ペレット化したリンゴ剪定枝を原料とした活性炭の物性

廣 瀬 孝,* 岡 山 透*

Physical Properties of Activated Carbon from Pelletized Pruned Apple Branches

Takashi HIROSE[†] and Tooru OKAYAMA[†]

Properties of activated carbon made from pruned apple branches by pelletization were investigated by comparison with those of commercial activated carbon. The results disclosed that the specific surface area and micropore volume were inversely proportional to the yield in both two cases. Besides, although there is an increasing tendency of mesopore volume with the drop of field in both cases, the statistic result shows that activated carbon made from pruned apple branches have a significantly higher coefficient of determination than that of commercial activated carbon. Furthermore, for both two kinds of activated carbons, the peak positions of differential micro- and meso- pore volume vary with the yield.

Keywords : pruned apple branches, activated carbon, specific surface area, micropore volume, mesopore volume

1. 緒言

既報では、2～4mm程度のチップ状りんご剪定枝 (Pruned apple branches) から空気賦活にて調製した活性炭を塩酸で洗浄し、微量な金属および非金属元素 (以下: 微量元素) を低減させた試料の細孔物性等について、チップ状のスギ (*Cryptomeria japonica* D.DON) を原料とした活性炭および市販の活性炭と比較検討した¹⁾。その結果、比表面積および細孔容積はスギを原料とした活性炭や市販のものよりも大きく、孔径の大きなミクロ孔と4nmより大きいメソ孔が多く生成され、これはりんご剪定枝中に多く含まれる微量元素の触媒的作用によるものと考えられた¹⁾。また水蒸気吸着量が他炭よりも多いことが分かったが、この活性炭中に官能基が認められないことから、大きなメソ孔容積が起因していると推定された¹⁾。

活性炭の原料は、やし殻や石炭、フェノール樹脂等であり、その代名詞であるやし殻活性炭はパームやし等の実の中にあるShellと言われる殻が原料である²⁾。近年、パームやしはバイオマス発電に用いられる目的で日本への輸入量が急激に増えている。しかし、価格の上昇や生態系破壊に対する反対運動等の影響でパームやしの確保が厳しくなる可能性が指摘されている³⁾。一方、りんご剪定枝は青森県内において利用可能量7.8万トン/年を有しているが、有効な利用法は少なく、園地内で焼却処分されているのが現状である⁴⁾。

りんご剪定枝等の木質バイオマスを燃料等に利用する場合、形状としてチップやペレットが挙げられる。チップはハンマミル等にて木片化したもの、ペレットはそれを添加剤等加えずに圧力を加えながら成形されたもの⁵⁾であり、前者は後者と比較して不均一な形状で含水率が高く、またハンドリングが悪い⁶⁾

とされている。

原料の均一性や価格に影響を及ぼす因子である輸送コスト、製造炉の単位容積当たりの収率等を勘案すると、既報¹⁾で報告した特徴を活かした活性炭を実用段階にて製造する場合、原料の形状としてチップよりもペレットの方が望ましいと考えられる。しかし、既往の研究において、りんご剪定枝を原料としたペレットから活性炭を調製し、その物性を評価する研究は行われていないのが現状である。

本稿では、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およびペレット状の市販活性炭に賦活処理を加えた試料を調製、それぞれの細孔物性等を調べ、両者を比較検討し、実用段階における優位性等に関する知見を得ることを目的とした。

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、りんご剪定枝をハンマクラッシャーでチップ化し、ふるいにかけた10mm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、原料供給100kg/時、回転数60回/分、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7400gのペレットを投入し、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時間の条件にて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。

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

平成29年3月24日受付; 平成29年5月23日受理

* 地方独立行政法人 青森県産業技術センター 工業総合研究所
〒030-0142 青森県青森市大字野木字山口221-10

[†] Aomori Prefectural Industrial Technology Research Center, Industrial Research Institute, 221-10, Yamaguchi, Nogi, Aomori 030-0142, Japan

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、炭素化処理した炭素化物 (以下: A1) 3 回分を合わせ、それより 4200g をキルン容器に投入し、窒素ガスを 100L/min で流通させながら、水を 12mL/min で導入、最高到達温度 850℃ の条件にて行った。A1 からの目標収率は賦活時間を調整することで、80%, 70%, 50%, 40% (以下: A2, A3, A4, A5) とした。また比較用の出発原料として、市販活性炭 (クラレケミカル社製、クラレコール 3GG (原料: ヤシ殻と石炭⁷⁾), 以下: C1) を用い、C1 からの目標収率は、りんご剪定枝と同様に賦活時間を調整することで、90%, 80%, 70%, 60% (以下: C2, C3, C4, C5) 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 A1 の質量: W_s (g) および 105℃, 24時間加熱後の各活性炭の質量: W_c (g) から以下の (2) 式より求めた。

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

また試料の直径はノギスを使用し、任意に選んだ 3 粒の活性炭の中央付近を測定した。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_1 (g), 測定容器の容積: V (cm³) から以下の式 (3) より算出、同サンプルを 3 回試験した結果の平均より求めた。

$$B_d = (m_1 - m_0) / V \times 1000 \quad (3)$$

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時間加熱後の試料の質量: 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 (4) 式より算出、3 サンプルの結果の平均より求めた。

$$Y_{Ash} = W_a / W_m \times 100 \quad (4)$$

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) を用いて算出した。試料は粉碎せずペレットの状態にて任意に選んだ 5 粒の活性炭を用い、250℃, 5 時間脱気後に -196℃ での窒素吸脱着等温線を測定、BET 法により比表面積: S_N (m²/g), MP 法によりミクロ孔容積: V_{IN} (cm³/g) およびミクロ孔分布、BJH 法によりメソ孔容積: V_{iN} (cm³/g) および微分メソ孔容積分布を算出、3 サンプルの結果の平均より求めた。

また既報では、りんご剪定枝から調製した活性炭の灰分は 18.2%¹⁾ であり、条件によっては活性炭中に含まれる微量元素の質量が細孔物性の算出に大きく影響を及ぼすと想定される。そこで微量元素の比表面積を 0m²/g、ミクロ孔容積およびメソ孔容積を 0cm³/g と仮定し、灰分: Y_{Ash} (%) を除いたかさ密度や比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積等の値: V から以下の (5) 式より換算値: C_o を算出、収率との関係や分布をグラフ化した。

$$C_o = V / (100 - Y_{Ash}) \times 100 \quad (5)$$

Table 1 Property of pellet and each activated carbon.

	Yield (%)	Ash content (%)	Grain diameter (mm)	Bulk density (g/cm ³)	Specific surface area (× 10 ³ m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
Pellet	—	2.6	4.06	0.55	—	—	—
A1	100.0	8.6	2.75	0.44	0.09 × 10 ⁻¹	0.03 × 10 ⁻¹	0.04 × 10 ⁻¹
A2	81.8	10.4	2.67	0.40	0.47	0.25	0.04
A3	69.8	11.4	2.63	0.37	0.61	0.31	0.07
A4	54.4	15.0	2.60	0.31	0.79	0.37	0.13
A5	37.9	20.8	2.34	0.27	0.99	0.46	0.17
C1	100.0	3.5	3.06	0.35	0.99	0.46	0.15
C2	90.4	3.5	3.05	0.35	0.95	0.45	0.13
C3	84.3	4.0	3.00	0.34	1.01	0.48	0.15
C4	76.2	4.3	2.91	0.33	1.05	0.50	0.14
C5	65.0	5.0	2.69	0.31	1.16	0.55	0.21

V_{micro}: micropore volume, V_{meso}: mesopore volume

3. 結果および考察

3.1 りんご剪定枝を原料としたペレットおよび活性炭の物性

表 1 にりんご剪定枝を原料としたペレットおよび両活性炭の物性を示した。ペレットの灰分は 2.6% であり、既報にて述べたりんご剪定枝の灰分 2.1%¹⁾ および Lehtikangas や山田の研究で示されているペレット化したパーク、林地残材、葉付枝条の灰分 (パーク: 2.7%⁵⁾, 林地残材: 2.4%⁵⁾, 葉付枝条: 2.2%⁸⁾) と同等の値であった。また両活性炭の灰分は収率が低くなるに従って大きくなり、A2 は 10.4%, A5 は 20.8% とりんご剪定枝を原料とした活性炭の質量のそれぞれ 1/10, 1/5 を占めることが分かった。既報において、りんご剪定枝に含まれる微量元素化合物中の元素は 90% 以上を Ca が占め、次いで P, K の順であった¹⁾ ことより、本研究の微量元素化合物も同様にカルシウムを多く含有したものと推察された。

直径およびかさ密度は両活性炭ともに収率が低くなるに従って小さくなったが、かさ密度に関しては、10~20 メッシュの木炭を賦活前の炭素化物として用いた阿部の研究と同様の傾向⁹⁾ を示したことより、炭素化物の形状に関わらず、収率が低くなるに従って小さくなる傾向に違いはないと推察された。

比表面積およびミクロ孔容積は両活性炭ともに収率が低くなるに従って大きくなった。これらも阿部の研究と同様の傾向⁹⁾ を示した。一方、メソ孔容積に関してりんご剪定枝を原料とした活性炭は、収率が低くなるに従って大きくなったが、市販活性炭は C1 から C4 まではほぼ同等の値を示し、C5 において C4 の 1.5 倍と急増した。中川は賦活反応によって形成する細孔構造は賦活初期の炭素化物構造に依存するため、同じ出発原料からドラスティックに細孔分布の異なる活性炭を作り分けることは、賦活条件を変化させるのみでは困難である¹⁰⁾ と報告している。また渡辺は多くのファクタにより、炭素化原材料中のバイサルプレーン (basal plane: 黒鉛状の微小結晶面) は、ガス化反応に対して種々の異なった反応性を示し、賦活を進めるとミクロ孔を拡大してメソ孔にすることができるが、この段階では細孔の形は前段階に比べるともっとランダムになる¹¹⁾ と報告している。これらのことより細孔分布は出発原料やその炭素化条件等による炭素化物構造に依存し、またメソ孔の生成はミクロ孔の生成と比較してよりランダムになると想定される。これより収率とメソ孔容積との関係は原料の違いや炭素化条件等

よってその相関性が異なる可能性を有することが示唆された。

3.2 活性炭の細孔物性

図1に収率とかさ密度（換算値）との関係を示した。両活性炭ともにかさ密度は収率が低くなるに従って小さくなる傾向にあり、決定係数 R^2 は0.88以上と高い値を示した。またそれぞれの試料で誤差は大きくなかったことより、収率とかさ密度との関係は高い相関性を有していることが示唆された。

図2に収率と比表面積（換算値）との関係を示した。両活性炭とも比表面積は収率が低くなるに従って大きくなる傾向にあり、A5およびC5はほぼ同等の値である $1200\text{m}^2/\text{g}$ 程度を示した。また決定係数 R^2 は両活性炭ともに0.78以上と高い値を示した。図3に収率とミクロ孔容積（換算値）との関係を示した。

両活性炭ともにミクロ孔容積は収率が低くなるに従って大きくなる傾向にあり、A5およびC5はほぼ同等の値である $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 程度を示した。また決定係数 R^2 は両活性炭ともに0.88以上と高い値を示した。これらの結果より、収率と比表面積およびミクロ孔容積との関係は両活性炭ともに高い決定係数を示すことから、実用段階にて製造しようとする場合、収率を調整することで目標とする細孔物性に制御可能と推測された。

図4に収率とメソ孔容積（換算値）との関係を示した。両活性炭ともにメソ孔容積は収率が低くなるに従って大きくなる傾向にあり、A5およびC5はほぼ同等の値である $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 程度を示した。また決定係数 R^2 はりんご剪定枝活性炭が0.97に対して、市販活性炭は0.40と低い値を示した。

図5にりんご剪定枝活性炭のミクロ孔分布（換算値）を示

Figure 1 Relationship between yield and bulk density (based on converted ash yield).

Note: The bars stand for standard deviations.

C-activated carbon is a generic name of C1-C5.

Figure 3 Relationship between yield and micropore volume (based on converted ash yield).

Note: The bars stand for standard deviations.

C-activated carbon is a generic name of C1-C5.

Figure 2 Relationship between yield and specific surface area (based on converted ash yield).

Note: The bars stand for standard deviations.

C-activated carbon is a generic name of C1-C5.

Figure 4 Relationship between yield and mesopore volume (based on converted ash yield).

Note: The bars stand for standard deviations.

C-activated carbon is a generic name of C1-C5.

Figure 5 Differential micropore volume plot of activated carbon from pruned apple branches by N_2 adsorption isotherms at -196°C (based on converted ash yield).

Figure 7 Log differential mesopore volume distribution plot of activated carbon from pruned apple branches by N_2 adsorption isotherms at -196°C (based on converted ash yield).

Figure 6 Differential micropore volume plot of C-activated carbon by N_2 adsorption isotherms at -196°C (based on converted ash yield).

Note: C-activated carbon is a generic name of C1-C5.

Figure 8 Log differential mesopore volume distribution plot of C-activated carbon by N_2 adsorption isotherms at -196°C (based on converted ash yield).

Note: C-activated carbon is a generic name of C1-C5.

した。ミクロ孔のピークに着目すると、0.6nm付近ではA2からA3と収率が低くなるに従って高くなった。その後A4がA2と同程度になるもののA4の0.7nm以上のミクロ孔が多くなり、A5では0.8nm付近にピークがシフトする結果となった。図6に市販活性炭のミクロ孔分布（換算値）を示した。C1とC2は0.6nmをピークとしてほぼ変わらないものの、C3でピークが0.7nm、C4で0.8nmにシフトし、C5でそのピークが高くなる形となった。これより収率が低くなるに従ってミクロ孔のピークも0.6nmから0.8nmと大きい方にシフトすることが分かった。

図7にりんご剪定枝活性炭の微分メソ孔容積（換算値）を示

した。りんご剪定枝活性炭は全体として収率が低くなるに従って微分メソ孔容積が大きくなり、また凸の位置もA2で4.8nm付近、A3で5.5nm付近、A4で10.7nm付近、A5で18.5nm付近と収率が小さくなるに従って直径の大きな側にシフトすることが分かった。図8に市販活性炭の微分メソ孔容積（換算値）を示した。市販活性炭は収率が高くなるに従って微分メソ孔容積は全体的に低くなり、その後4.7nm付近を中心に高くなることが分かった。

Franklinは、木炭のような難黒鉛炭素について、微結晶炭素が乱層構造をとる結晶子と芳香族の周囲に配置している炭素あるいは結晶子間の架橋構造に関与している炭素などの未組織炭

素から構成するモデルを提案¹²⁾している。また渡辺は、水蒸気賦活される原材料の炭素化合物はペイサルプレーンでできていて、この微小面は芳香族性の炭素からなっている¹¹⁾と報告している。上述した結果や文献等より、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比表面積およびミクロ孔容積、メソ孔容積が収率との間に高い相関性を有した理由は、①りんご剪定枝中のカルシウム系を中心とする微量元素の触媒的な作用によって未組織炭素が選択的に消費、②微結晶炭素で閉鎖されたミクロ孔が解放、③微結晶炭素が消費、④現存する細孔の拡大や隣接するミクロ孔間の壁が完全に焼失して径の大きい細孔が形成される¹³⁾一連のプロセスが、C1を原料としたものと比較して規則的に進む特性を有しているためと考えられた。

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は、収率と比表面積およびミクロ孔容積、メソ孔容積との関係に相関性が高く、高品質な活性炭が求められる電気二重層キャパシタ用活性炭や吸湿剤としての製造する際に適した特性を有していると考えられる。今後、これらの用途をターゲットとして、実用化を目的としてスケールアップした研究を行っていく予定である。

4. 結言

本稿では、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およびペレット状の市販活性炭に賦活処理を加えた試料の細孔物性等を調べ、両者を比較検討した結果、以下の知見を得た。

- 1) 比表面積およびミクロ孔容積は、両活性炭ともに収率が低くなるに従って大きくなる傾向を示した。
- 2) メソ孔容積は、両活性炭ともに収率が低くなるに従って大きくなる傾向を示したものの、りんご剪定枝活性炭の方が市販活性炭よりも決定係数は高かった。
- 3) ミクロ孔分布、メソ孔分布ともに、収率の違いによって、その分布のピークは異なることが分かった。

5. 謝辞

本研究は科研費（課題番号26450238）の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 廣瀬 孝, 菊地 徹, 櫛引正剛: 酸洗浄したりんご剪定枝由来活性炭の物性, 木材学会誌58(2), pp.63-68 (2012)
- 2) 青木宏之, 池田 功, 桐山哲也, 清田昌宏: 活性炭の工業的製法と市場, 炭素232, pp.98-107 (2008)
- 3) 一般社団法人環境金融研究機構: 木質バイオマス発電の「盲点」輸入パームヤシ殻依存で、環境・社会リスクを無視, <http://rief.jp.org/blog/54787> 2017年5月18日参照
- 4) 青森県: 未利用バイオマス（りんご剪定枝・もみ殻）収集運搬システム構築及び機器開発に関する調査, p4 (2011)
- 5) Paivi, L.: Quality properties of pelletised sawdust, logging residues and bark. Biomass and Bioenergy 20, pp.351-360 (2001)
- 6) Tumuluru, J. S., Hess, R.: New market potential: torrefaction of woody biomass. The Journal of the institute of materials 23(6), pp.41-43 (2015)
- 7) クラレケミカル社: 活性炭「クラレコール」製品一覧, <http://www.kuraray-c.co.jp/products/kuraraycoal.html> 2016年12月27日参照
- 8) 山田 敦: 北海道産木質バイオマスを原料としたペレット燃焼の燃料特性, Hokkaido For. Prod. Inst.20(2), pp.24-28 (2006)
- 9) 安部房子: 市販木炭の水蒸気賦活による活性炭の製造, Bull. For. & For. Prod. Res. Inst. 345, pp.1-4 (1987)
- 10) 中川究也: 新規水蒸気賦活前処理法を用いて固体廃棄物から作製したメソ細孔性活性炭に関する研究, 分離技術, 35(1), pp.32-37 (2005)
- 11) 渡辺哲哉: 吸着剤技術と用途開発の最新動向, 化学装置44(10), pp.64-68 (2002)
- 12) 真田雄三, 鈴木基之, 藤元 薫: 新版活性炭 基礎と応用, 第8版, 講談社サイエンティフィック, p6, (1997)
- 13) 柳井 弘, 石崎信男: 活性炭読本, 日刊工業新聞社, pp.118-119, (1999)