

# 高速道路間伐材由来活性炭の細孔物性に及ぼす化学成分の影響

## Effect of chemical composition on the pore properties of activated carbon from highway thinned wood

廣 瀬 孝\*

Takashi HIROSE\*

### 概 要

本稿では、3種類の高速道路間伐材の化学成分の分析およびそれぞれの成分含有率と細孔物性との関係について検討した。その結果、本稿で用いた間伐材の強熱残分はりんご剪定枝と比較して低く、スギより高いことが分かった。比表面積およびマイクロ孔容積とマトリクス多糖、またメソ孔容積と強熱残分との関係において、高い相関性を有していることが分かった。一方、その他の成分含有率と細孔物性との関係において、相関性は確認されなかった。

キーワード：ニセアカシア, 活性炭, 成分, 比表面積, 容積, 強熱残分

### はじめに

既報では、高速道路の整備時に排出される間伐材を新たな活性炭の原料として用いることを想定し、異なる時期や収集地等のもの3種類（No. 1, No. 2, No. 3）を原料として活性炭を作製、強熱残分や細孔等の物性を比較検討することで、実用化を想定した再現性を確認した。その結果、直径やかさ密度は、各試料で大きな違いは確認されなかったが、強熱残分はNo. 3が他と比較して低い値を示した。また比表面積、マイクロ孔容積、メソ孔容積はNo. 1とNo. 2がほぼ同等だったが、No. 3は若干低い値を示した。更にマイクロ孔分布およびメソ孔分布はNo. 3が異なる分布を示した<sup>1)</sup>。これは既報で用いた高速道路の整備時に得られた3種類の間伐材が、風雨に曝されながらストックヤードに貯木され、それによって貯木期間中に何らかの影響（腐朽菌等）を受けたため、それぞれの試料において木材の化学成分の割合に相違が生じた可能性があると考えられた。

本稿では、3種類の間伐材の化学成分の分析を行い、それぞれの成分含有率と細孔物性との関係について検討した。

### 実験方法

#### 2.1 試料の作製

##### 2.1.1 ペレットの作製

ペレットは、10mmのスクリーンを通過した3種類（No. 1, No. 2, No. 3）の高速道路間伐材から得られたチップを用いた。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/h、回転数60rpm、目標直径を6mmとして行った。

##### 2.1.2 活性炭の作製

活性炭の原料として、2.1.1で作製した間伐材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7000gを投入し、そこに室温20°Cで10 kPaの窒素ガス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)式より算出した。

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

賦活処理は、炭素化と同じく活性炭製造実験機

\*弘前大学教育学部技術教育講座

Department of Technology Education, Faculty of Education, Hirosaki University

(MET社製)を用いて、キルン容器に炭素化物2000gを投入し、そこに室温20°Cで10 kPaの窒素ガス100L/minを流通、キルン容器内が850°Cに達した段階で、同じく室温20°Cで水12m L/minを注入、270分の条件で賦活し、活性炭を作製した。

## 2. 2細孔構造の評価

比表面積、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°C, 5時間脱気後に-196°Cでの窒素吸脱着等温線を測定し、BET法により比表面積:  $S_N$  ( $m^2/g$ ), BJH法によりメソ孔容積:  $V_N$  ( $cm^3/g$ )を算出した。

## 2. 3 ニセアカシアの化学分析

2.1.1で作製したペレットの成分分析は、サイクロンサンプルミル(静岡製機社製, CSM-S1)を用いて粉末化し、粒度分布測定装置(マイクロトラックベル社製, MT3300)を用いて体積平均径 $147.7\mu m$ , 加熱乾燥式水分計(A & D社製, MS-70)を用いて含水率2.04%と計測された粉末を出発原料とした。マトリクス多糖:  $C_1$  (mg)の定量は、始めに試料100mgを2Mトリフルオロ酢酸溶液5 mLに懸濁し、121°Cで1時間酸加水分解した。放冷後ろ過し、ろ液中の全糖量をフェノール硫酸法で測定した3試料の結果を平均した。結晶性セルロース:  $C_2$  (mg)の定量は、始めにマトリクス多糖加水分解残渣を72% (w/w) 硫酸2 mLに懸濁し、常温で3時間処理した。次に3% (w/w) 硫酸となるようイオン交換水を加え、100°Cで2時間酸加水分解後、放冷後吸引ろ過し、液中の全糖量をフェノール硫酸法で測定した3試料の結果を平均した。Klasonリグニン:  $C_3$  (mg)の定量は、前記2回の酸加水分解を経て得られた酸不溶性残渣の乾燥質量を定量し、3試料の結果を平均した。各成分の含有率:  $M_x$  (%)は、それぞれの含有量:  $C_x$  ( $C_1 \sim C_3$ ) (g)から以下の(2)より算出した。

$$M_x = C_x / (C_1 + C_2 + C_3) \times 100 \quad (2)$$

強熱残分:  $Y_{Ash}$  (%)は、活性炭等1gを磁性皿に入れ、JIS K 1474<sup>2)</sup>に準じて105°C, 24時間加熱後の質量:  $W_m$  (g)および加熱炉(ADVANTEC社製, FUL230FA)で800°C, 4時間加熱後の質量:  $W_a$  (g)から以下の(3)式より算出した。なお、3試料の結果を平均した。

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

## 結果および考察

### 3. 1 基本物性

図1に各試料の成分含有率を示した。含有率は、それぞれマトリクス多糖が27.6~32.1%, 結晶性セルロースが53.4~58.5%, Klasonリグニンが14.0~17.1%の範囲となった。著者らは、既往の研究で青森県産のスギ(*Cryptomeria japonica*)とブナ(*Fagus crenata Blume*)のそれぞれの成分含有率を測定し、マトリクス多糖20%程度, 結晶性セルロース50%程度, 結晶性セルロースは30%程度であったと報告している<sup>3)</sup>。これより、本稿で用いた間伐材は、スギ等と比較してマトリクス多糖および結晶性セルロースは高く、Klasonリグニンは低いことが分かった。

図2に各試料の強熱残分を示した。強熱残分はNo. 2が最も高く、1.31%であった。一方、No. 3が最も低く、0.94%であった。著者らは、既往の研究でキャピタ用活性炭を作製するために用いたりんご剪定枝ペレットの強熱残分は、2.6%であったと報告している<sup>4)</sup>。また、スギの強熱残分は0.46%と報告している<sup>3)</sup>。これより、本稿で用いた試料の強熱残分はりんご剪定枝と比較して低く、スギより高いことが分かった。

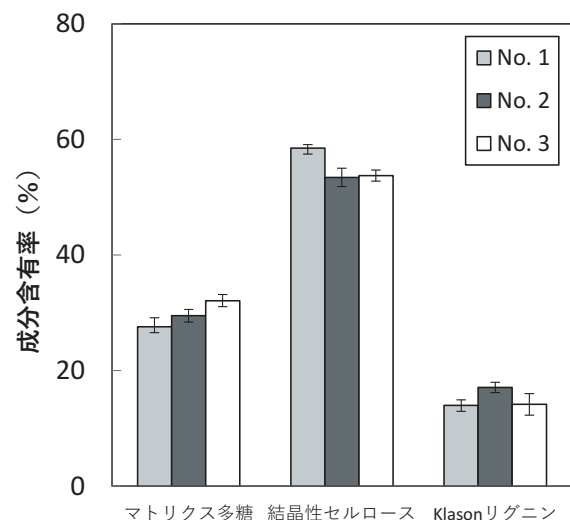


図1 各試料の成分含有率

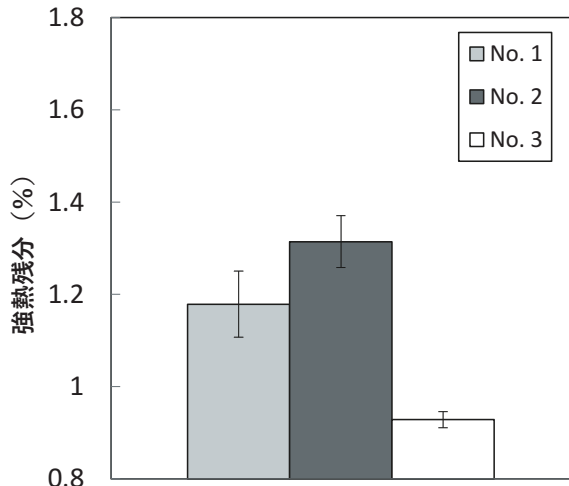


図2 各試料の強熱残分

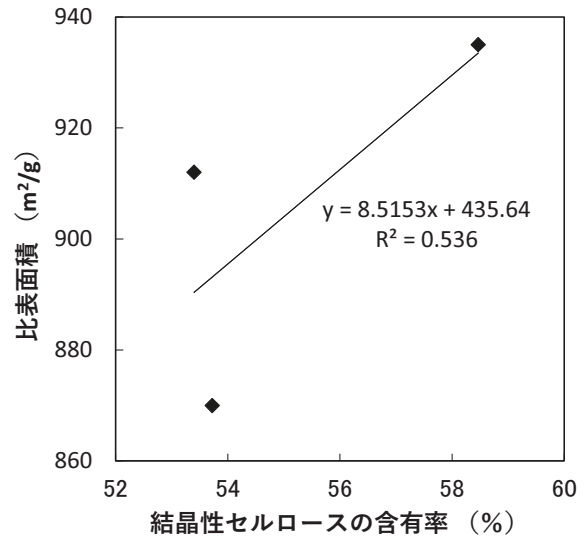


図4 結晶性セルロースと比表面積との関係

### 3.2 細孔物性と化学成分について

図3～図6に比表面積と成分含有率との関係を示した。比表面積はマトリクス多糖の含有率が高くなるに従って低くなる傾向を示した。また、決定係数  $R^2$  が0.993と高く、高い相関性を有していることが分かった。また、結晶性セルロースおよび強熱残分の含有率が高くなるに従って、高くなる傾向を示した。しかし決定係数  $R^2$  が0.536および0.576と低く、相関性を有していないことが分かった。一方、Klason リグニンの含有率が高くなっても大きくはならず、また決定係数  $R^2$  が0.013と低いことより、相関性は低いと考えられた。

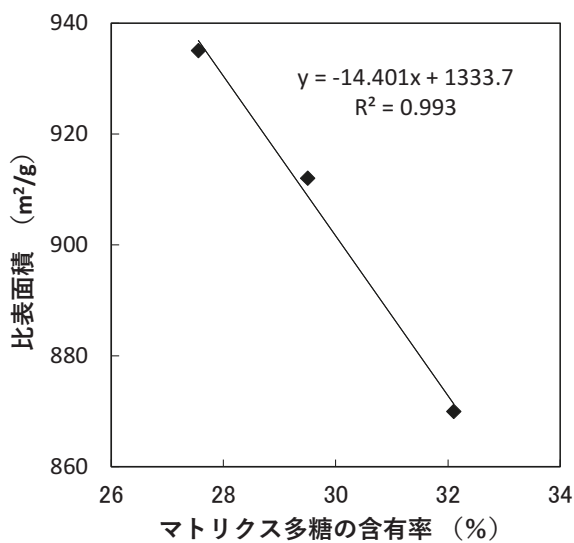


図3 マトリクス多糖と比表面積との関係

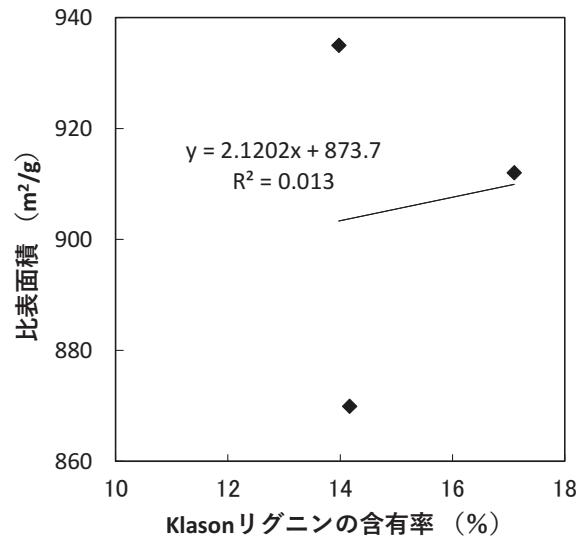


図5 Klason リグニンと比表面積との関係

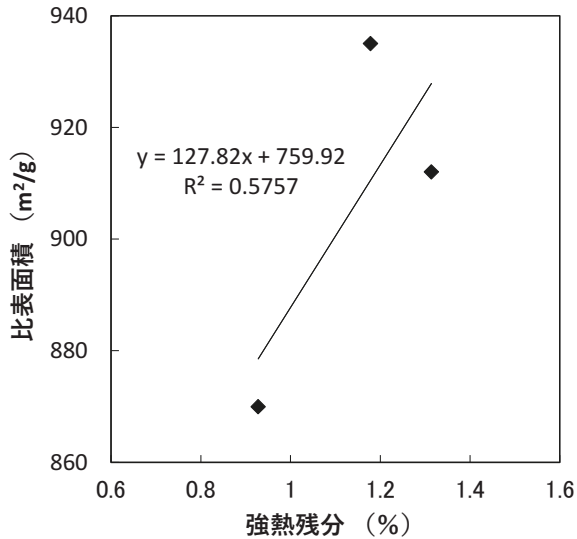


図6 強熱残分と比表面積との関係

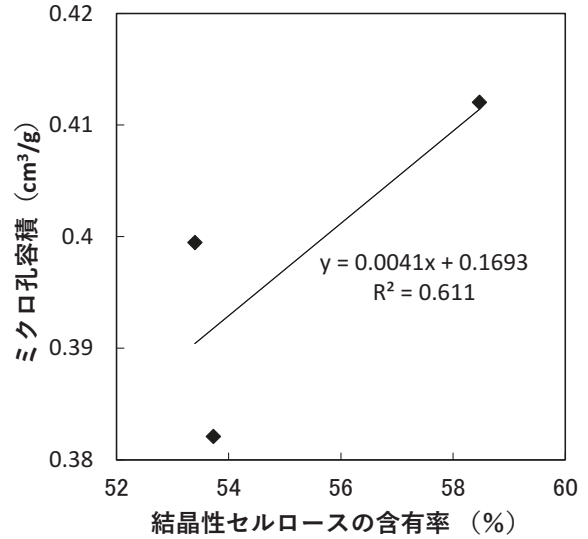


図8 結晶性セルロースとマイクロ孔容積との関係

図7～図10にマイクロ孔容積と成分含有率との関係を示した。比表面積との同じくマイクロ孔容積はマトリクス多糖の含有率が高くなるに従って低くなる傾向を示した。決定係数  $R^2$  が1.000と高く、高い相関性を有していることが分かった。また、結晶性セルロースおよび強熱残分の含有率が高くなるに従って、高くなる傾向を示した。しかし決定係数  $R^2$  が0.611および0.501と低く、相関性を有していないことが分かった。一方、Klason リグニンの含有率が高くなっても大きくはならず、また決定係数  $R^2$  が0.001と低いことより、相関性は低いと考えられた。

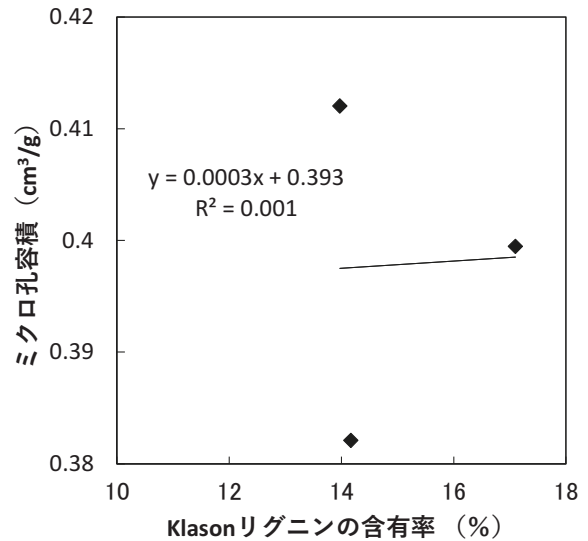


図9 Klason リグニンとマイクロ孔容積との関係

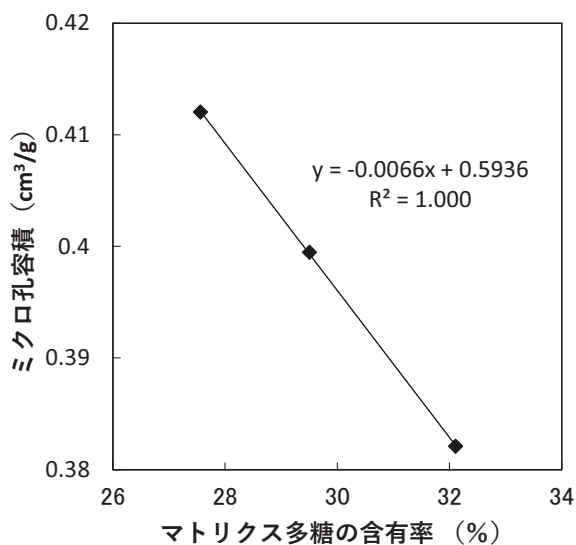


図7 マトリクス多糖とマイクロ孔容積との関係

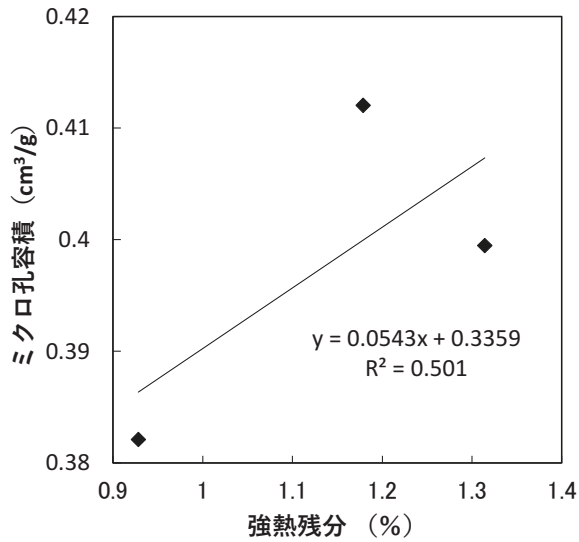


図10 強熱残分とミクロ孔容積との関係

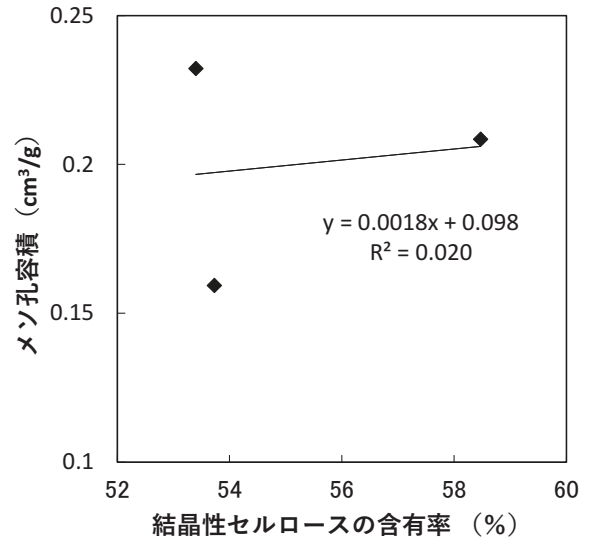


図12 結晶性セルロースとメソ孔容積との関係

図11～図14にメソ孔容積と成分含有率との関係を示した。マトリクス多糖および Klason リグニンの含有率が高くなるに従って、高くなる傾向を示した。また、決定係数  $R^2$  が0.521および0.508とあまり高くなく、あまり相関性を有していないことが分かった。結晶性セルロースは含有率が高くなっても大きくはならず、また、決定係数  $R^2$  が0.020と低いことより、相関性は低いと考えられた。一方、強熱残分が高くなるに従ってメソ孔容積は大きくなる傾向を示した。また、決定係数  $R^2$  が0.999と高く、高い相関性を有していることが分かった。

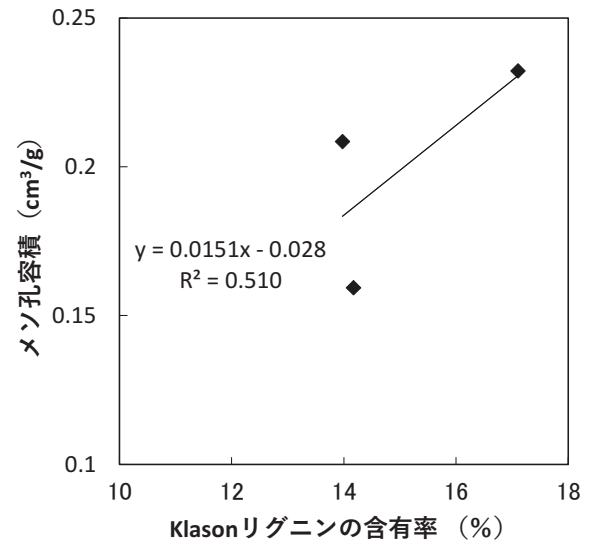


図13 Klason リグニンとメソ孔容積との関係

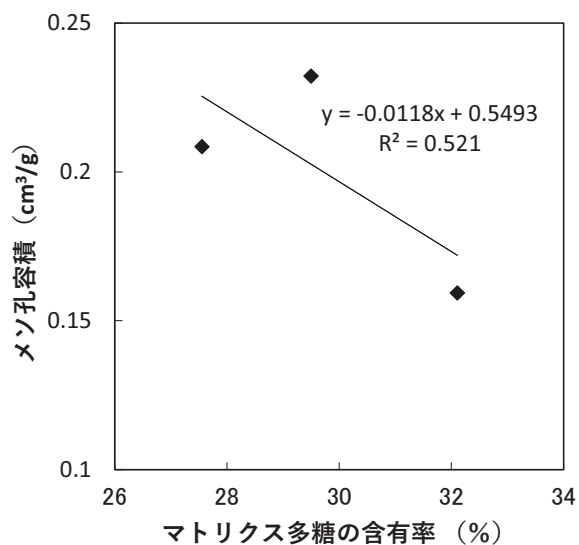


図11 マトリクス多糖とメソ孔容積との関係

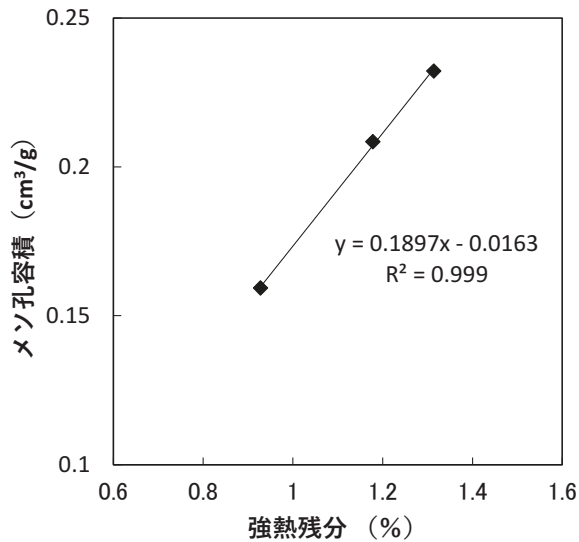


図14 強熱残分とメソ孔容積との関係

#### おわりに

本稿では3種類の高速道路間伐材の化学成分の分析およびそれぞれの成分含有率と細孔物性との関係について検討した結果、以下のような知見を得た。

- 1) 間伐材の強熱残分はりんご剪定枝と比較して低く、スギより高いことが分かった。
- 2) 比表面積およびマイクロ孔容積とマトリクス多糖、メソ孔容積と強熱残分との関係において、高い相

関性を有していることが分かった。また、その他の成分の含有率と細孔物性との関係において、相関性は確認されなかった。

#### 引用文献

- 1) 廣瀬 孝, 菅原 哲, 平井秀樹: 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, 弘前大学教育学部紀要124号, pp.71-76, 2020
- 2) JISK1474: 活性炭試験方法. 日本工業規格, 2014
- 3) 木村 敬, 廣瀬 孝, 叶 旭君, 園木知典, 小田 昭浩, 張 樹槐: 成形圧力の異なるバイオコークスの物理的・化学的変化に関する研究, 日本素材物性学雑誌, 第29巻, 第1/2号, pp.7-11, 2018
- 4) 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, 第29巻, 第1/2号, pp.12-16, 2018

**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. 8. 24 受理)