

不織布状活性炭の高機能化技術の開発

島上祐樹^{*1}、小林孝行^{*1}、加藤和美^{*1}

Development of Technology to Activated Carbon Nonwoven of Selection Adsorption Performance

Yuki SHIMAKAMI^{*1}, Takayuki KOBAYASHI^{*1} and Kazuyoshi KATO^{*1}

Mikawa Textile Research Centre, AITEC^{*1}

本研究では、繊維廃棄物をワタに戻したもの（反毛）を原料として、高機能な不織布状活性炭を製造するための技術を開発した。開発した不織布状活性炭は市販品と比較しても遜色のない優れた吸着特性を示した。さらに、活性炭表面の化学構造を修飾して、従来の活性炭では十分に性能が得られなかった極性ガスに対する選択吸着性能を付与した。その結果、丈夫でしなやか、比表面積 1200 m²/g、単位面積あたりの重量 50-150g/m²、化学修飾による選択吸着性の特長を持つ不織布状活性炭を繊維廃棄物から製造できるようになった。この活性炭は、空気清浄機用の活性炭フィルターや自動車用活性炭フィルターへの用途展開が期待できる。

1. はじめに

活性炭は微細孔を表面にもつ多孔性炭素吸着剤である。この微細孔の存在により様々な物質を吸着することができる。

活性炭は、化学工業分野での精製、触媒、溶剤回収への利用、さらには地球環境汚染問題と関連する廃水処理、公害対策用吸着剤など広い分野にわたって注目されてきている。活性炭は粉末、粒状、繊維状など様々な形状のものが市販されている。

その中でも、繊維状活性炭は不織布や織物など、表面積が極めて大きく通気性がある等の形態的特徴を生かし、今後の用途展開が期待されている。しかし、市販の不織布状活性炭製造用の原料繊維は特殊なものであるために、製品は高価となり用途も限定されている。

本研究では、繊維廃棄物をワタに戻したもの（反毛）を原料として、不織布状活性炭を製造するための技術を検討した。

さらに、活性炭表面の化学構造を修飾して、従来の活性炭では十分に性能が得られなかった極性ガスに対する選択吸着性能を付与させることを検討した。

2. 実験方法

2.1 試料作成

原料となる繊維廃棄物は数インチにカットした後、廻し切り反毛機によりワタ（反毛）とした。得られた反毛をカード機に通してウェブを形成し、ニードルパンチ機にて不織布を作成した。

不織布の単位面積あたりの重量を 300g/m²、厚みを 1.6mm に設定した。賦活効率の向上を図るため、市販の防炎剤を含浸、乾燥させたのち、250℃にて熱処理を施した。この不織布を炭化用不織布とした。

炭化用不織布は窒素雰囲気中 500℃で 1 時間維持した後、900℃に昇温して水蒸気を導入して賦活した。賦活後、100℃以下になるまで冷却したものを試料とした。炭化・賦活処理は不織布用焼成炉（(有)マツキ科学 GT-500 型）を使用した。

2.2 特性評価

得られた不織布状活性炭のよう素吸着性能は日本工業規格 繊維状活性炭試験方法（JIS K 1477）に準拠して評価した。

つまり、0.05mol/l よう素溶液 50ml に対し、吸着後のヨウ素残留濃度範囲が 2.5g/l のよう素残留濃度を含むように活性炭試料を加え、室温で 15 分間吸着させる。吸着後のよう素残留濃度とヨウ素吸着量との関係をフロイドリッヒ式の対数式によりプロットし吸着等温線を作成する。このプロットからよう素残留濃度が 2.5g/l のときの吸着量 (mg/g) を求めて、よう素吸着性能とした。

細孔特性は、自動比表面積・細孔径分布測定装置（日本ベルセル Belsorp-mini）を用いて評価した。77K における窒素吸脱着等温線を作成した。相対圧が 0.1 以下の領域における吸着量から BET プロットを作成した。このプロットから計算により BET 比表面積を算出した。t 法により内部および外部表面積、MP 法により細孔径分布を評価した。

*1 三河繊維技術センター 開発技術室

2.3 表面化学修飾

従来の活性炭では不十分な極性ガスの吸着性能を向上させるため、1N 硝酸およびオゾンによる酸化処理を試みた。表面修飾による酸性官能基の変化を Boehm の方法を参考に定量した。

この方法は、試料を各種アルカリと反応させ、塩酸により逆滴定することで活性炭表面の酸性官能基を定量するものである。用いたアルカリは、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、ナトリウムエトキシドで、各々ラクトンおよびカルボキシル基、フェノール性水酸基、カルボニル基が分離定量できる。

処理の効果を検証するため、アンモニアおよび硫化水素に対する吸着性能を測定した。0.1gの試料を3Lテトラバッグに入れて、20ppm（硫化水素は 50ppm）に調整されたアンモニアガスを2L入れ、その後の濃度の経時変化をガス検知管により追跡した。

2.3 動的吸着特性

不織布状活性炭の動的環境下における吸着性能を評価した。測定装置の概要を図1に示す。チャンバー内で揮発したトルエンを風量調整して循環させた。その途中で試料を設置し、試料通過前後のガス濃度をマルチガスモニターにより測定した。試料は不織布の面に対して気流が垂直に通過するように設置した。風量は $3.21\text{m}^3/\text{h}$ とした。圧力損失は試料前後の差圧から求めた。

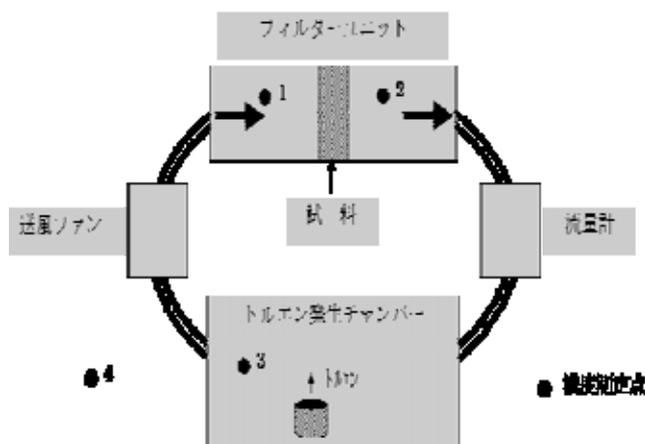


図1 動的環境下におけるトルエン吸着性能評価装置の概要

3. 実験結果及び考察

3.1 特性評価

得られた不織布状活性炭のよう素吸着性能を測定した結果、 $1260\text{mg}/\text{g}$ となった。この結果から、本研究で得られた不織布状活性炭は十分な吸着性能を持つことが期待できる。

更に、77K における窒素吸着等温線を作成し、不織布状活性炭の細孔特性を評価した。得られた吸着等温線を図2に示す。吸着等温線は基本的に Ⅱ型を示したが、吸脱着で小さいヒステリシスが存在し、僅かながら Ⅲ型も含まれていた。ミクロ孔主体の活性炭はこのような吸着等温線を示すことが多い。

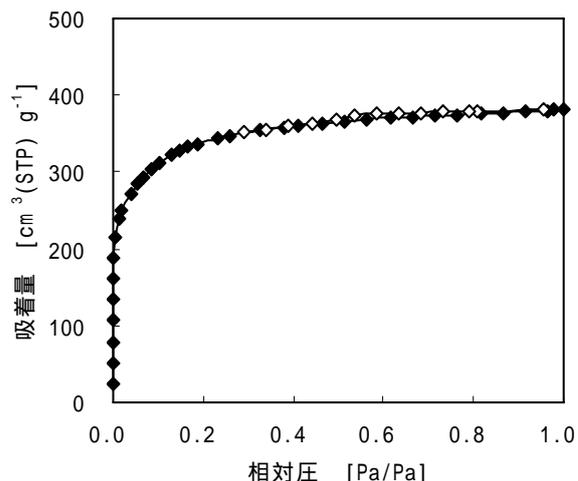


図2 不織布状活性炭の窒素吸着等温線

図3に、この窒素吸着等温線から得られた BET プロットを示す。BET プロットの直線領域における傾きと切片から、BET 比表面積が $1220\text{m}^2/\text{g}$ 、BET-C 定数が 974 と求まった。一般に、ミクロ孔主体の活性炭は BET プロットの直線領域が狭く（相対圧が ~ 0.1 ）、C 定数が非常に大きい。得られた不織布状活性炭もこの特徴を反映した結果となった。

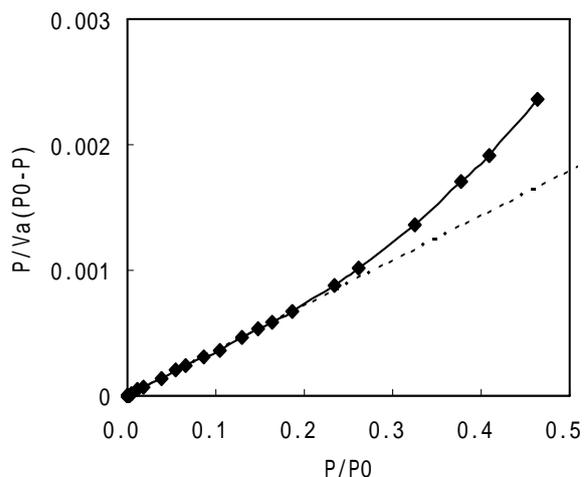


図3 不織布状活性炭の BET プロット

図4に、この窒素吸着等温線から得られた t プロットを示す。t プロットの初期の勾配から全表面積が $1340\text{m}^2/\text{g}$ と求まる。屈曲点以降の勾配から、外表面積は $5\text{m}^2/\text{g}$ と求まる。外表面積は全表面積の僅か0.4%であり、不織布状活性炭の表面が細孔で形成されていることがわかる。屈曲点以降の直線を $t=0$ へ外挿したミクロ孔の体積は $0.58\text{cm}^3/\text{g}$ と求まる。更に、ミクロ孔の形状をスリット型と仮定すると、屈曲点の t より、細孔の幅は 0.87nm と求まる。

また、相対圧 0.99 の吸着量から求めた平均細孔幅は 1.93nm となり、t プロットから求めた値よりも高い値となっている。これは僅かに存在するメソ孔の影響と考えられる。

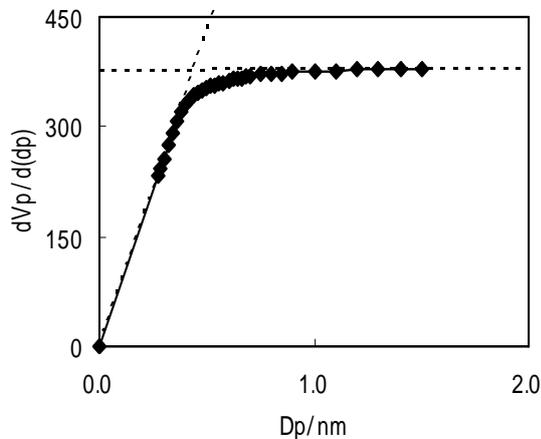


図4 不織布状活性炭の t プロット

図5に、MP プロットを示す。0.8nm をピークとした比較的均一な細孔径分布を示していることがわかる。

以上の結果から、得られた不織布状活性炭は非常にミクロ孔が発達した表面であり、繊維表面にミクロ孔が直接存在する構造であることが推測される。また、従来からある活性炭にも遜色のない細孔特性であることが確認できた。

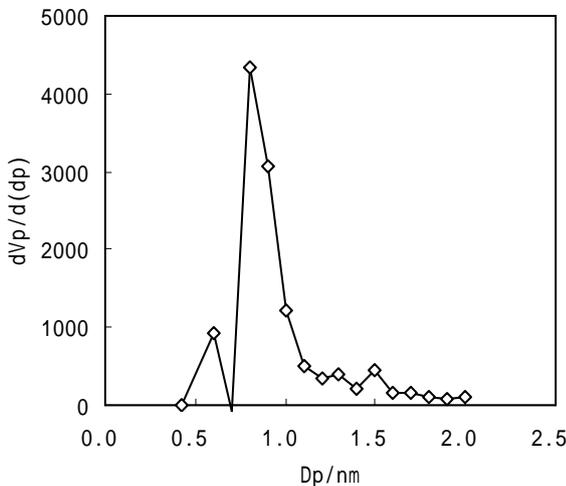


図5 不織布状活性炭の MP プロット

得られた不織布状活性炭の引張り強度を測定したところ、強度が 10N/50mm、伸び率が 3%であった。強度自体は大変低い値であるがフィルター等への成形加工には十分な結果が得られた。図6に試作した活性炭の外観を示す。非常にしなやかで、切ったり曲げたりなどの成形ができる不織布状の活性炭を作成することができた。この形態的な特長を生かしてガス吸着フィルターなどへの用途展開が期待できる。

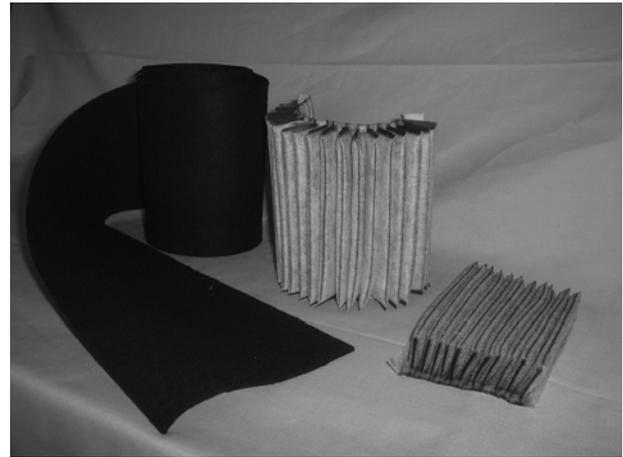


図6 不織布状活性炭の外観

3.2 表面化学処理

活性炭は本来疎水表面を有し、疎水性吸着質に対しては高い吸着力を発揮するが、親水性吸着質に対してはあまり吸着性が期待できない。生活悪臭の一つであるアンモニアに対する吸着性能の向上が活性炭にも求められている。そこで、これら極性ガスに対する吸着能力の向上を図るため、活性炭表面の化学構造を修飾して、その効果を検討した。

不織布状活性炭に 1N 硝酸を液相中で、またはオゾンを経相中で作用させて、生成した酸性官能基を Boehm の方法により定量した。1N 硝酸処理による不織布状活性炭の表面官能基量の変化を図7に示す。硝酸による酸化によりカルボキシル基、およびカルボニル基が生成した。オゾンによる表面酸化ではカルボキシル基、カルボニル基の生成に加えて、フェノール性水酸基の増加も見られた。

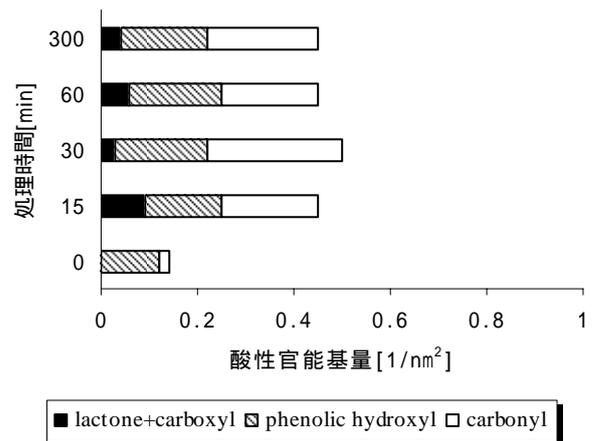


図7 1N 硝酸処理による活性炭表面の酸性官能基量の変化

アンモニア、および硫化水素の吸着性能における表面酸化の効果を検証した。表面処理によるアンモニアの吸着性能の変化を図8に示す。アンモニアに対しては、未処理では 50%程度の除去率しか得られなかったのに対して、液相、気相いずれの表面

処理によっても除去率の大幅な向上が確認された。表面処理により、2時間後には80%以上除去することができた。硫化水素に対しては、未処理、処理試料いずれも2時間後には99%以上の除去率を示した。吸着速度は未処理の試料の方が速かった。

硝酸、またはオゾンによる表面処理により上記で述べたように活性炭表面に酸性の官能基が主に形成される。そのため、塩基性ガスに対しては、その効果が吸着能力の向上に寄与する一方、酸性ガスに対しては逆に吸着を阻害する働きがあるためと思われる。しかし、硫化水素に対しては吸着速度の僅かな低下は見られたものの除去率には影響を与えないことが確認できた。

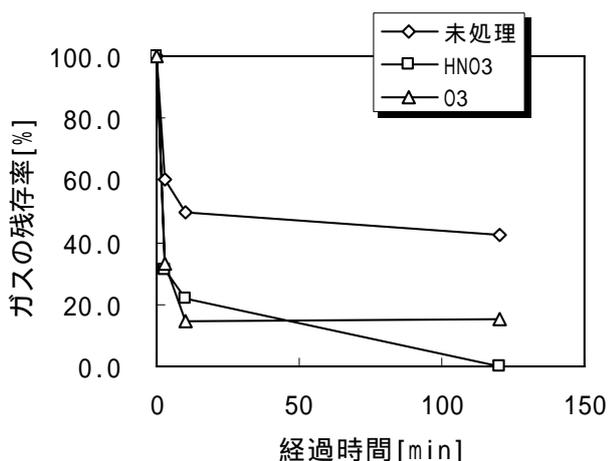


図8 不織布状活性炭の表面処理によるアンモニア吸着性能の変化

3.3 動的吸着特性

ガスフィルターを想定した動的環境下でのトルエンに対する吸着性能を評価した。

ガスフィルターを想定した場合、圧力損失は重要な評価基準の一つである。圧力損失はできる限り低い方が通気に必要なエネルギーが低く抑えられるので都合がよい。そこで、不織布状活性炭に穴あけ加工を施して、圧力損失の低減を試みた。

3時間後までの試料前後のトルエン濃度の変化を図9に示す。平均除去率は未加工試料が21.6%に対して、24.2%であった。加工した試料についても除去率の低下はみられなかった。

一方、圧力損失低減加工による不織布状活性炭の圧力損失の変化を示す。加工前では0.88Paであったが、加工することで0.01Paまで著しく低下した。

この結果から、圧力損失低減加工により除去率は低下させずに圧力損失を大幅に低減させることがわかった。

4. 結び

繊維廃棄物から得られた反毛を原料として不織布に加工し、更に炭化・賦活して不織布状活性炭を作成した。この活性炭は従来の活性炭がもつ高い吸着性能に加えて、不織布状である形態的な特徴を併せ持つ。非常にしなやかで、切ったり曲げたりする

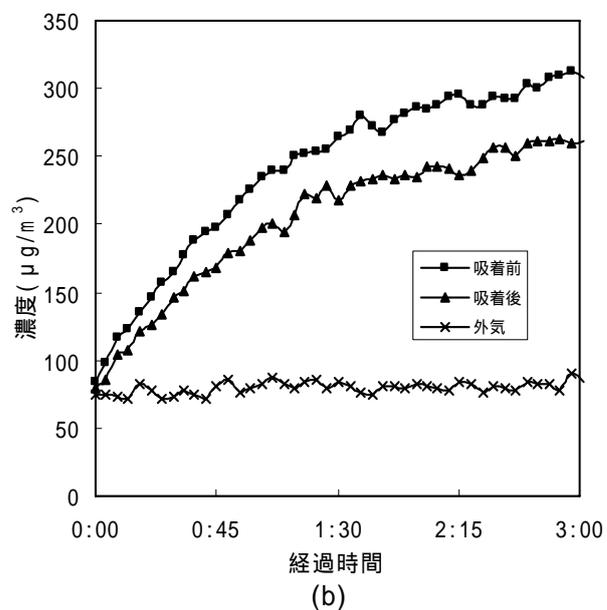
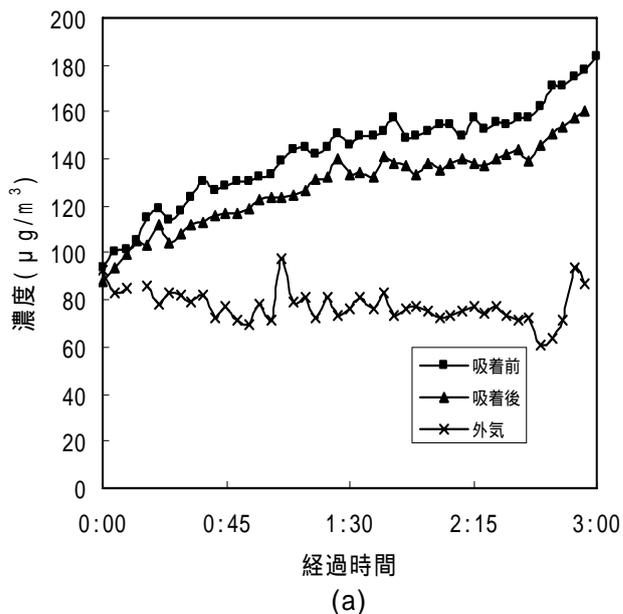


図9 動的環境下におけるトルエン吸着性能に及ぼす穴あけ加工の影響 (1N 硝酸処理)
(a) 未加工品、(b)穴あけ加工品

ことも可能なため、成形加工性に優れている。この特徴を生かしてガス吸着フィルターなどへの用途展開が期待できる。

更に、市販の活性炭では不得意であったアンモニアなどの極性ガスに対する吸着性能の向上を図るため、表面化学修飾をおこなった。その結果、アンモニアに対しては処理により大幅な除去能力の向上が確認された。

なお、この研究は(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、(株)蒲郡毛織、(株)東洋サービス(株)との共同研究で実施した。