

大気有害物質削減技術に関する研究

—高活性炭素繊維による窒素酸化物の除去—

研究期間（平成12年度～14年度）

下原孝章*, 力寿雄*, 板垣成泰*, 白濱升章**, 円城寺隆志**, 持田勲**

要 旨

コールタールピッチ系炭素繊維の OG20A 及びポリアクリロニトリル系炭素繊維の FE300 について一酸化窒素 (NO), 二酸化窒素 (NO₂) に対する反応特性を検討した。NO₂ はこれら高活性炭素繊維 (Activated Carbon Fiber: 以下, ACF) に高効率で捕捉され, ACF 内部に HNO₃ として固定されることが分かった。一方, NO は ACF に捕捉され難かったが, NO と ACF の接触時間を長くすることで捕捉され始めることが分かった。すなわち, NO は ACF を通過する過程で NO₂ へと酸化され, 最終的に HNO₃ として ACF に固定されることが, NO から NO₂ への酸化過程が反応律速であることが示唆された。一方, NO は, NH₃ ガス, あるいは NH₃ ガス発生 の代替えとして尿素, カルシウムシアナミドを用いることでも浄化できた。この方法では ACF 内部に HNO₃ が殆ど生成せず, NO は水と窒素ガスに分解される反応が起こっていることが確認できた。これらの室内基礎実験結果をもとに, 戸外の一般環境大気に対する ACF の浄化能を試験した。その結果, NO, NO₂ に対しては室内実験と同様の高い浄化能が認められた。また, 二酸化硫黄 (SO₂), 微量化学物質類も ACF に捕捉されやすいことが分かった。

[キーワード : 炭素繊維, 一酸化窒素, 二酸化窒素, 窒素酸化物, 環境修復]

1 はじめに

沿道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 (NO_x) 濃度は非常に高濃度となりやすいため, 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。そのため, ACF を用いた環境大気中の NO_x 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 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 は石油系ピッチ, ポリアクリロニトリル等を加熱熔融, 紡糸し, 不溶融化, 賦活処理を施した繊維である。NO_x の吸着, 分解以外に, SO₂, 微量化学物質の吸着, 分解についても期待されている。ACF は, 現在, 工場排ガス中の SO₂, NO_x 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ない。そのため, 本研究では, 従来の工場排ガスに対する ACF 基礎実験をもとに, 一般環境大気中の NO_x 除去に対して長期間の実用に耐える ACF の選定, 改良, 環境浄化システムの設計を目的として実験を行なった。

2 研究方法

窒素ガス雰囲気中, 1100℃あるいは800℃で1時間焼成したOG20A, FE300に, 乾燥した標準 NO, NO₂ を通過させることで ACF の NO_x に対する反応特性を評価した。その後, NO, NO₂ の ACF への通気速度, ガスの相対湿度, ACF 充填量に対する反応特性を評価した。一方, NO については, NH₃ ガスあるいは, NH₃ ガス発生 の代替えとして尿素, カルシウムシアナミドを用いた還元分解反応について検討した。これらの室内基礎実験結果をもとに, 戸外の一般環境大気に対する ACF の NO, NO₂ の吸着, 分解反応の効率, 大気中の浮遊粉じんや各種ガス成分及び温湿度が ACF の活性能低下に及ぼす要因を検討した。また, 交通量の多い道路近傍での自動車から排出される NO_x の実態調査を実施し, その結果をもとに ACF を用いた大気浄化システムへの応用, 素材の改良等について考察した。ACF は繊維状であるため, 空気採気時のポンプの負荷が大きい欠点があった。そのため, 板状スリット構造の ACF に対する NO_x の流速, 除去効率等について検討した。

*福岡県保健環境研究所

(〒818-0135 福岡県太宰府市大字向佐野39)

**九州大学機能物質科学研究所

(〒816-8580 春日市春日公園6丁目1番地)

3 結果及び考察

3. 1 ACF の基本反応

OG20A, FE300 の0.100gを各々, ガラス管に充填し, 室内の実験装置にセットし, 相対湿度 0 ~ 100%, 酸素濃度 21%のもと 20ppm の NO_2 あるいは NO を ACF に通過させた. その結果, 図 1 に示すように, NO_2 は ACF に殆ど捕捉され, その半分量である 10ppm の NO を排出する不均化反応が観察された. この時, ACF に捕捉された NO_2 は ACF 内部に HNO_3 として残留した. NO_2 の破過は約 19 時間目に観察された¹⁾⁻³⁾.

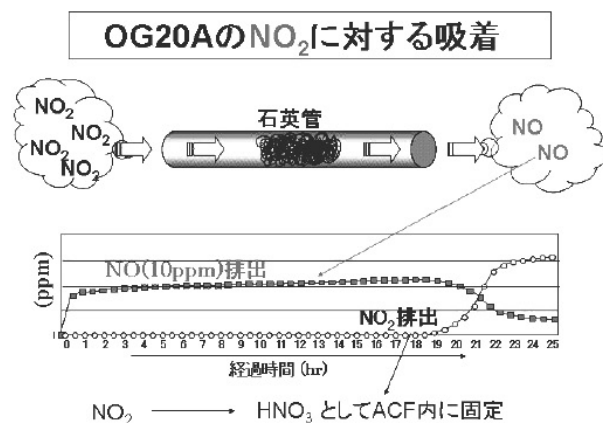


図 1 OG20A に対する NO_2 乾きガスの吸着曲線

一方, OG20A と比べて FE300 は NO に対する浄化能が高かった. NO は OG20A の 0.100g には殆ど捕捉されなかったが, FE300 では 0.100g 量で 0.5 時間の浄化時間が観察された (図 2 の最上段).

3. 2 ガスと ACF の接触時間の影響

FE300 の充填量を増やし, ガスと ACF 間の接触時間を長くすることで, NO は FE300 に高効率で捕捉され始めることが分かった. このような接触時間の延長による NO 浄化能の向上は, FE300 程には顕著ではないものの OG20A でも観察された. 何れの ACF でも, NO の捕捉は, まず, NO から NO_2 への酸化のステップを経て, 次に, NO_2 が ACF に HNO_3 として固定される過程を経ることが分かった. NO の浄化効率は ACF との接触時間に依存していたことから, NO から NO_2 への酸化が反応律速であることが示唆された³⁾⁻⁵⁾.

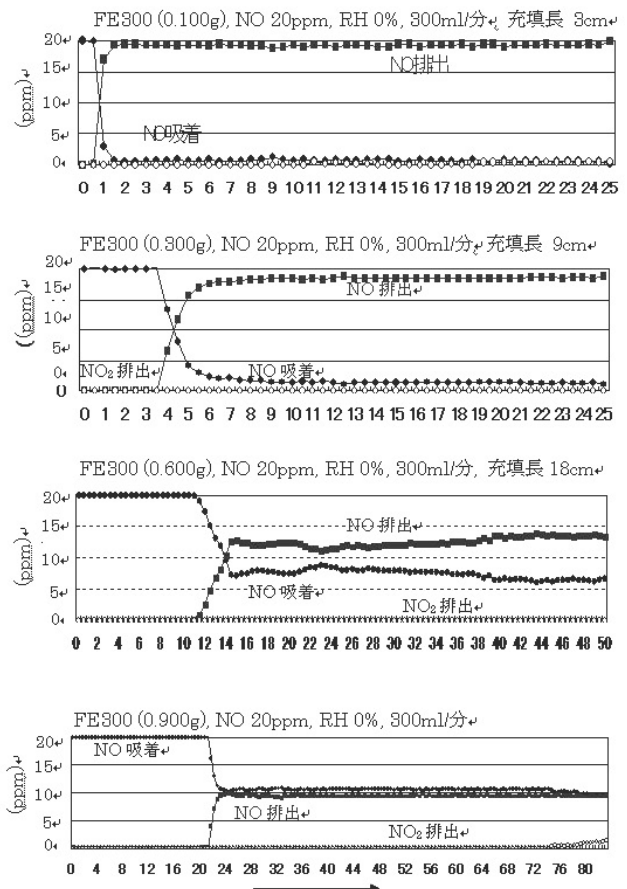


図 2 FE300 に対する NO 乾きガスの吸着曲線 (充填長の影響)

3. 3 NO , NO_2 の還元分解

NO に NH_3 を混合, あるいは NH_3 発生の代替えとして, FE300 の前段に尿素, カルシウムシアナミドを少量充填する方法により, FE300 単独の場合よりも NO は浄化されやすいことが分かった (図 3). これらの反応生成物は HNO_3 として FE300 内部に殆ど蓄積しないことが特徴であった. 一方, OG20A に対しては, 尿素, カルシウムシアナミドの充填効果は非常に弱かった.

FE300 が NH_3 あるいは尿素, カルシウムシアナミドの併用により NO を浄化するメカニズムは, NO の大部分が FE300 の内部で窒素ガスと水に分解される還元反応⁶⁾によることが確認できた. この反応では, NO_2 も NO と同様, 窒素ガスと水に分解できる.

OG20A, FE300

NOはアンモニアガスが存在することで、無害な水と窒素ガスに分解される。

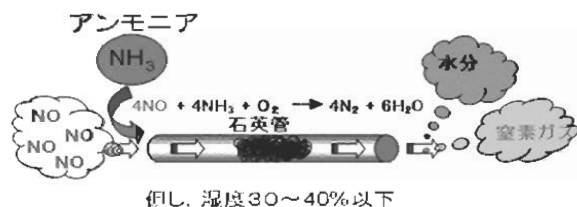


図3 アンモニアガス添加によるNOの還元、無害

3. 4 ガス流速の影響

ACF 単独の場合、ACF を通過するガス流速が速いほど、破過開始までの時間が延長されることが分かった。これはNO_xを含むガスが、ACFの微細孔へ拡散する過程が律速であることを意味している。すなわち、ガス流速が増すことで、ACF微細孔へのガス拡散速度が増すことになる。そのためNO_xの捕捉が十分に進行する結果であることが示唆された。一方、ACFに尿素あるいはカルシウムシアナミドを併用した場合、ガス流速が速いほど、NOの破過開始までの時間が短くなる現象が認められた。この原因は、尿素からのNH₃発生が反応律速であり、流速に対するNH₃の供給が間に合わないためであろうと考えられた。

FE300では、相対湿度0%の乾きNOガスに対しての浄化能は高く、相対湿度が40%以上に上昇することでNOに対する活性が著しく低下した。相対湿度の上昇によるNO浄化能の低下は、尿素充填方式に限らず、NH₃の添加においても観察された。

4 まとめ

4. 1 NO_x 浄化に適した ACF 種及び焼成条件の選定

(1) OG20Aはピッチ系のACFの中でも表面積が大きかった。また、FE300はピッチ系のACFと比べて含酸素官能基が多く、窒素元素を含むヘテロ環構造をもつことが分かった。また、OG20Aの1100℃の1時間焼成及びFE300の800℃の1時間焼成はNO₂に対する吸着、浄化能が最も高いことが分かった。

4. 2 標準ガスを用いた ACF 浄化機能の試験結果

焼成後のOG20A及びFE300について、そのガラス管内での充填長、通気させるガスの流速、相対湿度を変化させる等の条件により、NO₂の浄化能を試験した。一方、NO浄化に対しては、ACFにNH₃ガスあるいは尿素、カルシウムシアナミドを併用する方法を検討した。

(1) OG20Aの0.100gに相対湿度0%のもと20ppmのNOを通過させた場合、その殆どをNOとしてそのまま排出した。この傾向は、充填量を0.300gまで増加させても変化が認められなかった。一方、FE300はOG20Aと比べて高いNO浄化能をもつことが分かった。

(2) OG20A, FE300共に、充填長を長くしてNOとの接触時間を長くすることでNOに対する浄化能が向上した。特に、FE300では、その効果が顕著に認められた。FE300では、充填長を長くして、20ppmのNOとの接触時間を約2.7秒と長くした場合、NOもNO₂も排出されない完全脱硝時間が延長され、破過開始後も通気させたNO濃度の約50%が浄化され続けた。この時、FE300内部には多量のNO₃⁻が酸性のHNO₃として残留していることが分かった。

(3) NOにNH₃を混合、あるいはNH₃発生 の代替えとして、FE300の前段に尿素、カルシウムシアナミドを少量充填する方法により、FE300単独の場合よりもNOは浄化されやすことが分かった。これらの反応生成物はHNO₃としてFE300内部に殆ど蓄積しないことが特徴であった。一方、OG20Aに対しては、尿素、カルシウムシアナミドの充填効果は非常に弱かった。

(4) FE300がNH₃あるいは尿素、カルシウムシアナミドの併用によりNOを浄化するメカニズムは、NOの大部分がFE300の内部で窒素ガスと水に分解される還元反応によると推察された。

(5) FE300単独及び、NH₃あるいは尿素、カルシウムシアナミドの併用の何れの場合でも、FE300とNOとの接触時間が長いほどNOに対する破過時間が長くなる傾向が認められた。

(6) FE300に尿素あるいはカルシウムシアナミドを併用した場合、ガス流速が速いほど、NOの破過開始までの時間が短くなる現象が認められた。

(7) OG20A, FE300では、相対湿度0%の乾きNOガスに対しての浄化能が高く、さらに相対湿度40%付近でNO_xの浄化能が最も高くなった。相対湿度が40%より高くなるとNOの浄化能は徐々に低下し始めた。相対湿度の上昇によるNO浄化能の低下は、尿素充填方式に限らず、NH₃の添加においても観察された。

4. 3 環境大気に対する ACF の浄化機能の試験結果 NO_x の吸着活性の評価

OG20A, FE300をガラス管に充填し、戸外の環境空気を通気させることで、環境空気中のNO_xの浄化能について

て試験した。

- (1) ACF は戸外の環境空気に対しても、 NO_2 の浄化能が非常に長いことが分かった。OG20A、FE300 では、NO と比較して NO_2 に対する浄化能が非常に高く、昼夜問わず NO_2 の 90 ～ 98% が除去された^{1)~3)}。
- (2) NO に対しては、FE300 の充填長を長くして、環境空気との接触時間を 0.3 秒から 0.9 秒へ長くすることでその殆どが浄化できた。この浄化方式では、NO は HNO_3 として、炭素繊維の微細孔内部に蓄積することが分かった。一方、OG20A でも、環境空気との接触時間を長くすることで NO に対する浄化能が認められた。しかしその能力は FE300 と比べて非常に弱かった。
- (3) FE300 の前段に尿素、カルシウムシアナミドを充填することで、NO、 NO_2 に対する浄化能はさらに向上した。このような NO_x を水と窒素ガスに分解する還元法では NO_3^- が微細孔内部に蓄積し難いため硝酸としての回収の手間が殆どなく、ACF 自身が劣化し難いため、再活性化しやすい等のメリットをもつことが分かった。

NO_x 以外の大気汚染物質の ACF への捕捉能

OG20A、FE300 に対する SO_2 、微量化学物質類、粒子状物質の捕捉能について試験した。さらに、ACF に捕捉される粒子状物質の粒径、化学的組成及び ACF の充填密度と捕捉される粒子状物質との関係について検討した。また、粒子状物質が ACF 繊維に付着した場合の NO_x 活性に及ぼす影響及びその防除技術について検討した。

- (1) ACF では NO_x が除去されると同時に、大気中の SO_2 、トルエン、キシレン類、トリメチルベンゼン類及び高級脂肪族炭化水素類と推定される物質も浄化できることが分かった^{1)~3)}。
- (2) ACF に環境空気を直接採気した時、大気中の粒子状物質のうち、粗大粒子の殆どは ACF に捕捉された。ACF の充填密度 $0.0173\text{g}/\text{cm}^3$ では $0.5 \sim 2\mu\text{m}$ 程度の微小粒子の 50 % 程度、 $0.0346\text{g}/\text{cm}^3$ 充填では、その 70% 程度が ACF に捕捉された。微小粒子の一部は ACF を通過した。そのため、ACF を繊維状のまま NO_x の浄化用の反応器として大気浄化システムに組み込み、採気、長期運転させても ACF 採気時の圧力損失は非常に小さく、粒子の付着による目詰まりを起こし難いことが分かった。

(3) ACF の繊維表面に付着した粒子状物質は、 NO_x に対する浄化能を少なからず劣化させることが分かった。

(4) ACF を戸外で長期的な大気浄化システムとして駆動させる場合、使用済み ACF の再生、再利用といったメンテナンス、粒子状物質の ACF への付着影響を避けるために板状 ACF をスリット構造が最適であることが分かった。

5 行政的意義、貢献

本研究は福岡県の自動車排出ガス対策、浮遊粒子状物質の低減化対策及びベンゼン類の化学物質類の濃度抑制対策に貢献できる。一方、ACF は廃塩化ビニルプラスチック等の廃材からも製造することができるため、廃材焼却に伴うダイオキシン類の発生抑制、リユース、リサイクルの推進事業への寄与も大きい。

文 献

- 1) Research on Roadside Atmospheric Scavenging Using Activated Carbon Fiber, T. Shimohara et al., Proceedings of 8th Annual International Pittsburgh Coal Conference, p.1-8, Newcastle, NSW, AUSTRALIA, 3-7 December (2001).
- 2) 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, 福岡県保健環境研究所年報, 第28号, 89-94 (2001).
- 3) 高活性炭素繊維を用いた大気浄化技術, 工業材料—(特集) 規制強化に対応する排ガス浄化材料—, 下原孝章, 12月号, p64-70, 2002.
- 4) High catalytic activity of pitch-based activated carbon fibers of moderate surface area for oxidation of NO to NO_2 at room temperature, I. Mochida, et al., Fuel, 76, 543-548 (1997).
- 5) Catalytic oxidation of NO to NO_2 on activated carbon, Z. Guo et al., Energy Conversion and Management, 42, 2005-2018 (2001).
- 6) Regeneration of initial activity of a pitch-based ACF for NO- NH_3 reaction at ambient temperature, I. Mochida, et al., Fuel, 77, 1741-1746 (1998).