

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/104381 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 75/04 (2016.01) C02F 1/74 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085562
- (22) 国際出願日: 2015年12月18日(18.12.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-260158 2014年12月24日(24.12.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 賢司(SUZUKI, Kenji); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 宮原 道寿(MIYAHARA, Michihisa); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 河間 博仁(KAWAMA, Hirohito); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 苦田 剛志(NIGATA, Tsuyoshi); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 横山 龍一(YOKOYAMA, Ryuichi); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR TREATING WASTEWATER CONTAINING SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS PRODUCED IN STEP FOR PRODUCING POLYARYLENE SULFIDE, AND METHOD FOR PRODUCING POLYARYLENE SULFIDE

(54) 発明の名称: ポリアリーレンスルフィドの製造工程において生じる硫黄含有化合物を含む排水の処理方法、並びにポリアリーレンスルフィドの製造方法

(57) Abstract: Provided are: an environmentally friendly wastewater treatment method for efficiently and economically reducing, to within predetermined ranges, the proportions of sulfide ions (S^{2-}), COD substances, BOD substances contained in wastewater generated when producing polyarylene sulfide (PAS); and a method for producing PAS that facilitates the recovery and reuse of resin components in the wastewater. A method for treating wastewater containing sulfur-containing compounds produced in a step for producing PAS, and a method for producing PAS; wherein the wastewater treatment method is provided with a wet oxidation treatment step, and preferably, in addition, a solid-liquid separation step, whereby the concentration of S^{2-} in wastewater subjected to a wet oxidation treatment is reduced to 30 mg/L or less; the wastewater, which contains sulfur-containing compounds and chiefly contains water, being generated in a PAS production step for polymerizing a sulfur source and a dihalo-aromatic compound under heating in a polar organic solvent, and the wastewater being treated at a temperature of 130-320°C and a pressure of 0.3-20 MPa, preferably under alkaline conditions.

(57) 要約: ポリアリーレンスルフィド(PAS)の製造に当たって生成する排水について、効率的かつ経済的に、硫化物イオン(S^{2-})、更にはCOD物質やBOD物質の含有割合を所定の範囲内に低減し、環境負荷を軽減できる排水処理方法; 並びに排水中の樹脂成分の回収再利用を容易とするPASの製造方法を提供すること。PASの製造工程で生じる硫黄含有化合物を含む排水処理方法であって、極性有機溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを加熱下で重合反応させるPASの製造工程において生じる、硫黄含有化合物を含み、水を主成分とする排水を、温度130~320°C、圧力0.3~20MPaの条件下、好ましくはアルカリ条件下で、湿式酸化処理する湿式酸化処理工程を備え、好ましくは更に固液分離工程を備えることにより、処理後の排水中の S^{2-} の濃度を30mg/L以下に低減する前記の排水処理方法; 並びにPASの製造方法。

WO 2016/104381 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアリーレンスルフィドの製造工程において生じる硫黄含有化合物を含む排水の処理方法、並びにポリアリーレンスルフィドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアリーレンスルフィドの製造工程において生じる硫黄含有化合物を含む排水の処理方法に関し、具体的には、ポリアリーレンスルフィドの製造工程において生じる有害で悪臭の原因となる硫黄含有化合物、更にはＣＯＤ物質及び／またはＢＯＤ物質を含有する前記排水の処理方法、並びに硫化水素等の有害成分を低減して排水中に残存する樹脂成分の回収再利用を容易にするポリアリーレンスルフィドの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリフェニレンスルフィド（以下、「ＰＰＳ」ということがある。）に代表されるポリアリーレンスルフィド（以下、「ＰＡＳ」ということがある。）は、耐熱性、耐薬品性、難燃性、機械的強度、電気特性、寸法安定性などに優れたエンジニアリングプラスチックである。ＰＡＳは、押出成形、射出成形、圧縮成形などの一般的溶融加工法により、各種成形品、フィルム、シート、繊維等に成形可能であるため、電気・電子機器、自動車機器等の広範な分野において汎用されている。

[0003] ＰＡＳの代表的な製造方法としては、アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物や硫化水素等の硫黄源と、ｐ－ジクロロベンゼン（以下、「ＰＤＣＢ」ということがある。）等のジハロ芳香族化合物とを、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（以下、「ＮＭＰ」ということがある。）等の極性有機溶媒中で、加熱下で重合反応させてＰＰＳ等のＰＡＳを得る方法が知られている（特許文献１及び特許文献２）。

[0004] 極性有機溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを加熱下で重合反応させるＰＡＳの製造方法によれば、硫黄源として硫化ナトリウムを使用し、ジハ

口芳香族化合物としてP D C Bを使用する場合、P P Sが生成し、同時に、得られるP P Sと同量以上のN a C lが副生物として生成する。

[0005] 重合反応により生成されるP A Sは、重合反応終了後のP A Sスラリーを冷却し（造粒を兼ねる場合もある。）、極性有機溶媒を含む溶媒と固液分離することにより回収される。固液分離の方法としては、ろ別、振動篩い、遠心分離、沈降分離等が採用される。回収されたP A Sは、有機溶媒や水（脱イオン水等）、更に所望によっては酸またはアルカリなどによって、必要により加熱しながら、数次の工程に亘って洗浄され、その過程で、未反応モノマーやオリゴマー、N a C l等の副生物、残留溶媒等が、除去される。P A Sは、洗浄工程の都度ろ別等により分離回収され、乾燥等の工程を経て、最終的に製品P A Sが得られる。

[0006] 一方、重合反応終了後のP A Sスラリー、または、有機溶媒や水等による数次に亘る洗浄工程において得られる洗浄排液等に含まれる、篩分により製品P A Sと分離された篩分通過の微粒子P A S、溶媒、未反応モノマー、N a C l等の副生物、残留溶媒等は、各々の成分に対応した分離方法によって、それぞれ分離回収され、必要に応じて精製してP A Sの製造のために再利用され（例えば、極性有機溶媒等）、または廃棄される。一方、不要の有機物質及び／または無機物質を含有する排水は、該有機物質及び／または無機物質を分離、分解及び／または除去した後に、環境基準に適合する排水（微量成分を除くほかは、ほぼすべての成分が水であり、通常少なくとも水を90質量%以上含有する。）として排出される。排水を処理する技術としては、固液分離、生物化学的処理及び物理化学的処理を組み合わせ実施され、例えば、生物化学的処理微生物が浮遊状態で排水と接触することによって処理する活性汚泥法等が広く知られている。

[0007] 周知のように、C O D（化学的酸素要求量）やB O D（生物化学的酸素要求量）は、代表的な水質の指標であり、水中の被酸化性の有機及び／または無機物質（「C O D物質」ということがある。）や微生物によって分解可能な有機物質（「B O D物質」ということがある。）の含有量を表すものとし

て、排水基準においても採用されている。PASの製造方法においては、製品PASの品質向上や収率向上のために、洗浄がより入念に実施されることがあり、環境保全の観点から、洗浄排液等に由来する大量の排水について、COD物質やBOD物質の含有割合を環境基準に適合する所定の範囲内に低減し、環境負荷を軽減することが求められる。

[0008] ところで、PASの製造方法においては、洗浄排液等に由来する排水中には、NMP等の残留溶媒、残留モノマーであるジハロ芳香族化合物、硫黄源として用いた水硫化ナトリウムや硫化ナトリウム、PASの洗浄に使用する有機溶媒等々が含有されていることがあり、これらは通常COD物質及び／またはBOD物質に該当するので、排水中のそれらの含有割合を環境基準に適合する所定の範囲内に低減し、環境負荷を軽減することが求められる。わが国における環境基準としては、工場・事業場からの排水に関するCOD物質やBOD物質の排出基準は、環境省令で定める一律排水基準や、都道府県が条例で定める上乘せ排水基準等で規制されている。なお、わが国における前記一律排水基準では、CODの測定方法は、酸性高温過マンガン酸法（CODMn）による（JIS K0102の規格17）ものとされているが、米国や欧州においては、酸化剤として二クロム酸カリウムを用いて測定するCODCr（JIS K0102の規格20に対応）が採用されている。二クロム酸カリウムは酸化力が強いため、有機及び／または無機の被酸化性物質のほぼ全量が酸化分解されるので、測定されるCOD値は、CODCrによる値の方が、CODMnによる値より大きい。

[0009] PASの製造方法において得られる排水中のCOD物質（洗浄排液等）等の含有量を低減する方法が種々試みられている。例えば、特許文献3には、PPSを単離精製する工程（精製工程）において出されるCOD物質を含有する排水に、pH調整とともに凝集剤を加えることにより、COD物質を不溶化または難溶化させ、該不溶化または難溶化させたCOD物質を分離する方法が開示されている。特許文献4には、PAS製造工程において生ずる難分解性のCOD物質を含有する排水に有機溶媒を加え、該COD物質を該有

機溶媒にて抽出除去する方法が開示されている。なお、特許文献4には、PASの製造工程において生ずる排水は、ベンゼン環を有する芳香族炭化水素系化合物を含んでいるため、一般的に排水処理設備として利用されている活性汚泥処理方法では分解されにくく、COD物質を十分に低減することが困難であること、また、湿式酸化法やメタン発酵法は、排水中に多量の食塩を含んでいるPASの排水処理には適していないことが記載されている。

[0010] なお、広く一般に化学プラント設備等から排出されるCOD物質等を含有する廃水を触媒湿式酸化処理する際について、特許文献5には、窒素含有化合物、硫黄含有化合物、ハロゲン含有化合物を含む廃水は、触媒湿式酸化処理により、硝酸イオン、硫酸イオン、ハロゲン化物イオン等を生成して酸性域になるため、ステンレス鋼などの材質から形成される反応管等の腐食のおそれがある旨、他方、該廃水をアルカリ域にすると触媒の耐久性や触媒活性が損なわれるおそれがある旨が開示されている。一方、特許文献6には、広く一般に化学プラント設備等から排出される窒素含有化合物を含む廃水を、固体触媒を用いて湿式酸化処理するに際し、塩素化合物、臭素化合物およびヨウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のハロゲン化合物の存在下、好ましくは10mg/L以上の濃度で、該廃水を処理することにより処理効率を向上させることができる旨が開示されている。

[0011] 環境保全に対する認識が地球的規模で高まる中、PASの製造工程において生じる硫黄含有化合物を含む排水の処理方法（以下、「PAS排水の処理方法」ということがある。）としては、PASを製造するに当たって生成する洗浄排液等に由来する排水（以下、「PAS排水」ということがある。）について、効率的かつ経済的に、COD物質及び／またはBOD物質の含有割合を所定の範囲内に低減し、環境負荷を軽減できる前記の排水の処理方法を提供することが望まれていた。中でも、先に挙げたCOD物質である、水酸化ナトリウムや硫化ナトリウム等に由来する硫化水素（ H_2S ）は、有害で悪臭の原因ともなるものであることから、従来、ストリッピングや脱硫、捕集した硫化水素の燃焼等によって、極力排水中から硫化物イオン（ S^{2-} ）を

除去することが求められ、そのために要するコストや環境負荷が大きいので、効率的かつ経済的に、硫化物イオン (S^{2-}) の含有割合を所定の範囲内に低減し、環境負荷を軽減できる P A S 排水の処理方法、並びに、硫化水素等の有害成分を低減して排水中に残存する樹脂成分の回収再利用を容易にする P A S の製造方法を提供することが望まれていた。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開昭63－243134号公報
特許文献2：特開昭61－7332号公報
特許文献3：特開2003－275773号公報
特許文献4：特開2005－254163号公報
特許文献5：特開平9－1164号公報
特許文献6：特開平8－299970号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明の課題は、P A S を製造するに当たって生成する洗浄排液等に由来する排水について、効率的かつ経済的に、硫化物イオン (S^{2-})、更にはC O D 物質及び／またはB O D 物質の含有割合を所定の範囲内に低減し、環境負荷を軽減できる排水の処理方法を提供することにある。また、本発明の課題は、硫化水素等の有害成分を低減して排水中に残存する樹脂成分の回収再利用を容易にする P A S の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、P A S の製造工程において生じる、硫化水素等の硫黄含有化合物を含み、水を主成分とする排水（通常更に硫黄含有化合物以外のその他のC O D 物質及び／またはB O D 物質を含有する。）を、特定の条件下で湿式酸化処理する工程を備えることによって、課題を解決することができることを見だし、本発明を完

成した。

[0015] すなわち、本発明によれば、(1) P A Sの製造工程において生じる硫黄含有化合物を含む排水の処理方法であって、極性有機溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを加熱下で重合反応させるP A Sの製造工程において生じる、硫黄含有化合物を含み、水を主成分とする排水を、温度130～320℃、圧力0.3～20MPaの条件下で湿式酸化処理する湿式酸化処理工程を備えることにより、処理後の排水中の硫化物イオン(S^{2-})の濃度を30mg/L以下に低減することを特徴とする前記の排水の処理方法(P A S排水の処理方法)が提供される。

[0016] また、本発明によれば、発明の具体的な態様として、以下(2)～(10)のP A S排水の処理方法が提供される。

(2) 処理後の排水中のCOD物質の濃度を3500mg/L以下に低減する前記のP A S排水の処理方法。

(3) 処理後の排水中のBOD物質の濃度を2500mg/L以下に低減する前記のP A S排水の処理方法。

(4) 前記湿式酸化処理工程が、無触媒湿式酸化処理工程を含む前記のP A S排水の処理方法。

(5) 固液分離工程を備える前記のP A S排水の処理方法。

(6) 固液分離工程を、湿式酸化処理工程の直前の工程として備える前記のP A S排水の処理方法。

(7) 固液分離工程を、湿式酸化処理工程の直後の工程として備える前記のP A S排水の処理方法。

(8) 湿式酸化処理工程の後に、生物学的処理工程を備える前記のP A S排水の処理方法。

(9) アルカリ条件において湿式酸化処理工程を行う前記のP A S排水の処理方法。

(10) 湿式酸化処理工程において、硫黄含有化合物を含み、水を主成分とする排水と接触する部材が、チタン及びハステロイ(登録商標)Cの一方ま

たは両方から形成されるものである前記のPAS排水の処理方法。さらに、本発明によれば、(11)前記のPAS排水処理方法を備えるPASの製造方法が提供される。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、PASの製造工程において生じる硫黄含有化合物を含む排水の処理方法であって、極性有機溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを加熱下で重合反応させるPASの製造工程において生じる、硫黄含有化合物を含み、水を主成分とする排水を、温度130～320℃、圧力0.3～2.0MPaの条件下で湿式酸化処理する湿式酸化処理工程を備えることにより、処理後の排水中の硫化物イオン(S^{2-})の濃度を30mg/L以下に低減することを特徴とする前記の排水の処理方法(PAS排水の処理方法)であることによって、PASを製造するに当たって生成する洗浄排液等に由来する排水について、効率的かつ経済的に、硫化物イオン(S^{2-})、更にはCOD物質及び／またはBOD物質の含有割合を所定の範囲内に低減し、環境負荷を軽減できるPAS排水の処理方法を提供することができるという効果が奏される。さらに、本発明によれば、前記のPAS排水の処理方法を備えるPASの製造方法であることにより、硫化水素等の有害成分を低減して排水中に残存する樹脂成分の回収再利用を容易にするPASの製造方法を提供することができるという効果が奏される。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明のPAS排水の処理方法は、極性有機溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを加熱下で重合反応させるPASの製造方法に関わる。

[0019] I. ポリアリーレンスルフィド

1. 硫黄源：

本発明のPAS排水の処理方法に関わるPASの製造方法（以下、「本発明のPASの製造方法」ということがある。）において、PASを製造するために使用される硫黄源としては、特に限定されず、PASの製造に用いられる公知の化合物が挙げられる。例えば、アルカリ金属硫化物、アルカリ金

属水硫化物及び硫化水素などが挙げられる。

[0020] アルカリ金属水硫化物としては、水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化ルビジウム、水硫化セシウム、及びこれらの2種以上の混合物などを挙げることができる。これらの中でも、工業的に安価に入手できる点で、水硫化ナトリウム及び水硫化リチウムが好ましい。アルカリ金属水硫化物は、無水物、水和物、水溶液のいずれを用いてもよい。

[0021] アルカリ金属硫化物としては、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム、及びこれらの2種以上の混合物などを挙げることができる。これらの中でも、工業的に安価に入手できる点で、硫化ナトリウムが好ましい。アルカリ金属硫化物は、無水物、水和物、水溶液のいずれを用いてもよい。処理操作や計量等の観点から、水溶液等の水性混合物として使用することが好ましい。アルカリ金属硫化物は、硫化水素またはアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物から、極性有機溶媒中で、*in situ*で調製することもできる。

[0022] アルカリ金属硫化物の中には、少量のアルカリ金属水硫化物が含有されていてもよい。アルカリ金属水硫化物の中には、少量のアルカリ金属硫化物が含有されていてもよい。これらの場合、アルカリ金属硫化物とアルカリ金属水硫化物とからなる硫黄源の総モル量が、必要により配置する脱水工程後の、重合工程で重合反応に供される硫黄源、すなわち「仕込み硫黄源」になる。アルカリ金属硫化物とアルカリ金属水硫化物とを混合して用いる場合には、両者が混在したものが仕込み硫黄源となる。

[0023] 硫黄源がアルカリ金属水硫化物を含有するものである場合、アルカリ金属水酸化物を併用する。アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらの中でも、工業的に安価に入手できる点で水酸化ナトリウム及び水酸化リチウムが好ましい。

[0024] 2. ジハロ芳香族化合物：

本発明のPASの製造方法において、PASを製造するために使用される

ジハロ芳香族化合物としては、特に限定されず、PASの製造に用いられる公知の化合物が挙げられる。例えば、p-ジハロベンゼン等のジハロベンゼン類；o-ジハロトルエン、p-ジハロトルエン、o-ジハロキシレン、1-エチル-2,5-ジハロベンゼン等のアルキル置換ジハロベンゼン類；1-フェニル-2,5-ジハロベンゼン等のアリール置換ジハロベンゼン類；4,4'-ジハロビフェニル等のジハロビフェニル類；1,4-ジハロナフタレン、1,5-ジハロナフタレン、2,6-ジハロナフタレン等のジハロナフタレン類などが挙げられる。好ましくは、ハロゲン原子が塩素原子であるp-ジハロベンゼンに該当するp-ジクロロベンゼン（PDCB）である。

[0025] ジハロ芳香族化合物の使用量は、硫黄源1モルに対し、通常0.9～1.5モルであり、好ましくは0.95～1.2モルである。後述する分岐剤を使用する場合は、硫黄源1モルに対し、ジハロゲン化芳香族化合物と分岐剤との合計モル数が、通常0.9～1.5モルであり、好ましくは0.95～1.2モルである。

[0026] 3. 極性有機溶媒：

本発明のPASの製造方法において、PASを製造するために重合反応の溶媒として使用される極性有機溶媒としては、非プロトン性極性有機溶媒であるアミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機硫黄化合物、環式有機リン化合物などが好ましく挙げられる。

[0027] 具体的には、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物；N-メチル-ε-カプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム化合物；N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン等のN-アルキルピロリドン化合物またはN-シクロアルキルピロリドン化合物；1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン等のN,N-ジアルキルイミダゾリジノン化合物；テトラメチル尿素等のテトラアルキル尿素化合物；ヘキサメチルリン酸トリアミド等のヘキサアルキルリン酸トリアミド化合物等が挙げられる。また、有機硫黄化合物とし

ては、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン等が、環式有機リン化合物としては、1-メチル-1-オキソホスホラン等が、それぞれ挙げられる。

[0028] 極性有機溶媒は、それぞれ1種を単独で、または2種以上を混合して、更には、本発明の目的に支障のない他の溶媒成分と混合して、使用することができる。前記各種の非プロトン性有機溶媒の中で、好ましいのはN-アルキルカプロラクタム化合物及びN-アルキルピロリドン化合物であり、特に好ましいのはN-アルキルピロリドン化合物であるN-メチル-2-ピロリドン（NMP）である。極性有機溶媒の使用量は、前記硫黄源1モルに対し、通常1～30モルであり、好ましくは3～15モルである。

[0029] 4. 分子量調節剤、分岐・架橋剤：

PASを製造するために、所望によっては、得られるPASに特定構造の末端を形成したり、また重合反応や分子量を調節したりする等のために、モノハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）を併用することができる。得られるPASに分岐または架橋構造を導入するために、3個以上のハロゲン原子が結合したポリハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）、活性水素含有ハロゲン化芳香族化合物、ハロゲン化芳香族ニトロ化合物等を併用することも可能である。分岐・架橋剤としてのポリハロ化合物として、好ましくはトリハロベンゼンが挙げられる。これらの分子量調節剤、分岐・架橋剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。分子量調節剤、分岐・架橋剤の使用量は、前記硫黄源1モルに対し、通常0.0005～0.05モルであり、好ましくは0.001～0.02モルである。

[0030] 5. 重合助剤：

本発明のPASの製造方法において、PASを製造するに際して、重合反応を促進させ、高重合度のPASをより短時間で得るために、必要に応じて各種重合助剤を用いることができる。重合助剤としては、一般にPASの重合助剤として公知の有機スルホン酸金属塩、ハロゲン化リチウム、有機カル

ボン酸金属塩、リン酸アルカリ金属塩等が挙げられる。重合助剤の使用量は、使用する化合物の種類により異なるが、硫黄源 1 モルに対し、通常 0.01 ～ 10 モルの範囲である。

[0031] 6. 相分離剤：

本発明の P A S の製造方法において、P A S を製造するに際して、相分離を生起し粒状 P A S を得るために、各種相分離剤を用いることができる。相分離剤とは、それ自体でまたは少量の水の共存下に、極性有機溶媒に溶解し、P A S の極性有機溶媒に対する溶解性を低下させる作用を有する化合物である。相分離剤自体は、P A S の溶媒ではない化合物である。

[0032] 相分離剤としては、特に限定されず、相分離剤として機能することが知られている公知の化合物を用いることができる。相分離剤には、前記の重合助剤として使用される化合物も含まれるが、ここでは、相分離剤とは、相分離状態で重合反応を行う工程、すなわち相分離重合工程で相分離剤として機能し得る量比、または重合終了後その存在下で相分離を生じさせるのに十分な量比、で用いられる化合物を意味する。相分離剤の具体例としては、有機カルボン酸金属塩、有機スルホン酸金属塩、ハロゲン化リチウム等のアルカリ金属ハライド、アルカリ土類金属ハライド、芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩、リン酸アルカリ金属塩、アルコール類、パラフィン系炭化水素類、及び水からなる群より選ばれる少なくとも 1 種などが好ましく挙げられる。有機カルボン酸金属塩としては、例えば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、吉草酸リチウム、安息香酸リチウム、安息香酸ナトリウム、フェニル酢酸ナトリウム、p-トルイル酸カリウム等のアルカリ金属カルボン酸塩が好ましい。これらの相分離剤は、それぞれ単独で、または 2 種以上を組み合わせで使用することができる。これらの相分離剤の中でも、コストが安価で、後処理が容易な水、または水とアルカリ金属カルボン酸塩等の有機カルボン酸金属塩との組み合わせが、特に好ましい。

[0033] 相分離剤として水を使用する場合でも、相分離重合を効率的に行う観点か

ら、水以外の他の相分離剤を重合助剤として併用することができる。相分離重合工程において、水と他の相分離剤とを併用する場合、その合計量は、相分離を起こすことができる量であればよい。相分離剤は、少なくとも一部は、重合反応成分の仕込み時から共存していてもかまわないが、重合反応の途中で相分離剤を添加して、または重合反応後に相分離を形成するのに十分な量に調整することが望ましい。

[0034] P A S の製造方法が、相分離剤の存在下で行うものである場合、用いられる相分離剤の使用量は、相分離剤の種類により異なるが、極性有機溶媒 1 k g に対し、通常 0. 0 1 ～ 3 0 モル、好ましくは 0. 1 ～ 2 5 モルの範囲である。

[0035] 1 1. ポリアリーレンスルフィドの製造方法

本発明の P A S を製造する方法としては、本発明の趣旨を損なわない限り、特に限定されず、一般には、仕込み工程、重合工程（前段重合工程及び後段重合工程からなる 2 段階重合工程としてもよい。）を含む P A S の製造方法であり、所望により更に仕込工程に先立って脱水工程を備える P A S の製造方法である。

[0036] 1. 所望により備える脱水工程

P A S を製造するに際しては、仕込み工程に先だって、極性有機溶媒と硫黄源、所望によりアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を加熱して、該混合物を含有する系内から水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出する脱水工程を配置することが好ましい。すなわち、硫黄源は、水和水（結晶水）などの水分を含んでいることが多い。また、硫黄源及びアルカリ金属水酸化物を混合物として使用する場合には、媒体として水を含有している。硫黄源とジハロ芳香族化合物との重合反応は、重合反応系に存在する水分量によって影響を受ける。そこで、一般に、重合工程前に脱水工程を配置して、重合反応系内の水分量を調節することが好ましい。

[0037] 脱水工程では、望ましくは不活性ガス雰囲気下で、極性有機溶媒、硫黄源、及び必要に応じてアルカリ金属水酸化物を含む混合物を加熱し、該混合物

を含有する系内から水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出する。脱水工程で脱水されるべき水分とは、脱水工程で仕込んだ各原料が含有する水和水、混合物の水媒体、各原料間の反応により副生する水などである。脱水工程は、仕込み工程及び重合工程を実施する反応槽を使用してもよいし、他の装置を使用してもよいが、好ましくは反応槽内で実施する。

[0038] 脱水工程では、加熱によって、硫黄源と水とが反応して、硫化水素とアルカリ金属水酸化物とが生成し、気体の硫化水素が揮散する。したがって、脱水工程後に系内に残存する混合物中の硫黄源の量は、投入した硫黄源の量よりも減少する。脱水工程後に系内に残存する混合物中の硫黄源を「有効硫黄源」と呼ぶことがあり、有効硫黄源は、仕込み工程とその後の重合工程における「仕込み硫黄源」（以下、単に「硫黄源」ということがある。）に該当する。脱水工程後の有効硫黄源は、アルカリ金属水硫化物、アルカリ金属硫化物等を含有する混合物であり、その具体的な形態については、特に限定されない。

[0039] 脱水工程では、水和水や水媒体、副生水などの水分を必要量の範囲内になるまで脱水する。脱水工程では、硫黄源 1 モルに対して、好ましくは 0～2 モル、より好ましくは 0.5～1.6 モルになるまで脱水することが望ましい。脱水工程で水分量が少なくなり過ぎた場合は、重合工程に先立つ仕込み工程において水を添加して所望の水分量に調節することができる。

[0040] 2. 仕込み工程

PASを製造する方法は、所望により脱水工程を実施した後、以下の仕込み工程を経て実施する。仕込み工程は、極性有機溶媒、前記の硫黄源及びジハロ芳香族化合物、並びに水を含有する仕込み混合物を調製する工程であり、前記の混合物の成分に、更に必要に応じてアルカリ金属水酸化物を添加して、これらの所定組成の混合物、すなわち仕込み混合物を調製する。

[0041] 反応槽への仕込みは、一般に、約 20℃から約 300℃、好ましくは約 20℃から約 200℃の温度範囲内で行われる。各原料等の投入順序は、順不同でよく、また、脱水操作途中で各原料を追加投入してもよい。

[0042] 仕込み混合物中のジハロ芳香族化合物の含有量は、硫黄源 1 モルに対し、通常 0.9～1.5 モル、好ましくは 0.92～1.1 モル、より好ましくは 0.95～1.05 モルの比率（以下、「仕込みモル比」ということがある。）である。硫黄源に対するジハロ芳香族化合物の仕込みモル比が大きすぎると、高分子量の P A S を生成させることが困難になる。他方、硫黄源に対するジハロ芳香族化合物の仕込みモル比が小さすぎると、分解反応が生じやすくなり、安定的な重合反応の実施が困難となる。

[0043] 仕込み工程において、アルカリ金属水酸化物を添加する場合は、アルカリ金属水酸化物を、硫黄源 1 モル当り 0.85～1.2 モル含有する仕込み混合物を調製することが好ましく、同じく 0.9～1.08 モル含有するものとするのがより好ましい。また、仕込み工程において、極性有機溶媒 1 k g 当り 0.1～7 モルの水を含有する仕込み混合物を調製することが好ましく、0.2～5 モルの水を含有するものとするのがより好ましく、必要に応じて水を添加する。

[0044] さらに、仕込み工程において、極性有機溶媒の量は、硫黄源 1 モル当り、通常 0.1～10 k g、好ましくは 0.15～1 k g の範囲とすることが望ましい。

[0045] 3. 重合工程

P A S を製造する方法は、仕込み工程に続いて重合工程を行う。重合工程は、仕込み混合物を温度 150～290℃に加熱して、10分間～72時間重合反応を行う 1 段階で行うことも可能であるが、前段重合工程と後段重合工程との 2 段階工程で行うことが好ましい。

[0046] 2 段階工程による重合工程は、通常、仕込み混合物を好ましくは温度 150～280℃、より好ましくは温度 180～265℃に加熱して重合反応を開始させ、ジハロ芳香族化合物の転化率が 30%以上、好ましくは 50～100%、より好ましくは 80～100%のプレポリマーを生成させる前段重合工程、及び、温度 245～290℃、より好ましくは温度 255～285℃に加熱して、重合反応を継続する後段重合工程を備え、重合工程における

反応時間は、一般に１０分間～７２時間、好ましくは３０分間～４８時間である。

[0047] 重合工程は、相分離剤の存在下で行うことが好ましい。相分離剤としては、先に述べた水や、相分離剤として機能することが知られている化合物等が好ましく用いられる。特に、後段重合工程は、相分離剤を存在させて、重合反応系を生成ポリマー濃厚相と生成ポリマー希薄相とに相分離した状態で重合反応を行うことが好ましい。

[0048] 後段重合工程では、相分離剤として水を使用することが特に好ましく、極性有機溶媒１ｋｇ当り、３．５～２０モル、好ましくは、４．１～１５モル、より好ましくは４．２～１０モルの水が存在する状態となるように、相分離剤としての水を添加して重合反応系内の水の量を調整することが好ましい。

[0049] ４．分離工程

重合工程において生成したPAS（例えば、粒状のPAS）を含有するスラリーを、高温状態のまま、または好ましくは冷却した後に、所望により水等でスラリーを希釈してから、篩分等によりPASポリマーを分離回収する分離工程を行う。分離回収の方法としては、篩分に限定されず、遠心分離、沈降、ろ過などによることもできるが、好ましくは篩分である。篩分による分離工程は、所定の目開きを有するスクリーンを使用して実施する。スクリーンは、通常目開き径 $75\mu\text{m}$ （２００メッシュ）～ $180\mu\text{m}$ （８０メッシュ）、好ましくは目開き径 $90\mu\text{m}$ （１７０メッシュ）～ $150\mu\text{m}$ （１００メッシュ）の範囲である。スクリーンは、１段または多段で使うことができ、多段で使う場合、目開き径の異なるスクリーンを使うことが好ましい。

[0050] 分離回収されたPASポリマーには通常、重合工程において使用された極性有機溶媒や水のほか、副生成物（NaCl等）、未反応のモノマーやオリゴマー、水以外の相分離剤、種々の揮発性物質や高沸点物質等を含む不純物などが、吸着等によって含まれている。一方、スクリーンを通過した液状物

(以下、「PAS分離液」ということがある。)には、スクリーンを通過した微細なPASポリマーも含有されているが、極性有機溶媒または水を主たる成分とし、さらに、副生成物(NaCl等)、未反応のモノマーやオリゴマー、水以外の相分離剤、種々の揮発性物質や高沸点物質等を含む不純物などが含有されている。

[0051] 5. 洗浄工程及び乾燥工程

〔洗浄工程〕

分離工程において分離回収されたPASポリマーは、洗浄工程において、有機溶媒や水、所望によっては更に酸やアルカリ等の洗浄液または処理液(以下、「洗浄液等」ということがある。)を使用して、常温または加熱下に、通常複数回洗浄され、または処理される。洗浄液等としては、例えば、重合溶媒と同じ極性有機溶媒やケトン類(例えば、アセトン)、アルコール類(例えば、メタノール)等の有機溶媒、水、酢酸、酢酸塩、塩酸、塩化アンモニウム水、またはこれらから選ばれる2種以上の混合物などが挙げられる。洗浄工程は、PASポリマーを、上に例示したいずれかの洗浄液等の十分多量な量に所定時間接触させることによって実施する。洗浄液等による洗浄または処理は、1種類の洗浄液等による洗浄または処理を1回または複数回実施することができ、また、異なる種類の洗浄液等による洗浄または処理を組み合わせる実施することができる。1回または複数回の洗浄または処理が終了するごとに、PASポリマーのろ別を行ってもよいし、また、適宜水による洗浄を1回または複数回介在させてもよい。洗浄工程の最後には通常、常温の水による洗浄を複数回行うことが好ましい。

[0052] 〔乾燥工程〕

洗浄工程における洗浄または処理が終了した後、PASポリマーが、ろ別により分離回収される。洗浄工程後に分離回収されたPASポリマー(以下、「洗浄PASポリマー」ということがある。)は、洗浄PASポリマーに含まれる水分、場合によっては更に有機溶媒等を除去するために、所定時間、常圧下または減圧下に、常温でまたは加熱して、乾燥処理する乾燥工程を

行う。

[0053] 6. ポリアリールスルフィド

乾燥工程が終了したPASは、通常篩分することにより、製品PASとして回収される。回収される製品PASの特性は、特に限定されるものではないが、平均粒径が、通常130～1,500 μm 、好ましくは150～1,500 μm 、より好ましくは180～1,500 μm であり、重量平均分子量が、通常15,000以上、好ましくは20,000以上、より好ましくは25,000以上であり（なお、重量平均分子量の上限は、加工性の観点等から通常300,000程度である。）、溶融粘度（温度310℃及びせん断速度1,216 s^{-1} で測定）が、通常0.1 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上、好ましくは1 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上、より好ましくは5 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上である（なお、溶融粘度の上限は、加工性の観点等から通常8,000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 程度である。）。

[0054] III. ポリアリールスルフィドの製造において生じる排液または排水の処理

1. PAS分離液の処理

先に説明したように、本発明のPASの製造方法においては、重合工程後において生成したPASを含有するスラリーからPASを分離したPAS分離液として、微細なPASが含有され、極性有機溶媒または水を主たる成分とし、さらに、副生成物（NaCl等）、未反応のモノマーやオリゴマー、水以外の相分離剤、種々の揮発性物質や高沸点物質等を含む不純物などが含有されている液状物が得られる。微細なPASは、通常ろ過によって分離される。極性有機溶媒や未反応のモノマー等、特に、極性有機溶媒は、PASを製造するために利用または再利用することができるものであるので、それ自体公知の分離方法によって、回収される。例えば、NMP等の極性有機溶媒は、それ自体公知の蒸留を含む分離方法等によって、可能な限り高率で回収し、PASの製造方法において再利用することが行われている。PAS分離液中に含まれるその他の成分も、経済的及び／または技術的に回収可能なものは回収し、PASの製造方法において利用されたり、PASの製造方法

とは異なる分野において利用されたりする。経済的及び／または技術的に回収が困難である成分を含有する液状物は、P A S分離液の排液として、後に説明する洗浄液等の排液とともに、P A Sの製造工程において生じる、硫黄含有化合物を含み、水を主成分とする排水（残余のN a C lが溶解していることがあり、更にC O D物質及び／またはB O D物質を含有していることがある。）として、硫化物イオン（ S^{2-} ）の含有割合やC O D物質及び／またはB O D物質等の含有割合を環境負荷が小さい所定の範囲内に低減させるように処理される。

[0055] 2. 洗浄液等の処理

先に説明したように、P A Sの製造方法においては、分離回収されたP A Sポリマーを洗浄または処理するために、洗浄工程において、多量の洗浄液等（有機溶媒や水、所望によっては更に酸やアルカリ等の洗浄液または処理液を含有する。）と接触させることによって、分離回収されたP A Sポリマーに通常含まれている、極性有機溶媒、副生成物（N a C l等）、未反応のモノマーやオリゴマー、水以外の相分離剤、種々の揮発性物質や高沸点物質等を含む不純物などが、上記の洗浄液等の中に移行している。極性有機溶媒や未反応のモノマー等、特に、極性有機溶媒は、P A Sを製造するために利用または再利用することができるものであるので、それ自体公知の分離方法によって、経済的及び／または技術的に回収可能なものは回収し、P A Sの製造方法において利用されたり、P A Sの製造方法とは異なる分野において利用されたりする。また、洗浄に使用した有機溶媒等も再利用のために回収する。経済的及び／または技術的に回収が困難である成分を含有する残余の洗浄液等（通常90質量%以上の水を含有する。）は、洗浄液等の排液として、先に説明したP A S分離液の排液とともに、P A Sの製造工程において生じる、硫黄含有化合物を含み、水を主成分とする排水（残余のN a C lが溶解していることがあり、更にC O D物質及び／またはB O D物質を含有していることがある。）として、硫化物イオン（ S^{2-} ）の含有割合やC O D物質及び／またはB O D物質等の含有割合を環境負荷が小さい所定の範囲内に

低減させるように処理される。

[0056] I V. ポリアリーレンスルフィドの製造工程において生じる硫黄含有化合物を含む排水の処理

本発明のPAS排水の処理方法は、PASの製造工程において生じる排水、すなわち、硫黄含有化合物、更にその他にCOD物質及び／またはBOD物質など（以下、「COD物質等」ということがある。）を含み、水を主成分とする排水を、温度130～320℃、圧力0.3～20MPaの条件下で湿式酸化処理する湿式酸化処理工程を備えることにより、処理後の排水中の硫化物イオン（ S^{2-} ）の濃度を30mg/L以下に低減し、好ましくは更にCOD物質の濃度を3500mg/L以下及び／またはBOD物質の濃度を2500mg/L以下に低減することを特徴とするPAS排水の処理方法である。

[0057] 1. PASの製造工程において生じる、硫黄含有化合物を含み、水を主成分とする排水

本発明のPAS排水の処理方法において、処理の対象であるPASの製造工程において生じる、硫黄含有化合物を含み、水を主成分とする排水（以下、「硫黄等含有PAS排水」ということがある。）は、先に説明したように、主としてPAS分離液の排液と洗浄液等の排液とからなるものであり、さらに、PASの製造工程において生じるその他の排水（排液）を含有するものでもよい。水を主成分とする硫黄等含有PAS排水は、主成分である水を90質量%以上含有するものであり、好ましくは91質量%以上、より好ましくは92質量%以上の水を含有するものである。

[0058] [塩分濃度]

一般にPAS排水の処理方法としては、処理効率等の観点から、硫黄等含有PAS排水中に含まれる塩（NaCl、塩化ナトリウム）の濃度（以下、「塩分濃度」ということがある。）を可能な限り少量としておくことが好ましい。しかしながら、温度130～320℃、圧力0.3～20MPaの条件下での湿式酸化処理工程を備える処理を行う本発明のPAS排水の処理方

法においては、硫黄等含有P A S排水中の塩分濃度が10質量%以内であれば、十分優れた排水処理の効果を奏することができる。前記の塩分濃度は、好ましくは9質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは7質量%以下である。硫黄等含有P A S排水中の塩分濃度が10質量%を超えると、湿式酸化処理の際に発生する熱量が増大して、安定的な湿式酸化処理の遂行に支障が出る場合があり、また、湿式酸化処理として触媒湿式酸化処理工程による処理を行う場合に、触媒活性が失われることがあり、更にまた、活性汚泥法等の生物学的処理工程による処理を行う場合にはその障害となることがある。硫黄等含有P A S排水中の塩分濃度を過度に小さくしても、コストの増大に伴うメリットが特にみられないことが多いので、前記の塩分濃度は、通常0.01質量%程度以上、多くの場合0.1質量%程度以上であっても、本発明のP A S排水の処理方法に支障は生じない。

[0059] 〔脱塩処理〕

硫黄等含有P A S排水中の塩分濃度を10質量%以下に低下させるための処理は、副生成物としてN a C lが生成されるP A Sの製造方法において、従来広く採用されている処理である脱塩処理や、排水処理の技術分野において知られているその他の脱塩処理のための方法を、必要に応じて適宜選択して採用することができる。例えば、蒸発法（熱乾燥による方法）、イオン交換法（イオン交換樹脂またはイオン交換膜等による方法）、逆浸透法（逆浸透膜による方法）、限外ろ過法、電気透析法や電気脱塩法（高圧電場下の分離による方法）などを採用することができるが、簡便さ等の観点から蒸発法やイオン交換法が好ましい。

[0060] 2. 湿式酸化処理工程

本発明のP A S排水の処理方法において、硫黄等含有P A S排水は、温度130～320℃、圧力0.3～20MPaの条件下での湿式酸化処理工程で処理される。湿式酸化処理工程において行われる湿式酸化処理は、水等の液体中に溶解または懸濁している有機物類などを、高温高圧下、液相を保持した状態で酸化処理する方法である。

[0061] 湿式酸化処理としては、固体触媒を使用する触媒湿式酸化処理が広く知られており、「触媒湿式酸化法は、有機化合物などCOD成分、窒素化合物、硫黄化合物、有機塩素化合物等の汚濁物質を含む排水に空気を供給し、加温加圧条件で固体触媒を用い、液相下で酸化分解することにより排水を浄化する方法である。処理原理は、空気を酸化剤とした液相触媒酸化反応であり、毒性の高い化合物、窒素化合物、硫黄化合物、有機塩素化合物等が二酸化炭素、水、分子状窒素、硫酸根、塩酸塩等へ触媒酸化され無害な物質に分解される。特に窒素化合物の処理においては、窒素成分は窒素ガスに選択酸化され、全窒素を低減できることに大きな特徴がある。」（特許庁「平成17年度標準技術集水処理技術」第139頁）と説明されている。

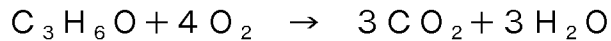
[0062] 本発明のPAS排水の処理方法において、主としてPAS分離液の排液と洗浄液等の排液とからなる硫黄等含有PAS排水には、先に説明したように、洗浄液等（有機溶媒や水、所望によっては更に酸やアルカリ等の洗浄液または処理液を含有する。）とともに、NMP等の極性有機溶媒、副生成物（NaCl等）、未反応のモノマーやオリゴマー及びそれらに由来する硫黄含有化合物（硫化水素等）、水以外の相分離剤、種々の揮発性物質や高沸点物質等を含む不純物などが含有されている。硫黄等含有PAS排水においても、硫黄含有化合物以外のその他のCOD物質等として、洗浄液等とともに、NMP等の極性有機溶媒や種々の揮発性物質などの微量が残存していることがある。本発明のPAS排水の処理方法においては、温度130～320℃、圧力0.3～2.0MPaの条件下での湿式酸化処理工程で処理することにより、硫黄含有化合物や、更にはCOD物質及び／またはBOD物質を酸化処理してその濃度を低減することができる。

[0063] 硫黄等含有PAS排水に含まれるいくつかの硫黄含有化合物やCOD物質について、温度130～320℃、圧力0.3～2.0MPaの条件下での湿式酸化処理工程で処理する際の反応を説明する。

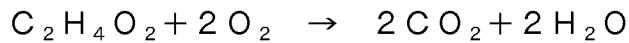
1) NMP（分子式： C_5H_9NO ）



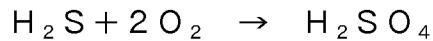
2) アセトン (分子式: C_3H_6O)



3) 酢酸 (分子式: $C_2H_4O_2$)



4) 硫化水素 (H_2S)



[0064] すなわち、硫黄等含有PAS排水を、湿式酸化処理工程により処理することによって、含有されていた硫黄含有化合物やCOD物質は、二酸化炭素 (CO_2) や窒素ガス (N_2) という常温常圧で気体状の物質に変化したり、水溶性の硫酸塩 (SO_4^{2-}) に変化するので容易に除去が可能であり、または、水それ自体 (H_2O) として環境内に排出可能なものとなるのである。

[0065] 本発明のPAS排水の処理方法において、温度130～320℃、圧力0.3～2.0MPaの条件下での湿式酸化処理工程としては、触媒湿式酸化処理工程でもよいが、触媒の交換を含む経済的負担と効果とのバランスの観点等から、無触媒湿式酸化処理工程を含むことが好ましい。また特に所望する場合は、無触媒湿式酸化処理工程と触媒湿式酸化処理工程とを含む処理を行ってもよい。

[0066] [酸素源]

本発明のPAS排水の処理方法において、湿式酸化処理工程で硫黄含有化合物やCOD物質及び／またはBOD物質を酸化処理するために使用される酸化剤（「酸素源」ということもある。）としては、従来湿式酸化処理において使用されている酸素源（酸化剤）を選択することができる。具体的には、空気、酸素富化空気（選択性酸素透過膜を使用して得られた酸素富化空気等）、及び酸素等の酸素含有ガスが挙げられ、また、湿式酸化処理工程の温度や圧力等の条件下で酸素を発生することができる物質、より具体的にはオゾン (O_3) 及び過酸化水素 (H_2O_2) 等が挙げられる。本発明のPAS排水の処理方法における、温度130～320℃、圧力0.3～2.0MPaの条件下での湿式酸化処理工程に適合する酸素源としては、好ましくは価格の安

価な空気や過酸化水素 (H_2O_2) であり、取扱い性等の観点から、過酸化水素 (H_2O_2) がより好ましい。なお、場合によっては、上記した酸素源を適宜不活性ガス等により希釈して用いることもでき、また、PASを製造する過程でまたは他のプラント等から生じる酸素含有の排ガスも適宜混合して使用することができる。

[0067] 酸素源の使用量は、処理前の硫黄等含有PAS排水中の硫黄含有化合物やCOD物質及び／またはBOD物質の濃度と、達成すべき処理後の排水中の硫化物イオン (S^{2-}) の濃度やCOD物質及び／またはBOD物質の濃度を考慮して適宜選択されるが、処理前の硫黄等含有PAS排水中の硫黄含有化合物やCOD物質及び／またはBOD物質等を完全に酸化処理するために必要な酸素量に対して、好ましくは1～10倍、より好ましくは1.1～5倍の酸素を供給し得る量とすればよい。酸素源の使用量が前記の10倍を越える場合は、無用の酸素の供給となり、1倍未満である場合は、必要な酸素量に足らず、硫黄等含有PAS排水中の硫黄含有化合物やCOD物質及び／またはBOD物質等を完全に酸化処理することができないおそれがある。

[0068] [温度及び圧力]

本発明のPAS排水の処理方法において行われる湿式酸化処理工程は、温度130～320℃、圧力0.3～20MPaの条件下での湿式酸化処理工程である。なお、温度及び圧力条件は、硫黄等含有PAS排水が液相を保持しうる範囲で定められるものとする。一般的には、湿式酸化処理工程における酸化処理（「酸化反応」ということもある。）を行う温度や圧力が高いほど、硫黄含有化合物やCOD物質及び／またはBOD物質の分解除去率が高まり、酸化処理を行う反応塔内での硫黄等含有PAS排水の滞留時間も短縮され、更に触媒湿式酸化処理工程においては必要とされる触媒の量も減るが、反面において設備費、動力費が増大する。したがって、温度と圧力は、上記の範囲内で、処理前の硫黄等含有PAS排水中の硫黄含有化合物やCOD物質及び／またはBOD物質の濃度と達成すべき処理後の排水中の硫化物イオン (S^{2-}) の濃度やCOD物質及び／またはBOD物質の濃度、運転費、

建設費などを総合的に考慮して定められる。すなわち、湿式酸化処理工程を行う温度が高すぎると、硫黄等含有P A S排水の液相を維持できなくなったり、液相を維持するために過度の圧力条件が必要となり、設備費、動力費が増大したりする。他方、該温度が低すぎると、硫黄等含有P A S排水中の硫黄含有化合物やC O D物質及び／またはB O D物質の分解除去率が低下し、硫黄等含有P A S排水の浄化が不完全となるおそれがある。したがって、本発明において、湿式酸化処理工程は、温度が、好ましくは150～300℃、より好ましくは180～290℃であり、圧力が、好ましくは1～15 MP a、より好ましくは2～10 MP aの条件下で処理を行うことにより、効果が有効に発揮される。

[0069] [p H調整]

本発明のP A S排水の処理方法において行われる温度130～320℃、圧力0.3～20 MP aの条件下での湿式酸化処理工程（以下、「特有の湿式酸化処理工程」ということがある。）は、硫黄等含有P A S排水のp Hが3～14、好ましくは5～14の範囲であれば効果的に処理を行うことができるが、p Hがより好ましくは8～14、更に好ましくは9～14のアルカリ条件において湿式酸化処理工程を行うことにより、硫化物イオン（ S^{2-} ）の濃度やC O D物質及び／またはB O D物質の濃度をより効果的に低減させることができる。装置の保護や環境負荷軽減等の観点から、硫黄等含有P A S排水のp Hが上記の範囲外である場合、または所望によっては、予めp Hを所定の範囲に調整してもよい。硫黄等含有P A S排水のp Hを調整する方法は、特に限定されず、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等またはこれらの水溶液等を適宜添加してp Hを上げるよう調整して、アルカリ条件において湿式酸化処理工程を行うようにすればよい。なお、p Hを下げるためには、硫酸等の酸性の薬剤を添加すればよい。p H調整を行う方法も特に限定されるものではなく、上記特有の湿式酸化処理工程を行う前の硫黄等含有P A S排水を含有する容器等に添加してもよいし、フィードポンプ等を使用して連続的に上記特有の湿式酸

化処理工程を行う装置に添加することもでき、これらの方法を併用してもよい。

[0070] 〔湿式酸化処理装置〕

本発明のPAS排水の処理方法において、上記特有の湿式酸化処理工程を行う湿式酸化処理装置は、該特有の湿式酸化処理工程による処理を行うことができる限り、特に限定されず、従来知られている湿式酸化処理装置を、必要に応じて適宜調整して使用することができる。すなわち、湿式酸化処理装置は通常、加熱及び加圧下で液相のCOD含有物質を搬送しながら、酸素源を供給して酸化処理をさせるものであるので、酸化処理を行う反応塔のほか、主としてCOD含有物質を搬送するポンプ、主として酸素源を供給するコンプレッサ、熱交換器及び／または加熱器、気液分離器塔などを備える。さらに、pH調整を行うための装置・機器類等を備えてもよい。

[0071] 例えば、熱交換器においては、反応塔において生成する高温の気液相を循環させて熱回収を行う。冬季等において熱放散等などによって反応塔の内部が所定の温度を維持できない場合または所定の温度までの昇温を必要とする場合などには、熱媒油や高圧蒸気の循環や外部加熱等が可能な加熱器を使用して昇温する。なお、反応塔に高圧蒸気を直接供給することもでき、また、反応器内部において行われる酸化処理で生成する反応熱を利用して昇温や温度調整をすることもできる。

[0072] 本発明のPAS排水の処理方法においては、硫黄等含有PAS排水が、NaCl等を含むものであったり、また、PAS排水の処理をアルカリ条件下で実施したりすることがあることから、湿式酸化処理工程において、硫黄等含有PAS排水と接触する部材、例えば、反応塔、反応管や移送管等の内壁を形成する材料としては、耐食性の材料（以下、「耐食材」ということがある。）から形成されるものであることが好ましく、より好ましくは、チタン、ジルコニウム及びハステロイ（登録商標）からなる群より選ばれる少なくとも1種から形成されるものである。ニッケルを主成分とし、モリブデン、クロム、鉄等を含有する合金であるハステロイとしては、組成によりハステ

ロイ B、C 等が知られているが、クロム含量が高いハステロイ C が特に好ましい。したがって、特に好ましい本発明の P A S 排水の処理方法は、硫黄含有化合物を含み、水を主成分とする排水と接触する部材が、チタン及びハステロイ C の一方または両方から形成されるものである前記の排水の処理方法である。例えば、ハステロイ C の市販品としては、ヘインズ社製のハステロイ（登録商標）C-22、同 C-276 や、日立金属 MMC スーパーアロイ 株式会社製の MA22、MA276 等入手することができる。

[0073] 〔無触媒湿式酸化処理工程〕

本発明の P A S 排水の処理方法において、上記特有の湿式酸化処理工程が無触媒湿式酸化処理工程を含む場合、反応塔としては、単なる空塔でもよいが、処理効率（COD 物質の酸化除去及び反応時間の短縮等）の観点等から、何段かのトレイ充填または担体が充填されたものとするのが好ましい。担体としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア等の金属酸化物、またはこれらを含む複合金属酸化物（アルミナ-シリカ、アルミナ-シリカ-ジルコニア、チタニア-ジルコニア等）などが好ましく挙げられる。

[0074] 〔触媒湿式酸化処理工程〕

本発明の P A S 排水の処理方法において、上記特有の湿式酸化処理工程が触媒湿式酸化処理工程を含む場合、反応塔には触媒が充填される。

[0075] 触媒の触媒活性成分としては、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、銅、金、タングステン等の金属、または、これらの金属の水に不溶性ないし難溶性である化合物などが挙げられる。更にまた、触媒活性成分としては、金属ランタン、セレン、テルル等を混合した複合系触媒が挙げられる。

[0076] これら触媒の担体としては、先に無触媒湿式酸化処理工程に関して反応塔に充填する単体として挙げた金属酸化物や複合金属酸化物などが好ましく挙げられ、更にまた、金属ランタン、セレン、テルル等を混合した複合系担体が挙げられる。

[0077] また、触媒湿式酸化処理工程において反応塔に充填して使用される触媒と

しては、マンガンの酸化物を含有する触媒を使用することもできる。マンガンの酸化物単独では、触媒の活性及び耐久性に劣ることがあるので、触媒としては、マンガンの酸化物と他の金属の酸化物及び／または複合金属酸化物を併用して用いる。この場合の他の金属の酸化物及び／または複合金属酸化物としては、チタン、ジルコニウム及び鉄よりなる群から選ばれる少なくとも１種の酸化物及び／または複合金属酸化物であることが効果的である。マンガンの酸化物を含有する触媒は、更に該触媒中に、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム及び白金よりなる群から選ばれる元素の金属及び／または金属化合物の少なくとも１種を含有することもできる。

[0078] 触媒湿式酸化処理工程において反応塔に充填して使用される触媒（担持触媒でもよい。）の形状は、特に限定されず、球状、ペレット状、粒状、粉末状、円柱状、リング状、破砕片状、ハニカム状などが挙げられ、また、所定の種々の形状に成型して使用することもできる。

[0079] 〔気液分離〕

反応塔において酸化処理が行われた後、必要に応じて熱交換器を使用して温度を下げた後、気液分離器を使用して、二酸化炭素や水蒸気等の気体を分離し、液相である処理済みの硫黄等含有PAS排水を回収する。なお、気液分離後に得られる処理済みの硫黄等含有PAS排水の一部を、上記特有の湿式酸化処理工程による処理を行う硫黄等含有PAS排水に循環混合してもよい。

[0080] ３．固液分離工程

本発明のPAS排水の処理方法においては、硫黄等含有PAS排水について、前記した特有の湿式酸化処理工程による処理を行うことにより、硫化物イオン（ S^{2-} ）の濃度を 30 mg/L 以下に低減し、所望により更にCOD物質の濃度を 3500 mg/L 以下及び／またはBOD物質の濃度を 2500 mg/L 以下に低減することができるが、更に固液分離工程を備えることが好ましく、これにより特にCOD物質及び／またはBOD物質の濃度を一層低減することができることがある。本発明のPAS排水の処理方法におい

て、好ましく行われる固液分離工程は、硫黄等含有 P A S 排水について、固体と液状物とに分離する工程である。固液分離工程において分離される固体としては、硫黄等含有 P A S 排水を処理している過程で生成する種々の析出物が挙げられる。固液分離工程は、ろ過、遠心分離、沈降、篩分等により行うことができるが、ろ過によることが好ましく、吸引ろ過によることがより好ましい。固液分離工程は、連続式でもバッチ式でもよい。連続式としては、水平ベルト型濾過機がある。バッチ式の場合、処理量からみて、フィルタープレスで行うことが好ましい。

[0081] 本発明の P A S 排水の処理方法が、硫黄等含有 P A S 排水について、上記特有の湿式酸化処理工程、及び、固液分離工程を備える処理を行う場合には、該湿式酸化処理工程と固液分離工程との順序については、特に限定されず、固液分離工程を、湿式酸化処理工程の直前の工程として備えるようにすることもできるし、固液分離工程を、湿式酸化処理工程の直後の工程として備えるようにすることもできる。さらに、固液分離工程を、湿式酸化処理工程の直前の工程として備え、かつ、固液分離工程を、湿式酸化処理工程の直後の工程として備える、すなわち、固液分離工程—湿式酸化処理工程—固液分離工程の順序でこれらの工程を備える P A S 排水の処理方法とすることもできる。

[0082] 4. 処理後の排水中の硫化物イオン (S^{2-}) や C O D 物質及び／または B O D 物質の濃度

本発明の P A S 排水の処理方法においては、硫黄等含有 P A S 排水を湿式酸化処理する特有の湿式酸化処理工程を備えることにより、処理後の排水中の硫化物イオン (S^{2-}) の濃度を 3 0 m g / L 以下に低減することで、悪臭等の原因となる硫黄含有化合物を除去し、該処理後の排水を環境負荷が小さいものとすることができる。さらに、所望により、処理後の排水中の C O D 物質の濃度を 3 5 0 0 m g / L 以下に、及び／または B O D 物質の濃度を 2 5 0 0 m g / L 以下に、それぞれ低減することで、該処理後の排水を環境負荷が小さいものとすることができる。本発明の P A S 排水の処理方法によれ

ば、排水中の硫化物イオン (S^{2-}) の濃度を 20 mg/L 以下に低減することができ、更に 15 mg/L 以下、所望によっては更に 10 mg/L 以下に低減することができ、また、所望により、排水中のCOD物質の濃度を、 3300 mg/L 以下に低減することができ、更に 3000 mg/L 以下、所望によっては更に 2800 mg/L 以下に低減することができ、及び／または、排水中のBOD物質の濃度を、 2450 mg/L 以下に低減することができ、更に 2400 mg/L 以下、所望によっては更に 2300 mg/L 以下に低減することができるので、より一層環境負荷が小さいものとすることができる。処理後の排水中の硫化物イオン (S^{2-}) の濃度の下限は、 0 mg/L であるが、通常 0.01 mg/L 程度が検出限界である。硫化物イオン (S^{2-}) の濃度、COD物質の濃度及びBOD物質の濃度の測定方法は、JIS K0102によるものとする。

[0083] 5. 生物学的処理工程

本発明のPAS排水の処理方法は、所望によっては更に、湿式酸化処理工程の後に、活性汚泥法等の生物学的処理工程を備えることにより、排水中の硫化物イオン (S^{2-}) の濃度、所望により更にCOD物質及び／またはBOD物質の濃度を一層低減することができる。生物学的処理工程によれば、特にCOD物質及び／またはBOD物質の濃度の低減効果を大きなものとすることができる。本発明のPAS排水の処理方法によれば、特有の湿式酸化処理工程を備えることにより、処理後の排水中の硫化物イオン (S^{2-}) の濃度が 30 mg/L 以下に低減され、所望により更にCOD物質の濃度が 3500 mg/L 以下に、及び／またはBOD物質の濃度が 2500 mg/L 以下に、それぞれ低減されるとともに、残存していることがあるその他の有機または無機の不純物も分解処理されやすい物質に変化していることが多いので、活性汚泥法等の生物学的処理工程を行うための装置や設備等に対する負担が小さく、また短時間で生物学的処理工程を行うことができ、これにより環境基準に適合する排水を提供することが容易となる。生物学的処理工程を行う装置等及び処理条件は、従来知られている範囲で適宜選択することができる。

きる。

[0084] 6. 浄化処理後の排水の放出

本発明のPAS排水の処理方法によれば、硫黄等含有PAS排水を湿式酸化処理する上記特有の湿式酸化処理工程を備えることにより得られる、処理された硫黄等含有PAS排水（以下、「浄化処理後の硫黄等含有PAS排水」ということがある。）の中の硫化物イオン（ S^{2-} ）の濃度が 30 mg/L 以下に低減されており、所望により更にCOD物質の濃度が 3500 mg/L 以下に、及び／またはBOD物質の濃度が 2500 mg/L 以下に、それぞれ低減されているので、環境負荷が小さい浄化処理後の硫黄等含有PAS排水を提供することができ、先に説明した一律排水基準、更には上乘せ排水基準を下回る硫化物イオン（ S^{2-} ）やCOD物質及び／またはBOD物質の濃度を有する排水とするための処理も容易であるので、環境に放出することができる排水を容易に得ることができる。なお、必要に応じて、pH調整等の更なる処理を行った後に、処理後の排水を環境に放出するようにしてもよい。

[0085] V. ポリアリーレンスルフィドの製造工程において生じる硫黄含有化合物を含む排水の処理方法を備えるポリアリーレンスルフィドの製造方法

本発明によるPASの製造方法としては、前記のPAS排水の処理方法を備えるPASの製造方法であることにより、硫化水素等の有害成分を低減して排水中に残存する樹脂成分の回収再利用を容易にするPASの製造方法とすることができる。

[0086] 例えば、先に説明したように、通常目開き径 $75\text{ }\mu\text{m}$ （200メッシュ）～ $180\text{ }\mu\text{m}$ （80メッシュ）、好ましくは目開き径 $90\text{ }\mu\text{m}$ （170メッシュ）～ $150\text{ }\mu\text{m}$ （100メッシュ）の範囲であるスクリーンで捕捉される粒状PAS（製品PAS）と分離されたPAS分離液には、篩分通過の微粒子PASが含有されている。該微粒子PASを含有するPAS分離液に由来するPAS分離液の排水を含むPAS排水を、本発明の特有の湿式酸化処理工程を備えるPAS排水の処理方法によって処理することができる。処理

後のPAS排水を、目開き径 $37.5\mu\text{m}$ （400メッシュ）のスクリーンを使用してろ過することによって、微粒子PASを捕捉回収することができる。回収される微粒子PASは、硫化水素含有量がほぼ 0ppm であるので、例えば粒状PAS（100メッシュで篩分されたもの）と混合して、成形加工するときに硫化水素に由来する臭いが発生することがなく、また、成形機器等を腐食するおそれがない。

実施例

[0087] 以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、本発明は、実施例に限られるものではない。

[0088] 1. PASの製造

[参考例1]

1. 脱水工程：

内面チタン製の反応槽に、濃度62.4質量%の水酸化ナトリウム（NaSH）水溶液、濃度73.6質量%の水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液、及びN-メチル-2-ピロリドン（NMP）の所定量（NMPは硫黄源1モルに対して、 0.27kg である。）を供給し、反応槽内を窒素ガスで置換した後、約3時間かけて温度 200°C まで昇温して、水とNMPとを留出させ脱水工程を行った。この脱水工程で硫黄源の1.6%に相当する硫化水素が揮散した。

[0089] 2. 仕込み工程：

脱水工程の後、反応槽を温度 170°C まで冷却し、市販のp-ジクロロベンゼン（PDCB）、NMP及び水を供給し、更にNaOHを供給して、仕込み混合物を得た。仕込み混合物におけるPDCBの硫黄源に対する比率は1.04（モル／モル）であった。また、硫黄1モルに対する水のモル数は1.5であった。

[0090] 3. 重合工程：

仕込み混合物を攪拌しながら、温度 183°C から 260°C まで2.5時間かけて連続的に昇温しながら重合反応させた（前段重合工程）。PDCBの

転化率は、93%であった。その後、水を供給し、温度265℃に昇温して、相分離重合として2.5時間重合反応させた（後段重合工程）。重合反応で生成したPASポリマーを含有する反応混合物は、反応槽の底部に設けられた排出口から取り出した。

[0091] 4. 分離工程、洗浄工程及び乾燥工程：

重合反応終了後の反応混合物を室温まで冷却した後、100メッシュ（目開き150 μ m）のスクリーンに通して篩分して、PASポリマー（粒状ポリマーとして89質量%を回収）とPAS分離液とに分離した。分離したPASポリマーを、アセトンにより3回洗浄し、水洗を3回行った後、0.3%酢酸水洗を行い、更に水洗を4回行って、洗浄または水洗毎にろ過を行うことにより、ポリマーをろ別して、洗浄ポリマーを得た。続いて、洗浄ポリマーを、減圧下、温度105℃で13時間乾燥した。得られた粒状PASポリマーの熔融粘度（温度310℃及びせん断速度1, 216 s^{-1} で測定）は46 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、重量平均分子量は38,000、平均粒子径（篩分法による。）は450 μ mであった。

[0092] [硫黄等含有PAS排水]

PAS分離液は、蒸留してNMPを回収し、また脱塩処理を行った後に、ろ過して種々の析出物等の固体をろ別し、PAS分離液の排水を得て、別途用意したタンクに保管した。洗浄工程においてその都度ポリマーをろ別したろ液（アセトン、水、酢酸水溶液等）は、蒸留によりアセトン等を回収し、また難溶性または不溶性の金属塩を析出させて固液分離することにより、洗浄液等の排水を得て、別途用意した別のタンクに保管した。それぞれ保管しておいたPAS分離液の排水及び洗浄液等の排水を混合して、硫黄等含有PAS排水を得た。硫黄等含有PAS排水は、pHが10であり、約94質量%の水と約6質量%のNaClを含有しており、硫化物イオン（ S^{2-} ）の濃度が440 mg/L 、COD物質の濃度（以下、単に「CODCr」と表記することがある。）が5600 mg/L 、BOD物質の濃度（以下、単に「BOD」と表記することがある。）が4600 mg/L であった。なお硫黄

等含有P A S排水の硫酸イオン (SO_4^{2-}) の濃度は、 51 mg/L であった。ここで、硫化物イオン (S^{2-}) の濃度、硫酸イオン (SO_4^{2-}) の濃度、COD Cr 及びBODの測定方法は、J I S K 0 1 0 2によるものとした。

[0093] I I . 硫黄等含有P A S排水の処理

[実施例1]

〔固液分離工程(1)〕 参考例1で得られた硫黄等含有P A S排水をプレスフィルターでろ過して、種々の析出物等の固体をろ別する固液分離工程による処理を行った。

〔無触媒湿式酸化処理工程〕 固液分離工程(1)で得られたろ液(硫黄等含有P A S排水)をNaOH水溶液を使用してpH14に調整した後、内壁がハステロイ(登録商標)C(以下、単に「HC」と表記することがある。)から形成された反応塔を備える無触媒湿式酸化処理装置に供給し、酸素源として過酸化水素を使用して(硫黄等含有P A S排水中のCOD物質の濃度(COD Cr)に対して約1.2倍となる量を供給した。)、温度 200°C 、圧力 3 MPa の条件下で無触媒湿式酸化処理工程により処理を行った。酸化処理により生成する二酸化炭素や窒素ガスは気液分離により分離除去し、回収した。

〔固液分離工程(2)〕 無触媒湿式酸化処理工程による処理を行った硫黄等含有P A S排水をプレスフィルターでろ過して、固液分離工程による処理を行って、浄化処理後の硫黄等含有P A S排水を得た。

[0094] 浄化処理後の硫黄等含有P A S排水(以下、「処理後のP A S排水」ということがある。)は、硫化物イオン (S^{2-}) の濃度が 0.1 mg/L 未満(検出できず。以下「 $<0.1 \text{ mg/L}$ 」と表記することがある。)、硫酸イオン (SO_4^{2-}) の濃度が 2000 mg/L 、CODが 2700 mg/L 、及び、BODが 1600 mg/L であった。湿式酸化処理工程の温度及び圧力条件、反応管の内壁を形成する耐食材の種類、及び固液分離工程(2)の有無、並びに、処理後の排水中の硫化物イオン (S^{2-}) 及び硫酸イオン (SO_4^{2-}) の濃度、並びに、COD Crと、COD Crの減少率(処理前のCOD

C r に対する比率)、及び、BODと、BODの減少率(処理前のBODに対する比率)〔以下、総称して「湿式酸化処理条件及び硫化物イオンの濃度等」ということがある。〕を、表1に示す。

[0095] [実施例2]

無触媒湿式酸化処理工程における温度及び圧力条件を、240℃及び6 MPaに変更したことを除いて、実施例1と同様にして、硫黄等含有PAS排水の処理を行った。湿式酸化処理条件及び硫化物イオンの濃度等を表1に示す。

[0096] [実施例3]

無触媒湿式酸化処理工程における温度及び圧力条件を、270℃及び8.5 MPaに変更したことを除いて、実施例1と同様にして、硫黄等含有PAS排水の処理を行った。湿式酸化処理条件及び硫化物イオンの濃度等を表1に示す。

[0097] [実施例4]

HCに代えて、内壁がチタン材(以下、単に「Ti」と表記することがある。)から形成された反応塔を備える無触媒湿式酸化処理装置を使用したことを除いて、実施例1と同様にして、硫黄等含有PAS排水の処理を行った。湿式酸化処理条件及び硫化物イオンの濃度等を表1に示す。

[0098] [実施例5]

HCに代えて、内壁がチタン材から形成された反応塔を備える無触媒湿式酸化処理装置を使用したことを除いて、実施例2と同様にして、硫黄等含有PAS排水の処理を行った。湿式酸化処理条件及び硫化物イオンの濃度等を表1に示す。

[0099] [実施例6]

HCに代えて、内壁がチタン材から形成された反応塔を備える無触媒湿式酸化処理装置を使用したことを除いて、実施例3と同様にして、硫黄等含有PAS排水の処理を行った。湿式酸化処理条件及び硫化物イオンの濃度等を表1に示す。

[0100] [実施例 7]

無触媒湿式酸化処理工程による処理を行った硫黄等含有 P A S 排水をプレスフィルターでろ過する固液分離工程（2）を実施しなかったことを除いて、実施例 1 と同様にして、硫黄等含有 P A S 排水の処理を行った。湿式酸化処理条件及び硫化物イオンの濃度等を表 1 に示す。

[0101] [実施例 8]

無触媒湿式酸化処理工程による処理を行った硫黄等含有 P A S 排水をプレスフィルターでろ過する固液分離工程（2）を実施しなかったことを除いて、実施例 2 と同様にして、硫黄等含有 P A S 排水の処理を行った。湿式酸化処理条件及び硫化物イオンの濃度等を表 1 に示す。

[0102] [実施例 9]

無触媒湿式酸化処理工程による処理を行った硫黄等含有 P A S 排水をプレスフィルターでろ過する固液分離工程（2）を実施しなかったことを除いて、実施例 3 と同様にして、硫黄等含有 P A S 排水の処理を行った。湿式酸化処理条件及び硫化物イオンの濃度等を表 1 に示す。

[0103] [実施例 1 0]

無触媒湿式酸化処理工程による処理を行った硫黄等含有 P A S 排水をプレスフィルターでろ過する固液分離工程（2）を実施しなかったことを除いて、実施例 4 と同様にして、硫黄等含有 P A S 排水の処理を行った。湿式酸化処理条件及び硫化物イオンの濃度等を表 1 に示す。

[0104] [実施例 1 1]

無触媒湿式酸化処理工程による処理を行った硫黄等含有 P A S 排水をプレスフィルターでろ過する固液分離工程（2）を実施しなかったことを除いて、実施例 5 と同様にして、硫黄等含有 P A S 排水の処理を行った。湿式酸化処理条件及び硫化物イオンの濃度等を表 1 に示す。

[0105]

[表1]

	湿式酸化処理工程			固液分離 工程(2) の有無	処理後の排水中の濃度					
	温度 (℃)	圧力 (MPa)	耐食材		S ²⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	CODCr (mg/L)	減少率 (%)	BOD (mg/L)	減少率 (%)
参考例1	—	—	—	—	440	51	5600	—	4600	—
実施例1	200	3	HC	あり	<0.1	2000	2700	48.2	1600	34.8
実施例2	240	6			<0.1	2000	2300	41.1	1600	34.8
実施例3	270	8.5			<0.1	2000	1700	30.4	1300	28.3
実施例4	200	3	<0.1		1900	2900	51.8	2300	50.0	
実施例5	240	6	<0.1		1900	2700	48.2	2200	47.8	
実施例6	270	8.5	<0.1		1900	2200	39.3	1700	37.0	
実施例7	200	3	HC	なし	<0.1	—	2500	44.6	1800	39.1
実施例8	240	6			<0.1	—	—	—	1700	37.0
実施例9	270	8.5			<0.1	2100	1800	32.1	940	20.4
実施例10	200	3	Ti		<0.1	1800	3200	57.1	2400	52.2
実施例11	240	6			<0.1	1700	2700	48.2	2000	43.5

[0106] 表1から、極性有機溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを加熱下で重合反応させるPASの製造工程において生じる、硫黄含有化合物を含み、水を主成分とする排水を、温度130～320℃、圧力0.3～20MPaの

条件下で湿式酸化処理する湿式酸化処理工程を備えることにより、処理後の排水中の硫化物イオン (S^{2-}) の濃度を 30 mg/L 以下に低減する実施例 1～11 の P A S 排水の処理方法によれば、処理後の排水は、硫化物イオン (S^{2-}) を 30 mg/L 以下しか含有しないものとなっていることが確認でき、また、該処理後の排水は、C O D 物質の濃度が、処理前の 60% 以下更には 50% 以下に減少して、 3500 mg/L 以下かつ B O D 物質の濃度が、処理前の 55% 以下更には 50% 以下に減少して、 2500 mg/L 以下であるので、例えば、必要に応じて更に生物学的処理工程等を備えることなどにより、有害物や悪臭原因物質を含有せず、容易に環境基準に適合する排水とすることができるものであることが分かった。

[0107] 特に、実施例 1～11 においては、湿式酸化処理工程において、硫黄含有化合物を含み、水を主成分とする排水と接触する部材が、チタン及びハステロイ（登録商標）C の一方または両方から形成されるものであることにより、処理後の排水は、硫化物イオン (S^{2-}) の濃度が検出限界以下であるので、悪臭等の懸念が全くないものとなっていることが確認された。また、実施例 1～11 においては、処理後の排水中の硫化物イオン (S^{2-}) の濃度が検出限界以下である一方、硫酸イオン (SO_4^{2-}) の濃度が、処理前の排水（参考例 1）と比較して顕著に増加していることから、P A S の製造工程において生じる硫黄含有化合物を含む排水中の硫黄成分が、湿式酸化処理工程において、ほぼ完全に酸化されていることが推察される。なお、処理後の排水中に含有される硫酸イオン (SO_4^{2-}) は水溶性であるので、本発明の P A S 排水の処理方法に続いて水洗処理等を行ったり、所望により生物学的処理工程等を行うことにより、処理後の排水中から容易に除去することができる。

[0108] また、実施例 1～6 と実施例 7～11 との対比によれば、固液分離工程（2）の有無のいずれの場合でも、所望の硫化物イオン (S^{2-}) の濃度及び C O D 物質の濃度及び／または B O D 物質の濃度を有する処理後の排水を得られることが確認でき、本発明の P A S 排水の処理方法における温度 $130\sim 320^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.3\sim 20\text{ MPa}$ の条件下での湿式酸化処理工程を備える

処理の有効性が確認された。なお、実施例 1～3 と実施例 4～6 との対比並びに実施例 7～9 と実施例 10、11 との対比によれば、耐食材としてハステロイ（登録商標）C を使用することにより、COD 物質の濃度及び／または BOD 物質の濃度の減少率、特に、BOD 物質の濃度の減少率が大きくなることが窺えた。ハステロイ（登録商標）C において BOD 物質等の濃度減少効果が大きなものとなる理由は、現時点では明確ではないが、ハステロイ C に含有される鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、クロム（Cr）等が、湿式酸化処理工程中に金属イオンとなって硫黄等含有 PAS 排水に溶出し、均一系酸化触媒のような機能を果たすものと推察される。

[0109] III. 処理後の微粒子 PAS

実施例 1 において、無触媒湿式酸化処理工程による処理を行った硫黄等含有 PAS 排水〔固液分離工程（2）によるプレスフィルターでのろ過の実施前のものである。〕を、400 メッシュ（目開き $37.5 \mu\text{m}$ ）のスクリーンに通して微粒子 PAS（以下、「処理後の微粒子 PAS」ということがある。）を捕捉回収した。処理後の微粒子 PAS は、重量平均分子量が 35,000 であり、硫化水素含有量が 0 ppm であった。なお、実施例 1 において、100 メッシュ（目開き $150 \mu\text{m}$ ）のスクリーンによって粒状の PAS ポリマーを篩分した PAS 分離液を、更に 400 メッシュ（目開き $37.5 \mu\text{m}$ ）のスクリーンに通して捕捉回収した微粒子 PAS（以下、「処理前の微粒子 PAS」ということがある。）は、重量平均分子量が 37,000 であり、硫化水素含有量が 52 ppm であった。

[0110] したがって、本発明の特有の湿式酸化処理工程を備える PAS 排水の処理方法を備える PAS の製造方法によれば、重量平均分子量の低下が僅か（低分子量成分の若干の増加によるものと推察される。）であることから成形加工特性等を保持したまま、硫化水素等の有害成分が顕著に低減した PAS（処理後の微粒子 PAS）を回収し、成形加工等の原材料として利用できることが分かった。

産業上の利用可能性

[0111] 本発明は、極性有機溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを加熱下で重合反応させるPAS排水の処理方法であって、PASの製造工程において生じる、硫黄含有化合物を含み、水を主成分とする排水を、温度130～320℃、圧力0.3～20MPaの条件下、好ましくはアルカリ条件において、湿式酸化処理する湿式酸化処理工程を備え、好ましくは更に固液分離工程を備えることにより、処理後の排水中の硫化物イオン(S^{2-})の濃度を30mg/L以下、好ましくは更にCOD物質の濃度を3500mg/L以下、及び／または、BOD物質の濃度を2500mg/L以下に低減することを特徴とする前記の排水の処理方法であることにより、PASを製造するに当たって生成するPAS分離液の排液や洗浄液等の排液など洗浄排液等に由来する排水について、効率的かつ経済的に、硫化物イオン、更にはCOD物質及び／またはBOD物質の含有割合を所定の範囲内に低減し、環境負荷を軽減できるPAS排水の処理方法を提供することができるので、産業上の利用可能性が高い。さらに、本発明は、前記のPAS排水の処理方法を備えるPASの製造方法であることによって、硫化水素等の有害成分を低減して排水中に残存する樹脂成分の回収再利用を容易にするPASの製造方法を提供することができるので、産業上の利用可能性が高い。

請求の範囲

- [請求項1] ポリアリーレンスルフィドの製造工程において生じる硫黄含有化合物を含む排水の処理方法であって、
- 極性有機溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを加熱下で重合反応させるポリアリーレンスルフィドの製造工程において生じる、硫黄含有化合物を含み、水を主成分とする排水を、
- 温度130～320℃、圧力0.3～2.0MPaの条件下で湿式酸化処理する湿式酸化処理工程を備えることにより、
- 処理後の排水中の硫化物イオン（ S^{2-} ）の濃度を30mg/L以下に低減することを特徴とする
- 前記の排水の処理方法。
- [請求項2] 処理後の排水中のCOD物質の濃度を3500mg/L以下に低減する請求項1記載の排水の処理方法。
- [請求項3] 処理後の排水中のBOD物質の濃度を2500mg/L以下に低減する請求項1または2記載の排水の処理方法。
- [請求項4] 前記湿式酸化処理工程が、無触媒湿式酸化処理工程を含む請求項1乃至3のいずれか1項に記載の排水の処理方法。
- [請求項5] 固液分離工程を備える請求項1乃至4のいずれか1項に記載の排水の処理方法。
- [請求項6] 固液分離工程を、湿式酸化処理工程の直前の工程として備える請求項5記載の排水の処理方法。
- [請求項7] 固液分離工程を、湿式酸化処理工程の直後の工程として備える請求項5または6記載の排水の処理方法。
- [請求項8] 湿式酸化処理工程の後に、生物学的処理工程を備える請求項1乃至7のいずれか1項に記載の排水の処理方法。
- [請求項9] アルカリ条件において湿式酸化処理工程を行う請求項1乃至8のいずれか1項に記載の排水の処理方法。
- [請求項10] 湿式酸化処理工程において、硫黄含有化合物を含み、水を主成分と

する排水と接触する部材が、チタン及びハステロイ（登録商標）Cの一方または両方から形成されるものである請求項1乃至9のいずれか1項に記載の排水の処理方法。

[請求項11] 請求項1乃至10のいずれか1項に記載の排水の処理方法を備えるポリアリーレンスルフィドの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G75/04(2016.01)i, C02F1/74(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G75/04, C02F1/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-169870 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 29 June 1999 (29.06.1999), claims; paragraph [0013] (Family: none)	1-11
Y	JP 5-286712 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 02 November 1993 (02.11.1993), claims; paragraph [0005] (Family: none)	1-11
Y	JP 11-300374 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 02 November 1999 (02.11.1999), claims; example 5 (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
04 March 2016 (04.03.16)

Date of mailing of the international search report
15 March 2016 (15.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085562

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-262188 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 20 September 1994 (20.09.1994), claims; paragraph [0013]; example 1 (Family: none)	1-11
Y	JP 5-317869 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 03 December 1993 (03.12.1993), paragraphs [0028], [0031], [0040] (Family: none)	1-11
Y	JP 2009-78253 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 16 April 2009 (16.04.2009), paragraph [0046] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G75/04(2016.01)i, C02F1/74(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G75/04, C02F1/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 11-169870 A（大日本インキ化学工業株式会社）1999.06.29, 特許請求の範囲、[0013]（ファミリーなし）	1-11
Y	JP 5-286712 A（旭化成工業株式会社）1993.11.02, 特許請求の範囲、[0005]（ファミリーなし）	1-11
Y	JP 11-300374 A（株式会社日本触媒）1999.11.02, 特許請求の範囲、実施例5（ファミリーなし）	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.03.2016

国際調査報告の発送日

15.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

手島 理

4D

5083

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 6-262188 A (株式会社日本触媒) 1994. 09. 20, 特許請求の範囲、 [0 0 1 3]、実施例 1 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 5-317869 A (株式会社日本触媒) 1993. 12. 03, [0 0 2 8]、[0 0 3 1]、[0 0 4 0] (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2009-78253 A (株式会社日本触媒) 2009. 04. 16, [0 0 4 6] (フ ァミリーなし)	1-11