

Research Reports of the National Institute
of Industrial Safety, NIIS-RR-94 (1995)
UDC 544.723, 614.842.22, 628.512, 661.183.2

除害処理に使用した活性炭の熱的反応性*

板垣晴彦**, 松田東栄**

Thermal Ignition of the Activated Carbon Used for Waste Treatments*

by Haruhiko ITAGAKI* and Toei MATSUDA**

Abstract : Thermal ignition properties were tested for the activated carbons adsorbed with sulfur oxide (SO₂), nitrogen oxides (NO₂, N₂O) or fluorine (F₂) by using a differential scanning calorimeter (DSC) and an Accelerating Rate Calorimeter (ARC), to clear the thermal reactivity of the activated carbon used for waste treatments. The activated carbons selected in this paper are used for chemical experiments, for gas chromatography and for refinement/purification in industries.

For DSC tests, the activated carbon that adsorbed 81 ppm nitrogen dioxide or 0.08% fluorine in air shows a dangerous thermal reactivity, while the activated carbon without adsorption of any chemical substance can hardly ignite by itself. When the concentration of nitrogen dioxide in air increases to 10%, the exothermic onset temperature drops to around 47°C, and calorific value increases to 104 cal/g for DSC tests. For ARC tests, the sample adsorbed with 10% nitrogen dioxide in air initiates self-heating at around 30°C, and the exothermic reaction continues up to the temperature of 150°C intermittently, though the self-heat rate does not increase. For higher concentrations of nitrogen dioxide than 40%, the activated carbon changes to redhot, then it ignites by itself during the adsorption. Cautions should be paid in selecting the kind of activated carbon, size of adsorption column, flow rate and concentration of processing gas to prevent explosion/fire accident, when oxidative gases are treated with activated carbon.

Keywords ; Activated carbon, Thermal ignition, Self-heating, Waste treatment

1. はじめに

廃ガス中の環境汚染物質などの除害処理においては、活性炭吸着法が設備や運転保守の面の有利さから、化学工場に限らず様々な業種で広く用いられている¹⁾。活性炭はもともと可燃性物質であり、また吸着の際の吸着熱により発熱するため、自己発熱による発火の可能性があることが指摘されている²⁾。しかしながら、実際の吸着処理の工程においては、通常は大量の空気あるいは水が存在するため、自己発熱から発火までに必要な蓄熱が妨げられるので、活性炭の自己発熱による発火があまり注視されず、むしろ、酸素吸着に伴う酸

欠事故の方が注意すべきこととされている。

一方、ある種の物質を吸着すると活性炭の発火点が低下することが知られている³⁾。このことは、吸着という過程によって活性炭に未吸着品にはない熱的危険性が生じることを示唆している。現実には、新規物質だけではなく様々な物質を吸着処理する工程において、未使用の活性炭にはない熱的反応性が生じたことによるとみられる発火や爆発事故が様々な業種で相次いでいる⁴⁾。

本研究では、他の物質を吸着した活性炭の熱的な反応性を明らかにするため、未使用の活性炭及び数種のガスを吸着した活性炭について、DSC (示差走査熱量計) 及び ARC (暴走反応測定装置) を用いて、熱的反応性の分析を行った。

* 平成6年8月30日, The 6th International Colloquium on Dust Explosions, China において一部発表した。

**化学安全研究部 Chemical Safety Research Division

Table 1 Use and characteristics of samples.
供試試料の用途と特徴

Sample	Shape	A use and characteristics
A	Powder	Chemical reagent, Highest grade, Volume median diameter 30 μm
B	Powder	Chemical reagent, Volume median diameter 27 μm
C	Granule	Gas chromatogagraph column, 60 mesh
D	Molded	Industrial, Catalyst base, Little impurities
E	Molded	Industrial, Solvent withdrawal, Appropriate micro-pore for gas adsorption
F	Smashed	Industrial, Gas refinement, Good for low concentration of impurity
G	Smashed	Industrial, Gas refinement/withdrawal, Stench elimination
H	Molded	Industrial, Solvent withdrawal, Good for longer use
I	Molded	Industrial, Sulphide elimination, High oxidation catalyst
J	Smashed	Industrial, Gas purification, Air cleaner

Table 2 Ultimate analysis of samples.
供試試料の元素成分

Sample	Composition (wt. %)				
	C	H	N	O	Total
A	79.38	1.79	0.83	8.65	90.65
B	91.63	0.25	0.10	4.30	96.28
C	77.50	0.48	0.15	5.24	83.37
D	80.63	0.82	0.27	2.35	84.07
E	82.27	0.52	0.19	1.74	84.72
F	91.16	0.34	0.17	3.03	94.70
G	76.01	0.74	0.08	4.56	81.39
H	73.72	1.46	0.18	4.65	80.01
I	76.70	1.60	0.42	3.73	82.45
J	91.12	0.41	0.17	2.42	94.12

2. 供試試料

2.1 供試活性炭

活性炭はその使用目的に応じ、原料や賦活方法、添着処理の有無、粒径等が異なり、様々な製品が市販されている。今回の供試試料には Table 1 に示すように、粉状の試薬を 2 種類と細粒状のガスクロマトグラフィーのカラム用を 1 種類、ガス吸着や溶剤回収・脱硫用など主に気相用として市販されている工業用の粒状活性炭を 7 種類、計 10 種類を用意した。各試料の形状は表に示したとおりであるが、今回の工業用活性炭はいずれも気相用なので円柱状の成型炭、または破片状の破碎炭であり、その粒径は 4 から 8 メッシュと大きく測定に適さないので、乳鉢ですりつぶしてから 200 メッシュのふるいにかけて、通過したものを用いた。

また、各試料において、窒素希釈した模擬廃ガスを吸着させる場合には、窒素洗浄を行った後に試験に用いたが、空気希釈の模擬廃ガスの場合は、特に窒素洗浄はせず清浄空気に十分にさらすのみとした。

供試試料の元素成分を元素分析装置 (Fison 社製、

EA1108 型) で分析した結果を Table 2 に示す。炭素分は B, F, J の 3 つの試料の 91% と、それ以外の 80% 前後の 2 つのグループに分かれる。酸素分については、活性酸素の量に関係するためか工業用のものが概して低くなっている。水素と窒素は、試料 A がいずれも高い値であるのが目につく。

2.2 模擬廃ガス

模擬廃ガスには、大気汚染物質の中から窒素酸化物として NO_2 と N_2O を、硫黄酸化物として SO_2 を、またハロゲン系ガスとして F_2 を選び、それぞれ一部の試験での窒素希釈以外は空気希釈し模擬廃ガスとした。

模擬廃ガス中の汚染物質の濃度は、活性炭処理が対象とする廃ガスの濃度値、及び、毒性与発火に対する実験の安全を考慮して 1% を基本とし、一部では 10% やそのほかの濃度でも測定を行った。なお、 F_2 については、実験装置に対する腐食性の問題のため他のガスよりも低濃度の 0.08% でのみ実施した。なお、濃度の調整は流量制御によって行った。

3. 吸着時における活性炭層の温度上昇

灯油蒸気の吸着実験では、濃度 1.4%、線流速 12.7 cm/s の際に活性炭層の温度が 200°C を越えたとの報告があるので⁵⁾、吸着時の活性炭層の温度上昇を測定した。

実験では、内径 17 mm のガラス管に新品の活性炭 (試料 A) を高さ 30 mm の円柱状に充填して吸着層を作り、これに NO_2 を空気で希釈した模擬廃ガスを下方から流量 680 cm^3/min (線流速 5 cm/s) で流通させた。そして、自然発火を起こすような場合には温度上昇が現れるとみられる活性炭層の上部から 10~15 mm の地点の温度変化を直径 0.5 mm のシース型熱電対で計測した。Fig.1 はその結果である。

NO_2 濃度が 1 あるいは 5% では、活性炭層の昇温は

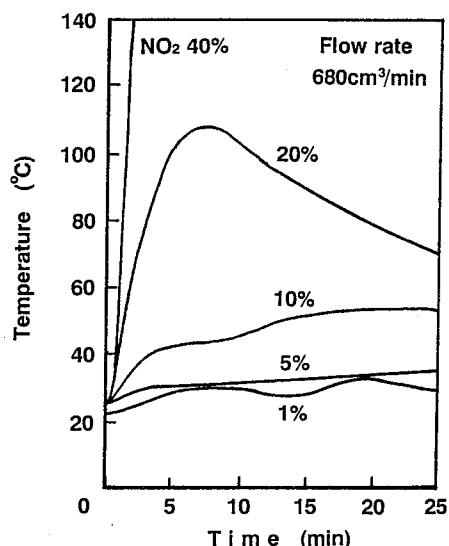


Fig. 1 Temperature rise of the activated carbon in flowing nitrogen dioxide in air.
NO₂ 吸着時の活性炭層の温度上昇

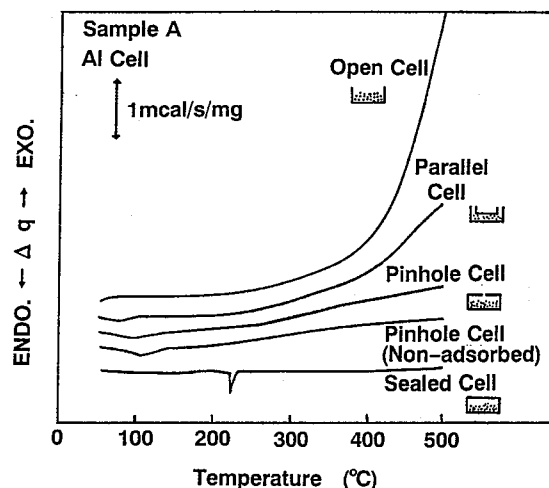


Fig. 2 DSC curves for the activated carbon (Sample A) adsorbed with nitrogen dioxide using various cells (NO₂ 100 ppm in N₂).
各試料容器における NO₂ を吸着した活性炭 (試料 A) の DSC 曲線

緩やかで、その温度も常温の範囲であり自然発火の兆候は少ないが、濃度が高くなると吸着に伴う発熱が激しくなり、自然発火を起こすことがわかった。すなわち、濃度 20% では流通を始めると急速に昇温するが昇温速度は徐々に鈍り、7 分後の時点で約 110°C に達するのが最高であった。濃度を 40% に増したところ急速な昇温が持続しやがて活性炭自身が赤熱するようになり、ついには温度が 500°C を越えて自然発火し、燃焼を始めた。

4. 各種ガスを吸着した活性炭の DSC 測定

4.1 試料容器の影響

Fig. 2 は、窒素洗浄を行った後、NO₂ 100 ppm (窒素中) の模擬廃ガスを吸着した試料 A について、試料容器の密封状態を変えて測定した結果である。

開放容器では、十分な空気の供給があるため、可燃物である活性炭が燃焼 (酸化反応) して多量の熱を発生する。しかし、測定装置の制約上 500°C までしか昇温できないので、この測定では試料は完全に燃焼していない。なお、脱着が緩やかに進むためにか脱着による吸熱は確認できず、また、吸着による発熱の徴候も見られなかった。

平行容器においては、試料を均等に加熱し、かつ試料からのわずかな熱の出入りを検出することができるが、空気の流入を防ぐことができないため、発熱量が少ないものの開放容器と同様に燃焼による発熱を生じた。

次に、試料に加わる圧力は常圧のままとし、かつ、試料からの揮発分や生成ガスの散逸をある程度制限す

るためにピンホールのある容器を用いたところ、活性炭の燃焼反応を大部分避けることができたが、NO₂ を吸着した活性炭と未吸着の活性炭の DSC 曲線に差異は特に認められなかった。

密閉容器を用いた場合は、空気の流入を遮断し燃焼反応を防ぐことができるので良好なベースラインが得られ、未吸着品には現れなかったわずかな発熱ピークを捉えることができた。この発熱ピークに続いて吸熱ピークが観察されたが、この吸熱は、窒素洗浄した後に清浄空気に十分にさらした試料の場合には大きく明瞭なピークが測定されることから、酸素の脱着熱によるものと思われる。

4.2 DSC による発熱開始温度と発熱量

Fig.3 は、各種ガスを空気と混合した模擬廃ガスを活性炭 (試料 A) に吸着させ、それらの発熱特性を DSC を用いて測定した結果である。脱着熱とみられる鋭い吸熱ピークがいずれのガスを吸着した試料でも表れているが、ピークが出現する温度とピークの大きさは吸着した物質とその濃度により一定ではない。なお、Table 3 と 4 には、得られた DSC 曲線の発熱ピークから発熱量と発熱開始温度を求めた値をまとめた。

発熱については、未吸着品ではいずれの活性炭でも発熱ピークが認められなかったが、いくつかのガスを吸着した試料では発熱が検出され、特に NO₂ 吸着品では明確であった。その中でも NO₂ 濃度 10% では 47°C 付近から約 100 cal/g の明確な発熱が認められる。NO₂ 濃度が低くなると、発熱開始温度が上昇し発熱量は小さくなる傾向にある。しかしながら、81 ppm

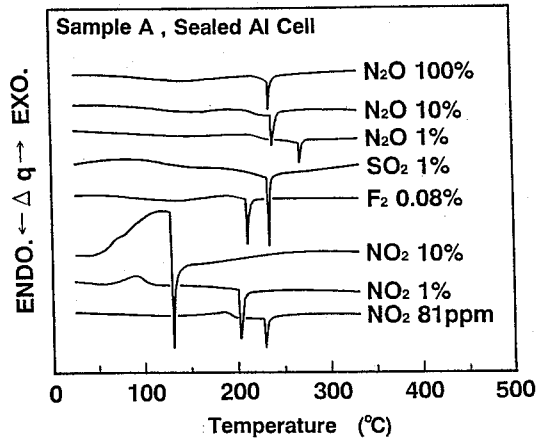


Fig. 3 DSC curves for the activated carbon (Sample A) that adsorbed various gases.
各種ガスを吸着した活性炭のDSC曲線

という低濃度の場合であっても、5 cal/g 程度と発熱量は小さくなるが明瞭な発熱ピークを示し、わずかな吸着であっても熱的反応性が変化していることが伺われる。

一方、F₂ 吸着品においても濃度 0.08% (= 800 ppm) の時に NO₂ 81 ppm とほぼ同程度の温度で発熱を始めており、NO₂ に次いで熱的に不安定な要素が認められた。未吸着品にはなかったこれらの熱的な反応性が生じる原因としては、吸着した物質の活性炭表面における接触酸化、あるいは、活性炭の触媒作用が関与した化学変化が考えられる。

なお、試料 D から J の工業用活性炭 7 種に対しても NO₂ 1% のガスを吸着させて測定を行ったが、発熱開始温度が 80°C から 130°C、発熱量が 3 から 8 cal/g で、いずれも試料 A より熱的反応性が小さいという結果が得られている。

N₂O と SO₂ については、N₂O 吸着品が吸熱ピークの直前に若干の発熱が検出されたが、その発熱量は試料 A に純ガスを吸着させた場合であっても 10 cal/g 以下で、また、SO₂ 吸着品では試料 A~J のいずれにおいても発熱が確認されなかった。

5. NO₂ を吸着した活性炭の ARC

5.1 自己発熱速度

Fig.4 は、試料 A の NO₂ を吸着した試料と未吸着の試料について、ARC を用いて測定した自己発熱速度である。

上段の未吸着品では 100°C を越えてから自己発熱が検出されるが、その発熱は試料自身の温度を上昇させて自己発熱を持続させるのに十分ではなく、自己発熱

Table 3 Calorific values by DSC for the activated carbons (Sample A, B and C) that adsorbed various gases.

各種ガスを吸着させた活性炭のDSC測定での発熱量

Adsorbed gas in air	Calorific value (cal/g)		
	A	B	C
Non-adsorbed	Non	Non	Non
N ₂ O 10%	9.6	—	—
N ₂ O 1%	9.9	—	0.9
SO ₂ 1%	Non	Non	Non
F ₂ 0.08%	8.6	—	5.8
NO ₂ 10%	104.4	95.6	117.6
NO ₂ 1%	8.3	7.8	5.1
NO ₂ 0.5%	6.0	12.6	6.1
NO ₂ 81 ppm	4.7	—	10.9

Table 4 Exothermic on-set temperature by DSC for the activated carbons (Sample A, B and C) that adsorbed various gases.

各種ガスを吸着させた活性炭のDSC測定での発熱開始温度

Adsorbed gas in air	On-set temperature (°C)		
	A	B	C
Non-adsorbed	> 500	> 500	> 500
N ₂ O 10%	160	—	—
N ₂ O 1%	174	—	183
SO ₂ 1%	> 500	> 500	> 500
F ₂ 0.08%	150	—	127
NO ₂ 10%	47	60	65
NO ₂ 1%	54	60	66
NO ₂ 0.5%	102	123	80
NO ₂ 81 ppm	141	—	127

による試料の温度上昇は数°C に留まっている。

一方、下段の濃度 10% の NO₂ (空気中) を吸着した試料では、実験開始からすぐの 30°C 付近から自己発熱を始め、自己発熱速度が試料自身の温度上昇に伴って加速することはないものの発熱が継続して検出され、自己発熱によって温度は 20°C 上昇し 50°C に達している。その後は、自己発熱の終了の判定基準値 0.016°C/min を下回り強制的な加熱がなされるので、記録上の発熱は断続的となって続いて行くが、その発熱の持続は徐々に短くなっていることがわかる。この原因は、発熱には酸素が必要であるが試料容器中の酸素量が限られているため前段階までの発熱で酸素が消費されて酸素不足になり、発熱反応が円滑に進行しなくなるためと思われる。すなわち、酸素の供給が十分であれば、自己発熱により試料の昇温が持続し、やがては自然発火に

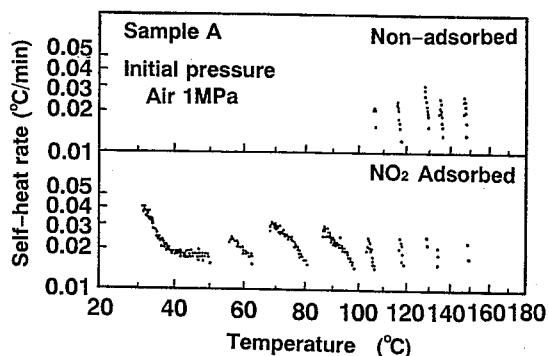


Fig. 4 Self-heat rate vs. temperature in ARC tests for the activated carbon that adsorbed nitrogen dioxide in air and non-adsorbed carbon.
NO₂ 吸着品と未吸着品の ARC による自己発熱速度

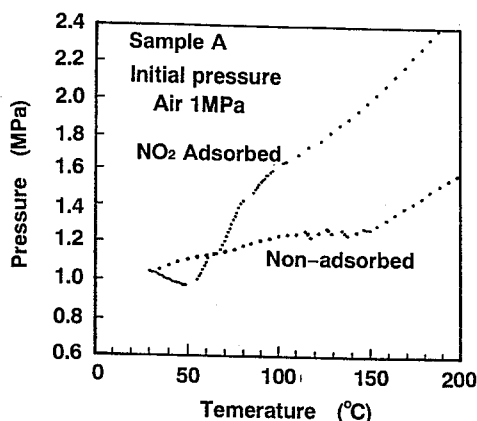


Fig. 5 Pressure vs. temperature in ARC tests for the activated carbon that adsorbed nitrogen dioxide in air and non-adsorbed carbon.
NO₂ 吸着品と未吸着品の ARC での容器内圧力の変化

至ることが予想される。

5.2 容器内圧力

Fig. 5 は、ARC 測定において自己発熱速度の測定と同時に行われた容器内の圧力測定結果である。

未吸着品では、自己発熱が持続しないために強制加熱が繰り返され、その度に圧力が少しずつ上昇している。前述のように 100°C を越えてから自己発熱が検出されるが、その際の容器内圧力は低下している。

一方、NO₂ を吸着した試料では、初期段階では、活性炭の触媒効果あるいは活性炭への吸着により温度が上昇しているにも関わらず容器内圧力は低下する。しかし、50°C を越えるあたりから圧力は温度上昇分以上に増加する。そして、100°C で 1.6 MPa に達し、測定終了時の 300°C では 3.4 MPa を越えた。なお、ARC 測定では、酸素不足と昇温速度、試料量などの違いのためにか爆発的な圧力上昇が確認されなかったが、F₂ と NO₂ を含む半導体製造時の排ガスを吸着した活性炭の圧力容器試験においては急激な圧力上昇により 3 MPa 以上に達したとの報告⁴⁾があり、爆発的な圧力上昇が否定されたわけではない。

6. おわりに

ガスを吸着させた活性炭について DSC 測定と ARC 測定を行った結果、NO₂ あるいは F₂ を吸着した試料には未吸着品にはない熱的危険性が認められた。

活性炭を取り扱う際の注意としては酸素の吸着によ

る酸欠が広く知られているが、吸着というプロセスでは吸着する物質によっては熱的危険性が生じることが明らかとなった。したがって、廃ガス処理などに際しての活性炭を原因とする爆発火災災害を防止するためには、活性炭の品種、活性炭層の充填密度と充填厚、処理する廃ガスの流量に留意して自己発熱による蓄熱を防ぐこと、処理する廃ガスの濃度変動に絶えず注意して濃厚なガスの流入を避けること、活性炭層の温度を監視し発火の兆候が検出された場合には適切な対策を講じること、などが必要であると思われる。

参考文献

- 1) 炭素材料学会編、活性炭基礎と応用、159、講談社 (1975).
- 2) 武田久弘・秋田一雄、炭素粉末の自然発火に関する研究、安全工学、14-3、131~135 (1975).
- 3) 糸賀清・山田昌弘・鈴木英次郎、活性炭を取り扱う際の安全性評価法、安全工学、19-1、30~39 (1980).
- 4) 福永明ほか、半導体製造排ガスを吸着した粒状活性炭の反応性、安全工学研究発表会予稿集、19、安全工学協会 (1992).
- 5) 野田重良・鈴木長成・村山友直、活性炭層への灯油蒸気吸着時の発熱、安全工学、14-2、83~85 (1975).

(平成 7 年 5 月 30 日受理)