

## 酸洗浄後のりんご剪定枝活性炭の物性に関する研究

### Properties of activated carbon from apple pruned branch after cleaning with acid

廣 瀬 孝\*

Takashi HIROSE\*

#### 概 要

本稿では、りんご剪定枝よりペレットを作製、それより賦活処理時間の異なるペレット状の活性炭を得、塩酸にて洗浄、ミルにて粉碎後、その細孔物性を評価した。その結果、賦活時間が長くなるに従って比表面積およびマイクロ孔容積、メソ孔容積は大きくなり、全ての結果の決定係数  $R^2$  は 0.95 以上と高かった。また、酸洗浄前と同様に洗浄後のりんご剪定枝活性炭も賦活時間が長くなるに従って、マイクロ孔分布のピークが大きい側に徐々にシフトし、メソ孔分布は全体的に徐々に大きくなる等、斬新的な分布を示す活性炭を得ることができた。

キーワード：りんご剪定枝、活性炭、酸洗浄、比表面積、容積

#### 緒言

既往の研究において菅原らは、りんご剪定枝を原料としたペレットから活性炭を作製、その物性を評価した。その結果、比表面積、マイクロ孔分布、メソ孔分布も同様に時間が長くなるに従って、大きくなった。更に、マイクロ孔分布およびメソ孔分布は、時間とともに、漸進的な分布を示した<sup>1)</sup>。一方、本稿の活性炭は最終用途として電気二重層キャパシタ用を想定している。そのためには、カルシウム等の強熱残分を酸洗浄にて除去し、その物性とキャパシタ性能との関係性を評価することで最適な賦活処理時間を見出す必要がある。

本稿では、りんご剪定枝よりペレットを作製、それより賦活処理時間の異なるペレット状の活性炭を得、塩酸にて洗浄、ミルにて粉碎後、その細孔物性を評価した。

#### 実験方法

##### 2.1 活性炭の酸洗浄、粉碎

素材として、りんご剪定枝を原料とした4条件

(4.0H, 4.5H, 5.0H, 5.5H) の処理時間で賦活したペレット状活性炭を用いた。酸洗浄は、2%塩酸（関東化学社製）260mL 中に活性炭65gを投入し、時々攪拌しながら2時間浸漬した。その後、水道水にて酸を洗い流し、115℃・3時間で乾燥して行った。粉碎は、55gの活性炭をディスク型ミル（川崎重工業社製）に投入し、2分間振動して行った。

##### 2.2 強熱残分および粒度分布の測定

強熱残分は粉碎した活性炭を用いて JISK1474<sup>2)</sup> に準じて、また、粒度分布は JWWAK113<sup>3)</sup> に準じて測定した。

##### 2.3 細孔構造の評価

比表面積および細孔容積は、比表面積/細孔分布測定装置（日本ベル社製、BELSORP-max）を用いて 250℃、5時間脱気後に -196℃での窒素吸脱着等温線を測定した。次に BET 法により比表面積： $S_N$  ( $m^2/g$ )、MP 法によりマイクロ孔容積： $V_{IN}$  ( $cm^3/g$ )、BJH 法によりメソ孔容積： $V_{IN}$  ( $cm^3/g$ ) を算出し、3試料の平均より求めた。

\* 弘前大学教育学部技術教育講座

Department of Technology Education, Faculty of Education, Hirosaki University

## 結果および考察

図1に酸洗浄後の各活性炭の強熱残分を示した。強熱残分は、賦活処理時間が長くなるに従って、大きくなった。酸洗浄前の強熱減量は、処理時間が長くなるに従って大きくなったことから、それが酸洗浄後の強熱減量に影響したと考えられた。また粒度分布は、それぞれの活性炭で75  $\mu\text{m}$  以上が7.1~8.1%, 7  $\mu\text{m}$  ~ 45  $\mu\text{m}$  が17.7~19.0%, 45  $\mu\text{m}$  以下が73.4~74.4%となった。

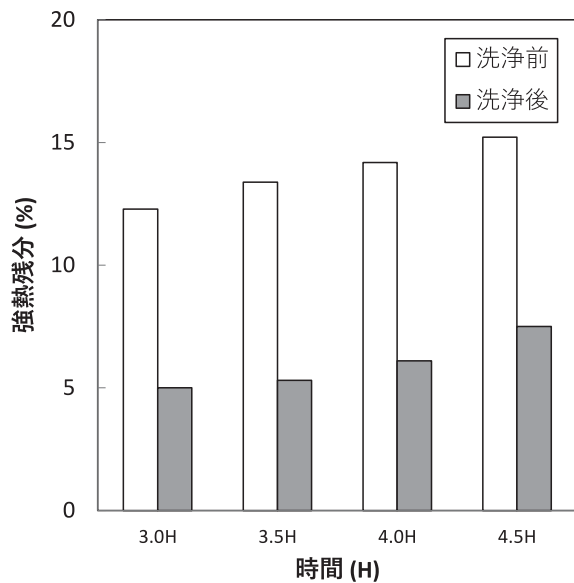


図1 酸洗浄前後の各活性炭の強熱残分

表1 各活性炭の粒度

	4.0H	4.5H	5.0H	5.5H
~75 $\mu\text{m}$	8.1	7.5	7.6	8.1
75~45 $\mu\text{m}$	18.2	18.1	19.0	17.7
45 $\mu\text{m}$ ~	73.7	74.4	73.4	74.2

図2に各活性炭の窒素吸脱着等温線を示したIUPACの分類<sup>4)</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、各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>4)</sup>ことを意味しており、全ての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3~図5に処理時間と比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積との関係を示した。賦活処理時間が長くなるに従ってそれぞれの値は大きくなり、また決定係数

$R^2$ も0.95以上と高かった。これより酸洗浄前と同様に洗浄後の活性炭も処理時間と細孔物性は高い関係を有していることが分かった。

図6、図7に各活性炭のミクロ孔分布を示した。処理時間が4.0H、4.5Hでは0.6nm付近がピークであ

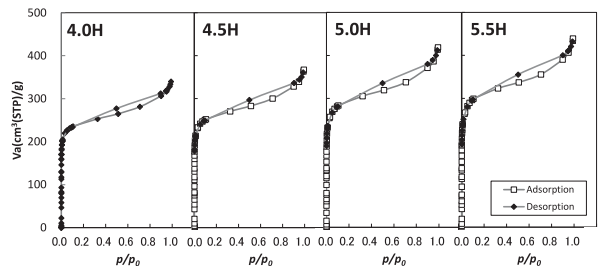


図2 各活性炭の窒素吸脱着等温線

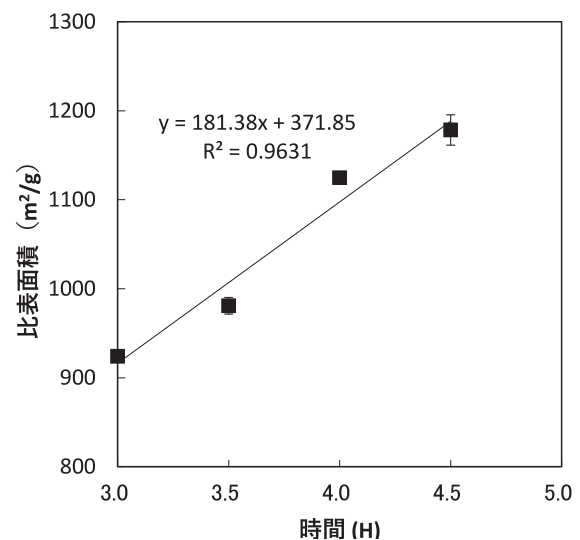


図3 時間と比表面積との関係

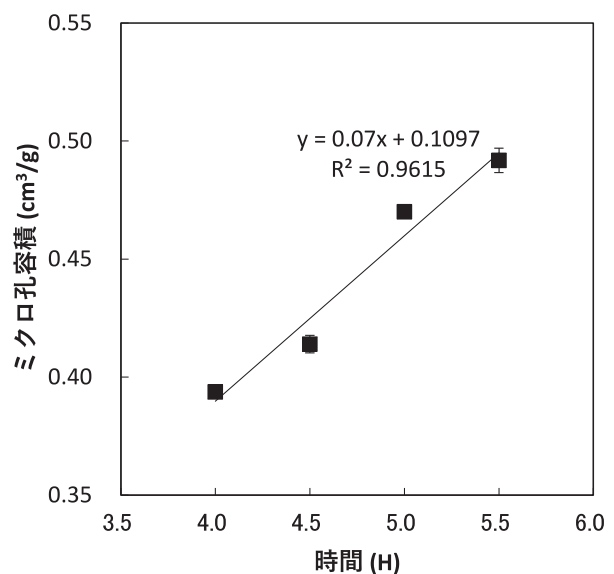


図4 時間とミクロ孔容積との関係

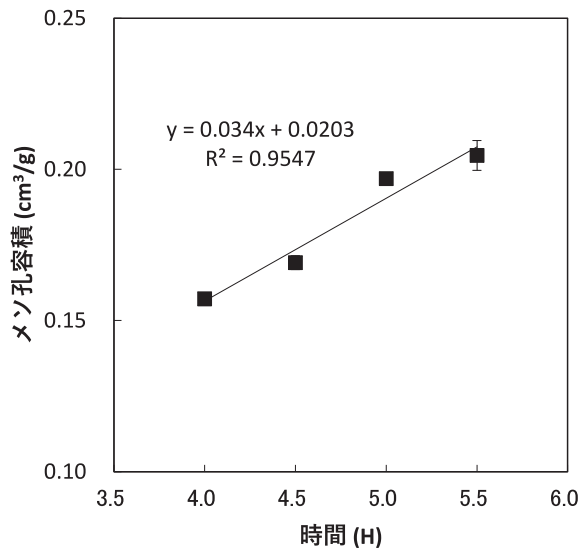


図5 時間とメソ孔との関係

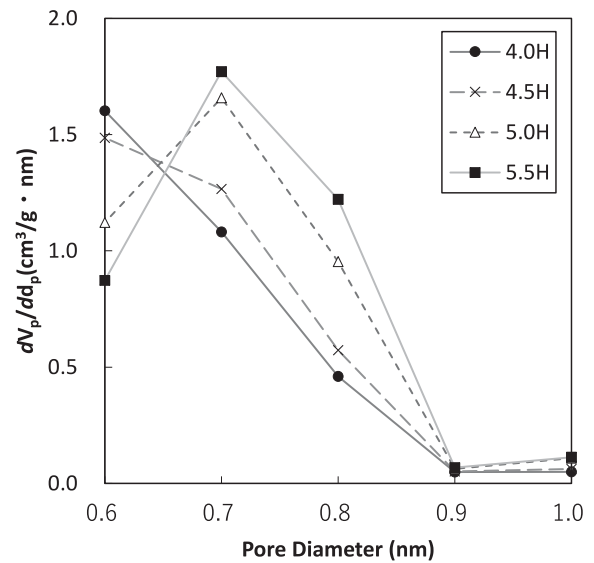


図7 各活性炭のミクロ孔分布 (0.6~1.0nm)

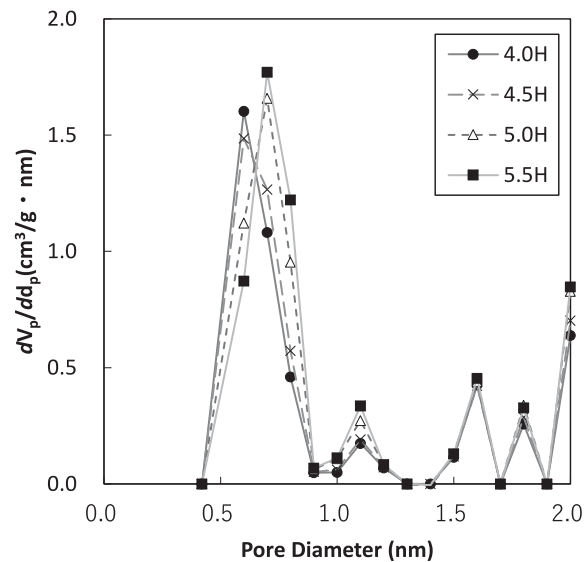


図6 各活性炭のミクロ孔分布

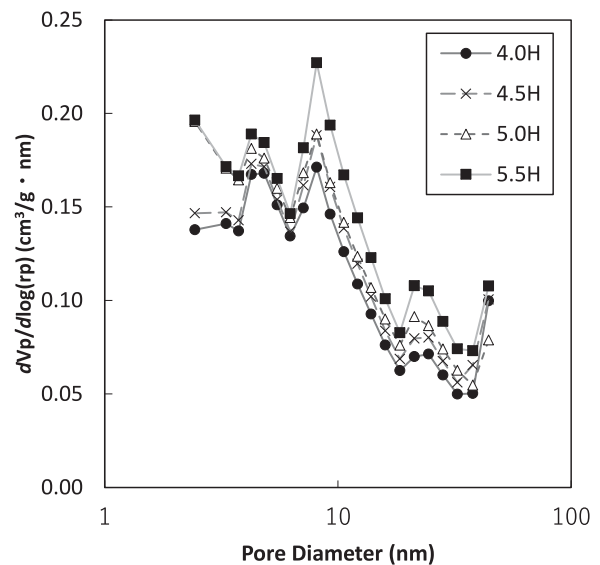


図8 各活性炭のメソ孔分布

り、時間が長くなるに従ってピークは高くなった。一方、5.0Hで0.6nmから0.7nm付近に移り、5.5Hでピークはより高くなった。図8に各活性炭のメソ孔分布を示した。メソ孔分布は全体的に徐々に大きくなった。これらの結果より、酸洗浄前と同様に洗浄後の活性炭も賦活条件を変えることで、斬新的な分布を示すことが分かった。

## おわりに

本稿では、りんご剪定枝よりペレットを作製、それより賦活処理時間の異なるペレット状の活性炭を得、

塩酸にて洗浄、ミルにて粉碎後、その細孔物性を評価し、以下の知見を得た。

(1) 賦活時間が長くなるに従って比表面積およびミクロ孔容積、メソ孔容積は大きくなり、全ての結果の決定係数  $R^2$  は0.95以上と高かった。

(2) 酸洗浄前と同様に洗浄後のりんご剪定枝活性炭も賦活時間が長くなるに従って、ミクロ孔分布のピークが大きい側に徐々にシフトし、メソ孔分布は全体的に徐々に大きくなる等、斬新的な分布を示す活性炭を得ることができた。

**引用文献**

- 1) 菅原哲, 廣瀬孝, 松崎正敏, 張樹槐: 第37回日本産業技術教育学会東北支部大会, B11
- 2) JISK1474: 活性炭試験方法. 日本工業規格, 2014
- 3) JWWAK113: 水道用粉末活性炭. 日本水道協会, 2005
- 4) 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, 令和二年度弘前大学アグリ・ライフ・グリーン分野における地域の特性・資源を活かしたイノベーション創出・人材育成事業の助成を受けたものである。

(2021. 1.18 受理)