特集2・プラスチック系容器包装リサイクルの課題と展望

ペットボトルのBottle to Bottleへ向けての技術開発

浅 葉 文 雄*

1. はじめに

容器包装リサイクル法（容器包装に係る分別収集及び再商品化の促進等に関する法律）が1997年4月より施行された。これにより、一般廃棄物として発生する使用済みPETボトルについては、各方面の努力により、繊維、カーペット、梱包材料、建築資材等、様々な製品にリサイクルされるようになった。

しかし、現状においては、食品用PETボトルとしての再利用は実現できていない。回収PETボトルに故意にまたは誤って混入した化学汚染物質の除去方法が未確立であり、食品衛生上の安全性が保証できていないこと、また、PETは成形により分子量が低下するため、現状の再生PETによるボトルは強度が不足することが、食品用PETボトルへの再利用を阻んでいる主要因である。

そこで、これらの要因を取り除き、食品用途のボ

トルに再利用可能とするため、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の平成10年度即効型提案公募事業「再生PETフレークの超洗浄・固相重合技術開発」として研究開発を行い、Bottle to Bottleに必要な技術を確認した。これらの成果を得て引き続き、厚生科学研究補助金平成12年度生活安全総合研究事業「食品包装等関連化学物質の安全性確保に関する調査研究（再生PET容器の安全性についての研究）」の委託研究者であるPETボトル協議会・技術委員会、PETボトルリサイクル推進協議会・BTB検討技術委員会に対しての支援研究として継続研究を行った。その結果、当社「超洗浄」プロセスで再生処理された製品にて成形されたPETボトルは食品衛生上の安全性の面については何ら問題がないと判断された。現在、米国FDA申請をし、ノンオブジェクションレター取得に向け準備中である。

表1 ボトル用PETボトル樹脂実績推移及予測 平成13年3月12日単位：トン

用 途	平成7年 (1995年)	平成8年 (1996年)	平成9年 (1997年)	平成10年 (1998年)	平成11年 (1999年)	平成12年 (2000年)	平成13年予測 (2001年)
食 品 用	しょうゆ	13,491	13,581	13,222	12,900	12,501	12,900
	しょうゆを除く調味料	9,674	11,031	11,565	11,489	14,267	13,100
	食用油	1,373	1,160	1,461	1,511	2,079	2,000
	酒類	9,788	10,233	10,836	10,234	11,479	11,000
	清涼飲料水	118,831	149,088	194,748	258,793	308,222	365,000
	食品用 計	153,157	185,093	231,832	294,927	348,548	404,000
非 食 品 用	洗剤、シャンプー	14,472	12,052	12,807	10,657	9,630	9,000
	化粧品	3,354	3,020	3,590	4,748	6,149	6,000
	医薬品その他	1,847	3,258	4,500	3,528	6,159	7,000
	非食品用 計	19,673	18,330	20,897	18,933	21,938	22,000
総計	172,830	203,423	252,729	313,860	370,486	401,396	426,000
第二種指定製品 合計	142,110	172,902	218,806	281,927	332,202	361,944	388,900

第二種指定製品とはしょうゆ、酒類、清涼飲料をいう。

PETボトル協議会資料

*三井化学エンジニアリング(株) Fumio ASABA

表2 再商品化能力確保計画

単位：トン

	平成12年 (2000年)	平成13年 (2001年)	平成14年 (2002年)	平成15年 (2003年)	平成16年 (2004年)
生産量	361,944	388,900	427,400	439,900	452,500
分別収集量	124,873	173,000	199,000	217,000	231,000
分別収集率(%)	34.5%	44.5%	46.6%	49.3%	51.0%
協会委託量	96,652	149,740	179,100	195,300	207,900
再商品化能力	102,000	155,000			
再生施設能力不足量	-5,348	-5,260	24,100	40,300	52,900
各年度不足プラント数 (大型施設8千 ^ト 換算)			3	5	6

表3 再生樹脂量及びその用途の予測

単位：トン

	平成12年 (2000年)	平成13年 (2001年)	平成14年 (2002年)	平成15年 (2003年)	平成16年 (2004年)
協会受託量	96,652	149,740	179,100	195,300	207,900
再生樹脂量(70%)	67,656	104,818	125,370	136,710	145,530
用 途 別	繊維	38,317	60,000	60,000	60,000
	シート	23,407	30,000	30,000	30,000
	ボトル(非食品)	326	1,500	1,000	1,000
	射出成形品	3,802	5,000	5,000	5,000
	その他	2,723	3,500	4,000	4,000
	小計	68,575	100,000	100,000	100,000
既存市場でカバー しきれない分	919	-4,818	-25,370	-36,710	-45,530

2. 日本国内におけるPETボトルリサイクル (再商品化施設) 状況と今後の予測

現在のPETボトル樹脂の生産量は表1のとおりであり、急速な需要の増加を呈している。これに対し、当社はPETボトル協議会の協力のもとでウィズペットボトルリサイクル(株)(WPR)、よのペットボトルリサイクル(株)(YPR)、西日本ペットボトルリサイクル(株)(NPR)、東京ペットボトルリサイクル(株)(TPR)、よのペットボトルリサイクル(株)の第二プラント(YPR2)、ジャパンテック(株)宇都宮工場(KPR)と大型アルカリ洗浄プロセスの6プラント建設を行い、本年末に日本鋼管(株)(NKK)京浜に10,000トン/年が完成予定である。2001年度のPETボトルリサイクル工場は全国に51社70工場稼働中で、最大運営能力は155,000トン/年にまでに達した。

表2にPETボトル再商品化能力確保計画、表3に生産樹脂量及び再生品用途の予測を示す。

再生処理プロセスでは、回収ボトルを不適性ボトル選別、粉碎、洗浄、異種材質分離精製、乾燥の各工程を経て、フレーク状(一部ペレット状)の再生PET樹脂を生産しており、大きく3つのプロセスに分類される(表4)。

3. 再生樹脂の利用先拡大にあたっての 技術的課題

再生PETは再び元のPETボトルとして使用できるのが理想的であるが、現状では非食品用途に限られている。PETボトルの再商品化は、表3に示すように繊維製品、シート製品が中心となっている。しかし、現状品質では繊維製品で6万トン、シート製品で3万トン等が限界と予想されており、既存市

表4 再生処理プロセス

	施設数	能力割合	品質	備 考
大型アルカリ洗浄プロセス	6	40%	高品質	「超洗浄」への転換可能
中型水洗浄プロセス	5	25%	中品質	シート中心
小型水洗浄プロセス	59	35%	低～中品質	カーペット中心

表5 再生樹脂利用先拡大にあたっての技術的課題

・故意に混入された化学汚染物質の除去技術（食品安全衛生性：食品容器への再利用）	
・IV値（分子量の指標）の増加技術（食品ボトル、産業・建設資材への拡充）	
・微細異物の分離除去技術（食品ボトル、高級繊維製品への拡充）	

IV値(PET樹脂)の特性を示す代表値で、ポリマー分子量の目安でIntrinsic Viscosityの略)

場ではカバーしきれなくなる。

分別収集が順調に進展しており、2004年度リサイクル率51.1%，分別回収量23.1万トンと予想され、それに対応した再生PET樹脂の用途拡大がますます重要になる。従来の繊維、シート中心から食品用途、強度を必要とする産業資材、建設資材用途への拡充が求められているが、そのためには表5のような課題を解決する必要がある。

4. 超洗浄技術開発の必要性

前章で述べたように、繊維分野、シート分野、ボトル分野、成形品等分野のそれぞれに再生PET樹脂の利用拡大の観点から見た再商品化施設に求められる条件をまとめると、(1) 食品安全衛生性を確保すること、(2) IV値UPにより必要物性を確保すること、(3) 異物レベルを更に下げること、の3条件が利用拡大につながる必要十分条件となることがわかる。

食品安全衛生性の確保とは、消費者が故意に又は誤って使用済みPETボトルに混入させた化学汚染物質によって汚染されたボトルが混入しても安全衛生性を保障することである。

本研究開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の平成10年度即効型提案公募事業として委託研究を行い、食品安全衛生性とIV値UPにしばって「超洗浄」の研究開発を行うこととした。また、当社はPETボトル協議会の協力の下でWPRの設備改善・改良、YPR、NPR、TPR、YPR2、KPRと非食品用途用の大型高品質プロセス開発・

設計建設を行ってきていることから、これらの再商品化施設の別施設としてではなく、既設施設をできるだけ活用した延長線上で「超洗浄」を検討することとした。

5. 「超洗浄」技術開発の内容

「超洗浄」とは、狭義の意味の超洗浄技術と固相重合技術を総称する。

5.1 超洗浄

5.1.1 実験方法

次の4段階の手順により、有効な洗浄方法の探索、洗浄効果に対する種々の因子の影響を調べた。

第一段階 使用済みPETボトルに消費者が故意に又は誤って混入する化学汚染物質を想定し、模擬汚染物質を選定した。

第二段階 模擬汚染物質の汚染レベルを確認した。

第三段階 ビーカースケールテストにより下記3方法の洗浄効果を確認した。

- ・アルカリ洗浄による加水分解法
- ・高温窒素による加熱拡散法
- ・水蒸気による過熱拡散法

第四段階 第三段階で有効性を確認した方法を組合わせて、パイロットスケールテストにより洗浄効果を確認した。テスト原料には汚染フレーク100%試料及び、より実態に近づけた希釈試料を使用した。

5.1.2 実験結果

(1) 模擬汚染

FDAの指針に準拠し¹⁾、汚染条件、模擬汚染物質を設定した。汚染度には、試料形態（表6参照）、

表6 模擬汚染物質と汚染テスト結果（試料形状の影響）

汚染物質	無極性揮発物質	極性揮発物質	無極性不揮発物質	極性不揮発物質	毒性塩類
モデル化合物	トルエン	クロロホルム	リンデン	ベンゾフェノン	ステアリン酸亜鉛
組成（%）	42.5	42.5	5.0	5.0	5.0
汚染度（ppm）					
フレーク	83,000	97,600	3,650	3,650	608
ボトル（密栓）					
ジュース銘柄	40,000	59,200	2,540	2,690	23
炭酸銘柄	43,300	62,000	2,950	3,810	71
ボトル（開栓）	18,000	34,300	1,650	1,970	27

表7 アルカリ洗浄テスト結果

汚染物質	無極性揮発物質	極性揮発物質	無極性不揮発物質	極性不揮発物質	毒性塩類
モデル化合物	トルエン	クロロホルム	リンダン	ベンゾフェノン	ステアリン酸亜鉛
汚染期間 3日					
汚染度 (ppm)	7,680	10,200	412	685	15
除去率 (%)	45	38	43	31	60
汚染期間 14日					
汚染度 (ppm)	18,000	34,300	1,650	1,970	27
除去率 (%)	27	27	9	14	59

汚染物質の組合せが影響することが判った。PETへの浸透性の高い物質を含む組合せでは、混合した全ての物質の汚染度が高い。

(2) ビーカースケールテスト

イ. アルカリ洗浄(表7)：汚染期間が長く、汚染が深く進行した試料ほど除去率が低い。ステアリン酸亜鉛は差がなく、浸透深さが他のモデル物質より

浅いと思われる。

ロ. 高温窒素洗浄：蒸気圧を有する汚染物質の減衰はほぼ6時間で横這いとなるが、高揮発性物質は100%近い除去率となる。一方、蒸気圧のない汚染物質は除去できない(図-1参照)。

ハ. 水蒸気洗浄：水蒸気による除去率向上を期待したが、汚染物質の減衰速度は窒素単独と差はなかった。一方、IVは、高温での加水分解により短時間で大きく低下した(図-2参照)。以上の結果から、水蒸気洗浄は不適当な方法と判断した。

(3) スケールアップテスト

ビーカースケールテストの結果に基づき、アルカリ洗浄、高温窒素洗浄を選択し、さらに熔融脱揮の三方式を組合わせて汚染物質除去効果を調べた。

イ. アルカリ洗浄(表8)：パイロットスケールテストでの洗浄効果はビーカースケールテストより高い。また、汚染フレークを希釈した試料の方が高い洗浄効果が得られた。ステアリン酸亜鉛の除去率は他のモデル化合物より高い。浸透深さが他より浅いためと考えられる。

ロ. 高温窒素洗浄：ビーカースケールテストの結果と同様、汚染物質の減衰はほぼ6時間で横這いとな

図-1 高温窒素洗浄テスト結果

—◆— 窒素洗浄 (200℃), —□— 水蒸気洗浄 (190℃), —△— 水蒸気洗浄 (160℃)

(IVの経時変化)

図-2 高温窒素洗浄、水蒸気洗浄テスト結果

表8 アルカリ洗浄テスト結果

汚染物質	無極性揮発物質	極性揮発物質	無極性不揮発物質	極性不揮発物質	毒性塩類
モデル化合物	トルエン	クロロホルム	リンダン	ベンゾフェノン	ステアリン酸亜鉛
試料 1					
汚染度 (ppm)	30000	43000	2300	1800	1100
除去率 (%)	53	58	54	53	98
試料 2					
汚染度 (ppm)	3.0	4.3	0.23	0.18	0.11
除去率 (%)	87	95	>95	72	98
試料 3					
汚染度 (ppm)	30	43	2.3	1.8	1.1
除去率 (%)	83	86	90	78	98
Ref.					
汚染フレーク 100 %					
ピーカースケール・テスト					
汚染度 (ppm)	18000	34300	1650	1970	27
除去率 (%)	27	27	9	14	59

(注) 汚染度：洗浄前の値，試料 1：模擬汚染フレーク 100 % 試料，試料 2：模擬汚染フレーク 100ppm コンタミ試料，試料 3：模擬汚染フレーク 1000ppm コンタミ試料

り，蒸気圧のない汚染物質は除去できない。汚染フレーク混入率1000ppm試料では，アルカリ洗浄と高温窒素洗浄の2段階処理により食品衛生上の上限値としてFDAが示す残留汚染物質濃度430ppbを下回った（図－3参照）。

ハ．溶融脱揮：汚染度をさらに低下させることができ，汚染フレーク混入率1000ppm試料では，アルカリ洗浄，高温窒素洗浄，溶融脱揮3段階後では，モデル汚染物質5種合計で約50ppbと，食品衛生上の上限値としてFDAが示す残留汚染物質濃度430ppbを大きく下回った。温度，滞留時間の影響は，濃度が分析下限レベルのため確認できなかった（図－4

参照）。

5.2 フレーク固相重合

5.2.1 実験方法

フレークはその形状のためにハンドリング上の困難を伴う。これを解決する機構を組み込んだオリジナル実験プラントを構築し，固相重合速度に対する種々の因子の影響を調べた。実験プラントは，原料ホッパー，定量供給装置，予熱機，ホッパーリアクター，冷却機から構成されるパイロットスケールの連続固相重合装置である。

5.2.2 実験結果

(1) 反応温度の影響：反応温度（樹脂温度）は高い

原料：アルカリ洗浄後の試料 1

(汚染フレーク100%)

—●—トルエン，—■—クロロホルム，—▲—リンダン，—○—ベンゾフェノン，—□—ステアリン酸亜鉛

原料：アルカリ洗浄後の試料 3

(汚染フレーク1000ppm)

図－3 高温窒素洗浄テスト結果／汚染度の経時変化

図-4 溶融脱揮テスト結果/汚染物質除去に対する温度、滞留時間の影響

ほど固相重合速度は速い (図-5 参照)。しかし、温度を上げ過ぎるとフレークの粘着性が増加し運転不能となる。

(2) キャリアガス流量の影響：キャリアガス流量が大きいほど目標IVへの到達時間が短い (図-6 参照)。

(3) キャリアガス種類の影響：コストダウンを図って、キャリアガスを窒素から空気に変更した場合をテストしたが、空気は使用できないことが確認された。酸化分解により、IVは低下し、黄変度も大きくなった (図-7、表9 参照)。

(4) EG分圧の影響：キャリアガス中のエチレングリコール (EG) 分圧がIV値に影響することが知られているが、再生フレークの固相重合では影響が小さいことが判った (図-8 参照)。

(5) 再生フレークと再生ペレットの比較：再生フ

レーク、ペレットともヴァージンペレットに比べると固相重合速度は小さいが、再生品同士の比較では、フレークの方が若干大きい。さらに、フレークではペレタイズによるIV低下がなく出発IVが高いため、目標IVへの到達時間は短い (図-9、図-10 参照)。

6. 考察

6.1 超洗浄

アルカリ洗浄の洗浄効果にスケール差が確認された。また、汚染フレークを希釈した試料の方が高い洗浄効果が得られた。前者については、パイロットスケールの方がピーカースケールより攪拌強度が大きく固液界面の更新が良好なため、後者については、除去された汚染物質の洗浄水中での濃度が低く再付着しないため、と推定している。

図-5 反応温度の影響

図-6 キャリアガス流量の影響

図-7 キャリアガス種類の影響

表9 黄変度に及ぼすキャリアガスの影響

キャリアガス	キャリアガス温度 [°C]	黄変度 $\Delta YI^{(2)}$
窒素	200	7.4
	210	8.0
空気	200	35.5
	210	51.4

ステアリン酸亜鉛をモデル化合物とする塩類は、蒸気圧がないため高温窒素洗浄法や溶融脱揮のような加熱拡散では除去できないが、PETへの浸透深さが浅いため、表面を加水分解するアルカリ洗浄で100%近く除去可能である。一方、溶剤、農薬系化合物は浸透深さが深いため、アルカリ洗浄のみでは除去不十分となるが、加熱拡散で100%近く除去できる。従って、全ての汚染物質に対応するためには、アルカリ洗浄と過熱拡散の組合せが必須であると考ええる。

残留汚染物質濃度は、アルカリ洗浄と高温窒素洗浄の2段階で食品衛生上問題ないレベルまで低減できることが判った。しかし、ボトル用PETに対する極めて低い固形異物含量の要求レベルを考慮した場合、溶融脱揮の工程を濾過と組合わせて、汚染物質の除去をより高度なものとするとともに、固形異物除去のために組み込む必要があると思われる。

6.2 フレーク固相重合

再生PETの固相重合において、フレーク固相重合の方がペレット固相重合と比較して、ペレタイズによるIVのさらなる低下がないため出発IVが高いこと、また、再生ペレットより固相重合速度が若干大きいことから目標IVへの到達時間を短くでき、より経済的であることが確認できた。

操作条件の面では、反応温度を高くするほど、また、キャリアガス量を増加するほど、目標IVへの

図-8 EG分圧の影響

図-9 原料種類の影響 (IV変化)

図-10 原料種類の影響 (IV増加率)

到達時間は短くなり、装置的にもコンパクトにでき、コストダウンできる。しかし、温度については、フレークの粘性の問題から上限がある。

窒素に代えて空気をキャリアガスに使用できればコストダウンが図れるが、酸化分解によるIV降下、黄変が起こり、代替不可能である。

表 10

	化学汚染物質除去	IV アップ	微細異物除去
アルカリ洗浄設備	◎	—	—
フレーク固相重合設備	◎	◎	—
熔融押出設備（フィルター付）	○	—	◎

図-11 実証プラントブロックフロー（既設施設に固相重合設備追加）

たつては、表10に示す3つの設備が不可欠であることを確認した。この3つの設備のうち、アルカリ洗浄と熔融押出設備は当社プロセスに組みこまれているため全く新規のプロセスを構築することなく、図-11に示すように、現行プロセスに工程を追加することによって、食品衛生及び分子量に関わる問題点を克服し、「Bottle to Bottle」リサイクルが基本的には可能であることを示すことができた。

また、三井化学エンジニアリング(株)の「超洗浄」プロセスはフレークを先に超洗浄・固相重合することに特徴があることから、Bottle to Bottleばかりではなく、Bottle to Seat, またはPETシートリサイクルに適応可能が広いプロセスである。

7. ま と め

汚染化学物質の高度除去を目的とする「超洗浄」技術開発研究においては、ビーカースケールによるスクリーニング、パイロットスケールでのスケールアップテストを通じ、アルカリ洗浄による加水分解法、高温窒素による加熱拡散法、ニーダーによる溶融脱揮法の組み合わせで「超洗浄」が実現可能であることを確認した。

分子量アップを目的とする「フレーク固相重合」技術開発研究においては、実験プラントでのテストを通じ、ハンドリング性の悪いフレークに対応する技術の確立、IV上昇に対する種々の因子の影響解明により、「フレーク固相重合」が経済的にもメリットある技術であることを確認した。

以上の成果より、表5の技術課題を解決するにあ

引 用 文 献

- 1) Points to Consider for the Use of Recycled Plastics in Food Packaging : Chemistry Consideration, FDA, Dec (1992)
- 2) JIS K7103「プラスチックの黄色度及び黄変度試験方法」
- 3) 湯木和男編：飽和ポリエステル樹脂ハンドブック，日刊工業新聞社
- 4) 三輪玄修編：世界のPET ボトル用樹脂需要とリサイクルの進展，PET ボトル協議会
- 5) 今後のPET ボトルリサイクル，PET ボトルリサイクル推進協議会
- 6) 内田庄平編：PET ボトルリサイクル，技術面から見た現状と課題，ソフトドリンク技術資料
- 7) PET ボトルのリサイクル＜現状と課題＞，PET ボトル協議会
- 8) 田水啓二編：再生PET フレーク固相重合設備について，新政策
- 9) 浅葉文雄編：再生PET フレークの超洗浄技術の開発，食品工業：2000年12月号特集
- 10) 平成12年度 食品包装等関連化学物質の安全性に関する調査研究，厚生労働省・食品保険部使用済みPET ボトルの再利用とその衛生安全性に関する研究，PET ボトルリサイクル推進協議会