

R-01-2010

YIES Research Report

山梨県環境科学研究所研究報告書

第24号

特定研究

「廃棄プラスチック材の再生処理に関する研究」

平成21年度

山梨県環境科学研究所

R-01-2010

YIES Research Report

山梨県環境科学研究所研究報告書

第24号

特定研究

「廃棄プラスチック材の再生処理に関する研究」

平成21年度

山梨県環境科学研究所

は じ め に

環境保全と資源の有効利用の観点から、廃棄物のリサイクル化が求められている。アルゴア氏著の「不都合な真実」にも「リサイクル製品を積極的に利用しましょう」と明記されており、人類にとって、リサイクルの必要性は揺ぎ無い事実である。国内では、平成12年に循環型社会形成推進基本法が制定され、家電や自動車、建設廃材などのリサイクル法が施行されている。その追い風を受け、様々な機関で廃棄物のリサイクル研究が盛んに行われており、リサイクル事業は増加している。その一方で、リサイクルするのが困難、あるいは処理運営費がかさむ理由から、法律や条例で再生義務の対象から外されている廃棄物が多く存在している。

F R P（繊維強化プラスチック）は、リサイクルしにくい廃棄物の代表である。F R Pは鋼板に劣らず丈夫で耐衝撃性に優れ、且つ軽量な材料であり、輸送機の部材に用いれば、その耐用年数は長く、燃費の向上にもつながり、無くてはならない材料である。近年、国内のF R P出荷量は36万トン前後となっている。一方で、高度経済成長時に造られた廃船や建築物の解体などから排出される廃F R Pは年間40万トンを越えると試算されている。現在、廃棄される繊維強化プラスチックのほとんどが国内で埋め立て処分されており、全国の自治体は、この状況に頭を悩ましている。山梨県内の湖でも古くなったプレジャー・ボートや人力ボートのF R P廃棄物が生じ、不法投棄される事態も見うけられている。

F R Pリサイクルの技術開発とその事業化は、幾つか試みられているが、普及していない状況にある。現在のところ、国内では、F R Pのプラスチック分解、および繊維の除去は技術的に困難であり、廃F R Pの処理は、セメントキルン以外のリサイクル方法では、採算にあわないものと考えられている。しかし、廃棄物をセメントキルン工場に運んで燃焼させる方法は、環境影響と処理費用を勘案すると決して万全な方法ではないのである。

これら状況を踏まえ、山梨環境科学研究所では、平成15年度より、本特定研究を開始した。山梨県の環境保全を向上させていくため、本研究では、あえて処理困難な廃F R Pを研究対象とした。F R Pを植物油中で簡易に、且つ安価に加熱分解し、リサイクルする方法を提案し、その新しい技術の開発が早急に進められた。F R Pの熱分解において、様々な条件下での反応挙動を比較し、F R Pの分解性の高さとガラス繊維除去の利便性を証明した。さらに、実験データを基に廃F R Pリサイクルの工程と処理装置を考案し、事業化の構想も行った。近い将来、本研究で開発されたリサイクル技術が山梨県内、および国内で事業化されることを期待する。

平成22年 3 月

山梨県環境科学研究所

所 長 荒 牧 重 雄

目 次

はじめに

概要編

I 特定研究の概要

I-1	研究テーマおよび研究期間	1
I-2	研究体制	1
I-3	研究目的	1
I-4	研究成果の概要	1
1)	大豆油による繊維強化プラスチックの熱分解特性—大気下での反応—	1
2)	菜種油による繊維強化プラスチックの熱分解特性 —オートクレーブと大気下での反応—	2
3)	廃FRP分解の工程と装置の構想	3
I-5	研究資料	4
5. 1.	誌上発表	4
5. 2.	口頭発表	4
I-6	謝 辞	5

本編

II 研究成果報告

II-1	大豆油による繊維強化プラスチックの熱分解特性—大気下での反応—	7
1. 1.	目的	7
1. 2.	実験方法	9
1. 2. 1.	供試材料	9
1. 2. 2.	UP樹脂の熱分解実験	10
1. 2. 3.	FRP分解物からのガラス繊維の分離実験	11
1. 2. 4.	分析方法	11
1. 3.	結果と考察	12
1. 3. 1.	UP樹脂の熱分解挙動	12
1. 3. 2.	FRP分解物からのガラス繊維の分離性能	13
1. 3. 3.	廃FRPの分解工程	13
1. 3. 4.	UP分解生成物の特性	13
1. 3. 5.	熱分解UPの燃焼特性	15
1. 4.	まとめ	15
	参考文献 II-1	15
II-2	菜種油による繊維強化プラスチックの熱分解特性 —オートクレーブと大気下での反応—	16
2. 1.	目的	16

2. 2. 実験方法	16
2. 2. 1. 供試材料	16
2. 2. 2. UP樹脂とゲル・コートの熱分解実験	18
2. 2. 3. 分析方法	20
2. 3. 結果と考察	20
2. 3. 1. FRPの寸法と熱分解速度の関係	20
2. 3. 2. オートクレーブと大気下でのUPの熱分解挙動	21
2. 3. 3. ゲル・コートの熱分解性	24
2. 3. 4. 廃食用油によるUPの分解	25
2. 4. まとめ	25
参考文献 II-2	25
II-3 廃FRP分解の工程と装置の構想	25
3. 1. 目的	25
3. 2. リサイクル工程と装置化の構想	25
3. 2. 1. リサイクル工程	25
3. 2. 2. FRP分解装置	25
3. 3. リサイクル事業の構想	26
3. 4. まとめ	26
参考文献 II-3	26

概要編

I 特定研究の概要

I-1 研究テーマおよび研究期間

研究テーマ名

「廃棄プラスチック材の再生処理に関する研究」

研究期間

平成15年度～平成17年度（3年間）

依頼元

山梨県森林環境部再資源化推進室

I-2 研究体制

研究代表者：

研究員 佐野慶一郎（環境資源学研究室）

所内研究参加者：

助手 西巻 通代¹⁾（環境資源学研究室）

助手 宮下 智長²⁾（環境資源学研究室）

非常勤嘱託 森 智和²⁾（環境資源学研究室）

助手 佐藤 美紀（環境計画学研究室）

1) 平成16年度から17年度まで在籍、2) 平成17年度より在籍

所外共同研究者：

（独）産業技術総合研究所 佐藤 芳樹

神奈川県産業技術センター 高橋 亮

神奈川県産業技術センター 高見 和清

日清オイリオグループ（株） 高柳 正明

日清プラントエンジニアリング（株） 齊藤 哲男

I-3 研究目的

F R P（Fiber Reinforced Plastics、繊維強化プラスチック）は、軽量、堅牢、高耐蝕性などの優れた特徴を有することから、プレジャー・ボートや浄化槽、ヘルメットをはじめとする様々な部材に用いられている。しかし、F R Pの多くは、熱硬化性樹脂のU P（Unsaturated Polyester、不飽和ポリエステル）樹脂を母材とし、さらにガラスなどの強化繊維を多く含んでいるため、リサイクル化が困難である。そのため、廃棄されるF R Pの多くは、埋め立てや焼却による処分が続いている。国内では、年々、埋め立て処分場の確保が困難になってきている。あわせてF R Pの廃棄物処理費の支払いを逃れるため、F R P廃棄物が不法投棄されるケースが後を絶たない。図1に山梨県内でF R P製のボートが不法投棄されている状況を示す。現在、早急に高効率で安価な廃F R Pのリサイクル処理方法の開発と実用化が急務である。



図1 湖畔に不法投棄された廃F R Pボート

産業分野ごとに幾つかのF R Pのリサイクル処理方法が提案されているが、どれも低コスト化とインフラ整備などの課題があり、普及の兆しは見られない。

本特定研究では、F R Pリサイクル工程の簡易化、小型化、および低コスト化を目指し、植物油や廃食用油で熱硬化性樹脂を熱分解させる技術を開発した。さらに、この技術によるF R Pリサイクルの処理工程とそのリサイクル装置の構想設計を行い、事業化の提案を行った。

I-4 研究成果の概要

1) 大豆油による繊維強化プラスチックの熱分解特性—大気下での反応—

大豆油の温度に対するU P樹脂の分解速度を実験にて調査した。図2にF R Pの分解実験に使用した反応装置を示す。分解実験は大気下で行い、F R Pと大豆油の混合割合は1：2とした。高温になるほどF R Pの分解が促進され、100 gのU Pは、320℃で90分、350℃では12分で完全に分解することが分かった。

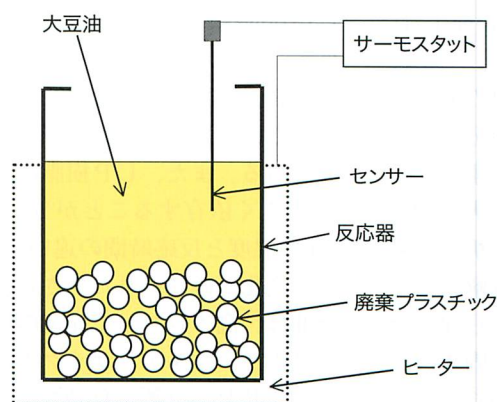


図2 廃棄F R Pの熱分解装置

次いで、重油の添加量に対するUP分解物の粘度と濾過速度を調べた。重油の添加量の増加に伴い、UP分解物の粘度は顕著に低下するため、ろ過速度は顕著に上昇することが分かった。FRP分解物の粘度は、重油での希釈により、簡単に安定制御できる。この方法は、FRP廃材中のガラス繊維除去を大気圧、且つ室温下で容易

に実現させるものと考えられる。

図3に廃FRPが植物油で分解され、UP分解物とガラス繊維に分離される工程での試料の写真を示す。この工程では、FRP分解物を40wt%の重油で希釈し、粘度を低下させた。これを大気下でろ過して、ガラス繊維を容易に除去することができる。

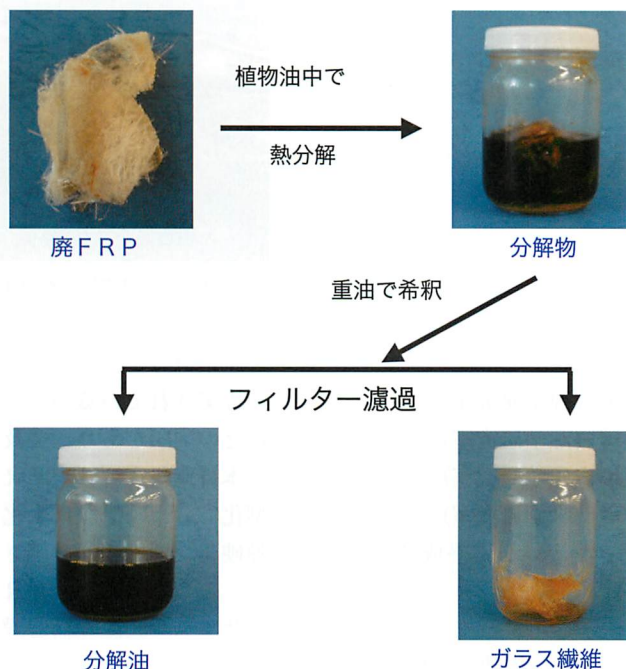


図3 廃FRP熱分解の工程

また、FRP分解物を燃焼させたときの総発熱量を調査した。熱分解された植物油を含むUPの総発熱量は、固体UPよりも高い値となった。これは、植物油の発熱量がUPよりも高いことが起因している。UP分解物の発熱量は、重油に比べ低いものの、ボイラーや焼却炉での燃焼には十分な値であり、熱エネルギー源として、有効利用が期待できる。さらに、UP分解物を800℃の高温下で燃焼させ、その際、発生したガスを分析した。極微量のSO_xの発生が認められるものの、CO、NO_x、及びHC化合物の発生は、検知できない領域であった。CO₂の発生量は、ほぼ100wt%に達していることが確認された。

一連の実験により、FRP廃棄物は、大豆油中で効率よく熱分解することができ、その分解油からガラス繊維を除去することが可能である。また、UP樹脂の分解速度は、大豆油の温度に大きく依存することが分かった。化学分析の結果より、加熱温度と反応時間の違いにより、UP分解物の化学組成は変化が確認された。さらに、UPを大豆油で分解した油は、高カロリーで完全燃焼しやすく、固体のFRPよりもサーマル・リサイクルに適しており、植物油によるFRP熱分解の有効性が認められた。

2) 菜種油による繊維強化プラスチックの熱分解特性ーオートクレーブと大気下での反応ー

FRPの寸法と分解速度との関係を調査した。FRPの寸法が大きくなるほど、分解速度が減少する。従って、FRPの寸法が大きくなるほど、加熱分解に要する時間が増加し、エネルギーの消費が増加する。一方、破砕機でFRPの寸法を小さくするほど、破砕機のエネルギー消費量は増加する。リサイクル事業化の際には、破砕と加熱分解での消費エネルギーを合計して、最適なFRPの破砕寸法を選定する必要がある。なお、FRPの破砕寸法が小さくなるほど、静電気による引火や爆発の危険性が高まるので注意が必要である。

次いで、オートクレーブと大気下でのUPの熱分解挙動を調査した。オートクレーブ、大気下ともに、分解は高温になるほど促進することが分かった。340℃の高温の菜種油では、高圧下において、固体UPは僅か20分間の反応で完全に分解する。また、大気反応においても70分間と比較的短時間の加熱でUPは分解した。廃FRPの熱分解では、各種触媒の効能も期待でき、安価な大気下の反応装置でも実用化が可能と判断される。UP分解物のFTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometry、フーリエ変換赤外分光光度計) 測定を

行った。オートクレーブでの分解物は、UPからの有機化合物と見られる吸収ピークが認められ、大気下の分解物では、それらのピークが見られなかったことより、大気下の反応では、UPから分解した低分子の有機化合物は、蒸発し、大気に放出したと推測する。これら分析結果より、大気下反応を実用化する際には、蒸発ガスの浄化処理が必要と判断された。

また、ゲル・コート熱分解実験を行った。ゲル・コートを含む廃FRP分解物のFTIR測定から、油温が320℃以上になると芳香族化合物の含有が検出された。このことは、ゲル・コートを含む廃FRPは容易に熱分解させることができ、低分子化した芳香族化合物が菜種油中に溶け込んでいることを示している。

さらに、大気下における未使用の菜種油とポテト・フライに使った廃食用油中でのオルソフタル酸系UPの分解速度の比較を行った。油温は、320℃とした。使用後の菜種油は、酸化重合反応が進行しているものの、UPの分解速度に大きな低減は見られず、廃FRP熱分解の溶媒として使用できることが判った。

一連の実験により、FRPの寸法が小さくなるほど、分解速度は上昇するが、事業化の際には、破碎と加熱分解での消費エネルギーを合計して、最適なFRPの破碎寸法を選定する必要があることが分かった。また、菜種油を用いたUPの加熱分解において、大気下の反応は、オートクレーブに比べ、UPの分解速度は遅いが、今後、触媒の効能も期待でき、実用化が可能と判断された。そして、分解物の化学分析から、大気下でのFRP分解を実用化する際には、蒸発する有機ガスの浄化処理が必要と判断できる。さらに、ゲル・コートを含む廃FRPも容易に植物油中で熱分解させることができ、廃FRP熱分解の溶媒として、廃食用油でも使用できることが確認された。

3) 廃FRP分解の工程と装置の構想

廃FRP分解の実験結果より考案したリサイクル工程を説明する。まず、破碎した廃FRPを大気下の植物油中で熱分解する。分解物は、冷却され、遠心分離装置で液体の有機物と固体の無機物とに分離する。有機物は、ボイラーや発電用の燃料として、あるいは、再びプラスチックや化学原料として、マテリアルやケミカルリサイクルできる可能性を有している。なお、有機物を燃料に用いる場合は、重油など他の燃料と混合して、粘度を下げて使用することも可能である。本処理は工程数が少なく、簡素な大気下の熱分解装置で対応できる。

図4に廃FRP分解装置の構想を示す。本装置では、廃FRPを熱分解し、その分解物を冷却後、分離装置に流入され、メッシュ・フィルターでろ過され、無機繊維などの残渣物を除去する一連工程の自動運転を想定している。その他、反応時に生じる蒸気の浄化フィルターが

設けられる。本装置では、高圧密閉下での大規模なリサイクル・プラントに比べ、製作費と稼働費の低減が期待できる。

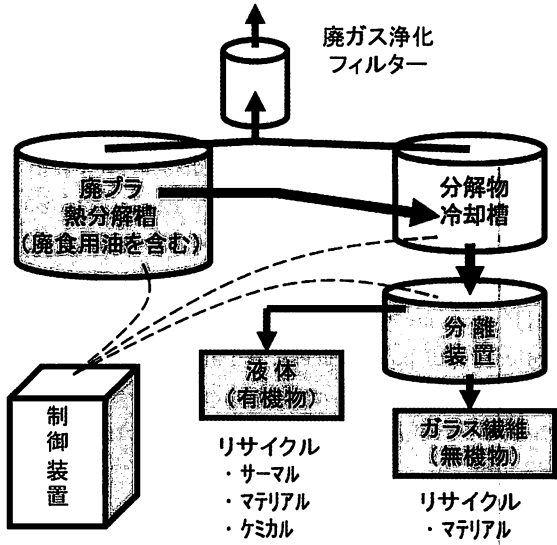
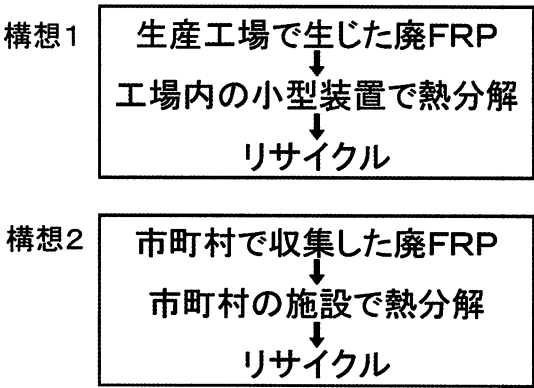


図4 FRP分解装置

図5に廃FRPリサイクルの事業構想を示す。FRP製品の生産工場や市長村の廃棄物処理場に本リサイクル装置を容易に併設できるため、廃FRPを大規模な処理施設まで輸送することなく、その場でリサイクルが可能となる。それゆえ、本処理は廃FRPの低減化、および環境保全に有効な方法になりうる。県内で生じた廃棄物は、県内で処理し、県外の大規模施設に搬送しないことが、本リサイクル事業の構想理念である。



※ 県内で生じた廃棄物は、県内で処理（県外の大規模施設に搬送しない）

図5 廃FRPリサイクルの事業構想

一連の研究により、廃FRPを大気下の廃食用油中で加熱分解し、液体の有機物と無機繊維を分離する工程を考案した。さらに、そのFRP分解装置の基本機構を構想した。廃FRPが生じる生産工場や廃FRPを回収す

る自治体で本FRP分解装置を導入する事業が想定される。廃FRPの発生現場や廃FRPを収集した自治体で簡易なリサイクル事業が可能となりうる推察された。

I-5 研究資料

5. 1. 誌上発表

- 1) Negami, M., Sano, K., Yoshimura, M., Tasaka, S., (2003) Dissolution method of unsaturated polyester in bean oil. Society of Automotive Engineers of Japan, Inc. JSAE Review, 24 (2), 221-225.
- 2) Sano, K. (2003) Fuel Manufacturing method from FRP polymer waste dissolved with bean oil. Collection of papers presented at the 3rd International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics (Polytronic 2003), 143-146.
- 3) 森智和、西巻通代、佐野慶一郎 (2005)、リサイクル、成型加工、17、(7)、455-458
- 4) 森智和、西巻通代、佐野慶一郎 (2005)、プラスチックの化学再資源化技術「廃食用油を利用する廃FRPの熱分解技術」、シーエムシー出版、237-246
- 5) Keiichiro Sano, Michiyo Nishimaki, Masaaki Takayanagi, Kazukiyo Takami, Ryo Takahashi, Yoshiki Sato and Katsuhiko Hirano (2005) Collection of papers .The 3rd International Symposium on Feedstock Recycling (ISFR) of Plastics & Other Innovative Plastics Recycling Techniques, 207-216

5. 2. 口頭発表

- 1) Sano, K. (2003) Fuel Manufacturing method from FRP waste dissolved with bean oil. 25th World Congress and Exhibition of the International Society for Fat Research (ISF), Bordeaux, France.
- 2) Sano, K. (2003) Fuel Manufacturing method from FRP polymer waste dissolved with bean oil. 3rd International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics (Polytronic 2003), Montreux, Switerkand.
- 3) 佐野慶一郎、根上光弘、吉村政明、高柳政明、齊藤哲男、田近真吾、田坂茂 (2003) 植物油による廃プラスチックの分解手法とリサイクル装置の開発、自動車技術会春季大会、横浜
- 4) 佐野慶一郎 (2003) ガラス繊維強化プラスチックのリサイクル技術に関する現状と動向、プラスチック成形加工学会、環境・リサイクル専門委員会9月度定例研究会、東京
- 5) 佐野慶一郎 (2003) 天然脂肪酸を利用した廃棄プラスチックの熱分解とリサイクル、プラスチック化学

リサイクル研究会第6回討論会、札幌。

- 6) 佐野慶一郎 (2003) 天然脂肪酸を利用した熱硬化性樹脂の液相分解・リサイクル技術、成形加工学会成形加工シンポジア 2003、金沢
- 7) 佐野慶一郎 (2003) 脂肪酸を用いた廃棄プラスチックの常圧液相分解とリサイクル、高分子学会第12回ポリマー材料フォーラム、大阪
- 8) 佐野慶一郎 (2004) 植物油による廃棄ガラス繊維強化プラスチックの熱分解とリサイクル、日本レオロジー学会高分子加工技術研究会第54回研究会例会、東京
- 9) 佐野慶一郎、西巻通代 (2004) 国内で廃棄される発泡ポリウレタンの処理状況、プラスチック成形加工学会第11回環境リサイクル専門委員会定例会、東京
- 10) 佐野慶一郎、西巻通代、高見和清、高橋亮、高柳正明、佐藤芳樹、居初 祐樹、平野克比古 (2004) 菜種油を用いた廃FRPの液相分解ー加圧と大気下での反応比較ー、プラスチック化学リサイクル研究会第7回討論会、浜松
- 11) 佐野慶一郎、西巻通代、居初 祐樹、高柳正明、高橋亮、高見和清 (2004) 菜種油を用いた廃棄・熱硬化性樹脂の分解手法、神奈川県工業技術センター主催研究交流発表会、海老名
- 12) 佐野慶一郎、西巻通代 (2004) 植物油による廃FRPの加熱分解とリサイクル、山梨大学学研環境研究分科会、甲府
- 13) 佐野慶一郎、西巻通代 (2005) 食用油による熱硬化性樹脂・廃棄物の熱分解とリサイクル手法、日本材料学会高分子材料部門委員会第55回高分子材料セミナー、京都
- 14) 佐野慶一郎、西巻通代、高見和清、高橋亮、高柳正明、佐藤芳樹、平野克比古 (2005) 植物油によるFRPポート廃材の熱分解とリサイクル手法、マリンエンジニアリング学会、東京
- 15) 佐野慶一郎、西巻通代、高見和清、高橋亮、高柳正明、佐藤芳樹、平野克比古 (2005) 植物油を用いた熱硬化性廃棄プラスチックの熱分解方法、成形加工学会年次大会、東京
- 16) 佐野慶一郎、西巻通代、高見和清、高橋亮、高柳正明、佐藤芳樹、平野克比古 (2005) 植物油を用いた廃FRPの熱分解法、成形加工学会年次大会、環境・リサイクルセッション基調講演、東京
- 17) Keiichiro Sano, Michiyo Nishimaki, Masaaki Takayanagi, Kazukiyo Takami, Ryo Takahashi, Yoshiki Sato and Katsuhiko Hirano (2005) Thermal Degaradation of Thermosetting Resin Waste with Vegetable Oil, The 3rd International Symposium on Feedstock Recycling (ISFR) of Plastics & Other Innovative Plastics Recycling Techniques, Karlsruhe,

Germany

- 18) 佐野慶一郎、西巻通代、高見和清、高橋亮、高柳正明（2005）植物油中での廃F R Pの熱分解と化学原料の回収方法、平成17年度神奈川県産学公交流研究発表会、海老名
- 19) 森智和、佐野慶一郎、田原聖隆（2005）LCA手法による新規F R P処理プロセスの評価、日本LCA学会 第1回研究発表会、つくば
- 20) 佐野慶一郎、西巻通代、森智和（2005.9.17）環境資源学研究室での廃棄プラスチック・リサイクルの研究について、山梨カレッジ大学院専門講座
- 21) 佐野慶一郎、森智和（200511.24）廃F R Pのリサイクルとライフ・サイクル・アセスメント、山梨県環境科学研究所・山梨大学合同セミナー、甲府

I - 6 謝辞

本報告書を執筆するにあたり、ご助言とご支援を頂いた山梨県環境科学研究所 環境資源学研究室の吾郷健一氏と元環境資源学研究室の齊藤奈々子氏に深く感謝致します。また、日々の議論を通じて多くの知識や示唆を頂いた山梨県環境科学研究所の皆様に感謝します。

本 編

Ⅱ 研究成果報告

Ⅱ－１ 大豆油による繊維強化プラスチックの熱分解特性－大気下での反応－

1. 1. 目的

FRP（Fiber Reinforced Plastics、繊維強化プラスチック）は、軽量、堅牢、高耐蝕性などの優れた特質を有することから、プレジャー・ボートや浄化槽、給水槽、自動車部品、航空機、車両、浴槽、ボート、ヘルメット、遊具をはじめとする様々な部材に用いられている。図1－1にFRPの基本構造を示す。また、図1－2から図1－4にFRP製品を示す。しかし、FRPは分解困難な熱硬化性樹脂であるUP（Unsaturated Polyester、不飽和ポリエステル）樹脂やエポキシ樹脂を母材とし、さらにガラスや炭素などの強化繊維を多く含んでいるため、リサイクル化が困難である。そのため、廃棄されるFRPの多くは、現在も環境負荷の大きい埋め立てや焼却による処分が続いている。国内では、年々、埋め立て処分場の確保が困難になってきており、その影響を受け、FRPの産業廃物処理費も高騰が続けている。図1－5にFRP製品の長所と短所を示す。また、図1－6に埋

め立て処分するため、破碎処理した廃FRPを示す。この廃棄物処理費の支払いを逃れるため、FRP廃棄物が不法投棄されるケースが後を絶たない。図1－7と図1－8に山梨県内でFRP製のボートが不法投棄されている状況を示す。早急に高効率で安価な廃FRPのリサイクル処理方法の開発と実用化が急務である。

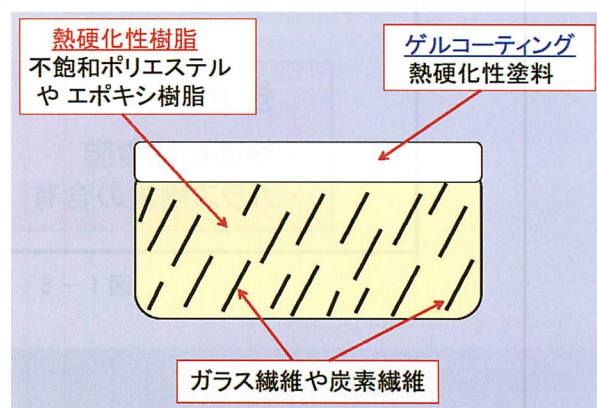


図1－1 FRP製品の構造



図1－2 FRP製プレジャー・ボート



図1－3 FRP製浄化槽



図1－4 FRP製ヘルメット

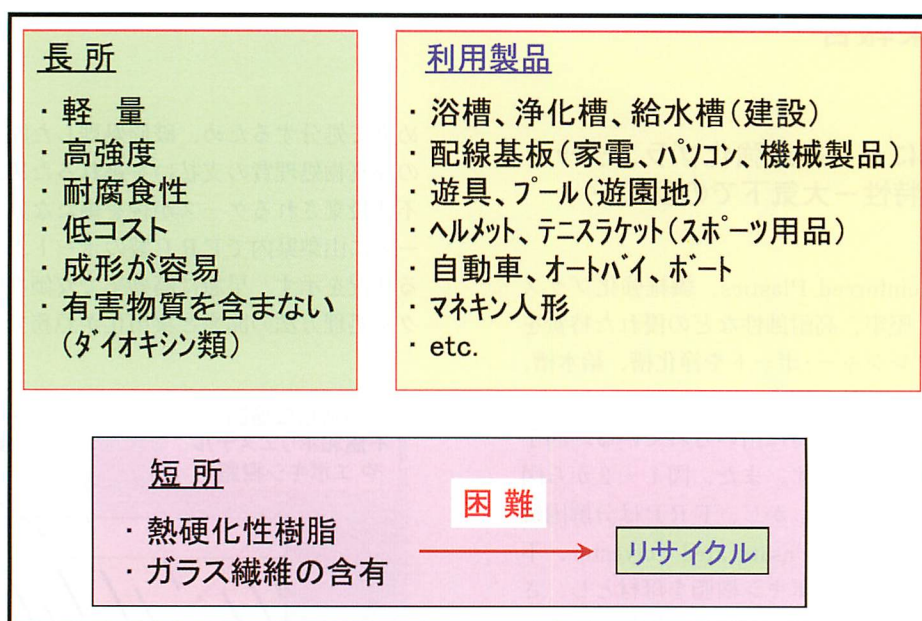


図 1-5 FRP製品の長所短所



図 1-6 埋め立て用に破碎処理した廃FRP



図 1-8 山中に不法投棄された廃FRPボート



図 1-7 湖畔に不法投棄された廃FRPボート

産業分野ごとに幾つかのFRPリサイクルの処理方法が提案されているが、どれも大規模な実用化には至っていない。国内のFRP廃船については、国土交通省によるリサイクル・プロジェクトが発足し、実用化を目指した開発と実証実験が進められた。FRP廃船を各地にて収集、解体し、処理工場に運搬し、混油、破碎してセメント焼成時の燃料として再利用する検討がなされている¹⁾。図1-9に国土交通省が提唱するリサイクル工程の概略を示す。また、(社)強化プラスチック協会は、オレフィン系プラスチックの廃棄物を混合する事により、燃料としての再利用の検討がなされた²⁾。これらリサイクル処理方法での重要な課題は、低コスト化とインフラ整備であり、現在、普及の兆しは、見られない。

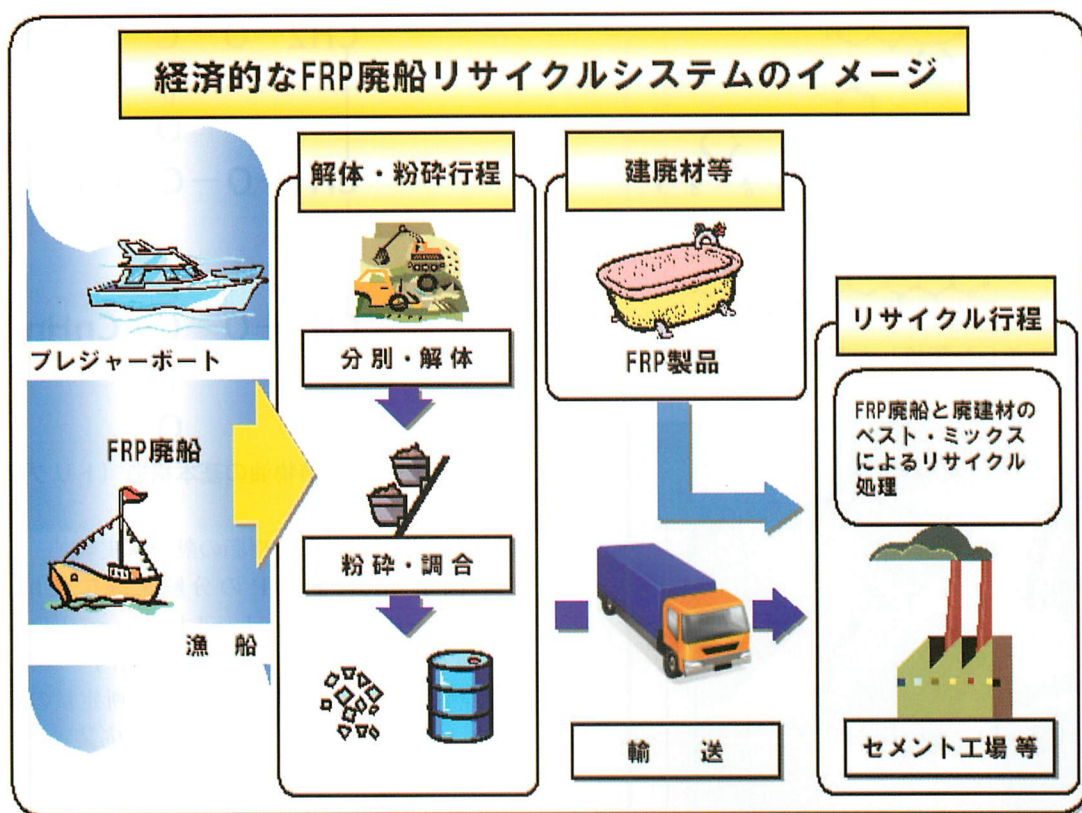


図 1-9 国土交通省によるFRP廃船のリサイクル工程¹⁾

筆者ら³⁾⁻⁵⁾は、リサイクル工程の簡易化、小型化、および低コスト化を目的として、以前より植物油や廃食用油で熱硬化性樹脂を熱分解させる方法を提唱してきた。特に、植物油を廃棄プラスチック分解用の溶媒として用いる方法では、従来の高温下での熱分解法に比べて、手間と処理時間、およびエネルギーが低減でき、さらに、他の廃棄高分子材料への適用の可能性も有している。

1. 2. 実験方法

1. 2. 1. 供試材料^{3), 5)}

先ず、架橋剤のスチレンを混合したオルソフタル酸系UP（ジャパンコンポジット社製）に開始剤のメチルエチルケトンパーオキシドを添加、母材の原料を調合する。その溶液原料をガラス繊維分散積層マット（繊維 $\phi 11\mu\text{m} \times 50\text{mm}$ 、目付量 $450\text{g}/\text{m}^2$ ）が設置された型内に適量注入し、大気下で重合させ、平板（母材密度 $1.22\text{g}/\text{cm}^3$ 、ガラス繊維 $30\text{wt}\%$ 、厚さ 3mm ）を作製した。この平板を $10 \times 10\text{mm}$ に切断し、試験片とした。表1-1にUP樹脂の組成比を示す。図1-10にスチレン架橋させたオルソフタル酸系UPの化構造を示す。図1-11に作成した試験片を示す。

II-1節では、溶融油化が難しく、リサイクルが困難とされる熱硬化性樹脂の簡易的な分解方法の開発を目的とし、代表的なFRPの母材であるUP樹脂について、大豆油脂中での熱分解挙動とその分解物の基本特性を確認した。並びに、そのFRP分解物からのガラス繊維の除去性能も確認した。

表 1-1 不飽和ポリエステル樹脂の化学成分比

無水フタル酸	25.8 (wt%)
無水マレイン酸	11.4
プロピレングリコール	14.3
エチレングリコール	7.6
スチレン	45.0
その他	2.3

重量平均分子量=3,065
数平均分子量 = 1,030

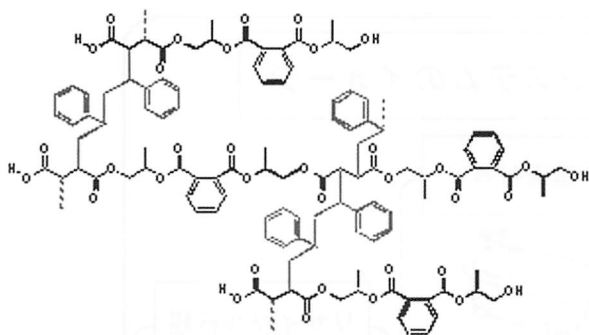


図 1-10 スチレン架橋した不飽和ポリエステル

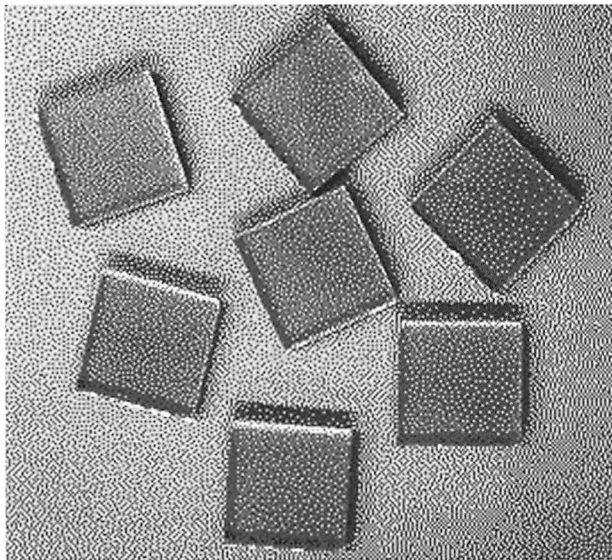


図 1-11 FRP試験片 (10 × 10 × 3 mm)

植物油は、大豆油（日清オイリオグループ社製）を用いた。表 1-2 に大豆油中に含まれる脂肪酸比を示す。植物油の主成分は、グリセリンに 3 種の脂肪酸が結合したトリグリセリドである。図 1-12 に植物油の基本構造を示す。

表 1-2 大豆油の脂肪酸比

脂肪酸	(炭素数:二重結合数)	含有量 (wt%)
リノール酸	(18:2)	53.7
オレイン酸	(18:1)	23.7
パルミチン酸	(16:0)	10.1
リノレン酸	(18:3)	7.5
ステアリン酸	(18:0)	4.2
その他		0.7

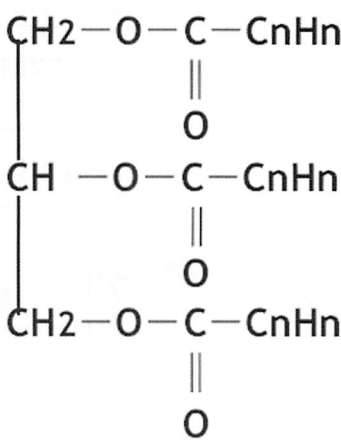


図 1-12 植物油の基本構造 (トリグリセリド)

1. 2. 2. UP樹脂の熱分解実験³⁾

図 1-13 に FRP の分解実験に使用した P I D (Proportional Integral and Differential Gain) 加熱制御による反応装置 (精度 ±1.0%) を示す。実験手順として、耐熱ビーカー (内径 55 × 100 mm) に所定量の FRP と植物油 (重量比 1 : 2) を入れる。反応装置を用いて、植物油を大気下で室温から加熱していき、所定の加熱温度で保持しながら、FRP を完全に反応分解させた。加熱温度は、290℃、320℃ 及び 350℃ とした。所定の加熱温度に到達した時点を反応の開始時間とし、最高 360 分加熱した。表 1-3 に FRP 分解の実験条件を示す。

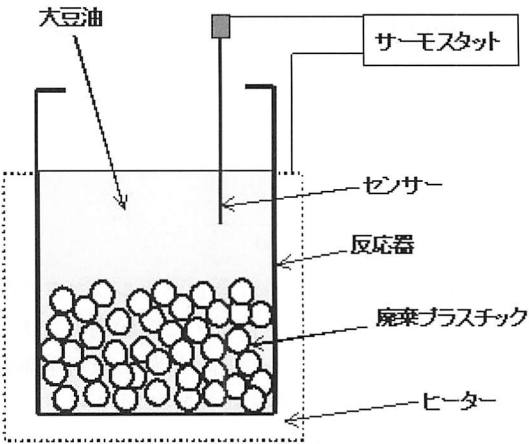


図 1-13 廃棄 FRP の熱分解装置

表 1-3 FRP 分解の実験条件

FRPの寸法	10×10×3 (mm)
植物油	大豆油
FRP：油	1：2 (wt)
反応圧力	大気下
加熱温度	320 - 350 (°C)
反応時間	12 - 180 (min)

1. 2. 3. FRP 分解物からのガラス繊維の分離実験⁴⁾

FRP 分解物に含まれるガラス繊維のろ過装置を図 1-14 に示す。重油（比重0.84）で希釈された分解物は、ロートを通過し、ホルダに設置されたリサイクルPET（ポリエチレンテレフタレート）繊維（帝人社製）を用いた不織布フィルタ（繊維長さ51mm、φ3.3（50Vol%）、φ6.6（50Vol%）、目付量150 g／㎡）でろ過される。なお、分解物の粘度測定には、加速度センサによる振動検知式の粘度計（山一電機製、VM-1G-M）を用いた。

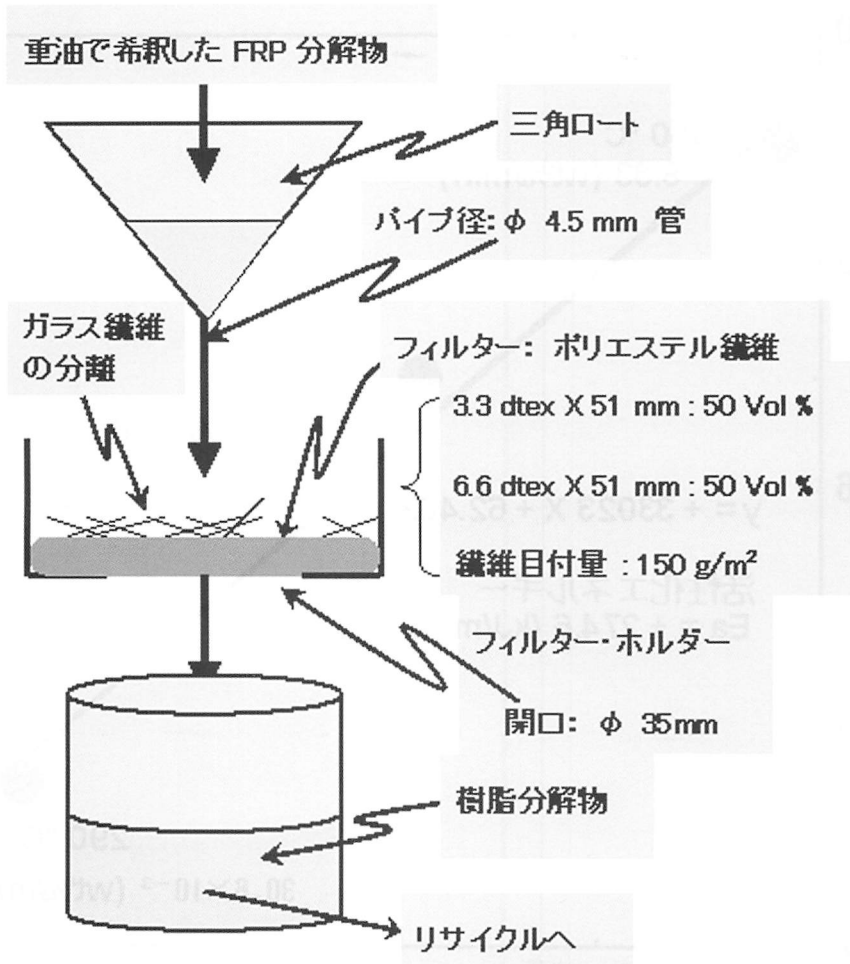


図 1-14 FRP 分解物のろ過装置

1. 2. 4. 分析方法³⁾

経時的なUP樹脂の分解量は、植物油脂中に残存した固体樹脂の重量変化により求めた。残存樹脂は、ヘキサンで洗浄し、室温で24時間以上乾燥させた後、重量測定した。分解物の平均分子量及び分子量分布は、GPC（Gel Permeation Chromatography、ゲル浸透クロマトグラフィー、東ソー社製 GPC-8010）で測定した。テトラヒドロフランを溶離液とし、カラム及び検出器温度50℃、流速0.8ml／min.で、カラム（内径7.8mm×30 cm）は、TSKgel-G1000HXL×1、TSKgel-G2000HXL

×2、及び TSKgel-G3000HXL×1を使用した。また、分子量190,000～266の標準ポリスチレンによる検量線を使用した。分解物の構造変化は、FTIR（Fourier Transform Infrared Spectrometry、フーリエ変換赤外分光光度計、パーキンエルマ社製 Spectrum One）で解析した。

FRP 分解物を燃焼させた際の総発熱量は、JIS K 2279⁶⁾ に準拠して測定した。燃焼ガスの定性、及び定量分析では、JIS K 2541⁷⁾ の石英管燃焼方法に準拠して燃焼ガスを発生させた。燃焼ガス中のCOはJIS K

0098⁸⁾ に準拠して、テトラパックに収集し、CO₂とHC化合物も同様に集め、ガスクロマトグラフにて分析した。SO_xはJIS K 0103⁹⁾ に準拠して、H₂O₂水溶液にNO_xはJIS K 0104¹⁰⁾ のザルツマン法に準拠して、ナフチルエチレンジアミン水溶液に吸収させて、イオンクロマトグラフにて分析した。

1. 3. 結果と考察
1. 3. 1. UP樹脂の熱分解挙動5)

図1-15に植物油の温度に対するUP樹脂の分解速度のアレニウス・プロットを示す。正の活性化エネルギーを示しUPの分解は、高温になるほど促進されることが解る。100 gのUPは、320℃で90分、350℃では12分で完全に分解する。なお、FTIRスペクトルと分子量分布の測定結果からUP分解物は脂肪酸との熱的なラジカル反応により、分子鎖とスチレン架橋部が切断されていると推察される。

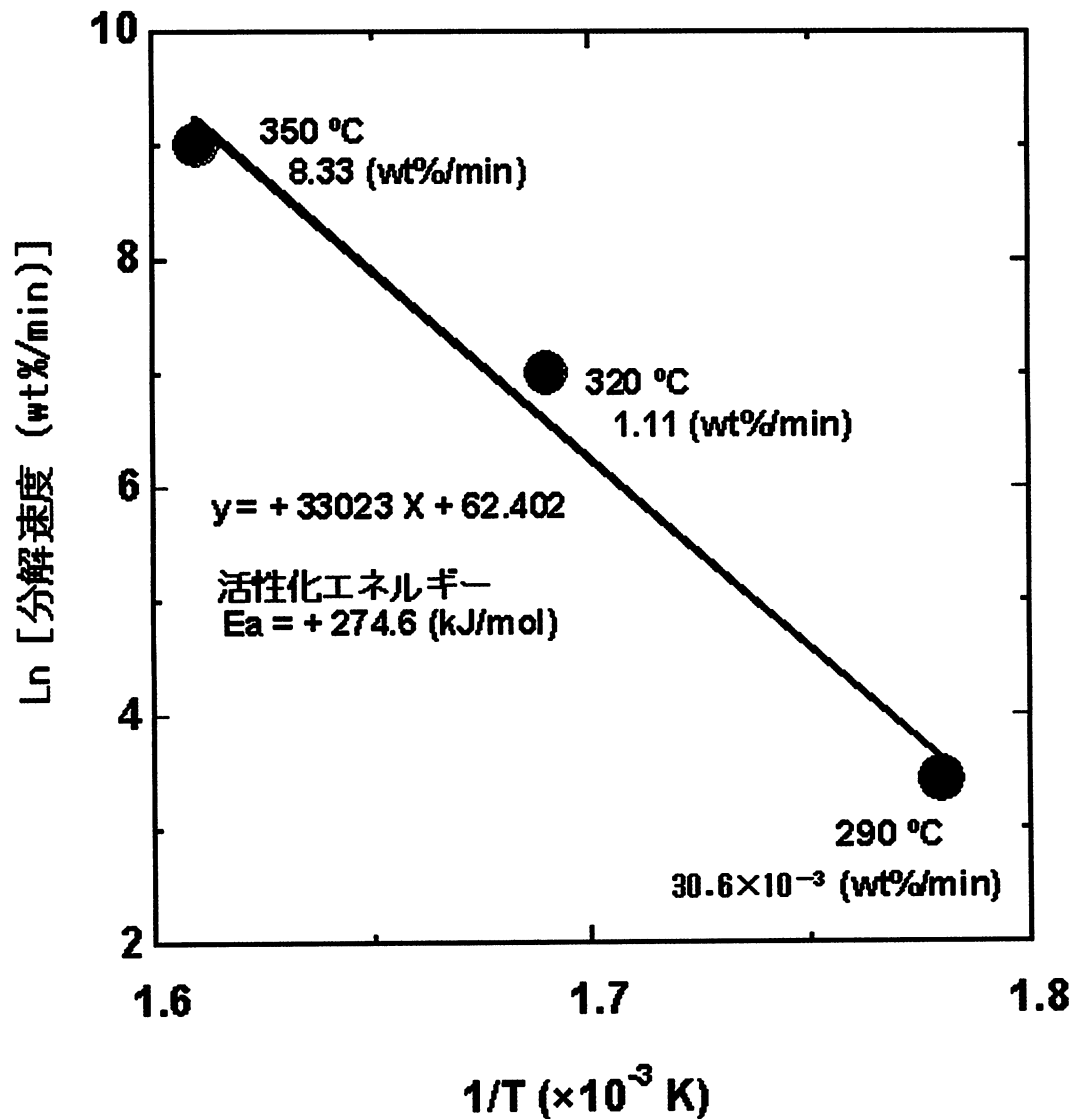


図1-15 UP加熱分解のアレニウス・プロット

1. 3. 2. FRP分解物からのガラス繊維の分離性能⁴⁾

図1-16に重油の添加量に対するUP分解物の粘度と濾過速度の対数プロットを示す。重油希釈前のUP分解物は粘度が高いため、ろ過速度は非常に遅い。しかし、重油の添加量の増加に伴い、UP分解物の粘度は顕著に低下するため、ろ過速度は顕著に上昇していることが分かる。加熱や加圧により、FRP分解物の流動性能を向上させ、濾過速度を高めることも可能である。しかし、本分解物の粘度は、重油での希釈により、簡単に安定制御できる。この方法は、FRP廃材中のガラス繊維除去を大気圧、且つ室温下で容易に実現させるものと考えられる。

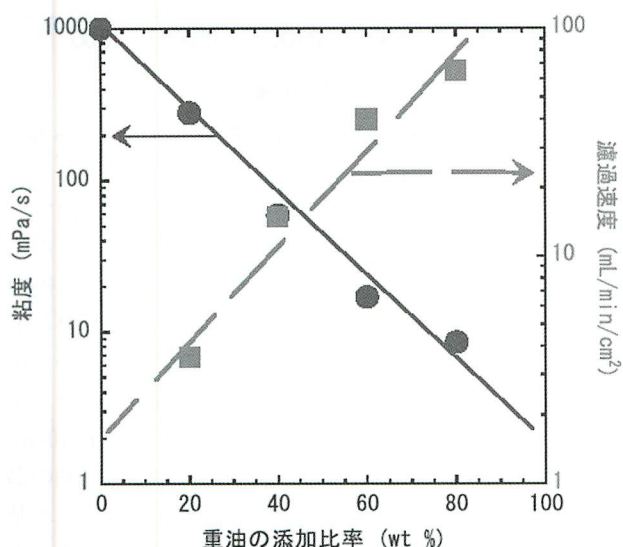


図1-16 FRP分解物の濾過装置

1. 3. 3. 廃FRPの分解工程^{4), 5)}

図1-17に廃FRPが植物油で分解され、UP分解物とガラス繊維に分離される工程での試料の写真を示す。この工程では、FRP分解物を40wt%の重油で希釈し、粘度を低下させた。これを大気下でろ過して、ガラス繊維を容易に除去することができる。なお、ろ過する前後のFRP分解物の顕微鏡観察から、ろ過により、分解物中のガラス繊維は、ほぼ完全に除去されていることを確認した。

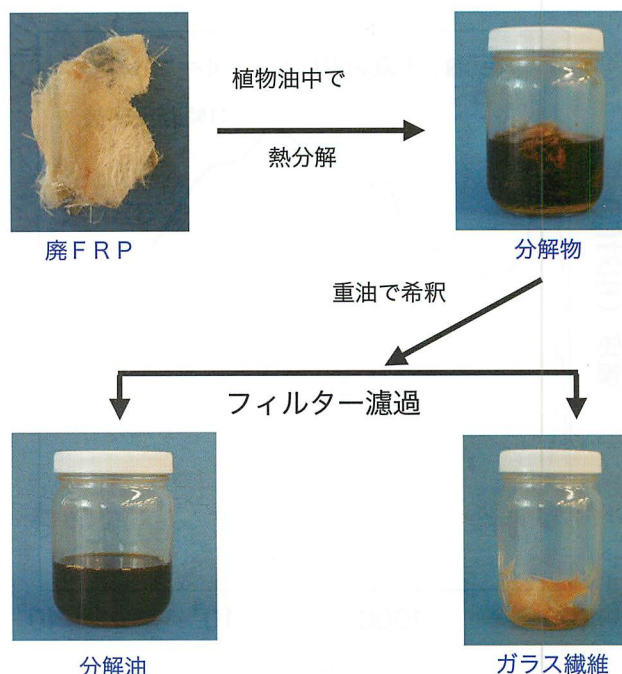


図1-17 廃FRP熱分解の工程

1. 3. 4. UP分解生成物の特性^{3), 5)}

図1-18に異なる温度の大豆油中で3時間反応させたUP分解生成物の分子量分布曲線を示す。加熱温度が上昇すると分子量の減少が認められる。加熱温度320℃で得られた分解物の分子量分布は、10,000以上の分子量を有している。一方、350℃における分子量分布は、大方10,000以下の範囲となった。つまり、350℃では、時間経過に伴い10,000以上の分子は減少し、1,000以下の分子は増加し、分子量分布が狭まった。これら分子量分布の差は、UP樹脂の分解反応の違いにより生じたものと考えられる。なお、大豆油中でのUPの分解は、加熱温度と反応時間に依存することが確認された。

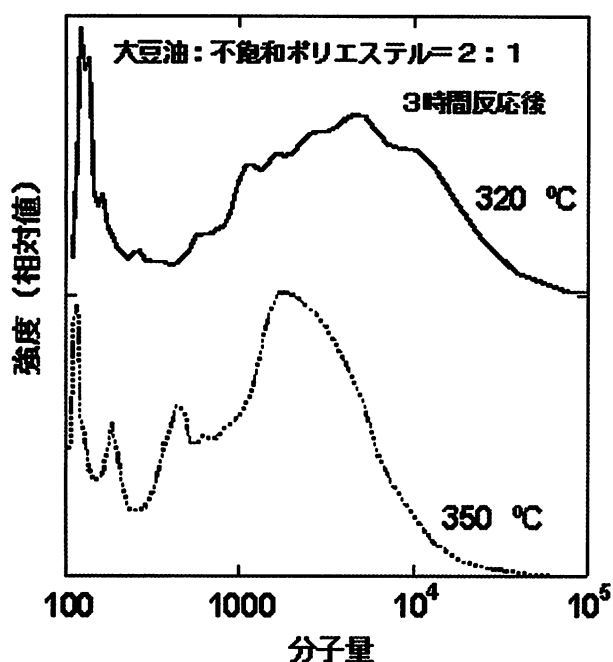


図 1-18 廃FRP分解油のGPC曲線

図 1-19にUPと大豆油のFTIRスペクトルを示す。UPのスペクトルでは、 705cm^{-1} と 725cm^{-1} 、および $1450\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ にUPと架橋スチレンの芳香族によるピークが認められる。そして、UPの芳香族エステルによる 1730cm^{-1} のカルボニルと $1000\text{--}1340\text{cm}^{-1}$ のカルボキシルの両ピークが確認できる。さらに、 2920cm^{-1} にスチレンで架橋されたUPのメチル基のピークが見られる。大豆油のスペクトルでは、 720cm^{-1} と 1470cm^{-1} にトリグリセリドのアルキル基によるピークが認められる。そして、トリグリセリドのエステルによる 1750cm^{-1} のカルボニルと $1000\text{--}1330\text{cm}^{-1}$ のカルボキシルの両ピークが確認できる。さらに、トリグリセリドによる 2850cm^{-1} と 2920cm^{-1} のメチル基、および脂肪酸による炭素と炭素の二重結合のピークが見られる。

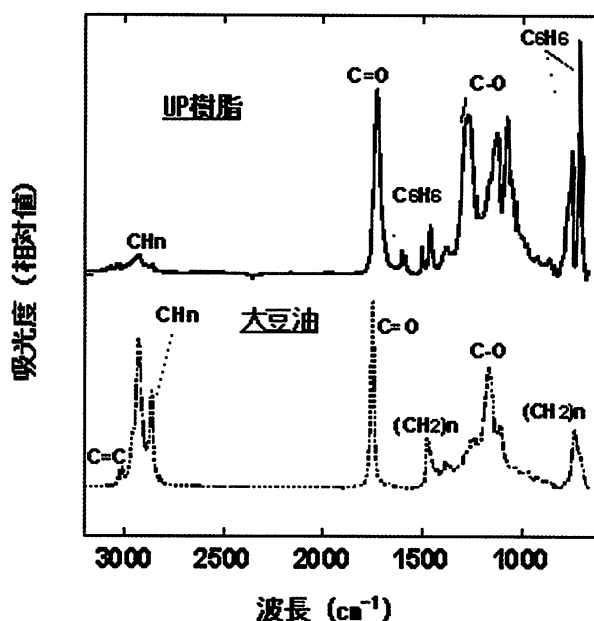


図 1-19 UP樹脂と大豆油のFTIRスペクトル

図 1-20に 320°C と 350°C の異なる温度の大豆油で3時間反応させたUP分解物のFTIRスペクトルを示す。両スペクトルは、UPと大豆油から由来する幾つかのピークを有している。両スペクトルでは、UPと大豆油からの芳香族、および大豆油からのアルキル基と炭素と炭素の二重結合、UPと大豆油の両者からのカルボニル基とカルボキシル基が見られる。そして、 1740cm^{-1} にカルボン酸のピークが認められる。なお、大豆油の温度を 320°C から 350°C に上昇させた場合、カルボニル基とカルボキシル基のピークは減少するのに対し、カルボン酸のピークが上昇している。このことより、高温加熱でエステル基の加速分解されたことが伺われる。従ってカルボン酸のピークは、UPと大豆油のエステル基と末端のメチル基の熱分解により生じたものと考えられる。 320°C のスペクトルでは、 970cm^{-1} に脂肪酸が分解したトランス異性体の炭素と炭素の二重結合、および 900cm^{-1} に末端基の $\text{C}=\text{H}_2$ 基が見られる。不安定な $\text{C}=\text{H}_2$ は、酸化され、カルボン酸となる。それゆえ、 $\text{C}=\text{H}_2$ のピークは、 350°C のスペクトルでは観測されなかったと推察される。

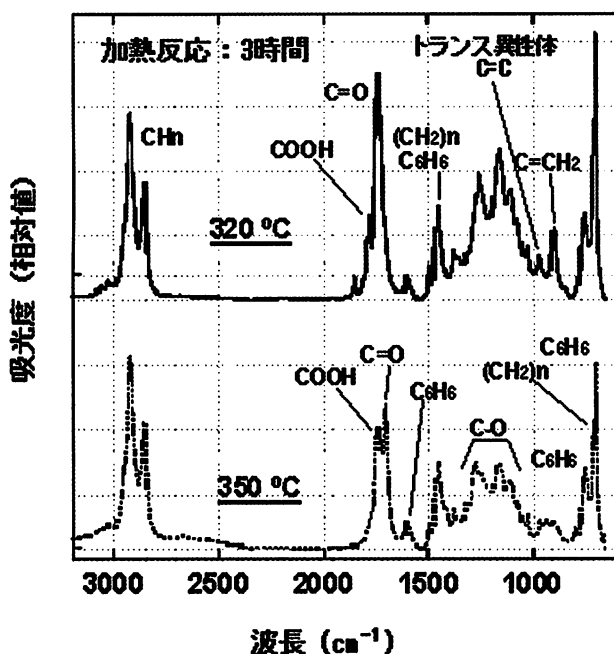


図 1-20 大豆油で熱分解したUP分解油のFTIRスペクトル

1. 3. 5. 熱分解UPの燃焼特性⁴⁾

表 1-4 に各試料を燃焼した際の総発熱量を示す。熱分解された植物油を含むUPの総発熱量は、固体UPよりも高い値となった。これは、植物油の発熱量がUPよりも高いことが起因している。UP分解物の発熱量は、重油に比べ低いものの、ボイラーや焼却炉での燃焼には十分な値であり、熱エネルギー源として、有効利用が期待できる。なお、実際のプロセスでは、FRP分解物からガラス繊維を除去するため、重油希釈を想定しているので、その発熱量は重油により近づくこととなる。

表 1-4 各試料の燃焼エネルギー

	廃プラ分解物	固体プラ	重油	大豆油
E (kJ/g)	38.5	30.0	44.0	39.5

UP分解物を800℃の高温下で燃焼させ、その際、発生したガスの分析結果を表 1-5 に示す。極微量のSO_xの発生が認められるものの、CO、NO_x、及びHC化合物の発生は、検知できない領域であった。CO₂の発生量は、ほぼ100wt%に達していることが確認された。このことは、液体のUP分解物は、高温下で瞬時にガス化され、完全燃焼が生じていることを示唆している。廃FRPの粉碎品を直接燃焼させた場合、固体のFRPは、高温下で液状化されてからガス化される。更に、含有するガラス繊維が燃焼の阻害要因となるため、液体のFRP分解物に比べ、瞬時の完全燃焼は起こり難い。それゆえ、本FRP分解物を燃焼させた方がCO₂以外のガス発生は抑制され、環境への影響は少なくなると推測され

る。

表 1-5 廃FRP分解油の燃焼ガス分析

温度	生成ガス (mg) *				
	CO ₂	CO	SO _x	NO _x	HC化合物
800 °C	2900	— **	0.06	— **	— **

* 1.0 gのUP分解物を燃焼した値 (換算値)
** 未検出

1. 4. まとめ^{3) - 5)}

- FRP廃棄物は、加熱した大豆油中で効率よく分解油化することができ、その分解油からガラス繊維を除去することが可能である。UP樹脂の分解速度は、大豆油の温度に大きく依存する。
- 化学分析の結果より、加熱により大豆油とUPから生じた化学成分は、FRPの分解反応に寄与し、その加熱温度と反応時間の違いにより、UP分解物の化学組成は変化する。
- UPを大豆油で分解した油は、高カロリーで完全燃焼しやすく、固体のFRPよりもサーマル・リサイクルに適している。植物油によるFRP熱分解の有効性が認められる。

参考文献 II-1

- 国土交通省平成17年度政策レビュー結果 (評価書) プレジャー・ボートの利用改善—放置艇対策などの総合的な取組み— (案)、<http://www.mlit.go.jp/hyouka/index.html>.
- (社)強化プラスチック協会、FRP再資源化実証センター、活動報告、<http://www.jrps.or.jp/FRPcenter/index.html>.
- 根上光弘、佐野慶一郎ほか：自動車技術会学術講演会前刷集、No.20015494、p.9-12 (2001)
- 根上光弘、佐野慶一郎ほか：自動車技術会学術講演会前刷集、No.20025140、p.7-10 (2002)
- N. Mituhiro and S. Keiichiro et al., "Dissolution method of unsaturated polyester polymer in bean oil," JSAE Review, No. 24, p. 221-225 (2003)
- JISハンドブック、化学、JIS K 2279、原油及び石油製品—発熱量試験方法及び計算による推定方法、(財)日本規格協会発行
- JISハンドブック、化学、JIS K 2541、原油及び石油製品—硫黄分試験方法、(財)日本規格協会発行
- JISハンドブック、化学、JIS K 0098、排ガス中の一酸化炭素分析方法、(財)日本規格協会発行
- JISハンドブック、化学、JIS K 0103、排ガス中の硫黄化合物分析方法、(財)日本規格協会発行
- JISハンドブック、化学、JIS K 0104、排ガス中の窒素化合物分析方法、(財)日本規格協会発行

Ⅱ－２ 菜種油による繊維強化プラスチックの熱分解特性－オートクレーブと大気下での反応－

２．１．目的

環境保全の観点から、廃FRPの革新的なリサイクル方法の開発とその普及が求められている。本研究の目的は、植物油を用いFRPを簡易に分解し、リサイクルする方法の開発である。Ⅱ－１節では、廃FRPについて、大気下での大豆油脂によるUPの熱分解挙動とその分解物の基本特性、並びにFRP分解物からのガラス繊維の除去性能を確認した。Ⅱ－２節では、さらに、大気下でのFRP分解工程の可能性、およびリサイクル装置を開発するための基礎データを得るため、オートクレーブと大気下でのUP分解挙動を実験比較した。さらに、リサイクルの事業化の際に必要な廃FRPの破碎寸法と熱分解性の関係、およびゲル・コート分解性、廃食用油によるUPの分解性についても実験と考察を行った。

２．２．実験方法

２．２．１．供試材料

FRP母材の主原料として、オルソフタル酸系UP（ジャパンコンポジット社製）を用い、厚さ3mmのFRP平板を作製した。この平板の作製条件の詳細は、Ⅱ－１節の１．２．１．項を参照されたい。FRP用ゲル・コート剤（ジャパンコンポジット社製）を型内に適量注入し、大気下で重合させ、厚さ1mmのゲル・コート平板を作製した。標準試料として、FRPとゲル・コートの平板を別々に破碎機（オリエント社製）で0.3cm以内に破碎し、用いた。図２－１に破碎機の外観を、図２－２に用いた廃プラ用の破碎刃を示す。図２－３にFRPを切断した試料とさらに破碎した試料を示す。図２－４にゲル・コートを切断した試料とさらに破碎した試料を示す。なお、廃FRPの破碎寸法と熱分解性の関係を調べる実験では、FRP平板を切断し、体積が350cm³と5,000cm³の平板試料、および60cm³と80cm³の粒子試料を用いた。また、ゲル・コート分解性の実験では、UP 43.3gに対し、ガラス繊維を20g含んだ破碎FRPに破碎ゲル・コートを6.7g混入させた試料を用いた。



図２－１ 廃棄プラスチックの破碎機



図２－２ 廃プラ用の破碎刃



図 2 - 3 破碎したFRP

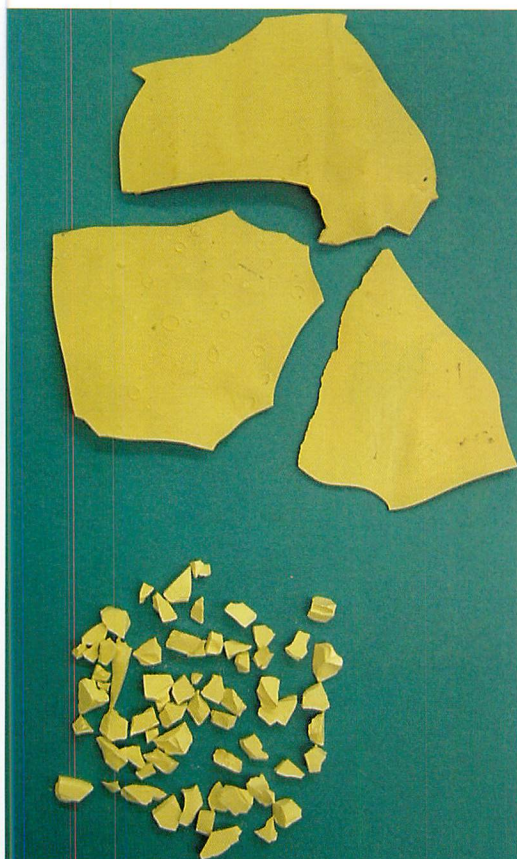


図 2 - 4 破碎したゲル・コート

植物油には、市販の菜種油（日清オイリオグループ社製）を用いた。表 2 - 1 に菜種油中に含まれる脂肪酸比を示す。廃食用油によるUPの分解性実験で用いた油は、実際に業務用のポテト・フライを調理し、作製した。図 2 - 5 に使用した業務用ポテト・フライヤーを示す。さらに、廃食用油の作製条件を表 2 - 2 に示す。

表 2 - 1 菜種油の脂肪酸比

脂肪酸	（炭素数:二重結合数）	含有量 (wt%)
エルシン酸	(22:1)	6～48
オレイン酸	(18:1)	13～51
リノール酸	(18:2)	13～27
リノレン酸	(18:3)	15～26
パルミチン酸	(16:0)	2～4
ステアリン酸	(18:0)	1～2
アラキジン酸	(20:0)	0～1



図 2 - 5 業務用ポテト・フライヤー

表 2 - 2 廃食用油の作製条件

フライヤー	電熱式（油容量 4 kg）
加熱時間	8 時間 × 4 日間
フライ頻度	21 回 / 8 時間
使用油	菜種油
ポテト重量	200 g / 回
フライ時間	3 分
加熱温度	180 °C
差し油	なし

2. 2. 2. UP樹脂とゲル・コートの熱分解実験^{1), 2)}

FRPとゲル・コートの加熱分解に用いた実験装置を図2-6に示す。実験手順として、まず、反応槽にUPと菜種油（重量比＝1：3）を入れる。高圧反応では、密閉した反応槽内を窒素ガスで置換後、さらに窒素ガスを封入し、初期圧力を2 MPaとした。大気反応では、反応槽の蓋を外した。次いで、菜種油を所定温度まで加熱、所定時間保ち、UPを反応分解させた。表2-3にFRP分解の基本条件を示す。なお、密閉槽内では、油温が300～340℃になると圧力は3～4 MPaまで上昇する。図2-7にオートクレーブ装置の外観を、図2-8から図2-14にオートクレーブ装置の機能部品を示す。

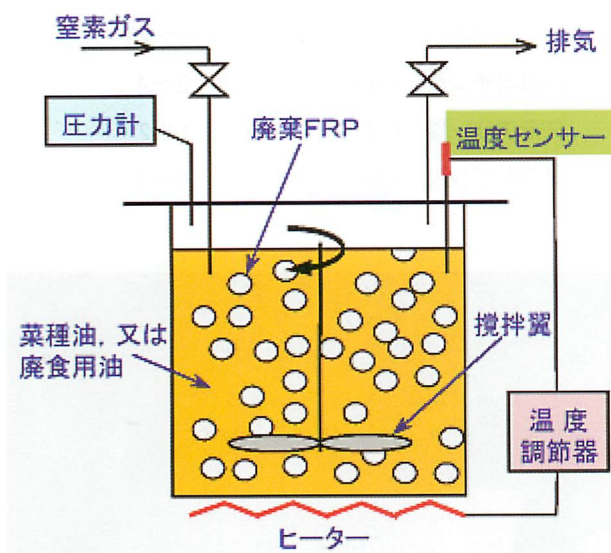


図2-6 廃プラ分解用のオートクレーブ装置

表2-3 FRP分解の基本条件

FRPの粒径	φ5 (mm)
植物油	菜種油
FRP：油	1:3 (wt)
反応圧力	大気下- 4 (MPa)
加熱温度	300 - 340 (℃)
反応時間	20 - 180 (min)

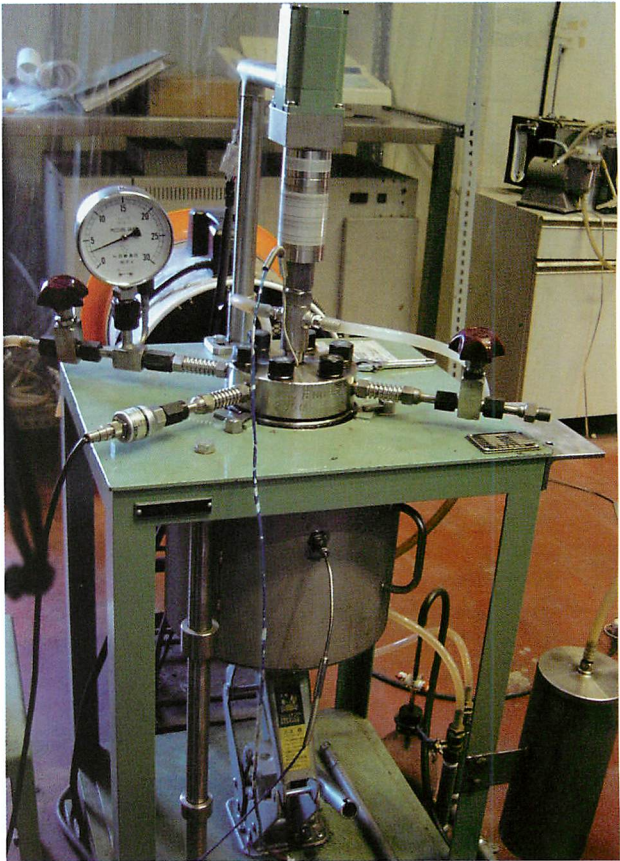
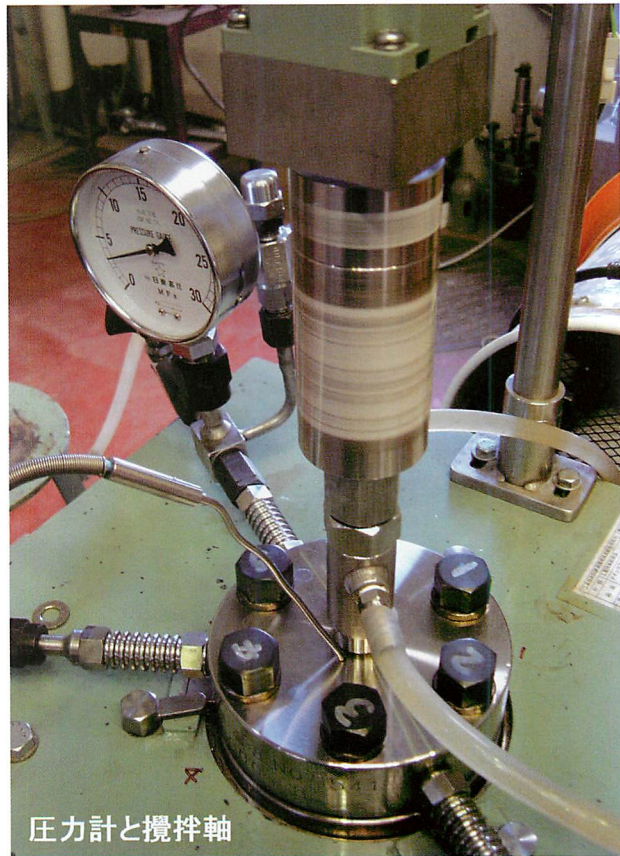


図2-7 オートクレーブの外観



圧力計と攪拌軸

図2-8 オートクレーブの圧力計と攪拌軸



図 2-9 オートクレーブの反応器



図 2-12 オートクレーブ攪拌スクリュー



図 2-10 オートクレーブの反応器内



図 2-13 オートクレーブのヒーター



図 2-11 オートクレーブの攪拌装置



図 2-14 オートクレーブの温度制御器

2. 2. 3. 分析方法

UP樹脂の分解量は、植物油脂中に残存した固体樹脂の重量変化により求めた。分解物の平均分子量及び分子量分布は、GPCで測定した。分解物の構造変化は、FTIRで解析した。分析条件の詳細は、Ⅱ－1節の1. 2. 4. 項を参照されたい。

2. 3. 結果と考察

2. 3. 1. FRPの寸法と熱分解速度の関係

図2－15にFRPの寸法と分解速度との関係を示す。FRPの寸法が大きくなるほど、分解速度が減少する。

従って、FRPの寸法が大きくなるほど、加熱分解に要する時間が増加し、エネルギーの消費が増加する。一方、破砕機でFRPの寸法を小さくするほど、破砕機のエネルギー消費量は増加する。リサイクル事業化の際には、破砕と加熱分解での消費エネルギーを合計して、最適なFRPの破砕寸法を選定する必要があるであろう。なお、FRPの破砕寸法が小さくなるほど、破砕や輸送、保管の際に、静電気による引火や爆発の危険性が高まるので注意が必要である。

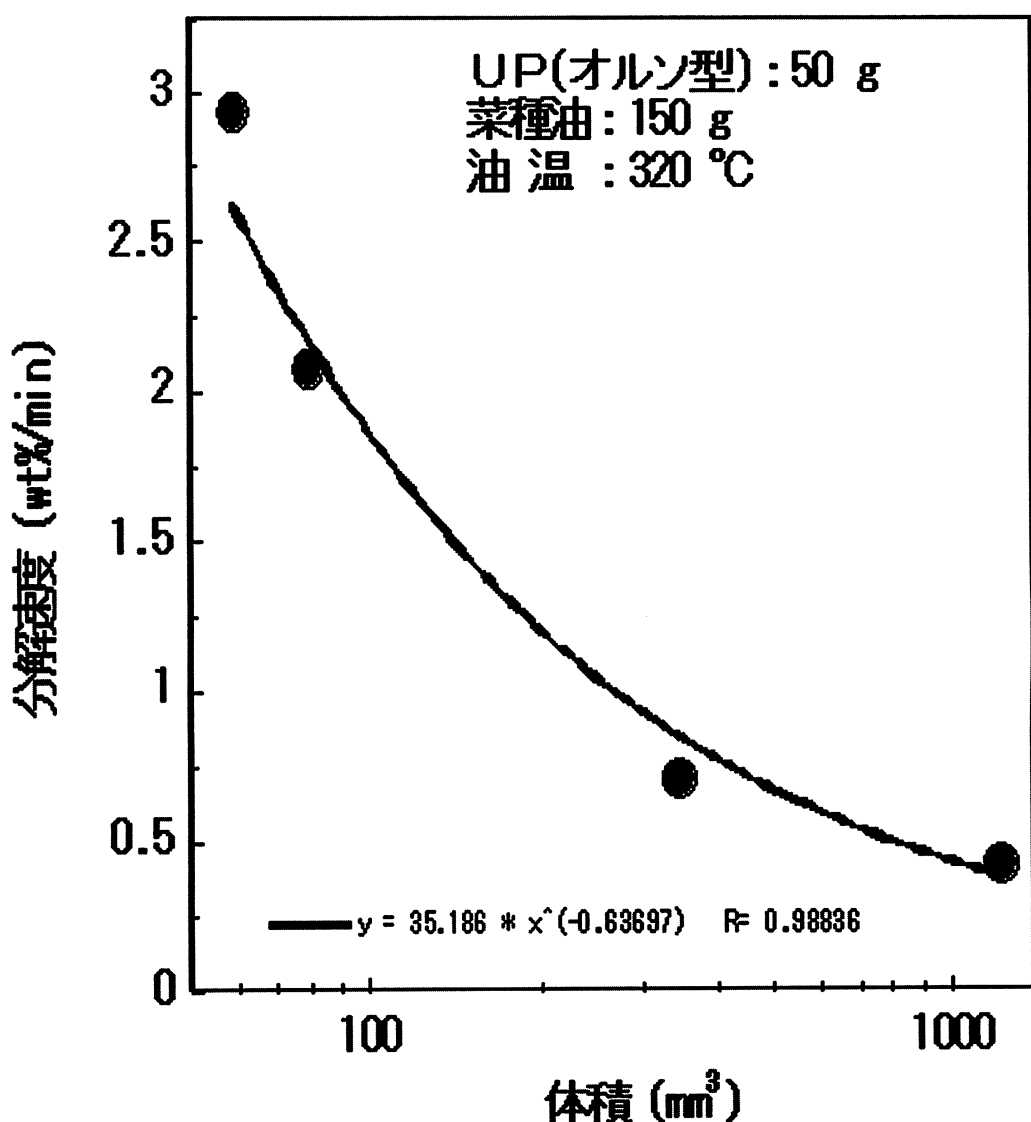


図2－15 FRPの寸法と分解速度との関係

2. 3. 2. オートクレープと大気下でのUPの熱分解挙動^{1), 2)}

図2-16に菜種油の温度に対するイソフタル酸系UPの分解速度のアレニウス・プロットを示す。オートクレープ、大気下ともに、見かけの活性化エネルギー E_a は、約35kcal/molで正の値を示し、分解は高温になるほど促進することが判る。頻度因子 A は、オートクレープの方が大気下よりも若干高いことから、高圧下では、液相

中の分子間の衝突確率が高まり、反応速度が相対的に上昇したと推察される。340℃の高温の菜種油では、高圧下において、固体UPは僅か20分間の反応で完全に分解する。また、大気反応においても70分間と比較的短時間の加熱でUPは分解した。廃FRPの熱分解では、各種触媒の効能も期待でき、安価な大気下の反応装置でも実用化が可能と判断する。

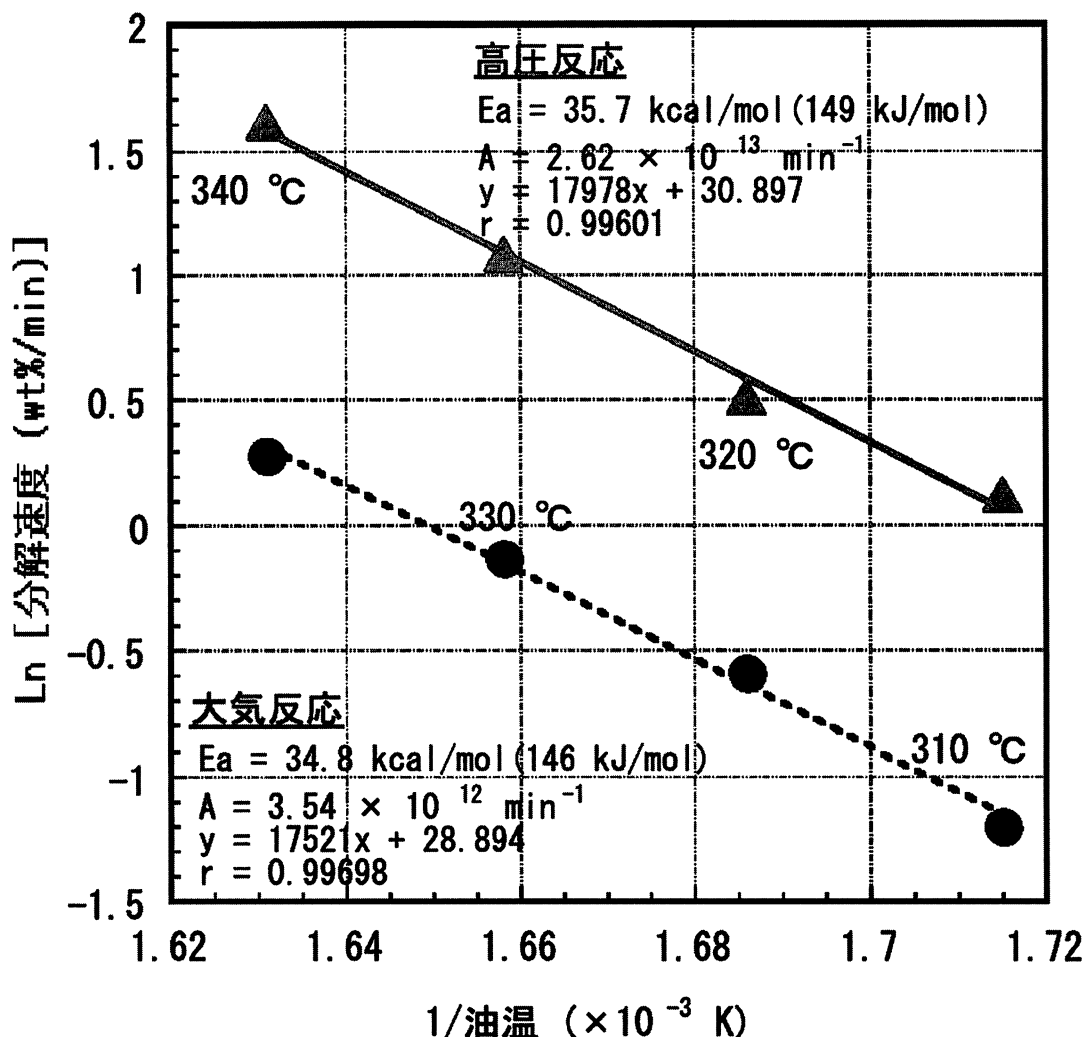


図2-16 UP加熱分解のアレニウス・プロット

図2-17にGPC測定によるUP分解物の分子量分布を示す。オートクレープは320℃で60分、大気下は同温で180分反応させ、UPを完全に溶解させた。併せて、バージン菜種油と加熱劣化（前記、各分解と同条件）させた菜種油の分子量分布も示す。バージン油の分子量分布は狭く、分子量1,850付近にピークを有する。オートクレープの劣化油では、分解物として分子量550に、重合物として分子量3,650に低い顕著なピークが現れた。大気下の劣化油では、分解物として分子量1,000以下の領域に高圧下と似た低い緩やかなピークが、重合物として分

子量3,000~6,000にピークを有し、分子量20万付近まで広がった大きな分子量分布が出現した。酸素の存在下では、植物油は不飽和脂肪酸の自動酸化（ラジカル連鎖反応）が起こり易く、重合反応が進むことが知られている。高圧下の分解物には、UPが分解した芳香族化合物と思われる分子量790のピークとUP由来の分子量2,500~100,000領域の分布増加が見られる。大気下の分解物では、劣化油より、UP由来と推測する分子量3,500以下の分布が多少増えたが、高圧下で存在した分子量790のピークが見られなくなった。

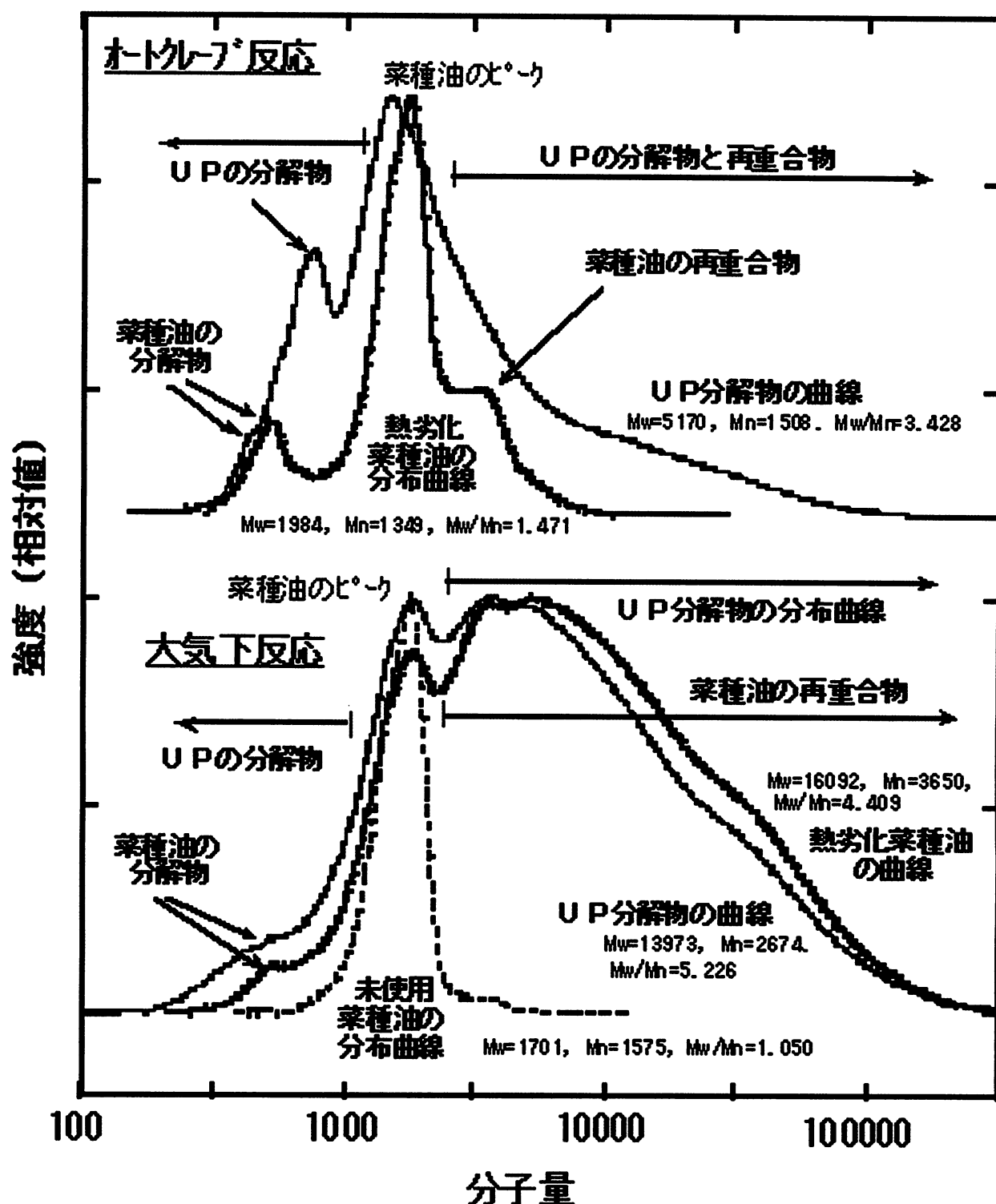


図 2-17 廃 FRP 分解油の GPC 曲線

図 2-18 に UP 樹脂と菜種油の FTIR スペクトル、図 2-19 に UP 分解物の FTIR を示す。不飽和ポリエステルスペクトルには、芳香族化合物、エステル基、及び末端部の水酸基の吸収ピークが認められる。菜種油のスペクトルには、脂肪酸、脂肪酸の C=C、トリグリセリドのエステル基の吸収ピークが認められる。オートクレーブでの分解物は、 $700\sim 750\text{cm}^{-1}$ と $1580\sim$

1650cm^{-1} に UP から有機化合物と見られる吸収ピークが認められる。しかし、大気下の分解物では、それらのピークが見られない。これら分析結果より、大気下の反応では、UP から分解した低分子の有機化合物は、蒸発し、大気に放出したと推測する。これら、分析結果より、大気下反応を実用化する際には、蒸発ガスの浄化処理が必要と判断する。

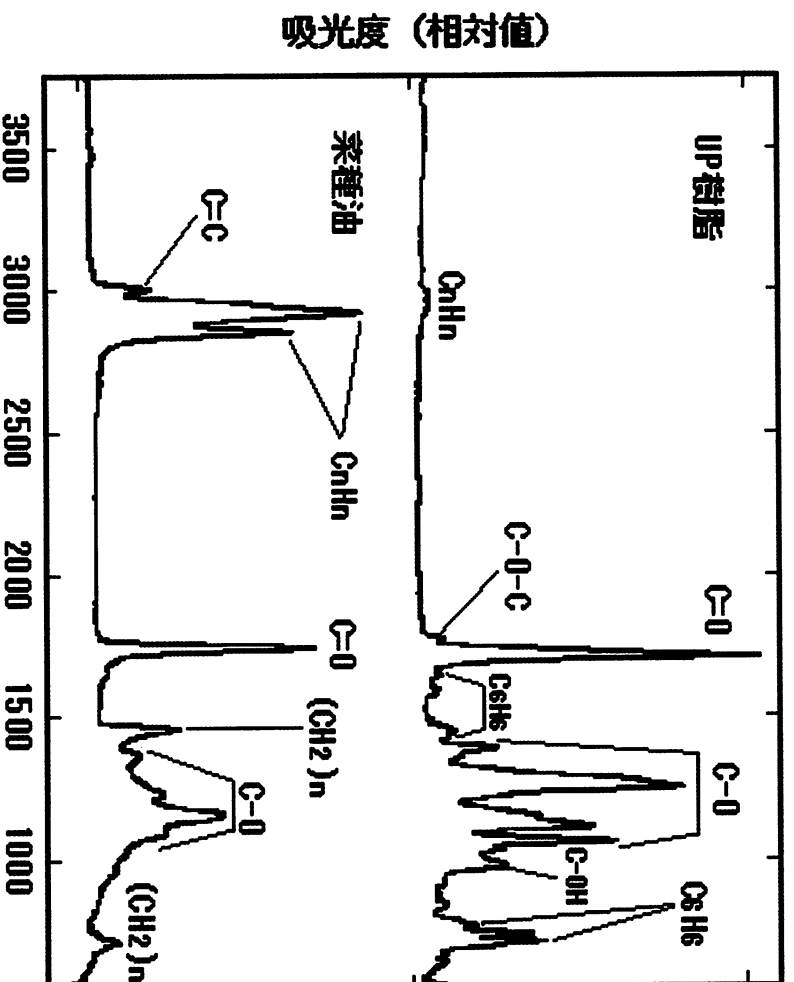


図2-18 UP樹脂と菜種油のFTIRスペクトル

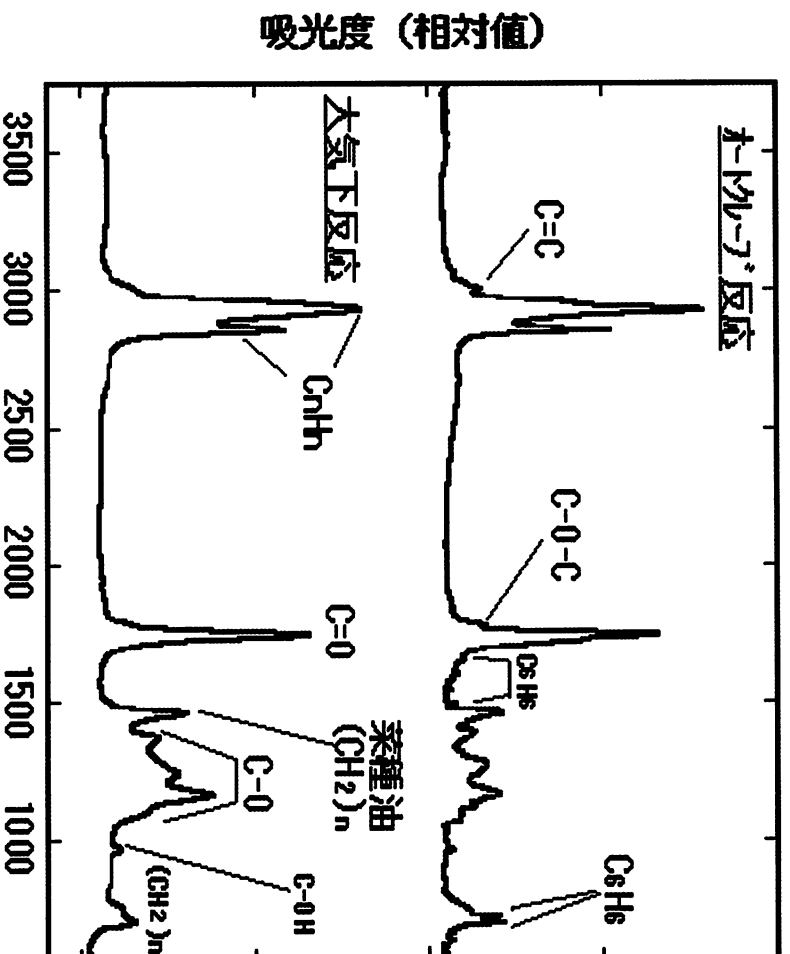


図2-19 菜種油で分解したUP分解物のFTIRスペクトル

2. 3. 3. ゲル・コートの熱分解性

図2-20にゲル・コートを含む廃FRP分解物のFTIRスペクトルを示す。油温が320℃以上になると芳香族のピークが顕著に現れている。このことは、ゲル・

コートを含む廃FRPは容易に熱分解させることができ、低分子化した芳香族化合物が菜種油中に溶け込んでいることを示している。

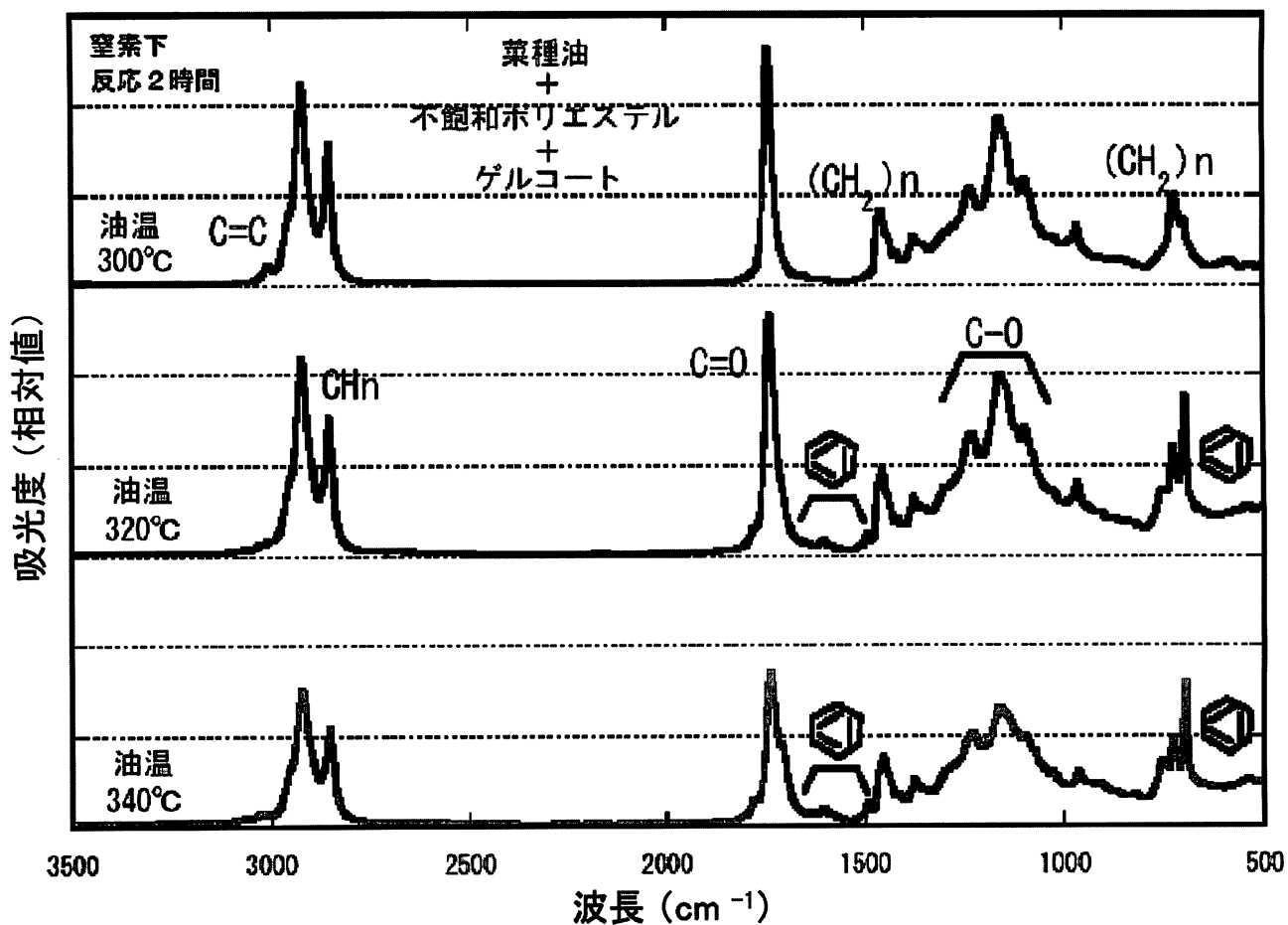


図2-20 ゲル・コート混合UP樹脂のFTIRスペクトル

2. 3. 4. 廃食用油によるUPの分解^{2), 3)}

表2-4に大気下における未使用の菜種油とポテト・フライに使った廃食用油中でのオルソフタル酸系UPの分解速度の比較を示す。油温は、320℃とした。使用後の菜種油は、酸化重合反応が進行しているものの、UPの分解速度に大きな低減は見られず、廃FRP熱分解の溶媒として使用できることが判った。

表2-4 菜種バージン油と廃食用油でのUP分解速度

使用 前	1.6 (wt%/min) * UP : 油 = 1 : 3
使用 後	1.5 (wt%/min) 油温 320 °C

2. 4. まとめ

- (1) FRPの寸法が小さくなるほど、分解速度は上昇するが、事業化の際には、破碎と加熱分解での消費エネルギーを合計して、最適なFRPの破碎寸法を選定する必要がある。なお、FRPの破碎寸法が小さくなるほど、引火の危険性が高まるので注意が必要である。
- (2) 菜種油を用いたUPの加熱分解において、オートクレーブ、大気下ともに、見かけの活性化エネルギーは、ほぼ同値を示した。大気下の反応は、オートクレーブに比べ、液相での分子間の衝突数が少なく、UPの分解速度は遅いが、今後、触媒の効能も期待でき、実用化が可能と判断する。
- (3) 本液相反応では、不飽和ポリエステル分解と同時に菜種油の解重合、劣化も同時進行する。菜種油の重合反応は、オートクレーブでは、さほど起こらないが、大気下では、酸素の存在により顕著に進む。
- (4) 本反応において、オートクレーブでは、分解物に不飽和ポリエステル由来の低分子の芳香族化合物が多く残存する。しかし、大気下では、加熱反応時に芳香族化合物の多くが蒸発する。大気下反応を実用化する際には、蒸発ガスの浄化処理が必要と判断する。
- (5) ゲル・コートを含む廃FRPも容易に植物油中で熱分解させることができる。
- (6) 廃食用油中でのUP熱分解では、その分解速度に大きな低減は見られなかった。廃FRP熱分解の溶媒として、廃食用油を使用できることが確認された。

参考文献 II-2

- 1) 佐野慶一郎、西巻通代、佐藤芳樹ほか：プラスチック化学リサイクル研究会第7回討論会予稿集、P.43-44 (2004)
- 2) 森智和、西巻通代、佐野慶一郎：プラスチックの再資源化技術、p.238-246、シーエムシー出版 (2005)
- 3) 佐野慶一郎：マリンエンジニアリング、Vol.43、No.6、p.101-105 (2008)

II-3 廃FRP分解の工程と装置の構想¹⁾

3. 1. 目的

植物油を用いる本リサイクル処理の長所は、廃プラを分解する溶媒として石油系合成物の代わりに畑で栽培した植物素材の菜種油や大豆油、及びそれらの廃食用油を用いることと、その分解物のリサイクル化（燃料やプラスチック原料）が期待できることである。特に、本処理では植物資源やその廃棄物をリサイクル事業に有効活用するため、実質、化石燃料の枯渇を抑制でき、循環型社会の実現に貢献できると考えられる。これまでのリサイクル事業の多くは、工程が複雑で装置が大型であり、多大な稼動コストや初期投資の影響により、採算がとれない事例が多く見られる。研究II-3では、研究II-1とII-2の成果を基に、植物油を用いた大気化での簡易なFRP分解反応を想定し、小型で安価なFRP分解の工程とその装置を考案した。

3. 2. リサイクル工程と装置化の構想

3. 2. 1. リサイクル工程

図3-1に廃FRP分解の実験結果より考案したリサイクル工程を示す。まず、破碎した廃FRPを大気下の植物油中で熱分解する。分解物は、冷却され、遠心分離装置で液体の有機物と固体の無機物とに分離する。有機物は、ボイラーや発電用の燃料として、あるいは、再びプラスチックや化学原料として、マテリアルやケミカルリサイクルできる可能性を有している。なお、有機物を燃料に用いる場合は、重油など他の燃料と混合して、粘度を下げて使用することも可能である。本処理は工程数が少なく、簡素な大気下の熱分解装置で対応できる。

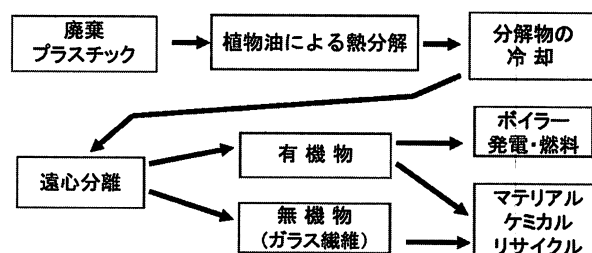


図3-1 廃FRPのリサイクル工程

3. 2. 2. FRP分解装置

図3-2に廃FRP分解装置の構想を示す。破碎した廃FRPを大気下の廃食用油中で加熱分解する槽は上部に、その隣部には分解物を冷却する槽が位置する。加熱槽はヒーターを有し、冷却槽は壁面に流水層を備える。加熱、及び冷却槽はステンレス製で、分解物は常時、翼で均一に攪拌する。冷却タンクの下部には、ガラス繊維などの残渣物と液状成分とを分離する装置が存在する。つまり本装置では、廃FRPの熱分解物は、冷却後、分

離装置に流入され、メッシュ・フィルターでろ過され、無機繊維などの残渣物を除去する一連工程の自動運転を想定している。その他、反応時に生じる蒸気の浄化フィルターが設けられる。本装置では、高圧密閉下での大規模なリサイクル・プラントに比べ、製作費と稼働費の低減が期待できる。

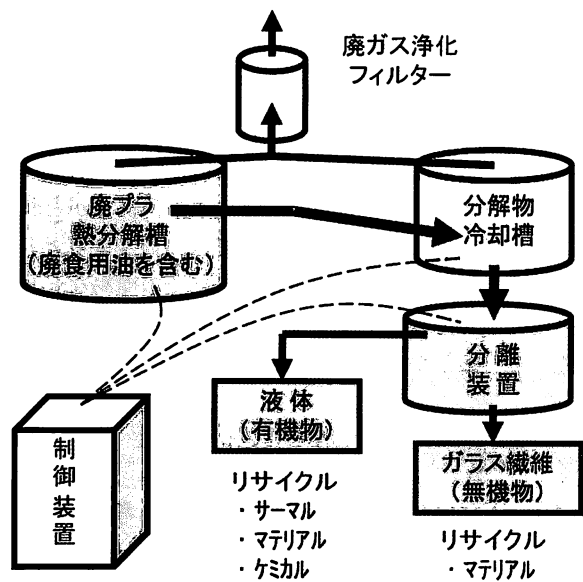
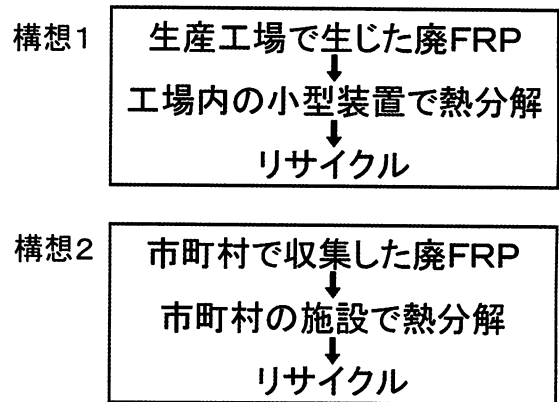


図 3－2 FRP分解装置

3. 3. リサイクル事業の構想

図 3－3 に廃FRPリサイクルの事業構想を示す。構想1は、廃FRPが生じる生産工場内にリサイクル装置を設置する事業、および構想2は、廃FRPを収集する自治体にリサイクル装置を設置する事業である。FRP製品の生産工場や市長村の廃棄物処理場に本リサイクル装置を容易に併設できるため、廃FRPを大規模な処理施設まで輸送することなく、その場でリサイクルが可能となる。それゆえ、本処理は廃FRPの低減化、および環境保全に有効な方法になりうる。県内で生じた廃棄物は、県内で処理し、県外の大規模施設に搬送しないことが、本リサイクル事業の構想理念である。



※ 県内で生じた廃棄物は、県内で処理（県外の大規模施設に搬送しない）

図 3－3 廃FRPリサイクルの事業構想

3. 4. まとめ

- (1) 廃FRPを大気下の廃食用油中で加熱分解し、液体の有機物と無機繊維を分離する工程を考案した。さらに、そのFRP分解装置の基本機構を構想した。
- (2) 廃FRPが生じる生産工場や廃FRPを回収する自治体で本FRP分解装置を導入する事業が想定される。廃FRPの発生現場や廃FRPを収集した自治体で簡易なリサイクル事業が可能となる。

本特定研究の成果は、山梨県総合理工学研究機構（平成17年度に発足）の研究テーマに継承され、さらなる研究の進展が見られた。平成18年度には、山梨県総合理工学研究機構にて、廃棄プラスチック分解装置の開発試作品が製作された。山梨県環境科学研究所では、この廃プラ分解装置を用いて、リサイクルの事業化を目指した検証実験が進められている^{2)・3)}。

参考文献 II－3

- 1) 佐野慶一郎、高柳正明、齋藤哲男ほか：自動車技術会学術講演会前刷集、No.20035004、p.7-10（2003）
- 2) 佐野慶一郎、萩原義人、高柳正明：山梨県総合理工学研究機構研究報告書、Vol.1、35－39（2006）
- 3) 齋藤奈々子、萩原義人、森智和、佐野慶一郎、高柳正明：山梨県総合理工学研究機構研究報告書、Vol.2、29－32（2007）

R-01-2010

平成21年度
山梨県環境科学研究所研究報告書
第24号

YIES Research Report

2010年 3 月発行

編集・発行
山梨県環境科学研究所

〒403-0005 山梨県富士吉田市上吉田字剣丸尾5597-1

電話：0555-72-6211

FAX：0555-72-6204

<http://www.yies.pref.yamanashi.jp/>

印刷 株式会社サンニチ印刷

