活性炭素繊維の環境浄化への応用展開

島崎賢司・小野 毅

東邦レーヨン(株)

清浄な空気、おいしい水など、快適な環境を支える素材として、各種類の高分子原料から、活性炭の機能をもつ「活性炭素繊維」が開発され商品化されている。本稿は活性炭素繊維の基本特性と環境浄化の応用をポリアクリロニトリル系活性炭素繊維を中心に実例をあげて紹介する。

1. はじめに

近年、公害問題に対する意識がより高まり、住みやすい環境づくりの声が高くなっている。

清浄な空気、おいしい水など、快適な環境を支える素材として、活性炭素繊維 (Activated Carbon Fiber: 以下 ACF と称する) が注目されている。

2. ACF とは

活性炭としては、一般に粒状や粉末状のものが知られている。従来より、これらの活性炭は気相系においては有害ガスや悪臭ガスの除去および工業用ガスの精製に应用されており、液相系でも水や工業用液状製品の精製に应用されている¹⁾

ACF とは、一言でいえば繊維状の活性炭であり、開発の歴史は粒状や粉状活性炭に比べ新しい。

1977 年頃にセルロース系^{2,3)}の ACF が市販され、さらにポリアクリロニトリル系 (以下 PAN 系 ACF とよぶ)^{4~10)}、フェノール系^{11,12)}、およびピッチ系^{13,14)} ACF が市販されている。

ACF の繊維直径は約 5~30 μm と粒状活性炭 (粒径約 500~5000 μm) に比べ微細で表面積が広く吸脱着速度が速く、かつ低濃度の吸着性能が優れている。また粉末状活性炭 (粒径 5~30 μm) に比べ取扱時に微粉末の発生が少

図1 ACFと粒状活性炭の細孔モデル図

ない。形態的には繊維状のために、紙状、織物状、フェルト状など多様な形に加工ができる。さらにこれらを中間原料として、成型加工品の開発および商品化が進められている。

図1は ACF と粒状炭のモデル図で、細孔分布では ACF の場合一般には、細孔直径 15~20 Å 付近にピークを有する。粒状炭に比べミクロ孔^{15,16)}で構成されている。近年細孔のより大きなタイプの ACF の開発も進められている¹⁷⁾。

図2にフェルト状に加工された PAN 系 ACF の拡大写真を示す。図3に PAN 系 ACF の繊維断面の拡大写真を示す。商品化されている PAN 系 ACF の断面形状は、ほぼ真円状となっている。原料繊維の断面形状を変えることもでき、たとえばフェノール系 ACF の場合は小判型の断面形状の ACF が商品化されている。

Kenji SHIMAZAKI 東邦レーヨン(株)研究所技術開発室 (411-8720 静岡県駿東郡長泉町上土狩)・室長、博士 (工学) (写真左)

1973 年東京工業大学大学院理工学研究科修士課程修了 専門は高分子物理学、高機能性炭素繊維。〈趣味〉魚釣り、水泳

Tsuyoshi ONO 同上、工学修士

1993 年京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科修士課程修了 専門は非線形工学高分子、高機能性炭素繊維。〈趣味〉熱帯魚飼育、バトミントン

Application of Activated Carbon Fiber (ACF) for Environmental Clean-up

図2 フェルト状 ACF の拡大写真

図3 ACF の断面写真

表1 ACF に関する製造特許

PAN 系	特開昭 51-132193, 特開昭 52-99991, 特開昭 53-45426, 特開昭 55-7540, 特開昭 55-37456 (以上東邦ベスロン) 特開昭 56-14808 (鐘紡)
セルローズ系	特開昭 52-70121, 特開昭 53-37456 (以上東洋紡) 特開昭 55-10472, 特開昭 58-13722 (旭化成)
フェノール系	特開昭 48-41035 (ザ・カーボランダム) 特開昭 55-7583 (日本カイノール)
ピッチ系	特開昭 60-167929 (日本自動車部品総合研究所) 特開昭 61-28020 (大阪瓦斯) 特開昭 61-132629 (ユニチカ)

3. ACF の製造方法について

ACF の製造方法は、原料の種類により条件およびプロセスが多少異なるが基本的には衣料用繊維と同様に、いったん、紡糸した繊維を加熱処理などにより酸化、不溶融化後、活性化（賦活）し微細孔を開孔させる。

表1に各種 ACF の製造方法に関する特許例を示す

一般に賦活方法には、薬品賦活法とガス賦活法がある¹⁾。ACF の場合繊維強度および純度の向上のためには、ガス賦活方法が一般的である。賦活用ガスとしては水蒸気、二酸化炭素などが用いられ、不溶融繊維中の炭素と下記のような反応が進行して細孔が形成されるものと推察される。

・水蒸気の場合

・二酸化炭素の場合

一般の活性炭の原料は、ヤシ殻、石炭などであるが、ACF 製造用原料には、高価な繊維素材を使用する。高純度の制御された原料が使われるため ACF の品質安定性は高く、不純物の混入も少ない。

ACF の吸着能、加工性の改善のためには細孔構造、表面

図4 PAN 系 ACF の製造方法 (例)

官能基、繊維強度などを考慮し、原料の成分、灰分、原料の前処理条件および特性などの検討が重要なポイントとなる。

図4にPAN系ACFの製造方法例を示す。PAN系ACFの製造はPAN系炭素繊維(CF)の技術を基礎に確立された¹⁸⁾。原料のポリアクリロニトリル系繊維をプリカーサーとして、空気中にて200~300℃で処理し、黒色の酸化繊維を中間体として製造する。この工程を耐炎化工程ともいい、繊維は酸化の進行とともに分子内で環状構造をとり難燃、かつ不溶性の繊維となる¹⁹⁾。耐炎化工程は発熱反応であり、正確な温度制御が必要となる。耐炎化工程で、結合した酸素量は最終製品のACFの性能と密接な関係があり、最適条件が選定される。

4. ACF の特徴

4.1 ACF の比表面積別特徴

表2は東邦レーヨンが商品化しているPAN系ACFの比表面積別の特徴をまとめたものである。比表面積（賦活程度）の増大とともに、細孔も拡大する。他のACFにおいても基本的には同様の傾向を示す。図5にPAN系ACFの比表面積の増大に伴う細孔分布の変化を示す。比表面積が約1,000 m² g⁻¹を超えると、細孔分布は直径の大きいほうへ移動する。また、PAN系ACFは他のACFと異なり窒素（塩基性の表面官能基）を含有する²⁰⁾が、比表面積の増大とともに窒素含有量は減少している。

気相系において、他のACFと同様に比表面積が大きいほど、ベンゼン吸着能およびオゾン分解能は増加する。

一方、エチルメルカプタン、硫化水素、亜硫酸ガス、二酸化窒素などの硫黄または窒素含有（酸性）ガスなどに対しては、PAN系ACFは特異な吸着能を示す。

液相系においてはメチレンブルーの吸着能は比表面積が大きいほど増加する。この傾向は他のACF一般に見られる。PAN系ACFでは、球状の巨大分子であるビタミンB₁₂（シアノコバラミン、分子量1,350）の場合、比表面積約1,000 m² g⁻¹を超えると、吸着量が急激に増加する。これは、細孔分布や平均細孔直径の変化と相関している²¹⁾。

表 2 PAN 系 ACF の比表面積別特性と吸着量

タイプ		FX-100	FX-200	FX-300	FX-400	FX-600
比表面積	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	500	700	900	1,100	1,500
繊維直径	μm	15	12	10	8	7
平均細孔直径	$\text{\AA}$	20	22	22	28	32
窒素含有量	%	10	7	5	2	<1
単繊維強度	g d^{-1}	2	2	1.5	1	<1
吸着量						
ベンゼン ^{a)}	%	18	23	32	40	50
エチルメルカプタン ^{b)}	%	1.8	2.1	1.5	—	—
硫化水素 ^{c)}	%	0.3	0.5	0.2	—	—
亜硫酸ガス ^{d)}	%	0.9	1.2	0.1	—	—
二硫化窒素 ^{e)}	%	0.2	0.2	0.2	—	—
オゾン ^{f)}	%	0.5	3.0	5.5	6.0	—
メチレンブルー ^{g)}	mg g^{-1}	55	85	140	300	400
ビタミン B ₁₂ ^{h)}	mg g^{-1}	0	0	0	150	400

a. JIS-K-1474 (平衡吸着量), b. 入口濃度 3 ppm, LV20 cm s^{-1} , 温度 25°C (有効吸着量), c. 入口濃度 4 ppm, LV10 cm s^{-1} , 温度 30°C (有効吸着量), d. 入口濃度 10 ppm, LV10 cm s^{-1} , 温度 25°C (有効吸着量), e. 入口濃度 12 ppm, LV6 cm s^{-1} , 温度 25°C (有効吸着量), f. 入口濃度 3 ppm, LV50 cm s^{-1} , 温度 25°C (有効吸着量), g. 初濃度 300 ppm, 温度 25°C (平衡吸着量), h. 初濃度 300 ppm, 温度 25°C (平衡吸着量)

図 5 PAN 系 ACF の賦活の進行に伴う細孔の変化
—SA 750 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, ---SA 970 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, - - -SA 1,230 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

4.2 ACF の加工形態

ACF はトウ (数万本のフィラメント束), カットファイバー, フェルト, ヤーン (撚りのかかった糸), 織物, 紙など多様な形態, さらにハニカム状や円筒状のフィルターに加工されて, 溶剤回収, 工業製品の精製, 浄水, タバコ臭除去などに幅広く利用されている。

4.3 ACF の通電性

一般に炭素材料は通電性を有するが, ACF の場合には, 約 $10^{-1} \sim 10 \Omega \text{cm}$ の範囲の比抵抗値を示す ACF の電気特性を利用して, コンデンサー, リチウムイオン電池や空気電池用電極材などへの応用が検討されている³⁾。

5. ACF の機能と環境浄化への応用

ACF は前述したように, 多様な吸着特性を示し, この特徴を活かした用途開発が進められている。

図 6 に, ACF の応用例と可能性を示す

図 6 ACF の特徴と応用

5.1 気相系での特性と応用

(a) 有機溶剤の回収^{2, 22)} トリクロロエチレン, トリクロロエタン, 塩化メチレンなどハロゲン系有機溶剤は, ドライクリーニングや金属洗浄, エレクトロニクス関連の IC, プリント基盤の製造などに多用されてきたが, 近年これらの有機溶剤の発がん性などが懸念されることから, 法的規制が厳しくなっている。ACF は低濃度ガス吸着能に優れ, かつ吸着速度が速く, 環境浄化を目的として, 溶剤回収装置の需要が着実に拡大している。

図 7 に ACF を用いた溶剤回収装置の基本システム図を示す 一般にフェルト状 ACF を円筒状のフィルターに加工し用いられている。ACF を用いた回収装置は, (1) 軽量かつコンパクト, (2) 回収溶剤の熱分解が少ない (品質が良い), (3) 省エネルギーで経済的, (4) 吸着層の蓄熱が少なく安全性高いことが特長である。

(b) タバコ臭, 悪臭ガスの除去¹⁾ タバコの煙や臭気の除去を目的とした, 空気清浄器などのフィルターが開発されている。エチルメルカプタンや硫化水素などの腐敗臭および人体の汗などから発生する悪臭 (酪酸, 吉草酸) の除去にも応用されている。

(c) NO_x, SO_x およびオゾンの除去²⁾ 大気中の NO_x および SO_x の除去を目的として, より高性能の ACF および除去システムの研究開発が進められている。一酸化窒素 (NO) の吸着能および触媒能に関し, 金子ら^{23, 24)} は各種の ACF による吸着能を比較し, ACF の酸化処理および鉄処理で吸着能が増大することを報告している。また, 持田ら^{25, 26)} は, 一酸化窒素とアンモニアガスとの還元反応において, ACF への酸処理の効果および触媒効果について報告している。

一般に ACF はオゾンの分解速度が速く, 圧力損失が低いので, 電子コピー機などが発生するオゾン除去フィルターにも応用されている。

図 7 ACF を組み込んだ溶剤回収装置基本システム図

5.2 液相系での特性と応用

(a) 浄水器への応用 近年ますます各地の水系の汚染が進み、良質の飲料水確保が重要な問題となっている。

浄水場では、殺菌脱臭（マスキング）のため、飲料用水に有効塩素を投入しているが、反面、水中の有機物との反応で生じるトリハロメタンや塩素臭の発生の原因となる。このため、一般家庭用の蛇口に装着する活性炭浄水器が急速に普及している。ACF メーカーは、浄水器用各種フィルターを商品化している。

ACF フィルターには、(1) 黒粉が出にくい、(2) 圧力損失が小さく、通水速度を速くできる、というような特長がある。しかし、浄水器中の水の殺菌用塩素が分解されると、滞留水中に細菌が繁殖するという問題が生ずる。

細菌の繁殖防止に銀などを担持した、抗菌性 ACF も開発されている⁹⁾。松永^{27, 28)}らは ACF の通電性を利用し ACF を電極とした電気殺菌方法について基礎研究を進め、これは浄水器に応用されている。

細菌や水中の微粒子の除去を目的として ACF と中空糸モジュールを組み合わせた浄水器も市販されているが、この場合、ACF フィルターには微粒子除去に対するプレフィルターとしての効果もあり、中空糸の濁度透水能力が向上する。

(b) 温水シャワーへの応用 水道水中の殺菌用塩素による毛髪損傷が懸念されるため、温水シャワーヘッドに取り付ける超小型フィルターが開発されている。

図 8 は温水シャワー用の超小型円筒型の ACF フィルターの塩素除去性能の温度依存性を示したものであり温度が高いほど、除去性能は向上する。空塔速度（SV 値）は $4,000 \text{ h}^{-1}$ 以上の高速処理においても高い除去性能を維持することができ、通水時の圧力損失が低いという ACF の特長が活かされている。

6. おわりに

近年 ACF のユーザーの使いこなしが進み、従来の活性

図 8 塩素除去性能の温度依存性

炭と違った機能のため、応用展開が拡大すると期待している。さらに市場を伸ばしていくには、コスト面を考慮に入れながら、粒状炭や粉末炭では不可能な ACF の特長を活かした二次加工品の開発や、再生を組み入れた装置の開発が重要である。

近年、環境汚染物質としてダイオキシンや環境ホルモンが問題となっている。これらの除去にも ACF の応用が期待される。

文 献

- 1) J. W. Hassler: "Activated Carbon," Chem. Pub. (1963)
- 2) 松尾達樹, 石崎信男, 福田卓司: 繊維と工業, 33, 204 (1977)
- 3) 石崎信男: 科学と工業, 59(5), 171 (1985)
- 4) 永田洋文, 吉田正俊: 化学経済, 44(4), 44 (1977)
- 5) 平井 實: 炭素材料科学会予稿集 (1983), p. 1
- 6) 池上 繁, 島崎賢司: 機能材料, 7(6), 21 (1987)
- 7) 島崎賢司, 小川博靖: 日化, 7, 745 (1992)
- 8) 島崎賢司: 日化, 1, 54 (1993)
- 9) 島崎賢司, 小川博靖: 材料技術, 111(9), 282 (1993)
- 10) 島崎賢司, 小野 毅: 工業材料, 47(7), 51 (1999)
- 11) 田中栄治: ファインケミカル, 16(22), 5 (1987)
- 12) 田中栄治: 燃料および燃焼, 54(4), 241 (1987)
- 13) 田井和夫, 進戸規文: 高分子加工, 35(8), 20 (1986)
- 14) 田井和夫, 進戸規文: エネルギー・資源, 29(2), 72 (1986)
- 15) M. M. Dubnin: Chemistry and Physics of Carbon, 2, 51 (1966)
- 16) M. M. Dubnin, et al.: Carbon, 6(2), 183 (1968)
- 17) 高橋康次郎, 三宅新一郎, 島崎賢司, 吉沢 淑: 醸協, 82(12), 897 (1987)
- 18) 進藤昭男: 科学と工業, 53(7), 246 (1973)
- 19) 宮道一夫, 岡本正雄, 石塚 修, 片山将道: 繊維と工業, 22, 538 (1966)
- 20) 石橋一二, 小林力夫: 北開試報告, 8, 150 (1973)
- 21) 河添邦太郎: 化学工学, 50, 183 (1986)
- 22) 佐竹恭洋, 関 賢司, 赤松幹雄: PPM, 8, 1 (1986)
- 23) 金子克美, 尾関寿美男, 井上勝也: 日化, 9, 2315 (1985)
- 24) 金子克美: Langmuir, 3(3), 358 (1987)
- 25) 持田 勲, 井田四郎: 日化, 9, 1676 (1985)
- 26) I. Mochida, M. Ogaki, H. Fujitu, Y. Komatubara, S. Ida: Fuel, 62(7), 867 (1983)
- 27) 松永 是: ケミカル・エンジニアリング, 35(12), 954 (1990)
- 28) 松永 是, 大河内美奈: 機能材料, 14(5), 19 (1994)