

# りんご剪定枝を原料とした活性炭に関する研究 (2) ニセアカシアとの基本物性の比較

## Study on activated carbon from apple pruned branches (2) Comparison with the basic properties of *Robinia pseudoacacia*

廣瀬 孝\*・菅原 哲\*・平井 秀樹\*\*

Takashi HIROSE\*・Tetsu SUGAWARA\*・Hideki HIRAI\*\*

### 要 旨

りんご剪定枝を原料として作製したペレットや活性炭の物性を調べ、ニセアカシアを原料として同様の方法で作製したペレットや活性炭等と比較した。その結果、ペレットから炭素化物、活性炭と変化するに従って強熱残分は大きくなった。かさ密度はペレットおよび炭素化物で有意な差はなかったが、活性炭の間では有意な差を有した。また、比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積は剪定枝の方が全ての値で大きかった。りんご剪定枝とニセアカシアでは強熱残分の値に大きな違いがあり、これが原因で値に違いが生じたと考えられた。一方、ミクロ孔分布の形状はほぼ同等であったが、剪定枝の方がピーク位置は0.1nmほど大きかった。またメソ孔は剪定枝の方が2~3nm付近および10nm付近の値が高かった。

キーワード：りんご剪定枝、ニセアカシア、活性炭、強熱残分、かさ密度

### はじめに

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。既往の研究において、著者らは、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。その結果、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<sup>1)</sup>。

活性炭の現状として、日本国内使用量の6割強を輸入に頼り、その半分以上が中国からとなっている<sup>2)</sup>。しかし、昨今の中国の環境問題を背景として、中国国内での活性炭使用量が増加傾向にあることから、日本への輸出量の減少が危惧されている<sup>2)</sup>。この解決のためには、間伐材や剪定枝等国内のバイオマスを原料とした活性炭供給体制の構築が急務と考えられ、原料の種類

が異なっても、均一な活性炭を製造可能か検討する必要がある。

そこで本研究では、りんご剪定枝を原料として作製したペレットや活性炭等の物性を調べ、ニセアカシア(*Robinia pseudoacacia*)を原料として同様の方法で作製したペレットや活性炭と比較した。

### 実験方法

#### 2.1 試料の作製

##### 2.1.1 ペレットの作製

ペレットの原料として、図1に示した2019年に剪定されたりんご剪定枝を用いた。同じく図2に示した2019年に間伐・収集された高速道路の間伐材であるニセアカシアを用いた。チップ化は、ハンマークラッシャーで行い、ペレットの原料として、ふるいにかけて10mm以下のものを用いた。ペレット化は、ペレタ

\* 弘前大学教育学部技術教育講座  
Department of Technology Education, Faculty of Education, Hirosaki University  
\*\* 有限会社ゆめりんご  
Yumeringo Ltd.

イザー（アースエンジニアリング社製，EF-BS-150）を用いて行い，目標直径を6 mmとした。



図1 剪定されたりんご剪定枝



図2 間伐・収集されたニセアカシア

### 2.1.2 活性炭の作製

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7400 gのペレットを投入，室温で100 L/mの窒素ガスを流通させながら，キルン容器内温度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）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，3試料の結果の平均より求めた。

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

賦活処理は，同じく活性炭製造実験機（MET社製）を用いて，キルン容器に4200 gの炭素化物を投入，室温で100 L/mの窒素ガスを流通させながら，キルン容器内温度が850°Cに達した段階で，同じく室温で12 mL/mの水を注入させて行った。賦活時間を調整することで，ペレットからの目標収率は15.5%とした。ま

た，活性炭の収率： $Y_{ca}$ （%）は，105°C，24時間加熱後のペレットの質量： $W_s$ （g）および105°C，24時間加熱後の両活性炭の質量： $W_c$ （g）から以下の（2）式より算出した。

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

### 2.2 基本物性の評価

2.1で得られたペレットや活性炭等の強熱残分： $Y_{Ash}$ （%）は，試料1 gを磁性皿に入れ，JIS K 1474<sup>3)</sup>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，2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，3試料の結果の平均より求めた。

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

また直径はノギスを使用し，任意に選んだ3粒の中央付近を測定，その平均より求めた。かさ密度： $B_d$ （g/cm<sup>3</sup>）は，JIS Z 7302<sup>4)</sup>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： $V$ （cm<sup>3</sup>）から以下の（4）式より算出，同試料を3回試験した結果の平均より求めた。

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

### 2.3 細孔物性の評価

比表面積，細孔容積および細孔分布は，比表面積/細孔分布測定装置（日本ベル社製，BELSORP-max）を用いて求めた。試料はりんご剪定枝および間伐材を原料とした活性炭で，250°C，5時間脱気後に−196°Cでの窒素吸脱着等温線を得た。そしてBET法により比表面積： $S_N$ （m<sup>2</sup>/g），MP法によりミクロ孔容積： $V_{iN}$ （cm<sup>3</sup>/g）およびミクロ孔分布，BJH法によりメソ孔容積： $V_{iN}$ （cm<sup>3</sup>/g）およびメソ孔容積分布を算出した。その際，ペレット状活性炭は3試料の平均値を結果とした。

## 結果および考察

### 3.1 外観観察

図3，図4にりんご剪定枝およびニセアカシアのチップを示した。剪定枝の方が全体的に濃い印象を受けたのに対して，ニセアカシアは薄い印象であった。図5，図6にりんご剪定枝およびニセアカシアのペレットを示した。剪定枝の方が密で光沢を有している印象を受けたのに対して，ニセアカシアはボソボソと



した印象であった。図7, 図8にりんご剪定枝およびニセアカシアの活性炭を示した。剪定枝の方が締め締まった印象を受けたのに対して, ニセアカシアは少し荒い印象であった。



図3 りんご剪定枝のチップ



図4 ニセアカシアのチップ



図5 りんご剪定枝のペレット



図6 ニセアカシアのペレット



図7 りんご剪定枝の活性炭



図8 ニセアカシアの活性炭

### 3.2 基本物性の比較

活性炭の収率は, りんご剪定枝が15.7%, ニセアカシアが16.1%であった。図9にりんご剪定枝およびニセアカシアを原料とした用いたペレット, 炭素化物, 活性炭の強熱残分を示した。ペレットから炭素化物, 活性炭となるに従って強熱残分は大きくなった。ま

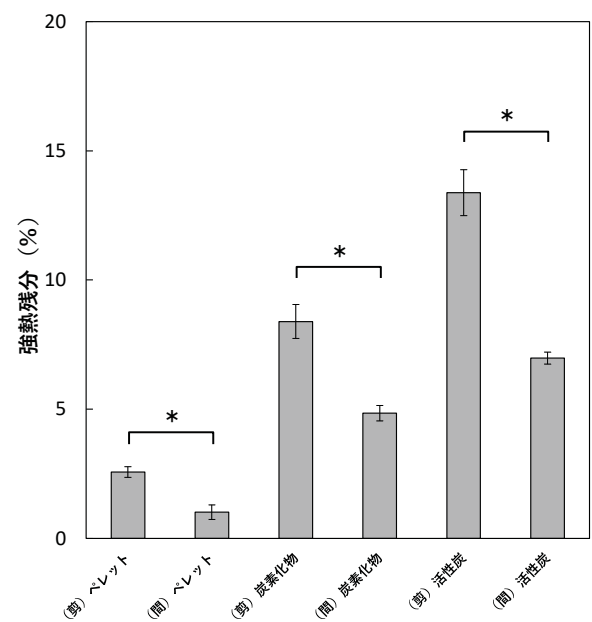


図9 各試料の強熱残分

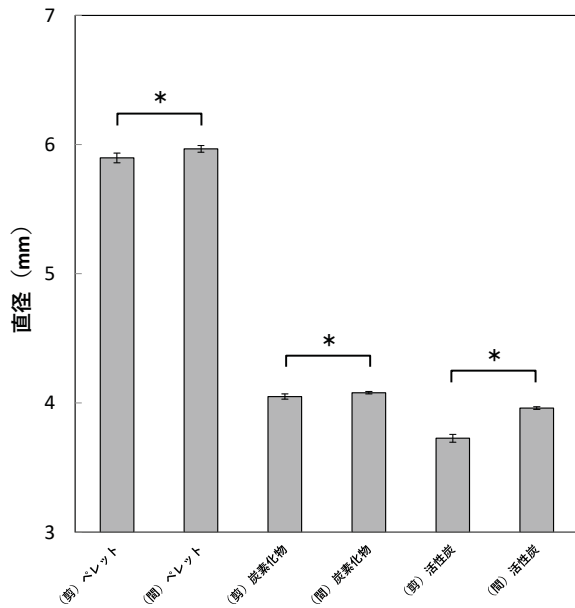


図 10 各試料の直径

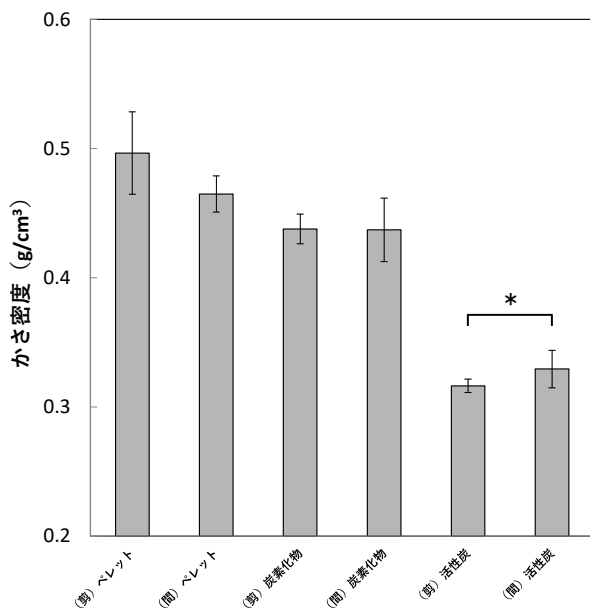


図 11 各試料のかさ密度

た、全ての試料において、りんご剪定枝の方が2倍程度大きい値を示した。

図10に各原料を用いたペレット、炭素化物、活性炭の直径を示した。直径はそれぞれの原料間で有意な差を有しているものの、平均値の差は小さかった。

図11に各原料を用いたペレット、炭素化物、活性炭のかさ密度を示した。かさ密度はペレットおよび炭素化物で有意な差はなかったが、活性炭の間では有意な差を有した。これは若干ではあるが、両活性炭の収率が異なり、それによってニセアカシアの方が大きく

なったため、ニセアカシアの方がかさ密度は大きくなったと考えられた。

### 3.3 細孔物性の比較

図12に両活性炭の吸脱着等温線を示した。IUPACの分類<sup>5)</sup>より、本稿で用いた活性炭の窒素吸脱着等温線は、全てI型の吸脱着等温線を示した。これはミクロ孔を多数有していることを意味しており、ミクロ孔を主な構成細孔とする活性炭であることが分かった。また、両活性炭はヒステリシスを示したが、これはメソ孔が存在する<sup>5)</sup>ことを意味しており、両活性炭はメソ孔を有している材料であることが分かった。図13～図15に両活性炭の比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積を示した。剪定枝の方が全ての値で大きかった。りんご剪定枝とニセアカシアを比較すると、収率

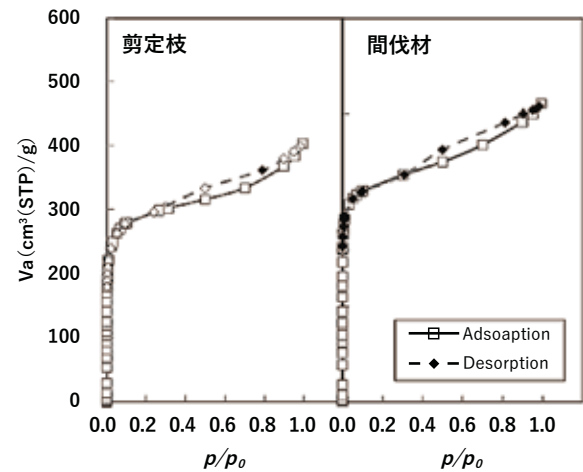


図 12 両活性炭の吸脱着等温線

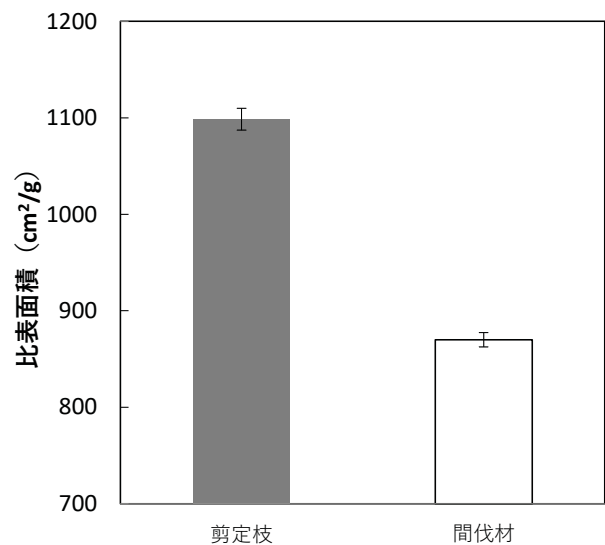


図 13 両活性炭の比表面積

はほとんど変わらなかったが、強熱残分の値に大きな違いがあり、これが原因で値に違いが生じたと考えられた。

図16に両活性炭のミクロ孔分布を示した。分布の形状はほぼ同等であったが、剪定枝の方がピーク位置は0.1nmほど大きかった。図17に両活性炭のメソ孔分布を示した。メソ孔は剪定枝の方が2～3nm付近および10nm付近の値が高かった。こちらも強熱残分の値の違いが影響していると考えられた。

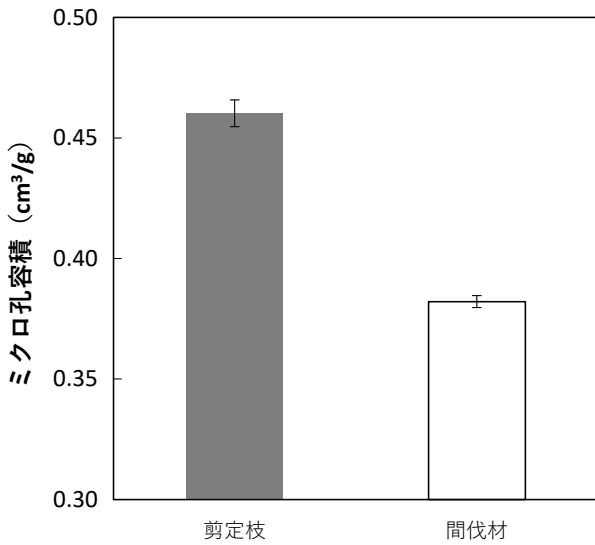


図 14 両活性炭のミクロ孔容積

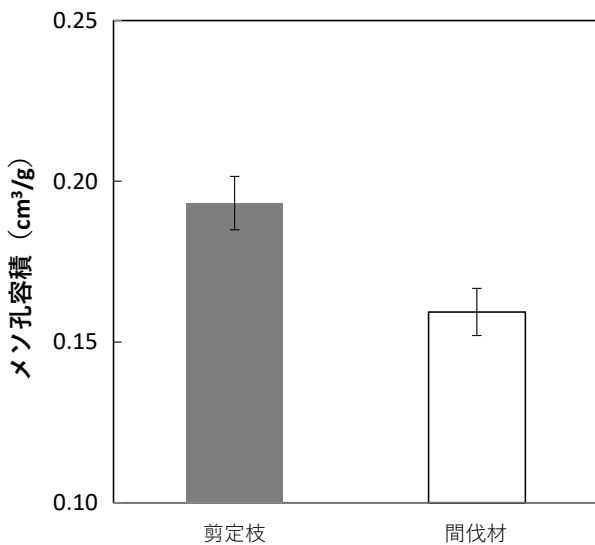


図 15 両活性炭のメソ孔容積

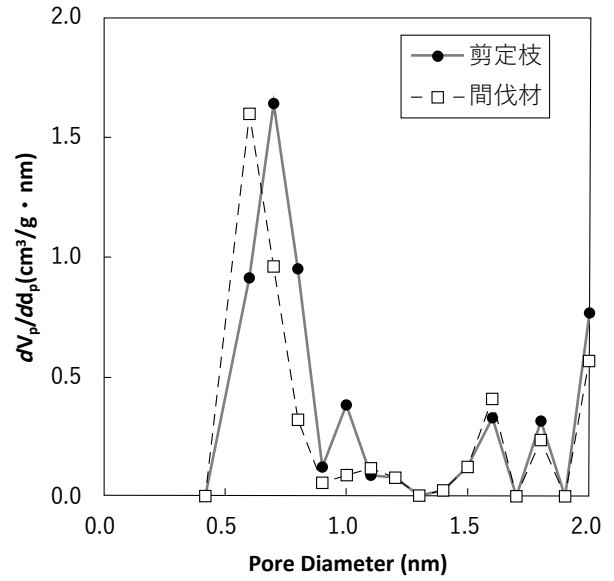


図 16 両活性炭のミクロ孔容積

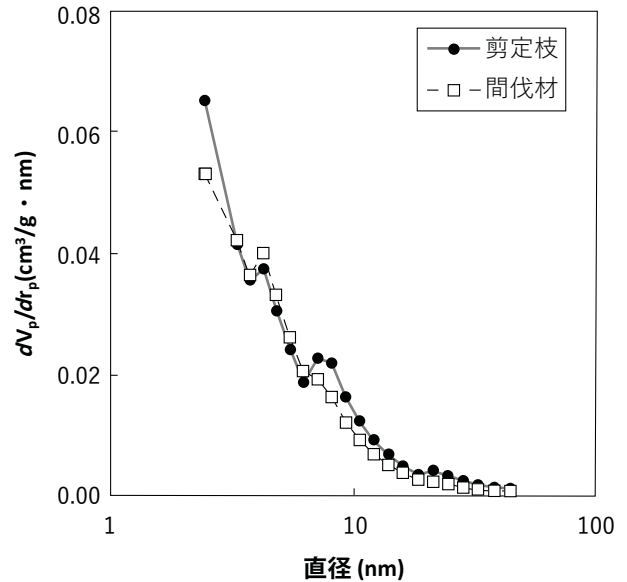


図 17 両活性炭のメソ孔容積

#### おわりに

本研究では、りんご剪定枝を原料として作製したペレットや活性炭等の物性を調べ、ニセアカシアを原料として同様の方法で作製したペレットや活性炭等と比較した結果、以下の知見が得られた。

- (1) ペレットから炭素化物、活性炭と変化するに従って強熱残分は大きくなった。
- (2) かさ密度はペレットおよび炭素化物で有意な差はなかったが、活性炭の間では有意な差を有した。これは若干ではあるが、両活性炭の収率が異なる

り、ニセアカシアの方が大きかったためと考えられた。

- (3) 比表面積，マイクロ孔容積，メソ孔容積は剪定枝の方が全ての値で大きかった。りんご剪定枝とニセアカシアでは強熱残分の値に大きな違いがあり，これが原因で値に違いが生じたと考えられた。
- (4) ミクロ孔分布の形状はほぼ同等であったが，剪定枝の方がピーク位置は0.1nmほど大きかった。またメソ孔は剪定枝の方が2～3nm付近および10nm付近の値が高かった。

#### 引用文献

- 1) 廣瀬 孝，岡山 透：ペレット化したりんご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巻，44号，pp.12-16，2018

- 2) 株式会社エム・イー・ティー：活性炭の国内供給率100%をめざせ，[https://www.aibsc.jp/nsj/02syon/141001\\_01/print.shtml](https://www.aibsc.jp/nsj/02syon/141001_01/print.shtml)
- 3) JISK1474：活性炭試験方法．日本工業規格(2014)
- 4) JISZ7302：廃棄物固形化燃料．日本工業規格(1999)
- 5) 吉田弘之：多孔質吸着材ハンドブック，初版，フジ・テクノシステム，pp.9-10(2005)

謝辞：本研究は，科学研究費(17K07881)，弘前大学グロウカルファンド支援事業，NEXCO 東日本の助成を受けたものである。また，試料をご提供いただきました NEXCO 東日本青森管理事務所副所長松本邦夫様に深く御礼申し上げます。

(2020. 8.17 受理)