

R1-3 炭素繊維リサイクルの現状と今後の展望

1. はじめに

2015年に国連が採択したSDGs (Sustainable Development Goals) は単に環境・貧困問題の解決を目指したのではなく、平和で持続可能な世界を築くための行動規範であり、現在、国際的に大きな潮流となっている。二酸化炭素の排出削減量を話し合う COP (Conference of Parties) やマイクロプラスチックの問題は、このような新しい国際的な枠組みの中で議論が進められている。例えばかつて石炭は埋蔵量の大きな有望なエネルギー資源と見なされていたが、現在では使用すると大量の二酸化炭素を発生させるために埋蔵していても使用できない座礁資産と見なされている。

軽くて丈夫な炭素繊維は材料として優れた性質を有しているため、これまで飛行機やロケットなどのハイテク産業に多く使用されてきた。特に機体の軽量化による燃費向上は現在の飛行機に課せられた最も大きな課題の一つであり A380 で 19%、B787 で 50%、A350 では 53%と製造年次を経るに従って航空機の重量に占める炭素繊維の割合は増加している (図 1)。

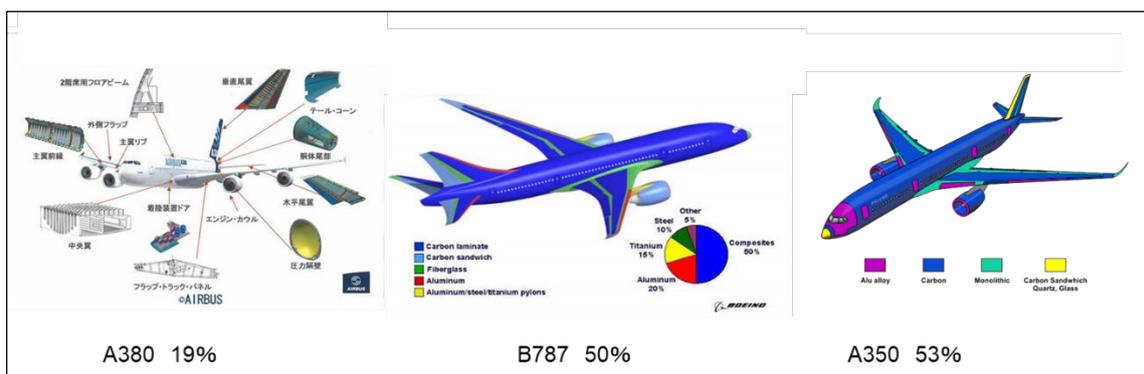


図 1 航空機に使用されている炭素繊維の割合^{1),2)}

一方、炭素繊維は製造時に膨大なエネルギーを消費し、現状では工程廃材や使用済み製品の大部分は埋め立て処理されている。EU では 2030 年までに全ての種類の埋め立て廃棄量を最大 10%までに制限することを計画しており、原則として全ての資源を循環利用し、できないものは初めから使用すべきでないと考えられている。

炭素繊維の製造エネルギーは大きいですが、工程廃材や使用済みの炭素繊維をリサイクルする技術が開発できれば埋め立てによる廃棄処理をなくし、軽量化による燃費向上だけでなく炭素繊維の製造エネルギー原単位を低減化できるので自動車のライフサイクルエネルギーを大幅に削減できると期待されている (図 2)。炭素繊維を今後も使い続けるためには、リサイクル技術の開発および実用化は不可欠である。本報では、最新の炭素繊維のリサイクル技術を紹介すると共に、実用化への課題を解説する。

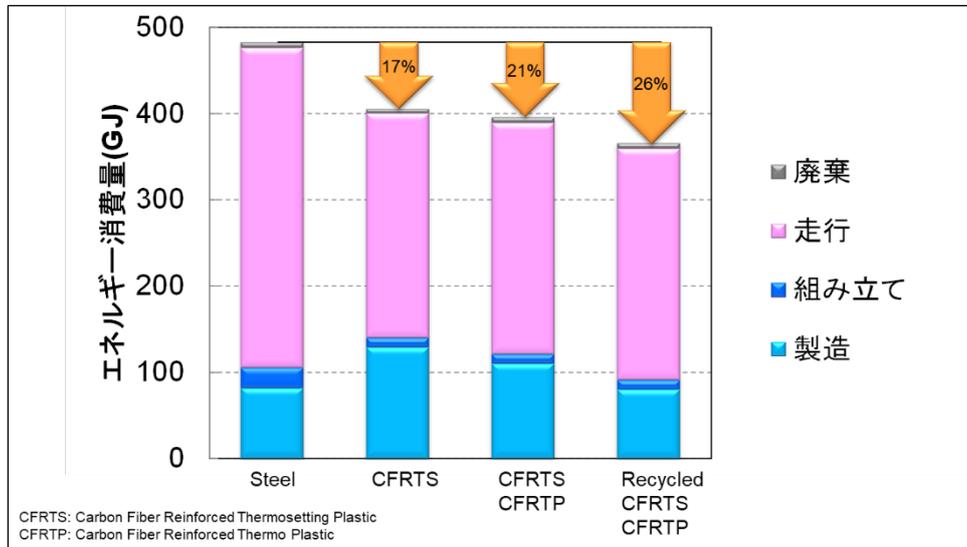


図2 自動車のライフサイクルエネルギーに対する炭素繊維リサイクルの効果³⁾

2. 炭素繊維市場の今後の展望

世界の航空・宇宙産業の市場規模は36.9兆円(2016年)で⁴⁾、2040年には大幅に増加して120.2兆円に達すると予想されている。CFRP(炭素繊維強化プラスチック)は翼などの機体構造の材料として航空宇宙分野で比較的多く使用されており、CFRP全体の市場規模は1.3兆円(2016年)で、巨大な航空・宇宙・軍事産業を擁する欧米企業が最終製品の市場の大部分を占有している⁵⁾。またCFRPの需要は航空・宇宙分野に限らず、今後は自動車などの交通輸送や超大型風力発電やシェールガス用大型タンクなどの環境・エネルギーなどの一般産業分野へ大幅に拡大し、市場規模は2030年には5兆円近くに達すると予想されている(図3)。

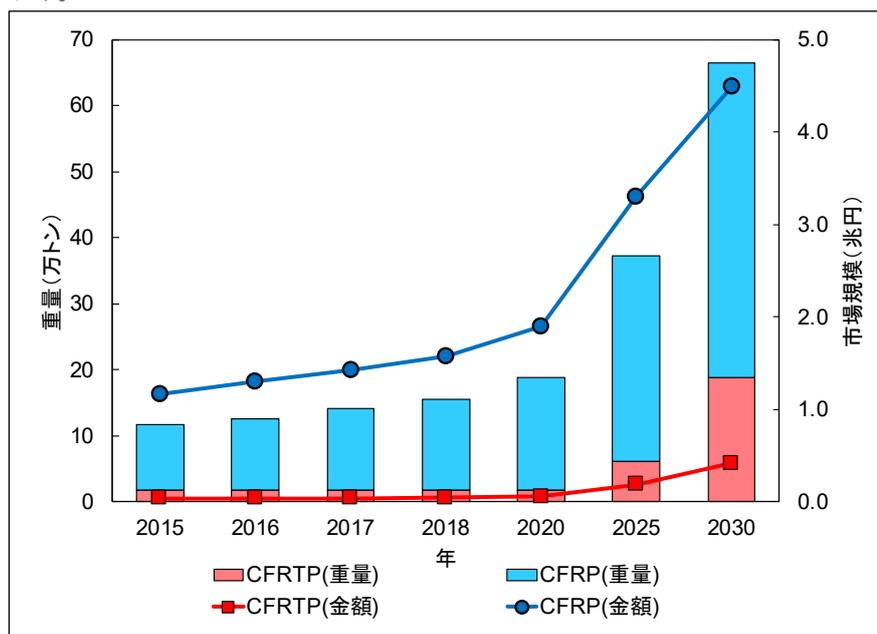


図3 炭素繊維関連産業の予想される市場規模⁵⁾

炭素繊維は当初欧米企業が中心に技術開発を進めたが、その後多くの会社が撤退して現在では東レ、東邦テナックス（現帝人株式会社）、三菱化学などの日系企業が世界市場の約60%近くを占めているが⁶⁾、炭素繊維単体の市場規模は比較的小さく1700億円程度に過ぎない。日本企業はこれまで航空機などに使用される高品質な炭素繊維の生産に主眼を置いてきたが、一般産業分野では価格をより重視した製品が求められており、中国などで生産された炭素繊維との競争が激化すると予想されている。

現在、炭素繊維のリサイクルに関する市場規模は非常に小さく、日本では商業取引としての実績はほとんどない。しかし今後炭素繊維のリサイクル技術が進歩し、工程廃材や使用済み製品を埋め立て処理することが規制されると考えられるため、リサイクル CFRP の市場規模は2030年には約1000億円程度に達すると推定されている。

3. 使用済み CFRP 処理の現状

航空機産業や自動車産業から排出される CFRP の製造工程廃材は、EU および日本では大部分が埋め立て処理されている。CFRP が使用されている航空機はまだ就航年数が短いので大部分が運用されているが、近い将来退役する航空機が増加すると考えられており、使用済み航空機に含まれる CFRP の処理は今後の課題となっている。高級乗用車、燃料電池車の高圧水素タンクや燃料電池部品、プラグインハイブリッド式のプリウスのリアドアには CFRP が使用されており（図4）、既に一部は廃車となり ASR（Automobile Shredder Residue）として排出されている。CFRP 製の高圧水素タンクをシュレッダーで連続粉砕すると作業ヤード内で浮遊している炭素繊維濃度が増加し、作用員に痒みの症状が発生しており防御服や散水などの対応が必要と報告されている⁹⁾。



BMW 7シリーズ⁷⁾



プリウス PHV リアドア⁸⁾

図4 自動車に使用されている CFRP

CFRP を25%程度含む ASR を通常の処理装置（ガス化溶融炉（シャフト炉）、流動床炉、ガス化溶融炉（サーモセレクト炉）、ロータリーキルン炉）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

(図 5)、振動篩の詰まりや灰が焼結して固まった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、炭素繊維の長さ 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。

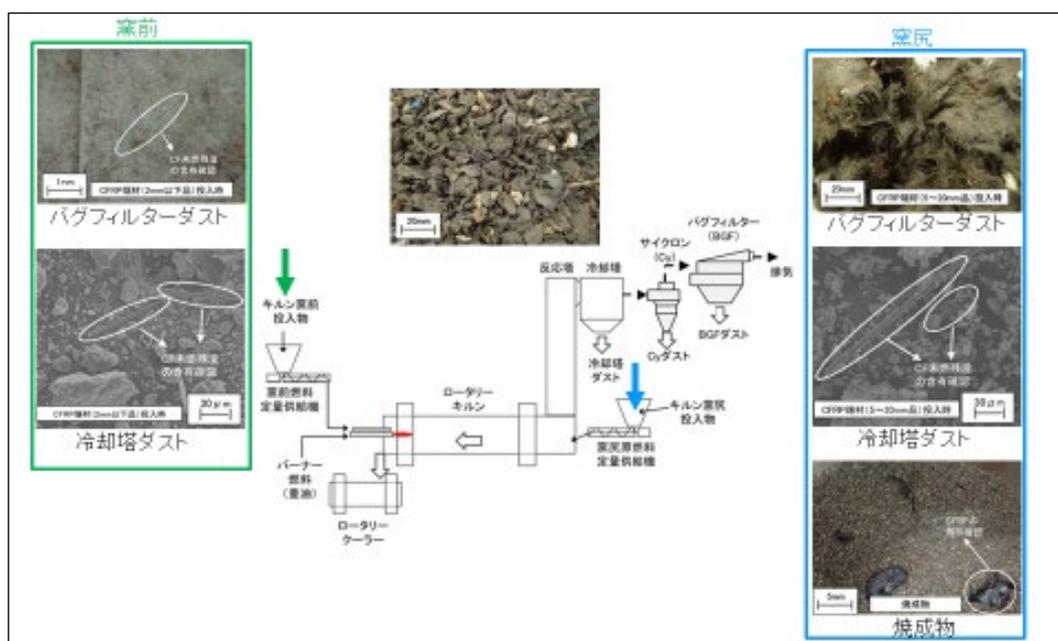


図 5 ロータリーキルン炉（セメント焼成）による CFRP の処理⁹⁾

4. CFRP からの炭素繊維回収

炭素繊維の多くは化石資源である原油からポリアクリルニトリル (PAN) などの中間体を経て合成され、焼成温度が 2000°C を超えるため製造時に 230MJ/kg ものエネルギーが消費されている。しかし CFRP や炭素繊維の発熱量は原油と同程度以下であり、使用済みの CFRP や炭素繊維を焼却しても回収されるエネルギー量はごくわずかである。炭素繊維のリサイクルでは、高品位な炭素繊維を回収して繰り返し利用することが重要である (図 6)。

CFRP から炭素繊維を回収する場合、熱分解、ソルボリシス、電解酸化、機械的粉碎などの手法が提案されている (図 7)。炭素繊維は窒素等の不活性な雰囲気下では耐熱性が高いが、酸素や水蒸気が混入すると 500°C 以上では物性が急激に劣化する。また炭素繊維表面のサイジング剤が無い場合、外部からの物理的な衝撃によって表面が傷つき、物性が劣化しやすい。CFRP から炭素繊維を回収しリサイクルするには、炭素繊維への物理的および化学的ダメージを最小にしながら樹脂部分を如何に取り除くことが技術的な課題となっている¹⁰⁾。

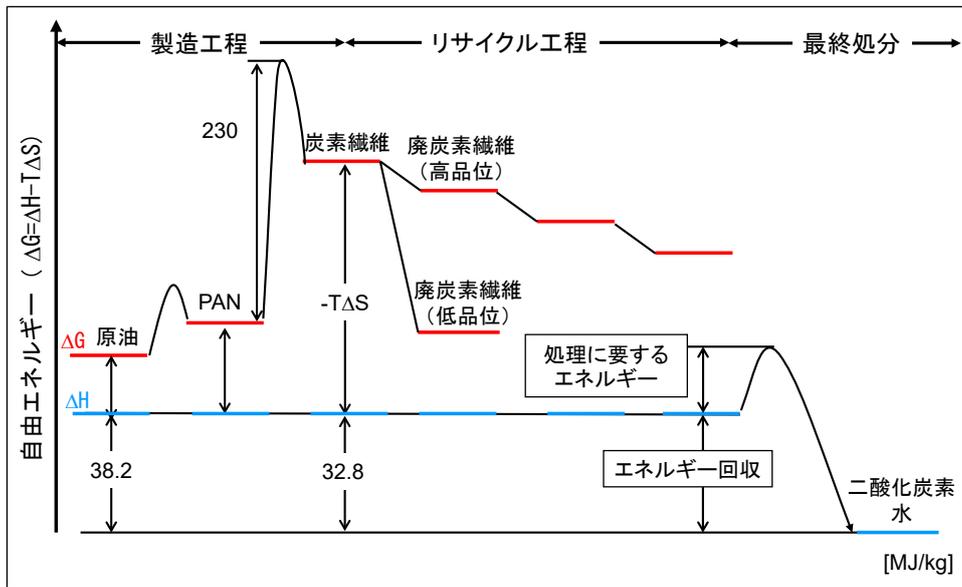


図6 CFRPのリサイクルの特徴

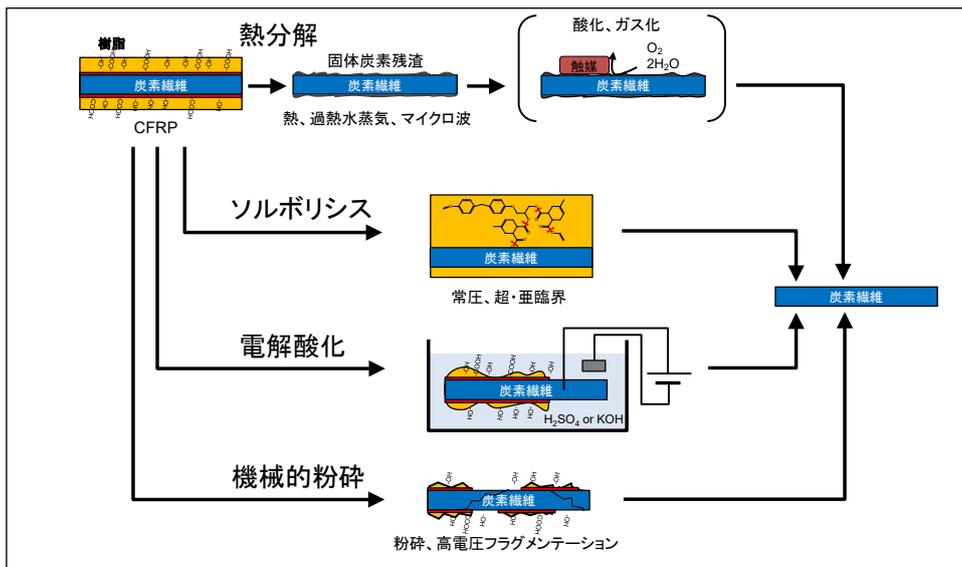


図7 CFRPから炭素繊維を回収する主な手法

4.1 熱分解法

熱分解法は CFRP を加熱してプラスチックを分解除去し炭素繊維を回収する手法であり、最も実用化に近いプロセスとして多くの企業および研究機関によって開発が進められている。炭素繊維との複合材料としては、粘度が低く繊維間の細部に樹脂が浸透して重合後は高い強度を有するエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が一般的に広く使用されている。窒素などの不活性ガス雰囲気中でエポキシ樹脂をマトリックスとする CFRP を加熱すると 300°C 以上でエポキシ樹脂の熱分解が始まり、エポキシ樹脂重量の 10%~20% 程度の残渣が炭素繊維表面に残留し、450°C に達するまでに大部分の反応は完了する。高純度の窒素中であれ

ば 1000℃以上に加熱しても重量減少は観測されないが、炭素繊維表面には炭素残渣が付着しているため、そのままプラスチックと混合しても炭素繊維とプラスチックとの密着性が低く強固な複合材料を再生することはできない (図 8)。

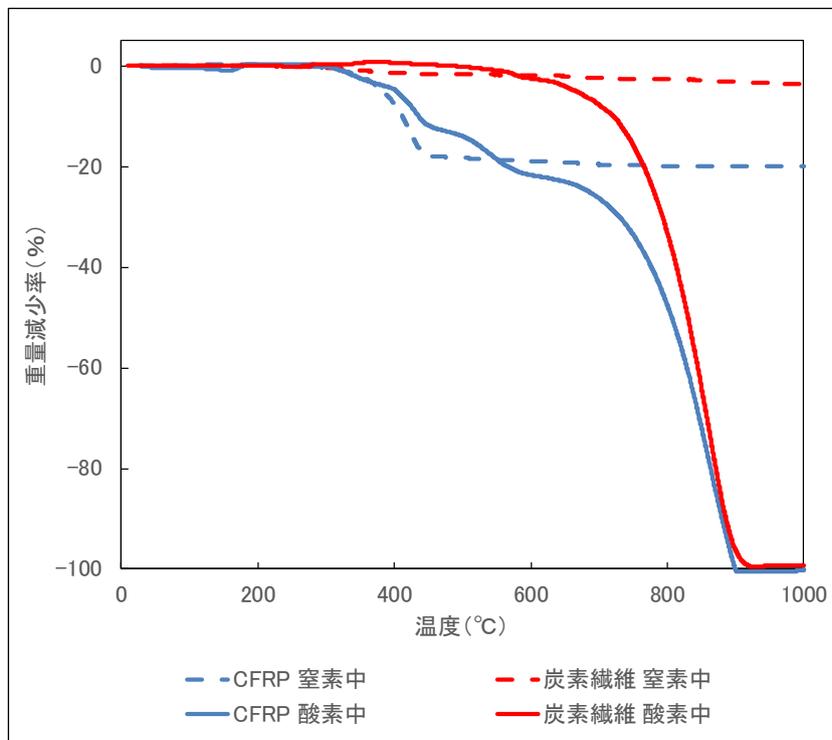


図 8 CFRP および炭素繊維の熱分解

エポキシ樹脂をマトリックスとする CFRP を空气中で加熱すると、300℃付近でエポキシ樹脂の熱分解が始まり、400℃以上で残渣が酸素を取り込む酸化反応が起こり、500℃以上で残渣が酸化分解し、600℃以上では炭素繊維の酸化分解反応が観測される。炭素繊維が酸化されると表面に窪みが観測され引張強度は急激に低下する(図 9)。水蒸気を 100℃以上に加熱した過熱水蒸気は低酸素濃度雰囲気下で試料を迅速かつ均一に加熱できるため、近年、各種の産業分野で応用されている。特に CFRP のリサイクルでは、局所的な酸化による過熱・発火を予防し、均一で高品質な炭素繊維を回収できる。

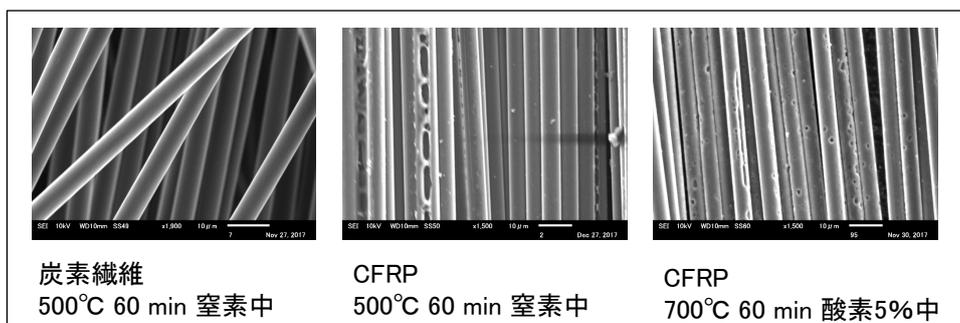


図 9 回収した炭素繊維

炭素繊維協会（現化学繊維協会）は、CFRP を窒素中 500～700℃で 2 時間熱分解した後、切断粉碎し繊維長数 100 μm 程度のミルド繊維を回収する技術を日本で最も早く実証規模で検討した。現在は、熱分解時に発生した分解ガスを加熱用のエネルギー源とする研究が進められている¹¹⁾。

カーボンファイバーリサイクル工業は、1 段目で CFRP を 500～600℃で炭化し、2 段目では僅かに酸素を導入しながら 460～550℃で焼成する二段熱分解法を開発した（図 10）。1 段目で過熱した水蒸気を導入すると、試料を均一にしかも迅速に加熱できると報告している。1 段の熱分解では試料の表面と内部あるいは反応器の外側と内側では温度や熱履歴が異なるために回収された炭素繊維の品質が不均一なる場合が多いが、2 段熱分解では品質の均一な炭素繊維を回収でき、引張強度はバージン材の 85%程度であった。また本装置では、一段目の CFRP の熱分解で発生した分解ガスを加熱用の燃料として用いているため、外部から加える燃料が少なく省エネルギー性能が高い特徴を有している¹³⁾。

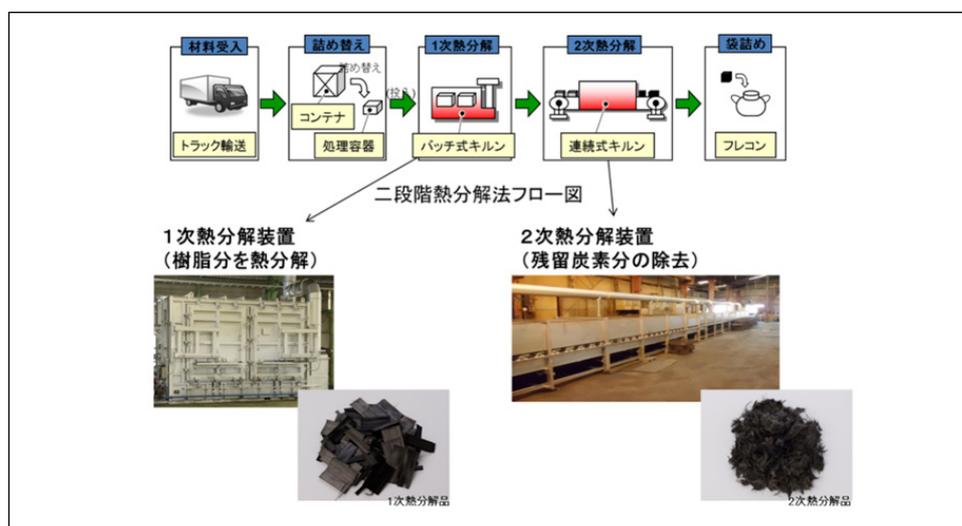


図 10 二段式熱分解法の概要¹²⁾

ファインセラミックセンターは、空气中やアルゴン中で CFRP から炭素繊維を回収するより過熱水蒸気を用いた方が強度の劣化が小さく（図 11）¹⁴⁾、しかも炭素繊維表面の含酸素官能基が増加していることを報告している¹⁵⁾。また CFRP から炭素繊維を回収する際、水蒸気 100%を反応系内に導入すると 600℃以上で引張強度の低下が観測されるが、窒素を 4%程度添加すると引張強度の劣化を抑制できることを見出した（図 12）¹⁶⁾。これらの実験結果から、過熱水蒸気を用いると炭素繊維表面の炭素残渣の除去に有効であるだけでなく、表面の酸性の官能基の濃度が増加し、さらに微量の窒素を添加すると塩基性の官能基の濃度も高まりマトリック樹脂と炭素繊維との親和性が増大することが示唆された。

富士加飾は、酸素濃度 15～19%のガスを高速（1～20 m/min）で循環させた加熱炉に試料を入れ、温度を精密に制御しながらゆっくり 400～480℃へ昇温すると炭素繊維の配向を保った状態で回収できる手法を見出した¹⁷⁾。

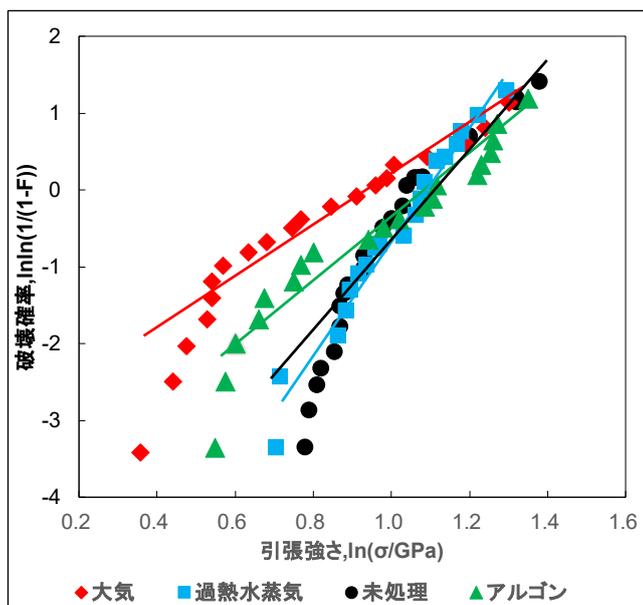


図 11 炭素繊維のリサイクルにおける過熱水蒸気の効果 (500°C、10分) ¹⁴⁾

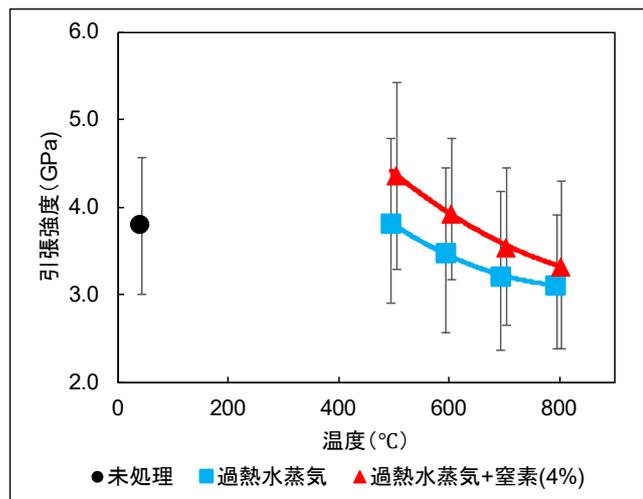


図 12 過熱水蒸気を用いた炭素繊維のリサイクルにおける窒素添加の効果 ¹⁶⁾

4.2 ソルボリシス

プラスチックのリサイクルでは、各種の溶媒を用いて高分子を分解・低分子化させる手法（ソルボリシス、加溶媒分解）が提案されている。CFRPを1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン¹⁸⁾や濃硝酸中¹⁹⁾で処理するとプラスチックが水素化分解あるいは酸化分解され、炭素繊維を回収できることは良く知られている。エポキシの硬化剤として酸無水化物やアミン化合物を用いた場合、前者は樹脂内にエステル結合が含まれるので可溶化し易いが後者は分解し難い。静岡大学は超臨界状態のアルコール溶媒を用いると、アミン系硬化剤で重合させたエポキシ樹脂も容易に液化され、初期可溶化速度はメタノール>エタノール>プロパノールの順で大きく、溶媒の分子容が小さくプラスチックに浸入し易い溶媒が優位であるこ

とを見出した。メタノール中での可溶化速度は反応温度が高くなるに従って大きくなり（図 13）、350℃では 15 分以内²⁰⁾、アセトン中 350℃では 7 分以内（図 14）でエポキシ樹脂が完全に可溶化されることを報告している²¹⁾。超・亜臨界状態の溶媒を用いて CFRP から炭素繊維を回収する手法は多く報告されているが^{22),23)}、実用化のためには更なる反応温度・圧力の温和化が必要である。

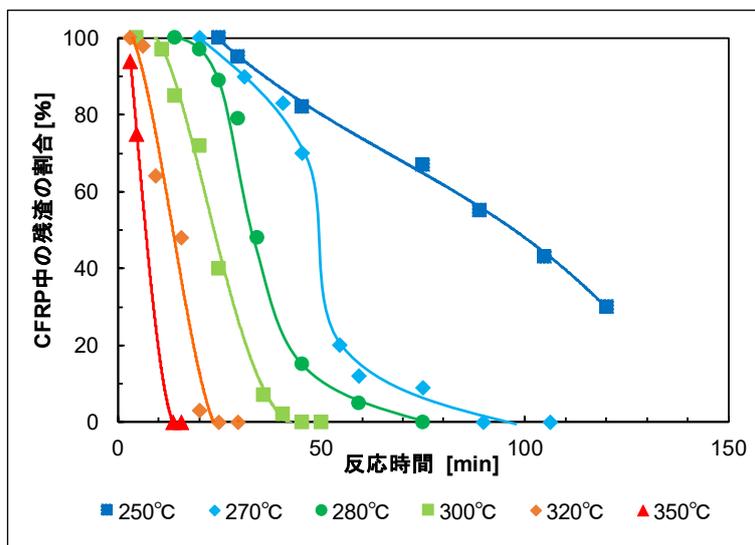


図 13 超臨界メタノール中での CFRP の分解²⁰⁾

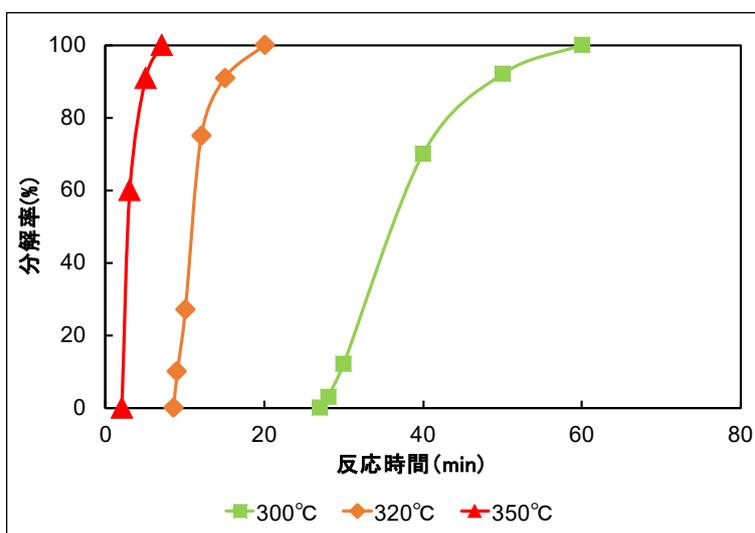


図 14 超臨界アセトン中での CFRP の分解²¹⁾

日立化成は、酸無水化物で硬化させたエポキシ樹脂をベンジルアルコールに三リン酸カリウムを添加した溶媒中で加熱すると、常圧下 200℃程度の比較的温和な条件下でエポキシ樹脂が可溶化され CFRP から炭素繊維を回収できることを見出した²⁴⁾。本法は分子内にエステル結合を有するエポキシ樹脂に対象が限定されるが、処理条件が温和で回収された炭素繊維の物性が殆ど劣化しない。またベンジルアルコールは類似のクレゾール系化合物に比べて毒性や臭気が小さく、工業的に実用化し易い特徴を有している。

4.3 物理的手法や電解酸化を用いた炭素繊維の回収法

CFRP をハンマーミルで粉砕して回収した炭素繊維を SMC (シート・モールド (モールドイング)・コンパウンド) に利用とする方法²⁵⁾は以前から知られているが、粉砕の際に繊維の強度劣化が著しい。水中の CFRP に 100~200 kV の電子パルスを放射すると炭素繊維とプラスチックを分離できるが、通常の破砕法に比べて 2~3 倍のエネルギーを消費することが報告されている²⁶⁾。

食塩水や硫酸に浸した CFRP に直流電圧を印加すると、エポキシ樹脂の分解が促進され炭素繊維が回収できる²⁷⁾。また CFRP を空气中 400°C で熱分解した後、水酸化カリウムと塩化カリウムの混合液中で印加するとプラスチックの分解は 96% に達した²⁸⁾。電解酸化法は炭素繊維に表面改質などにも利用されており、従来の熱分解法に比べて極めて温和な条件下で炭素繊維を回収することができる。

5. 回収した炭素繊維の評価法の開発と標準規格化

CFRP のリサイクルではバージン材のように長い炭素繊維を利用することは困難であり、ミルド (<100 μ m)、チョップド (~1 mm)、あるいは一定の長さの繊維 (1~40 mm) を分類して利用することになる。長さ 5~40 mm の炭素繊維を不織布として利用した場合、炭素繊維が相互に重なり合うために Vf (炭素繊維の体積含有率) を 20~30% 以上に大きくすることは困難である。一方、炭素繊維の方向を揃えると Vf を 50~60% まで大きくすることが可能で例え繊維長が短くても強固な複合材料を製造できると考えられる (図 15)。また CFRP から回収された炭素繊維には上述の炭素残渣が付着しているだけでなく、ガラス繊維や金属箔および埃などが混入してリサイクル製品の物性を低下させる原因となっている。

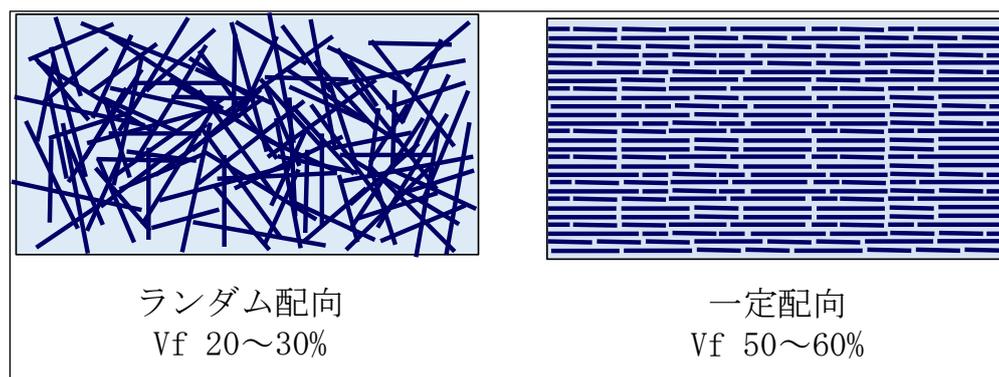
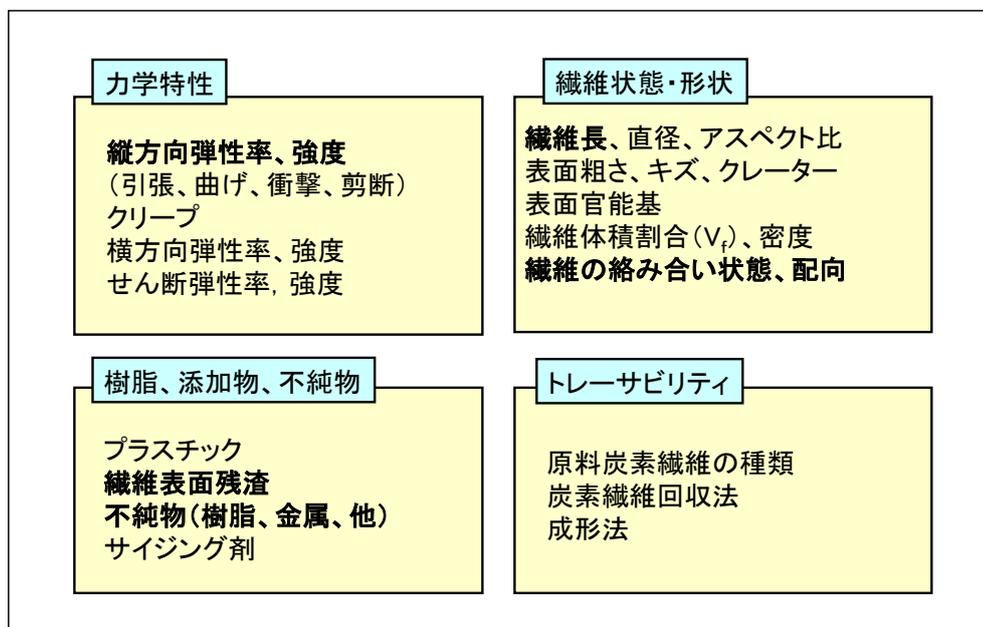


図 15 繊維の配合と Vf との関係

CFRP のリサイクルでは原料となる工程廃材や使用済み製品の品質や物性が均一でなく、リサイクル製品の品質を一定範囲内に収めることが難しい。炭素繊維のリサイクルを実用化するには回収された炭素繊維や再生品の品質を客観的に評価する手法を確立し、売り手と買い手が安心して取引できる市場を創出することが不可欠である。産業技術総合研究所

では、現在、リサイクル炭素繊維の強度、長さ、配向性、残留物などを定量的に評価する手法を開発し標準規格化することを目指している（表 1）。

表 1 回収された炭素繊維および再生 CFRP の評価指標



6. さいごに

SDGs が目指す持続可能な社会では高品質な製品を安価で製造するだけでは不十分で、環境や社会倫理 (Ethics) を加えた 4 つの指標で工業製品は評価される。炭素繊維は優れた物性を有する素材でこれまで主に製造や運用における利点に焦点が当てられてきたが、今後はリサイクルや廃棄を加えて一連の循環を通して環境負荷を最小化しなければならない。日本の炭素繊維産業はこれまでのように単にバージンの炭素繊維を売るだけでなく、複合材の製造、回収・再利用までを含めたライフサイクル全体を対象として環境負荷を低減化させるビジネスモデルへ変更することが求められおり、それが新しい価値として国際競争力を高めることに繋がると考えられる。

参考資料

- 1) 炭素繊維協会ホームページ
<https://www.carbonfiber.gr.jp/field/craft.html>, 2019/12/26 閲覧
- 2) Airbus A350 Composite Locations
<https://www.cleanpng.com/png-airbus-a350-narrow-body-aircraft-boeing-787-dreaml-2073390/preview.html>, 2019/12/26 閲覧
- 3) 高橋淳, 日本複合材料学会誌. 34(6), 251-255(2008).
- 4) 総務省 宙を拓くタスクフォース (第 6 回) 資料 6-5

- 5) 富士経済ホームページ
<https://www.fuji-keizai.co.jp/market/17019.html>, 2018/1/25 閲覧
- 6) 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)。
- 7) Eurocarfans.jp <http://www.eurocarfans.jp/?p=24686>, 2019/12/26 閲覧
- 8) ニューススイッチ <https://newswitch.jp/p/8272>, 2019/12/26 閲覧
- 9) 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」
- 10) Soraia Pimenta, Silvestre T. Pinho, Waste Manage., 31, 378-392 (2011).
- 11) 第 1 回繊維分野におけるエネルギー使用合理化技術開発補助金プロジェクト事後評価検討会資料、経済産業省製造産業局繊維課。平成 21。
- 12) カーボンファイバーリサイクル工業ホームページ
<https://cfri.co.jp/technologies/process/>, 2019/12/26 閲覧
- 13) 板津秀人、神吉肇、守富寛、廃棄物資源循環学会誌, 24(5),371-378(2013).
- 14) 北岡諭、プラスチックリサイクル化学研究会 講演資料(2013).
- 15) Kwan-Woo Kim, Hye-Min Lee, Jeong-Hun An, Dong-Chul Chung, Kay-Hyeok An, Byung-Joo Kim, J. Environ. Manage. 203, 872-879(2017).
- 16) Masashi Wada, Kazuhiko Kawai, Tomoyuki Suzuki, Hirohito Hira, Satoshi Kitaoka, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 85, 156-162(2016)
- 17) 特開 2018-202810, リサイクル炭素繊維収束体、およびその製造方法
- 18) D. Braun, W. von Gentzkow, A. P. Rudolf, Polym. Degrad. Stab., 74, 25-32 (2001).
- 19) Y. Liu, L. Meng, Y. Huang, J. Du, J. Appl. Polym. Sci., 94, 1912-1916(2004).
- 20) I. Okajima, M. Hiramatsu, Y. Shimamura, T. Awaya, T. Sako, J. Supercrit. Fluids, 91, 68-76(2014).
- 21) I. Okajima, K. Watanabe, S. Haramiishi, M. Nakamura, Y. Shimamura, T. Sako, J. Supercrit. Fluids, 119, 44-51 (2017).
- 22) J. Jiang, G. Deng, X. Chen, X. Gao, Q. Guo, C. Xu, L. Zhou, Compos. Sci. Technol, 151, 243-251(2017).
- 23) S. Pimenta, S. T. Pinho, Waste Manage., 31, 378-392(2011).
- 24) 柴田勝司、中川光俊、日立化成テクニカルレポート, 56, 6-11(2013)
- 25) J. Palmer, L. Savage, O.R. Ghita, K.E. Evans, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 1232-1237 (2010).
- 26) P. T. Mativenga, N. A. Shuaib, J. Howarth, F. Pestalozzi, J. Woidasky, CIRP Ann. Manuf. Technol., 65, 45-48(2016).
- 27) H. Sun, G. Guo, S. A. Memon, W. Xu, Q. Zhang, J. H. Zhu, J. Zhu, F. Xing, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 78, 10-17(2015).
- 28) 杉山和夫、特開 2013-249386