

## 建築廃木材の炭化および製品化技術の開発（第2報） — 水蒸気賦活性炭の製造と吸着材としての利用適性 —

田近 克司\*<sup>1</sup>, 水本 克夫\*<sup>1</sup>, 島 郁夫\*<sup>2</sup>, 竹内 正克\*<sup>2</sup>

### Carbonization of Waste Wood from Demolished Wooden Houses and Development of Charcoal Utilization II — Preparation of Activated Carbons with Steam and Applicability for Adsorbent Materials —

Katsushi TAJIKA\*<sup>1</sup>, Katsuo MIZUMOTO\*<sup>1</sup>, Ikuo SHIMA\*<sup>2</sup>, Masakatsu TAKEUCHI\*<sup>2</sup>

建築廃木材から製造した炭化物を環境汚染物質のダイオキシン類やVOC（揮発性有機化合物）の吸着材として利用することを目的に、炭化物の吸着性能を高めるための水蒸気賦活を行い、賦活条件と賦活性炭の比表面積等の関係、並びに吸着材としての利用の可能性について検討した。結果は、以下のとおりである。

- 1) 賦活温度が750℃の場合、水流量の増加および賦活時間の延長に伴い、比表面積が増大した。これに対し、850℃では、水流量5, 10ml/minにおいて750℃と同様の関係を示したが、水流量15ml/minでは、賦活時間が15分を越えると比表面積は、逆に低下した。さらに、950℃では、水流量が5ml/minの時のみ、750℃と同様の関係を示したが、10, 15ml/minでは、水流量の増加および賦活時間の延長に伴い比表面積が急激に低下した。
- 2) 850℃, 水流量5ml/min, 30分賦活の条件で製造した賦活性炭は、比表面積866m<sup>2</sup>/g, 細孔容積0.68ml/g, 平均細孔径3.1nmを示し、ダイオキシン類除去用の活性炭の基本物性（比表面積が750m<sup>2</sup>/g以上, 細孔容積が0.2ml/g以上, 平均細孔径が2~5nm）を満たし、収率も46%と比較的高いことから、ダイオキシン類除去用の活性炭として利用できる可能性が示された。
- 3) 950℃, 水流量5ml/min, 30分賦活で製造した賦活性炭は、比表面積が1500m<sup>2</sup>/gを越え、2nm以下のマイクロ孔が発達した細孔分布を示すことから、分子サイズの小さいVOC等のガス吸着材としての利用の可能性が認められた。

#### 1. はじめに

前報<sup>1)</sup>では、建築廃木材を炭化し、床下等の調湿材として有効活用することを目的に、炭化条件（雰囲気、温度）や非木質物混入の有無による廃木材の品位の違いが炭化物の基本特性および吸放湿性に及ぼす影響、さらに吸湿性塩類の添着による吸放湿性能向上効果について検討した。得られた成果の一部

は、建築廃木材を炭化し、床下調湿材や土壌改良材などを製造する県内炭化工場において活用されてきた。しかし、最近ではこれらの製品の需要は低迷状態にあり、新たな用途を見出すことが求められている。

その一つとして、建築廃木材の炭化物をゴミ焼却施設等で発生するダイオキシン類や住宅等の環境汚

本報告の一部は、第54回日本木材学会大会、2004. 8. 3, 札幌において発表した。

\* 1 : 木材試験場

\* 2 : 金原開発株式会社

染源となる揮発性有機化合物（VOC）を吸着除去するための吸着材としての利用が考えられる。そこで、これらの用途に適した吸着性能を付与するため、炭化物の水蒸気賦活処理を取り上げ、賦活処理条件が炭化物の比表面積や細孔特性等に及ぼす影響を求め、吸着材として利用が可能か検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試炭化物

柱、梁、桁を主原料とする建築廃木材を粗粉碎し、500～600℃で炭化した製品（金原開発（株）社製）を含水率約3%まで乾燥した後、篩別して得られた5～32メッシュ画分を用いた。なお、同炭化物の比表面積は、246m<sup>2</sup>/gであった。

### 2.2 炭化物の賦活処理

賦活とは、炭化物の吸着性能を高めるために、炭化物の内部に微細孔を無数にあけて比表面積の増大等を図る処理を言い、一般的には700～1100℃の温度で水蒸気を炭化物に接触させる方法で賦活が行われる<sup>2)</sup>。

本試験では、以下の方法で炭化物の賦活処理を行った。まず、2.1に示した炭化物40gを、図-1に示す賦活実験装置（丸一計装工業社製、MRK-300）に附属のステンレス製円筒容器（約3ℓ容）に入れ、これを同装置の管状加熱炉（約8ℓ容）内に装填した。次に、加熱炉を4rpmで回転させながら、炉内へ窒素ガスを4ℓ/min送気した。

炭化物中に微細孔を生成させるためには、750℃以上の温度が必要である<sup>3-5)</sup>との報告を受け、本試験では、炉内中心部が所定温度（750℃、850℃および950℃の3条件）に達した後、イオン交換水を所定流量（5ml/min、10ml/minおよび15ml/minの3条件）で蒸気発生炉（300℃加熱）に送り、水蒸気を所定時間（7.5分、15分および30分の3条件）、炉内に送気する方法で賦活を行った。処理後、一夜自然放冷させてから、装置中の試料（賦活炭）を取り出し、重量測定により賦活炭の収率を求めた。

### 2.3 賦活炭の細孔特性評価

製造した賦活炭は、サンプルミル（HEIKO社製）により微粉碎し、窒素ガス吸着装置（ユアサ・アイオニクス社製、オートソープ1C）で、比表面積および細孔分布（BJH法によるメソ細孔分布）を測定した。

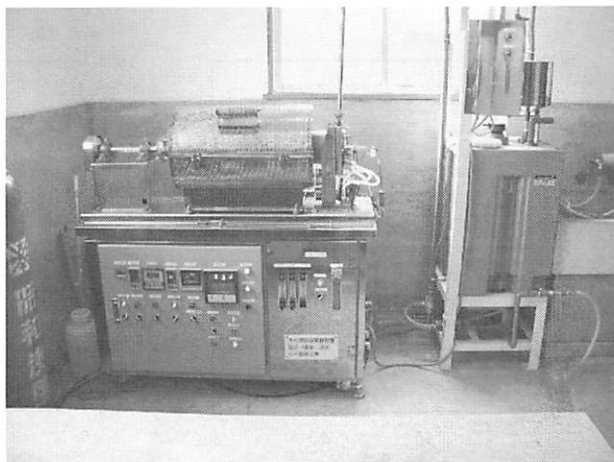


図-1 賦活実験装置

## 3. 結果と考察

### 3.1 賦活処理条件の違いが賦活炭の比表面積に及ぼす影響

750～950℃の温度範囲で賦活時間および全水量を変化させて製造した賦活炭について、まず、賦活条件の違いが賦活炭の比表面積に及ぼす影響を検討した。その結果を図-2に示す。

これより、賦活温度が750℃の場合には、水流量の増加および賦活時間の延長に伴い、比表面積がほぼ直線的に増大した。これに対し、850℃の場合は、水流量が10ml/min以下では750℃と同様の関係を示したが、水流量が15ml/minでは、賦活時間が15分を越えると比表面積は逆に低下した。また、950℃の場合は、水流量が5ml/minの時のみ750℃と同様の関係を示したが、10ml/min以上では、水流量の増加および賦活時間の延長に伴い、比表面積が急激に低下した。

このように、賦活温度、水流量および賦活時間は、賦活炭の比表面積に対し大きな影響を及ぼすことが分かったが、水流量と賦活時間を乗じた値、すなわち、賦活に用いられた全水量が比表面積に影響している可能性もある。そこで、賦活温度ごとに両者の関係を図-3に示す。

これより、750℃および850℃の賦活温度では、全水量と比表面積の間に一貫性のある傾向が認められた。すなわち、750℃では、比表面積は、全水量300mlまでは全水量と共に増加し、それ以上ではほぼ停滞状態となった。この賦活温度における比表面積の最大値は、全水量450mlの時の704m<sup>2</sup>/gであった。850℃でも、比表面積は、全水量300mlまでは全水量と共に増加したが、全水量450mlでは減少した。

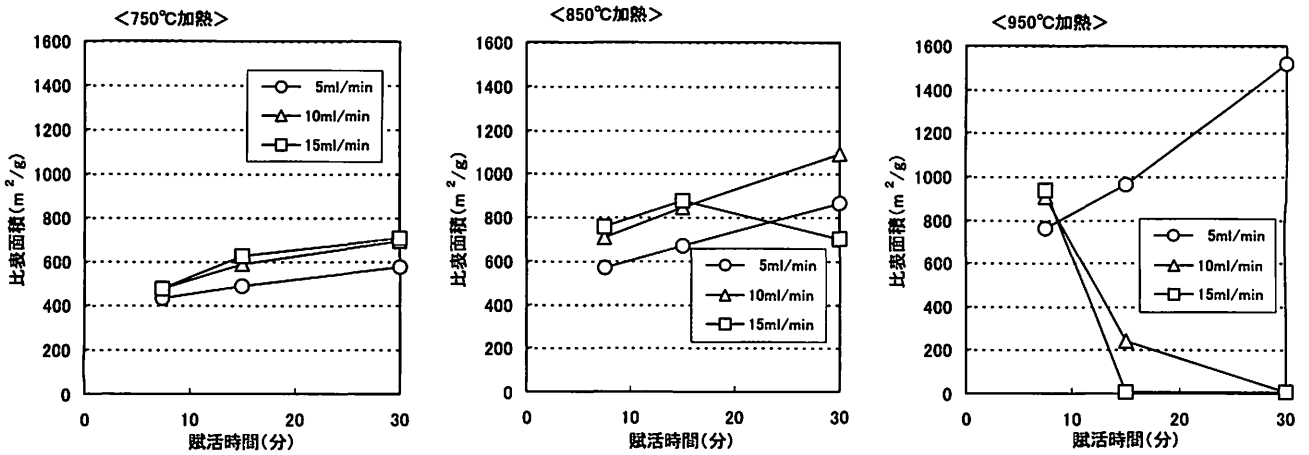


図-2 賦活炭の比表面積に及ぼす賦活温度、水供給量および賦活時間の影響

この賦活温度における比表面積の最大値は、全水量300mlの時の1090m<sup>2</sup>/gであった。これに対し、950°Cの賦活温度では、全水量と比表面積の関係に一貫性が見られなかった。すなわち、水流量5ml/minの場合、比表面積は、全水量と共に急激に増加し、全水量150mlにおいて最大値の1515 m<sup>2</sup>/gを示したが、10、15ml/minの場合には、全水量と共に大幅に減少し、全水量150mlにおける比表面積は、240 m<sup>2</sup>/gと、水流量15ml/minの時の値のおよそ1/6となった。

以上のことから、比表面積は、750~850°Cの賦活温度では、主に全水量が影響するのに対し、950°Cでは、全水量だけでなく、水流量や賦活時間も大きく影響すると推察される。

### 3.2 賦活処理条件の違いが賦活炭の収率に及ぼす影響

次に、賦活温度、水流量および賦活時間の違いが賦活炭の収率に及ぼす影響について検討した。その

結果を図-4に示す。これより、賦活温度の上昇、水流量の増加および賦活時間の延長は、いずれも賦活炭の収率低下をもたらした。特に、賦活温度が850°C以上の場合、水流量を10ml/min以上とすると、賦活時間が7.5分でも収率は、水流量5ml/minの時の収率に比べ1/2以下まで大幅に低下し、また、賦活温度950°C、水流量15ml/min、賦活時間15分以上の処理条件では、試料はほとんど灰化し、収率は約1%まで激減した。

全水量(水流量×賦活時間)と賦活炭の収率との関係は、図-5に示すように、各賦活温度条件ともに、全水量の増加に従って、収率が減少する傾向が見られた。しかし、各賦活温度におけるプロットを詳細に比較すると、必ずしも連続的に変化しているわけではなかった。すなわち、賦活温度750°Cでは、全水量150mlに対し、水流量5ml/minで賦活した時と水流量10ml/minで賦活した時では、収率はそれぞれ65%および40%となり、25%の差が生じ、ま

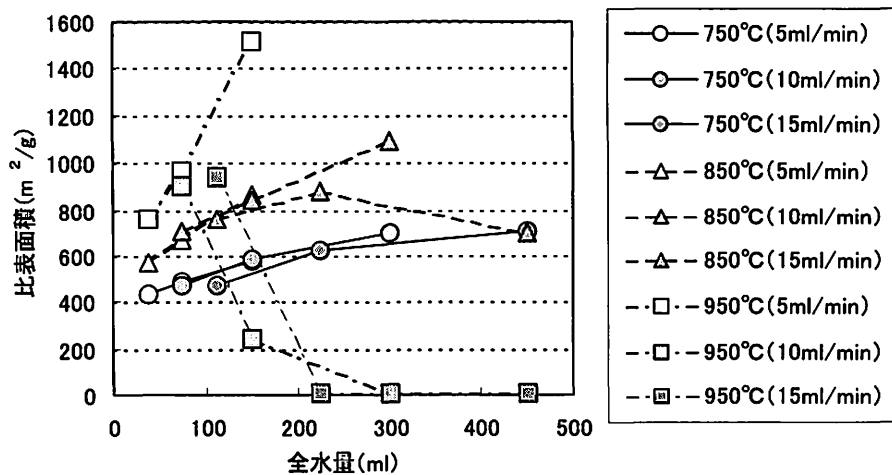


図-3 賦活炭の比表面積に及ぼす全水量の影響

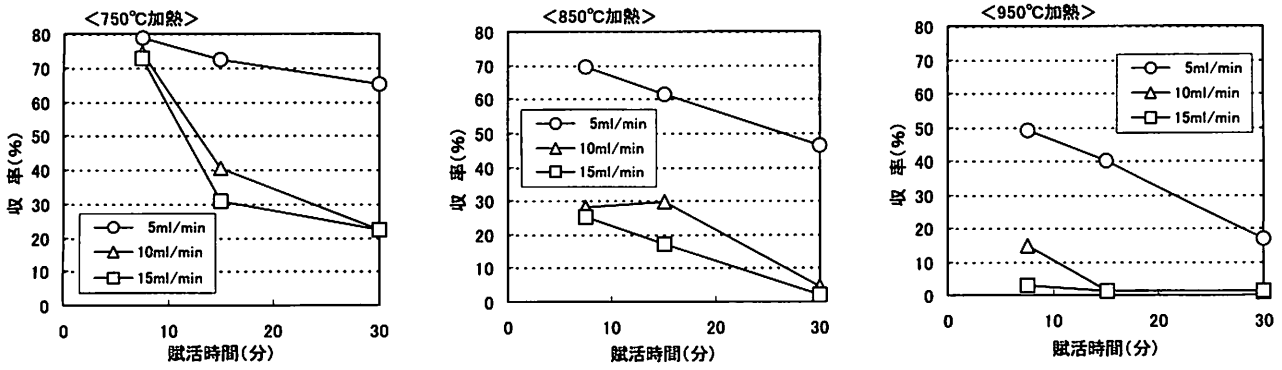


図-4 賦活炭の収率に及ぼす賦活温度、水供給量および賦活時間の影響

た、賦活温度850°Cでも、全水量75mlに対し、水流量5ml/minで賦活した時と水流量10ml/minで賦活した時では、収率はそれぞれ62%および28%となり、34%の差が生じた。このように、同じ全水量に対し、水流量を増加させた方が賦活炭の収率低下が大きくなった理由としては、高温水蒸気が原料炭化物と短時間に集中して反応し、ガス化が促進されたためと考える。

以上のことから、賦活炭の収率は、各賦活温度条件ともに、全水量が大きく影響するが、水流量や賦活時間も影響を及ぼす可能性が示唆された。

3.3 賦活処理条件と用途適性

本研究では、建築廃木材の炭化物を賦活することにより、ゴミ焼却施設等で発生するダイオキシン類の吸着材や住宅等の環境汚染源となる揮発性有機化合物 (VOC) の吸着材として利用することを目的としている。そこで、本試験で製造した賦活炭について、まず、ダイオキシン類の吸着材としての利用の可能性について検討した。なお、ダイオキシン類は、きわめて毒性が強く、分析は、特別に管理され

た施設内での ppt レベル以下の高精度、超微量分析が要求されるため、当場の実験設備では、ダイオキシン類を用いた吸着実験は不可能である。

そこで、ゴミ焼却施設で実際に使用されているダイオキシン類吸着除去用活性炭の品質規格や過去に行われたダイオキシン類の吸着実験により明らかになったダイオキシン類の吸着除去に適した活性炭の細孔特性に関する文献値等との照合によって、賦活炭のダイオキシン類の吸着材としての利用適性を評価した。

富山県内には、広域圏をカバーする大型のゴミ焼却施設が6箇所あり、それぞれの施設において排ガスに含まれるダイオキシン類を除去するために粉末活性炭が使用されている。その規格について富山県環境政策課で調査した結果によれば、比表面積は、一般的に750m<sup>2</sup>/g以上であれば使用可能<sup>6)</sup>としている。

本試験で製造した賦活炭のうち、比表面積が750 m<sup>2</sup>/g以上となる賦活条件を抽出すると、表-1のようになる。その中でも、①、②、⑥および⑦の条件で製造した賦活炭は、収率が約30%以上と比較的

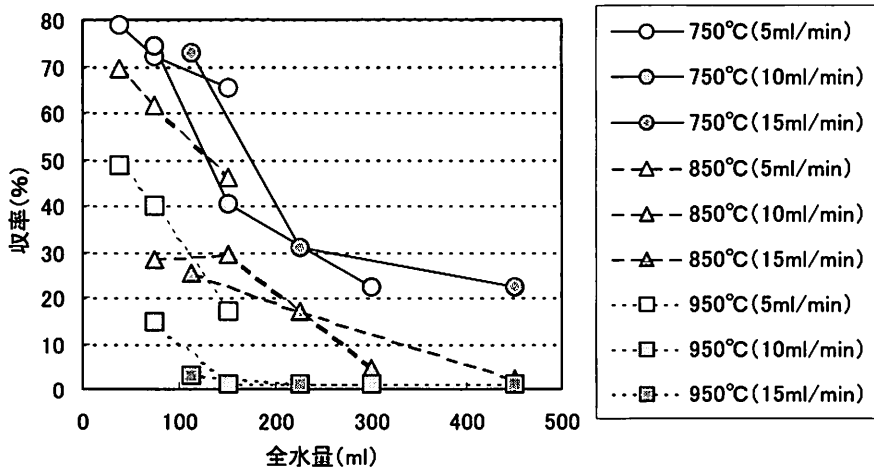


図-5 賦活炭の比表面積に及ぼす全水量の影響

高い値を示したことから、ダイオキシン類除去用活性炭として利用できる可能性があると考えられる。

一方、平山<sup>7)</sup>は、ダイオキシン類除去用の活性炭の基本物性として、比表面積の外に、全細孔容積は0.2ml/g以上、平均細孔直径は2~5nmを挙げ、特に、細孔直径は、できる限り2~5nmに分布が集中することが好ましいとしている。また、一般に吸着固定に必要な細孔の大きさは被吸着物の1.5~2倍程度<sup>8)</sup>とされ、ダイオキシン類のうち代表的な物質である2,3,7,8-PCDDsダイオキシン1個の大きさは最大長約1.8nm<sup>7)</sup>であるので、3~4nm前後の細孔が発達した活性炭がダイオキシン類吸着に適していることになる。

そこで、上記の①、②、⑥および⑦の条件で製造した賦活炭の細孔特性（全細孔容積、平均細孔直径および細孔分布）を測定した。なお、比較のため、本実験で最高比表面積が得られた⑧の条件の賦活炭も加えた。その結果を表-1および図-6に示す。

表-1より、①、②、⑥、⑦および⑧の条件で製造した賦活炭は、比表面積がいずれも750m<sup>2</sup>/g以上あり、全細孔容積も0.5ml/g以上、平均細孔直径も①、②、⑥および⑦の賦活炭は、2.7~3.1nmと、上記文献に示された基本物性を満たしている。また、図-6に示した細孔分布を見ると、①、②、⑥および⑦の賦活炭の細孔容積は、いずれも3~4nmに最大ピークを示しており、上記文献に示された2~5nmに細孔分布が集中するという条件にほぼ合致している。ただし、最大ピークの細孔容積は、賦活炭によって異なり、①と②が1.0ml/g以上と最も大きい。

以上の結果から、①、②、⑥および⑦の賦活炭は、ダイオキシン類除去用の活性炭に求められる条件をほぼ満たしていると言える。このうち、①の賦活炭は、3~4nmに最大ピークの細孔容積を持ち、収率も46%と高いので、ダイオキシン類除去用の活性炭として利用できる可能性が最も高いと考える。

VOC等の吸着材としての利用適性についても、VOC吸着に適するとされる細孔特性との照合で評価した。図-6に示したように、⑧の賦活炭は、3~4nmにもピークがあるものの、2nm以下のいわゆるマイクロ孔の細孔容積の発達が著しい点で、①、②、⑥および⑦の賦活炭と大きく異なる。このような分布をもつ賦活炭は、ダイオキシン類のような分子径1nm以上の大きい分子の吸着も可能であろうが、細孔分布の特徴から、キシレン（分子径0.5~0.6nm）<sup>9)</sup>等、分子サイズの小さい揮発性有機化合物（VOC）等の吸着材としての利用適性が高いと考える。

#### 4. まとめ

建築廃木材の炭化物を水蒸気賦活し、得られた賦活炭の比表面積等に及ぼす賦活条件の影響、およびゴミ焼却施設等で発生するダイオキシン類や住宅等の環境汚染源となる揮発性有機化合物（VOC）の吸着材としての利用適性について検討した。その結果、賦活処理条件（賦活温度、水流量および賦活時間）と賦活炭の比表面積および収率との関係が明らかになり、また、賦活炭の細孔特性を求めることにより、ダイオキシン類の除去用活性炭およびVOC吸着材として利用できる可能性が高い賦活条件が明

表-1 比表面積が750m<sup>2</sup>/g以上を示した賦活炭の収率および細孔特性

No.	賦活温度 (°C)	水供給量 (ml/min)	賦活時間 (分)	収率 (%)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	全細孔容積 (ml/g)	平均細孔直径 (nm)
①	850	5	30	46.2	866	0.680	3.14
②	850	10	15	29.5	845	0.621	2.94
③	850	10	30	4.6	1090	-	-
④	850	15	7.5	25.3	755	-	-
⑤	850	15	15	17.0	878	-	-
⑥	950	5	7.5	48.8	757	0.517	2.74
⑦	950	5	15	40.0	960	0.721	3.00
⑧	950	5	30	16.8	1515	1.314	3.47
⑨	950	10	7.5	14.6	905	-	-
⑩	950	15	7.5	2.9	937	-	-

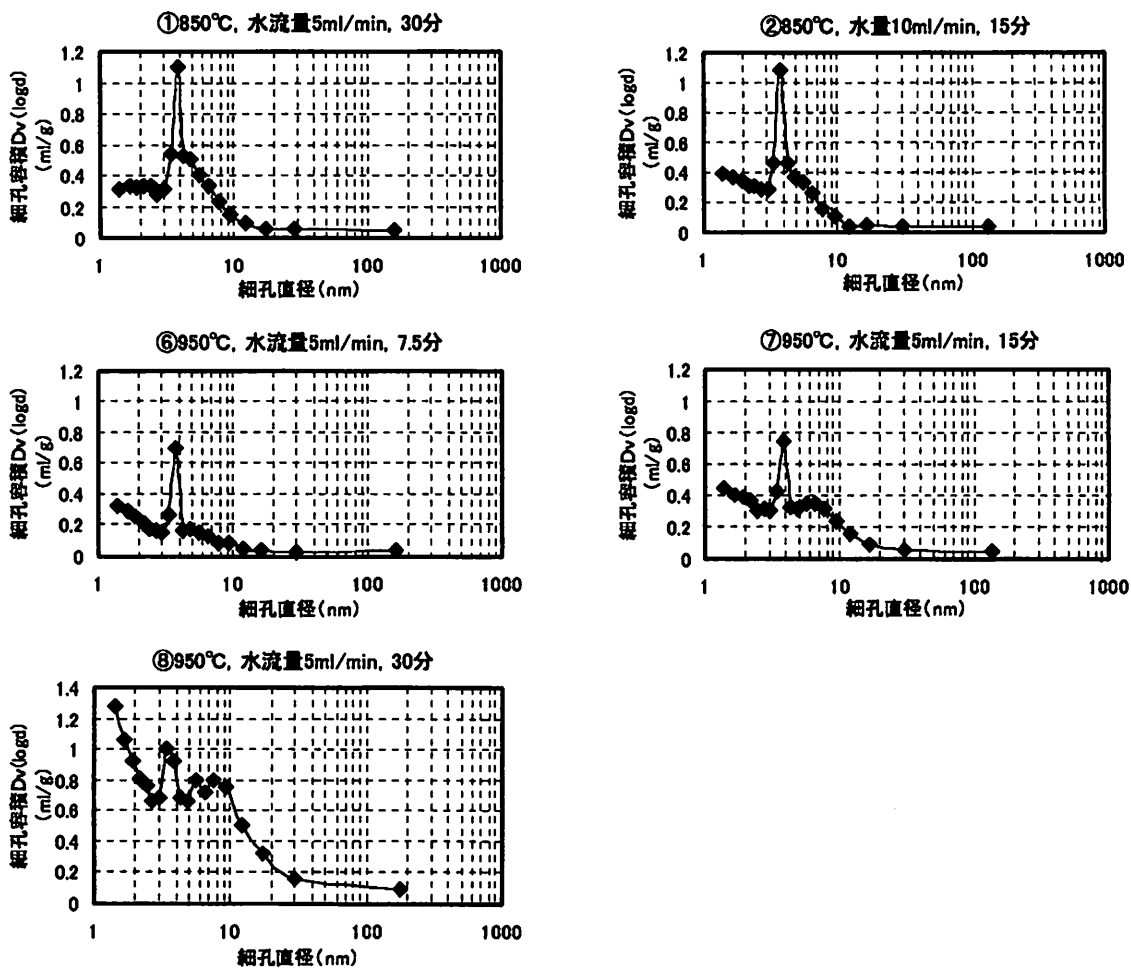


図-6 賦活条件の異なる5種類の賦活炭の細孔分布

らかになった。

今後は、賦活炭を用いたVOCの吸着実験を行い、性能の評価により実用性を検討する必要がある。また、ダイオキシン類の除去用あるいはVOC吸着用賦活炭の実生産を目指す際には、本試験で得られた基礎実験結果が実用炉の開発に応用されることを期待するが、そのためには炉の特性や経済性を十分考慮した適正な製造条件を選定する必要があると考える。

引用文献

- 1) 田近克司, 水本克夫: 建築廃木材の炭化および製品化技術の開発-炭化物の基本特性および吸放湿性能に及ぼす炭化条件の検討-, 富山林技セ研報, No.16, 14-23 (2003).
- 2) 立本英機, 安部郁夫監修: 活性炭の応用技術 (株)テクノシステム, 2000, p.41.
- 3) 安部郁夫, 丸山 純, 福原知子, 岩崎 訓: 空

気賦活法による廃木材からの活性炭の製造, 科学と工業, 74 (9), 442-447 (2000).

- 4) 安部郁夫: モウソウチクの炭素化および水蒸気二酸化炭素, 空気を用いた賦活による活性炭の製造, 炭素, No.208, 114-119 (2003).
- 5) 安部郁夫: 炭素系吸着材製造のための炭化技術と賦活技術, 炭素, No.211, 21-29 (2004).
- 6) 富山県, (財)とやま環境財団, 循環資源活用懇談会: 循環資源活用懇談会報告書-富山県における地域循環型社会の構築に向けて-, 2004, p.13.
- 7) 平山直道監修: ダイオキシン類の対策技術, シーエムシー, 1998, pp180-188.
- 8) 立本英機, 安部郁夫監修: 活性炭の応用技術, (株)テクノシステム, 2000, pp.281-288.
- 9) 吉田弘之監修: 多孔質吸着材ハンドブック, フジ・テクノシステム, 2005, p.197.

### Summary

In order to utilize charcoal produced from waste wood of demolished wooden houses as adsorbents for removing dioxins and volatile organic compounds of environmental pollutants, activated carbons were prepared by activating the charcoal with steam to improve the physical adsorption ability of the charcoal. Studies were conducted on (a) the relation between activating conditions and a specific surface, or some other properties of the activated carbons, and (b) applicability of those activated carbons for an adsorbent material. The results are summarized as follows:

- 1) In the case of activation at 750°C, the specific surface of charcoals increased as both water flow rate and activation time increased. However, in activation at 850°C, the specific surface of charcoals increased as activation time increased when water flow rate was 5, 10 ml/min, and reversely decreased when water flow rate was 15 ml/min and activation time was over 15 minutes. In activation at 950°C, the specific surface of charcoals increased as activation time increased when water flow rate was only 5 ml/min, and rapidly decreased as both water flow rate and activation time increased when water flow rate was 10 and 15 ml/min.
- 2) The activated carbon produced at 850°C for 30 minutes with water flow rate of 5 ml/min had the specific surface of a 866 m<sup>2</sup>/g, a pore volume of 0.68 ml/g, a mean pore diameter of 3.1 nm, and satisfied the fundamental performance of activated carbon for removing dioxins (the specific surface is over 750 m<sup>2</sup>/g, the pore volume is over 0.2 ml/g, and the mean pore diameter is from 2 to 5 nm). Consequently, it was indicated that such an activated carbon could be used as an adsorbent material for removing dioxins.
- 3) Activated carbon produced at 950°C for 30 minutes with water flow rate of 5 ml/min had a specific surface over 1500 m<sup>2</sup>/g, and a large proportion of pores with a diameter less than 2 nm in the pore size distribution. Therefore, it is suggested that such an activated carbon could be used as a gas adsorbent material for removing the volatile organic compounds and other similar compounds with a small molecular size.