

事業名 : FRP の亜臨界水分解技術の実用化開発 (J2001)
 分野名 : 3 R・エネルギー回収の高度化技術
 事業者名 : パナソニック電工株式会社
 補助金交付額 : 35,770,000 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 パナソニック電工株式会社 新規商品創出技術開発部 住建開発部・副参事
 ・氏名 真継 伸
 ・電話番号 06-6909-5671 FAX 06-6909-3812 E-mail matsugi@panasonic-denko.co.jp

2. 技術開発の目的と開発内容

2.1 技術開発の目的

熱硬化性樹脂と、炭酸カルシウムやガラス繊維等の無機物の複合材である FRP（繊維強化プラスチック）は住宅資材等に幅広く使用されているが、再資源化が困難で大部分は埋立て処分されている。当社では世界で初めて、FRP 中の熱硬化性樹脂を亜臨界水分解（230℃、2.8MPa）で、付加価値の高い機能性高分子（スチレン-フマル酸共重合体 Styrene-fumaric acid copolymer 以下、SFC と記す）として回収し、FRP 全体の 80%（熱硬化性樹脂の 70%、無機物の 90%）を原料に再利用可能なことを見出した（図 1、2）。そのパイロットスケール実証として、前後のプロセスである粉碎、無機物分離とともに実証設備（0.8 t/日、200 t/年規模）を当社浴室製造工場に建設し、製造工程端材にて分解性能を確認した（平成 19 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、繰り返し運転による分解プロセスの性能安定性・信頼性等の実用化検証を行うとともに、FRP の約 70% を占める無機回収物の再生工程として、上記設備の後段に乾燥パイロット実証設備を付加し、分解パイロットプラントとして完成する。

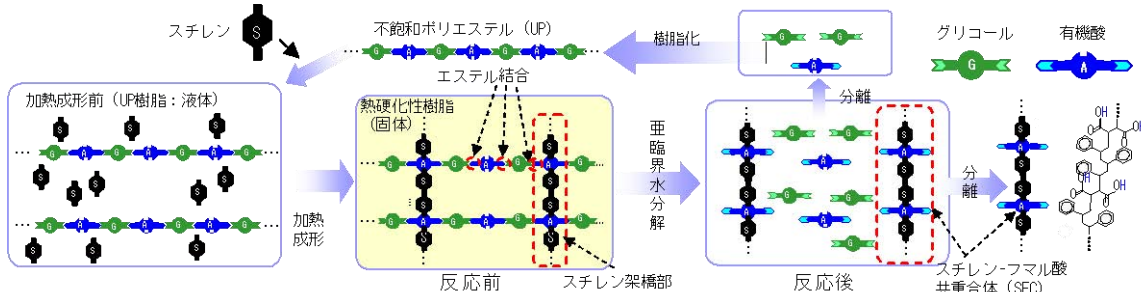


図1 亜臨界水による熱硬化性樹脂の加水分解

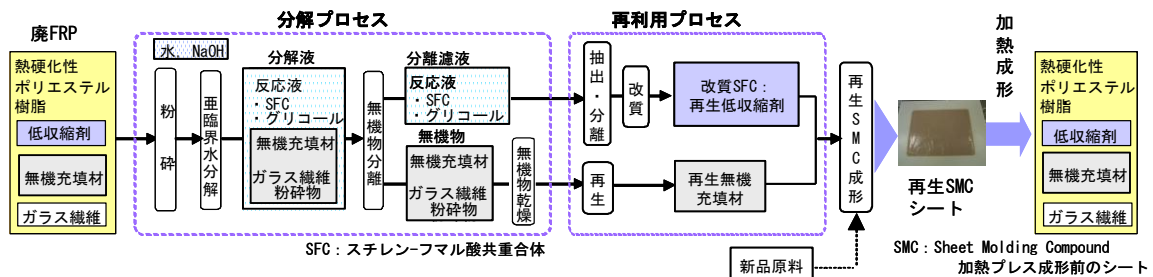


図2 FRP亜臨界水分解リサイクルプロセス

(達成を目指す事項)

FRP 分解パイロットプラントを完成させ、浴室製造工程端材によるパイロット実証評価を実施し、実用化技術の確立を図る。パイロット実証評価における処理目標は下記である。

- ・処理能力 : 0.8 t/日 (0.4 t/バッチ、2 バッチ/日で 200 t/年に相当)
- ・再生品回収率 : 80% (熱硬化性樹脂 70%、無機物 90%)

最終的には処理量 2,000~3,000t の実用規模の廃 FRP リサイクル技術を確立し、廃棄浴室ユニット、プレジャーボート等他の FRP への本技術の適用分野の拡大を目指す。

2.2 技術開発内容

FRP 分解プロセスの処理フローを図 3 に、亜臨界水分解パイロット実証設備の写真を図 4 に示す。水および NaOH 水、計 1650kg を分解槽に供給後、粉碎 FRP (φ 10mm 以下) 400kg を粉碎機から空気移送し、FRP 貯槽に貯留後、亜臨界水分解槽に重力により供給する。熱媒ジャケットにより分解液を 230℃ まで昇温後、2 時間一定に保ち、その後冷却し、130℃ まで下がった時点で排出する。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。排出された分解液は分解液貯槽に回収し、そこから分解液送りポンプにて無機物分離パイロット実証設備に送られ、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濾過液と固形物に分離される。固形分は上記の無機物乾燥パイロット実証設備で乾燥・粉碎され再生無機充填材として FRP 原料に再利用可能である。

有機回収物の再利用 (分離・改質) プロセスは本事業と並行して当社にて実用化研究中であり、経済性評価、再生品品質評価はこのプロセスと併せて行なう。

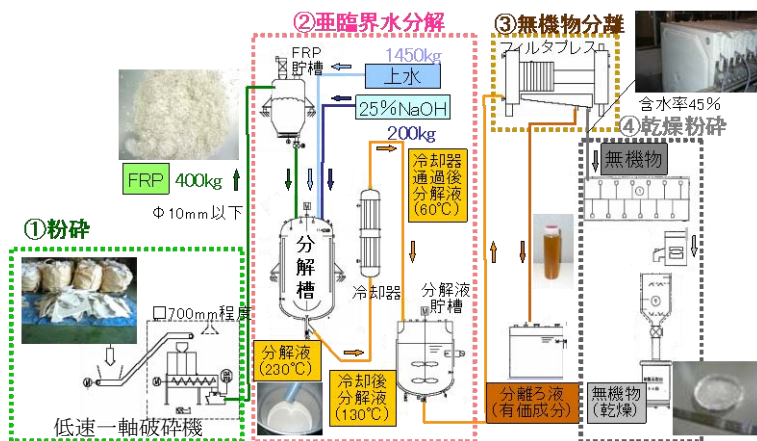


図3 FRP分解プロセスパイロット実証設備の処理フロー

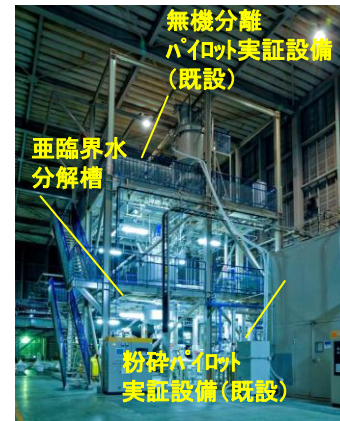


図4 亜臨界水分解パイロット実証設備
(パナソニック電工バス&ライフ(株)足利工場内)

2.2.1 無機物乾燥プロセス技術開発

本プロセスは亜臨界水分解工程で未溶解の無機物を中心とする固形分を、無機物分離工程で板状のケーキ (含水率 40~50wt. %) として回収後、FRP 原料である無機充填材 (炭酸カルシウム) に代替するため、所定条件 (含水率、粒径) まで乾燥、粉碎する工程である。無機回収物は SFC 等の高分子物質を含有し、乾燥により粘性が増し乾燥機内攪拌に大きな動力を要する、或いは再利用の際に残存水分が品質に影響を与える等の課題がある。再生品品質を満足する無機回収物の物性条件を実験的に明らかにし、全体のタイムチャートや経済性から処理時間、乾燥温度等の装置条件、乾燥方式を決定し、パイロット実証設備を設計・製作する。

2.2.2 実用化に向けたパイロット実証評価

浴室ユニット工場の製造工程端材を用い、繰り返し運転時の一貫システムの実証評価を行う。SFC、グリコール、有機酸等の有価物の回収率、各工程での処理量・処理時間等のプロセス特性値を確認し、経済性評価として運転に係わるユーティリティー情報をもとにランニングコストの詳細検討も実施する。また、洗浄条件や分解槽点検法等の維持管理や対応手段を含めた操作条件や、排水・廃棄物の最小化を目指した洗浄水等の排水再利用システム等の設備仕様の検討を行う。

3. 技術開発の成果

3.1 無機物乾燥プロセス技術開発

FRP 原料の無機充填材として再利用する場合、成形品質確保のために含水率の管理が重要であり、含水率をパラメータとして再生無機充填材を用いた製品評価実験より含水率 0.5wt. % 以下、粒径 100 μm 以下の性能目標値とした。処理フローを図 5 に、設備写真を図 6 に示す。

本プロセスで対象とするケーキは、固着性が強く、攪拌により団粒状に凝集する性質がある。さらに、含水率 0.5wt. % という低い含水率までの乾燥をおこなう必要がある。そこで固着性の強いケーキ状材料を、低含水率まで乾燥可能という観点で連続式熱風攪拌乾燥方式を選定した。

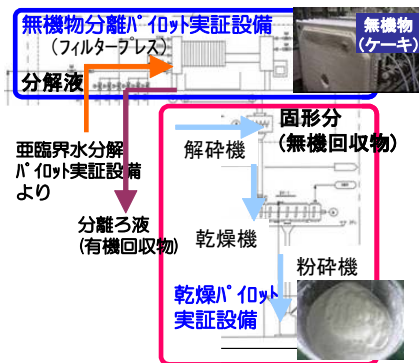


図5 無機物乾燥プロセス 処理フロー



図6 無機物乾燥パイロット実証設備

400kg の FRP 浴室製造工程端材で粉碎、亜臨界水分解、無機物分離を行い、得られたケーキを用いて実証評価を行った。144kg/h の処理能力であり、設備計画量の 1.2 t/日（亜臨界水分解で2 バッチ/日、乾燥時間 10 時間で設定）に対して 8.4 時間で処理可能である。得られた乾燥無機物の諸物性を実測した。製品品質への寄与が大きい含水率、粒径については、0.2wt. %、平均粒径 $14\mu\text{m}$ （目標値は 0.5wt. %以下、 $100\mu\text{m}$ 以下）となり、所定の性能が得られることを確認した。

3.2 実用化に向けたパイロット実証評価

パイロット実証設備を繰返し稼働し（本事業期間中 N=9、通算で N=11）、実証評価を行った。

3.2.1 分解性能の評価

分解性能の実験結果の一部を、当社既設の実験設備の結果とともに表 1 に示す。反応率は、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。スチレン-フマル酸共重合体とグリコール、有機酸の生成率は、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。

表 1 亜臨界水分解工程における分解性能比較

	FRP 処理量 [kg/バッチ]		反応率 (%)	SFC 生成率 (%)	グリコール 生成率 (%)	有機酸 生成率 (%)	分子量	スチレン/ フマル酸比
目標値			80 以上	80 以上				2.2 ± 0.5
反応管	0.004		87	92	69		34000	2.0
ラボ	0.6		84	93	65		35500	2.2
ベンチ	40		85	94	57		35100	2.3
パイロット	401	RUN1	83	87	65	84	39300	1.9
	402	RUN2	89	84	67	82	35600	2.16
	401	RUN3	89	90	56	76	38300	2.15
	400	RUN4	82	89	62	74	36800	2.30
	425	RUN5	87	86	55	74	37200	2.10
	401	RUN6	89	85	54	79	36100	2.20

反応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 82~89%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、84~90%とベンチスケールとほぼ同等の値が得られ、本規模で実証できた。

3.2.2 有価物の回収率評価

粉碎から無機物分離に至るリサイクルプロセスを通じた回収率を確認した。表 2 に各 RUM における結果を示す。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時の回収率である。

亜臨界水分解後では、各成分の回収率は、表 1 の生成率に一致し、SFC 84~90%、グリコール 54~67%、有機酸 74~84%で、原料 FRP 中の熱硬化性樹脂の重量に対して、上記成分の回収量の合計の比率、すなわち熱硬化性樹脂からの回収率は 79~83%となる。さらに無機物分離後の熱硬化性樹脂の回収率は 68~75%、無機物で 93~97%であった。無機物は、FRP 中に含まれていたと想定される無機物重量に対する無機物分離工程で得られた未溶解物重量の割合から算出した。有機物のロスは無機物に含浸した状態で無機物側に分離されるためである。これらをまとめて FRP 全体の回収率として目標の

80%を上まわる 80～83%の回収率を確認した。

表 2 当社浴室 FRP 代表サンプルでの回収率実績 (%)

RUN. No.	亜臨界水 分解後	無機物分離後		総回収率 (%)
	樹脂 回収率 (%)	樹脂 回収率 (%)	無機物 回収率 (%)	
RUN1	82	70	95	81
RUN2	81	70	93	80
RUN3	82	70	97	80
RUN4	82	74	96	83
RUN5	79	68	94	80
RUN6	83	75	94	82

3.2.3 設備安定性評価

設備としての処理性能の安定性・処理時間を確認した。亜臨界水分解工程はいずれも 8 時間で処理可能であり、安定的に稼動できた。粉碎、無機物分離、無機物乾燥はいずれも亜臨界水分解工程と並行して実施可能であり、かつ各工程時間は 8 時間以内であることから、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。

分解槽での未排出や排出配管等での閉塞に対しては、常圧以上の状態で排出する高温高压排出に加えて、分解槽の洗浄、排出配管の洗浄において、洗浄水を最小化し、かつ、閉塞を抑制する洗浄条件を実験的に決定した。これにより、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。

分解槽の洗浄排水や無機物分離パイロット実証設備の洗浄排水（圧入配管の洗浄や、濾過部のパージ水）が 1 バッチで 200～300 L 程度排出される。この洗浄排水は固形分を含むともに高アルカリ性を示すために処理コスト低減のためには固形分を除去して再利用する必要がある、洗浄水等の排水再利用システム（洗浄排水を別途設けた排水槽に貯留し、無機物分離パイロット実証設備を利用して濾過し、再生水として分解工程での仕込み水として再利用）を導入した。

また、分解槽蓋を開放し、内部の観察を行った。接液部での固着は見られず、分解液排出後の洗浄工程が効果的であったと推察される。ただし、喫水面付近から上部にかけて繊維状の固形分（ガラス繊維が主成分と推定）の付着が若干見られるため、本格稼動時の最大堆積量を確認していく必要がある。また、軽微なアルカリ脆性腐食割れが NaOH 供給ノズル部に見られたが、これは NaOH 供給時に壁面付着分が高温濃縮されたためと推察される。NaOH 水を最初に供給し、その後で水を供給するように順序を変更することで槽壁面洗浄が可能であり、腐食割れは抑制できると考えられ、供給方法を上記のように変更した上で今後、検証していく。

3.2.4 再生材料としての製品評価

無機物乾燥パイロット実証設備により得られた乾燥無機物を FRP 浴槽の成形材料である SMC (Sheet Moulding Compound 不飽和ポリエステル樹脂、炭酸カルシウム等の充填材、その他添加物の混合剤を、ガラス繊維に含浸増強した薄板状の成形材料) に一部配合し、成形前のシート (図 7)、成形後の成形板を作成し、各々、粘度特性や外観などを評価尺度として評価した結果、新品材料のみのリファレンス同等の品質が得られることを確認した。



図 7 再生 SMC シート

なお SFC（低収縮剤原料）に関する製品評価は本事業の対象外であるが、分離濾液から分離・改質（アルコール類によるエステル化により溶剤に可溶化）することにより再生低収縮剤が得られ、同様の評価で新品材料同等の品質が確保できることを確認した。

4. まとめ

4.1 技術開発の達成度の自己評価

FRP 分解パイロットプラントを完成させ、浴室製造工程端材によるパイロット実証評価を行い、目標性能達成を確認した。本事業の開発成果を下表にまとめた。

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) 無機物乾燥プロセス技術開発 再生品の品質を確保する乾燥条件を実験的に明らかにし、含有する高分子成分による性状変化に留意して仕様付けを行った。その結果を元に乾燥パイロット実証設備を導入、所定の乾燥性能を確認した。 2) 実用化に向けたパイロット実証評価 ・繰り返し運転による性能安定性、信頼性評価 熱硬化性樹脂の分解性能や有価物の回収率（再生原料回収率）はいずれも目標を達成できた。また、設備も閉塞等なく、安定的に所定の処理時間で稼働できた。 ・再生材料としての製品評価 パイロットスケールで得られた生成物を原料とする再生材（再生低収縮剤、再生無機充填材）をFRP 浴槽に再利用し、新品同等の品質が確保できることを確認した。

4.2 今後の展開

今後、亜臨界水分解により得られた有機回収物を再生品にするための再利用プロセス（分離改質工程）のパイロット実証設備を完成させ、連続稼働、試験生産を行い、年間200 t 規模での製造工程廃材のリサイクルの実用化を目指す。あわせて浴槽種類のバラツキや、浴槽以外のFRPを用いた時の再生品の品質バラツキデータ等の実用化の基礎データを蓄積していく。課題としては、非常にシビアな品質水準が要求される用途（浴槽成形用SMCシート）への再生品の配合にあたって、製品品質を確保するプロセス管理技術や再生品の配合設計が必要である。

4.3 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

Panasonic 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.

In the pursuit of commercial recycling of waste FRP bathtubs using sub-critical water hydrolysis, the decomposition performance in a pilot scale has been verified by introducing a pilot test plant (400 kg/batch, equivalent to approx 20 bathtubs) for processing FRP bathroom manufacturing waste and developing process technology for reducing the processing time in the batch type solid-liquid reaction system and enabling a stable operation without clogging the piping.

This system delivers a reaction rate comparable to that of a laboratory or bench scale and is capable of collecting 80% of the total quantity as FRP raw material.

Keyword

FRP recycling , sub-critical water hydrolysis , pilot test ,