

セルロースナノファイバーを用いたマルチマテリアル化 (第5報)

- 消石灰/CNF 複合化技術のパルプへの応用 -

浅倉秀一*、鈴木貴行*

Multi-materialization using cellulose nanofiber (V)

- Application of slaked lime/CNF composite technology to pulp -

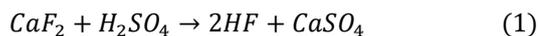
ASAKURA Shuichi* and SUZUKI Takayuki*

セルロースナノファイバー(CNF)は軽くて高強度の材料であるが、高価格であるため、消石灰と CNF から成る複合成形体を作製しフッ酸廃液の中和剤として応用すると、従来の手法よりコスト高になる。そこで本研究では、CNF を用いた複合化技術を応用して、安価なパルプでも消石灰との複合成形体の補強材として利用可能か調べた。その結果、セルロース繊維の集合体であるパルプを事前に単繊維に離解する工程を経ず、直接消石灰と混合および成形しても 20 μm 前後の繊維幅の単繊維に離解しており、消石灰中に凝集なく分散されていた。CNF が 1 wt% 含まれた複合成形体が約 630 N の圧縮強度を示したのに対し、CNF より約 1000 倍の繊維幅を持つパルプシート由来のセルロース繊維が 1 wt% 分散した成形体でも、450 N 以上の圧縮強度が得られた。吸水した状態での湿潤強度も 200 N 以上を示したことから、実用化に際して安価なパルプを原料に用いても、フッ酸処理の工程で粉々にならない強度を付与することが可能であった。

1 はじめに

半導体やガラス工場での洗浄やエッチング等に使用される大量のフッ酸廃液は、粉末消石灰などで中和処理され、無機や高分子凝集剤によって沈降させた後、汚泥として埋立処理されている。このような原料から廃棄までの一方通行の「リニアエコノミー(線形経済)」を脱却し、廃棄物の発生を抑制し、資源の消費量を最小化するために「サーキュラーエコノミー(循環経済)」にシフトすることは、フッ酸を大量消費する半導体産業の今後の復活にも必要である。実際、フッ酸の原料である螢石は、多くを中国からの輸入に頼っているため、資源の囲い込みによる輸出規制や価格高騰のリスクがある。さらに、フッ素廃棄物は、PFAS (有機フッ素化合物) として規制対象になる可能性もある。

サーキュラーエコノミーを実現するために、フッ酸廃液を消石灰で中和した際に生成するものが、螢石と同一成分のフッ化カルシウムであるため、これをリサイクルすることを目指した。しかしながら、生成するフッ化カルシウムは微細結晶となりやすいため、濾過等の固液分離操作による回収は事実上不可能である。そこで、中和する原料として粉末状の消石灰ではなく、消石灰の成形体であれば、フッ酸と反応して生成したフッ化カルシウムを回収し、リサイクルすることが容易となる。我々はこれまでセルロースナノファイバー (CNF) を消石灰と複合化することで、フッ酸中でも粉々にならない強度を持った複合成形体が作製できたことを報告した¹⁾²⁾。生成されたフッ化カルシウムは、精製して高純度にするので、以下の反応式(1)により再びフッ酸やフロンガス等の原料であるフッ化水素を生成できる。



開発した新しいプロセスによって、従来の粉末状の消石灰でフッ酸を中和するプロセスの際に必要な、凝集剤や埋立処理にかかる費用が不要になることから、コストカットが可能となり、精製したフッ化カルシウムの販売による利益も期待できる。しかしながら、消石灰や凝集剤など安価な材料と比べて、CNF は非常に高価な材料であるため、トータルコストでは従来法を上回る試算となっており、サーキュラーエコノミーを推進するためにはコストの低減は必須の課題である。

そこで本報では、これまでの CNF を用いた消石灰との複合化技術を、CNF の原料である安価なパルプに応用した。CNF と比較して、セルロース繊維の集合体であるパルプを用いた場合の強度について評価し、CNF に代わってフッ酸の中和剤として適用可能かどうか考察した。

2 実験

2.1 複合成形体作製方法

消石灰には、特号消石灰 (上田石灰製造製) を用いた。セルロースとして CNF 水分散液の他、粉末状のセルロース繊維、セルロース繊維の集合体であるパルプシート、パルプが原料の紙を用いた。CNF には、スギノマシン製極長 CNF (BiNF-i-IMA-10005 : 固形分濃度 5 wt%) を、セルロース繊維として乾燥された日本製紙製粉末セルロース (KC フロッグ : 固形分濃度 90% 以上)、パルプとして日本製紙製ウェットパルプシート (針葉樹 : 固形分濃度約 40%) や、抄紙用の原料として用いているドライパルプシート (針葉樹 : 固形分濃度 90% 以上)、さらに紙として廃棄処分される A4 用紙のシュレッターダスト

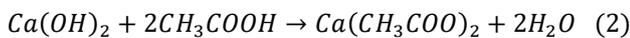
* 次世代技術部

(約 4 mm×1 mm) を原料として用いた。

消石灰と各セルロースの混合方法は、消石灰に対するセルロースの固形分がそれぞれ 1 wt%になるようにし、CNF が原料の場合以外は加水して、水分率が 35～45 wt%になるように調製して自転・公転方式ミキサー（あわとり練太郎 シンキー製 ARE-500）で混合した。混合粘土は、押出成形機（宮崎鉄工製 FM-P20E）で直径 6 mm の口金を通して常温で成形した。成形後、120°Cの温風乾燥機で 2h 保持することで、含まれる水分を除去した。

2.2 評価方法

成形体の圧縮強度は、万能試験機（島津製作所製オートグラフ AG-20）を用いて測定した。圧縮試験用の試験体は、混合粘土を直径 10 mm の円柱状の穴が開いた金属製プレス型に約 2g 詰めた後、ハンドプレス機（ラボネクト製）で温度をかけずに約 2 MPa の圧力で成形した。脱型後、120°Cの温風乾燥機で 2 h 乾燥させた。試験速度を 1 mm/min に設定し、円柱状の成形体の側面側から圧縮し、最大強度を求めた。混合前の各セルロースの形状は、原子間力顕微鏡（AFM; 島津製作所製 SPM-9600）または三次元粗さ解析電子顕微鏡（SEM; エリオニクス製 ERA- 600G）を用いて観察した。複合成形体中に含まれるセルロース繊維を取り出して観察するために、最初に、成形体を酢酸に十分に浸漬させ、以下の反応式(2)によって消石灰と酢酸から酢酸カルシウムを生成させた。



消石灰は水にはほとんど溶けないが、酢酸カルシウムは水溶性のため、漏斗を用いてろ紙上で酢酸カルシウムを水洗して除去し、残ったセルロース繊維を水と共にフッ素樹脂製のシャーレに移して 80°Cに保持した乾燥機で水分を除去した。

3 結果及び考察

図 1 に各種セルロースの写真を示す。粉末セルロースは、すでにセルロース繊維が 1 本ずつ乾燥された状態で存在している。ドライパルプシートはパルプシートが重なった状態で乾燥しているのに対し、ウェットパルプ（ネバードライパルプ）シートは熱による乾燥を行わず約 40%の水分まで脱水してあるだけのパルプシートであるため、簡単に手で裂けるものであった。それぞれの繊維幅を測定すると、図 2(a)より CNF は数十 nm 幅で長さは数 μm であったのに対し、粉末セルロースは、図 2(b)より 5～30 μm 幅で長さは 500 μm 以下であった。ドライやウェットパルプシートは、図 2(c)に見られるように約 5～30 μm 幅で長さは数 mm あり、シュレッダーダストは図 2(d)から 5～30 μm のセルロース繊維と炭酸カルシウムの添加物（填料）が観察された。

シート状のパルプは、最初に水のみで家庭用ミキサー

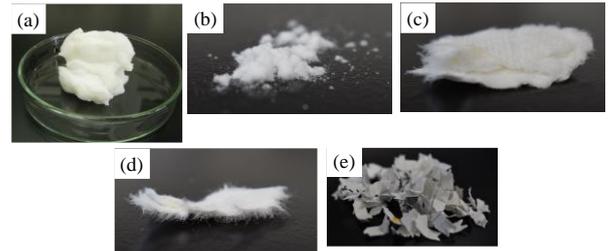


図 1 各種セルロースの写真：CNF(a)、粉末セルロース(b)、ウェットパルプシート(c)、ドライパルプシート(d)、シュレッダーダスト(e)

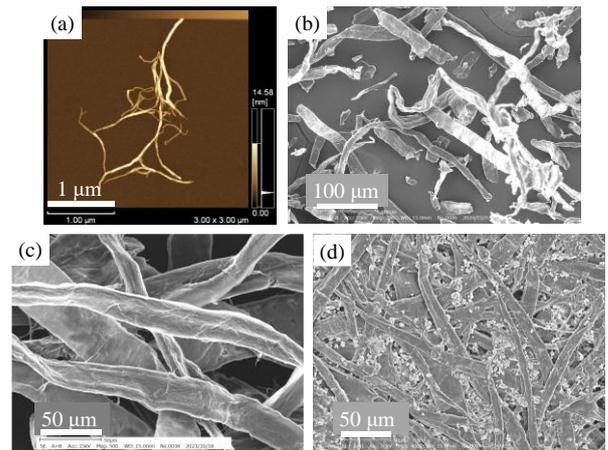


図 2 CNF(a)の AFM 像、粉末セルロース(b)、ウェットパルプシート(c)、シュレッダーダスト(d)の SEM 像

にかけて離解（セルロース繊維の集合体から単繊維までバラバラに）し、その後消石灰を加えて自転・公転ミキサーで混ぜることで粘土状の混合物が得られた。しかしながら、実用化に際して数リットル以上の大量のパルプと水の分散液を一度に家庭用ミキサーにかけることはできず、時間とコストの面からも、最初から消石灰と一緒に混ぜることでパルプが離解できないか試した。自転・公転ミキサーは、家庭用ミキサーでは不可能な粘度の高いものを混ぜることは可能であるが、パルプシートや紙を離解することや、CNF のオーダーまで解繊できるまでのせん断力は働かず、水とセルロースのみで攪拌すると、ドライパルプシートは図 3(a)のように 3 割程度が離

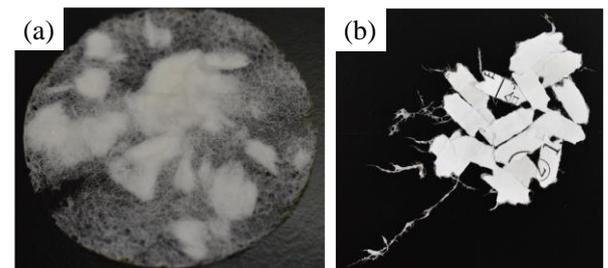


図 3 自転・公転ミキサーで攪拌したドライパルプシート(a)、およびシュレッダーダスト(b)

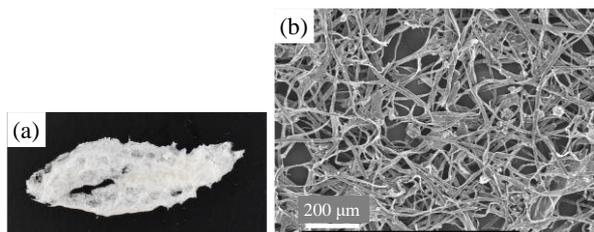


図4 酢酸処理で取り出した複合成形体中のシュレッターダストの外観写真(a)およびSEM像(b)

解したのみで、シュレッターダストでは図3(b)のようにほとんど離解されなかった。しかしながら最初から、離解困難なパルプやシュレッターダストと一緒に消石灰と所定の水を加えて、自転公転共に1000rpmの回転数で3分間混ぜるだけで、混合粘土中にパルプや紙の固まり状のものが確認できなくなった。この混合粘土を押出機に投入しても、直径6mmの口金から詰まることなく成形可能であった。実際、最も解繊が困難と思われるシュレッターダストについて、成形体中に離解された状態で存在しているのか観察するために、酢酸処理で消石灰を除去すると、図4に示すように20μm前後の繊維径に離解されて、紙形状のものが残存しないフィルム状になった。以上より、消石灰と一緒にパルプや紙を攪拌・混合することで、消石灰の粒子がビーズミルのビーズのように繊維の束を単繊維まで剥がし、押出成形時のせん断力でもさらに離解が進むと考えられる。

次に、これらCNFを含めた5種類のセルロースが消石灰に対して1wt%含まれる複合成形体について、強度試験を行った結果を図5に乾燥強度として示す。試験体作製時の圧縮成形方向から圧縮試験を行うと、圧縮されながら1000N以上の高強度を示すため、強度の弱い側面から圧縮した。CNFとの複合成形体では630Nの圧縮

強度を示したが、他のウェットパルプやドライパルプシートを用いた場合でも450N以上の高い圧縮強度を示した。さらに、シュレッターダストを用いた場合も350N以上の強度を示し、十分な補強効果があることが分かった。図6にCNFまたはシュレッターダストが含まれる複合成形体の内部のSEM画像を示す。CNFと消石灰は同じ親水性のため、CNFの存在の確認が困難な程分散していた。シュレッターとの複合成形体も未離解の凝集物は見られず、押出方向に垂直な断面から、押出方向に配向したセルロース繊維が観察できた。

実際の使用環境では、約100Lのフッ酸廃液中に成形体約10kg浸漬させて中和する計画である。大量の成形体の重みで粉々になって回収不能にならないために、100N以上の湿潤強度を目標とした。そこで簡易的に、成形体を水に1時間浸漬させた直後の、約30%吸水した複合成形体の圧縮試験結果を図5に湿潤強度として示す。消石灰のみの成形体は、58Nまで大きく強度が低下したが、セルロースを複合化した成形体は、セルロースの種類に関係なく乾燥強度より50%以上強度が低下するも、100N以上の強度は保つことができた。また、CNFや粉末セルロースが含まれる成形体や消石灰のみの成形体は、圧縮試験によって割れたり粉々になったりしたが、径が太くても繊維長が長いパルプ由来のセルロースが含まれる成形体では、亀裂が入るのみであった。

紙のシュレッターダストは、繊維が切断されて繊維長が短くなるため、再生紙の原料として使われずに廃棄処分されているものが多い。本研究では、湿潤強度も100N以上を示したことから、各セルロースの中で最も安価な補強材料として有効利用が期待できる。

今回は、大量生産による実用化を見越して消石灰とパルプを最初から混合することによって離解を目指したが、事前にシュレッターダストを家庭用ミキサーにかけると、

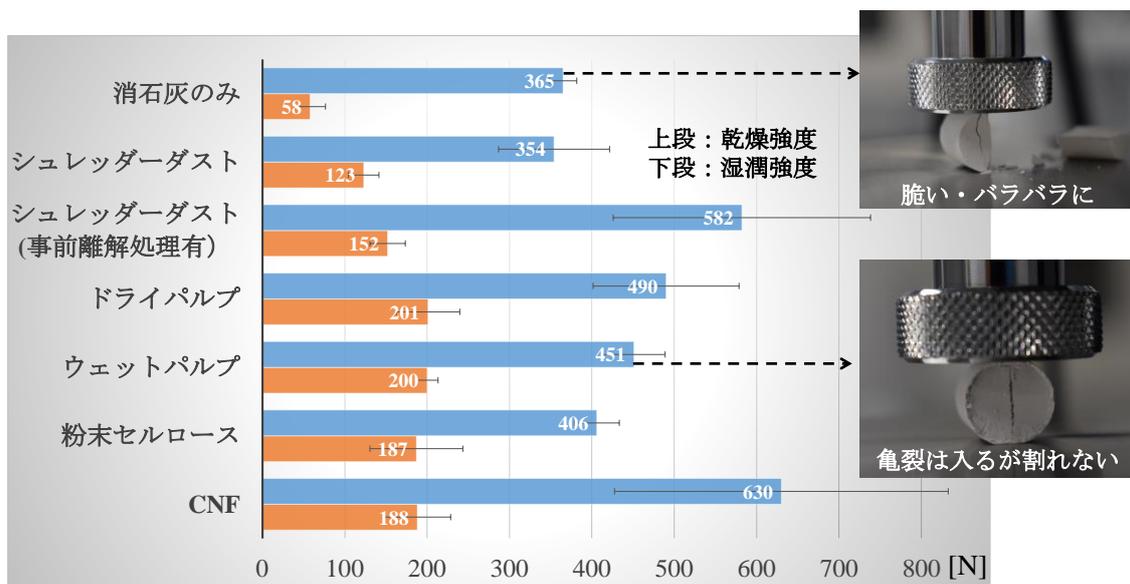


図5 各種セルロースを1wt%複合化した成形体および消石灰のみの成形体の圧縮乾燥強度と湿潤強度

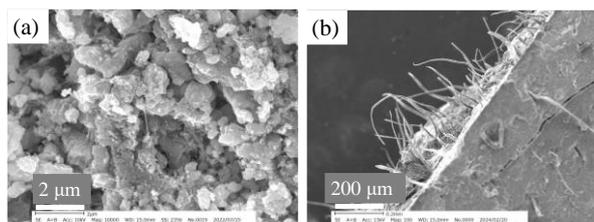


図6 CNF(a)およびシュレッダーダスト(b)が含まれる複合成形体の内部 SEM 像

1 分で完全に離解された。この離解されたシュレッダーダストを消石灰に対して 1 wt% 加えて自転・公転ミキサーで混合し、同様に成形した複合成形体の圧縮試験を行うと、図5に示したように乾燥成形体は平均 582 N を示し、ドライやウェットパルプを添加した成形体の強度を上回った。しかしながら、圧縮試験の際、CNF や粉末セルロースを含んだ複合成形体のように激しく飛び散るように割れる現象が見られたことから、事前の家庭用ミキサーでの離解処理および消石灰との自転・公転ミキサーでの混合処理によって、完全に離解またはそれ以上の解繊が進んだことが考えられる。図2(d)の紙表面をさらに拡大した図7のSEM像より、紙の製造過程で行う、原料のドライパルプを水中で叩解する工程によって、太い繊維表面にフィブリル化した 100 nm 幅前後のセルロース繊維が観察できた。自転・公転ミキサーでの離解より、家庭用ミキサーを用いた方が離解する能力は高く、20 μm 程度の太い繊維と約 100 nm の細い繊維の複合繊維によって補強された成形体のため、太い繊維のみのドライやウェットパルプを原料にした成形体の強度を上回ったと考えられる。この結果からも、成形体の補強に同じ割合のセルロースを添加する場合、繊維径が小さい方が繊維の本数や比表面積が大きくなることで水素結合によるネットワークが強固になり、硬くて高強度だが、最大強度で脆く割れる成形体が形成されることが明らかになった。また、繊維長が 1 mm を超えるようなパルプ由来のセルロース繊維が分散した成形体では、亀裂が伝播しにくい構造になっていると考えられる。

最後に、今回ウェットパルプを化学処理や攪拌等を行うことで、図8に示すように、約 20 μm 幅のセルロース

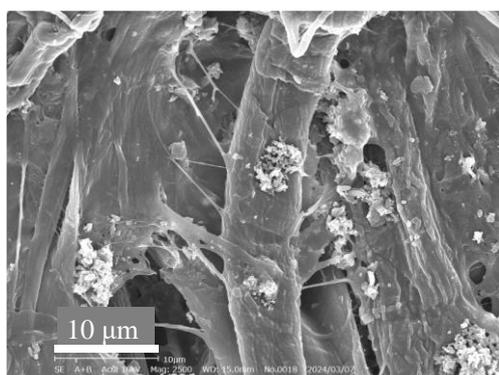


図7 シュレッダーダスト表面の拡大 SEM 像

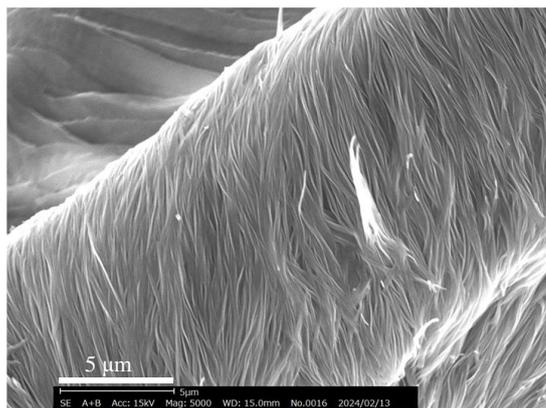


図8 セルロース繊維表面の SEM 像

繊維が約 100 nm 幅の太い CNF で構成された SEM 画像を取得することができた。さらに、この 100 nm 幅の繊維は数百本の約 3 nm 幅のセルロースマイクロフィブリルが束になって構成されていると考えられる。本研究では、CNF を用いた消石灰との複合化技術を、CNF の束で構成されているセルロース繊維、パルプ、紙へと応用したものであり、幅広い種類のセルロースを目的に併せて有効に活用できることを示すことができた。これにより、紙の需要が減少する中で、全く異なる業種である水処理の分野へと紙パルプ市場の拡大が期待できる。

4 まとめ

高価な CNF の代替として安価なセルロースを原料に用いて、消石灰との複合成形体を作製した。消石灰との混合および成形過程で、パルプが 20 μm 前後の単繊維に離解しており、消石灰中に凝集なく分散することで、高い圧縮強度を示した。ドライパルプやウェットパルプ以外にシュレッダーダストを用いても 350 N 以上の乾燥強度と、水に濡らした状態での湿潤強度も 100 N 以上を示し、実用化に際してもフッ酸処理の工程で粉々にならない強度を付与することができた。以上より、安価でインフラも整備されているパルプや廃棄するシュレッダーダストを、補強材として有効に利用する手法を示すことができた。CNF のコスト面からくる実用化へのハードルが下がり、無機材料だけでなくプラスチック分野にも広く応用されることを期待する。

【謝 辞】

本稿で紹介した研究の一部は、「経済産業省 戦略的基盤技術高度化支援事業 JPI005698」(2020～2022 年度)の補助を受けて実施した。関係各位に謝意を表す。

【参考文献】

- 1) 浅倉秀一ら, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.3, pp67-70, 2022
- 2) 浅倉秀一ら, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.4, pp59-60, 2023