

## 廃酸利用による木質系環境浄化材の開発

熊谷知哉\* 唐牛聖文\*

### Development of Wood-based adsorbent by using Acid

KUMAGAI Tomoya\*, KARAUSHI Masafumi\*

#### 抄録

間伐材の利用促進を図る目的で、燃料として燃やされる前の県内産パークペレットをVOC吸着材として利用することを検討した。未処理ペレットでもトルエンの吸着が確認できたが、無水酢酸への浸漬によるアセチル化処理で吸着性能は向上し、ガス中濃度10mg/Lに対する平衡吸着量で評価した場合には未処理ペレットと比べ14倍程度の吸着性能を得た。

キーワード：間伐材利用促進，パークペレット，アセチル化，VOC吸着材

## 1 はじめに

地球温暖化防止対策の観点から国内の杉林の多くは間伐の必要性に迫られており、同時に間伐材の有効利用も検討すべき課題である。間伐材の主たる利用法の一つにペレット化して固体燃料として用いる方法があり、県内においても「一次粉碎」→「乾燥調湿」→「二次粉碎」→「固形化」の工程によるパークペレットの製造プラントが稼働している<sup>1)</sup>。また他県でも、炭含有木質ペレットが製造されるなどペレット品質向上に関する検討が盛んである<sup>2)</sup>。

一方、木質材にはトルエンやホルムアルデヒド等のVOCを吸放出する作用のあることが知られている<sup>3)</sup>。パークペレットに同作用を見出せば、燃料として燃やされる前の一次利用としてVOC吸着材に用いる可能性が期待できる。

そこで、未処理のパークペレットについてトルエン吸着性能を評価し、高温で炭化焼成することなくトルエン吸着性能を向上させる手段として無水酢酸による疎水化を検討した。更に活性炭製造

時の廃酸として生ずる木酢液を無水酢酸の代わりに用いることを検討したので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 試料の調製

#### 2.1.1 未処理パークペレット(試料1)

協同組合西川地域木質資源活用センターで製造されたパークペレット(円筒状、径:6mm、見かけ密度:1.2g/mL)を、大気圧、120°Cで24h乾燥し試料1とした。

#### 2.1.2 無水酢酸への浸漬による処理(試料2、3)

試料1を無水酢酸に浸漬し120°C、24h加温した。その後、120°C、24h減圧乾燥し試料2とした。更に無水酢酸への浸漬と乾燥を同様に再度行い試料3とした。

#### 2.1.3 無水酢酸蒸気による処理(試料4)

試料2、試料3は、ペレットの成型が崩れ膨化した状態であった。後々のペレットとしての利用に支障が生じると考えられたため、成型の崩れない処理方法を検討し無水酢酸蒸気による処理を行った。無水酢酸を含むシャーレおよび試料1をデシケータ内に並べ、真空ポンプで減圧した後コッ

\* 試験研究室 環境・分析担当

クを閉じ 80℃で 24h 加温した (図 1)。その後、120℃、24h 減圧乾燥し試料 4 とした。

Antoine式より推算される 80℃での無水酢酸蒸気圧は約 12kPaである<sup>4)</sup>。なお、温度 120℃として同様の操作を行ったところ試料は膨化した。

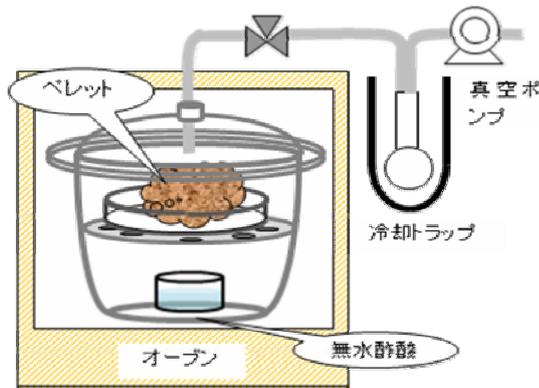


図 1 気相アセチル化処理装置の概略

#### 2.1.4 木酢液への浸漬による処理 (試料 5)

無水酢酸を木酢液に変えて 2.1.2 と同様の操作を行い試料 5 とした。

#### 2.1.5 木酢液からの蒸気による処理 (試料 6)

無水酢酸を木酢液に変えて 2.1.3 と同様の操作を行い試料 6 とした。

#### 2.1.6 バークペレットの炭化処理 (試料 7)

比較対照試料として、試料 1 を炭化焼成炉を用い真空状態で 500℃、2h 処理し、得られた炭化物 (円筒状、径:5mm、見かけ密度:0.8g/mL) を試料 7 とした。

#### 2.1.7 市販活性炭 (試料 8)

比較対照試料として、和光純薬工業(株)製 活性炭素 (顆粒状) を試料 8 とした。

### 2.2 吸湿試験

2.1.2、2.1.3 で行った疎水化処理の効果を確認するため吸湿試験を行った。J I S K 1150 「シリカゲル試験方法」に準拠し、恒温槽で硫酸により相対湿度 50%としたデシケータに、120℃で 12h 乾燥させたペレット 5g を入れ、試験前後の重量差から吸湿率を求めた。

### 2.3 VOC 吸着特性の評価

#### 2.3.1 試験手順

全ての試料について、試験開始前に 120℃で一晩乾燥を行った。テドラバック内に試料を加え密栓、脱気した後トルエンガスを加えた。トルエンガスを加えた時間をゼロとし、温度 22℃±1 におけるトルエン濃度の経時変化を測定した。また、24h 経過後におけるトルエン濃度を平衡濃度としてデータ解析に用いた。

#### 2.3.2 濃度測定

トルエン濃度の測定にはガスクロマトグラフを表 1 の条件で用いた。

表 1 ガスクロマトグラフ条件

気化室	180℃ 注入量: 0.1~0.4mL
移動相	キャリアガス He: 140kPa
固定相	40℃、DB-WAX (膜厚0.5 μm、内径0.32mm、長さ20m)
検出器	FID、250℃、H <sub>2</sub> :60kPa、Air:50kPa メイクアップガス: He

## 3 結果及び考察

### 3.1 処理を行った試料の概観

図 2 に試料 1、試料 2、試料 4 の概観を示す。

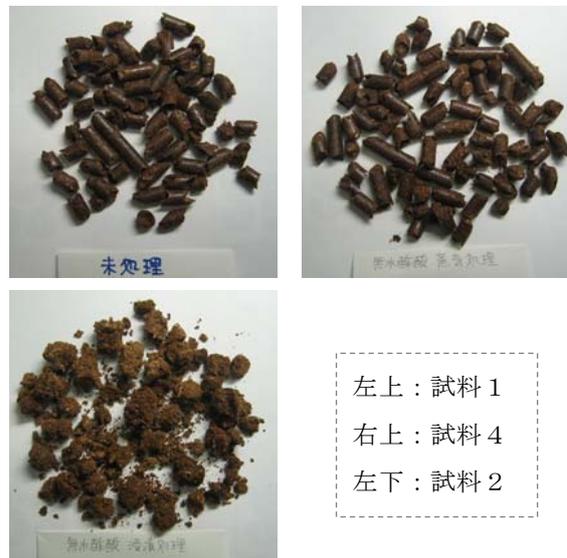


図 2 処理を行った試料の概観

無水酢酸への浸漬処理を行うことによりペレットの形が崩れ膨化したが、80℃程度で無水酢酸蒸気処理を行っても未処理状態と同様の形状が維持された。写真は省略するが、無水酢酸を木酢液に

変えた場合も同様に試料 5 は膨化し、試料 6 では形状が維持された。

### 3.2 吸湿試験の結果

図 3 に吸湿試験を行った際の時間と吸湿率の関係を示す。いずれの試料でも 6 日目には吸湿率の値は横ばいであり吸放湿速度が平衡に達していると認められた。6 日目における試料 1 での吸湿率 4.60% に対し、試料 4 では 4.37% でやや小さい値、試料 2、試料 3 ではそれぞれ 1.13%、1.18% で明らかに小さい値であった。従って無水酢酸処理による疎水化の効果が認められた。一方試料 6 での 6 日目における重量比は 4.67% であり試料 1 との差は認められなかった。

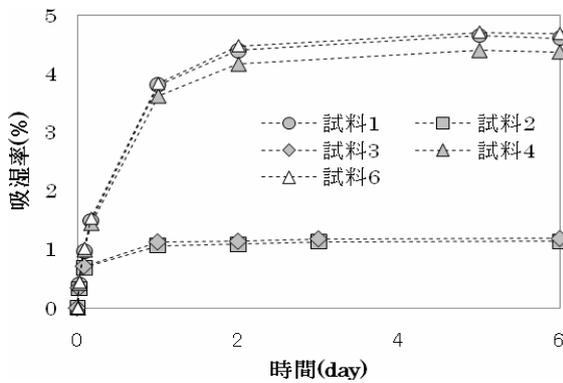


図 3 吸湿試験における時間と吸湿率の関係

### 3.3 トルエン吸着試験の結果

初濃度 17.6mg/L、ガス容量 5L、試料 40g とし、試料 1、試料 2、試料 3、試料 4 について行ったトルエン吸着試験結果を図 4 に示す。いずれの試料においても試験開始後 0.5h までにトルエン濃度が大きく減衰し、1h 以後の変化は緩やか

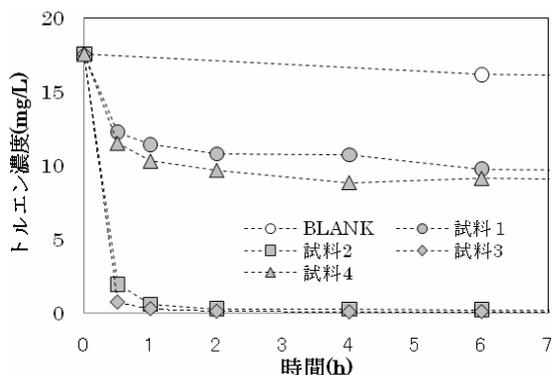


図 4 トルエン濃度と時間の関係

であった。6h 時点におけるトルエン濃度は、試料 1 での 9.8mg/L に対し、試料 4 では 9.1mg/L とやや小さい値、試料 2、試料 3 ではそれぞれ 0.21mg/L、0.09mg/L で明らかに小さい値であった。従って無水酢酸処理によるトルエン吸着性能の向上が認められた。

初濃度 15.9 mg/L、ガス容量 5L、試料 40g とし、試料 1、試料 5、試料 6 について行ったトルエン吸着試験結果を図 5 に示す。6h 時点におけるトルエン濃度は、試料 1 での 9.3 mg/L に対し、試料 5 では 8.6mg/L、試料 6 では 9.2mg/L であり、試験時間を通して明らかな違いはなかった。従って、木酢液処理によるトルエン吸着性能の向上は認められなかった。

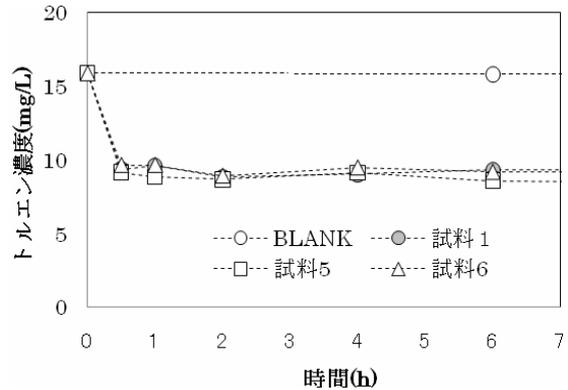


図 5 トルエン濃度と時間の関係

バークペレットより作製した試料と市販活性炭とを比較する目的で、試料 1、試料 2、試料 3、試料 4、試料 7、試料 8 について、試験開始 24h 後における平衡濃度のデータから平衡吸着量を算出し、Freundlich 型吸着等温線による吸着性能の比較を行った (図 6)。各試料について (1)~(5) に示す吸着等温式が得られ、例えばガス中濃度 10mg/L に対する平衡吸着量で比較した場合、市販活性炭 (試料 8) の 484mg/g に対し未処理ペレット (試料 1) では 1.3mg/g で 0.27%、無水酢酸に浸漬処理したペレット (試料 2) では 18.2mg/g で 3.8%、無水酢酸蒸気により処理したペレット (試料 4) では 1.7mg/g で 0.36%、温度 500°C で炭化処理したペレット (試料 7) では 75.1mg/g で 16% の吸着性能と算出された。

試料3については吸着等温線が得られていないが、図6中で試料4の吸着等温線より若干右側にプロットが位置していることから、無水酢酸への浸漬処理を二度繰り返したことにより、トルエン吸着性能が若干向上したと考えられた。

各試料の吸着等温線の傾きから、トルエン濃度の高いほど平衡吸着量の試料による違いが小さくなり、それに伴い活性炭に対するバークペレットの優位性が増すと期待された。

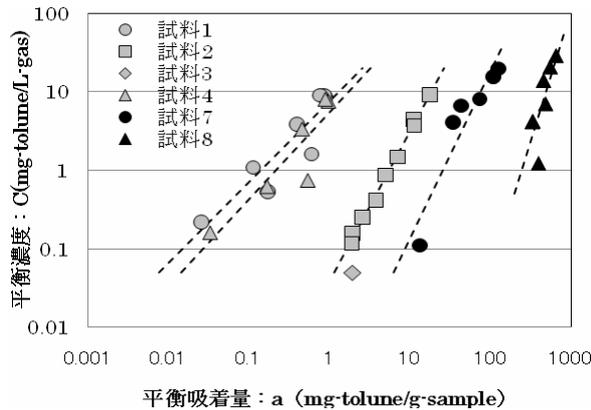


図6 吸着等温線

試料1 :  $\log(a) = 0.970 \log(C) - 0.858$  (1)

試料2 :  $\log(a) = 0.524 \log(C) + 0.735$  (2)

試料4 :  $\log(a) = 0.904 \log(C) - 0.668$  (3)

試料7 :  $\log(a) = 0.472 \log(C) + 1.404$  (4)

試料8 :  $\log(a) = 0.297 \log(C) + 2.388$  (5)

但し、a:平衡吸着量(mg-toluene/g-sample)

C:平衡濃度(mg-toluene/L-gas)

#### 4 まとめ

- (1) 燃料として燃やされる前のバークペレットの一次利用としてVOC吸着材に用いる可能性を探り、未処理ペレットへのトルエン吸着を確認した。
- (2) 無水酢酸への浸漬によるアセチル化処理を施したところトルエン吸着能力は明らかに向上したが、ペレット形状が崩れ膨化する問題が伴った。
- (3) ペレット形状を崩すことなくアセチル化する手段として、無水酢酸蒸気による処理を行ったところ、未処理ペレットと比べトルエン吸着性能はやや向上したが、無水酢酸への浸漬処理を行ったペレットより明らかに劣った。
- (4) 活性炭製造時の廃酸として生ずる木酢液を無水酢酸の代わりに用いることを試みたが、木酢液処理を施したバークペレットと未処理のバークペレットでVOC吸着性能に違いはなく、良好な結

果は得られなかった。

#### 謝辞

本研究を進めるに当たり、間伐材利用に関する情報提供を頂いた協同組合フォレスト西川の大河原章吉様、バークペレットをご提供頂いた協同組合西川地域木質資源活用センターの臼井義人様に厚くお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 協同組合西川地域木質資源活用センターHP, <http://www12.ocn.ne.jp/~mokenun/>
- 2) 青森県商工労働部新産業創造課：木質バイオマス燃料ビジネスモデル形成事業木質ペレット委託調査報告書，(2009)9
- 3) 小幡透，田島英俊，安藤浩，日高富男，新村孝善，神野好孝，森田慎一：木材の化学物質吸着・脱着特性，鹿児島県工業技術センター研究報告，18，(2004)29
- 4) Ferry.B,Roger.M.R and Hal.S: Enhancement of Lower Value Wood Species via Acetylation for Improved Sustainability and Carbon Sequestration, 第59回日本木材学会大会研究発表要旨集，(2009), 22
- 5) 江口彌：化学工学量論,化学同人,(1980)333