

廃棄プラスチックの熱分解とリサイクル技術の研究開発

環境科学研究所・富士工業技術センター・日清オイリオグループ(株)
佐野慶一郎・萩原 義人・高柳 正明

Development of Dissolution and Recycling for Plastic Waste

Institute of Environmental Sciences, Fuji Industrial Technology Center
and The Nisshin Oillio Group, Ltd.

Keiichiro SANO, Yoshihito HAGIHARA and Masaaki TAKAYANAGI

要 約

廃棄FRPは、架橋構造のUP（不飽和ポリエステル）が用いられ、且つ繊維が添加されているため、リサイクル・システムを実用化するのは困難である。本研究では、廃食用油中での廃棄FRPの熱分解とそのリサイクルの技術開発を進めた。この手法では、熱分解した母材とガラス繊維は容易に分離することができる。UP分解物は燃料としてサーマル・リサイクルが可能であり、分離した繊維は無機材料としてリサイクル可能である。本年度の成果として、FRPリサイクルの基本データについて説明する。さらに、実験結果に基づきFRPリサイクル・プロセスと熱分解装置を設計し、熱反応槽とその制御装置を試作したので解説する。

Abstract

It is difficult to realize a recycling system of fiber-reinforced plastics (FRP) waste because of the cross-linked structure of unsaturated polyester (UP) and the filler fiber. In this study, a thermal dissolution method in FRP waste within vegetable oil waste is developing for that recycling. In this technique, an easy separation between dissolved matrix resin and the glass fiber were attained. The UP dissolution product can be used for thermal recycling as fuel, and the fiber can be recycled as inorganic raw materials. The representation data for FRP recycling were investigated. Further, a design for the FRP recycling process and the dissolution equipment based on experiment results is explained. In this year, heating reactor and that controller were produced experimentally.

1. 緒 言

FRP（繊維強化プラスチック）は、ボート、航空機、車両、浴槽、ヘルメット、遊具等の様々な製品に利用されている。しかし、FRP廃材の多くは、分解困難なUP（不飽和ポリエステル）等の熱硬化性樹脂が用いられ、ガラスや炭素の強化繊維の分離除去にも手間がかかるため、リサイクル化が敬遠され、埋立てか焼却処分される状況にある。現在、国内において、革新的な廃FRPのリサイクル技術が求められている。以前より、筆者らは廃棄する熱硬化性樹脂を植物油中で加熱分解し、リサイクルする手法を提唱してきた^{1)~6)}。本研究では、国内の環境を保全していくため、廃食用油を利用し、小型で簡単な装置で安価に廃FRPを分解し、リサイクルする手法を提案し、その技術の早期開発を目指している。本年度は、植物油や廃食用油中で様々なUPの熱分解実験と分析を行い、反応挙動を調べた。次いで、実験結果を

基に廃FRPリサイクルの工程を考案した。さらに、開発試作を予定している廃FRPの小型分解装置の装置全体を構想し、熱分解槽とその制御装置を設計試作したので報告する。

2. 実験方法

2-1 供試材料

まず、未使用の植物油中で廃FRPを加熱分解させる基礎実験を行い、そのリサイクル性について考察した。今回、FRP母材の試料として、スチレン架橋のUPを0.3 cm³内に破碎し用いた。代表的なオルソフタル酸系UPの構造式を図1に示す。植物油には、食用の菜種油と大豆油を用いた。植物油の化学構造は、グリセリンに数種類の脂肪酸が結合したトリグリセリドであり、その構造を図2に示す。

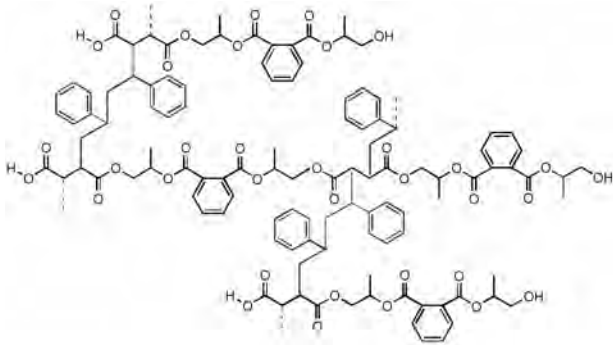


図1 不飽和ポリエステル

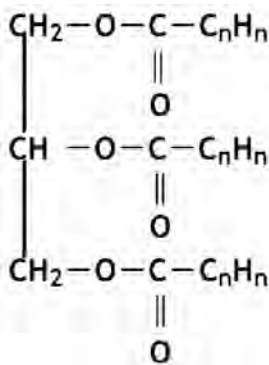


図2 植物油 (トリグリセリド)

2-2 実験方法

UPの加熱分解に用いた実験装置を図3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。高压反応では、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2MPa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。尚、密閉槽内では、油温が300~340℃になると圧力は3~4MPaまで上昇する。

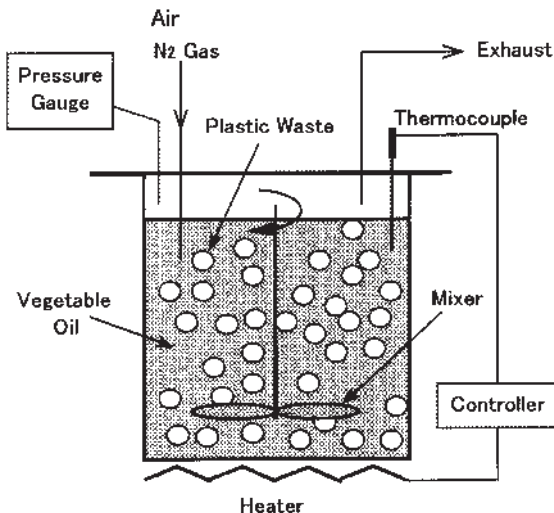


図3 加熱反応器 (実験用)

3. 結果

3-1 植物油中でのUPの熱分解挙動⁶⁾

図4に菜種油の温度に対するイソフタル酸系UPの分解速度(アレニウス・プロット)を示す。高压下、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、高压下の方が大気下よりも若干高いことから、高压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、高压下において固体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

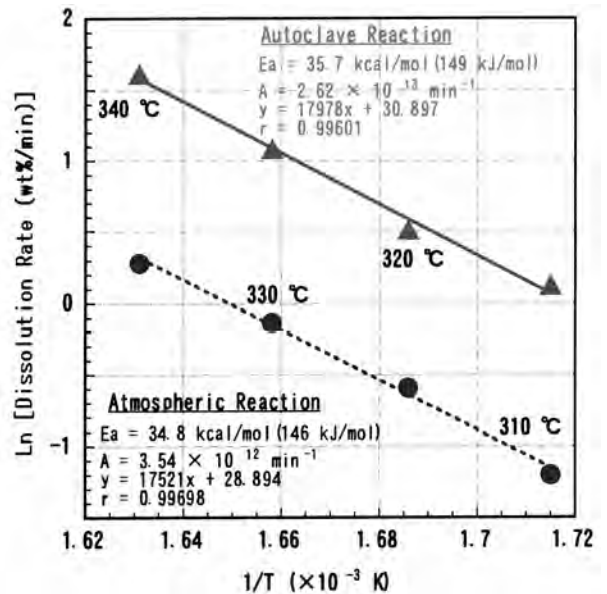


図4 廃プラの分解の温度依存性

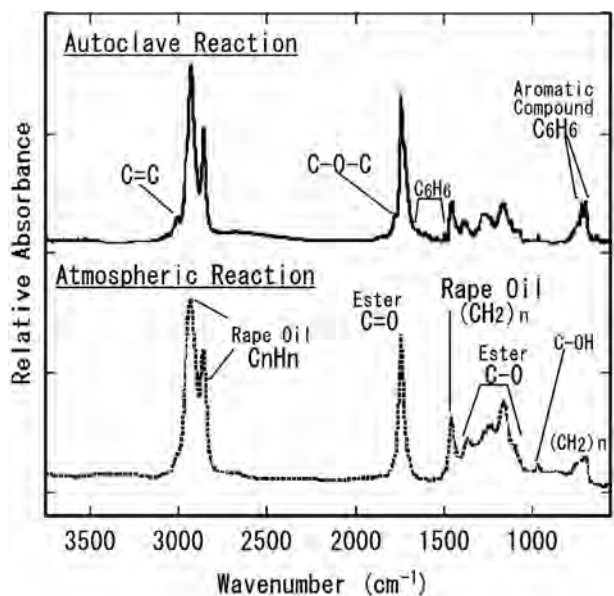


図5 廃プラ分解物のFTIRスペクトル

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5に分解物のFTIR（フーリエ変換赤外吸収スペクトル）を示す。高压下では、700~750cm⁻¹と1580~1650cm⁻¹にUPからの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には、蒸発ガスの浄化処理が必要と判断する。

3-2 廃食用中でのUPの熱分解

表1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1 各菜種油中での不飽和ポリエステル分解性の比較

Virgin oil	1.6 (wt%/min)	*UP : Oil=1 : 3 (weight)
Used oil	1.5 (wt%/min)	Oil temp. of 320℃

3-3 廃食用中での廃FRPの熱分解

写真1に廃FRPを大気下の廃食用油中で熱分解し、簡単に液体の有機物とガラス繊維に遠心分離した状態を示す。

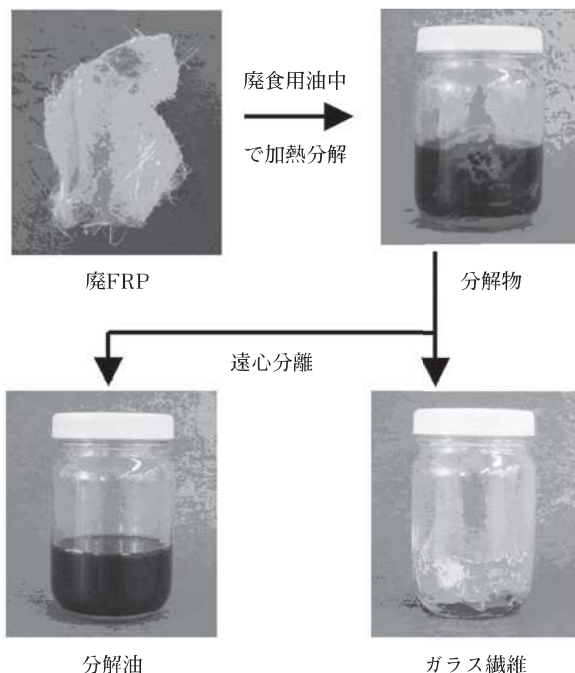


写真1 廃食用油による廃FRPの熱分解

3-4 UP分解物の燃焼実験^{3),5)}

表2に大豆油で分解したUPと比較試料を燃焼した際の低位発熱量を示す。大豆油を含むUP分解物の発熱量は、固体UPよりも高い。分解物の発熱量は、重油より低いものの、ボイラーや発電の燃料に利用可能と考えられる。

表2 各試料の低位発熱量

	Dissolved UP	UP	Heavy oil	Soybean oil
E (kJ/g)	38.5	30.0	44.0	39.5

表3にUP分解物を800℃で燃焼させ、生じたガスのガスクロマトグラフの分析結果を示す。SOXの発生が僅かに認められるがCO、NOX、及びHC化合物の発生は認められない。CO₂の発生量がほぼ100wt%に達している。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している。これら結果より、UP分解物は燃料に利用できるものと判断される。

表3 UP分解物の燃焼ガスの定量分析

	Amount of gas (mg)*				
Temp.	CO ₂	CO	SOX	NOX	HC Comp.
800℃	2900	—**	0.06	—**	—**

*Conversion value of using UP dissolution sample of 1.0g.

3-5 リサイクル工程と装置の設計試作⁴⁾

図6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。本処理の長所は、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る。さらに、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。例えば、FRP製品の生産工場や市町村の廃棄物処理場に本装置

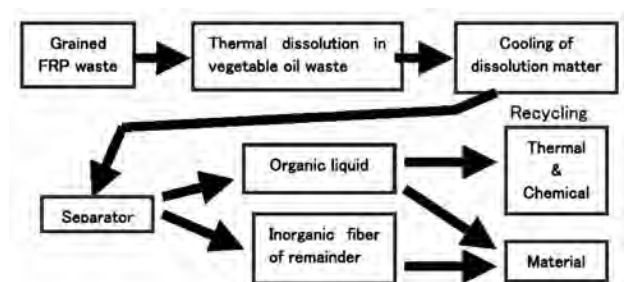


図6 廃FRPのリサイクル工程

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の低減化に有効な手法になりうる。

図7に廃FRP分解装置の概略図を示す。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位

置する。加熱槽はステンレス製で、ヒータを有し、内部には水冷管を備える。分解物は常時、翼で均一に攪拌する。加熱槽の下部には、ガラス繊維等の残渣物と液状成分とを分ける遠心分離機が存在する。つまり本装置では、廃FRPの熱分解物は冷却後、分離機に流入され、無機物などの残渣物を除去する一連工程の自動運転を想

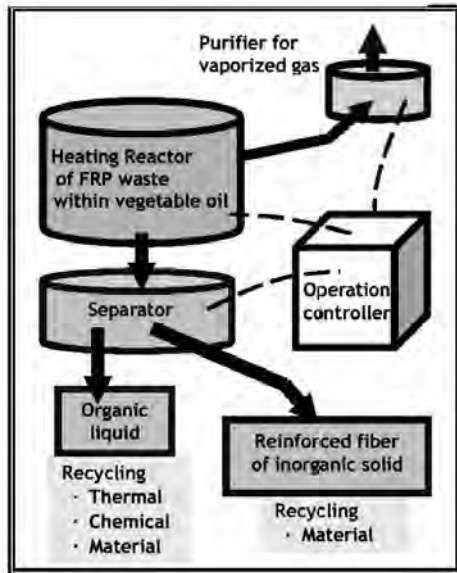


図7 リサイクル装置の概略図

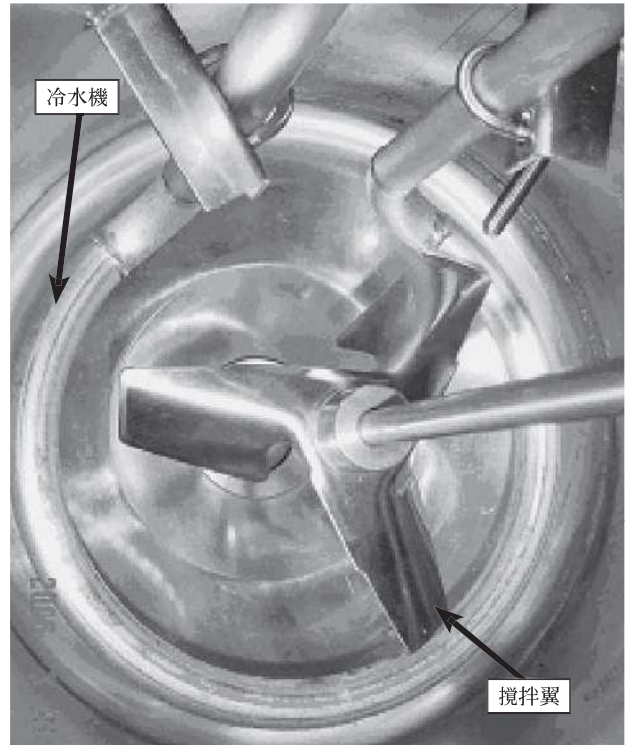


写真3 熱分解槽の内部



写真2 廃棄プラスチックの熱分解槽

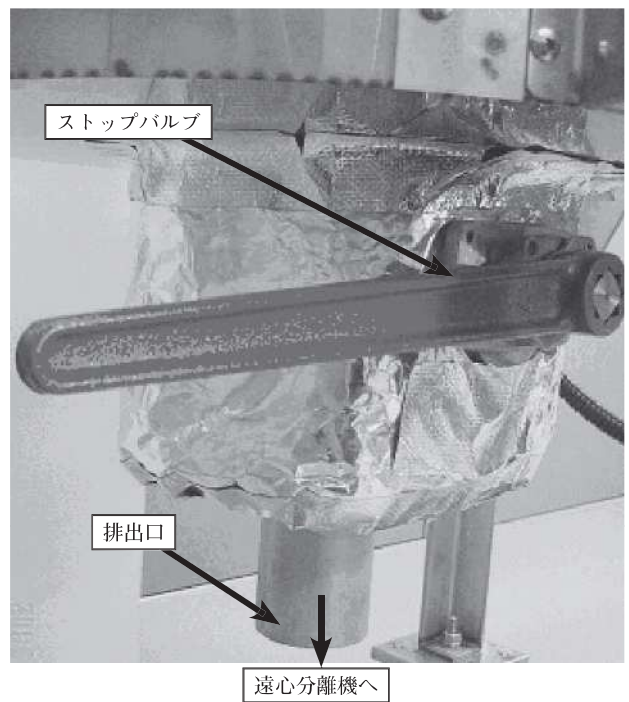


写真4 廃プラ分解物の排出口

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。

本年度に試作した熱分解槽や制御装置の概観を写真2から写真5に示す。これら装置の試運転では、植物油を常温から350℃まで制御しながら加熱保持できることを確認した。研究最終の来年度は、遠心分離機と蒸発ガスの浄化装置、及び各制御装置を設計試作する。そして、それら装置を本年度に試作した熱分解槽に合体させ、リサイクル装置を完成させる計画にある。

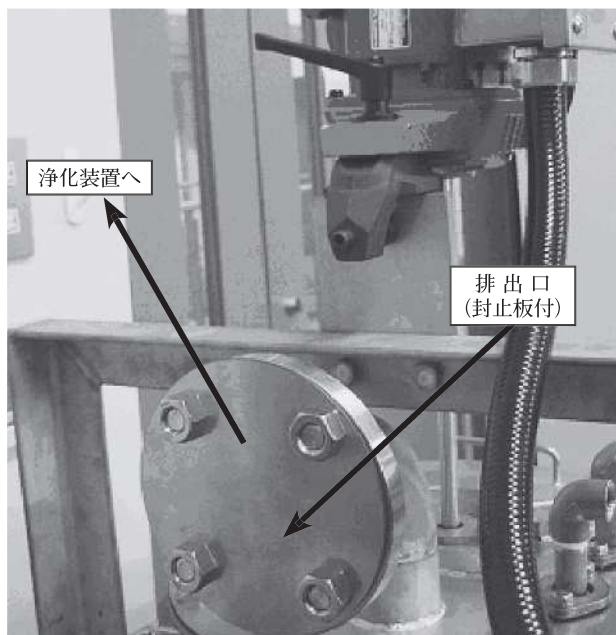


写真5 蒸発ガス排出口

4. 結 言¹⁾⁻⁶⁾

- 1) 菜種油中におけるFRPのUP母材の熱分解は、高圧下と大気下ともに、活性化エネルギーは同値で、高い温度依存性を有する。大気下に比べ、高圧下では、液相中での分子間の衝突確率が増し、分解性は若干高まる。
- 2) 大気下でのFRP分解では、低分子の有機化合物が蒸発するため、蒸気の浄化処理が必要である。
- 3) 大気下で、且つ廃食用油を溶媒とした条件でも、廃FRPは、簡単に熱分解でき、無機繊維の分離も容易である。
- 4) UP分解物は、完全燃焼し、発熱量は固体のFRPより高く、サーマル・リサイクルに適している。
- 5) 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、その処理装置の基本機構を構想した。本年度は、熱分解槽とその制御装置を設計試作し、正常な動作を確認した。

5. 今後の計画

今後の課題として、下記の研究を計画検討している。

- ①完成したリサイクル装置の稼働テスト
- ②ライフ・サイクル・アセスメント
- ③廃FRPリサイクルのモデル・ケースの提案
- ④FRP分解物のマテリアル・リサイクル技術
- ⑤リサイクル工程の改善

参考文献

- 1) 佐藤：日経メカニカル，No,517, P.27-29 (1997)
- 2) 根上・佐野・吉村ほか：自動車技術会学術講演会前刷集，No,20015494, P.9-12 (2002)
- 3) M. Neagami and K. Sano et al. : JSAE Review, Vol.24, No.20034120, P.221-225 (2003)
- 4) 佐野・高柳・齋藤 ほか：自動車技術会学術講演会前刷集，No,20035004, P.7-10 (2003)
- 5) M. Takayanagi and K. Sano : Collection of papers presented at the Polytronic, P.143-146 (2003)
- 6) 佐野・西巻・高見ほか：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)