

- A-2 臭化メチル等の環境中での動態の把握と削減・代替技術の開発に関する研究
(2) 臭化メチル等の削減・代替技術の開発と評価に関する研究
⑤ 臭化メチル等の吸着回収技術に関する研究

研究代表者 資源環境技術総合研究所 北川 浩

通商産業省工業技術院資源環境技術総合研究所

熱エネルギー利用技術部	北川 浩
大気圏環境保全部	指宿堯嗣
大気圏環境保全部 保全技術研究室	楡山 暁・小林 悟
企画室長	水野光一

平成8-9年度合計予算額	25,634千円
(平成9年度予算額)	13,009千円)

[要旨] オゾン層を破壊する物質である臭化メチル等の効果的な回収技術に資するために、臭化メチル等の回収用活性炭素繊維の製造技術に関する研究並びに吸着ガスの脱着にマイクロ波を利用した吸着回収システムの開発に関する研究を行い、次のような結論を得た。

活性炭素繊維の製造技術の開発については、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、石炭ピッチ等から製造した繊維を不活性ガス中で炭化後、水蒸気あるいは二酸化炭素を用いて反応律速条件下で均一な賦活することによって、市販の活性炭よりも臭化メチルの吸着能力の優れた活性炭素繊維を製造できることを明らかにした。そして、賦活時の炭素のバーンオフには最適値があること、吸着処理すべき臭化メチルの濃度によりこの最適値が変化することなどがわかった。

臭化メチルの吸着システムについては、マイクロ波を照射しながら吸着ガスの脱離挙動の検討を行い、以下の結果を得た。1)マイクロ波を脱着に利用するに当たっては、火花発生を防止するために吸着剤の形状、使用方法等に留意しなければならない。2)マイクロ波の照射方法を適切に設定することにより局所過熱を防止し、均一な加熱を行うことができる。したがって、マイクロ波を利用した臭化メチルの脱離技術は臭化メチルの吸着回収に有効であることがわかった。

[キーワード] 臭化メチル、吸着、活性炭素繊維、マイクロ波

1. はじめに

臭化メチルによるオゾン層破壊を防止するために、薫蒸等の発生現場における臭化メチルの大気への放出を抑制する効率のよい回収技術が必要とされている。したがって、回収技術の中では、吸収法、冷却法などに比べて、回収効率がよいと考えられる吸着法を早急に確立する必要がある。しかしながら、吸着法に基づく既存のガス回収技術は比較的濃度の高い排出源を対象としており、

希薄な濃度の排出源に適用できる回収技術は未だ性能の優れた方法がないのが現状であり、低濃度の臭化メチルの回収に適したものではない。

吸着法の効率、コスト等は使用する吸着剤の性能及び吸着システムの二つの因子に大きく左右される。

吸着剤には各種あるが、臭化メチルの吸着に関しては活性炭がもっとも適していると考えられる。活性炭は原料、製造方法の違いによりその性状が大きく異なり、使用するに当たってはその選定が重要課題である。また、入手できる市販の活性炭は必ずしも ppm オーダーの低濃度のガス吸着に適しているようには製造されておらず、低濃度でも優れた吸着性能を発揮する活性炭の製造技術の開発は現在強く要望されている。したがって、原料、製造条件を幅広く変化させて活性炭製造の最適条件を検討することは有意義であると考えられる。

吸着システムに関しては一般的には T S A (Temperature Swing Adsorption) と呼ばれる原理が利用されている。すなわち、低温で吸着させ、高温で脱離回収を行うものである。吸着質の脱離には通常脱離剤として水蒸気が多く用いられている。したがって、脱離の過程で必然的に廃水がでるため廃水処理施設の併設が必要となり、装置のコストアップにつながっている。このような観点から、我々は廃水処理施設なしでも稼働できる吸着装置の開発を目指して、を行うこととした。

2. 研究目的

オゾン層破壊係数が比較的大きい臭化メチル等の大気中への放出を抑制できる、吸着技術を活用した回収技術を確立するために、高性能の活性炭素繊維の製造技術の開発を行うとともに、マイクロ波による加熱脱離を行う回収装置の開発について検討を行う。

3. 実験

(1) 試料

市販吸着剤の臭化メチル吸着特性を把握するために、市販の代表的なガス吸着用粒状活性炭のほか活性炭素繊維 4 種と石油系高表面積活性炭 2 種を試料として用いた。

活性炭素繊維製造の原料には表 1 に示す 3 種の繊維を使用した。

表 1 活性炭素繊維製造の原料

繊維原料	メーカー	注釈
ポリ塩化ビニリデン フェノール樹脂 石炭ピッチ	呉羽プラスチック 群栄化学 大阪ガス	包装材製造過程からの廃棄物を使用 カイノール KF-0270 酸化により不融化した繊維を使用

(2) 吸着剤の性状測定

活性炭の性状については、表面積、細孔分布、臭化メチルの吸着等温線を測定した。表面積と細孔分布は容量法の吸着装置を用いて測定した。測定ガスは窒素で、測定温度は 77K である。

臭化メチルの吸着等温線は、図 1 に示す重量法の吸着装置を用いて温度 308K において測定した。臭化メチルの濃度は 60.5~10400 ppm (ヘリウム中) とした。ヘリウムと臭化メチルの混合標準ガ

スをさらにヘリウムで希釈することにより、所定濃度に調節した。

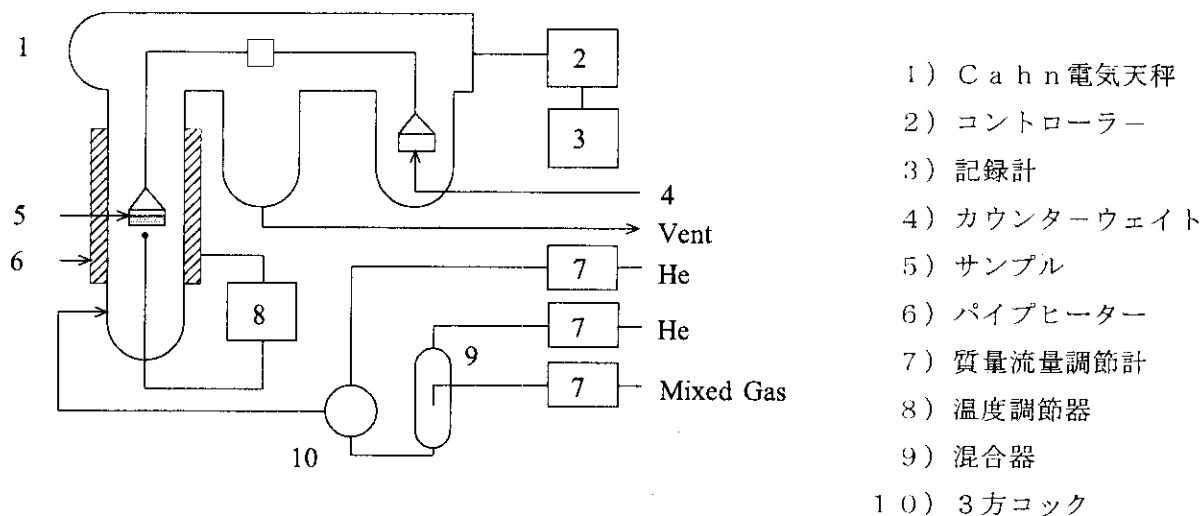


図1 重量法吸着量測定装置

(3) 活性炭素繊維の製造方法

活性炭素繊維は図2に示すような方法で製造した。原料の繊維を、その特性に応じて必要な場合には適当な前処理をした後、窒素気流中で熱処理して炭素化した。熱処理温度は1173~1273Kとした。得られた炭素繊維をさらに二酸化炭素あるいは水蒸気と温度1073~1273Kで反応させることにより活性化した。

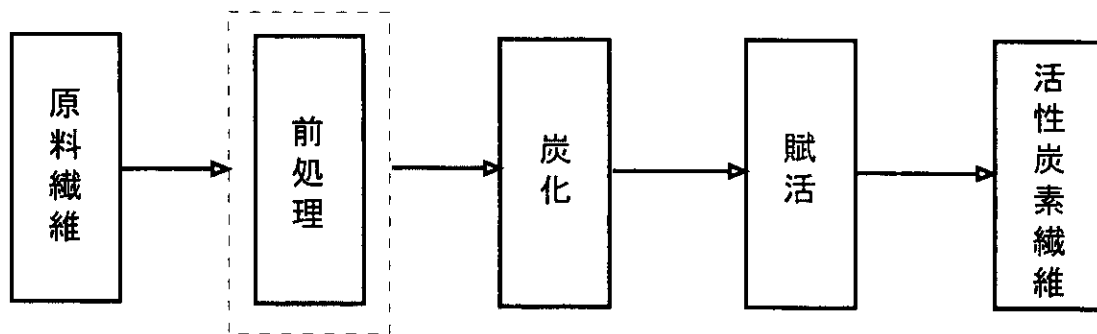


図2 活性炭素繊維製造工程

(4) 臭化メチルの破過曲線

臭化メチルの簡易型吸着装置開発の第I段階として、臭化メチルの固定層吸着特性を把握するために、まず市販の代表的な活性炭を用いて固定層吸着の破過曲線を測定した。ガラス製の吸着装置に充填した活性炭層に530ppm(ヘリウム中)の臭化メチルを流通させ、出口の臭化メチルの濃度を2分間隔で測定する事により破過曲線を測定した。臭化メチルの分析にはPID検出器付きのガスクロマトグラフを使用した。

4. 結果と考察

(1) 活性炭素繊維の製造技術

高性能の活性炭素繊維の最適製造方法を明らかにすることを目的として、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、石炭ピッチを原料とする炭素繊維の賦活について詳細に検討した。

それに先だって、まず市販の各種活性炭の臭化メチル吸着特性を明らかにし、もっとも吸着能力の優れた活性炭を目標とする事にした。各種市販活性炭の臭化メチル吸着能力を図3に示す。

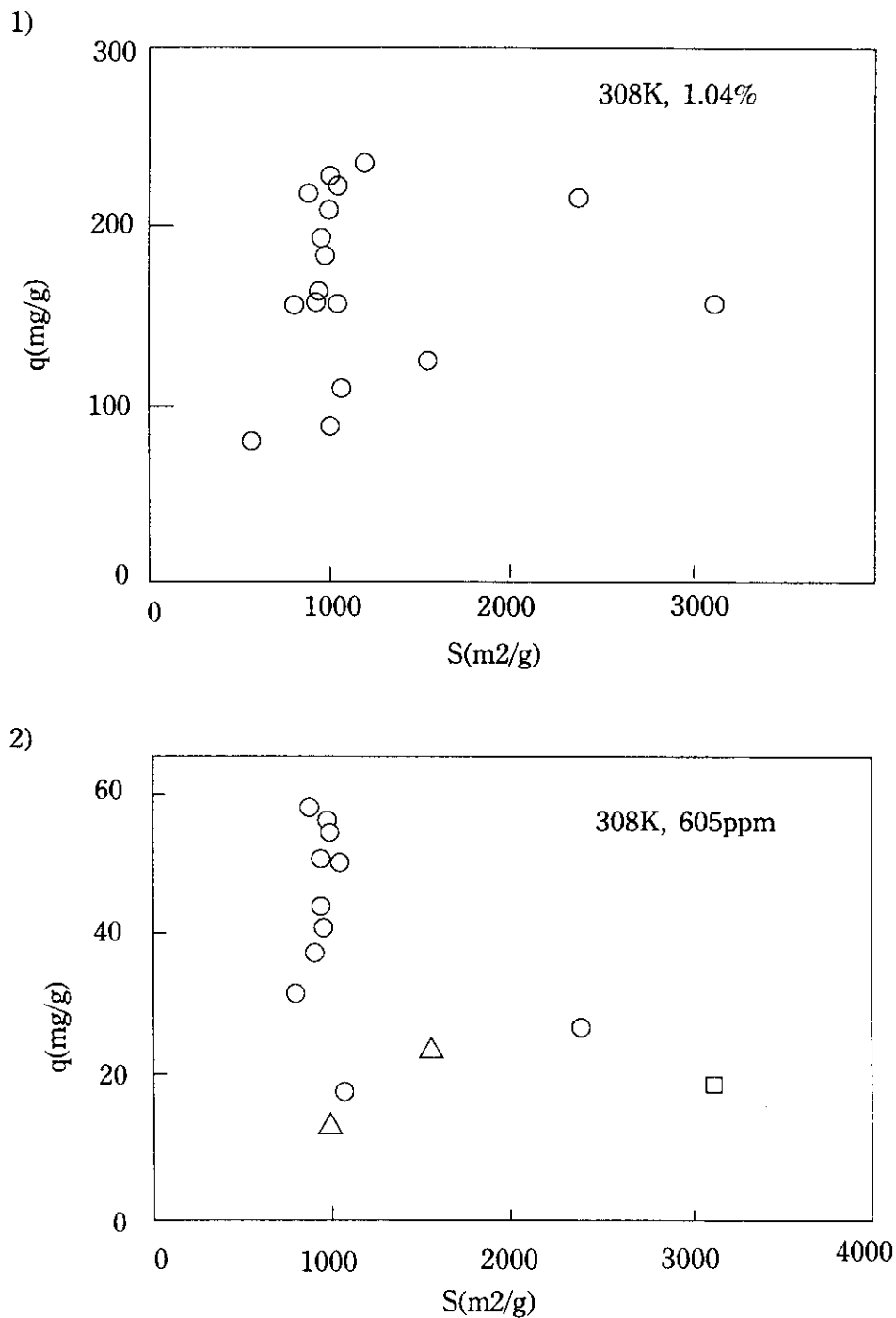


図3 市販活性炭の臭化メチル吸着量と表面積の関係

本研究は活性炭素繊維の製造技術の開発を目的とするものであるが、市販活性炭としては活性炭素繊維のみならず、粒状活性炭や表面積の特に大きい粉末上のスーパー活性炭も比較資料とし

て採用した。

さて、本研究で使用したポリ塩化ビニリデンであるが、これは包装材料として利用されていて、製造工程で大量の廃棄物が発生し、現在は埋め立て処理されている。したがって、これを活性炭素繊維に転換利用することはきわめて有意義と考えられる。ポリ塩化ビニリデンを加熱処理することにより細孔構造の発達した炭素材を得ることができることはよく知られている。しかしながら、ポリ塩化ビニリデンは加熱すると塩化水素を発生するので、実際に活性炭素繊維を製造することを考えると、そのまま高温で加熱することは炉の材質の関係上適切ではない。そこで、本研究では炭化工程の前に前処理として脱塩素処理を行った。活性炭素繊維はポリ塩化ビニリデンを高温で加熱して得られる炭素繊維をさらに高温で水蒸気、炭酸ガス等の賦活ガスと反応させ、その一部をガス化させることによって製造した。

活性炭素繊維製造試験結果の一例として、ポリ塩化ビニリデンからの炭素繊維を二酸化炭素を用いて温度1273Kで賦活した結果を図4に示す。

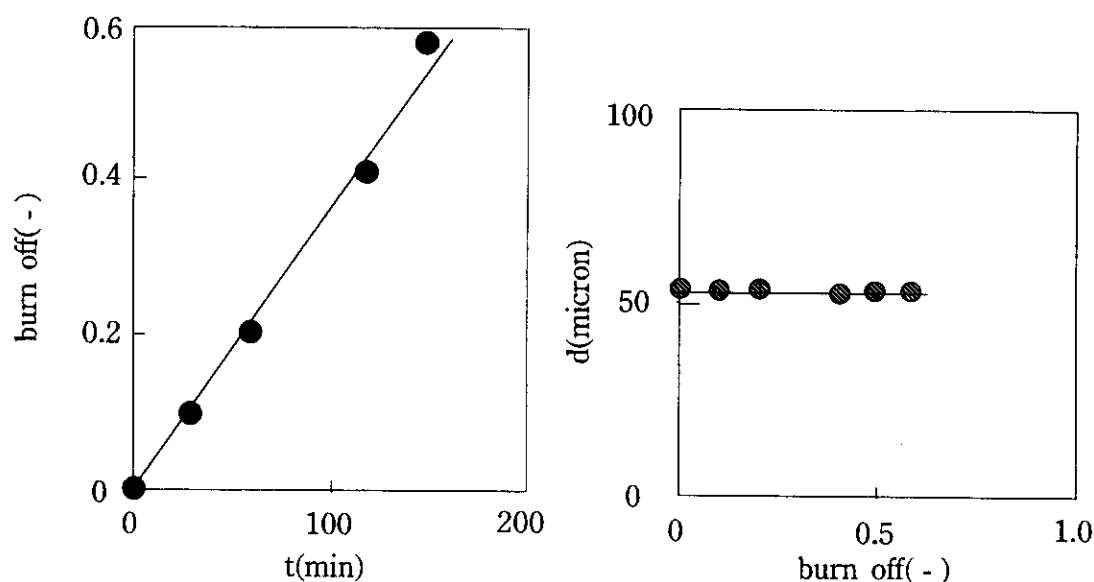
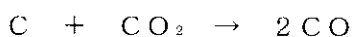


図4 バーンオフと賦活時間の関係および賦活時の繊維径の変化

賦活時の炭素と二酸化炭素の反応は次式で表される。



燃焼反応の場合と同様に炭素と二酸化炭素、水蒸気の場合も炭素の減少量をバーンオフと言うが、この場合、賦活時の炭素のバーンオフと賦活時間 t の間には良好な直線関係が認められた。すなわち、炭素の重量減少速度が炭素の重量 W について 0 次で、 $-dW/dt = K$ (一定) が成立することがわかった。

活性炭素繊維の繊維径は、顕微鏡観察の結果、元の炭素繊維と変化しておらず、均一な賦活を行えたことがわかった。

なお、図面等は省略するが、原料繊維、賦活ガスの違いにより、炭素の重量減少速度が炭素の重量について 1 次であるケースもあり、賦活反応のメカニズムが複雑であることがわかった。

ポリ塩化ビニリデンからの活性炭素繊維の臭化メチル吸着量（308K）と賦活時のバーンオフの関係の一例を図5に示す。

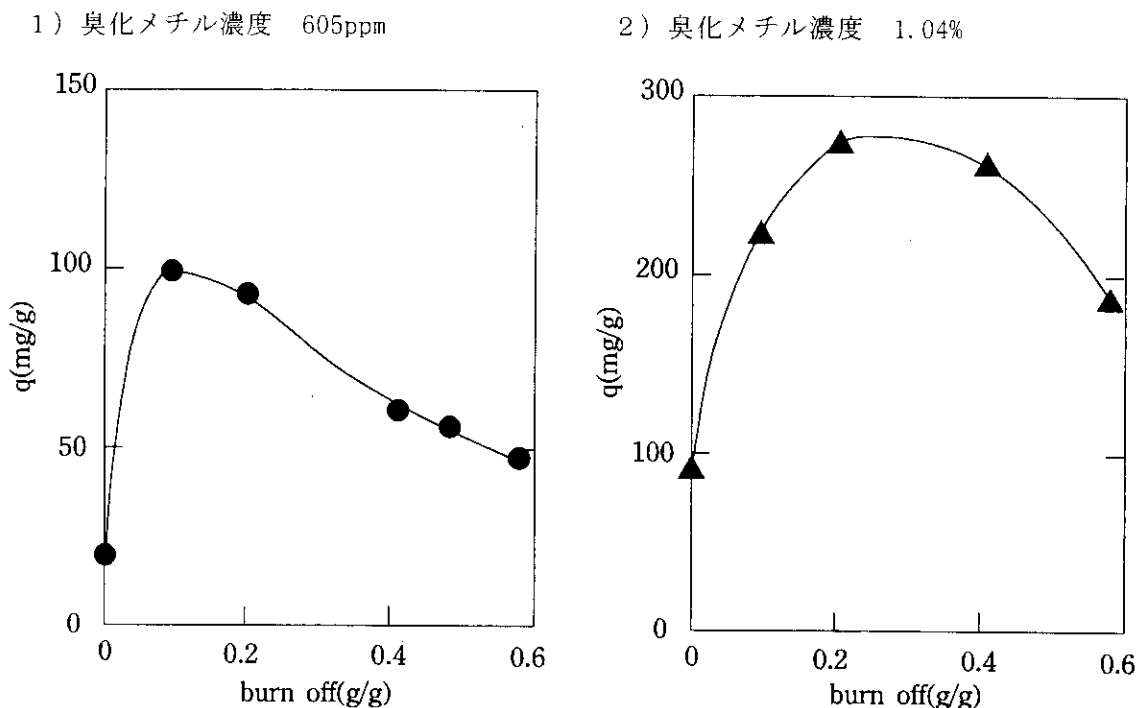


図5 ポリ塩化ビニリデンから製造した活性炭素繊維の臭化メチル吸着能とバーンオフの関係

臭化メチルの吸着能はバーンオフの増加とともに増加して最大値に達した後減少する傾向を示した。従って、過度の賦活は製造コストの増加につながるだけで、無駄であることがわかった。また、吸着能が最大になるバーンオフは臭化メチルの濃度が高いほど大きくなることがわかった。図3との比較から、最適条件で製造された活性炭素繊維の臭化メチル吸着能は市販の活性炭を上回っていることがわかる。臭化メチルの濃度が605ppmの場合、バーンオフが0.02~0.45の範囲で市販の活性炭を越える性能の活性炭素繊維が製造でき、最適バーンオフはおよそ0.10である。なお、通常の市販活性炭のバーンオフは50%以上といわれているので、ポリ塩化ビニリデンを原料とした場合、かなり低いバーンオフで吸着性能の優れた活性炭素繊維を製造できたことになる。このことは製造コストの低減につながるので、好ましい結果であるといえる。

フェノール樹脂からの炭素繊維についても、ポリ塩化ビニリデンと同様に、二酸化炭素で活性化処理を行った。この場合は、炭素と二酸化炭素の反応は炭素の重量について1次であった。前述のように、原料により反応のメカニズム、特に反応の活性点の変化が必ずしも同じでないわけで、注意を要する。炭素のガス化反応は複雑であり、反応が炭素の重量について何次で表されるかという簡単な式が反応時間の予測に役立てることができるので、基礎実験で次数を調べておくことは有意義である。

図面は割愛するが、フェノール樹脂からの炭素繊維を二酸化炭素で賦活した場合、活性炭素繊維の表面積はポリ塩化ビニリデンからの炭素繊維を賦活した場合と同様に、炭素のバーンオフとともに単調に増加する傾向を示した。ただし、同一バーンオフで比較すると、フェノール樹脂か

らの活性炭素繊維の方が表面積が大きいという結果が得られた。いずれの原料の場合も、バーンオフが0.5前後で、表面積は2000m²/gに達した。

フェノール樹脂からの活性炭素繊維および市販の代表的な活性炭素繊維の臭化メチル吸着能を表1に示した。

表1 フェノール樹脂からの活性炭素繊維の臭化メチル吸着能

サンプル	臭化メチル吸着量 (mg/g) 、308K				
	60.5ppm	242ppm	605ppm	5200ppm	10400ppm
試作K-1	19.0	-	48.0	113.1	148.8
試作K-2	18.2	47.7	83.7	246.1	317.8
試作K-3	6.5	24.8	45.2	209.4	294.7
試作K-4	5.1	13.7	27.4	181.8	223.2
市販No.1	9.9	18.4	31.6	111.5	156.8
市販No.2	5.3	12.7	23.9	81.8	125.8

* 試作活性炭素繊維は温度1273Kで二酸化炭素賦活したもの

臭化メチル吸着能とバーンオフの関係はポリ塩化ビニリデンの場合と同様である。すなわち、炭素繊維の賦活には最適値が存在する。そして、市販の活性炭をはるかに越える吸着性能の活性炭素繊維を製造することができた。

炭素の賦活には水蒸気がよく用いられるので、本研究の炭素繊維の賦活でも水蒸気を用いて一連の実験を行った。水蒸気の場合、反応は次式で表される。



フェノール樹脂からの炭素繊維を水蒸気賦活して得られた活性炭素繊維の臭化メチル吸着能の一例を表2に示す。

表2 フェノール樹脂からの活性炭素繊維の臭化メチル吸着能

サンプル	臭化メチル吸着量 (mg/g) 、308K				
	60.5ppm	242ppm	605ppm	5200ppm	10400ppm
試作K-A	12.6	35.7	65.4	188.0	256.4
試作K-B	8.6	26.0	49.6	213.7	312.8
試作K-C	3.6	13.0	27.9	128.9	203.1

* 試作活性炭素繊維は温度1173Kで水蒸気賦活したもの

試作活性炭 A、B、C のバーンオフはそれぞれ 0.305、0.455、0.575 である。本実験の濃度範囲では、最適バーンオフはやはり 0.50 以下であった。水蒸気賦活の場合でも、市販の活性炭よりも吸着能の優れた活性炭素繊維を製造できることがわかる。

石炭ピッチからの炭素繊維を水蒸気賦活して得られる活性炭素繊維の臭化メチル吸着能の一例補表 3 に示す。

表 3 石炭ピッチからの活性炭素繊維の臭化メチル吸着能

サンプル	臭化メチル吸着量 (mg/g) 、308K				
	60.5ppm	242ppm	605ppm	5200ppm	10400ppm
試作 C-A	14.0	37.0	64.3	187.3	263.6
試作 C-B	9.6	26.3	48.5	205.0	278.3
試作 C-C	5.5	15.2	29.6	121.3	187.5
試作 C-D	4.2	13.3	26.2	-	-

* 試作活性炭素繊維は温度 1173K で水蒸気賦活したもの

試作活性炭 A、B、C、D のバーンオフはそれぞれ 0.235、0.330、0.490、0.575 であった。同一条件下における水蒸気賦活時の炭素の重量減少速度はフェノール樹脂からの炭素繊維よりも小さかった。吸着能とバーンオフの関係はこれまでの炭素繊維と類似したものであり、この場合にも、市販の活性炭よりも優れた性能の活性炭素繊維を製造することができた。

以上のことから、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、石炭ピッチを原料として、市販の活性炭よりも臭化メチル吸着能の優れた活性炭素繊維を製造できることが明らかになった。炭素繊維のガス賦活には二酸化炭素、水蒸気のいずれを用いてもよく、賦活時のバーンオフには最適値が存在することがわかった。すなわち、活性炭素繊維の臭化メチル吸着能は炭素のバーンオフの増加とともに増加し、最大値に達した後減少する。過度の賦活は、活性炭素繊維の表面積、細孔容積の増加はもたらすものの、臭化メチルの吸着能の向上には結びつかない。一方、バーンオフの増加は確実に製造コストの上昇につながるため、最適条件下での賦活を行うことがきわめて重要である。

(2) 臭化メチルの固定層吸着

活性炭吸着装置を設計する場合、吸着等温線のデータのほかに小規模な吸着装置を用いた試験データを取得するのが望ましい。この観点から、本研究では市販の代表的な活性炭について充填層吸着の破過曲線を測定した。実験結果の一例を図 5 に示す。破過曲線から、破過時間と活性炭の充填層高をプロットすると、図に示したように良好な直線関係が得られることがわかった。いわゆる、Wheeler らの式が成立するので、充填層入り口の臭化メチル濃度、流速、層高が変化した場合の破過時間の見積もりが可能であると考えられる。

なお、同一層高における破過時間は単位重量あたりの吸着量の多少とは必ずしも一致せず、吸

着等温線のみで吸着能を判断するのは危険である。やはり、小規模な動的吸着試験を欠かすことはできないようである。

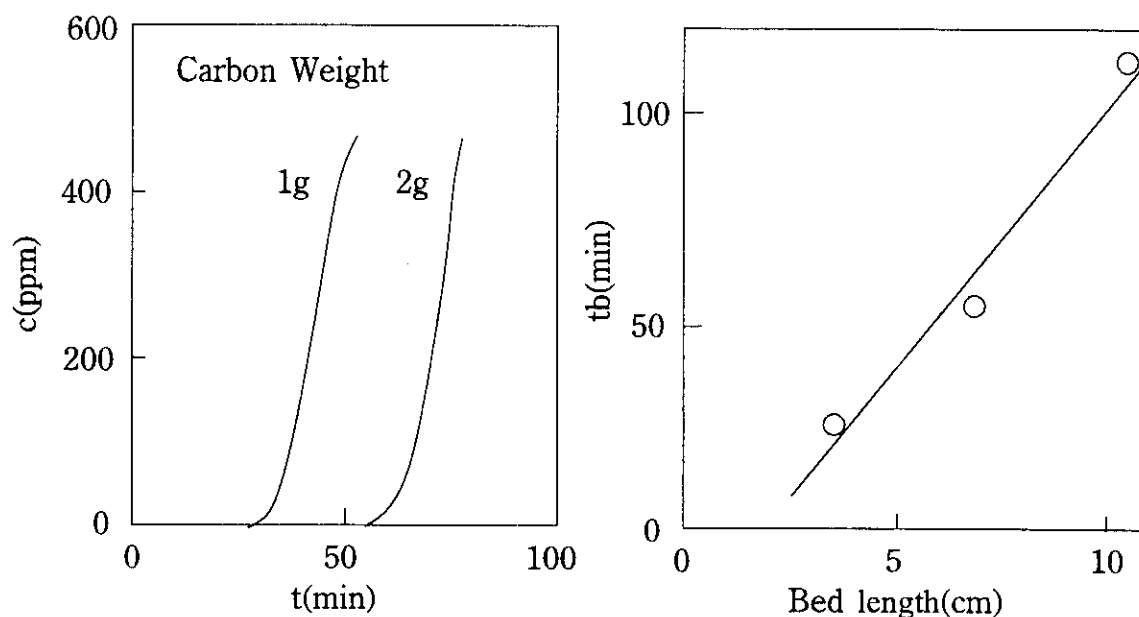


図5 破過曲線および破過時間と層高の関係

(3) 簡易脱離手法の検討

臭化メチルは農家等の小規模発生源から排出されることが多く、現行の吸着回収装置は1,000万円と高く、操作も複雑で、これら発生源では使用に耐えるものではなかった。そこで、本研究では、100万円以下という安価で、操作が簡単かつ安全な装置の開発を目指して研究を進めてきた。以下にその検討結果を示す。

上記の目標を達成するために調査検討を行った結果、装置の基本的なコンセプトは、①吸着は安価な粒状活性炭を用いた通常の吸着、②脱離は電子レンジによる活性炭直接加熱方式、③回収は家庭用冷凍庫をグローブボックス状に改造した装置による液化、が最も適しているという結論に達した。そこで、図6に示すような装置を試作し検討を行ってきた。

装置及び操作条件は次の通り。①マイクロ波照射装置は、600Wの通常家庭用電子レンジに、パワー可変とガス流通ライン付加の改造を行ったものである。②吸着部は、直径20mm、長さ400mmのU字型石英管に、ピッチから製造した3mmφの粒状活性炭50g充填したものである。③回収装置は、家庭用冷凍庫に10mの銅管スパイラル状に巻いたガス冷却管を封入したものをを用いた。④導入ガスは、毒物である臭化メチルの代わりに、沸点が比較的近いネオペンタン（吸着力、液化操作が近い）3,000ppmである。

以上の装置を用いて種々検討した結果、現在のところ以下の進捗状況にある。

①システム検討の都合上、高濃度で実験を行わなければならなかったが、この限りにおいて吸着操作に特に問題は生じなかった。

②マイクロ波加熱脱離においては、火花放電、局所過熱が起こるなど致命的ともいえる大きな問題があったが、吸着剤の形状、使用方法、マイクロ波の照射方法などを最適化することにより、

一応解決の目途がたった。

③液化回収においては、対象ガスの沸点が低いことから、冷却効果が充分でなく回収が不十分であり、今後更に装置操作条件で検討する必要がある。

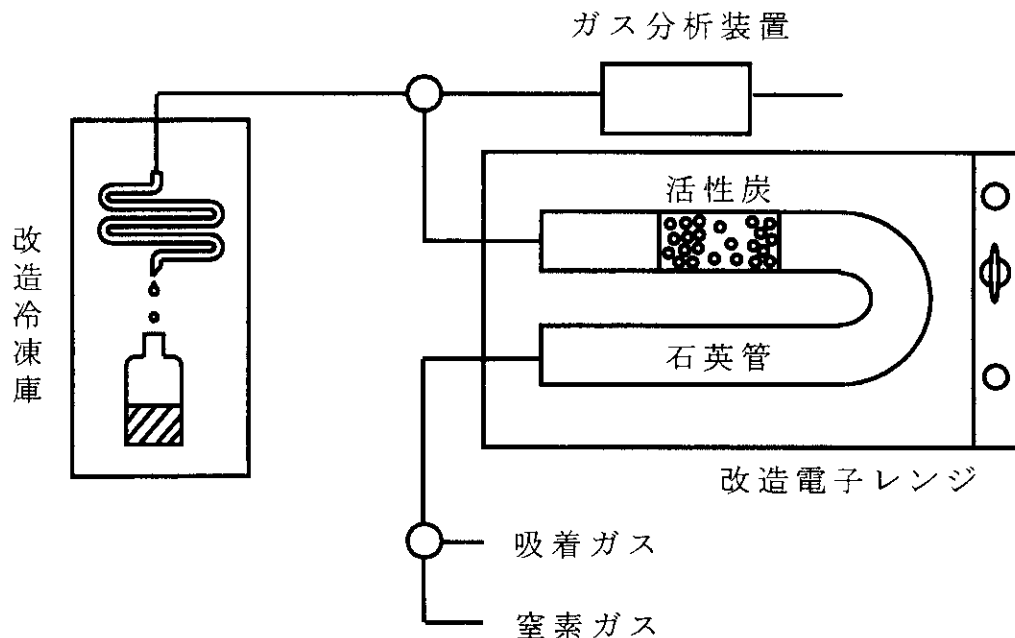


図6 マイクロ波を用いた吸着回収装置

5. まとめ

オゾン層を破壊する物質である臭化メチルの効果的な回収技術に資するために、臭化メチル回収用活性炭素繊維の製造、及びマイクロ波を脱着に利用した処理システムの開発を行い、次のような結論を得た。

1) 市販の各種活性炭について、臭化メチル等の吸着量の測定を行った結果、活性炭の種類による吸着量の差異がきわめて大きく、数倍以上異なるケースもあり、活性炭の選定がきわめて重要であることがわかった。

2) 活性炭素繊維の製造については、炭素繊維の反応律速条件下での水蒸気あるいは二酸化炭素による賦活が臭化メチル回収用吸着剤の製造法として有効であることがわかった。ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、石炭ピッチ等からの繊維を原料として、低賦活度すなわち低コストで市販活性炭を上回る吸着能の活性炭素繊維を製造できることがわかった。

3) マイクロ波の照射方法を適切に設定することにより局所過熱を防止し、均一な加熱を行うことができる。したがって、マイクロ波を利用した臭化メチルの脱離技術は臭化メチルの吸着回収に有効であることがわかった。

研究発表

(口頭)

1) 小林 悟、櫛山 暁、水野光一、「マイクロ波照射下での吸着平衡」、日本吸着学会、
1996. 11. 29、大阪

(誌上)

1) S. Kobayashi et al., "Control of adsorption by microwave irradiation", Chemistry
Letters, 1996, 769-770

2) 北川 浩、「活性炭素繊維の製造とそのガス吸着特性に関する研究」、資源環境対策、
33、No. 2、139(1997)

3) 北川 浩、「有害大気汚染物質の吸着処理技術」、化学装置、39、No. 6、49 (1997)