

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4509523号  
(P4509523)

(45) 発行日 平成22年7月21日(2010.7.21)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>B O 1 D 53/04</b>	<b>(2006.01)</b>		B O 1 D 53/04	G
<b>B O 1 D 53/70</b>	<b>(2006.01)</b>		B O 1 D 53/34	1 3 4 E
<b>B O 1 J 20/20</b>	<b>(2006.01)</b>		B O 1 J 20/20	Z A B B
<b>B O 1 J 20/28</b>	<b>(2006.01)</b>		B O 1 J 20/28	Z
<b>C O 1 B 31/10</b>	<b>(2006.01)</b>		C O 1 B 31/10	

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-345105 (P2003-345105)  
 (22) 出願日 平成15年10月3日(2003.10.3)  
 (65) 公開番号 特開2005-903 (P2005-903A)  
 (43) 公開日 平成17年1月6日(2005.1.6)  
 審査請求日 平成18年6月5日(2006.6.5)  
 (31) 優先権主張番号 特願2003-140595 (P2003-140595)  
 (32) 優先日 平成15年5月19日(2003.5.19)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 390001177  
 クラレケミカル株式会社  
 岡山県備前市鶴海4 3 4 2  
 (72) 発明者 青木 基  
 岡山県備前市鶴海4 3 4 2 クラレケミカル株式会社内  
 (72) 発明者 大塚 清人  
 岡山県備前市鶴海4 3 4 2 クラレケミカル株式会社内

審査官 神田 和輝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機塩素系溶剤の回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

( a ) 2 5 、 相対湿度 3 7 % における平衡吸着水分率が 1 . 0 ~ 1 5 . 0 % 、 ( b ) B E T 比表面積が 3 0 0 ~ 2 5 0 0 m<sup>2</sup> / g 、 ( c ) 細孔容積が 0 . 2 5 ~ 2 . 0 c c / g で、かつ ( d ) 水蒸気法で測定した細孔半径 6 ~ 1 6 の範囲にある細孔の容積が、細孔半径 1 0 0 以下の細孔の占める容積の 8 0 % 以上であって、( e ) X 線回折強度曲線の ( 0 0 2 ) 面の回折ピークにおける黒鉛的結晶性構造パラメータ I<sub>p</sub> / I<sub>o</sub> が 0 . 3 5 以下の繊維状活性炭を使用することを特徴とする有機塩素系溶剤の回収方法であって、スチームにより該溶剤を繊維状活性炭から脱着させることを特徴とする有機塩素系溶剤の回収方法。ただし、I<sub>p</sub> は X 線回折強度曲線において、( 0 0 2 ) 面の回折ピークの両裾に接線を引き、その接線から上の部分の強度の最大値であり、I<sub>o</sub> は ( 0 0 2 ) 面の回折強度から空気の散乱強度を差し引いた残りの強度である。

【請求項2】

該黒鉛的結晶性構造パラメータ I<sub>p</sub> / I<sub>o</sub> が 0 . 3 以下である請求項 1 記載の有機塩素系溶剤の回収方法。

【請求項3】

該繊維状活性炭がフェノール系又はポリビニルアルコール系の繊維状活性炭である請求項 1 又は 2 記載の有機塩素系溶剤の回収方法。

【請求項4】

該有機塩素系溶剤が塩化メチレンである請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の有機塩素系溶剤

の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機塩素系溶剤の回収方法に関する。さらに詳しくは、平衡吸着水分率、BET比表面積、細孔容積、細孔容積率及びX線回折強度曲線の(002)面の回折ピークにおける黒鉛的結晶性構造パラメータで規定された繊維状活性炭を使用して塗装ブースや磁気テープ等の塗布工程で発生する塩化メチレン等の有機塩素系溶剤を効率よく回収する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

印刷業、電気工業、機械工業等各種産業の製造工程においては、種々の有機塩素系溶剤を含有するガスが発生する。例えば、塗装ブースや磁気テープの塗布工程においては0.1~1000ppm程度の濃度の有機塩素系溶剤を含有するガスが発生する。有機塩素系溶剤は急性毒性、慢性毒性を引き起こす他、発ガン性などの毒性が強く、生分解性も低いために、近年はこのようなガスの外部放出は厳しく制限されている。

【0003】

一方、溶剤の品質が劣化した場合、劣化した溶剤は廃棄するか、品質を再生して再使用するということが行われているが、廃棄するにしても、燃焼させる場合にはダイオキシンの発生が問題になり、再生した場合には、再生する場合に発生する品質の悪い溶剤の廃棄が問題になる。このような状況下においては、排出ガスから有機塩素系溶剤を効率的に分離回収することが必須となる。

【0004】

従来、塩化メチレン等の有機塩素系溶剤ガスを回収するために、活性炭が使用されている。具体的には、活性炭又は活性炭素繊維(以下、これらを総称して単に活性炭ということがある)を充填した充填塔に被処理ガスを供給し、含有される有機塩素系溶剤を吸着分離した後、吸着材に吸着された有機塩素系溶剤を脱着回収する方法が採用されている(例えば、非特許文献1)。活性炭に吸着された有機塩素系溶剤は、活性炭に110~160のスチームを吹き込むことにより有機塩素系溶剤ガスとスチームの混合ガスとして活性炭から脱着される。

【非特許文献1】「消・脱臭技術の進歩と実務」平成3年、総合技術センター発行、第5章活性炭・活性炭素繊維の特性と応用、P389~391

【0005】

この混合ガスを冷却して凝縮させ、水と有機塩素系溶剤を液状で分離することにより有機塩素系溶剤は回収され、再使用されている。スチーム加熱により再生された活性炭には再度有機塩素系溶剤を含むガスを通気し、有機塩素系溶剤を吸着させる。この操作を繰り返すことにより、有害な有機塩素系溶剤を外部に排出することなく、有機塩素系溶剤を回収再利用することができる。

【0006】

活性炭を溶剤回収用の素材という観点から粒状活性炭と繊維状活性炭とに大別して見た場合、繊維状活性炭を使用して有機塩素系溶剤の吸脱着を行うと、粒状活性炭に比べて、回収された溶剤の品質がよいといわれている。この理由は、繊維状活性炭の方が粒状活性炭より吸脱着速度が速く、したがって、溶剤の吸脱着を頻繁に行うことができるため、溶剤が活性炭に吸着されている時間が短く、溶剤が劣化しにくいことによる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、上記した従来の溶剤回収方法において最も問題となるのは回収される有機塩素系溶剤の品質である。すなわち、有機塩素系溶剤は、活性炭に吸着されたとき、分解して塩酸を発生する。この点に関しては、繊維状活性炭においても同様であり、有機塩素系

10

20

30

40

50

溶剤中に塩酸が混じり、溶剤の酸性度が徐々に高くなることは不可避である。その結果、溶剤回収装置が急速に腐食するという問題が生じており、塩酸の発生が少ない有機塩素系溶剤の回収方法が待望されているのが現状である。したがって、本発明の目的は、効率がよく、溶剤回収装置の腐食が少ない有機塩素系溶剤の回収方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記目的を達成するため種々検討を行い、特定の平衡吸着水分率、BET比表面積、細孔容積及び細孔容積率を満足し、非晶構造よりなる繊維状活性炭を吸着材として使用した場合には、溶剤回収を繰返し実施しても、回収溶剤の酸性度が上がらず、したがって溶剤回収装置の腐食が少なく、吸脱着を繰返しても、有機塩素系溶剤の品質が殆ど劣化しないので、回収された溶剤は半永久的に使用することが可能であることを見出し、本発明に到達した。

10

【0009】

すなわち、本発明は、(a) 25、相対湿度37%における平衡吸着水分率が1.0~15.0%、(b) BET比表面積が300~2500 m<sup>2</sup>/g、(c) 細孔容積が0.25~2.0 cc/gで、かつ(d) 水蒸気法で測定した細孔半径6~16 の範囲にある細孔の容積が、細孔半径100 以下の細孔の占める容積の80%以上であって、(e) X線回折強度曲線の(002)面の回折ピークにおける黒鉛的結晶性構造パラメータI<sub>p</sub>/I<sub>o</sub>が0.35以下の繊維状活性炭を使用することを特徴とする有機塩素系溶剤の回収方法であって、スチームにより該溶剤を繊維状活性炭から脱着させることを特徴とする有機塩素系溶剤の回収方法である。ただし、I<sub>p</sub>はX線回折強度曲線において、(002)面の回折ピークの両裾に接線を引き、その接線から上の部分の強度の最大値であり、I<sub>o</sub>は(002)面の回折強度から空気の散乱強度を差し引いた残りの強度である。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明により、(a) 平衡吸着水分率1.0~15.0%、(b) BET比表面積500~2500 m<sup>2</sup>/g、(c) 細孔容積0.25~2.00 cc/gで、(d) 水蒸気法で測定した細孔半径が6~16 の範囲である細孔の容積が、細孔半径が100 以下の細孔の占める容積の80%以上であって、(e) X線回折強度曲線の(002)面の回折ピークにおける黒鉛的結晶性構造パラメータI<sub>p</sub>/I<sub>o</sub>が0.35以下の繊維状活性炭を使用して有機塩素系溶剤を回収する方法を提供することができる。本発明の方法によれば、品質を劣化させることなく、装置の腐食が少なく、効率よく有機塩素系溶剤を回収することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明において用いられる繊維状活性炭は、(a) 25、相対湿度37%における平衡吸着水分率が1.0~15.0%であることが必要である。平衡吸着水分率が1.0%未満のものは細孔半径が大きくなるためか、有機塩素系溶剤の吸着性能が悪くなる。一方、平衡吸着水分率が15.0%を超えると親水性が高くなりすぎ、有機塩素系溶剤の吸着性能が低下すると同時に、スチームを使用して繊維状活性炭を再生した場合に、繊維状活性炭に吸着された水分が抜けにくく、次の吸着に使用した場合、有機塩素系溶剤の吸着性能が低下する。25、相対湿度37%における平衡吸着水分率は1.5~10.0%であるのが好ましい。

40

【0012】

また、本発明において用いられる繊維状活性炭は、(b) BET比表面積が300~2500 m<sup>2</sup>/gであることが必要である。本発明におけるBET比表面積とは、液体窒素温度での窒素ガス吸着等温線によるBET法により求められる比表面積である。BET比表面積が300 m<sup>2</sup>/g未満の場合、有機塩素系溶剤の脱着性能が低くなり、一方BET比表面積が2500 m<sup>2</sup>/gを越えると、有機塩素系溶剤の低濃度域での吸着性能が低く

50

なる。

【0013】

本発明において用いられる繊維状活性炭は、(c)細孔容積が0.25~2.0cc/gで、かつ(d)水蒸気法で測定した細孔半径6~16の範囲にある細孔の容積が、細孔半径100以下の細孔の占める容積の80%以上である。細孔容積が0.25cc/g未満であると有機塩素系溶剤の吸着量が不足し、一方細孔容積が2.0cc/gを越えると、有機塩素系溶剤への吸着力が低下し、低濃度での吸着性能が悪くなる。

【0014】

水蒸気法は、窒素ガスによるBET法と比較して、細孔半径20以下の細孔を正確に測定するのに好適な方法であるので、本発明において細孔半径の測定には水蒸気法を採用する。水蒸気法で測定した細孔半径6~16の範囲にある細孔の容積、及び細孔半径100以下の細孔の占める容積とは、例えば特開平6-99065号公報などに詳述されているように、次の方法により作成された細孔分布曲線に基づいて求められるものである。

10

【0015】

細孔分布曲線の作成：一定濃度の硫酸水溶液の平衡水蒸気圧は一定値をとることから、硫酸水溶液の硫酸濃度と平衡水蒸気圧の間には一律の関係がある。したがって、所定濃度の硫酸水溶液を存在させた吸着室の気相部に繊維状活性炭を入れ、1気圧(絶対圧)、30の条件で水蒸気と接触させた後、該繊維状活性炭における重量増加分として水の飽和吸着量(重量)を測定する。

20

【0016】

一方、この飽和吸着量の測定試験において水の吸着に利用された繊維状活性炭の細孔は、採用した硫酸水溶液の硫酸濃度に固有の1気圧(絶対圧)、30での平衡水蒸気圧の値(P)から下記式(I)で表されるKelvinの式に基づいて求められる細孔半径(r)以下の細孔の細孔半径を有するものである。すなわち、該Kelvinの式に基づいて求められる細孔半径以下の細孔の累積細孔容積が、その測定試験での飽和吸着量の相当する30の水の体積となる。

【0017】

数1

$$r = - [ 2 V m \cos ] / [ R T \ln ( P / P_0 ) ] \quad ( I )$$

30

r：細孔半径(cm)

Vm：水の分子容( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) = 18.079(30)

：表面張力( $\text{dyne/cm}$ ) = 71.15(30)

：毛細管壁と水との接触角( $^\circ$ ) = 55 $^\circ$

R：ガス定数( $\text{erg/deg}\cdot\text{mol}$ ) = 8.3143 $\times 10^7$

T：絶対温度(K) = 303.15

P：細孔内の水の示す飽和蒸気圧(mmHg)

P<sub>0</sub>：水の1気圧(絶対圧)、30における飽和蒸気圧(mmHg) = 31.824

【0018】

同様に、同種の繊維状活性炭を用いて、硫酸濃度を变化させた13種類の硫酸水溶液(すなわち、1.05~1.30までの0.025間隔の比重を有する11種類の硫酸水溶液、1.35の比重を有する硫酸水溶液及び1.40の比重を有する硫酸水溶液)について飽和吸着量の測定試験を行い、各測定試験において、対応する細孔半径以下の細孔の累積細孔容積を求める。このようにして求めた累積細孔容積のデータに基づいて、累積細孔容積を細孔半径に対してプロットすることにより、繊維状活性炭の細孔分布曲線を得ることができる。

40

【0019】

25、相対湿度37%における平衡吸着水分率：上記水蒸気法による細孔分布測定と同様に、25での硫酸水溶液(比重=1.395)下の活性炭繊維の平衡吸着水分率から求めた。

50

## 【0020】

細孔容積：相対圧0.96における窒素ガスの気体吸着法により測定した。

## 【0021】

細孔半径が6未満の場合には、有機塩素系溶剤の吸着が強すぎて脱着が困難になり、一方、細孔半径が16を越えるものは、低濃度での有機塩素系溶剤の吸着性が低くなる。なお、細孔半径とは、細孔分布曲線におけるピークトップの細孔半径をいう。とくに、細孔半径が7～15の範囲にある細孔の容積が、細孔半径100以下の細孔の占める容積の80%以上である繊維状活性炭は、有機塩素系溶剤の吸着性能が優れており、好ましい。

## 【0022】

また、本発明において用いられる繊維状活性炭は、(e) X線回折強度曲線の(002)面の回折ピークにおける黒鉛的結晶性構造パラメータ $I_p / I_o$ が0.35以下である。ここで、 $I_p$ とは、X線回折強度曲線において、(002)面の回折ピークの両裾に接線を引き、その接線から上の部分の強度の最大値をいい、 $I_o$ とは(002)面の回折強度から空気の散乱強度を差し引いた残りの強度をいう。黒鉛的結晶性構造パラメータは $I_p / I_o$ で定義されるものであり、黒鉛的結晶性構造の発達度合いを示すものである。図2は、水蒸気と炭酸ガスの混合ガスで賦活を行ったピッチ系繊維状活性炭(比表面積 $1100\text{ m}^2 / \text{g}$ )のX線回折強度曲線である。(002)面のX線回折ピークの両裾に接線を引き、実測曲線と接線との差をベースライン上に書き直し、曲線Iを得た。曲線Iの最大値 $I_p$ および $I_p$ を示す回折角 $2\theta$ さらにその回折角 $2\theta$ における実測曲線の強度から空気の散乱強度を差し引き、強度 $I_o$ を求めた。空気の散乱強度は試料のない状態で同一条件において走査して求められる。ここで $I_p$ は黒鉛的な結晶性構造に起因するX線回折強ピークであり、( $I_o - I_p$ )は非晶性構造に起因するX線散乱強度である。

## 【0023】

一般に、X線回折ピーク強度は、結晶子の結晶サイズ、結晶化度が大きい程大きくなり、結晶の発達の程度を表す。結晶サイズは回折ピークのシャープさにより定量される(非特許文献2)。結晶化度は一般に全結晶散乱強度の全散乱強度に対する割合であって、X線照射体積中の体積分率を意味する(非特許文献3)。

【非特許文献2】X-ray Diff. Procedures、p537(1954)

【非特許文献3】繊維学会誌、31巻(1975)、P203～214

## 【0024】

しかしながら、炭素材料の場合、結晶部分と非晶部分とは構造的に明確に分かれてはいない(非特許文献4)。したがって、炭素材料の場合には、通常の結晶性高分子のように、内部構造を単純に結晶部分と非晶部分からなる二相構造としてとらえることはできない。活性炭あるいは活性炭繊維の場合、非晶の海の中に極めて完成度の低い微結晶が分散し(非特許文献5)、それらの集合組織の黒鉛的結晶性領域からの干渉性散乱が $I_p$ であり、非晶性領域からの非干渉性散乱が( $I_o - I_p$ )である。

【非特許文献4】J. Appl. Phy. vol. 13(1942) p364～371、炭素材料学会編集「活性炭 - 基礎と応用」1990年度版、講談社発行、第1章活性炭の構造、P4～7

【非特許文献5】炭素材料学会編集「活性炭 - 基礎と応用」1990年度版、講談社発行、第1章活性炭の構造、P7

## 【0025】

本発明で用いられる黒鉛的結晶性構造パラメータ $I_p / I_o$ は黒鉛的結晶性構造の発達度合いを示すものである。活性炭の場合、結晶部分と非晶部分とは構造的に明確に分かれていない。十分に発達した完全に近い黒鉛結晶では $I_p / I_o$ は0.96以上であるが、本発明に使用される繊維状活性炭の $I_p / I_o$ は0.35以下であり、黒鉛的結晶性構造が未発達のものである。黒鉛的結晶性構造パラメータ $I_p / I_o$ は0.3以下であるのがさらに好ましい。

## 【0026】

10

20

30

40

50

本発明に用いられる繊維状活性炭の原料としては、合成高分子化合物、半合成高分子化合物、天然高分子化合物、天然及び合成ピッチなどが挙げられる。合成高分子化合物としては、ナイロンなどのポリアミド系、ビニロンなどのポリビニルアルコール（PVA）系、ポリエステルなどのポリエステル系、アクリルなどのポリアクリロニトリル系、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系、ポリウレタンなどのポリウレタン系、フェノール樹脂などのフェノール系などを例示することができる。

【0027】

また、半合成高分子化合物としては、アセテート、トリアセテートなどのセルロース系、プロミックスなどの蛋白質系などを例示することができる。そして、天然高分子化合物としては、レーヨンなどのセルロース系、カゼイン繊維などの蛋白質系、キチン繊維などを例示することができる。なかでも、フェノール系又はPVA系の繊維が好ましい。

10

【0028】

本発明の活性炭素繊維は、上記原料を賦活して得ることができるが、賦活は繊維状活性炭の結晶構造が発達しないように、950 以下の温度で行うのがよい。950 以上の賦活温度では、結晶構造が発達するために、 $I_p / I_o$ が0.35を越えることがある。より好ましい賦活温度は900 以下であるが、賦活温度があまり下がると賦活反応速度が低下するので、700 以上で行うのがよい。

【0029】

賦活に使用されるガスは、特に限定されないが、水蒸気と炭酸ガスの混合ガスを使用するのが好ましい。すなわち、本発明の繊維状活性炭は、低い温度で賦活して非晶性の炭素構造を作ることが一つのポイントであり、比較的低温で賦活を進めるためには賦活の反応速度が速い水蒸気が好ましく、一方細孔が小さい状態で賦活を進めるためには反応速度が遅い炭酸ガスが好ましい。

20

【0030】

かかる観点から、非晶性の構造を保持しながら、細孔半径を6~16 の大きさにするためには、水蒸気と炭酸ガスの混合ガスを使用することが推奨される。水蒸気と炭酸ガスの混合ガスは、好ましくは、水蒸気/炭酸ガス=1/0.5~0.5/1の混合比率で使用される。

【0031】

繊維状活性炭に用いる原料繊維としては、1デニール~10デニールのものを使用するのがよい。特に好ましくは、2デニール~8デニールである。本発明の繊維状活性炭の繊維径はあまり小さくなると、吸脱着の性能は向上するが、圧力損失が上昇し、また、繊維径があまり大きくなると、圧力損失は低下するが、吸脱着の性能は低下するので、5 $\mu$ m~30 $\mu$ mのものが好ましい。特に好ましくは、8 $\mu$ m~20 $\mu$ mである。

30

【0032】

本発明において、吸着の対象となる有機塩素系溶剤としては、塩化メチル、塩化メチレン（ジクロロメタン）、クロロホルム（トリクロロメタン）、四塩化炭素（テトラクロロメタン）、塩化エチル（クロロエタン）、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン等が挙げられる。なかでも塩化メチレンは、塩素化メタンの中で最も毒性が低く、安全上の問題から溶剤として適しており、多用されている点、及び効果の発現性が大きく、好適な有機塩素系溶剤である。

40

【0033】

本発明の繊維状活性炭が有機塩素系溶剤の回収に優れている理由を明確に説明することはできないが、活性炭の非晶構造は有機塩素系溶剤を分解させにくく、活性炭の細孔構造は低濃度の有機塩素系溶剤の吸着性に優れ、これらの相乗効果によるものと推定している。本発明の方法によれば、有機塩素系溶剤を回収しながら半永久的に使用することができるので実用的である。以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。

【実施例1】

【0034】

ポリビニルアルコール系繊維を出発原料とする繊維状活性炭の製造：

50

出発原料として平均重合度 1700 のポリビニルアルコールを溶解した水溶液を、凝固浴としてホウ酸水溶液を使用して湿式紡糸し、1800 デニールのポリビニルアルコール繊維を得た。該ポリビニルアルコール繊維をカード機で処理し、さらに、ニードルパンチを施すことにより不織布を作製した。

【0035】

脱水・炭化剤として、硫酸アンモニウムと燐酸アンモニウムの各 50 g を 1000 g の水に溶解し、60 に加温したものを使用し、不織布を 5 分間浸漬し、その後マングルで絞液し、105 で 3 分間乾燥させた。脱水剤の付着率は重量法で 10 % であった。脱水剤が付着した不織布を、200 で 30 分加熱し、その後、300 で 10 分間、400 で 20 分間加熱し、さらに 500 で 10 分間加熱することにより、炭化糸を得た。この炭化した不織布を、水蒸気と二酸化炭素の混合ガス（混合比率 1 : 1）で、850 で 45 分間賦活を行って繊維状活性炭とした。

10

【0036】

得られた繊維状活性炭は 25、相対湿度 37 % における平衡水分率が 5.1 %、窒素ガスによる BET 法の比表面積は 1100 m<sup>2</sup> / g、細孔容積 0.34 cc / g、水蒸気法で測定した細孔半径 7 ~ 15 の範囲にある細孔容積は、細孔半径 100 以下の細孔の占める容積の 95 % であった。

【0037】

この繊維状活性炭の X 線回折強度曲線を、理学電機（株）製回転対陰極型 X 線回折装置 RINT-2400 を用いて測定した。電圧は 40 kV、電流は 100 mA、ターゲットは銅、X 線波長は CuK<sub>1</sub> 線（ $\lambda = 1.5405$ ）、検出器はシンチレーションカウンターで測定を行った。走査速度は 1° / min、Fix Time は 0 sec、STEP は 0.02° とした。スリット条件は、発散が 1 / 2°、散乱が 1 / 2°、受光が 0.15 mm で行い、測定範囲（ $2\theta$ ）は 5 ~ 40° とした。

20

【0038】

以上のようにして求めた X 線回折強度曲線を図 1 に示した。2 $\theta$  が 25° 付近には（002）に基づくピークがほとんど観察されず、 $I_p / I_o = 0.10$  であり、得られた繊維状活性炭は主として非晶構造よりなる繊維状活性炭であることは明らかである。

【0039】

実施例 1 で得られた繊維状活性炭 500 g をカラムに充填し、相対湿度 30 ~ 40 % の状態で塩化メチレンを 1000 ppm の濃度で 25 g 通気した。カラムの入口及び出口の塩化メチレンの濃度を測定したところ、塩化メチレンの除去率は 99 % 以上であり、吸着性能は良好であった。

30

【0040】

繊維状活性炭に塩化メチレンを吸着させた後、カラムに 120 のスチームを通気して塩化メチレンを脱着させた。脱着させた塩化メチレンは、冷却して液化させ、セパレーターで、水層（分離廃液）と塩化メチレン層に分離した。分離した塩化メチレンは、再度通気用として使用し、分離廃液は、繊維状活性炭再生のためのスチーム用として使用した。分離廃液は、少量ではあるが塩化メチレンを溶解してしまうため、そのまま廃棄することは避けるべきであって、再利用するのが望ましい。したがって、塩化メチレンの回収実験においては、この点を考慮し、塩化メチレンについてクローズドシステムになるように構成した。

40

【0041】

塩化メチレンなどの有機塩素系溶剤が活性炭繊維と接触して塩酸を発生する場合、塩酸は水層側（分離廃液側）の方に多く移るので、分離廃液の pH を測定することにより塩酸の発生度合いの指標とすることができる。吸脱着を 100 回繰返した時点の分離廃液の pH は 6.5 であって、pH の上昇は観察されず、塩化メチレンの塩酸への分解は殆ど起こっていないことがわかる。結果を表 1 に示す。

【実施例 2】

【0042】

50

フェノール樹脂系繊維を出発原料とする繊維状活性炭の製造：

フェノール樹脂繊維（株式会社製日本カイノール製フェノール樹脂繊維、商品名カイノール繊維）を用い、実施例 1 と同様にして不織布を製造し、400 及び 650 で 2 段階の昇温を行い、繊維を炭化した。この炭化繊維を、水蒸気と炭酸ガスからなる混合ガス（混合比率水蒸気 / 炭酸ガス = 1 / 1）の存在下、850 で賦活した。得られたフェノール樹脂系繊維状活性炭の 25、相対湿度 37% における平衡水分率は 3.3%、窒素ガスによる BET 比表面積は 1300 m<sup>2</sup> / g、細孔容積は 0.42 cc / g であり、水蒸気法で測定した細孔半径 7 ~ 15 の範囲にある細孔容積は、細孔半径 100 以下の細孔の占める容積の 96% であった。

【0043】

実施例 1 と同様にして I<sub>p</sub> / I<sub>o</sub> を測定したところ、I<sub>p</sub> / I<sub>o</sub> は 0.27 であった。また、この繊維状活性炭の溶剤回収性能を実施例 1 と同様にして測定した。吸脱着を 100 回繰返した後の分離廃液の pH は 6.3 であって、吸脱着の繰返しによる塩酸の発生は認められなかった。結果を表 1 に示す。塩化メチレン除去率は 99% 以上であり良好であった。

【実施例 3】

【0044】

PVA 繊維を原料とし、表 1 に示す条件で BET 表面積が 1600 m<sup>2</sup> / g の繊維状活性炭を得た。この繊維状活性炭の平衡吸着水分率は 1.5% であった。実施例 1 と同様にして塩化メチレンの吸着性能を測定したところ、塩化メチレン除去率は 96% であった。

【実施例 4】

【0045】

フェノール樹脂繊維の賦活条件を変えることにより、平衡吸着水分率 14.3%、BET 比表面積 900 m<sup>2</sup> / g、水蒸気法で測定した細孔半径 7 ~ 15 の範囲にある細孔容積が、細孔半径 100 以下の細孔の占める容積の 83% の繊維状活性炭を得た。実施例 1 と同様にして塩化メチレンの回収を行ったところ、分離廃液の pH は 6.1、塩化メチレン除去率は 95% であり、良好な結果であった。

【実施例 5】

【0046】

実施例 2 のフェノール系繊維状活性炭を使用し、有機塩素系溶剤としてトリクロロエチレンを用いて実施例 2 と同様にトリクロロエチレンの回収を行った。結果を表 1 に示す。分離廃液の pH は 6.5、トリクロロエチレン除去率は 98% であった。

【実施例 6】

【0047】

実施例 1 の PVA 繊維状活性炭を使用し、有機塩素系溶剤として四塩化炭素を用いて実施例 1 と同様に四塩化炭素の回収を行った。結果を表 1 に示す。分離廃液の pH は 6.3 であり、四塩化炭素除去率は 99% 以上であり良好であった。

【0048】

比較例 1

ピッチ系繊維を使用し、賦活温度 850 で賦活を行った。得られた繊維状活性炭の X 線回折強度曲線を図 2 に示すが、I<sub>p</sub> / I<sub>o</sub> は 0.53 であり、高い結晶性を有していた。この繊維状活性炭を使用し、実施例 1 と同様にして塩化メチレンの吸脱着試験を 100 回行い、分離廃液の pH を測定したところ 3.1 であり、強い酸性を示した。

【0049】

比較例 2

アクリル系繊維を使用した以外は実施例 1 と同様にして繊維状活性炭を製造した。この繊維状活性炭の I<sub>p</sub> / I<sub>o</sub> は 0.48 であり、結晶性の高い繊維状活性炭であった。実施例 1 と同様にして塩化メチレンの回収を行ったところ、分離廃液の pH は 3.5 であり、強い酸性を示した。

【0050】

10

20

30

40

50



## 比較例 3

フェノール系繊維の賦活条件を変更することにより、水分吸着率が0.8%、BET比表面積 $2600\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積率73%、 $I_p/I_o$  0.2の繊維状活性炭を得た。実施例1と同様にして塩化メチレンの回収を行ったところ、分離廃液のpHは6.5であったが、塩化メチレン除去率は82%と低かった。

【0051】

## 比較例 4

フェノール系繊維の賦活条件を変更することにより、水分吸着率16.8%の繊維状活性炭を得た。この繊維状活性炭のBET比表面積は $800\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.22\text{ cc/g}$ 、細孔割合は72%、 $I_p/I_o$ は0.37であった。実施例1と同様にして塩化メチレンの回収を行ったところ、分離廃液のpHは6.2であったが、塩化メチレン除去率は78%と低かった。

【0052】

## 比較例 5

比較例1で製造したピッチ系の繊維状活性炭を使用し、有機塩素系溶剤としてトリクロロエチレンを使用し、トリクロロエチレンの回収を行った。分離廃液のpHは2.9で極めて強い酸性を示した。

【0053】

## 【 測 1 】

	繊維状活性炭原料/ 有機塩素系溶剤	賦活ガス組成 (H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> )	温度 (°C)	平衡吸着 水分率 (%)	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (cc/g)	細孔容積率 (%)	黒鉛的結晶性 構造パラメータ (I <sub>p</sub> /I <sub>o</sub> )	分離廃液 pH (100 回繰返時)	有機塩素系 溶剤除去率 (%)
実施例 1	PVA 繊維/ 塩化メチレン	1/1	850	5.1	1100	0.34	95	0.10	6.5	99 以上
実施例 2	フェノール繊維/ 塩化メチレン	1/1	850	3.3	1300	0.42	96	0.27	6.3	99 以上
実施例 3	PVA 繊維/ 塩化メチレン	2/1	870	1.5	1600	0.52	86	0.20	6.7	96
実施例 4	フェノール繊維/ 塩化メチレン	1/1	780	14.3	900	0.25	83	0.34	6.1	95
実施例 5	フェノール繊維/ トリクロロエチレン	1/1	850	3.3	1300	0.42	96	0.27	6.5	98
実施例 6	PVA 繊維/ 四塩化炭素	1/1	850	5.1	1100	0.34	95	0.10	6.3	99 以上
比較例 1	ピッチ系繊維/ 塩化メチレン	1/1	850	7.0	1100	0.38	89	0.53	3.1	97
比較例 2	アクリル系繊維/ 塩化メチレン	1/1	880	3.0	1300	0.48	83	0.48	3.5	85
比較例 3	フェノール繊維/ 塩化メチレン	2/1	890	0.8	2600	1.03	73	0.20	6.5	82
比較例 4	フェノール繊維/ 塩化メチレン	1/2	780	16.8	800	0.22	72	0.37	6.2	78
比較例 5	ピッチ系繊維/ トリクロロエチレン	1/1	850	7.0	1100	0.38	89	0.53	2.9	98

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0054 】

本発明により、有害な有機塩素系溶剤を外部に排出することなく、回収再利用すること

10

20

30

40

50

ができ、印刷業、電気工業、機械工業など各種産業の製造工程など種々の有機塩素系溶剤ガスが発生する工程に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】実施例1で得たPVA系繊維状活性炭のX線回折強度曲線である。

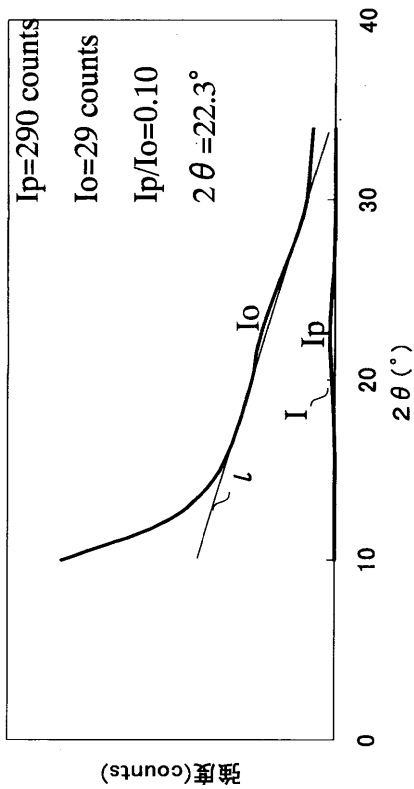
【図2】比較例1で得たピッチ系繊維状活性炭のX線回折強度曲線である。

【符号の説明】

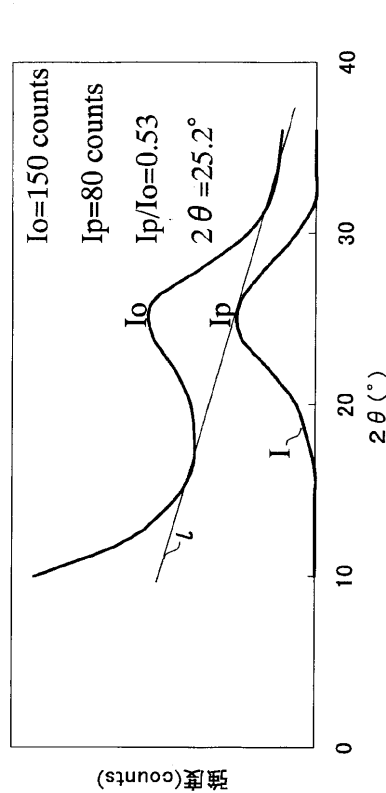
【0056】

- I・・・X線回折強度の実測曲線と接線の差をベースライン上に書き直した曲線
- ・・・(002)面のX線回折ピークの両裾に引いた接線
- I<sub>p</sub>・・・(002)面のX線回折ピークの両裾に引いた接線から上の部分の強度の最大値
- I<sub>o</sub>・・・(002)面の回折強度から空気の散乱強度を差し引いた残りの強度

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-100009(JP,A)  
特開平11-276840(JP,A)  
特開2001-293329(JP,A)  
特開2001-240407(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/02 - 53/12  
B01D 53/34 - 53/85  
B01J 20/00 - 20/34  
C01B 31/00 - 31/36