

## そば殻の炭化による臭気物質の除去に関する基礎的研究

吉本 國春\* 小瀬 博之\*

### 1. はじめに

住宅やビルなどで建材、壁紙などの接着剤や溶剤に使用されているホルムアルデヒドなどの揮発性有機化合物などが原因となり、シックハウス症候群が発生している。最近では食器棚や机などの特に輸入家具、防虫防塵処理されたカーペット・カーテン、さらには法律で規制される以前の建材や壁紙などからホルムアルデヒドの放散が依然として認められる<sup>1)</sup>。

著者らは、そば殻やその他の自然素材を適用してホルムアルデヒドの吸着・削減に関する研究を行ってきた<sup>2)</sup>。そば殻は、市販のホルムアルデヒド吸着シートはもちろんのこと、桧や杉の鋸屑、腐植土などの自然素材と比較してホルムアルデヒドの良好な吸着効果が認められた。しかし、そばの収穫からの時間（そば殻の保管時間）の経過につれて、ホルムアルデヒド吸着能の劣化が次第に表れてきた<sup>3)</sup>。そこで、そば殻を炭化してホルムアルデヒドの吸着効果のより一層の改善と、貴重な有機資源としてのそば殻の活用が図れないか検討をはじめた。

一方、そば殻炭を適用してホルムアルデヒドを吸着・削減させようとする既往の報告や研究はほとんど見られない。また、一般的な炭や活性炭によるホルムアルデヒドの吸着に関する報告や研究は数多くあるが、一時的な吸着効果は認められるものの、効果の持続性の詳細については明らかでない。

本報告は、そば殻を炭化した「そば殻炭」を使用してホルムアルデヒドの吸着効果とその持続性に関する実験・研究を行ったものである。

## 2. ホルムアルデヒドの吸着実験

### 2. 1 実験法

#### 2. 1. 1 実験容器

実験装置（容器）は図1に示す10ℓ容のポリエチレン製タンク（ポリタンク）を用いた<sup>4), 5)</sup>。この容器の蓋にポリエチレン製のホルムアルデヒド濃度を測定する検知管の吸引用のパイプ（吸引側にゴム管を接続）と、検知管で実験容器から吸引する際、容器内の圧力が低下し、容器と蓋の隙間（密閉済み）から外気が浸入するのを出来るだけ抑制することを目的として圧力調整パイプ（容器内のパイプの先端に2ℓ程度のポリエチレン製袋を1個接続）をとおした。

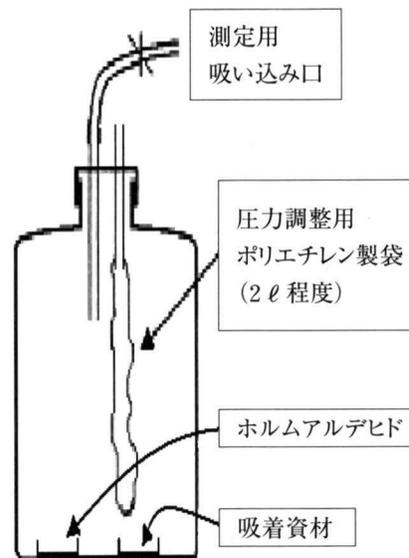


図1 実験容器

#### 2. 1. 2 実験法

シャーレ（径Φ86mm，H21mm）に入った吸着資材（2.0g）を実験容器に入れる。実験容器内のホルムアルデヒド濃度の設定は、関東科学（株）の特級ホルムアルデヒド液（36%）からマイクロシリンジで必用量を分取しシャーレに垂らす。このシャーレをすばやく実験容器に入れ、容器の蓋をして、25℃の恒温室（暗室）に入れる。1日（24時間）後に検知管を用いてホルムアルデヒド濃度を測定する。ホルムアルデヒド濃度の測定終了後、吸着資材の入ったシャーレを実験容器から取り出し、ホルムアルデヒド濃度が同一の新たな別の容器に入れる。以上の操作を繰り返して行う。

金曜日にホルムアルデヒド濃度の測定を終了すると、吸着資材の入ったシャーレに蓋をして次の実験を開始する月曜日まで恒温室で保管する。

なお、実験容器内のホルムアルデヒド濃度にはばらつきが認められること、また各資材のホルムアルデヒドの吸着効果を把握するため、初期設定濃度（24時間後のブランク値として表示）をおおむね10PPMという高濃度に設定して実験を行なった。

ホルムアルデヒド濃度の測定は、簡単かつスピーディーで比較的正確な測定ができる（株）ガステックの検知管<sup>6)</sup>、No.91L（定量範囲0.1～5.0PPM）、ブランク値はNo.91（2～20PPM）、濃度が高い特別な場合はNo.91M（20～

\*総合情報学部 総合情報学科

2000PPM) を用いて行った。

## 2. 2 そば殻炭の製造法とその他の資材

### 2. 2. 1 そば殻炭

熊本県南阿蘇村の休耕田で栽培された在来種の平成19年秋に収穫したそば殻を使用した。

「基礎実験」で使用したそば殻炭は、そば殻を50mlの磁性ルツボに入れて蓋をし、電気炉（排気装置ユニット付、ヤマト科学 FO100）で窒素雰囲気下、昇温時間は1時間、炭化温度は、300℃、500℃、700℃の3ケースで1時間保持した後自然放冷した。

「実用化実験」では、木炭製造用の実際の炭焼き窯を使用し、そば殻をトタン製の直方体18ℓ容器に入れ蓋をして、原木の中に入れ込んで製造した。火入れして最低で2昼夜、その後、火を止めて冷却まで約1週間、おおむね10日前後を要した。

### 2. 2. 2 活性炭

活性炭は、特級試薬（関東科学株）の粒状のものをを使用した。

### 2. 2. 3 高品位炭

高品位炭は、主として都市で発生した建築廃木材等のリサイクルチップを専用工場にて850℃以上の高温で炭化させたものである。

## 2. 3 基礎実験と実用化実験

そば殻、そば殻炭、活性炭、高品位炭を用いて、ホルムアルデヒドの吸着に関する基礎実験を行なった。つぎに、基礎実験でホルムアルデヒドの吸着効果が優れていると認められた吸着資材（そば殻炭）について実用化を目指した実用化実験を行なった。

## 2. 4 吸着速度と吸着特性の把握実験

実用化実験の対象とした吸着資材について、ホルムアルデヒドの吸着速度と吸着特性に関する実験を行なった。実験開始から1時間、2時間、4時間、8時間、24時間後の実験容器内のホルムアルデヒド濃度を測定し、ホルムアルデヒドの吸着状況を把握した。

つぎに実験容器内のホルムアルデヒド濃度を400、190、170、40PPMという高濃度に設定して、24時間後のホルムアルデヒド濃度を測定し、吸着速度や吸着特性の一つである吸着等温線を求めた。

## 2. 5 資材の比表面積やpHなどの測定

ホルムアルデヒドの吸着機構の解明を図るため、そば殻炭、活性炭、高品位炭の「炭」としての特性である比

表面積、細孔容積、平均細孔直径、細孔分布を高速比表面積細孔分布測定装置により行った。

pHの測定<sup>7)</sup>は、JIS K1474に従い、そば殻炭と同程度に粒状にした吸着資材3.0g入れた三角フラスコに蒸留水100 mlを加えて静かに5分間沸騰させ、蒸発した量の蒸留水を加え、冷却後pHを測定した。

そば殻炭と活性炭を蛍光X線分光分析によって成分分析を行った。

## 3. 実験結果と考察

### 3. 1 基礎実験結果

#### 3. 1. 1 基礎実験 (1)

基礎実験に際して、そば殻、そば殻炭、活性炭は破碎せずにそのまま、また活性炭、高品位炭をそば殻炭ほどの大きさに破碎、これらの資材を使用して吸着実験を行なった。

吸着実験の結果を表1に示す。500℃と700℃で炭化したそば殻炭は、いずれも連続して5回とも定量下限値(0.1PPM)未満であり、ホルムアルデヒドの吸着資材として良好な効果が得られた。

300℃で炭化したそば殻炭、活性炭(未破碎、破碎)、高品位炭(破碎)では、初回から定量下限値を超えており、実験回数を重ねるにつれてホルムアルデヒド濃度は次第に増加しており、吸着資材としては適当ではないと判断された。

表1 各吸着資材の吸着実験

(単位：PPM)

種類		回数				
		1	2	3	4	5
そば殻	そば殻	< 0.1	< 0.1	0.2	< 0.1	< 0.1
	300℃炭化	0.8	1	1.5	2.8	—
	500℃炭化	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	700℃炭化	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
活性炭	未粉碎	0.4	0.7	1	0.7	1
	粉碎	0.9	1.2	1.4	1.5	—
高品位炭	粉碎	0.2	0.6	0.5	0.9	1.3

#### 3. 1. 2 基礎実験 (2)

炭化温度が500℃と700℃の2種類で炭化したそば殻炭を使用して基礎実験(1)に引き続き実験を継続して行なった。その結果を基礎実験(1)の結果とあわせて図2に示す。2種類のそば殻炭とも8日目(6回目)に1回だけ定量下限値を超えているが、炭化温度が500℃では37日目(18回)まで、炭化温度が700℃では35日目(16回)まで、定量下限値未満であった。また炭化温度が500℃

と700℃による有意な差は認められない。

なお、実験を長期にわたり休止する際(土・日曜などを除く)は、そば殻炭の入ったシャーレに蓋をして次の実験まで冷蔵庫で保管した。

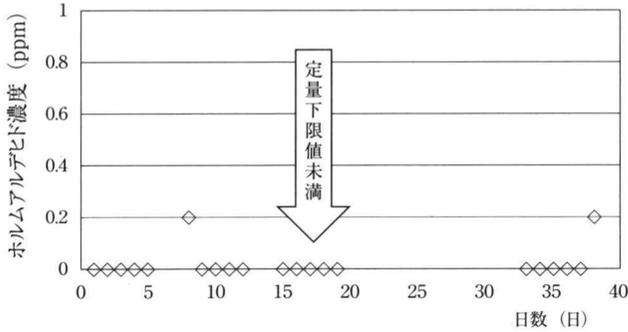


図2-1 そば殻炭の吸着実験 (電気炉で炭化：500℃)

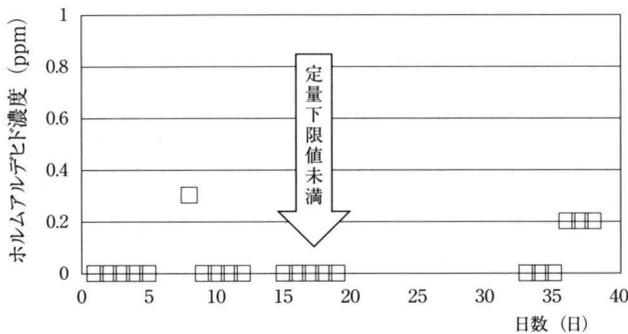


図2-2 そば殻炭の吸着実験 (電気炉で炭化：700℃)

### 3. 2 実用化実験

#### 3. 2. 1 実用化実験

基礎実験において、そば殻炭の吸着効果が良好であったことから、そば殻を実際の木炭製造用の炭焼きがまだ炭化したそば殻炭を使用して実験を行った。

実用化実験の結果を図3に示す。定量下限値未滿が21日(13回)継続して得られた。ホルムアルデヒド濃度はその後次第に上昇し、30日(20回)には0.5PPMにまで達した。実用化実験では、定量下限値未滿が13回得られたが、基礎実験の18回と比較すると少なくなっているのは、炭化法や炭化温度の差異と考えられる。

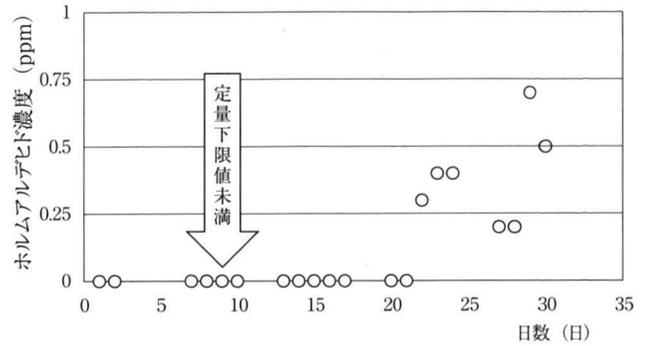


図3 そば殻炭の吸着実験 (木炭製造窯で炭化)

#### 3. 2. 2 吸着速度と吸着特性の実験

実用化実験に供した未使用のそば殻炭を用いて吸着速度と吸着特性を把握する実験結果を図4に示す。実験開始から2時間後のホルムアルデヒド濃度が1時間後と比較して高濃度であるのは、実験開始から1時間程度では、実験容器のシャーレのなかのホルムアルデヒドが十分に気化しきれていないことが主な理由と考えられる。

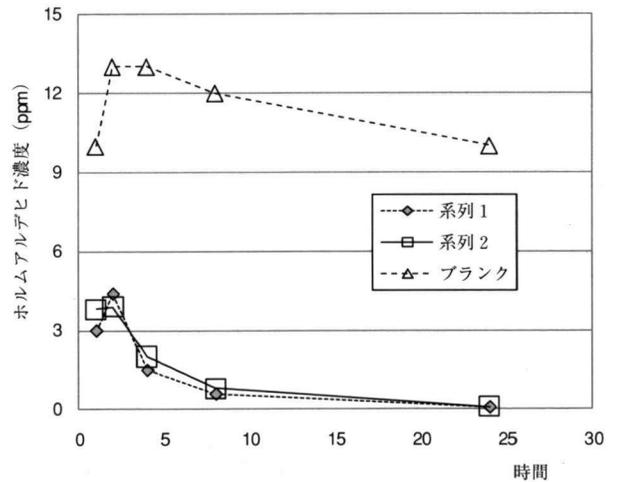


図4 ホルムアルデヒド吸着速度

実験開始から4時間経過すると、ホルムアルデヒドは1.8PPM、8時間を経過すると0.7PPM、24時間経過すると定量下限値未滿であった。したがって、そば殻炭がホルムアルデヒドを吸着する速度は比較的速く、スムーズな吸着が行なわれていると判断される。

つぎに吸着特性の一つである吸着等温線を求めた。24時間後のホルムアルデヒド濃度はほぼ吸着平衡関係に達していると判断して、吸着等温線(25℃)を求め図5に示す。ホルムアルデヒドの平衡濃度が比較的低い今回の実験条件においては、平衡濃度とそば殻炭の単位質量あたりのホルムアルデヒドの吸着量はほぼ直線な関係が認められた。

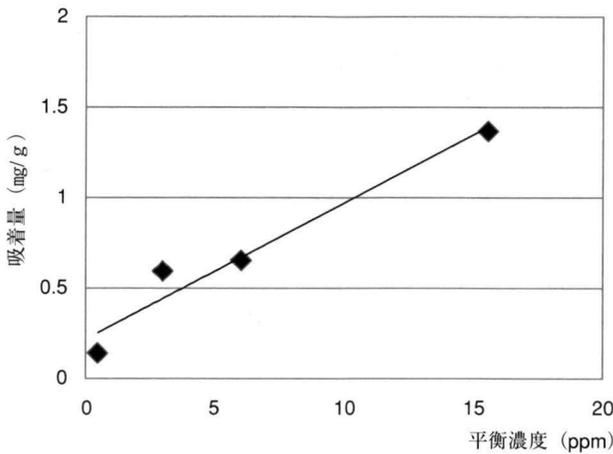


図5 吸着等温線

4. そば殻炭のホルムアルデヒド吸着機構

4. 1 そば殻炭などの物性

4. 1. 1 比表面積など

一般の炭化物は、多孔質で極性を有していることから、物理的な吸着に加えて、官能基による化学的吸着が考えられる。一方、活性炭は、極めて多孔質で、かつ無極性であることから、分子間力と細孔内の小さなクラックに物質が物理的に引っかかることによって物質を物理的に吸着する。こうしたことから、実用化実験に供したそば殻炭などを主な対象として、次のような測定を行った。

実用化実験に供したそば殻炭、活性炭、高品位炭のそれぞれの「炭」としての特性である比表面積、細孔容積、平均細孔直径の測定結果を表2に示す。そば殻炭は、高品位炭に近い特性を有しており、比表面積は活性炭の1/10倍程度、平均細孔直径(平均値)は最も大きい。しかし、そば殻炭の細孔容積は、活性炭より小さく、高品位炭とほぼ同じである。

つぎにそば殻炭のpHは、同じく表2に示すようにpH9.2と塩基性を示し、高品位炭ではさらに塩基性のpH9.8であった。

表2 そば殻炭などの物理的特性

種類	BET比表面積	細孔容積	平均細孔直径	pH
	(m <sup>2</sup> /g)	(cc/g)	(nm)	
そば殻炭	152.6	0.14	3.57	9.2
活性炭	1437.7	0.66	1.86	7.7
高品位炭	175.7	0.12	2.62	9.8

4. 1. 2 細孔分布

細孔分布の測定結果を表3に示す。表3から細孔径が0から2nmまでのマイクロ孔の割合は、活性炭が最も高く84%、次に高品位炭で62%、そば殻炭は45%となっている。

細孔容積は、高品位炭≧そば殻炭<活性炭であることから、そば殻炭のマイクロ孔の全容積は、活性炭と比較するとはるかに少なく、また高品位炭も下回っている。

表3 そば殻炭などの細孔分布 (単位：%)

細孔分布	名称	そば殻炭	活性炭	高品位炭
0~1nm	マイクロ孔	0	36	11
1~2nm	〃	45	48	51
2~50nm	メソ孔	45	13	38
50~200nm	マクロ孔	10	3	0
計		100	100	100

4. 1. 3 成分分析

そば殻炭と活性炭の成分分析の結果を表4(測定対象とした全物質に対する割合：酸化物)に示す。表4によると、そば殻炭ではKとCaの割合が高く、それぞれ45.3%、42.8%、次にFeの6.7%となっている。活性炭では、Feが最も多く49.8%、次にCl、Caの順である。

表4 そば殻炭の成分分析

そば殻炭		活性炭	
分析対象	割合 (%)	分析対象	割合 (%)
K <sub>2</sub> O	45.3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49.8
CaO	42.8	Cl	8.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.7	CaO	8.4
SO <sub>3</sub>	1.4	SO <sub>3</sub>	7.1
MnO	1.2	K <sub>2</sub> O	6.3
SiO <sub>2</sub>	1.0	SiO <sub>2</sub>	5.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.9	TiO <sub>2</sub>	2.9
Rb <sub>2</sub> O	0.3	CuO	2.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	NiO	2.0
		ZnO	1.9
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.7
		MnO	1.1
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7
計	99.9	計	99.9

4. 2 そば殻炭のホルムアルデヒド吸着機構

ホルムアルデヒド分子の長径のサイズは0.21nmと小さいことから、物理的な吸着現象の効果を判断するには、マイクロ孔が指標となる。活性炭の比表面積は、そば殻炭と比べるとはるかに大きく(表2参照)、また細孔径が0

から2nmのマイクロ孔の全容積もはるかに多い(表3)。しかしながら、活性炭のホルムアルデヒドの吸着効果は、そば殻炭と比較して劣っている。

以上のことから、そば殻炭のホルムアルデヒド吸着効果の良好な理由については、物理的な吸着現象の指標と考えられる比表面積やマイクロ孔容積との関連性は低いものと推察される。

次にそば殻炭のpHは9.2と塩基性であることから、この塩基性の表面で酸性物質であるホルムアルデヒドと化学結合<sup>8) 9)</sup>することが示唆される。高品位炭のpHはそば殻炭よりさらに塩基性のpH9.8、かつ高品位炭のマイクロ孔の全容積は、活性炭に近く、そば殻炭と比較すると上回っている。しかし、高品位炭のホルムアルデヒドの吸着効果がそば殻炭と比較して低いが、この理由は現段階では不明である。同じ塩基性の表面であっても官能基の種類が影響しているものと推察される。

次にそば殻炭の成分分析の結果、KとCa分の割合が高く、この両物質で88.1%を占めているが、炭化した物質の成分分析であることから、とくに特異的な数値とも考えられない。

## 5.まとめと今後の課題

そば殻を炭化したそば殻炭を使用してホルムアルデヒドの吸着効果のより一層の改善を目的とした実験・研究を行い次のことが分かった。

### (1) そば殻炭のホルムアルデヒドの吸着効果

木炭製造用の実際の炭焼きがまで炭化したそば殻炭を使用した実用化実験の結果、定量下限値(0.1PPM)未達が13回連続して得られたことから、そば殻炭のホルムアルデヒドの吸着効果の良好なことが分かった。

### (2) そば殻炭のホルムアルデヒド吸着機構

そば殻炭によるホルムアルデヒド吸着効果の良好な理由については、物理的な吸着現象の指標と考えられる比表面積やマイクロ孔容積との関連性は高くはないものと推察された。

なお、そば殻炭のpHは9.2と塩基性であることから、塩基性の表面が酸性物質であるホルムアルデヒドと化学結合することが示唆される。

### (3) 今後の課題

今後はそば殻炭のホルムアルデヒドの良好な吸着機構、とくに炭化物の表面の官能基の特定と、吸着効果が良好で、かつ経済的なそば殻炭の製造法などについて、研究を行っていく必要がある。

## 参考文献

- 1) 朝日新聞(東京版, 朝刊): 空気中の化学物質(①~⑥)(2008.12.8~2008.12.13)
- 2) 山口健二, 粕谷宜央, 赤津麻衣, 吉本国春: ホルムアルデヒド吸着材の性能評価に関する基礎的研究, 第32回環境システム研究論文発表会講演集, 土木学会, p.419 - p.423 (2004.)
- 3) 佐賀栄一郎, 加藤宏, 吉本国春: 天然素材による室内空気汚染の改善, 第33回環境システム研究論文発表会講演集, 土木学会, p.409 - p.413 (2005.)
- 4) 日本建築学会編: シックハウス対策のバイブル, 彰国社(2003.)
- 5) JIS使い方シリーズ: シックハウス対策に役立つ小型チャンバー法(解説)(JIS A1901), 日本規格協会(2003.)
- 6) ガステック Handbook Vol.5, (株)ガステック(2005.)
- 7) JIS 活性炭試験方法 JISK 1474, 平成19年6月20日改正
- 8) 炭やきの会編: 環境を守る炭と木酢液酸, 第2章炭の性状・種類・特性, (社)家の光協会(2004.)
- 9) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫: 第2版 吸着の科学, 丸善(株), p.193 - p.194 (2007.)