

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

二段低温ガス化法によるCFRPからの炭素繊維の回収 (3-1711)

平成29年度～平成30年度

Recovery of Carbon Fiber from CFRP by Two Stage Low
Temperature Gasification

〈研究代表機関〉

国立研究開発法人産業技術総合研究所

平成31年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	1
2. 研究開発目的	2
3. 研究開発の方法	2
4. 結果及び考察	2
5. 本研究により得られた主な成果	8
6. 研究成果の主な発表状況	8
7. 研究者略歴	8
II. 成果の詳細	
II-1 二段低温ガス化法によるCFRP からの炭素繊維の回収 （国立研究開発法人産業技術総合研究所）	9
要旨	9
1. はじめに	9
2. 研究開発目的	11
3. 研究開発方法	11
4. 結果及び考察	15
5. 本研究により得られた成果	23
6. 国際共同研究等の状況	24
7. 研究成果の発表状況	24
8. 引用文献	24
III. 英文Abstract	25

1. 成果の概要

課題名 3-1711 二段低温ガス化法によるCFRPからの炭素繊維の回収

課題代表者名 加茂 徹（国立研究開発法人 産業技術総合研究所 環境管理研究部門
資源精製化学研究グループ 上級主任研究員）

研究実施期間 平成29～30年度

累計予算額 12,768千円

（うち平成29年度：6,548千円、平成30年度：6,220千円）累計予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード 炭素繊維、リサイクル、CFRP、熱分解、ナノ粒子

研究体制

（1）二段低温ガス化法によるCFRPからの炭素繊維の回収（国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

1. はじめに（研究背景等）

CFRP全体の市場は航空・宇宙分野だけでなく、自動車等の交通輸送分野および大型高圧タンクや風力発電等のエネルギー分野で大幅に増加し、2030年には5兆円を超えると予想されている。日本企業はこれまで炭素繊維の製造が主であったが、CFRPの市場が自動車やエネルギー等の一般産業用機器に大きく広がることにより、新たにCFRPを使用した中間部品あるいは最終製品へ進出できると期待されている。またCFRPの工程廃材や使用済み製品を原料とするリサイクル分野の市場規模は2030年には約1000億に達すると推定され、資源循環に関連する有望な市場に成長すると予想されている。

炭素繊維やCFRPの工程廃材あるいは使用済みの製品の大部分はEUや日本では埋め立て処理されているが、2025年までにEUは埋め立てゼロを目指しており、CFRPのリサイクル技術への期待は非常に大きい。CFRP製の高圧水素タンクを通常のASR（自動車シュレッダーダスト）用のシャフト炉、流動床炉、サーモセレクト炉、ロータリーキルン炉の4つの燃焼炉で処理した場合、全ての施設でスラグ内あるいはダスト内にCFRP由来の未燃炭素繊維が残留することが確認され、振動篩の詰まりやクリンカの生成などの問題が発生した。また燃焼ガス中の未燃炭素繊維を電気集塵機で除塵する場合、50 mm以上のものは電気集塵機の前段で取り除くことが必要で、電気集塵機に炭素繊維が混入した場合には炭素繊維が長いほどスパークし易く、現行の湿式集塵機の集塵極や放電極を洗浄できるよう改造する必要があることが明らかにされた。

自動車を製造してから廃棄までに要する全てのエネルギー消費量（ライフサイクルエネルギー）の中で走行時のエネルギー消費が占める割合は非常に大きく、スチールに比べて製造時のエネルギー消費量が多いCFRPを用いても車両重量を軽量化して燃費を向上できるため、自動車のライフサイクルエネルギーを大幅に低減できる。また炭素繊維をリサイクルすると炭素繊維製造のエネルギー原単位が下がり、自動車のライフサイクルエネルギーを更に低減できると期待されている（図1）。

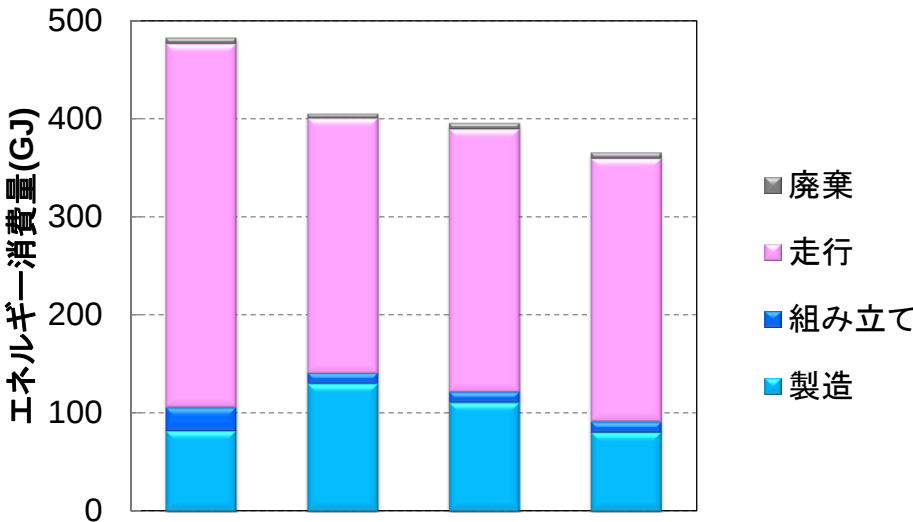


図1 自動車のライフサイクルエネルギーに対するリサイクルの効果

2. 研究開発目的

炭素繊維のリサイクルでは、熱分解や可溶化等の化学的手法や粉碎や電気パルス等の物理的な手法を用いてCFRPのプラスチックを取り除き炭素繊維を回収する方法が提案されてきた。回収された炭素繊維の物性低下を最小にしながら炭素繊維表面に付着している残渣を除去することが技術的課題となる。

本研究では、炭素繊維やプレプリグを窒素、空気、低濃度酸素、および水蒸気雰囲気下で加熱処理し、回収された炭素繊維の引張強度および弾性率に対する処理条件の影響を検討する。またいったん窒素中で熱分解して回収した残渣にニッケルナノ粒子を添加し、再度各種の条件下で加熱処理して残渣を除去し、回収された炭素繊維の引っ張り強度を測定し、ニッケルナノ粒子や処理条件の影響を検討した。

3. 研究開発の方法

本実験では、炭素繊維として東レ製トレカT800(T800SC-24K-10E) およびT300(T300-3K-50B)を用いた。実験を行う際には、40cm程度に切断した後、テトラヒドロフラン(THF)に浸して表面のサイジング剤を除去してから実験に供した。CFRPとしては、T800にエポキシ樹脂を含浸させたトレカプレプリグ(P2255S-15)を所定の大きさに切断し使用した。またプレプリグ(T300,F6343B-05P)もいくつかの実験で使用した。

本実験では、試料をロータリーキルン炉(直径40 mm, 全長1300 mm)に入れ、窒素や酸素および水蒸気を導入しながら400～700℃の範囲で加熱して実験を行った(図2)。試料は、石英管に入れたものをハステロイ管に装填し、反応器が所定の温度に達した後に加熱部へ挿入した。加熱炉は3分割され、炉内温度を均一にするためにそれぞれ独立して温度制御できるようになっている。過熱水蒸気は、純水をいったんデガッサーを通して溶存空気を除去し、予備加熱炉を介して100℃以上に加熱した後にヒーターを用いて500℃以上に過熱して発生させ、反応器末端から導入した。

所定の長さに切断した炭素繊維およびCFRPを加熱炉に入れ、窒素および酸素の合計流量が500 ml/minになるようそれぞれ独立に流し、処理温度400～700℃、処理時間30 minおよび60 minで加熱処理し、回収した炭素繊維の引張強度に対する温度、時間、雰囲気ガスの影響を検討した。

ニッケルナノ粒子は、硝酸ニッケル水溶液($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$)に試料を入れて攪拌し、その後に水素化ホウ素ナトリウムを添加した後乾燥させてニッケルナノ粒子を試料に担持させた。

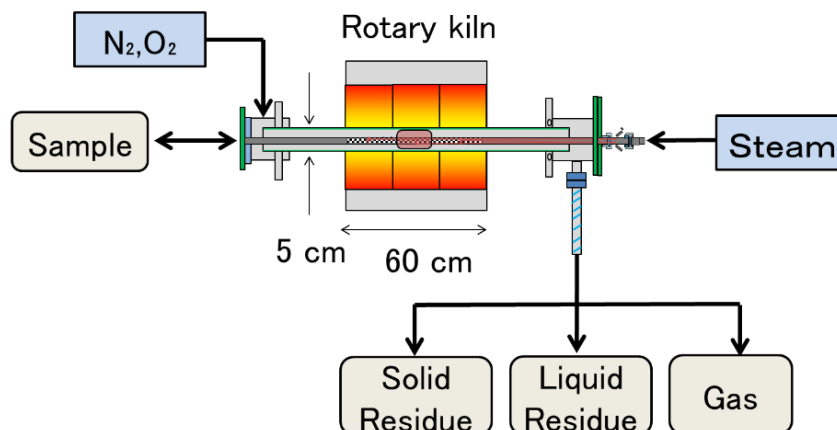


図2 ロータリーキルン炉概略図

4. 結果及び考察

4.1 炭素繊維(T800)の熱天秤分析

窒素および空気雰囲気下において、炭素繊維を10℃/minで1000℃まで昇温した場合の重量変化を図3に示す。炭素繊維の重量は、窒素雰囲気下では処理温度が800℃以上でもほとんど一定で不活性ガス雰囲気下ではほとんど分解しないことが確認された。一方、空気雰囲気下では、600℃以上では炭素繊維自身が酸化され、800℃以上ではほぼ完全に消失した。

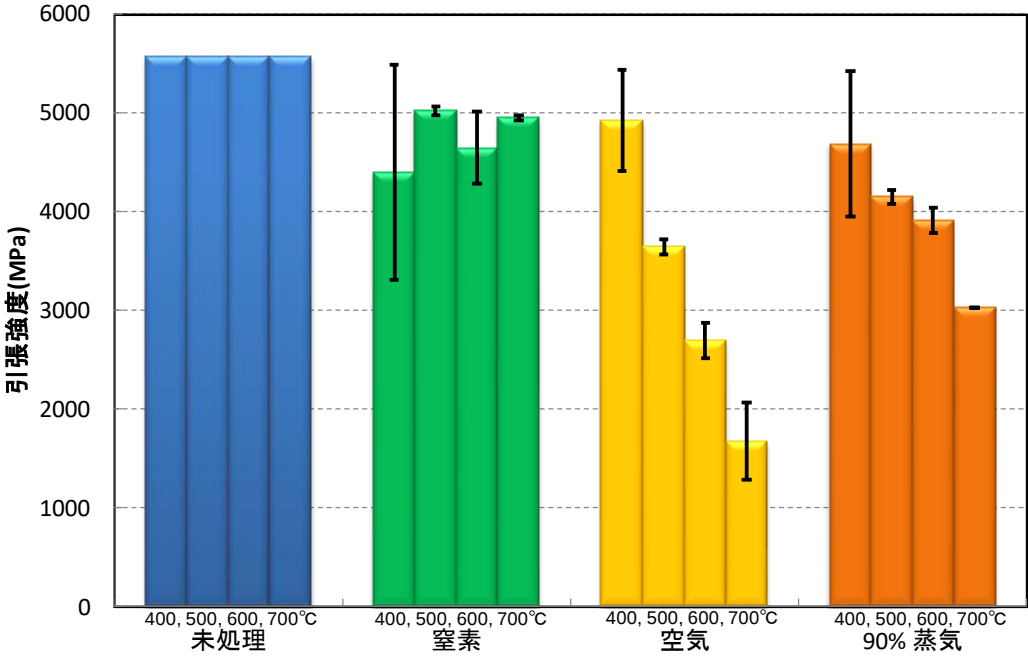


図 5 炭素繊維の引張強度に対する雰囲気ガスおよび温度の影響

炭素繊維 (T800) を 400～700℃ で 30 min および 60 min 処理した場合に回収された炭素繊維の引張強度および弾性率に対する空気や水蒸気の影響を図 6 に示す。処理温度 400℃ では雰囲気ガスの組成の影響は小さいが、500℃ 以上では酸素および水蒸気が引張強度の低下に大きく影響していることが明らかである。引張強度は図に示すように反応温度が 500℃ 以上では酸素濃度が高くなるに従って低下した。炭素繊維の重量減少から、反応温度が高い場合には炭素繊維が酸化され劣化していることが明らかである。

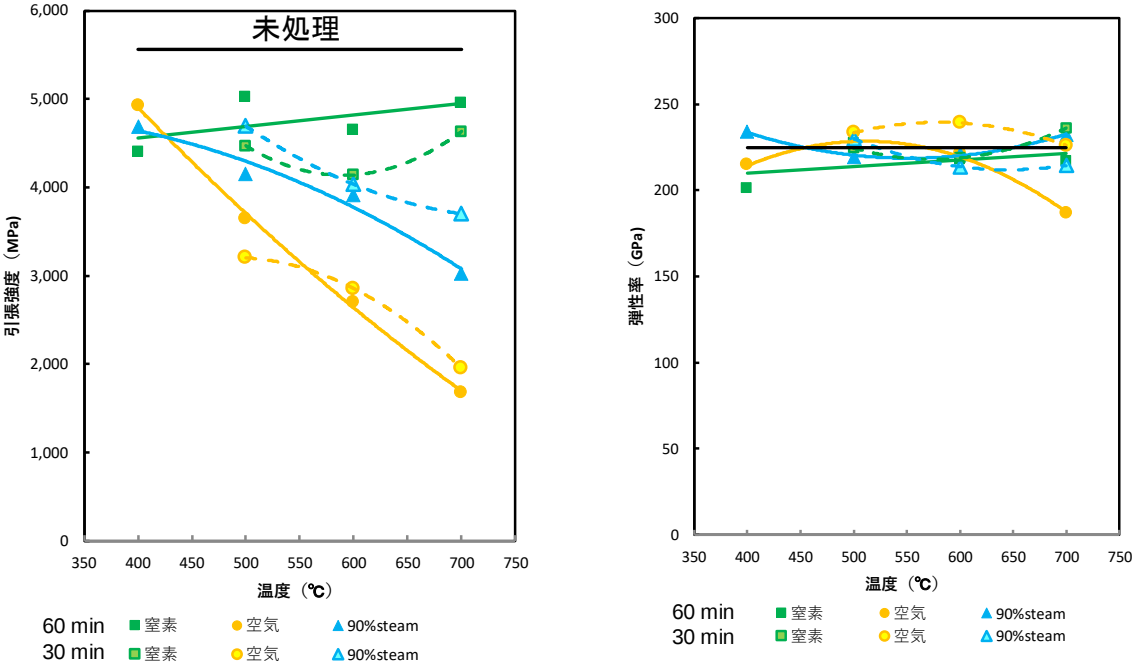


図 6 引張強度や弾性率に対する空気、水蒸気および処理温度の影響

4.3 プレプリグから回収した炭素繊維の物性に対する反応温度、処理時間、雰囲気ガスの影響

プレプリグを窒素、空気、90%の水蒸気中、400℃～600℃で加熱処理した場合に回収された炭素繊維の引張

強度と弾性率を図7に示す。プレブリグを窒素雰囲気下で熱分解すると反応温度に関わらず多くの炭素残渣が表面に残留するため、引張試験をするためにエポキシ製の接着剤を表面に塗布しても炭素繊維とエポキシの親和性が低く引張強度が低く観測された。

空気中では、反応温度が400℃の場合には窒素中とほぼ同じ値であるが、500℃では引張強度が最大となり炭素表面の炭素残渣が空気によってほぼ完全に除去されたと考えられる。600℃以上では再び引張強度が低下するのは、酸素によって炭素繊維が酸化され劣化したためと考えられる。90%の水蒸気を用いた場合、反応温度が高くなるに従って引張強度が低下し、水蒸気と炭素繊維との反応によって引張強度が低下した。

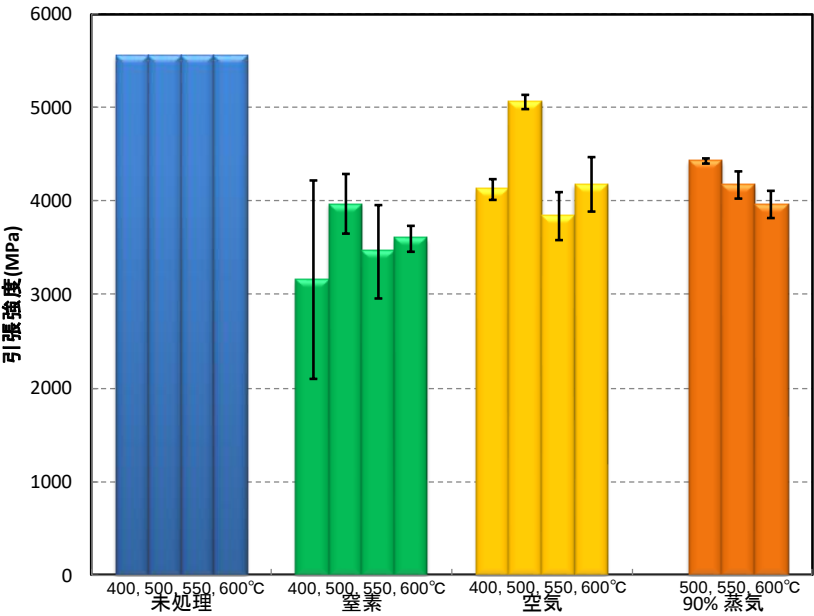


図 7 プレブリグから回収された炭素繊維の引張強度に対する処理条件の影響

プレブリグから回収された炭素繊維の引張強度に対する酸素濃度および処理温度の影響を図8に示す。回収された炭素繊維の引張強度は、処理温度が500℃以下では酸素濃度が高くなるに従って増加した。一方、500℃以上では酸素濃度や処理温度が高くなるに従って引張強度が低下し、500℃で酸素濃度20%あるいは空気中で処理した場合に引張強度が最大となった。

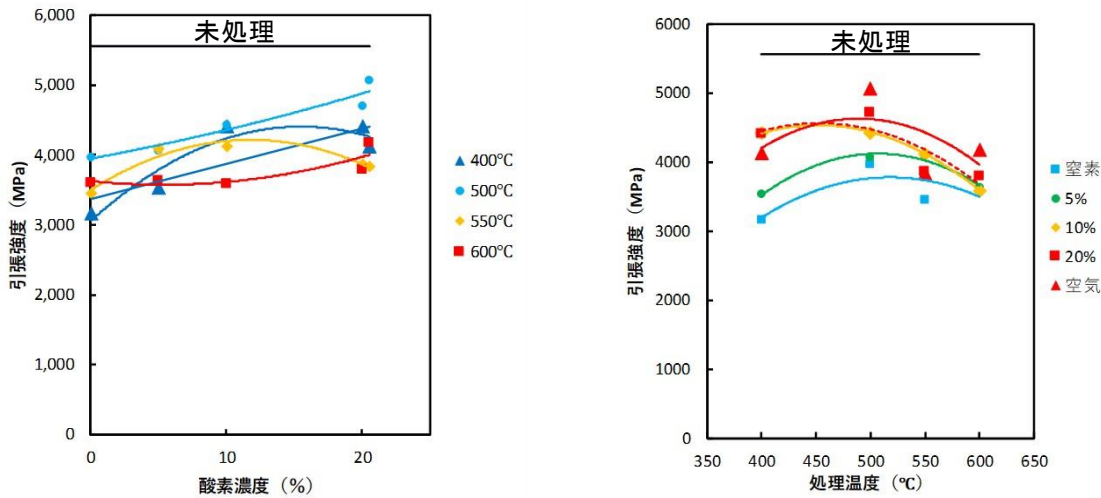


図 8 プレブリグから回収された炭素繊維の引張強度に対する酸素濃度および処理温度の影響

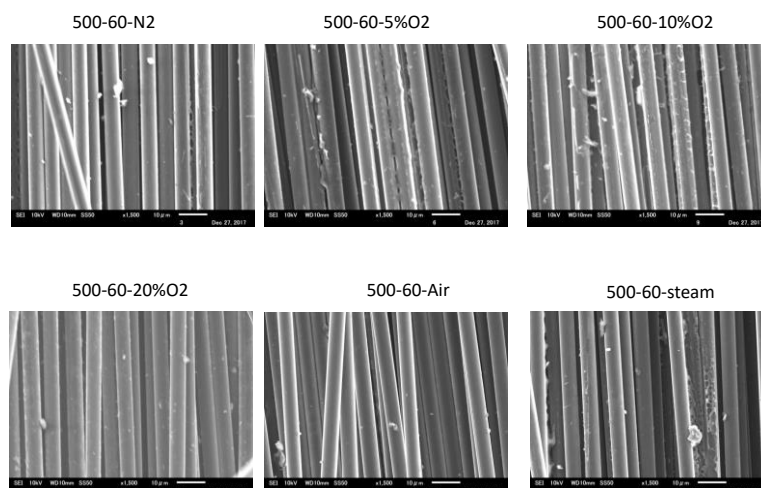


図9 プレプリグを各雰囲気ガス中 600°C、60 min で処理し回収された炭素繊維

プレプリグを窒素、酸素濃度5～20%、空気、および水蒸気(水蒸気90%、窒素90%)で60 min処理した後、回収された炭素繊維のSEM写真を図9に示す。処理温度500°Cの窒素あるいは低濃度酸素雰囲気下では、炭素繊維表面にまだ多くの残渣が残っているが、酸素濃度20%や空気雰囲気下では、炭素繊維表面の残渣がほぼ除去された。

T300を用いたプレプリグ(F6343B)各処理条件下で30分間加熱した後に回収された炭素繊維の引張強度を図10に示す。試料を窒素雰囲気下450～700°Cで処理すると、回収した炭素繊維の引張強度は処理温度が高くなるに従って低下した。一方、空気雰囲気下では引張強度は550°Cで極大となり、酸素濃度を10%および5%とすると炭素繊維の引張強度が極大となる処理温度は600°Cおよび700°Cと高温側へシフトした。またプレプリグを窒素雰囲気下700°Cで処理して回収した炭素繊維を5%の酸素濃度中700°Cで再処理すると引張強度は2300 MPaまで増加した。すなわち、窒素雰囲気下でCFRPを処理して回収された炭素繊維表面に残渣が多く付着し、引張強度は見かけ上低下した。一方、酸素共存下で処理すると炭素繊維表面の残渣が除去され、炭素繊維表面とエポキシ樹脂との密着性が向上し、引張強度が増加したと考えられる。

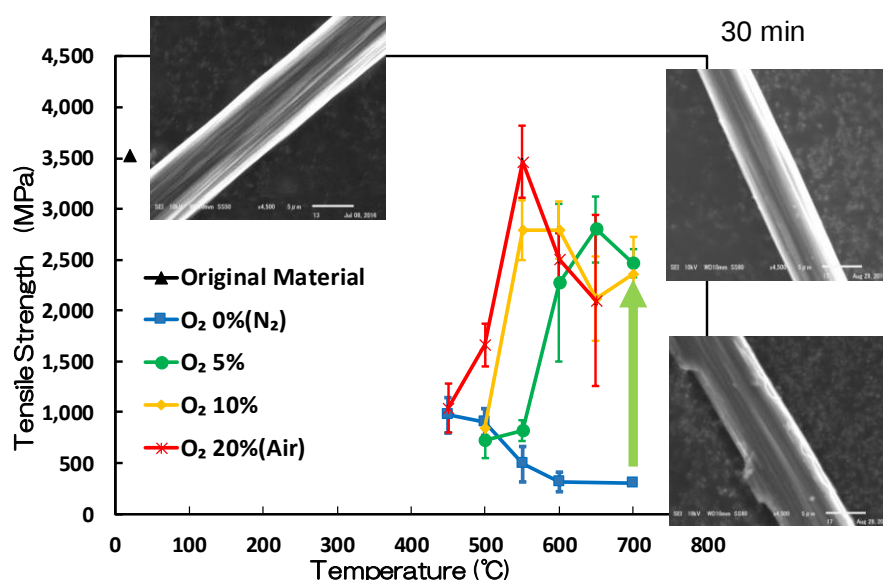


図10 回収した炭素繊維(T300)の引張強度に対する酸素濃度の影響

4.4 CFRPの加熱処理で回収された液状生成物の性状

T800のプレプリグ(P2255S)および実航空廃材を窒素雰囲気下500℃60分処理した場合、P2255Sでは約12%、実航空廃材では23%の液体生成物が得られた(図11)。P2255Sではエポキシ樹脂に由来する含酸素化合物が多く検出されたが、実航空廃材ではその他に含窒素および含硫黄化合物が多く含まれており、液体燃料として利用する場合に十分な排ガス処理が必要であることが分かった。

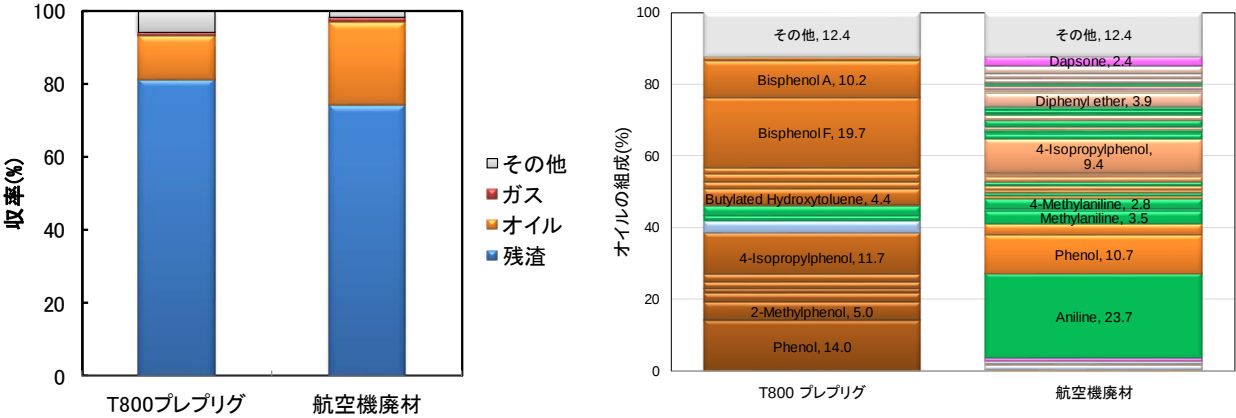


図11 プレプリグおよび実航空廃材の熱分解で生成した液体生成物

4.5 ニッケルナノ粒子を用いた炭素繊維のリサイクル

炭素繊維(CF,T800)、プレプリグ(CFRP,P2255S)およびプレプリグを500℃60分間処理して回収した炭素繊維(R)を窒素雰囲気、水蒸気雰囲気(90%)およびニッケルナノ粒子を添加して水蒸気雰囲気下で500℃再加熱して得られた炭素繊維の引張強度を図12に、処理手順の詳細を表1示す。炭素繊維に直接ニッケルナノ粒子を添加して水蒸気雰囲気下600℃でガス化した場合、引張強度が極端に低下したのは炭素繊維がニッケルによってガス化されたためと考えられる。プレプリグやプレプリグを500℃で熱分解した残渣にニッケルナノ粒子を添加して水蒸気中600℃で加熱処理した場合、同条件でニッケルを添加しない場合に比べて回収した炭素繊維の引張強度は若干低下した。

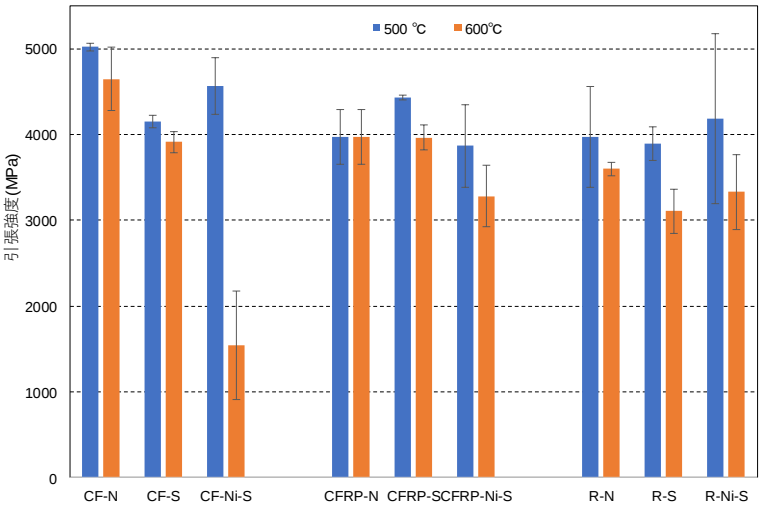


表1 ニッケルナノ粒子を用いた実験における処理手順の詳細

CF-N	CFを窒素中60分間加熱処理
CF-S	CFを水蒸気中で60分加熱処理
CF-Ni-S	CFにニッケル粒子を添加し水蒸気中60分間加熱処理
CFRP-N	プレプリグを窒素中60分間加熱処理
CFRP-S	プレプリグを水蒸気中60分間加熱処理
CFRP-Ni-S	プレプリグにニッケル粒子を添加して水蒸気中60分間加熱処理
R-N	プレプリグを窒素中500℃で熱分解した残渣を窒素中60分間再加熱
R-S	プレプリグを窒素中500℃で熱分解した残渣を水蒸気中60分間再加熱
R-Ni-S	プレプリグを窒素中500℃で熱分解した残渣にニッケルを添加し水蒸気中60分間再加熱

図12 回収された炭素繊維の引張強度に対するニッケルナノ粒子の影響

4.6 まとめ

- 炭素繊維は窒素中では安定であるが、酸素や水蒸気共存する場合500℃以上で引張強度の低下が観測された。
- プレプリグを加熱処理して炭素繊維を回収する場合、窒素雰囲気下加熱処理するとプラスチック由来の残渣が炭素繊維表面の残留するため、回収した炭素繊維の見かけ上の引張強度は低い。一方、空気中あるいは水

蒸気中500℃で処理した場合、炭素繊維表面の残渣は空気や水蒸気によって除去され、炭素繊維自身の劣化は比較的小さく、回収された炭素繊維の引張強度の低下は最小となった。

3) ニッケルナノ粒子を用いた場合、炭素繊維の分解が促進され引張強度はニッケル粒子を用いない場合に比べて低下した。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

炭素繊維強化プラスチックを熱分解して炭素繊維を回収する場合、炭素繊維自身の劣化や炭素繊維表面に残留するプラスチック由来の残渣が回収された炭素繊維の物性に影響を与えることは指摘されてきた。しかし多くは各社のノウハウとして秘匿され定量的なデータは公開されていなかった。本研究により、炭素繊維のリサイクルにおける処理温度、処理時間、雰囲気ガスの影響が定量的に明らかになった。

(2) 環境政策への貢献

炭素繊維は製造時に膨大なエネルギーを消費するため、炭素繊維のリサイクルを実現すると大幅な二酸化炭素の削減が期待できる。また本研究データは、リサイクル炭素繊維の標準化を作成する際に重要な基礎データとなると期待されている。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

＜査読付き論文＞

特に記載すべき事項はない。

＜査読付論文に準ずる成果発表＞

1) 加茂徹,「炭素繊維強化プラスチック(CFRP)のリサイクルの現状と課題」,廃棄物資源循環学会誌, 29(2),37-45(2018).

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 加茂徹, 欧州における CFRP リサイクル技術の動向等に係る調査概要, 平成 30 年度 第 1 回 CFRP リサイクル関係者意見交換会,名古屋, 2018.
- 2) 加茂徹, 炭素繊維リサイクルの現状と今後の課題, 第 18 回 次世代プラスチック成形技術研究会, 米沢, 2019.
- 3) Chuan Ma, Tohru Kamo, The International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR), “Influence of reaction conditions for the property of carbon fiber recovered from carbon fiber reinforced plastic”, Hungary, 2019.

7. 研究者略歴

研究代表者

加茂 徹

東北大学工学部卒業、工学博士、現在、産業技術総合研究所 上級主任研究員

II. 成果の詳細

II-1 二段低温ガス化法によるCFRP からの炭素繊維の回収に関する研究

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

環境管理研究部門 資源精製化学研究グループ

加茂 徹

平成29～30年度累計予算額:12,768千円

(うち平成29年度:6,548千円、平成30年度:6,220千円)

累計予算額は、間接経費を含む。

【要旨】

炭素繊維は飛行機や自動車を軽量化し燃費性能を向上させるため、重要な次世代の素材である。また炭素繊維は製造時に膨大なエネルギーを消費するが、炭素繊維のリサイクルが実現するとエネルギー原単位を大幅に低減できると期待されている。本研究では、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)を熱分解して回収される炭素繊維の引張強度や弾性率に対する反応温度、反応時間、雰囲気ガス、ニッケルナノ粒子の影響を検討した。炭素繊維は窒素中では安定であるが、酸素や水蒸気が共存すると500℃以上で引張強度の低下することが観測された。プレプリグを加熱処理して炭素繊維を回収した場合、窒素雰囲気下加熱処理するとプラスチック由来の残渣が炭素繊維表面の残留するため、回収した炭素繊維の見かけ上の引張強度は低下した。一方、空気中あるいは水蒸気中500℃で処理した場合、炭素繊維表面の残渣は空気や水蒸気によって除去され、炭素繊維自身の劣化は比較的小さく、回収された炭素繊維の引張強度の低下は最小となった。ニッケルナノ粒子を用いた場合、炭素繊維の分解が促進され引張強度はニッケル粒子を用いない場合に比べて低下した。

【キーワード】

炭素繊維、リサイクル、CFRP、熱分解、ナノ粒子

1. はじめに

1959年にUCC(米国ユニオンカーバイド社)がレーヨンから炭素繊維を製造するプロセスを開発し、1965年から高性能炭素繊維の商業生産が開始された。これに対して現在主流となっているポリアクリルニトリル系(PAN系)の炭素繊維は、1962年に大阪工業試験場(現産業技術総合研究所)の進藤博士によって開発され、日本カーボンによって工業化された。またピッチ系炭素繊維は、1963年、群馬大学の太谷教授のポリ塩化ビニル(PVC)ピッチの熔融紡糸・熱安定化・炭化から開発が始まり、1970年に呉羽化学工業が世界で初めて工業生産を開始した[1]。

現在、東レ、東邦テナックス、三菱化学等の日本企業で世界市場の約60%近くを占めている[2]。炭素繊維は高価だったために航空・宇宙分野で主に使用され、B787には全体の約50%、エアバスA350には53%ものCFRPが使用されている(図1)。1980年代以降、ゴルフクラブ、テニスラケット、釣り竿等の民生用品の市場も拡大した。また最近では、米国で天然ガス用の高圧タンクへの需要が高まっている。

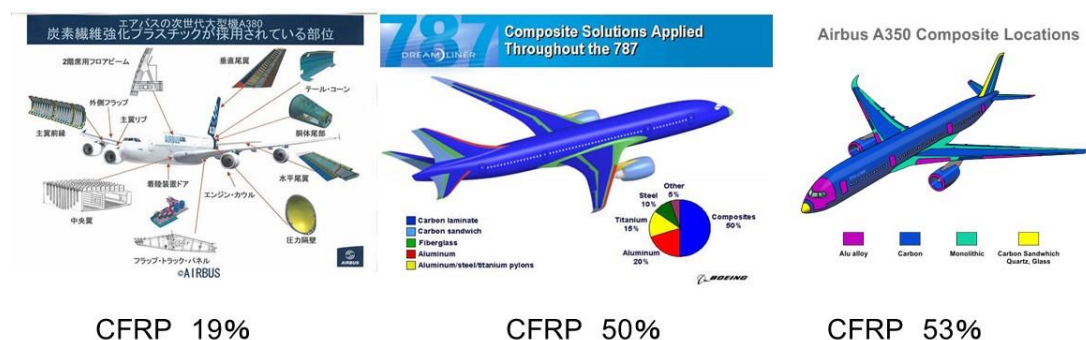


図 1 航空機に使用されている炭素繊維の割合

CFRP全体の市場規模は約1.3兆円程度で、日本メーカーが得意としている炭素繊維の市場規模は1700億円

程度に過ぎず、巨大な航空・宇宙産業を擁する欧米が市場の大部分を独占している[3]。今後は航空・宇宙分野だけでなく、自動車等の交通輸送分野および大型高圧タンクや風力発電等のエネルギー分野での市場が大幅に増加し、CFRP関連の市場規模は2030年には5兆円を超えると予想されている。日本企業はこれまで炭素繊維の製造が主であったが、CFRFPの市場が自動車やエネルギー等の一般産業用機器に大きく広がることにより、新たにCFRPを使用した中間部品あるいは最終製品へ進出できると期待されている。またCFRPの工程廃材や使用済み製品を原料とするリサイクル分野の市場規模は2030年には約1000億に達すると推定され、資源循環に関連する有望な市場に成長すると予想されている(図2)。

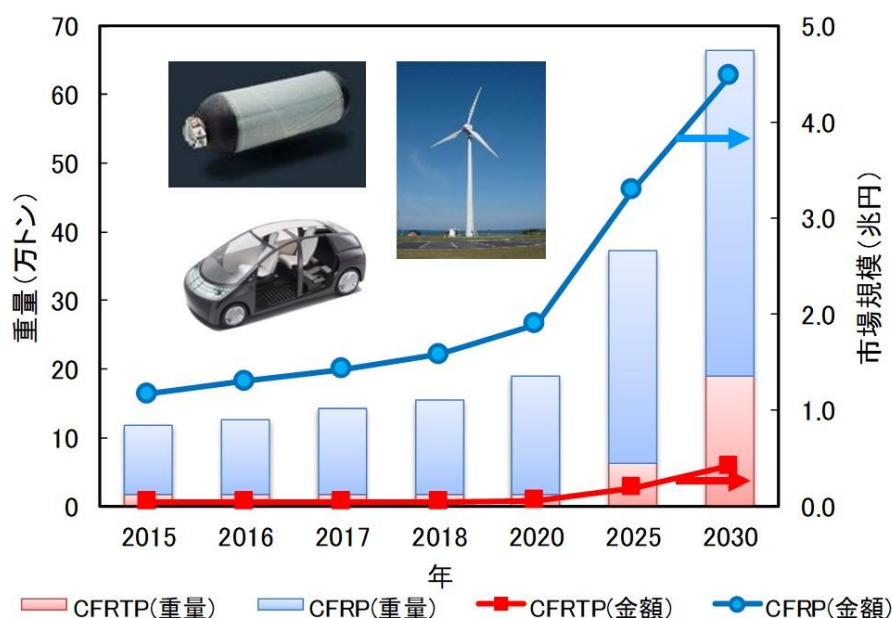


図 2 炭素繊維市場の予想

炭素繊維やCFRPの工程廃材あるいは使用済みの製品の大部分はEUや日本では埋め立て処理されているが、2025年までにEUは埋め立てゼロを目指しており、CFRPのリサイクル技術への期待は非常に大きい。CFRP製の高圧水素タンクを通常のASR(自動車シュレッダーダスト)用のシャフト炉、流動床炉、サーモセレクト炉、ロータリーキルン炉の4つの燃焼炉で処理した場合、全ての施設でスラグ内あるいはダスト内にCFRP由来の未燃炭素繊維が残留することが確認され、振動篩の詰まりやクリンカの生成などの問題が発生した。また燃焼ガス中の未燃炭素繊維を電気集塵機で除塵する場合、50 mm以上のものは電気集塵機の前段で取り除くことが必要で、電気集塵機に炭素繊維が混入した場合には炭素繊維が長いほどスパークし易く、現行の湿式集塵機の集塵極や放電極を洗浄できるよう改造する必要があることが明らかにされた[4]。

自動車を製造してから廃棄までに要する全てのエネルギー消費量(ライフサイクルエネルギー)の中で走行時のエネルギー消費が占める割合は非常に大きく、スチールに比べて製造時のエネルギー消費量が多いCFRPを用いても車両重量を軽量化して燃費を向上できるため、自動車のライフサイクルエネルギーを大幅に低減化できる(図3)[5]。また炭素繊維をリサイクルすると炭素繊維製造のエネルギー原単位が下がり、自動車のライフサイクルエネルギーを更に低減できると期待されている。

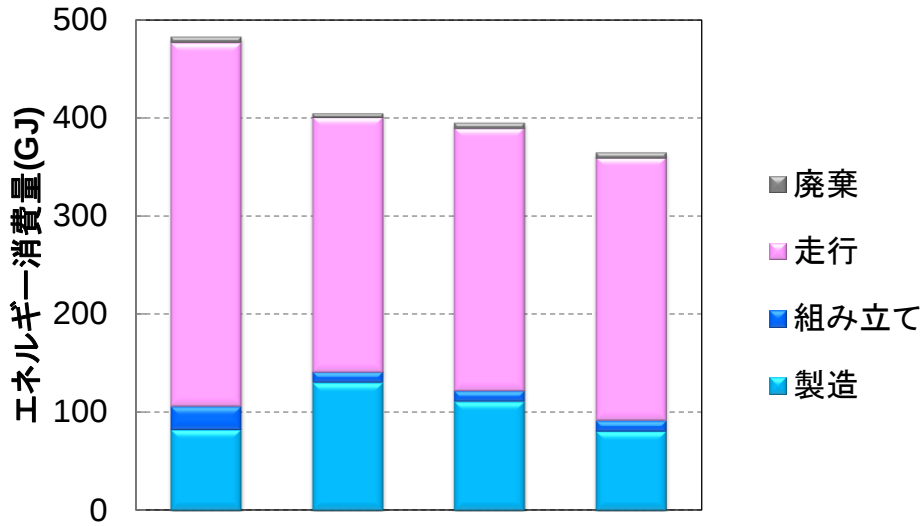


図 3 自動車のライフサイクルエネルギーに対するリサイクルの効果

2. 研究開発目的

炭素繊維のリサイクルでは、熱分解や可溶化等の化学的手法や粉碎や電気パルス等の物理的な手法を用いてCFRPのプラスチックを取り除き炭素繊維を回収する方法が提案されてきた。回収された炭素繊維の物性低下を最小にしながら炭素繊維表面に付着している残渣を除去することが技術的課題となる。

本研究では、炭素繊維やプレプリグを窒素、空気、低濃度酸素、および水蒸気雰囲気下で加熱処理し、回収された炭素繊維の引張強度および弾性率に対する処理条件の影響を検討する。またいったん窒素中で熱分解して回収した残渣にニッケルナノ粒子を添加し、再度各種の条件下で加熱処理して残渣を除去し、回収された炭素繊維の引っ張り強度を測定し、ニッケルナノ粒子や処理条件の影響を検討した。

3. 研究開発方法

3.1 実験材料

本実験では、炭素繊維として東レ製トレカT800(T800SC-24K-10E) (図4)およびT300(T300-3K-50B)を用いた。実験を行う際には、40cm程度に切断した後、テトラヒドロフラン(THF)に浸して表面のサイジング剤を除去してから実験に供した(図5)。



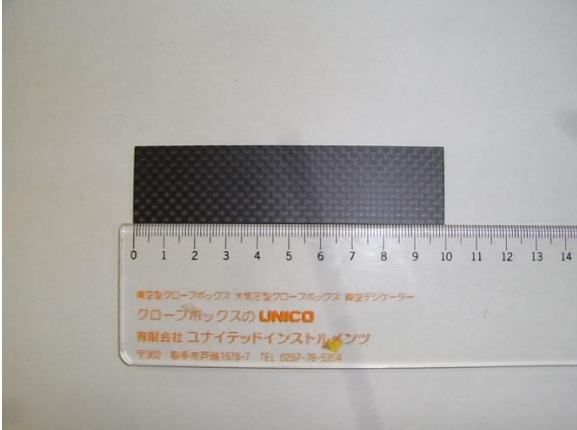
図 4 T800SC-24K-10E



図 5 切断後に THF に浸した炭素繊維 (T800)

CFRPとしては、T800にエポキシ樹脂を含浸させたトレカプレプリグ(P2255S-15) (図6、左)を所定の大きさに

切断し使用した。またプレプリグ (T300,F6343B-05P) もいくつかの実験で使用した。



東レ、トレカプレプリグ T800 (P2255S-15)、 プリプレグ (T300)、F6343B-05P
図 6 実験に使用した炭素繊維強化プラスチック

表1, 表2には、本実験で使用した炭素繊維並びにプレプリグの物性値を示す。

表 1 炭素繊維の物性値

品種	フィラメント	引張強度 (MPa)	引張強度 (kgf/mm ²)	引張弾 性率 (GPa)	引張弾性 率 (kgf/mm ²)	伸 び (%)	織度 Tex (g/1000m)	密度 (g/cm ³)
T800SC-24K	2400	5880	600	294	30000	2	1030	1.8

表 2 CFRP の物性値

品種	樹脂	糸目付	炭素繊維含 有率 Wf(%)	樹脂含有 RC(%)	プリプレグ目付 PPAW(g)	厚み (mm)
P2255S-15	2592	150	76	24	197	0.12

3.2 反応装置

本実験では、試料をロータリーキルン炉 (直径40 mm, 全長1300 mm) に入れ、窒素や酸素および水蒸気を導入しながら400~700℃の範囲で加熱して実験を行った(図7)。試料は、石英管に入れたものをハステロイ管に装填し、反応器が所定の温度に達した後に加熱部へ挿入した(図8)。図9にロータリーキルン炉の概略図を示す。加熱炉は3分割され、炉内温度を均一にするためにそれぞれ独立して温度制御できるようになっている。過熱水蒸気は、純水をいったんデガッサーを通して溶存空気を除去し、予備加熱炉を介して100℃以上に加熱した後にヒーターを用いて500℃以上に過熱して発生させ、反応器末端から導入した。



図 7 ロータリーキルン炉外観図

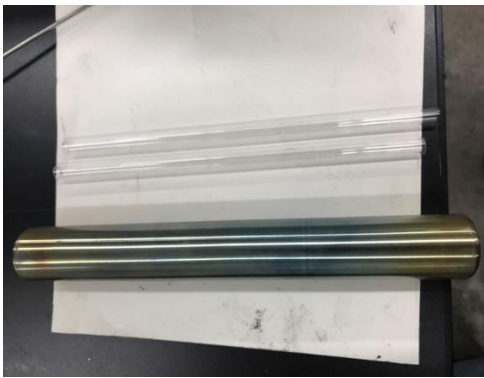


図 8 ハステロイ製反応管および石英製試料管

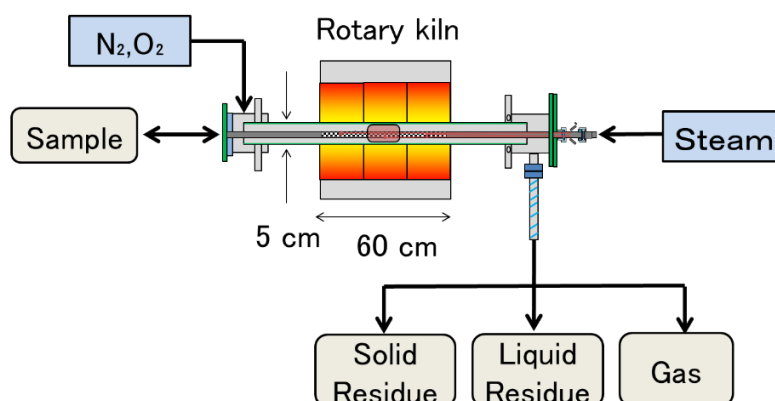


図 9 ロータリーキルン炉概略図

3.3 実験手順

所定の長さに切断した炭素繊維およびCFRPを加熱炉に入れ、窒素および酸素の合計流量が500 ml/minになるようそれぞれ独立に流し、処理温度400～700℃、処理時間30 minおよび60 minで加熱処理し、回収した炭素繊維の引張強度に対する温度、時間、雰囲気ガスの影響を検討した。

試料を20 Wt%ニッケルナノ粒子溶媒を用いて調整するには、初めに蒸留水100 mlに1.0 gの試料と0.62 gの硝酸ニッケル水溶液($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$)を加えて30分間攪拌させた後に80℃に加熱し、次に窒素雰囲気下で4 mlの水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)を滴下して1時間攪拌させた。試料を取り出した後に蒸留水とエタノールで洗浄し、80℃で10時間乾燥させてニッケル担持試料を作成した(図10)。

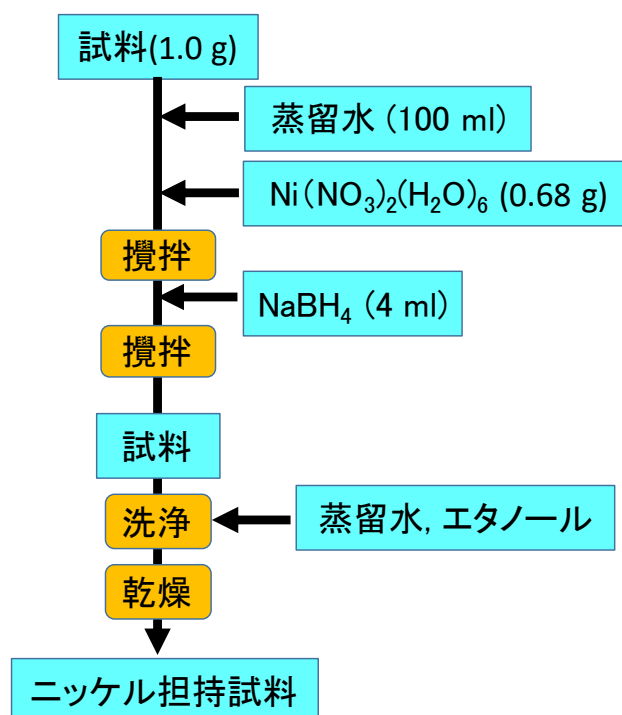


図 10 ニッケルナノ粒子の担持方法

3.4 引張強度試験

1本の炭素繊維の引張強度は、ASTM-D3379-75に従い図11に示したように炭素繊維1本を取り出して25mmの穴の開いた紙片にエポキシ製接着材で貼り付け、測定装置に装填した後に紙片の両端を切断して測定した。炭素繊維直径は顕微鏡を用いて測定し、強度は20回以上測定してその平均値を使用した。

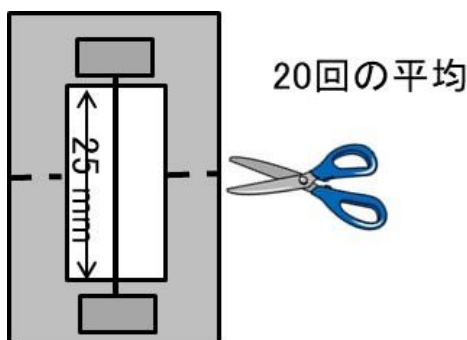


図 11 炭素繊維1本の引張強度測定用試料

リサイクル炭素繊維の物性は1本毎に大きく異なるため、本研究ではJIS規格JIS R 7608:2007「炭素繊維-樹脂含浸ヤーン試料を用いた引張特性試験方法」に準じて炭素繊維を束ねて試験片を作成し測定した[6]。初めに三菱化学製ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(主剤)“グレード828”、日立化成製脂環式酸無水物(硬化剤)“HN-5500”、東京化成工業製N,N-Dimethylbenzylamine(促進剤)“D0688”を33:30:1で混合し、粘度がついて色が一様に濁るまで匙などで攪拌しエポキシ樹脂を作成した。次にこのエポキシ樹脂を炭素繊維に含浸させ、80℃で2時間、その後200℃で1時間加熱してエポキシ樹脂を硬化させた。エポキシで硬化した炭素繊維の両末端に長さ4cm、幅1.5cmの厚紙をタブとしてアルルダイトで張り付け、半日程度室温で放置し接着剤を硬化させて測定試料を作成した。

引張試験機には、島津製作所製AG-X plusを用いた(図12)。タブを上下の掴み具に固定し、1mm/minの速度で上のセルを引き上げて繊維を破断させ、最大引張力[N]を得た。引張強度は、(1)、(2)式を用い、計算により求めた。サイジング剤のないヤーンの線密度と最大引張力は測定値を用い、ヤーンの密度はカタログ値を用いて計算を行った。

$$\delta_f = \frac{F_f}{A_f} \quad (1)$$

$$A_f = \frac{T_{tf}}{\rho_f} \times 10^{-3} \quad (2)$$

δ_f 引張強さ(MPa)、 F_f 最大引力(N)、 T_{tf} サイジング剤のないヤーンの線密度(tex)

ρ_f ヤーンの密度 (g/cm³)

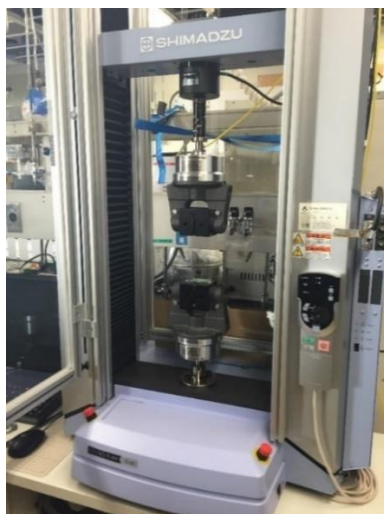


図 12 引張試験機

4. 結果及び考察

4.1 炭素繊維(T800、T300) およびプレプリグの熱天秤分析

窒素および空気雰囲気下において、炭素繊維やプレプリグを10℃/minで1000℃まで昇温した場合の重量変化を図13および図14に示す。炭素繊維の重量は、窒素雰囲気下では処理温度が800℃以上でもほとんど一定で不活性ガス雰囲気下ではほとんど分解しないことが確認された。一方、空気雰囲気下では、600℃以上では炭素繊維自身が酸化され、800℃以上ではほぼ完全に消失した。

プレプリグを同様の条件下で処理した場合、窒素雰囲気下では300℃以上でエポキシの分解が始まり400℃以上では分解がほぼ完了した。酸素雰囲気では、エポキシの分解は窒素雰囲気の場合とほぼ同じ温度で開始されるが、重量減少は小さく酸素が樹脂の分解生成物に取り込まれていることが示唆された。600℃以上では樹脂や残渣の分解だけでなく、炭素繊維の酸化も開始され、900℃以上ではほぼ完全に消失した。

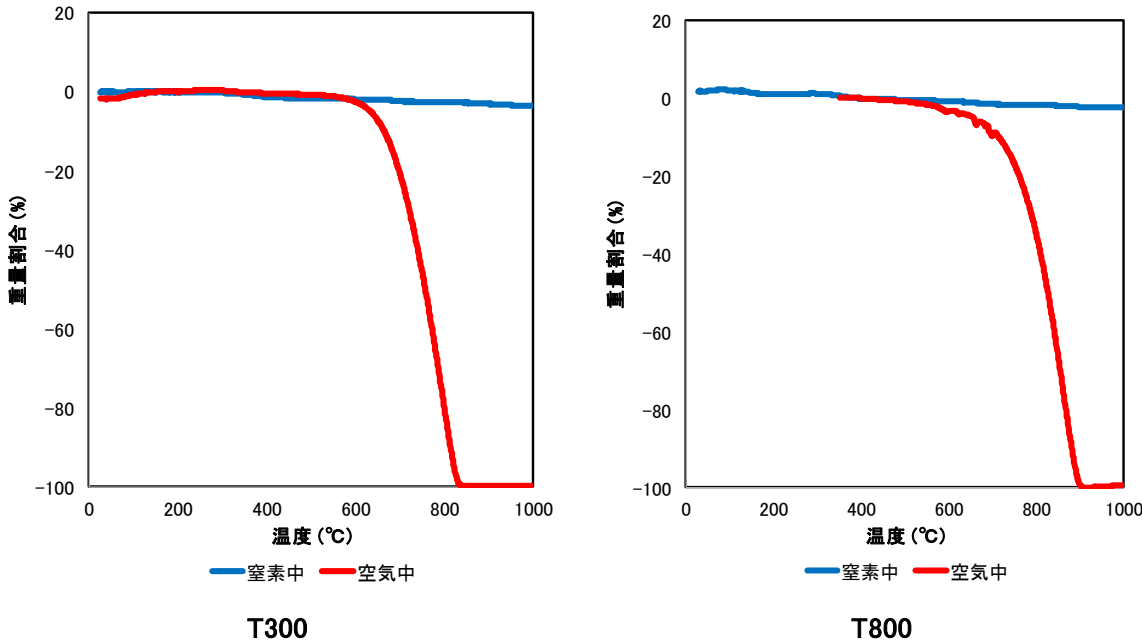
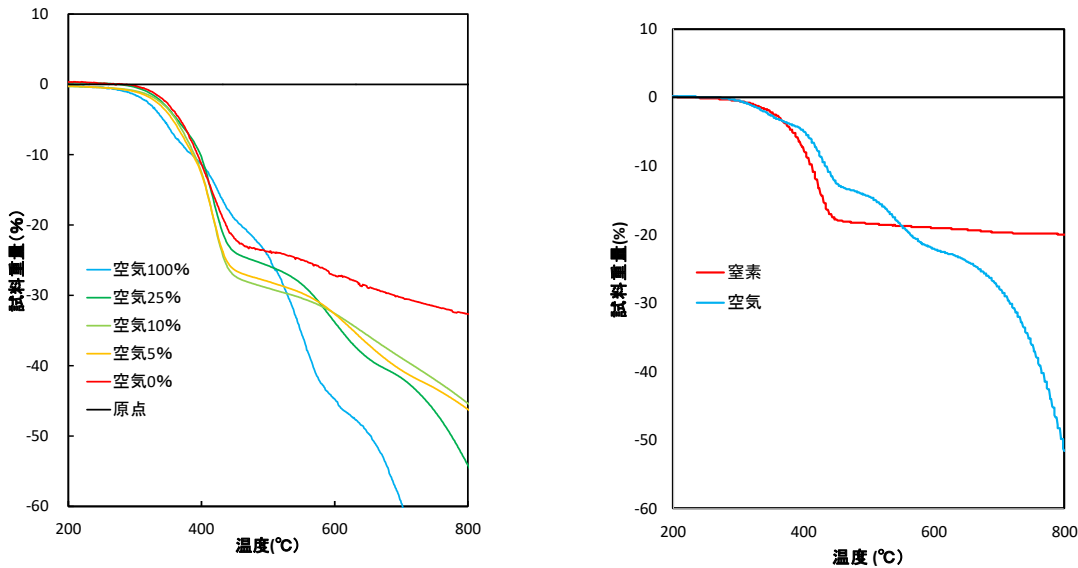


図 13 窒素および空気雰囲気下における炭素繊維の重量変化



東レ、プリプレグ (T300)、F6343B-05P 東レ、プリプレグ (T800)、P2255S-15
図 14 窒素および空気雰囲気下におけるプレプリグ(P2255S)の重量変化

4.2 炭素繊維の引張強度や弾性率に対する反応温度の影響

炭素繊維(T800)を窒素雰囲気下400～700℃で15 min, 30 min, 45 min および60 minで処理した場合の回収された炭素繊維の引張強度および弾性率を図15に示す。処理温度が高い場合には処理時間が長くなるに従って引張強度が僅かに低下しているが、処理温度が低い場合には処理時間の影響はほとんど認められなかった。また、弾性率は処理温度や処理時間に対する影響はほとんど観測されなかった。

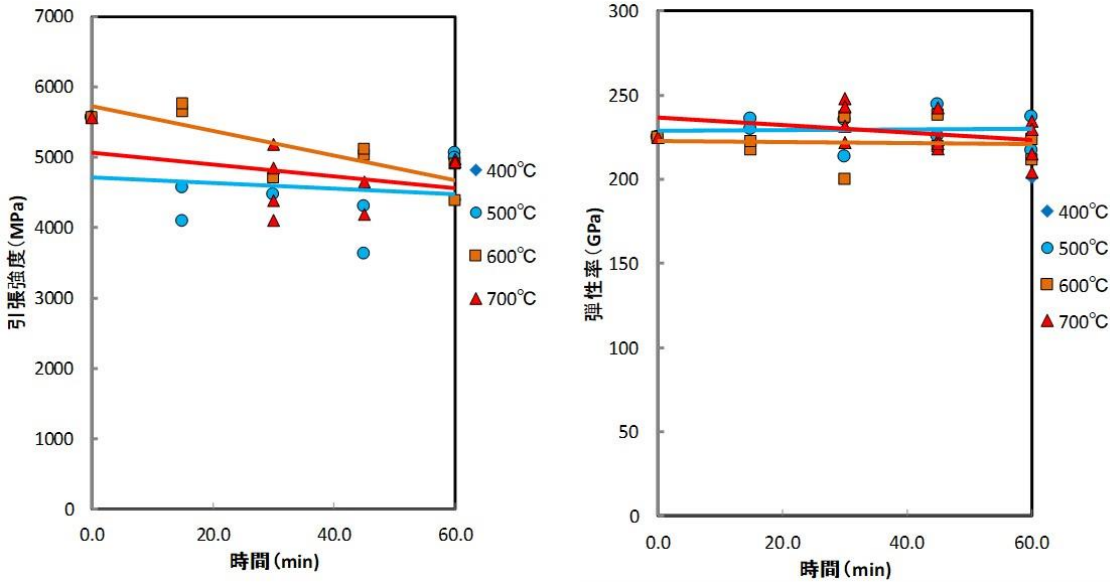


図 15 引張強度や弾性率に対する処理温度および処理時間の影響

雰囲気ガス中の酸素濃度を0%、5%、10%、20%に変化させた場合の炭素繊維の引張強度および資料の重量減少割合を図16および図17に示す。処理温度が400℃の場合には、引張強度は雰囲気ガス中の酸素濃度に殆ど影響を受けなかった。一方、酸素濃度が5%の場合、試料の重量減少は極僅かであるが引張強度は処理温度が高くなるに従って急速に減少した。また600℃以上では、酸素濃度が5%でも炭素繊維の引張強度は急激に減少し、雰囲気中の酸素濃度が極めて重要であることが示唆された。

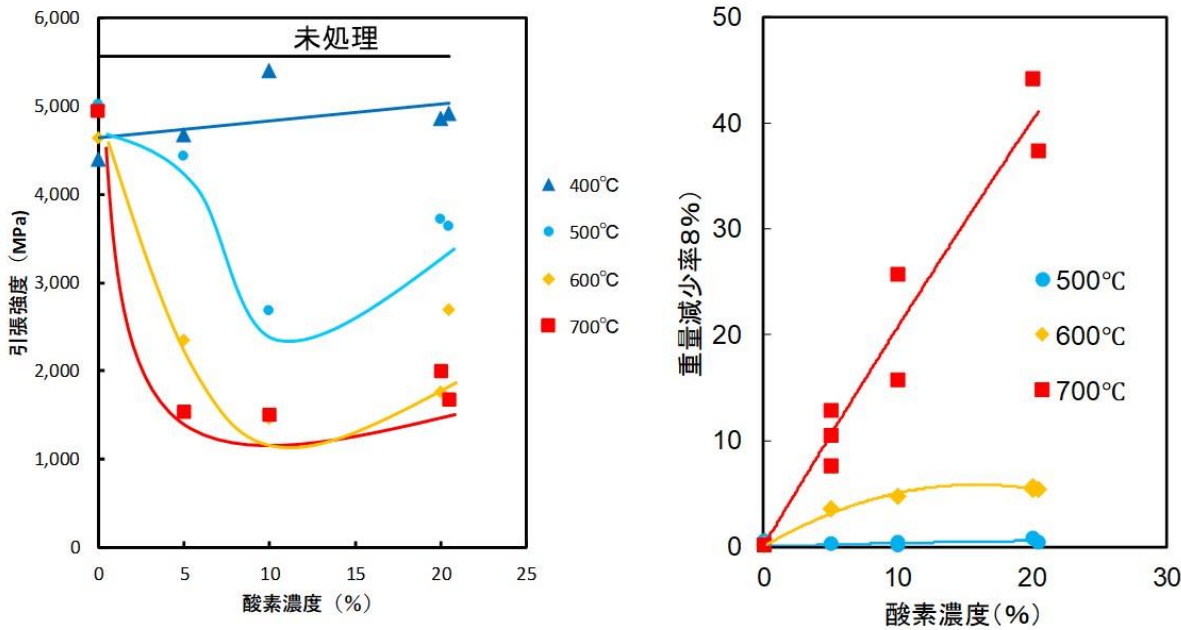


図 16 引張強度や重量減少に対する酸素濃度の影響

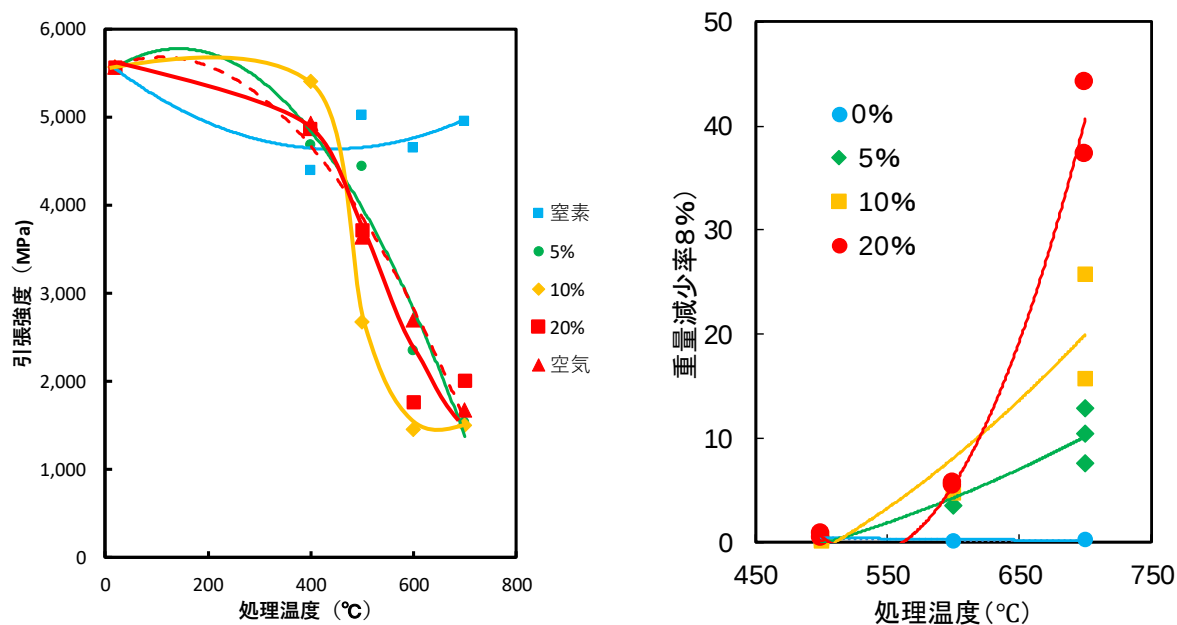


図 17 引張強度や重量減少に対する酸素濃度の影響

炭素繊維(T800)を窒素、空気および水蒸気(窒素10%、水蒸気90%)中で加熱処理した場合の引張強度と処理温度との関係を図18、図19に示す。空気雰囲気下では、400℃の場合窒素中とほとんど同じであるが、500℃以上では反応温度が高くなると引張強度は顕著に低下した。90%水蒸気中でも引張強度は反応温度が高くなるに従って低下した。

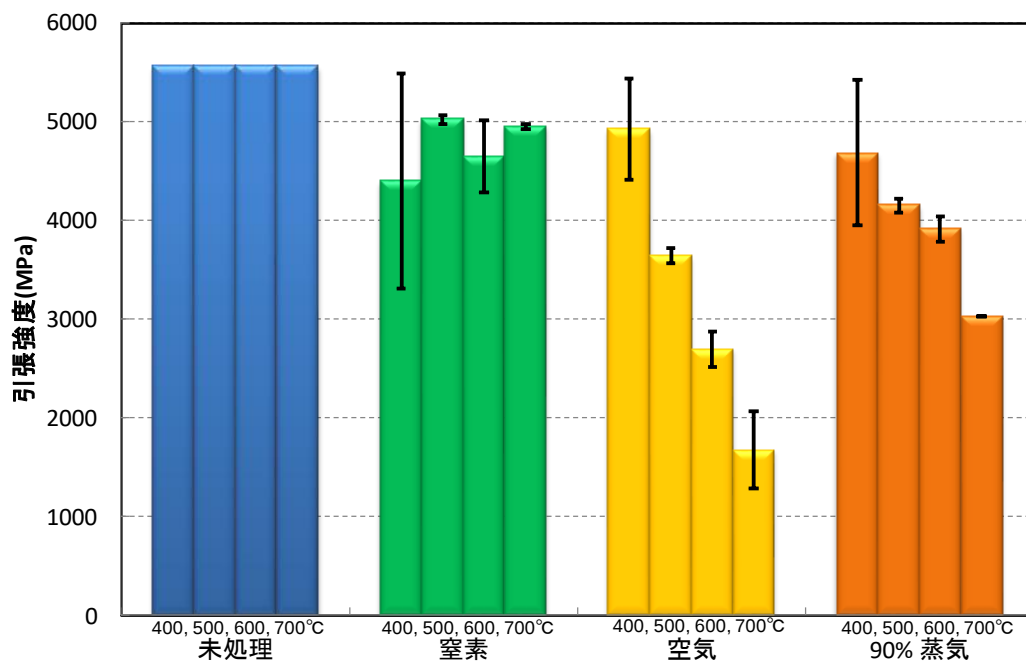


図 18 炭素繊維の引張強度に対する雰囲気ガスおよび温度の影響

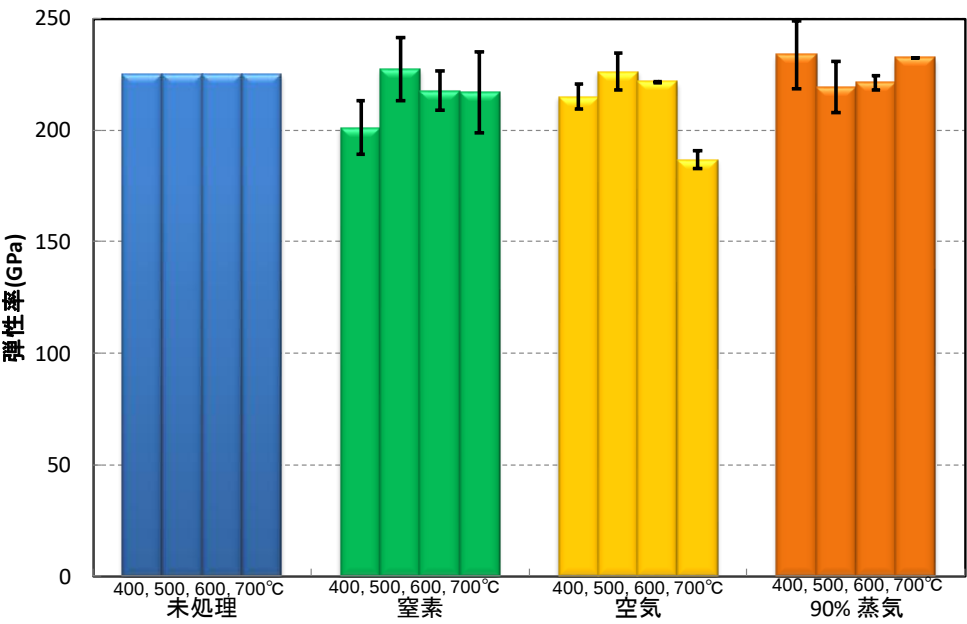


図 19 炭素繊維の弾性率に対する雰囲気ガスおよび温度の影響

炭素繊維(T800)を400～700℃で30 minおよび60 min処理した場合に回収された炭素繊維の引張強度および弾性率に対する空気や水蒸気の影響を図20、図21に示す。処理温度400℃では雰囲気ガスの組成の影響は小さいが、500℃以上では酸素および水蒸気が引張強度の低下に大きく影響していることが明らかである。引張強度は図に示すように反応温度が500℃以上では酸素濃度が高くなるに従って低下した。炭素繊維の重量減少から、反応温度が高い場合には炭素繊維が酸化され劣化していることが明らかである。

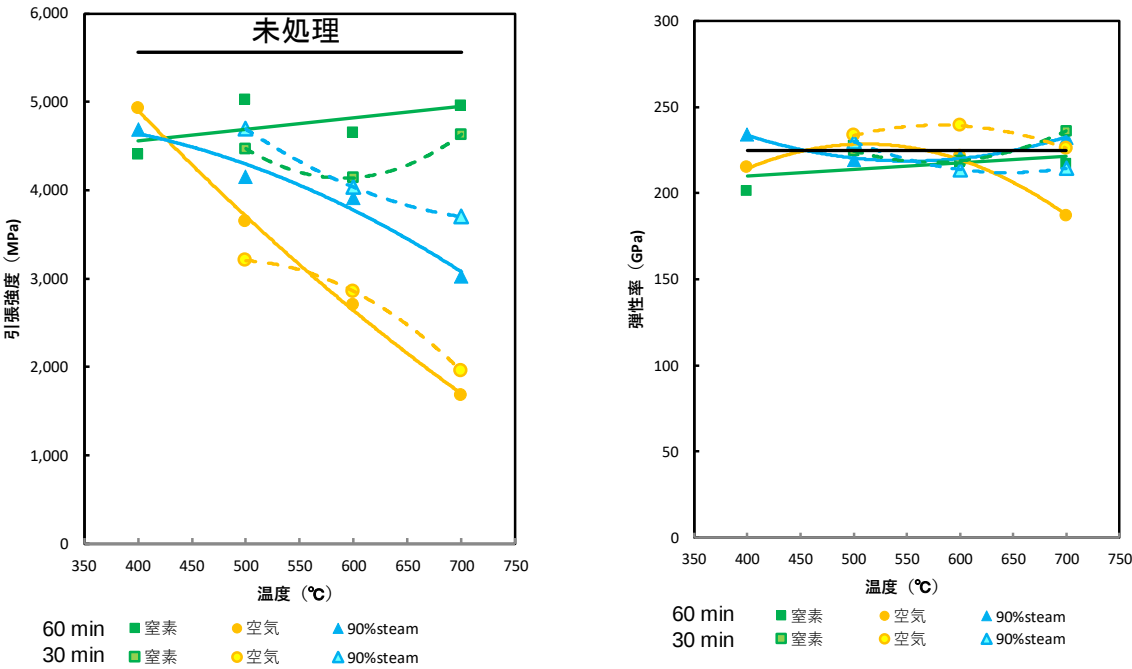


図 20 引張強度や弾性率に対する空気、水蒸気および処理温度の影響

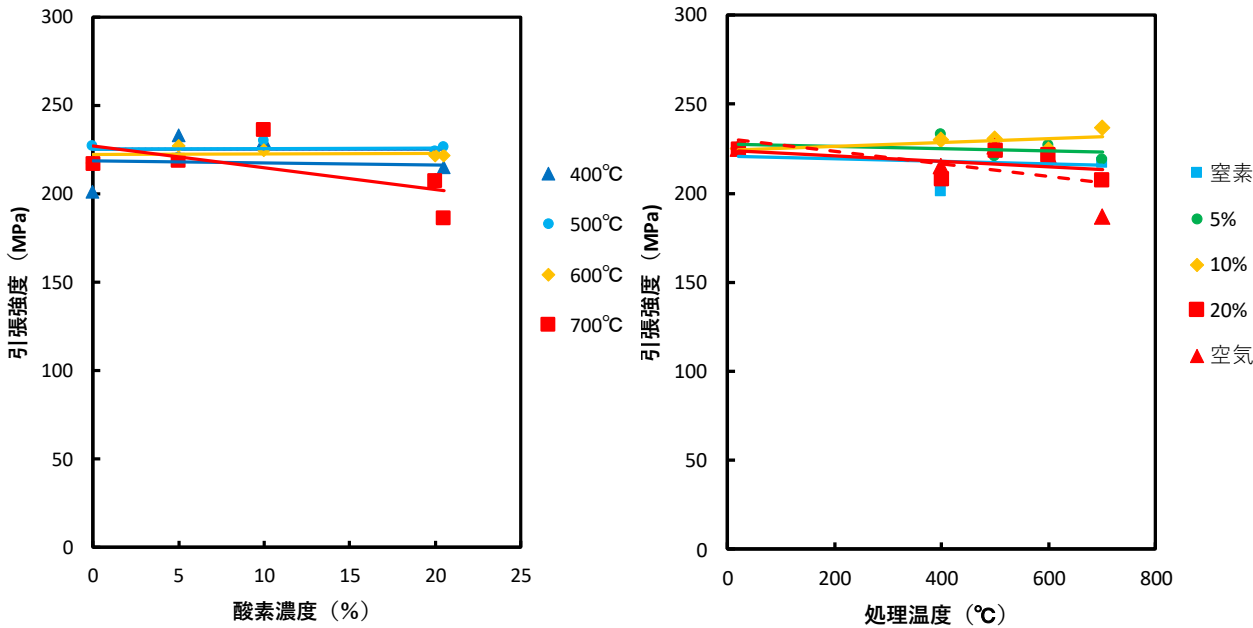


図21 炭素繊維(T800)の弾性率に対する処理温度、残留酸素濃度の影響(60 min)

炭素繊維の引張強度を炭素繊維束(ヤーン)および炭素繊維1本で測定した場合の結果を図22に示す。両者の値は実験誤差範囲内で良く一致したので、本研究では主に炭素繊維束で測定した引張強度を用いた。

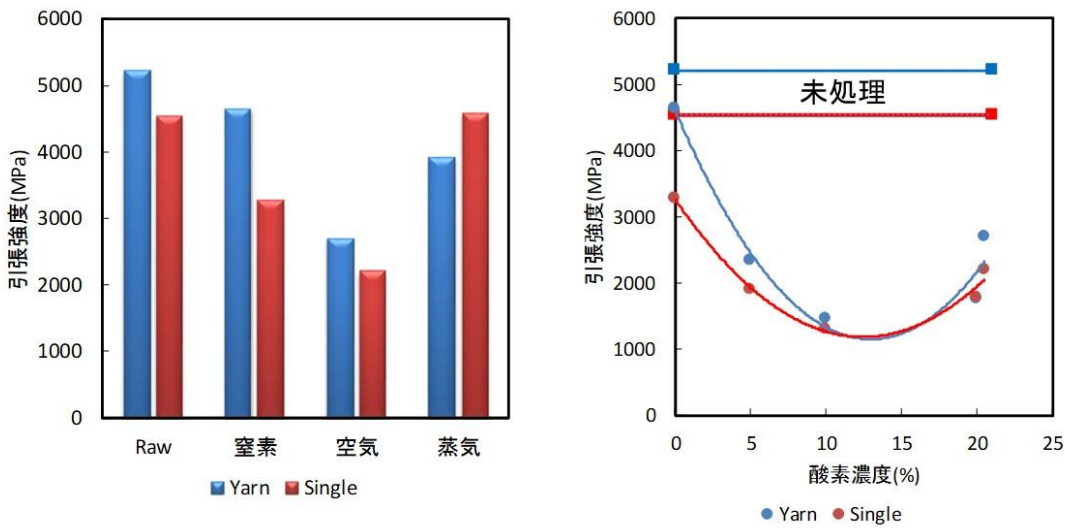


図 22 炭素繊維束および炭素繊維1本で測定した引張強度に対する雰囲気ガスの影響

炭素繊維 (T800) を600℃の窒素、酸素濃度5～20%、空気、および水蒸気(水蒸気90%、窒素10%)で60 min処理した後に回収された試料のSEM写真を図23に示す。雰囲気中の酸素濃度が高くなると酸化における炭素繊維表面の劣化が観測された。

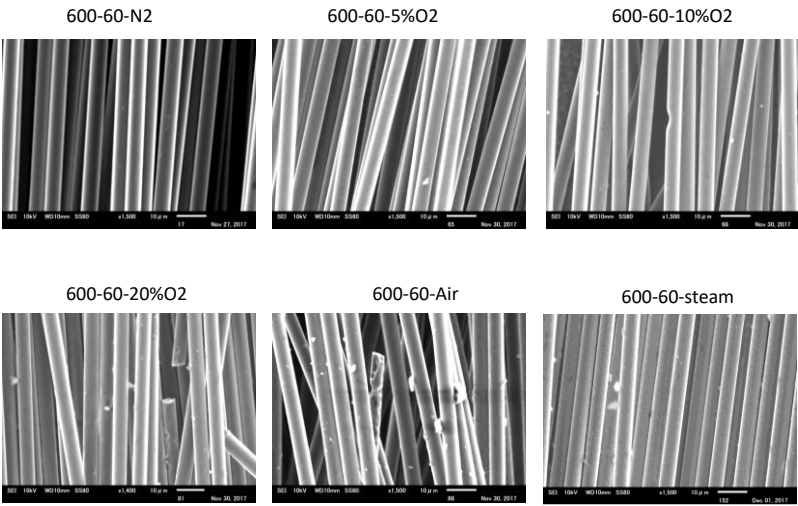


図 23 各雰囲気ガス中 600℃、60 min で処理した炭素繊維

4.3 プレプリグから回収した炭素繊維の物性に対する反応温度、処理時間、雰囲気ガスの影響

プレプリグを窒素、空気、90%の水蒸気中、400℃～600℃で加熱処理した場合に回収された炭素繊維の引張強度と弾性率を図24、図25に示す。プレプリグを窒素雰囲気下で熱分解すると反応温度に関わらず多くの炭素残渣が表面に残留するため、引張試験をするためにエポキシ製の接着剤を表面に塗布しても炭素繊維とエポキシの親和性が低く引張強度が低く観測された。

空気中では、反応温度が400℃の場合には窒素中とほぼ同じ値であるが、500℃では引張強度が最大となり炭素表面の炭素残渣が空気によってほぼ完全に除去されたと考えられる。600℃以上では再び引張強度が低下するのは、酸素によって炭素繊維が酸化され劣化したためと考えられる。90%の水蒸気を用いた場合、反応温度が高くなるに従って引張強度が低下し、水蒸気と炭素繊維との反応によって引張強度が低下した。

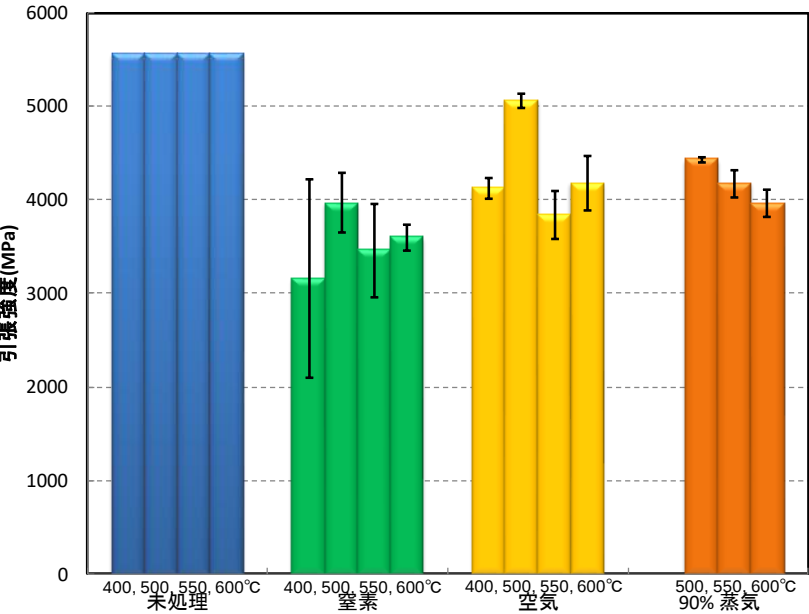


図 24 プレプリグから回収された炭素繊維の引張強度に対する処理条件の影響

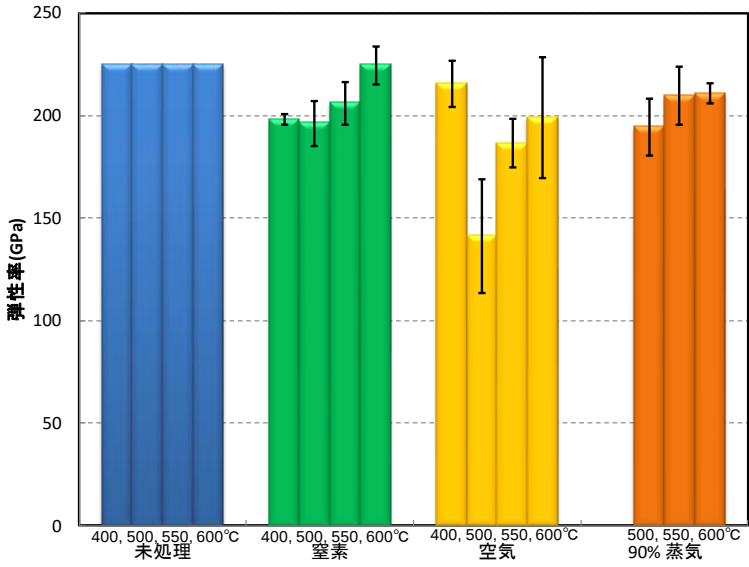


図25 T800プレプリグの引張強度に対する加熱処理雰囲気の影響(60 min)

プレプリグから回収された炭素繊維の引張強度に対する酸素濃度および処理温度の影響を図26に示す。回収された炭素繊維の引張強度は、処理温度が500℃以下では酸素濃度が高くなるに従って増加した。一方、500℃以上では酸素濃度や処理温度が高くなるに従って引張強度が低下し、500℃で酸素濃度20%あるいは空気中で処理した場合に引張強度が最大となった。

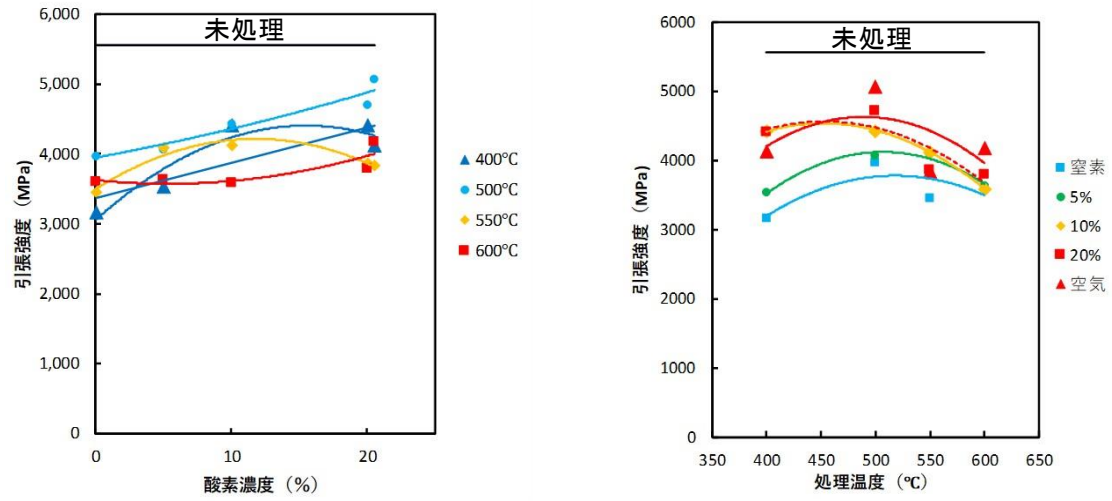


図 26 プレプリグから回収された炭素繊維の引張強度に対する酸素濃度および処理温度の影響

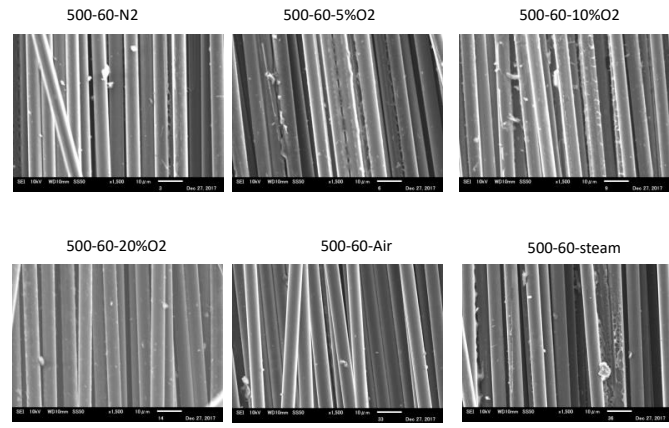


図 27 プレプリグを各雰囲気ガス中 600℃、60 min で処理し回収された炭素繊維

プレプリグを窒素、酸素濃度5～20%、空気、および水蒸気(水蒸気90%、窒素90%)で60 min処理した後、回収された炭素繊維のSEM写真を図27に示す。処理温度500℃の窒素あるいは低濃度酸素雰囲気下では、炭素繊維表面にまだ多くの残渣が残っているが、酸素濃度20%や空気雰囲気下では、炭素繊維表面の残渣がほぼ除去された。

T300を用いたプレプリグ(F6343B)各処理条件下で30分間加熱した後に回収された炭素繊維の引張強度を図28に示す。試料を窒素雰囲気下450～700℃で処理すると、回収した炭素繊維の引張強度は処理温度が高くなるに従って低下した。一方、空気雰囲気下では引張強度は550℃で極大となり、酸素濃度を10%および5%とすると炭素繊維の引張強度が極大となる処理温度は600℃および700℃と高温側へシフトした。またプレプリグを窒素雰囲気下700℃で処理して回収した炭素繊維を5%の酸素濃度中700℃で再処理すると引張強度は2300 MPaまで増加した。すなわち、窒素雰囲気下でCFRPを処理して回収された炭素繊維表面に残渣が多く付着し、引張強度は見かけ上低下した。一方、酸素共存下で処理すると炭素繊維表面の残渣が除去され、炭素繊維表面とエポキシ樹脂との密着性が向上し、引張強度が増加したと考えられる。

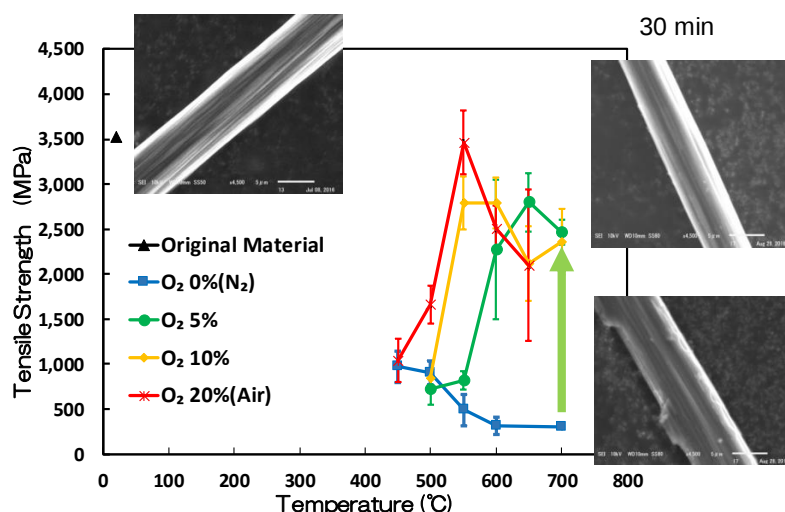


図28 回収した炭素繊維(T300)の引張強度に対する酸素濃度の影響

4.4 CFRPの加熱処理で回収された液状生成物の性状

T800のプレプリグ(P2255S)および実航空廃材を窒素雰囲気下500℃60分処理した場合、P2255Sでは約12%、実航空廃材では23%の液体生成物が得られた(図29)。P2255Sではエポキシ樹脂に由来する含酸素化合物が多く検出されたが、実航空廃材ではその他に含窒素および含硫黄化合物が多く含まれており、液体燃料として利用する場合に十分な排ガス処理が必要であることが分かった。

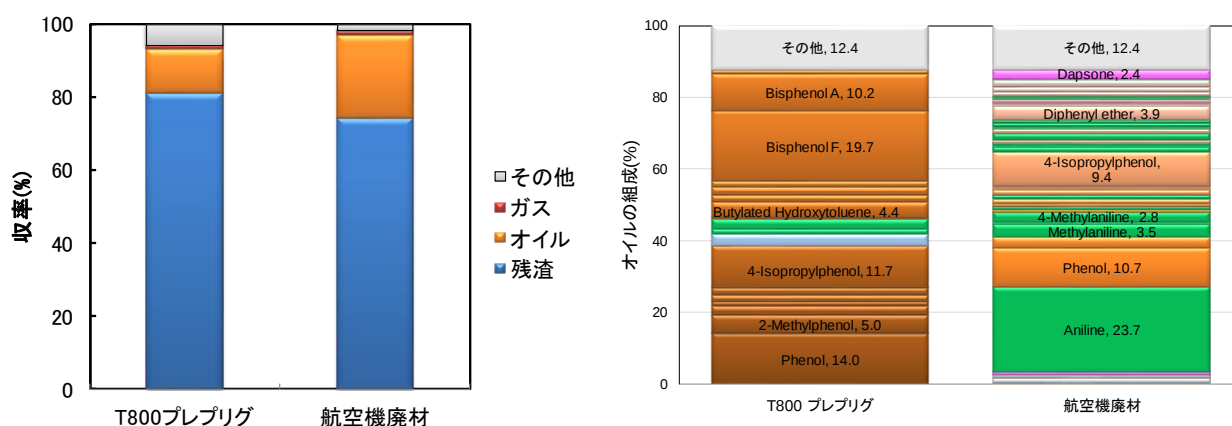


図29 プレプリグおよび実航空廃材の熱分解で生成した液体生成物

4.5 ニッケルナノ粒子を用いた炭素繊維のリサイクル

炭素繊維 (CF,T800)、プレプリグ (CFRP,P2255S) およびプレプリグを500℃60分間処理して回収した炭素繊維 (R)を窒素雰囲気、水蒸気雰囲気 (90%) およびニッケルナノ粒子を添加して水蒸気雰囲気下で500℃再加熱して得られた炭素繊維の引張強度を図30に、処理手順の詳細を表3示す。炭素繊維に直接ニッケルナノ粒子を添加して水蒸気雰囲気下600℃でガス化した場合に引張強度が極端に低下したのは、ニッケル粒子によって炭素繊維表面の一部がガス化によって損傷を受けたためと考えられる。プレプリグやプレプリグを500℃で熱分解した残渣にニッケルナノ粒子を添加して水蒸気中600℃で加熱処理した場合、同条件でニッケルを添加しない場合に比べて回収した炭素繊維の引張強度は若干低下した。

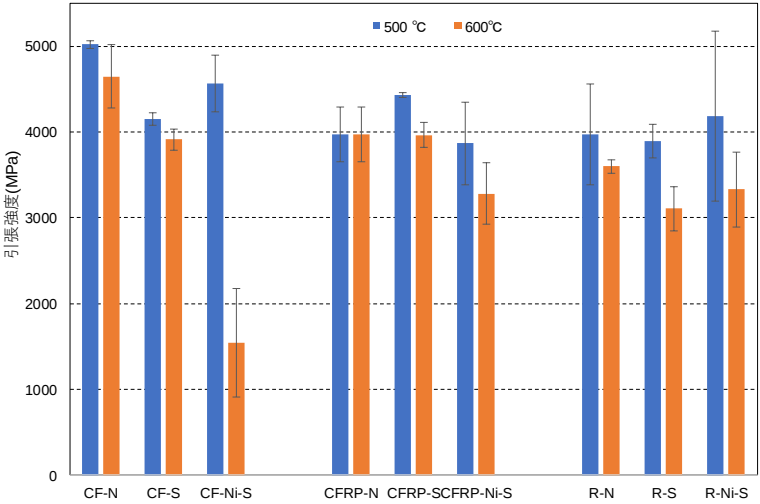


表3 ニッケルナノ粒子を用いた実験における処理手順の詳細

CF-N	CFを窒素中60分間加熱処理
CF-S	CFを水蒸気中で60分間加熱処理
CF-Ni-S	CFにニッケル粒子を添加し水蒸気中60分間加熱処理
CFRP-N	プレプリグを窒素中60分間加熱処理
CFRP-S	プレプリグを水蒸気中60分間加熱処理
CFRP-Ni-S	プレプリグにニッケル粒子を添加して水蒸気中60分間加熱処理
R-N	プレプリグを窒素中500℃で熱分解した残渣を窒素中60分間再加熱
R-S	プレプリグを窒素中500℃で熱分解した残渣を水蒸気中60分間再加熱
R-Ni-S	プレプリグを窒素中500℃で熱分解した残渣にニッケルを添加し水蒸気中60分間再加熱

図30 回収された炭素繊維の引張強度に対するニッケルナノ粒子の影響

4.6 まとめ

- 炭素繊維は窒素中では安定であるが、酸素や水蒸気共存する場合500℃以上で引張強度の低下が観測された。
- プレプリグを加熱処理して炭素繊維を回収する場合、窒素雰囲気下加熱処理するとプラスチック由来の残渣が炭素繊維表面に残留するため、回収した炭素繊維の見かけ上の引張強度は低い。一方、空気中あるいは水蒸気中500℃で処理した場合、炭素繊維表面の残渣は空気や水蒸気によって除去され、炭素繊維自身の劣化は比較的小さく、回収された炭素繊維の引張強度低下は最小となった。
- ニッケルナノ粒子を用いた場合、炭素繊維の分解が促進され引張強度はニッケル粒子を用いない場合に比べて低下した。
- CFRPから炭素繊維を回収するには500℃空気中あるいは水蒸気中での処理が最適であり、実用化へ向けて処理装置のスケールアップを図ると共に、対象となるCFRPの種類や大きさの影響を検討する。
- CFRPから回収された炭素繊維はバージン繊維に比べて繊維長が短い、引張強度の程度は10～20%程度再びCFRPの補強材として利用することは可能である。特に繊維の方向を揃えることによってVf(炭素繊維の体積割合)を高め、バージン材と同程度の物性を有すリサイクル材が製造できると考えられる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

炭素繊維強化プラスチックを熱分解して炭素繊維を回収する場合、炭素繊維自身の劣化や炭素繊維表面に残留するプラスチック由来の残渣が回収された炭素繊維の物性に影響を与えることは指摘されてきた。しかし多くは各社のノウハウとして秘匿され定量的なデータは公開されていなかった。本研究により、炭素繊維のリサイクルにおける処理温度、処理時間、雰囲気ガスの影響が定量的に明らかになった。

(2)環境政策への貢献

炭素繊維は製造時に膨大なエネルギーを消費するため、炭素繊維のリサイクルを実現すると大幅な二酸化炭素の削減が期待できる。また本研究データは、リサイクル炭素繊維の標準化を作成する際に重要な基礎データとなると期待されている。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1)誌上発表

＜論文(査読あり)＞

特に記載すべき事項はない。

＜その他誌上発表(査読なし)＞

1)加茂徹,「炭素繊維強化プラスチック(CFRP)のリサイクルの現状と課題」,廃棄物資源循環学会誌, 29(2),37-45(2018).

(2)口頭発表(学会等)

- 4) 加茂徹, 欧州における CFRP リサイクル技術の動向等に係る調査概要, 平成 30 年度 第 1 回 CFRP リサイクル関係者意見交換会,名古屋, 2018.
- 5) 加茂徹, 炭素繊維リサイクルの現状と今後の課題, 第 18 回 次世代プラスチック成形技術研究会, 米沢, 2019.
- 6) Chuan Ma, Tohru Kamo, The International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR), “Influence of reaction conditions for the property of carbon fiber recovered from carbon fiber reinforced plastic”, Hungary, 2019.

(3)知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4)「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

(5)マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6)その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 前田豊,「炭素繊維の最先端技術」,シーエムシー出版,(2013).
- 2) 平松徹,「よくわかる炭素繊維コンポジット入門」,日刊工業新聞社,(2015).
- 3) 富士経済ホームページ, <https://www.fuji-keizai.co.jp/market/17019.html>, (2018/01/25)
- 4) H27年新エネルギー・産業技術総合開発機構報告書「自動車に用いられる炭素繊維複合材料のリサイクル技

術に関する検討」.

5) 高橋淳,日本複合材料学会誌. 34(6), 251-255(2008).

6) JIS規格,JIS R7608:2007,「炭素繊維-樹脂含浸ヤーン試料を用いた引張特性試験法」

III. 英文Abstract

Recovery of Carbon Fiber from CFRP by Two Stage Low Temperature Gasification

Principal Investigator: Tohru Kamo

Institution: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

16-1 Onogawa, Tsukuba-City, Ibaraki 305-8569, JAPAN

Tel: +81-29-861-8043 / Fax: +81-29-861-8427

E-mail: tohru-kamo@aist.go.jp

Cooperated by: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

[Abstract]

Key Words: Carbon fiber, Recycle, CFRP, Pyrolysis, Nano particle

Carbon fiber is expected as next-generation material to reduce the weight of airplanes and automobiles for improving fuel efficiency, due to its excellent physical properties as light and strong. Carbon fiber consumes huge amount of energy for manufacturing, however, it is expected that the energy consumption rate can be significantly reduced by realization of carbon fiber recycling.

In this study, we investigated the effects of reaction temperature, reaction time, atmosphere gas, and nickel nanoparticles on the tensile strength and elastic modulus of carbon fiber recovered by pyrolysis of carbon fiber reinforced plastic (CFRP). Although carbon fibers are stable in an inert gas such as nitrogen even at around 1000 °C, it was observed that the tensile strength decreased at over 500 °C more than 5 percent of oxygen concentration or in steam due to oxidation of carbon fiber.

When the prepreg (T800) is pyrolyzed to recover carbon fibers in a nitrogen atmosphere, the apparent tensile strength of the recovered carbon fibers decreased, because the plastic-derived residue remains on the surface of the carbon fibers inhibit adhesion between carbon fiber and epoxy resin. On the other hand, the carbon fiber recovered from pyrolysis in air at 500 °C for 60 min showed maximum tensile strength, because the carbon residue on the surface of carbon fiber is removed almost completely and deterioration of carbon fiber by oxidation can be ignored. Similar high-performance carbon fiber was recovered from pyrolysis in 90% of steam atmosphere at 500°C also.

When nickel nanoparticle was directly loaded on the carbon fibers and heated at 600 °C in a steam atmosphere, the tensile strength of the carbon fiber was extremely reduced. The negative effect for carbon fiber suggests that surface of the carbon fiber was damaged by steam gasification accelerated by nickel nanoparticle. Similar negative effect of nickel nanoparticle was observed for the recovered carbon fiber from prepreg at 600°C.

Our experimental results indicate that reaction temperature, concentration of oxygen and steam is key parameters for carbon fiber recycling and pyrolysis in air atmosphere at around 500°C is good condition to recover carbon fiber from carbon fiber reinforced plastic from industrial point of view.