2021 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

2022 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

<table>
<tr><th>項目</th><th colspan="3">内容</th></tr>
<tr><td>背景</td><td colspan="3">ASR 燃焼処理の際、電気集塵機の荷電不良等、CFRP 起因と思われるトラブルが生じている。今後自動車メーカーが自動車軽量化に貢献する CFRP を安心して採用拡大するためには、CFRP の適正処理が不可欠となっている。</td></tr>
<tr><td>目的</td><td colspan="3">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、難燃性と目されている CF の基礎燃焼特性を把握し現存燃焼処理設備での適正処理の方向性を設定する。</td></tr>
<tr><td>目標</td><td colspan="3">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。</td></tr>
<tr><td>課題</td><td colspan="3">① 科学的なアプローチによる CFRP の燃焼形態の解明（1 年目）
② CFRP の燃焼条件の設定（1 年目～3 年目）
③ 本実証で得られた知見の一般化を目指す（3 年目）</td></tr>
<tr><td rowspan="6">2021 年度実施内容</td><td rowspan="2">TG-DTA、大型 TG による基礎解析</td><td>CF・CFRP の燃焼速度式の導出</td><td>実際の操業において制御できるパラメーターが結果に与える影響について試算、検討した結果、燃焼速度式の確からしさを確認した。</td></tr>
<tr><td>CF・CFRP の燃焼メカニズムの解析</td><td>CF 燃焼過程を SEM 等で観察することにより、燃焼モデルの仮説を立てた。</td></tr>
<tr><td>実証研究準備</td><td>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）</td><td>高精度に燃焼温度を制御し、かつ 2 つのサイクロンにより燃焼残渣の CF を捕集可能な実証炉を設計・建設した。</td></tr>
<tr><td rowspan="3">実証研究解析</td><td>CF・CFRP 燃焼試験
（単独、ASR との混合等）</td><td>予定した 10 回の全燃焼試験を完了した。</td></tr>
<tr><td>燃焼条件と燃焼状態の系統的なデータ収集、整理・分析</td><td>900℃で約 70%、1000℃で約 90%の燃焼率を確認し、さらに二次サイクロンで捕集した 900℃の燃焼残渣 CF を燃焼炉に再投入した結果、CFRP 換算で約 97%の燃焼率を確認した。</td></tr>
<tr><td>実効的な CF・CFRP 燃焼速度式の導出</td><td>実証炉の燃焼条件を模した試験で得た燃焼パラメーターを使用した燃焼速度式を導出した。なお、このパラメーターの確からしさを確認するための解析シミュレーションで妥当性を評価できた。</td></tr>
</table>

用語集

用語	詳細
CF	Carbon Fiber：炭素繊維
CFRP	Carbon Fiber Reinforced Plastics：炭素繊維強化プラスチック
ASR	Automobile Shredder Residue：自動車シュレッダーダスト
TG-DTA	Thermogravimeter-Differential Thermal Analyzer：熱重量示差熱分析装置
CFB ベンチ炉	Circulating Fluidized Bed：燃焼粒子を燃焼空気によって流動化する流動層燃焼の一種
燃焼速度式	各種条件における燃焼反応に必要な時間の算出式
ラマン分光法	ラマン散乱光を用いて物質の評価を行う分光法
STEM-EDX	Scanning Transmission Electron Microscope Energy Dispersive X-ray Spectroscope：走査透過型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光分析器
表面 SEM	Scanning Electron Microscope：走査電子顕微鏡

目 次

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

1.1. 調査計画概要 4

1.2. 事業実施体制 5

1.3. 事業によって得られた結果と結論 6

2. 2019 年度実施内容の概要 7

2.1. CFRP 混入の ASR トラブル事例調査 7

2.2. CF、CFRP の基礎サンプル準備 8

2.3. 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） 9

2.4. CF 基礎燃焼試験（観察型 TG-DTA 測定結果） 12

2.4.1. 観察型 TG-DTA 測定結果 16

2.4.2. 実証フェーズに向けた CFB 炉検討およびベンチ炉試験 20

2.5. 調査結果を踏まえた考察 24

2.5.1. TG-DTA 試験結果から CF、CFRP の反応速度（燃焼速度）解析 24

2.5.2. 大型 TG 試験結果考察 27

2.5.3. CFB ベンチ炉からの実施結果考察 30

2.6. 課題および解決方法 33

2.6.1. 燃焼メカニズムの解析と燃焼速度式の導出 33

2.6.2. CFB ベンチ試験考察 34

3. 2020 年度実施内容の概要 35

3.1. 模擬 ASR 中 CFRP 燃焼特性把握（2020 年度および 2021 年度） 35

3.2. 調査の実施スケジュール（2020 年度） 36

3.3. CF・CFRP の速度論解析と燃焼速度式の導出 37

3.3.1. 模擬 ASR＋CFRP の燃焼挙動確認（TG-DTA による基礎試験） 37

3.3.2. CFRP 速度論解析の精度検証と燃焼速度式の導出 40

3.3.3. 一般化した燃焼速度式の導出 47

3.4. 燃焼メカニズムの解析（燃焼時の CF の構造変化の確認） 50

3.4.1. サンプルおよび燃焼処理 50

3.4.2. 各処理品の状態（SEM、ラマン分光測定、XRD）観察結果 54

3.5. CFB ベンチ炉試験結果 56

3.6. 燃焼速度式の導出・メカニズム解析 56

3.7. 実証炉での試験に向けた取り組み 57

3.7.1. 実証炉建設 57

3.7.2. 主要機器設計 58

3.7.3. 燃焼試験設定 63

3.7.4. 燃焼サンプル準備 64
3.8. 調査結果を踏まえた考察 65
3.8.1. 模擬 ASR＋CFRP の燃焼挙動確認（TG-DTA による基礎試験） 65
3.8.2. 燃焼速度式の導出・燃焼メカニズム解析 66
3.8.3. 実証炉の設計と模擬 ASR の準備 68
3.9. 今後の調査等実施における課題および解決方法等 69
3.9.1. 今後の調査等実施における課題 69
3.9.2. 課題の解決方法 71
4. 2021 年度実施内容 72
4.1. CF/CFRP 燃焼挙動の速度論解析 72
4.1.1. 速度論解析方法 73
4.1.2. 非等温法を用いた速度論解析結果 74
4.1.3. 速度論パラメーターを用いた各種推算 86
4.1.4. 速度論解析のまとめ 95
4.2. 燃焼メカニズム 96
4.2.1. ラマン分光法 96
4.2.2. STEM-EDX 107
4.2.3. 表面 SEM 115
4.2.4. 燃焼メカニズムのまとめ 117
4.3. 実証炉による検証 118
4.3.1. 実証試験設備の構成 118
4.3.2. 実証試験結果 124
4.3.3. 実証試験基礎評価 141
4.3.4. シミュレーション解析 158
4.3.5. 実証試験のまとめ 164
5. 結論 165
6. 実証試験測定結果　参考資料 166

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 1 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 および CFRP の基礎燃焼特性を把握すると共に、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。

本事業の目標および課題と対策を以下に示す。

【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。

【課題と対策】

表 1.1.1.課題と対策

課題	対策
科学的なアプローチによるCFRPの燃焼形態の解明（1年目～3年目）	CFとCFRP基本物性基礎情報の整理および 基礎燃焼特性把握による燃焼速度式の導出と 燃焼メカニズムの解析
CFRPの燃焼条件の設定 （1年目～3年目）	ASR施設調査を経て準備した模擬ASRを使用した CFRP混入ASR燃焼特性把握
本実証で得られた知見の一般化を目指す （3年目）	上記結果および実証試験炉での燃焼試験結果による 燃焼条件の提示

出所：矢野経済研究所

1.1. 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 か年目および 3 か年目が実証フェーズとなっている。

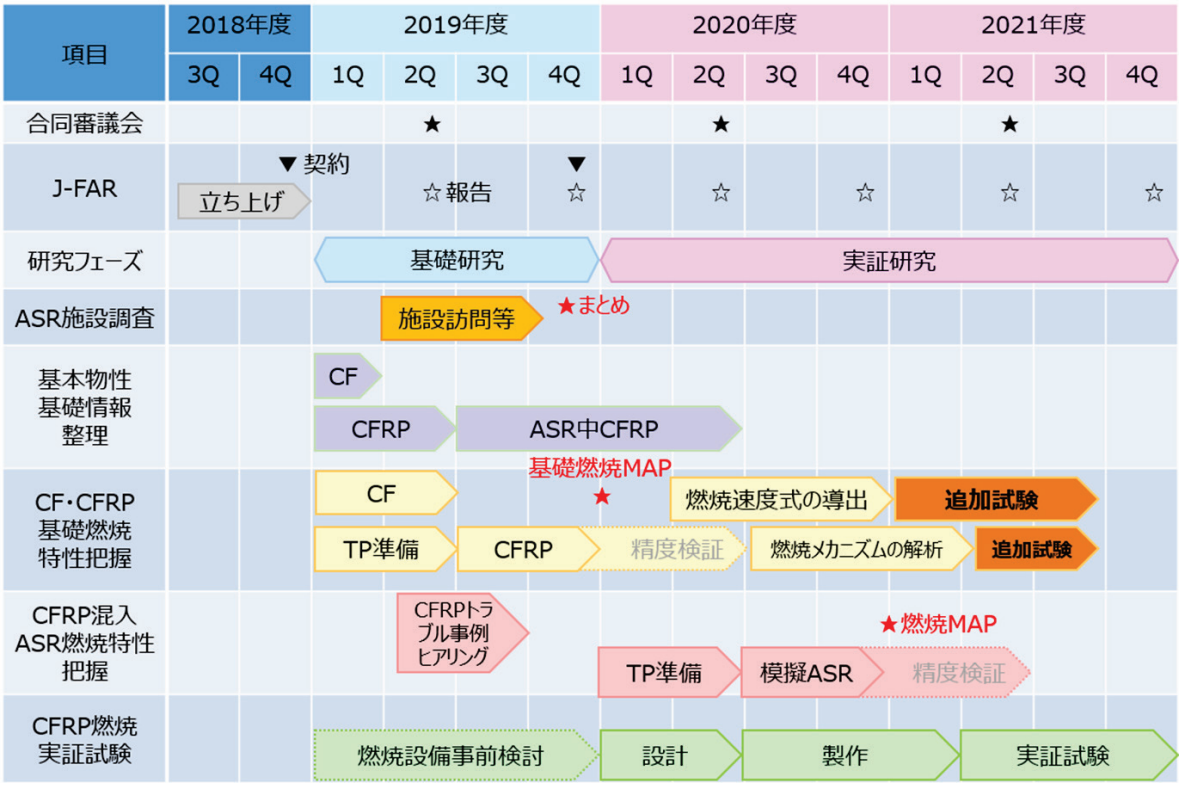


図 1.1.1. 3 年の実施計画概要
出所：矢野経済研究所

1.2. 事業実施体制

本実証は受託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 テクノリサーチ（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（TRC）にて実施し、日本自動車工業会をアドバイザーに迎えている。

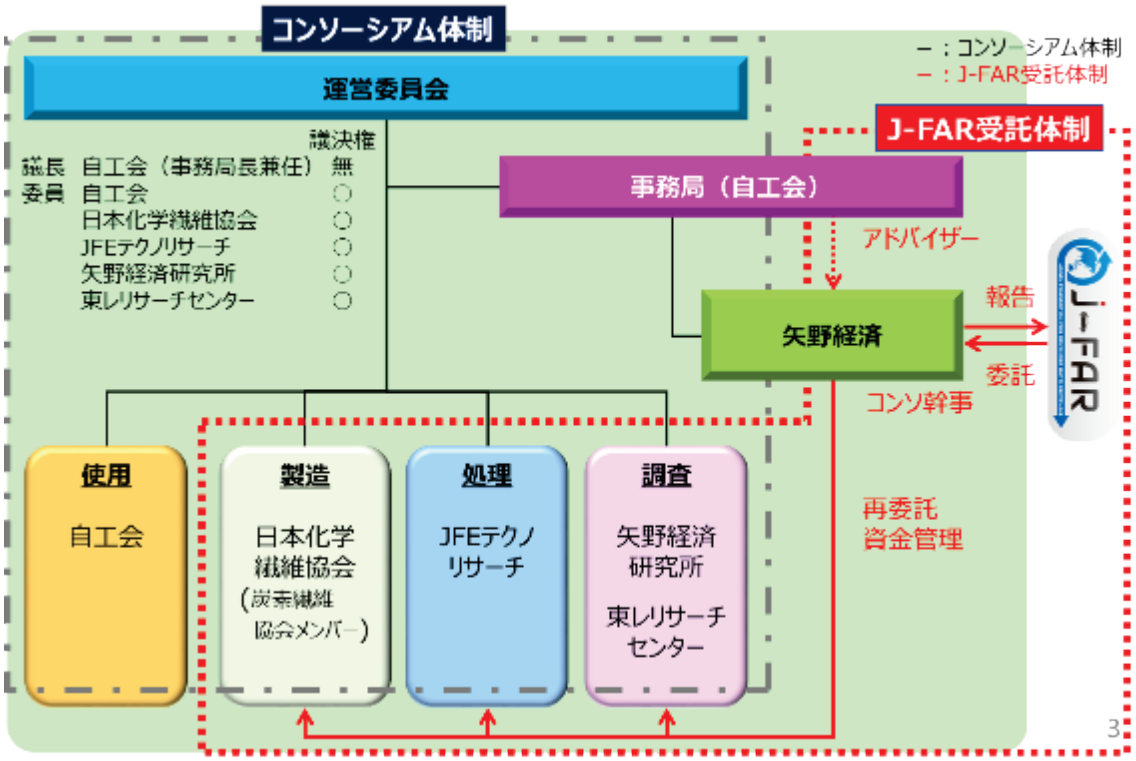


図　1.2.1.事業実施体制
出所：矢野経済研究所

1.3. 事業によって得られた結果と結論

本研究事業は、ASR 燃焼処理の際に電気集塵機の荷電不良等の CFRP 起因と思われるトラブルが生じていることを踏まえ、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、難燃性と目されている CF の基礎燃焼特性を把握し現存燃焼処理設備での適正処理の方向性の設定を目的とし、CFRP の適正処理方法あるいは対応の考え方を世の中に提示することを目標とした。それを実現するための課題として、科学的なアプローチによる CFRP の燃焼形態の解明、CFRP の燃焼条件の設定、本実証で得られた知見の一般化を目指すことを設定した。

上記課題に対して、まずは ASR 再資源化施設における CF・CFRP 起因と思われる燃焼トラブルを調査した。CF が電気集塵機の荷電不良等のトラブルを引き起こしているという明確な原因特定には至っていないものの、処理施設において CF が混入した際の対処方法が明確ではないことや CF 燃焼方法を求めている意見があることを把握した。CF の基礎燃焼特性の把握のため、主に自動車で使用される CF・CFRP の燃焼サンプルを準備し、物性等の基本データを整理した他、ラボスケールで TG-DTA（熱重量示差熱分析装置）を用いた温度・酸素濃度対 CF・CFRP 重量変化（燃焼）プロファイルを取得し、CF・CFRP の燃焼データを整理した。その結果、CF は樹脂や活性炭よりも燃焼しにくい知見を得た他、CF の原料・製造方法によって異なる燃焼挙動を系統的に分類できた。

次に、TG-DTA、大型 TG による基礎解析で CF・CFRP の燃焼速度式の導出および SEM（走査電子顕微鏡）や XRD（X 線回折装置）、STEM-EDX（走査透過型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光分析）、ラマン分光分析等様々な観察・分析手法を用い CF・CFRP の燃焼メカニズム解析を行った。それにより CF・CFRP 燃焼は 2 段階で反応が進むことや燃焼の温度・酸素濃度・滞留時間の影響における基礎データを明らかにし、実証炉による燃焼試験の条件設定に資するデータを収集できた。併せて、CFB ベンチ炉における基礎研究・基礎解析により CF・CFRP 濃度・温度対 CF・CFRP 重量変化（燃焼）プロファイルを取得し実証炉の設計や連続安定運転の条件に資するデータを収集できた。また、実証研究準備として、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）し、車両組成情報や ASR の熱量等から模擬 ASR の燃焼サンプル準備を進め、実証研究を目的とした実証炉を設計・製作した。

さらに、実証研究解析として実証炉を活用し、計 10 回の CF・CFRP 燃焼試験（単独、ASR との混合等）を行い、燃焼条件と燃焼状態の系統的なデータ収集、整理・分析することで実効的な CF・CFRP 燃焼速度式の導出を実施した。

これらの結果から、難燃性と目されている CF は、燃焼方法の調整によって処理することが可能であることが本研究事業を通じて把握することができた。また、スケールの異なる基礎燃焼試験（TG-DTA、大型 TG、CFB ベンチ炉）と実証炉で得られた試験結果には燃焼温度や酸素濃度、燃焼時間等において関連性があることを見出せているうえ、実証炉を用いた CFRP の燃焼では燃焼残渣の再投入により 97%の燃焼を確認できた。

なお、本研究事業では TRC および JFE-TEC における各試験の他、国立大学法人広島大学の古賀教授から分解速度論解析のための測定方法に関するアドバイスをご厚意により頂いた。さらには、国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学の成瀬・義家・植木研究室による燃焼速度式導出や燃焼速度定数測定の検討により確からしさの確認試験を実施した。

2. 2019 年度実施内容の概要

2. 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 および 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。

表 2.1.1.ASR 処理施設でのトラブル事例まとめ

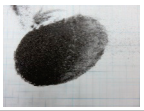
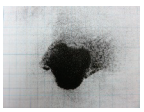
ASR 処理方法	サーマルリサイクル施設（セメント、サーマル）	マテリアルリサイクル施設
実施期間	2019 年 7 月 10 日～10 月 17 日	
ヒアリング企業数	15 社	13 社（TEL ヒアリング含）
CFRP 入り ASR の取り扱い	基本的には受入拒否 ※ASR 処理施設ではないが、電炉（2 社）では CF および CFRP の処理が可能	特にアナウンスしていないところが多いが、サーマル施設でトラブルが発生したことのある事業者は CFRP が混入しないよう解体業者に要請している企業もあり
CFRP に関するトラブル事例	セメントにおける電気集塵機（EP）の荷電不良	セメントに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

出所：矢野経済研究所

2. 2. CF、CFRP の基礎サンプル準備

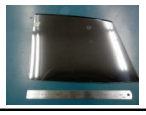
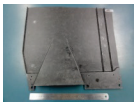
基礎燃焼試験で使用する CF・CFRP の燃焼サンプルについて、車に使用され得る性能範囲の CF 材料や CFRP の製造方法の違いを考慮し、後述する TG-DTA 試験用に CF8 種（表 2.2.1）、CFRP6 種（表 2.2.2）の選定を行った。その他大型 TG の試験用に CFRP1 種（表 2.2.2 の No.7）の作成を行った。

表 2.2.1.CF サンプル一覧

試験用途	CFサンプル	サンプル外観	スペック			
			種類		引張弾性率	引張強さ
					Gpa	Mpa
観察型 TG-DTA 試験用	No.1		PAN系		230	4,900
	No.2				230	3,530
	No.3				235	4,900
	No.4				240	4,400
	No.5		異方性ピッチ系		640	2,600
	No.6				780	3430
	No.7		等方性ピッチ系	黒鉛化品	35	800
	No.8			炭化品	40	製品規格製品 588MPa以上

出所：矢野経済研究所

表 2.2.2.CFRP サンプル一覧

試験用途	CFRP サンプル		サンプル外観	CFRP材料			備考
				CF	繊維形態	樹脂	
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		PAN系	ファブリック	エポキシ系	プリプレグ
	No.3	ルーフ		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

出所：矢野経済研究所

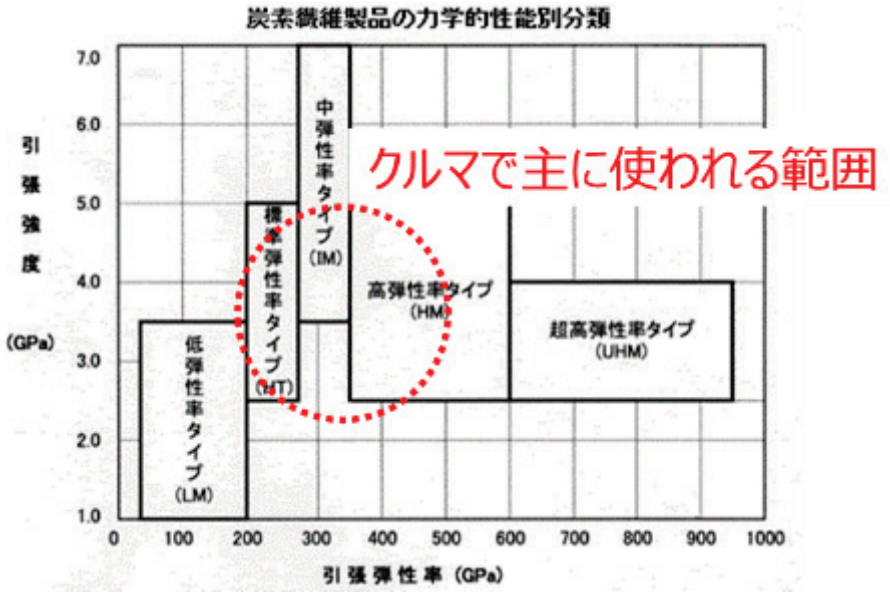


図 2.2.1.CF 製品の力学的性能別分類
出所：炭素繊維協会

2. 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）

表 2.2.1 と表 2.2.2 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 および 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、基準物質と共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 2 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-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 2.3.1 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：数十 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共に、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 の燃焼試験を行う実証炉の基本計画を作成した。

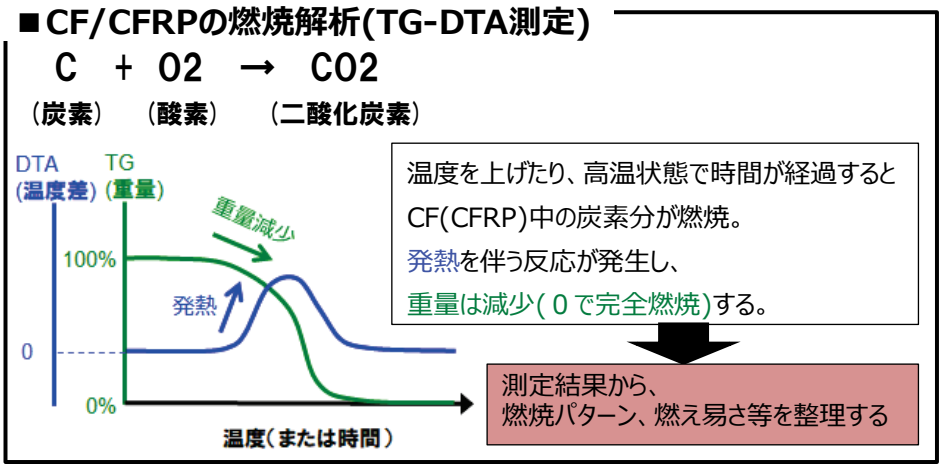


図 2.3.1.TG-DTA 測定とは
出所：TRC

表 2.3.1. 観察型 TG-DTA および大型 TG 試験装置

項目	観察型TG-DTA試験装置	大型TG試験装置
装置	（株）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	（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
雰囲気	窒素あるいは空気	空気あるいは酸素濃度調整雰囲気 （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

出所：TRC、JFE-TEC

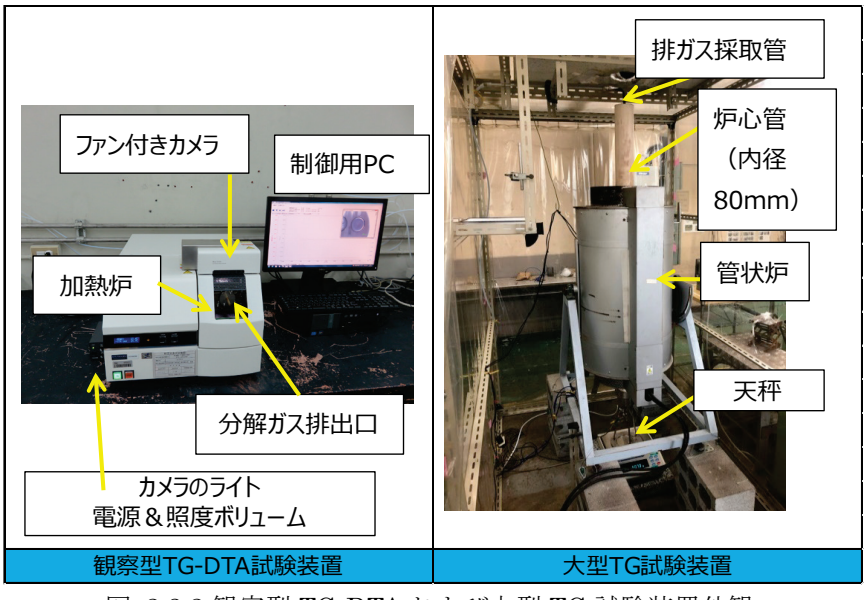


図 2.3.2.観察型 TG-DTA および大型 TG 試験装置外観
出所：TRC、JFE-TEC

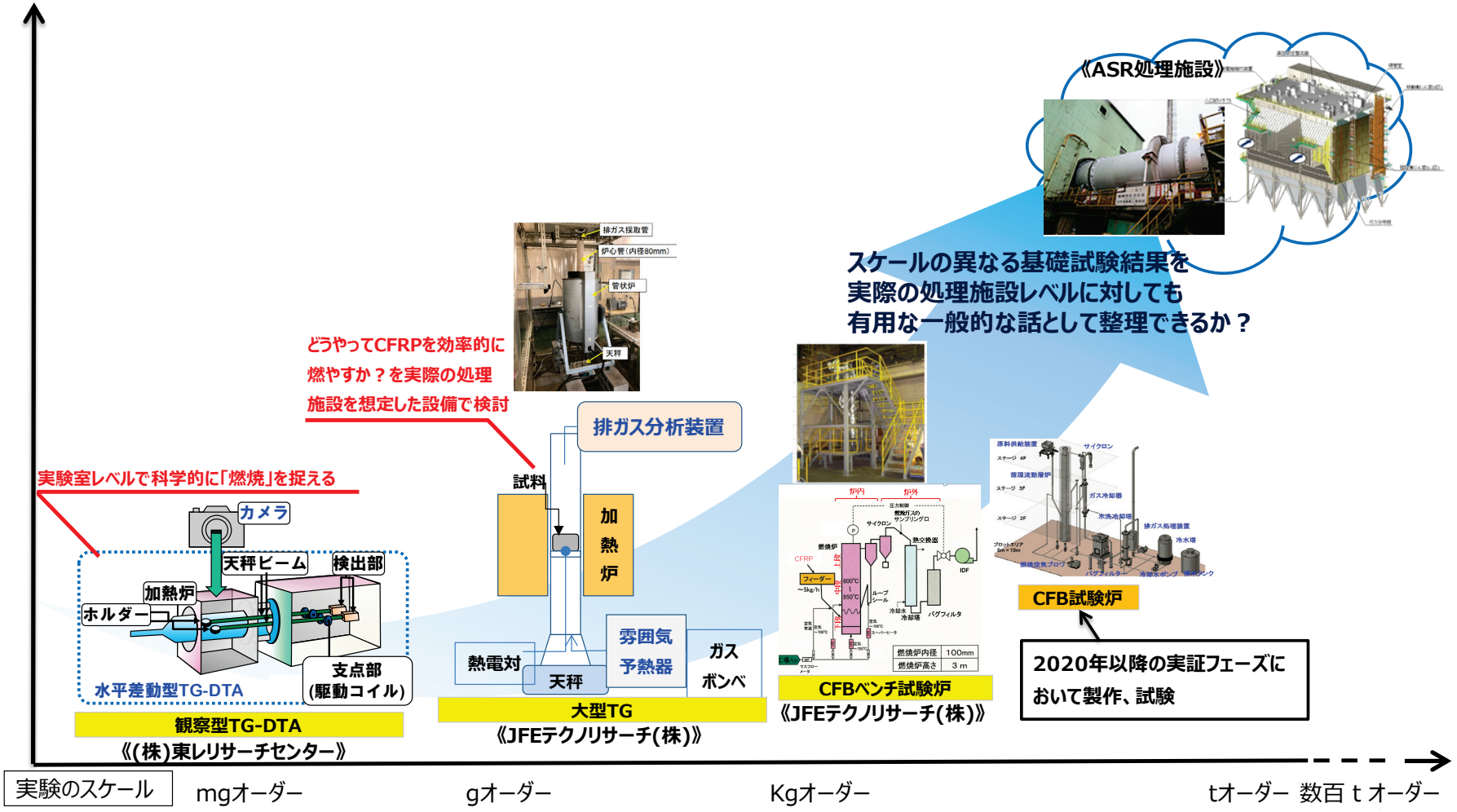


図 2.3.3.試験スケールイメージ
出所：矢野経済研究所

2. 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 2.3.1、図 2.3.2 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 2.4.1 に、空気雰囲気中で測定を行った結果を図 2.4.2 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/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 2.4.3、図 2.4.4 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 2.4.1 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 2.4.3 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無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 2.4.4 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分かった。

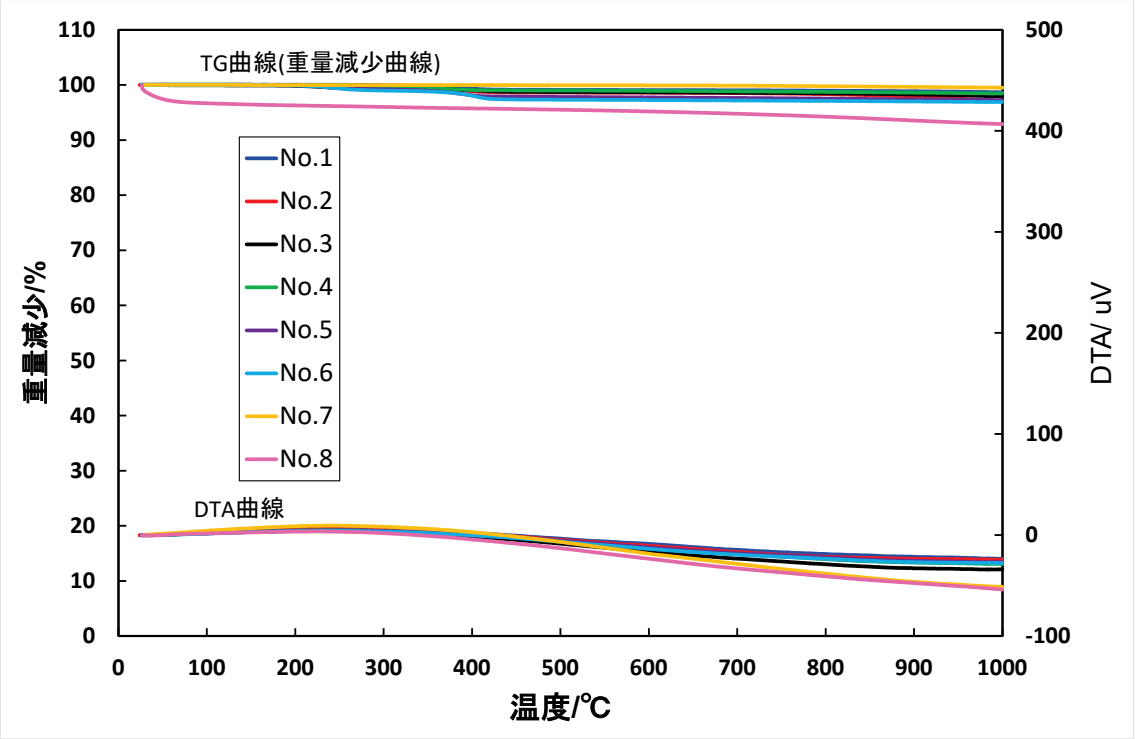


図 2.4.1.CF（No.1～No.8）の TG-DTA 測定結果（窒素雰囲気）
出所：TRC

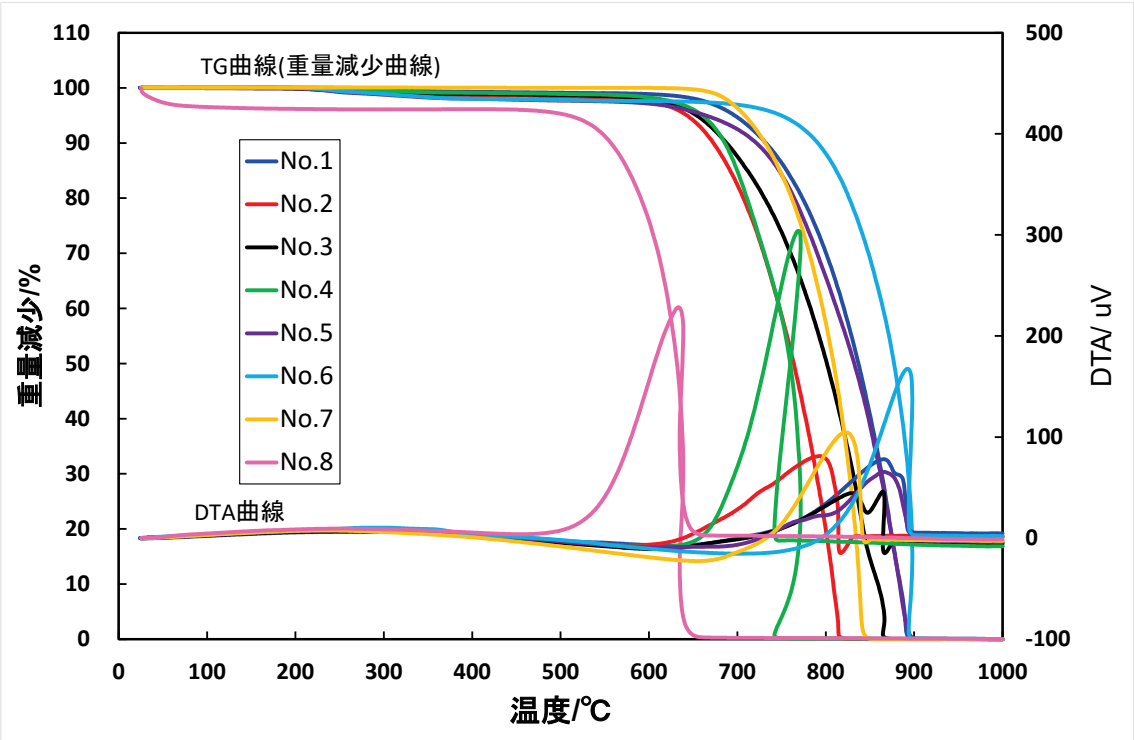


図 2.4.2.CF（No.1～No.8）の TG-DTA 測定結果（空気雰囲気）
出所：TRC

表 2.4.1.各 CF の TG-DTA 測定結果

サンプル	窒素雰囲気	空気雰囲気		
	1000℃での重量減少率	1000℃での重量減少率	5%重量減少温度	10%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℃	800℃
No.7	0.5%	100%	708℃	732℃
No.8	7.1%	100%	550℃	572℃

出所：TRC

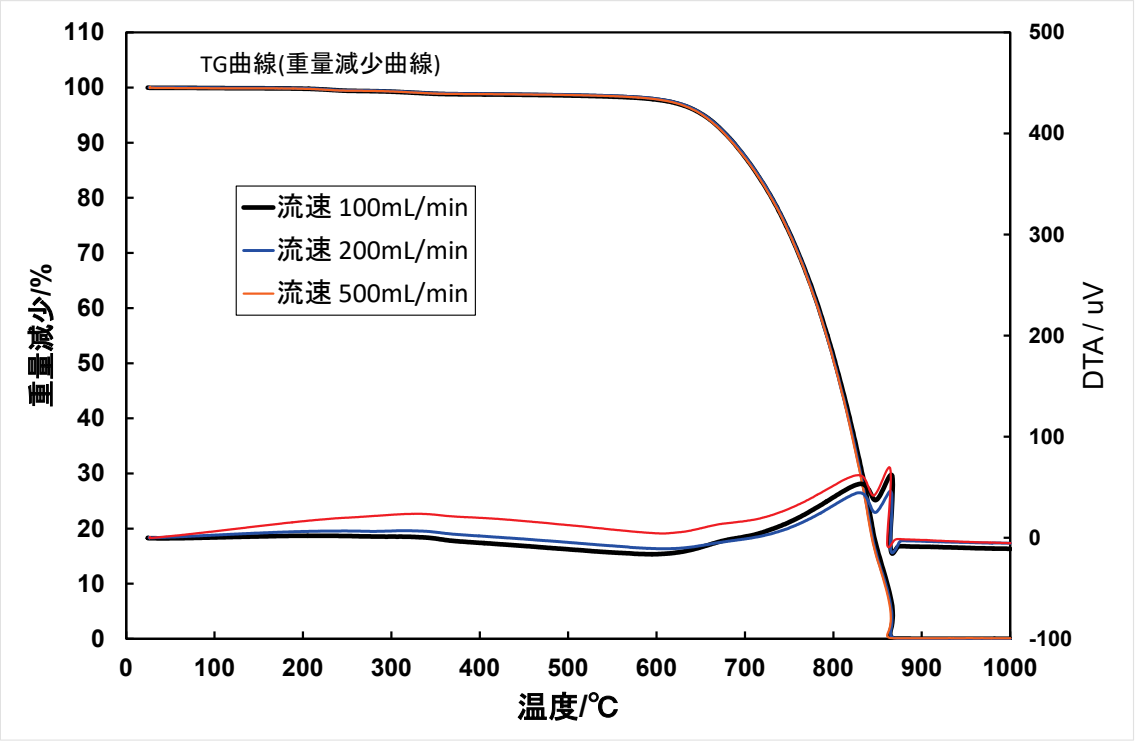


図 2.4.3.雰囲気流量の影響（サンプル：No.3）
出所：TRC

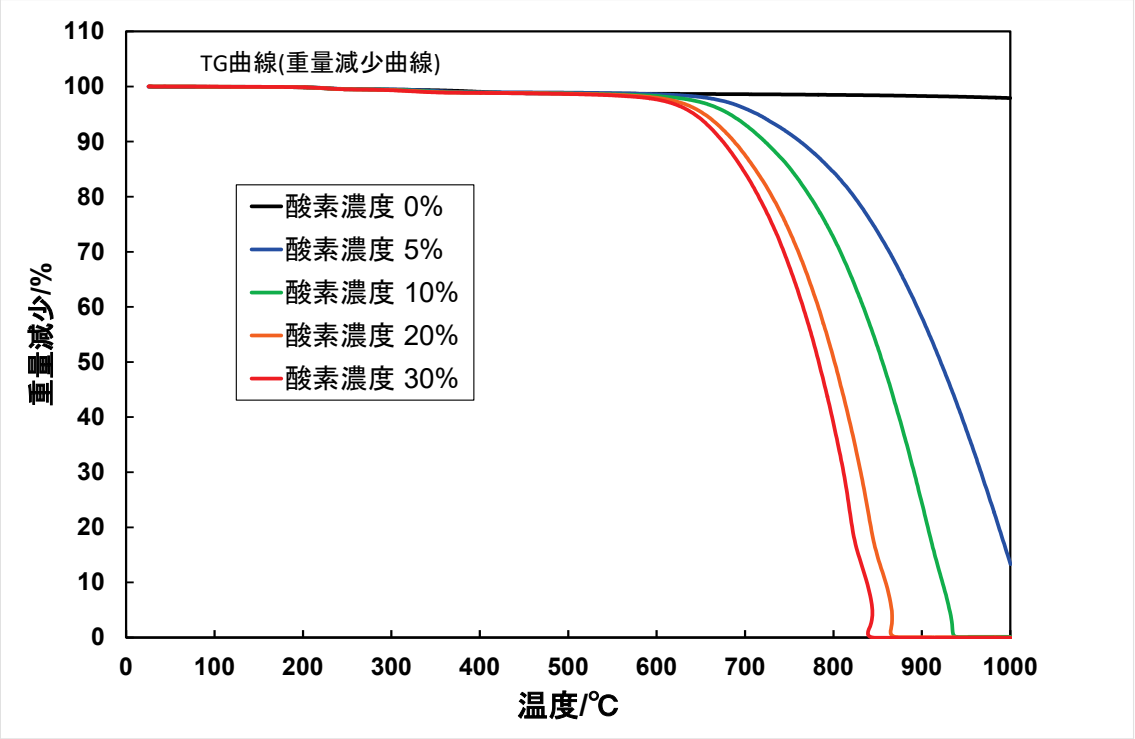


図 2.4.4.酸素濃度の影響（サンプル ：No.3）
出所：TRC

2.4.1. 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、窒素雰囲気および空気雰囲気での 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。

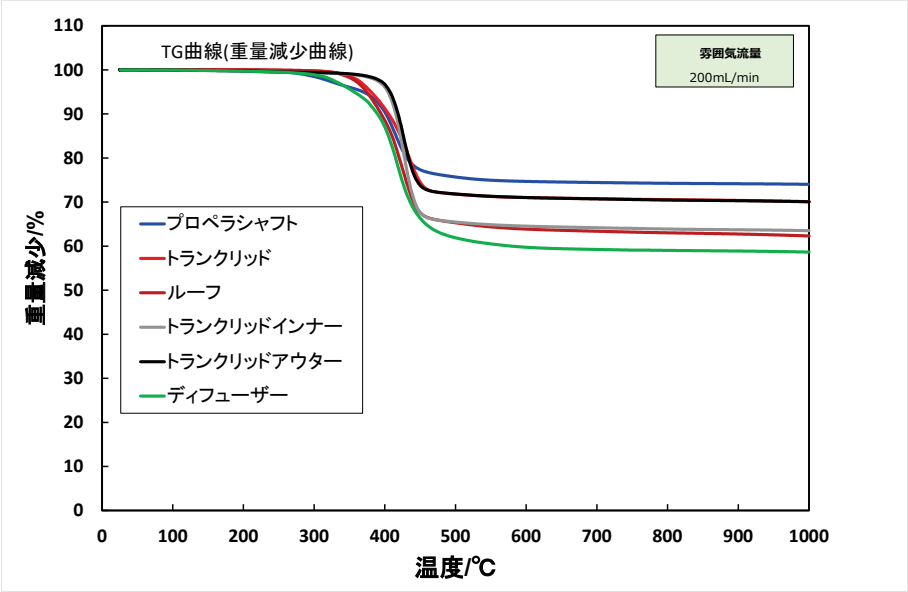


図 2.4.5.CFRP の TG-DTA 測定結果（窒素雰囲気）

出所：TRC

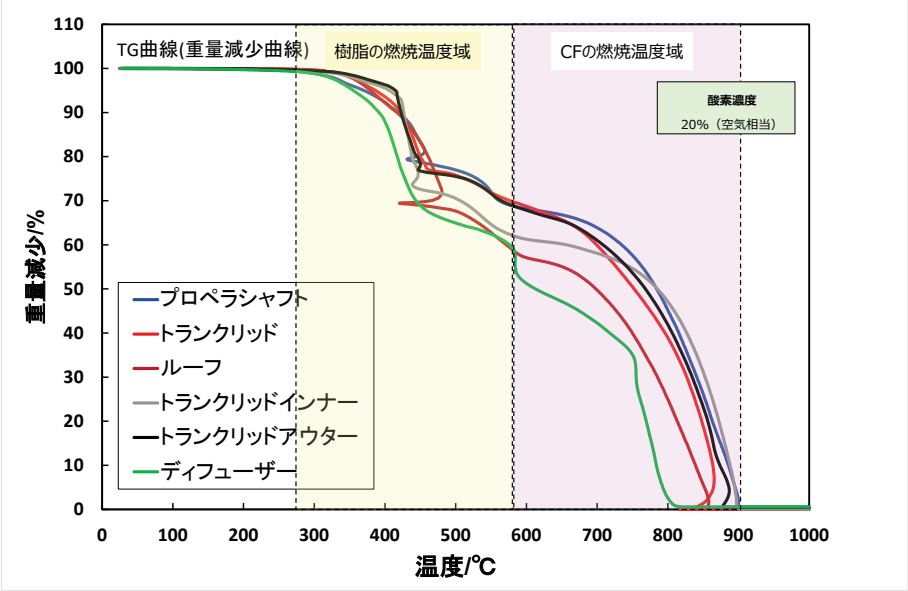


図 2.4.6.CFRP の TG-DTA 測定結果（空気雰囲気）

出所：TRC

試験結果を図 2.4.5、図 2.4.6 に示す。図 2.4.5 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 2.4.6 の空気雰囲気下の測定では、図 2.4.5 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また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。いずれも約 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 2.3.1 で示した大型 TG 試験装置および表 2.2.2 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 2.4.7 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 試験は所定温度およ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 2.4.8）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共に、燃焼排ガス中の酸素（O_2）および二酸化炭素（CO_2）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。具体的には表 2.4.2 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 2.3.2 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。

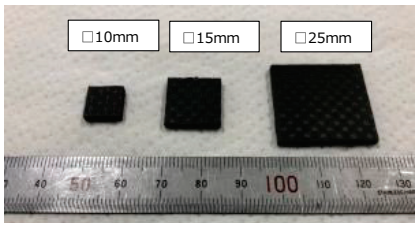


図 2.4.7.大型 TG 試験試料（表 2.2.2 の No.7、3 種類のサイズ）
出所：JFE-TEC

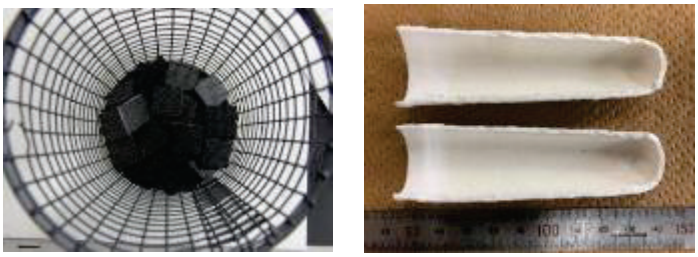


図 2.4.8.CFRP 試料投入の様子および（右）飛散 CF の確認
出所：JFE-TEC

大型 TG 試験条件および試験結果を表 2.4.2、図 2.4.10 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。

CFRP の燃焼時間は表 2.4.2 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（α0.95）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酸素濃度の低下と二酸化炭素濃度の上昇が生じ、その後の CF 部の燃焼の進行に伴い酸素濃度と二酸化炭素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 2.4.9 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できなかった。

表 2.4.2.大型 TG 試験条件および試験結果

		試験No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
試験条件	寸法	15x15	○	○	○			○	○	○		○	○	○	○	○	○
		10x10				○											
		25x25					○				○						
	配置	バラ	○	○		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		積層			○												
	温度	800℃	○	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○		
		950℃						○								○	
		1200℃							○								○
	酸素	21%	○	○	○	○	○	○	○				○	○	○		
		30%								○	○					○	○
		40%										○					
	流量	10NL/m	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				○	○
		15NL/m											○				
		20NL/m												○			
		5NL/m													○		
	検討項目	パラメーター	ベース	再現性	積層投入	サイズ		燃焼温度		酸素濃度			空気流量			最適条件の確認	
試験結果	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
	寸法（m）		15×15	15×15	15×15	10×10	25×25	15 ×15	15 ×15	15×15	25×25	15×15	15×15	15×15	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（α0.95）	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

出所：JFE-TEC

図 2.4.9.燃焼残渣

出所：JFE-TEC

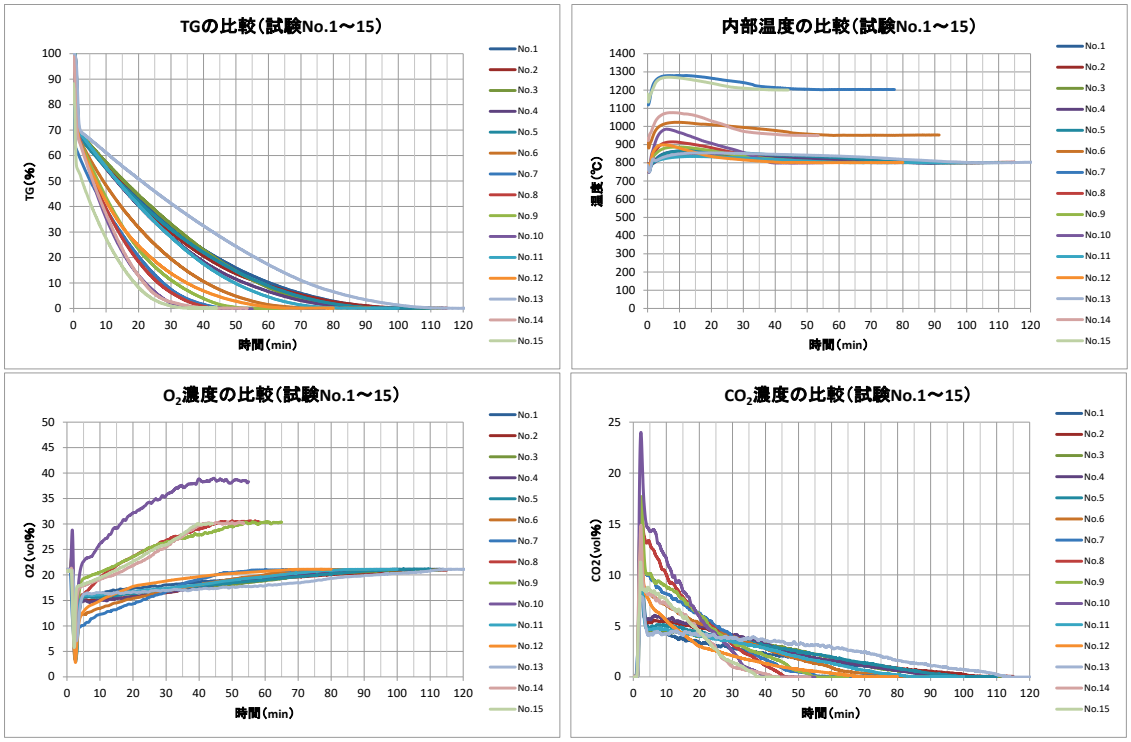


図 2.4.10. TG、内部温度、酸素濃度、二酸化炭素濃度の比較（試験 No.1～15）

出所：JFE-TEC

2.4.2. 実証フェーズに向けた CFB 炉検討およびベンチ炉試験

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、ループシールを通って流動部（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、概略フロー図および外観図を図 2.4.11 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。

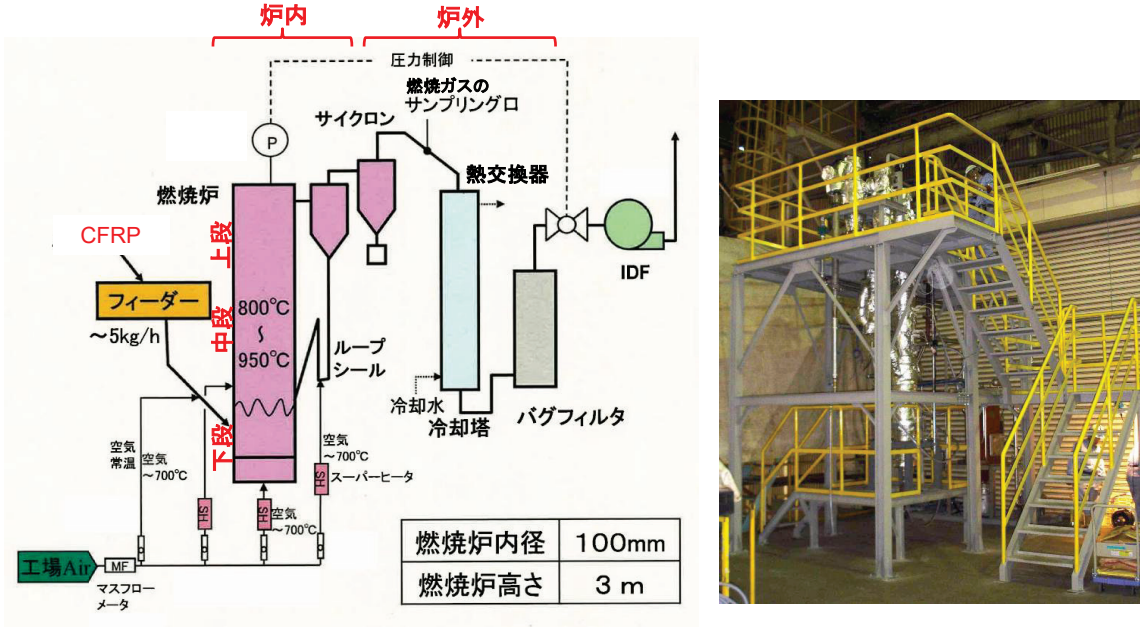


図 2.4.11.試験装置の概略フロー図および（右）CFB ベンチ試験装置

出所：JFE-TEC

（1）ベンチ炉試験実施結果

試験条件および測定項目を表 2.4.3 に、CFB ベンチ炉での試験結果を表 2.4.4 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、炉外残渣および炉内残渣の比率を計算した。

表 2.4.3.CFB ベンチ炉試験条件および測定項目

	条件項目	詳細
試験条件範囲	燃焼試料	15mm×15mm×厚さ2mmのCFRP試料
		供給量：1.2kg/h程度
	燃焼補助剤	15mmφ×厚さ5mmのPEペレット
	媒体粒子	アルミナ砂（平均粒径400μm）
	炉内温度	標準的な温度範囲800～950℃
	排ガスO_2濃度	5～10 乾vol%（空気比：1.3～1.8程度）
	測定項目	詳細（測定箇所、種類等）
測定項目	炉内温度	炉内温度分布測定（上下方向10点）
	重量測定	供給CFRP、回収物、炉内残留物等
	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

出所：JFE-TEC

表 2.4.4.CFB ベンチ炉試験結果（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 ・CFRP燃焼挙動確認	・燃焼温度影響確認	・PE燃焼効果確認 ・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投入	・PEペレットで昇温してからCFRP投入	・ｻｲｸﾛﾝ最適化 ・ 熱交、配管形状工夫

出所：JFE-TEC

図 2.4.12.綿状の CFRP 炉外残渣の熱交換器入口の閉塞状況

出所：JFE-TEC

Run1 では、上段、中段および下段共に、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でき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 2.4.12 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およ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。上段および中段は 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でき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およ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。上段および中段は 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、中段および下段共に概ね 800～900℃の範囲に調整できた。

運転経過 40 分の時点で IDF による炉内負圧状態の維持ができ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 および 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。

（2）残渣の外観観察

炉内残渣および炉外残渣の外観写真を、図 2.4.13 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。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。

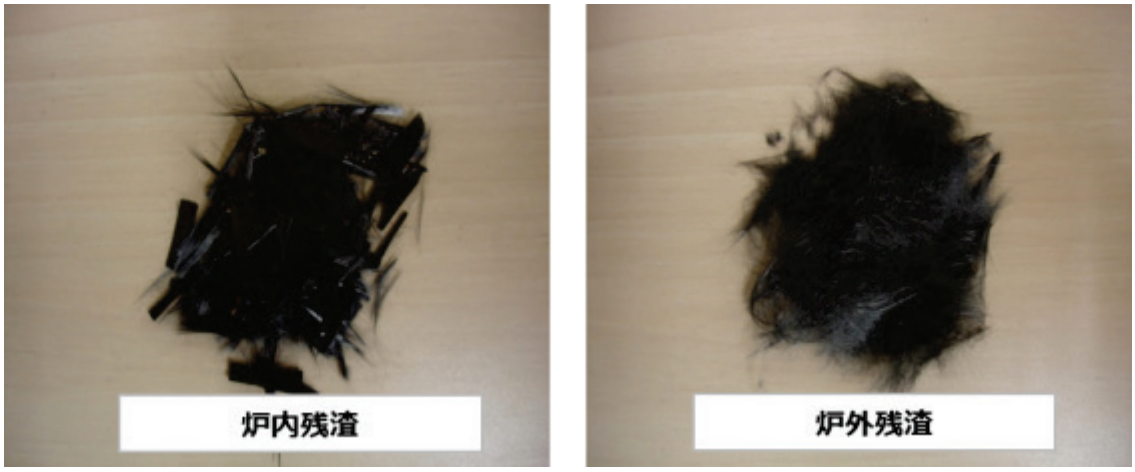


図 2.4.13.炉内残渣および炉外残渣の外観写真

出所：JFE-TEC

2.5. 調査結果を踏まえた考察

2.5.1. 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 および CFRP の基礎燃焼試験から、CF および 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 および 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 および 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 および 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 と ΔE 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 2.5.1、図 2.5.1 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 および 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 2.5.2 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 と $g(\alpha)$ は直線関係にある。つまり、t と $g(\alpha)$ 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、ΔE 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。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）と言える。

(a)　ΔE が大きい方が燃焼し難い。
(b)　A が大きい方が燃焼しやすい。

表 2.5.1.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）

			No.	等温保持温度 / ℃			ΔE / KJ·mol^{-1}	A / sec^{-1}
CF	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}
			No.4	680	700	720	110	13×10^{2}
	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}
CFRP	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}
		樹脂成分		380	400	420	193	1.0×10^{12}
	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}

出所：TRC

表 2.5.2.算出に用いたモデル関数

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

出所：TRC

なお、図 2.5.1 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 2.5.1 から、CF は原料や製造方法によって ΔE や A の値が異なるものの、1 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。

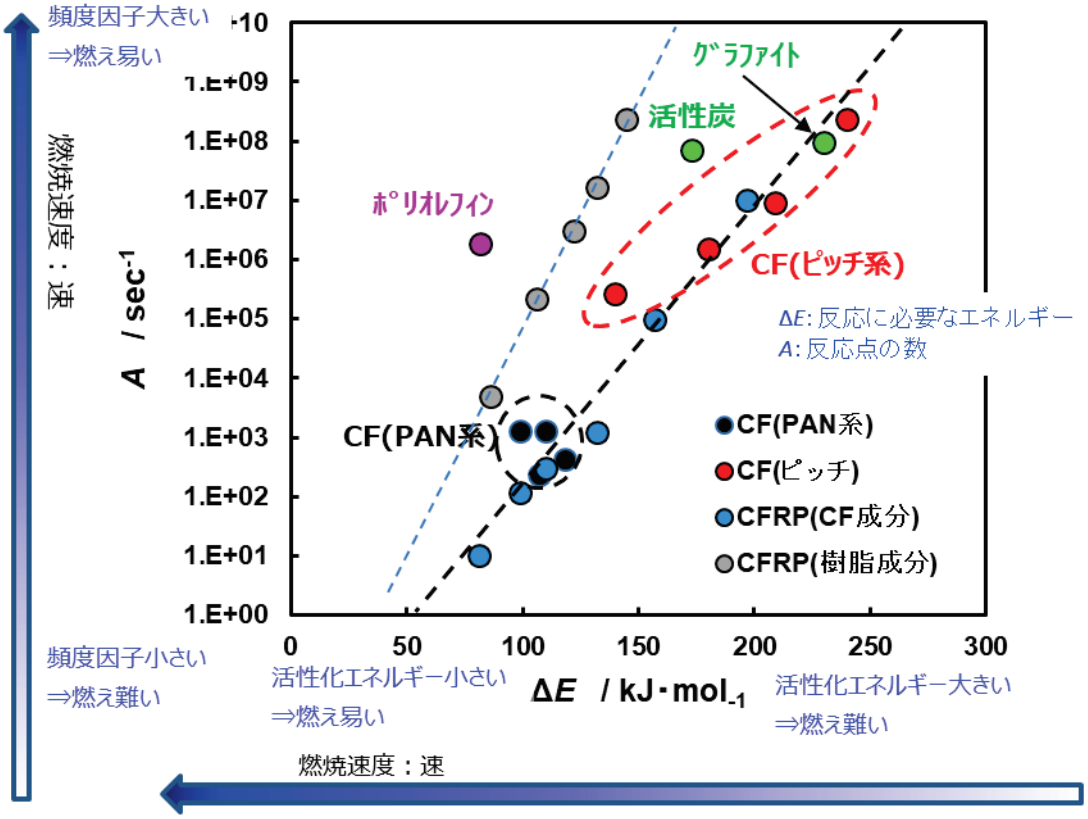


図 2.5.1.ΔE v.s. A プロット

出所：TRC

2.5.2. 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 2.5.2 に示す。

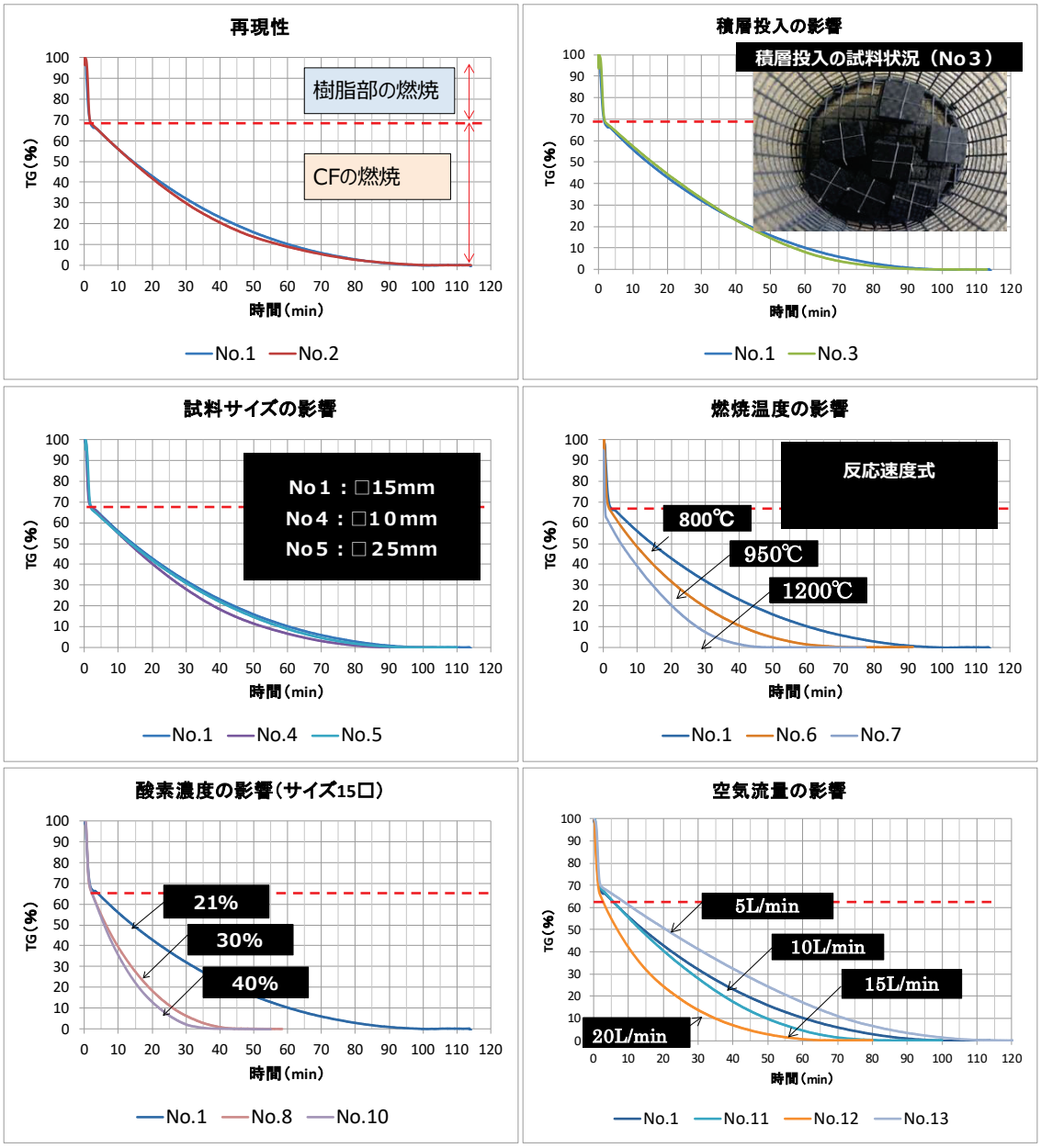


図 2.5.2.TG チャートの比較
（再現性、積層投入・試料サイズ・燃焼温度・酸素濃度・空気流量の影響）
出所：JFE-TEC

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、核形成・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 ΔE、頻度因子 A および反応速度式が得られた（図 2.5.3）。

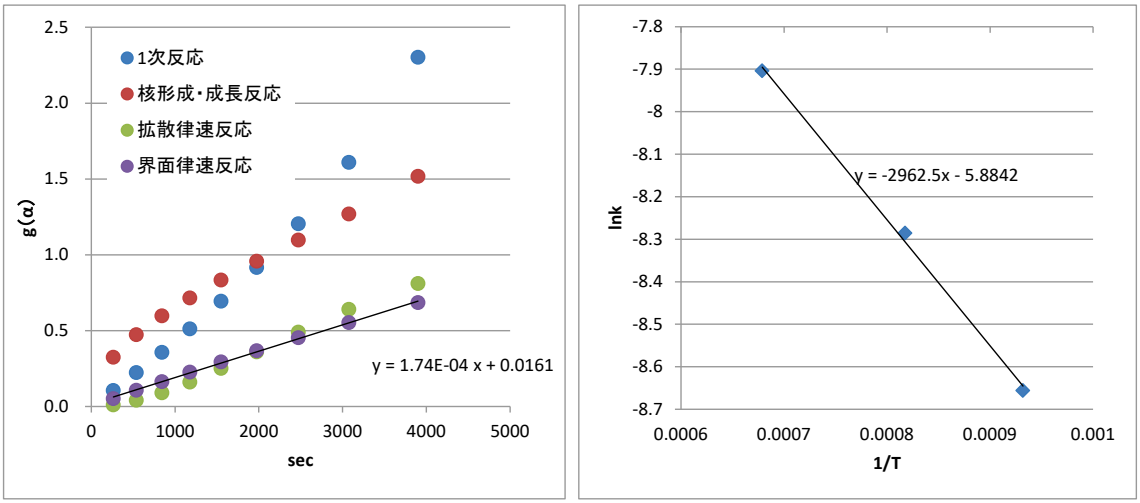


図 2.5.3.800℃における g（α）と時間のプロットおよび（右）アレニウスプロット
出所：JFE-TEC

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 2.5.4 に示す。図の横軸は酸素分圧、縦軸は樹脂および CF の反応率（α0.1～0.9）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。

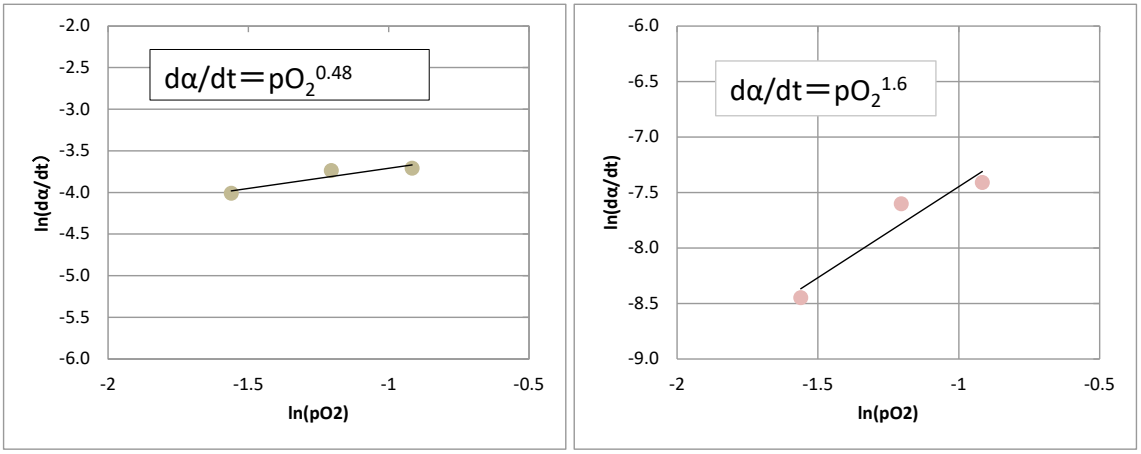


図 2.5.4.樹脂部および CF 部の酸素濃度依存性
出所：JFE-TEC

2.5.3. 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でき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

炉外およ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できた。

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 2.5.5 に示す。CFB 実証炉の外観を図 2.5.6 に示す。また先述した課題を考慮した CFB 実証炉仕様を表 2.5.3 に示す。また、実証試験における注意点を下記の項目が挙げられる。

- 燃焼温度は、最大温度 950℃、温度を変えた試験ができるようにする。
- 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。環境省による平成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。

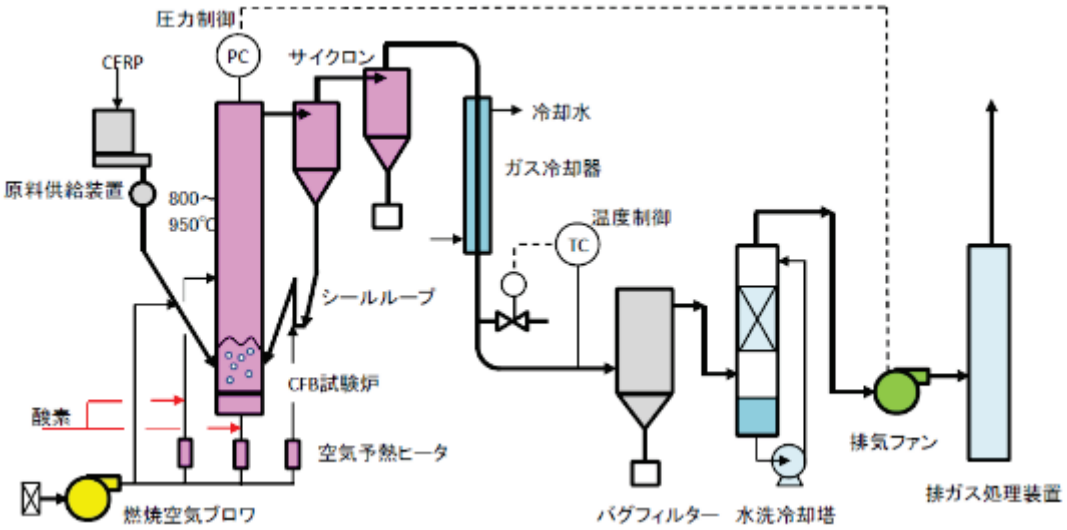


図 2.5.5.CFB 実証炉の概略フロー

出所：JFE-TEC

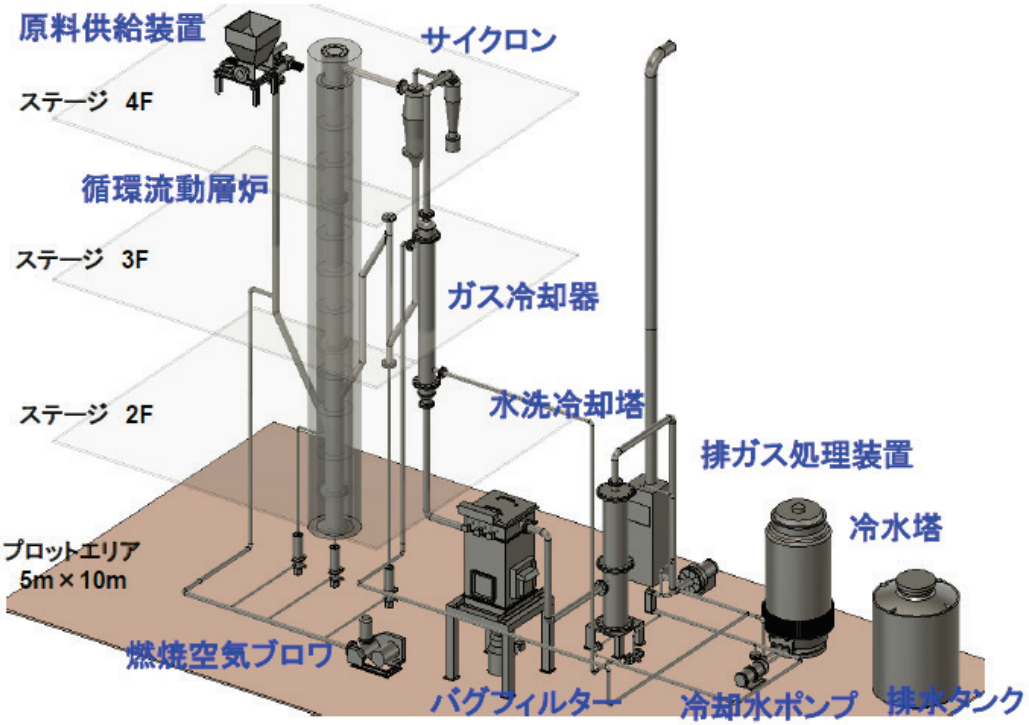


図 2.5.6.CFB 実証炉の外観

出所：JFE-TEC

表 2.5.3.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

出所：JFE-TEC

2.6. 課題および解決方法

2.6.1. 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できる。

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 ΔE や A の値が異なること、1 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できると考える。

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。

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。

2.6.2. 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。

① 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

② 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。

3. 2020 年度実施内容の概要

3. 1. 模擬 ASR 中 CFRP 燃焼特性把握（2020 年度および 2021 年度）

2019 年度に実施した基礎研究フェーズにおいて把握した CF および CFRP 基礎燃焼特性等を踏まえて CFRP 混入 ASR（模擬 ASR）および実証炉（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共に、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。従って、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。

表 3.1.1.実証フェーズの実施内容詳細

	実施期間	課題	課題詳細		
（2）実証フェーズ	2019年度～2021年度	②CFRPの燃焼条件の設定	TG-DTA、大型TGによる基礎解析	②-1	CF・CFRPの燃焼速度式の導出
				②-2	CF・CFRPの燃焼メカニズムの解析
			CFBベンチ炉における基礎研究・基礎解析	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
			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、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本実証で得られた知見を一般化	実証研究解析	③-1	CF・CFRP燃焼試験（単独、ASRとの混合等）
				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
				③-3	実効的なCF・CFRP燃焼速度式の導出

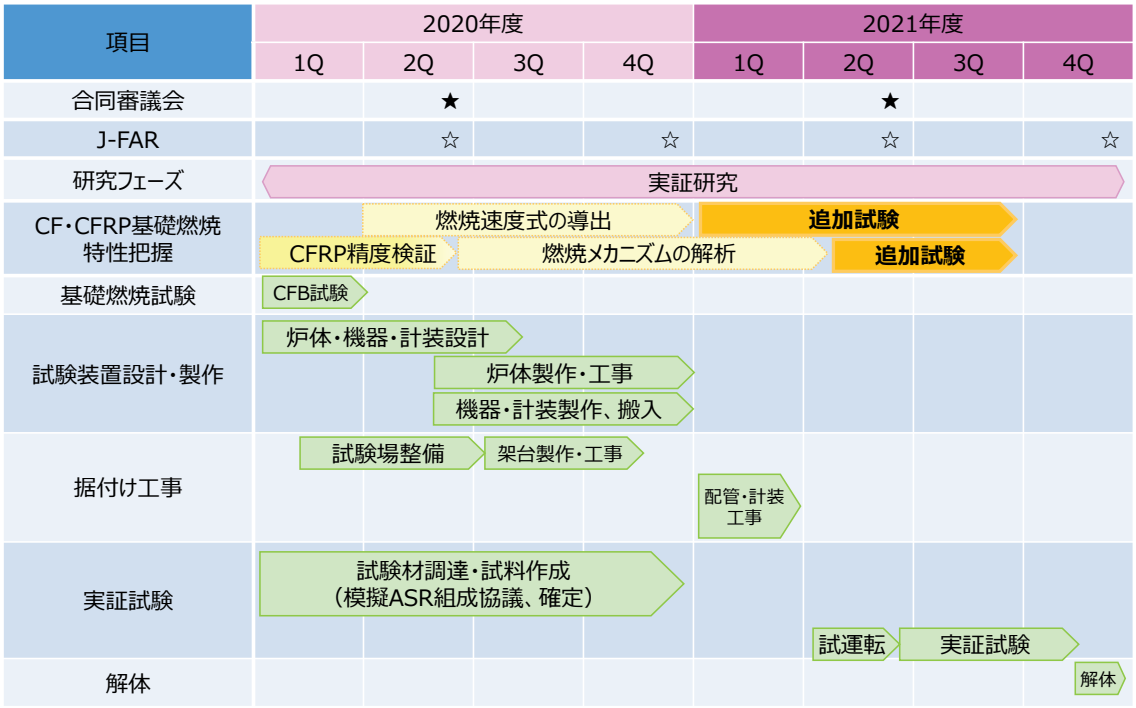
出所：矢野経済研究所

3. 2. 調査の実施スケジュール（2020 年度）

2020 年度は、2019 年度および 2020 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。

表 3.2.1.2020 年度および 2021 年度計画



出所：矢野経済研究所

3.3. CF・CFRP の速度論解析と燃焼速度式の導出

3.3.1. 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。

（1）サンプルと試験条件

【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 3.3.1、表 3.3.1 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。

表 3.3.1.模擬 ASR の組成

模擬 ASR	PP	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

出所：JFE-TEC

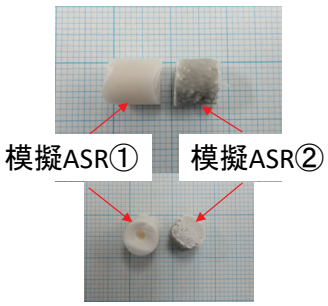


図 3.3.1. 模擬 ASR の写真
出所：JFE-TEC

（2）サンプル調整

TG-DTA 測定では、模擬 ASR＋CFRP の混合品（2 種）について実施した。調整方法を以下に示し、調整後の試料の写真を図 3.3.2 に示す。

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 3.3.2.単品および混合品の写真
出所：TRC

（3）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℃/min とし、測定雰囲気には流量 200mL/min の空気を用いた。

（4）単品と混合品の TG-DTA 曲線の比較

図 3.3.3 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 3.3.4 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 および CFRP の単品および混合品の 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。

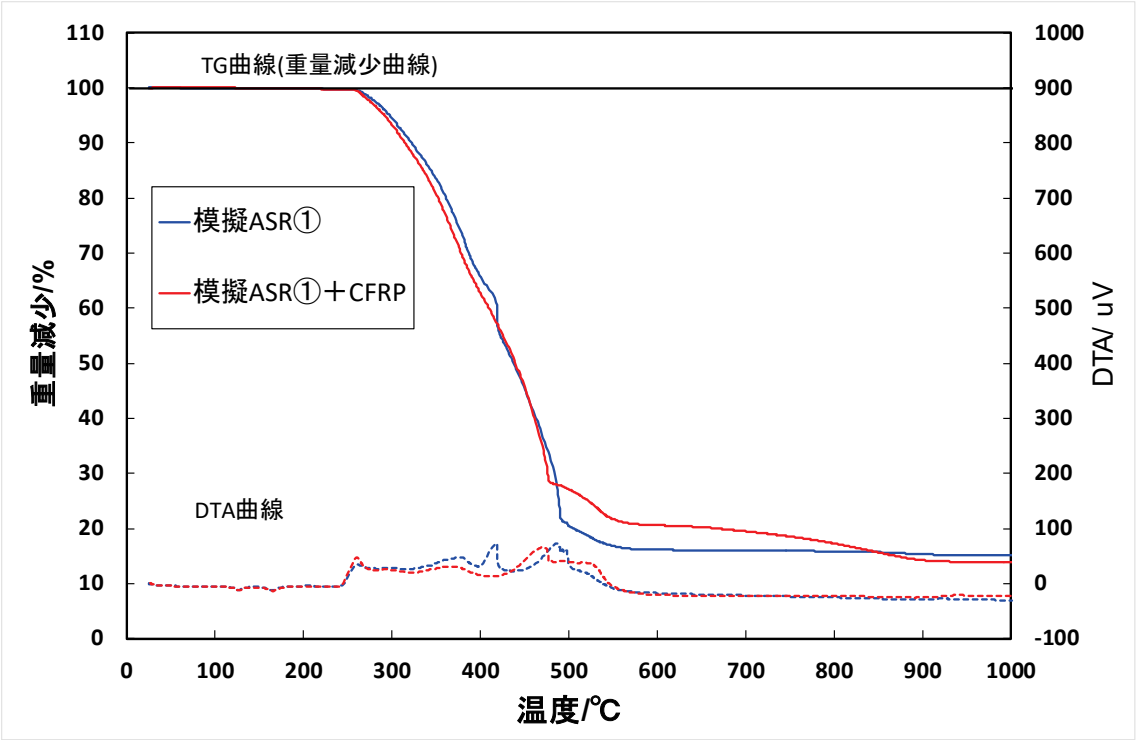


図 3.3.3.模擬.ASR①単品と模擬 ASR①+ CFRP（プロペラシャフト）混合品の TG-DTA 曲線

出所：TRC

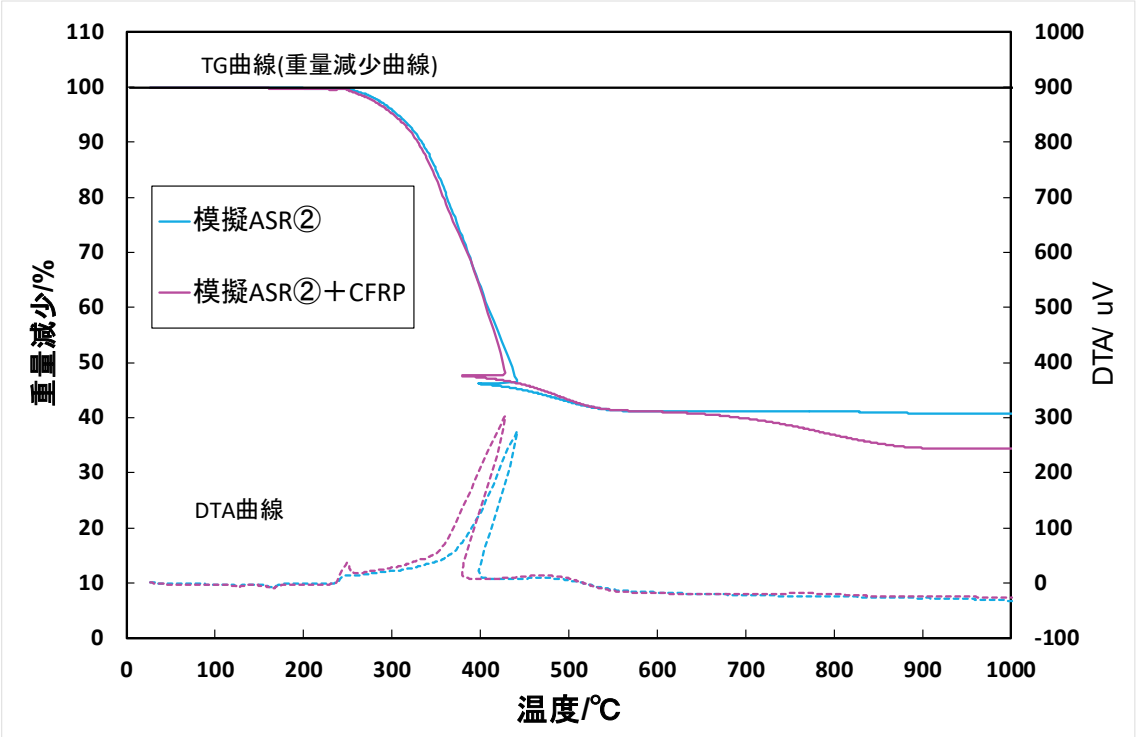


図 3.3.4.模擬 ASR②単品と模擬 ASR②+ CFRP（プロペラシャフト）混合品の TG-DTA 曲線

出所：TRC

3.3.2. CFRP 速度論解析の精度検証と燃焼速度式の導出

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、1 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ばらつきが大きいこと、樹脂成分の速度論解析にも課題が残った。

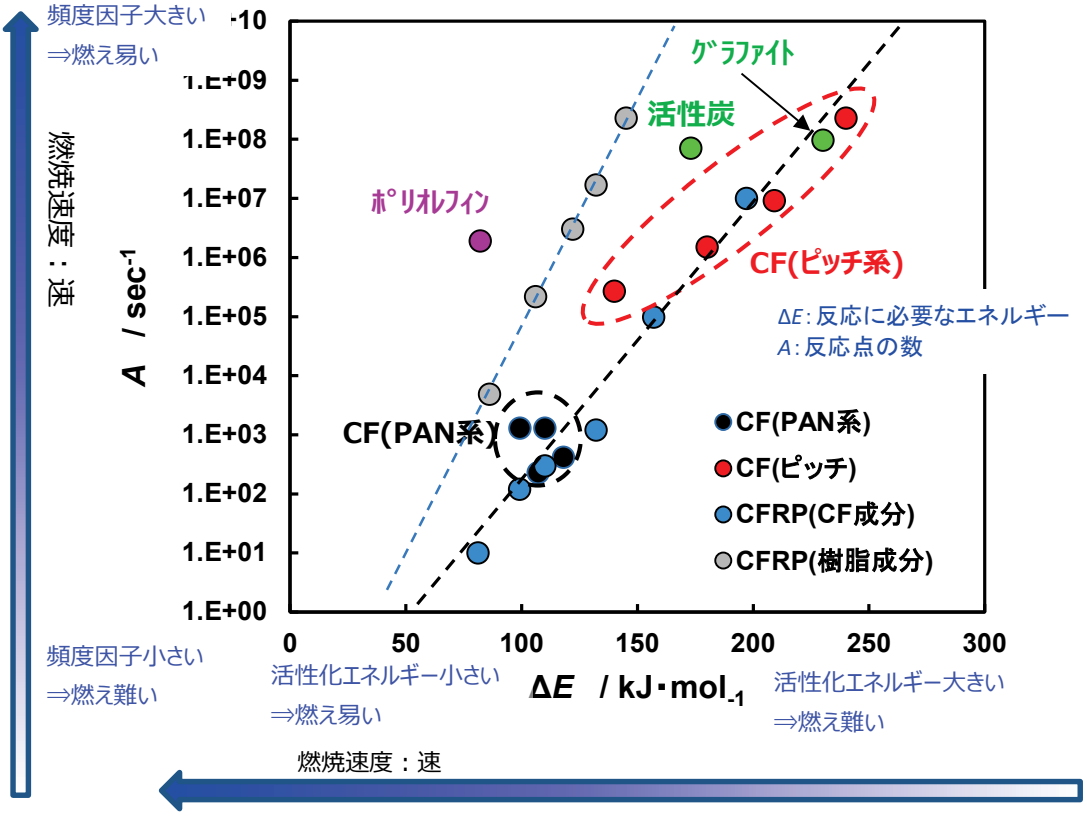


図 3.3.5.ΔE v.s. A プロット（図 2.5.1 の再掲）
出所：TRC

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 3.3.6 に（参考）プロペラシャフト（CFRP）の TG-DTA 測定結果（窒素および空気雰囲気）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。

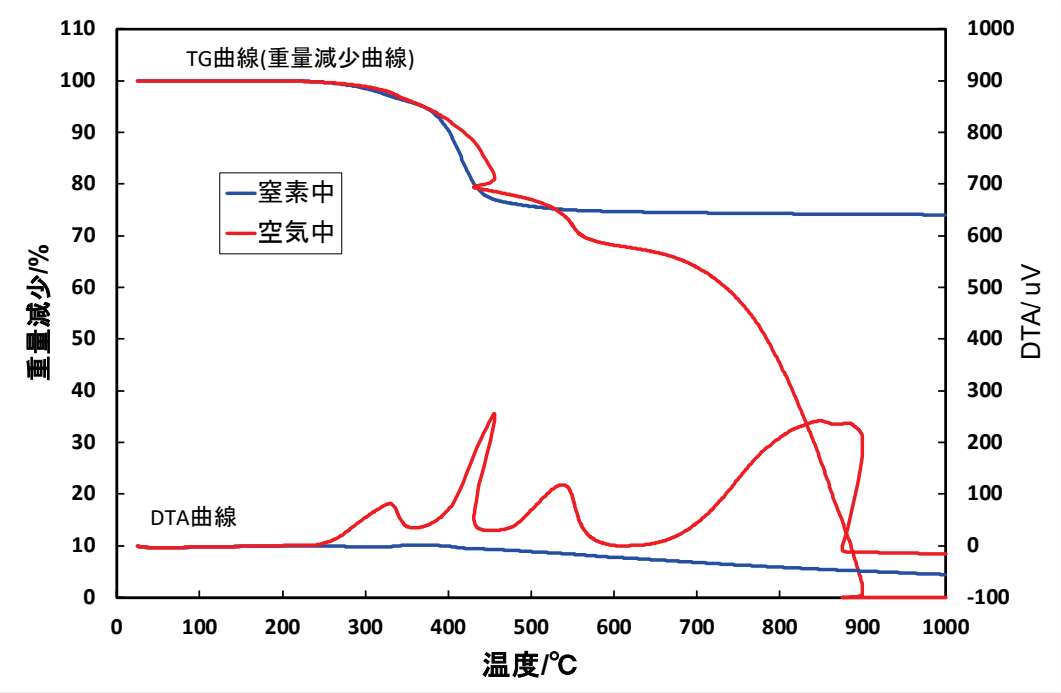


図 3.3.6.（参考）プロペラシャフト（CFRP）の TG-DTA 測定結果（窒素および空気雰囲気）

出所：TRC

図 3.3.7 と図 3.3.8 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 150μm）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 3.3.8 に示すようにいずれの粉砕試料も中心径約 10μm 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 3.3.2 に示す。

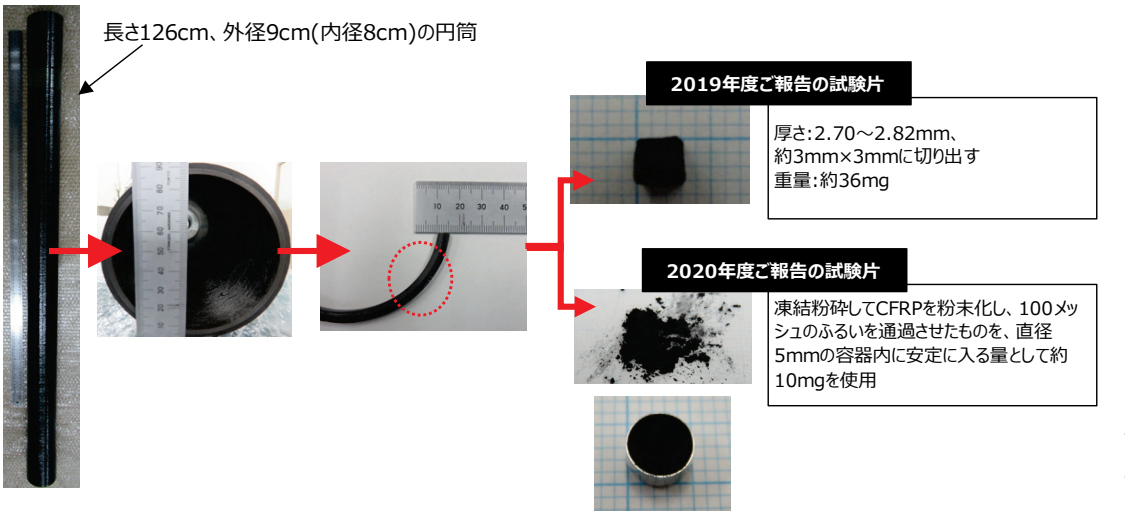


図 3.3.7.2019 年度および 2020 年度の試験片（プロペラシャフト：CFRP）

出所：TRC

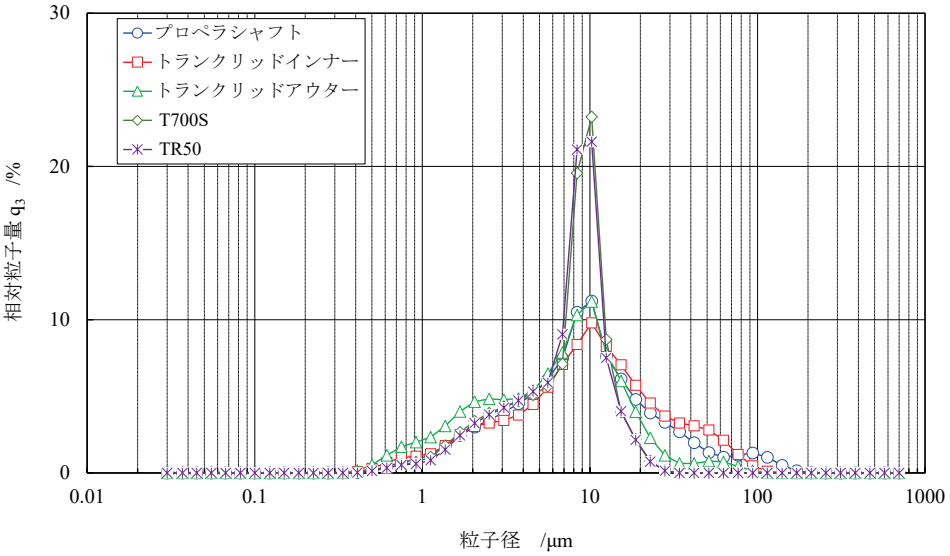


図 3.3.8.体積基準の粒径分布曲線の重ね書き [1]
出所：TRC

表 3.3.2.小型 TG-DTA によるサンプル粉砕試験の試験条件

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)

出所：TRC

図 3.3.9 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 3.3.10 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できる。

図 3.3.11 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できる。

図 3.3.12 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 3.3.13 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）

[1] 使用装置：島津製作所製レーザー回折粒度分布測定装置 SALD-2000J、分散媒：蒸留水

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。

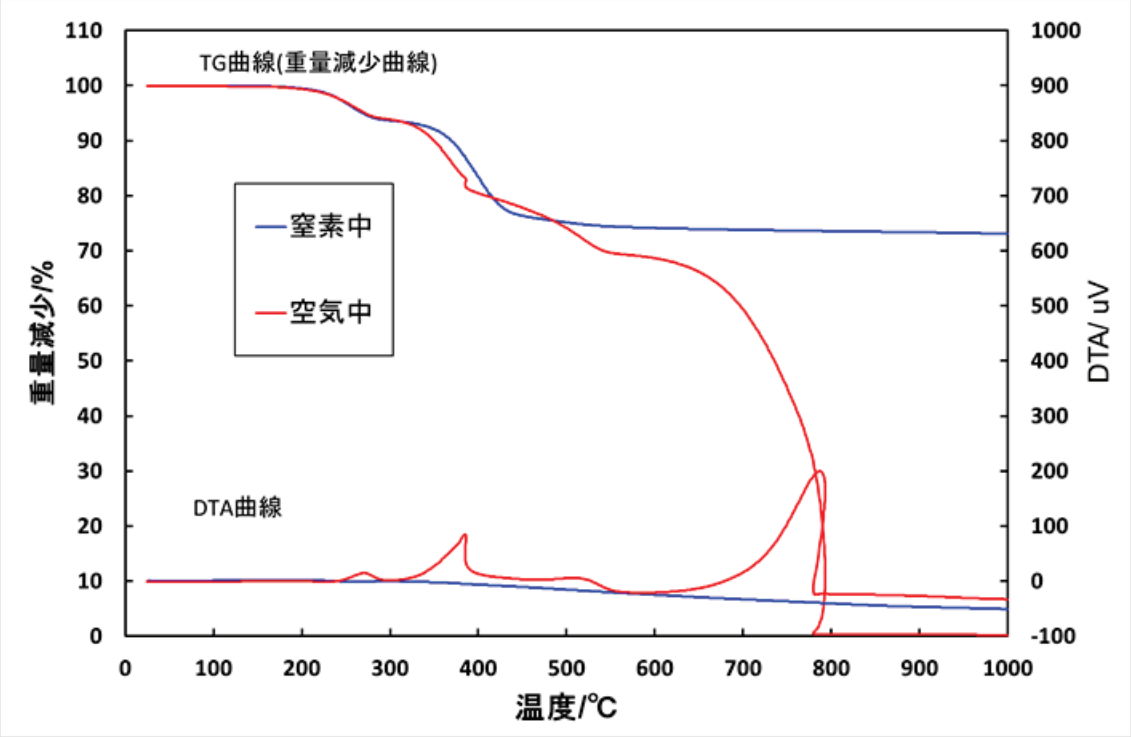


図 3.3.9.プロペラシャフト（CFRP）の粉砕試料における TG-DTA 曲線の重ね描き（窒素中と空気中）
出所：TRC

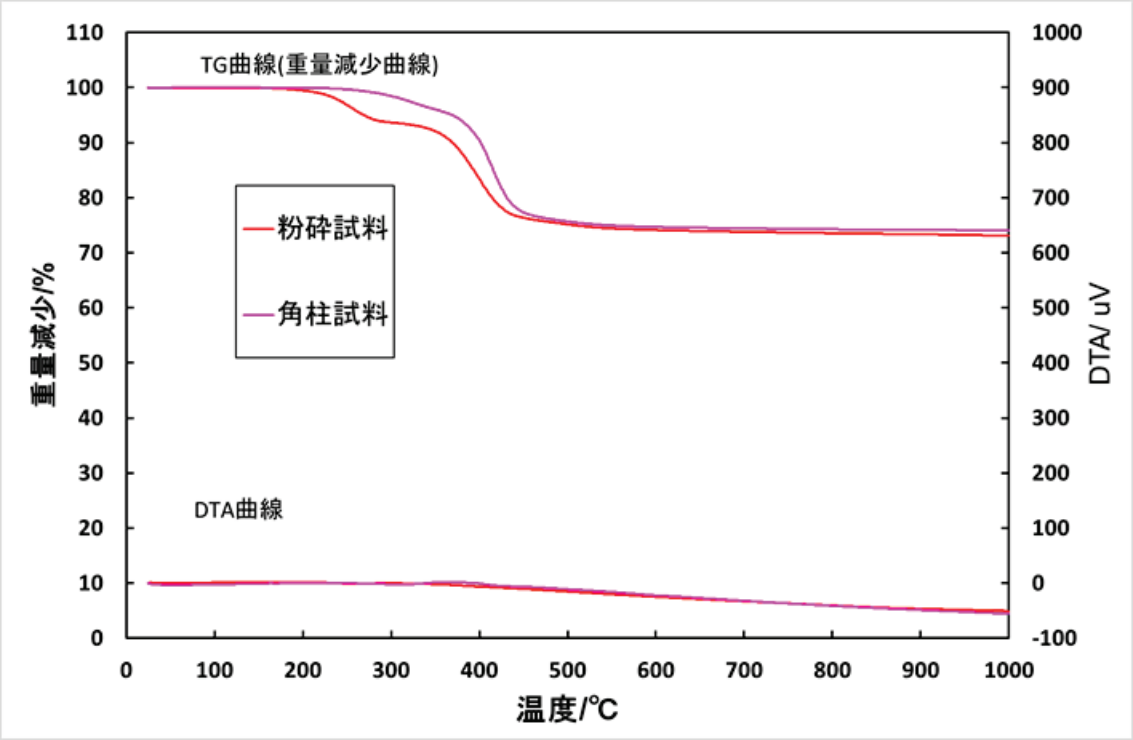


図 3.3.10.プロペラシャフト（CFRP）の粉砕試料と角柱試料の TG-DTA 曲線の重ね描き（窒素中）

出所：TRC

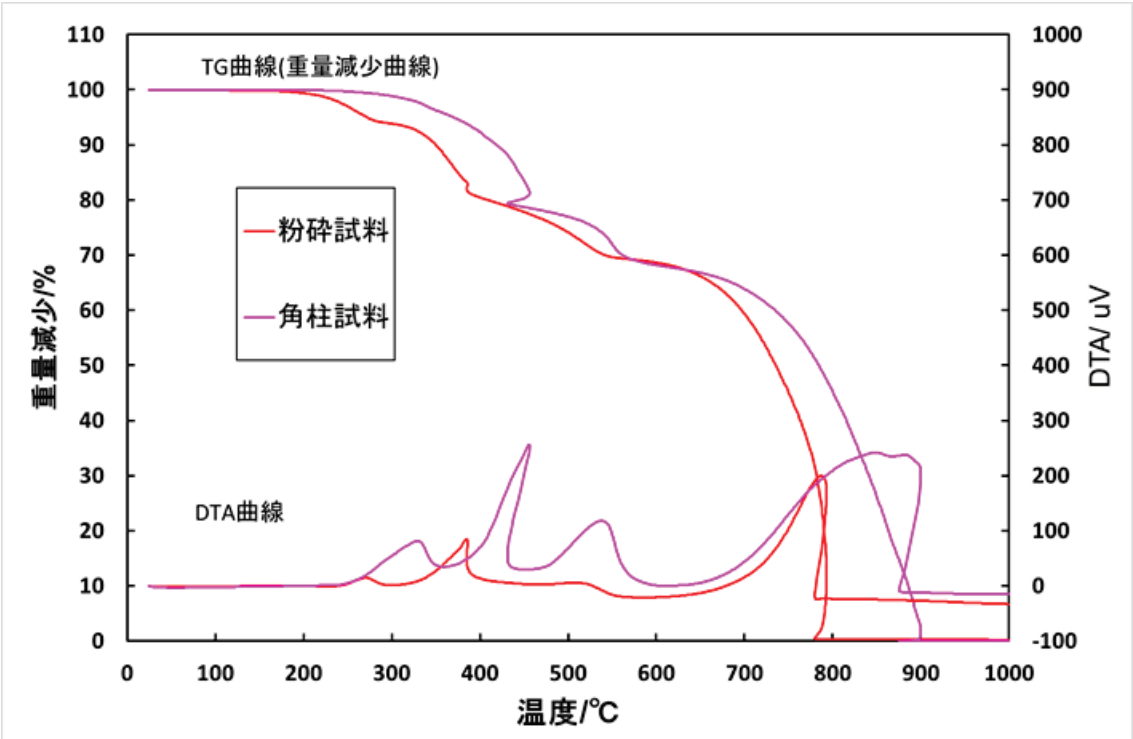


図 3.3.11.プロペラシャフト（CFRP）の粉砕試料と角柱試料の TG-DTA 曲線の重ね描き（空気中）

出所：TRC

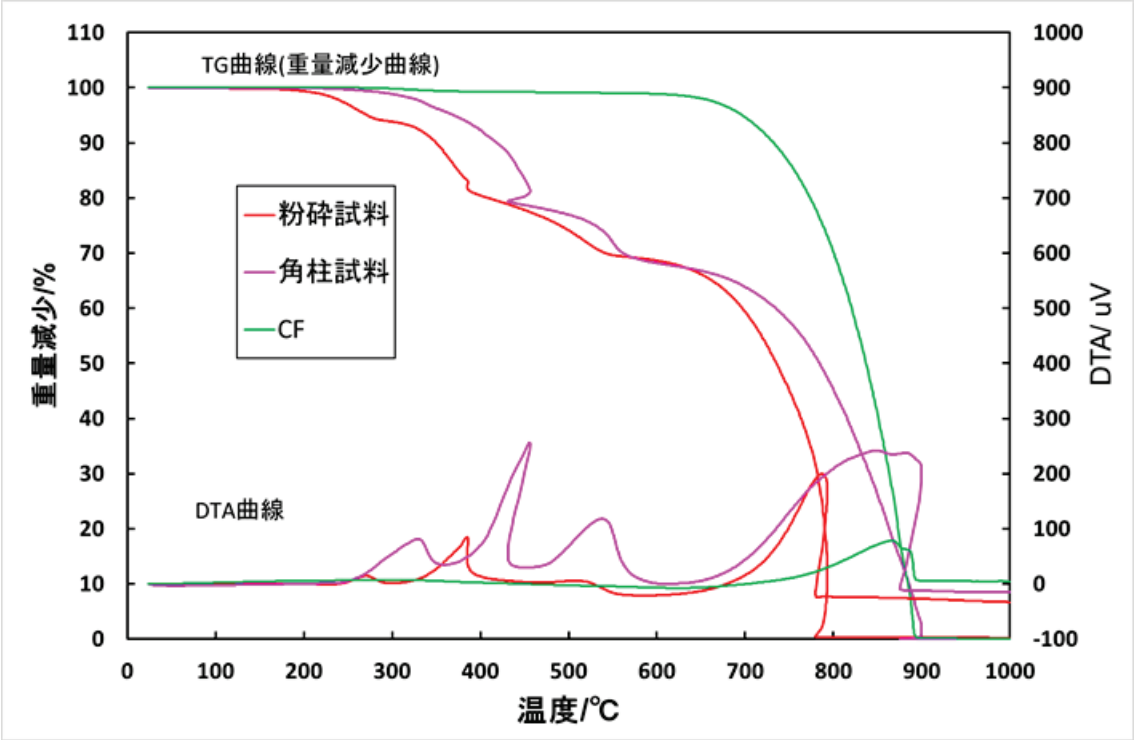


図 3.3.12.プロペラシャフト（CFRP）の粉砕試料と角柱試料と CF（4mm 長さ×2 束）の TG-DTA 曲線の重ね描き（空気中）

出所：TRC

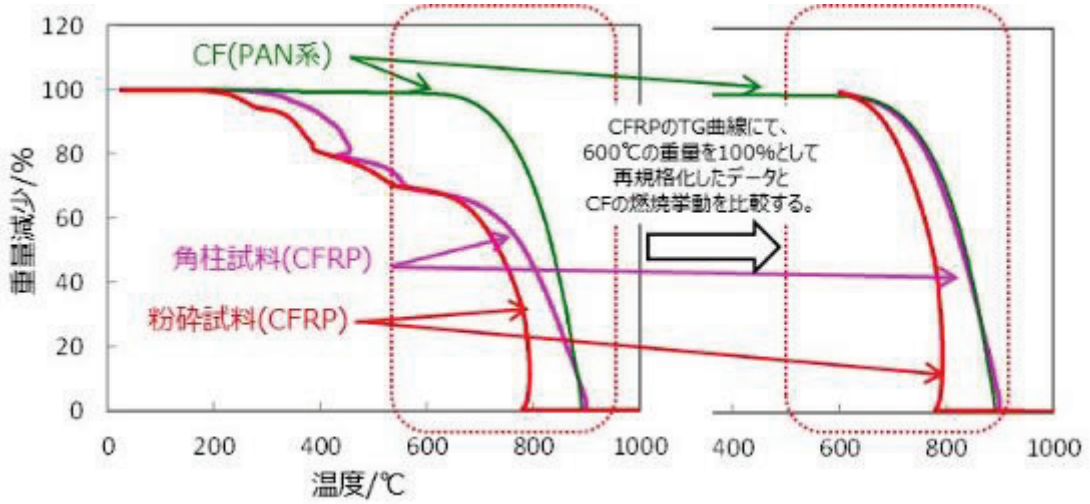


図 3.3.13.プロペラシャフト（CFRP）の粉砕試料と角柱試料と CF（4mm 長さ×2 束）の再規格化（空気中）

出所：TRC

図 3.3.14 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。

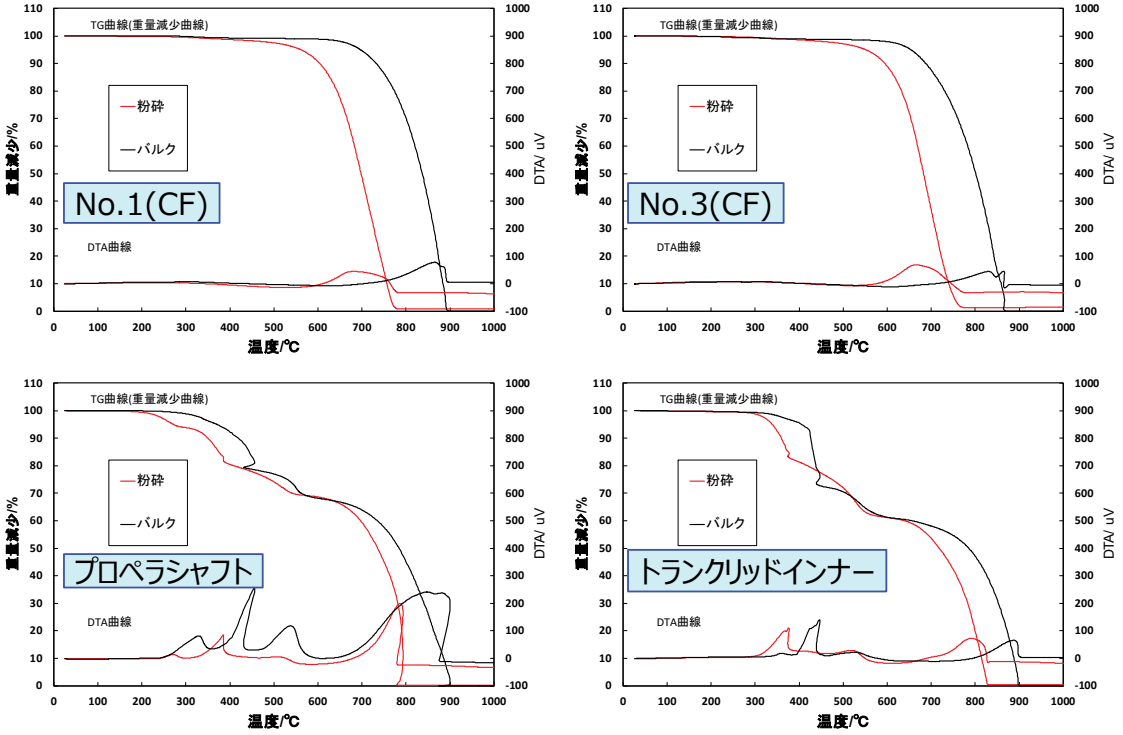


図 3.3.14.各試料（No.1（CF）と No.3（CF）、プロペラシャフト、トランクリッドインナー）における粉砕試料と角柱試料の TG-DTA 曲線

出所：TRC

3.3.3. 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できると考える。

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 を用いた一般化式を実施した（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たが、今回の方法では時間を用い一般化し整理している。図 3.3.15、表 3.3.3 に CF（No.1～No.8）が完全燃焼するまでの時間 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。

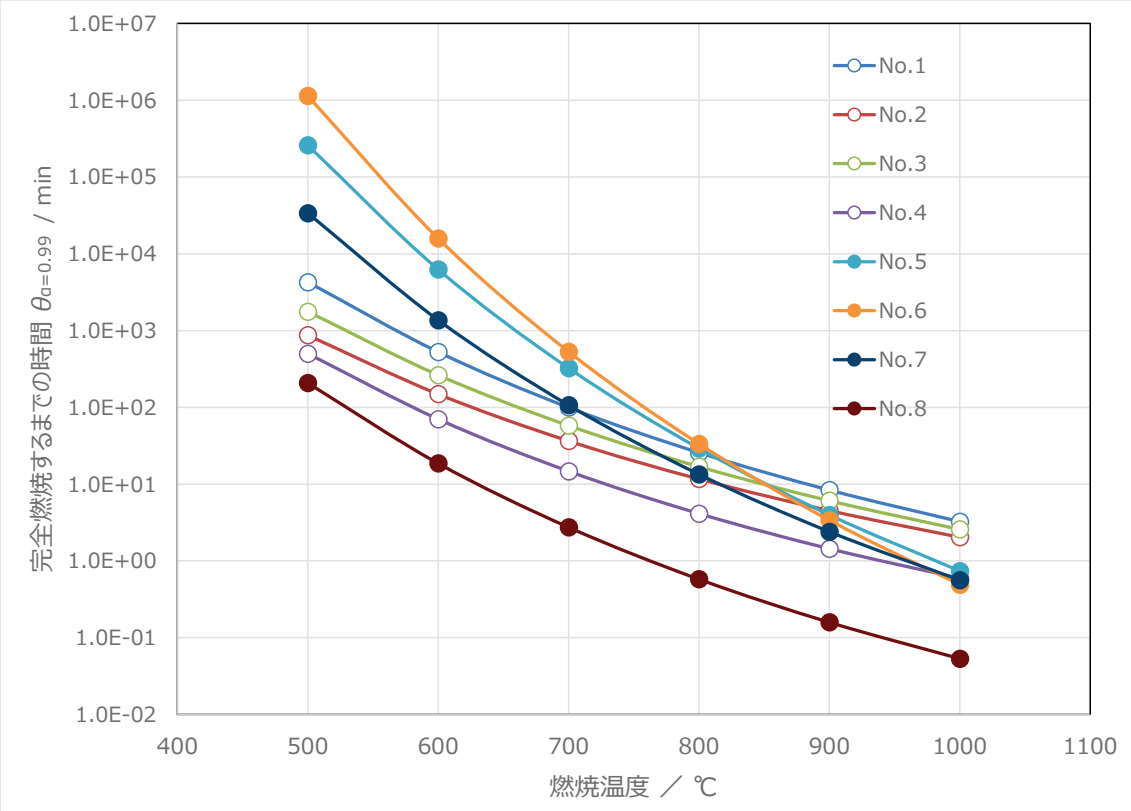


図 3.3.15.CF（No.1～No.8）が完全燃焼するまでの時間 θ

出所：TRC

表 3.3.3.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 $\theta_{a=0.99}$ / min							
	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

出所：TRC

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 3.3.16 に $1000/T$ v.s. ln $[O_2]$ plot を示す。ここで、$[O_2]$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 3.3.16 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、$1/T$ と $\ln[O_2]$のプロットに直線関係が認められ、$1/T$ と $\ln[O_2]$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 3.3.4 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できる。

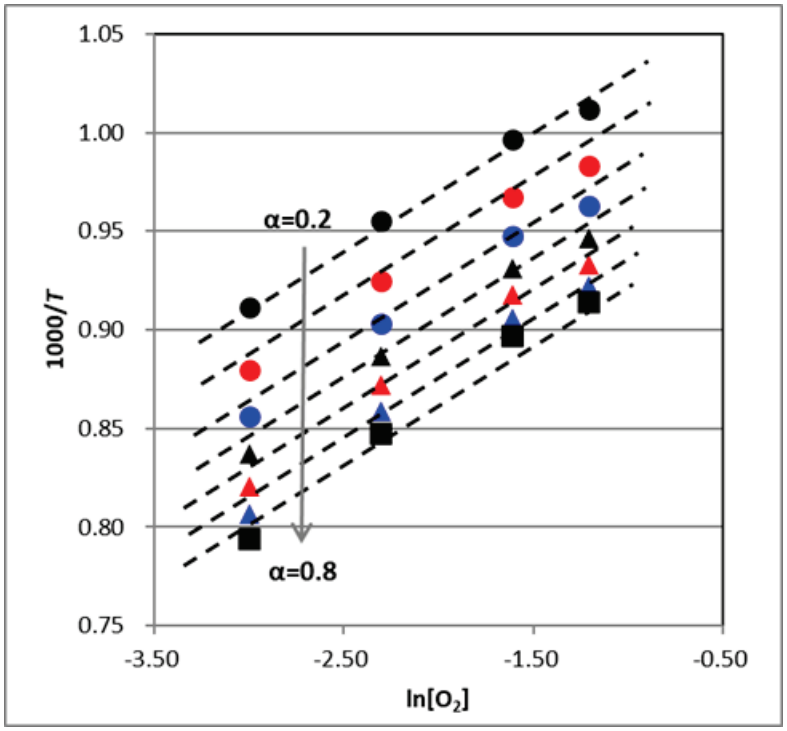


図 3.3.16.1000/T v.s. ln [O_2] plot

出所：TRC

表 3.3.4.完全燃焼（α=0.99）するのに必要な時間（秒）

酸素濃度	燃焼温度		
	800℃	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

出所：TRC

3.4. 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 3.4.1 に示す分析手法を用いて形態変化、構造変化を調べた。特に中央部および端部の変化の違いの有無についても着目した。

表 3.4.1.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の表面や端面の状態変化（中央部分と端部）
ラマン分光	結晶構造の変化（中央部分と端部）
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	表面や端部の元素組成から、酸素の導入のされ方（中央部分と端部）

出所：TRC

3.4.1. サンプルおよび燃焼処理

図 3.4.1 に用いた CFRP の外観を示す。また、図 3.4.2 に切断した断面の光学顕微鏡像を示す。図 3.4.2 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 3.4.3 に CFRP 層を拡大した図を示す。図中の筋状およ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 6～7μm であると考えられる。

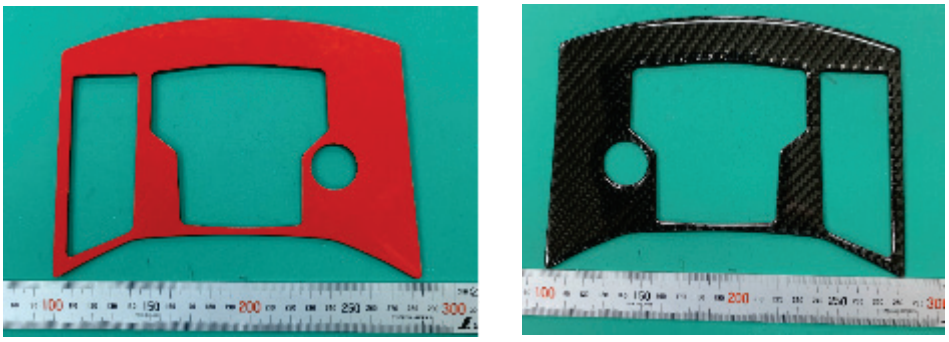


図 3.4.1.構造解析用の市販サンプル
出所：TRC

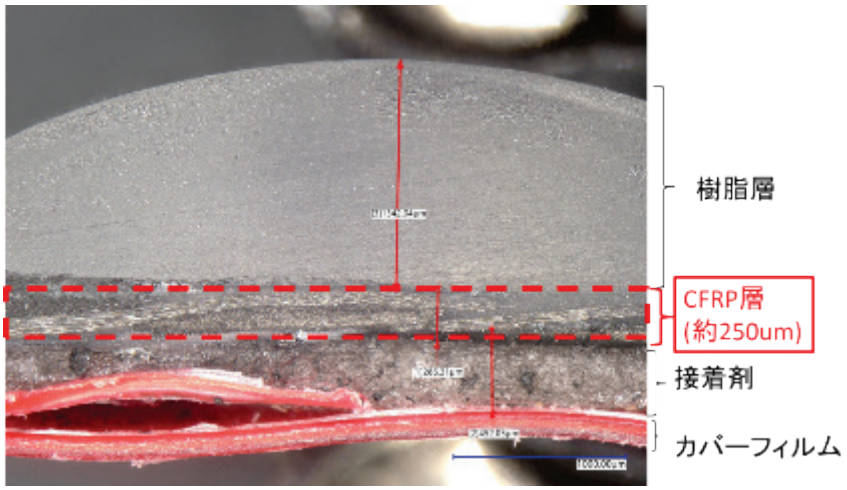


図 3.4.2.CFRP サンプルの光学顕微鏡像（断面）
出所：TRC

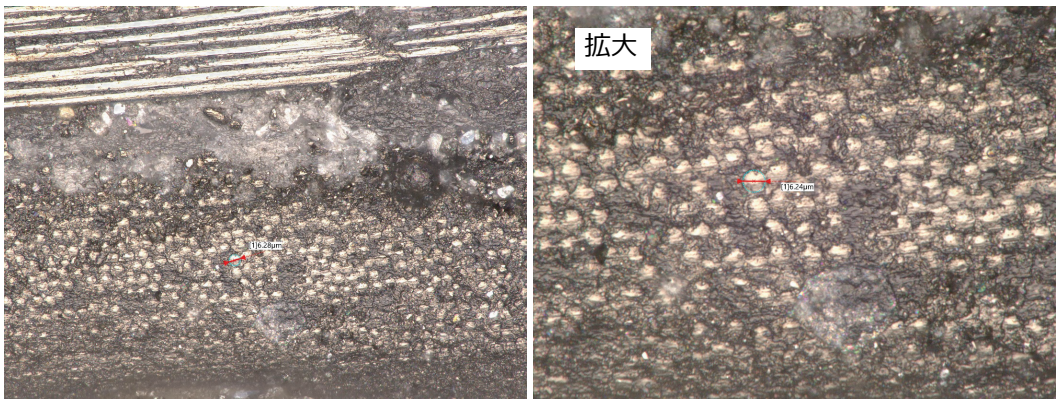


図 3.4.3.CFRP 層の光学顕微鏡像（左側：断面、右側：左側の拡大）
出所：TRC

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 3.4.4 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。

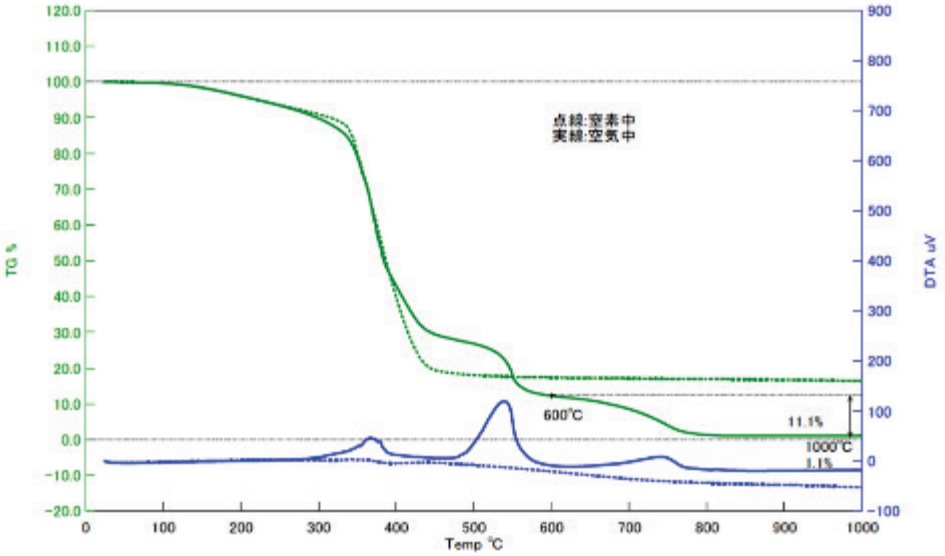


図 3.4.4.CFRP の TG-DTA 測定結果（窒素中と空気中）
出所：TRC

図 3.4.5 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（N_2）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、空気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、窒素雰囲気中ではほとんど重量減少は認められないが、空気中で 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 3.4.6 には、未処理品および各処理品の光学顕微鏡写真を示した。

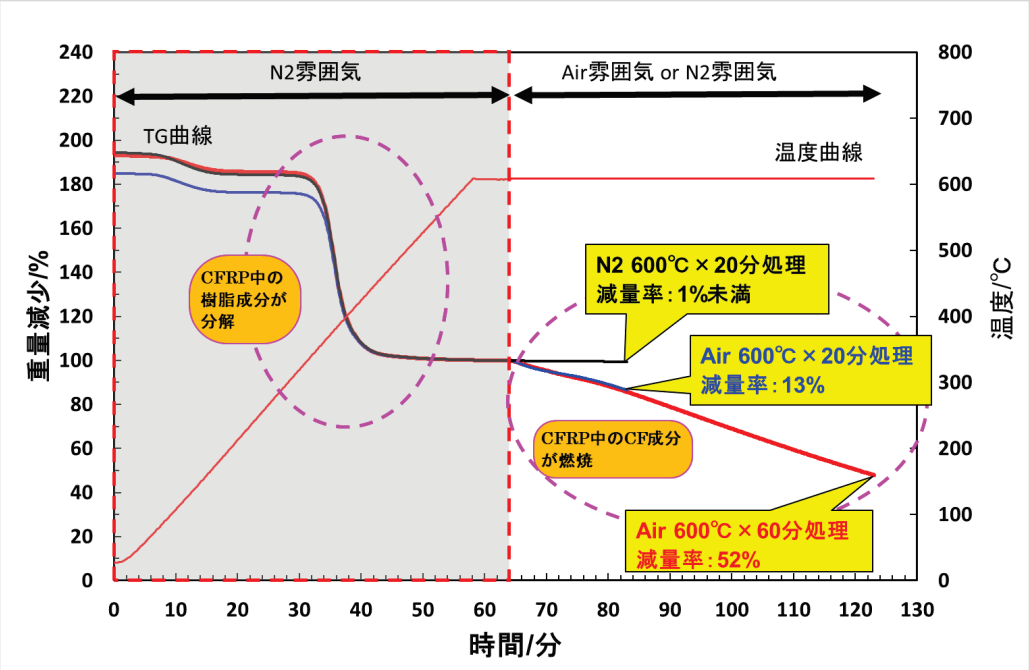


図 3.4.5.CFRP の燃焼処理過程の TG 結果
（CF の減量挙動を把握するため、約 65 分で再規格化されている）
出所：TRC

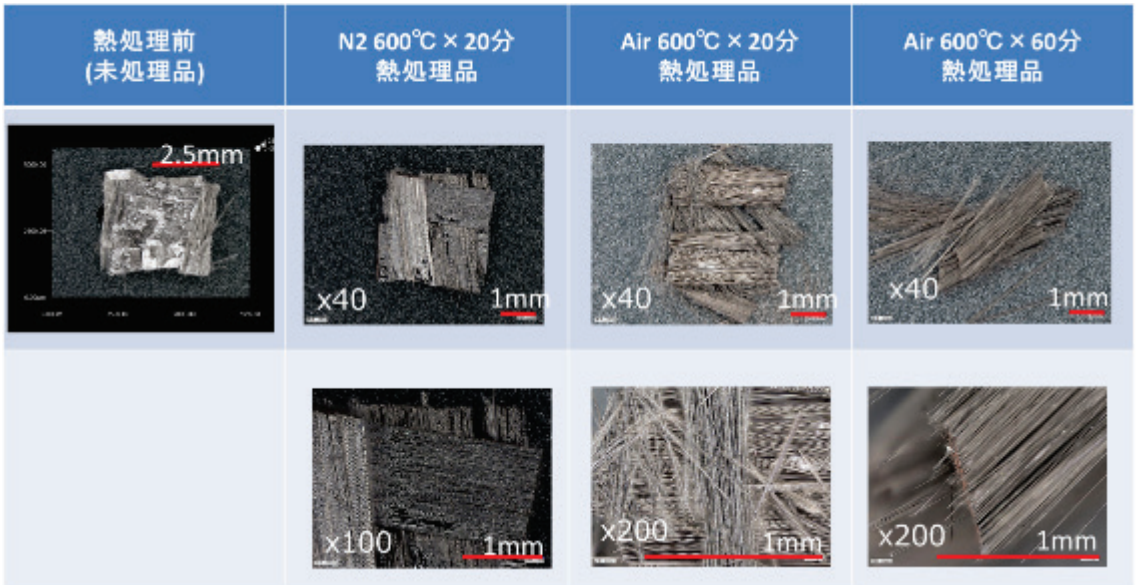


図 3.4.6.CFRP の処理前後の CFRP、CF の光学顕微鏡像
出所：TRC

3.4.2. 各処理品の状態（SEM、ラマン分光測定、XRD）観察結果

図 3.4.7 および図 3.4.8 に、CF の各処理品の中央部および端部の 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、空気中で処理した 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 3.4.8 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、空気中で処理した 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 3.4.9 には、処理前後の CF 径を比較した結果を示す。空気中で処理した 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。

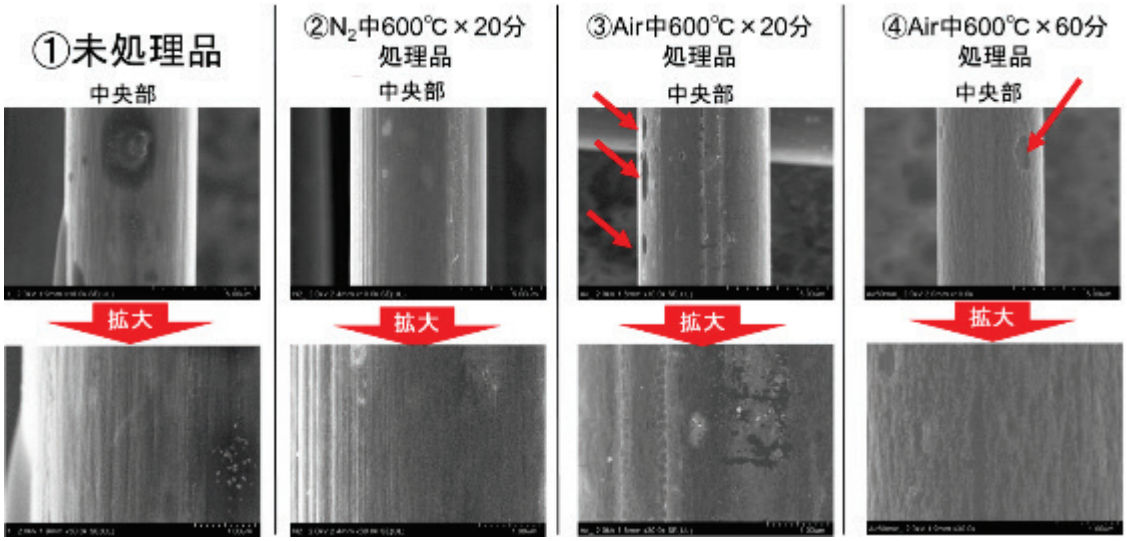


図 3.4.7.処理前後の CF 中央部の SEM 観察結果
出所：TRC

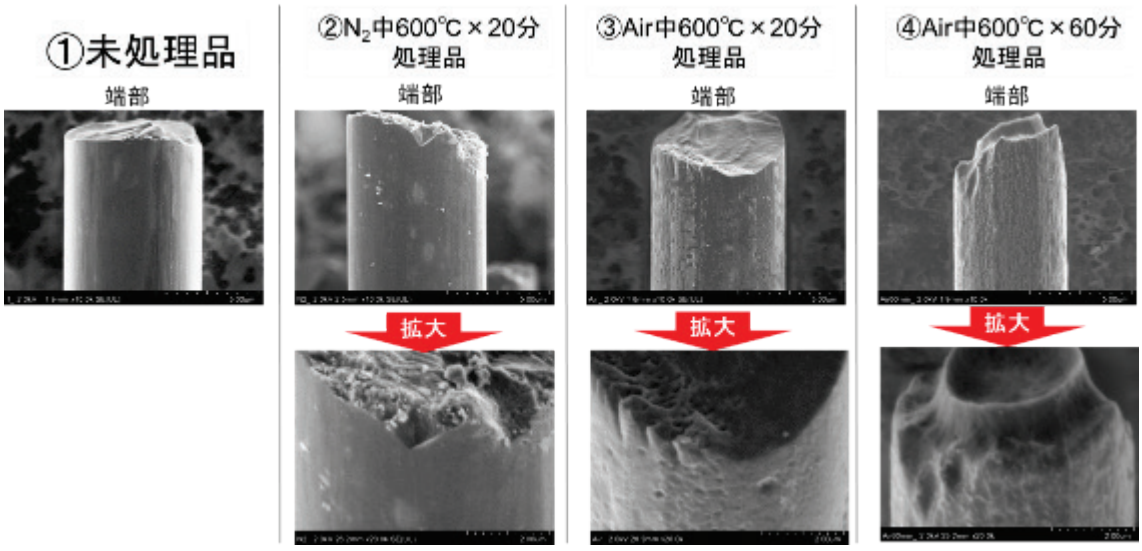


図 3.4.8.処理前後の CF 端部の SEM 観察結果
出所：TRC

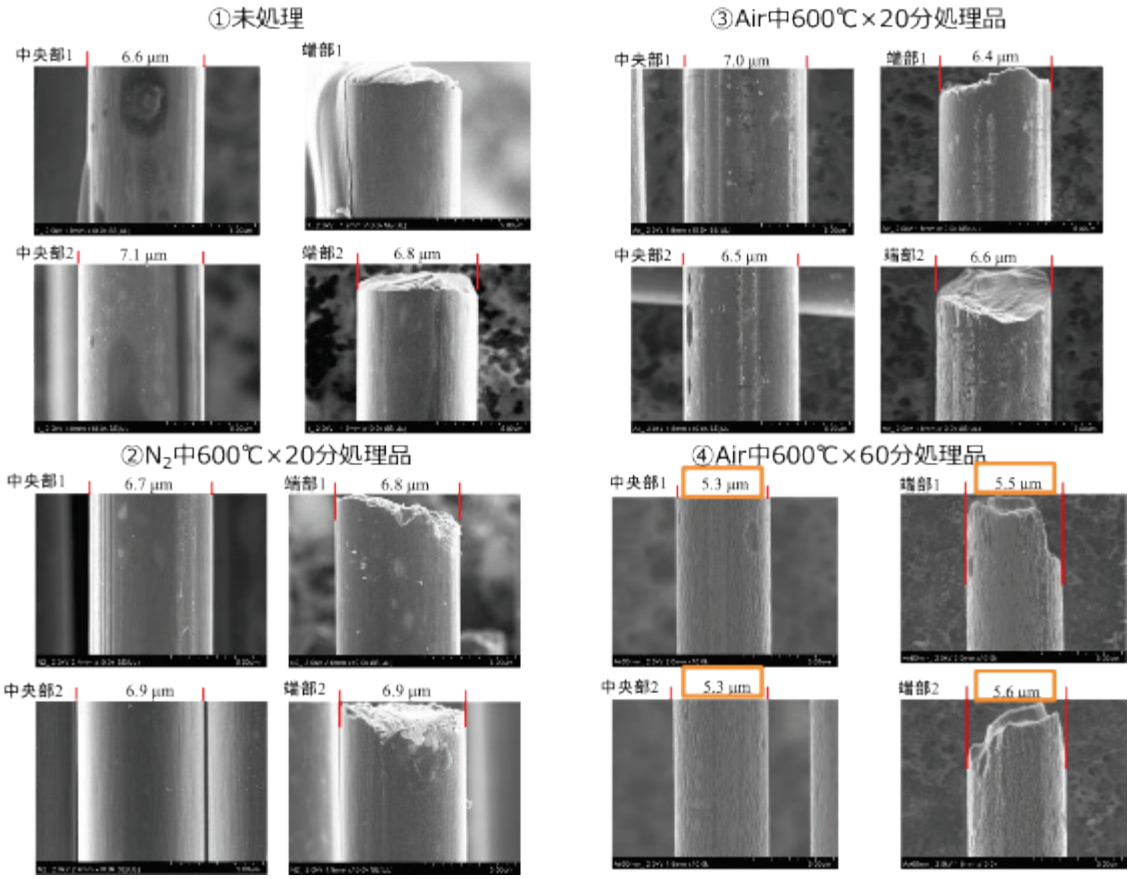


図 3.4.9.処理前後での CF 径の比較
出所：TRC

また、ラマン分光測定では CF の結晶構造を解析した。、結果として、窒素雰囲気中処理では CF の変性が進まないこと、空気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できた。

さらに、XRD 測定では CF の結晶性評価を行った。結果として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。

3.5. 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 の発生およ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。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。

CFRP の燃焼割合は 40～50%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)」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。

3.6. 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、酸素富化試験もできるように設計した。

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。

3.7. 実証炉での試験に向けた取り組み

3.7.1. 実証炉建設

CFB ベンチ炉試験結果で先述したが、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およ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。

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。

また、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。

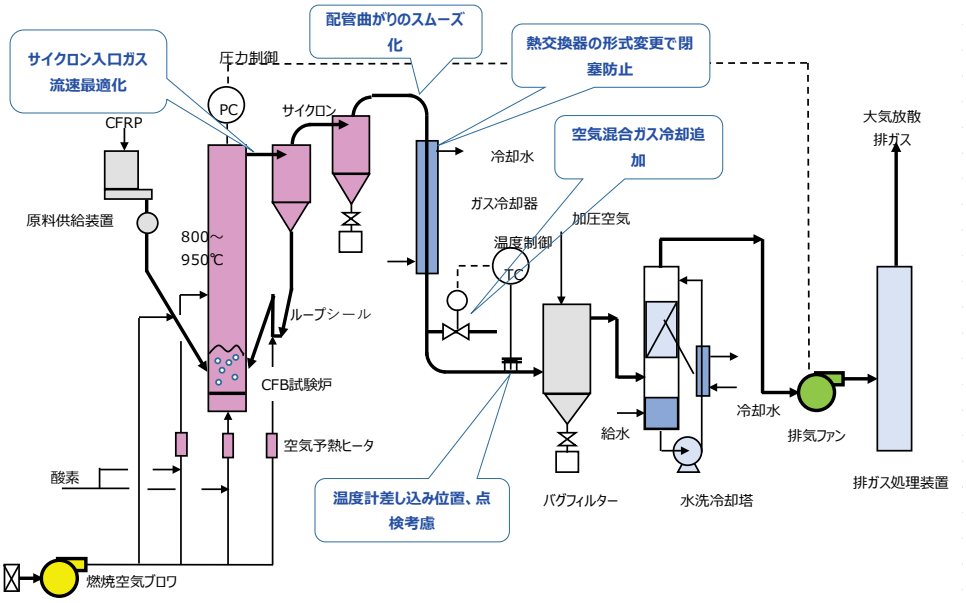


図 3.7.1.CFB ベンチ炉の課題対策
出所：JFE-TEC

3.7.2. 主要機器設計

本体の仕様や設置場所等について、表 3.7.1、図 3.7.2、図 3.7.3、図 3.7.4、図 3.7.5、図 3.7.6、図 3.7.7、図 3.7.8、図 3.7.9 に示す。

実証炉は想定した模擬 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℃まで上げることができる。圧力は大気圧＋α である。

実証炉の構造としては、試料投入部より模擬 ASR および 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、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。

表 3.7.1.主要機器の概要と材質等

機器名	主な仕様など
CFB本体	・円筒縦型
	・φ200×H6000
	・材質：SUS310S
サイクロン・A	・円筒縦型
	・高濃度タイプ
	・材質：SUS310S
	・ガス流速：18m/s
サイクロン・B	・円筒縦型
	・低濃度タイプ
	・材質：SUS310S
	・ガス流速：18m/s
バグフィルター	・円筒ろ布（ｶﾞﾗｽ＋ﾃﾌﾛﾝﾗﾐﾈｰﾄ）
	・6.0m^3/min

出所：JFE-TEC

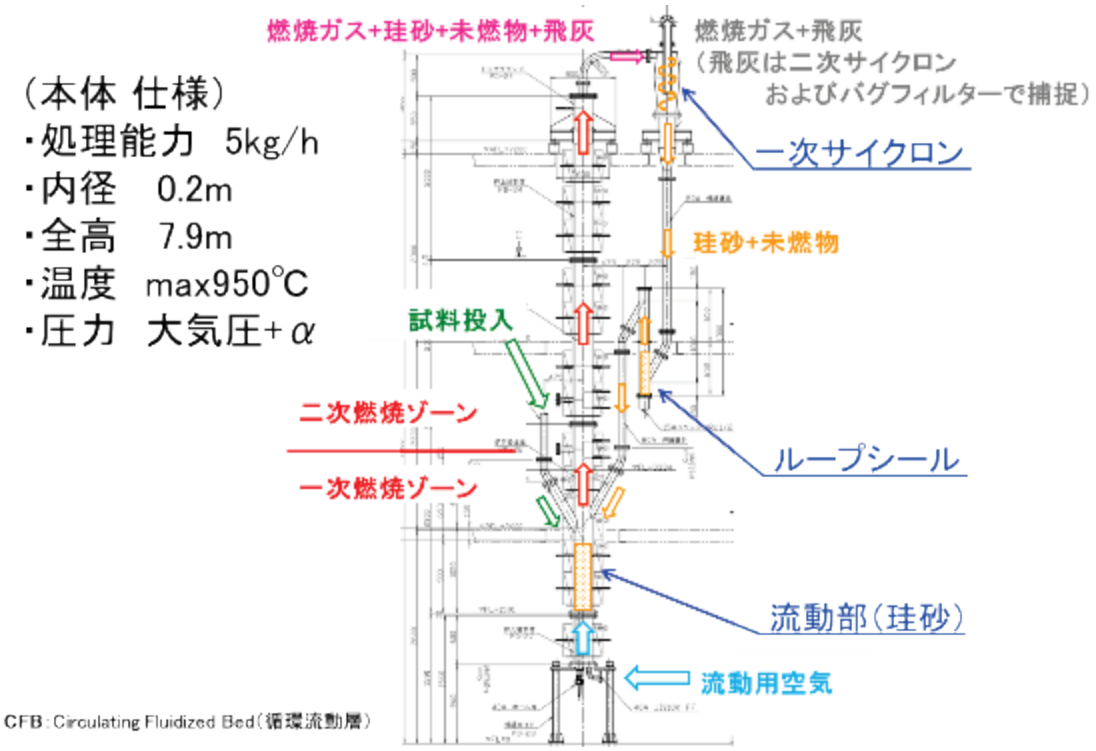


図 3.7.2.実証炉　基本計画図（案）
出所：JFE-TEC

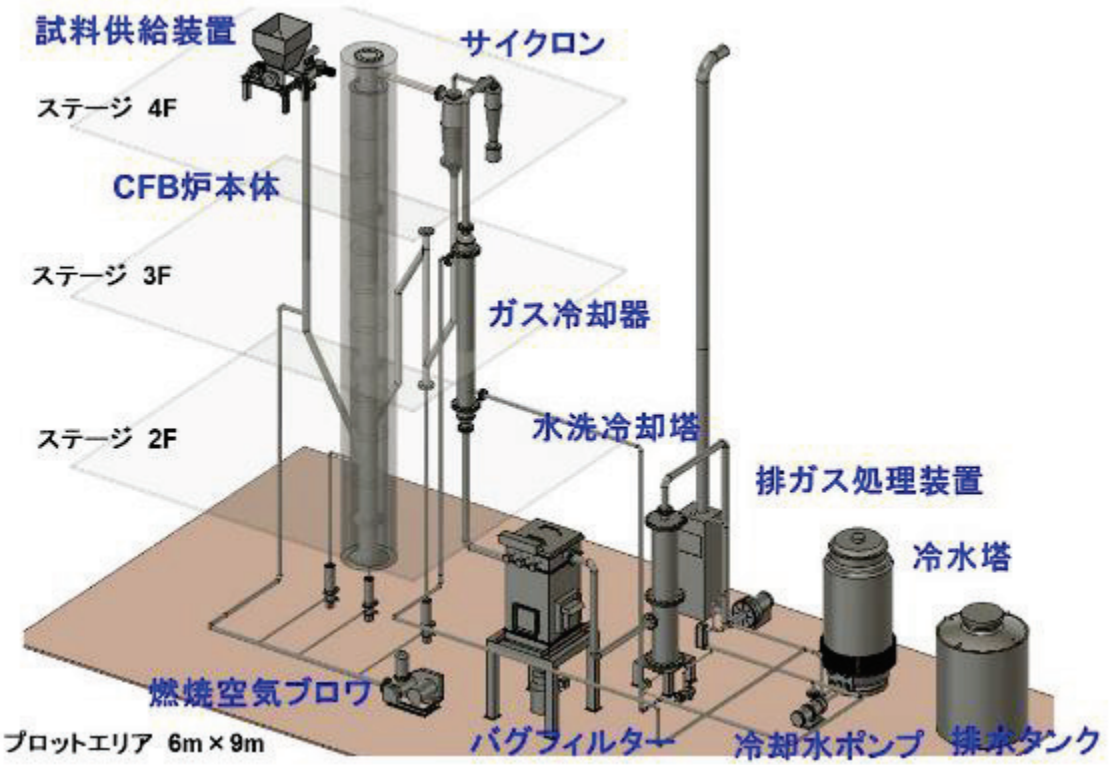


図 3.7.3. 実証炉　基本構成図（案）
出所：JFE-TEC

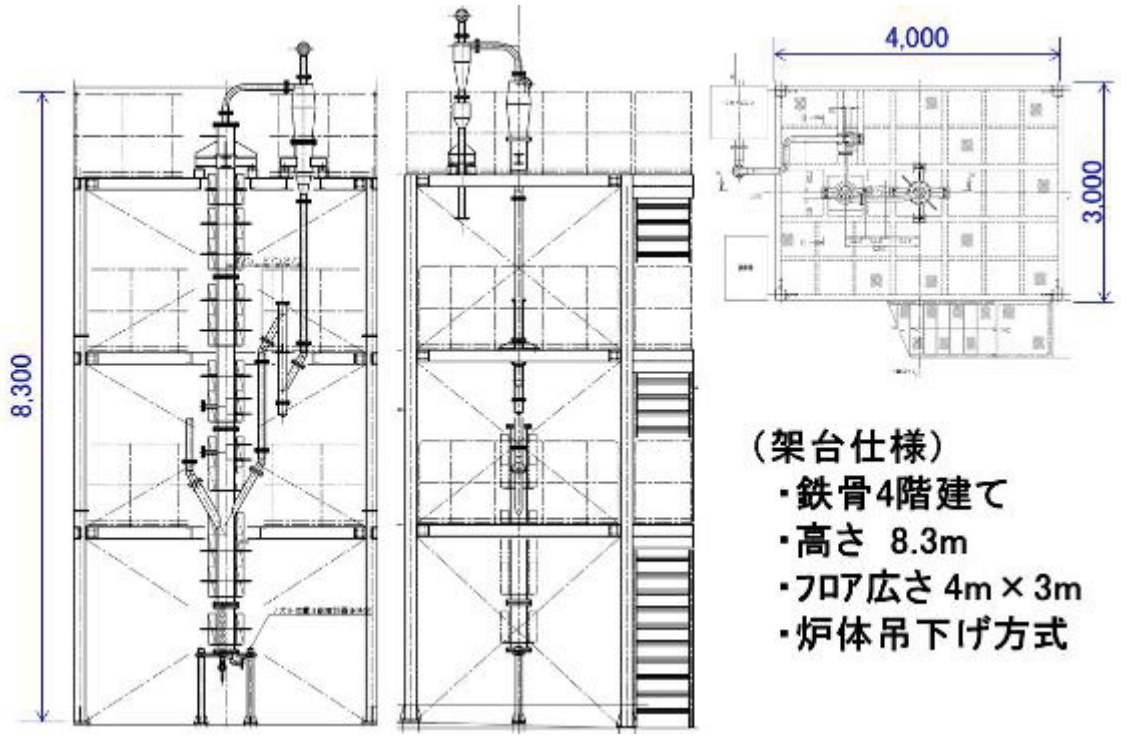


図 3.7.4.循環流動層　架台図
出所：JFE-TEC

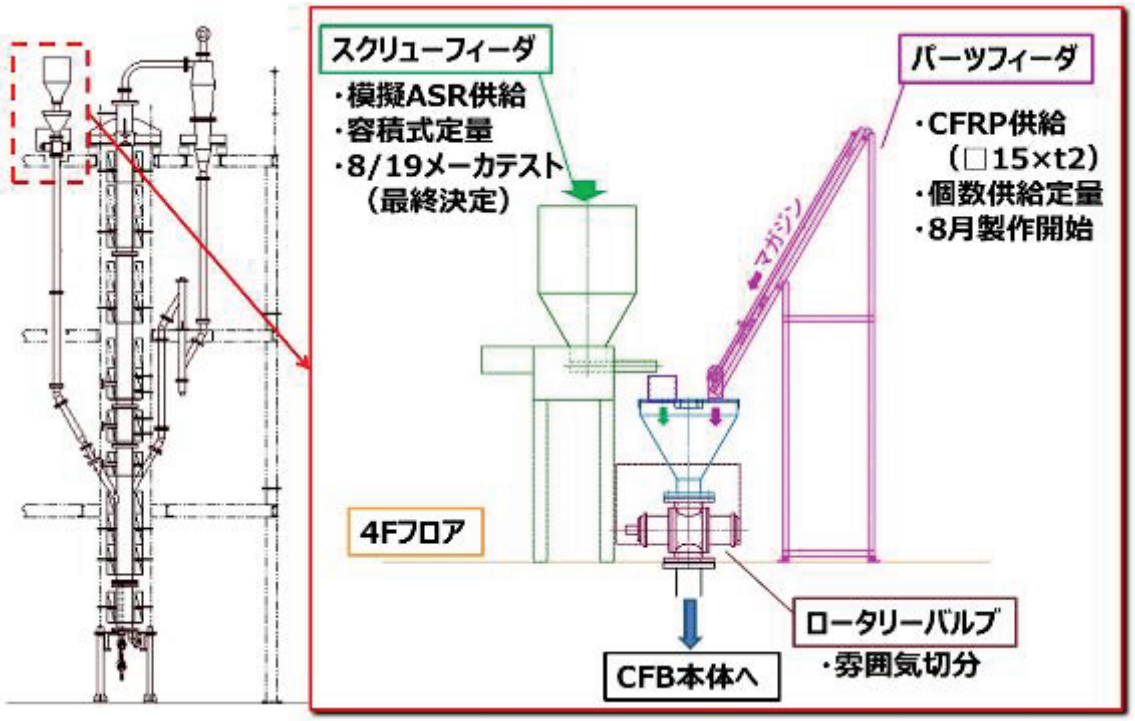


図 3.7.5.材料供給部・概要
出所：JFE-TEC

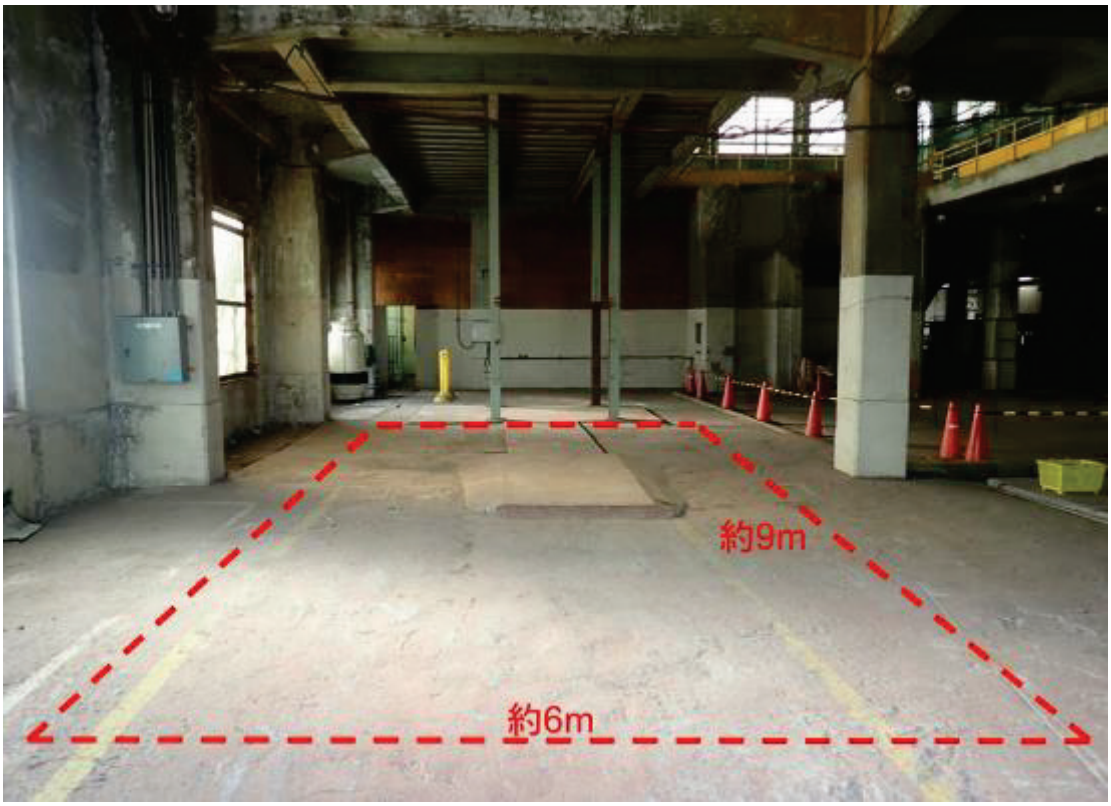


図 3.7.6.設置予定場所
出所：JFE-TEC

図 3.7.7.架台と炉体、階段の全景
出所：JFE-TEC

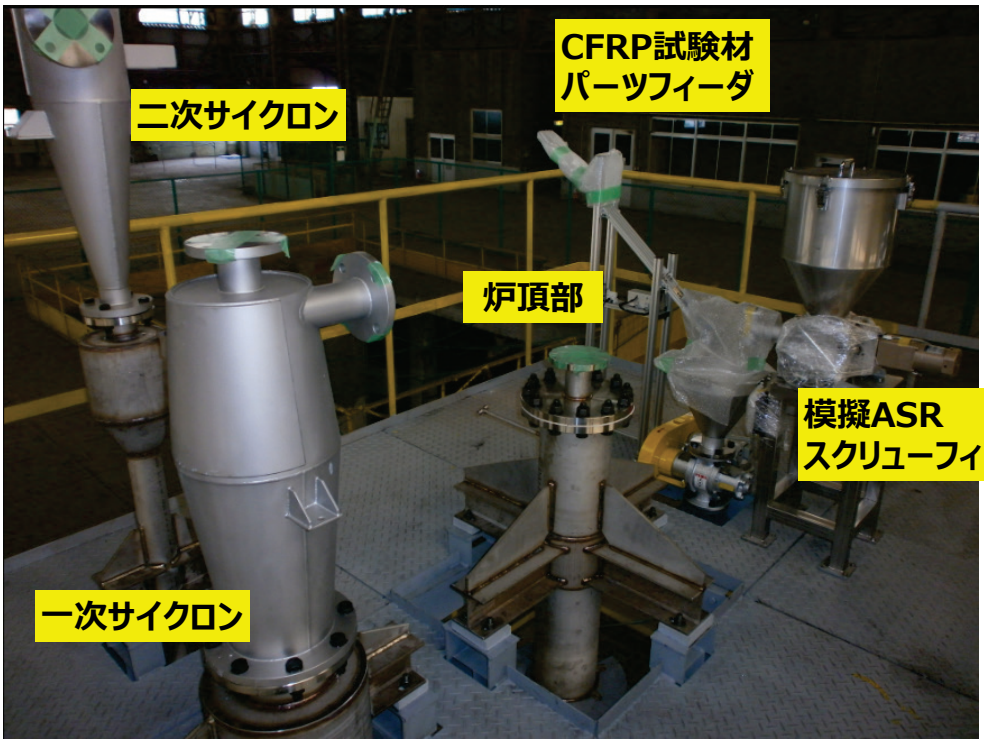


図 3.7.8.架台 4 階ステージ設置機器
出所：JFE-TEC

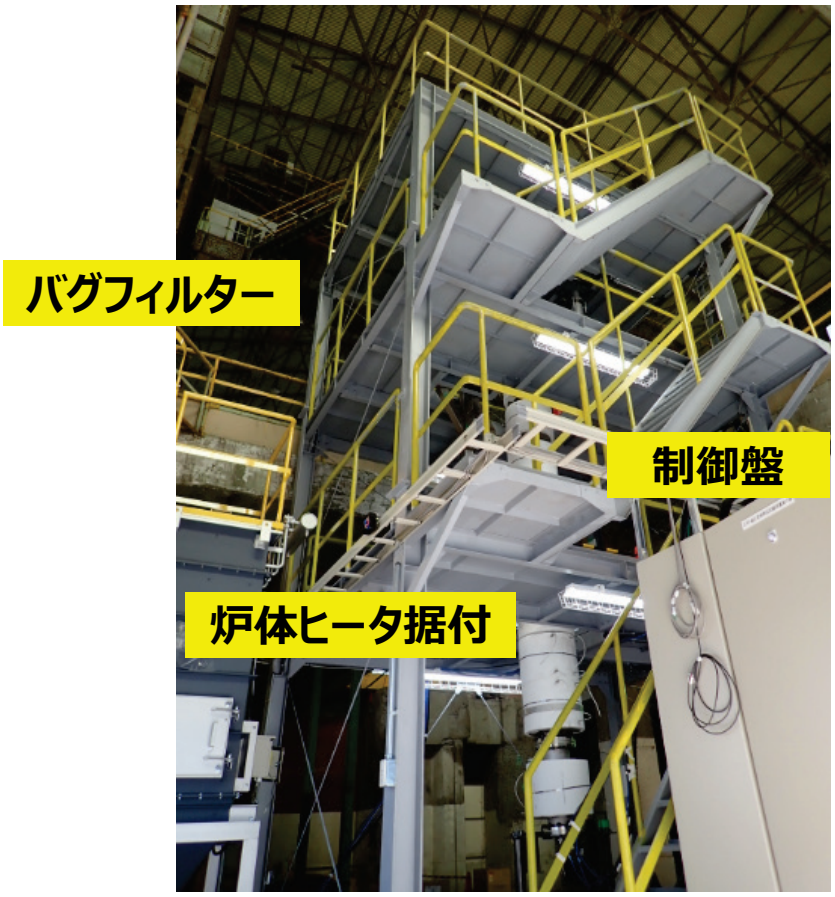


図 3.7.9.1 階制御盤
出所：JFE-TEC

3.7.3. 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た。

表 3.7.2.試験パラメーター案

	項目	試験実施目的	単位	数値	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原料影響	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	wt%	5	○	○	○	○	○	○			○	最適条件での追加確認試験
				2							○			
				10								○		
	模擬ASR発熱量	想定発熱量24MJ/kgと高発熱量36MJ/kg（助燃材追加模擬）との比較により、発熱量と燃焼の関係を把握するため	MJ/kg	24	○	○	○		○	○	○	○	○	
				36				○						
	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	○	○	○	○		○	○	○	○	
				比較材					○					
運転条件	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	○	○		○	○	○	○	○	○	
				大			○							
	空気比	1.5をベースとし、大きな3と比較することで、空気比と燃焼の関係を把握するため	倍	1.5	○	○	○	○	○		○	○	○	
				3						○				
	運転時間	CFRP投入運転2時間、その後CFRP投入なしで燃焼運転し、CFの完全燃焼を確認するため	h	2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
				2＋α										
	酸素濃度	酸素濃度の影響比較を21%、25%で実施し酸素濃度と燃焼の関係を把握するため	vol%	21	○	○	○	○	○	○	○	○		
				25									○	

出所：JFE-TEC

3.7.4. 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

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 燃焼炉の結果をつな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 と共に燃焼を行うこととした。

ただし、先述したように実証炉は 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できない。また ASR は ASR 処理施設以外で処理できないことから、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。

これらの組成にて試作および模擬 ASR の製造を行った。

表 3.7.3.模擬 ASR 組成（配合①および配合②）

成分	成分発熱量（KJ/Kg）	配合①		配合②		備考
		組成（wt%）	模擬ASR発熱量（KJ/Kg-dry）	組成（wt%）	模擬ASR発熱量（KJ/Kg-dry）	
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	

出所：JFE-TEC

[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

3.8. 調査結果を踏まえた考察

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

模擬 ASR 単品および模擬 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言い難い。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。

3.8.2. 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 3.8.1 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できることが分かった。

表 3.8.1.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 および想定される反応様式の表

試料			ΔE kJ・mol^{-1}	A Sec^{-1}	反応様式
CF	No.1	角柱品	118	4.2×10^{2}	核形成・成長反応
		粉砕品	115	2.6×10^{3}	1次反応
	No.3	角柱品	107	2.3×10^{2}	核形成・成長反応
		粉砕品	102	6.6×10^{2}	1次反応
CFRP	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
	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
		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

出所：TRC

図 3.8.1 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 はほぼ変化しておらず、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 ΔE と 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。

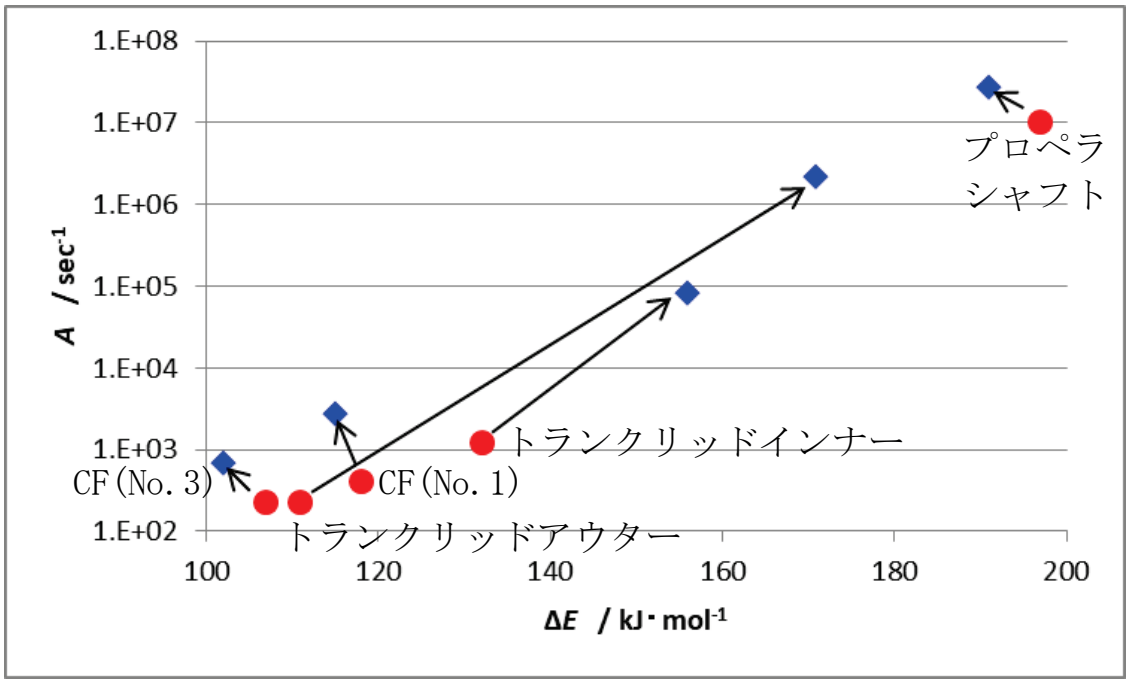


図 3.8.1.活性化エネルギーΔEと頻度因子Aのグラフ
出所：TRC

(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、中央部およ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 3.8.2 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。

表 3.8.2. CF の燃焼処理による形態変化と構造変化（まとめ）

分析手法	得られる知見	得られた知見		
		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

出所：TRC

3.8.3. 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、実証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。

3.9. 今後の調査等実施における課題および解決方法等

3.9.1. 今後の調査等実施における課題

（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できた。

CF および 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、いず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できない。

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。

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{n} k_i f_i(\alpha_i) z_i([\mathrm{O_2}]_i)$$

ここで、$z_i([\mathrm{O_2}]_i)$は、酸素濃度に依存する収容関数となる。

すなわち、CF および 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、$z_i([\mathrm{O_2}]_i)$=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。

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

すなわち、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できず、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 および 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できたが、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空気に固定するのであ

れば、酸素濃度に依存する収容関数は $z_i([O_2]_i)=1$ 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。従って、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 3.2.1 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) 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。

3.9.2. 課題の解決方法

（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空気に切り替えており、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、時間の経過と共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ほとんどである。従って、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、温度上昇と共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できず、速度論解析に適応することができ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できると考えられる。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。

（3）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でき、多様な廃棄物燃料の燃焼に対応できる。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。

4. 2021 年度実施内容

4. 1. CF/CFRP 燃焼挙動の速度論解析

2020 年度までは、CF/CFRP 燃焼挙動の速度論解析を等温法にて行い、CF8 種、CFRP6 種について速度論パラメーターを算出した。等温法は温度一定条件下での重量減少挙動を解析する方法である。等温法は試料からの酸化反応の進行が緩慢な温度域を選択することができるため、酸化発熱による設定温度からの乖離を抑制できることが利点である。一方、重量減少が多段階で進行する試料の場合、等温法では個々の反応を抽出することが難しく、基本的には単一反応で進行するという前提の下で解析を行っている。従って、複数反応で進行する系には不向きである。本報で対象とする CF/CPRP は酸化発熱による設定温度からの乖離が顕著であったため、等温法採用による利点の方が大きいと判断した。等温法による解析によって各種速度論パラメーターを算出することで、ΔE v.s. A マップの作成、任意燃焼条件における燃焼時間を算出できた。特にΔE v.s. A マップは各試料の特徴を網羅的に整理することができるため、非常に有益な成果となった。また、試料形状によって得られる速度論パラメーターが変化することも明らかになった。形状因子項として定式化には至らなかったものの、試料形状が解析結果に影響を与えるという事実が示されたことは有益な知見であった。

2021 年度では、2020 年度までの成果を受け、特定の試料について非等温法での速度論解析を実施した。酸化発熱による設定温度からの乖離を抑制するため、昇温速度を遅く(≦10℃/min)した結果、概ね酸化発熱の影響を無視することができた。非等温法を用いて、より詳細な解析を行うことにより、任意反応率における酸素濃度と温度の関係を見出すことができたことは大きな成果である。

4.1.1. 速度論解析方法

2021 年度は非等温法を用いて解析を行った。その解析方法を以下に示す。記号については脚注を参照されたい[3]。

先ず、基本となる反応速度式は(Ⅰ)式で与えられる。

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

両辺に対数をとり、

$$\ln\frac{d\alpha}{dt} = \ln\{Af(\alpha)\} - \frac{\Delta E}{RT} \qquad (\mathrm{II})$$

ここで、ln(d θ /dt)と 1/T のプロットの傾きが Δ E となる。ここで、換算時間(θ)を(Ⅲ)として定義する。θ は､温度を無限大にした時に任意の反応率到達に要する時間を表しており、測定条件によらず、一定の値を示すという特徴を有している。

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

(Ⅲ)式を t で微分して(Ⅳ)式を得る。

$$\frac{d\theta}{dt} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \qquad (\mathrm{IV})$$

(Ⅰ)、(Ⅳ)式より、(Ⅴ)式を得る。

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{d\alpha}{dt}\frac{dt}{d\theta} = Af(\alpha) \qquad (\mathrm{V})$$

ここで f(α)には様々な関数が提案されているが、本法では(Ⅵ)式の関数を採用した。

$$f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n\{-\ln(1-\alpha)\}^p \qquad (\mathrm{VI})$$

すなわち、d α /d θ とのプロットで直線を与える f(α)を導出し、d α /d θ と f(α)の傾きが A を与える。

以上の手順で速度論解析を行い、各種速度論パラメーターの算出を行った。

---

[3] α ：反応率、t : 時間、A : 頻度因子、Δ E : 活性化エネルギー、R : 気体定数、T : 温度、f(α) : モデル関数、θ ：換算時間、m, n, p : 固有の係数

4.1.2. 非等温法を用いた速度論解析結果

CF 粉砕品、トランクリッドインナー(粉砕品)、市販 CFRP について非等温法を用いた速度論解析を適用した。

(1) CF 粉砕品の速度論解析結果

CF 粉砕品（1 種類）について非等温法を用いた速度論解析を適用した。図 4.1.1 に CF 粉砕品の TG 曲線、図 4.1.2 にその微分曲線(DTG 曲線)を示す。図 4.1.1 および図 4.1.2 より、明瞭な昇温速度依存性が示され、CF 粉砕品は単一の重量減少挙動を示していることが分かった。また、酸化発熱による温度の逸脱も軽微であり、十分に速度論解析適応可能と判断した。

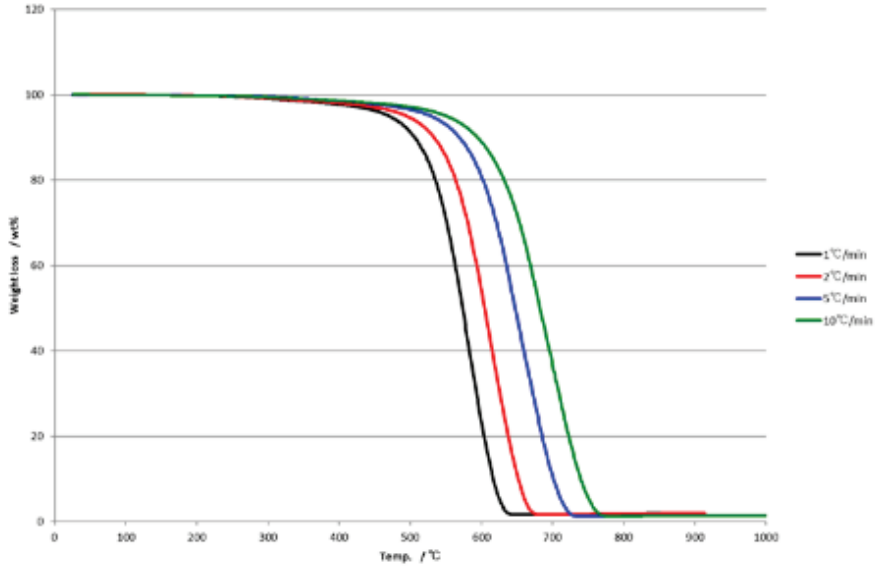


図 4.1.1.CF 粉砕品の TG 曲線
出所：TRC

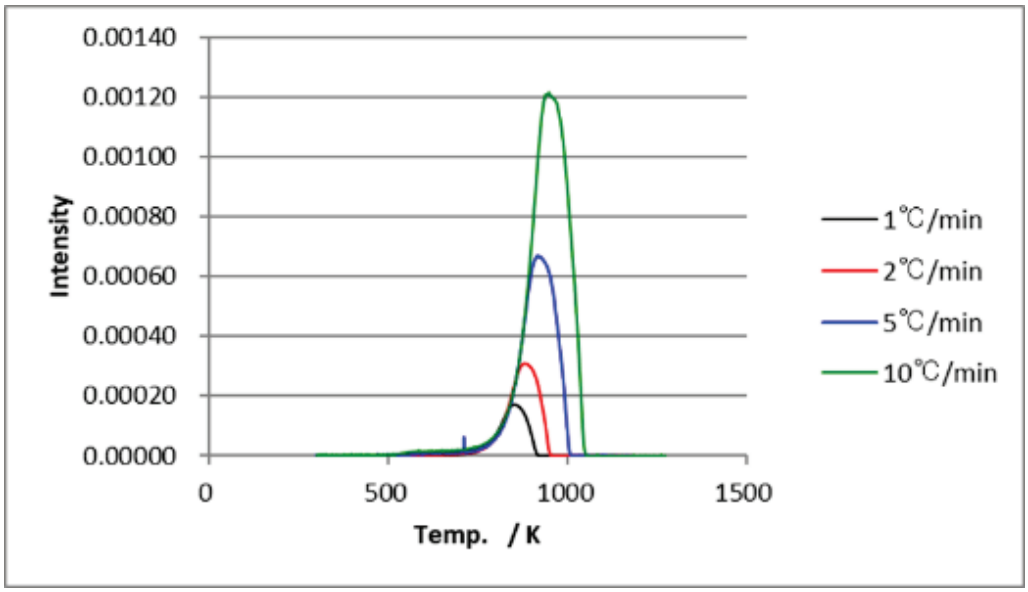


図 4.1.2.CF 粉砕品の DTG 曲線
出所：TRC

図 4.1.3 に ln(dα/dt)と 1/T のプロット、図 4.1.4 に ΔE のα依存性を示す。図 4.1.3 より、各αにおいてプロットの傾きに良好な直線性が認められる。図 4.1.4 より、ΔE はαによらず、ほぼ同一の値が得られていることが分かった。ここで ΔE にα依存性が認められた場合は、複数素反応の合算となっている可能性が示唆されるが、この系では ΔE のα依存性は認められず、誤差範囲の範疇であると判断されたため、0.1 ≦ a ≦ 0.9 の範囲(図 4.1.4 赤丸で示す領域)の平均値を ΔE とした。結果、ΔE=124 kJ/mol と算出された。

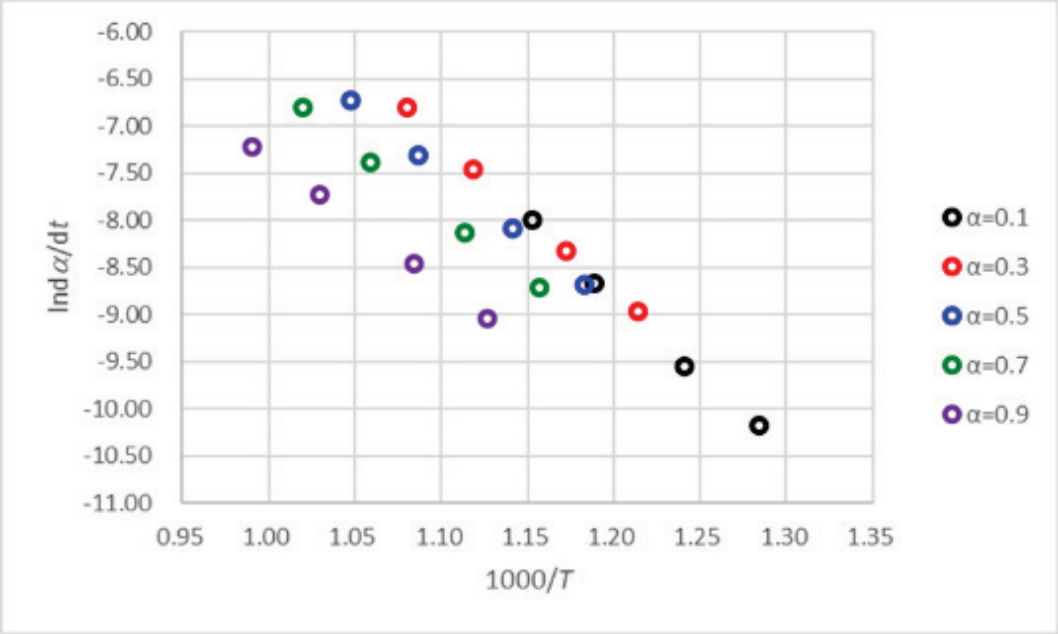


図 4.1.3.ln(dα/dt) v.s. 1/T plot.
出所：TRC

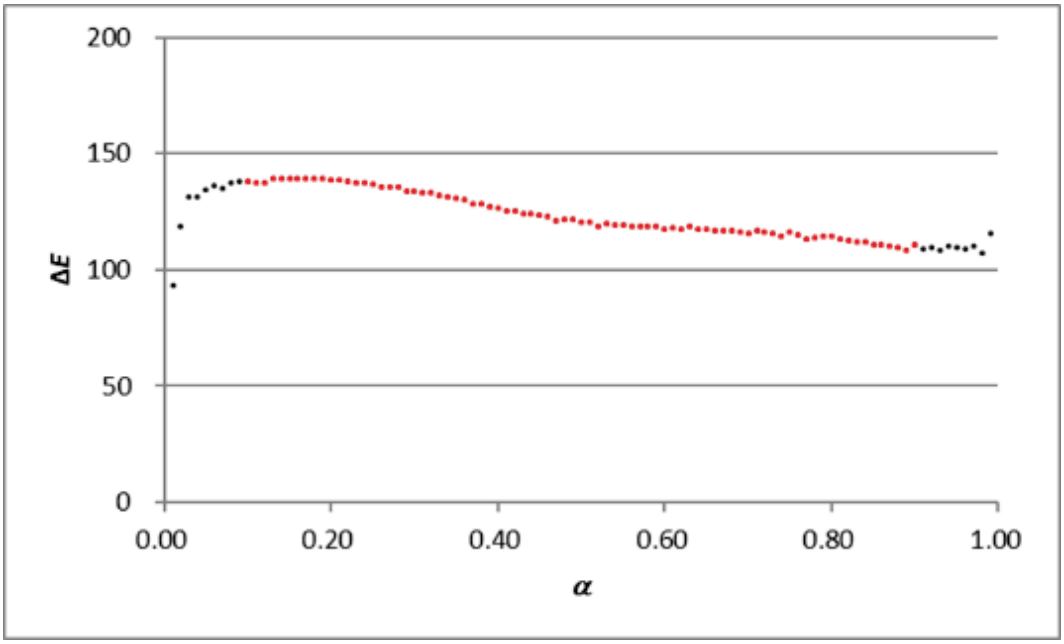


図 4.1.4. ΔE のα依存性
出所：TRC

図 4.1.5 に dα/dθ とαのプロット、図 4.1.6 に dα/dθ と f(α)のプロットをそれぞれ示す。図 4.1.5 より、いずれの昇温速度においても同一の曲線が得られていることが分かる。これは、測定条件に依存しないαの特徴を表すものであり、このパラメーターを用いることで任意条件(等温・非等温等)におけるαの変化を推算することが可能となる。図 4.1.6 より dα/dθ と f(α)のプロットに良好な直線性が認められた。この傾きから A を算出した結果、$A=4.45\times10^{4}$ sec^{-1} と算出された。

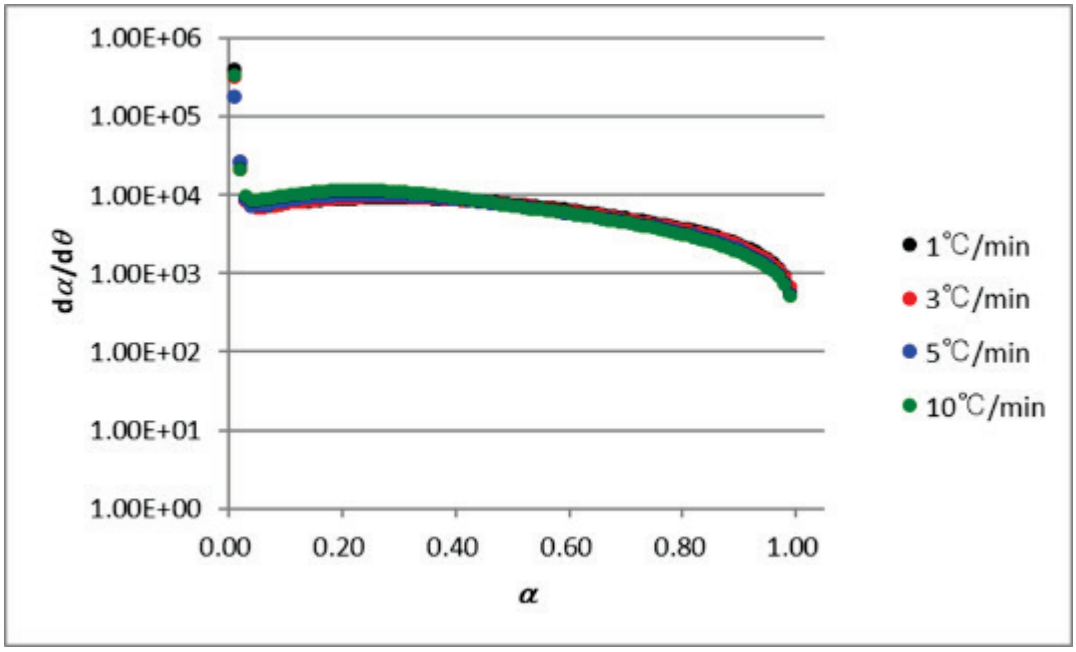


図 4.1.5.dα/dθ v.s. α plot.
出所：TRC

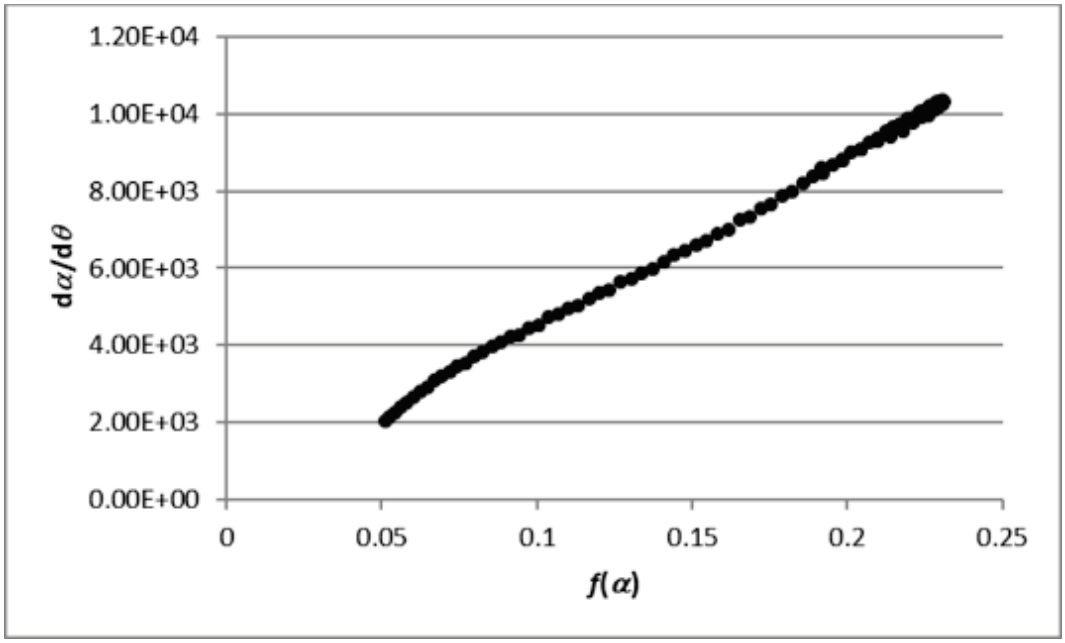


図 4.1.6.dα/dθ v.s.f(α) plot.
出所：TRC

本項で得られた速度論パラメーターを表 4.1.1 に示す。なお、m、n、p は数学的なフィッティングによって得られた値であり、物理的な意味は乏しいと解釈されているため、本報でも数字の列挙に留める。

表 4.1.1.本項で得られた速度論パラメーター

ΔE	kJ/mol	124
A	sec^{-1}	4.45×10^{4}
m	—	11.5
n		-3.19
p		-10.9

出所：TRC

(2) トランクリッドインナー（粉砕品）の速度論解析結果

CFRP の 1 種であるトランクリッドインナー(粉砕品)について非等温法を用いた速度論解析を適用した。図 4.1.7 にトランクリッドインナー(粉砕品)の TG 曲線、図 4.1.8 にその微分曲線(DTG 曲線)を示す。図 4.1.7 および図 4.1.8 より、トランクリッドインナー(粉砕品)は多段の重量減少挙動を示すことが明らかになった。すなわち、トランクリッドインナー(粉砕品)は複数の反応が混在すると換言できる。ここで明らかになった複数の反応を分離･抽出し､単一反応として取り扱うために非対称ピーク関数を用いたピーク分離を試みた。本項の条件は連続昇温であり、刻々と温度が上昇する。温度が増大すると反応速度も増大するので DTG 曲線の理論的なピーク形状はリーディング形状となる。正規分布のピーク関数を用いた方がより簡便ではあるものの、予想される DTG 曲線のピーク形状をより正確に反映させるため、非対称ピーク関数である Fraser-Suzuki 式を採用した。Fraser-Suzuki 式は(Ⅶ)式に示す通り、a0、a1、a2、a3 で記述される関数であり、それぞれ強度、位置、半値幅、対称性を示す。

$$y = a_0 \exp\left[-\ln 2 \left\{\frac{\ln\left(1 + 2a_3 \dfrac{x - a_1}{a_2}\right)}{a_3}\right\}^2\right] \quad (Ⅶ)$$

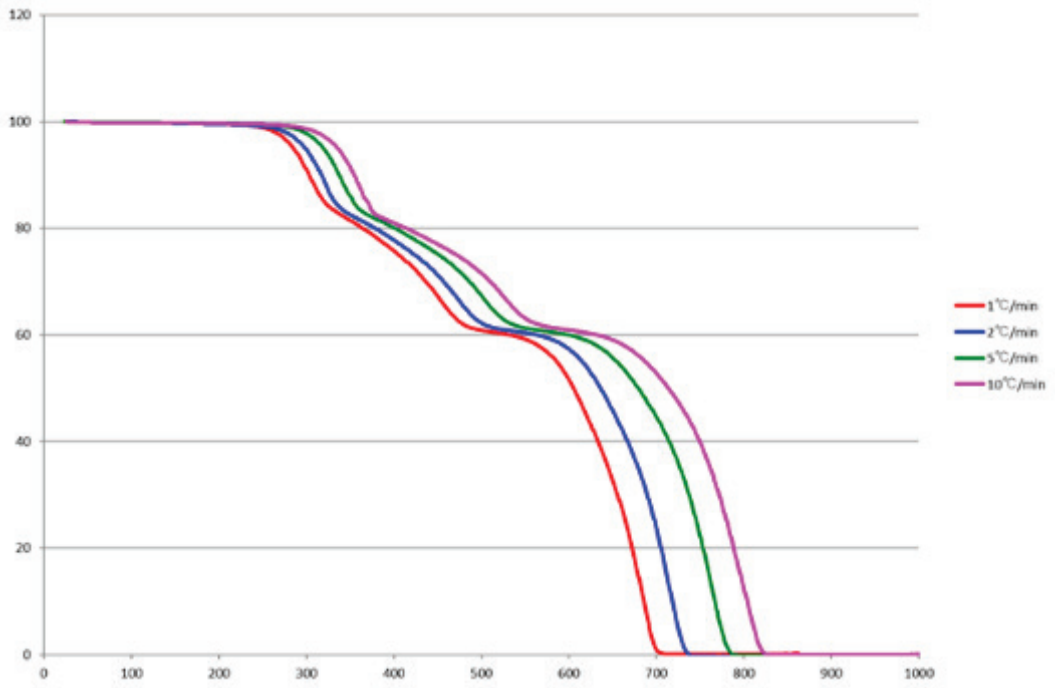


図 4.1.7.トランクリッドインナー(粉砕品)の TG 曲線
出所：TRC

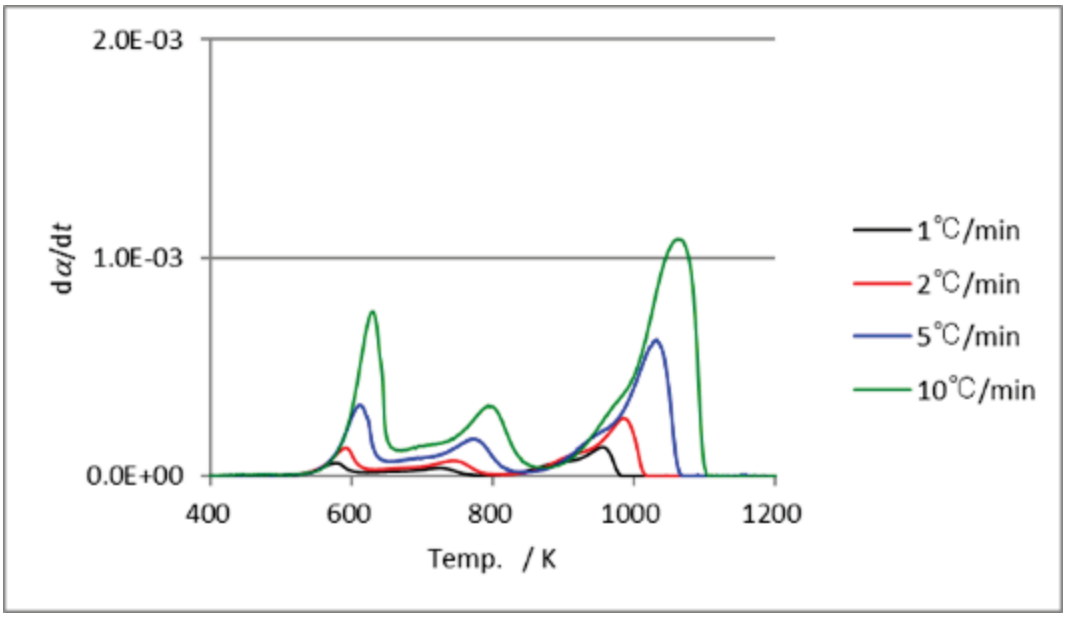
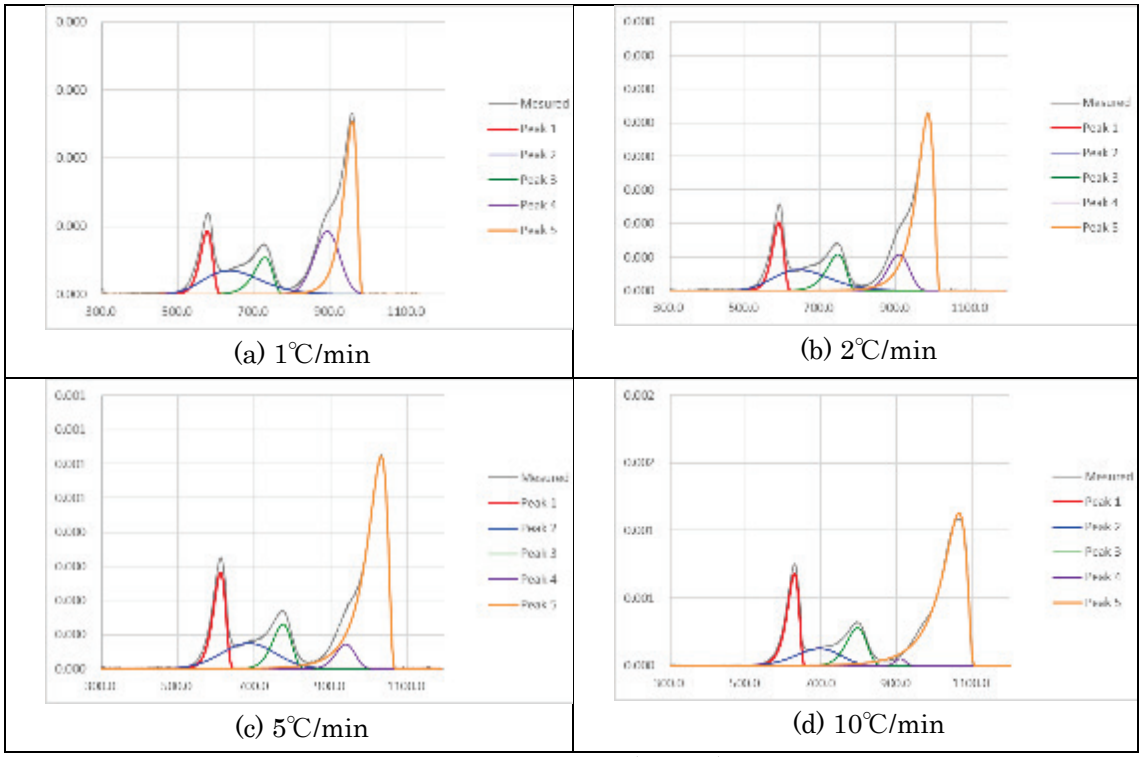


図 4.1.8.トランクリッドインナー(粉砕品)の DTG 曲線
出所：TRC

トランクリッドインナー(粉砕品)の DTG 曲線のピーク分離結果を図 4.1.9 に示す。いずれの昇温速度においても 5 つのピークに分離することができた。ここでトランクリッドインナー(粉砕品)の CF に対応するピークは、最も高温側のピーク 5 であると予想される。ここでは、ピーク 5 に着目して非等温法による速度論解析を行った。



(a) 1℃/min　(b) 2℃/min

(c) 5℃/min　(d) 10℃/min

図 4.1.9.トランクリッドインナー(粉砕品)のピーク分離結果

出所：TRC

図 4.1.10 に ln(dα/dt)と 1/T のプロット、図 4.1.11 に ΔE のα依存性を示す。図 4.1.10 より、各αにおいてプロットの傾きに良好な直線性が認められる。図 4.1.11 より、ΔE はαによらず、ほぼ同一の値が得られていることが分かった。ΔE は 145kJ/mol と算出され、この値は等温法で算出したトランクリッドインナーの値(バルク品：132kJ/mol、粉砕品：153kJ/mol)と概ね同等であった。

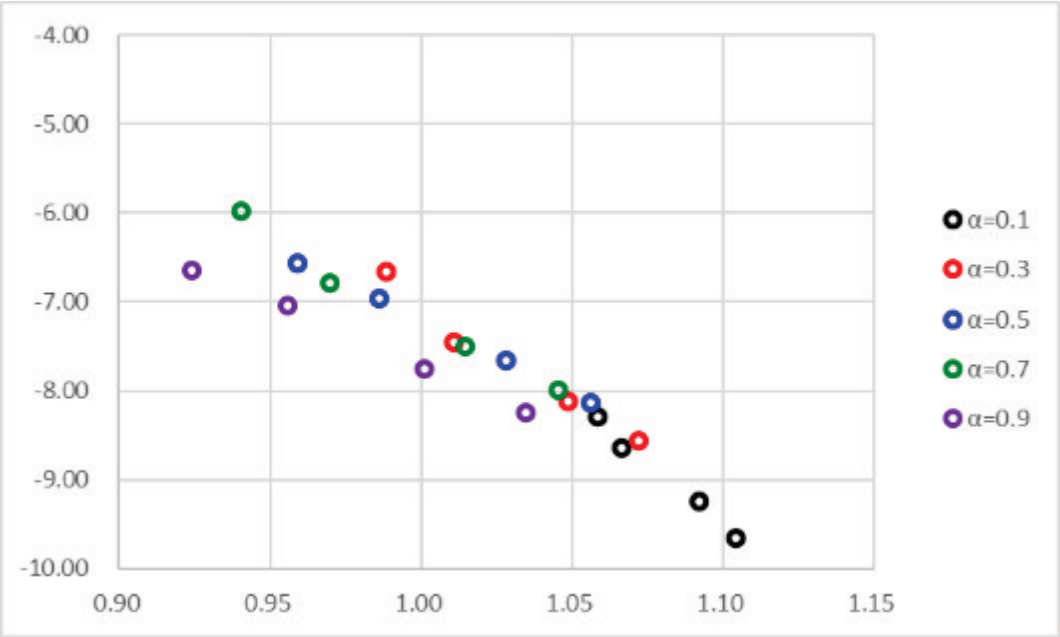


図 4.1.10.ln(dα/dt) v.s.1/T plot.
出所：TRC

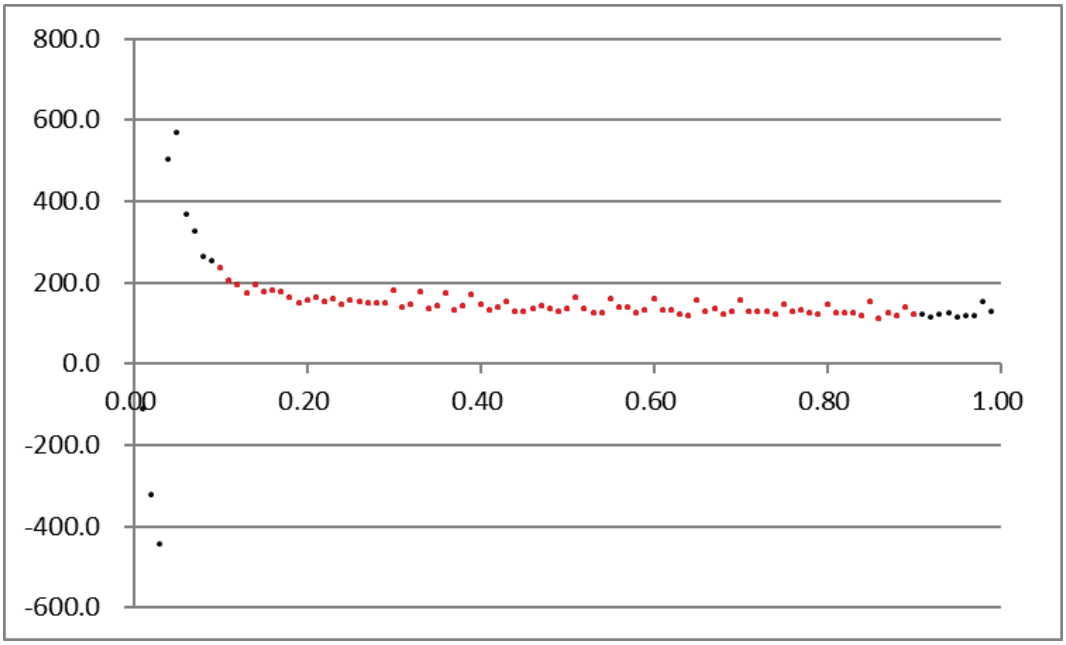


図 4.1.11. ΔE のα依存性
出所：TRC

図 4.1.12 に d α /d θ と α のプロットを示す。図 4.1.12 より、いずれの昇温速度においても同一の曲線が得られていることが分かる。

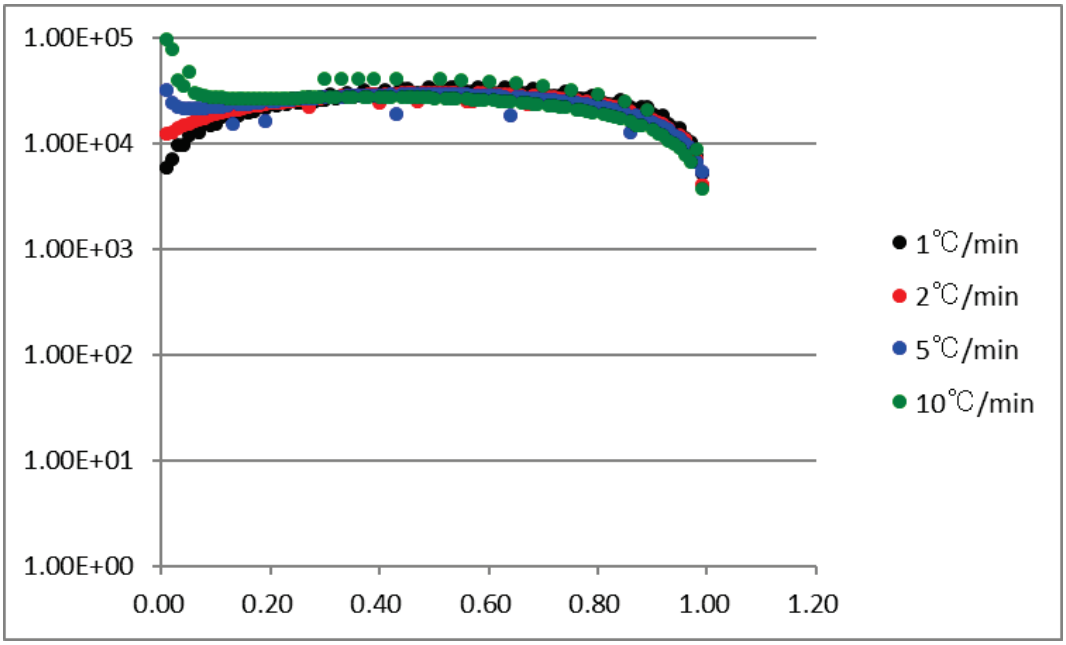


図 4.1.12.d α /d θ v.s. α plot.
出所：TRC

（3）市販 CFRP(粉砕品)の速度論解析結果

市販 CFRP(粉砕品)について非等温法を用いた速度論解析を適用した。図 4.1.13 に市販 CFRP(粉砕品)の TG 曲線、図 4.1.14 にその微分曲線(DTG 曲線)を示す。いずれも明瞭な昇温速度依存性を示しており、速度論解析への適応が可能と判断される。市販 CFRP(粉砕品)は多段階の重量減少挙動を示すことが明らかであるため、トランクリッドインナー(粉砕品)と同様、非対称ピーク関数を用いた単一素反応の抽出を試みた。

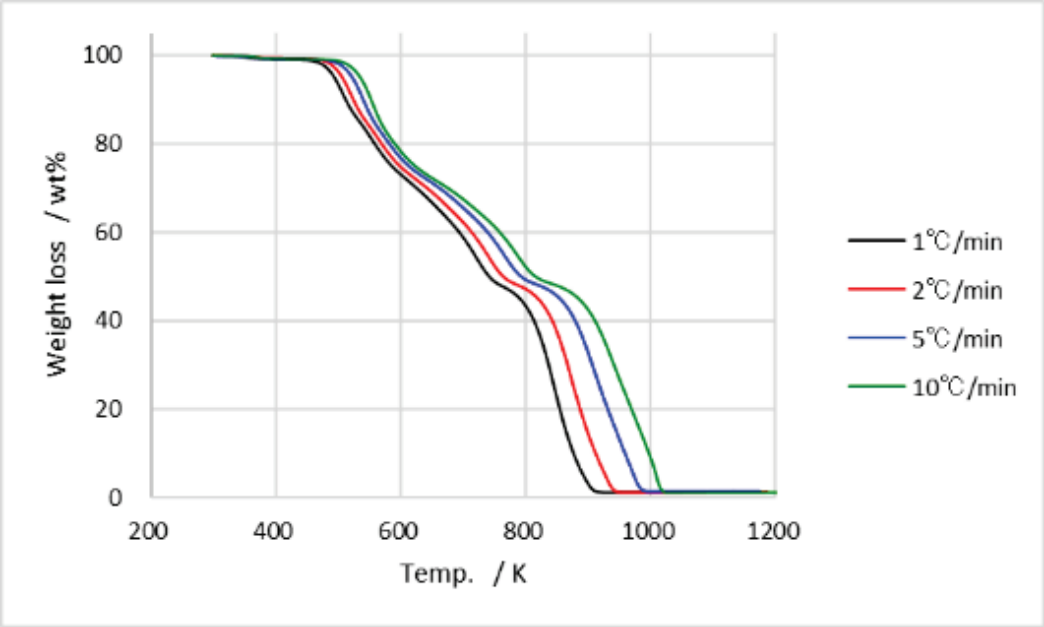


図 4.1.13.市販 CFRP(粉砕品)の TG 曲線
出所：TRC

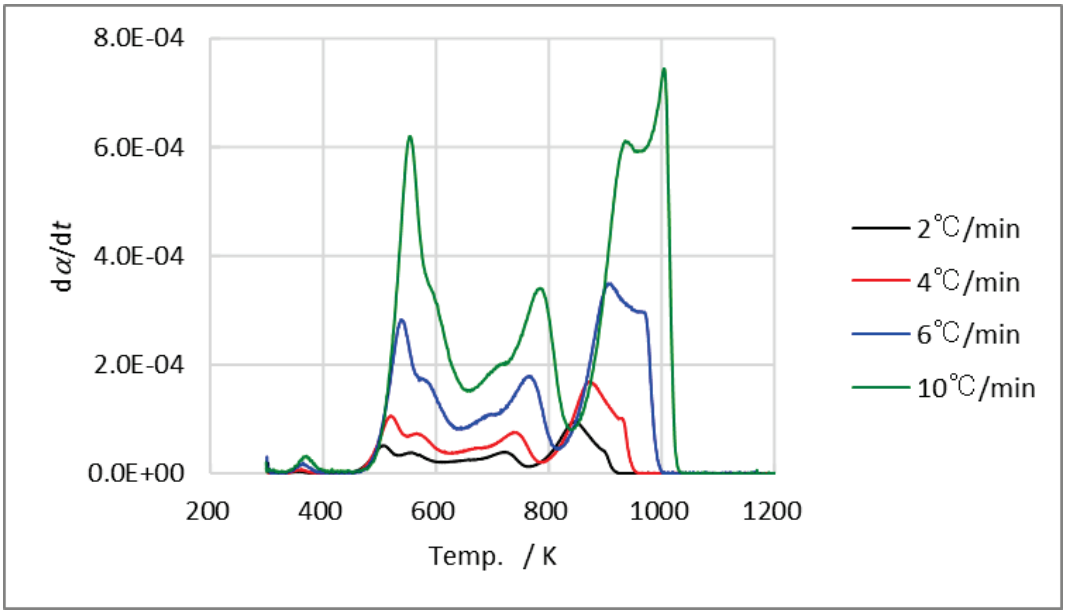
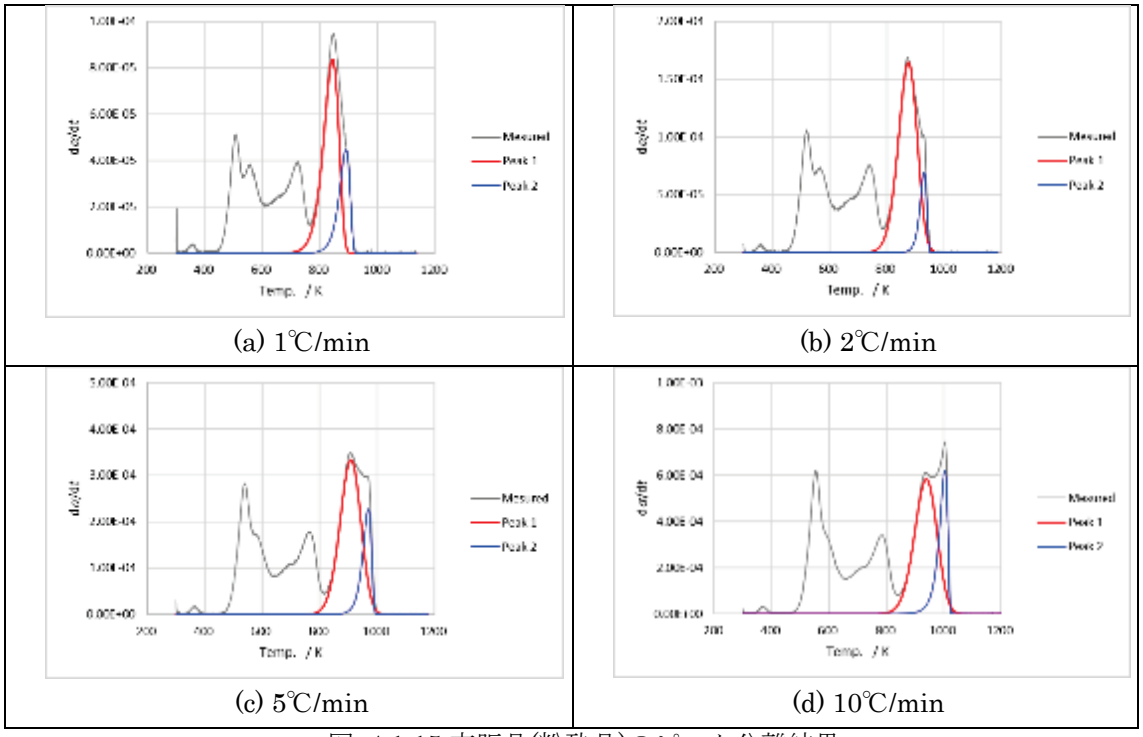


図 4.1.14.市販 CFRP(粉砕品)の DTG 曲線
出所：TRC

図 4.1.15 にピーク分離の結果を示す。ピーク分離の結果、高温側の 2 つのピークが CF に相当すると予想された。ここでは図 4.1.15 記載の Peak1 および 2 に着目して速度論解析を行った。

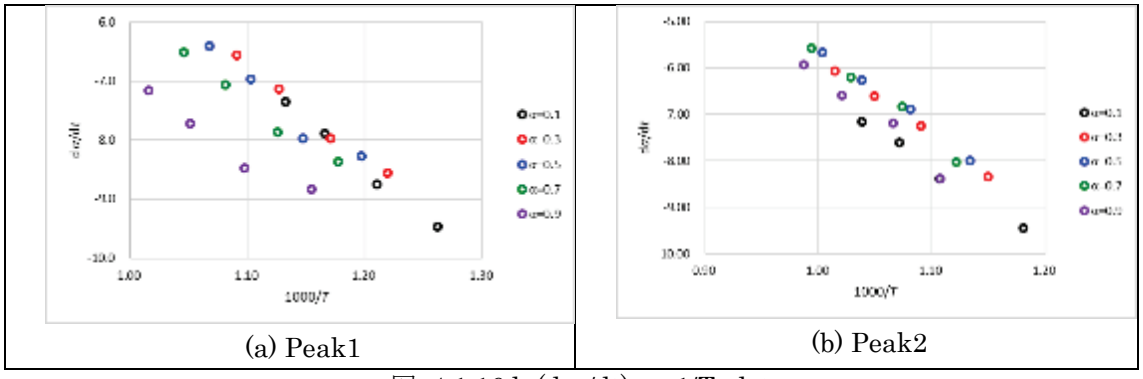


(a) 1℃/min　(b) 2℃/min

(c) 5℃/min　(d) 10℃/min

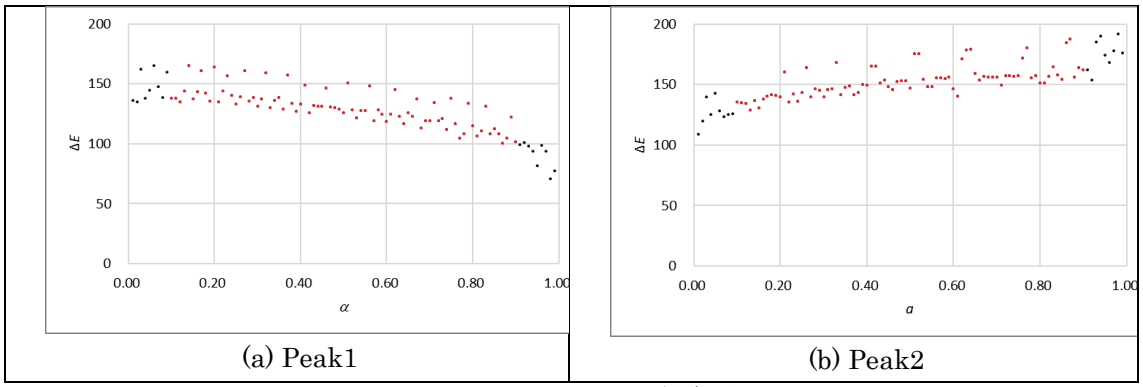
図 4.1.15.市販品(粉砕品)のピーク分離結果
出所：TRC

図 4.1.16 に Peak1 および 2 の ln(dα/dt)と 1/T のプロット、図 4.1.17 に Peak1 および 2 の ΔE の α 依存性をそれぞれ示す。図 4.1.16 より、各 α においてプロットの傾きに良好な直線性が認められる。図 4.1.17 より、ΔE は α によらず、ほぼ同一の値が得られていることが分かった。Peak1 および 2 の ΔE は、131kJ/mol、153kJ/mol と算出された。



(a) Peak1　(b) Peak2

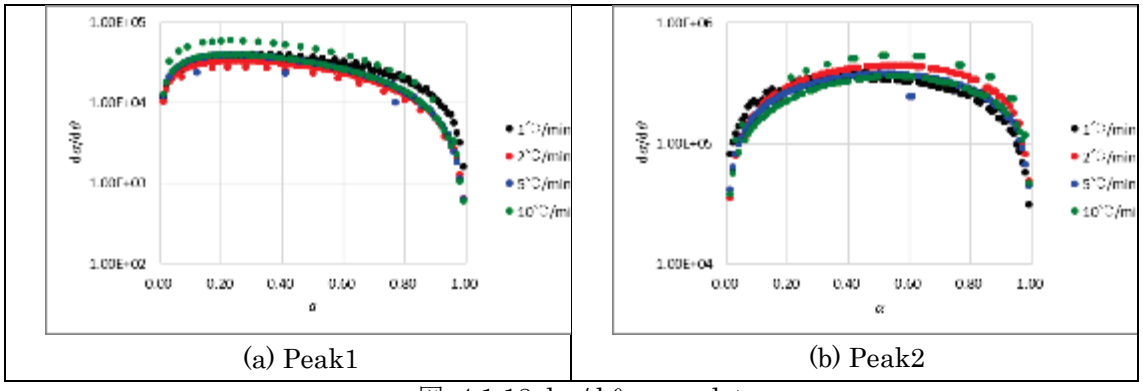
図 4.1.16.ln(dα/dt) v.s.1/T plot.
出所：TRC



(a) Peak1　　(b) Peak2

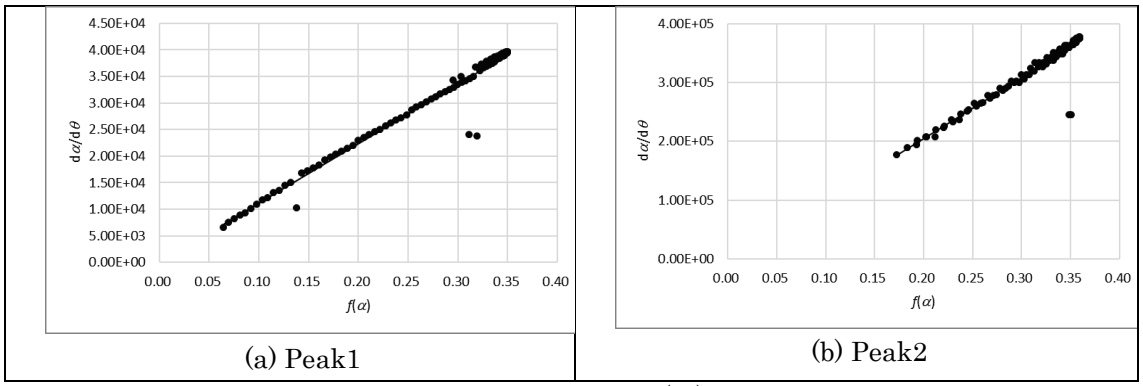
図 4.1.17. Δ E の α 依存性
出所：TRC

図 4.1.18 に Peak1 および 2 の d α /d θ と α のプロット、図 4.1.19 に Peak1 および 2 の d α /d θ と f(α)のプロットをそれぞれ示す。図 4.1.18 より、いずれの昇温速度においても同一の曲線が得られていることが分かる。図 4.1.19 より d α /d θ と f(α)のプロットに良好な直線性が認められた。この傾きから Peak1 および 2 の A を算出した結果、それぞれ 1.12×105 sec^{-1}、1.03×106 sec^{-1} と算出された。



(a) Peak1　　(b) Peak2

図 4.1.18.d α /d θ v.s. α plot.
出所：TRC



(a) Peak1　　(b) Peak2

図 4.1.19.d α /d θ v.s.f(α) plot.
出所：TRC

最後に本項で得られた速度論パラメーターを表 4.1.2 に示す。

表 4.1.2. 本項で得られた速度論パラメーター

		Peak1	Peak2
ΔE	kJ/mol	131	153
A	sec^{-1}	1.12×10^{5}	1.03×10^{6}
m	−	3.43	1.75
n		-0.03	0.27
p		-2.96	-1.02

出所：TRC

4.1.3. 速度論パラメーターを用いた各種推算

前項で確立した速度論パラメーターの算出方法を用いて得られた速度論パラメーターから燃焼時間の推算、実証炉内での重量減少挙動の推算、燃焼反応中の粒径推算を行い、酸素濃度と温度、燃焼時間の関係を記述する半定量的な推算を実施した。

(1) 燃焼時間の推算

市販 CFRP(粉砕品)の速度論パラメーターを用いて、市販 CFRP(粉砕品)中の CF の燃焼時間の推算を試みた。「4.1.2. (3)」項で行ったピーク分離により抽出された Peak1 および 2 を記述する反応速度式に、以下(Ⅷ)、(Ⅸ)式が成立するとした。これは、それぞれの反応速度式が独立的に作用し、加成性が成立することを示している。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{q=1}^{2} c_q A_q \exp\left(-\frac{\Delta E_q}{RT}\right) f_q(\alpha_q) \quad (Ⅷ)$$

$$\sum_{q=1}^{2} c_q = 1 \quad (Ⅸ)$$

(2) 実証炉内での重量減少挙動の推算

図 4.1.20 に市販 CFRP(粉砕品)の燃焼時間推算結果を示す。横軸は時間、縦軸は重量減少率を表しており、黒丸は 700℃、赤丸は 900℃保持を想定した結果である。(Ⅷ)、(Ⅸ)式を用いて、2 つのピークの合算値を算出しており、市販 CFRP(粉砕品)の CF の燃焼を模擬している。結果として、700℃～900℃間で保持すると反応率 80%到達に 40～800 秒の時間を要することを示している。ここで示したように、前項までに算出した速度論パラメーターを用いることで任意条件下での重量減少挙動(≒燃焼挙動)を推算することができる。すなわち、燃焼条件の最適化や燃焼に要する具体的な時間スケールの把握のための有益な情報を与える。

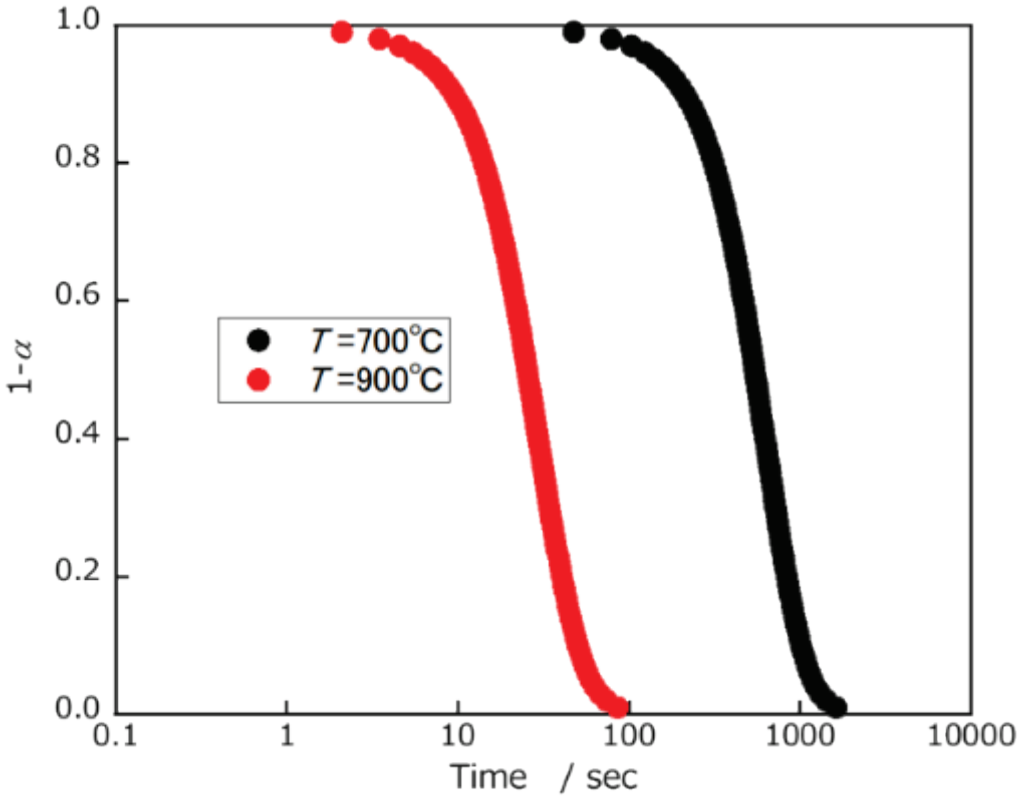


図 4.1.20.市販 CFRP(粉砕品)の燃焼時間推算結果
出所：TRC

（3）燃焼反応中の粒径推算

図 4.1.21 に実証炉の昇温過程を模擬した条件での推算結果を示す。実証炉では約 4℃/min で 900℃まで昇温する条件で操業されていることから、当該条件での推算を行った。黒実線が 4℃/min での推算値、赤点線が 2℃/min および 5℃/min での実測値である。推算値は 2℃/min および 5℃/min の間に概ね類似した挙動で描画できていることから、良好な推算ができていると判断できる。推算値には不連続になっている箇所(630℃付近)があるが、これは反応開始点および終点のフィッティング精度を向上させるためにフィッティング領域を分割して行っていることに起因する。本推算結果と実証炉内での実測値には形状因子やスケールの相違による乖離が生じる可能性があるが、定量的な推算値を算出できることは大きな利点である。

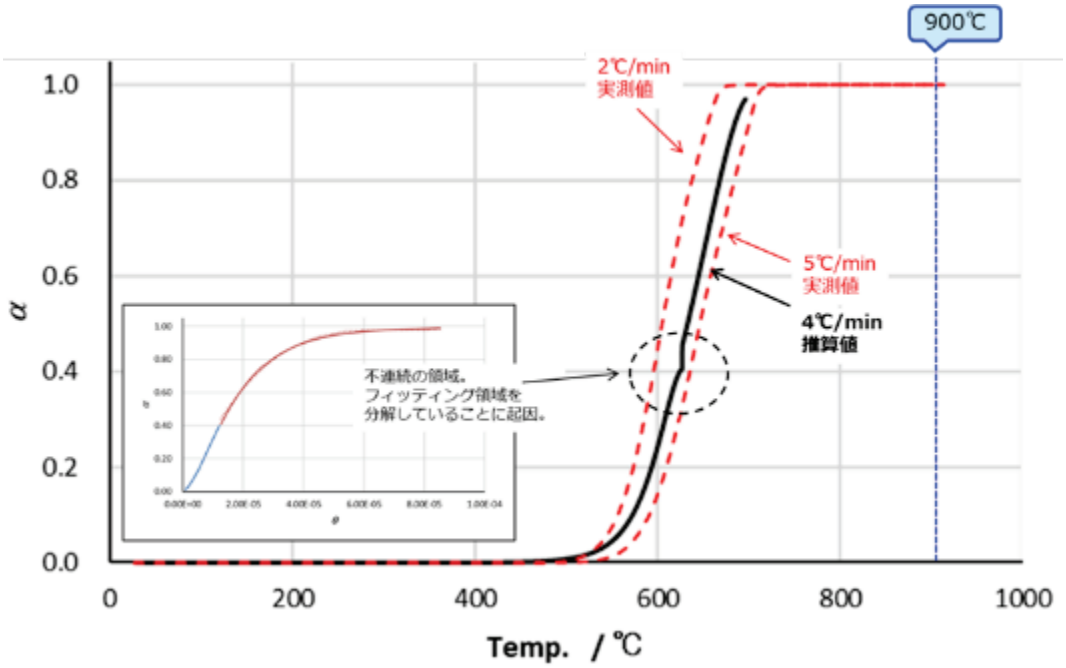


図 4.1.21.実証炉の昇温過程を模擬した条件での推算結果
出所：TRC

図 4.1.22 に市販 CFRP(粉砕品)を 600℃に保持したときの重量減少挙動の推算値を示す。後述する市販品 CFRP の CF 繊維の SEM 観察より、600℃で 20 分保持した段階での粒径は 6.4～7.0μm、60 分保持した段階での粒径は 5.3～5.6μm であった。ここでは、長手方向に無限大の長さを有する繊維を仮定し、600℃で 20 分保持した段階の粒径を 7.0μm として 600℃で 60 分保持した段階での粒径を重量減少挙動の推算値から算出した。その結果、粒径は 5.6μm と算出され、SEM 観察の結果と良好に一致した。これは重量減少挙動の推算値の妥当性を示しており、速度論解析の結果が実際の系を概ね記述できていることを意味する。

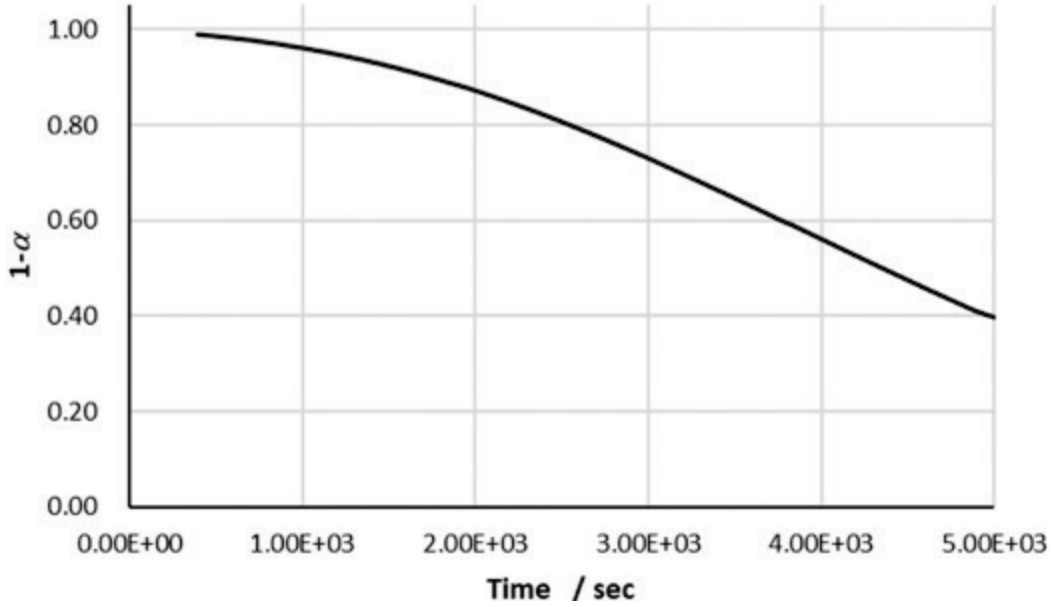


図 4.1.22.600℃等温保持時の重量減少挙動
出所：TRC

（4）酸素濃度と温度、燃焼時間の関係

図 4.1.23 に CF 粉砕品の 4 種の酸素濃度における TG 曲線を示す。酸素濃度の増加に伴って TG 曲線が低温側にシフトしていることが分かる。この結果から、以下の仮定の下、酸素濃度と温度、燃焼時間の関係の半定量的な記述を試みた。

- 仮定 1) f(α)は酸素濃度によらず一定。
- 仮定 2) 同反応率における[O_2]と Tの関係が本計算範囲において常に成立する。
- 仮定 3) 単一法(昇温速度 1 点の測定から ΔE、 A を算出する方法)が成立する。

仮定 1)は、酸素濃度が分かると f(α)の指数項の値が変動すると予想されるため、厳密には成立しないと推察される。仮定 2)は、後述するように直線関係が認められるため、本測定条件範囲内においては成立すると考えられる。但し、外挿値についての「確からしさ」は言及できない点に注意が必要である。仮定 3)は、単一法のプロットの直線性が大きく関与し、更に f(α)が明らかな場合にのみ、適用可能な方法である。今回は後述するように f(α)が「核形成・成長モデル」として計算を行っているが、得られた値にはかなりの誤差を含むと予想される。しかし、上記の不確定要素を考慮しても半定量的な傾向を記述する価値は十分に高いと考えられる。

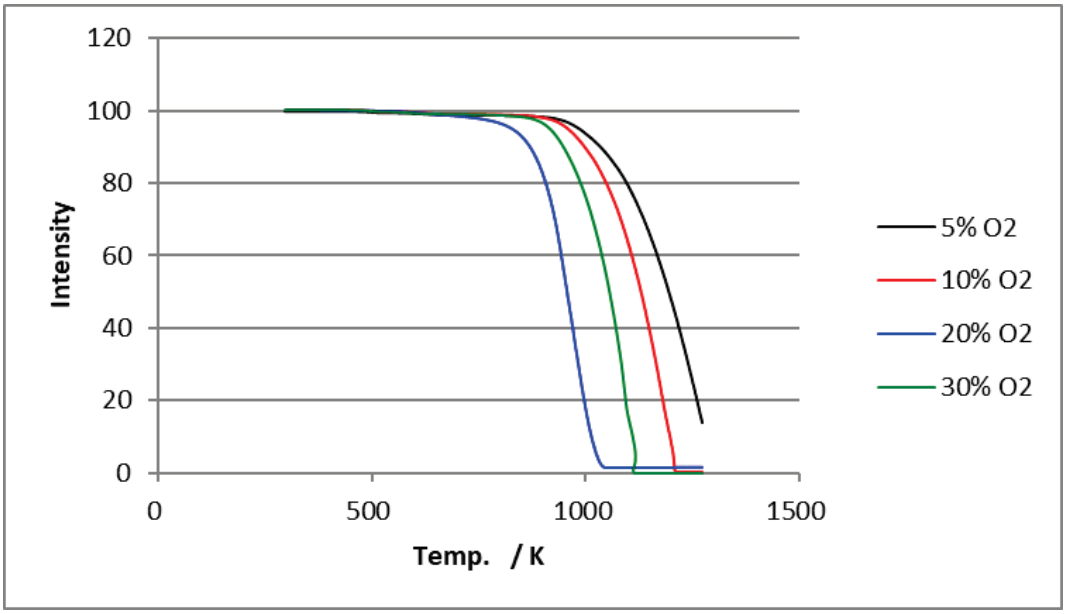


図 4.1.23.CF 粉砕品の TG 曲線
出所：TRC

図 4.1.24 に ln[O2] v.s.1000/T のプロットを示す。各反応率において直線関係が認められることが分かる。本項で測定した酸素濃度は 5~30%であるが、図 4.1.24 の直線を外挿すると任意の酸素濃度で任意の反応率に到達した温度を算出することができる。反応率と温度の関係が明らかになれば、TG 曲線を描くことが可能となる。

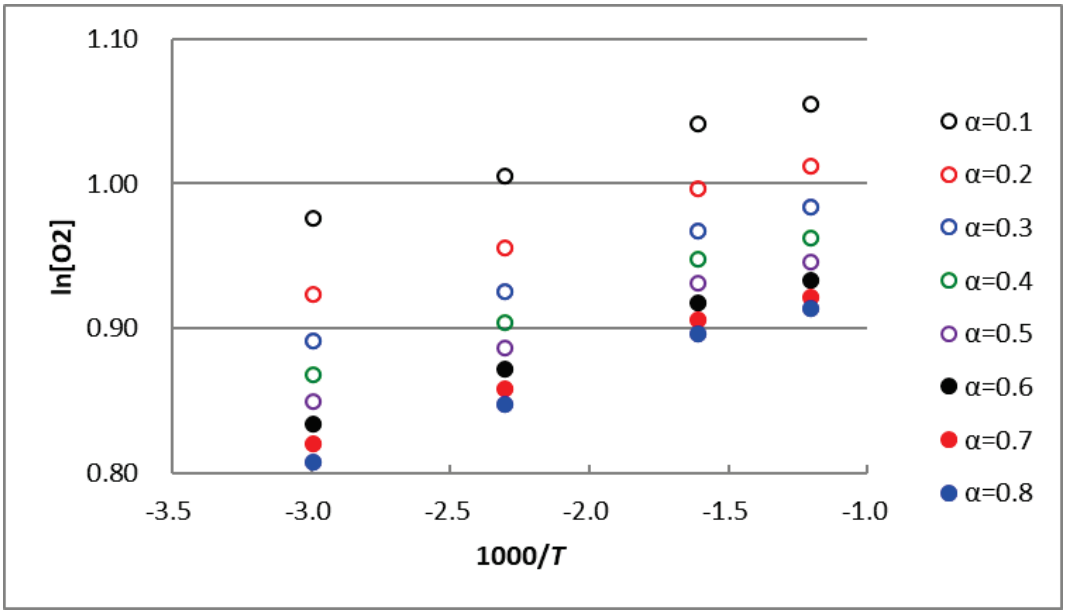


図 4.1.24.ln[O_2] v.s.1000/T plot.
出所：TRC

実測範囲外の酸素濃度における TG 曲線の推算値を図 4.1.25 に示す。実測値、推算値共に酸素濃度の増大に伴って TG 曲線が低温側にシフトしていることが分かる。また、酸素濃度が低いと TG 曲線の変化(低温側へのシフト)は大きく、酸素濃度が高いと小さくなる傾向が認められた。これは、2020 年度までに得られた知見と合致する。

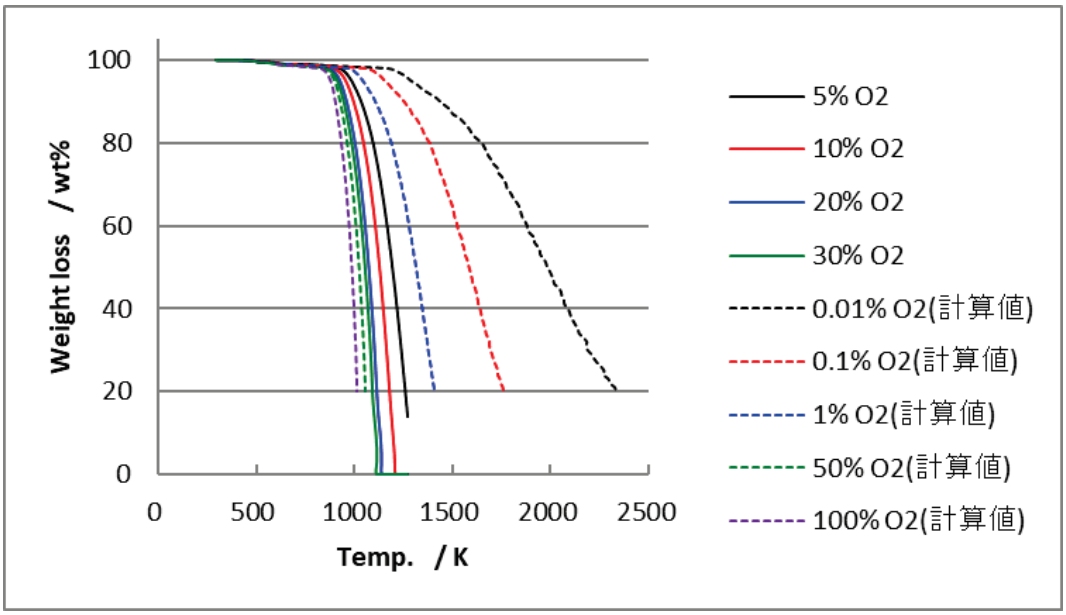


図 4.1.25.実測範囲外の酸素濃度における TG 曲線の推算値
出所：TRC

(Ⅰ)式より(X)式が得られる。(X)式が単一法の速度式であり、ln(dα/dt・1/f(α))と 1/T の傾きがΔE を与える。

$$\ln\left\{\frac{d\alpha}{dt}\frac{1}{f(\alpha)}\right\} = \ln A - \frac{\Delta E}{RT} \qquad \text{(X)}$$

図 4.1.26 に ln(dα/dt・1/f(α))と 1/T のプロットを示す。2020 年度までの知見から、CF 粉砕品の熱分解反応は「核形成・成長モデル」で概ね記述できることが分かっているので、ここでの f(α))は「核形成・成長モデル」を採用した。図 4.1.26 に示す通り、明瞭な直線関係が得られているとは言えないが、本項では半定量的な傾向を把握することを目的としているため、傾きからΔE の算出を行った。

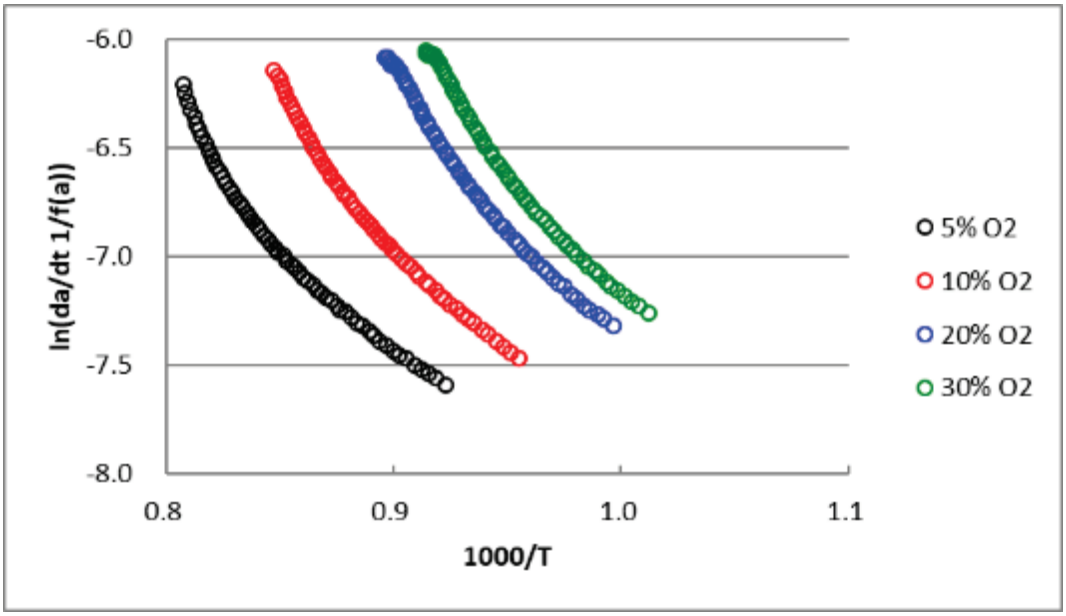


図 4.1.26. ln(dα/dt・1/f(α)) v.s.1/T plot.
出所：TRC

図 4.1.27 に単一法で算出したΔE の酸素濃度依存性を示す。図 4.1.27 より、直線関係が認められる。ここで得られたΔE から反応率 99%における θ を算出した。

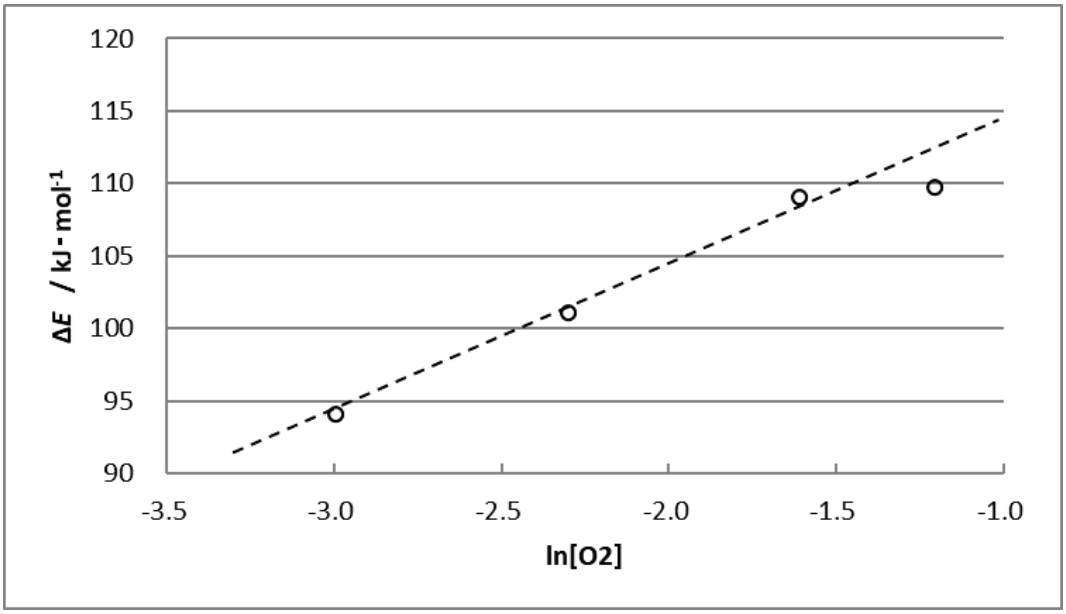


図 4.1.27.単一法で算出したΔE の酸素濃度依存性
出所：TRC

図 4.1.28 に θ の酸素濃度依存性を示す。図 4.1.27 と同様、直線関係が認められる。

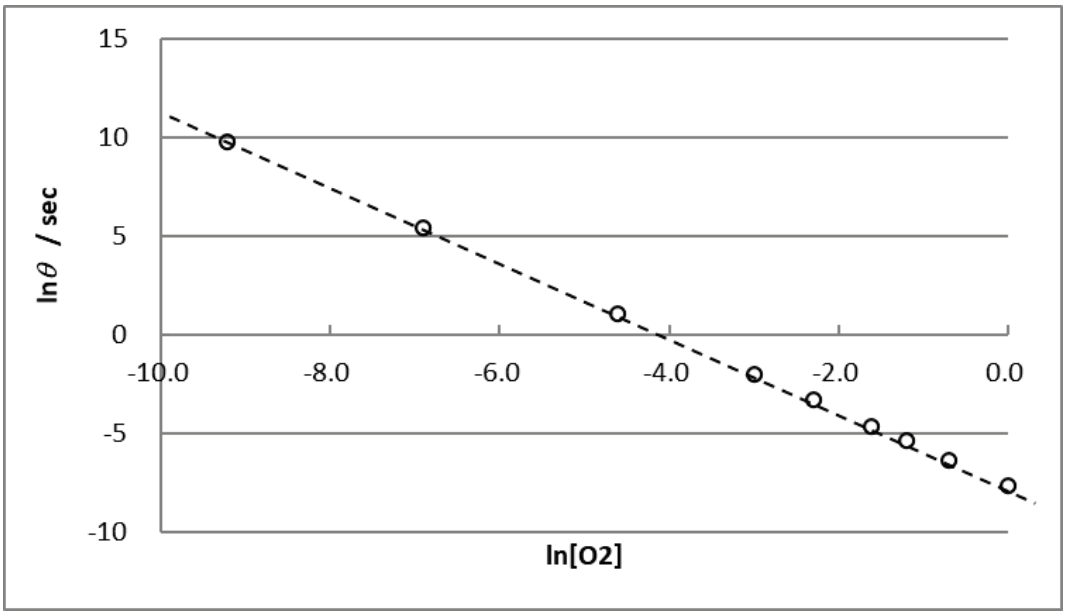


図 4.1.28. θ の酸素濃度依存性
出所：TRC

両者の直線関係を(Ⅰ)式に反映させて、酸素項を導入した燃焼時間(t)の推算式を下式(XI)に示す。

$$t = \theta_{[O2=1.0]} \exp\left(\frac{\Delta E_{[O2=1.0]}}{RT}\right)[O_2]^{(b+a/RT)} \quad \text{(XI)}$$

(XI)式は酸素濃度に温度依存性があることを示している。これは、図 4.1.25 の TG 曲線の酸素濃度依存性の結果を支持するものである。(XI)式を用いて推算した酸素濃度と温度、燃焼時間の関係を図 4.1.29 に示す。なお、図 4.1.29 は反応率 99%到達に要する時間を示している。

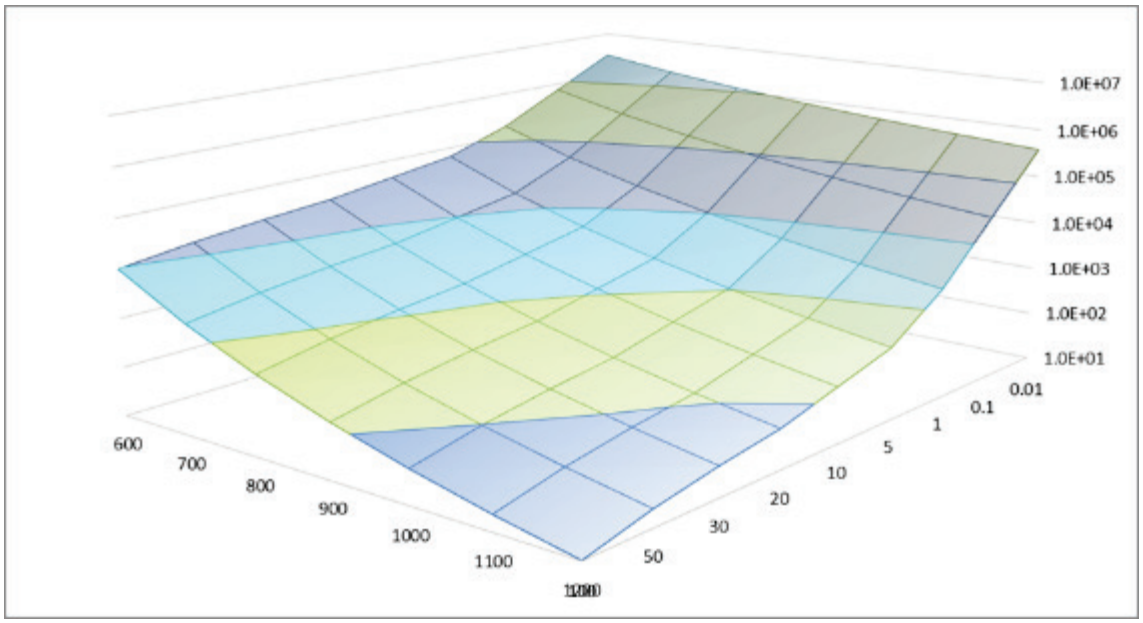


図 4.1.29.酸素濃度と温度、燃焼時間の関係
出所：TRC

図 4.1.29 は 3 者の関係を半定量的に図示したものであり、例えば「20%O_2、900℃」の条件の燃焼時間と「10%O_2、1000℃」、「5%O_2、1100℃」の燃焼時間はほぼ同等であることを示している。すなわち、酸素濃度を半分にして同等の燃焼時間とするためには、100℃上げる必要があると換言できる。

ここで示した関係は厳密な関係性を記述したものではないが、半定量的なものであっても図 4.1.29 のような関係性を図示できたことは大きな成果である。

4.1.4. 速度論解析のまとめ

図 4.1.30 に本コンソーシアムの活動中に算出した A と ΔE のプロットを示す。CF、樹脂でそれぞれプロットされる領域が異なっていることが分かる。また、CF、樹脂でそれぞれ直線関係が認められていることは特徴的な点である。直線関係が得られることの物理的・数学的な意味については言及できないものの、少なくとも類似の材料は同一直線状にフィッティングできる可能性が示唆されている。ここで図示した整理を行い、試料ごとに分類できたことは大きな成果として挙げられる。

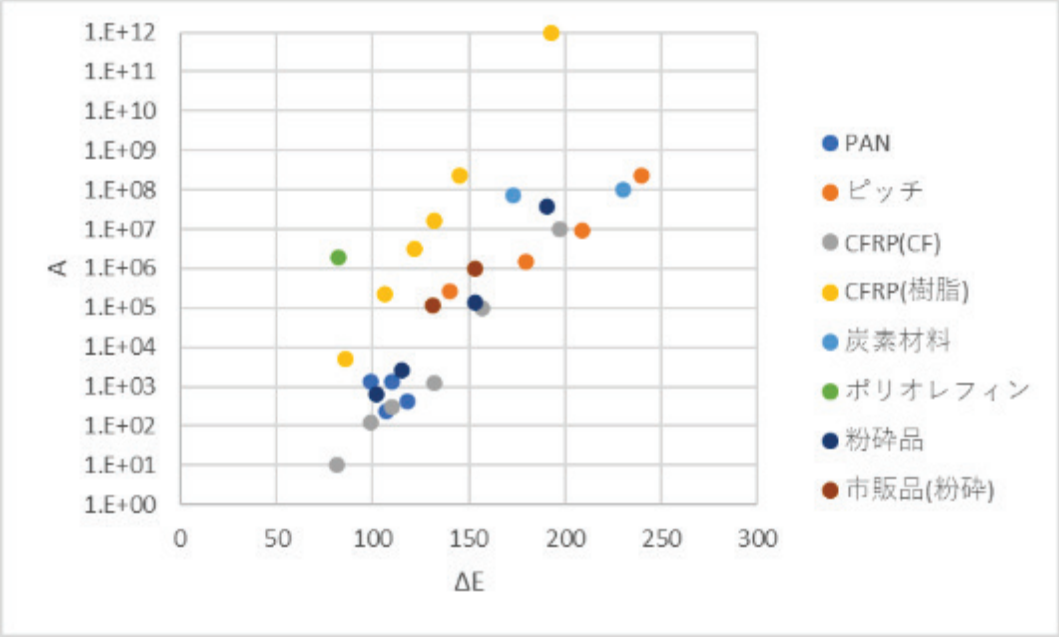


図 4.1.30.A v.s. ΔE plot.
出所：TRC

4.2. 燃焼メカニズム

4.2.1. ラマン分光法

CF の燃焼機構に関する知見を得るため、ラマン分光法を用いて空気雰囲気下で 600℃×60 分熱処理を行った水準（以下今回試料）について解析を行うと共に、既報（燃焼反応中の粒径推算）試料（図 4.1.22；600℃×20 分熱処理）との比較を行うことで、主に以下の知見が得られた。

- 今回試料は、前報試料（空気雰囲気下で 600℃×20 分熱処理）を、さらに長時間処理した、言わば前回試料の延長上にある CF 構造を有すると判断できる。
- 上記判断は具体的に、まず顕微鏡像では、CF 表面に大きな凹凸が見られ、また CF の細径化と CF 断面の異形化（楕円型や空豆型）が確認される他、CF 最表層には構造変化による約 400 nm の褐色層が確認されていることから判断される。
- また上記判断は、ラマン分析において、今回試料の CF 表面のラマンスペクトルが、前報試料と比較して、G バンドと D バンドがいずれも先鋭化していることからも判断される。これは具体的には、空気中・高温で更に長時間（20 分⇒60 分）曝露されたことで、炭素網面間の非晶部や小サイズの炭素網面の酸化による分解と消失が進行し、高結晶性の大きな網面が残存したことによると推測される。

以下、ラマン分光の結果の詳細を示す。

(1) 目的

ラマン分光法を用いて、CF の結晶構造を解析する。窒素雰囲気下で 600℃×5 分熱処理の後、空気雰囲気下で 600℃×60 分熱処理を行った水準について解析を行うと共に、前報試料との比較を行うことで、CF の燃焼機構に関する知見を得る。

(2) 試料

CF の燃焼メカニズム解明のためのモデル試料　1 水準
（市販 CFRP 中の CF；CFRP を溶媒浸漬し、CF のみを取り出し）

- 空気中 600℃×60 分処理品（窒素中 600℃×5 分＋空気中 60 分、繊維径～6μm）[4]
- Ref. 1：未処理品（市販 CFRP から溶媒浸漬により抽出した CF、繊維径 7μm）
- Ref. 2：窒素中 600℃×20 分処理品（窒素中 600℃×5 分＋窒素中 20 分、繊維径 7μm）
- Ref. 3：空気中 600℃×20 分処理品（窒素中 600℃×5 分＋空気中 20 分、繊維径 7μm）

[4] 前報試料をリファレンスとする。

(3) 分析方法

レーザーラマン分光法

表 4.2.1. 装置と条件一覧

装置	in Via（RENISHAW）
条件	測定モード；顕微ラマン
対物レンズ	×100
ビーム径	1μm
光源	YAG 2nd 532 nm
レーザーパワー	0.1 mW
回折格子	Single 1800 gr/mm
スリット	65μm
検出器	CCD/RENISHAW　1024×256

出所：TRC

(4) 結果と考察

試料は湿式研磨により断面を作製した。図 4.2.1 に示すように、繊維軸に対して 3 度傾斜させた状態で断面を作製した。傾斜角を 3 度にすることで、径方向の空間分解能が 20 倍に向上する。すなわち、断面長軸方向の 1μm が、繊維径方向の 50 nm に相当する。レーザーは深さ方向に侵入するが、CF の場合は、侵入深さが数百Åであり、深さ方向への侵入に伴う空間分解能の低下はほぼ無視できる。断面は、繊維軸方向の中央部と端部の 2 箇所で作製した（端部の定義は繊維エッジから 1mm 未満とした）。

測定は顕微モードで行った。試料位置におけるレーザーのビームスポット径は 1μm とした。励起波長は 532 nm とした（CF のラマンスペクトルは励起波長依存性を示す）。

傾斜断面において、ライン測定を行った。CF の先端を 0μm 位置とし、先端から中心にかけて、1μm または 2μm ステップ（繊維径方向に 50nm または 100nm ステップに相当）で測定を行った。

① CF のラマンバンドパラメーターについて

取得したラマンスペクトル例を図 4.2.3～図 4.2.6 に示す。CF では、代表的なラマンバンドとして、1600cm^{-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）、1360cm^{-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。本報では、二次関数を用いた最小二乗法により、G バンドや D バンドの強度・ピーク位置を解析した。算出したラマンバンドパラメーターは以下の 3 つである。

- I_D/I_G（I_D；1360 cm^{-1}付近の D バンドの強度、I_G；1600 cm^{-1}付近の G バンドの強度）
- I_V/I_G（I_V；1480 cm^{-1}付近の G バンドと D バンドの間の強度）
- ν_G（1600 cm^{-1}付近の G バンドのピーク波数）

- I_D/I_G

  一般に、黒鉛化度（炭化度）が高くなるほど、G バンドに対する D バンドの相対強度は小さくなる。HOPG（高配向性黒鉛）では I_D/I_G は 0 であり、黒鉛化度が小さくなるほど I_D/I_G の値は大きくなる。しかし、ある程度結晶性が低くなると I_D/I_G は再び小さくなっていく。

- I_V/I_G

  一般に、G バンドは黒鉛化度が高くなるほどシャープになる。ただし、低結晶性の場合には、G バンドと D バンドがブロードに得られ、これらが重なることで、G バンドのバンド幅を評価することが難しくなる。この場合、G バンドと D バンドの谷の部分の高さ（1480cm^{-1}付近）と G バンドの相対強度 I_V/I_G を評価することで、G バンドのバンド幅を代用することができる。本パラメーターは非晶であるほど大きくなる。I_D/I_G に比べ、結晶性が低い試料に対しても有効である。ただし、極端に黒鉛化度が低い場合は不規則な変化が認められる。

- ν_G

  黒鉛化度の低下に伴い、グラファイトの面内振動モードに対応する G バンドのピーク波数は高波数側にシフトする。高結晶性のグラファイトでは 1580cm^{-1}付近にピークを示すが、アモルファスカーボンでは 1600 cm^{-1}付近にピークを示す。

なお、I_D/I_G・I_V/I_G・ν_Gは、それぞれ、黒鉛化度の程度によって感度が異なる。これら 3 つのうち、1 つのパラメーターが変化したからといって、他のパラメーターも必ず変化するわけではない。

② 結果と考察（空気雰囲気下での 600℃×60 分の熱処理に伴う構造変化）

今回試料の光学顕微鏡像を図 4.2.2 に示す。CF 表面が平滑であった Ref.1（未処理品）や Ref.2（窒素中 600℃×20 分熱処理品）、あるいは Ref.3（今回試料と同じ空気中 600℃で 20 分処理）と比較すると、今回試料は CF 表面に大きな凹凸が見られ、また繊維の細径化も生じていることが確認できる。これら凹凸や細径化は、Ref.3 も考慮し、恐らくは、比較的容易に酸化の影響を受ける CF 表面の炭素網面間の非晶部や小サイズの炭素網面が、空気中での高温処理で酸化分解されて消失して Ref.3 のような凹凸を形成し、更に長時間（20 分⇒60 分）継続したことで、高結晶性の大きな網面が残存して、今回試料の様に大きな凹凸を形成しつつ、糸全体としては CF 表層から炭素が漸次消失して細径化したと推定される。なお CF 断面においても当該凹凸は確認でき、凹部は大きくとも 500nm 程度と推定される。

また CF 断面観察では、表面観察からは分からなかった断面の異形化、すなわち楕円型や空豆型への変化が確認される他、CF 最表層には、Ref.1～3 の鞘層とは厚み・色合いが異なる、数百 nm の褐色層の形成が確認される。前述の CF 表面からの酸化分解・消失は、構造の持つ僅かな不均一性から、必ずしも繊維の円周方向に均一に発現するものではなく、結果として断面が異形化したものと推測する。一方で今回試料の断面を Ref.1～3 と比較すると、当該 Ref.に見られる芯・鞘構造は、今回試料では明確に確認できておらず、この理由は後述する。なお CF 表面・CF 断面共に中央部と端部とで差異は無かった。

今回試料の CF 中央部・CF 端部でそれぞれ取得したラマンスペクトルとラマンバンドパラメーターを図 4.2.3、図 4.2.4 に、また CF の径方向の表層および中心の、Ref.1～3 と比較したラマンスペクトルを図 4.2.5、図 4.2.6 にそれぞれ示す。CF 中央部および端部共に CF の表層のスペクトルで I_V/I_G が減少しており（図 4.2.3、図 4.2.4）、また Ref.1～3 と比較しても CF 表層のスペクトルは I_V/I_G の減少と ν_G の高波数シフトがより顕著である。

図 4.2.7 には、今回試料の CF の中央部と端部における繊維径方向の構造分布を示す。まず繊維径方向のパラメーター変化に着目すると、I_D/I_G と ν_G では、繊維径方向に大きな変化は確認されないものの、I_V/I_G では、CF の中心から約 1μm の範囲で値が一定を示しており、芯部の存在が確認される。結晶性の増大を示すスペクトル変化（図 4.2.6；ラマンバンドの先鋭化）も踏まえると、前報 Ref.と同様、今回試料においても、芯部は鞘部に比べて高結晶化度を維持していると推測される。一方、表層 400nm 未満では I_V/I_G が大きく減少していることから、CF 表層で大きな構造変化があったと考えられる。

次に、CF の中央部と端部を比較する。中央部と端部で概して構造差は確認されないが、唯一、I_V/I_G の結果において繊維表面 0.5μm 以内で異なる値を示している。他のパラメーターの結果を勘案し、これは中央部・端部の差異ではなく、単にばらつきの範囲の差異と推測される。

最後に、最上段に示した CF の傾斜断面の顕微鏡像に着目する。図 4.2.2 では確認できなかった僅かに色の異なる芯部が中央部・端部共に確認できる。図 4.2.8 では当該 CF の傾斜断面と図 4.2.2 の横断面を比較して示すが CF 横断面写真では芯部と鞘部の境界が不明確である。この現象を推測する。

通常、同一素材中に硬度差のある 2 つの材料を同時に研磨する場合、研磨レートが異な

るため研磨は不均一になり、僅かな段差が発現して境界が明確化される。今回試料では、芯部・鞘部・褐色部を有しているが、芯部・鞘部に比べ褐色部は大きく構造変化しており、その硬度も大きく異なると推測される。従って横断面研磨の際、鞘部と褐色部の境界は明確化されたが、硬度差の小さい芯部と鞘部とでは、鞘部が薄いことも相俟って、境界（≒段差）が明確に発現しなかったと推測される。一方、傾斜断面研磨では、各部の見かけ厚み（研磨距離）が 20 倍に拡大され、十分な幅を持ち、芯部と鞘部の僅かな硬度差でも容易に段差を形成し、境界が発現したと考えられる。すなわち、横断面では、芯部・鞘部の研磨レート差が小さく、研磨時に段差ができなかった、と推測される。

図 4.2.9 では、今回試料と Ref.1～3 の中央部において、CF の最表面で位置を揃え、繊維径方向の構造分布を比較した結果を示す。I_D/I_G は処理条件が異なってもほとんど変化がないものの、今回試料＞Ref.3＞Ref.2 の順で I_V/I_G が減少し、より表層の厚い領域でその傾向が強い。また同様の序列で ν_G の高波数シフトも確認できる。

I_V/I_G の減少と ν_G の高波数シフトは、CF の構造変化を反映したものと考えられるが、ラマンスペクトル（図 4.2.3～図 4.2.6）では、G バンドと D バンドがいずれも先鋭化している。前報を援用して、今回試料は、空気中に高温でより長時間曝露され、炭素網面間の非晶部や小サイズの炭素網面の酸化分解・消失が進行、高結晶性の大きな網面が残存した（＝CF 表面の構造分布の幅がより小さくなった）ことで、ラマンスペクトルとしては、先鋭化（＝振動モードが減少）した可能性が高いと考えられる。ν_G についても今回試料は Ref.3 よりも更に高波数シフト化しており、具体的な構造は明らかとなっていないものの、焼成過程で生じた結晶等の構造が、長時間の空気中熱処理品で変化しているものと推測される。

更に、図 4.2.2 と図 4.2.10 に示すように、今回試料は CF 表面から 400 nm 未満の層で褐色に変化していることも分子構造が分解・消失したことを支持している（図 4.2.10；パラメーターI_V/I_G が変化している領域は、褐色に変化している領域と一致している）。未処理品 CF 表面の金属光沢は、長い共役系が存在することで、電子が非局在化していることを意味するが、これが褐色に変化したことは、分子鎖切断により共役長が短くなった、大きな構造変化があったことを意味している。

最後に図 4.2.11 には、今回試料と Ref.1～3 の中央部の I_V/I_G について、CF の中心で位置を揃え、比較した結果を示す。Ref.2（窒素雰囲気下高温熱処理）⇒Ref.3（空気雰囲気下高温熱処理）⇒ 今回試料（処理の長時間化）、と処理が進むにつれ、CF 最表層から I_V/I_G の大減少（褐色化）領域が CF 中心側に移動し、かつ最表層から CF が消失して細径化する変化が確認できる。特に Ref.3⇒今回試料、の処理長時間化で起こっている変化は、褐色化域が CF 中心に移動しながら、CF 最表層から漸次消失しており、「処理長時間化に伴う劣化領域の内層への進展」と、延長上にある現象と理解できる。

以上のように、今回試料の分析・解析の結果から、空気中 600℃×60 分熱処理品は同 20 分処理の延長で発現した構造形成、具体的には CF 表層からの結晶構造の破壊の進行が見られる。すなわち、前報で予測したように、高い熱履歴に曝露されることで、炭素網面間の非晶部や小サイズの炭素網面の破壊進行と、高結晶性の大きな網面の残存が見られ、また CF 内部構造位置として、定量的に確認することができている。

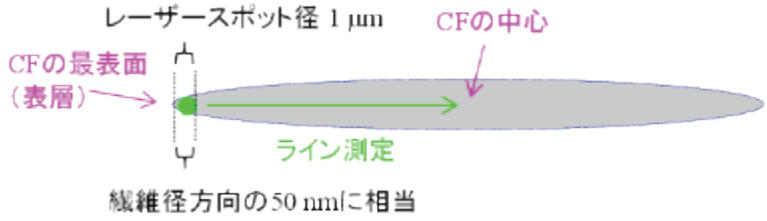


図 4.2.1.測定内容

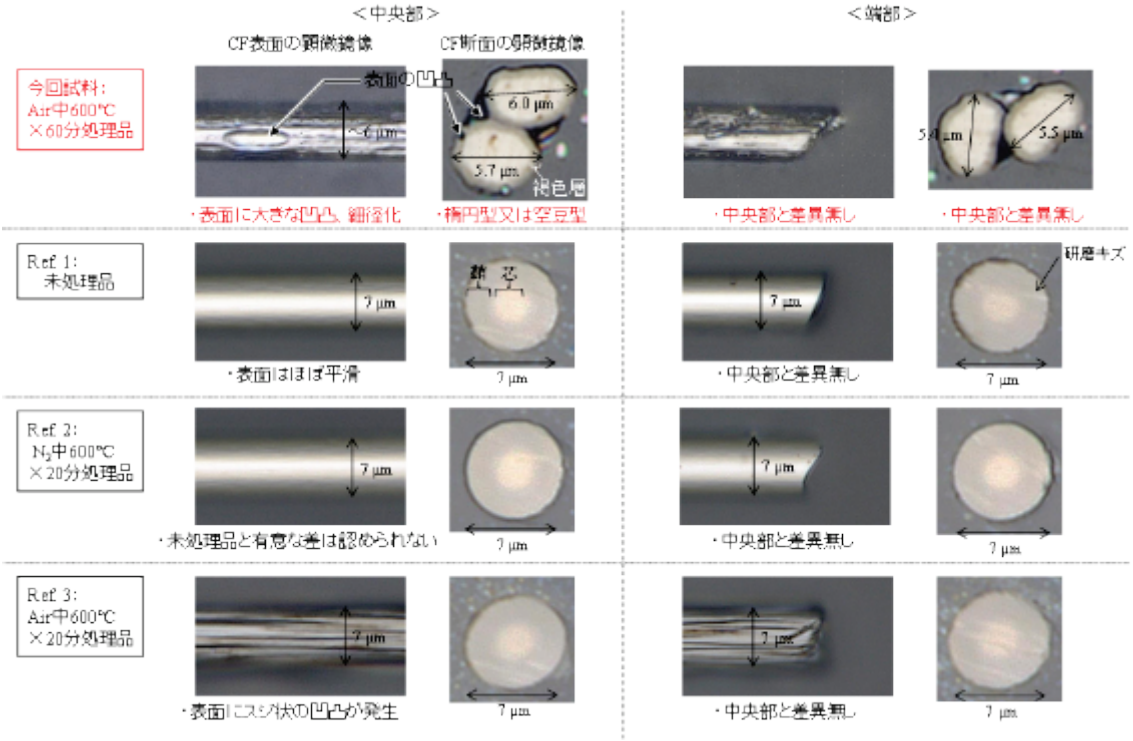


図 4.2.2.SEM 画像
出所：TRC

結晶性パラメーター；① I_D/I_G、② I_V/I_G、③ ν_G

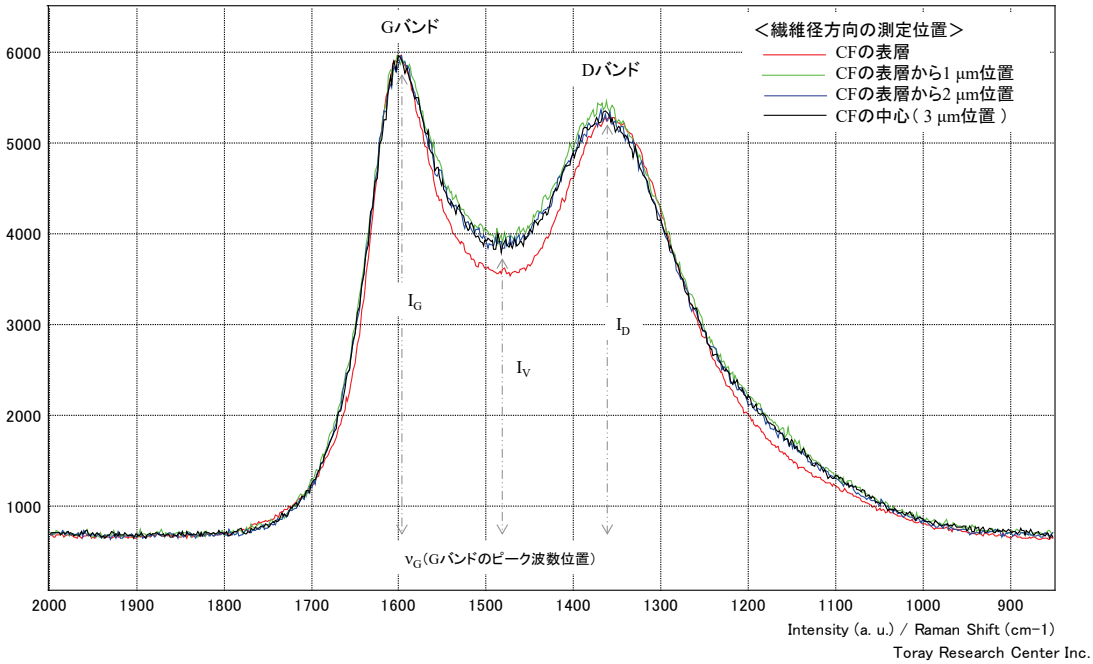


図 4.2.3.ラマンスペクトル(1)　空気中 600℃×60 分処理品の中央部
出所：TRC

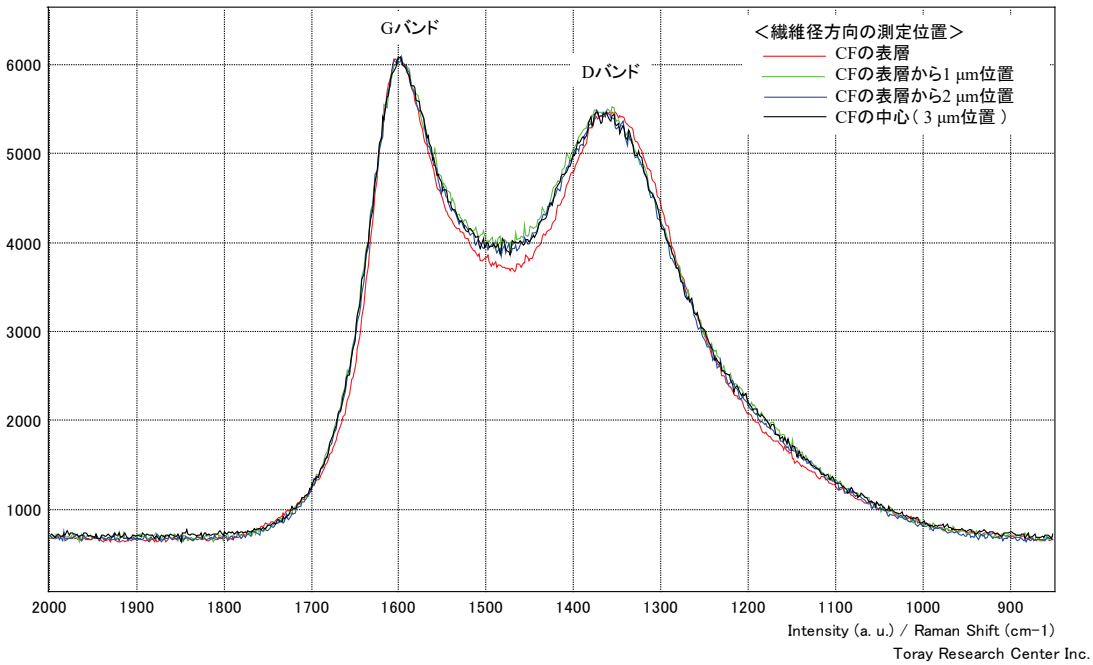


図 4.2.4.ラマンスペクトル(2)　空気中 600℃×60 分処理品の端部
出所：TRC

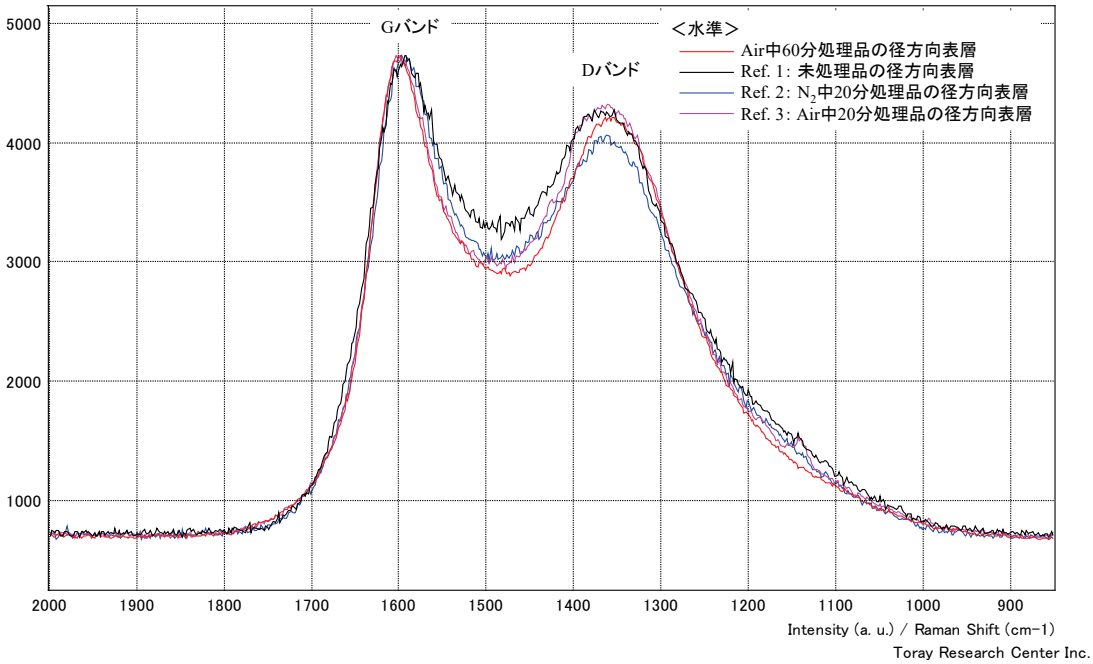


図 4.2.5.ラマンスペクトル(3)　CF の最表層　水準間比較
出所：TRC

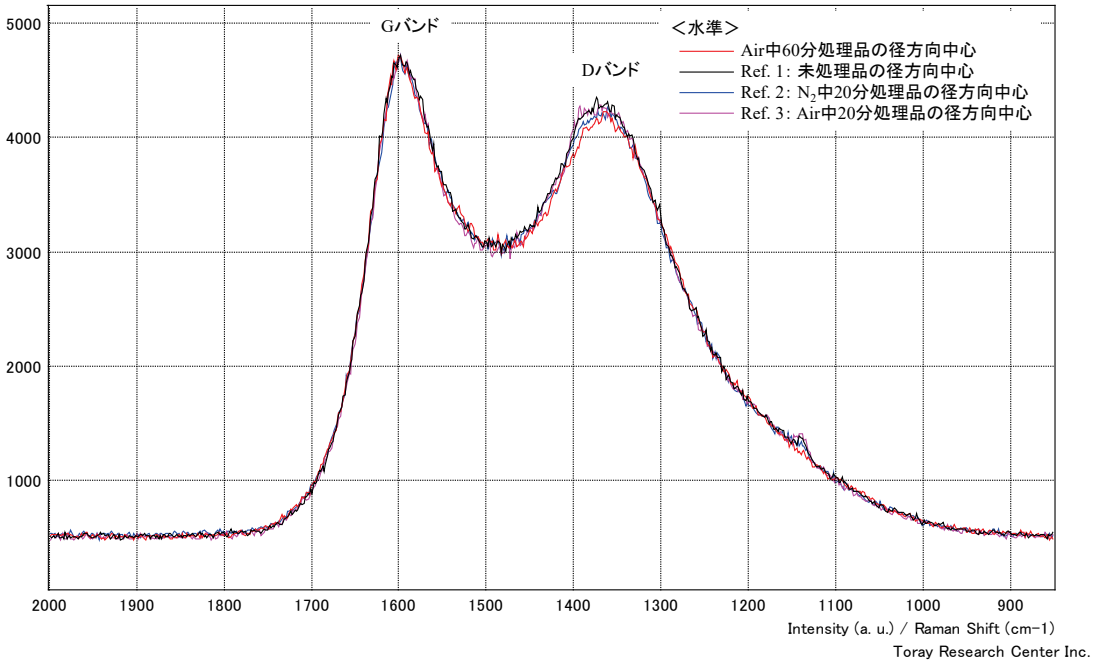


図 4.2.6.ラマンスペクトル(4)　CF の中心　水準間比較
出所：TRC

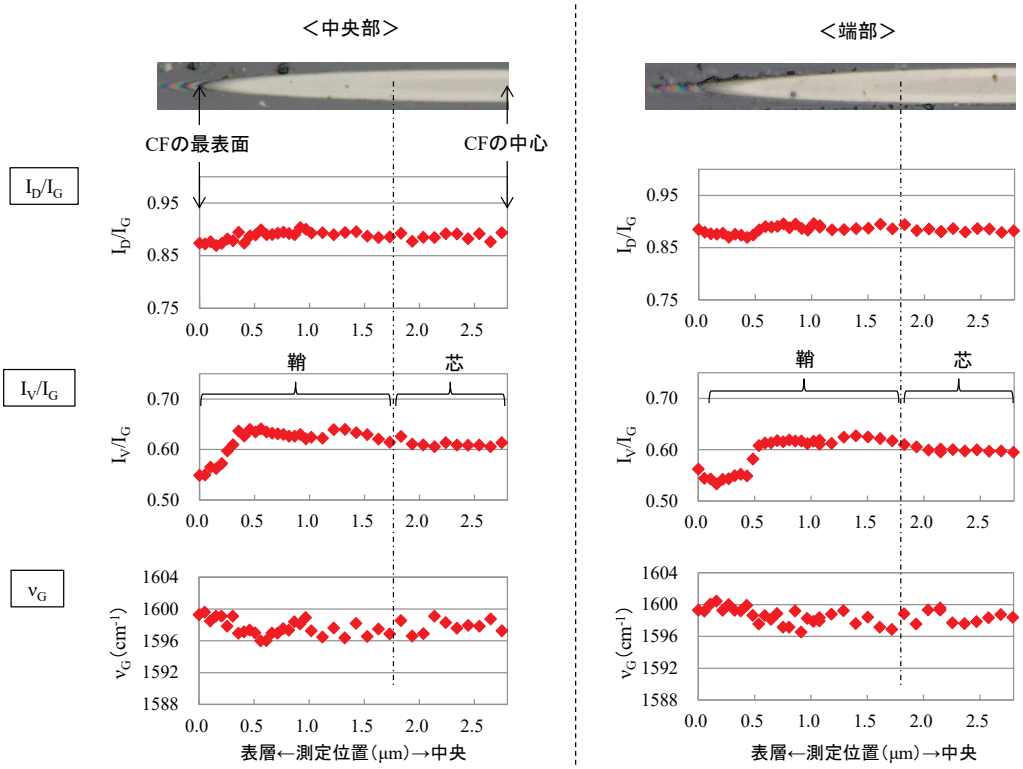


図 4.2.7. 空気中 600℃×60 分処理品の中央部と端部の結晶構造分布

出所：TRC

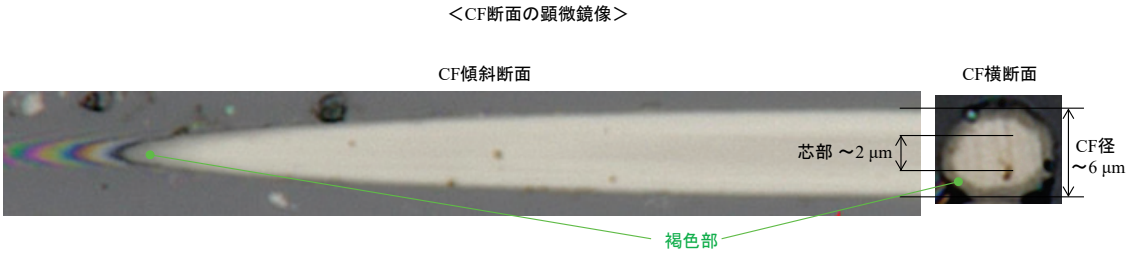
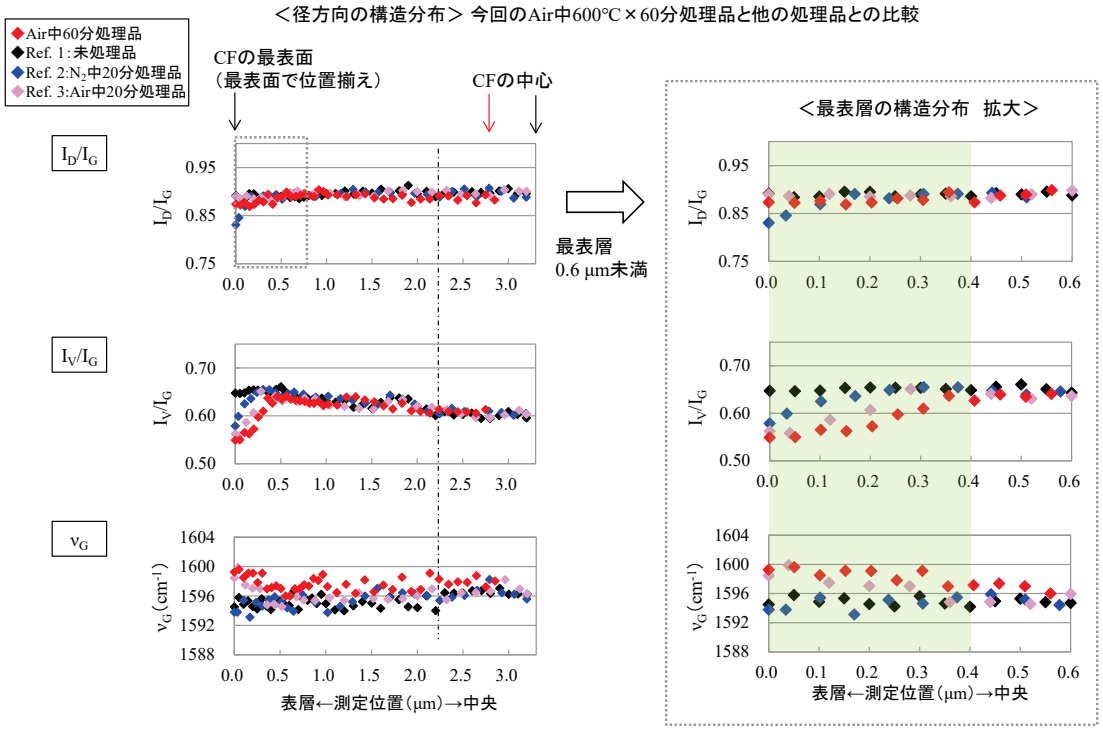


図 4.2.8.CF 斜面断面/横断面の顕微鏡像比較
出所：TRC



・最表層400 nm未満において、I_D/I_G変化なし、I_V/I_G減少、ν_G高波数シフト。

図 4.2.9.処理条件違いでの構造変化の比較(1)
出所：TRC

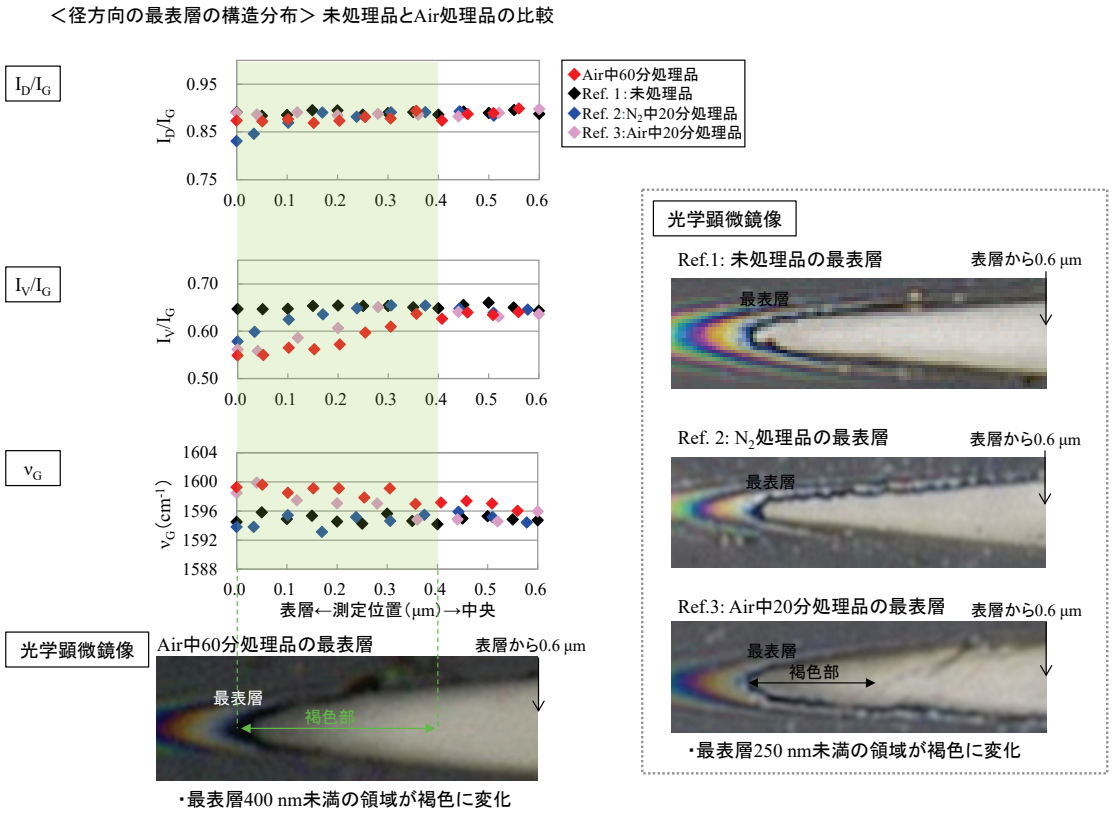
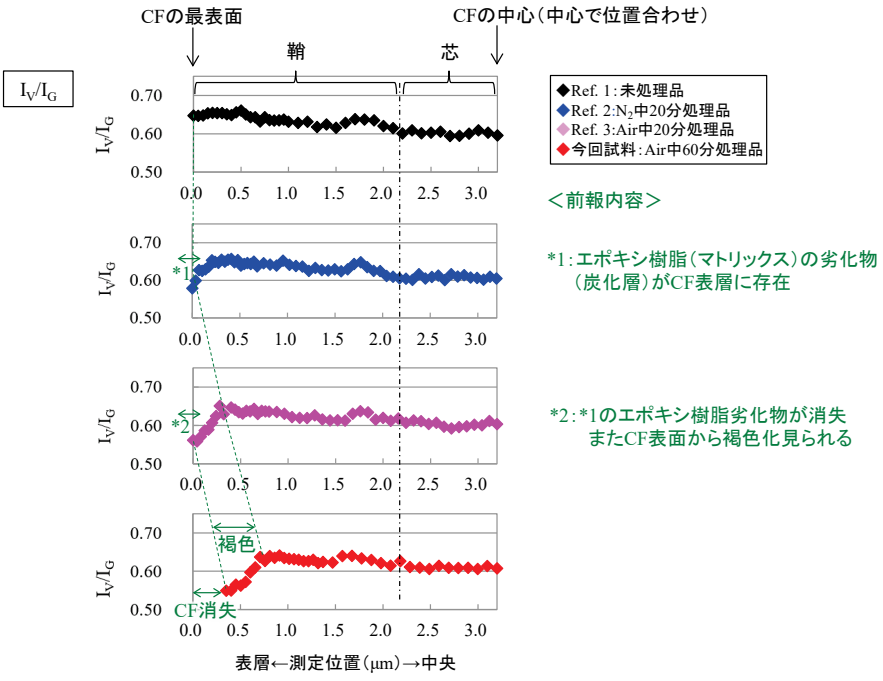


図 4.2.10.空気中 600℃×60 分処理品の最表層
出所：TRC

＜径方向の構造分布＞ 今回のAir中600℃×60分処理品と他の処理品との比較（CFの中心合わせ）



空気中処理の長時間化と共に、最表層からCFが分解・消失して細径化。
また褐色部（I_V/I_Gの大減少）領域がCF中心側に進展。

図 4.2.11.処理条件違いでの構造変化の比較(2)
出所：TRC

4.2.2. STEM-EDX

表面近傍の形態・組成を評価するために、市販 CFRP について FIB 断面加工を行い、STEM-EDX 分析を行った[5]。

表 4.2.2.STEM-EDX 試験内容

項目	内容	
試料	・市販 CFRP [600°C、N_2 処理（N_2 中 600°C×5 分＋Air60 分保持）] ・市販 CFRP 粉砕品　Air10℃/min 600℃まで ・市販 CFRP 粉砕品　Air10℃/min 680℃まで	
分析方法	試料調製 FIB 法　SIINT 製　SMI3200SE Hitachi 製　FB-2000A FEI 製　Helios 660	
分析条件	1)装置	原子分解能分析電子顕微鏡　JEM-ARM200F（JEOL 製） EDX 検出器　JED-2300（JEOL 製） （100 mm2 シリコンドリフト（SDD）型）
	2)測定条件	加速電圧　200 kV

出所：TRC

[5] STEM 像において、BF-は明視野（Bright Field）、HAADF-は高角度環状暗視野（High Angle Annular Dark Field）を示す。HAADF-STEM 法は高角度に散乱された電子を円環状検出器で受け、その強度を像として表示する手法である。HAADF-STEM 像は原子番号（Z）の約 2 乗に比例したコントラストが得られる。

結果と考察

（1）市販 CFRP [600°C 窒素処理（窒素中 600°C×5 分＋空気 60 分保持）

HAADF-STEM 像より、CF 表面 70 nm 程度の領域に、ボイドあるいは低密度領域と考えられる黒色領域が確認される。ボイド 1 つの大きさは 20 nm 以下程度である。

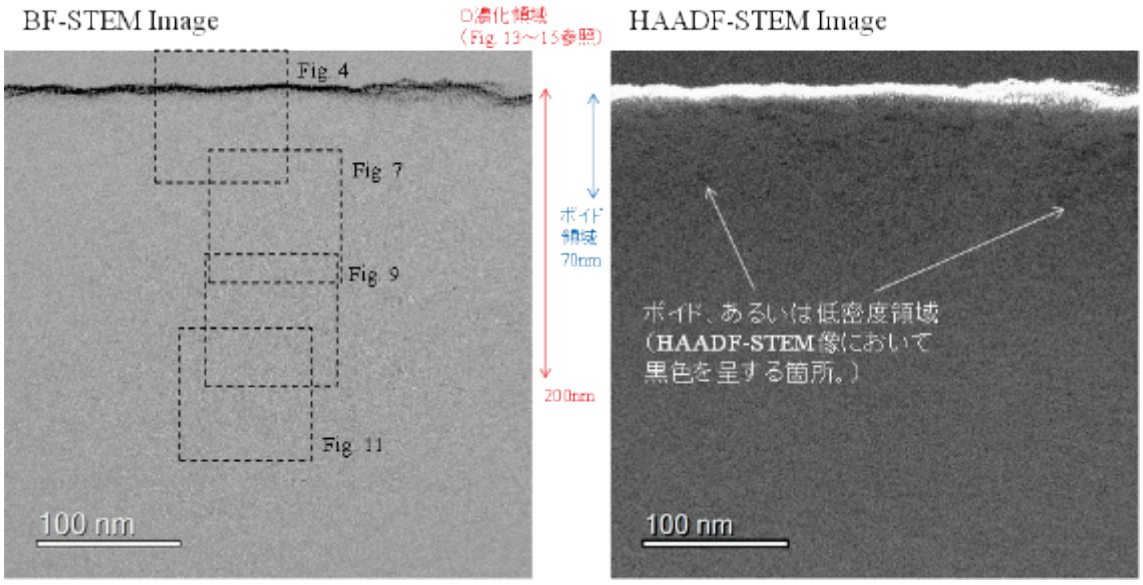


図 4.2.12.CF の BF-STEM と HAADF-STEM 画像
出所：TRC

STEM-EDX 分析結果より、CF 表面 200 nm 程度に酸化領域と見なせる酸素の濃化領域が認められる。表面側に向かうに従い、酸素濃度が僅かに高くなる傾向である。

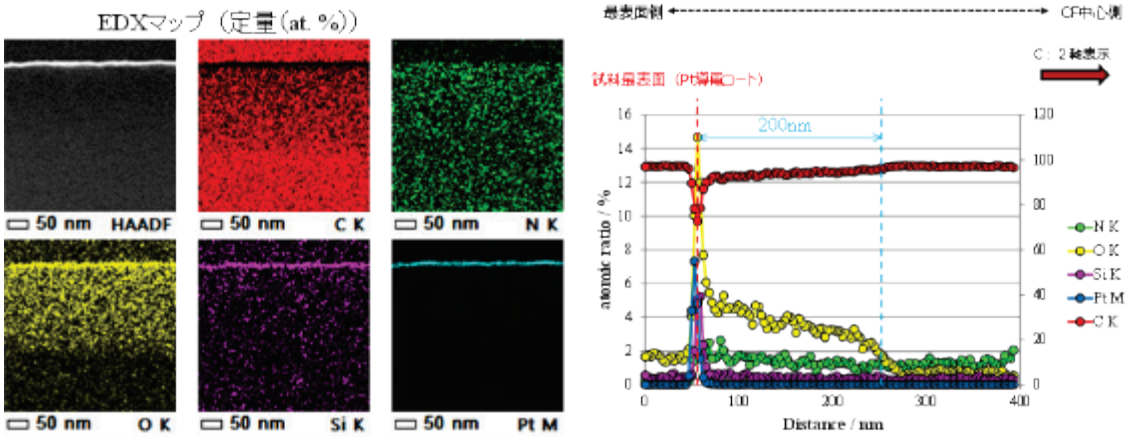


図 4.2.13.EDX 元素マップと EDX 分析①
出所：TRC

高倍率の STEM-EDX 分析結果より、最表面の Pt コートよりもやや CF 寄りにケイ素、酸素のピークが認められ、最表面に SiOx が存在することが示唆される。ただし、最表面明瞭化のために堆積させた Pt コートとケイ素、酸素存在領域が近いため、STEM 像による確認は難しい。

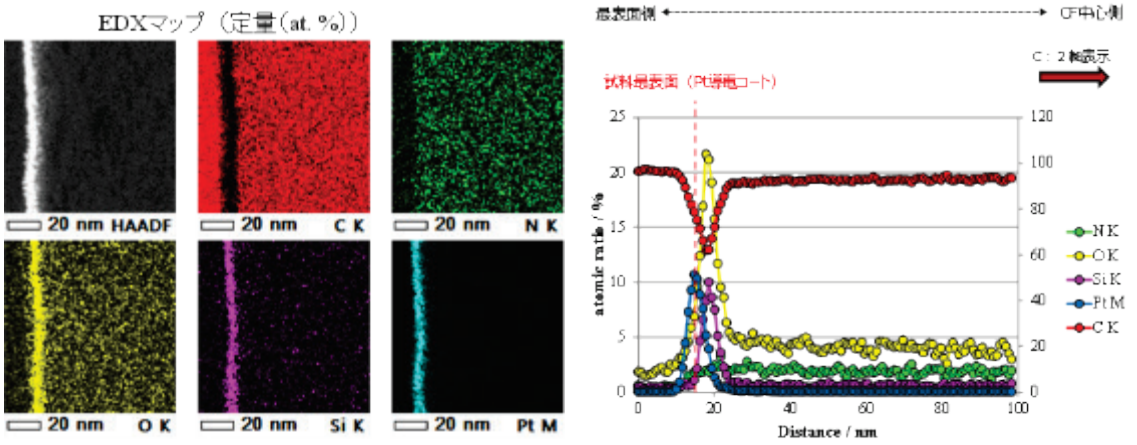


図 4.2.14. EDX 元素マップと EDX 分析②
出所：TRC

既報（図 4.1.22；600℃×20 分熱処理）の空気 20 分保持と今回分析した空気 60 分保持の結果を下図に示す。両試料共に表面近傍にボイド領域が認められるが、空気 20 分保持では、ボイド領域が最表面からやや下部に存在する。

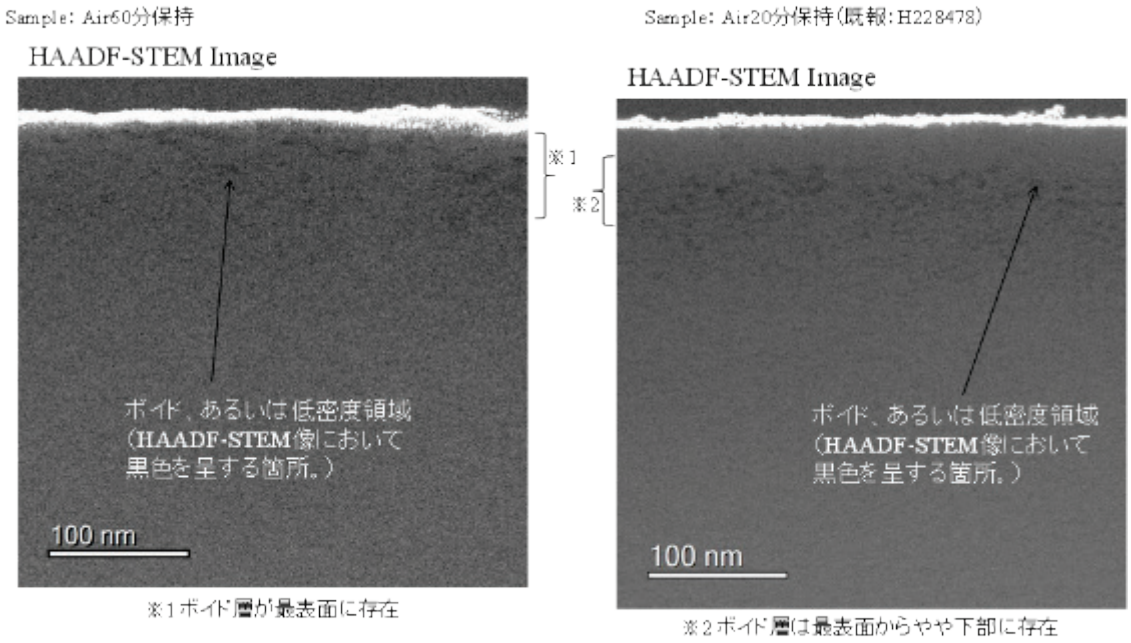


図 4.2.15. 空気保持時間別 HAADF-STEM 画像
出所：TRC

高倍率の STEM-EDX 分析結果の比較より、両試料共に最表面に SiOx の存在が示唆される。

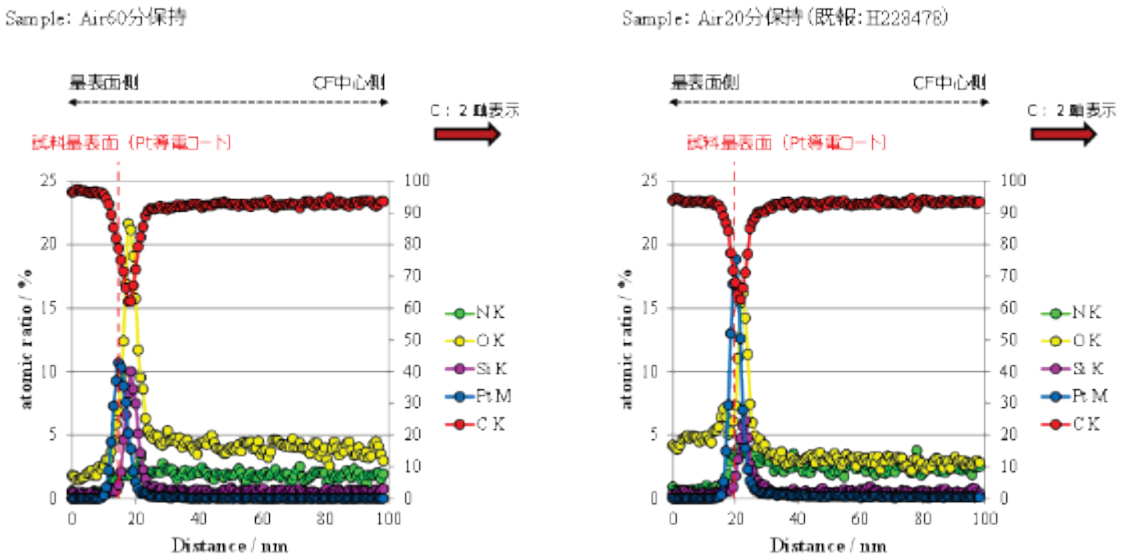


図 4.2.16.空気保持時間別 EDX 分析
出所：TRC

低倍率の STEM-EDX 分析結果の比較より、両試料共に表面近傍で酸素濃化領域が認められる。酸素濃化領域は空気 60 分保持の方が厚く、最表面近傍に近づくにつれて酸素濃度が高くなる傾向は同様である。

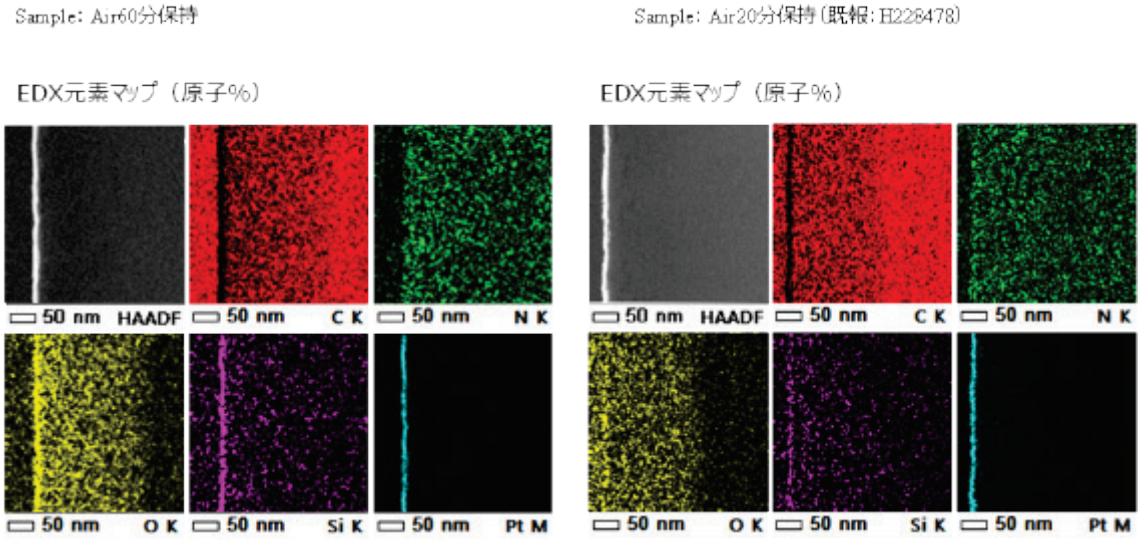


図 4.2.17. 空気保持時間別 EDX 元素マップ
出所：TRC

既報（図 4.2.2）の SEM 観察結果より、空気保持時間が長くなる（20 分から 60 分）と CF 径が 1μm 程度細くなる傾向が捉えられている。空気中の保持時間が長くなることで、表面から深部まで酸化・ボイド形成が進みながら最表面が消失していくと推察される。

（2）市販 CFRP 粉砕品　空気 10℃/min 600℃、　市販 CFRP 粉砕品　空気 10℃/min 680℃

下図に低倍率の HAADF-STEM 像を示す。「市販 CFRP [600°C 窒素処理（窒素中 600°C×5 分＋空気 60 分保持）]」（空気 60 分保持と記載）などで確認された CF 表面近傍のボイド領域は、コンソールカバー粉砕品では観察されない。

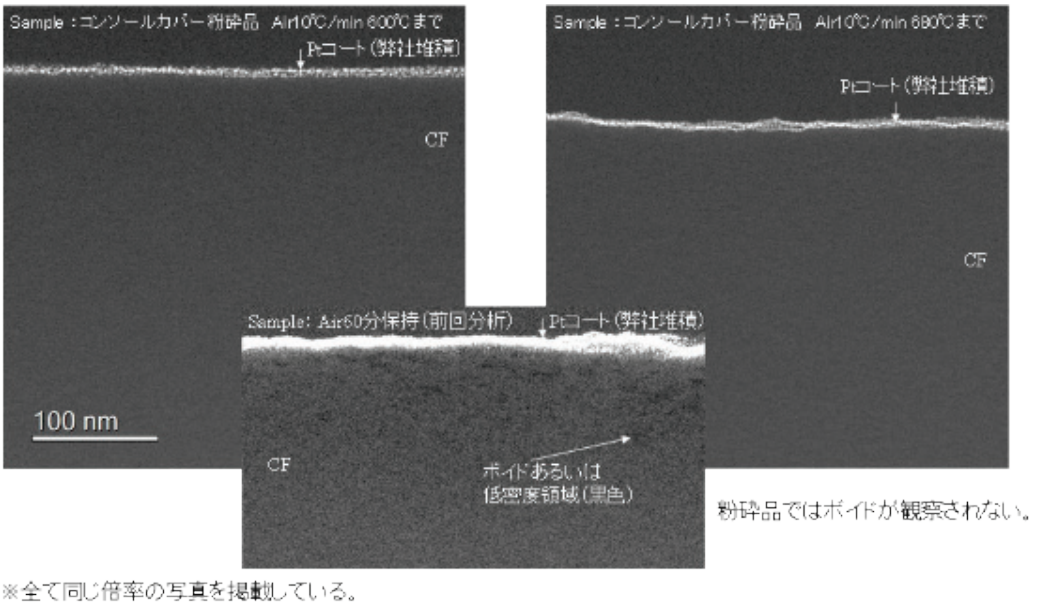


図　4.2.18.状態別低倍率 HAADF-STEM 画像
出所：TRC

低倍率の EDX 分析より、粉砕品 600℃は表層 100 nm 程度に酸素濃化領域が確認されるが、粉砕品 680℃は、比較的低倍率の分析では酸素濃化領域が確認されない。粉砕品 600℃の酸素濃化領域は、最表面側の方がより酸素濃度が高い傾向である。

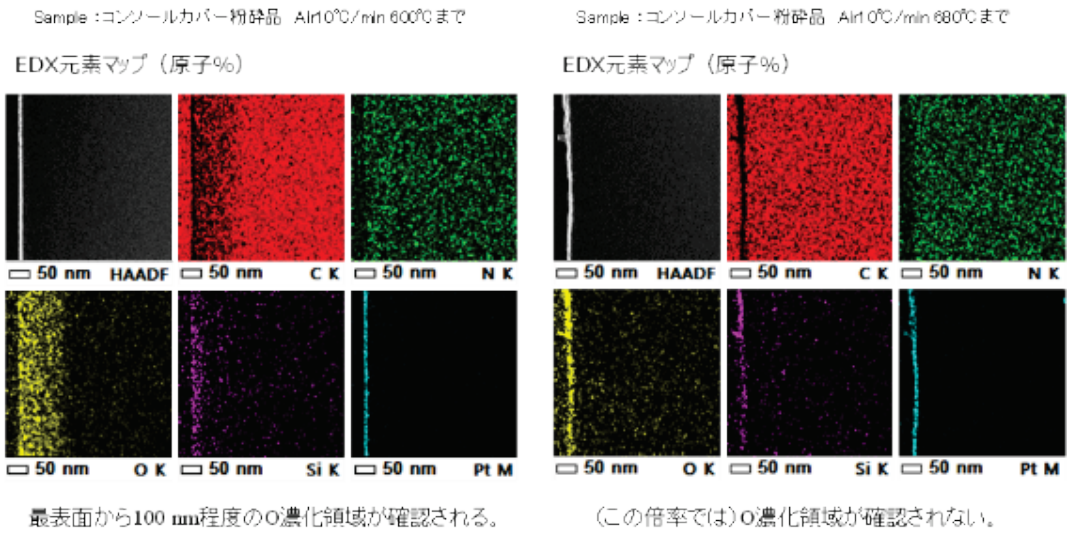


図　4.2.19.状態別低倍率 EDX 分析画像
出所：TRC

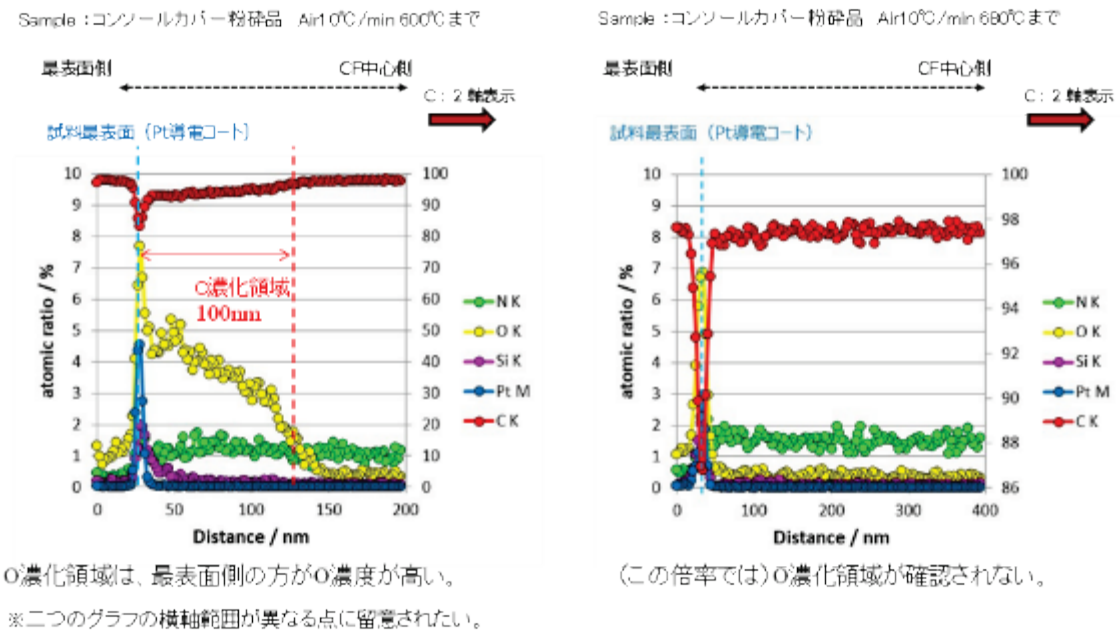


図　4.2.20.状態別 EDX 分析（低倍率）
出所：TRC

高倍率の EDX 分析結果より、粉砕品 600℃品は最表面近傍の 20nm 程度にケイ素濃化領域が確認される。一方で、粉砕品 680℃品は最表層近傍の 15nm 程度に酸素濃化領域と、最表層近傍の 5nm 程度にケイ素濃化領域が確認される。なお、最表層の Pt の影響で、ケイ素、酸素元素も同時に濃化しているように定量計算されてしまうため、ラインプロファイルにおける Pt ピークと同じ形状のケイ素、酸素ピークについては、アーティファクトである可能性が高い点に留意が必要である。

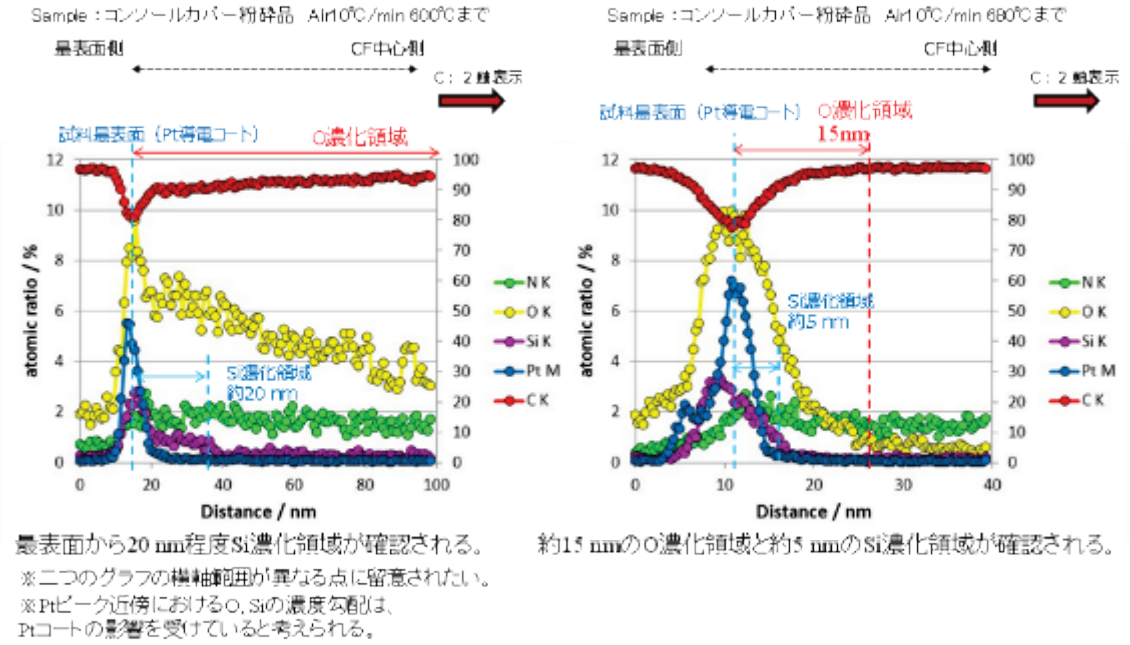


図　4.2.21. 状態別 EDX 分析（高倍率）
出所：TRC

既報（図 4.2.11）の空気 20 分保持（A）と前回分析を実施した空気 60 分保持（B）の分析を含めて、結果をまとめた模式図を下図に示す。未処理に対して（A）、（B）と保持時間が長くなるに従って、CF が細径化し、酸化層の厚さが増す。また、（A）、（B）共に酸化層上部にボイドが散見される領域が存在する。（A）はサンプル最表面から 30 nm 程度離れた領域からボイド領域が確認される。

これらの結果から、CF 深部に向かい酸化反応が進行すると共に、酸化層が消失していると考えられる。ボイドは消失する過程で生じるものと推察され、CF 最表面には酸化されにくい領域が 30 nm 程度存在している可能性がある（詳細は図 4.2.11 参照）。粉砕品 600℃はボイドが確認されずに CF 径も未処理と同等であるため、酸化層の消失は生じていないと推察される。一方で、粉砕品 680℃については、酸化層は薄いものの存在しており、CF 径が細くなっていることから、CF 基質への酸化の進行に対する酸化層の消失速度が、600℃の空気保持品（A、B）と比較して速いと推察される。

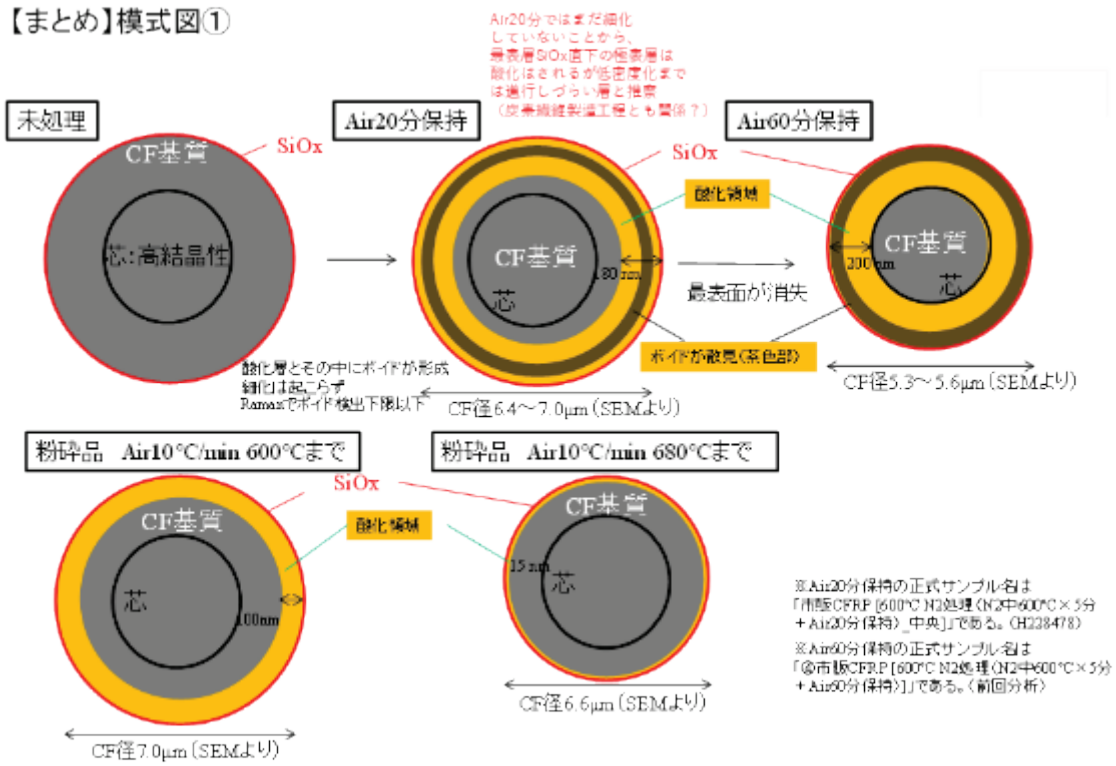


図 4.2.22.CF の燃焼挙動まとめ模式図①
出所：TRC

【まとめ】模式図②

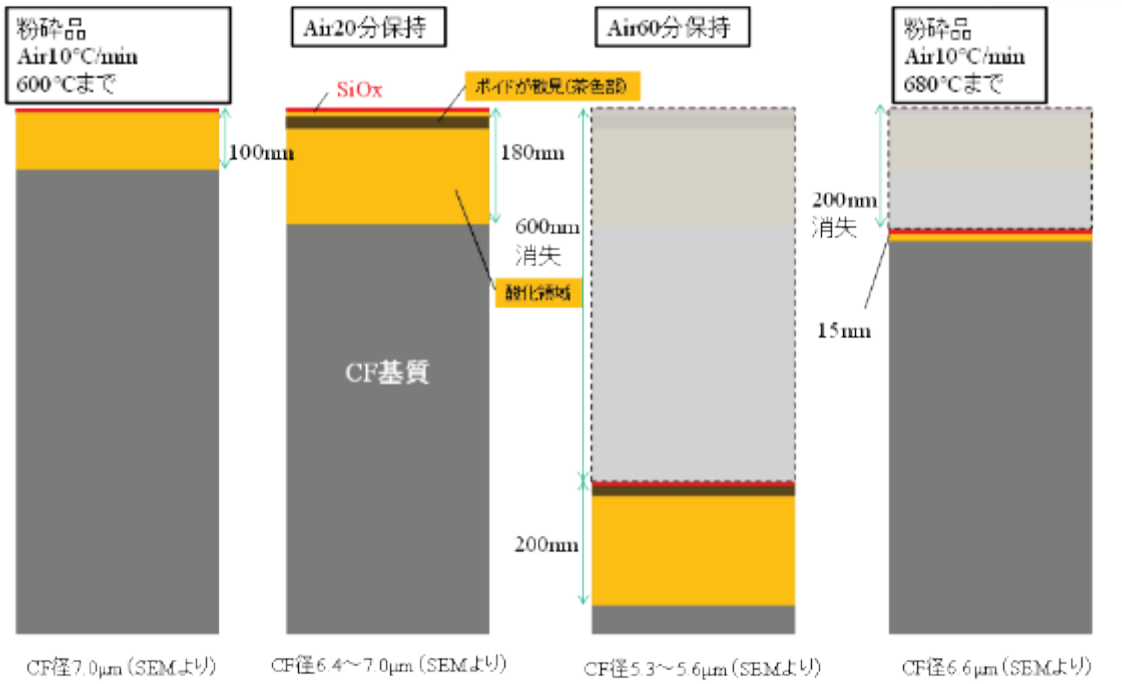


図 4.2.23.CF の燃焼挙動まとめ模式図②
出所：TRC

4.2.3. 表面 SEM

異なる温度水準で熱処理を実施した。それら熱処理前後の CF の形状を比較するために、SEM 観察を実施した。

表 4.2.3.SEM 試験内容

項目	内容		
試料	市販 CFRP　粉砕品 ・溶媒浸漬⇒凍結粉砕⇒Air10℃/min、600℃まで ・溶媒浸漬⇒凍結粉砕⇒Air10℃/min、680℃まで ・溶媒浸漬⇒凍結粉砕（熱処理なし）		
分析方法	SEM 観察	1）使用装置	走査電子顕微鏡(SEM) (株)日立ハイテク製　SU8020
		2）分析条件	加速電圧：2.0 kV
		3）試料調製	熱処理後の市販 CFRP（コンソールカバー）粉砕品に、導電処理として Pt をスパッタコートして観察を実施した。

出所：TRC

結果と考察

CF は、熱処理前の段階から、CF 側面に細かな縦筋が認められた。熱処理後は CF 側面に微細な凹凸（荒れ）が認められた。熱処理前後で CF 断面・側面に付着している不定形の構造体は、粉砕したコンソールカバー中の樹脂、または細かく粉砕された CF 片と推察される。680℃まで熱処理を実施した CF は、CF 横断面において芯鞘様の形状が認められた。熱処理前後の CF 径を比較した結果、熱処理温度が上がるにつれて、CF 径が細くなる傾向が認められた。

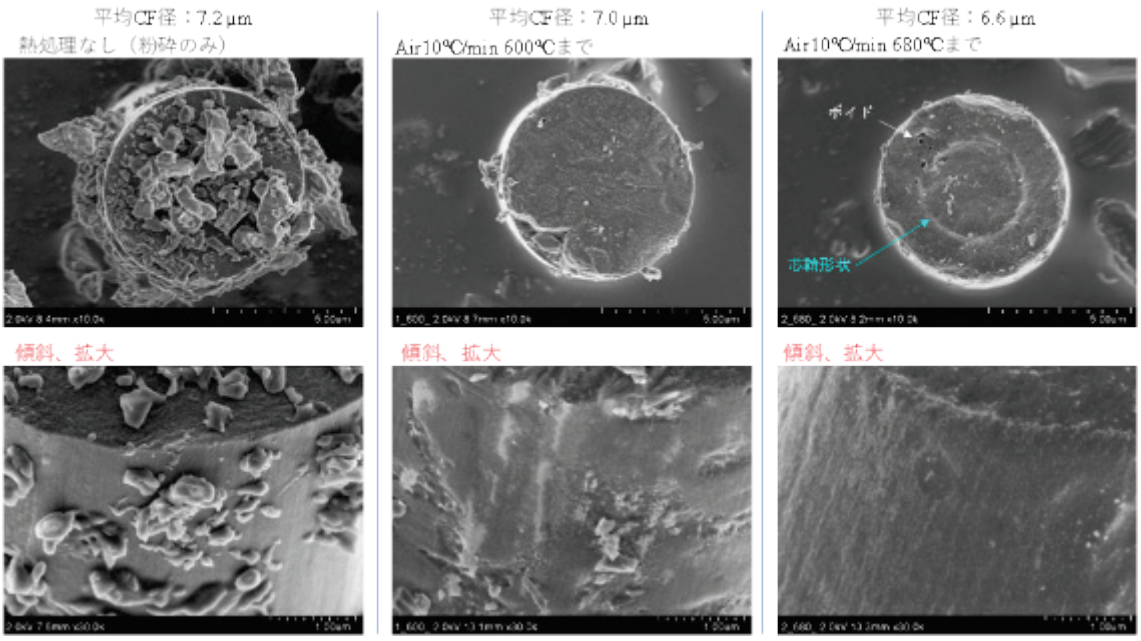


図 4.2.24.CF の観察画像①

出所：TRC

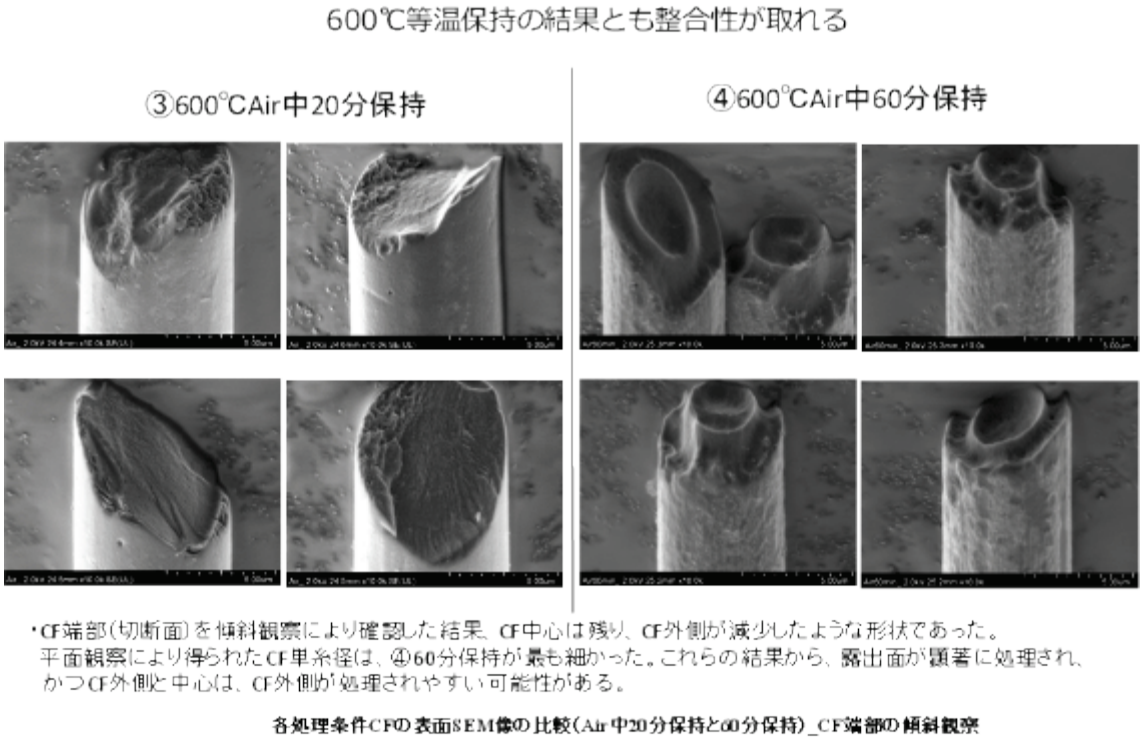


図 4.2.25.CF の観察画像②

出所：TRC

4.2.4. 燃焼メカニズムのまとめ

ラマン分光、STEM-EDX、表面 SEM の分析結果から等温と連続昇温で CF の燃焼機構が変化していない（i.e. 同じ燃焼機構であるものの熱処理条件の違いによる熱酸化分解の進行度の違いによると推察）ことを支持する結果が得られた。また、4.1 にて実施した市販品（粉末）の速度論解析の結果において、CF の熱分解には少なくとも 2 つの反応機構が存在することが示唆されており、表面 SEM の結果を踏まえると、試料表面からの熱酸化分解と芯鞘界面の耐酸化層の熱酸化分解の違いとも解釈される。

4.3. 実証炉による検証

4.3.1. 実証試験設備の構成

循環流動層（CFB）式 CFRP 燃焼実証試験設備の外観を図 4.3.1 に示す。

炉体は 6.3m 長×内径φ200mm の反応管と管状加熱ヒーターで構成される。実証試験設備の全高は 9.3m で 4 階建ての構造からなる。

図 4.3.1.循環流動層式 CFRP 燃焼実証試験設備の外観
出所：JFE-TEC

概略フローを図 4.3.2 に示す。

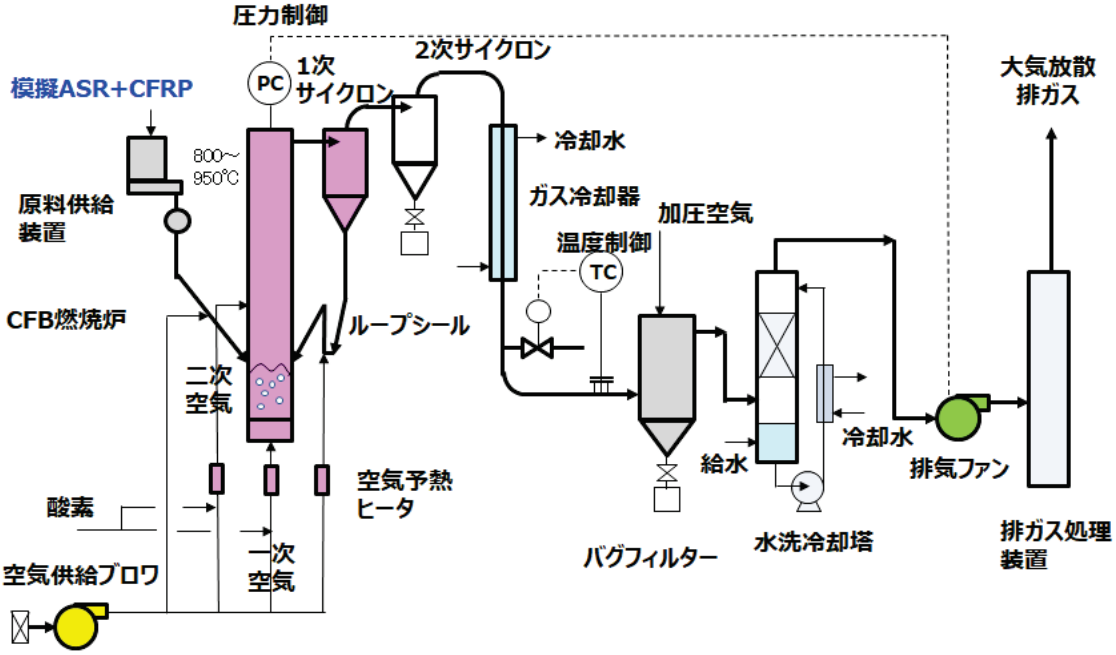


図 4.3.2. 実証炉の概略フロー
出所：JFE-TEC

本設備は、燃焼炉本体、循環粒子の捕集を行うサイクロン、炉底部未燃ガスの逆流を防ぐためのループシールなどから構成される。燃焼炉本体は内径φ200mm、炉長 6.3m の反応管と内径φ300mm×外径φ500mm の管状加熱ヒーター、風箱、分散板、二次空気供給口、原料投入口を備える。一次空気は風箱から分散板を経由して反応管に供給される。二次空気供給口は、炉下部分散板から 1600mm 高さの炉中段部に設置した。原料投入口は分散板から約 1000mm 高さに設置した。反応管材質は高温燃焼実証試験に対応するため SUS310 材を用いた。

一次空気および二次空気により炉体下部から上部へと流動媒体が吹き上げられ、模擬 ASR および CFRP 試験材と攪拌混合され燃焼が行われる。炉体上部から飛び出した一部の流動媒体は一次サイクロンで捕集されループシールを経て再び炉体に戻される。サイクロンから排出された燃焼排ガスはガス冷却器で 200℃以下に冷却された後にバグフィルターで除塵され、水洗冷却塔でほぼ常温まで冷却された後、活性炭排ガス処理を行い系外に排出される。

主な機器仕様を表 4.3.1 に示す。

表 4.3.1. 主な機器仕様

機器名	主な仕様など
ＣＦＢ炉体本体	・円筒縦型 ・材質：SUS310S ・塔径φ200×塔高 6,300㎜ ・炉体ヒータ 内径φ300ｘ外径φ500㎜ ・流動硅砂 18kg~24kg
模擬ASR装入機器	・スクリューフィーダ方式 ・装入速度3～8Kg/ｈ
CFRP装入機器	・パーツフィーダ方式 15㎜□x2㎜厚CFRP材対応
一次/二次サイクロン	・円筒縦型 ・材質：SUS310S ・高濃度/低濃度タイプ
ガス冷却器	・2重管式熱交換器 ・80A/100Aｘ2000㎜ 2基
ガス供給	・一次空気（炉下部）、二次空気（炉下部分散板から1600㎜高さ） 各500Nl/min ・酸素 50Nl/min ・空気予熱 ~500℃
バグフィルター	・円筒ろ布（ｶﾞﾗｽ＋ﾃﾌﾛﾝﾗﾐﾈｰﾄ） ・処理ガス量 6.0m³/min（@200℃）
水洗冷却塔	・スプレー散水方式 ・φ450㎜ｘ2700㎜
排ガス処理装置	・活性炭フィルター式乾式処理
冷却塔	・循環水式クーリングタワー

出所：JFE-TEC

4 階ステージに原料装入装置を設置している。図 4.3.3 に模擬 ASR および CFRP 試験材装入装置の外観を示す。模擬 ASR は貯留ホッパーに貯留して、スクリューフィーダで定量切り出しする。

今回の実証試験では、CFRP 試験材は ASR 処理工場での破砕機での破砕処理を想定して、□15mm×2mm 厚さの板状チップ形状とした。チップ形状の CFRP 試験材の定量供給のために、試験片を 1 枚ずつ切り出せる試験片供給装置を製作した。

図 4.3.3.模擬 ASR および CFRP 試験材の定量供給装置（配管部　保温工事前）
出所：JFE-TEC

図 4.3.4 に一次、二次サイクロンなど炉頂部に設置した機器の外観（保温工事後）を示す。

図 4.3.5 に原料装入管およびループシール構造の外観を示す。流動硅砂を安定して循環させるための構造でもあるループシール構造は 2020 年度に実施したコールドモデル試験結果を反映して設計・製作した。原料装入管には原料装入の安定化のためフィーダーへ空気を吹込むことができる配管を備えている。

図 4.3.6 に炉底部および炉下部からの一次空気装入配管の外観を示す。今回の実証試験では、炉下部からの一次空気流量および炉中段部の二次空気流量はそれぞれ 470NL/min とした。

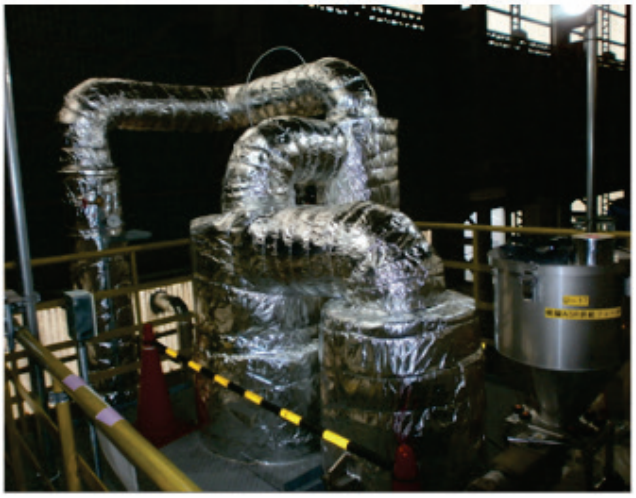


図 4.3.4.4F ステージの設置機器の外観（サイクロン他）
出所：JFE-TEC

図 4.3.5.原料装入管およびループシール構造の外観（2F ステージ部）
出所：JFE-TEC

図 4.3.6.炉底部および空気装入配管の外観
出所：JFE-TEC

実証試験時の設備状態監視、効率的な試験データ取得のため実証試験データのオンラインモニタリングシステムを構築した。本システムにより、実証試験時の炉体温度、装入空気量、排ガス濃度、圧力などのトレンドデータをオンラインでモニタリングできる。図 4.3.7 にモニタリングシステムの画面表示例を示す。

図 4.3.7.実証試験データのオンラインモニタリング画面例
出所：JFE-TEC

本設備の試運転・調整、動作確認を通じて、炉長方向の炉体温度制御性の確認、模擬 ASR および CFRP 試験材の定量混合供給の確認、流動硅砂の循環流動の確認などを行った。

オンラインデータモニタリングシステムの動作検証を行い、運転データの連続モニタリングが可能なことを確認した。本モニタリングシステムにより連続試験データ収集が可能となると同時に、実証試験時の試験設備の動作状況の把握も可能となる。

本実証炉は、炉長を 4 ゾーンに区分してヒーター温度制御している。炉体部、ループシール部含めて、流動硅砂 24kg を投入して、硅砂循環確認のための試運転を行った。

流動硅砂の循環試運転時の炉体温度トレンドを図 4.3.8 に示す。

炉体ヒーター加熱および模擬 ASR の主成分のポリプロピレン（PP）を投入して、炉長方向の炉体温度制御性を確認した。

本試運転では 600℃まではヒーターで加熱し、その後、加熱開始後 180 分から PP を投入して、炉長方向の加熱ヒーターの温度制御をすることで、炉長全体にわたり目標温度の 900℃に温度設定できることを確認した。実証試験目標温度に到達した後 CFRP 試験材を投入することとした。

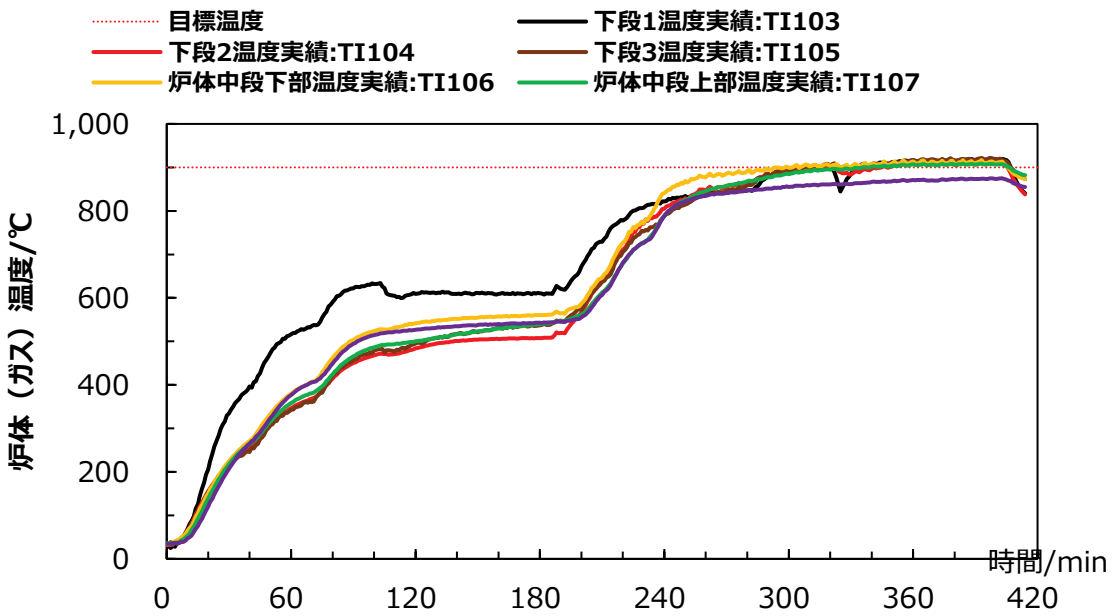


図 4.3.8.硅砂流動試運転時の炉体温度トレンド
出所：JFE-TEC

また、流動硅砂の循環が適正に行われているかを確認するためにループシール部の温度を計測した。炉体の温度上昇に伴い、硅砂循環が活発になりループシール部の温度上昇が確認できた。

なお、実証試験設備は後述する 10 回の試験を終えたため、当初の予定通り解体した。

図 4.3.9.炉体解体完了

図 4.3.10.実証設備解体撤去後の更地化
出所：JFE-TEC

4.3.2. 実証試験結果

(1) 実証試験条件

CFRP 材質、模擬 ASR 発熱量などの原料影響および燃焼温度、酸素濃度、流動媒体粒子径などの本実証設備の運転条件影響をパラメーターに 10 条件の実証試験を実施した。

実証試験一覧を表 4.3.2 に示す。

表 4.3.2. 実証試験一覧

	項目	単位	試験No. 条件	1	2	3-1 3-2	4	5	6	7	8	9	10
原料影響	CFRP含有率	wt%	5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	模擬ASR発熱量	MJ/kg	24	○	○	○	○	○		○	○	○	○
			36						●				
	CFRP材質	–	PAN系	○	○	○	○	○	○		○	○	○
			ピッチ系							●			
			サイクロン回収物										●
運転条件	温度	℃	900	○	○	○	○		○	○	○		○
			950									●	
			1000					●					
	流動硅砂粒子径	–	7号珪砂	○		○							
			8号珪砂		○	○							
			混合				●	○	○	○	○	○	○
	空気比	倍	1.8	○	○	○	○	○	○	○			○
	酸素濃度	vol%	21	○	○	○	○	○	○	○			○
			25								●	●	
比較条件				硅砂粒子径				温度	ASR発熱量	CFRP材質	酸素	酸素/温度	回収物再燃焼

出所：JFE-TEC

実証試験条件を表 4.3.3 に示す。

表 4.3.3. 実証試験条件

温度	℃	900	950	1000
酸素濃度	%	21	25	
一次/二次供給空気流量	L/分	空気470/470	一次空気471/二次空気421、酸素49	
流動硅砂種類		7号 8号	混合(7号:8号=3:7)	
流動硅砂投入量	kg	24		
CFRP材質		PAN系	ピッチ系	
模擬ASR+CFRP投入量	kg/h	4.3~6.5		
模擬ASR熱量	MJ/kg	24	36	

出所：JFE-TEC

CFRP 試験片形状は□15mm×2mm のチップ形状、模擬 ASR は 8mm×φ6mm のペレット形状に造粒したものを用いた。

模擬 ASR の配合組成を表 4.3.4 に、外観を図 4.3.11 に示す。

ASR 調査結果から現状の ASR 発熱量に近い配合①（24MJ/kg）をベースの模擬 ASR 試験材とした。セラミック、ガラスなど ASR 中の非プラスチック組成を模擬してアルミナビーズを配合した。

表 4.3.4.模擬 ASR の配合組成と発熱量

原料	PP	PE	ポリウレタン	パルプ繊維	タルク	アルミナビーズ	発熱量 MJ/kg
配合①	40	10	5	5	10	30	24
配合②	55	20	10	0	15	0	36

出所：JFE-TEC

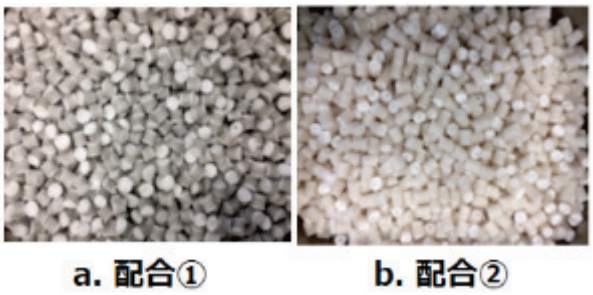


図 4.3.11.模擬 ASR 外観
出所：JFE-TEC

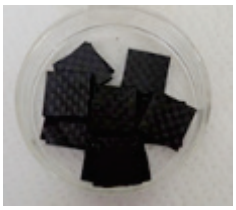


図 4.3.12.CFRP 試験材の外観（□15mm×2mm 厚さ）
出所：JFE-TEC

CFRP 試験片材質は、2019 年度に大型 TG 試験を実施した PAN 系材質の試験材をベースにした。比較試験条件として、ピッチ系材質の試験材の燃焼試験を実施した。

現状、ASR 再資源化施設には CFRP はほとんど搬入されていないが、将来的に CFRP 利用が拡大した場合を想定して、模擬 ASR 中の CFRP 含有率は 5%と設定した。

実証設備の運転条件として考慮した燃焼影響要因としては、大型 TG 試験などのバッチ基礎試験で、CFRP 燃焼影響が見られた、温度、酸素濃度を実験パラメーターにした。

炉体温度は 900℃をベース条件として、温度影響を把握するため 950℃、1000℃の実証試験を実施した。酸素濃度については、燃焼炉で一般的に利用されている空気装入をベース条件として、25%酸素濃度に酸素富化した空気装入する比較条件（条件 8、9）の実証試験を実施した。

循環流動層燃焼炉では、流動硅砂の粒径が、処理対象物の燃焼安定性に影響する。そのため、まず始めに、難燃性の CF が積層された CFRP 試験材の燃焼に適した硅砂粒径の基本条件を設定するために、流動硅砂粒径をパラメーターとした実証試験を実施した（条件 1～4）。

（2）実証試験方法および CFRP 燃焼率の評価方法

実証試験設備フローを図 4.3.13 に示す。

炉頂圧力を-0.5kpa に制御して、空気ブロワから一次空気、二次空気、ループシール部空気を所定量装入しながら、管状加熱ヒーターで炉体加熱を行う。炉体の原料投入高さ（炉下部分散板から約 990mm 高さ）近傍の計測温度が 700℃になった後、模擬 ASR の投入を開始して、実証炉温度を試験温度に制御する。炉体が試験温度に到達した後、模擬 ASR に加え、CFRP 試験材を連続投入する。CFRP 燃焼実証試験は 2.5 時間の試験時間を確保した。今回は、炉体長手方向に 4 ゾーンに区分してヒーター温度制御を行っており、炉長全体にわたり均一な温度制御が可能となった。

実証試験終了後に、図中の①炉底、②ループシール、③2 次サイクロン、④バグフィルターから回収した燃焼残渣から未燃 CFRP 分を回収して、試験材投入量との比率から燃焼率を計測する。

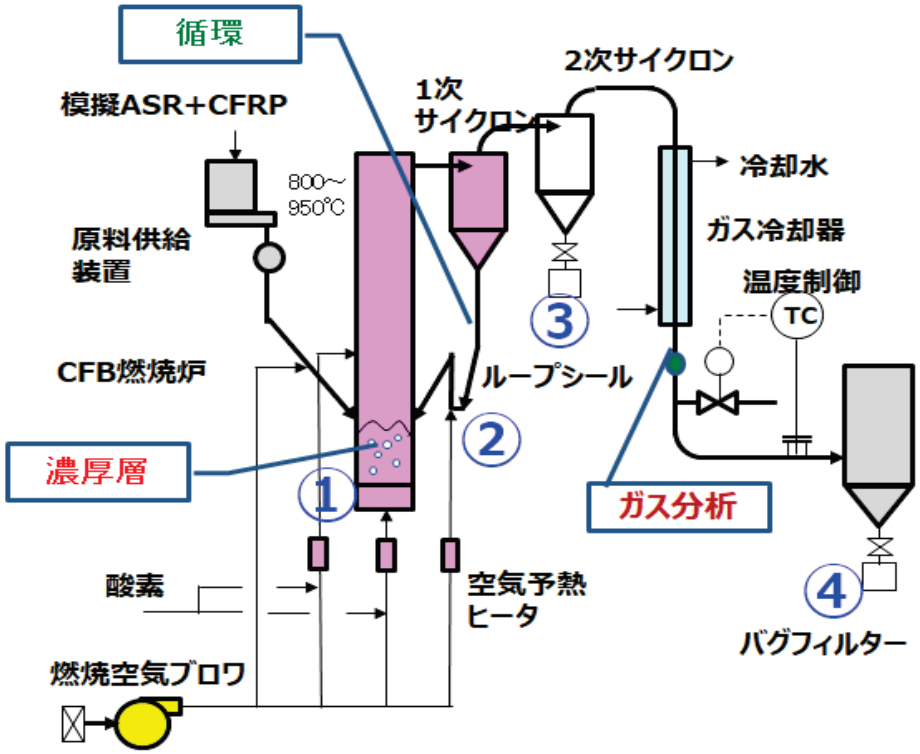


図 4.3.13.実証試験設備の概略フロー
出所：JFE-TEC

実証試験概略フロー図中①～④の各箇所での回収物の外観性状の一例として、試験条件 5（燃焼温度 1000℃）の試験後における回収物の外観を図 4.3.14 に示す。

炉底では炉内硅砂、ループシール部では循環硅砂、二次サイクロンでは未燃 CFRP とタルク微粒子の混合物、バグフィルター部では模擬 ASR 中のタルク微粒子が回収されている。

図 4.3.14. 実証試験後の各回収箇所からの回収物の外観例
出所：JFE-TEC

今回の実証試験では、未燃 CFRP は各試験条件とも二次サイクロン部で回収された。ベースの CFRP 試験材（PAN 系）の燃焼率の算出では重液による遠心比重分離方法を用いた。燃焼率算出のための処理方法を図 4.3.15 に示す。

二次サイクロン回収物を縮分して 1mm 以下に粉砕する。その後、CFRP 燃焼残渣とタルク微粒子とを分離するために、塩化亜鉛 35%濃度の溶液（比重 1.95）に懸濁して、遠心比重分離した。未燃 CFRP は浮上物として分離回収できる。各試験条件でこの遠心比重分離処理を 3 回実施して平均値をとり、CFRP 燃焼率を求めた。

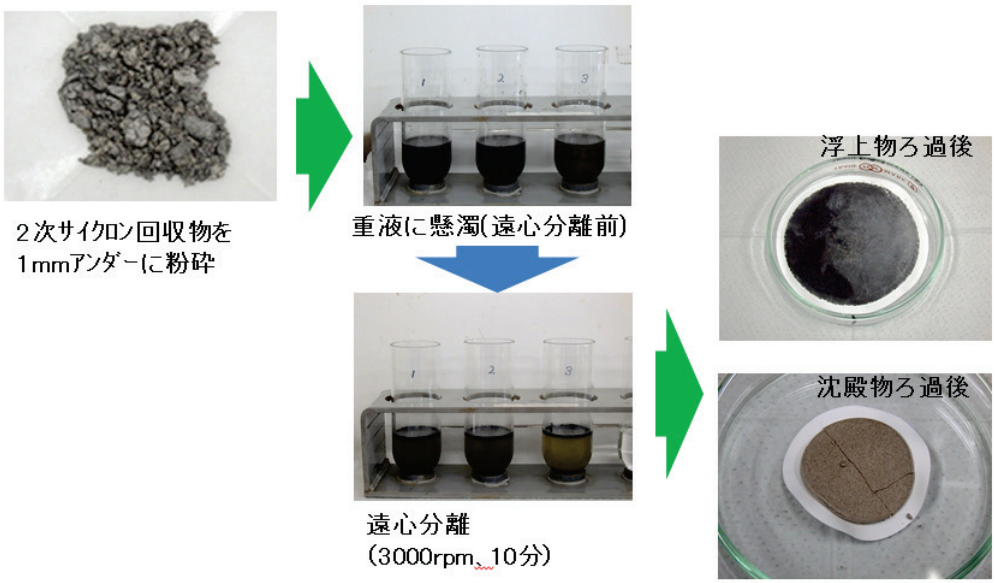


図 4.3.15. 燃焼率算出のための遠心比重分離処理方法
出所：JFE-TEC

ピッチ系の CFRP 比較材（条件 7）での実証試験では、未燃 CFRP とタルク微粒子の比重分離ができなかった。それぞれの材料の比重に差がないためと思われる。また、二次サイクロン回収物を再燃焼した試験（条件 10）では、未燃 CFRP 回収残渣が少なく、比重分離はできなかった。これらの試験では、元素分析により燃焼率を算出した。

（3）実証試験結果

・流動硅砂の粒子径の影響

循環流動層燃焼炉は、炉下部の流動硅砂の濃厚層部分でまず燃焼が始まり、さらに炉上部での流動硅砂の循環流動を利用した燃焼により燃焼性向上を目指している。そのため、流動硅砂の粒径が、処理対象物の燃焼安定性に影響すると言われている。

流動硅砂の基本条件の設定の考え方および試験結果を以下に示す（条件 1～4）。

流動硅砂選定のための実証試験（条件 1～4）で検討した流動硅砂の粒径分布を図 4.3.16 に示す。

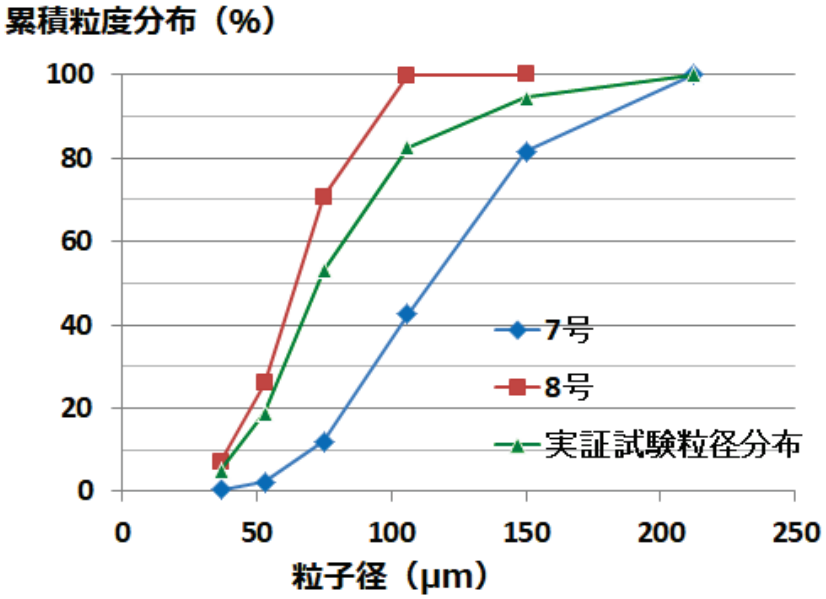


図 4.3.16.流動硅砂の粒径分布
出所：JFE-TEC

図 4.3.16 の累積粒度分布より、図中に赤線で示す 7 号硅砂の平均粒径は 120μm であり、おおよそ 250μm までの粒度分布からなる。図中に青線で示した 8 号硅砂の平均粒径は 60μm 程度であり、ほぼ全量が 100μm 以下の粒径分布で構成されている。詳細は後で述べるが、試験条件 4 以降で、今回の実証試験でのベースの流動硅砂条件として採用した 7 号と 8 号の混合硅砂の粒径分布を図中に緑線で示す。

流動硅砂粒径を変えた条件での CFRP 燃焼率の実証試験結果を図 4.3.17 に青線で示す。また、それぞれの試験条件での二次サイクロンへの飛散量を図中に赤線で示す。

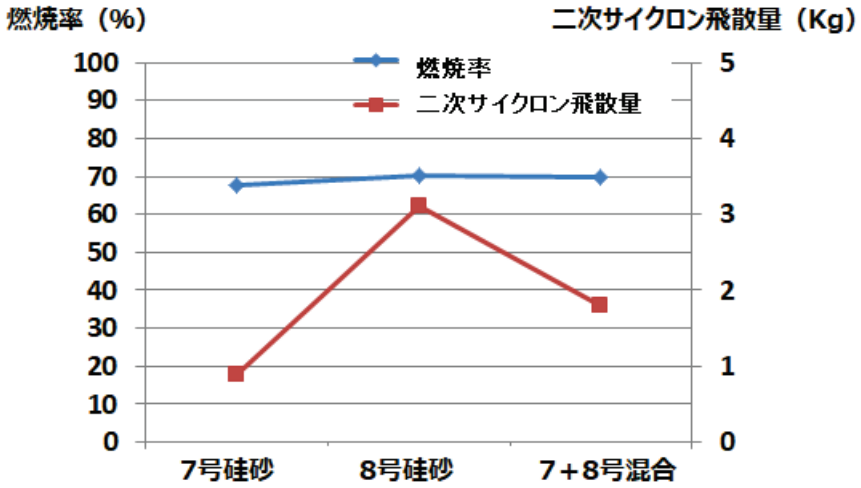


図 4.3.17.流動硅砂粒径を変えた場合の CFRP 燃焼試験結果
出所：JFE-TEC

流動硅砂粒径 7 号を用いた試験（条件 1、条件 3-1）の燃焼率（平均値）は 68%、流動硅砂粒径 8 号を用いた試験（条件 2、条件 3-2）の燃焼率（平均値）は 70%、7 号と 8 号を 3：7 の混合比で混合した場合の燃焼率は 70%であった。7 号硅砂、8 号硅砂を使用した燃焼試験では、CFRP 燃焼率の観点では大きな差は見られなかった。

二次サイクロンでの回収物は、繊維状になった未燃 CFRP の他に主には模擬 ASR に配合されているタルク材（粒径　数μm）である。8 号硅砂単独の場合は、二次サイクロンへの飛散量が 7 号硅砂を使用した場合に比べて大きくなり、また、投入された模擬 ASR 中のタルク量よりも大きな値となったことから、微粒の硅砂がタルクに随伴して二次サイクロンに飛散したと思われる。

今回の実証試験では、流動硅砂の炉系外への飛散はできるだけ抑えて、炉下部での流動硅砂の濃厚層の形成と、炉中段から上段部での活発な流動硅砂の循環の両立を目指して、7 号と 8 号を混合した流動硅砂を基本条件とした。この混合硅砂の配合により、炉系外への硅砂の飛散量が抑えられると同時に、炉下部に形成された流動硅砂の濃厚層部で CFRP が燃焼され、その後、炉中段から上段部での硅砂の循環流動により、更に燃焼が促進されることが見込まれる。7 号硅砂の混合比率は 30%とした。

・温度および酸素濃度影響

今回の実証実験での温度影響と酸素濃度影響を示した CFRP 燃焼率を図 4.3.18 に示す。縦軸に CFRP 燃焼率、横軸に燃焼温度を示す。

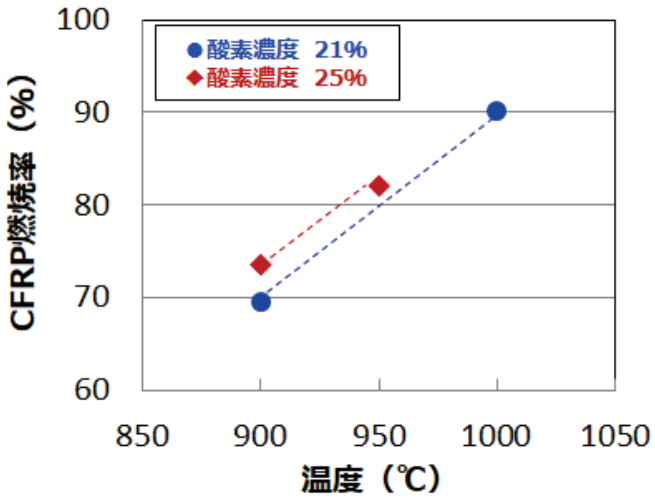


図 4.3.18. CFRP 燃焼率の温度、酸素濃度影響
出所：JFE-TEC

・温度影響

燃焼温度 900℃、PAN 系 CFRP 材、模擬 ASR 熱量（24MJ）など今回の実証試験条件として、基準となる試験条件（条件 4）と 1000℃に炉体温度を上げ、温度影響を比較した試験条件（条件 5）の燃焼率を図中に（●）で示す。900℃では 70%、1000℃では 90%の CFRP 燃焼率が得られた。実証炉による実証試験でも、温度は燃焼率に影響することが分かった。

・酸素濃度影響

酸素濃度影響を検証するため吹込み空気の酸素濃度を 25%にした時の試験結果を図中に（◆）で示す。燃焼温度は 900℃、950℃の 2 条件で実施した。炉体温度 900℃、酸素濃度 25%の試験条件（条件 8）の燃焼率は 74%となり、炉体温度 900℃、酸素濃度 21%の試験結果（試験条件 4）より 4%ほど燃焼率が向上した。酸素濃度富化により燃焼率は向上した。酸素濃度 25%で炉体温度 950℃の条件（条件 9）での燃焼率は 82%となった。

各種比較条件での CFRP 燃焼率を図 4.3.19 に示す。

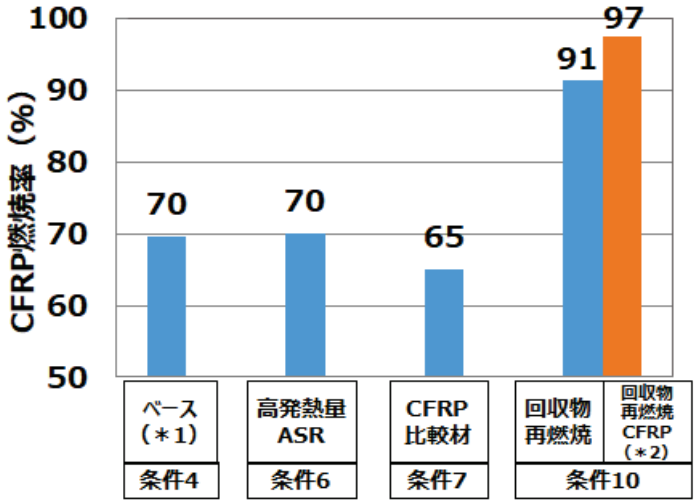


図 4.3.19. 各種比較条件での CFRP 燃焼率
出所：JFE-TEC

・模擬 ASR 発熱量の影響

発熱量 36MJ/kg の高発熱量の模擬 ASR を燃料とした条件（条件 6）の場合の CFRP 燃焼率は 70%であった。CFRP 燃焼に関しては、模擬 ASR の発熱量影響はないと思われる。

・CFRP 材質の影響

今回、ベースの CFRP 材質として用いた PAN 系 CFRP 材の燃焼率は 70%であった（条件 4)。ピッチ系材質を用いた CFRP 比較材（条件 7）の燃焼率は 65%であった。燃焼率は PAN 系が高いことが分かった。

・二次サイクロン回収 CFRP の再燃焼評価

二次サイクロンで回収された未燃 CFRP を模擬 ASR に混錬して再度燃焼させる試験を実施した（条件 10)。模擬 ASR 中に混錬した未燃 CF 含有率は、CF 繊維の混錬性の関係から 0.4%含有率である。この条件での CF 燃焼率は 91%であった。

実験条件 4 の結果から、900℃で燃焼した場合、初期 CFRP 投入量の 70%が初回燃焼する。初回燃焼の未燃残渣が 30%と仮定して、条件 10 の結果より、その未燃残渣の 91%が燃焼されたとすると、初期投入 CFRP の 97%が未燃回収物の再燃焼により燃焼できると試算できる（図 4.3.19 中 ＊2)。サイクロン等で回収した未燃 CFRP をリサイクルすることで燃焼率を上げられることが確認できた。

（4）実証試験時の運転状況と計測データ

実証試験時は、炉体温度、圧力、排ガスなどのトレンドデータをオンラインでモニタリングして、正常運転状態を確認した。

実証試験時の炉体温度のトレンドデータの一例として、7 号と 8 号硅砂を 3：7 の比率で混合した流動硅砂を用い、炉内温度 900℃の基本条件（条件 4）および燃焼温度を 1000℃に設定した試験（条件 5）での実証炉温度のトレンドデータを図 4.3.20 に示す。

横軸に炉体ヒーター電源 ON からの時間、縦軸に炉内温度を示す。まず炉体ヒーターで加熱開始後原料投入部（温度計 T103）の温度が 600℃に達した後、流動硅砂を炉内に投入した。その後、原料投入部の温度が 700℃に達した後、模擬 ASR を投入する。模擬 ASR の投入と炉体ヒーター加熱制御により、240 分程度で炉長全体が試験条件の 900℃に到達して、炉底部（T102）から炉頂部（T108）に亘り、安定して、試験条件温度に設定できていることが分かる。炉長全体が試験温度に到達後、模擬 ASR と一緒に CFRP 試験材を 2.5 時間連続投入した。試験条件 5 においても、実証試験の間、炉体全長にわたり安定して試験条件の 1000℃に維持できている。

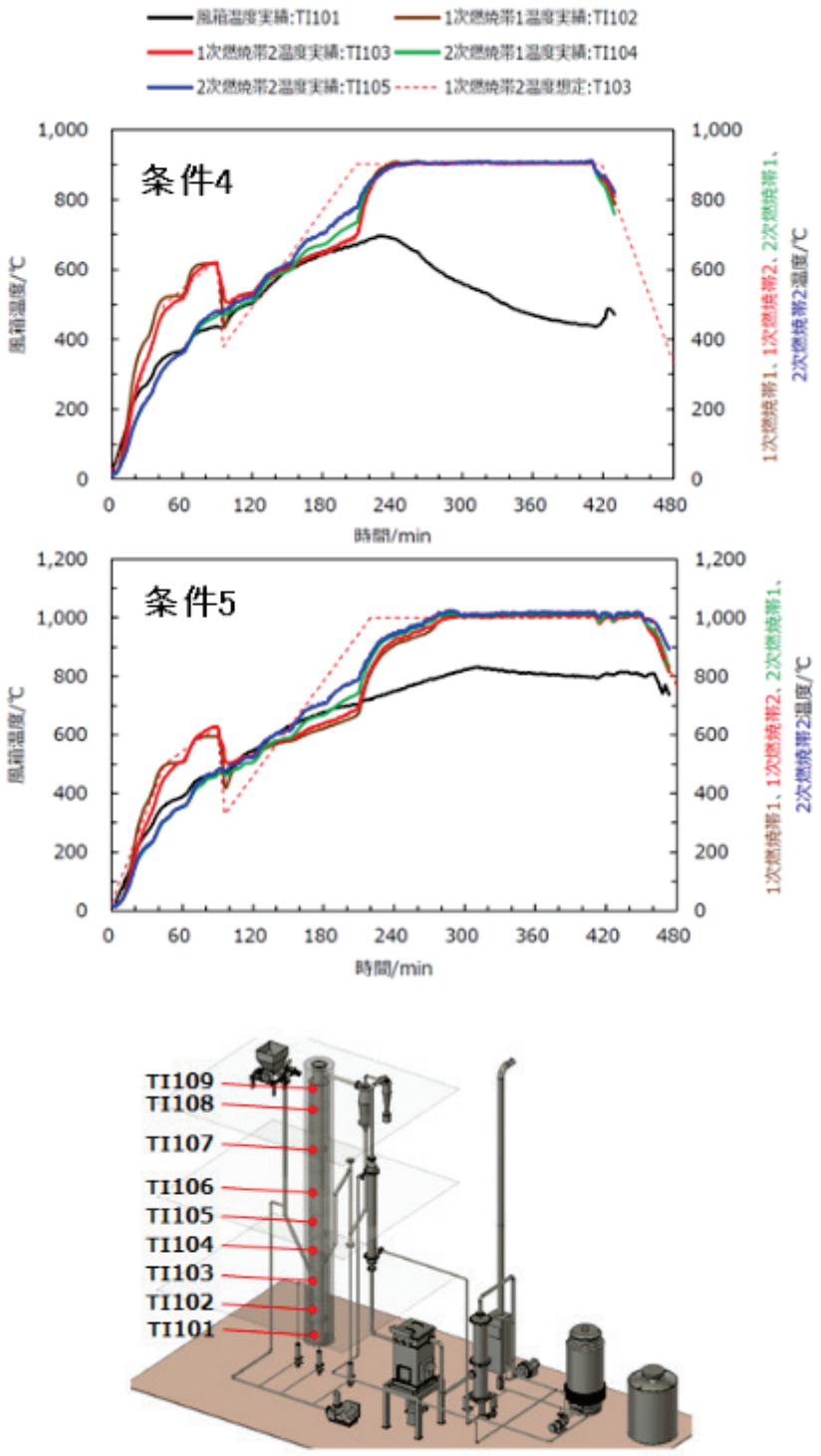


図 4.3.20.実証試験時の炉体温度のトレンドデータの一例
出所：JFE-TEC

図 4.3.21 にループシール部の温度トレンドの一例を示す。

炉内温度が 700℃～800℃程度に到達したあたりから、炉内硅砂の循環流動が活発化してループシール部温度（T122）が上昇し始めている。炉内温度が試験設定温度になるとほぼ同じ時間でループシール部温度もほぼ一定状態になっていることが分かる。

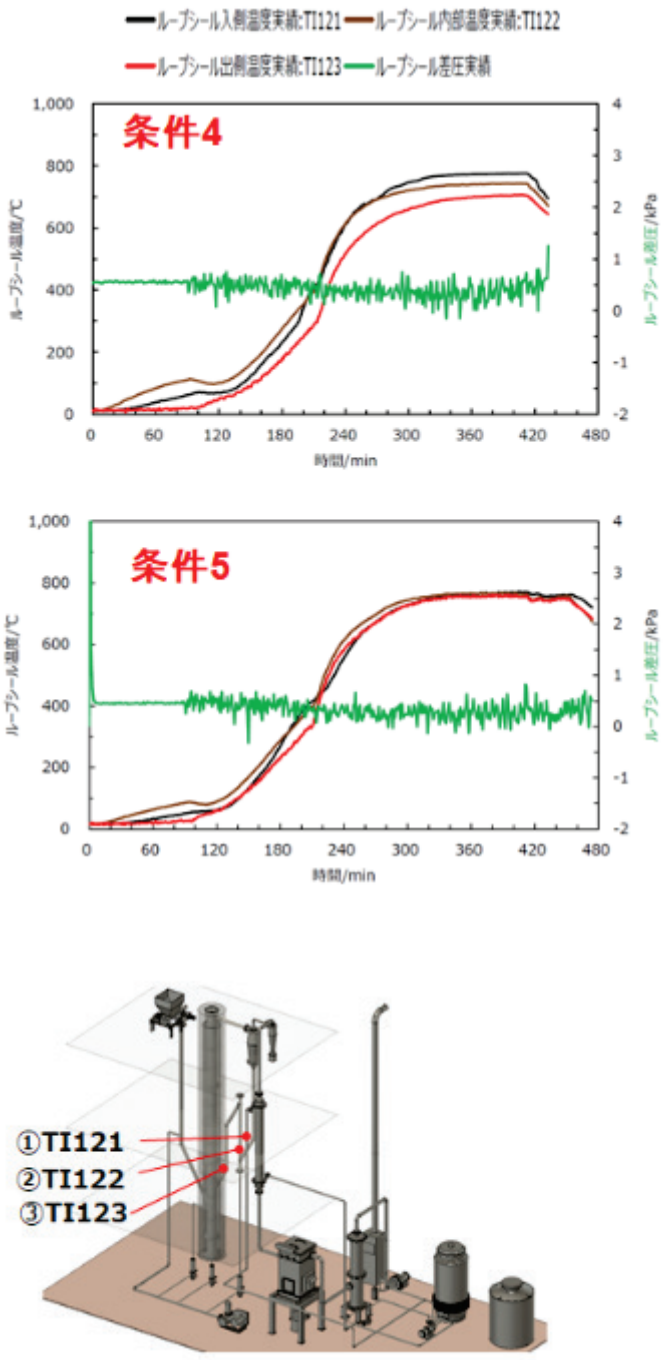


図 4.3.21.ループシール部の温度トレンドの一例
出所：JFE-TEC

バグフィルター前の配管部に設置した排ガスサンプリング箇所での排ガストレンドデータの例を図 4.3.22 に示す。実証試験時に、本トレンドデータをオンラインで確認して、実証設備の安定動作と模擬 ASR の燃焼状態をモニタリングしている。

縦軸左に酸素、二酸化炭素濃度（単位%）を、縦軸右に一酸化炭素濃度（単位 ppm）を示す。模擬 ASR 投入後に、酸素濃度が 21%から 10%程度に変化している。これより、装入空気の空気比はほぼ計画した条件で運転できていることが分かる。模擬 ASR、CFRP の燃焼に伴いほぼゼロであった二酸化炭素濃度が 8%程度に変化している。

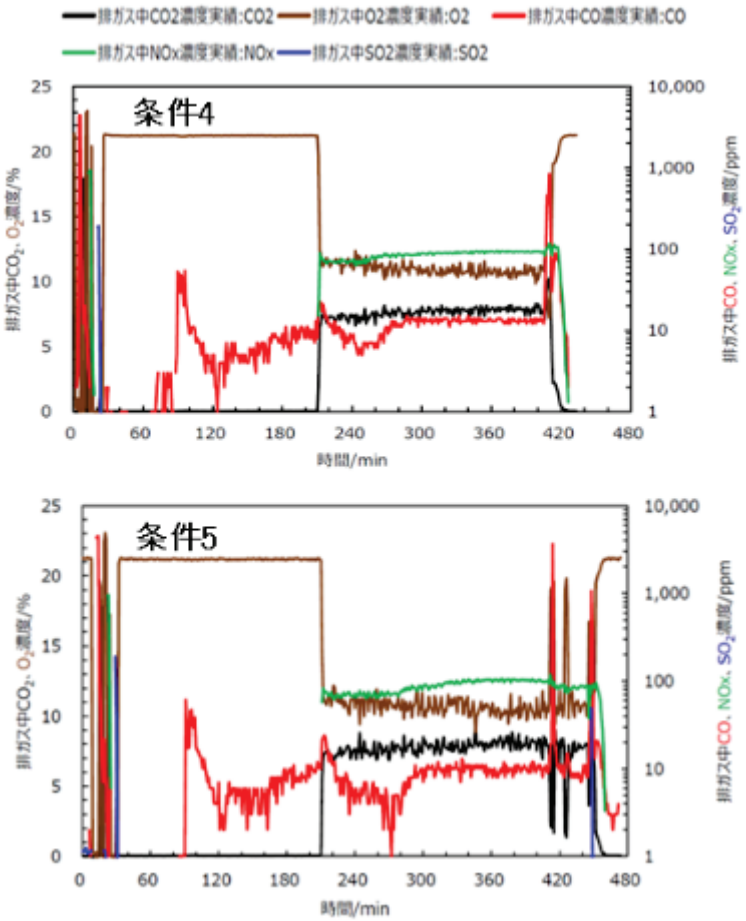
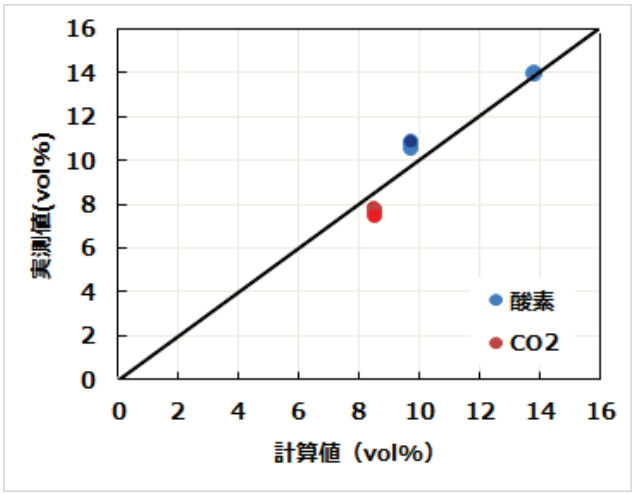


図 4.3.22.排ガストレンドデータ例
出所：JFE-TEC

試験条件 4～10 でのバグフィルター前の燃焼ガス濃度実測値と計算値の酸素、二酸化炭素のマスバランスを比較したグラフを図 4.3.23 に示す。



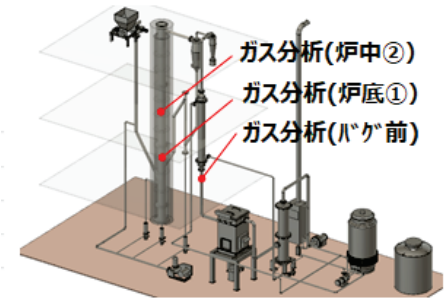


図 4.3.23. 酸素、二酸化炭素のマスバランスの計算値と実測値
出所：JFE-TEC

全ての実験条件で、酸素濃度、二酸化炭素濃度の計算値と実測値のガスマスバランスが良い相関を示しており、空気の巻き込みもなく、CFRP 燃焼実証実験ができた。

炉内での燃焼状態を把握するために、濃厚層直上の炉底部と二次空気装入部近傍の炉中段部の排ガス濃度を計測した。

今回のベースの試験条件として採用した、PAN 系材質の CFRP 試験材および発熱量（24MJ/kg）の模擬 ASR を用いた試験（条件 4、5、8、9）における炉内一酸化炭素濃度計測値を縦軸に、CFRP 燃焼率を横軸に示したグラフを図 4.3.24 に示す。

炉内一酸化炭素濃度が高いほど CFRP 燃焼率が高くなることが示された。

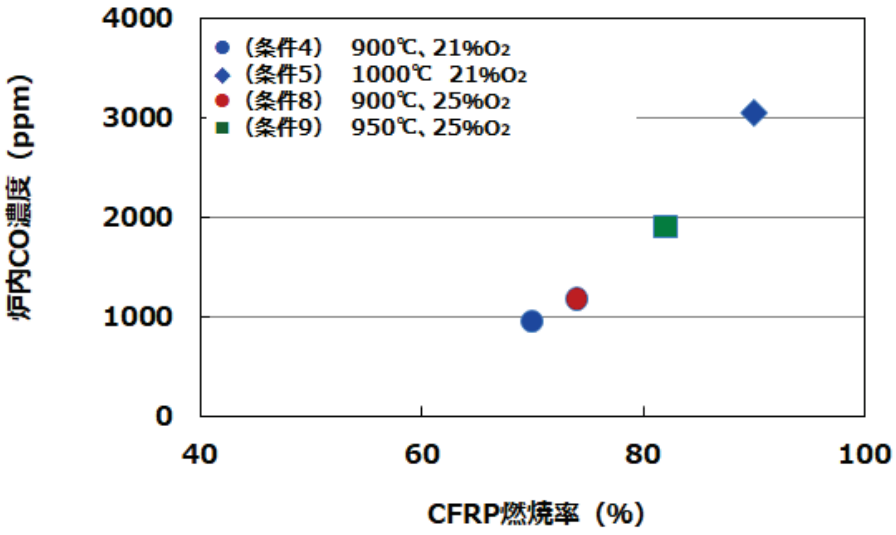


図 4.3.24. 燃焼率と炉内一酸化炭素濃度の関係
出所：JFE-TEC

実証試験時の炉内圧力のトレンドデータ例を図 4.3.25 に示す。

実証試験時の炉内炉頂圧力は-0.5kpa の負圧に制御している。硅砂濃厚層下部の分散板で仕切られた風箱部での圧力変動のトレンドデータを図中に黒線で示す。硅砂流動に伴い、大きく圧力変動しており、炉底硅砂が活発に流動していることが分かる。

今回の試験で使用した模擬 ASR 試験材には、ASR 中のガラス、セラミックなどの非プラスチック組成を模擬して粒径 400μm のアルミナビーズを 30%混合している。そのため実証試験の経過に伴い模擬 ASR 中のアルミナビーズが炉内に滞留され炉内差圧は上昇している。

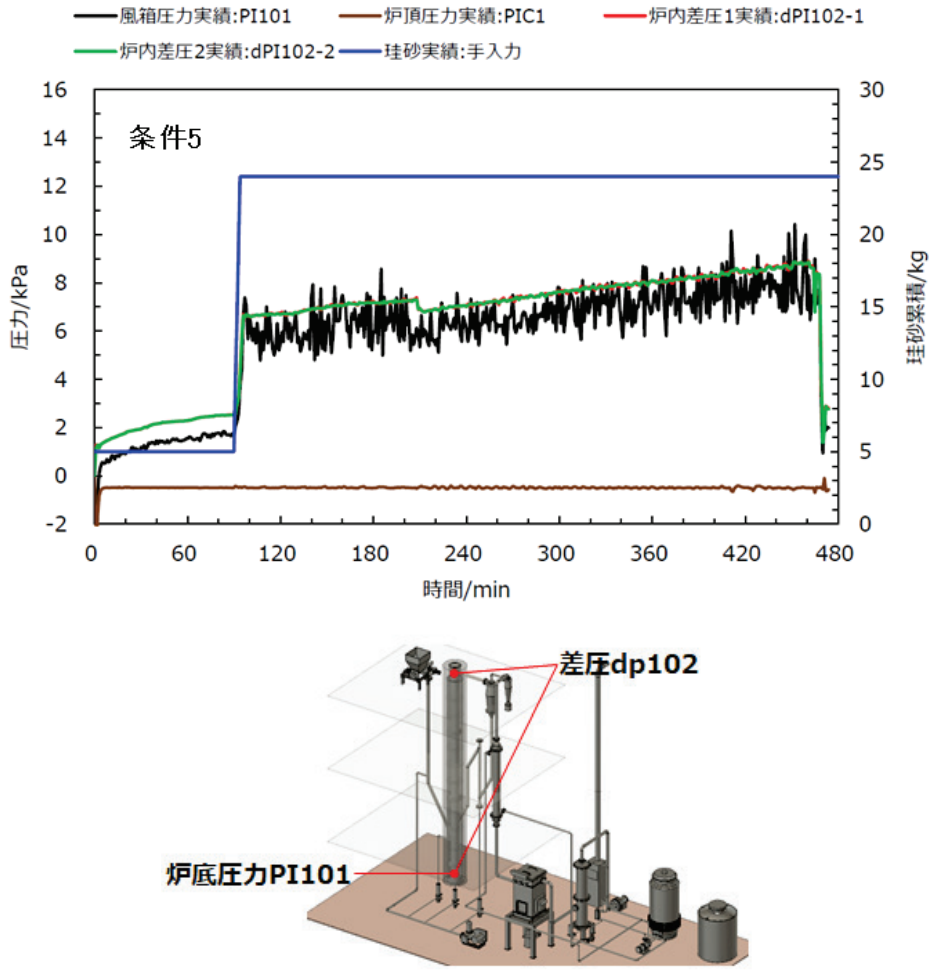


図 4.3.25. 炉内圧力のトレンドデータ例
出所：JFE-TEC

(5) まとめ

以下に実証試験結果をまとめる。

- 今回の実証炉による CFRP の燃焼実証試験では、100μm 以下の粒径で構成される 8 号硅砂を主にして、7 号硅砂を混合した二相混合流動硅砂を用いた。この硅砂配合により、模擬 ASR と CFRP 混合装入時の、炉下部流動層での一次燃焼と、流動硅砂の循環による炉中段～上段部での二次燃焼の影響を評価できる実証試験ができた。
- PAN 系の CFRP 試験材で、900℃の燃焼温度で燃焼率 70%であった。1000℃に燃焼温度を上げることで CFRP 燃焼率は 90%となった。試験材が連続投入される実証炉でも、バッチ式の大型 TG 試験と同様に、温度が高いほど燃焼率は向上した。
- 酸素濃度を 25%にした酸素富化空気での CFRP 燃焼率は 74%となり、21%酸素濃度の空気を用いた試験結果（CFRP 燃焼率 70%）と比べて、燃焼率は高くなった。酸素濃度富化により CFRP 燃焼率は向上する。
- 模擬 ASR の発熱量を変えた試験条件では、CFRP 燃焼率に差は見られなかった。
- ピッチ系材質の CFRP 比較材の燃焼率は、PAN 系材質の CFRP 材に比べて、低い燃焼率となった。
- 未燃 CF 回収物を再燃焼した実験結果（条件 10）の燃焼率は 91%であった。未燃残渣の回収、再燃焼することで（フライアッシュリサイクル）、初期投入 CFRP 量に対して 97%の燃焼率が得られた。

4.3.3. 実証試験基礎評価

（1）目的

実証試験の試験結果を解析する上で、実証試験と同じ燃焼条件において、模擬 ASR と CFRP の基礎的な燃焼特性を評価することが重要である。すなわち、実証試験では、これらの試験材はそのままの形状で 900℃程度に加熱された炉内に投入され、100℃/s 程度の速度で急速に昇温されるので、このような燃焼条件における燃焼挙動解析や反応速度解析を行う必要がある。そこで、ここでは CFRP をはじめとする固体燃料の燃焼解析研究に多くの実績があり、急速昇温が可能な実験装置を保有する名古屋大学成瀬・義家・植木研究室との共同研究として、CFRP および模擬 ASR の基礎燃焼特性を検討することとした。

（2）試験方法

試験に用いた名古屋大学の実験装置の基本構成を図 4.3.26 に示す。本装置は急速昇温（90℃/s）が可能な TG 実験装置であり、所定のガスが導入可能な反応管、試料用バスケット、ヒーターと天秤から構成されている。試験材は、装置上部に設置された天秤に接続された試料バスケットにセットされ、装置下部のヒーターが所定の温度に達した後、ヒーターを急速に上昇させ、バスケットにある試料を急速加熱し、その重量変化を測定するものである。本装置を用い、表 4.3.5 の試験条件のとおり、温度と酸素濃度を変更した燃焼試験を行った。なお、実証試験と同じ燃焼条件とするため、CFRP と模擬 ASR（模擬 ASR①）は粉砕などの前処理は実施せずにそのまま用いた。また、試験に用いた試料の工業分析値を表 4.3.6 に示した。

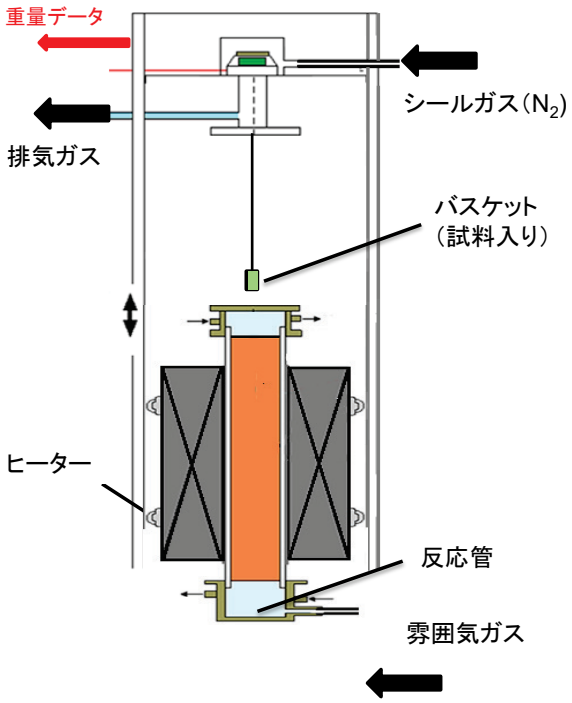


図 4.3.26.実験装置構成
出所：JFE-TEC

表 4.3.5.試験条件

Temperature	1073, 1173, 1273 K
O_2 Concentration	15, 21, 25%
Flow rate	反応管　:4 L/min
	電子天秤:1 L/min
Sample weight	1.5 g

出所：JFE-TEC

表 4.3.6. 試料の工業分析値

	(wt%)	CFRP	模擬ASR①
Moisture	a.r.	0.12	0.3
V.M.	d.b.	34.0	60.1
F.C.		65.95	0.3
Ash		0.05	39.6

V.M. : Volatile Matter, F.C. : Fixed Carbon, a.r. : as received, d.b. : dry base

出所：JFE-TEC

（3）試験結果

① CFRP の燃焼に及ぼす酸素濃度の影響

炉壁温度 900℃で、酸素濃度を変更した場合の CFRP の未反応率と反応速度への影響を検討した結果を図 4.3.27 および図 4.3.28 にそれぞれ示す。未反応率曲線は急速な減少を示す未反応率 0.7 から 1.0 までの領域（反応領域Ⅰ）と比較的緩やかな減少を示す未反応率 0.7 以下の領域（反応領域Ⅱ）の 2 つの領域からなることが確認された。反応領域Ⅰにおける重量減少量は工業分析の揮発分と同等な値を示すことから、CFRP のマトリックス樹脂の揮発と推定されるが、その反応速度が酸素濃度に依存しないこと、また、CF の燃焼領域と推定される反応領域Ⅱでは、酸素濃度が高いほど、その反応速度が増加することが判明した（図 4.3.29）。図 4.3.30 に CFRP の 95%が減少する反応時間に及ぼす酸素濃度の影響を調べた結果を示すが、95%減少反応時間は酸素濃度が高いほど、短縮されることが確認された。また図 4.3.31 に示すように、反応領域Ⅰでは反応速度に酸素濃度依存性がないこと、また CF の燃焼領域と推定される反応領域Ⅱでは、その反応速度が酸素濃度のほぼ一次に比例することが明らかとなった。

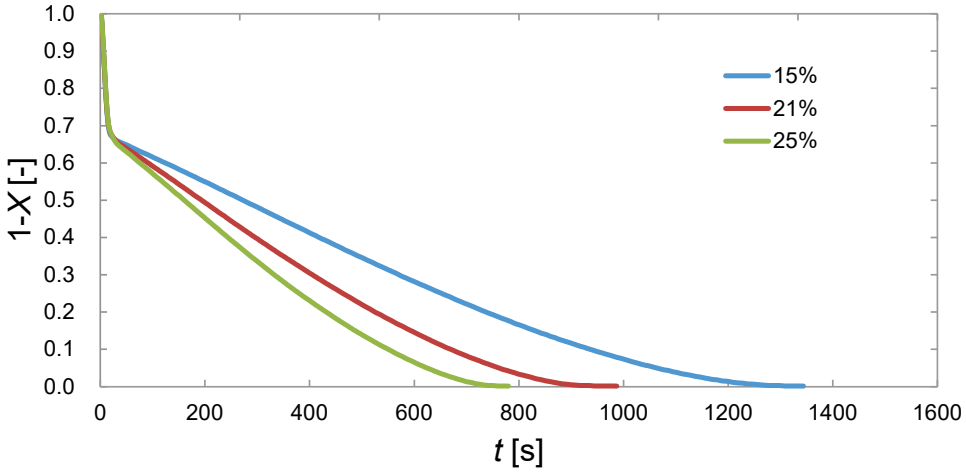


図 4.3.27.CFRP の未反応率曲線
出所：JFE-TEC

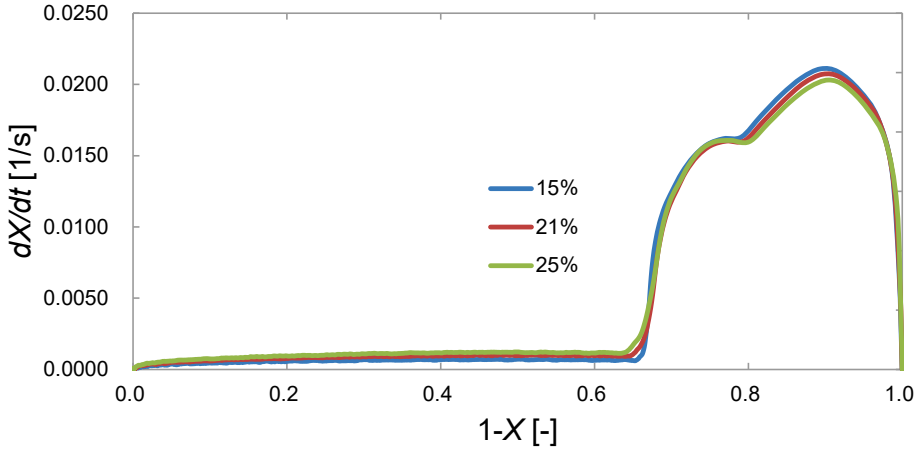


図 4.3.28.CFRP の反応速度
出所：JFE-TEC

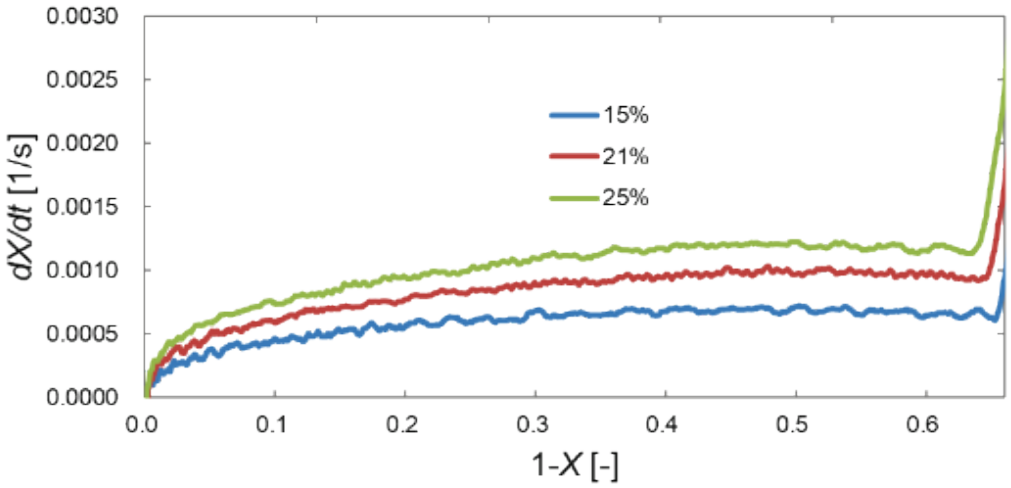


図 4.3.29.CFRP の反応速度（反応領域Ⅱ）
出所：JFE-TEC

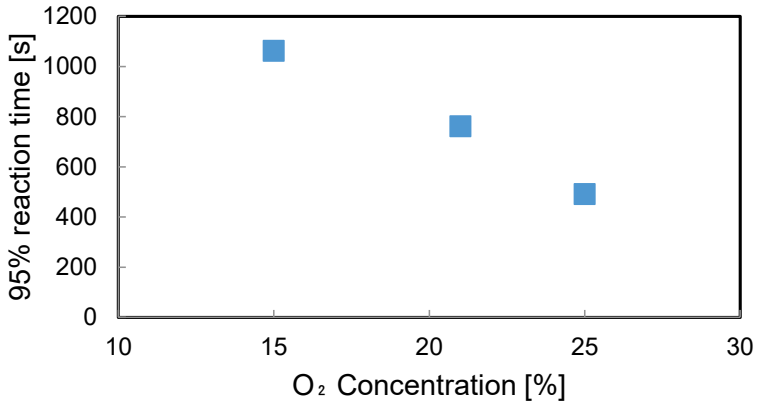


図 4.3.30. CFRP の 95%減少反応時間と酸素濃度の関係
出所：JFE-TEC

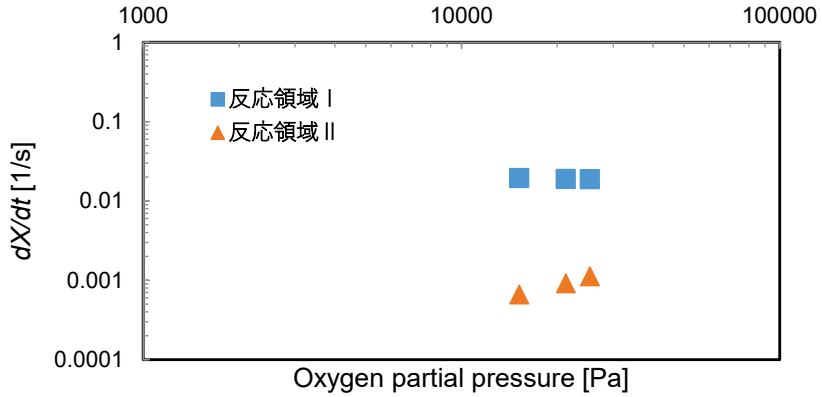


図 4.3.31.CFRP の反応速度と酸素濃度の関係
出所：JFE-TEC

② 模擬 ASR 燃焼に及ぼす酸素濃度の影響

次に、燃焼温度 900℃で、酸素濃度を変更した場合の模擬 ASR の未反応率と反応速度への影響を検討した結果を図 4.3.32 および図 4.3.33 にそれぞれ示した。模擬 ASR の燃焼は、CFRP 燃焼と異なり、未反応曲線は一段階で単調な熱減少を示した。また、反応速度は酸素濃度との明確な相関が確認されなかった。図 4.3.34 に模擬 ASR 樹脂分の 95%減少反応時間と酸素濃度の関係を示すが、95%減少反応時間も酸素濃度の影響を受けないことが分かる。また、図 4.3.35 には模擬 ASR の反応速度と酸素濃度の関係を示すが、未反応率で分けた 2 つの領域においても、CFRP の燃焼とは異なり、反応速度への酸素濃度の影響は認められなかった。

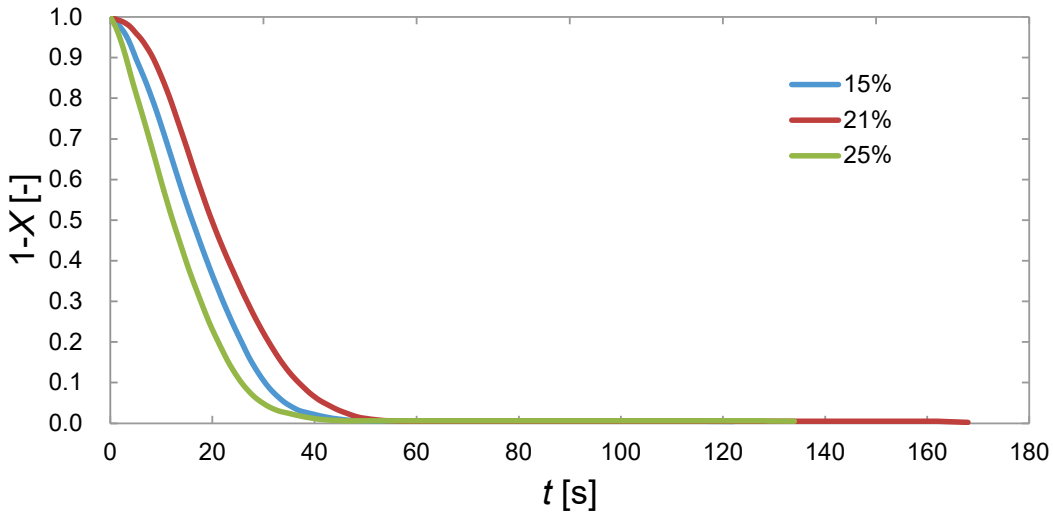


図 4.3.32. 模擬 ASR の未反応率曲線
出所：JFE-TEC

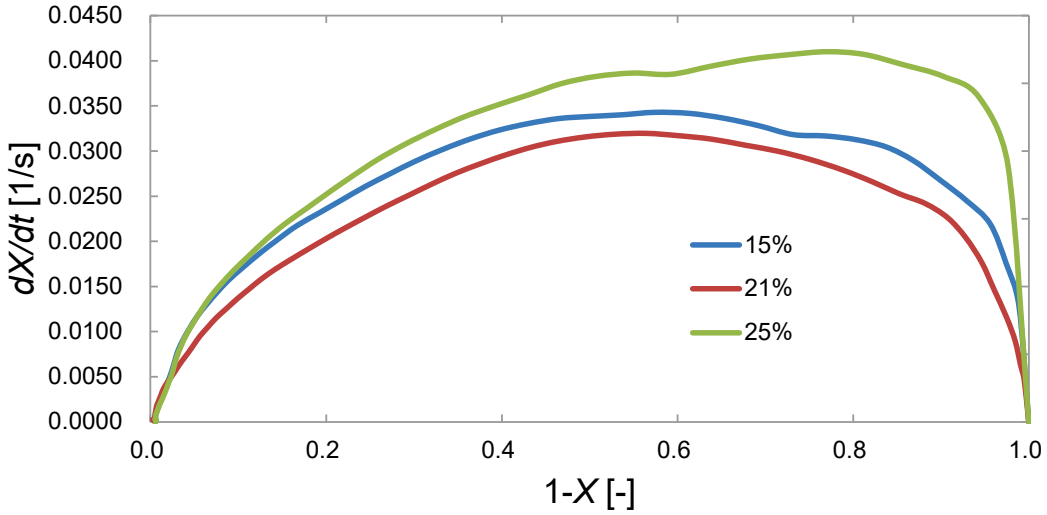


図 4.3.33.模擬 ASR の反応速度
出所：JFE-TEC

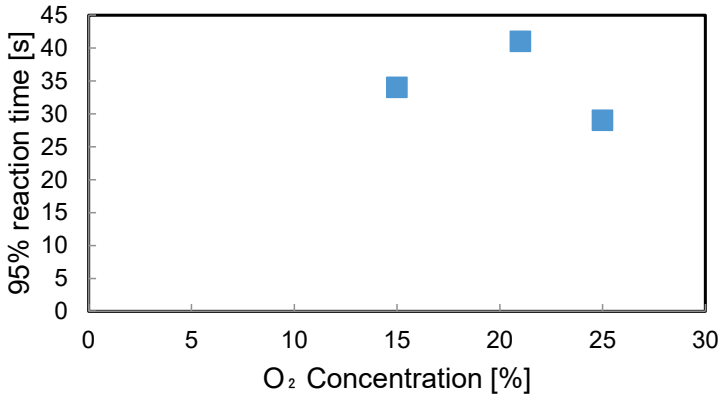


図 4.3.34.模擬 ASR の 95%減少反応時間と酸素濃度の関係
出所：JFE-TEC

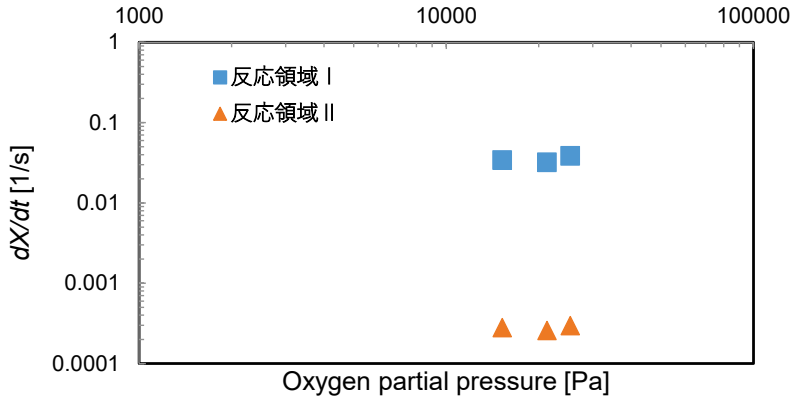


図 4.3.35.模擬 ASR の反応速度と酸素濃度の関係
出所：JFE-TEC

③ CFRP 燃焼に及ぼす燃焼温度の影響

図 4.3.36 に酸素濃度を 21%に固定し、燃焼温度を変えた場合の CFRP 燃焼における未反応率曲線を示した。酸素濃度の影響を調査した場合と同様、未反応率曲線は急速な減少と比較的緩やかな減少を示す 2 つの領域からなる。図 4.3.37 に未反応率と反応速度との関係を示すが、燃焼温度が高いほど、反応速度が増加することが判明した。反応速度に与える燃焼温度の影響は、特に反応領域 I で顕著であり、その帰属は不明であるが、この領域には 2 つのピークが確認された。一方、図 4.3.38 には、反応領域Ⅱにおける反応速度に及ぼす燃焼温度の影響を調べた結果を示すが、反応領域 I よりも燃焼温度の影響は少なく、また燃焼の進行と共にその差が収束する現象が確認される。

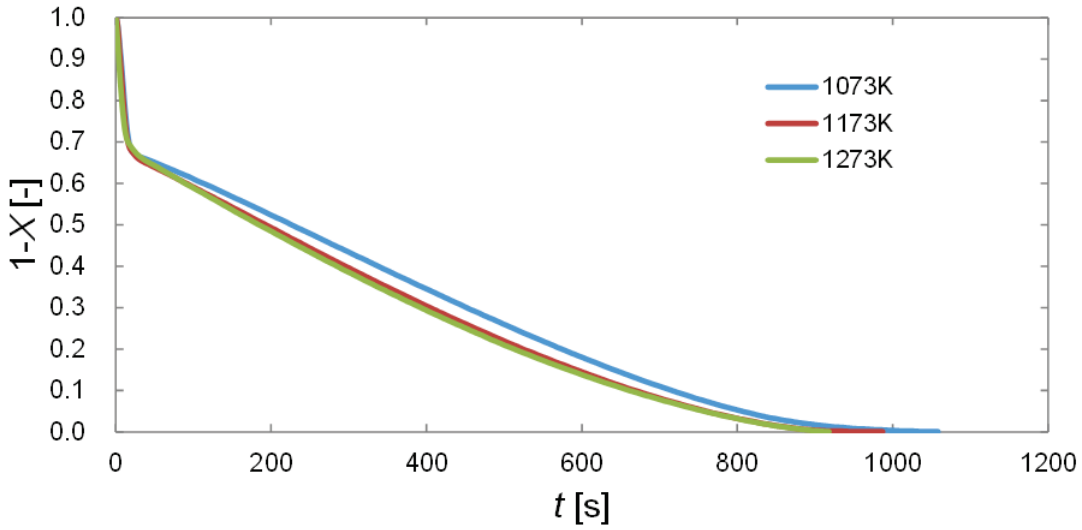


図 4.3.36.CFRP の未反応率曲線
出所：JFE-TEC

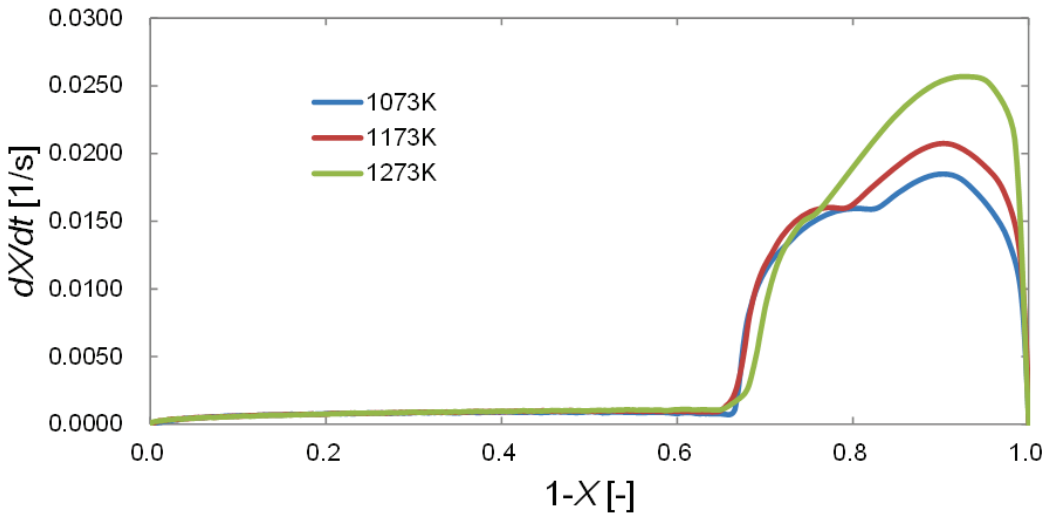


図 4.3.37.CFRP の反応速度
出所：JFE-TEC

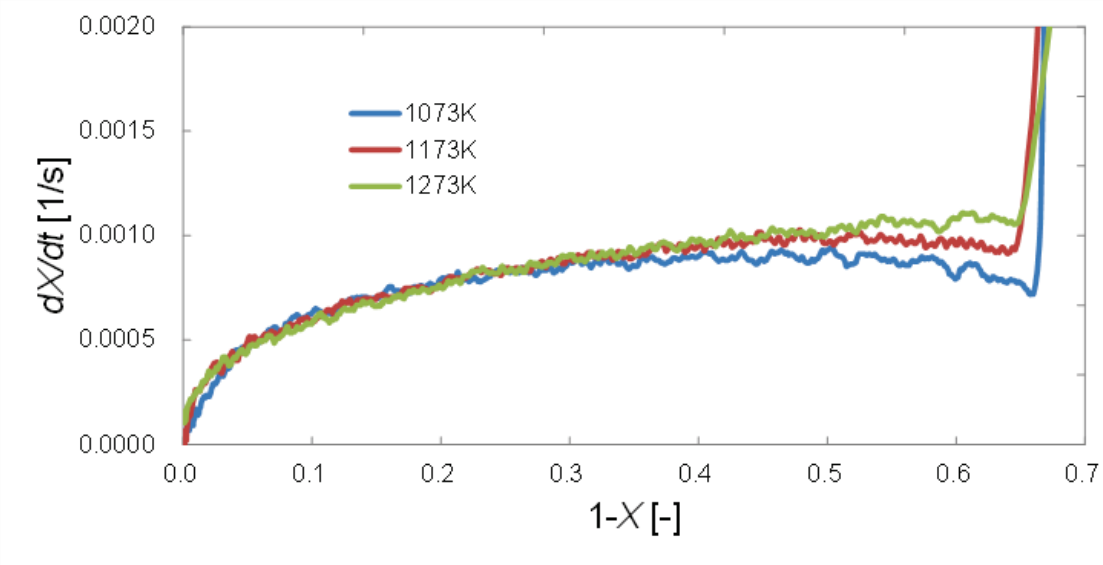


図 4.3.38.CFRP の反応速度（反応領域Ⅱ）
出所：JFE-TEC

④ 模擬 ASR 燃焼に及ぼす燃焼温度の影響

図 4.3.39 に燃焼温度を変化させた場合の模擬 ASR の未反応率曲線を示す。800℃と900℃における未反応率の差はほとんどないが、1000℃では明らかに増大することが確認された。また、図 4.3.40 には模擬 ASR の反応速度と燃焼温度との関係を示すが、反応速度も 900℃における未反応率の差はほとんどないのに対し、未反応率 0.4 以上の領域において、1000℃では、反応速度が顕著に増大することが確認された。1000℃における燃焼速度の顕著な増大の原因は不明であるが、ある温度以上の領域で模擬 ASR の樹脂の熱分解、ガス化、燃焼が急速に進行するためと推察される。

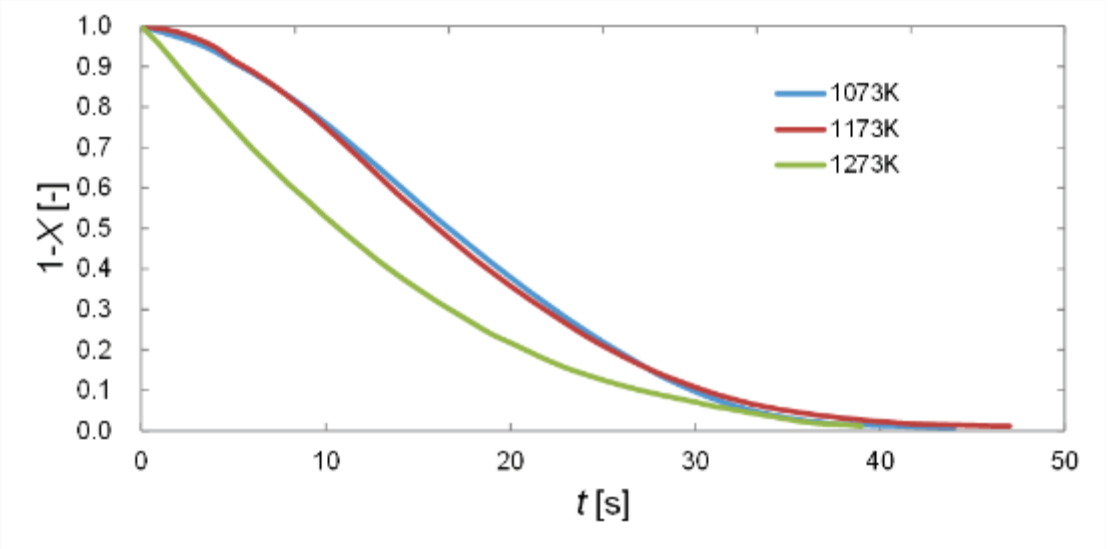


図 4.3.39.模擬 ASR の未反応率曲線
出所：JFE-TEC

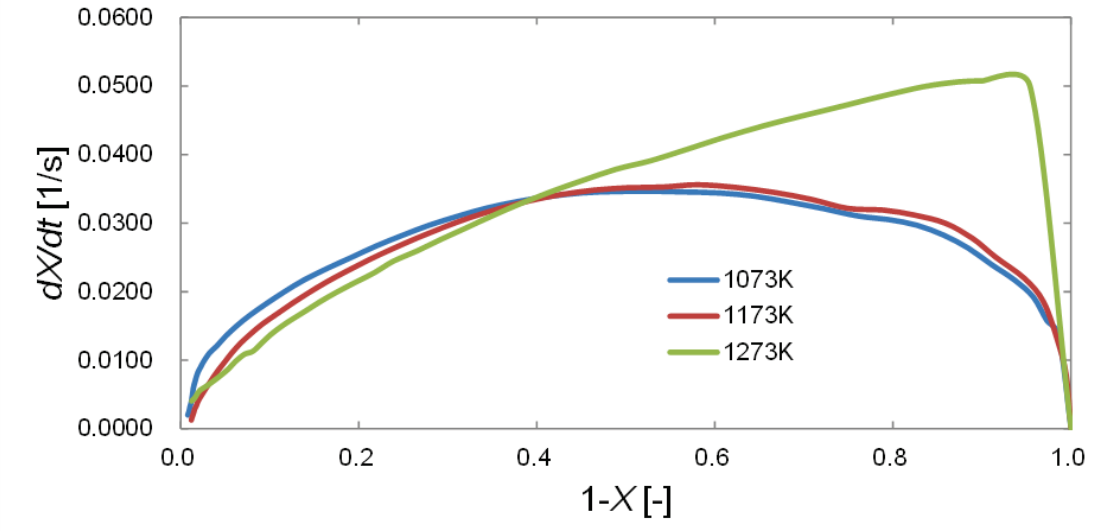


図 4.3.40.模擬 ASR の反応速度
出所：JFE-TEC

⑤ 模擬 ASR と CFRP の混合燃焼挙動

実証試験の後段の燃焼を想定し、模擬 ASR と CFRP を重量比で 1：9 の割合で、炉壁温度 900℃、酸素濃度 21%の条件で混合燃焼した時の未反応率曲線を図 4.3.41 に、反応速度を図 4.3.42 に、それぞれ示す。CFRP 単独の未反応率曲線や反応速度と比較すると、模擬 ASR の分だけ揮発分の割合が増えたためと推定されるが、反応の境目が下へ移動するだけであり、反応速度に変化がないことから、含有する無機物による触媒効果はなく、模擬 ASR と CFRP の相互作用はなく独立して反応したものと考えられる。

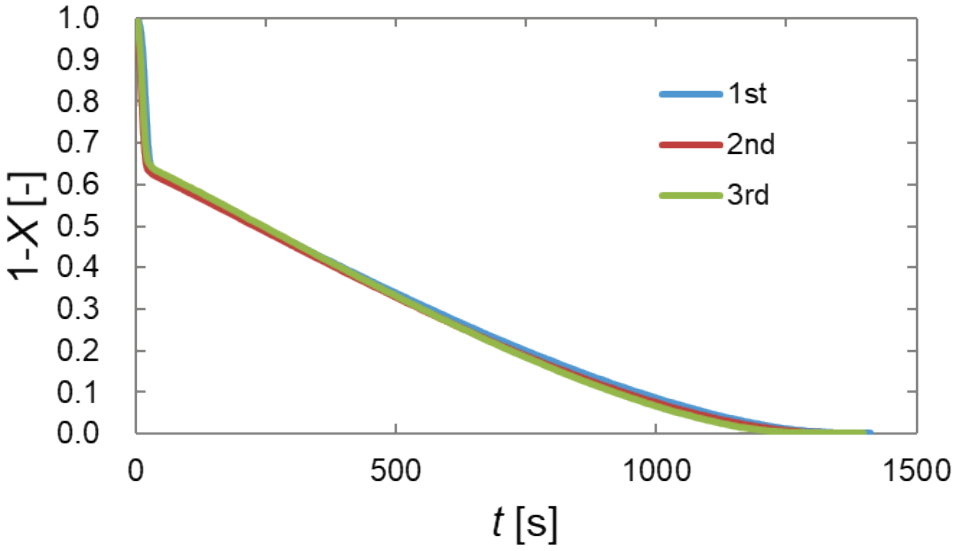


図 4.3.41. 模擬 ASR と CFRP の混合燃焼の未反応率曲線
出所：JFE-TEC

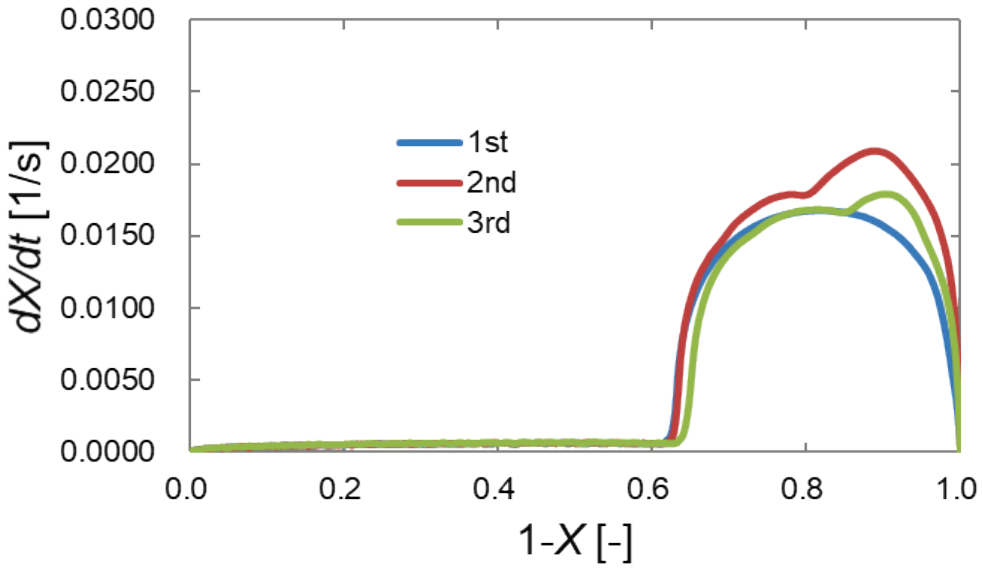


図 4.3.42. 模擬 ASR と CFRP の混合燃焼の反応速度
出所：JFE-TEC

（4）反応モデルによる CFRP の燃焼速度解析

① 反応モデル化

反応速度式は式(1)で表現できる。共同研究実施先である名古屋大学成瀬・義家・植木研究室では、既報[6]において、CFRP の燃焼は樹脂揮発分放出の容積反応モデルと CF の燃焼の細孔モデルの並列反応で進行することを報告しているため、今回も同様な反応モデルを検討した（式（3））。なお、R1 および R2 は工業分析の揮発分と固定炭素にそれぞれ一致しているのでその分析値を用いた（表 4.3.5.試験条件）。

反応速度式

$$\frac{dX}{dt} = kP_{O_2}{}^{m}S_0 f(X) \quad \cdots (1)$$

k：反応速度定数
P_{O_2}: 酸素分圧 [Pa], m: 酸素分圧次数 [-]
S_0：初期比表面積 [m^2/kg]
X：可燃分の反応率 [-]
t ：時間 [s], $f(X)$: 反応モデル関数

アレニウスの式

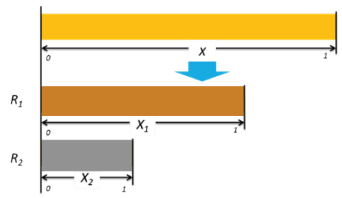
$$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \cdots (2)$$

A：頻度因子 [1/s]
E：活性化エネルギー [kJ/mol]
R：気体定数 [kJ/(mol･K)]
T：温度 [K]

並列モデル
揮発分放出　：容積反応モデル
チャー燃焼　：細孔モデル

$$\begin{cases} R_1 + R_2 = 1 \\ X = R_1X_1 + R_2X_2 \end{cases}$$

R_1：揮発分含有率
X_1：揮発分反応率
R_2：固定炭素分含有率
X_2：固定炭素分反応率



$$\frac{dX}{dt} = R_1k_1P_{O_2}{}^{m_1}S_0(1-X_1) + R_2k_2P_{O_2}{}^{m_2}S_0(1-X_2)\sqrt{1-\psi\ln(1-X_2)} \quad \cdots (3)$$

図 4.3.43. 反応モデル
出所：JFE-TEC

ϕ ：細孔係数

[6] 浅井ら、日本エネルギー学会誌、96、167-175　（2017）.

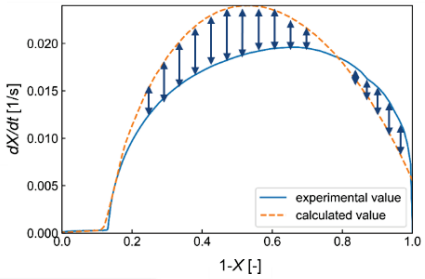
② 誤差評価法による各係数の算出

反応速度定数、酸素分圧次数や細孔係数などの定数は、モデル化の際に解析解として得られる 2 つの関数である未反応率曲線と反応速度曲線を実験結果に対してフィッティングして、両者の誤差の和が最小になるように評価する誤差評価方法で算出した（図 4.3.44）。

以下の e_r をモデルの正確さの指標として使用

誤差率

- 実験値と計算値の差から算出
- 未反応率と反応速度で各々算出
- 指標としてそれらの平均を使用



未反応率 (1-X)

$$e_C = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{\sqrt{(X_e(t_i) - X_c(t_i))^2}}{X_e|_{max}}$$

反応速度 (dX/dt)

$$e_R = \frac{1}{n}\sum_{t=1}^{n}\frac{\sqrt{(\frac{dX}{dt}_e|_{(t_i)} - \frac{dX}{dt}_c|_{(t_i)})^2}}{\frac{dX}{dt}_e|_{max}}$$

e_rの定義

$$e_r = \frac{e_C + e_R}{2}$$

X_e, $\frac{dX}{dt}_e$：実験値　X_c, $\frac{dX}{dt}_c$：計算値

X_e, $\frac{dX}{dt}_e|_{max}$：最大値

x_i：t_iに対応する値

図 4.3.44. 誤差評価法
出所：JFE-TEC

未反応率曲線と反応速度曲線を実験結果に対してフィッティングした結果を図 4.3.45 に示した。いずれの燃焼温度においても、計算値は選択したモデルの実験値と一致していた。なお、揮発分放出は容積反応であるが、実験値には昇温時の影響があり、反応速度の遅れが認められたため、昇温時間を考慮した補正を行った。

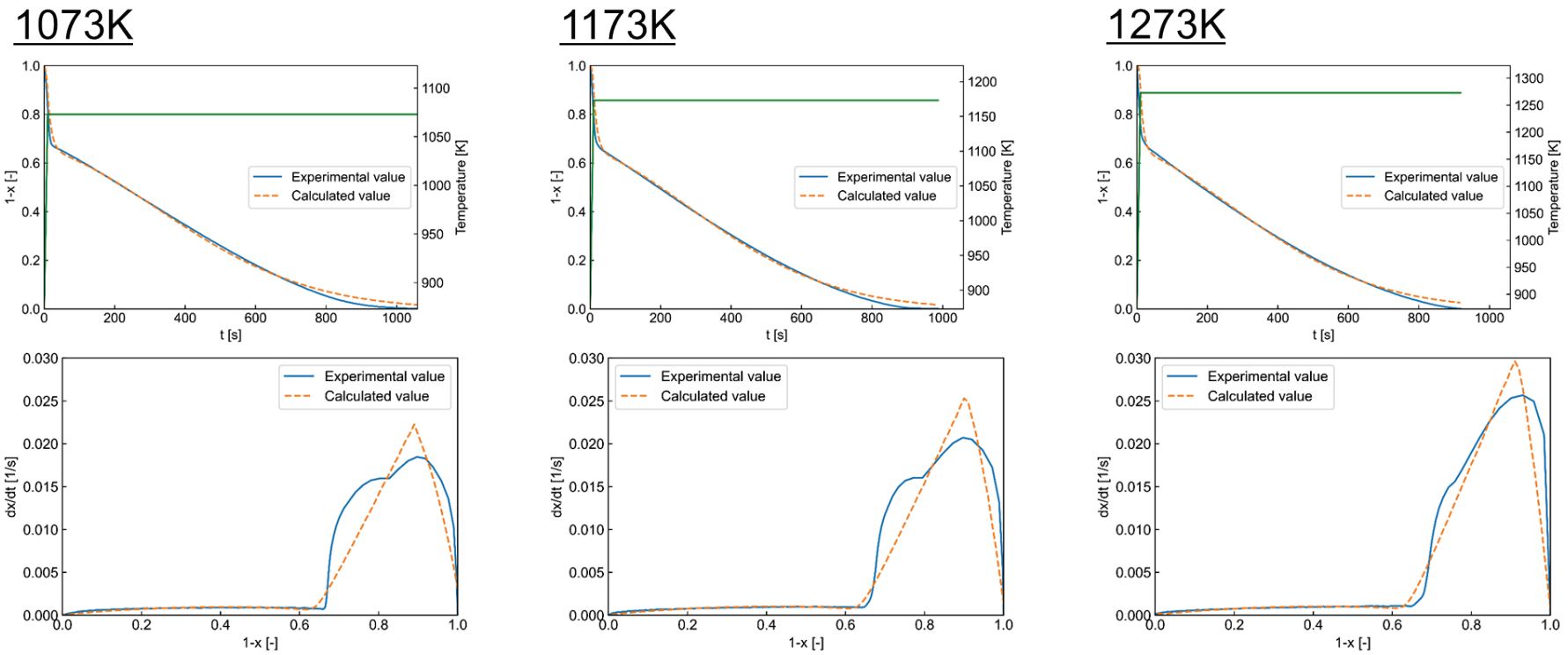


図 4.3.45. CFRP のフィッティング結果
出所：JFE-TEC

③ 頻度因子、活性化エネルギーおよび酸素分圧次数

式(2)のアレニウスプロットにより、誤差評価法で求めた反応速度定数から頻度因子と活性化エネルギーを求めた。

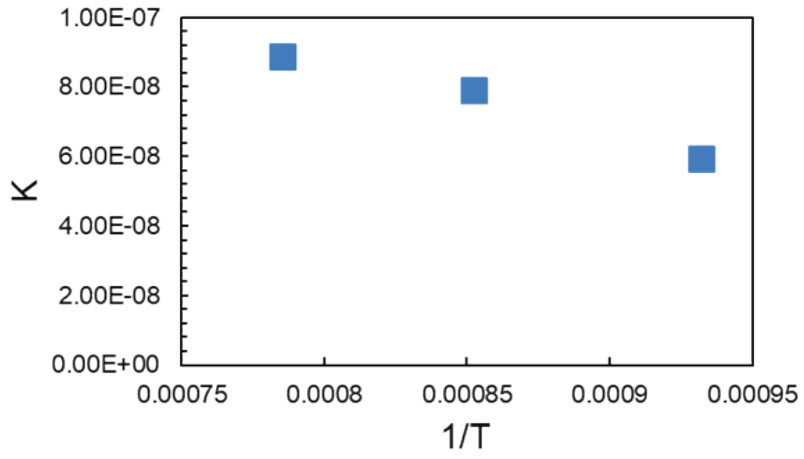


図 4.3.46. アレニウスプロット
出所：JFE-TEC

また、X1＝X2=0.5 の反応速度実験値を用い、以下の式(4)の両対数プロットから酸素分圧次数 m を求めた。

$$\frac{dX}{dt} = kS_0 {P_{O_2}}^m f(x)$$

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = m \cdot \ln\left(P_{O_2}\right) + \{\ln(kS_0) + \ln f(X)\} \quad \cdots(4)$$

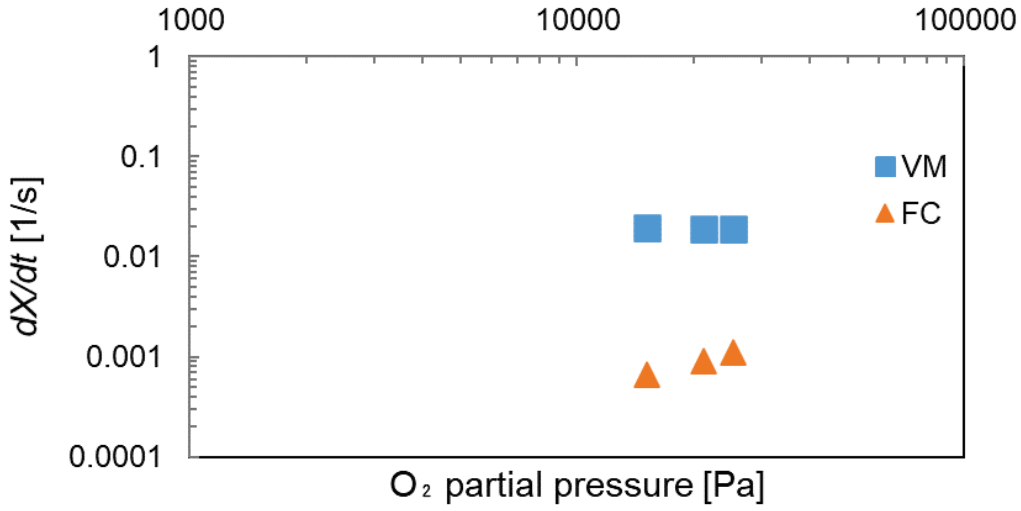


図 4.3.47. 反応速度の酸素分圧依存性
出所：JFE-TEC

CFRP の得られた頻度因子、活性化エネルギーおよび酸素分圧次数などの反応速度パラメーターを表 4.3.7 に示した。なお、So は試料寸法と重量から求めた。活性化エネルギーは低い値であるが、既報 [6] や過去の文献 [7]でもチャー燃焼の活性化エネルギーが 20kJ/mol よりも低い値が報告されており、従来の昇温型の熱重量分析に比べて、実用に近い分析装置で得られた結果として有用性の高いデータが得られたものと考えられる。また、CF 燃焼の酸素分圧次数が 1.0 と酸素分圧依存性が高く、細孔係数も高いことから、実証試験における燃焼条件では、CFRP は炉内装入後、急速に昇温され、揮発分が放出されたと同時に、CF クロスの積層された CF 間隙に細孔が形成されるため、本解析で得られた反応モデルのとおり、CF の燃焼反応は酸素分子の拡散律速となる細孔モデルで進行するものと推定される（図 4.3.48）。実際に二次サイクロンで回収された未燃 CF は高い燃焼率の場合においても、クロス形状を保持していること、さらに、未燃 CF の SEM 観察結果から、糸径のばらつきが大きいことからも本モデルが支持されるものと考えられる。

表 4.3.7. 反応速度パラメーター（CFRP）

A [1/s]	E_1 [kJ/mol]	m_1 [-]	A_2 [1/s]	E_2 [kJ/mol]	ψ [-]	m_2 [-]
7.84×10^{3}	109.4	-0.06	8.18×10^{-7}	23.2	20.9	1.03

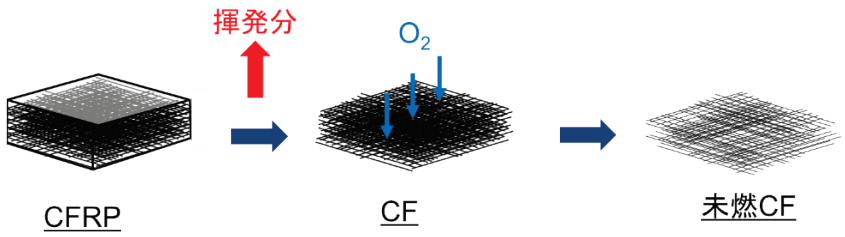


図 4.3.48. 反応モデル
出所：JFE-TEC

[7] S. Perera., et.al., Energy Fuels 2016、30、6525（2016）.

（5）反応モデルによる模擬 ASR の燃焼速度解析

CFRP と同様な誤差評価法により、模擬 ASR についても速度解析を行った。図 4.3.49 に模擬 ASR のフィッティング結果を示すが、反応モデルは容積反応モデルで表現できることが分かった。なお、1000℃における燃焼試験では、ガス燃焼が生起したため、解析は実施しなかった。また、表 4.3.8 には解析の結果得られた反応速度パラメーターを示した。CFRP に比べ、活性化エネルギーは大きく、酸素分圧依存性が小さいことが確認された。

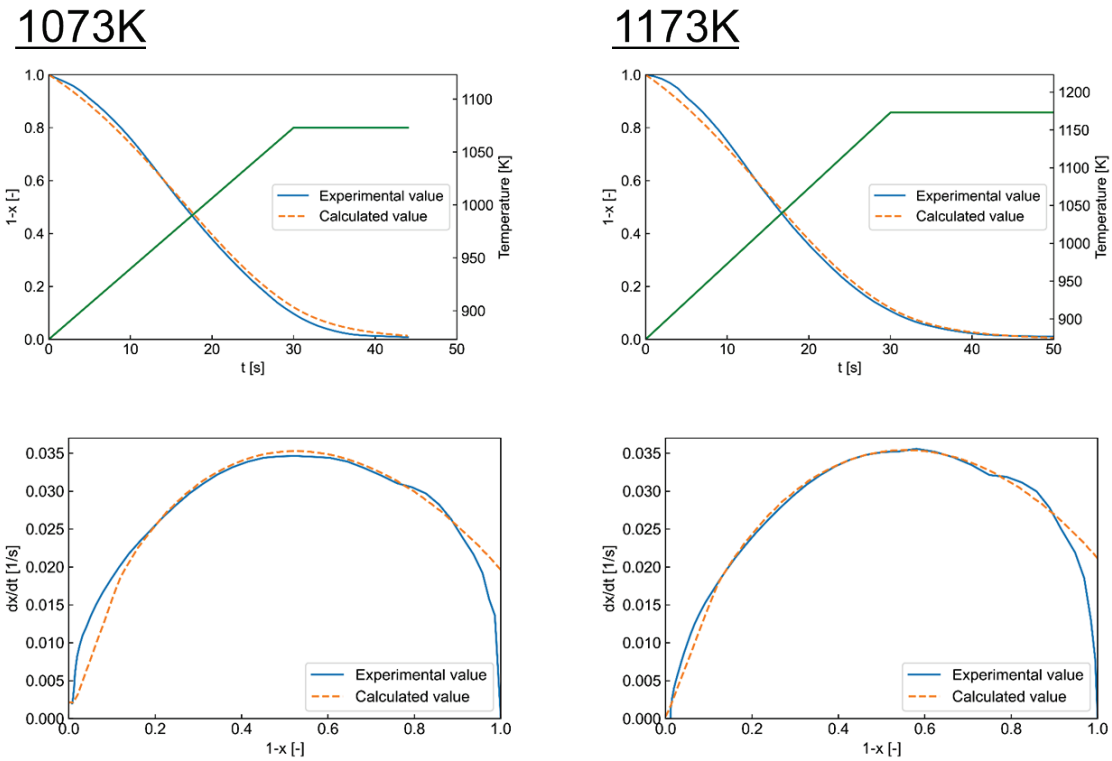


図 4.3.49. 模擬 ASR のフィッティング結果
出所：JFE-TEC

表 4.3.8. 反応速度パラメーター（模擬 ASR）

A [1/s]	E_1 [kJ/mol]	m_1 [-]
1.54×10^3	80.8	0.15

出所：JFE-TEC

(6) まとめ

昇温速度や試験材形状など、実証試験を反映した燃焼条件において、急速昇温が可能な実験装置を用いて、模擬 ASR と CFRP の基礎的な燃焼特性を評価した。その結果、以下の知見が得られた。

- CFRP の反応は、VM（Volatile Matter；揮発分）放出と CF 燃焼の 2 段階に分けられること、温度、酸素濃度共に高くなると反応時間も短縮されること、酸素分圧次数は、揮発分放出で 0、CF 燃焼で 1 となることが明らかとなった。
- 模擬 ASR の反応は、揮発分放出のみの反応と見なせること、温度、酸素濃度が燃焼挙動に与える影響は小さいことが確認された。
- CFRP と模擬 ASR の混焼試験の結果､模擬 ASR 中の無機物による触媒効果はなく、模擬 ASR と CFRP の相互作用はなく独立して反応するものと考えられた。
- 反応速度解析の結果、CFRP の反応は容積反応モデルの揮発分放出と細孔モデルであるチャー燃焼の並列モデルで、模擬 ASR は容積反応モデルのみで、それぞれモデル化できることが明らかとなった。
- CFRP の CF 燃焼の活性化エネルギーが小さい値であったことなどから、CF の燃焼反応は酸素分子の拡散律速となる細孔モデルで進行するものと推定された。実証試験で回収された未燃 CF の形状なども本モデルを支持するものと考えられた。

4.3.4. シミュレーション解析

(1) 目的

実証試験結果を一般化する一環として、実証試験の代表的結果についてシミュレーション解析を実施した。CFRP の燃焼が流動層内のどこでどのように進行しているか、といった CFRP の燃焼挙動についての理解を深めることを狙いとした。

(2) 解析条件

実証試験で適用されていた模擬 ASR と CFRP（5%）混合装入・燃焼条件について 3 次元数値熱流体解析するための条件設定を以下の通り行った。砂層流動状態を把握した上で、名古屋大学実測値に基づき模擬 ASR と CFRP の反応速度を設定して燃焼挙動を解析した。

表 4.3.9.解析ツールとモデル情報一覧

項目		条件
汎用熱流体解析ソフト		Fluent　v17.2
3D 有限体積法		FVM
モデル形状		流動層本体～サイクロン 2 までの領域（図 4.3.50 参照）
ループシール領域のモデル	設定	形状省略して境界条件として砂層循環挙動設定
	理由	サイクロン内の砂の体積比率に対してループシール部では砂充填率が高く、質量流量が桁違いに異なることで計算が発散しやすくなり、直接一体構造としての解析が困難なため、サイクロン下部～流動層本体へ戻るループシール領域の境界面で質量流量等の境界条件設定することで安定計算を可能とした。
流動層壁面温度		900℃一定
メッシュ数		約 200 万要素
乱流モデル		k-ε モデル（流動状態を TG と比較して表 4.3.10 に示す）
2 相流（燃焼ガス、砂層）		Mixture Model
模擬 ASR および CFRP 粒子		DPM (Discrete Phase Model)

出所：JFE-TEC

粗子化（各々87 個の粒子で粒子群全体を代表）して燃焼過程を解析

模擬 ASR の可燃分の構成が PP と PE が 6：4 であったため、VM の構成を PP6 割、PE4 割と想定した。

CFRP 初期形状は 15mm×15mm×2mm であるが、サイクロン 2 で捕集された形状は数μm の微小サイズになっていること、サイクロン 2 で CFRP 未燃粒子が到達する形

状として CFRP 粒子径 1mmφ、形状係数 0.05（球形粒子表面積／設定粒子表面積の比）の扁平形状として設定して解析した。

燃焼反応

模擬 ASR：VM が 400℃で揮発し、気相中で VM 分が燃焼

CFRP：昇温過程で VM が揮発、脱揮後の CF 表面燃焼

表面燃焼速度：アレニウス型(活性化エネルギー、頻度因子、反応次数：名古屋大学結果等より設定)

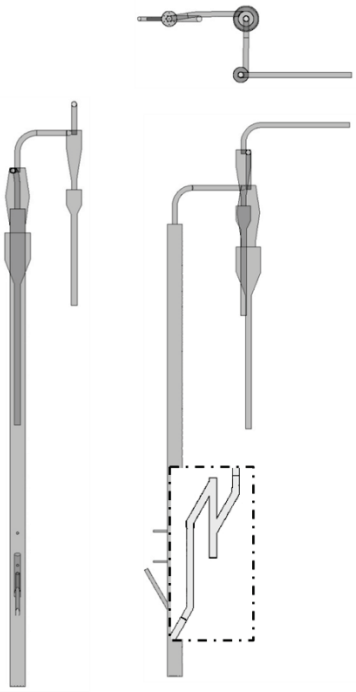


図 4.3.50. モデル形状
出所：JFE-TEC

表 4.3.10.流動層と TG の流動状態の比較

	日立ﾊｲﾃｸｻｲｴﾝｽ STA7200RV	名古屋大 TG	大型TG	流動層 下部	流動層 炉頂部
ガス流路	１８.5φ	60mmφ	80mmφ	200A	200A
断面積 （ｍｍ2)	269	2,827	5,027	32,461	32,461
空気量 (mL/min)	200	4,000	10,000	460,000	1,140,000
空塔速度 (900°C)	0.05 m/s	0.14 m/s	0.18 m/s	1.01 m/s	2.51 m/s
Re数 (900°C)	59	363	680	12,313	30,515

出所：JFE-TEC

流体を空気のみとして空塔速度と Re 数（レイノルズ数＝代表径・流速・密度÷粘度）を比較した。名古屋大学実験および大型 TG については Re 数が 1000 以下なので層流状態と見られる。流動層の流動媒体粘度が空気相当とすれば密度が数十倍～数百倍となり、Re 数は数十万以上となるため乱流状態と想定され、熱・物質移動が TG より促進されている状態と想定した。

(3) 解析結果

砂層流動状態解析結果を図 4.3.51 に示す。流動層下部のいわゆる濃厚層と呼ばれる領域においては砂存在率が高いので空気のみに対して数百倍以上の質量流量・熱容量を有する熱的に安定した状態であり、模擬 ASR および CFRP の VM 分が速やかに脱揮する条件が得られていると見られる。

流動層炉頂部からサイクロン内部における砂層存在率は濃厚層領域よりは低いが、空気の数十倍以上の質量流量・熱容量を有するため、CF 表面燃焼が進行しやすいと見られた。

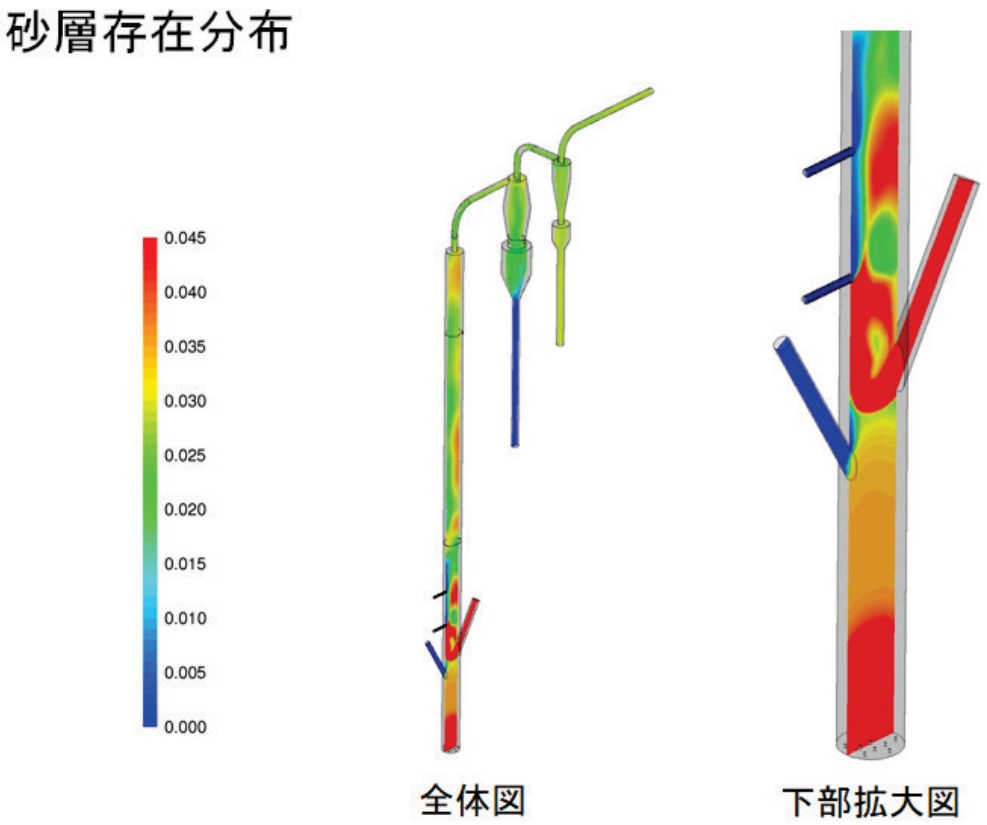


図 4.3.51. 砂層流動状態：存在（容積率）分布
出所：JFE-TEC

その結果として脱揮した VM の燃焼および CF 表面燃焼による流動層（気相）温度分布を図 4.3.52 に、CFRP 粒子の温度分布を図 4.3.53 に示す。

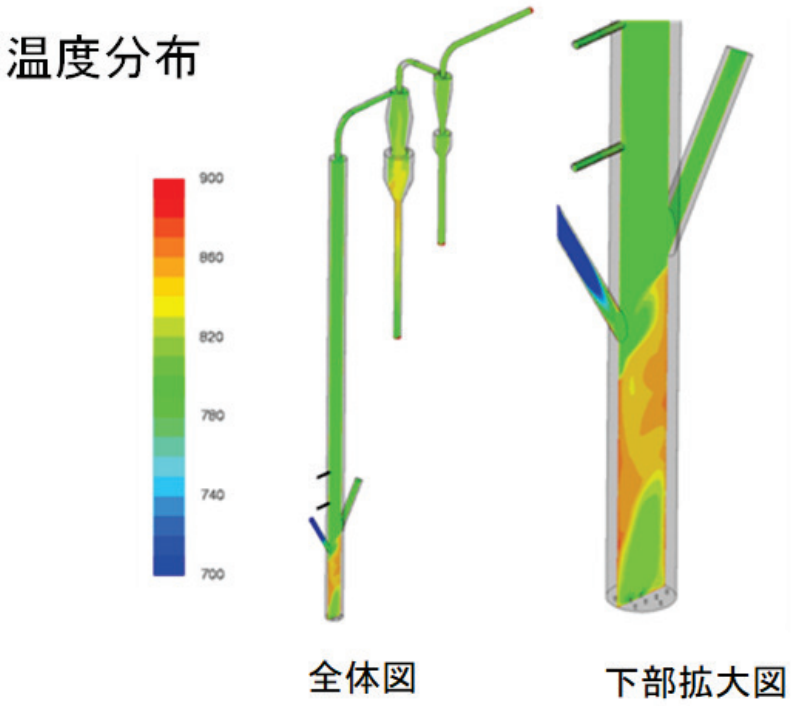


図 4.3.52. 流動層の温度分布

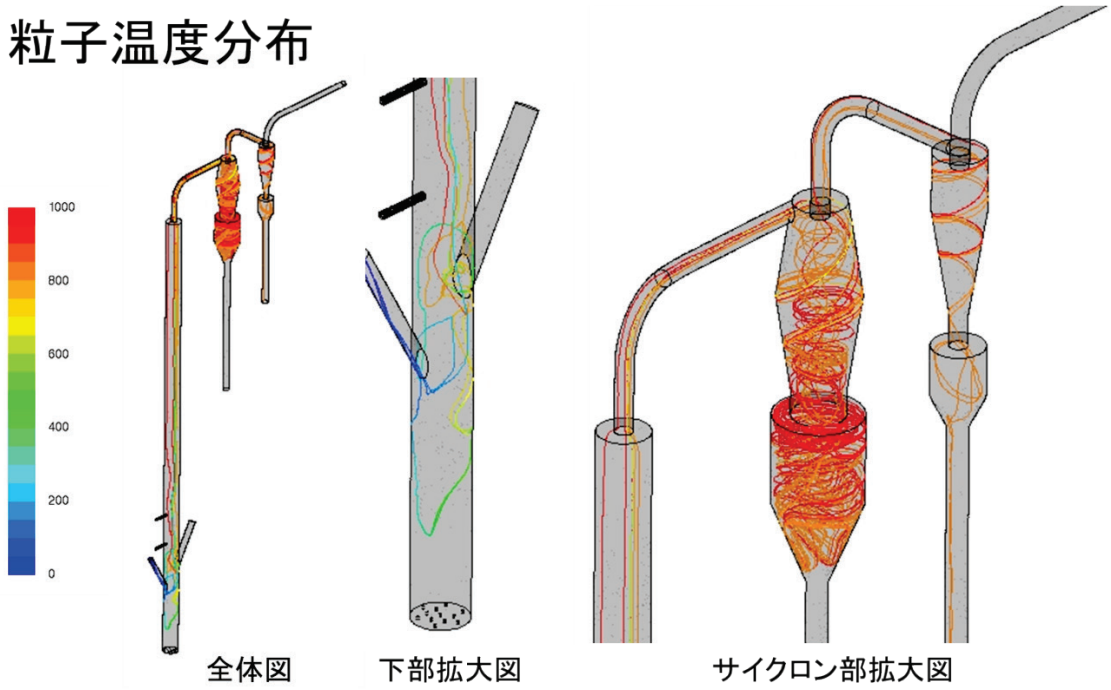


図 4.3.53. CFRP 粒子（DPM）の温度分布
出所：JFE-TEC

CFRP 粒子の軌跡解析事例を図 4.3.54 に示すが、流動層内に装入された CFRP は流動層内を流動媒体同様に速やかに上昇し、サイクロン 1 では遠心力でサイクロン壁面近傍を旋回したのち、サイクロン上昇管を通ってサイクロン 2 に入って旋回後に捕集される様子がわかる。

代表的と見られる粒子の流動層装入からの滞留時間と粒子重量変化を図 4.3.55 に示す。名古屋大学における実験結果同様に CFRP 粒子の昇温と共に 1 秒前後の内に VM が揮発し、その後の CF 表面燃焼により徐々に重量が減少している様子が確認できる。

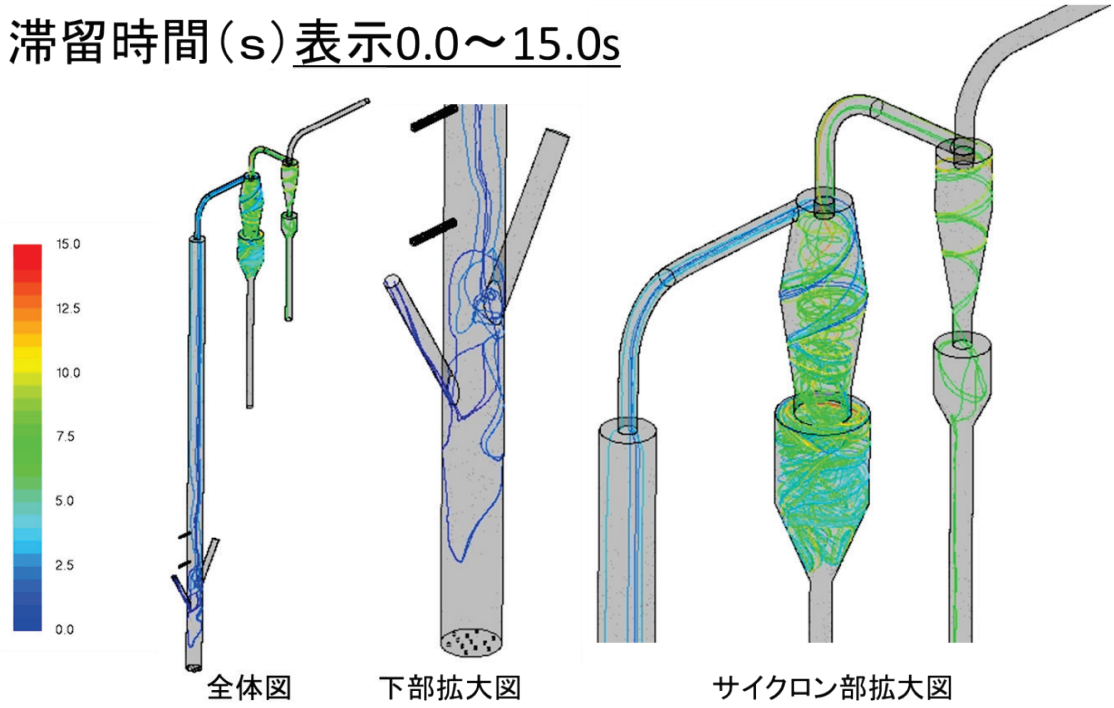


図 4.3.54. CFRP 粒子軌跡と滞留時間分布
出所：JFE-TEC

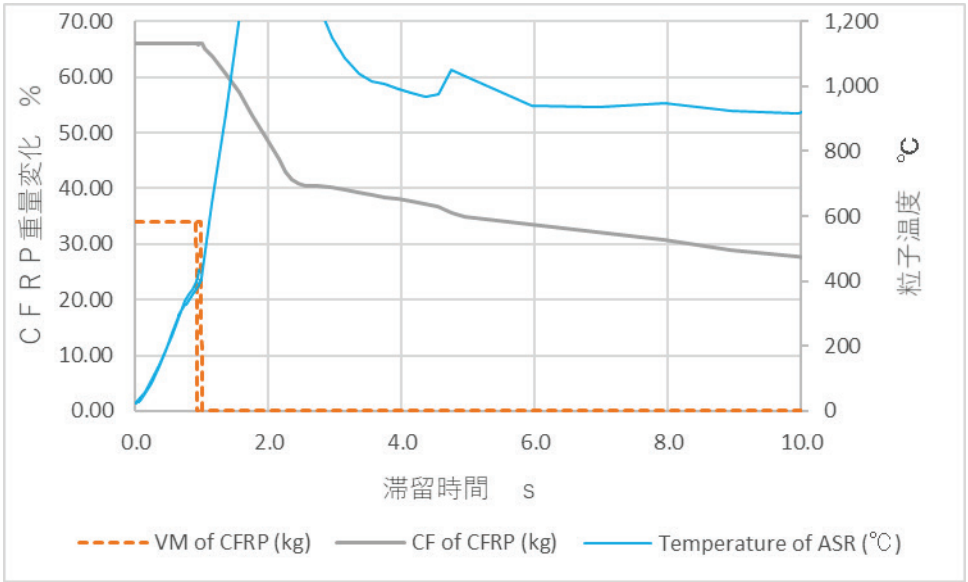


図 4.3.55. CFRP 粒子の重量変化に及ぼす滞留時間の影響解析事例
出所：JFE-TEC

CFRP 粒子サイズは小さいため燃焼発熱を受けると瞬間的には温度上昇するものの、周囲の砂層の熱的安定化効果で流動層操業温度 900℃前後に落ち着いていく過程が観察できた。この結果を CFRP 燃焼率と CF 燃焼率の推移として、図 4.3.56 に示す。滞留時間十数秒で CF 燃焼率が約 70%に到達しており、シミュレーション解析においても実証試験と対応する結果が得られることが確認できた。

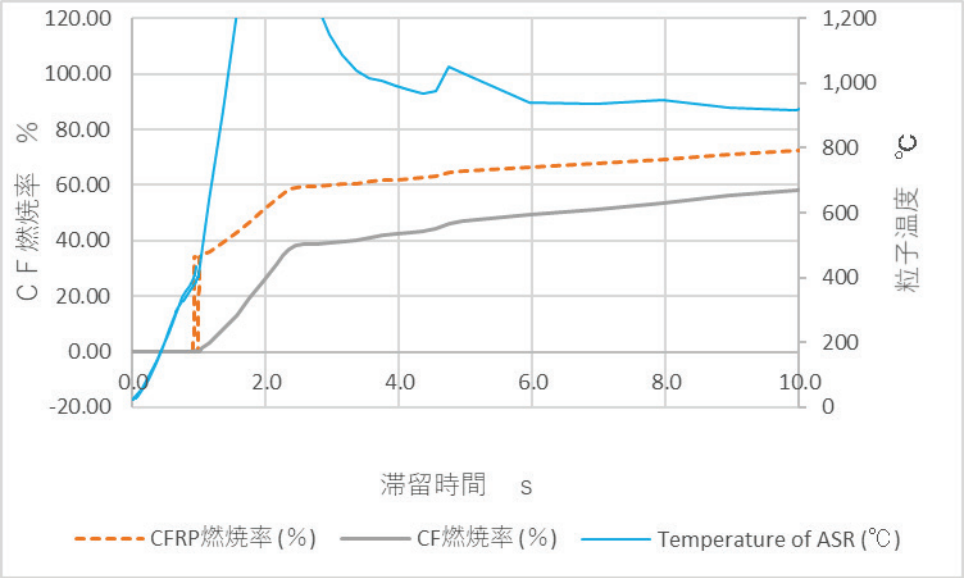


図 4.3.56. CFRP 燃焼率と CF 燃焼率に及ぼす滞留時間の影響解析事例
出所：JFE-TEC

（4）シミュレーション解析のまとめ

実証試験における代表的運転条件である模擬 ASR と CFRP 混合燃焼では、模擬 ASR が流動層への投入直後には脱揮して気相（流動層）中で燃焼が速やかに進行する一方、CFRP は約 1 秒（流動層内）で脱揮したのちには残った CF が表面燃焼しつつ、サイクロン 1 内壁面近傍を旋回したのちにサイクロン 2 で捕集される過程をたどることが把握できた。CFRP の流動層燃焼装置内での滞留時間は概ね 10 秒前後であり、流動層温度 900℃における CF 燃焼率約 70%が解析結果として得られることを確認でき、実証試験結果相当のシミュレーションが可能であることを確認した。これらの結果より、数値シミュレーションによる実機規模解析検討が可能の見通しを得た。

4.3.5. 実証試験のまとめ

実証試験炉による CFRP と模擬 ASR を連続混合投入した実証試験で以下の知見が得られた。

- 発熱量を制御した模擬 ASR に重量比で 5%添加した CFRP は、900℃の条件で燃焼率 70%であった。
- 1000℃の高温では、CFRP の燃焼率は 90%となった。
- 通常の空気に 5%酸素付加することで、CFRP の燃焼率が 5%程度上昇した。
- CFRP の種類を変えた比較材や高発熱量の ASR を使用した場合は、CFRP の燃焼率に変化は無かった。
- 試験後に回収した残渣から未燃の CFRP を回収し、成型して再投入した試験では、燃焼率 91%が得られた。サイクロン等で回収した未燃の CFRP をリサイクルすることで燃焼率を上げられることを確認した。

昇温速度や試験材形状など、実証試験を反映した燃焼条件において、急速昇温が可能な実験装置を用いて、模擬 ASR と CFRP の基礎的な燃焼特性を評価した。その結果、以下の知見が得られた。

- CFRP の反応は、VM 放出と CF 燃焼の 2 段階に分けられること、温度、酸素濃度共に高くなると反応時間も短縮されること、酸素分圧次数は、揮発分放出で 0、CF 燃焼で 1 となることが明らかとなった。
- CFRP と模擬 ASR の混焼試験の結果､模擬 ASR 中の無機物による触媒効果はなく、模擬 ASR と CFRP の相互作用はなく独立して反応するものと考えられた。
- 反応速度解析の結果、CFRP の反応は容積反応モデルの揮発分放出と細孔モデルであるチャー燃焼の並列モデルで、模擬 ASR は容積反応モデルのみで、それぞれモデル化できることが明らかとなった。
- CFRP の CF 燃焼の活性化エネルギーが小さい値であったことなどから、CF の燃焼反応は酸素分子の拡散律速となる細孔モデルで進行するものと推定された。

また､本急速昇温による基礎試験結果で得られた反応速度をベースとした､燃焼シミュレーションを実施して、実証試験結果を反映した CFRP 燃焼解析手法を提案し、CFRP の反応速度、ガス吹込み条件等から、温度、滞留時間を予測し、燃焼率を推定した。

5. 結論

難燃性と目されている CF は、燃焼方法の制御によって燃焼処理することが可能であることを本研究事業を通じて明確にすることができた。本研究事業の成果は、以下の通りである。

① 基礎燃焼試験により実験的な燃焼速度式を導出（p.94）し、CF 燃焼における燃焼温度と酸素濃度の関係を整理できた

② CF 燃焼過程を SEM 等で観察することにより、燃焼モデルの仮説を立てた（p.117）

③ 高精度に燃焼温度を制御し、かつ 2 つのサイクロンにより燃焼残渣の CF を捕集可能な実証炉を設計・建設した（p.118）

④ 上記実証炉に模擬 ASR および CFRP 片を投入して様々な条件で燃焼試験を実施した結果、900℃で約 70%、1000℃で約 90%の燃焼率を確認し、さらに二次サイクロンで捕集した 900℃の燃焼残渣 CF を燃焼炉に再投入した結果、CFRP 換算で約 97%の燃焼率を確認した（p.132）

以上のことから、本研究事業当初からの目的と目標を達成し、CFRP 燃焼処理に関する対応指針を実験的な燃焼速度論により整理できたと考える。今後、自動車での利用増加が見込まれる CFRP 部品が廃棄物となった際の適正処理を確実に実施するために、本研究事業の成果がその一助になるものと確信する。

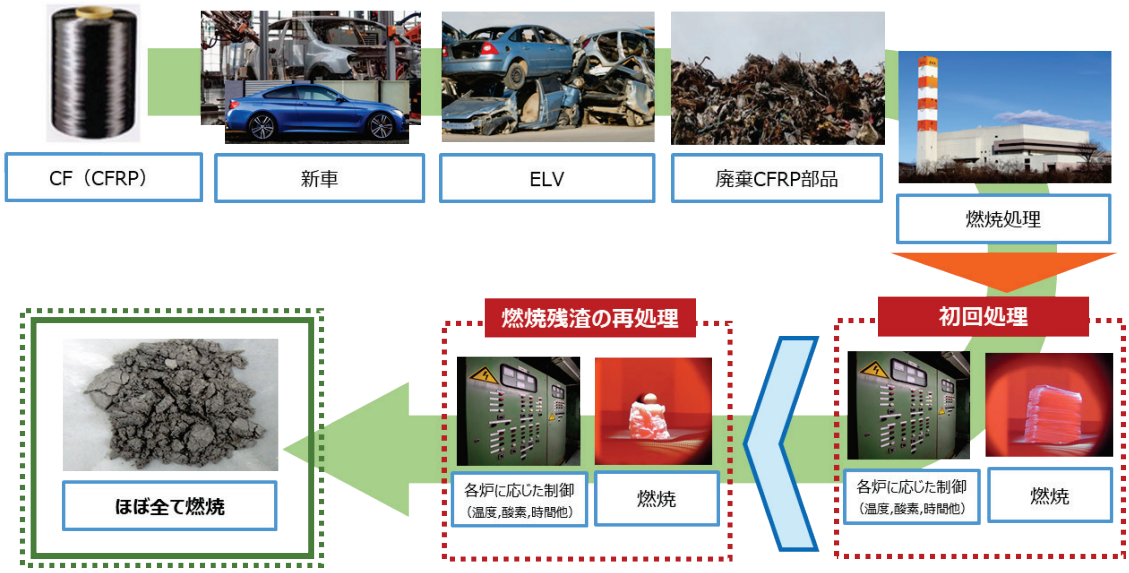
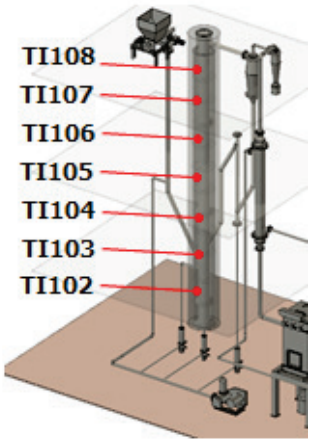


図 5. CFRP 燃焼フロー

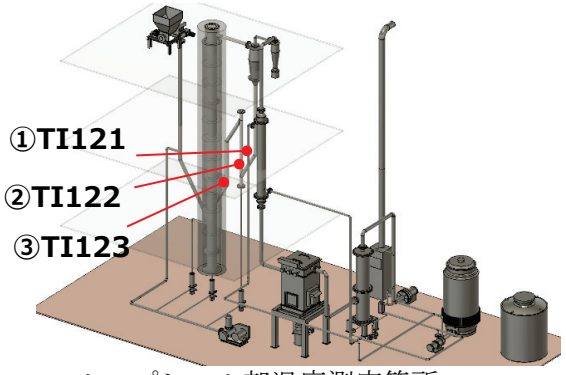
出所：矢野経済研究所

6. 実証試験測定結果　参考資料

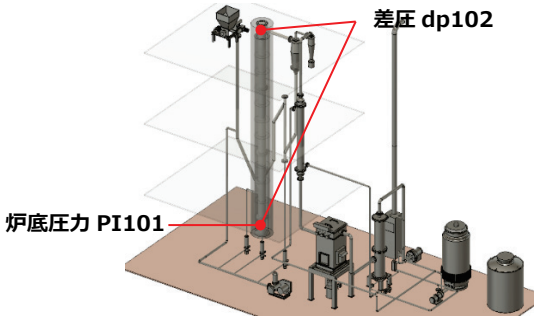
（1）各試験条件での炉体温度、ループシール温度、炉体圧力、排ガス濃度（バグフィルター前））のトレンドデータ



炉体温度測定箇所



ループシール部温度測定箇所

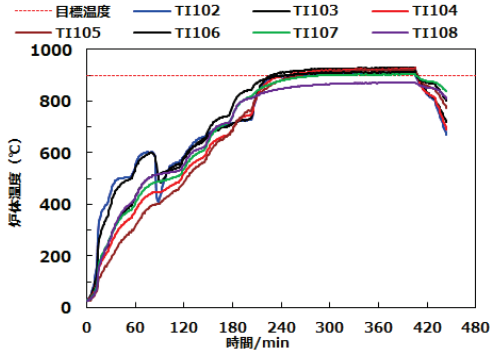


炉内圧力計測個所

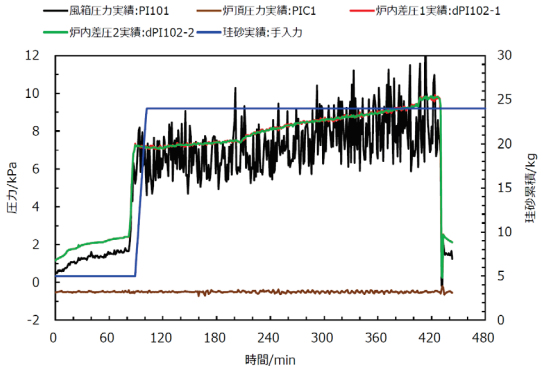
出所：JFE-TEC

① 条件１ （7 号硅砂）

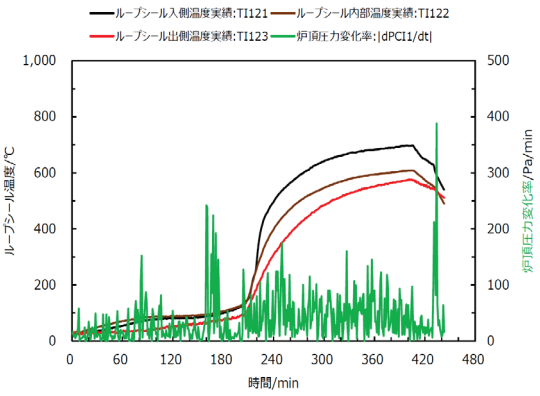
炉体温度



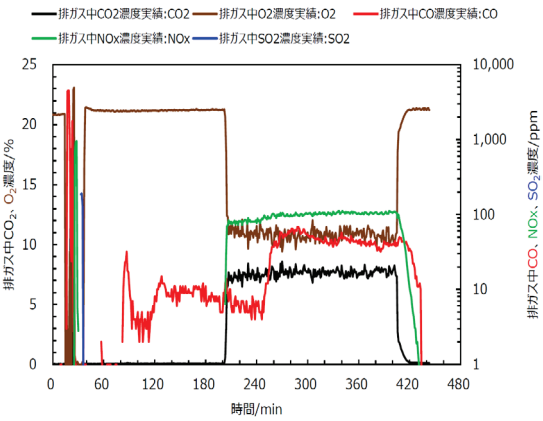
炉内圧力



ループシール部温度



排ガス濃度（バグフィルター前）



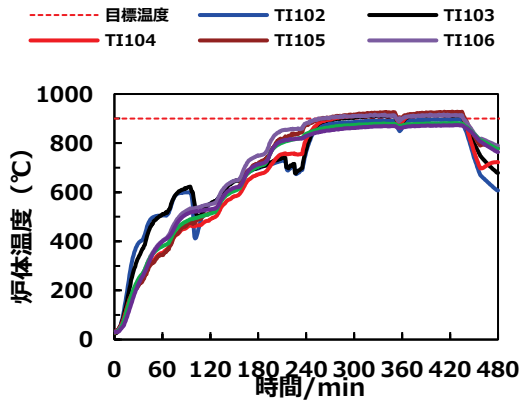
条件1：CFRP燃焼率　79.2%　⇒未燃CFはほぼバグへ飛散

炉底回収物（26.95kg）　ループシール回収物（3.99kg）　2次サイクロン回収物（171ｇ）　バグフィルター回収物（1.52kg）

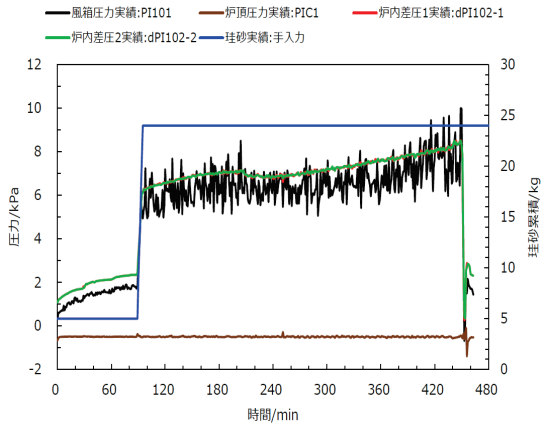
出所：JFE-TEC

② 条件 2（8 号硅砂）

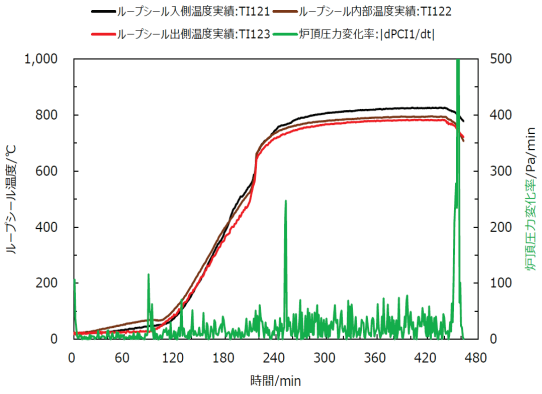
炉体温度



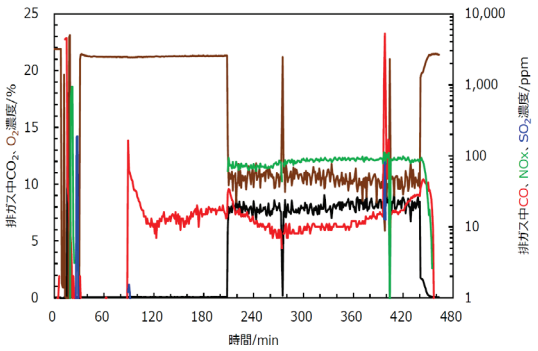
炉内圧力



ループシール部温度



排ガス濃度（バグフィルター前）



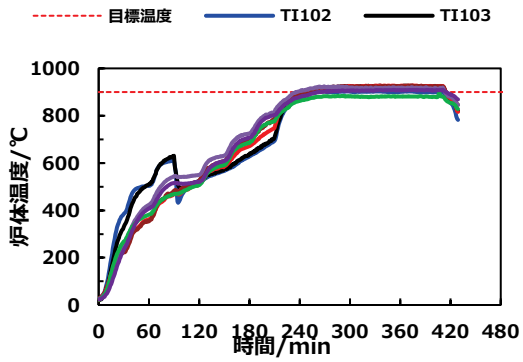
条件2： CFRP燃焼率 77.0% ⇒未燃CFはほぼ2次ｻｲｸﾛﾝで回収

炉底回収物（24.10kg） ループシール回収物（4.86kg） 2次サイクロン回収物(3.42kｇ) バグフィルター回収物（0.42kg）

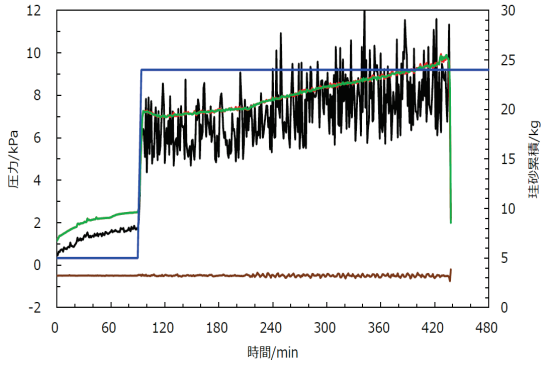
出所：JFE-TEC

③−1　　条件 3-1（7 号硅砂　再現性）

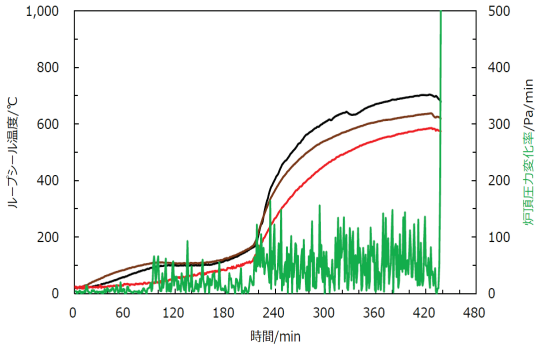
炉体温度



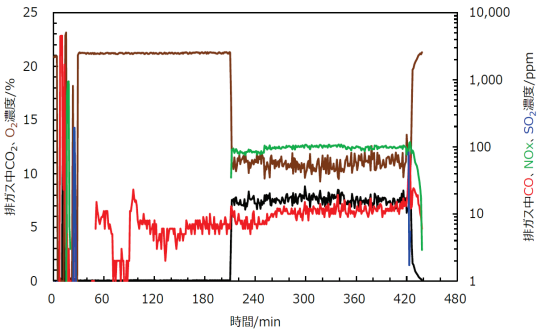
炉内圧力



ループシール部温度



排ガス濃度（バグフィルター前）



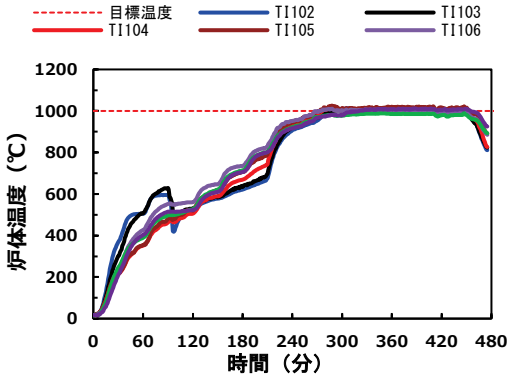
条件3-1 ： CFRP燃焼率　56.0%　⇒　未燃CFはほぼ2次ｻｲｸﾛﾝで回収

炉底回収物（26.37kg）　ループシール回収物（3.96kg）　2次サイクロン回収物（1.80kｇ）　バグフィルター回収物（0.20kg）

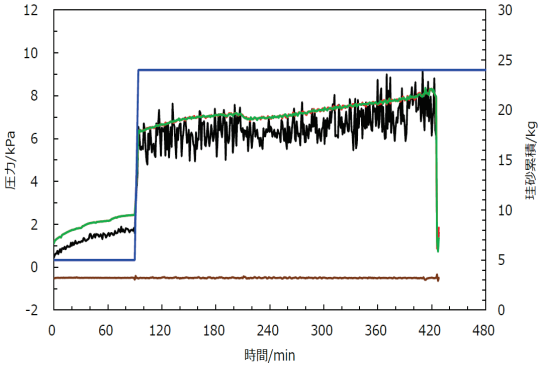
出所：JFE-TEC

③−2　条件 3-2（8 号硅砂　再現性）

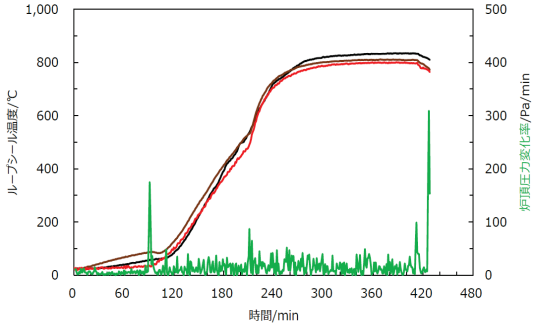
炉体温度



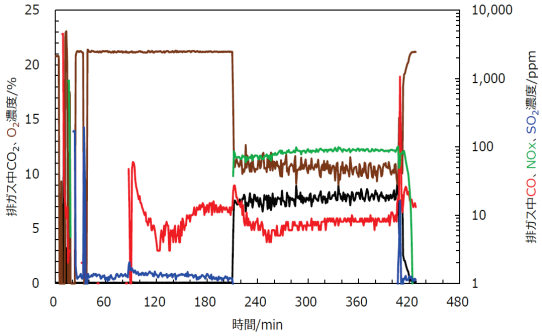
炉内圧力



ループシール部温度



排ガス濃度（バグフィルター前）



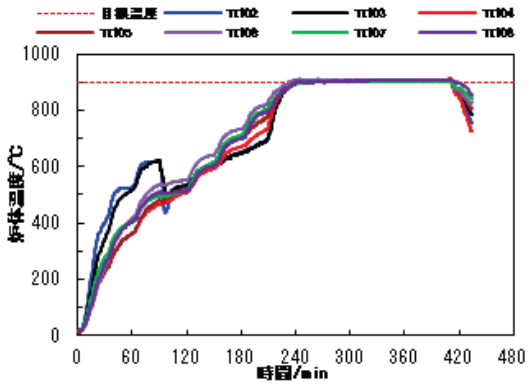
条件3-2 ：CFRP燃焼率　63.5%　⇒未燃CFはほぼ2次ｻｲｸﾛﾝで回収

炉底回収物（23.29kg）　ループシール回収物（4.84kg）　2次サイクロン回収物（2.68kｇ）　バグフィルター回収物（0.28kg）

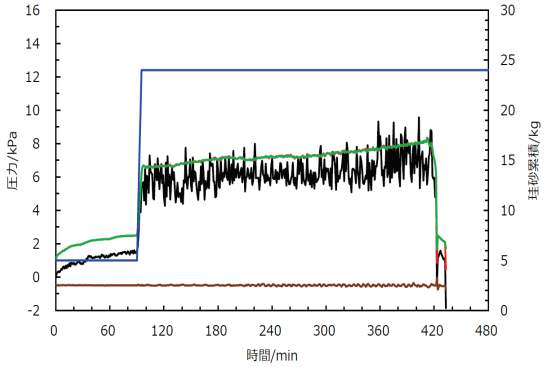
出所：JFE-TEC

④　条件 4（基本条件：硅砂混合、温度 900℃、　酸素濃度 21%、　PAN 系 CFRP 材　模擬 ASR 発熱量 24（MJ/kg））

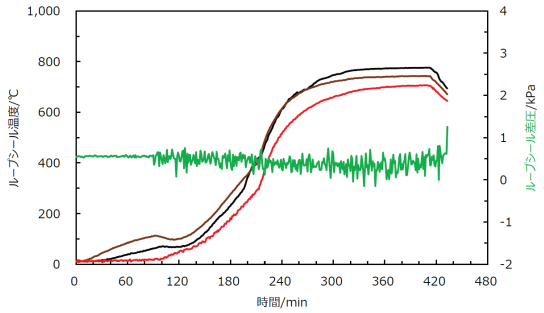
炉体温度



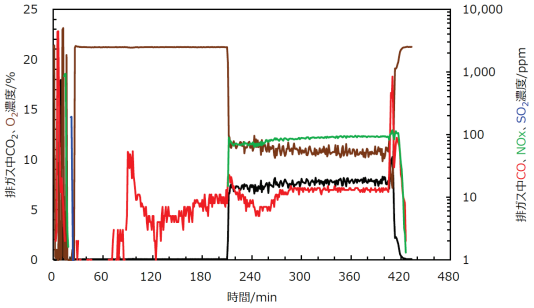
炉内圧力



ループシール部温度



排ガス濃度（バグフィルター前）



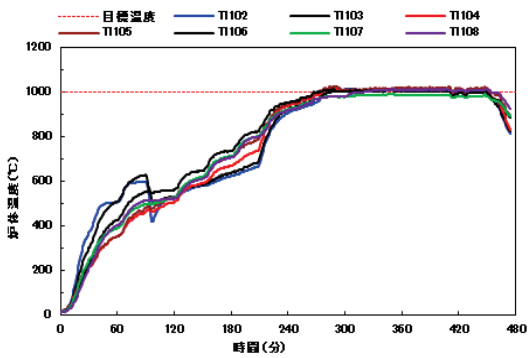
条件4 （ベース条件）：CFRP燃焼率　69.6%　⇒　未燃CFはほぼ2次ｻｲｸﾛﾝで回収

炉底回収物（14.76kg）　ﾙｰﾌﾟｼｰﾙ+1次ｻｲｸﾛﾝ(14.74kg)　2次サイクロン回収物（1.78kg）　バグフィルター回収物（0.38kg）

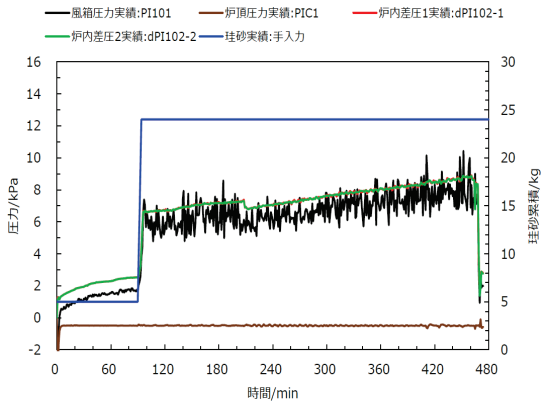
出所：JFE-TEC

⑤　条件 5（温度比較　1000℃）

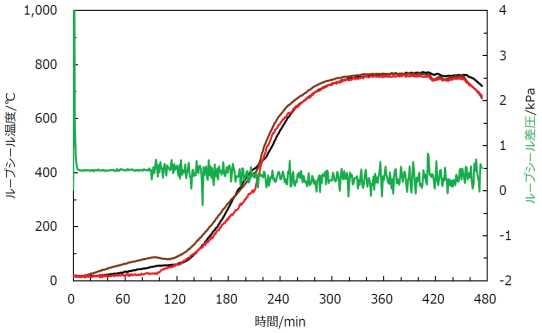
炉体温度



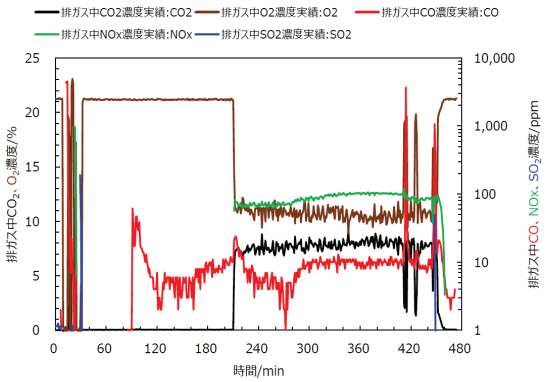
炉内圧力



ループシール部温度



排ガス濃度（バグフィルター前）



条件5（燃焼温度1000℃）　CFRP燃焼率　90.1%　⇒未燃CFはほぼ2次ｻｲｸﾛﾝで回収

炉底回収物（22.68kg）

ループシール回収物（7.58kg）

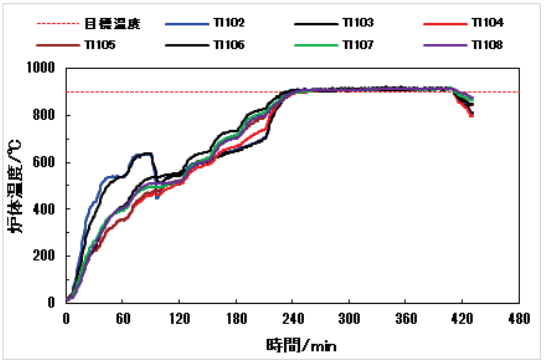
2次サイクロン回収物（1.40kg）

バグフィルター回収物（0.36kg）

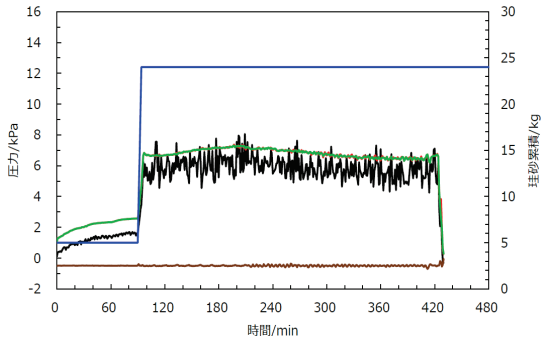
出所：JFE-TEC

⑥　条件 6（高発熱量　模擬 ASR）

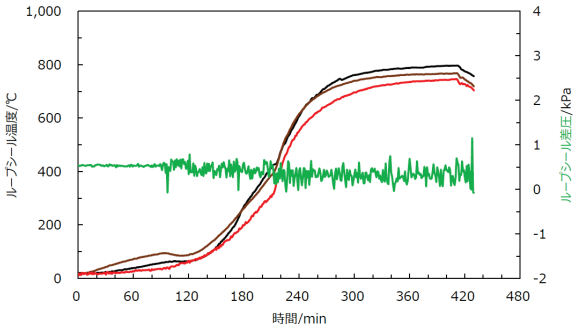
炉体温度



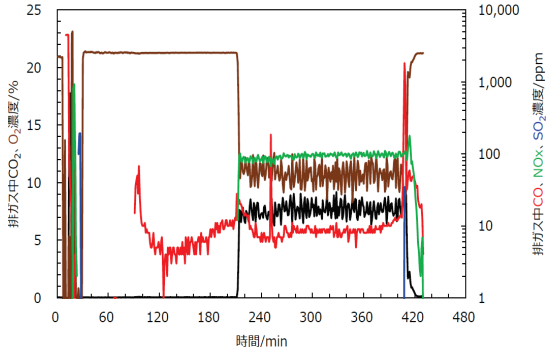
炉内圧力



ループシール部温度



排ガス濃度（バグフィルター前）



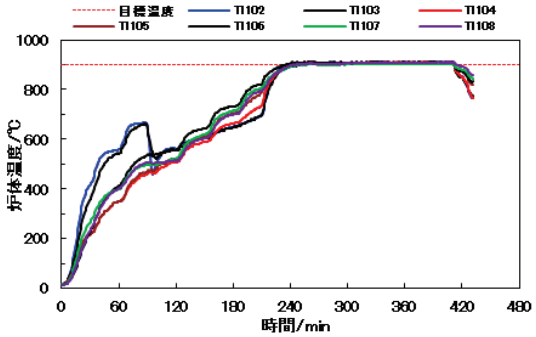
条件6（ASR発熱量比較）： CFRP燃焼率　70.1% ⇒未燃CFはほぼ2次ｻｲｸﾛﾝで回収

炉底回収物（16.70kg）　ループシール回収物（6.62kg）　2次サイクロン回収物（1.92kg）　バグフィルター回収物（0.30kg）

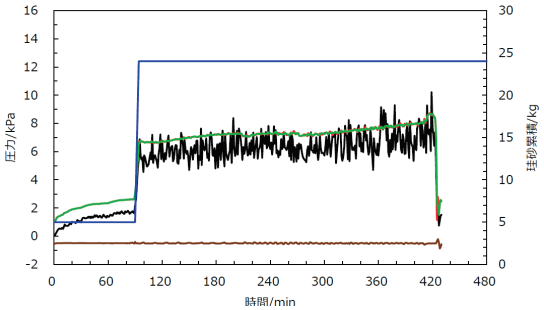
出所：JFE-TEC

⑦ 条件 7（CFRP 比較材）

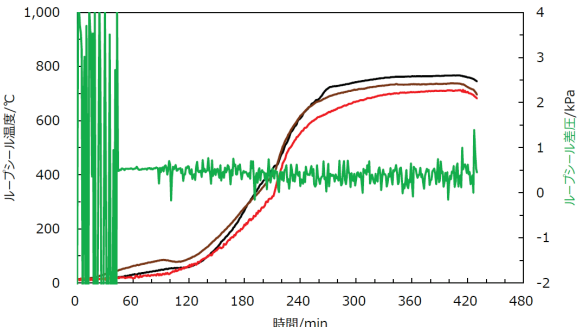
炉体温度



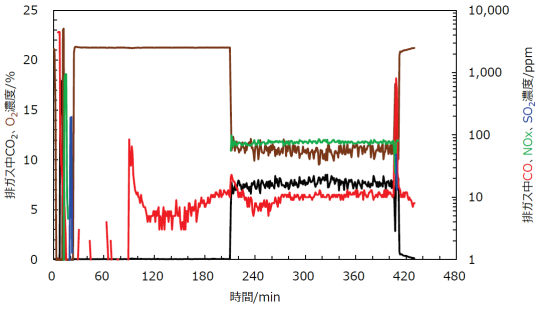
炉内圧力



ループシール部温度



排ガス濃度（バグフィルター前）



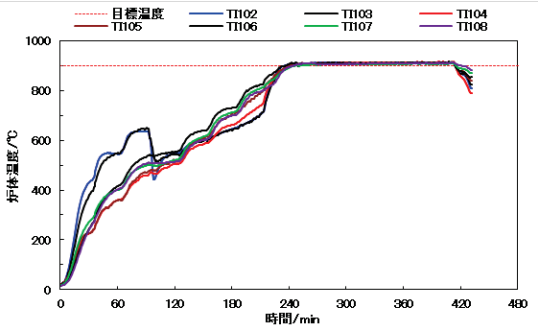
条件7 （CFRP材質比較）：CFRP燃焼率　64.9%⇒未燃CFはほぼ2次ｻｲｸﾛﾝで回収

炉底回収物（23.24kg）　ループシール回収物（5.66kg）　2次サイクロン回収物（1.94kｇ）　バグフィルター回収物（0.26kg）

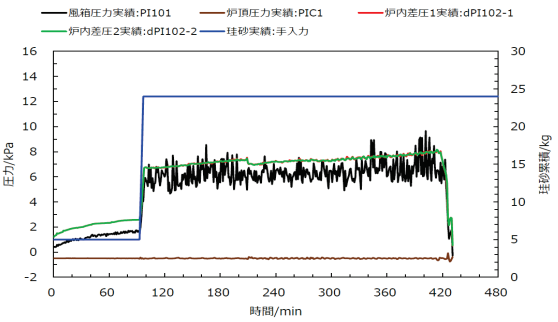
出所：JFE-TEC

⑧　条件 8（酸素濃度 25%）

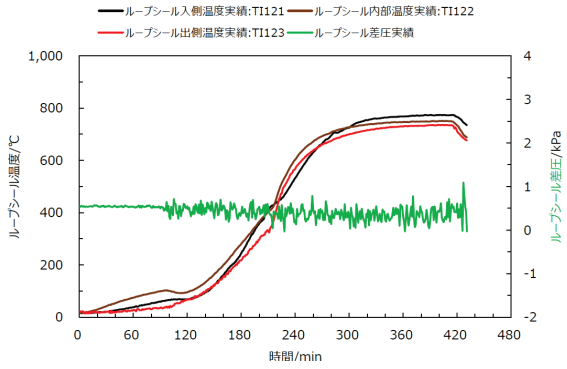
炉体温度



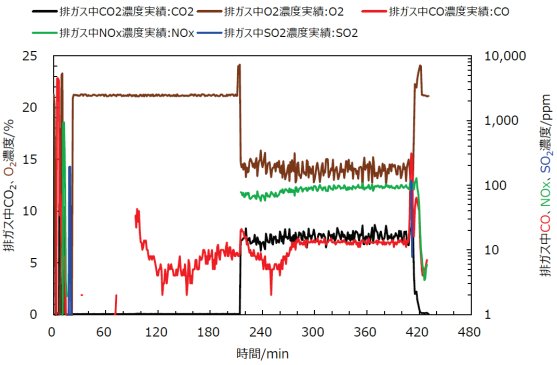
炉内圧力



ループシール部温度



排ガス濃度（バグフィルター前）



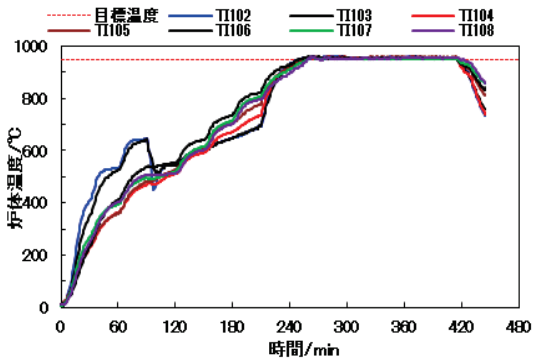
条件8（酸素濃度比較）：CFRP燃焼率　73.6%⇒未燃CFはほぼ2次ｻｲｸﾛﾝで回収

炉底回収物（13.34kg）　ﾙｰﾌﾟｼｰﾙ+1次ｻｲｸﾛﾝ(15.98kg)　2次サイクロン回収物（1.69kg）　バグフィルター回収物（0.34kg）

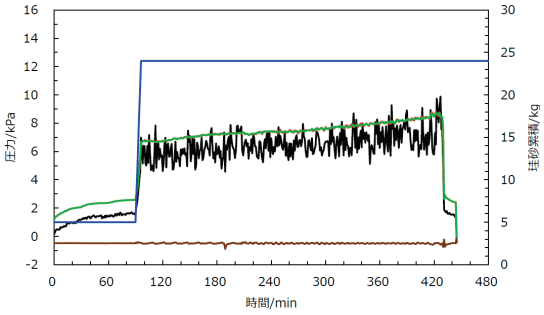
出所：JFE-TEC

⑨　条件 9（酸素濃度 25%　x　温度 950℃）

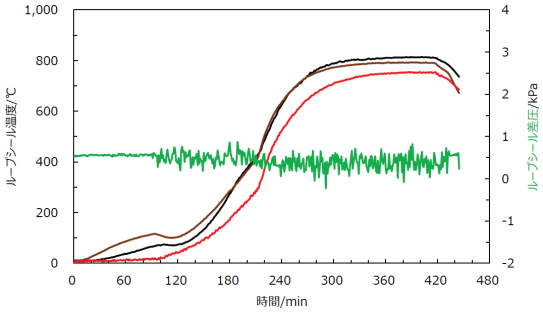
炉体温度



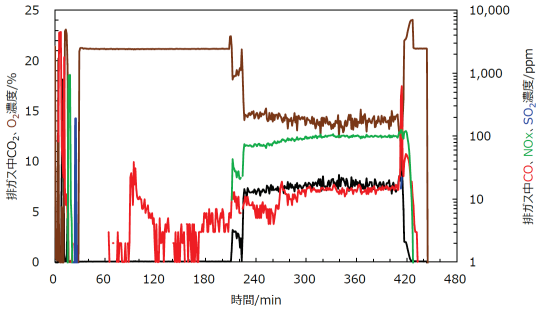
炉内圧力



ループシール部温度



排ガス濃度（バグフィルター前）



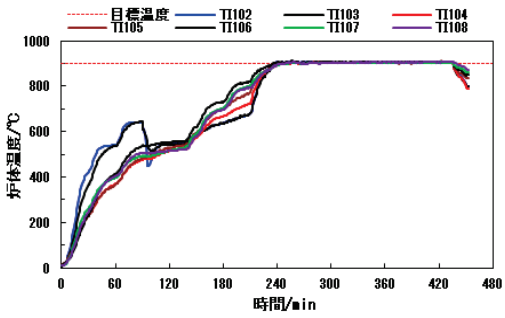
条件9（酸素濃度、温度比較）　：CFRP燃焼率　82.1%⇒未燃CFはほぼ2次で回収

炉底回収物(23.26kg)　ループシール回収物(6.14kg)　2次サイクロン回収物(1.66 kg)　バグフィルター回収物(0.32kg)

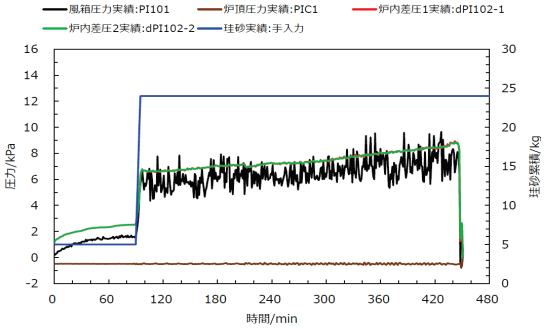
出所：JFE-TEC

⑩　条件 10（未燃 CFRP 回収物　再燃焼）

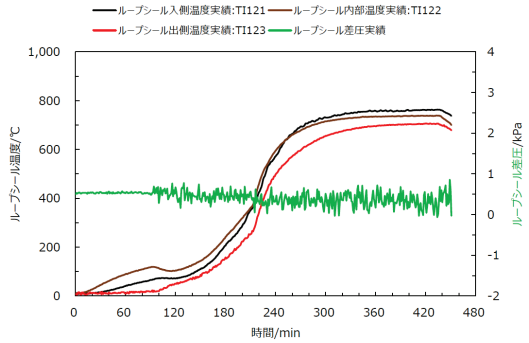
炉体温度



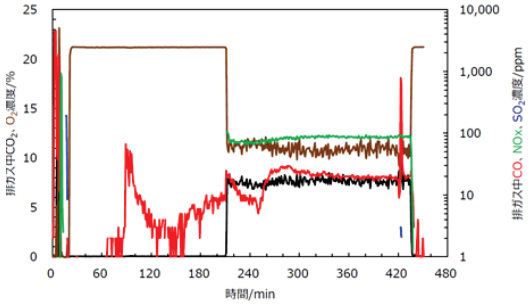
炉内圧力



ループシール部温度



排ガス濃度（バグフィルター前）



条件10（回収物再燃焼）　：CFRP中のCF燃焼率　91.4%⇒未燃CFは外観上はほぼゼロ

炉底回収物（23.93kg）　ループシール回収物（6.38kg）　2次サイクロン回収物（2.06kg）　バグフィルター回収物（0.38kg）

出所：JFE-TEC

（2）各回収箇所からの物質収支比較表

		①	②		⑩	③	④	①+②+③	②+③	⑤(難燃物)	⑥	⑥/⑤	(③-⑦)/③	(④-⑦)/④
No.	流動媒体	珪砂	模擬ASR投入量	400μm ｱﾙﾐﾅ30%	6μm ﾀﾙｸ10%	CFRP投入量	CF量 70%	投入物合計	燃料合計	珪砂,ﾀﾙｸ,ｱﾙﾐﾅ,CF	回収物合計	回収率	CFRP燃焼率	CF燃焼率
		kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	%	%	%
条件1	7号珪砂	24.000	19.175	5.753	1.918	0.859	0.601	44.034	20.034	32.271	32.516	100.76	79.1	70.2
条件2	8号珪砂	24.000	23.600	7.080	2.360	0.833	0.583	48.433	24.433	34.023	33.060	97.17	77.0	67.1
条件3-1	7号珪砂	24.000	21.122	6.337	2.112	0.800	0.560	45.922	21.922	33.009	32.363	98.04	56.0	37.1
条件3-2	8号珪砂	24.000	19.647	5.894	1.965	0.820	0.574	44.467	20.467	32.433	31.123	95.96	63.5	47.9
条件4	7号＋8号	24.000	19.647	5.894	1.965	0.826	0.578	44.473	20.473	32.437	31.715	97.77	69.6	56.5

								⑧		⑦	⑨		⑦		(⑧+⑨)-⑦
回収物内訳		炉底	その他固形分	未燃CF（篩のみ）	ループシール	その他固形分	未燃CF（篩のみ）	2次サイクロン	その他固形分	未燃CF	バグフィルタ	その他固形分	未燃CF	装置内残留分	未燃CF以外の系外への飛散分
No.	流動媒体	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
条件1	7号珪砂	26.950	26.948	0.002	3.986	3.983	0.003	0.013	0.013	0.000	1.520	1.341	0.179	0.047	1.354
条件2	8号珪砂	24.100	24.100	0.000	4.860	4.860	0.000	3.420	3.228	0.192	0.420	0.420	0.000	0.260	3.840
条件3-1	7号珪砂	26.370	26.353	0.017	3.960	3.936	0.024	1.800	1.448	0.352	0.200	0.200	0.000	0.033	2.000
条件3-2	8号珪砂	23.290	23.290	0.000	4.840	4.840	0.000	2.680	2.381	0.299	0.280	0.280	0.000	0.033	2.960
条件4	7号＋8号	14.740	14.738	0.002	14.740	14.640	0.100	1.780	1.529	0.251	0.380	0.350	0.030	0.075	2.130

※ は比重分離適応試料

		①	②			③	④	①+②+③	②+③	⑤(難燃物)	⑥	⑥/⑤	(③-⑦)/③	(④-⑦)/④
No.	流動媒体	珪砂	模擬ASR投入量	400μm ｱﾙﾐﾅ30%	6μm ﾀﾙｸ10%	CFRP投入量	CF量 70%	投入物合計	燃料合計	珪砂,ﾀﾙｸ,ｱﾙﾐﾅ,CF	回収物合計	回収率	CFRP燃焼率	CF燃焼率
		kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	%	%	%
条件4	7号＋8号	24.000	19.647	5.894	1.965	0.826	0.578	44.473	20.473	32.437	31.715	97.77	69.6	56.5
条件5	7号＋8号	24.000	23.128	6.938	2.313	0.826	0.578	47.954	23.954	33.829	32.310	95.51	90.1	85.9
条件6	7号＋8号	24.000	13.653	0.000	2.048	0.581	0.406	38.234	14.234	26.454	25.540	96.54	70.1	57.4
条件7	7号＋8号	24.000	19.647	5.894	1.965	0.774	0.581	44.421	20.421	32.439	31.165	96.19	64.9	53.2
条件8	7号＋8号	24.000	19.647	5.894	1.965	0.826	0.578	44.473	20.473	32.437	31.333	96.60	73.6	62.3
条件9	7号＋8号	24.000	20.178	6.053	2.018	0.826	0.578	45.004	21.004	32.649	31.490	96.45	82.1	74.4
条件10	7号＋8号	24.000	23.865	6.955	2.927	0.072	0.072	47.937	23.937	33.954	32.900	96.90	91.4	91.4

										⑦			⑦	
回収物内訳		炉底	その他固形分	未燃CF（篩のみ）	ループシール	その他固形分	未燃CF（篩のみ）	2次サイクロン	その他固形分	未燃CF	バグフィルタ	その他固形分	未燃CF	装置内残留分
No.	流動媒体	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
条件4	7号＋8号	14.740	14.738	0.002	14.740	14.640	0.100	1.780	1.529	0.251	0.380	0.350	0.030	0.075
条件5	7号＋8号	22.680	22.680	0.000	7.580	7.580	0.000	1.690	1.608	0.082	0.360	0.360	0.000	0.460
条件6	7号＋8号	16.700	16.700	0.000	6.620	6.620	0.000	1.920	1.747	0.173	0.300	0.300	0.000	0.000
条件7	7号＋8号	23.240	23.240	0.000	5.660	5.654	0.006	2.005	1.733	0.272	0.260	0.260	0.000	0.000
条件8	7号＋8号	13.340	13.338	0.002	15.980	15.977	0.003	1.580	1.362	0.218	0.340	0.340	0.000	0.093
条件9	7号＋8号	23.260	23.260	0.000	6.140	6.140	0.000	1.660	1.512	0.148	0.320	0.320	0.000	0.110
条件10	7号＋8号	23.930	23.930	0.000	6.380	6.380	0.000	2.060	2.054	0.006	0.380	0.380	0.000	0.150

※ は比重分離適応試料

出所：JFE-TEC