

# りんご剪定枝を原料とした活性炭に関する研究 (1) 収集時期の違いとその物性について

## Study on activated carbon from apple pruned branches (1) Differences in time to collect and its properties

廣瀬 孝\*  
Takashi HIROSE\*

### 要旨

収集時期の異なるりんご剪定枝を原料として作製した活性炭の細孔物性等を調べ、比較検討した結果、収集時期が異なっても、灰分や活性炭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。賦活時間と比表面積やミクロ孔容積の関係において、収集時期が異なっても両活性炭の決定係数R<sup>2</sup>は高く、傾きもほぼ同等の傾向を示すことが分かった。

キーワード：りんご剪定枝、活性炭、比表面積、細孔容積

### 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と推察されることから、依然としてその利活用が進んでいないと考えられる。著者らは、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（2 nm以下の孔）が多いペレット状の市販活性炭を賦活したもの的基本物性および細孔物性を調べ、比較した<sup>1)</sup>。その結果、メソ孔（2～50nmの孔）容積は両活性炭ともに賦活時間が長く従って大きくなり、またりんご剪定枝を原料とした活性炭および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。一方、メソ孔容積は前者の方が約1.5倍大きい値を示した<sup>1)</sup>。

りんご剪定枝を原料とした活性炭を実用的に製造する場合、収穫時期等の違いによって活性炭の物性が異なることは好ましくないと考えられる。しかし、既往のりんご剪定枝を原料とした活性炭の研究において、異なる時期に収集されたりんご剪定枝をペレット化し、活性炭化したものの物性評価は検討されていないのが現状である。

そこで本研究では、収集時期の異なるりんご剪定枝を原料とした活性炭の物性を評価し、それぞれを比較検討した。

### 実験方法

#### 2. 1 サンプルの調製

##### 2. 1. 1 ペレットの調製

ペレットの原料として、2014年および2016年に収集さ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5 mm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4 mmとして調製した。

##### 2. 1. 2 活性炭の調製

活性炭の原料として、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7,400 g投入し、窒素ガス100L/minを流通させながら、最高到達温度850°C、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°C、24時間加熱後のペレットの質量： $W_t$  (g)

\*弘前大学教育学部技術教育講座

\* Department of Technology Education, Faculty of Education, Hirosaki University

および105°C, 24時間加熱後の炭素化物の質量:  $W_c$  (g), から以下の(1)式より算出した。

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

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4,200 g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°Cの条件で行った。2014年に収集されたりんご剪定枝を原料とした炭素化物(0時間)を2時間、3.5時間、5時間、6.5時間、8時間賦活し、活性炭を調製した。また2016年に収集されたりんご剪定枝を原料とした炭素化物(0時間)を2時間、5時間賦活し、活性炭を調製した。

## 2.2 基本物性の評価

各活性炭の収率:  $Y_{Ca}$  (%) は、105°C, 24時間加熱後の賦活前試料の質量:  $W_s$  (g) および105°C, 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°C, 24時間乾燥後の試料の質量:  $W_m$  (g) および加熱炉(いすゞ製作所社製、ETP-26K)で800°C, 4時間加熱後の試料の質量:  $W_a$  (g), 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:  $m_1$  (g), 測定容器の容積:  $V$  (cm³) から以下の式(4)より求めた。

$$B_d = (m_1 - m_0) / V \times 1000 \quad (4)$$

## 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 II)を用いて250°C, 5時間脱気後に-196°Cでの窒素吸着等温線を測定し、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。

## 結果および考察

### 3.1りんご剪定枝活性炭の基本物性

図1に賦活時間と収率との関係を示した。賦活時間が長くなるに従って収率は小さくなることが分かった。また2014年および2016年に収集した原料を用いて作製した両活性炭で同様の傾向となった。

図2～図4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活性炭の賦活時間と灰分、直径、かさ密度を示した。炭素化する前のペレットの灰分は両方とも2.6%と同じ値となった。また活性炭は両原料共に時間が長くなるに従って大きくなり、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、収集時期が異なっても同時間がほぼ同等の値を示した。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。

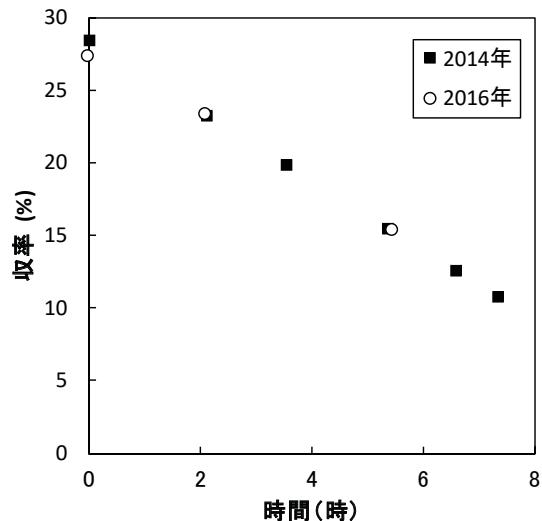


図1 賦活時間と収率との関係

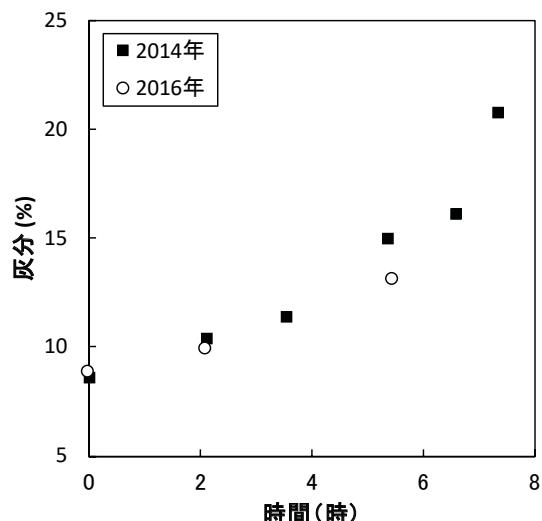


図2 賦活時間と灰分との関係

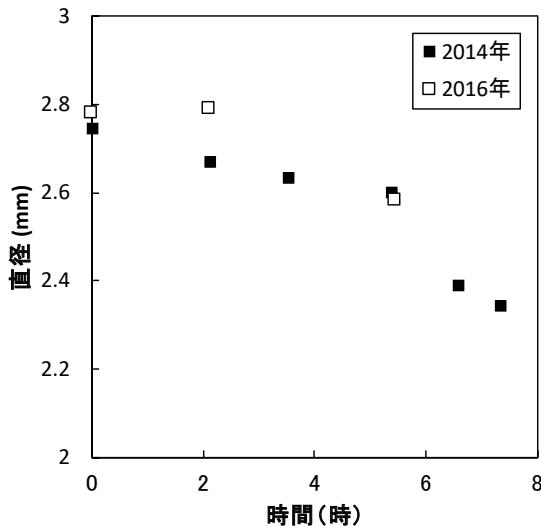


図3 賦活時間と直径との関係

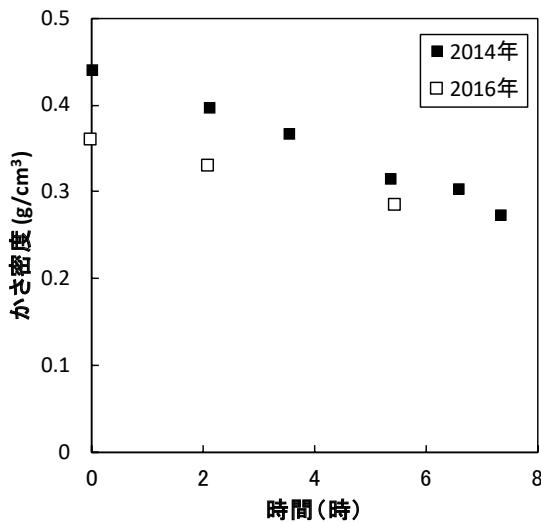


図4 賦活時間とかさ密度との関係

### 3.2 活性炭の細孔物性

図5に賦活時間と比表面積との関係を示した。両原料の活性炭とともに比表面積は時間が長くなるに従って大きくなつた。また決定係数  $R^2$  も高く、傾きもほぼ同等の値を示した。

図6、図7に賦活時間とミクロ孔容積、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ともに時間が長くなるに従って大きくなり、決定係数  $R^2$  も高く、傾きもほぼ同等の値を示した。

これらの結果より、異なる時期に収集した原料を用いても、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り、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有していることが示唆された。

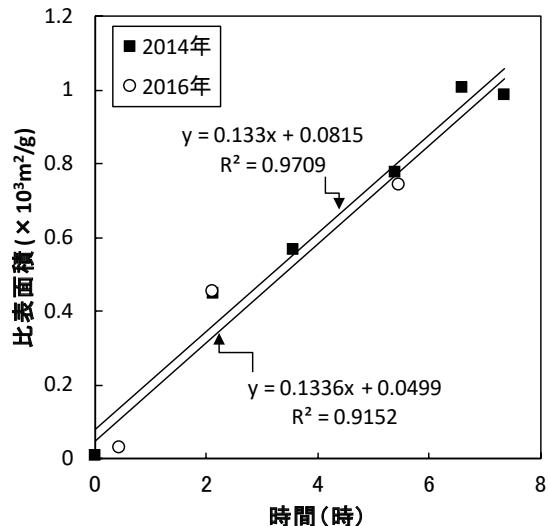


図5 賦活時間と比表面積との関係

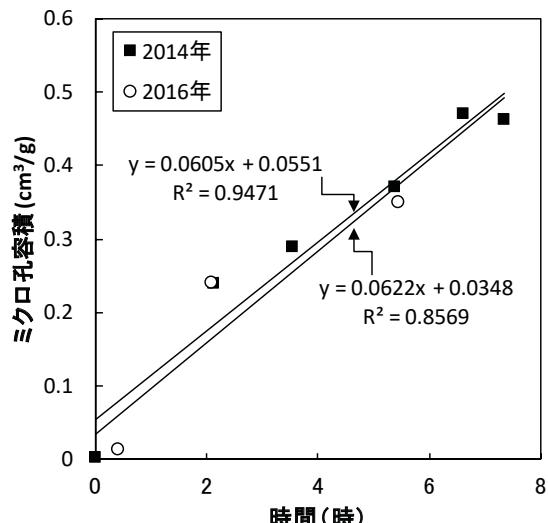


図6 賦活時間とミクロ孔容積との関係

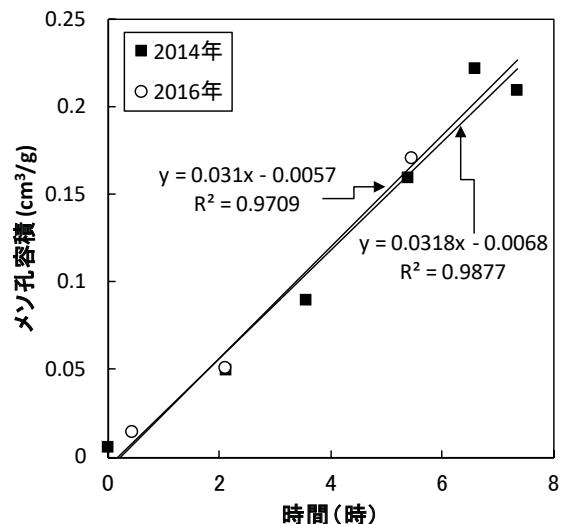


図7 賦活時間とメソ孔容積との関係

## おわりに

異なる時期に収集されたりんご剪定枝を原料として作製した活性炭の物性を評価し、比較検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 収集時期が異なっても、灰分や活性炭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) 収集時期が異なっても、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。

- (3) 賦活時間と比表面積やミクロ孔容積の関係において、収集時期が異なっても両活性炭の決定係数  $R^2$  は高く、傾きもほぼ同等の傾向を示すことが分かった。

## 引用文献

- 1) 廣瀬 孝, 岡山 透: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, 日本素材物性学会誌, 29卷, 44号, pp. 12-16, 2018

謝辞: 本研究は、科学研究費(17K07881)の助成を受けたものである。

(2019. 1. 15 受理)