# CFRP適正処理研究 事業報告会

# 2022年9月28日 株式会社 矢野経済研究所

1.	事業概要	3
2.	事業実施体制	4
3.	実施結果	
3-	-1. ASR再資源化施設におけるCF・CFRPによる燃焼トラブル調査結果	5
3-	-2. CF・CFRPの燃焼メカニズム解析	6
3-	-3. 基礎研究解析	15
	3-3-1. TG-DTA、大型TGによる基礎研究解析	16
	3-3-2. CFBベンチ炉における基礎研究解析	29
3-	-4. 実証炉(循環型流動床炉)での検証	32
4.	まとめ	41

1.事業概要

項目	内容
事業名	CFRP適正処理研究
背景	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。
目的	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。
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	<ol> <li>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)</li> <li>2 CFRPの燃焼条件の設定(1年目~3年目)</li> <li>③ 本実証で得られた知見の一般化を目指す(3年目)</li> </ol>

### 2.事業実施体制



# 3-1. ASR再資源化施設におけるCF・CFRPによる燃焼トラブル調査結果

#### 目的 >現状のトラブル事例を把握し、実証に役立てる

結果

▶CF及びCFRPは、セメントメーカーにおいてトラブルを発生。セメントにおいて受け入れ拒否。
▶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。

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

# 3-2. CF・CFRPの燃焼メカニズム解析



# 3-2. CF・CFRPの燃焼メカニズム解析(①SEM:CF中央部表面:等温比較)



熱処理前後のCFの表面SEM像(中央部)の比較

### 3-2. CF・CFRPの燃焼メカニズム解析(①SEM:CF端部表面:等温比較)

結果

▶熱処理前後の端部表面をSEMで撮影した。端部も空気中で処理したCFは、端面が滑らかになっている。これらのことから、CFは表面及び端面から燃焼が生じているものと考えられる。



熱処理前後のCFの表面SEM像(端部)の比較

### 3-2. CF·CFRPの燃焼メカニズム解析(①SEM:断面・側面:昇温比較)

結果

>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。



9

# 3-2. CF・CFRPの燃焼メカニズム解析(②ラマン分光)

#### 目的 >結晶構造の変化(中央部と端部)を確認する

結果

▶N2処理品では、CF表面から内部にかけて構造変化(炭化度、結晶性)が認められない。

▶Air処理品では表層250 nm 未満において、I<sub>V</sub>/I<sub>G</sub> が減少し、V<sub>G</sub> が高波数シフト。構造変化が起こっていることを示唆。
▶繊維中央部と端部で違いは見られなかった。



結果

>HAADF-STEM像(低倍率)より、非粉砕品ではボイドあるいは低密度領域が確認されたが、粉砕品では、600℃でも680℃に おいても、ボイドが観察されないことがわかった。また、680℃の方がCF径が細くなっている。



# 3-2. CF·CFRPの燃焼メカニズム解析(④TEM-EDX)

▶温度上昇を600℃まで実施した試料600℃までは酸素がより多く確認されるが、680℃まで実施した試料はCF中心部において酸 素を使い切っている。

▶両試料共に最表面(グラフ内左側)にSiOxの存在が示唆され、温度上昇を680℃まで実施している試料は酸素を使い切ってい るためSi濃化領域が狭くなっていることがわかった。

#### 粉砕品 Air10℃/min 600℃まで

結果



#### 粉砕品 Air10℃/min 680℃まで

結果

>600℃保持品では、20分保持した状態のCFはCFの内部に酸化領域の層やボイドが確認。それを60分保持すると、最表面が消失したほか、径が細くなった。CF深部に向かい酸化反応が進行するとともに、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。
 >昇温品では、600℃まで昇温したもの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、680℃まで昇温したものについては、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Air保持品と比較して速いと推察される。



# 3-2. CF·CFRPの燃焼メカニズム解析(④TEM-EDX)

結果

▶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。
▶後述する速度論解析にて実施した市販品(粉末)の速度論解析の結果において、

14

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の結果から、 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。



CF燃焼時のイメージ仮説図

# 3-3. 基礎研究解析

目的

▶スケールの異なる基礎試験結果を実際の処理施設レベルに対しても有用な一般的な話として整理





# 3-3-1. TG-DTA、大型TGによる基礎研究解析(試験試料)

#### ▶車に使用され得る性能範囲の材料を「原料」と「製造方法」の違いを考慮し選定

	≡.+) E∕2			スペッ <b>ク</b>					
山炭		CFサンプル	サンプル外観	1#	米古	引張弾性率	引張強さ		
	用还			作里	大共	Gpa	Мра		
		No.1				230	4,900		
		No.2		DANK		230	3,530		
		No.3		PAN未		235	4,900		
	(1) 観察型 TG-DTA 試験用	No.4				240	4,400		
		No.5		田ナ州ピッチ	T	640	2,600		
		No.6		共力性ビッナ	术	780	3430		
		No.7	0	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		

目的

試験	テレビングル CERPHンプル		サンプルが知		備老		
用途	CFR	F97710	リンノルクド産党	CF	繊維形態	樹脂	1111-15
	No.1	プロペラシャ フト	a de la constante de la constan Constante de la constante de la c	PAN系	ストランド	エポキシ系	FW
	No.2	トランクリッド	※板状で提供	PAN系	ファブリック	エポキシ系	プリプレグ
(1) 細密刑	No.3	ルーフ	※板状で提供	PAN系	ファブリック	エポキシ系	RTM
観察型 TG-DTA 試験用	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
(2) 大型TG 試験用	No.7	_		PAN系 CF (No.1)	ファブリック /UD/ファブ リック	エポキシ系	プリプレグ

※FW = フィラメントワインディング法(Filament Winding) ※RTM = Resin Transfer Molding

# 3-3-1. TG-DTA、大型TGによる基礎研究解析(TG-DTA)





# 3-3-1. TG-DTA、大型TGによる基礎研究解析(TG-DTA)

▶燃焼を模擬し、各種のCFRPの燃焼挙動を把握する。

目的

▶TG曲線・燃焼温度を読み取って解析する事で燃焼のし易さを数値化する。

結果 →CFRPも空気中で燃える。ただし、原料・製造方法によって、燃え方は異なる。



# 19

# 3-3-1. TG-DTA、大型TGによる基礎研究解析(大型TG)

目的

結果

▶大型TGにおいても温度、酸素濃度、空気流量などをパラメーターとしたCFRPの燃焼試験を行う。

>CFの燃焼はCFと気相の界面で進行していると考えられ、気相中の酸素濃度が高いほど(CFと接触する酸素の量が多いほど)、燃焼性は良くなると考えられる



高温になるほど速く燃える

30%を超えると効果が低下する

酸素濃度依存性は 樹脂よりCFの方が高い

# 3-3-1. TG-DTA、大型TGによる基礎研究解析(TG-DTA:等温法)



図2. 観察型TG-DTA試験によるΔE v.s. Aプロット

#### 3-3-1. TG-DTA、大型TGによる基礎研究解析(TG-DTA:等温法・速度解析)

#### **目的** > ①酸素濃度を考慮した換算時間8を用いた一般化式

結果

▶酸素濃度の異なる等速昇温測定の結果から、同一直線上に近似する事が可能 (物理的・数学的意味は不明)。

▶酸素濃度が高くなるにつれて、燃焼温度は低くなる。

▶速度論解析の結果から、ある温度・酸素の場合、完全燃焼(a=0.99)に必要な時間を計算。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解り、燃焼炉の設計基礎データを得た。

漫



#### 完全燃焼(a=0.99)するのに必要な時間(秒)

	燃焼温度					
酸素濃度	800 ℃	900 ℃	100 0℃			
10%	37	13	5.5			
20%	17	5.1	1.9			
30%	12	3.3	1.1			
50%	4.9	1.1	0.3			

※炭素繊維長が3mmの際の計算結果

酸素濃度の異なる等速昇温測定の結果 1000/T v.s. ln [O2] plot

# 3-3-1. TG-DTA、大型TGによる基礎研究解析(TG-DTA:粉砕)

▶課題② CFの燃焼パラメーターにバラツキが大きい、樹脂成分の速度論解析にも課題
 ▶試料形状(バルク状)誤差の要因となった可能性がある為、試料を粉砕、TG-DTA測定を実施∆EとAの値を比較。
 ▶※窒素雰囲気と空気雰囲気で樹脂燃焼と推察される領域が重なる事から、バルク試料では十分に酸素が供給されず、熱分解のみが進行している可能性がある
 お粉砕品のTG-DTA曲線は低温側にシフト。ただし、試料によりシフト量が異なる



# 3-3-1. TG-DTA、大型TGによる基礎研究解析(TG-DTA:粉砕)

➤TG-DTA試験により得られた活性化エネルギーΔEと頻度因子Aから、各試料における反応様式を導き、活性化エネルギーΔEと頻度 因子Aが粉砕することでどのように変化するかを図にて確認。

>CFRP(NO.4・No.5)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。

▶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。

>粒径分布測定を実施した結果、粉砕試料の粒径の試料間差はほぼ認められない事から、試料形状による要因は排除出来ているものと推察される。

表3. TG-DTA曲線の測定結果から得た

結果

活性化エネルギーΔEと頻度因子A及び想定される反応様式の表

			ΔE kJ ∙ mol⁻¹	A Sec <sup>-1</sup>	反応様式	
	No1	角柱品	118	4.2×10 <sup>2</sup>	核形成・ 成長反応	1.E+08
CE		粉砕品	115	2.6×10 <sup>3</sup>	1次反応	1.E+07 CFRP(No.1)
CI	No3	角柱品	107	2.3×10 <sup>2</sup>	核形成・ 成長反応	1.E+06
		粉砕品	102	6.6×10 <sup>2</sup>	1次反応	E+05
	プロペラ	角柱品	197	1.0×10 <sup>7</sup>	1次反応	▼ 1 E+04
	シャフト	粉砕品	191	3.7×10 <sup>7</sup>	核形成・ 成長反応	1.E+03 CFRP(No.4)
CF	トランクリッ	角柱品	132	1.2×10 <sup>3</sup>	核形成・ 成長反応	CF(No.3) 1.E+02 CF(No.5)
INF		粉砕品	153	1.4×10 <sup>5</sup>	Diffusion	100 120 140 160 180 200
	トランクリッ	角柱品	110	3.0×10 <sup>2</sup>	核形成・ 成長反応	
		粉砕品	171	7.0×10 <sup>6</sup>	1次反応	図8.活性化エネルギーΔEと頻度因子Aのグラフ

# 3-3-1. TG-DTA、大型TGによる基礎研究解析(TG-DTA:非等温度モデル)

▶酸化発熱による設定温度からの乖離を抑制するため、非等温法での速度論解析を実施した。

目的





24

### 3-3-1. TG-DTA、大型TGによる基礎研究解析(TG-DTA:非等温度モデル)

結果

▶速度論パラメータ算出結果から、実証炉での燃焼時間の推算、重量減少挙動の推算、燃焼反応中の粒径推算、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が可能となった。



	Peak1	Peak2
$\Delta E / kJ \cdot mol^{-1}$	131	153
A / sec <sup>-1</sup>	1.12 × 10⁵	$1.03 \times 10^{6}$
т	3.43	1.75
n	-0.03	0.27
р	-2.96	-1.02

燃焼速度式  

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

$$\sum_{q=1}^{2} c_q = 1$$

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



### 3-3-1. TG-DTA、大型TGによる基礎研究解析 (TG-DTA:非等温度モデル)

目的 ▶燃焼速度式の検証(昇温過程の推算、CFの重量減少挙動の推算)。

結果

▶昇温過程:実証炉における昇温過程を模擬した燃焼反応中の粒径を推算した結果、実測値と類似した挙動で描画できたことか ら、良好な推算が出来ていることがわかった。 ▶CFの重量減少挙動:先述したCFのSEM観察から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

26

3600sec(=60min)

4.00E+03

5.00E+03

r=2.8µm

ΔW=37%



# 3-3-1. TG-DTA、大型TGによる基礎研究解析(TG-DTA:非等温度モデル)



各反応率における1/T v.s. ln[O2] プロット外挿し、未測定の酸素濃度 のTG曲線を推算。 各反応率で未測定の酸素濃度の TG曲線を推算

単一法によるΔE, Aの算出 かなり粗い算出方法のため、定量値 は参考程度。

## 3-3-1. TG-DTA、大型TGによる基礎研究解析(TG-DTA:非等温度モデル)

結果

>これらの結果から、酸素項を導入した燃焼時間(t)の推算式を導出した。温度、酸素、時間の関係を半定量的に図示できた。
>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℃上げる必要があることがわかった。

28



99%反応が進行するために要する酸素濃度と温度、燃焼時間の関係

# 3-3-2. CFBベンチ炉における基礎研究解析





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O2濃度:5~10 乾vol%(空気比:1.3~1.8程度)



# 3-3-2. CFBベンチ炉における基礎研究解析

▶まずはRun1~Run3の試験を実施。燃焼残渣の状態より、CFより先に樹脂部分が燃焼することを確認。

▶Run1~Run3全ての試験でCFRP炉外残渣による熱交換器入口等での閉塞が発生し長時間安定運転が困難。

>これらの閉塞がCFRP要因であるのか確認を行うため、Run4~Run6においてCFRP濃度10%、0%、2%の3水準の濃度で追加 試験を実施(10%では閉塞し、2%では閉塞無く運転できた)。

▶CFRP濃度が高い場合や差圧が小さい場合、閉塞した。残渣に対し、サイクロンの最適化及びループシール周辺の循環挙動把握が 課題であることが明確となった。

#### CFRPほぼ100%試験

#### CFRP+PE試験

項目		Run1	Run2	Run3		試験	Run4		Run5		Run6		
試料投入方法	CFRP	1.2	0.6→1.2	1.2	投入分 CFRP		10% (318g)	09	0% (0g)		2% (63g)		
(kg/h)	PE	_		0.8	(%)	PE	90%		100%		98%		
	上段	780~850	790~820	800~820		炉内CFRP	58.5				1.4		
温度分布 (℃)	中段	800	800	820	回収分	炉外CFRP	106.9				36.3		
	下段	830~920	720~780	800~890	(g)	CFRP合計	165.4			37.7			
	CFRP燃焼	86.7	56.9	74.7	CFRP燃焼割合(%)		48%	—		_			
比率 (%)	炉外残渣	3.9	19	0.9	空気量	1次空気	120	80	100	120	120		
	炉内残渣	9.4	24.1	24.4	(L/min)	2次空気	120	160	140	120	120		
運転時間(分) CFRP投入から運	転終了まで	60	40	40				順調は	□燃焼。	Run4	 CFRP濃度を		
課題		下段の発熱・ 温度上昇大、 熱交換器入	温度上昇不 足のまま熱交	熱交入口以 外も残渣付	備考		備考		て閉塞発生	多に、	ッール上行 CFRPが 確認	源因と	下げて順調な 燃焼
誄起		ロでの炉外残渣の閉塞	入口閉塞	着									

結果

# 3-3-2. CFBベンチ炉における基礎研究解析

目的

結果

>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、コールドモデル試験(閉塞しない2%を目安に2.5%以下にて実施)による視覚化で挙動を把握、その結果を実証炉設計に生かす。
 >なお、サイクロンの設計については環境省の「平成29年度低炭素製品普及に向けた3R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)」よりサイクロンの流速を変更。

▶実証炉設計に向けたデータ取得ができた。

▶流量が高くCF濃度が低いと閉塞が発生せず、流量が低くCF濃度が高いと閉塞が発生する。また、実証機でのCFRP濃度5%(基準)~10%試験は運転可能である。



#### ループシールの流動砂50kg/h 未燃CF濃度2.4 wt%、流量70L/min でCFによる閉塞が発生

### 3-4. 実証炉(循環型流動床炉)での検証(試験設定)

目的

結果

▶実際のASR処理に近い条件でCFB実証炉での燃焼試験を実施するため試験パラメーターを決定

▶基礎テストとリアルワールドにおける燃焼炉の間を埋めるような条件で、実証試験を行う。

▶CFRPの燃焼に影響を及ぼしうるパラメーターを明らかにする

		項目	試験実施目的	単位	数値	4	5	6	7	8	9	10			
			MJ/k	24	0	0		0	0	0	0				
<b>_</b>	-	ASR 発熱量	模擬)との比較により発熱量と燃焼の関係を把握	g	36			•							
	響				PAN系	0	0	0		0	0	0			
<b>ਸ਼</b>		CFRP 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		ピッチ系				•						
۲ <u> </u>					回収物							•			
ラ	900℃をベースとして、 炉体温度を 上げた			900	0		0	0	0		0				
ζ [		温度	条件を比較して温度と燃焼性の関係を		条件を比較して温度と燃焼性の関係を	そ件を比較して温度と燃焼性の関係を	°C	950						•	
連条	響 留 四 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二		把握		1,000		•								
7		酸素濃	酸素濃度の影響比較を21%、25%で実施し、酸素濃度と	VOI04	21	0	0	0	0			0			
		度 燃焼の関係を把握		V0170	25					•	•				
			把握したい内容		ベース 設定	温度	ASR 発熱 量	CFRP 材質	酸素,	/温度	回収 物 再焼				

※試験1~4は流動体の最適化を図るための試験
 ※試験1~9のCFRP含有率は5wt%
 ※流動体は7号珪砂と8号珪砂を利用。混合条件は7号:8号=3:7の混合比率
 ※空気比は1.8倍



#### □15mm×2mm厚さ



成分	配合①wt%	配合②wt%
PE	40%	55%
PE	10%	20%
ポリウレタン	5%	10%
繊維	5%	0%
タルク	10%	15%
セラミック/ガラス	30%	0%
合計	100%	100%

φ6mm x 8mm





模擬ASR 配合2 36,296KJ/Kg-dry

32

### 3-4. 実証炉(循環型流動床炉)での検証(実証炉建設)

目的 ▶商用CFB炉をベースに、模擬ASR、CFRPを安定的に燃焼可能なCFB実証炉を設計・設置する。



## 3-4. 実証炉(循環型流動床炉)での検証(試験)

#### 【炉内ガス濃度結果一覧】

▶ (条件5、燃焼温度1,000℃) CFRP燃焼率90.1%であった実験条件5では、CO濃度が炉底部の硅砂濃厚層部だけでなく炉中段部でも高い値を示している。炉中段~炉上段の気流相部でも燃焼性が高い傾向を示している。CFRP燃焼率が高くなった要因の一つと考えられる。

▶ (条件8、9、高酸素富化)酸素濃度25%の酸素富化空気を用いた試験は、21%空気装入の条件と比較して、炉底濃厚層部の酸素濃度は大きくは変わらないが、バグフィルター前では高い値を示している。

> (条件6、高発熱模擬ASR)高発熱量の模擬ASRを使用した場合、炉底部のCO濃度は大きな値を示している。このことは高発 熱量の模擬ASRが炉燃焼した結果と考えられる。

▶ 模擬ASRおよびCFRPの樹脂成分が、炉内に原料が投入された加熱初期段階に急速に燃焼が進んでいる。



ガス	箇所	条件4	条件5	条件6	条件7	条件8	条件9	条件10
CO2 (%)	炉底①	10.3	7.3	9.2	8.7	9.6	11.0	9.7
	炉中②	8.9	9.6	10.1	3.4	7.9	8.4	8.7
	バグ前	7.8	7.9	7.7	7.7	7.5	7.6	7.7
02 (%)	炉底①	7.2	11.4	8.1	10.1	10.2	8.1	8.1
	炉中②	9.1	9.5	7.4	16.6	13.1	12.8	9.5
	バグ前	10.8	10.6	10.7	10.9	14.0	14.0	10.9
CO (ppm)	炉底①	852	1533	5230	1044	1022	1888	1080
	炉中②	105	1522	981	102	165	24	10
	バグ前	13	10	9	11	13	14	21
NOx (ppm)	炉底①	117	50	87	70	103	120	90
	炉中②	103	66	106	32	112	112	90
	バグ前	90	96	96	77	91	99	86
SO2 (ppm)	炉底①	3	101	93	62	39	39	8
	炉中②	0	23	6	0	0	0	0
	バグ前	0	0	0	0	0	0	0

結果

### 3-4. 実証炉(循環型流動床炉)での検証(試験)

>炉体温度900℃での各種比較条件でのCFRP燃焼率を計測した。 >ベース条件でのCFRP燃焼率は70%であった。 >ASRの発熱量はCFRP燃焼率に影響しなかった。 >ピッチ系材質のCFRPはPAN系材質のものより燃焼率は低下した。 >未燃CFRPを回収・フライアッシュリサイクルすることで、燃焼率が向上した。

結果



※燃焼率計算値97%:条件4の未燃分 30%に、回収物再燃焼率91%をかけ合わ せた燃焼率

# 3-4. 実証炉(循環型流動床炉)での検証(燃焼速度式)

目的

結果

>急速昇温 (90℃/s)が可能な試験装置を用いて、実証試験と同じCFRPと模擬ASRによる試験を実施。
>温度や酸素分圧の影響などの燃焼特性を評価。反応速度解析を実施し、反応速度式を導出、活性化エネルギーなど速度パラ

メータを求め、実証試験に適した反応モデルを検討

▶CFRPの反応は、揮発分放出とCF燃焼の2段階に分けられる。

▶酸素分圧の影響:酸素濃度が高くなると反応時間が短縮されること、酸素分圧次数は、揮発分放出で0、CF燃焼で1となった。 反応初期段階の揮発分(VM)放出率は工業分析値と一致する。

▶温度影響: CFRPの反応は、温度が高くなると反応時間が短縮されるが、その効果は低い。



... (3)

# 3-4. 実証炉(循環型流動床炉)での検証(燃焼速度式)

結果

▶CFRPの燃焼挙動解析と同じ手法(誤差評価法)で解析した結果、モデル化の際に解析解として得られる二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、両者の誤差の平均が最小になるようにkなどの各係数を求める方法を選定できた。

CFRPの燃焼は樹脂揮発分放出の容積反応モデル(式(3)第一項)とCFの燃焼の細孔モデル(式(3)第二項)の並列反応で評価

反応速度式 アレニウスの式  $k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad \dots (2)$  $\frac{dX}{dt} = k P_0 {}_2^m S_0 f(X) \qquad \dots (1)$ k:反応速度定数 A:頻度因子 [1/s] Po2:酸素分圧 [Pa], m:酸素分圧次数 [-] E:活性化エネルギー [kJ/mol] R: 気体定数 [kJ/(mol·K)] S<sub>0</sub>:初期比表面積 [m<sup>2</sup>/kg] T:温度[K] X: 可燃分の反応率 [-] t:時間 [s], f(X):反応モデル関数 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 R₁:揮発分含有率 R,  $R_2$ X<sub>2</sub>:固定炭素分**反応率**  $\frac{dx}{dt} = R_1 k_1 P_{O_2}^{m_1} S_0 (1 - X_1) + R_2 k_2 P_{O_2}^{m_2} S_0 (1 - X_2) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_2)}$ 

※反応モデル(名古屋大学義家ら、日本エネルギー学会誌、2017年)

### 3-4. 実証炉(循環型流動床炉)での検証(燃焼速度式)

結果

▶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、 CFBにおける燃焼率を推定した。

▶ CFRPの重量変化の解析結果例を示す。初期に樹脂分が急激に燃焼し、温度が上昇するが(グラフ外プロット)、 その後CFが徐々に燃焼し、温度も雰囲気温度に近づいた。滞留時間が10秒前後でCFRPが70%程度燃焼する 結果となり、実証試験においても同程度の燃焼滞留時間であったと推定される。



# 4. まとめ

- 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が本研 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、本研究事業の成果がその一助になると確信する。

①CF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
 ②基礎燃焼試験により実験的な燃焼速度式を導出し、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
 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CFB実証炉を設計・建設した
 ④上記CFB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%の燃焼率を確認、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

