【 論 文 】

薬剤処理された木質廃棄物からの触媒調製

大 竹 哲 也*・穴 戸 昌 広*・安 藤 則 男**・小 林 正 男***

【要 旨】 現在建築廃木材の大部分が、再利用されることなく埋立てなどにより処理されている。これは廃木材の中に有害な成分を含む薬剤で防腐処理を施されたものが混入しており、その分別が困難なためである。防腐剤の中で最も問題視されているものがCCA 薬剤である。CCA 薬剤は銅 (Cu)、クロム (Cr)、ヒ素 (As) の化合物を含み、これらが木材のセルロースなどの多糖類と結合し、水に難溶な化合物を構成して木材の腐食を防いでいる。

本研究ではCCA 薬剤中に含まれている銅およびクロムが触媒に用いられていることに着目した。そしてメタノールの水蒸気改質反応を対象としCCA 処理木材を炭化した場合の触媒活性、および触媒担体としての可能性を検討した。その結果CCA 処理木材を炭化しただけでは含まれる金属濃度が低いために触媒活性はほとんど見られなかったが、担体として用いた場合は木材への金属水溶液の含浸、炭化、賦活といった簡単な処理により触媒活性を発現する材料が得られることを確認した。これにより、CCA 処理木材など難処理物の分別を必要としない建築廃木材再利用の可能性が見いだされた。

キーワード：CCA 処理木材、廃木材、リサイクル、触媒担体、木炭

1. 緒 言

現在国内では木質廃棄物が年間およそ 1,500 万 ton 排出されている。この中で間伐材 400 万 ton は収集が困難なためにほとんど再利用されていない。しかし残りは収集が容易、または義務づけられている廃木材である。このうち製材工場から出る 600 万 ton の製材残材については、90% が再利用されている。しかし 500 万 ton 排出される建築廃木材の再利用率は、建築リサイクル法が施行された現在でも 40% でしかなく、残りは埋立処分されている^{1,2)}。これは建築廃木材中に、白蟻の食害を防ぐために有害な成分を含む薬剤で処理した木材が混入しており、その分別が困難なためである。この防蟻剤として、主に CCA 薬剤と呼ばれるものが長期間、広範囲において使用されてきた。CCA 薬剤は銅 (Cu)、クロム

(Cr)、ヒ素 (As) を主成分としており、これらの成分の有毒性のため建築廃木材の再利用が困難となっている。

またこの他にも、廃木材を再利用した製品が再びごみとなった場合の有効利用法が問題となっている。現在行われている廃木材の再利用方法は、粉碎または炭化などの処理を伴うものが大部分を占める。これらの処理は木材の質の低下をもたらすため、再利用物が再び廃棄物となった場合に繰返しリサイクルを行うことが困難である。以上のことから薬剤処理木材および低品位廃木材などの難処理廃木材を対象に、その最終処分までのステップ数を増やし、さらに木質バイオマスの循環システム構築に役立つ技術開発が求められている。

本研究ではこれらの木質廃棄物の有効利用手段として、金属塩水溶液を含浸した木材を還元雰囲気中で炭化することにより、表面に金属微粒子が分散した木炭が得られることに着目した。この炭素-金属複合体の形態は、炭素担持金属触媒とほぼ同様であることから触媒活性の発現が期待される。さらに CCA 処理木材に含まれるクロム、銅といった成分は、触媒として使用されている金属であるため、その有効利用につながるものと考えた。以上のことをふまえ、木材を原料に炭素-金属複合体の調製を行い、その触媒活性について検討した。そして低品位木

原稿受付 2004. 9. 13 原稿受理 2005. 4. 5

* 山形大学工学部 物質化学工学科

** (株) ハイウッド

*** (株) アルテック

連絡先：〒992-8510 山形県米沢市城南4-3-16

山形大学工学部 物質科学工学科 穴戸研究室 大竹 哲也

E-mail: otake@yz.yamagata-u.ac.jp

質廃棄物、ならびに薬剤処理廃木材のような難処理廃棄物からの触媒調製の可能性を探索した。

2. CCA 処理木材炭化物の触媒活性の検討

CCA 処理木材中にはヒ素、銅およびクロムが木材中のセルロース、リグニンなどと反応し水に難溶な錯体を形成し分散している³⁾。このような金属成分を固定した木材からは、炭化処理により金属微粒子が均一に分散した木炭が得られる。この金属を分散担持した木炭は、活性炭担持金属触媒とその構成が近似していることから触媒活性の発現が期待できる。そこで CCA 処理木材を炭化し、銅およびクロムが分散担持された木炭を調製してその触媒活性の確認を行った。対象とした反応は、クロムと銅が触媒活性を示すメタノールの分解反応である。

2.1 CCA 処理木材の炭化処理

CCA 処理木材の断面を目視観察すると、表面から 1 ～ 2 cm の深さまで薬剤成分が浸透し、その部分は青色を呈している。CCA 処理木材の炭化処理においてはヒ素、クロム、銅の放散が問題となる。しかし還元雰囲気中含有金属塩を金属に還元し、さらに金属とヒ素の昇華点である 613℃ よりも低い温度で炭化を行えば、その放出はほとんど起らないと考えられる⁴⁾。実験材料として CCA 薬剤圧入処理を行ったベイツガを用い、CCA 薬剤浸透部分のみを 5 mm 角に粉碎してチップとしたものを試料とした。炭化炉には管状電気炉を用いた。炭化処理は窒素を 50 mL/min で通気して不活性雰囲気とし、炭化温度 400℃ で 90 min 行った。炭化条件を不活性雰囲気とすることで、炭化の進行に伴い一酸化炭素および有機物が生成し還元雰囲気となるため、担持された金属塩は金属に還元される。この結果、原料とした木材重量に対して約 30 wt% の木炭が得られた。得られた木炭中の CCA 薬剤成分濃度を走査型電子顕微鏡 (JEOL T-330 以後 SEM) に設置したエネルギー分散型 X 線分析機 (LINK ISIS 以後 EDS) により分析を行った。結果を Table 1 に示す。炭化により薬剤成分の濃縮が行われているものの、その濃度はそれぞれ 1 wt% 程度の低い値となった。

Table 1 Concentration of Cu, Cr and As in charcoal from CCA treated wood

	Cu	Cr	As
Concentration wt%	1.3	1.5	1.9

2.2 触媒活性試験

メタノール分解実験装置を Fig. 1 に示す。反応器は SUS 316 製の 1/4 inch 管を用いた流通固定床反応器とした。触媒試料として CCA 処理木材の炭化物を 0.2 g 充填し、メタノールをマイクロシリンジポンプにて 2 $\mu\text{L}/\text{min}$ で連続供給した。メタノール注入口温度を 200℃ としてあらかじめメタノールを気化し、窒素をキャリアガスとして 10 mL/min (0℃, 101.3 kPa) 通気し反応器へ導入した。このときの空間速度 S_v は 1,000 h^{-1} である。ここで S_v は式 (2) で定義される値であり、単位時間あたり供給される反応流体体積と反応器体積の比を示している。

$$S_v = v_0 / V \quad (2)$$

V : 反応器体積 [m^3]
 v_0 : 反応流体の体積流量 [m^3/h]

Fig. 1 Experimental apparatus

Fig. 2 Methanol decomposition over charcoal from CCA treated wood

反応温度は 300℃ とした。反応により生成したガスの水素濃度を、実験装置にオンライン接続した TCD ガスクロマトグラフ (GL サイエンス GC 323, カラム Active Carbon, キャリヤガス アルゴン) にて測定した。そして実験により得られた水素濃度と、反応器に供給したメタノールが 100% 分解したときに生じる水素濃度の比からメタノールの転化率を求め、触媒活性の評価を行った。実験結果を Fig. 2 に示す。水素の発生は確認できたものの、その量は数% と非常に低い値であった。CCA 処理材炭中の有効金属成分の濃度が低いため、十分な活性が発揮できなかったことが原因と思われる。

3. 木材を原料とした炭素-金属複合体の調製

以上の結果から木材中の金属濃度の増加により高い触媒活性を有する木炭が得られるものと考え、木材の触媒担体としての可能性を検討した。

3.1 試料の調製

まず予備実験として、試料に市販のひのき角材を 3 mm 角のチップに破砕したものをを用い検討を行った。担持金属にはメタノール分解反応に活性を示す銅を選択し、金属源には 0.5 mol/L 硝酸銅水溶液を用いた。ひのきチップを硝酸銅水溶液に 24 h 浸漬し、ろ別、乾燥したものを 400℃, 90 min 窒素雰囲気にて炭化処理を行った。その結果、硝酸銅含浸処理木材 (以後 Cu 木材) 重量に対して 30 wt% の Cu 担持炭を得た。この試料をさらに空気中で 400℃, 60 min 賦活処理を行い、原料の Cu 木材重量に対し 10 wt% の Cu 担持賦活炭を得た。Cu 担持炭は原料である木材チップの形状を保っており、表面に銅の金属色が確認できる。それに対し Cu 担持賦活炭は、銅の酸化および木炭の酸化に伴う炭素量の減少により黒色の粉末となった。メタノール分解反応において、金属銅は微粒子の形態で高い活性を示すが、塊となった状態ではほとんど活性を示さない⁵⁾。このことから、メタノール分解活性の有無により銅の分散形態、表面状態がある程度推定され、炭素・金属複合体の触媒としての性能評価が可能である。

3.2 Cu 木材炭化物の銅の担持形態

得られた試料の表面を SEM により観察した。また銅の濃度、ならびに銅の分布状況を EDS により確認した。結果を Fig. 3, Table 2 に示す。Cu 担持炭は均一に銅が分散しているものの、所々に銅が析出して形成した半球状の銅微粒子が確認できる。これに賦活処理を行った試料では、木炭表面の炭素が酸化されることにより凹凸

Fig. 3 EDS mapping images of charcoal from Cu solution impregnated wood. A: secondary emission image. B: superposition of Cu-K α X-ray image

Table 2 Concentration of Cu in charcoal from Cu solution impregnated wood

	Cu wt%
Only carbonization	28
Carbonization and oxidation	84

構造が現れる。また賦活前に観察された銅粒子は見当たらないが、面分析の結果より銅の均一な分散が確認できた。これは賦活処理による木炭の表面形状の変化、ならびに金属銅粒子の酸化過程において銅の再分散が生じたものと考え^{6,7)}。以上の結果より、木材への金属塩含浸および炭化・賦活といった処理で金属成分が分散した炭素材料が得られることが確認できた。これは金属イオンが木材中に含まれるリグニン、セルロース、タンニンと反応し、CCA 薬剤の保持機構と同様に錯体を形成して固定され、このために炭化過程においても金属が木炭の組織中に保持されるものと考えている。

3.3 触媒活性試験結果および考察

実験条件、分析方法は CCA 処理材炭での活性試験と同条件とした。実験結果を Fig. 4 に示す。実験に用いた Cu 担持炭、Cu 担持賦活炭いずれにおいても、メタノール転化率の最大値はほぼ 100% を示した。これはアルミナ担持銅触媒と同程度の値である⁸⁾。Cu 担持炭では実験開始直後に活性が最大であったが、Cu 担持賦活炭における活性は実験開始直後は低く、実験開始 30 分後に最も高い値を示した。これは担持された銅の状態が Cu 担持炭では金属銅、Cu 担持賦活炭では酸化銅と異なることが原因である。Cu 担持賦活炭では表面に担持された酸化銅がメタノール分解時に生成する一酸化炭素

Fig. 4 Methanol decomposition over charcoal from Cu solution impregnated wood

Fig. 6 Steam reforming of methanol over charcoal from Cu solution impregnated wood

Fig. 5 Methanol decomposition over charcoal from Cu solution impregnated wood. 2nd run: after 24hrs from end of 1st run. (Effect of repeat an experiment)

により還元され、徐々に高い活性を示すものと思われる。しかしどちらの試料においても高い活性は長続きせず、短時間での活性劣化が観察された。

活性劣化の原因を確認するために活性が低下した試料を12h放置したのち、再度メタノール分解実験を行いその活性を調べた。結果をFig. 5に示した。一度活性が低下したにもかかわらず、12h後には再び高い初期活性を示す。一般に金属担持触媒の失活は、担持金属のシンタリング、触媒表面へのカーボンなどの析出、担体表面への気体の吸着などが原因としてあげられる。今回の場合は特に再生処理もせずに活性が復活することから、メタノールと銅微粒子の接触を木炭に吸着した一酸化炭素が阻害した結果の活性低下と推測した。木炭の細孔にメタノール分解により生成した一酸化炭素が吸着され、その結果木炭表面上の銅微粒子が一酸化炭素に被覆される。そのためにメタノールと銅微粒子との接触が妨害され、活性の劣化が生じる。そして活性が低下した木炭をしばらく放置することで、木炭に吸着した一酸化炭素が

脱着し、これにより高い初期活性が再現されるものと思われる。

4. メタノールの水蒸気改質反応における触媒活性

メタノール分解反応における触媒活性の劣化が一酸化炭素に起因ことを確認するため、対象反応をメタノールの水蒸気改質反応へ変更した。メタノールの水蒸気改質反応の反応式を式(3)に示す。

反応器へ供給するメタノール水溶液のメタノールと水の比率は1:2 (モル比) とし、その他の実験条件は前出のメタノール分解実験に準じた。触媒にはメタノール分解実験で使用したCu担持賦活性炭を用いた。実験結果をFig. 6に示す。反応温度320°Cにおいてほぼ100%のメタノール転化率が得られた。このときの主な生成物は、水素と二酸化炭素、さらに微量の一酸化炭素であった。高い触媒活性が発現し、さらにその状態の維持においてメタノール分解活性の実験結果に比べ大幅な向上が見られた。これよりメタノール分解反応における触媒活性劣化の原因が銅系触媒で起りやすいシンタリングによるものではなく、担体への一酸化炭素の吸着によるものと確認できた。

以上のことから、木材への金属塩水溶液の含浸、炭化および賦活処理といった一連の処理により、触媒活性を示す炭素-金属複合体が調製できることが確認された。

5. CCA 処理木材を原料とした炭素－金属複合体の調製とその触媒活性

次に CCA 処理木材の CCA 薬剤固定部分のみを用い、銅の担持処理および炭化・賦活処理を行い、メタノールの水蒸気改質反応に対する活性を確認した。

実験条件は反応温度を 320℃ とし、その他の条件は前出のメタノールの水蒸気改質反応実験と同様とした。実験結果を Fig. 7 に示す。メタノール転化率は 70% 程度

Fig. 7 Steam reforming of methanol over charcoal from Cu solution impregnated CCA-treated wood

Fig. 8 EDS mapping images of charcoal from Cu impregnated CCA-treated wood. SEI: secondary emission image. As: As-L α X-ray image. Cr: Cr-K α X-ray image. Cu: Cu-K α X-ray image

Table 3 Concentration of Cu, Cr and As in charcoal by Cu solution impregnated CCA-treated wood

wt%	Cu	Cr	As
All area	26.9	3.0	2.0
Conglomerate of metal	77.2	5.3	3.1

の低い値となり、活性の低下も速やかであった。この原因を検討するために、試料炭表面の銅、クロムおよびヒ素の分散状態、濃度を SEM および EDS にて観察した。結果を Fig. 8, Table 3 に示す。木炭表面において金属が均一に分散しておらず凝集部が観察された。また凝集部では銅、クロム、ヒ素いずれについても、他の部分よりも高い濃度を示した。以上の結果から考察すると、CCA 薬剤注入処理の際、CCA 薬剤成分と反応しなかった樹脂などの金属担持成分が溶出し、薬剤の抜き出し時に流出していることが考えられる。そのため、新たに金属成分の担持処理を行っても、金属を固定できるポイントが限定され、Fig. 8 において観察されるような金属の凝集塊が生じる。そのため触媒として働く金属微粒子が、木炭表面に分散した状態で形成されず高い触媒活性が発現しなかったものと考えられる。しかし実際に触媒材料として廃木材を利用する場合、その対象は CCA 処理木材だけではなくさまざまな廃木材の混合物であるため、この影響は小さいと思われる。

6. 結 言

木材を原材料として、金属－炭素複合体の調製を試み触媒活性を検討した。その結果、木材への金属水溶液の含浸、炭化、賦活といった簡単な処理により触媒活性を発現する材料が得られることを確認した。金属の担持方法、焼成条件をさらに検討することで、より高性能の触媒が得られると考えている。また本実験では銅を担持してメタノール分解反応を対象としたが、金属の種類を変えることによりさまざまな反応に対応できる。

難処理廃棄物である CCA 処理木材の薬剤固定部分を用いた実験では、期待した相乗効果による高い触媒活性は得られなかった。しかし原料となりうる廃木材の全体量から見て、CCA 処理木材の量は多くはないことから、廃木材中に CCA 薬剤処理木材が混在していてもその影響は小さい。さらに今回検討した木材の金属担持処理では、CCA 処理木材の分別を必要としないことから、従来は埋立てや焼却により処理してきた低品質な廃木材、および建設廃木材などの難処理廃木材のリサイクルの用途が開けるものと考えている。

またこの再利用方法を応用し、プリント基板製造工程から出るエッチング廃液のような高い濃度で重金属を含有したものを担持金属源とすれば、廃棄物のみを原料とした炭素－金属複合体の製造プロセスの構築が可能である。

参 考 文 献

- 1) 国土交通省：平成 12 年度 建設副産物実態調査結果 (2000)
- 2) 農林水産省：バイオマスニッポン パンフレット (2004)
- 3) A. Pizzi: The Chemistry and Kinetic Behavior of Cu-Cr-As/B Wood Preservatives. IV. fixation of CCA to Wood, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol. 20, pp. 739-764 (1982)
- 4) 北村寿宏, 片山裕之: CCA 処理木材の炭化時における銅, クロム, ヒ素の挙動, 木材学会誌, 第 46 巻, 第 6 号, pp. 587-595 (2000)
- 5) 水野光一: メタノール分解反応——自動車燃料と固体触媒, 表面, 第 19 巻, 第 9 号, pp. 513-528 (1981)
- 6) 荒井弘通: 固体表面における金属粒子サイズの制御と触媒作用 I, 表面, 第 17 巻, 第 11 号, pp. 675-692 (1979)
- 7) 荒井弘通: 固体表面における金属粒子サイズの制御と触媒作用 II, 表面, 第 17 巻, 第 12 号, pp. 746-757 (1979)
- 8) 福原長寿, 関口 忍, 武藤秀昭, 五十嵐哲: 貴金属担持触媒のメタノール分解特性と Pd/ZrO₂ 触媒上での動力学, 化学工学論文集, 第 21 巻, 第 6 号, pp. 1002-1008 (1995)

Preparation of a Catalyst from Waste Wood that has been treated with Preservative

Tetsuya Otake*, Masahiro Shishido*, Norio Andoh** and Masao Kobayashi***

* Department of Material Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Yamagata

** HYWOOD, Ltd

*** R-Tech, Ltd

[†] Correspondence should be addressed to Tetsuya Otake :
Department of Material Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Yamagata
(4-3-16 Jounan, Yonezawa-shi, Yamagata, 992-8510 Japan)

Abstract

At present, most architectural waste is disposed of without recycling because it includes waste wood treated with noxious chemicals. One of the most noxious chemical compounds is CCA, a mixture of copper (Cu), chromium (Cr) and arsenic (As). CCA combines with polysaccharides such as wood cellulose to form chemical compounds that have low solubility in water, thus, preventing wood corrosion. In this study, we noticed that the copper and chromium that are included in CCA have catalytic activity. We prepared a charcoal sample by carbonization of some wood treated with CCA and examined the catalytic activity for methanol steam reform and characteristics of the prepared charcoal as a catalytic support agent. The methanol steam reform activity of the charcoal from the CCA-treated wood was relatively low, but, immersed in copper solution, the same charcoal showed high catalytic activity.

Key words: CCA-treated wood, waste wood, recycle, catalyst, charcoal