技術解説

ピッチ系活性炭繊維「f-AC」の性能特性

田 井 和 夫*
中 井 浩一郎**
進 戸 規 文***

1. はじめに

ハイテク時代の昨今、新素材開発への期待は大きい。活性炭繊維 (f-AC) は粉末活性炭 (p-AC)、粒状活性炭 (g-AC) に次ぐ第3の活性炭として誕生した。いわば吸着材分野の新素材である。f-ACの特徴は在来炭 (p-AC, g-AC) に比較して吸脱着特性に優れているばかりでなく、繊維素材としての耐加工特性を備えていることである。種々の形状に加工されたf-ACの先端複合材料は高性能吸着材エレメントとして幅広い用途への展開が期待されている。本報ではユニチカ(株)と大阪ガス(株)が共同開発した石炭ピッチ系f-ACについて解説する。

2. ピッチ系活性炭繊維の製造方法

ピッチ系活性炭繊維 (f-AC) の製造プロセスを図1に示す^{1)~3)}。製造プロセスは、①紡糸ピッチの調製、②ピッチの熔融紡糸、③ピッチ繊維の不融化、④不融化ピッチ繊維の賦活、の4工程よりなっている。

紡糸ピッチの調製工程はf-ACの性能発現に適した特殊ピッチ (難黒鉛化炭素前駆体) を合成するものである。ピッチの熔融紡糸工程は合成繊維の紡糸技術を基礎とするものであるが、ピッチの性状に合わせた修正が必要であった。不融化はピッチ繊維を

酸化雰囲気下で熱処理し耐熱安定化させる工程である。賦活工程は不融化ピッチ繊維を賦活ガス雰囲気下で高温反応させ、f-ACの表面に吸着部位となる細孔を無数に生成及び開孔させるものである。

3. ピッチ系活性炭繊維の性能特性

3.1 細孔分布と基本吸着性能

f-ACの吸着性能発現は繊維表面に開孔する無数の細孔 (ミクロポア; $r \leq 20 \text{ \AA}$) に起因するものであると考えられ、細孔分布データはその吸着性能を予測するために重要である。図2にf-AC 3銘柄 (A-10, A-15, A-20; 詳細は後述の表1参照) の細孔分布測定結果を示す³⁾。測定はカンタクロム社製「オートソーブ6」自動ガス吸着測定装置を用いて、低温窒素吸着法にて行った。図2左はdeBore⁴⁾のtプロット法で、図2右はB.J.H.法⁵⁾でそれぞれデータ解析した細孔分布曲線である。両図よりf-ACにはミクロポア域に多数の細孔があり、製造条件に従ってその細孔数と分布状態を制御できることがわかる。

表1にf-AC 3銘柄 (A-10, A-15, A-20) の標準的吸着性能を示す。ここで比表面積及び細孔容積は上述の「オートソーブ6」で測定したものである。銘柄A-10, A-15, A-20はそれぞれ比表面積1,000, 1,500, 2,000 m^2/g に対応している。ヨウ素吸着性能、メチレンブルー脱色力、トルエン平衡吸着性能、pH及び発火点はJIS活性炭試験方法 (K 1470, K 1474) に従って測定した。表よりf-ACが著しく高性能の吸着特性を持っていることが明らかである。

図1 f-ACの製造プロセス

* K. Tai, ユニチカ(株)中央研究所化成成品研究部

** K. Nakai, ユニチカ(株)中央研究所化成成品研究部

*** N. Shindo, 大阪ガス(株)総合研究所

図2 f-ACの細孔分布 (左:t-プロット法, 右:B. J. H. 法)

表1 f-ACの基本吸着性能

項 目	単 位	A-10	A-15	A-20
比 表 面 積	m ² / g	1000	1500	2000
細 孔 容 積	ml / g	0.50	0.80	1.10
ヨウ素吸着力	mg / g	1300	1500	1800
メチレンブルー脱色力	ml / g	—	260	330
トルエン吸着量	w t %	38	62	84
pH	—	7	7	7
発 火 点	℃	460	480	480

3.2 気相吸着特性

図3は、上からそれぞれf-ACのトルエン、トリクロロエタン及びエチルアルコールに対する吸着性能を示す吸着等温線である。吸着等温線の測定は、JIS 規定の溶剤平衡吸着性能試験法に準じ、溶剤蒸気濃度を変化させ、それぞれに対応する平衡吸着量を求めることにより行った。

トルエンの場合、濃度上昇と共に平衡吸着量が増加し、比表面積が高いほど平衡吸着量が多い (A-20>A-15>A-10)。ベンゼン、キシレンなどに対しても同様の吸着挙動が認められ、芳香族系有機溶剤の回収にf-ACが効果的であることが判る。トリクロロエタンの場合塩素基の存在にもかかわらず、トルエンに対してと同様の吸着挙動が認められた。トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンも同様であり、これらの有機塩素系溶剤の吸着にf-ACが適し

ていることが明らかとなった。

エチルアルコールの場合も濃度上昇と共に平衡吸着量は増加するが、トルエンやトリクロロエタンの場合と異なり、低濃度域で比表面積と平衡吸着量の関係の逆転がみられる。f-ACを実用に供するに当たって、被吸着物質が何で、どの濃度域で使うのかを検討することが重要であると思われる。

図4はオゾンに対するf-ACの破過吸着特性である。オゾン濃度の測定は化学分析法(酸化還元滴定)で行った。図より比表面積が増加すると共に破過時間が延びることが明らかになった。吸着試験後のf-ACについて、機器分析 (FT/IR, ESCA) を行ったところ、オゾン分解による変質が認められた。従って、強酸化性物質の吸着にf-ACを適用する場合、寿命を配慮した利用技術の工夫が必要と考えられる。

図3 気相吸着特性 (上: トルエン, 中: トリクロロエタン, 下: エチルアルコール)

3.3 液相吸着特性

図5は水中のトリハロメタン(クロホルム)に対するf-ACの吸着特性を示す吸着等温線である。図よりA-10, A-7(特殊銘柄)が比表面積の高いA-15, A-20に比較してより高性能を示しており, 水中のトリハロメタンがf-ACにより効果的に除去

図4 気相オゾン吸着特性

図5 水中トリハロメタン吸着等温線

出来ることわかる。図6は水中のトリクロロエチレンに対する吸着等温線である。この場合も, 吸着性能はA-7, A-10, A-15の順に高性能になった。トリクロロエチレンを初め有機塩素系溶剤の地下水汚染が問題になっており, f-ACによる除去が期待される。

図7はf-AC, A-15の水中染料に対する吸着等温線である。被吸着染料としては骨格構造が同じもので, スルホン基1個のFast Red A 3個のAmar-

図6 水中トリクロロエチレン吸着等温線

図7 f-AC, A-15 の染料吸着等温線

anth, 4 個の Ponceau 6 R を用いた。図よりスルホン基の数が吸着挙動に少なからず影響することがわかった。

図 8(A), (B)は水道水中の代表的臭気物質 2 種, ジエオスミン, メチルイソボルネオールに対する吸着速度データである。図より f-AC の吸着速度が著しく速く, 水の精製に適していることが明かである。

3.4 繊維物性と性能特徴

表 2 に f-AC 3 銘柄の標準的繊維物性を示す。測定は JIS 炭素繊維試験方法 (R 7601) に準じて行った。表より, f-AC を繊維素材として加工する場合その加工操作に耐える力学特性水準であることがわ

表2 f - A Cの繊維物性					
項 目		単位	A - 10	A - 15	A - 20
繊維径	強度	μm	17	15	13
	弾性率	kg/mm^2	25	15	10
伸度	弾性率	kg/mm^2	800	540	370
	伸度	%	2.8	2.7	2.6

- かる。
- f-AC の性能特徴を整理すると, 以下の通りである。
- ① 比表面積が大きく高吸着性能である。
 - ② 細孔分布の制御により幅広い吸着特性が得られる。
 - ③ 吸脱着速度が大きい。
 - ④ 再生再使用が可能である。
 - ⑤ 炭塵の発生が少なく環境を汚さない。
 - ⑥ 軽量で取扱が容易である。
 - ⑦ 種々の形状に加工できる。

4. ピッチ系活性炭繊維の利用技術

4.1 複合材料

f-AC は繊維素材であると言う属性を利用して, 繊維の加工技術を活用することにより, 種々の形態の複合材料に加工することが出来る。図 9 に f-AC 複合材料製造のプロセス概要を示す。プロセスは f-AC と熱可塑性繊維との複合による成形加工法と,

図8 水中臭気物質に対する f-AC の吸着速度データ: A. ジエオスミン, B. メチルイソボルネオール

図9 f-AC 複合材料の製造プロセス

図10 f-AC 複合成形体

パルプとの複合抄紙加工法を基本とするものである。第3, 第4成分として他に機能性繊維材料を加え複合多機能材料に加工することも可能である。f-ACと複合する機能性繊維素材としては、耐熱繊維(アラミド、ガラス繊維、セラミック系繊維など)、超吸水性繊維、イオン交換繊維、などが考えられる。これらf-ACの複合加工品としてはシート、フェルト、ペーパー、その他種々の形状の成形品があり、付加価値の高い高機能性複合材料として使用することが出来る。図10^{a)}にf-AC複合成形材料の例を示す。

4.2 用途と応用製品

f-ACは在来炭(p-AC, g-AC)がすでに用いられている諸用途分野を初め、既述の優れた性能特徴を生かした新規分野への展開が期待される。本報では我々の生活と密接な関係のある悪臭、空気汚染及び水質対策用途への適用について簡単に述べる。

悪臭発生の原因は指定悪臭8物質を初め、種々の

悪臭物質が空気中に漂うことによる。悪臭公害はその発生源で有効な対策を講じるのが原則であり、f-AC又はその成形体を用いて対応することが出来る。図11はドライクリーニング工場、塗装工場及び種々の化学工場などに適用する装置で、溶剤や化学物質の回収の他に脱臭も同時に行え、コスト低減に役立てることが出来る。小規模屋内(一般住宅、ホテル、飲食店など)用脱臭機器にもf-AC又はその成形体を使用して小型化を計ることが出来る。小型脱臭器の1例を図12に示す。f-ACの成形シートは、図13に示すように、脱臭エレメントとして脱臭シートや座布団に組込むこともできる。

大気汚染と屋内空気汚染は切り離して考えるべきではないが、現代人の生活の場は圧倒的に屋内なので、屋内空气の浄化が重要である。大規模ビルディ

図11 溶剤回収脱臭装置

図12 小型脱臭器

図13 脱臭繊維製品

ングでは空調設備が用いられており、f-AC 成形体の吸着フィルターエレメントをそれら空調設備に用いれば、除去出来る汚染物質の幅を広げると共に脱臭効果も期待出来る。家庭用ルームエアコンについても同様である。図12の小型脱臭器はタバコ煙など室内空気汚染物質の除去にも役立つものである。

近年京阪神地区を初め大都市圏の浄水場では活性炭 (p-AC) を多量に投入し、上水精製の努力が払われている。しかし、大衆のおいしくて安全な水へ

の願望は強く、 p -AC, g -AC, 又は f -AC を使った浄水器が市販されている。図14は業務用浄水器の例である。高層ビルディングでの水の高次利用にも f -AC の複合成形体の吸着精製エレメントを活用することが出来る。

図14 業務用浄水器

5. おわりに

ピッチ系活性炭繊維「f-AC」の製造方法、性能特性及び利用技術について概説を終るに当り、f-AC が吸着材分野の新素材として幅広い用途に活用されることを期待してやまない。なお、詳細の照会にはユニチカ(株)活性炭繊維開発部 (TEL. 03-246-7684又は06-281-5248)、大阪ガス(株)新規炭素材プロジェクトチーム (TEL. 06-462-3231) をお願いしたい。

引用文献

- 1) 田井, 進戸: エネルギー資源, 7, (2), 1986
- 2) 田井, 進戸: 高分子加工, 35, (8), 384, 1986
- 3) 杉本, 進戸, 田井: 繊維誌, 40, 987, (3), p. 153
- 4) J. H. deBore, J. Colloid, Interface Sci., 21, 405, 1966
- 5) E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda: J. Am. Chem. Soc., 73, 373, 1951

田井 和夫(たいかずお)
大阪大学大学院理学研究課程修了。ユニチカ(株)中央研究所化成成品研究部主任研究員としてピッチ系活性炭繊維の工業化研究を担当。理博(宇治市宇治小桜23, TEL. 0774-25-2274)

中井 浩一郎(なかいこういちろう)

昭和37年日本レイヨン(株)入社。同56年ユニチカ(株)中央研究所にて上水研究(トリハロメタン問題)に従事。同61年活性炭繊維製造研究に従事、現在に至る。

進戸 規文(しんどのりふみ)
東京大学工業化学修士課程修了。大阪ガス(株)総合研究所特別プロジェクトリーダーとして重質油処理技術の開発に従事。(大阪市此花区西島6-19-9, TEL. 06-462-3231)