

CCA 処理木材の燃焼時における重金属元素の挙動

物質系専攻 56144 松本 貴彦

指導教員：月橋 文孝 教授

キーワード：木質バイオマス、CCA 処理木材、焼却、重金属元素、蒸発反応

1. 緒言

カーボンニュートラルの観点から、環境に優しい新エネルギー源としてのバイオマスの利用が期待されている。日本には未利用の木質バイオマスが大量に存在し、焼却処理によるエネルギー利用の実用化が進められている。しかし、木質バイオマスを利用する際の、銅、クロムおよびヒ素を含有するCCA(Chromated Copper Arsenate)薬剤で保存処理された木材の燃焼プラントへの混入が問題となっている。この廃木材は過去 40 年間に大量に使用されてきた経緯があり、現在は生産されていないが、今後数十年にわたり大量に廃棄されると予想されており、CCA処理木材の焼却の結果、ヒ素が蒸発することによる生体及び環境への悪影響が懸念されている。そこで、ヒ素などの重金属元素の蒸発挙動を明らかにするため、燃焼温度 873~1673K、酸素分圧 0.21~0.40atmでのCCA処理木材の燃焼時における重金属元素の挙動の調査を行った。

2. 実験方法

2-1. 装置

実験装置をFig.1に示す。実験装置は、シリカゲルで脱水処理したAr、O₂、空気ガス、流量計、ガス混合機、電気炉、質量分析計、排ガス吸収液からなる。電気炉の加熱はSiC抵抗発熱体により、電気炉内部にはムライト反応管(内径 50mm、外径 60mm、長さ 1000mm)を設置し、試料容器としてアルミナ坩堝(外径 38mm、高さ 45mm、容量 30ml)を用いた。

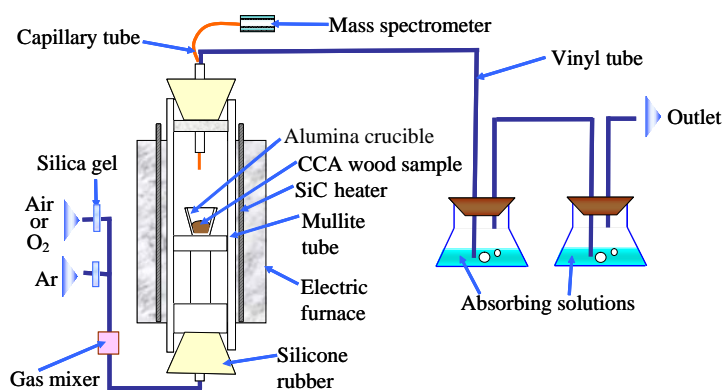


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

2-2. 試料

実験試料として、柱状(105×105×425mm)のCCA処理木材を入手した。木材柱の表層部分に主に薬液が浸透していることが目視により確認できたことから、断面の中心から周辺部にかけての薬液の濃度分布を見るため、CCA木材試料を断面に垂直に約4mmの厚さに切断し、Fig.2に示す薄板の中央から

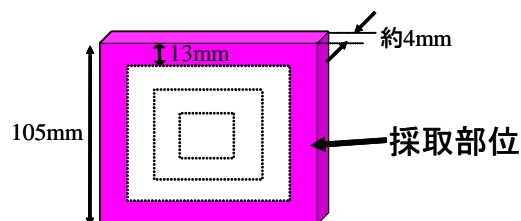


Fig.2 CCA wood sheet.

周辺部にかけて等間隔で4つに区切り、それぞれステンレス製鉢を用いて十分に粉砕処理したものを酸溶解し、ICP 発光分光分析法で分析した。Fig.2 に示す一番外側の部位に主に銅、クロム、ヒ素の含侵が確認出来た。これより、Fig.2 に示す表層部分を採取し、十分に粉砕処理したものを燃焼用試料として用いた。

2-3.方法

電気炉を所定温度に加熱した後、CCA木材試料約3gをアルミナ坩堝内部に充填させ、坩堝を電気炉均熱帯中央部に挿入し、酸素分圧 0.21~0.40atm、ガス流量 200ml/minおよび 400ml/min、一定温度の下 873~1673Kの温度範囲で 150 分間燃焼させた。また、質量分析計で燃焼後のガスの分析をした。質量分析計へのガス試料の導入にはシリカキャピラリチューブ(内径 30 μ m, 長さ約 2m)を用い、キャピラリチューブを反応管内部まで挿入してガスの分析を行った。排ガスは 10vol% HNO_3 溶液 50ml \times 2、あるいは 0.4mass% NaOH 溶液 50ml \times 2 に吸収・処理した。

実験後の焼却残渣を硝酸および硫酸の混酸で加熱溶解させ、ICP 発行分光分析法により銅、クロム、ヒ素の分析を行った。また、排ガス吸収液、および実験後に回収したビニールチューブ内壁を硝酸で洗浄した液を同様に ICP 発光分光分析法で分析した。

3.結果および考察

クロム、ヒ素、銅の蒸発率と反応温度の関係をそれぞれ Figs.3~5 に示す。各元素の蒸発率は、残渣灰の分析結果と CCA 木材試料中の各元素濃度の平均値との物質収支から算出している。

Figure3~5 より、反応温度の増加と共にヒ素の蒸発率が増加する一方、銅は大部分が残渣灰中に残存した。この結果は、導入ガス中の酸素分圧およびガス流量に依存せず、主に反応温度によるものであった。一方、クロムの蒸発率はバラツキの大きい結果を得た。1273K以上での燃焼後の残渣は酸で完全に溶解できず、不溶解物が残存した。Figs.3~5 の結果

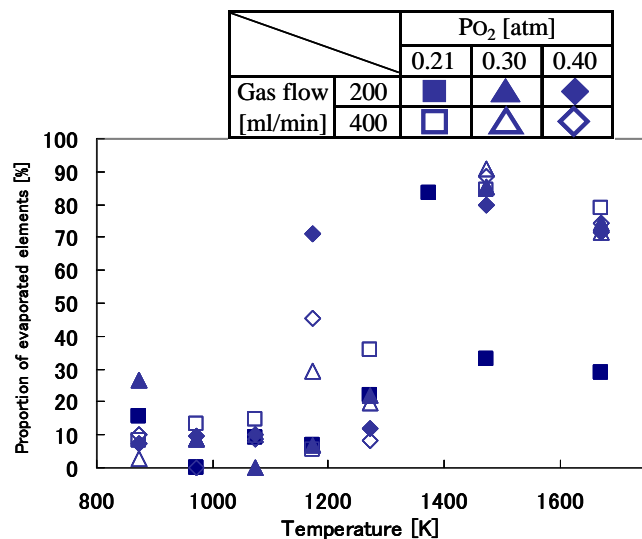


Fig.3 Relationship between removal ratio of chromium and temperature.

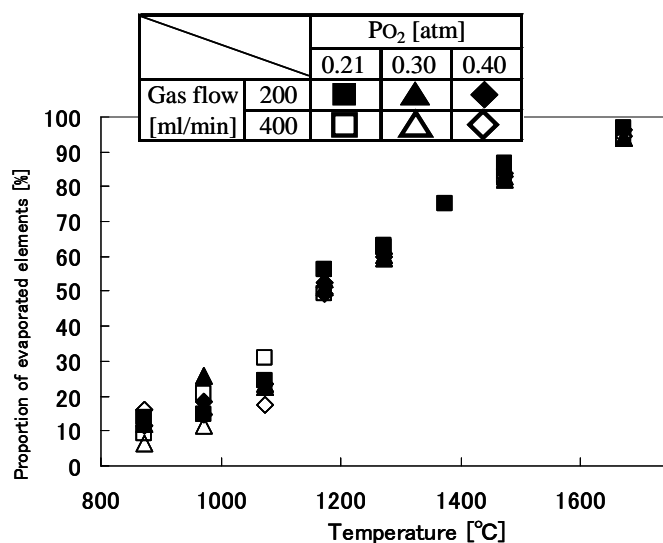


Fig.4 Relationship between removal ratio of arsenic and temperature.

は残渣灰の分析結果より算出したものであるため、酸に溶解しなかった残渣の影響がある。不溶解物の相同定をするため、酸に溶解しなかった残渣に対する粉末XRD測定を行った。サンプルとして、1473Kおよび1673K、共に空気雰囲気下、ガス流量 400ml/minでの燃焼後の残渣の酸不溶解物を用いた。主として $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ の相が確認でき、 CuCrO_2 、 CuCrO_4 の相も存在した。よって、不溶解物のほとんどがクロムであり、

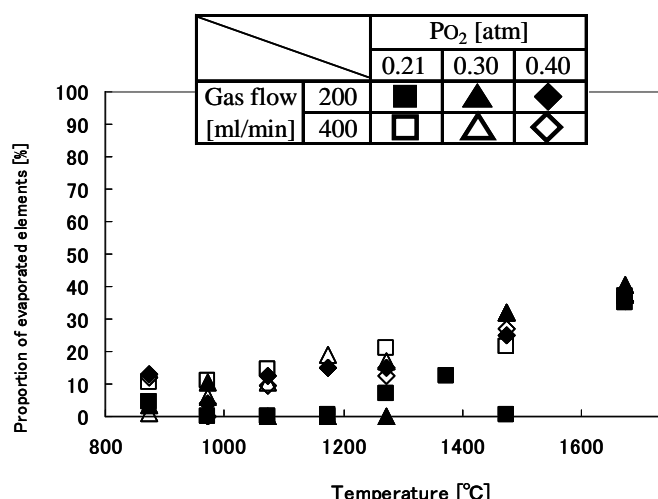


Fig.5 Relationship between removal ratio of copper and temperature.

幾分か銅も溶解していることが確認出来た。これより、Fig.3のクロムの結果のバラツキは不溶解物に起因するものであり、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Fig.5において1473~1673Kで約30%の蒸発率が示されているが、不溶解物中に銅が確認出来たことから、実際の蒸発率は若干低いと考えられる。

CCA処理木材の燃焼時に揮発するヒ素の形態を調査するため、質量分析計による燃焼ガスの分析を行った。 As 、 AsO 、 AsO_2 、 As_2O_3 のピークを観測し、ヒ素の主な蒸気種は As_2O_3 であった。これより、CCA処理木材の燃焼時にヒ素は As_2O_3 あるいは As_4O_6 の形態で蒸発していると推測できる。

排ガス吸収液の分析の結果、吸収液中へのヒ素の溶解量は無視できるほど少なく、CCA木材試料中に含まれているヒ素の1%未満だった。10vol% HNO_3 溶液、0.4mass% NaOH 溶液の結果に差はなかった。一方、ビニールチューブ内壁を硝酸で洗浄した液の分析の結果、ヒ素は反応温度、導入ガス流量の増加と共にチューブ内壁に付着する量が増加し、Fig.4に示すヒ素の蒸発量の約10%のヒ素を検出した。これより、蒸発したヒ素は冷却により凝縮すると考えられる。

4.結言

ステンレス製鉢を用いて十分に粉碎・混合処理したCCA処理木材約3gを、酸素分圧0.21~0.40atm、ガス流量200ml/minおよび400ml/min、一定温度の下873~1673Kの温度範囲で150分間燃焼させた。ヒ素の蒸発率は反応温度の増加と共に高くなり、約1600Kで全量揮発した。この際、ヒ素は主として毒性の強い As_2O_3 あるいは As_4O_6 の形態で蒸発していると推測される。一方、銅およびクロムは大部分が残渣灰中に残存した。これら重金属元素の挙動は、導入ガス中の酸素分圧およびガス流量に依存しなかった。

文献

- 1) 西谷隆司ら：大阪市立環科研報告 平成5年度 第56集, pp.46-52(1994)
- 2) Lieve Helsen et al.: Environmental Pollution, 134(2005), pp.301-314
- 3) Lieve Helsen: Environmental Pollution, 137(2005), pp.305-315