水熱処理法による木質系バイオマス燃料製造と その生成液体による Cr(VI) 還元*

小 林 弘 幸¹ 平 島 剛² 湯 川 健 太 郎¹
恒 川 昌 美³ 福 嶋 正 巳⁴ 笹 木 圭 子⁵
大 里 克 明⁶ 須 藤 良 考⁷

Production of Woody Biomass Fuel Using Hydrothermal Treatment and Reduction of Cr(VI) by the Liquid Product

by Hiroyuki KOBAYASHI^a, Tsuyoshi HIRAJIMA^{a*}, Kentaro YUKAWA^a, Masami TSUNEKAWA^a,

Masami FUKUSHIMA^b, Keiko SASAKI^c, Katsuaki OSATO^d and Yoshinori SUTOU^d

a. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita 13-jou Nishi 8-chome, Kita-ku, Sapporo-shi,
Hokkaido, 060-8628, Japan (*Corresponding author : E-mail hirajima@eng.hokudai.ac.jp)

b. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

c. Laboratory of Environmental Science, Otaru University of Commerce

d. JGC Corporation

In hydrothermal treatment *Cryptomeria Japonica* (gymnosperm) was treated at temperatures of 270-330 °C in the presence of liquid water for 30 minutes using an autoclave of 10 L capacity. The solid product having heating values of 7,000-7,200 kcal/kg (dry basis) was obtained at yields of 48-55 %. The FT-IR, proximate and ultimate analysis results of this solid product were similar to those of the solid product obtained by hydrothermal treatment of *Acacia Mangium* (dicotyledonous angiosperm) reported in our previous paper. The liquid product is composed of mainly methyl alcohol, acetic acid, phenolic compounds such as catechol and guaiacol. It doesn't have 2,6-dimethoxyphenol which is in the liquid product obtained by hydrothermal treatment of *Acacia Mangium*.

The liquid product from hydrothermal treatment of *Cryptomeria Japonica* and *Acacia Mangium* were studied for their ability to reduce Cr(VI) to Cr(III) under pH2 and time exposures of 15 minutes. These results showed that the liquid products have the ability for the reduction of Cr(VI) to Cr(III) because of its components such as catechol and 2-methoxy-4-methyl-phenol which are essentially the phenols with electron-donating substituents. The reduced Cr(III) was removed by precipitation from the solution using CaO or Ca(OH)₂.

KEY WORDS : Woody Biomass, Gymnosperm, Hydrothermal Treatment, Wood Vinegar, GC-MS, Cr(VI)

1. 結 言

バイオマスはエネルギーとして利用可能な一定量以上存在する植物起源の物質であり、具体的には樹木、草、海草、微細藻類、農林産廃棄物、生物系資源由来の都市系廃棄物などがそれに含まれる¹⁾。これらは地球上に広く分布し、いずれも再生可能なものである。エネルギー利用のためバイオマスを燃焼してCO₂を放出しても、光合成によりCO₂は固定化されるので大気中のCO₂バランスへの影響はほとんどない^{1,2)}。また、バイオマスは硫黄、灰分をほとんど含まないので、SO_x、灰分の排出量の少ないクリーンな燃料である。このようにバイオマスは環境負荷低減型燃料として有用なものであるが、そのままでは発熱量が低く、また乾燥に多大なエネルギーを必要とするなどの欠点を有しており、低コストで取り扱いやすい燃料に変換する技術の開発が望まれている。

木質系バイオマスのエネルギーへの変換技術の一つとして水熱処理が挙げられる。美濃輪らは、木質系バイオマスをアルカリ触媒存在下で高温高压 (300 °C, 100 気圧) の水溶液中で反応させて重油状の液体物質が得られることを報告している²⁾。またオランダのシェルでは、木質系バイオマスを前処理装置 (200 °C, 30 気圧) でスラリー状にした後、330 °C, 180 気圧で反応させて重油状の液体物質に変換する HTU (Hydro Thermal Upgrading) プロセスについて研究を行っている¹⁾。一方、筆者らは木質系バイオマスについて無触媒で水熱処理を行うことで高カロリー化した固体産物に変換し、これからスラリー燃料 (Biomass Slurry Fuel : BSF) を製造することを研究しており、前報³⁾では広葉樹であるアカシアマングウムについて水熱処理を行い亜瀝青炭～瀝青炭並みの発熱量の固体産物が得られることを確かめた。また、この水熱処理時に生成する液体産物には、カテコールなどの還元性を持つ物質が含まれていることを見出した³⁾。

そこで本研究では、広葉樹と針葉樹の違いが産物に及ぼす影響を調べるために、針葉樹である杉を試料として水熱処理を行い固体産物と液体産物について前報³⁾と同様なキャラクタリゼーションをした。また、この液体産物による Cr(VI) 還元試験を行い、この液体産物の環境保全・修復への利用について基礎的検討をした。

* 2003 年 2 月 20 日受付 6 月 9 日受理

1. 学生会員 北海道大学大学院生 工学研究科 環境資源工学専攻

2. 普通会員 工博 北海道大学助教授 工学研究科 環境資源工学専攻

3. 普通会員 工博 北海道大学教授 工学研究科 環境資源工学専攻

4. 理博 産業技術総合研究所 環境管理研究部門 浄化機能促進研究グループ

5. 普通会員 工博 小樽商科大学助教授 環境科学研究室

6. 日揮(株) 産業プロジェクト事業本部 ニュービジネス事業部

7. 日揮(株) 技術・ビジネス開発本部 技術開発部

[著者連絡先] E-mail : hirajima@eng.hokudai.ac.jp (北大・平島)

キーワード : 木質系バイオマス, 針葉樹, 水熱処理, 木酢液, GC-MS, Cr(VI)

Table 1 Proximate and ultimate analysis of *Cryptomeria Japonica*

	Proximate analysis (wt.%, db)				Ultimate analysis (wt.%, db)					Gross calorific value (kcal/kg, db)
	Ash	VM	FC	Fuel ratio	C	H	N	O	S	
<i>Cryptomeria Japonica</i>	0.30	85.20	14.50	0.17	49.58	6.07	n.d.	44.35	n.d.	4890

VM:volatile matter

FC:fixed carbon

db:dry base

n.d. not determined

Fig. 1 Effect of reaction temperature on ultimate analysis and ash content of products by hydrothermal treatment.

2. 試 料

バイオマス試料として、建築材や家具材などに広く用いられている杉 (*Cryptomeria Japonica*) を用いた。入手した杉試料は、90℃で乾燥処理を行った後、ツインプレスクラッシャーで約1cm四方のチップ状に粉砕し、これをフィード試料とした。このフィード試料の分析結果を Table 1 に示す。

3. 実験方法

3・1 水熱処理

杉の水熱処理は前報³⁾と同じ手順で行った。まず、フィード試料を純水に加えて濃度10%のスラリーを調製し、これを10Lオートクレーブ(SUSF316)に入れる。容器内を窒素で置換した後、昇温、加圧し所定の温度(270, 300, 330℃)に到達してから30分間保持し、その後冷却する。冷却後、容器内の気体をサンプリングし、またスラリー状の産物を5Cろ紙でろ過して固体産物と液体産物を回収し、これらの気体、固体産物、液体産物について各種分析を行った。以下、液体産物を改質液と呼ぶ。前報³⁾では保持時間を10分としたが、今回はフィード試料がチップ状であり、また予備実験において保持時間を長くすると固体産物の総発熱量などが若干上昇することを認めたので、保持時間を30分とした。

3・2 固体産物の分析

フィード試料及び固体産物については、JIS M 8812, M 8819, M8814に基づく工業分析、元素分析、発熱量測定を、また日本分光 FT/IR-670 plus を使用して拡散反射法によりフーリエ変換赤外分光(FT-IR)分析を行った。

3・3 気体産物の分析

気体産物についてガスクロマトグラフ分析計(GC)を用いて分析した。GCにはGL Sciences G53を、カラムには active carbon packed column (200 mm×3 mm, GL Science)を、キャリアーガスにはアル

Fig. 2 Effect of reaction temperature on gross calorific value (dry basis) and fuel ratio of products by hydrothermal treatment.

ゴンをそれぞれ使用し、カラム温度は70℃に設定した。

3・4 改質液の分析

3・4・1 蛍光分光分析 改質液に含まれているフェノール類について調べるため、ベンゼンなどの共役二重結合を有する物質の分析に適している蛍光分光分析を行った。本分析では、日本分光 FP-6600 型を使用して3次元蛍光スペクトル分析をした。なお、改質液の TOC(総有機炭素)濃度を Shimadzu TOC-V CSH を使用して測定した結果、改質温度 270, 300, 330℃における値がそれぞれ 8,608, 8,617, 8,504 ppm であったので、各改質液を希釈して TOC 濃度 20 ppm に調整したものを供試料とした。

3・4・2 ガスクロマトグラフ質量分析(GC-MS) 改質液の定性、定量分析を行うために、改質液を直接 GC-MS 装置に導入して分析を行った。

本分析では GC に Shimadzu GC-17A を、MS に Shimadzu QP5050A を、カラムに methyl silicon capillary column (0.32 mm×60 m, J&W Scientific) を、キャリアーガスにヘリウムをそれぞれ使用した。スプリット比は 7:1 または 50:1 に設定し、カラム温度は 40℃で3分間保持した後、速度 15℃/min で 250℃まで昇温して 250℃で10分間保持した。

3・4・3 Cr(VI)還元実験 改質液の Cr(VI)還元能を調べるため、改質液を用いた Cr(VI)還元実験を行った。改質液として本報の杉についての改質液と前報³⁾のアカシアマンギウムから得た改質液を用いた。各改質液を pH2, 所定 TOC 濃度に調製した後、25 mol m⁻³ K₂Cr₂O₇ 水溶液を初期 Cr(VI)濃度 2.8 mg dm⁻³ になるように添加し、15分後に水溶液の Cr(VI)濃度を測定した。Cr(VI)は JIS K0102 のジフェニルカルバジド吸光光度法で定量し、分光光度計に Shimadzu UV-2500 を使用した。なお pH 調節には硫酸を用いた。

4. 実験結果及び考察

4・1 固体産物と改質液のキャラクタリゼーション

改質温度を変化させて水熱処理した場合の固体産物の元素分析結果及び灰分の変化を Fig.1 に、総発熱量(無水基準)、燃料比を Fig.2 に示す。杉の炭素分、酸素分は Table 1 に示されているようにそれぞれ 49.58%, 44.35% であるが、改質温度の増大に伴い炭素分は増大し、一方酸素分は減少して、330℃ではそれぞれ 74.89%, 19.79% となった。またすべての改質温度において硫黄分は検出限界以下であり、灰分は 1.0% 以下であった。また杉の燃料比は 0.17, 総発熱量は 4,890 kcal/kg であるが、改質温度 270℃以上

で得られた固体産物の燃料比は 1 程度に、総発熱量は 7,000 kcal/kg 程度となり、亜瀝青炭～瀝青炭並みの発熱量のものが得られた。水熱処理に伴う気体産物の GC 分析では、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、メタン、水素が検出された。昇温前に容器内を窒素で置換しており、また Table 1 に示すように杉に含まれる窒素分は検出限界以下であることから、気体産物中の窒素は窒素置換により容器内に封入されたものと考えられる。気体産物中の窒素以外の成分の割合は、二酸化炭素が 86～92%，一酸化炭素が 7～11% であり、メタン、水素は微量であった。気体産物の GC 分析結果より計算した気体収率、及び上記の固体産物の分析結果より計算した固体収率、液体収率を Fig.3 に示す。各改質温度における固体収率は前報³⁾のアカシアマンガウムの場合と同じように 50% 程度であり、気体、液体収率はそれぞれ 20、30% 程度であった。

改質温度 270、300、330℃での固体産物とフィード試料の FT-IR 分析結果を Fig.4 に示す。フィード試料である木材の主成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンである。セルロース、ヘミセルロースはグルコース、キシロースなどの単糖がグリコシド結

Fig. 3 Effect of reaction temperature on yield of products by hydrothermal treatment.

Fig. 4 FT-IR spectra of the feed material and hydrothermally treated products as a function of temperature.

合して高分子化したものであり、針葉樹のリグニンは主にグアイアシルプロパン構造から成り、その構造の中には芳香族エーテル等が含まれる³⁻⁵⁾。改質温度の違いに関わらず、いずれの固体産物も類似のスペクトルを示すが、各固体産物とフィード試料のスペクトルには違いが見られた。同図において主要な吸収帯は 1,040、1,240 cm^{-1} のものが芳香族エーテルに、1,120 cm^{-1} 付近のものがグリコシド結合に帰属される⁶⁾。1,460、1,510、1,600 cm^{-1} の吸収帯は芳香核に、1,665 cm^{-1} の吸収帯はケトンに、1,715 cm^{-1} はケトン、カルボン酸に対応する。1,740 cm^{-1} の吸収帯がエステルやケトンに、1,165 cm^{-1} の吸収帯がエステルに、2,855、2,925 cm^{-1} のものがメチレン基に、3,400 cm^{-1} のものが水酸基に由来する。固体産物のスペクトルはフィード試料のものと比較すると 1,040、1,240 cm^{-1} での芳香族エーテル、1,120 cm^{-1} 付近のグリコシド結合による吸収が弱い。1,165 cm^{-1} でのエステルによる吸収も固体産物のほうが弱く、1,740 cm^{-1} の吸収帯については固体産物のスペクトルには明確なピークが認められない。これは前報³⁾で報告したアカシアマンガウムの場合と同様に、水熱処理により主にリグニン中の芳香族エーテル及びセルロースとヘミセルロース中のグリコシド結合やアセチル基の加水分解が生じていることによると考えられる。また、3,400 cm^{-1} での水酸基による吸収、2,855、2,925 cm^{-1} でのメチレン基による吸収も固体産物のほうが弱くなっており、さらに 1,600 cm^{-1} の芳香核のピークと比較し 1,715 cm^{-1} でのカルボン酸による吸収ピークは改質温度が高くなると低下した。これらは脱水、脱メタン、脱炭酸反応を示すものであり、アカシアマンガウムの FT-IR 分析結果と同様であった³⁾。固体産物の FT-IR 分析結果からは、広葉樹であるアカシアマンガウムと針葉樹である杉との違いは認められなかった。

Fig.5 に、改質温度の異なる各改質液を TOC 濃度 20 ppm となるように希釈し、これらの 3 次元蛍光スペクトルを測定した結果を示す。各改質液に共通して励起波長 (Ex)278 nm、蛍光波長 (Em)318 nm に極大ピークが認められ、この波長における改質液の蛍光強度は改質温度 270℃のとき 2.884、改質温度 300℃のとき 5.337、改質温度 330℃のとき 8.951 であった。フェノールは励起波長 270 nm、蛍光波長 300 nm に、カテコールは励起波長 276 nm、蛍光波長 314 nm に、グアヤコールは励起波長 275 nm、蛍光波長 310 nm にそれぞれ極大ピークを有している³⁾。これらの結果は改質液の極大ピークにフェノール、カテコール、グアヤコールなどのフェノール類が関与していること、改質温度が増大するとこれらのフェノール類の濃度が高くなっていることを示している。

改質液の主な成分の定性、定量分析を行うために少量の改質液をスプリット比 50 : 1 で直接 GC-MS に導入して測定した。結果を Fig.6 に示す。いずれの改質温度の改質液からもメタノールや酢酸などが検出された。改質温度によって酢酸のピークは大きな変化を示さなかったが、メタノールのピークと 14.5 分に表われるピークは改質温度の上昇とともに増加する傾向を示した。これらのクロマトグラムでは約 7 分以降のピークが酢酸のピークに比べ非常に小さくなっている。そこで酢酸以降のピークをより正確に検出するために注入量を増やし、スプリット比を 7 : 1 とし、約 7 分以降に着目して測定した。Fig.7 はその結果を示したものであり、確度 80% 以上で同定された、木質系抽出液に含まれている可能性が高い主要ピークに番号を付し、また Table 2 にこれらピーク番号と同定物質との関係を記す。すべての改質温度の改質液からフェノール、グアヤコール、ヒドロキノンなどのフェノール類が、270℃の改質液ではフルフラールや 5-ヒドロキシメチル-2-フランカルボキシアルデヒドなどのフラン誘導体が、さらに 300℃、330℃の改質液ではフェノール類のカテコールが検出

された。

Fig.7において同定されたピークを定量した結果をFig.8に示す。また、広葉樹のアカシアマンガウムの改質液の定量分析結果をFig.9に示す。樹種によらずいずれの改質液も改質温度 270℃の改質液ではフルフラールや5-ヒドロキシメチル-2-フランカルボキシアルデヒドが検出されているが、300℃以上では検出されないが、著しく濃度が低下した。一方、フェノール、グアヤコール、

Fig. 5 Three dimensional fluorescence spectra of the liquids obtained by hydrothermal treatment at different temperatures.

Fig. 6 GC charts of the liquid obtained by hydrothermal treatment at different temperatures (split ratio, 50 : 1).

Fig. 7 GC charts of the liquid obtained by hydrothermal treatment (split ratio, 7 : 1 ; sample volume larger than shown in Fig.6).

Table 2 Relationship between peak number of GC chart shown in Fig.7 and the structural formula

peak No	compound	structural formula	peak No	compound	structural formula
1	furfural		6	2-methoxy-4-methyl-phenol	
2	2-cyclopenten-1-one		7	5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde	
3	2,5-hexanedione		8	1,2-benzenediol(catechol)	
4	phenol		9	1,4-benzenediol (hydroquinone)	
5	2-methoxy-phenol(guaiacol)		10	2-methyl-1,4-benzenediol (methylhydroquinone)	

Me: methyl group

Fig. 8 Concentration of main components calculated from GC chart peaks shown in Fig. 7.

Fig. 9 Concentration of main components of the liquid obtained by hydrothermal treatment of *Acacia Mangium*.

カテコール、ヒドロキノン、2-メトキシ-4-メチルフェノールの濃度は改質温度の上昇とともに増加する傾向を示している。Fig. 4の固体産物とフィード試料のFT-IR分析結果は、改質に伴いグリコシド結合、水酸基、芳香族エーテルの吸収が減少することを示している。これらのことから前報³⁾で報告したアカシアマンギウムの場合と同じように、セルロース、ヘミセルロースの加水分解によりD-グルコース、D-キシロースなどの単糖が生じ、その後脱水反応を経て5-ヒドロキシメチル-2-フランカルボキシアルデヒド、フルフラールなどのフラン誘導体が生成し、改質温度が上昇するとフラン誘導体が縮合反応を経て消費されるためその濃度が減少するものと思われる。一方、フェノール類はフラン誘導体から縮合反応を経て、またリグニンが分解されることにより生成し、その濃度が改質温度とともに増加するものと思われる。Fig. 8とFig. 9を比較するとグアヤコール、カテコール、ヒドロキノン、2-メトキシ-4-メチルフェノールなどのフェノール類の濃度は針葉樹である杉の改質液のほうが高い。一般に針葉樹は広葉樹よりリグニン含有率が高いことが知られており^{4,5)}、このことが上記のように杉の改質液ではフェノール類の濃度が高いことと関係しているものと思われる。また2,6-ジメトキシフェノールがアカシアマンギウムの改質液には検出されたが、杉の改質液には検出されなかった。これはアカシアマンギウムなどの広葉樹のリグニンはシリングプロパン構造^{4,5)}を含むが、杉などの針葉樹のリグニンは含まないことによると考えられる。

4・2 改質液のCr(VI)還元能

Crの化合物は3価や6価として存在することが多く、3価の化合物は毒性が低い、メッキに使われるクロム酸などの6価の化合物は酸化性が強く毒性も強い。Cr(VI)は鼻の左右の仕切り部分に穴があく鼻中隔皮膚潰瘍、肺がんなどの慢穿孔、慢性クロム中毒を起す⁷⁾。1970年代に東京都、北海道、徳島県などで工場内外に大量に破棄されたクロム鉱滓による土壌・地下水汚染が問題になった^{7,8)}。また最近では2000年に東京都内のマンション建設予定地で環境基準値以上のCr(VI)が検出された⁷⁾。このようなCrで汚染された水や土壌中のCr(VI)をCr(III)に還元するのに、改質液を用いる可能性について以下のように検討した。

杉とアカシアマンギウムからの各改質液を用いて種々の添加濃度(TOC濃度表示)でCr(VI)還元実験をした結果をFig. 10に示す。杉、アカシアマンギウムの改質液はともにCr(VI)還元能力を持つこと、改質温度が高いものほどCr(VI)還元能が高いことがわかる。日本の環境基本法における健康項目に関する環境基準はCr(VI)に関して 0.05 mg dm^{-3} である⁹⁾。杉では改質温度330℃の改質液の場合TOC濃度が80 ppm以上で、アカシアマンギウムでは改質温度330℃の改質液の場合TOC濃度が160 ppm以上でCr(VI)濃度が環境基準以下になった。

改質液中のどの成分がCr(VI)還元反応で主要な役割を果たしているかを調べるために、Fig. 8, Fig. 9に挙げた物質を用いてFig. 10の実験と同様のCr(VI)還元実験を行った。Fig. 11に示すように、

Fig. 10 Reduction of Cr(VI) by the liquid obtained by hydrothermal treatment of *Cryptomeria Japonica* and *Acacia Mangium*. pH=2; $[\text{Cr(VI)}]_0 = 2.8 \text{ mg dm}^{-3}$

Fig. 11 Reduction of Cr(VI) by the material shown in Fig.8 & 9. pH=2; $[\text{Cr(VI)}]_0 = 2.8 \text{ mg dm}^{-3}$

グアヤコール、フェノール、フルフラール、2-シクロペンテン-1-オン、2,5-ヘキサジオン及び5-ヒドロキシメチル-2-フランカルボキシアルデヒドはほとんど還元作用を示さなかった。2-メトキシ-4-メチルフェノールと2,6-ジメトキシフェノールは弱い還元力を有しており、カテコール、ヒドロキノン及びメチルヒドロキノンは強い還元力を持つことがわかった。そこでこれらの還元力を持つフェノール類に着目し、Fig.8, Fig.9の改質液のGC-MS分析結果に基づき、Fig.10のTOC濃度に対応する上記のフェノール類のTOC濃度を算出し、それらの合計値を横軸にとり、Fig.10の結果をプロットしなおしたものをFig.12に示す。なお、Fig.11においてはTOC濃度が約8ppm以上になるとCr(VI)濃度が約 0.7 mg dm^{-3} 以下に、また2-メトキシ-4-メチルフェノール、2,6-ジメトキシフェノールについてはTOC濃度が約160ppm以上になるとCr(VI)濃度が約 0.7 mg dm^{-3} 以下になっていることから、上記の計算において2-メトキシ-4-メチルフェノール、2,6-ジメトキシフェノールについてはそれぞれのTOC濃度を1/20倍した値を用いた。樹種、改質温度によらず、すべての改質液はほぼ同じCr(VI)還元挙動を示した。Elovitzら¹⁰⁾はフェノール類を用いたCr(VI)還元実験を行い、2-メトキシ-4-メチルフェノール、2,6-ジメトキシフェノールはフェノールと比べてCr(VI)還元能力が強いこと、すなわち電子供与性の置換基に置換されたフェノールはCr(VI)還元能力が強くなることを指摘している。これらのことから改質液によるCr(VI)還元反応において主な役割を果たしているのは、カテコー

Fig. 12 Plot of Cr(VI) concentration versus total amount of phenolic compounds. The compounds contained similar concentration of catechol, hydroquinone, methylhydroquinone, 2-methoxy-4-methyl-phenol, and 2,6-dimethoxy-phenol to that of liquids obtained by hydrothermal treatment.

Fig. 13 Effect of CaO or Ca(OH)_2 addition on total Cr concentration and pH. Reduction was conducted using liquid product of CJ330°C containing 80ppm TOC in Fig.10.

ル、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、2-メトキシ-4-メチルフェノール、2,6-ジメトキシフェノールなどのフェノール類であることがわかる。

また、改質液により還元されたCr(III)を生石灰または消石灰添加により水酸化物沈殿として溶液から除去することについて検討した。生石灰、消石灰として純度がそれぞれ95.15%、92.43%である低品位石灰石由来の生石灰とホタテ貝殻由来の消石灰を用いた¹¹⁾。Fig.10における杉の改質温度330°C、TOC=80ppmの改質液に生石灰または消石灰を添加し5分後の溶液をろ過してろ液の全Cr濃度、pHを測定した。その結果をFig.13に示す。なお、横軸のCaO、 Ca(OH)_2 添加量は純度を基に算出した正味のCaO、 Ca(OH)_2 添加量を示している。生石灰、消石灰ともに500 mg dm^{-3} 以上の添加量でろ液のpHは増大し、全Cr濃度は低下し、約700 mg dm^{-3} 以上において全Cr濃度はほぼ 0 mg dm^{-3} になった。この時のろ過残渣中には Cr(OH)_3 と考えられる褐色の沈殿物が認められた。このように還元されたCr(III)を生石灰または消石灰添加により沈殿物として溶液から除去できることがわかった。

5. 結 言

針葉樹である杉について10Lオートクレーブによる水熱処理試験を行い、亜硫酸炭〜亜硫酸炭並みの発熱量の固体産物を得た。この固体産物は灰分、硫黄分が非常に低く優れた環境負荷低減型燃料である。また固体産物とフィード試料のFT-IR分析結果から水熱処理により杉の脱水、脱炭酸、脱メタン反応が起こっていること、その反応過程は前報³⁾に述べた広葉樹のアカシアマンギウムの水熱処理の場合と同様であることを明らかにした。液体産物である改質液は前報³⁾のアカシアマンギウムの改質液と似ており、

いずれの改質温度で得られたものも酢酸、メタノールなどの酸、アルコール類やフェノール、グアヤコールなどのフェノール類を含んでいた。しかしアカシアマンガウムの場合に認められた 2,6-ジメトキシフェノールは杉の改質液に含まれておらず、このことは広葉樹と針葉樹のリグニンの構造の違いによるものであることを指摘した。さらに両改質液を用いた Cr(VI) 還元実験を行い、いずれの改質液も Cr(VI) を有効に還元すること、改質液中で還元作用をする主な成分はカテコール、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、2-メトキシ-4-メチルフェノール、2,6-ジメトキシフェノールなどのフェノール類であることを明らかにした。また、改質液により還元された Cr(III) を生石灰または消石灰添加により沈殿物として溶液から除去できた。

References

- 1) S. Yokoyama : *Baioenerugi Saizensen*, (Morikita Shuppan, Tokyo, 2001), pp. 1-19, 80-124.
- 2) T. Minowa and T. Ogi : *Sekiyu Gakkaishi*, **41**(1998), 11-21.
- 3) T. Hirajima et al. : *Shigen-to-Sozai*, **119**(2003), 118-124.
- 4) T. Haraguchi : *Mokuzai no Kagaku*, (Bun-eido Shuppan, Tokyo, 1990), pp. 7-152.
- 5) J. Nakano : *Rigunin no Kagaku-Kiso to Oyo-*, (Yuni Koho, Tokyo, 1979), pp. 20-150.
- 6) H. Horiguchi : *Sekigai Kyusyu Zusetsu Soran*, (Sankyo Shuppan, Tokyo, 1989), pp. 337-339.
- 7) A. Hata : *Dojou・Chikasui Osen*, (Yuhikaku, Tokyo, 2001), pp. 1-54.
- 8) T. Asami : *Nihon Dojou no Yugai Kinzoku Osen*, (Agune Gijutu Senta, Tokyo, 2001), pp. 195-212.
- 9) Kougai Boushi no Gijutu to Houki Hensyu Iinkaihen : *Kougai Boushi no Gijutu to Houki(Suishitsuhen)*, (Maruzen, Tokyo, 1996), pp. 415-580.
- 10) M. S. Elvoltz and W. Fish : *Environ. Sci. Technol.*, **12**(1994), 2161-2169.
- 11) K. Sasaki, H. Kobayashi and M. Tsunekawa : *Shigen-to-Sozai*, **117**(2001), 747-752.