

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5150828号
(P5150828)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 31/08 (2006.01)

C O 1 B 31/08 Z A B A

C O 8 J 11/12 (2006.01)

C O 8 J 11/12

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2006-233081 (P2006-233081)
 (22) 出願日 平成18年8月30日(2006.8.30)
 (65) 公開番号 特開2008-56512 (P2008-56512A)
 (43) 公開日 平成20年3月13日(2008.3.13)
 審査請求日 平成20年11月12日(2008.11.12)

(73) 特許権者 591270556
 名古屋市
 愛知県名古屋市中区三の丸3丁目1番1号
 (74) 代理人 307020442
 山下 菊丈
 (72) 発明者 山口 浩一
 愛知県名古屋市熱田区六番三丁目4-4 1
 名古屋市工業研究所内
 (72) 発明者 秋田 重人
 愛知県名古屋市熱田区六番三丁目4-4 1
 名古屋市工業研究所内
 (72) 発明者 木下 武彦
 愛知県名古屋市熱田区六番三丁目4-4 1
 名古屋市工業研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性炭製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム製品の熱分解残渣と、ハロゲン含有プラスチックとを混合する混合工程と、混合工程で得られた混合物を略酸素のない条件下で加熱処理して加熱処理物を得る加熱工程と該加熱処理物に水又は希酸を加えて金属塩抽出液を回収する金属塩回収工程と、該金属塩回収工程において残った抽出残渣に含まれる残留金属成分を酸で溶出させる金属除去工程と、金属除去工程後に残った金属除去後残渣を水洗し、乾燥して活性炭を得る工程を備え、前記金属塩回収工程で回収した金属塩抽出液を前記混合工程において添加することを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項 2】

前記ゴム製品はタイヤ廃棄物であることを特徴とする請求項 1 記載の活性炭の製造方法。

【請求項 3】

前記ハロゲン含有プラスチックはポリ塩化ビニルであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の活性炭の製造方法。

【請求項 4】

前記ゴム製品には亜鉛化合物が含まれていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の活性炭の製造方法。

【請求項 5】

前記加熱工程における加熱温度は経時的に昇温させることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の活性炭の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、廃タイヤに代表される重金属を含む廃ゴム製品およびハロゲン含有プラスチックの混合物からの活性炭の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ゴム製品は自動車部品を始めとして建築関連、精密機械、家電機器、工作機械、医療、電力、通信、電子機器、印刷などの産業を網羅しており、製品の高性能化や機能複合化によりその需要は今後も増大していくものと考えられる。ゴム産業の中でもタイヤ産業は最も大きな生産割合を占めており、自動車産業の根幹を担う産業の一つとして現在のモータリゼーション社会を支えている。使用済みタイヤ、すなわち廃タイヤの排出量は年間 100 万トンにも達しており、廃タイヤの不法投棄が社会問題として顕在化していることから、廃タイヤの適切かつ効率的な処理方法の開発が望まれている。廃タイヤは重油や石炭と同程度の熱量を持っていることから、その大半が燃料、或いは熱分解による油回収などといった熱エネルギー用途として利用されている。熱分解により副生する熱分解残渣には亜鉛、鉄などタイヤ由来の重金属が濃縮される。このような重金属を含む残渣については埋め立て処理が一般的であったが、リサイクルの観点においては熱分解残渣に含まれる炭素および重金属成分の有効利用が好ましい。

【0003】

一方、廃プラスチックのリサイクル技術の開発も持続発展可能な社会の構築における重要な課題である。ハロゲン含有プラスチックの中でもポリ塩化ビニル（塩ビ樹脂）は、比較的安価であり、耐候性や難燃性などに優れるなどの特徴から広く利用されている。しかし、焼却時には熱分解により塩化水素ガスが発生し、焼却炉などの処理施設を損傷させ、環境汚染を引き起こす原因になると指摘されていることから適切な処理方法の開発が望まれている。

【0004】

活性炭の製造は有機物を含む廃棄物の資源化方法の一つである。代表的な廃ゴム製品である廃タイヤについては、これまでにタイヤおよびその熱分解残渣を原料として用いた事例が報告されている。例えば、廃タイヤ残渣に対して、塩酸処理による残渣中の重金属の除去および水蒸気賦活処理という 2 つの処理を行うことにより活性炭を得る方法が提案されている。（特許文献 1）また、熱分解残渣に含まれる酸化亜鉛を水素もしくは一酸化炭素の還元ガスを用いて金属亜鉛に還元し、それを気化させて除去したのち、ガス賦活により活性炭を得る方法が提案されている。（特許文献 2）しかし、このようなガス賦活法では高温かつ長時間の賦活処理が必要であるためにエネルギー消費が大きいだけでなく、賦活過程で炭素成分が失われてしまうために活性炭の収率が低くなる。他には、廃タイヤチップに賦活薬剤として水酸化カリウムを添加して熱処理したのち、酸洗浄して活性炭を得る方法が提案されている。（特許文献 3）このような薬剤を活性炭製造に用いる薬剤賦活法では薬剤の回収・再利用が重要であるが、この文献の手法では廃タイヤに対して重量で約 3 倍の水酸化カリウムを必要とするだけでなく、賦活処理後に水酸化カリウムが炭酸カリウムとなり薬剤の再利用が困難であるという観点から好ましくない。

【特許文献 1】特開平 6 - 144819 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 48511 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 34518 号公報

【0005】

一方、ハロゲン含有プラスチックである塩ビ樹脂を含む製品のリサイクル手法は大別して塩ビ樹脂として再生利用するマテリアルリサイクルと製品原料などとして再利用するケ

10

20

30

40

50

ミカルリサイクルの二つがある。前者は塩ビパイプや農業用フィルムを中心に組み込まれているが、異物の分離が困難などの理由から再生可能な製品の種類に限りがある。後者は熱分解などにより油や燃料ガス、カーボンなどの回収を目的とするものである。例えば、ロータリーキルンなどを用いて廃塩ビ樹脂を熱分解させて塩酸を回収すると共に高炉還元剤を得る方法(特許文献4)、加圧・高温条件の有機溶媒中で分解させて芳香族化合物を得る方法(非特許文献1)、酸化カルシウムと混合してメカノケミカル処理することで脱塩素処理する方法(特許文献5)などが提案されている。また、塩ビ系樹脂廃材に炭酸カルシウムを添加して熱処理し、続いて酸洗浄、水蒸気賦活を行うことにより活性炭を作成する方法が提案されている。(特許文献6)しかし、これらの手法により塩ビ樹脂が混入している廃プラスチックを処理した場合には回収される製品の付加価値がそれほど高くない、得られる製品の付加価値化のためには多くの薬品やエネルギーを必要とする、といったことから有効利用の点で未だ満足のいくものではない。

10

【特許文献4】特開平10-71384号公報

【特許文献5】特開平11-124463号公報

【特許文献6】特開2005-206423号公報

【非特許文献1】T. Kamo et al., Polym. Degrad. Stab., Vol. 87, pp.95-102 (2005).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、廃タイヤなど重金属を含有する廃ゴム製品より発生する熱分解残渣、ならびに廃プラスチックの有効利用を可能とする、良質かつ安価な活性炭の製造方法を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の活性炭の製造方法は、ゴム製品の熱分解残渣と、ハロゲン含有プラスチックとを混合する混合工程と、混合工程で得られた混合物を略酸素のない条件下で加熱処理して加熱処理物を得る加熱工程と該加熱処理物に水又は希酸を加えて金属塩抽出液を回収する金属塩回収工程と、該金属塩回収工程において残った抽出残渣に含まれる残留金属成分を酸で溶出させる金属除去工程と、金属除去工程後に残った金属除去後残渣を水洗し、乾燥して活性炭を得る工程を備え、前記金属回収工程で回収した金属塩抽出液を前記混合工程において添加することを特徴とする。

30

【0008】

本発明の活性炭製造方法では、まず混合工程において、ゴム製品の熱分解残渣とハロゲン含有プラスチックを混合する。そして、加熱工程において、混合工程で得られた混合物を略酸素のない条件下で熱処理する。これによりハロゲン含有プラスチックが熱分解し、発生するハロゲン化水素が熱分解残渣に含まれる一部の金属化合物と反応することで賦活薬剤として作用する金属ハロゲン化物が生成する。この加熱工程により多孔質化された炭素を含む加熱処理物を得られる。そして、金属塩回収工程において加熱処理物に水又は希酸を加えることにより、賦活薬剤である金属ハロゲン化物を選択的に抽出し回収するとともに抽出残渣を得る。次の金属除去工程では、抽出残渣中に残存する金属類を溶解可能な酸を用いて溶解させ、残った金属除去後残渣を水洗し、乾燥して活性炭を得る。

40

【0009】

本発明の活性炭製造方法では、加熱工程で生成した賦活薬剤を金属回収工程で回収し、得られた金属塩抽出液を混合工程において添加する。これにより良質の活性炭が得られる。また、ゴム熱分解残渣に含まれる金属成分を賦活薬剤源として利用することから、処理コストの低減が可能となる。

【0010】

ゴム製品としては、タイヤが最も大量に使用、排出されていることから、廃タイヤであることがコストおよび環境の観点から好ましい。

【0011】

50

ハロゲン含有プラスチックは塩ビ樹脂や、ポリ塩化ビニリデン等を用いることができるが、中でも生産量および排出量が最も多い塩ビ樹脂が好適に用いられる。

【 0 0 1 2 】

ゴム製品には亜鉛化合物が含まれていることが望ましい。ゴム製品熱分解残渣に含まれる亜鉛化合物がハロゲン含有プラスチックの熱分解で発生したハロゲン化水素と反応することで賦活薬剤として作用する亜鉛塩が得られることによる。

【 0 0 1 3 】

加熱工程における加熱温度は経時的に上昇させることが好ましい。一気に温度を上昇させると加熱工程で発生するハロゲン化水素がゴム製品の熱分解残渣に吸収されずに放出されることや、ハロゲン化プラスチックの熱分解によりハロゲン化水素だけではなく有機物がガス化して逸散する等の点から好ましくない。ここで、加熱温度を経時的に上昇させるとは、熱処理する温度を2条件、あるいはそれ以上の条件に設定して段階的に温度を上昇させることを意味するが、ゆっくりと昇温させて加熱してもよい。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

以上に説明したように、本発明によれば、重金属を含有する廃ゴム製品の熱分解残渣を塩ビ樹脂などのハロゲン含有プラスチックあるいはそれを含む廃プラスチックを原料として良好な吸着性能を有する活性炭が得られる。この活性炭製造法の特徴は異なる種類の廃棄物を同時に処理できること、また、賦活薬剤として作用する金属塩化物が加熱工程で生成するため、その金属塩化物を金属塩回収工程において抽出・回収して利用するために原則的に賦活薬剤のコストを必要としない点である。このため、処理プロセスの高効率化に加え、処理コストおよび消費エネルギーの低減を図ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 5 】

以下にゴム製品がタイヤ、ハロゲン含有プラスチックが塩ビ樹脂の場合を取り上げ、本発明の活性炭製造方法について説明する。

【 0 0 1 6 】

タイヤ熱分解残渣は、ボイラーなどにおいて燃料利用した際に副生する灰やタイヤの熱分解による油回収の処理後に発生するものなどである。重金属の含有量は亜鉛が2～50wt%、鉄が1～10wt%の範囲である。このタイヤ熱分解残渣は粉碎して粉末状にしたものを用いるのが望ましい。また、予め磁気選別によって鉄分を除去しておくことが望ましい。

【 0 0 1 7 】

塩ビ樹脂は硬質、軟質のいずれでもよいが、活性炭製造の目的上、灰分となる割合が少ないものが望ましく、数mm程度の寸法になるように予め破碎しておくことが望ましい。

【 0 0 1 8 】

混合工程において、タイヤ熱分解残渣と塩ビ含有樹脂を混合する。その混合比率については、通常、タイヤ熱分解残渣に対して塩ビ樹脂が0.1～10倍量の範囲であり、タイヤ熱分解残渣の塩化水素ガス吸収性能や塩ビ含有樹脂からの塩化水素ガス発生量などを考慮して設定する。

【 0 0 1 9 】

得られる活性炭の吸着性能を向上させるため、混合物の重量に対して塩化亜鉛水溶液を塩化亜鉛の重量比として0.5～4倍の範囲で添加してもよい。この塩化亜鉛水溶液は後述するように活性炭製造プロセスの過程で副生するものを利用するのが好ましい。

【 0 0 2 0 】

混合工程で得られた混合物を加熱工程において熱処理する。ここでは熱処理は2段階に分けて行う。まず、不活性ガス気流中において180～300の温度で加熱する。これにより塩ビ樹脂の熱分解によって発生する塩化水素ガスがタイヤ熱分解残渣に吸収されることにより、タイヤ熱分解残渣中の亜鉛化合物がその塩化物に変化する。加熱処理の時間は温度や混合物の組成などにより適宜調節することになるが、通常1時間以内で良い。

【0021】

さらに、この熱処理した混合物を450～750の温度で15～150分加熱することで混合物中の炭素成分の賦活処理を行う。

【0022】

こうして得られた加熱処理物は冷却したのち金属塩回収工程において水あるいは0.1mol/L以下の希酸を用いて処理する。これにより加熱処理物の重金属成分のうち亜鉛が選択的に抽出され塩化亜鉛の濃厚水溶液が回収される。この金属塩回収工程では塩酸、硫酸などの鉱酸や酢酸、クエン酸などの有機酸を用いることができ、塩酸が好適に使用される。この水溶液は、前述したように混合工程において添加するために用いるが、金属亜鉛の回収などの別プロセスに供してもよい。

10

【0023】

続いて、金属除去工程において抽出残渣に残留している重金属を除去するために酸を用いて洗浄する。この金属除去工程に用いられる酸は塩酸、硫酸などの鉱酸や酢酸、クエン酸などの有機酸が挙げられるが、特に限定されない。その後、温水で洗浄、乾燥することにより粉末状の活性炭が得られる。

【0024】

図1は本発明の実施形態について例示したものであるが、亜鉛以外の元素を金属成分として含むゴム製品あるいはポリ塩化ビニリデンなどの他のハロゲン含有プラスチックを用いた場合でも、加熱工程において賦活薬剤として作用する金属塩が生成すれば同様の効果が得られるものと推測される。

20

【実施例】

【0025】

以下に本発明の具体的な実施例について説明する。

なお、得られた活性炭の評価法はJIS K1474、JWWA K113に準拠した。比表面積の測定にはQuantachrome社製Autosorb-1を用いた。相対圧が0.05から0.25の液体窒素温度における窒素ガス吸着量に対してBET式を適用することにより比表面積を算出した。

【0026】

(実施例1)

タイヤ熱分解残渣と市販の塩ビ樹脂を重量比1:1で混合した。この混合物を窒素ガス気流中にて200、1時間熱処理した。続いて、650、2時間の熱処理を行った。こうして得られた熱処理試料は、まず0.01mol/Lの希塩酸を用いて洗浄した。続いて、80の約10wt%の塩酸を用いて洗浄した。これを温水により洗浄、分離した後、乾燥させることで活性炭として用いられる粉末状炭化物を得た。

30

【0027】

(実施例2)

タイヤ熱分解残渣と市販の塩ビ樹脂を重量比1:1で混合した。この混合物に塩化亜鉛水溶液を塩化亜鉛の重量比として1:2となるように添加し、乾燥させた。この混合物を窒素ガス気流中にて200、1時間熱処理した。続いて、650、2時間の熱処理を行った。これを用いて、実施例1と同様の処理を行うことにより炭化物を得た。

40

【0028】

(実施例3)

タイヤ熱分解残渣と市販の塩ビ樹脂を重量比1:1で混合した。この混合物に塩化亜鉛水溶液を塩化亜鉛の重量比として1:2となるように添加し、乾燥させた。この混合物を窒素ガス気流中にて200、1時間熱処理した。続いて、650、0.5時間の熱処理を行った。その後は、実施例1と同様の処理を行うことにより炭化物を得た。

【0029】

(比較例1)

タイヤ熱分解残渣のみを用い、実施例1と同様の処理を行うことにより炭化物を得た。

【0030】

50

(比較例 2)

タイヤ熱分解残渣に塩化亜鉛水溶液を塩化亜鉛の重量比として 1 : 2 となるように添加し、乾燥させた。これを用いて、実施例 1 と同様の処理を行うことにより炭化物を得た。

【0031】

(比較例 3)

塩ビ樹脂のみを用い、実施例 1 と同様の加熱処理を行うことにより炭化物を得た。

【0032】

(比較例 4)

塩ビ樹脂に塩化亜鉛水溶液を塩化亜鉛の重量比として 1 : 2 となるように添加し、乾燥させた。これを用いて、実施例 1 と同様の処理を行うことにより炭化物を得た。

10

【0033】

上記実施例および比較例の結果を図 2 にまとめて示す。

【0034】

この結果から本発明の特徴は明らかである。すなわち、混合熱処理した場合では、それぞれを別々に処理した場合と比較して、得られる炭化物の吸着性能が優れるということである。実施例 1、比較例 1 および 3 からタイヤ熱分解残渣のみ、あるいは塩ビ樹脂のみといったような単独で熱処理した場合と比較して、混合物を熱処理した場合には得られる炭化物の吸着性能は著しく向上することがわかる。

【0035】

また、実施例 2 および 3 の結果からは、原料の混合物に対して塩化亜鉛を添加することによって吸着性能をさらに向上することがわかる。この塩化亜鉛は混合物の熱処理過程で生成したものが利用できる。

20

【0036】

また、比較例 2 および 4 に示したようにタイヤ熱分解残渣のみ、あるいは塩ビ樹脂のみに対して塩化亜鉛を添加して得られた炭化物の吸着性能と比較しても両者を混合熱処理した場合の方が優れている。

【0037】

さらに、既報の特許文献におけるタイヤ残渣からの活性炭製造プロセスと比較してより低温かつ短時間の処理で活性炭の製造が可能であるということ、タイヤ残渣に含まれている亜鉛化合物を塩ビ樹脂との混合熱処理により賦活薬剤として活用できる点は本発明におけるメリットである。

30

【0038】

なお、言うまでもないが、必要に応じて、得られた炭化物に対してガス賦活処理を施すことにより、さらに吸着性能を向上させることが可能である。

【0039】

この発明は上記発明の実施の態様及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明は、廃タイヤなど重金属を含有するゴム製品の熱分解残渣、ならびに廃プラスチックを原料とすることで、良質かつ安価な活性炭の製造方法であるのに加えて、これらの廃棄物の効率的な処理方法として利用可能である。

40

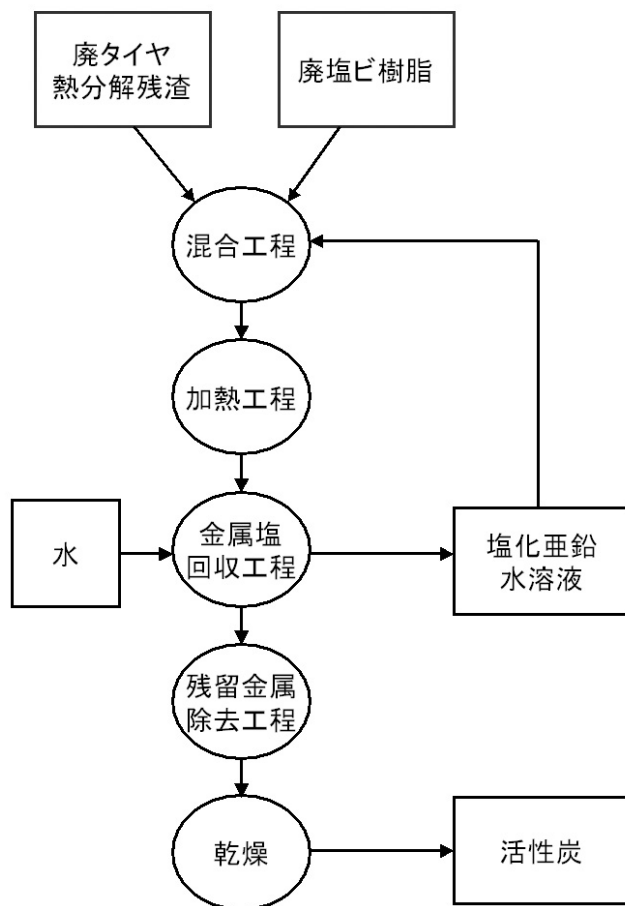
【図面の簡単な説明】

【0041】

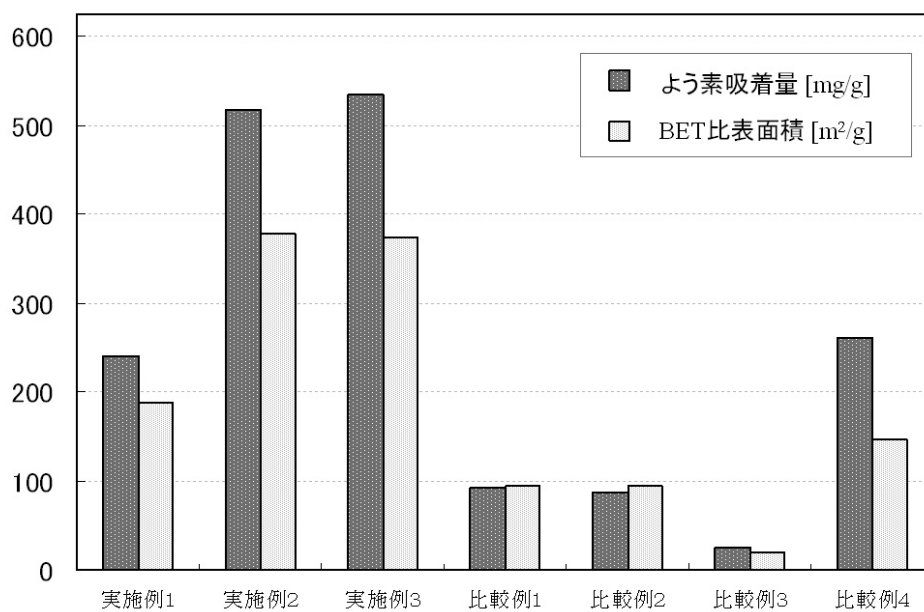
【図 1】本発明の実施例を示した図である。

【図 2】本発明の実施例および比較例により得られた炭化物の吸着性能の結果を示した図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 林 英樹
愛知県名古屋市熱田区六番三丁目4-41 名古屋市工業研究所内
- (72)発明者 平野 幸治
愛知県名古屋市熱田区六番三丁目4-41 名古屋市工業研究所内

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特開平08-081210(JP,A)
特開昭50-115283(JP,A)
特開2005-206423(JP,A)
特開2000-225320(JP,A)
特開2007-277479(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 31/00 - 31/36