

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11)特許番号

特許第3002731号
(P3002731)

(45)発行日 平成12年1月24日(2000.1.24)

(24)登録日 平成11年11月19日(1999.11.19)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 J 11/02

C 0 8 J 11/02

請求項の数5(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-41271

(22)出願日 平成11年2月19日(1999.2.19)

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 中村 敬子

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工程と、該反応容器内の内容物を180以下の温度で加熱して、該含塩素系樹脂から可塑剤を選択的に分解抽出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】 前記プラスチック混合廃棄物を、最大長さが5ないし15mmになるように、あらかじめ破碎することを特徴とする請求項1記載の処理方法。

【請求項3】 前記アルカリ性溶液は、苛性アルカリ水溶液であることを特徴とする請求項1または2記載の処理方法。

【請求項4】 前記苛性アルカリ水溶液の濃度は、20ないし50重量%であることを特徴とする請求項3記載

の処理方法。

【請求項5】 前記アルカリ性溶液に対する前記プラスチック混合廃棄物の比は、1ないし8重量%であることを特徴とする請求項1ないし4記載の処理方法。

【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。また、ポリエステル樹脂やポリエチレンテレフタレート（PET）等のプラスチックも広範な用途に多量に使用されている。

【0003】このように、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。不要となったプラスチック製品は、通常、一括回収され、様々なプラスチックの混合した廃棄物となる。

【0004】現在、プラスチック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。

【0005】（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、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。しかも、容器包装リサイクル法や家電リサイクル法の施行によって、今後、プラスチック廃棄物は、回収されることとなる。

【0006】（２）の「再生加工」は、通常、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分別する必要がある。したがって、プラスチック混合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。

【0007】（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。混合プラスチック廃棄物には、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、含塩素系樹脂の分解時には、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ずる。また、特に、上述の含塩素系樹脂には、塑性を与えるために、そのほとんどには可塑剤が混合されている。例えば、現今、ポリ塩化ビニル用の可塑剤が、量的に最も多く消費されている。プラスチック分解時には、この可塑剤は、環境ホルモンとして挙動し、処理過程で問題を引き起こす可能性がある。仮に、含塩素系樹脂が混合されていない廃棄物であったとしても、塩化ナトリウム等の無機塩素化合物は、不可避免的に混入され得る。それ故、このような無機塩素化合物は、

廃棄物の焼却や熱分解時に有機塩素化合物を生成し得るため、環境汚染の問題を生ずる。

【0008】（４）の熱分解油化では、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な影響を及ぼす。特に、水分、ペット材および金属等は、前処理の段階で廃棄物中から除去する必要がある。水分については、廃棄物中にその混入を免れることができないといっても過言ではない。それ故、廃棄物の水分含有率を適切な値にするために乾燥する工程が必要である。ペット材については、飲料用ペット容器は、手選別によって分別回収されている。しかし、食品用や洗剤用のペット容器等は、不可避免的に混合され得る。これらのペット材は、設備稼働時、配管等を閉塞させる原因となっている。金属については、渦電流発生装置によって廃棄物中から回収されている。以上のように、熱分解油化等の場合、ペット材、金属、水分等を取り除くために、複数の前処理工程を経なければならず、また、これらを前処理で全て除去することは困難である。

【0009】

【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、有害物質を生成および排出することなく、含塩素系樹脂が混合されたプラスチック混合廃棄物中の可塑剤等を分解抽出して、精製されたプラスチックを得るための処理方法を提供することにある。

【0010】

【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工程と、該反応容器内の内容を180 以下の温度で加熱して、該含塩素系樹脂から可塑剤を選択的に分解抽出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。

【0011】また、本発明によれば、ほとんど前処理を行わなくてもよく、好ましくは、プラスチック混合廃棄物をあらかじめ破碎するだけでよい。

【0012】また、本発明によれば、アルカリ性溶液は、苛性アルカリ水溶液であることが好ましい。特に、苛性アルカリ水溶液の濃度は、20 ないし50 重量%であることが好ましい。

【0013】さらに、アルカリ性溶液に対するプラスチック混合廃棄物の比は、1 ないし8 重量%であることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】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、一般家庭および/または各種産業から排出されるごみを対象とすることができる。

【0015】本発明によれば、プラスチック混合廃棄物中から、必ずしも、水分、金属等をあらかじめ取り除く必要はなく、混合したままでよい。また、従来、熱分解

油化等の処理では、分別されていたペット材をも混合したままでよい。このように、本発明では、水分、金属、ペット材等を取り除くための複数の前処理工程を省くことができる。

【0016】本発明によれば、好ましくは、プラスチック混合廃棄物を、カッター等によって、あらかじめ破碎することが望ましい。破碎の程度としては、細かくするほど、後述のアルカリ性溶液との接触反応を効率的に行うことができるが、あまりに細かくしすぎても、破碎工程自体に時間を要し得て、非効率になり得るため、3mm程度以上に破碎することが望ましい。より好ましくは、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望ましい。このような破碎の程度で、後述のアルカリ性溶液との接触反応を十分に行うことができる。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は必要とせず、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あらかじめ細かい場合には、破碎しなくてもよいことはいうまでもない。

【0017】次に、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。

【0018】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、耐アルカリ性であることが好ましい。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。

【0019】本発明によれば、アルカリとしては、苛性アルカリを用いることが好ましい。苛性アルカリは水溶液として強アルカリ性を示す。このような強塩基を触媒として、含塩素系樹脂に含まれる可塑剤の加水分解抽出およびペット材の加水分解を効率的に進行させることができる。また、苛性アルカリを用いることによって、可塑剤やペット材から加水分解して生成するフタル酸を、フタル酸ナトリウム塩やフタル酸カリウム塩として、沈殿させることができる。したがって、これらの沈殿フタル酸塩は、容易に回収することができる。アルカリ溶液中から回収したフタル酸塩は、当該分野で既知の好適な方法によって、純粋に精製することができる。精製したフタル酸塩は、所望の化学原料として再利用することができる。また、ペット材の分解によって生成するエチレングリコールもまた、アルカリ溶液中から回収することができ、精製して、化学原料や原燃料として再利用することができる。

【0020】本発明では、含塩素系樹脂から可塑剤の選択的な分解抽出反応を迅速に行うことおよびペット材の分解反応を迅速に行うことが、処理効率の上で重要である。アルカリ性溶液の濃度を低くすると、上記の反応速度が小さくなるため、効率的でない。他方、アルカリ性溶液の濃度を高くすると、可塑剤の分解抽出およびペッ

ト材の分解を速やかに進行させることができるが、含塩素系樹脂から塩素もが抽出され得る。これらを勘案して、本発明では、上述の苛性アルカリを用いる好ましい態様の場合、20重量%ないし50重量%の濃度であることが好ましい。ところで、苛性アルカリは、通常、上記のような好ましい濃度で入手することができる（通常、48重量%前後）。その上、このような好ましい濃度の苛性アルカリ溶液は、室温で固化し得ないので、本発明においては、取り扱いが容易である。また、上記のような好ましい苛性アルカリ濃度の場合、後述の加熱時に、水蒸気圧は高くなり得ないので、密閉容器を用いる場合、耐圧容器としなくてもよい。

【0021】上記のようなアルカリ性溶液と、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。なお、収容に当たっては、反応容器内雰囲気の不活性ガス雰囲気にすることが、安全上好ましい。

【0022】本発明では、固液接触反応であるため、反応促進の上で、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。本発明では、処理効率の観点からは、固液比は、大きな値であることが望ましい。しかし、プラスチックの比重は、アルカリ性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。それ故、固液接触が十分に行われ得ない。逆に、固液比を小さな値にしていくと、固液接触を十分に行うことができ、反応を速やかに進行させることができるが、効率的でない。本発明では、これらを勘案して、固液比として、1重量%ないし8重量%であることが好ましい。本発明では、含塩素系樹脂に含まれる可塑剤およびペット材の加水分解の際に、アルカリは、触媒として機能する。また、苛性アルカリを用いる好ましい態様の場合、可塑剤やペット材から分解生成するフタル酸をフタル酸塩として沈殿させる機能をも同時に有する。従って、特に苛性アルカリを用いる好ましい態様の場合、必要アルカリ量についても配慮を要するが、上記のような固液比であれば、触媒および沈殿反応の際、十分機能し得るアルカリ量である。

【0023】しかる後、反応容器内に収容した内容物を180以下の温度に加熱する。本発明では、アルカリ性溶液との接触反応によって、含塩素系樹脂に含まれる可塑剤を選択的に分解抽出させるために、反応温度としては、塩素をほとんど抽出することなく、かつフタル酸を迅速に抽出し得るような温度であることが重要である。この反応温度は、室温から反応が進行し得るが、温度が低いと、可塑剤の分解抽出速度およびペット材の分解速度が小さいので、効率的ではないが、含塩素系樹脂から塩素をほとんど抽出することなく、可塑剤を選択的に分解抽出することができる。また、反応温度として、

180 を超えると、含塩素系樹脂から塩素抽出もが開始されるので、含塩素系樹脂から、可塑剤を選択的に分解抽出することができなくなってしまう。本発明によれば、これらを勘案して、反応温度としては、室温ないし180 でもよいが、好ましくは、100 ないし180 であることが望ましい。

【0024】反応容器内に収容した内容物の加熱は、反応容器を電熱すること等によって行うことができる所定温度に加熱した後、所定時間保持することによって、含塩素系樹脂に含まれる可塑剤やペット材を分解し、フタル酸を十分に抽出することができる。水酸化ナトリウムを用いる好ましい態様の場合、上述の好ましい濃度、固液比および反応温度にすれば、保持時間として、5時間程度以内で、フタル酸を十分に抽出することができる。すなわち、含塩素系樹脂に含まれる可塑剤の選択的な分解抽出およびペット材の分解を十分に行うことができる。

【0025】本発明においては、プラスチックの比重は、アルカリ性溶液のそれに比して小さい。従って、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止した状態では、プラスチックとアルカリ性溶液とが十分に接触し得ず、反応が速やかに進行し得ない場合がある。それ故、効率的に反応を進行させるためには、できるだけプラスチックとアルカリ性溶液とを接触させることが望ましい。本発明においては、振とう装置あるいは攪拌装置等によって、反応容器内の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、電磁式回転翼のような攪拌装置を用いる場合、攪拌翼等の攪拌性能にもよるが、400rpmないし1000rpm程度の攪拌回転数にすることが好ましい。このような攪拌等の手段によって、固液接触反応を十分に向上させることができる。

【0026】本発明によれば、以上のようにして、プラスチック混合廃棄物に混合され得る含塩素系樹脂から、可塑剤を選択的に分解抽出することができる。また、含塩素系樹脂やプラスチック混合廃棄物中に混合され得るポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン等に含まれ得る添加剤をも同時に抽出することができる。可塑剤を含まない塩素系樹脂は、精製し、所望の塩素系樹脂製品の原料として再利用することができる。また、可塑剤を含まない塩素系樹脂は、熱分解油化するための原料として供することもでき、有機塩素化合物を生成することなく油化することができる。苛性アルカリを用いる好ましい態様の場合、可塑剤の分解によって生成するフタル酸は、フタル酸塩としてアルカリ溶液中に沈殿するので、容易に回収することができ、このフタル酸塩は、化学原料として再利用することができる。さらに、含塩素系樹脂からの可塑剤の分解抽出と同時に、プラスチック混合廃棄物に混合され得るペット材もまた、同時に分解することができる。苛性アルカリを用いる好ましい態様

の場合、分解生成するフタル酸（テレフタル酸）は、フタル酸塩としてアルカリ性溶液中から容易に回収することができ、このフタル酸塩は、化学原料等として再利用することができる。さらには、ペット材の分解により、エチレングリコールも生成されるので、これもまた化学原料や原燃料として再利用することができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例とともに記載する。以下の実施例および比較例においては、試料として、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。

【0028】実施例1

まず、プラスチック混合廃棄物を、破碎カッターで10mm程度に破碎した。破碎した混合プラスチックを15g分け取り、反応容器内に収容した。反応容器としては、SUS304製の内容積1L（リットル）のオートクレーブを用いた。そして、50重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液を、反応容器内に、500mL（ミリリットル）収容し、固液比を3重量%とした。また、反応容器内の雰囲気窒素を窒素ガス雰囲気とした。

【0029】次に、反応容器を加熱して、内容物を150の温度に昇温した。そして、電磁誘導式回転翼により、回転数1000rpmで内容物を攪拌し、2、3および5時間温度保持した。、しかる後、オートクレーブを室温まで冷却した。冷却の後、反応容器内から内容物を取り出し、ガラスフィルターに通し、ろ液を希釈した。希釈したろ液は、陽イオン交換カラムに通し、ナトリウムイオンを除去した。そして、ナトリウムイオン除去後の液体は、イオンクロマトグラフィーによって、液体中のフタル酸および塩素を定量した。イオンクロマトグラフィー装置として、DIONEX（ダイオネクス）社製のDX100を用いた。

【0030】実施例2

本実施例2では、実施例1と同様な試料を用いた。反応温度を180とし、保持時間を0時間（すなわち、反応容器内の内容物の温度が180に達した後、即時に降温した。）および3時間とした以外、実施例1と同様な手法で行い、フタル酸および塩素を定量した。

【0031】比較例1

実施例1におけるものと同様な試料を用いて、反応温度を200とし、保持時間を5時間にした以外は、実施例1と同様な手法で行い、フタル酸および塩素を定量した。

【0032】反応温度150（実施例1）、180（実施例2）および200（比較例1）における保持時間に対する脱フタル酸量を調べたところ、図1に示す特性図が得られた。ここで、脱フタル酸量とは、収容時の試料重量に対する脱フタル酸重量の比を表す。

【0033】図1から明らかなように、実施例1（150）、実施例2（180）および比較例1（200

)においては、いずれの保持時間においても、脱フタル酸量は、約0.15重量%であった。したがって、脱フタル酸は、頭打ちになっていることがわかり、試料中に含まれていたフタル酸を十分に抽出したものと認められる。

【0034】また、実施例1(150)および実施例2(180)における脱塩素率、すなわち、収容時の試料に含まれる全塩素量に対する脱塩素量の比を求めた。その結果、いずれのものについても、脱塩素率が、2.6%であった。これに対し、比較例1における脱塩素率を求めた結果、15%と高い値であった。

【0035】以上のことから、実施例1(150)および実施例2(180)においては、塩素をほとんど抽出することなく、フタル酸を十分にかつ選択的に抽出することができたことがわかった。一方、反応温度200 においては、脱フタル酸は、十分に行うことができたものの、脱塩素率が高いことから、脱フタル酸を選択的に行うことはできないことがわかった。

【0036】実施例3

実施例1において用いた試料と同様なプラスチック混合廃棄物を破砕カッターによって、5mm程度に細かく破砕した。こうして破砕した混合プラスチック廃棄物から1.0gを分け取り、内容積が35mL(ミリリットル)の反応容器内に収容した。反応容器としては、容器内表面がフッ素樹脂加工されたステンレス製の密封容器を用いた。続いて、50重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液を、反応容器内に10mL収容し、固液比を1重量%とした。その後、反応容器内の雰囲気を窒素ガス雰囲気にして、密閉した。

【0037】次に、あらかじめ180 にしておいた油浴中に前記反応容器を沈め、所定時間保持した。保持時間としては、5時間とした。そして、温度保持の間、反応容器を振とうさせ、反応容器内の内容物を攪拌した。振とう装置としては、YAMATO(ヤマト)社製のMH10 OIL BATH SHAKERを用い、振とう回数として120回/分で、反応容器内の内容物を

攪拌した。

【0038】しかる後、油浴中から反応容器を引き上げ、室温まで冷却した。冷却の後、反応容器内から内容物を取り出した。その後は、実施例1と同様にして行い、フタル酸および塩素を定量した。

【0039】実施例3の処理による脱フタル酸量および脱塩素率を調べた。その結果、脱フタル酸量は、約0.15重量%、脱塩素率は、2.6%であり、実施例1および実施例2と同様な結果が得られた。

【0040】以上のことから、実施例1、2および3においては、塩素をほとんど抽出することなく、フタル酸を十分にかつ選択的に抽出することができたことがわかった。

【0041】

【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、含塩素系樹脂に含まれる可塑剤を選択的に分解抽出して、可塑剤を含まないプラスチックとして精製することができる。また、可塑剤の分解により生成されるフタル酸は、回収され、化学原料等として再利用に供することができる。同時に、ペット材をも分解して、分解生成物を化学原料等として再利用に供することができる。

【図面の簡単な説明】

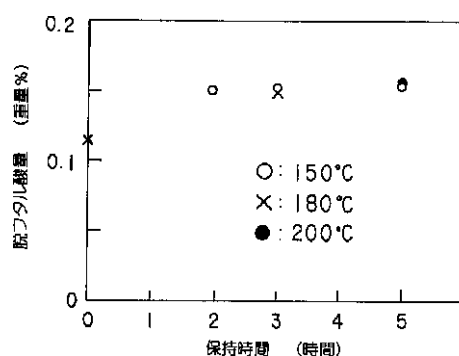
【図1】反応温度150、180および200 における温度保持時間と脱フタル酸量との関係を示すグラフ図。

【要約】

【課題】含塩素系樹脂が混合されたプラスチック混合廃棄物を、ほとんど前処理を必要とせず、有害物質を環境に排出することなく、含塩素系樹脂を精製するための処理方法を提供する。

【解決手段】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し、反応容器内の内容物を180 以下の温度まで加熱し、攪拌する。

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平10 - 330532 (J P , A)
特開 平 9 - 291290 (J P , A)
特開 平 8 - 259728 (J P , A)
特公 昭51 - 42640 (J P , B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
C08J 11/02
B09B 3/00
C10G 1/10