

廃 FRP の加熱による吸着剤の開発と評価

男成 妥夫* , 増山 和晃*

Preparation of Adsorbents by Using Waste FRP
and its Application to Waste Water Treatment

by Yasuo ONARI and Kazuaki MASUYAMA

[要旨]

廃プラスチックの中でもリサイクルが困難である FRP の有効利用を目指し、不活性雰囲気において加熱・炭化することにより、吸着剤を作製し評価を行った。その結果は次の通りであった。

- 1) 加熱温度による吸着性能を検討したところ、600℃、2 時間の条件で最も高いオルトリン酸吸着性能が得られ、Freundlich 式で整理すると $Q=0.56C_e^{1/2.4}$ (FRP 黒), $Q=0.41C_e^{1/3.8}$ (FRP 灰) であった。
- 2) この吸着剤は、メチレンブルーに対しても吸着を示し、有機物除去にも有効であることが示唆された。
- 3) 水産加工排水、食肉加工排水中の 2 種の実排水中のリン除去にも高い吸着性能を示した。

1. はじめに

繊維強化プラスチック (FRP) は、樹脂マトリックスとして主に不飽和ポリエステル樹脂が、強化繊維としてガラス繊維が使用されており、その優れた特性と、比較的安価でコストパフォーマンスが高いことを活かして、様々な用途に利用されている。また、1996 年の FRP 使用量は 48 万 t、総廃棄量は 20 万 t であり、今後も増え続けると予想されている。一方、FRP は樹脂成分が熱硬化性であること、約 70 % が無機物であること、剛性が高く破壊されにくいことなどの観点から、この廃棄物のほとんどは現在埋め立てまたは焼却処分されている。現在、研究段階のリサイクル方法については、マテリアルリサイクル、ケミカルリサイクル、サーマルリサイクルがあるが、今回は、FRP が複合材料である特長を生かして、不活性雰囲気での加熱により、吸着剤を作製する研究を行ったので以下にその結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 材料及び処理方法

今回用いた廃 FRP は、三重県津市内のプラスチック成形加工工場から排出された黒色と灰色の 2 種類の端材を用いた。それぞれ FRP (黒), FRP (灰) と表記する。これらの端材を破碎後、磁製のつぼに入れ、蓋をした後、窒素不活性雰囲気中で電気炉にて加熱し炭化した。加熱温度は 400℃ ~ 1000℃ で加熱時間は 2 時間とした。

2.2 吸着剤の物性評価

得られた吸着剤の評価は、X 線回折装置 (PHILIPS PW3050)、走査電子顕微鏡 (HITACHI S-4100) を用いて行った。また、炭化前後の重量を測定することにより強熱残分を測定した。

2.3 吸着性能評価

吸着性能評価は以下の操作手順で行った。吸着剤を 0.2g ~ 4.0g 量り取り、共栓付三角フラスコ 100ml に移し入れ、100mg/l のメチレンブルー溶液 50ml を加える。次に室温で振とう機を用いて室温で 30 分振とうさせる。ろ過後、活性炭試験方法 (JIS K 1474) のメチレンブルー吸着性能試験方法に準じて評価を行った。また、オルトリン酸の吸着については、吸着剤を 2.0g 量り取り、共栓付三角フラスコ 100ml に入れ、50mgP/l, 100mgP/l, 500mgP/l のリン酸二水素カリウ

* 化学グループ

ムを、50ml 加え、室温で 30 分振とう後、ペルオキシ二硫酸カリウム法(JIS K 0102 の 46.3.1)により評価を行った。

2.4 産業排水への適用の検討

食肉加工会社と水産加工会社の 2 社の県内企業排水の原水に対して、吸着剤を用い、栄養塩類である、リンの吸着除去評価を行った。前処理として、採取した排水をガラスフィルター(保留粒子径 0.6 μm)を用いてろ過を行った。そして、その排水 50ml および、吸着剤 2.0g を 100ml の共栓付三角フラスコに入れ、室温にて 30 分撹拌を行った。測定は全リン(T-P)として行った。また、リン酸二水素カリウム溶液を用いることによって、実排水との吸着挙動の差について検討を行うとともに、比較吸着剤として、市販活性炭および、当研究所で作成した廃タイヤを炭化および水蒸気賦活した活性炭を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 吸着剤の物性評価

FRP の炭化によって得られた吸着剤の加熱温度と歩留まり率を図 1 に示す。黒色の FRP(黒)は、灰色の FRP(灰)と比較して 400 °C での重量減少が大きく、この範囲で、不飽和樹脂成分が分解されたと考えられる。また、1000 °C における残分は 50% ~ 55% であり、無機フィラー部とガラス繊維部をあわせた重量は FRP(黒)と FRP(灰)とでは、ほぼ等しいと考えられる。図 2 に 1000 °C 2 時間加熱後の、残留物の X 線回折結果を示す。ライブラリー検索の結果により、FRP(灰)からは、酸化カルシウムが、FRP(黒)からは酸化アルミニウムが検出され、これが、今回の 2 種の廃 FRP の無機フィラー成分であることが確認できた。写真 1 に FRP(黒)を 500 °C 3 時間加熱した炭化物の走査電

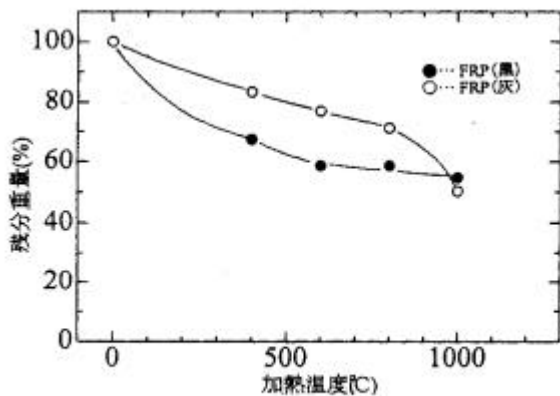


図 1 FRP樹脂の加熱による重量減少

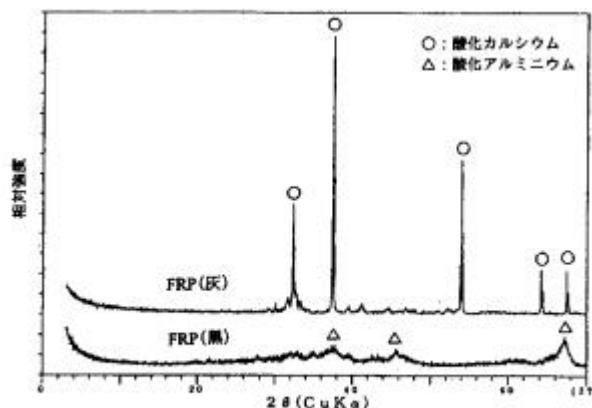


図 2 FRP樹脂1000°C加熱後のX線回折結果

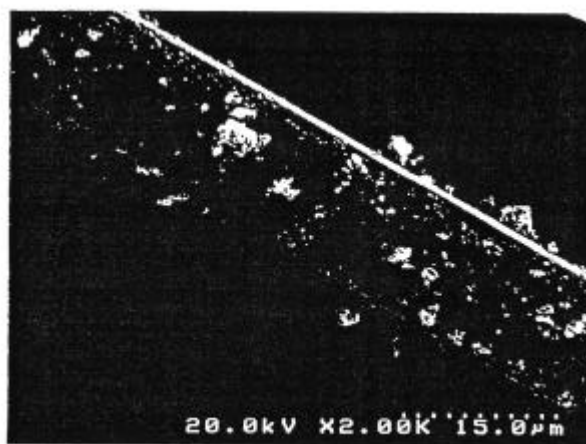


写真 1 FRP加熱物の走査電子顕微鏡写真

子顕微鏡を示す。ガラス繊維がその形を保ったまま存在しており、その表面に粒子が付着した様子が見られた。また、その粒子に対し、元素分析を行ったところ、炭素およびアルミニウムが検出された。このことから、無機フィラーである、酸化アルミニウムと不飽和ポリエステル樹脂に由来すると思われる、炭素の存在を確認した。

3.2 吸着性能評価

図 3 に、2 種の FRP 炭化物のリン酸イオン吸着試験結果を示す。ここでは、4.5mgP/l のリン酸二水素カリウム溶液 50ml と、それぞれの温度で、加熱した吸着剤 2 g を 100ml の共栓付三角フラスコに入れ、30 分間振とうした後のリン酸イオン濃度を測定した。FRP(黒)、FRP(灰)ともに、600 °C で最大の吸着がみられた。この理由については現在調査中である。図 4 にオルトリン酸イオンの吸着等温線を示す。この結果を、Freundlich の吸着等温式で整理したところ、 $Q=0.56C_e^{1/2.4}$ (FRP 黒)、 $Q=0.41C_e^{1/3.8}$ (FRP 灰)であった。このことにより、これらは、活性アルミナと同等に近い非常に高いリン吸着能を示すことが分かった。¹⁾

市販の活性炭では一般的にリン酸イオンに対する吸着はほとんど示さないと考えられているので、この場合、ガラス繊維表面に付着した無機フィラー加熱物がオルトリン酸イオンに対する吸着作用を示すと示唆された。図5にメチレンブルーの吸着等温線を示す。この結果を、Freundlichの吸着等温式で整理したところ、 $Q=2.2C_e^{1/2.7}$ (FRP 黒), $Q=1.8C_e^{1/8.1}$ (FRP 灰)であった。市販活性炭にはおよばないものの、この吸着剤は一般的な活性炭と同じく、有機物の吸着も可能であり、この場合には、ガラス繊維上の不飽和ポリエステル樹脂の炭化物が吸着に関与していると考えられた。²⁾

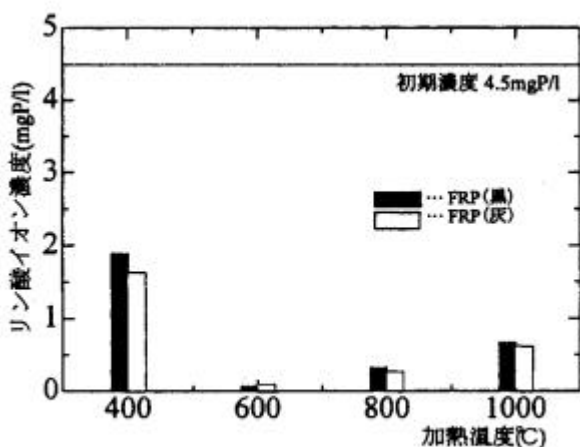


図3 リン酸イオン吸着試験結果

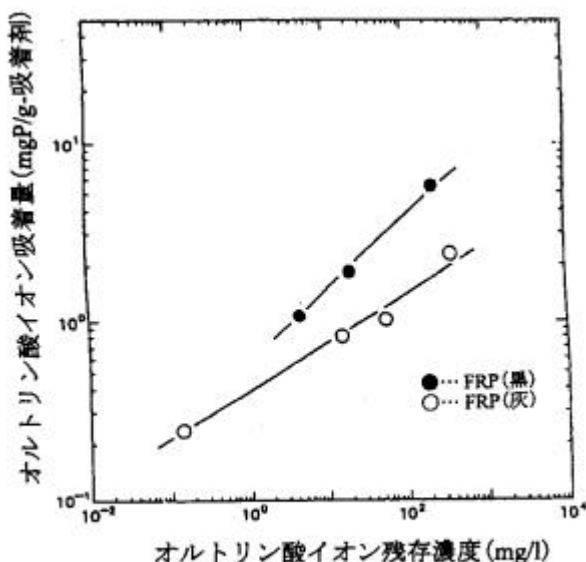


図4 オルトリン酸の吸着等温線

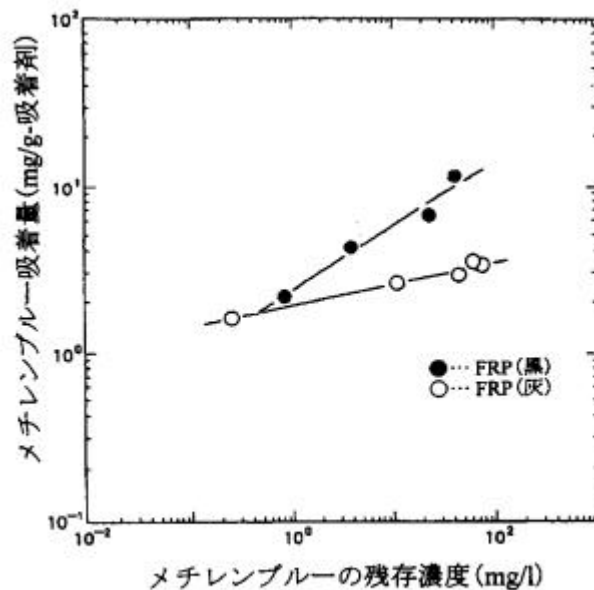


図5 メチレンブルーの吸着等温線

産業排水へ適用の確認

図6に実排水およびオルトリン酸のT-P吸着除去評価を示す。市販活性炭の場合、食肉加工排水、水産加工排水、オルトリン酸に対してのT-P残存率は、それぞれ67.8%、75.1%、85.0%であり、効果的な吸着を示さなかった。しかし、当研究所で作製したタイヤ水蒸気賦活活性炭については、それぞれ10.1%、1.9%、0.8%であり、また、FRP600 2時間炭化物については、それぞれ0.2%、0.2%、1.2%であったことから、この2種については、良好な除去性能を示した。したがって、他の実排水処理に対しても十分なリン除去効果を示すことが期待できる。

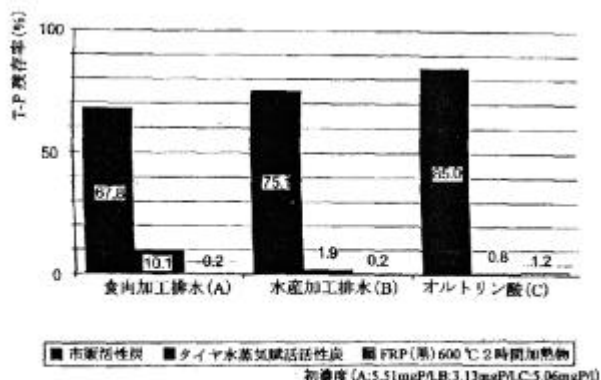


図6 実排水およびオルトリン酸の吸着除去評価

4. まとめ

プラスチック成形加工業から排出された 2 種の廃 FRP を 400 ～ 1000 の窒素不活性雰囲気下で 2 時間加熱させることにより，吸着剤の開発を試みた．吸着除去性能の検討の結果，この吸着剤は，オルトリン酸イオンに対して非常に高い吸着性能を持つとともに，メチレンブルーに対しても吸着能力を示すタイプであることが分かった．また，排水処理に本吸着剤を適用した場合，単一の吸着剤で双方ともに除去でき，有機性汚濁物質の除去が可能であるだけでなく，閉鎖性水域の富栄養化成分として厳しい規制が行われているリン含有成分を排水中から効果的に除去できることが示唆された．さらに，この吸着剤は一般の活性炭製造法とは違い賦活操作が不要であり，炭化のみの工程で製造が可能であるため，製造コストが安価になる長所を持つと考えられ，排水処理に適切な形状に加工することと，脱離処理による再生ができれば直ちに，実用化にかなり近づくとと思われる．

参考文献

- 1) 板坂直樹高梨啓和平田誠羽野忠用水と排水. 41(3),5(1999)
- 2) J.W.Hassler:活性炭共立出版,46(1978)
- 3) 松本剛増山和晃男成妥夫三重県工技セ研報 (21),5(1997)
- 4) 男成妥夫増山和晃特願平 11-064280