

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**・光来要三**・持田 勲**

*材料科学部工業化学グループ・**九州大学先端物質化学研究所

Improvement of carbon yield of FRP by two steps carbonization

Hideki TANIGUCHI・Seiichi UEMURA**・Yozo KORAI**・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炭素収率向上技術を分担している。

本研究では炭素収率の向上方法として 2 段炭化方法を試みた。その結果、1 段目を空气中 300℃の条件にしたところ、炭素収率の向上および炭化反応時の変形の抑制が図れた。

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 船製造業やヤママー造船株式会社(東国東郡武蔵町)や日産マリン株式会社(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いるが、大型の船を小片に砕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魚礁としてリサイクルするシステムを提案している^{(1),(2)}。

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

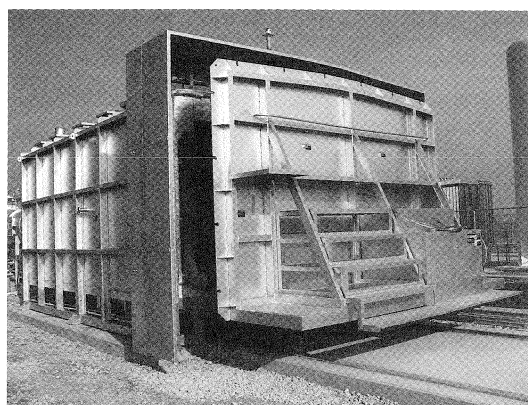


Fig.1 実証炉試験装置

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

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。

2. 2. 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炭化物の収率の向上である。

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段階の雰囲気を空気とし、炭素収率向上とその反応の解析を試みた。

2. 実験

試料のFRPは廃FRP漁船(昭和50年9月製造、トン数4.93トン)から切り出したものを用いた。FRP中のガラス含有量は空気中650℃で燃焼したときの残渣量から求めた。炭化実験は管状炉およびガス置換型マッフル炉で行った。2段階反応では第1段階目を空気雰囲気あるいは窒素雰囲気下で250℃から350℃まで変化させ、2時間あるいは5時間保持した。第2段階目は窒素雰囲気中で600℃において2時間保持した。流量は管状炉のときは100ml/min.、マッフル炉のときは1L/min.とした。1段階反応では600℃において2時間

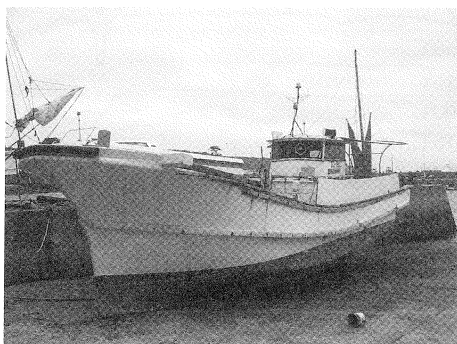


Fig.2 試験に用いた廃船

保持した。昇温速度はすべて50℃/hourとした。炭素収率は「(炭化FRP重量-ガラス繊維重量)/(FRP重量-ガラス繊維重量)*100」として求めた。自重による形状維持性の実験では試料の一端を高さ30mmの位置に固定し、自由なもう一端の下落程度を測定し、底面に接触したときを-100%と定義した。また、第1段階目のみの反応を行い、収率(FRPからの収率)、元素分析、赤外分光分析を行った。

3. 結果と考察

本研究に用いたFRPのガラス含有率は36.9%である。

Fig.3-1に形状維持性検討実験の状況(反応前)を示す。FRP片の一端を固定し、反応条件によって、固定されていない手前側がどの程度垂れ下がるか、検討した。

Fig.3-2には最も形状維持性に優れた炭化条件(1段階目：空気中300℃2時間+2段階目：窒素中600℃2時間)で炭化した後の状況を示す。

Fig.4に炭化条件と変形率及び炭素収率の関係を示す。窒素中300℃では変形しないが、325℃で、底面まで変形した(-100%)。窒素中600℃の1段階反応では炭素収率は7%であった。また窒素中1段階目を250℃2時間としたとき、300℃5時間としたときの炭素収率

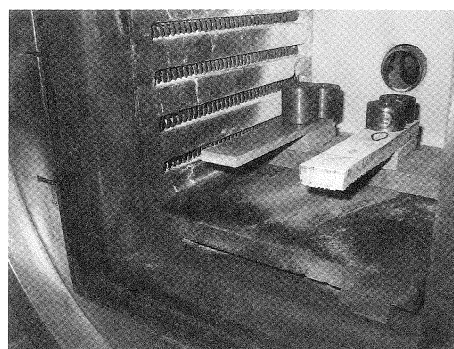


Fig.3-1 形状維持検討実験前の様子

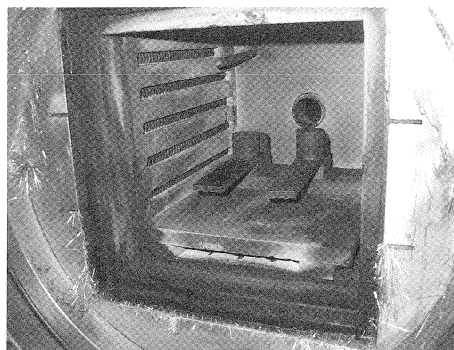


Fig.3-2 形状維持検討実験後の様子

反応条件 1段：空気中300℃2時間
2段：窒素中600℃2時間
変形を抑制できていることがわかる。

はそれぞれ 6%, 7%であった。これらはいずれも底面まで変形し、形状維持はできない。

これに対して第1段階を空气中 275°C 2時間, 300°C 2時間, 325°C 2時間, 275°C 5時間保持した後、窒素に置換し、600°Cで炭化したときの炭素収率はそれぞれ、2%, 11%, 5%, 2%となり、空气中 300°C窒素中 600°Cの2段階反応によって、11%の炭素収率を得るこ

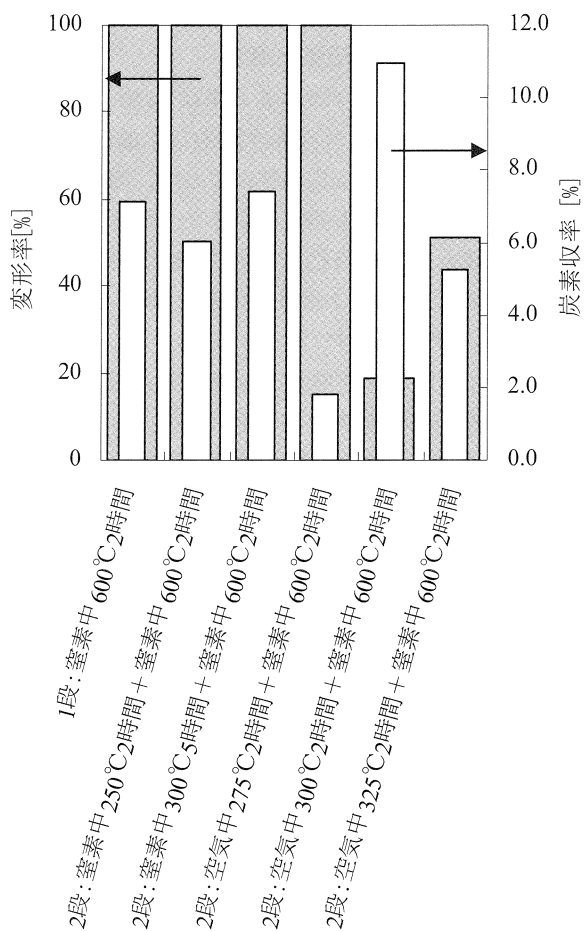


Fig.4 炭化条件と炭素収率及び変形率の関係.

■ 変形率
□ 炭素収率

とができた。しかしながら、最適温度以外では、逆に炭素収率を低下させることになった。窒素中の加熱では、変形したが、空气中の反応を1段階に行うことにより、炭素収率最大である空气中 300°C 2時間の反応では変形が最小(-19%)であった。

Fig.2に窒素中および空气中の第1段階の収率を示す。窒素、空气中とも反応温度が上昇するに従い、脱水反応や熱分解反応等によって重量が減少するが、窒素中では緩やかに減少するのに対し酸素中では 275°Cから 325°Cにかけて酸化分解によって大きく減少している。

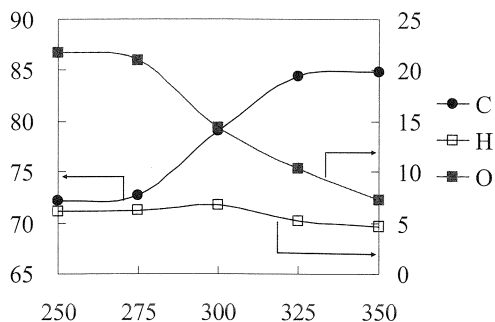


Fig.5-1 1段階生成物の元素分析結果(窒素中)

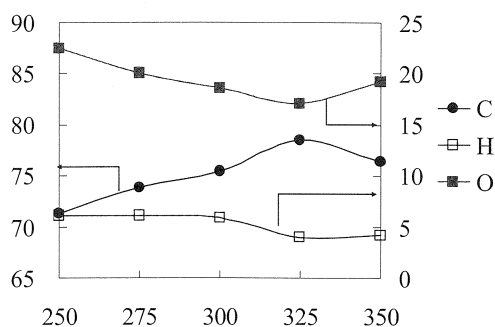


Fig.5-2 1段階生成物の元素分析結果(空气中)

次に 300°C温度前後の 1 段階生成物の分子構造的変化を調べるために元素分析を行った。Fig.5-1 に窒素中での第 1 段階生成物の元素分析結果を示す。同様に Fig.5-2 に空气中での第 1 段階生成物の元素分析結果を示す。窒素中では反応温度の上昇とともに、生成物中の酸素濃度は急激に減少しているのに対し、空气中では緩やかな減少に留まっている。空气中での反応では、反応によって樹脂中の酸素が CO や CO2 等となって、失われると同時に酸素による架橋反応が進行し、構造中に酸素が取り込まれているためと考えられる。

Fig.6 に窒素中, 空气中での FTIR 分析の結果を示す。

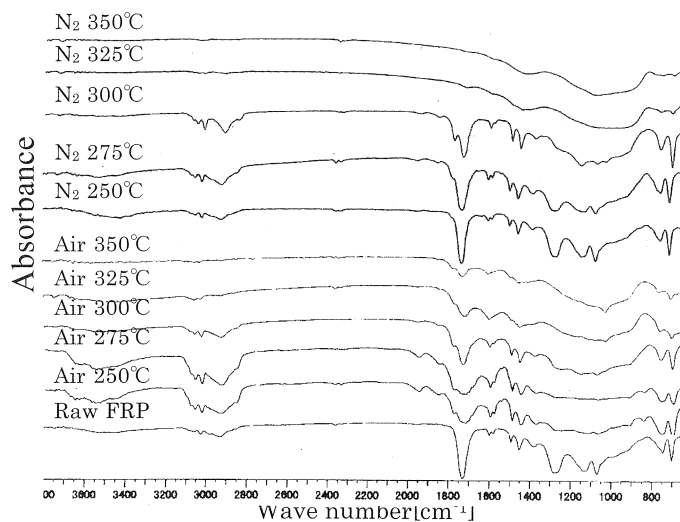


Fig.6 1段階生成物の赤外分光分析(IR)

窒素中では 300℃において脱水素反応によるものと思われるに C=O の生成が 1776cm⁻¹に見られるが、空気中では 250℃において既に同様 C=O の生成が見られ、1949cm⁻¹に C=C の形成、3000cm⁻¹に C-H が形成されており、空気中では窒素中に比べ、より低温で不飽和ポリエステル樹脂の構造が変化している。

これらの結果から、窒素中 300℃を超えた温度での反応では脱水素反応等によって不飽和ポリエステル樹脂が 3 次元網目構造を維持したまま、断片化が進行し、縮合しにくくなるのに対し、空気中 300℃までの反応では酸素による架橋結合や酸化分解反応等が起こり、いったん 3 次元網目構造を解裂した後、新たに架橋反応や縮合反応を進めるために、炭素収率が向上しそれに伴って形状維持性が向上したと思われる。空気中 275℃では、ポリマー鎖が解裂されるが、新たに架橋が生成しないため炭素収率が低いと思われる。

3. 結論と今後の方針

本研究では FRP 炭化反応における変形抑止および炭素収率向上には 1 段目を空気中 300℃とし、2 段目を窒素中 600℃とする 2 段炭化反応が有効であることが示された。

その反応を元素分析および赤外分光分析によって 1 段目生成物の分子構造を解析すると、酸素による架橋が生成しているために熱分解しにくい構造に変化し、より変形しにくくかつ炭素収率が向上したと考えられる。

今後、当センターでは、この反応条件を実証炉試験に適用するために、反応雰囲気中の酸素濃度の最適化や雰囲気ガスの流速等の詳細を検討していく。

また、プロジェクト全体としては、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、早期の実用化を目指す。当センターとしては、さらに、県内企業が FRP 処理事業に取り組めるよう技術を移転していく。

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 15 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), 東九州造船(株)(臼杵市), (有)清家造船所(南海部郡), ヤンマー造船(株)の各社には, 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。