

硫化水素型地熱水による
天然セルロースの改質に関する研究

2000年3月

岩手大学大学院工学研究科

物質工学専攻

佐々木 陽

①

硫化水素型地熱水による天然セルロースの改質に関する研究

2000年3月

岩手大学大学院工学研究科
物質工学専攻

佐々木 陽

目 次

第1章 序 論

1 森林資源活用の現状	1
2 地熱エネルギー活用と地場産業	2
3 木材の高性能化	4
4 木材の化学修飾	5
5 本研究の目的	8
参考文献	10

第2章 地熱水による木材処理

1 緒 言	11
2 実験方法	12
3 結果と考察	13
3.1 重量変化と空孔率	13
3.2 溶出孔の特性	14
3.3 抽出溶液の単糖類成分	15
3.4 処理木材の化学構造	15
3.5 木材成分の変化	16
3.6 寸法安定性	17
4 結 論	17
参考文献	18

第3章 地熱水処理による木材の微細構造変化

1 緒 言	32
2 実験方法	32
3 結果と考察	34
3.1 非晶質部分の溶出	34
3.2 微細構造の変化	36

4 結 論	38
参考文献	39

第4章 地熱水処理木材の化学修飾

1 緒 言	47
2 実験方法	47
3 結果と考察	50
3. 1 前処理木材のXPS	50
3. 2 アセチル化木材のFT-IR	51
3. 3 アセチル化度	52
3. 4 アリル化木材のFT-IR	53
3. 5 アリル化度	53
3. 6 前処理木材のTMA、TG-DTA	54
3. 7 アセチル化木材のTMA、TG-DTA	55
3. 8 アリル化木材のTMA、TG-DTA	56
3. 9 アリル化木材の接着	57
4 結 論	57
参考文献	59

第5章 地熱水処理した木材のアンモニア除去

1 緒 言	87
2 実験方法	87
3 結果と考察	88
3. 1 水分率とアンモニア除去率	88
3. 2 合成温泉水処理時間とアンモニア除去率	89
3. 3 合成温泉水処理および硫酸第一鉄処理木材のアンモニア除去率	90
4 結 論	92
参考文献	93

第6章 地熱水処理した木材の炭化と生成物の特性

1 緒 言	99
2 実験方法	100
3 結果と考察	101
3. 1 前処理条件と収炭率および精錬度	101
3. 2 前処理条件と炭化物の比表面積	102
3. 3 前処理条件と染料吸着	103
3. 4 前処理条件とXPS	105
4 結 論	106
参考文献	107

第7章 地熱水処理木材チップを用いた「生ゴミ分解システム」の開発

1 緒 言	117
2 実験方法	118
3 結果と考察	119
3. 1 重量変化・槽内温度変化	119
3. 2 窒素含有量の変化	119
3. 3 槽内の微生物の変化	119
4 結 論	120
参考文献	121

第8章 総 括

謝 辞	132
-----	-----

1 森林資源活用の現状

日本の森林のうち天然林が占める面積量は、昭和41年から30年間の間に1,551万ヘクタールから1,338万ヘクタールへと213万ヘクタール減少したのに対し、人工林は逆に247万ヘクタールほど増加している。この傾向は森林蓄積量の面でも同様に見られ、成熟の進んだ天然林が13億2,900万立方メートルから15億9,100万立方メートルへ20%弱程度しか増加していないのに対し、人工林は5億5,800万立方メートルから18億9,200万立方メートルへと、240%近くも増加している¹⁾。

このように日本の森林資源は毎年平均で7,000万立方メートルずつ増えており、しかもその大半が人工林の生長によるものであることから、伸び盛りの人工林の有効利用は大きな社会的課題となりつつある。また、近年ますます深刻化を増している地球環境保全や温暖化などの問題を背景に、それら人工林から得られる森林資源を環境問題を解決する手段として活用する機運も高まっている。

しかし、実際に人工林の森林資源を利用する事例は非常に低く、特に間伐材の活用はほとんどなされていない。たとえば、わが国の針葉樹人工林は総面積の60%を16~35年生の森林が占めており、間伐期に達している林野が多いことから用材林として保育していく過程において除・間伐材が大量に発生するにもかかわらず、多くは全く未利用のまま自然に放置されているのが現状である。すなわち、1992年度の間伐実施面積は23万9,000ha、材積量は394万m³となっているが、そのうち運び出されて利用されたものは全体の53%に当たる207万m³にしかすぎない。さらに間伐材の樹種の構成比がスギの31%をはじめとして、ついでカラマツ、エゾマツ、トドマツ、ヒノキなどであることから、これら用材が軟質系であり強度が期待できないなどの欠点も重なり、結果的に間伐材を付加価値の高い木質素材として積極的に利用することができない状況にある。

一方、こうした未利用な森林資源問題を解決するために、間伐材を対象とした化学修飾を行う研究や実用化のための技術開発も行われ、木材の新用途開発に対する多くの提案もなされて来ている^{2)~5)}。しかし、実際は開発された木材の特性と加工コスト

があわないなどの理由から実用化に至っていないのがほとんどである。よって今後の森林資源の有効活用に関する研究開発は加工コストが低く、尚かつ付加価値性の高い木材を製造できる技術を目指に行わなければならない^{1)・2)・6)}。

本研究ではそのことに対応するため、木材資源が多く存在しかつ日本で初めての地熱発電所を有する松尾村八幡平地域の「地域特性」に注目し、「地熱資源と木材を組み合わせた木材の改質化」を研究課題とした。

2 地熱エネルギー活用と地場産業

世界で最初の地熱発電所は1913年、イタリアに開設されている。以後、環太平洋地域を中心に地熱発電所の建設が行われ、現在では約20カ国で地熱発電が稼働しており、総計発電量も700万キロワットを大きく上まわっている。また、各国の発電量に占める「地熱発電」の割合も徐々に増加し、さらに新たな地熱発電所の建設計画が進められている。

わが国の本格的な商業規模の地熱発電は、1966年に岩手県松尾村の松川地熱発電所において開始されたもので、それが日本で最初の地熱発電施設となった。

現在日本(1997年3月)では16ヶ所所で地熱発電が行われており、その設備容量の総計は50万キロワットを越えている。それらの地熱発電所名(1997年4月現在)と開発企業および発電認可出力を以下の表に示す。

発電所名	開発企業名	発電認可出力(MW)
森	道南地熱エネルギー(株)	北海道電力(株) 50.0
澄川	三菱マテリアル(株)	東北電力(株) 50.0
大沼	三菱マテリアル(株)	9.5
松川	日本重化学工業(株)	23.5
葛根田1号機	日本重化学工業(株)	東北電力(株) 50.0
葛根田2号機	東北地熱エネルギー(株)	東北電力(株) 30.0
鬼首	電源開発(株)	12.5
上の岱	秋田地熱エネルギー(株)	東北電力(株) 28.8

発電所名	開発企業名	発電認可出力(MW)
柳津西山	奥会津地熱(株)	東北電力(株) 65.0
岳の湯	廣瀬商事(株)	0.105
大岳	九州電力(株)	12.5
八丁原1号機	九州電力(株)	55.0
八丁原2号機	九州電力(株)	55.0
杉之井	(株)杉乃井ホテル	3.0
霧島国際ホテル	大和紡観光(株)	0.100
大霧	日鉄鹿児島地熱(株)	九州電力(株) 30.0
山川	九州地熱(株)	九州電力(株) 30.0
滝上	出光大分地熱(株)	九州電力(株) 25.0

日本の地熱発電は最大規模の地域でも11万キロワット程度であり、最近建設されている2万から3万キロワットのように小さな発電所であっても、年中昼夜を通して同じ出力で発電し続けられることから、ベースロードとしての価値があるといわれている。また、5万キロワット程度の発電でも約20万人程度の人口の都市電力をまかなえることから、純国産のローカルエネルギーとしても高く評価され、さらに火力発電にくらべて、同じ電力量を発電する際の炭酸ガス排出量のはるかに少なく、地球環境に与えるインパクトも非常に低いため、環境に優しいエネルギー資源であるともいわれている。このように、地熱資源を地熱発電として利用する考え方は着実に定着しつつある。

一般に「地熱資源利用」とは、深さ約3km程度ぐらいまでの、比較的地表に近い場所に蓄えられた地熱エネルギーを資源として利用するものであるが、地熱発電所で使用している地熱蒸気（地熱エネルギー）はタービンを回転させた後、排熱エネルギーとして外部に捨てられ再び地熱資源となる。こうした余剰の地熱エネルギーである地熱水や排熱水は地域の温泉（浴用）、暖房・家庭用、農業用、工業用の熱水利用といった用途が可能であり、地熱発電開発のもう一つの地域的なメリットとなっている。

しかし、言うまでもなく「温泉」として使う場合は、地熱発電から供給される地熱

水を利用するケースよりも、直接「温泉水」を利用するほうが一般的である。ちなみに岩手県における温泉場は94カ所に及び、うち単純硫黄泉は13カ所、硫酸塩泉は19カ所である。

地熱発電所からの地熱水を利用する地熱水供給システムの事例としては、雫石町にある葛根田地熱発電所から噴出される1時間あたり約3,000トンの地熱水を利用した県営屋内温泉プール、学校暖房がある。しかしこのプラントでは地熱水を直接利用するものではなく、葛根田川の河川水を熱交換する方法をとっている。二戸市では通常の水を地上から地下に流し入れ、地熱エネルギーで加熱して取り出し融雪利用するシステム（ガイア融雪システム）が実験的に行われているが、この方式も同軸熱交換器を用いるものである。

このように地熱発電以外にも地熱資源の有効利用を図ることにより、様々な業種のエネルギー問題を軽減するばかりではなく、新たな地域開発や産業を創造する契機となりうるものと考えられ、色々な試みがなされている。しかし、発電以外の目的で地熱資源を活用し、さらに地場産業に結びつくような用られかたをした事例は非常にまれで、著者の研究開発した「地熱染色」、「温泉木」にわずかな具体例を見るだけである⁷⁾。

「地熱染色」は松川の地熱蒸気が世界でもアメリカとイタリアにしか見られない特殊な蒸気卓越型であることに着目して開発されたもので、地熱水中に含まれるイオウの脱色性と地熱蒸気の熱エネルギーを利用した染色技術である。また、「温泉木」は地熱蒸気中の酸性成分を使った酸加水分解による木材の軽量化技術により、建築材として応用されたものである。以上のように、地熱蒸気、地熱成分、地熱エネルギーを発電以外の目的で利用する、あるいは地熱発電所からの排熱、排地熱水も積極的に利用するという観点から木材資源を考えた場合、「温泉木」をはじめとする新しい機能性木質素材の開発の可能性は高いものと思われる。

3 木材の高性能化

木材は生分解性の特性があることから、昨今の環境保全、資源有効利用の要求を満たす素材として改めて注目をあびている。そうした社会背景をもとに新技術で開発さ

れた木材を一般には木質新素材と呼んでいるが、特に熱可塑性を有する木材は成形加工ができることから早くから研究開発の目標とされてきた。たとえば、発泡スチロールの代替となる木質トレイは、木材の熱可塑性によって作られる製品の例であり、地球環境の保全のためにも今後ますます需要が高まるといわれている。

木材の熱可塑性は主に化学修飾により付与され、天然高分子である木材の性質とプラスチックの特徴を併せ持った特性を持つことから、多くの産業用素材、建築材料としての用途が期待されている。また、化学修飾した木材はきわめて耐久性が高い反面、微生物の酵素により生分解ができることから環境に優しい素材とも言われ、さらに木材の製造工程で出る工場残材やおがくず、間伐材などの化学修飾も可能であることから、木材資源の有効利用がさらに促進されるとしている。

以上のように広範囲な木材資源の利用を考えた場合、化学修飾という手段はきわめて効果的な方法であると考えられる。しかし、化学修飾と言う複雑な工程を経て得られる高性能木材には、その機能性と製造コストのバランスに問題があることから、実用化までには解決されなければならない多くの課題が含まれている。省力化もその課題の一つであるが、本研究で取り上げている地熱資源の利用はこうした化学修飾工程の省力化も動機となっている。具体的には硫化水素型地熱水あるいは温泉水が持っている酸加水分解作用⁸⁾を利用し、さらに地熱水やその成分および熱エネルギーを使って木材を直接処理することにより、化学修飾的な木材の改質あるいは化学修飾を容易にする効果を期待している。

4 木材の化学修飾

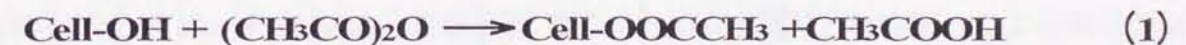
木質新素材⁹⁾は木質系新素材と高性能化木材に分けられるが、化学修飾に関する反応行程はおなじものである。しかし、高性能化木材は木材そのものを化学修飾することから、化学反応が細胞壁内の結晶していない部分に限定されており、そのため処理後に薬品等が細胞壁や細胞内こうの内面を皮膜するものと、さらに細胞内こうを充填するものとに分けられる¹¹⁾。

化学修飾木材のモデルをFig 1-1でその構造を説明する¹⁰⁾。A-1は一つの細胞の横断面で未処理の材料であるのに対し、A-2は樹脂や薬品が細胞内こうを包み込

んだもの、A-3は内こう部分が充填されたものである。またA-4~6は細胞壁が処理されている状態で反応した形態を示し、マクロ的にはこれら5種類のいずれかの形態で化学修飾は行われる。それに対し細胞壁の非結晶領域の分子モデルを示したのがB-1~B-9の図である。木材成分分子(a)に対し水酸基の(b)、水素結合の(c)が形成されている木材に他の置換基(d)が導入された状態を想定すると、一般的な木材の構造B-1は置換基の導入で架橋された構造B-2あるいは膨潤状態での架橋構造B-3が形成される。さらにB-2の構造に疎水性および親水性のかさ高い基(大きな黒丸)を導入した場合、B-4とB-5は架橋反応したもの、B-6とB-7は水酸基がかさ高い基で置換されている場合で、B-8とB-9は水酸基と置換されることなく木材の分子間に導入されている場合となる。よって、化学修飾された木材の構造はモデル図のAとBの組み合わせでほとんどが表現できる¹⁾。

化学修飾するかさ高い基としてはアセチル基、アミノ基、カルボキシル基、ベンジル基、メチル基などをセルロースの水酸基に結合させる方法が一般的であるが、熱可塑性を目的にした化学修飾としてはエステル化およびエーテル化が常法である¹¹⁾。

アルコールとカルボン酸からエステルを合成するエステル化反応は主として、無水酢酸(1)や無水マレイン酸が用いられ、アセチル基の導入で寸法安定性の向上が期待できる。



また、エーテル化はセルロースのナトリウム塩にハロゲン化アルキル(2)などを反応させることにより行われ、熱可塑性や接着性の向上が期待できる。



鉍酸水溶液ではない、硫化水素型地熱水あるいは温泉水中で木材を熱処理すると、ヘミセルロースなどの非結晶部分が加水分解され、より多くの水酸基が増えることが予想される。よって地熱水処理された木材の水酸基における反応性が向上し、結果的に化学修飾による改質化の可能性が高くなるものと思われる。

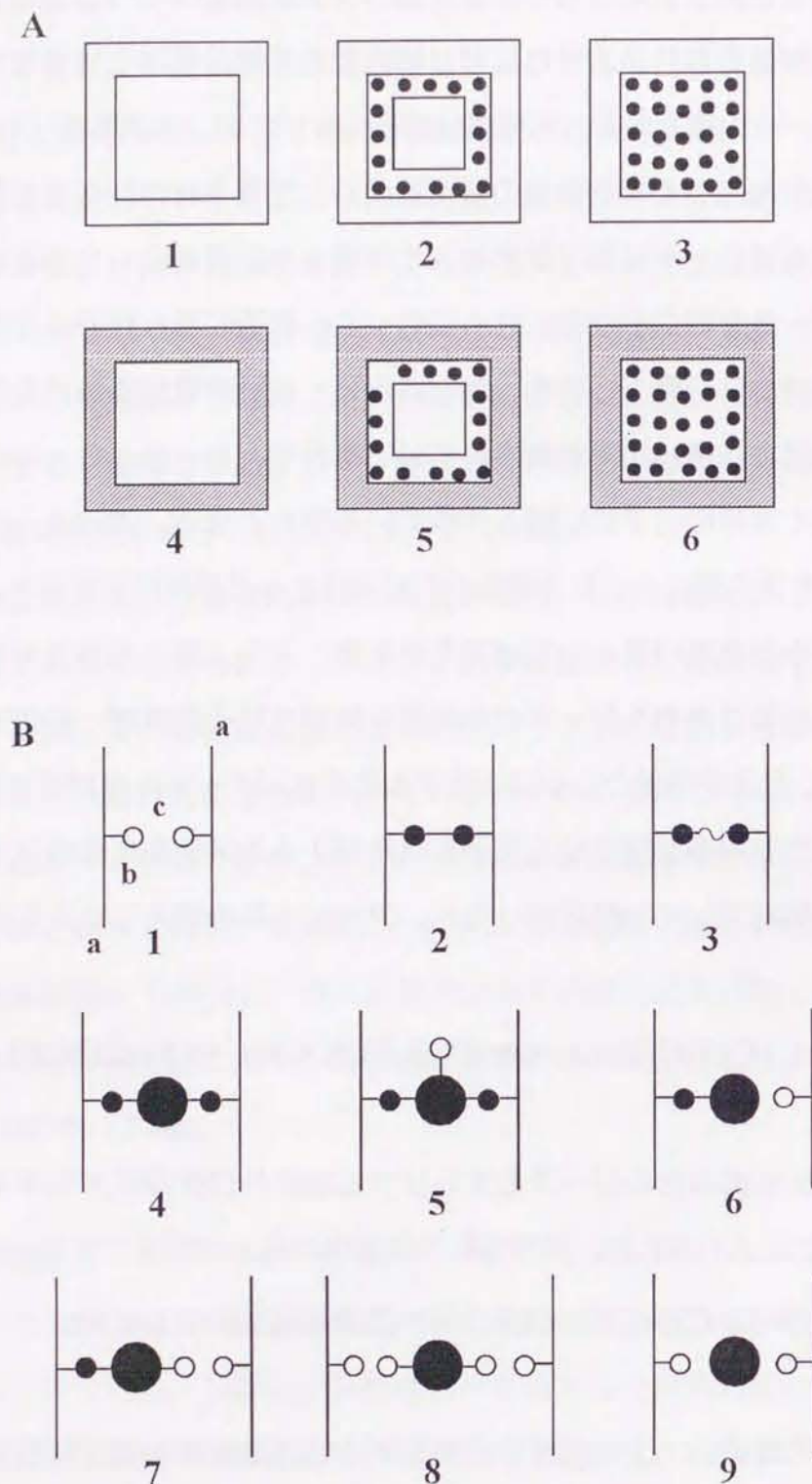


Fig. 1-1 The model of chemical modified cellulose.

5 本研究の目的

以上のように本研究を行う上での背景は大きく2つある。一つは未利用資源となっている木質素材を有効利用することと、もう一つは豊富に生産されている地熱資源を木材の改質化に活用することである。

未利用資源となっている間伐材の多くは針葉樹であり、その用途開発は非常に困難を極めている一方、あらたに木材工業から排出される端材や樹皮、おがくすなどの産業廃棄物、都市空間から出る街路樹等の伐採樹、建築廃材などの処理も、木質素材の有効利用という点で大きな社会的課題を生んでいる。そこで、これら未利用木材資源を対象とした、木材の高度加工技術が早急に求められているのである。

この観点から本研究では、木材のあらたな化学修飾方法を検討すると共に、改質化された木材の用途開発も目的とした。

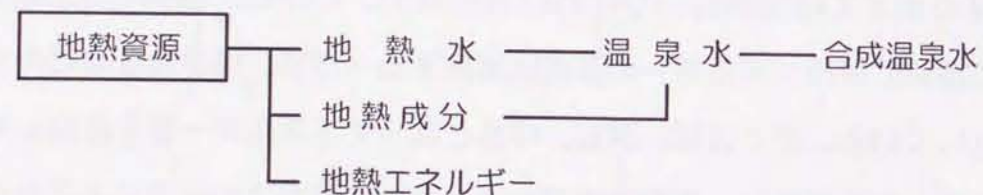
一般に木材を改質化する加工工程では大きなエネルギーが必要とされている。したがって、得られた改質化木材のコストも必然的に高くなることになり、結果的に市場性が低下する傾向が強い。この問題を解決するには、できるだけ省力化された新しい木材の加工工程を検討しなければならない。しかし、現実には工業社会の発展と人口の増加に伴うエネルギーの需要は増加する一方で、環境保全などの今日的な問題と逆行している。たとえば、現在、中心となってエネルギーを生み出している石油や石炭などの化石燃料は、有限資源であると共に炭酸ガスの放出による地球温暖化を引き起こすものとして様々な議論の対象となっている。

そこで、石油、石炭に代わる代替エネルギーとして地熱エネルギーが注目を浴びることになる。さらに、大気を汚さない環境に優しい資源として注目を集めている上に、地熱発電所から排出される熱エネルギーや地熱水の成分を有効的に活用することも可能であることから、総合的なエネルギー利用への期待は、今後ますます高まるものと思われる。

硫化水素型の地熱水には酸加水分解の作用があることから、セルロース系の素材を化学修飾する溶液としての可能性を持っているが、地熱水中の微量成分が木質材料の改質化に与える影響をマクロな構造変化や結晶領域の変化で検討した事例はなく、また化学修飾する上での水酸基の反応性や可塑化、熱的流動性⁶⁾と接着性など、機能性木質素材を検討する上での基礎的な検証はほとんどなされていない。よって、本研究では硫化水素型地熱

水による木質素材の改質化とそのメカニズムを明らかにすることにより、化学修飾の可能性や改質化された木材から得られる新たな機能性材料の可能性を検討することを目的とした。その方法として、まず地熱水および温泉水のモデルとして合成温泉水を用い、木材を煮沸処理することによるマクロ的な構造変化を重量減少と空孔率で求め、溶出した糖分の同定と処理木材の寸歩安定性の関係を検証した。次に、合成温泉水処理による結晶領域のサイズ変化から、ミクロ的な変化を検討し、硫化水素型合成温泉水と硫酸水溶液処理とのミクロ的な構造差を求めた。また、合成温泉水処理木材の熱特性から化学修飾の可能性を検討し、アセチル化およびアリル化を行った場合の特性を調べた。合成温泉水処理木材の結晶領域成長の要因と思われる鉄イオンの効果を検証するために、前処理された木材のガス吸着特性と鉄イオンとの関係を求め、さらに炭化処理した時の結晶性向上への影響と染料の吸着特性との関係も求めた。最後に、合成温泉水処理木材の具体的な例として、生ゴミ完全分解装置での微生物担持物としての可能性について検討を加えた。

なお、本論文で用いている「地熱水」、「地熱成分」、「地熱エネルギー」、「温泉水」「合成温泉水」の表現については、下記のような位置関係があることを先に定義しておく。



「地熱資源」の一つとして「地熱水」があり、それを温泉として用いる場合「温泉水」と呼び、そのモデルとして「合成温泉水」を位置づける。

本研究は地熱資源の「地熱水」利用を目的に行ったものであることから、論文の各章で用いた表題には「地熱水処理」と明記し、実験方法、結果と考察では「地熱水」の代替として用いた「合成温泉水」の記述を使っている。

参考文献

- 1) 木質新素材ハンドブック編集委員会, "木質新素材ハンドブック", 技報堂, 東京 (1996), p.4.
- 2) 山田 正編, "木質環境の科学", 海青社, 大津市 (1987), p.428.
- 3) 半井勇三, "改良木質材料入門", 高分子刊行会, 京都 (1988), p.103.
- 4) 大河原 信, 繊維学会誌, 30, 245, (1974).
- 5) 宇田和夫, 繊維学会誌, 33, 81, (1977).
- 6) 今村博之編, "木材利用の化学" 共立出版(株), 東京 (1992), p.295.
- 7) 佐々木 陽, 成田榮一, 森 邦夫, 高分子加工, 47, 132 (1998).
- 8) 菅原康里, 高橋 璋, 繊維学会誌, 44, 13, (1988).
- 9) 伏谷賢美, "木材の物理", 文永堂出版, 東京 (1991), p.20.
- 10) 日本木材学会編, "木材の化学と利用技術Ⅲ", 日本木材学会, 東京 (1993), p.3.
- 11) 原口隆英, "木材の化学", 文永堂出版, 東京 (1990), p.46.