

地域資源の高度利用技術（活性炭化）に関する研究

－りんご剪定枝活性炭の物性に関する研究－

Study on use of the local resources by advanced technology

－Study on properties of activated carbon from pruned apple branches－

廣瀬 孝・岡山 透・加藤めぐみ*・伊藤銘子*・小田昭浩*

(*日本礫研株式会社)

青森県は農林水産業を基幹としており、豊富なバイオマス資源を有するが、それを原料とした高付加価値製品の開発が進んでいないことから依然としてその利活用が進んでいない。特に、園地より排出されるりんご剪定枝の利活用についてこれまで検討されてきたが、採算性の問題等で実用化に至っていないのが現状である。これより本研究は、青森県内に豊富に存在するバイオマス資源（特にりんご剪定枝）を原料に、高付加価値活性炭を製造するための技術開発を目的として行っている。

本稿では、収集した時期の異なる原料を用いて作製したりんご剪定枝ペレットおよび活性炭の物性を評価し、その基本物性並びに細孔物性を調べ、比較検討した結果、異なる原料で灰分、直径等の基本物性に大きな違いは生じないことが分かった。また比表面積やミクロ孔容積等の細孔物性に大きな違いは生じないことが分かった。

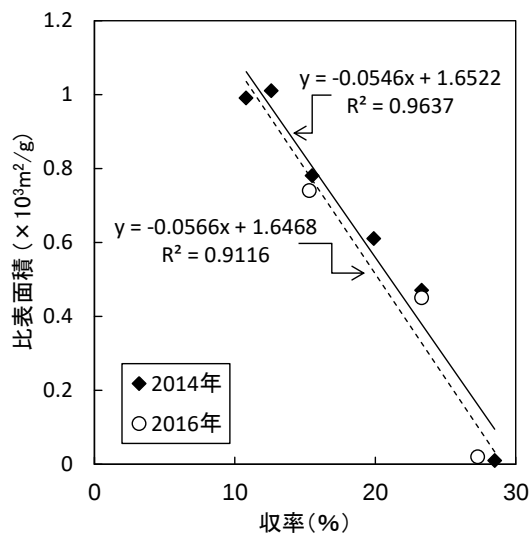


図1 収率と比表面積との関係

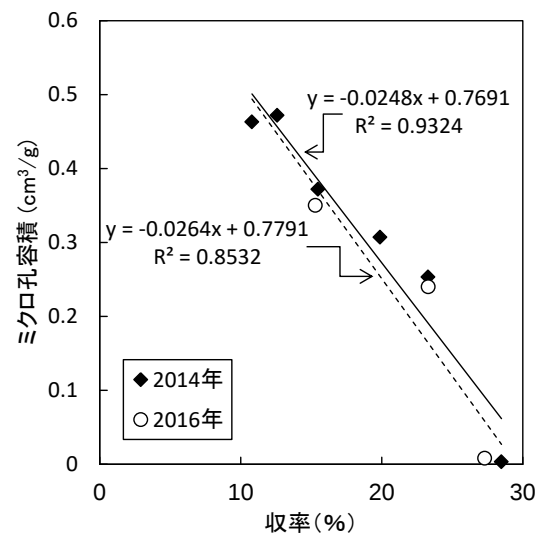


図2 収率とミクロ孔容積との関係

1. 緒言

青森県は農林水産業を基幹としており、豊富なバイオマス資源を有するが、それを原料とした高付加価値製品の開発が進んでいないことから依然としてその利活用が進んでいない。特に、園地より排出されるりんご剪定枝の利活用についてこれまで検討されてきたが、採算性の問題等で実用化に至っていないのが現状である。これより本研究は、青森県内に豊富に存在するバイオマス資源（特にりんご剪定枝）を原料に、高付加価値活性炭を製造するための技術開発を目的として行っている。

既報では、りんご剪定枝を原料としたペレットから調製した活性炭の物性を評価し、ミクロ孔が多いペレット状の市販活性炭を更に賦活したものの基本物性並びに細孔物性を調べ、比較検討した。その結果、比表面積、ミクロ孔容積は両活性炭ともに収率が大きくなるに従って大きくなり、相関係数も高い値を示した。またメソ孔容積は両活性炭ともに収率が大きくなるに従って大きくなったが、りんご剪定枝由来活性炭と市販活性炭を比較すると比表面積およびミクロ孔容積は後者の方が大きい値を示したにも関わらず、メソ孔容積は前者の方が約 1.5 倍大きい値を示した。

しかし、実用的にりんご剪定枝由来活性炭を用いようとする場合、収穫時期等ロットの異なる原料による活性炭物性が異なることは好ましくない。しかし、既往のりんご剪定枝由来活性炭の研究において、収穫時期等ロットの異なる原料をペレット化し、活性炭化したものの物性評価は検討されていない。

そこで本稿では、異なる収穫時期により得られたりんご剪定枝を原料としたペレットから調製した活性炭の物性を評価し、その基本物性並びに細孔物性を調べ、比較検討した。

2. 実験方法

2.1 サンプルの調製

2.1.1 ペレットの調製

原料として、2014 年および 2016 年に得られたりんご剪定枝をハンマークラッシャーでチップ化し、ふるいにかけた 5mm 以下のものを用いた。ペレット化は、ペレタイザー（アースエンジニアリング社製、EF-BS-150）を用いて、目標直径を 4mm として調製した。

2.1.2 活性炭の調製

原料として、2.1.1 で調製したりんご剪定枝を原料としたペレットを用いた。炭素化処理は、活性炭製造実験機（MET 社製）を用いて、キルン容器にペレット 7400g 投入し、窒素ガス 100L/min を流通させながら、最高到達温度 850℃、保持時間 0.5 時間の条件で 3 回行った。炭素化率： Y_c (%) は、105℃、24 時間加熱後のペレットの質量： W_t (%) および 105℃、24 時間加熱後の炭素化物の質量： W_c (%)、から以下の (1) 式より算出した。

$$Y_c = W_c / W_t \times 100 \quad (1)$$

賦活処理は、炭素化と同じく活性炭製造実験機（MET 社製）を用いて、キルン容器に炭素化物 4200g 投入し、窒素ガス 100L/min、水蒸気 12mL/min を流通させながら、最高到達温度 850℃の条件で行った。平成 26 年度に得られたりんご剪定枝の炭素化物（以下：A1）からの目標収率は、80%、70%、50%、40%（以下：A2、A3、A4、A5）とした。平成 28 年度に得られたりんご剪定枝の炭素化物（以下：B1）からの目標収率は、80%、50%（以下：B2、B3）とした。

2.2 基本物性の評価

各活性炭の収率： Y_{ca} (%) は、105℃、24 時間加熱後の賦活前試料の質量： W_s (g) および 105℃、24 時間加熱後の賦活後試料の質量： W_c (g)、から以下の (2) 式より求めた。

$$Y_{ca} = W_c / W_s \times 100 \quad (2)$$

また灰分： Y_{Ash} (%) は、活性炭 1g を磁性皿に入れ、JIS K 1474 に準じて 105℃、24 時間乾燥後の試料の質量： W_m (%) および加熱炉（いすゞ製作所社製、ETP-26K）で 800℃、4 時間加熱後の試料の質量： W_a (%)、から以下の (3) 式より算出した。

$$Y_{Ash} = W_a / W_m \times 100 \quad (3)$$

試料の直径はノギスを使用し、中央付近の径を測定した。かさ密度： B_d (g/cm³) は、JIS Z 7302 に準じて空の測定容器の質量： m_0 (g)、試料を満たした測定容器の質量： m_l (g)、測定容器の容積： V (cm³) から以下の式 (4) より求めた。

$$B_d = \{ (m_l - m_0) / V \} \times 1000 \quad (4)$$

2.3 細孔構造の評価

比表面積、細孔容積および分布は、比表面積／細孔分布測定装置（日本ベル社製、BELSORP-mini）を用いて 250℃、5 時間脱気後に -196℃での窒素吸脱着等温線を測定し、BET 法により比表面積： S_N (m²/g)、MP 法によりマイクロ孔容積： V_{tN} (cm³/g)、BJH 法によりメソ孔容積： V_{iN} (cm³/g) を算出した。

3. 結果および考察

3.1 りんご剪定枝ペレットおよび活性炭の基本物性

表 1、表 2 に 2014 年および 2016 年の原料を用いて作製したりんご剪定枝ペレットおよび活性炭の物性を示した。灰分は両ペレットともに同等であった。また活性炭は両原料共に収率が低くなるに従って大きくなり、A2 は 10.4%、B2 は 9.9%、A4 は 16.1%、B3 は 13.1%と同収率で近い値を示すことが分かった。また直径およびかさ密度は収率が小さくなるに従って小さくなり、両原料とも同収率で同等の値を示した。これより原料が異なっても灰分、直径等の基本物性に大きな違いは生じないことが示唆された。

3.2 活性炭の細孔物性

図 1 に収率と比表面積との関係を示した。両原料の活性炭ともに比表面積は収率が大きくなるに従って大きくなり、相関係数も高く、傾きもほぼ同等の値を示した。図 2、図 3 に収率とマイクロ孔容積、メソ孔容積との関係を示した。これらの細孔物性も比表面積と同様に両原料の活性炭ともに収率が大きくなるに従って大きくなり、相関係数も高く、傾きもほぼ同等の値を示した。これより原料が異なっても、比表面積やマイクロ孔容積等の細孔物性に大きな違いは生じないことが示唆され、りんご剪定枝を原料として安定的な物性を有する活性炭を製造できる可能性を示すことができた。

4. 結言

収集した時期の異なる原料を用いて作製したりんご剪定枝ペレットおよび活性炭の物性を評価し、その基本物性及びに細孔物性を調べ、比較検討した結果、得られた知見を以下に示す。

- (1) 異なる原料で灰分、直径等の基本物性に大きな違いは生じないことが分かった。
- (2) 異なる原料で比表面積やマイクロ孔容積等の細孔物性に大きな違いは生じないことが分かった。

表1 2014年剪定枝を原料としたりんご
剪定枝ペレットおよび活性炭の物性

	収率 (%)	灰分 (%)	直径 (mm)	かさ密度 (g/cm ³)
ペレット	-	2.6	4.06	0.55
A1	28.5	8.6	2.75	0.44
A2	23.3	10.4	2.67	0.40
A3	19.9	11.4	2.63	0.37
A4	15.5	15.0	2.60	0.31
A4	12.6	16.1	2.39	0.30
A5	10.8	20.8	2.34	0.27

表2 2016年剪定枝を原料としたりんご
剪定枝ペレットおよび活性炭の物性

	収率 (%)	灰分 (%)	直径 (mm)	かさ密度 (g/cm ³)
ペレット	-	2.6	4.24	0.31
B1	27.3	8.8	2.78	0.36
B2	23.3	9.9	2.79	0.33
B3	15.3	13.1	2.58	0.28

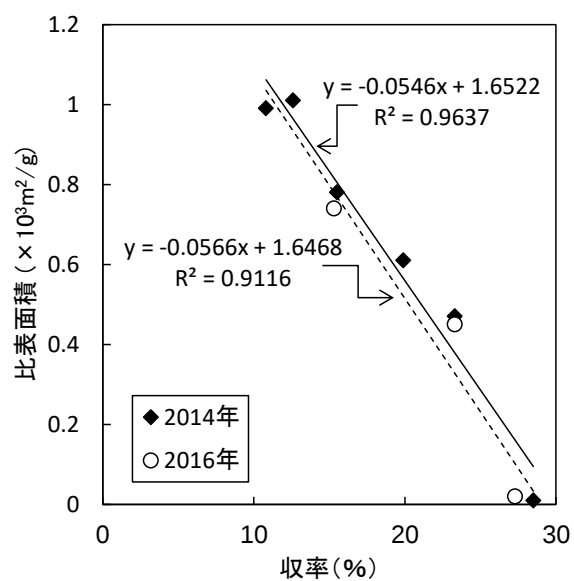


図1 収率と比表面積との関係

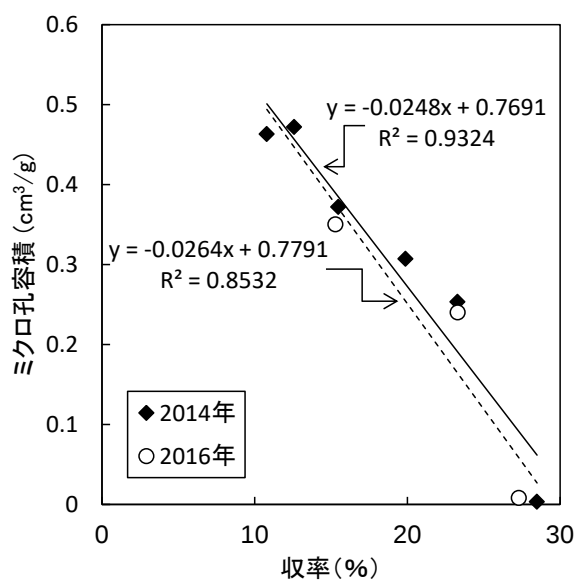


図2 収率とミクロ孔容積との関係

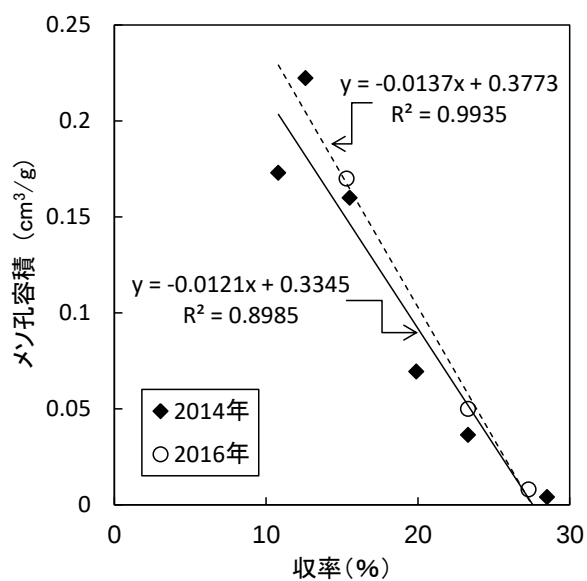


図3 収率とメソ孔容積との関係