

平成 25 年度
環境研究総合推進費補助金 次世代事業
総合技術開発報告書

黒液の利活用によるリグニンを原料とした
炭素微粒子に関する共同研究開発

3J113005

平成 26 年 3 月

大王製紙株式会社
玉城 道彦

補助事業名 環境研究総合推進費補助金次世代事業（平成 23 年度～平成 25 年度）
所管 環境省

総事業費： 68,497,389 円（平成 23 年度～平成 25 年度の総計）

国庫補助金： 33,699,861 円（平成 23 年度～平成 25 年度の総計）

研究期間： 平成 23 年 6 月 1 日～平成 26 年 3 月 31 日

研究代表者名： 玉城 道彦（大王製紙株式会社）

研究分担者： 下川 博紀（兼松株式会社）、石井 美緒（兼松株式会社）

西嶋 光昭（大王製紙株式会社）、岩井 俊博（大王製紙株式会社）

逸見 琢哉（大王製紙株式会社）、河村 勇佑（大王製紙株式会社）

川村 公正（大王製紙株式会社）、加地 彰（大王製紙株式会社）

浅木 泰尊（大王製紙株式会社）

目 次

総合技術開発報告書概要	1
本文	
1. 事業の目的	4
1.1 環境政策への貢献	6
1.2 開発した技術の事業化の可能性	7
1.2.1 各年度の計画と結果	10
1.2.2 機能面	13
1.2.3 費用面	15
2. 開発した技術の詳細	16
2.1 粒径のコントロール	17
2.1.1 噴霧量による粒径への影響	18
2.1.2 乾燥速度による粒径への影響	20
2.1.3 噴霧圧による粒径への影響	21
2.2 導電性のコントロール	22
2.2.1 焼成温度が中温領域での導電性	23
2.2.2 焼成温度が低温領域での導電性	26
2.2.3 焼成温度が高温領域での導電性	28
2.3 二次粒子の一次粒子への分散	32
2.3.1 ビーズミルを用いての分散	33
2.3.2 粒子を小径化して分散	35
2.3.3 ビーズサイズを変更した分散テスト結果	37
2.3.4 高圧せん断式分散機での分散	38
2.3.5 高圧ホモジナイザーでの分散	40
2.3.6 液中プラズマでの分散	43
2.3.7 湿式衝突式での分散	46
2.3.8 高濃度分散	48
2.3.9 乾式粉碎	49
2.4 硬いシェルを持った粒子の製造	51
2.5 製造条件見直しによる品質の安定化技術	55
2.5.1 灰分率の安定化	56
2.5.2 循環テスト	58
2.6 湿式分散後のスラリー乾燥	59
3. 実証施設の設置場所等	62
3.1 外部委託先及び設備メーカーでの製造テスト	62
3.1.1 フィルタープレスを用いたリグニン抽出テスト	63
3.1.2 スプレードライテスト	64
3.1.3 焼成テスト	68
3.1.4 洗浄濾過テスト	69
3.2 テストプラント設計及び設備発注	70
3.3 テストプラントでの試運転状況	74
3.3.1 リグニン抽出	75

3.3.2 スプレードライ	76
3.3.3 焼成	77
3.3.4 濾過・洗浄	78
4. 開発した技術がもたらす効果	80
4.1 導電性制御の技術がもたらす効果	81
4.2 粒子の分散技術がもたらす効果	85
4.3 硬いシェルを持つ粒子の製造技術がもたらす効果	86
5. まとめ	88
5.1 開発した技術のまとめ	89
5.2 事業化への課題	90
6. 参考文献	93
7. 事業概要図	94
8. 英文概要	95
• 研究発表、論文発表、学会発表、その他	
• 知的財産権の取得状況	
• 謝辞	

環境研究総合推進費補助金 次世代事業 総合技術開発報告書概要

研究課題名： 黒液の利活用によるリグニンを原料とした炭素微粒子の共同研究開発

研究番号： 3J113005

総事業費： 68,497,389 円（平成 23 年度～平成 25 年度の総計）

国庫補助金： 33,699,861 円（平成 23 年度～平成 25 年度の総計）

研究期間： 平成 23 年 6 月 1 日～平成 26 年 3 月 31 日

研究代表者名： 玉城 道彦（大王製紙株式会社）

研究分担者： 下川 博紀（兼松株式会社）、石井 美緒（兼松株式会社）

西嶋 光昭（大王製紙株式会社）、岩井 俊博（大王製紙株式会社）

逸見 琢哉（大王製紙株式会社）、河村 勇佑（大王製紙株式会社）

川村 公正（大王製紙株式会社）、加地 彰（大王製紙株式会社）

浅木 泰尊（大王製紙株式会社）

事業の目的

平成 23 年度から 25 年度の 3 年間に亘り、リグニンブラック[®]（以下、「LB」）の量産体制準備を目的とした研究を行った。主に、ゴムや樹脂の添加剤、顔料等の用途で広く利用されているカーボンブラック（以下、「CB」）の代替を狙い、脱化石由来原料、CO₂ 排出量削減のニーズに応える新素材として、LB の上市を目指した。初年度である平成 23 年度には、大王製紙（株）三島工場に、基礎 LB の製法確立およびサンプル製造を目的とするテストプラントを設置した。24 年度より、製造したサンプルを、CB・他炭素素材のユーザーに提供し、それらのフィードバックを得ることで用途開発を実施している。まずは各ユーザーにおいて基礎 LB を用いた初期評価を数回実施し、その結果をもとにターゲット用途の設定、絞込みを行った。目標とする機能をある程度明確にした上で、用途ごとに課題を抽出し、課題をもとに品質改善策の検討を繰り返した。本研究終了後の 26 年度以降には、複数の用途にて共通の課題となった品質目標の改善を狙い、引き続きユーザーにおけるサンプル評価を実施予定であり、ラボレベルでの LB 使用方法、および、用途ごとの LB 製法を確立し、実機試験用サンプル供給のための第一次量産体制を整えることを目指す。その後、LB を使用した製品の実用化、および量産体制の構築を狙う。

開発した技術の詳細

本事業では図1に示すLBの製造工程を選定し、大王製紙（株）三島工場にLBテストプラントを作成した（図2）。黒液からリグニンを抽出し、リグニンと無機塩を混合、造粒、焼成、乾燥工程を経ることで、LBが製造可能であることが確認できた。



図1 リグニンブラック（LB）の製造工程



図2 テストプラント概要

テストプラントで製造したLBをサンプル提供し、ユーザー評価結果から、品質改善を実施した。

①軽量化機能の改善

樹脂やゴムへの混練後も中空構造を維持させるために粒子に強度を持たせる品質設計を行った。

リグニンと無機塩の比率を変更した結果、二次粒子の外殻の密度が高まり、強度が向上した。

②導電機能の改善

電気導電性をコントロールするために焼成温度を500°C～3,000°Cで焼成を行い、導電性の挙動を検証した。結果、焼成温度を上げていくに連れて導電性が向上した。焼成温度を変更することで導電性がコントロールできることが分かった。

③黒色度の改善

黒色の改善のために湿式法（ビーズミル方式、高圧せん断方式）及び乾式法（衝突粉碎方式）でLBの粉碎・分散を行った。結果、湿式ビーズミル方式でLBをナノサイズ（200nm）まで微細化できた。

また、品質改善、制御の他、灰分除去のために洗浄水のpH、温度の調整による洗浄条件の確立や、洗浄ろ液を使用してLBを製造することで、無機塩のリサイクルの検証も実施し、LBの安定した品質で製造する操業方法も確立させた。

開発した技術がもたらす効果

CBや活性炭、炭素繊維、カーボンナノチューブの代替としてLBが各用途で利用できるようになれば、既存の化石資源である炭素材料から生物資源への大規模転換の可能性を持つ。廃棄物系バイオマスである黒液の多段階利用による循環型社会の形成のみならず、脱化石由来原料によるCO₂排出量削減のニーズに応えことが期待できる。

環境政策への貢献

LBは、石油由来の炭素原料の代替素材として多岐に亘る用途での利用可能性があり、LBの開発は、廃棄物系バイオマスである黒液の多段階利用による循環型社会の形成、また脱化石由来原料によるCO₂排出量の削減の面から、環境政策への貢献が期待できる。

LBの主原料であるリグニンは、パルプ製造工程で排出される黒液に含まれる。黒液は国内において年間約1,400万トン排出されており、その殆どが焼却処分されている。また、リグニンは国内だけで現在約400万トンの排出量があるが、バイオエタノール生産過程でも廃棄物として発生するため、将来的に発生量が増量することが予想される。リグニンは燃料として主に利用されているが、その他の用途では、コンクリートの減水剤や鉱石造粒剤、染料分散剤等、限られている。LBの製造技術の確立は、今後のリグニンの多段階利用にも繋がる。

リグニンの高付加価値用途での活用については各業界で研究が進められている¹⁾。LBが既存の石油由来素材の代替となることで、CO₂排出量の削減にも寄与することが期待できる。

開発した技術の事業化の可能性

LBの用途開発の取り組みにより、主にCBの代替として、各種顔料、導電助剤、および軽量化等を目的とするゴムや樹脂へのフィラーの用途において、実用化の可能性があることが確認できた。

顔料用途では、LBの中空・大粒径を粉碎し、ナノサイズの凝集体にすることで、溶媒への分散性と黒色度を向上できることが分かった。粉碎に関わるコストや、分散安定性などの課題を解決することで、従来のCB由来顔料には無い機能を有する高付加価値顔料や、植物由来顔料へのニーズに応える素材としての実用化が期待できる。導電助剤としては、LBの焼成温度を高めると粉体の体積抵抗率を下げることができるため、ゴムや樹脂の添加剤に使われるケッテンブラックやアセチレンブラック等の導電性CBの代替として、高付加価値で多様な用途への展開ができる。また、LBの強度を向上させることにより、ゴム等に混練した際にLBの粒子が壊れず中空を保つようになり、軽量化効果の向上が期待できる。その他、LBの粒子構造を変更することにより、ポリマーへの分散性を改善すれば、コンポジットに補強性やその他特殊な機能を付するフィラーとしての用途にも展開が期待できる。

1. 事業の目的

本研究では、現在燃料として焼却されている廃棄物系バイオマスである黒液（製紙パルプ製造の廃液）に含まれるリグニンから炭素微粒子（リグニンブラック[®]（以下、「LB」））を製造し、主に既存のカーボンブラック（以下、「CB」）の代替となる多様な製品の原料として、高付加価値な利用用途を確立することにより、循環型社会の形成、環境配慮型製品の拡充を促進することを目標とする。

LBは2008年に独立行政法人産業技術総合研究所（以下、産総研）が開発したリグニンと無機塩から製造される超軽量中空炭素微粒子²⁾である。主要な炭素材料であるCB代替としてゴム・プラスチック等と複合化すれば軽量化や特性改善が期待される。また、高い電気伝導性を持つことが確認されている為、植物由来の導電性材料としての採用や、更には顔料用途での採用も期待される。尚、産総研が持つ物質特許、製法特許は、日本、米国、欧州、中国において公開されており、他に類似の技術は存在しない。

具体的な製造方法は、最初にリグニンと無機塩の混合溶液を百数十℃程度でスプレードライすることにより、中空の粒子を形成する。そのスプレードライ粉末を700℃程度で、キルンで焼成することにより、炭素微粒子を製造する。その後、洗浄濾過を行うことにより、無機塩を取り除いた炭素微粒子を乾燥させることにより完成する。尚、洗浄濾過で回収した無機塩は再利用可能である。

研究は3年間の開発計画をたて、初年度である平成23年度は、LBの用途別形状・性質等を最適化する為の研究に向け、用途開発の前提となる基礎的性質を具備した「基礎LB」の生産設備を構築、本ユーザー評価に向けたサンプル供給体制（図1.1）を整えた。

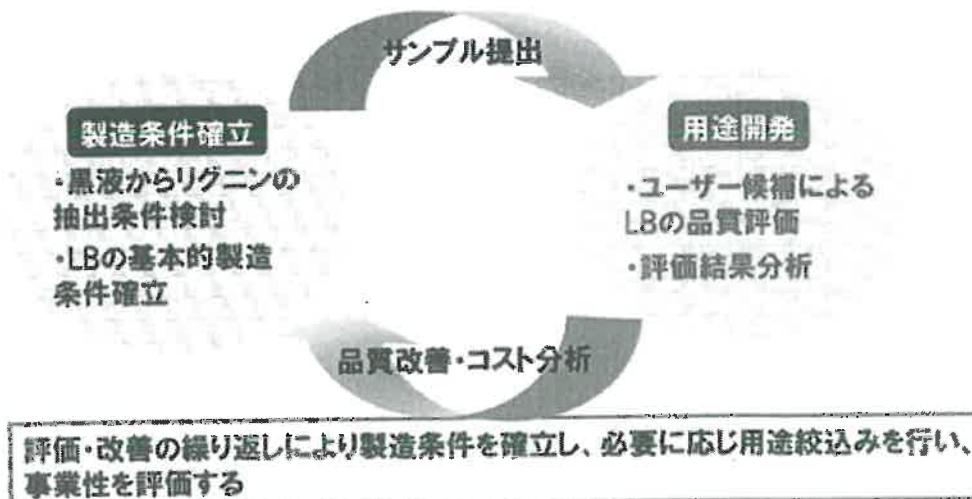


図1.1 リグニンブラック（LB）開発の進め方

基礎LB生産設備構築後の2年目（平成24年度）は、大王製紙（株）にて黒液からリグニンの抽出条件の最適化を目指すと共に、テストプラントにて製造した基礎LBを、ゴム製品、トナー、インキ、炭素材等の様々な製品のメーカーに提供し、評価試験を行って頂いた。これらユーザーからのフィードバックに基づき基礎LBの品質改善を進め、必要に応じ、用途の絞込みを行うことを目標とした。その後3年目となる平成25年度には、LBを用いた製品のラボレベルでの製法確立、そしてLB量産化の為の技術確立を狙って、研究開発を進めた。

1. 1 環境政策への貢献

L Bは、石油由来の炭素原料の代替素材として多岐に亘る用途での利用可能性があり、L Bの開発は、廃棄物系バイオマスである黒液の多段階利用による循環型社会の形成、また脱化石由来原料によるCO₂排出量の削減の面から、環境政策への貢献が期待できる。

L Bの主原料であるリグニンは、図 1.1.1 に示すように木材からパルプを製造する工程で排出される黒液に含まれる。黒液は国内において年間約 1,400 万トン排出されており、その殆どが焼却処分されている。また、リグニンは国内だけで現在約 400 万トンの排出量があるが、バイオエタノール生産過程でも廃棄物として発生するため、将来的に発生量が増量することが予想される。リグニン抽出後の黒液残渣は燃料として利用可能で、黒液の多段階利用により焼却処分量の低減にも繋がる。

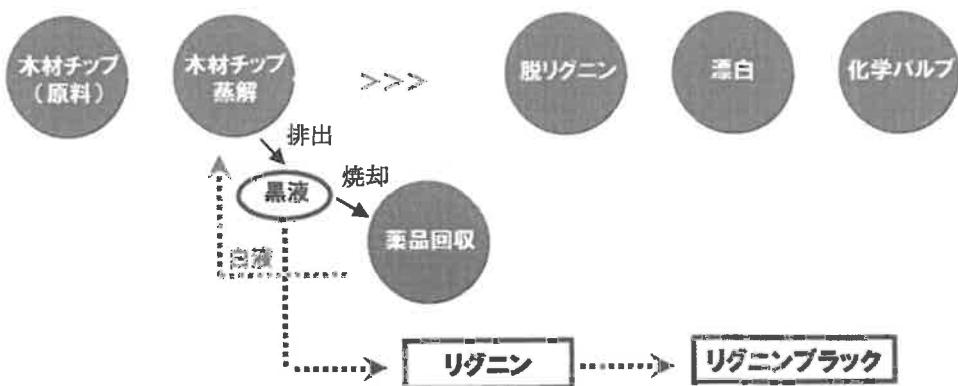


図 1.1.1 リグニンブラック(LB)の製法

リグニンの高付加価値用途での活用については各業界で研究が進められている¹⁾。LBが既存の石油由来素材の代替となることで、CO₂排出量の削減にも寄与することが期待できる。

1. 2 開発した技術の事業化の可能性

L B の用途開発の取り組みにより、図 1.2.1 に示す炭素素材の内、主に C B の代替として、各種顔料、導電助剤、および軽量化等を目的とするゴムや樹脂へのフィラーの用途において、実用化の可能性があることが確認できた。

<国内炭素素材の出荷量>

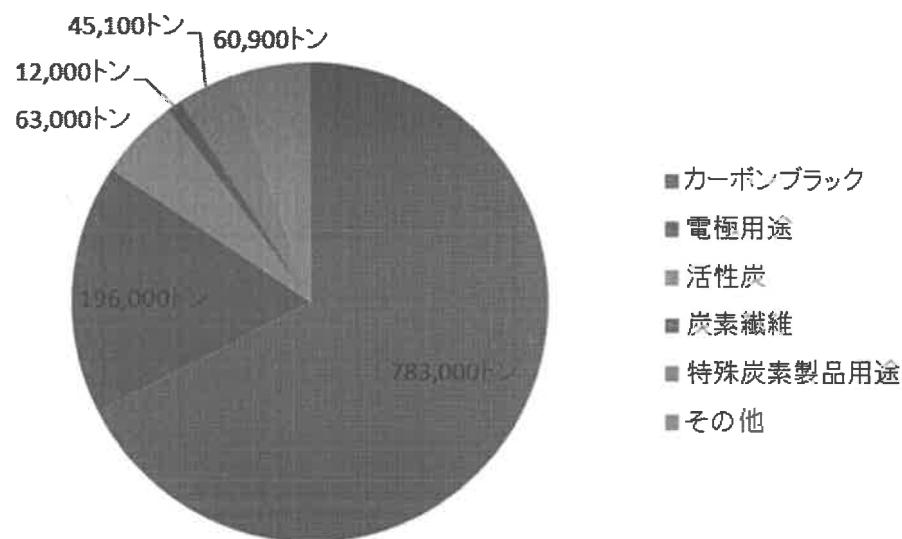


図 1.2.1 国内炭素素材の出荷量

出典：カーボン製品市場の徹底分析 シーエムシー出版 (2011 年)³⁾

国内の炭素素材で最も大きな市場を持つ C B は、油やガスを不完全燃焼することで得られる炭素微粒子で、図 1.2.2 に示すようにゴムの補強材や導電性付与剤として様々な用途で使用されている。

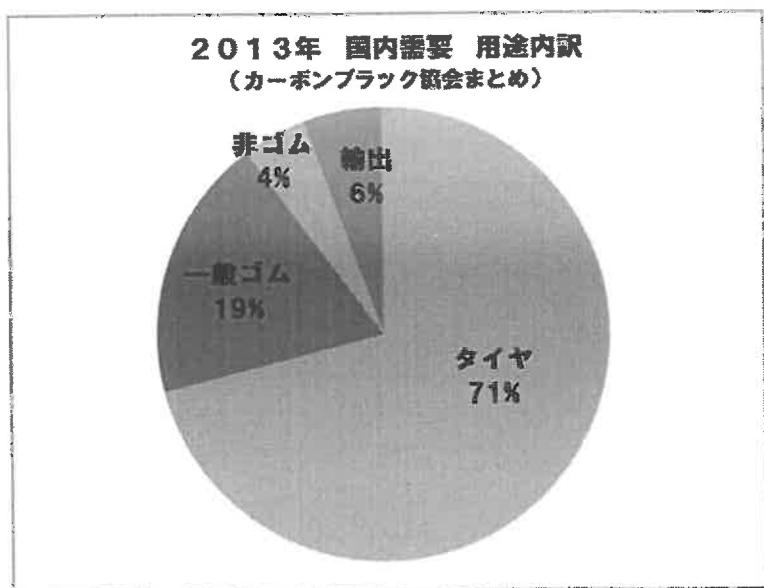


図 1.2.2 カーボンブラック国内需要

出典：カーボンブラック協会 HP 統計資料⁴⁾

日本国内には8社のCBメーカーが存在する。それぞれの生産能力を図1.2.3に示した。国内の生産能力は合計約72.5万トンとなる。また、2012年末現在の世界のCB生産能力は約15百万トンに及ぶ。

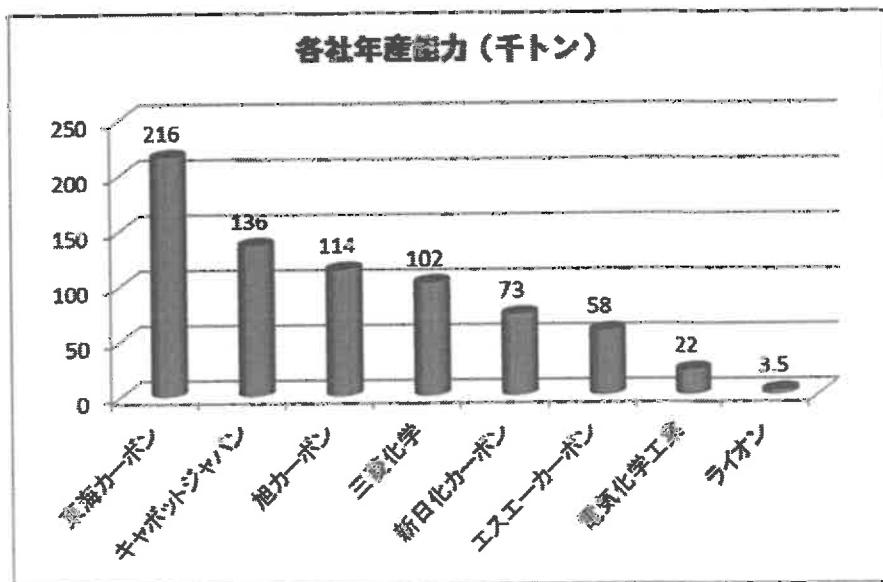


図 1.2.3 国内カーボンブラックの生産能力（2010年）

出典：カーボンブラック年鑑（2013年）⁵⁾

CBの需要はタイヤ用途が7割を占めるが、一般ゴム、非ゴムとして分類される用途も多岐に亘る。図1.2.4は主なカーボンブラックの用途一覧である。

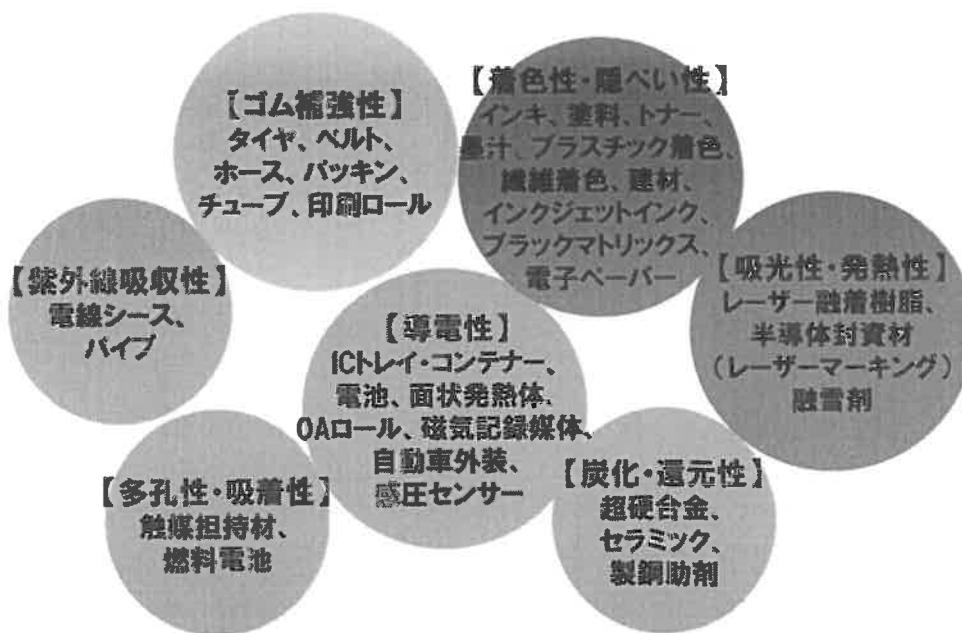


図1.2.4 カーボンブラック(CB)市況・機能
出典：カーボンブラック年鑑（2013年）^{⑤)}

CB協会のまとめによると、2013年の国内需要量は年間で約81万トンであった。また、2012年末現在の世界のCB生産能力は約15百万トンに及ぶ^{⑨)}。タイヤ用途が7割を占めるが、一般ゴム、非ゴムとして分類される用途も多岐に亘る。

LBは、これらCBの一部用途を代替するバイオ素材となりうる。本研究では、LBの用途開発と絞込み、そして各用途に適した製造条件の確定と、製品化を見据えた量産体制構築の準備を目指して、3年間の開発研究を行った。

1. 2. 1 各年度の計画と結果

本研究にあたり、以下のように3年間の開発計画を立てて取り組んだ。

【平成 23 年度】

黒液から抽出するリグニンからLBを製造する(図1.2.5)までの最適条件を確立すべく、リグニン抽出能力を向上させると同時に、樹種条件や抽出における精製、洗浄工程等の最適条件を確認する。また、ユーザー評価の為に必要な基礎LBサンプルの供給体制を整えるため、大王製紙(株)三島工場内に基礎LB製造用の設備を設置(図1.2.6)し、5~10kg/月のサンプル生産体制を確立する。本設備を用い、LBの基本的製造条件の確立を目指すとともに、テストプラントで製造した基礎LBを用い、10社程度を対象にサンプル提供によるユーザーでの品質評価を開始する。

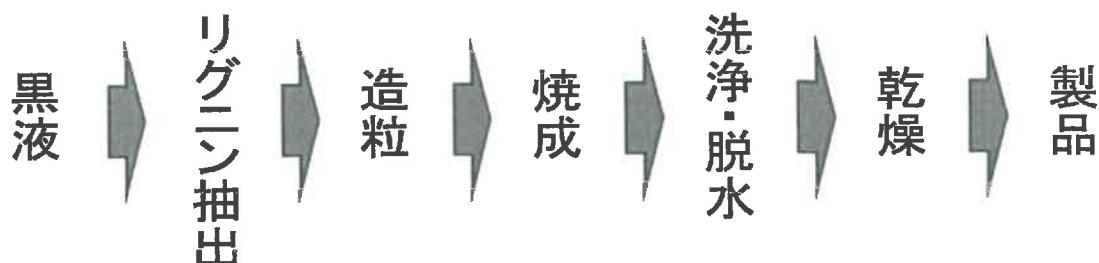


図 1.2.5 LB 製造工程



図 1.2.6 テストプラント概要

【平成 24 年度】

1年目に開始したサンプル提供によるユーザーでの評価結果を受け、各種製造条件の見直し、変更による品質改善の対応策を練り、製造コスト等のシミュレーションを行った上で、基礎LBの製造条件見直し、変更を行う。変更を加えた新たな製造条件により、第2弾基礎LBサンプルを製造し、再度、サンプル提供を行い、その評価結果を基に再び対応策を

練り、シミュレーションを行う。このサンプル提供、品質改善の繰り返しにより、ゴム補強材用途を想定した基礎LBの製造条件を確立し、必要に応じて用途の絞込みを行う。

【平成 25 年度】

2年目で確立した用途毎に適した基礎LBの製造条件を基に、用途別の更なる技術課題を抽出し、それらを解決して用途別LBの製造技術を確立する。その後、用途別LBを使用した製品サンプルを製造し、その品質、コスト面等の評価を行う。評価結果を受けて課題を抽出の上、当該課題を解決できる製造技術の確立、LBの最適用途の絞込みを行なう。加えて、翌年以降の量産体制構築のための装置テスト、プラント設計、物流等を含めた最終的なコスト試算等を行う。

上記の計画に基づき 3 か年に亘る研究開発を実施した結果、各年度は以下の通り開発目標を達成し、来年度以降の開発目標を確定した。

【平成 23 年度】

LBの用途別形状・性質等を最適化する為の研究に向け、用途開発の前提となる基礎的性質を具備した基礎LBの生産設備を構築、ユーザー評価に向けたサンプル供給体制を整えた。研究開始以前のLBの調製は、LB発明者である産総研のラボで数十 g/日が製造可能な状況であった。一方、ユーザー評価に必要なサンプル量は最低 1~3kg/回であり、現在の製造規模では用途開発に向けた研究を進めることは不可能であることが判明したため、黒液からリグニンを抽出する設備、及びリグニンから基礎LBを 5~10kg/月程度生産できる設備の構築を行った。

【平成 24 年度】

基礎LB生産設備構築後の 2 年目は、大王製紙（株）にて黒液からリグニンの抽出条件の最適化を目指すと共に、テストプラントにて製造した基礎LBをゴムの補強材用途、顔料用途、導電用途、軽量化用途等の様々な用途向けでユーザー各社に提供し、評価試験を行って頂いた。各ユーザーにおいて、まずはLBの基礎的な評価を行い、ゴムや樹脂、溶媒に混ぜた時の性状や、一般的な物性を特定した。24 年度は、一部のユーザーを除いて、具体的な最終製品の想定をしない基礎評価を複数回行うにとどまった。サンプル評価より、各用途でのLBの品質課題が抽出され始め、それぞれの対応策について研究を進めた。同時に、採用可能性の極めて低い用途をターゲットから除外し、LBがコスト的、機能的に現行使用素材（主にCB）に対して優位性を持つ可能性のある用途に開発目標を集中することにした。これらユーザーからのフィードバックに基づき基礎LBの品質改善を進め、必要に応じ、用途の絞込みを行うことを目標とした。

【平成 25 年度】

最終年の 25 年度は、ユーザーでの評価を発展させ、各社で具体的な製品化目標のある用途向けでの LB の評価を繰り返した。また、実用化が高まった用途で想定される生産規模における製造コストの試算を行った。ユーザー評価の結果、LB の特徴的な構造による様々な媒体への難分散が、複数の用途での共通課題であるとの結論に至った。LB の物性を変更し、広い用途で機能を発揮できるように改善するとともに、需要量の拡大によるコストダウンを目指し、研究を継続する予定である。

1. 2. 2 機能面

平成 25 年度までに評価を行った様々用途を大きく分類すると、①顔料、②導電助剤、③ゴム補強性、④軽量化助剤の 4 つに分けられる。それぞれの用途、ターゲットとする製品により、個別に複数の課題が存在するが、ここでは各用途に共通する品質課題に焦点を絞り、報告する。

① 顔料

LB の二次中空粒子径は平均 $12 \mu\text{m}$ 程度と、通常の CB (一次粒子径 : $10\sim40\text{nm}$) よりも粒子が大きい。二軸混練などで強いシェアをかけると中空粒子が崩壊し、ポリマー等への分散ができるようになるが、製造工程で十分にシェアをかけないと、粗大粒子が残存し、分散を妨げる。粒子が均一に分散しないことにより、OD 値で示される黒色度を満足する事ができないことが最も大きな課題であった。また、インクなどの用途では、使用工程上、液体内に存在できる粒子の大きさに制限がある場合もあり、LB の粒子をサブミクロンレベルに下げる必要があることが分かった。

LB をビーズミルで粉碎したスラリーを乾燥させると、一次粒子の凝集体であるアグリゲートのサイズは平均 $300\sim400\text{nm}$ 程度になった。スラリーまたは粉体のサンプルを複数のユーザーが評価したところ、黒色度が向上することが分かった。この微細粒子の製造方法はコスト面から考えて量産には不適合であるため、安価な製造方法でナノサイズの LB を製造することができれば、顔料用途での実用化の可能性は広がると考えられる。

② 導電助剤

高い導電性をもつカーボンには、アセチレンブラックやケッテンブラックが存在し、電池部材や静電気防止機能を付した包装材、自動車用ゴム部品など多くの用途に使用されている。また、高機能であることから汎用 CB よりも高値で取引されている。

950°C や $1,200^\circ\text{C}$ で焼成した LB の体積抵抗率は、アセチレンブラックやケッテンブラックを下回り、より高い導電性を示す結果となった。但し、これはカーボン粉体の体積抵抗率を測定した結果であり、実際に樹脂やゴムなどのポリマーに混練した際に、導電パスを保持し、導電性を発揮することが必要になる。

複数のユーザーが 950°C 焼成品のサンプルを評価したところ、ケッテンブラックには導電性能が及ばない結果となった。現在、 $1,200^\circ\text{C}$ 焼成品の導電性能を確認している。LB の粒子が均一に分散されておらず、導電パスが保持できていないことも、導電性能がでない原因の一つであると考えられる。顔料用途同様、LB の分散性を向上するため、サブミクロンサイズで均一な粒子を製造する方法を見出すことが課題となった。一方、粉体での体積抵抗率は導電性 CB より優位であるため、分散性の改善策を発見することができれば、高付加価値用途である導電助剤としての実用化の可能性が高まると考えられる。

③ ゴム補強材

CBの主な用途に、タイヤやゴムの補強材用途がある。LBでも、これらの用途向けで複数のユーザーにおいて評価を行った。結果として、タイヤ用・ゴム用CBと同等の補強性をもたらすことができなかった。ゴムとの親和性や、LBの表面特性といった様々な要因が考えられるが、特に引張強度の低下に関しては、粗大な粒子の残存や、分散の不均一が原因の一つと考えられる。混練工程で粉碎し切らなかったLBの粒子が異物のようにゴム中に存在することにより、引っ張った時にゴムが切れるという状態が想定される。

また、LBはCBと比較して嵩密度が低く軽量であるため、同じ重量部を添加した際に、カーボンの添加量が過剰になっている可能性も考えられる。この点については、十分に検証を行えていないため、今後の課題とする。

④ 軽量化助剤

LBは中空体をしているため、同体積のCBと比較した重量は6~10分の1程度と非常に軽い。この特長を活かして、近年ますますニーズが高まる自動車部品等の軽量化助剤としての実用化を検討した。LBは、製法の調整により、中空シェルの外殻の強度を上げることができる。これにより、ポリマーに混合した際にコンポジットの軽量化効果をもたらすことが確認された。一方で、上記③で述べたように、ゴム等への分散や親和性が悪く、補強性を著しく低下させるため、改善が必要である。但し、分散性を向上させるためには粒径の縮小化が必要と考えられるため、軽量化の効果は限定的になると推測される。

上記の通り、現状のLBでは、中空・大粒径により、様々な素材への分散が悪く機能を発揮できない事が複数の用途に共通する課題であることが分かった。その裏付けとして、LBをナノサイズの微細な粒子にして素材への分散状態を良化させた時に、機能が改善する可能性があることがわかった。但し、現行の製造工程でLBをサブミクロンサイズに粉碎する場合、非常にコストがかかり、量産化を狙うことは非現実的である。このことから、平成26年度には、非中空で微細なLBの製法研究を継続する予定である。

1. 2. 3 費用面

LBが代替しようとしているCBの用途ごとの価格帯は、サンプルを提供し品質評価して頂いたユーザーとの話から兼松（株）にて推定すると、下記の通りになる。

タイヤ用・・・100～1,000 円/kg 以下

一般ゴム・・・100～1,000 円/kg 以下

樹脂・顔料・・・100～3,000 円/kg

導電助剤・・・500～10,000 円/kg

LBの製造コストは、製造効率、焼成温度（エネルギー費）、薬品の回収率、分散工程等の後工程の追加が影響を与える。また、LBの原料である黒液を回収ボイラーの燃料に使用して工場の発電に使用している。LBを数千トン規模の生産で事業化を進めることで、大量の黒液を消費するため、回収ボイラーの発電量が減少することからバイオマスボイラーの発電量を増加させるなど、工場のエネルギーバランスを考慮する必要がある。このため、現状のLBの製造プロセスでは、黒色度が高く高値で取引される顔料向け、及び導電助剤向けがターゲットとなる。前項で記述の通り、機能面での課題がクリアできた際には、これら高付加価値用途をターゲットとして製品化への試作を行う予定である。

2. 開発した技術の詳細

リグニンは、植物の維管束細胞壁成分として存在する無定形高分子物質であって、フェニルプロパン系の構成単位が複雑に縮合したものであり、木材中の 20~30%を占めている。

23 年度に構築した設備を用いて黒液の利活用によるリグニンを原料とし、LBを 5~10kg/月程度生産しながら、ユーザーへのサンプル提出による品質評価と、LBの製造条件の見直しを行った概要を以下の表 2.1 に示す。

表 2.1 目標品質に向けての品質改善結果

機能	目標品質	実施内容
① 軽量化	ゴム混練時に割れない	より硬いシェル（リグニン配合量を 2~3 倍に変更）の構造を持つ LB の製造
② 導電性	<ul style="list-style-type: none"> ・導電性 CB と同等の電気導電性を有する ・帶電性を必要とする用途で使用するために抵抗率を上げる 	焼成温度の変更 低温 500°C~700°C 中温 700°C~950°C 高温 950°C~3,000°C
③ 黒色	耐摩擦性、濃度、光沢、黒色が高い品質にするために粒子をナノサイズに微細化する。 目標：100~150nm 濃度 10%以上	一次、二次粒子の小径化と湿式及び乾式分散機による、分散体の製造

表 2.1 の①は、軽量化機能の改善で、樹脂やゴムへの混練後も中空構造を維持させるために粒子に強度を持たせる品質設計を行った。リグニンと無機塩の比率を変更して製造した結果、二次粒子の外殻の密度が高まり、強度が向上した。

表 2.1 の②は、導電性を改善するために焼成温度を 500°C~3,000°Cで焼成を行い、導電性の挙動を検証した。結果、焼成温度を上げていくに連れて導電性が向上した。焼成温度を変更することで導電性がコントロールできることが分かった。

表 2.1 の③は、黒色の改善のために湿式法（ビーズミル方式、高圧せん断方式）及び乾式法（衝突粉碎方式）で LB の粉碎・分散を行った。結果、湿式ビーズミル方式で LB をナノサイズ (200nm) まで微細化できた。

以下に粒径・導電度のコントロール、二次粒子の一次粒子への分散、硬いシェルを持つ粒子の製造、製造条件見直しによる品質の安定化技術、湿式分散後のスラリー乾燥について述べる。

2. 1 粒径のコントロール

本開発では、微噴霧化乾燥を行うため、スプレードライヤーを使用した。スプレードライヤーは、液体または液体・個体の混合物（泥漿/スラリー）を気体中に噴霧して急速に乾燥させ、乾燥粉体を製造する手法である。

一般的には、空気を加熱して乾燥媒体として用いるが、エタノールのような可燃性液体を溶媒とする場合や酸素感受性の製品である場合には、窒素ガスなどを乾燥媒体として用いることができ、更に比較的低温の気体を用いることや減圧環境で行うこともできる。また、加熱乾燥气体は、噴霧器の噴霧方向と同方向あるいは逆方向に流すことにより粒子滞留時間を変更することができる。

噴霧器の種類には、四流体ノズル、二流体ノズル、加圧ノズル、ロータリーアトマイザなどがあり、製造する粉体の粒子径を変更できる。

ここでは、スプレードライヤーの機械的な変更以外に、図 2.1.1 に示すように、スプレーにより噴霧したリグニンを含む液滴の水分をとばすことにより乾燥する中空粒子の生成において、影響を与える噴霧量・乾燥速度・噴霧圧力の操業変更による粉体の粒子径を確認し、コントロールしていくこととした。

なお、温度については、水分を蒸発させるための熱（温度）としたため、操業変更項目より除外した。

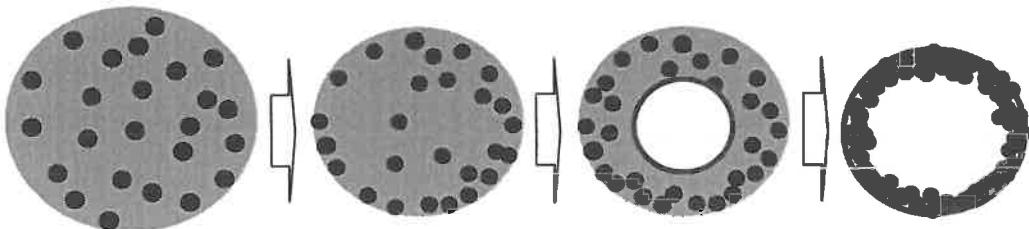


図 2.1.1 スプレードライヤーでの中空粒子生成図

その結果、微細な粒子を作るためには、噴霧量は生産性が許容する最小値、噴霧圧は機器仕様範囲で最大値、乾燥は機器仕様適正値で操業するのがベストと考える。

以下に操業変更により粉体の粒子径に与える影響について詳細に述べる。

2. 1. 1 噴霧量による粒径への影響

スプレードライヤーは、液体を薄く広げて猛スピードで気体の壁にぶつけて、その衝撃で液体をバラバラ（微細化）にする装置であるため、噴霧量の調整により、粒子径がどの程度変化するかを調べた。

その結果、時間当たりの噴霧量を半分に変更した場合、二次粒子の累積50%（以下、「D₅₀」）粒子径は、16.62→11.12 μmとなり、33%の小径化に繋がった。

これは、噴霧流量が下がると噴霧する液体と気体の比率において、気体の量が多くなるため、微細化された液体（液滴）が細かくなり粒子径がダウンしたと考えられる。

以下にLBのSEM写真と粒度分布表を示す。（図2.1.2～図2.1.5）

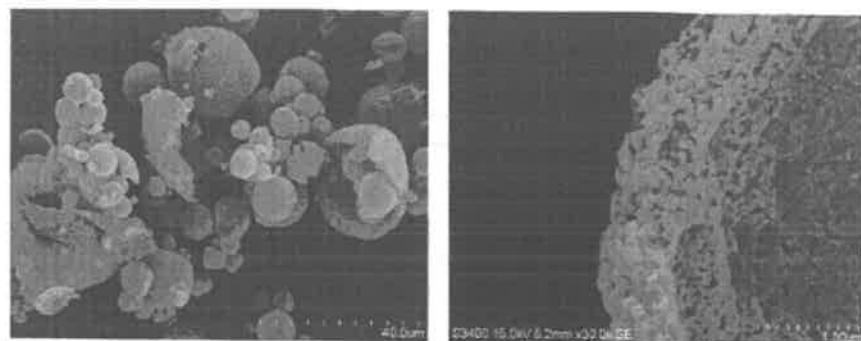


図2.1.2 噴霧量が多いときの粒子のSEM写真

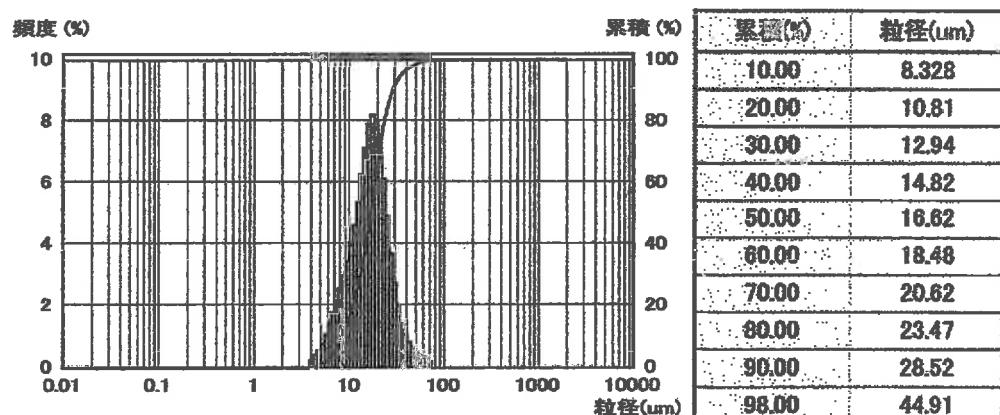


図2.1.3 噴霧量が多いときの粒度分布

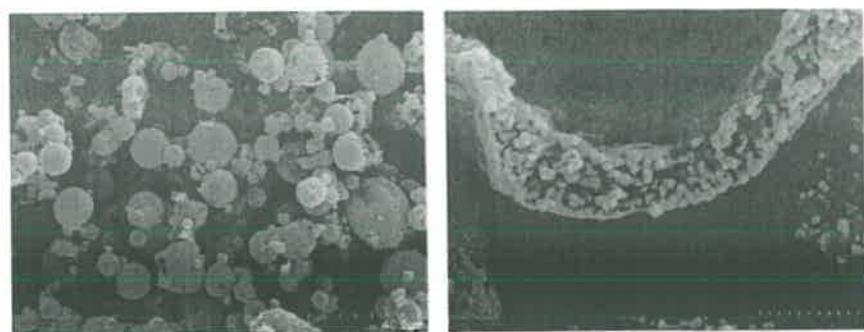


図 2.1.4 噴霧量が少ないときの粒子のSEM写真

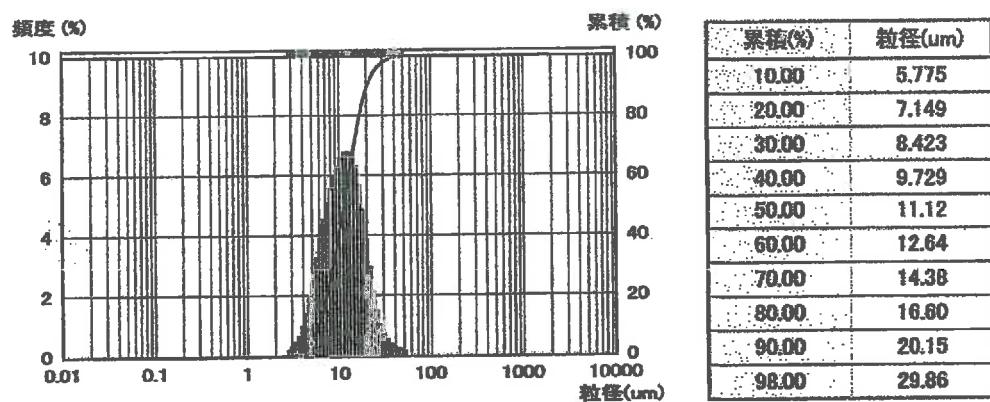


図 2.1.5 噴霧量が少ないときの粒度分布

2. 1. 2 乾燥速度による粒径への影響

無機塩濃度を上げることで粒子の乾燥速度が速くなり、小径化を達成できると考え、その影響を調べたが、二次粒子のD₅₀は11.12→11.90 μmとなり、粒子径は同等であった。

これは、出口温度（排風温度130°C）や出口水分が安定しており、既に十分な乾燥条件（恒率乾燥や減率乾燥がバランス良くできている状態）であったため、効果がでなかつたと考える。

ところが、二次粒子径は同等であったが、嵩密度は無機塩濃度を上げることにより低下した。これは無機塩比率を上げることで二次粒子の外殻が薄くなるため、嵩密度が低くなるものである。

また、無機塩比率が増え、リグニンの量が減ることで二次粒子の外殻が薄くなりすぎ、粒子の形状が保てていないことがSEM写真で観察できた（図2.1.6）。無機塩の量が増えたため、粒子径には影響はなかった（図2.1.7）が最終LBの灰分率が高い結果となった。

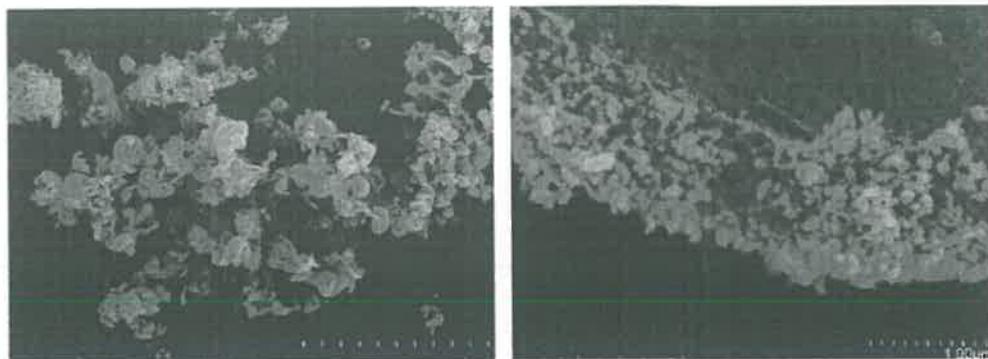


図2.1.6 無機塩を3倍添加したときの粒子のSEM写真

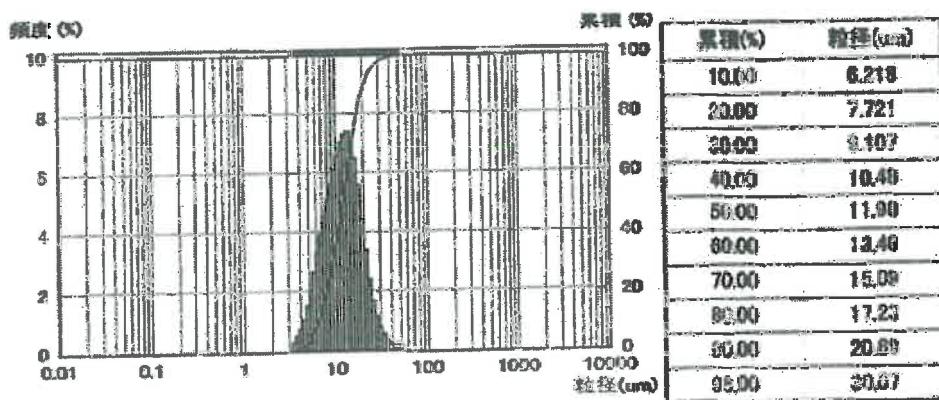


図2.1.7 無機塩を3倍添加した時の粒度分布

2. 1. 3 噴霧圧による粒径への影響

噴霧圧を変更し粒子径の確認を行った。(図 2.1.8～図 2.1.9)

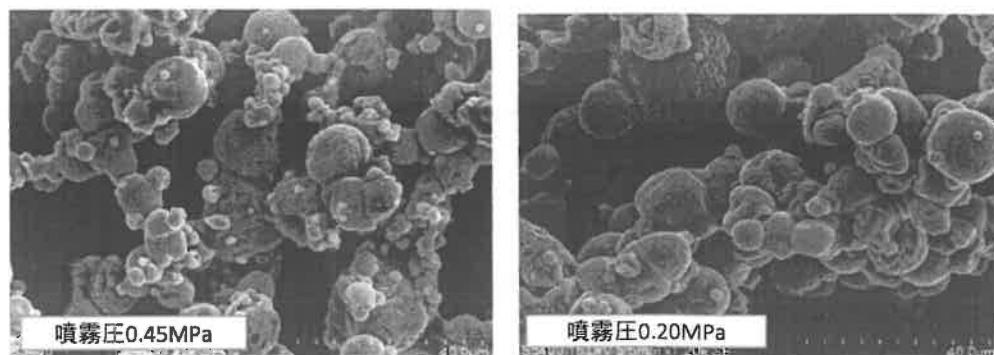


図 2.1.8 噴霧圧を半分に下げたときの粒子の SEM 写真

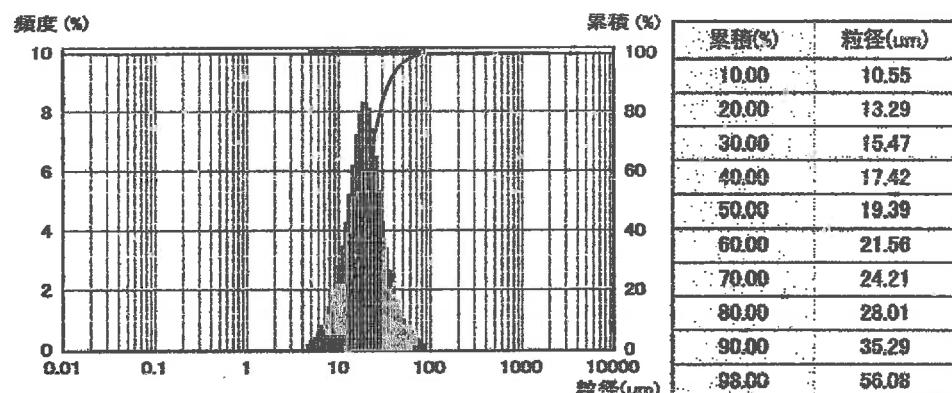


図 2.1.9 噴霧圧を半分に下げたときの粒度分布

噴霧圧を半分に下げることで、二次粒子のD₅₀は16.62→19.39 μmになり大径化した。

これは、噴霧する液体が気体の壁にぶつかる衝撃が小さくなりため、微粒化が進まず、液滴のサイズが大きくなり、粒子径が大きくなつたと考える。

2. 2 導電性のコントロール

C Bは用途によりゴム用、顔料用、電池用等と汎用のものから特殊用途のものまで多数の種類があるが、近年、導電性を有する高分子材料の用途が拡大している。このため、高分子材料への導電性の付与が可能か、L Bの特性を確認した。

L Bの特性を確認するにあたり、化学的に安定しており、高分子材料へのL B充填量によりある程度任意の導電性が設計できると考えられるため、L B単体の導電性のみを評価した。

ある程度の導電性を高分子材料に付与する場合、C Bと同様に、①粒子径が小さい（比表面積が大きい）、②多孔性である（細孔がある）、③ストラクチャーが高い、④表面が綺麗である（表面官能基や残留重縮合炭化水素が少ない、ことの特徴を持つ必要があると考えられる。

このため、スプレードライ溶液の薬品配合比率、スプレードライ粉末の粒子径およびスプレードライ粉末の焼成温度を変え、粉体の体積抵抗率を測定（三菱アナリティック製 粉体体積抵抗率計を使用）した。

焼成温度は、以下のように低温・中温・高温の領域に分けて評価した。

- ・ 低温：500～700°C
- ・ 中温：700～950°C
- ・ 高温：950～3,000°C

その結果、温度が高い領域で焼成するに従って、L Bの電気導電性が向上した。焼成温度を変更することによってL Bの持つ導電性をコントロールすることが可能であることが確認できた。

以下に、各温度領域で焼成した場合の導電性に与える影響について詳細を述べる。

2. 2. 1 焼成温度が中温領域での導電性

図 2.2.1 に示すように焼成温度を 700°C から 950°C へ上げることで、粉体体積抵抗率は大幅に下がった。これは、焼成温度の上昇と共に、図 2.2.2 に示すように炭素の六角構造が繋がっていき、構造が黒鉛に近づくのと、950°C 以上での焼成でメタンや一酸化炭素として不純物がガス化するために導電性が上がると考えられる。

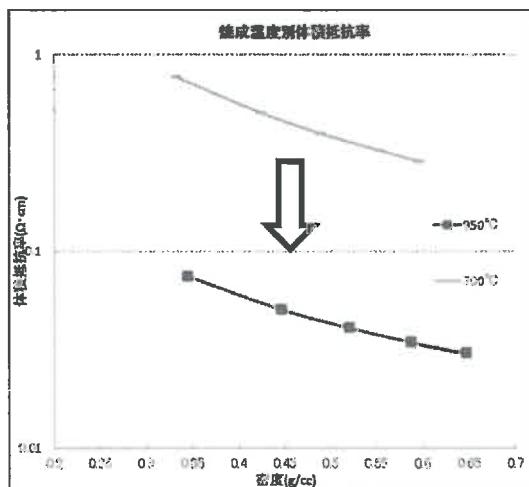


図 2.2.1 焼成温度変更による体積抵抗率の変化

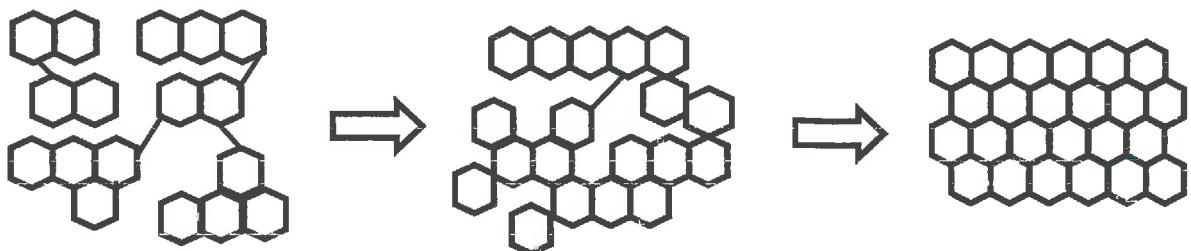


図 2.2.2 炭素化過程のモデル図

図 2.2.3 に示すように市販されている代表的な導電性CBである、ケッテンブラックやアセチレンブラックと粉体での体積抵抗率を比較した。

950°Cで焼成したLBは、ケッテンブラックやアセチレンブラックと同程度の体積抵抗率を持っていることが確認できた。

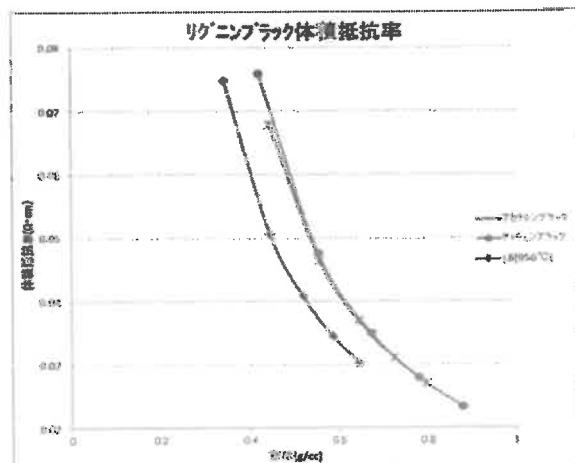


図 2.2.3 導電性CBとLB体積抵抗率の比較

更に導電性を上げる対策として、粒子の小径化を行い、比表面積を増やした粒子の製造を行った結果を図2.2.4に示す。

粒子の小径化により窒素吸着比表面積は1.4倍にアップした。同密度では、粒子径が小さく、比表面積が大きい粒子の体積抵抗率が若干低くなつたが焼成温度を変えた時ほど影響力はなかった。

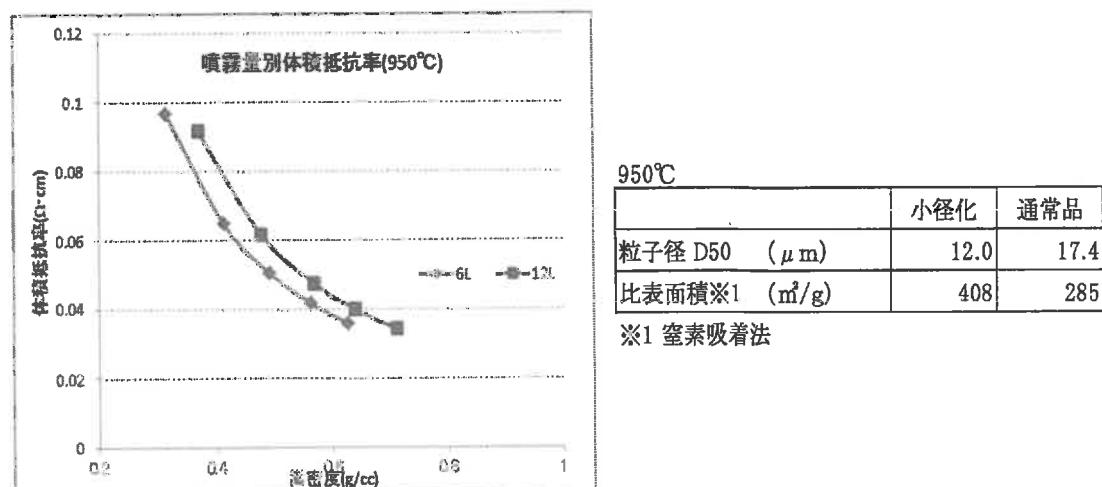


図 2.2.4 噴霧量別体積抵抗率

また、図 2.2.5 に示すように二次粒子を湿式分散による粉碎前後での粉体の体積抵抗率を比較した。分散後に乾燥させた L B は比表面積が約 50% になり吸油量が約 20% まで下がった。同嵩密度での粉体体積抵抗率を比較したところ、分散後は粉体体積抵抗率が約 3 倍になり導電性が低下することがわかった。結果、湿式分散後にスラリーを乾燥させる工程が体積抵抗率に影響を及ぼし、強いせん断力で二次粒子を破壊しようと体積抵抗率が高くなる可能性が高い。尚、今回のテストでは吸油量が減っていることより二次粒子が破壊され、比表面積の結果や図 2.2.6 の SEM 写真から乾燥後に再凝集していることが予想される。

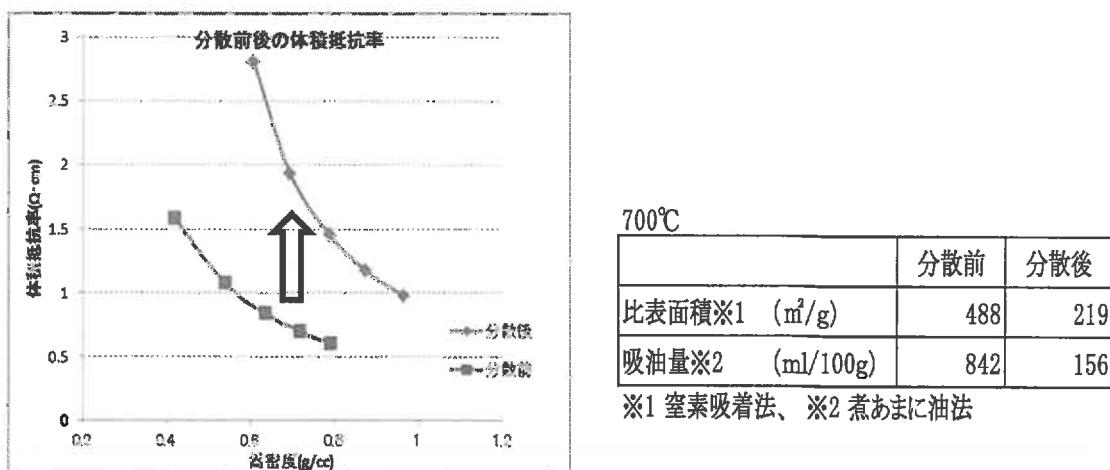


図 2.2.5 分散前後の体積抵抗率

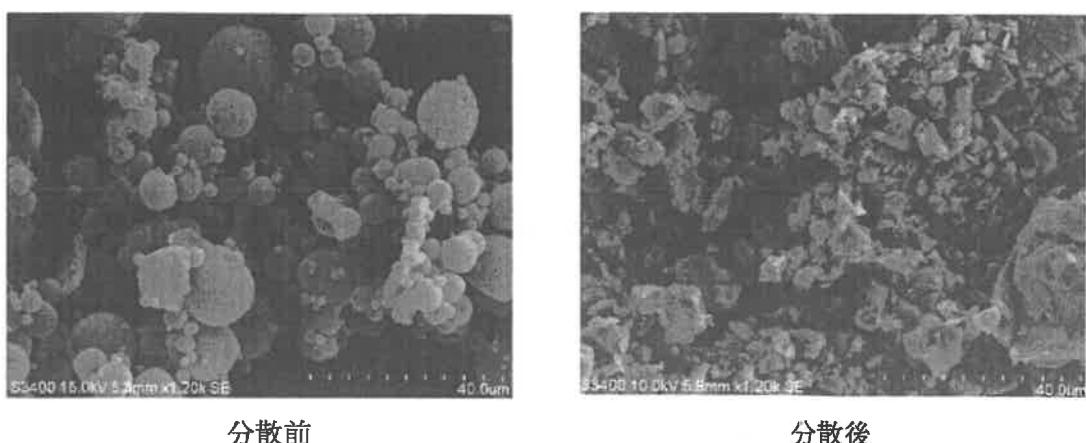


図 2.2.6 分散前後の粒子の SEM 写真

2. 2. 2 焼成温度が低温領域での導電性

製品に高い導電性が必要な用途にLBを使用するためには、電気を留める（電気を流れにくくする）性質を持たせる必要があることから、導電性の低下を目的に焼成温度を700°Cから500°C及び600°Cに下げて体積抵抗率の比較を行った。図2.2.7に示すように500°C及び600°C焼成品はこれまでの700°C焼成品と比較し粉体体積抵抗率が $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度大きくなり、電気を通しにくいLBの製造が可能であることがわかった。100~450°Cの違いにより $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 変わることより、適度な絶縁性が必要な用途で評価を進めた。

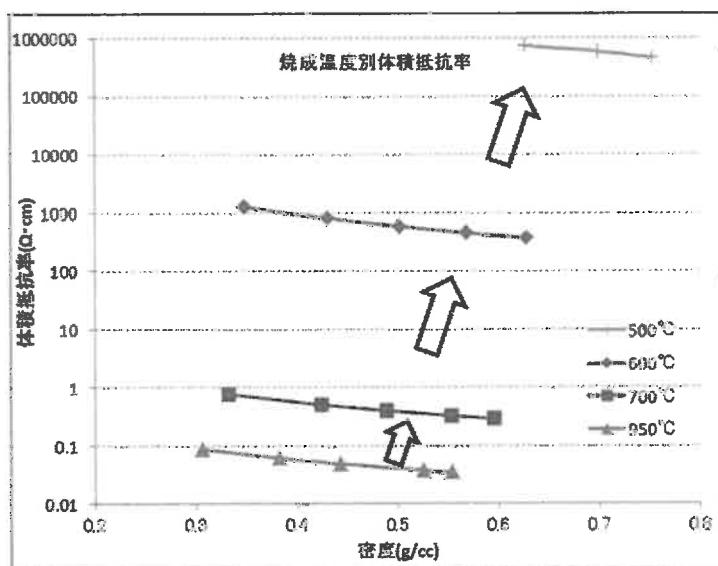


図2.2.7 焼成温度別体積抵抗率の比較

500°C及び600°Cで焼成したLBをSEM写真で観察した結果、図2.2.8に示すように500°C焼成品は洗浄後に二次粒子の形状を保っていないことが分かった。リグニンの炭化温度は250°C~600°Cであることから、500°Cの低温焼成ではリグニンが充分に炭化できていないために外殻が充分な強度を持っておらずフィルタープレスでの洗浄時において粒子の形状が崩壊したと考えられる。

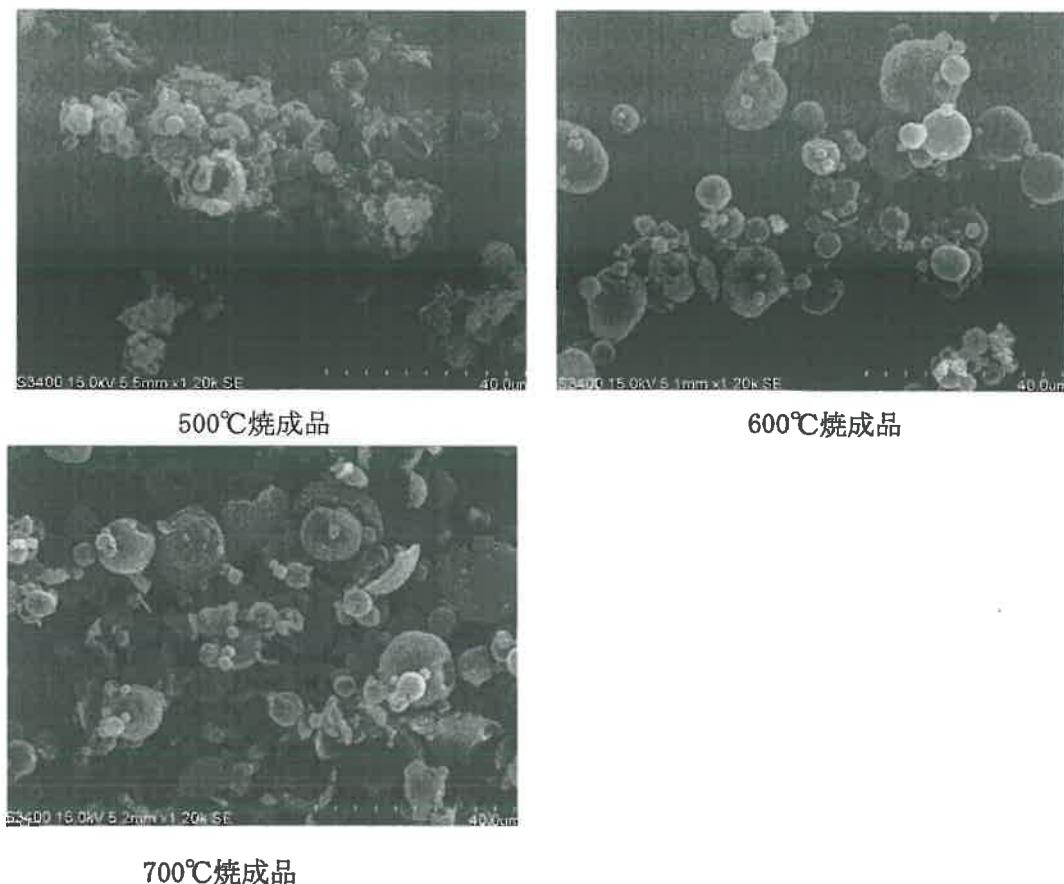


図 2.2.8 各焼成温度での二次粒子のSEM写真

図 2.2.9 に示すように焼成温度によってLBの導電性をコントロールし、目的に合った導電性を有する粉体を製造することが可能である。

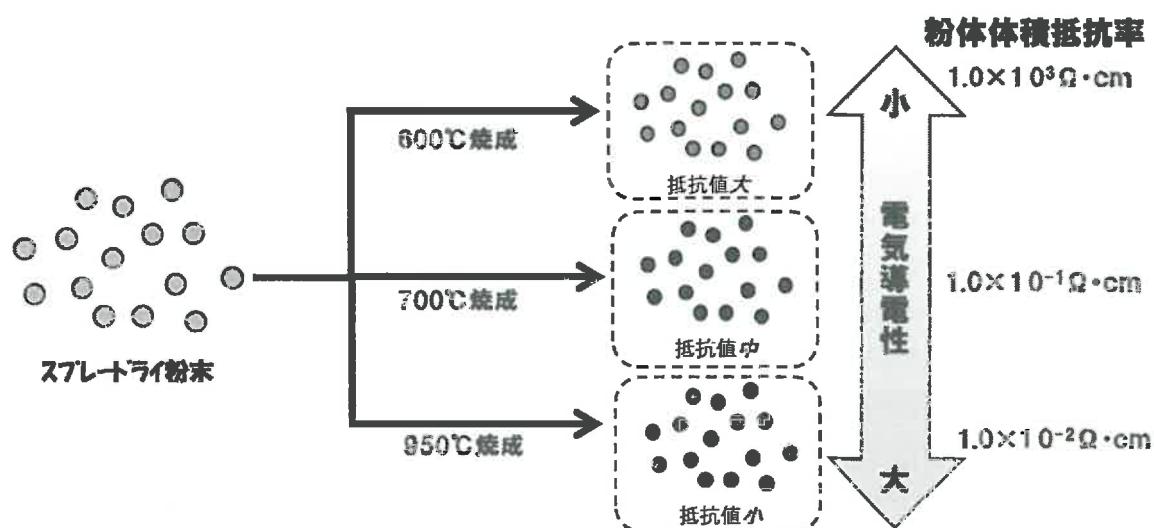


図 2.2.9 LBの導電性コントロール

2. 2. 3 焼成温度が高温領域での導電性

LBの焼成温度を700°Cから950°Cに上げることで導電性が向上することがわかった。これはLBの表面に電気の流れを阻害するカルボキシル基や水酸基等の官能基が分解され、炭素の六員環だけからなる平面構造が増え、積層構造の成長と三次元的な規則性の増加によって黒鉛構造に近づいたためであると考えられる。

LBの炭素構造をさらに黒鉛に近づけることで導電性がどのような挙動を示すか調べるために、1,000°C以上の温度で焼成して導電性を比較した。

同じ炭素粉体であるCBは各焼成温度において導電性が図2.2.10に示すような挙動を示す。

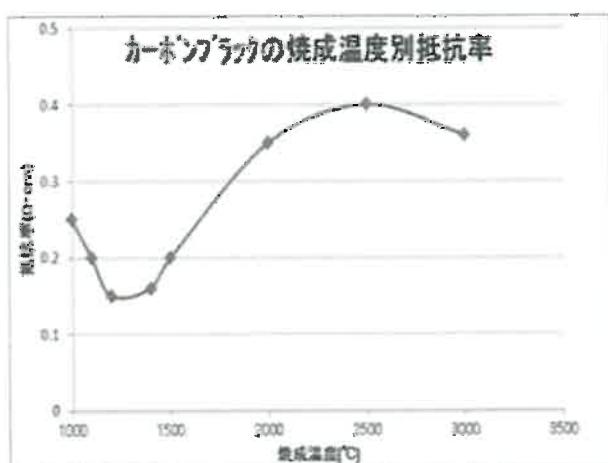
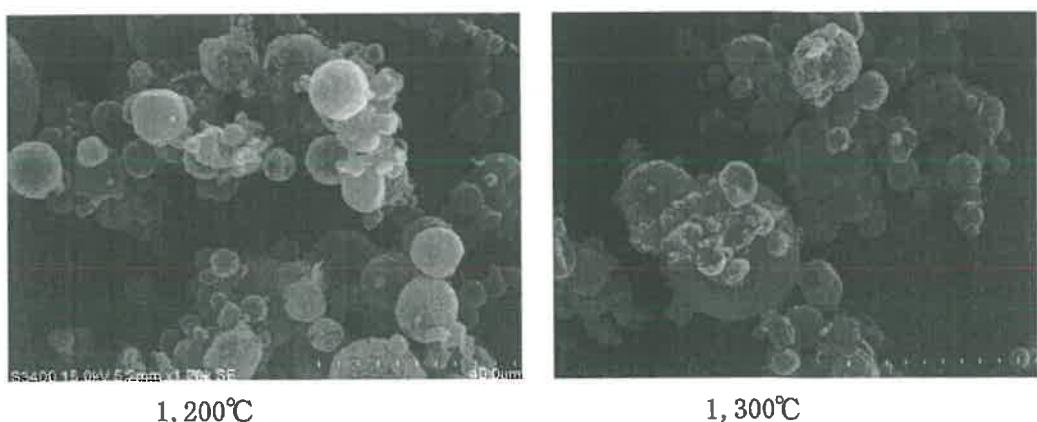


図2.2.10 焼成温度による体積低効率
(カーボンブラック便覧⁶⁾より抜粋)

この図2.2.10を参照にしてLBを1,000°C以上で焼成を試みた。

無機塩を含んだスプレードライ粉末を焼成した結果を以下に示す。(図2.2.11~図2.2.12)



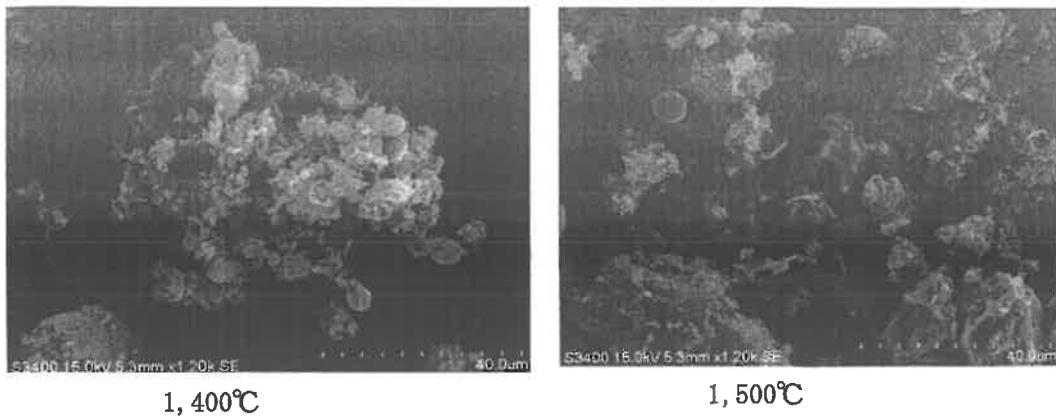


図 2.2.11 1,000°C以上で焼成した粒子の SEM写真

スプレードライ粉末を 1,000°C以上で炭化させた結果、1,400°C以上の温度の焼成では二次粒子の構造が保持できていなかった。また、図 2.2.12 に示すように 1,500°Cで焼成して製造した LB は、体積抵抗率が高くなる傾向があることがわかった。無機塩を含有したままの焼成では、1,400°C以上の焼成はLBの製造には適さないと考えられる。

<工程> スプレードライ ⇒ 焼成 ⇒ 洗浄 ⇒ 乾燥

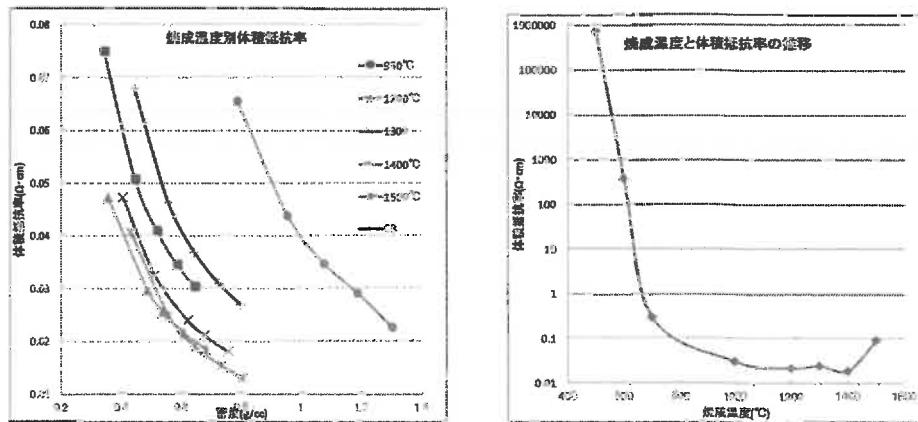


図 2.2.12 1,000°C以上で焼成した粒子の体積抵抗率

この結果を踏まえ、一度焼成・洗浄工程を経て無機塩を除いた状態での高温焼成を試みた。(図 2.2.13～図 2.2.14)

<工程> スプレードライ⇒焼成⇒洗浄⇒乾燥⇒焼成⇒洗浄⇒乾燥

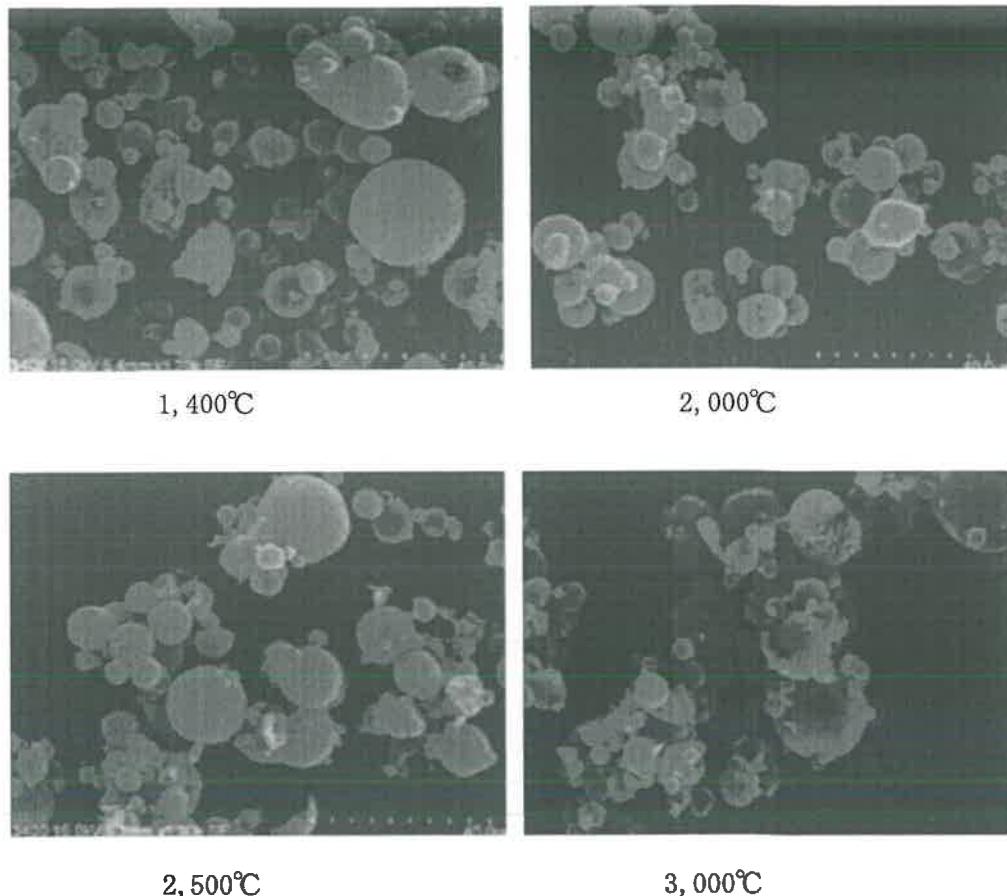


図 2.2.13 1,400°C以上で再焼成した粒子の SEM写真

スプレードライ粉末を 1,000°Cで炭化させ、洗浄を行うことで無機塩を取り除き、乾燥させ、再度焼成を行った。一度無機塩を除去しているため、高温で無機塩と炭素との反応も起こらず、1,400°C以上で焼成しても粒径は維持できていることがわかった。

図 2.2.14 に示すように体積抵抗率は 2,000°Cから 2,500°Cの間で大きく下がることがわかった。高温で焼成して LB の体積抵抗率を下げる方法として、一度焼成し、炭化させ、洗浄することにより無機塩を除去して再焼成する方法は有効であるといえる。ただし、この工程は焼成→洗浄→乾燥→焼成と工程が増えるため、生産効率は著しく低下する。

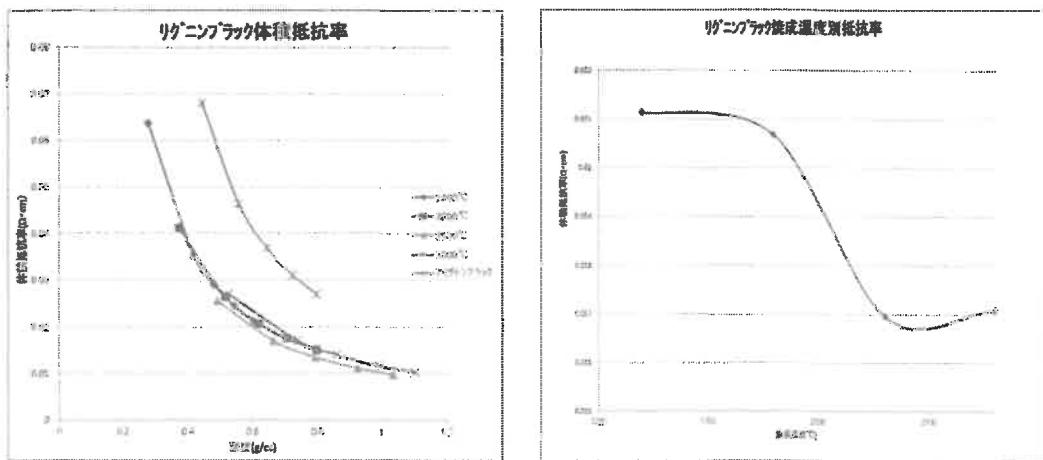


図 2.2.14 1,400°C以上で再焼成した粒子の体積抵抗率

2. 3 二次粒子の一次粒子への分散

LBはD₅₀が16μm程度であり、中空構造を形成しているため、そのままスラリー化させると水を吸収して高濃度化させることができず、分散性が悪い。LBをそのままスラリー化させると粗大粒子が残るために、耐摩擦性、濃度、光沢が低い問題が発生している。これらの課題を解決するために、LBの二次粒子を一次粒子のサイズにまで分散させる試みを行った。

本開発では図2.3.1に示すようにLBの分散スラリーをCB分散スラリーのD₅₀と同等の100~150nmを目標粒度分布とし、LBの二次粒子を一次粒子近くまで分散し評価を行うことにした。

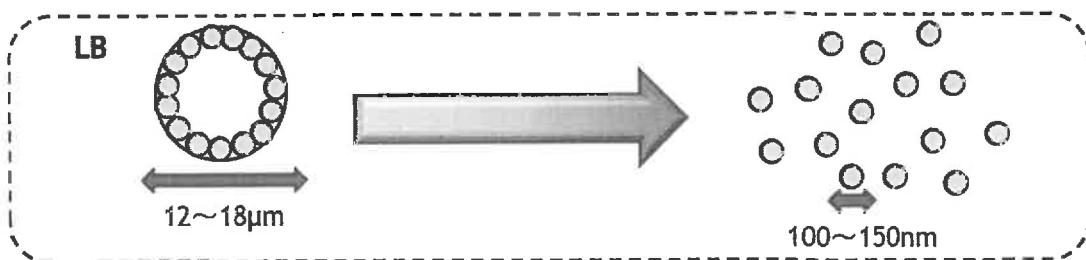


図2.3.1 二次粒子を一次粒子近くまで分散

一般的に湿式分散方法には、原料を機械的な力で粉碎する方法、高速搅拌のせん断力を利用する方法、加圧してスリットを抜ける方法、遠心力を利用した方法が用いられる。

乾式分散方法では乾式ビーズミル方式、粒子同士を衝突させて粉碎させる方法、粒子を壁に衝突させて粉碎する方式がある。

本開発では表2.3.1に示すように湿式と乾式の違い、及び、機械的に押しつぶす力、せん断の力、衝突の力、プラズマの力の各方式の違いにより、LBの分散効果にどのような影響を及ぼすか検討するため機器を選定し評価した。

表2.3.1 本開発で実施した分散方式

	分散方法	特長
湿式法	ビーズミル方式	ビーズの機械的な力で粒子を粉碎する
	高圧せん断方式	圧力をかけ、キャビテーションを発生させて微粒化させる
	高圧ホモジナイザー方式	液に圧力をかけ、バルブに衝突させて微粒化させる
	液中プラズマ方式	液中にプラズマを照射し、粒子を微細化させる
	衝突方式	液滴を衝突板にぶつけて粒子を微粒化させる
乾式法	衝突粉碎方式	粒子同士を超音速で衝突させ、粒子を粉碎する

各方式で分散テストを実施した結果、LBの分散で最も効果があった方法は、湿式ビーズミルを使用した分散であった。

以下に、各粉碎・分散方法による粉体の粒子径に与える影響について詳細を述べる。

2. 3. 1 ビーズミルを用いての分散

ビーズミル分散の特長はビーズを充填して回転させ粉碎室の中にスラリーを供給し、粉碎室を高速回転させ、ビーズに運動エネルギーを与えて、この運動エネルギーを持ったビーズに粒子と衝突させて粒子を微粒化させる方法である。

ビーズミル方式で粉碎・分散効率に影響を与える最も大きな因子は使用するビーズサイズである。ビーズサイズを小さくすることで系内のビーズの個数が増え、粉碎室内で粒子とビーズの衝突する確率が増えてより微細化効果が見込まれる。ただし、ビーズサイズを小さくすると運動エネルギーも小さくなるため、衝突のエネルギーよりも粒子の凝集力や硬度が勝るとうまく粉碎することができない。粉碎する粒子の物性と目標粒子径からビーズのサイズを選定する必要がある。

今回採用した湿式ビーズミルは攪拌軸と攪拌部品、ビーズとスラリーの分離部、粉碎室で構成されており、ビーズは充填された粉碎室にスラリーをポンプで送液し、循環させてパス回数を増やして粉碎を行う。

本開発では2種類のサイズのビーズを使用して湿式ビーズミル粉碎を行った。また、二次粒子径のサイズの異なるLBの分散を行い、二次粒子のサイズと分散後の粒子サイズに相関性があるかの検証を行った。(図2.3.2～図2.3.4)

なお、今回の分散テストでは、花王、サンノプロコから提供を受けた分散剤から分散剤を選定しビーズミルで湿式分散した。

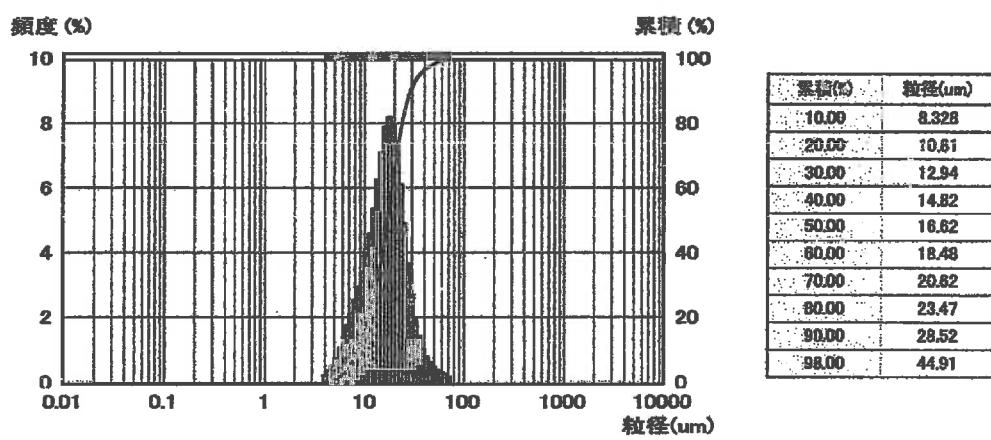


図2.3.2 分散前の粒度分布



ビーズミル分散

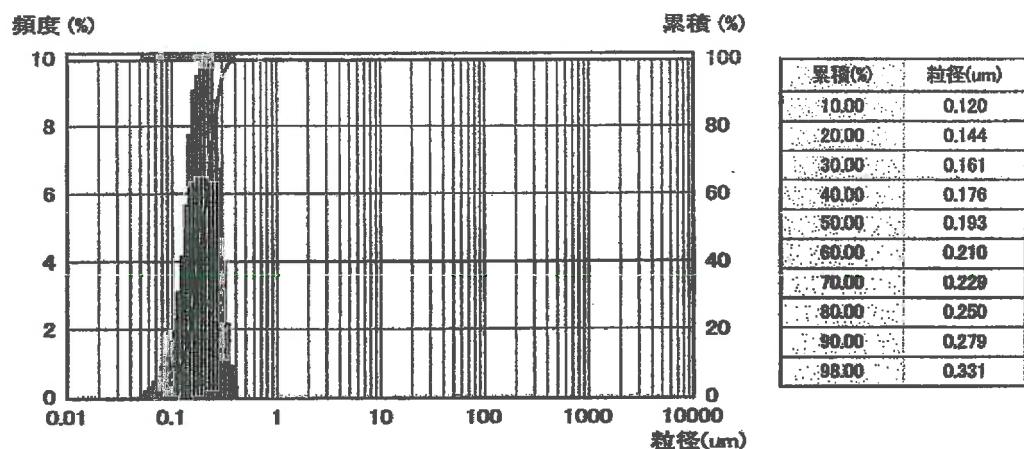


図 2.3.3 分散後の粒度分布

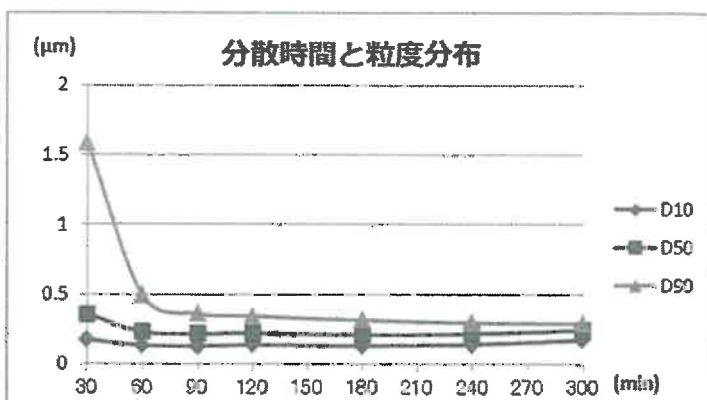


図 2.3.4 分散時間と粒度分布の関係

D50 は約 200nm で目標とする CB スラリーの D50 (100~150nm) へは届かず、分散時間を長くしても D50 は殆ど変らず、累計 90% 粒子径は少しづつ小さくなるが、累積 10% (以下、「D10」) 粒子径もパス回数を増やしても小さくならないことより、分散能力の限界と考えられる。

湿式ビーズミル方式での分散では D50 を $16 \mu\text{m}$ から 200nm まで下げることができ、ナノサイズへの微細化効果は確認できた。しかし、分散時間を長くしても目標粒子径 D50 の 100~150nm までは達成しなかったことから D50 が $16 \mu\text{m}$ の粒子では 200nm までの粉碎が限界であると考えられる。

2. 3. 2 粒子を小径化して分散

200nm程度までしか分散が進まないことは一次粒子径(150~200nm、SEM写真での観察)が大きいことに起因している可能性があると考え、図2.3.5に示すように一次粒子、及び二次粒子を小径化(二次粒子:16.62→11.12μm)したものをビーズミルで分散し分散後の粒度分布について評価した。

二次粒子径のコントロールについては、「2. 1. 1 噴霧量による粒径への影響」にて詳細を述べている。

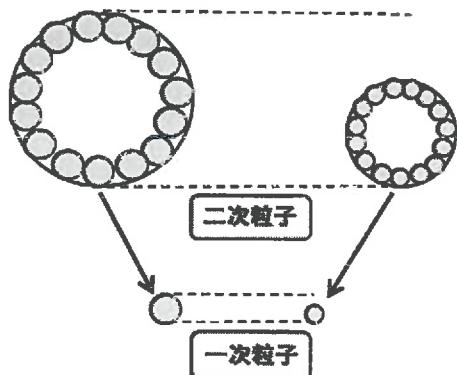


図2.3.5 小径化後の分散

二次粒子を小径化することで、一次粒子径が小さくなることはSEM写真の観察よりわかつっていたが、今回使用したビーズミルでは二次粒子径を小さくしてもD50は200nm程度であり、分散後の粒度分布に差はなかった。(図2.3.6~図2.3.7)

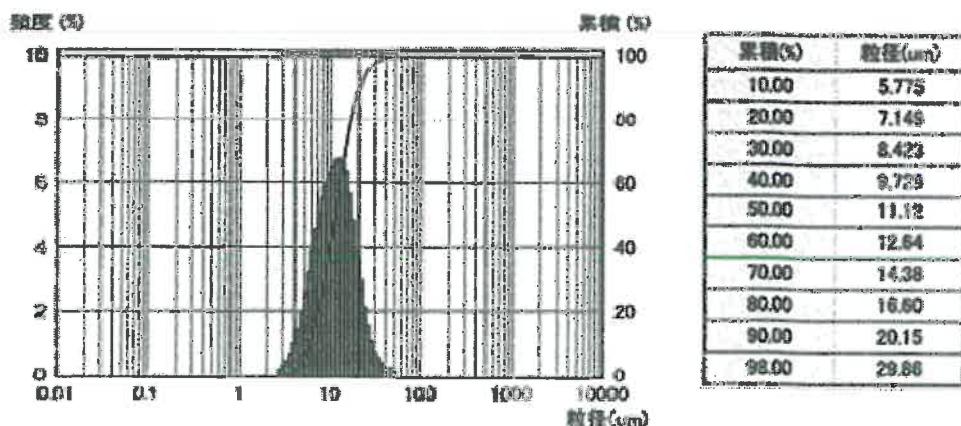
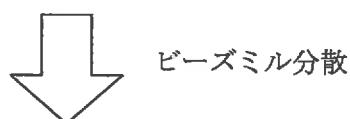


図2.3.6 分散前の粒度分布



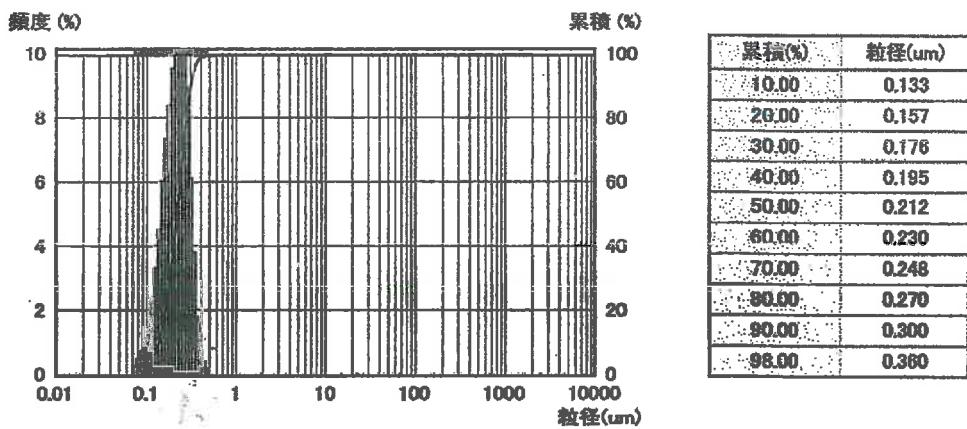


図 2.3.7 分散後の粒度分布

粒子を小径化後に分散させた粒子径を目視で確認するために、分散後にスラリーを乾燥させてSEM写真の観察を行った。(図2.3.8～図2.3.9)

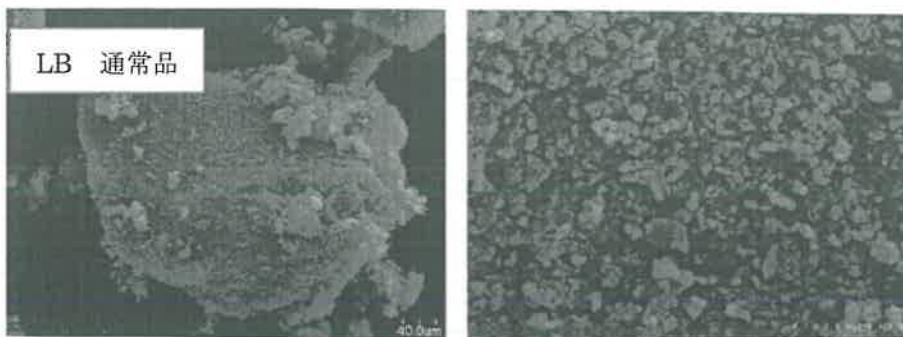


図 2.3.8 通常品の分散後 SEM写真



図 2.3.9 粒子小径化品の分散後 SEM写真

スプレードライヤーで粒子を形成させる際に、原料溶液の噴霧量を調整し小径化したLBは粒度分布の測定では一次粒子を細かくしても差は出なかったが、SEM写真からは一次粒子が細かくなっていることが確認できた。

スプレードライ工程で二次粒子を小径化することに伴い、外殻を形成している一次粒子も小径化したと考えられる。

分散後の粒子を小径化するには、スプレードライ工程での操業条件を調整し、一次や二次の粒子を小径化することが有効であるといえる。

2. 3. 3 ビーズサイズを変更した分散テスト結果

使用するビーズのサイズを微小化することで粉碎後のD₅₀を210nmから120nmまで下げる事ができた。(図2.3.10～図2.3.11)

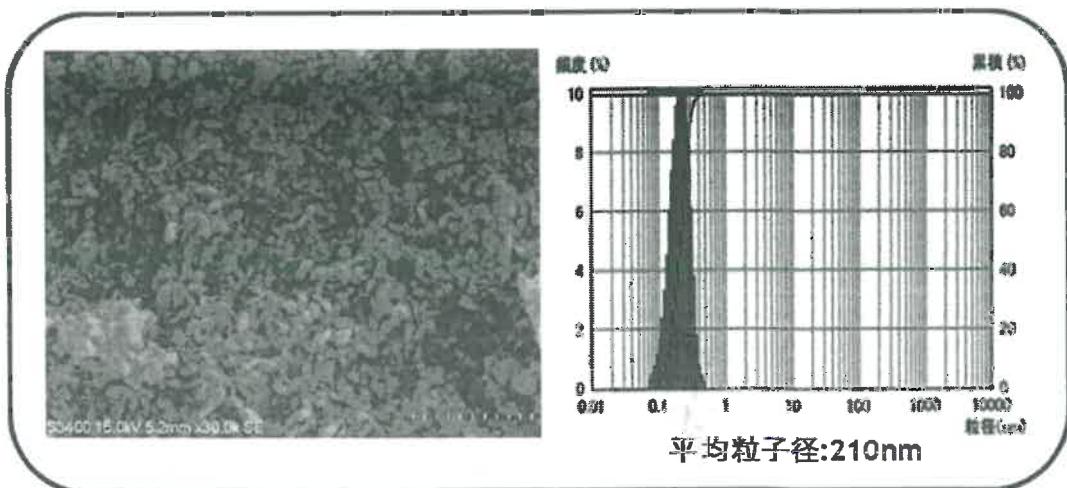


図2.3.10 分散前のSEM写真と粒度分布

↓ サイズダウンしたビーズを使用

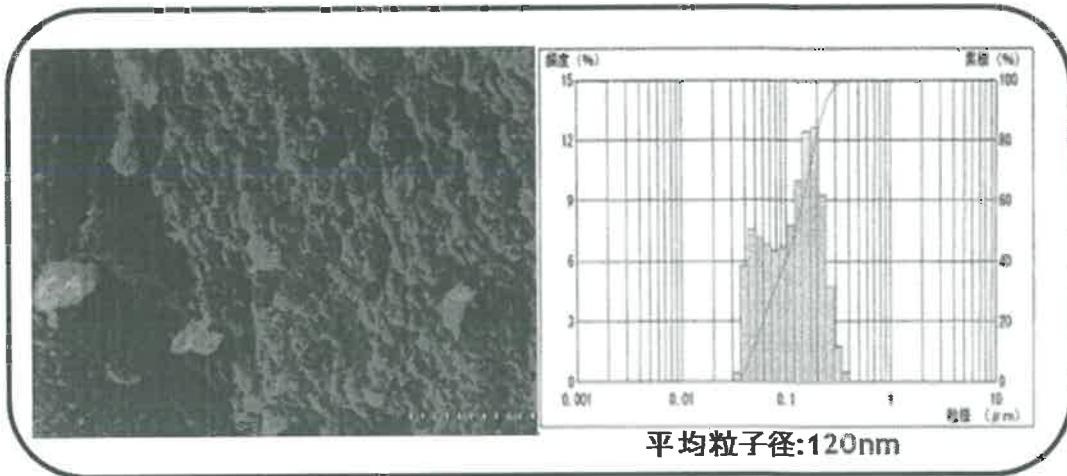


図2.3.11 分散後のSEM写真と粒度分布

これは微小ビーズを選択することで単位面積あたりのビーズの個数が増えてビーズ同士の接触点が多くなり、スラリー中の粒子がビーズと接触する確率が高くなる為に粒子径を下げる効果があったと考えられる。

2. 3. 4 高圧せん断式分散機での分散

高圧せん断式分散機を用いて湿式分散テストを行った（図 2.3.12～図 2.3.15）。高圧せん断式分散機は、単結晶ダイヤを主とする超硬材料にΦ30～400 μm の微細で特殊な流路を形成したジェネレーター部分に、プランジャーポンプで高圧（100MPa）で試料を通過させる装置であり、キャビテーション（圧縮力、せん断力、衝撃力、摩擦力等の物理的エネルギー）により小径化させることができる。

ビーズミルでの分散程の衝突エネルギーによる粉碎力はないが粒子にダメージを与えずに小径化ができる。また、コンタミの混入もビーズミルよりも少なく、ビーズの洗浄・交換が必要ないといったメリットがある。この高圧せん断式分散機を用いたLBの湿式粉碎テストを行い、ビーズミルを使用した粉碎結果と比較した。

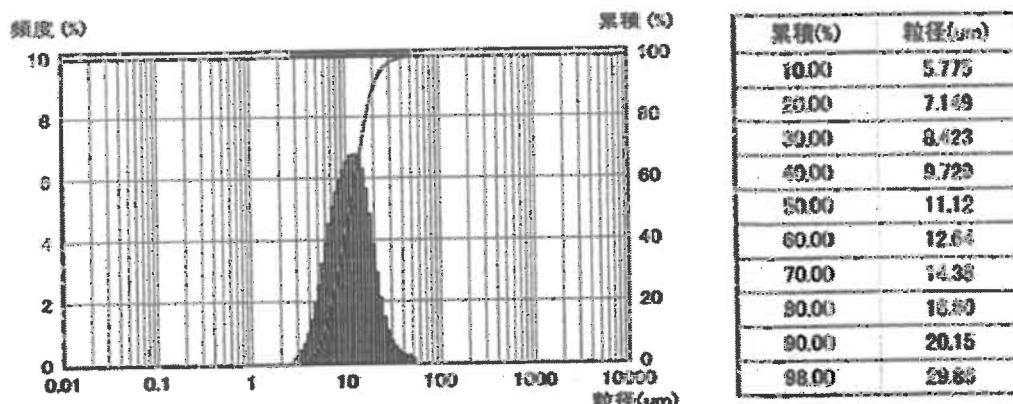


図 2.3.12 分散前の粒度分布

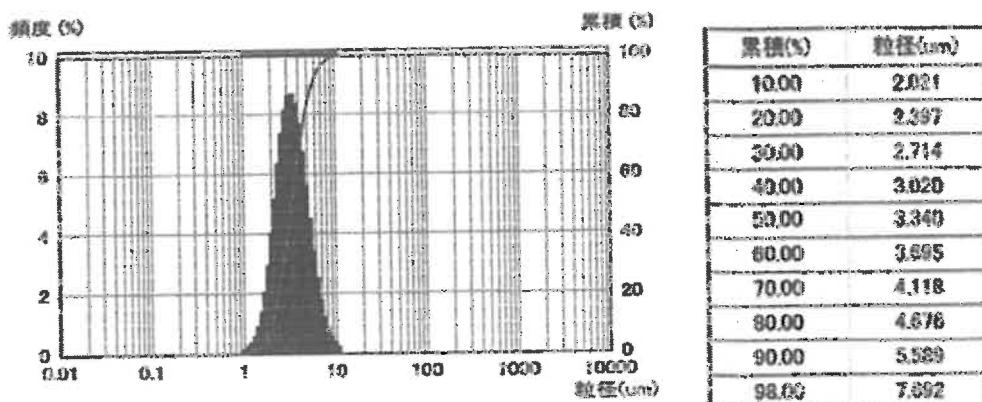


図 2.3.13 分散1回目の粒度分布



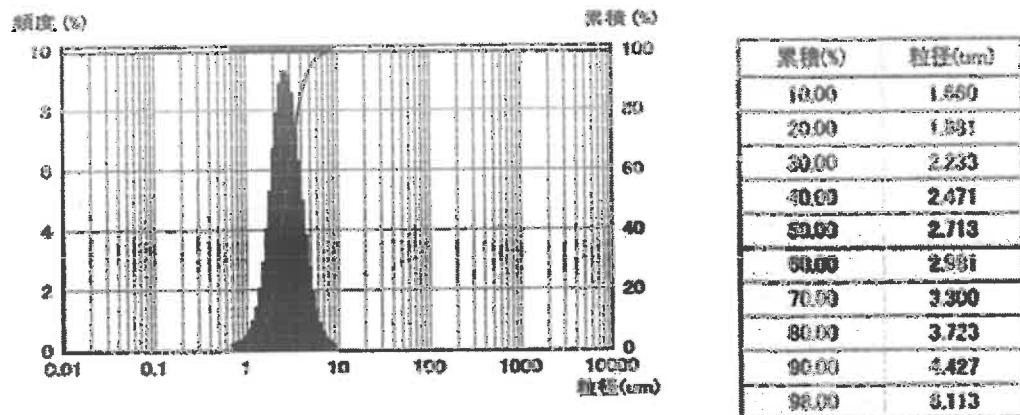


図 2.3.14 分散 2 回目の粒度分布

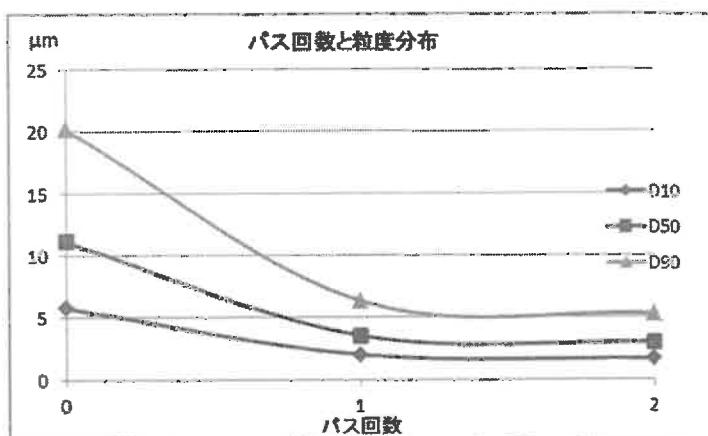


図 2.3.15 分散回数と粒度分布の関係

ビーズミルではD50が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度まで下がったのに対し、高圧せん断式では $2.71\text{ }\mu\text{m}$ までしか下がらなかった。この方式では粒子に直接物理的な力を与えずに処理するために粉碎力が弱いため、ビーズミル以上の効果は得られなかった。

これはLBの二次粒子を形成している一次粒子が単に凝集しているのではなく、粒子がそれぞれ化学結合をしているために、この高圧せん断方式では粉碎エネルギーが足りずに充分な効果が得られなかったと考えられる。

2. 3. 5 高圧ホモジナイザーでの分散

高圧ホモジナイザーを使用して湿式分散テストを行った。圧力式ホモジナイザーは、処理液を安定した超高压状態に作り出す加圧機構と均質化の効果を決定する均質バルブ機構から成り立っている。

原理は処理前のサンプル液が、高圧、低速でバルブシートに入り、圧縮されてバルブに衝突する。調節可能であるバルブとシートの狭い隙間へサンプル液が流れ出るにしたがつて、速度が急激に増し、又相対して圧力が急激に低下し排出する。この集中的なエネルギー移動によって、激しい乱流が発生し、間隙から排出時に粒子が破碎・均質化される。インパクトリングに衝突し、均質化されたサンプル液が次工程に必要な圧力にて排出される。また、この均質バルブは1段式と2段式の2種類の方式があり、脂肪球の塊を破碎しなければならないような製品では、このバルブを2段で均質処理を行って使用する事により、二次凝集が発生する可能性を最小限に抑えることができる。

この高圧ホモジナイザーは、ラボ試験機から生産機にスケールアップをしても均質機構が同じであるため、スケールアップリスクが他の分散方式に比べて少ないといったメリットがある。

今回、高圧ホモジナイザーを使用してLBスラリーの分散を行った結果を以下に示す(図2.3.16～図2.3.19)。スラリーを装置に投入し、120分間循環させて、LB粒子の微細化の挙動を確認した。

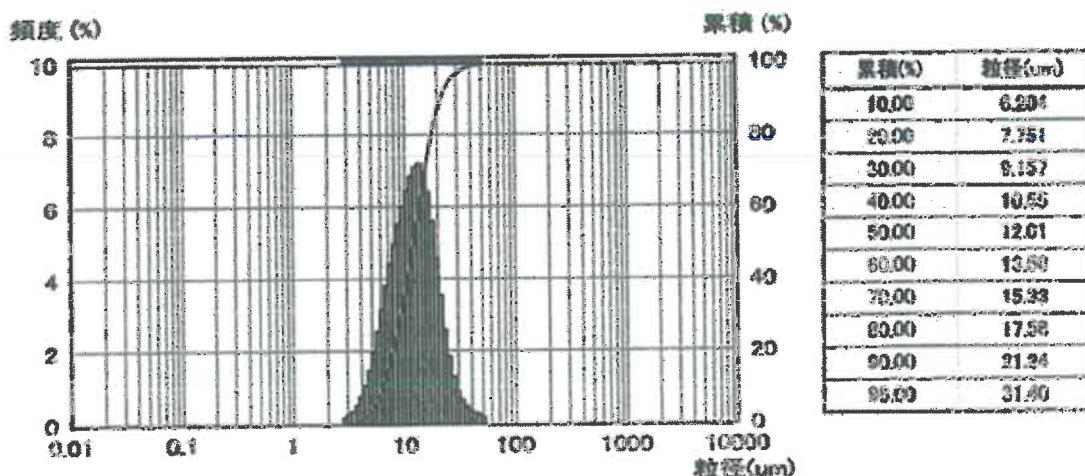


図2.3.16 分散前の粒度分布



高圧ホモジナイザー処理

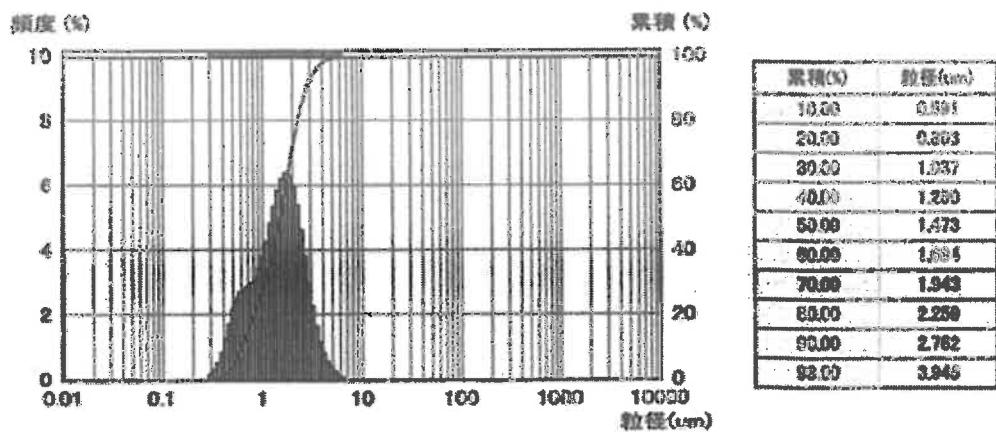


図 2.3.17 60分 分散後の粒度分布

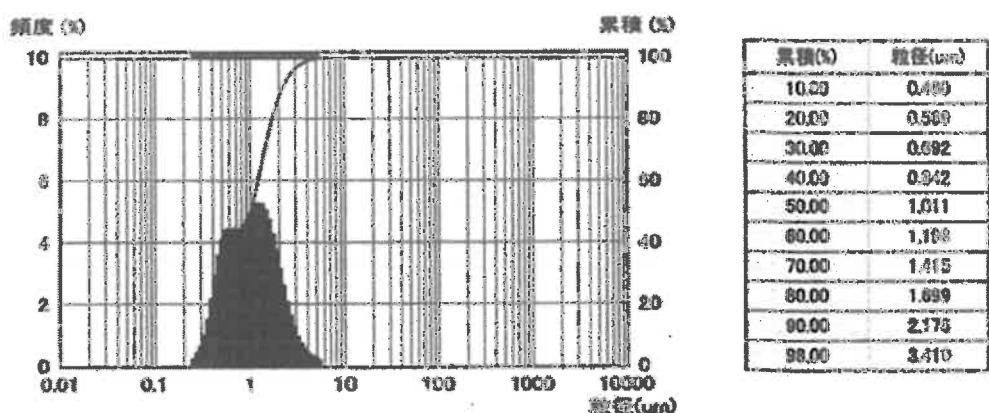


図 2.3.18 120分 分散後の粒度分布

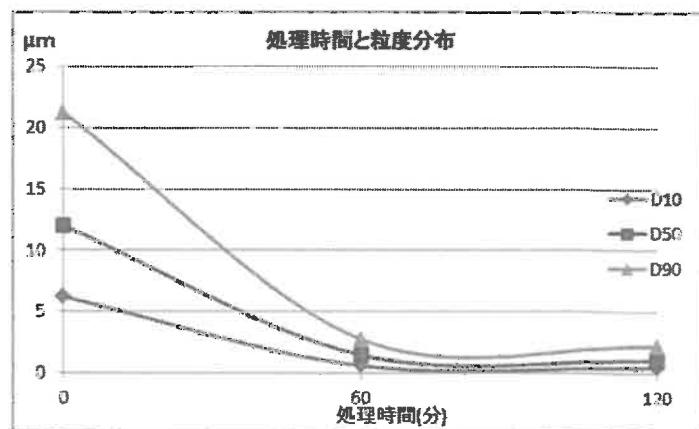


図 2.3.19 分散処理時間と粒度分布の関係

高圧ホモジナイザーによるLBの分散状態を粒度分布で評価した結果、120分の処理時間で一部はナノサイズ(D₁₀:480nm)になったが、ミクロンサイズの粒子も多く残っており、二山のピークが示された。処理時間を上げることで、ナノサイズに微細化された粒子は増えたものの、目標粒子径D₅₀で100~150nmを達成することはできなかった。

高圧ホモジナイザーのバルブシートを通る際の圧縮とバルブに衝突させるエネルギーでは、LBの一次粒子の結合を充分に破壊するには足らないと考える。

2. 3. 6 液中プラズマでの分散

液中プラズマ分散法にてLBスラリーの分散を行った（図2.3.20～図2.3.24）。液中プラズマ分散とは、溶液中に2本のタングステン電極を設置し、これらの電極に対してパルス電源を用い、パルス電圧によってスラリー中の粒子を分散させる方法である。

この液中プラズマ分散の特長としては、プラズマのエネルギーで粒子サイズを微細化するだけでなく、水中で高温のプラズマが生成することで液中に化学反応性に富む酸素ラジカルや水素ラジカルが生成される。これらのラジカルが粒子の表面で化学反応を起こし、表面に親水性の官能基である水酸基やカルボキシル基等を形成する。その結果、粒子が水中での分散性が向上し、安定すると考えられる。

この液中プラズマ分散は主にカーボンナノチューブの微細化及び表面処理による分散性の向上に使用されており、本開発において、同じ炭素素材であるLBに使用し、カーボンナノチューブと同様に分散効果が得られるかを確認した。

プラズマ分散テストでは、LBスラリーにプラズマを60分間照射して粒度分布の挙動を検証した。

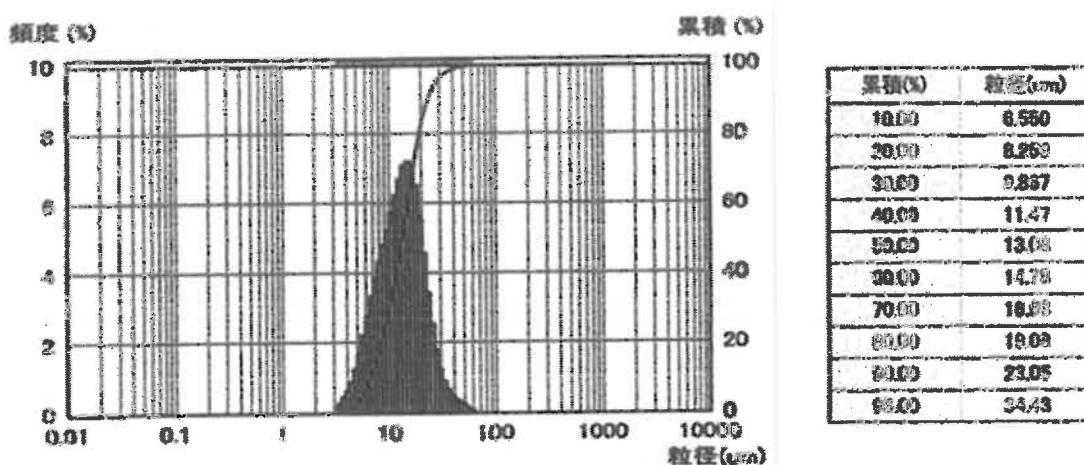
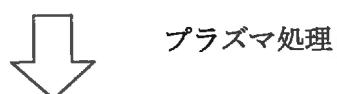


図2.3.20 分散前の粒度分布



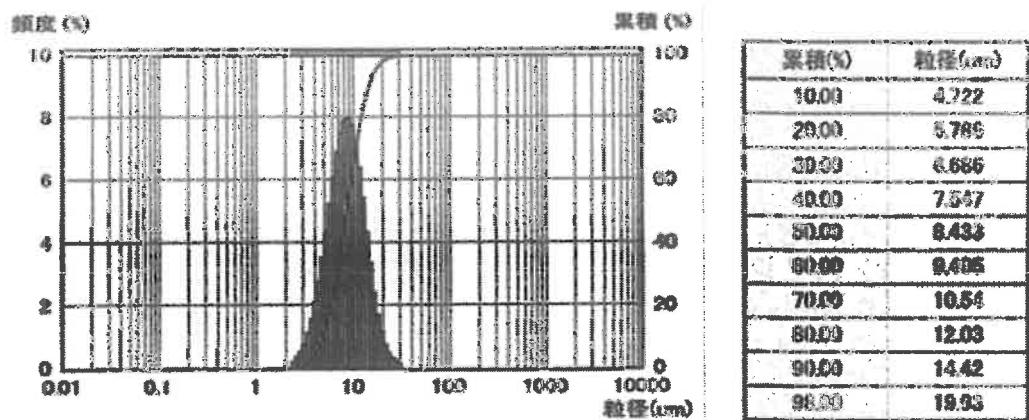


図 2.3.21 30 分照射 分散後の粒度分布

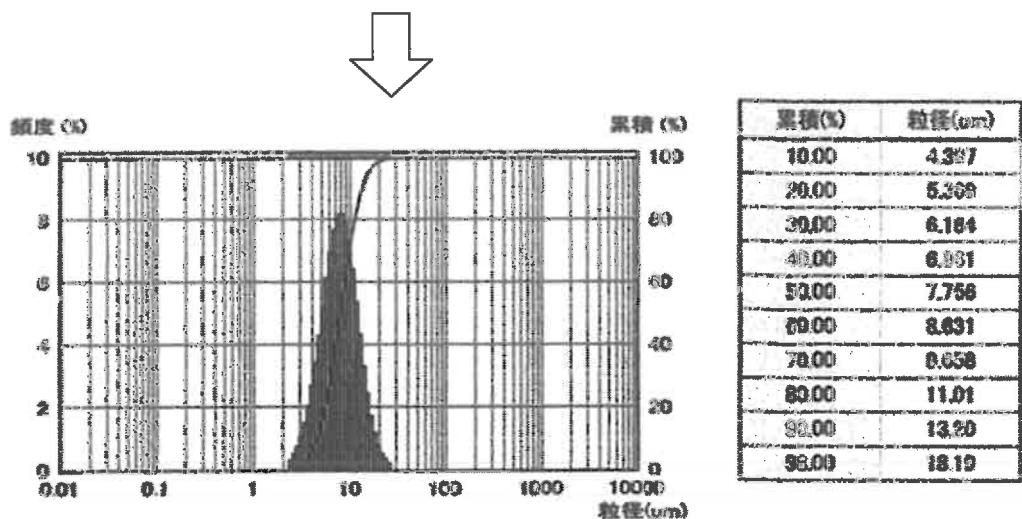


図 2.3.22 60 分照射 分散後の粒度分布

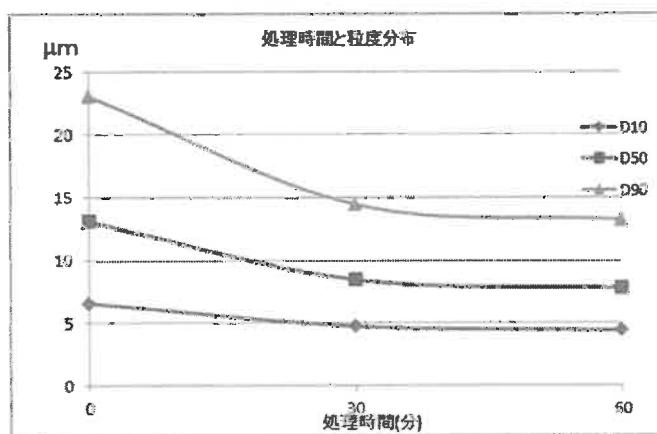


図 2.3.23 照射分散時間と粒度分布の関係

L B スラリーにプラズマを 60 分間照射した結果、D₅₀ は若干下がったものの、目標とするナノサイズまで微細化することができなかった。また、処理時間が長くなるにつれてスラリーが増粘していった。また、粒度分布自体も処理時間を長くしても大きな変化は見られなかった。

粘性低下と分散効果の向上のために、未分散の L B スラリーに分散剤を投入し、再度プラズマ分散処理を試みた。しかし、図 2.3.24 に示すように分散剤投入の有無にかかわらず、粒度分布に変化は見られず、分散性向上の効果は得られなかった。

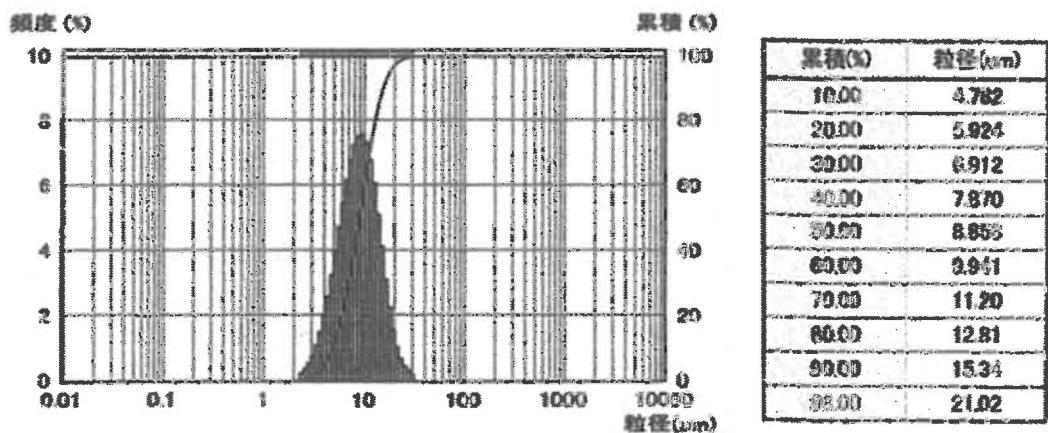


図 2.3.24 分散剤投入後、30 分照射 分散後の粒度分布

液中プラズマ分散では L B の二次粒子に対して働く物理的なエネルギーが小さいため、ビーズミル方式や高圧せん断方式よりも粉碎効果がほとんど見られなかつたと考えられる。また、分散処理の過程でスラリーの増粘が起こつたことから、表面処理による分散性の改善の効果もなかつたと考えられる。

2. 3. 7 湿式衝突式での分散

気液二流体式ジェット粉碎機を使用してLBスラリーのナノサイズ化を図った（図2.3.25～図2.3.28）。テストに使用した気液二流体式ジェット粉碎機は、圧縮した高圧空気をラバーノズル部で超音速に加速するとともに、原料スラリーを導入路の気体中に供給し、瞬時にミクロンサイズの液滴を噴霧し、ラバーノズル前方にもうけられた衝突板に衝突させることで、液滴中に含まれる固体粒子を衝撃粉碎または凝集粒子の解碎・分散する装置である。

超音速流れ中に供給された液滴が、流れ場で形成される膨張波と衝撃波が干渉することでミクロンサイズの液滴を生成する。固体粒子を含むミクロンサイズの液滴は、衝突式ジェットミルの粉碎機構により超音速で高速衝撃粉碎されます。粉碎品は目的の粒子径に到達するまで循環させ、衝突を繰り返し粉碎する。この方式では、せん断方式や高压ホモジナイザー方式と同様、分散体へのコンタミの混入が少ないメリットがある。

実施した分散テストはLBスラリーを気液二流体式ジェット粉碎機にて60分間循環させて粒子径の挙動を確認した。

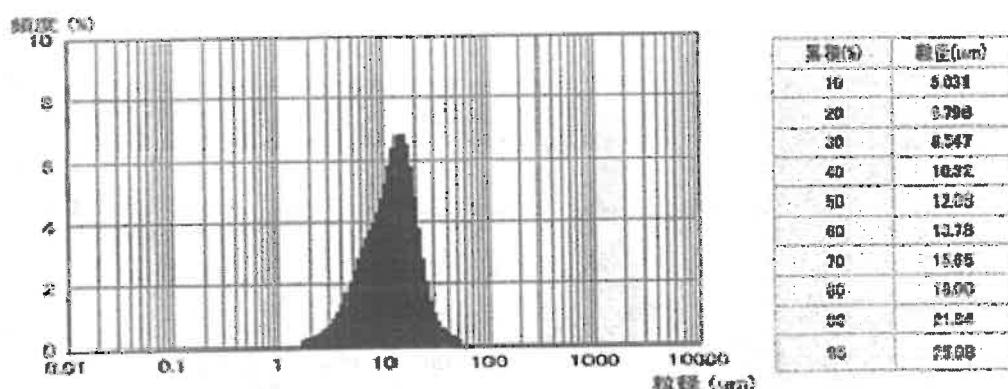


図2.3.25 分散前の粒度分布



気液二流体式ジェット粉碎

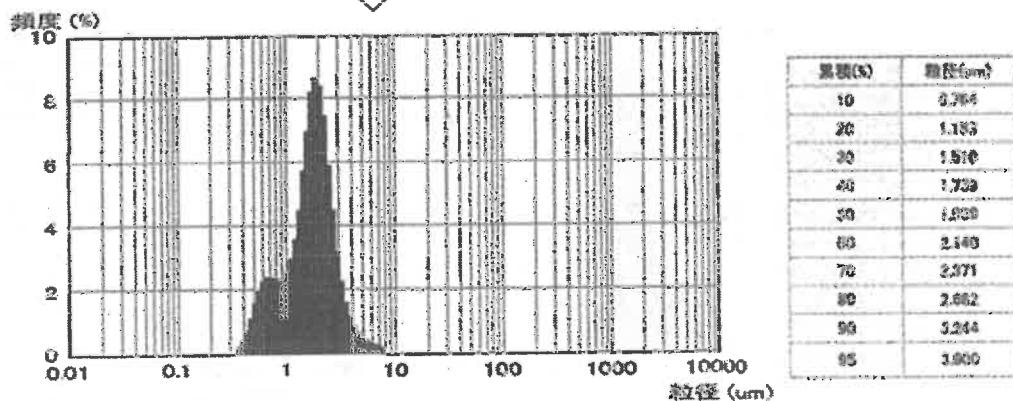


図2.3.26 30分 分散後の粒度分布

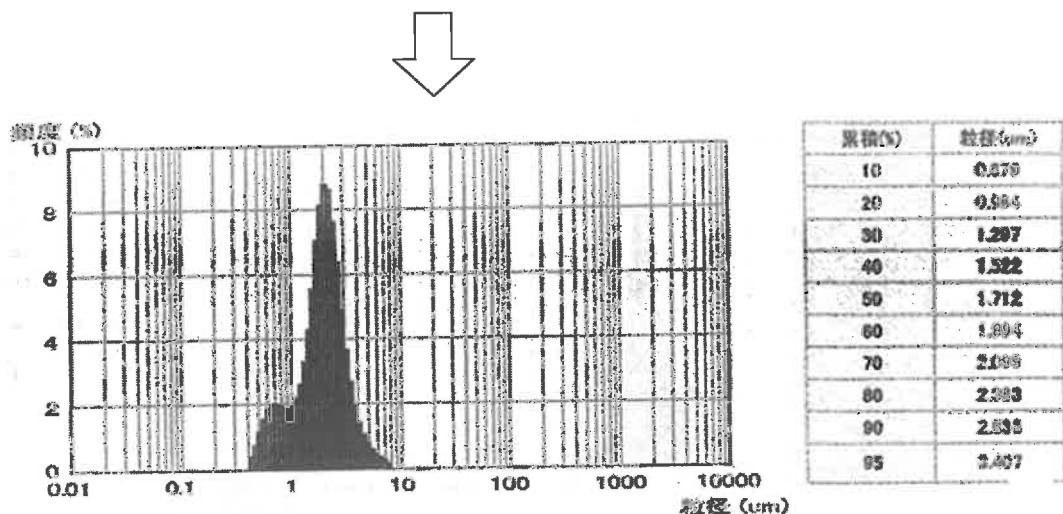


図 2.3.27 60 分 分散後の粒度分布

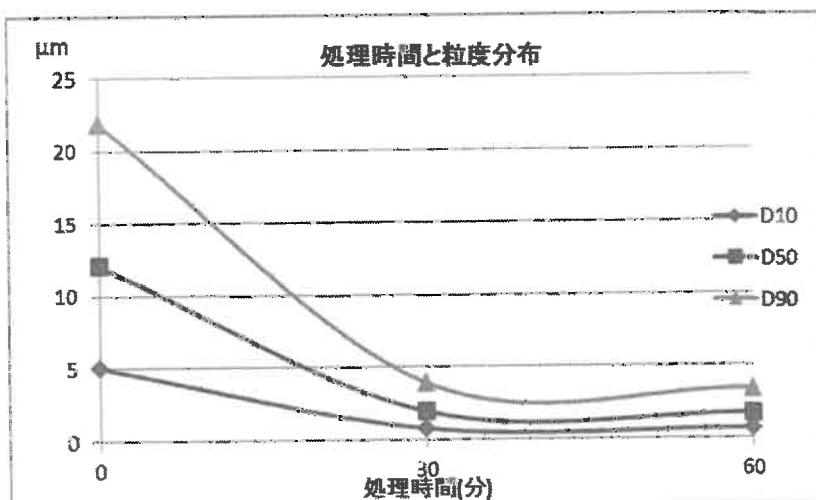


図 2.3.28 分散時間と粒度分布の関係

気液二流体式ジェット粉碎機で LB の分散を行った結果、一部はナノサイズ化 (D10 : 680nm) したが、ミクロンサイズの粒子が大部分残っており、充分な分散効果は得られなかった。処理時間 30 分と 60 分の粒度分布を比較しても大きな差異は見られなかつたことからこの方式での分散では D50 で $1.7 \mu\text{m}$ 程度が限界であると考える。LB スラリーの液滴を超音速で衝突板に衝突させた際に発生する衝撃エネルギーでも LB の一次粒子の結合を充分破壊するには至らなかつた。

2. 3. 8 高濃度分散

LBの乾燥粉末をオゾン雰囲気下で酸化させ、分散性の改善テストを行った。インキ用途に使用する場合には20%以上のスラリー濃度が求められ、未処理のLBは20%以上で分散できない。スラリー濃度を上げるために、酸化処理による分散性の改善を行った。

オゾン処理後揮発分（※揮発分は不活性ガス下（窒素）で950°C、7分で測定）が10%程度増えていることより酸化処理が行われていることが確認でき、同濃度でのスラリー粘度が低下したことより分散性に効果があることがわかった。しかし酸化処理の有無にかかわらず、一定濃度までLB添加すると、スラリーはケーキ状になりLBが完全に水を取り込んでしまった状態となった。これは、吸油量、比表面積が汎用CBと比較し大きいことによる影響があると考えられる。

LBの分散スラリーを製造する際の問題点として、嵩比重が軽いため水への投入の際のハンドリングが悪く、また、中空構造のために内部に水を吸収するために重量固形分を上げることが困難であった。そこで後述でのべる嵩比重の重い品質を設計して重量固形分を上げる試みをおこなった。その結果、スラリーの固形分濃度を5%から12%まで上げることができた。スラリー製造に使用するLBは比重を上げて固形分濃度を上げる方法が有効であると考える。

2. 3. 9 乾式粉碎

湿式ビーズミル法を用いることでLBの粒子径のD₅₀を200nmまで微細化でき、シャープな粒度分布も得ることができた。

しかし、湿式法の問題点として、①LBの高濃度分散ができない、②粉体で使用する場合、一度粉碎したスラリーを乾燥させる必要がある、③分散性を向上させるために分散剤が必要、④ビーズミルで粉碎する場合、コンタミが混入する可能性がある、といった問題がある。

一方、乾式法の利点として①水等の溶媒を使用せずに粒子を粉碎・分散できるため粉体で使用する際に乾燥させる必要がない、②高濃度スラリーを調整する必要がない、③廃液の処理が必要ない、等があげられる。

このように、乾式法には、湿式法にはないメリットがあるため、LB粉体を乾式法での粉碎・分散を行い、どの程度まで小径化できるかの検証を行った。

本開発では乾式分散の方法として、衝突式乾式粉碎方式を選択した。乾式衝突粉碎方式の原理は理論流速マッハ2以上で粒子同士の衝突により粉碎し、高速旋回気流により粗粉と細粉を分離し、粗粉もどり穴を設けた特殊な分級機構により微粒子を分級する。特長としては、粉碎時のコンタミの混入がなく、分級効果によりシャープな粒度分布が得られる。

衝突粉碎方式での粉碎前後の粒度分布で効果を以下に示す（図2.3.29～図2.3.32）。

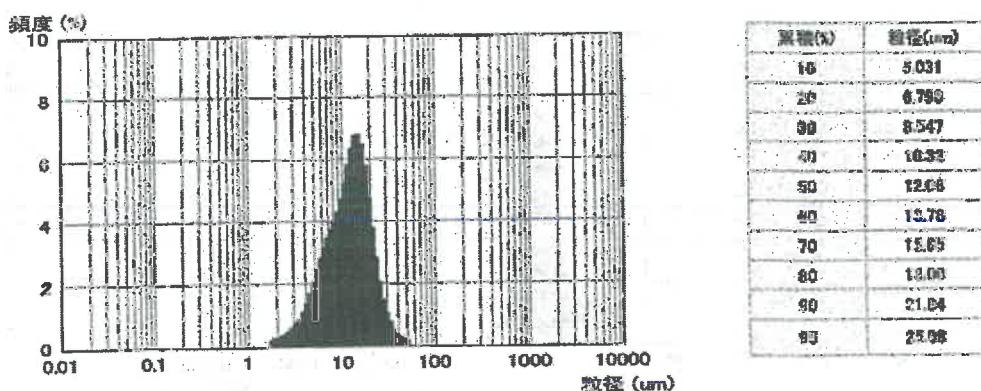


図2.3.29 分散前の粒度分布

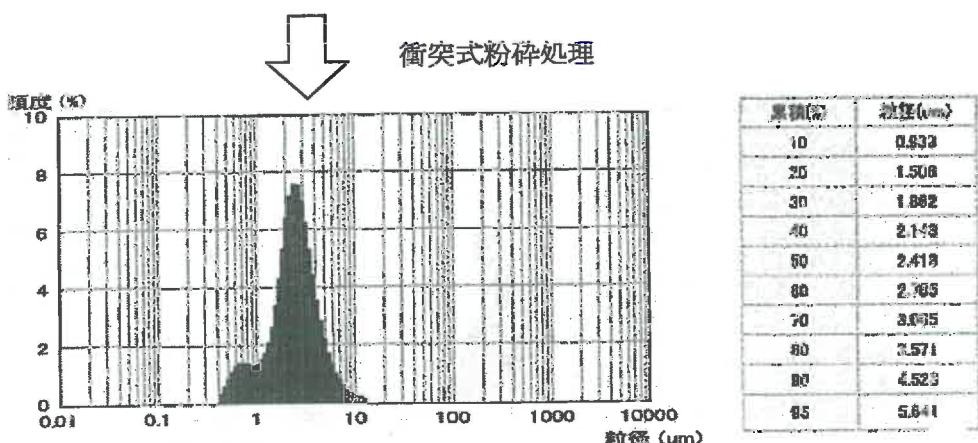


図2.3.30 分散1回目の粒度分布

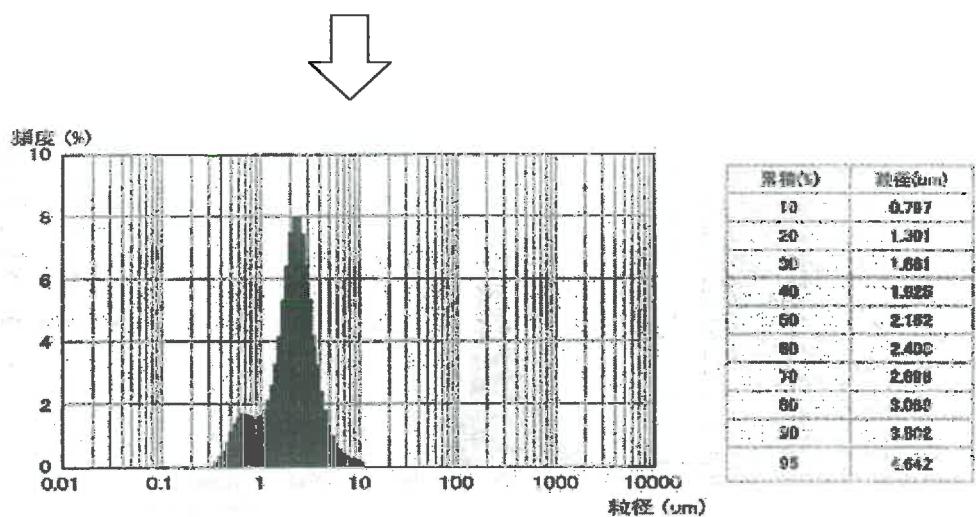


図 2.3.31 分散 2 回目の粒度分布

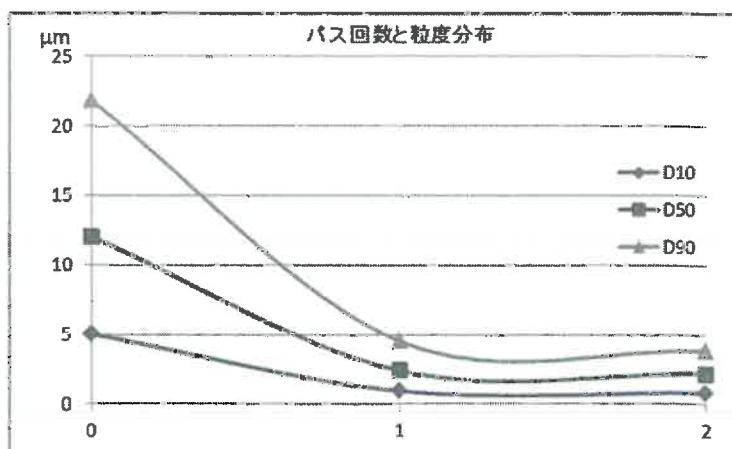


図 2.3.32 分散回数と粒度分布の関係

未処理のLBよりも粒子径は下がり、D10ではナノサイズになったが、D50が $2.16\mu\text{m}$ 程度で、分布のピークも二山になっており、充分な粉碎効果は得られなかった。また、1パス目と2パス目の粒子径を比較しても大きな差が見られなかつたことから、これ以上パス回数を増やしても粒子径を下げる効果は薄いと考えられる。

乾式衝突粉碎法では、原料の粒子同士が衝突し、その際に発生するエネルギーで粒子が粉碎される。LB粒子は中空構造を有しており、他の炭素材料や金属粒子よりも軽量であるといった特長を有している。したがって、軽量のLBの粒子同士の衝突で発生するエネルギーは、他の重量のある粒子よりも小さいために、充分に二次粒子を粉碎させる効果が得られなかつたと考える。

2. 4 硬いシェルを持つ粒子の製造

ゴムや樹脂の補強及び軽量化を目的に、LBを樹脂等に混練した結果、二次粒子が崩壊し中空構造が維持できず、中空構造の内部にゴムや樹脂が入り込んでしまうため、素材の軽量化に繋がっていない。また、混練機等の装置にLBと樹脂を混ぜる際、嵩高い性質のために飛散が激しくハンドリングの悪さも指摘されてきた。

これらの問題を解決するための品質改善の方法として、本開発では、LBの二次粒子の殻の密度を向上させて強度と比重を持たせる品質設計を検討し、ゴムや樹脂に混練しても中空構造が壊れず、かつハンドリングを良くすることを試みた。

スプレードライ溶液調整時にリグニンと無機塩を混ぜているが、リグニンの割合を無機塩に対して増加させた。図2.4.1に示すように無機塩に対してリグニンの濃度を高くすることで粒子の外殻の密度が上がり強度と比重が向上すると考えられる。このリグニンの割合を増やした調整溶液をスプレードライヤーで造粒させ、焼成、洗浄、乾燥を行い物性評価した。

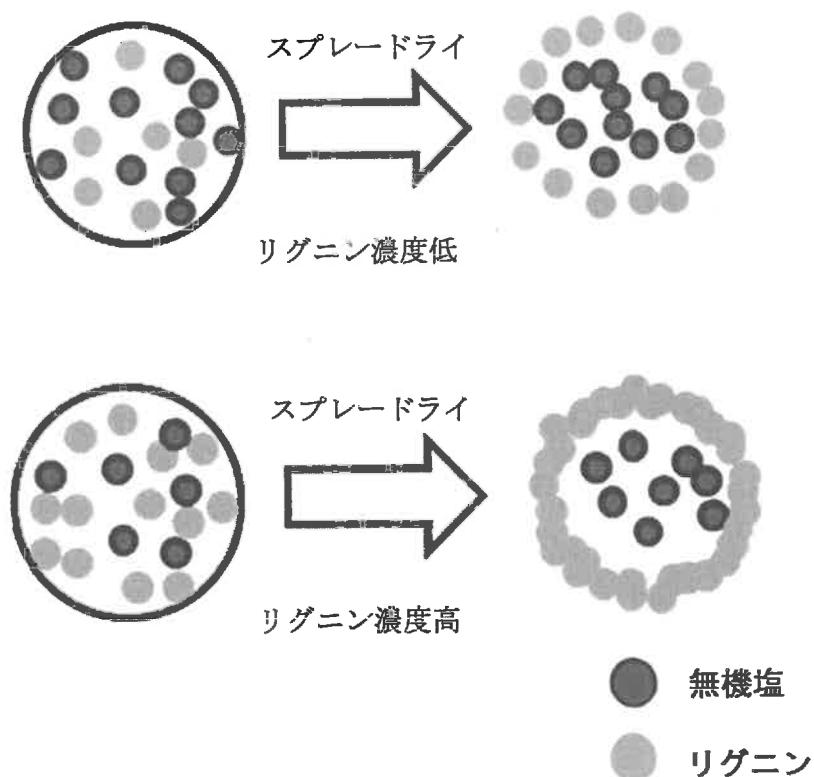


図2.4.1 リグニン濃度の変化による外殻の密度変化

無機塩に対してリグニンの比率を増やして製造したLBの粒度分布を測定した。図2.4.2～図2.4.4に示したようにリグニンの比率を変更しても粒度分布に大きな違いは見られなかった。

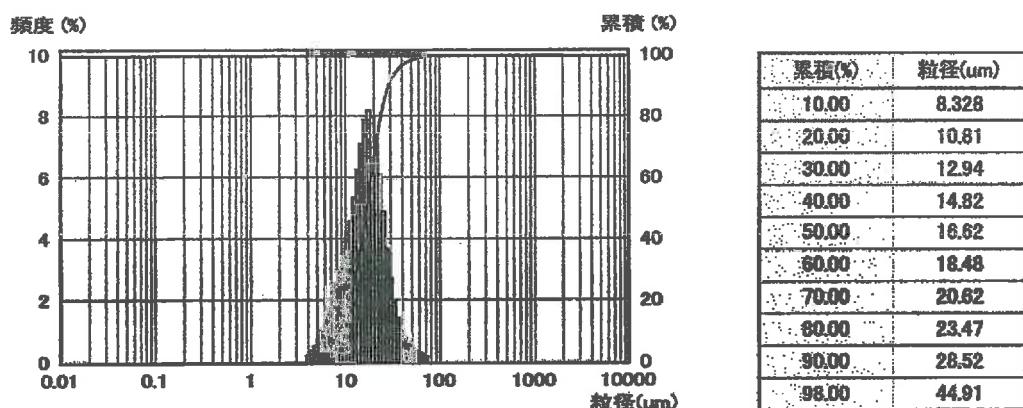


図 2.4.2 リグニン濃度 6%の粒度分布

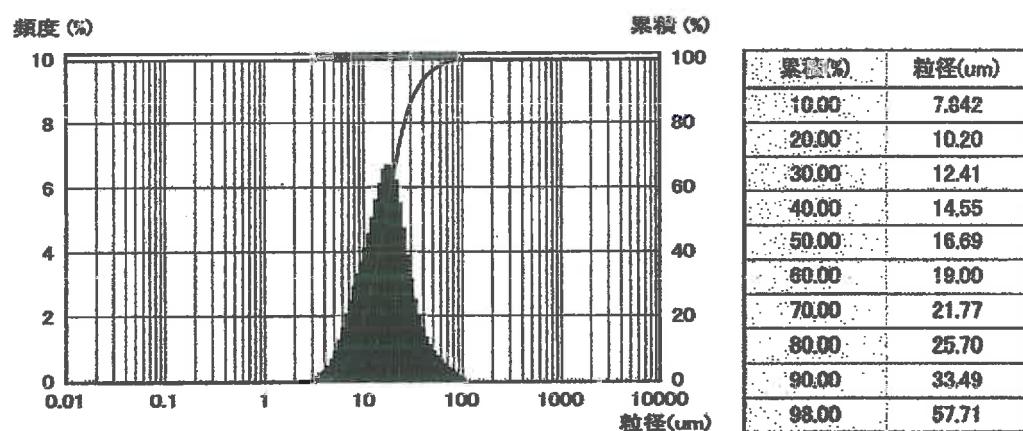


図 2.4.3 リグニン濃度 12%の粒度分布

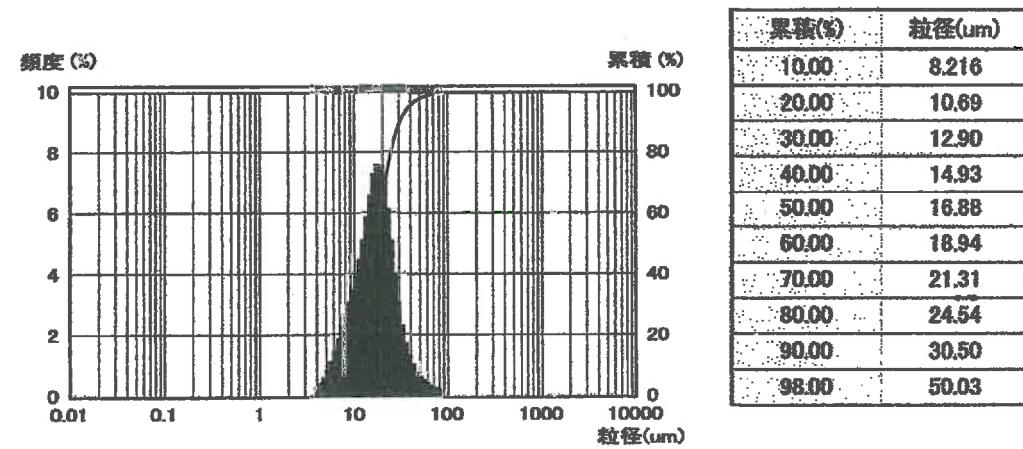


図 2.4.4 リグニン濃度 18%の粒度分布

SEM写真の観察（図 2.4.5）より殻の断面を観察した結果、リグニン濃度が高くなるに従って外殻の密度が高くなっているのが確認できた。

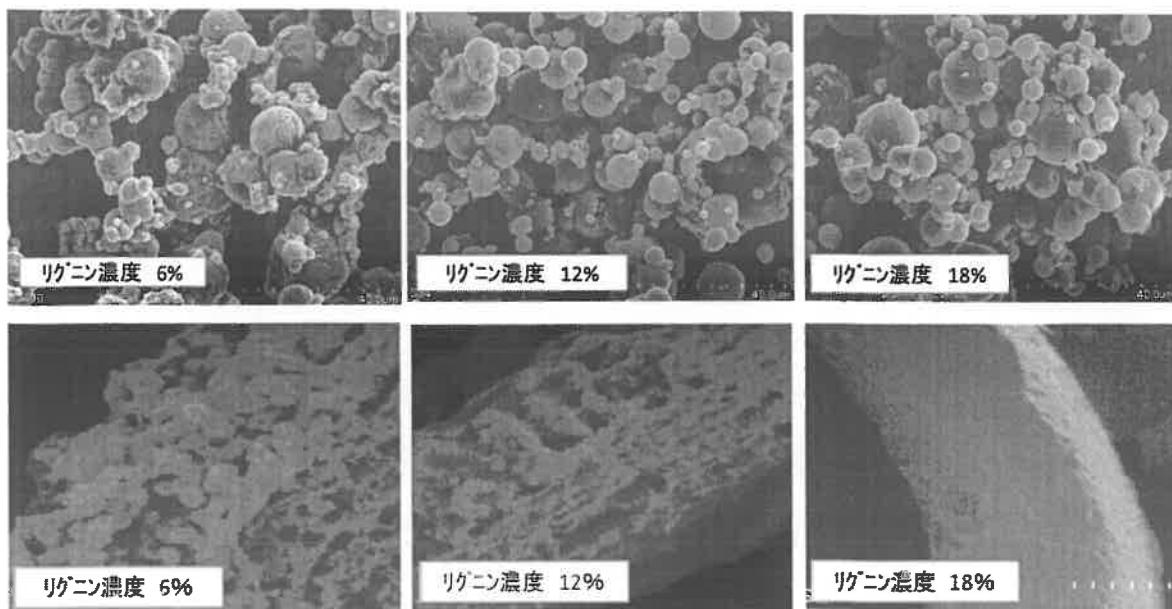


図 2.4.5 リグニン濃度の異なるLBのSEM写真

各LBの物性を評価した結果、嵩比重はリグニン濃度に比例して高くなることが確認できた。従って、リグニンの濃度を上げることで嵩比重を大きくして他の樹脂と混ぜる際のハンドリングを改善できることがわかった。

しかし、LBの残留灰分もリグニン濃度が高くなるにつれて多くなった。これは殻の密度が高くなるために、フィルタープレスでの洗浄時に無機塩を充分に洗い流せなくなつたためであると考えられる。

LBの強度を確認するために、三菱アナリティック製粉体体積抵抗率測定器で加圧試験を実施した。その結果、図2.4.6に示すように加圧後の嵩密度上昇率はリグニン濃度を上げたLBにおいて低かった。

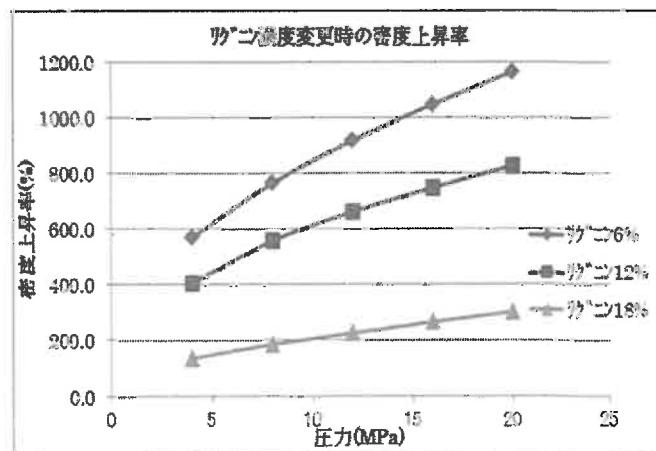


図 2.4.6 リグニン濃度変更時の密度上昇率

リグニン濃度が増えるにつれてLBへ加圧しても密度が上昇しなくなつたことから、図2.4.7に示すようにLBの外殻の強度が増して圧力を加えても崩壊せず中空粒子の形状を維持しているためであると考えられる。

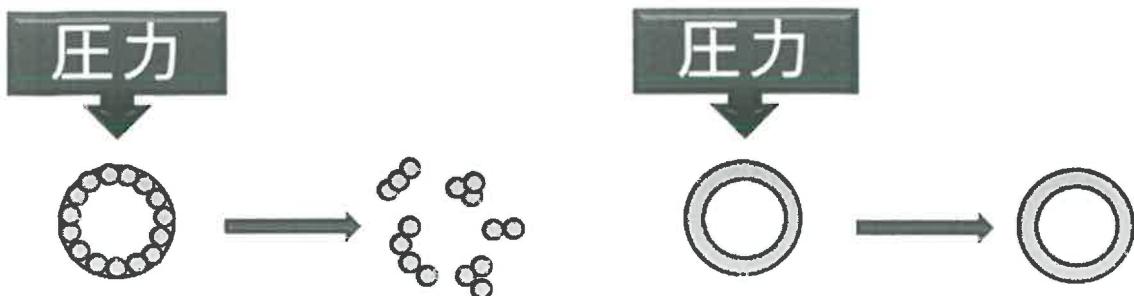


図2.4.7 リグニン濃度変更時の外殻の強度変化

加圧後の粉体をSEM写真で観察した。図2.4.8に示すように通常品は殆どの粒子が潰れているのに対し、リグニン濃度を上げたLBは二次粒子が一部保持されていることがわかる。

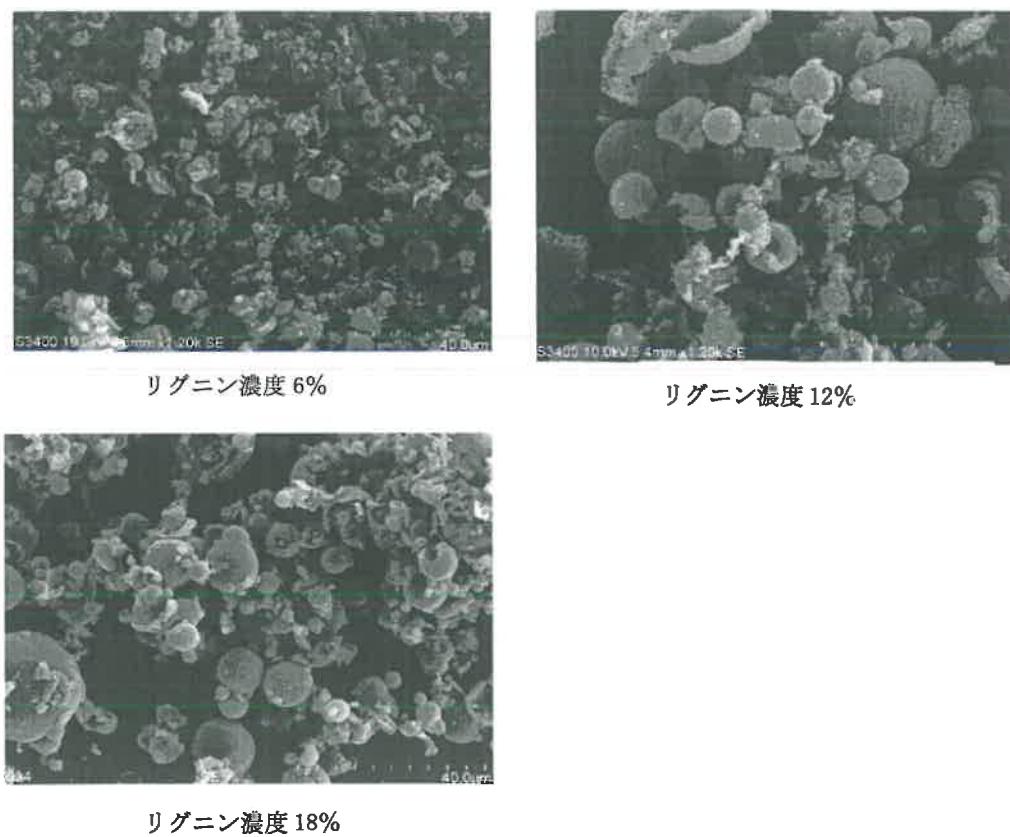


図2.4.8 加圧後のLBのSEM写真

リグニンの比率を増やすことで、LBの外殻を構成するリグニンの割合が増えるため殻の密度が上がり強度アップに繋がつたといえる。

2. 5 製造条件見直しによる品質の安定化技術

L Bと同じ炭素微粒子であるC Bはガスや油を連続的に噴霧して高温で熱分解させて製造するために、微粒子が含有している灰分等の不純物が少ないといった特長を有している。しかし、L Bはパルプの製造過程で排出される黒液からリグニンを抽出し、製造過程で無機塩を添加しているため、焼成後に洗浄を行っても黒液由来の灰分や添加した無機塩が完全に除去しきれずに一部がL B内部に残存している。無機塩を充分に除去し、純度の高い炭素微粒子を得るために、焼成した粉末をフィルタープレスで効率良く洗浄できる方法の検証を行った。

また、一方で、除去した無機塩を含む洗浄ろ液にリグニンを加えてスプレードライ溶液を調整してL Bが製造可能か検証を行った。ろ液の再利用によりL Bが製造できるのであれば、スプレードライ溶液調整時に添加する無機塩の量を低減することができ、薬品のリサイクルが可能となる。

結果、焼成粉末洗浄時のpHや洗浄水の温度といった操業条件を調整することにより灰分率が2%台に安定した。

また、洗浄時に発生したろ液を回収し、得られたろ液にリグニンを溶解させてスプレードライ、焼成、洗浄、乾燥を行った結果、L Bの製造が可能であることが確認できた。

2. 5. 1 灰分率の安定化

LB中の灰分率を低減し、純度の高いカーボンを得るために焼成粉末を水に投入しスラリー濃度5%に調製し180分間洗浄を行った。残留灰分量確認の指標はろ液pHで行い、pH9.0以下になるまで洗浄を行った。

その結果、LB中の灰分率が5%以上と高い場合やケーキの洗浄位置によって、2~5%でばらつくケースが見られ、安定しなかった。

LBの灰分率を低減するために、粉末を再度スラリー化してフィルタープレスで再洗浄を試みた。しかし、図2.5.1に示すように灰分率はわずかに下がる程度であった。再洗浄を繰り返しても灰分除去の効果はあまりなく、洗浄工程が増えるため効率も悪化した。

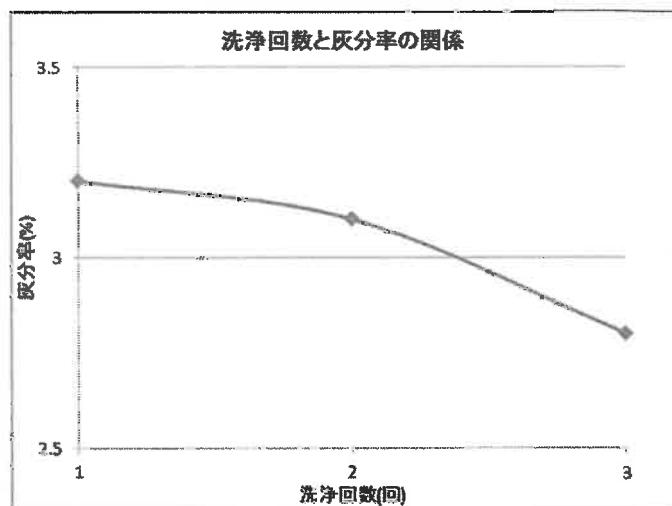


図2.5.1 洗浄回数と灰分率の関係

LB製造に使用している無機塩は高いpHの状態で溶出しやすい特長を持っているため、図2.5.2に示すように一次洗浄（正洗浄）時間を短くしてpH（12~13）を高アルカリ領域に維持した状態で、二次洗浄（逆洗浄）を実施した。また、無機塩を溶出しやすくするためにフィルタープレスの耐熱温度上限の55°Cまで洗浄水の温度を上げて行った。

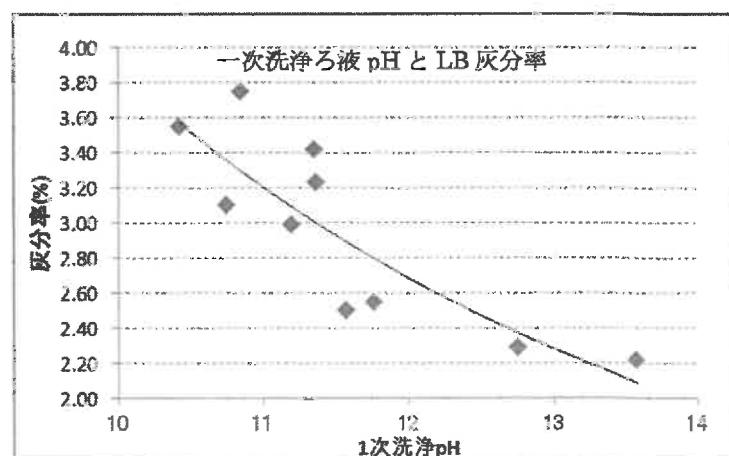


図2.5.2 一次洗浄ろ液pHと灰分率の関係

その結果、無機塩が溶解する高 pHの状態で洗浄水温を上げて二次洗浄（逆洗浄）を行うことで、2%台の灰分率を安定してキープすることができた。表 2.5.1～表 2.5.2 に灰分の元素分析結果を示す。

表 2.5.1 灰分率が高い時の灰分の元素分析

	灰化後の元素分析					灰分率
	Na ₂ O	SiO ₂	SO ₃	CaO	その他	
1	3.6	52.5	14.1	8.6	21.2	3.75
2	3.3	55.9	16	11	13.8	3.55
3	3.0	46.1	13.3	13.9	23.7	3.23
4	4.3	33.2	22.0	15.6	24.9	3.21
平均	3.6	46.9	16.4	12.3	20.9	3.44

表 2.5.2 灰分率が 2%台時の灰分の元素分析

	灰化後の元素分析					灰分率
	Na ₂ O	SiO ₂	SO ₃	CaO	その他	
1	4.5	30.4	19.6	23.5	22.0	2.29
2	3.9	28.6	22.4	23.7	21.4	2.22
3	4.1	21.6	32.5	21.5	20.3	2.84
4	3.9	23.5	26.6	21.2	24.8	2.55
5	5.3	41.6	10.3	25.4	17.4	2.22
平均	4.3	29.1	22.3	23.1	21.2	2.42

LB の製造工程では中空炭素微粒子を製造するために製造過程で無機塩を添加しているが、残存する灰分の元素分析の結果、ケイ素が最も多いことが分かった。従って、焼成粉末の洗浄では、ケイ素の除去に最も適した条件（①二次洗浄時の pHを高く保つ、②洗浄水の温度を上げる）で洗浄することが、LB 中の灰分率低減に有効な方法であると考える。

2. 5. 2 循環テスト

焼成粉末に含まれる、無機塩は再利用ができるだけ高濃度で回収する必要がある。焼成粉末洗浄時、スラリーの圧入時に発生するろ液を回収し、これにリグニンを加えてスプレードライ溶液として噴霧、焼成、洗浄の工程を経てLBの製造を行った。

図2.5.3に示すように得られたLBをSEM写真で観察した結果、一次粒子及び二次粒子を形成した中空粒子が確認できることから、圧入ろ液のみでLBを製造することが可能であることがわかった。回収したろ液を再利用することで無機薬品のリサイクルが可能であるといえる。

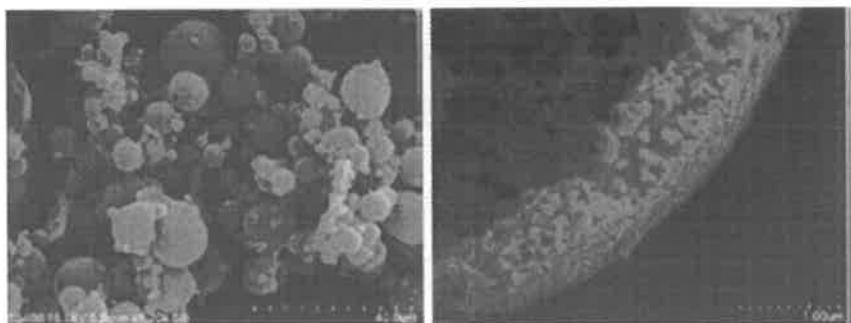


図2.5.3 焼成粉末洗浄ろ液にリグニンを加え製造したLBのSEM写真

ろ液をスプレードライ溶液に使用するために焼成粉末のスラリー濃度を通常の5%から24%と高濃度に調整して洗浄を行った。スラリーのフィルタープレスへの圧入量を調整することで濃度を上げた状態でも焼成粉末の洗浄は可能であった。圧入ろ液のみでは回収率は低いが、圧入後に行う正洗浄で得られるろ液も回収し、再利用することで焼成粉末に含まれている無機塩を約70%回収できると考えられる。このため、図2.5.4に示す工程になるが、得られたろ液をリグニン溶解に使用するためには、ろ液の濃縮装置が必要になる。

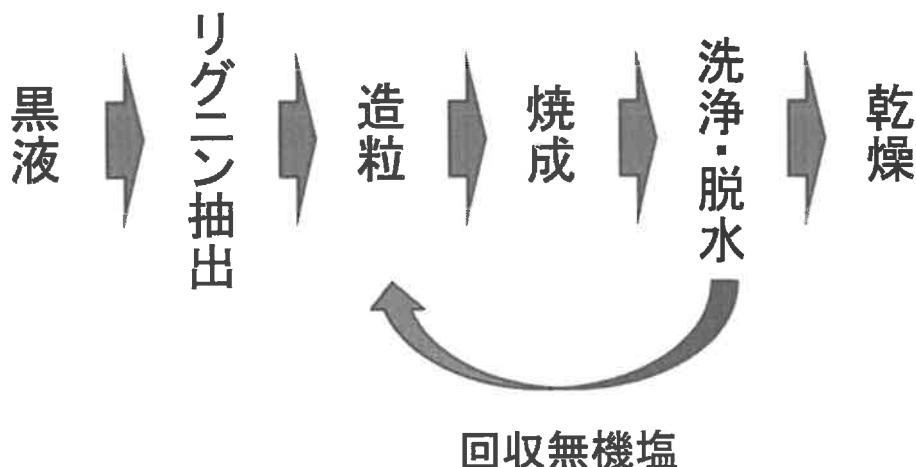


図2.5.4 LB製造工程に無機塩回収設備を追加

2. 6 湿式分散後のスラリー乾燥

ビーズミルを用いて湿式分散で製造したLBスラリーの問題点として、粉碎して微細化したとしても、定温乾燥機で乾燥させると凝集して固化してしまい、微粉末を得ることができない。

この問題の解決を目的にジェットターボドライヤーを使用した乾燥テストを実施した。このターボジェットドライヤーは高速の熱エネルギーとドライヤー内部に形成される減圧効果を利用してケーキ状固体、スラリー、溶液などを気流中に分散しながら瞬間に乾燥させることが可能な装置である。噴霧乾燥と異なり高速の熱風で原料をとばすため、製品が凝集のないシャープなシングルミクロン、あるいはサブミクロンサイズの微粉末が得られる。

機能としては、ノズルから加熱空気が供給され、その運動エネルギーと形成される減圧効果によって分散と循環の効果があらわれる。原料スラリーはアトマイジングノズルより供給される。装置の乾燥ゾーンでは分散効果で乾燥物が微細化され、表面積が大きくなることで乾燥効率が上がる。凝集して粗大な粒子は分級され、再度乾燥ゾーンに戻される。

図2.6.1に示すようにジェットターボドライヤーを使用することで凝集させることなく分散状態を保ったまま微細な乾燥微粒子が得られるか検証を行った。

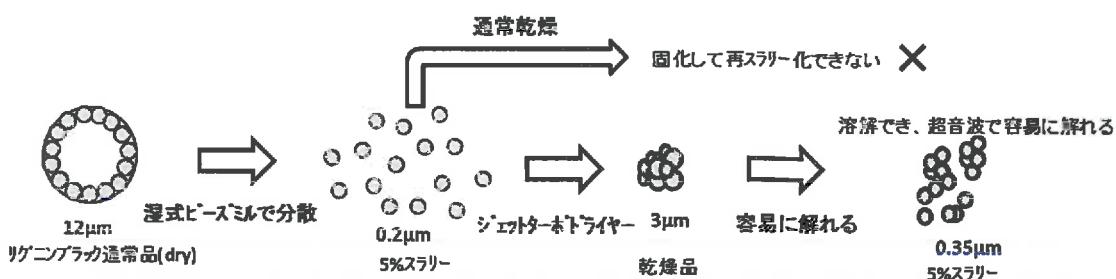


図2.6.1 ジェットターボドライヤー使用による乾燥テスト

図2.6.2～図2.6.6に示すように湿式ビーズミルで分散させたスラリーをターボジェットドライヤーで乾燥させた結果、約 $3\mu\text{m}$ 程度の乾燥微粒子が得られた。SEM写真からの観察でも、粒子の形状を持ったまま乾燥していることが確認できる。しかし、ビーズミルでD50を200nmまで粉碎し、ジェットターボドライヤーで分散させながら乾燥させたとしても、D50が約 $3\mu\text{m}$ 程度まで戻ってしまっていることから、目的のナノサイズの微粒子は得られなかった。

粉体は水で再度スラリー化し、超音波をかけることでD50が360nmと、ナノサイズ化したことから、比較的弱い力で凝集しており、解れやすい性質を有していると考えられる。しかし、粒度分布のピークは二山になり、ミクロンサイズの粒子も残っていることから、充分な分散乾燥効果が得られたとはいえない。

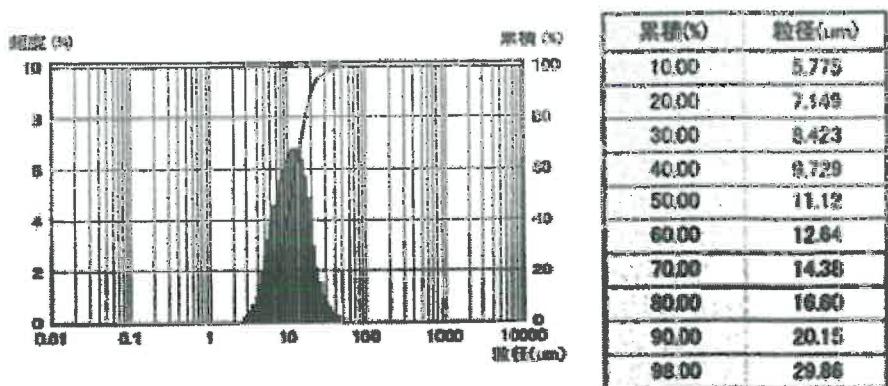


図 2.6.2 分散前の粒度分布



湿式ビーズミルで分散

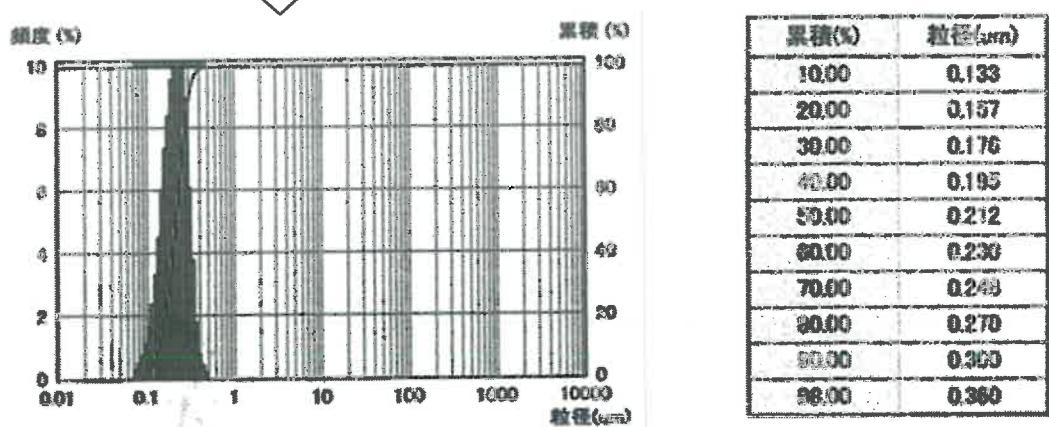


図 2.6.3 湿式ビーズミル分散後の粒度分布



ジェットターボドライヤー乾燥後

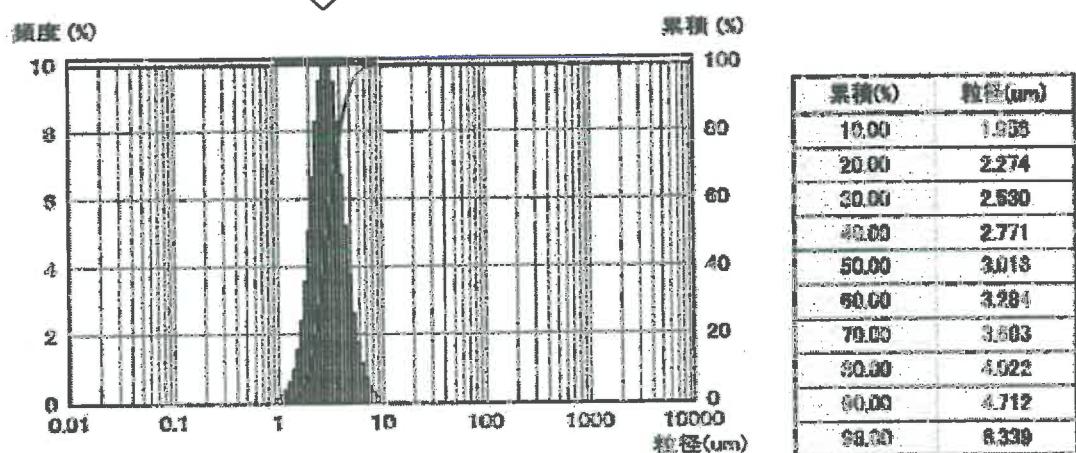


図 2.6.4 ジェットターボドライヤー乾燥後の粒度分布



水分散(超音波後)

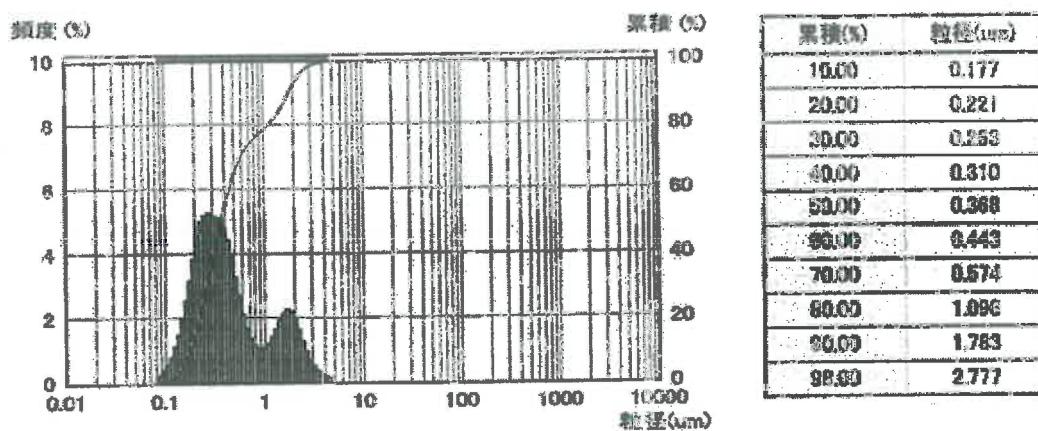


図 2.6.5 超音波による水分散後の粒度分布

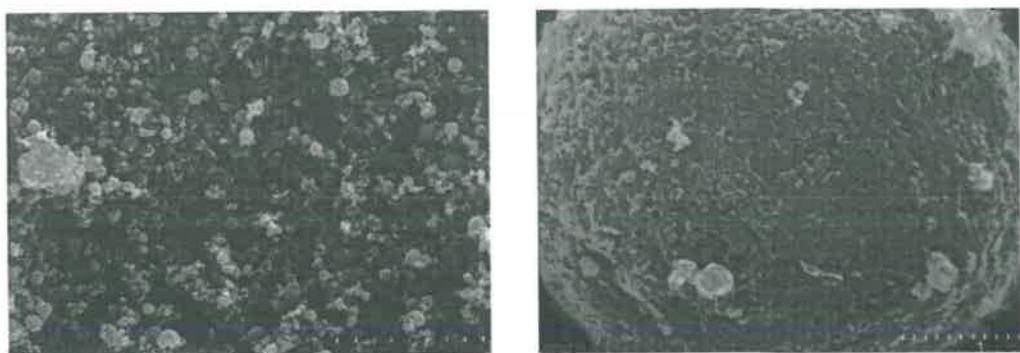


図 2.6.6 ジェットターボドライヤー乾燥後のLB粉体のSEM写真

3. 実証施設の設置場所等

3. 1 外部委託先及び設備メーカーでの製造テスト

LBの製造に必要な設備は、

- ①黒液からリグニンを抽出する設備
- ②リグニンと無機塩の混合物を造粒する設備
- ③リグニンと無機塩の乾燥粉体を炭化させる焼成設備
- ④洗浄による無機塩を除去する設備

である。テストプラントにて、産総研で開発されたLBと同等の品質を持つ製品を製造することが可能な設備を選定するために、各設備メーカーにてテストを実施し、製造の可否の判断と、装置の選定を行った。

テストプラントにて採用する設備のために検討を実施した装置は、リグニン抽出と粉末洗浄にフィルタープレス、リグニンと無機塩の造粒設備はスプレードライヤー、粉末の炭化設備はバッチ式ロータリーキルンでテストを行い、LB製造の可否の判断を行った。

各装置を設備メーカーでテストした結果、産総研で開発されたLBと同様の品質を持つ中空炭素微粒子が製造可能であることが分かった。

以下に、各装置のテスト結果を述べる。

3. 1. 1 フィルタープレスを用いたリグニン抽出テスト

先立って、大王製紙（株）ラボにおいて黒液からLBの主原料となるリグニンの抽出を行っており、同様の下記抽出方法にてフィルタープレスを用いて黒液からリグニンの抽出が可能かどうかの検証を行った。

【抽出方法】

- ① 固形分濃度60%程度の黒液を水で希釀し、濃度20~30%に調整
- ② 希釀した黒液に対し、CO₂の吹込みを行い、pHを9~10程度へ下げる
- ③ 上記②をフィルタープレスにより固形分をろ過
- ④ フィルタープレスで抽出した固形分を硫酸と水で濃度20~30%、pH2.5~3.0に調整
- ⑤ 再度、フィルタープレスでろ過を行い、灰分を除去

検証の結果、リグニンの抽出は可能であり、灰分は3%程度、黒液の固形分に対するリグニン固形分の収率は20%程度であり、ラボテスト同様の結果を得ることができた（図3.1.1）。また、このフィルタープレスを用いて抽出したリグニンを主原料としたLBの製造を産総研に依頼し、結果としてLBの製造が可能であることが確認できた。

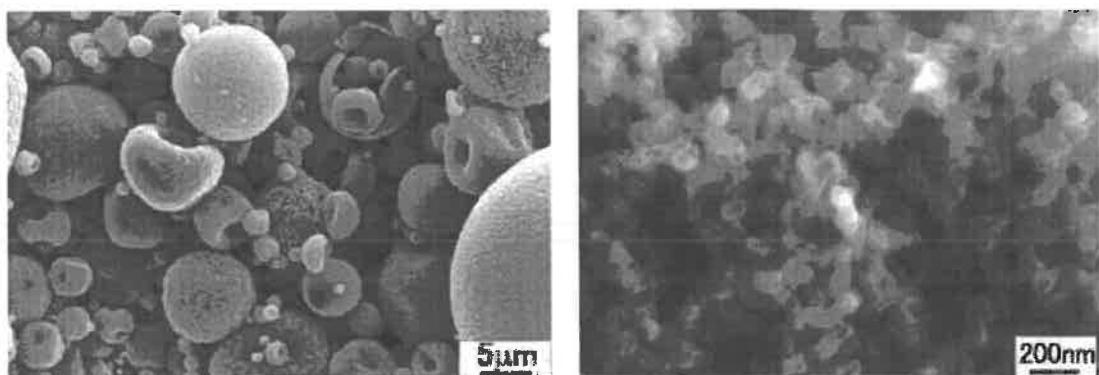


図3.1.1 フィルタープレスで抽出したリグニンから製造したLBのSEM写真

3. 1. 2 スプレードライテスト

スプレードライについてはこれまでスプレードライヤーによる粒子造粒が可能であることは確認できていたが、製造効率の向上を目的とし、固形分濃度を 2.5 倍にした溶液での噴霧テストを行った。検証事項は、①溶液中に固形分が溶解するかどうか、②ノズルの詰まりなく連続噴霧が可能であるかどうか、及び③アトマイザーでの造粒（従来は二流体ノズルで製造テストを行っていた）が可能であるかどうかの三点である。

テスト結果（図 3.1.2～図 3.1.4）

①溶液は 70°C 程度に加熱して攪拌することによりリグニン及び無機塩が溶解するこ
とが確認できた。

②リグニン及び無機塩が充分に溶解したことで連続噴霧が可能であり、目視では従
来のスプレードライ粉末と同等であることが確認できた。

③粒径は二流体ノズル使用時と比較し大きくなるものの、アトマイザーでの造粒が
可能であることが確認できた。

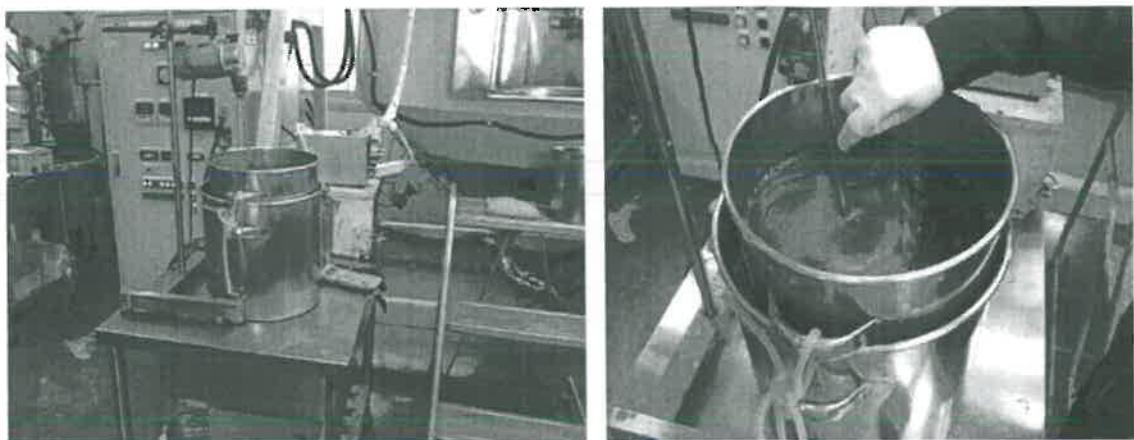


図 3.1.2 スプレードライ溶液

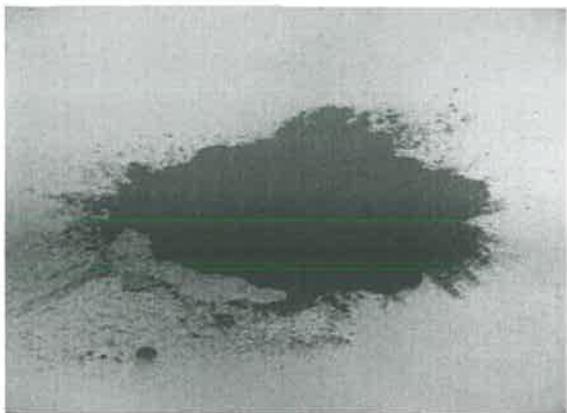


図 3.1.3 スプレードライ粉末

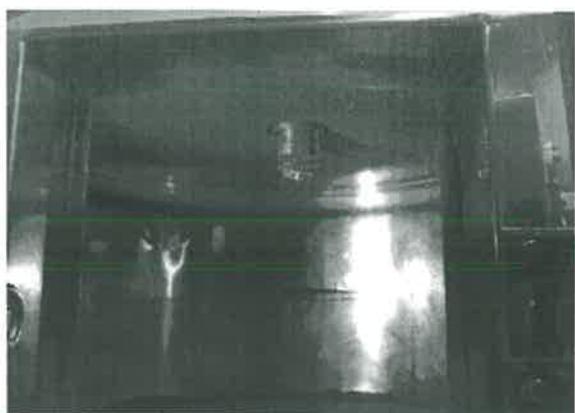
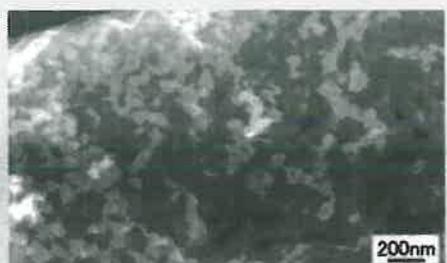
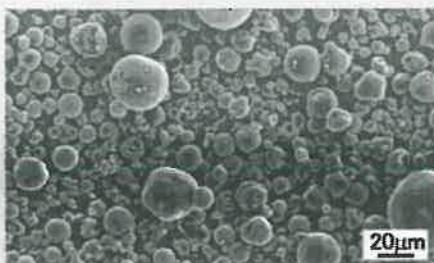
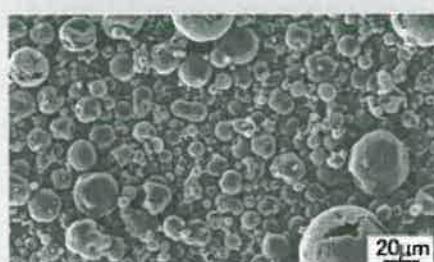


図 3.1.4 スプレードライヤー

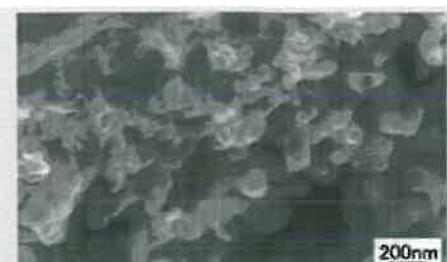
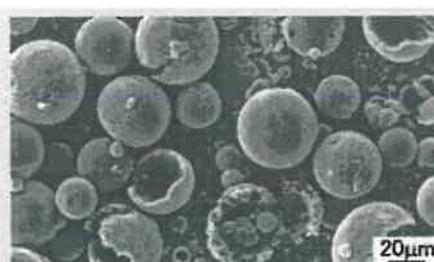
なお、産総研に、回収したスプレードライ粉末を焼成、洗浄濾過、乾燥の工程を経て L Bへの調製し、SEM写真の観察による分析及び粒度分布測定を依頼した。分析の結果、従来の L B同様の中空構造を確認でき、粒径も $4\mu\text{m}$ 程度と従来と同程度であり、固形分濃度を 2.5 倍にしても問題なく製造可能であることが確認できた。また、アトマイザーにより噴霧したスプレードライ粉末も同様に産総研にて L Bへの調製及び分析が行われた。アトマイザーによるスプレードライ粉末の場合、構造は同様であるが、粒径が $20\mu\text{m}$ 程度となることが判明した。次ページに SEM写真、及び粒度分布測定結果を掲載する（図 3.1.5 ~図 3.1.6）。



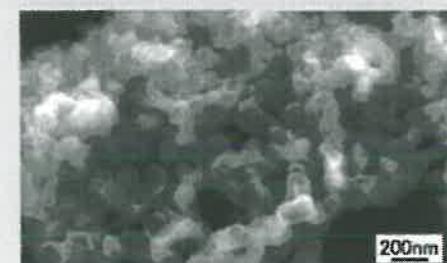
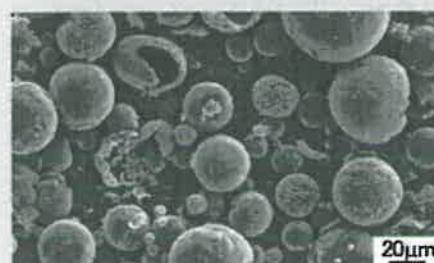
噴霧方式:二流体ノズル、流量:4L/h;左:微粒子(低倍率)、右:断面(高倍率)



噴霧方式:二流体ノズル、流量:13L/h;左:微粒子(低倍率)、右:断面(高倍率)

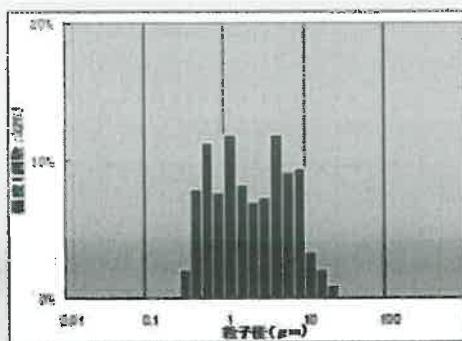


噴霧方式:アトマイザー、回転速度:1800rpm;左:微粒子(低倍率)、右:断面(高倍率)



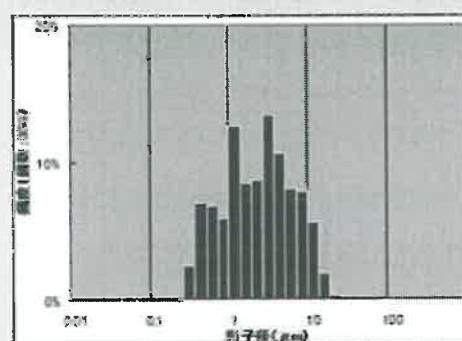
噴霧方式:アトマイザー、回転速度:1800rpm;左:微粒子(低倍率)、右:断面(高倍率)

図 3.1.5 スプレードライヤー噴霧方式による粒子への影響の SEM写真



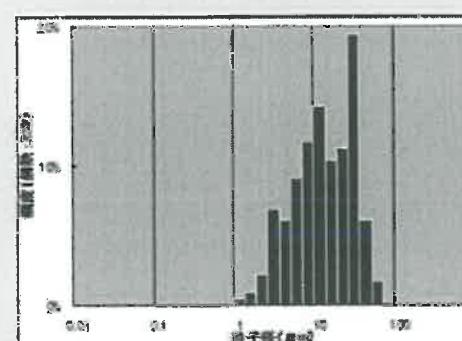
SEM観察倍率：1000倍
サンプル数：329
最小粒径：0.34 μm
平均粒径：3.8 μm
最大粒径：23 μm

■ 噴霧方式：二流体ノズル、流量：4L/h



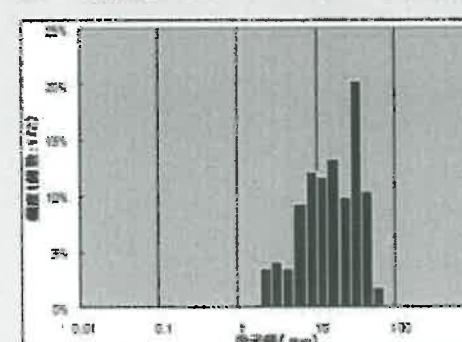
SEM観察倍率：1000倍
サンプル数：356
最小粒径：0.34 μm
平均粒径：3.8 μm
最大粒径：20 μm

■ 噴霧方式：二流体ノズル、流量：13L/h



SEM観察倍率：500倍
サンプル数：232
最小粒径：1.4 μm
平均粒径：18 μm
最大粒径：62 μm

■ 噴霧方式：アトマイザー、回転速度：15000rpm



SEM観察倍率：500倍
サンプル数：172
最小粒径：2.3 μm
平均粒径：19 μm
最大粒径：63 μm

■ 噴霧方式：アトマイザー、回転速度：17000rpm

図 3.1.6 スプレードライヤー噴霧方式による粒子への影響の粒度分布

3. 1. 3 焼成テスト

従来は連続式ロータリーキルンによる焼成テストを行っていたが、焼成温度の管理が容易なバッチ式ロータリーキルンをテストプラントに採用することを検討する為、バッチ式ロータリーキルンでの焼成テストを行った。

スプレードライ粉末のロータリーキルン焼成においては、粉末に残留する水分の発生を制御することが重要と考えた。ロータリーキルンで焼成する場合、炉内で粉体の温度が高くなると大量の水蒸気が発生し、そのような高濃度水蒸気雰囲気下で物理的力が作用すると、ミクロン粒子は容易に崩壊して塊状物を形成した。ミクロン粒子の崩壊を抑制するためには、焼成前に一度乾燥させる必要があることが分かった。

700°C及び1,000°Cでの焼成テストを行い、回収した炭素微粒子を産総研にて洗浄・濾過、乾燥を行いLBに調製し、その後SEM写真の観察を行った。(図3.1.7～図3.1.8)

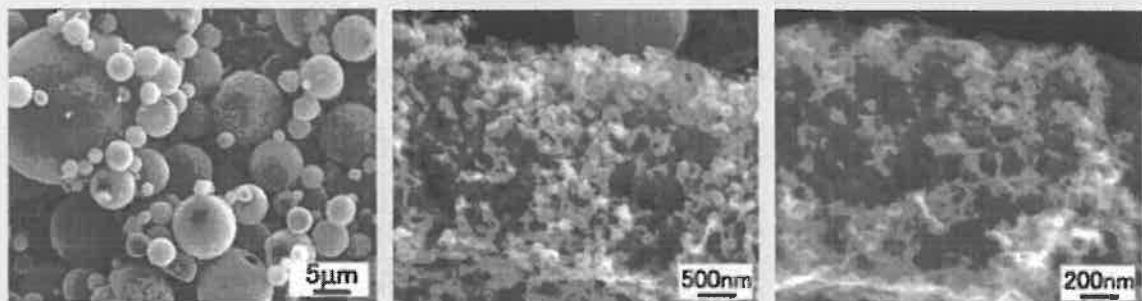


図3.1.7 700°C処理物(粉末)からのナノシェルのSEM写真
(左から低倍、高倍(断面)、高倍(断面))

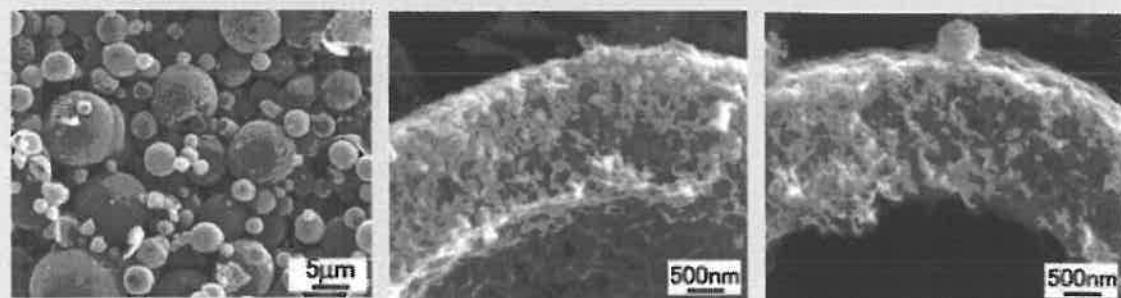


図3.1.8 1,000°C処理物(付着物)からのナノシェルのSEM写真
(左から低倍、高倍(断面)、高倍(断面))

これらのSEM写真から700°C及び1,000°Cの2種類の温度帯で焼成した結果、共に一次粒子が集まって二次粒子の外殻を形成していることがわかる。

結果として、従来どおりのナノサイズの一次粒子が結合している外殻を持つ中空炭素微粒子の構造ができていることが確認できた。また、元素分析で得られた微粒子の元素組成も産総研のものとほぼ同じであった。

しかし、熱処理收率が従来と比較し低くなつた。これはバッチ式のため、炉内滞留時間が長くなるのと、粉末を回収する際、手作業になるために、炉外に一部が飛散してしまつたことが原因と考察される。

3. 1. 4 洗浄濾過テスト

焼成粉末のフィルタープレスによる濾過・洗浄の目的は、LB内部にある無機塩の除去が目的である。フィルタープレスにより効率的な洗浄を行うためには、洗浄期間の短縮と洗浄水の減量化を達成するための最適な処理条件の探索が必要である。試験結果から一次圧搾の圧力を低く抑えてLBのミクロン粒子の崩壊を防ぐことにより逆洗浄の時間を短縮できることや、スラリーの濃度や温度を調整することで洗浄効率が改善できることがわかった。

これまでの洗浄濾過テストでは、固形分濃度が低い溶液を原料として調製した焼成粉末により洗浄濾過テストを行っていた。今回、ろ過効率の向上を目的として、リグニン濃度を2倍にした溶液を原料として調製した焼成粉末の洗浄濾過テストを行った(図3.1.9～図3.1.10)。なお、回収される濾液に含まれる無機塩は再利用する為、濾液は高濃度(25%目標)での回収が望まれる。そこでスラリーは焼成粉末：水=1:4で調整した。

結果として、スラリーを高濃度にしたことにより正洗浄ができず、洗浄濾過効率が悪化した。今後は、洗浄濾過効率の向上と回収される濾液濃度の2点において最も効率のよいスラリー濃度を検討することとなった。

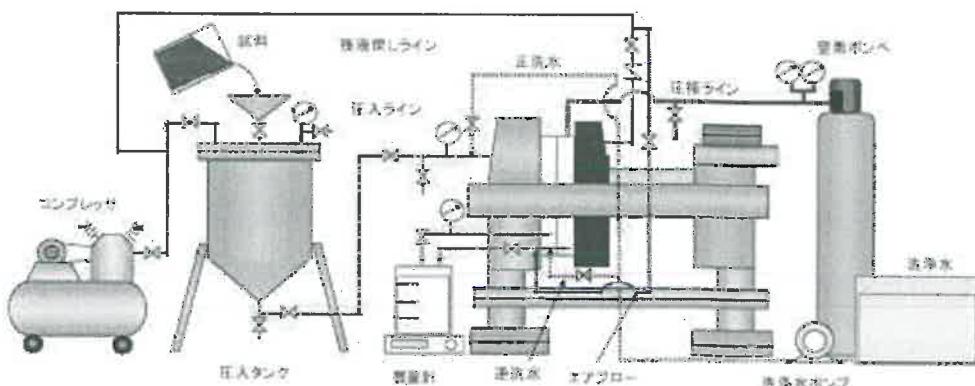


図3.1.9 洗浄濾過テストのフロー



図3.1.10 洗浄濾過テスト機器の配置

3. 2 テストプラント設計及び設備発注

上述のテスト結果を基に、自社でテストプラント設計を行い、主要機器及び付帯設備の発注、設置を行った。設置設備は主要機器として、スプレードライヤー1基、ロータリーキルン1基、フィルタープレス1基、乾燥機4基。付帯設備としてタンク、ポンプ、ファン等及び粉塵、焼成ガス対策として局所排気装置を配置した。

製造工程及び設備を図3.2.1～図3.3.2に示した。

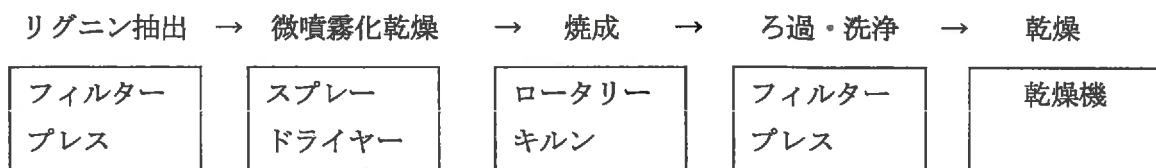


図3.2.1 リグニンブラック（LB）の製造工程

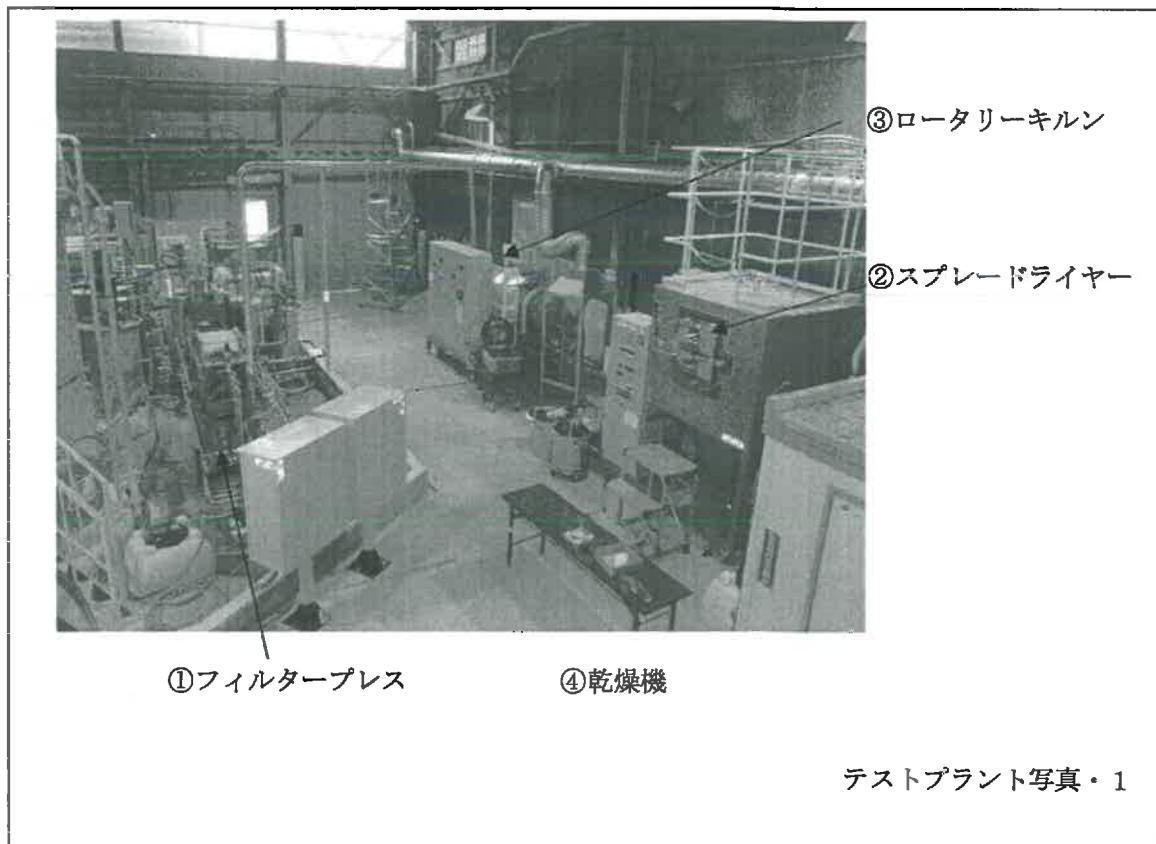


図3.2.2 リグニンブラック（LB）製造設備構成写真

LB製造の主要装置の写真を図3.2.3～図3.2.6に示す。

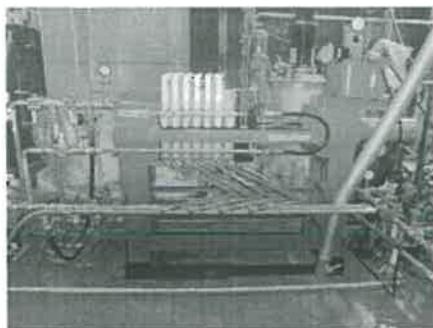


図3.2.3 フィルタープレス

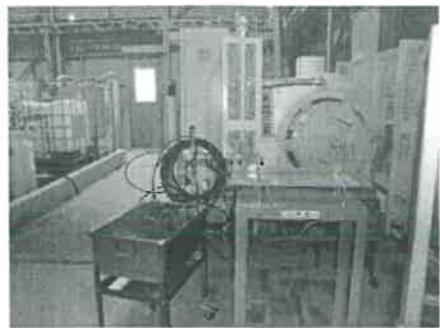


図3.2.5 ロータリーキルン



図3.2.4 スプレードライヤー

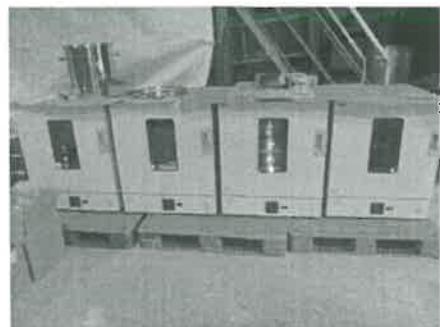


図3.2.6 乾燥機

粉塵対策で設置した局所排気装置の写真を図3.2.7～図3.2.8に示す。



図3.2.7 ロータリーキルン局所排気装置



テストプラントの概略図を図3.2.9に示す。

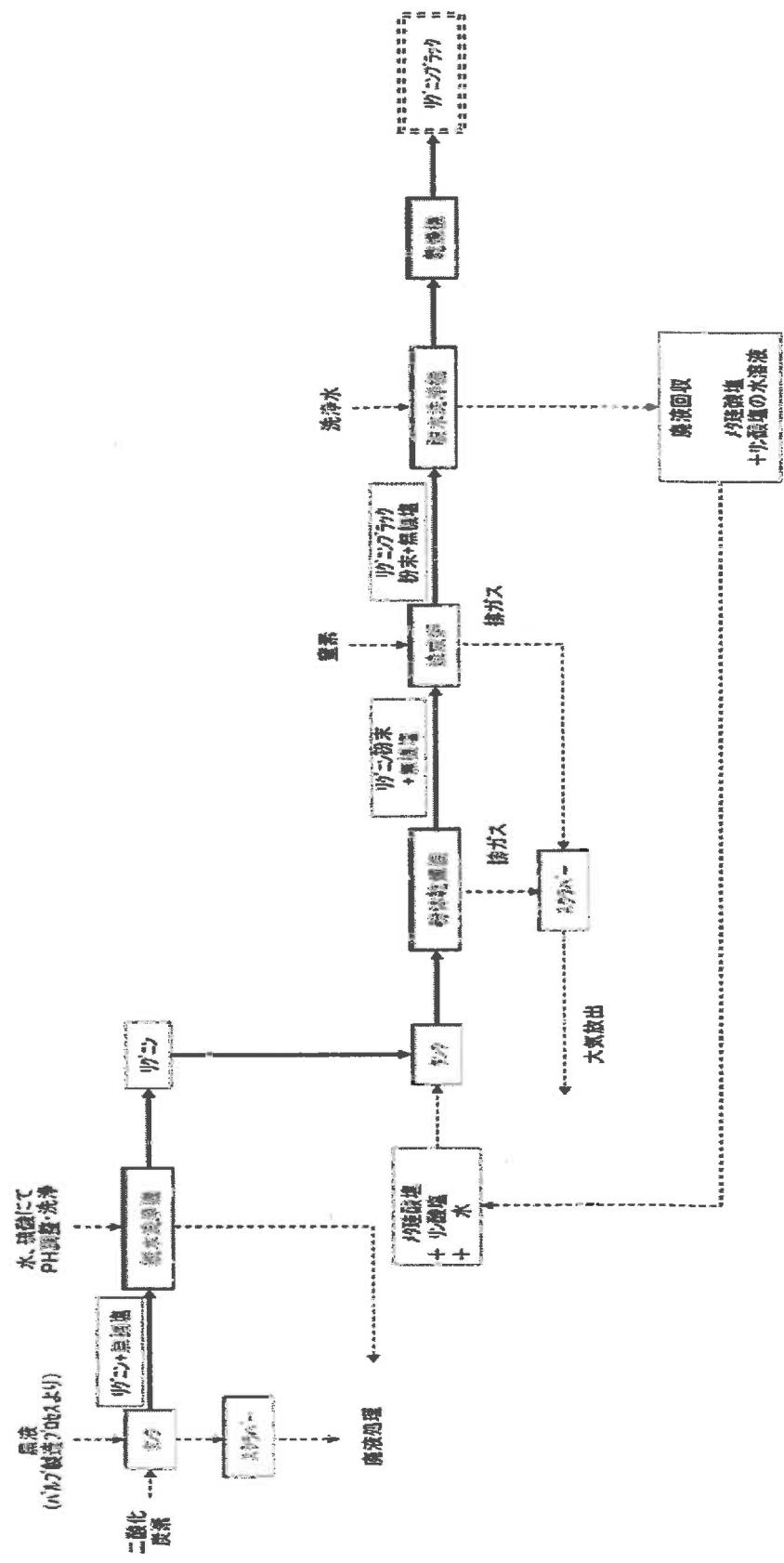


図3.2.9 テストプラン概略図

L B 実証プラント主要機器の配置を図 3.2.10 に示す。

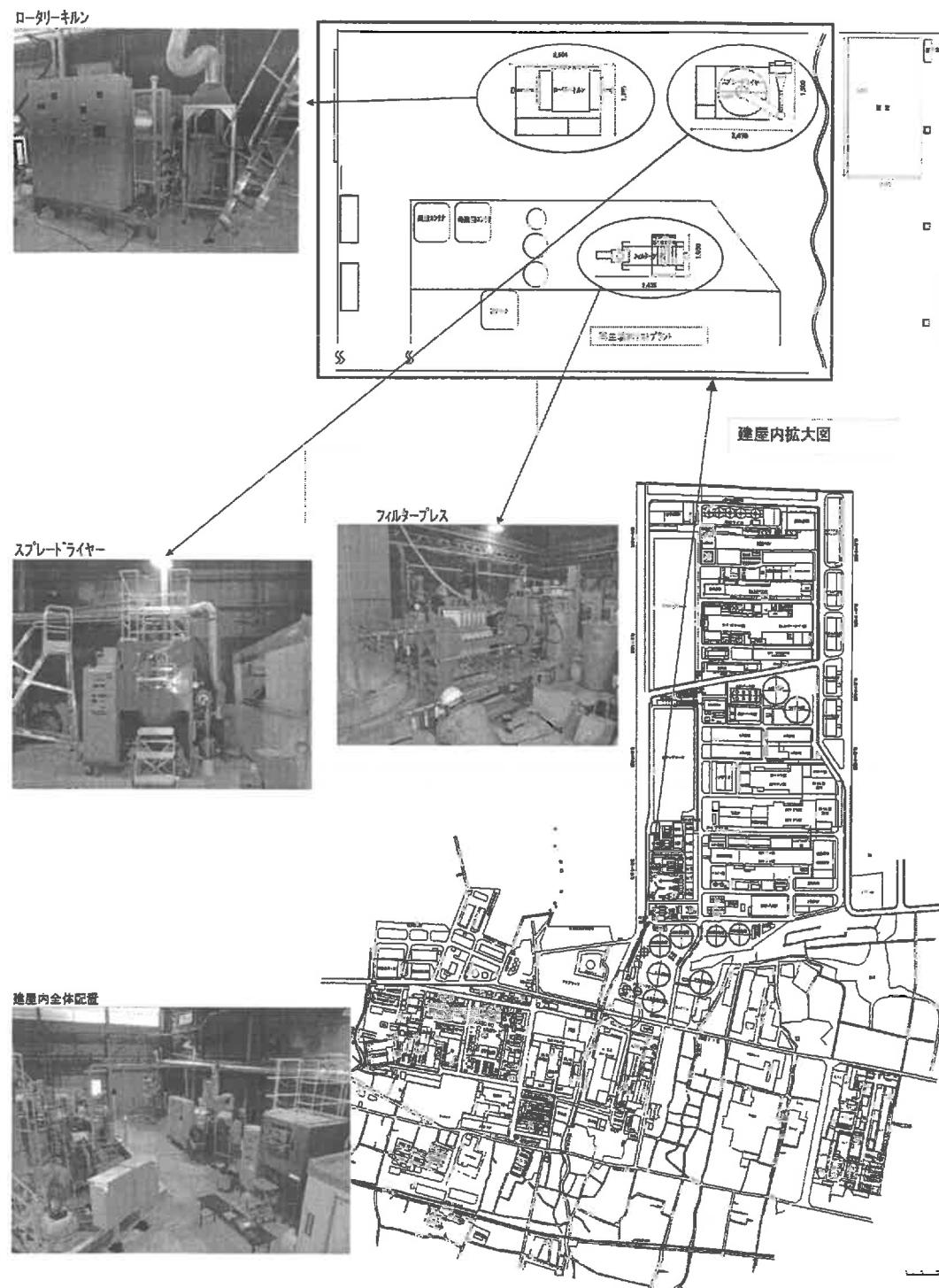


図 3.2.10 リグニンブラック（L B）実証プラント主要機器配

3. 3 テストプラントでの試運転状況

大王製紙（株）三島工場のテストプラントに設置した装置の試運転を行い、LBが製造可の検証を行った。

LB製造の主要な工程は前述で述べた通り、①黒液からのリグニン抽出工程、②リグニンと無機塩の混合溶液のスプレードライ工程、③粉末の焼成工程、④焼成粉末の洗浄工程、である。LB製造でメインの装置である、フィルタープレス（工程①、④）、スプレードライヤー（工程②）、バッヂ式ロータリーキルン（工程③）の試運転を行った。

フィルタープレスで黒液からリグニンを抽出し、希硫酸で洗浄することで灰分の低いリグニンが得られるかの検証と、焼成した粉末を洗浄・脱水を行い、LBの脱水ケーキが得られるかの検証を行った。

スプレードライヤーでは、二流体ノズルでリグニンと無機塩の混合溶液を噴霧し、リグニンの濃度が4~8%で連続噴霧でき、4~20 μm 程度の微粒子が得られるかの検証を行った。

ロータリーキルンでは、窒素雰囲気下でスプレードライ粉末を焼成し、炭化させ、洗浄後に中空微粒子が得られているかの確認を行った。

各工程で使用した装置の試運転結果を以下に述べる。

3. 3. 1 リグニン抽出

大王製紙（株）三島工場の黒液からフィルタープレスを用いて灰分率の低いリグニンが得られた（表3.3.1、図3.3.1）。ラボテスト及びメーカーでのテストでは灰分率2.5～3.0%程度であったが、洗浄時間を増やすことで0.5%程度まで灰分を落とすことができた。

また、テストプラントで抽出したリグニンを用いてLBの製造が可能であることが確認できた。

表3.3.1 フィルターブレスでのリグニン抽出結果

		実績値
原料黒液濃度	%	20～35
酸洗浄後ケーキ灰分	%	0.5～3.5

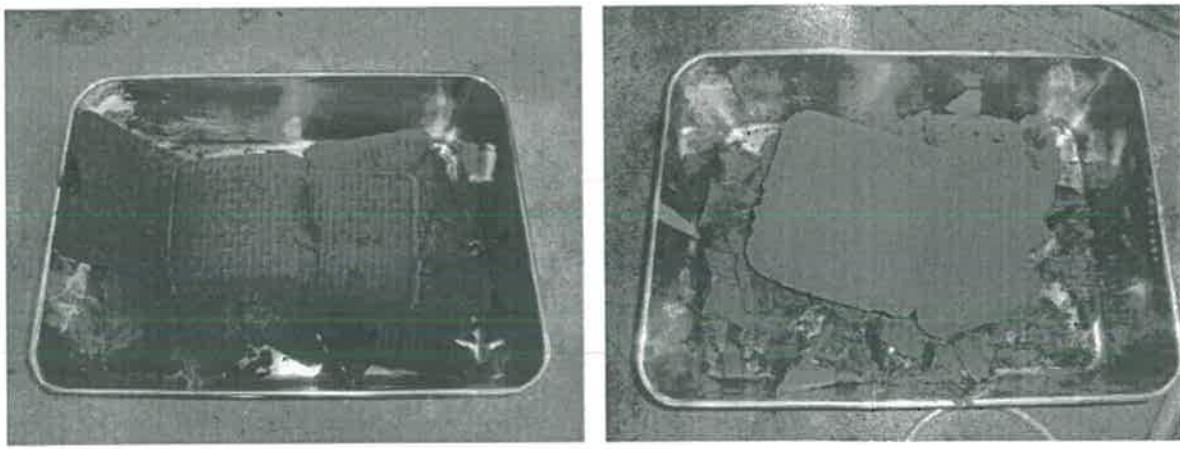


図3.3.1 CO₂吹き込み 脱水後のリグニン脱水ケーキ

3. 3. 2 スプレードライ

大王製紙(株)三島工場より得られたリグニンを用いてスプレードライ溶液を調合した。スプレードライヤーでノズルを使用し、噴霧乾燥した結果、粒子径が4~20 μm 程度の微粒子の造粒が確認できた(図3.3.2)。

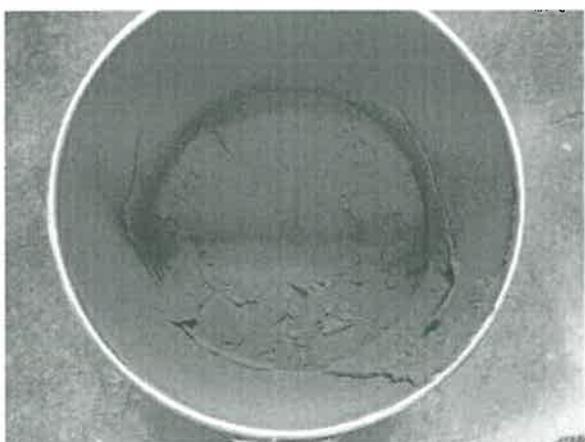
固形分濃度をできるだけ上げて噴霧することが、噴霧効率を高めることに繋がるが、テストプラントではノズル詰まりによる停止も発生している。噴霧濃度、温度の管理を行い、連続噴霧可能な条件の調査が必要である。



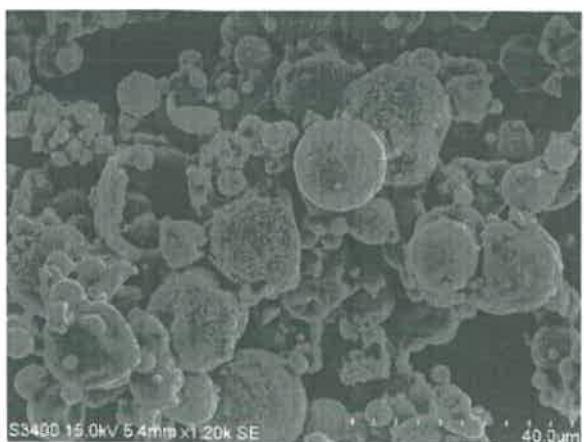
スプレードライ用水溶液



温度低下後、再溶出した固形分



回収したスプレードライ粉末



スプレードライ粉末のSEM写真

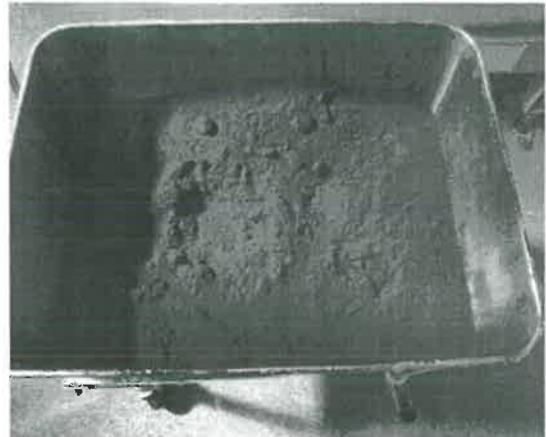
図3.3.2 スプレードライ作業の各写真

3. 3. 3 焼成

バッヂ式ロータリーキルンを用いて、スプレードライ粉末を 700°Cで焼成した(図 3.3.3)。回収した焼成粉末をフィルタープレスで洗浄し、ろ過した。また、手洗いで濾過、洗浄後乾燥して LB を調整し、SEM写真の観察を行った。結果として、LB の構造ができていることが確認できた。炭素収率はこれまでのラボテストと同様であるが、バッヂ式ロータリーキルンで行ったメーカーでのテスト同様熱処理後収率は投入時、回収時及び焼成・冷却時の炉外飛散の影響が大きく低い結果となっている。また、粉塵対策として、投入・回収口には局所排気装置を設けており、それにより系外へ排出されたものも多いと考える。



ロータリーキルンから粉末取り出しの様子



焼成後粉末

図 3.3.3 焼成作業の各写真

3. 3. 4 濾過・洗浄

メーカー一テストでも洗浄・ろ過効率アップが課題となっているように、焼成粉末から効率良く無機塩を除去するため、最適なスラリー濃度、洗浄水の圧力調整や洗浄時間を検討する必要がある（図 3.3.4）。また、焼成粉末の濾過・洗浄時に発生するろ液に含まれる無機塩を回収して再利用できるフローの検討が必要である。



図 3.3.4 フィルタープレスでろ過・洗浄した LB

焼成粉末を洗浄後、乾燥させた LB を図 3.3.5 に示す。

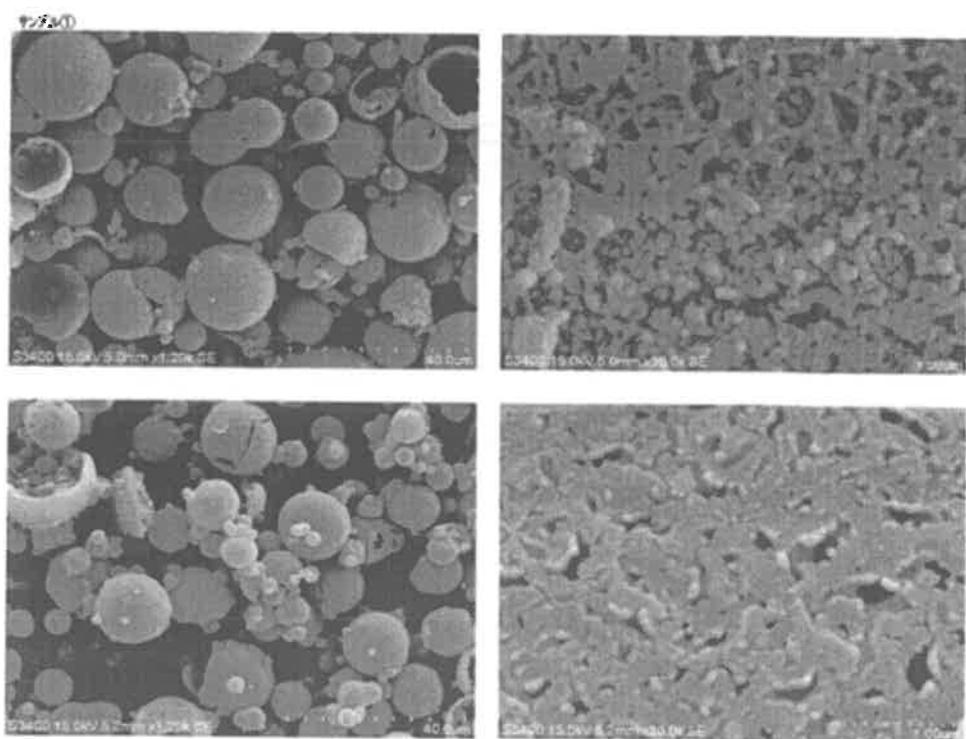


図 3.3.5 焼成粉末洗浄後の SEM写真

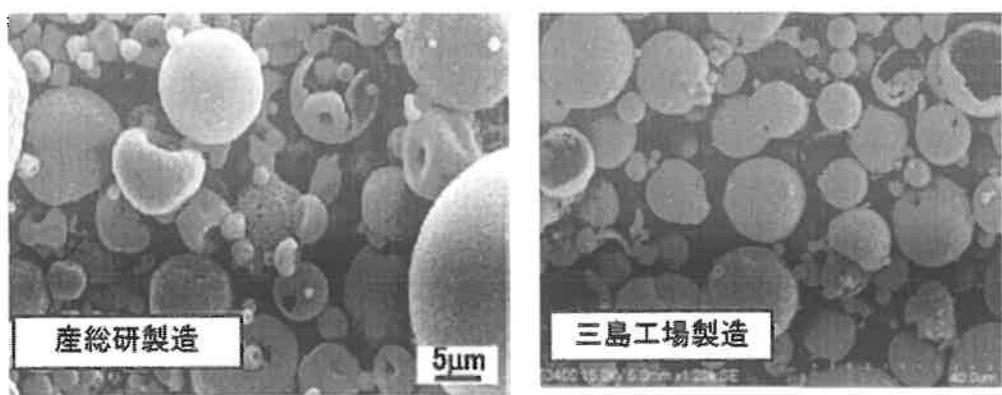


図 3.3.6 リグニンブラック（LB）の産総研と大王製紙（株）三島工場の製造比較写真

テストプラントの試運転で当社の黒液から抽出したリグニンを使用してスプレードライ、焼成、洗浄、乾燥工程を経ることで、産総研で開発されたものと同様の一次粒子が集合した外殻を持つ中空炭素微粒子が得られた（図 3.3.6）。この結果から、導入したフィルタープレス、スプレードライヤー、バッチ式ロータリーキルンで LB が製造可能なことが確認できた。

4. 開発した技術がもたらす効果

L B が C B の代替として各用途で利用できるようになれば、既存の化石資源である炭素材料から生物資源への大規模転換の可能性を持つ。廃棄物系バイオマスである黒液の多段階利用による循環型社会の形成のみならず、脱化石由来原料による CO₂ 排出量削減のニーズに応えることが期待できる。本事業を通じて、L B の実用化を目指して様々な機能改善のための研究を実施した。

本開発では、L B の導電性性能のコントロール、一次粒子への分散、粒子の強度向上といった品質の制御及び改善を行い、C B の代替用途を中心に、既存の炭素素材に代わる、バイオマス炭素素材の技術がもたらす効果について検証を行った。

4. 1 導電性制御の技術がもたらす効果

導電用CBは、タイヤや顔料用の汎用CBよりも高値で取引されている。汎用CBよりも高い導電性を持つ導電性CBの他、アセチレンガスを原料に製造されるアセチレンブラック、そして発達したストラクチャー構造を持ち、より高い導電性をもつケッテンブラックなどがある。さらに導電性を高めた繊維状のカーボンナノファイバーも導電用途での採用が広がっている。LBがこれら導電性CBと同等かそれ以上の導電性能を発現できれば、高付加価値用途として高値での取引が期待でき、事業化の可能性が高まる。

導電性CBは、一次粒子が融着したアグリゲート、またアグリゲート同士が結合したアグロメートが形成する導電回路上を電子が移動して導電性を発現すると考えられている。一般的なCBでも添加量を増やせば導電性を得ることができるが、マトリックス材料の流動性や物性に悪影響を与えない少量添加で導電性を付与できるのが導電性CBである。⁷⁾

アセチレンブラックは、アセチレンガスの熱分解反応により生成される。汎用CBよりも高い導電性があり、電池の導電助剤などの用途で使用されている。元来、マンガン乾電池の導電助剤として古くから使われてきたが、最近ではリチウムイオン二次電池の正極導電助剤としての使用も広まっている他、電気二重層キャパシタなどの部材としても検討が進められている。また、高压ケーブル用途や、半導体チップキャリアテープなどの半導体用途などの樹脂に導電性を持たせるために添加されたり、不純物の少なさや熱伝導性の特徴を生かしてゴムに添加されたりしている。⁸⁾

ケッテンブラックは中空シェル構造を持っているため、一般的なCBと比較して比表面積や多孔度が高い。アセチレンブラックとケッテンブラックを同量(10wt%)充填したポリカーボネート樹脂中の粒子数を比較すると、ケッテンブラックの方がアセチレンブラックに比べて粒子数が多く、結果として導電回路を形成しやすい。寄って、より少量添加で高い導電性を発現する。⁹⁾

カーボンナノチューブは、グラフェン構造が円筒状になった繊維で、その円筒が単層のものと多層のものが存在する。また、カーボンナノファイバーは、直径がナノレベルのカーボンでできた繊維である¹⁰⁾。これらの素材は、導電性付与、樹脂の強度向上、軽量化などの目的で使用されている。導電性用途では、他の導電性カーボン素材と比較して少量添加でも導電性を発現でき、搬送用トレー、自動車関連等で利用されている¹⁰⁾。

導電性CBの市場規模はCB全体の1%以下のウェイトであると見込まれている。CBの国内総需要を約80万トンとすると、導電性CBの市場は国内で8千トン程度あると推測される。また、2010年の国内におけるケッテンブラックの販売量は約700トンであった。尚、ケッテンブラックは、2千円~4千円以上で取引されている。¹¹⁾

導電性は、体積抵抗値によって評価される。体積抵抗率が低いほど導電性が高まるが、抵抗率のレベルごとに様々な用途が存在する。主な用途一覧を表4.1.1に示した。なお、抵抗率はカーボンを樹脂に混ぜた時の樹脂の抵抗値を表す。樹脂や用途により、適するカーボンの種類は異なる。

表 4.1.1 導電性CB複合材料の用途

出典：前野聖二「導電性カーボンブラック」2009年⁷⁾

電気特性	抵抗値	樹脂	用途
静電気防止	$10^4 \sim 10^8$	PS, PP, PC, PB	電子部品包装材料 (ICトレー、ICキャラテープ、ハードディスク、シリコンウエハーケース)
			クリーンルーム床材
		PVC	燃料タンク
		PE	弱電用部品 (ギア、ブーリー、検査支持体)
		POM, PEI, PPS	ヘアブラシ
		PA, PBT	手袋、エプロン
		PE	複写機 (除電) ロール
		エラストマー	磁気テープ
導電性材料	$10^2 \sim 10^4$	PE, EEA	電力ケーブル被覆材
		エラストマー	面スイッチ、コネクタ
		PET	プリント回路
		エポキシ	IC用導電接着剤
抵抗体	$10^4 \sim 10^8$	エラストマー	屋根材、カーペット
		PET	保湿コンテナ
静電塗装用	$10^2 \sim 10^4$	PP, PPE	自動車外装
		エポキシ	電着塗装下地材
電磁波シールド	$10^{-2} \sim 10^0$	PP, PA	電子部品筐体
		エポキシ	電波暗室用ウレタン構造体

LBの焼成温度を 700°Cから 950°C、1,200°Cに変更すると、粉体の体積抵抗率を低下させることができた。各LBの体積抵抗率、及びLBが代替を狙うアセチレンブラックとケッテンブラックの体積抵抗率を測定した結果を表4.1.2と表4.1.3に示す。

表 4.1.2 LB 950°C 焼成品及び 1,200°C 焼成品の体積抵抗率

950°C 焼成品		1,200°C 焼成品	
嵩密度 (g/cc)	体積抵抗率 (Ω・cm)	嵩密度 (g/cc)	体積抵抗率 (Ω・cm)
3.4×10^{-1}	7.5×10^{-2}	3.6×10^{-1}	4.7×10^{-2}
4.5×10^{-1}	5.1×10^{-2}	4.9×10^{-1}	3.0×10^{-2}
5.2×10^{-1}	4.1×10^{-2}	5.4×10^{-1}	2.5×10^{-2}
5.9×10^{-1}	3.4×10^{-2}	6.1×10^{-1}	2.1×10^{-2}
6.5×10^{-1}	3.0×10^{-2}	6.8×10^{-1}	1.8×10^{-2}

表 4.1.3 アセチレンブラック及びケッテンブラックの体積抵抗率

アセチレンブラック		ケッテンブラック	
嵩密度 (g/cc)	体積抵抗率 (Ω・cm)	嵩密度 (g/cc)	体積抵抗率 (Ω・cm)
4.4×10^{-1}	6.8×10^{-2}	4.2×10^{-1}	7.6×10^{-2}
5.6×10^{-1}	4.6×10^{-2}	5.5×10^{-1}	4.8×10^{-2}
6.4×10^{-1}	3.7×10^{-2}	6.7×10^{-1}	3.5×10^{-2}
7.3×10^{-1}	3.1×10^{-2}	7.8×10^{-1}	2.8×10^{-2}
8.0×10^{-1}	2.7×10^{-2}	8.8×10^{-1}	2.3×10^{-2}

図 4.1.1 に示すように嵩密度が同じ時の各素材の体積抵抗率を比較すると、LB 950°C 焼成品、1,200°C 焼成品ともにアセチレンブラック、ケッテンブラックよりも低い体積抵抗率を示した。

ゴムや樹脂の成型物の導電性を高めるためには、カーボンのストラクチャー構造を制御し、導電パスを維持しながら分散させることが必要である。従って、カーボンの粉体の体積抵抗率が低くても、適当な状態で分散させることができないと、製品化した時の導電性が発現できない。これまでの評価において、950°C 焼成品をポリマーに混練した時の体積抵抗率は、同重量部添加の場合で、ケッテンブラックに劣る結果となった。改善策として、LB の分散状態を良好にするため、混練工程の条件変更により最適な混練方法を見出すことを目指している。また、950°C 焼成品より導電性の高い 1,200°C 焼成品を用いて、複数の用途で導電性の評価を実施中である。ケッテンブラックを上回る導電性を付与することができれば、高付加価値用途として汎用 CB よりも高値で取引される導電助剤としての製品化が期待できる。

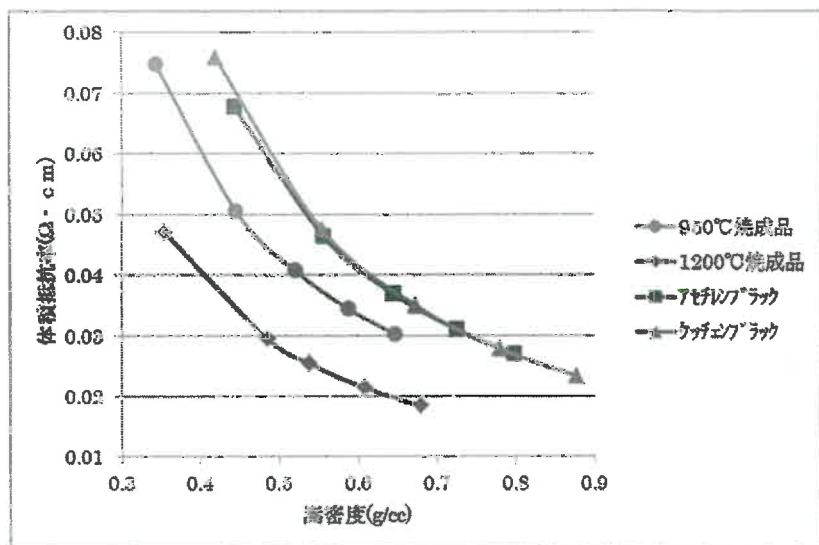


図 4.1.1 LB、アセチレンブラック、ケッテンブラックの体積抵抗率比較

導電性CBとは逆に、体積抵抗率を高める必要のある用途が存在する。例えば、液晶に使用されるブラックマトリックスには高い絶縁性が求められる。現在は、CBを樹脂コーティングしたものが顔料として使用されているが、特殊加工品であるためコストが高く、安価で高性能な代替品へのニーズが存在する。その他、電子写真用トナーは静電気を利用して画像を形成するため、導電性を低くして電荷量を高める必要がある。汎用のCBでも、添加量を増やせば体積抵抗率は下がってしまうため、添加量をできるだけ少なくしたり、電荷性助剤を添加したりして、体積抵抗率を抑えている¹²⁾。LBの粉体自体の体積抵抗率を上げることで、樹脂コーティングや添加剤を使用せずに目的とする電荷量を与えることができれば、これらの用途向けで安価な代替品としての実用化が期待できる。

LBの焼成温度を標準の700°Cから下げると、体積抵抗率を上げることができる。焼成温度を変更して粉体の体積抵抗率を測定し、導電度を算出した結果を表4.1.4に示す。

表 4.1.4 LB 600°C焼成品及び700°C焼成品の体積抵抗率・導電度

	体積抵抗率 (Ω·cm)	導電度 (S/cm)
600°C焼成	400–1,200	0.8×10^{-3} – 2.5×10^{-3}
700°C焼成	0.3–0.8	1.3–3.3

複数のユーザーで評価をしたところ、焼成温度が低いサンプルの方が、高い体積抵抗率を示す結果となった。しかし、LBの分散不良により、求められる品質要求を満たすことができず、改善が必要となっている。

4. 2 粒子の分散技術がもたらす効果

LBの中空体の二次粒子はD₅₀で12μm程度であり、ポリマー等に混練する過程で中空体が壊れて分散する。しかし、分散工程で十分なシェアが掛からないと粒子の解碎が進まず、ポリマーに粗大な粒子が残存する。CBの粒子径はグレードにより15nm～120nm前後で、一般的には粒子が凝集したアグリゲートとなって存在する。これまで評価を行ったユーザー各社において、CBを混練するのと同じ工程でLBを混練すると、LBの中空粒子が均一に粉碎されず、粗大な粒子の残存による性能不足が推測された。ゴム製品への混練では、粗大粒子が異物のように成型物に残ることで補強性能を得ることができなかった。また、顔料用途でも分散が不均一であることから黒色度が出せなかった。いずれの用途でも、一般的にカーボンのアグリゲートはサブミクロンのサイズであることから、LBの二次粒子をポリマー等との混練工程前に粉碎してから混練する必要があると考えた。

LBを、水を用いてビーズミルで粉碎したスラリーをジェット乾燥して粉体を取り出し、さらに超音波をかけて凝集を分解させると、平均300～400nm程度のアグリゲートが得られた。(図4.2.1)

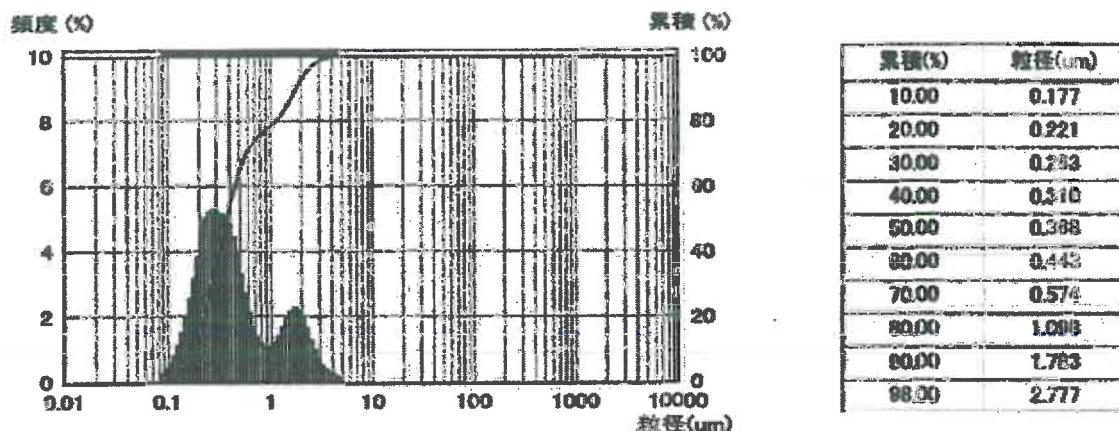


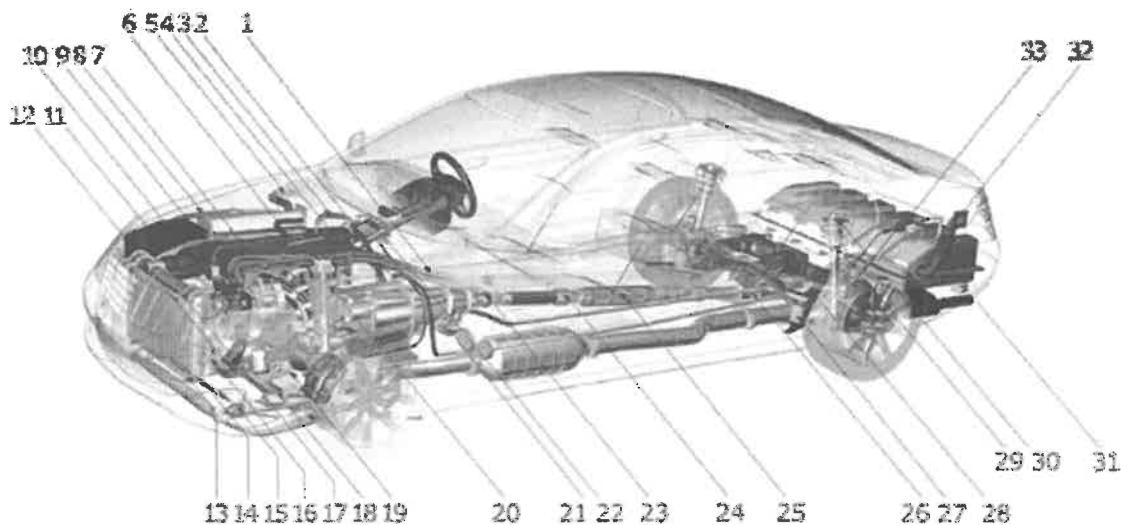
図4.2.1 粉碎したLBの粒度分布

ビーズミルで粉碎した後のスラリー、または乾燥させた粉体サンプルを複数のユーザーにて評価したところ、分散性が改善し、一部の用途では黒色度などの機能を向上することができた。但し、一旦は分散しても沈降が発生するなど安定性に課題が残っていたり、粗大な凝集体が残存していたりすることから、ターゲットとするCBを上回る機能を發揮するには至らなかった。また、LBをビーズミル粉碎し乾燥させる工程は、コスト面を考えると量産化には適さないため、LB自体の製法を変更して製造工程を短縮化、低成本化する必要がある。

いずれにせよ、LBをサブミクロンのサイズに粉碎することにより、分散性が向上することが確認できたため、LBの製法を変更することで、サブミクロンサイズの粒子を製造することができれば、様々な用途での事業化の可能性が再び検討できることが分かった。

4. 3 硬いシェルを持つ粒子の製造技術がもたらす効果

近年、自動車の燃費向上のため、各部材の軽量化を目的とした技術開発が、自動車メーカー、部品メーカー、タイヤメーカーを中心に活発に行われている。自動車に使用されるゴム部品は数多く存在する。図 4.3.1 は、住友グループ広報委員会がウェブサイト上で公開しているもので、代表的なゴム部品が紹介されている。



- | | | |
|--------------------|----------------------------|--------------------------|
| 1. ヒーターホース | 12. A/T オイルホース | 23. プロペラシャフト用 FCR カップリング |
| 2. フューエルホース | 13. ラジエターサポート | 24. センターベアリンクサポート |
| 3. パワーステアリングホース | 14. スタビライザーブッシュ | 25. プロペラシャフトブッシュ |
| 4. エアーホース | 15. ストラットバー ブッシュ | 26. クロスマンバーマウント |
| 5. バキュームブレーキホース | 16. トーションアルダンバー | 27. セミトレーリングアームブッシュ |
| 6. ペンチレーションホース | 17. ラジエター サポート | 28. デフマウント |
| 7. エンジンカバー | 18. ロアーアームブッシュ | 29. スッパー |
| 8. エミッションコントロールホース | 19. エンジンマウント | 30. コイルスプリングシート |
| 9. エンジンラバースペーサー | 20. ストラットマウント | 31. エグゾーストパイプサポート |
| 10. エアコンホース | 21. エンジンマウント(リア) | 32. フューエルフィラーホース |
| 11. ラジエターホース | 22. ステアリングシャフト用 FCR カップリング | 33. フューエルブリーザーホース |

図 4.3.1 自動車用ゴム部品

出展：「ゴムって不思議だよね」（住友グループ広報委員会）¹³⁾

L B はその中空構造から、標準品でも嵩密度が 40~50g/L で、ゴム用の汎用 C B と比較すると 6~10 分の 1 と非常に軽量である。しかし、通常の L B はシェアをかけると中空体が潰れてしまうため、ゴムに混練した際に中空体を維持し軽量化を狙えるように、中空体のシェルを硬くする方法を確立した。図 4.3.2 は、標準品、及びシェルが硬い L B のシェル断面の SEM 写真である。

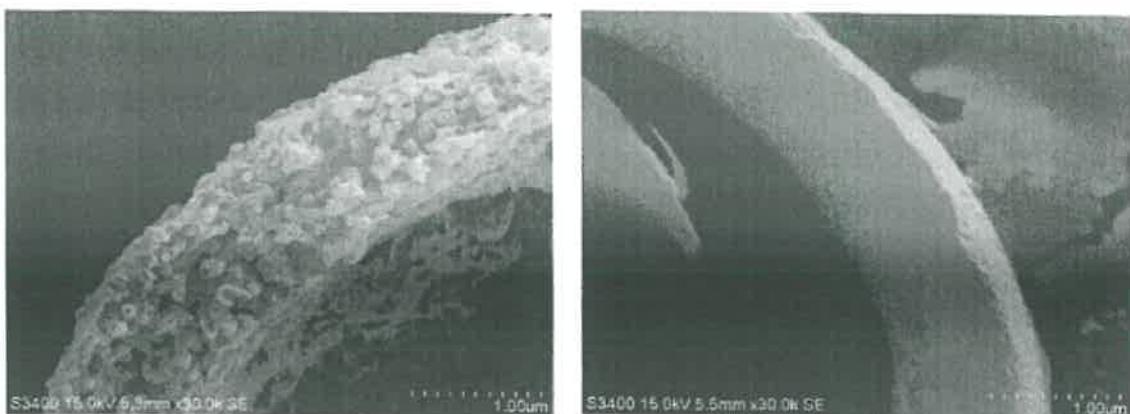


図 4.3.2 LB標準品、及びシェルが硬いLBの断面写真

標準品の嵩密度 40~50g/L に比べて、シェルを硬くしたLBの嵩密度は 180~360g/L となつた。

これらのサンプルを複数のユーザーで評価した結果、同重量部添加の時にコンポジットの軽量化効果があることが確認できた。但し、補強性や粘度など他の物性に著しく影響を与えてしまったことから、現状では実用化は難しいと考えている。上述の通り、ゴムの引張強度、その他の補強特性を向上するためには、混練するフィラーの粒子が均一に分散されている必要があると考えられるため、LBの中空体が粗大粒子のままコンポジット中に存在している状態での補強性発現は困難であると推測される。

一方で、通常のLBは軽いことから製造工程におけるハンドリングが悪く、作業の効率を下げる可能性があることが複数のユーザーより指摘されていた。LBのシェルを硬くすることで嵩密度が上がり、飛散を抑制しハンドリング性を向上させることができた。

また、引き続きLBの中空体構造を生かした用途を模索中である。これまで主に評価を行ってきた用途は、いずれもLBをポリマーや溶媒に分散させるという用法を取っており、そのためには、粒子が中空体ではなく、且つ微細である必要性が浮き彫りになった。一方で、LBの最大の特徴とも言える中空構造を活かした用途も複数検討中であり、これらの用途においては、シェルが壊れにくいLBの特性が発揮できるものと思われる。

5.まとめ

本開発は、平成23年度から25年度の3年間に亘り、LBの品質改善、及び量産体制準備を目的とした研究を行ってきた。大王製紙（株）三島工場で排出される黒液からリグニンを抽出し、無機塩と調合、造粒、焼成、洗浄の工程を経ることで、産総研で開発された中空炭素微粒子と同等の品質を持つLBが製造できることが実証された。

このLBは、ゴムや樹脂の添加剤、顔料等の用途で広く利用されているCBの代替を中心とし、カーボンナノチューブ、炭素繊維、活性炭等の代替を狙い、脱化石由来原料、CO₂排出量削減のニーズに応える新炭素素材として、上市を目指す。

初年度に、大王製紙（株）三島工場に、基礎LBの製法確立およびサンプル製造を目的とするテストプラントを設置し、24年度より製造したサンプルをCB・他炭素素材のユーザーに提供し、それらのフィードバックを得ることで用途開発と品質改善を実施してきた。

3年間の開発の中で、LBの用途開発、品質の制御、微細化の検討、品質を安定化させる製造方法の検証を行ってきた。また、今回の開発で得られた知見を基に、将来の事業化に向けて、量産機の装置の選定や、連続操業における問題点や課題の抽出を行った。

5. 1 開発した技術のまとめ

本開発では、LBの品質制御と品質の安定化の検証を進めてきた。品質制御については、
1) 粒子径のコントロール、2) 導電性のコントロール、3) 分散によるナノサイズ化、
4) 粒子強度の向上、品質の安定化については、5) 灰分の低減の操業条件及び無機塩の
リサイクルについて検証を行った。

1) 粒子径のコントロールについて

粒子径のコントロールを造粒工程で使用しているスプレードライヤーの操業条件（①原
料溶液の噴霧量の減少、②乾燥速度の増加、③噴霧圧の減少）を変更することで行い、①
は粒子の小径化、③は大径化が実現できたが、②は効果がないことが分かった。

2) 導電性のコントロールについて

LBを高分子材料への導電性の付与の用途での使用、及び帶電性の高い品質を必要とする
用途で使用可能とするために、LBの電気導電性のコントロールを焼成条件の変更によ
り実施し、①低温領域（500～700°C）では不完全炭化による高い体積抵抗率（ 10^3 ～ 10^7 Ω·
cm）、②中温領域（700～950°C）では1～0.04 Ω·cm、③高温領域（950～3,000°C）では既
存の導電性CB（アセチレンブラックやケッテンブラック）と同等の導電性能（0.02～
0.08 Ω·cm）のLBを得ることができた。

3) 粒子の分散について

顔料用途での品質改善を目的に、LBの二次粒子（D50で $16\text{ }\mu\text{m}$ 程度）を一次粒子のサ
イズにまで分散させる試みを実施した。分散方式は湿式（ビーズミル、高圧せん断、高圧
ホモジナイザー、液中プラズマ、衝突）及び乾式（衝突粉碎）の各方式を選定し、ビーズ
ミル方式ではD50で200nmまで微細化できたが、他の方式では1～7 μm 程度であった。また、充填ビーズの径を小さくすることで更に微細化が可能なことを確認した。

4) 硬いシェルを持った構造の製法について

本技術により製造したLBは、二次粒子の強度が弱く、ゴムや樹脂の軽量化に繋がらず、
また、嵩高い性質のために飛散が激しくハンドリングの悪さも指摘してきた。これらの
問題を解決するための品質改善の方法として無機塩に対するリグニン比率の増加で対応し、
より強度の大きなLBを製造可能となった。

5) 品質の安定化について

LBは、黒液から抽出されたリグニンに無機塩を添加しているため、焼成洗浄後にも灰
分や添加無機塩が多く残留している。そのため、無機塩を除去し、純度の高い炭素微粒子
を得るために、焼成粉末からの無機塩の除去方法を検証した。また、無機塩のリサイクル
(洗浄の際に発生するろ液の再利用)によるLBの製造可能性を検証した。無機塩の除去
方法の検証では、焼成粉末の洗浄時間、回数、温度、pHの条件を変えて洗浄を実施し、洗
浄水のpHと温度を高くすることで、無機塩が溶出しやすくなり、LBに含まれる灰分が低
減できることを明らかにした。一方、無機塩のリサイクルの検証ではリサイクル工程を組
み込んでも一次粒子が集合した殻を持つ中空炭素微粒子を製造できることを確認し、洗浄
時に排出されるろ液をスプレードライ溶液として再利用できることを明らかにした。

5. 2 事業化への課題

3年間の技術開発を通じて、用途開発、品質改善、量産化のためのデータを得ることができ、今後のLBの事業化に向けての、各工程での製造設備の選定や生産効率、コスト等、解決するべき問題点や課題を抽出することができた。以下にその問題点や課題を述べる。

1) スプレードライ設備

本開発では、スプレードライヤーでリグニンと無機塩の混合溶液を噴霧することで、粒子サイズをコントロールしている。スプレードライヤーの操業上の問題として、粒子の収率が低下している問題が発生した。現状の設備では、嵩比重の低い粒子を回収するため、スプレードライヤーのサイクロンで一括捕集している。捕集しきれなかった粒子はそのまま系外へ排出されているため、収率が低下していると考えられる。スプレードライ粉末の収率低下により、LBの生産効率が悪化する。

そのため、図5.2.1に示すように本プラントではスプレードライヤーのサイクロンで捕集しきれなかった粒子を捕集するバグフィルター又は湿式スクラバーを設置する必要がある。バグフィルターで捕集した粉末を前工程に返すことで、収率を向上させ、生産性を改善する。LBの品質で、より微細な粒子が求められることから効率良く回収できるフィルターを選定する必要がある。

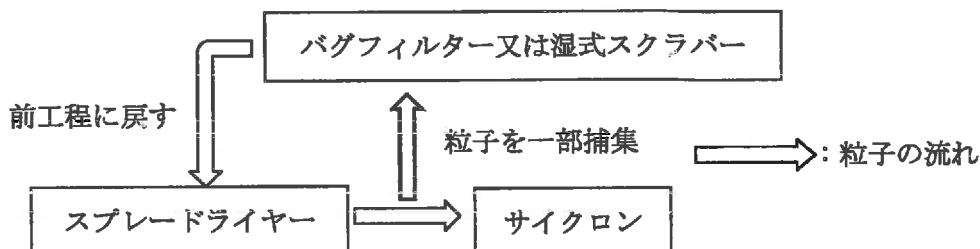


図5.2.1 スプレードライヤープロセスの改良

また、LB粒子のさらなる微細化のためにスプレードライヤーの噴霧器を選定する必要がある。代表的な噴霧器の種類には、四流体ノズル、二流体ノズル、加圧ノズル、ロータリアトマイザなどがあり、現状の粒子径 ($D_{50} : 12 \mu\text{m}$) より小径化可能な方式を選択する必要がある。

2) 焼成設備

LBの製造において、焼成工程はスプレードライ粉末を炭化させると同時に、導電性をコントロールする工程である。本開発で、焼成テストを行い、LBの焼成温度及び条件を検証した結果、導電性CBのアセチレンブラックやケッテンブラックと同等以上の高い導電性を付与するには $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で焼成する必要があることがわかった。高温領域で焼成に耐えられる炉心の素材、形状を持った装置を選定する必要がある。

また、スプレードライ粉末は数%の水分を含んでおり、そのまま焼成すると、高温の炉内で水蒸気となり炭素と反応してガス化し、収率が低下する。同時に高濃度水蒸気雰囲気下では、スプレードライ粉末のミクロン粒子が崩壊し、図 5.2.2 に示すように塊状物を形成してしまう。焼成工程において水蒸気の発生を抑えるために、本焼成に入る前にスプレードライ粉末を乾燥させる必要がある。焼成工程の前に予備乾燥工程を入れることで水分を除去することができ、収率の改善と塊状物発生の防止が見込まれる。

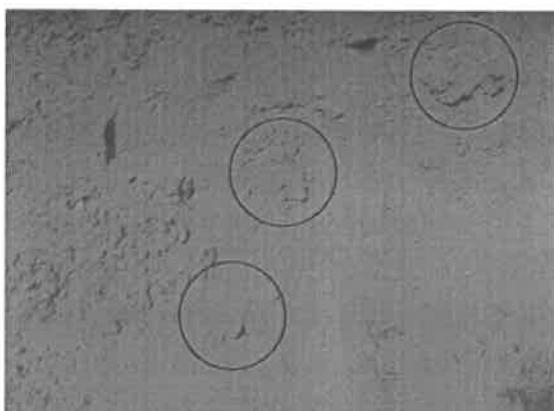


図 5.2.2 焼成時に発生した塊状物

3) 洗浄・ろ過設備

焼成粉末の洗浄・ろ過の目的はLBの洗浄と無機塩の回収である。洗浄はフィルタープレスにて行っているが、より微細なサイズの粒子を設計した際に、LBの粒子がフィルターから抜けない出ないろ布を選定する必要がある。

また、回収したろ液に含まれている無機塩を再利用できるように、ろ液を前工程に戻すフローにする必要がある。製造に使用する無機塩をリサイクルすることで薬品の節約、排水負荷やコストの低減が見込まれる。

4) その他設備

LB事業化に向けて必要となる設備は、フィルタープレス、スプレードライヤー、焼成炉だけでなく、工程間を繋ぐ粉体輸送装置や焼成ガスを処理する排ガス処理設備が必要となる。また、用途によってはナノサイズまで微細化させる必要があるため、分散装置を設置し、新たに分散工程を加えることも検討する必要があると考える。

5) LB 製造コストについて

本実証プラントにおいて、黒液からLB製造が可能であること、粒子径や導電性、強度等の物性を制御することが可能であることが実証できた。

今後、事業化を進めて、数千トン規模の生産を開始した際のコスト面について検証した。

LBの製造コストは、図 5.2.3 に示すように製造効率、焼成温度（エネルギー費）、薬品の回収率、分散工程等の後工程の追加が影響を与えると考える。

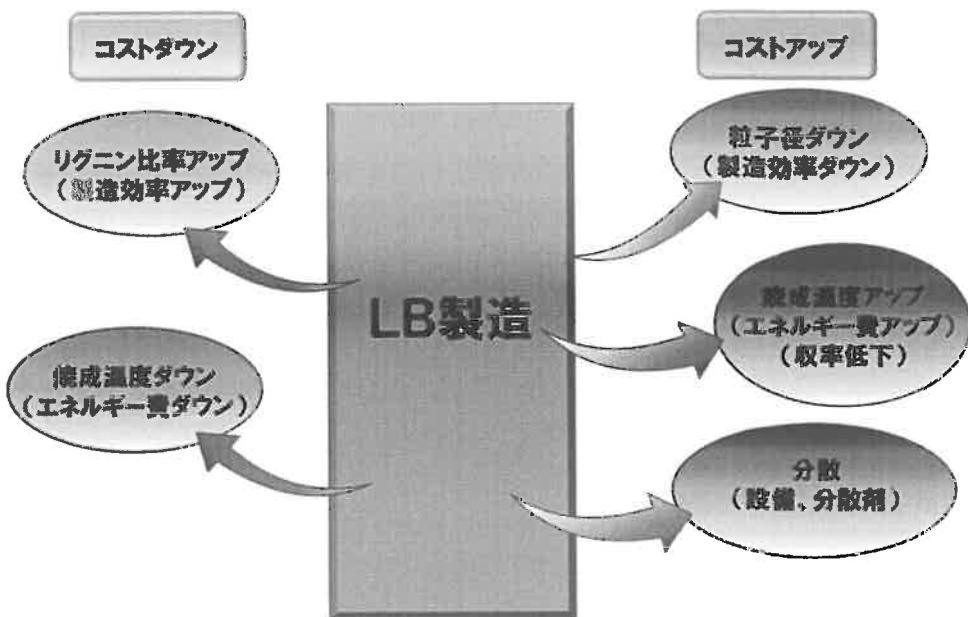


図 5.2.3 リグニンブラック（LB）製造コストに与える影響

LBの製造効率を向上させるためには、粉体の系外への排出を極力低減させる必要がある。本機設備では、各工程間に粒子を捕集するバグフィルターや湿式スクラバーを設置し、工程内に戻すフローにすることで、収率を改善させる。また、品質や効率を安定させるために、用途別に細かな品質スペックを設けるのではなく、ある程度スペックを絞り込み、リグニンや無機塩の配合量、粒子のサイズ、焼成温度等、製造時における変動要因を少なくさせる必要があると考える。

また、大王製紙（株）三島工場では、現在、LBの原料である黒液を回収ボイラーの燃料に使用して工場の発電に使用している。LBを数千トン規模の生産で事業化を進めることで、大量の黒液を消費するため、回収ボイラーの発電量が減少することからバイオマスボイラーの発電量を増加させるなど、工場のエネルギーバランスを考慮する必要がある。

6) 今後の技術開発について

3年間のLBの用途開発はCBの代替を中心に行ってきた。その結果、中空・大粒径により、様々な素材への分散性がやや劣ることや、軽量化、補強効果、導電性の付与、黒色度等の機能についてはまだ改善の余地があることが、複数の用途に共通する課題であることが分かった。一方で、LBがナノサイズの微細な粒子または凝集体となり、素材への分散状態を良化させた時に、これらの機能が改善する可能性が確認できた。

平成26年度は、リグニンを原料とした非中空で微細なLBの製法研究を継続し、分散性能、補強効果、導電性付与の特性を向上させ、CBの代替用途として展開する。また、製法を見直し、使用するアルカリ薬品の見直しや製造工程の簡略化を進め、効率化、省エネ化、コストダウンを図る。一方、これまで開発してきた中空微粒子の特長も活かすため、活性炭等他の炭素素材の代替用途の開発も展開していく。

本研究に御協力いただいた方

- ・ 杉村 弘文(大王製紙株式会社)
- ・ 真鍋 修二(大王製紙株式会社)
- ・ 岡田 雄一(大王製紙株式会社)
- ・ 岡村 徹也(大王製紙株式会社)
- ・ 渡邊 智也(大王製紙株式会社)
- ・ 工藤 誠(兼松株式会社)
- ・ 湯沢 好弘(兼松株式会社)
- ・ 鈴木 章広(兼松株式会社)
- ・ 原田 恵一(兼松株式会社)

謝辞

最後になりましたが、本研究に際して、様々なご指導を頂きました亀川克美様、用途開発や事業開始の時からご尽力いただいた兼松株式会社の平田絵美様に深く感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) シーエムシー出版, 木質系資源と応用製品の開発・市場動向, 「第5章 リグニンの市場動向」(2011)
- 2) 亀川克美, 産総研 TODAY2009-05, バイオマスから超軽量の中空炭素微粒子を製造
- 3) カーボン製品市場の徹底分析 シーエムシー出版 (2011年)
- 4) カーボンブラック 統計資料 (カーボンブラック協会
<http://carbonblack.biz/demand.html>)
- 5) カーボンブラック協会, カーボンブラック年鑑, 2013年度版
- 6) カーボンブラック協会, カーボンブラック便覧<第三報>, 平成7年4月15日
- 7) 前野聖二, 「導電性カーボンブラック」(『接着の技術』29(2)(通号95) 2009, 2009年, 39~47ページ)
- 8) 和田徹也「アセチレンブラックの製造方法、粉体特性ならびに用途」(『炭素』No.247, 2011年, 75~79ページ)
- 9) 片桐一彰、他「カーボンナノチューブ・カーボンナノファイバー」(『導電・絶縁材料の電気および熱伝導特性制御』 2013年、94~96ページ)
- 10) 『プラスチック高機能化材料の現状と将来展望』2011年、226~231ページ
- 11) 『プラスチック高機能化材料の現状と将来展望』2011年、222~225ページ
- 12) 『プラスチック高機能化材料の現状と将来展望』2011年、309~313ページ
- 13) 「ゴムって不思議だよね」(住友グループ広報委員会
<http://www.sumitomo.gr.jp/kids/kengaku/tokai01.html>)

研究成果発表等

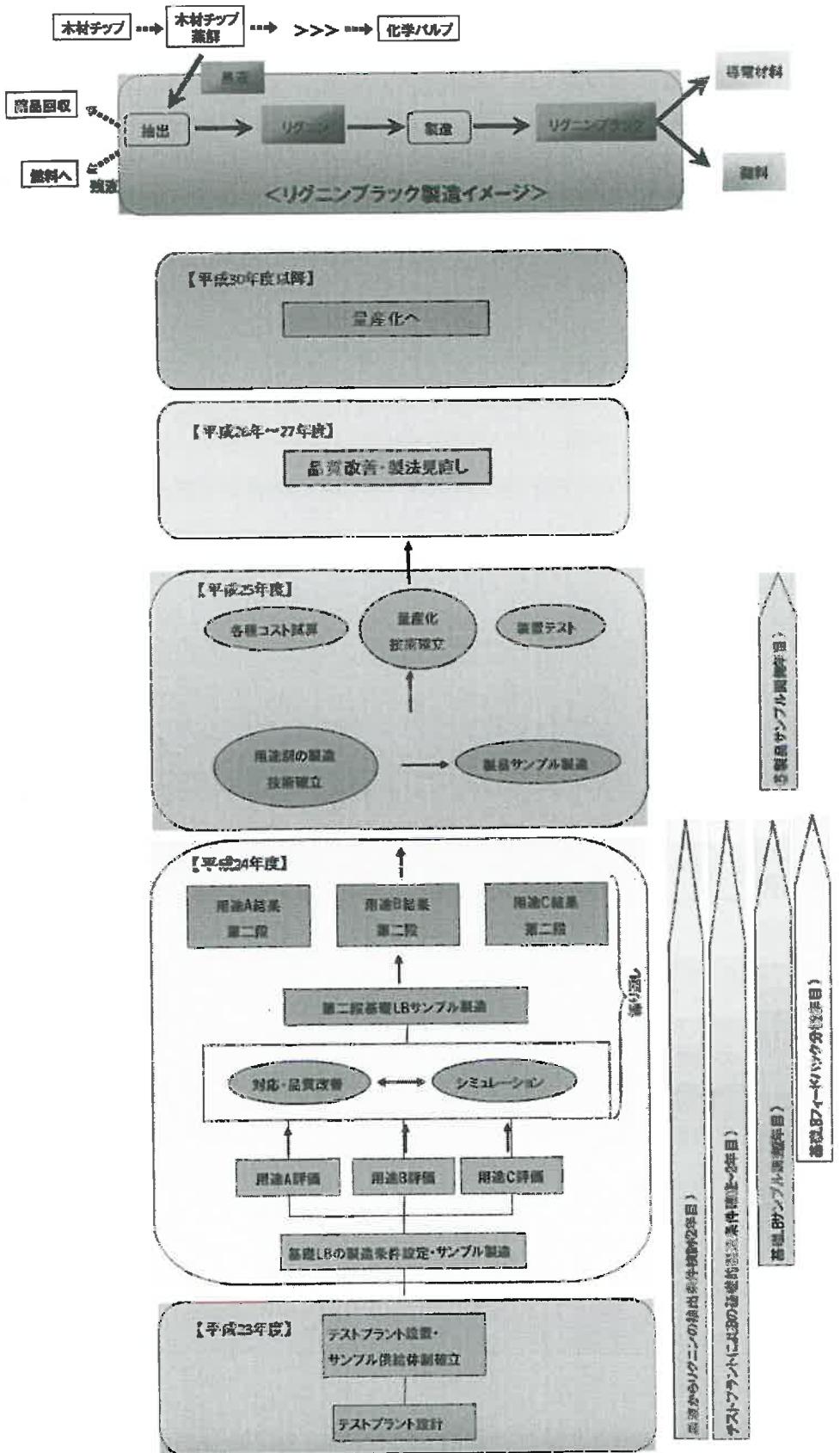
学会発表・展示会

- ・「リグニンを原料とする炭素微粒子リグニンブラック」（エコプロダクト 2013 2013 年12月）
- ・「リグニンを原料とする炭素微粒子リグニンブラック」（第64回日本木材学会 2014 年1月）

特許出願

- ・「炭素微粒子の製造方法及び製造設備」（2013年1月出願）
- ・「電子写真トナー用炭素微粒子の製造方法」（2014年3月出願）
- ・「顔料分散液用の炭素微粒子の製造方法」（2014年3月出願）
- ・「導電性を制御した炭素微粒子の製造方法」（2014年7月出願）

7. 事業概要図



Hollow Carbon Micro-particle made from Lignin Extracted from Black Liquor

Principal Researcher

Michihiko Tamaki (Daio Paper Corporation)

Researchers

Mitsuaki Nishijima , Toshihiro Iwai , Yuusuke Kawamura , Takuya Hemmi , Akira Kaji ,

Kohsei Kawamura and Yasutaka Asaki (Daio Paper Corporation)

Hiroki Shimokawa and Mio Ishii (Kanematsu Corporation)

Globally, a number of studies and researches are currently underway to develop high-value applications of abundant lignin. Our research attempts to create a carbon-neutral, versatile carbon material to replace petro-derived carbon fillers such as carbon black. In this research, we have developed commercial applications of a micro-sized hollow carbon made from lignin, named "Lignin Black ® (LB)" is a unique material initially developed and patented in 2008 by The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. A pilot plant was established at Mishima Mill of Daio Paper and major developments have been made in the following aspects of quality; conductivity, dispensability, lightweight function, and handling. Technical developments were made to improve quality, but it still requires further researches to improve functionality of LB as an eco-friendly substitute of carbon black. Especially the dispersion and cost competitiveness seem to be the key issue for LB to be commercialized.

Key words: Recycling, Material, Biochemical, Lignin, Black Liquor, Carbon, Hollow particle