

論文

廃棄物系木質バイオマス为原料とした活性炭の試作実験

萩原 利哉*¹⁾ 瓦田 研介*²⁾ 井上 潤*¹⁾ 杉森 博和*²⁾ 白石 稔*³⁾ 渡辺 昭*³⁾

Manufacturing of activated carbon made from waste woody biomass

Toshiya Hagiwara*¹⁾, Kensuke Kowarada*²⁾, Jun Inoue*¹⁾, Hirokazu Sugimori*²⁾, Minoru Shiraishi*³⁾, Akira Watanabe*³⁾

Waste woody biomass such as bark has been incurred in Tokyo. In this study, we aimed to develop economical and high quality adsorbents made from waste woody biomass, and we enlarged the amount of activated carbon production in several kg with the aid of manufacturers for practical use. In lab-scale, we achieved high quality activated carbon from the pellets whose mixing ratio of wood chip and waste bark was 3:1. In this experiment, we made activated carbons in two compositions, that is, “A composition (wood powder and waste bark is 3:1)” and “B composition (wood powder only)”. As a result, we succeeded in activated carbons manufacturing of several kg, but there were some issues in each process. In the granulation process, strength of “A composition” pellets was fragile. In the carbonization process, a part of each composition char became a powder. In the activating process, the yield of “A composition” activated carbon was low. To get better performance, it is necessary to sort out some issues in each process, such as pellets strength and selection of machine type etc.

キーワード：活性炭，廃樹皮，廃棄物系木質バイオマス

Keywords : activated carbon, bark, waste woody biomass

1. まえがき

東京都では，廃樹皮などの廃棄物系木質バイオマスが発生しているが，その多くが十分に有効利用されていないことが課題となっている。一方，平成16年に大気汚染防止法が改正され⁽¹⁾，塗装工場などから排出されるVOC（揮発性有機化合物）の排出基準について，大規模事業所は法規制（例：排気風量100,000m³/h以上の吹付塗装施設はVOC排出基準700ppmC），中小規模事業所は自主的取組とするベストミックスの手法が導入された。規制対象外である中小企業においてもVOC処理装置の導入を促進するためには，装置のコンパクト化・低価格化と共に，安価で高性能なVOC吸着材の開発が望まれる。代表的な気相用のVOC吸着材として活性炭が挙げられるが，その原料としては，ヤシガラ，石炭などが用いられ，原料や製造方法によって細孔構造や比表面積が異なることが知られている⁽²⁾。

筆者らは⁽³⁾，都内で発生する未利用・廃棄物系木質バイオマスを原料とした安価で高性能な環境浄化用吸着材の開発を目的として，製造量約50gのラボスケール実験において，製材や建材に不向きな低質材の木部チップおよび廃樹皮の混合比率が重量比3：1の割合で混合したペレットを800℃で炭化，1000℃で水蒸気賦活処理を行って活性炭を製造した。その結果，高い比表面積を持ち，VOC吸着特性に優れ

た活性炭が得られた。活性炭製造量を数kgにスケールアップした試作実験を行い，製造した活性炭の性能および得られた知見について報告する。

2. 実験

2.1 原料と製造条件 活性炭の原料は，東京都多摩地域産材の木粉（有限会社島田小割製材所）を木部，廃樹皮（多摩木材センター）を樹皮として用いた。原料の配合は，ラボスケール実験で高い比表面積とVOC吸着性能が得られた木部と樹皮の混合比率が重量比3：1の条件（以下A配合とする）および木粉のみの条件（以下B配合とする）の2条件とした。

2.2 活性炭製造工程 本研究での活性炭製造工程は，原料をペレット化する造粒工程，ペレットを炭化物にする炭化工程，炭化物を活性炭にする賦活工程の3工程とした（図1）。ここで，それら3工程をダイネン株式会社およびメーカー3社と協力して，活性炭を製造した。



図1. 活性炭製造工程

*1) 地域結集事業推進部

*2) 資源環境グループ

*3) NPO法人日本炭化研究協会

(1)造粒工程 造粒工程は、株式会社テクノパウダルトン（福島県いわき市）と協力して行った。前処理として、パルペライザー（不二パウダル㈱製 FXB-3 型）を用いて樹皮を粉碎し、ハイスピードミキサー（深江工業㈱製 FS-200 型）を用いて木部と粉碎した樹皮を 3 : 1 の混合比で 1 分間混合したものを A 配合の原料とした。B 配合の原料は木部のみのため、そのまま使用した。ディスクペレッター（不二パウダル㈱製 F-40 型、図 2）を用いて A 配合および B 配合の原料を $\phi 5\text{mm}$ 、長さ約 10mm の形状に造粒成形した後、振動篩（㈱ダルトン製 702 型）を用いて分級した。篩上に残ったペレットを炭化物の原料に使い、篩下の粉化原料については再度造粒した。製造したペレットについて、かさ密度測定およびサンプル約 5g 当たりの含水率測定を行った。かさ密度は 1L ステンレス容器にサンプルを投入し、0.1mg まで計量し算出した。含水率測定には赤外線式水分計（Kett 製 FD-600）を使用した。



図 2. ディスクペレッター（造粒工程）

(2)炭化工程 炭化工程は、明和工業株式会社（石川県金沢市）と協力して行った。連続式炭化炉（明和工業㈱製 MES20CP 型、図 3）を用いて A 配合および B 配合のペレットを 800°C 、滞留時間を 1 時間および 2 時間で炭化処理を行った後、目開き $\phi 2\text{mm}$ の篩を用いて分級し、篩上に残ったペレット状炭化物を賦活工程の原料とした。製造した炭化物について、かさ密度測定およびサンプル約 10g 当たりの含水率測定を行った。かさ密度は 10L バケツにサンプルを投入し、0.1kg まで計量し算出した。含水率測定には赤外線式水分計（Kett 製 FD-600）を使用した。固定炭素量測定は JIS M 8812 に準拠して行った。



図 3. 連続式炭化炉（炭化工程）

(3)賦活工程 賦活工程は、中外炉工業株式会社（大阪府堺市）と協力して行った。電熱式ロータリーキルンテスト炉（中外炉工業㈱製、図 4）を用いて A 配合および B 配合の炭化物を 850°C 、滞留時間を 2 時間、3 時間および 4 時間、水蒸気量 12kg/h で賦活処理を行い、活性炭を製造した。製造した活性炭について、かさ密度測定を行った。かさ密度は 500ml ステンレス容器にサンプルを投入し、0.1mg まで計量し算出した。



図 4. 電熱式ロータリーキルンテスト炉（賦活工程）

2.3 活性炭性能評価 製造した A 配合および B 配合の活性炭について、自動ガス蒸気吸着量測定装置（日本ベル㈱製 BELSORP 18Plus-T）を用いて液体窒素温度における窒素吸着量を測定し、吸着等温線を作成した。作成した吸着等温線から比表面積および細孔容積を算出した。なお、比表面積は BET 法により算出し、細孔の中でも細孔径 2nm 以下のマイクロ孔容積は MP 法、細孔径 2~50nm のメソ孔容積は BJH 法により算出した。

3. 結果および考察

3.1 各工程結果

(1)造粒工程 表1に造粒工程結果を示す。ここでの収率はウェットベースにおける原料処理量に対するペレット収量の割合である。A配合ペレットはB配合ペレットと比較すると、かさ密度が小さく、含水率が高かった。造粒工程において、A配合ペレットは二種類の原料を使用しており、B配合ペレットと同じ製造条件では造粒できなかった。そこで、軸回転速度を下げた結果、A配合ペレットでも造粒可能になったが、造粒速度はB配合ペレット製造時の二倍となった。その結果、A配合ペレットはディスクペレッター内部での滞留時間が短くなり、圧縮不足で強度が脆く、かさ密度が小さくなったと考えられる。また、圧縮による発熱が少なく、水分の蒸発が少なかったために、含水率が高くなってしまったと考えられる。

硬度のあるペレットを製造するためには、原料によって軸回転速度や含水率の調整など、最適な造粒条件を検討する必要がある。

表1. 造粒工程結果

配合	処理量 (kg)	収量 (kg)	収率 (%)	かさ密度	含水率 (%)
A (木部：樹皮=3：1)	612	540	88.2	0.53	13.9
B (木部のみ)	740	510	68.9	0.64	3.9

(2)炭化工程 表2に炭化工程結果を示す。表中、炭化物添え字の数字は炭化時の滞留時間を示す。ここでの収率はドライベースにおけるペレット処理量に対するペレット状炭化物収量の割合である。炭化物についてもペレット同様、A配合炭化物はB配合炭化物よりもかさ密度が小さかった。固定炭素量は一般的に炭化が進むに従って増加するが、本実験においては滞留時間を1時間、2時間と変化させても、A配合、B配合共に大きな差は見られなかった。このことから炭化時の滞留時間は1時間で十分であることがわかった。

炭化物全収量中の粉化した割合は、A配合炭化物が約50%、B配合炭化物が約27%であり、A配合炭化物の方が粉化した割合は多かった。本実験で使用した炭化炉は、炭化物を取り出し口へと送るために、炉内にスクリー型の羽根が付いているが、羽の回転によって炭化物を送り出す際に物理的に壊れてしまったと考えられる。特にA配合ペレットはかさ密度が小さかったため、粉化しやすく、粉化した量が多くなってしまったと考えられる。ペレット状炭化物の収率を増やすためには、使用するペレットの硬度や炭化炉内部の形状に注意する必要がある。

表2. 炭化工程結果

炭化物*	滞留時間 (h)	処理量 (kg)	収量 (kg)	収率 (%)	含水率 (%)	かさ密度	固定炭素 (%)
A _I	1	264.3	33.9	12.8	3.1	0.31	92.3
A _{II}	2	52.1	6.1	11.7	4.3	0.30	94.4
B _I	1	278.0	54.4	19.6	2.9	0.43	94.3
B _{II}	2	68.5	14.4	21.0	3.6	0.45	94.6

※炭化物添え字の数字は炭化時の滞留時間を示す

(3)賦活工程 表3に賦活工程結果を示す。表中、活性炭添え字の数字は炭化時および賦活時の滞留時間を示す。ここでの収率はドライベースにおけるペレット状炭化物処理量に対する活性炭収量の割合である。A配合活性炭の収率はB配合活性炭よりも全体的に低かった。かさ密度の小さいA配合炭化物は炉の回転によって粉化しやすいため、賦活反応による炭素質の消費が進みやすくなった結果、A配合活性炭の収率が低くなってしまったと考えられる。

滞留時間と収率において、B配合活性炭は賦活時の滞留時間の増加するにより収率は低下した。A配合活性炭においても3時間から4時間と滞留時間の増加により収率が低下した。しかし、A配合活性炭の2時間における収率は、3時間における収率46.1%よりも高くなると予想されたが、実際は43.6%と低くなってしまった。これは、賦活工程において、一番初めにA配合炭化物を2時間滞留させて賦活を行ったが、その際の賦活炉内の雰囲気安定しておらず、炉内中の酸素を十分に置換できなかったことや、水蒸気が過剰になったことなどが原因と考えられる。収率向上のためには、活性炭製造前に炉内の空気を完全に置換するなど、炉内雰囲気を十分に安定させる必要がある。

表3. 賦活工程結果

活性炭*	滞留時間 (h)	処理量 (kg)	収量 (kg)	収率 (%)	かさ密度
A _I -2	2	5.98	2.60	43.6	0.18
A _I -3	3	5.98	2.75	46.1	0.20
A _I -4	4	5.98	2.56	42.8	0.19
B _I -2	2	5.94	4.24	71.4	0.36
B _I -3	3	5.94	3.56	59.9	0.34
B _I -4	4	5.94	3.07	51.7	0.33

※活性炭添え字の数字は、炭化時および賦活時の滞留時間を示す

3.2 活性炭性能評価 図5に活性炭の収率と BET 比表面積の関係を示す。ここでの収率は原料ペレットに対する活性炭収量の割合である。図 5 より、収率は異なるが、A 配合および B 配合活性炭の BET 比表面積は同程度で、高い比表面積は得られなかった。本実験で使用したロータリーキルンの最高使用温度は 850°C だったが、より高温での賦活が可能なロータリーキルンを使用すれば、BET 比表面積の向上が期待される。

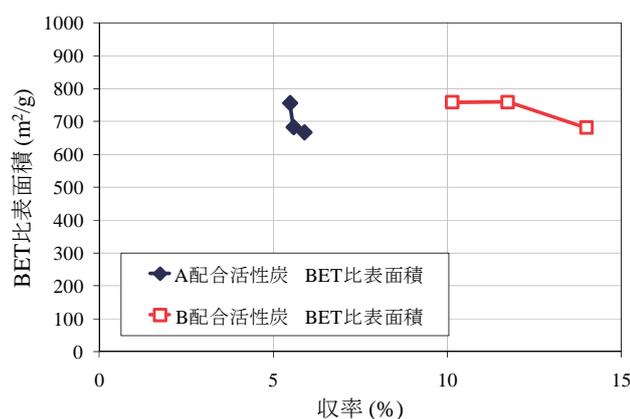


図 5. 収率と BET 比表面積の関係

次に、滞留時間 4 時間で製造したそれぞれの配合の活性炭の細孔容積と BET 比表面積の関係を図 6 に示す。図 6 より、A 配合活性炭および B 配合活性炭を比較すると、BET 比表面積およびマイクロ孔容積に大きな違いは見られなかったが、メソ孔容積は A 配合活性炭の方が大きかった。また、気相用の VOC 吸着材としてよく用いられる市販ヤシガラ活性炭の実測値およびおが粉を原料とした木質系活性炭の文献値⁽⁴⁾を A 配合活性炭とを比較すると、マイクロ孔容積および BET 比表面積は市販ヤシガラ活性炭が最も大きく、A 配合活性炭は木質系活性炭よりも小さかったが、メソ孔容積は市販ヤシガラ活性炭が最も小さく、A 配合活性炭は木質系活性炭よりも大きかった。樹皮活性炭はマイクロ孔が発達し、メソ孔が少ないという報告もあるが⁽⁵⁾、前報で得られた樹皮活性炭はメソ孔容積が大きかった。賦活ガスや賦活温度等活性炭の製造条件の違いによると考えられる。また、メソ孔は吸着速度を支配するため⁽⁶⁾、メソ孔が発達しているという細孔構造の特徴は、吸着速度に対し有利と期待される。

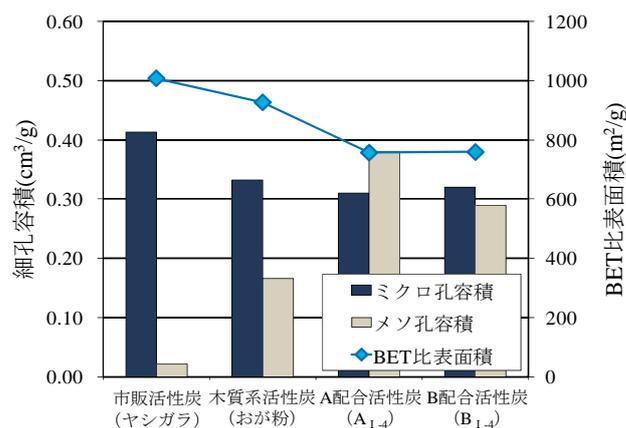


図 6. 細孔容積と BET 比表面積の関係

4. まとめ

活性炭製造の実用化に向けて、木部と樹皮の混合比率が重量比 3 : 1 の条件 (A 配合) および木部のみの条件 (B 配合) の 2 条件で、活性炭製造量が数 kg にスケールで試作実験をメーカー協力のもとで行った。

造粒工程では A 配合ペレットの造粒条件の検討が不十分であったため、かさ密度が小さく、含水率が高くなってしまった。さらに、炭化工程では炭化炉の構造により、炭化物の一部が崩れて粉末状になってしまったことや、賦活工程では賦活炉内雰囲気安定せず、A 配合活性炭の収率が低くなってしまったことなどの問題点が見つかった。また、本実験で製造した活性炭は、賦活温度が低かったことなどが原因で、BET 比表面積や細孔容積が小さくなってしまったと考えられる。これらの問題点を改善するためには、ペレット強度の向上や、構造や設定可能温度などの機械の性能を十分に考慮して製造を行う必要がある。

謝辞

本研究は、(独) 科学技術振興機構 (JST) 東京都地域結集型研究開発プログラム「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」のもとで実施されました。感謝をもってここに記します。

(平成 22 年 7 月 7 日受付, 平成 22 年 10 月 20 日再受付)

文 献

- (1) 環境省：「大気汚染防止法の一部を改正する法律案」の閣議決定について (2004-3-8)
<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=4763>
- (2) 真田雄三, 鈴木基之, 藤元薫：「新版活性炭 基礎と応用」, 講談社, pp.55 (1992)
- (3) 東京都地域結集型研究開発プログラム「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」成果集, pp.7-8 (2010)
- (4) 井原真也, 高阪務：JP 特開 2003-342014(2003)
- (5) 進藤隆世志, 工藤宏隆, 北林茂明, 小沢泉太郎：「CO₂ 賦活スギ樹皮活性炭の特性評価」, 素材物性学雑誌, Vol.16, No.1, pp.27-34 (1993)
- (6) 荻野圭三：「炭素系吸着剤の表面改質と吸着特性」, 表面, Vol.29, No.6, pp.448-459 (1991)