



# 過熱水蒸気を利用したCFRPからの 炭素繊維回収と繊維表面改質

一般財団法人ファインセラミックスセンター

北岡 諭, 和田匡史, 森匡見, 林一美

高砂工業株式会社

武藤則男, 加藤双美彦, 大島士月, 中村寿樹

謝辞: 本研究の一部は, 知の拠点あいち 重点研究プロジェクト, METI-戦略的基盤技術高度化支援事業, 並びに, NEDO-革新的新構造材料等研究開発の支援を受けて実施したものである.



# CFRPリサイクルの構築に向けて

CFRP廃材の履歴が明らかなこと

材料トレーサビリティの確保

- ・ CFRP廃材の約40%は工場内で発生
- ・ CFRP廃材収集と回収繊維(有価物)の移動に要するコストを抑えたい (かさばる)

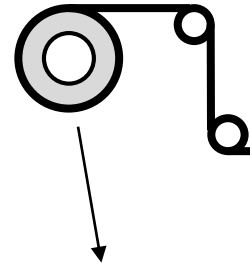


リサイクルCFRP製品の実績作り

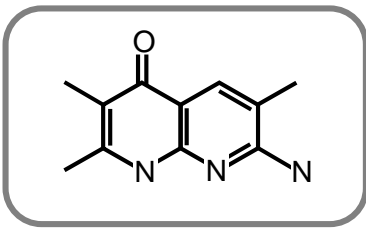
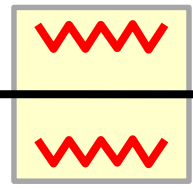
CFRP製造工場内でリサイクル  
(インプラントリサイクル)

# 炭素繊維 (PAN系) の製造方法

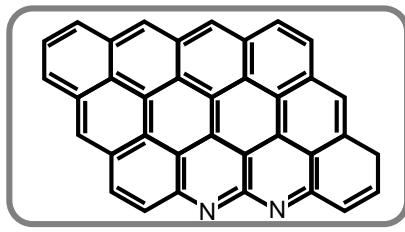
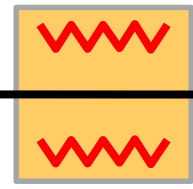
ポリアクリロ  
ニトリル繊維



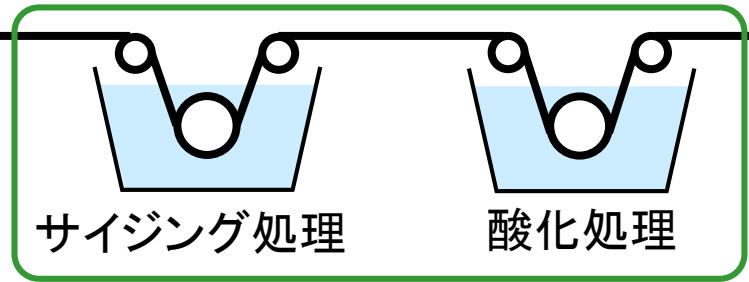
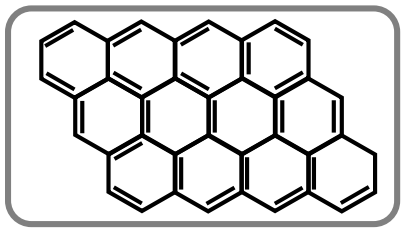
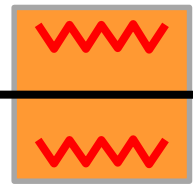
耐炎化処理  
(200-300 °C)



炭素化処理  
(1000-2000 °C)



黒鉛化処理  
(2000-3000 °C)



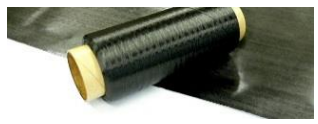
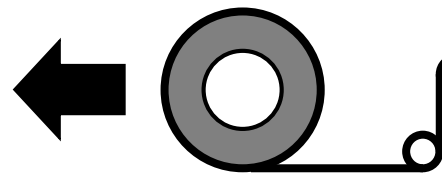
サイジング処理

酸化処理

表面改質処理

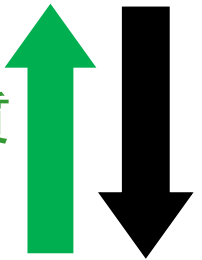
- ・樹脂との密着性改善
- ・繊維のハンドリング性向上

CFRP



炭素繊維

表面改質  
処理？

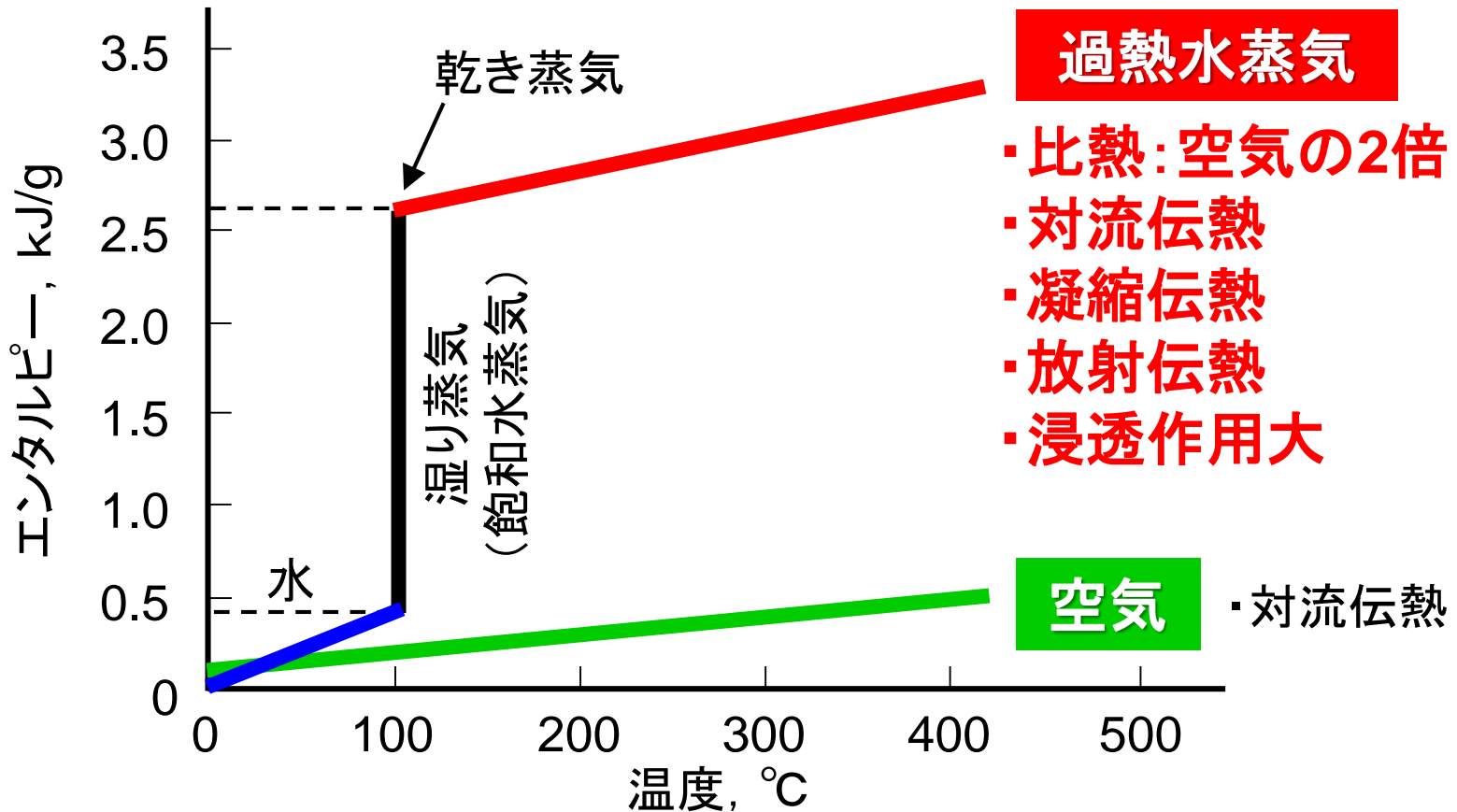


リサイクル炭素繊維



# 過熱水蒸気とは？

**沸点以上**の乾いた水蒸気 → 空気に比べて高速・均一加熱が可能



# CFRPからの繊維回収技術

## 樹脂を分解気化

参考: METI-MRI炭素繊維・複合材料のリサイクル技術等に関する調査(2009)

	過熱水蒸気法	熱分解法	常圧溶解法	亜臨界／超臨界流体法
回収物	長繊維	チョップドF, ミルドF	長繊維, プレポリマー	長繊維, プレポリマー
温度(°C)	500-700	500-700	100-200	250-400
圧力(MPa)	常圧	常圧	常圧	1-25
雰囲気	水蒸気 + N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	—	—
溶媒, 触媒	—	—	溶媒: ベンジルアルコール 触媒: アルカリ金属塩	溶媒: アルコール, 水 等 触媒[亜臨界流体]: アルカリ金属塩



- ・織物状態で回収可能
- ・繊維表面改質(樹脂に対する密着性向上)

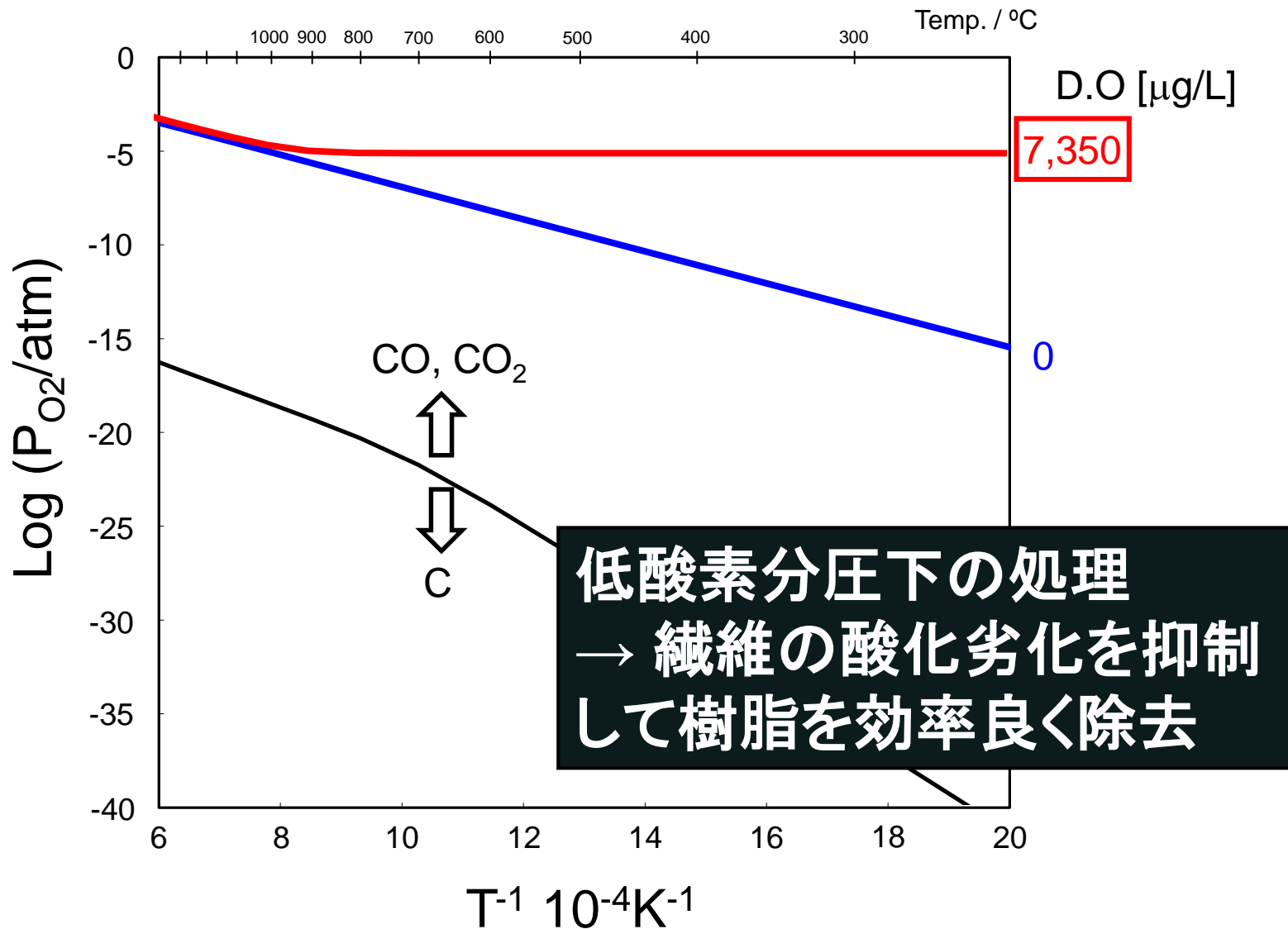
- ・低コスト
- ・短繊維回収中心  
⇒用途限定

- ・溶解可能樹脂種が限定

- ・処理効率低



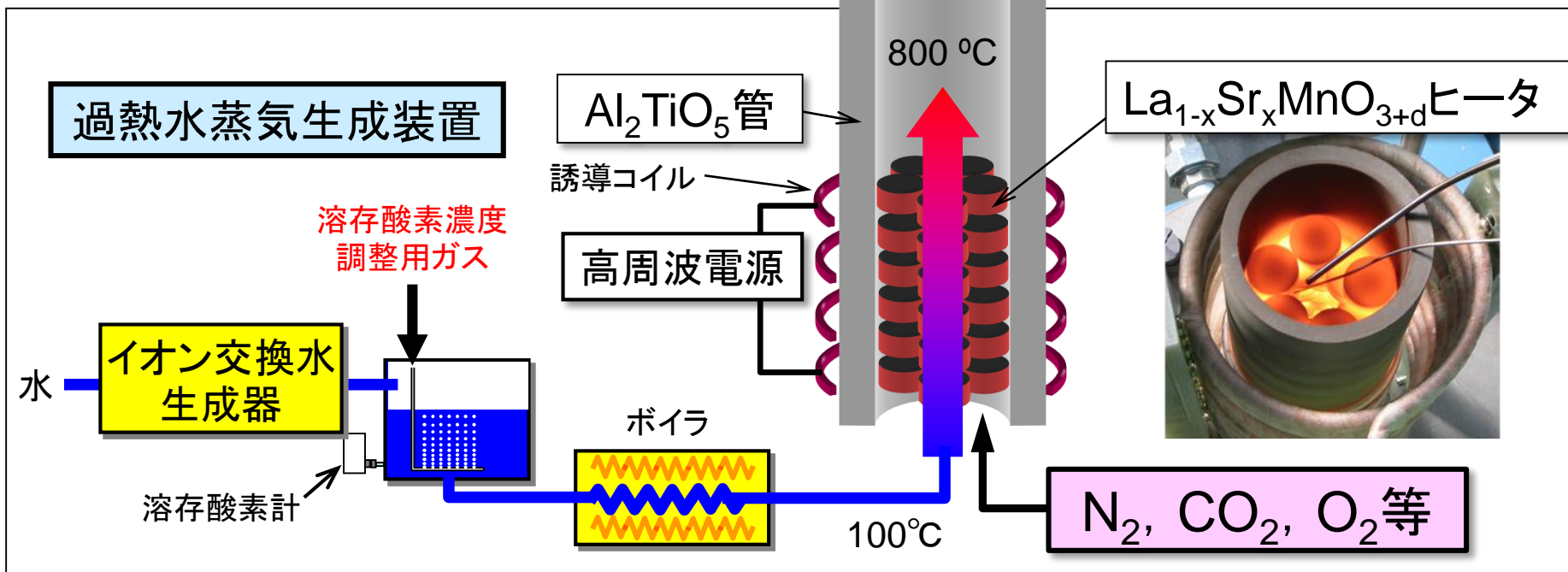
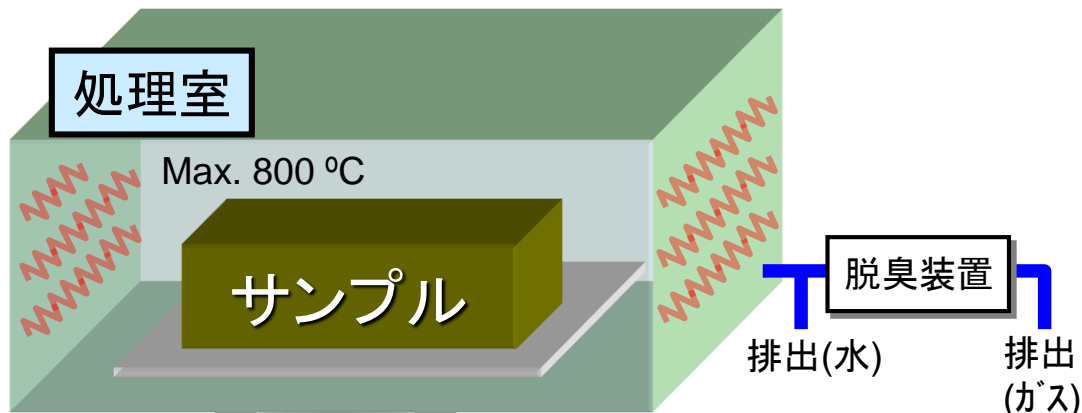
# 過熱水蒸気中の平衡酸素分圧



## CFRP廃材中の繊維配向を維持した状態で繊維を回収



処理寸法: 250 × 250 × 250mm





# CFRP(PA66)からの繊維回収

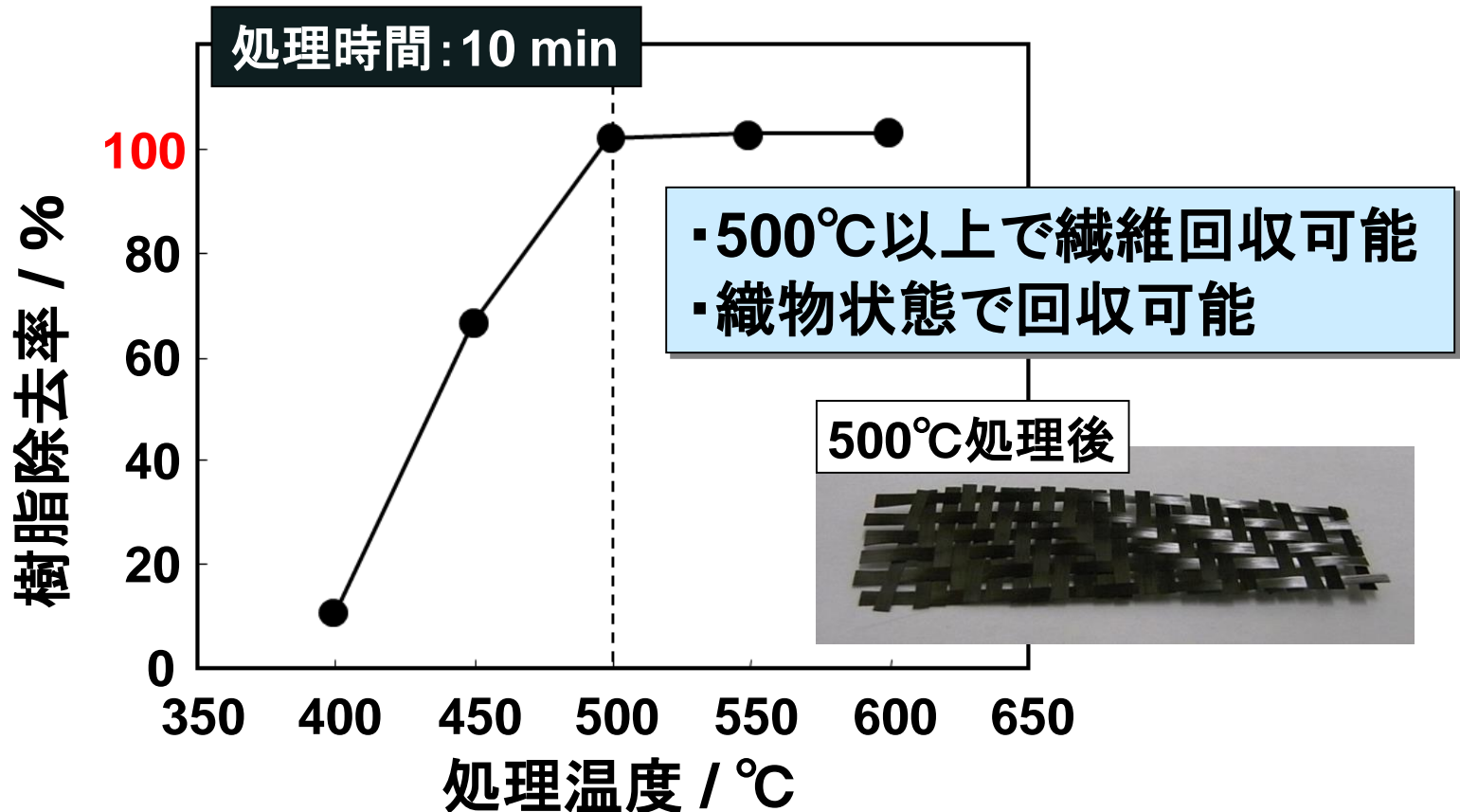
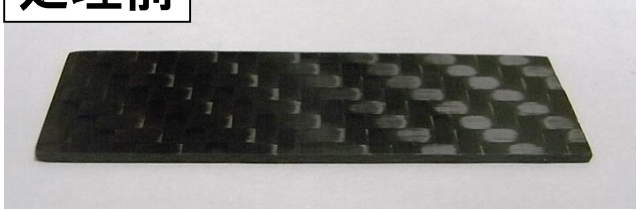
CFRP: 50 × 15 × 1mm [綾織, 4層]

・PAN系繊維: A (繊維比率 = 47vol%)

・樹脂: PA66



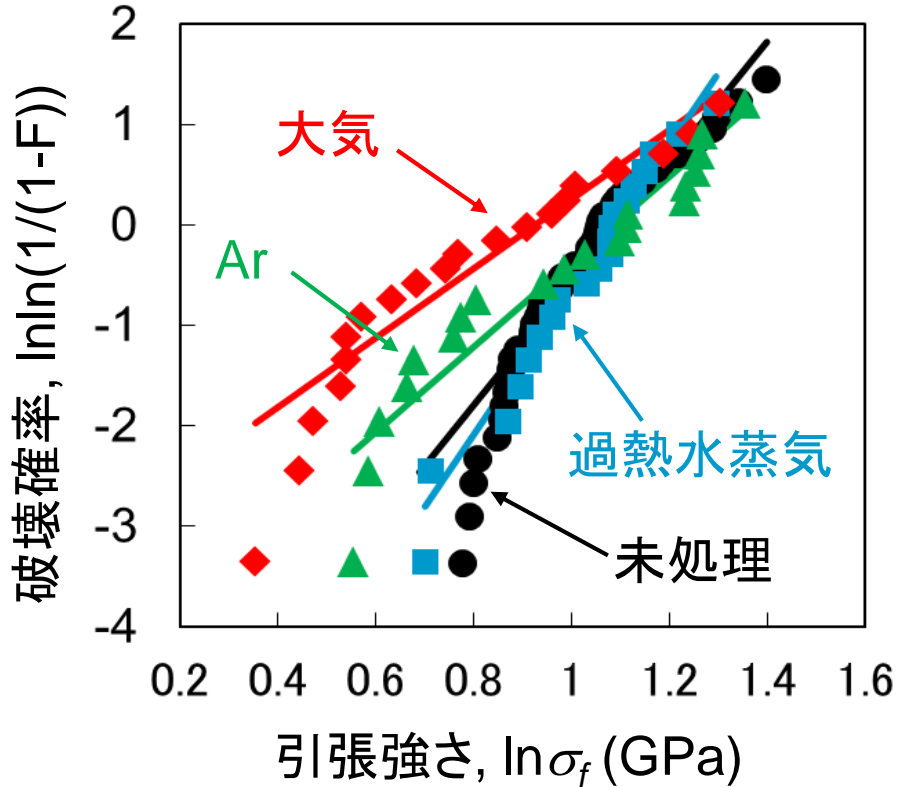
処理前



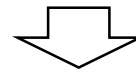


# バッチ式処理により回収した繊維の引張強さ

熱処理条件(共通): 500°C × 10 min



	熱処理 雰囲気	平均強度 (GPa)	尺度母数 $\sigma_0$ (GPa)	形状母数 m
●	未処理	2.8	3.0	6.0
■	過熱水蒸気	2.8	3.0	7.2
◆	大気	2.3	2.5	3.5
▲	Ar	2.7	3.0	4.2



樹脂除去率 ≒ 100%

過熱水蒸気処理により、繊維劣化を極力抑えた繊維回収が可能

(PA, PP樹脂に対して効果的)



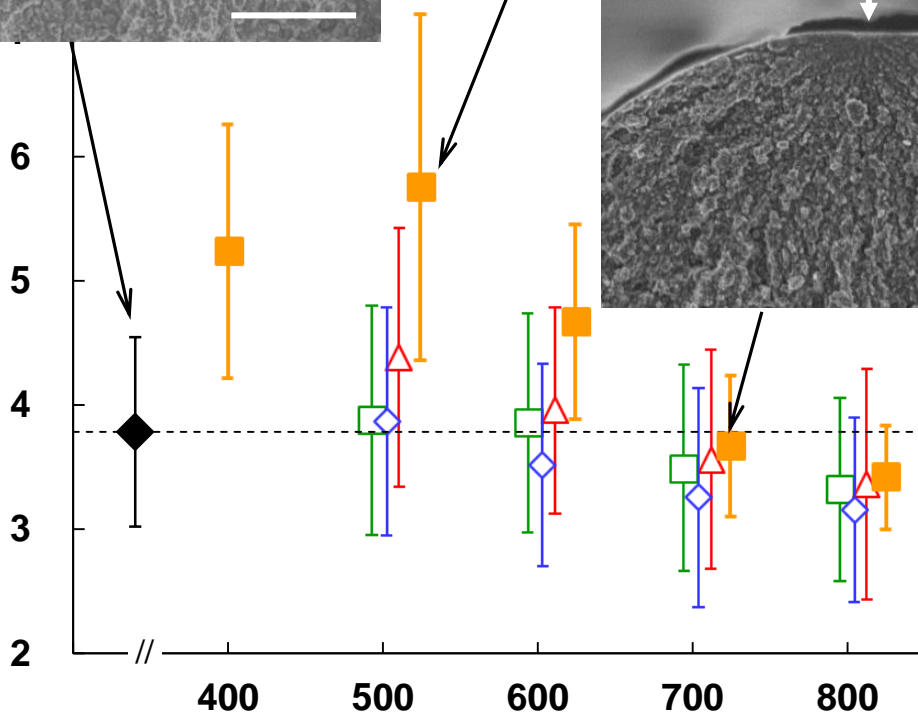
# 過熱水蒸気処理による繊維の引張強さの向上

- ・PAN系繊維：C
- ・ゲージ長さ：20mm
- ・C.H.S：0.1mm/min
- ・誤差：標準偏差 $\pm\sigma$

処理時間：5 min

	処理条件
◆	未処理
◇	過熱水蒸気 (SHS)
△	SHS+4vol%N <sub>2</sub>
□	SHS+4vol%CO <sub>2</sub>
■	SHS+4vol%N <sub>2</sub> -4vol%CO <sub>2</sub>

引張強さ (MPa)



処理温度 (°C)

500°Cの4%N<sub>2</sub>-4%CO<sub>2</sub>添加処理により引張強さが大きく向上

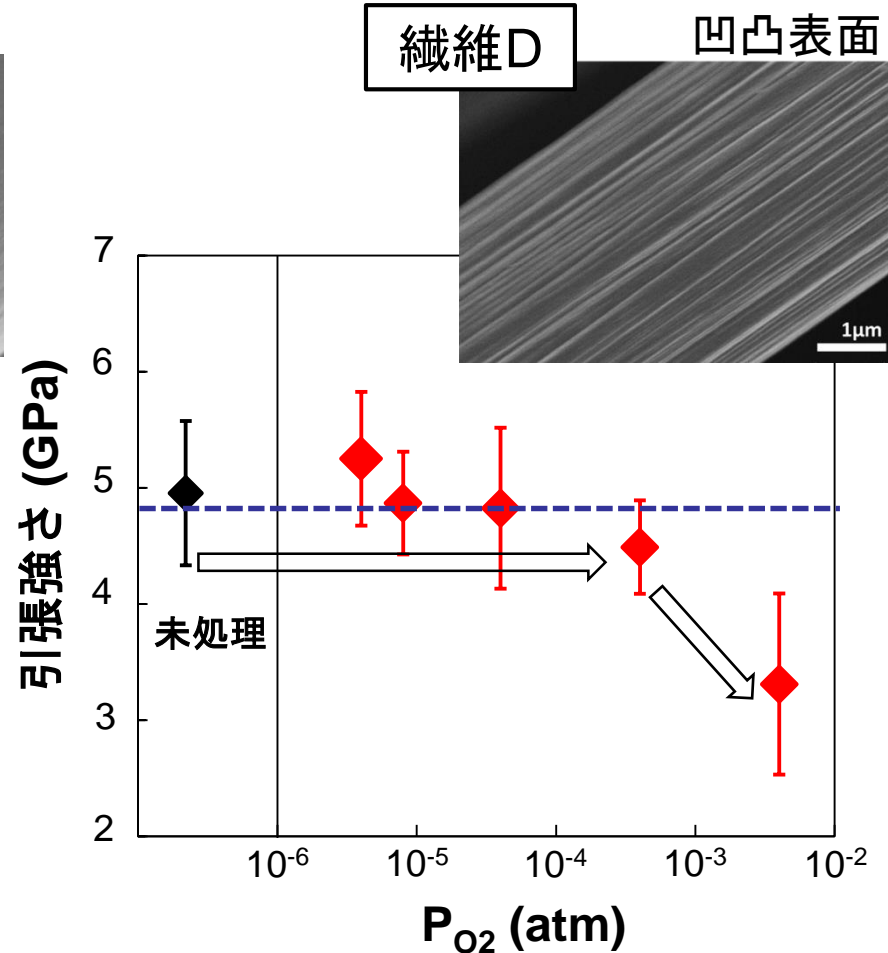
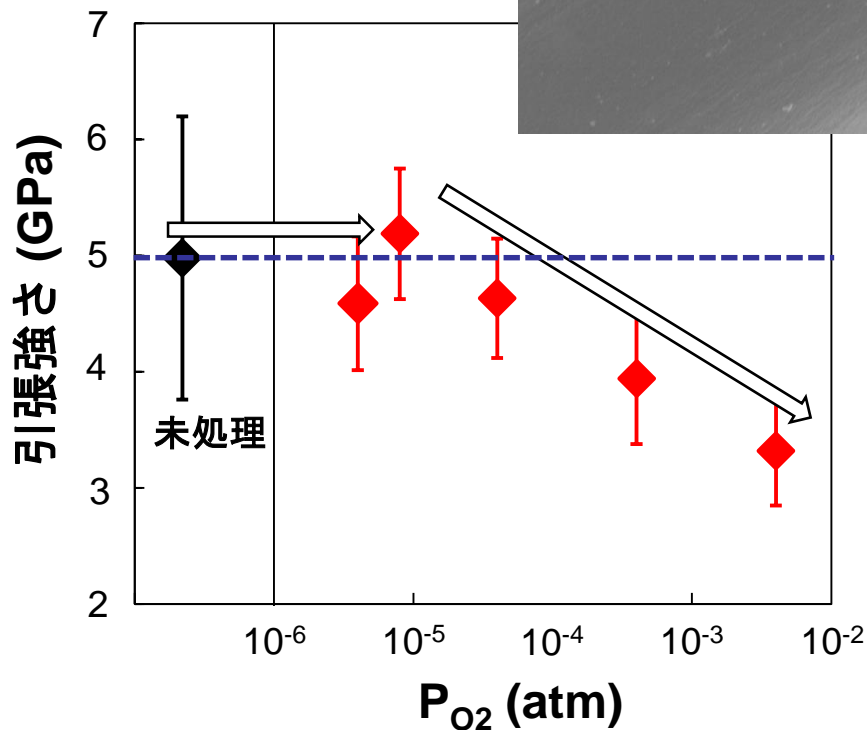
→ 低品位繊維の性能UP



# 過熱水蒸気処理後の引張強さに及ぼす 繊維表面形態の影響

## 過熱水蒸気処理条件

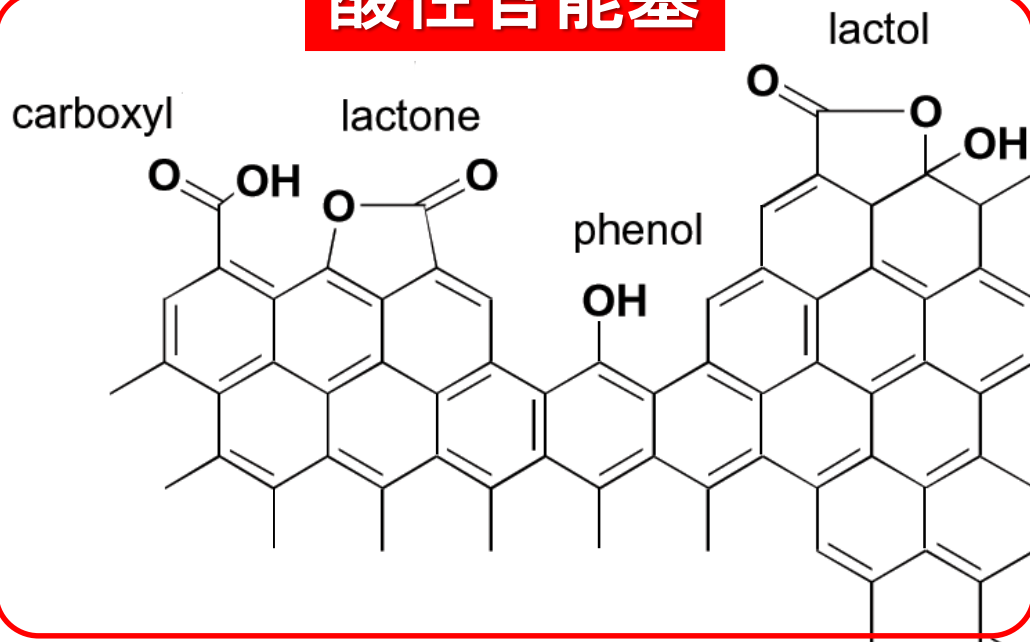
- ・温度: 700°C × 20min
- ・蒸気量: 5kg/h



繊維表面凹凸の増大により、強度低下を抑制することが可能  
→ 過酷な繊維回収条件にも耐える繊維の仕様を示唆

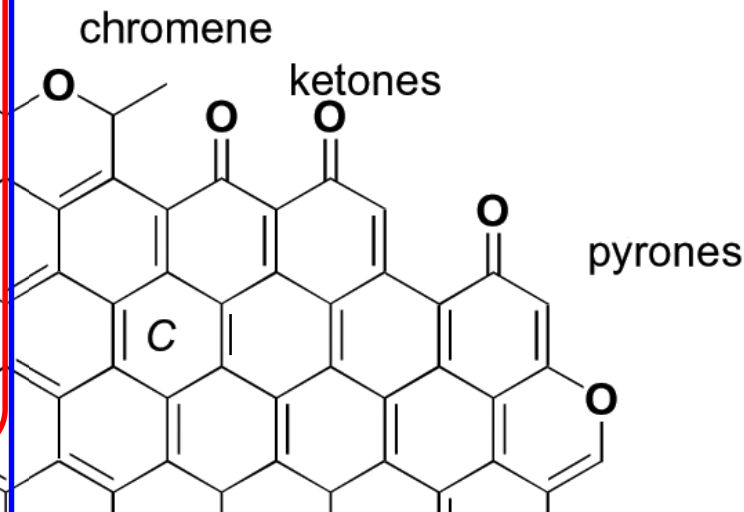
# 炭素(繊維)表面に形成しうる官能基

## 酸性官能基



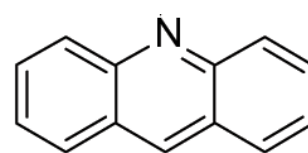
M.A. Montes-Moran et al., Carbon, 42, 1219-1225(2004)

## 塩基性官能基

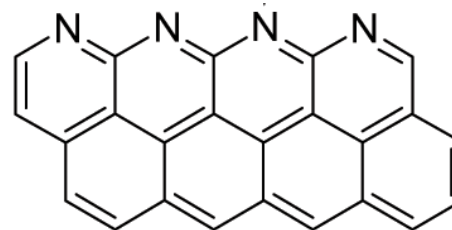
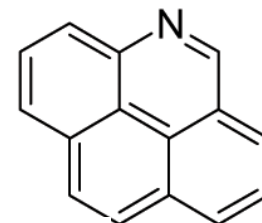


**Boehm法(中和滴定法)**  
**⇒表面官能基量を定量**

H.P. Boehm et al., Adv. Catal., 16, 179 (1966).



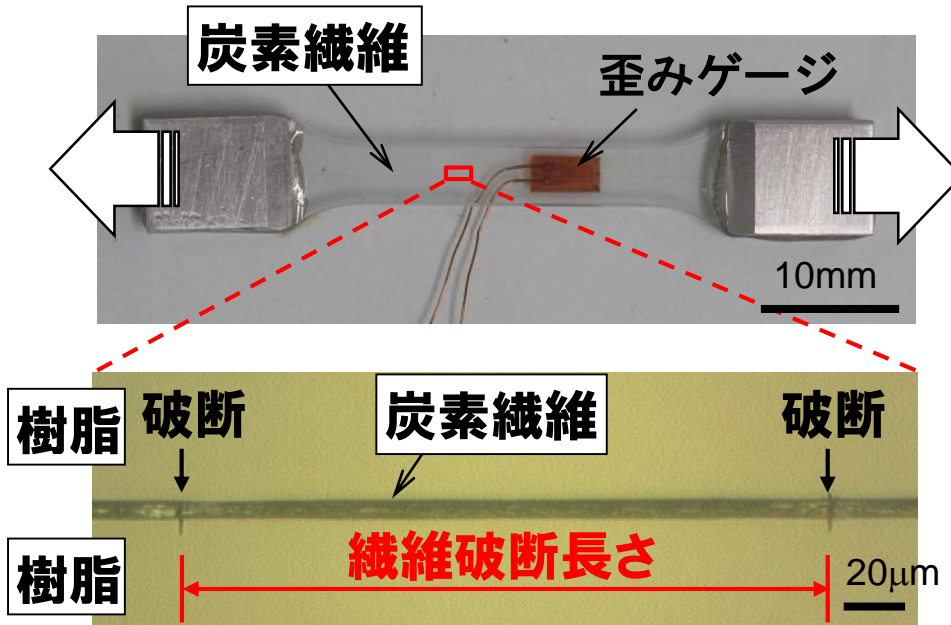
acridine



# 繊維—樹脂間の密着性評価方法

## フラグメンテーション法

主剤: Epoxy resin (Bisphenol-A)  
硬化剤: Triethylenetetramine



樹脂中に単繊維を埋め込んだ複合材料に引張応力を付加

繊維が多重破断  
⇒ 繊維破断長さの平均値より、界面せん断強度を算出

辻岡則夫 他, 材料, 46, 163 (2004)

### 界面せん断強度: $\tau_i$

繊維強度が一定の場合、繊維破断長さが短いほど界面せん断強度は大

$$\tau = \frac{\sigma_f(l_c) \cdot d}{2l_c} \quad l_c = \frac{4}{3} \bar{l}$$

$$\sigma_f(l_c) = \sigma_0(l_0) \left( \frac{l_c}{l_0} \right)^{-1/m} \Gamma \left( 1 + \frac{1}{m} \right)$$

$\bar{l}$ : 繊維破断長さの平均値

$l_c$ : 繊維の臨界破断長さ

$\sigma_f(l_c)$ :  $l_c$  に相当する繊維強度

$d$ : 繊維直径

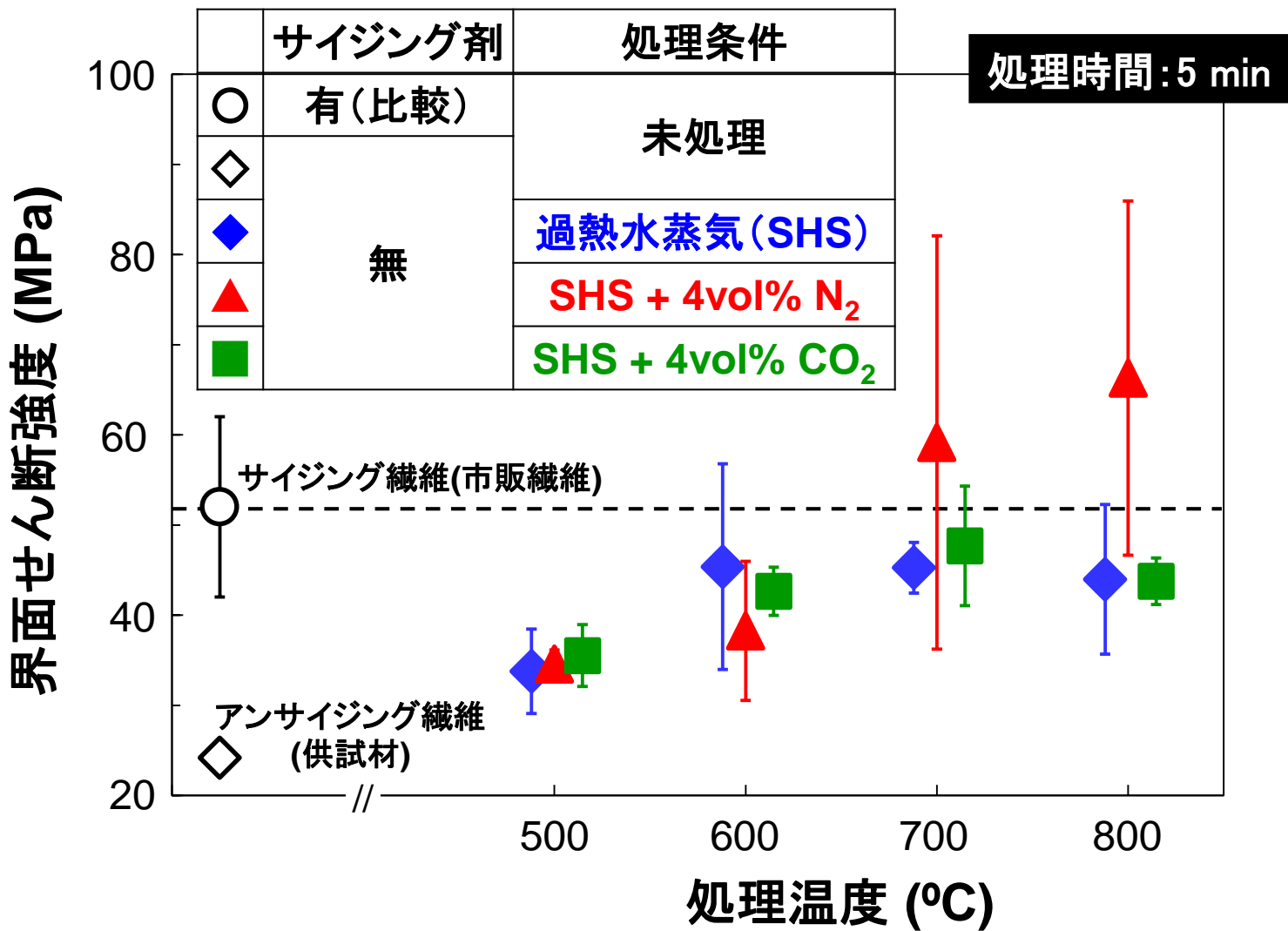
$l_0$ : 基準ゲージ長さ

$\sigma_0(l_0)$ :  $l_0$  に相当するワイブル尺度母数(引張強さ)

$m$ : ワイブル形状母数(引張強さ)

$\Gamma$ : ガンマ関数

# 炭素繊維－エポキシ樹脂間の界面せん断強度

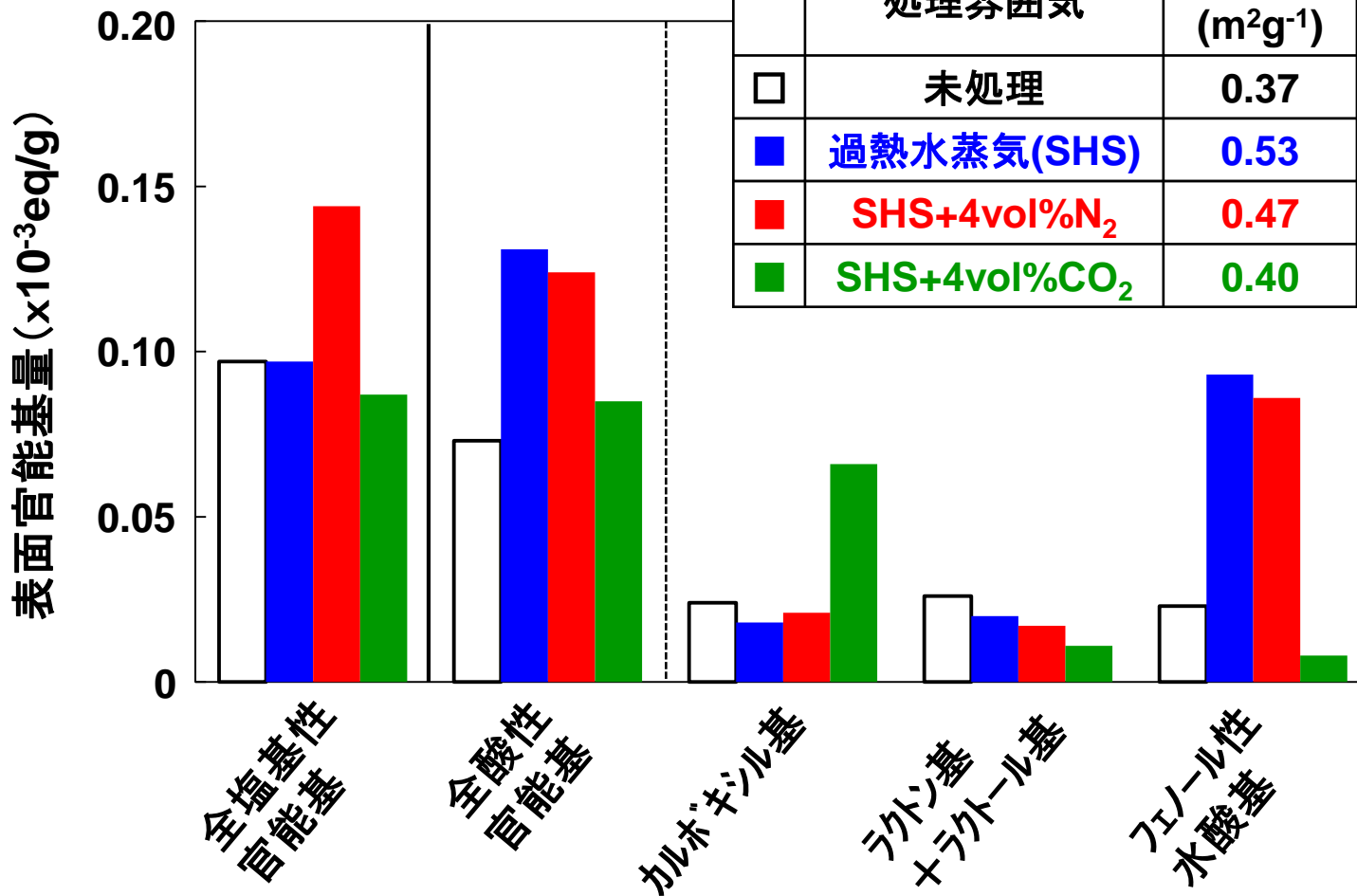


過熱水蒸気処理により界面せん断強度が増大  
特に、高温においてN<sub>2</sub>添加が効果的



# 繊維表面の官能基量

PAN系繊維C, SHS (700 °C × 5 min)



	処理雰囲気	比表面積 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	界面せん断強度 (MPa)
□	未処理	0.37	24
■	過熱水蒸気(SHS)	0.53	45
■	SHS+4vol%N <sub>2</sub>	0.47	59
■	SHS+4vol%CO <sub>2</sub>	0.40	48

SHS : OH基の増加 + 比表面積の増大 (アンカー効果)  
 SHS + N<sub>2</sub> : OH基, 塩基度の増加 + 比表面積の増大 (SHSより小)  
 SHS + CO<sub>2</sub> : COOH基の増加



# 会社概要

<b>商号</b>	<b>高砂工業株式会社</b>
<b>設立</b>	<b>1953年(昭和28年)9月5日</b>
<b>資本金</b>	<b>200,000,000円</b>
<b>従業員</b>	<b>約300名</b>
<b>工場(国内)</b>	<b>本社工場(岐阜)、伊万里工場(佐賀)</b>
<b>工場(海外)</b>	<b>佛山高砂工業窯炉有限公司(広東省)</b>
<b>営業所</b>	<b>三河営業所(愛知県碧南市)</b>

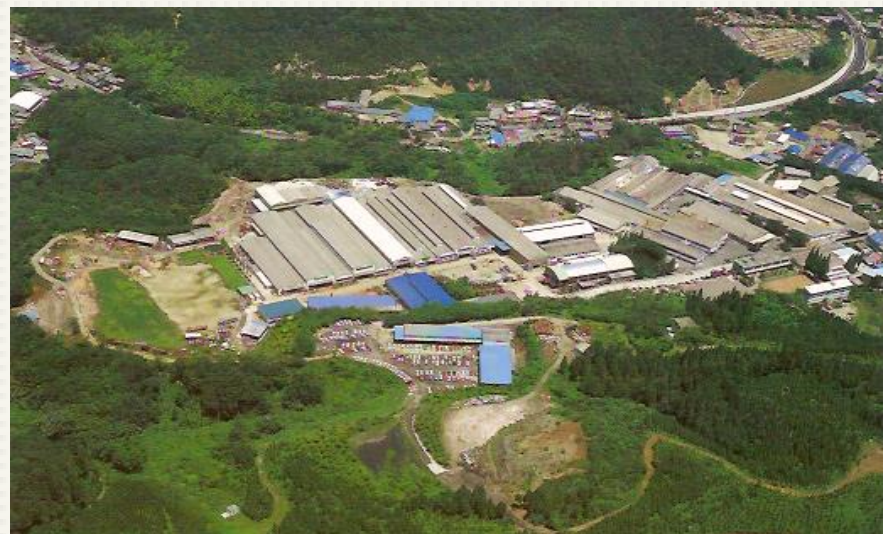


# 会社全景



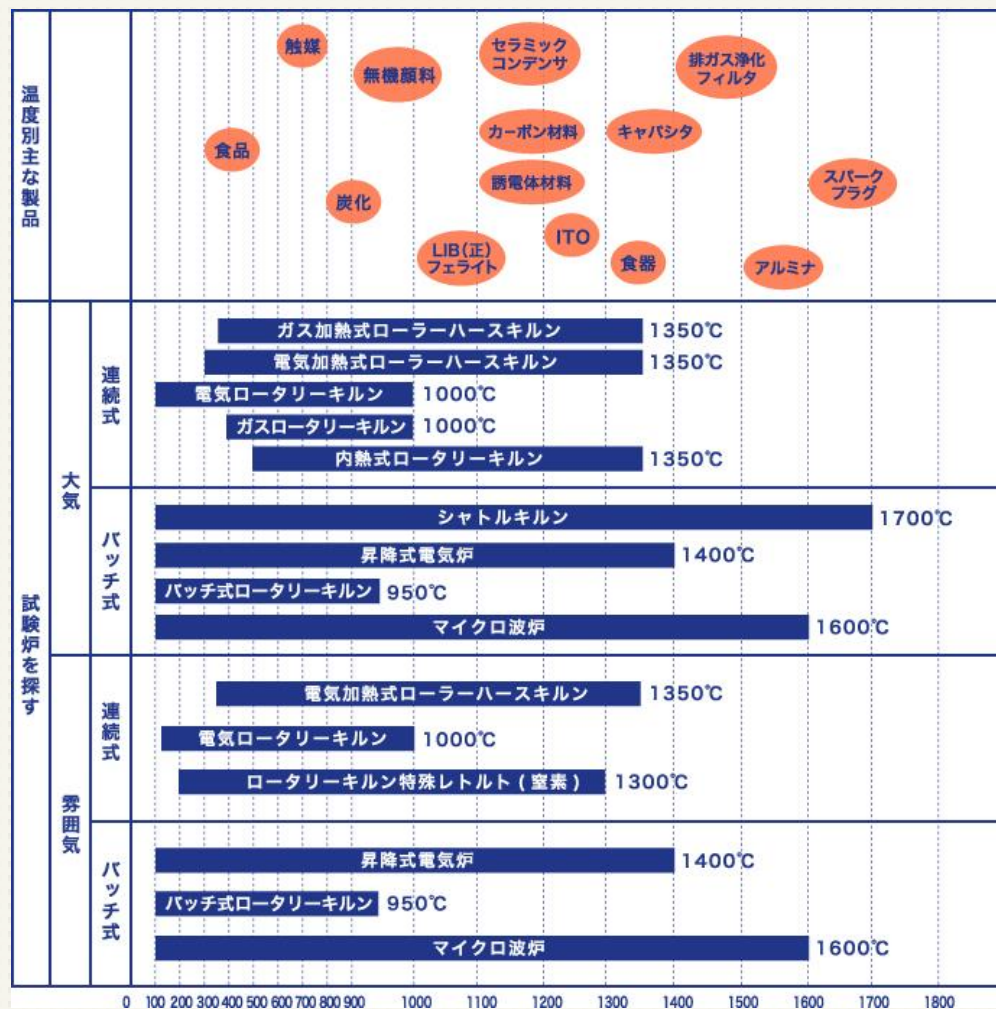
**本社事務所**  
**（岐阜県土岐市）**

**本社工場全景**  
**（岐阜県土岐市）**



# 取扱製品 (焼成炉)

各種キルン、ドライヤ  
トンネルキルン  
ローラハースキルン  
シャトルキルン  
メッシュベルトキルン  
ロータリーキルン  
プッシュスラブキルン  
台車昇降式キルン

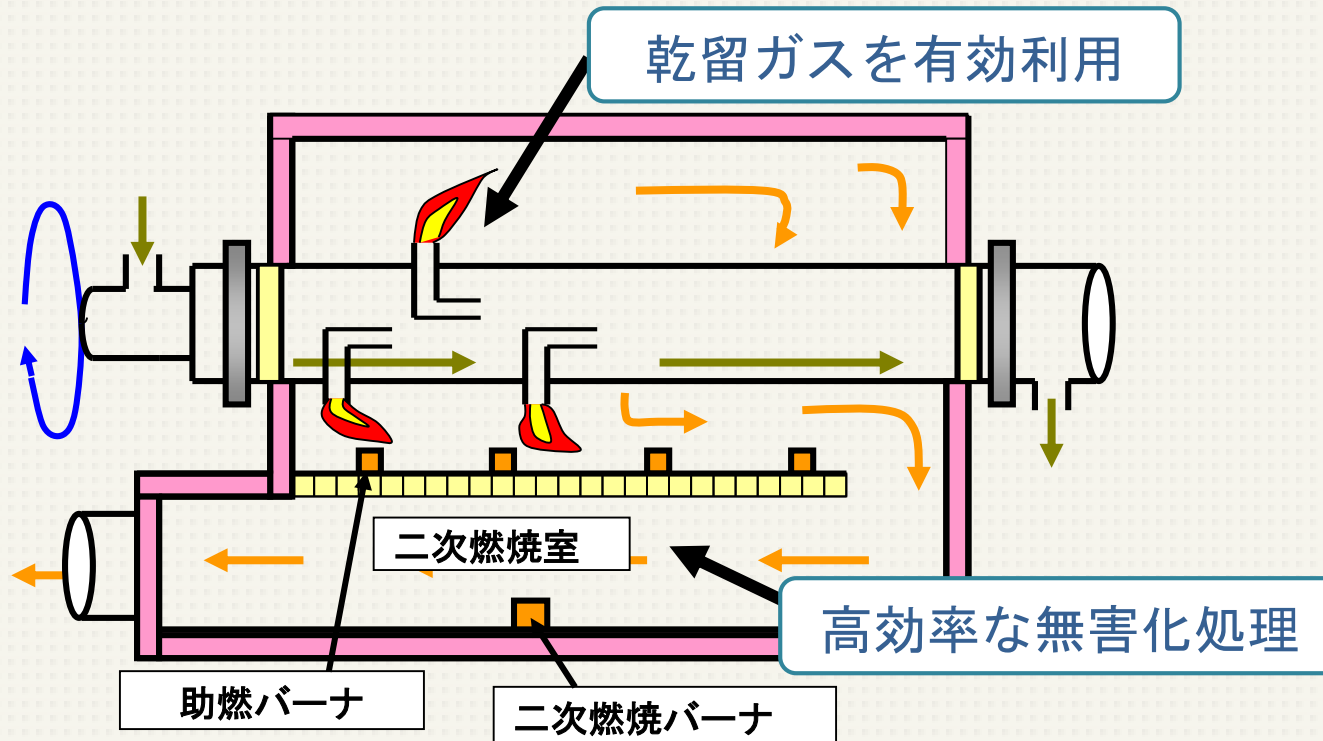


# 乾留炭化 リサイクル炉



1. 焼成温度は450～800℃の低温で、廃棄物中の可燃物質から発生する乾溜ガスの燃焼により燃料の補助をします。
2. 一本の管体内で、乾燥、乾溜、炭化、賦活を連続的に行うことができます。
3. 「有機質」、「無機質と有機質の混合物」を問わずに効率的に、連続炭化させることができます。

# ランニングコストの削減～燃料・メンテナンスコスト削減事例～



- ・ 焼成物から発生する可燃性ガスを有効利用する事で、ランニングコストを80%以上削減できる。
- ・ 2次燃焼処理を同時に行う為、ガス等に依る閉塞が無く、メンテナンス頻度を軽減できる。



# 炭化品の例



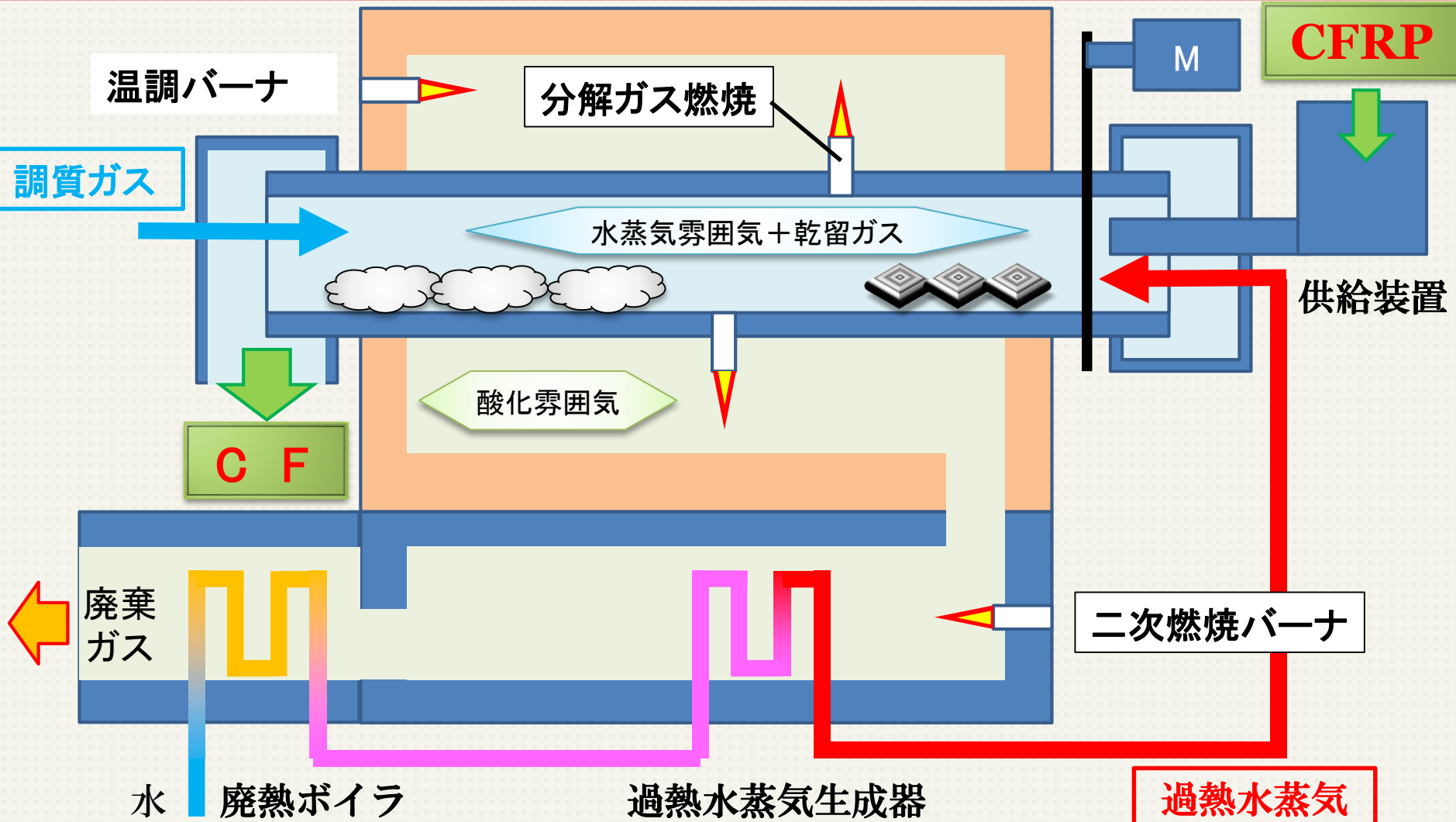
# 過熱水蒸気処理ロータリーキルン 特許取得済



- 処理能力 : CFRP 20 kg/h (炭素繊維換算: 10 kg/h [60 t/y] VF50)  
 処理温度 : 450~850 °C  
 水蒸気生成能力 : 70 kg/h → 残り60kg/hは熱利用可能  
 過熱水蒸気生成能力 : 10 kg/h  
 装置オプション : 過熱水蒸気生成器, 廃ガスボイラ, 集塵装置  
 炭素繊維回収に要するエネルギー量: 10 MJ/CF-1kg

# 過熱水蒸気処理装置 概略図

特許取得済

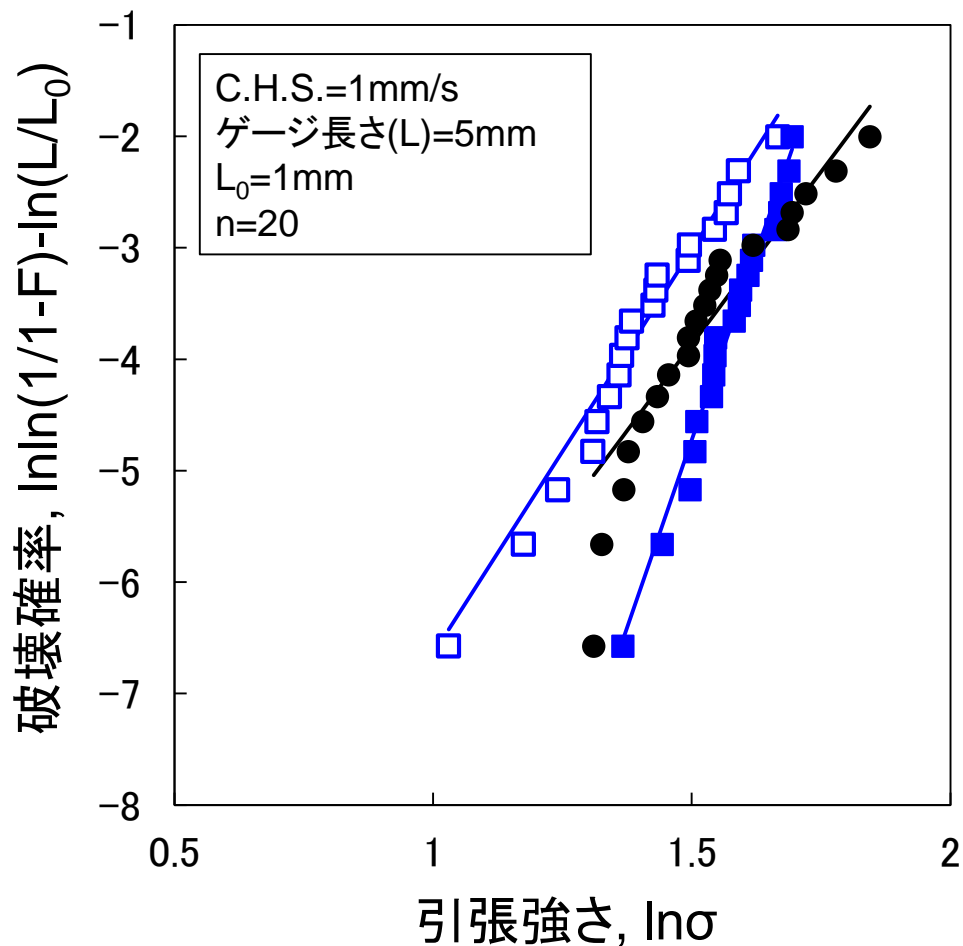






# 連続式処理により回収した 繊維の引張強さ

供試材：エポキシCFRP



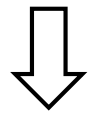
	処理条件	平均強度 (GPa)	尺度母数 $\sigma_0$ (GPa)	形状母数 m
●	原料CF <バージン>	4.7	8.4	6.2
□	条件1	4.1	6.8	7.3
■	条件2	4.9	6.4	14



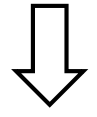


# リサイクル繊維の活用例

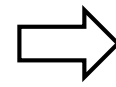
CFRP廃材



切断・破碎



過熱水蒸気処理



中間基材作製



成形

【CFRP廃材】

- ・一つの部品で多種繊維使用は不可  
CF/GF, PAN系/ピッチ系
- ・無機フィラー（セラミックス,  
カーボン）の使用を避ける
- ・樹脂種の明確化



リサイクル繊維

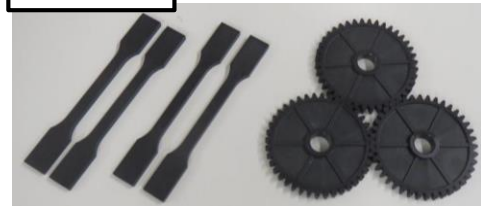
ペレット



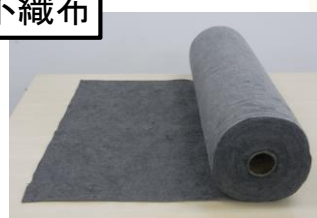
繊維長: 0.03-1 mm

愛知県三河繊維技術センターにて作製

射出成形

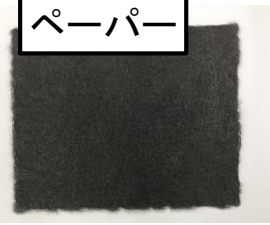


不織布



繊維長: 20-70 mm

ペーパー



繊維長: 3-6 mm

SMC





# まとめ

1. CFRPリサイクルを構築するためには、材料トレーサビリティと廃材安定供給の確保が必要.
2. 過熱水蒸気処理により繊維回収が可能.  
最適処理条件は樹脂種に強く依存.
3. 過熱水蒸気へのガス添加により繊維強度や繊維－樹脂間の密着性の制御が可能.
4. マトリックス樹脂から発生する可燃性ガスを利用した過熱水蒸気生成により、処理に要するエネルギーの大幅削減が可能.