2020 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

2021年3月31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									
背景	ASR 燃焼 が生じてい て採用拡大	処理の際、電気集塵機の荷電不良等、 いる。今後自動車メーカーが自動車軽 大するためには、CFRPの適正処理が	CFRP 起因と思われるトラブル 量化に貢献する CFRP を安心し 不可欠となっている。								
目的	自動車に: に、難燃性 正処理の	おける CFRP 適用拡大に備えて適正な Eと目されている CF の基礎燃焼特性を 方向性を設定する。	CFRP 処理方法を構築するため と把握し現存燃焼処理設備での適								
目標	CFRP のう	適正処理の方法あるいは対応の考え方·	を世の中に提示する。								
課題	 ① 科学 ② CFR ③ 本実 	 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の一般化を目指す(3年目) 									
2020 年度 実施内容	TG- DTA、 大型 TG	CF・CFRP の燃焼速度式の導出	酸素濃度を変えた追加試験に よる検証と粉砕したサンプル を使用した試験を経て、燃焼速 度式を導出した。								
	に よ る 基礎 解析	CF・CFRP の燃焼メカニズムの解析	市販品を用いた TG-DTA 試験 の他、ラマン分光、SEM 写真 等で分析した。								
	CFB ¹ ベ 炉お 基研 基 解 基 研 基 析	CF・CFRP 濃度・温度対 CF・CFRP 重量変化(燃焼)プロファイル取得	CFB実証炉設計において、ルー プシール上部の閉塞を起き難 くする配慮を行うためコール ド試験による視覚化で挙動を 把握し、結果を実証炉設計にフ ィードバックした。								
		実証研究での燃焼試験を設定(試験 サンプル形状・サイズ、CF濃度、他 材料との混合条件等)	試験パラメーター案を設定し た。なお、基礎燃焼試験等の解 析状況を見極めながら、パラメ ーターの追加を検討する。								
	実証 研究 準備	CF・CFRP、模擬 ASR の燃焼サン プル準備	想定発熱量 24MJ/kg と高発熱 量 36MJ/kg の模擬 ASR 燃焼 サンプルを準備した。								
		実証研究のための実証炉の設計・製 作	ループシール部の設計仕様を 実証機の設計に反映し製作し た。								

¹ CFB とは循環流動層炉 (Circulating Fluidized Bed) の略称

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	3
	1.2.調査の実施内容	4
2.	調査の報告	36
	2.1. 調査実施結果	36
	2.2. 調査結果を踏まえた考察	89
3.	今後の調査等実施における課題及び解決方法等	93
	3.1. 今後の調査等実施における課題	93
	3.2. 課題の解決方法	

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】

▶ CFRPの適正処理の方法あるいは対応の考え方を世の中に提示する。

【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の一般化を目指す(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。

	2018	3年度		2019	年度		2020年度				2021年度			
坦日	ЗQ	4Q	1Q	2Q	ЗQ	4Q	1Q	2Q 3Q 4Q		1Q	2Q	3Q	4Q	
合同審議会				*				*				*		
J-FAR	立ち	▼ 上げ	契約	☆幸	服告	▼ ☆		☆		Å		☆		슜
研究フェーズ			基礎研究 実証研究											
ASR施設調査				施設調	訪問等	*#	ද්භ							
基本物性			CF											
基礎情報 整理			CF	RP		ASR中	CFRP							
CE+CERP			С	F		基礎燃	※焼MAP ★ 燃焼速度式の導出 追加試験							
基礎燃焼 特性把握			ТР∄	隼備	CF	RP	精度	度検証	燃焼	メカニズム	の解析	追加	試験	
CFRP混入 ASR燃焼特性 把握				CFRI ブル語 ヒアリ	Pトラ 事例 リング		TP淖	É備	模擬4	ASR	燃焼M 精度	1AP 検証		
CFRP燃焼 実証試験			燃	焼設備	事前検	it)	設調	it		製作	\supset	実	訂試験	\supset

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:実施済み)

基礎研究フェーズである 2019 年度の実施スケジュールを表 1-2、実施内容詳細を表 1-3 に示す。主な実施内容は、①CFRP 混入の ASR トラブル事例調査、②CF、CFRP の基礎サ ンプル準備、③CF、CFRP 基礎情報整理・基礎解析(観察型 TG-DTA、大型 TG、CFB ベ ンチ炉試験)である。



表 1-2.2019 年度の実施スケジュール

			A ION		
	実施期間	課題			課題詳論
(1)		①科学的な	実態調査	1 -1	CF・CFRPによる燃焼トラブル(ASR処理施設)調査
(1)	アプローチに	サンプル準備	<u>1</u> -2	CF・CFRPの燃焼サンプル準備、物性等の基本データ整理	
空迎フェ		よるCFRPの		G ①-3	TG-DTA(熱重量 – 示差熱分析計)、TGを用いた温度・酸素濃度対
^{えノエー} 度 ズ	反	燃焼形態の			CF・CFRP重量変化(燃焼)プロファイル取得
		解明	による至限的九	<u>1</u> -4	CF・CFRPの燃焼データの整理

表 1-3.基礎研究フェーズ実施内容詳細

① CFRP 混入の ASR 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 15社、マテリア ルリサイクル施設 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と思われるため、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	 ASR に CFRP が混入し 来ず、どのように対処す マル、マテリアルのほと どうすれば CF が燃焼出 中から CF 又は CFRP の マルのほとんどの企業) 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) 	ているかどうかは目視で確認出 れば良いのか分からない(サー んどの企業) 来るか知りたい、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 1-4.ASR 処理施設でのトラブル事例まとめ

② CF、CFRP の基礎サンプル準備

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 1-5)、CFRP6 種 (表 1-6)の選定を行った。その他大型 TG の試験用に CFRP1 種 (表 1-6 の No.7)の作成を行った。

≘+æ¢			<u> </u> スペック							
試験 田途	CFサンプル	サンプル外観	挿	*米石	引張弾性率	引張強さ				
7D2			作里	大只	Gpa	Мра				
	No.1				230	4,900				
	No.2		DANIS		230	3,530				
	No.3		PANA		235	4,900				
	No.4				240	4,400				
	No.5		甲七件ピッチズ		640	2,600				
知家刑	No.6		共力性ビッチボ		780	3430				
観祭型 TG-DTA 試験用	No.7	0	空古姓ピッチズ	黒鉛化品	35	800				
	No.8	-	等方性ビッチ系	炭化品	40	製品規格製品 588MPa以上				

表 1-5.CF サンプル一覧

表 1-6.CFRP サンプル一覧

試驗田泽	CFRP		サンプルの知		備老		
武颜光开起	サン	プル	リンノルアド国兄	CF	繊維形態	樹脂	油石
	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
観察型 TG-DTA 試験用	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 1-1.CF 製品の力学的性能別分類

③ CF、CFRP 基礎情報整理・基礎解析(観察型 TG-DTA、大型 TG、CFB ベンチ炉試験)

②の基礎サンプル準備で示した複数のCFメーカーより提供された種々のCF及びCFRP サンプル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。

東レリサーチセンター(以下、TRC)においては mg オーダーによる観察型 TG-DTA を 利用した基礎燃焼試験を実施した。JFE テクノリサーチ(以下、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 TG を活用した試験を実施し た。各試験装置の詳細を表 1-7 に示す。

また、基礎研究フェーズでの結果を基に、2年目以降の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していく。

2019年度に様々な炉のタイプを検討した結果、CFB 炉を選定し、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 実証炉の 基本計画を作成した。



図 1-2.TG-DTA 測定とは

A I I I U D III 及 O 八主 I U PWK 及 E	表	1-7.	TG-DTA	及び大型	TG	試験装置
------------------------------------	---	------	--------	------	----	------

項目	観察型TG-DTA試験装置	大型TG試験装置				
な器	(株)日立ハイテクサイエンス製	管状炉: (株) シリコニット製 TSH-1060				
衣叵	STA7200RV型	天秤: (株)エー・アンド・デイ製 MC-30K				
データ処理	(株)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				
雨田生	空まれていけの生	空気あるいは酸素濃度調整雰囲気				
分四×	単来ののでは上来	(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				



図 1-3.観察型 TG-DTA 及び大型 TG 試験装置外観



④ 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 1-7、図 1-3 で示した観察型 TG-DTA 装置を用い て行った。

窒素雰囲気中での TG-DTA 測定を行った結果を図 1-5 に、空気雰囲気中で測定を行った 結果を図 1-6 に示す。8 種類の CF を使用して試験を行った。

また雰囲気の燃焼に与える影響を調べるため、雰囲気流量(100mL/分,200mL/分,500mL/ 分)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 1-7、図 1-8 に示す。

窒素雰囲気中での TG-DTA 測定を行った結果、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かった。

一方で空気中では 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分かる。

表 1-8 に各 CF について、1000℃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 各重量減少温度が異なり、燃え易さが異なることが分かる。

雰囲気流量の影響について図 1-7 からいずれの流量においても重量減少挙動に差は見ら 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 1-8 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/分、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分かった。



図 1-5.CF (No.1~No.8) の TG-DTA 測定結果 (窒素雰囲気)



	窒素雰囲気		空気雰囲気	
サンプル	1000°Cでの	1000℃ 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°C	690℃
No.5	2.8%	100%	692℃	733℃
No.6	3.1%	100%	770℃	°008
No.7	0.5%	100%	708℃	732℃
No.8	7.1%	100%	550℃	572℃





図 1-7.雰囲気流量の影響(サンプル:No.3)



図 1-8.酸素濃度の影響(サンプル:No.3)

⑤ CFRP 基礎燃焼試験

イ) 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の基礎燃焼試験を行った。

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 No.1~No.6 のサンプルを切り出した。



図 1-9.CFRP の TG-DTA 測定結果 (窒素雰囲気)



図 1-10.CFRP の TG-DTA 測定結果(空気雰囲気)

試験結果を図 1-9、図 1-10 に示す。図 1-9 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分かる。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 1-10 の空気雰囲気下の測定では、図 1-9 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。

表 1-7 で示した大型 TG 試験装置及び表 1-6 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 1-11 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 1-12)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。

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 的には試験 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 1-3 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、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 1-11.大型 TG 試験試料(表 1-6 の No.7、3 種類のサイズ)



図 1-12.CFRP 試料投入の様子及び(右) 飛散 CF の確認

大型 TG 試験条件及び試験結果を表 1-9、図 1-14 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。

CFRPの燃焼時間は表 1-9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 1-13 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。

		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						
	おいても	バラ	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	日山田	積層			0												
		800℃	0	0	0	0	0			0	0	0	0	0	0		
	温度	950℃						0								0	
乱		1200℃							0								0
駅夕		21%	0	0	0	0	0	0	0				0	0	0		
禾	酸素	30%								0	0					0	0
17		40%										0					
		10NL/m	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				0	0
	流量	15NL/m											0				
	716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	ب	イズ	燃焼	温度	酸素濃度			空気流量		Ē	最適3 確	条件の 認
	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
		n)	15×	15×	15×	$10 \times$	25×	15 ×	15 ×	15×	25×	15×	15×	15×	15×	15×	15×
試		11/	15	15	15	10	25	15	15	15	25	15	15	15	15	15	15
験	温度		800	800	800	800	800	950	1200	800	800	800	800	800	800	950	1200
結	酸素		21	21	21	21	21	21	21	30	30	40	21	21	21	30	30
果	流量	流量		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

表 1-9.大型 TG 試験条件及び試験結果



図 1-13.燃焼残渣



図 1-14. TG、内部温度、O2濃度、CO2濃度の比較(試験 No.1~15)

ロ) 実証フェーズに向けた CFB 炉検討及びベンチ炉試験

2020年度以降の実証フェーズでは、小型の実証炉にて燃焼試験を実施する予定であり、 燃焼炉の方式を検討した。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出来る。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た。

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 対応出来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、概略フロー図及び外観図を図 1-15 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ー 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、さら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出来る。

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。



図 1-15.試験装置の概略フロー図及び(右) CFB ベンチ試験装置

a. ベンチ炉試験実施結果

試験条件及び測定項目を表 1-10 に、CFB ベンチ炉での試験結果を表 1-11 に示す。試験 結果では、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。

=_ 1	条件項目	詳細						
記	₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩	5mm×15mm×厚さ2mmのCFRP試料						
》 家 久	然心的古山个斗	供給量:1.2kg/h程度						
禾	燃焼補助剤	5mmφ×厚さ5mmのPEペレット						
箭	媒体粒子 アルミナ砂(平均粒径400µm)							
甲	炉内温度	標準的な温度範囲800~950℃						
1	排ガスO2濃度	5~10 乾vol%(空気比:1.3~1.8程度)						
्मा	測定項目	詳細(測定箇所、種類等)						
测完	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						
坦日	排ガス連続分析	ガス分析成分:O2、CO、CO2、NOx、SOx						
	差圧測定	炉底および炉頂の差圧						

表 1-10.CFB ベンチ炉試験条件及び測定項目

表	1-11.CFB -	ンチ炉試験結果	(Run1~Run3)
---	------------	---------	-------------

	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	
温度分布		上段:780~850℃	上段:790~820℃	上段:800~820℃	
		中段:800℃	中段:800℃	中段:820℃	
		下段:830~920℃ 下段:720~780℃		下段:800~890℃	
比率 (%)	CFRP燃焼	86.7	56.9	74.7	
	炉外残渣	3.9	19	0.9	
	炉内残渣	9.4	24.1	24.4	
主な運転結果		·装置性能確認	,燃快温度影響游动	・PE燃焼効果確認	
		・CFRP燃焼挙動確認	• 於於/血反於音唯訫	·燃焼温度制御確認	
課題		 ・下段の発熱大 ・熱交入口閉塞 	・温度上昇不足のまま熱交入 口閉塞	・熱交入口以外も残渣付着	
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	・ 熱交、配管形状工夫	



図 1-16.綿状の CFRP 炉外残渣の熱交換器入口の閉塞状況

Run1 では、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。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。

温度上昇の原因を確認するため、試験装置の各所を分解、確認したところ図 1-16 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。

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ーで 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。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。

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。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。

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ーで上限の 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。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。

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。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。

b. 残渣の外観観察

炉内残渣及び炉外残渣の外観写真を、図 1-17 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出来た。

炉内残渣に関しては、CF 繊維径が 6.5 μ m 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。また高倍率では、繊維の表面に凹凸があるのが確認された。

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。また高倍率では、繊維の表面に凹凸があるのが確認された。



図 1-17. 炉内残渣及び炉外残渣の外観写真

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

TG-DTA による CF 及び CFRP の基礎燃焼試験から、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。

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。

(i) 式より、以下(ii) ~ (iv) 式を得る。

(iv) 式より、kが求まる。ここでアレニウスの式((v) 式)から(vi) 式が導出され、 ΔE 及びAが求まる。

ここで、 α は反応率、tは時間、kは反応速度定数、 $f(\alpha)$ は反応率 α で決まるモデル関数、 Aは頻度因子、 ΔE 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、 ΔE 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。

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

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

$$\int \frac{1}{f(\alpha)}d\alpha = g(\alpha) = \int kdt \qquad (iii)$$

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

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

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

速度論解析に用いた TG の測定条件 (等温保持温度) と各試料の活性化エネルギー (ΔE) と頻度因子 (A) を表 1-12、図 1-18 に示す。いずれも等温保持温度まで窒素雰囲気中で加 熱し、等温保持温度到達5分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0分として計算を行った。

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 $g(\alpha)$ を表 1-13 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、 $t \ge g(\alpha)$ が直線関係となる $g(\alpha)$ を選び、kを算出することとなる。また、CFの 参照試料としてグラファイト、活性炭、ポリオレフィンについても解析を行った。

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 ΔE となり、切片がAとなる。

上述の通り、 $\Delta E \ge A$ 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。すなわち、速度論解析上は ΔE が大きく、Aが小さいものが燃焼し難い(kが小さい)といえる。

(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。

			No.	等温	保持温度	/℃	$\Delta E / KJ \cdot mol^{-1}$	A / sec ⁻¹
	PAN系		No.1	720	740	760	118	4.2×10 ²
			No.2	680	700	720	99.1	1.3×10 ³
			No.3	700	720	740	107	2.3×10 ²
CE			No.4	680	700	720	110	13×10 ²
CI	ピッチ系		No.5	720	740	760	209	9.2×10 ⁶
			No.6	780	800	820	240	2.3×10 ⁸
			No.7	720	740	760	180	1.5×10 ⁶
			No.8	560	580	600	140	2.7×10 ⁵
	プロペラシャフト	CF成分	No.1	720	740	760	197	1.0×10 ⁷
		樹脂成分		380	400	420	122	3.0×10 ⁶
	トランクリッド	CF成分	No.2	680	700	720	81.1	1.0×10^{1}
		樹脂成分		380	400	420	132	1.7×10^{7}
	ルーフ	CF成分	No.3	720	740	760	99	1.2×10 ²
CEDD		樹脂成分		380	400	420	193	1.0×10 ¹²
CINF	トランクリッドインナー	CF成分	No.4	700	720	740	132	1.3×10 ³
		樹脂成分		380	400	420	145	2.3×10 ⁸
	トランクリッドアウター	CF成分	No.5	700	720	740	110	3.0×10 ²
		樹脂成分		380	400	420	106	2.2×10 ⁵
	ディフューザー	CF成分	No.6	700	720	740	157	9.8×10 ⁴
		樹脂成分		380	400	420	86	4.9×10 ³
グラファイト			-	780	800	820	230	9.7×10 ⁷
活性炭			-	540	560	580	173	7.1×10 ⁷
ポリオレフィン		-	-	-	-	82	1.9×10 ⁶	

表 1-12.各試料の等温保持温度と各試料の活性化エネルギー(ΔE)と頻度因子(A)

拡散律速	$g(\alpha) = \alpha^2$			
1 次反応	$g(\alpha) = \ln(1-\alpha)$			
核形成・成長反応	$g(\alpha) = \{-\ln(1-\alpha)\}^{1/n}$			

表 1-13.算出に用いたモデル関数

なお、図 1-18 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 ベンチ炉の試験を考慮して約 3mm 角の大き な塊状のサンプルを用いて試験を行ったが、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 1-18 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分かった。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。さらに、樹脂材料と比較すると、CF はポリオレフィンと比べて、 ΔE 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。



図 1-18. ΔE v.s. Aプロット

口) 大型 TG 試験結果考察

大型 TG での試験結果を考察するため、再現性、積層投入の影響、試料サイズの影響、燃 焼温度の影響、酸素濃度の影響、空気流量の影響を確認した。確認結果を図 1-19 に示す。



図 1-19.TG チャートの比較 (再現性、積層投入・試料サイズ・燃焼温度・酸素濃度・空気流量の影響)

再現性について、試験 No.1 と同じ条件で試験を実施した試験 No.2 より、CF の 95%燃 焼時間(α0.95)は、試験 No.1 は 75.7 分、試験 No.2 は 74.4 分であり、再現性のある試験 が行えていると考えられる。

積層投入の影響について、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(α1.0)はほぼ同じであり、積層投入による影響はほぼないものと 考えられた。なお、積層投入では□15mm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。

3 種類の CFRP 試料サイズによる大型 TG 試験結果の比較を行った結果、大きな差は見られなかった。試料サイズは□10mm、□15mm、□25mm、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。

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。

燃焼温度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 α=0) とし、反応率 α0.1 から 0.9 の各反応率における反応様式 g (α) 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 (α) 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、各温度における反応速度定数 k のアレニウスプロットより、下記に示す活性化エネルギー Δ E、頻度因子 A 及び反応速度式が得られた (図 1-20)。



図 1-20.800℃におけるg(a)と時間のプロット及び(右)アレニウスプロット

酸素濃度をパラメーターとした大型 TG 試験結果では(試料サイズ□15mm)、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、酸素濃度が 30%を超えると その効果は低下した。

樹脂部とCF部の酸素濃度依存性を確認した結果を図 1-21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。

空気流量をパラメーターとした場合、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 1-21.樹脂部及び CF 部の酸素濃度依存性

ハ) CFB ベンチ炉からの実施結果考察

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

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 の対策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

炉外及び炉内残渣観察より、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 認出来た。 実証フェーズにおいて製作する CFB 実証炉の概略フローを図 1-22 に示す。CFB 実証炉の外観を図 1-23 に示す。また先述した課題を考慮した CFB 実証炉仕様を表 1-14 に示す。

- ・ 燃焼温度は、最大温度 950℃、温度を変えた試験が出来るようにする。
- ・ 燃焼空気流量、CFRP供給量、余剰空気率を変えた試験が出来るようにする。
- 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。



図 1-22.CFB 実証炉の概略フロー



図 1-23.CFB 実証炉の外観

表 1-14.CFB 実証炉仕様

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 ³ /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	4m ³ /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

⑦ 課題及び解決方法

イ) 燃焼メカニズムの解析と燃焼速度式の導出

2019 年度の基礎燃焼試験から、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。

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出来る。

2019 年度の基礎燃焼試験から、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 $\Delta E \approx A$ 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。さらなる 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出来ると考える。

2019年度の検討を行った結果、下式で導かれる換算時間(*θ*)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出来る。

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

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 が算出出来れ ば様々な条件における重量減少挙動を導出出来る。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出来、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。

2020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。

ロ) 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 題が確認出来た。

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出来た。

a. 装置的な課題に対する対策(2020年度製作の CFB 実証炉設計に考慮)

- ・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

b. 試験的な課題に対する対策

2020 年度は現状の CFB ベンチ炉を用いて、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。
(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、出来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 CFRP 混入 ASR 成分調 査等の方法で推進することを基本とする。

	実施期間	課題	課題詳細				
		②CFRPの燃 焼条件の設 定	TG-DTA、大型TG	2-1	CF・CFRPの燃焼速度式の導出		
			による基礎解析	②-2	CF・CFRPの燃焼メカニズムの解析		
	2010年		CFBベンチ炉におけ				
	2019年 度~ 2021年 度		る基礎研究・基礎	②-3	CF・CFRP濃度・温度対CF・CFRP重量変化(燃焼)プロファイル取得		
(2)			解析				
(2) 宇証			実証研究準備	②-4	実証研究での燃焼試験を設定(試験サンプル形状・サイズ、CF濃度、		
天面 フェーズ					他材料との混合条件等)		
				2-5	CF・CFRP、模擬ASRの燃焼サンプル準備		
				2-6	実証研究のための実証炉の設計・製作		
	2021年 度	③本実証で	実証研究解析	3-1	CF・CFRP燃焼試験(単独、ASRとの混合等)		
		得られた知見		3-2	燃焼条件と燃焼状態の系統的なデータ収集、整理・分析		
		を一般化		3-3	実効的なCF・CFRP燃焼速度式の導出		

表 1-15.実証フェーズ	の実施内容詳細
---------------	---------

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、CFを製造する日本化学繊維協会 炭素繊維協会 ELC委員会、廃棄物等の処理技術を保有するJFE-TEC、基礎燃焼試験等の調査を行う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(2020年度)

2020 年度は、2019 年度の CF、CFRP 基礎燃焼試験結果から CF・CFRP の燃焼速度・ メカニズム解析を実施する。またそれらの試験結果や解析を基に、実証炉の設計・建設、燃 焼物や試験内容の設定を行う。

なお、2021 年度は CF・CFRP 基礎燃焼特性把握における追加試験を実施し、その結果 と実証試験炉による燃焼試験結果から実効的な燃焼速度式の導出を行う。

百円		2020)年度		2021年度			
- 現日	1Q	2Q	3Q	4Q	1Q	2Q	3Q	4Q
合同審議会		*				*		
J-FAR		☆		\$		☆		☆
研究フェーズ	\langle	実証研			研究	开究		
CF·CFRP基礎燃焼		燃烤	速度式の導	創		追加試験		
特性把握	CFRP精	度検証	燃焼	ミメカニズムの	译析 追加試験			
基礎燃焼試験	CFB試験	>						
試験装置設計·製作	炉体·機	器·計装設 人 機	計 炉体製作· 器·計装製	・工事 作、搬入				
据付け工事	試調	<u> </u>	架台製作·	工事	配管·計装 工事			
実証試験	(模	式験材調達 擬ASR組成	・試料作成	;)		試運転	実証試験	
解体								解体

表 1-16.2020 年度及び 2021 年度計画

2. 調査の報告

2.1. 調査実施結果

2.1.1.CF・CFRP の速度論解析と燃焼速度式の導出

(1) 模擬 ASR+CFRP の燃焼挙動確認(TG-DTA による基礎試験)

模擬 ASR と CFRP を混合させた場合の燃焼に関する基礎的な挙動を把握することを目 的として TG-DTA 測定を実施した。また、混合品の挙動に対する理解を深めるために、事 前に各単体についての測定も行った。

① サンプルと試験条件

イ) サンプル

模擬 ASR① 模擬 ASR② CFRP(プロペラシャフト)

※模擬 ASR の写真と配合比を図 2-1 と表 2-1 に示す。 なお、模擬 ASR は直径約 7~8mm、高さ約 7~8mm の円柱状ペレットであり、1 個あたりの重量は約 300~350mg である。



図 2-1.模擬 ASR の写真

表 2-1.模擬 ASR の組成							
模擬 ASR	РР	PE	ポリ ウレタン	パルプ 繊維	タルク	アルミナ ビーズ	
1	55	20	10	0	15	0	
2	40	10	5	5	10	30	

ロ) サンプル調整

TG-DTA 測定では、模擬 ASR と CFRP の単品(3種)と模擬 ASR+CFRP の混合品(2種)について実施した。各調整方法を以下に示し、調整後の試料の写真を図 2-2 に示す。

a. 単品の調整

模擬 ASR と CFRP は塊状のままでは混合し難く、測定容器にも収まらないことから、い ずれも凍結粉砕により塊状から粉末化したものを用いた。なお、凍結粉砕処理とは、金属 製のボールと試料を専用容器に入れて容器ごと液体窒素で凍らせた後、専用容器を上下往 復運動させることによって、容器内部のボールを試料に衝突させることで塊状試料を粉砕 する方法である。

b. 混合品の調整

粉末化した模擬 ASR と CFRP を重量比で 9:1 となるように秤量後、サンプル瓶に入れ て蓋をし、手動での振とうにより混合させた。



図 2-2.単品及び混合品の写真

ハ) 測定条件

直径 5mm の容器内に可能な限り入る量として、混合品は約 20mg を測定に用いることとした。そのため、単品の測定では重量比 (9:1) を反映させた形で、模擬 ASR は約 18mg、 CFRP は約 2mg を測定に用いることとした。なお、その他の条件として温度範囲は室温~ 1000℃、昇温速度は 10℃/分とし、測定雰囲気には流量 200mL/分の空気を用いた。

2 試験結果

イ) 単品の TG-DTA 曲線

図 2-3 に模擬 ASR①単品の TG-DTA 曲線を示す。室温~600℃間の減量(83.9%)は、 PP/PE/ポリウレタンの燃焼と推察され、表 2-1より配合比の合計(85)と概ね一致してい る。また、600℃以上の僅かな減量(1.0%)はタルクの脱水由来と推察されるが、タルクの 大部分は1000℃までの加熱では分解せずに残留することが分かる。

図 2-4 に模擬 ASR②単品の TG-DTA 曲線を示す。室温~600℃間の減量(58.8%)は、 PP/PE/ポリウレタンパルプ繊維の燃焼と推察され、表 2-1 より配合比の合計(60)と概ね 一致している。また、600℃以上の僅かな減量(0.5%)はタルクの脱水由来と推察されるが、 タルクやアルミナビーズの大部分は1000℃までの加熱では分解せずに残留することが分か る。

図 2-5 に CFRP(プロペラシャフト)単品の TG-DTA 曲線を示す。室温~600℃間の減 量は樹脂の燃焼由来、600~800℃間の減量は CF の燃焼由来と推察される。すなわち、CFRP (プロペラシャフト)中の樹脂と CF の比率は、凡そ3:7(重量比)であると見なすこと が出来る。



図 2-3.模擬 ASR ① 単品の TG-DTA 曲線 (試料重量:約 18mg)



図 2-4.模擬 ASR ② 単品の TG-DTA 曲線 (試料重量:約 18mg)



ロ) 混合品の TG-DTA 曲線

図 2-6 に模擬 ASR①+CFRP (プロペラシャフト) 混合品の TG-DTA 曲線を示す。室温 ~600℃間の減量(79.4%)は、模擬 ASR①の PP/PE/ポリウレタン由来の燃焼と CFRP の 樹脂の燃焼が重複しているものと推察される。また、600℃以上に見られる僅かな減量 (6.7%)は CF の燃焼によるものと推察される。なお、前述の通り CFRP(プロペラシャ フト)単品の挙動(図 2-5)から、CFRP 中に CF は 7 割含有していると見なせること、そ して模擬 ASR①+CFRP 混合品中の CFRP は 1 割の仕込み比であることを踏まえると、混 合品中には CF が 7%存在していたといえ、600℃以上の減量率(6.7%)とも一致している。

図 2-7 に模擬 ASR②+CFRP(プロペラシャフト)混合品の TG-DTA 曲線を示す。室温 ~600°C間の減量(58.9%)は、模擬 ASR②の PP/PE/ポリウレタン/パルプ繊維由来の燃焼 と CFRP の樹脂の燃焼が重複しているものと推察される。なお、模擬 ASR②+CFRP 混合 品中の CF を見積ると 7%であることから、模擬 ASR①+CFRP(プロペラシャフト)混合 品と同様に、600°C以上に見られる減量はその減量率(6.7%)から、CF の燃焼によるもの と判断出来る。



(試料重量:約20mg)



ハ)単品と混合品の TG-DTA 曲線の比較

図 2-8 に模擬 ASR①単品と模擬 ASR①+ CFRP(プロペラシャフト)混合品の TG-DTA 曲線、図 2-9 に模擬 ASR②単品と模擬 ASR②+ CFRP(プロペラシャフト)混合品の TG-DTA 曲線の比較をそれぞれ示す。

いずれも DTA 曲線には燃焼による発熱が 200~600℃間に大きく確認される。また、TG 曲線に見られる 500℃付近までの減量は単品と混合品で概ね一致しており、異なる挙動は高 温側に見られる CF の燃焼由来の減量のみである。

以上、模擬 ASR 及び CFRP の単品及び混合品の TG-DTA 測定から判明したことをまとめる。

- ・室温~600℃間は PP、PE、ポリウレタン、パルプ繊維、CFRP 中の樹脂の燃焼が支配的 である。
- ・600℃以上では CF の燃焼が支配的である。
- ・タルクやアルミナビーズは残渣となりうる。





TG-DTA 曲線

(2) CFRP 速度論解析の精度検証と燃焼速度式の導出

① CFRP 速度論解析の精度検証

2019年度の基礎燃焼試験結果から、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した。

ただし、CFRP の解析結果では、CF の燃焼パラメーターにバラツキが大きいこと、 樹脂成分の速度論解析にも課題が残った。



図 2-10.ΔE v.s. Aプロット(図 1-18の再掲)

この要因は、塊状のサンプルで行ったため、理想的な燃焼ではなかったためと考えられる。 参考として図 2-11 に(参考)プロペラシャフト(CFRP)のTG-DTA測定結果(窒素及び 空気雰囲気)を示す。樹脂成分の減量が雰囲気によらず同じ結果であり、燃焼に必要な酸素 が十分接触していないため、熱分解が主体的になっていたと考えられる。TG-DTA測定結 果への形状依存性の有無を調べるため、2020年度は追加試験としてサンプルを凍結破砕し、 TG-DTAを用いて再測定を実施した。



図 2-11. (参考) プロペラシャフト (CFRP) の TG-DTA 測定結果 (窒素及び空気雰囲気)



図 2-12.2019 年度及び 2020 年度の試験片 (プロペラシャフト: CFRP)

項目	条件					
温度範囲	室温~1000℃					
昇温速度	10℃/min					
雰囲気	窒素あるいは空気(200mL/min)					

表 2-2.小型 TG-DTA によるサンプル粉砕試験の試験条件

図 2-12 と図 2-13 に示したように、2019 年度にも使用した CFRP プロペラシャフトの 試験片を凍結粉砕し、100 メッシュ(目開き 150 µ m)のふるいを通過したものを試料とし て使用した。得られた粉砕試料の粒度は、図 2-13 に示すように何れの粉砕試料も中心径約 10 µ m の粒径分布であることを確認した。また、TG-DTA 測定に用いる試験量は 5mm の 容器内に安定に入る量として約 10mg を使用した。試験条件を表 2-2 に示す。



図 2-14 にプロペラシャフト (CFRP) の粉砕試料における TG-DTA 曲線の重ね描き (窒素中と空気中)を示す。200℃で重量減少が開始するが、空気中では大きく4段階の重量減少が見られる。空気中の1~2段目は樹脂の熱分解、3段目は炭化物の燃焼、4段目はCFの燃焼によるものと推察される。

図 2-15 にプロペラシャフト (CFRP) の粉砕試料と角柱試料の TG-DTA 曲線の重ね描き (窒素中)を示す。粉砕試料と角柱試料で重量減少収束の温度は同じであるが、粉砕試料の 方が重量減少の開始温度が低温化している。また角柱試料の重量変化は連続的であったが、 粉砕試料の減量には、明瞭な二段階の変化が確認出来る。

図 2-16 にプロペラシャフト (CFRP) の粉砕試料と角柱試料の TG-DTA 曲線の重ね描き (空気中)を示す。粉砕試料の方が重量減少の開始温度が低温化している。また、400℃ま での重量変化は角柱試料にて連続的であったが、粉砕試料では明瞭な段差が確認出来る。

図 2-17 にプロペラシャフト (CFRP) の粉砕試料と角柱試料と CF (4mm 長さ×2 束) の TG-DTA 曲線の重ね描き (空気中)を示す。粉砕試料が最も低温で反応が進んでいる。

図 2-18 にプロペラシャフト (CFRP) の粉砕試料と角柱試料と CF (4mm 長さ×2 束) の再規格化 (空気中) した曲線を示す。この再規格化は、CFRP には樹脂が含まれるため、

CFRP において樹脂の重量減少終了温度である 600℃での重量を 100%として再計算する ことで CF 同士の燃焼挙動を比較しやすくすることを目的としている。再規格化した曲線の 比較をすると、CF と角柱試料の CF は同じ挙動を示しているが、粉砕試料の CF の減量挙 動は一致していない。つまり粉砕することで燃焼挙動が変わる可能性があることが分かっ た。





TG-DTA 曲線の重ね描き(窒素中)



図 2-16.フロベラジャフト (CFRP) の初砕試科と角柱試科の TG-DTA 曲線の重ね描き(空気中)



図 2-17.プロペラシャフト (CFRP) の粉砕試料と角柱試料と CF (4mm 長さ×2 束)の TG-DTA 曲線の重ね描き (空気中)



図 2-18.プロペラシャフト (CFRP) の粉砕試料と角柱試料と CF (4mm 長さ×2 束)の 再規格化 (空気中)

図 2-19 で他の試料についても角柱と粉砕の状態の違いによる挙動の違いを示す。粉砕品の TG-DTA 曲線は低温側にシフトしている。ただし、シフト量が一定ではなく、試料によりシフト量が異なっている。



一般化した燃焼速度式の導出

燃焼挙動の整理に加え、さらなる 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出来ると考える。

2019年度の解析では酸素濃度項に関する解析が不十分であった。酸素の反応次数の算出 などさらなる CF の燃焼の速度論的解析を進め、より一般化した速度式の導出を目指した。

何が燃えやすいか燃えにくいかをより分かりやすく示すために換算時間θを用いて算出 した(酸素濃度項は考慮していない)。燃焼サンプルは、CF サンプル一覧(No.1~No.8) を用いている。

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

2019 年度では一定の条件下において、分解する挙動を測定し解析しているが、今回の方法では時間を用い一般化し整理している。図 2·20、表 2·3 に CF (No.1~No.8) が完全燃焼するまでの時間をθとして示している。

高い温度ほど完全燃焼する時間は短いが、サンプルによっては低温と高温で逆転するものがあるため、より詳細な解析を行う。なお、これは理論的な燃焼時間を表しており、実際の測定結果と異なるのであれば何か別の因子の影響を考える必要がある。



図 2-20.CF (No.1~No.8) が完全燃焼するまでの時間 θ

表 2-3.CF (No.1~No.8) が完全燃焼するまでの時間 θ

燃焼温度		完全燃焼するまでの時間 θ _{a=0.99} /min									
/ °C	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8			
500	4265.3	870.2	1761.9	499.6	257565.0	1131866.7	33735.5	207.2			
600	525.0	148.7	262.5	70.0	6226.7	15776.8	1363.1	18.6			
700	99.4	36.5	57.8	14.7	323.5	529.3	106.5	2.7			
800	25.7	11.7	16.9	4.1	29.2	33.4	13.4	0.6			
900	8.3	4.5	6.1	1.4	4.0	3.4	2.4	0.2			
1000	3.2	2.0	2.6	0.6	0.7	0.5	0.6	0.1			

酸素濃度が重量減少に与える影響を速度論解析を用いて考察した。図 2-21 に 1000/*T*v.s. ln [O₂] plot を示す。ここで、[O₂]は濃度、*T*は絶対温度、αは反応率(ここでは重量減少 率)であり、酸素 5~30%の測定における反応率 0.2~0.8 の温度プロットしたものである。 横軸が右側にシフトするほど酸素濃度が高く、縦軸が下側にシフトするほど温度が高くな ることを表している。図 2-21 から、酸素濃度が高くなるほど、燃焼温度が低くなることを 数学的に解析した。つまり、同じ反応率においては、以下の式が成り立つ。

$$\frac{1}{T} \propto n \ln[O_2]$$

ここで、傾きの n は反応率の増加に伴い、増大する傾向が認められた。反応次数自体は想 定する反応様式において、一定値を示すと考えられる。反応率に伴って n が変化するので あれば、nには反応次数の他に反応率や温度に依存する因子が含まれている可能性を示唆している。現段階での解析においては、「等温保持法」のデータを用いて解析しているため、限られた温度範囲の事象を抽出しているに過ぎず、ここで n に付随する反応率や温度に依存する因子を明らかにするためには、温度を拡張した条件でのTG 測定結果、もしくは理論計算値を用いて解析を行う必要がある。

上記の解析では、反応次数の算出には至らなかったものの、 $1/T \ge \ln[O_2]$ のプロットに直線関係が認められ、 $1/T \ge \ln[O_2]$ のプロットの傾きは、反応率の変化に伴って変動することが分かった。

速度論解析の結果を用いて、ある温度、ある酸素濃度の場合に、完全燃焼(α=0.99)す るのに必要な時間を計算した一覧表を表 2-4 に示した。この表から、目的の時間内に燃焼 するために必要な温度と酸素濃度の関係が分かり、燃焼炉の設計の基礎データを得ること が出来る。



 \boxtimes 2-21.1000/*T* v.s. ln [O₂] plot

	, , =	- • •				
一 載志連 南	燃焼温度					
的米底反	°008	900℃	1000℃			
10%	37	13	5.5			
20%	17	5.1	1.9			
30%	12	3.3	1.1			
50%	4.9	1.1	0.3			

表 2-4.完全燃焼 (α=0.99) するのに必要な時間(秒)

(3) 燃焼メカニズムの解析(燃焼時の CF の構造変化の確認)

2019 年度の基礎燃焼試験から、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 の化学構造に由来するものと考えられた。そこで、CF の燃焼メカニズムを解析することを目的に、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とした。具体的には、一定温度で、所定時間、酸素存在下で、CF を燃焼し、表 2.5 に示す分析手法を用いて形態変化、構造変化を調べた。特に中央部及び端部の変化の違いの有無についても着目した。

表 2-5.主な分析手法と得られる知見

分析手法	得られる知見
SEM	CFの表面や端面の形状変化(中央部と端部)
ラマン分光	結晶構造の変化(中央部と端部)
XRD	炭素網面の積層方向の面間隔と結晶子サイズの変化(バルク評価)
TEM-EDX	表面や端面の元素組成から、酸素の導入のされ方(中央部分と端部)

① サンプル及び燃焼処理

図 2-22 に用いた CFRP の外観を示す。また、図 2-23 に切断した断面の光学顕微鏡像を 示す。図 2-23 から、中層に CFRP 層が存在することが確認されたが、それ以外にも樹脂層 や接着層もあることが分かった。図 2-24 に CFRP 層を拡大した図を示す。図中の筋状及 び点状の白色部分が CF を示しており、点の直径から本 CF の直径は約 6~7 µ m であると 考えられる。



図 2-22.構造解析用の市販サンプル



図 2-23.CFRP サンプルの光学顕微鏡像(断面)



図 2-24.CFRP 層の光学顕微鏡像(左側:断面、右側:左側の拡大)

次に、この CFRP の燃焼挙動を把握するため、TG-DTA 測定を行った。その結果、図 2-25 に示すように、空気中の測定結果から約 100℃~約 600℃間で樹脂の燃焼に伴う重量減少が 見られ、その後 600℃以上で CF の燃焼に伴う重量減少(約 11%)が見られることが分か った。この結果から、CFRP 以外の樹脂層や接着層を予め除去すること、CF の燃焼処理は 600℃で等温保持することとした。



図 2-25.CFRP の TG-DTA 測定結果(窒素中と空気中)

図 2-26 に TG-DTA 装置を用いて CFRP を燃焼処理した結果を示す。一旦窒素(N₂) 雰 囲気中で 600℃まで加熱して CFRP 中の樹脂成分を分解して除去した後、雰囲気を空気(Air) に切り替えることで燃焼処理を行った。ブランク測定として、Air に切り替えずに窒素雰囲 気中で処理した結果も示す。これらの結果から、窒素雰囲気中では殆ど重量減少は認められ ないが、Air 中で 20 分処理後の減量率は約 13%、60 分処理後の減量率は約 52%であった。 図 2-27 には、未処理品及び及び各処理品の光学顕微鏡写真を示した。



図 2-26.CFRP の燃焼処理過程の TG 結果 (CF の減量挙動を把握するため、約 65 分で再規格化されている)



図 2-27.CFRP の処理前後の CFRP,CF の光学顕微鏡像

② 各処理品の SEM 観察結果

図 2-28 及び図 2-29 に、CF の各処理品の中央部及び端部の SEM 観察結果を示す。CF 中央部では、窒素雰囲気中処理では未処理品とほとんど変化は見られないが、Air 中で処理 した CF の中央部では、表面が荒れており、処理時間が長くなるにつれて顕著になってい る。また、一部欠落した部分(赤矢印)も観察された。

一方、CF 端部に関しても、図 2-29 に示すように、窒素雰囲気中処理では未処理品とほ とんど変わらないが、Air 中で処理した CF の端部は、表面が滑らかになっており、燃焼し ているものと考えられる。

図 2-30 には、処理前後の CF 径を比較した結果を示す。Air 中で処理した CF では径が 細くなっていくことが分かる。



以上のことから、CF は表面からも、端面からも、燃焼していくものと考えられる。

図 2-28.処理前後の CF 中央部の SEM 観察結果



図 2-29.処理前後の CF 端部の SEM 観察結果



図 2-30.処理前後での CF 径の比較

③ 各処理品のラマン分光測定結果

各処理品についてラマン分光法を用いて、CFの結晶構造を解析した。未処理品及び各処理品の中央部と端部の光学顕微鏡像を図 2·31 に示す。未処理品では中央部と端部のいずれ

も、表面はほぼ平滑である。一方、横断面ではコントラストが2層化しており、芯鞘状の分 布が認められた(鞘部の厚みは2µm程度)。一方、窒素雰囲気処理品では処理に伴う有意 な形態変化は認められないが、Air中処理品では表面にスジ状の凹凸が生じており、Air処 理によって表面が削られた結果生じたものと推定される。なお、横断面において凹凸は確認 出来ないことから、凹凸の高さは少なくとも数百nm程度未満(=光学顕微鏡の分解能未満) と推定される。

次に、未処理品及び各処理品のラマンスペクトルを図 2-32~図 2-34 に示す。また、得られたラマンスペクトルから、各処理品の径方向への結晶構造分布を解析した結果を図 2-35~図 2-38 に、試料間比較した結果を図 2-39、図 2-40 に示す。ここで、カーボンでは、 代表的なラマンバンドとして、1600 cm⁻¹付近に G バンド (グラファイトの面内振動モード に対応)、1360 cm⁻¹付近に D バンド (結晶中の欠陥構造やエッジ面の存在量などを反映) が得られる。また、各ラマンバンドの強度を比較すると以下の知見が得られる。

Ip/Ig:黒鉛化度(炭化度)を表すパラメーター。黒鉛化度が高くなるほど、大きくなる。
 Iv/Ig:結晶性を表すパラメーター。値が大きくなるほど非晶性が大きいことを示す。
 Vg:黒鉛化度(炭化度)を表すパラメーター。黒鉛化度が低下すると高波数側にシフトする。

まず、未処理品のラマンスペクトル(図 2-32)から、Gバンドはブロードであり、本繊 維は、比較的結晶性が低い CF と確認出来る(焼成時の熱履歴は 1000-1500℃程度と推定)。 得られたラマンスペクトルから、径方向への結晶構造分布を解析した結果を図 2-35 に示す。 Iv/Ig に分布が認められ、この分布は、図 2-36 に示すように、光学顕微鏡像で確認された芯 鞘状のコントラストと一致している。Iv/Ig 値の減少(ラマンバンドの先鋭化)は、結晶性 の増大を示すスペクトル変化であり、芯部は、鞘部に比べ、高結晶化していることが確認出 来る。

端部において、径方向への構造分布を解析した結果を図 2-35 右に示す。端部の構造は、 中央部と一致しており、本繊維は、軸方向に均一な構造を有していると考えられる。

次に、窒素雰囲気処理品と未処理品の中央部において、繊維径方向の構造分布を比較した 結果を図 2-37 に示す。処理後は、表層 50 nm 未満において、Ib/Ig と Iv/Ig の低下した領域 が認められる。後述の TEM 観察で確認された樹脂残渣の炭化層(未処理品の表層に付着し ていた樹脂成分が、変性したことで形成された層)に相当している。本炭化層より内部では、 構造変化は生じておらず、CF の結晶性は変化していないことが確認出来る。端部における 径方向への構造分布も同様で、表層 50 nm 未満に樹脂残渣の炭化層が存在し、炭化層より 内部では CF の構造は変化していなかった。

Air 中処理品と未処理品の中央部において、繊維径方向の構造分布を比較した結果を図 2-38 に示す。表層 250 nm 未満において、 I_V/I_G が減少し、 V_G が高波数シフトしていること が確認された。本来、欠陥が増えることで、 I_D/I_G と I_V/I_G が増大すると予想していたが、そ れとは異なる結果であった。 I_V/I_G の減少と V_G の高波数シフトは、樹脂残渣に相当する表層 50 nm 未満より明確に深い領域まで生じており、CF の構造変化を反映したものと考えられる。スペクトルの特徴だけで考えると、G バンドと D バンドはいずれも先鋭化しており、 秩序性が増大したと解釈される(図 2·34)が、600℃の焼成で結晶性が増大したとは考えに くく、また、酸素が付与されたことで生じた変化であることを考慮すると、例えば、炭素網 面間の非晶部や比較的小さなサイズの炭素網面が先行して分解・消失し、一方で、高結晶性 の大きな網面は残存したことで、構造分布の幅が狭まり、ラマンスペクトルとしては、先鋭 化(=振動モードが減少)した可能性が考えられる。Vgについても高波数シフトを生じてい るが、これが未処理品では認められないことも(図 2·36 で未処理品の鞘部と芯部の Vgに 差異は認められない)、「空気中熱処理品で生じる構造変化は、焼成過程で生じる結晶化とは 異なっている」ことを示している。なお、端部における径方向への構造分布、結晶性の変化 は、繊維軸方向のいずれの箇所でも同様に生じていることが確認出来る。

以上のように、窒素雰囲気中処理では CF の変性が進まないこと、Air 中処理では部分的 な破壊が始まっていることを、処理深さを含め、定量的に把握することが出来た。



図 2-31.熱処理前後の CF 表面の光学顕微鏡像(中央部と端部)











図 2-34.Air 中処理品のラマン分光測定結果



図 2-35.未処理品の CF 中央部と端部の結晶構造分布



図 2-36.熱処理前の CF 断面の芯鞘構造顕微鏡像



図 2·37. 窒素雰囲気中処理品の CF 中央部と端部の結晶構造分布



図 2-38.Air 中処理品の CF 中央部と端部の結晶構造分布



図 2-39.未処理品と窒素雰囲気処理品の結晶構造分布の比較



図 2-40.未処理品と Air 処理品の結晶構造分布の比較

④ 各処理品の TEM-EDX 測定結果

未処理の STEM 像を図 2-41、EDX 分析結果を図 2-42 に示す。未処理品では最表面近 傍まで CF 由来の結晶格子縞が観察される。EDX 分析からも、最表層近傍に特異的な元素 は検出されない。なお、試料最表層を識別するために、CF 表面に Pt 導電コートを実施し ている。Pt の検出箇所で N、O、Si も重なって検出されているように見えるが、これは Pt によるバックグラウンド上昇の影響を受けているため、実際に最表面に N、O、Si が多く存 在しているとは判断出来ない点に留意されたい。

窒素雰囲気中処理(中央部)では、図 2-43、図 2-44 から、最表層に 10 nm 程度の非晶 質が観察される。非晶質層では CF 部に比べて O の濃度が高い領域が確認される。また、 O の濃化領域の下部には Si (及び O)の濃化が確認される。CF 最表面に添加剤由来の Si が存在していたと考えれば、Si 検出部が CF 最表面であり、その上方の非晶質層は樹脂成 分の残渣と推測される。なお、別の視野では樹脂残渣と推測される領域が 40 nm 程度であ り、厚さにバラツキがあると考えられる。

窒素雰囲気中処理(端部)では、図 2-45、図 2-46 に示すように、中央部と同様に、樹脂 残渣と推察される領域が 30 nm 程度観察された。中央部と端部で顕著な差はないが、今回 の観察範囲では、中央部の方が樹脂残渣領域の厚さのバラツキが大きい印象を受ける。

Air 中処理(中央部)の BF-STEM 像(図 2-47 の左下)から最表面近傍において結晶格 子縞が観察された。なお、図 2-47 右上の HAADF-STEM 像から内部にボイド、あるいは 低密度領域と考えられる数 nm 程度の黒色を呈する領域が観察された。ただし、このボイド 領域近傍においても結晶格子縞が観察された。また、EDX 分析(図 2-48)の結果、最表面 から 180 nm 程度まで O が濃化している領域が確認された。O の濃化領域はボイドが視認 出来る領域よりも下部まで広がっているが、O 濃化領域近傍についても、結晶格子縞が観 察されている。

Air 中処理(端部)においても中央部と同様に BF-STEM 像(図 2-49の左下)から最表 面近傍において結晶格子縞が観察され、内部にボイド、あるいは低密度領域と考えられる数 nm 程度の黒色を呈する領域が観察された(図 2-49 右上の HAADF-STEM 像)。なお、 このボイド領域近傍においても結晶格子縞が観察された。EDX 分析(図 2-50)から、最表 面から 170 nm 程度まで O が濃化している領域が確認された。O の濃化領域はボイドが視 認出来る領域よりも下部まで広がり、O 濃化領域近傍についても結晶格子縞が観察された。



図 2-41.未処理品(中央部)の STEM 像





図 2-43. 窒素雰囲気中処理品(中央部)の STEM 像



図 2-44. 窒素雰囲気中処理(中央部)の EDX 分析結果



図 2-45. 窒素雰囲気中処理(端部)の STEM 像



図 2-46. 窒素雰囲気中処理(端部)の EDX 分析結果



図 2-47.Air 中処理(中央部)の STEM 像



図 2-48.Air 中処理(中央部)の EDX 分析結果



図 2-49.Air 中処理(端部)の STEM 像



図 2-50.Air 中処理(端部)の EDX 分析結果
⑤ 各処理品の XRD 結果

各処理品の広角 X 線回折法で測定を行い、CF の結晶性評価を行った。図 2-51 に各試料 の広角 X 線回折パターンを示す。また、各試料の面間隔及び結晶子サイズを図 2-52、図 2-53 に示す。これらの結果、炭素網面の積層方向の面間隔と結晶子サイズは、試料間で有 意な差はなかった。



図 2-51.各試料の広角 X線回折パターン(002 面の回折)





図 2-53.各試料の 002 面の面間隔分布図

6 CFB ベンチ炉試験結果

2019 年度に実施した CFB ベンチ炉試験では、CFRP100%試験であったため、未燃 CF の発生及び飛散が多かったことが主因であるが、未燃 CF によるループシール上部、熱交換 器管板部の閉塞などが発生した(詳細は表 1-11.CFB ベンチ炉試験結果(Run1~Run3)参 照)。これらの閉塞が CFRP 要因か確認を行うため、2020 年度は CFRP 濃度 10%、0%、 2%の 3 水準の濃度で追加試験を実施した(Run4~Run6)。表 2-6、図 2-55、図 2-57、図 2-58 に試験結果を示す。また図 2-56 に Run4 の回収物写真を示す。

試験方法は 2019 年度の Run1~Run3 と同様の方法であり、外部ヒーターを用い、ある 程度昇温したうえで試料を投入している。表 2-6、図 2-55 より Run4 では CFRP 濃度 10% でも珪砂と CF が原因によりループシール上部で閉塞が発生した。試料投入後 3.5h の連続 運転可能であったため、閉塞は運転中のどの段階で起こったかは不明である。炉内における 珪砂の減少により、差圧が低減したと仮定すると、比較的早いタイミングで閉塞し始めたと 考えられる。燃焼温度は、850~900℃の範囲で比較的安定していた。

図 2-56 に Run4 の回収物写真を示す。炉底やループシール周辺では珪砂と CF の未燃残 渣を回収した。配管の途中で閉塞したものであり、これらが原因で循環を妨げていたと推測 される。

Run4の試験結果が装置由来の問題ではないことを確認するため、Run5において PE の み投入するブランク試験を実施した。その結果との比較から、Run4 は改めて CF の残渣が 原因で閉塞が発生したことが分かった。Run5 は PE を間欠投入しているため、燃焼温度に 上下が発生した。

Run6の試験では CFRP 濃度を 2%とし、閉塞なく運転出来、サイクロンやバグフィルターでの珪砂や未燃 CFRP の物質収支を求めた。また燃焼温度も安定していた。

CFRPの燃焼割合は Run4 では 48%、Run6 では 40% という結果であった。今回使用し たサイクロンは、未燃 CF の捕集において効率的な回収の条件に設定されておらず、あくま で汎用的な設定であったため、捕集能力が十分でなかった。そのため、運転の早いタイミン グで炉外に未燃 CF が出たことが、CF の燃焼割合が低い原因と考えられる。サイクロンの 最適設計を行うため、環境省の「平成 29 年度低炭素製品普及に向けた 3R 体制構築支援事 業 (廃棄 CF R P 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)」 を参考とし、サイクロンの流速を変更する。

またサイクロンの設計を最適化することで、ループシールでの閉塞発生が懸念される。 CFB 実証炉設計では、ループシール上部の閉塞を起き難くするために、ループシールにお ける CFRP と珪砂の循環具合についてコールド試験を実施し、挙動を把握する。

試験		No.	Run4	Run5			Run6	
	CFRP -		濃度	10%		0%		2%
			量(g)	318		0	63	
投入分	DE 濃度			90%		100%		98%
		r L	量(g)	2709		1512		2646
		珪砂初期投入量	(g)	4400.0	4400.0	(最後に100)0.0追加)	4400.0
		珪砂底部	珪砂	1147.0	4198.0		3242.0	
			CFRP未燃分	1.9				0.0
	「「「」	ループシールト部	珪砂	1565			0.0	0.0
	N-12		CFRP未燃分	15.0				0.0
		ループシール部	珪砂	1145.0			1100.0	1159.0
			CFRP未燃分	41.6		—		1.4
		2次サイカロン 佳鹿邨	珪砂	57.0			0.0	23.3
	炉外	2次917日ノ未座中	CFRP未燃分	7.4				13.7
回収分		空気配管下部	珪砂	117.0			0.0	0.0
(g)			CFRP未燃分	1.1				0.8
			珪砂	266.0			10.5	50.2
		パップィルター未座印	CFRP未燃分	98.4				21.8
	炉内珪砂合計			3857.0			5298.0	4401.0
	炉外珪砂合計			440.0			10.5	73.5
	炉内·炉外珪砂合計			4297.0			5308.5	4474.5
	炉内CFRP合計			58.5				1.4
	炉外CFRP合計			106.9		_		36.3
	CFRP合計			165.4		—		37.7
CFRP燃焼割合(%)			48%	—			40%	
空気比			1.5		1.5		1.5	
空気量(L/min) 1次空気 2次空気			1次空気	120	80	100	120	120
			2次空気	120	160	140	120	120
			4.4kg	4.4kg			4.4kg	
供 考			ループシール上部にて	順調に燃焼。Run4のループシール上部			CFRP濃度を下げて	
11875				閉塞発生	の閉塞は、CFRPが原因と確認			順調な燃焼

表 2-6. CFB ベンチ炉試験結果 (Run4~Run6)



図 2-54.試験装置の概略フロー図



図 2-55.Run4 の差圧及び温度の変化





図 2-58.Run6 の差圧及び温度変化

⑦ 燃焼速度式の導出・メカニズム解析

基礎燃焼試験から、CFの燃焼時間に対して温度、酸素濃度が大きく影響している。 実証炉は運転時の温度変動を考慮して上限となる 900℃での試験を主に計画し、酸素富 化試験も出来るように設計した。

また、CF は燃えにくく、燃焼時間を長くする工夫が必要になる。実証炉では、ベン チ炉に比べ、燃焼時間を長くするため、炉体を約2倍長くしている。

さらにサイクロン設計の適正化は、熱交換器など下流での未燃 CF の閉塞を起こりに くくするだけでなく、炉内への循環を増やして未燃 CF の燃焼時間を長くする効果があ る。以上のように基礎燃焼試験結果を実証炉設計に反映した。

2.1.2. 実証炉での試験に向けた取り組み

(1) CFB 実証炉建設

2.1.1 (3) の CFB ベンチ炉試験結果で先述したが、CFB 実証炉での CFRP 燃焼割合を増加させるため、問題となっているサイクロンの最適設計及びループシール上部の閉塞を起き難くするために、ループシールにおける CFRP と珪砂の循環具合についてコールド試験を実施した。

① 設計課題の解決

イ) サイクロンの最適設計

先述したように、CFB ベンチ炉の既設サイクロンは、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。環境省の「平成 29 年度低炭素製品普及に向けた 3R 体制構築支援事業(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)」のサイクロンによる未燃 CF 捕集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 CFB 試験炉での新設サイクロンは、十分な除去性能が得られる入口ガス流速が 15~25m/s にな るように設計する。

ロ) ループシール実機大コールドモデル試験

先述したように CFB ベンチ炉試験で CFRP 高濃度試験時にループシール部に CF による 閉塞が発生した。閉塞の原因調査と流動状態観察のため、図 2-59 に示す実証機寸法での透 明樹脂製ループシール模型にて、コールドモデル試験を実施した。

実証機と同じ寸法のループシール模型により挙動を確認する試験を実施した。このモデルでは、上から珪砂と CF を投入し、下から Air を入れ、珪砂を循環させることで、現象を 実際に確認した。これら全て透明の塩ビ管で構成されているため中身の挙動を確認するこ とが出来る。また、砂受槽に配管を繋いでおり、循環させた後の圧力等も測定出来る。

流量と CF 濃度を変化させて流動状態と閉塞条件の確認を行った。実証結果を図 2-60 に 示す。未燃 CF は流動砂と混ぜて上部から投入しているが、流動砂は 50kg/h 投入している。 CF 濃度は 0 wt% から 2.4wt%まで実施した。

推定となるが、実証機試験ではコールド試験の CF 濃度 0.5wt%が 2% CFRP 投入試験時 のループシール内未燃 CF 濃度となる。実証機のサイクロン回収率が高くなるため、表 2-6. CFB ベンチ炉試験結果に示す Run6 のループシール内未燃 CF 濃度 0.12wt%よりも高くな っている。同様に 5%、10% CFRP 投入試験時のループシール内未燃 CF 濃度は、1.2wt%、 2.4wt%程度と推定される。

グラフの青色丸印プロットは問題なく循環したことを示している。黒色三角印プロット は循環したが CF の塊が発生したものである。赤色×印プロットは閉塞が発生した条件であ る。つまり流量が高く CF 濃度が低いと閉塞が発生せず、流量が低く CF 濃度が高いと閉塞 が発生する。

CF 濃度別の流動現象について動画における検証を行った。試験の様子を図 2-61 に示す。 どの濃度でも流動はしているが、低濃度ほどループシール内で流動砂が滑らかに動いてお り、右上から投入された流動砂+CF はループシール部を通って左下の砂受槽に移動してい る。

コールド試験の結果から以下が判明した。またこの結果を実証機でのループシール部の 設計仕様に反映する。

- ▶ 流動砂中の CF 濃度と流動化のためのループシール装入空気量の調整で、ループシール 内流動現象が変化することが分かった。
- ▶ ループシール装入空気量の調整で、実証機での CFRP 濃度 5%(基準)~10%試験は 実施可能と考えられる。



図 2-59.ループシール実証機大コールドモデル試験概要





図 2-61.CF 濃度別流動現象

ハ) その他課題

CFB ベンチ炉での試験結果から、課題である熱交換器での閉塞対策、バグフィルター周辺での炉外残渣対策について以下のように設計の改良を行う。

熱交換器での炉外残渣閉塞の対策では、ガス配管の外側から冷却することによって、未燃 CFによる閉塞の原因である熱交換器の管板をなくし、流れをスムーズにする。冷却能力が 低下するため、空気混合による温度制御を追加する。

バグフィルター周辺での炉外残渣の回収ではバグフィルターまでの配管の流れを良くする。 温度計の配管中央までの差し込みの回避と点検作業の簡易化、配管エルボ曲がりのスム ーズ化などを実施する。



図 2-62.CFB ベンチ炉の課題対策

2 主要機器設計

本体の仕様や設置場所等について、表 2-7、図 2-63~図 2-70 に示す。

CFB 実証試験炉は想定した模擬 ASR を約 5kg/h で処理する。この処理能力からサイジ ングし本体は内径 200mm×高さ 6m と設計した。フィーダー、サイクロンは 4 階ステージ に設置する。架台は、鉄骨 4 階建てで高さは 8.3m、実証試験装置全高は付帯装置含め約 9.3m となる。フロア面積は 4×3m、炉体は、4 階ステージ中心部から吊り下げるようにす る。排ガス処理はステージ外に設置する。全て含めると 6m×9m の敷地設置予定である。 設置場所は JFE スチール川崎地区の一画の試験棟内に設置する。

CFB 本体にはヒーターが巻かれており、燃焼温度は 950℃まで上げることが出来る。圧 力は大気圧+ αである。

CFB 実証炉の構造としては、試料投入部より模擬 ASR 及び CFRP を別ラインで定量的 に投入する。これら燃焼物は自重で炉下部に落ちる。炉下部では流動する高温の珪砂や未燃 物を巻き込み、CFB 炉内を上昇し、一次サイクロンに入る。一次サイクロンでは珪砂、未 燃物などの固形物が分離回収される。分離回収されなかった細かな未燃物は二次サイクロ ンやバグフィルターで捕集される。また、一次サイクロンで分離回収した珪砂と未燃物はル ープシールを通って炉内下部に戻る。

機器名	主な仕様など
	·円筒縦型
CFB本体	•φ200×H6000
	・材質 : SUS310S
	·円筒縦型
	・高濃度タイプ
91902°A	•材質: SUS310S
	・ガス流速:18m/s
	·円筒縦型
	・低濃度タイプ
010000	•材質: SUS310S
	・ガス流速:18m/s
バガコ 川 カ	・円筒ろ布(ガラス+テフロンラミネート)
ハウノイルター	•6.0m³/min



表 2-7.主要機器の概要と材質等



図 2-64. CFB 実証試験装置 基本構成図(案)





図 2-66.材料供給部·概要



図 2-67.設置予定場所



図 2-68.架台と炉体、階段の全景



図 2-69.架台4階ステージ設置機器



図 2-70.1 階制御盤

(2) 燃焼試験設定

TG-DTA、大型 TG、CFB ベンチ炉での結果から、2021 年度の試験パラメーター案を検 討する。CFRP の燃焼に影響を及ぼすと推測される CFRP 濃度、模擬 ASR 発熱量、CFRP 材質、燃焼温度、流動媒体粒子径、空気比、運転時間、酸素濃度、試験片サイズ等のパラメ ーター案を検討している。

	項目	試験実施目的	単位	数值	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H	CFRP濃度	ASR中に含まれるCFRP量 (5、2、10wt%)による影響 を比較することで、濃度と燃 焼の関係を把握するため		5	0	0	0	0	0	0			0	
			wt%	2							0			
				10								0		
小料 影	模擬ASR発	想定発熱量24MJ/kgと高発熱 量36MJ/kg(助燃材追加模	MIAra	24	0	0	0		0	0	0	0	0	
習	熱量	と燃焼の関係を把握するため	M0/Kg	36				0						
	CFRP濃度材 質	CFRP材料を従来のものと比 較材を用いることで、CFRP の種類の違いによる差を確認 するため		現状	0	0	0	0		0	0	0	0	最適多
				比較材					0					米件で
	流動媒体粒 子径	小をベースとし、大の条件を 加えることで、流動媒体の粒 子径と燃焼の関係を把握する ため	_	小	0	0		0	0	0	0	0	0	の 追
				大			0							加確
	· · · · ·	1.5をベースとし、大きな3 と比較することで、空気比と	14	1.5	0	0	0	0	0		0	0	0	認試驗
運転	空风比	旅苑の周示を10149 G / C の	倍	3						0				
[条件	C C 運転時間 し る	CFRP投入運転2時間、その後 CFRP投入なしで燃焼運転	,	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		し、 OF の元主燃焼を確認す	n	2 + a										
		酸素濃度の影響比較を21%、 25%で実施し酸素濃度と燃焼	10/	21	0	0	0	0	0	0	0	0		
	酸素濃度の関係を把握するため v		vo1% 2	25									0	

表 2-8.試験パラメーター案

(3) 燃焼サンプル準備

① CF · CFRP

CF、CFRP については1年目に使用したサンプルをベースに2021年度中に使用するCF、 CFRP を選定した。

② 模擬 ASR

イ) 組成決定

TG-DTA 試験、大型 TG 試験、CFB ベンチ炉試験においては、CF、CFRP 単品をラボレ ベルで燃焼させ、その挙動を確認する基礎燃焼テストを行ってきた。2021 年度の CFB 実 証試験においては、基礎テストと実際の ASR 燃焼炉の結果を繋げられるような条件で試験 を行っていく。そのため実際の燃焼条件に近づけるため CF、CFRP を ASR とともに燃焼 を行うこととした。

ただし、先述したように CFB 実証炉は JFE スチールの川崎工場内に設置する。ASR は 産業廃棄物の一種であるが、実証炉の設置場所においては産業廃棄物の燃焼が出来ない。ま た ASR は ASR 処理施設以外で処理出来ないことから、実証試験では模擬 ASR を使用する こととした。

模擬 ASR については文献等²を参考に成分を検討し、単位当たりのドライベースでの発 熱量を ASR 代表値に近づけた模擬 ASR 作成を実施した。配合②は材料組成比率を実際の ASR に近づけたものであり、配合①は配合②を基にドライベースでの発熱量を実際の ASR に近づけたものである。

	<u></u>	配合①		配合	€2		
成分	成分充熱重 (KJ/Kg)	組成(wt%)	模擬ASR発熱量 (KJ/Kg-dry)	組成(wt%)	模擬ASR発熱量 (KJ/Kg-dry)	備考	
PP	43932	40%	17573	55%	24163		
PE	46024	10%	4602	20%	9205		
ポリウレタン	29288	5%	1464	10%	2929		
繊維	16300	5%	815	0%	0	パルプ繊維	
タルク		10%	0	15%	0	PP・PEに各々20%添加	
セラミック/ガラス		30%	0	0%	0	アルミナ(流動媒体)	
合計		100%	24455	100%	36296		

表 2-9.模擬 ASR 組成(配合①及び配合②)

² 環境省「平成 28 年度自動車リサイクル制度の安定的な運用及び、環境配慮設計の推進に向けた検討・ 調査」報告書

口) 試作

ASR は樹脂、発泡ウレタン、繊維、ゴム、木、紙、ガラス、ハーネス、非鉄金属等で構成 されたものを 300mm アンダーで破砕された破砕残渣物である。ただし、今回の CFB 実証 炉では、フィーダーから投入出来る形状が制約されることとなるため、表 2-9 で示した組 成の模擬 ASR をペレット形状とすることとした。

模擬 ASR の製造設備概要と製造条件を図 2-72 に示す。製造条件は様々試したが、180℃ で 30kg/h とした。配合①(25MJ/kg)は二段混錬法で製造し、配合②(35MJ/kg)は一段 混錬法で安定して製造出来た。また、試作した模擬 ASR の分析結果(表 2-10)から、ほぼ 設定どおりの模擬 ASR が得られた。



図 2-71.ASR の外観



図 2-72.模擬 ASR (RDF) 製造プロセス (40mm Φ 二軸押し出し装置) 概要及び製造条件

衣 2-10. 殺迫した 候擬 ASA 性仏							
模擬ASR	配合①	配合②					
灰分(db%)	39.6 (40.0)	14.9 (15.0)					
揮発分(db%)	60.7	85.5					
密度(g/cm3)	1.29	1.01					
発熱量(MJ/kg)	23.4 (24.5)	35.8 (36.3)					
備考	実証試験用、500kg製造予定	比較材					

表 2-10.製造した模擬 ASR 性状

ハ) 実証試験用模擬 ASR 製造計画

上記試作を経て下記装置及び原料、条件にて模擬ASR は想定通りの仕様で、実証試験に必要な量を製造した。

a. 装置及び原料

- ・装置 二軸混練押出機(Φ42, L/D=38)、温度 180~190℃、
 吐出速度 30~40kg/h、スクリュー回転数 100~150rpm 程度)
- ・原料 PP:BC03B、PE:HB111R、ウレタン:E390、パルプ繊維:5mm 純パルプ、 タルク:FH106、アルミナ:アルミナイトボール 0.4mm

b. 製造条件

- ・ 種類:発熱量の異なる二種類
- ・製造方法:配合①は一段で、配合②はパルプ/PPのマスターバッチ(パルプ濃度 33%)を製造した後、残りの成分を混合、溶融して成型する二段法で製造
- ・成型物形状:径 6mm Φ×長さ 8mm 程度
- ・製造量:配合①;500kg、配合②;400kg、荷姿:製品 10kg 毎に袋詰め

2.2. 調査結果を踏まえた考察

2.2.1. 模擬 ASR+CFRP の燃焼挙動確認(TG-DTA による基礎試験)

模擬 ASR 単品及び模擬 ASR と CFRP の混合品の TG-DTA 測定から判明したことを以下に示す。

- ・室温~600℃間はPP、PE、ポリウレタン、パルプ繊維、CFRP 中の樹脂の燃焼が支配 的である。
- ・600℃以上ではCFの燃焼が支配的である。
- ・タルクやアルミナビーズは残渣となりうる。

すなわち、本測定のような等速昇温による加熱の場合には、CFRP と混合させた際に模擬 ASR が CFRP 中の CF の燃焼温度を大きく変化させるような様子は見受けられず、模擬 ASR が CFRP の燃焼に大きく作用しているとはいい難い。ただし、燃焼炉のように、一定 温度に保持された高温下へ、瞬時に試料が曝された場合には、ASR や CFRP に含まれる樹 脂等の燃焼がカロリー源として寄与する可能性はあるものと推察される。

2.2.2. 燃焼速度式の導出・燃焼メカニズム解析

① CFRP 速度論解析と燃焼速度式の導出

表 2-11 に基礎燃焼試験から得られた結果を計算して得た活性化エネルギー ΔE と頻度因 子 A を示す。試料形状によって ΔE と A が異なることが分かった。また、速度論パラメー ターのフィッティングにより得られた反応様式も併せて示す。ここで得られた反応様式は、 試料形状によって異なるものになっているが、この物理的な意味については現状では不明 である。しかしながら、その ΔE と A のプロットは、同一直線上にプロット出来ることが分 かった。

	試料	∆E kJ•mol ⁻¹	$\begin{array}{c} A\\ \operatorname{Sec}^{\text{-1}}\end{array}$	反応様式	
	No 1	角柱品	118	4.2×10^{2}	核形成・成長反応
CE	N0.1	粉砕品	115	$2.6 imes 10^3$	1次反応
Сг	No.3	角柱品	107	2.3×10^2	核形成・成長反応
		粉砕品	102	$6.6{ imes}10^2$	1次反応
	プロペラシャフト	角柱品	197	1.0×10^{7}	1次反応
		粉砕品	191	3.7×10^{7}	核形成・成長反応
CEDD	トランクリッドインナー	角柱品	132	1.2×10^3	核形成・成長反応
UFRF		粉砕品	153	1.4×10^{5}	拡散律速反応
	トランクリッドアウター	角柱品	110	3.0×10^2	核形成・成長反応
		粉砕品	171	7.0×10^{6}	1次反応

表 2-11.TG-DTA 曲線の測定結果から得た活性化エネルギーΔEと 頻度因子 A 及び想定される反応様式の表

図 2-73 において、トランクリッドインナー、トランクリッドアウターを除き、活性化エ ネルギーΔEはほ変化しておらず、頻度因子 A は若干の変動が認められた(誤差範囲の 可能性もある)。この理由として、CFRPの樹脂成分が残渣として CF 表面に付着し、CF 表 面の平滑性が変化した可能性が挙げられる。なお、バルク試料と粉砕試料では測定温度が異 なっており、樹脂の燃焼状況が異なっている可能性がある。

ここでは、試料形状によって得られる $\Delta E \ge A$ が異なる傾向にあるという知見が得られ たが、この事象が有する物理的な意味を解明するためには、熱分析以外にも形態観察等の手 法を併用する必要があると考えられる。つまり、昇温過程における重量減少のみで議論する ことは困難であり、併せて昇温過程における試料形状(気泡の有無や試料表面の平滑性等) についても併せて考察することが必要になると推察される。



図 2-73.活性化エネルギー Δ E と頻度因子 A のグラフ

② 燃焼メカニズムの解析

CF の燃焼メカニズムを解析することを目的に、一定温度で、所定時間、酸素存在下で、 CF を燃焼処理し、燃焼過程における CF の形状変化や構造変化を系統的に調べた。また、 中央部及び端部の変化の違いの有無についても着目して解析した。得られた結果を表 2-12 にまとめる。CF は空気中 600℃で処理をすると、およそ 200nm 程度の領域に酸素が侵入 して構造破壊を起こしながら、その一部はガス化や欠落するものと考えられる。その結果と して、重量が減少し、CF の形状が荒れ、細線化していくものと考えられる。なお、繊維の 中央部と端部では顕著な差は認められないことから、CF 表面と端部で燃焼のし易さに顕著 な差はないものと推察される。

		得られた知見						
分析手法	得られる知見	Air中 600℃×20分処理	Air中 600℃×60分処理	窒素(N2)雰囲気中 600℃×20分処理				
SEM	CFの表面や端面の形状変化 (中央部と端部)	 表面荒れ ・中央部と端部で差なし 	 ・表面荒れ増加 ・繊維径減少 ・中央部と端部で差なし 	・CFの構造変化なし ・表層に樹脂残渣あり				
ラマン分光	結晶構造の変化 (中央部と端部)	 ・最表層250nm未満において構造変化あり(結晶性増大) ・中央部と端部で差なし 	未実施	 CFの構造変化なし 表層50nm未満に樹脂残 渣に由来する炭化層が 存在 				
TEM-EDX	表面や端面の元素組成から酸素 の導入のされ方 (中央部と端部)	 ・最表層から200nm以下の領域 で酸素元素が検出され、酸化が進行 ・中央部と端部で差なし 	未実施	 CFの構造変化なし 表層数十nmの領域に樹 脂残渣由来の層が存在 				
XRD	炭素網面の積層方向の面間隔と 結晶子サイズの変化(全体)	変化なし	未実施	変化なし				

表 2-12.CF の燃焼処理による形態変化と構造変化(まとめ)

2.2.3. 実証炉の設計と模擬 ASR の準備

CFB ベンチ炉試験結果を反映して、CFB 実証試験炉の長時間安定運転を実現するため、 サイクロンの適正設計を実施した。

また、循環流動層の安定燃焼のためには、未燃 CF が混入する流動砂の安定した循環流動 を実現する必要がある。CF と珪砂の循環流動現象の観察のために、実証機サイズのループ シール構造モデルを製作して、コールド試験を実施した。この試験結果を実証試験炉のルー プシール構造設計に反映した。

2020年度の計画通り、循環流動層式燃焼実証試験装置の主要機器の購入、設計・製作を 行い、JFE スチール川崎地区の試験棟の一画に、据付けを完了した。研究実施者間での協 議、合意を得て、実証試験で用いる模擬 ASR の組成を確定して、2 種類の模擬 ASR の製造 を完了した。

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. 燃焼速度式の導出・燃焼メカニズム解析

① CFRP 速度論解析と燃焼速度式の導出

CF、CFRPの燃焼を模擬した TG 測定の結果を用いて速度論解析を行うことで以下のことが明らかになり、CF、CFRPの燃焼特性を包括的に記述することが出来た。

- ・CF 及び CFRP の CF 成分の燃焼温度域は CF の種類が異なっても概ね同じ温度域で進行し、CFRP の樹脂成分のそれも同じ温度域で進行することが分かった。
- ・対象としている反応が単一であると仮定した条件においては、何れの試料もほぼ同じ反応様式で反応が進行していることが示された。

しかしながら、速度論解析を行う際の線形フィッティングで良好な一致が認められない 試料もあり、単一素反応を仮定した解析だけでは、現実のスケールに本解析結果を拡張する 際に誤差を生む可能性は否定出来ない。

これまでに取得したデータを解析する限り、ほぼ全ての試料において反応速度定数(*k*) に温度依存性が認められ、ln*k* v.s. 1/*T*のプロット(アレニウスプロット)に良好な直線関 係が認められていることから、下式に示すアレニウス型の反応が進行していると推察され る。

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

この時の反応速度式は、以下の通りとなる。

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{n} k_i f_i(\alpha_i) z_i([0_2]_i)$$

ここで、z_i([O₂],)は、酸素濃度に依存する収容関数となる。

即ち、CF 及び CFRP の燃焼は、反応速度定数、動力学的モデル関数、酸素濃度に依存する収容関数を変数とする素反応の全ての和で表せられる。現時点までに行った解析では、 *n*=1、*z*([O₂])=1として、上式を簡略化し、下式の反応速度式が成立すると仮定した。

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) f(\alpha)$$

即ち、対象とする反応は単一素反応であり、且つ酸素濃度による寄与は考慮していない。 実際の燃焼においては、複数の反応が逐次的、もしくは並列的に進行する可能性も否定出来 ず、酸素濃度も反応に影響を与える因子であると推察される。現時点までに行った解析結果 は、CF 及び CFRP の燃焼特性を包括的に把握するという目的において、重要な知見を得る ことが出来たが、今後、本解析結果を拡張するためには、複数素反応を考慮した解析が必要 になると推察される。但し、本データを活用する際に雰囲気を Air に固定するのであれば、 酸素濃度に依存する収容関数は z.([O2])=1 として解析を行うことは可能と考えられる。

② 燃焼メカニズムの解析

2020 年度の試験において、一定温度、所定時間、酸素存在下で、CF を燃焼処理し、その 過程における CF の形状変化や構造変化を調べることで、CF の燃焼挙動を明らかにした。 具体的には、空気中 600℃で処理をすると、およそ 200nm 程度の領域に酸素が侵入して構 造破壊を起こしながら、その一部はガス化や欠落し、その結果として重量が減少したり、CF の表面形状が荒れたり、CF が細幅化していくことが分かった。また、CF 表面と端部で燃 焼のし易さに顕著な差はないことも分かった。

ただし、得られた知見は1条件での結果であり、さらに処理時間を長くすると酸化され る領域の深さや構造変化がどのように変わるのか、燃焼処理温度や異なるCFにおいても同 様の結果が得られるのか、など疑問が残る。したがって、異なる燃焼過程における構造変化 と形態変化を調査することは、燃焼メカニズムを詳細に解析するために重要であると考え られる。表1-16で示したように追加試験を実施する。得られた結果は、速度論解析の考察 (反応様式の考察)にも有用な情報になるものと考えられる。

3.1.2. CF・CFRP 燃焼試験(単独、ASR との混合等)

現在、廃棄物処理などで活用されている燃焼設備での CFRP 適正処理の方向性を検討する。

3.2. 課題の解決方法

3.2.1. 燃焼速度式の導出・燃焼メカニズム解析

① CFRP 反応速度解析と燃焼速度式の導出

速度論解析を実施するための TG 測定の条件は、一定温度下で重量減少挙動を把握する 「等温保持測定」と、等速昇温条件下で重量減少挙動を把握する「等速昇温測定」に大別さ れる。

本解析は「等温保持測定」を選択してTG測定を実施した。本条件は設定温度到達後に測 定雰囲気を窒素雰囲気から Air に切り替えており、実際の燃焼炉に廃棄物を投入する過程 を模擬している。「等温保持測定」は、時間の経過とともに重量減少が認められ、TG曲線の 微分曲線も単調減少することが殆どである。したがって、複数の素反応が進行する場合、各 素反応を抽出することが困難となる。

一方、「等速昇温測定」は、温度上昇とともに重量減少が認められ、TG曲線の微分曲線は 釣り鐘型の挙動を示す。この微分曲線に変曲点が存在すれば、複数の素反応が進行している 可能性を示唆することとなり、複数の素反応の抽出が比較的容易となる。しかしながら、燃 焼現象は発熱反応であることから、測定中に試料からの発熱が無視出来ず、速度論解析に適 応することが出来なくなる場合がある。

現時点の課題は、「等速昇温測定」の条件でTG測定を行い、複数の素反応を抽出することで解決出来ると考えられる。その際、試料からの発熱を抑制する条件の模索が必要になることを付記しておく。

② 燃焼メカニズムの解析

2021 年度は、異なる燃焼処理条件(時間)の燃焼処理を行い、SEM 観察や TEM 観察等 による形態変化、ラマン分光法や EDX 等による構造解析変化を調べ、2020 年度の結果と 比較することで、CF の燃焼挙動をさらに詳細に調査する。また、可能であれば異なる燃焼 温度プロファイルにおける構造解析、形態変化についても調査する。

なお、①及び②に関しては 2021 年度において CF・CFRP 基礎燃焼特性把握における追 加試験を実施し、その結果と実証試験炉による燃焼試験結果から実効的な燃焼速度式の導 出を行う。本追加試験を実施しても全体のスケジュールに遅延が発生することのないよう 取り組んでいく。

3.2.2. CF・CFRP 燃焼試験(単独、ASR との混合等)

現在、廃棄物処理焼却炉として活用されている燃焼設備での CFRP 適正処理の方向性を 検討するため、循環流動層式燃焼実証試験装置の設計・製作を実施した。

本実証試験装置の特徴は、流動層の循環流動により長い燃焼反応時間が確保出来、多様な 廃棄物燃料の燃焼に対応出来る。高カロリー廃プラスチック混合物の安定燃焼の実績が有 る。

2021 年度は、大型 TG、CFB ベンチ炉での試験結果から、CFRP の燃焼に影響を及ぼす と推定される試験パラメーターを設定して模擬 ASR と CFRP 混合投入による実証試験を 行う。実証試験結果を通して、CFRP 燃焼特性を把握し、CFRP 適正処理の方向性を検討す る。