等として再利用することができる。また、熱分解油化やガス化するための原料として再利用することもできる。

【0036】

【実施例】以下、本発明の実施例を記載する。

【0037】試料としては、一般ごみから分別された含塩素系樹脂を含むプラスチック混合廃棄物を用いた。

【0038】まず、プラスチック混合廃棄物を破碎カッターによって10 mm程度に破碎した。そして、破碎したプラスチック混合廃棄物から15 g ずつ、三つの試料として分け取った。続いて、試料と50 重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液とを、固液比を3 重量%として反応容器に収容した。反応容器として、SUS304 製の内容積1 L (リットル)のオートクレーブを用いた。

【0039】次いで、反応容器を加熱して250 まで昇温し、所定時間保持した。保持時間としては、試料別にそれぞれ1 時間、3 時間、5 時間とした。所定時間保持の間、電磁誘導式回転式の平羽根により1000 rpmでかきまぜた。

【0040】しかる後、室温まで冷却し、オートクレーブ内の内容物をガラスフィルターに通して液体をろ別し、ろ液を希釈した。続いて、希釈したろ液を陽イオン交換カラムに通してナトリウムイオンを除去した。そして、除去後の液体中の塩素量およびフタル酸量をイオンクロマトグラフィーにより定量した。イオンクロマトグラフィー装置としては、DIONEX (ダイオネクス)社製のDX100を用いた。

【0041】また、5 時間保持した内容物について、ガラスフィルターによりろ別した残留物を粉碎機によって粉碎した。粉碎した残留物を十分混合した後、約1243 μg ずつ、三つの試料として分け取り、元素分析に供した。元素分析は、ヤナコ分析工業(株)製のYANACO CHN Corder MT5型を用いて、C (炭素)、H (水素)およびN (窒素)を測定し、また、硝酸銀溶液を標準溶液とする電位差滴定によりCl (塩素)を測定した。これらの測定結果を表1に示す。なお、表1における値は、3 試料の測定結果の平均値を示す。

【0042】

【表1】

C (炭素) 重量%	H (水素) 重量%	N (窒素) 重量%	Cl (塩素) 重量%
81.30	12.86	0.00	0.00

【0043】前記表1から明らかなように、3つの元素分析試料とも残留物中の塩素量は検出限界以下であり、塩素を十分に抽出することができたことがわかる。また、表1から、残留物中の主な元素は炭素と水素のみであり、反応後の残留物は、高純度の炭化水素であることがわかる。

【0044】イオンクロマトグラフィーによって定量した塩素重量およびフタル酸重量について、収容時の試料重量に対する脱塩素重量および脱フタル酸重量の比を百

保持時間 (時間)	1	3	5
脱塩素量 (重量%)	3.47	3.76	3.87
脱塩素率 (%)	89.66	97.16	100
脱フタル酸量 (重量%)	0.17	0.17	0.17

【0047】表2に示す結果から、脱塩素率については、保持時間とともに上がっていくことがわかり、表1でも述べたように5時間の保持時間で塩素を完全に抽出することができたことがわかる。

【0048】また、表2に示す結果から、脱フタル酸重量は各保持時間とも同じ値である。すなわち、各保持時間の試料とも脱フタル酸は、頭打ちになっていること、および脱フタル酸は、脱塩素温度よりも低い温度でも進行することから、フタル酸は完全に抽出されたと見なしてよい。同時にまた、ペット材をも完全に分解してフタル酸(テレフタル酸)を生成したと見なしてよい。

【0049】以上から明らかなように、プラスチック混合廃棄物を、好ましくは破砕するだけの前処理の後、アルカリ性溶液と接触する本発明の方法によれば、プラス

チック混合廃棄物中に含有するフタル酸および塩素を完全に抽出することができ、残留物を高純度の炭化水素として回収することができる。また、同時にペット材をも完全に分解することができる。

【0045】なお、脱塩素率は、表1の結果から、保持時間を5時間とした試料(脱塩素率; 100%)を基準にして、保持時間として1時間および3時間の試料について脱塩素率を算出した。

【0046】

【表2】

チック混合廃棄物中に含有するフタル酸および塩素を完全に抽出することができ、残留物を高純度の炭化水素として回収することができる。また、同時にペット材をも完全に分解することができる。

【0050】

【発明の効果】以上述べた通り、本発明によれば、好ましくは前処理としてプラスチック混合廃棄物を破砕するだけでよく、アルカリ性溶液との接触反応によって、含塩素系樹脂から塩素および含塩素系樹脂に含まれ得る可塑剤の分解によるフタル酸を、アルカリ性溶液中に完全に抽出することができ、高純度の炭化水素を得ることができる。同時に、ペット材をも完全に分解処理することができる上、分解生成物を化学原料や原燃料として再利用に供することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平8-259728(JP,A)
特開 昭48-96503(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.7, DB名)

C08J 11/00
B09B 3/00
C10G 1/10