特集・II

分離機能性繊維としての
活性炭素繊維の利用

大 森 進

1. はじめに

繊維のもつ機能は大きく3つに分けられる。1つはその形態のため、単位重量あたりの表面積が非常に広いこと、2つに加工性に富み、糸、織物、編物、紙などと各種の形態のものへと加工することが容易であること、3つに繊維軸方向に非常に高い強度をもつことである。従来から使用されている材料を繊維状にすれば、上記の特性を付与した新しい機能をもつ材料としての再生が可能であろうと考えられる。

物質の分離、特に希薄系においては従来より活性炭が各方面で使用されている。その使用量は国内で年間5万¹⁾トン強、そのほとんどが粉状と粒状である。このような活性炭を繊維状にすると上記の少なくとも2つの長所が引き出される。1つは加工性であり、各種の形態に加工できれば使用領域或いは使用方法が異なり、新しい商品展開が可能になる。又もう1つはその広い表面積を有効に利用できるため、活性炭のもつ最大の機能、吸着性をより高めることである。例えば拡散速度を考える場合、100メッシュの粉末活性炭の粒径は約150 μ であり、通常の繊維で20 μ 程度の物をつくることは非常に容易であることから、吸着速度の一要因である拡散速度を非常に高めることが期待できる。又表面積が増えることにより当然吸着の場も広がり、吸着容量を増やすことにもなる。

本稿では、分離機能性繊維として活性炭素繊維をとり上げ、その性質と利用状況について紹介したい。活性炭素繊維は実用強度をもつものとして世界で初めて東洋紡績により開発されたが、その後国内では東邦ベスロン、クラレケミカルにより出発原料を異にした製品が市場にあらわれ、各方面で使用されている。活性炭素繊維の国内での生産量は発表されていないため不明であるが、年間100トン前後とみられ、活性炭のそれと比較すれば今

だ微々たるものである。しかし活性炭にはない機能或いはより優れた機能の活用が進めば、その生産量も飛躍的に伸びるものと推測され、粉末活性炭、粒状活性炭につづく第3の活性炭として位置づけられる日も近い。

国内3社で生産されている活性炭素繊維の出発原料はセルロース繊維、アクリル繊維、フェノール繊維であるが、その特性はほぼ似かよっており、今回はセルロース繊維からえられた活性炭素繊維を中心に話をしたい。

2. 活性炭素繊維の特徴

2.1 形 態

活性炭素繊維と粒状活性炭の顕微鏡写真²⁾を図1、図2、図3に示す。図1は活性炭素繊維の形態を示し、図2はその表面の拡大図である。これらから分かるように、活性炭素繊維は非常に滑らかな表面をもつ繊維状物である。これに反して、図3で示されるように、粒状活性炭は凹凸がはげしく、各種のオーダーをもつ穴の集合していることが分かる。これを細孔径分布曲線で見たのが図4である。活性炭素繊維は10 $\text{\AA}$ ~20 $\text{\AA}$ のあたりに鋭い単一のピークをもっている。これはいずれの活性炭素繊維にも共通であり、この単一の鋭いミクロポーアが分子の吸着に非常に威力を発揮することになる。特にガス系においては活性炭より優れた吸着能を示す。粒状活性炭は図から分かるように、マクロポーア、トランジショナル

Fig. 1 Electron micrograph of activated carbon fiber ($\times 1200$)

Use of Activated Carbon Fiber with High Performance for Separation

SUSUMU OHMORI

TOYOBO CO., LTD. Research Center.
東洋紡績株式会社 総合研究所 主席研究員

Fig. 2 Electron micrograph of activated carbon fiber ($\times 9000$)

Fig. 3 Electron micrograph of granular activated carbon ($\times 1200$)

Fig. 4 Pore size distribution

ポアー、ミクロポアーと各種の穴を所有しており、幅広い吸着に適していると言える。表1は典型的な活性炭素繊維と粒状活性炭の形態特性の比較である。活性炭素繊維の径は 15μ であるのに比べ、粒状活性炭では $4\sim 6\text{mm}$ であり、ガス分子の拡散速度に大きな差がでるであろうと推測できる。又細孔表面積も活性炭素繊維の方が広く、吸着容量が大きいと言える。しかしながら、かさ密度の比較では活性炭素繊維は粒状活性炭より一桁小さく、単純に量だけで勝負する場合には一工夫が必要であると言える。

2.2 吸脱着性能

図5はトルエンを吸着させた時の破過曲線³⁾を示したものである。わずか4mmの厚みの活性炭素繊維層が破過されるまで完全にトルエンを吸着していることがわかる。又この曲線から計算される吸着帯厚みも非常に短く、吸着速度が非常に速いことを証明している。図6は同じくトルエンにおいて吸着と脱着を示したものである。粒状活性炭に比べて極めて速い速度で吸脱着のおこなわれることがわかる。このように極めて速い吸脱着速度は既に述べた拡散速度の項が大きく効いていると思われる。

2.3 加工性

市販の活性炭素繊維は大きく分けると次のような製品

Fig. 5 Breaking curves for Toluene

Table 1 Characteristics of Activated Carbon Fiber and Granular Activated Carbon

	Form	Structure Unit	Area Density g/m ²	Apparent Density g/cm ³	Outer Surface Area m ² /g	BET Surface Area m ² /g	Micro Pore Diameter Å
Activated Carbon Fiber	Felt	Fiber with diameter of 15μ	200	0.05	~ 0.2	1500	14
Activated Carbon	Granule	Granule with diameter of $4\sim 6\text{mm}$	—	$0.40\sim 0.50$	~ 0.001	900	26

Fig. 6 Adsorption and desorption properties for Toluene

Fig. 7 Surface of honeycomb rotor

形状をもっている。ファイバー状、フェルト状、クロス状(編織物)、ペーパー状、そしてペーパーを加工したハニカム状である。このように2次元の或いは3次元の広がりをもたすことは使用方法にバリエーションをもたらすのみならず、活性炭素繊維のもつ優れた性能を生かすことにもなる。すなわちバインダーを使うことなく3次元構造がえられることは所有する性能を殺すことなく使えることを意味する。上記形態の内、ペーパーのみはパルプとの混抄品であり、その意味で活性炭素繊維100%ではないが、繊維状であるため70~80%の混率でペーパー加工が可能であり、性能の低下は少ない。図7はペーパーを使用して作ったハニカム構造体であり、吸着剤に対して平行に風を流して吸着を行う方法は従来には考えられなかった方法である。

3. 活性炭素繊維の利用状況

活性炭素繊維はその最大の機能である吸着作用を使って分離分野に利用されることが主体である。しかし最近その広い表面積を反応場として利用する用途がひらけ、電子部品への参入も今後の大きな用途の1つと予測されている。以下個々の商品について少し触れたい。

3.1 溶剤回収装置

第1次オイルショック以後の石油の値上りにより、従来大気中に放散されていた溶剤類を回収して再使用することが考えられた。それまでの溶剤回収装置には粒状活性炭を充填させた槽が使用されていたが、粒状活性炭の代りに活性炭素繊維を使うことにより、数々の特長が生

Fig. 8 Schematic representation of solvent recovery apparatus with activated carbon fiber

まれ、活性炭素繊維を使う商品としては最初の成功をおさめた。図8は活性炭素繊維を使用した溶剤回収装置の概略図であり、フェルト状の活性炭素繊維が巻かれたシリンダー状の吸着エレメントが使用されている。基本的な原理は粒状活性炭の装置と変りないが、次のような特長を有している。

- (1) 回収した溶剤の品質がすぐれており、分解しやすい溶剤の回収にも適している。
- (2) 高沸点をもつ溶剤や重合性モノマーを含む溶剤にも適応でき、吸着剤の寿命が長く、適用範囲が広い。
- (3) 吸着効率がいため、溶剤の回収率が高い。
- (4) 吸着熱などの発熱がなく、安全性が高い。
- (5) 装置が軽量コンパクトである。

上記の特長は活性炭素繊維のもつ優れた吸脱着性能のため生じたものである。特に速い吸脱着速度は上記(1)(2)(3)の特長を生む要因になっている。又欠点として考えられた低いかき密度は吸脱着の繰返しサイクルを短くすることにより克服されており、短くすることが可能になったのも吸脱着速度が速いからである。

活性炭素繊維を使用した溶剤回収装置は回収装置の市場では後発商品であるが、現在では既に主力となりつつある商品に育ったと言える。当初、金属の脱脂洗浄工程からの溶剤回収が主体であったが、現在はあらゆる分野での排出溶剤の回収に使用されており、特に最近では、半導体の洗浄工程からでる溶剤回収が増えてきている。エレクトロニクス分野の発展がこの分野にも及んできていると言える。

3.2 平行流型吸脱着装置

炭化水素類は大気汚染防止の面からその排出が規制されているが、低濃度ゆえ今だに放任されている排出源が多い。特に低濃度大風量の排ガス源に対して、対策が望まれながら適当な装置が存在しなかったと言える。平行流型吸脱着装置はこれらの点を考慮して考案された新しいタイプの吸脱着装置である。図9はこの装置の心臓部であり、吸脱着をおこなうローターを示している⁴⁾。このローターは活性炭素繊維から作られたペーパーをハニカム状に巻き上げたものであり、処理すべき風は吸着剤に対して平行に流される。ローターは毎時数回転の割合で回転しており、外部シールにより区割された脱着部において、加熱空気により脱着がおこなわれる。脱着ガスは濃度風量共に濃縮されて排出される。すなわち脱着風量は吸着風量の10分の1から数10分の1になり、脱着濃度は吸着濃度の10倍から数10倍になる。この濃縮されたガスを通常の処理装置(溶剤回収装置、触媒酸化装置など)で処理してやれば、システム全体として小型化及び低コスト化が可能になると言うものである。このよ

Fig. 9 Schematic representation of honeycomb rotor with parallel flow

Fig. 10 System of honeycomb rotor combined with catalytic oxidation apparatus

うに平行流吸着をおこなうことは圧力損失の面から吸着風速を大幅に高くすることを可能にしており、速い吸着風速にもかかわらず良い吸着性能を維持できるのも吸着速度の速い活性炭素繊維を使用していることに寄因している。大風量を処理するための最大の要因はコストとサイズであり、従来の吸着装置に比べて、4~6倍も高い風速によるサイズの小型化と濃縮することによるコストの低下が可能になった。図10は触媒酸化装置との組み合わせシステムであり、触媒酸化装置では濃縮されたガスの酸化熱により、自然すら可能であり、大幅なコストダウンが可能である。固定発生源より排出される炭化水素の約50%は塗装ブースからの排出であり、特に低濃度ながら莫大な量を排出している自動車生産ラインは何らかの対策が必要になっている。国内での実績にふまえて海外においても今後活発な展開があるものと予想されている。

Fig. 11 Adsorption isotherms of activated carbon fiber

3.3 除湿機

活性炭素繊維は炭化水素類の吸着に加えて、優れた吸湿性をもっている。図11は相対湿度と吸湿量の関係を見たものである⁶⁾。標準の活性炭素繊維は高湿度側で高い吸湿性を、改良タイプで低湿度側で高い吸湿性を示す。これらの活性炭素繊維で上記の平行流型吸脱着装置を作れば、炭化水素の代りに水分の吸着濃縮除去を行う除湿機がつくれる。この装置は吸着除湿のため、低温低湿ほど性能が発揮でき、容易に -30°C から -40°C の露点をもつ空気がえられる。さらに塩化リチウムやアスベストを使用していないという特長も兼ね、従来の吸収式などの装置に比べて優れた性能となる。近年、医薬、生化学、電子工業などの各種産業において、清浄な乾いた空気の必要性が高まっており、この装置の需要が伸びている。

3.4 オゾンフィルター

静電式複写機の生産金額は昭和50年に1000億円、昭和59年に5000億円(予想)⁶⁾と非常に大きな市場へと発展している。これら静電式複写機は高電圧を使用するため、オゾンが発生し、その除去装置を内蔵することが必要とされている。事務機器の軽薄短小化は複写機も同じで、フィルターを内蔵する場所が限られてきている。薄く、軽く、小さいフィルターが望まれている。活性炭素繊維のペーパーによるハニカム構造体は成型の自由さ、軽さ、オゾン分解能の良さで各社の複写機に採用され、その分野の主体になりつつある。図12は厚さ4cmと2cmのハニカムに0.8ppmのオゾンを流した時の初期除去率である。風速1m/sec.で除去率95%を示す厚さ2cmのハニカムは圧損がわずか1.5mm H_2O と非常に小さく、装置内で容易に装填される。風を流す断面も大きさを自由に変えることができ、好評をえている。複写機と共に成長したオゾンフィルターも今後、ファクシミリ、プリンターなどへの装着が考えられており、今後の成長が期待されている。

Fig. 12 Elimination efficiency of O_3 by honeycomb of activated carbon fiber.
Concentration: 0.8ppm, 20°C , RH50%

3.5 その他

活性炭素繊維のもつ優れた吸着能を利用して、各種の分野で色々な商品に応用されている。

① マスク類

簡易マスクとして、産業用、医療用、農業用に利用されている。容易に加工でき、軽量で高性能である。又防毒マスクや放射性ガス用のマスクにも適用されている。

② 空気清浄機用脱臭フィルター

家庭用、業務用、自動車用と主としてタバコ臭をとるために使用されている。軽量で高性能である。

③ ガソリン蒸散防止フィルター

自動車のガソリタンクなどから自動車停止時に排出してくるガソリンを吸着し、走行時脱着してもとへもどすフィルターで、軽量高性能である。

④ 鮮度保持材

野菜、果物などの鮮度を伸す吸着剤でペーパーなどにして包む方法で使用されている。軽量で取扱いが容易な特長がある。

⑤ 一般脱臭剤

靴の中敷き、医療用パッド、冷蔵庫用、生理ナプキン、浄水器など。

4. 今後の動向

活性炭素繊維のもつ広い表面積を吸着以外に電気化学反応の場として利用する分野が開けている。電池及び電気二重層コンデンサー(キャパシター)用の電極材である。これは炭素のもつ特徴、導電性、電気化学的不活性、耐薬品性といった特徴と上記の広い表面積をもつという性質が組合わさった結果、展開が可能になった分野である。今後、活性炭素繊維の大きな柱になる分野と思われる。

電気二重層コンデンサーは活性炭素繊維電極⁷⁾と有機電解液の界面に生ずる電気二重層を利用して、電荷を蓄積するもので既に従来のアルミ電解コンデンサーの数千倍もの静電容量をもつものが市販されている。優れた充放電特性から、メモリーのバックアップ電源として使用され、その市場規模も大幅に伸びている。このように活性炭素繊維を吸着以外の分野に展開しようとする動きは今後ますます盛んになると思われる。

繊維の使用の最大手は衣服である。その意味から、活性炭素繊維を使用した衣服への展開が考えられている。化学防護衣などであり、農薬などの有毒物から人体を守るための衣服である。活性炭素繊維の強度向上と共にこの分野への展開も大きくなるであろう。

活性炭素繊維は従来の活性炭にはない優れた特性をもっているが、反面価格が高いという欠点をもっている。活性炭素繊維の歴史は高価格を吸収できる商品開発の歴

史であった。今後生産量拡大による低コスト化も考えられるが、より一層の高付加価値商品の開発が待たれる。

参考文献

- 1) 化学工業年鑑, 昭和58年版, 233
- 2) 福田卓司, 木幡輝雄, 松尾達樹, 化学工業, **40**, No. 5, 257 (1976)
- 3) 大森 進, 木幡輝雄, 福田卓司, 石崎信男, 駒形秀樹, 化学工業, **44**, No. 6, 343 (1980)
- 4) 大森 進, 松尾達樹, 前川禎佑, 化学装置, **20**, No. 10, 65 (1978)
- 5) 稲村成一, 今村嘉男, 岸元武士, 大東照夫, 駒形秀樹, 島田将慶, 一力弘司, ケミカル・エンジニアリング, **28**, No. 8, 575 (1983)
- 6) 機械統計月報, 1984
- 7) 日経産業新聞, 58年9月13日

(昭和60年3月15日受理)

会告原稿について

講演会, 研究会, 見学会, そのほかの催し物についてのおしらせを本誌に掲載希望される場合は, 発行の前月15日までに学会事務局へお届け下さい。

期日を過ぎて到着した分については次号掲載となります。

原稿用紙(ヨコ25×タテ16…400字詰)へ楷書で丁寧に, つぎの要領で書いて下さい。
なお誌面の都合で要約または, その採否につきましては広報委員会に御一任願います。また会告は会員各位へ情報伝達および相互の連絡を密にする目的で積極的行いますのでお含みおき下さい。

広報委員会

1. 大タイトル
2. 主旨があれば簡潔に
3. 主催, 共催, 協賛など
4. 開催日時(曜日も)
5. 会場(詳細に, 電話も)
6. 講演募集またはプログラム
7. そのほか要点および連絡先(電話)