

〈特別研究課題〉 繊維屑を原料とした活性炭素シートの
居住環境への展開
助成研究者 豊橋技術科学大学 角田 範義



繊維屑を原料とした活性炭素シートの居住環境への展開

角田 範義
(豊橋技術科学大学)

Utilization of activated carbon sheet derived from textile waste in living environment

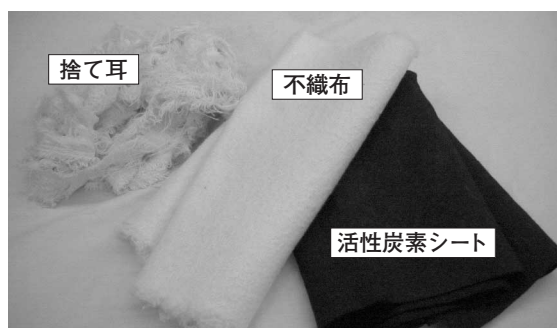
Noriyoshi Kakuta
(Toyohashi University of Technology)

1. はじめに

経済産業省1999年調査によれば、繊維製造工程からの屑繊維や家庭から捨てられる古着などの繊維廃棄物の総排出量は年間208万トン（1993年の22%増）にのぼり、一般廃棄物全体の約4%を占めている。繊維廃棄物のリサイクル方法としては、①中古衣料、②裁断して工場用油ふき雑巾（ウエス）、③ワタ状に戻し軍手用糸やフェルトに再生する、が主として挙げられる。しかし、リサイクル率はわずか10%にすぎない。残りは埋め立て、もしくは焼却処分されているのが現状である。

愛知県の岡崎地区は古繊維を原料とした繊維関連企業—反毛、フェルト、紡績、作業手袋等—が集積し、全国の7割のシェアを占める繊維リサイクル産業の一大産地を形成してきたが、ここへ来て中国等からの輸入品の影響を受けて厳しい状況にある。

そこで、われわれは3Rの社会には必須となる新たな繊維リサイクル製品の用途(図1)として、繊維廃棄物を原料として、反毛、不織布加工工程、炭化・賦活を経た不織布状活性炭素シート(写真)として新たに用途展開して行くことを提案している。



写真：本研究で使用した材料

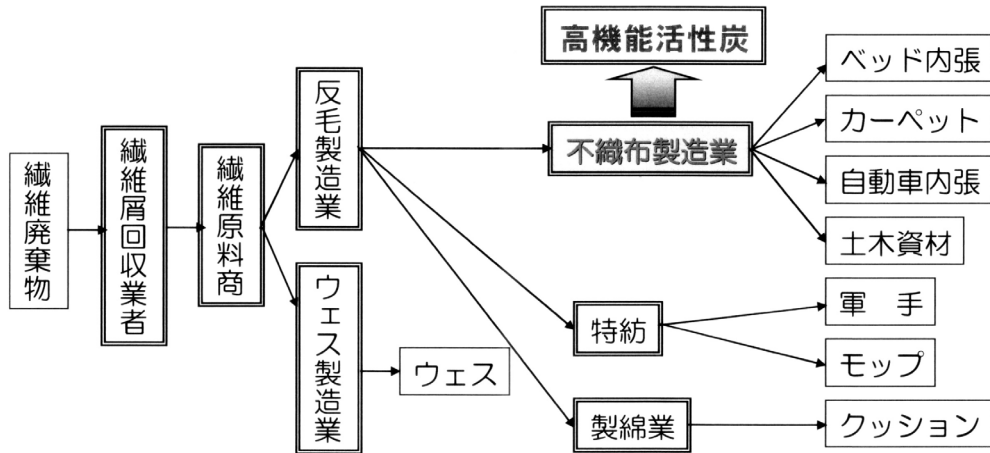


図1 繊維廃棄物におけるリサイクルの流れ

2. 繊維廃棄物から不織布への加工

2-1 反毛工程

原料となる繊維廃棄物はさまざまな形態（糸、紐、布帛など）であるため、不織布に加工するにはワタ（反毛）に戻す必要がある。その工程は、①原料を適当な大きさにカットする、②原料を積層して素材間のパラツキを抑える、③6から8回反毛機にとおしワタにする、④ドンタと呼ばれる袋に反毛を詰めるという流れで行われている。

反毛機には荒打ち用、中打ち用、テーカイン、ガーネットなどさまざまな形状の回転刃取り付けられる。最終製品によって、これらを組み合わせて要求性能を満たす反毛へと加工する。

反毛処理はその手順によって、反毛の性状（繊維長や開繊度合い）が大きく変わるため、最終形態である不織布状活性炭素シートの強度に大きな影響をあたえる。いわば、この工程は不織布状活性炭素シート製造工程において重要な役割をなしているといえる。

2-2 ニードルパンチ工程

上記した反毛は、もともと繊維状活性炭を想定して作られた原料ではないため、通常の方法では強度的に不利であることが多く、活性炭にすると不織布状に形態を維持することが困難であった。しかし、非溶融性の反毛材料（例えばPAN）を組み合わせることにより、強度が増して焼成後も不織布状を維持できることを見出した。ただし、番手差のある繊維を均一に混ぜ合わせることで高強度化に重要である。

混綿された原料は、カード工程でウェブとした後、ニードルパンチ機により不織布へと加工される。ニードルパンチ法はカードから出てきたウェブをバープと呼ばれる突起のついた針を突き刺すことにより繊維同士を3次的に絡ませて不織布に加工する技術である。針の形状（太さやバープの形状など）や針刺し密度（単位面積当たり突き刺す本数）、針深度（針を突き刺す深さ）によって、不織布の特性が大きく変化する。

反毛技術とこのニードルパンチ技術をうまく組み合わせることにより焼成後も高強度の不織布状活性炭を製造することができる。

2-3 薬剤処理

不織布に加工された原料は素材によって、炭化前に薬剤処理や熱処理が施される。安定化機構は繊維の化学構造の変化や炭化反応の促進などによるため、素材によって異なるが、炭化・賦活収率の向上や形態の安定性を目的として行われる。図2に示すように薬剤処理の有無により重量減少の開始する温度が高温側へシフトする。これは薬剤の作用により焼成過程で炭化が促進される結果、分解が遅れるためである。数%の薬剤付着率で焼成後の収率や強度に対して十分な効果が得られることから作製において重要である。

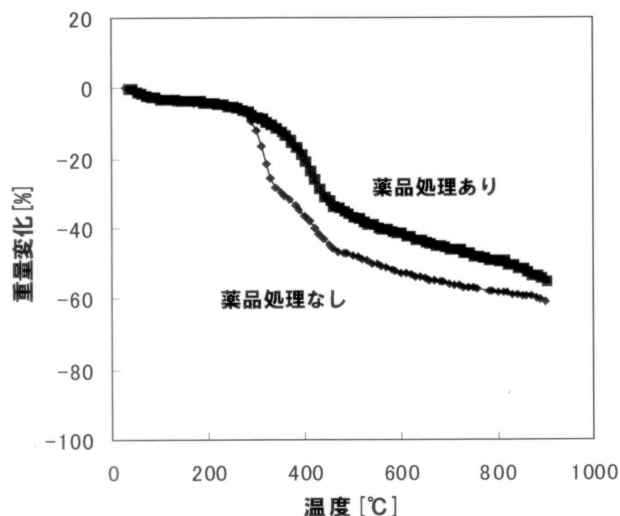


図2 薬剤処理による原料不織布のTG曲線の変化

3. 炭化・賦活処理

炭化は、不活性雰囲気中、500℃で行い、炭化された原料に様々な反応性物質を接触させることにより吸着能力を発現する0.5～数nmの微細孔を形成させる賦活処理として水蒸気賦活を採用した。活性炭の性能を特徴づける細孔径分布や比表面積などは、賦活条件（賦活ガスの種類や量、温度、時間など）によって決定される。図3および図4に800℃から900℃で水蒸気賦活した不織布状活性炭素シートのような素吸着性能、BET表面積を示す。

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) に基づいて評価した。BET表面積は液体窒素温度 (77K) における窒素吸着等温線を作成し、低压部 (相対圧<0.1) での値をもとにして得られたBETプロットから比表面積 (m²/g) を求めた。

この結果、賦活温度の増加に伴い、よう素吸着性能、およびBET表面積ともに増加する傾向がみられた。これは温度の増加に伴い賦活ガスとの反応が活発になり、細孔の形成が進むためである。温度、時間、水蒸気量をうまく組み合わせることで、よう素吸着性能で1000から1200mg/g、BET表面積で1000から1200m²/gの特性をもつ活性炭が製造できることがわかった。これは、市販されている活性炭と同程度である。

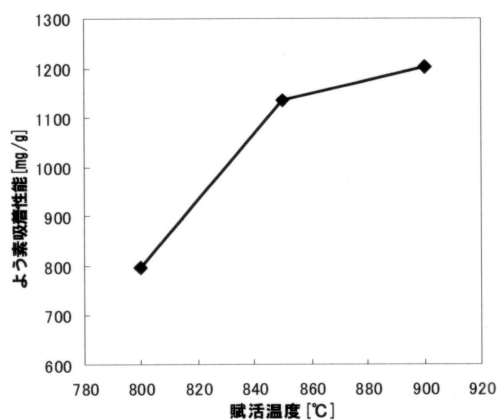


図3 賦活温度とよう素吸着性能

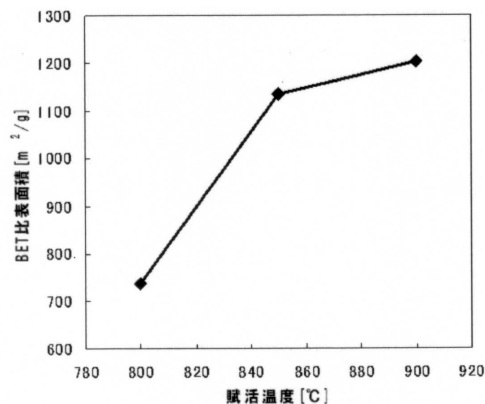


図4 賦活温度とBET表面積

4. 活性炭素シートの特徴

図5に800℃および900℃で水蒸気賦活した不織布状活性炭素シートの液体窒素温度（77K）における窒素吸着等温線を示す。吸着等温線は基本的にI型を示したが、賦活温度の増加に伴い、吸着・脱着のヒステリシスがみられるようになった。このことから、細孔はマイクロ孔主体であるが、賦活条件によってメソ孔も形成されていくことが示唆される。

同じ試料の窒素吸着等温線のtプロットを図6に示す。tプロットは吸着層の厚さ「t」項を用いて、非多孔性標準試料表面と未知の表面とに関する2つの吸着等温線の形状を定量的に比較することによって固体の比表面積を解析するものである。この解析は多孔性固体について全表面積、内部表面積および外部表面積とを分離定量できる特徴をもつ。

tプロットの初期の勾配より全表面積 $1010\text{m}^2/\text{g}$ （800℃賦活）、 $1380\text{m}^2/\text{g}$ （900℃賦活）が、屈折点以降の勾配より外部表面積は $5\text{m}^2/\text{g}$ （800℃賦活）、 $9\text{m}^2/\text{g}$ （900℃賦活）が求まる。外部表面積が全体の僅か0.5%（800℃賦活）、0.7%（900℃賦活）と無視できるほど小さい。屈折点以降の直線を $t=0$ に外挿したマイクロ孔の体積は $0.36\text{cm}^3/\text{g}$ （800℃賦活）、 $0.56\text{cm}^3/\text{g}$ （900℃賦活）であった。更に、マイクロ孔の形状をスリット型と仮定すると、屈折点のtより、細孔の巾（2t）は 0.71nm （800℃賦活）、 0.81nm （900℃賦活）となる。

表面のほとんどがマイクロ孔であり、賦活温度の上昇に伴って比表面積と細孔の巾が増加することが確認できる。

そして、細孔径のピークは 0.63nm （800℃賦活）、 0.78nm （900℃賦活）であった。いずれの賦活条件においても最大ピークの右側にも小さなピークが存在するが、比較的均一な径をもつ細孔が形成されていた。

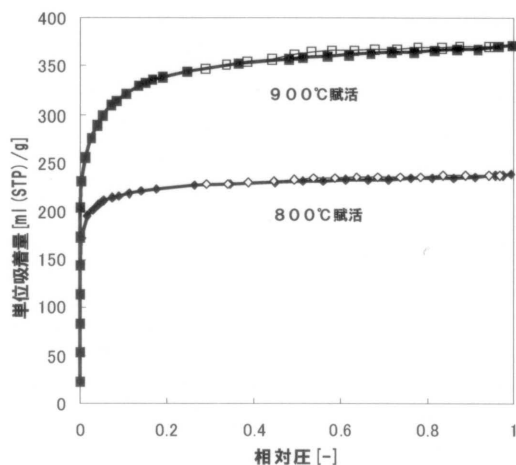


図5 活性炭シートの窒素吸着等温線

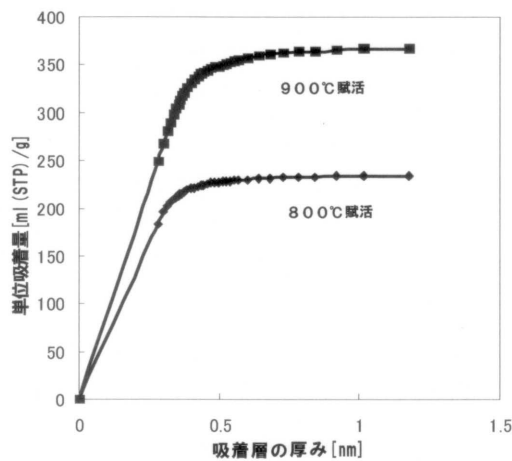


図6 活性炭シートのt-プロット

以上の結果から、本研究で作製した不織布状活性炭素シートは1nm以下の細孔径をもつマイクロ孔が繊維表面に直接存在する構造（図7）であることが推定できる。

活性炭における吸着現象はファン・デル・ワールス力に起因する物理吸着が主体である。そのため、活性炭が物質を補足する力「吸着力」の大きさは細孔径によって主として決定される。つまり、対象となる物質に適した細孔径をもたせることが材料設計において重要となってくる。細孔径からこの活性炭素シートはガス用の吸着剤に適した細孔径分布をもっており、図7に示される構造から高い吸着速度が期待できる。

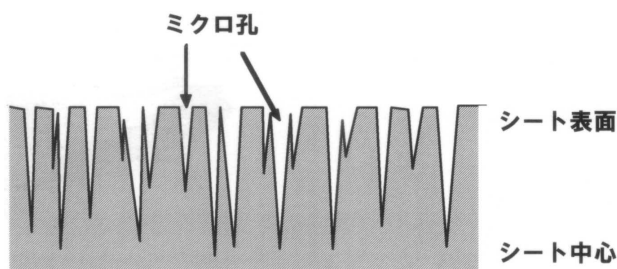


図7 活性炭素シートの細孔構造の模式図

5. 室内空間への適用

実際のガスの吸着性能を確認するため、静的な条件下での吸着性能評価をおこなった。トルエン（初期濃度50ppm）、アセトアルデヒド（初期濃度100ppm）、硫化水素（初期濃度50ppm）を吸着ガスとして用いた。0.1g（アセトアルデヒドに対しては0.2g）の評価試料を入れた5Lテトラバックに前述のガス2Lを入れて、ガス濃度の経時変化を検知管により追跡した。その結果を図8, 9, 10に示す。比較として、フェノール繊維活性炭を同時に測定した。

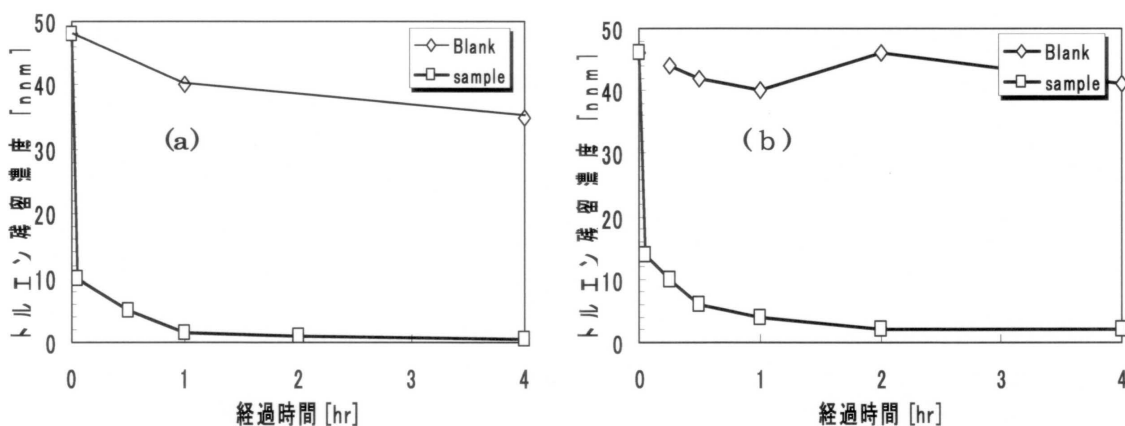


図8 活性炭素シートのトルエン吸着性能
(a)本製品, (b)フェノール繊維活性炭

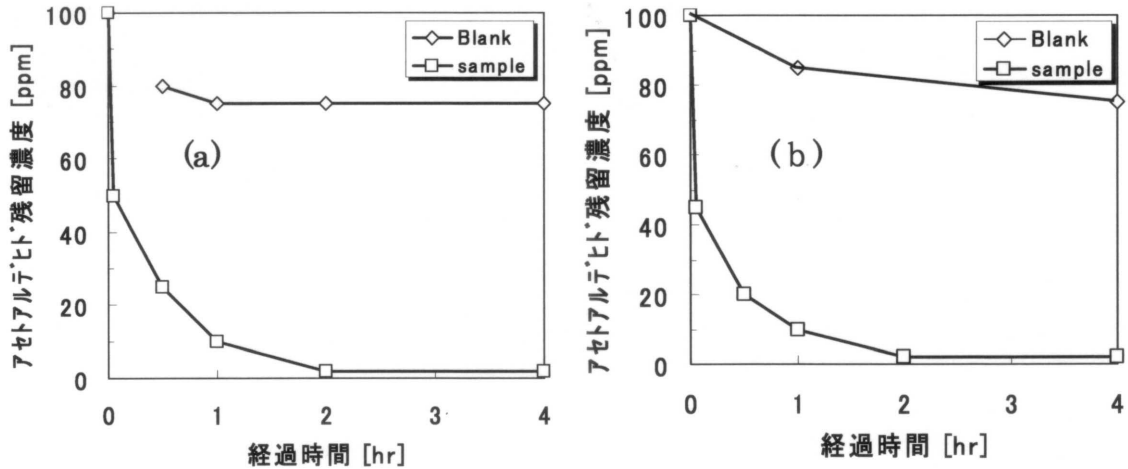


図9 活性炭シートのアセトアルデヒド吸着性能
(a)本製品, (b)フェノール繊維活性炭

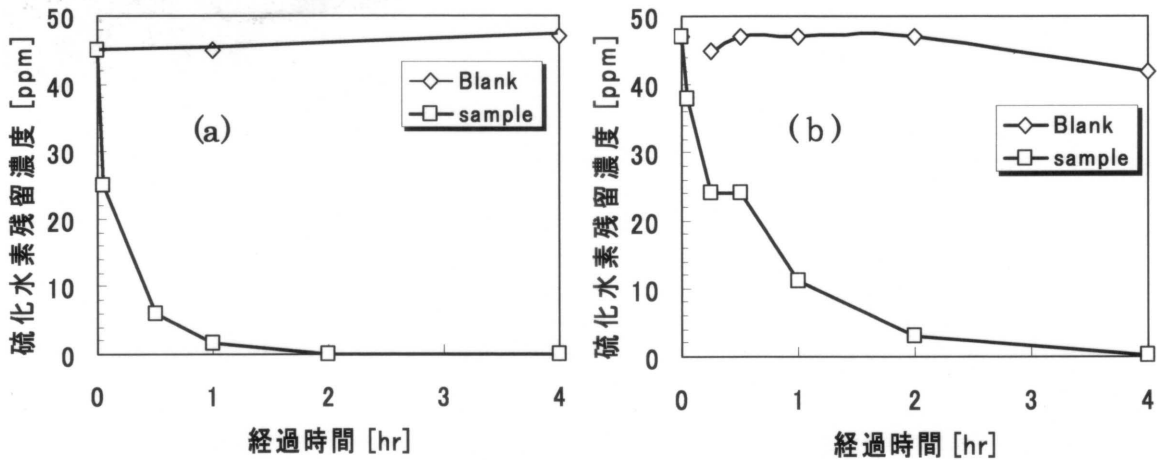


図10 活性炭シートの硫化水素吸着性能
(a)本製品, (b)フェノール繊維活性炭

いずれのガスに対しても、ガスの導入直後から急速に残存ガス濃度が減少して、2時間後には99%以上の除去率を示した。特徴的なのは、フェノール繊維状活性炭に比べて、硫化水素の除去速度が非常に高かった点である。原料のPANに多く存在する窒素基が触媒作用を及ぼした可能性も考えられる。

静的な環境下でVOC混合ガスに接触させた場合の活性炭シートの吸着性能を評価した。各々0.5ppmに調整されたメチルイソブチルケトン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレンの4種混合ガス5Lを作成し、テトラバックに試料(0.1g)とともに封入した。一定時間経過したバック内のガスを一定量捕集し、加熱脱着方式にてガスクロマトグラフ質量分析計に導入して濃度を測定した。

その結果を図11に示す。いずれのガスについても3分後には50%以上濃度が低下し、2時間後には1/10まで低下した。各々のガスの吸着速度は蒸気圧の高いものほど高くなった。

これらの結果から、静的な環境下においても、本活性炭素シートは高い吸着性能を有することが分かった。この性能は、既存の活性炭に対しても劣らない性能であり、硫化水素に対しては従来品よりも優れていることが分かった。

本活性炭素シートの動的な環境下における吸着性能評価を行った。図12に動的環境下でのアセトアルデヒドに対する吸着性能について湿度による違いを示す。

試料は、予め真空下110℃で12時間乾燥させた後、試験に呈した。20ppmに調整されたアセトアルデヒドガスを所定の湿度に調整し、系内を循環させて、そのガス濃度をマルチガスモニターにより測定した。

BET表面積810m²/gの試料（図中(a)）は湿度により吸着性能に大きな違いがみられた。低湿度(20%)の場合、20分後には11ppmまで減少し一定に達した。一方、高湿度(60%)の場合、10分後に14ppmまで減少し一定に達した。BET表面積1780m²/g（図中(b)）、およびフェノール繊維状活性炭（図中(c)）は、いずれの湿度においても大きな違いはみられず、10分後に(b)、(c)各々16ppm、14ppmに減少し一定に達した。これらの結果から、BET表面積が比較的低い本品は特に低湿度下では他者よりも優れた吸着性能を有することが確認された。

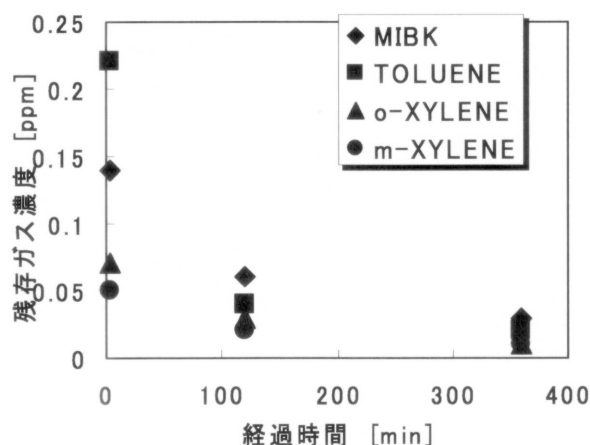


図11 活性炭素シートのVOC4種混合ガスの吸着性能

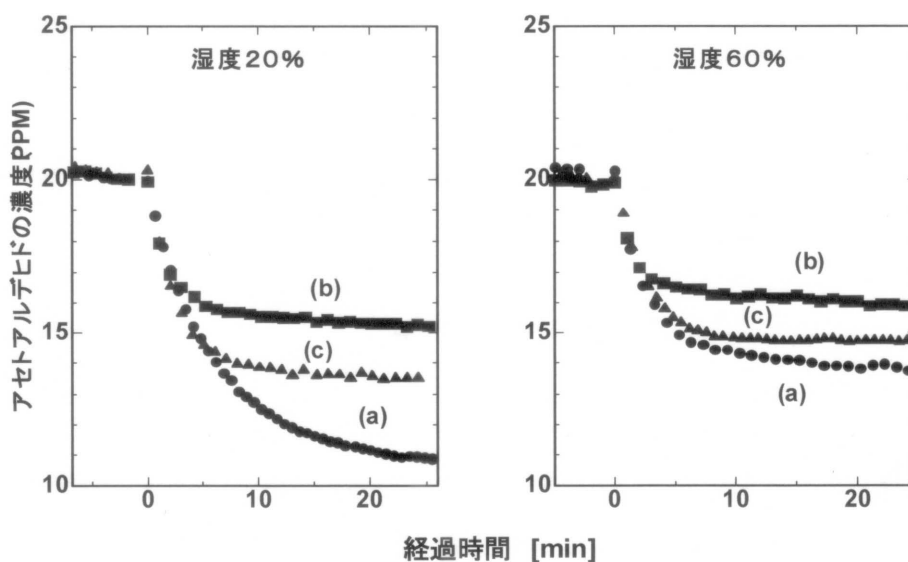


図12 活性炭素シートのアセトアルデヒドの吸着性能の湿度の影響
 (a)BET表面積 810m²/g, (b)BET表面積 1780m²/g
 (c)フェノール繊維活性炭 (BET比表面積 1660m²/g)

次に本活性炭素シートの水の吸着等温線（図13）から水との親和性を解析した。等温線は吸着剤との相互作用の少ないⅢ型を示した。しかし、典型的なⅢ型ではなく、低圧部からの吸着量の緩やかな立ち上がりがみられた。この結果から、基本的にはわれわれの作製した活性炭素シートは疎水表面を有するが親水性官能基も多く存在しており、通常の活性炭に比べると水を吸着しやすいことがわかった。飽和吸着量は開発品で約40重量%、フェノール繊維状活性炭で約30重量%であった。

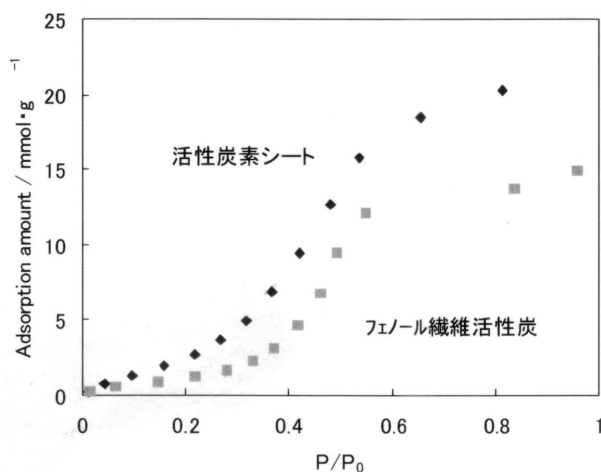


図13 活性炭素シートの水の吸着等温線

図14に微分吸着熱の吸着量変化を示す。微分吸着熱は吸着質と吸着剤表面との相互作用エネルギーを示すもので、水が吸着質の場合には水の凝縮熱（約41kJ/mol）より大きければ親水性サイトとの相互作用がある。この微分吸着熱で特異なのは吸着と共に熱が増加することで、通常の親水性吸着剤ではあり得ない。疎水性吸着剤では吸着の進行と共に吸着熱の増加する場合があるが（疎水性ゼオライトあるいは疎水化カーボンブラック）、最大値は約40～50 kJ/molである。この場合にはその値を超えており、吸着の進行が必ずしも強い吸着サイトから起こっていない可能性がある。これはナノサイズの細孔を有する吸着剤では時々観察される。ただし、異なった吸着質での実験が必要である。

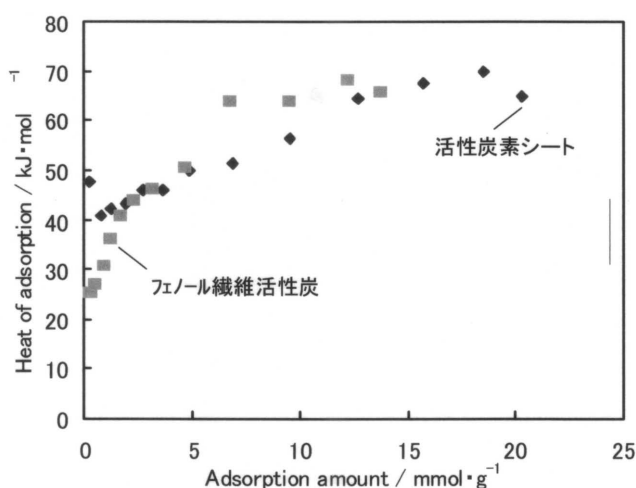


図14 活性炭素シートの微分吸着熱の吸着量変化

活性炭に含まれる灰分は吸着性能に大きな影響を及ぼす。これらを解析するため、エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いて、炭化用不織布の灰分の組成分析をおこなった。原料レーヨン由来のチタン、前処理に使用した炭化促進用防炎剤由来のリンが主に検出された。これらは、液相環境下での応用に関してどのような影響を与えるのかを調べる必要がある。そこで、イオンクロマトグラフィー、および蛍光X線分析装置を用いて、活性炭中の主成分であるリンの水への溶出の有無を下記の手順で確認した。

活性炭素シート0.5gを蒸留水25mlに浸漬させて70℃で2時間振とうした。振とう後の液をイオンクロマトグラフィーにて分析した。試料中の防炎剤の水への溶出の有無を確認した結果、液中のリン濃度は十分低い値であることが確認された。耐炎化までの段階ではリンの溶出が認められたが、炭化・賦活処理後にはほとんど溶出がみられなかった。このことから、本活性炭素シートが気相のみならず液相においても環境負荷を与えることなく、利用できることを示していた。

また、これら防炎処理をした炭化物・活性炭素シートの限界酸素指数（LOI値）は少なくとも25以上と見積もられ耐炎化能も有していることが判明した。

本研究から活性炭素シートの特徴をまとめると以下の通りとなり、今後の展開が期待できる性能を有していることがわかる。

1. 柔軟性をもつシート状である。
2. 使用目的に合わせた形態制御が可能である。
3. 吸着に関与する細孔径が比較的均一である。
4. 賦活条件の制御により細孔径が0.8～2nmの間で制御できる。
5. 吸着に関与する細孔（マイクロ孔）が表面に存在するため、吸着速度が高い。
6. VOCの吸着除去において効果的である。
7. 硫化水素の吸着能力が高い。
8. 他の活性炭と比べ親水性の傾向がある。
9. 防炎剤の溶出が見られないことから多湿状態の空間でも利用が可能である。
10. 限界酸素指数も大きく、耐炎化機能を持つ吸着剤として有効である。

6. 謝辞

本課題は、加藤和美・島上祐樹（愛知県産業技術研究所三河繊維技術センター）、吉口尚孝（蒲郡毛織(株)）、堤和男（豊橋技術科学大学客員教授）の方々との共同研究で行われたものである。

7. 参考文献

- ・ 島田将慶；活性炭素繊維，冬樹社，1990.
- ・ 真田雄三，鈴木基之，藤本薫；新版 活性炭（基礎と応用）講談社，1992.
- ・ 安部郁夫，中東義貴，勝宣賢；多孔質吸着材ハンドブック，フジテクノシステム，2005.
- ・ T. J. Bandoz ed, "Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation", Elsevier, 2006.
- ・ 活性炭試験方法 JIS K 1474-1991，繊維状活性炭試験方法 JIS K 1477-1991.