

# 地域資源の高度利用技術（活性炭化）に関する研究

## -活性炭 - ベントナイト複合材料の細孔物性に関する研究-

### Study on use of the local resources by advanced technology

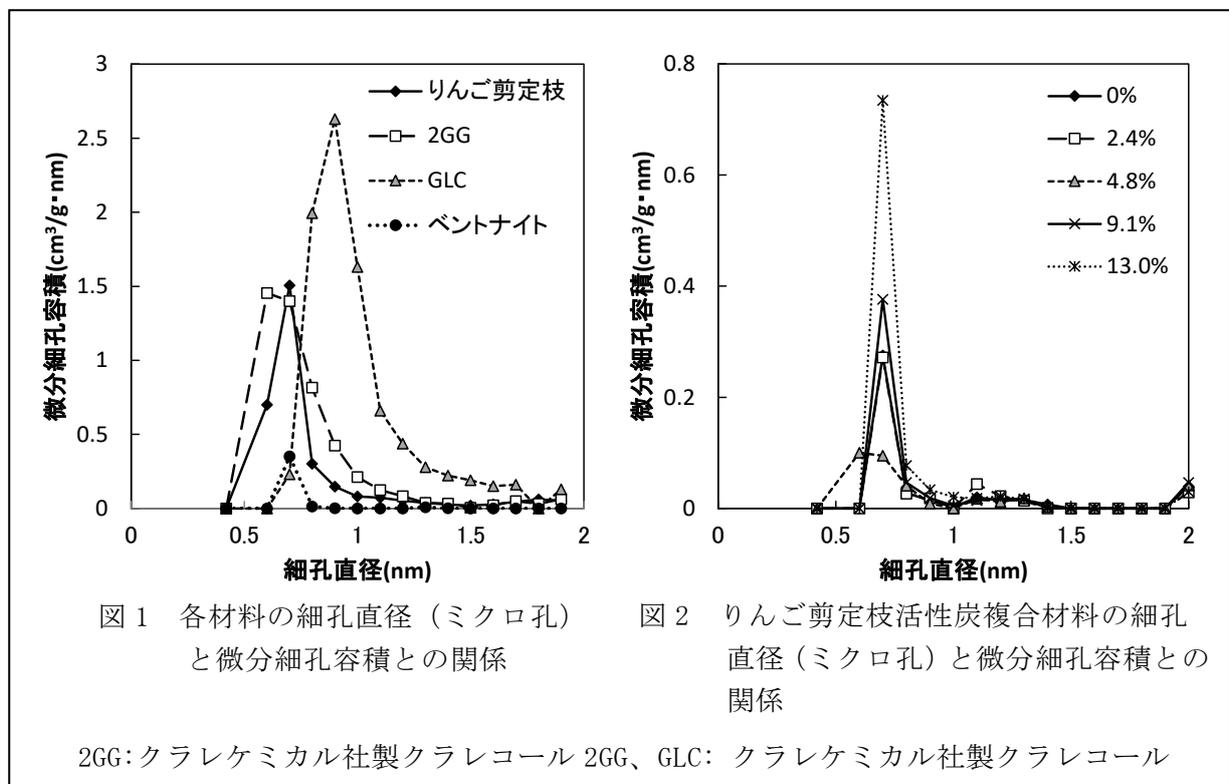
#### -Study on pore properties of activated carbon - bentonite composite material-

廣瀬 孝・加藤めぐみ\*・伊藤銘子\*・小田昭浩\*

(\*日本砒研株式会社)

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。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、活性炭の種類およびそれをベントナイトに混合する比率を変え、最適な作製条件を見出すことを最終的な目標として、異なる種類および比率における活性炭-ベントナイト複合材料の比表面積、細孔容積、細孔分布に関して比較検討を行った。その結果、全ての複合材料において混合比率が高くなるに従って、比表面積および細孔容積は大きくなり、また複合材料の微分細孔容積と細孔直径は、複合した活性炭と同じであることが分かった。これより複合後も活性炭の性質は保持されていると考えられた。



## 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。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、水質浄化を用途として、りんご剪定枝活性炭および市販品との比較検討を行った。その結果、りんご剪定枝活性炭は賦活時間が長くなるに従って比表面積、外部表面積、マイクロ孔容積、メソ孔容積の値が大きくなることが分かった。また外部表面積およびメソ孔容積の大きい活性炭はメチレンブルー吸着性能が高くなる傾向を示した<sup>1)</sup>。更に、りんご剪定枝活性炭の用途として糞の悪臭成分であるメチルメルカプタンの除去を目的とし、ベントナイト-りんご剪定枝活性炭複合ペレットを作製、評価を行った。その結果、活性炭と複合しているペレットの方がベントナイトのみよりもメチルメルカプタンの除去率が高くなり、りんご剪定枝活性炭との複合は有効である可能性を有することが分かった<sup>2)</sup>。しかし、ベントナイトへの活性炭の混合比率等最適な作製条件は見出されていないのが現状である。

そこで本稿では、活性炭の種類およびベントナイトに活性炭を混合する比率を変え、最適な作製条件を見出すことを最終的な目標として、異なる種類および比率における比表面積、細孔容積、細孔分布に関して比較検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 活性炭の調製

供試材料としてりんご剪定枝を用い、1 mm以下にしたチップをアースエンジニアリング（株）製ペレタイザーEF-BS-150にて4φのペレットに成形した。次に850℃にて炭化・水蒸気賦活処理を行い、活性炭を得た。また比較として、2種類の市販活性炭（クラレケミカル社製クラレコール2GG：以下2GG、クラレケミカル社製クラレコールGLC：以下GLC）を用い、全ての活性炭をボールミルにて24時間粉碎し、粉末化した。

### 2.2 ベントナイト-りんご剪定枝活性炭複合材料の作製

ベントナイトと活性炭複合材料は、ベントナイト50gに対して活性炭を①1.25g（以下：2.4%）、②2.5g（以下：4.8%）、③5g（以下：9.1%）、④7.5g（13%）を添加・混合し、粘土用エクストルーダを用いて作製した。

### 2.3 ベントナイト-活性炭複合材料の物性評価

ベントナイト-活性炭複合材料の細孔物性は、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℃、3時間以上脱気後に-196℃での窒素吸脱着等温線を測定し、BET法により比表面積（m<sup>2</sup>/g）、MP法によりマイクロ孔容積（cm<sup>3</sup>/g）およびマイクロ孔分布、BJH法によりメソ孔容積（cm<sup>3</sup>/g）およびメソ孔分布を算出した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 各材料の物性

表1に各材料の細孔物性を示した。比表面積はGLC、2GG、りんご剪定枝活性炭、ベントナイトの順となった。またマイクロ孔容積およびメソ孔容積はともにGLCが大きかったが、マイクロ孔容積およびメソ孔容積に占めるマイクロ孔容積の比率は2GGが大きく、メソ孔容積はGLCが大きいことより、2GGは気相用、GLCは液相用の活性炭であると推察された。またベントナイトも比表面積が他と比較

して小さいにも関わらず、マイクロ孔容積、メソ孔容積は比較的大きく、またメソ孔容積の比率が高かった。表 2～表 4 に各活性炭とベントナイトとの複合材料の細孔物性を示した。全ての複合材料において、その比率が高くなるに従って細孔物性は大きくなることが分かった。図 1 に各材料の細孔直径(マイクロ孔)と微分細孔容積との関係を示した。微分細孔容積はりんご剪定枝活性炭が 0.7nm、2GG が 0.6nm、GLC が 0.9nm、ベントナイトが 0.8nm 付近で最も高い値を示し、本稿で用いた各材料で比較すると、マイクロ孔の範囲において 2GG は直径の小さな細孔を多く有し、GLC は大きな細孔を多く有していることが分かった。図 2 に各材料の細孔直径(メソ孔)と微分細孔容積との関係を示した。全ての活性炭で全体的な傾向はほぼ同様であったが、GLC が他と比較して際立って大きい値を示した。

### 3.2 複合材料の物性

図 3～図 5 に各活性炭とベントナイトとの複合材料の細孔直径(マイクロ孔)と微分細孔容積との関係を示した。全ての複合材料において活性炭の混合比率が高くなるに従い、図 1 で高い値を示した微分細孔容積と同じ細孔直径の値が高くなることが分かった。これよりベントナイトとの複合によって一部の細孔が塞がれるなど、活性炭の細孔物性に対して影響を及ぼす可能性は少ないと考えられた。図 6～図 8 に各活性炭とベントナイトとの複合材料の細孔直径(メソ孔)と微分細孔容積との関係を示した。メソ孔もマイクロ孔と同様に全ての複合材料において活性炭の混合比率が高くなるに従い、図 2 で高い値を示した微分細孔容積と同じ細孔直径が高くなり、ベントナイトとの複合によって一部の細孔が塞がれるなど、活性炭の細孔物性に対して影響を及ぼす可能性は少ないと考えられた。

今後、本稿にて作製した複合材料を用いて、除去の対象で糞臭の成分であるメチルメルカプタンの吸着試験を行い、最適な混合比率等を見出す予定である。

## 4. 結言

活性炭の種類およびベントナイトに活性炭を混合する比率を変え、最適な作製条件を見出すことを最終的な目標として、異なる種類および比率における比表面積、細孔容積、細孔分布に関して比較検討を行った結果、得られた知見を以下に示す。

(1) 活性炭の比表面積は、GLC、2GG、りんご剪定枝活性炭の順であった。マイクロ孔容積およびメソ孔容積はそれぞれの活性炭でその大小が異なった。

(2) 微分細孔容積はりんご剪定枝活性炭が 0.7nm、2GG が 0.6nm、GLC が 0.9nm、ベントナイトが 0.8nm 付近に最も高い値を示した。

(3) 全ての活性炭において混合比率が高くなるに従い、それぞれの活性炭が高い値を示した微分細孔容積と同じ細孔直径の値が高くなることが分かった。

## 5. 参考文献

- 1) 廣瀬 孝、小野浩之：りんご剪定枝を原料とした水質浄化用活性炭に関する研究、青森県産業技術センター工業部門事業報告書、p37 (2013)
- 2) 廣瀬 孝、小野浩之：ベントナイト-りんご剪定枝活性炭複合化消臭ペレットの開発、青森県産業技術センター工業部門事業報告書、p35 (2012)

表1 各材料の細孔物性

	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	マイクロ孔容積 ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	メソ孔容積 ( $\text{m}^3/\text{g}$ )
りんご剪定枝	646.2	0.32	0.23
活性炭	966.5	0.48	0.28
GLC	1950.6	0.85	1.31
ベントナイト	55.3	0.06	0.18

表3 2GG 複合材料の細孔物性

	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	マイクロ孔容積 ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	メソ孔容積 ( $\text{m}^3/\text{g}$ )
0%	7.9	0.02	0.17
2.4%	124.1	0.03	0.19
4.8%	134.5	0.04	0.18
9.1%	173.8	0.06	0.18
13.0%	207.9	0.08	0.20

表2 りんご剪定枝活性炭複合材料の細孔物性

	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	マイクロ孔容積 ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	メソ孔容積 ( $\text{m}^3/\text{g}$ )
0%	7.9	0.02	0.17
2.4%	100.4	0.02	0.16
4.8%	107.2	0.03	0.16
9.1%	134.0	0.04	0.18
13.0%	152.2	0.05	0.17

表4 GLC 複合材料の細孔物性

	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	マイクロ孔容積 ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	メソ孔容積 ( $\text{m}^3/\text{g}$ )
0%	7.9	0.02	0.17
2.4%	142.0	0.04	0.20
4.8%	187.7	0.06	0.22
9.1%	247.2	0.09	0.27
13.0%	326.8	0.13	0.32

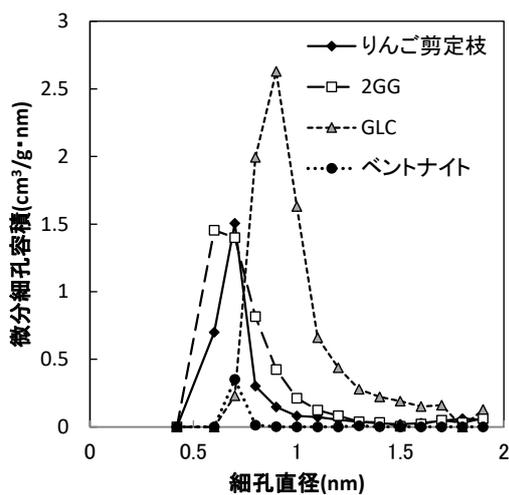


図1 各材料の細孔直径（マイクロ孔）と微分細孔容積との関係

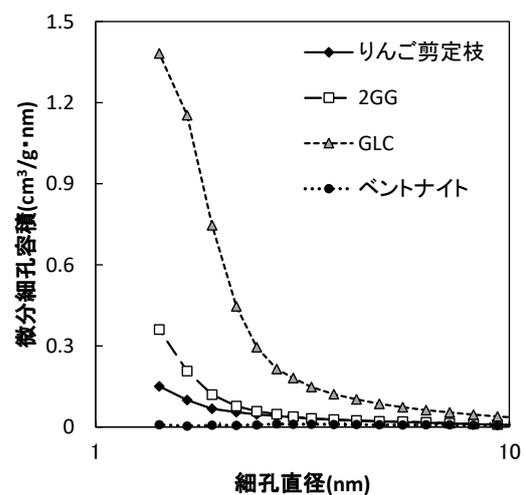


図2 各材料の細孔直径（メソ孔）と微分細孔容積との関係

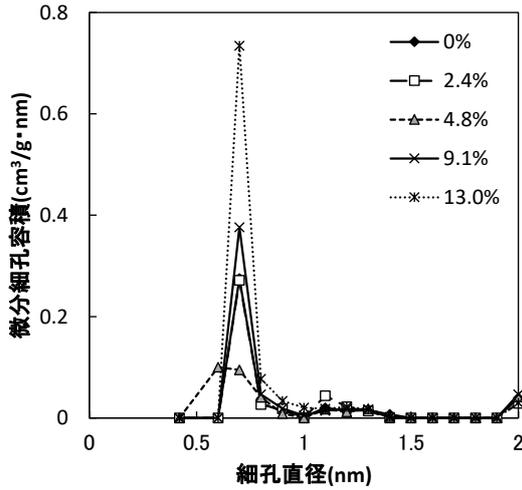


図3 りんご剪定枝活性炭複合材料の細孔直径 (マイクロ孔) と微分細孔容積との関係

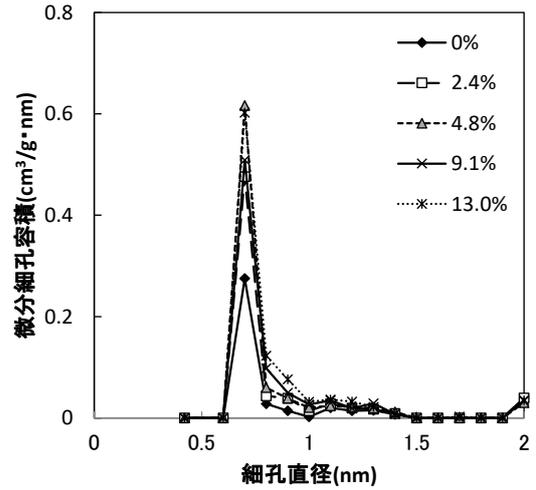


図4 2GG 複合材料の細孔直径 (マイクロ孔) と微分細孔容積との関係

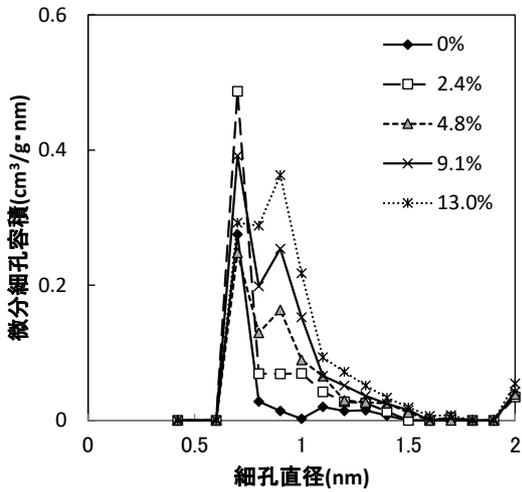


図5 GLC 複合材料の細孔直径 (マイクロ孔) と微分細孔容積との関係

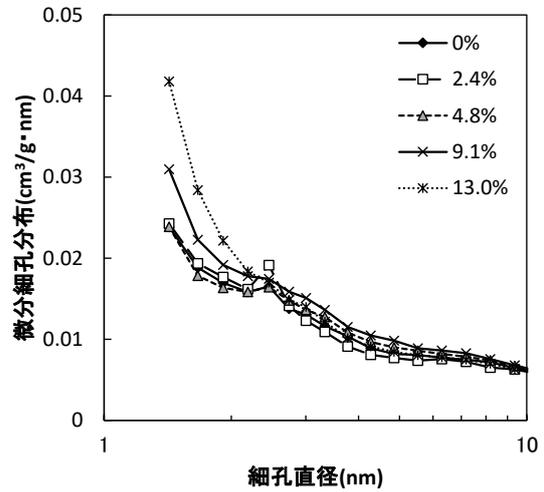


図6 りんご剪定枝活性炭複合材料の細孔直径 (メソ孔) と微分細孔容積との関係

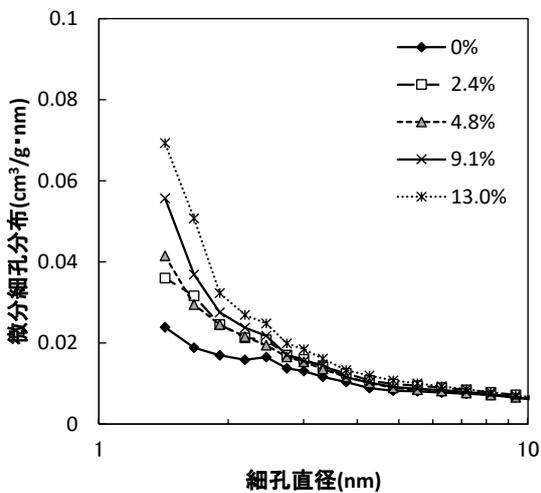


図7 2GG 複合材料の細孔直径 (メソ孔) と微分細孔容積との関係

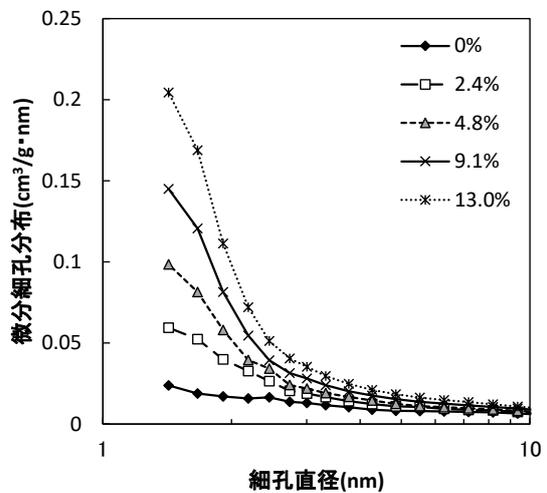


図8 GLC 複合材料の細孔直径 (メソ孔) と微分細孔容積との関係