水酸化ナトリウム水溶液への浸漬と熱分解処理による 廃ガラス繊維強化プラスチック（GFRP）の減量化技術の開発

宮澤 雅行¹, 和嶋 隆昌²

Reduction of discard glass fiber reinforced plastics (GFRP) using pyrolysis
after immersion in sodium hydroxide solution

Masayuki MIYAZAWA¹ and Takaaki WAJIMA²

In this study, reduction of discard glass fiber reinforced plastics (GFRP) using pyrolysis with sodium hydroxide was attempted as a new technology. After immersing GFRP in NaOH solution to adhere NaOH on the surface of GFRP, pyrolysis treatment was performed under an inert atmosphere to occur gasification of resin and conversion of glass fiber into soluble sodium silicate in the GFRP. As a result, the gasification of the resin and the conversion of the glass fiber into soluble sodium silicate were promoted by pyrolysis treatment after the immersion in the NaOH solution. Furthermore, it was confirmed that the reduction of the weight and strength for the residue was promoted by the treatment with HCl due to the extraction of silica and calcium.

Keywords : GFRP, NaOH, pyrolysis, alkali fusion, volume reduction

1. 緒言

ガラス繊維強化プラスチック（GFRP）は、樹脂（主にエポキシ樹脂やフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂）とガラス繊維からなる複合材料であり、樹脂には製品の補強性や耐熱性、経済性などの向上のために炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）が充填材として一般的に用いられている¹⁾。GFRPは高強度かつ軽量で耐蝕、耐水性などに優れているため、ボート、自転車、ヘルメット、浴槽などに広く利用されてきた。現在、日本では年間30–40万tが廃材として処理されているが、廃GFRPが高強度のため破砕が難しいこと、多量のガラス分を含むため燃焼が困難であること、などGFRPの特性のため処理が限られ、90%以上が埋め立て処理されている²⁾。現状では、全国の自治体の半数以上がGFRPを用いた製品の処理を受け入れておらず、処理を業者に委託すると高費用となるため、不法投棄などが増加し問題となっている。そのため、廃GFRPの有効な処理法の確立が望まれている。GFRPの処理法として、樹脂部分を熱分解や高温・高圧を用いた溶解などで処理する方法が研究されているが、処理時間やコスト、残ったガラス残渣の処理などが課題であり、実用化には至っていない^{3–4)}。

著者らは、これまで水酸化ナトリウム（NaOH）を用いて様々な廃棄物の再資源化を試みてきた。例えば、水酸化アルカリ共存下で樹脂を熱分解・ガス化することによるタンタルコンデンサーからのタンタル回収⁵⁾や廃グラスウール断熱材中の樹脂の熱分解・ガス化とガラス繊維の可溶化を行うことによる減容化⁶⁾などを行ってきた。そのような中で、NaOHを用いた熱分解処理による廃GFRPの樹脂部分のガス化、ガラス繊維のアルカリ塩化による可溶化を同時に行い、廃GFRPの粉末・減容化や樹脂成分の炭化、ガラス成分の液中への抽出ができることを明らかにしている⁷⁾。

本研究では廃GFRPの新たな減量化技術の開発を目的として、廃GFRPをNaOH水溶液に浸漬することで廃GFRP表面にNaOHを付着させ、熱分解処理を施し、樹脂のガス化とガラス繊維の可溶化を試みた。浸漬するNaOH水溶液の濃度による廃GFRPの熱分解挙動、溶媒の種類による廃GFRPからのガラス成分（シリカ）の抽出挙動を調べ、廃GFRPの減量化技術としての可能性を検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

実験には、国内で発生した廃GFRPを用いた。本試料は樹脂にエポキシ樹脂を使用した一般的な廃GFRPである。廃GFRPの粉末X線回折パターンをFigure 1に、窒素雰囲気下において昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し解析した示差熱重量分析結果をFigure 2に示す。なお、廃GFRPは遊星型ボールミル（P-6, Fritsch製）を用いて粒径 $250\mu\text{m}$ 以下に粉碎し、粉末X線回折パターンは粉末X線回折装置（MiniFlex600, Rigaku社製）、示差熱重量分析は示差熱重量分析装置（STA6000, Perkin Elmer社製）を用いて分析した。試料では、結晶相として石英（ SiO_2 ）とカルサイト（ CaCO_3 ）が確認された（Figure

令和元年10月30日受付；令和2年1月29日受理

1 千葉大学大学院 融合理工学府 地球環境科学専攻
都市環境システムコース

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1–33

Department of Urban Environment Systems, Chiba University, 1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

2 千葉大学大学院 工学研究院 地球環境科学専攻
都市環境システムコース

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1–33

Department of Urban Environment Systems, Graduate School of Engineering, Chiba University, 1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

Figure 1 XRD pattern of waste GFRP

Figure 2 TG-DTA analysis of waste GFRP

1)。石英はガラス繊維，カルサイトは廃GFRPに用いられた樹脂の充填材由来と考えられる。廃GFRPのTG-DTAでは，300～500℃付近で重量の減少と発熱が確認され，この温度域で樹脂成分の熱分解が起こると考えられる。なお，この結果から計算すると樹脂成分は全体の約36wt%と推察される。また，700～800℃付近でも重量の減少と発熱が確認され，炭酸カルシウムの脱炭酸反応が起こると考えられる。この結果から計算すると，炭酸カルシウムは全体の約36wt%と考えられる。これらのことから，残りのガラス繊維を含む他の成分は，全体の約28wt%を占めると推察される。

2.2 NaOH水溶液の粘性と廃GFRPへの付着量

本研究では，廃GFRPを1×1×0.2cmに切断して用いた (Figure 3)。実験には，0～30 M NaOH水溶液を用い，室温

Figure 3 Photo of waste GFRP

におけるNaOH水溶液の粘度を粘度計（ビスコテスタ VT-06, リオン株式会社製）を用いて測定した。また，廃GFRPを各濃度のNaOH水溶液に浸漬させ，NaOH水溶液濃度と付着量の関係を調べた。なお，0 M NaOH水溶液としては蒸留水を用いた。切断した廃GFRPをNaOH水溶液に3時間浸漬させ，プフナー漏斗上に10分間静置し，廃GFRPに付着しなかったNaOH水溶液を流下させた。浸漬前後の質量差から付着量を算出した。なお，30 MのNaOH水溶液は，浸漬後すぐに固着するため，静置せずに質量測定を行った。

2.3 NaOH水溶液浸漬後の熱分解処理

本実験のフローをFigure 4に示す。廃GFRP (4g) を各濃度のNaOH水溶液に浸漬し，ステンレス製反応器に入れ，窒素置換 (100 mL/min, 45分間) した。その後，窒素流量20 mL/minの下で，600℃で60分間加熱し，その後，40分間自然放冷した。実験中に発生したガスはガスバックで回収した。ガスはガスクロマトグラフ (GC-8A, SHIMADZU製) で収量と成分を分析した。ガス回収後は反応器内に溶媒 (蒸留水または1 M HCl) を200 mL添加して攪拌し，熱分解処理した廃GFRPからの溶解成分を抽出したろ液と固体残渣を回収した。ろ液は原子吸光分析装置 (Analyst200, PerkinElmer製) により溶液中のケイ素とカルシウムの濃度を測定し，ガラス成分と炭酸カルシウム由来のカルシウムの溶解量を計算した。固体残渣は約60℃で乾燥後に走査型電子顕微鏡 (SEM) (JSM-6510A, JEOL社製)，電子天秤を用いて残差の表面状態，重量をそれぞれ調べた。

2.4 処理後の乾燥残渣の強度試験

強度試験は，強度測定器 (ZTS-500N, 株式会社イマダ製) を用いて行った (Figure 5)。廃GFRPの原形が比較的崩れていない処理後の乾燥残渣を回収し，降下速度30 mm/minで貫通に対する強度を測定した。なお，貫通に用いた針の先端径はφ1.5 mmである。

3. 結果と考察

各NaOH水溶液の濃度と粘度の関係をFigure 6に，各NaOH水溶液濃度における付着量の変化をFigure 7に示す。

Figure 4 Experimental procedure

Figure 5 Strength test

Figure 6 Viscosity of NaOH solution

Figure 7 Adhesion of NaOH on waste GFRP

NaOH水溶液の濃度増加とともに付着量が増加する傾向が見られた。GFRPは一般的に防水性を有しているが、NaOH水溶液は濃度が高いほど粘度が増加するため、表面への付着量が増加すると考えられる。30 M NaOH水溶液では、1 gの廃GFRPあたり0.2 gのNaOHが付着した。

各濃度のNaOH水溶液に浸漬した廃GFRPから熱分解により発生したガス収量をFigure 9に示す。発生するガス量は、NaOH水溶液への浸漬により増加し、NaOH濃度の増加により徐々に増加した。NaOH濃度の増加とともに発生ガス中のCO₂の収量が減少し、H₂の収量が増加する傾向が見られた。このことから、高濃度のNaOH水溶液に浸漬させ、NaOHの付着量が

増加するほど廃GFRPの樹脂成分の熱分解が促進し、H₂の発生が増加すると考えられる。なお、30 M NaOH水溶液に浸漬させたGFRPからの発生ガス中のH₂濃度は約14.6%、CH₄濃度は約5.9%であり、可燃性ガスとして利用可能な濃度（H₂: 4%、CH₄: 5%）であった⁸⁾。また、NaOHの付着量が増加するほどCO₂を吸収する反応（ $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ）が促進し、CO₂の収量が減少したと考えられる。

各濃度のNaOH水溶液に浸漬し熱分解処理した廃GFRPからの各溶出液へのガラス成分（シリカ）溶出量をFigure 10に示す。浸漬するNaOH水溶液の濃度の増加によりシリカの溶出量が増加した。高濃度のNaOH水溶液に浸漬させるほど付着した

Figure 8 XRD pattern of waste GFRP after immersion in 30 M NaOH solution and pyrolysis

Figure 9 Gas yield generated from waste GFRP immersed in NaOH solution pyrolysis

Figure 10 SiO₂ dissolution from pyrolyzed waste GFRP immersed in NaOH solution

NaOHとガラス繊維のアルカリ溶融反応が起こり、シリカの溶出量が増加すると考えられる。また、すべての条件において蒸留水で処理した場合よりHClで処理した場合の方がシリカ溶出量が多かった。

各濃度のNaOH水溶液に浸漬し熱分解処理した廃GFRPからの各溶出液へのカルシウム溶出量をFigure 11に示す。蒸留水で処理した場合のカルシウム溶出量はほぼ0 mg/gであったが、HClで処理した場合は、95–120 mg/gの溶出が確認された。また、浸漬させるNaOH水溶液の濃度の増加とともにカルシウムの溶出量は徐々に増加した。

各溶出液のpHをFigure 12に示す。浸漬させたNaOH水溶液の濃度にかかわらず、蒸留水で処理した溶出液のpHはアルカリ性であるのに対し、HClで処理した溶出液のpHは酸性を示した。これらのことから、HClで処理した場合の溶出液は酸性であり、炭酸カルシウムとHClの反応（ $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ）により、カルシウムが溶液中に溶出したと考えられる。また、HClで処理した溶出液のpHは酸性であったことから、水素イオン濃度が高いと考えられる。よって、塩基であるケイ酸ナトリウムの溶解量が増加し、蒸留水で処理した場合よりHClで処理した場合の方がシリカ溶出量が多かったと考えられる。

蒸留水と30 M NaOH水溶液に浸漬し熱分解処理して蒸留水、HClで処理して得られた乾燥残渣の状態をFigure 13に示す。

Figure 11 Ca dissolution from pyrolyzed waste GFRP immersed in NaOH solution

Figure 12 pH of the solution after dissolving pyrolyzed waste GFRP immersed in NaOH solution

Figure 13 Photos of the residue : (a) DW immersion, DW washing, (b) NaOH immersion, DW washing, (c) DW immersion, HCl washing, (d) NaOH immersion, HCl washing

Figure 14 Residual ratio of waste GFRP after pyrolysis treated

蒸留水よりもNaOH水溶液に浸漬した残渣の方が、廃GFRPの原形が崩れていた。このことから、NaOH水溶液の濃度増加が残渣形状に影響を与えたと考えられる。また、HClで処理した場合は、ガラス繊維の分散が確認された。HClで処理することで炭酸カルシウムが溶出し、樹脂とガラス繊維の分散が容易に進んだと考えられる。

熱分解前の廃GFRPとFigure 13の各乾燥残渣の容積をFigure 14に示す。容積は熱分解処理により減少し、NaOH水溶液への浸漬およびHClでの処理によりさらに減少した。NaOH水溶液へ浸漬した後に熱分解処理し、HClで処理することで廃GFRPを2/3まで減容化できることがわかった。

Figure 13の各乾燥残渣のガラス繊維のSEM画像をFigure 15に、粉末のSEM画像をFigure 16に示す。蒸留水に浸漬した残渣は表面が滑らかなガラス繊維が確認されたが（Figure 15 (a), (c)）、NaOH水溶液に浸漬した残渣ではガラス繊維の表

Figure 15 SEM of the residue (glass fiber) : (a) DW immersion, DW washing, (b) NaOH immersion, DW washing, (c) DW immersion, HCl washing, (d) NaOH immersion, HCl washing

Figure 16 SEM of the residue (powder) : (a) DW immersion, DW washing, (b) NaOH immersion, DW washing, (c) DW immersion, HCl washing, (d) NaOH immersion, HCl washing

面に剥離や損傷と考えられる変化が確認された (Figure 15 (b), (d))。これは、NaOHとガラス繊維のアルカリ溶融反応によりガラス繊維の一部が溶解したためと考えられる。また、蒸留水

Figure 17 Residual ratio of waste GFRP after pyrolysis treated

で溶出した残差の粉末には粒子が集まった塊が確認されたが (Figure 16 (a), (b)), HClで溶出した残差の粉末は表面が滑らかであった (Figure 16 (c), (d))。蒸留水で溶出した残差には炭酸カルシウムが残留したが、HClで処理した場合にはHClと炭酸カルシウムの反応により炭酸カルシウムが残差から溶出液中に溶出したことで形状が異なったと考えられる。また、Figure 16 (d) では複数の孔のような形状が確認された。

残渣残存率をFigure 17に示す。NaOH水溶液の濃度にかかわらず、蒸留水で処理した場合の残渣残存率は約0.68 g/g、HClで処理した場合は、約0.38 g/gであった。このことから、NaOH水溶液の濃度による残渣残存率への影響はほとんどないと考えられ、熱分解処理およびHClでの処理により廃GFRPを1/3まで減量化できることがわかった。

Figure 13の各残渣を用いて貫通に対する強度を測定した。処理前の廃GFRPの強度と比べ、蒸留水で処理した残渣は浸漬したNaOH水溶液の濃度に関わらず強度が約87%低下し、HClで処理した残渣は、蒸留水に浸漬した残渣で約93%、30 M NaOH水溶液に浸漬して得られた残渣で約97%低下した。このことから、NaOH共存下での熱分解処理により、廃GFRPの強度は低下し、HClで処理することで強度の低下は促進すると考えられる。現在、事業化されている廃GFRPのリサイクル方法にセメント原燃料化がある¹⁻²⁾。本研究の処理により廃GFRPの強度を大きく低下させ、破碎処理に要するエネルギーを大幅に削減し、残渣はセメント原燃料として利用できると考えられる。

4. 結言

本研究では、廃GFRPをNaOH水溶液に浸漬した後に熱分解処理を施す新たな減容化技術の開発を試みた。その結果、NaOH水溶液への浸漬と熱分解処理により、廃GFRP中の樹脂のガス化とガラス繊維の溶出が促進され、さらにHClを用いた処理によりガラス繊維のシリカと充填材のカルシウムが溶出し、残渣重量の減少と強度の低下が促進されることが確認できた。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人JKAの競輪補助事業から補助を受

けて実施した。

参考文献

- 1) 近藤 光, 阿部浩也, 井須紀文, 三浦正嗣, 森 梓, 大村高弘, 内藤牧男. 2010. FRP廃材を用いた軽量低熱伝導材料の研究開発. J. Soc. Powder Technol, 47, 768-772.
- 2) 藤井善道. 2008. 環境負荷低減を目指した複合材料技術の進展. Journal of the Society of Materials Science, Vol 57, No.6, 621-625.
- 3) T. Iwaya, S. Tokuno, M. Sasaki, M. Goto, K. Shibata. 2008. Recycling of Fiber Reinforced Plastics Using Depolymerization by Solvothermal Reaction with Catalyst. Mater. Sci., 43, 2452-2456.
- 4) 中川尚治, ト部豊之, 日高 優, 前川哲也, 奥本佐登志, 吉田弘之. 2006. 亜臨界水分解によるFRPリサイクル技術の開発. ネットワークポリマー, Vol.27, No.2, 88-94.
- 5) S. Katano, T. Wajima, H. Nakagome. 2014. Recovery of Tantalum Sintered Compact from Used Tantalum Condenser Using Steam Gasification with Sodium Hydroxide. APCBEE Procedia, 10 (2014), 182-186.
- 6) 松家皐月, 和嶋隆昌. 2017. 水酸化アルカリを活用した廃断熱材の再資源化技術の開発. 第19回化学工学会学生発表会講演要旨集.
- 7) K. Baba, T. Wajima. 2017. Recycling Technology of Fiber-Reinforced Plastics Using Sodium Hydroxide. MMSE, 9(2), 150-155.
- 8) 可燃性ガス | ガスに関する基礎知識
<https://www.figaro.co.jp/knowledge/inflammablegas.html>
2019年9月30日参照.