

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

福 岡
県

【調査の目的】

近年、自動車排出ガスに含まれる有害な一酸化窒素(NO)や二酸化窒素(NO₂)などが問題になっており、自動車排出ガス規制の強化に加え、汚染空気を浄化する技術の早急な確立が求められている。

我々は、高活性炭素繊維(ACF)を用い、道路直近の窒素酸化物(NO_x)を含む汚染物質を効率よく浄化するシステムについての予備試験及び検討し・研究を重ねてきた。その結果、ACF 搭載型の自動車で、道路上の高濃度の自動車排ガスを効率よく浄化できることが考えられた。この方式は自動車走行に伴う走行風を利用するため、電力が不要であり、低コストで設備ができ維持管理面でも負担が少ないなどの特徴を持っており、実用の可能性が高いと考えている。

本研究ではACFを車体外外部、車内換気口等に搭載した自動車を試作し走行風により大気汚染物質を、ACF内に取り込み浄化する処理風量とその浄化能力および車内の換気装置へのACF装着による車内クリーン化を評価することで、最適なモデルの設計・提案等を行う。

【調査の方法】

平成 12 年度

基礎実験:NO₂浄化に最適な ACF 種及び最適な加熱処理条件の選定

効率的な NO₂ (二酸化窒素) 浄化に関する室内実験

戸外実験: ACF による NO₂, SPM, 化学物質類の除去効果の確認

平成 13 年度

基礎実験:効率的な NO₂浄化に関する室内実験

NO (一酸化窒素), NO₂に対する酸化チタン触媒と ACF の性能比較

戸外実験: 繊維状 ACF による NO₂, SO₂, SPM 除去効果の確認

NO_x 簡易測定器を用いた道路沿道における NO 及び NO₂ 濃度の実態調査

板状スリット構造 ACF による大気浄化方式の提案と実証

平成 14 年度

基礎実験:NO 浄化法に関する研究

板状スリット構造 ACF による NO₂ 浄化能の確認

戸外実験: NO, NO₂ の同時浄化が可能な安価な ACF 種の再選定, ACF 浄化システムの設計,

ACF 採気速度, 温湿度他の関係を含む NO_x 浄化率の検証

平成 15 年度

基礎実験:NO 浄化法に関する新技術の開発

繊維状及び板状スリット構造 ACF による NO 浄化能を室内実験において確認

戸外実験: 強制採気型の小型大気浄化システムを試作, 地下駐車場に設置し, 周辺の NO, NO₂ 削減

効果を確認, 強制採気型大気浄化システムの改善

平成 16 年度

-戸外実験-

自然通風を駆動力とする NO_x 浄化技術の検討 (NO, NO₂ の同時浄化)

-自動車搭載型 ACF 浄化装置を用いた NO, NO₂ 浄化に関する検証-

ACF を組み込んだ反応器を自動車の屋根に装着して走行することで、走行風を利用して汚れた空気を浄化できる可能性を実証

平成 17 年度 (本年度)

調査検討項目は主に以下に示す 3 点を実施した。

- (1) ACF 搭載型自動車の試作, 完成
- (2) ACF ボックスの形状及び NO_x 浄化能に関する検討
- (3) ACF の再活性化に関する検討

【調査の概要】

- (1) ACF 搭載型自動車の試作, 完成

自動車走行に伴う大気浄化 (図 1 参照) を目的に、車体に直接、ACF を装着する改造を行った。車体に当たる走行風の強さは、自動車の各部位および走行速度で大きく異なる。自動車走行に伴う風速と大気浄化能力について検討するため、車体に風速測定のための熱線風速センサーを取り付け、車内に熱線風速計、車速計、データ取り込み用のパソコン、これら機器を駆動させるためのバッテリーを搭載させた。また、運転中、車内の空気清浄を目的とした ACF 反応器の組み込みについても検討した。(NO_x 測定装置の搭載については次年度に検討する)。

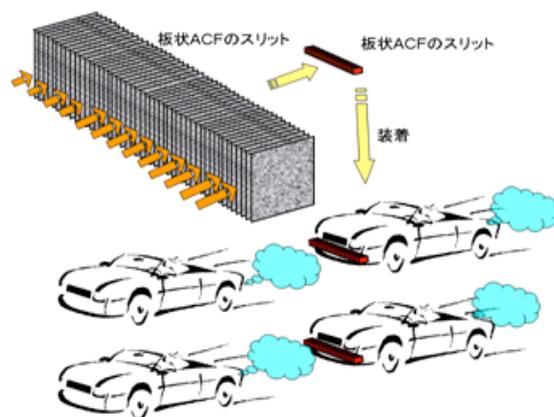


図 1 ACF 搭載型自動車の大気浄化イメージ

本年度は、自動車を交通量の多い中央分離帯に停車させ、密閉した車内への大気汚染の流入について調査した。車内で空気汚染が確認された場合、ACF を用いた車内空気の浄化対策を検討する。

- (2) ACF ボックスの形状及び NO_x 浄化能に関する検討

自然風と比べて、走行風や車内の換気ファンからの風力は強い。そのため、自動車に組み込む ACF 素材は充填密度を高く、かつ、適度な通気性が必要となる。本年度は、車体に搭載予定の板状スリット構造 ACF ボックスの他、フェルトチップ状の ACF を充填した反応器を試作した。これら反応器は道路中央分離帯の実験台の上に置いて、ファンにより定常風を送り、通過風速と

NO_x 浄化率の関係について試験した。

(3) ACF の再活性化に関する検討

NO_x 浄化能力が低下した ACF (“使用後 ACF” とよぶ) に対しては、CO ガスを ACF 内に加熱通気することで完全な再生が可能と考えられる。この方法では、ACF 内に蓄積する硝酸は加熱により脱離し、CO ガスにより加熱脱離時、硝酸の分解による ACF の酸化を抑えられる。しかし、この方法はコストがかかる。低コストの再生法としては、空気中での 200℃加熱再生、あるいは不活性ガス中で 200~1000℃の高温焼成により、ACF の再生を行なう方法が考えられている。しかし、加熱再生では ACF を構成する炭素元素の消失、ACF 表面に開口している微細孔の劣化を引き起こし、NO_x 浄化能力の低下が予測できる。本研究では、使用後 ACF に対して、まず、加熱再生を検討した。さらに、水抽出、水蒸気抽出等による ACF の再生を検討した(本研究は、次年度以降も継続、検討する)。使用後 ACF の作成方法は、0.100g 量の ACF (PAN 系の FT300-H800, FE200H-H800) を内径 4~8mm のガラス管内に充填し、相対湿度(RH) 0%で 20ppm の標準 NO₂ ガスを通気させ、破過させた。この時、破過するまでの吸着曲線①を測定した。破過後の ACF に対しては以下の実験を行なった。

① 加熱による再生処理

破過した ACF を、不活性ガス中で、200℃-1 時間あるいは 800℃-1 時間、焼成した。焼成後の ACF は内径 4~8mm のガラス管内に再充填し、20ppm の標準 NO₂ ガスを通気させ、破過するまでの吸着曲線②を測定し、吸着曲線①と比較した。

② 水洗浄による再生処理

破過した ACF を蒸留水で簡易に数回、洗浄する方法を検討した。洗浄方法は、ガラス管内に充填したままの ACF に対して蒸留水 5mL を 8 回、連続通水して洗浄した(1 回洗浄、抽出分とした)。洗浄した ACF は、ガラス管から取り出し、不活性ガス中、150℃-2 時間乾燥後、内径 4~8mm のガラス管内に再充填し、20ppm の標準 NO₂ ガスを通気させ、破過するまでの吸着曲線③を測定し、吸着曲線①と比較した。その後、再度、蒸留水 5mL による通水洗浄を 8 回行なった後、不活性ガス中で 150℃-2 時間乾燥し、同様の標準 NO₂ ガスの通気試験、破過するまでの吸着曲線を測定し、吸着曲線①と比較した。また、簡易な水洗浄の他、超音波による水抽出法も併用した。これらの水洗浄操作を数回、繰り返した。

③ スチーム洗浄による再生処理

破過した ACF をガラス管から取り出し、ソックスレー抽出器に入れ、丸底フラスコ内に蒸留水を入れた。この時、ソックスレー内の ACF は、抽出水に浸らないようにセット視した。マントルヒーターで丸底フラスコを加熱し、スチームにより ACF を 6 時間、洗浄した。スチーム洗浄後の ACF は、ビーカーに入れた蒸留水に数秒、浸した後、内径 4~8mm のガラス管に再充填し、不活性ガス中、150℃-2 時間乾燥した。乾燥させた ACF は、20ppm の標準 NO₂ ガスを通気させ、破過するまでの吸着曲線④を測定し、吸着曲線①と比較した。

これら洗浄液については何れもイオンクロマトグラムにより NO₃⁻を測定し、NO_x 溶出量を求めた。

【調査の結果】

平成 12 年度

ACFの基本性能等を評価するため、二酸化窒素(NO_2)の分解性能が最も優れたACFをPAN系(ポリアクリロニトリル系)およびピッチ系の2種類選定できた。室内実験装置において NO_2 の通気試験を行ない、その活性能力が非常に優れていることを確認した。

平成 13 年度

ACFによる一般大気中の NO_x 、 SO_2 、微量化学物質類、浮遊粒子状物質(SPM)等についての吸着活性の浄化性能調査を行った。また、沿道大気中の NO_x 除去に対して長期間の実用に耐えるACFの選定、改良を行うとともに、酸化チタン触媒との性能比較等を行った。さらに、自動車交通量の多い交差点付近において NO_x 濃度マップを作成するとともに、当該地点にACFを設置し、沿道排ガスを吸引してACF通過前後の NO_x 濃度を測定した。ACFは、 NO_2 に対する浄化機能は高かったが、 NO に対しては非常に弱かった。

平成 14 年度

繊維状ACFについて NO 浄化能試験を行ない、効率よく NO を浄化する技術について、模索、検討した。しかし、良好な結果は得られなかった。ACFでは室温付近の温度で NO_x 以外に、大気中のベンゼン、キシレン類等の揮発性有害化学物質類、二酸化硫黄(SO_2)、アンモニア(NH_3)、悪臭物質等についても同時浄化が可能であることが分かった。

平成 15 年度

室内基礎実験では特に、ACFの NO 浄化能向上について検討した。ACFは NO_2 を浄化しやすく、 NO を浄化し難かった。この解決策として、酸化力の強いACF種を選択し、採気空気とACFの接触時間を制御することで、 NO を効率よく浄化できることが実証できた。さらに、ACFに還元剤を担持する新技術を開発した。

戸外におけるACF浄化能について、実証化に向けた基盤研究を実施した。一方、戸外の道路沿道において、室内基礎実験よりも速い採気速度でACF内に環境空気を採気、浄化する試験を実施し、ACF通過前後の NO_x 除去効率を評価した。さらに、55kgのFT300(繊維状)のACFを組み込んだ小型の大気浄化システムを2機、試作した。浄化システムは、福岡県庁の外来車地下駐車場に設置し、連続運転した。その結果、汚染空気中の70~95%の NO_x が浄化され続けることが分かった。浄化装置の空気漏れ他、設計上の問題があったが、この部分を改善できれば、 NO_x の浄化率は95%以上を達成できることが分かった。これらの技術は、 NO を NO_2 に酸化させるためのオゾン脱硝装置や光照射が不要であり、室温付近の温度で NO_x の完全浄化が可能であることが示唆された。

平成 16 年度

1. 強制採気方式による大気浄化技術の確立

(1) 実測

繊維状あるいは板状スリット構造の ACF 内に、道路沿道及び地下駐車場内の大気空気を強制採気した。その結果、オゾン脱硝装置不要で、外気の温湿度が変動する条件下であっても NO、NO₂ は同時に効率よく浄化できることが実証できた。強制採気方式では地下駐車場内のように主に自動車排出ガス中に含まれる微小の SPM であっても、その殆どが ACF に捕捉、除去できた。NO_x の浄化維持期間は非常に長く、NO_x 以外の大気粉じん、二酸化硫黄、アンモニア、微量化学物質類の影響は小さかった。そのため、ACF の寿命は概ね NO_x 濃度で予測できることが明らかとなった。

(2) 数値計算

道路沿道及び地下駐車場内において ACF を用いた強制採気方式の浄化システムでは、ACF 1kg に平均 200ppb の NO_x を含む大気空気を昼間の 12 時間、500L/分で通気させ続けた場合、オゾン発生装置等の付帯設備なしに、ACF 単独で NO_x を 8 年以上浄化できることが予測できた。

2. 自動車走行風を用いた大気浄化技術の確立

(1) ACF 浄化装置搭載車を用いた実測結果

自動車の屋根に板状スリット構造および繊維状の浄化ボックスを設置し、道路を走行及び停車して自然風による NO_x の浄化能を試験した。その結果、1.5cm～4.5cm 厚の繊維状 ACF (充填密度 0.099g/cm³) では停車時の自然風は繊維内を通過できること、NO_x の 50～80%を効率よく浄化できることが明らかになった。一方、走行時の風を繊維状 ACF に受ける方式でも、NO_x 浄化率は自然風の場合と同程度に高かった。一方、板状スリット構造の ACF (スリット幅 1.5cm, 板幅 50cm の中心) で試験した場合、走行時の強風、停車時の自然風共に、繊維状 ACF と同様の高い NO_x 浄化率を示した。繊維状 ACF と比較して板状スリット構造 ACF の方がスリット内への通過風量は大きく、微風にも対応できることが分かった。

〈平成 17 年度 (本年度) の研究〉

(1) ACF 搭載型自動車の試作、完成

ACF を加工し、乗用車 (平成 12 年 5 月登録、走行距離 76,000km, セダンタイプ) の以下の 4 箇所へ装着した。

- ① 側面ドア付近に空気取り入れ、排気口を付け、ドア内部に ACF ボックスを装着した (図 2 参照)。
- ② 前輪側面のリヤ部分に ACF を充填するための加工を施した。(走行風をバンパーから効率的に取り込むためのボックスの試作) (図 3)。
- ③ 乗用車の底面に板状スリット構造の ACF ボックスを装着した (図 4)。
- ④ 車内空気の浄化を目的に、車内の空気送風機のフィルター部を改造し、ACF ボックスを装着した (図 5)。(この ACF ボックスについては、中央分離帯にて定常風試験を実施し、内部に充填する ACF 形状を決定した後、次年度以降、自動車に装着する予定)

また、自動車のフロント部及び各 ACF ボックス内部に風速を測定するための熱線風速センサーを設置し、NO_x 測定用の配管を設置した。走行パルスから車速データを取り出し、車内のノートパソコンに記録できるようにした。パソコン及び機器のためのバッテリーを積み、100V 変換して

使用できるように改造した。



図 2(1) 車両側面の改造, ACF の充填



図 2(2) 車両側面の改造, ACF の充填



ACF ボックス装着を想定したボックスの作成 (定常風試験のため)

図 3 側面リア空間に対する ACF ボックスの成型

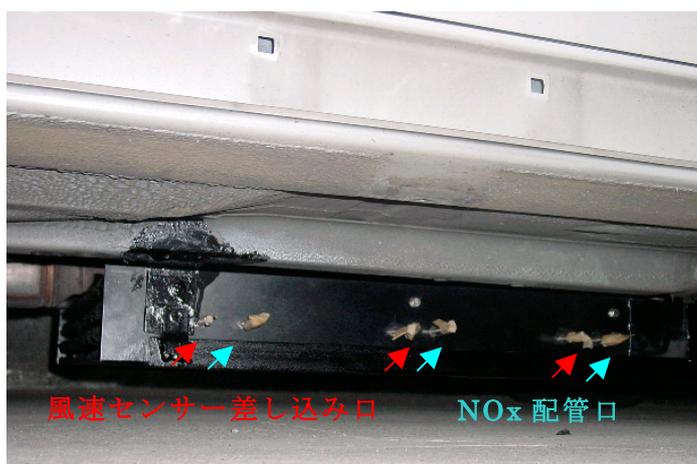


図 4 車両底面ボックスの装着



図 5 (1) 車内エアフィルターボックスの改造



図 5 (2) 使用前後のエアフィルター

走行車時の車内の空気汚染の現状を把握するため、自動車を中央分離帯に停車させ、道路沿道大気および密閉車内の NO_x 濃度を測定した (図 6)。測定結果を図 7(1)および図 7(2)に示す。

図 7(1)は、車内の換気スイッチを“車内循環”にセットした後、自動車のエンジンを切り、車内を密閉した状態で測定した結果を示す。車内の NO_2 濃度は外気 (図中の“環境”) と比べて低いものの、 NO 濃度は外気のそれと同程度に高濃度であった。 NO_2 、 NO の濃度変動は共に、外気のそれら濃度と対応し、外気の NO_x が車内に流入している現象が示唆された。



図 6 中央分離帯にて定点測定(汚染空気の車内混入状況他の調査)

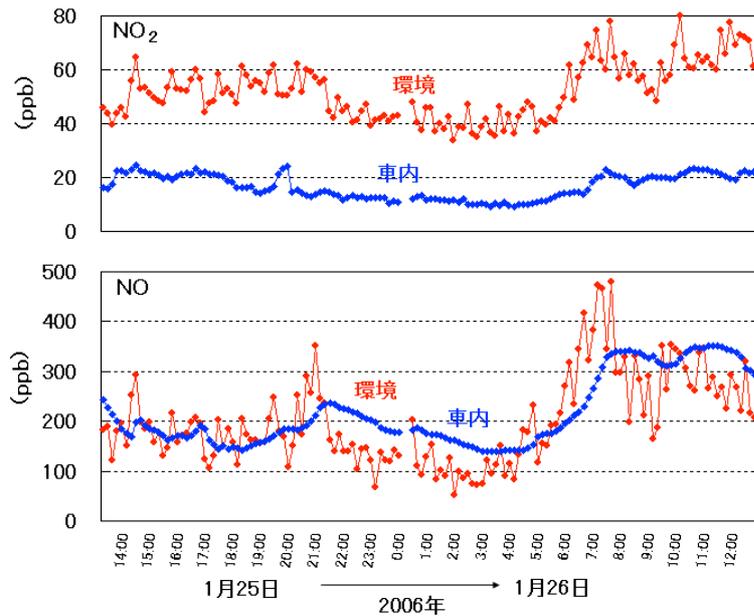


図 7 (1) 中央分離帯における NO_x 濃度の変動と車内への NO_x 混入状況
(アイドリング無し, 停車時) 2006 年 1 月 25 日～26 日

車内の換気スイッチを“車内循環”にセットした後、エンジンを切ると、車種によっては空気取り込み口の蓋が開いてしまう場合がある。そのため、次の実験として、換気空気取り入れ口の蓋の完全密閉を目的に、車内の換気スイッチを“車内循環”にセットし、エンジンをアイドリング状態にした状態で NO_x 濃度を測定した。その結果を図 7(2)に示す。

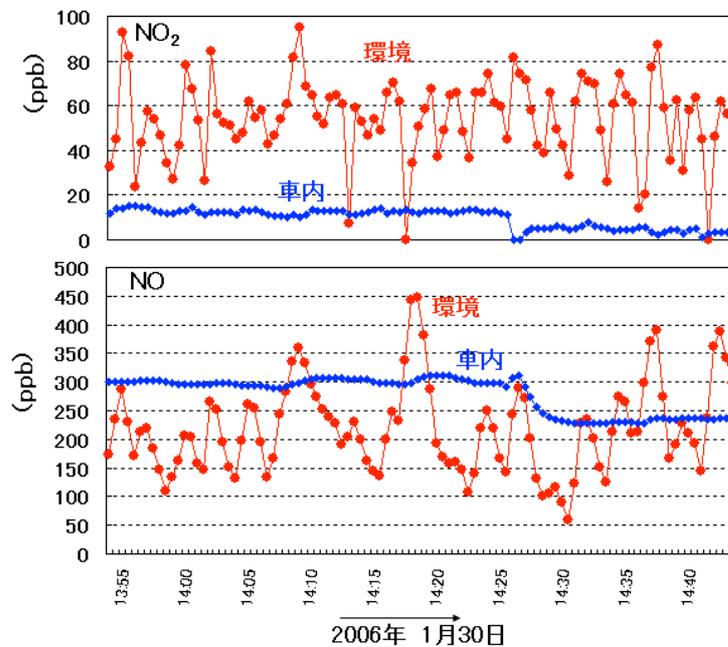


図 7 (2) 中央分離帯における NO_x 濃度の変動と車内への NO_x 混入状況
(アイドリング状態, 換気スイッチは“車内循環”, 停車時) 2006 年 1 月 30 日

車内の NO₂, NO 濃度は、時間経過と共に僅かに減少する傾向にあったが、測定時間が 13 時 33 分～14 時 45 分までと短かったため、完全な気密室でも生じる濃度減衰の現象が車内でも起こっているのか否かについては確認できなかった。車内の NO は外気と変わらない程度の高濃度で推移していた。このような外気高濃度 NO_x の車内への流入は、別メーカーの乗用車の測定でも確認できた。以上の結果から、自動車は外気が流入しやすい構造に設計されていることが分かる。外気が流入しやすい設計にする理由は、以下の①～③等の現象を回避する目的と考えられる。

- ① ドアの開閉時の車内の加圧，負圧の軽減により，ドアの開閉をスムーズに行なうため
- ② 車内のホルムアルデヒド他の化学物質類を車外に拡散させるため
- ③ 搭乗者が多い時の二酸化炭素高濃度現象を軽減させるため

すなわち、交通量の多い時や渋滞時の走行では、例え車内換気を“車内循環”にセットしていたとしても、外気の高濃度の汚染空気が車内に容易に流入している可能性が高いといえる。外気が車内に流入できる部位は自動車本体のいろいろな場所に点在している。その 1 例を図 8 に示す。



図 8 (1) 車内空気排出口 (車内への汚染空気混入口の一例)



図 8 (2) 車内空気排出口



図 8 (3) 排出口の薄ゴム板トラップ

車内空気の排出部(図 8(2))に取り付けられている薄いゴム板(図 8(3))は、矢印で示すように半開き状態にある。外気は、こういった空気排気口やドアの雨水を排出する穴から流入，本体に点在するビス穴等から流入することが考えられる。また，車体のトランクは外気が入り込みやすいように設

計されている。そのため、外気は、トランク空間から後部座席の背もたれ部の隙間を通して車内に流入している可能性が高い。

(2) ACF ボックスの形状及び NO_x 浄化能に関する検討

① ACF の形状および通過風速と NO_x 浄化率の関係

1) 板状スリット構造 ACF

自動車の底面に ACF をスリット状に装着した小型ボックスと同型のボックス（車両底面ボックス）を、福岡市博多区金の隈2の国道3号，中央分離帯に設置した（図9(1)および9(2)）。送風ファンにより定常風を送ることで、風速と NO_x の浄化率についての試験を行った。NO_x 濃度は、ボックス内の 70cm ACF スリットの後端から 5cm 内側（スリット入口から 65cm 位置）で測定した。測定結果を図10(1)および図10(2)に示す。なお、図3(1)から図3(2)にかけては、連続測定したデータであり、図3(1)は風速が速い時の結果、図3(2)は風速を弱めた時の結果である。

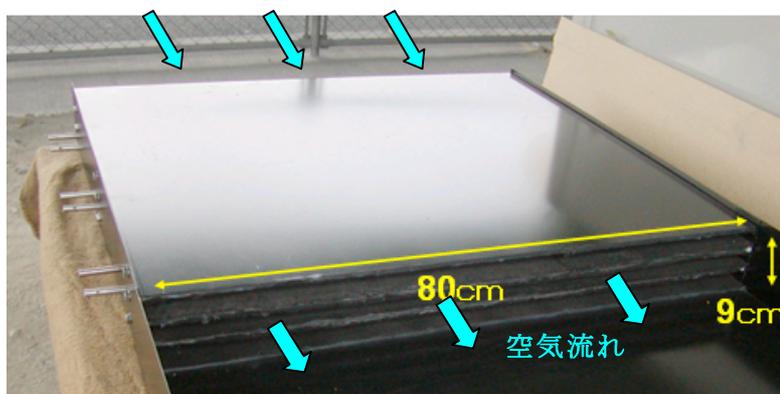


図 9 (1) 車両底面ボックスの作成および板状 ACF の充

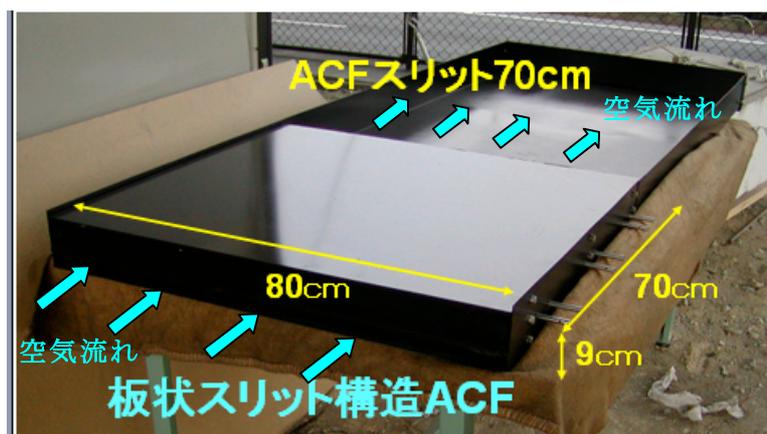


図 9 (2) 車両底面ボックスの作成および ACF の充填

ファンにより、ACF スリットに平均 5.17m/sec の風を送った場合、風はスリット内を平均 3.27m/sec で通過している（図 10(1)）。すなわち、空気が ACF スリット内を通過する時間は、平均 0.23 秒となる。NO_x 浄化率は非常に低く、NO₂ で 5.3%（通過後の NO₂ 残留率は 94.7%）、NO で 2.1%（通

過後の NO 残留率は 97.9%) であった。一方、風速を弱めて、平均 1.43m/sec の風をスリットに送った場合、風はスリット内を平均 0.51m/sec で通過し (図 10(2)), ACF スリット内を通過する空気の通過時間は、平均 1.47 秒であった。風速が弱まることで、NO_x 浄化率は著しく上昇し、NO₂ で 87.1% (通過後の NO₂ 残留率は 12.9%), NO で 28.6% (通過後の NO 残留率は 71.4%) と高い浄化率が観測された。

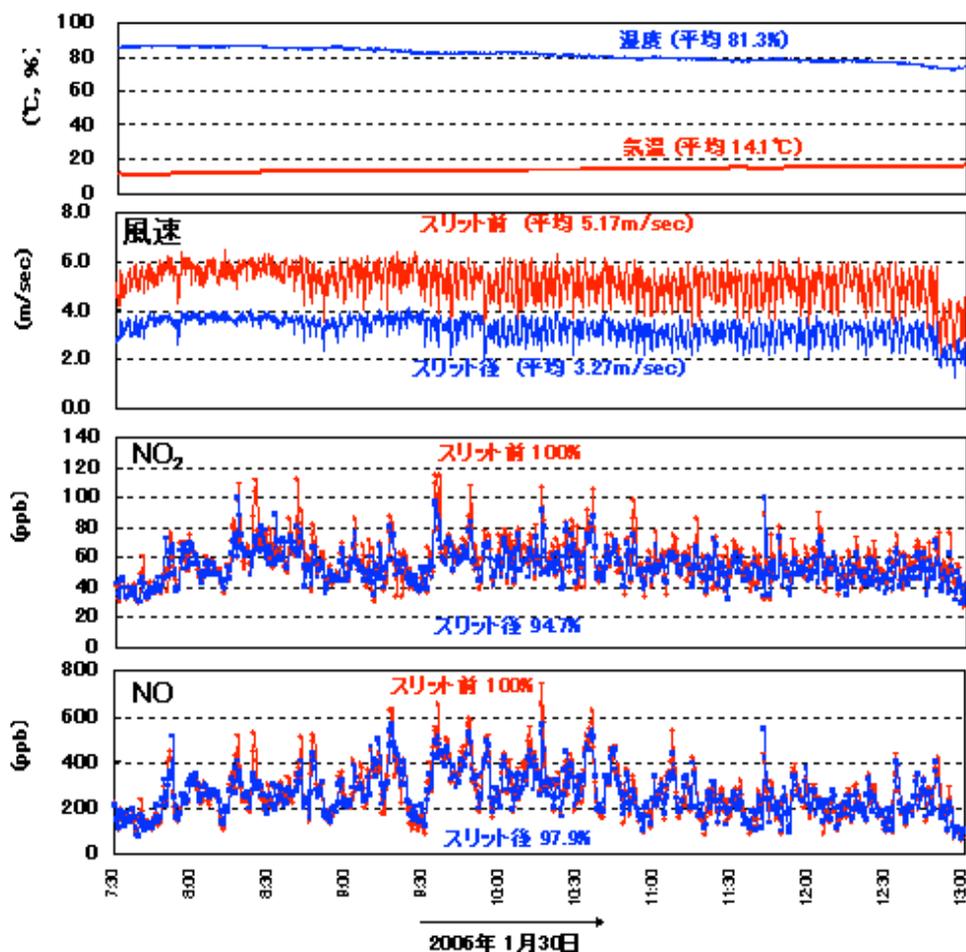


図 10 (1) ACF スリットボックス (図 3 参照) を用いた中央分離帯における定常風試験結果 (スリット内風速 : 3~4m/sec の時)

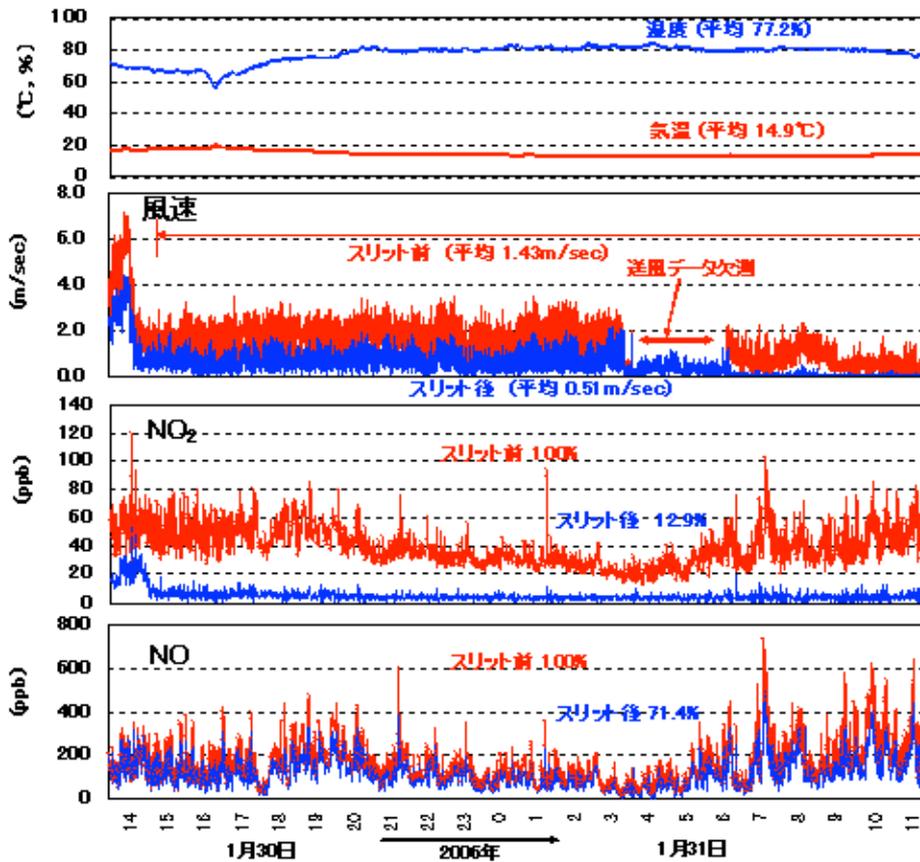


図 10 (2) ACF スリットボックス (図 3 参照) を用いた中央分離帯における定常風試験結果 (スリット内風速: 2m/sec 以下の時)

以上のように、スリット構造 ACF では ACF と通過する空気の接触時間により NO_x 浄化率が大きく変動すること、NO₂ の浄化には、接触時間 1.5 秒以上の接触時間を確保できれば、80%以上浄化できる可能性が示唆された。一方、NO 浄化には NO₂ 以上の接触時間が必要であるといえる。

2)フェルトチップ構造 ACF

空気との接触時間を確保するために、フェルト状 ACF を切断し、フェルトチップ状 ACF を作成した (図 11)。プラスチックボックス内にチップ状 ACF を充填し、中央分離帯に設置し、ファンにより風を送った結果を図 12 に示す。

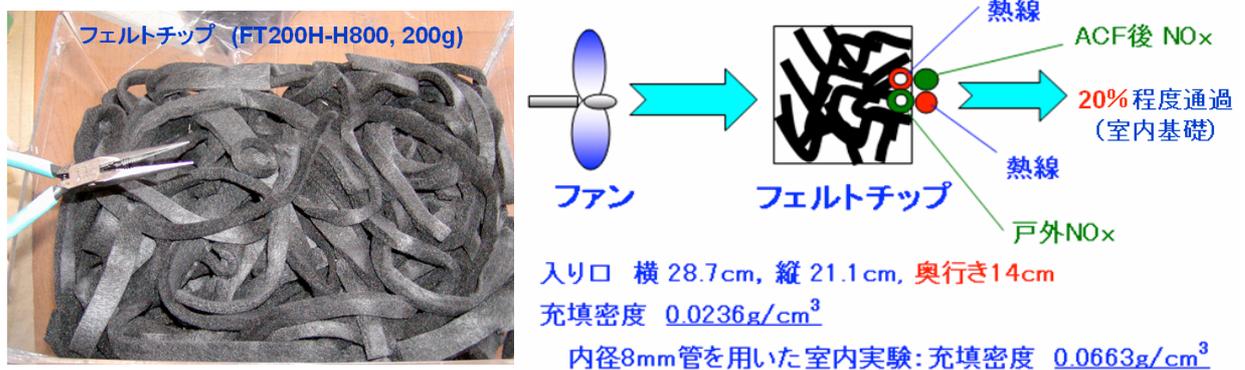


図 11 ACF ボックスを用いた中央分離帯における定常風試験 (NO_x 浄化率の検証)

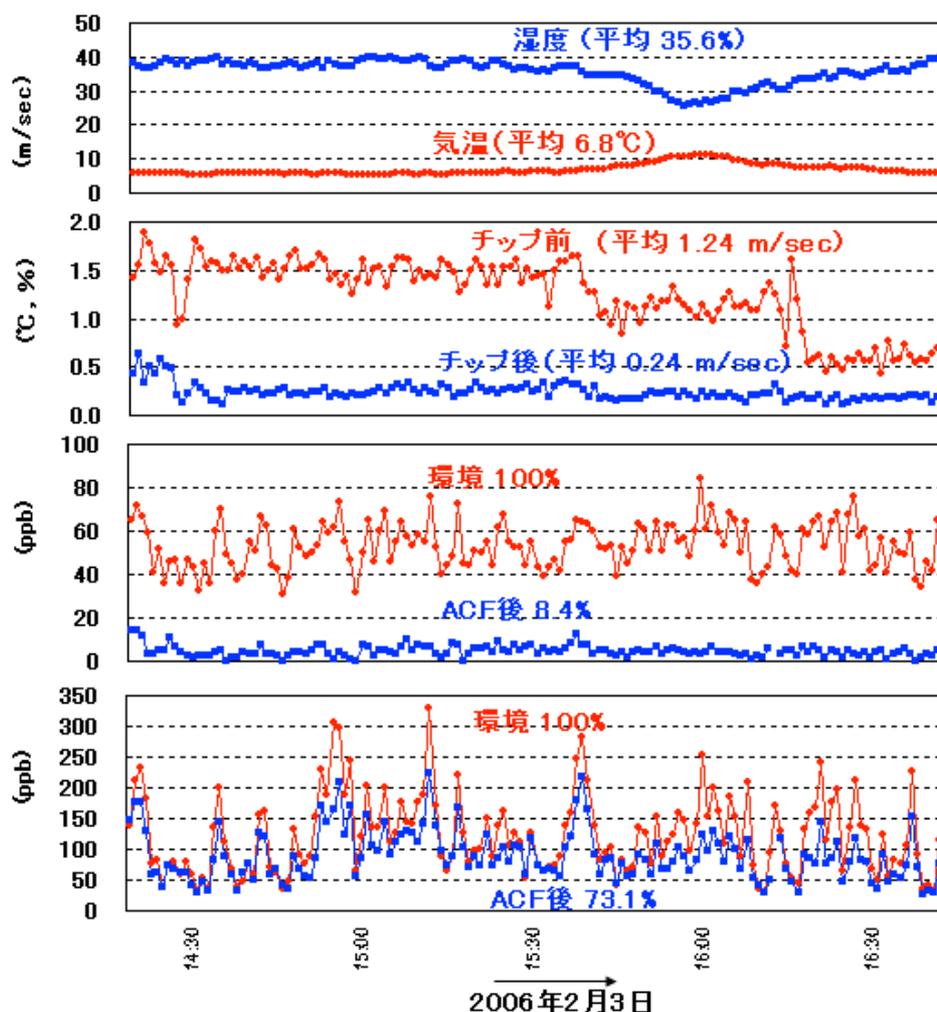


図 12 ACF チップボックス (図 11 参照) を用いた中央分離帯における定常風試験結果 (チップ内風速: 平均 0.24m/sec)

ファンにより ACF チップに平均 1.24m/sec の風を送った結果, スリット状 ACF の場合と比べてチップ内の通過風は遅く, 平均 0.24m/sec で通過していることが分かる (図 12)。チップボックスは 14cm 厚みであるから, 空気が ACF チップ内を通過する時間は, 平均 0.58 秒となる。NO_x 浄化率は NO₂ で 91.6% (通過後の NO₂ 残留率は 8.4%), NO で 26.9% (通過後の NO 残留率は 73.1%) であった。

以上の結果から, スリット状 ACF とチップ状 ACF では, NO_x 浄化率に大きな差は見られなかった。しかし, チップ状 ACF では, 風速の速い風に対しても対応できること, スリット状 ACF よりもボックス長を短く設計できる利点がある。車のフロント部にぶつかる風速は非常に速い。しかし, NO_x 濃度が高くなるのは, 風が弱く, 汚染空気がよどむ気象状況時および交通量の多い道路や渋滞道路の走行時である。こういった状況下での車速は遅いため, 非常に速い走行風については考慮しないでもいいものと考えている。走行風の風速は車体の部位により大きく異なる。そのため, 板状スリット構造でも車体の取り付け部位に配慮すれば, 停車時の微風にも対応した高効率の NO_x 浄化効果が期待できる。一方, バンパーのように, 車速風が強くあたる部位に対しては, 板

状スリット構造体よりもむしろ、フェルト状 ACF をチップ状にした充填構造体が良い。今後、車速と車体の各部位に対する風速の関係を測定し、車体への最適な設置箇所、ACF 形状等について検討していきたい。

② NO_x 浄化率と温湿度の関係

上述したチップ状ACFの実験（図12）の後、は、測定は、さらに2月4日～2月6日の3日間実施した。その期間のNO_x浄化率と温湿度との関係を図13、図14に示す。測定期間中に3回の降雪があり気温は0℃以下～12℃、相対湿度は23%～92%の範囲で変動した。ファンによる風速を0.3～1.3m/secに変化させた結果、チップ内を通過する風速は0.1～0.3m/secの範囲で変動した。NO₂浄化率は90%程度で推移した。これに対して、NO浄化率は気温が低く、湿度が高い気象状況下で低下するような大きな変動が認められた。

NO₂浄化率およびNO浄化率と相対湿度(RH)との関係を図14(1)に、NO₂浄化率およびNO浄化率と気温(Temp)との関係を図14(2)に示す。NO₂浄化率は相対湿度、気温の変化による変動は殆ど観察されていない。これに対して、NO浄化率は相対湿度が高く、気温が低くなるにつれて低下する傾向が確認できる。NO浄化率に対して、相対湿度と気温のどちらが主に大きな影響要因になるのかについては今後の検討課題である。

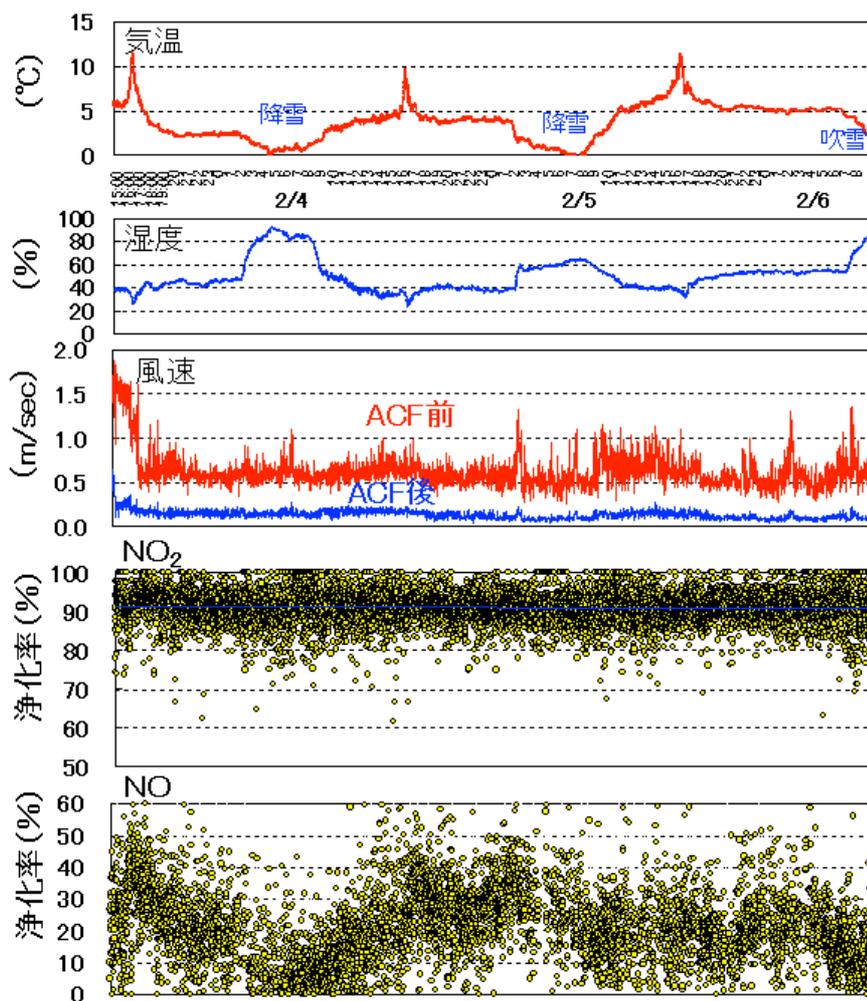


図 13 ACF チップボックス（写真 6 参照）を用いた中央分離帯における定常風試験結果（2006 年 3 月 3 日～6 日）

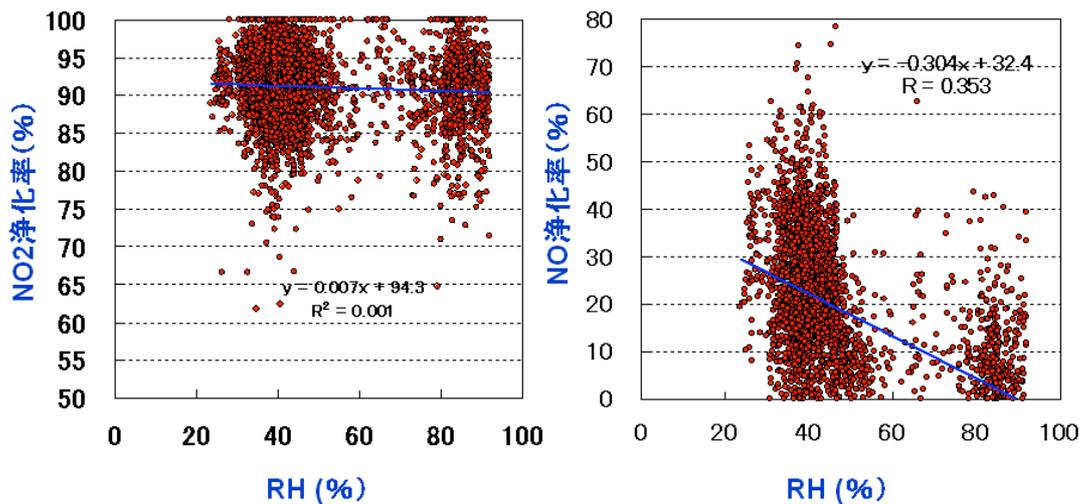


図 14 (1) NO および NO₂ の浄化率と相対湿度(RH)との関係

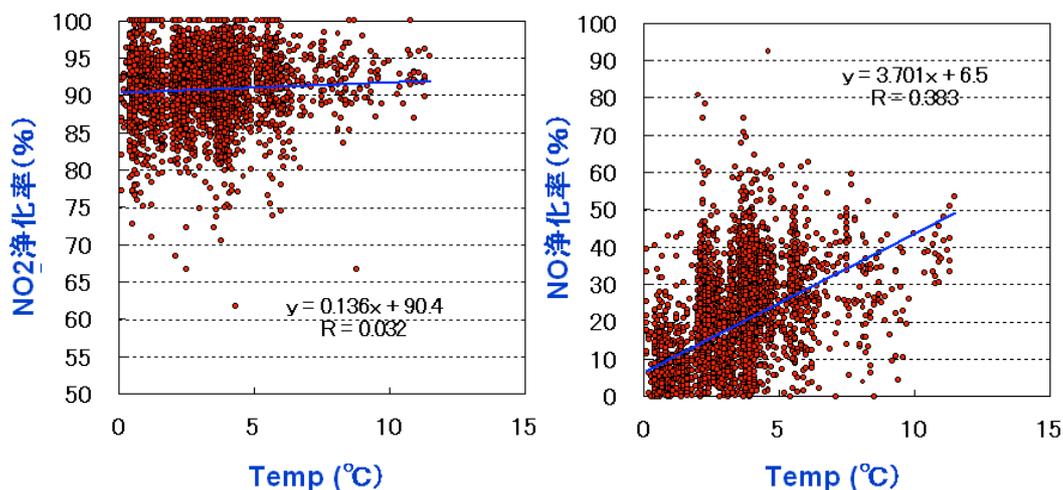


図 14 (2) NO および NO₂ の浄化率と気温(Temp)との関係

(3) CFの再活性化に関する検討

① 加熱による再生処理

破過させた ACF (PAN 系 FE200H-H800) を、不活性ガス中、①200℃で 1 時間焼成した場合、ACF の NO₂ 浄化活性は 70% 程度戻り、ある程度、再活性化されることが分かった。また、破過させた ACF に対して、高温の②800℃焼成で 1 時間焼成した場合、その浄化活性は 90% 以上戻ることが分かった。しかし、これらの加熱焼成法では、ACF 内に捕捉された硝酸成分により ACF 繊維のごく一部が、僅かながら灰化する現象が観察された。本来、破過された ACF であっても、高温焼成時に ACF からガスがスムーズに放出されるなら、酸化、劣化の程度は非常に小さいものと考えられる。しかし、ACF の酸化による炭素成分消失は、ACF 表面の微細な孔径の変化、表面積の低下を招くため、くりかえし焼成が難しい。図 15 は、円筒ガラス管内に破過後の ACF を充填し、高温焼成を行なった結果である。酸化による灰化現象を顕著に確認できる。

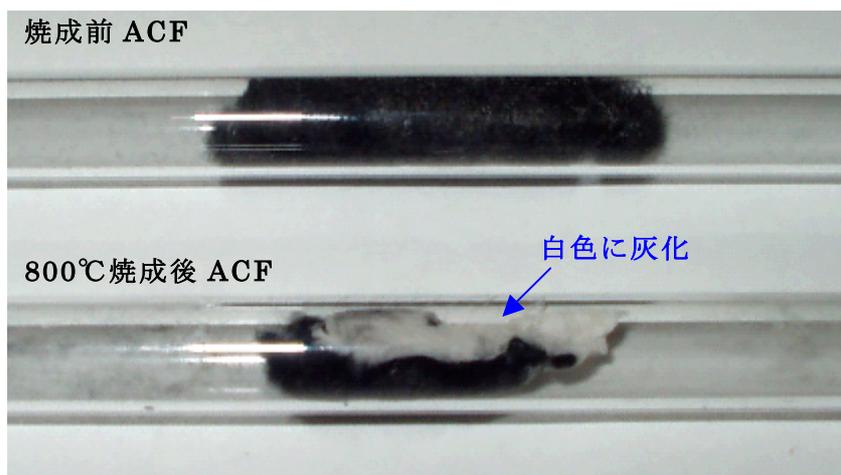


図 15 破過後 ACF の 800°C-1 時間焼成前後の写真（不活性ガス中にて焼成）

② 水洗浄による再生処理

1) 通水洗浄の効果

簡単な通水洗浄処理を行った結果を図 16～図 18 に示す。室内実験において、標準 NO₂ ガスの通気により、ACF（PAN 系 FE200H-H800）に捕捉された NO_x 量は 10.86mg（NO₃ 換算）であった。この ACF に対して、通水洗浄した。最初の 5mL の通水により、ACF から 5.87mg（全吸着量 10.86mg の 54%）の NO₃ が溶出した（図 7(1)参照）。その後、8 回目まで連続通水した結果、通水による NO₃ の総溶出量は 6.97mg（64%）となった。この ACF は 150°C で乾燥後、標準 NO₂ ガスを通気させ、ACF を再度、破過させた。

破過後の ACF に対して、同様の通水洗浄を行なった（2 回目）。再生後の ACF には、10.51mg（NO₃ 換算）量の NO_x が捕捉された。最初の 5mL の通水洗浄により ACF から 5.50mg（全吸着量 10.51mg の 52%）の NO₃ が溶出した（図 16(2)参照）。

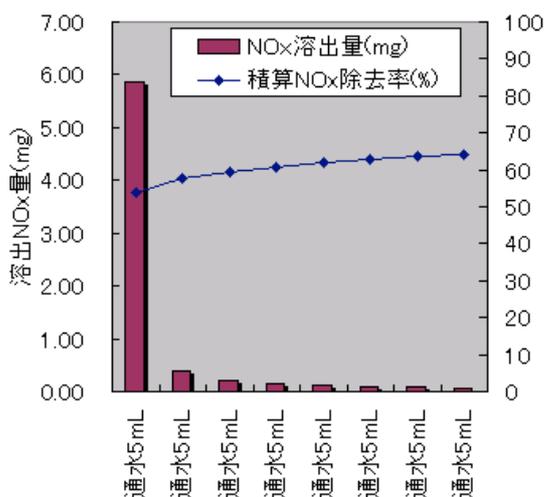


図 16 (1) ACF の水洗浄 (1 回目)

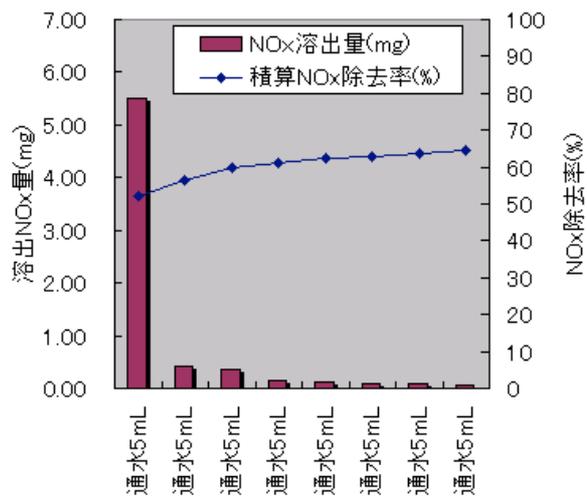


図 16 (2) ACF の水洗浄 (2 回目)

焼成直後の ACF (PAN 系 FE200H-H800) に対する NO₂ 吸着曲線を図 17 に、水洗浄による再生処理後のそれを図 18 に示す。焼成直後の ACF では、NO も NO₂ も排出しない完全脱硝時間は約

1.5 時間観察された。また、破過開始時間（破過が始まるまでの時間）は約 10 時間であった。一方、通水洗浄後の ACF では、完全脱硝時間が消失したが、破過時間は約 8 時間、観察された。

PAN 系 ACF では、O₂ ガスを通気させず高温焼成すれば完全脱硝時間は出現しないこと、ACF に O₂ ガスを通気させた後、800~1000℃に高温焼成することで完全脱硝時間が出現することが分かっている。すわわち、ACF 内に酸素元素が残留した状態では、完全脱硝時間は抑制される。この後、ACF を高温焼成することで、完全脱硝時間は出現する。この出現は、高温焼成により、ACF 内のカルボニル基の分解、酸素元素が離脱した ACF の活性サイトが生成するためであり、このサイトが完全脱硝時間に関与していることは分かっている。以上のように、今回の通水試験では、ACF の微細孔内には硝酸（酸素元素を含む）が残留しているため、完全脱硝時間は出現しない。この ACF に対して、さらに 800℃焼成を行えば、完全脱硝時間が出現することも分かってきた。しかし、ACF を戸外の大気浄化に用いる場合、焼成直後の ACF であっても完全脱硝時間は大気湿度により殆ど消失するため、ACF 再生における完全脱硝時間の有無は、ACF の戸外での使用には大きな意味を持っていない。

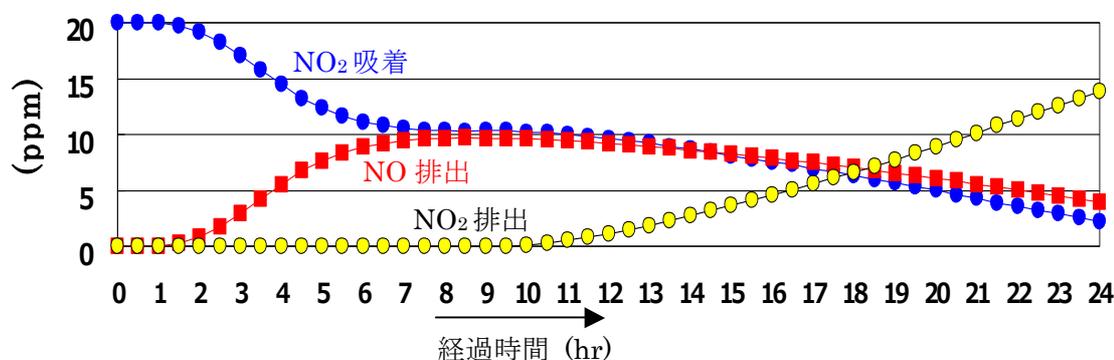


図 17 ACF に対する NO₂ 吸着曲線

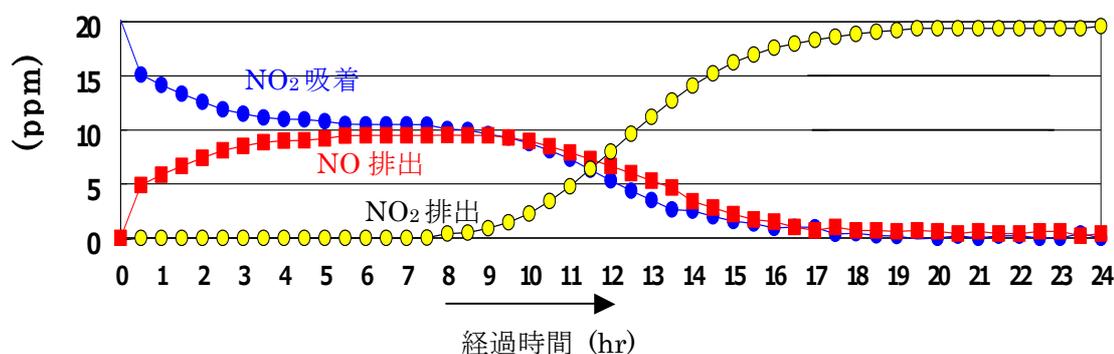


図 18 破過後、1 回水洗浄した後の ACF に対する NO₂ 吸着曲線

2) 通水洗浄と超音波洗浄の併用効果

ACF 微細孔に残留する硝酸成分を溶出させるために、破過後の ACF(FE200H-H800) に対して、通水洗浄と超音波洗浄の併用を検討した。その結果を、図 19~図 21 に示す。室内実験において、標準 NO₂ ガスの通気により、ACF に捕捉された NO_x 量 10.91mg に対して、最初の 5mL の通水洗浄で NO_x 5.87mg(全吸着量 10.91mg の 54%)が溶出した。その後、5 回目までの連続通水洗浄で NO₃ は合計 6.73mg(62%)溶出した。通水洗浄の後、引き続き 1 分間の超音波洗浄を 3 回実施した。しかし、超音波洗浄で溶出する NO₃ 量は合計 0.47mg(4%)であり、超音波洗浄による溶出効果は殆

ど認められなかった（図 10（1））。

この ACF を 150℃で乾燥後，標準 NO₂ ガスを通気させ，ACF を再度，破過させた。破過後の ACF に対して，同様の通水洗浄（2 回目）を行なった（図 10（2））。ACF に捕捉された NO_x 量は 5.90mg（NO₃ 換算）であった。

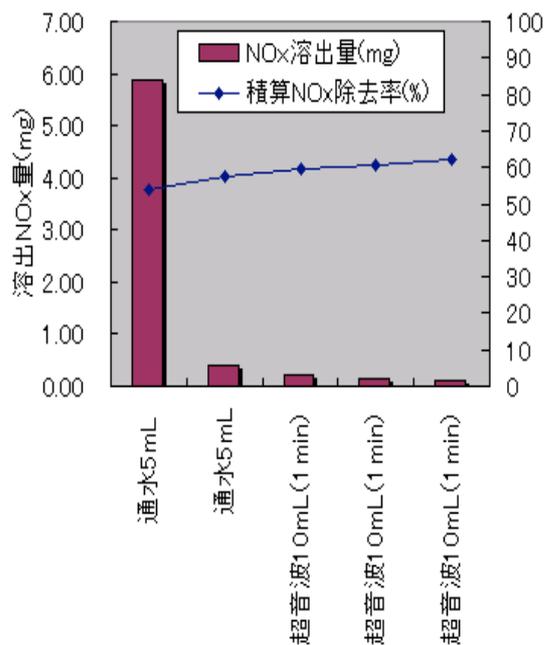


図 19 (1) ACF の水洗浄および超音波洗浄（1 回目）

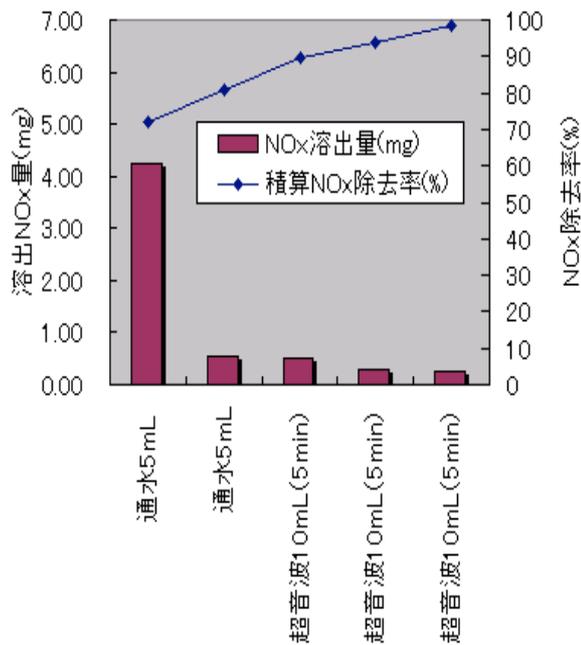


図 19(2) ACF の水洗浄および超音波洗浄（2 回目）

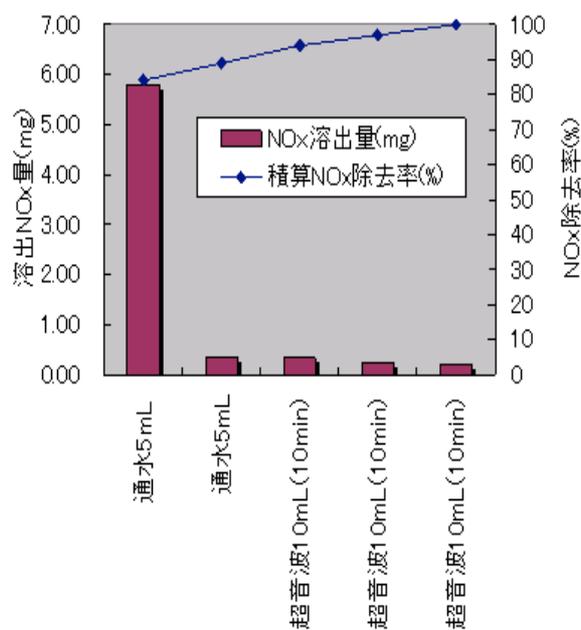


図 19(3) ACF の水洗浄および超音波洗浄（3 回目）

通水洗浄した ACF は 150℃で乾燥後、上述と同様の操作で標準 NO₂ガスを通気させ、ACF を再度、破過させた。ACF の破過、水洗、再生を繰り返した結果、通水洗浄や超音波洗浄では ACF の完全再生は難しいものの、実使用に耐える範囲の繰り返し再生が可能であることが明らかとなった。超音波洗浄では、破過、抽出を繰り返すにつれて、ACF から溶出する NO₃量が次第に多くなった。この原因として、超音波洗浄により ACF 表面に捕捉された NO₃以外に、微細孔に蓄積した NO₃も溶出してくるためと推測された。

1 回洗浄後（図 19(1)参照）及び 2 回洗浄後（図 19(2)参照）、それぞれ 150℃で乾燥させた ACF に対する NO₂吸着曲線を図 20 および図 21 に示した。何れの ACF も共に、破過時間は約 6～7 時間であり、超音波洗浄により ACF の浄化能力が通水洗浄だけの場合よりも低下する現象が示唆された。

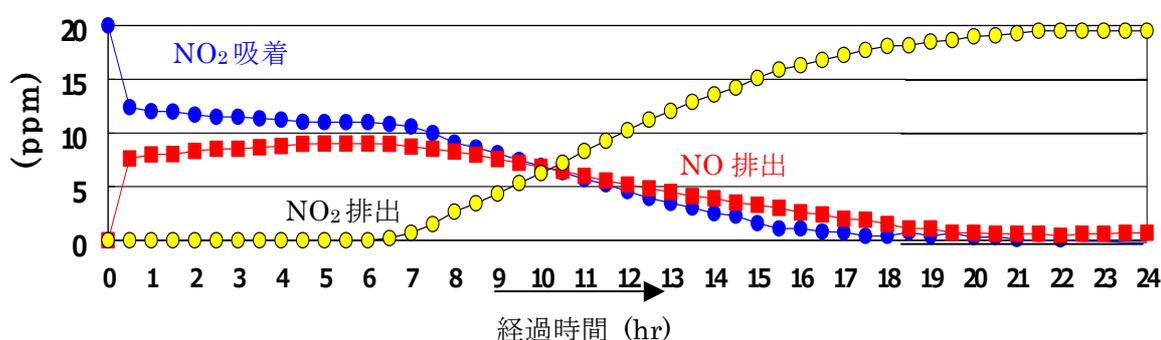


図 20 超音波洗浄（1 回目）後の ACF の NO₂吸着曲線

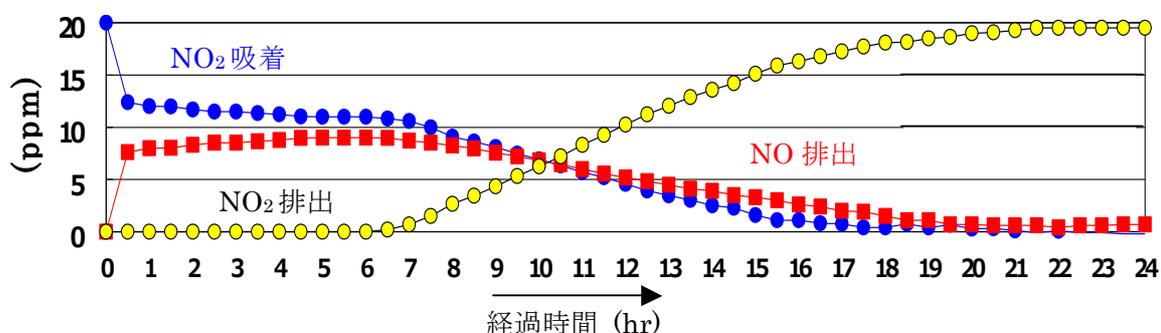


図 21 超音波洗浄（2 回目）後の ACF の NO₂吸着曲線

③ スチーム洗浄による再生処理

簡易な通水洗浄では ACF 中の硝酸の 60～70%を回収できるのに対して、スチーム洗浄では約 95%を回収できた。洗浄、乾燥後、NO₂ガスの通気による吸着曲線の比較から、NO_x 浄化能力は 60%程度再生できた。スチーム洗浄で硝酸回収率が高いのに対して、通水洗浄以上の再生は確認できなかった。その原因の 1 つとして、洗浄後の乾燥温度が 150℃と低かったことにある。通常、ACF の微細孔に入り込んだ水分は、150℃では除かれ難く、200～300℃の加熱乾燥が必要であることが分かった。すなわち、スチーム洗浄後、空气中で 200℃あるいは不活性ガス中で 300℃で乾燥することで、破過 ACF の再生能力は大幅に向上するものと予測できる。

上述した ACF の再生処理の検討は、PAN 系のフェルト状 FE200H-H800、0.100g 量に対して行なった結果である。今回、PAN 系の繊維状 FT300-H800、0.200~0.300g 量に対しても同様の再生法を検討した。その結果、FE200H-H800 と同様の NO₃ の溶出効果（図 22 参照）および NO₂ の浄化能力の再生が確認できた。

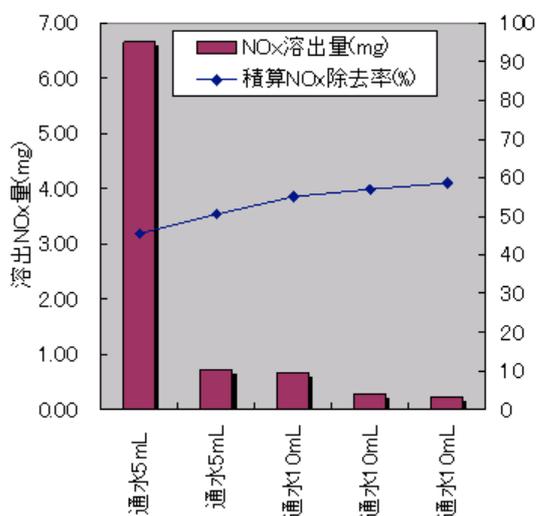


図 22(1) ACF の通水洗浄（1 回目）

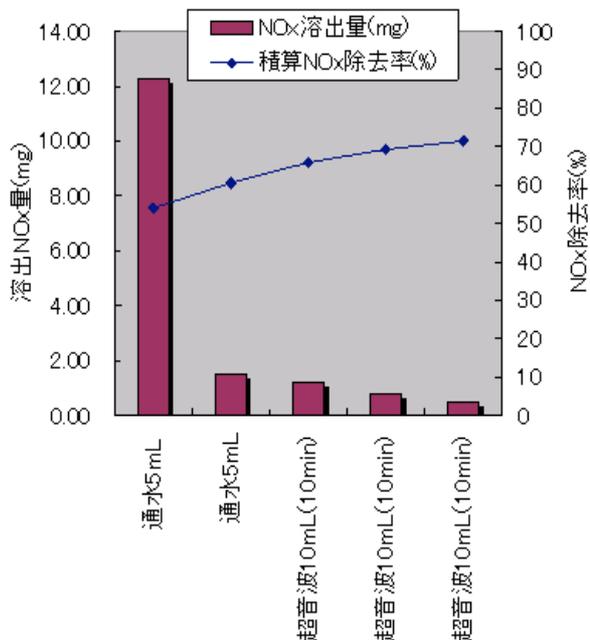


図 22(2) ACF の通水洗浄および超音波洗浄（2 回目）

【調査の成果】

1. 自動車の改良，機器の設置

自動車に ACF を搭載するための改造，機器の設置を行なった（NO_x計の設置については，次年度に検討）。

2. NO_x 浄化率と ACF 形状，風速，温湿度との関係

(1) 汚染空気と ACF の接触時間を 1.5 秒以上確保することで NO₂ は 80%以上の浄化が可能であった。一方，NO 浄化には NO₂ 以上の接触時間が必要でとなった。スリット構造 ACF では空気の抜けがいいこと，微風に対応できる。走行風のような速い風速に対しては，NO_x 浄化率が低下することが予測された。そのため，自動車搭載用の ACF 構造体としては，板状スリット構造よりも，フェルト状 ACF をチップ状にして充填する方式の方が適していると考えられた。

(2) NO₂ 浄化率は相対湿度，気温変化の影響を殆ど受けなかった。一方，NO 浄化率は相対湿度が高く，気温が低くなるにつれて低下する傾向が確認できた。

3. 車内汚染の現状

自動車の車内は外気との空気交換率が高く，例え，車内フロントパネルの送風スイッチを“車

内循環”に切り替えても、外気の汚染物質は車内に高濃度で流入している現象が示唆された。

4. ACFの再生

使用後 ACF に対しては、簡易な通水洗浄により ACF 内に捕捉された硝酸の 60～70%を回収できた。また、通水洗浄では NO₂ に対する浄化能力も 60～80%程度、再生できることが分かった。簡易な水洗浄だけでも、ACF の NO₂ の浄化能力は再生し続けることが分かった。

【今後の課題】

1. 車内空気の清浄化

- ① 自動車走行時の車内汚染の実態把握(外気および車内の NO_x 濃度測定)
- ② 外気流入経路の確認
- ③ ACF を用いた車内空気の清浄化

2. 走行風を利用した大気浄化技術の確立

- ① 走行時の車体各部位での風速測定
- ② 搭載した各 ACF ボックス内の通過風速試験
- ③ ACF ボックスの NO_x 浄化率の測定と改善
- ④ 最適な通風量を確保できる ACF 構造体の設計

3. 自動車走行による周辺 NO_x 削減効果の予測

ACF ボックスの通過風と NO_x 浄化率をもとに数値計算