# 2019 年度 自動車リサイクルの高度化等に資する 調査・研究・実証等に係る自主事業 「CFRP 適正処理研究」

# 最終報告書

2020年3月27日

株式会社矢野経済研究所

担当者連絡先
担当者名:相原光一
部門:インダストリアルテクノロジーユニット
電話番号:03-5371-6930
メールアドレス: kaihara@yano.co.jp

はじめに

項目			内容					
事業の	▶ 難	燃性を有す	る CFRP は ASR への混入により、ASR 処理施設において処理					
背景	装	置トラブル	が発生することがある。自動車での CFRP 部品使用が汎用化す					
H XX	る	前に処理技	術の確立が必要である。					
	➢ CFRP問題の本質を見極め、CFRP燃焼基準を設定する。							
事業の	► CI	アの基礎燃炼	毛特性と燃焼メカニズムを把握し、CF 燃焼マップを作成する。					
サポッ	▶ 模	擬的な CFR	AP 混入 ASR 状態を設定し、原料(ASR)条件と燃焼炉条件から					
- ),	CFRP 燃焼マップを作成する。							
	▶ 実証試験を実施し、現存燃焼処理設備での燃焼処理の方向性を設定する。							
	ASR #	記録での如	➤ CF及び CFRP は、セメントメーカーにおいてトラブルを					
	HOIL 加 理 トラ	ゴル東例	発生させており、基本的に受け入れ拒否となっている。					
	理下ノ 調本	ノルザ内	▶ 現状トラブルが発生していないサーマルリサイクル施設					
	即归_由.		においても ASR 中の CFRP 含有量増加を懸念している。					
	$CF \cdot C$	FPD 其木	▶ 車に使用され得る性能範囲の材料を CF 原料と CFRP の					
	かかす	「111 本平	製造方法の違いを考慮し、TG-DTA 試験用に CF8 種、					
	初性登理・リンフ		CFRP6 種の選定を行った。その他大型 TG 試験用に					
	加速定	-	CFRP1 種の作成を行った。					
		観察型	▶ 窒素雰囲気中では CF の重量減少がほとんど認められな					
	CF	TG-DTA	いが、空気中では 500~600℃付近から重量減少が認めら					
		測 定 結	れ始め、900℃付近で重量残は0となり、完全に燃焼する。					
		果	➢ CFの原料や製造方法によって燃え易さは異なる。					
		観 察 型 TG-DTA 測 定 結 果	▶ 窒素雰囲気下では 300~600℃で重量減少が認められ、					
			CFRP の樹脂成分が同温度領域で熱分解した。					
			▶ 空気雰囲気下では 300~600℃で重量減少、600℃以上で					
			さらに重量減少が認められた。600℃以上での重量減少は					
			CF の燃焼に由来すると考えられる。					
			▶ 本測定条件において空気雰囲気では CFRP は完全に燃焼					
2019 年度			した。原料・製造方法によって、燃え方は異なる。					
実施内容	CFRP		▶ CFRP は樹脂部が短時間で燃焼した後、CF 部が徐々に燃					
		大刑 TG	焼する傾向を示した。					
	01101	八宝 16 汕 完 社	▶ 燃焼温度が高いほど燃焼時間は短い。酸素濃度が高いほど					
		果	燃焼時間は短いが、30%を超えるとその効果が低下する。					
			▶ 樹脂と CF の燃焼に対する酸素濃度依存性は、樹脂より					
			CF の方が高い。また、樹脂は CF より燃焼速度が速い。					
			> 800~900℃の燃焼温度で 75%の CFRP 燃焼を確認した。					
		CFB ベ	▶ 燃焼残渣の状態より、 CF より先に樹脂部分が燃焼する。					
		ンチ炉	▶ 残渣の CF 径は燃焼により細くなり、表面に凹凸を確認					
		試験	> CFRP 炉外残渣による熱交換器入口等での閉塞が発生し					
			長時間安定運転が困難となった。					
			▶ 2020 年度の CFB 実証炉設計に対する基礎データの取得					
			という目的に対しては、炉外残渣の熱交換器入口での閉塞					
	実証フ	ェーズに	か発生し長時間の安定運転が出来なかった課題が判明し					
	向けた	CFB 炉計	た。この課題に対する万向として以下の項目が挙げられ					
	画	··· ···						
			・サイクロンの最適化による炉外残渣比率の低減					
			・烈交換器での炉外残渣閉塞の低減					
			・バクフィルターでの炉外残渣の回収					

# 目次

1.	自主事業の計画	3
	1.1. 自動車リサイクル業界における調査の位置付け・背景	
	1.2.調査の実施内容	4
2.	調査の報告	
	2.1. 調査実施結果	
	2.2. 調査結果を踏まえた考察	
3.	今後の調査等実施における課題及び解決方法等	58
	3.1. 今後の調査等実施における課題	58
	3.2. 課題の解決方法	59

## 1. 自主事業の計画

## 1.1. 自動車リサイクル業界における調査の位置付け・背景

CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics:炭素繊維強化プラスチック)は強さと軽さ を併せ持つ素材であり、多くの用途への展開が期待されている。

現在、自動車における CFRP 部品の搭載は多くはないものの、今後の軽量化のニーズか ら導入が促進される素材の一つとして期待されている。一方で、CFRP の原料となる CF (Carbon Fiber:炭素繊維)は難燃性と導電性を併せ持つ素材である。CFRP を使用した 自動車が ELV (End of Life Vehicle:使用済自動車)となり解体後、ガラがシュレッダーで 破砕され ASR (Automobile Shredder Residue:自動車シュレッダーダスト)となる際に、 その ASR に CFRP が混入することにより ASR 処理施設において処理装置トラブルが発生 することがあり、自動車での CFRP 部品使用が汎用化する前に処理技術を確立しておくこ とが重要である。

本事業では、自動車における CFRP 適用拡大に備えて適正な CFRP 処理方法を構築する ために、CF 及び CFRP の基礎燃焼特性を把握するとともに、基礎燃焼特性の把握にもとづ く実証試験を実施し、現存燃焼処理設備での燃焼処理の方向性を設定することを目的とする。 本事業の目標及び課題を以下に示す。

【目標(成果)】

- ▶ CFRP 問題の本質を見極め、CFRP 燃焼基準を設定する
- ▶ 種々の CF の基礎燃焼特性と燃焼メカニズムを把握し、CF 燃焼マップを作成する
- ▶ 実証試験を実施し、現存燃焼処理設備での燃焼処理の方向性を設定する

#### 【課題】

- ▶ 科学的なアプローチによる CFRP の燃焼形態の解明(1年目)
- ▶ CFRP の燃焼条件の設定(1年目~3年目)
- ▶ 本実証で得られた知見を一般化(3年目)

# 1.2. 調査の実施内容

# 1.2.1. 調査計画概要

本事業は3か年を予定しており、1年目は基礎研究フェーズであり、2か年目及び3か年 目が実証フェーズとなっている。

				衣」	L.I.J /	0-1-0-	天他	可回羽	し安					
15.00	2018	8年度		2019	年度			2020	)年度			202	年度	
項日	ЗQ	4Q	1Q	2Q	3Q	4Q	1Q	2Q	3Q	4Q	1Q	2Q	3Q	4Q
合同審議会				*				*				*		
J-FAR	立ち	¥ Etf	契約	合幸	服告	▼ ☆		¢		☆		\$		Ŕ
研究フェーズ	基礎研究						実証研究							
ASR施設調査				施設調	胡等	**	とめ							
基本物性			CF											
基礎情報 整理			CFI	RP		ASR中	CFRP							
CF+CFRP			С	F		,	★基礎燃	燃燒MA	Р					
基礎燃焼 特性把握			TP3	峬	CF	RP	精度	「「検証」						
CFRP混入				CFR プル	Pトラ 事例					,	ĸ燃焼M	IAP		
把握				ヒアリ	レグ		TP準	備	模擬A	SR	精度	検証		
CFRP燃烧														
美訨試験			285)	焼設備	爭前検	et 🖉	設設	it 🔿		製作		3	証試験	

表 1.1.3 か年の実施計画概要

### (1) 基礎研究フェーズ(CF 及び CFRP 基礎燃焼特性の把握)(2019 年度)

基礎研究フェーズでは、複数の炭素繊維メーカーより提供された種々の CF 及び CFRP サンプルについて、同一試験装置を用いて様々な燃焼条件(温度・酸素濃度等)で燃焼試験 を実施し、相互比較可能な燃焼データを体系的に収集しデータベース化する。また、得られ た燃焼データから CF 及び CFRP の燃焼に影響するパラメーターを抽出し、CF 及び CFRP の燃焼マップを作成する。さらに、燃焼データの解析から CF 及び CFRP の燃焼速度実験 式を導出する。CF 及び CFRP の燃焼試験は、表 1.2 に記載した方法で推進することを基 本とする。

	項目	実施内容	基礎燃焼特性把握に係る取り組み項目
		種々のCFサンプルを同一のTG-DTA(熱重量 – 示差熱分析計)	① 各種CFの収集及び物性等基本情報の整理
	℃⊑┢╬иј∰≣≓	を用いて温度対CF重量変化(燃焼)プロファイルを取得する。ま	② CF燃焼条件及び燃焼状態の系統的なデータ収集
(1)	して怒沈武	た、酸素濃度などの燃焼パラメータを変化させた際の燃焼プロファイル	③ 各種CF燃焼データの整理
	海央	も同様に取得する。なお、可能であれば、燃焼状態をCCDカメラ等	④ 基礎的なCF燃焼速度式の導出
		で同時観察する。	⑤ CF燃焼メカニズムの解析
		上記(1)と同じCFを用いて熱可塑性あるいは熱硬化性樹脂によ	① 基準となるCFRP試験片の作成
		り成形しCFRPサンプルを作成する。サンプル作成サイズは1m角を基	② 物性等基本情報の整理
	CEDD	本とし、機械加工により所定のサイズ(数mm角~数cm角)に切	③ 実験炉(燃焼炉)の改良
(2)		り出して同一の大型TGにて燃焼プロファイルを取得する。また、可能	④ CFRP燃焼条件及び燃焼状態の系統的なデータ収集
	历亡时间央	であれば、燃焼状態をCCDカメラ等で同時観察する。	<ul><li>⑤ 各種CFRP燃焼データの整理</li></ul>
			⑥ 基礎的なCFRP燃焼速度式の導出
			⑦ CFRP燃焼メカニズムの解析

表 1.2.基礎研究フェーズ実施内容詳細

#### (2) 実証フェーズ(模擬 ASR 中 CFRP 燃焼特性把握)(2020 年度及び 2021 年度)

(1) 基礎研究フェーズにおいて把握した CF 及び CFRP 基礎燃焼特性等を踏まえて CFRP 混入 ASR(模擬 ASR)及び実証炉(燃焼炉)を製作し、実証炉にて燃焼試験を実施 することにより CFRP 混入 ASR の燃焼マップを整理するとともに、実効的な燃焼速度式を 導出する。

実証炉の製作にあたっては十分な先行検討が重要となるため、できるだけ早い段階での模擬 ASR と CFRP サンプルによる大量燃焼試験(CFRP だけでも 50~60kg 規模)を実施することが必要である。したがって、基礎研究フェーズでの結果から 1~2 種類の CFRP を選択し、大量の CFRP サンプルを試作可能な体制を構築する。また、実証炉は市中の処理炉をどこまで再現するかがポイントになるが、それについては基礎燃焼データから実証炉の仕様を設定することとする。模擬 ASR 中 CFRP 燃焼特性把握は表 1.3 に記載した方法で推進することを基本とする。

A 1.0.天証/エーへの天旭円谷矸/	表	1.3.実証フ	「ェーズの実施内容詳維
---------------------	---	---------	-------------

	項目	詳細	基礎燃焼特性把握に係る取り組み項目
			<ol> <li>CFRP混入ASR成分調査(模擬ASRの設定)</li> </ol>
	模擬ASR		② 各種破砕CFRP状態調査(大きさや形状等の設定)
(1)	中CFRP	実証仮にやいて増換ACD内CEDD燃焼焼炸畑堤を行う	③ 実証炉(燃焼炉)の製作
(1)	燃焼特性	天証別にのいて実旗ASK中CFRP然焼付住行産で1」フ。	④ 模擬ASR中各種CFRP燃焼状態解析
	把握		⑤ 燃焼条件及び燃焼状態の系統的なデータ収集
			⑥ 実効的なCFRP燃焼速度式の導出

## 1.2.2. 調査の実施体制

本実証は申請者である矢野経済研究所、炭素繊維を製造する日本化学繊維協会 炭素繊維 協会委員会、廃棄物等の処理技術を保有する JFE テクノリサーチ(以下 JFE-TEC)、基礎 燃焼試験等の調査を行う東レリサーチセンター(以下 TRC)、そして日本自動車工業会をア ドバイザーとして連携し実施した。



## 1.2.3. 調査の実施スケジュール(2019年度)

2019 年度の実施スケジュールを表 1.4 に示す。主な実施内容は、CFRP 混入の ASR ト ラブル事例調査、CF、CFRP 基礎情報整理(燃焼サンプル準備)、TG-DTA による CF、 CFRP 基礎燃焼試験と特性把握、CFB 炉による CFRP 燃焼試験である。



表 1.4.2019 年度の実施スケジュール

## 2. 調査の報告

## 2.1. 調査実施結果

## 2.1.1. 基礎情報整理(ASR 施設での処理トラブル事例調査)

先述したように ASR に CFRP が混入することにより ASR 再資源化施設において処理装置トラブルが発生することがあり、自動車での CFRP 部品使用が汎用化する前に処理技術 を確立しておくことが重要である。

まずはトラブルの具体例を把握し、その内容を燃焼試験に反映するため、2019年7月~ 10月にかけて ASR リサイクル施設 28社(うちサーマルリサイクル施設が 15社、マテリ アルリサイクル施設が 13社) へのヒアリングを実施した。

CF 及び CFRP は、セメントメーカーにおいてトラブルを発生させているため、セメント メーカーにおいて基本的に受け入れ拒否となっている。現状トラブルが発生していないサー マルリサイクル施設においても ASR 中の CFRP 含有量増加を懸念しており、ASR 再資源 化施設の安定稼働のためには CFRP を適正に処理する方法の提示が必須である。

ASR 処理方法	サーマルリサイクル施設 (セメント、サーマル)	マテリアルリサイクル施設
実施期間	2019年7月10	)日~10月17日
ヒアリング企業数	15 社	13 社(TEL ヒアリング含む)
CFRP 入り ASR の 取り扱い	基本的には受入拒否 ※ASR 処理施設ではないが、 電炉(2 社)では CF 及び CFRP の処理が可能	特にアナウンスしていないと ころが多いが、サーマル施設で トラブルが発生したことのあ る事業者は CFRP が混入しな いよう解体業者に要請してい る企業もあり
CFRP に関する トラブル事例	セメントにおける電気集塵 機(EP)の荷電不良	セメントにおける EP の荷電 不良に伴う受け入れ拒否
処理業者の懸念 事項・要望事項	<ul> <li>ASR に CFRP が混入し きず、どのように対処す、 マル、マテリアルのほと</li> <li>どうすれば CF が燃焼で、 中から CF 又は CFRP の マルのほとんどの企業)</li> <li>現状では問題になっていれば炉への影響は避けら、 (サーマル A 社)</li> </ul>	ているかどうかは目視で確認で れば良いのか分からない(サー んどの企業) きるか知りたい、もしくは ASR みを事前分離してほしい(サー ないが、CFRP 数量が増えてく れず、死活問題になりかねない

表 2.1.ASR 処理施設でのトラブル事例まとめ

## 2.1.2. CF・CFRP 基本物性整理・サンプル選定(日本化学繊維協会資料より)

炭素繊維は使用される原料により PAN (ポリアクリロニトリル)系、ピッチ系(石油精 製又は石炭乾留副産物であるピッチから製造)に大別される。世界的にみて生産量の 90% は PAN 系となっている。

PAN 系炭素繊維の単繊維は太さ 5~7µm である。この多数の単繊維で構成された繊維束 をフィラメントと呼び、更に 1,000 本から数万本のフィラメントの束をトウと呼ぶ。PAN 系炭素繊維は集束本数の違いによってレギュラートウ(スモールトウ)(以下 RT)とラー ジトウ(以下 LT)に分類される。RT は収束本数が 1,000~24,000、LT は 40,000 以上で ある。RT は低密度、高強度、高比弾性率という特性から航空機や人工衛星、ゴルフ用シャ フト、釣竿、テニスラケット等で利用されている。LT は RT と比較し安価なため、風車や 自動車等の材料など産業用途に主に利用されている。

ピッチ系炭素繊維は、紡糸法の違いにより長繊維タイプと短繊維タイプがあり、原料ピッ チの違いにより、等方性ピッチ(難黒鉛化性)と異方性ピッチ(易黒鉛化性)(メソフェー ズピッチ)がある。光学的特徴により、等方性ピッチは無秩序で偏光を示さない一方で、異 方性ピッチは構成分子が液晶上に配列するため光学的異方性を示す。

等方性ピッチは引張弾性率(~40GPa)、引張強さ、熱伝導率が低く、ピッチの洩糸性が 低いため、基本的に短繊維である。ただし等方性ピッチは他の炭素繊維よりも相対的に安価 であり、炭素繊維の多機能性を利用し多種多様な工業用資材として使用されている。なお等 方性ピッチには炭化品と黒鉛化品の2種類があるが、炭化品よりも黒鉛化品は黒鉛結晶構 造が発達した状態である。

異方性ピッチは、等方性ピッチの炭素繊維よりも密度が大きく、黒鉛結晶の発達した長繊 維を製造できる。ゴルフシャフト、釣竿、人工衛星アンテナ、高速回転ロール、液晶搬送用 ロボットハンド等で使用されている。弾性率が PAN 系よりも高い品種もあり、宇宙航空用 途で使用される超高弾性用途(引張弾性率 500GPa 以上)においてはそれらピッチ系炭素 繊維が利用されている。

	集束本数	密度(g/cm3)	直径(µm)	特徴	主な用途			
レギュラートウ (スモールトウ)	1~24K	1~24K 1.74~1.95		高比強度 高比弾性	航空機、スポーツ・レジャー			
ラージトウ	40K以上			比較的安価	一般産業分野			

表 2.2. PAN 系炭素繊維の集束本数別分類と特徴

※1K=1束(フィラメント)あたり1,000本

出所:日本化学繊維協会 炭素繊維協会委員会 HP

衣 2.3.PAN 糸灰系繊維の51 康津性半別分類								
張弾性率(GPa)	汎用タイプ(HT)	中弾性タイプ(IM)	高弾性タイプ(HM)					
	~240	241~300	350~					
				7				

出所:日本化学繊維協会 炭素繊維協会委員会 HP

表 2.4.ピッチ系炭素繊維の種類と特徴								
	—	繊維直径(µm)	密度(g/cm3)	引張強さ(MPa)	引張弾性(GPa)	特徴		
笙七世	炭素質	12~18	1.63	720	32	요즘 좌장모써 좌체써 생활해서		
寺力住	黒鉛質	12~15	1.58	600	30	* 毕业、 ····· 采 ···· ··· ···· ···· ···· ·······		
	収束本数	繊維直径(µm)	密度(g/cm3)	引張強さ(MPa)	引張弾性(GPa)	主な用途		
異方性	1K、2K、3K、 6K、12K、16K	7~10	1.7~2.2	3,600	6~935	幅広い引張弾性率、産業分 野、スポーツ・レジャー分野		

出所:日本化学繊維協会 炭素繊維協会委員会 HP

基礎燃焼試験で使用する CF・CFRP の燃焼サンプルについて、車に使用され得る性能範 囲の CF 材料や CFRP の製造方法の違いを考慮し、後述する TG-DTA 試験用に CF8 種 (表 2.5)、CFRP6 種 (表 2.6)の選定を行った。その他大型 TG の試験用に CFRP1 種 (表 2.6 の No.7)の作成を行った。

=- <del>1</del> FA				スペック					
<u></u> 試験 田途	CFサンプル	サンプル外観	1=*2		引張弾性率	引張強さ			
71122			作里	大只	Gpa	Мра			
	No.1				230	4,900			
	No.2		DANIS		230	3,530			
観察型 TG-DTA 試験用	No.3		FAN示		235	4,900			
	No.4				240	4,400			
	No.5		卑方性ピッチ系		640	2,600			
	No.6		共力圧に外示		780	3430			
	No.7	0	空士はピッチズ	黒鉛化品	35	800			
	No.8		寺 / ご 住 し ツナ 米	炭化品	40	製品規格製品 588MPa以上			

表 2.5.CF サンプル一覧

表 2.6.CFRP サンプル一覧

式時田途 CFRI		RP	····· ···· ··· ··· ··· ··· ··· ··· ···		供卖		
<u> </u>	サンプル		リノノルグト観	CF	繊維形態	樹脂	1用ち
観察型 TG-DTA 試験用	No.1	プロペラ シャフト		PAN系	ストランド	エポキシ系	FW
	No.2	トランク リッド	※板状で提供	PAN系	ファブリック	エポキシ系	プリプレグ
	No.3	ルーフ	※板状で提供	PAN系	ファブリック	エポキシ系	RTM
	No.4	トランク リッドイ ンナー		PAN系	ファブリック	エポキシ系	プリプレグ
	No.5	トランク リッドア ウター		PAN系	UD	エポキシ系	プリプレグ
	No.6	ディ フュー ザー		PAN系	短繊維	ビニルエステル系	プリプレグ
大型TG 試験用	No.7	-		PAN系	ファブリック/UD/ ファブリック	エポキシ系	プリプレグ



図 2.1.炭素繊維製品の力学的性能別分類

## 2.1.3. CF·CFRP 基礎燃焼特性把握

## (1) 試験装置

CF、CFRP の燃焼特性を把握するために Thermogravimeter-Differential Thermal Analyzer (熱重量示差熱分析装置、以下 TG-DTA) を利用した基礎燃焼試験を実施した。 TG とは熱重量測定を示し、試料を一定速度で加熱しながらその重量変化を連続的に測定する。 一方、DTA とは示差熱分析を示し、基準物質とともに試料を加熱したときの両者の温 度差の変化を測定する。この二つの装置を組み合わせ、同時に測ることにより試料の熱的変 化を推定することが可能となる。

TRC においては mg オーダー観察型 TG-DTA を利用した基礎燃焼試験を実施した。 JFE-TEC では TRC よりもスケールアップした g オーダーの試験を行うため、大型の TG を活用した試験を実施した。各試験装置の詳細を以下に示す。



図 2.2.TG-DTA 測定とは

項目	観察型TG-DTA試験装置	大型TG試験装置					
装置	日立ハイテクサイエンス製 STA7200RV型	管状炉: (株) シリコニット製 TSH-1060 天秤: (株) エー・アンド・デイ製 MC-30K					
データ処理	日立ハイテクサイエンス製 TA7000	-					
装置サイズ	-	縦600mm×横600mm×高さ2000mm					
東田与	究表もろいけ空気	空気あるいは酸素濃度調整雰囲気					
分四×	重来のるいは主义	(30%,40%)					
流量	200mL/min	5,10,15,20L/min					
測定温度範囲	室温~1000℃	800℃,950℃,1200℃					
昇温速度	10℃/min	10℃/min					
試料重量	約6 mg	約25g					
試料容器	白金製容器	ステンレス製カゴ					

## 表 2.7. TG-DTA 及び大型 TG 試験装置



図 2.3.TG-DTA 試験装置外観(観察型及び大型)



図 2.4.試験スケールイメージ

## (2) CF 基礎燃焼試験(観察型 TG-DTA 測定結果)

CFの基礎燃焼試験はTRCにおいて表 2.7 で示した観察型 TG-DTA 装置を用いて行った。 各 CF のサンプリング方法は、表 2.5 で示した繊維状の No.1~No.6 については、図 2.5 に示す手順で行った。また、粉末状の No.7 と No.8 については、粉末を所定量秤量し、図 2.6 のように試料容器の底面に広げた。





図 2.6.粉末状試料 (No.7、No.8) を容器に広げた様子

#### ① 窒素雰囲気中及び空気雰囲気中での測定

8 種類の CF について、窒素雰囲気中での TG-DTA 測定を行った結果を図 2.7、図 2.8、 に、空気雰囲気中で測定を行った結果を図 2.9、図 2.10 に示す。

窒素雰囲気中ではいずれの CF も重量減少がほとんど認められないが、空気中では 500 ~600℃付近から重量減少が認められ始め、900℃付近で重量残は 0 となり、完全に燃焼することがわかる。

表 2.8 に各 CF について、1,000℃での重量減少率、燃焼のし易さを表す指標として 5% 重量減少温度と 10%重量減少温度をまとめた。この表から、CF の原料や製造方法によって 燃え易さは異なることがわかる。



図 2.7.CF (No.1~No.4) の TG-DTA 測定結果 (窒素雰囲気)



図 2.8.CF (No.5~No.8) の TG-DTA 測定結果 (窒素雰囲気)



図 2.9.CF (No.1~No.4) の TG-DTA 測定結果 (空気雰囲気)



図 2.10.CF (No.5~No.8) の TG-DTA 測定結果 (空気雰囲気)

	窒素雰囲気		空気雰囲気	
サンプル	<b>1000℃</b> での	1 <b>000℃</b> での	5%	10%
	重量減少率	重量減少率	重量減少温度	重量減少温度
No.1	1.3%	100%	703℃	736℃
No.2	2.9%	100%	653℃	678℃
No.3	2.1%	100%	663℃	693℃
No.4	1.6%	100%	667℃	690℃
No.5	2.8%	100%	692℃	733℃
No.6	3.1%	100%	770℃	300℃
No.7	0.5%	100%	708℃	732℃
No.8	7.1%	100%	550℃	572℃

## 表 2.8.各 CF の TG-DTA 測定結果

## 雰囲気流量と酸素濃度を変更

雰囲気の燃焼に与える影響を調べるため、雰囲気流量(100mL/min, 200mL/min, 500mL/min)と雰囲気の酸素濃度(酸素濃度0%,5%,10%,20%,30%)を変えてTG-DTA 測定を行った。サンプルには、CFのNo.3を用いた。その結果を図2.11、図2.12に示す。



図 2.11.雰囲気流量の影響(サンプル:No.3)



図 2.12.酸素濃度の影響 (サンプル:No.3)

雰囲気流量の影響について図 2.11 からいずれの流量においても重量減少挙動に差はみ られず、本測定の範囲内では雰囲気流量の影響はないものと判断される。

一方、雰囲気の酸素濃度に関しては、図 2.12 に示したように酸素濃度が高くなるにつれて重量減少(燃焼)が速くなることが確認された。なお、以降の試験においては、雰囲気流量は 200mL/min、酸素濃度は 20%(空気相当)を用いることにした。

以上、TG-DTA を用いて、各 CF の燃焼挙動を調べた結果、CF は空気中で燃焼するが、 その燃焼のし易さは、CF の原料や製造方法によって異なることがわかった。

## (3) CFRP 基礎燃焼試験

## ① 観察型 TG-DTA 測定結果

CFの基礎燃焼試験と同様に観察型のTG-DTA装置を用いて、窒素雰囲気及び空気雰囲気でのCFRPの基礎燃焼実験を行った。

各 CFRP のサンプリング方法は、ダイヤモンドカッターを用いて約 3mm×3mm のサイズとなるように表 2.6 で示した No.1~No.6 のサンプルを切り出した。

	No1.プロペラシャフト		No2.トランクリッド	No3.ルーフ				
	切り出し試料情報		切り出し試料情報		切り出し試料情報			
厚さ	2.70~2.82mm	厚さ	2.16~2.21mm	厚さ 2.24~2.27mm				
サイズ	約3mm×3mm	サイズ	約3mm×3mm	サイズ	約3mm×3mm			
重量	約36mg	重量	約29mg	重量	重量 約30mg			
N	104.トランクリッドインナー	Ν	105.トランクリッドアウター		No6.ディフューザー			
	切り出し試料情報		切り出し試料情報		切り出し試料情報			
厚さ	0.63~0.65mm	厚さ	1.21~1.22mm	厚さ	2.25~2.27mm			
サイズ	約3mm×3mm	サイズ	約3mm×3mm	サイズ 約3mm×3mm				
重量	約8mg	重量	約18mg	重量	約30mg			

表 2.9.CFRP のサンプリング方法



図 2.13.CFRP の TG-DTA 測定結果 (窒素雰囲気)



図 2.14.CFRP の TG-DTA 測定結果 (空気雰囲気)

試験結果を図 2.13、図 2.14 に示す。

図 2.13 の窒素雰囲気下の測定から 300~600℃で重量減少が認められ、CFRP の樹脂成 分が同温度領域で熱分解していることがわかる。また、各試料の重量減少率は、CFRP 中 の樹脂含有量に相当するものと考えられ、CFRP の種類によって樹脂の含有量も異なるも のと考えられる。

一方、図 2.14 の空気雰囲気下の測定では、図 2.13 と同様に 300~600℃で重量減少が認められる他に、600℃以上で重量減少が認められる。このうち、300~600℃での重量減少は樹脂の熱分解と燃焼の両方又はどちらかに由来するものであり、600℃以上での重量減少は CF の燃焼に由来するものであると考えられる。何れも約 900℃で重量残が 0%になっており、いずれの CFRP も本測定条件において完全に燃焼するものと考えられる。

## ② 大型 TG 測定結果

表 2.7 で示した大型 TG 試験装置及び表 2.6 の No.7 の試料を用いて CFRP の基礎燃焼 試験を行った。

燃焼試験に使用した CFRP 試料を図 2.15 に示す。3 サイズ(□10mm、□15mm、□25mm) であり、厚みは全てのサイズで 2mm である。

大型 TG 試験条件を表 2.10 に示す。試験条件を 15 水準とし、試料サイズ、温度、酸素 濃度等をパラメーターとした。

大型 TG 試験は所定温度及び所定雰囲気に調整した炉内に CFRP 試料約 25g を装入した ステンレス容器(図 2.16)を装置上部の開口部より投入し、投入直後から燃焼終了までの 重量変化を測定するとともに、燃焼排ガス中の酸素(O2)及び二酸化炭素(CO2)を連続 分析計により測定した。



図 2.15.大型 TG 試験資料(表 2.6 の No.7、3 種類のサイズ)

	試験No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	15x15	0	0	0			0	0	0		0	0	0	0	0	0
寸法	10x10				0											
	25x25					0				0						
記題	バラ	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
印唱	積層			0												
	800℃	0	0	0	0	0			0	0	0	0	0	0		
温度	950℃						0								0	
	1200℃							0								0
	21%	0	0	0	0	0	0	0				0	0	0		
酸素	30%								0	0					0	0
	40%										0					
	10NL/m	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				0	0
流景	15NL/m											0				
加里	20NL/m												0			
	5NL/m													0		
検討 項目	パラメーター	ベース	再現 性	積層 投入	<del>ب</del> ل	イズ	燃焼	温度	酉	被素濃度	設	2	空気流量		最適3 確	条件の 認

表 2.10.大型 TG 試験条件

なお、試験実施にあたり、試験時の CF の装置外への飛散の有無を事前に確認した。具体 的には実験 No.1 の試験を実施し、樹脂燃焼後より装置開口部の上部(図 2.3 の排ガス採取 管)で排ガスをろ紙に捕集し、ろ紙への CF 有無を確認した。その結果、ろ紙への CF 捕集 は確認されず(図 2.17)、本試験は CF 飛散の影響を受けず実施可能であることを確認した。



図 2.16.CFRP 試料投入の様子



図 2.17.飛散 CF の確認

大型 TG 試験結果を表 2.11 及び図 2.19~図 2.37 に示す(図 2.19~図 2.33 は No.1~ No.15 の個別結果、図 2.34~図 2.37 は No.1~No.15 のまとめの結果)。CFRP の燃焼時間 は表 2.11 に示す通り樹脂部と CF 部の 2 段階に分けて評価した。なお、CF(a0.95) は樹 脂成分の燃焼後、CF の減量が 95%となる時間を意味する。

CFRP は樹脂部が短時間で燃焼した後、CF 部が徐々に燃焼する傾向を示し、ガス分析結 果からも樹脂部の燃焼時に急激な O2 濃度の低下と CO2 濃度の上昇が生じ、その後の CF 部の燃焼の進行に伴い O2 濃度と CO2 濃度は試料投入前の濃度へ徐々に回復した。また、 全ての水準で試験後に図 2.18 に示す燃焼残渣が確認され、テスターにより導通チェックを 行ったところ導電性は確認出来なかった。

	式験No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
配置		バラ	バラ	積層	バラ	バラ	バラ	バラ	バラ	バラ	バラ	バラ	バラ	バラ	バラ	バラ
	m)	15×	15×	15×	$10 \times$	25×	15 ×	15 ×	15×	25×	15×	15×	15×	15×	15×	15×
う法(I	11)	15	15	15	10	25	15	15	15	25	15	15	15	15	15	15
温度		800	800	800	800	800	950	1200	800	800	800	800	800	800	950	1200
酸素		21	21	21	21	21	21	21	30	30	40	21	21	21	30	30
流量		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	15	20	5	10	10
燃焼時	樹脂	1.3	1.4	1.5	1.2	1.6	0.9	0.5	1.1	1.3	1.1	1.4	1.2	1.5	0.8	0.7
	CF (a0.95)	75.7	74.4	69.3	67.1	71.8	51.9	35.3	32.3	38.9	26.7	60.4	46.3	87.0	26.7	24.9
検討 項目	₰° ラメーター	ベース	再現 性	積層 投入	サイズ		燃焼	温度	Ē	被素濃厚	ł	2	包気流量	Ē	燃焼	温度・ 濃度

表 2.11.大型 TG 試験結果



図 2.18.燃焼残渣



図 2.22.大型 TG 試験結果(実験 No.4)(左:温度-TG、右:O<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>-TG チャート)



図 2.26.大型 TG 試験結果(実験 No.8)(左:温度-TG、右:O<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>-TG チャート)



図 2.30.大型 TG 試験結果(実験 No.12)(左:温度·TG、右:O<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>·TG チャート)





図 2.34. 大型 TG 試験結果(実験 No.1~15 TG の比較)



図 2.35. 大型 TG 試験結果 (実験 No.1~15 TG の比較)



図 2.36. 大型 TG 試験結果 (実験 No.1~15 O2 濃度の比較)



図 2.37. 大型 TG 試験結果(実験 No.1~15 CO2 濃度の比較)

## 2.1.4. 実証フェーズに向けた CFB 炉検討

基礎研究フェーズでの結果を基に、実証フェーズでは実証炉(燃焼炉:数+kgレベル) を製作し、燃焼試験を実施することで、CFRPの燃焼マップを整理するとともに、実効的 な燃焼速度式を導出する。

本実証では、様々な炉のタイプを検討した結果、循環流動層炉(Circulating Fluidized Bed の略、以下 CFB 炉)を選定した。

CFB 炉は、JFE エンジニアリング㈱カタログ「JFE 循環流動層ボイラ」によると、表 2.12 に示すような幅広い燃焼適合性、高い燃焼効率、低公害性といった特徴を持っている。

CFB 炉の構造を図 2.39 に示すが、炉下部に空気分散板があり、その上に流動砂を入れ、 下から空気を吹き込むことにより、砂の流動状態が得られる。その流動部に CFRP を供給 し、高温の流動砂の中で燃焼を行う。CFRP を完全燃焼させるためには、完全燃焼に必要 な燃焼時間の確保が必要であり、CFB 炉では、流動層から燃焼ガスに同伴して飛び出した 流動砂、未燃物は、第1段目のサイクロンで回収され、シールループを通って流動部(燃焼 部)に再循環するため、燃焼時間の 40~60 分間程度を確保することができる。これらの優 れた特徴から CFRP の燃焼試験炉に CFB 炉が適していると判断し、2019 年度は既存の小 型の CFB ベンチ炉で試験運転を行った。その試験結果を用いて CFRP の燃焼試験を行う CFB 炉の基本計画を作成した。

特徴	詳細
幅広い燃料適合性	低品位炭はもとより、バイオマス、スラッジ、木屑の他、廃プラスチックや廃タイヤに代表される産業 廃棄物など幅広い燃料に適応している。
高い燃焼効率	固体燃料の燃焼反応が火炉の高さ方向全域で進行し,かつ流動粒子の循環回路があるの で,燃焼反応時間が長くとれる。また、燃料粒子と燃焼空気間のスリップ速度(相対速度 差)が大きく固気反応率が高い。
低公害性	火炉内に石灰石を供給することにより,乾式脱硫が可能となる。また火炉内での多段空気吹 き込みと低温燃焼(800 ~ 950℃)によって,NOx の排出濃度が抑制できる。

表 2.12.CFB 炉の特徴



図 2.38.JFE 循環流動層ボイラの適応範囲 出所: JFEエンジニアリング㈱カタログから抜粋

#### (1)CFB ベンチ炉試験結果

CFRP 燃焼のための実証炉の製作に役立てるため、実証炉より小型で汎用な試験条件に 対応できるように設計されている既設の CFB ベンチ炉を用いた試験を実施した。流動媒体 としてアルミナ砂を用いて、CFRP 試料の燃焼試験を 3 回実施した(Run1: 2019 年 12 月9日(月)、Run2:2019年12月12日(木)、Run3:2020年1月23日(木))。

CFBベンチ試験装置の装置概要を表 2.13に、概略フロー図及び外観図を図 2.39に示す。 CFB 炉の温度は、燃焼の影響を受けるが、小型のため放熱が多く、炉周りに取り付けた電 気ヒータ加熱と空気予熱で制御する。圧力は、排気ファンの回転数制御で炉頂部をほぼ大気 圧に制御する。

サイクロンを通過した排ガスは、水冷式ガス冷却器で冷やし、更に空気流入でバグフィル ターろ布の耐熱温度(200~250℃)以下に温度制御する。バグフィルター前は負圧のため、 制御弁の開度だけで大気からの空気流入量を制御できる。

バグフィルターでは、サイクロンを通過した飛灰、未燃 CF、微粉化した流動砂などを捕 捉する。バグフィルターで除塵された燃焼排ガスは、水洗冷却塔で冷却、排気ファンで加圧、 排ガス処理装置のアルカリ溶液洗浄で酸性ガス除去をした後、大気放散する。

項目	条件
燃焼炉内径	100mm
燃焼炉高さ	3,000mm
燃焼炉放熱保証	電気環状炉にて加熱・保温

表 2.13.CFB ベンチ試験装置の装置概要



図 2.39. (左) 試験装置の概略フロー図及び(右) CFB ベンチ試験装置

## ① 試験条件

試験条件及び測定項目を表 2.14 に示した。また、CFRP 燃焼試料及び Run3 で用いた

PE ペレットを図 2.40 に、媒体粒子のアルミナ砂を図 2.41 にそれぞれ示す。なお CFRP 試験試料は表 2.6 の No.7 の試料を用いている。連続ガス分析計及び記録計を図 2.42 に示す。

≣ <del>,ľ</del>	条件項目	詳細					
験	┢╬╓┿═╬╨╝	15mm×15mm×厚さ2mmのCFRP試料					
	がいわて自い个子	供給量:1.2kg/h程度					
木	燃焼補助剤	15mmφ×厚さ5mmのPEペレット					
衎	媒体粒子						
甲巳	炉内温度	標準的な温度範囲800~950℃					
四	排ガスO2濃度	5~10 乾vol%(空気比:1.3~1.8程度)					
阳山	測定項目	詳細(測定箇所、種類等)					
一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一	炉内温度	炉内温度分布測定(上下方向10点)					
旧	重量測定	供給CFRP、回収物、炉内残留物等					
归日	排ガス連続分析	ガス分析成分:O2、CO、CO2、NOx、So x					
	差圧測定	炉底および炉頂の差圧					

表 2.14.CFB ベンチ炉試験条件及び測定項目



図 2.40.CFRP 燃焼試料及び PE ペレット



図 2.41.アルミナ砂



図 2.42.連続ガス分析計及び記録計

## 試験結果(温度と残渣)

CFB ベンチ炉での試験結果を表 2.15 に示す。

項目		Run1	Run2	Run3	
試料投入方法		CFRP : 1.2kg/h	CFRP : 0.6kg/h、 途中から1.2kg/h	PEペレット:0.8kg/h CFRP:1.2kg/h	
		上段:780~850℃	上段:790~820℃	上段:800~820℃	
温度分布		中段:800℃	中段:800℃	中段:820℃	
		下段:830~920℃	下段:720~780℃	下段:800~890℃	
₩w	CFRP燃焼	86.7	56.9	74.7	
<sup>此</sup> 炉外残渣		3.9	19	0.9	
(70)	炉内残渣	9.4	24.1	24.4	
<b>土か</b> 運転線	±⊞	・装置性能確認	,燃悟泪度影響確認	・PE燃焼効果確認	
土る注知		・CFRP燃焼挙動確認	"然沉之"————————————————————————————————————	・燃焼温度制御確認	
課題		・下段の発熱大	・温度上昇不足のまま熱交入	・執六入口以外も建済付差	
		・熱交入口閉塞	口閉塞	"烈又八口以八口次但门相	
対策		・CFRP半分から様子を見て	・PEペレットで昇温してから	・サイクロン最適化	
		投入	CFRP投入	<ul> <li>熱交、配管形状工夫</li> </ul>	

表 2.15. CFB ベンチ炉試験結果

### -Run1

CFRP 燃焼試料投入時の燃焼炉内の温度状況を図 2.43 に示した。上段、中段及び下段と もに、近い温度帯にて燃焼させるように調整しようとしていたが、試料燃焼が主に下段部分 で起きたためか下段の温度上昇が大きくなり、920℃程度まで上昇することとなった。

連続的な安定運転状態にするために温度調整を続けていたが、運転経過 60 分の時点で IDF による炉内負圧状態の維持が出来ない事態が発生したため、試料投入を停止して運転 を中断した。原因がすぐに特定出来なかったため運転を終了し、温度が常温となった翌日に、 試験装置の各所を分解、確認したところ図 2.44 に示したように熱交換器入口付近に綿状の CFRP の炉外残渣が付着し、閉塞を起こしたことが原因であると判明した。

装置の分解時に炉内残渣、炉外残渣を回収・計量し、投入量と合わせて、CFRP 燃焼、 炉外残渣及び炉内残渣の比率を計算した結果、それぞれ 86.7%、3.9%及び 9.4%であった(表 2.15)。

Run1より課題として、①下段の発熱による温度上昇大、②熱交換器入口での炉外残渣の 閉塞が見られたため、Run2 では CFRP 燃焼試料投入前に上段及び中段を外部ヒータで上 限の 800℃とし(下段は 700℃)、CFRP 燃焼試料の投入量を所定の 1.2kg/h の半分から様 子をみて投入することとした。





図 2.44.綿状の CFRP 炉外残渣の熱交換器入口の閉塞状況

## -Run2

CFRP 燃焼試料投入時の燃焼炉内の温度状況を図 2.45 に示した。上段及び中段は 800℃ 程度になった時点で半分量の CFRP 燃焼試料を投入開始したが、下段温度は想定よりも上 昇せず、750~800℃であった。

連続的な安定運転状態にするために温度調整を続けていたが、運転経過 40 分の時点で IDF による炉内負圧状態の維持が出来ない事態が発生したため、試料投入を停止して運転 を終了した。温度が常温となった翌日に、試験装置の各所を分解、確認したところ、Run1 と同様に熱交換器入口付近に綿状の CFRP の炉外残渣が付着し、閉塞を起こしたことが原 因であると判明した。

装置の分解時に炉内残渣、炉外残渣を回収・計量し、投入量と合わせて、CFRP 燃焼、 炉外残渣及び炉内残渣の比率を計算した結果、それぞれ 56.9%、19.0%及び 24.1%であった (表 2.15)。

Run2より課題として、下段の発熱による温度上昇小が見られたため、Run3ではCFRP

燃焼試料投入前に上段及び中段を外部ヒータで上限の 800℃とし、さらに PE ペレット投入 で下段の温度も上昇させてから、CFRP 燃焼試料を投入することとした。



#### -Run3

CFRP 燃焼試料投入時の燃焼炉内の温度状況を図 2.46 に示した。上段及び中段は 800℃ 程度になった時点で、PEペレットを投入し下段が目標温度の 850℃付近になったところで、 CFRP 燃焼試料の投入に切り替えて運転を行い、上段、中段及び下段ともに概ね 800~900℃ の範囲に調整出来た。

連続的な安定運転状態にするためにさらに温度調整を続けていたが、運転経過 40 分の時 点で IDF による炉内負圧状態の維持が出来ない事態が発生したため、試料投入を停止して 運転を終了した。温度が常温となった翌日に、試験装置の各所を分解、確認したところ、 Run1 及び Run2 と同様に熱交換器入口付近に綿状の CFRP の炉外残渣が付着し、閉塞を 起こしたことが原因であると判明した。また、曲がりの大きい配管や、配管中央に突き出し た温度計測用の熱電対にも綿状の残渣が付着する状況が見られた。

装置の分解時に炉内残渣、炉外残渣を回収・計量し、投入量と合わせて、CFRP 燃焼、 炉外残渣及び炉内残渣の比率を計算した結果、それぞれ 74.7%、0.9%及び 24.4%であった (表 2.15)。

Run1 から Run3 の運転を通して、下段の発熱による温度上昇小が見られたため、Run3 では CFRP 燃焼試料投入前に上段及び中段を外部ヒータで上限の 800℃とし、さらに PE ペレット投入で下段の温度も上昇させてから、CFRP 燃焼試料を投入することとした。



図 2.46.Run3 における CFRP 燃焼の炉内温度経時変化

## ③ 残渣の観察

炉内残渣及び炉外残渣の外観写真を、図 2.47 に示した。樹脂部分は先に燃焼し、CF 部 分が残っている状況が確認できた。

炉内残渣に関しては、CF 繊維径が 6.5µm からそれ以下で、繊維の先端が細くなっている状況が見られた。

炉外残渣に関しては、CF 繊維径が 1.5~5.5μm で、繊維径がまちまちである状況が見られた。



図 2.47. 炉内残渣及び炉外残渣の外観写真

## (2) CFB 炉計画

実証フェーズにおいて製作する CFB 炉の概略フローを図 2.48 に示す。CFB 炉の外観を 図 2.49 に示す。



## 図 2.49. CFB 炉の外観

2019 年度試験を行った CFB ベンチ炉は、炉本体が直径 100mmφ×高さ 3,000mmH であった。これに対してスケールアップと試験運転のし易さなども考慮して炉本体径、高さ共に2 倍の 200mmφ×6,000mmH の CFB 炉とする。炉内ガス流速が等速の場合は、原料処理量は4 倍となる。

CFB 炉周りは、4 階建ての架台に設置する。4 階部分には、CFB 炉上部、サイクロン2 台、原料(CFRP)供給装置を据え付ける。ガス冷却器は、1 階部分から4 階部分まで貫い て設置する。4 階床は高さ7m 程度、据え付け機器、配管の最大高さは9m 程度となる。

3階部分には、CFB 炉本体、シールループと原料供給管が通る。

2 階部分では、CFB 炉本体へ原料供給管とシールループの戻り管が接続する。また、2 次燃焼空気配管、シールループ用空気配管、原料供給用空気配管などが通る。

1階部分には、CFB炉の流動化ガス分散板があり、その上が流動部となる。

バグフィルター、水洗冷却塔、排気ファン、排ガス処理装置、冷水塔などは、架台外側の 床面に設置する。

架台の広さは階段を含めて4m×4m程度、架台を含む全体の広さは5m×10m程度となる。

2019 年度に実施した大型 TG 試験から CFRP の燃焼には、以下条件で燃焼した方が、短時間で燃焼する結果が得られている。

- 燃焼温度が高い
- 空気量が多い
- 酸素濃度が高い

一方、CFB ベンチ炉試験では、サイクロン下流への未燃 CF の飛散が多かったことが主 因であるが、未燃 CF による熱交換器管板部の閉塞などが発生した。

それらを考慮した CFB 燃焼装置仕様を表 2.16 に示す。

- ・ 燃焼温度は、最大温度950℃とし、温度を変えた試験ができるようにする。
- ・ 燃焼空気流量、又はCFRP供給量を変え、余剰空気率を変えた試験ができるようにする。
- ・ 流動用空気と2次燃焼用空気には、酸素を入れて酸素濃度を変えられるようにする。
- ・ 既設サイクロンは、入口流速が2~3m/sと遅く、下流への未燃CFの飛散が多かった。 サイクロンの入口ガス流速は、回収効率と圧力損失から15~25m/sが適切であるといわ れている。平成29年度報告書(廃棄CFRPの高度分級システムによる最適マテリアルリ サイクルシステムの構築)の未燃CFのサイクロン試験もその範囲で実施されており、 サイクロン入口流速15m/s、25m/sでほぼ100.0%の集塵効率となっていた。これらから 新設サイクロンは、十分な除去性能が得られる入口ガス流速が15~25m/sになるように する。
- ガス冷却器において、未燃CFによる熱交換器管板部の閉塞が発生したため、ガス冷却 器の形式を内管が配管と同じ径の二重管式熱交換器に変更する。
- 配管部の未燃 CF 閉塞対策として、温度計さや管は、中央部まで挿入しない。ただし、 管壁からの伝熱が少なくなるように工夫し、ガス温度の測定に支障がないようにする。
   また、エルボ管は、なだらかな曲線となるベンド管を使用する。

試験では模擬 ASR として、CF10wt%+プラスチック 90wt%の混合物を原料に使用する。 使用するプラスチックは、実績も考慮するが、設置する場所で排ガスとして問題の少ないものを選定する。

名称	仕様
循環流動層炉	200mmφ×6000mmH、材質SUS310、最大運転温度950℃
原料供給装置	スクリューフィーダ、ロータリーバルブ 原料供給量~5kg/h
燃焼空気ブロワ	ルーツ型 1.5m <sup>3</sup> /min ×40kPa、3.7kW(回転数制御)
酸素供給装置	酸素ボンベ、減圧弁、流量調整器 酸素濃度21~30%
サイクロン	飛散粒子の回収、ガス入口流速15~25m/s
ガス冷却器	水冷2重管式熱交換器
排ガス温度制御	空気吸引混合冷却
バグフィルター	円筒ろ布式、パルスジェット逆洗
水洗冷却塔	直接接触冷却式 50℃まで冷却
排気ファン	4m³/min×8kPa、1.5kW (回転数で圧力制御)
排ガス処理装置	湿式、酸性ガス除去
用役装置	冷却水装置、空気圧縮機、排水タンク

表 2.16. CFB 炉仕様

## 2.2. 調査結果を踏まえた考察

## 2.2.1. 小型 TG-DTA 試験結果から CF、CFRP の反応速度(燃焼速度)解析

小型 TG-DTA による CF 及び CFRP の基礎燃焼実験から、CF 及び CFRP は空気雰囲気 下で燃焼されることが確認された。そこで、TG-DTA 測定の結果から得られた燃焼挙動に 基づき速度論解析を行い、CF 及び CFRP の燃焼に関するパラメーターを定量化することを 試みた。

## (1) 速度論解析方法

まず、速度論解析方法について説明する。CF 及び CFRP 燃焼試験で得られた TG 測定の 重量減少速度は、(i)式で記述される(記号詳細については本項末に示す)。

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \qquad (i)$$

(i) 式より、以下(ii) ~ (iv) 式を得る。

$$\frac{1}{f(\alpha)}d\alpha = kdt \qquad (ii)$$

$$\int \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \int k dt$$
 (iii)

 $g(\alpha) = kt$  (iv)

(iv) 式より、*k* が求まる。ここで Arrhenius の式((v)式)から(vi) 式が導出され、
 ΔE 及び A が求まる。

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \qquad (v)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E}{RT} \qquad (vi)$$

ここで、aは反応率、tは時間、kは反応速度定数、f(a)は反応率aで決まるモデル関数、 Aは頻度因子、 $\Delta E$ は活性化エネルギー、Rは気体定数、Tは温度である。この時、kは反応(本報では燃焼反応)の速度、Aは単位時間当たりの反応回数、 $\Delta E$ は反応が起こるために 必要なエネルギーであり、(v)式の指数項はある温度Tにおいて反応が起こるために必要な エネルギーを有する対象物の割合を示している。つまり、単位時間当たりの反応回数に反応 が進行するためのエネルギーを有する対象物の割合を掛けたものが速度定数となる。以上よ り、 $A \ge \Delta E$ が燃焼に大きく寄与するパラメーターであることを示している。

## (2) 速度論解析に用いた TG 測定条件と結果

速度論解析に用いた TG の測定条件(等温保持温度)を表 2.17 に示す。いずれも等温保 持温度まで N2 雰囲気中で加熱し、等温保持温度到達 5min 後に空気雰囲気に切り替えて測 定を実施した。なお、速度論解析においては、空気雰囲気に切り替えた時間を 0min として 計算を行った。

代表的な測定例として、図 2.50 に No.1 (CF: PAN 系)、図 2.51 に CFRP トランクリ ッドインナー (CF)の TG 測定結果を示す。いずれの試料においても、等温保持温度が高 いほど、重量減少(燃焼)に要する時間が短くなっていることが分かる。これは、温度が高 くなるにつれて反応速度(燃焼速度)が速くなっていることを示しており、(v)式を支持 する結果であるといえる。また、本測定の温度範囲内においては、ほぼ 100wt%の重量減少 率を示しており、ほぼ全量が燃焼していることがわかる。図 2.51 において、40min 付近に 30wt%弱の重量減少が認められるが、これは CFRP 中の樹脂成分由来の燃焼に伴う重量減 少であると推察される。

			No.	等温	保持温度	/ ℃
			No.1	720	740	760
	DANK	No.2	680	700	720	
	PANA		No.3	700	720	740
CE			No.4	680	700	720
CF			No.5	720	740	760
	ピッチズ		No.6	780	800	820
			No.7	720	740	760
			No.8	560	580	600
	プロペニシャフト	CF成分	No 1	720	740	760
	אַראַפּעאיטע	樹脂成分	NO.1	380	400	420
	トランクロッド	CF成分	No 2	680	700	720
		樹脂成分	N0.2	380	400	420
		CF成分	No 2	720	740	760
CEDD		樹脂成分	10.5	380	400	420
CERP	トランクリッドノンナー	CF成分	No 4	700	720	740
		樹脂成分	N0.4	380	400	420
	トランクリッドマウター	CF成分	No 5	700	720	740
		樹脂成分	10.5	380	400	420
	   デノフュザ_	CF成分	No 6	700	720	740
		樹脂成分	110.0	380	400	420
グラファイト		-	780	800	820	
活性炭			-	540	560	580

表 2.17.各試料の等温保持温度



図 2.50.CF (No.1) の TG 測定結果



図 2.51. CFRP トランクリッドインナー (CF 成分)のTG 測定結果

本項では、(iv)、(vi)式を用いて k、ΔE 及び A の算出を試みた。k を算出する際に用いる モデル関数 g(a)を表 2.18 に示す。ここで、n は反応様式によって決定される係数である。 kを算出する際、(iv)式は一次式であるため、時間  $t \ge g(\alpha)$ は直線関係にある。つまり、tとg(a)が直線関係となるg(a)を選び、kを算出する事となる。モデル関数g(a)に核形成・ 成長反応を用い、CFのNo.1、CFRPのNo.5 トランクリッドアウター(CF)のtとg(a)を プロットした結果を図 2.52 に示す。なお、CFRP トランクリッドアウター(CF)については、 CF 成分のみを 100%で規格化して計算を実施した。また、CF の参照試料としてグラファ イト、活性炭についても解析を行った。

衣 2.18. 异百	に用いたモノル関数
拡散律速	$g(\alpha) = \alpha^2$
1次反応	$g(\alpha) = \ln(1-\alpha)$
核形成・成長反応	$g(\alpha) = \left\{-\ln(1-\alpha)\right\}^{1/n}$





図 2.52.各種 t v.s. g(a)プロット

いずれの試料においても良好な直線性が得られ、この傾きが k となる。(vi) 式も(iv) 式と同様、一次式のため、 $\ln k$  と 1/Tをプロットすると直線が得られる。CF の No.1、CFRP No.5 のトランクリッドアウター (CF)、グラファイト、活性炭の  $\ln k$  と 1/T のプロット (Arrhenius plot) を図 2.53 に示す。

いずれの試料においても良好な直線性が得られた。この傾きにRを乗じたものが $\Delta E$ となり、切片がAとなる。

上述の通り、 $\Delta E$ とAは燃焼に大きく寄与するパラメーターであり、その意味は概ね以下の通りとなる。

(a) *ΔE*が大きい方が燃焼し難い。

(b) *A*が大きい方が燃焼し易い。

すなわち、速度論解析上は $\Delta E$ が大きく、Aが小さいものが燃焼し難い(kが小さい)と言える。

各 CF 及び CFRP (CF 成分)の活性化エネルギー ( $\Delta E$ ) と頻度因子 (A) を表 2.19 に まとめるとともに図 2.54 に示した。また、参照試料として、代表的な炭素材料であるグラ ファイトと活性炭、代表的な樹脂材料であるポリオレフィンの結果も示した。なお、各図表 には CFRP (樹脂成分)の結果も示すが、これらの値は参考値であることに注意を願う。 その理由は、大型 TG や CFB 炉の実験を考慮して約 3mm 角の大きな塊状のサンプルを用 いて実験を行ったが、この条件では理想的な燃焼反応ではなく、熱分解(燃焼ではなく分解) 反応も起こっていることが推察されたためである。樹脂成分の正確な燃焼反応のパラメータ ーを算出するためには、細かく粉砕するなど、燃焼に適切な条件で行う必要がある。

図 2.54 から、CF は原料や製造方法によって  $\Delta E \approx A$  の値が異なるものの、一つの直線 上に整理されることがわかった。また、代表的な炭素材料と比較すると、CF(特にピッチ 系)の燃焼は、非晶質で多孔質な活性炭とは異なり、六方晶系結晶構造を有するグラファイ トと類似する傾向がある。このことから、CF の燃焼には、化学構造が関係しているものと 推察される。更に、樹脂材料と比較すると、CF はポリオレフィンと比べて、 $\Delta E$  が大きい and/or Aが小さいことから、燃焼し難い傾向にあることが数値的に示された。

46



図 2.53. 各試料の Arrhenius plot

			No.	Δ <i>E</i> / KJ∙mol <sup>-1</sup>	A / sec <sup>-1</sup>	
CF	PAN系		No.1	118	4.2×10 <sup>2</sup>	
			No.2	99.1	$1.3 \times 10^{3}$	
			No.3	107	2.3×10 <sup>2</sup>	
			No.4	110	13×10 <sup>2</sup>	
	ピッチ系		No.5	209	9.2×10 <sup>6</sup>	
			No.6	240	2.3×10 <sup>8</sup>	
			No.7	180	$1.5 \times 10^{6}$	
			No.8	140	$2.7 \times 10^{5}$	
CFRP	プロペラシャフト	CF成分	No 1	197	$1.0 \times 10^{7}$	
		樹脂成分	NO.1	122	$3.0 \times 10^{6}$	
	トランクリッド	CF成分	No 2	81.1	$1.0 \times 10^{1}$	
		樹脂成分	N0.2	132	$1.7 \times 10^{7}$	
	ルーフ	CF成分	No 3	99	$1.2 \times 10^{2}$	
		樹脂成分	N0.5	193	$1.0 \times 10^{12}$	
	トランクリッドインナー	CF成分	No 4	132	$1.3 \times 10^{3}$	
		樹脂成分	N0.4	145	2.3×10 <sup>8</sup>	
	トランクリッドアウター	CF成分	No 5	110	3.0×10 <sup>2</sup>	
		樹脂成分	N0.5	106	$2.2 \times 10^{5}$	
	<i>ニ,</i> ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	CF成分	No 6	157	9.8×10 <sup>4</sup>	
	J 1 J エー リー	樹脂成分	NO.0	86	4.9×10 <sup>3</sup>	
グラファイト			—	230	9.7×10 <sup>7</sup>	
活性炭			_	173	7.1×10 <sup>7</sup>	
ポリオレフィン			_	82	$1.9 \times 10^{6}$	

表 2	.19.	各試料の活性化エネルギー	$(\Delta E)$	と頻度因子	(A)
-----	------	--------------	--------------	-------	-----



図 2.54.  $\Delta E$  v.s. A プロット

## 2.2.2. 大型 TG 試験結果考察

## (1) 再現性の確認

試験 No.1 と同じ条件で試験を実施した試験 No.2 より、大型 TG 試験での再現性の確認 結果を図 2.55 に示す。CF の 95%燃焼時間(a0.95)は、試験 No.1 は 75.7min、試験 No.2 は 74.4min であり、再現性のある試験が行えていると考えられる。



図 2.55. TG チャートの比較(再現性)

## (2) 積層投入の影響

CFRP 試料をワイヤーで固縛し積層状態(図 2.56)で試験を実施した試験 No.3 と、試験 No.1 (ベース:バラで投入)と比較することにより積層投入の影響を確認した大型 TG 試験結果を図 2.57 に示す。CF の 95%燃焼時間 (a0.95)は、試験 No.1 は 75.7min、試験 No.3 は 69.3min と多少の差があるが、TG チャートで比較すると燃焼の過程で重量差が生じる時間帯もあるが、完全燃焼時間 (a1.0)はほぼ同じであり、積層投入による影響はほぼ 無いものと考えられた。なお、積層投入では $\Box15mm$ の CFRP 試料 5 個を 1 つに固縛した ものを 7 セット (CFRP 試料 35 個)用いて試験を実施した。



図 2.56. 積層投入時の試料状況



図 2.57. 大型 TG チャートの比較(積層投入の影響)

## (3) 試料サイズの影響

3 種類の CFRP 試料サイズ (□10mm、□15mm、□25mm) による大型 TG 試験結果の比較を図 2.58 に示す。CF の 95%燃焼時間 (α0.95) は、□10mm (試験 No.4) は 67.1min、□15mm (試験 No.1) は 75.7min、□25mm (試験 No.5) は 71.8min と、大きな差は見られなかった。なお、試料の表面積は□10mm は 218cm2(試料 78 個、25g)、□15mm は 200cm2 (試料 35 個、25g)、□25mm は 189cm2 (試料 13 個、26g) である。



図 2.58.TG チャートの比較(試料サイズの影響)

## (4) 温度の影響

CFRP 燃焼温度をパラメーターとした大型 TG 試験結果の比較を図 2.59 に示す。温度は 800℃ (試験 No.1)、950℃ (試験 No.6)、1200℃ (試験 No.7) であり、燃焼温度が高いほ ど燃焼時間は短くなった。また、これらの結果から等温法による反応速度解析を実施した。 解析方法は樹脂燃焼後の重量を 100% (反応率  $\alpha$ =0) とし、反応率  $\alpha$ 0.1 から 0.9 の各反応 率における反応様式 g ( $\alpha$ ) と時間とのプロットより最も相関の高い反応様式から反応速度 定数 k を求めた。なお、反応様式 g ( $\alpha$ ) は一次反応、拡散律速反応、界面律速反応、核生 成・成長反応を適用し、その結果、界面律速反応が最も相関が良く (図 2.60)、各温度にお ける反応速度定数 k の Arrhenius plot (図 2.61) より、下記に示す活性化エネルギーΔE、 頻度因子 A 及び反応速度式が得られた。



反応速度式 k=0.0028exp $\left(\frac{-24.6}{RT}\right)$ 

図 2.59.TG チャートの比較(燃焼温度の影響)



図 2.60.800℃におけるg(a)と時間のプロット



図 2.61. Arrhenius plot

## (5) 酸素濃度の影響

試料サイズが□15mm と□25mm の試料について、酸素濃度をパラメーターとした大型 TG 試験結果の比較を図 2.62 及び図 2.63 に示す。□15mm の試料では酸素濃度を 21%、30%、 40%の 3 水準、□25mm では 21%、30%の 2 水準の試験を行い、いずれの試料サイズでも酸 素濃度が高くなるほど燃焼時間が短くなることが確認された。ただし、□15mm では酸素濃 度が 30%を超えるとその効果は低下した。



図 2.62.TG チャートの比較(酸素濃度の影響:試料サイズ□15mm)



図 2.63.TG チャートの比較(酸素濃度の影響:試料サイズ□25mm)

また、試料サイズ□15mm で実施した試験結果より、樹脂部と CF 部の酸素濃度依存性を 確認した結果を図 2.64 及び図 2.65 に示す。図の横軸は酸素分圧、縦軸は樹脂及び CF の 反応率(a0.1~0.9)における反応速度を表し、樹脂より CF の方が燃焼における酸素濃度 依存性が高いことが分かった。



図 2.64.樹脂部の酸素濃度依存性



図 2.65.CF 部の酸素濃度依存性

## (6) 空気流量の影響

空気流量をパラメーターとした大型 TG 試験結果の比較を図 2.66 に示す。樹脂部の燃焼 時間は空気流量に関係なくほぼ同じであったが、CF 部の燃焼時間は空気流量が多いほど短 くなることが確認された。



図 2.66.TG チャートの比較(空気流量の影響)

## 2.2.3. CFB ベンチ炉試験結果考察

燃焼試験の残渣観察より、樹脂部分が先に燃焼し CF 部分が残ってゆっくり燃焼していく ことが確認され、SEM 画像より CF 繊維径は次第に細くなっていき、表面には凹凸が確認 できた。

また残渣量の確認により、800~900℃の燃焼温度で CFRP は 75~86%程度は燃焼できた ことが確認できた。一方、温度上昇が不十分であった条件では CFRP は 57%の燃焼にとど まり、温度の影響が確認できた。

2020 年度の CFB 実証炉設計に対する基礎データの取得という目的に対しては、炉外残 渣の熱交換器入口での閉塞が発生し長時間の安定運転が出来なかった課題が判明した。この 課題に対する方向として以下の項目が挙げられる。

- ・ サイクロンの最適化による炉外残渣比率の低減
- 熱交換器での炉外残渣閉塞の低減
- ・ バグフィルターでの炉外残渣の回収

## 3. 今後の調査等実施における課題及び解決方法等

## 3.1. 今後の調査等実施における課題

## 3.1.1. 燃焼メカニズムの解析及び燃焼速度式の導出

## (1) 課題①燃焼メカニズムの解析

本年の基礎燃焼実験から、CFは空気雰囲気で燃焼するものの、一般的な樹脂に比べて燃焼し難いことが確認された。これはCFの構造に由来するものと考えられる。CFの燃焼メカニズムをより詳細に把握するためには、燃焼過程における構造変化を調べる必要がある。

#### (2) 課題②燃焼速度式の導出

本年の基礎燃焼実験から、CF や CFRP の燃焼に関する速度論解析を行い、CF は原料や 製造方法によって ΔE や A の値が異なること、一つの直線上に整理されることなどを明ら かにするに留まった。更なる CF の燃焼の速度論的解析(酸素の反応次数の算出など)を進 めることで、一般化した速度式を導出することができると考える。

## 3.1.2. CFB ベンチ試験考察

炉外残渣による熱交換器、配管中の閉塞により長時間の安定運転困難という、装置的な課 題が確認できた。

また安定運転状態でのデータ取得が閉塞により不十分であった課題が確認できた。

## 3.2. 課題の解決方法

## 3.2.1. 燃焼メカニズムの解析及び燃焼速度式の導出

## (1) 課題①に関する解決方法

燃焼過程における CF の形態変化や構造変化を系統的に調べることで、CF の燃焼メカニズムを把握することができる。

#### (2) 課題②に関する解決方法

本年度の検討を行った結果、下式で導かれる換算時間(0)を用いることで様々な条件下 での重量減少挙動を理論的に導出できる。

$$\theta = \int \left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dt$$

ここで θ は温度無限大とした際に、任意の反応率に到達するのに要する時間として定義 され、測定条件に依らず一定の値を示す。そのため、ある測定条件における θ が算出でき れば様々な条件における重量減少挙動を導出できる。例えば、「等温保持条件」の測定結果 を用いて「等速昇温測定」の重量減少挙動を導出することができ、その逆も然りである。加 えて、酸素の反応次数が求まれば、θを用いることで様々な酸素濃度における重量減少挙動 を導出することも可能になると考えられる。本法は、計算範囲内では同一の反応が進行して いるという仮定が必須になり、且つあくまでも理論計算であることは念頭に置く必要がある ものの、従来よりも圧倒的に少ない時間でスクリーニングが可能となる。

次年度以降は、本解析法の検討を進めつつ、酸素の反応次数測定を並行して進めることで 酸素濃度項を導入した速度式の一般化を目指す。

## 3.2.2. CFB ベンチ試験分

課題の解決方法としては、以下が想定される。

●装置的な課題に対する方向(来年度製作の CFB プラント設計に考慮)

- ・サイクロンの最適化による炉外残渣比率の低減
- ・熱交換器での炉外残渣閉塞の対策
- ・バグフィルター周辺での炉外残渣の回収

●試験的な課題に対する対策

2020 年度は現状の CFB ベンチ試験装置を用いて、PE ペレット+CFRP の混合試料で、 閉塞発生のタイミングを遅らせて、長時間の安定運転状況でのデータ取得を行う。その条件 において、燃焼温度が異なる場合の燃焼率を調査する予定である。