

論 説
報 文

使用済みコンクリート型枠用合板からの高吸着性炭化物の製造

平原英俊*・佐々木 陽**・兼平賢一*・會澤純雄*・成田榮一*

Production of Charcoal with High Adsorptive Activity
from Waste Plywood Panel for Concrete FormHidetoshi HIRAHARA, Akira SASAKI, Ken-ichi KANEHIRA,
Sumio AISAWA and Eiichi NARITA

A large quantity of waste plywood panel for concrete form has recently been generated with progress of construction industry and its effective utilization become a social urgent problem. In this study, the production of charcoal from the waste plywood form and its adsorption characteristics were investigated. The virgin plywood form and the raw plywood material were also examined for reference. The plywood samples was first pulverized as a chip and carbonized at 500-1,000°C under nitrogen atmosphere using an electric furnace. The yield of the charcoal was slightly decreased with increasing carbonization temperature, being about 30% at 800°C in the same manner as ordinary charcoals. The specific surface area of the charcoal was increased remarkably at the temperature range over 800°C. X-ray diffraction analysis reveals that the partial graphitization proceeded at carbonization temperature range over 800°C, particularly in the case of the waste plywood form. In the experiments of adsorption in aqueous solutions, the charcoal from the waste plywood form was found to have 3-5 times activity in the adsorption of alkaline dye (methylene blue) and acidic dye (orange II) compared to that from the raw plywood material and about 15 times activity in the adsorption of bisphenol A which is one of endocrine disruptors. Chemical analysis shows that the content of metal ions such as Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Al^{3+} and Total-Fe was considerably larger in the charcoal from the waste plywood form than in that from the virgin plywood form and the raw plywood material. Therefore, the partial graphitization of the charcoal assumed to be accelerated by the catalytic action of the metal ions derived from concrete, which leads to the remarkable increase in the hydrophobicity of the charcoal surface, viz. in the adsorptive activity for organic compounds. It was concluded that the charcoal with high adsorptive activity could be produced from the waste plywood form without any additional activation procedures.

1. 緒 言

現在、大量生産そして大量消費の時代が終わりを告げ、地球環境の保全に関心が高まるなか、廃棄物及びリサイクル対策を推進することを目的とした循環型社会基本法が2000年6月より施行された。また、2002年4月施行の建築工事に係る資材の再資源化に関する法律(通称、建設資材リサイクル法)では、特定資材を使用している建設物の解体を行う場合、建設廃棄物の分別を現場で行い、コンクリート廃材、アスファルト廃材、そして型枠などの廃木材について再利用することを義務づけ、具体

的なリサイクル化を求めている。このような社会的要請の高まりを背景に、近年、建築系廃木材や間伐材などの未利用木質資源を炭化し、有効活用しようとする研究が多数行われてきている¹⁻⁶⁾。

機能性炭化物の開発としては、鈴木ら^{7)・8)}が金属イオン存在下で木材を炭化し、高い電磁波シールド機能を有する炭化物が得られることを報告している。佐々木らは地熱水や酸性温泉水で処理した木材が改質されるとともに、各種金属イオンを多く含むことに注目し³⁾、温泉水処理木材を炭化した場合、炭化物が部分的にグラファイト化しやすくなり、染料の吸着性能が向上することを報告している^{9)・10)}。また、木炭を硫酸鉄水溶液で処理することによって磁性木炭を調製し、磁気分離器を用いた各種染料の分離技術に関する報告もなされている⁹⁾。さら

平成14年11月7日 本会第109回例会において発表

*岩手大学工学部応用化学科

**岩手県環境保健研究センター衛生科学部

平成14年7月18日受理

Vol. 49, No. 4 (02-冬)

(15)

本論文の内容は岩手県工業技術センター平成13年度基盤的・先導的事業にて取り組んだものです。

に、木材を化学修飾する研究や木質系廃材をチップ化し、セメントペーストと混合ブロック状に固化させて敷材として実用化へ向けた技術開発も行われ¹⁰⁾、未利用木質資源の新用途開発に対する多くの提案もなされてきている^{11)・12)}。しかし、このような機能性炭化物を製造する開発技術はあっても、建築廃材のように木質材だけを大量に選別することが不可能な場合、これらの技術を活用した炭化物を得ることは困難である。また、防腐、防虫処理された建築木材は有害な金属イオンを含んでいるため、炭化物としての有効活用には問題がある。

一方、建築廃材のなかでもビル、橋梁などの施工に利用されているコンクリート型枠用合板は、家屋解体廃棄物と違って、分別が困難なプラスチック、ガラス、瓦、その他量や残廃などの異物が混入していないことから比較的再利用が容易な木質系廃棄物であると言われている。そこで本研究では、木質系廃棄物であり、かつ未利用資源となっている使用済コンクリート型枠用合板の有効利用として、それらの炭化物への変換を提案し、炭化に及ぼす型枠合板に浸透している金属イオンまたは付着しているコンクリート成分の影響を調べるとともに、得られた炭化物の吸着性能の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 木材試料

木材試料は、廃棄処分されたベニヤ仕様のコンクリート型枠用合板（使用済型枠）をチップ状（5～10mm）に粉砕したものをを用いた。また、比較試料として未使用コンクリート型枠用合板（未使用型枠）、原材料の未使用合板（普通合板）もを用いた。なお、コンクリート型枠用合板は、コンクリートとの離型性を改善するために塗装した後、メラミン樹脂の離型剤が塗布されている。

2.2 木材試料中の金属イオン含有量の定量

金属イオン含有量の定量は、木材試料を磁製するつぎに入れてマッフル炉（ヤマト科学株式会社製 FP22 型）で 750℃、1h 灰化し、得られた灰分を 0.1mol/dm³ HCl 水溶液 100cm³ に溶解後、偏光ゼーマン原子吸光光度計（株式会社日立製作所製 180-80 型）を用いて溶液中の金属イオン濃度を測定し、これより算出した。

2.3 炭化物の調製と評価

炭化は、木材試料を燃焼ポート（高アルミナセラミックス製、3.0×1.5×11.8 cm³）に入れ、電気炉（株式会社デンゲン製卓上真空・ガス置換炉 KDF75 型）内において窒素気流下（1.5 dm³/min）で行った。炭化の昇温速度は 6.7 °C/min、保持温度は 500、600、700、800、900℃及び 1,000℃で、保持温度に達してから 30min その温度を保持し、その後自然放冷した。得られた炭化物の収炭率は、灰分量を引いた木材試料の重量に対する炭化後の重量比から求め、比表面積は迅速表面積測定装置（柴田科学器機工業株式会社製 SA-1100 型）を用い、窒素吸着による BET1 点法により求めた。炭化物の結晶性は X 線回折装置（理化学電気株式会社製 RINT2200 型）を用い Cu K α 線（40kV、20mA）により測定した。

2.4 染料とビスフェノール A の吸着

チップ状木材試料の炭化物は、100mesh 以下の粉炭を除去した後、105℃、24h 乾燥させてから染料の吸着実験に用いた。使用した染料は陽イオン性染料のメチレンブルー（MB；3,7-bis(dimethylamino)-5-phenothiazinium chloride, C₁₆H₁₈N₃S⁺Cl⁻）と陰イオン性染料のオレンジ II（OR II；sodium p-(2-hydroxy-1-naphthylazo) benzene sulfonate, C₁₆H₁₁N₂SO₃⁻Na⁺）である。染料の吸着実験は、初濃度 50、100、200、300 及び 400 μ mol/dm³ の染料水溶液 50cm³ を入れた 100cm³ 蓋付き三角フラスコに炭化物 0.10g を添加し、恒温振とう器（トーマス科学機械株式会社製 T-22S 型）を用いて 25℃で 144h 振とうした後、1h 静置して行った。その上澄み液中の染料濃度を吸光分光光度計（株式会社島津製作所製 UV-160 型）で測定し、吸着前後の濃度差より炭化物の単位重量あたりの MB または OR II の吸着量を求めた。なお、分析に使用した吸収波長は MB、OR II それぞれ 664.0nm と 485.0nm である。ビスフェノール A（BPA；2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, C₁₅H₁₄(OH)₂）の吸着実験は、初濃度 50、100、120 及び 150 mg/dm³ の BPA 水溶液 50cm³ を入れた 100cm³ 蓋付き三角フラスコに炭化物 0.10g を添加し、恒温振とう器を用いて 25℃で 96h 振とうすることにより行った。その後、得られた懸濁液をメンブレンフィルターにより固液分離し、液相中の BPA 濃度を吸光分光光度計で測定した後、吸着前後の濃度差より炭化物の単位重量あたりの BPA の吸着量を求めた。なお、分析に使用した吸収波長は 276.4nm である。

Table 1 Content of metal ions in plywood samples

Plywood sample	Ash (%)	Content of metal ions (mg/g)							
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Total Fe
Raw plywood material	0.30	0.07	0.08	0.03	0.11	0.01	0.00	0.00	0.00
Virgin plywood form	0.60	0.07	0.13	0.08	0.97	0.00	0.02	0.00	0.01
Waste plywood form	3.10	3.92	1.84	0.09	17.00	0.50	0.01	0.01	0.39

3. 結果と考察

3.1 木材試料の灰分率及び金属イオン含有量

木材試料に含まれる灰分及び単位木材あたりの金属イオン含有量を表1に示す。使用済型枠の灰分率は、普通合板の灰分率0.30%と比較して約10倍の3.10%であった。また、 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} の金属イオンが3~17 mg/g、 Al^{3+} 、T-Feが0.39~0.5 mg/gと、いずれも未使用型枠より多く存在することが確認された。これらの金属イオンはコンクリートから型枠に浸透したものか、もしくは型枠に付着したコンクリート残痕からのものである。

3.2 炭化物の収炭率及び比表面積

炭化の度合いを示す収炭率は、一般に炭化の進行とともに減少する。炭化物の収炭率に及ぼす炭化温度の影響

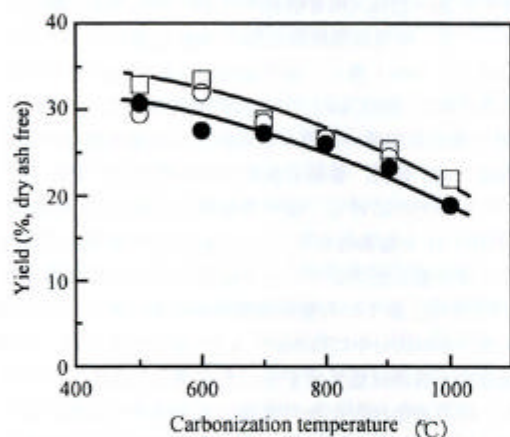


Fig.1 Effect of carbonization temperature on yield of charcoals produced from waste plywood form (○), virgin plywood form (●) and raw plywood material (□).

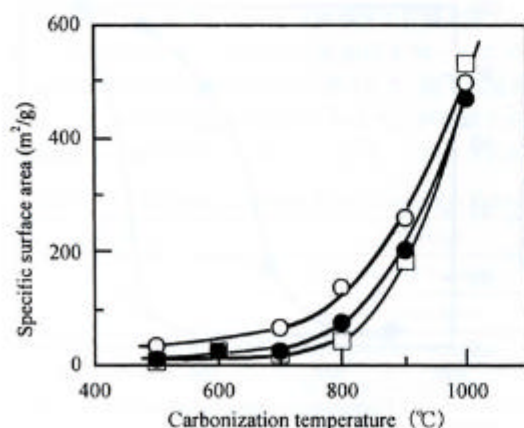


Fig.2 Effect of carbonization temperature on specific surface area of charcoals produced from waste plywood form (○), virgin plywood form (●) and raw plywood material (□).

を図1に示す。いずれの炭化物も炭化温度の増加とともに収炭率は減少した。温泉水処理した炭化物のように金属イオンが多くなれば炭化度は増大し、収炭率は減少すると言われているが⁵⁾、本実験では普通合板炭化物に比べ金属イオンの含有量の多い使用済型枠炭化物の収炭率はわずかに小さく、未使用型枠、使用済型枠中の金属イオンの含有量と収炭率との間に明確な傾向は見られなかった。炭化物の比表面積に及ぼす炭化温度の影響を図2に示す。各炭化物の比表面積は炭化温度が上昇するとともに増加する傾向が見られた。炭化温度800°Cの場合を比較すると、未使用型枠炭化物の比表面積が100 m²/gであるのに対し、使用済型枠炭化物の比表面積は約180 m²/gと高い値を示し、明らかに差が見られた。しかし、炭化温度1,000°Cの場合では、いずれの炭化物も約500 m²/gの比表面積となっており、木材試料において差は認められなかった。

3.3 炭化物のXRD

炭化温度800°Cで得られた使用済型枠、未使用型枠及び普通合板からの炭化物のXRD図を図3に示す。2θ=26.4deg付近にみられるグラファイトの回折ピークが普通合板炭化物、未使用型枠炭化物では検出されなかったが、使用済型枠炭化物ではわずかにあるが確認された。グラファイトの(002)面の反射を示す2θが26.4degに対して、使用済型枠炭化物のグラファイトの2θが0.5~1deg低角度に現れたことは、グラファイト化がまだ十分に進まず面間隔が広いと考えられる。炭化温度700°C~1,000°Cで得られた使用済型枠炭化物のXRD図を示した図4からも、部分的なグラファイト化を示す回折ピーク強度が炭化温度800°C以上で増大していることが確認された。カルサイトは炭化温度上昇とともに分解して減

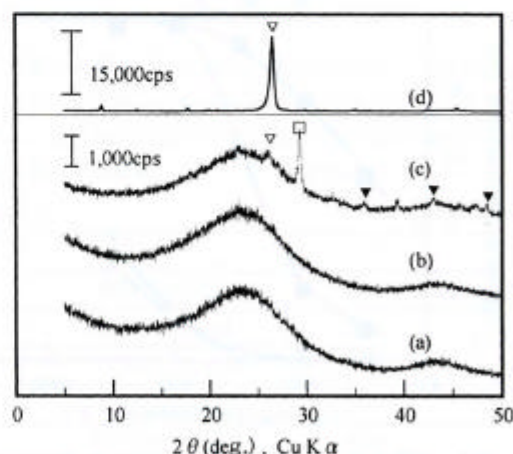


Fig.3 X-ray diffraction patterns of charcoals produced at 800°C from (a)raw plywood material, (b)virgin plywood form, (c)waste plywood form and (d)graphite as reference. (▽)graphite and (▼)calcite

少していることが明らかである。木材を酸性水溶液で煮沸処理するとセルロースの結晶領域がわずかに成長することは知られている¹⁴⁾。また、合成温泉水（湯花懸濁液）で煮沸処理した木材の結晶領域が溶液中の鉄イオンの影響を受けて成長することも確認されている¹⁵⁾。さらに、これらの木材試料を炭化した場合、部分的なグラファイト化の進んだ結晶性炭化物が得られることも見出されている³⁾。以上のことから、使用済型枠合板に浸透あるいは付着したコンクリートからの金属イオンが、炭化時の結晶性向上に寄与したものと考えられる。

3.4 炭化物の吸着特性

木炭への吸着は、化学吸着と物理吸着の二つの異なる

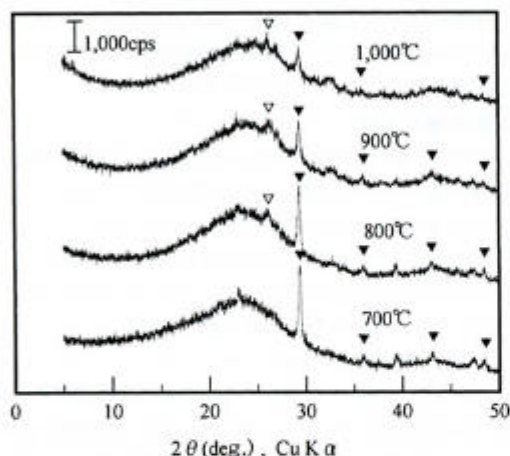


Fig.4 X-ray diffraction patterns of charcoals produced from waste plywood form at various carbonization temperatures. (▽)graphite and (▼)calcite

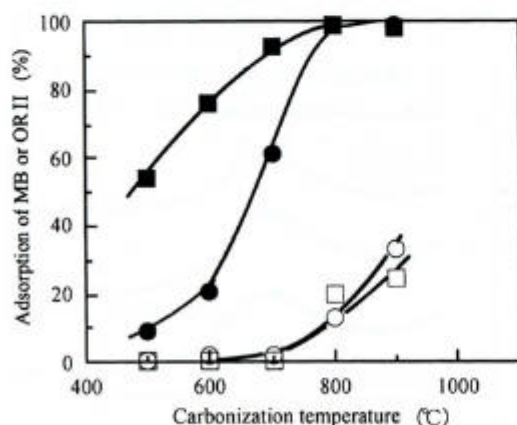


Fig.5 Effect of carbonization temperature on adsorption of MB (■) or OR II (●○) by charcoals produced from produced raw plywood material (□○) and waste plywood form (■●). Initial concentration; $50 \mu\text{mol/dm}^3$

様式によって起こることが知られている。化学吸着は木炭表面に存在する COO^- 基をはじめとする表面官能基と吸着物質との間で静電引力の相互作用により起こり、吸着速度は遅いが、吸着熱が高いといった特徴を持つ。一方、物理吸着は細孔部分への吸着物質の取り込みと、部分的に成長したグラファイト化領域の π 電子が吸着物質との間で疎水的相互作用を起こして生じることから、吸着速度は速く、吸着熱が低いといった特徴を持つ。また、化学吸着が単分子層の吸着であるのに対し、物理吸着は多分子層の吸着が可能である。

各炭化物への陽イオン染料 MB と陰イオン性染料 OR II の吸着率に及ぼす炭化温度の影響を図 5 に示す。700°C 以下で炭化した普通合板炭化物の場合、MB、OR II ともにほとんど吸着せず、800°C 以上で炭化した場合でも MB 吸着率が 20~23%、OR II 吸着率は 10~25% と低い値であった。一方、使用済型枠炭化物の MB 吸着率は 500°C の炭化時でも 50% と高く、炭化温度が上昇するとさらに値は大きくなり、800°C 以上ではほぼ 100% 吸着した。また、OR II の場合も同様の傾向が見られた。吸着実験後の MB 水溶液の pH 値は、普通合板炭化物を使用した場合 pH6~7 であったのに対し、使用済型枠炭化物を用いた場合は pH10~11 と塩基性を示した。これは使用済型枠に浸透もしくは付着したコンクリート成分によるもの推測される。すなわち、表 1 から使用済型枠炭化物の灰分が 3.10% であり、その灰分中には Na^+ 、 K^+ が含有するため、吸着実験後の水溶液は塩基性を示したと考えられる。したがって、使用済型枠炭化物の表面は水溶液中では負により強く帯電しており、静電引力による相互作用により陽イオン性染料である MB が化学吸着していると考えられる。また、炭化温度の増加とともに炭化物の比表面積が増加

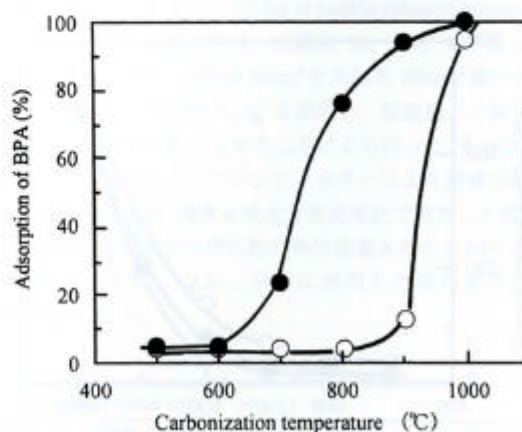


Fig.6 Effect of carbonization temperature on adsorption of BPA by charcoals produced from raw plywood material (○) and waste plywood form (●). Initial concentration; $50 \mu\text{mol/dm}^3$

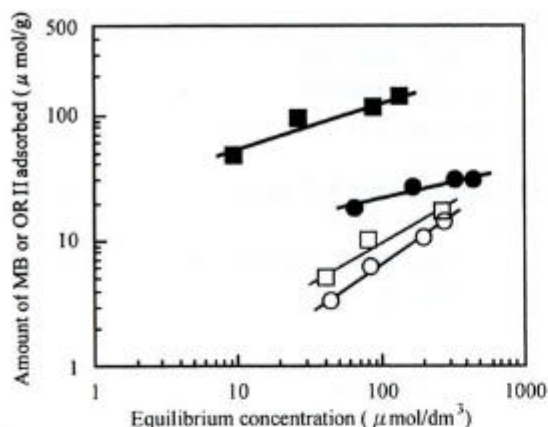


Fig.7 Freundlich's adsorption isotherms of MB (■□) or OR II (●○) by charcoals produced at 800°C from raw plywood material (○□) and waste plywood form (■●).

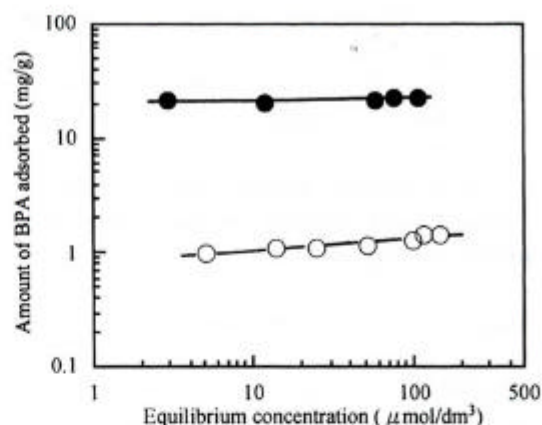


Fig.8 Freundlich's adsorption isotherms of BPA by charcoals produced at 800°C from raw plywood material (○□) and waste plywood form (●).

し、グラファイト化が進行していることから物理吸着の起こるサイトの増加が吸着に影響したものと思われる。特に、陰イオン性染料のOR IIの場合、グラファイト化領域の π 電子との間で強い疎水的相互作用が働き、これにより高い吸着率を示したものと考えられる。以上のことから、普通合板炭化物に比べ、使用済型枠炭化物の陽イオン染料のMBと陰イオン性染料のOR IIの吸着率が高いことが明らかとなった。各炭化物へのBPA吸着率に及ぼす炭化温度の影響を図6に示す。900°C以下で炭化した普通合板炭化物はほとんどBPAを吸着しないのに対し、使用済型枠炭化物の吸着率は700°Cで25%、800°Cで75%、900°Cで82%ときわめて高い値となった。炭化温度の増加とともにBPAの吸着率は増大するが、1,000°Cでの炭化物はともにほぼ100%の吸着率を示した。各炭化物による染料及びBPAの吸着量に及ぼす平衡濃度の影響を図7と図8にそれぞれ示す。炭化物の表面は不均一のため、Freundlich吸着等温型の吸着が予想された。図7と図8より得られる吸着等温線は直線となることが確認され、Freundlich吸着等温式に一致した。また、このとき式から

得られた K の値及び n の値を表2に示す。染料及びBPAの吸着において、普通合板炭化物に対し、使用済型枠炭化物は K の値、 n の値ともに著しく大きい値を示した。また、使用済型枠炭化物は n の値が2以上であることから、優れた吸着物質であると考えられる。BPAは非イオン性物質であることから、その吸着能は炭化物の表面官能基に依存しない。また、使用済型枠炭化物は、炭化温度が高いと比表面積が増加し(図2)、含まれる金属イオンの触媒的な作用により部分的なグラファイト化が進行する(図3、図4)。したがって、BPAの吸着量の増加は炭化物の物理的な吸着サイトの増加し、疎水的相互作用がより強くなるためと考えられる。

4. 結 言

木質系廃棄物として現在大量に発生している使用済コンクリート型枠用合板を取り上げ、これを炭化するとともに、得られた炭化物の物理化学的特性及び吸着性について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

Table 2 Adsorption constants K and n values in Freundlich's equation

Adsorbate	Charcoal	K	n
MB	Raw plywood material	0.74 (μ mol/g)	1.10
	Waste plywood form	22.20 (μ mol/g)	2.71
OR II	Raw plywood material	0.28 (μ mol/g)	1.42
	Waste plywood form	6.02 (μ mol/g)	3.71
BPA	Raw plywood material	0.77 (mg/g)	9.72
	Waste plywood form	19.80 (mg/g)	55.70

Freundlich's equation; $\log W = \log K + (1/n) \log C$

W ; adsorbed amount (μ mol/g or mg/g), C ; equilibrium concentration (μ mol/dm³ or mg/dm³)

K ; adsorption constant (μ mol/g g or mg/g), n ; adsorption constant

- 1) 使用済型枠用合板には, Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Al^{3+} 及び T-Fe などの金属イオンが多く含有していた。
- 2) 型枠用合板の種類に関わらず, 収炭率は炭化温度の上昇とともに減少したが, 種類によって大きな差は見られなかった。
- 3) 炭化物の比表面積は炭化温度の上昇とともに増加し, 使用済型枠炭化物は, 炭化温度 700~900℃において普通合板炭化物や未使用型枠炭化物よりも高い比表面積を示した。
- 4) 800℃で炭化した普通合板炭化物や未使用型枠炭化物からはグラファイトの回折ピークが確認できなかったが, 使用済型枠炭化物からは確認できた。このことから使用済型枠に含まれる金属イオンが, 炭化物の部分的なグラファイト化を促進したものと考えられる。
- 5) 800℃で炭化した使用済型枠炭化物は, 普通合板炭化物に比べ染料の吸着性能が約 3~5 倍, BPA の吸着性能が約 15 倍であった。Freundlich 吸着等温線から使用済型枠炭化物は n の値が 2 以上であることから, 優れた吸着剤であると考えられる。
- 6) 使用済型枠からの炭化物は特別な活性化過程を必要とせず, 炭化温度を低く押さえたまま染料及び BPA に対して高い吸着特性を有することがわかった。使用済コンクリート型枠用合板の有効利用方法の一つとして, 環境ホルモン浄化をはじめとする水質浄化への応用が期待される。

最後に, 本論文作成に当たり, ご協力を頂いた岩手大学工学部の高橋 諭技術専門職員に心より謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 石原茂久: 木材学会誌, 42, 8, pp.717-723 (1996)
- 2) 石原茂久: 材料, 48, 5, pp.473-482 (1999)
- 3) 佐々木陽, 成田榮一, 森邦夫: 高分子論文集, 54, 5, pp.316-324 (1997)
- 4) 佐々木陽, 成田榮一, 森邦夫: 高分子加工, 47, 3, pp.132-138 (1998)
- 5) 佐々木陽, 蓬田茂, 梅津芳生, 成田榮一: 木材学会誌, 47, 2, pp.171-179 (2001)
- 6) 甲斐登起雄, 山本哲平, 金川靖, 石原茂久: 資源処理技術, 48, 3, pp.158-167 (2001)
- 7) 鈴木 勉, 藤沢武範, 中西嘉美雄, 二保正美: 第 49 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 東京, p.462 (1999)
- 8) 鈴木 勉, 麦島光彦, 山田哲夫, 本間恒行: 木材学会誌, 38, 5, pp.509-515 (1992)
- 9) I. Safarik, K. Nymburska, M. Safarikova: J. Chem. Tech. Biotechnol., 69, 1, pp.1-4 (1997)
- 10) 公開特許公報, 平 11-001356
- 11) 秋山 俊夫 編著: 木材のリサイクル, 産調出版(1998)
- 12) 山田 正編: 木質環境の化学, 海青社(1987)
- 13) Y. Kurimoto, S. Doi, M. Aoyama: J. Wood. Sci., 47, 1, pp.76-79 (2001)
- 14) 高橋雅恵, 竹内はる子: 繊維学会誌, 35, 3, pp.99-104 (1979)
- 15) 佐々木陽, 蓬田茂, 梅津芳生, 成田榮一, 森邦夫: 高分子論文集, 56, 2, pp.61-67 (1999)