

高温・高圧水を用いる複合プラスチックのケミカルリサイクル技術の開発

化学システム部 超臨界流体工学グループ
菅田 孟, 佐古 猛, 岡島いづみ

1. 社会的背景

(1)地球環境保全への関心の高まりの中, 廃棄物の適正処理, リサイクルによる再資源化, 高効率エネルギー回収等の研究開発の必要性が強く叫ばれている。

(2)97年4月から容器包装リサイクル法が施行され, 廃プラスチックを化学原料に変換するケミカルリサイクル技術の確立が重要となっている。

(3)多方面でプラスチックが使用されるようになり, 従来の単一プラスチックだけでは対応できない多くの特性が要求されるようになってきた。その結果, 幾つかの素材を組み合わせた複合プラスチックの使用が急激に増加している。

(4)一方, 複合プラスチックから各構成成分を分別回収し, 原料として再使用する技術はほとんどなく, 大きな課題である。

2. 高温・高圧の液体水による多層フィルムのケミカルリサイクル技術

(1)分解技術の概要(図1参照)

今回の対象の多層フィルムは, ナイロン - 6 をまん中にして両面をポリエチレンではさんだ構造をしており, 酸素ガス阻止率が高く, 丈夫なために食品用包装材料等として需要が多い。330 前後の高温・高圧水により加水分解すると, ナイロン - 6 はモノマ - の - カプロラクタムまで分解されて, 分解に用いた水中に溶け出してポリエチレンから完全に分離される。一方, ポリエチレンは加熱によりいったん熔融するが, 実験終了後室温に戻すと高純度な固体ポリエチレンとしてほぼ完全に回収できる。

従来のナイロン - 6 の分解では, 反応を促進するための酸触媒の添加が不可欠だ, 300 付近の水は常温の水に比べてかなり水素イオンと水酸イオンに解離しているため, 水自身が酸触媒となって反応を加速する。その結果, 触媒不要で炭素質のチャーが生成しないシンプルな分解プロセスが実現可能である。

(2)実験方法と結果

シュレッダーにした多層フィルムと, フィルムが完全に浸かる量の水を分解反応器に充填し, サンドバスで330 まで加熱する。この時, 反応圧力は反応温度における飽和水蒸気圧(127気圧)である。

所定の反応時間(30分)の経過後, 反応器を急冷して反応を止める。その後, 反応器中の水に溶解した - カプロラクタムの濃度と, 残存したポリエチレンの重量と純度を分析して回収率を求める。

多層フィルムの分解結果を図2に示す。反応温度330 , 反応圧力127気圧, 反応時間30分では, ナイロン-6 -カプロラクタムの収率は94%, ポリエチレン

は99.9%以上の純度で95%回収できた。

(3)従来の処理法との比較

多層フィルムを構成する各層は、ポリエチレン系の接着剤で強力に張り合わされているので、機械的にはがすことは不可能である。また短時間に接着剤を溶かす溶剤もないので、化学的処理により各層をバラバラにすることも無理である。

従来技術として、単純焼却、固形燃料化、粉碎した後、溶融成形、他のプラスチックを添加・混練して再生品化等という方法がある。この中で～は廃プラスチック一般の処理技術であり、のみが多層フィルム特有のリサイクル技術といえる。との場合では、原料や資源としての再利用が出来ないと共に、焼却時に大気汚染(例えばナイロンからのNOx発生)といった環境問題を引き起こす恐れがある。またとの方法では、再生品の品質が悪いので使用用途が制限されるという問題がある。

それに対して、今回のリサイクル技術は多層フィルムを各構成成分(あるいはその原料モノマー)に分別・回収するので、新たなプラスチック原料として再利用できる。また分解する際に触媒が不要でチャーが生成しない、分解後の各成分の分別回収が簡単(- カプロラクタムは水中に溶けている、一方ポリエチレンは固体)といった長所がある。

3. 超臨界水による繊維強化プラスチックのケミカルリサイクル技術

(1)背景

・繊維強化プラスチック(FRP)は、ガラス繊維や炭素繊維を強化材料とした複合プラスチックで、高強度、軽量、耐久性、対衝撃性、対摩耗性などに優れた性質を有しているため、船舶、浴槽、浄化槽等から航空機にいたるまで広く使用されている。

・ガラス繊維強化プラスチック(一般にFRPという場合にはこれを指すが、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)と特に区別する時にはGFRPと呼ぶ)は、ポリスチレンと不飽和ポリエステルを架橋させた熱硬化性樹脂を用いた複合プラスチックで、船舶、浴槽、建材等に広く使用され、年間生産量は約50万トンに達している。

・FRPは多量のガラス分を含み、破碎や燃焼が困難で、プラスチックの中でも最も処理困難なものの一つで、不法投棄や放置船等が大きな社会問題となっている。現状では埋立て、高温焼却、粉碎等により処理されており、一方、水蒸気熱分解法等の新しい技術の開発も進められているが、決定的な方法はない。

(2)超臨界水による分解・再資源化技術の開発

・物質研は、熊本県工業技術センターと共同で難分解性物を使用したFRPの分解・資源化技術の開発を行ってきた。

・不飽和ポリエステルを使用したガラス繊維強化プラスチックは、超臨界水により短時間で容易に分解できることはすでに報じられているとおりである。

・一方、フェノール樹脂を使用した炭素繊維強化プラスチックはガラス繊維強化プラスチックに比べてはるかに分解しにくく、今までに分解して炭素繊維を回収した例はない。更に炭素繊維はガラス繊維に比べて付加価値が高いので回収する価値が高い。

・物質研と熊本県工業技術センターは、共同でアルコールとアルカリを添加した超臨界水を用いて、炭素繊維強化プラスチック中のフェノール樹脂を分解して炭素繊維

維を回収する技術を開発した。

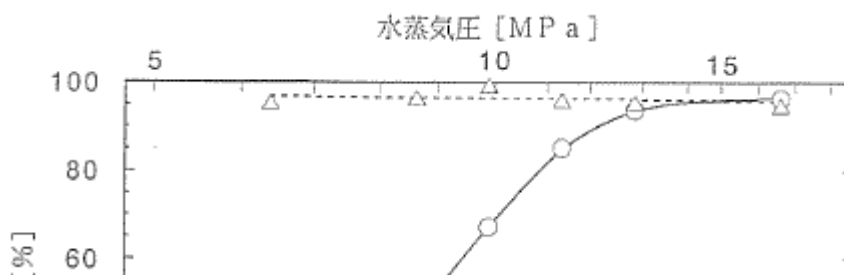
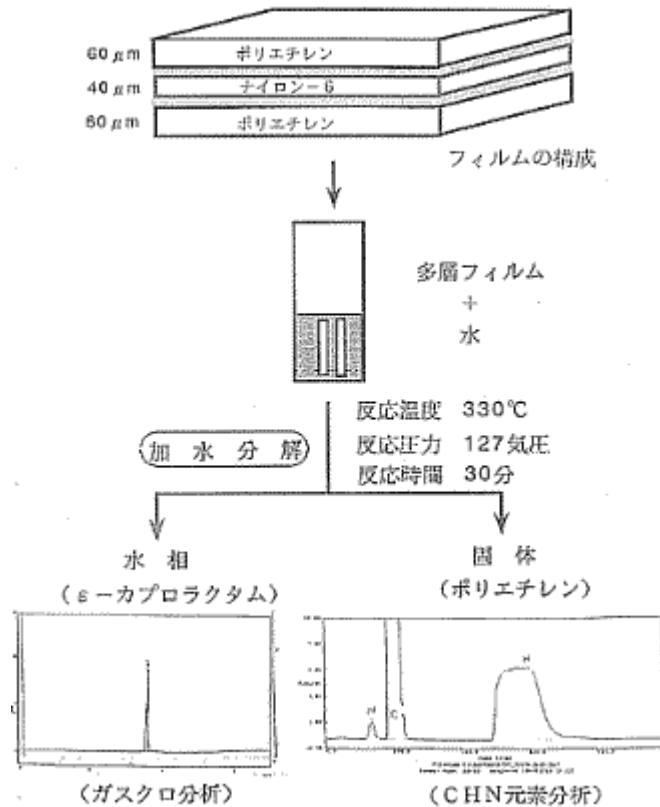
・フェノール樹脂は麴分解性であり、380 の超臨界水単独では20%以下の低い分解率しか得られなかったが、同じ温度条件下でアルカリ(NaOHまたはKOH)を添加すると65%まで分解率が增大した。更にエタノールを加えた超臨界水+エタノール混合系アルカリ溶液を用いると分解率はより増大し、93.3%の高い値が得られた。その時の回収された炭素繊維の電子顕微鏡写真を図3に示す。全くプラスチックが付着していない精製された炭素繊維が得られた。

[補足]

超臨界流体とは:

気体は圧力をかけると液体になるが、ある温度(臨界温度)以上ではいくら圧縮しても液化せず、液体と気体の中間の性質を持つ流体になる。これが超臨界流体であり、液体のように多くの物質を溶解でき、気体のように高い流動性を示す。水では温度374、圧力218気圧以上で超臨界状態となる。

図1 分解技術の概要



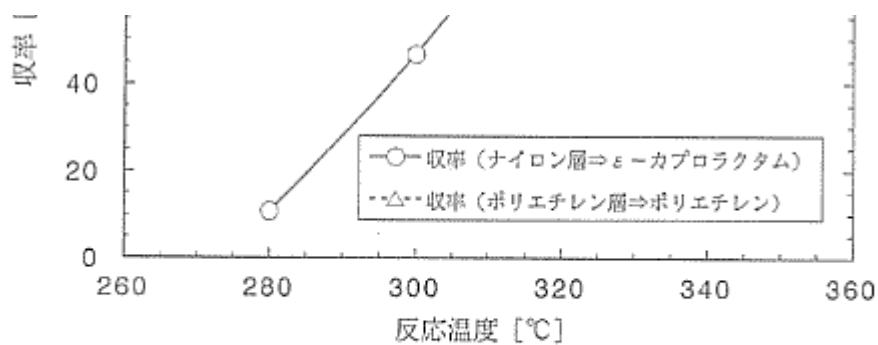
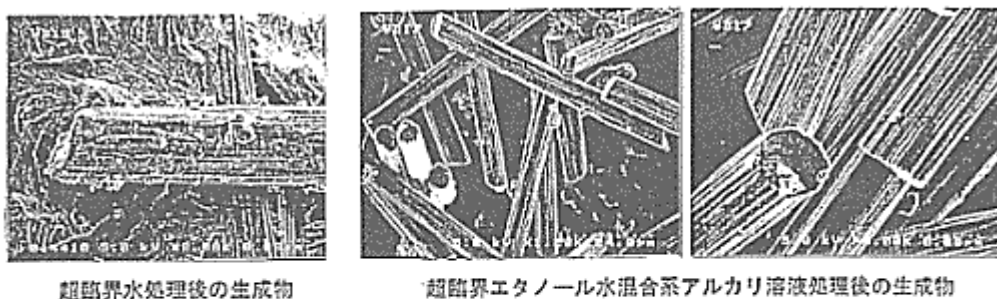


図2 多層フィルム分解による各成分の収率
(反応時間：30分)



超臨界水処理後の生成物

超臨界エタノール水混合系アルカリ溶液処理後の生成物

- ①380℃、水充填率0.5、30分、超臨界水単独
- ②380℃、水充填率0.5、30分、
超臨界水+エタノール、2M-KOH

図3 回収された炭素繊維の電子顕微鏡写真

[最新の研究成果へ](#)