

原著論文

高活性炭素繊維を用いた沿道排ガス削減技術に関する調査

下原 孝章, 力 寿雄, 中村 又善

高活性炭素繊維は、環境大気中の窒素酸化物の除去、あるいは従来から実施されている酸化チタン触媒と高活性炭素繊維（ACF）との併用による環境浄化に大きな期待が寄せられている。ACFは、現在、工場排ガス中の二酸化硫黄、窒素酸化物を吸着、分解させることを目的に開発、その基礎研究が行われているが、一般の環境大気への適応例は殆どない。

本研究では、ピッチ系の炭素繊維である OG20A を不活性ガス中で1100 で焼成した OG20A-H1100 及びパーアクリロニトリル（PAN）系を800 で焼成した FE300-H800を用いて環境大気浄化への応用を検討した。その結果、以下の現象が明らかになった。

- (1) 二酸化窒素に対する OG20A-H1100の活性は FE300-H800より高く、一酸化窒素に対する活性は FE300-H800が著しく高かった。
- (2) FE300-H800では大気湿度の影響を受けており、その吸着が飽和に達する以前に、一酸化窒素、二酸化窒素に対する活性は少し低下した。一方、OG20A-H1100では、水分影響は殆ど認められなかった。
- (3) OG20A-H1100及び FE300-H800は、標準ガス以外に、実際の環境大気中の SO₂、NO_x に対しても高い吸着活性が認められた。また、6 m/分の速い採気流速であっても、窒素酸化物類以外に、トルエン、キシレン類、トリメチルベンゼン及び脂肪族炭化水素類が捕捉された。

[キーワード：炭素繊維，ACF，NO，NO₂，NO_x，芳香族炭化水素]

1 はじめに

福岡県内の交通量の多い道路周辺では窒素酸化物（NO_x）濃度が高く、特に、沿道に建物が密集した交通量の多い交差点付近では汚染空気が滞留し、窒素酸化物の瞬時値は非常に高濃度となっている可能性が高く、通勤時の人及び地域住民への健康影響が懸念される。そのため、道路構造対策や交通量対策等の局地汚染対策と併せ、滞留した汚染空気の浄化技術の確立が急がれている。

高活性炭素繊維（Activated Carbon Fiber：以下、ACF）は、現在、工場排ガス中の二酸化硫黄、窒素酸化物の除去技術への応用が検討されている^{1)~4)}。ACFは、酸化チタン触媒で必要な太陽光等の光照射を必要としないので、ACF単独で室内や地下駐車場、トンネル内等での空気浄化に使用できる利点がある。また、戸外では酸化チタン触媒との併用により NO_x 等に対する昼夜連続の吸着、分解が期待できる。ACFは、酸化チタン触媒と異なり、筒状、フェルト、織物等、要望に合わせた加工が容易であるといった特徴があるため、長期間、実用可能な ACF の形状を含む処理システムを開発することが可能と考えられる。

ACFの製造は、石炭、石油系ピッチ等を加熱溶融、紡糸、固化させ、不活性ガス中で水蒸気や二酸化窒素と共に加熱することで、炭素繊維表面に無数の微細孔が開く。これら繊維は、さらに、600-1200 で焼成することにより、含酸素官能基の離脱等による疎水性及び炭素構造、細孔径が変化するため、NO_x、揮発性化学物質類に対して、高い吸着、分解能を有する ACF を製造することができる。

2 研究方法

本研究における研究計画概要を図1に示す。従来、ACFを用いた研究は、工場排ガス中の NO_x、二酸化硫黄（SO₂）の浄化を目的として実施されてきた。しかし、本研究は戸外の環境空気浄化を目的としているため、次のように示すように、工場排ガスとは異なる実験条件の設定が必要となる。工場排ガスと比べて湿度は低く、相対湿度0-100%の範囲で変化する。温度は0 -40 程度と低い。酸素濃度は21%一定である。NO_x、SO₂濃度は非常に低い。硝酸ガスや微量の化学物質等の多種多様なガス成分及び浮遊粉じんが含まれる。

図1に示すように、本研究は、まず、戸外の環境大気の下でNO_xを効率よく吸着、除去できるACF種の選定、最適な焼成条件を検討した。ACFの充填密度、ガス流量、温湿度の変化といった種々の実験条件を設定し、固定床流通反応装置(写真1)を用いて、NO_xに対する各ACFの吸着特性、反応について検討し、NO_xに対する吸着活性が最も高いACF種、その焼成温度条件を選定した。

環境大気の浄化を目的とした調査研究の留意点

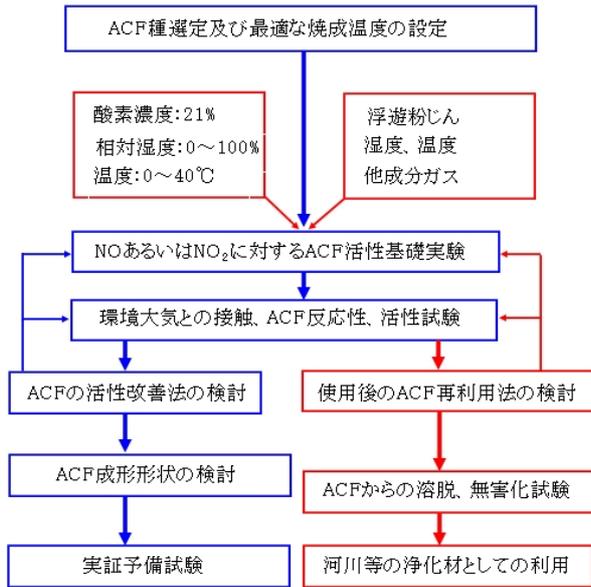


図1 研究計画

これら室内実験の結果を基に、環境空気に対するACFの活性を検討したが、環境空気は、NO_x以外のガス成分、粉じん等を含み、温湿度も変化しているため、ACF活性は、標準ガスを用いた室内実験結果と環境空気に対する結果とは異なる場合がある。そのため、選定したACFについて、環境空気との反応性、NO_xの吸着能、吸着活性の劣化の程度について試験した。活性が劣化するACFについては、その要因を検討し、室内実験を繰り返し、ACFの活性改善法を検討した。また、ACFの活性については酸化チタン触媒のそれと比較して、そのNO_x除去効率等について検討した。

3 結果及び考察

3・1 室内実験

数多くのACF種、焼成条件の中から、パーアクリロニトリル系ACF(以下、FE300-H800)の800 1時間焼成及びピッチ系ACF(以下、OG20A-H1100)の1100 1時間焼成が、NO₂に対する吸着能が最も高いことが分かった³⁾⁵⁾。

0.100gのFE300-H800及びOG20A-H1100を各々、写真1に示す固定床流動反応装置の中にセットし、NO₂ 20ppm、O₂ 21%、相対湿度0%の標準ガスを300ml/分(流速6m/分)で通気させた結果を図2に示す。その結果、NO₂は約16-17時間吸着されて排出されず(図中、“NO₂ outlet”: NO₂排出、負荷濃度の50%(10ppm)のNOが排出された(図中、“NO outlet”: NO排出及び”NO₂ adsorption”: NO₂吸着)。この現象は、次式(1)による反応であり、OG20A-H1100でも確認されている⁵⁾。NO₃はACFと化学的に結合していると考えられているが、その結合形態はよく分かっていない。

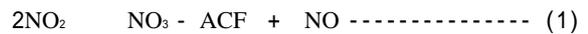


写真1 固定床流動反応装置

FE300-H800では、図2に示すようにNOが完全に吸着され、NOもNO₂もまったく排出されない“完全脱硝時間”が1.5時間認められており、FE300-H800はNO₂以外に、NOを吸着する特徴がある。

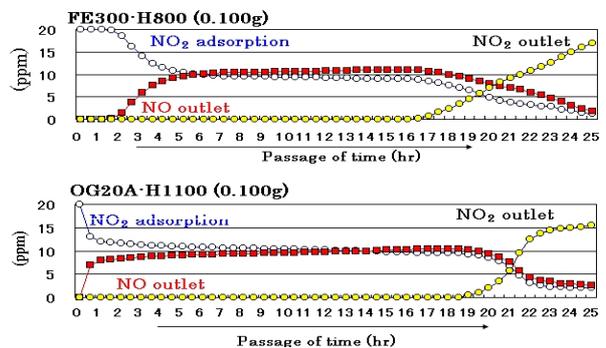


図2 FE300-H800及びOG20A-H1100に対するNO₂吸着、分解試験

FE300-H800及びOG20A-H1100各0.100gを内径8mm石英管に充填、NO₂ 20ppm、O₂ 21%、相対湿度0%、流量300ml/分(流速6m/分)

一方、OG20A-H1100では、相対湿度が0%の場合、NO₂に対する吸着維持時間はFE300-H800と同程度であったが、相対湿度を40 - 60%に上昇させれば、NO₂に対する吸着活性は、FE300-H800より著しく向上した。しかし、FE300-H800に見られたような“完全脱硝時間”は存在しなかった。

3・2 戸外実験

標準ガスを用いた室内実験とは異なり、戸外の環境空気は温湿度が変化し、窒素酸化物以外に、二酸化硫黄、微量の揮発性化学物質及び浮遊粒子状物質等が含まれている。そのため、戸外における窒素酸化物等に対するACFの活性を試験し、その結果を室内実験のそれと比較することで、環境空気中のNO_x吸着活性阻害要因について検討した。

3・2・1 窒素酸化物の吸着、排出

FE300-H800は大気湿度の影響を受けやすく、その活性は環境空気との接触により低下した。一方、OG20A-H1100は湿度に対する妨害は殆ど観察されず、環境空気中のNO₂に対して、長期間、高い吸着活性が維持された。この現象は、OG20A-H1100がFE300-H800と比べて疎水性が高いため、水分に対する活性の劣化が著しく小さいことに起因していると考えられた。また、二酸化硫黄、揮発性化学物質類による吸着妨害は殆ど認められなかった。

OG20A-H1100を0.100g、石英管に充填し、当研究所戸外の環境空気を通気させた。その結果を気象状況と共に図3に示す。OG20A-H1100に捕集されたNO₂から生成したNOは、室内実験同様、その半分量をNOとして排出したが、室内実験で観察されたようなNO₂の吸着と同時のNO排出はなかった。その排出のタイミングは室内実験とは異なり、日射量が弱く、環境大気の相対湿度が80%以下の期間に、OG20A-H1100からNOが一括して排出される現象が確認された（図中の“(1)” -“(12)”参照）。OG20A-H1100に、環境大気に存在するNOは絶対量として114μg入り込む。OG20A-H1100に吸着されたNO₂量(165-12)=153μgの半分量76.5μgに、NOの絶対量114μgを加算すると190.5μgとなる。この量は、OG20A-H1100から排出されたNOの絶対量181μgにほぼ一致する。環境大気であっても、OG20A-H1100に吸着されたNO₂はその半分量をNOとして還元、排出している現象が確認できる。この結果は、室内実験で標準NO_xガスを通気させた結果とほぼ一致している。すなわち、この現象は、OG20A-H1100では、NO_x以外の大気汚染物質が、NO_x吸着を妨害する反応律速になっていないことを示唆している。

NO₂はOG20A-H1100に絶対量として165μg入り込み、

12μgが排出された。この僅かなNO₂排出は、NO₂の一部がOG20A-H1100の微細孔に入り込まず、大気湿度の上昇と共に、その炭素繊維の表面水に溶解し、湿度減少、表面水の消失と共に、炭素表面から離脱した結果と考えられる。

3・2・2 窒素酸化物以外の成分の吸着、付着

ACFに環境空気を通気させた時の浮遊粉じん除去率について検討した。その結果、ACFの充填密度が0.0173g/cm³及び0.0346g/cm³の何れの充填密度であっても、ACFを通過した粉じんのうち、粒径1μm以上の粉じんは90%以上、ACFに捕捉された。また、1μm以下の粉じんでは、充填密度0.0173g/cm³の場合、44%が捕捉され、56%がACFを通過した。一方、充填密度を2倍にした0.0346g/cm³では、1μm以下の粉じんの60%が捕捉され、40%がACFを通過した。微小粉じんをACFに完全に補足することはできないが、微小粉じんがACFを通過しやすいため、40日間のポンプによる環境空気の採気実験においても、目詰まりは認められず、圧力損失も観察されなかった。一方、ACFに付着した粉じんは、ACFの活性を僅かに阻害することが分かった。OG20A-H1100では、NO₂の吸着に対して10%程度の吸着活性の低下が認められた。NO_xの吸着と同時に二酸化硫黄及びトルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の揮発性化学物質類も殆どOG20A-H1100に吸着された。この傾向はFE300-H800でも同様である。

4 ACF寿命の予測

OG20A-H1100の活性の寿命を、室内実験におけるACF充填量0.100g、窒素酸化物濃度20ppm、通気流速及び活性維持期間を室内実験で得られた相対湿度0%最短時間の16時間に設定し、単純に計算した結果、以下のようになる。

例えば、除去システムにOG20A-H1100の1kgを使用すると、1100焼成したOG20A-H1100の1kg量は、室内実験で内径8mmの石英管に詰めたOG20A-H1100と同じ充填密度にした場合、シート1枚のサイズは、75×75×3cmとなる。このシートにNO₂濃度が1時間値の年平均値として50ppbの環境空気を流速6m/分で採気した場合、計算方法は以下の通りである。

室内実験の結果から、このシート1枚に20ppmのNO₂を通気させた場合、活性維持時間は最短で16時間であった。

$$16時間 \times (20ppm/50ppb) = 6400時間 (270日間)$$

このシート1枚で、流速6m/分で環境空気を採気するので、環境空気の通気量は1日あたり約4860m³となる。

すなわち、1日に約4860m³の環境空気を取り込んだ場合、約270日間、OG20A-H1100はその活性を劣化させることなく、その期間、約1312000m³の環境空気を浄化し続けることになる。

5 酸化チタン触媒の性能及びACFとの併用の可能性

現在、紫外線照射により活性を示す酸化チタンは、少

量購入の場合、数千円 - 1万円 / 500g 程度で市販されており、主に、このタイプの触媒を用いて、光触媒に関する研究が盛んに行われている。紫外線は太陽光線の中に4-5%しかないため、最近、可視光領域の光にも活性を示すタイプの酸化チタン触媒が開発されている³⁾。価格は、現在、約9万円 / 100g で、NO_x に対する吸着活性は、紫外線タイプの2倍程度と言われている。

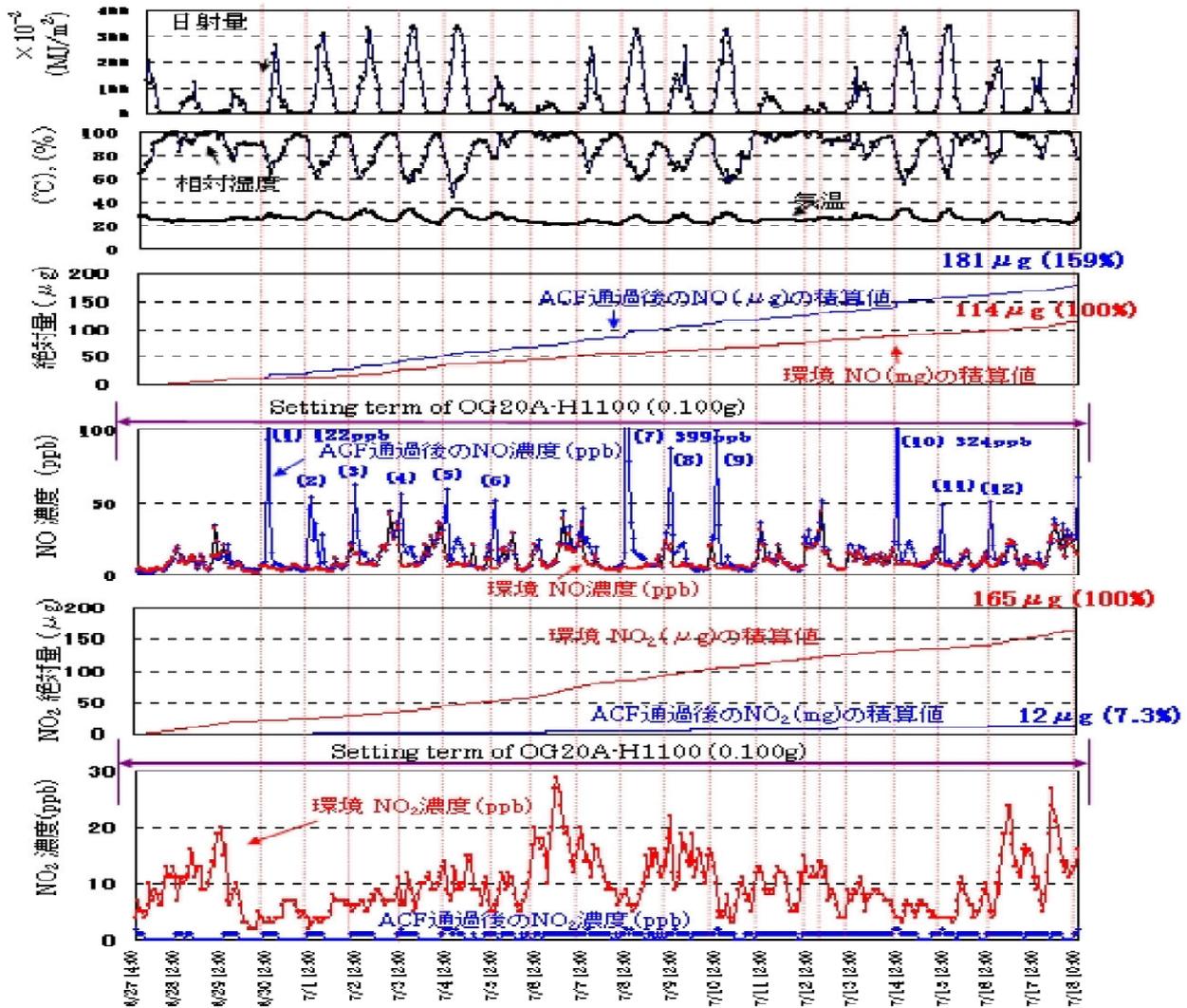


図3 環境大気中の窒素酸化物の吸着，還元反応及び気象状況

酸化チタンは、1m x 1m の板に100g の酸化チタン触媒を塗布し、石英板等で触媒表面を覆った密閉系の装置あるいは、環境大気に触媒表面を剥き出しの状態から自然暴露する方法により実験されている。環境空気の採気流速が数 cm/分の時、NO_x 除去率は日中で75 - 90%、昼夜平均で50 - 60%程度であった。また、NO_x 除去率が半減するまでに少なくとも7日間の連続除去が可能であり、酸化チタン触媒を100g 塗布したシート1枚で約600mg 量の NO_x が除去できると予測している⁶⁾。酸化チタ

ン触媒の反応は、極めて低流速の大気空気の流れ、空気との緩やかな接触を必要とする。そのため、環境空気の採気流速を数 cm/分程度と非常に遅くして、環境空気を触媒表面にゆっくり接触させる方法が採られている⁶⁾。また、一般に、酸化チタンの表面積は大きいほど活性が高くなる。そのため、現在、酸化チタン粉末の粒径サイズを非常に小さくした製品の開発及び酸化チタン塗布面を粗面にする等、表面積を大きくする技術が検討されている。しかし、表面積を稼ぐために触媒表面を粗面にす

ると、逆に汚れが付着しやすい。触媒表面は、NO_x の捕捉により硝酸イオンが生成、蓄積されていくため、数日のうちにその触媒活性は劣化していく。室内実験では、酸化チタン触媒の表面を水で洗浄することにより、その活性は完全に戻ることが分かっている。酸化チタン触媒を戸外で外気に剥き出しにセットした自然暴露の場合でも、触媒表面に蓄積した硝酸イオンは降水によりその表面が洗われることにより、その60%程度、活性が戻ることが報告され、降水による再活性化が可能と言われている⁷⁾。しかし、環境大気には、水難溶性成分、不溶性のカーボン粒子、鉱物粒子及びタール成分等が存在し、酸化チタン表面に付着する。そのため、戸外での酸化チタン触媒の自然暴露においては、長期的には降水により触媒表面から除去できない成分が付着、蓄積し、予想以上に、その活性を阻害することが推定される。

本研究では、ACF による窒素酸化物類の吸着試験と並行し、従来の酸化チタン触媒による活性試験を比較させた実験を戸外で行った。酸化チタン触媒10g を石英管内の約500cm²の面積に塗布した密閉系にして、その触媒表面を約50cm/分の流速で環境空気を通気させた。触媒表面を通った空気は NO_x 測定装置に導入し、NO_x 濃度を1時間毎に測定した。13日間連続で環境空気を通気させた結果、酸化チタン触媒により環境大気の NO は、昼、夜を併せた1日平均で64%が捕集、NO₂は28%が捕集された。NO に比べて NO₂の捕集効率が悪いが、NO の一部が酸化チタンにより酸化され、NO₂、として排出されている可能性もあり、この原因については、今後、調査していきたい。また、夜明けの時間帯に、酸化チタンから NO₂が一括して排出される現象が認められた。その濃度は、環境大気の NO₂濃度を上回った。光照射による触媒活性が殆どない夜間で、湿度が90%以上の時間帯に NO₂の20%程度が、酸化チタンに捕捉されたことから、この現象は、夜間の高湿度状況下で、NO₂が酸化チタンの表面水に物理的に吸着し、触媒が日射を受け、活性酸素が生成する時に、触媒表面から NO₂として再揮散した結果と推察される。

酸化チタン触媒からの NO₂排出の過程が、ACF のそれと大きく異なるのは、前者が、高湿度状況下であっても日射と共に NO₂を排出するのに対して、後者では、日射量がピークに達し、湿度が80%以下に減少する時間帯に、主に NO を排出していることである。

以上のように、ACF と酸化チタン触媒では、1日のうち、NO_x に対して吸着活性を示す時間帯が異なり、その活性は気象状況に大きく左右されることが分かった。

6 まとめ

二酸化窒素に対する OG20A-H1100の活性は FE300-H800より高く、一酸化窒素に対する活性は FE300-H800が著しく高かった。FE300-H800では大気湿度の影響を受けており、その吸着が飽和に達する以前に、一酸化窒素、二酸化窒素に対する活性は著しく低下した。一方、OG20A-H1100では、水分影響は殆ど認められず、戸外での使用に充分耐えることが分かった。

また、OG20A-H1100は、標準ガス以外に、実際の環境大気中の SO₂、NO_x に対しても高い吸着活性が認められた。また、6 m/分の速い採気流速であっても、窒素酸化物類以外に、トルエン、キシレン類、トリメチルベンゼン及び脂肪族炭化水素類が捕捉された。

OG20A-H1100に採気流速 6 m/分の速い流速で環境空気を通気させても、NO_x 以外に、粉じん、SO₂、揮発性化学物質類を効率良く補足できることが分かった。ACF に粉じんが付着することによる採気流速の低下は認められないものの、粉じん付着により ACF の NO_x 吸着能は若干、劣化した。戸外での長期的な ACF 使用を考慮した時、粉じん付着を回避した装置設計が必要である。

今までの研究から、NO_x に対する ACF のランニングコスト及び吸着活性は、酸化チタンよりも良好なことが分かってきた。ACF による NO の排出は、日射量が増加する時間帯に観察されたことから、ACF から排出された NO を、ACF の後段にセットした酸化チタン触媒で酸化、捕集させる方法あるいは酸化力の強い ACF の開発等については今後、検討していきたい。

酸化チタン触媒による環境大気の浄化技術の改良は、その専門家に委ねることとして、今後は、酸化チタン触媒の特徴を詳細に検討し、ACF との併用による環境大気の浄化についても検討していきたい。また、活性を最大に引き出した ACF については、ACF をシート状あるいはハニカム構造等に成型する等、戸外で長期間実用可能な成型形態について検討する。一方、活性が完全に劣化した ACF については、再活性化技術及び河川等の環境修復材としての有効利用を検討していきたい。

なお、本研究は、高活性炭素繊維を用い、環境空気中の窒素酸化物を浄化することを目的に、公害健康被害補償予防協会の委託を受けて研究を実施している。

文献

- 1) I. Mochida, T. Hirayama, S. Kisamori, S. Kawano, H. Fujitsu: Marked Increases of SO₂ Removal Ability of Poly(acrylonitrile)-Based Active Carbon Fiber by Heat Treatment at Elevated Temperatures, American Chemical Society, 8, 2290-2294 (1992).

- 2) I. Mochida, S. Miyamoto, K. Kuroda, S. Kawano, K. Sakanishi, Y. Korai : Oxidative Fixation of SO₂ into Aqueous H₂SO₄ over a Pitch-Based Active Carbon Fiber above Room Temperature, *Energy & Fuels*, 13, 374-378 (1999).
- 3) T. Enjoji, N. Shirahama, Y. Korai, I. Mochida : NO_x Removal by Activated Carbon Fiber at Low Temperature for Start-up Boiler, *Eurocarbon 2000 -1st World Conference on Carbon* (2000).
- 4) 森正博, 青木啓, 磯田徹, 表原靖男, 安保重一 : 繊維状活性炭による低濃度 NO の吸着除去, *日本化学会誌*, (2), 147-152(1997).
- 5) Kisamori K., Kawano S. and Machida I. : SO₂ and NO_x Removal at Ambient Temperature Using Active Carbon Fibers, *Prep., Am. Chem. Soc., Div. of Fuel Chem.*, 38(2), 421 (1993).
- 6) 安保重一他 : “最新光触媒技術”, エヌ・ティイー・エス出版, pp.182 - 187, 2000年.
- 7) 竹内浩二 : 光エネルギーによる大気環境浄化, 資源環境技術総合研究所 NIRE ニュース, 1995年.

Research on Roadside Atmospheric Scavenging Using Activated Carbon Fiber

Takaaki Shimohara, Hisao Chikara, Matayoshi Nakamura, Takashi Enjoji*,
Noriaki Shirahama* and Isao Mochida*

Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences, Mukaizan 39, Dazaifu, Fukuoka, Japan

** Kyushu University, Kasugakoen 6-1, Kasuga 816-8580, Japan*

The removal of nitrogen oxides in environmental air using highly activated carbon fiber (ACF), or environmental scavenging by the combination of conventionally used titanium oxide catalyst and ACF are attracting attention. Even though ACF has been developed for the purpose of adsorbing and decomposing sulfur dioxide and nitrogen oxides in factory waste gases, and basic research on ACF has been conducted, few cases have reported its application for common environmental air.

This research examined the application of 2 types of agents on environmental scavenging: OG20A-H1100, which was prepared by calcining OG20A, a pitch type carbon fiber, in an inactive gas at 1100 °C, and FE300-H800, which was prepared by calcining FE300, a PAN type ACF, at 800 °C. As a result, the following phenomena have been clarified.

- (1) The activity of OG20A-H1100 against the adsorption and decomposition of NO₂ was higher than that of FE300-H800, and the activity of FE300-H800 against NO was remarkably higher in laboratory standard gases.
- (2) FE300-H800 was affected by atmospheric moisture, and its activity against NO and NO₂ remarkably decreased before the moisture adsorption reached saturation. On the other hand, OG20A-H1100 was sufficiently durable for outdoor use.
- (3) OG20A-H1100 was proven to be effective against SO₂ and NO_x in actual environmental air. In addition, OG20A-H1100 was able to trap toluene, xylenes, trimethylbenzenes and higher aliphatic hydrocarbons in addition to nitrogen oxides, even under a high suction velocity of 6 m/min.

[key words : carbon fiber, ACF, NO, NO₂, NO_x, aliphatic hydrocarbon, TiO₂]