

木材の塩素濃度に関する報告 (2011年5月10日)

北海道大学 (松藤, 東條, 黄, 松尾)

1. 木材の採取

表1に採取木材の概要を, 以下に採取場所等の写真を示す。

表1 採取木材の概要

ID	種類	種別	長さ (cm)	断面 (cm×cm)	採取場所	浸水状況	試料採取
1	建材	大	225	15×11	久慈市集積場 N40°10',47.1 E141°47',48.9	集積場であるため不明,被災域は長時間水没していないので,津波が引くまでの比較的短時間と推察"	端部 10cm, 中央 10cm を切り出し採取
2	建材	中	162	10×10			
3	建材	小	60	4×4			
4	建材	大	174	10.5×10.5	宮古市金浜道路脇 N39°35',48.7 E141°56',38.6	被災域は長時間水没していないので,津波が引くまでの比較的短時間と推察"	
5	建材	中	184	4.2×4.2			
6	建材	小	119	3.3×3.2			
7	建材	大	252	10×10	大槌町須賀町付近 N39°21',21.7 E141°54',16.3	地盤沈下,水が貯まっているところに沈んでいる木を採取	
8	建材	湿	小片の混合物		颯田先生より提供	かなり湿潤	小片のまま
7'	建材	泥付	87.5	11×2		泥が激しく付着	原形のまま
8'	建材	小	88	3×3		不明	原形のまま
9'	建材	中	96	4.5×6		不明	原形のまま

	
サンプル 1~3 の採取場所	サンプル 1 採取状況
	
サンプル 4~6 採取場所	サンプル 4~6 採取状況



サンプル7採取場所



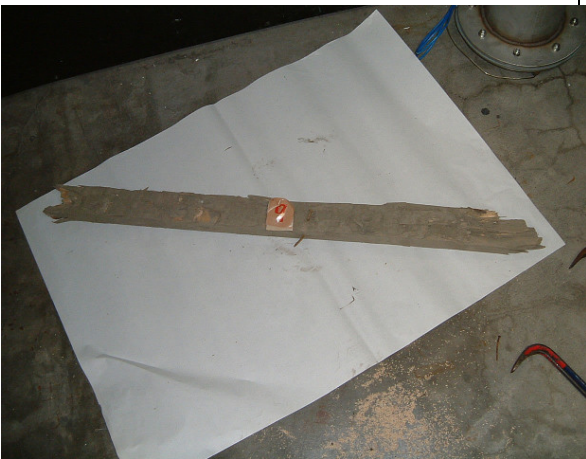
サンプル7採取状況



サンプル7'







サンプル8'



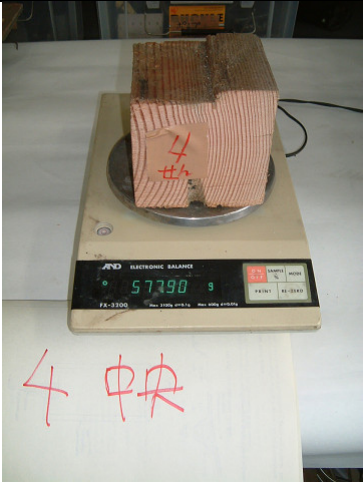





サンプル9'








実験室に持ち帰った試料は、端部、中央部の試料は分析用に 1~4.5cm の厚さで切り出した。これは、木材の側面よりも端面からの塩素浸入が大きいのではないかと考えたためである。切り出した部分は、破砕機によって 3mm 以下に粉砕した。



またサンプル 2, 3, 7 については、断面を数カ所ドリルによって掘削し、分析用の試料を得た。これも、木材の端部と中央部から採取した。

ID	種類	断面 (cm×cm)	採取試料	切り出し厚 (cm)	分析用サンプル
1	端	15×11		1	 端部 1cm を切り出し
1	中	15×11		1	 端部 1cm を切り出し
2	端	10×10			ドリルにより採取 (φ=2cm, h=0.99cm)
2	中	10×10			ドリルにより採取 (φ=2cm, h=1cm)
3	端	4×4			ドリルにより採取 (φ=1cm, h=1cm)
3	中	4×4			ドリルにより採取 (φ=1cm, h=1.3cm)

4	端	10.5×10.5		2.5		端部 2.5cm を切り出し
4	中	10.5×10.5				端部 2.5cm を切り出し
5	端	4.2×4.2		1.5		端部 1.5cm を切り出し

5	中	4.2×4.2		1.5	 端部 1.5cm を切り出し
6	端	3.3×3.2		1	 端部 1cm を切り出し
6	中	3.3×3.2		1	 端部 1cm を切り出し
7	端	10×10			ドリルにより採取 (φ=2cm, h=1cm)
7	中	10×10			ドリルにより採取 (φ=2cm, h=1.06cm)
8		小片混合物			ドリルにより採取

7'	端	11×2		4.5	 端部 4.5cm を切り出し
7'	中	11×2		4.5	 中央 4.5cm を切り出し
8'	端	3×3		2	 端部 2cm を切り出し
8'	中	3×3		2	 中央 2cm を切り出し

9'	中	4.5×6		4.5	
----	---	-------	-----------------------------------------------------------------------------------	-----	------------------------------------------------------------------------------------

中央 4.5cm を切り出し

2. 採取試料の作成および分析方法

木材の分析サンプルは、ひとつの木材から図1に示すようにA, Bの2通り採取した。試料の概要を表2に示す。浸透面積/体積比については、3-1で説明する。

木材試料中塩素量の測定は、JIS法の廃棄物固形化燃料の全塩素分析方法（JIS Z 7302-6）のうち、燃焼管法によった。実験装置を図2に示す。燃焼管は、石英ガラス管（Φ28mm×500mm）を用いた。燃焼ポットに1mm以下に粉碎した木材試料約0.3-0.5gを秤量し、燃焼管内に導入した後、酸素気流下で管状電気炉を800°Cまで昇温し、20分間完全燃焼させた。発生した燃焼ガス

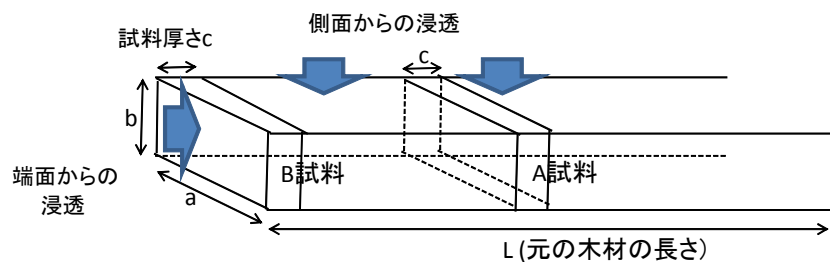


図1 木材からの試料採取方法

表2 切断試料の概要

ID	試料 切断方法	a cm	b cm	c cm	浸透面積/体積比			塩素濃度 [mg/g]	
					側面①	端面②	①+②	吸収びん+ 管内付着	吸収びん
1	B	15	11	1	0.32	1.00	1.32	3.47	2.19
4	B	10.5	10.5	2.5	0.38	0.40	0.78	1.84	0.19
7	B	11	2	4.5	1.18	0.22	1.40	0.87	0.73
5	B	4.2	4.2	1.5	0.95	0.67	1.62	0.75	0.49
6	B	3.3	3.2	1	1.23	1.00	2.23	1.24	0.49
8	B	3	3	2	1.33	0.50	1.83	2.01	1.31
1	A	15	11	1	0.32		0.32	0.26	0.03
4	A	10.5	10.5	2.5	0.38		0.38	0.50	0.21
7	A	11	2	4.5	1.18		1.18	0.93	0.52
5	A	4.2	4.2	1.5	0.95		0.95	0.60	0.18
6	A	3.3	3.2	1	1.23		1.23	1.19	0.97
8	A	3	3	2	1.33		1.33	1.85	1.56
9	A	4.5	6	4.5	0.78		0.78	7.47	5.28

は、吸収瓶2本を用いて吸収した。

JIS では、吸収瓶に捕集された塩素のみを分析して全塩素としているが、塩素の一部は、燃焼管内に付着し、固形物中にも残留する。吸収瓶捕捉量だけでは過小評価になると考え、今回は、燃焼管内に付着した塩素を蒸留水で洗い出し、定量した。液中塩素濃度は陰イオンクロマトグラフィーにより測定した。以下では、管内付着塩素、吸収びん中塩素を併せて揮発性塩素と呼ぶ。

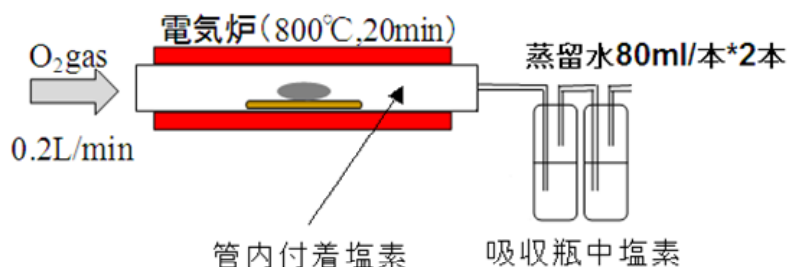


図2 塩素分析実験装置（燃焼管法）

3. 試料の分析

3-1 分析試料の塩素浸入面積

図1に示した分析試料A, Bは、外部にさらされる面、すなわち塩素が浸入する面が図3に示すように異なっている。図中の記号を使うと、A試料は角材の側面からの①のみであるが、B試料は側面からの浸入に加えて端面からの浸入がある(①+②)ため、同一の体積の場合、塩素浸入面積はB試料の方が大きくなる。塩素の浸透は表面近くに限られるので、試料中の塩素濃度はサンプルの体積当たり浸透面積(比表面積に相当する)に依存すると考えられる。

体積当たり浸透面積は、

$$\textcircled{1} \quad \frac{2(a+b)c}{abc} = \frac{2(a+b)}{ab} \quad (1)$$

$$a=b \text{ のときは } \frac{4}{a} \quad (1')$$

$$\textcircled{2} \quad \frac{ab}{abc} = \frac{1}{c} \quad (2)$$

で表される。

図4に、①+②(B試料の場合)あるいは①(A試料の場合)を横軸に、縦軸に塩素濃度(管内付着と吸収瓶を併せた揮発性塩素)をとってプロットした。木材は、径が10~15cmのもの、3~4cm程度のものがある。図では、これらの大きさによって記号を区別した。(データは表2)

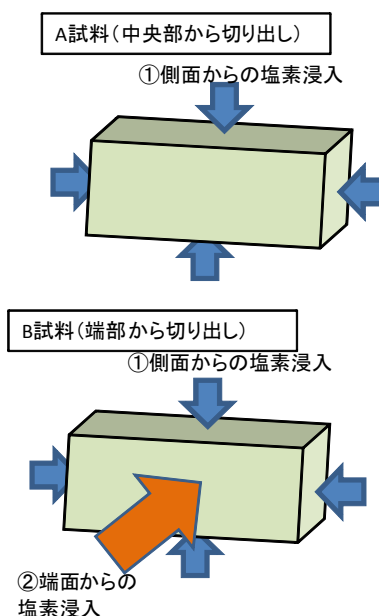


図3 分析試料への塩素浸入

3-2 径の大きい木材の試料

図4中の、No.1とNo.4を比較する。

まずB試料(図中□イ)を較べると、No.1の塩素濃度がNo.4よりも高い。これはNo.1の試料厚さcが小さく、(2)式より②が①に較べて大きい(表2参照、端面の浸透面積割合が大きい)ことによると考えられる。

同一木材について、A試料とB試料を比較する(図中□ロ)。側面、端面からの塩素浸透量をそれぞれ f_s , f_e [mg/cm²]とすると、単位体積あたりの塩素の浸透量は

$$\text{A 試料} \quad \frac{2(a+b)c f_s}{abc} \quad (3)$$

$$\text{B 試料} \quad \frac{2(a+b)c f_s + ab f_e}{abc} \quad (4)$$

(3)(4)式=木材の塩素濃度[mg/g]×木材密度 ρ [g/cm³]となるので、式(3)より f_s を求め、次に(4)式に代入すると f_e が得られる。簡単のため $\rho=1$ とすると、

$$\text{No.1} \quad f_s=0.82, \quad f_e=3.21$$

$$\text{No.4} \quad f_s=1.32, \quad f_e=3.34$$

すなわち、端面の方が3倍程度の単位面積当たり浸透量がある。

なお、木材の密度は種類によっても異なるが、スギ、エゾマツが0.3~0.45、ヒノキ、ラワンが0.46~0.6との数値がある。したがって、浸透量は上記の数値の半分程度であろう。

3-3 径の小さな木材の試料

No.5, 6, 7, 8'についてA試料のみで浸透量を算出すると f_s はそれぞれ、0.6, 0.97, 0.79, 1.38mg/cm²となった。水につかっていた時間が長いと思われるNo.7が特に塩素濃度が高いということはない。

しかし、試料AとBに塩素量の大きな差はなく、端面からの浸透量は小さいという結果となった。

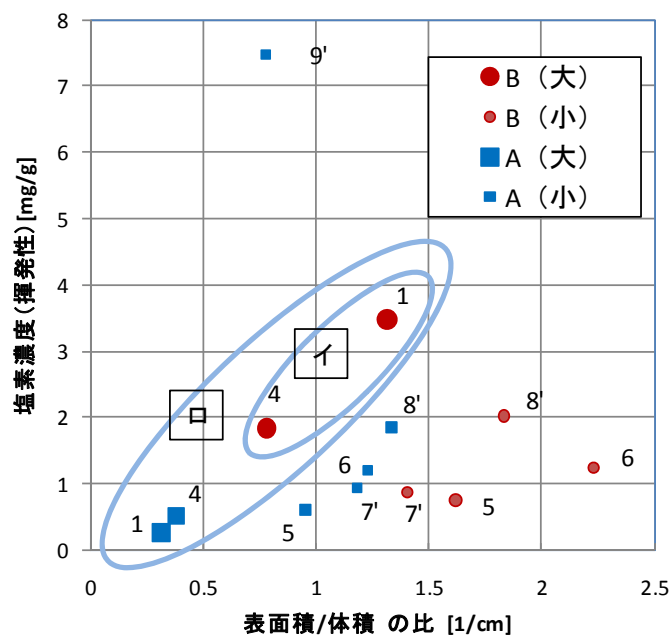


図4 表面積/体積比と塩素濃度の関係

3-4 ドリル採取試料(この節、要修正。読み飛ばしてください)

木材の表面にドリルで穴をあけ、得られたドリル屑を分析した。3つの木材を対象とし、端面、側面それぞれについて数か所の穴をあけて試料を採取した。

ドリル径 d 、穴の深さ h とすると、

$$\frac{S f}{S h} = \frac{f}{h} = \text{塩素濃度} \times \rho \quad (5)$$

(ここで断面積 $S = \frac{\pi}{4} d^2$, f は塩素浸透量 [mg/cm^2])

であるので、単位面積当たり塩素浸透量は(5)式で得られる(深さのみに依存する)。

ドリル採取試料の概要、および浸透量推定結果を表3に示す。塩素浸透量は、No.2は端面<側面であるが、No.3と7は端面>側面であり、端面の浸透量が大きいとはいえない。また、浸透量の大きさは、上記の数値とほぼ同じである。

表3 ドリル採取試料

ID	穴あけ位置	a [cm]	b [cm]	d [cm]	h [cm]	塩素濃度 mg/g	浸透量 mg/cm^2
2	端面	10	10	2	0.99	1.05	1.04
3		4	4	1	1.0	1.99	2.07
7		10	10	2	1.0	1.37	1.37
2	側面	10	10	2	1.0	1.69	1.76
3		4	4	1	1.3	1.13	1.41
7		10	10	2	1.06	0.54	0.57

3-5 試料分析のまとめ

- 1) B 試料は、試料を薄く採取するほど端面からの塩素侵入の影響が大きく、塩素濃度が高くなる。(元の木材の塩素濃度を表さない、見かけの増加である。4-2 参照)
- 2) 一方、A 試料の塩素濃度は、試料の厚さには無関係である。
- 3) 端面からの塩素侵入量を側面からのそれと比較すると、3-2では3倍程度大きいですが、3-3、3-4では差が認められなかった。端面からの塩素侵入が側面からよりも大きいとは結論付けられない。大型木材は端面形状が不規則であったことが影響した可能性がある。

4. 元の木材の塩素濃度

4-1 A 試料, B 試料どちらを用いるか

試料の分析結果(上記3)より、元の木材の塩素濃度について考察する。図1において、一般に「元の木材の長さ $L \gg$ 試料の厚さ c 」である。試料の分析値から、元の木材の塩素濃度は、以下のように考えられる。(1)(2)式より、

- i) 側面からの塩素侵入(①)は厚さ c とは無関係で、 $c \rightarrow L$ としても変わらない。すなわち元の木材に対しても体積当たり浸透量は同じである。
- ii) 端面からの塩素侵入(②)は、試料厚さ c が小さい時は、①+②に占める割合が大きい。しかし、 $c \rightarrow L$ として元の木材の長さを想定すると、塩素侵入における②の割合は小さくなる(側面からの侵入が卓越する)。
- iii) すなわち、木材の長さ L が小さい場合を除いて、A 試料の分析値が元の木材の塩素濃度を表す。

4-2 木材の径の影響

3-1のiii)より、A試料の分析値によって元の木材中の塩素濃度を推定するのがよいが、(1)式より、 $\text{表面積/体積} \propto (1/a)$ であり、木材の径が小さいほど浸透比表面積が大きくなり試料中濃度が高くなる。

そこで図3のうち、A試料のみを図4にプロットした。ただし、No.9は除いた。■より■の塩素濃度が高いのは、(1)式の影響を表している。上記iii)より、

木材の塩素濃度は、径が10~15cmのとき平均0.38mg/g (0.04%)

3~4cmのとき 平均1.14mg/g (0.11%) である。

すなわち、いずれも、高炉還元剤 (0.3%)、ボイラー等燃料 (0.4%) の塩分条件以下であり、大型木材はセメント原燃料 (0.1%)、ペレット燃料 (0.05%) の条件も満足するレベルである。

図4には、管内付着を除き、吸収びんに捕捉された塩素量から算出した濃度も示している。これはJIS法による全塩素にあたり、平均はそれぞれ0.12, 0.81mg/gとなる。

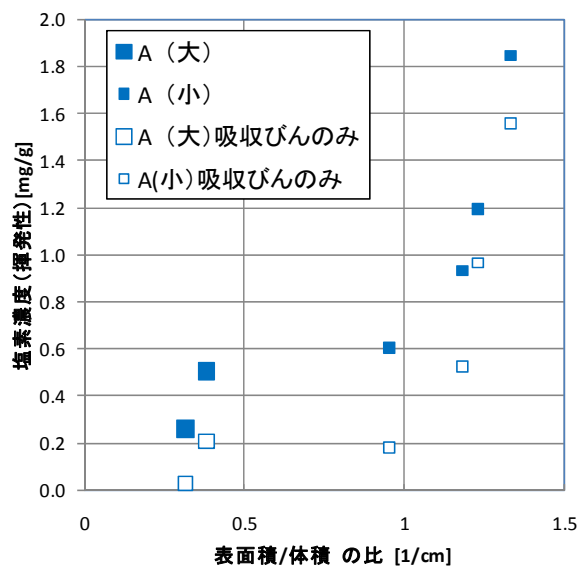


図4 A試料の塩素濃度