

— 研究 (Original Article) —

炭化物を用いた化学物質吸着材料の開発 (第 1 報)

梅原 勝雄, 澤田 哲則^{*1}, 伊佐治 信一^{*2}, 朝倉 靖弘^{*3},
秋津 裕志^{*2}, 阿部 龍雄^{*4}, 清水 光弘^{*4}, 山崎 亨史^{*5}

Development of Material for Adsorption Chemical Substance Using Charcoal (I)

Katsuo UMEHARA, Tetsunori SAWADA, Shin'ichi ISAJI, Nobuhiro ASAKURA,
Hiroshi AKITSU, Tatsuo ABE, Mitsuhiro SHIMIZU, Michifumi YAMAZAKI

Specific surface area measurements of saw dust charcoal and commercial charcoal powder were conducted. Their abilities to adsorb toluene, ethyl acetate and formaldehyde were also measured. The ability of honeycomb board filled with the commercial charcoal powder to reduce the concentration of toluene was also examined. The following results were obtained.

- 1) The specific surface areas of the two kinds of charcoal were more than 235 m²/g, values that were comparatively large compared to ordinary charcoal.
- 2) One gram of each of the two kinds of charcoal reduced a 50 ppm toluene concentration to less than the detection limit in 4 hours. It was found that the two kinds of charcoal were suitable as toluene adsorbers.
- 3) One gram of each of the two kinds of charcoal reduced a 700 ppm ethyl acetate concentration greatly in 24 hours. It was also found that they were effective as ethyl acetate adsorption materials.
- 4) The two kinds of charcoal could adsorb formaldehyde, but the initial concentration of 70 ppm, was not reduced to less than the detection limit after 24 hours when one gram of each was used.
- 5) The ability of honeycomb board filled with the commercial charcoal powder to reduce the concentration of toluene was maintained for seven days.

key words: charcoal, saw dust, formaldehyde, toluene, adsorption material
木炭, オガ粉, ホルムアルデヒド, トルエン, 吸着材料

オガ粉炭化物, 市販木炭粉の比表面積と, それぞれのトルエン, 酢酸エチル, ホルムアルデヒドの吸着能力を測定した。また, 市販木炭粉を充填したハニカムボードによるトルエン濃度低減試験を行った。その結果, 次のことがわかった。

- 1) オガ粉炭化物の比表面積は 235m²/g, 市販木炭粉のそれは 305m²/g であり, いずれも木炭の中では比較的大きかった。
- 2) 2種類の炭化物は, それぞれ 1g の使用により約 50ppm のトルエン濃度を 4 時間で検出限界以下まで大きく低減させ, トルエン吸着に適していた。
- 3) 2種類の炭化物は, それぞれ 1g の使用により約 700ppm の酢酸エチル濃度を 24 時間で大きく低減させ, 酢酸エチル吸着除去材料として有効であった。
- 4) 2種類の炭化物はホルムアルデヒド吸着能力はあるが, 1g の使用では初期濃度約 70ppm のものが 24 時間後に検出限界以下とならなかった。
- 5) 市販木炭粉を充填したハニカムボードによるトルエン濃度低減性能は 7 日間維持された。

1. はじめに

北海道内には林業・林産業からの廃棄物, 住宅建築や解体時に生じる副産物・廃棄物など未利用資源が数多く存在している。これらを建材等に製品化できれば, 廃棄物の抑制, 廃棄物処理に多額の費用を

支出する一次産業等の経営改善, 地域ビジネスの創出に貢献できる。そのためには安価で簡便な設備投資で, 建材等の地域生産を可能にする加工・成形技術を確立することが必要である。

筆者らはこれまでに, トドマツから製造した活性

炭のトルエンの吸着試験¹⁾や、トドマツ・エゾマツ混合オガ粉とカラマツ破砕物を原料とした VOC 吸着用木炭の製造²⁾を行った。後者の研究では、0.5～1mm の粒度のトドマツを1時間炭化してトルエンの吸着性能を調べた結果、炭化温度 700℃のものが最も良いことを明らかにした。

今回はこれらの研究を基礎にして、トドマツ・エゾマツ混合オガ粉の 700℃炭化物および市販木炭粉を用いて、VOC・ホルムアルデヒドなど化学物質を吸着する材料の開発に取り組んだ。

また、低濃度の化学物質を長期間吸着する建材を開発するための基礎データを得る目的で、木炭粉を用いた材料に、低濃度のトルエンを常時流した時の吸着性能を調べた。

本報告は、平成 17～19 年度に 4 つの道立研究機関（北方建築総合研究所、林産試験場、工業試験場、衛生研究所）を中心に実施した重点領域特別研究「道内未利用資源を利用する建材開発と評価システムの構築」の一部であり、第 4 回木質炭化学会研究発表会³⁾で発表した。

2. 実験方法

2.1 試験材

試験材として、トドマツ・エゾマツ混合オガ粉を炭化したもの（以下オガ粉炭と表示する）と、市販の木炭粉（以下市販炭と表示する）を用いた。

炭化は、トドマツ・エゾマツ混合オガ粉を、ふたに 6mm の穴を 2 個開けたステンレス製容器（50 × 350 × 350mm）に入れ、東海電機（株）製電気炉を用いて空気の下で 3℃/min で 700℃まで昇温し、1 時間保持して行った。オガ粉炭は、24 時間放冷後容器から取り出し、105℃で 24 時間乾燥後、ふるい分けして 0.25～1mm の粒度部分を得た。

市販炭は、樹種は不明で、約 800℃のロータリーキルン炭化炉で製造された土壌改良材である。これを水分を含んだ状態でふるい分けして 2mm 未満の粒度部分を得た。次いで、105℃で乾燥後に再度ふるい分けして 0.25～2mm の粒度部分を得た。

2.2 炭化物の比表面積の測定方法

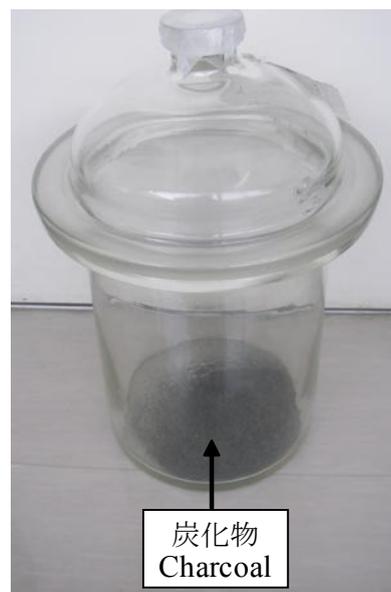
各炭化物はめのう乳鉢で微粉碎後、105℃で 24 時間乾燥した。比表面積は、予想される面積に応じ

て 0.1～0.3g の微粉を測定用セルに分取し、ベックマン・コールター（株）製オムニソープ 100 を用いて窒素吸脱着を 2 回繰り返し測定した。

2.3 トルエン、酢酸エチル、ホルムアルデヒドの吸着試験

各炭化物のトルエン、酢酸エチル、ホルムアルデヒドの吸着試験は、上方に口のある 15L 容量のウィットろ過鐘（第 1 図、以下、ろ過鐘と表示する）を用いて 20℃の恒温室内で行った。

トルエン、酢酸エチル、36.5%ホルムアルデヒド水溶液をそれぞれ別に、ガスクロマトグラフ用マイクロシリジで液体としてろ過鐘の口から注入し、パラフィルムでふたをした。ここでは、どのくらいの濃度までの吸着能力があるかについて調べるため、50～1400ppm になるように注入した。初期濃度が一定になる時間を測定した結果、トルエンと酢酸エチルの 250ppm 以下の場合には 10 分後、700ppm と 1,400ppm では 30 分後、ホルムアルデヒドでは 24 時間後であることがわかった。そこで、それぞれの所定時間後に、ガステック検知管で初期濃度を測定した。次に、105℃で 24 時間乾燥したそれぞれの炭化物約 1g をろ過鐘に投入し、4 時間、24 時間経過後の濃度を同様に測定した。それぞれについて炭化物を投入しないブランク濃度を測定し、補正した。



第 1 図 炭化物を入れたウィットろ過鐘
Fig. 1. Charcoal in filtratio bell of Witt.

2.4 トルエン濃度低減試験

JIS A 1905 に準じて、木炭をハニカムコアに充填したボード（以下、木炭充填ハニカムボード）によるトルエン濃度低減試験を行った。

2.4.1 成形方法

木炭充填ハニカムボード（1.5 × 15 × 15cm）は、市販炭 30g をハニカムコアに充填し、木綿布を酢酸ビニルエマルジョン系接着剤を用い上面に接着して作製した。

2.4.2 トルエン濃度の測定方法

測定には小形チャンバー（20L）を使用し、28℃、50%RH に調整した空気にトルエン発生容器で発生させたトルエンガスを混合し、小形チャンバーの換気量（0.5 回/h）で供給した。導入するトルエン濃度は 300 μg/m³（0.08ppm）とした。トルエン濃度の測定は、小形チャンバーに木炭充填ハニカムボードを2枚入れて（試料負荷率 2.2m²/m³）、1, 3, 7 日後、入口側空気と出口側空気を捕集して行った。捕集には Tenax TA を充填した捕集管を使用し、入口側と出口側の空気を 1L 捕集した。加熱脱着には CHROPACK 製 TCT CP4020 を使用し、島津製作所製 QP5050 GC/MS を用いた。

3. 結果と考察

3.1 炭化物の比表面積

オガ粉炭、市販炭の比表面積の測定結果は、それぞれ 235.23, 305.34m²/g であった。これまでに、木炭の比表面積については、岸本らが市販の燃料木炭について調べ、黒炭では 350 ~ 400m²/g⁴⁾ という報告があるが、その後西川が市販黒炭の中には 4 ~ 216m²/g のものもあり、カラマツオガ粉 500℃炭化物 272m²/g、カラマツオガ粉 600℃炭化物 378m²/g⁵⁾ と報告している。また、森ら⁶⁾ はスギの炭化物を製造し吸着試験に用いているが、500 ~ 700℃では 200m²/g 以下であった。これらと比べると今回の木炭粉等の比表面積は比較的大きかった。したがって、吸着能力が期待されると考え以後の検討を行った。

3.2 炭化物のトルエン、酢酸エチル、ホルムアルデヒドの吸着性能

炭化物 1g を入れたろ過鐘中のトルエン、酢酸エチル、ホルムアルデヒド濃度変化を第 1 表に示す。

第 1 表 炭化物によるトルエン、酢酸エチル、ホルムアルデヒドの濃度変化

Table 1. Concentration changes of toluene and ethyl acetate and formaldehyde due to charcoal powder adsorption.

炭化物の種類 Species of charcoal	化学物質の種類 Chemical material	経過時間 Exposure time (h)		
		0	4	24
オガ粉炭 Saw dust charcoal	トルエン Toluene	55 260	N.D. 108	N.D. 30
	酢酸エチル Ethyl acetate	100 (700) (1400)	N.D. 47 218	N.D. N.D. 88
	ホルムアルデヒド Formaldehyde	65	4.6	2.9
市販炭 Commercial powdered charcoal	トルエン Toluene	50 230	N.D. 37.9	N.D. 10
	酢酸エチル Ethyl acetate	100 (700)	N.D. 104	N.D. 50
	ホルムアルデヒド Formaldehyde	75	3	2.4

注) トルエン、酢酸エチル、ホルムアルデヒドの濃度 (ppm)
(700), (1,400): 計算濃度

N.D.: 検出限界以下

Note: Toluene, ethyl acetate or formaldehyde concentration (ppm)

(700), (1,400): The calculation concentration

N.D.: Not detected

初期濃度約 50ppm のトルエンについては、オガ粉炭、市販炭とも、4 時間後に検出限界以下となった。初期濃度が約 250ppm の場合には、24 時間で 30ppm 以下に低減した。これは炭化物がトルエン約 15.2 μg (17.5 μL) のうち約 13.5 μg 相当を吸着したことによる。すなわち 2 種類の炭化物はトルエン吸着に適していた。

酢酸エチルについては、オガ粉炭と市販炭とも、初期濃度 100ppm の場合には 4 時間後に検出限界以下、初期濃度約 700ppm の場合には 24 時間後に 50ppm 以下に低減させた。オガ粉炭では、初期濃度 1,400ppm の酢酸エチルを、24 時間後に 88ppm まで低減させた。これは炭化物が酢酸エチル約 63.1 μg (70 μL) のうち約 58.7 μg 相当を吸着したことによる。したがって、2 種類の炭化物は酢酸エチルの吸着に有効であると思われる。

ホルムアルデヒドについては、オガ粉炭と市販炭とも、初期濃度約 70ppm の場合には 4 時間後に 5ppm 以下に低減させたが、24 時間後でも 3ppm 程度は残存した。これは炭化物がホルムアルデヒド約 1.61 μg (4 μL) のうち約 1.54 μg 相当を吸着したことによる。

この結果より、建材を納入する間に建材内部や表

面から出てくるトルエン、酢酸エチル、ホルムアルデヒドを吸着し除去あるいは濃度を低下させる材料を開発することが可能と判断できた。

2種類の炭化物は、非極性有機溶媒であるトルエン、極性が高い有機溶媒である酢酸エチルとも、よく吸着した。ホルムアルデヒドは極性が高い有機溶媒であるが約36.5%の水溶液であり、吸着能力はトルエンと酢酸エチルに比べて小さかった。しかし、森ら⁶⁾は種々の温度で炭化したスギ等の炭化物を用いて、吸湿、ホルムアルデヒドの吸着、水蒸気とホルムアルデヒドが共存する場合の吸着について調べ、吸着機構を検討しており、500～700℃での炭化物にはホルムアルデヒドは多層吸着していて、吸着力が高いことを報告している。この違いの検証については今後の課題としたい。

3.3 トルエン濃度低減試験

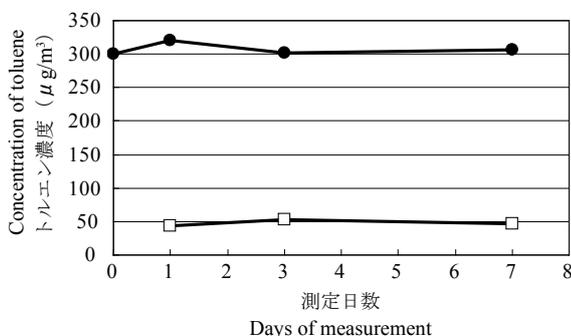
木炭充填ハニカムボードを用いたトルエン濃度低減試験の結果を第2図に示す。出口側空気中のトルエン濃度は7日間55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.015ppm) 以下で安定しており、平均値は50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.013ppm) であった。これをJSTM H 5001 (2005)の「小形チャンバー法による室内空気汚染濃度低減建材の低減性能試験方法」⁷⁾の次式(1)によって、新鮮空気置き換えたときの換算値を計算した。

$$Q_{ads} = (C_T/C_N - 1) \times Q/A \cdots (1)$$

Q_{ads} : 換気量換算値 [$\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$]

C_T : 汚染物質供給濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

C_N : N 日後の小形チャンバー濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]



第2図 トルエン濃度低減試験

Fig. 2. Test for the decrease in the toluene concentration.

注) ●: 入口濃度, □: 出口濃度

Note) ●: Entrance concentration, □: Exit concentration

Q : 換気量 [m^3/h]

A : 試料面積 [m^2]

その結果、

$Q_{ads} = (300/50 - 1) \times (0.01/0.045) = 1.1\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ となった。

この換気量換算値 $1.1\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ は、石川の報告⁸⁾を基に計算すると、天井高2.5mの6畳間の天井全面に木炭充填ハニカムボードを使用した場合、0.44回/hの換気と同程度の濃度低減効果が得られることを示している。

すなわち、比表面積が比較的大きい炭化物を低濃度のトルエンに7日間継続してさらした場合は、完全には除去できないまでも、十分な吸着能力があることが確認できた。

これは換気がある部屋を想定し、そこに木炭充填ハニカムボードを置くとトルエンが低濃度でも吸着することを示しており、今後の建材等の基礎データになるものと考えられ、今後の研究につなげていきたい。

以上3項目の実験を行ったが、この研究は実用化を目的としており、市販木炭を利用した製品開発を行う予定である。

4. まとめ

オガ粉炭化物、市販木炭粉の比表面積と、それぞれのトルエン、酢酸エチル、ホルムアルデヒドの吸着能力を測定した。また、市販木炭粉を充填したハニカムボードによるトルエン濃度低減試験を行った。その結果、次のことがわかった。

- 1) オガ粉炭化物の比表面積は $235\text{m}^2/\text{g}$ 、市販木炭粉のそれは $305\text{m}^2/\text{g}$ であり、いずれも木炭の中では比較的大きかった。
- 2) 2種類の炭化物は、それぞれ1gの使用により約50ppmのトルエン濃度を4時間で検出限界以下まで大きく低減させ、トルエン吸着に適していた。
- 3) 2種類の炭化物は、それぞれ1gの使用により約700ppmの酢酸エチル濃度を24時間で大きく低減させ、酢酸エチル吸着除去材料として有効であった。

- 4) 2種類の炭化物はホルムアルデヒド吸着能力はあるが、1gの使用では初期濃度約70ppmのもものが24時間後に検出限界以下とならなかった。
- 5) 市販木炭粉を充填したハニカムボードによるトルエン濃度低減性能は7日間維持された。
- 5) 西川介二：林産試だより 1994年12月号，8-14 (1994)。
- 6) 森美知子，斉藤幸恵，信田聡，有馬孝禮：木材学会誌 **46**，356-362 (2000)。
- 7) (財) 建材試験センター：“JSTM H 5001”，2005，p.11。
- 8) 石川祐子：建材試験情報 2006年9月号，13-20 (2006)。

文 献

- 1) 梅原勝雄，阿部龍雄，清水光弘，三浦正勝：日本木材学会北海道支部講演集 第33号，旭川市，2001，pp.13-16。
- 2) 梅原勝雄，山田敦：日本木材学会北海道支部講演集 第35号，旭川市，2003，pp.21-24。
- 3) 梅原勝雄，澤田哲則，伊佐治信一，朝倉靖弘，秋津裕志，阿部龍雄，清水光弘，山崎亨史：第4回木質炭化学会研究発表会講演要旨集，北見市，2006，pp.55-58。
- 4) 岸本定吉，阿部房子：木材学会誌 **10**，120-122 (1969)。

— 利用部 主任研究員 —
— *1：技術部 成形科 —
— *2：性能部 接着塗装科 —
— *3：性能部 性能開発科 —
— *4：企画指導部 普及課 —
— *5：利用部 再生利用科 —
(原稿受理：08.9.22)