

原著論文

混合揮発性有機化合物 (VOC) の吸着能に及ぼす 木炭の炭化温度の影響

中島大介¹, 鈴木香織², 後藤純雄¹, 矢島博文², 石井忠浩², 吉澤秀治³, 渡辺征夫⁴, 酒井伸一¹

[受付 2004.7.4] [受理 2005.4.18]

The Effects of Carbonization Temperature on the Ability of Charcoal to Adsorb Mixed Volatile Organic Compounds

Daisuke NAKAJIMA¹, Kaori SUZUKI², Sumio GOTO¹, Hirofumi YAJIMA², Tadahiro ISHII²,
Syuji YOSHIKAWA³, Ikuo WATANABE⁴ and Shin-ichi SAKAI¹

[Received Jul 4, 2004] [Accepted Apr 18, 2005]

要 旨

炭化物の VOC 吸着性能の向上に関する基礎的検討として、1 時間炭化して作成した木炭の室内における代表的な空気汚染物質である揮発性有機化合物 (VOC) の吸着能に及ぼす炭化温度や VOC 種類の影響を調べた。VOC の単一成分ガスまたは多成分混合ガスと炭化物をガラス製容器 (3 L) に入れ、VOC 濃度を GC/MS で測定しその経時変化から吸着能を調べた結果、炭化温度が 400 °C の場合にはほとんど吸着能を示さないが、600、800、1000 °C と高くなると吸着能を示すようになることや VOC の種類によって単一成分ガス又は多成分混合ガスでは個々の VOC の吸着量が異なり、他の VOC の共存が吸着量に影響していることなどが示唆された。また、廃木材炭化物モデルとして合板 (シナランバー) の炭化物を作製し、多成分混合ガスで試験を行った結果、同様の傾向となることを認めた。

Abstract

This paper introduces a basic study on how to improve the volatile organic compound (VOC) adsorption performance of charcoals made from natural cypress wood and plywood. The study investigated the influence of carbonization temperature and the type of VOC on the adsorption capacity of charcoal for VOCs, typical indoor air pollutants. Single and multi-component mixtures of VOCs and charcoal were put into a 3L glass container. VOC concentrations were monitored by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). VOC concentrations hardly decreased when charcoal carbonized at 400 °C was used. On the other hand, more VOCs were adsorbed as the carbonization temperatures of the charcoal were increased to 600 °C, 800 °C, and 1000 °C. The adsorption amount differed for each type of VOC. It was noticed that the presence of other VOCs influenced the adsorption amount for single VOCs. Adsorption characteristics of plywood and natural wood charcoals were similar for the multi-component VOCs mixture.

Key words: mixed volatile organic compounds, charcoal, carbonization temperature

-
- 1 国立環境研究所 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター 〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2
Research Center for Material Cycles and Waste Management, National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan
 - 2 東京理科大学理学部 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan
 - 3 明星大学理工学部 〒191-8506 東京都日野市程久保 2-1-1
Department of chemistry, Faculty of Physical Sciences and Engineering, Meisei University, 2-1-1 Hodokubo, Hino, Tokyo 191-8506, Japan
 - 4 国立保健医療科学院 〒351-0197 埼玉県和光市南 2-3-6
National Institute of Public Health, 2-3-6 Minami, Wako-shi, Saitama 351-0197, Japan

1. 緒言

木材を原料とする木炭は、多孔質構造であるため様々な成分を吸着する性能を有している。その吸着能は細孔径のマイクロ孔 (2 nm 以下) や比較的細孔径の小さいメソ孔 (2 ~ 50 nm 程度) の数や形状等によるものと考えられている。マイクロ孔はそれより小さい低分子を吸着し、メソ孔は比較的高分子量の分子を吸着すると考えられている¹⁾が、木炭のマイクロ孔やメソ孔の表面化学構造も VOC 吸着能に影響を及ぼすことも考えられている。一方、木炭の吸着能に影響する細孔の数、大きさ及びマイクロ孔へ到達するまでの枝分かれ構造、即ち通気性は、木材の種類や炭化条件などによって差が生じるため、炭化条件を変えることによって様々な特性をもった木炭を作製し得る可能性がある²⁻⁶⁾。また、表面積や構造といった物理的要因だけでなく、表面に残された官能基の種類などの表面化学構造も、炭化条件によって変化することが知られている⁷⁾。また木炭への化学物質の吸着力は、これら木炭の物理的・化学的要因と、被吸着物質の構造に依存する吸着エネルギーと関係している。そこで本研究では、室内空気環境中の有害化学物質の主要な VOC を木炭やこれに準ずる炭化物を用いて低減させるための基礎研究の一環として、炭化温度を変えて自製した木炭の 19 種 VOC 混合ガスの吸着能や合板 (廃木材モデル) から作製した木炭の VOC 吸着能について比較検討を行った。

2. 実験方法

2.1 木炭の作製

木炭の原料には、自生ヒノキ (樹皮は含まない) 及び市販の合板 (シナランバー, 15 mm 厚, 丸玉産業; 心材に集成材を使い, 表面にベニヤを張った合板) を使用した。各々約 15 mm × 40 mm × 10 mm に切断した木片を磁性るつぽに入れ, マッフル炉 (FO100, ヤマト科学) を使用して窒素雰囲気下で炭化した。炭化温度は 400 °C, 600 °C, 800 °C 及び 1000 °C とし, 各々の温度に達してから 1 時間その温度を保持して炭化した。得られた木炭を, めのう乳鉢で粉末状にしてバイアルに入れ, 減圧したデシケータ中に保存した。なお, 原料とした木材に対する得られた木炭の重量の割合 (%) は, ヒノキの場合, 炭化温度 400 °C, 600 °C, 800 °C 及び 1000 °C ではそれぞれ 34.3 %, 20.9 %, 19.6 % 及び 17.6 % であり, 合板の場合は 33.5 %, 23.9 %, 20.9 % 及び 19.8 % であっ

た。今回は吸着試験の直前に 110 °C で 1 時間加熱乾燥させてから吸着試験に供した。

2.2 VOC の調製

被験物質には 19 種類の VOC を用いた。

Hexane, Isooctane, Decane, 1,1,1-Trichloroethane, Carbon tetrachloride, 1,2-Dichloropropane, Tetrachloroethylene, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, *o*-Xylene, *m*-Xylene, *p*-Xylene, Styrene, 1,2,3-Trimethylbenzene, α -Pinene, β -Pinene, D-Limonene, Butanol は市販最純品を使用した。

多成分混合 VOC 溶液は, 3 L のガラス製吸着試験用小型容器⁸⁾内に 10 μ L 滴下し気化させたとき各 VOC 濃度がそれぞれ約 10 ppm (v/v) となるように, 各 VOC をメタノール (残留農薬試験用, 和光純薬工業製) を溶媒として混合し調製した。単一成分 VOC 溶液 6 種も同様に調製した。なお, 調製した VOC 試料溶液は褐色アンプル管に保存し, 試験毎に使い捨てとした。

2.3 吸着試験

25 °C に設定した恒温槽内に固定した 3L の吸着試験用小型容器内に秤量した粉末状木炭約 20mg を入れたシャーレを設置し密封した。ダイヤフラムポンプ (榎本マイクロポンプ製作所製) で容器内を減圧状態とし, VOC 試料溶液を 10 μ L 滴下して気化させた。溶液が完全に気化した後, 活性炭を通した清浄空気を封入して常圧に戻し, シャーレの蓋を開けて吸着を開始した。吸着開始後, 0, 10, 30, 60, 90 及び 120 分後にそれぞれガスタイトシリンジ (Hamilton 製) で容器内の空気を 100 μ L ずつ採取し, GC/MS (QP5000, Shimadzu 製) 分析に供して各 VOC 濃度を測定した。GC/MS の分析条件を Table 1 に示してある。なお, *m*-Xylene と *p*-Xylene は GC で分離することができなかったため, *m/z* 91, R.Time 10.2

Table 1 Analytical conditions of GC/MS

Equipment	: QP5000 (Shimadzu)
Column	: DB-624 (30 m × 0.25 mm ϕ , 1.4 μ m)
Carrier gas	: ヘリウム, 52.8 k Pa
Injection method	: スプリットレス, 100 μ L
Injector temperature	: 70 °C
Column temperature	: 50 °C (5 min) - 20 °C /min, 200 °C (1 min)
Ion source temperature	: 230 °C
Detection	: SCAN

min のピークについて両化合物の合計濃度として定量を行った。

3. 結果及び考察

一般家庭で使用されている木炭や竹炭などの炭化物の VOC 等吸着作用については幾つかの報告がなされている。VOC の吸着作用に関する研究では、単一あるいは数種類のガス成分の吸着能を評価していることが多いが⁹⁻¹²⁾、実際の室内環境中の様に多種類の VOC の吸着について検討した報告は殆ど見当たらない。また、廃木材を利用した木炭の一般家庭内での利用についての報告は見当たらない。そこで本研究では、まず VOC の単一成分を用いた場合の VOC の吸着能について検討し、次いで多成分 (19 種) 混合ガスを用いた場合の個々の VOC の吸着能について比較検討した。

3.1 VOC 単一成分ガス吸着

1000℃と400℃で1時間炭化したヒノキの木炭を用い、単一 VOC (Hexane, Isooctane, 四塩化炭素, Benzene, Styrene, 及び α -Pinene) の吸着量の経時変化を測定した。その結果を Fig.1 (a,b) に示す。なお今回の実験では、容器内の VOC 初期濃度が約 10 ppm となるように調製したが、初期濃度も GC/MS 分析によって正確に定量して求めた値を使用した。Fig. 1 に放置時間との関係を示し、吸着率をまとめて述べる。1000℃で炭化した木炭は、30分から60分の放置時間でいずれの VOC についても 65～90%程度の VOC を吸着することが認められたが、温度を 400℃で作製した木炭の場合では 120 分間放置しても VOC 吸着が殆ど認められなかった。炭化温度

と吸着量の関係については、ベンゼンについての報告がある。Asada ら¹⁰⁾は竹を原料とした場合について、500℃、700℃及び1000℃と炭化温度の上昇に伴って吸着量が増大すると報告している。一方、安部ら⁹⁾はヒノキ材を窒素気流下、空気気流下及び容器内に入れて加熱処理して得られた炭化物について報告しており、窒素気流下で調製した場合、600℃で炭化したものが最も高いベンゼン吸着量を示し、800℃や1000℃のものはほとんど吸着を示さないとしている。今回の我々の実験は、400℃と1000℃で作製したヒノキ木炭についてのみ行ったため簡単には比較できないが、いずれの報告にもあるように、400℃で作製した木炭では吸着量が少ないことが認められた。我々が1000℃で作製したヒノキ木炭ではベンゼンをある程度吸着することが認められたが、炭化炉の種類や材木の大きさ、窒素流量及び昇温速度等の影響があるものと考えられた。

なお、この試験では各 VOC の溶解にメタノールを溶媒として用いていたため、メタノールの VOC 吸着に及ぼす影響についても検討を加えた。この検討には、ベンゼン：メタノール=2：1000 (v/v) と 2：500 (v/v)、及び 2：100 (v/v) で調製した3種の溶液を用いて行った。得られた結果を Fig. 2 に示す。この結果から、ベンゼン：メタノールが 2：500 (v/v) と 2：100 (v/v) とした場合にはベンゼンの木炭への吸着量の差は殆ど認められなかったが、2：1000 (v/v) とした場合は吸着量がわずかに低下することを認めた。2：1000 (v/v) では多量のメタノールがベンゼンの吸着量にわずかに影響を及ぼしていると考えられたが、Fig. 1 に示した VOC 吸着試験ではおよそ 2：200 (v/v) で試験が行われているため、溶媒として用いたメタノールの

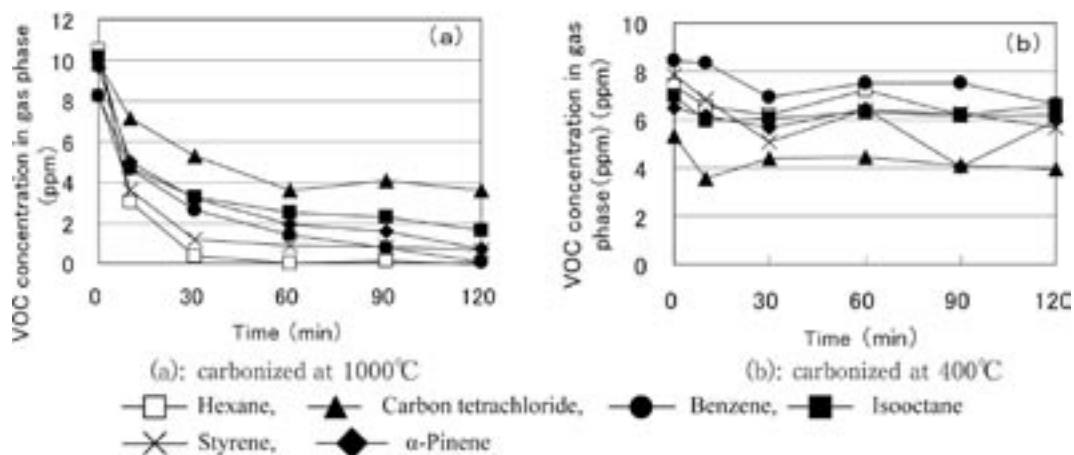


Fig. 1 The adsorption results on single VOCs for cypress charcoal carbonized at 1000°C and 400°C

VOC 吸着への影響は殆ど無視できるものと考えられる。

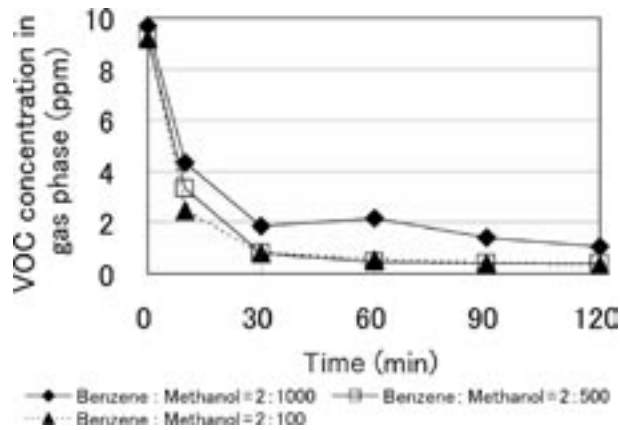


Fig. 2 The influence of the addition of a solvent (methanol) on benzene adsorption by cypress charcoal

3.2 多成分混合 VOC の吸着

メタノールを溶媒として 19 種類の VOC を混合調製した試料を用いて、ヒノキと合板を各々 400 °C, 600 °C, 800 °C 及び 1000 °C で炭化した木炭の VOC 吸着試験を行った。

これらの試験結果のうち、1000 °C で炭化したヒノキ木炭の吸着試験結果をまとめて Fig. 3 に示してある。なお、この実験は 19 種の VOC 全ての化合物を混合して行ったものであるが、4 つの化合物群に分けて図示 (a,b,c,d) した。Fig. 3 (a) の脂肪族炭化水素の結果から、Decane は良好な吸着曲線を示し比較的多く吸着していることが認められたが、他の 2 種の Hexane 及び Isooctane はあまり吸着していないことが認められた。単独成分で試験した Fig. 1 (a) での結果では Hexane や Isooctane は良好な吸着量を与えており、それらの結果

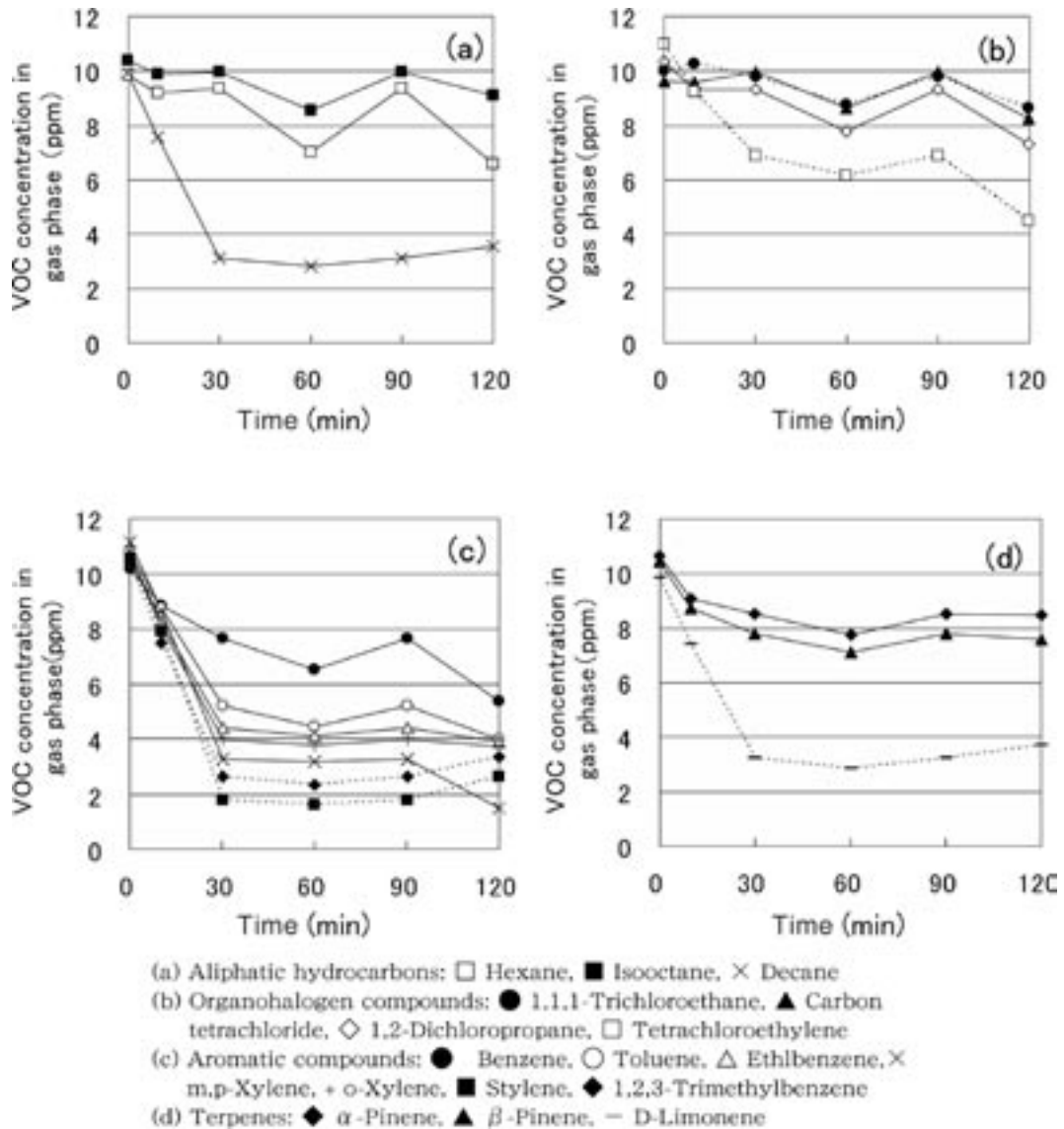


Fig. 3 The adsorption results on the mixed VOCs for cypress charcoal carbonized at 1000 °C

と比較すると、この2種の脂肪族炭化水素のヒノキ木炭への吸着が他の共存VOCによって妨害されたものと考えられる。また、Fig. 3 (b)の有機塩素系化合物の場合は、4種のうち、Tetrachloroethyleneの吸着量は比較的良好であったが、他の3種は良好な吸着量を与えなかった。特にFig. 1 (a)の単成分試験で、良好な吸着量を示した四塩化炭素が混合成分試験では殆ど吸着しなくなることが判った。また、Fig. 3 (c)の7種の芳香族化合物では比較的良好な吸着曲線が得られた。しかし、Fig. 1 (a)やFig. 2での単一ガス成分吸着試験では良好な吸着量を示したBenzeneの場合は、混合成分試験ではその吸着量が大幅に低下するような結果となった。Fig. 3 (d)の3種のテルペン類の場合は、D-Limoneneが良好な吸着曲線及び吸着量を与えたが、 α -Pineneと β -Pineneでは吸着量が大幅に低下した。なお、 α -Pineneの吸着性は単一成分吸着試験結果(Fig. 1 (a))と比較して大幅な低下が認められた。これらの結果から、他の化合物(VOC)の共存下で吸着に影響(妨害)され易い物質(VOC)とされ難い物質(VOC)があることが明らかとなった。

一方、400℃で炭化したヒノキ木炭の試験結果からは、経時的に吸着量を示すようなデータが一部見受けられたものの全体的にはFig. 1 (b)の場合と同じように、殆どVOC吸着が認められなかった。今回の試験から、単一ガス成分吸着試験では良好な吸着曲線を与えていた6種のVOCのうち、Hexane, Isooctane, 四塩化炭素, Benzene, α -Pineneの5種は多成分混合吸着試験では他の共存VOCの影響を大きく受け、木炭への吸着量が大幅に低下する場合があることが認められた。また逆に、多成分吸着試験でも、他の共存VOCの影響を殆ど受けず、良好な吸着曲線を与えたVOC(Decane, Styrene, 1,2,3-Trimethylbenzene, D-Limoneneなど)があることが示唆された。このうち、単一成分ガス吸着試験も行ったBenzene及びStyreneではBenzeneは共存成分の影響を若干受けるがStyreneは殆ど受けていないことが認められた。これらの原因は木炭のマイクロ孔やメソ孔などの大きさと被吸着分子の大きさなどに影響されるものと考えられるが、現在のところその詳細は明らかではない。また、室内空気中には、今回の測定対象19種以外にも様々な種類の化合物が存在しているため、今後、室内VOCの実態により近い存在量・存在比での各種化合物の吸着能や、VOCの有害性レベルを考慮し、優先的に低減させたい化合物をターゲットとした木炭の作

製条件等について研究を進めていく予定である。

3.3 炭化合板の混合多成分吸着

本研究においては、廃木材の炭化物のVOC吸着能の向上を目指した研究を行っているため、今回はそのモデルとして、合板(シナランバー)の炭化物についても多成分混合VOCを用いた吸着試験を実施し、ヒノキ木炭の場合と比較検討した。

Fig. 4 (a,b)には、400℃、600℃、800℃及び1000℃で1時間炭化したヒノキと合板(シナランバー)の多成分混合VOCの吸着試験結果をまとめて示した。なお、この図の吸着率は、吸着試験120分での吸着量から求めたものである。Fig. 4 (a,b)から、被検19種のVOCの吸着率の示すパターンは、ヒノキ木炭及び炭化合板とも有機塩素系化合物では低い吸着率を与えるが、逆に芳香族化合物では高い吸着率を与えるなど極めて類似していることが認められる。また、被検3種の脂肪族炭化水素のうち、Decaneは芳香族化合物と同程度の吸着率を示すことが認められた。テルペン・アルコール類では被検4種のうちD-Limonene及びButanolが比較的高い吸着率を与えた。また、被検7種の芳香族化合物のうちBenzeneを除く6種は両種の炭化物を用いた場合とも50%を超える吸着率が得られた。

高い吸着率を与えた炭化温度は、ヒノキ木炭では800℃と1000℃であったが、炭化合板では800℃、1000℃ばかりでなく600℃で炭化した場合にも比較的高い吸着率が得られた。以上の結果から、今回の炭化合板の混合VOC成分のパターンは、ヒノキから作製した木炭のそれと類似していること、両炭化物とも芳香族化合物では高い吸着率を示すが塩素系化合物は逆に低い値を示すようになることなどが認められた。今後、VOCの種類や炭化原料種などを増やすこと並びに各種条件で作製した木炭の固定炭素率や比表面積及び細孔面積等を正確に測定する方法などを導入し組み合わせることにより、更に詳細な検討を行っていく予定である。

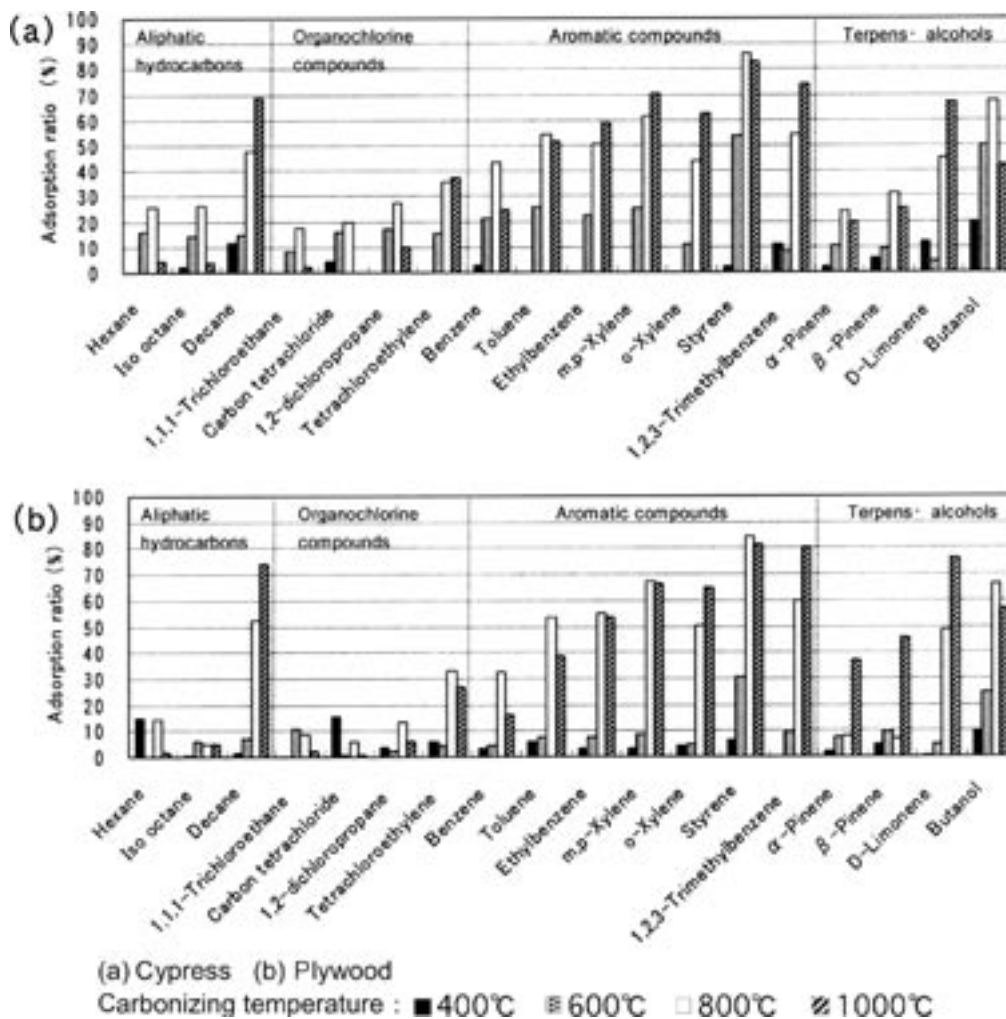


Fig.4 The adsorption results on the mixed VOCs for charcoal of cypress and plywood.

文 献

- 1) 竹内雍：多孔質体の性質とその応用技術，フジ・テクノシステム，p.21 (2001) .
- 2) 北村寿宏，片山裕之：スギ材から製造した木炭の比表面積に及ぼす炭化条件の影響，木材学会誌，47 (2) , 164-170 (2001) .
- 3) 北村寿宏，田口 剛，片山裕之：スギ材から製造した木炭の比表面積に及ぼす炭化条件の影響 (第2報) 炭化温度と炭化雰囲気中の二酸化炭素濃度の影響，木材学会誌，48 (4) , 272-279 (2002) .
- 4) 人見充則，計良善也，立本英機，幾田信生，川舟功朗，安部郁夫：多孔性炭素材料の吸着性能評価法 (第2報) 木炭類の細孔構造と吸着特性，炭素，156, 22-28 (1993) .
- 5) 人見充則，計良善也，立本英機，安部郁夫，川舟功朗，幾田信生：多孔性炭素材料の吸着性能評価法 (第3報) スギ (Cryptomeria) およびヒノキ (Chamaecyparis) からの木炭の製造と物性，炭素，160, 247-254 (1993) .
- 6) 北村寿宏，松本寿生，片山裕之，スギ材からの吸着用木炭の製造に及ぼす製炭条件の影響，木材学会誌，45 (2) , 171-177 (1999) .
- 7) 松井隆尚，松下洋一，菅本和寛，徳田陽之助，小玉義和，中田一則，小田誠，山内博利：スギ (Cryptomeria japonica D. Don) 材の炭化生成物の調製と分析，日本化学会誌，No.1 53-61 (2000) .
- 8) 後藤純雄：平成14年度廃棄物処理等科学研究 研究報告書「木材系廃棄物の利用法に関する研究」，27 (2004)
- 9) 安部郁夫，岩崎 訓，岩田良美，古南 博，計良善也，木炭の製造方法と吸着特性の関係，炭素，185, 277-284 (1998) .
- 10) T.Asada, S.Ishihara, T.Yamane, A.Toba, A.Yamada and K.Oikawa: Science of bamboo charcoal: Study on carbonizing temperature of bamboo charcoal and removal capability of harmful gases, *J.Health Sci.*, 48 (6) 473-479 (2002) .
- 11) 齊藤幸恵，森美知子，信田 聡，有馬孝禮：木質系炭化物質のホルムアルデヒド吸脱着，木材学会誌，46 (6) , 596-601 (2000) .
- 12) D.W.Van Osdell, M.K.Owen, L.B. Jaffe: VOC removal at low contaminant concentrations using granular activated carbon, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 46, 883-890 (1996) .