

FRP 漁船の炭化による有効利用に関する研究

谷口秀樹*・上村誠一**・持田 勲**

*材料科学部工業化学グループ・**九州大学先導物質化学研究所

Carbonization of FRP

Hideki TANIGUCHI*・Seiichi UEMURA**・Isao MOCHIDA**

Material Science and Technology Division*・Inst. of Material Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.**

要旨

漁船等に用いられている、処分の困難な FRP(ガラス繊維強化プラスチック)のリサイクル方法として炭化し海洋生物が付着しやすい漁礁・藻礁として再利用する方法を提案している。この炭化研究は水産庁からの委託を受けて行っており、関係機関と連携して、プロジェクト全体では実証炉試験を行い、実用化を目指している。当センターでは研究課題の一つである FRP 炭化物の強度向上技術開発を分担している。

本報告では、FRP 廃材の曲げ応力と炭化反応後の FRP 炭化物の曲げ応力に相関関係があること、炭化反応の前段として安定化反応をすることにより、FRP 炭化物の曲げ強度を 2.5 倍あるいは 3.2 倍に向上させることができたことを報告する。

1. 背景と研究目的

1.1 背景

繊維強化プラスチック(FRP)はガラス繊維とマトリックス樹脂から構成される複合材料であり、高強度、高耐久かつ軽量のため、漁船などの船舶や航空部材等に幅広く利用されている。

大分県内には製造トン数において日本最大の FRP 船製造メーカーである東九州造船株式会社(臼杵市)を始めとする地場の FRP 船製造業やヤンマー造船株式会社(東国東郡武蔵町)や日産マリーン株式会社(東国東郡安岐町)といった進出企業があり、小型のプレジャーボートから 100 トンを超える大型漁船まで製造している。

しかし、近年の漁獲高の減少や輸入品の拡大、景気の低迷等によって、新規造船数は減少(製造品出荷額, H1: 744, H 6: 812, H11: 762 千万円)、事業所数の減少(H1: 24, H2: 20, H3: 17 事業所)、従業員数の減少(H1: 443, H6: 403, H11: 358 人)となり、活気が失われつつある。

また、FRP 船は耐久年数の過ぎた船体の処分が大きな問題となっている。FRP 漁船は産業廃棄物として管理型最終処分場に埋設するようになってきているが、大型の船を小片に碎かなければならないこと等から、処分が進んでおらず、新造船建造の足かせとなっていると言われている。

そこで、FRP 製造業の活性化策として FRP 製造業による FRP 船処理事業を県内で立ち上げることを目的に、当センターでは平成 11 年度より、FRP 炭化処理研究をスタートさせた。既に、著者らは FRP を不活性雰囲気中で炭化することにより、マトリックス樹脂から生成する炭素がガラス繊維をコーティングした炭素被覆ガラス繊維成型体が得られることを見出し、生物が付着しやすい漁礁としてリサイクルするシステムを提案している^{(1),(2)}。

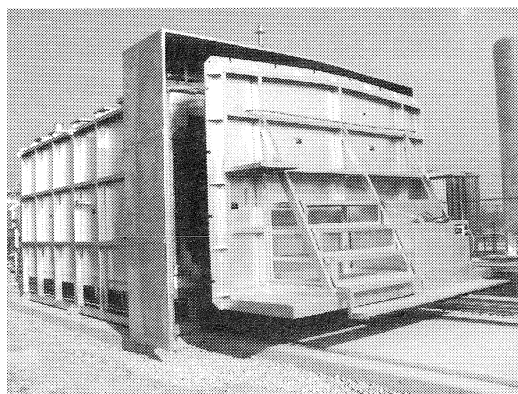


Fig. 1 実証炉試験装置

所在地:福岡県リサイクル総合研究センター実証試験地
(北九州市エコタウン内:北九州市若松区向洋町)
炉内寸法:L6m, W2.5m, H2m
最高温度:950℃
雰囲気制御:窒素等

1.2 研究体制

現在では(独)水産総合研究センター(旧水産庁研究所)からの委託を受けて、同研究センター水産工学研究所や九州大学、福岡県リサイクル総合研究センター海洋水産システム協会等の他機関らと連携して研究課題を分担することによって、センター単独では困難な大型の実証試験を行っている。

実証試験は北九州市エコタウン地区の福岡県リサイクル総合研究センター実証試験エリアに設置したFRP炭化実証炉(炉内寸法 L6m, W2.5m, H2m)を用いて、実用化に向けた研究を進めている。実証炉概観をFig.1に示す。具体的な検討項目は、最適な炭化条件(炭化温度、昇温速度、雰囲気ガス流速等の項目)や炭化物の利用方法等を検討している。

この(独)水産総合研究センター事業は、平成14年度から平成18年度までの5ヵ年計画であるが、最終年度となる平成18年度は実証試験装置の解体などが予定されており、実質的に研究は平成17年度までとなっている。

本年度は中間報告となっており、本年度第2回推進委員会では、これまでの研究成果等を審議いただき、「継続して取り組む必要がある」との評価を得ている。

1.3 研究目的

当センターではFRP炭化技術の中核である、炭化条件の検討を分担している。現在の炭化技術の課題はFRP炭化物の強度の向上である。

一般的に有機物(この研究では不飽和ポリエステル樹脂)を窒素などの不活性な雰囲気下で加熱すると、分子結合が縮合して炭素に変化する反応(重合反応)と分子結合が切断してガスやタール状の低分子化する反応(分解反応)が同時に進行する。この相反する反応の量は昇温速度や炭化温度や雰囲気ガスの状態等によって、増減する。

本研究では、より多くの炭素を得るための炭化条件として炭化反応を2段階にわけ、1段階目の雰囲気を空気とし、樹脂内に酸素架橋反応を導入することによって、その後の炭化反応で高炭素収率や高強度化を目指した。このような2段階炭化の1段階目の工程を炭素工学では不融化反応あるいは安定化反応と呼んでおり、炭素繊維製造等で用いている。

2. 実験

2.1 実験材料

炭化実験には、実験用に新しく作成したFRP(以下、モデルFRPとする)、およびこれまでに入手できた4

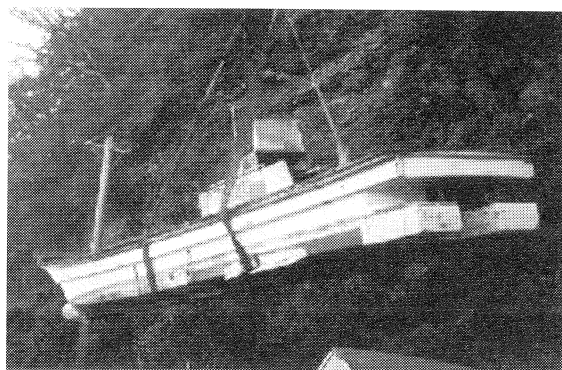


Fig. 2-1 廃FRP船(A) 2.6t

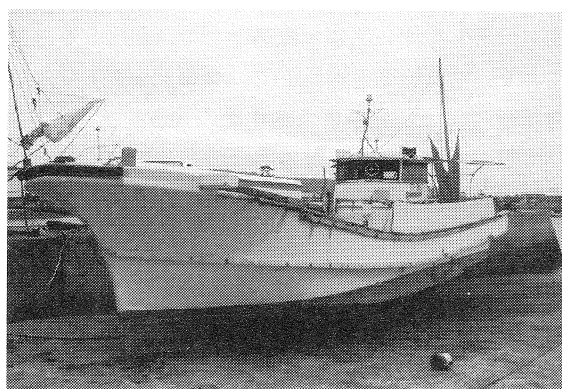


Fig. 2-2 廃FRP船(B) 4.9t

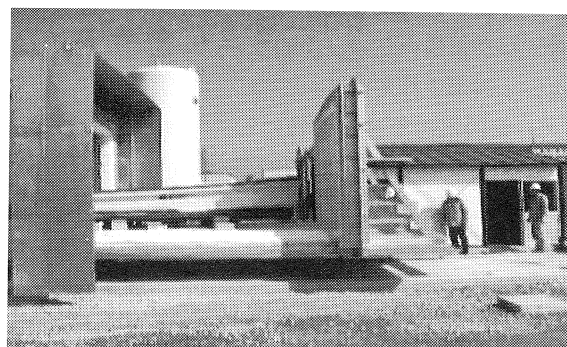


Fig. 2-3 廃FRP船(C) 試運転使用船

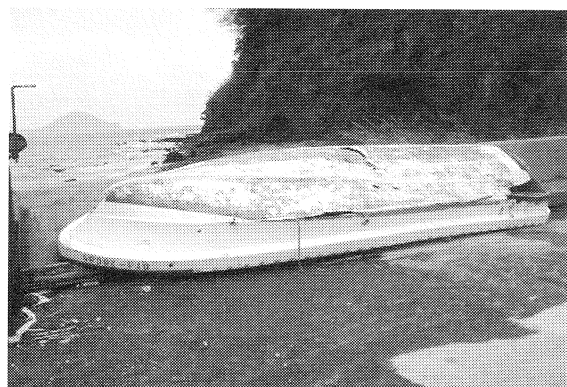


Fig. 2-4 廃FRP船(D) 0.5t

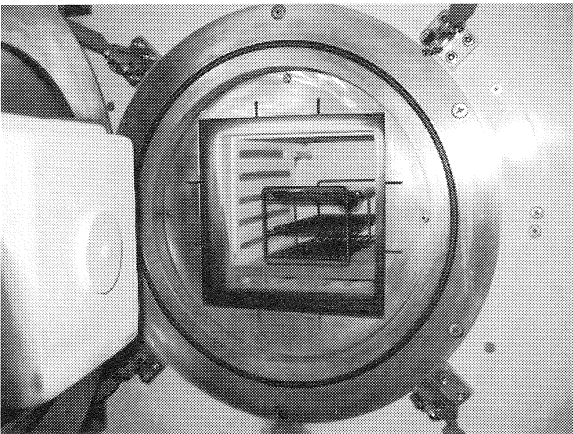
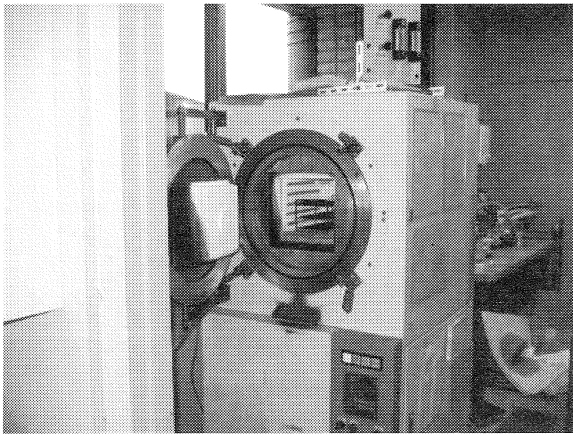


Fig. 2-5 実験室炭化炉
写真上：全体，写真下：炉内部

種類の廃 FRP(A), 廃 FRP(B), 廃 FRP(C), 廃 FRP(D) を用いた。炭化実験では、これらの廃 FRP を曲げ試験用に 20mm×100mm の短冊状に切断したものをを用いた。これら廃 FRP の船体解体前等の船体外観は Fig. 2-1 から 2-4 のとおりである。

2.2 炭化装置と炭化条件

炭化反応および安定化反応は実験室炭化炉および実証試験炉を用いた。実験室炭化炉の外観を Fig. 2-5 に示す。安定化反応条件および炭化条件は次のとおりとした。安定化反応温度は 300℃、昇温速度は 50℃/時、反応温度での保持時間は 2 時間、雰囲気は 1 L/分の大気気流下で反応させた。炭化温度は 700℃、昇温速度は 50℃/時 (ただし、300℃から 400℃の間は昇温速度を 25℃/時とした)、700℃での保持時間は 4 時間、雰囲気は流速 1L/分の窒素気流下で反応させた。

実証炉では炭化温度、昇温速度、保持時間は実験室炭化炉と同じである。雰囲気は窒素・酸素混合あるいは窒素で行った。

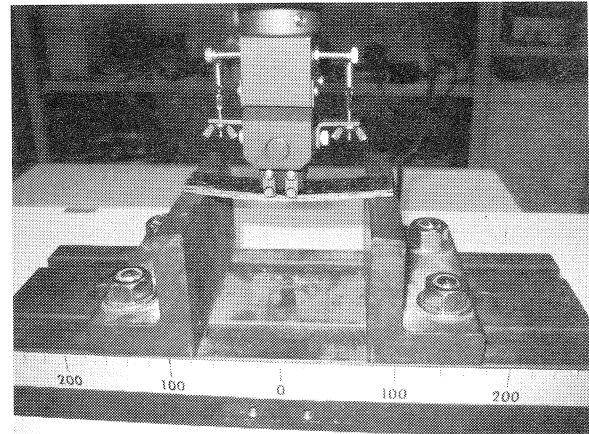
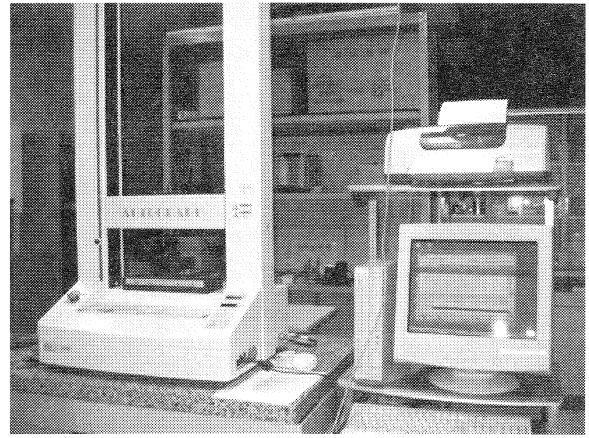


Fig. 2-6 曲げ試験機
写真上：全体，写真下：加重部分

2.3 強度試験条件および積層構造分析

FRP および FRP 炭化物の曲げ試験は万能試験機(島津製作所製 AGS-I)を用いた。曲げ試験の状況を Fig. 2-6 に示す。FRP の支点間距離は下部 80mm で 3 点曲げとした。FRP 炭化物は下部 80mm、上部 10mm の 4 点曲げとした。試験速度は FRP, FRP 炭化物とも 5mm/分とした。

FRP 中のガラス含有量は空气中 650℃で燃焼したときの残渣量から求めた。また、燃焼後のガラス繊維層を剥離し、ロービングクロス(R)、チョップドストランドマット(M)に分類し積層構造を分析した。

3. 結果と考察

3.1 ガラス含有率、積層構造

本研究に用いた FRP の積層厚さ、ガラス含有率、曲げ強度、FRP 炭化物の曲げ強度を Table 31 に示す。廃 FRP4 種類のガラス含有率はそれぞれ、36, 34, 25, 37%であり、廃船によって、大きく異なっている。また、積層構造も船体の排水トン数等によって、異なっている。これに対して、モデル FRP のガラス含有率は

Table 3-1 廃 FRP の炭化前後の曲げ強度等について

FRP種類	炭化反応前後	最大応力 N/mm ²	最大応力比 FRP/ FRP炭化物 (%)	厚さ mm	ガラス含有率 %	ガラス繊維積層構造	積層枚数
モデルFRP (バージン材料) 積層厚さ約6mm	FRP	227	7	6			
	FRP炭化物	34		3	47	MRMRMM	6
廃FRP(A) (S55年頃建造、ヤンマー船、全長10m、16年度実証炉第3.4.5.6回試料) 積層厚さ約8mm	FRP	111	26	8	36	MRMRMM	7
	FRP炭化物	4		5			
廃FRP(B) (S54年頃建造、地場造船、4.9t、H15.16年度実証炉試験試料) 積層厚さ約10mm	FRP	142	26	10	34	MMRMRMM MMM	11
	FRP炭化物	6		8			
廃FRP(C) (H14年3月実証炉試験転載試料) 積層厚さ約5mm	FRP	109	29	5	25	MRM	3
	FRP炭化物	4		3			
廃FRP(D) (ヤマハ船、0.45t、沈船引揚機船、H15年1月センター入手、16年度第1.2回実証炉試験試料) 積層厚さ約3mm	FRP	237	19	3	37	MMR	3
	FRP炭化物	15		3			

47%であり、廃 FRP に比べ約 10%程度高い。これは、ガラス繊維の樹脂との濡れ性や FRP 積層技術の向上によって、含浸させる樹脂が減っているためと思われる。

これらの廃 FRP 船は廃棄物ゆえに製造年月が不明なものや漁船登録台帳から製造年月が明らかなものでも、使用しなくなって、どの程度の年月を海上で経たものかあるいは陸上で経たものかによって、FRP としての強度が異なっていると思われる。紫外線等によって、ゲルコートや樹脂、あるいはガラス繊維も劣化が進行の程度が異なるためと思われる。

3.2 FRP と FRP 炭化物の曲げ強度の関係

FRP の曲げ強度とそれの炭化物 (FRP 炭化物) の曲げ強度の関係を Fig. 3-1 示す。モデル FRP は■、他の廃 FRP は●で表す。モデル FRP は曲げ強度が 227N/mm²、FRP 炭化物の曲げ強度が 34N/mm² であるため、グラフの右上に位置する。これに対して、廃 FRP は廃 FRP(D)を除いて、FRP としての曲げ強度は、いずれも 150N/mm² 以下であり、明らかに劣化していることがわかる。これらの廃 FRP を炭化した FRP 炭化物の曲げ強度はモデル FRP を炭化したものの4割程度の曲げ強度しかなく、炭化する前の FRP としての強度が低いとそれを炭化したものの強度の低いといえる。

今回の廃 FRP の 4 種類については、FRP 強度と FRP 炭化物強度の関係が直線上に乗った。用いた 4 種類の廃 FRP はこれまで述べたように、積層厚さや積層構造、使用期間等、これまでの経緯が異なるものなので、こ

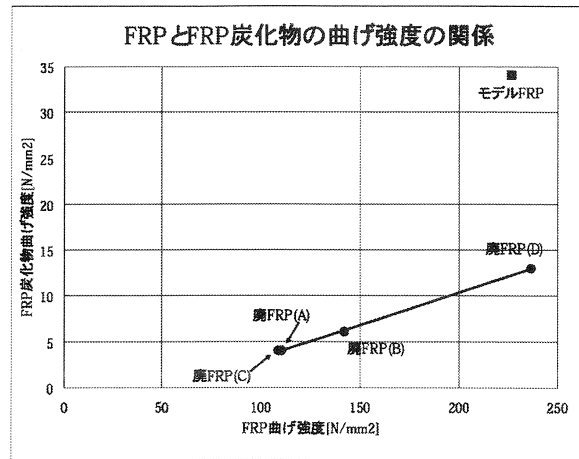


Fig. 3-1 FRP と FRP 炭化物の曲げ強度の関

炭化炉：実験室炭化炉
炭化温度：700℃
昇温速度：50℃/時 (300-400℃間：25℃/時)
雰囲気：窒素
保持時間：4 時間

の相関関係が、すべての廃 FRP にあてはまるとは考えにくいのが、FRP 炭化物の強度はもとの FRP 強度が大きいくほど、FRP 炭化物の強度は大きいとは言えると思われる。

また、この結果からは、FRP 炭化物の曲げ強度は最大でも、13N/mm² 程度であり、これ以上の曲げ強度を得ることは期待できないとも言える。

3.3 FRP 炭化物の曲げ強度とガラス含有率の関係

Fig.3-2 に FRP 炭化物曲げ強度とガラス含有率の関係を示す。FRP のガラス含有率が高いほど、炭化して得られる FRP 炭化物の曲げ強度が大きい傾向が見られる。

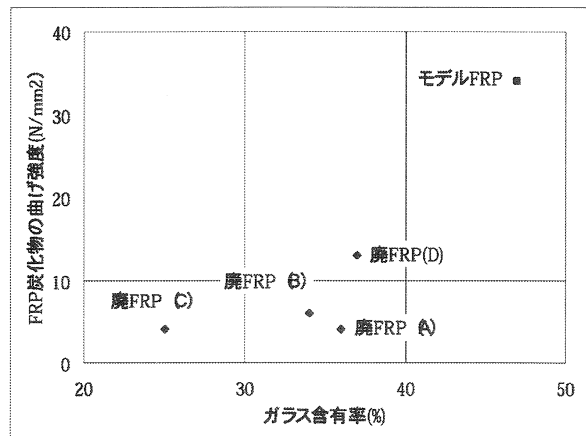


Fig.3-2 FRP 炭化物の曲げ強度とガラス含有率の関係

炭化炉：実験室炭化炉
炭化温度：700℃
昇温速度：50℃/時 (300-400℃間：25℃/時)
雰囲気：窒素
保持時間：4 時間

Fig.3-1, Fig.3-2 から、炭化する前の FRP の曲げ強度あるいはガラス含有率を分析することによって、炭化して得られる FRP 炭化物の曲げ強度がある程度予測可能と思われる。

3.4 安定化反応(前処理)と曲げ強度の関係 (実証炉第 5 回)

平成 15 年度において、炭化反応の前段として、空気雰囲気下 300℃での安定化反応が FRP 時の形状保持に有効であることを報告した。本研究では、この安定化反応を経た FRP 炭化物の曲げ強度測定および異なる廃 FRP を用いた再現性確認を行った。また、新たな前処理方法として、FRP へのコールタールの塗布による共炭化の効果を検討した。

Fig.3-3 に 1.前処理なし、2.実験室炭化炉による安定化反応、3.コールタール塗布したもの、および 4.コールタール塗布後に安定化反応したものの 4 種類を実験室で準備し、これらを、実証炉第 5 回実験(平成 17 年 1 月)に、他の FRP 試料と一緒に炭化したものの曲げ強度結果を示す。実証炉第 5 回実験の雰囲気は窒素で炭化反応を行った。試験片本数は試料のばらつきを考慮して、各 5 本準備し、それらの平均ではなく、5 本の曲げ強度の結果を、そのまま示した。

前処理ごとの 5 つのプロットはそれぞれ曲げ強度の生データであり、これらの範囲が試料のばらつきと思われる。これらのばらつきの理由としては、切り出した試料片がまったくの平面でないこと(わずかに船体構造由来の湾曲があるため)、試験片中のガラス繊維/樹脂比が均一でないこと、炭化反応中の収縮などによって、湾曲していることなどが考えられる。

Fig.3-3 から、実験室での安定化反応をしたものは前処理なしのものに比べて、平均で 2.5 倍の曲げ強度向上が図れていることが示された。また、今回のタール塗布については、曲げ強度を向上させることができなかった。タール塗布後に安定化反応したものはタール塗布したものより向上しているが、安定化反応のみのものと比べて、曲げ強度が向上していない。この原因については今後の検討が必要と思われる。

3.5 安定化反応(前処理)と曲げ強度の関係 (実証炉第 6 回)

Fig.3-3 と同様に Fig.3-4 に実証炉第 6 回実験の結果を示す。実験室前処理は第 5 回と同じである。実証炉第 6 回実験の目的は、実験室での安定化反応を実証炉に適用することであった。よって、実験室安定化反応と同様に 300℃まで酸素濃度約 9%の雰囲気下で安定化

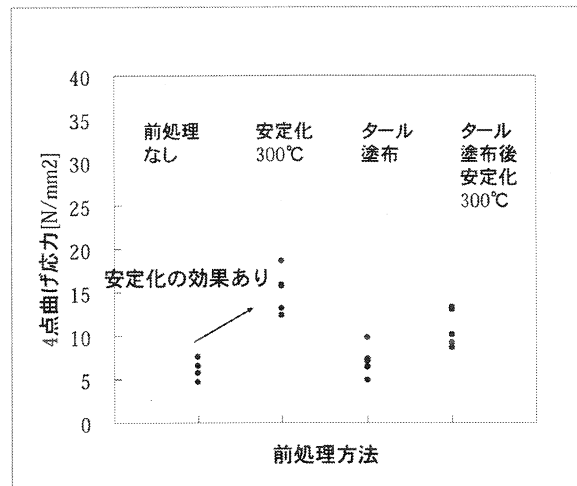


Fig. 3-3 前処理方法と曲げ強度の関係

---実証炉第 5 回:700℃/FRP:廃 FRP(A)---

炭化炉:実証炉(第 5 回)
炭化温度:700℃
昇温速度:50℃/時 (300-400℃間:25℃/時)
雰囲気:窒素
保持時間:4時間
FRP:廃 FRP(A)

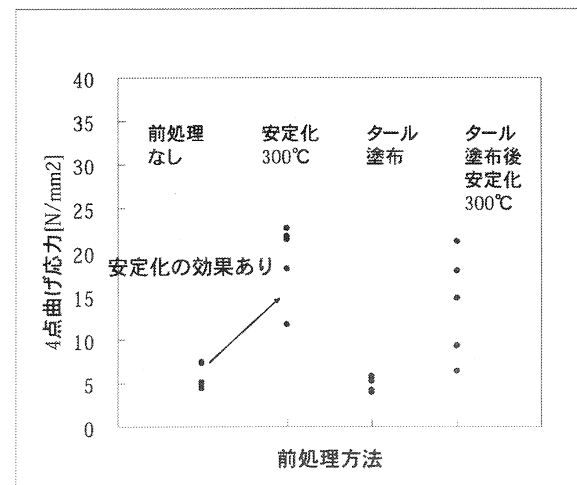


Fig. 3-4 前処理方法と曲げ強度の関係

---実証炉第 6 回:700℃/FRP:廃 FRP(A)---

炭化炉:実証炉(第 5 回)
炭化温度:700℃
昇温速度:50℃/時 (300-400℃間:25℃/時)
雰囲気:窒素, 酸素混合(酸素濃度約 9%)
(外気温~300℃)
窒素
(300~700℃)
保持時間:4時間
FRP:廃 FRP(A)

反応を行った。

まず、実証炉安定化反応の効果については Fig.3-3 の前処理なしと Fig.3-4 の前処理なしを比較することになるが、結果はほぼ同じ、曲げ強度であり、今回の実証炉実験では効果は確認できなかった。

次に、実験室での安定化と実証炉での安定化の 2 度

の安定化反応を経た試料ではばらつきは大きいものの平均で3.2倍の曲げ強度向上が図れた。

これらの2つの結果から、実証炉安定化だけでは安定化の効果は見られないが、再度実証炉安定化したものは効果が見られることから、実験室安定化によって、安定化反応が一部進んだFRPには実証炉での安定化反応が有効であったと考えられる。実験室炭化炉と実証炉の違いは、雰囲気ガスの流路や酸素濃度、炉内空間に対するFRP試料量等、多くの点で異なっており、今後のこれらの比較検討し、実証炉安定化反応の最適化が必要と思われる。

コールタール塗布物したものの安定化反応ではFRP炭化物のばらつきが非常に大きいですが、これは、FRP炭化物の表面の不均一なコールタール由来のフレイク状の炭素によって、厚さのばらつきが大きい等が原因として考えられる。

4. まとめと今後の計画

4.1 本報告のまとめ

本報告をまとめると、次の3点となる。

- ① 廃FRPの曲げ強度とそれらのFRP炭化物の曲げ強度に相関があること、また、ガラス繊維含有量と同じくFRP炭化物の曲げ強度にも相関があることが示唆された。
これにより、実際の炭化反応を行わなくとも、得られるFRP炭化物の曲げ強度を予測できると思われる。
- ② 炭化反応の前段に空気中での安定化反応を行うことにより、FRP炭化物の曲げ強度を2.5倍あるいは3.2倍に向上させることができた。実証での安定化反応は最適化が必要と思われる。
- ③ 今回の検討では、コールタール塗布の曲げ強度向上に対する効果は見られなかった。

4.2 今後の課題

当センターの課題の、強度向上については、安定化反応は窒素ガスの使用量低減となる反応でもあるので、運転コスト削減に有効な技術であり、実証炉安定化反応の温度や時間等を最適化していく必要があると思われる。プロジェクト全体としては、国土交通省が開発中のセメント材料への混合技術の動向を踏まえながら、FRP炭化物の実海域での生物親和性や漁礁・藻礁として性能試験、経済性に関する試算、FRP炭化物の吸着性能を利用した浄化材の開発等をそれぞれの機関が進め、早期の実用化に必要なデータの積み上げを進めていく。

参考文献

- (1)持田勲, 光来要三, 上村誠一, 谷口秀樹, 海洋水産エンジニアリング 12(2002), P.48
- (2)谷口秀樹, 光来要三, 上村誠一, 持田勲, 第27回炭素材料学会年会要旨集(2000), P.182

謝辞

本研究の一部は水産庁「平成16年度自然との共生プロジェクト技術開発委託事業」によって行われた。

(株)江原造船鉄工所(東国東郡国見町), (有)清家造船所(南海部郡)には、当センター実験室研究やFRP試料について、ご協力頂いた。

福岡県リサイクル総合研究センター, 西日本環境エネルギー株式会社, (株)江原造船鉄工所には実証炉試験について、ご協力頂いた。

(社)海洋水産システム協会について、廃FRP船解体に関する経済性検討について、ご協力頂いた。

(独)水産総合研究センター水産工学研究所, 九州大学先端物質化学研究所には、研究全般に関して、ご協力頂いた。

上記の関係機関等に謝意を表します。