FRP モルタル管廃材のリサイクルプロセスの研究開発

Development of Recycling Process for Waste FRP Mortar Pipe

近藤 光^{a*}, 大村 高弘^b, 阿部 浩也^a, 加納 純也^c, 内藤 牧男^a

Akira Kondo, Takahiro Ohmura, Hiroya Abe, Junya Kano, Makio Naito

Received 27 August 2012; Accepted 5 October 2012

New recycling process of FRP mortar (FRPM) pipes has been proposed and applied for recycling of waste FRPM pipes. Waste FRPM pipes were crushed by a rotary hammer type crusher. As a result, the fractures were almost separated to mortar parts and FRP parts.

The collected mortar parts are expected to be reused for FRPM pipes. On the other hand, FRP parts were chopped by a cutter mill. The chopped FRP chips were effectively separated to glass fibers and matrix resin particles by an attrition type milling. The separated glass fibers kept their own structure without significant breakage. The separated particles and fibers were coated with nanoparticle porous layer. The coated particles were then pressed to make bulk body. As a result, the bulk body showed very light weight and low thermal conductivity at room temperature. It is expected to be used as thermal insulation materials.

Keywords: FRP mortar pipe, Recycling, Thermal insulation material, Attrition type milling, Composite fiber

1. 緒 言

FRP (ガラス繊維強化プラスチック, Fiber Reinforced Plastic) は, 軽量かつ高強度, 高耐候性であることから, 様々な分野で利用されてきた。その一方で, 近年では FRP 廃棄物の処理が問題となっている。一般に FRP にはマトリックス樹脂として熱硬化性樹脂が用いられており, 熱溶解により再原料化することができない。また, FRP はガラス繊維および無機フィ

ラーを多く含むため, サーマルリサイクルにおいても燃焼の熱量が小さく, 残留物が多く発生することが難点であり, これらが FRP のリサイクルが困難である要因となっている。現状 FRP 廃棄物は, その98%が単純焼却あるいは埋め立て処分されており, わずかに1~2%がセメント原燃料やコンクリート添加物として利用されている¹⁾。研究されている他のリサイクル方法には, 溶剤²⁾や亜臨界水³⁾を用いた分解のような化学的方法があるが, 高温や高圧条件が伴い高コストとなることや, 副生成物が発生することが障害となっているために, いまだ実用化に至っていない。

このような背景から, 筆者らは FRP 廃棄物を元の素材に再生するリサイクルではなく, 廃材を別の機能材料に有効に転用する循環利用プロセスを提案した。そして, 実際に浴槽用の FRP の廃材を用いて, 摩砕ミルを用いた粉碎により, 廃材中のガラス繊維の繊維形状を維持したまま, ガラス繊維とマトリックス樹脂を粒子状に分離し, さらにそれぞれの粒子表面にナノ粒子を多孔質状に複合化し, プレス成形することで, 軽量で低熱伝導率を有する部材を作製した^{4~6)}。この循環利用プロセスは他の FRP 廃材にも応用が可能で

粉体工学会2012年度第48回夏期シンポジウムにて一部発表

a 大阪大学 接合科学研究所

(〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1)

Joining and Welding Research Institute, Osaka University
(11-1, Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)

b ニチアス株式会社 浜松研究所

(〒431-2103 静岡県浜松市北区新都田1-8-1)

Hamamatsu Research Laboratory, NICHIAS Corporation
(1-8-1, Shin-miyakoda, Kita-ku, Hamamatsu, Shizuoka 431-2103, Japan)

c 東北大学 多元物質科学研究所

(〒982-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials,
Tohoku University

(2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 982-8577, Japan)

* 責任者連絡先 a-kondo@jwri.osaka-u.ac.jp

Fig. 1 New recycling process of Waste FRP mortar pipe

ある。そこで、今後も需要が大きく見込まれ、将来の廃棄物の大量発生が予想される他の FRP 材料を対象として、本プロセスの応用を検討した。

その一例として本研究では、FRP モルタル管（以下、FRPM 管）のリサイクルを取り上げた。FRPM 管は FRP 単体ではなく、製品断面の半分以上が樹脂モルタル層を含む構成であり、内面および外面に FRP が接合されている。FRPM 管は農業用水や下水などの輸送管またはケーブル保護管などに使用され、今後も需要の拡大が見込まれている。一方、FRPM 管の廃材はその複合構造のため、リサイクルが極めて困難であり、FRPM 管を粗砕、ふるい分けするなどにより、樹脂モルタルを含む微粉のみを回収し、これを樹脂モルタル原料の一部に戻して再利用していた。しかし、樹脂モルタル単体の回収は極めて困難なために、その回収率は 4 割程度であり、FRP を含む残りの廃材は再利用できなかった。

本研究において筆者らが提案する廃 FRPM 管の循環利用プロセスのフロー図を、Fig. 1 に示す。また、図中右上部に FRPM 管の構造の模式図を示した。本法では、廃 FRPM 管をまず圧縮破砕機にかけることにより、FRP 部材と樹脂モルタル層界面にせん断力を加えて剥がし、樹脂モルタルが主の破砕片と FRP が主の破砕片の分別を目指す。ここで、樹脂モルタルの破砕片については、従来と同様のリサイクルが可能である。一方 FRP が主の破砕片は、新材料としての有効利用を目指す。具体的には、まず摩砕型ミルでせ

ん断力を FRP 片に作用させ、FRP 中のガラス繊維から、マトリックス樹脂を剥がし、繊維形状を保持したガラス繊維粒子とマトリックス樹脂粒子に分離する。さらに分離後の粒子表面にナノ粒子をナノ多孔質状に複合化し、加圧成形により部材化し、軽量断熱材料への循環再生利用を試みる。本研究では、以上提案した新リサイクルプロセスの可能性について、実験的な検討を行った。

2. 実 験

Fig. 1 に示すように、廃 FRPM 管をまず、低速のローターと固定板間で圧壊する破砕機にかけ、1 次破砕を行った。破砕後のサンプルでは、破砕機のせん断作用により FRP 層と樹脂モルタル層が剥がれ、樹脂モルタルが主の破砕片と FRP が主の破砕片に分かれていることが観察された。FRP の破砕片は厚さ 5 mm 以下程度の板状であり、モルタルの破片は塊状であった。双方の形状の明らかな違いが認められたため、それを利用したふるい分けにより分別を試みた。ここで用いたふるいの開孔は幅 12 mm、長さ約 100 mm の長細いスリット状であり、薄い板状の FRP 片を優先的に通すことを意図した。また、ふるい器全体のサイズは縦 350 mm × 横 250 mm × 高さ 250 mm、開孔率は約 60% である。このふるい試験には、一次破砕後のサンプル 8 kg を 4 等分した各 2 kg の試料のうち 3 つを用い、3 回のふるい試験を実施した。サンプルを 4 等分する際には、破片のサイズや形状および流動性の違いによ

Fig. 2 Schematic illustration of the cutter mill

る偏析の影響を受けないようにするため、まずサンプル全体 (8 kg) を平面上に均等に広げた後、4 kg ずつに 2 分割した。さらに 4 kg に分けたサンプルをそれぞれ同様に 2 分割し、2 kg ずつのサンプルとした。サンプル 2 kg をふるい器に入れ、残留物と通過物に分別した。後述するように、ふるい通過物には、主に板状の FRP 片が分別された。

次に、分別された FRP 片の再利用を目指した実験を行った。まず、上述のふるい通過物をカッターミルにより 10 mm 以下に粗砕した。用いたカッターミルの概略図を Fig. 2 に示す。このカッターミルは鋭利な回転刃と固定刃の間で、材料に刃を噛ませながら、衝撃を与えて破碎する装置である。回転刃の先端径は 160 mm であり、回転速度は 600 rpm である。一方、固定刃としては、回転刃とのクリアランスが 3 mm と 2 mm の固定刃を一つずつ備えている。また、内部に孔径 10 mm のスクリーンを有していて、碎製物のサイズの調整が可能である。

さらに、粗砕した碎製物を摩砕型ミルで粉碎処理した。摩砕型ミルの模式図を Fig. 3 に示す。この摩砕型ミルでは横軸型の円筒容器内に先端径 100 mm のローターが設置されている。またこの粉碎処理では、容器内壁は Fig. 3 中右図の (a) に示すように深さ 1 mm の V 字型の溝が 3° ピッチで加工されている。この溝があることで、碎料が空回りせず、目的の粉碎が効率的に行われる。容器内壁とローター先端のクリアランスは 4 mm で、粉碎時の回転速度は 1000 rpm とし、バッチ式で 3 分間粉碎処理した。粉碎処理後の粉体サンプルを目開き 355 μm のふるいにかけて、通過した粉体サンプルをこの後のナノ粒子との複合化に用いた。

粉碎後の 355 μm ふるい通過物に被覆用のナノ粒子として、シリカナノ粒子 (フュームドシリカ: BET 比表面積換算径約 7 nm) を加え、摩砕型ミルを用い

Fig. 3 Schematic illustration of the attrition-type apparatus

た処理によって、ナノ粒子の多孔質状のコーティングを試みた。このときの摩砕型ミル処理では Fig. 3 右図 (b) に示すように、平滑な内壁の容器を用いた。ローター回転速度は 1800 rpm とした。所定の配合で各粉体を予備混合した後、1 分間処理した。シリカナノ粒子の添加率は、40, 60, 75 mass% の 3 条件で行った。

得られた複合粉体を金型に充填し、成形圧 1.2, 2.0 MPa でそれぞれプレス成形し、バルク成形体サンプルを作製した。熱伝導率の評価用には、直径 60 mm の円形の金型を用い、厚さ約 10 mm の成形体を作製した。熱伝導率測定には定常法の一つである熱流計法を用いた。測定温度を 40°C とし、高温側および低温側に $\pm 5^\circ\text{C}$ の温度差を付けて測定した。また、機械的強度の評価用には 100 $\times$ 150 mm の金型を用いて成形し、得られた成形体から 100 $\times$ 30 $\times$ 15 mm の試料を切り出して、3 点曲げ試験を行った。このときの支点間距離は 80 mm、応力印加速度は 1 mm/min とした。

3. 実験結果及び考察

3. 1 FRPM 管廃材からの破碎と FRP 片の分離実験結果

圧縮破碎後の FRPM 管の破砕片をスリット状のふるいを用いて分別したサンプルの外観写真を Fig. 4 に示す。Fig. 4 (a) に示すように、ふるい器内残留物は、ほとんどが塊状の樹脂モルタルであった。一方、Fig. 4 (b) に示すように、ふるい通過物では、板状の FRP 片が大半を占めていた。ただし、小さい樹脂モルタル片が少量混入していた。このように、圧縮破碎とふるいの組み合わせにより、主に樹脂モルタル片と FRP 片とに大別できることが分かった。これは、圧縮粉碎時に、FRP とモルタル界面にせん断力による分離力が作用したためであると推定される。ふるい残留物と通過物の割合を Table 1 に示す。ふるい残留物

Fig. 4 Optical photographs of the products sieved from crushed FRPM pipe fractures
(a) Residual fraction : Parts of mortar and resin layer
(b) Passed fraction : FRP layer parts

Table 1 Ratio of residual and passed products sieved from the crushed FRPM pipe fractures

No.	Residual Fraction [mass%]	Passed Fraction [mass%]
1	75	25
2	57	43
3	62	38
Average	65	35

は 57～75 mass%，ふるい通過物では 25～43 mass% と，ふるい試験ごとのばらつきは大きい，平均では，ふるい残留物は 65 mass%，ふるい通過物では 35 mass% となっている。実際の FRPM 管での FRP 層と樹脂モルタル層の比率は，管のサイズなどの仕様により違いがあるが，代表的な仕様の中には，FRP 層と樹脂モルタル層の比率で，FRP が 3 割，樹脂モルタル層が 7 割程度のものがある。ふるい通過物に一部樹脂モルタルの小片が混入していることを考慮すると，今回のふるいの比率とはある程度良く対応していると考えられる。

以降の検討において，FRP 片が主のふるい通過物を用いた再利用を試みた結果を示す。このふるい通過物には，一部樹脂モルタルの小片が混入しているが，本実験では，このまま次工程に用いて，再利用したサンプルの特性を検証した。

3. 2 FRP 片の処理結果

FRP 片が主のふるい通過物を，カッターミルで粗砕することにより，Fig. 5 中の (a) に示すような粒子径分布の粗砕物が得られた。図にみられるように，2～10 mm のサイズの割合が 80 mass% となっている。

この粗砕物を摩砕型ミルで粉碎処理した結果，Fig. 5 中の (b) のような粒子径分布の砕製物が得られた。図より，この砕製物では 45 mass% が 355 μm 以下となっている。355 μm 以下のサンプルの光学顕微鏡写真を Fig. 6 に示す。図に示すように，ガラス繊維が，

Fig. 5 Particle size distributions of samples
(a) chopped FRP chips
(b) ground powder after attrition type milling

Fig. 6 Optical microscope image of particles separated from chopped FRP chips

その形状を維持したまま，マトリックス樹脂と分離している様子が観察された。

本実験では，一例として，摩砕型ミルによる砕製物の 355 μm ふるい下部分を，以降のシリカナノ粒子との複合化実験に使用した。なお，355 μm 以上の残留サンプルについても摩砕型ミルにて繰り返し粉碎することで，最終的には廃材全部の利用が可能であると思われる。

3. 3 FRP/ナノ粒子複合成形体の作製と特性評価

摩砕による砕製物とシリカナノ粒子を複合化し，プレス成形したサンプルの熱伝導率測定結果を Fig. 7 に示す。シリカ添加率が増加するほど，成形体の見かけ密度は低下するとともに，熱伝導率も低下している。したがって本法により，0.02 から 0.03 W/(m・K) オーダーの超低熱伝導率材料を作製することができた。この低い熱伝導率は，ガラス繊維粒子を被覆したシリカナノ粒子の層がナノサイズの空隙を形成していることによるものと推察される。その理由に関しては，既に筆者らの研究⁷⁾において明らかにされている。また，前報⁶⁾の浴槽用の FRP 廃材を用いて作製した成形体特性と比較してみると，今回の成形体密度-熱

Fig. 7 Relationship between thermal conductivity and bulk density of compact bodies

伝導率の結果は前報⁶⁾と比べて、ほぼ同等であった。

また、Fig. 8 には成形体サンプルの曲げ強度の評価結果を示す。作製したサンプル中で最も密度が小さいシリカ 75mass%，成形圧 1.2MPa のサンプルではやや強度が小さく、曲げ強度 0.1MPa であったが、その他のサンプルでは曲げ強度 0.15MPa 以上となっていた。また、成形圧力とともに強度は増加した。これらの強度は前報⁶⁾での結果と比べて、同程度であった。今後は、粒子間接触点の付着力を向上させることにより、さらに強度向上が可能であると期待される。

以上のように、本研究で検討した結果を基にして、今後、FRPM 管廃材を100%有効利用したリサイクル技術の実用化を目指していく予定である。

4. 結 言

1) FRP モルタル配管廃材を循環利用するためのリ

Fig. 8 Relationship between flexural strength and bulk density of compact bodies

サイクルプロセスを提案し、圧縮粗砕、並びにスリット状ふり処理により、FRP 片を主とするサンプルとモルタル片を主とするサンプルにそれぞれ分離することができた。

2) FRP 片を主とするサンプルを摩砕型ミルで粉碎することにより、ガラス繊維とマトリックス樹脂をそれぞれ分離し、さらにこれらをシリカナノ粒子と複合化した後、プレス成形することにより、室温で低熱伝導率を有する軽量多孔質材料を作製することができた。

[謝辞] 本研究を実施するに当たり、(株)栗本鐵工所・間宮聡氏より、サンプルの提供、並びに助言を頂いた。また、本研究成果の一部は、平成23年度物質・デバイス領域共同研究拠点による共同研究成果により得られたものである。ここに記して謝意を表する。

References

- 1) Shouj, Y. and K. Miyashiro : “Hai-Kyouka Plastic Seihin Saishigenka Zisseyou System Kenkyu”, *Focus NEDO*, **2**, 5-6 (2002)
- 2) Iwata, T., S. Tokuno, M. Sasaki, M. Goto and K. Shibata : “Recycling of Fiber Reinforced Plastics Using Depolymerization by Solvothermal Reaction with Catalyst”, *Mater. Sci.*, **43**, 2452-2456 (2008)
- 3) Nakagawa, T., T. Urabe, M. Hidaka, T. Maekawa, K. Okumoto and H. Yoshida : “FRP Recycling Technology Using Subcritical Water Hydrolysis”, *Networkpolymer*, **27**, 88-95 (2006)
- 4) Isu, N., M. Miura, Y. Okuni, A. Kondo, H. Abe and M. Naito : “One-pot Shori niyuru FRP no Sairiyu Gizyutu”, *Plastics Age*, **56**, [3], 106-109 (2010)
- 5) Kondo, A., Y. Okuni, M. Miura, N. Isu, H. Abe and M. Naito : “Novel Recycling Process of Waste FRP for Advanced Material”, *Ceramics Transactions*, **219**, 229-235 (2010)
- 6) Kondo, A., H. Abe, M. Miura, N. Isu, A. Mori, T. Ohmura and M. Naito : “Development of Light Weight Materials with Low Thermal Conductivity by Making Use of Waste FRP”, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **47**, 768-772 (2010)
- 7) Abe, H., I. Abe, K. Sato and M. Naito : “Dry Powder Processing of Fibrous Fumed Silica Compacts for Thermal Insulation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 1359-1361 (2005)
- 8) Ohmura, T., I. Abe, Y. Ito, K. Sato, H. Abe and M. Naito : “Development and Evaluation of Characteristics of Nanoporous Materials”, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **46**, 461-466 (2009)