

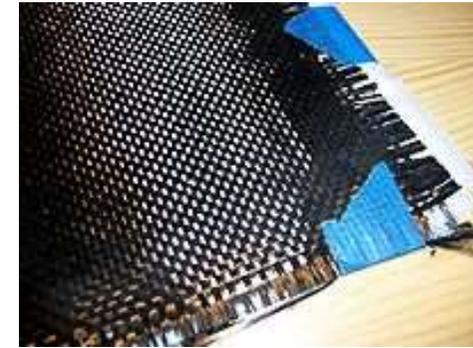
機能性複合樹脂製品の 再資源化処理技術の開発

千葉大学大学院工学研究院
都市環境システムコース

准教授 和嶋 隆昌

令和3年2月18日

機能性複合樹脂製品



炭素繊維強化樹脂(CFRP)

高強度、低密度、高剛性、高耐久性、耐熱性

国内循環を指向した新たな再資源化技術

炭素繊維強化樹脂 (CFRP)

CFRP(炭素繊維強化プラスチック)： 炭素繊維を樹脂で固めた複合材料

特徴

- ・ 低密度
- ・ 高強度
- ・ 高剛性
- ・ 高耐久性

利用

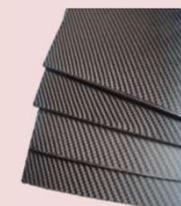


需要

炭素繊維 → 2006年までに約27,000トン製造、2020年までに140,000トンに達する見込み
CFRP → 2006年の市場規模は約1兆3000億円、2025年には3兆円に達する見込み

CFRPの利用増加によりCFRPの廃棄物も増加する。

- CFRPの工程廃材や使用済み製品は通常の焼却炉では処理が困難
→ 現在、廃CFRPの大半は埋め立て処理、新たな処理方法が求められている。
- 炭素繊維は高エネルギーで製造
→ 高価値であり、廃CFRPから炭素繊維を回収することが求められている。



CFRP



炭素繊維

＜現在研究されている主な方法＞

方法	メリット	デメリット
燃焼法	・大量処理が可能	・危険なガスを放出 ・炭素繊維に劣化が発生
超臨界流体法	・炭素繊維の劣化が少ない。	・溶剤を高温、高圧にする必要 ・大量の排水、危険なガスを放出
常圧溶解法	・炭素繊維の劣化が少ない。	・溶剤を高温にする必要 ・長い処理時間が必要

事業化に至ったものは燃焼法の一部のみ

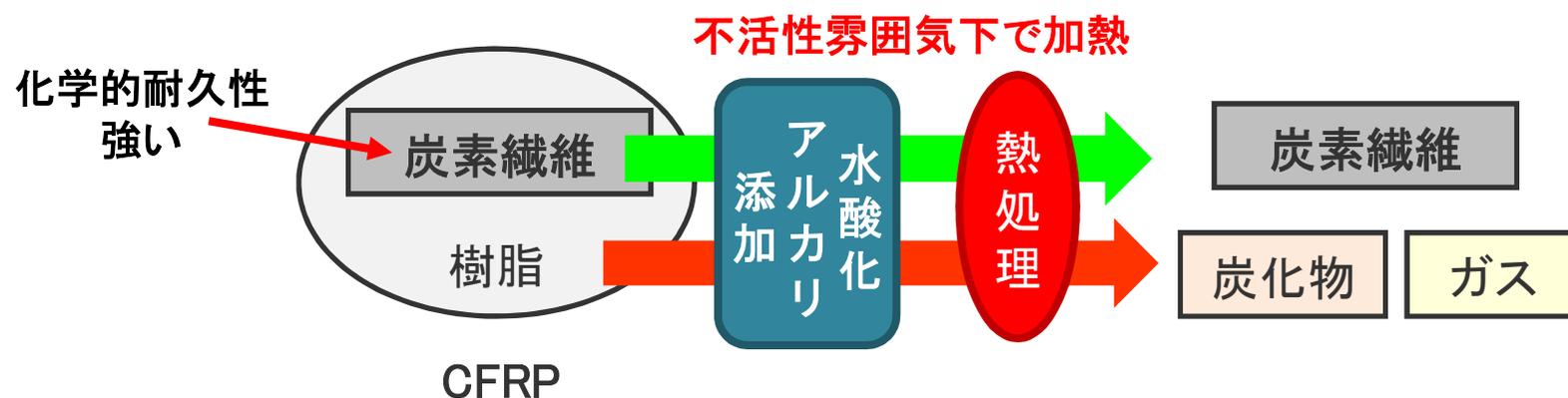
→ 炭素繊維の劣化が生じ、リサイクル炭素繊維の用途に限られる。



CFRPから炭素繊維を回収する新たな方法が求められている。

本研究の技術

有機物を不活性雰囲気下で加熱し、分解する処理。



○ 大量処理が可能であり、他の方法と比較して低コスト。

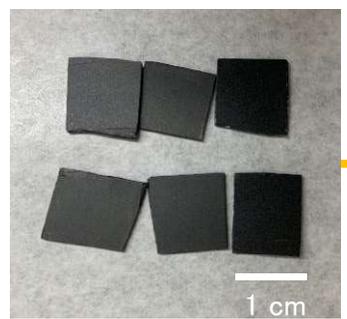
➡ 水酸化アルカリを加えて熱分解処理することで、高強度の炭素繊維を効率的に回収できる可能性がある。

本技術は、

アルカリ塩共存下における炭素繊維と周りを固めるエポキシ樹脂の分解反応機構の差を利用し、樹脂のみを分解し炭素繊維にダメージを与えずに比較的低温で回収する。品質・コスト・安定性の点で既存競合技術の課題を解決でき、省エネルギーかつ低コストで大量の処理が可能となる新規処理プロセスとして期待できる。

実験方法

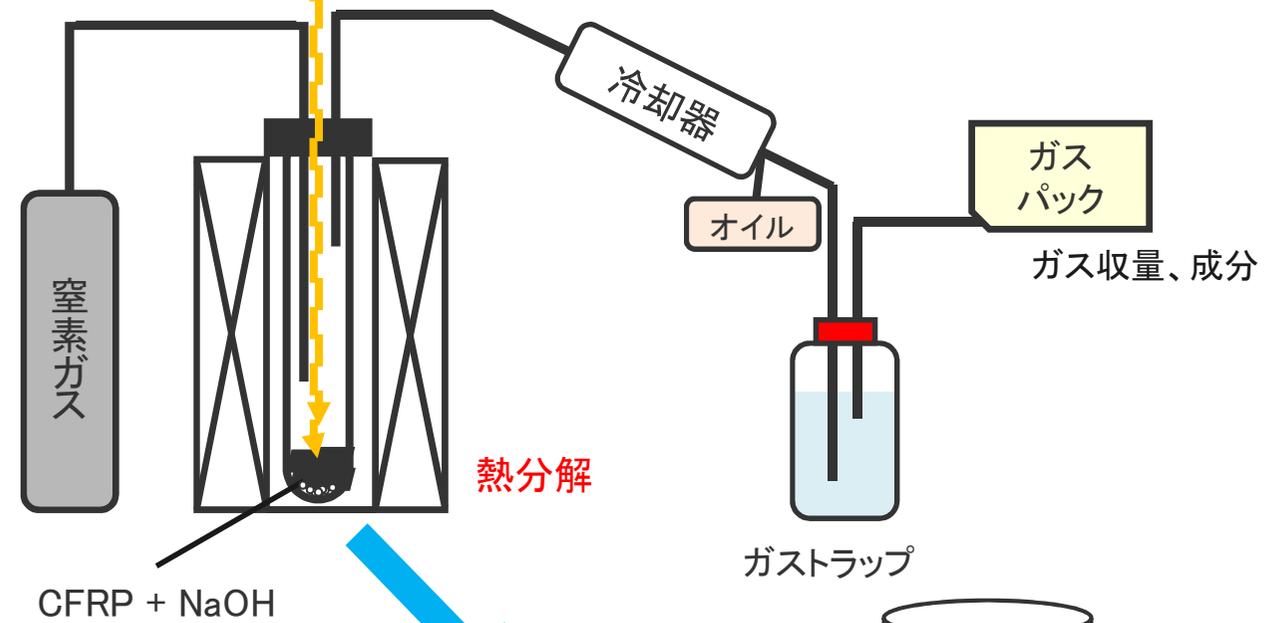
炭素繊維含有率:約60 wt%
樹脂:約40 wt%)



国内で製造されたCFRP

1×1 cmに
切断して使用

水酸化ナトリウム
(NaOH)



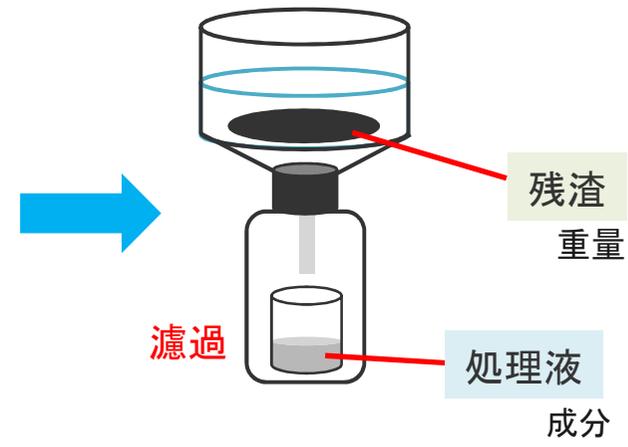
熱分解

CFRP + NaOH

40 min 放冷

蒸留水

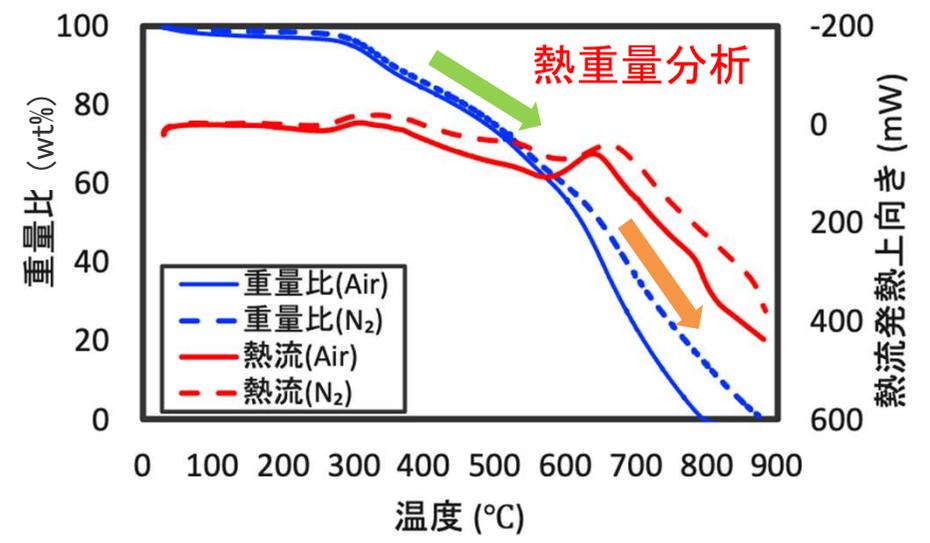
撈拌



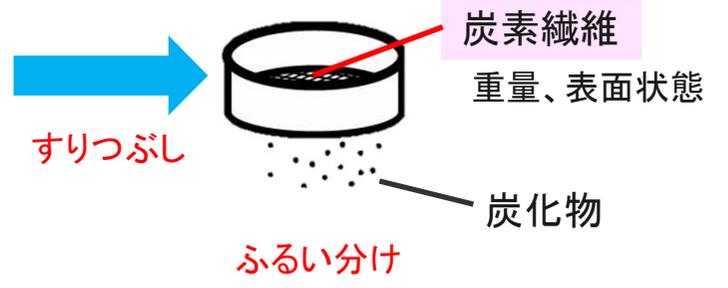
残渣
重量

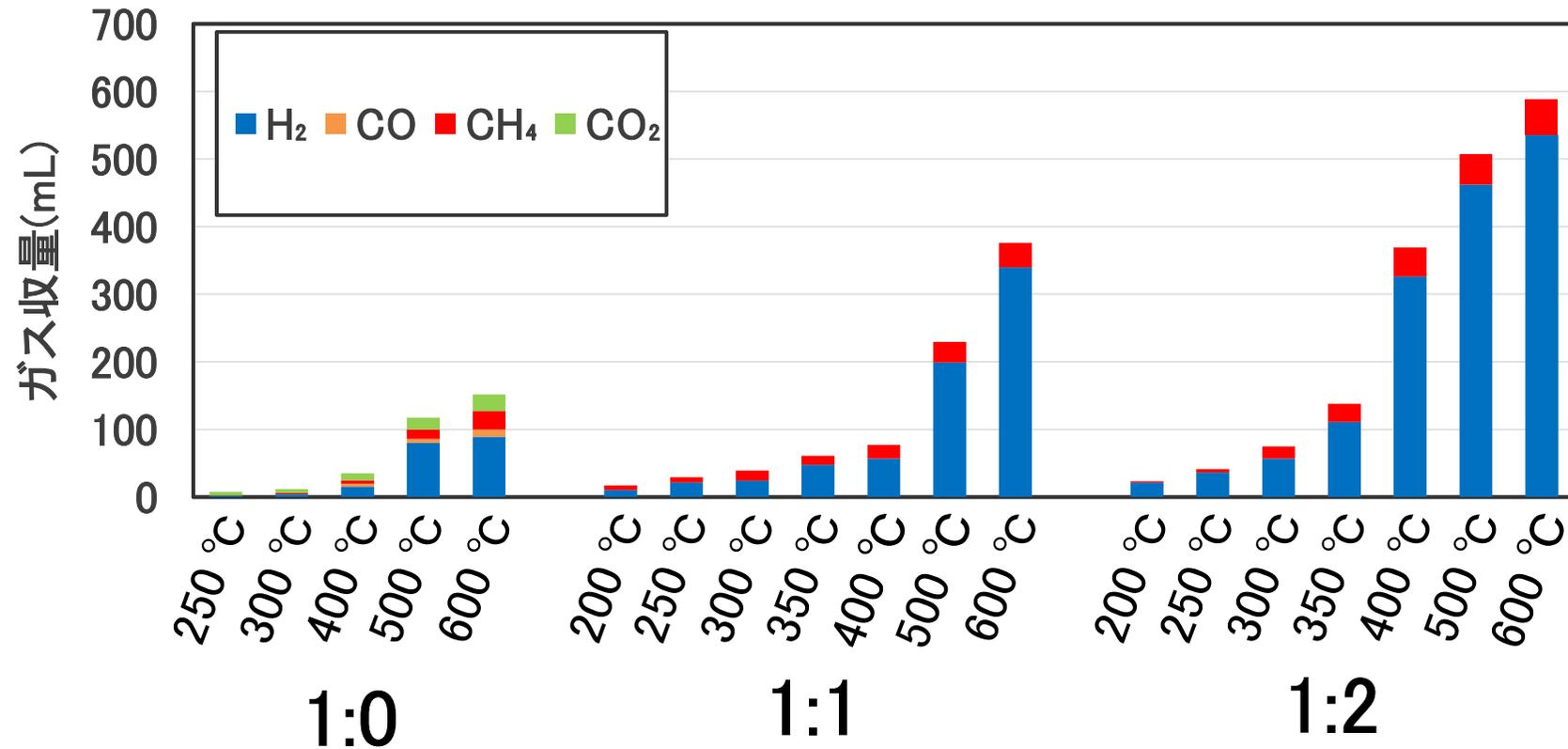
処理液
成分

実験条件
CFRP : NaOH = 1 : 0 - 1 : 3
窒素置換: 100 mL/minで45 min
窒素流量: 20 mL/min
加熱時間: 0 - 90 min
加熱温度: 200 - 600 °C



・重量減少は2段階
300 °C付近:樹脂、600 °C:炭素繊維

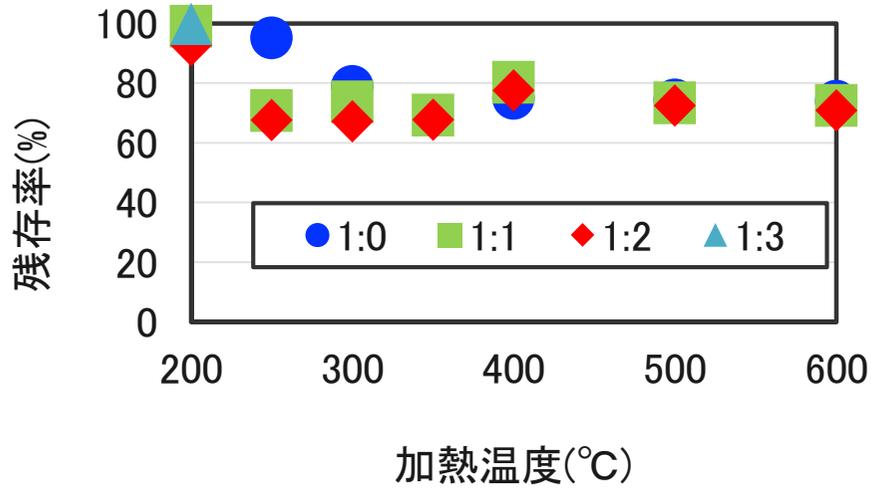




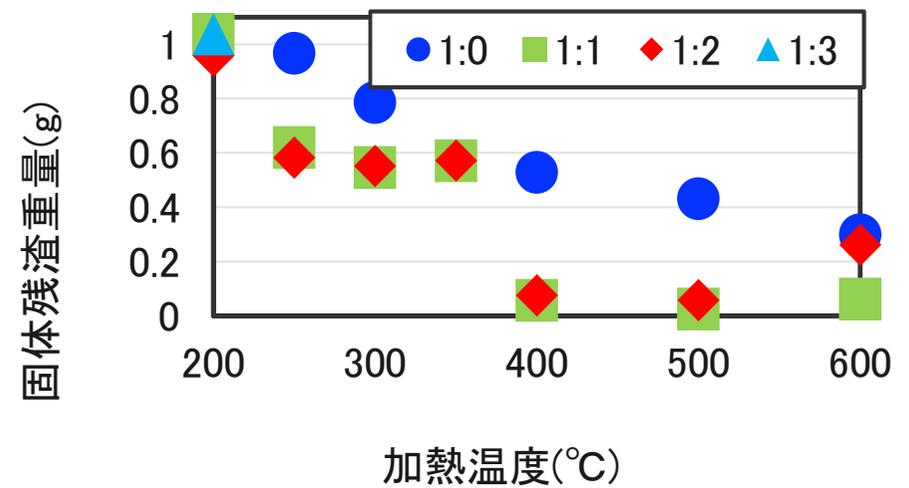
- ・加熱温度、水酸化ナトリウム添加比が高くなるにつれてガス収量は増加
- ・水酸化ナトリウムによってガス化が促進

加熱処理物の状態

加熱後 残渣



ふるい上 残渣



残渣 外観



加熱後



ふるい分け後

1:2 300 °C



加熱後



ふるい分け後

1:1 500 °C

NaOHを添加した場合

- ・250～350 °Cで重量減少
- ・400 °C以上では、ふるい分け後に大きく減少

すりつぶし後に回収できた残渣・処理液の外観



1:1 250 °C



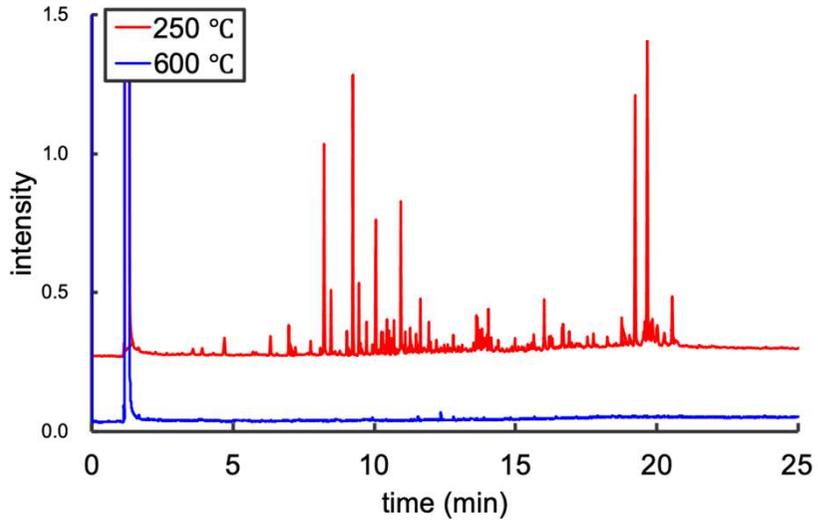
1:2 250 °C



1:2 600 °C

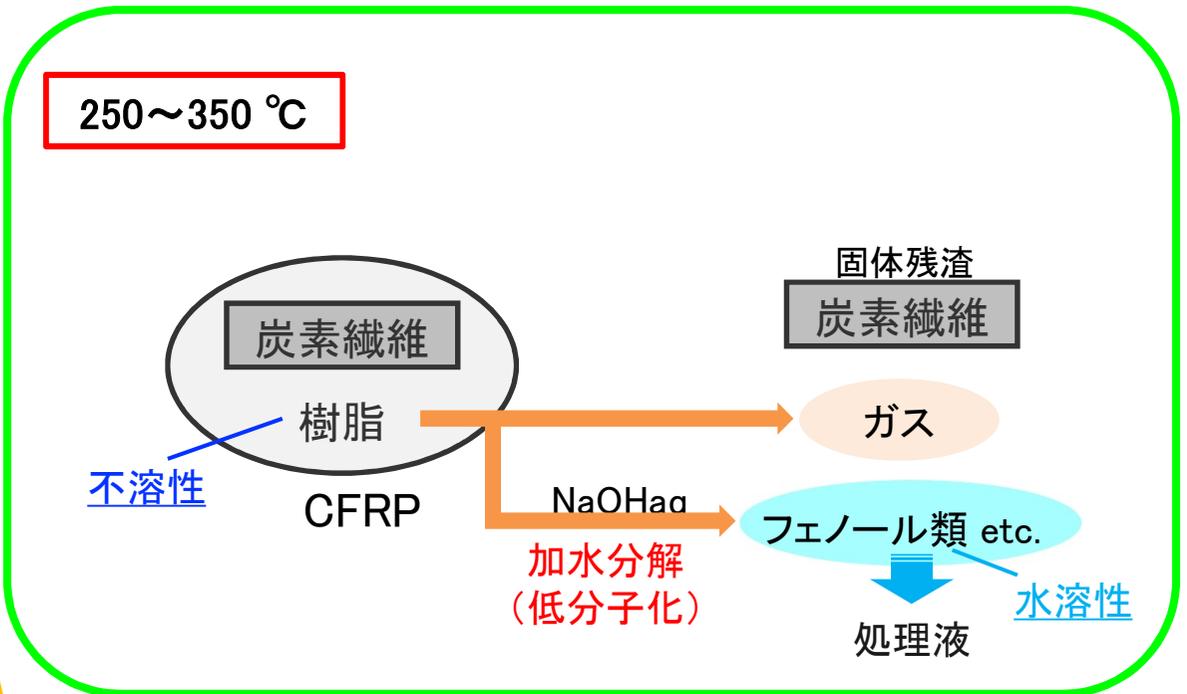
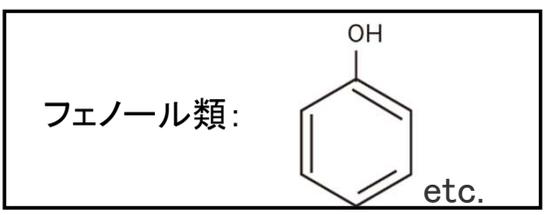
- ・NaOH添加比が1:2の方が反応が促進される。
- ・250～350 °Cと400～600 °Cにおいて、別の反応が起きている。
→ 処理液をGCMSで分析

処理液の分析

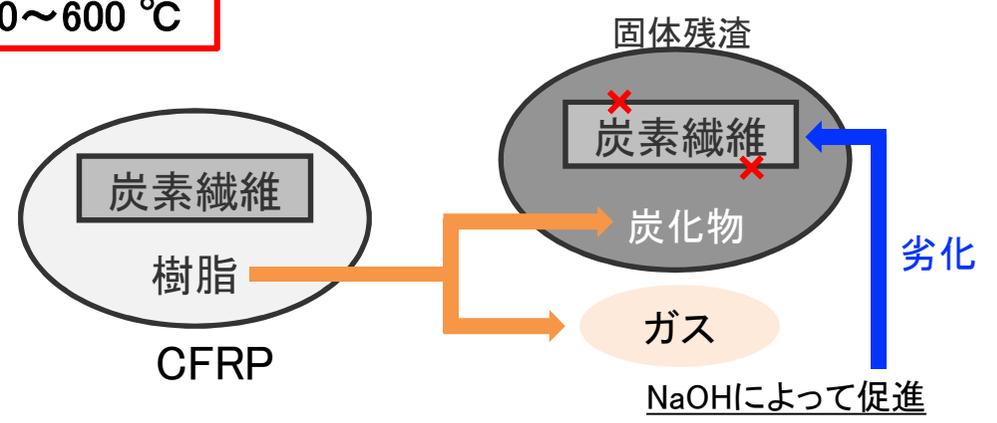


GCMSによるクロマトグラム

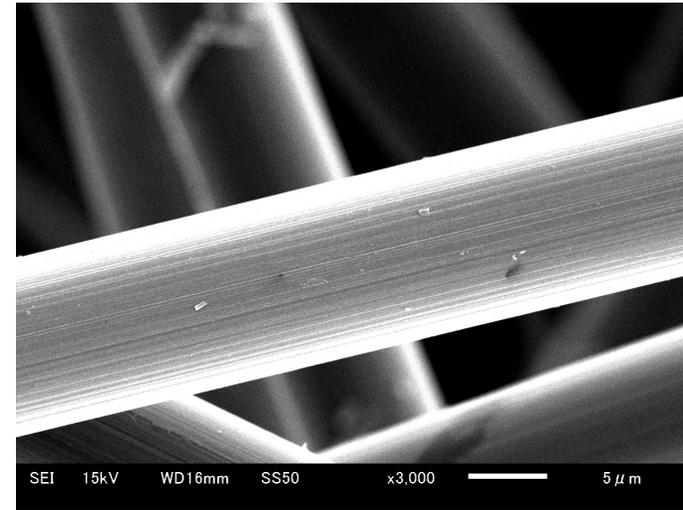
1:2 250 °C (黒色) の処理液からは、フェノール類のピークが多く検出



400~600 °C

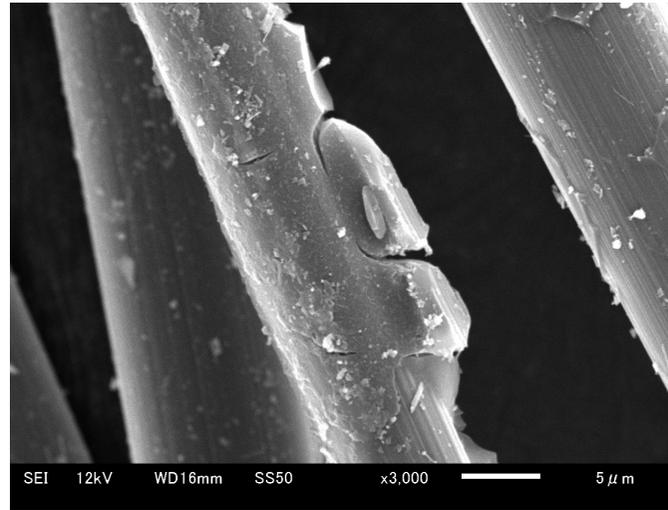


炭素繊維の様子



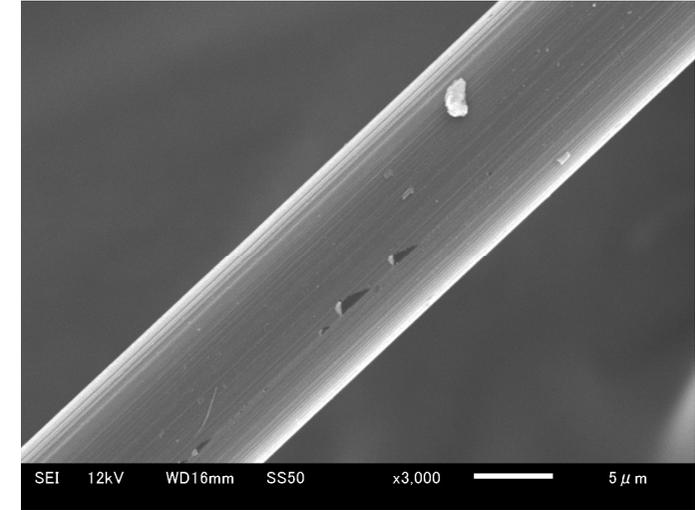
1:2 250 °C

- ・樹脂の付着ほとんどなく滑らか。
- ・劣化している様子ほぼなし。



1:2 600 °C

- ・繊維が削れている。
- ・表面が粗い。



燃焼法 500 °C

- ・樹脂の付着、繊維のくぼみが確認できる。

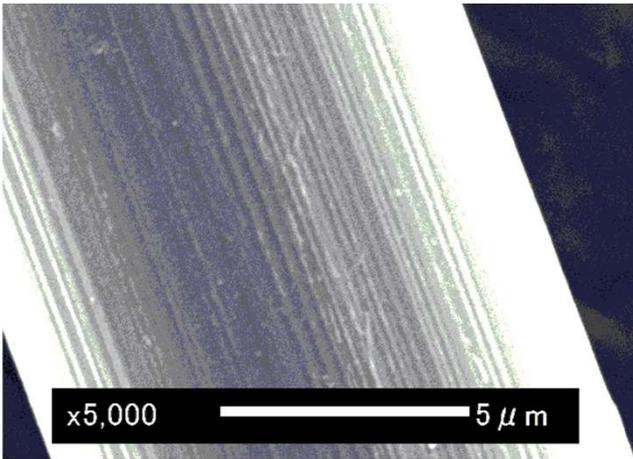
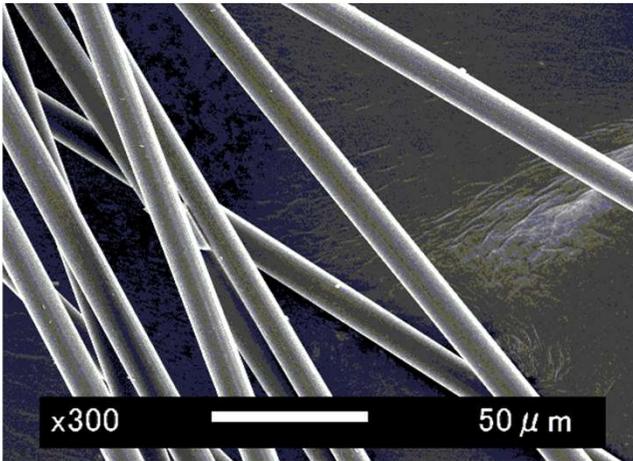
低温(250~350 °C)での処理の方が、高強度の炭素繊維を回収できる。

1:2 250 °Cで回収できた炭素繊維にもわずかにくぼみが確認できたが、燃焼法 500 °Cで回収できた炭素繊維のくぼみよりも非常に小さい。

→ 従来の方法よりも低温で高強度の炭素繊維が回収できる可能性がある。

燃焼法との比較

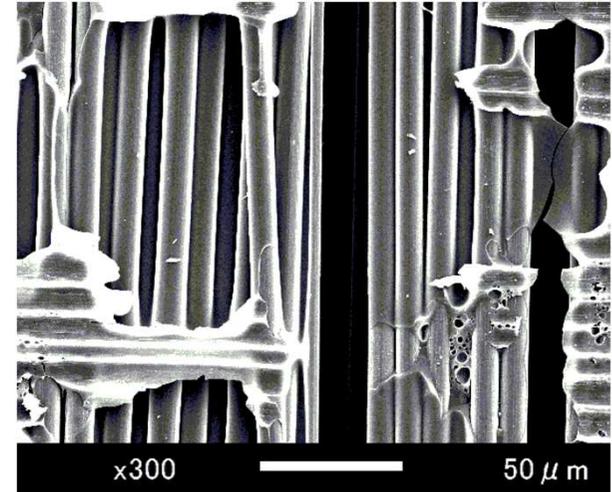
NaOHと熱処理
(250°C, 60min)



←300倍→

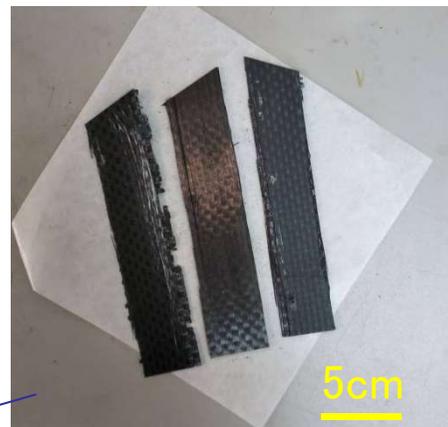
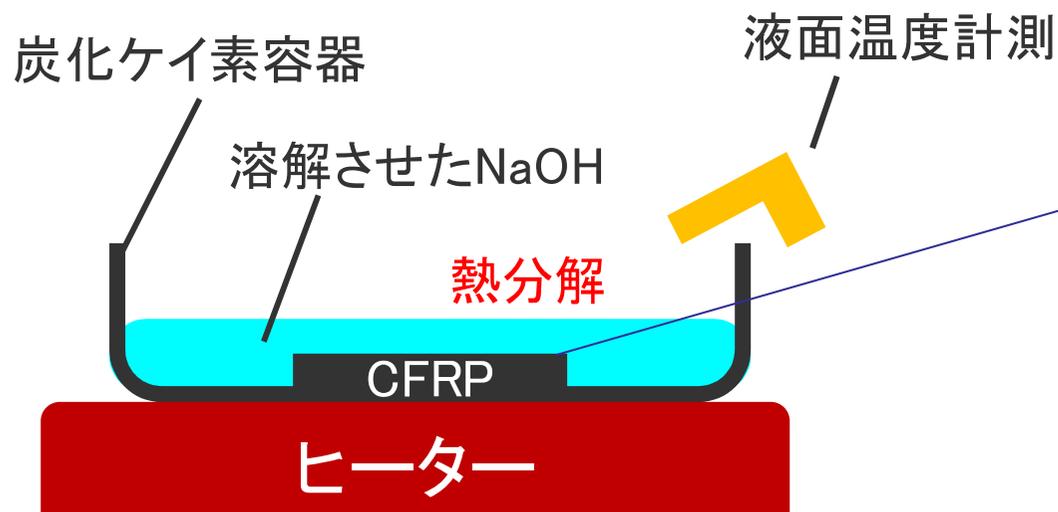
←5000倍→

燃焼法
(600°C, 60min)



⇒燃焼法での樹脂の残り、表面の劣化を確認

大量処理

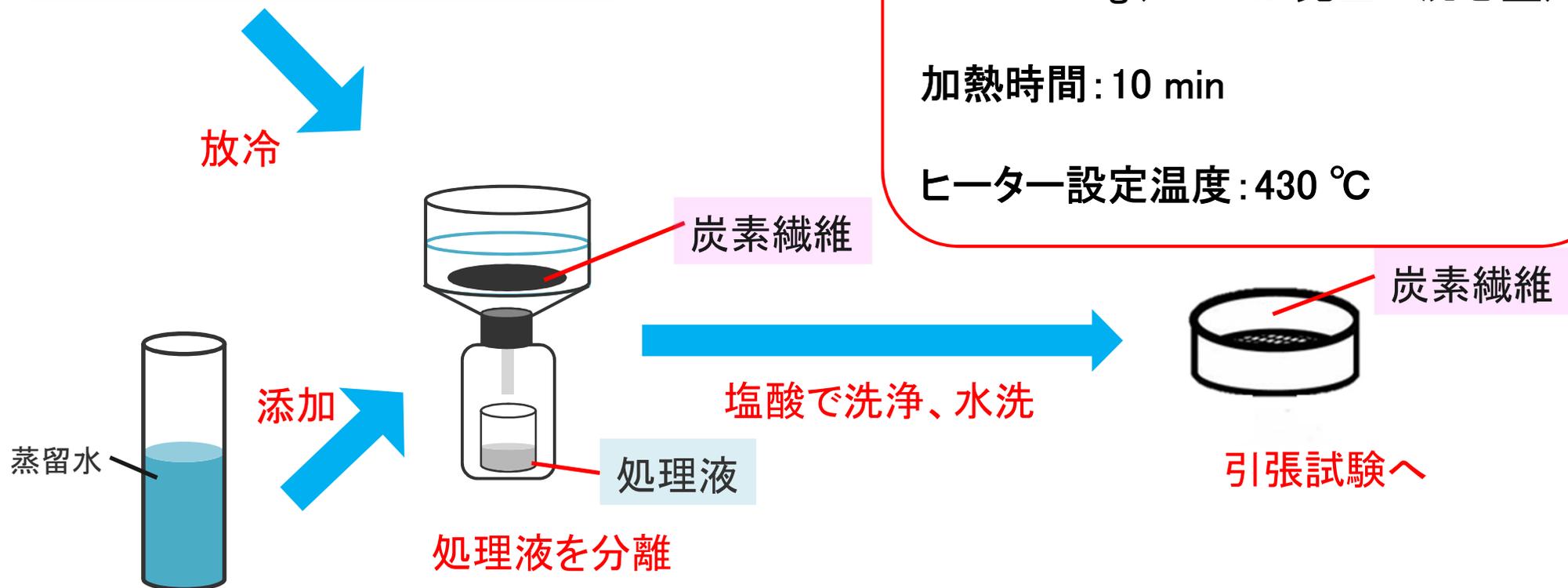


実験条件

NaOH: 200g (CFRPが完全に沈む量)

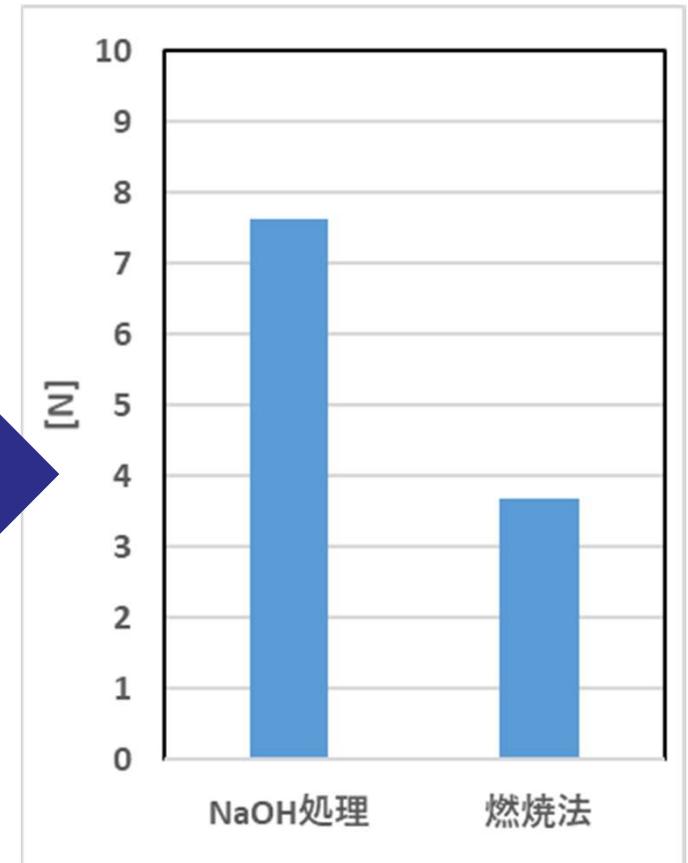
加熱時間: 10 min

ヒーター設定温度: 430 °C



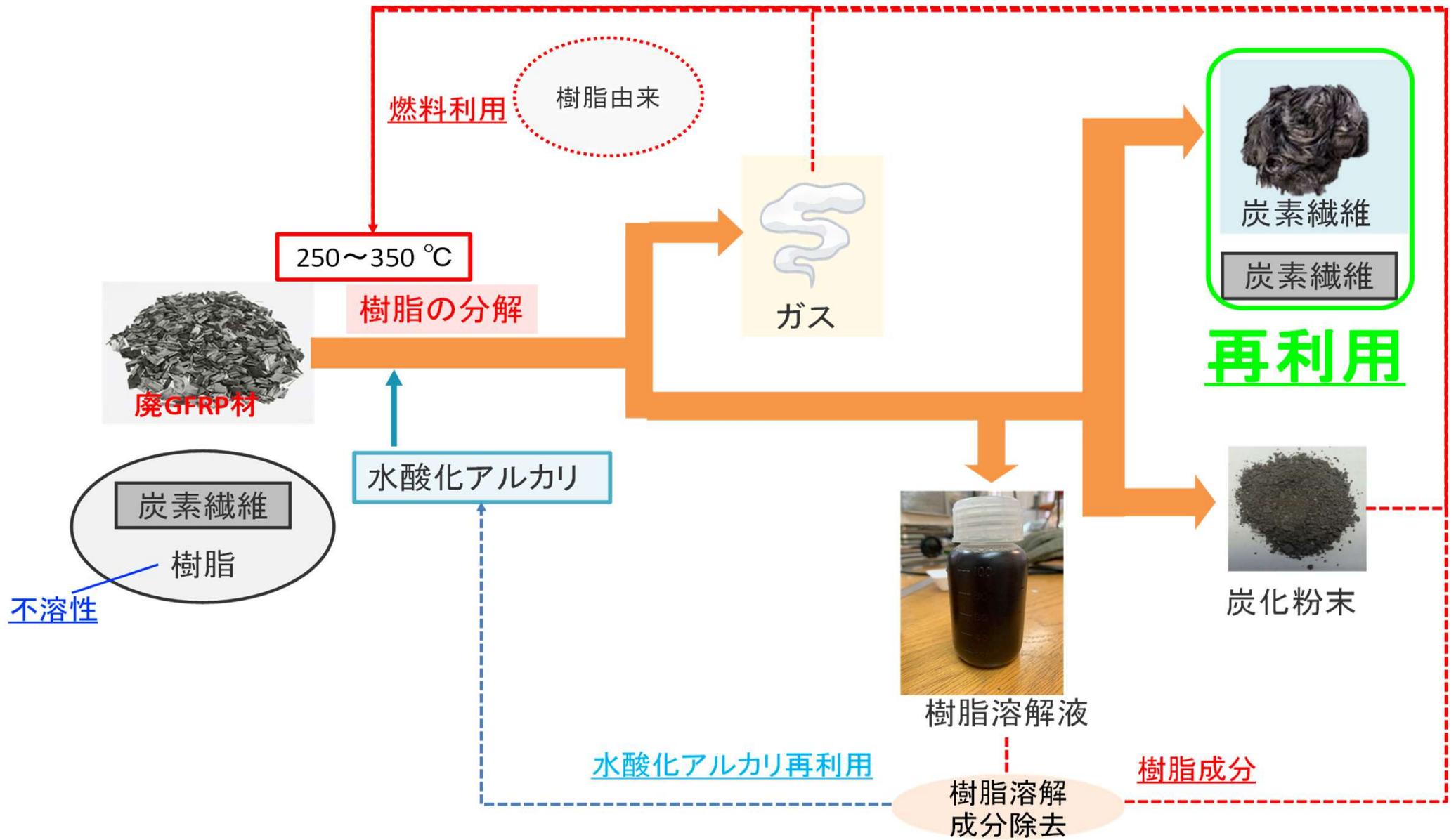


引張試験機



	0.001g当たりの強度[N]
NaOH処理	7.6
燃烧法	3.7

CFRP再資源化プロセス



従来技術とその問題点

既に実用化されているものには、熱分解処理、溶媒処理、燃焼処理があるが、

熱分解処理：高温(550°C)が必要、炭素繊維の劣化、
炭素繊維以外の副産物が得られない

溶媒処理：高圧反応器や繰り返し利用できない溶媒・触媒を
利用するため高コスト

燃焼処理：高温(550°C)が必要、炭素繊維の劣化、
廃ガス処理が必要

等の問題があり、広く利用されるまでには至っていない。

新技術の特徴・従来技術との比較

本技術は、これまで検討されてきた熱分解処理、溶媒処理、燃焼処理と比べて、炭素繊維が高強度で回収できる可能性が高く、低温かつ常圧で処理ができ、また処理で発生するガスを燃料として利用可能である。また、触媒として用いるアルカリ塩は繰り返し利用可能であるため、ランニングコストも既存技術に比べて低い。

- 燃焼法や高温での熱分解法など他の方法でおこる回収炭素繊維の強度低下を起こさずに回収が可能となる。
- アルカリ塩は分解触媒として作用し反応後も残存するため、回収し再利用が可能である。
- アルカリ塩共存下におけるエポキシ樹脂の熱分解で、水素・メタンなど燃料利用可能なガスが発生する。

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、回収した炭素繊維を具体的な製品製造に適用することで、実用的なプロセスの条件を明確にすることが望ましい。
- 達成された化学処理プロセスに着目すると、炭素繊維強化プラスチックのリサイクルのみならず廃電子基板等電子材料のリサイクルやガラス複合材料のリサイクルといった分野や用途に展開することも可能と思われる。
- 上記以外に、燃料や触媒回収による省エネルギーのシステム設計や装置開発への展開が得られることも期待される。

実用化に向けた課題

- 現在、CFRPについて炭素繊維の回収が可能なところまで開発済み。しかし、回収した炭素繊維の利用の点が未解決である。
- 今後、回収した炭素繊維の利用について実験データを取得し、炭素製品に適用していく場合の条件設定を行っていく。
- 実用化に向けて、低コストで処理できるような技術を確立する必要もあり。

企業への期待

- 炭素繊維を用いた製品開発の技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、廃棄物処理技術や装置を開発中の企業、資源・リサイクル・環境分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：
炭素繊維強化樹脂からの炭素繊維の回収方法
- 出願番号：特願2020-134116
- 出願人：千葉大学
- 発明者：和嶋隆昌、富田紘平

お問い合わせ先

**千葉大学 学術研究・イノベーション推進機構
プロジェクト推進部門**

TEL 043-290-3833

FAX 043-290-3519

e-mail ccrcu@faculty.chiba-u.jp