

事業名 : FRPの亜臨界水分解技術の実用化開発 (J1802)
 分野名 : 廃棄物リサイクル技術
 事業者名 : 松下電工株式会社
 補助金交付額: 57,500,000 円

[1] 技術開発者名

代表技術開発者

- ・住所 〒571-8686 大阪府門真市大字門真 1048 番地
- ・所属名・職名 松下電工株式会社 新規商品創出技術開発部 住建開発部 住建廃材リサイクル事業 Gr.・技師
- ・氏名 真継 伸
- ・電話番号 06-6909-5671 FAX 06-6909-3812 E-mail matsugi@jkn.mew.co.jp

[2] 技術開発の目的と開発内容

〈1〉 技術開発の目的

熱硬化性樹脂と無機物の複合材であるFRP(繊維強化プラスチック)は浴室ユニットやプレジャーボート等幅広く使用されてきたが、使用済み製品の再資源化が困難で大部分は埋立処分されている。当社では図1に示す亜臨界水(230℃、2.8MPa)によるリサイクルプロセスで樹脂を分解し、FRP全体の80%を原料に再資源化できることを確認した。

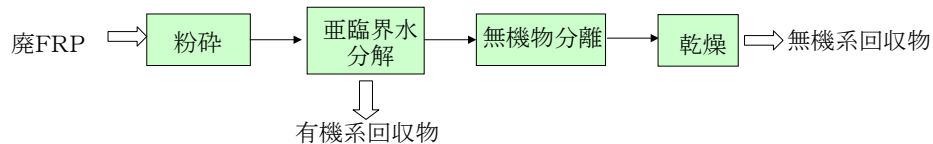


図1 FRP リサイクルプロセス

(達成を目指す事項)

上記FRPリサイクル技術の実用化に向け、分解条件の最適化とともに、処理時間短縮を目的とした固液混合流体の高温高压での排出技術を検討し、検証用実験装置を設計製作し評価を行う。これらの結果をもとに亜臨界水分解プロセスの概念設計を実施する。さらにそれに対応した前処理(粉砕)、後処理(無機物分離)のパイロット実証設備の仕様を決定し当社浴室ユニット工場内に建設し評価する。

本事業終了後(平成19年)、概念設計結果をもとに上記前処理・後処理工程と一体化する亜臨界水分解パイロット実証設備の設計・製作・建設を行い、同工場にて製造工程端材を用いて実証を行なう。処理目標は下記である。

- ・処理能力 : 0.8t-FRP/日 (0.4t/バッチで年間処理量 200tに相当)
- ・再生原料回収率 : 80%(熱硬化性樹脂 70%、無機物 90%)

〈2〉 技術開発内容

各プロセスごとの開発項目は次のとおりである。

1) 亜臨界水分解プロセス

処理時間短縮を実現する亜臨界水分解プロセス技術を確立すべく、既設のベンチプラント(40kg-FRP/バッチ)で技術コンセプトの有効性を検証し、次年度パイロット実証設備建設につなげることを目標とする。

①分解条件の最適化

FRPがアルカリ触媒存在下で亜臨界水により分解されることはすでに当社研究で明らかにしているが、実用化にあたり、種々の反応因子(アルカリ種類・量、温度、時間等)を評価して、分解条件の最適化検討を行う。

②スケールアップ技術

処理方式を経済性、信頼性、構成機器の汎用性等の観点から選定する。その上で本プロセスの課題である処理時間短縮化技術を開発し、検証用実験装置を既設ベンチプラントに付加し評価する。

③亜臨界水分解パイロット実証設備概念設計

上記①～②の成果をもとに、亜臨界水分解パイロット実証設備の概念設計を実施する。次年度本成果をもとにパイロット実証設備を当社浴室ユニット工場内に建設する。

2) 粉砕プロセス

分解性能、コスト、信頼性をもとに設備仕様を決定し、パイロット実証設備1基を浴室ユニット工場内に製作、評価する。これは上記1)を受けて建設される亜臨界水分解パイロット実証設備の前処理工程として結合されるものである。

3) 無機物分離プロセス

分解液から固体の無機物を分離するプロセスであり、無機物の脱水も同時に行う。ろ過圧搾方式を採用し、運転条件の最適化等の検討を加え無機物分離仕様を決定し、粉碎同様パイロット実証設備1基を製作、評価する。

(3) 技術開発の成果

1) 亜臨界水分解プロセス

① 分解条件の最適化

当社既保有の反応管(15mmφ×150mmL・SUS316L・内容積 26ml)を用いたテーブルテストにより、温度、触媒(アルカリ種類・量)、時間等の反応因子がFRP分解率、有価物生成率に与える影響を検討した。

(ア) 加水分解概念(図2)

FRPの熱硬化性樹脂はグリコール、未架橋フマル酸、架橋フマル酸、スチレンより構成されている。亜臨界水によりエステル部のグリコール及びフマル酸をUP樹脂原料として回収・再利用し、架橋フマル酸及びスチレンからなる架橋部はスチレンフマル酸共重合体(SFC)として回収し、添加剤原料に再利用する。特にSFCはFRP成形安定性を確保する低収縮剤原料となる高付加価値な機能性高分子であることが特長である。

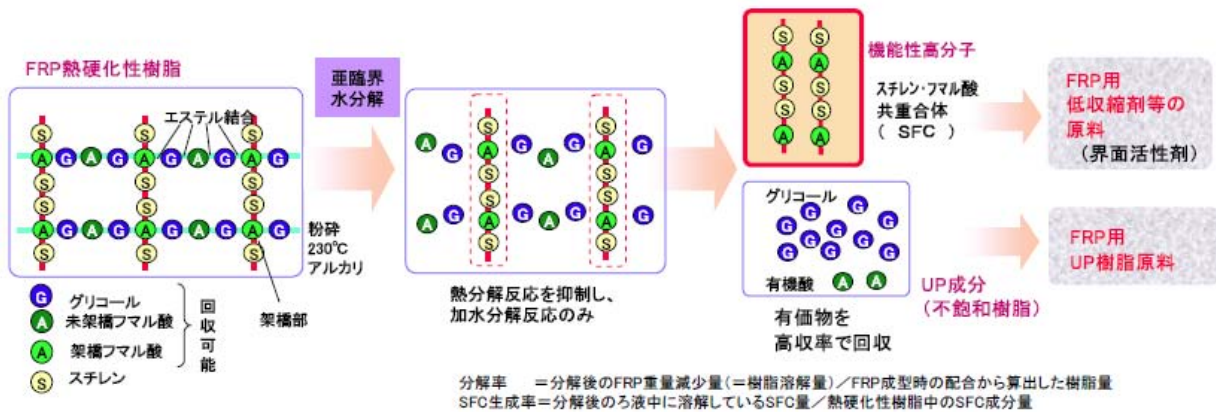


図2 亜臨界水分解の特長

(イ) 実験方法

FRP4g及びアルカリ水を入れた反応管を分解温度に設定した塩浴槽へ浸漬、所定の分解時間経過後水槽にて急冷する。その後内容物を取り出し、固液分離し残渣から分解率、ろ液からSFC生成率を測定する。

(ウ) 反応因子の影響確認

分解率、SFC生成率を評価因子としてアルカリ種類、最適温度を検討した。目標はSFC生成率90%以上である。

○アルカリ種類選定(触媒効果:FRP樹脂の分解促進、アルカリ種類:NaOH、KOH)

下記条件で亜臨界水分解を行い、濃度依存性について確認した結果、SFC生成率はKOHは0.4mol/L、NaOHは0.8mol/Lで90%以上を達成した。必要濃度に差があるが、コスト面からNaOHを選定し、濃度を0.8mol/Lとした。

(実験条件) 分解温度:230℃、分解時間:4時間、アルカリ濃度:0.1~1.0mol/L、FRP濃度:20wt. %

○分解温度

分解温度によるSFC生成率の時間特性把握を目的として亜臨界水分解を行った(図3)。220℃以下では、SFC生成率は80%と目標値(90%以上)以下である。240℃以上では、30分で90%弱の生成率を示し、それ以上の分解時間では低下傾向にある。この時、分解後の残渣量が増加していたことから生成したSFCが再度、不溶性性状に変性したと推察される。

よって、最適分解温度を230℃とし、分解時間はスケールアップ時の温度変動も考慮して2時間に設定した。

○FRP濃度

FRP濃度は高いほど処理効率は上がるが、分解性能や攪拌性、移送性、SFC濃度上昇に伴う分解液ろ過性能等の制約がある。FRP単位重量あたりのアルカリ量を一定にして10~33wt.%で評価した結果、20wt.%が最適であった。以上より分解条件を下記に設定した。

アルカリ:NaOH 0.8mol/L、分解温度:230℃、分解時間:2時間、FRP濃度:20wt. %

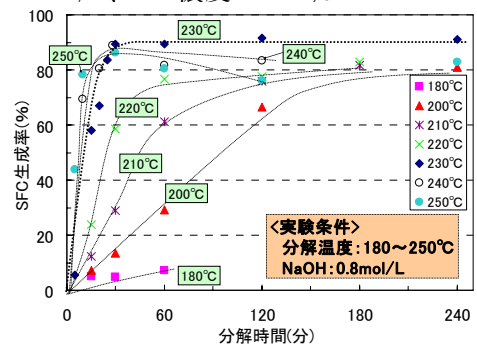


図3 SFC生成率の時間特性(NaOH)

②スケールアップ技術

(ア)方式の検討

本分解プロセスは固液不均一系反応であり、その操作方法は完全バッチ、半バッチおよび連続がある。いずれにも得失があり、本プロセスへの適用性について、原料の供給排出に着目して比較検討した(表1)。

圧力制御性は劣るが、粉体取扱性、コスト(スラリー供給手段等)より完全バッチ(粉体供給)を選定した。このとき加熱冷却を内部直接式にすると固着、加熱(又は冷冷却)媒体配管自体がFRPの均一混合を妨げ分解率低下原因となるため外部間接式が一般的である。その場合、スケールアップに伴い伝熱効率が悪くなるため処理時間短縮化技術開発を行う。なおパイロットプラントでの目標処理能力は0.8t-FRP/日に対してFRP濃度を20wt.%とすることから総処理量は固液混相として4t-スラリー/日である。

表1. 分解槽方式の比較

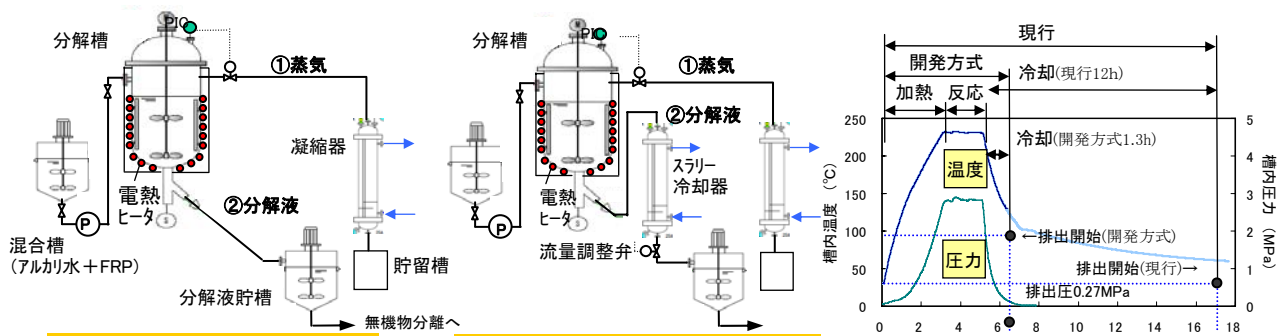
プロセス	完全バッチ		半バッチ		連続
	粉体供給	スラリー供給	粉体供給	スラリー供給	
原料供給	○	◎	○	◎	△
圧力制御性	○	○	◎	◎	◎
粉体取扱性	◎	◎	△	△	△
コスト	◎	○	○	△	○
選定プロセス	1	2	3	4	5

(イ)完全バッチ方式での処理時間短縮化技術

上記で選定した完全バッチ式の課題は、分解温度までの加熱及び分解後の液の冷却に時間を要し、特に分解槽からの冷却・排出は、高温・高圧状態から、大気圧・60℃以下(無機物分離条件より)まで冷却させる必要があるため、既設ベンチプラントでも全工程の70%を要しており、処理時間を長くする要因となっている。

上記課題を解決すべく、分解完了直後は減圧冷却で気化することで冷却し、その後、高温・高圧状態で排出し分解槽出口のスラリー冷却器により大気圧・60℃まで冷却する高温高圧排出方式を開発した。システムフローを図4に示す。液排出量はスラリー冷却器出口の液温で制御する。本方式により、冷却・液排出時間が現行方式(分解槽内冷却後の液排出方式)に比べ短縮できる。

本方式の効果を検証するために、ベンチプラントにスラリー冷却器と圧力調整弁からなる高圧排出実験装置を付加し、処理時間を比較した。図5に示すように処理時間は17.2時間から6.5時間へと40%に短縮できることを確認した。



現行(既設:減圧冷却のみ)

開発方式(減圧冷却+高圧排出)

図4 高圧排出方式システムフロー

図5 温度・圧力変化
(ベンチスケール)

上記の結果を踏まえ、スケールアップ時の処理時間を推定した(表2)。現ベンチプラントの設計思想のままでは33時間を要するのに対し、高温高圧排出方式を導入することで、10時間に短縮可能と予測される。よって、仕込み等の準備に2時間要するとしても1バッチ12時間での処理が可能となり、0.4t/バッチ×2バッチ/日(12時間/バッチ)=0.8t-FRP/日となり、目標処理量は達成できる見込みである。

表2. 処理時間の比較

プロセス		加熱	分解	冷却	排出(開始条件)	処理時間計/バッチ
ベンチ実績 (40 kg/バッチ)	現行	3h	2h	12h	0.2h 排出液温 60℃、1atm	17.2h
	開発方式	3h	2h	1.3h	0.2h 排出液温 130℃、2.7atm	6.5h
パイロット推定 (400 kg/バッチ)	現行	4h	2h	26h	1.0h 排出液温 60℃、1atm	33h
	開発方式	4h	2h	3h	1.0h 排出液温 130℃、2.7atm	10h

③パイロット実証設備の概念設計

①～②の成果をもとに前後プロセスとの整合性を考慮しパイロット実証設備の概念設計を実施し、プロセスフローダイアグラムや機器仕様、レイアウトなどを検討した。図6に処理フローを、図7に施設概要図を示す。

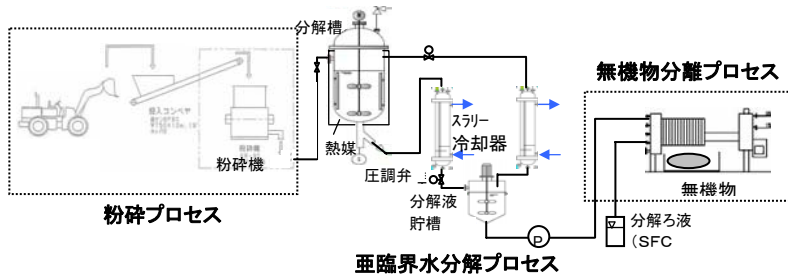


図6 FRPリサイクル処理フロー

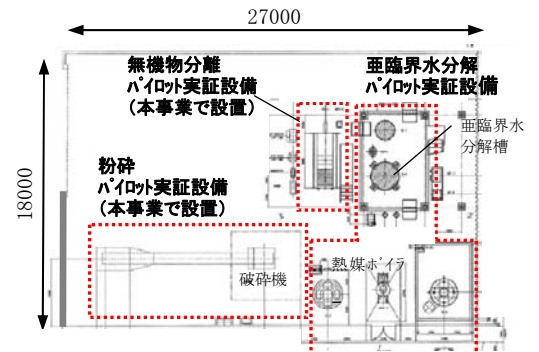


図7 亜臨界水分解パイロット実証設備施設概要図(平成19年建設予定)

2) 粉砕プロセス

粉砕には大きな動力を要する他、FRP がガラス繊維を含むため、粉砕機の刃の磨耗が大きく、これはコストインパクトの要因となる。また騒音、粉塵等の環境面の制約も大きい。これらのランニングコスト、環境性を配慮しながら、亜臨界水分解特性を確保する粉砕パイロット実証設備仕様を決定し導入した。

①粉砕仕様の検討(粉砕径と分解率の関係把握)

粉砕径は粉砕機スクリーン目目で決まり、2～20mm の範囲では SFC 生成率に変化は無かった。FRP は薄片状に破碎され、平面的には大きくても厚みが薄く、亜臨界水との反応に支障がないためと考えられる。粉砕径は細かいほどスラリーポンプ供給が可能になる等のメリットがある一方、FRP 単位処理量あたりの消費電力が大きく粉砕コストがかかるため、分解性能、コストより粉砕径は 15 mm とした。

②粉砕機の選定

破碎径、耐異物性、定量処理性より低速一軸せん断式(クボタ製 KR-30)を採用した(設置状況を図8に示す)。

③パイロット実証設備の評価

粉砕性能(粒子径、処理量、動力)確認のため粉砕パイロット実証設備を導入した。投入サイズ2水準(700□、300□)にて所定処理能力を満足し(目標 0.4t/h に対して 0.8t/h)、粉砕径分布も 15mm 以下のものが 98wt.%であった。



図8 粉砕パイロット実証設備

3) 無機物分離プロセス

SFC を含むろ液回収効率を向上するために分離無機物(ケーキ)の脱水性に優れたろ過圧搾式(フィルタープレス)を検討した。分離性能・経済性・実使用性を配慮して無機物分離パイロット実証設備仕様を決定し導入した。

①無機物分離仕様の検討(操作因子の検討)

分解液とろ紙を用いたテーブルテストによりpH、分解液中の SFC 濃度の影響を検討した。SFC 濃度は析出挙動や粘度変化に関係し、ろ過特性への影響が大きい。処理量(透過量/時間)、SFC 安定性の観点から SFC 濃度を 4.5wt.%以下、pH12.5 以上とした。本条件が亜臨界水分解プロセスからの出口条件となる。

②無機物分離設備の選定

所定の分解液条件で透過量(t/m²)を実測し、必要処理量(1t-スラリー/バッチ)よりろ過面積を算定し、圧搾ろ過式(藪田機械 100DNP-26A)を採用した(設置状況を図9に示す)。

③パイロット実証設備の評価

分離性能(処理量、動力)確認のためパイロット実証設備を導入した。所定処理量を満足し(1t-スラリー/hに対して 1t-スラリー/h)、作業性においてもケーキは容易に剥離可能で含水率も 45wt.%(目標 50wt.%以下)であった。

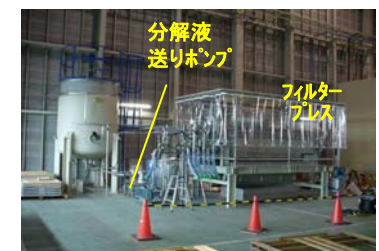


図9 無機物分離パイロット実証設備

[3] まとめ

(1) 技術開発の達成度の自己評価

亜臨界水分解プロセスの実用化可能な分解条件、処理方式の最適化を行った。課題である処理時間短縮のための高温高压排出技術を確立し、その成果を踏まえ亜臨界水分解パイロット実証設備の概念設計を実施した。粉砕・無機物分離プロセスについても仕様決定し、パイロット実証設備をFRP浴室ユニット工場に導入し、評価完了した。

表3. 開発成果のまとめ

プロセス	技術課題	開発内容・目標	成果		
亜臨界水分解	分解条件の最適化	・分解時間短縮 ・分解コスト低減 [現状]KOH0.64N、230℃、4h	・操作因子抽出、分解条件検討 【目標】(SFC 生成 90%前提) 処理時間 2 時間以内	・最適分解条件決定 (粉砕径 15mm、NaOH:0.8N 2h、230℃) ・SFC生成率 90%達成	○
	スケールアップ技術	・ベンチプラント (40kg/バッチ) ー完全バッチ [現状] そのまま大容量化すると 1 日で処理しきれない 推定 0.4t/バッチで 33h	①処理方式の選定 ②処理時間短縮化技術 ③パイロット実証設備概念設計 【目標】 ・処理能力 0.8t/日の目処付 ・パイロット実証設備概念設計完了	①処理方式決定(完全バッチ式) ②高温高压排出技術開発 ・コンセプト有効性をベンチプラントで実証 →排出時間短縮確認(33h→10hの見込み) パイロット実証設備で 0.8t/日の目処付け完了 ③パイロット実証設備の概念設計完了	○
粉砕	・粉砕仕様の決定 機器選定	・粉砕条件、方式決定 【目標】処理性能 0.4t/h以上	・設備仕様決定→設備導入(15mm) ・実廃材で評価完了 性能達成確認→0.8t/h	○	
無機物分離	・無機物分離仕様の決定 機器選定	・分離条件、方式決定 【目標】処理性能 1t-スラリー/h	・設備仕様決定→実証設備導入 (フィルタープレス、1t/バッチ、4バッチ/日) ・評価完了 性能達成確認→1t-スラリー/h	○	

本事業で決定した粉砕から無機物分離に至る一連のリサイクルプロセスを通じた回収率を確認した(表4)。実証設備スケールに差はあるものの有機物で 70%、無機物で 91%の回収率が見込まれ、浴室 FRP の 85%が回収可能である。

表4. 当社浴室 FRP 代表サンプルでの回収率実績(%)

		粉砕後		亜臨界水分解後		無機物分離後	
		パイロット実証設備 規模 0.4t-FRP/バッチ		ベンチプラント 規模 0.04t-FRP/バッチ (0.2t-スラリー/バッチ)		パイロット実証設備 規模 0.4t-FRP/バッチ (1t-スラリー/バッチ)	
有機物	30% (FRP 中含有比)	SFC	98	90	77	70	
		グリコール	98	56	47		
		有機酸	98	77	65		
無機物	70% (FRP 中含有比)	98	96	91	91		
FRP		98	92	85			

(2) 発生した課題

分解後も無機物等の固形分が残るスラリー液を扱うため、高温高压排出時の分解槽内への付着・長期連続使用時の排出量変動等が課題である。排出条件最適化や水洗浄等による付着抑制技術および減圧手法検討による排出量安定化技術の開発が必要である。

(3) 国内の廃棄物処理に与える影響

本事業終了後、パイロット実証設備により200t/年規模の処理が可能となり、商用化プラントの設計・製作・運転に関する技術が確立される。今後、分解性能・再生品質に影響を与える因子を解明しプラント操作条件に反映させ、廃棄物槽、プレジャーボート等へも応用展開が期待できる。

Utilization development of FRP sub-critical water hydrolysis

Matsushita Electric Works ,Ltd.

Shin Matsugi

Building Products Division New Products Technologies Development Department

Summary

Hydrolysis condition and processing mode were optimized the fact that the FRP recycling technology due to sub-critical water hydrolysis is utilized as a purpose. Hot high pressure discharge technology for processing time shortening which is topic at the time of scale rise was established. The conceptual design of the sub-critical water hydrolysis pilot plant was executed on the basis of the result.

In addition specification of equipment was decided concerning pulverization process and the inorganics separation process which are process of front and back of sub-critical water disassembly, the pilot plant was constructed in the FRP bass unit factory. Those performance evaluations were completed.

Keyword FRP recycling , Sub-critical water hydrolysis , pulverization , inorganics separation