

循環型社会形成推進科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名=研究番号=防腐剤(CCA)処理木材の自動判別方法および有効利用に関する研究
研究番号=K2071、K2150、K22072

国庫補助金精算所要額(円)=14,156,000 円

研究期間=2008～2010

代表研究者=高橋徹（北海道立総合研究機構 工業試験場）

共同研究者=

富田恵一（北海道立総合研究機構 工業試験場）、若杉郷臣（北海道立総合研究機構 工業試験場）、
吉川孝三（北海道大学）、山崎亨史（北海道立総合研究機構 林産試験場）
清野新一（北海道立総合研究機構 林産試験場）、檜山亮（北海道立総合研究機構 林産試験場）
阿賀裕英（北海道立総合研究機構 環境科学研究センター）

研究目的=CCA（クロム、銅、ひ素）処理木材は 1965 年頃から住宅の土台として広く用いられてきたが、製造時の廃棄規制の強化から、製造量とその使用量が激減した。しかし、過去に使用された木造住宅の解体が進み、北海道だけでも今後 1 万 m³/年の CCA 処理木材が発生すると予想されている。CCA 処理木材の判別方法は、目視、品質表示および呈色法のみであり、精度・迅速性に優れた判別方法の開発が必要となっている。本研究ではレーザー誘起ブレイクダウン分光分析法（LIBS 法）を用いて CCA 処理木材を高精度に判別できる装置の開発を行った。さらに、分別した CCA 処理木材の資源化に向け、希硫酸等による CCA 成分の溶出を検討した。CCA 処理木材は焼却など熱処理により、ひ素の揮散や六価クロムの発生などが懸念されることから、そのリサイクル方法は、化学処理を用いることが望ましいと考え、濃硫酸法による糖化を検討してきた結果、CCA 処理木材も CCA 処理されていない木材と同様に、濃硫酸法による糖化が可能であった。しかし、糖化液には、硫酸と糖のほかに、CCA 成分のほとんどが溶出しており、糖の利用を考えると、硫酸と糖の分離に加え、CCA 成分の分離も課題となる。そのため、CCA 成分を除去する方法として、希硫酸浸漬および蒸煮による除去の可能性と木材成分の有効利用について検討を行った。また、処理に用いる硫酸の回収再利用を目的に、CCA 除去後の硫酸の回収法として、経済的な拡散透析法を検討したが、ひ素の分離が悪いため、ひ素を特異的に補足する高選択性分子認識ゲルや、強電解質イオン種と弱電解質イオン種の分離に適用されるイオン排除クロマトグラフィーを用いた硫酸とひ素（ひ酸）の分離手法を検討した。

研究方法= LIBS 装置概要を図 1 に示す。装置の仕様および基本条件は以下のとおりである。レーザー発振装置は Nd : YAG レーザー（タレス社製半導体励起レーザー）を用い、発振波長は

1064nm、レーザー出力は 20mJ/pulse の条件にて実験を行った。分光器は MS3504i (SOLAR 社製)、ICCD 検出器は iStarDH73418F03 (ANDOR 社製) を使用した。また、遠隔操作の実験を行うため、コア径 200 μ m の石英製光ファイバーを 10 本まとめ、試料からの発光信号を分光器に直接導入する装置も検討した。

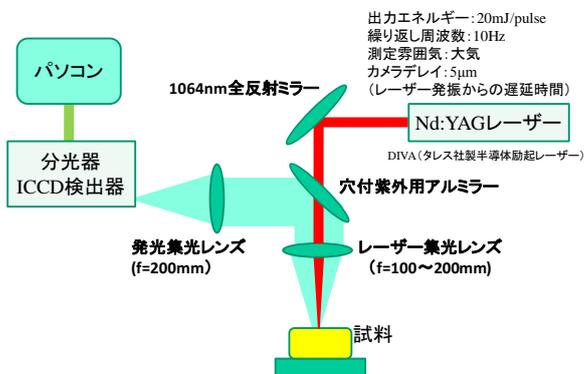


図 1 LIBS 装置の概要

CCA 標準試料は、60°C で 48 時間乾燥したベイスギ、ベイツガ、カラマツおよびトドマツ (30×36×10mm) を 10 倍から 500 倍に希釈した CCA 標準溶液に浸漬し、減圧および加圧処理した。さらに、処理した試料を恒湿乾燥機 60°C で 24 時間乾燥し、クロム、銅およびヒ素の含有量が異なる CCA 標準試料を作製した。LIBS 法による最適条件を設定するため、各元素の測定波長における定量下限値、感度および相関係数を調べ、さらに各樹種による測定感度等の比較も行った。また、土壌汚れ模擬試料を用いた分析も行い、汚れた試料における正確性の向上を図った。決定した最適条件により、建築廃材処理施設ならびに家屋解体現場から採取した CCA 処理木材を分析し、本判別法の実用性および正確性について調べた。

CCA 処理木材を糖化原料として有効利用するフローを図 2 に示した。このフローは、CCA 処理木材から CCA 成分を分離し、CCA 成分を除去した木粉から濃硫酸糖化法により糖化原料とリグニンを回収する方法である。再資源化実験に使用した試料は、トドマツ CCA 加圧注入土台 (CCA1 号使

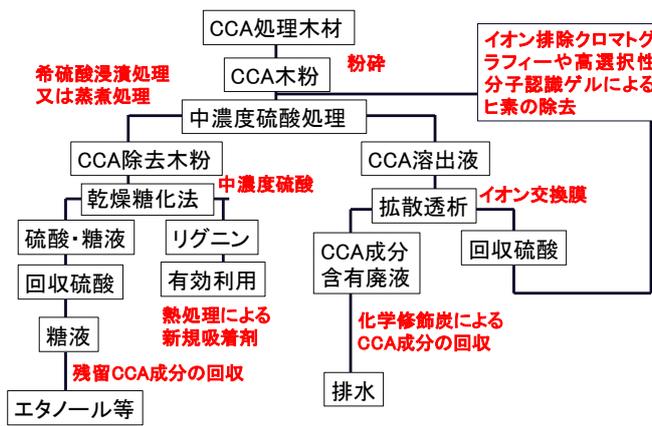


図 2 CCA 処理木材のリサイクルフロー

用) を粉碎し、各フラクションに篩い分け、

20°C、RH65%の恒温恒湿室にて平衡含水状態に調製した。CCA 成分は濃硫酸糖化の際、液側に溶出することを確認しており、それを糖液に混入させずに分離することは困難と予想され、さらに、エタノール発酵を阻害することも考えられる。そこで、予め CCA 成分を除去した木粉を糖化する方が良いと考え、希硫酸による CCA 成分の溶出試験を行った。CCA 木粉 1g に対し、所定濃度の硫酸等の溶出液 20ml を加えて浸漬し、30°C 恒温水槽で振とうした。蒸煮による溶出試験も同様に、CCA 木粉 1g に対し、各溶出液 20ml を 121°C または 107°C の条件で 1 から 1.5 時間処理した。処理後、ガラスフィルター (1GP16) にてろ過し、重量減少率の測定と残木粉中の CCA 残存量を求めた。さらに篩い分けた試料を用いて、粒径による溶出挙動を調べた。また、濃硫酸糖化法により糖化原料を回収するため、CCA 処理木材を粉碎した木粉 (以後、CCA

木粉) の CCA 成分をほぼ全量溶出させ、濃硫酸法による糖化を検討した。溶出条件はこれまで CCA 成分が全量溶出させることが可能で、その重量減少(ロス)が少ない条件(30%硫酸、30℃、24 時間処理)を採用した。

硫酸の回収再利用法に関して、拡散透析後の硫酸とひ素の分離を確立するため、強電解質イオン種と弱電解質イオン種の分離に適用されるイオン排除クロマトグラフィー、およびひ素を特異的に補足する高選択性分子認識ゲルを利用した硫酸回収法の適用可能性について検討を行った。

さらに、建築廃材に含まれる CCA 処理木材の選別・処理状況に関するヒアリング調査を行った。

結果と考察=

1. LIBS を用いた CCA 処理木材の判別方法について

LIBS法により、クロム 12000、銅5000およびひ素 4000mg/kg程度を含むCCA標準試料Aとクロム200、銅100およびひ素70mg/kg程度を含む CCA標準試料Eについて測定した。図3に示した320nm付近の発光スペクトルからCu I 324.8、327.4nmのスペクトル線が確認され、銅100mg/kgでも検出されることが分かった。LIBS法

における各元素の定量下限値を表1に示した。表からクロム、銅は数mg/kgまで測定可能であるが、ひ素はいずれの波長も感度が悪く、数百mg/kgまでしか正確に測定できないことが分かった。これは、感度の良いひ素の測定波長が長波長側には無く、吸収・散乱等による感度低下の影響を受けやすい短波長(200nm近辺)での測定によるものと考えられる。

LIBS法を用いてCCA標準試料の測定を行った。各元素の含有量と発光強度の関係を図4に示す。図から、360nmスペクトル線を用いたクロム測定は200~16000mg/kgの範囲で良好な直線性を示し、相関係数も0.89と高く、正確に含有量を測定できることが分かった。324.8nmスペクトル線を用いた銅および193.8nmスペクトル線を用いたひ素も、同様に100~5000mg/kgの範囲で、相関係数が0.78および0.92と高く、正確に含有量を測定できることが分かった。

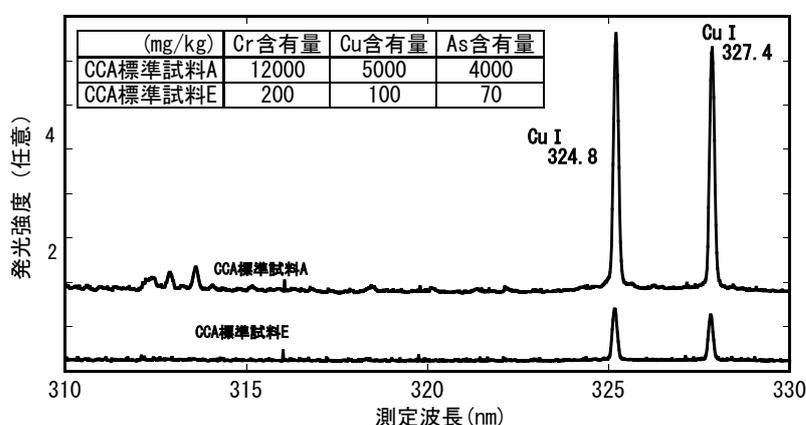


図3 320nm 近辺の発光スペクトル

表1 各元素の定量下限値

測定波長 (nm)	定量下限値 (mg/kg)
Cr I 359.3	17
Cr I 425.4	6
Cu I 324.8	6
Cu I 327.4	6
As I 228.8	200
As I 235.0	400

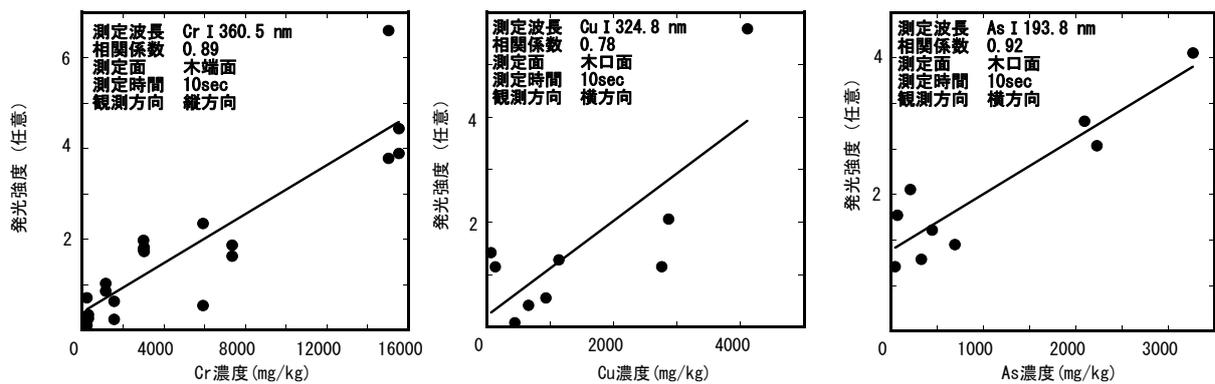


図4 各元素の含有量と発光強度との関係（ひ素、銅、クロム）

表2 各樹種の定量下限値、感度相関係数

ベイスギ、ベイツガ、カラマツおよびトドマツの各樹種の気乾比重は、それぞれ0.31、0.51、0.54および0.34であり、それに伴い溶液吸収量も600、700、500および600kg/m³と異なっている。そのため、各標準試料の目的濃度に差が生じているため、その影響を調べた。作製した各樹種の標準試料を用いてLIBS測定した場合の定量下限値、感度および相関係数を表2に示す。表2から、ひ素の定量下限はどの樹種も数百mg/kgと高く、感度も低いことが分かった。銅およびクロムの定量下限値はベイツガが他の樹種よりも若干高いが、ほとんど差はないと考えられる。また、検量線から求めた相関係数はすべての元素について、高い値を示し、樹種に関係なく判別できることが分かった。

	樹種	定量下限	感度	相関係数
As 235.0nm	ベイスギ	400	1	0.77
	ベイツガ	440	3	0.84
	カラマツ	160	12	0.90
	トドマツ	770	5	0.85
Cu 324.8nm	ベイスギ	7	8	0.97
	ベイツガ	65	12	0.78
	カラマツ	11	22	0.86
	トドマツ	25	8	0.83
Cr 425.4nm	ベイスギ	6	12	0.97
	ベイツガ	18	19	0.94
	カラマツ	6	30	0.79
	トドマツ	8	20	0.92

* 定量下限: mg/kg
* 感度: 1mg/kgあたりのカウント数

LIBS法による測定面積は200~300μmと非常に小さいため、非破壊分析に近く、小さい試料にも対応できる利点を有するが、試料の偏析によるバラツキが大きくなると考えられる。また、測定時間10secの場合、木材試料の測定深さは約500μmであり、深さ方向の分析が可能となり、表面汚れの影響を軽減できる利点も有する。CCA標準試料をスラリー

表3 土壌汚れCCA標準試料分析結果

	標準試料濃度 (mg/kg)	LIBS法(mg/kg)
Cr	15500	15400 ± 1800
	7400	9800 ± 3600
	3000	4800 ± 800
Cu	6800	6500 ± 2800
	3200	4700 ± 2000
	1300	1800 ± 600
As	5200	5600 ± 900
	2500	2500 ± 500
	1000	1500 ± 500

(30g土壌/100mL) に浸漬して作製した土壌汚れCCA標準試料の分析結果を表3に示す。表からクロム、銅およびひ素の標準試料濃度とLIBS法の分析結果は良く一致しており、LIBS法は表面汚れが激しいCCA処理木材にも十分対応できることが分かった。

実試料を用いて判別試験を行った結果を図 5 に示す。判別試験に使用した CCA 処理木材は、処理施設ならびに家屋解体現場から収集し、針葉樹構造用製材の日本農林規格(旧 JAS)の保存処理薬剤の定量法に準じて分析を行った。実試料の統計結果を表 4 に示す、各元素ともに数十 mg/kg から約 5000mg/kg までの含有量で、平均値は約 1000mg/kg であった。正確に判別するためには数十 mg/kg の高精度な分析結果が必要となる。銅 324.8nm を用いた判別の場合、CCA 処理木材と無処理の判別精度は良く、無処理の発光強度を下回る CCA 処理木材は無かった。クロム 425.4nm を用いた判別の場合も同様に、無処理の発光強度を下回る CCA 処理木材は無く、発光強度 3000cps で境界線を引くことにより、高い精度で判別できることが分かった。しかし、高いクロムおよび銅含有量にもかかわらず、発光強度が無処理と同程度の発光強度を有する試料もあり、CCA 処理木材が安全な建築廃材として誤判別される可能性もあるため要注意である。樹種、測定部位の形状、バラツキ、表面含有量の偏析等を精査し、実試料の各元素含有量と発光強度の相関係数が良くなるように改善する必要がある。以上の結果から、銅 324.8nm およびクロム 425.4nm とともに判別に適する条件と分かったが、銅は現在使用されている CCA 処理剤以外の防腐剤にも使用されているため、CCA 処理木材の判別方法としてはクロム 425.4nm での測定が最適であることが分かった。ただし、上記の問題もあるため、高い正確性が要求される測定には、銅およびクロムの 2 元素同時測定が望ましいと考えられる。

表 4 収集した実試料の統計

	クロム	銅	ひ素
試料数(本)	34	34	34
平均値(mg/kg)	1299	919	927
最大値(mg/kg)	6315	4052	5268
最小値(mg/kg)	65	37	40

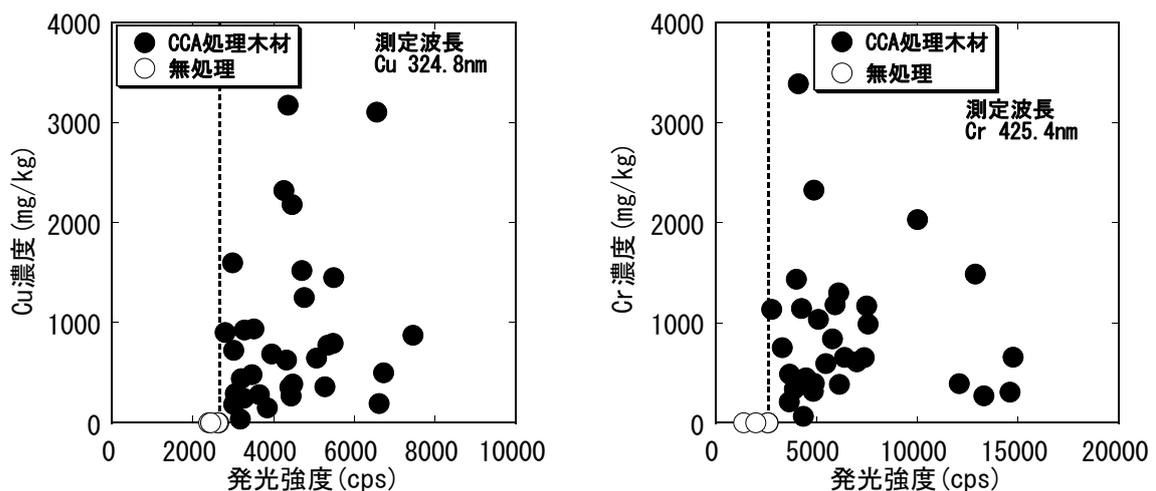


図 5 実試料を用いた判別試験 (銅 324.8nm、クロム 425.4nm)

光ファイバーを使用し、実試料を測定した結果を図 6 に示す。図から銅 325nm およびクロム 425nm の強度の高い発光スペクトルが認められ、光ファイバーを使用しても十分な測定ができることを確認した。遠隔操作を備えた現場仕様装置に応用するため、測定方法については今後検討する必要がある。

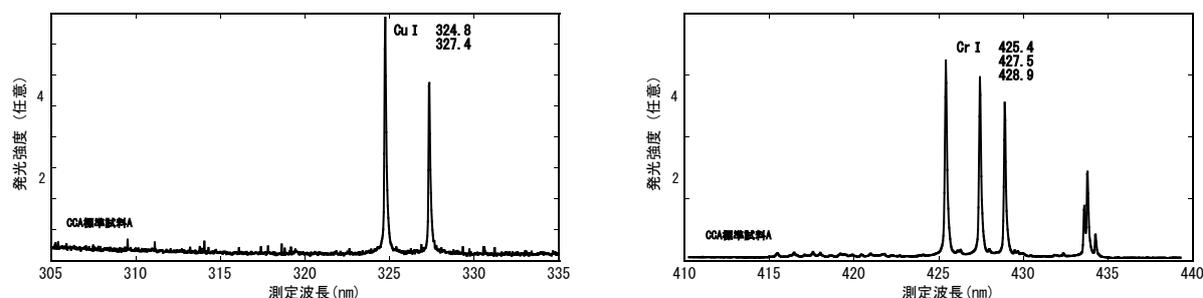


図 6 光ファイバーを使用した LIBS 測定（銅 324.8nm、クロム 360.5nm）

2. CCA 処理木材の糖化原料としての再利用法の確立

常温（30℃）硫酸処理による CCA 成分の残存量と残存率を表 5 に示す。この結果から、クロムの残存を少なくするには、30℃での処理を考える場合、より高い濃度あるいは長時間処理が必要と考えられる。また、

表5 処理木粉へのCCA成分残存率

硫酸濃度	温度	時間	重量減少率	銅	クロム	ヒ素
%	℃	h	%			%
0.5	30	48	2.9	1.5	26.7	10.9
1	30	48	3.3	1.1	21.5	5.7
2	30	48	3.4	0.9	17.8	2.1
4	30	48	3.7	0.5	14.8	0.7
30	30	24	5.8	0.4	12.5	0.1
45	30	24	15.4	0.6	9.2	0.0

より高温での処理でクロム残存量を減少させる可能性も考えられる。

糖化実験については、CCA 処理木粉 5g に 30%硫酸 100ml 添加、24 時間処理後、吸引ろ過、30%硫酸で洗浄後、ろ過残渣の重量を測定して硫酸と木粉の重量割合を求めた（前処理）。この重量割合を目安に、残渣の一部を取り出し、硫酸濃度が 75%になるように 96%硫酸を添加して、主加水分解（40℃、15 分間手動攪拌）を行った。また後加水分解処理として、同様に主加水分解後、水で希釈し硫酸濃度 30%として 90℃で 35 分間加熱した。処理後、脱イオン水を添加して反応を停止させた後、ガラスフィルターを用いてろ過し、十分洗浄後、乾燥して重量を測定し可溶化率を算出した。また、ろ液を原子吸光分析するとともに、後加水分解ろ液については構成糖の測定も行った。可溶化率は、主加水分解で約 51.7%、前処理による重量減少を含めると約 54.5%、後加水分解では約 52.5%、前処理による重量減少を含めると約 55.3%となった。これは、濃硫酸添加部分が黒くなっている部分に、その部分に気泡が発生しているが、30%硫酸に 96%硫酸を加えることにより、希釈熱により発熱し、沸騰する状況が起こったものと考えられ、その結果、過分解反応が起こったためと考えられる。なお、構成糖分析による元の CCA 木粉に対す

る収率はグルコース 9.1%、その他の単糖 2.8%と低いものであった。本手法では目的とするグルコースの収率が低く、改善が必要と考える。

煮沸による CCA 除去の結果を表 6 に示す。重量減少は 2w/w%硫酸≒1w/v%水酸化ナトリウム>1w/w%硫酸>0.5w/v%水酸化ナトリウム>0.5w/w%硫酸>1w/v%リン酸>0.5w/v%リン酸>2w/v%酢酸>1w/v%酢酸>0.5w/v%酢酸>脱イオン水となった。酸による重量減少はヘミセルロース、アルカリによる重量減少はリグニンとヘミセルロースの溶出によるものと考えられる。

CCA 成分の溶出効率 (100-残存率) として、銅は、2w/w%硫酸>1w/w%硫酸>0.5w/w%硫酸>1w/v%リン酸>0.5w/v%リン酸>2w/v%酢酸>1w/v%酢酸>0.5w/v%酢酸>1w/v%水酸化ナトリウム>0.5w/v%水酸化ナトリウム>脱イオン水の順であった。クロムは、2w/w%硫酸>1w/w%硫酸>0.5w/w%硫酸>1w/v%リン酸>2w/v%酢酸>0.5w/v%リン酸>1w/v%酢酸>0.5w/v%酢酸>1w/v%水酸化ナトリウム>0.5w/v%水酸化ナトリウム>脱イオン水となっている。またひ素は、2~0.5w/w%硫酸>1w/v%リン酸>1w/v%水酸化ナトリウム>0.5w/v%水酸化ナトリウム>0.5w/v%リン酸>2w/v%酢酸>1w/v%酢酸>0.5w/v%酢酸>脱イオン水であった。いずれにおいても、薬剤の濃度が高いほど溶出効率は良い結果となっている。ただし、水酸化ナトリウムによる処理においては、重量減少の割にクロムの溶出が小さく、結果として残存木粉中のクロムの濃度は元の木粉より高い値を示しており、0.5%よりも 1%処理の方が高い濃度となっている。銅についても、元の木粉より濃度は低いが、クロム同様 0.5%よりも 1%処理の方が高い濃度となっている。

表6 煮沸処理結果

	規定度(N)	重量減少率(%)	残木粉中のCCA mg/g			残存率(%)		
			銅	クロム	ヒ素	銅	クロム	ヒ素
無処理			1.65	3.73	1.19			
脱イオン水	0	2.15	1.29	3.47	1.07	76.3	91.9	90.5
0.5w/v%酢酸	0.083	3.14	0.37	3.30	1.04	21.7	85.9	84.6
1w/v%酢酸	0.167	3.83	0.26	3.03	0.95	15.2	78.1	77.0
2w/v%酢酸	0.333	4.91	0.19	2.26	0.63	10.9	57.6	50.4
0.5w/v%リン酸	0.153	9.90	0.09	2.81	0.16	4.9	67.9	12.0
1w/v%リン酸	0.306	12.30	0.05	1.09	0.06	2.7	25.7	4.4
0.5w/w%硫酸	0.102	17.07	0.03	0.10	0.00	1.7	2.3	0.3
1w/w%硫酸	0.205	20.13	0.03	0.03	0.00	1.4	0.6	0.0
2w/w%硫酸	0.413	21.81	0.01	0.01	0.00	0.4	0.2	0.2
0.5w/v%水酸化ナトリウム	0.125	17.67	0.69	3.98	0.28	34.6	87.8	19.3
1w/v%水酸化ナトリウム	0.250	21.71	1.13	4.06	0.19	53.5	86.2	12.9

粒径による影響について、図 7 に粒径による各成分の残存量を示す。ひ素は粒径の影響を受けず、1%硫酸であっても 99%以上除去されていたが、クロムと銅は、径が大きくなるほど除去しにくい傾向を示した。ただし、グラフから粒径が大きいものも硫酸濃度を上げることで残存量を下げる事が可能であることが分かる。

硫酸濃度と蒸着温度による省エネルギーの可能性について、107°C処理による結果を表7に示す。銅は107°C1時間でもほぼ全量除去することができたと考えられる。ひ素は、107°C1時間でも硫酸濃度を高くすることで、ほぼ全量除去できると推測される。一方、クロムについては、硫酸濃度による溶脱性の違いはひ素ほど見られず、1時間では数%から1割程度の残留があると考えられる。しかし、1.5時間と処理時間を長くすることで、残留量が減る傾向にある。ただし、0.5%硫酸ではクロムの残留が数%あると思われる。

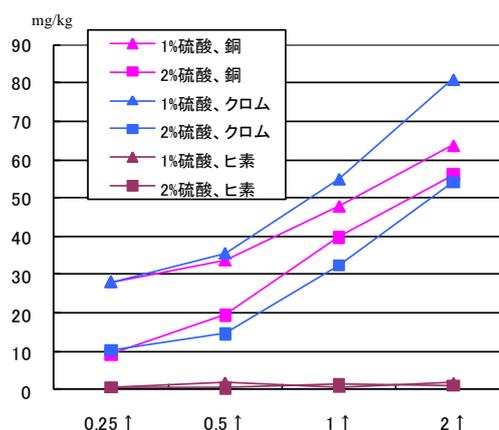


図7 粒径別残留量(121°C 1h)

温度条件を107°Cと低くしても、クロムを100%近く除去する条件では、重量減少が10%以上で、ヘミセルロースの半分近くが溶出していると考えられる。

表7 107°C処理による重量減少とCCA成分の除去率

硫酸濃度	重量減少率	除去率(%:ろ液ベース)			
		銅	クロム	ヒ素	
107°C1時間	0.5	9.1	103.0	90.9	92.9 %
	1	12.9	104.1	95.4	96.9
	2	16.1	104.5	95.9	96.6
	3	17.4	104.3	96.5	97.9
	4	18.9	103.7	96.2	100.0
107°C1.5時間	0.5	9.8	104.6	97.6	
	1	13.3	105.5	100.5	
	2	16.8	104.1	100.0	
	3	18.4	105.5	99.3	
	4	19.5	106.5	101.3	

希硫酸による蒸着により、CCA成分のほぼ全量を溶脱させることが可能であることが分かった。一方で、それらの条件では、ヘミセルロースの分解を伴った溶出と考えられる重量減少が木粉重量の10%以上から20%強あり、ヘミセルロースのおよそ半分から全量近くが溶出したものと考えられる。仮に、ヘミセルロースを多く残す条件を取ったとしても、半分近くは先の処理で失われているとともに、それを有効利用することを考えると、工程が増えることになる。また、ヘミセルロースの用途として、キシロース等の糖をキシリトールなどの食品用の原料にすると収益性を高めることが考えられる。しかしながら、原料がCCA処理木材となると安全性の面から食品用への用途は期待できない。また、バイオエタノールジャパン関西のように糖として回収してエタノールにする方法も考えられるが、キシロースなどの五炭糖をエタノール変換させる菌の利用はコスト高であるとともに、エタノールの価格も低く、工程増を埋め合わせることは難しいと思われる。これらを考慮し、CCA処理木材からのCCA除去処理方法として推奨するのは、121°Cでの希硫酸処理で、ヘミセルロースのほぼ全量を溶出させることである。またその回収は、フルフラールやHMF(ヒドロキシメチルフルフラール)などの過分解物がよいと考えられる。その回収方法は、ヘミセルロースを含む希硫酸処理のろ液を高温で短時間加熱するとフルフラールが生成される。それを蒸留し、高純度のフルフラールを捕集する方法がよいと思われる。この場合、CCA成分は液側に残ることになる。各処理条件(硫酸濃度、処理温度等)における重量

減少率の結果を表 8 に示す。このように、各硫酸濃度、温度および処理時間が増えると重量減少率も増加している。元の木粉の分析結果は、ホロセルロース約 73.1%、 α セルロース約 45.9% となっており、その差約 27.2%であった。これはその実験操作からヘミセルロースの量に近い値と考えられる。したがって、ヘミセルロースをほぼ全量溶出させるには、硫酸濃度 4%、121°C、1 時間より強い条件による蒸煮が必要と考えられる。さらに、その際の溶出物の状態によっては、フルフラール等に変換させるために、更なる加熱が必要となることも考えられる。一方の残木粉の用途としては硫酸を用いており、硫酸糖化原料以外では、水を使って洗浄することも考えられるが、水処理にコストを要する。硫酸糖化原料と考える場合、平成 21 年度の検討から、加える硫酸濃度とそれによる発熱を考慮した糖化方法が課題となる。

表8 各処理条件ごとの重量減少率

硫酸濃度	107°C1時間	107°C1.5時間	114°C1時間	114°C1.5時間	121°C1時間
0.5	9.1	9.8	12.1	13.5	16.1
1	12.9	13.3	16.1	17.0	20.0
2	16.1	16.8	19.0	19.9	22.2
3	17.4	18.4	20.4	21.1	22.9
4	18.9	19.5	21.7	22.2	24.6

3. 拡散透析処理液からの硫酸回収法について（硫酸とひ素の分離法）

拡散透析処理液として、20% (2.33mol/l) 又は 0.25mol/l の硫酸に、ひ素を 20mg/l 溶解させた溶液を調整して実験に供した（以後、模擬拡散透析処理液と記す）。イオン排除クロマトグラフィーは、模擬拡散透析処理液に対し、各種濃度の希硫酸を溶離液に用いて室温で行った。図 8 に、イオン排除クロマトグラフィー処理サンプル中の硫酸イオン、ひ素濃度の各変化（クロマトグラフ）を示した。陽イオン交換体に InertSep PRS(GL Sciences)を用いた実験において、模擬拡散透析処理液中硫酸濃度を 2.33mol/l（実験 11）から 0.25mol/l（実験 12）に下げた結果を比較すると、分離度は 0.14 から 0.74 へ大幅に向上していた。イオン排除クロマトグラフィーの原理は、ドナン膜平衡に基づく分配に基づいており、溶液中の硫酸濃度が高すぎるとドナン電位が下がって分離効果が低下すると考えられることから、実験 11 の模擬拡散透析処理液では硫酸濃度(2.33mol/l)が高過ぎて、分離度が低くなったものと考えられる。次に、実験 12 と同条件で、陽イオン交換体のみイオン交換容量の大きい DOWEX 50W×8-100(SIGMA-ALDRICH)に変更した実験 13 では、ほぼ実験 12 と同様の分離度が得られた。また、このイオン交換樹脂を用いて、これまで良好な分離が得られなかった模擬拡散透析処理液硫酸濃度(2.33mol/l)条件による実験 14 を行った結果、分離度 0.49 と比較的良好な分離が得られた。イオン交換容量が大きいほどドナン電位が得やすいと考えられることから、高い硫酸濃度でも比較的良好な分離が得られたものと考えられる。次に、重量あたりのイオン交換容量は DOWEX 50W×8-100(SIGMA-ALDRICH)と等量であるが、樹脂の架橋度が低いために容積あたりのイオン交換容量が小さい DOWEX 50W×2-100(SIGMA-ALDRICH)を用いると、模擬拡散透析処理液硫酸濃度が 0.25mol/l の時は $R_s=0.91$ （実験 15）、2.33mol/l の時は $R_s=0.48$ （実験 16）と、DOWEX

50W×8-100(SIGMA-ALDRICH)の時(実験 13 および 14)よりも良好か同等の分離が得られた。この結果は、陽イオン交換樹脂の容積あたりのイオン交換容量が単に大きいほど良好な分離が得られるというわけではなく、陽イオン交換樹脂の架橋度、すなわち溶質分子が入り込める樹脂の空隙の大きさも分離効果に大きく関わっていることを示唆するものである。

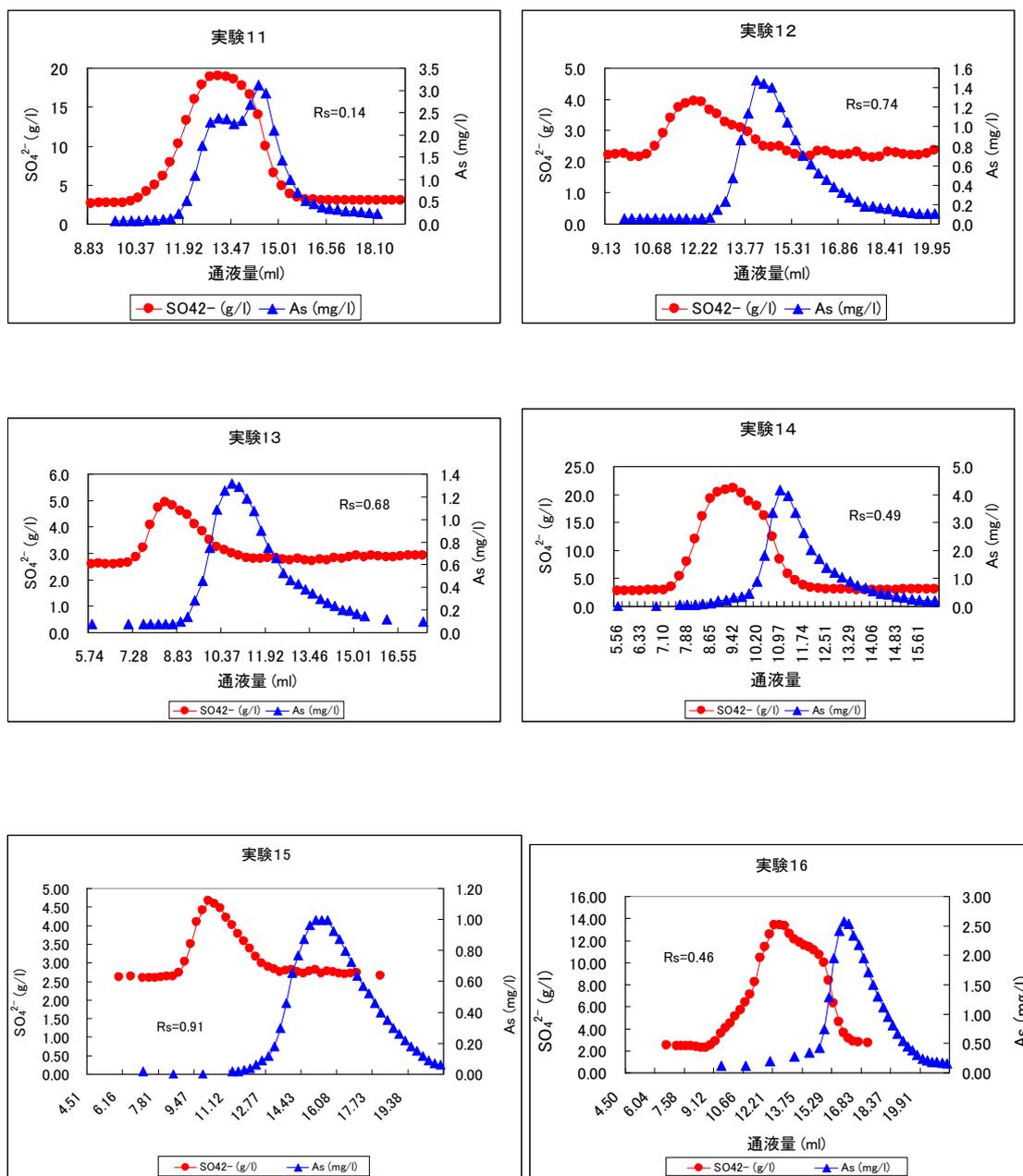


図 8 イオン排除クロマトグラフィー処理サンプル中の硫酸イオン、ひ素濃度の変化

クロマト管に充填した高選択性分子認識ゲルを用いたひ素の捕集について、得られたひ素捕集率を表9に示す。洗浄液(希硫酸)濃度が0.005mol/l、0.1 mol/lと低い場合には、それぞれ98.3%、97.9%という高いひ素除去率が得られたが、洗浄液(希硫酸)濃度が0.5 mol/l、1 mol/l、20% (2.33mol/l) と高くなるにつれ、それぞれ60.0%、15.3%、3.9%とひ素除去率が低下した。本ゲル製造元 IBC 社のデータシートには、高濃度の硫酸イオン (>1mol/l) がひ素抽出能を妨害する可能性が記されており、その影響と見られる。

表9 高選択性分子認識ゲルを用いたひ素除去率

硫酸濃度 (mol/L)	0.005	0.1	0.5	1.0	2.33
ひ素除去率 (%)	98.3	97.9	60	15.3	3.9

4. 廃木材有効利用における CCA 処理木材選別の調査

産廃処理業者 (A 社 帯広市) : 建築廃材は、防腐処理木材や金具が付着した木材、他材料との複合材などリサイクルに適さない木材が搬入されている。CCA 処理木材やタール (クレオソート) が付着した木材は割増料金で受け入れている。実際に解体現場等で CCA 処理木材として分別されたものが搬入されたことは今までない。

産廃木くず(建築廃材)を主原料にボード製造を行う産廃処理業者(B社 苫小牧市) : 建築廃材はパーティクルボード製造の主原料であり、15年以上前から使用している。建築廃材の受入条件として、CCA 処理木材など防腐処理された木材はボード原料に適さないので受入対象外としている。また、ボード原料の品質確保の面から搬入された建築廃材を目視で検査し、防腐処理木材を選別・除去している。CCA 処理木材については目視による選別が難しい場合があり、市販されている近赤外線型の CCA 処理木材判別装置の導入を検討したが、判別精度が悪く導入を断念した。

CCA 処理木材判別装置の製造・販売を行う事業者 (C 社 山形市) : 建設リサイクル法の施行により解体現場等で CCA 処理木材を分別する必要があるが、罰則規定がない等の問題があり、開発した判別装置が広く普及するには至っていない。CCA 処理木材の分別は、第一に解体現場等の上流側で行う必要があるが、現状は解体された建築廃材を受入れリサイクルしている業者の側に CCA 処理木材の混入に対する懸念が大きく、建築廃材の受入側で効率的・高精度に CCA 処理木材を選別・除去できる装置に対してニーズはかなりあると感じている。

CCA 処理木材に対応したガス化発電施設を有する事業所 (D 社 大阪市) : 木質廃材を対象としたバイオマス発電設備を設置し、本稼動している。ただし、CCA 処理廃木材の外部からの受入れに関しては廃棄物処理法に基づく許認可が必要であり、現在、協議中である。将来的には外部からの CCA 処理廃木材の受入を目指しているが、関西においても解体現場等での CCA 処理木材の分別が進んでいないため、解体現場から中間処理施設におけるチップ化までの段階における CCA 処理木材の分選別が大きな課題である。

結論= LIBS 法を用いた CCA 処理木材の判別方法を開発するため、LIBS 測定における最適測定条件を決定し、実試料を用いた判別試験を行い、現場のニーズに応えた判別方法について検討した。減圧加圧処理により CCA 標準試料を作製し、クロム、銅およびひ素の測定を行い、クロムと銅は数 mg/kg まで、ひ素は 200mg/kg まで、正確に測定できることが分かった。さらに、ベイツガ、カラマツ等の樹種による分析値への大きな影響がないことと土壌汚れの影響を受けず正確に測定できることを確認した。実試料を用いたクロム (425nm) および銅 (325nm) の LIBS 測定による判別試験を行い、実試料の場合でも、精度良く正確に判別できることが分かった。光ファイバーを用いた装置でも、CCA 標準試料中の銅およびクロムの発光スペクトルが確認されたことから、携帯型、小型化の可能性があると分かった。

CCA 処理木材の有効利用方法を検討した結果、希硫酸常温 (30℃) 処理では、銅とひ素はほとんど除去できるが、クロムは溶脱しにくく、30%硫酸で 12.5%、45%硫酸で 9.2%残留することが分かった。蒸煮処理では、脱イオン水を含め CCA 成分の溶脱が起こるが、希硫酸以外は完全に溶脱させるのは難しく、残留量が多いことが分かった。また、希硫酸による蒸煮は比較的容易に CCA 成分全てを溶出させることが可能であること、さらに粒径は小さいほど除去が容易であることを確認した。しかし希硫酸による蒸煮処理は重量減少も大きく、これはヘミセルロースの溶出と考えられる。この有効利用も考えると、硫酸濃度 4%、121℃、1 時間より強い条件による蒸煮が必要と考えられ、CCA 成分と同時に溶出するヘミセルロースは、フルフラール等に変換し、蒸留によって回収することで、CCA 成分との分離も可能と考えられる。最終的に残存する残木粉は硫酸糖化原料に適しているが、糖化方法は別途検討する必要がある。

硫酸回収における拡散透析後の硫酸とひ素の分離法に関して、高選択性分子認識ゲル (IBC 社製 MetaSEP AnaLig® As-01PA) を用いた砒素の捕集については、想定する拡散透析処理液の硫酸濃度(2.33mol/l)が高過ぎ、大幅な希釈をする必要性があり、回収硫酸濃度が大幅に低下してしまうことから、適用は不可と考えられた。一方、陽イオン交換体を用いたイオン排除クロマトグラフィーであれば、イオン交換容量の大きな陽イオン交換樹脂を用いることにより、想定する拡散透析処理液硫酸濃度(2.33mol/l)でも硫酸とひ素を良好に分離できることを示すことができた。ただし容積あたりのイオン交換容量が単に大きいほど良好な分離が得られるというわけではなく、陽イオン交換樹脂の架橋度、すなわち溶質分子が樹脂の空隙中に入り込める余地も分離効果に大きく関わっていることが示唆されており、硫酸とひ素の場合はどの程度の架橋度が適切であるかといった細かな検討は残された課題である。

CCA 処理木材の選別状況を把握するため関係者へのヒアリング調査を行った。その結果、建設リサイクル法では解体現場において CCA 処理木材を分別する必要があるものの罰則規定がないことや現状の判別方法における精度の問題などから、分別が進んでいないものと推定された。一方、解体木材を受け入れる処理業者側では CCA 処理木材の混入を懸念しており、効率的・高精度に CCA 処理木材を選別・除去できる装置に対してニーズがあると考えられた。

英語概要

研究課題名=「Study of Utilization and Method for Automatic Distinction of CCA Treated Wood from House Demolition.」

代表研究者=Touru TAKAHASHI (Hokkaido Research Organization Industrial Research Institute)

共同研究者= Keiichi TOMITA (Hokkaido Research Organization Industrial Research Institute)

Motoomi WAKASUGI (Hokkaido Research Organization Industrial Research Institute)

Kozo YOSHIKAWA (Hokkaido University)

Michifumi YAMAZAKI (Hokkaido Research Organization Forest Products Research Institute)

Sin'ichi SEINO (Hokkaido Research Organization Forest Products Research Institute)

Ryo HIYAMA (Hokkaido Research Organization Forest Products Research Institute)

Hirohide AGA (Hokkaido Research Organization Institute of Environmental Sciences)

要旨=

It is necessary to distinguish the CCA treated wood from building debris, in order to recycle them as safe woody biomass. The emission spectrum of Chromium, Copper and Arsenic are detected through analysis of the CCA standard wood, by using the Laser Breakdown Spectroscopy (LIBS) method. The content determination limits of Chromium, Copper were about 10 mg/kg, which are sufficient value to distinguish CCA treated woods accurately. And, the analysis result by using the LIBS method was not affected by wood species nor dirt deposits. The real samples of building debris were also able to be distinguished accurately by optimum determined LIBS method. It is found that LIBS method using optical fibers could also determine the contents of Chromium and Copper.

We could exclusively eliminate the 97% of CCA from CCA treated wood by 2% diluted sulfuric acid pretreatment with steam at 121°C to utilize them as saccharification material.

Arsenic could be satisfactorily separated from sulfuric acid by a cation exchanging ion excluder that has large exchange retention volume.

However, in the chip manufacturing process from waste woods, intermediate treatment process with high efficiency and accuracy would be necessary.

At present, CCA treated wood meets full-scale discharge stage.

キーワード= CCA Treated Wood、 LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)、 House Demolition、 Saccharification Materials、 Toxic Metals Separation