

機関番号：12601  
研究種目：若手研究（B）  
研究期間：2009～2010  
課題番号：21760598  
研究課題名（和文） 重金属防腐剤を含有する廃木材の安全なガス化プロセスの開発  
研究課題名（英文） Development of Safe Gasification Process of Waste Wood Containing Heavy Metals  
研究代表者  
松浦 宏行（MATSUURA HIROYUKI）  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・講師  
研究者番号：10463895

## 研究成果の概要（和文）：

重金属を含む薬剤で処理された木材は重金属を含有するため、適切な処理を施さずに処分すると環境汚染や生態系破壊の原因となる。本研究ではCCA処理木材をサーマルリサイクルすることによるエネルギーの有効利用を考え、安全なガス化プロセス開発を目標とした。木材のガス化によって重金属のうち銅やクロムはその大部分が処理残渣に残る一方で、ヒ素は大部分が揮発し、ガス化温度が上昇するにつれその揮発率が大きくなることが判明した。できるだけ低温でガス化を行うことやヒ素を残渣中で安定化する物質の添加が重要である。

## 研究成果の概要（英文）：

Since the waste wood treated by preservatives containing heavy metals contains heavy metals, it may cause the environmental pollution or destruction of ecological systems if waste wood is treated without appropriate measures. In the present study, the utilization of waste wood treated by CCA preservative as an energy source by thermal recycling is considered and thus development of safe gasification process is the target of this study. While most of copper and chromium remains in the residue, arsenic vaporized to gas phase by gasification considerably and the fraction of vaporized arsenic increased with temperature. It is important to gasify waste wood at lower temperature or to add proper materials to stabilize arsenic in the gasification residue.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：高温マテリアルプロセス

科研費の分科・細目：金属生産工学

キーワード：CCA処理木材、重金属、バイオマス、サーマルリサイクル

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 地球温暖化問題が世間一般に注目されるようになり、温暖化原因物質である CO<sub>2</sub> 排出削減技術の開発はこれまで以上に喫緊の課題となっている。大気圏における CO<sub>2</sub> 総量を増加させる化石燃料の使用はできる限り抑制すべきである。CO<sub>2</sub> 排出削減技術としては、エネルギーの高効率利用、発生 CO<sub>2</sub> の回収・貯留・固定化などがあるが、一つに化石燃料の代替材としてバイオマスエネルギーの利用が注目されている。

バイオマスは「再生可能な、生物由来の有機性資源で化石資源を除いたもの」と定義され、生物が太陽のエネルギーを用いて無機物である水と CO<sub>2</sub> から光合成によって生成した有機物であり、人類のライフサイクルの中で生命と太陽エネルギーがある限り持続的に生産可能な資源である。

バイオマスの燃焼により排出される CO<sub>2</sub> は生物の成長過程において光合成により大気中から吸収した CO<sub>2</sub> であることから、バイオマスは人類のライフサイクルの中で大気中の CO<sub>2</sub> 総量を増加させない「カーボンニュートラル」の性質を有し、化石燃料由来のエネルギーや製品をバイオマスに置き換えることで、地球温暖化原因物質の一つである CO<sub>2</sub> の増加を抑制することができる。

バイオマスには、エネルギー密度の低さ、収集・運搬にかかるコスト、高効率でのエネルギー変換技術の開発の遅れなどの課題があるが、日本で利用可能なバイオマスは約 1261 PJ/年（原油換算 3300 万 kL/年）と、日本の一次エネルギー供給量の約 5 % に匹敵するため、再生可能な新エネルギー資源としてバイオマスはなお一層の有効利用が図られるべきである。

(2) 日本におけるバイオマスエネルギーとして有望視されるものに木質系バイオマスがある。木質系バイオマスの利用方法として、大別してエネルギーユース、マテリアルユースがあり、最終的には直接燃焼、炭化、混焼、ガス化などによりサーマルエネルギーとしてリサイクル利用される。本研究では、マテリアルとして利用された廃棄木質系バイオマスの利用に着目しており、日本での廃棄木質系バイオマスの発生量は約 1300 万 t/年である。木質系バイオマスの利用促進はエネルギー利用という観点とともに、廃棄・埋設・腐敗のプロセスにおいて生じるメタンガス（メタンガスの温室効果は CO<sub>2</sub> の 21 倍）の発生を抑制するという異なった観点からも重要である。

市場の木材製品はほぼ全てが、木材腐朽菌に対する殺滅、増殖防止のためになんらかの木材防腐剤によって処理されている。水溶性木材防腐剤のうち、クロム・銅・ヒ素化合物

系（CCA）防腐剤は、これら無機化合物の水溶剤を注入処理、反応処理を経て木材に不溶性化合物として定着するものであり、世界でこれまで最も大量に用いられてきたが、現在は人体に対する毒性や排出基準の強化などにより、現在、日本では使用されていない。しかし、日本において CCA 処理木材は過去数十年にわたり保存処理木材の約 60 % のシェアを占めている。1960 年から 2002 年まで日本で生産された CCA 処理木材の総生産量は約 860 万 m<sup>3</sup> であり、住宅資材、外構用材、産業用材として主に利用されており、特に CCA 処理木材全生産量の約 6 割は住宅用土台として使用されてきた。そのため、今後数十年間にわたり使用済み CCA 処理木材が大量に廃棄されると予想される。また、CCA 処理木材は日本ではすでに生産されていないが、現在でも主に北米から約 25 万 m<sup>3</sup>/年が土台材やエクステリア材として輸入されていると考えられている。CCA は不溶性化合物として木材に定着するものの、経年変化や腐朽によって CCA 処理木材から重金属元素が溶出することが報告されており、未処理のまま廃棄・埋設することは土壌・水質汚染を引き起こす原因となる。

CCA 処理された廃木材をサーマルリサイクルによりエネルギー利用する手段は、廃木材中の重金属元素の集中回収処理と無害化の観点から有望であると考えられる

## 2. 研究の目的

CCA 処理廃木材は今後国内で大量に発生すると考えられるため、環境保全の観点からその最適な処理方法をあらかじめ考えておく必要がある。また木質系バイオマス有効利用のための木材のガス化プロセスの最適プロセス条件を提案する観点から、本研究はエネルギー供給問題に資するとともに、地球温暖化防止技術開発に有用である。

本研究では種々のガス化条件下で CCA 廃木材のガス化挙動を調査し、温度、雰囲気を変化させた際の CCA 処理木材に含まれるクロム、銅、ヒ素の重金属元素の挙動を調査する。重金属元素を環境中に拡散させることなく安全にガス化を行うための最適プロセス条件構築の指針を提案する。

## 3. 研究の方法

(1) CCA 処理木材内部での CCA 防腐剤の分布状況を確認するため、木材の表面から内部に向かって、区分して木材試料をサンプリングし、各試料の化学分析を行った。木材試料を酸に溶解し、溶液中のクロム、銅、ヒ素を ICP 発光分光分析装置を用いて定量した。

(2) CCA 処理木材のガス化実験には図1に示す実験装置を用いた。電気炉を所定温度に加熱した後、CCA 木材試料約 3 g をアルミナ坩堝内部に充填し、坩堝を電気炉均熱帯中央部に挿入し、一定温度の下 873~1273 K の温度範囲でガス化した。電気炉内部にアルミナ坩堝を挿入した時点を実験開始時間とした。導入ガスには空気、アルゴン、酸素を用い、2 種類のガスをガス混合機で混ぜることで導入ガス中の酸素分圧を 0.105~0.300 atm に制御した。ガス混合機により酸素分圧を変化させる際、十分に目的の雰囲気を作成するため混合ガスを 30 分間電気炉反応管内部に流した後、燃焼実験を行った。木材試料中の炭化水素を全て燃焼させるため、質量分析計で燃焼ガスの分析を行い、CO<sub>2</sub> ガスピークが検出できなくなるまで燃焼した。排ガスは 10 vol% HNO<sub>3</sub> 溶液 50 mL を入れたガスバブラー 2 本を通して液体中に捕捉した。

実験後の焼却残渣中クロム、銅、ヒ素の分析には酸溶解-ICP 発光分光分析法を用いた。実験後、焼却残渣の入った Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩堝をデシケーター内部で乾燥させ、坩堝と残渣の合計重量を測定した後、葉さじを用いて焼却残渣を 300 mL コニカルビーカー内に全量回収した。回収後の坩堝重量を測定することで試料の全量回収を確認した。硝酸約 30 mL を添加して試料を加熱し、不溶解物が残る場合にはさらに硫酸(1+1)を加えて加熱溶解した。試料を完全に溶解させた後に室温まで冷却し、溶液を 5B のろ紙で濾した後、250 mL メスフラスコにメスアップした溶液を ICP 発光分光分析に供した。10 vol% HNO<sub>3</sub> 溶液 50 mL × 2 の排ガス吸収液は、それぞれを 5B のろ紙でろ過して 100 mL メスフラスコにてメスアップした溶液を ICP 発光分光分析に供した。

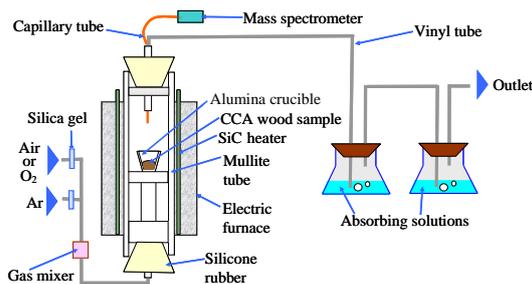


図1 ガス化実験装置の概略図

#### 4. 研究成果

##### (1) CCA 防腐剤の分布状況

CCA 防腐剤で処理された柱状の木材より図2のような板を切り出し、さらにその板を外縁部より 4 箇所にて区切って試料を採取した。図3に4区分した各位置における木材中クロム、銅、ヒ素濃度を示す。図より、他の部分

と比較して、最も外縁部である Sample1 中に高濃度のクロム、銅、ヒ素が含まれていることがわかる。これより、柱状の CCA 処理木材試料の表層部分に主として薬剤が含浸していることが確かめられた。以降の実験では、CCA 処理木材の表面より 13 mm の表層部分を微粉碎したものを CCA 処理木材試料とした。試料のクロム、銅、ヒ素濃度はそれぞれ平均で 0.26 mass%、0.16 mass%、0.25 mass%であった。

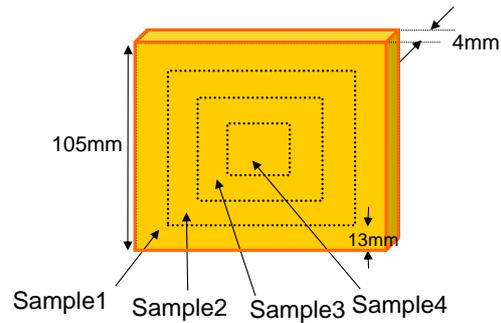


図2 CCA 処理木材の試料採取方法

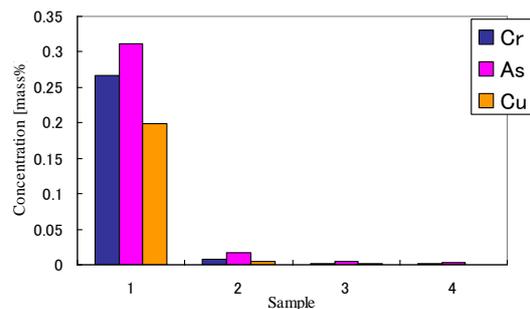


図3 CCA 処理木材の各部位におけるクロム、銅、ヒ素濃度

##### (2) CCA 処理木材のガス化実験

図4~6には CCA 処理木材試料をガス化した後の残渣中のクロム、銅、ヒ素の各濃度とガス化温度の関係を示し、図7~9には各元素の揮発率とガス化温度の関係を示す。ここで、各元素の揮発率は投入した試料に含まれる各元素の量、および残渣中の各元素の分析濃度をもとに、物質収支により計算した計算値である。

残渣中のクロム濃度はガス化温度に対して明確な関係がなく、大きくばらついている。銅については、ガス化温度に関わらず残渣中の濃度はほぼ一定であり、温度の上昇によって揮発率がやや大きくなるものの、最大でも 30 %程度であった。温度上昇による銅の揮発率の増加は後述するように、ガス化残渣中の重金属元素が完全に溶解しなかったためである。一方で、ヒ素はガス化温度が高くなるにつれて残渣中の濃度が減少し、揮発量が増えており、1600 K では全量が蒸発した。また、

いずれの元素の挙動において、ガス化時の酸素分圧はほとんど影響しなかった。

1273 K を超える高温での燃焼後の残渣は酸では完全溶解出来ず、不溶解物が残存した。図 7~9 は残渣灰の分析結果をもとに算出したため、坩堝からの残渣の回収時における誤差、酸に溶解しなかった残渣の影響が現れる。したがって、高温でのガス化実験の結果には不溶解成分の影響が含まれ、誤差が大きくなる。クロムのガス化残渣中濃度、および揮発率は、銅やヒ素の結果と比較してばらつきが大きい。不溶解物を同定するため、ろ紙上に残った緑色の粉末状不溶解物を、空気乾燥後に葉さじで回収し、乳鉢で十分に粉碎・混合した後に粉末 XRD 分析に供した。図 10、11 にガス化温度 1473 K および 1673 K、空気雰囲気下でのガス化残渣の XRD 分析結果を示す。図に示した回折ピークの同定結果より不溶解物にはクロムが多く含まれ、また、銅も残存していることが確認された。これより、クロムの分析結果の大きなばらつきは不溶解物に起因するものであり、木材に含まれていたクロムの大部分は蒸発せずに残渣中に残存しているものと考えられる。また、銅に関しても不溶解物中に銅が存在することから、実際の蒸発率は図 8 に示す値よりも若干低いと考えられる。

表 1 に、各元素の CCA 保存剤、CCA 処理された木材、およびガス化による揮発種とガス化残渣中の酸化数を示す。クロムは保存剤中に 6 価として含まれるが、処理木材およびガス化残渣には 3 価として含まれる。ヒ素は 5 価として含まれるが、揮発種は 3 価であった。銅はガス化残渣中で一部 1 価に変わる。特にヒ素の揮発を抑制してガス化残渣中に濃縮するという観点からはヒ素の 5 価から 3 価への還元を防止することが重要であると考えられる。5 価のヒ素酸化物が安定となるようにガス化の際にたとえば石灰を添加するなどの対策が有効である可能性があるが、今後さらに実験を通して検証する必要がある。

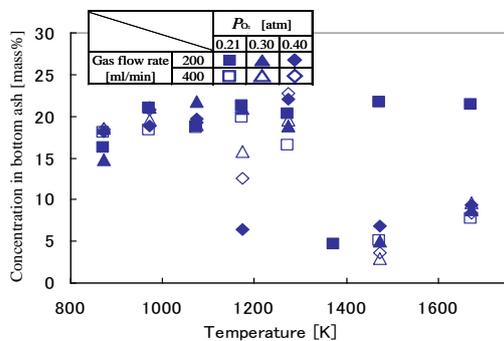


図 4 ガス化温度と残渣のクロム濃度の関係

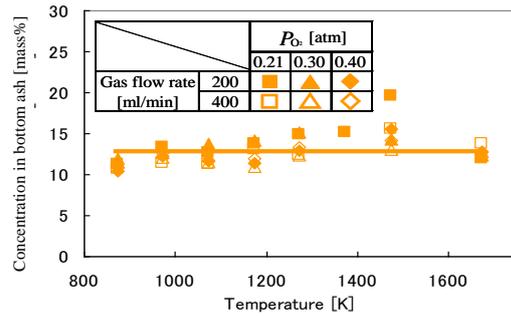


図 5 ガス化温度と残渣の銅濃度の関係

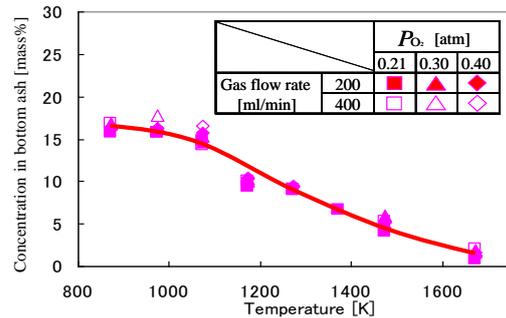


図 6 ガス化温度と残渣のヒ素濃度の関係

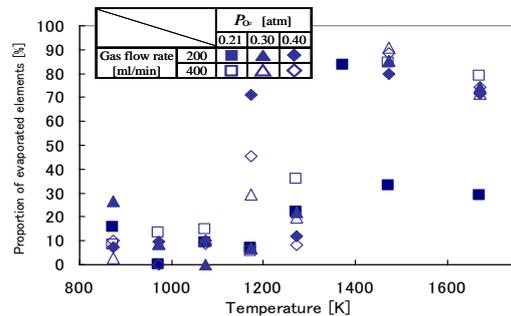


図 7 ガス化温度とクロムの揮発率の関係

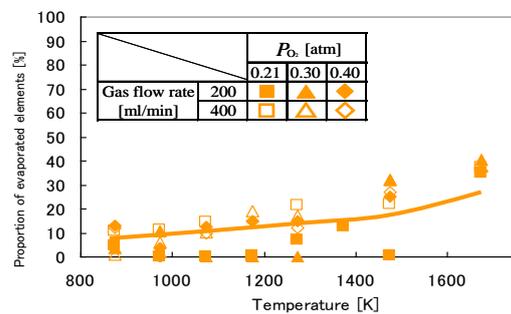


図 8 ガス化温度と銅の揮発率の関係

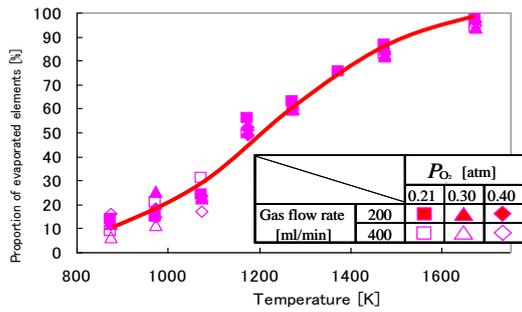


図9 ガス化温度とヒ素の揮発率の関係

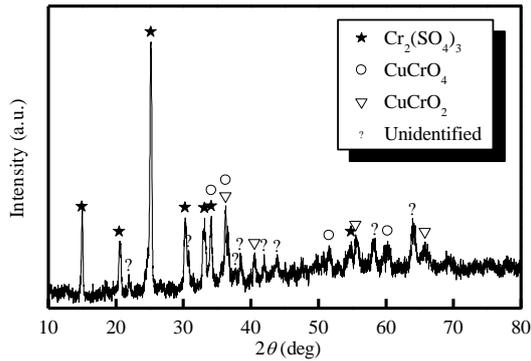


図10 1473 K、空気雰囲気下での CCA 処理木材のガス化残渣の XRD 測定結果

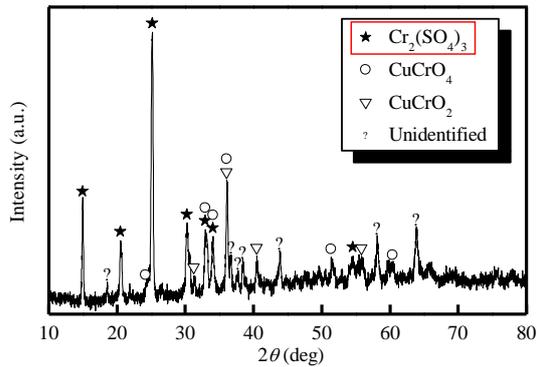


図11 1673 K、空気雰囲気下での CCA 処理木材のガス化残渣の XRD 測定結果

表1 CCA 保存剤、CCA 処理された木材、およびガス化による揮発種とガス化残渣中のクロム、銅、ヒ素の酸化数

	CCA 保存剤	CCA 処理木材	ガス化処理後	
			残渣	揮発種
クロム	+6	+3	+3	-
銅	+2	+2	+2/+1	-
ヒ素	+5	+5	+5	+3

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[その他]

ホームページ等

<http://moon.k.u-tokyo.ac.jp/matsuura/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松浦 宏行 (MATSUURA HIROYUKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・講師

研究者番号：10463895

### (2) 研究分担者

( )  
研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )  
研究者番号：