

不織布状活性炭の選択吸着性付与技術の開発

島上祐樹^{*1}、池上大輔^{*1}、市川 進^{*2}

Development of Technology to Activated Carbon Nonwoven of Selection Adsorption Performance

Yuki SHIMAKAMI^{*1}, Daisuke Ikegami^{*1} and Susumu Ichikawa^{*2}

Mikawa Textile Research Centre, AITEC^{*1*2}

繊維廃棄物を反毛、不織布加工したものを炭化賦活処理し不織布状活性炭を作成した。ここで得られる活性炭はシート状で、高強度でしなやかな特徴をもつ。更に、各種酸化剤を用いた表面化学処理によって活性炭表面の化学構造を修飾し、選択吸着性を付与することを試みた。官能基の定量解析から表面化学処理によりカルボキシル基などの極性官能基が活性炭表面に形成されたことが明らかになった。更に、この素材の吸着性能を評価した結果、通常の活性炭では吸着しにくいアンモニア等の塩基性ガスや硫化水素などの酸性ガスに対する吸着性能の向上が確認された。これらの結果から揮発性有機化合物（VOC）に加えて、アンモニアなどの極性ガスにも対応した有害物質の吸着除去素材への展開が期待できる。

1. はじめに

工業分野において活性炭は非常に幅広く利用されている。不織布状活性炭は細い繊維の集合体であるため、外表面積が粒状活性炭に比べて極めて大きい。また、吸着に関与するミクロポアが表面に存在するため吸着速度が速い。空気や液体の濾過速度は、厚さや、繊維密度をコントロールすることにより制御できる。強度があれば取り扱いが容易で成形加工しやすいなどの多くの優れた特徴をもつことが期待される。形状が不織布であるため、圧力損失も小さくフィルターとして最適な材料である。現在繊維状の活性炭はフェノール繊維やセルロース繊維、ピッチ繊維など特定の原料で製造され、工業化されている¹⁾。われわれは繊維状活性炭の原料として繊維廃棄物の利用を検討してきた。

また、表面化学処理によって活性炭表面に様々な極性官能基を形成できれば、従来の活性炭では困難であった酸性もしくは塩基性ガスに対する吸着能力の向上が期待できる。悪臭物質である硫化水素やアンモニアは極性ガスである。これらのガスを効率的に除去できるようになれば活性炭フィルターとしての用途展開が広がるものと考えられる。

そこで、繊維廃棄物を反毛、不織布加工したものを炭化賦活処理し不織布状活性炭を製造する技術について検討した。

更に、作成した不織布状活性炭に表面化学処理を施して、選択吸着性、難脱着性を付与することを検討した。この素材の吸着性能を評価して、有害ガス除去剤への展開を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料作成

これまでの研究から、原料によって賦活反応の進み方に違いあることがわかっているため、レーヨン等の原料の混合割合を調整し賦活効率の向上を目指した。そのために、ニードルパンチの条件（針刺し密度、針深度、針の番手など）を検討した。

2.2 表面化学処理

比表面積（BET）900-1000m²/g、細孔径0.7-0.9nm、メチレンブルー脱色性能 100ml/g、目付 100g/m²、厚み 1.4mm の不織布状活性炭を処理試料とした。不織布状活性炭の選択吸着性を付与するため、液相及び気相での酸化処理を試みた。液相酸化は 1N 硝酸を用いた。適当な大きさに切り出した試料 4g に 200ml の硝酸を加えて、振とう恒温水槽にて 1 から 5 時間処理をした。処理後、ろ液が中性になるまで洗浄し、110 で乾燥させた。処理温度は 25 及び 60 とした。

気相酸化は、オゾンおよび空気を用いた。処理には図 1 に示すような装置を用いた。処理ガスを反応容器内に送り、15 分から 30 分間処理した。処理温度は 40 から 200 の範囲で設定した。オゾン処理に関しては、処理終了後に容器内へ空気を流し、試料に残存するオゾンを除いた。

表面化学処理による活性炭表面の化学構造の変化を把握するため、表面の酸性官能基の定量をおこなった。定量には Boehm の方法²⁾³⁾を参考にした。Boehm の方法とは、活性炭に各種のアルカリを加えて反応させ、反応後のアルカリの濃度を酸で逆

*1 三河繊維技術センター 開発技術室 *2 三河繊維技術センター 開発技術室(現尾張繊維技術センター 開発技術室)

滴定することで活性炭表面に存在する酸性官能基量を定量する方法である。1gの試料を0.1N炭酸ナトリウム、0.1N水酸化ナトリウム、0.1Nナトリウムエトキシドに加えて25℃で48時間振とうさせた。その後、上澄み液を50mlとり、0.1N塩酸で滴定した。中和点の判定はpHメータを用いた。

2.3 静的吸着特性

静的環境下、すなわち対象ガス中に試料を静置した状態での環境中のガス濃度を追跡した。対象ガスとしてアセトアルデヒド、硫化水素、アンモニア、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレンを選定した。50×50mm (0.25g) に切り出した試料を10Lテドラバッグ(アンモニアおよび硫化水素については3L)に入れ、一定濃度(アセトアルデヒド:5ppm、アンモニア:20,200ppm、硫化水素:50ppm、その他:0.5ppm)に調整した5L(アンモニアおよび硫化水素については2L)の前述ガスを封入した。一定時間経過後のガス濃度を次の方法で測定した。

アセトアルデヒド: 定量ポンプ(0.2ml/min)で3LのガスをDNPHカートリッジ(ジーエルサイエンス GLPack AERO mini)に通気させ、捕集と同時に誘導体化した。1ml/minの速度でアセトニトリルにより抽出して5mlとした。その抽出液を高速液体クロマトグラフ(ジーエルサイエンス GL7400)に注入して濃度を特定した。

硫化水素およびアンモニア: テドラバッグから直接、ガス検知管により濃度を測定した。

その他のガス: 定量ポンプ(0.2ml/min)で1LのガスをTenaxTAが充填された捕集管に通気させた。捕集管を瞬時に200℃まで昇温させ脱着した成分をガスクロマトグラフ質量分析計(島津製作所 QP5050A)にて測定した。

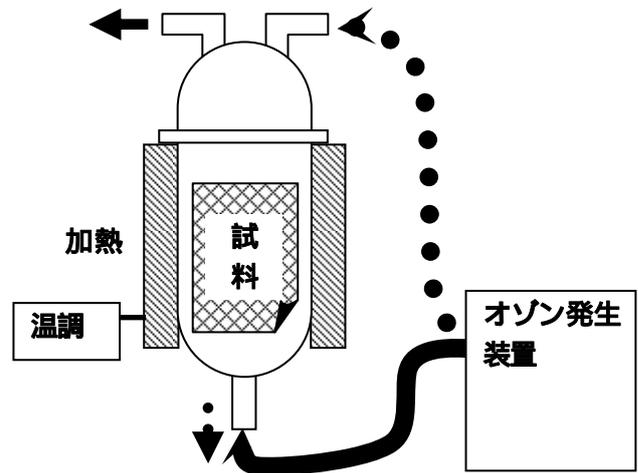
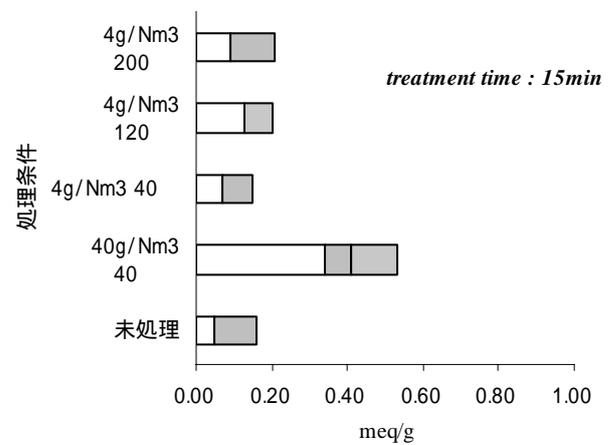
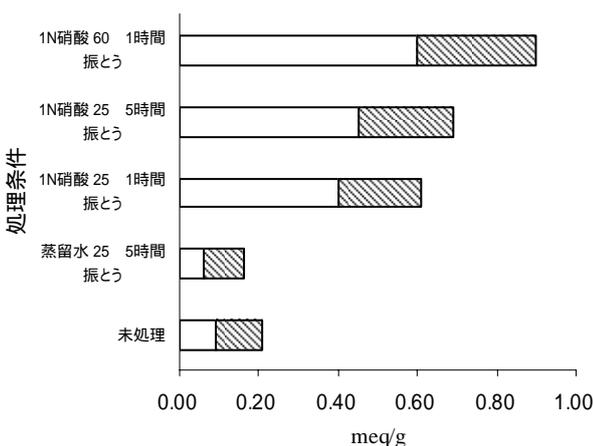


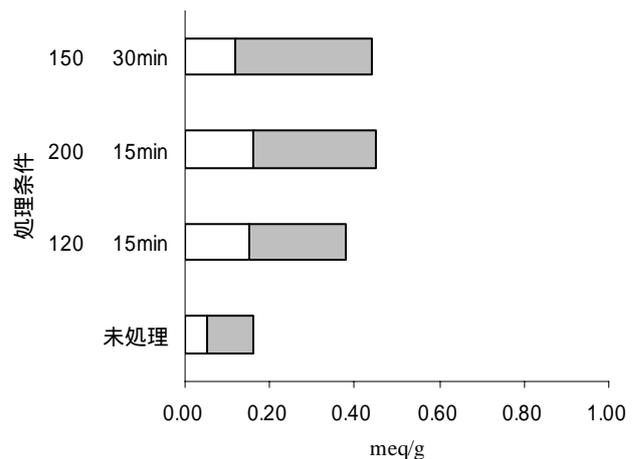
図1 オゾン処理装置の概略図



(b) □ carboxyl ■ phenolic hydroxyl ▨ carbonyl



(a) □ carboxyl ▨ phenolic hydroxyl ■ carbonyl



(c) □ carboxyl ■ phenolic hydroxyl ▨ carbonyl

図2 表面化学処理による活性炭表面の酸性官能基量の変化

(a)硝酸 (b)オゾン (c)空気

3. 実験結果及び考察

3.1 不織布状活性炭の特性評価

原料の混率をうまく調整することによって賦活効率が上がり、同じ比表面積(1000m²/g程度)を得るのに処理時間を大幅に短縮することができた。

炭化用不織布の製造条件の違いによる通気度や強度の変化はみられなかった。

3.2 表面化学処理

表面化学処理による活性炭表面に存在する官能基量の変化を図2に示した。いずれの処理によっても表面官能基の大幅な増加が確認できた。また、処理条件によって表面に形成される官能基に違いがみられた。

硝酸による液相酸化の場合、未処理の3倍の酸性官能基が表面に形成された。そのうち3分の2がカルボキシル基であった。低濃度の硝酸でかつ室温でも十分な処理効果が確認された。高温で処理した場合、室温処理に比べると官能基量は0.3meq/g程度多かったものの、処理液が変色しており活性炭の劣化が示唆された。比表面積も低下したことから、この処理条件では試料の劣化が起きることがわかった。

オゾンによる気相酸化の場合、オゾン濃度4g/Nm³での処理では酸性官能基量の変化はあまりみられなかった。処理温度を上げることで若干の増加がみられると同時に一部カルボニル基が形成された。濃度を高くした場合、未処理の3倍の酸性官能基が表面に形成された。カルボキシル基が多かったが、カルボニル基の形成もみられた。

空気による気相酸化の場合、120、15分の処理で未処理の2倍の酸性官能基が表面に形成された。温度や時間を変化させても官能基量に大きな変化はみられなかった。形成される官能基は、フェノール性水酸基が多かった。一方で、カルボキシル基は少なかった。

これらの結果から、活性炭表面に形成される官能基は処理剤により異なることがわかった。

また、官能基の導入によって、従来の活性炭では吸着が困難であった極性ガス(アンモニア、硫化水素など)の吸着性能の向上が期待できることが明らかになった。

3.3 静的吸着特性

表面官能基の定量結果から効果のみられた条件で処理した不織布状活性炭の各種ガス吸着性能を評価した。

アンモニアの吸着性能評価の結果を図3に示す。空気処理を除いて表面化学修飾によって大幅な吸着性能の向上がみられた。静置した状態でも10分間に80%以上の除去率が確認できた。表面官能基の定量結果から考察すると活性炭表面に存在するカルボキシル基がアンモニアの吸着に対して効率的に作用したためと考えられる。

硫化水素の吸着性能評価の結果を図4に示す。各々の処理による吸着性能に大きな違いはなく高い除去率が確認されたが、ア

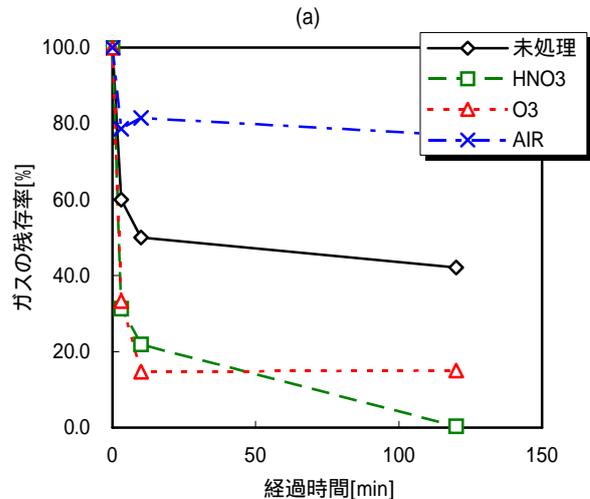
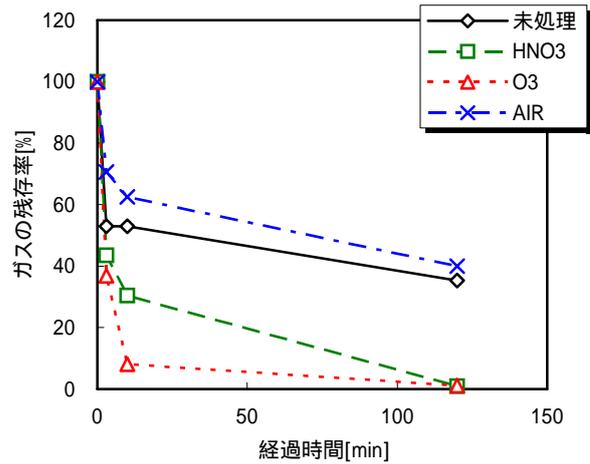


図3 不織布状活性炭の表面処理によるアンモニアに対する吸着性能の変化
(a) 初期濃度 20ppm、(b) 初期濃度 200ppm

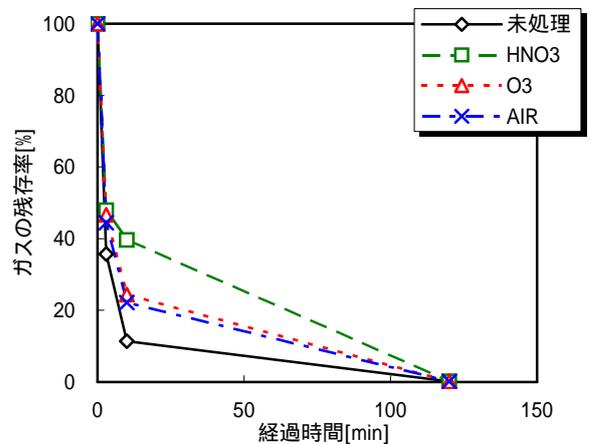


図4 不織布状活性炭の表面処理による硫化水素に対する吸着性能の変化

ンモニアの場合とは逆に未処理の方がより早く除去することがわかった。これは処理により生成される酸性官能基が同じく酸性ガスである硫化水素の吸着を阻害しているためと考えられる。

アセトアルデヒドの吸着性能評価の結果を図5に示す。いずれの処理によっても除去率の向上はみられなかった。アセトアルデヒドの除去は空気清浄機分野においてニーズが非常に高く、除去率の向上が図られると製品の優位性を大きく飛躍させることができるので引き続き検討していく必要がある。

未処理の不織布状活性炭のVOC 4種(メチルイソブチルケトン、トルエン、o、m-キシレン)に対する吸着性能評価の結果を図6に示す。いずれの成分についても非常に早い段階で50%以上のガスが吸着され、120分後には90%以上のガスが吸着された。吸着速度は対象ガスの蒸気圧に比例して増加した。また、多成分系と単成分系での除去率および吸着速度の違いはみられなかった。表面化学処理(硝酸処理)した試料についても未処理と同様の傾向がみられ、処理による大きな違いはなかった。

表面化学処理により従来の活性炭では十分に除去できない極性ガス、特にアンモニアなどの塩基性ガスに対して高い吸着性能を付与できることがわかった。アンモニアは四大悪臭の一つで、し尿、たばこ臭などの原因物質である。これらの臭気への対応としてこのような表面化学処理は有効である。

4. 結び

不織布状活性炭はシート状で、高強度でしなやかな特徴をもつ。このような従来の活性炭にはない形態的な特徴をもつ不織布状活性炭に対して、各種酸化剤を用いた表面化学処理をおこなった。この処理によって活性炭表面の化学構造を修飾し、選択吸着性を付与することを試みた。硝酸処理によりカルボキシル基が、オゾン処理により一部カルボニル基が、空気処理によりフェノール性水酸基が活性炭表面に特徴的に形成されることが明らかになった。更に、各種ガスに対する吸着性能を評価した結果、従来の活性炭では吸着しにくいアンモニア等の塩基性ガスや硫化水素などの酸性ガスに対する吸着性能の向上が確認された。これらの結果から揮発性有機化合物(VOC)に加えて、アンモニアなどの極性ガスにも対応した有害物質の吸着除去素材への展開が可能となった。

なお、本研究は(独)科学技術振興機構、豊橋技術科学大学(株)鈴木隆一商店、(株)昭和繊維、蒲郡毛織(株)東洋サービス(株)との共同研究として実施した。

文献

- 1) 島田将慶 活性炭素繊維(冬樹社)
- 2) 堤和男 新版 活性炭 第1章(講談社)
- 3) H.P. Boehm Chemical Identification of Surface Groups

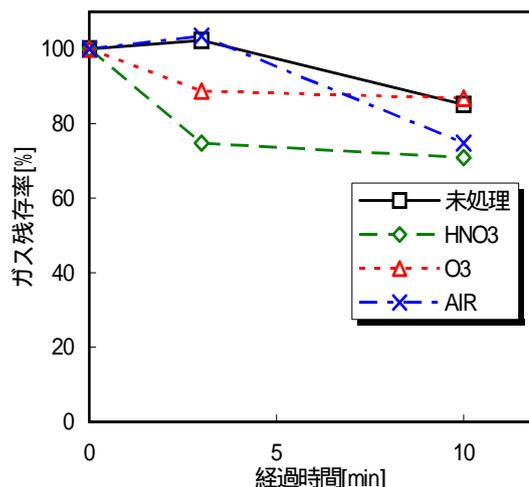
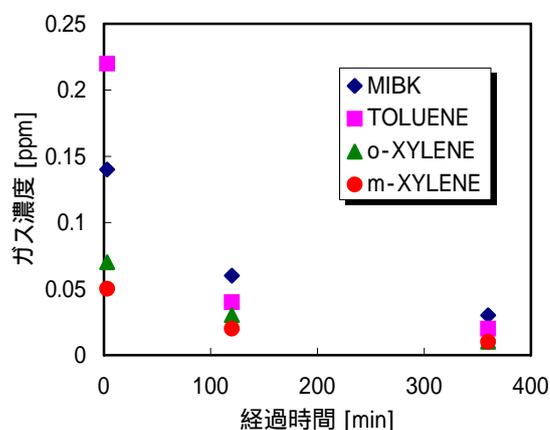
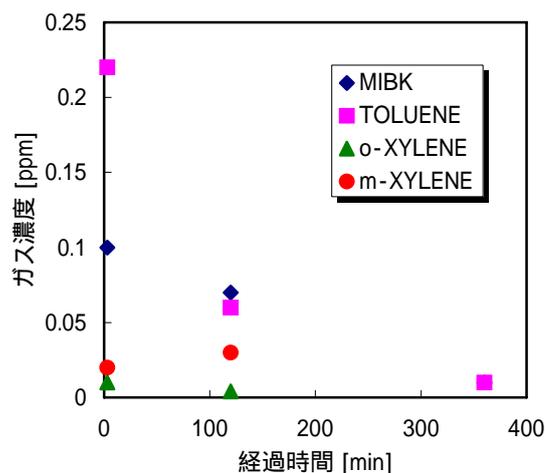


図5 不織布状活性炭の表面処理によるアセトアルデヒドに対する吸着性能の変化



(a)



(b)

図6 不織布状活性炭のVOCに対する吸着性能 (a) 多成分系、(b) 単成分系