

# 植物系産業廃棄物の樹脂化と資源化に関する研究

鹿島 恭子\*, 浅野 俊之\*, 寺門 秀人\*

## 1. 目的

現在県内の植物系産業廃棄物は、紙くず45,000トン、木くず59,000トン、酒粕1,313トンであり、全国的には廃材1,350万トン、酒粕9万トン、おから70万トンとなっており、特に廃材の量は本県の森林資源蓄積量に匹敵する程度である。それらの資源化率は概ね30%であり、中でも燃焼物の利用であるサーマル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置かれている。それら廃棄物の資源化技術の確立により、資源化率の向上に基づき、地球環境にも大きな利益をもたらすと期待できる。

本研究では植物系産業廃棄物である紙屑、木屑、酒粕などの混合物に含まれるセルロース、ヘミセルロース、リグニン、でんぷん、アルコール等による樹脂化技術及びそれらを用いたフィルム化、繊維化、不織布化、発泡化等の資源化技術の基礎研究を行う。

## 2. 実験方法

### 2.1 液化反応の確認

液化反応の条件としては表1に示すとおり、植物系原料として、木材あるいはでんぷんを、液化溶媒としてはフェノールまた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の混合溶媒(以下ポリオール)を、触媒として硫酸を用いた。また、液化溶媒は植物系原料に対し3倍量を用い、反応は湯中で行い、進行性を確認した。

### 2.2 他原料の反応性の確認

当センターからも廃棄物として排出される酒粕、酒粕用精米かすについても、液化反応が進行するかの確認を行った。これらは乾燥させ、その後砕いたものを原料として用いた。反応条件は木材と同様に行った。

### 2.3 液化できる最大量の検討

植物系原料を液化溶媒中に最大どの程度まで添加できるかを木材及び精米かすを用いて行った。はじめに原料をある量入れ、徐々に添加する方法を取った。

### 2.4 触媒量の検討

触媒と他の酸を用いることができるか、触媒量の削減が可能なについても検討を行った。触媒の濃度と量の検討は原料の3倍量のポリオールを溶媒として用いた。

表1 液化条件

原料	1重量
木粉, でんぷん, 酒粕, 精米かす	
液化溶媒	
フェノールまたはポリオール	3重量
液化触媒	
硫酸	溶媒に対し3%
液化温度	150

## 3. 結果と考察

### 3.1 液化反応時間

木材の液化において原料は県内産を主に用いたが、心材に成分の異なる木材も用いた。液化溶媒にフェノール及びポリオールを用い、木粉:溶媒比率=1:3で液化を行い、液化温度や時間の条件を検討した。その結果、液化溶媒温度150℃以上では、フェノールの場合、30分から40分程度で液化することがわかった。またポリオールを用いた場合はフェノールよりも若干液化時間が長いように感じたが、それでも1時間程度で完了した。

でんぷんについてもポリオールを用いて同様に行った。その結果液化完了時間は木粉よりも若干短く感じたが、それでも約1時間であった。

このことから木粉、でんぷんの液化は完了まで1時間を要することがわかった。

### 3.2 精米かす、酒粕の液化

酒粕、酒粕用精米かすについても同様原料:溶媒比率=1:3で液化を行った。原料は105℃で24時間乾燥したのを用いた。その結果130℃程度までしか液化物の温度が上がらなかったが、液化反応は進行することがわかった。

### 3.3 液化できる最大量の検討

これまで、原料に対する溶媒比率を3で実験したが、液化物中の原料が1/4と少ないために、液化させた中に新しい原料を添加することにした。原料は木材を、溶媒はポリオールを用い、初期は前述と同様に木粉40gに対し、ポリオール120gの溶媒比3倍で液化を行った。3時間反応させ、完全に溶解した時点で10g追加し、更に3時間反応させた。それを繰り返して、液化物中の原料が70gになったところで、液化物が餅のような状態になり、それ以上の木粉を入れることができなくなった。

次に、フェノールを用いて、同様実験を行った。その結果、240gの溶媒に、15gずつの原料を添加してみると、135gの木粉が入り、ポリオールよりも若干多めの原料を入れることができた。

これらの結果で原料:溶媒が1:2あるいは原料が若干多くなったことで、まだ、多量の原料が入るように感じた。そこで、完全に溶解するのを待つのではなく、順に追加していくことを試みた。その結果ポリオール120gに、木粉を15g入れ、木粉の添加がなくなってきた時点で次の木粉を15g追加する、という繰り返しで追加させ、溶媒とほぼ同量の木粉を入れることができた。

前述のでんぷんも同様実験を用いたため、より廃棄物回収率として、精米かすを用いて分割添加による原料量を検討した。120gのポリオールに40gの乾燥精米かすを入れ、順次10g程度追加したところ、135gまでは問題なく追加できた。精米かすの場合には、木粉でできた餅のようなにはならず、更に追加して液化できたとみられる。酒粕でも同様実験だが、精米かすと等量入れて反応させたものは木粉の結果と同じになってしまった。

原料に木材を使った場合、液化物中の木材量を約50%、比率では木材:溶媒が1:1.02まで増やすことができた。しかし、得られた液化物は、ゲル化してしまい、餅のような状態で、流動性がなく、利用性のあまり感じられないものとなってしまった。一方精米かすを用いたところ、液化物中の原料約53%、比率では精米かす:溶媒が1:0.89までとなり、粘性

\* 工業技術センター生産技術部

は高、木の繊維性もありさらなる処理可能と思われる、有効利用の可能性のある液性物を得ることができた。

この結果からみて、精米かすでは液性物中の肥料50%でも繊維性があるが、木材の場合、反応を完全にさせると液性物中の肥料が30%程度まで、反応途中で助加すると50%と、大きな差があるので、反応は素早く起こさせる必要がある。更に、液性物中に多量の肥料を入れるために、精米かすと木材、酒粕などを入れることも考慮しなければならぬ。

#### 3.4 触媒量の検討

これまで液性反応の触媒に3%硫酸を用いたが、資質化を考慮した場合の有機性を考慮して有機酸の一種である酢酸とリン酸ではあるが硫酸よりも酸が弱く、加熱したときに硫酸で液性物など発生しないリン酸について触媒の可能性を検討した。

液性の条件は溶液にポリオールを用い、溶液と肥料を1対1、3倍量入れることとした。肥料はこれまでの結果で、多量の肥料を液性物にさせても、流動性の得られていた精米かすを用いることとした。触媒量も初期は硫酸と同等量、その結果によって加減することとした。

その結果、触媒に酢酸を用いたときは3%でも液性物がまったく進行しなかったため、10%まで増量させたが、10%でも液性物が黄色になったのみで液性反応は進行せず、液性の触媒は不適切であることがわかった。リン酸を用いたときは、硫酸と同等量の3%でも溶液が黄色にはなったが、反応が進まなかった。濃度を6%にしたところ、液性反応が進行した。また、同時に硫酸を触媒とし、濃度を低下させた場合についても検討を行った。その結果、1%に削減したところ、リン酸3%と同様反応が進行しなかった。2%では反応が進行することがわかった。このことから、酢酸では触媒とはなり得ないが、リン酸では可能性がある。

ここでは有機酸としては一般に酢酸を用いたが、これは樹質液性物中に違う元素を混入させたくないという趣旨からである。初期は溶液の色すらほとんど変じなかったものが、10%の酢酸では黄色になった。これを越えると触媒といえなくなるのではなかつたかと思ひ、今回も進まなかったが、この事実から、趣旨を考慮してクエン酸、シュウ酸などの他の有機酸、あるいは酢酸で割合を多くした場合を検討するに余地があると思われる。硫酸を触媒とする場合、現在の割合は3%であるが、これは酸の濃度の変動を考慮してのものと思われ、減量したときの安定性なども考慮すべきと思われる。

#### 4.まとめ

植物系廃棄物の樹質化の可能性を調査するため、木材( )、でんぷん等( )の液性試験、触媒の変化( )の試験を行った。具柏竹内容と同じ見方の通りである。

木材の液性について肥料に具内量のカンナくず、液性溶液にフェノール及びポリオールを用い、木：溶液比率=1：3で液性を行い、液性温度や時間の条件を検討した。

の実験では液性物中の木材量が1/4と低いために、木材比率を上げる目的で、反応途中で木粉を助加する事を試みた。その結果木粉：溶液比率を最大1：1.02(液性物中の木材約50%)まで増やすことができた。

でんぷん、米ぬか、酒粕についても同様に試験を行い、樹質肥料：溶液比率1：3から始め、最大1：0.89(液性物中の樹質肥料約53%)と1：1を越す量の液性物を得た。

液性反応の触媒に3%硫酸を用いたが、酢酸やリン酸など触媒の酸を弱くしたときの反応性を検討した。その結果、触媒に酢酸を用いたときは液性反応が進まず、リン酸を用いたときは、硫酸時と同濃度でも反応が進まなかったが、濃度を増やすことにより反応が進行した。また、硫酸の濃

度を低下させると、2%でも反応が進行することがわかった。

#### 5.今後の課題

植物系廃棄物の資質化のためには液性物中の樹質肥料の量を十分に増やすことが重要である。そのため反応温度の影響、樹質肥料の混合による液性の検討を行う必要がある。

液性物中の樹質肥料量を上げるために、反応温度の上下による植物系材料：溶液比率の検討を行う。

木材と米ぬかなど、肥料に混合肥料を用いた時の液性物中の樹質肥料量を検討する。

また、資質化するためには廃棄物の量を増やすだけではなく、材料としての面がなくてはいならぬ。そのため発泡包材、フィルム等製品化を考えた形の物生平面、あるいは既知樹質と植物由来樹質液性物との物生、成分の比較の試験も必要となる。

樹質液性物中に違う元素を混入させたくないという趣旨から、10%以上の酢酸、クエン酸、シュウ酸などの有機酸、あるいは同等量させた硫酸、リン酸等を液性触媒として再検討する。

液性した樹質肥料を発酵化、フィルム化などを行い、粘菌培養などその物生から材料としての可能性を検討する。

液性物や樹質液性物の成分を分析し、既知樹質との比較を行う。