

(九州大学機能物質科学研究所) O 喬 文明、尹 聖昊、光来 要三、持田 勲

(福岡県リサイクル総合研究センター) 井上 俊治、桜井 利彦、下原 孝章

Preparation of novel activated carbon fiber from polyvinyl chloride(PVC)/Wenming Qiao, Seong-Ho Yoon, Yozo Korai, Isao Mochida (Institute of Advanced Material Study)/Shunji Inoue, Toshihiko Sakurai, Takaaki Shimohara(Fukuoka Research Center for Recycling Systems)/PVC, which is one of the most general use plastics because of its excellent properties and low cost, provokes a sincere problem at combustion of its waste. High content of chloride in the plastic is believed to liberate dioxine at its combustion. Such a risk forces reduction of its application in spite of its excellent performances. Efficient removal of its chloride was achieved by selecting the heat-treatment conditions, producing tar/pitch material which can be combusted without dioxine and a precursor for the high performance carbon.

1. 緒言

PVC は、その価格と機械的性質の面から、多くの分野に広く使用され、の年産量は、19 百万トンを超えている汎用プラスチック中の最大商品のひとつである。一般的な固体廃棄物のリサイクル処理には簡単な方法として焼却し、その発生熱回収がある。しかし、高濃度の塩素を持つ PVC では、焼却処理時、有害汚染物質の発生が大きな問題である。本研究では、塩ビを利用し、効率的に脱塩素を促進し、紡糸用ピッチを調製し、紡糸、不融化、炭化および水蒸気賦活を行い、新規な活性炭素繊維の製造を試みた。

2. 実験

2.1. 活性炭素繊維調製工程: 東ソー提供の PVC(Th700)を窒素中で二段階で加熱し、紡糸用ピッチを調製した(調製装置 Fig. 1)。紡糸(nozzle: 0.3x0.9mm)、不融化(~320°C, 0.5°C/min, in air)、炭化(~900°C, 10°C/min, in N₂)および賦活して(900°C for 30~90min, H₂O: N₂=60:100)、活性炭素繊維を調製した。

2.2. 分析方法: TG/DSC で PVC(Th700)の熱分解過程を測定した。生成した PVC 系ピッチ繊維、不融化と炭化繊維の元素組成と表面形態を元素分析と SEM で測定した。また、ピッチの軟化点、分子量(ToF-Mass)と全塩素の測定(ボンベ燃焼-イオンクロマトグラフ法)を行った。

3. 結果と考察

3.1. PVC-Th700 の熱分析

Fig. 2 に PVC-Th700 の熱分析(TG と DSC)の結果を示した。Th700 に三つの発熱 peak を観測した。200~320°C(peak at 278°C)で、脱塩化水素が進みし、重量減少は約 57%だった。320~400°C(peak at 378°C)で熱分解と縮合反応が競争し、芳香環が(backbiting 反応)生成した。400~470°C(peak at 445°C)ではポリエンの液相炭化により、ピッチ化し(Diels-Alder 反応)、450°C 以上でコークス化した。

3.2. TG による熱処理条件(温度と保持時間)の炭化収率への影響

Tables 1 と 2 に、PVC の第一、第二段階熱処理条件(温度と保持時間)の炭化収率への影響を示した。最適な熱処理条件は第一段階加熱処理では 260°C で 2 時間、第二段階加熱処理では 410°C で 2 時間だった。TG 結果により、いずれの試料も 550°C での収率は約 14~15%であった。

3.3. ピッチの収率と軟化点

二段階の熱処理により、ピッチの収率は 22-27%の間で変化し、軟化点は 160~220°C の間にある。窒素流量が大きくなると、PVC ピッチの軟化点が高くなった(Table 3)。

3.4. PVC ピッチ活性炭素繊維の調製

PVC ピッチ炭素繊維の直径は 10-25 μ m であった(Fig. 3)。製造した繊維の元素組成を Table 4 に示した。さらに賦活した活性炭素繊維の性質を Table 5 に示した。高表面積の活性炭素繊維(1000~2000m²/g)の調製が可能であることを明らかにした。

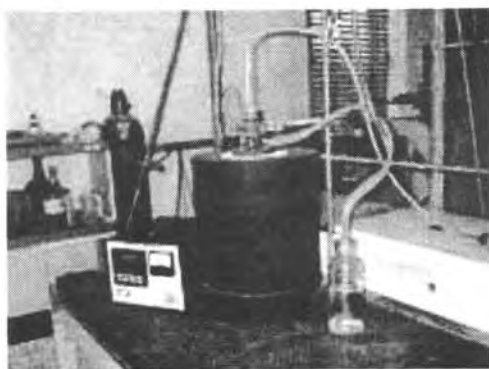


Fig. 1 Pitch preparation apparatus

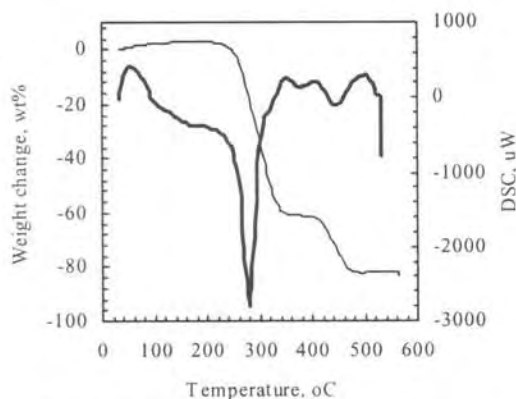


Fig. 2 TG/DSC curves of PVC-th700

Table 1 Carbonization yield of PVC-Th700 at various first stage heat-treatment conditions from TG data

	0h	1h	2h	3h	5h
250°C	13.2	15.9		13.7	14.5
260°C	13.2	14.1	15.6	14.8	14.6
270°C	13.2	14.3	12.1	13.7	

First stage heat-treatment: 250~270°C for 1~5h with 5°C/min
Following heat-treatment: ~550°C for 10min with 5°C/min

Table 2 Carbonization yield of PVC-Th700 at various second stage heat-treatment conditions from TG data

Temp.(°C)	360	370	380	390	400	410	420	430
Yield (%)	16.9	19.4	17.8	16.4	16.3	13.9	13.5	13.2

First stage heat-treatment: 260°C for 2h with 5°C/min
Second stage heat-treatment: 360~430°C for 2h with 5°C/min
Following heat-treatment: ~550°C for 10min with 5°C/min

Table 3 Correlation between yield and softening point of the resultant pitch

Number	Heat-treatment condition	Yield (%)	SP (°C)
1	260°C0h-410°C2h-200ml/min-N ₂	22.2	209
2-1	260°C2h-410°C2h-200ml/min-N ₂	23.5	221
2-2		22.1	216
2-3		23.1	218
1	260°C1h-410°C2h-50ml/min-N ₂	27.3	158
2-1	260°C2h-410°C2h-50ml/min-N ₂	27.1	173
2-2		27.4	170
3	260°C3h-410°C2h-50ml/min-N ₂	27.4	167

Table 4 Elemental analysis of PVC-derived fibers

Fiber	C	H	Diff.	H/C
Pitch	93.28	6.99	0.27	0.90
Stabilized	79.48	4.49	16.03	0.68
carbonized	91.74	0.79	7.47	0.10

Table 5 Properties of PVC derived ACF

Activation time (min)	Yield (%)	S _{BET} (m ² /g)	Pore Vol. (ml/g)
30	31.5	1096	0.72
60	27.6	1553	0.93
90	15.0	2096	1.34

Carbonization: ~900°C-10°C/min-200ml/min-N₂
Activation: 900°C for 30~90min, H₂O:N₂ (vol/vol)=60:100.



Fig. 3 Morphology of PVC-derived carbon fiber (SP of PVC-derived pitch: 218°C, spinning: 328°C, stabilization: 320°C, 30°C/h; carbonization: 900°C, 10°C/min, Ar)