【 論 文 】

廃 PET ボトルのメカニカルリサイクルにおける
品質低下物質の特定と除去法の確立平野 勝巳* ・金濱 慶太郎** ・印南 雄介* ・星野 麻紀*
小西 武史*** ・豊田 成紀**** ・菅野 元行*****・真下 清*

【要 旨】 廃 PET ボトルを溶融、紡糸してポリエステル繊維等に再生する際、再生製品の変色や紡糸時に糸切れする問題が発生しているが、その原因物質と過程は明らかになっていない。そこで、廃 PET ボトルの洗浄処理、溶融処理と再生製品の品質低下の関連性について検討を行った。その結果、重合触媒の残留物、洗浄液、洗浄除去困難な不純物が変色の原因であり、これらが溶融時に酸化、発色すること、また混入無機物は紡糸時にフィルターの目詰まりを引き起こすことがわかった。

さらに、廃 PET ボトルの不純物を物理的に剥離する研磨の導入について検討を行った結果、洗浄除去困難な不純物を選択的に除去するとともに、無機物の除去に効果があることが明らかになった。これらから、既存リサイクルプロセスに研磨を導入することにより、発色原因物質、混入無機物を低減した高品質、高付加価値再生 PET 製品が製造できる見通しが得られた。

キーワード：廃 PET ボトル、メカニカルリサイクル、不純物除去、研磨

1. 緒 言

資源枯渇と環境汚染の問題が顕在化しており、地球環境に配慮した循環型社会の構築が求められている。日本でも様々な分野で循環型社会の構築に向けた取り組みが行われており、その一環として廃棄物処理に対する容器包装リサイクル法が施行された。

1997 年に PET ボトルに対して容器包装リサイクル法が適用された後、PET ボトルの本格的な回収が開始された。施行当初に懸念された再生製品の需要も、ポリエステル繊維、シート、成型品を中心に増加し、2002 年度には回収率が 53.4% と世界最高水準に達した¹⁾。しかし

ながら、回収物に含まれる不純物を完全に除去出来ないため、再生製品の適用範囲が限定され、仕様が厳しい繊維製品への再生は進んでいない²⁾。PET ボトルの循環体制を確立するため、再生製品のさらなる高品質化、高付加価値化が求められている。

現在は回収された廃 PET ボトルを細片化し、化学洗浄によって不純物を取り除くメカニカルリサイクルと、ボトルを化学的に分解し、再重合させて PET 樹脂に戻すケミカルリサイクルが実用化されている。メカニカルリサイクルにはビューラー方式、三井・ホソカワ方式などが、ケミカルリサイクルにはアイエス方式、帝人方式などがあげられるが³⁾、いずれもコストや樹脂回収率に課題が残されている。一方、回収ボトルを選別、粉碎後、水やアルカリによる簡易洗浄を行って再生フレークとし、これを溶融、成型して様々な再生製品とする方法はコストが割安で樹脂のロスも少なく、実用化が進んでいる。ただし、この方法では無色または一部白色の PET ボトルを原料としているにもかかわらず、再生製品の変色や紡糸時の糸切れの問題が発生しており、現在は長繊維などの高品質、高付加価値製品に再生できない。これらの品質低下の原因は、リサイクル工程で混入する不純物お

原稿受付 2004. 7. 16 原稿受理 2005. 5. 6

* 日本大学理工学部物質応用化学科

** 日本大学大学院理工学研究科

*** オール・ウェイト・リサイクル(株)

**** 日本アイリッヒ(株)

***** 日本大学短期大学部応用化学科

連絡先：〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

日本大学理工学部物質応用化学科 平野 勝巳

E-mail: hirano@chem.cst.nihon-u.ac.jp

よびこれに対する処理の関与が示唆されているが、雑多な不純物を含む廃棄物に対する分析法が確立されていないことから、詳細は明らかになっていない。

そこで、廃 PET ボトルリサイクル工程の再現実験を行って各過程における色相の変化や無機元素の混入状況を分析し、原因物質と問題発現機構の特定を試みた。さらに、メカニカルリサイクルにおける原因物質の効率的な除去方法について検討し、再生 PET 製品の高品質化、高付加価値化技術の開発を試みた。

2. 実験

2.1 リサイクル工程の再現

試料には、オール・ウェイスト・リサイクル(株)鹿島工場において回収 PET ボトルを選別し、8 mmΦ スクリーン以下に粉碎した未洗浄フレークを用いた。また、比較対象として日本ユニベットの(株)製バージン PET ペレットを用いた。

洗浄過程の再現実験は、三角フラスコに所定濃度の洗浄液を入れ、湯浴中で 85℃ または 60℃ に加熱し、洗浄液と試料を重量比 6.4:100 で混合した後、マグネチックスターラーにて 14 分間攪拌しながら温度保持し、26 分間放冷した。その後、試料を純水中で 3 分間攪拌しながらすすぎ、110℃ で 1 時間減圧乾燥して洗浄フレークを得た。なお、これらの条件は実操業条件に準拠したが、本実験ではこれら一連の過程をそれぞれバッチ処理した。洗浄液には純水、3 wt% または 5 wt% に希釈した工業用 NaOH 水溶液 (オール・ウェイスト・リサイクル(株)提供、純度 98.61%)、3 wt% KOH 水溶液、3 wt% NaHCO_3 水溶液、3 wt% HCl 水溶液のいずれかを用いた。

製品化過程の再現実験は、試料または洗浄フレークを溶融皿(磁製またはアルミ製)に載せ、マッフル炉を用いて 280℃ の大気下で 10 分間加熱溶融した。溶融後は結晶化を防止するため直ちに水冷し、フレーク溶融物を得た。

2.2 研磨導入

研磨実験にはアイリッヒミキサー R 02 型(日本アイリッヒ(株)製、ドイツ規格 V 2 A (JIS 規格 SUS 321 相当))を用いた。装置図および研磨原理を Fig. 1, 2 に示す。

ミキサーに前項と同様の未洗浄フレーク試料 2,000 g、水道水 160 g を投入し、アジテーター回転数 1,800 rpm または 5,000 rpm、パン回転数 42 rpm の条件で 16 分間研磨剤を使用せずに攪拌してフレーク同士を衝突させ、0.5, 1, 2, 4, 8 分後にフレークを各 150 g 採取した。

Fig. 1 Flow pattern of the counter-current principle

Fig. 2 EIRICH mixing principle

Fig. 3 Image of $L^*a^*b^*$ color space

採取後水道水にてすすぎ、研磨フレークを得た。または、上記と同様の条件で 6 分間または 16 分間攪拌研磨し、その後ミキサーに水道水 3,600 g を投入し、アジテーター回転数 900 rpm、パン回転数 42 rpm で攪拌しながらすすいだ。研磨後、目開き 2 mm の篩を用いて試料と水層を分別し、研磨フレークを得た。研磨フレークについて、さらに前項と同様の洗浄～製品化過程の再現実験を行った。水層は減圧濾過して残渣を回収し、研磨かすを得た。なお、試料量に対する研磨かすの割合を研削率と仮定した。

2.3 分析

各実験後の試料は、色彩色差計(ミノルタ(株)製 Color Reader CR-13 型)を用いて $L^*a^*b^*$ 表色系による明度、色相の評価を行った。 $L^*a^*b^*$ 表色系の色空間を立体的にイメージしたものを Fig. 3 に示す。 $L^*a^*b^*$

Fig. 4 FT-IR spectrum of melted virgin PET pellet

表色系では、 L^* 値（0～100）が上昇すると白色に近づき、低下すると黒色に近づく。 a^* 値（-60～+60）が上昇すると赤色に、低下すると緑色に近づき、 b^* 値（-60～+60）が上昇すると黄色に、低下すると青色に近づく。 L^* 値は明度を、 a^* 値と b^* 値は色相と彩度を示す色度を表す。

フレーク溶融物については FT-IR（パーキンエルマー社製 System 2000 型）を用いて化学構造を分析するとともに、SEM（日本電子（株）製 JSM-6300 型）および EDX（オックスフォード・インストゥルメンツ（株）製 LINK-ISIS 300 型）を用いて無機元素の定性分析を行った。

研磨かすについては、*p*-クロロフェノールと 1,1,2,2-テトラクロロエタンを重量比 3：1 で混合した溶剤を用いて PET 樹脂を溶解し、不溶分を不純物と仮定して定量した。

3. 結果および考察

3.1 原因物質および問題発現機構、混入経路

Fig. 4, 5 にバージンペレット溶融物、NaOH 洗浄フレーク溶融物の FT-IR スペクトルを示す。これらより、バージンペレットと NaOH 洗浄フレークの吸収位置、強度にほとんど差異がないことがわかる。再生 PET 樹脂に発生する問題は樹脂の構造変化によるものではなく、

樹脂に混入した不純物が原因と考えられる。また、高分子化合物の FT-IR スペクトルでは結晶化度により結晶性バンド、非晶性バンドの吸収強度に差異を生じることが知られているが⁴⁾、これが認められないことから両者の結晶化度も同等と想定される。

Fig. 6 に洗浄の有無による各試料の明度、色相変化を示す。 L^* 値については、いずれも洗浄後には大きく変化しないが溶融後に低下し、バージンペレットと未洗浄フレークはほぼ同等の値を示すことがわかる。バージンペレットは白色に結晶化して高い値を示すが、溶融時に非晶化して無色に変化し、明度が低下すると考えられる。一方、未洗浄フレークもボトルネックの結晶部分や破断面、微粉が乱反射して高い値を示すが、溶融時に非晶化、均質化して明度が低下すると考えられる。これらのことから、洗浄の影響は小さいと考えられる。

a^* 値については、 L^* 値と同様にいずれも洗浄後には大きくは変化しないことがわかる。しかし、溶融後はバージンペレットが洗浄後と同等の値を示すのに対し、未洗浄フレークは洗浄の有無に関わらず同等に上昇した。これより、未洗浄フレークに含まれる洗浄除去困難な不純物が溶融時に赤色に発色すると推察される。

b^* 値については、いずれも洗浄後には大きく変化しないことがわかる。しかし、溶融後はいずれも値が上昇し、黄色に発色した。これについては、PET そのものに含まれる重合触媒の残留物が溶融時に発色する可能性が

Fig. 5 FT-IR spectrum of melted recycle PET flake

Fig. 6 Change of brightness and hue on each process

Fig. 7 Influence of concentration of washing agent (NaOH)

Table 1 Influence of polymerization catalyst (on b*)

	Before melt	After melt
Virgin pellets (Germanium catalyst)	0.5	0.2
Virgin pellets (Antimony catalyst)	-1.9	3.1

示唆される。そこで、GeまたはSbを重合触媒に用いて調製されたバージンペレットを用いて実験を行った。b*値の測定結果をTable 1に示す。これより、Sbを使用したペレットにのみ黄変が認められることから、PETに含まれるSbの残留物が黄変原因物質であることが判明した。また、Fig. 6より未洗浄フレークに洗

浄、熔融を行ったもののみb*値の著しい上昇が認められる。これについては、洗浄剤中の残留Naが洗浄除去困難な不純物と化合して発色前駆体を形成し、熔融時に酸化発色する可能性が示唆される。熔融温度付近で黄色の Na_2O_2 が生成することから、これが発色物質と推察される。

Fig. 7にNaOH濃度の影響を比較した結果を示す。L*値については、いずれも熔融後には同等となることから、洗浄液の濃度の影響は小さいと考えられる。a*値については、洗浄液濃度が高いほど熔融後に低い値を示すことがわかる。これより、洗浄液濃度を高くすると不純物除去効果が向上し、残留不純物による赤色の発色

Fig. 8 Influence of washing agent

Table 2 Effect of washing on inorganic matters contaminated in melted sample

Washing condition	Detection elements
Not treated	Si Fe Al Ca
3 wt%NaOH	si Al Ca Ti Mg Na Cl

を抑えられると考えられる。b* 値については、NaOH を添加すると無添加（0 wt%）に比べて溶融後の値が高くなることからわかる。一方、無添加時はバージンペレットに近い値を示した。これより、洗浄剤中の残留 Na による発色前駆体の形成が確認された。

Fig. 8 に洗浄剤種の影響を比較した結果を示す。L* 値については、いずれも溶融後は同等となることから、洗浄剤種の影響は小さいと考えられる。a* 値については、NaOH や KOH を用いると HCl に比べて溶融後の値が低くなることからわかる。これより、洗浄除去困難な不純物として強アルカリによる洗浄が有効な油脂類や糖類の可能性が示唆される。b* 値については、KOH や HCl を用いると NaOH に比べて溶融後の値が高くなることからわかる。これより、洗浄剤中の K や Cl が Na に比べて多く残留するか、Na 由来の前駆体に比べてより強く発色すると想定される。

Table 2 に SEM, EDX による溶融物中の無機元素の定性分析結果を示す。これより、未洗浄フレークの溶融物には Si, Al 等の土砂成分が含まれることがわかる。これらは廃棄、回収時に付着したものと考えられる。さらに、洗浄フレークの溶融物には洗浄剤由来の Na や、選別、粉碎時に混入すると推察される各種金属が検出された。これらの無機物質はおおむね 20 μm 程度の大きさを有し（Fig. 9 参照）、溶融時に酸化発色する他に紡糸時にフィルターが目詰まりを引き起こし、糸切れの原因となる可能性があることが判明した。

①Si (not washed) ②Fe (not washed)
③Si (washed by 3 wt%NaOH)
④Na, Cl, Mg (washed by 3 wt%NaOH)

Fig. 9 SEM-EDX Image and primary elements of inorganic matters in melted sample

3.2 研磨効果

前項までに、未洗浄フレークに付着した洗浄除去困難な不純物や洗浄剤の残留 Na が発色原因物質であるとともに、混入した無機物が紡糸時に糸切れを引き起こす可能性があることが判明した。これらの物質は既存の化学的洗浄では効率的に除去することが困難である。そこで、未洗浄フレークを研磨してこれらを物理的に剥離した後、洗浄、溶融を行った場合の効果について検討した。

Fig. 10 に負荷、時間を変更して研磨し、洗浄した後のフレーク溶融物の明度、色相変化を示す。L* 値については、研磨を行うと（0.5 ~ 16 min）、研磨なし（0 min）に比べて上昇することがわかる。ただし、研磨時間、研磨負荷による大きな変化は認められなかった。これらより、研磨初期に表層の不純物は除去されると推察される。

a* 値については、いずれも研磨時間 4 min までに急激に低下し、この間に赤色発色の原因物質が剥離されることがわかる。4 min 以降は大きな変化が認められな

Fig. 10 Effect of polishing on melted flake

Fig. 11 Particle size distribution of PET flakes

Table 3 Effect of polishing on inorganic matters contaminated in melted sample

Polishing condition	Detection elements
Not treated	Si Fe Al Ca
5000 rpm 16 min	Si Al

いことから、赤色発色の原因物質はフレーク表層の剝離されやすい特定部位に存在し、研磨の初期段階に除去されと考えられる。また、1,800 rpm、16 minのときに上昇したが、これについては長時間研磨を行うと剝離粉が増加して再付着する可能性が示唆される。剝離と再付着は衝突エネルギーの大きさにより発現性が異なり、回転数が低く衝突エネルギーが小さい1,600 rpmでは再付着が起りやすく、回転数が高く衝突エネルギーが大きい5,000 rpmでは剝離が起りやすいと考えられる。

b* 値については、研磨初期にばらつきが認められる。ここで、8 mmΦ スクリーン以下に粉碎したフレークの粒度分布を Fig. 11 に示す。これより、フレークの大きさによって剝離効果に差があり発色前駆体の形成割合が異なるため、分析したフレークによって b* 値がばらついたと考えられる。すなわち、研磨初期にフレーク表層の角のような特定部位に存在する不純物から剝離されるため、粒径の小さなフレークは不純物の剝離割合が高くなり、発色前駆体の形成割合が低くなると考えられる。また、1,800 rpm では研磨時間を16 minまで延長してもほとんど変化しないのに対し、5,000 rpm では研磨時間を長くするほど低下した。これより、黄色発色の原因物質はフレーク表層全体に存在し、研磨負荷を高くすると不純物の剝離がフレーク表層全体におよび、発色前駆体の形成が抑制されると考えられる。

Table 3 に発色抑制効果が最も高い条件 (5,000 rpm, 16 min) で研磨したフレークの溶融物に対し、SEM, EDX により無機元素を定性分析した結果を示す。これより、溶融物中の無機元素数は未洗浄フレークに比べて減少しており、洗浄フレークに認められた無機物も研磨フレークから検出されないことがわかる。研磨は未洗浄

Table 4 Influence of polishing condition on impurity removal

Polishing condition	Exfoliation rate	Impurity ratio in the polishing trash	Amounts of exfoliated impurities
	[wt%]	[wt%]	[g/2,000 g]
1800 rpm 6 min	0.14	96.7	2.7
1800 rpm 16 min	0.25	71.7	3.6
5000 rpm 6 min	0.42	67.5	5.7
5000 rpm 16 min	0.81	65.9	10.7

フレークに付着した無機物を効果的に除去することが判明した。

Table 4 に研削率および研磨かす中の不純物量割合を示す。なお不純物量は下記の式より算出した。

$$\begin{aligned} \text{不純物量 [g/2,000g]} &= \frac{\text{研削率 [wt\%]}}{100} \\ &\times \frac{\text{研磨かす中の不純物量割合 [wt\%]}}{100} \\ &\times 2,000 [\text{g}] \end{aligned}$$

研削率を見ると (1,800 rpm, 6 min) < (1,800 rpm, 16 min) < (5,000 rpm, 6 min) < (5,000 rpm, 16 min) の順に増加しており、研磨負荷を高くすると不純物の剝離が進行することがわかる。一方、研磨かす中の不純物の割合は研磨負荷が高くなるほど低下した。これは、研磨負荷を高くすると不純物だけではなく PET 樹脂そのものも剝離され、不純物の除去選択性が低下するためと考えられる。

3.3 最適リサイクルプロセス

前項より、研磨は未洗浄フレークに含まれる化学洗浄除去困難な不純物や混入無機物の除去、および洗浄時における発色前駆体の形成抑制に有効であることが明らかになった。そこで、研磨と洗浄の最適な組み合わせを検

Fig. 12 Effect of polishing on each process

Table 5 Influence of washing condition on impurity removal of polished sample

Washing condition	Detection elements
Not treated	Si Fe Al Ca
5 wt%NaOH	Al

討するため、不純物除去および発色抑制効果が最も高い条件（5,000 rpm, 16 min）で研磨したフレークを用いて洗浄、溶融実験を行った。

Fig. 12 に洗浄時の NaOH 濃度の影響を比較した結果を示す。なお、比較のため未洗浄フレークを研磨せずに 3 wt%NaOH 洗浄液で洗浄、溶融した値を併記した。これより、L* 値についてはいずれも溶融後は同程度の値を示すことから、研磨による影響は小さいと考えられる。a* 値については、研磨を行うと溶融後の発色が抑えられることがわかる。特に、5 wt%で洗浄したものはほとんど発色しなかった。これより、研磨によって洗浄除去困難な不純物が減少し、洗浄負荷を上げるとこれらがほぼ完全に除去されると考えられる。b* 値については、a* 値と同様に研磨を行うと溶融後の発色が大幅に抑えられることがわかる。特に、0 wt%と 5 wt%で洗浄したものは、既存の 3 wt%よりも低い値を示した。これは、0 wt%では発色前駆体を形成する Na が存在せず、5 wt%では発色前駆体を形成する不純物がほぼ完全に除去されるためと考えられる。

Table 5 に発色抑制効果が最も高い 5 wt%で洗浄したフレークに対して、SEM, EDX により溶融物中の無機元素を定性分析した結果を示す。これより、溶融物中に Na 等の無機物の混入が認められず、研磨によって洗浄液中の Na の残留が抑制されることが確認された。

4. 結 言

廃 PET ボトルリサイクル工程の再現実験を行い、各過程における色相や無機元素を分析し、発色や糸切れの原因物質の効率的な除去方法について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- ① 再生 PET 製品の品質低下は、PET 重合触媒の Sb, 化学洗浄除去困難な不純物、洗浄剤中の残留 Na と不純物が化合した発色前駆体が原因であり、これらが溶融時に酸化、発色することによる。また、混入無機物は紡糸時にフィルターの目詰まりを引き起こす。
- ② 未洗浄フレークの研磨は、化学洗浄除去困難な不純物を選択的に除去するとともに、混入無機物の除去に効果がある。研磨負荷を高くするとフレーク全体の不純物を平均的に剝離し、化学洗浄による発色前駆体の形成を抑制できる。ただし、研磨負荷を高くすると不純物の除去選択性が低下して PET 樹脂の損失が増大するため、不純物除去効果と研削率を考慮した条件の設定が必要である。
- ③ 既存リサイクルプロセスに研磨を導入することにより、発色や糸切れの原因物質を低減した高品質、高付加価値の再生 PET 製品が製造できる見通しを得た。

参 考 文 献

- 1) PET ボトルリサイクル推進協議会：PET ボトルリサイクル年次報告書（2003 年度版）（2003）
- 2) 新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）：平成 13 年度調査報告書「循環型 PET ボトルリサイクル技術に関する調査——我が国における再資源化ポテンシャルについて——」（2003）
- 3) PET ボトルリサイクル推進協議会、藤井正美、辰隆、小瀬達男：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・食品保健部——」復刻版（2002）
- 4) 島内武彦、益子洋一郎、中西香爾編：理論と応用 赤外線吸収スペクトル 第 4 集、南江堂、p.175（1958）

Study on Quality Deterioration Mechanisms and Impurity Removal Methods for Waste PET Bottles

Katsumi Hirano*, Keitarou Kanehama**, Yusuke Innami*, Maki Hoshino*
Takeshi Konishi***, Shigeki Toyoda****, Motoyuki Sugano*****
and Kiyoshi Mashimo*

* Department of Materials and Applied Chemistry, College of Science
and Technology, Nihon University

** Graduate School of Science and Technology, Nihon University

*** All Waste Recycle Co., Ltd

**** Nippon Eirich Co., Ltd

***** Department of Applied Chemistry, Nihon University Junior College

* Correspondence should be addressed to Katsumi Hirano :
Department of Materials and Applied Chemistry, College of Science
and Technology, Nihon University
(8 - 14 Kanda-Surugadai, 1 -chome, Chiyoda-ku, Tokyo, 101 - 8308 Japan)

Abstract

Melted waste PET bottles that have been spun into polyester fibers cause coloration and thread breakage problems. The causative chemical agents and process had not been identified because analytical methods for waste PET bottles contaminated with several impurities had not been developed. We examined the relationships between the chemical cleaning and melting processes, the quality deterioration of the recycled products, and impurity removal processes including the polishing of waste PET bottles. We obtained the following results.

Sb in the residual polymerization catalyst and Na compounds in the cleaning agent and the impurities are oxidized in the melting process, causing the coloration of polyester fibers. Moreover, contaminated inorganic matter causes blockages in the spinning filter that cause thread breakage.

Selective physical polishing of impurities that are difficult to remove with chemical cleaning decreases the contamination of inorganic matters. The impurities are removed uniformly when the polished amount is increased, reducing the formation of coloring precursors. However, the balance of impurity removal effect and the amount of polishing should be considered because the amount is inversely proportional to the selective removal of impurities.

The prospect of producing high quality recycled PET products is enhanced through the introduction of polishing into existing recycling processes.

Key words : waste PET bottles, mechanical recycling, impurity removal, polishing