HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	CCA木材の処理とリサイクルに関する研究
Author(s)	阿賀, 裕英
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11901号
Issue Date	2015-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k11901
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58840
Type	doctoral thesis
File Information	Hirohide_Aga.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

CCA 木材の処理と
リサイクルに関する研究

平成 27 年 3 月

阿賀　裕英

目　次

第一章　序論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１

１．１　本研究の背景・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１

１．２　本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６

１．３　本研究の構成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７

第二章　CCA 木材の処理とリサイクルの現状と課題・・・・・・・・・・・・・・・・・・１０

２．１　概説・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１０

２．２　CCA 木材の廃棄処理における現状と課題・・・・・・・・・・・・・・・・・１０

２．３　CCA 木材のリサイクルの現状と課題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１１

２．４　二章のまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１２

第三章　CCA 木材の処理実態調査・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１４

３．１　概説・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１４

３．２　CCA 木材の焼却試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１４

３．２－１　木材サンプルの収集と分析方法・・・・・・・・・・・・・・・・１４

（１）木材サンプルの収集・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１４

（２）木材サンプルの分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１５

３．２－２　木材サンプルの収集と分析結果・・・・・・・・・・・・・・・・１５

（１）木材サンプルの概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１５

（２）木材サンプルの CCA 成分含有量・・・・・・・・・・・・・・・・・１９

３．２－３　CCA 木材の焼却試験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２０

（１）焼却施設の概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２０

（２）バックグランドサンプルの採取・・・・・・・・・・・・・・・・・２２

（３）焼却試験条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２２

（４）焼却残渣類、アルカリ洗浄水、及び排ガス中の CCA 成分分析・・・・２３
３．２－４　CCA 木材の焼却試験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２５
（１）バックグラウンドの取り扱い・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２５
（２）CCA 成分の挙動、及び排ガス処理設備の効果・・・・・・・・・・・・２５

３．３　CCA 木材及びその焼却残渣類の溶出試験・・・・・・・・・・・・・・・３０
３．３－１　方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３０
３．３－２　結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３１

３．４　CCA 木材の分別実施状況アンケート調査・・・・・・・・・・・・・・・３２
３．４－１　方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３２
３．４－２　結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３５

３．５　木くずのリサイクル品への混入状況実態調査・・・・・・・・・・・・・３８
３．５－１　方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３８
３．５－２　結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３９

３．６　建築解体廃木材を主に扱う木くずボイラーや産廃（木くず）焼却施設の
焼却灰に対する CCA 成分溶出試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４８
３．６－１　方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４８
３．６－２　結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４９

３．７　CCA 木材の木くずリサイクル品への混入状況から見た支障の
可能性の整理・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・５０
３．７－１　ボイラー燃料へ混入時の問題・・・・・・・・・・・・・・・・・５０
３．７－２　家畜敷料へ混入時の問題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・５０
３．７－３　パーティクルボードへ混入時の問題・・・・・・・・・・・・・・５０
３．７－４　その他のリサイクルルートへ混入時の問題・・・・・・・・・・・５１

３．８　三章のまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・５２

第四章　CCA 木材の現状処理改善策と、リサイクルを考慮した処理技術の提案・・・５４
４．１　概説・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・５４

４．２　CCA 木材の現状処理改善策の提案・・・・・・・・・・・・・・・・・５４

４．２－１　CCA 木材の焼却や埋立・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・５４
４．２－２　分別推進策・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・５４

４．３　CCA 木材の処理・リサイクルシステムの提案・・・・・・・・・・・・・５６

４．４　四章のまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・５７

第五章　重金属を除去するための希硫酸抽出処理条件の検討・・・・・・・・・・・５９
５．１　概説・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・５９

５．２　希硫酸抽出処理条件の検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・・５９
５．２－１　既存研究レビューを踏まえた抽出処理条件の検討・・・・・・・５９
５．２－２　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・５９
（１）CCA 木材サンプルの概要と、CCA 成分含有量分析・・・・・・・・・５９
（２）抽出実験条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６０
５．２－３　実験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６１
（１）CCA 木材サンプルの CCA 成分含有量・・・・・・・・・・・・・・６１
（２）抽出実験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６２

５．３　五章のまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６４

第六章　リサイクル実用化のための実験的・経済的検討・・・・・・・・・・・・６６
６．１　概説・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６６

６．２　木質バイオマスの硫酸糖化を経るバイオエタノール化の可能性・・・・・６６
６．２－１　実用化の状況・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６６
６．２－２　CCA 木材からのバイオエタノール化の可能性・・・・・・・・・６６
６．２－３　経済性の検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６７
（１）想定したバイオエタノール化プロセス・・・・・・・・・・・・・・６７
（２）価格競争力の評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６７
（３）事業採算性の評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６９

６．３　廃硫酸から銅の選択的回収手法についての検討・・・・・・・・・・・７１
６．３－１　検討する手法の選定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７１

６．３－２　実験装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７１
６．３－３　模擬廃硫酸の調整・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７３
（１）入手した CCA 木材中濃度に対応する模擬廃硫酸の調整・・・・・・・７３
（２）高濃度模擬廃硫酸の調整・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７３
６．３－４　実廃硫酸の調整・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７４
（１）入手した CCA 木材に対する実廃硫酸の調整・・・・・・・・・・・・７４
（２）高濃度実廃硫酸の調整・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７７
６．３－５　Dowex M4195 キレート樹脂カラムによる廃硫酸からの
銅回収実験手順・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７７
６．３－６　模擬廃硫酸による結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７７
（１）入手した CCA 木材中濃度に対応する模擬廃硫酸：0.5N 硫酸
（Cr:160mg/l, Cu:80mg/l, As:50mg/l）の結果・・・・・・・・・・・・７７
（２）高濃度模擬廃硫酸：0.5N 硫酸
（Cr:1,229mg/l, Cu:879mg/l, As:1,206mg/l）の結果・・・・・・・・・８０
６．３－７　実廃硫酸による結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・８１
（１）入手した CCA 木材に対する実廃硫酸：0.5N 硫酸
（Cr:156mg/l, Cu:80.1mg/l, As:54.7mg/l）の結果・・・・・・・・・・８１
（２）高濃度実廃硫酸：0.5N 硫酸
（Cr:1,243mg/l, Cu:889mg/l, As:1,162mg/l）の結果・・・・・・・・・８２

６．４　銅回収後の廃硫酸から、ヒ素やクロムの鉄塩による
共沈処理条件の検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・８３
６．４－１　実験条件の設定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・８３
６．４－２　実験装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・８３
６．４－３　模擬廃硫酸の調整・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・８５
（１）入手した CCA 木材中濃度に対応する模擬廃硫酸の調整・・・・・・・８５
（２）高濃度模擬廃硫酸の調整・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・８５
６．４－４　実廃硫酸の調整・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・８６
（１）入手した CCA 木材に対する実廃硫酸の調整・・・・・・・・・・・・８６
（２）高濃度実廃硫酸の調整・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・８７
６．４－５　操作手順・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・８７
６．４－６　模擬廃硫酸による結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・８７
（１）入手した CCA 木材中濃度に対応する模擬廃硫酸：0.5N 硫酸
（Cr:160mg/l, As:50mg/l）の結果・・・・・・・・・・・・・・・・・８７
（２）高濃度模擬廃硫酸：0.5N 硫酸
（Cr:1,229mg/l, As:1,206mg/l）の結果・・・・・・・・・・・・・・・８８

６．４－７　実廃硫酸による結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・８８
（１）入手した CCA 木材に対する実廃硫酸：0.5N 硫酸
（Cr:155mg/l、 As:53.7mg/l、Cu＜0.1mg/l）の結果・・・・・・・・・８８
（２）高濃度実廃硫酸：0.5N 硫酸
（Cr:1245mg/l、 As:1183mg/l）の結果・・・・・・・・・・・・・・・９０

６．５　CCA 木材の希硫酸抽出処理、廃硫酸からの銅回収、および
ヒ素やクロムの共沈処理に係る試薬コスト・・・・・・・・・・・・・・・９１
６．５－１　希硫酸抽出処理に必要な硫酸量・・・・・・・・・・・・・・・９１
６．５－２　廃硫酸からの銅回収、ヒ素やクロムの共沈処理に係る
薬品使用量と、銅の回収量・・・・・・・・・・・・・・・・・・・９１
（１）入手した CCA 木材の場合・・・・・・・・・・・・・・・・・・・９１
（２）高濃度 CCA 木材の場合・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・９３
６．５－３　試薬コストと回収水酸化銅の販売収入・・・・・・・・・・・９４
（１）入手した CCA 木材の場合・・・・・・・・・・・・・・・・・・・９４
（２）高濃度 CCA 木材の場合・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・９５
６．５－４　コスト削減の余地について・・・・・・・・・・・・・・・・９７
（１）樹脂からの銅脱離にアンモニア溶液を使用する場合・・・・・・・・９７
（２）CCA 成分の希硫酸抽出処理における固液比を上げる場合・・・・・・９８
（３）得られる水酸化銅を酸化銅に転換する場合・・・・・・・・・・・・９８
（４）銅の回収もせず、廃硫酸中の CCA 成分を一括共沈処理する場合・・・９８
（５）将来の課題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・９９

６．６　六章のまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・９９

第七章　結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１０２

謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１０５

第一章　序論

１．１　本研究の背景

木材は欠点として、燃焼、腐朽、虫害、老化などの劣化を受けることが知られているが、これらの劣化原因を物理的手段および化学的手段により抑制し、木材の耐久性を向上させる技術が「木材保存」であり、古くから種々な方法が工夫されている。化学的手段として薬剤の利用が行われる場合、この薬剤を木材保存材と呼ぶが、腐朽、虫害などの生物劣化を防止するために用いる薬剤を主に意味することが多い[1,2]。

木材保存処理の歴史は古く、日本では木製食器や木造建築物に漆やキリ油などを塗布することが行われていたが、現在では木造住宅や屋外構造物に用いられる保存処理木材の多くは、主に木材保存剤の加圧注入処理によって生産されている。日本で本格的に加圧注入処理木材が利用され始めた時期は明治初期とされ、鉄道の枕木としてクレオソート油を加圧注入した欧州アカマツが英国から輸入されたことに始まり、その後、電柱にもクレオソート油を用いた保存処理木材が使用され始めた[2]。

その後、加圧注入用木材保存材として、現在汎用的に用いられている水溶性木材保存材の礎となるCCA（クロム・銅・ヒ素化合物系木材防腐剤の略称）の原型が、1933年にインドのS. Kamesanにより開発された。S. Kamesanは、1931年にドイツのR. Falckと開発したFalkamesanと呼ばれた五酸化ヒ素とクロム塩との混合薬剤に､硫酸銅を添加すると、クロムによりヒ素と銅が木材中に不溶性化合物を生成することを1933年に見出し、ヒ素と銅の元素記号から「Ascu」と命名した特許を取得したのである。一方、スウェーデンのボリデン鉱山会社は、鉱滓中のヒ素化合物を木材保存剤に活用する研究を1932年に開始し、ヒ酸、ヒ酸塩､硫酸亜鉛､重クロム酸塩を基にしたBoliden Bisの特許を1938年に取得し、その後に改良を重ねて1955年に現在のBoliden K33を開発した[2,3]。Boliden K33の木材中における定着機構（難溶化反応）としては、Cr^{6+}が木質によって還元されてCr^{3+}になり、H_3AsO_4と反応して$CrAsO_4$を生成して難溶化するとともに、それまでクロム酸の酸性により抑制されていたH_3AsO_4とCu^{2+}とが反応して$CuHAsO_4$の生成沈殿化が進み難溶化するものと推定され、下記の難溶化反応式が示されている[4]。

$$2CrO_3+2CuO+2As_2O_5+8H_2O$$
$$\rightarrow 2CrAsO_4+2CuHAsO_4+7H_2O+3O\uparrow$$

この頃、日本は戦後の復興から高度経済成長への胎動期へと入りつつあり、1953年、木材の供給が逼迫したため、木材資源の利用合理化方策として、木柱、枕木などの土木資材の保存処理を規定した木材防腐特別措置法が議員立法で制定されたこともあり、木材防腐企業は大学や公立試験場と連携して定着型水溶性保存剤の開発を推進し始めた。山陽木材防腐（株）は、米国のテレホン社が実用化に成功したGreen saltに注目し、1960年、塩類

型 CCA 保存剤の製品開発に成功し、商品名を「ペンタグリーン T」と命名した。1962 年には、CCA 保存剤の JIS 規格原案を工業技術院に提出した。他方、越井電柱木材（株）は Boliden K33 の性能に注目し、スウェーデンのボリデン鉱山会社と折衝して日本における Boliden K33 の販売権獲得に成功、山陽木材防腐（株）の JIS 規格申請に併せて Boliden K33 を申請したことから、1963 年 5 月に、塩類型を 1 号、酸化物型を 2 号とした国内で最初の CCA 保存剤についての JIS 規格が制定された（表１．１－１）。ここでは CCA2 号成分は、1 号と同様に塩類換算で表示されたが、1967 年の改正で、Boliden K33 の組成である酸化物換算に表示変更された（表１．１－２）[3]。

表１．１－１　最初に制定された JIS 規格「クロム・銅・ヒ素化合物系木材防腐剤」(K1554-1963)

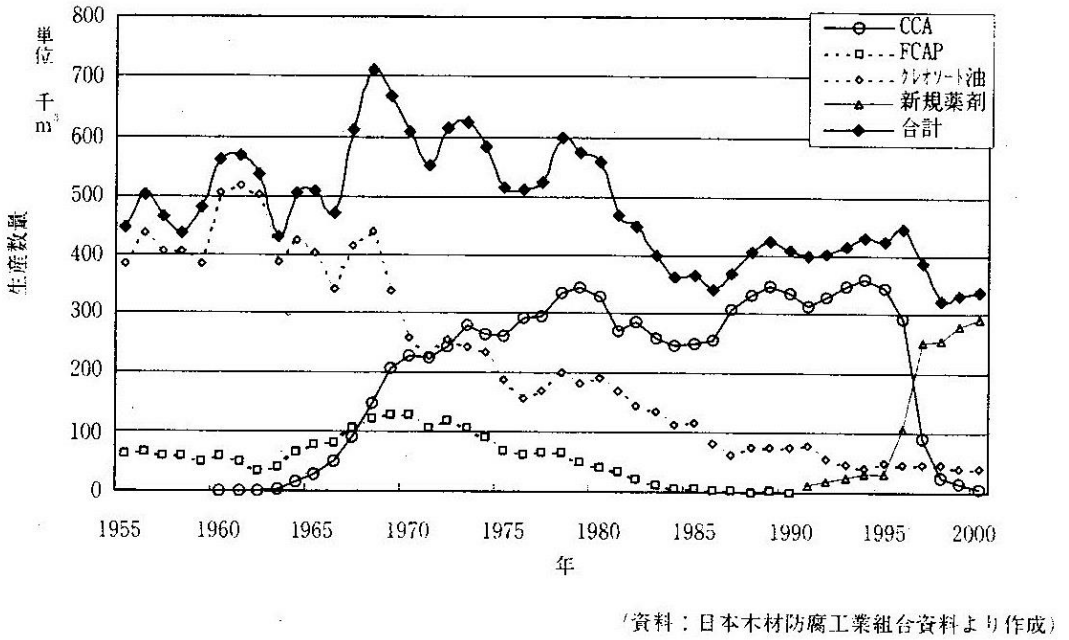
種類 / 成分	1号	2号
クロム化合物（$K_2Cr_2O_7$として）%	50以上	30以上
銅化合物（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$として）%	30以上	35以上
ひ素化合物（$As_2O_5 \cdot 2H_2O$として）%	10以上	25以上
水不溶解分%	1以下	1以下

表１．１－２　1967 年改正の JIS 規格「クロム・銅・ヒ素化合物系木材防腐剤」(K1554-1967)

種類 / 成分	1号		2号	
クロム化合物	($K_2Cr_2O_7$として%)	50～60	(CrO_3として%)	25～29
銅化合物	($CuSO_4 \cdot 5H_2O$として%)	30～37	(CuOとして%)	14～17
ひ素化合物	($As_2O_5 \cdot 2H_2O$として%)	10～13	(H_3AsO_4として%)	40～45
水不溶解分	1%以下		1%以下	
有効成分の合計	－		82.3%以上	
pH	－		1.6～2.2	
製品の状態	液状		ペースト状	

日本工業規格の制定を受けた CCA 保存剤は、1963 年 7 月に木材防腐特別措置法施行規則の一部が改正され、新たに鉄道枕木、電力・電信用木柱等の「指定水溶性防腐剤」として通商産業省から告示されたことにより、これら用途への普及が広まった。また、新しい市場を模索していた山陽木材防腐（株）は、ベイツガ角材に CCA 処理をした防腐土台の販売を 1963 年に開始した。当初は苦戦したものの、住宅着工数の急増とヒノキ材の高騰を受けて需要が上向き始め、同業企業の参入も続いて普及していくこととなった。CCA 木材は、従来の保存剤にない優れた定着性能、防腐・防蟻性能、さらに製品の材面の良さや取り扱い易さなどが評価され、1967 年頃から外構材などにも使用され始めた[3]。

その後，1960 年代後半から住宅土台用の保存処理木材の生産量が増加する一方、コンクリート化が進められた枕木や電柱用の保存処理木材の生産量は減少した。そのため、主に枕木や電柱用に用いられたクレオソート油処理木材の生産量は徐々に減少した。一方、住宅土台への普及が加速した CCA 木材の生産量は増加し、図１．１－１に示すように 1970 年代半ば以降、保存処理木材の生産量に占める CCA 木材の割合は最も高くなった[2,3]。



（資料：日本木材防腐工業組合資料より作成）

図１．１－１　保存剤別処理木材の生産数量推移（1955-2000）[3]

その後、JIS 規格は薬剤吸収量の規定追加や、防腐土台向けの独自規格制定があり、防腐土台向けに関しては JAS 規格も制定されることとなる。1981 年の JAS 規格改正では、薬剤の注入性を高める目的で木材表面に多数のインサイジング（刺傷）を付ける加工が認められ普及した[5]。1985 年の JIS 規格改正においては、米国で米国木材保存協会（AWPA）規格 Type C の CCA 保存剤がシェア 80%以上を占めていたこと、英国でも Type C と類似配合の CCA 保存剤が多用されていたこと、1 号や 2 号と比べて性能に遜色ないことから、Type C 配合の CCA 保存剤を 3 号として追加することとなった。また、この機会に化合物を酸化物に統一して表示し、AWPA 規格との整合性が整えられた（表１．１－３）。この改定を受け、JIS 規格「土台用加圧式防腐処理木材」(A9108-1986)にも CCA-3 号が追加され、3 種類の薬剤吸収量が 3.5kg/m³ に統一して表記された。さらに、JAS 規格も CCA-3 号の追加、薬剤吸収量を酸化物に統一するなどの改正が 1988 年に行われた[3]。

それまでの間、JIS 規格、JAS 規格で規定されている加圧用水溶性保存剤は、CCA、FCAP（フェノール類・無機フッ化物系木材防腐剤）の 2 種類であったが、後者は完全にシェアを奪われ、市場で CCA 保存剤は圧倒的シェアを独占するようになった。

しかし 1990 年頃になると、環境意識の高まりを背景に代替保存剤のニーズが高まるとともに開発も進み、1992 年、土台用加圧式防腐処理木材の JIS 規格に 6 種類の新規保存剤が追加された。同様に、新規保存剤を加えた JIS 規格「木材防腐剤」(JIS K 1570-1995)が続いて制定された。この流れは JAS 規格にもおよび、1994 年に製材、針葉樹構造用製材、および枠組壁工法構造用製材の JAS 規格に新規保存剤が追加された。この改正では、海外の規格で採用されている環境区分の考え方を導入し、保存処理製品を 5 段階の性能区分と使用環境とを対応させてユーザーの選択しやすい規格となった。CCA 保存剤の吸収量については、環境負荷を考慮して上限値が設定された（表１．１－４）[3]。

表１．１－３　1985 年改正の JIS 規格「クロム・銅・ヒ素化合物系木材防腐剤」(K1554-1985)

項　目		種　類		
		1 号	2 号	3 号
		CCA-1	CCA-2	CCA-3
有効成分の配合比	クロム化合物（CrO_3とし）%	59～69	33～38	45～51
	銅化合物（CuO として）%	16～21	18～22	17～21
	ひ素化合物（As_2O_5とし）%	15～20	42～48	30～38
有効成分の濃度%		20以上で，かつ表示濃度以上	65以上で，かつ表示濃度以上	50以上で，かつ表示濃度以上
製品の状態		液状	ペースト状	液状又はペースト状
水不溶解分%		1 以下		
pH 値		1.6～2.8		

表１．１－４　1994 年改正の JAS 規格における CCA 保存剤の適合基準

性能区分	樹種区分	浸潤度の適合基準	吸収量の適合基準
K2	耐朽性 D_1 の樹種	辺材部分の80%以上，かつ材面から深さ10mm までの心材部分の20%以上	CCA として1.8kg/m³以上，9.0kg/m³以下
	耐朽性 D_2 の樹種	辺材部分の80%以上，かつ材面から深さ10mm までの心材部分の80%以上	
K3	すべての樹種	辺材部分の80%以上，かつ材面から深さ10mm までの心材部分の80%以上	CCA として3.5kg/m³以上，10.5kg/m³以下
K4	耐朽性 D_1 の樹種	辺材部分の80%以上，かつ材面から深さ10mm までの心材部分の80%以上	CCA として6.0kg/m³以上，18.0kg/m³以下
	耐朽性 D_2 の樹種	辺材部分の80%以上，かつ材面から深さ15mm（厚さが90mm を超える製材については20mm）までの心材部分の80%以上	
K5	すべての樹種	辺材部分の80%以上，かつ材面から深さ15mm（厚さが90mm を超える製材については20mm）までの心材部分の80%以上	CCA として7.5kg/m³以上，22.5kg/m³以下

同じ頃、1989 年の水質汚濁防止法の改正、1993 年には水質汚濁防止法施行令による排水基準の見直しがあり、ヒ素の排水基準は 0.5mg/l から 0.1mg/l へ強化された。新しい排水規制は木材防腐処理工場に対しては 1997 年 1 月 31 日まで 0.3mg/l の暫定基準が適用された

ものの、その後は対応に大きな改装とコストがかかるため、他の木材保存剤へ転換せざるを得ない状況となり、これを境に国内における CCA 木材の生産量は急激に減少し、新規保存剤に代替されていくこととなった[3)]。

海外においても情勢は似ており、CCA 保存剤はその優れた防菌・防虫効力、木材への定着性能、経済性などから、20 世紀後半には世界の木材保存処理市場を席巻していたが、1990 年代になると、環境意識の高揚から欧米で CCA の使用が規制され始め、先進国を中心に市場は縮小する流れにある[6-10)]。しかしながら、これまで普及、供用されてきた CCA 木材が老朽化等により廃棄される際、有害廃棄物として排出されることとなり、その適正処理が世界的に大きな課題となっている。

国内では今後、解体住宅からの CCA 処理土台だけで年間およそ 20 万 m^3 余りの排出が推定されており[3,10)]。北海道においては毎年約 1 万 m^3 の CCA 処理土台の排出が推定されている（図１．１－２）[11)]。

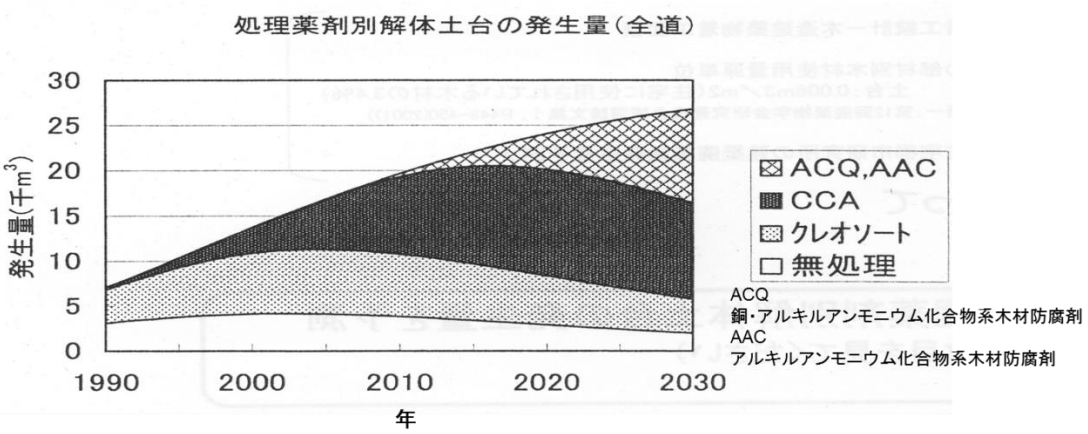


図１．１－２　北海道における防腐処理薬剤別の解体土台発生量[11)]

海外においても、2020 年までにアメリカでは年間およそ 1000 万 m^3[12)]、カナダでは年間およそ 250 万 m^3[12)]、イギリスにおいては、2004 年に 6.2 万 m^3だった排出量が、2061 年までに 87 万 m^3へ増加することが予測されている[7)]。

排出された CCA 木材については、未だ有効なリサイクル技術が確立されておらず、基本的に焼却や埋立処理されることになるが、燃焼によるヒ素の揮散、埋立による有害金属の溶出が懸念されている。しかしながら、日本においては建設リサイクル法（2000 年 5 月 31 日公布、2002 年 5 月 30 日完全施行）の基本方針において、「CCA 木材については、それ以外の部分と分離・分別し、それが困難な場合には、CCA が注入されている可能性がある部分を含めてこれをすべて CCA 木材として焼却又は埋立を適正に行う必要がある。」との指示に留まり、具体的な分別法、処理条件については不明確となっている。一般的な処理プロセスと想定される産廃焼却施設での焼却や、埋立処理についての適正性についての情

報も乏しい。加えて焼却時の排ガスに対するヒ素の排出基準は、建設リサイクル法施行後、10 年以上経過した 2014 年現在でも設定されておらず、CCA 木材の焼却処理による大気中へのヒ素の揮散について実態把握もされていない状況にある。また、それ以前に、CCA 木材の分別に違反罰則などの強制力がなく、目視判別もしいくいことから分別はほとんど行われず、ボイラー燃料や家畜敷料などへ混入していることが懸念されており、その実態把握もほとんど行われていない状況にある。このような現状を踏まえると、CCA 木材の現状処理の実態を明らかにして問題があれば改善を図ることはもちろん、CCA 木材の処理・リサイクル技術を確立することが資源の有効利用の観点からも重要であり、建設リサイクル法基本方針でもその技術開発が求められている。

以上、国内における CCA 木材の処理の現状を図示化したものを図１．１－３に示す。

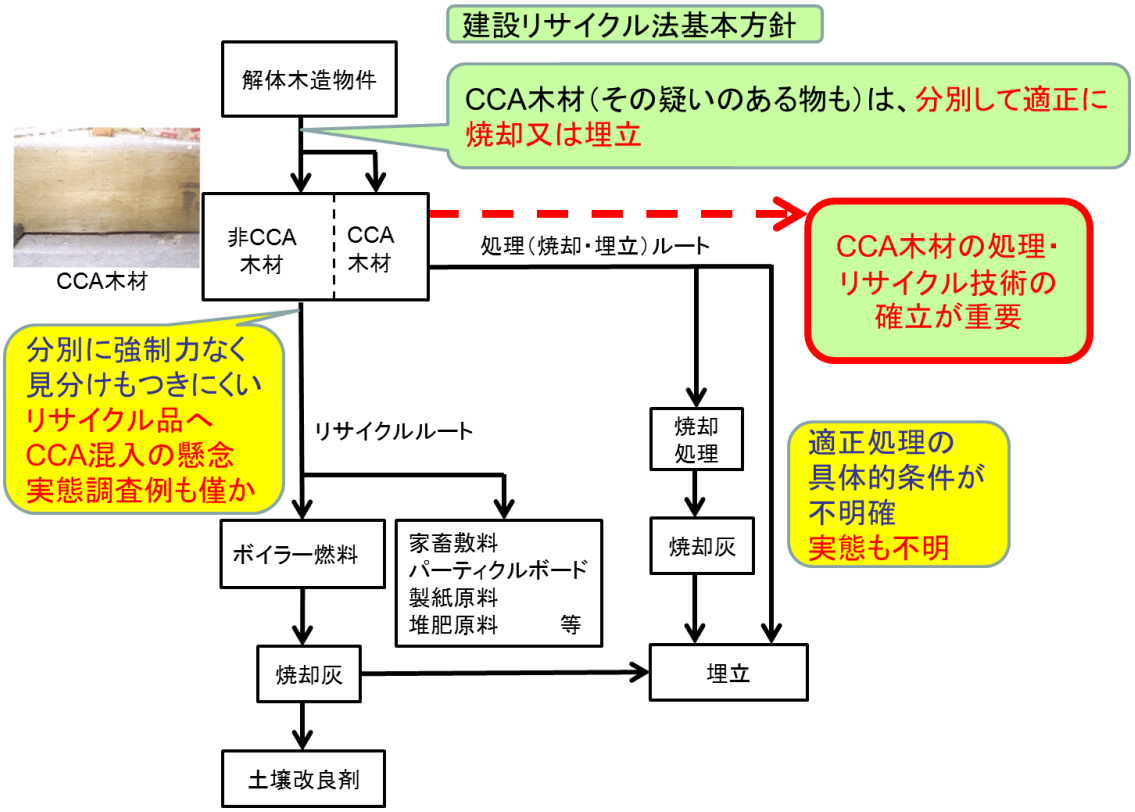


図１．１－３　国内における CCA 木材の処理の現状

１．２　本研究の目的

前記の通り、我が国における CCA 木材の処理については、「分別して焼却又は埋立を適正に行う必要がある。」との指示に留まり、具体的な分別法や処理条件については不明確となっている。一般的な処理プロセスと想定される産廃焼却施設での焼却や、埋立処理についての適正性についての情報も乏しいことから、まず実炉（産廃焼却施設）における焼却試験、焼却前後の溶出試験を行い、改めてその適正性について検討を行う。また、分別に

強制力がないため十分に分別されず、ボイラー燃料や家畜敷料などへ混入していることが懸念されているが、その実態についての調査例も殆どないことから、CCA 木材の分別処分状況、ボイラー燃料や家畜敷料などへの混入状況を体系的に調査して問題点を明らかにする。以上の結果から、現状処理に対する改善策についても検討、提案する。さらには、有効なリサイクル技術の確立が、循環型社会の形成推進はもとより、上記問題の改善や解消にもつながるため重要であり、建設リサイクル法基本方針でも再資源化の技術開発が求められていることから、CCA 木材の処理・リサイクル技術についても検討・提案し、技術的・経済的検討を行ってその実用化の可能性を示す。以上により、CCA 木材の発生・分別段階から処理・リサイクルに至るまでの一貫した適正処理システムを提案する。

１．３　本研究の構成

図１．３－１に本研究の構成を示す。研究背景と研究目的については既に本章で前記した。

次に第二章では、CCA 木材の廃棄処理に係る法規制と現行の処理に係る課題について、国内を中心に文献調査などによって整理するとともに、国内外における処理・リサイクル技術の状況について、やはり文献調査を中心に整理し、本研究にて検討すべき点の明確化を行った。

第三章では、CCA 木材が分別された場合の一般的な処理プロセスと想定される産廃焼却施設での焼却や埋立処理について、その適正性に関する情報に乏しいことから、実炉（既存産廃焼却施設）における焼却試験、焼却前後の溶出試験を行い、CCA 木材の廃棄処理に伴う有害物質の挙動や排ガス処理設備の効果について、検討を行った。また、分別に強制力がない現状では、不十分な分別によりボイラー燃料や家畜敷料などへ混入していることが懸念されており、実態調査例もほとんどないことから、解体業者への分別状況アンケート調査、多様なリサイクル物に対する CCA 成分の混入状況調査など、CCA 木材のフローを踏まえた体系的な調査を行い、問題の整理を行った。

第四章では、二章や三章の結果を基に、CCA 木材の現状処理の課題に係る改善策の検討と提案を行ったほか、CCA 木材の分別を前提に、処理・リサイクル技術について既存研究のレビューも交えて検討、提案した。

第五章では、四章で提案した希硫酸による CCA 木材からの重金属除去について，後段の廃硫酸処理への影響を抑制しつつ、効率的に重金属を除去できる条件を見出すため、既存研究のレビューを踏まえて検討を行った。

第六章では、希硫酸による CCA 木材からの重金属除去後のプロセスとして、木質バイオマスと金属成分双方のリサイクル技術について、技術面から検討を行ったほか、希硫酸抽出からの一連の処理・リサイクル技術について、経済性の試算も行い、実用化の可能性について検討を行った。

第七章では、本論文を総括する。

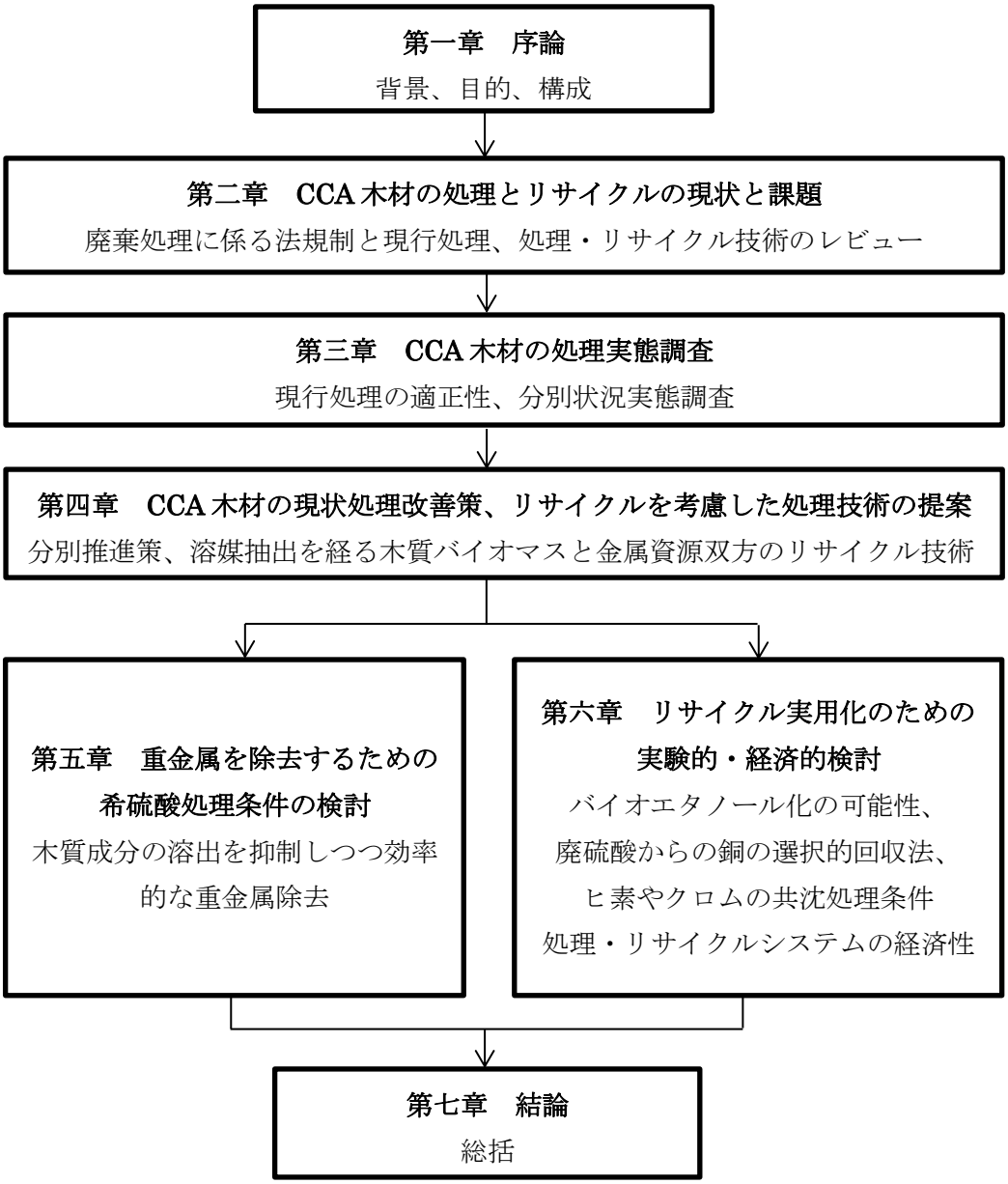


図１．３－１　本研究の構成

参考文献（第一章）

1) 社団法人日本木材保存協会：木材保存学入門改訂版, pp.123, 2001
2) 宮内輝久, 森満範:加圧注入用木材保存材の移り変わり, 林産試だより, 4 月号, pp.1-3, 2009
3) 岩崎克己:我が国における CCA 木材保存材の開発とその処理木材市場の盛衰の技術的背景, 木材保存, Vol.29-5, pp.192-216, 2003
4) 芝本武夫, 井上嘉幸：水溶性木材防腐剤に関する研究（第 22 報), 木材学会誌, Vol.8, No.4, pp.162-167, 1962
5) 北海道立林産試験場:家屋解体工事における CCA 処理木材分別の手引き(改訂版), pp.7, 2006
6) 岩崎克己：米国の住宅周辺外構部材市場から CCA 系保存処理木材が排除された背景, 木材保存, Vol.34-1, pp.2-12, 2008

7) Mercer, T.G., Frostick, L.E.:Leaching characteristics of CCA-treated wood waste:A UK study, *Science of the Total Environment*, Vol.427-428, pp.165-174, 2012
8) Moghaddam, A.H., Mulligan, C.N.:Leaching of heavy metals from chromated copper arsenate (CCA) treated wood after disposal. *Waste Management*, Vol.28, No.3, pp.628-637, 2008
9) Kazi, F.K.M., Cooper, P.A.:Method to recover and reuse chromated copper arsenate wood preservative from spent treated wood. *Waste Management*, Vol.26, No.2, pp.182-188, 2006
10) 今村祐嗣：薬剤処理木材のリサイクル/廃棄処理，第16回木質ボード・木質複合材料シンポジウム会議録，pp.37-47，2000
11) 清野新一，東智則，石河周平：北海道における木質廃棄物発生量の推定，第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.13-15 ，2002
12) Cooper, P.A. ： A review of issues and technical options for managing spent CCA treated wood. *Proceedings of American Wood Preservers' Association (AWPA) 99th Annual Meeting*, pp.51-68, 2003

第二章　CCA 木材の処理とリサイクルの現状と課題

２．１　概説

第一章において、国内における CCA 木材の処理については、「焼却又は埋立を適正に行う必要がある。」との指示に留まり、具体的な処理条件については不明確となっているほか、一般的な処理プロセスと想定される産廃焼却施設での焼却や、管理型最終処分場への埋立処理の適正性についての情報も乏しいことに触れた。また、それ以前に、分別に強制力がないため十分に分別されず、ボイラー燃料や家畜敷料などへ混入していることが懸念されており、その実態についての調査例も殆どないことに触れた。さらには、有効なリサイクル技術の確立が、循環型社会形成の推進はもとより、上記問題の改善や解消にもつながり重要であるとの見解を示した。

そこで本章では、CCA 木材の廃棄処理に係る法規制と現行の処理に係る課題について、国内を中心に文献調査などによって整理するとともに、国内外における処理・リサイクル技術の状況について、やはり文献調査を中心に整理し、本研究にて検討すべき点の明確化を行った。

２．２　CCA 木材の廃棄処理における現状と課題

これについては国内外ともに情報が少なく、特に国内についての情報が非常に少ない。

排出された CCA 木材については、未だ有効なリサイクル技術が確立されていないことから、焼却処理や埋立処分が適切に行われるべきものであるが、国内においては建設リサイクル法（2000 年 5 月 31 日公布、2002 年 5 月 30 日完全施行）の基本方針において、「CCA 処理木材については、それ以外の部分と分離・分別し、それが困難な場合には、CCA が注入されている可能性がある部分を含めてこれをすべて CCA 処理木材として焼却又は埋立を適正に行う必要がある。」との指示に留まり、具体的な処理条件については不明確となっている。埋立処分した場合の有害重金属の溶出、焼却処理した場合の熱気化しやすいヒ素の揮散や、焼却灰からの有害重金属の溶出については、実験室レベルの報告がいくつかある程度で、燃焼の有無によらずヒ素の溶出性が高く、焼却灰は 6 価クロムの溶出性も高いこと、排ガスからのヒ素除去には、バグフィルターのほか、アルカリ添加の有効性が示されている[1,2,3]。しかし高濃度に溶出する重金属の不溶化に必要な具体的処理法、多種多様なバグフィルターやアルカリ添加剤の個別のヒ素除去効果までは不明で、情報は極めて乏しいと言える。加えて、廃棄物焼却施設の排ガスに対するヒ素の排出基準は、建設リサイクル法施行後、10 年以上経過した 2014 年現在でも設定されておらず、CCA 木材の焼却処理による大気中へのヒ素の揮散に関する実態把握もされていない状況にある。さらにはそれ以前に、CCA 木材の分別に違反罰則などの強制力がないことから、分別はほとんど行われず、ボイラー燃料や家畜敷料などに混入していることが懸念されており、2002 年 5 月 30 日の建設リサイクル法完全施行後、その実態調査もほとんど行われていない状況である[4,5]。神

奈川県での実態調査例[4,5]では、建設発生木材（主に柱材）を受け入れ、その 80%をパルプ原料としているチップ化施設における 2 回の調査で、混入していた CCA 木材の全木材に対する比率は 0.5%、ヒ素含有濃度は 1.2g/t(1.2mg/kg)相当であったこと、7 つの中間処理施設におけるチップのサンプル調査から、チップの用途や CCA 混入回避対策状況により CCA の混入状況が変わり、無対策の施設におけるチップから、7.6mg/kg のヒ素が検出されたことが報告されている。この調査は建設リサイクル法の完全施行（2002 年 5 月 30 日）後、間もない頃に行われたもので、CCA がある程度注目されていたと思われる時期であり、CCA の排出ピークにはまだ至っていないと思われる時期でもあることから（ 図１．１－２参照。本図は北海道の予測値であるが、全国的に同様と考えられる）、現状は悪化している可能性が高い。

海外に目を向けると、アメリカでは、CCA 木材はしばしばヒ素やクロムが危険廃棄物基準より多く浸出するが、大部分の州では CCA 木材は資源保存、再生法により危険物の定義から除外されており、建設廃木材は CCA 木材の分別なく混合廃棄されている[6]。このような事情もあり、フロリダ州で収集した建設廃材由来の市販造園マルチの多くは１%から５%（最大 15%）の CCA 木材を含み、最大ヒ素濃度 230mg/kg が検出されたことが報告されている[7]。また、アメリカ、カナダやオーストラリアでは、CCA 木材を焼却すると焼却灰が有害であることから、最良の処理法は埋立とされている。しかし建設廃材用の素掘り埋立に廃棄される CCA 木材からの重金属溶出による環境汚染が懸念されている実態となっている[8]。

EU における情報は、焼却処理におけるヒ素の排ガス規制値が 0.5mg/m^3 であること以外は乏しいが、ドイツでは CCA 木材を含めて保存処理木材の廃棄処理が厳しく規制されている。まず木材製品向けのチップ原料として、木材保存剤で処理された廃木材の使用が禁止されており、チップ原料には重金属類の規制値（ヒ素は 2mg/kg-dry）が設定されるとともに適切なサンプル分析の実施が規定されている。そして保存処理木材の焼却は、規定された各有害物質の排出基準（ヒ素は EU の規制値より 1 桁低い 0.05mg/m^3）を満たす焼却炉で処理ができるものとされている[9]。

以上のように、CCA 木材の廃棄にあたっては我が国を含む先進国の多くでもかなりずさんな状況と言え、焼却や埋立処理時はもとより、木くずの各種リサイクル品への混入も懸念されている実態となっている。

２．３　CCA 木材のリサイクルの現状と課題

排出される廃棄物の扱いについては、3R の観点から再使用、リサイクルの順に検討する必要があるが、再使用に関しては、CCA 木材のように有害物質を含むものは、作業員の接触暴露対策、再使用場所の登録管理などが必要と考えられ、手間やコストがかかるものと考えられる。しかし有害物であるがゆえ、世界的に使用場所の制限規制が進み、EU においては 2006 年に CCA の使用が全面禁止（ゆえに再使用も禁止）されるなど、CCA の使用自

体が世界的に規制されつつある[10,11]現在、CCA 木材の妥当な再使用の道はほとんど閉ざされている状況であると考えられる。したがって、排出される CCA 木材の処理に関しては、リサイクル技術への期待が大きい。これについてもかなり以前から世界的に様々な研究が行われているが[12,13]、ここでも当然、環境汚染リスクの抑制が重視されるべきで、熱処理ではヒ素の揮散やクロムの６価クロムへの転換による環境汚染が懸念されるほか、燃焼により残渣から金属成分を回収しにくくなることも報告されていることから[14]、溶媒抽出法により、木質バイオマスと金属成分を分離して双方の資源化を図ることが望ましいと考えらえる。この分野については有機酸や無機酸などによる抽出研究例[12,13,15,16]があるが、抽出率や時間、コストなどの課題が挙げられているものが多く、実用化に至っているという報告例はない。また、木質バイオマスと金属成分の双方の資源化まで一貫して検討している報告例もない状況である。

２．４　二章のまとめ

有効なリサイクル技術が確立されていない CCA 木材については、焼却や埋立処理が適切に行われる必要があるが、一部の国を除き国内外ともに不十分な法規制のため、環境汚染が懸念される実態であるほか、分別されずにボイラー燃料や家畜敷料などのリサイクル品へ混入していることも懸念される実態であった。特に国内ではこれらに関する実態調査もほとんど行われていない状況であった。そこで、三章にて CCA 木材の焼却試験や溶出試験を行って現状処理の適切性について検討するほか、分別状況について解体業者へのアンケート調査やリサイクル品のサンプル調査にて実態を把握することとし、四章にて改善策の検討、提案を行うこととした。

一方、リサイクル技術の研究は、早期確立への期待が大きく、これまで世界的に様々な研究が行われてきているが、環境汚染の懸念が少ない溶媒抽出法に限ると、有機酸や無機酸などによる抽出研究例があるものの、コストなどの課題が多く、実用化に至っているという報告例はなく、木質バイオマスと金属成分の双方の資源化まで一貫して検討している報告例もない状況であった。そこで四章にて処理・リサイクル技術の検討、提案を行い、五章、六章にて実験的・経済的検討を行って実用化の可能性を示すこととした。

参考文献（第二章）

1) 西谷隆司, 福永勲, 伊藤尚夫: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, pp. 46-52, 1994
2) 斎藤邦彦, 安田憲二：防腐・防蟻剤（CCA）処理木材に含まれる重金属の焼却による挙動, 第 21 回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp. 112-114, 2000
3) 浅利美鈴, 平井康宏, 水谷聡, 高月紘, 酒井伸一：廃棄過程にある薬剤処理木材の溶出挙動及び燃焼挙動, 環境衛生工学研究, 第 15 巻第 3 号, pp. 48-53, 2001
4) 斉藤邦彦, 坂本広美, 吉野秀吉, 渡辺久典：未使用及び廃材となった CCA 処理木材中の重金属類について, 神奈川県環境科学センター業務報告　2005 年版, pp. 66-72, 2005
5) 吉野秀吉, 坂本広美, 斉藤邦彦, 渡辺久典：建設発生木材のリサイクルチップおよび製品に含まれる防腐剤の含有量, 神奈川県環境科学研究センター第 13 回業績発表会要旨集, pp. 21-24, 2004

6) Townsend, T., Dubey, B., SOLO-GABRIELE, H.:Disposal management of preservative-treated wood products, *ACS Symposium Series*, No.982, pp.545-562, 2008
7) Jacobi, G., SOLO-GABRIELE, H., Shibata, T.:Evaluation of commercial landscaping mulch for possible contamination from CCA, *Waste Management*, Vol.27, No.12, pp.1765-1773, 2007
8) Moghaddam, A.H., Mulligan, C.N.:Leaching of heavy metals from chromated copper arsenate (CCA) treated wood after disposal, *Waste Management*, Vol.28, No.3, pp.628-637, 2008
9) Peek, R.-D.:EU Directives and National Regulations for the Recycling and Disposal of Waste Wood, *Environmental impacts of preservative-treated wood conference*, 2004
10) 岩崎克己：米国の住宅周辺外構部材市場から CCA 系保存処理木材が排除された背景，木材保存，Vol.34-1，pp.2-12，2008
11) Aavakallio, T.（訳：吉村剛）：フィンランドにおける木材保存，Vol.33-5，pp.212-217，2007
12) Cooper, P.A. ： A review of issues and technical options for managing spent CCA treated wood, *Proceedings of American Wood Preservers' Association (AWPA) 99th Annual Meeting*, pp.51-68, 2003
13) Helsen, L., Bulck, E.V.d.:Review of disposal technologies for chromated copper arsenate(CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion process, *Environmental Pollution*, Vol.134, pp.301-314, 2005
14) Kakitani, T., Hata, T., Kajimoto, T., Imamura, Y. ：Effect of pyrolysis on solvent extractability of toxic metals from chromated copper arsenate (CCA)-treated wood, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.B109, pp.53-57, 2004
15) 貫上佳則，木元敦子，本多淳裕：防腐・防蟻処理廃木材からのクロム，銅，およびひ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，pp.185-192，1994
16) Kakitani, T., Hata, T., Katsumata, K., Kajimoto, T., Imamura, Y.:A novel extractant for removal of hazardous metals from preservative-treated wood waste, *Journal of Environmental Quality*, Vol.35, pp.912-917, 2006

第三章　CCA 木材の処理実態調査

３．１　概説

第二章で述べたように、CCA 木材の処理については、2002 年 5 月 30 日に完全施行された建設リサイクル法基本方針の中で、CCA 木材に含まれるクロム､ヒ素の有害性から、分離・分別が困難な場合には、CCA が注入されている可能性がある部分を含めてこれをすべて CCA 処理木材とみなし、焼却又は埋立を適正に行う必要があると規定されている。しかしながら焼却処理した場合や埋立処分した場合の有害物質の挙動に関して、国内では実験室レベルの報告がいくつかある程度で[1,2,3]、CCA 木材の焼却処理による大気中へのヒ素の揮散に関する実態把握等はされていない状況にある。

このような事情から、知見の追加によって現行処理法の適正性を再検討することを目的に、３．２節では実炉（既存産廃焼却施設）における焼却試験、３．３節では CCA 木材やその焼却残渣について溶出試験を行い､CCA 木材の廃棄処理に伴う有害物質の挙動や排ガス処理設備の効果について検討を行った。

また、同じく第二章で述べたように、CCA 木材の処理にあたり、分別に強制力がない現状では、ボイラー燃料や家畜敷料などに混入して重金属汚染が広がっていることが懸念されているが、実態調査例[4,5]はほとんどなく不明な点が多い。CCA 木材の分別状況を詳細に把握し、改善策につなげていくためには、解体業者へのアンケート調査による実態把握，多様なリサイクル物中の重金属分析など，CCA 木材のフローを踏まえた体系的な調査が必要と考えられることから、３．４節では北海道の解体業者を対象とするアンケート調査を中心に、３．５節では家屋解体廃木材由来のボイラー燃料用チップやボード原料用チップ等のリサイクル物に対する CCA 成分のサンプル調査を中心に、また、木くずの焼却灰は土壌改良材として利用されることもあることから、３．６節では建築解体廃木材を主に扱う木くずボイラーや産廃（木くず）焼却施設の焼却灰に対する CCA 成分溶出試験も行って、体系的に CCA 木材の分別処分状況、木くずの各種リサイクル品への混入状況を明らかにした。続いて３．７節では、本章で明らかにしてきたことや文献調査から、木くずの各リサイクル品への CCA 木材混入状況と支障の可能性の整理を行った。

３．２　CCA 木材の焼却試験および溶出試験

３．２－１　木材サンプルの収集と分析方法

（1）木材サンプルの収集

調査協力を得た廃木材の中間処理業者に対し、CCA 木材約 1m^3 のほか、焼却試験時の温度安定までの初期燃焼物として、一般廃木材約 4m^3 のストックを依頼した。ストック時の CCA 木材の判別法として、木造住宅用土台のサイズ（断面がおよそ 10cm×10cm）で、側面にインサイジング加工（薬剤の注入効果を上げるため、木材に刺し傷をつける加工：p.3 参照）があるものを CCA 木材とみなした（1997 年以降に普及した CCA の代替薬剤処理土

台も同様な外観を示すが、調査を行った 2003 年当時に解体される家屋から生じるこの種の廃木材は、ほぼ CCA 処理土台であると考えられた)。

ストックされた CCA 木材については、さらに呈色試験（JIS A 9108-1997, pp.3-4）により一本ずつ CCA 処理の有無を確認した。呈色試薬は、ジフェニルカルバジド 0.5g を 2-プロパノール 50ml に溶解し、純水 50ml を加えたもので、木材の切断面全体に試薬を塗布した。切断面が両端とも汚れているものは、汚れの中の金属成分によって呈色してしまう可能性があるため、鋸で角材の中間部に 3cm 程の欠損傷を入れ、新たな木材内面部を露出させて試薬を塗布した。これにより、塗布面外周部から多少内部にかけてまで赤紫色に呈色したものを CCA 木材と判断してサンプルとした。また、角材として著しく形が欠損している木材は、サンプル総体積の見積時に誤差を大きくすることから除外した。選定したサンプルは一本ずつ重量を測定した。

（2）木材サンプルの分析

選定した CCA 木材は、それぞれ鋸で一本ずつ中心付近で切断し、収集した鋸くずは十分に混合して含有量分析用サンプルとした。切断後の角材は全て焼却試験用サンプルとした。

分析手順は、まず鋸くずのサンプルから数 g を分取し、バイブレーティングミルにかけて微粉砕後、約 50mg を計量し、これをマイクロ波分解により溶解した。分解条件を表３．２－１に示す。

表３．２－１　CCA 木材サンプルのマイクロ波分解条件

木材サンプル量（mg）	50
濃硝酸添加量（ml）	5.0
過酸化水素水添加量（ml）	1.0
フッ化水素酸添加量（ml）	0.5
温度条件	最初の 10 分で 150℃に昇温 次の 5 分で 200℃に昇温 10 分間 200℃で保持

次に、過剰の酸を揮発させるため、ホットプレート上で溶液を加熱し、乾固する直前まで濃縮した。これを純水で 25ml に定容する際、pH≒1、内標準物質（内標）のインジウム(In)濃度が 1mg/l となるよう、濃硝酸と In 溶液を予め添加した。調整した溶液を ICP 発光分光分析装置にかけ、Cr, Cu, As,を定量分析した。

３．２－２　木材サンプルの収集と分析結果

（1）木材サンプルの概要

ストックされた約 100 本の CCA 木材は、１ｍまたは 0.5m長に切断されていた。このう

ち、呈色試験で除外したものは僅か一本（呈色なし）であった。この結果は、インサイジング加工の有無が、CCA 木材分別法の有効な手段の一つであることを裏付けた。次に、角材として損傷欠損が大きかった一部のものを除外して、約 1m 長 58 本、約 0.5m 長 29 本の CCA 木材サンプルを選定した（図３．２－１、図３．２－２）。約 1m 長の CCA 木材のうち、切断時に釘等の障害物で切断困難であった６本をさらに除外した。



図３．２－１　選定した CCA 木材（約 1m 長）



図３．２－２　選定した CCA 木材（約 0.5m 長）

また、焼却試験時の温度安定までの初期燃焼物として確保されていた一般木材（公園の遊具として使用されていた）についても、焼却試験直前に目視確認したところ、微かに緑色を呈しており（図３．２－３）、CCA 処理されている可能性があったため、丸太と角材を一本ずつ任意に選定して実験室に持ち帰り、同様に呈色試験や CCA 成分含有量の分析を行った。



図３．２－３　温度安定までの初期燃焼物として確保された一般木材（公園の遊具に使用されていた）

その結果、切断面への呈色試験では、いずれも外周部が呈色し、材内部へかけてもいくぶん呈色が認められた（図３．２－４、図３．２－５）。



図３．２－４　一般木材（丸太）の呈色試験結果（左側が呈色反応させたもの）



図３．２－５　一般木材（角材）の呈色試験結果（左側が呈色反応させたもの）

一般木材も含めた木材サンプルの概要について表３．２－２に示す。

表３．２－２　木材サンプルの概要

	CCA 木材（約 1m 長）	CCA 木材（約 0.5m 長）	CCA 木材（合計）	一般木材
本数	52	29	81	不明
体積（m^3）(注)	0.52	0.15	0.67	不明
重量（kg）	257	75	332	1,730

（注）CCA 木材サンプルは、長さや太さに若干のバラツキがあったが、長さは 1m または 0.5m、太さは 10cm 四方として体積を見積もった。

（２）木材サンプルの CCA 成分含有量

CCA 木材、及び一般木材中の CCA 成分濃度分析結果を表３．２－３に示す。なお、CCA 約 1m 長の鋸屑サンプルは非常に大量となり、一括して十分に混合することが困難であったため、3 試料に分けて十分に混合を行い、それぞれについて定量分析を行ってその平均値をとった。そのほか、一般木材のサンプリングは全体のごく一部であったため、一般木材中の CCA 成分濃度分析結果は、実際の平均値と多少乖離している可能性が考えられる。これらの結果から、CCA 木材全体、及び一般木材全体中に見積もられる CCA 成分含有量を表３．２－４に示した。

表３．２－３から明らかなように、一般木材も CCA 処理されていたことが判明した。一般木材中の CCA 成分濃度は、CCA 木材としてストックされた木材サンプルより小さいが、木材の総量が多いため、見積もられる総含有量は表３．２－４に示すように、CCA 木材としてストックされた木材サンプルよりも多い結果となった。

表３．２－３　CCA 木材、及び一般木材中の CCA 成分濃度

	As (g/kg)	Cr (g/kg)	Cu (g/kg)
CCA 木材（約 1m 長）－１	1.03	0.880	0.710
CCA 木材（約 1m 長）－２	0.999	0.878	0.704
CCA 木材（約 1m 長）－３	1.08	0.895	0.740
CCA 木材（約 1m 長）－平均	1.04	0.884	0.718
CCA 木材（約 0.5m 長）	0.861	0.993	0.688
一般木材（丸太）	0.416	0.316	0.171
一般木材（角材）	0.130	0.217	0.121
一般木材－平均	0.273	0.267	0.146

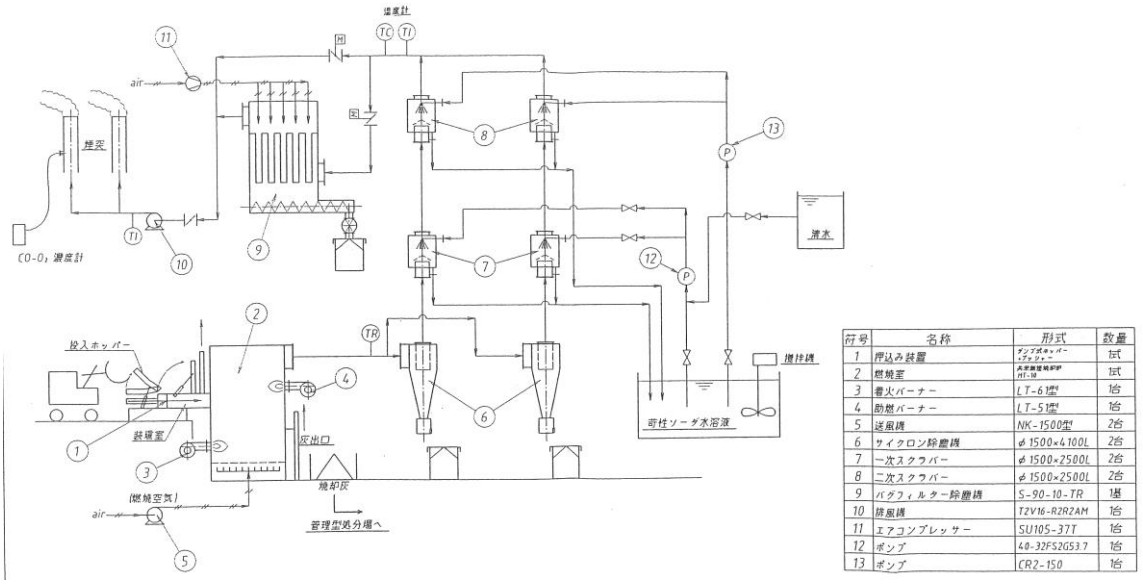
表３．２－４　各試験木材全体中に見積もられる CCA 成分含有量

	As (g)	Cr (g)	Cu (g)
①CCA 木材（約 1m 長）	267	227	185
②CCA 木材（約 0.5m 長）	65	74	52
③CCA 木材（合計）　（①＋②）	332	301	237
④一般木材	472	462	253
総計（③＋④）	804	763	490

３．２－３　ＣＣＡ木材の焼却試験方法

（１）焼却施設の概要

試験を行った焼却施設は、調査協力を得た産廃処理業者の実炉であり、固定床燃焼炉で、火床面積 3.525m²、焼却能力 627kg/h（木くず､紙くずの場合）である。除塵装置はサイクロン､スプレースクラバー（１次、２次）､バグフィルターを備えている。設備のフローシートを図３．２－１(a～b)に示す。また、施設の外観写真を図３．２－２に示す。



符号	名称	形式	数量
1	押込み装置	ｽﾝﾌﾟﾎｯﾊﾟｰ・ﾌﾟｯｼｬｰ	式
2	燃焼室	兵庫県建築研究所 RT-10	式
3	着火バーナー	LT-6型	1台
4	助燃バーナー	LT-5型	1台
5	送風機	NK-1500型	2台
6	サイクロン除塵機	φ1500×4100L	2台
7	一次スクラバー	φ1500×2500L	2台
8	二次スクラバー	φ1500×2500L	2台
9	バグフィルター除塵機	S-90-10-TR	1基
10	誘風機	TZV16-R2R2AM	1台
11	エアコンプレッサー	SU105-37T	1台
12	ポンプ	40-32FS2G53.7	1台
13	ポンプ	CR2-150	1台

図３．２－１(a)　焼却試験を行った焼却設備のフローシート



バグフィルター 仕様

1	用途	焼却炉排ガス
2	処理ガス量	140 m³/min
3	ガス温度	180 ℃ (MAX200℃)
4	ガス湿度	kgH₂O/kgDA
5	粉体名称	焼却灰
6	出口濃度	0.05g/Nm³ 以下
7	バグ型式	S-90-10-TR
8	ケーシング材質	SS
9	ろ過面積	98 m²
10	ろ布材質	ノーメックスフェルト(MAX200℃)
11	ろ布・寸法・本数	φ117×3005L×90本
12	設計圧力	MAX-400mmAq
13	設置場所	屋外
14	電源	計装: AC200×1φ×50Hz 動力: AC200×3φ×50Hz
15	保温	50t (M8保温ナット取付-400P)
16	塗装	内面:耐熱サビ止め 外面:保温部 :耐熱サビ止め 保温部外:仕上 耐熱シルバー
17	圧縮エア供給圧力	7 kg/cm²
18	圧縮エア消費量	450 NL/サイクル
19	ホッパー部加温	0.75kwヒーター×4台=3kw
20	スクリューコンベア	φ200×2500L 0.75kw
21	重量	~2800 kg

図３．２－１(b) 焼却試験を行った焼却設備のバグフィルター仕様



図３．２－２　焼却施設の外観（右上方の四角い塔がバグフィルター設備）

（２）バックグランドサンプルの採取

焼却試験を行うにあたり、直前までの焼却物由来バックグランドを把握するため、直前の廃棄物焼却が行われた後、炉床残渣、サイクロン灰、バグフィルター飛灰をあらかじめ少量採取した。その後、各焼却残渣は搬出除去してもらった。また、スプレースクラバーのアルカリ洗浄液は、焼却試験の直前に新しく調製していただいたものをバックグランドサンプルとして少量採取した。この洗浄液は、容量約 5.85m^3 のタンクに水を入れ、苛性ソーダを 25kg 溶かしたものであり、約 0.107N で pH は 13 程度であった。

（３）焼却試験条件

排ガスの採取は、JIS Z8808 に準じた方法で行い、バグフィルター前後の２箇所から行った。排ガス採取装置の概要を図３．２－３に示す。ダスト成分を捕集するろ紙には、バグフィルターの前では石英製円筒ろ紙(ADVANTEC:No.88RH)を、バグフィルターの後では石英製円形ろ紙(PALLFLEX PRODUCTS CORPORATION:2500QAT-UP)を円形にカットしたものを用いた。吸収液は HNO_3(1+13)とした。

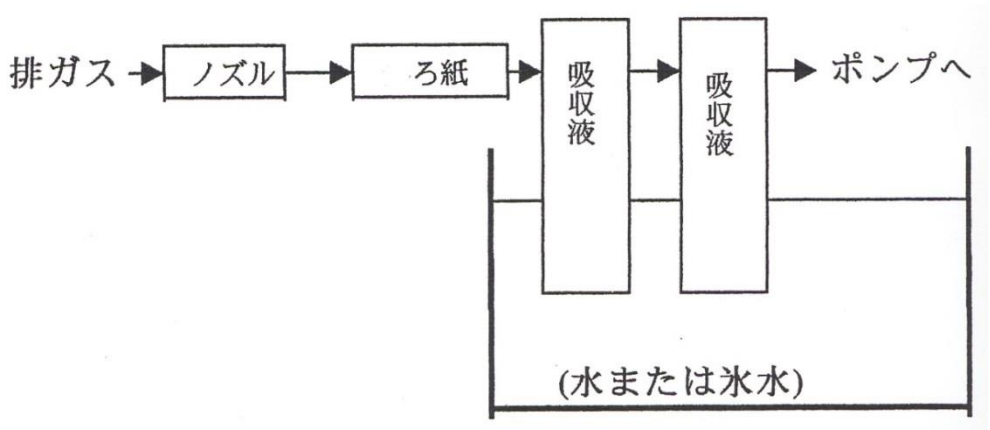


図３．２－３　排ガス採取装置概要

焼却条件は、炉内温度を 1000℃以上に設定した（助燃バーナー（灯油）作動の設定温度）。点火から、設定温度に達して炉内温度が安定化するまで、一般木材だけを燃焼させた。温度安定化後、排ガス採取を開始すると同時に CCA 木材を全量一括投入した。

排ガス採取は初期 20 分とその後の 20 分行うこととし、CCA 木材投入 20 分経過後、排ガス採取装置の濾紙と吸収液を交換し、排ガス採取をさらに 20 分継続することで対応した。排ガス採取終了の約 5 分前には助燃バーナーを非作動に切り替えた。

炉内が冷めた焼却試験の翌日に、炉床残渣、サイクロン灰、アルカリ洗浄液、バグフィルター飛灰の計量とサンプリングを行った。

（４）焼却残渣類、アルカリ洗浄水、及び排ガス中の CCA 成分分析

炉床残渣、サイクロン灰、バグフィルター飛灰については、まずマイクロ波分解を行った。分解条件を表３．２－５に示す。

表３．２－５　焼却残渣類のマイクロ波分解条件

焼却残渣量（mg）	50
濃硝酸添加量（ml）	5.0
過酸化水素水添加量（ml）	1.0
フッ化水素酸添加量（ml）	0.5
温度条件	最初の 2 分で 50℃に昇温 次の 3 分で 30℃に降温 次の 17 分で 220℃に昇温 次の 1 分で 190℃に降温 次の 4 分で 220℃に昇温 13 分間 220℃で保持

次に､過剰の酸を揮発させるため、ホットプレート上で乾固する直前まで加熱した。これを、純水で 50ml(バックグラウンドサンプルの場合は 25ml)に定容する際、pH≒1、内標の In 濃度が 1mg/l となるよう、硝酸と In 溶液を予め添加して定量分析の試験溶液とした。

アルカリ洗浄液は、pH≒1 になるよう、体積比約 1.5%容の濃硝酸を付加し、水酸化物の沈殿を溶解した。続いてその懸濁液から 10ml を採取し、マイクロ波分解を行った。分解条件を表３．２－６に示す。

表３．２－６　アルカリ洗浄液のマイクロ波分解条件

アルカリ洗浄液量（ml）	10
濃硝酸添加量（ml）	5.0
過酸化水素水添加量（ml）	1.0
温度条件	最初の 10 分で 200℃に昇温 20 分間 200℃で保持

次に、この溶液を純水で 50ml に定容する際、内標の In 濃度が 1mg/l となるよう、In 溶液を予め添加して定量分析の試験溶液とした。

排ガス採取装置内の円筒ろ紙については加熱酸分解、円形ろ紙についてはマイクロ波分解を行って溶解させた。それぞれの分解条件を表３．２－７と表３．２－８に示す。

各ろ紙を酸分解後、過剰の酸を揮発させるため、ホットプレート上で乾固する直前まで加熱した。これらを純水で 25ml に定容する際、pH≒1、内標の In 濃度が 1mg/l となるよう、濃硝酸と In 溶液を予め添加して定量分析の試験溶液とした。

排ガス吸収液は、２本直列に配置した採取管内のものを混合し、純水で 1000ml に定容する際、内標の In 濃度が 1mg/l となるよう、In 溶液を予め添加して定量分析の試験溶液とした。

以上、全ての試験溶液について、ICP 発光分光分析装置により、Cr, Cu, As の定量分析を行った。

表３．２－７　バグフィルター前の排ガス採取装置内円筒ろ紙の加熱酸分解条件

手順１	ろ紙を裁断してテフロンビーカーに投入。
手順２	濃硝酸 10ml、フッ化水素酸 4ml を加え、テフロン時計皿を被せて約 1 時間、ホットプレートで加熱し溶解。
手順３	時計皿を外し、乾固近くまで加熱。
手順４	硝酸(1+1)を 10ml、過酸化水素水を 5ml 加え、時計皿を被せて 20～30 分加温して再溶解。
手順５	冷却後、ろ紙 No.5B を用い、ろ液を捕集。

表３．２－８　バグフィルター後の排ガス採取装置内円形ろ紙のマイクロ波分解条件

濃硝酸添加量（ml）	5.0
過酸化水素水添加量（ml）	1.0
フッ化水素酸添加量（ml）	1.0
温度条件	最初の 2 分で 50℃に昇温 次の 3 分で 30℃に降温 次の 17 分で 220℃に昇温 次の 1 分で 190℃に降温 次の 4 分で 220℃に昇温 13 分間 220℃で保持

３．２－４　CCA 木材の焼却試験結果

（1）バックグランドの取り扱い

焼却試験直前の各焼却残渣（炉床残渣､サイクロン灰、バグフィルター飛灰）やアルカリ洗浄液のバックグランド濃度を表３．２－９に示す。

各焼却残渣中に Cr や Cu が微量含まれていたが､試験前にすべて搬出除去しているほか､試験後の各焼却残渣類中の濃度（後述の表３．２－１０）は、これらの数値よりはるかに高い濃度レベルであることから、今回の試験においてバックグランド濃度は無視できると判断した。

表３．２－９　焼却試験前の各焼却残渣類やアルカリ洗浄液のバックグランド濃度

	As (g/kg)	Cr (g/kg)	Cu (g/kg)
炉床残渣	＜0.0502	0.277	0.231
サイクロン灰	＜0.0469	0.452	0.975
バグフィルター飛灰	＜0.0484	0.0759	0.991
	As (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)
アルカリ洗浄液	＜0.500	＜0.500	＜0.500

（2）CCA 成分の挙動、及び排ガス処理設備の効果

焼却試験時の排ガス採取の様子を図３．２－４に示す。写真中央水平方向の煙道（２本のうち下方）からバグフィルター（バグ）前の排ガス、写真左側垂直方向の煙道（２本のうち右側）からバグ後の排ガスを採取しているところである。

焼却試験中の排ガス、及び焼却試験後の各焼却残渣類やアルカリ洗浄液について、その総量と CCA 成分濃度を表３．２－１０に示す。



図３．２－４　焼却試験時の排ガス採取の様子

これより、排ガス中の各成分濃度を見ると、ダスト成分、ガス成分ともに燃焼によりガス化しやすいヒ素の濃度がクロムや銅濃度に比べて明らかに高く、文献[1,2,3]と同様な結果が得られた。また、文献[1,2]では、ヒ素のガス化は燃焼初期に急激に進行したことが報告されているが、本試験でもガス成分中ヒ素は初期 20 分のみバグの前後で検出されており、やはり同様な結果が得られた。ガス化しやすいヒ素に関して、バグ前のガス成分よりもダスト成分の濃度が大幅に高いが、バグフィルターの直前で排ガス温度は 200℃以下に低下するため、ほとんどが凝結してダスト成分になったためと考えられる。

続いて表３．２－１０のデータを基に算出した、焼却試験中の排ガス、及び焼却試験後の各焼却残渣類やアルカリ洗浄液中の各 CCA 成分の含有量、および木材サンプルに含まれていた各成分ごとの総量（CCA 木材と一般木材の和）に対するその比率を表３．２－１１に示す。炉内残留分合計や、総計の算出にあたっては、バグ前煙道データが、バグフィルター灰やバグ後煙道データと重複するので、バグ前煙道データを除外した。

表３．２－１０　焼却試験中の排ガス、及び焼却試験後の各焼却残渣類やアルカリ洗浄液の総量と CCA 成分濃度

	総量	As	Cr	Cu
炉床残渣	28.7 kg	8.92 g/kg	14.6 g/kg	11.9 g/kg
サイクロン灰	4.4 kg	7.23 g/kg	13.5 g/kg	8.44 g/kg
アルカリ洗浄液	5850 L	9.70 mg/l	2.76 mg/l	2.00 mg/l
バグ前煙道ダスト成分（初期 20 分）	2700 m^3N（乾き排ガス）	22.0 mg/m^3N	0.624 mg/m^3N	1.21 mg/m^3N
バグ前煙道ダスト成分（後期 20 分）	2700 m^3N（乾き排ガス）	21.0 mg/m^3N	0.597 mg/m^3N	1.05 mg/m^3N
バグ前煙道ガス成分（初期 20 分）	2700 m^3N（乾き排ガス）	3.22 mg/m^3N	＜0.504 mg/m^3N	＜0.504 mg/m^3N
バグ前煙道ガス成分（後期 20 分）	2700 m^3N（乾き排ガス）	＜0.449 mg/m^3N	＜0.449 mg/m^3N	＜0.449 mg/m^3N
バグフィルター灰	5.0 kg	3.11 g/kg	1.20 g/kg	2.42 g/kg
バグ後煙道ダスト成分（初期 20 分）	2700 m^3N（乾き排ガス）	0.336 mg/m^3N	0.126 mg/m^3N	0.0222 mg/m^3N
バグ後煙道ダスト成分（後期 20 分）	2700 m^3N（乾き排ガス）	0.395 mg/m^3N	0.0176 mg/m^3N	0.0204 mg/m^3N
バグ後煙道ガス成分（初期 20 分）	2700 m^3N（乾き排ガス）	0.816 mg/m^3N	＜0.320 mg/m^3N	＜0.320 mg/m^3N
バグ後煙道ガス成分（後期 20 分）	2700 m^3N（乾き排ガス）	＜0.282 mg/m^3N	＜0.282 mg/m^3N	＜0.282 mg/m^3N

表３．２－１１　焼却試験中の排ガス、及び焼却試験後の各焼却残渣類やアルカリ洗浄液中の各 CCA 成分の含有量、および全木材中（CCA 木材 + 一般木材）の総含有量に対する比率

	含有量			全木材中の総含有量に対する比率		
	As (g)	Cr (g)	Cu (g)	As (%)	Cr (%)	Cu (%)
①炉床残渣	256	419	342	31.8	54.9	69.7
②サイクロン灰	32	59	37	4.0	7.8	7.6
③アルカリ洗浄液	57	16	12	7.1	2.1	2.4
④バグ前煙道ダスト成分（初期 20 分）	59	1.7	3.3	7.4	0.22	0.67
⑤バグ前煙道ダスト成分（後期 20 分）	57	1.6	2.8	7.1	0.21	0.58
⑥バグ前煙道ガス成分（初期 20 分）	8.7	＜1.4	＜1.4	1.1	＜0.18	＜0.28
⑦バグ前煙道ガス成分（後期 20 分）	＜1.2	＜1.2	＜1.2	＜0.15	＜0.16	＜0.25
⑧バグ前煙道合計（④+⑤+⑥+⑦）	125	3.3	6.1	15.5	0.43	1.2
⑨バグフィルター灰	16	6.0	12	1.9	0.79	2.5
⑩炉内残留分合計（①+②+③+⑨）	360	501	402	44.8	65.6	82.1
⑪バグ後煙道ダスト成分（初期 20 分）	0.91	0.34	0.060	0.11	0.045	0.012
⑫バグ後煙道ダスト成分（後期 20 分）	1.1	0.048	0.055	0.13	0.0062	0.011
⑬バグ後煙道ガス成分（初期 20 分）	2.2	＜0.86	＜0.86	0.27	＜0.11	＜0.18
⑭バグ後煙道ガス成分（後期 20 分）	＜0.76	＜0.76	＜0.76	＜0.095	＜0.10	＜0.16
⑮バグ後煙道合計（⑪+⑫+⑬+⑭）	4.2	0.39	0.12	0.52	0.051	0.023
総計（⑩+⑮）	364	501	403	45.3	65.7	82.2

これより、炉床残渣からバグフィルター灰までの炉内残留分合計は、全木材中の含有量に対し、ヒ素が 44.8%、クロムが 65.6%、銅が 82.1%であった。これにバグフィルターを透過して大気に放出されたとみられる量、すなわちバグ後煙道合計分（CCA 木材投入後の初期 20 分、後期 20 分の計 40 分間）を加えると、ヒ素が 45.3%、クロムが 65.7%、銅が 82.2%であった。総じて 100%を大きく下回る低い回収率の主因としては、アルカリ洗浄液

のサンプリングはタンク表層水からの採取となったため、タンク底部にかなり沈降堆積していると考えられる固形残渣分がサンプルに含まれていないためと考えられる。そのほか、ヒ素の回収率が最も低くなっている点については、ヒ素はガス化しやすく、バグの前後でクロムや銅よりかなり高い濃度で検出されていることから、排ガスサンプリング前後の燃焼中に、バグを通過して大気中に放出されてしまった分の損失が、クロムや銅より多かったことが原因と考えられる。

バグフィルターの効果をもう少し正確に把握するため、表３．２－１１を煙道データに絞り、比率データを、CCA 木材サンプルのみ（一般木材を除く）に含まれていた各成分含有量に対する比率に改めたほか、バグフィルターによる除去率も算出した結果を表３．２－１２に示す。

バグフィルターによる各成分の除去率は、ヒ素が 96.7%、クロムが 88.2%、銅が 98.1%となっており、全成分とも若干、炉外に漏洩していることが示された。なお、バグフィルターを透過してしまった各物質量（ダスト成分とガス成分の和）と、CCA 木材中の総量に対する比率は、クロムが 0.39g, 0.13%、銅が 0.12g, 0.049%であるのに対し、ヒ素は 4.2g, 1.3%と多く、燃焼によるガス化で排ガス中ヒ素濃度（ダスト成分とガス成分の和）が高かったことを反映していた。

ヒ素がバグフィルターをやや透過してしまうことは、既報[3)]の小型実験炉での結果と同様だが、既報ではバグ後の排ガス中ヒ素濃度が 0.0040mg/m^{3}N であるのに対し、本調査結果では、1.152mg/m^{3}N（初期 20 分のダスト成分とガス成分の合計）や、0.395mg/m^{3}N（後期 20 分のダスト成分とガス成分の合計）と大幅に高かった。国内ではヒ素の排ガス規制値がないので、EU における規制値（0.5mg/m^{3}N）と比較すると、本調査結果の初期 20 分データがこれを大きく上回った。既報[3)]の小型実験炉におけるバグフィルターは、消石灰粉末を噴霧するタイプであり、消石灰粉末はヒ素の吸収に有効であることが報告されていることから[1)]、本調査との差はその効果が主因と考えられる。

以上の結果から、バグフィルターの性能によっては、ヒ素が支障の可能性あるレベルで揮散してしまうことが分かった。

表３．２－１２　バグフィルターの効果：バグ前後の排ガス中各 CCA 成分の含有量と CCA 木材サンプルのみ（一般木材を除く）の総含有量に対する比率、ならびにバグフィルターによる除去率

	含有量			CCA 木材サンプルのみ（一般木材を除く）の総含有量に対する比率		
	As (g)	Cr (g)	Cu (g)	As (%)	Cr (%)	Cu (%)
①バグ前煙道ダスト成分（初期 20 分）	59	1.7	3.3	17.9	0.56	1.4
②バグ前煙道ダスト成分（後期 20 分）	57	1.6	2.8	17.1	0.54	1.2
③バグ前煙道ガス成分（初期 20 分）	8.7	＜1.4	＜1.4	2.6	＜0.45	＜0.57
④バグ前煙道ガス成分（後期 20 分）	＜1.2	＜1.2	＜1.2	＜0.37	＜0.40	＜0.51
⑤バグ前煙道合計（①+②+③+④）	125	3.3	6.1	37.6	1.1	2.6
⑥バグ後煙道ダスト成分（初期 20 分）	0.91	0.34	0.060	0.27	0.11	0.025
⑦バグ後煙道ダスト成分（後期 20 分）	1.1	0.048	0.055	0.32	0.016	0.023
⑧バグ後煙道ガス成分（初期 20 分）	2.2	＜0.86	＜0.86	0.66	＜0.29	＜0.36
⑨バグ後煙道ガス成分（後期 20 分）	＜0.76	＜0.76	＜0.76	＜0.23	＜0.25	＜0.32
⑩バグ後煙道合計（⑥+⑦+⑧+⑨）	4.2	0.39	0.12	1.3	0.13	0.049
バグフィルター除去分（⑤－⑩）	120.8	2.91	5.98	36.3	0.97	2.5
バグフィルター除去率（{(⑤－⑩)/ ⑤}×100）				96.7	88.2	98.1

３．３　CCA 木材及びその焼却残渣類の溶出試験

３．３－１　方法

CCA 木材のサンプルとして、３．２節において CCA 木材（約 1m 長）を一本ずつ切断して収集、混合均一化した鋸くずを、焼却残渣類のサンプルとして、３．２節の焼却試験で生じた炉床残渣、サイクロン灰、バグフィルター灰を用い、それぞれ環境庁告示第 13 号に準じた方法で溶出試験を行った。

操作方法は先ず、焼却残渣 20g と純水 200ml（重量体積比 10%）を混合して振とうした（公

定法は重量体積比 10%、かつ混合液が 500ml 以上)。鋸くず（公定法にある篩分けはしなかった）は､水分を吸収して流動性が失われてしまうため､10g と 2g のそれぞれに純水 200ml（重量体積比 5%と 1%の２通り）を混合して試験を行った。振とう条件は、200 回/分、振とう幅４～５cm、6 時間である。

振とう終了後､孔径 1.2μm のガラス繊維濾紙 Whatmann GF/C フィルターでろ過し（公定法は孔径 1μm)､ろ液を採取した｡採取したろ液は､pH≒1､内標準物質の In 濃度が 1mg/l となるよう､濃硝酸と In 溶液を添加し､ICP 発光分光分析装置により､Cr, Cu, As の定量分析を行った。また、ジフェニルカルバジド吸光光度法による 6 価クロムの定量分析も行った。

以上、溶出試験においては固液比の一部、混合液量や濾紙の孔径などが公定法とは若干異なり、得られたデータは参考値である。

３．３－２　結果

CCA 成分のうち、特別管理産業廃棄物の基準のあるものはヒ素と 6 価クロムである。特別管理産業廃棄物の基準を表３．２－１３、溶出試験結果を表３．２－１４に示す。

ヒ素に関しては、焼却残渣類（炉床残渣、サイクロン灰、バグフィルター灰）の全てから、基準値を大きく上回る溶出が見られた。鋸くずも、重量体積比が環境庁告示第 13 号法より小さかったにも関わらず、基準値を大きく上回る溶出が見られた。

表３．２－１３　特別管理産業廃棄物の基準

	As (mg/l)	Cr^{6+} (mg/l)
基準値	0.3	1.5

表３．２－１４　CCA 木材及びその焼却残渣の溶出試験結果

	As (mg/l)	T-Cr (mg/l)	Cr^{6+} (mg/l)	Cu (mg/l)
CCA1m (重量体積比 5%)	8.24	1.33	＜0.100	2.94
CCA1m (重量体積比 1%)	1.77	0.282	＜0.100	0.420
炉床残渣	4.16	250	241	＜0.100
サイクロン灰	2.31	34.1	32.2	＜0.100
バグフィルター飛灰	3.73	0.249	＜0.100	6.04

6 価クロムに関しては、鋸くずやバグフィルター飛灰では検出されなかったが、炉床残渣やサイクロン灰では基準値を大幅に上回る 6 価クロムの溶出が確認された。CCA 木材中のクロムは、通常、溶けにくい 3 価の状態であると考えられているが[6]、焼却処理によって溶

け易い 6 価に酸化され、高濃度に溶出したと考えられ、文献 [2]でも同様な結果が報告されている。

以上のように、ヒ素は焼却の有無によらず基準値を大幅に上回る溶出が認められたほか、焼却残渣からは六価クロムも基準値をはるかに上回る溶出が認められたが、管理型最終処分場へ埋め立てるために必要な不溶化処理法について情報を見つけることはできなかった。

３．４　CCA 木材の分別実施状況アンケート調査

３．４－１　方法

電話帳に建設業（建物解体工事）として登録されている道内 303 事業所の全てを対象とし、表３．４－１に示す項目について質問を行った。実際の質問票を図３．４－１(a)～(b)に示した。

アンケート票は郵送し、回答も郵送にて回収を行った。アンケートの発送は 2011 年 3 月 3 日に行い、回答の投函期限は 2011 年 3 月 19 日とした。

表３．４－１　アンケートの質問項目

項目番号	質問事項
1	事業所の規模（従業員数、年間解体件数）
2	CCA処理木材に対する認識
3	CCA処理木材が有害金属を含有していることの認識
4	CCA処理木材の分別実施状況
5	分別時の判別方法
6	分別時のCCA使用家屋発見割合
7	分別したCCA処理木材の処理処分方法
8	分別していない場合の理由
9	分別していない家屋解体廃木材の処理処分方法
10	自由意見

質問の該当する番号に○印を、＿＿には、数字や文章などをご記入いただくことをお願いいたします。

貴社の社名、ご連絡先等をご記入下さい。

会社名		
ご連絡先	ご担当部署：	ご担当者氏名：
	TEL：	

（１－１）貴社の従業員数はどれくらいですか。
　従業員数：＿＿＿＿人

（１－２）貴社では木造家屋の解体工事を年間におよそ何軒ほど請け負っていますか。
　年間およそ＿＿＿＿軒

（２－１）木造家屋の一部の木材には、CCA処理木材（防腐処理木材の一種）が使われている可能性があることをご存知でしたか。
　１）はい　　２）いいえ

（２－２）CCA処理木材は、ヒ素やクロムなどの有害金属を含んでいることをご存知でしたか。
　１）はい　　２）いいえ

（２－３）貴社では木造家屋解体廃木材に対して、どの程度CCA処理廃木材を分別していますか。以下の項目から選択して番号に丸を付け、２）を選択した方は分別する割合もご記入ください。
　１）分別はしていない。→（３ページの（３－１）へお進みください）
　２）分別する場合としない場合がある。分別する割合は、およそ＿＿＿＿％である。
　３）全ての木造家屋を対象にCCA処理廃木材を分別している。

（２－４）分別する場合、どのようにCCA処理廃木材を判別していますか（複数回答可）。
　１）目視判別
　２）呈色試薬を用いた判別
　３）市販の判別装置
　４）使用の可能性がある１階床下部分をすべて→（３ページの（２－６）へお進みください）
　５）その他（　　）

（２－５）CCA処理廃木材の分別を行って解体した木造家屋のうち、実際にCCA処理廃木材が発見された家屋の割合はどれくらいですか（現在までの約1年間において）。
　およそ＿＿＿＿割

（２－６）分別したCCA処理廃木材は、どのように処理、処分を行っていますか（複数回答可）。
　１）自社で直接埋立
　２）自社で焼却
　３）委託して直接埋立
　４）委託して焼却
　５）自社でリサイクル（その用途（複数回答可）：　　）
　６）委託してリサイクル（その用途（複数回答可）：　　）
　７）その他（　　）

図３．４－１(a)　アンケート質問票－１

（２－７）家屋解体廃木材から、CCA処理廃木材の分別にあたっての課題に該当する番号に○を付けてください(複数回答可)。
１）CCA処理廃木材の有害性に関する情報が少ない。
２）CCA処理廃木材の判別手法に関する情報が少ない。
３）CCA処理廃木材の判別に手間がかかる。
４）CCA処理廃木材の判別にコストがかかる。
５）呈色試薬や判別装置を用いても、CCA処理廃木材の判別精度があまり信用できない。
６）分別したCCA処理廃木材の処理処分先が少ない。
７）分別したCCA処理廃木材の処理処分に手間がかかる。
８）分別したCCA処理廃木材の処理処分にコストがかかる。
９）CCA処理廃木材は、取り扱う木くず全体量の中で微量なので、分別する必要性を感じにくい。
１０）CCA処理廃木材の分別に強制力(罰則規定)がない。
１１）その他
（　　）

次の（３－１）と（３－２）は、（２－３）で「１）（家屋解体廃木材からCCA処理廃木材を）分別はしていない」、または「３）分別する場合としない場合がある」とお答えになった事業者の方にお尋ねします。

（３－１）家屋解体廃木材からCCA処理廃木材を分別していない理由は何ですか。以下の項目からお選び下さい(複数回答可)。
１）CCA処理木材という物自体を知らなかった。
２）CCA処理木材が有害金属を含むことを知らなかった。
３）CCA処理木材の判別方法を知らなかった。
４）CCA処理木材の判別に手間がかかる。
５）呈色試薬や判別装置によるCCA処理廃木材の判別にコストがかかる。
６）呈色試薬や判別装置を用いても、CCA処理廃木材の判別精度があまり信用できない。
７）分別したCCA処理廃木材の処理処分先がない。
８）分別したCCA処理廃木材の処理処分に手間がかかる。
９）分別したCCA処理廃木材の処理処分にコストがかかる。
１０）CCA処理廃木材は、扱っている木くず全体量の中で微量なので、分別する必要性が感じられない。
１１）CCA処理廃木材の分別に強制力(罰則規定)がない。
１２）その他（　　）

（３－２）CCA処理廃木材を分別していない家屋解体廃木材は、どのように処理、処分を行っていますか（複数回答可）。
１）自社で直接埋立
２）自社で焼却
３）委託して直接埋立
４）委託して焼却
５）自社でリサイクル（その用途（複数回答可）：　　）
６）委託してリサイクル（その用途（複数回答可）：　　）
７）その他（　　）

（４）CCA処理廃木材について、ご意見を自由にお書きください。

アンケートは以上です。ご協力ありがとうございました。

図３．４－１(b)　アンケート質問票－２

３．４－２　結果

アンケート送付数 303 件に対し、倒産などの理由で返却されたものが 4 件あった。回答は 63 件寄せられたが、家屋解体はしていないなどの回答を除外すると、有効回答数は 56 件で、有効回答率は 18%に留まった。もともと回答を得られにくい内容のアンケートであるうえ、アンケート期間中に未曾有の大災害となる東日本大震災と、引き続く原発事故が発生した影響は大きいと思われる。そのため、データの一般性、代表性は乏しいが、全体像の一端を明らかにできた意義は大きいと考えられる。回答はかなり協力的な業者によるものが多いと考えられることから、分別状況は得られた結果以上に良くないことが推測される。

アンケートの結果から、分別を実施していない解体業者は約 4 割に上った。一方、常に分別を実施している業者は約 5 割で、条件によっては分別しない場合もある（納期限等やむを得ない事情）という業者も含めれば約 6 割の解体業者は分別を実施していた。しかし分別実施時における CCA 木材使用家屋の発見割合は、ゼロと回答する業者が 26%、2 割未満と回答する業者が 37%で、両者を合わせると 6 割を超えた。

次に年間解体物件数から見た分別状況を図３．４－２に示す。回答業者における全解体物件数およそ 2165 件に対し、分別が実施されている物件数はおよそ 1754 件（全解体物件数の 81%）に上るものの、判別された CCA 木材使用物件数はおよそ 254 件（分別実施物件およそ 1754 件の 14%）に留まった。

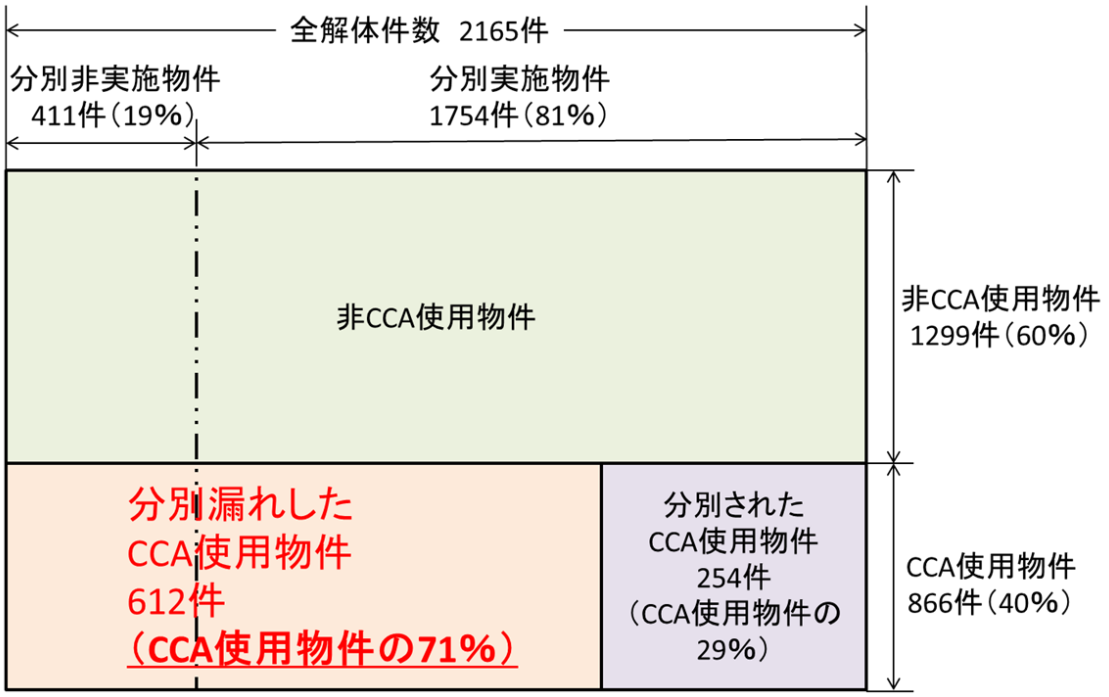


図３．４－２　解体物件数から見た分別状況（試算から [7]、全解体件数およそ 2165 件のうち、CCA 使用物件はそのうち約 4 割と仮定）

2010 年に解体される木造家屋の約 4 割に CCA 木材が使用されている試算から [7]、上述のように分別時の CCA 使用物件発見割合が 2 割未満と回答する業者が 6 割以上、実際に判別された CCA 木材使用物件数は分別実施物件数のおよそ 14%という結果が得られたことは、分別を実施していても大半は見落とされていることを示すと考えられた。分別実施業者のほぼ全てが目視判別しており（アンケート後のヒアリング調査から、多くの業者が緑色を帯びたものを CCA 木材と判断していた）、実際の CCA 木材の着色は僅かで、老朽化による汚損などで判別は難しくなることから、目視判別の精度の低さが問題と考えられた。

仮に CCA 木材使用物件が、試算 [7]通り全解体件数およそ 2165 件の約 4 割に相当する 866 件であったとすると、判別された CCA 木材使用物件がおよそ 254 件であるから、分別漏れした CCA 木材使用物件（分別を実施していない場合も含む）はおよそ 866-254=612 件で、CCA 木材使用物件 866 件の 71%に上ることになる。このうち大半は、後述するように木くずのリサイクル品へ混入しているとみられる。

次に、分別された CCA 木材の処理処分方法についてまとめた結果を図３．４－３に示す。

これより、焼却処分を行うとの回答率が約 50%（自社、委託合計）、直接埋立を行うとの回答率が約 40%（同）で合わせて約 90%に上ることから、概ね処分されているものの、分別した CCA 木材をリサイクルしているという回答率が約 15%、回答数で 5 件あった。その内訳は、ボイラーなどの燃料向けが 3 件と多く、ボード・ベニヤ向け 1 件、家畜敷料向けという回答も 1 件あった。自社でリサイクルしているという 1 件については、薪ストーブの燃料にしているとのことであり、CCA 木材の分別を行っていながら、その意義が理解されずリサイクルに回されているケースが散見された。

一方、CCA 木材の分別を実施していない家屋解体廃木材の処理処分方法をまとめた結果を図３．４－４に示す。当然ではあるが、分別された CCA 木材は主に処分されていたのに対し、無分別解体廃木材はリサイクルされるケースが多くなっていた。

リサイクル用途としては自社リサイクル、委託リサイクルいずれの場合も燃料向けが多く、後者では家畜敷料、ボード・ベニヤや炭化（土壌改良材）が続いた。

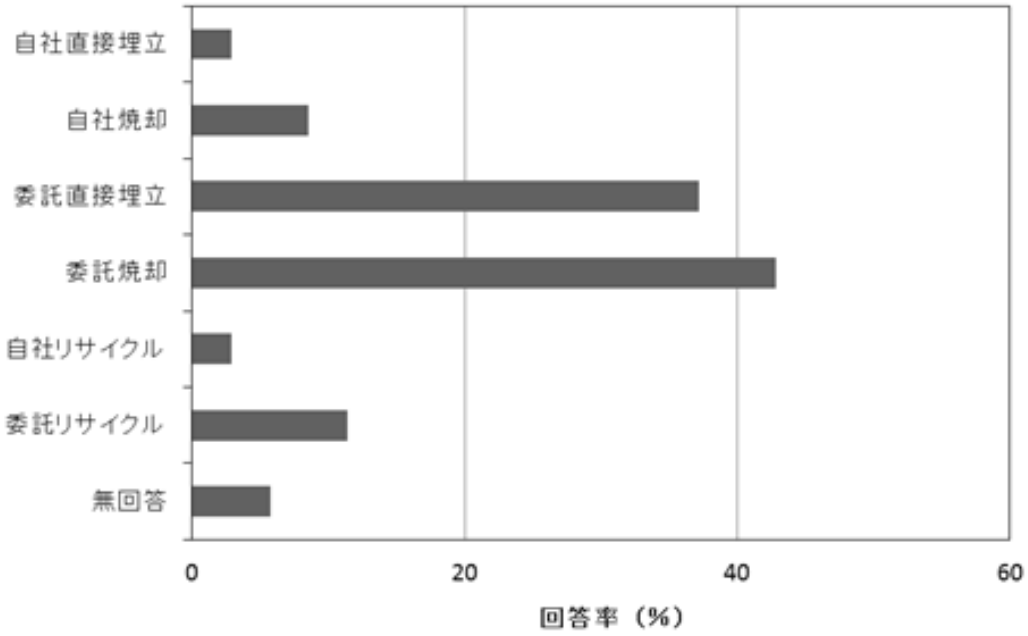


図３．４－３　分別された CCA 木材の処理処分方法（複数回答可）

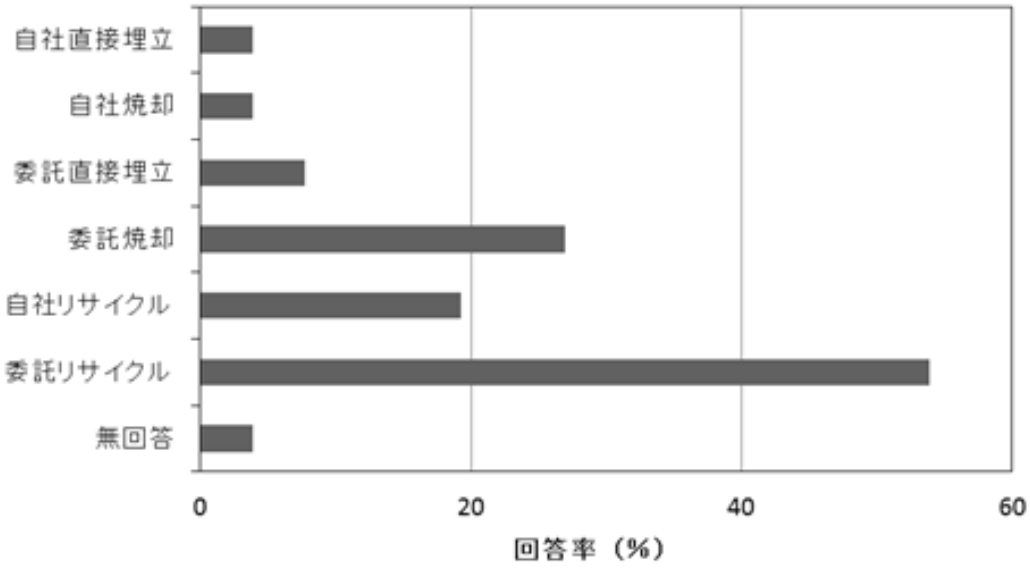


図３．４－４　CCA 木材の分別を実施していない家屋解体廃木材の処理処分方法（複数回答可）

次に、分別を行っていない場合の理由を図３．４－５に示す。

これより、CCA 木材が有害金属を含むことや、CCA 木材の判別法を知らないなど、基本的情報の認識不足とする回答率がいずれも 35%程度で最も高かった。次いで CCA 木材の

比率は低く分別の必要性を感じない、処理処分に手間やコストがかかる等の回答率が続き、分別に強制力がないとする回答率も 15%程度あった。そのほか、処理処分先がないという回答率が 20%程度あったが、これについては CCA 木材がまとまって搬入された場合、特に中小の産廃処分業者では他の廃棄物による希釈があまりできないとその扱いに苦慮することになることから、受け入れをしていない業者が多数存在するのではないかと推測される。

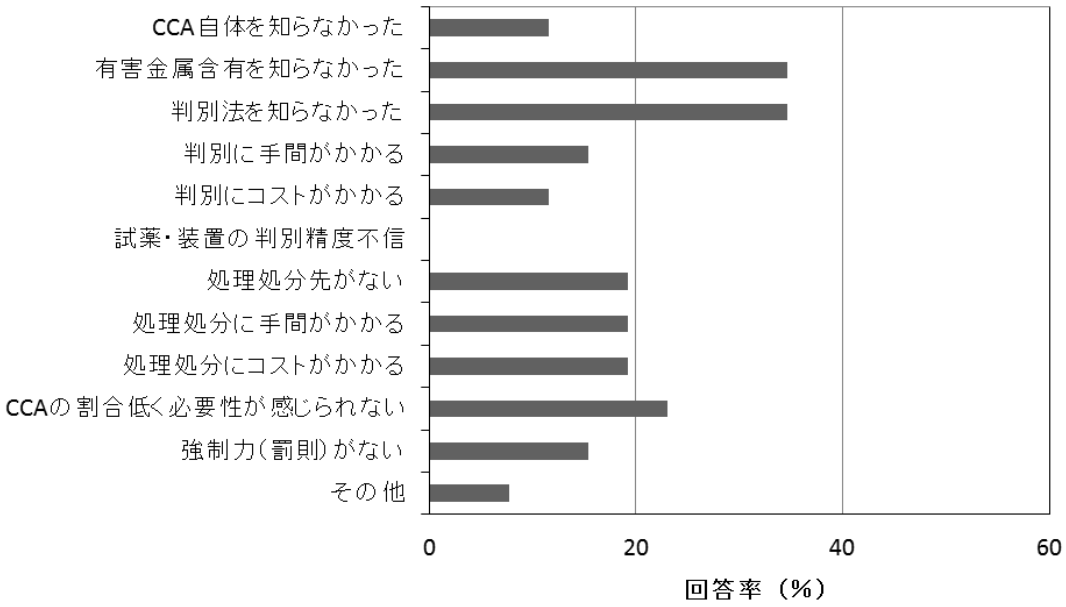


図３．４－５　CCA 木材を分別していない場合の理由（複数回答可）

３．５　木くずのリサイクル品への混入状況実態調査

３．５－１　方法

北海道において、ボイラー燃料として 1 市 6 社から家屋解体廃木材チップを受け入れている H 社、ボード原料として多数の業者から家屋解体廃木材やそのチップを受け入れているＩ社から、複数のチップサンプルの提供を受けた。

チップサンプルは風乾後、目視で木質以外の異物を除去し、ロートプレックス、次いでウィレーミル(2mm 目皿)で粉砕し（I 社の自社破砕チップ（サイズ小）は略)、十分に混合均一化した。これを表３．５－１に示す条件でマイクロ波分解を行って溶解した。次いで過剰の酸を揮発させるため、テフロンビーカーに洗い入れ、ホットプレート上で溶液を 0.4ml 程度まで加熱濃縮した。これに純水を約 10ml 添加混合し、濃硝酸を 0.25ml 加えて可溶分を十分溶解した。不溶解物はディスポーザブルメンブレンフィルター（ADVANTEC 25HP045AN　孔径 0.45μm）により濾過し、内標として最終的に 1mg/l となるよう Y 標準液を添加して 25ml に定容した。この溶液からヒ素、クロム、銅を ICP 発光分光分析装

置にて定量し、分析値が 0.4mg/l 未満（感度の低いヒ素の定量下限値）の成分については、さらに ICP 質量分析装置（内標は Rh と Re とした）にて定量した。

表３．５－１　チップサンプルのマイクロ波分解条件

項目	条件
チップサンプル量	250mg
濃硝酸添加量	7ml
過酸化水素水添加量	2ml
温度プログラム	2分で50℃に昇温 1分で45℃に減温 23分で180℃に昇温 1分で155℃に減温 5分で180℃に昇温 10分間180℃を保持

３．５－２　結果

提供を受けた家屋解体廃木材チップサンプルの概要を表３．５－２に、各サンプルの写真を図３．５－１(a～l)にそれぞれ示す（燃料用チップは異物除去後）。ボード用チップの中に、他社破砕チップ（土砂多め）というものがあるが（I 社独自の原料分類名をそのまま採用)、土砂が明瞭なほどに付いているわけではなかったため、土砂由来の CCA 成分は特に考慮する必要はないと思われた。分析結果を表３．５－３に示した。

表３．５－２　家屋解体廃木材チップサンプルの概要

採取日		サンプル名	施設受入量* (t/年)	採取量 (kg)
2010年10月29日	燃料用チップ（H社）	J社供給チップ	2679	5
		S社供給チップ	6666	5
		Y社供給チップ	1425	5
		K社供給チップ	493	5
		SH社供給チップ	330	5
		F社供給チップ	458	5
		S市供給チップ	1301	5
2010年12月1日	ボード用チップ（I社）	他社破砕チップ（土砂少なめ）	9346	1
		他社破砕チップ（土砂やや多め）	4112	1
		自社破砕チップ（サイズ大・中混合）**	23759	1
		自社破砕チップ（サイズ小）**		1

*平成22年度
**パレットを１～２割含む。
**破砕前に、目視判別によってCCA処理廃木材の混入があれば除去している。
**サイズ大・中混合：サイズ小≒8:2で生成。



図３．５－１(a)　燃料用チップ：J 社供給チップ



図３．５－１(b)　燃料用チップ：S 社供給チップ



図３．５－１(c)　燃料用チップ：Y 社供給チップ



図３．５－１(d)　燃料用チップ：K 社供給チップ



図３．５－１(e)　燃料用チップ：SH 社供給チップ



図３．５－１(f)　燃料用チップ：F 社供給チップ



図３．５－１(g)　燃料用チップ：S 市供給チップ



図３．５－１(h)　ボード用チップ：他社破砕チップ（土砂少なめ）



図３．５－１(i) ボード用チップ：他社破砕チップ（土砂やや多め）



図３．５－１(j) ボード用チップ：自社破砕チップ（サイズ大）



図３．５－１(k) ボード用チップ：自社破砕チップ（サイズ中）



図３．５－１(l) ボード用チップ：自社破砕チップ（サイズ小）

表３．５－３　道内で収集したボイラー燃料用チップやボード原料用チップ中の CCA 成分混入状況分析結果

	サンプル名	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)
燃料用チップ（H社）	J社供給チップ	1.5	2.3	3.3
	S社供給チップ	1.9	4.5	7.5
	Y社供給チップ	7.9	10	12
	K社供給チップ	0.71	2.9	5.9
	SH社供給チップ	6.3	16	9.6
	F社供給チップ	1.4	8.4	9.5
	S市供給チップ	1.6	5.7	25
ボード用チップ（I社）	他社破砕チップ（土砂少なめ）	0.88	5.8	16
	他社破砕チップ（土砂やや多め）	7.3	24	5.7
	自社破砕チップ（サイズ大・中混合）*	0.73	13	11
	自社破砕チップ（サイズ小）*	2.9	58	23
平均値		3.0	14	12

*パレットを１～２割含む。
*破砕前に、目視判別によってCCA処理廃木材の混入があれば除去している。
*サイズ大・中混合：サイズ小≒8：2で生成。

ここで、建築解体廃木材を主体に扱う中間処理施設におけるチップ中の重金属分析例では[5、8]、対照試料として CCA 処理されていない木材の分析値も掲載されており、CCA 成分のうち、植物の微量必須元素である銅は 1 mg/kg 前後の含有量が検出されるものの、ヒ素やクロムはほぼ定量下限値未満となっている（文献 8：ヒ素＜0.05mg/kg-dry、クロム＜0.5mg/kg-dry、文献 5：ヒ素＝N.D.mg/kg-木材、クロム＝N.D.～0.3mg/kg-木材(定量下限値は未記載)）。これらのデータのように、通常は未処理の木材にヒ素やクロムはほとんど含まれないものと考えられる。一方、家屋解体廃木材において、クロムは塗料や金属性建具由来、銅は CCA 以外の防腐剤由来のものも考えられることから、ヒ素の検出が CCA 木材混入の指標になるとみなした。

また、参考までに CCA 木材中の平均的なヒ素含有量を 1,000mg/kg 程度（表３．２－３のデータより）、家屋解体廃木材に占める土台の割合を約 3%[7、9]、2010 年に解体される木造家屋の約 4 割に CCA 処理土台が使用されていた[7]と仮定すると、CCA 木材が分別されていない家屋解体廃木材中にヒ素はおよそ 1000×0.03×0.4=12mg/kg 程度含まれると見積もられる。ちなみに国内ではリサイクル木材中のヒ素の基準値がないので、ドイツの基準値（2mg/kg）を参考にすると、CCA 木材の分別が不十分であると、この基準値を大幅に超過してしまうことが予想される。

以上を踏まえて表３．５－３のデータを見ると、全てのサンプルからヒ素が 0.71～7.9mg/kg の範囲（平均 3.0mg/kg）で検出され、分別が十分に行われていないことを裏付けるデータが得られた。I 社では原則として CCA 木材は受け入れ対象外としているうえ、自社破砕サンプルは破砕前に目視で混入 CCA 木材を除去しているとのことだが、それでもヒ素がサイズ大・中混合で 0.73mg/kg、サイズ小で 2.9mg/kg 検出されていることから、CCA

木材が混入しているとみられ、目視判別で分別を行うことの難しさも示すデータと考えられる。

以上のように、今回の調査では一部のサンプルに対し、CCA 混入回避チェックが行われていながら、ヒ素が全体平均で 3.0mg/kg 検出された。建設リサイクル法が完全施行された 2002 年 5 月 30 日以降、間もない頃に行われた実態調査例[4、5)]で、1.2g/t(1.2mg/kg)相当が検出されていたことと単純に比較すれば、2.5 倍の濃度になっており、リサイクル品への混入状況は、２．２節で推測した通り、やはり悪化しているものと思われる。図１．１－２から、発生する解体 CCA 処理土台は、2003 年から 2011 年までにおよそ 2.1 倍と試算されており、分別に強制力がない状況下、当初以上に分別意識が低下した可能性も考えられる。

３．６　建築解体廃木材を主に扱う木くずボイラーや産廃（木くず）焼却施設の焼却灰に対する CCA 成分溶出試験

３．６－１　方法

サンプルは、他事業で採取保管していたサンプルも含め、木くずボイラーの焼却灰（炉床残渣と飛灰）3 施設分、産廃（木くず）焼却施設の焼却灰（炉床残渣と飛灰）5 施設分について収集した。その概要を表３．６－１に示す。

これらのサンプルに対し、環境庁告示第 13 号法に準じて検液を作成し、ICP 発光分光分析装置又は ICP 質量分析装置によりヒ素、クロム、銅を定量した。内標準物質は、ICP 発光分光分析にはイットリウム（Y)、ICP 質量分析にはロジウム(Rh)およびレニウム(Re)を用いた。

表３．６－１　焼却灰サンプルの概要

試料番号	採取時期	施設名	施設種別	試料種別
1 2	2011年8月	A	木くずボイラー	炉床残渣 飛灰
3 4	2011年12月	B	木くずボイラー	炉床残渣 飛灰
5 6	2011年12月	C	木くずボイラー	炉床残渣 飛灰
7 8	2011年8月	D	産廃焼却炉	炉床残渣 飛灰
9 10	2005年8月	E	産廃焼却炉	炉床残渣 飛灰
11 12	2011年6月	F	産廃焼却炉	炉床残渣 飛灰
13 14	2007年6月	G	産廃焼却炉	炉床残渣 飛灰
15 16	2010年9月	H	産廃焼却炉	炉床残渣 飛灰

３．６－２　結果

溶出試験結果を表３．６－２に示す。溶出試験の六価クロムについては、全クロム濃度が 0.20mg/l 以上のサンプルについてのみ測定した。施設 E と施設 G については、サンプリングから分析まで年数が経っているため、六価クロムの 3 価への還元など、形態変化の可能性があることを予め付記する。また、参考として３．３節で行った CCA 木材の焼却灰に対する溶出試験結果を試料番号 17 と 18（施設名 I）として示した。ただしこのデータは、混合液量や濾過メッシュが公定法とは若干異なる参考値である。そのほか、特別管理産業廃棄物の基準と土壌環境基準も参考として示した。土壌環境基準は土壌溶出試験（環境庁告示 46 号）に対する基準であり、廃棄物の溶出試験（同 13 号）とはやはり濾過メッシュ等が異なる参考値である。

表３．６－２　建築解体廃木材を主対象とする産廃焼却施設、木くずボイラーの焼却灰に対する溶出試験結果(施設名 A～H)、ならびに CCA 木材の焼却灰に対する溶出試験結果(施設名 I)　「単位：mg/l」

試料番号	採取時期	施設名	施設種別	試料種別	As	Cu	Cr	Cr^{6+}
1	2011年8月	A	木くずボイラー	炉床残渣	0.01	＜0.05	0.22	＜0.01
2				飛灰	0.02	＜0.05	0.89	＜0.01
3	2011年12月	B	木くずボイラー	炉床残渣	＜0.01	＜0.05	0.02	—
4				飛灰	＜0.01	＜0.05	0.52	0.44
5	2011年12月	C	木くずボイラー	炉床残渣	＜0.01	＜0.05	1.39	0.40
6				飛灰	＜0.01	＜0.05	0.35	0.25
7	2011年8月	D	産廃焼却炉	炉床残渣	＜0.01	＜0.05	0.12	—
8				飛灰	＜00.1	＜0.05	0.47	0.43
9	2005年8月	E	産廃焼却炉	炉床残渣	＜0.01	＜0.05	0.06	—
10				飛灰	＜0.01	11	0.01	—
11	2011年6月	F	産廃焼却炉	炉床残渣	＜0.01	＜0.05	0.26	0.24
12				飛灰	＜0.01	＜0.05	0.06	—
13	2007年6月	G	産廃焼却炉	炉床残渣	＜0.01	＜0.05	0.70	0.33
14				飛灰	＜0.01	＜0.05	0.08	—
15	2010年9月	H	産廃焼却炉	炉床残渣	＜0.01	＜0.05	6.67	6.54
16				飛灰	＜0.01	＜0.05	＜0.01	—
17	2003年	I	産廃焼却炉	炉床残渣	4.16	＜0.1	250	241
18				飛灰	3.73	6.04	0.25	＜0.1
特別管理産業廃棄物の基準					0.3	—	—	1.5
土壌環境基準					0.01	—	—	0.05

これより、今回分析したサンプルのヒ素については、施設 A のみで土壌環境基準 0.01mg/l を僅かに超えていた。六価クロムについては施設 A、E を除いて分析を実施したサンプルがいずれも土壌環境基準 0.05mg/l を大きく超えていたが、建築廃木材のクロムについては、CCA 以外にも塗料や金属性建具由来のものや、焼却炉の炉材由来の可能性も考えられる。

いずれにしても、試料番号 17 と 18 の CCA 木材のみの焼却灰では、飛灰の六価クロムを除いてヒ素と六価クロムは参考値ながら土壌環境基準をそれぞれ 2 桁と 4 桁も上回り、特

別管理産業廃棄物の基準もそれぞれ 1 桁と 2 桁も上回る結果が得られていることから、焼却灰が土壌改良材の原料とされる場合、CCA 木材の混入状況によってはヒ素や六価クロムの溶出が土壌環境基準をかなり超過する可能性があり、特に六価クロムでその可能性が高い。

３．７　CCA 木材の木くずリサイクル品への混入状況から見た支障の可能性の整理

３．７－１　ボイラー燃料へ混入時の問題

この場合、まず熱により気化しやすいヒ素の揮散が懸念される。国内ではヒ素の排ガス規制値がないので、EU の規制値：0.5mg/m^3 を参考に考察する。

３．２節の結果から、排ガス処理設備としてサイクロン、スプレースクラバー（2 段階）、バグフィルターを備える焼却施設で CCA 木材を焼却したところ、バグフィルター手前で排ガス中ヒ素濃度：25.22mg/m^3（初期 20 分のダストとガス成分合計）が測定され、バグ後においても EU の規制値 0.5mg/m^3 を大きく超える 1.152mg/m^3（同）が測定された。ボイラー施設では産廃焼却施設と違い、バグフィルター等の高度な排ガス処理設備を備えていないケースが多いので、CCA 木材の混入率が高くない場合でも、施設周辺へのヒ素による環境汚染が懸念される。

加えて建築解体木材の焼却灰が土壌改良材として利用される場合については、３．３節に前記したとおり、CCA 木材の混入状況によってはヒ素や六価クロムによる環境汚染が懸念される。

３．７－２　家畜敷料へ混入時の問題

次に家畜敷料へ混入した場合を考える。最近、能田 [10]が道内で木質系家畜敷料を調査した結果によると、85 サンプル中 2mg/kg 以上のヒ素を含んでいたものは 9 サンプルに上り、最大で 14mg/kg 検出されたことが報告されている。国内では敷料中のヒ素にかかる基準値はないため、ドイツのリサイクル木材に定められた基準値（2 mg/kg）を参考とすれば、支障の可能性あるレベルで混入している。牛は敷料を遊び食いすることが知られている点も考慮すれば、家畜への影響はもちろん、畜産製品を通した人への影響も懸念される。さらに敷料としての利用後、堆肥化されて農地に施用される場合、農地への重金属蓄積汚染も懸念される。

３．７－３　パーティクルボードへ混入時の問題

次にパーティクルボードに混入した場合を考える。この場合、ボード製造工程における木材の分断や分級などの過程で飛散した粉じんによる作業従事者への影響がまず懸念される。特定化学物質障害予防規則では、作業環境管理濃度としてヒ素：0.003mg/m^3 が設定されている。これは対象化学物質を扱う事業所が対象であり、別途、保護具の装着も義務付けられている上での値である。ボード工場ではその前提がないので、保護具などの装着は

厳格ではないと推察される。表３．５－３の調査結果より、ボード原料から 0.88～7.3mg/kg のヒ素が検出されていることから、実際の作業環境濃度の測定までは行っていないものの、作業従事者への影響が懸念される。千葉ら[11]が CCA 木材を原料としてパーティクルボード製造工程の影響を調査した結果、所定の粉じん防護装具を着用したにもかかわらず、分級作業者の尿中ヒ素濃度が作業直後に作業前の 3 倍検出されたとの報告もある。

また、ボード製品中のヒ素の基準値も国内にないので、ドイツのリサイクル木材に定められた基準値（2 mg/kg）を参考とすれば、やはり支障の可能性あるレベルで混入している実態である。

３．７－４　その他のリサイクル品へ混入時の問題

そのほかの主なリサイクルルートとして、製紙原料化と堆肥原料化があるが、CCA 混入実態調査例[5]において双方の調査が行われている。その中で、製紙原料化については、製品紙から CCA 成分は検出されず、製紙スラッジからヒ素やクロムが数十 mg/kg 検出されたことが報告されている。製紙スラッジは固形燃料化されるケースもあることから、廃材チップのボイラー燃料化同様、ヒ素の揮散や熱処理後の土壌改良剤利用時などに環境汚染の懸念がある。堆肥化については、4 サンプルの全てからクロムが 5.5～22.0mg/kg、銅が 22.0～95.0mg/kg 検出されたが、ヒ素については全て N.D.であったことが報告されている。定量下限値の記載がないので実際の含有量レベルを把握しにくいが、定量分析は ICP 発光分光装置により行れた記載があり、ICP 発光分光装置のヒ素に対する感度は一般的にかなり低いので、クロムなどと同水準のヒ素が含まれていた可能性が考えられる。

３．８　三章のまとめ

廃棄される CCA 木材について、建設リサイクル法基本方針の中で、焼却又は埋立を適正に行う必要があると規定されているものの、その場合の有害物質の挙動に関して、国内では実験室レベルの報告がいくつかある程度で情報に極めて乏しい状況にあった。そこで実炉（既存産廃焼却施設）における焼却試験、CCA 木材やその焼却残渣について溶出試験を行った結果、以下のことが分かった。

焼却時における排ガス中 CCA 成分のバグフィルター除去率は、ヒ素、クロム、銅でそれぞれ 96.7%、88.2%、98.1%と、クロムで若干低いものの全てかなり高い除去率であるが、ヒ素は排ガスに移行しやすく排ガス中濃度も高いので、バグフィルターを透過する量もクロムや銅より多くなっていた。ヒ素がバグフィルターをやや透過してしまうことは、既報[3]の小型実験炉での結果と同様だが、バグ後の排ガス中ヒ素濃度は、既報[3]で 0.0040mg/m^{3}N であるのに対し、本調査結果では 1.152mg/m^{3}N（初期 20 分）、0.395mg/m^{3}N（後期 20 分）と大幅に高かった。この結果は、バグフィルターの種類によって、ヒ素除去能に大きな差があることを示唆するものと考えられる。これらが許容範囲であるか否かの判断は、国内では排ガス中ヒ素の規制値がないため、EU の排ガス規制値：0.5mg/m^3 と比較すると、本

調査結果の 1.152mg/m³N（初期 20 分）がこれを大きく上回る。以上のことから、現状の焼却処理においても、排ガス処理設備の性能によっては支障の可能性あるレベルでヒ素が揮散する可能性があることが分かった。

また、焼却の有無に関わらず、溶出試験では参考値ながら特別管理産業廃棄物の該当基準を大幅に超える重金属の溶出があり、特に焼却灰からは数百 mg/l もの 6 価クロムの溶出が認められた。したがって CCA 木材が適正に分別されてまとまって産廃処理施設に搬入される場合、一般的に重金属不溶化処理が必要となるが、どのような処理が必要となるかについては情報を見つけることができなかった。

一方、それ以前に、CCA 木材の分別処理に強制力がない現状では、分別が十分に行われず木くずのリサイクル品に混入して重金属汚染が拡大していることが懸念されているが、実態調査例はほとんどなく不明な点が多かった。そこで、解体業者へのアンケート調査、多様なリサイクル物中の重金属分析など、CCA 木材の処理フローを踏まえた体系的な調査を実施し、CCA 木材の分別状況、リサイクルルートへの混入状況と支障の可能性を検討した結果、以下のことが分かった。

家屋解体時に分別を全く実施していない解体業者は約 4 割に上るが、分別が実施されている物件数は 81%に上った。しかしながら、2010 年に解体される木造家屋の約 4 割に CCA 木材が使用されている試算に対し[7]、実際に判別された CCA 木材使用物件数は分別実施物件数のおよそ 14%という結果が得られたことは、分別を実施していても大半は見落とされていることを示すと考えられた。分別実施業者のほぼ全てが目視判別しており（アンケート後のヒアリング調査から、多くの業者が緑色を帯びたものを CCA 木材と判断していた）、実際の CCA 木材の着色は僅かで、老朽化による汚損などで判別は難しくなることから、目視判別の精度の低さが問題と考えられた。このように、分別を実施していても見落とされた CCA 木材使用物件数に、解体時に分別が実施されず分別漏れした CCA 木材使用物件数を合わせると、CCA 木材使用物件総数の約 7 割が分別漏れしていると見積もられた。

この結果を裏付けるように、木くずの主要なリサイクル品であるボイラー燃料、家畜敷料、ボード原料には、支障の可能性あるレベルで CCA が混入していることが分かった。

参考文献（第三章）

1) 西谷隆司, 福永勲, 伊藤尚夫：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, pp. 46-52, 1994
2) 斎藤邦彦, 安田憲二：防腐・防蟻剤（CCA）処理木材に含まれる重金属の焼却による挙動, 第 21 回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp. 112-114, 2000
3) 浅利美鈴, 平井康宏, 水谷聡, 高月紘, 酒井伸一：廃棄過程にある薬剤処理木材の溶出挙動及び燃焼挙動, 環境衛生工学研究, 第 15 巻第 3 号, pp. 48-53, 2001
4) 斉藤邦彦, 坂本広美, 吉野秀吉, 渡辺久典：未使用及び廃材となった CCA 処理木材中の重金属類について, 神奈川県環境科学センター業務報告 2005 年版, pp. 66-72, 2005
5) 吉野秀吉, 坂本広美, 斉藤邦彦, 渡辺久典：建設発生木材のリサイクルチップおよび製品に含まれる防腐剤の含有量, 神奈川県環境科学研究センター第 13 回業績発表会要旨集, pp. 21-24, 2004
6) 芝本武夫, 井上嘉幸：水溶性木材防腐剤に関する研究（第 22 報）, 木材学会誌, Vol. 8,

No.4, pp.162-167, 1962
7) 清野新一，東智則，石河周平：北海道における木質廃棄物発生量の推定，第 13 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.13-15 ，2002
8) 渡辺洋一，倉田泰人，小野雄策，細見正明：建設廃木材破砕施設における有害金属等の収支，廃棄物学会論文誌，Vol.14，No.6， pp.343-352，2003
9) 今村祐嗣：薬剤処理木材のリサイクル／廃棄処理，第 16 回木質ボード・木質複合材料シンポジウム会議録，vol.16，pp.37-47，2000
10) 能田淳：北海道における防腐剤処理家屋廃材由来の敷料利用の実態調査，酪農ジャーナル， Vol.6， pp.32-34， 2012
11) 千葉啓子，内田信平，本間義規，世良耕一郎，嶋弘一，関野登：パーティクルボード原料への CCA 廃材チップ混入に関する基礎的研究（第 1 報）小片化，分級，プレス過程におけるヒ素等有害元素の放出に関する検討，第 25 回日本木材加工技術協会年次大会講演要旨集，pp.47-48， 2007

第四章　CCA 木材の現状処理改善策と、リサイクルを考慮した処理技術の提案

４．１　概説

第三章において、CCA 木材の産廃焼却施設における焼却試験や、焼却前後の溶出試験を行って現状の焼却や埋立に関する課題を明らかにしたほか、CCA 木材の分別処理状況についてはアンケート調査やサンプル調査等により、その不十分な実態を明らかにした。本章ではこれらの結果に基づき、CCA 木材の現状処理改善策について検討、提案した。

また、第二章において、環境汚染リスクの少ない処理・リサイクル技術として、溶媒抽出法により、木質バイオマスと金属成分を分離して双方を資源化することが望ましいと提案した。本章ではこれに基づき、CCA 木材の分別を前提に、具体的な処理・リサイクルシステムについて既存研究などのレビューも交えて検討、提案した。

４．２　CCA 木材の現状処理改善策の提案

４．２－１　CCA 木材の焼却や埋立

第三章において、現状の焼却処理においては、排ガス処理設備の性能によっては支障の可能性あるレベルでヒ素が揮散する可能性があるほか、溶出試験においては、焼却の有無によらず、参考値ながら特別管理産業廃棄物の該当基準を大幅に超える重金属の溶出があり、特に焼却灰からは数百 mg/l もの 6 価クロムが溶出することが分かった。しかしながら、焼却時の排ガス中ヒ素に対して必要な排ガス処理装置の性能、埋立時に必要な重金属不溶化処理法についてほとんど情報がない状況であり、不適正な処理につながっている可能性がある。したがって、適正処理推進のためには、ヒ素の排ガス規制値設定のほか、必要な排ガス処理装置の性能や、重金属不溶化処理法について明示される必要があると考える。

４．２－２　分別推進策

３．４節のアンケート結果から、分別を行っていない場合の理由を図４．２－１に再掲する。

これより、CCA 木材が有害金属を含むことや、CCA 木材の判別法を知らないなど、基本的情報の認識不足とする回答率がいずれも 35%程度で最も高かった。次いで CCA 木材の比率は低く分別の必要性を感じない、処理処分に手間やコストがかかる等の回答率が続き、分別に強制力がないとする回答率も 15%程度あった。そのほか、処理処分先がないという回答率が 20%程度あったが、これについては CCA 木材がまとまって搬入された場合、特に中小の産廃処分業者では他の廃棄物による希釈があまりできないとその扱いに苦慮することになることから、受け入れをしていない業者が多数存在するのではないかと推測される。

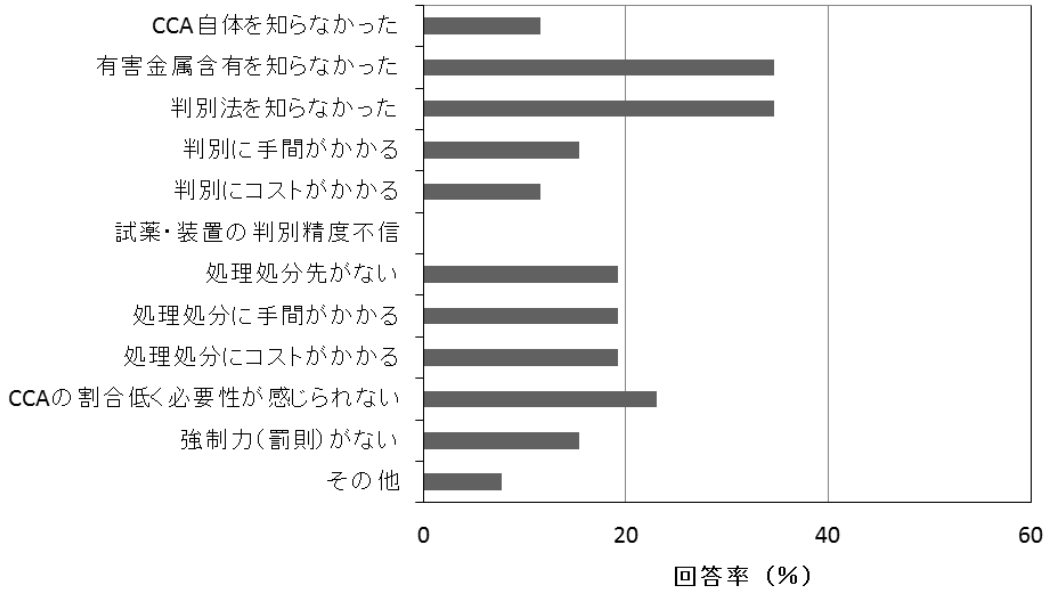


図４．２－１　CCA 木材を分別していない場合の理由（複数回答可）

以上のことを踏まえると、CCA 木材の有害性（たとえ解体廃木材全体の内、3%程度の混入比率であっても、各重金属は数十 mg/kg 程度になる）や判別法など基本的情報の解体業者への周知徹底が重要であり、処理施設の受け入れ体制整備の促進も必要であると考えられた。

そして分別の実施をより確実なものとするためには、やはり一定の強制力が必要と考える。ドイツの事例 1)を参考とすれば、リサイクルチップ原料に重金属類の規制値（ドイツではヒ素：2mg/kg-dry）を設定するとともに適切なサンプル分析チェックの実施を規定し、CCA 木材の焼却は、規定された各有害物質の排出基準（ドイツではヒ素：0.05mg/m^3）を満たす焼却炉で処理ができるものとするなどである。

そのほか３．４－２で述べたように、分別に取り組んでいても目視判別の精度の低さが多量の分別漏れを生じていると考えられたことから、目視判別に代わる高精度かつ手間やコストのなるべくかからない判別法の導入も重要であると考えられた。蛍光エックス線や近赤外線を利用した携帯型判別装置が市販されているが、分別に強制力のない現状では、解体業者が導入を考えるには一般的に高価な装置と受け取られていると考えられる。需要の少ない中では、その販売価格も高止まりしていることも推測される。北林産試から紹介されている分別の手引き 2)では、呈色試薬による判別法が紹介されているが、解体業者は試験研究用の試薬を数種類購入して水とエタノールに溶解して作成する手間がかかり、完成品が安価で容易に入手できる体制作り等が必要と考えられた。

以上の分別推進策は、いずれも行政指導による対応が想定される。分別の実施段階については、CCA 木材の使用部位が土台など限られており、他の廃棄物と混合してからでは分

別困難となることから、解体現場で行うことが基本であり、個々の排出者が分別処理の費用負担もすることで業者側が費用負担を負うような仕組みでなければ、実施困難な策ではないと考えられる。

そして何よりも重要な鍵は、分別を前提とした処理・リサイクル技術の確立であり、次節以降で検討する。

４．３　CCA 木材の処理・リサイクルシステムの提案

考えうる手法として、まず燃焼による熱利用とその後の残渣からの金属回収が挙げられるが、燃焼によりヒ素は毒性の高い 3 価のヒ素となって揮散する恐れがあるほか[3)]、クロムも毒性が高くかつ溶出しやすい 6 価クロムへ転換される[4)]。加えて熱処理により、残渣から金属成分を抽出回収しにくくなることも報告されていることから[5)]、好ましい手法とは考えられない。従って、予め木質と重金属を分離する手法を経て両者の有効利用を図ることが望ましいと考えられる。これまでに各種の無機酸や有機酸などによる CCA 成分の抽出研究例が報告されているが[5,6,7)]、コスト面などから実用化例はないことまで２．３節で触れた。しかし抽出研究例の中でも希硫酸抽出法は CCA 成分に対し比較的高い抽出率を示しており、試薬コストのほか、不揮発性によりプラントコストも抑制できると考えられる。この点については文献[6)]でも触れられている。加えて重金属除去後の希硫酸を含浸した木質成分は、硫酸糖化により合理的にバイオエタノール化できると思われ有望と考えられた。また、廃酸からは、既存技術ではヒ素の共沈処理[8)]や銅、クロム（CCA 木材中では 3 価の状態で存在[9)]）のアルカリ沈殿処理[10,11)]を組み合わせた CCA 成分の共沈処理が可能と考えられ、スラッジは銅の精錬所で銅を山元還元できると考えられる。イオン交換樹脂等を駆使すれば、各金属成分の個別分離回収も可能ではないかと考えられた。

以上の提案のうち、木質成分の硫酸糖化法によるバイオエタノール化はコスト面等の課題はまだあるようだが既に実用化例もある技術である[12)]。一方、廃酸からの各金属成分の回収リサイクルに関しては、廃酸等も扱う産廃処理業者や、関連非鉄金属の原料メーカー等にヒアリングしたところ、銅は水酸化物などの山元還元は行われているものの、3 価のクロムやヒ酸塩については現状、リサイクルルートが存在しないようである。また、銅の精錬所においては、ダスト中に高濃度に含まれるヒ素が、リサイクルするにもコスト的に合わず現状でも処理に困っているため、ヒ素を高濃度に含む銅の共沈処理物は、引き取り困難であるとの見解であった。さらには、同じく銅製錬所への山元還元において、スラッジ中にクロムが存在するとスラグ側に銅が分配されてしまうので、ある製錬所では銅スラッジの受け入れ条件の一つとして Cr＜0.1%とされている[13)]。したがって、まずは銅のみを選択的に回収し、ヒ素やクロムは鉄塩を用いて共沈処理する手法の確立が必要と考えた。残る有機性廃水については、バイオエタノール化プラントの有機性廃水処理工程で合わせて処理できると考えられる。

以上より、提案する処理・リサイクルシステムのフロー図を図４．３－１に示す。

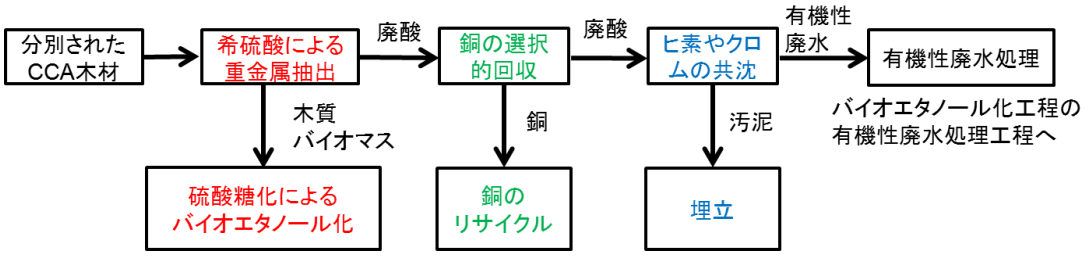


図４．３－１　提案する CCA 木材の処理・リサイクルシステムのフロー図

４．４　四章のまとめ

CCA 木材の現状処理の改善策として、適正な焼却や埋立処理のためには、ヒ素の排ガス規制値設定のほか、必要な排ガス処理装置の性能や、重金属不溶化処理法について明示されることが必要であると提案した。分別推進策については、解体業者への CCA 木材に関する有害性や判別法など基本的情報の周知徹底や、処理施設の受け入れ体制整備の促進、ドイツの事例を参考とした明確なリサイクル木材に対する規制値の設定とチェック体制といった一定の強制力、簡便で確実な判別法の普及促進を提案した。そして何よりも重要な鍵は、分別を前提とした処理・リサイクル技術の確立であり、以降の検討課題であることを述べた。

リサイクルを考慮した処理技術の提案については、CCA 木材の分別を前提に検討を行った結果、予め木質と重金属を分離する手法を経て両者の有効利用を図ることが望ましいと考え、重金属除去には希硫酸抽出法、木質成分は硫酸糖化により合理的にバイオエタノール化、廃酸について当面はリサイクルルートの存在する銅のみを選択的に回収し、ヒ素やクロムは鉄塩を用いて共沈処理するシステムを提案した。

参考文献（第四章）

1) Peek, R.-D.:EU Directives and National Regulations for the Recycling and Disposal of Waste Wood, *Environmental impacts of preservative-treated wood conference*, 2004
2) 北海道立林産試験場：家屋解体工事における CCA 処理木材分別の手引き（改定版), pp.8-10, 2006
3) 柿谷朋, 畑俊充, 今村祐嗣, 梶本武志：CCA 防腐処理木材の熱分解廃棄処理の可能性について－熱分解時におけるヒ素の挙動－, 第 21 回エネルギー・資源学会研究発表会講演論文集, pp.411-416 , 2002
4) Jambeck, J., Weitz, K., Solo-Gabriele, H., Townsend, T., Thorneloe, S. : CCA-Treated wood disposed in landfills and life-cycle trade-offs with waste-to-energy and MSW landfill disposal, *Waste Management*, Vol.27, pp.S21-S28, 2007
5) Kakitani, T., Hata, T., Kajimoto, T., Imamura, Y. ：Effect of pyrolysis on solvent extractability of toxic metals from chromated copper arsenate (CCA)-treated wood, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.B109, pp.53-57, 2004
6) 貫上佳則, 木元敦子, 本多淳裕：防腐・防蟻処理廃木材からのクロム, 銅, およびひ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, pp.185-192, 1994
7) Kakitani, T., Hata, T., Katsumata, K., Kajimoto, T., Imamura, Y.:A novel extractant

for removal of hazardous metals from preservative-treated wood waste, *Journal of Environmental Quality*, Vol.35, pp.912-917, 2006
8) 栗田工業(株)監修,惠藤良弘,中原敏次:現場で役立つ無機排水処理技術, pp.141-151, 工業調査会, 2005
9) 岩崎克己:我が国における CCA 木材保存材の開発とその処理木材市場の盛衰の技術的背景, 木材保存, Vol.29-5, pp.195-196, 2003
10) 栗田工業(株)監修,惠藤良弘,中原敏次:現場で役立つ無機排水処理技術, pp.158-159, 工業調査会, 2005
11) 栗田工業(株)監修,惠藤良弘,中原敏次:現場で役立つ無機排水処理技術, pp.171-175, 工業調査会, 2005
12) 鈴木実:(株) DINS 堺バイオエタノール事業所のエコタウン事業についてー廃木材を原料として燃料用バイオエタノールを製造する事業の紹介ー, 都市清掃, 第 67 巻第 321 号, pp.32-35, 2014
13) 田中幹也:排水からの重金属回収システム,資源環境対策,Vol.42, No.3, pp.52-57, 2006

第五章　重金属を除去するための希硫酸抽出処理条件の検討

５．１　概説

第四章において、CCA 木材の分別を前提に、処理とリサイクルシステムについて検討を行った結果、予め木質と重金属を分離する手法を経て両者の有効利用を図ることが望ましいと考え、重金属除去には希硫酸抽出法が有望であることを提案した。そこで本章では、希硫酸抽出の後段で想定されるイオン交換樹脂などを用いた銅の選択的回収操作、続くヒ素やクロムの共沈処理への影響や、最終的に残る有機性廃水処理の負荷をなるべく抑制できるよう、木質成分の溶出を抑制しつつ、重金属を効率的に抽出できる条件を見出すことが必要と考え、既存研究のレビューを踏まえて検討を行った。

５．２　希硫酸抽出処理条件の検討

５．２－１　既存研究レビューを踏まえた抽出処理条件の検討

希硫酸による抽出においては、コストや省エネルギーの観点から、なるべく酸濃度は薄く、温度は低く、抽出時間は短い方が好ましい。このことは、後段で想定されるイオン交換樹脂などを用いた銅の選択的回収操作、続くヒ素やクロムの共沈処理への影響や、最終的に残る有機性廃水処理の負荷をなるべく抑制する観点とも一致する。本実験を開始するにあたり、希硫酸抽出法に関して改めて文献レビューを行ったところ、最新の報告例[1)]では、チップ化して 0.2N 硫酸、固液比 15%、75℃、6 時間（2 時間×3 回）という条件を提案し、その場合の抽出率はクロム:91%、 銅:99%、 ヒ素:99%であり、木質成分の溶出を示す DOC（溶解性有機炭素）濃度は 2,369mg/l と報告されている。ちなみに温度を 50℃とする以外は条件を同一とした場合、クロムの抽出率はおよそ 67%程度に落ちることがグラフから読み取れる。一方、同文献中では、0.5N 硫酸、25℃、22 時間という条件でも、クロム:87%、銅:115%、 ヒ素:110%の抽出率が得られたことも報告されている。しかし時間が 22 時間と長いほか、銅、ヒ素の抽出率が 100%を 10%以上も上回っているデータからすると、クロムの実際の抽出率は 87%より 10%以上低いことも推測される。そのほか同文献では 0.2N 硫酸、反応時間 6 時間の条件で、温度が 25℃から 50℃、75℃に上がると、DOC 濃度がそれぞれ約 1.8 倍、約 5.0 倍に増えることも示されている。以上の点から、DOC の溶出を抑制するため、50℃以下の条件で効率的に CCA 成分を除去できる条件を検討することとした。検討にあたっては、温度を 50℃以下とするため、硫酸濃度は 0.2N より高い濃度が必要になると想定した。

５．２－２　実験方法

（1）CCA 木材サンプルの概要と、CCA 成分含有量分析

未使用の CCA 木材（CCA が加圧注入されたトドマツの防腐処理土台で、10.5×10.5cm の正角材）を入手し、斧、鉈、ロートプレックス、ウィレーミル(2mm 目皿)の順に粉砕後、

十分に混合均一化した試料を実験に供した。この試料中の CCA 成分含有量の分析手順は、まず表５．２－１に示す条件でマイクロ波分解を行ってチップサンプルを溶解した。次いで過剰の酸を揮発させるため、テフロンビーカーに洗い入れ、ホットプレート上で溶液を乾固直前まで濃縮した。これに純水を約 10ml、濃硝酸を 0.25ml 加えて混合し、可溶分を十分溶解した。不溶解物はディスポーザブルメンブレンフィルター（ADVANTEC 25HP045AN　孔径 0.45μm）により濾過し、内標として Y（イットリウム）が最終的に 1mg/l となるよう Y 標準液を添加して 25ml に定容した。この溶液中のヒ素、クロム、銅を ICP 発光分光分析装置により定量した。

表５．２－１　チップサンプルのマイクロ波分解条件

項目	条件
チップサンプル量	250mg
濃硝酸添加量	7ml
過酸化水素水添加量	2ml
温度プログラム	2分で50℃に昇温 1分で45℃に減温 23分で180℃に昇温 1分で155℃に減温 5分で180℃に昇温 10分間180℃を保持

（２）抽出実験条件

抽出実験は、試料チップ 3g を 50ml 遠沈管に量り取り、希硫酸 40ml を加え（固液比 7.5%: 本チップを十分に振とう攪拌可能なおよそ最大の固液比）、波動形シェーカー（アズワン型番 NS-W）により 65rpm で撹拌することによって行った（図５．２－１）。装置はインキュベーター（SANYO　グロースチャンバー　MLR-350）内に設置し、一定温度に保った。抽出後の固液分離は、濾過メッシュ 0.7μm のガラス繊維濾紙（Whatman：GF/F フィルター）を用いて吸引濾過により行った（図５．２－２）。その際、容器壁や、木粉内の残留硫酸に対する洗浄回収操作は行わなかった。

検討した条件は、希硫酸濃度（0.5N、 1N の２通り）、抽出温度（25℃、 35℃、 50℃の３通り）、抽出時間（1、 2、 4、 8、 12、 24 時間の６通り）である。

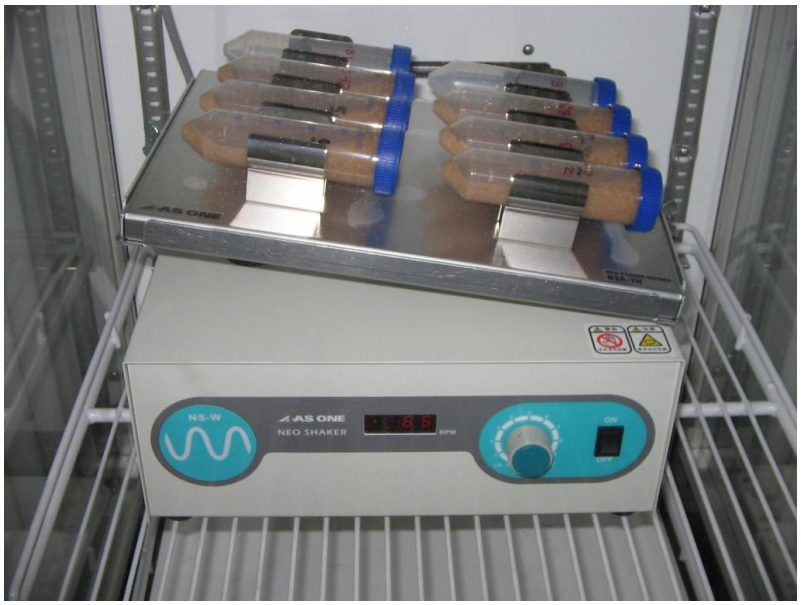


図５．２－１　抽出実験の状況



図５．２－２　抽出後の固液分離操作

５．２－３　実験結果

（１）CCA 木材サンプルの CCA 成分含有量

入手した CCA 木材中の CCA 成分含有量は、定量分析の結果、以下のとおりであった。

ヒ素：775mg/kg、クロム：2,474 mg/kg、銅：1,092 mg/kg

（２）抽出実験

各実験条件による抽出結果を図５．２－３(a～b)に示す。

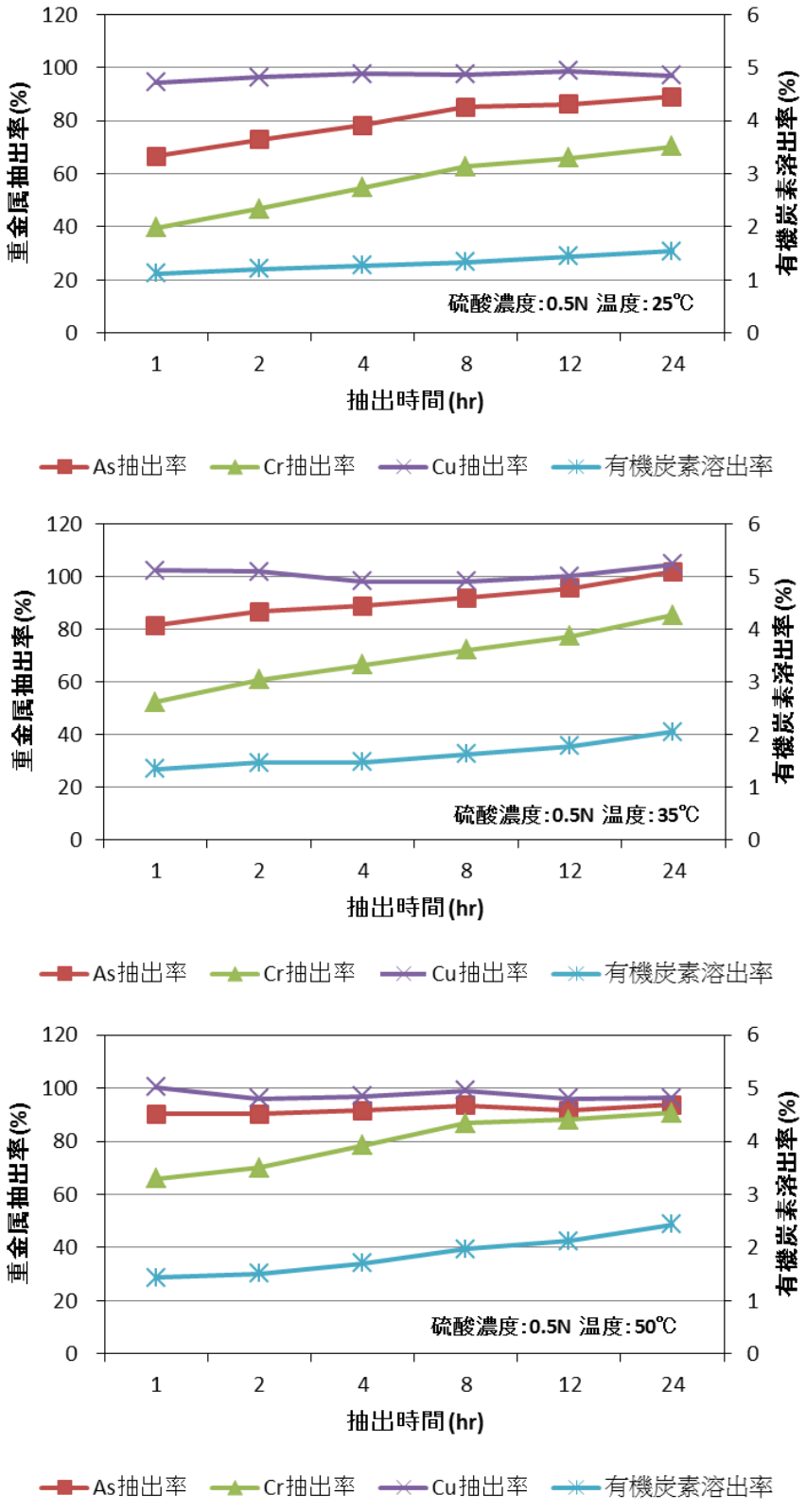


図５．２－３(a)　希硫酸による CCA 成分抽出率、有機炭素溶出率
温度（上段：25℃、中段：35℃、下段：50℃）、硫酸濃度：0.5N

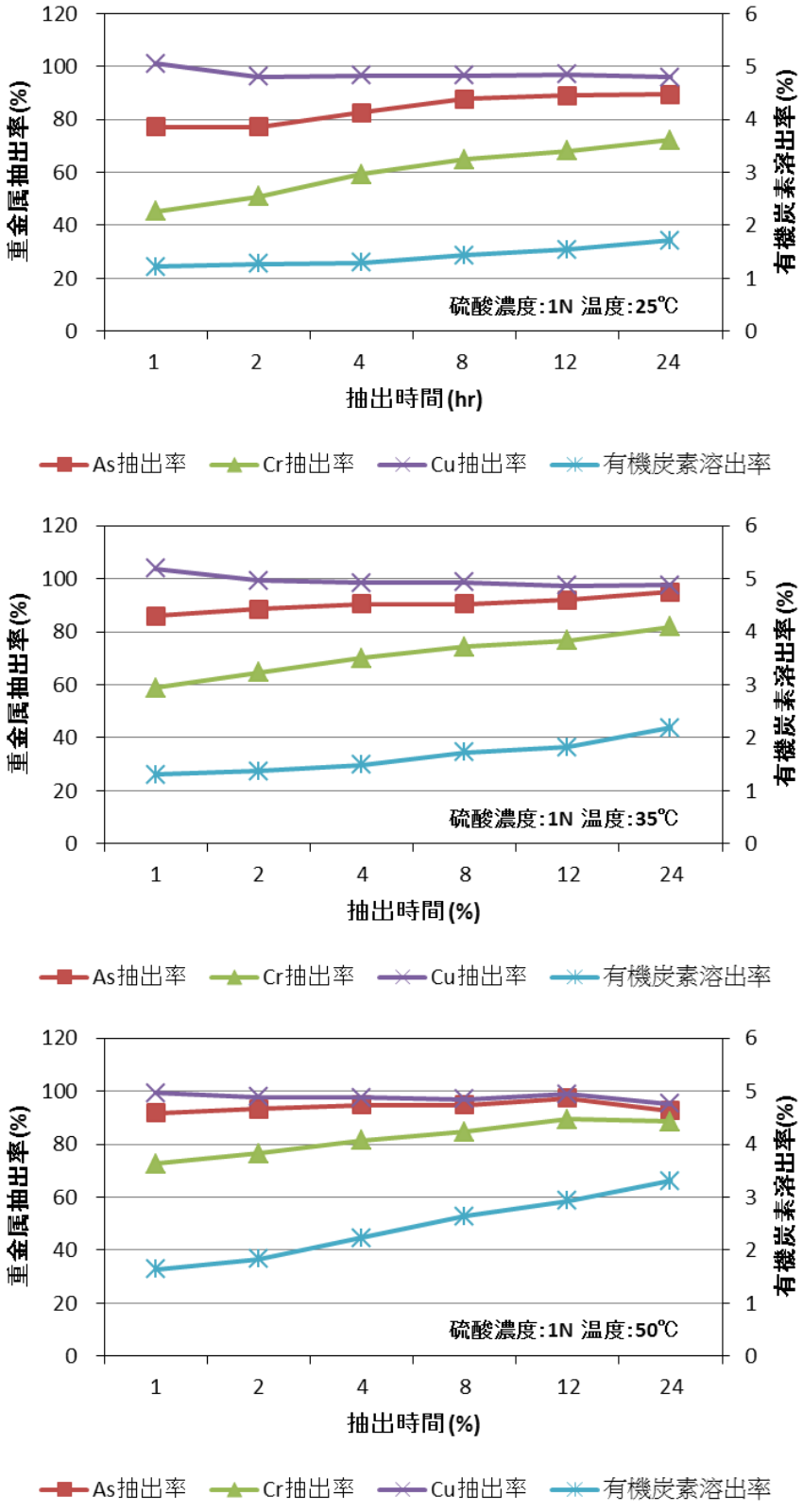


図５． ２－３(b)　希硫酸による CCA 成分抽出率、有機炭素溶出率
温度（上段：25℃、中段：35℃、下段：50℃）、硫酸濃度： 1N

なお、本実験では濾過後に、器壁や木粉中に残留している硫酸の洗浄回収操作はしていないが、抽出率については、残留硫酸中に含まれて回収できなかった溶出成分も、洗浄などにより回収できたものとして換算した数値を示した。また、木材中の有機炭素量は、0.50g/g-木材とみなした。

これより、いずれの条件においても銅は1時間以内に100%近く抽出できることが分かった。銅の抽出率が 100%を数%超える結果が抽出時間初期に得られているケースがあるが、これは実験誤差によるものと考えられる。また、銅の抽出率が時間と共に数%減少する傾向が特に硫酸濃度 1N の実験で伺え、単なる実験誤差ではない可能性も考えられるが、原因については不明である。続いてヒ素については、温度が 50℃あれば、硫酸濃度が 0.5N および 1N のいずれにおいても 1 時間以内に 90%以上を抽出できることが分かった。一方、クロムは最も抽出率が悪く、温度が 50℃であっても、硫酸濃度が 0.5N および 1N のいずれにおいても 90%程度除去するのに 8 時間以上を要した。総じて硫酸濃度 0.5N と 1.0N ではあまり差が見られなかった。

以上の結果から、チップ化試料に対し、0.5N 硫酸、固液比 7.5%、50℃、8 時間の処理により、ヒ素、銅を 90%以上、クロムも 90%近く除去できること、有機炭素溶出率はその場合、約 2%(DOC=699mg/l)に抑制できることが分かった。これ以上の重金属回収率を出すためには、より厳しい反応条件が必要となり、試薬コストやエネルギーコスト増加のほか、木質成分の溶出が増加する。したがって、この条件で残留重金属によるエタノール発酵等への影響がなければ、木質成分のバイオエタノール化も可能となる。もしエタノール発酵等に影響があるとしても、CCA 以外の解体廃木材等と合わせて残留 CCA 成分の希釈を図ることなどで対応できると考えられる。最終的には、エタノールの蒸留過程で残留重金属とバイオエタノールの分離も達成できると考えられる。

５．３　五章のまとめ

希硫酸による CCA 木材からの重金属抽出条件について、後段で想定されるイオン交換樹脂などを用いた銅の選択的回収操作、続くヒ素やクロムの共沈処理への影響や、最終的に残る有機性廃水処理の負荷をなるべく抑制できるよう、木質成分の溶出を抑制しつつ、重金属を効率的に抽出できる条件を検討した結果、0.5N 硫酸、固液比 7.5%、50℃、8 時間の処理により、ヒ素、銅を 90%以上、クロムも 90%近く除去できること、有機炭素溶出率はその場合、約 2%(DOC=699mg/l)に抑制できることが分かった。既報 [1]とは固液比等の条件が種々異なるので単純な比較はできないが、良好な結果である。この条件で残留重金属によるエタノール発酵等への影響があったとしても、CCA 木材以外の解体廃木材等と合わせて残留 CCA 成分の希釈を図ることなどで対応できると考えられ、最終的には、エタノールの蒸留過程で残留重金属とバイオエタノールの分離も達成できると考えられた。

参考文献（第五章）

1） Janin, A., Blais, J., Mercier, G., Drogui, P. : Optimization of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.169, pp.136-145, 2009

第六章　リサイクル実用化のための実験的・経済的検討

６．１　概説

第五章にて、希硫酸による CCA 木材からの重金属抽出条件を提案した。本章では、後段の木質バイオマスと副産物リサイクルについて検討を行う。具体的には、４．３節で提案した方針に沿い、６．２節では木質バイオマスの硫酸糖化法によるバイオエタノール化の可能性、６．３節ではリサイクルルートが存在する銅を廃硫酸から選択的に回収する方法、６．４節では銅の回収後、廃硫酸からヒ素やクロムを鉄塩によって個別または共沈処理できるかについて検討を行った。また、希硫酸抽出からの一連の処理・リサイクル技術について、経済性の試算も行った。

６．２　木質バイオマスの硫酸糖化を経るバイオエタノール化の可能性

６．２－１　実用化の状況

木質バイオマスの硫酸糖化を経るバイオエタノール化は、コストなどの課題は残っているもののほぼ確立された技術で、国内では 2007 年１月、大阪府堺市に初めて商用プラントが建設された。当初は建築廃木材など木くずを主原料としていたが、最新の報告によれば[1)]、2012 年 9 月からは発酵工程に廃ジュースを加えたり、アルコールの蒸留工程に廃アルコールを加えるなど、木くず以外の各種産廃も受け入れて運営されているようである。国内では今のところ他に木質バイオエタノール化商用プラントはない。

６．２－２　CCA 木材からのバイオエタノール化の可能性

CCA 木材からのバイオエタノール化にあたっては、希硫酸抽出後も若干残留する CCA 成分によるエタノール発酵への影響の有無が問題と考えられる。これについては月島機械（株）が検討しており[2)]、C5 発酵（菌株 KO11）に対する CCA 成分の阻害許容値（個別テスト結果）は表６．２－１のとおりで、1 次加水分解液中の銅やヒ素が 100mg/l 以下、クロムが 1000mg/l 以下となれば大きな阻害はない。

表６・２－１　Ｃ５発酵（菌株 KO11）に対する阻害物質の影響（個別テスト結果）[2)]

	阻害許容値（g/l）
Cu	0.1～0.2
Cr	1<
As	0.1～0.2

※阻害許容値は発酵率を 20%阻害する濃度

５．２節より、CCA 木材中に 1000mg/kg 程度の銅やヒ素、2500mg/l 程度のクロムが含まれていた場合、希硫酸抽出により銅やヒ素を 90%以上、クロムも 90%近く除去できるこ

とから、希硫酸抽出後のバイオエタノール化は可能と考えられる。仮に CCA を高濃度に含む CCA 木材が多く、残留量が支障あるレベルであっても、CCA 木材以外の廃木材を多少原料に含めるなどの対応でクリアできると考えられる。

６．２－３　経済性の検討

（1）想定したバイオエタノール化プロセス

国内外のバイオエタノール製造法は、採用する前処理技術と発酵技術の組合せにそれぞれの特徴があるものの、これらの各技術について、エタノール製造原価などの経済性を評価するに十分な技術情報が公表されているものが少ない[3]。文献[3]では、既に技術内容および経済性評価結果が公表されている NERL プロセスならびに NEDO の開発成果を参考に経済性の解析を行っている。両者に大差はないことから、ここでは NEDO の開発成果の結果を基に、原料バイオマスを有害廃棄物として逆有償の調達が見込める CCA 木材とした場合のバイオエタノール化の経済性について評価を行った。

（2）価格競争力の評価

文献[4]では、エタノール生産量２万 kℓ/年、５万 kℓ/年、10 万 kℓ/年規模換算ごとの評価が行われており、その結果を表６．２－２に引用する。なお、このデータはあくまでも NEDO プロジェクトの開発目標[5]が達成された場合が前提とされている。

表６．２－２　NEDO プロセスの経済性の評価・検討[4]

装置規模：エタノール製造量２万 kL/年，５万 kL/年，10 万 kL/年の３ケース
プラント設置場所：日本国内，原料価格：２円/kg（建築廃材の平均価格）
全開発目標＆発酵収率 90％達成ケース

エタノール生産量〔kL/年〕		２万 kL	５万 kL	10 万 kL
総建設費〔億円〕		33.4	61.75	98.20
製造原価構成	設備償却費	39.9	29.1	23.5
	硫酸等ケミカルス	5.0	5.0	5.0
	発酵副原料	2.0	2.0	2.0
	蒸気・電力費	2.2	2.2	2.2
	人件費	4.5	2.3	1.4
	原料費	6.8	6.8	6.8
総生産原価〔円/L-エタノール〕		59.9	47.4	40.9

ここで、木質バイオマスからのバイオエタノール製造原単位は、約 3.5-4.0（t-バイオマス/kℓ-エタノール）とされている[6]。一方、現在排出ピークを迎えつつある国内における

CCA 処理土台の排出量は、年間およそ 20 万㎥余りと見積もられており[7, 8]、比重を 0.5 とみなせば 10 万ｔ余りである。したがって、CCA 木材を 10 万ｔ集めて出来るバイオエタノールは 2.5-2.9 万 kℓ/年と試算されるので、２万 kℓ規模のデータを参考とする。その場合、総生産原価は 59.9 円/ℓ-エタノールと試算されており、そのうち原料費は建築廃材の平均価格：２円/kg を基に、原価への寄与は 6.8 円/ ℓ -エタノールと試算されている。ただし上述したように、この総生産原価データは NEDO プロジェクトの開発目標[5]が達成された場合が前提とされており、バイオ燃料技術革新計画[9]で 2015 年までの開発目標とされている製造コスト 100（円/ℓ）の方が現状に近いとみられるので、本研究では後者を引用する。さらに、

原料費を除外した製造コスト＝100 円/ℓ ・・・(a)

であると仮定した。三章のアンケート調査において、CCA 木材を分別していると回答した解体業者へ CCA 廃材の委託処分料金についてもヒアリングを行ったところ、4 万円/t という回答が多かったことから、原料費を有害廃棄物の CCA 木材として逆有償とするマイナス 40 円/kg に設定し、木質バイオエタノール製造原単位を 3.75kg-バイオマス/ℓ とすれば[6]、

原料調達コスト＝－150 円/ℓ ・・・(b)

である。よって

総生産原価＝(a)+(b)=－50 円/ ℓ・・・(c)

となる。これをガソリン価格と比較して価格競争力を見る場合、エタノールの低位発熱量がガソリン比 0.66 程度しかないこと、ガソリン価格には、製油所出荷価格に加え、油槽所への輸送費用約 3.5 円/ℓと、ガソリン税 53.8 円/ℓが加算されていることを考慮する必要がある[10]。ただし現状では、バイオエタノールに対するガソリン税を免税する特例があるので、ガソリン店頭価格を 2014 年秋時点の価格帯である 150 円/ ℓと設定すれば、

ガソリンの製油所出荷価格＋ガソリン税 53.8 円/ℓ＝150-3.5=146.5 円/ℓ
エタノールの妥当単価＝146.5 円/ℓ×0.66=96.7 円/ℓ・・・(d)

と試算され、この価格でエタノールを販売した場合、

エタノール販売収支＝(d)－(c)=96.7 円/ℓ－（－50 円/ℓ）=146.7 円/ℓ

もの利益が出ることになり、エタノールに大きな競争力があることになる。木質バイオマスからのバイオエタノール製造原単位を 3.75t-バイオマス/kℓ-エタノールとすれば [6]、39,120（円/t-CCA 木材）の利益が出る計算である。ただし提案する CCA 木材の処理・リサイクルシステムとしては、CCA 成分の希硫酸抽出と、その後の廃硫酸処理のコストも考慮する必要があり、これについては６．５節で総合的に評価を行う。

（３）事業採算性の評価

文献 [11]では、木質バイオマスのバイオエタノール化プラントの事業採算性評価も行われており、規模などの条件は、表６．２－３のように設定されている。検討対象費目ごとの設定値と計算方法は表６．２－４のように設定されており、補助率が 0%と 50%の時の経済性が評価されている。表６．２－５に補助率が 50%の時の評価結果を引用する。

留意点は、原材料を間伐未利用材、製材廃材のチップとし、その購入費は 5400 円/t に設定されていることと、エタノールの販売単価は 80 円/ℓに設定されていることである。これによれば、設備補助 50%であれば事業期間最終の 15 年目で投資回収可能となっている。もし原材料を CCA 木材とし、（２）で想定した調達価格：逆有償で－40,000 円/t、エタノール販売価格：96.7 円/ℓに設定すれば、事業採算性は大幅に向上することになるが、（２）でも前記したように、提案する CCA 木材の処理・リサイクルシステムとしては、６．５節で評価する CCA 成分の希硫酸抽出と、その後の廃硫酸処理のコストも含めた総合的な評価が必要である。

表６．２－３　バイオエタノール製造（木質系資源）のケース設定 [11]

項　目	数　量	備　考
原材料利用量	250 t/日	木質系資源　含水率 15 % 基準 (間伐未利用材，製材廃材などを想定)
バイオエタノール燃料製造量	20 000 kL/年	原料原単位：4 kg（15 %）/LEtOH
稼動日数	300 日	24 時間運転を想定
人員計画	農産廃棄物・余剰農産物ケースに準ずる	
ユーティリティ	電力，用水，薬品類など	

表６．２－４　検討対象費目ごとの設定値と計算方法（バイオエタノール製造）[11)]

	項　目	設定値および計算方法
Ⅰ	a. 建設費	過去の検討例を参考に 10 000 百万円とした．設置場所の既設インフラの状態などにより，イニシャルコストは変動するため，より詳細な検討を実施する場合は，メーカー見積りをもらうとよい．
	b. 建設費低減率および補助率	0％および 50％を想定した．既存の支援制度を参考に自治体等にヒアリングするなどして見込み値を設定することになる．a に補助率を乗じることにより補助額が定まる．
	c. 実質建設費	上記の a－b より実質建設費を算出
Ⅱ	a. 収入	
	① バイオエタノール販売単価	自社で利用する場合，ガソリンなど価熱量ベースの購入単価を回避可能原価として想定することが考えられる．エタノールの発熱量はガソリンの約 70％程度のため，ガソリン価格 120 円/L とすると，80 円/L（税込み）程度となる．ただし，E３製造の場合に，揮発油税が二重課税される現行制度においては，税抜きガソリン価格約 60 円/L をベースに，40 円/L で精算する考え方もある．ここでは，約 80 円/L とした． 他者への販売の場合，現在の外販用アルコール価格（一般アルコール）をベースに設定することもできる（100 円/L 程度）．
	b. 支出	①～⑦の合計
	① 原材料購入費	間伐未利用材，製材廃材などを調達する経費を見込む． 資源発生者，資源運搬者等と協議し，プラントまでの運搬費も含めたものとして見込む．ここでは，**図 4.6-2** に示す検討例を参考に設定する．（チップ：5 400 円/t）
	② ユーティリティ，メンテナンス費	建設費の 1～4％ほどを見込む． 本ケーススタディでは，過去の検討例を参考に 600 百万円/年とした．
	③ 人件費	作業員：5 名（前処理 2 名，発酵工程 3 名），監視員：1 名，職長：1 名の合計 7 名体制とする．交代人員含め，必要人員は 20 名とする．
	④ 減価償却費	（実質建設費－残存価格＜実質建設費の 10％＞）÷耐用年数＜15 年＞より算出
	⑤ 支払金利	借入期間，据置期間等を銀行と相談の上決定．本ケーススタディでは，補助金以外の初期投資をすべて金利 2％で借り入れるものと仮定した．（返済は元金均等払を想定）
	⑥ 租税公課	簡単のために実質建設費から毎年の減価償却した額の差を対象とする．この場合，（実質建設費－累積減価償却額）×税率（1.4％）
	⑦ 一般管理費	人件費の 8～25％程度． 本ケーススタディでは，人件費の 10％として計算した．
	c. 税引前利益	上記の a－b より算出
	d. 法人税等	事業の大きさなどにより多少異なるが簡単のため 40.87％を適用すればよいと思われる．c×40.87％より算出
	e. 税引後利益	上記の c－d より算出
	f. 減価償却費	b の④と同値を設定
	g. 毎年キャッシュフロー	上記の e+f より単年度のキャッシュフローを算出
Ⅲ	a. キャッシュの累計	毎年のキャッシュフローを累計
	b. 回収率〔%〕	a が I の c の何〔%〕に当るかを回収率として試算

表６．２－５　バイオエタノール製造（木質系資源）補助率 50%の場合 [11]（単位：百万円）

	事業年	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Ⅰ	a. 建設費	10 000														
	b. 建設費低減率および補助率 50％	5 000														
	c. 実質建設費	5 000														
Ⅱ	a. 収入	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600
	① エタノール販売収入	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600
	② 副産物販売収入	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	b. 支出	1 621	1 607	1 592	1 578	1 564	1 550	1 536	1 521	1 507	1 493	1 479	1 475	1 470	1 466	1 462
	① 原材料調達費	405	405	405	405	405	405	405	405	405	405	405	405	405	405	405
	② ユーティリティ費	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
	③ メンテナンス費	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	④ 副産物処理費	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	⑤ 人件費	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	⑥ 減価償却費	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	⑦ 支払金利	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0	0	0	0	0
	⑧ 租税公課	66	62	57	53	49	45	41	36	32	28	24	20	15	11	7
	⑨ 一般管理費	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	c. 税引前利益	−21	−7	8	22	36	50	64	79	93	107	121	125	130	134	138
	d. 法人税等	0	0	3	9	15	21	26	32	38	44	50	51	53	55	56
	e. 税引後利益	−21	−7	4	13	21	30	38	46	55	63	72	74	77	79	82
	f. 減価償却費	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	g. 年間キャッシュフロー	279	293	304	313	321	330	338	346	355	363	372	374	377	379	382
Ⅲ	a. キャッシュフロー累計額	279	573	877	1 190	1 511	1 841	2 179	2 526	2 880	3 244	3 615	3 989	4 366	4 745	5 127
	b. 回収率〔%〕	6％	11％	18％	24％	30％	37％	44％	51％	58％	65％	72％	80％	87％	95％	103％

（注）　回収率が初めて 100％を上回った場合，設備投資の回収が可能となる年と判断する．

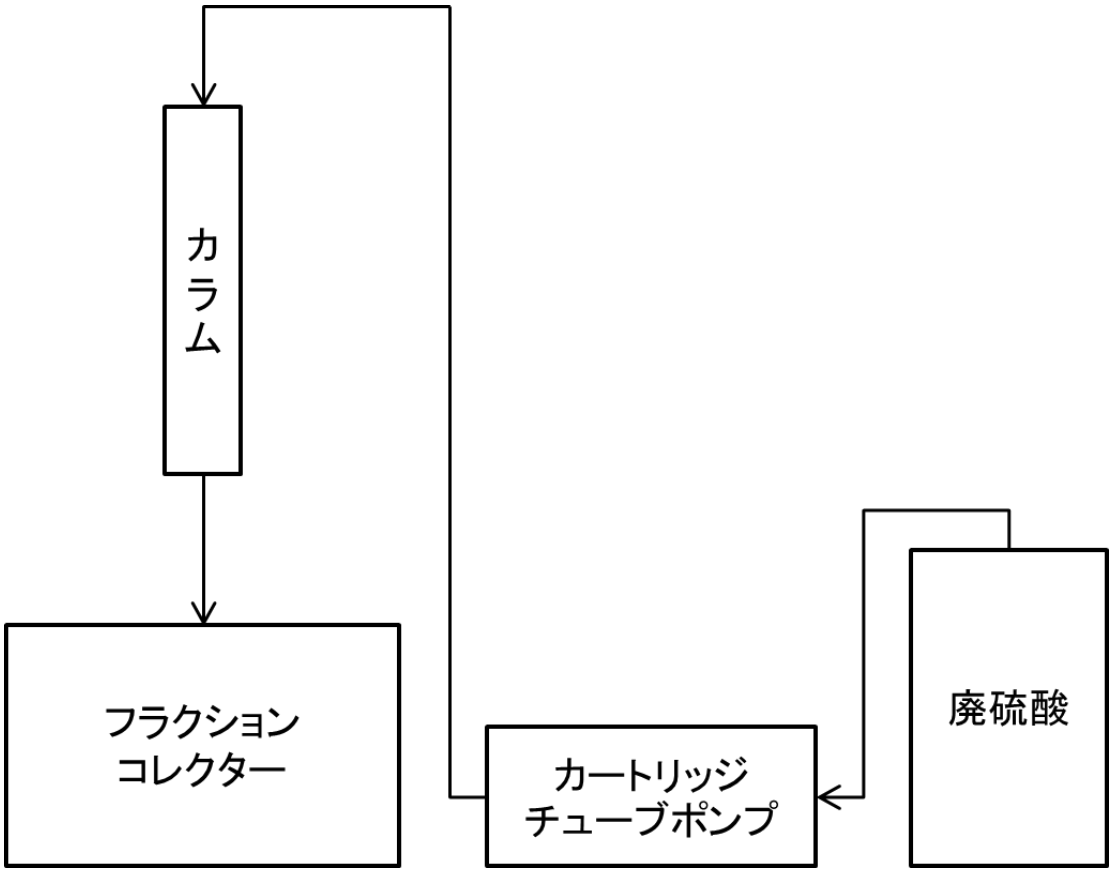
６．３　廃硫酸から銅の選択的回収手法についての検討

６．３－１　検討する手法の選定

対象とする廃硫酸は、0.5N 硫酸がベースとなっており、CCA 成分は木材中の存在形態から [7]、それぞれ 3 価のクロム、2 価の銅、ヒ素はヒ酸塩として溶解している。この廃硫酸から銅を回収するにあたり、廃酸中重金属処理法として最も一般的なアルカリ沈殿処理法では、クロムと銅の不溶化 pH 領域がほぼ重なるため共沈してしまうほか、ヒ素も多少共沈してしまうと推測される [12]。次に、エネルギーをあまり必要としない優れた手法であるイオン交換樹脂による分離については [13]、多価重金属は挙動も類似していて強酸性溶離液による分離は困難とされている [14]。このような場合、金属イオンに対して高い選択性を持つキレート樹脂が有効であるが、酸性が強いと一般的に金属イオンとの錯形成が起こりにくくなる問題がある [15]。しかしながら、ダウ・ケミカル社のキレート樹脂 Dowex M4195 は、pH2 以下でも銅に対し高い選択吸着性を有しているとのことから [16]、本キレート樹脂を用いれば、想定される廃硫酸から銅を選択的に回収できることが期待され、実験検討することとした。

６．３－２　実験装置

キレート樹脂による銅回収試験はカラム方式とし、図６．３－１にその装置一式の概略図、および図６．３－２に実際に組んだ装置の写真を示した。キレート樹脂の前処理は、純水で２回洗浄後、10%硫酸(2.17N)で洗浄し、カラムに湿式充填した。



カラム：オムニフィット　クロマトグラフィーカラム　標準カラム
内径６．６ｍｍ　１０ｃｍ長（有効長７ｃｍ）
樹脂充填量：1ml（カラム長 2.9cm 分に相当）
カートリッジチューブポンプ：井内盛栄堂　CTP－３型
流量：0.5ml/min
フラクションコレクター：IWAKI　FRC－2120

図６．３－１　キレート樹脂 Dowex M4195 充填カラムによる銅回収実験装置の概略図

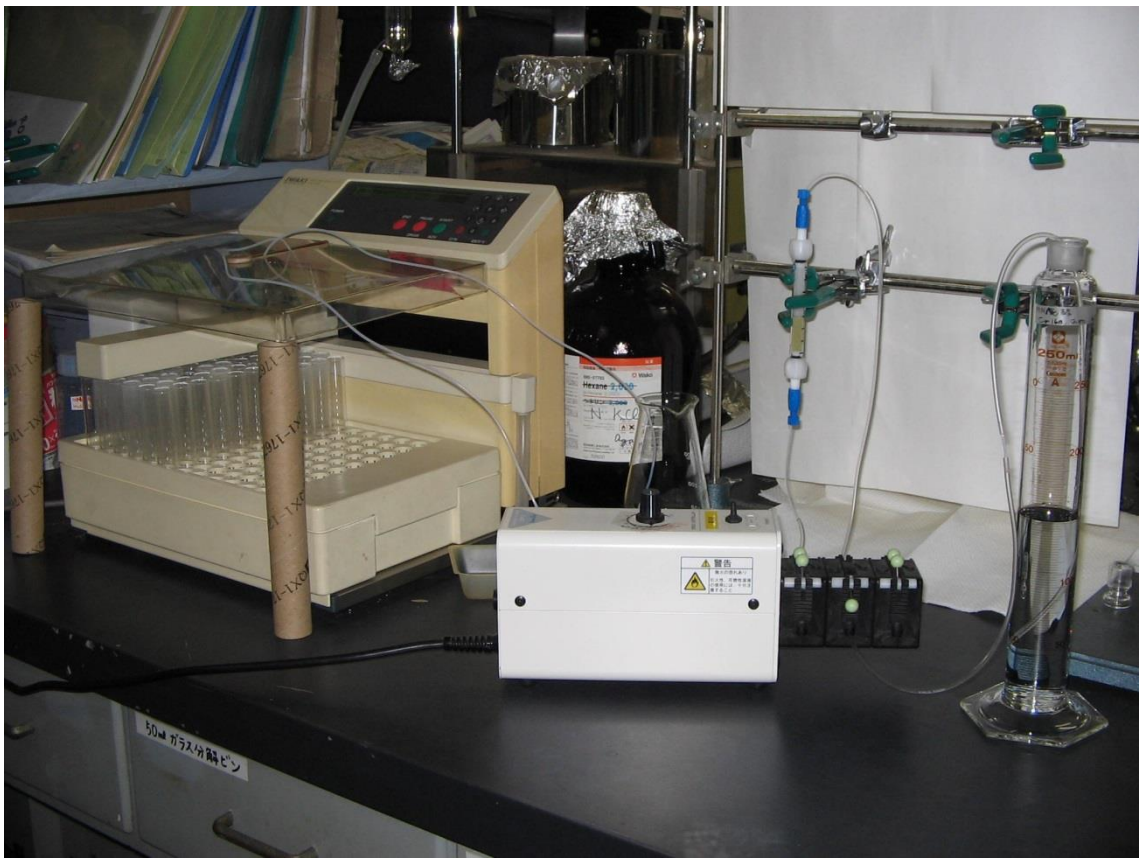


図６．３－２　キレート樹脂 Dowex M4195 充填カラムによる銅回収試験装置

６．３－３　模擬廃硫酸の調整

（１）入手した CCA 木材中濃度に対応する模擬廃硫酸の調整

まず実験においては、夾雑物の影響がない純粋な試薬から調整した廃硫酸（以後、模擬廃硫酸と記す）で、想定した銅の選択的回収が可能か確認することとした。５．２節で、希硫酸抽出条件を 0.5N 硫酸、50℃、8 時間の処理に決定し、この時の廃硫酸中 CCA 成分濃度は、クロム 161mg/l、銅 81mg/l、ヒ素 54mg/l であったことから、模擬廃硫酸は、クロム 160mg/l、銅 80mg/l、ヒ素 50mg/l を含む 0.5N 硫酸とし、以下の試薬と脱イオン水によって調整した。

1N 硫酸：シグマアルドリッチ　SAJ
硫酸カリウムクロム（Ⅲ）・１２水：関東化学　特級
硫酸銅（Ⅱ）五水和物：関東化学　特級
ひ酸水素二ナトリウム七水和物：和光　一級

（２）高濃度模擬廃硫酸の調整

CCA 木材中の CCA 成分濃度は、各国の用途別品質規格のほか、同じ品質規格でも樹種

や木目状態などにより大きく左右されると考えられる。品質規格的に最も高濃度レベルと考えられるものは、米国木材保存協会（AWPA）の海中浸漬向け規格である 40kg/m³（CCA 成分は酸化物換算ベース）で、この場合の CCA 各成分濃度はヒ素 17,000mg/kg、クロム 19,000 mg/kg、銅 12,000 mg/kg である [17]。したがって、この濃度レベルの CCA 木材を希硫酸抽出処理した場合に想定される廃硫酸中 CCA 成分の濃度上限レベルを、本研究で調達した CCA 木材を処理した廃硫酸（クロム 160mg/l、銅 80mg/l、ヒ素 55mg/l とみなす）との単純な比例計算によって試算すると、表６．３－１に示すように、クロム 1,229mg/l、銅 879mg/l、ヒ素 1,206mg/l と試算される。本実験ではこの高濃度模擬廃硫酸も調整し、想定した銅の選択的回収が可能であるかの確認も行った。

表６．３－１　廃硫酸中 CCA 成分の上限濃度の試算

	Cr	Cu	As
入手した CCA 木材中含有量(mg/kg)･･･①	2,474	1,092	775
①を希硫酸抽出処理した廃硫酸中濃度(mg/l)･･･②	160	80	55
高濃度 CCA 木材中含有量(mg/kg)･･･③	19,000	12,000	17,000
③を希硫酸抽出処理した廃硫酸中濃度の試算値(mg/l)･･･②×③/①	1,229	879	1,206

６．３－４　実廃硫酸の調整

（1）入手した CCA 木材に対する実廃硫酸の調整

模擬廃硫酸による実験後、実際に CCA 木材を処理した廃硫酸（以後、実廃硫酸と記す）でも想定した銅の選択的回収が可能か確認を行うため、実廃硫酸を以下のように調整した。

５－２節で、希硫酸抽出条件は 50ml 遠沈管にて 0.5N 硫酸、固液比 7.5%、50℃、8 時間の処理で良好な結果が得られることを見出したが、本試験に供する実廃硫酸は、１ℓ前後が必要になると予想されたため、その調整には、１ℓビーカーと撹拌棒を用いることとした。５．２節では、撹拌速度 65rpm、抽出時間 8 時間であったが、本試験では撹拌速度を 300rpm に上げ、抽出時間は 6 時間に短縮した。５．２節の遠沈管による抽出で、8 時間と 6 時間では、クロムの抽出率が若干落ちる程度であったことから、撹拌速度を上げたことにより、抽出率に大きな差は生じないものと予測した。図６．３－３に組み立てた装置の写真と各パーツの名称等を示すほか、図６．３－４に実際に抽出を行っている様子を、図６．３－５には調整した実廃硫酸の写真を示した。

操作手順は以下のように行った。

１）インキュベーター（SANYO　グロースチャンバー　MLR-350）内で予め CCA 木材チップ 60g、0.5N 硫酸 800ml、1L ビーカーを別々に 50℃に加温しておく（固液比は、５－２節同様、7.5%である）。

２）インキュベータから取り出した 1L ビーカーに、同じく取り出した 0.5N 硫酸 800ml

を移し、ホットマグネットスターラー上で撹拌しながら 50℃に安定化するまで待つ。この際、撹拌はスターラーではなく、3 枚羽根の撹拌棒を用い、回転速度は 300rpm に設定した。

３）CCA 木材チップを速やかにビーカー中の希硫酸に浸漬し、ビーカー上部は撹拌棒や温度センサー部を除いてラップで覆い、水分の蒸発発散を抑制した。

４）6 時間後、濾過メッシュ 0.7μm のガラス繊維濾紙（Whatmann GF/F フィルター）で全量濾過した。濾液の少量を定量分析用サンプルとして分取し、残りは実廃硫酸サンプルとして銅の選択的回収試験に供した。

５）希釈、分析

分析用サンプルは 25 倍希釈し、ICP 発光分光分析装置によりイットリウム（Y）を内標準物質としてヒ素、クロム、銅を定量した。



ホットマグネットスターラー：IKA　RET basic

（ガラスコート温度計使用、50℃に設定、スターラーは使用せず）

攪拌機：アズワン　トルネード　スタンダード　SM-103

撹拌棒：アズワン　テフロン３枚羽根撹拌棒　450ｍｍ

撹拌速度：300rpm

ビーカーサイズ：1L

図６．３－３　実廃硫酸の調整に用いた装置と各パーツの概要



図６．３－４　実廃硫酸の調整

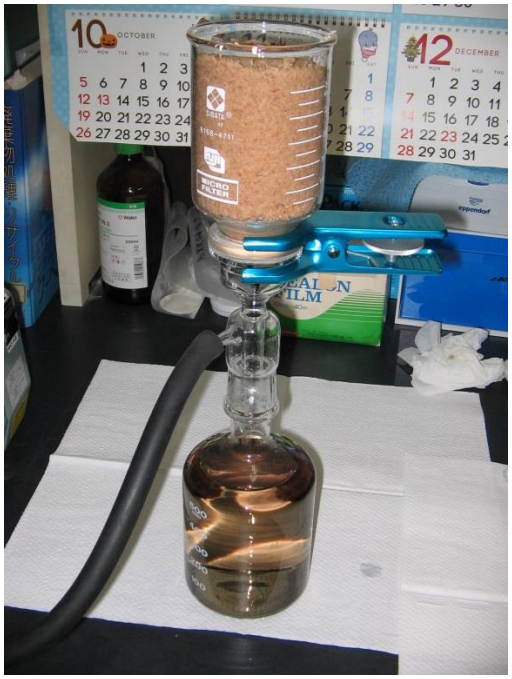


図６．３－５　調整した実廃硫酸（濾液）

（2）高濃度実廃硫酸の調整

模擬廃硫酸の時と同様、想定される廃硫酸中 CCA 成分の上限濃度をクロム 1,229mg/l、銅 879mg/l、ヒ素 1,206mg/l とし、（1）で調整した実廃硫酸に、概ね当該濃度となるように各試薬を付加した高濃度実廃硫酸も調整し、想定した銅の選択的回収が可能か確認実験を行うための試料とした。必要な各試薬量の計算は以下にように行った。

実廃硫酸中の各 CCA 成分濃度をヒ素：x(mg/l)、 クロム：y(mg/l)、 銅：z(mg/l)とすると、実廃硫酸から 1ℓの高濃度実廃硫酸を調整する場合、必要なおよその各元素量は以下のとおりである。

ヒ素：1206-x(mg)、 クロム：1229-y(mg)、 銅：879-z(mg)

ここで各試薬の式量や、各元素の原子量は、

$Na_2HAsO_4・7H_2O$=312.01、 As=74.92

$CrK(SO_4)_2・12H_2O$=499.40、 Cr=52.00

$CuSO_4・5H_2O$=249.69、 Cu=63.55

であるから、必要な各試薬量は以下の計算式により求めた。

$Na_2HAsO_4・7H_2O$=(1206-x)×312.01/74.92(mg)

$CrK(SO_4)_2・12H_2O$=(1229-y) ×499.40/52.00(mg)

$CuSO_4・5H_2O$=(879-z)249.69/63.55(mg)

調整した高濃度実廃硫酸は、120 倍に希釈してイットリウム (Y)を内標準物質として ICP 発光分光分析装置によりヒ素、クロム、銅を実測した。

６．３－５　Dowex M4195 キレート樹脂カラムによる廃硫酸からの銅回収実験手順

カラムを含む実験装置の送液経路は、初期状態では 0.01M 硫酸を満たした。流量は 0.5ml/min とし、廃硫酸試料→0.01M 硫酸（管内洗浄）→10N 硫酸（捕捉した銅の脱離回収）→0.01M 硫酸（管内洗浄）を 1 サイクルとしてそれぞれ適当量を通液し、樹脂の繰り返し使用耐久性も確認するため、繰り返し 5 サイクルの処理を行った。処理液はフラクションコレクターにて一定量ずつ採取し、CCA 成分の濃度分析はイットリウム（Y）を内標準物質として ICP 発光分光分析装置により行った。

６．３－６　模擬廃硫酸による結果

（1）入手した CCA 木材中濃度に対応する模擬廃硫酸:0.5N 硫酸（Cr:160mg/l、Cu:80mg/l、As:50mg/l）の結果

図６．３－６に 5 回繰り返し銅回収脱離試験中の各 CCA 成分の濃度変化を、縦軸が処理液中成分濃度 C の処理前濃度 C_0 に対する比(C/ C_0)、横軸が送液量として示した。送液量の単位は、BV（ベッドボリューム：1 BV=充填樹脂量＝1ml）とした。

また、図６．３－７～図６．３－９には、それぞれ廃硫酸を通液前、通液して銅が破過し始めた頃、10N 硫酸により銅を脱離回収後の Dowex M4195 キレート樹脂カラムの様子

を示した。図６．３－７より、銅を吸着する前の Dowex M4195 キレート樹脂は淡褐色をしており、図６．３－８のように、銅を吸着すると青く変色していくため、カラムの破過状況などは容易に目視確認できる。10N 硫酸により銅を脱離回収後は、図６．３－９のように再び淡褐色に戻るため、実用化された場合は、プラントの運転管理は容易なものになると予想される。

図６．３－６より、5 サイクルを通じ、80BV 程度の廃酸を処理しても、銅はほとんど破過しない一方、ヒ素やクロムはほぼ捕捉されず、10N 硫酸により銅が選択的に脱離回収できていることが分かる。また、銅の脱離回収量は、5 サイクルを通じ、捕捉された銅の量とほぼ当量であった。以上のことから、5 サイクルの間、処理能の劣化なく、ほぼ 100%近い銅を選択的に回収できることが分かった。

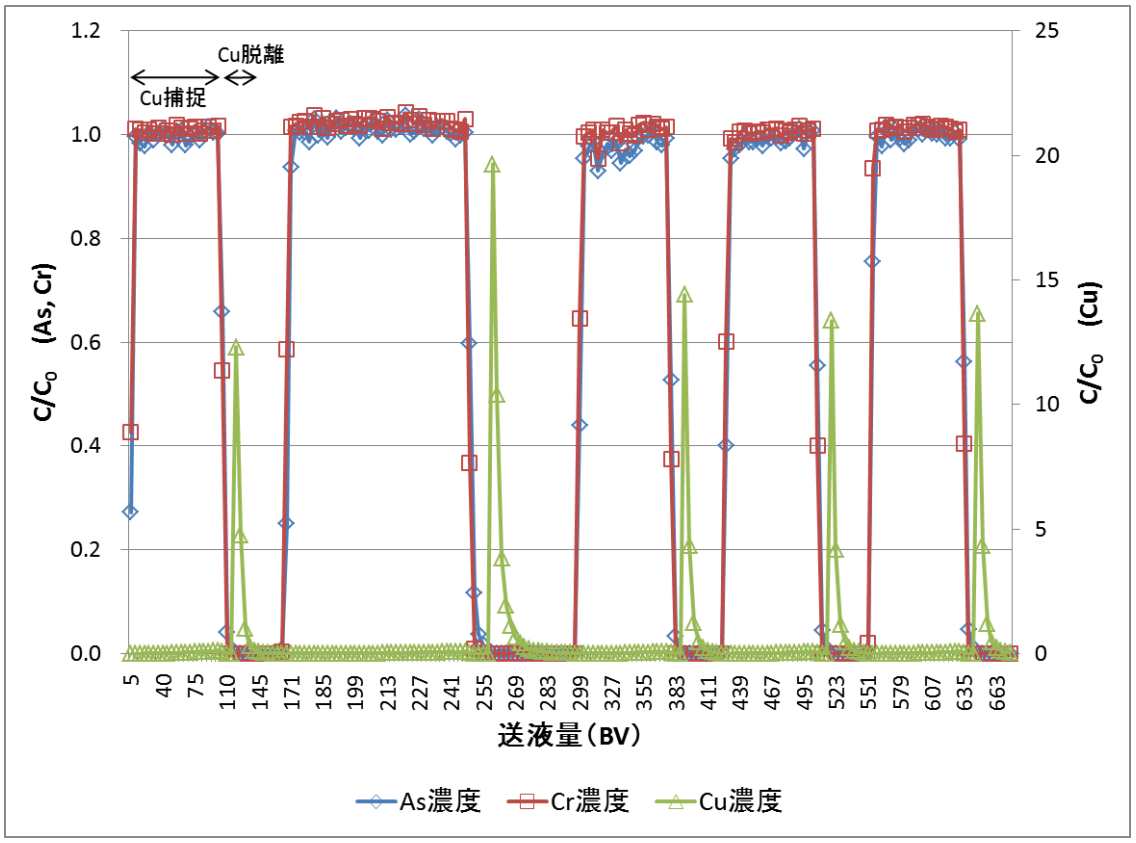


図６．３－６　5 回繰り返し銅回収脱離試験中の各 CCA 成分の濃度変化
（入手した CCA 木材中濃度に対応する模擬廃硫酸）

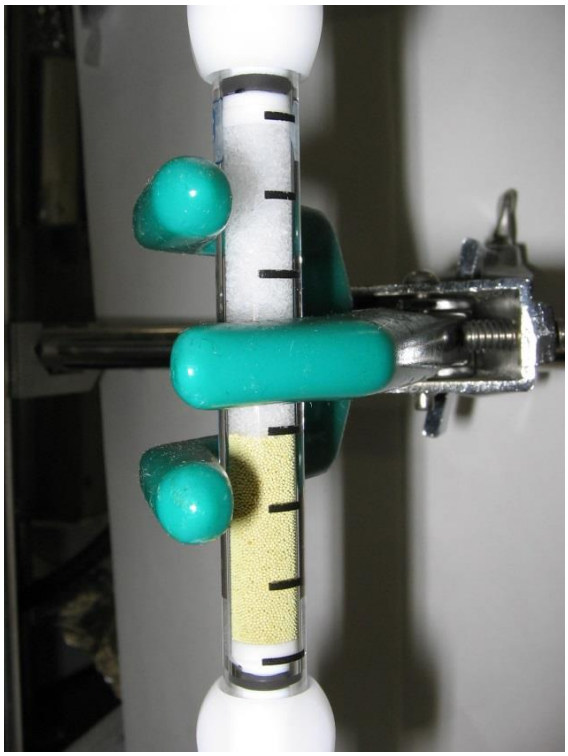


図６．３－７　廃硫酸を通液前の Dowex M4195 キレート樹脂カラム

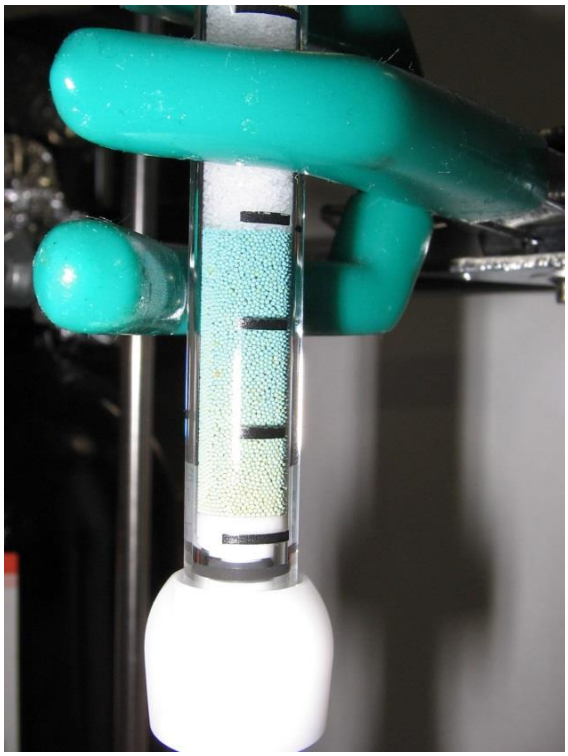


図６．３－８　廃硫酸を通液して銅を吸着中の Dowex M4195 キレート樹脂カラム



図６．３－９　吸着した銅を 10N 硫酸により脱離回収後の Dowex M4195 キレート樹脂カラム

（２）高濃度模擬廃硫酸：0.5N 硫酸（Cr:1,229mg/l、 Cu:879mg/l、 As:1,206mg/l）の結果

図６．３－１０に（１）同様、5 回繰り返し銅回収脱離試験中の各 CCA 成分の濃度変化を、縦軸が処理液中成分濃度 C の処理前濃度 C_0 に対する比(C/C_0)、横軸が送液量として示した。

高濃度試料のため、銅の破過がかなり早いと推測されたことから、分画採取量がわずか 0.5ml となるよう分画時間を定めたほか、希釈時は試験管の目盛を利用するなど、精度の粗い実験となったため、（１）よりばらつきの多いグラフとなったが、やはり 5 サイクルを通じ、6BV 程度の廃酸を処理しても、銅はほとんど破過しない一方、ヒ素やクロムはほぼ捕捉されず、10N 硫酸により銅が選択的に脱離回収されていることが明らかである。また、脱離回収量は、5 サイクルを通じ、捕捉された銅の量とほぼ当量であった。以上のことから、想定される上限濃度試料に対しても、5 サイクルの間、処理能の劣化なく、ほぼ 100%近い銅が選択的に回収できることが分かった。

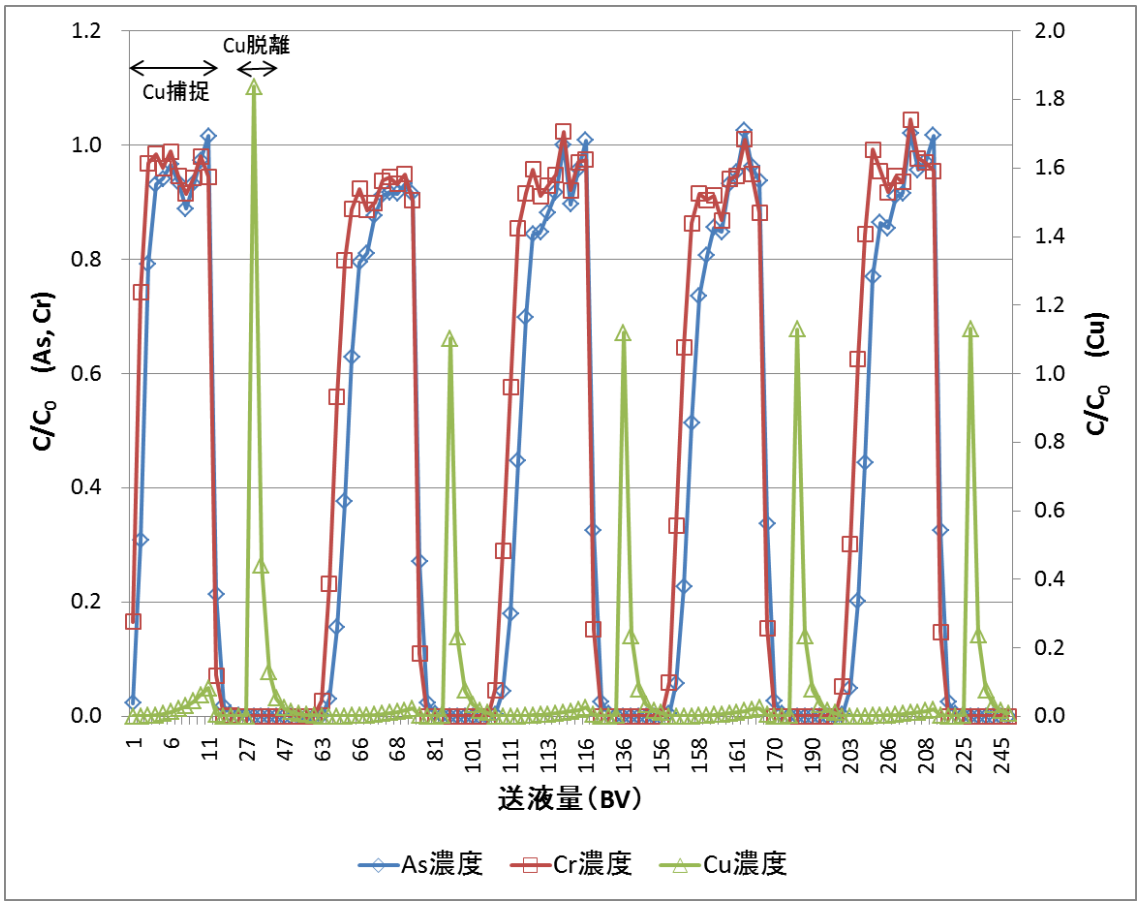


図６．３－１０　５回繰り返し銅回収脱離試験中の各 CCA 成分の濃度変化
（高濃度模擬廃硫酸）

６．３－７　実廃硫酸による結果

（１）入手した CCA 木材に対する実廃硫酸：0.5N 硫酸（Cr:156mg/l、 Cu:80.1mg/l、As:54.7mg/l）の結果

実廃硫酸調整後、CCA 成分濃度の実測値は標記の通りであった。

図６．３－１１に、５回繰り返し銅回収脱離試験中の各 CCA 成分の濃度変化を、縦軸が処理液中成分濃度 C の処理前濃度 C_0 に対する比(C/C_0)、横軸が送液量として示した。

これより、５サイクルを通じ、80BV 程度の廃酸を処理しても、銅はほとんど破過しない一方、ヒ素やクロムはほぼ捕捉されず、10N 硫酸により銅が選択的に脱離回収されていることが明らかである。また、脱離回収量は、５サイクルを通じ、捕捉された銅の量とほぼ当量であった。この結果は、同程度の CCA 成分を含む模擬廃硫酸の結果と同様である。以上のことから、夾雑物を含む実廃硫酸においてもその影響はなく、５サイクルの間、処理能の劣化なく、ほぼ 100%近い銅が選択的に回収できることが分かった。

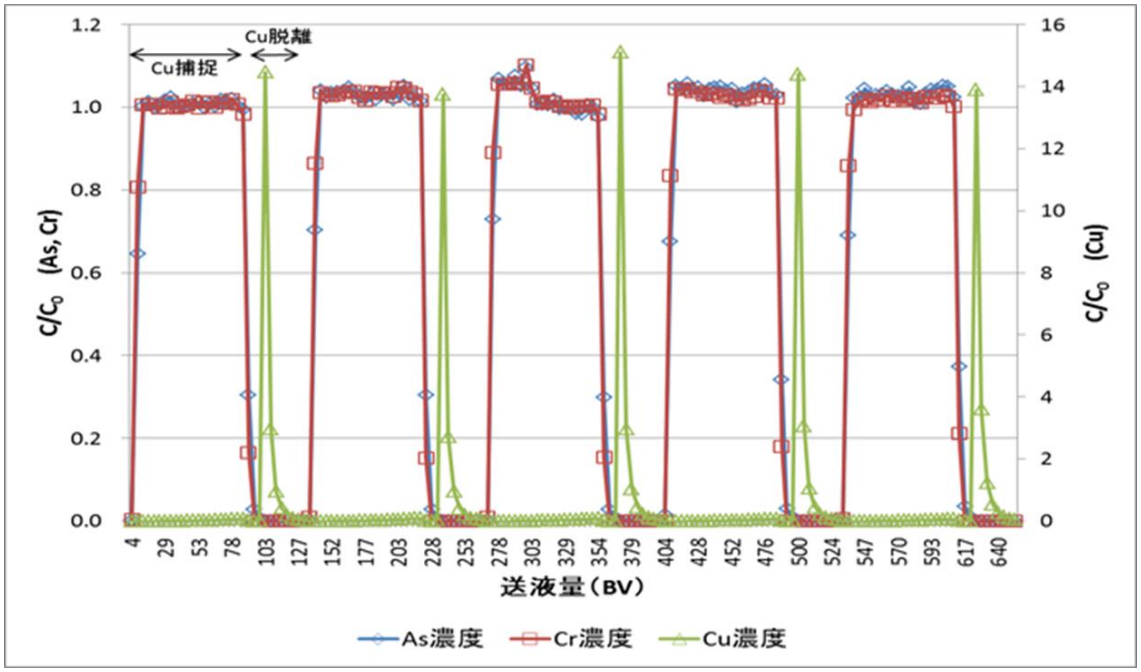


図６．３－１１　５回繰り返し銅回収脱離試験中の各 CCA 成分の濃度変化
（入手した CCA 木材中濃度に対応する実廃硫酸）

（２）高濃度実廃硫酸：0.5N 硫酸（Cr:1,243mg/l、 Cu:889mg/l、 As:1,162mg/l）の結果

高濃度実廃硫酸の調整後、CCA 成分の実測値は標記の通りであった。

図６．３－１２に（１）と同様、５回繰り返し銅回収脱離試験中の各 CCA 成分の濃度変化を、縦軸が処理液中成分濃度 C の処理前濃度 C_0 に対する比(C/C_0)、横軸が送液量として示した。

図６．３－１０に示した高濃度模擬廃硫酸に対する実験結果同様、分画採取量をわずか 0.5ml としたほか、希釈時は試験管の目盛を利用するなど、精度の粗い実験となったため、（１）よりばらつきの多いグラフとなったが、やはり５サイクルを通じ、6BV 程度の廃酸を処理しても、銅はほとんど破過しない一方、ヒ素やクロムはほぼ捕捉されず、10N 硫酸により銅が選択的に脱離回収されていることが明らかである。また、脱離回収量は、５サイクルを通じ、捕捉された銅の量とほぼ当量であった。この結果は、同程度の CCA 成分を含む模擬廃硫酸の結果と同様である。以上のことから、夾雑物を含む実廃硫酸で、かつ想定される上限濃度試料においても、５サイクルの間、処理能の劣化なく、ほぼ 100%近い銅を選択的に回収できることが分かった。

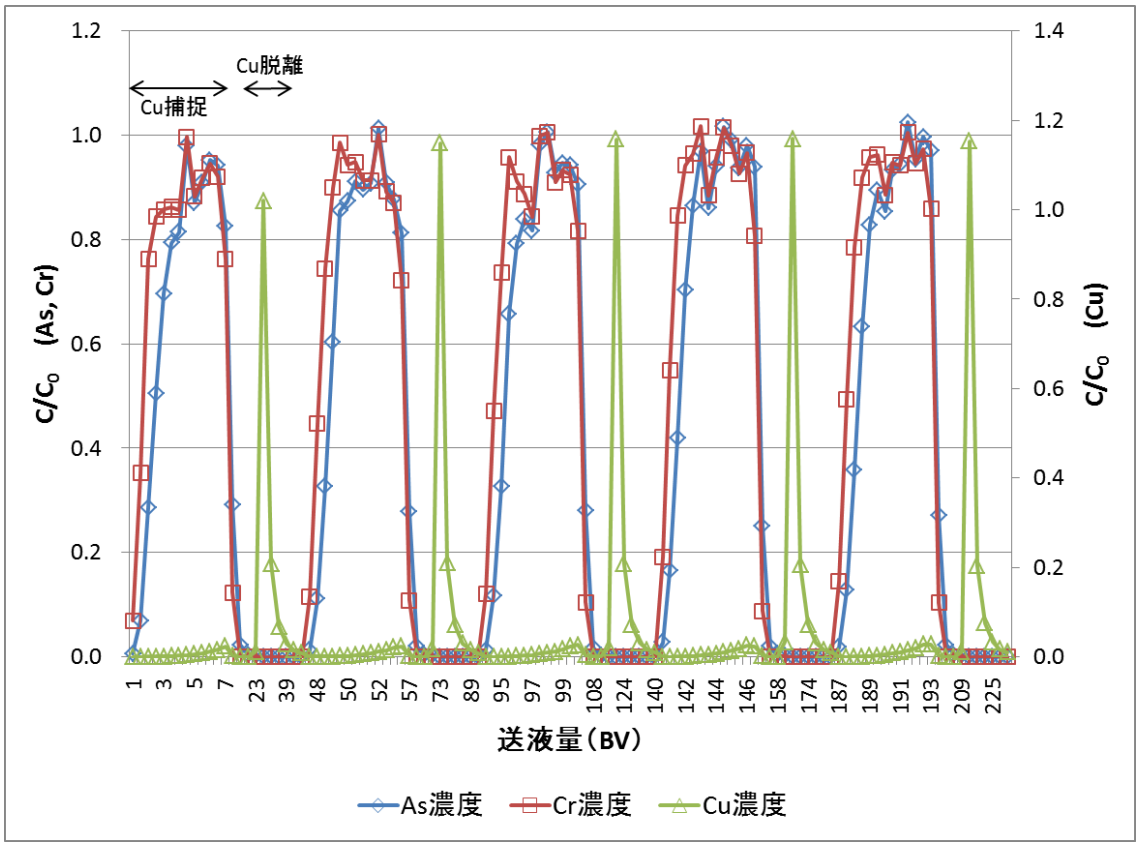


図６．３－１２　５回繰り返し銅回収脱離試験中の各 CCA 成分の濃度変化（高濃度実廃硫酸）

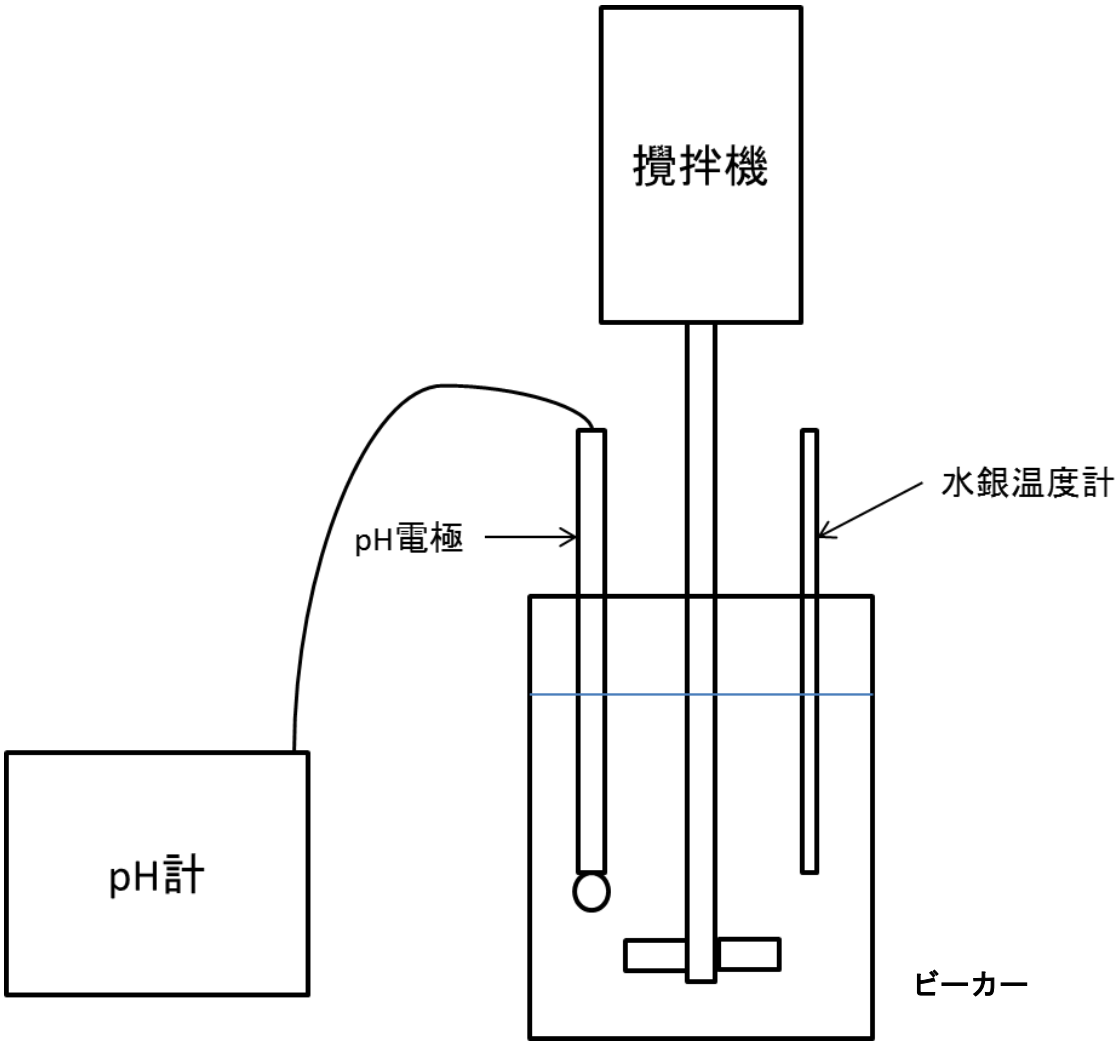
６．４　銅回収後の廃硫酸から、ヒ素やクロムの鉄塩による共沈処理条件の検討

６．４－１　実験条件の設定

鉄塩によるヒ素の共沈処理における最適 pH は４～５で、鉄塩が十分であれば pH３～７とされている[18]。一方、３価クロムのアルカリ沈殿処理の最適 pH は８から９とされていることから[19]、もしヒ素とクロムを pH の段階的調整により個別に沈殿回収できれば、クロムの沈殿物は有害なヒ素を含まない汚泥となり、その分コストを低減できる可能性があるほか、将来、クロムの資源化利用の道が開けた時のため、処分場に分別保管的に埋設しておくことも想定することができる。したがって、本節における共沈処理実験は、単に鉄塩によるヒ素とクロムの一括共沈処理の可否確認のみならず、廃硫酸に第２鉄イオンを添加後、pH の段階的上昇操作によるヒ素とクロムの個別沈殿処理の可能性についても同時に検討することとした。

６．４－２　実験装置

共沈処理実験に用いた装置の概略図を、各実験の共通条件とともに図６．４－１に示す。また、実際に組んだ装置の写真を図６．４－２に示した。



温度：室温
攪拌機：アズワン　トルネード　スタンダード　SM-103（300rpm に設定）
撹拌棒：アズワン　PTFE 撹拌棒（セントリフュージ型）回転羽根径 40mm
撹拌速度：300rpm
pH 計：TOA　HM-30V
ビーカーサイズ：300ml
廃酸量：250ml

図６．４－１　共沈処理実験装置の概略図

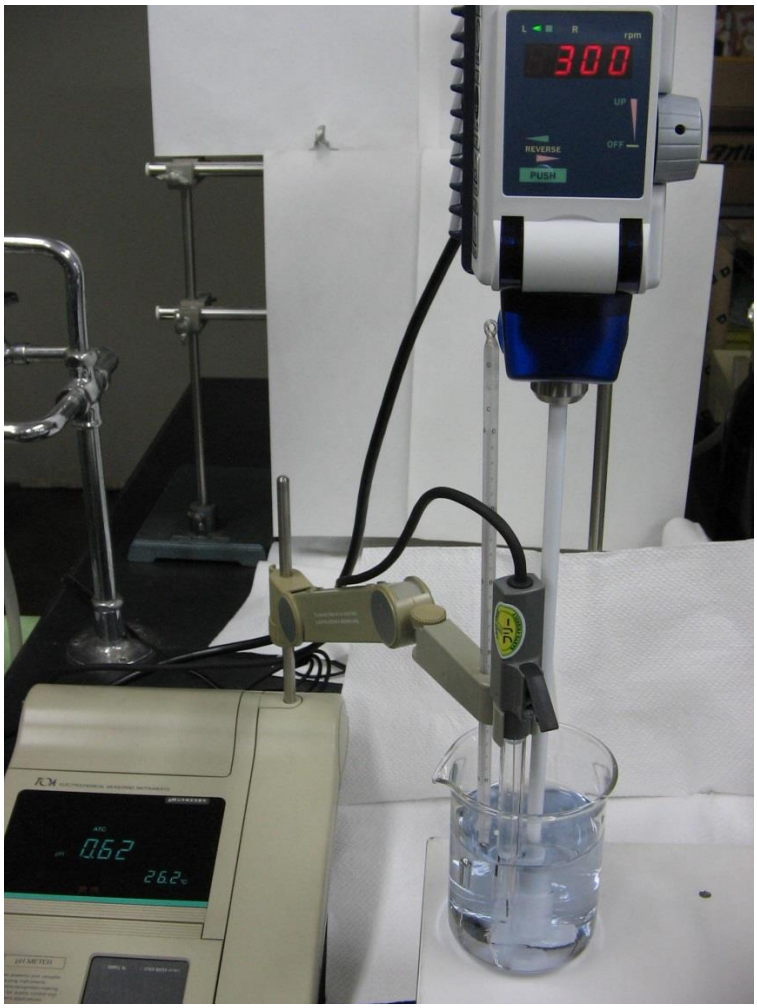


図６．４－２　共沈処理実験装置の写真

６．４－３　模擬廃硫酸の調整

（１）入手した CCA 木材中濃度に対応する模擬廃硫酸の調整

まず夾雑物の影響がない純粋な試薬から調整した廃硫酸（以後、模擬廃硫酸と記す）で、想定した処理プロセスが機能するか確認するため、模擬廃硫酸を以下のように調整した。

濃度設定の考えは６．３－３（１）と同じで、キレート樹脂により銅を選択的に回収処理後の廃硫酸を対象とすることから、６．３－３（１）で設定した濃度組成のうち、銅濃度をゼロとしたものをここでの模擬廃硫酸にすることとした。すなわち、模擬廃硫酸として、クロム 160mg/l、ヒ素 50mg/l を含む 0.5N 硫酸となるように溶液を調整した。

（２）高濃度模擬廃硫酸の調整

６．３－３（２）と同様、想定される CCA の上限濃度レベルである高濃度模擬廃硫酸（銅の回収処理後）として、クロム 1,229mg/l、ヒ素 1,206mg/l を含む 0.5N 硫酸を調整し、この濃度レベルでも想定した処理プロセスが機能するか確認を行った。

６．４－４　実廃硫酸の調整

（1）入手した CCA 木材に対する実廃硫酸の調整

模擬廃硫酸による実験後、実際に CCA 木材を処理した廃硫酸（以後、実廃硫酸と記す）でも処理プロセスが同様に機能するか確認するため、実廃硫酸を以下のように調整した。

まず６．３－４（１）の操作により、CCA 成分を含む実廃硫酸試料を調整し、そこから Dowex M4195 キレート樹脂処理により、銅を選択的回収除去したものをここでの実廃硫酸とした。Dowex M4195 キレート樹脂処理にあたってはカラム方式とし、以下の条件により行った。キレート樹脂の前処理は、純水で２回洗浄後、10%硫酸(2.17N)で洗浄し、カラムに湿式充填した。銅を選択的除去回収中の Dowex M4195 キレート樹脂カラムの写真を図６．４－３に示した。

カラム：オムニフィット　クロマトグラフィーカラム　標準カラム
　　内径 10ｍｍ　250ｍｍ長（有効長 220mm）
樹脂充填量：17.3ml（フル充填）
カートリッジチューブポンプ：井内盛栄堂　CTP－３型
流量：0.7ml/min(上向流)

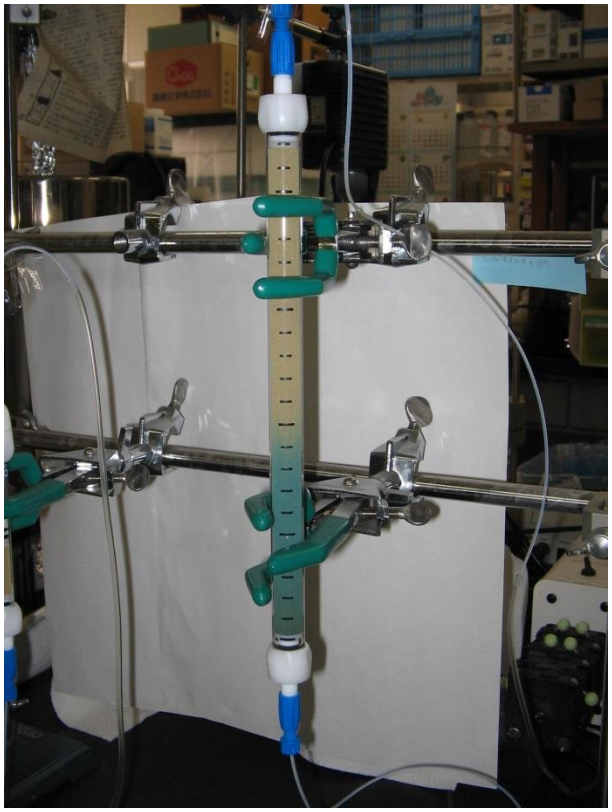


図６．４－３　実廃硫酸から銅を選択的除去回収中の Dowex M4195 キレート樹脂カラム

実廃硫酸は調整後、20 倍希釈し、イットリウム（Y)を内標準物質として ICP 発光分光分析装置によりヒ素、クロム、銅を実測した。

（2）高濃度実廃硫酸の調整

模擬廃硫酸の時と同様、想定される廃硫酸中 CCA 成分（銅を除く）の上限濃度をクロム 1,229mg/l、ヒ素 1,206mg/l とし、（1）で調整した実廃硫酸におよそ当該濃度となるよう、各試薬を付加した高濃度実廃硫酸も調整し、想定した処理プロセスが同様に機能するか確認するための試料とした。必要な各試薬量（銅を除く）の計算など、調整は６．３－４と同様に行った。

高濃度実廃硫酸は調整後、120 倍に希釈し、イットリウム（Y)を内標準物質として ICP 発光分光分析装置によりヒ素、クロムを実測した。

６．４－５　操作手順

図６．４－１、図６．４－２に示した共沈処理実験装置の 300ml ビーカーに、廃硫酸を 250ml 入れ、第 2 鉄塩を所定量添加した。文献によると [20]、ヒ素の鉄塩による共沈では、Fe/As モル比は 2.5 以上、pH は 5 前後で良好な結果が得られることから、まず各模擬廃硫酸に対し、Fe/As モル比は 2.5 の実験から始めることとした。鉄塩は、塩化鉄（Ⅲ）６水和物（キシダ化学：特級）から 5g-Fe/l 溶液、1M-Fe 溶液、3M-Fe 溶液の 3 種類を調整し、廃硫酸中のヒ素濃度や、設定したヒ鉄比に応じて使い分けた。pH の段階的上昇操作は、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0（場合によっては 8.0、8.5 も）に設定し、各所定 pH に調整後、10 分間反応時間を取り、各成分の溶存態濃度を定量するため、孔径 0.45μｍのディスポーザブルメンブレンフィルター（ADVANTEC 13HP045AN）により、1ml の濾過試料を採取した。各濾過試料は適宜希釈を行い、Y を内標準物質とする ICP 発光分光分析装置によりヒ素、クロム、銅、鉄を定量した。感度の低いヒ素の定量下限値(0.4mg/l)以下のサンプルについては、ICP 質量分析装置により、ロジウムやレニウムを内標準物質としてヒ素を定量した。

６．４－６　模擬廃硫酸による結果

（1）入手した CCA 木材中濃度に対応する模擬廃硫酸：0.5N 硫酸（Cr:160mg/l、As:50mg/l）の結果

図６．４－４に Fe/As モル比=2.5 の場合の各 pH ごとの濾液中ヒ素、クロム、鉄濃度の変化を示す。

これより、pH の段階的上昇操作を行ってもヒ素とクロムは共沈してしまい、個別沈殿処理はできていないことが分かった。鉄塩はヒ素のみならず 3 価のクロムなどとも共沈することが指摘されており [21]、本実験においても同様な反応が起きていたと考えられる。しかしながら、本実験条件においては、pH を 7 まで上げれば一律排水基準（As:0.1mg/l、

T-Cr:3mg/l）をいずれも達成できることが分かった。

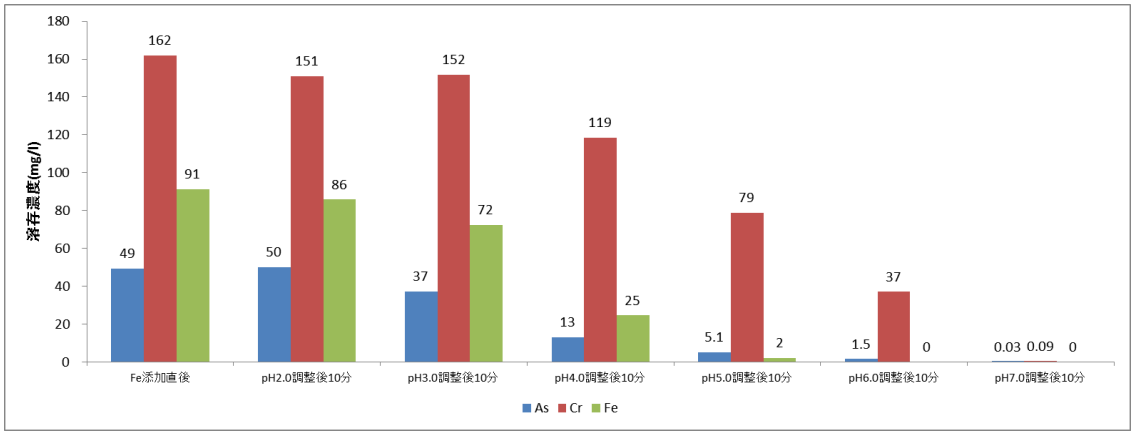


図６．４－４　各 pH ごとの濾液中ヒ素、クロム、鉄濃度の変化（Fe/As モル比=2.5）

（２）高濃度模擬廃硫酸：0.5N 硫酸（Cr:1,229mg/l、 As:1,206mg/l）の試験結果

図６．４－５に Fe/As モル比=2.5 の場合の各 pH ごとの濾液中ヒ素、クロム、鉄濃度の変化を示す。

やはり pH の段階的上昇操作を行ってもヒ素とクロムは共沈してしまい、個別沈殿処理はできていないことが分かった。しかしながら、本実験条件においては、pH を６まで上げた時点で、一律排水基準（As:0.1mg/l、 T-Cr:3mg/l）をいずれも達成できていた。

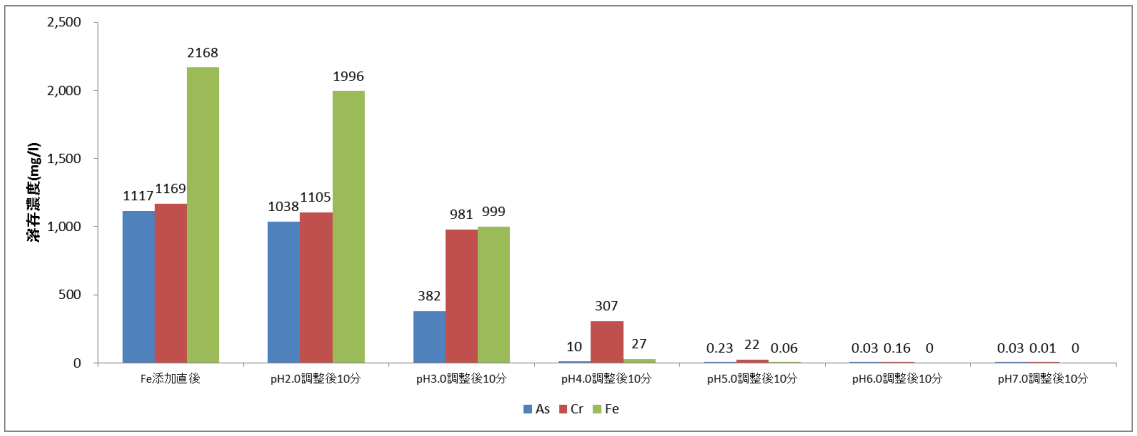


図６．４－５　各 pH ごとの濾液中ヒ素、クロム、鉄濃度の変化（Fe/As モル比=2.5）

６．４－７　実廃硫酸による結果

（１）入手した CCA 木材に対する実廃硫酸：0.5N 硫酸（Cr:155mg/l、 As:53.7mg/l、Cu＜0.1mg/l）の結果

実廃硫酸調整後、CCA 成分の実測値は標記の通りであった。

ア）Fe/As モル比=2.5 の場合

図６．４－６に Fe/As モル比=2.5 の場合の各 pH ごとの濾液中ヒ素、クロム、鉄濃度の変化を示す。

やはり pH の段階的上昇操作を行ってもヒ素とクロムは共沈してしまい、個別沈殿処理はできていないことが分かった。また、本実験条件においては、pH を 7 まで上げてもなお一律排水基準（As:0.1mg/l、 T-Cr:3mg/l）を大きく上回るヒ素:0.31mg/l、T-Cr:22mg/l が溶存していた。実廃硫酸には木材由来の DOC 成分が含まれ、各種重金属イオンは有機酸などと錯体を形成することが知られており、3 価クロムについてもそれが水処理を困難にすることが指摘されており [22]、五章の希硫酸抽出条件の検討にて DOC の抑制を図ったものの、同様な阻害が残ったものと考えられる。

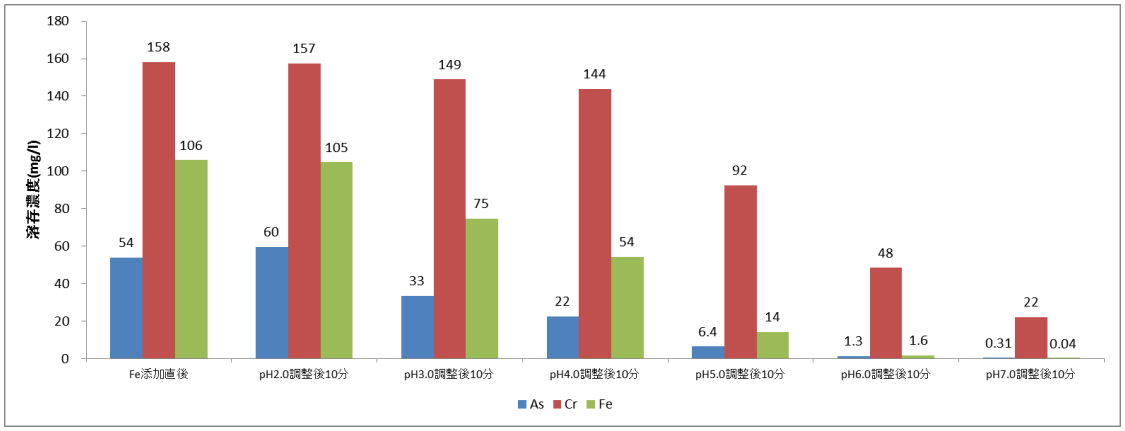


図６．４－６　各 pH ごとの濾液中ヒ素、クロム、鉄濃度の変化（Fe/As モル比=2.5）

イ）Fe/As モル比=5.0 の場合

図６．４－７　に Fe/As モル比=5.0 の場合の各 pH ごとの濾液中ヒ素、クロム、鉄濃度の変化を示す。

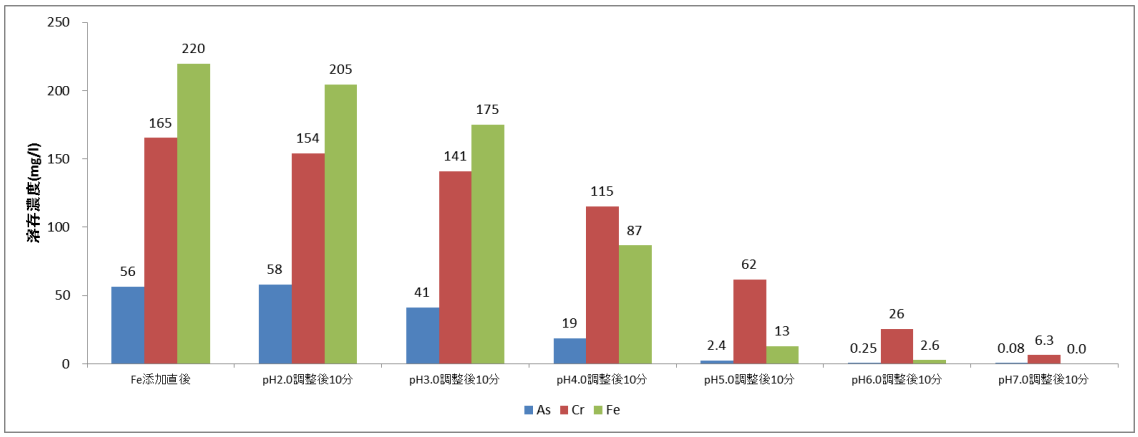


図６．４－７　各 pH ごとの濾液中ヒ素、クロム、鉄濃度の変化（Fe/As モル比=5.0）

Fe/As モル比を上げたことにより、ヒ素やクロムの除去成績はア)より向上し、pH＝７ではヒ素の一律排水基準（As:0.1mg/l）をクリアしたものの、 全クロムは 6.3mg/l で、まだ一律排水基準（T-Cr:3mg/l）を上回っていた。本廃硫酸試料では、クロム濃度がヒ素濃度より３倍程度高いことも、クロムの基準達成を難しくしているものと推測される。

ウ）Fe/As モル比=10.0 の場合

図６．４－８に Fe/As モル比=10.0 の場合の各 pH ごとのヒ素、クロム、鉄濃度の変化を示す。ヒ鉄比 5.0 では、pH=7 でも全クロムの基準をクリアできなかったが、クロムの最適沈殿 pH は 8～9 程度であることから [19]、ここでは段階的 pH の上昇操作を 8.0 および 8.5 まで行うこととした。

ヒ鉄比をさらに上げたことにより、ヒ素やクロムの除去成績はさらに向上し、pH を７まで上げれば、一律排水基準（As:0.1mg/l、T-Cr:3mg/l）をいずれも達成できることが分かった。一方、pH を 8.5 まで上げてしまうと、クロムの除去効果は増すものの、ヒ素が再溶解してしまうようで、一律排水基準（As:0.1mg/l）を上回る 0.12mg/l となっていた。

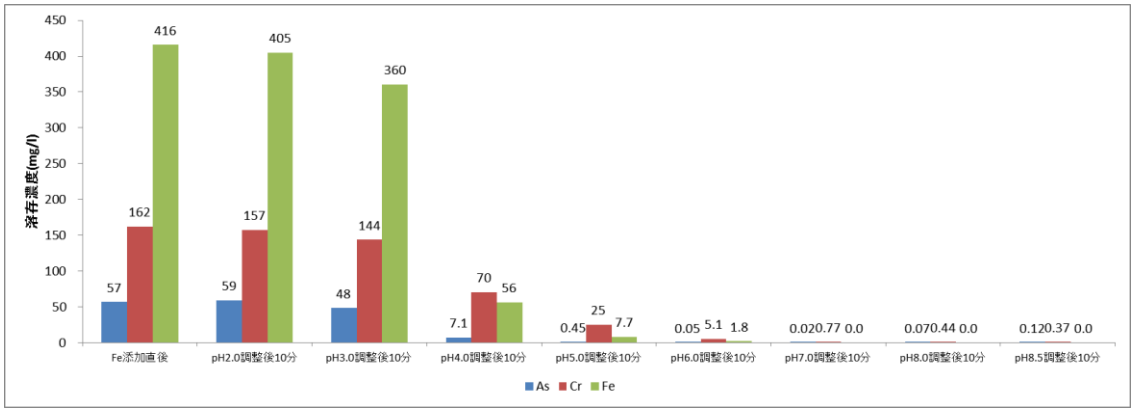


図６．４－８　各 pH ごとの濾液中ヒ素、クロム、鉄濃度の変化（Fe/As モル比=10.0）

（２）高濃度実廃硫酸：0.5N 硫酸（Cr:1,245mg/l、 As:1,183mg/l）の結果

高濃度実廃硫酸調整後、クロム、ヒ素の実測値は標記の通りであった。

図６．４－９に Fe/As モル比=2.5 の場合の各 pH ごとの濾液中ヒ素、クロム、鉄濃度の変化を示す。

やはり pH の段階的上昇操作を行ってもヒ素とクロムは共沈してしまい、個別沈殿処理はできていない。しかしながら、（１）の実廃硫酸ではこれまでヒ鉄比 2.5 では pH7 でのヒ素やクロムの共沈処理効果は良好でなかったが、ここでは高濃度試料でありながら、pH を６まで上げた時点で一律排水基準（As:0.1mg/l、T-Cr:3mg/l）をいずれも達成できていた。この結果は、高濃度模擬廃硫酸の時と同様で、ヒ素濃度の増大に比例させた鉄塩の添加は、ヒ素やクロムの共沈効果を大幅に向上させる効果をもたらすものと推測された。一方、pH

を８以上まで上げてしまうと、（１）ウ）の結果同様、ヒ素が再溶解して基準値を超えてしまっていた。これより、共沈処理では pH を 7 以上に上げ過ぎないように留意することも必要であることが分かった。

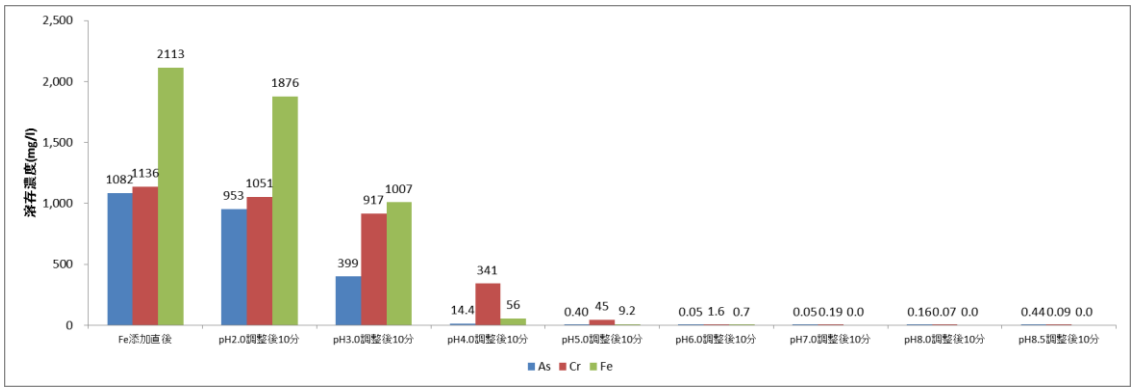


図６．４－９　各 pH ごとの濾液中ヒ素、クロム、鉄濃度の変化（Fe/As モル比=2.5）

６．５　CCA 木材の希硫酸抽出処理、廃硫酸からの銅回収、およびヒ素やクロムの共沈処理に係る試薬コスト

６．５－１　希硫酸抽出処理に必要な硫酸量

６．２－３のバイオエタノール化に関する経済性の検討において、年間 20,000kℓのプラント規模を想定した。その場合、表６．２－３より、原材料：250t/日、稼働日数：300 日/年、すなわち年間処理量：75,000t/年が想定されている。CCA 木材を固液比 7.5 重量%で希硫酸抽出処理するにあたり、CCA 木材が日量 250t であるならば、0.5N 硫酸は日量 3,333 m^3 必要となる。必要な硫酸を市販の工業用薬品である濃硫酸（工業用、96%、 36N、d=1.831 とみなす）に換算すると、84,769kg(=3,333,333ℓ×0.5N/36N×1.831kg/ℓ)である。また、廃硫酸中 CCA 成分濃度は、これまでの結果や試算から、入手した CCA 木材の場合、クロム 161mg/l、銅 81mg/l、ヒ素 54mg/l であり、米国木材保存協会（AWPA）の最高濃度規格の場合は、クロム 1,229mg/l、銅 879mg/l、ヒ素 1,206mg/l である。この両ケースにおける廃硫酸処理に係る各薬品使用量、銅の回収量を次節以降、それぞれのケースで試算する。

６．５－２　廃硫酸からの銅回収、ヒ素やクロムの共沈処理に係る薬品使用量と、銅の回収量

（１）入手した CCA 木材の場合

まず CCA 木材の年間処理量 75,000t 中に含まれる CCA 成分含有量を、５．２－３で定量した CCA 木材中の濃度(ヒ素：775mg/kg、クロム：2,474 mg/kg、銅：1,092 mg/kg)から算出すると、表６．５－１右欄のようになり、銅は 82t 含まれていることになる。１日あたりの CCA 木材処理量 250 t 中には、273kg の銅が含まれている計算である。ここで Dowex

M4195 キレート樹脂の銅吸着能は、仕様書では 35g/ℓ以上となっていることから、銅 273kg を吸着するには樹脂 7,800ℓが必要である。しかしカラム試験からも明らかなように、樹脂は飽和する前に破過が始まることから、カラムは 2 段組とし、さらに飽和したカラムは銅の脱離回収工程に回して別途同時処理することを想定し、カラムは全部で 3 本備えることを想定した。したがって必要な樹脂量は 3 倍の 23,400ℓとした。樹脂は通常の使用で 2 年間繰り返し使用できると仮定し、3 本備えることで 6 年間使用できると仮定した。すなわち 1 年あたりで 3,900ℓ必要と仮定した。

銅の脱離回収工程において使用する 10N 硫酸は、実験において 24BV ほど要したことから、ここでも単純に比例量が必要であると想定した。すなわち 7,800ℓの 24 倍：187,200ℓである。また、脱離回収した銅溶液は、さらに中和して銅を水酸化物沈殿として回収し、山元還元することを想定しており、必要な水酸化ナトリウム量は、使用する 10N 硫酸と等量とした。ここで、必要な硫酸や水酸化ナトリウムを、市販の工業用薬品である濃硫酸（工業用）や 48.5%NaOH 水溶液に換算すると、それぞれ濃硫酸（工業用、96%、36N、d=1.831 とみなす）が 95,212kg(=187,200ℓ×10N/36N×1.831kg/ℓ)、48.5％NaOH 水溶液が 154.4t(=10mol/ℓ×187,200ℓ×40g/mol / 0.485)である。

回収される 1 日あたりの水酸化銅量は、工程全体における銅の回収率を 96%と仮定すると、式量や原子量は $Cu(OH)_2$=97.56、Cu=63.55 で、1 日の投入 CCA 木材中の銅量が 273kg であるから、273×97.56/63.55×0.96=402kg と計算される。

一方、1 日あたりの銅回収後における廃硫酸量、その中に含まれるヒ素やクロムの濃度および含有量を表６．５－２に示す。ここで廃硫酸量は、５－２節で希硫酸抽出（固液比 7.5 重量%：チップ３ｇに対し希硫酸 40ｍｌ）の際、濾液がおよそ 33ml 採取されたことから、同様の比率で廃硫酸が生成するとみなし、2,750m^3 に設定した。また、廃硫酸中のヒ素やクロムの濃度は６．４－７（１）の実測結果から、クロム 155mg/l、ヒ素 53.7mg/l に設定した。また、共沈処理(pH7.0、10 分)に必要な鉄塩、水酸化ナトリウムの量は、６．３節の実験結果から、それぞれ Fe/As モル比を 10、投入した NaOH 溶液中の NaOH 量：5.02g（廃硫酸 250ｍｌに対し）であったことから、1 日あたりの廃硫酸（2,750m^3）の処理に必要な Fe^{3+}(t)、NaOH(t)を表６．５－３左欄に示すとともに、事業化時に購入が想定される各工業用薬品（38%塩化鉄（Ⅲ）溶液、48.5%NaOH 溶液）への換算値を右欄に示した。

表６．５－１　入手した CCA 木材中の濃度と CCA 木材 75,000t 中に含まれる CCA 成分含有量

	CCA 木材中の濃度（mg/kg）	CCA 木材 75、000t 中の含有量（ｔ）
Cr	2,474	186
Cu	1,092	82
As	775	58

表６．５－２　１日あたりの銅回収後における廃硫酸の概要

	量（m^3）	Cr (mg/l)	As (mg/l)	Cr 含有量（kg）	As 含有量（kg）
銅回収後の廃硫酸	2,750	155	53.7	426	148

表６．５－３　１日あたりの銅回収後における廃硫酸処理に必要な各薬品量

各式量：As=74.92、 Fe=55.85、 $FeCl_3$=162.2、 NaOH=40.0

Fe^{3+}	1.10t- Fe^{3+}（ヒ鉄モル比：10）	38%塩化鉄（Ⅲ）溶液換算：8.41t
NaOH	55.2t-NaOH	48.5%NaOH 水溶液換算：114t

（２）高濃度 CCA 木材の場合

（１）同様の手順で、まず CCA 木材 75,000t 中に含まれる CCA 成分含有量を、米国木材保存協会（AWPA）の最高濃度規格であるヒ素 17,000mg/kg、クロム 19,000 mg/kg、銅 12,000 mg/kg（６－２－２参照）から算出すると、表６．５－４右欄のようになり、銅は 900t 含まれていることになる。1 日あたりの CCA 木材処理量 250ｔ中には、3t の銅が含まれている計算である。ここで M4195 キレート樹脂の銅吸着能は、仕様書では 35g/l 以上となっていることから、銅 3t を吸着するには樹脂 85,714ℓが必要である。しかし（１）と同様に、樹脂は飽和する前に破過が始まることから、カラムは 2 段組とし、さらに飽和したカラムは銅の脱離回収工程に回して別途同時処理することを想定し、カラムは全部で 3 本備えることを想定すると、必要な樹脂量は 3 倍の 257,143ℓとなる。ただし樹脂は通常の使用で２年間繰り返し使用できると仮定し、3 本備えることで 6 年間使用できると仮定した。すなわち 1 年間あたりで 42,857ℓ必要と仮定した。

銅の脱離回収工程において使用する 10N 硫酸は、実験において 24BV ほど要したことから、ここでも単純に比例量が必要であると想定した。すなわち 85,714ℓの 24 倍：2,057kℓである。また、脱離回収した銅溶液は、さらに中和して銅を水酸化物沈殿として回収し、山元還元することを想定しており、必要な水酸化ナトリウム量は、使用する 10N 硫酸と等量とした。ここで、必要な硫酸や水酸化ナトリウムを、各工業用薬品である濃硫酸（工業用）や 48.5%NaOH 水溶液に換算すると、それぞれ濃硫酸（工業用、96%、 36N、 d=1.831 とみなす）が 1,046t(=2,057kℓ×10N/36N×1.831)、48.5%NaOH 水溶液が 1,696t(=10mol/ℓ×2,057,000ℓ×40g/mol / 0.485)である。回収される 1 日あたりの水酸化銅量は、工程全体における銅の回収率を 96%と仮定すると、式量や原子量が $Cu(OH)_2$=97.56、 Cu=63.55 であり、1 日の投入 CCA 木材中の銅量が 3t であるから、3,000×97.56/63.55×0.96=4,421kg と計算される。

一方、1 日あたりの銅回収後における廃硫酸量、その中に含まれるヒ素やクロムの濃度および含有量を表６．５－５に示す。ここで廃硫酸量は、（１）と同様、2,750m^3に設定した。

また、廃硫酸中のヒ素やクロムの濃度は６．４－７（２）の実測値から、クロム 1,245mg/l、ヒ素 1,183mg/l に設定した。また、鉄塩との共沈処理(pH7.0、10 分)に必要な鉄塩、水酸化ナトリウムの必要量は、６－３－７（２）の実験結果から、それぞれヒ鉄モル比：2.5、投入した NaOH 溶液中の NaOH 量：6.35g（廃硫酸 250ml に対し）であったことから、1 日あたりの廃硫酸（2,750m^3）の処理に必要な Fe^{3+}(t)、NaOH(t)を表６．５－６に示すとともに、事業化時に購入が想定される各工業用薬品（38%塩化鉄（Ⅲ）溶液、48.5%NaOH 溶液）への換算値を併せて示した。

表６．５－４　入手した CCA 木材 75,000t 中に含まれる CCA 成分量

	CCA 木材中の濃度（mg/kg）	CCA 木材 75、000t 中の含有量（t）
Cr	19,000	1,425
Cu	12,000	900
As	17,000	1,275

表６．５－５　1 日あたりの銅回収後における廃硫酸の概要

	量（m^3）	Cr (mg/l)	As (mg/l)	Cr 含有量（kg）	As 含有量（kg）
銅回収後の廃硫酸	2,750	1,245	1,183	3,424	3,253

表６．５－６　1 日あたりの銅回収後における廃硫酸処理に必要な各薬品量

各式量：As=74.92、 Fe=55.85、 $FeCl_3$=162.2、 NaOH=40.0

Fe^{3+}	6.06t- Fe^{3+}（ヒ鉄モル比：2.5）	38%塩化鉄（Ⅲ）溶液換算：46.3t
NaOH	69.9t-NaOH	48.5%NaOH 溶液換算：144t

６．５－３　試薬コストと回収水酸化銅の販売収入

（1）入手した CCA 木材の場合

６．５－１、６．５－２（１）の結果を基に、年間（稼働日数 300 日）に使用する各薬品類の必要量、その単価 [23]、それを基に算出した各薬品の年間費用を併せて表６．５－７に示した。単価に幅のあるものは上限単価を採用した。Dowex M4195 キレート樹脂については、試験研究用の 1kg 入りの定価が 85,100 円であり [24]、工業品価格はこの約 3 割の 25,000 円と仮定した。次に、年間に回収される水酸化銅の量、取引価格(産廃業者へのヒアリングより)、それを基に算出した水酸化銅の販売収入を表６．５－８に示した。

また、共沈処理により生じる 1 日当たりのスラッジの風乾重量は、実験の実測値から

0.34655g×2,750m^3/250ml=0.34655g×2,750,000/0.25=3.81t/日

スラッジの処分単価を 10 万円/t とすれば、この汚泥の処理費用は 38.1 万円/日となる。年間 300 日稼働ならば、11,430 万円/年と試算される。

なお、共沈処理後の有機性排水は、バイオエタノール化の排水処理工程で併せて処理できると考えられ、ここでは考慮しないこととした。

以上の値から CCA 木材単位重量当たりの処理・リサイクルに係る試薬コスト、銅の販売収入、スラッジの処分料金の合計は、

(610,368－3,015+11,430)/75,000（万円/t-CCA 木材）＝82,505（円/t-CCA 木材）

の支出と計算される。

よって、６．２－３（２）で試算した、CCA 木材を逆有償の 4 万円/t で調達して、希硫酸処理後の木質バイオマスからバイオエタノールを生産販売する収入との収支は、

39,120－82,505＝－43,385（円/t-CCA 木材）

すなわち、43,385（円/t-CCA 木材）の支出になると試算された。

表６．５－７　各薬品類の年間（稼働日数 300 日）使用量

（Dowex M4195 は、3 本のカラムのローテーションで 6 年間の使用に耐えると仮定）

	年間使用量	単価(円/kg)	年間費用（万円）
Dowex M4195 樹脂	3,900（ℓ） (d=42 lbs/ft^3)※	25,000	6562
濃硫酸（工業用　船）	(84,769+95,212)kg×300 日	15.8～17.5	94,490
48.5%NaOH 溶液（船）	(154.4+114) t ×300 日	58～62	499,224
38%塩化鉄（Ⅲ）溶液	8.41t×300 日	30～40	10,092
		合計	610,368

※1 ポンド(lbs) = 0.45359237 kg

1 フィート(ft) = 0.3048m

よって、d=42 lbs/ft^3＝673kg/m^3=0.673kg/ℓ

表６．５－８　年間（稼働日数 300 日）の回収 $Cu(OH)_2$ 量と販売収入

	年間回収量	単価(円/kg) ※	年間収入（万円）
回収 $Cu(OH)_2$	402kg×300 日	250	3,015

※銅のリサイクルに関する２０１４年１０月の取引価格(産廃業者へのヒアリングより)

①故銅：５７０円/ｋｇ

②粉状故銅・酸化銅：５５０円/ｋｇ

③銅滓(７０％以上)：２５０円/ｋｇ

銅滓(１５％以上１８％未満)：１８０円/ｋｇ

（2）高濃度 CCA 木材の場合

６．５－１、６．５－２（２）の結果を基に、各薬品類の年間（稼働日数 300 日）使用量（稼働日数 300 日）、その単価 [23]、それを基に算出した各薬品の年間費用を併せて表６．５－９に示した。単価に幅のあるものは上限単価を採用した。また、（１）同様、年間に回

収される水酸化銅の量、取引価格、それを基に算出した水酸化銅の販売収入を表６．５－１０に示した。

また、共沈処理により生じる１日あたりのスラッジの風乾重量は、実験の実測値から

2.89383g×2,750m³/250ml=0.34655g×2,750,000/0.25=31.8t/日

スラッジの処分単価を 10 万円/t とすれば、この汚泥の処理費用は 318 万円/日となる。年間 300 日稼働ならば、95,400 万円/年と試算される。

なお、共沈処理後の有機性排水は、バイオエタノール化の排水処理工程で併せて処理できると考えられ、ここでは考慮しないこととした。

以上の値から CCA 木材単位重量当たりの処理・リサイクルに係る試薬コスト、銅の販売収入、スラッジの処分料金の合計は、

(4,143,721－33,158+95,400)/75,000（万円/t-CCA 木材）＝560,795（円/t-CCA 木材）

の支出と計算される。

よって、６．２－３（２）で試算した、CCA 木材を逆有償の 4 万円/t で調達して、希硫酸処理後の木質バイオマスからバイオエタノールを生産販売する収入との収支は、

39,120－560,795＝－521,675（円/t-CCA 木材）

表６．５－９　年間（稼働日数 300 日）に使用する各薬品類の必要量

（Dowex M4195 は、１年間繰り返し使用に耐えると仮定）

	年間使用量	単価(円/kg)	年間費用（万円）
Dowex M4195 樹脂	42,857（ℓ） (d=42 lbs/ft³) ※	25,000	7,2107
濃硫酸（工業用　船）	(84,769+1,046,000)kg×300 日	15.8～17.5	593,654
48.5%NaOH 溶液（船）	(1696+144) t ×300 日	58～62	3,422,400
38%塩化鉄（Ⅲ）溶液	46.3t×300 日	30-40	55,560
		合計	4,143,721

※1 ポンド(lbs) = 0.453 592 37 kg

1 フィート(ft) = 0.3048m

よって、d=42 lbs/ft³＝673kg/m3=0.673kg/ℓ

表６．５－１０　年間（稼働日数 300 日）に回収する $Cu(OH)_2$ 量

	年間回収量	単価(円/kg) ※	年間収入（万円）
回収 $Cu(OH)_2$	4,421kg×300 日	250	33,158

※銅のリサイクルに関する２０１４年１０月の取引価格(産廃業者へのヒアリングより)

①故銅：５７０円/ｋｇ

②粉状故銅・酸化銅：５５０円/ｋｇ

③銅滓(７０％以上)：２５０円/ｋｇ

銅滓(１５％以上１８％未満)：１８０円/ｋｇ

すなわち、521,675（円/t-CCA 木材）の支出になると試算された。（１）の入手した CCA 木材の場合と比べて収支は大幅に悪化していることから、高濃度の CCA 成分を含む CCA 木材を適正処理するためには、処理料金も相応に徴収する必要があると言える。

６．５－４　コスト削減の余地について

前節のコスト試算においては、入手した CCA 木材（ヒ素：775mg/kg、クロム：2,474 mg/kg、銅：1,092 mg/kg）と、高濃度 CCA 木材（米国木材保存協会（AWPA）の最高濃度レベル規格：ヒ素 17,000mg/kg、クロム 19,000 mg/kg、銅 12,000 mg/kg）の 2 通りについて行ったが、国内では大雑把に見て前者程度の CCA 濃度レベルの CCA 木材が排出されていることから [25~30]、入手した CCA 木材に対する試算結果を基に考察する。その試算結果を、CCA 木材１ｔあたりに換算したフロー図を図６．５－１に示した。

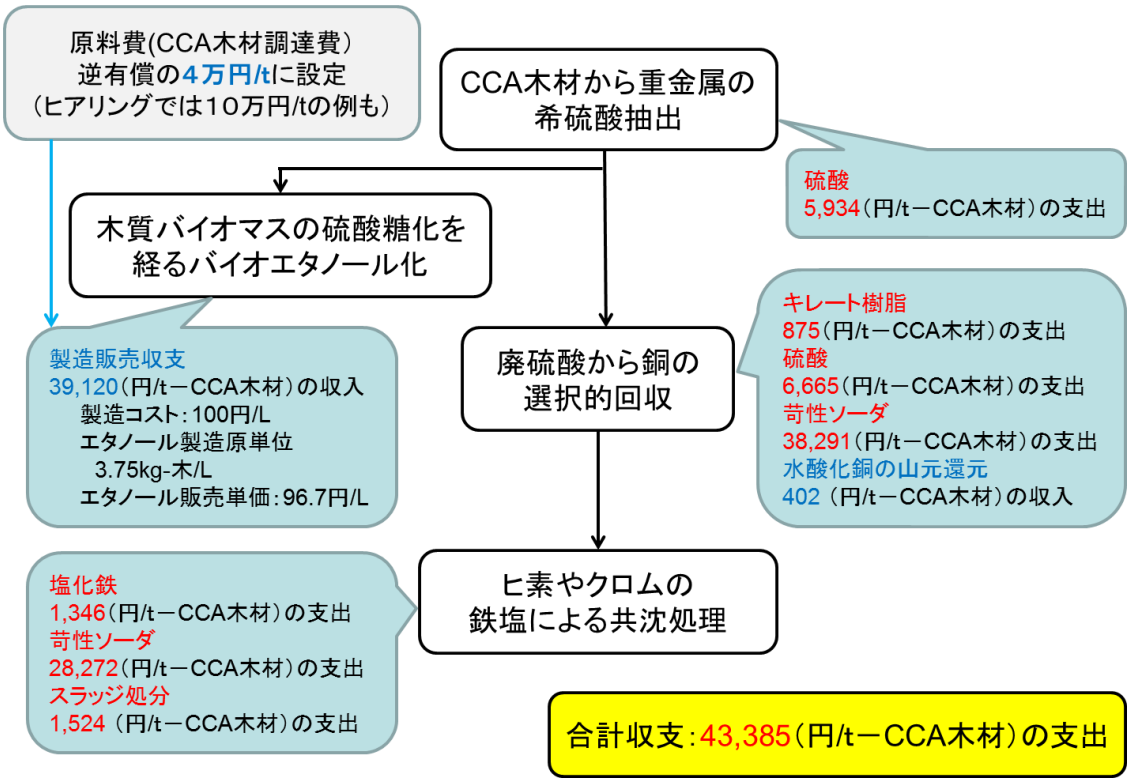


図６．５－１　提案する処理・リサイクルシステムの入手した CCA 木材に対するコスト試算結果

（１）樹脂からの銅脱離にアンモニア溶液を使用する場合

図６．５－１より、10N 硫酸による樹脂からの銅脱離、および脱離液の中和による水酸化銅の回収で、硫酸と特に苛性ソーダの薬品代に膨大なコストがかかることが明らかである。Dowex M4195 キレート樹脂の仕様書では、銅の脱離に 10N 硫酸のほか、2N アンモニ

ア水でも可能と記されている [16]。アンモニア水を選択した場合、脱離液の処理法として、スラリーの生成にも対応可能な横型回転羽根方式のアンモニアストリッピング法の適応が考えられる [31,32]。この場合、アンモニアの大部分は回収再利用可能で、他に必要な薬品はpH 調整程度のわずかなアルカリ添加剤のみであり、アンモニアが回収されるにつれ、水酸化銅も必然的に沈殿回収できると考えられることから、この工程におけるコストの大半を削減出来るものと考えられる。

（2）CCA 成分の希硫酸抽出処理における固液比を上げる場合

CCA 成分の希硫酸抽出処理では、撹拌可能な流動性を持たせるため、固液比 7.5 重量%で行ったが、チップが希硫酸に馴染むにつれて流動性が大きく向上していたため、文献 [33] のように固液比 15 重量%で行うことも可能と考えられる。この場合、CCA 成分抽出用の硫酸使用量、並びに共沈用の苛性ソーダ使用量を半減することが出来、これによっても大幅にコストを削減することができる。固液比を上げることにより、CCA 成分の抽出率が多少低下することが予想されるが、実プラントでは図６．５－２に示すような連続向流浸出を行うことが想定され、これにより抽出率を向上できると考えられる。

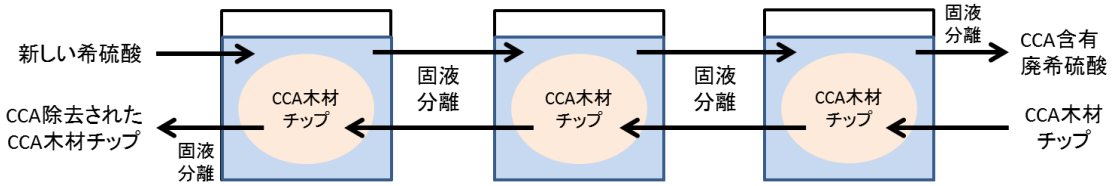


図６．５－２　連続向流浸出のフロー図

（3）得られる水酸化銅を酸化銅に転換する場合

さらに、回収した水酸化銅については、80℃程度に加熱するだけで酸化銅に変わる性質があり、すなわち取引価格を 2 倍以上に高められる可能性もある（表６．５－１０※参照）。工程内の余熱などを使って酸化銅への転換処理を行えば、さらに経済性を向上できると考えられる。

（4）銅の回収もせず、廃硫酸中の CCA 成分を一括共沈処理する場合

銅化合物の取引価格は貴金属のように高くはないため、上述の対策を講じてもコストが割に合わない場合は、資源の有効利用、環境負荷の観点からは問題と考えられるが、廃硫酸中の CCA 成分をすべて一括共沈処理する選択肢もある。その場合、図６．５－２の銅回収に係るコストは全て不要で、CCA 成分一括共沈用の苛性ソーダ等の必要量が若干増える程度と考えられる。

（5）将来の課題

本研究では、廃硫酸からリサイクルルートの存在する銅のみを回収し、ヒ素やクロムは共沈処理した。しかし 3 価のクロムは 3 価クロム系化成処理[22]、ヒ酸は薬品等の原料として使われており[34]、必要な純度まで精製できればリサイクルルートを作り出すことも可能と考えられる。硫酸を中和することなくヒ素やクロムも分離することが出来れば、硫酸を何度か再利用することもできると考えられる。以上のことを低コストで出来る技術が確立できれば、CCA 木材の処理・リサイクルの実現性はより高まると考えられる。

６．６　六章のまとめ

本章では、CCA 木材から希硫酸による重金属除去後の木質バイオマスと副産物リサイクルについて、その可能性と、希硫酸抽出からの一連技術のコスト収支について検討を行った。その結果、木質バイオマスの硫酸糖化法によるバイオエタノール化については、重金属の希硫酸抽出により、発酵阻害を抑制できるレベルまで重金属を除去できることから、バイオエタノール化は可能であり、有害廃棄物として逆有償の調達価格が想定される CCA 木材のバイオエタノール化の事業採算性は、後段の廃酸処理コストによってはかなり期待できるものと考えられた。

続いて廃硫酸から銅を回収し、ヒ素やクロムを鉄塩によって個別または共沈処理するプロセスについて検討を行った。その結果、想定される最高濃度の CCA 成分を含む廃硫酸に対しても、キレート樹脂 Dowex M4195 により、0.5N 硫酸ベースの CCA 成分含有廃硫酸から銅を選択的に回収できること。その後のヒ素やクロムの鉄塩による共沈処理については、ヒ素とクロムの個別分離までは出来なかったが、いずれも一律排水基準値以下まで処理できることが分かった。

一連のコスト評価については、調達した CCA 木材の CCA 濃度レベルの場合、原料費を除外したバイオエタノールの製造コスト＝100 円/ℓ 、CCA 木材の調達価格を逆有償 4 万円/t、木質バイオマスからのバイオエタノール製造原単位を 3.75t-バイオマス/kℓ-エタノール、ガソリン店頭価格を 2014 年秋時点の価格帯から 150 円/ℓ、エタノールの妥当単価＝96.7 円/ℓと設定すれば、提案する CCA 木材の処理・リサイクルシステムのコスト収支は、廃酸処理部分のプラントコストなどを考慮していないが

39,120－82,504=－43,385（円/t-CCA 木材）

すなわち 43,385（円/t-CCA 木材）の支出と試算された。しかしながら工程の見直しにより、コストには大幅な削減余地があることから、提案する処理・リサイクルシステムの実用化は可能であると考える。

参考文献（第六章）

1） 鈴木実：（株）DINS 堺バイオエタノール事業所のエコタウン事業について－廃木材を原料として燃料用バイオエタノールを製造する事業の紹介－， 都市清掃， 第 67 巻第 321 号， pp. 32-35， 2014

2) 奥田直之，早川智基，能村隆：木質系バイオマスからのエタノール製造技術の開発，第22回エネルギー・資源学会研究発表会講演論文集，pp.385-388，2003
3) 財団法人新エネルギー財団編：バイオマス技術ハンドブック，pp.522，オーム社，2008
4) 財団法人新エネルギー財団編：バイオマス技術ハンドブック，pp.534，オーム社，2008
5) 財団法人新エネルギー財団編：バイオマス技術ハンドブック，pp.522-523，オーム社，2008
6) 財団法人新エネルギー財団編：バイオマス技術ハンドブック，pp.529，オーム社，2008
7) 岩崎克己：我が国における CCA 木材保存材の開発とその処理木材市場の盛衰の技術的背景，木材保存，Vol.29-5，pp.192-216，2003
8) 今村祐嗣：薬剤処理木材のリサイクル/廃棄処理，第16回木質ボード・木質複合材料シンポジウム会議録，pp.37-47，2000
9) バイオ燃料技術革新協議会：バイオ燃料技術革新計画，pp.1-13，平成20年3月
10) 朝野賢司，美濃輪智朗：日本におけるバイオエタノールの生産コストと CO_2 削減コスト分析，日本エネルギー学会誌，Vol.87，No.12，pp.957-963，2007
11) 財団法人新エネルギー財団編：バイオマス技術ハンドブック，pp.548-552，オーム社，2008
12) 栗田工業（株）監修，惠藤良弘，中原敏次：現場で役立つ無機排水処理技術，pp.148-151，pp.158-159，pp.172-175，工業調査会，2005
13) 神崎愷監修　日本イオン交換学会編：図解最先端イオン交換技術のすべて，pp.22-25，工業調査会，2009
14) （社）日本分析化学会イオンクロマトグラフィー研究懇談会編集：役に立つイオンクロマト分析，みみずく舎，pp.21，2009
15) （社）日本分析化学会イオンクロマトグラフィー研究懇談会編集：役に立つイオンクロマト分析，みみずく舎，pp.26-27，2009
16) http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_006f/0901b8038006f241.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-01817.pdf&fromPage=GetDoc
17) Jacobi，G.， SOLO-GABRIELE，H.，Shibata，T.：Evaluation of commercial landscaping mulch for possible contamination from CCA，*Waste Management*，Vol.27，No.12，pp.1765-1773，2007
18) 栗田工業(株)監修，惠藤良弘，中原敏次：現場で役立つ無機排水処理技術，pp.150-151，工業調査会，2005
19) 三好康彦：汚水・排水処理の知識と技術，pp.178，オーム社，2002
20) 栗田工業（株）監修，吉村二三隆著：これでわかる水処理技術，pp.84-86，工業調査会，2002
21) Janin，A.，Zaviska，F.，Drogui，P.，Blais，J.，Mercier，G.：Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wastes using electrochemical technology and chemical precipitation，*Hydrometallurgy*，Vol.169，pp.136-145，2009
22) 三井由香里：3価クロム系化成処理排水の処理に関する研究（第2報），山梨県工業技術センター研究報告，No.23，pp.76-78，2009
23) 2013年版 16313 の化学商品，化学工業日報社，2013
24) https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/SAJ/Brochure/1/j_resin6.pdf#search='M4195+%E4%BE%A1%E6%A0%BC'
25) 阿賀裕英，酒井茂克，岩田理樹，村田清康，加藤拓紀：CCA 処理木材の焼却処理に伴う CCA 成分の挙動調査例，第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.1485-1487，2004
26) 北海道立総合研究機構、北海道大学：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，平成22年度廃棄物処理等科学研究費補助金総合研究報告書，pp.34-35，2011
27) 斎藤邦彦、坂本広美、渡辺久典、吉野秀吉：未使用及び廃材となった CCA 処理木材中の重金属類について，神奈川県環境科学センター研究報告，第28号，pp.66-72，2005
28) 吉野秀吉，坂本広美，斉藤邦彦，渡辺久典：建設発生木材のリサイクルチップおよび製品に含まれる防腐剤の含有量，平成16年度第13回環境科学センター業績発表会要旨集，pp.21-24，2004
29) 浅利美鈴，平井康宏，水谷聡，高月紘、酒井伸一：廃棄過程にある薬剤処理木材の溶出

挙動及び燃焼挙動，環境衛生工学研究，第 15 巻第 3 号,pp.48-53,2001
30) 阿賀　裕英，古市　徹，石井　一英，谷川　昇：廃 CCA 処理木材の適正処理・資源化システム構築に関する研究　～解体・再資源化業者への実態調査と CCA 成分除去法の実験的検討～，土木学会論文集 G（環境），第 69 巻第 6 号，pp.Ⅱ_391-Ⅱ_400,2013
31) 森謙一:排水の窒素対策 アンモニアストリッピング法による高濃度アンモニア含有廃液処理，環境管理，Vol.34，No.7，pp.663-669，1998
32) 大西彬聡:窒素除去に関する技術動向，環境管理，Vol.34，No.7，pp.643-652，1998
33) Janin, A., Blais, J., Mercier, G., Drogui, P. ： Optimization of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.169, pp.136-145, 2009
34) http://mric.jogmec.go.jp/public/report/2012-05/44.As_20120619.pdf#search='JOFMEC+%E3%83%92%E7%B4%A0+%E3%83%9E%E3%83%86%E3%83%AA%E3%82%A2%E3%83%AB%E3%83%95%E3%83%AD%E3%83%BC'

第七章　結論

本研究では、CCA 木材の処理の現状や課題を明らかにして分別推進策などの改善策を提案するのみならず、処理・リサイクル技術についても検討を行い、CCA 木材の発生・分別段階から処理・リサイクルに至るまでの一貫した適正処理システムを提案した。本研究の総括を以下に述べる。

第 1 章では、本研究の背景と目的について述べた。CCA（クロム・銅・ヒ素化合物系木材保存剤の略称）は、1960 年前後から世界中に広く普及した木材保存剤で、その有害性から先進国を中心に規制などで市場は大きく縮小する流れにあるものの、これまで供用されてきた CCA 木材が老朽化等で廃棄されつつあり、その適正処理が世界的に大きな課題となっている。国内では今後、解体住宅からの CCA 処理土台だけで年間およそ 20 万 m3 余りもの排出が見込まれており、有効なリサイクル技術が確立されていないことから、建設リサイクル法基本方針では「分別して焼却又は埋立を適正に行う必要がある。」とされている。しかしながら一般的な産廃焼却施設での焼却や埋立処理の適正性については情報に乏しい。さらには、CCA 木材の分別に強制力がないことから、不十分な分別によるボイラー燃料や家畜敷料等への混入が懸念されており、実態把握もほとんどされていない状況にある。これらの実態を明らかにして問題があれば改善を図ることはもちろん、リサイクル技術の早期確立がこれらの問題改善につながるほか、資源の循環利用という観点からも重要であり、建設リサイクル法基本方針においてもその必要性が明記されている。そこで本研究では、今後も大量の排出と不適正な処理が予想される CCA 木材を適正な処理・リサイクルシステムへ導くため、①現行処理の適正性について焼却試験や溶出試験を行って検討するほか、分別処理状況をアンケート調査やサンプル調査等で明らかにし、問題点があれば改善策を提案すること、②処理・リサイクル技術について、重金属除去条件の検討を行うほか、木質バイオマスと副産物のリサイクル実用化に向けた実験的・経済的検討を行って、処理・リサイクルシステムを提案することを目的とした。

第 2 章では、CCA 木材の廃棄処理に係る法規制と現行の処理に係る課題について、文献調査を中心に整理し、国内外ともに不十分な法規制のため、ボイラー燃料や家畜敷料などへの混入や、分別されて廃棄処理される場合も、必要な対策が不十分あるいは不明確で、環境汚染が懸念される実態があり、国内では実態調査がほとんど行われていないことが分かった。CCA 木材の処理・リサイクル技術については、これまで世界的には様々な研究が行われているが、環境汚染リスクの低い溶媒抽出処理法については、コストなどの課題から実用化の報告例はなく、本研究で提案するような木質バイオマスと金属成分双方の資源化に至るまで、一貫した処理・リサイクルシステムとして検討している研究例も無いことを述べた。

第 3 章では、まず現行の焼却や埋立処理の適正性を判断するため、既存産廃焼却施設における焼却試験や、焼却前後の溶出試験を行った。焼却試験からは、バグフィルター出口

でヒ素が 1.152mg/Nm³ 検出され、国内では排ガス規制値が設定されていないので EU の排ガス規制値（0.5mg/m³）と比較するとこれを大きく上回るほか、既報試験例（0.0040 mg/Nm³）との差があり、排ガス処理設備の性能によっては支障の可能性あるレベルでヒ素が揮散することが分かった。また、溶出試験からは、焼却の有無によらず参考値ながらヒ素が特別管理産業廃棄物の該当基準（0.3mg/l）を大幅に上回る 2.31～8.24mg/l 溶出したほか、炉床残渣からは六価クロムも同基準（1.5mg/l）をはるかに上回る 241mg/l 溶出した。したがって管理型最終処分場への埋立にあたっては不溶化処理が必要であるが、必要な処理法について情報を見つけることは出来なかった。続いて CCA 木材の分別処理状況を明らかにするため、まず解体業者に対するアンケート調査を行った結果、分別を実施している業者は約 6 割に留まり、分別を実施していても目視判別の精度の低さから大半は見落とされ、CCA 木材の約 7 割が分別漏れしていると見積もられた。また、ボイラー燃料、ボード原料など木くずの各種リサイクル品への混入状況を調べるため、サンプル調査、関連文献調査を行った結果、ボイラー燃料やボード原料の計 11 サンプルの全てからヒ素が 0.71～7.9mg/kg、木質家畜敷料 85 サンプル中 9 サンプルからヒ素が 2mg/kg 以上（最大 14mg/kg）検出され、いずれも国内に基準値はないので、ドイツにおいてリサイクル木材に定められたヒ素の基準値（2 mg/kg）と比較すると、いずれもこれを大きく上回るものがあることが分かった。

第 4 章では、2 章や 3 章の結果を基に、まず CCA 木材の現状処理改善策として、①分別推進のためには解体業者への CCA 木材に関する基本的情報の周知徹底、簡便で確実な判別法の普及促進、処理施設の受け入れ体制整備の促進、一定の強制力が必要であること、②適正な焼却や埋立のためには、ヒ素の排ガス規制値設定のほか、必要な排ガス処理設備の性能、埋立時に必要な重金属不溶化処理法が明示されるべきであると提案した。さらに、③リサイクルを考慮した処理技術について検討を行い、希硫酸による重金属除去後、木質バイオマスは硫酸糖化により合理的にバイオエタノール化し、廃酸中の金属について当面はリサイクルルートの存在する銅のみを回収、ヒ素やクロムは鉄塩を用いて共沈処理するシステムを提案した。

第 5 章では、CCA 木材から重金属を除去するための希硫酸処理条件を検討し、廃酸からの銅の選択的回収操作等への影響や、最終的な有機性廃水処理の負荷をなるべく抑制できるよう、木質成分の溶出を抑制しつつ，重金属を効率的に抽出できる条件として、CCA 木材のチップ化試料に対し、0.5N 硫酸、固液比 7.5%、50℃、8 時間の処理により、ヒ素、銅を 90%以上、クロムも 90%近く除去できること、有機炭素溶出率はその場合、約 2%に抑制できることを示した。

第 6 章では、木質バイオマスの硫酸糖化を経るバイオエタノール化の可能性、廃硫酸からリサイクルルートが存在する銅のみを選択的に回収する手法、その後のヒ素やクロムの鉄塩による共沈処理法について検討を行ったほか、5 章の希硫酸処理からそれぞれに至るまでの経済性試算も行った。その結果、①木質バイオマスの硫酸糖化を経るバイオエタノール化については、発酵阻害を抑制できるレベルまで CCA 木材中の重金属を希硫酸抽出で

きることから、処理後の木材をバイオエタノール原料として使用可能であること、②廃硫酸から銅の選択的回収については、想定される最高濃度の CCA 成分を含む廃硫酸に対してもキレート樹脂 Dowex M4195 により 100%近く回収できること、③その後のヒ素やクロムの鉄塩による共沈処理については、いずれも一律排水基準値以下まで処理できることを示した。④一連のコスト評価については、入手した CCA 木材の CCA 成分濃度レベルの場合、CCA 木材の調達価格を逆有償 4 万円/t とし、エタノールを 96.7 円/l で販売すると、提案する処理・リサイクルシステムの収支は、廃酸処理部分のプラントコストなどを考慮していないが 43,385（円/t-CCA 木材）の支出と見積もられた。しかしこのコスト収支は工程の見直しによって大幅な改善余地があることも示し、提案する処理・リサイクルシステムは実用化できる可能性があることを示した。

第 7 章は総括であり、論文全体の成果を要約した。

一定の強制力などによる分別の徹底と相応な処理料金を前提とする CCA 木材の適正な処理・リサイクルシステムを提案した。

謝辞

本論文をとりまとめるにあたり、5 年の歳月を費やすことになってしまいましたが、常に大局的な観点から最後まで一貫して適切なご指導を賜りました北海道大学大学院工学院環境創生工学専攻　古市徹特任教授、石井一英准教授に深甚の謝意を表します。

また、副査である北方圏環境政策工学専攻　蟹江俊仁教授、環境循環システム専攻　広吉直樹教授には、本論文を完成させるにあたり、示唆に富んだ大変有益なご助言、ご指摘を賜り、心より謝意を表します。

そして、アンケート調査において、懇切丁寧に的確なご指導をいただいた公益財団法人日本産業廃棄物処理振興センターの谷川昇先生に心より感謝申し上げます。

同じくアンケート調査において、適切なご助言やご協力をいただいた公益社団法人北海道産業廃棄物協会の川嶋幸治氏に感謝申し上げます。

さらに、本研究の開始当初から、木材の専門家として常に的確で有益なご教示、ご助言をいただいた地方独立行政法人北海道立総合研究機構森林研究本部林産試験場の山崎亨史氏、清野新一氏、檜山亮氏に心よりお礼申し上げます。

また、家畜敷料への CCA 木材混入状況に関する情報をはじめとする有益な情報、知見をご教示いただいた酪農学園大学の能田淳准教授に感謝申し上げます。

本研究の一部は、環境省環境研究総合推進費補助金研究事業により行われました。プロジェクトメンバー、関係各位に感謝申し上げます。

最後に、本論文の作成にあたり、さまざまなサポートをしていただいた北海道大学大学院工学院環境創生工学専攻循環計画システム研究室の翁御棋助教、秘書の小島久美子氏、関原由起枝氏、学生の皆様、そしてエコセーフエナジー分野（寄附分野）の藤山淳史特任助教に感謝致します。