

事業名 : FRPの亜臨界水分解技術の実用化開発 (J1902)
 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 : 72,550,000 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. 副参事
- ・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

当社のこれまでの研究で、再利用が困難な FRP（繊維強化プラスチック）を、図 1 および図 2 に示すように亜臨界水（230℃、2.8MPa）により熱硬化性樹脂を分解し、FRP 全体の 80%（熱硬化性樹脂の 70%、無機物の 90%）を原料に再利用できることを見出した。熱硬化性樹脂が、付加価値の高い機能性高分子として回収できることが特長である。その実用化を目指し、分解条件・処理方式を最適化し前処理（粉砕）・後処理（無機物分離）を含めた実用化プロセスを決定した。（平成 18 年環境省次世代廃棄物処理技術基盤整備事業）

本事業では上記成果をもとに、実稼動を想定した課題解決のための実用化要素技術開発、前後処理工程との円滑なマテリアルハンドリングを考慮した結合仕様等の詳細設計を行い、亜臨界水分解パイロット実証設備を開発した。完成後、製造工程端材を対象にリサイクル実用化技術の検証を行った。

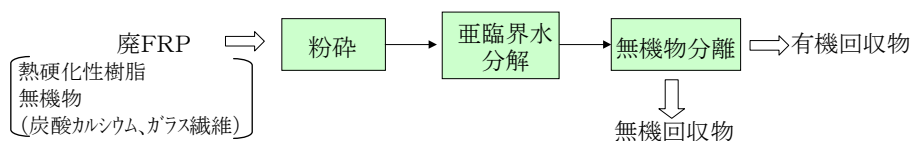


図1 FRP 分解プロセス

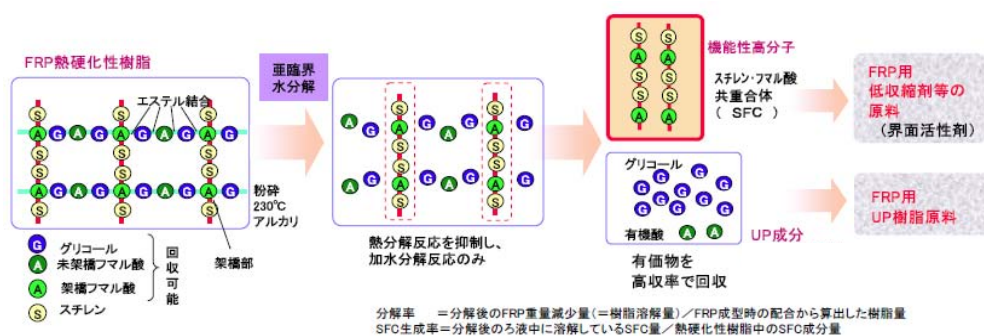


図2 亜臨界水による熱硬化性樹脂の加水分解

(達成を目指す事項)

本事業での達成を目指す事項は、当社 FRP 浴室ユニット工場の製造工程端材を用いたパイロットスケールでの亜臨界水分解技術の実証である。パイロット実証設備の処理目標は下記である。

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

(最終目標)

平成 20 年、同工場にて製造工程端材を FRP 原料にリサイクルする実証設備を完成後、再生原料品質評価、経済性評価等の実用化検証を行なうとともに実用化プラントの設計・運転のためのスケールアップエンジニアリングデータの蓄積を図る。最終的には廃棄浴槽、さらにはプレジャーボート等も対象に処理量 2,000~3,000t の実用規模の廃棄 FRP リサイクル技術の確立を目指す。

2) 技術開発内容

FRP 分解プロセスは前処理工程の粉砕、亜臨界水分解工程および後処理工程の無機物分離から構成される。亜臨界水分解工程は固液不均一反応系で、分解液は固液混合状態のスラリーである。その操作方式には完全バッチ、半バッチおよび連続があるが、粉体取扱性、コスト（滞留時間に基づく槽容量、スラリー供給手段等）、固着等に対する処理安定性より完全バッチを選定した。

バッチ式ではスケールアップに伴い伝熱効率が悪くなり処理時間短縮化が課題であるが、本パイロット実証設備では、分解液を常圧以上の温度から排出し、外部冷却器を経て排出する高温高压排出方式を採用し時間短縮を図った。

実用化に向け、実用化要素技術を開発し、概念設計（平成 18 年度実施）に基づき亜臨界水分解パイロット実証設備を設計・製作・建設した。完成後、製造工程端材にて実証評価を行った。

①実用化要素技術の開発

本プロセスは粉体を原料とし、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、粉砕 FRP の安定供給や高温高压排出時の排出流量変動等が課題である。その解決手段として粉砕 FRP 安定供給技術、排出流量安定化技術を開発し、FRP 供給法や冷却器・調製弁等の機器仕様および運転方法の詳細決定に資した。また、スケールアップに対応して加熱冷却やスラリー液の攪拌等、分解槽実用化技術を開発し分解槽仕様を決定した。

②亜臨界水分解パイロット実証設備の完成および実証評価

平成 18 年度の環境省次世代廃棄物処理技術基盤整備事業にて実施した概念設計結果および上記の実用化要素技術をもとに、各工程間のマテリアルハンドリング仕様等の詳細設計を実施してパイロット実証設備の設計・製作・建設を実施した。本開発で実施した処理フローを図 3 に示す。

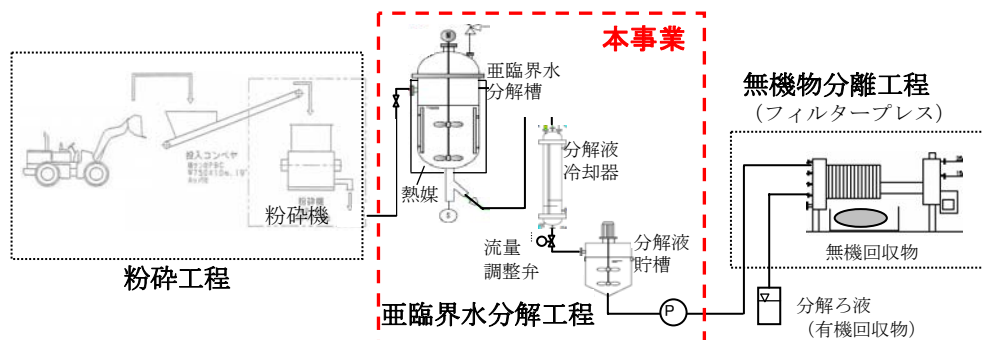


図3 FRP分解プロセス 処理フロー

再生原料の目標回収量は投入 FRP の 80% である。完成後、浴室ユニット工場の製造工程端材を用いて実証評価を行う。有価物の回収率、処理量・時間等の性能を評価し、また、本リサイクルプロセスでの物質収支を明らかにした。試料分析として分解率や回収率等の評価に灰分（未溶解物量）や有機回収物濃度（スチレン・フマル酸共重合体 SFC、グリコール、有機酸）の分析を、性状評価にスチレン・フマル酸共重合体の分子量分析、構造分析を実施した。

3. 技術開発の成果

1) 実用化要素技術の開発

実験的或いは解析的な手法も含めてパイロット実証設備開発のための要素技術を開発した。

①粉砕 FRP 安定供給技術

粉砕 FRP の粉砕機からの移送には空気吸引移送方式を採用した。また、分解槽への供給路の粉体の付着抑制対策として管路の洗浄システム（水と空気洗浄の組み合わせ）を導入した。

②排出流量安定化技術

高温高压排出時の排出配管での流量調整弁等の閉塞を防止するために、排出方法、流量調整弁仕様（弁方式、開度、Cv 値）などを実験的に検討し、間欠的に開度を調整し、弁付着物、堆積物を押し流す間欠排出制御方式を開発し、パイロット実証設備に採用した。

③分解槽実用化設計技術

分解中の分解槽内の固着を防止するために粉砕 FRP の攪拌状態が重要である。流体解析により攪拌流速、混合時間を評価指標として攪拌仕様を検討した。加熱冷却は熱媒ジャケット方式により、熱媒流量制御にて所定時間での処理を達成した。

④安全設計評価技術

本設備は高温高圧を扱い、かつ分解液も高アルカリと危険度の高い設備である。安全性向上のために各工程毎にHAZOP（操作危険性解析 Hazard and Operability Study）による安全性評価を実施し、機器仕様、機器配置、操作法を決定した。

2) 亜臨界水分解パイロット実証設備の完成および実証評価

前項で開発した実用化要素技術をもとにパイロット実証設備の仕様付け・詳細設計を実施し、浴室ユニット工場内に建設した。完成後、亜臨界水分解技術のパイロットスケールでの実証を行った。

①パイロット実証設備の概要

パイロット実証設備の概略図を図4に、設備写真を図5に示す。

【設備仕様】

- ・ 処理対象：粗破碎 FRP（浴室ユニット工場の製造工程端材）
- ・ 処理能力：0.8 t/日、250 日/年
- ・ 設置基数：粉碎パイロット実証設備（低速一軸破碎機） 1 基（平成 18 年度に設置済み）
亜臨界水分解パイロット実証設備 1 基（本事業で設置）
無機物分離パイロット実証設備（フィルタプレス） 1 基（平成 18 年度に設置済み）
- ・ 設置場所：松下電工バス&ライフ㈱ 足利工場（栃木県足利市）
- ・ 亜臨界水分解パイロット実証設備概要：

バッチ式分解槽、内径φ1.2m、有効容量 2.4 m³

処理量 0.4t/バッチ、FRP：溶媒（NaOH 水）＝1：4（重量比）

分解条件は分解温度 230℃、2 時間保持

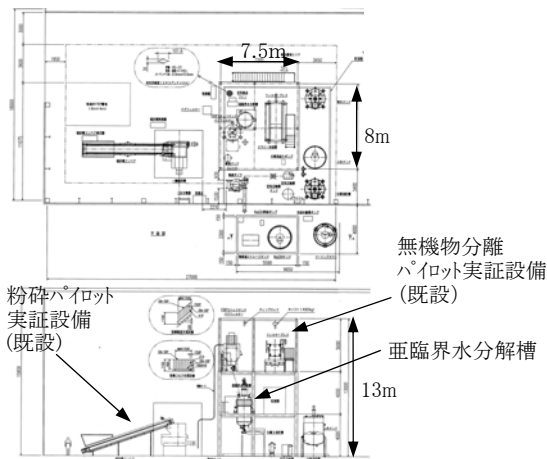


図4 亜臨界水分解パイロット実証設備概略図

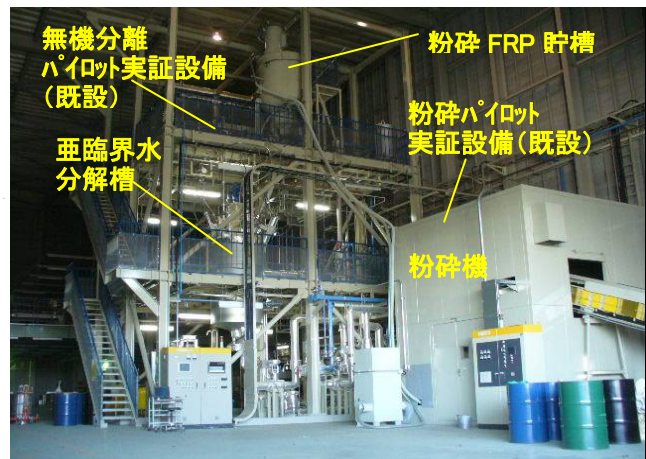


図5 亜臨界水分解パイロット実証設備写真

②各工程の特徴

(ア) 粉碎 FRP 及び溶媒（水+NaOH）の供給

粉碎 FRP（φ10mm 以下）は粉碎機から空気移送し、一旦 FRP 貯槽に貯留後、亜臨界水分解槽に所定量、重力により供給する構成とした。仕込み量の管理は信頼性向上のために、FRP 貯槽と亜臨界水分解槽の双方にロードセルを設け、重量管理によって行なう。また、粉碎 FRP の供給管路への付着対策として水と空気洗浄を組み合わせ、管路洗浄システムを構成した。

(イ) 加熱・分解

熱媒ジャケット方式を採用した。分解槽のヒートショックを抑制する熱媒流量制御を実施している。分解槽は飽和蒸気圧で操作するバッチ式の亜臨界水分解槽であり、粉碎 FRP が沈降すると固着の原因となるため、浮遊性を確保する観点で熱流体解析を行い、翼形状・回転数等の攪拌仕様を検討した。

(ウ) 冷却

冷却時間短縮のために 130℃（分解槽内圧 0.3MPa）で分解槽内での冷却を終了し、排出する。排出後、排出管路途中の分解液冷却器で 90℃以下まで冷却する。

(エ) 排出

130℃のスラリー状の分解液を分解液冷却器で 90℃以下に冷却して分解液貯槽に排出する。調整弁等の閉塞防止のために間欠的に流量を増減する排出流量制御を行なう。排出後、分解液貯槽（冷水ジャケット付）にて無機物分離工程の許容温度である 40℃まで冷却する。

③実証評価

(i)装置性能

性能評価試験として製造工程端材（0.4 t/バッチ）を用いて粉碎から亜臨界水分解、無機物分離の一連のプロセスを稼動し、処理能力を確認した。図6から図10に原料FRPから各工程ごとの生成物の写真を示す。図9に示す無機物分離（フィルタプレス）後の分離ろ液中に、図2に示した機能性高分子（スチレン・フマル酸共重合体 SFC）や不飽和ポリエステル成分（グリコール、有機酸）といったFRP原料として再利用可能な有機物が溶解している。

図10に示す無機物は無機物分離直後のケーキ状態のものである。このケーキは未溶解の無機充填材（炭酸カルシウム）とガラス繊維が混合した状態であり、さらに乾燥・粉碎等の工程を経て再度、無機充填材としてFRP原料に再利用可能である。



図6 原料FRP
(粗破砕品)



図7 粉碎FRP
(粉碎後)



図8 分解液
(亜臨界水分解後)



図9 分離ろ液
(無機物分離後)



図10 無機物
(無機物分離後フィルタプレスろ板に付着した状態)

亜臨界水分解工程の処理時間（供給・加熱・分解・冷却・排出）は、8時間/バッチとなった。前後の工程である粉碎、無機物分離は亜臨界水分解工程と並行して実施可能であることから、2バッチ/日以上での運転は可能であり、一連のリサイクルプラントとして0.8 t/日の処理が見込める。

また、スラリー特有の閉塞等の問題については、分解槽内には残留もなく全量排出でき、また、分解液の排出配管においても閉塞や固着は認められなかった。常圧以上の状態で排出することで、管内の洗浄にも効果的であったと推察される。

(ii)分解性能・再生原料回収率

パイロット実証設備(処理量0.4 t/バッチ)での実験結果を、当社既設のベンチプラント（40kg/バッチ）の結果とともに表1に示す。

表1 分解率と有価物の生成率

項目	分解率 (%)	SFC 生成率 (%)	グリコール 生成率 (%)
ベンチプラント (40kg/バッチ)	85	94	57
パイロット実証設 (0.4 t/バッチ)	81	98	62

分解率は、反応前の有機物に対して、反応残渣中の有機物の質量比を未分解率として求めた。グリコールとスチレン・フマル酸共重合体の生成率は、反応後の分解液中に存在する質量を反応前の該当成分質量で除して求めた。分解率はベンチプラントの85%に対して、パイロット実証設備で81%と同等の結果が得られた。有機回収物の有価物であるスチレン・フマル酸共重合体の生成率も10倍のスケールアップにもかかわらず、98%とベンチスケールと同等以上の値が得られ、本規模で実証できた。

粉碎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2）。表中の値は、原料FRP中の各回収対象成分の重量に対する各工程終了ごとの回収率である。粉碎での材料ロスが3%あったため、SFCは亜臨界水分解のみでは表1のように98%の生成率を示すが、原料FRPに対する回収率としては95%となっている。無機物分離後において、熱硬化性樹脂で72%、無機物で94%の回収率が見込まれ、FRP全体の回収率として目標の80%を上回る88%の回収を確認した。

表2 当社浴室FRP代表サンプルでの回収率実績(%)

		粉碎後	亜臨界水分解後	無機物分離後		
熱硬化性樹脂	26% (FRP中含有比) 【樹脂中含有比】	SFC 【73%】	97	95	78 72	
		グリコール 【20%】	97	61		87
		有機酸 【7%】	97	86		71
無機物	74% (FRP中含有比)	97	97	94		
FRP		97	95	88		

4. まとめ

1) 技術開発の達成度の自己評価

実用化のための要素技術開発を実施し、亜臨界水分解パイロット実証設備の仕様付けを行い、設計・建設した。製造工程端材を用いた実証評価で、目標性能達成を確認した。本事業の開発成果を表3にまとめた。

表3. 開発成果のまとめ

目標	成果
【目標】 亜臨界水分解技術の パイロット実証 ・処理能力 0.8 t/日 ・再生原料回収率 80% 熱硬化性樹脂 70% 無機物 90%	1) 亜臨界水分解実用化要素技術の開発完了 粉砕 FRP 安定供給技術、分解槽実用化設計技術 分解液の高温高圧下での排出量安定化技術、安全設計評価技術 2) 亜臨界水分解パイロット実証設備の完成 上記技術開発をもとにパイロットスケールの実証設備 (0.4 t/バッチ) を導入・性能確認し、当初の目標を達成した。 ・処理能力 原料供給から分解液排出までの1バッチの操作時間: 8h 洗浄、次回準備等の時間を考慮しても2バッチ/日の稼動で 0.8 t/日処理 (250 日稼動で 200 t/年) の目途付けができた。 ・再生原料回収率 88% (無機物分離後) 熱硬化性樹脂 72%、無機物 94% ・有価物生成率 SFC (スチレン・フマル酸共重合体) 生成率 98% 生成した有価物性状もラボスケールと同等であった。

○

2) 発生した課題

FRP の約 70%を占める無機物を、本プラントで分解・分離した後、乾燥・粉砕機にて別途処理し、FRP 製品として再利用したところ代替率を上げると、成形不良が起こる等の品質上の問題が生じた。この原因を究明し、無機物に関わるプロセス条件の最適化を図る。

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 200 t/年規模の処理が可能となり、実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、廃棄浴槽、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

Because the recycling of FRP (Fiber Reinforced Plastics) ,which are mainly used for the bath units and pleasure boats, is very difficult , most of them are landfilled . The horizontal recycling technology of FRP using sub-critical water hydrolysis has been developed. It is noted that glycol monomer, styrene fumaric-acid copolymer(SFC), and inorganic materials are recovered by the hydrolysis of thermo-setting polyester resin that composes FRP. Glycol monomer can be recycled to unsaturated polyester resin as the raw material of FRP with recovered inorganic materials.

For the practical use of the hydrolysis of FRP, pilot test (400kg/batch, 200 t /year) has been conducted. The FRP bathroom manufacturing wastes will be used for the pilot test. The pilot test performance such as the reaction conversion from the test results showed almost equivalent to the bench test (40kg/batch).

Keyword

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