

3. CCA 処理木材からの CCA 成分と硫酸の分離について

3.1 研究目的

LIBS 法で分別した CCA 処理木材の資源化に向け、希硫酸および水による CCA 成分の溶出を検討する。CCA 処理木材は焼却など熱処理により、ひ素の揮散や 6 価クロムの発生などが懸念されることから、そのリサイクル方法は、化学処理を用いることが望ましいと考える。そのことから、林産試験場では、以前から CCA 処理木材の資源化に向け、濃硫酸法による糖化を検討してきた¹⁾。その結果、CCA 処理木材も CCA 処理されていない木材と同様に、濃硫酸法による糖化が可能であった。しかし、糖化液には、硫酸と糖のほかに、CCA 成分のほとんどが溶出しており、糖の利用を考えると、硫酸と糖の分離に加え、CCA 成分の分離も課題となる。

そこで、予め CCA 成分を除去する方法として、木質成分をそのままに、CCA 成分だけを硫酸に溶出させる方法についての検討に着手した^{2,3)}(トステム建材産業振興財団助成研究)。20 年度は、分別後の CCA 処理木材を資源化するため、濃硫酸法による糖化を検討し、希硫酸処理で木質成分から CCA 成分を除去できることを確認した。21 年度は蒸煮法による CCA 成分の除去、CCA 成分を除去した木材を利用した糖化原料の製造と評価を行った。22 年度は CCA 成分除去方法の省力化等を検討した。

3.2 研究方法

3.2.1 CCA 処理木材のリサイクルフロー

CCA 処理木材を糖化原料として有効利用するフローを図 3-1 に示した。CCA 処理木材から CCA 成分を分離し、CCA 成分を除去した木粉から濃硫酸糖化法により糖化原料とリグニンを回収する方法である。

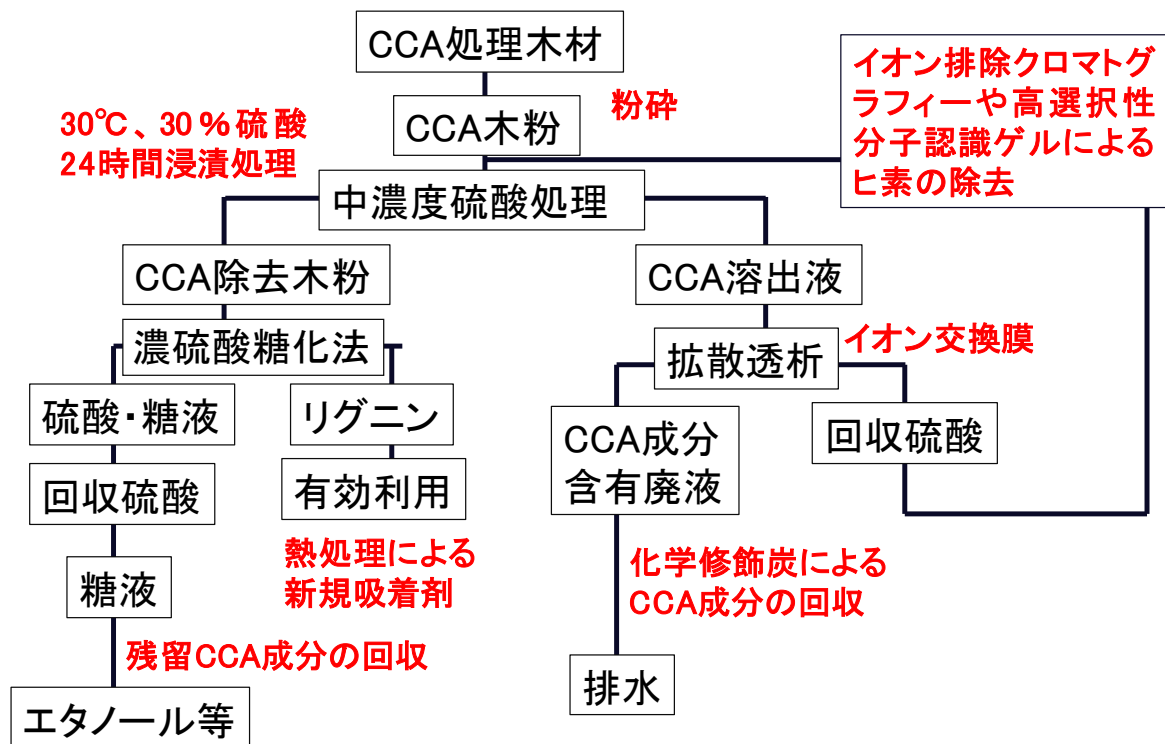


図 3-1 CCA 処理木材のリサイクルフロー

3.2.2 供給試料

購入したトドマツ CCA 加圧注入土台 (CCA1 号使用) から、CCA が注入されている部分 (CCA 注入部) を割り出して粉砕し、0.25~0.5、0.5~1、1~2、2~4mm のフラクシオンに篩い分け、20°C、RH65%の恒温恒湿室にて平衡含水状態に調製した。以後、それぞれ CCA の 0.25↑、0.5↑、1↑、2↑と表記する。

3.2.3 希硫酸による CCA 成分の除去

CCA 成分は濃硫酸糖化の際、液側に溶出することが分っており¹⁾、それを糖液に混入させずに分離することは困難と予想され、エタノール発酵を阻害することも考えられる。そこで、予め CCA 成分を除去した木粉を糖化する方が良いと考え、希硫酸による CCA 成分の溶出試験を行った。100ml トールビーカー内の CCA 木粉 (0.25↑) 1g に対し、所定濃度 (0.5、1、2、4、30、45%) の硫酸 20ml を加えて浸漬し、30°C 恒温水槽で、1、2、4、16、24、40、48 時間 125rpm で振とうした。なお、比較対照として脱イオン水を加えた木粉を、同様に所定時間振とうした。所定時間処理後、ガラスフィル

ター (1GP16) にてろ過し、重量減少率の測定と残木粉中の CCA 残存量を求めた。

3.2.4 粒径による影響

関連の研究成果に基づき、本研究では、粒径の影響を調べるため、0.5 \uparrow 、1 \uparrow 、2 \uparrow について、100ml トールビーカー内で、木粉 1g に 4%硫酸 20ml を加えて浸漬し、30 $^{\circ}$ C、125rpm に設定した恒温水槽で、24 時間振とうした。処理後、ガラスフィルターでろ過してろ液を得るとともに、残渣は十分に水洗した後、105 $^{\circ}$ C 乾燥器で絶乾し、秤量して重量減少率を求めた。ろ液は原子吸光光度計を用いて CCA 成分量を分析した。

3.2.5 30%硫酸、30 $^{\circ}$ C、24 時間処理後木粉の糖化

残木粉の分析以前は 30%硫酸、30 $^{\circ}$ C、24 時間処理を最適と考え、その後の利用方法として、濃硫酸法による糖化を検討した。

CCA 処理木粉 5g に 30%硫酸 100ml 添加、24 時間処理後、吸引ろ過、30%硫酸で洗浄後、ろ過残渣の重量を測定して硫酸と木粉の重量割合を求めた (前処理)。この重量割合を目安に、残渣の一部を取り出し、硫酸濃度が 75%になるように 96%硫酸を添加して、主加水分解 (40 $^{\circ}$ C、15 分間手動攪拌) を行った。

また後加水分解処理として、同様に主加水分解後、水で希釈し硫酸濃度 30%として 90 $^{\circ}$ C で 35 分間加熱した。

処理後、脱イオン水を添加して反応を停止させた後、ガラスフィルターを用いてろ過し、十分洗浄後、乾燥して重量を測定し可溶化率を算出した。また、ろ液を原子吸光分析するとともに、後加水分解ろ液については構成糖の測定も行った。

3.2.6 蒸煮による CCA 除去

CCA 木粉 1g に対し、各種水溶液 (脱イオン水、0.5、1、2w/v%酢酸、0.5、1w/v%リン酸、0.5、1、2w/w%硫酸、0.5、1w/v%水酸化ナトリウム) 20ml を添加、121 $^{\circ}$ C、60 分処理後、1GP16 のガラスフィルターでろ過、脱イオン水で十分洗浄後、全乾し、重量減少率を測定した。残った木粉を酸化分解し、原子吸光光度計で残存する CCA 成分を測定した。

3.2.7 硫酸濃度と蒸煮温度による省エネルギーの可能性

121 $^{\circ}$ C より低い温度にすることで、省エネルギー化を検討するため、0.25 \uparrow を用いて、107 $^{\circ}$ C で時間を変えて処理を行った。CCA 木粉 1g に対し希硫酸 (0.5、1、2、3、4%)

20ml を添加、107℃、1 および 1.5 時間処理を行った。処理後、1GP16 のガラスフィルターで吸引ろ過、ろ液をメスシリンダーで受け、量を測るとともに、原子吸光分析を行った。また、ガラスフィルター上の木粉に同濃度の硫酸 20ml を加え吸引ろ過しての洗浄を 5 回繰り返す、それぞれのろ液の CCA 成分量を分析した。その後、脱イオン水で十分洗浄後、全乾し、重量減少率を測定した。

3.3 研究結果および考察

3.3.1 30%硫酸、30℃、24 時間処理

CCA 成分の残存量と残存率を表 3-1 に示す。なお、残存率とは、もとの CCA 木粉中の CCA 成分濃度に対する残木粉中の CCA 成分濃度の割合である。表で分かるように、30℃、硫酸濃度 30%以上で、24 時間処理することにより、銅とヒ素の 99%以上が溶出していることが分かるが、クロムは 30%硫酸で 12.5%、45%硫酸で 9.2%残留していることが分かった。

この結果から、クロムの残存を少なくするには、30℃での処理を考える場合、より高い濃度が必要と考えられる。また、長時間処理、より高温での処理でクロム残存量を減少させる可能性も考えられる。

重量減少の要因として考えられるヘミセルロースの溶出を確認するため、処理ろ液を単糖化処理し、還元糖として Somogyi-Nelson 法による比色定量を行ったところ、重量減少率のグラフと同じような傾向で、硫酸濃度が上がるほど、時間とともに糖の検出率が大きくなる傾向を示した。ただし、重量減少に見合うだけの還元糖は検出できなかった。これは、溶出したヘミセルロースの分子量が高く、今回用いた単糖化処理では多糖が残っている、あるいはフルフラールなどの過分解物が発生したためと考えられた。

表3-1 処理木粉へのCCA成分残存率

硫酸濃度	温度	時間	重量減少率	銅	クロム	ヒ素
%	℃	h	%			%
0.5	30	48	2.9	1.5	26.7	10.9
1	30	48	3.3	1.1	21.5	5.7
2	30	48	3.4	0.9	17.8	2.1
4	30	48	3.7	0.5	14.8	0.7
30	30	24	5.8	0.4	12.5	0.1
45	30	24	15.4	0.6	9.2	0.0

3.3.2 粒径による影響

径別の溶出率と重量減少率を図 3-2 に示す。0.5↑～2↑では粒径が大きくなるとともに溶出率が低下する傾向にある。これは径が大きくなると硫酸の浸透に時間を要するためと考えられる。

一方、重量減少率は粒径が大きいくほど、高くなる傾向を示した。これは、CCA 成分の溶出とは逆の傾向であり、このような結果をもたらす原因は不明であるが、粒径が大きいものはより有機物の損失が多くなるといえる。

硫酸処理した木粉から硫酸を取り除くには大量の水を必要とする。したがって、硫酸処理した木粉は、濃硫酸を添加して糖化原料とするのが望ましい。そのため、有機物の損失は極力抑える必要がある。以上のことから、有機物の損失が少なく、CCA 成分の溶出を促進させるためには、より粒径の小さいもの、1mm ないし、0.5mm 以下粒径が望ましいといえる。

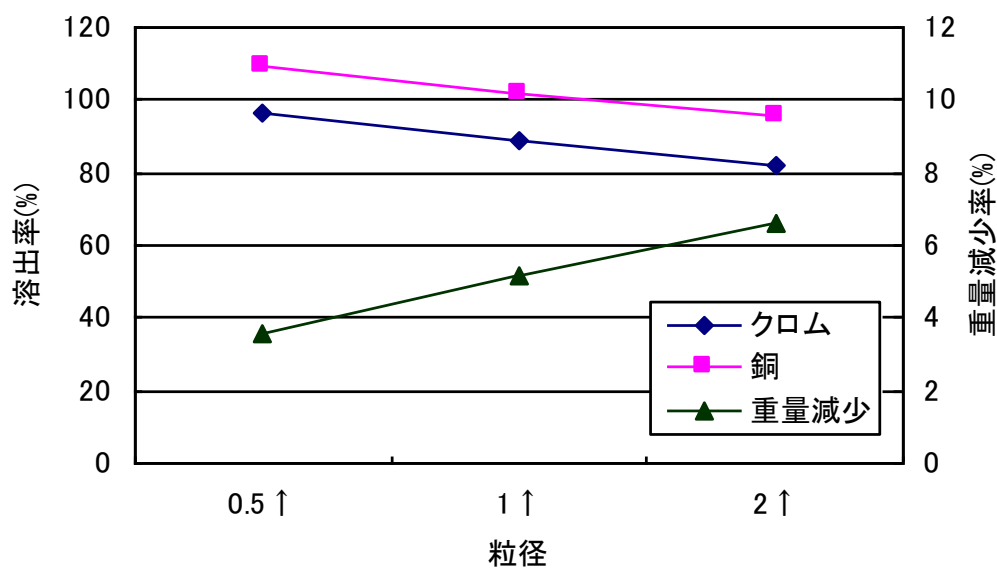


図 3-2 粒径別の溶出率、重量減少率(4%硫酸 24 時間処理)

3.3.3 30%硫酸、30℃、24 時間処理後木粉の糖化

糖化工程の写真を図 3-3～3-5 に示す。可溶化率は、主加水分解で約 51.7%、前処理による重量減少を含めると約 54.5%、後加水分解では約 52.5%、前処理による重量減少を含めると約 55.3%となった。これは、図 3-3 に示した濃硫酸添加部分が黒くなっている部分に、その部分に気泡が発生しているが、30%硫酸に 96%硫酸を加えることにより、希釈熱により発熱し、沸騰する状況が起こったものと考えられ、その結果、過分解反応が起こったためと考えられる。なお、構成糖分析による元の CCA 木粉に対する収率はグルコース 9.1%、その他の単糖 2.8%と低いものであった。本手法では目的とするグルコースの収率が低く、改善が必要と考える。

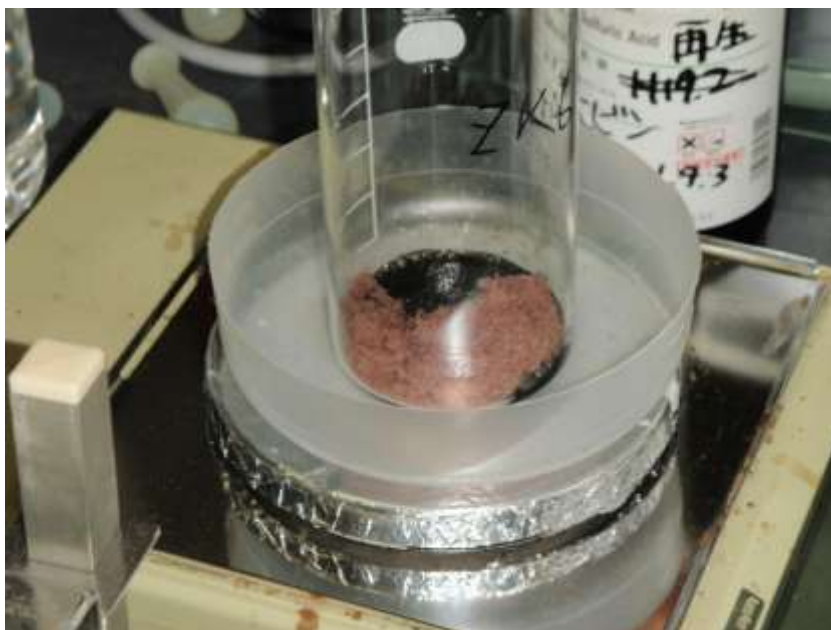


図 3-3 希硫酸処理物への濃硫酸添加

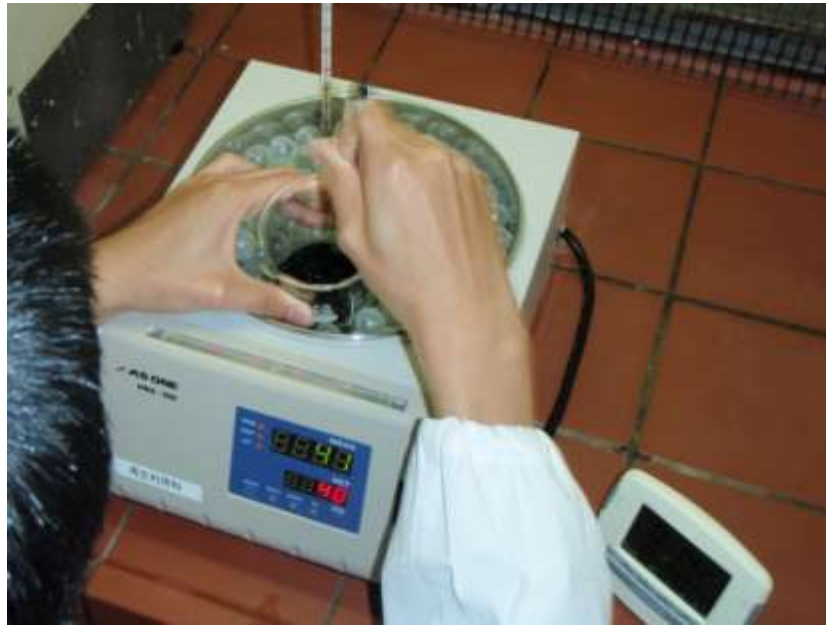


図 3-4 手動攪拌による主加水分解

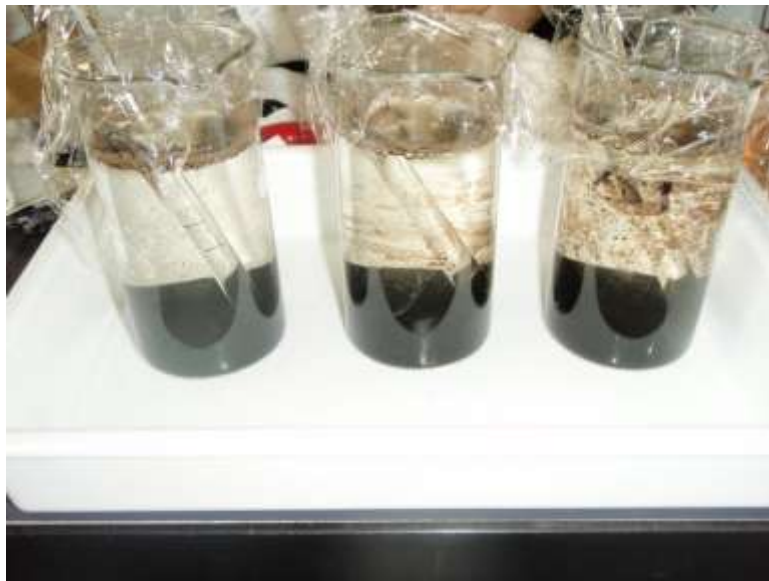


図 3-5 反応停止させた処理物

3.3.4 蒸煮による CCA 除去

蒸煮による CCA 除去の結果を表 3-2 に示す。重量減少は 2w/w%硫酸≒1w/v%水酸化ナトリウム>1w/w%硫酸>0.5w/v%水酸化ナトリウム>0.5w/w%硫酸>1w/v%リン酸>0.5w/v%リン酸>2w/v%酢酸>1w/v%酢酸>0.5w/v%酢酸>脱イオン水となった。酸による重量減少はヘミセルロース、アルカリによる重量減少はリグニンとヘミセルロースの溶出によるものと考えられる。

CCA 成分の溶出効率（100－残存率）として、

銅は、2w/w%硫酸>1w/w%硫酸>0.5w/w%硫酸>1w/v%リン酸>0.5w/v%リン酸>2w/v%酢酸>1w/v%酢酸>0.5w/v%酢酸>1w/v%水酸化ナトリウム>0.5w/v%水酸化ナトリウム>脱イオン水の順であった。

クロムは、2w/w%硫酸>1w/w%硫酸>0.5w/w%硫酸>1w/v%リン酸>2w/v%酢酸>0.5w/v%リン酸>1w/v%酢酸>0.5w/v%酢酸>1w/v%水酸化ナトリウム>0.5w/v%水酸化ナトリウム>脱イオン水となっている。

またヒ素は、2～0.5w/w%硫酸>1w/v%リン酸>1w/v%水酸化ナトリウム>0.5w/v%水酸化ナトリウム>0.5w/v%リン酸>2w/v%酢酸>1w/v%酢酸>0.5w/v%酢酸>脱イオン水であった。

いずれにおいても、薬剤の濃度が高いほど溶出効率は良い結果となっている。ただし、水酸化ナトリウムによる処理においては、重量減少の割にクロムの溶出が小さく、結果として残存木粉中のクロムの濃度は元の木粉より高い値を示しており、0.5%よりも1%処理の方が高い濃度となっている。銅についても、元の木粉より濃度は低い、クロム同様0.5%よりも1%処理の方が高い濃度となっている。

表3-2 蒸煮処理結果

	規定度(N)	重量減少率(%)	残木粉中のCCA mg/g			残存率(%)		
			銅	クロム	ヒ素	銅	クロム	ヒ素
無処理			1.65	3.73	1.19			
脱イオン水	0	2.15	1.29	3.47	1.07	76.3	91.9	90.5
0.5w/v%酢酸	0.083	3.14	0.37	3.30	1.04	21.7	85.9	84.6
1w/v%酢酸	0.167	3.83	0.26	3.03	0.95	15.2	78.1	77.0
2w/v%酢酸	0.333	4.91	0.19	2.26	0.63	10.9	57.6	50.4
0.5w/v%リン酸	0.153	9.90	0.09	2.81	0.16	4.9	67.9	12.0
1w/v%リン酸	0.306	12.30	0.05	1.09	0.06	2.7	25.7	4.4
0.5w/w%硫酸	0.102	17.07	0.03	0.10	0.00	1.7	2.3	0.3
1w/w%硫酸	0.205	20.13	0.03	0.03	0.00	1.4	0.6	0.0
2w/w%硫酸	0.413	21.81	0.01	0.01	0.00	0.4	0.2	0.2
0.5w/v%水酸化ナトリウム	0.125	17.67	0.69	3.98	0.28	34.6	87.8	19.3
1w/v%水酸化ナトリウム	0.250	21.71	1.13	4.06	0.19	53.5	86.2	12.9

また、粒径による影響について検討した結果を表 3-3 および図 3-6 に示す。これまで、0.25 ↑ を用いていたが、粒の大きさによる影響を見るため、0.5 ↑、1.0 ↑、2.0 ↑ も用いて、CCA 木粉 1g に対し、硫酸濃度（1.0、2.0%）20ml を添加、121℃、60 分処理後、1GP16 のガラスフィルターを用いてろ過し、脱イオン水により十分洗浄した後、全乾して重量減少率を求めた。さらに、残木粉を酸化分解し、旧 JAS の CCA 処理木材の分析法に準じて原子吸光光度計により、CCA 成分の残存量を測定した。

表3-3 粒径によるCCA成分の残存量

硫酸濃度 試料	1%					2%				
	重量減少	銅	クロム	ヒ素	重量減少	銅	クロム	ヒ素		
0.25 ↑	20.1 残存量	0.03	0.03	0.00 (mg/g)	21.81 残存量	0.01	0.01	0.00 (mg/g)		
	(%) 残存率	1.4	0.6	0.0 (%)	(%) 残存率	0.4	0.2	0.2 (%)		
0.5 ↑	18.6 残存量	0.03	0.04	0.00 (mg/g)	21.1 残存量	0.02	0.01	0.00 (mg/g)		
	(%) 残存率	1.7	0.8	0.1 (%)	(%) 残存率	0.9	0.3	0.0 (%)		
1 ↑	17.8 残存量	0.05	0.05	0.00 (mg/g)	19.5 残存量	0.04	0.03	0.00 (mg/g)		
	(%) 残存率	2.4	1.2	0.0 (%)	(%) 残存率	1.9	0.7	0.1 (%)		
2 ↑	18.9 残存量	0.06	0.08	0.00 (mg/g)	21.1 残存量	0.06	0.05	0.00 (mg/g)		
	(%) 残存率	3.1	1.8	0.1 (%)	(%) 残存率	2.7	1.1	0.1 (%)		

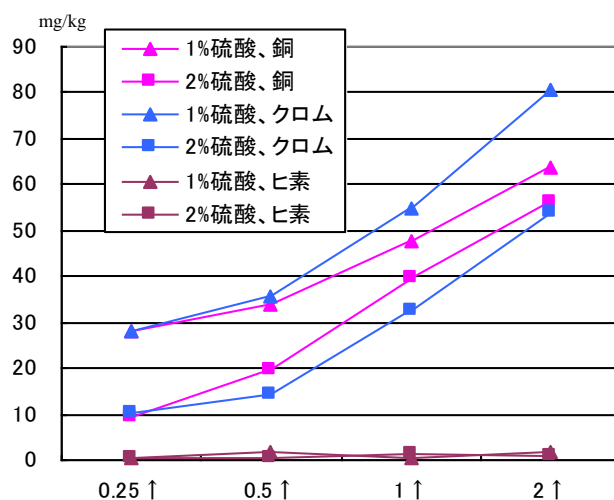


図3-6 粒径別残留量(121℃ 1h)

3.3.5 硫酸濃度と蒸煮温度による省エネルギーの可能性

表 3-4 に結果を示す。なお、除去率は、ろ液中の濃度と量から導いた値で、メスシリンダーの読みなどによる誤差が含まれている。銅は 107°C1 時間でもほぼ全量除去することができたと考えられる。ひ素は、107°C1 時間でも硫酸濃度を高くすることで、ほぼ全量除去できると推測される。一方、クロムについては、硫酸濃度による溶脱性はひ素ほど見られず、1 時間では数%から 1 割程度の残留があると考えられる。しかし、処理時間を長くすることで、残留量が減る傾向にある。ただし、0.5%硫酸ではクロムの残留が数%あると思われる。温度条件を 107°Cと低くしても、クロムを 100%近く除去する条件では、重量減少が 10%以上で、ヘミセルロースの半分近くが溶出していると考えられる。

洗浄条件について検討した結果、いずれの濃度においても、洗浄 3 回目まででほとんど除去され、4 回目以降はほとんど検出誤差の範囲となった。すなわち、洗浄方法としては、一旦、処理液を除いたあとで洗浄することで、木粉 1g に対し元の液 (20ml) の 3 倍の液で洗浄することで、木粉に付着している溶脱液が洗浄できると考えられる。

表3-4 107°C処理による重量減少とCCA成分の除去率

	硫酸濃度	重量減少率	除 去 率(%:ろ液ベース)		
			銅	クロム	ヒ素
107°C1時間	0.5	9.1	103.0	90.9	92.9 %
	1	12.9	104.1	95.4	96.9
	2	16.1	104.5	95.9	96.6
	3	17.4	104.3	96.5	97.9
	4	18.9	103.7	96.2	100.0
107°C1.5時間	0.5	9.8	104.6	97.6	
	1	13.3	105.5	100.5	
	2	16.8	104.1	100.0	
	3	18.4	105.5	99.3	
	4	19.5	106.5	101.3	

3.3.6 処理条件の決定について

希硫酸による蒸煮により、CCA 成分のほぼ全量を溶脱させることが可能であることが分かった。一方で、それらの条件では、ヘミセルロースの分解を伴った溶出と考えられる重量減少が木粉重量の 10%以上から 20%強あり、ヘミセルロースのおよそ半分から全量近くが溶出したものと考えられる。

仮に、ヘミセルロースを多く残す条件を取ったとしても、半分近くは先の処理で失われているとともに、それを有効利用することを考えると、工程が増えることになる。また、ヘミセルロースの用途として、キシロース等の糖をキシリトールなどの食品用の原料にすると収益性を高めることが考えられる。しかしながら、原料が CCA 処理木材となると安全性の面から食品用への用途は期待できない。また、バイオエタノールジャパン関西のように糖として回収してエタノールにする方法も考えられるが、キシロースなどの五炭糖をエタノール変換させる菌の利用はコスト高であるとともに、エタノールの価格も低く、工程増を埋め合わせることは難しいと思われる。

これらを考慮し、CCA 処理木材からの CCA 除去処理方法として推奨するのは、121℃での希硫酸処理で、ヘミセルロースのほぼ全量を溶出させることである。またその回収は、フルフラールや HMF（ヒドロキシメチルフルフラール）などの過分解物がよいと考えられる。

その回収方法は、ヘミセルロースを含む希硫酸処理のろ液を高温で短時間加熱するとフルフラールが生成される。それを蒸留しえ、高純度のフルフラール^{6~9)}を捕集する方法がよいと思われる。この場合、CCA 成分は液側に残ることになる。

硫酸濃度と処理温度、重量減少率の結果を表 3-5 に示す。このように、硫酸濃度、温度、処理時間のそれぞれが増えると重量減少率も増加している。元の木粉の分析結果は、ホロセルロース約 73.1%、 α セルロース約 45.9%となっており、その差約 27.2%であった。これはその実験操作からヘミセルロースの量に近い値と考えられる。したがって、ヘミセルロースをほぼ全量溶出させるには、硫酸濃度 4%、121℃、1 時間より強い条件による蒸煮が必要と考えられる。さらに、その際の溶出物の状態によっては、フルフラール等に変換させるために、更なる加熱が必要となることも考えられる。

一方の残木粉の用途としては硫酸を用いており、硫酸糖化原料以外では、水を使って洗浄することも考えられるが、水処理にコストを要する。硫酸糖化原料と考える場合、21 年度の検討から、加える硫酸濃度とそれによる発熱を考慮した糖化方法が課題となる。例えば、洗浄に用いる硫酸の濃度を徐々に上げ、急激な温度上昇を防ぐなどの対策が考えられる。

表3-5 各処理条件ごとの重量減少率

硫酸濃度	107°C1時間	107°C1.5時間	114°C1時間	114°C1.5時間	121°C1時間
0.5	9.1	9.8	12.1	13.5	16.1
1	12.9	13.3	16.1	17.0	20.0
2	16.1	16.8	19.0	19.9	22.2
3	17.4	18.4	20.4	21.1	22.9
4	18.9	19.5	21.7	22.2	24.6

3.4 結論

CA 処理木材の有効利用方法を検討した結果、希硫酸常温（30℃）処理では、銅とひ素はほとんど除去できるが、クロムは溶脱しにくく、30%硫酸で 12.5%、45%硫酸で 9.2% 残留することが分かった。蒸煮処理では、脱イオン水を含め CCA 成分の溶脱が起こるが、希硫酸以外は完全に溶脱させるのは難しく、残留量が多いことが分かった。また、希硫酸による蒸煮は比較的容易に CCA 成分全てを溶出させることが可能であること、さらに粒径は小さいほど除去が容易であることを確認した。しかし希硫酸による蒸煮処理は重量減少も大きく、これはヘミセルロースの溶出と考えられる。この有効利用も考えると、硫酸濃度 4%、121℃、1 時間より強い条件による蒸煮が必要と考えられ、CCA 成分と同時に溶出するヘミセルロースは、フルフラール等に変換し、蒸留によって回収することで、CCA 成分との分離も可能と考えられる。最終的に残存する残木粉は硫酸糖化原料に適しているが、糖化方法は別途検討する必要がある。

参考文献

- 1) 山崎亨史、檜山亮、折橋健、関一人：第 2 回バイオマス科学会議発表論文集 102-103 (2007)
- 2) 山崎亨史、檜山亮、阿賀裕英、小島康夫：第 16 回日本エネルギー学会大会講演要旨集 372-373 (2007)
- 3) 山崎亨史、檜山亮、折橋健、関一人、阿賀裕英、小島康夫：日本木材学会北海道支部講演集 No.40 47-50 (2008)
- 4) 北海道法を考える会、わが国における木材加水分解工業-北海道木材化学株式会社の記録、エフ・コピント富士書院 (1997)
- 5) (社) 日本農林規格協会、針葉樹の構造用製材の日本農林規格 (2001)
- 6) 化学大辞典編集委員会：化学大辞典 8 縮小版，共立出版株式会社 (1964)
- 7) 木材糖化研究室：「濃硫酸木材加水分解に関する研究 (第 15 報) 研究経過の総括および最近の研究結果について」林業指導所研究報告，第 19 号，1-24 (1961)
- 8) 保坂秀明ほか 7 名：「濃硫酸木材加水分解に関する研究 (第 6 報) 前加水分解工程について (その三) シラカバチップのペントーザンの加水分解」林業指導所研究報告，第 15 号，1-31 (1959)
- 9) 小林達吉，酒井愿夫：「濃硫酸法による木材糖化のプロセスに関する研究 (4) 稀硫酸による広葉樹ペントーザンの加水分解速度」林業指導所研究報告第 10 号，1-31 (1956)