

木質系廃棄物の樹脂化と資源化に関する研究

- 木材の液化に及ぼすオゾン処理の効果 -

浅野 俊之* 鹿島 恭子* 寺門 秀人* 富田文一郎**

1. はじめに

現在茨城県内の木質系産業廃棄物は、紙くず45,000トン、木くず59,000トンである。全国的には廃材 1,350万トンが排出され、この量は茨城県の森林資源蓄積量に匹敵する程である。それらの資源化率は概ね30%であり、中でも燃焼熱の利用であるサーマルリサイクルのウェイトが大きい。しかし、取り巻く環境としては国内のダイオキシン問題、国際的には地球温暖化問題により、焼却処分が難しい環境におかれている。それら廃棄物の資源化技術の確立により、資源化率の向上は基より、地球環境にも大きな利益をもたらすと期待できる。

今回着目した植物系物質の液化手法は、京都大学においてシラカンバやマカンバとフェノール類あるいはアルコール類を密閉容器に入れて 250 の熱と圧力をかけることにより、粘稠性液体を得ることに成功したことから始まった。その後、農林省森林総合研究所では触媒として酸を加えることによって圧力を常圧にし、反応温度も 150 に下げることによって成功した。この手法は溶媒に溶解させる手法ではあるが、従来液体の状態にできなかった木材を液化化させることから、木材の液化と称している。植物材料/液化溶媒の比率は前述いずれの手法でも 1/3から 1/2.5程度であり、反応開始から 2時間ほどで液化した植物材料が縮合反応を起こし固形化してしまうという問題があった。

本研究では紙屑、木屑などに含まれるセルロース、ヘミセルロース、リグニン等の液化手法の研究を行っているところである。今回はそのうちの木材を樹脂原料とし、ポリエチレングリコール、エチレングリコールの混合溶媒に溶解させる手法と従来の縮合による固形化の抑制を目標に液化前処理としてオゾン処理を行い、その効果を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 カンナくずの液化

液化反応の条件は表 1 に示すとおりである。材料は杉をカンナで削ったときのカンナくずをミルによって粉碎し、用いた。また、液化溶媒にはポリエチレングリコール(平均分子量 400)とエチレングリコールを 4:1 に混合したの混合溶媒(以下ポリオール)を用いた。また触媒としては硫酸を用いた。

操作は三口フラスコに液化溶媒と触媒を入れて、攪拌させる。その後材料を入れ、さらにかき混ぜる。液化溶媒は植物系試料に対し 3 倍量用いた。その後材料と溶媒がなじんだところで油浴中で反応させる。反応開始から一定時間経過後の状態を確認する。

表 1 液化条件

木粉	1 重量
液化溶媒(ポリオール)	3 重量
液化触媒(硫酸)	溶媒に対し 3%
液化温度	150

2.2 木粉のオゾン処理

液化前処理としてのオゾン処理は、密閉容器中に植物系物質を入れ、そこにオゾンを吹き込み、振とうさせて処理する。その際の吹き込むオゾン量は内容物と等モルのオゾンを吹き込んだ。

本研究で用いている杉の場合、平均分子量を 200 と仮定する。試料 10 g を処理するには 0.5モルのオゾンが必要となる。

2.3 液化残渣量の測定

前述の操作によって得られた液化物を 1,4-ジオキサンで溶解し、残渣をガラス繊維濾紙(アドバンテック東洋製 GA100, 孔径 1.0 μm)で濾過する。残渣重量と材料の木材量より残渣率として算出する。

2.4 液化木材の GPC による分析

木材が混合溶媒によって液化されていく過程を GPC 装置によって測定した。GPC とはゲルパーミエーションクロマトグラフィーの略称で分子の大きさによってカラムによるふるい分けのできる装置である。装置にはウォーターズ社製のポンプ(600E)と示差屈折検出器(410)、ヒューレットパッカード社製ダイオードアレイ検出器、カラムは昭和電工社製 GPC 測定カラム(SHODEX KD-2002)を用いた。

測定条件はカラムオープン温度 50、ポンプ流速 1.0ml、溶離液には臭化リチウム 0.01mol/l 添加ジメチルホルムアミドを用いた。試料には 2.1 の操作で得られた液化物のジメチルホルムアミド可溶分を用いた。

3. 結果と考察

3.1 オゾン発生量の定量

今回用いたオゾン発生器(石森製作所製 DMA-10BDF)の性能から毎分 500ml の流量で酸素を流したときのオゾン発生量は毎分 0.306ミリモルであった。木粉量と当量のオゾンで処理するため試料 10 g、0.5モルのオゾンを発生させるには 163.4分間かかることがわかった。オゾン発生量の定量はヨウ化カリウムによりトラップし、反応により得られたヨウ素量をチオ硫酸ナトリウムで滴定する事により求めた。

3.2 カンナくずの液化

材料は杉をカンナで削ったときのカンナくずをミルによって粉碎し、用いた。

液化の工程で、木粉を入れたあとに液化溶媒を順に添加すると溶媒同士が混ざり合わず、また触媒である硫酸が触れたところが焦げたように黒くなってしまった。できた液化物に違いがあるかまでは追跡していないが、均一には反

応が起こらないと思われる。規定のように液化溶媒と触媒を入れ混合させてから木粉を入れるか、木粉を入れた中にあらかじめ混合しておいた溶媒と触媒を入れる必要がある。

加熱開始を反応開始としている。従って加熱時間と反応時間は同じ意味になっている。加熱し始めてから、10分程度で材料が黒くなり液化が始まるようである。さらに加熱を続けると木粉の形がなくなり、液体の状態になる。この状態は加熱開始から30分程度で起こり、4時間以上はこの状態が続いていた。さらに加熱を続けることによってどう変化するか確認したところ、一昼夜攪拌した物では液化していた内容物が固まってフラスコ内部に張り付いてしまっていた。

3.3 オゾン処理の有無による残渣率の違い

オゾン処理の有無によって残渣率に違いが見られた。処理した物は残渣率が低く、処理しない物は残渣率が高かった。実験当初は、オゾン処理を行ったものでは残渣率の上昇が起こらず、縮合反応が起こらないという仮説の元、実験を行った。しかし、反応24時間以上という長時間行ったものでは内容物がフラスコ内部で固まるという現象が起こり、この仮説は成り立たなくなった。実験を進めるに従って当初ほどの大きな違いは見られなくなったが、オゾン処理を行った物に残渣率の幅が小さくなり、平均して低い値をとっている。それに対し、処理しない物には残渣率の幅が大きく、また高い値であった。

同様の実験を分割添加することによって液化溶媒と等量の木粉を液化させたものでも行った。

この場合、分割添加終了時を反応時間0分ととっているため、反応時間が長くなることにより残渣率も多くなっている。しかし、その過程では、やはりオゾン処理を行ったものに対し、残渣率が低いという同様の結果が得られた。

3.4 液化木材のGPCによる分析

木材が混合溶媒によって液化されていく過程をGPC装置によって測定した。装置は筑波大学にあるものを用いて実験した。測定結果から液状になっている状態は同等とみられていたものも、液状化による低分子化が起こり、その後徐々に高分子化されていく様子が見られた。また、液化したものをジオキサンに溶解し、濾過し、残渣の状態を確認した。その結果、反応時間が短いときには残渣に反応しなかった木粉がみられ、その後量が少なくなり、フラスコの器壁についていて反応しなかった木粉のみとなる。さらに時間を長くすると、液化物は液状であるが、ジオキサンに溶けずに濾紙上に残るものが多くなる。その後フラスコ内部で固まってしまい、ジオキサンを入れても原型のほとんど壊れない固形物となって濾紙上に残ってしまった。このことから、現象的にもGPCによる測定を裏付ける結果となった。

4. まとめ

この研究は木材が廃材として多量に廃棄されている現状で、サーマルリサイクルに偏った資源化を新材料として利用できないかと考え、始めた。本研究の成果により木質系廃棄物が樹脂原料として利用できれば、新たなマテリアルリサイクルが可能となる。

本研究では、オゾン処理を行うことによって液化物中に木粉を多量に添加することができるのではないかと検討した。しかし、反応時間が長くなるとオゾン処理を行ったものでも、液化物中の縮合反応が起こることがわかった。しかし、同時に液化時間を短縮できることもわかった。

今後はセルロースやリグニンなど木材成分ごとに液化させ、液化過程を解明することによりさらに効率的な液化手法を目指す。また、樹脂原料として用いるには樹脂化させ、その物理的、化学的特性を測定し、既存の樹脂と比較することも重要課題である。樹脂としての可能性を検討しなければならない。

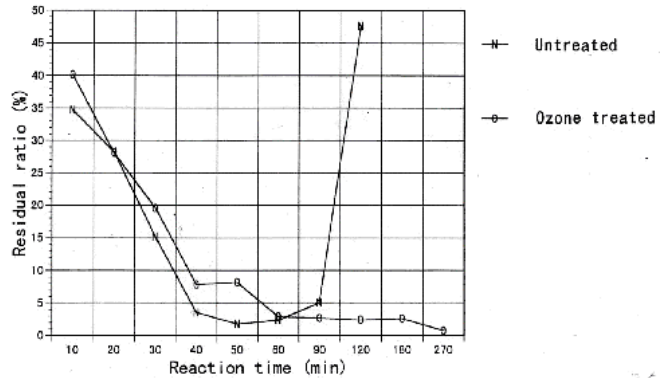


図1 木材液化物の残渣率測定結果

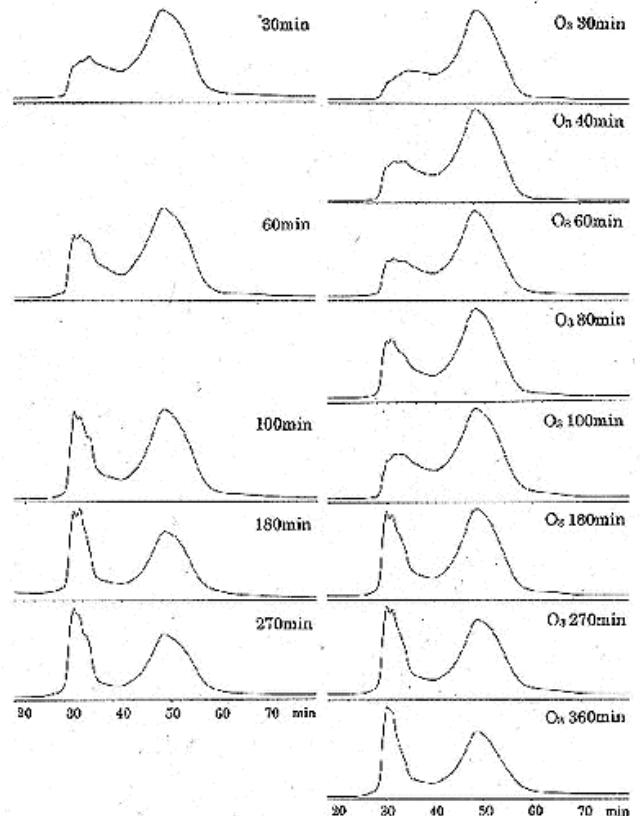


図2 木材液化物のGPC測定結果