

第3章 CCA 処理木材の燃焼

3-1.完全燃焼

CCA 木材試料を様々な実験条件の下で完全燃焼させた時の重金属元素の挙動の調査を行った。ここで、完全燃焼とは CCA 木材試料中から炭化水素が全量蒸発し、残渣重量の減少がなくなるまでの燃焼を指す。

3-1-1.実験方法

実験装置を Fig.3-1-1 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(株)ニッカトーのムライト反応管(材質記号;HB, 60×50×1000mm)を設置し、試料容器として(株)ニッカトーのアルミナ坩堝(材質記号;SSA-S, 番号;C1, 外径 38mm, 高さ 45mm, 容量 30ml)を用いた。

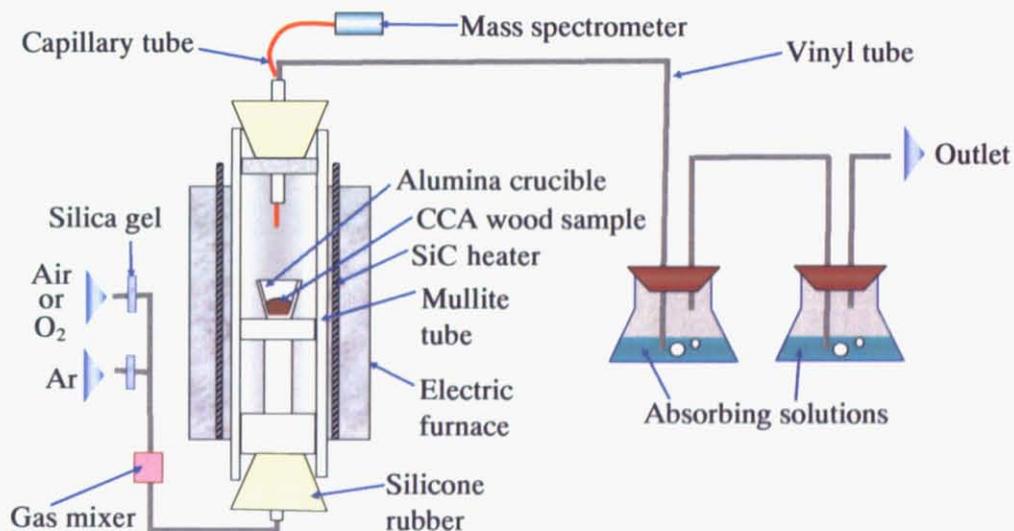


Fig.3-1-1 Schematic diagram of experimental apparatus.

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し、坩堝を電気炉均熱帯中央部に挿入し、一定温度の下 873~1273K の温度範囲で燃焼させた。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 0.105~0.300atm 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達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、CO₂ ガスピークが検出できなくなるまで燃焼した。質量分析計には、日電アネルパ(株)のガス分析装置 TE-360B を用いた。質量分析計へのガス試料の導入にはジーエルサイエンス(株)のフューズドシリカキャピラリチューブ(内径 250 μ m, 外径 350 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。

ガス分析中の質量分析計の真空計の圧力は、約 1.0×10^{-5} torr であった。ここで、木材試料から炭化水素を全量揮発させるのは、炭化水素類が残存していると焼却残渣を酸溶解させる際に溶液中に炭化水素類が残存し、液がタール状となり、残渣が溶解せず分析が不可能となることをあらかじめ確認したためである。排ガスは 10vol% HNO_3 溶液 50ml \times 2 に吸収・処理した。

実験後の焼却残渣中の銅、クロム、ヒ素の分析に酸溶解-ICP 発光分光分析法を用いた。実験後、焼却残渣の入ったアルミナ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 300ml 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 30ml 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、250ml 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。10vol% HNO_3 溶液 50ml \times 2 の排ガス吸収液は、それぞれを 5B のろ紙で濾して 100ml 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。

3-1-2.結果

3-1-2a.焼却残渣の分析結果

実験条件を Table3-1-1 に示す。

Table3-1-1 Experimental conditions.

Sample	Weight of CCA wood sample [mg]	Temperature [K]	Time [min]	Oxygen partial pressure [atm]	Gas flow rate [ml/min]
CW1	3002.2	873	150	0.210	200
CW2	3005.2	1073	123	0.210	200
CW3	3006.8	1273	100	0.210	200
CW9	3017.9	873	370	0.105	200
CW10	3017.8	1073	255	0.105	200
CW11	3006.1	1273	215	0.105	200
CW12	3014.4	873	162	0.300	200
CW13	3005.6	1073	124	0.300	200
CW14	3000.9	1273	90	0.300	200

Table3-1-1 に示す実験時間は、質量分析計で CO_2 ガスピークが検出できなくなった時間を記載している。反応温度および導入ガス中の酸素分圧の増加と共に、 CO_2 ガスピークが消失するまでの時間が短縮した。 CO_2 ガスピークの消失が、試料からの炭化水素の全量揮発を示していることを確かめるため、Table3-1-1 中のそれぞれのサンプルにおいて CO_2 ガスピーク消失後に反応管内部から試料を取り出して坩堝と残渣の合計の重量を測定し、さらに 30 分間電気炉内部に挿入して加熱した後に再び重量を測定した。この操作を 2 回繰り返した。 CO_2 ガスピーク消失後の重量と、再加熱後の重量の差は 0.数 mg の範囲内でほぼ一定であった。このことから、Table3-1-1 に示す時間で炭化水素が全量揮発していることが確かめられた。

焼却残渣の分析結果を Table3-1-2 に示す。

Table3-1-2 Analysis results of bottom ash.

Sample	Weight of bottom ash [mg]	ICP data [ppm]			Volume after dilution [ml]	Concentration of elements in bottom ash [mass%]			Percentage of evaporated elements against content of feedstock [%]		
		Cr	As	Cu		Cr	As	Cu	Cr	As	Cu
CW1	36.4	33.089	26.41	21.211	250	22.7	18.1	14.6	-5.10	11.4	-10.4
CW2	32.9	26.903	17.862	17.862	250	20.4	13.6	12.9	14.5	40.1	11.4
CW3	31.5	28.125	10.869	10.869	250	22.3	8.63	13.9	10.7	63.6	8.78
CW9	39.2	31.886	25.555	21.876	250	20.3	16.3	14.0	-0.757	14.7	-13.3
CW10	38.8	30.609	20.834	20.634	250	19.7	13.4	13.3	3.28	30.5	-6.85
CW11	31.9	28.742	10.129	20.392	250	22.5	7.90	16.0	8.82	66.1	-6.01
CW12	40.5	28.139	25.841	21.354	250	17.4	16.0	13.2	11.0	13.6	-10.7
CW13	37.5	24.601	20.057	18.963	250	16.4	13.4	12.7	21.9	32.8	1.40
CW14	33.7	27.467	11.358	20.505	250	20.4	8.40	15.2	12.7	61.9	-6.78

Table3-1-2 中に、残渣灰中の重金属元素濃度、および燃焼によって蒸発した重金属元素の割合を表している。これらの値は、残渣灰の ICP-AES の結果および Table2-3-2 に示す 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た。このため、Table3-1-2 中で、蒸発した元素の割合が負の値を示す場合がある。Table3-1-2 中の残渣灰の重量は、燃焼実験前の坩堝の重量と、実験後の残渣の入った坩堝重量との差から算出した。

残渣灰中の重金属元素濃度と反応温度との関係を Fig.3-1-2 に、揮発した重金属元素の割合と反応温度との関係を Fig.3-1-3 に示す。Table3-1-2 において蒸発率が負の値を示す場合はその値を 0 として Fig.3-1-3 に示した。

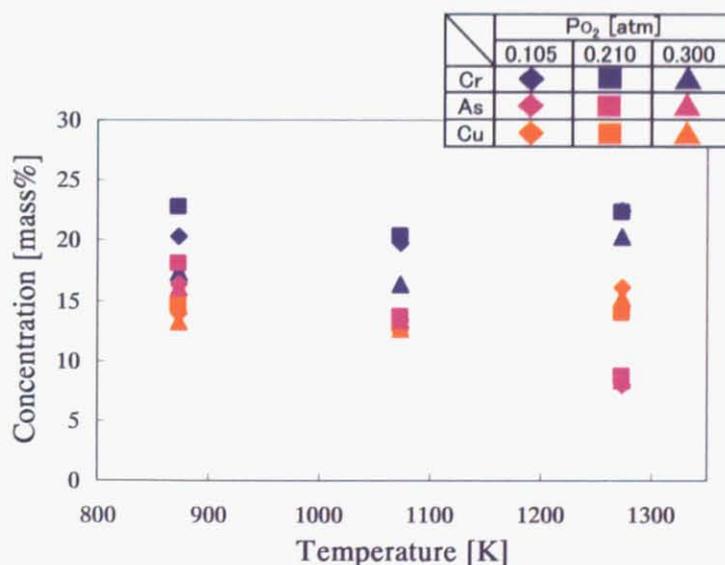


Fig.3-1-2 Relationship between composition of heavy metal elements in bottom ash and temperature.

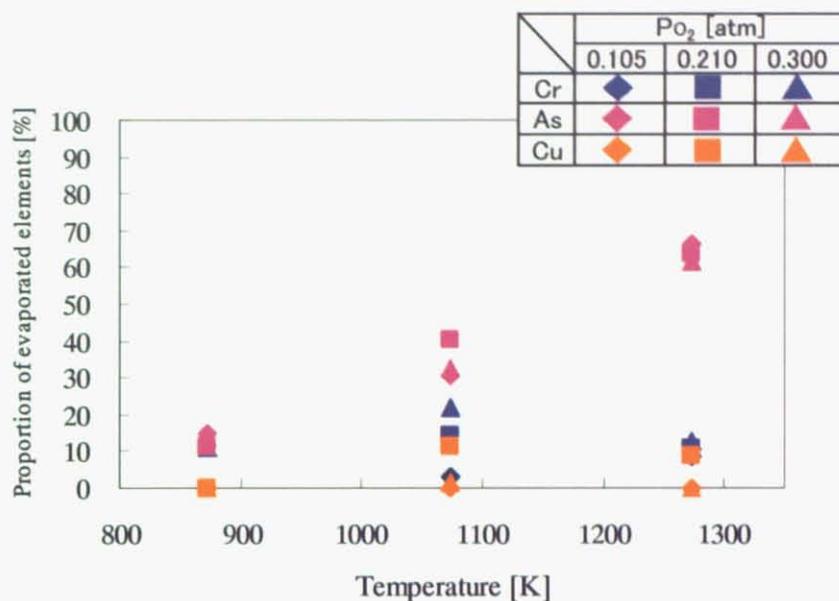


Fig.3-1-3 Relationship between removal ratio of heavy metal elements and temperature.

Figure3-1-3 より、銅およびクロムはほぼ全量が残渣灰中に残存する一方、ヒ素は反応温度の上昇と共に蒸発率が増加した。また、Fig.3-1-2 より、銅およびクロムの残渣灰中の濃度は反応温度に依存せずほぼ一定であるが、残渣中のヒ素濃度は反応温度の上昇と共に減少した。導入ガス中の酸素分圧は、Table3-1-1 に示すように木材中の炭化水素の燃焼終了までの時間に影響したが、重金属元素の蒸発挙動への影響はなかった。

3-1-2b.排ガス吸収液の分析結果

排ガス吸収液の分析結果を Table3-1-3 に示す。

Table3-1-3 Analysis results of absorption solution.

Sample	Volume of 10vol% HNO ₃ solution [ml]	Furnace temperature [K]	Oxygen partial pressure [atm]	ICP-AES data [ppm]			Volume after dilution [ml]	Percentage of each elements in the solution against content of feedstock [%]		
				Cr	As	Cu		Cr	As	Cu
CW9first	50	873	0.105	<0.000	0.087	<0.000	100	0.000	0.116	0.000
CW9second	50	873	0.105	<0.000	0.000	<0.000	100	0.000	0.000	0.000
CW10first	50	1073	0.105	<0.000	0.001	<0.000	100	0.000	0.001	0.000
CW10second	50	1073	0.105	<0.000	0.000	<0.000	100	0.000	0.000	0.000
CW11first	50	1273	0.105	<0.000	0.342	<0.000	100	0.000	0.458	0.000
CW11second	50	1273	0.105	<0.000	0.223	<0.000	100	0.000	0.299	0.000
CW12first	50	873	0.300	<0.000	0.353	<0.000	100	0.000	0.472	0.000
CW12second	50	873	0.300	<0.000	0.251	<0.000	100	0.000	0.336	0.000
CW13first	50	1073	0.300	<0.000	0.197	<0.000	100	0.000	0.264	0.000
CW13second	50	1073	0.300	<0.000	0.108	<0.000	100	0.000	0.145	0.000
CW14first	50	1273	0.300	<0.000	0.470	<0.000	100	0.000	0.631	0.000
CW14second	50	1273	0.300	<0.000	0.304	<0.000	100	0.000	0.408	0.000

Table3-1-3 には、サンプル CW9～14 の燃焼実験での排ガス吸収液の分析結果を示している。サンプル名中の first 及び second という表記は、2 つの吸収液中に排ガスが通過する順序を表している。Table3-1-3 には、燃焼前の CCA 木材試料中に含まれていた重金属元素量のうち吸収液中に捕集された量の割合を表しており、これらの値は Table3-1-3 に示す排ガス吸収液の分析結果および Table2-3-2 に示す 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。

Table3-1-3 より、吸収液中に僅かにヒ素の溶解を確認し、その溶解量は反応温度および酸素分圧の増加と共に大きくなる傾向が見られた。しかし、Table3-1-2 に示すヒ素の蒸発率と比較して Table3-1-3 に示す液中へのヒ素の吸収量は非常に小さく、蒸発したヒ素量のおよそ 1/100 程度であった。

3-1-2c. 焼却残渣の粉末 XRD 測定

焼却残渣中に存在する銅、クロム、ヒ素の化学種を特定するため、焼却残渣の粉末 X 線回折を行った。実験条件を Table3-1-4 に示す。

Table3-1-4 Experimental conditions for XRD analysis.

Sample	Weight of sample [mg]	Weight of bottom ash [mg]	Temperature [K]	Time [min]	Oxygen partial pressure [atm]	Gas flow rate [ml/min]
CW4	2997.0	37.8	873	210	0.21	200
CW5	3053.1	38.9	973	210	0.21	200
CW6	3000.4	35.3	1073	180	0.21	200
CW7	3013.4	37.4	1173	180	0.21	200
CW8	3000.5	31.4	1273	180	0.21	200
CW95	3002.5	25.8	1473	150	0.21	200
CW96	3001.3	20.5	1673	150	0.21	200

3-1-1 節に示す手法で CCA 木材試料の燃焼を行い、焼却残渣を得た。但し、坩堝投入時に試料から発生する有害ガスによる暴露、反応管の破損などを防ぐため、1473K 及び 1673K での燃焼においては、あらかじめ 3g の CCA 木材試料を充填させた坩堝を電気炉反応管内部の均熱帯部分に設置しておき、その後電気炉を目的温度まで昇温させる手法を採用した。5°C/min で昇温させ、所定温度で木材中の炭化水素が燃焼するまでの時間保持し、8°C/min で温度を下げ、十分に炉温度が下がった時点で電気炉反応管内部から試料を取り出した。Table3-1-4 中の実験時間は、Table3-1-1 に示す実験時間をもとに、木材中の炭化水素を燃焼させるのに十分な時間と設定した。実験後、焼却残渣の入ったアルミナ坩堝をデシケーター内部で乾燥させ、坩堝および試料重量を測定した後、葉さじを用いて焼却残渣を全量回収し、乳鉢で十分に挽いて混合したものを試料とし、粉末 XRD 測定を行った。

粉末 XRD 測定結果を Figs.3-1-4～3-1-10 に示す。

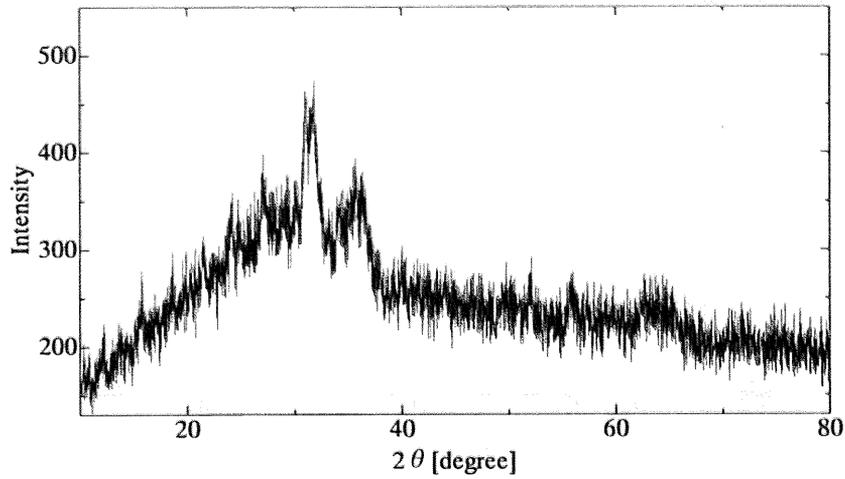


Fig.3-1-4 XRD pattern of sample CW4 burned at 873K.

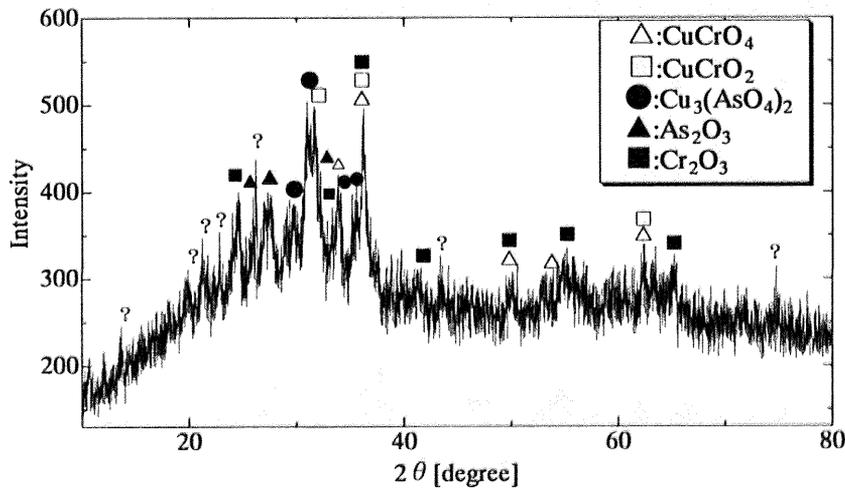


Fig.3-1-5 XRD pattern of sample CW5 burned at 973K.

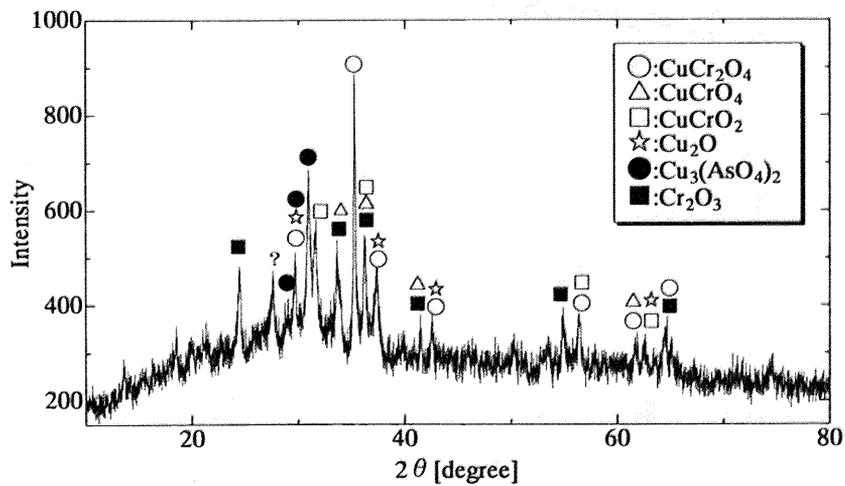


Fig.3-1-6 XRD pattern of sample CW6 burned at 1073K.

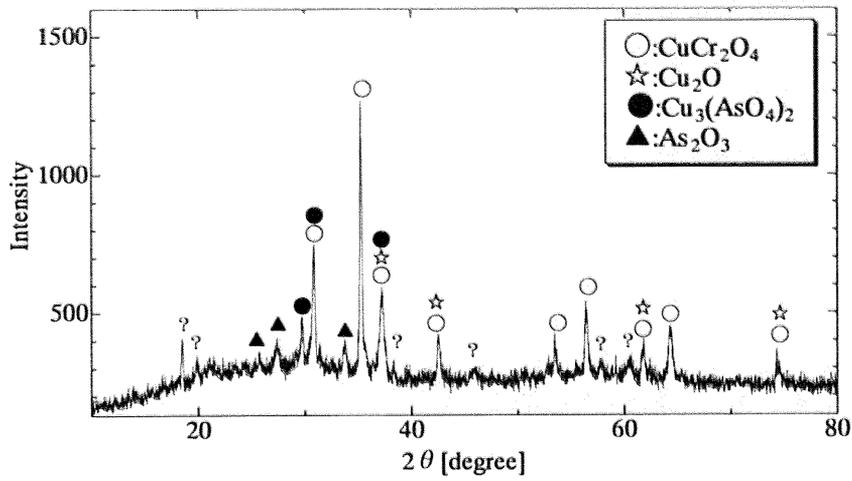


Fig.3-1-7 XRD pattern of sample CW7 burned at 1173K.

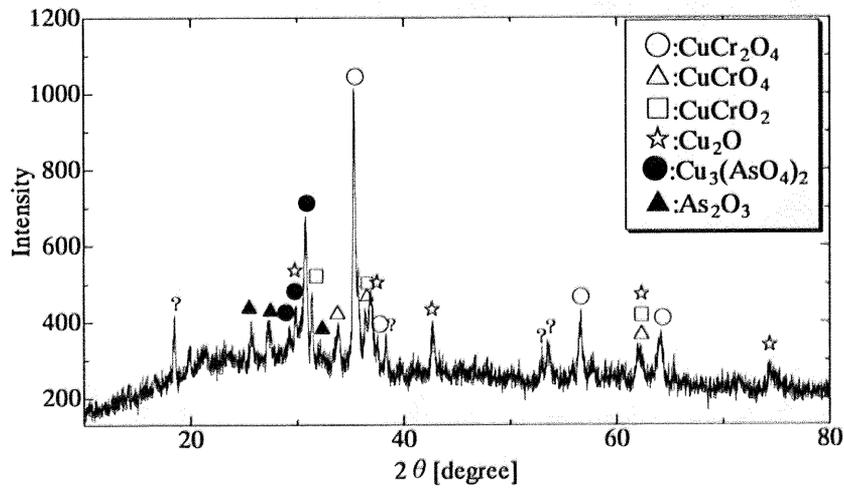


Fig.3-1-8 XRD pattern of sample CW8 burned at 1273K.

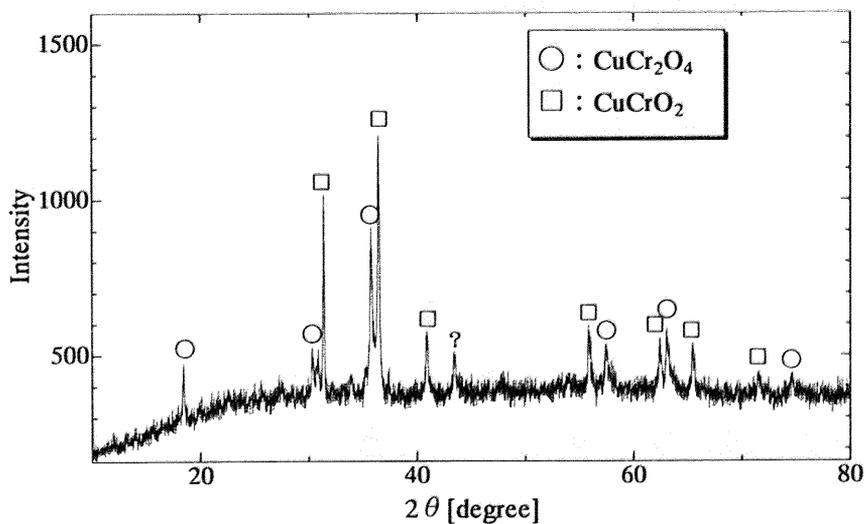


Fig.3-1-9 XRD pattern of sample CW95 burned at 1473K.

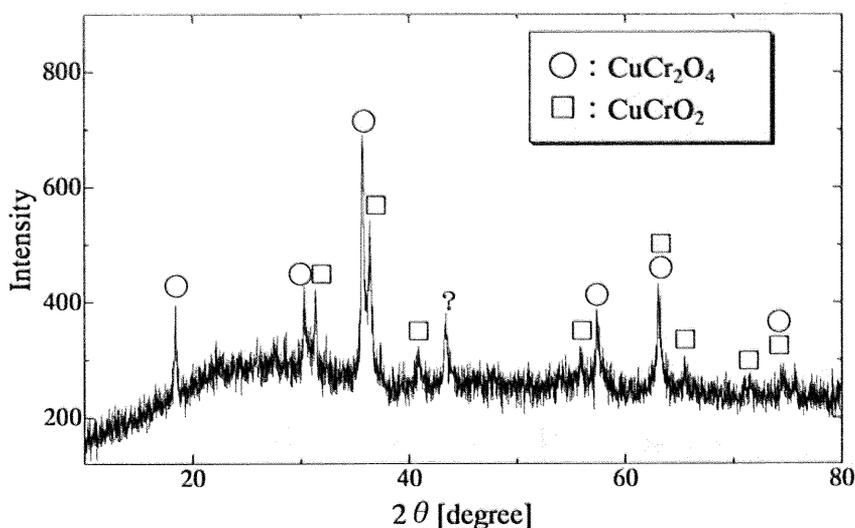


Fig.3-1-10 XRD pattern of sample CW96 burned at 1673K.

Figure3-1-4 では、回折 X 線のピーク幅が広く、強度も低かったため残渣中の重金属元素の化学種の特定は出来なかった。Figs.3-1-5～3-1-10 から、銅とクロムは主に CuCr_2O_4 および CuCrO_2 の形態で存在しており、1273K 以下ではほとんどが CuCr_2O_4 であるが、1473K 以上になると CuCrO_2 の存在割合が増加した。これは Shirley J. Wasson らの結果²²⁾と同様である。これから、クロムは 873～1673K ではほぼ全量が 3 価の状態が存在し、銅は 1473K 以上の温度域で一部は 2 価から 1 価に転換すると考えられる。一方、ヒ素は主にヒ酸銅 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ の形態で存在しており、ヒ素のほぼ全量が 5 価の状態が存在した。ヒ酸銅のピークは 1273K 以下で確認可能であり、それ以上の温度域では確認出来なかった。

得られた残渣の色は全て緑色であり、反応温度の増加と共に残渣の体積は大きく減少し、残渣がより凝縮、硬化することを確認した。Figs.3-1-5～3-1-10 に示すように、高温で燃焼するに従い高強度のピークが得られていることから、高温で残渣が凝縮することにより重金属元素酸化物の結晶化が進んでいるものと考えられる。

焼却残渣の XRD 測定結果から、主に銅およびクロムが残渣中に残存し、ヒ素は反応温度の増加と共に残渣中に存在する割合が減少することが分かった。これは Figs.3-1-2 及び 3-1-3 の結果と同様の傾向であり、重金属元素に関して両者は同じ挙動を示した。また、Figs.3-1-5～3-1-10 で特定不可能なピークが幾つか存在したが、これらは木材中に含まれているミネラル成分の残存によるものであると考えられる。

3-2.一定の燃焼時間の下での完全燃焼

3-1節の結果をもとに、燃焼時間を一定にしてCCA処理木材の完全燃焼を行い、燃焼に伴う重金属元素の挙動の調査を行った。3-1節で述べたのと同様、完全燃焼とはCCA木材試料中から炭化水素が全量蒸発し、残渣重量の減少がなくなるまでの燃焼を指す。

3-2-1.実験方法

Figure3-1-1に示す装置を用いて行い、実験方法は3-1-1節とほぼ同様であるが、異なる点を以下に述べる。

酸素分圧0.21~0.40atm、ガス流量200ml/minおよび400ml/minで、一定温度の下873~1673Kの温度範囲で150分間CCA木材試料を燃焼させた。質量分析計は、(株)アルバックのガス分析装置UPM-ST-200mを用いた。質量分析計へのガス試料の導入にはジーエルサイエンス(株)のフューズドシリカキャピラリチューブ(内径30 μ m, 外径375 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。ガス分析中の質量分析計の真空計の圧力は、約 1.0×10^{-4} Paであった。排ガスは10vol%HNO₃溶液50ml \times 2、あるいは0.4mass%NaOH溶液50ml \times 2に吸収・処理した。

1473K以上での燃焼では、坩堝投入時に試料から発生する有害ガスによる暴露、反応管の破損などを防ぐため、あらかじめ試料を充填した坩堝を電気炉反応管内部の均熱帯部分に設置し、その後電気炉を目的温度まで昇温させる手法を採用した。5 $^{\circ}$ C/minで昇温させ、所定温度で150分間保持し、8 $^{\circ}$ C/minで温度を下げ、十分に炉温度が下がった時点で電気炉反応管内部から試料を取り出した。

実験後の焼却残渣中の銅、クロム、ヒ素、カルシウム、マグネシウムの分析に酸溶解-ICP発光分光分析法を用いた。実験後、焼却残渣の入ったアルミナ坩堝をデシケーター内部で乾燥し、坩堝と残渣の合計重量を測定した後、薬さじを用いて焼却残渣を300mlコニカルピ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。コニカルピーカー内に硝酸約40ml及び硫酸(1+1)約20mlの混酸を添加し、試料を加熱溶解した。試料を完全に溶解した後に室温まで冷却し、溶液を5Bのろ紙で濾した後、250ml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。

実験後の10vol%HNO₃排ガス吸収溶液50ml \times 2、あるいは0.4mass%NaOH排ガス吸収溶液50ml \times 2のICP発光分光分析を行った。10vol%HNO₃溶液は、液中にスス等の固形物が混入している場合には硫酸(1+1)約10mlを加えて砂浴上で加熱溶解した後、それぞれを5Bのろ紙で濾して100mlメスフラスコにてメスアップした溶液を分析に供した。0.4mass%NaOH溶液は、それぞれを5Bのろ紙で濾して100ml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。NaOH吸収液の分析はヒ素についてのみ行い、物理干渉および化学干渉を取り除くため、標準溶液中にNaOHを適宜添加し、試料溶液中の濃度と同程度に調節した。

3-2-2.結果

3-2-2a 焼却残渣の分析結果

実験条件を Table3-2-1 に示す。

Table3-2-1 Experimental conditions.

Sample	Weight of CCA wood sample [mg]	Temperature [K]	Time [min]	Oxygen partial pressure [atm]	Gas flow rate [ml/min]
CW25	3010.2	873	150	0.21	200
CW30	3005.5	873	150	0.21	200
CW43	3005.0	873	150	0.21	200
CW47	3002.4	873	150	0.21	200
CW38	3003.0	873	150	0.30	200
CW77	3002.2	873	150	0.40	200
CW63	3001.8	873	150	0.21	400
CW74	3002.4	873	150	0.21	400
CW69	3005.0	873	150	0.30	400
CW78	3005.4	873	150	0.40	400
CW34	3002.0	973	150	0.21	200
CW39	3000.6	973	150	0.30	200
CW87	3004.3	973	150	0.40	200
CW66	3006.3	973	150	0.21	400
CW72	3001.7	973	150	0.30	400
CW88	3005.1	973	150	0.40	400
CW26	3007.5	1073	150	0.21	200
CW44	3005.1	1073	150	0.21	200
CW40	3001.5	1073	150	0.30	200
CW79	3005.3	1073	150	0.40	200
CW64	3002.1	1073	150	0.21	400
CW75	3001.2	1073	150	0.21	400
CW70	3004.6	1073	150	0.30	400
CW80	3008.2	1073	150	0.40	400
CW37	3006.1	1173	150	0.21	200
CW41	3005.3	1173	150	0.30	200
CW92	3002.4	1173	150	0.40	200
CW67	3004.0	1173	150	0.21	400
CW73	2999.0	1173	150	0.30	400
CW93	3005.5	1173	150	0.40	400
CW27	3007.0	1273	150	0.21	200
CW45	3003.8	1273	150	0.21	200
CW42	3004.8	1273	150	0.30	200
CW81	3003.8	1273	150	0.40	200
CW65	3005.1	1273	150	0.21	400
CW76	3003.1	1273	150	0.21	400
CW71	3000.9	1273	150	0.30	400
CW82	3008.9	1273	150	0.40	400
CW36	3004.4	1373	150	0.21	200
CW28	3008.5	1473	150	0.21	200
CW83	3007.3	1473	150	0.30	200
CW84	3002.9	1473	150	0.40	200
CW98	3002.7	1473	150	0.21	400
CW89	3007.5	1473	150	0.30	400
CW90	3006.1	1473	150	0.40	400
CW29	3007.1	1673	150	0.21	200
CW85	3007.0	1673	150	0.30	200
CW86	3004.8	1673	150	0.40	200
CW97	3007.0	1673	150	0.21	400
CW91	3002.7	1673	150	0.30	400
CW94	3006.9	1673	150	0.40	400

Table3-1-1 から、反応温度および酸素分圧の増加と共に、CO₂ ガスのピークが消失するまでの時間が短縮することが示され、反応温度 873K、導入ガス中酸素分圧 0.21atm、ガス流量 200ml の条件下で 150 分間で試料の完全燃焼が達成された。これをもとにして、Table3-2-1 の条件の燃焼実験において木材試料から炭化水素を全量揮発させるため、実験時間を 150 分間と定めた。

残渣灰の分析結果を Table3-2-2 および 3-2-3 に示す。

Table3-2-2 Results of ICP-AES analysis of bottom ash.

Sample	Weight of bottom ash [mg]	ICP-AES data [ppm]					Volume after dilution [ml]
		Cr	As	Cu	Ca	Mg	
CW25	43.8	17.419	24.602	17.606	6.519	1.109	250
CW30	42.0	34.202	28.299	20.841	7.232	1.835	250
CW43	40.3	24.567	25.884	18.067	7.063	1.328	250
CW47	37.4	29.911	24.152	17.002	7.980	1.704	250
CW38	38.9	23.049	26.165	18.496	7.409	1.266	250
CW77	40.0	29.119	26.299	16.698	8.046	1.744	250
CW63	38.7	30.438	24.998	17.286	8.002	1.712	250
CW74	41.4	27.384	29.224	17.089	8.144	1.853	250
CW69	41.3	30.594	27.869	19.046	8.518	1.927	250
CW78	38.5	28.328	25.024	16.917	8.278	1.788	250
CW34	40.3	33.786	25.458	21.583	7.104	1.760	250
CW39	33.9	28.671	22.165	17.155	6.337	1.513	250
CW87	37.9	28.476	24.262	18.486	9.833	1.708	250
CW66	37.3	27.306	23.646	17.080	8.784	1.934	250
CW72	37.1	14.367	13.200	9.004	4.239	0.999	500
CW88	39.0	32.404	25.481	19.591	8.613	1.862	250
CW26	39.3	27.043	22.246	19.576	7.004	1.461	250
CW44	37.1	30.243	22.959	19.099	6.856	1.626	250
CW40	39.6	34.590	23.062	21.699	7.018	1.730	250
CW79	36.0	28.389	22.751	16.846	8.087	1.742	250
CW64	37.0	29.952	20.204	17.748	8.286	1.764	250
CW75	35.4	23.675	21.020	15.071	7.390	1.745	250
CW70	37.4	28.364	22.820	17.241	8.181	1.922	250
CW80	37.5	28.728	24.696	17.403	8.366	1.803	250
CW37	34.7	29.425	13.093	19.178	6.963	1.656	250
CW41	35.0	29.318	13.939	19.690	6.997	1.544	250
CW92	35.9	9.188	15.118	16.355	8.606	0.692	250
CW67	37.5	29.690	15.083	19.539	9.071	1.976	250
CW73	35.3	22.216	14.544	15.518	7.790	1.513	250
CW93	34.4	17.261	14.205	16.339	7.902	0.994	250
CW27	30.0	29.904	11.213	18.577	6.579	1.654	250
CW45	30.4	19.181	10.815	17.252	6.709	1.107	250
CW42	32.7	24.577	12.081	19.842	7.094	1.281	250
CW81	31.5	27.767	11.744	16.354	8.177	1.717	250
CW65	30.9	28.460	11.308	16.891	7.620	1.675	250
CW76	30.9	12.101	10.889	13.411	7.151	1.020	250
CW71	32.2	25.229	11.839	15.896	7.680	1.794	250
CW82	31.7	28.929	11.990	16.881	8.371	1.816	250
CW36	27.9	5.136	7.354	16.848	6.743	0.721	250
CW28	24.4	19.558	3.712	17.724	6.635	1.290	250
CW83	22.9	4.596	5.415	13.052	8.239	0.802	250
CW84	23.1	6.353	4.851	14.411	8.214	0.866	250
CW98	24.2	4.844	5.103	15.043	9.876	0.610	250
CW89	25.2	2.911	5.135	13.085	8.457	0.487	250
CW90	24.6	3.576	5.114	14.003	8.043	0.615	250
CW29	26.2	10.421	0.412	5.824	1.921	1.035	250
CW85	23.1	7.621	1.639	10.746	5.243	1.109	250
CW86	24.2	8.463	0.990	11.604	4.773	1.150	250
CW97	21.9	6.680	1.790	12.077	7.627	0.689	250
CW91	23.5	9.000	1.757	12.009	7.379	0.642	250
CW94	24.2	8.096	1.593	12.379	7.099	0.629	250

Table3-2-3 Experimental results of bottom ash.

Sample	Concentration of elements in bottom ash [mass%]					Percentage of evaporated elements against content of feedstock [%]				
	Cr	As	Cu	Ca	Mg	Cr	As	Cu	Ca	Mg
CW25	9.94	14.0	10.0	3.72	0.633	44.8	17.7	8.60	15.6	38.6
CW30	20.4	16.8	12.4	4.30	1.09	-8.52	5.14	-8.37	6.25	-1.90
CW43	15.2	16.1	11.2	4.38	0.824	22.0	13.2	6.04	8.42	26.3
CW47	20.0	16.1	11.4	5.33	1.14	5.00	19.0	11.5	-3.55	5.33
CW38	14.8	16.8	11.9	4.76	0.814	26.8	12.2	3.75	3.87	29.7
CW77	18.2	16.4	10.4	5.03	1.09	7.51	11.8	13.1	-4.42	3.10
CW63	19.7	16.1	11.2	5.17	1.11	3.30	16.1	10.0	-3.86	4.87
CW74	16.5	17.6	10.3	4.90	1.10	13.0	1.90	11.1	-5.68	-2.95
CW69	18.5	16.9	11.5	5.20	1.20	2.90	6.60	0.950	-10.4	-6.97
CW78	18.4	16.2	11.0	5.38	1.16	10.1	16.1	12.0	-7.31	0.763
CW34	21.0	15.8	13.4	4.41	1.09	-7.33	14.6	-12.4	-7.80	2.21
CW39	21.1	16.3	12.7	4.67	1.12	8.88	25.6	10.7	17.7	15.9
CW87	18.8	16.0	12.2	6.49	1.13	9.61	18.6	3.84	-27.5	5.17
CW66	18.3	15.8	11.4	5.89	1.30	13.4	20.8	11.2	-13.9	-7.32
CW72	19.4	17.8	12.1	5.70	1.30	8.70	11.4	6.25	-10.0	-11.0
CW88	20.8	16.3	12.6	5.52	1.19	-2.83	14.6	-1.88	-11.7	-3.35
CW26	17.2	14.2	12.5	4.46	0.929	14.3	25.5	-1.72	9.27	19.0
CW44	20.4	15.5	12.9	4.62	1.10	4.03	23.0	0.680	11.1	9.75
CW40	21.8	14.6	13.7	4.43	1.09	-9.90	22.6	-13.0	8.90	3.86
CW79	19.7	15.8	11.7	5.62	1.21	9.92	23.7	12.4	-4.84	3.31
CW64	20.2	13.7	12.0	5.60	1.19	4.86	32.2	7.61	-7.54	1.99
CW75	16.7	14.8	10.6	5.20	1.20	24.8	29.4	21.5	4.06	3.01
CW70	19.0	15.3	11.5	5.50	1.30	10.0	23.5	10.3	-6.08	-6.70
CW80	19.2	16.5	11.6	5.58	1.20	8.93	17.3	9.59	-8.35	0.0240
CW37	21.2	9.43	13.8	5.02	1.19	6.65	56.1	0.300	9.75	8.11
CW41	20.9	10.0	14.1	5.00	1.10	6.97	53.3	-2.39	9.29	14.3
CW92	6.40	10.5	11.4	5.99	0.482	70.8	49.3	14.9	-11.7	61.6
CW67	19.8	10.1	13.0	6.00	1.30	5.70	49.4	-1.65	-17.7	-9.72
CW73	15.7	10.3	11.0	5.50	1.10	29.4	51.1	19.1	-1.20	15.9
CW93	12.5	10.3	11.9	5.74	0.722	45.2	52.4	15.0	-2.44	44.8
CW27	24.9	9.34	15.5	5.48	1.38	5.16	62.4	3.45	14.8	8.25
CW45	15.8	8.89	14.2	5.52	0.910	39.1	63.7	10.2	13.0	38.5
CW42	18.8	9.24	15.2	5.42	0.979	22.0	59.5	-3.20	8.02	28.9
CW81	22.0	9.32	13.0	6.49	1.36	11.8	60.6	14.9	-6.06	4.65
CW65	23.0	9.15	13.7	6.17	1.36	9.69	62.1	12.2	1.21	7.03
CW76	9.80	8.80	10.9	5.80	0.800	61.6	63.5	30.2	7.23	43.3
CW71	19.6	9.20	12.3	6.00	1.40	19.8	60.3	17.2	0.290	0.280
CW82	22.8	9.46	13.3	6.60	1.43	8.31	59.9	12.3	-8.39	-0.674
CW36	4.60	6.59	15.1	6.04	0.646	83.7	75.3	12.4	12.6	60.0
CW28	21.6	4.11	19.6	7.34	1.43	33.1	86.6	0.600	7.23	22.8
CW83	4.99	5.91	14.2	9.00	0.876	85.5	81.9	32.2	-6.74	55.5
CW84	6.88	5.25	15.6	8.89	0.937	79.8	83.7	25.0	-6.57	51.9
CW98	5.00	5.27	15.5	10.2	0.630	84.6	82.9	21.7	-28.1	66.1
CW89	2.89	5.09	13.0	8.39	0.483	90.8	82.8	32.0	-9.56	73.0
CW90	3.63	5.20	14.2	8.17	0.625	88.7	82.9	27.2	-4.24	65.9
CW29	21.4	0.844	11.9	3.94	2.12	29.0	97.0	35.0	46.6	-23.3
CW85	8.78	1.89	12.4	6.04	1.28	74.3	94.2	40.5	27.7	34.5
CW86	9.32	1.09	12.8	5.26	1.27	71.4	96.5	35.7	34.0	31.9
CW97	7.63	2.04	13.8	8.71	0.787	78.8	94.0	37.2	1.18	61.8
CW91	9.57	1.87	12.8	7.85	0.683	71.4	94.1	37.5	4.25	64.3
CW94	8.36	1.65	12.8	7.33	0.650	74.3	94.7	35.7	8.02	65.1

Table3-2-3 に、残渣灰中の各元素濃度、および燃焼によって蒸発した各元素の割合を示した。これらの値は、Table3-2-2 の残渣灰の分析結果と Table2-3-2 に示す 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。このため、Table3-2-3 で蒸発した元素の割合が負の値を示す場合がある。

Table3-2-2 に示す残渣灰の重量は、燃焼実験前の坩堝の重量と、実験後の残渣の入った坩堝重量との差から算出した。1473K 以上の燃焼後の残渣には、焼結が確認され、残渣を回収するには坩堝底に付着した残渣を剥がして回収する必要があった。Table3-2-2 の結果において、サン

ル CW28、CW29、CW85、CW86 の残渣灰の回収率がそれぞれ 92.6%、45.6%、93.9%、93.8% であった。

1273K 未満の反応温度で生成された焼却残渣は酸で完全に溶解したが、1273K での残渣では僅かに不溶解物が残存することがあり、また、1473K 及び 1673K での焼却残渣の完全溶解は達成出来ず、不溶解物が残存した。

残渣灰中のクロム、ヒ素、銅、カルシウム、マグネシウムの濃度と反応温度の関係、および蒸発した割合と反応温度の関係を Figs.3-2-1~3-2-10 に示す。Table3-2-3 において、蒸発率が負の値を示す場合はその値を 0 として示した。同様の実験条件の下で複数回行った結果については、それらの平均値を示した。

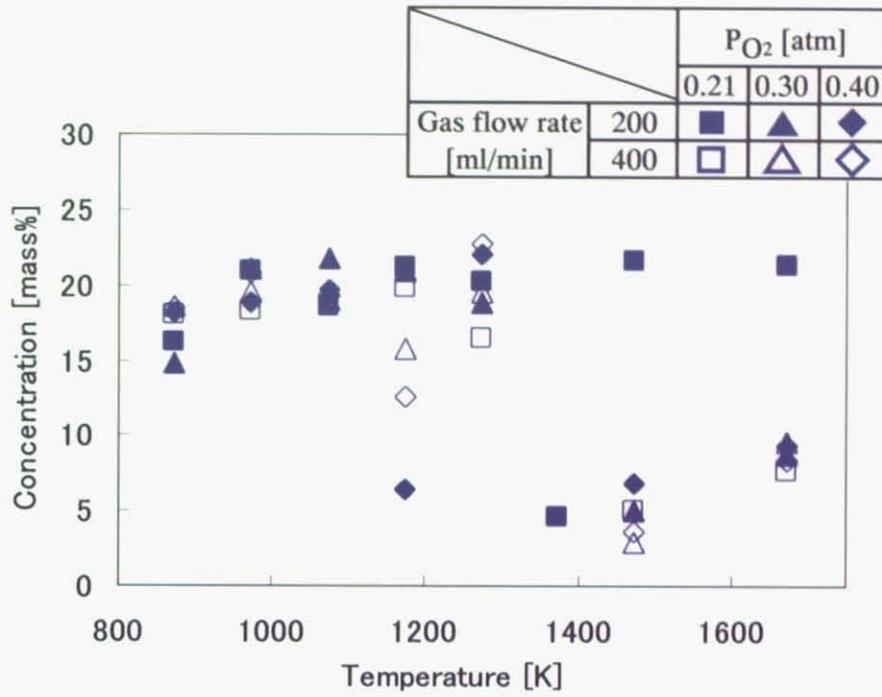


Fig.3-2-1 Relationship between composition of chromium in bottom ash and temperature.

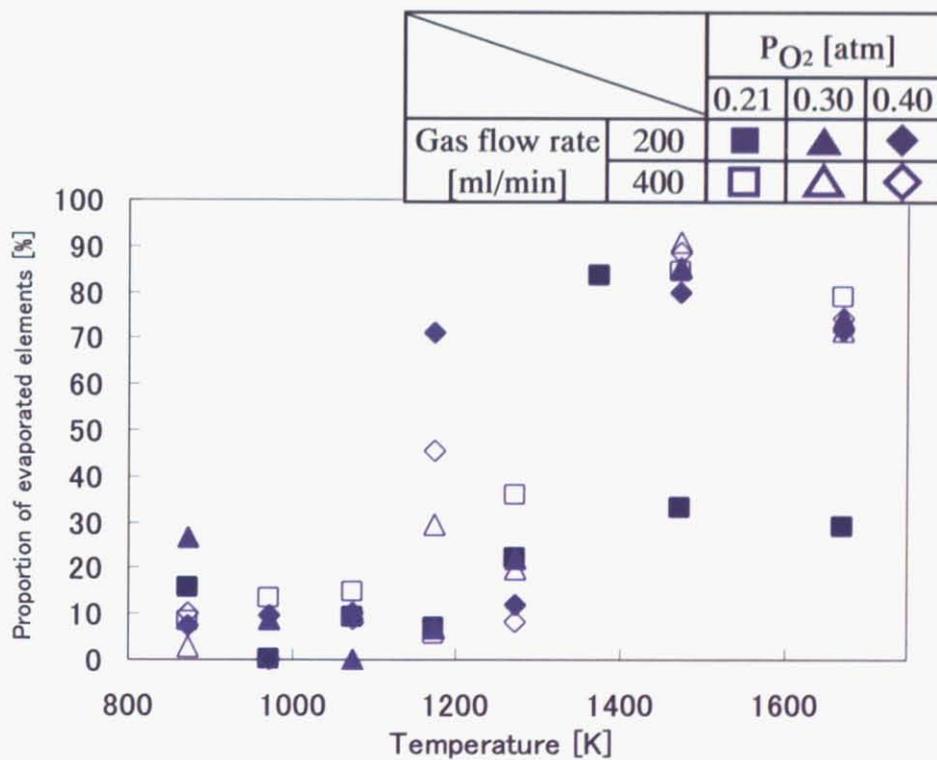


Fig.3-2-2 Relationship between removal ratio of chromium and temperature.

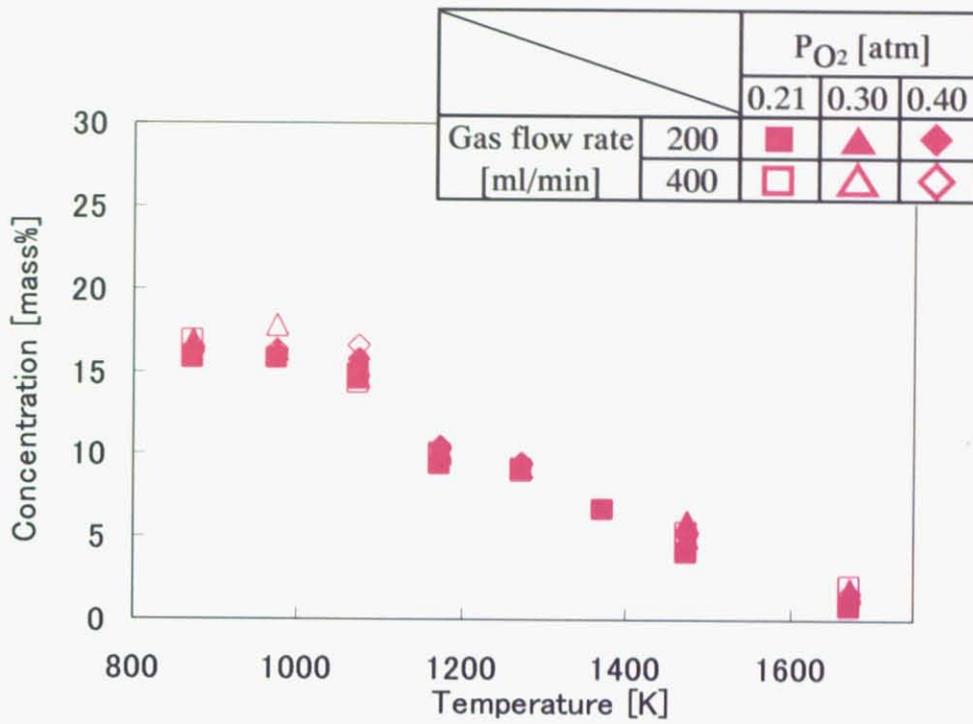


Fig.3-2-3 Relationship between composition of arsenic in bottom ash and temperature.

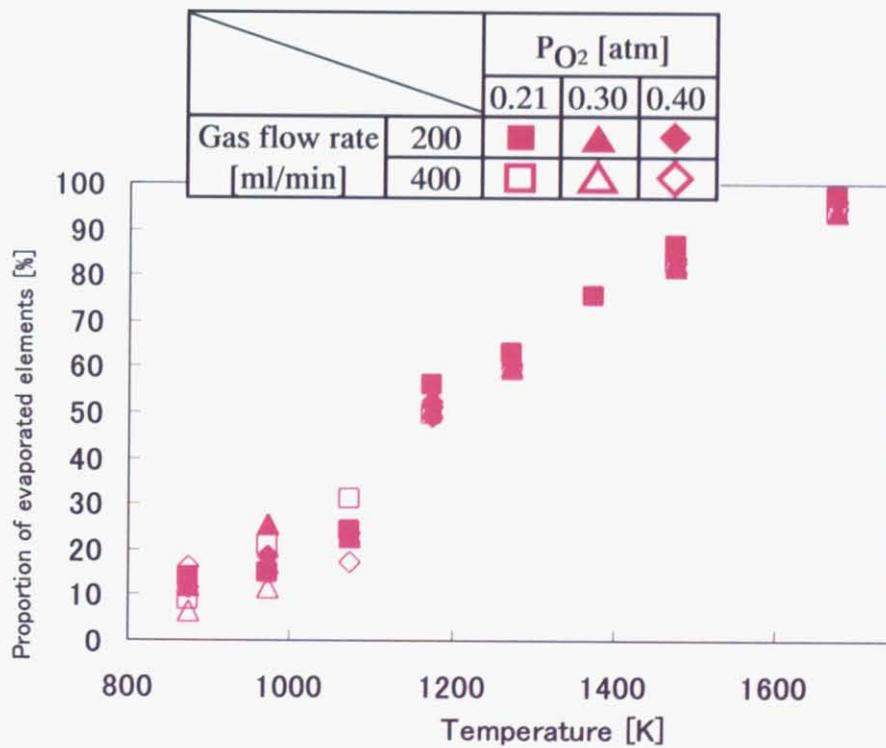


Fig.3-2-4 Relationship between removal ratio of arsenic and temperature.

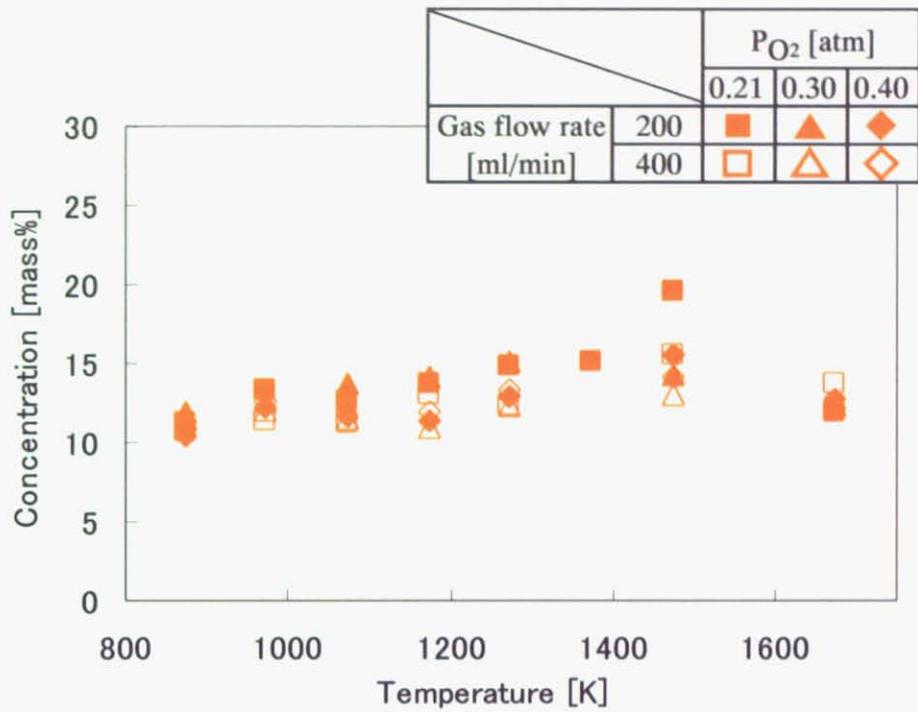


Fig.3-2-5 Relationship between composition of copper in bottom ash and temperature.

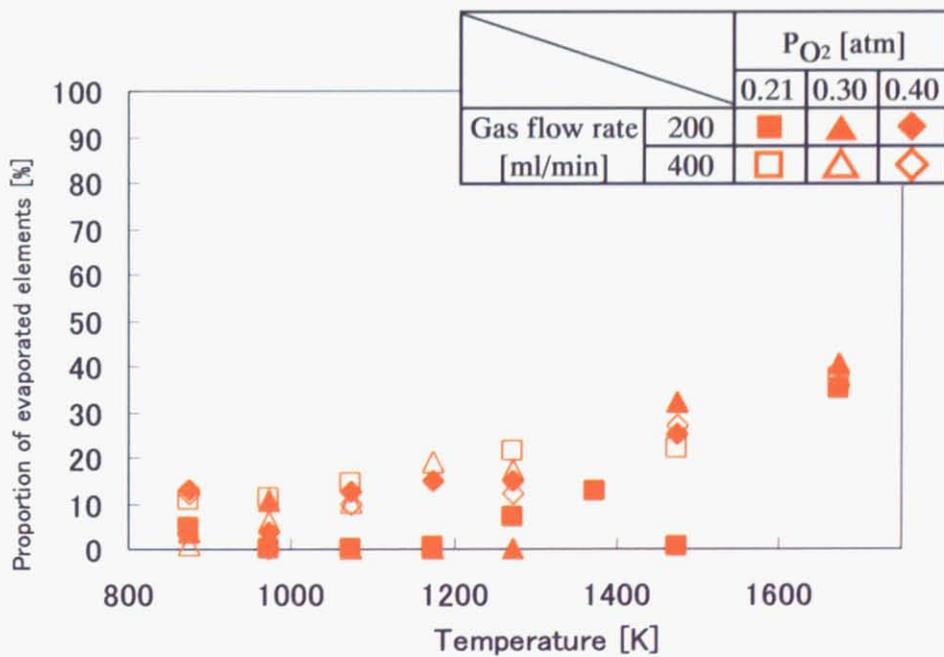


Fig.3-2-6 Relationship between removal ratio of copper and temperature.

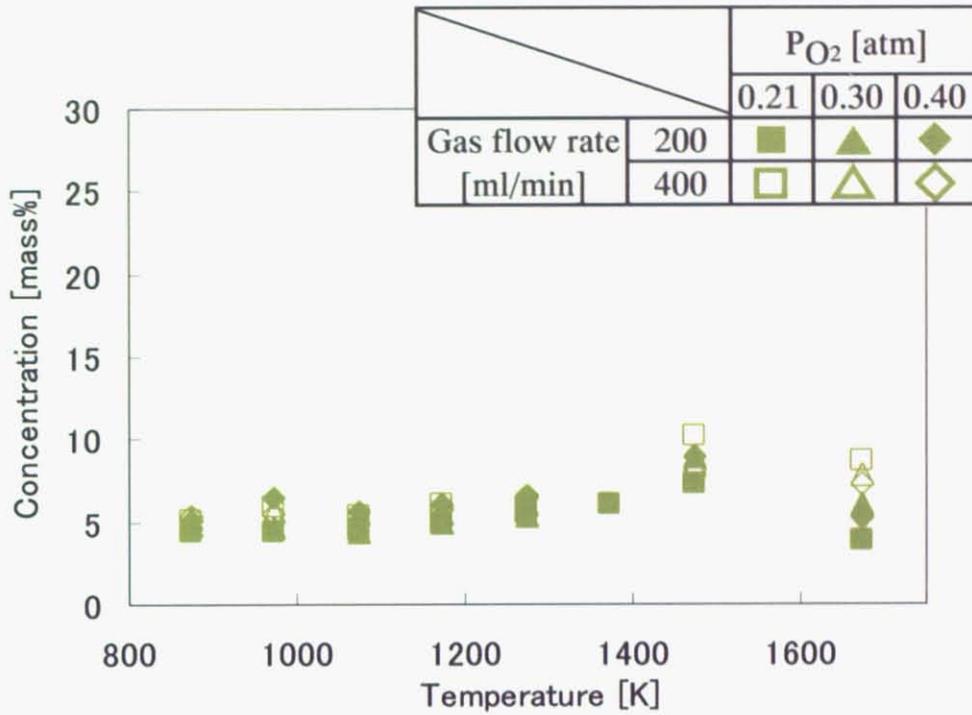


Fig.3-2-7 Relationship between composition of calcium in bottom ash and temperature.

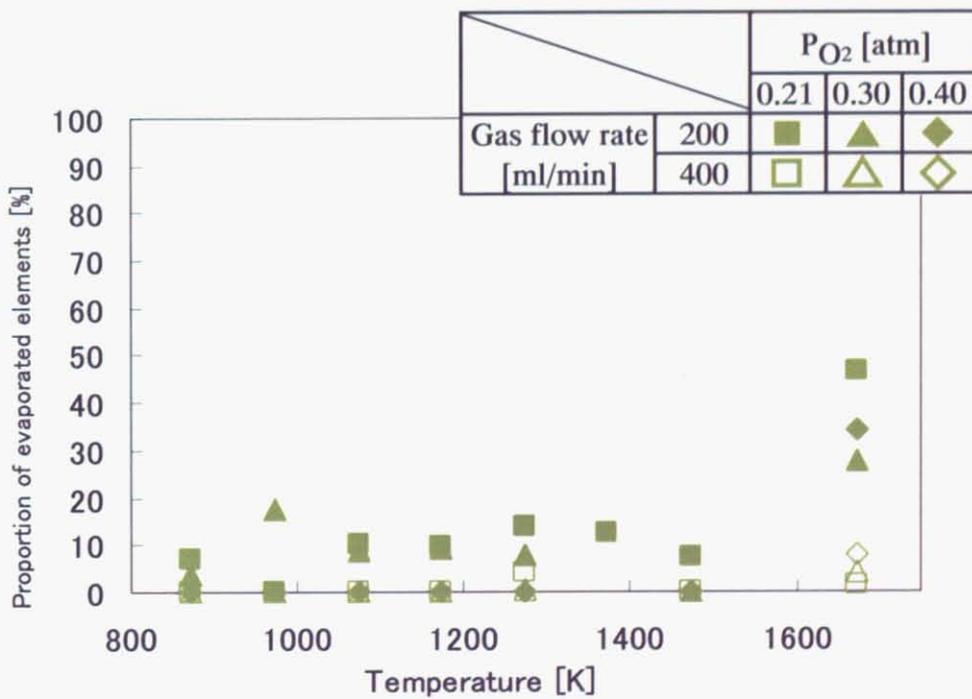


Fig.3-2-8 Relationship between removal ratio of calcium and temperature.

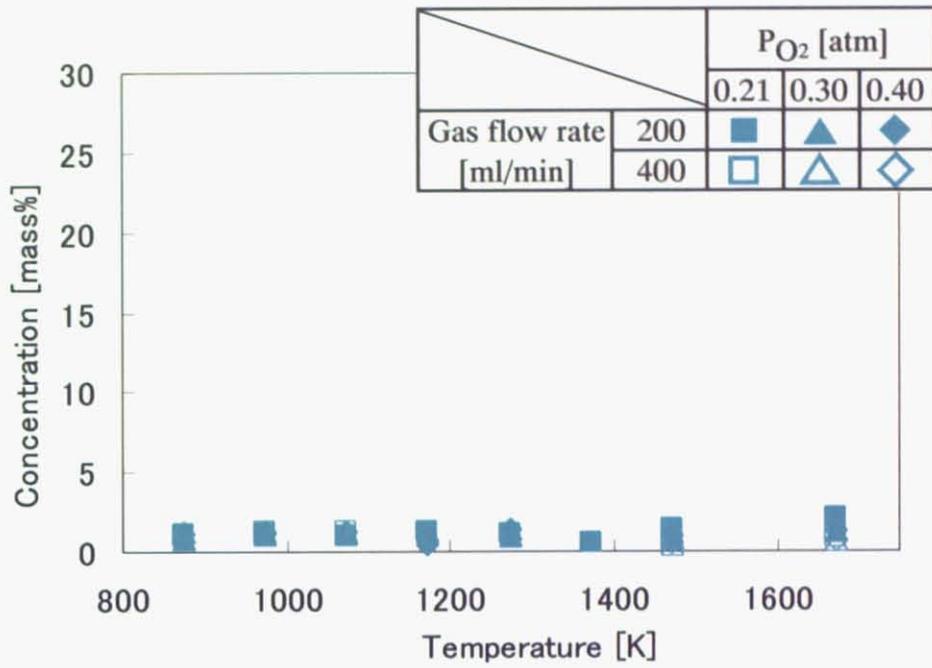


Fig.3-2-9 Relationship between composition of magnesium in bottom ash and temperature.

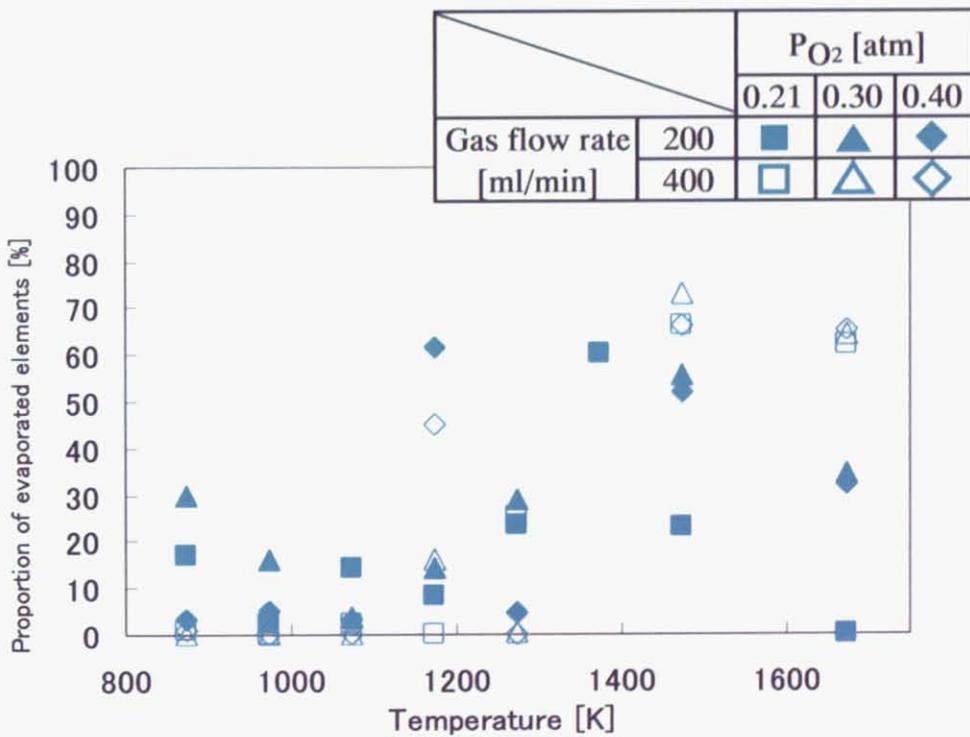


Fig.3-2-10 Relationship between removal ratio of magnesium and temperature.

Figures3-2-1~3-2-10 に示す結果から、反応温度の増加と共にヒ素の残渣灰中への残存率が低下し、蒸発率が増加し、約 1600K で全量揮発した。一方、他の元素の大部分は残渣灰中に残存した。このことは、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。銅、クロム、ヒ素の蒸発率、残渣灰中濃度は Figs.3-1-2 及び 3-1-3 に示すものと同様であった。これより、CCA 処理木材の完全燃焼後の重金属元素の挙動に変化はないと考えられる。Figs.3-1-2 及び 3-1-3 の結果との差異は、主として CCA 木材試料中の重金属元素濃度の不均一性に起因するものと考えられる。

Figure3-2-10 に示す結果からマグネシウムの蒸発率のバラツキが大きい、Fig.3-2-9 より残渣灰中の濃度がほぼ一定であることから、蒸発率のバラツキは主に CCA 木材試料中における含有率の低さに起因していると考えられる。

上述したように、1273K 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。Figs.3-2-1~3-2-10 の結果は残渣灰の分析結果より算出したものであるため、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実験結果に反映される。このことから、高温における実験結果の精度は低くなり、バラツキが大きくなる。Figs.3-2-1 および 3-2-2 から、クロムのデータは、銅及びヒ素と比較して非常にバラツキが大きい。不溶解物の組成を確認するため、酸に溶解しなかった残渣の粉末 XRD 測定を行った。サンプルとして、Table3-2-1 に示す CW97 および CW98 の燃焼後の残渣の不溶解物を用いた。CW97 および CW98 の燃焼条件は、反応温度がそれぞれ 1673K、1473K であり、共に空気雰囲気下、ガス流量 400ml/min である。ろ紙上に残った緑色パウダー状の不溶解物を、空気乾燥後に薬さじで回収し、乳鉢で十分に粉碎・混合した後 XRD 測定を行った。

サンプル CW98、CW97 の酸不溶解物の結果をそれぞれ Figs.3-2-11、3-2-12 に示す。

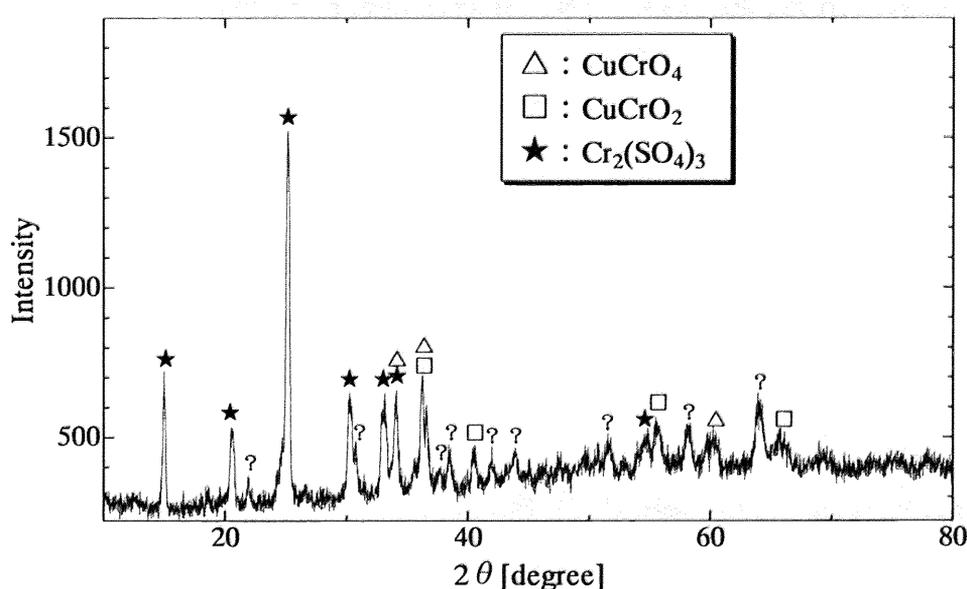


Fig.3-2-11 XRD pattern of non-dissolved residue of sample CW98 burned at 1473K.

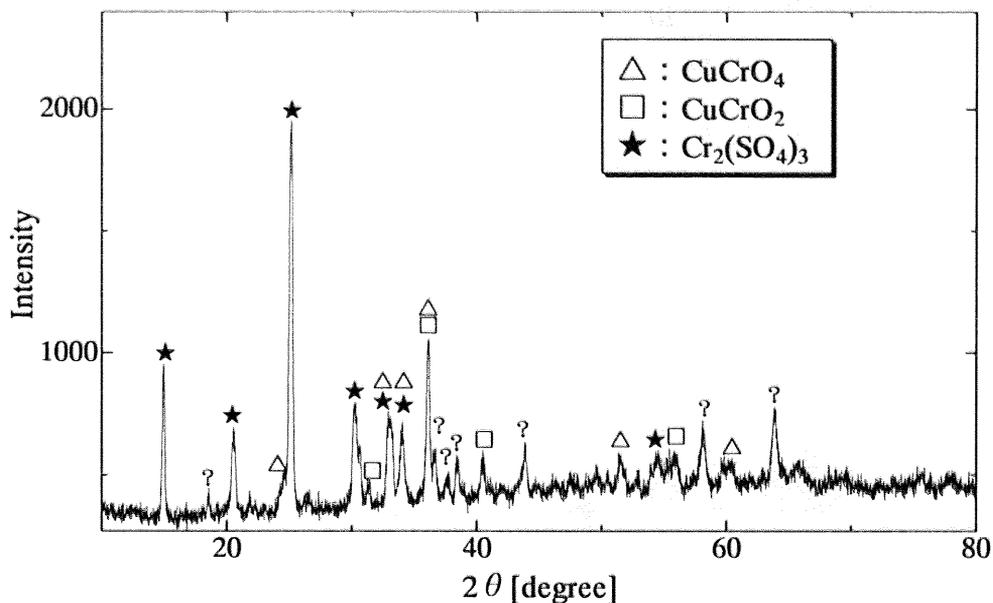


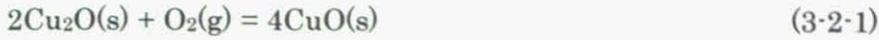
Fig.3-2-12 XRD pattern of non-dissolved residue of sample CW97 burned at 1673K.

Figures 3-2-11 および 3-2-12 から、不溶解物の大部分がクロムであり、銅も残存していることが確認された。これより、他のサンプルの不溶解物に関しても大部分がクロムから成っていると考えられ、Figs.3-2-1 および 3-2-2 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.3-2-6 で 1473～1673K の範囲で約 30%の蒸発率が示されているが、Figs.3-2-11 及び 3-2-12 より不溶解物中に銅が存在することから、実際の蒸発率は Fig.3-2-6 に示す値よりも若干低いと考えられる。

Figures 3-1-9 及び 3-1-10 に示す 1473K 及び 1673K での焼却残渣の XRD 測定では、クロムのほぼ全量が 3 価の状態であることが確認出来たが、酸添加後の不溶解物の結果である Figs.3-2-11 及び 3-2-12 では CuCrO_4 が確認され、一部のクロムが酸によって 6 価に酸化した。

残渣灰中に残存する各元素を酸化物に換算し、それら酸化物の重量の合計値が残渣灰の重量に対して占める割合を見積もった。カルシウム、マグネシウムはそれぞれ CaO 、 MgO に換算した。ヒ素は、 As_2O_3 の融点及び沸点、 As_2O_5 の分解温度に関して一貫性のあるデータが存在せず³⁹⁾、また、熱力学データが乏しい⁷²⁾。CCA 処理木材中にてヒ素はほぼ全量が CrAsO_4 の形態で 5 価の状態が存在していると報告されており¹⁶⁻²²⁾、また、Figs.3-1-5～3-1-10 より残渣中のヒ素の多くは 5 価で存在している。さらに、酸化性雰囲気においても As_2O_3 から As_2O_5 への酸化反応が起こらないとされている³⁸⁾ことから、5 価の状態で存在するヒ素が 3 価に還元されて揮発するものと考え、残渣灰中に残存するヒ素酸化物を As_2O_5 とした。銅、クロムではそれぞれ CuO 及び Cu_2O 、 CrO_3 及び Cr_2O_3 を熱力学的に比較検討した。873～1673K、導入ガス中の酸素分圧 0.21、0.30、0.40atm それぞれの場合において、FactSage5.4.1 を用いて以下の(3-2-1)式及び(3-2-2)式のギブ

ス自由エネルギー変化の計算をした。



計算結果をそれぞれ Figs.3-2-13、3-2-14 に示す。

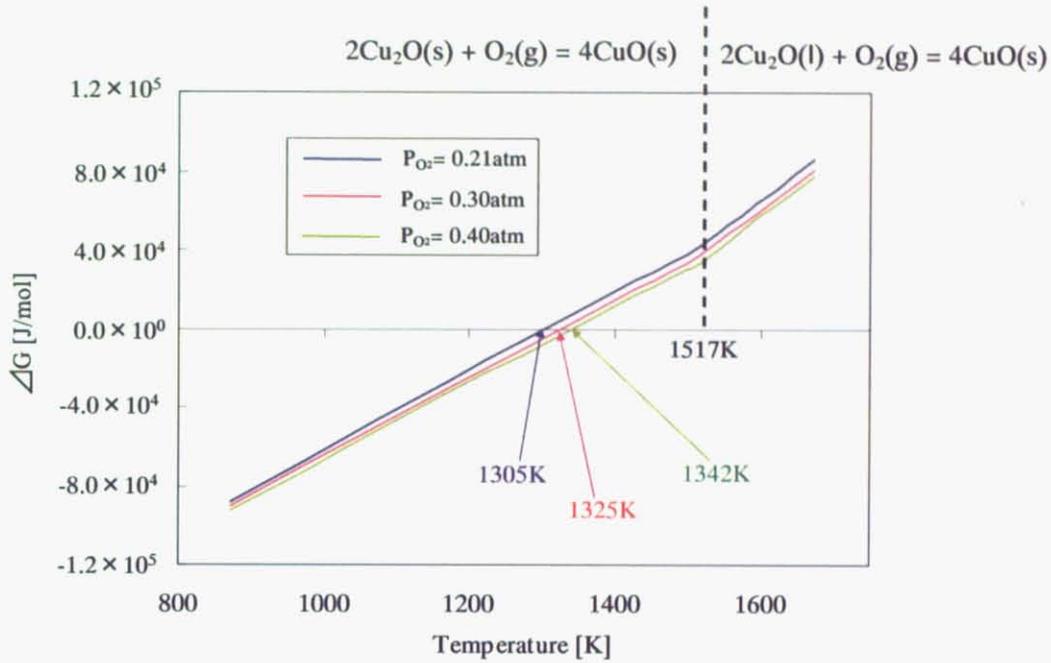


Fig.3-2-13 Calculation of ΔG of copper oxides.

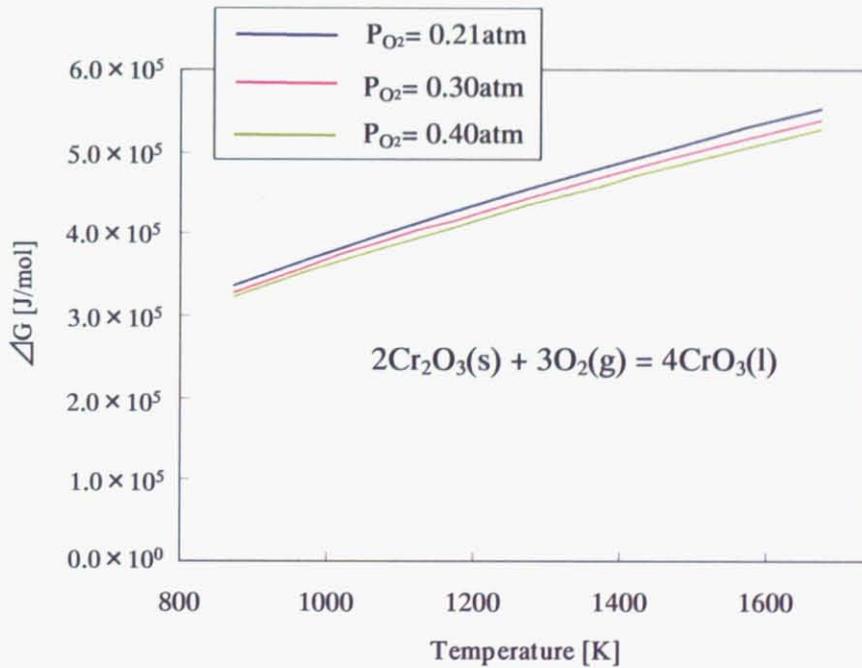


Fig.3-2-14 Calculation of ΔG of chromium oxides.

Figure3-2-13 より、 $\Delta G \geq 0$ では Cu_2O に、 $\Delta G < 0$ では CuO に換算し、Fig.3-2-14 よりクロムは Cr_2O_3 に換算した。残渣灰中の各元素の重量を Table3-2-4 に、各元素を酸化物に換算した結果を Table3-2-5 に示す。

Table3-2-4 Weight of elements in bottom ash.

Sample	Temperature [K]	Weight of elements in bottom ash [mg]				
		Cr	As	Cu	Ca	Mg
CW25	873	4.34	6.13	4.38	1.62	0.263
CW30	873	8.57	7.06	5.21	1.81	0.462
CW43	873	6.13	6.49	4.51	1.77	0.322
CW47	873	7.48	6.02	4.26	1.98	0.411
CW38	873	5.76	6.54	4.63	1.87	0.311
CW77	873	7.28	6.57	4.17	2.01	0.436
CW63	873	7.62	6.23	4.33	2.01	0.426
CW74	873	6.83	7.29	4.26	2.03	0.455
CW69	873	7.64	6.98	4.75	2.15	0.496
CW78	873	7.08	6.26	4.23	2.07	0.447
CW34	973	8.46	6.37	5.40	1.77	0.443
CW39	973	7.15	5.53	4.31	1.59	0.373
CW87	973	7.12	6.07	4.62	2.46	0.427
CW66	973	6.83	5.89	4.25	2.20	0.485
CW72	973	7.20	6.60	4.49	2.11	0.482
CW88	973	8.10	6.37	4.90	2.15	0.466
CW26	1073	6.76	5.58	4.91	1.77	0.354
CW44	1073	7.57	5.75	4.79	1.71	0.408
CW40	1073	8.63	5.78	5.43	1.74	0.436
CW79	1073	7.10	5.69	4.21	2.02	0.436
CW64	1073	7.47	5.07	4.44	2.07	0.444
CW75	1073	5.91	5.24	3.75	1.84	0.425
CW70	1073	7.11	5.72	4.30	2.06	0.486
CW80	1073	7.18	6.17	4.35	2.09	0.451
CW37	1173	7.36	3.26	4.79	1.74	0.416
CW41	1173	7.32	3.50	4.94	1.75	0.385
CW92	1173	2.30	3.78	4.09	2.15	0.173
CW67	1173	7.43	3.79	4.88	2.25	0.488
CW73	1173	5.54	3.64	3.88	1.94	0.388
CW93	1173	4.32	3.55	4.08	1.98	0.248
CW27	1273	7.47	2.79	4.65	1.65	0.420
CW45	1273	4.80	2.71	4.32	1.67	0.274
CW42	1273	6.15	3.01	4.97	1.77	0.327
CW81	1273	6.94	2.94	4.09	2.04	0.429
CW65	1273	7.11	2.81	4.23	1.92	0.433
CW76	1273	3.03	2.72	3.37	1.79	0.247
CW71	1273	6.31	2.96	3.96	1.93	0.451
CW82	1273	7.23	3.00	4.22	2.09	0.454
CW36	1373	1.28	1.84	4.21	1.67	0.167
CW28	1473	5.27	1.00	4.78	1.78	0.342
CW83	1473	1.14	1.35	3.26	2.06	0.201
CW84	1473	1.59	1.21	3.60	2.05	0.216
CW98	1473	1.21	1.28	3.76	2.47	0.152
CW89	1473	0.728	1.28	3.27	2.11	0.122
CW90	1473	0.894	1.28	3.50	2.01	0.154
CW29	1673	5.61	0.210	3.12	1.02	0.550
CW85	1673	2.03	0.436	2.86	1.40	0.295
CW86	1673	2.26	0.264	3.09	1.27	0.307
CW97	1673	1.67	0.447	3.02	1.91	0.172
CW91	1673	2.25	0.439	3.00	1.84	0.161
CW94	1673	2.02	0.398	3.09	1.77	0.157

Table3-2-5 Percentage of oxides in bottom ash.

Sample	Temperature [K]	Weight of oxides in bottom ash [mg]							Percentage of oxides in bottom ash [%]
		Weight of bottom ash [mg]	Cr2O3	As2O5	CuO or Cu2O	CaO	MgO	Total	
CW25	873	43.8	6.34	9.41	5.48	2.27	0.436	23.9	54.6
CW30	873	42.0	12.5	10.8	6.52	2.53	0.766	33.2	78.9
CW43	873	40.3	8.95	9.95	5.65	2.48	0.535	27.6	68.4
CW47	873	37.4	10.9	9.24	5.34	2.77	0.682	29.0	77.4
CW38	873	38.9	8.41	10.0	5.80	2.61	0.516	27.4	70.3
CW77	873	40.0	10.6	10.1	5.23	2.81	0.723	29.5	73.7
CW63	873	38.7	11.1	9.56	5.43	2.82	0.706	29.6	76.6
CW74	873	41.4	9.98	11.2	5.34	2.84	0.755	30.1	72.7
CW69	873	41.3	11.2	10.7	5.95	3.00	0.822	31.6	76.6
CW78	873	38.5	10.3	9.60	5.29	2.90	0.741	28.9	75.0
CW34	973	40.3	12.4	9.77	6.76	2.48	0.735	32.1	79.7
CW39	973	33.9	10.5	8.48	5.39	2.23	0.618	27.2	80.1
CW87	973	37.9	10.4	9.30	5.79	3.44	0.708	29.6	78.2
CW66	973	37.3	9.97	9.04	5.32	3.08	0.804	28.2	75.7
CW72	973	37.1	10.5	10.1	5.62	2.96	0.800	30.0	80.9
CW88	973	39.0	11.8	9.77	6.13	3.01	0.772	31.5	80.8
CW26	1073	39.3	9.88	8.56	6.15	2.47	0.586	27.6	70.3
CW44	1073	37.1	11.1	8.82	5.99	2.39	0.677	28.9	78.0
CW40	1073	39.6	12.6	8.87	6.79	2.44	0.722	31.4	79.4
CW79	1073	36.0	10.4	8.72	5.27	2.83	0.722	27.9	77.5
CW64	1073	37.0	10.9	7.78	5.56	2.90	0.736	27.9	75.4
CW75	1073	35.4	8.64	8.04	4.70	2.58	0.704	24.7	69.6
CW70	1073	37.4	10.4	8.78	5.38	2.88	0.806	28.2	75.5
CW80	1073	37.5	10.5	9.47	5.45	2.93	0.747	29.1	77.6
CW37	1173	34.7	10.7	5.00	6.00	2.43	0.690	24.9	71.7
CW41	1173	35.0	10.7	5.37	6.18	2.45	0.638	25.3	72.3
CW92	1173	35.9	3.36	5.80	5.12	3.01	0.287	17.6	48.9
CW67	1173	37.5	10.8	5.81	6.10	3.15	0.808	26.7	71.2
CW73	1173	35.3	8.10	5.58	4.86	2.72	0.644	21.9	62.0
CW93	1173	34.4	6.30	5.45	5.11	2.76	0.412	20.0	58.3
CW27	1273	30.0	10.9	4.28	5.82	2.31	0.696	24.0	80.1
CW45	1273	30.4	7.02	4.15	5.40	2.34	0.454	19.4	63.7
CW42	1273	32.7	8.98	4.61	6.22	2.47	0.542	22.8	69.8
CW81	1273	31.5	10.1	4.50	5.12	2.86	0.712	23.3	74.1
CW65	1273	30.9	10.4	4.31	5.30	2.68	0.717	23.4	75.7
CW76	1273	30.9	4.42	4.17	4.22	2.51	0.410	15.7	50.9
CW71	1273	32.2	9.22	4.54	4.96	2.70	0.747	22.2	68.9
CW82	1273	31.7	10.6	4.60	5.28	2.93	0.753	24.1	76.1
CW36	1373	27.9	1.88	2.82	4.74	2.34	0.278	12.1	43.2
CW28	1473	24.4	7.70	1.53	5.38	2.49	0.566	17.7	72.5
CW83	1473	22.9	1.67	2.08	3.67	2.88	0.333	10.6	46.4
CW84	1473	23.1	2.32	1.86	4.06	2.87	0.359	11.5	49.7
CW98	1473	24.2	1.77	1.96	4.23	3.45	0.253	11.7	48.2
CW89	1473	25.2	1.06	1.97	3.68	2.96	0.202	9.88	39.2
CW90	1473	24.6	1.31	1.96	3.94	2.81	0.255	10.3	41.8
CW29	1673	26.2	8.19	0.322	3.51	1.43	0.912	14.4	54.8
CW85	1673	23.1	2.96	0.669	3.22	1.95	0.489	9.30	40.2
CW86	1673	24.2	3.30	0.405	3.48	1.78	0.508	9.47	39.1
CW97	1673	21.9	2.44	0.686	3.40	2.67	0.286	9.48	43.3
CW91	1673	23.5	3.29	0.674	3.38	2.58	0.266	10.2	43.4
CW94	1673	24.2	2.96	0.611	3.48	2.48	0.261	9.80	40.5

Table3-2-5 より、1273K 以下での燃焼後の残渣では、酸化物換算した各元素の重量の合計が残渣重量の約 70~75% を占めた。残りは Al、Si、Fe など他の元素の酸化物の存在が考えられる。一方、1473~1673K での燃焼後の残渣中に占める酸化物換算した各元素の重量の割合は低く、約 40~50% であった。これは、酸に溶解しなかった成分に起因するものと考えられる。

3-2-2b.質量分析計による蒸気種の測定

サンプル CW43、44、45 の燃焼中に揮発するガス種の分析を質量分析計を用いて行った。使用した質量分析計は、(株)アルバックのガス分析装置 UPM-ST-200m であり、この装置で測定可能な質量電荷比(m/Z)の最大値は 200 である。ここで、サンプル CW43、44、45 の実験条件をあらためて Table3-2-6 に再度記す。

Table3-2-6 Experimental conditions.

Sample	Weight of CCA wood sample [mg]	Temperature [K]	Time [min]	Oxygen partial pressure [atm]	Gas flow rate [ml/min]
CW43	3005.0	873	150	0.21	200
CW44	3005.1	1073	150	0.21	200
CW45	3003.8	1273	150	0.21	200

質量分析計を用いて、質量電荷比 18、28、32、40、44、75、91、107、198 のマスピークの観測を行った。これらはそれぞれ H₂O、N₂、O₂、Ar、CO₂、As、AsO、AsO₂、As₂O₃ のピークに対応する。

サンプル CW43、44、45 の観測結果をそれぞれ Fig.3-2-15、3-2-16、3-2-17 に示す。全ての観測結果において、観測されたヒ素の主な蒸気種は As₂O₃ であった。これより、CCA 処理木材の燃焼時にヒ素は As₂O₃ あるいは As₄O₆ の形態で揮発していることが推測できる。Figs.3-2-15～3-2-17 において、それぞれのガス強度が時間と共にほぼ同様の増減を繰り返していることが確認出来る。これは、試料燃焼時に重量の約 99% が炭化水素類および水蒸気として蒸発するため、キャピラリチューブ内部に付着して質量分析管へ導入されるガス量の変化が生じることによる。Fig.3-2-15 中の 6 分後、18 分後、および Fig.3-2-17 中の 3 分後、5 分後に、水蒸気による導入ガス量の異常な増加が起り、それぞれの時点で約 30 秒ほど分析結果が得られなかった。

Figures3-2-15～3-2-17 では、それぞれのガスの明確な挙動が見られない。そこで、CW43～45 は空気雰囲気での燃焼であることから N₂ 分圧をほぼ一定と考え、Fig.3-2-15、3-2-16、3-2-17 に示すそれぞれのガス強度を N₂ ガスの強度で割った強度比で再表示し、Figs.3-2-18 及び 3-2-21、Figs.3-2-19 及び 3-2-22、Figs.3-2-20 及び 3-2-23 に示した。

Figures3-2-18～3-2-20 より、実験開始後約 20 分間、反応管内部の酸素分圧が異常に低下し、また、試料中の水分の蒸発が確認された。CO₂ は、反応温度が高くなるに従い実験開始後に大量に発生し、また、消失するまでの時間も短い。CO₂ が観測されなくなるまでの時間は全て 150 分間以内であり、150 分間の加熱時間が木材試料中の炭化水素類を全量燃焼させるのに十分な時間であることを確認した。

Figures3-2-21～3-2-23 より、As₂O₃ がヒ素の主な蒸気種であった。但し、Fig.3-2-21 中の 6 分、18 分、および Fig.3-2-23 中の 3 分、5 分に示す異常に高い強度は、上述したように分析結果の欠

落に起因するため、除外して考える必要がある。実験開始後、木材試料が急激にガス化する際に As_2O_3 のピークの最大値が得られると考えられるが、Figs.3-2-21～3-2-23 において、実験時間と As_2O_3 のピークに相関関係は見られなかった。実験開始直後に揮発した As_2O_3 がキャピラリチューブ内壁に付着し、その後質量分析計に導入され、フィラメントによって再度気化した As_2O_3 が検出された可能性が考えられる。

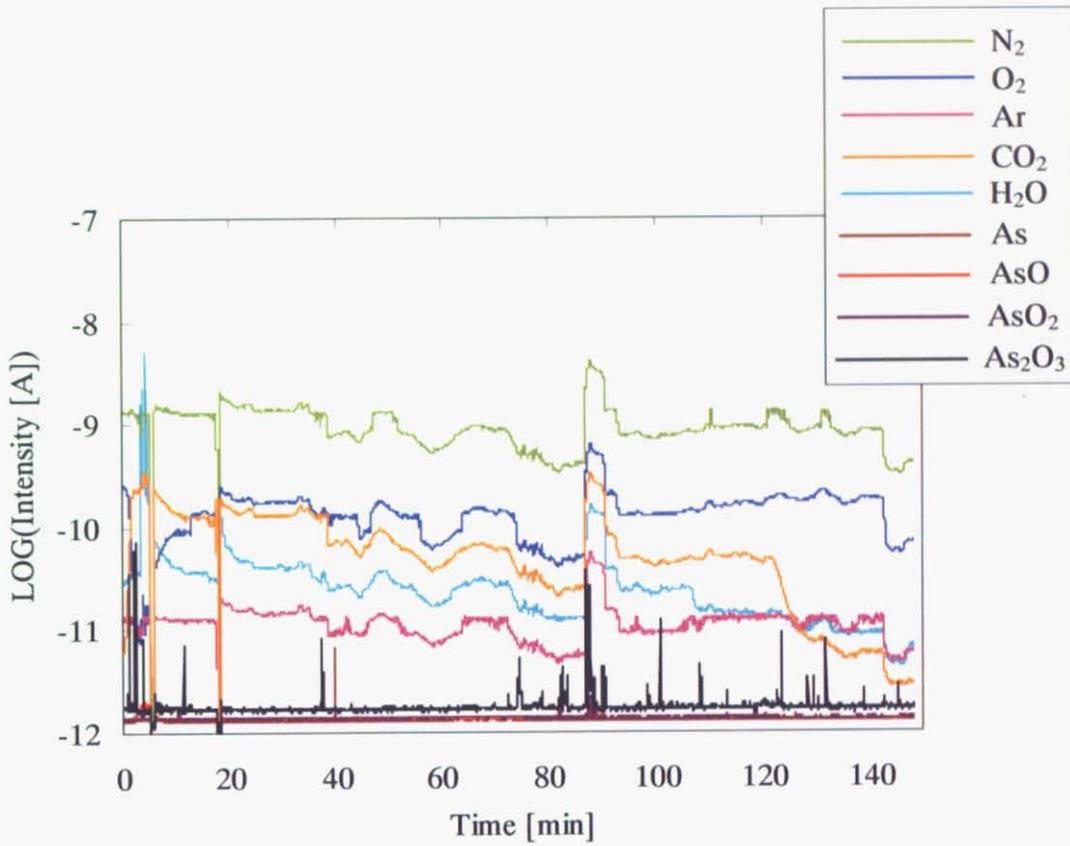


Fig.3-2-15 Mass spectrum analysis of CW43 burned at 873K.

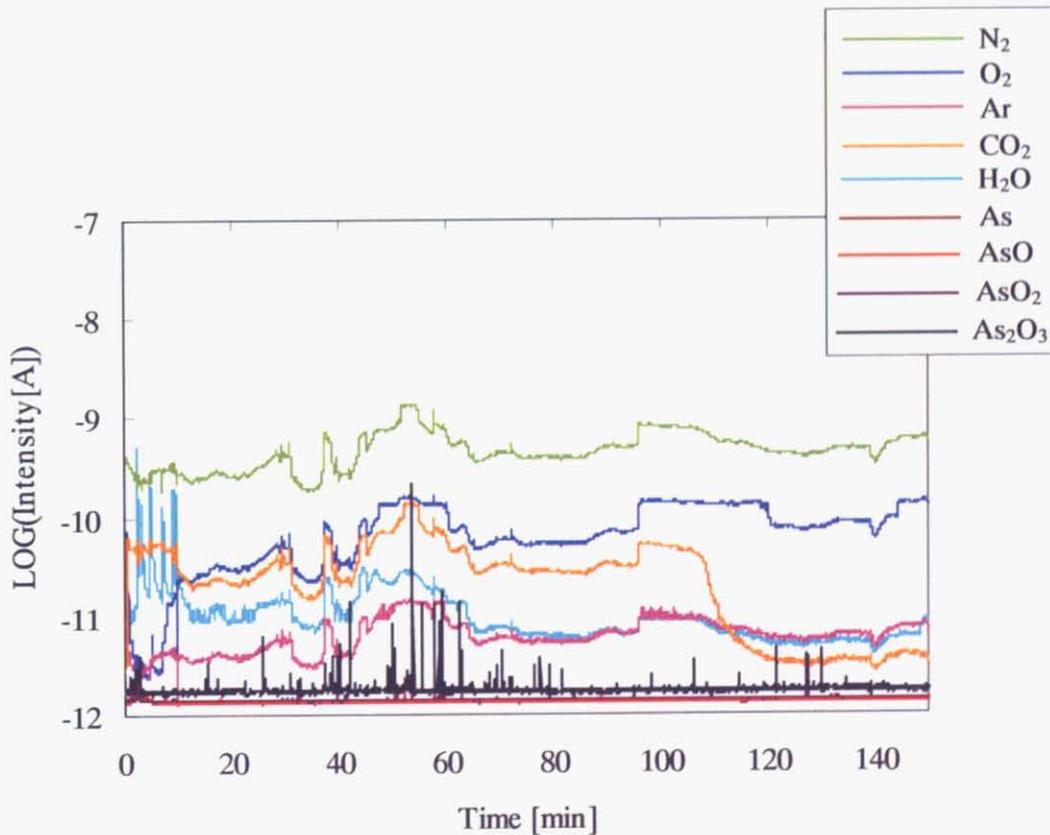


Fig.3-2-16 Mass spectrum analysis of CW44 burned at 1073K.

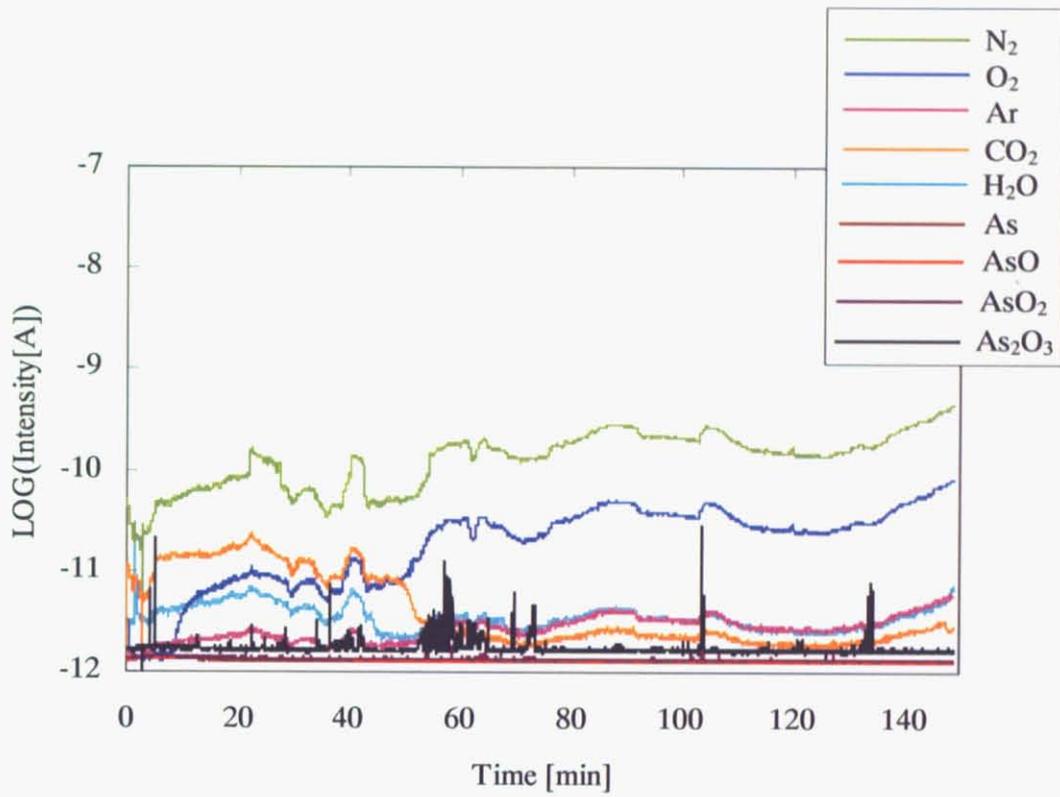


Fig.3-2-17 Mass spectrum analysis of CW45 burned at 1273K.

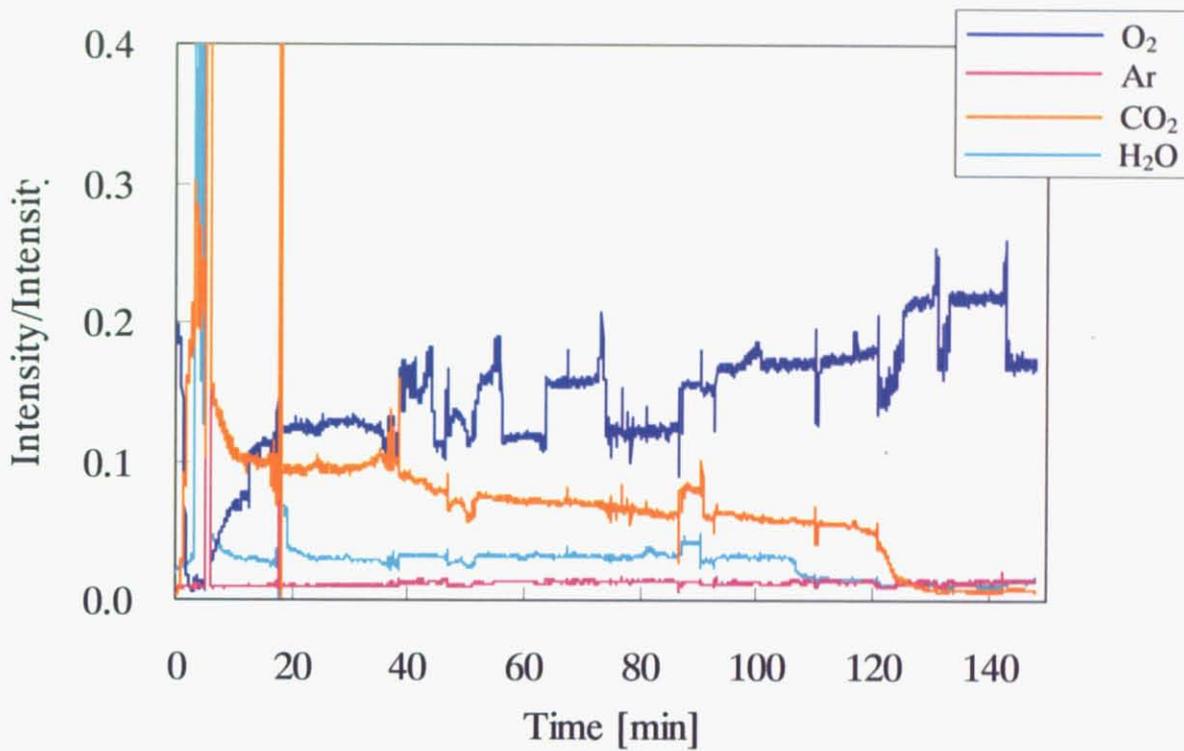


Fig.3-2-18 O₂, Ar, CO₂ and H₂O intensity/N₂ intensity of CW43 burned at 873K.

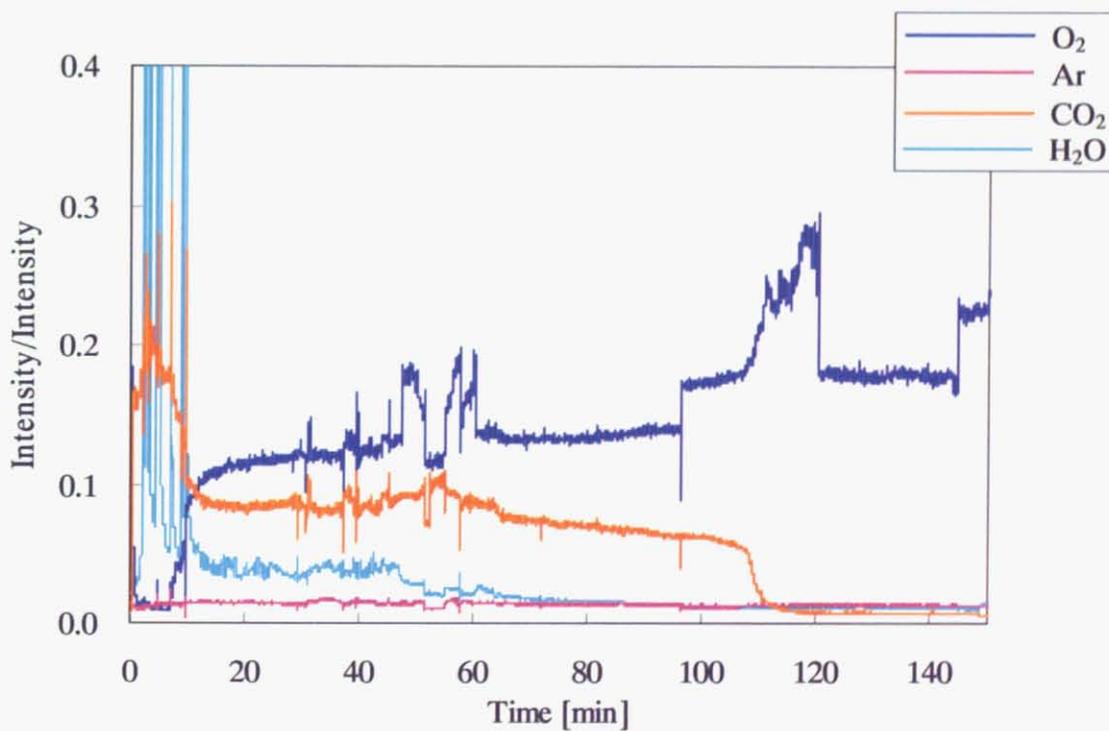


Fig.3-2-19 O₂, Ar, CO₂ and H₂O intensity/N₂ intensity of CW44 burned at 1073K.

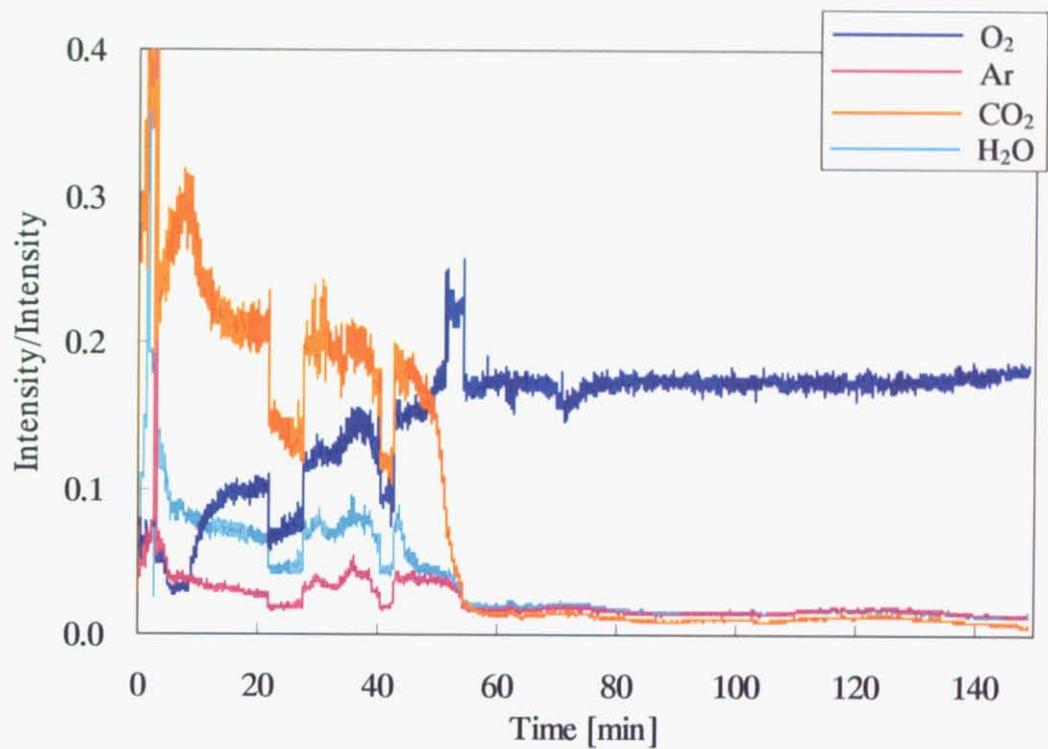


Fig.3-2-20 O₂, Ar, CO₂ and H₂O intensity/N₂ intensity of CW45 burned at 1273K

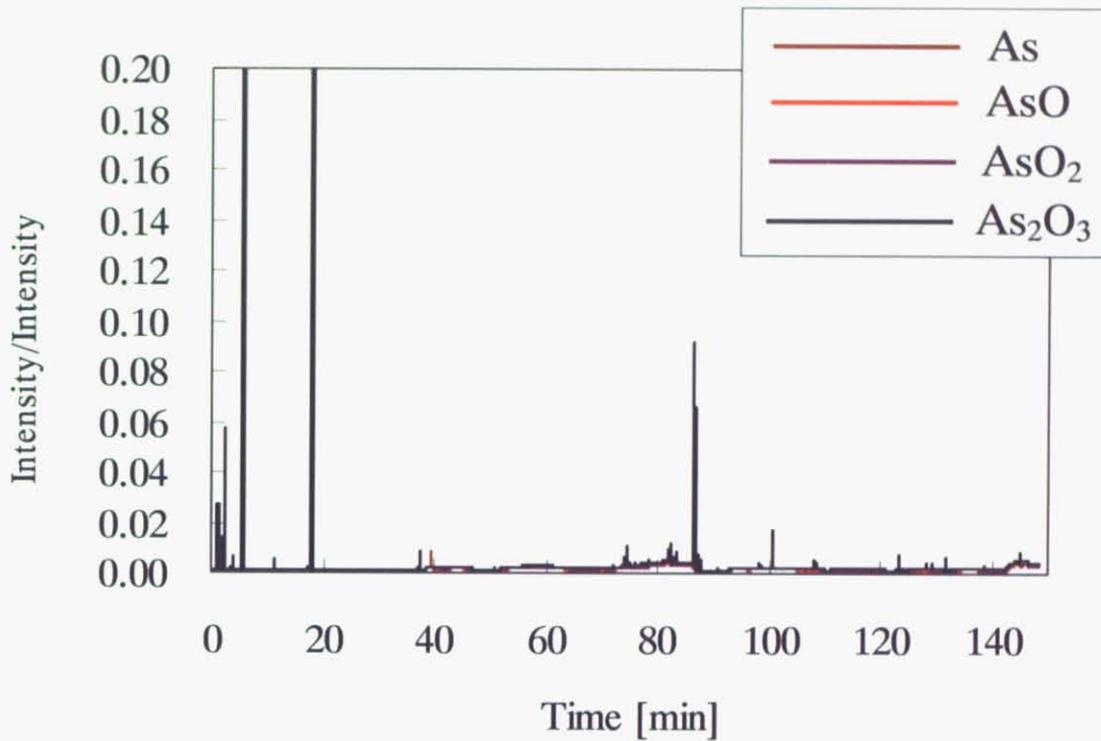


Fig.3-2-21 As, AsO, AsO₂ and As₂O₃ intensity/N₂ intensity of CW43 burned at 873K

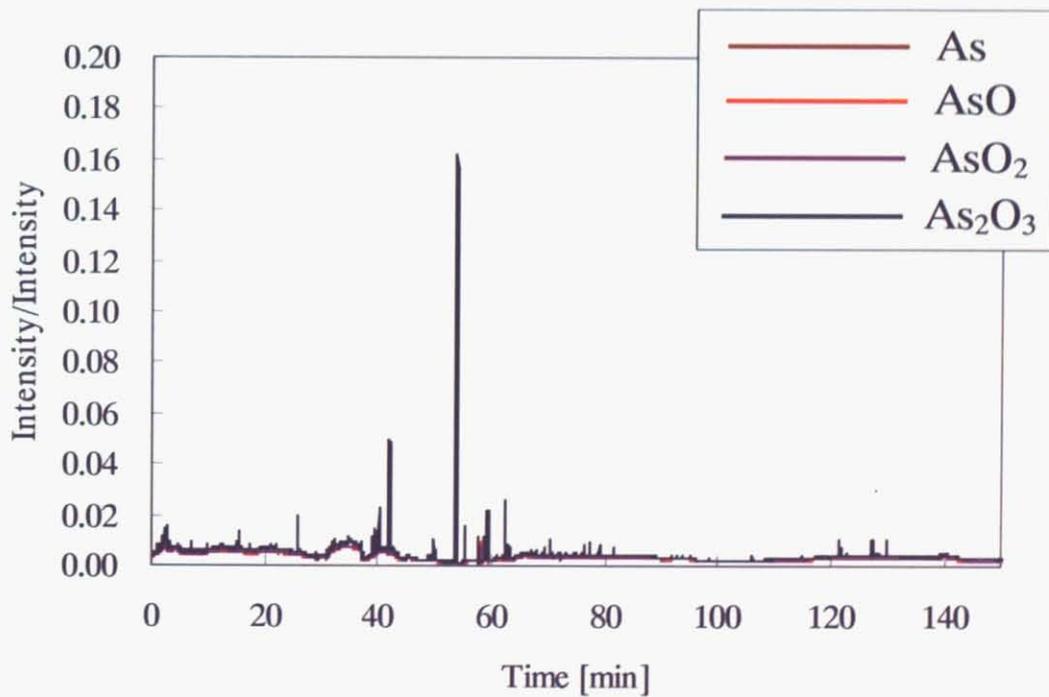


Fig.3-2-22 As, AsO, AsO₂ and As₂O₃ intensity/N₂ intensity of CW44 burned at 1073K.

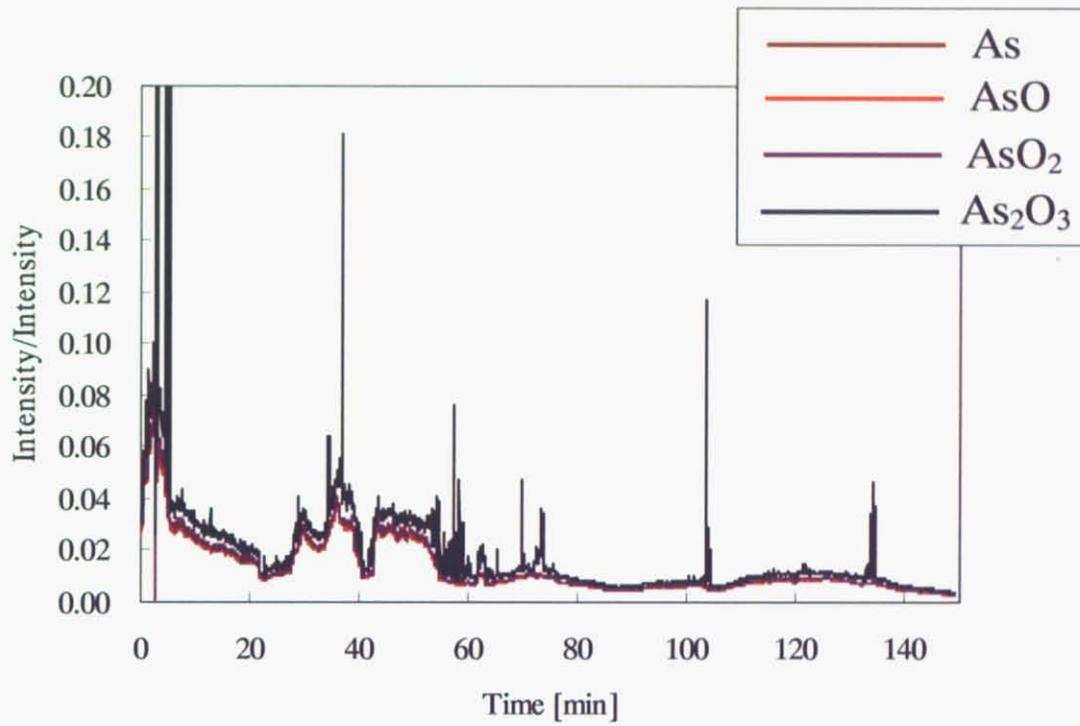


Fig.3-2-23 As, AsO, AsO₂ and As₂O₃ intensity/N₂ intensity of CW45 burned at 1273K.

3-2-2c.排ガス吸収液の分析結果

Table3-2-7 に 10vol% HNO_3 排ガス吸収溶液の分析結果を、Table3-2-8 に 0.4mass% NaOH 排ガス吸収溶液の分析結果を示す。0.4mass% NaOH 排ガス吸収液はヒ素の分析のみを行っている。サンプル名中の first 及び second の表記は、2 つの吸収液中に排ガスが通過する順序を表している。Tables3-2-7 および 3-2-8 には、燃焼前の CCA 木材試料中に含まれていた重金属元素量のうち、燃焼後に吸収液中に捕集された割合を示しており、これらの値は排ガス吸収液の分析結果および Table2-3-2 に示す 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た。

Table3-2-7 Analysis results of 10vol% HNO_3 solutions.

Sample	Volume of 10vol% HNO_3 solution [ml]	Temp. [K]	Oxygen partial pressure [atm]	Gas flow rate [ml/min]	ICP-AES data [ppm]			Volume after dilution [ml]	Percentage of each elements in the solution against content of feedstock [%]		
					Cr	As	Cu		Cr	As	Cu
CW25first	50	873	0.21	200	<0.000	0.682	<0.000	100	0.00	0.913	0.00
CW25second	50	873	0.21	200	<0.000	0.603	<0.000	100	0.00	0.807	0.00
CW69first	50	873	0.30	400	<0.000	0.132	<0.000	100	0.00	0.177	0.00
CW69second	50	873	0.30	400	<0.000	0.118	<0.000	100	0.00	0.158	0.00
CW77first	50	873	0.40	200	<0.000	0.425	<0.000	100	0.00	0.570	0.00
CW77second	50	873	0.40	200	<0.000	0.348	<0.000	100	0.00	0.467	0.00
CW78first	50	873	0.40	400	<0.000	0.140	<0.000	100	0.00	0.188	0.00
CW78second	50	873	0.40	400	<0.000	0.108	<0.000	100	0.00	0.145	0.00
CW66first	50	973	0.21	400	<0.000	0.110	<0.000	100	0.00	0.147	0.00
CW66second	50	973	0.21	400	<0.000	0.060	<0.000	100	0.00	0.0800	0.00
CW26first	50	1073	0.21	200	<0.000	0.256	<0.000	100	0.00	0.343	0.00
CW26second	50	1073	0.21	200	<0.000	0.365	<0.000	100	0.00	0.489	0.00
CW70first	50	1073	0.30	400	<0.000	0.084	<0.000	100	0.00	0.113	0.00
CW70second	50	1073	0.30	400	<0.000	0.098	<0.000	100	0.00	0.131	0.00
CW79first	50	1073	0.40	200	<0.000	0.173	<0.000	100	0.00	0.232	0.00
CW79second	50	1073	0.40	200	<0.000	0.178	<0.000	100	0.00	0.239	0.00
CW80first	50	1073	0.40	400	<0.000	0.174	<0.000	100	0.00	0.233	0.00
CW80second	50	1073	0.40	400	<0.000	0.140	<0.000	100	0.00	0.188	0.00
CW67first	50	1173	0.21	400	<0.000	0.194	<0.000	100	0.00	0.260	0.00
CW67second	50	1173	0.21	400	<0.000	0.181	<0.000	100	0.00	0.243	0.00
CW27first	50	1273	0.21	200	<0.000	0.970	<0.000	100	0.00	1.30	0.00
CW27second	50	1273	0.21	200	<0.000	1.209	<0.000	100	0.00	1.62	0.00
CW71first	50	1273	0.30	400	<0.000	0.301	<0.000	100	0.00	0.404	0.00
CW71second	50	1273	0.30	400	<0.000	0.290	<0.000	100	0.00	0.389	0.00
CW81first	50	1273	0.40	200	<0.000	0.375	<0.000	100	0.00	0.503	0.00
CW81second	50	1273	0.40	200	<0.000	0.249	<0.000	100	0.00	0.334	0.00
CW82first	50	1273	0.40	400	<0.000	0.353	<0.000	100	0.00	0.473	0.00
CW82second	50	1273	0.40	400	<0.000	0.194	<0.000	100	0.00	0.260	0.00
CW28first	50	1473	0.21	200	<0.000	1.580	<0.000	100	0.00	2.12	0.00
CW28second	50	1473	0.21	200	<0.000	1.413	<0.000	100	0.00	1.89	0.00
CW29first	50	1673	0.21	200	<0.000	1.334	<0.000	100	0.00	1.79	0.00
CW29second	50	1673	0.21	200	<0.000	0.992	<0.000	100	0.00	1.33	0.00

Table3-2-8 Analysis results of 0.4mass%NaOH solutions.

Sample	Volume of 0.4mass% NaOH solution [ml]	Temp. [K]	Oxygen partial pressure [atm]	Gas flow rate [ml/min]	ICP-AES data of arsenic [ppm]	Volume after dilution [ml]	Percentage of arsenic in the solution against content of feedstock [%]
CW43first	50	873	0.21	200	0.476	100	0.638
CW43second	50	873	0.21	200	0.477	100	0.640
CW63first	50	873	0.21	400	0.158	100	0.212
CW63second	50	873	0.21	400	0.193	100	0.259
CW44first	50	1073	0.21	200	0.021	100	0.028
CW44second	50	1073	0.21	200	0.068	100	0.091
CW64first	50	1073	0.21	400	0.014	100	0.019
CW64second	50	1073	0.21	400	0.040	100	0.054
CW45first	50	1273	0.21	200	0.250	100	0.335
CW45second	50	1273	0.21	200	0.312	100	0.419
CW65first	50	1273	0.21	400	0.188	100	0.252
CW65second	50	1273	0.21	400	0.177	100	0.237

Tables3-2-7 および 3-2-8 より、吸収液中に僅かにヒ素が溶解していることが確認出来たが、Table3-2-3 に示す蒸発率と比較すると、吸収液中へのヒ素の溶解量はおよそ 1/100 以下である。ヒ素は主として $As_2O_3(g)$ の形態で蒸発していると考えられ、 As_2O_3 の水に対する溶解度は 25℃で 2.1g/100g⁷⁾ であることから、吸収液以前の実験装置の部位へのヒ素の付着の可能性が考えられる。

3-2-2d. ビニールチューブの洗浄液の分析結果

Figure3-1-1 に示す実験装置における電気炉と排ガス吸収液をつなぐビニールチューブ内壁への重金属元素の付着を確かめるため、実験後のチューブを回収し、内壁を洗浄し、洗浄液を分析した。

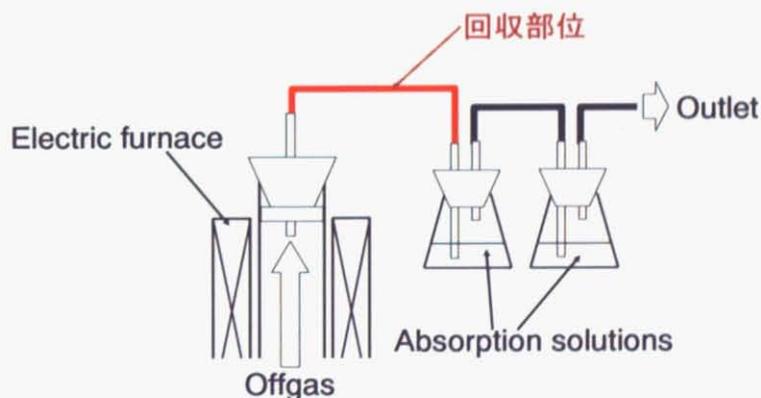


Fig.3-2-24 Schematic diagram of collected section of vinyl tube for analysis.

Figure3-2-24 に示す部分のビニール管(内径 7mm, 外径 10mm, 長さ約 170cm)を回収した。回収したビニール管内に硝酸 10ml を導入し、管内に液を伝わって内壁全体を洗浄した後、洗浄液中にススを主とした固形物が残る際には(1+1) H_2SO_4 10ml を加えて砂浴上にて固形物を加熱溶解させた後、洗浄液を 5B のろ紙で濾して 100ml 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。さらに、洗浄後のビニール管内部に再び硝酸 10ml を導入し、管内部に液を溜めたまま 24 時間経過後、その液に対して同様の分析を行った。この操作を 3 度繰り返し、ビニール管回収後の一番最初の洗浄液の分析から 24、48、72 時間後の洗浄液を作成し、同様の分

析を行った。チューブ内部に硝酸を導入して24時間放置する際、チューブ内部でも特にスス等で汚れがひどい部位に液が溜まるようにした。

ビニール管回収後の一番最初の洗浄液の分析結果を Table3-2-9 に、24、48、72 時間後の洗浄液の分析結果をそれぞれ Tables3-2-10、3-2-11、3-2-12 に示す。

Table3-2-9 Analysis results of vinyl tube after 0hour.

Sample	Furnace temp. [K]	Oxygen partial pressure [atm]	Gas flow rate [ml/min]	ICP-AES data [ppm]			Volume after dilution [ml]	Percentage of each elements in the solution against content of feedstock [%]		
				Cr	As	Cu		Cr	As	Cu
CW77tube	873	0.40	200	0.003	2.421	0.005	100	0.004	3.250	0.010
CW78tube	873	0.40	400	0.004	1.294	<0.000	100	0.005	1.735	0.000
CW79tube	1073	0.40	200	0.010	0.871	<0.000	100	0.013	1.168	0.000
CW80tube	1073	0.40	400	<0.000	0.883	0.001	100	0.000	1.182	0.002
CW81tube	1273	0.40	200	0.240	3.051	0.018	100	0.305	4.093	0.037
CW82tube	1273	0.40	400	<0.000	3.111	<0.000	100	0.000	4.166	0.000

Table3-2-10 Analysis results of vinyl tube after 24hour.

Sample	Furnace temp. [K]	Oxygen partial pressure [atm]	Gas flow rate [ml/min]	ICP-AES data [ppm]			Volume after dilution [ml]	Percentage of each elements in the solution against content of feedstock [%]		
				Cr	As	Cu		Cr	As	Cu
CW77tube	873	0.40	200	0.089	0.277	0.010	100	0.113	0.372	0.021
CW78tube	873	0.40	400	0.000	0.360	0.000	100	0.000	0.483	0.000
CW79tube	1073	0.40	200	2.123	1.022	0.141	100	2.695	1.370	0.293
CW80tube	1073	0.40	400	<0.000	1.686	<0.000	100	0.000	2.259	0.000
CW81tube	1273	0.40	200	<0.000	1.336	0.000	100	0.000	1.792	0.000
CW82tube	1273	0.40	400	0.004	1.996	0.003	100	0.005	2.673	0.006

Table3-2-11 Analysis results of vinyl tube after 48hour.

Sample	Furnace temp. [K]	Oxygen partial pressure [atm]	Gas flow rate [ml/min]	ICP-AES data [ppm]			Volume after dilution [ml]	Percentage of each elements in the solution against content of feedstock [%]		
				Cr	As	Cu		Cr	As	Cu
CW77tube	873	0.40	200	<0.000	0.074	<0.000	100	0.000	0.099	0.000
CW78tube	873	0.40	400	0.004	0.076	<0.000	100	0.005	1.019	0.000
CW79tube	1073	0.40	200	<0.000	0.251	<0.000	100	0.000	0.337	0.000
CW80tube	1073	0.40	400	<0.000	0.549	0.001	100	0.000	0.735	0.002
CW81tube	1273	0.40	200	<0.000	0.353	0.007	100	0.000	0.474	0.015
CW82tube	1273	0.40	400	<0.000	0.267	0.006	100	0.000	0.358	0.012

Table3-2-12 Analysis results of vinyl tube after 72hour.

Sample	Furnace temp. [K]	Oxygen partial pressure [atm]	Gas flow rate [ml/min]	ICP-AES data [ppm]			Volume after dilution [ml]	Percentage of each elements in the solution against content of feedstock [%]		
				Cr	As	Cu		Cr	As	Cu
CW77tube	873	0.40	200	<0.000	0.036	<0.000	100	0.000	0.048	0.000
CW78tube	873	0.40	400	<0.000	0.047	<0.000	100	0.000	0.063	0.000
CW79tube	1073	0.40	200	<0.000	0.101	0.005	100	0.000	0.135	0.010
CW80tube	1073	0.40	400	<0.000	0.203	0.009	100	0.000	0.272	0.019
CW81tube	1273	0.40	200	<0.000	0.551	0.008	100	0.000	0.739	0.017
CW82tube	1273	0.40	400	<0.000	0.907	0.006	100	0.000	1.215	0.012

Tables3-2-9～3-2-12 に、燃焼前の CCA 木材試料中に含まれていた重金属元素量のうち、ビニール管洗浄液中に確認できた量の割合を示し、これらの値は洗浄液の分析結果および Table2-3-2 に示す 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た。また、未使用のビニールチューブの分析を行い、銅、クロム、ヒ素が検出されないことをあらかじめ確認した。

Tables3-2-9～3-2-12 から、銅、クロムはビニールチューブ内壁への付着は認められなかったが、ヒ素の付着が確認された。24、48、72 時間とチューブの洗浄を繰り返すにつれて、洗浄液中に含まれるヒ素量が減少している。Tables3-2-9～3-2-12 に示す分析値を加えた値を Table3-2-13 に示す。

Table3-2-13 Analysis results of vinyl tube.

Sample	Furnace temp. [K]	Oxigen partial pressure [atm]	Gas flow rate [ml/min]	Percentage of each elements of vinyl tube inside against content of feedstock [%]		
				Cr	As	Cu
CW77tube	873	0.40	200	0.117	3.769	0.031
CW78tube	873	0.40	400	0.010	3.300	0.000
CW79tube	1073	0.40	200	2.708	3.010	0.303
CW80tube	1073	0.40	400	0.000	4.448	0.023
CW81tube	1273	0.40	200	0.305	7.098	0.069
CW82tube	1273	0.40	400	0.005	8.412	0.030

Table3-2-13 から、ヒ素は炉温度、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することを確認し、最大で CCA 木材試料中のヒ素量の約 8% を検出した。チューブ内で検出したヒ素量は Table3-2-3 に示す蒸発したヒ素量の約 10% と低い値であるが、Tables3-1-3、3-2-7、3-2-8 に示す排ガス吸収液中に存在するヒ素のおよそ 10 倍の量を検出した。

以上より、蒸発したガス状ヒ素は冷却され凝縮し、Fig.3-1-1 に示す実験装置の電気炉反応管内部やシリコン栓の周囲に大量に付着している可能性が考えられる。

第4章 結言

十分に粉碎・混合処理した CCA 処理木材の燃焼実験を行い、重金属元素の蒸発挙動を調査した。

酸素分圧 0.105~0.3atm、ガス流量 200ml、873~1273K の温度範囲で木材試料中の炭化水素が全て蒸発するまで燃焼させた。ヒ素の蒸発率は反応温度の上昇と共に高くなり、銅及びクロムは残渣中にほぼ全量残存した。導入ガス中の酸素分圧は、木材中の炭化水素の燃焼終了までの時間に影響したが、重金属元素の蒸発挙動への影響はなかった。

酸素分圧 0.21atm、ガス流量 200ml、873~1673K の温度範囲で炭化水素が全て蒸発するまで燃焼させた後、焼却残渣の粉末 XRD 測定を行った。銅とクロムは主に CuCr_2O_4 および CuCrO_2 の形態で存在し、1273K 以下ではほとんどが CuCr_2O_4 で、1473K 以上では CuCrO_2 の存在割合が増加した。残渣中のクロムは 873~1673K でほぼ全量が 3 価の状態が存在し、銅は 1473K 以上の温度域で幾分か 2 価から 1 価に転換すると考えられる。一方、ヒ素は主にヒ酸銅 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ の形態で存在し、ヒ素のほぼ全量が 5 価の状態が存在した。 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ のピークは 1273K 以下で確認されたが、それ以上の温度域では確認されなかった。

酸素分圧 0.21~0.40atm、ガス流量 200~400ml/min、873~1673K の温度範囲で 150 分間燃焼させ、試料中の炭化水素を全て蒸発させた。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。ヒ素は主として毒性の強い $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ あるいは $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$ の形態で蒸発していると推測され、蒸発したヒ素は冷却により凝縮し、排気系に付着する。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及びガス流量に依存せず反応温度に依存し、炭化水素が全量揮発した後に加熱を続けても同様の挙動を示した。

以上より、CCA 処理木材を焼却処理した際には反応温度の増加に伴い、毒性の強い $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ が蒸発すると考えられることから、環境汚染、人体への悪影響を避けるため、排ガスを十分に冷却することでガス状ヒ素を 100%回収する必要がある。また、1600K 以上に加熱することで残渣中からヒ素を全量揮発するという結果が得られ、銅及びクロムが残存する残渣とヒ素の分離の可能性を示した。残渣中のクロムはほぼ全量が 3 価の酸化物の状態で存在するため毒性は低いですが、環境に放出された際に 6 価となり、環境汚染を引き起こす可能性があるため、残渣灰の無害化及び安全な処理を徹底する必要がある。

文献

- 1) 農林水産省, バイオマス・ニッポン総合戦略, 平成 18 年 3 月 31 日閣議決定
- 2) 奥 彬: バイオマス, 日本評論社, p.13
- 3) 小川紀一郎ら: 廃棄物発電とバイオマスエネルギー利用の現状と課題, エネルギー・資源, vol.27, No.3 (2006), pp.137~177
- 4) 横山 伸也: わが国における木質バイオマスの現状と課題, エネルギー・資源, Vol.26, No.3 (2005), pp.14~17
- 5) 廃木材リサイクル研究会技術資料集, 廃木材リサイクル研究会, Vol.9 (2003)
- 6) 四十物 正貴ら: 木質バイオマスの普及の展望, 慶應義塾大学経済学部, 細田衛士研究会フィールドワーク (2003)
- 7) 細貝 聡ら: バイオマスの水蒸気改善, エネルギー・資源, vol.26, No.3 (2005), pp.178~182
- 8) 木材保存学入門 改訂版, 社団法人, 日本木材保存協会
- 9) 森 満範: 改正された JAS の概要—保存処理について—, 林産試だより, 1995 年 3 月号
- 10) 廃木材リサイクル研究会: 「ウッドスキャン」による CCA 処理木材の分別の手引き, 平成 17 年 3 月
- 11) 井上 嘉幸: 防菌防黴剤の技術, CMC テクニカルライブラリー
- 12) 木材保存剤ガイドライン 改訂 2 版, 社団法人 日本木材保存協会
- 13) 岩崎 克己: 我が国における CCA 木材保存剤の開発とその処理木材市場の衰退の技術的背景, 木材保存, Vol.29, No.3(2003), pp.192~216
- 14) 阿部 豊ら: 木材防腐剤ポリデンソルトに関する研究
- 15) 石田 英生: JIS K1554 の改正について, 木材保存, Vol.11, No.2(1985), pp.42~47
- 16) A.PIZZI: The Chemistry and Kinetics Behavior of Cu-Cr-As/B Wood Preservatives. I. Fixation of Chromium on Wood, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol.19(1981), pp.3093-3121
- 17) A.PIZZI: The Chemistry and Kinetics Behavior of Cu-Cr-As/B Wood Preservatives. II. Fixation of the Cu/Cr System on Wood, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol.20(1982), pp.707-724
- 18) A.PIZZI: The Chemistry and Kinetics Behavior of Cu-Cr-As/B Wood Preservatives. III. Fixation of a Cr/As System on Wood, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol.20(1982), pp.725-738
- 19) A.PIZZI: The Chemistry and Kinetics Behavior of Cu-Cr-As/B Wood Preservatives. IV. Fixation of the CCA to Wood, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol.20(1982), pp.739-764
- 20) David C.Bull et al. : EXAFS study of chromated copper arsenate timber preservative in wood , J.Wood.Sci., Vol.46(2000), pp.248~252
- 21) PETER S.NICO et al.: Chemical structure of arsenic and chromium in CCA-Treated wood:

- Implications of Environmental weathering, *Environ.Sci.Technol.*, Vol.38(2004), pp.5253
~5256
- 22) Shirley J.Wasson et al.: Emission of chromium, copper, arsenic, and PCDDs/Fs from open burning of CCA-treated wood, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.39 (2005), pp.8865~8876
- 23) 服部 守利: CCA 木材防腐剤の脱硫について, *木材工業*, Vol.24, No.3(1973), pp.19-21
- 24) 阿賀 裕英ら: CCA 処理木材の焼却処理に伴う CCA 成分の挙動調査例, 第 15 回廃棄物学会研究会講演論文集(2004), pp.1485~1487
- 25) N.W.Tame et al.: Increased PCDD/Fs formation in the bottom ash from fires of CCA-treated wood, *Chemosphere*, Vol.50(2003), pp.1261~1263
- 26) Lieve Helsen et al.: Review of disposal technology for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes, *Environmental Pollution*, Vol.134(2005), pp.301~314
- 27) 酒井 伸一ら: 薬剤処理木材の循環処理に関する研究, 第 11 回廃棄物学会研究会講演論文集(2000), pp.1199~1201
- 28) Lieve Helsen et al.: Review of disposal technologies for chromated copper arsenate(CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes, *Environmental Pollution*, Vol.134(2005), pp.301~314
- 29) Stan Lebow: Alternatives to Chromated Copper Arsenate (CCA) for Residential Construction, Prepared for Proceedings of the Environmental Impacts of Preservative-Treated Wood Conference Orlando, Florida, February 8-10, (2004)
- 30) 畑 俊充ら: 保存処理廃材のリサイクル利用の現状と熱処理によるオイル化の試み, *木材保存*, Vol.28, No.2(2002), pp.48~55
- 31) 角田 邦夫: 保存処理廃材のリサイクル, *木材保存*, Vol.24, No.2(1998), pp.25~29
- 32) 菊池 雅史ら 平成 14 年度報告書; 建設発生木材のリサイクルに関する研究, 神奈川県企画部科学技術振興課
- 33) A.K.Kercher et al.: TGA modeling of the thermal decomposition of CCA treated lumber waste, *Wood Science of Technology*, Vol.35(2001), pp.325~341
- 34) 建設リサイクル推進計画 2002, 国土交通省, 平成 14 年 5 月
- 35) 高月 紘ら: 薬剤処理木材中重金属元素の溶出挙動, 第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集(1998), pp.1044-1046
- 36) 清野 新一ら: 家屋解体工事における CCA 処理木材の判別・分別方法の提案, 第 15 回廃棄物学会講演論文集(2004), pp.701~703
- 37) 平田 利美ら: CCA 処理木材の燃焼性, *木材工業*, Vol.44, No.6(1989), pp.265~268
- 38) A.K.AGRAWAL: Studies on arsenic oxides:thermal analysis of arsenic(III) oxide in air, nitrogen and argon, *Thermochemica Acta*, Vol.44(1981), pp.227~230
- 39) Lieve Helsen et al.: Thermal behavior of arsenic oxides(As_2O_5 and As_2O_3) and the influence of reducing agents(glucose and activated carbon), *Thermochemica Acta*, Vol.414(2004), pp.145~153
- 40) H.BARTEN et al.: The vapor pressure of di-arsenic pentoxide(As_2O_5), *Thermochemica*

- Acta, Vol.80(1984), pp.221~229
- 41) Malcom W.Chase,Jr ed: NIST-JANAF Thermochemical Tables Fourth Edition Part II, Cr-Zr, pp.1019
 - 42) Lieve Helsen et al.: Arsenic release during pyrolysis of CCA treated wood waste: current state of knowledge, J.Anal.Appl.Pyrolysis, Vol.68-69(2003), pp.613~633
 - 43) A.J.Dobbs et al.: The volatilization of arsenic on burning Copper-Chrome-Arsenic (CCA) treated wood, Holzforschung, Vol.32(1978), pp.32~35
 - 44) Charles K. McMahon: How much arsenic is released when CCA treated wood is burned? Forest Product Journal, Vol.36, No.11(1986), pp.45~50
 - 45) 西谷 隆司ら : CCA 処理木材の燃焼による金属の挙動に関する基礎実験, 大阪市立環科研報告, 第 56 集(1994), pp.46~52
 - 46) Chang-Yu Wu et al.: A thermodynamic equilibrium analysis to determine the potential sorbent materials for the control of arsenic emissions from combustion sources, Environmental Engineering Science, Vol.18, No.3(2001), pp.177~190
 - 47) Lieve Helsen: Sampling technologies and air pollution control devices for gaseous and particulate arsenic: A review, Environmental Pollution, Vol.137(2005), pp.305~315
 - 48) RAJA A.JADHAV et al.: Capture of gas-phase arsenic oxide by lime: kinetic and mechanistic studies, Environ. Sci. Technol., Vol.35(2001), pp.794~799
 - 49) R.O.Sterling et al.: Reaction of arsenic vapor species with fly ash compounds: kinetics and speciation of the reaction with calcium silicates, Chemosphere, Vol.51(2003), pp.1111~1119
 - 50) 北村 寿宏ら : CCA 処理木材の炭化時における銅, クロム, ヒ素の挙動, 木材学会誌, Vol.46, No.6(2000), pp.587~595
 - 51) Joseph M.Rogers et al.: Deposition and management of metals produced during combustion of CCA-treated timbers, Journal of Hazardous Materials , (2006), ARTICLE IN PRESS
 - 52) Lieve Helsen et al.: Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol.53(2000), pp.51~79
 - 53) 柴田 晃ら : CCA 処理木材の乾留熱分解処理における熱分解へのヒ素の挙動と精留による分離, 木材保存, Vol.28, No.6(2002), pp.236~241
 - 54) Tomo Kakitani et al.: Two possible pathway for the release of arsenic during pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood, Journal of Hazardous Materials, Vol.113(2004), pp.247~252
 - 55) Lieve Helsen et al.: Metal retention in the solid residue after low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood, Environmental Engineering Science, Vol.20, No.6(2003), pp.569~580
 - 56) Kristel Van den Broeck: Determination and characterization of copper, chromium and arsenic in chromated copper arsenate (CCA) treated wood and its pyrolysis residue by

- inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analyst*, Vol.122 (1997), pp.695~700
- 57) L.Helsen et al.: Low-temperature pyrolysis of CCA-treated wood waste: chemical determination and statistical analysis of metal input and output; mass balance, *Waste Management*, Vol.17, No.1(1997), pp.79~86
- 58) L.Helsen et al.: Low-temperature pyrolysis of CCA-treated wood: thermogravimetric analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.52(1999), pp.65~86
- 59) Toshimitsu Hata et al.: Electron microscopic study on pyrolysis of CCA (chromium, Copper and arsenic oxide)-treated wood, *J.Anal.Appl.Pyrolysis*, Vol.68-69(2003), pp.635~643
- 60) L.Helsen et al.: Total recycling of CCA treated wood waste by low-temperature pyrolysis, *Waste Management*, Vol.18(1998), pp.571~578
- 61) Lieve Helsen et al.: Development of a sampling train for arsenic in pyrolysis vapors resulting from pyrolysis of arsenic containing wood waste, *J.Environ.Monit.*, Vol.5(2003), pp.758~765
- 62) Lieve Helsen et al.: Formation of metal agglomerates during carbonization of chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste: comparison between a lab scale and an industrial plant, *Journal of Hazardous Materials*, (2006), ARTICLE IN PRESS
- 63) Lisbeth M.Ottosen et al.: Characterization of residues from thermal treatment of treated wood and extraction of Cu, Cr, As and Zn, *Wood Sci.Technol.*, Vol.39(2005), pp.87~99
- 64) Feroz Kabir M.Kazi et al.: Method to recover and reuse chromated copper arsenate wood preservative from spent treated wood, *Waste Management*, (2005), ARTICLE IN PRESS
- 65) 貫上 佳則ら：防腐・防蟻処理廃木材からのクロム，銅，およびヒ素の抽出除去処理に関する基礎的研究，*廃棄物学会論文誌*，Vol.5, No.5(1994)，pp.185~192
- 66) 竹下 幸俊ら：超臨界二酸化炭素による CCA 処理木材からの金属抽出の可能性に関する基礎検討，*廃棄物学会論文誌*，Vol.11, No.2(2000)，pp.94~100
- 67) 竹下 幸俊ら：超臨界二酸化炭素による CCA 処理木材からの金属抽出の試み－銅・クロムの抽出－，*木材保存*，Vol.26, No.1(2000)，pp.17~25
- 68) Samir Abd El-Fatah et al.: Supercritical fluid extraction of hazardous metals from CCA wood, *J.of Supercritical Fluids*, Vol.28(2004), pp.21~27
- 69) S.Nami Kartal et al.: Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan, *Bioresource Technology*, Vol.96(2005), pp.389~392
- 70) S.Nami Kartal: Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-C treated wood by EDTA extraction, *Waste Management*, Vol.23(2003), pp.537~546
- 71) 理化学辞典 第3版増補版, 岩波書店
- 72) O.Knacke et al.: *Thermochemical properties of Inorganic Substances Second Edition I*
- 73) 松本 健：難溶解性物質の分解法, *ぶんせき*, Vol.2 (2002)
- 74) Jinkun Song et al.: Implication of chromium speciation on disposal of discarded CCA-treated wood, *Journal of Hazardous Materials*, (2005), ARTICLE IN PRESS

謝辞

本研究を行うにあたり、常に適切なご指導を賜りました月橋文孝教授に心より御礼申し上げます。当研究室でも新規の研究テーマの発案に始まり、熱力学等の学問的なご指導、研究を進める上での心構えや物事の捉え方など、数多くをご教授頂きました。また、就職活動等、研究以外の部分においても親身に面倒を見て頂き、充実した2年間の研究生生活を送ることが出来ました。有難うございました。

本研究の遂行に際して色々なアイデアを出して頂き、親身に相談に乗って下さった濱野翼助手に心より感謝申し上げます。御多忙であるにも関わらず、実験機器の使用方法等についても御教授頂き、研究を進める上での大きな足掛かりとなりました。また、研究室の生活全般に関しても常に細やかな気配りを持って接して頂きました。厚く御礼申し上げます。

月橋研究室の皆様には、本研究を進める際のディスカッションや、研究生生活全般について大変お世話になりました。有難うございました。2年間の研究生生活を送る中で、多くの事を学ばせて頂き、また、数多くの思い出が出来ました。心より感謝申し上げます。

本研究を行うに際して、実験試料を提供して頂いたハイウッド株式会社代表取締役 安藤則男氏に感謝致します。

最後に、学生生活を送る上で互いに切磋琢磨し、常に著者の支えとなってくれた友人ら、これまで著者を支えてくれた家族に感謝します。