

原著

高活性炭素繊維（ACF）を用いた多機能型空気浄化技術の開発

板垣 成泰・大藤佐和子・力 寿雄・下原 孝章

本研究は、これまで下原らが研究を行ってきたフェンス型ACFを用いた沿道大気の浄化技術¹⁾を車内浄化に応用するため、浄化材である高活性炭素繊維（Activated Carbon Fiber：ACF）の車内浄化性能について基礎的な検討を行った。窓を閉め切り、エアコンの送風を停止し、外気を遮断した車に対して、スモークテストによる車内からの流出を試験した結果、フロントガラスの下部、ドアミラやドアノブの隙間及びトランク周辺から煙の排出が確認できた。車内空気の汚染対策として、ACFをトランクおよび車内壁等に 3.0-8.6 m² 簡易施工した結果、車内NO_x及びVOCsの 80-90 %以上を浄化できることが分かった。これまでの研究で簡易な水洗でNO_xを除去できることを明らかにしていたが²⁾、本研究により低温焼成することで捕捉したVOCsも除去でき、ACFを繰り返し使用できることが分かった。また、パッシブ浄化方式における無臭空気用活性炭とACFの性能比較を行った結果、活性炭と比べて浄化寿命が非常に長いことが分かった。本技術により、車内にACFを簡易施工するだけで、電気（電力）を必要とせず、車内空気を浄化できる技術を開発した。

[キーワード：炭素繊維、NO_x、車内浄化]

1 はじめに

近年、道路沿道、工場の作業環境、病院内、地下駐車場等の半閉鎖系空間では人為的な発生に伴う窒素酸化物（NO_x）、揮発性有機化合物（VOCs）が高濃度に滞留しやすく問題となっている。下原らが過去に行った調査において、環境基準 NO₂濃度 60 ppb 以下に対して、福岡市内の交通量の多い道路上で数 100 - 数 1000 ppb の高濃度を観測している³⁾。さらに、下原らは、全窓を閉め切って、外気を完全に遮断した車において、車内フロントの送風を OFF あるいは車内循環モードの何れにおいても、車内の NO、NO₂濃度が、外気と同程度あるいは外気より高くなる事象を数多く観測している⁴⁾。

既存の車内浄化技術には、フロントパネルの空気清浄機を使用する方法がある。しかし、我々は、車外から侵入してくる汚染空気の量は空気清浄機の処理風量と比べて圧倒的に多いため、空気清浄器による方法では車内の NO_x濃度を 8.0 %しか低下できないことを確認している⁵⁾。

本研究では、NO_x 浄化能力に優れた ACF を選定、調整し、空気の自然対流を利用した電気不要の効率的な車内浄化システムについて検討を行った。また、使用済み ACF の再生方法の検討及びその他の浄化材として、活性炭とのパッシブ浄化方式による NO_x 浄化性能の比較をあわせて行った。

2 方法

2・1 車内への汚染空気の流入特性

車内へ汚染空気の流入調査は、実験車（TOYOTA TERCEL VX 車検初年度登録平成 5 年 走行距離 113,800 km）を福岡市内の幹線道路の中央分離体に設置し（写真 1）、窓を締め切って外気を遮断し、車内循環モードでエンジンを停止して行った。

閉めきった車内中央部の床から 1m の位置（車内）及び中央分離帯内の実験車ドアミラ部（外気）にテフロンチューブを固定し、隣接する実験施設内の NO_x計（NO・NO₂・NO_x ANALYZER ECL-880US YANACO）に毎分 150 ml で採気した空気を送り（写真 2）、リアルタイムで NO 及び NO₂濃度を測定し、流入率^{*}を算出した。

※流入率(%)=車内NO_x濃度(ppb)/外気NO_x濃度(ppb)*100



写真1 実験車

写真2 隣接する実験施設

さらに、車内外に温湿度計（温湿度ロガー-MR6662 CHINO）を取り付け、相対湿度（RH）を測定した。

なお、車内浄化実験後、車内への汚染空気の流入経路を

特定するため、流れは逆であるが、汚染空気を模擬して煙発生器 (ANTARI Fog Machine Z800 II) により煙を車内後部座席で 1 分間発生させ、目視により車外への煙の排出部位を確認した。

2・2 車内NOxの浄化

閉めきった車内中央部の床から 1 m の位置 (車内)、トランク内の中央部の床から 30 cm の位置 (トランク) および中央分離帯内の実験車ドアミラ部 (外気) にそれぞれテフロンチューブを固定し、実験車横の自動 NOx 測定装置に毎分 150 ml で採気した空気を送り、NOx 濃度を 1 週間、リアルタイムで連続測定した。ACF は車内内装材を想定し、天井、ドア、座席の背面、リアボードに 5.6 m² 及びトランク内全面にフェルト状の ACF 3.0 m² を両面テープで貼り付け (写真 3)、施工前後の車内外の NOx 濃度をリアルタイムで連続測定することで NOx 削減効果を検証した。車内施工には不活性ガス下 800 °C で焼成したピッチ系のフェルト状 ACF (FE200-H800) を選定した。

また、排気ガス口に近く車内への主な流入経路と考えられたトランク内だけに FE200-H800 を 3.0 m² を両面テープで貼り付け、NOx 測定用のテフロンチューブの取り込み口を車内中央部の床から 1 m の位置 (車内)、トランク内の空間の中央 (トランク) および中央分離帯内の実験車ドアミラ部 (外気) にそれぞれ固定し、それぞれの NO 及び NO₂ 濃度を測定した。なお、下原らは、自動車内装の美観を考慮して、フェルト状 ACF 表面に通気性のあるレースの布を貼り付けた場合でも、浄化性能に影響がないことを確認している。³⁾



写真 3 車内 ACF の取り付け例

(左上：背もたれ部及びドア内側、右上：トランク内側
左下：天井部、右下：リアボードの上部)

2・3 車内 VOCs の浄化

窓を閉めて内気循環モードにした車内の各座席にパッシブサンプラー (VOC-SD シグマアルドリッチ社製) を取り付け、一週間暴露し、VOCs を捕集した。捕集後、VOC-SD を二硫化炭素 2 mL により抽出、任意濃度に希釈した後、内部標準物質 (トルエン-d8) を添加し、GC/MS (Agilent

6980N/5973) によりヘキサンおよびトルエン等 14 種類を測定した。

車内の VOCs 測定後、実験車のトランク、車内壁、天井等に FE200-H800 計 8.6 m² を内装し、再び車内の各座席にパッシブサンプラー (VOC-SD シグマアルドリッチ社製) を取り付け、一週間暴露し、VOCs を捕集した。施工前後の VOCs 濃度を比較することで、FE200-H800 による車内の VOCs 削減効果を検証した。

2・4 使用済みの ACF の低温再生

使用済み ACF の再生品による用途開発のための基礎研究として、簡易な再生方法を検討した。VOCs を捕集した ACF の再生は、不活性ガス下、加熱処理を行うのが妥当であろうが、800 °C 程度の高温焼成では、捕捉された水分や NOx により ACF が白く灰化する現象を確認している。そこで、ACF を灰化させずに VOCs を取り除く低温再生を検討した。

低温再生実験のため、中央分離帯の実験小屋 (テフロン舎) 内において、内径 0.8 cm のガラス管に 0.3 g、充填長 4 cm で充填した FE200-H800 に沿道大気を毎分 300 mL で通気し VOCs を捕捉させた。通過後のガスを除湿後、シグマアルドリッチ社製吸着剤 ORB0-91L で捕捉した。通気後の FE200-H800 及び ORB0-91L をそれぞれ二硫化炭素に含浸させて抽出し、任意濃度に希釈した後、内部標準物質 (トルエン-d8) を添加後、GC/MS により測定し、捕捉した VOCs 量を求めた。

上記の条件で沿道大気を採気させた FE200-H800 を複数用意し、不活性ガス下で温度条件を変えて焼成し、灰化しない温度条件及び FE200-H800 に残留した VOCs 量を求めた。

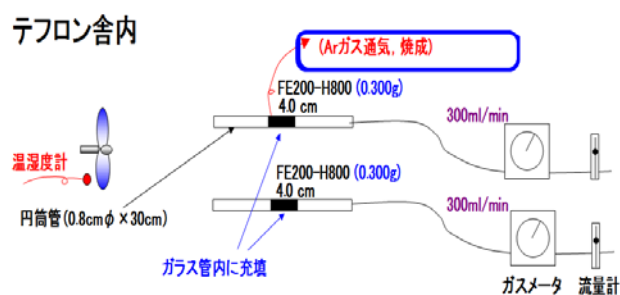


図 1 VOCs の低温加熱再生実験

2・5 パッシブ浄化方式による ACF 及び無臭空気用活性炭の NO_x 浄化能の比較

パッシブ浄化方式による NO_x の捕捉能力を定量的に評価するため、テフロン舎内において、NO_x 浄化能力の基礎試験を行った。16 cm×12 cm のテドラバッグ内に粒状活性炭および FE200-H800 をそれぞれ 0.30 g 入れて、毎分 300 mL で 11 日間連続通気し、通過前後の NO、NO₂ 濃度

を連続測定した（図2）。その際の外気のNO、NO₂濃度に対する浄化材通過後の濃度で浄化率を算出した。ACFの比較浄化材として、粒状活性炭（無臭空気用活性炭 4-10メッシュ ジーエルサイエンス）による試験も並行した。

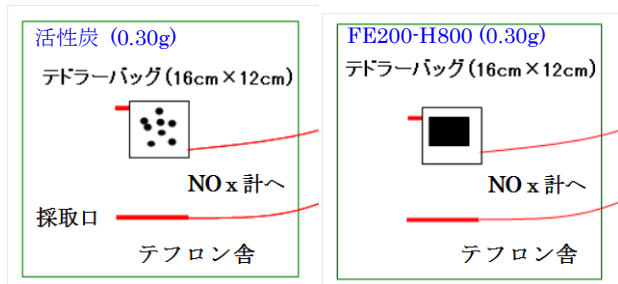


図2 テドラーバッグを用いたパッシブ浄化試験

3 結果及び考察

3・1 車内への汚染空気の流入特性

外気の車内への流入は確認しにくいので、逆に外気を遮断した車内からスモークを発生させるスモークテストによる車内からの流出を試験した。その結果、フロントガラスの下部、ドアミラやドアノブの隙間及びトランク周辺から煙の排出が確認できた。車内からトランク内に大量の煙が流れ込み、車外への著しい排出が認められた。

外気湿度と車内外のNO₂及びNO流入率の関係について調べた（図3）。その結果、湿度が60%以下になるとNO₂の車内流入率が上昇する傾向が認められた。一方、NOは湿度との明確な関係はみられなかった。

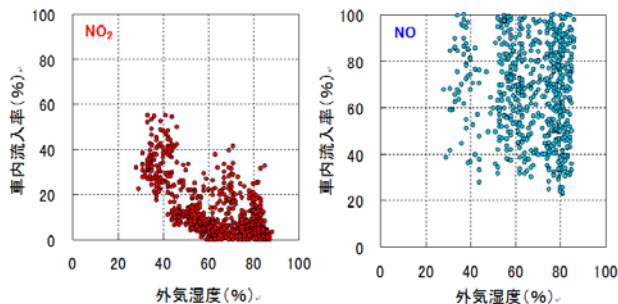


図3 外気湿度とNO_x車内流入率（車内NO_x/車外NO_x）

3・2 NO_xの浄化

ACFを内装していない窓を閉め切った実験車について、リアルタイムで連続測定している車内NO_x濃度の1週間平均値を求めた（図4左上）。その結果、車内NO平均濃度は65ppbであり、外気のNO濃度60ppbと比較して僅かに高かった。一方、車内NO₂平均濃度は5ppbと、外気の25ppbより低かった。なお、車内NO濃度が外気よりも高いのは、後述する不均化反応によるものと推測している。

次にACFを貼り付けた実験車（ACF車）で、期間中のNO及びNO₂の平均濃度を求めた（図4右上）。外気のNOが90ppb

に対してACFを施工した車内では30ppbへと67%の濃度低下が確認できた。一方、NO₂に関しては、90%以上の削減が可能であった。また、走行時など外気が多く流入する場合として窓を2cm程度開けて、NO_xの車内浄化の実験を行った。FE200-H800を貼っていない状態では、外気と車内のNO_x濃度は同程度であった（図4左下）。しかし、ACF車では、NOで8%、NO₂で70%以上浄化できた（図4右下）。

図5の上段（①、②）に、外気とトランク内のNO_x濃度を示した。②はトランク内にACFを簡易施工した結果である。外気とトランク内のNO濃度は同程度であったが、トランク内にACFを施工するだけで、外気NO濃度の65ppbに対してトランク内では37ppbに低下し（削減率43%）、NO₂は概ね完全に削減された。また、図5の下段（③、④）に示したように、車内及びトランク内のNO濃度は100ppb程度であったが（③参照）、トランク内にFE200-H800を施工するだけで、トランク内だけでなく車内のNO濃度も17-19ppbに大きく低下していることが分かった（④参照）。

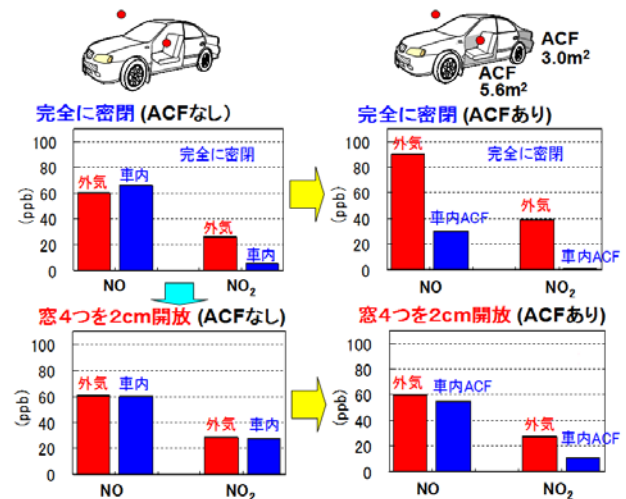


図4 トランク、居住空間への貼り付け実験結果

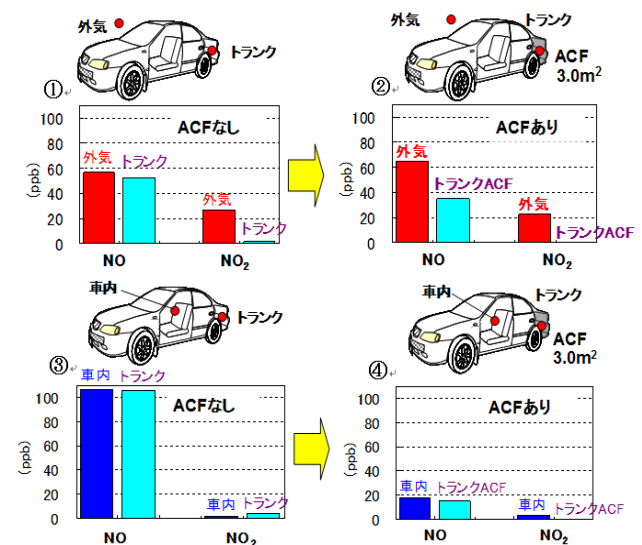


図5 トランクへの貼り付け実験結果

3・3 VOCsの浄化

外気及び車内の VOCs 濃度を図6に示した。外気は、自動車排ガス由来成分であるヘキサン、デカン、トルエン、エチルベンゼン等の脂肪族炭化水素類や芳香族炭化水素類の各成分濃度はやや高く、車内でも 20-60%の濃度であり、外気を遮断したエアコンの循環モードでも車内に流入していることが分かった。特にトルエン濃度は 20.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、他の VOCs (10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下) よりも高濃度で検出された。一方、*p*-ジクロロベンゼン等は、外気より車内濃度が高く、内装材等から発生していると推測された。

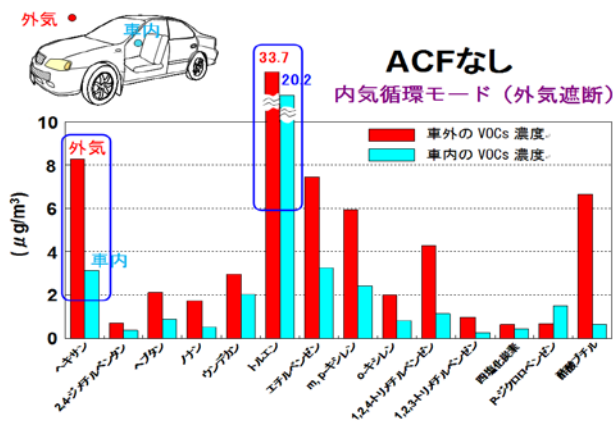


図6 車内外のVOCs濃度

実験車にFE200-H800を施工した後の削減効果を図7に示した。その結果、トルエン濃度は、ACFの内装により 20.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ から 1.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に低下し、削減率 90%以上を達成した。その他の VOCs についても、削減率 90%以上の良好な結果が得られた。

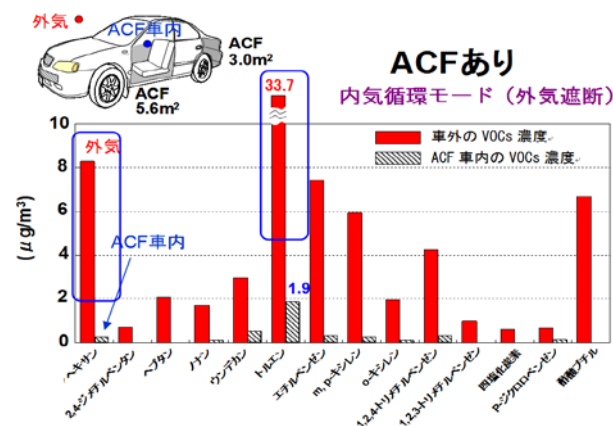


図7 ACF施工後の車内外のVOCs濃度

3・4 使用済みのACFの低温再生

中央分離帯のテフロン舎内で、FE200-H800に沿道大気を通気させ、不活性ガス下、200℃-3時間の低温で焼成した。その結果を図8に示した。FE200-H800を通気したトルエン量

は 46 μg であり、そのうち 34 μg が捕捉された。加熱処理後にACF内に残存したトルエンは 0.7 μg であり、約 98% 除去・再生できた。その他のVOCsについても、良好な結果を得た。200℃加熱処理でACFの灰化は見られなかった。

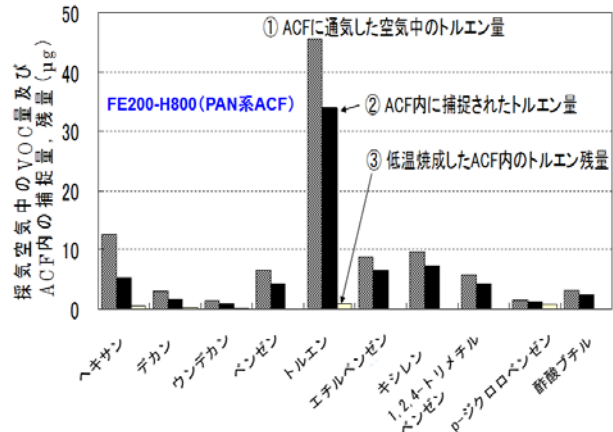


図8. VOCs 捕捉能力と低温再生 (200℃-3 時間) の効果

3・5 パッシブ浄化方式による ACF 及び無臭空気用活性炭の NO_x 浄化能の比較

浄化試験中、活性炭のNO浄化率(図9)は、開始1、2日目が10-20%であったが、徐々に低下し、開始4日目からマイナスになることが多かった。これは、活性炭を通過する前の外気NO濃度と比べて、活性炭を通過した後のNO濃度が高く、活性炭からNOの放出があることを意味している。すなわち、活性炭に捕捉されたNO₂の一部は、不均化反応(2NO-ACF→NO↑+NO₂↑)により、NOを生成、放出している現象が推測された。なお、8日目から11日にかけて、湿度50%付近から30%付近に下がる時にNOを放出する様子が顕著にみられた。

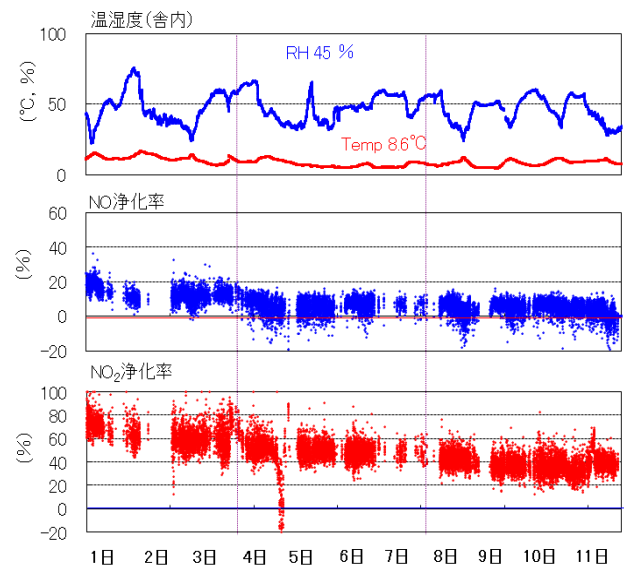


図9 テドラバッグによる浄化試験結果(活性炭)

また、NO₂浄化率は、開始 1、2 日目に 60–80 %と高かったが、時間経過と共に徐々に低下し、約 30 %で定常状態となった。

一方、ACF の NO 浄化率 (図 10) は、開始 1、2 日目が 20–60 %であったが、時間経過と共に少し低下し、11 日経過後も 20 %程度の定常状態で推移した。なお、2–5 日目及び 10 日目に湿度が低下する際、NO の浄化率が高くなる傾向がみられた。また、NO₂の浄化率は、11 日経過後も 90 %程度で推移し、期間中の浄化率の低下は僅かであった。

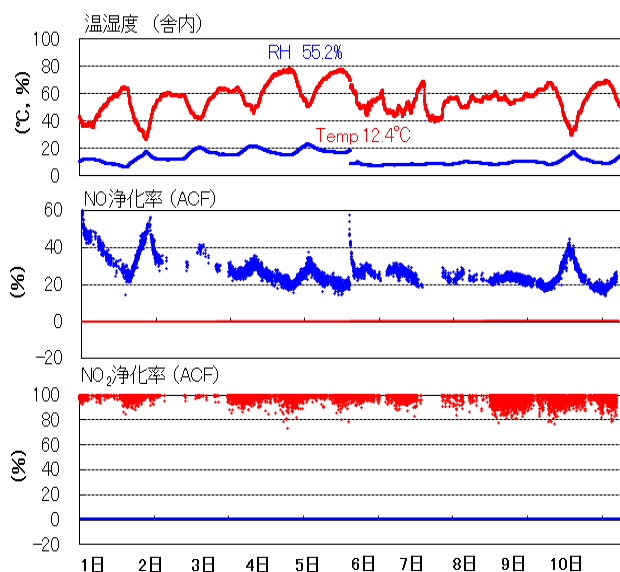


図 10 テドラバッグによる浄化試験結果 (ACF)

4 まとめ

ACF (FE200-H800) 8.6 m² を車体内装に用いることで停車し閉めきった車内において、電気を使わず自然対流の空気循環によって、車内 NO の 67 %以上、NO₂ の 90 %以上及び VOCs の 90 %以上を浄化できることが分かった。さらに、主な車内流入経路をトランクと特定でき、ACF

(FE200-H800) 3.0 m² をトランクに用いることでトランク内のみならず、車内座席部においても最大 80 %程度の NOx 浄化が可能であることが実証できた。

使用済み ACF (FE200-H800) を不活性ガス下 200 °C で数時間、加熱処理することで ACF を灰化させずに VOCs を除去・再生することができた。

パッシブ浄化方式における活性炭と ACF (FE200-H800) の性能比較を行った。中央分離体内での浄化試験で、活性炭による NO 浄化率は 4 日目からマイナスに転じた。一方、ACF (FE200-H800) は 11 日目においても NO 浄化率約 20 %を維持した。また、ACF では、相対湿度の低下に伴い、NO 浄化率が向上したが、活性炭では NO 放出が顕著に認められた。

文献

- 1) (独) 環境再生保全機構委託業務局地汚染地域における窒素酸化物および浮遊粒子状物質の複合的削減のための対策技術に関する調査2006年度福岡県, 平成19年2月.
- 2) (独) 環境再生保全機構委託業務局地汚染地域における窒素酸化物および浮遊粒子状物質の複合的削減のための対策技術に関する調査2010年度福岡県, 平成23年2月.
- 3) 公害健康被害補償予防協会委託業務高活性炭素を用いた沿道排ガス削減技術に関する調査報告書2002年度福岡県, 平成15年3月.
- 4) 下原孝章: 高活性炭素繊維 (ACF) を用いた環境大気浄化に関する研究 (26) - 外気を遮断した内気循環モードにおける車内NOx汚染の実態 -, 第53回大気環境学会年会講演要旨集, 455, 2012.
- 5) (独) 環境再生保全機構委託業務高活性炭素を用いた煙道排ガス削減技術に関する調査報告書2006年度福岡県, 平成19年2月.

(英文要旨)

Development of Aerosols Scavenging Technology using Activated Carbon Fibers

Naruyasu ITAGAKI, Sawako OOTOU, Hisao Chikara and Takaaki SHIMOHARA

Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,

Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan

This study investigated the application of Activated Carbon Fibers (ACFs) for environmental clean-up in cars. We used a smoke test to check that air was flowing out of different parts of the car, such as the windshield and doorknob, as well as via air condition system.

As a result of purification test using the 3.0-8.6 m³ ACF attached as a wall plate inside the car, NO_x and VOCs were purified to 80-90% or more. With regard to regeneration of used ACFs, NO_x and VOCs trapped on and in the ACFs were removed nearly completely by washing and low-temperature calcination. By comparison of ACF and charcoal by a passive purification test, the NO_x decontamination life of ACFs was longer than that of an equivalent amount of charcoal.

[Key words ; Carbon fiber, NO_x, Purification in a car]