

局地汚染地域における窒素酸化物及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研究
－自然風を駆動力とする ACF を用いた高機能 NO_x 浄化システムの開発研究－

福岡県

局地汚染地域における窒素酸化物及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研究
－自然風を駆動力とする ACF を用いた高機能 NO_x 浄化システムの開発研究－

福岡県

【調査の目的】

交通量の多い交差点付近や高速道路が立体交差した地域などで、自動車排出ガスに含まれる有害な大気汚染物質が非常に高濃度になること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。過去に行った調査等において、高活性炭素繊維（ACF）ユニットを道路沿道に設置することで、自然風を駆動力として、自動車排出ガス中の主に二酸化窒素（NO₂）が効率よく浄化できることが分かった。また、道路沿道での ACF ユニットの窒素酸化物（NO_x）の浄化能力について長期的に野外実証試験を行った。その結果、自然風に対するユニットの NO₂ 浄化率は高く、周辺大気中の NO₂ 濃度が削減できていることが確認できた。一方、ユニットの一酸化窒素（NO）の浄化能力は低い。ACF における NO の除去については、ユニット内の ACF 長を長くすることで可能となるが、実施工において求められる要素の一つにユニットのコンパクト化があるため、ユニット厚を薄く設計しなければならないことに原因がある。

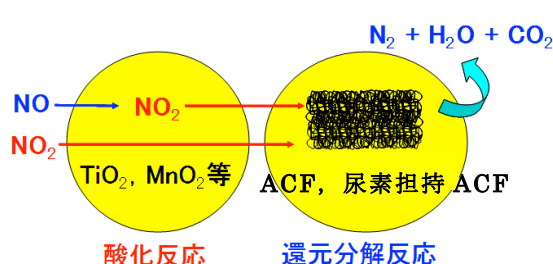
こうした背景から、本研究は ACF ユニットのさらなるコンパクト化と NO 浄化能力の向上を目指した。そこで本研究においては、室内実験および屋外での自然風に対する試験結果をもとに、NO および NO₂ の浄化能力が共に高く、通風性のよい、低コストの ACF ユニットの開発し、その実証化を行うことを目的としている。

【調査の対象および方法】

1. NO 浄化能力改善の方策

ACF による NO₂ 浄化能力は非常に高い。一方、NO においては ACF との接触時間を 2～3 秒間と長く取れるのであれば、非常に高い浄化率を達成することができる。しかし、現行の ACF ユニットの施工を見越した廉価なコンパクト設計を行っているためスリット長を 18cm と短くし、なおかつ安価で製造ラインに乗りやすい ACF 種を選択しているため、NO₂ の浄化能力は非常に高いが NO 浄化能力が弱い欠点をもつ。これを補うため、昨年度から光触媒や二酸化マンガンの併用により、ユニットに酸化力を付与する方法を検討してきた。

NO は光触媒や二酸化マンガ（MnO₂）により容易に酸化される。我々の実験から、ACF に



MnO₂ 粉末を混合するよりも酸化マンガ（MnO_x）を ACF に担持することで、NO 浄化能力が著しく向上することが分かったが、加湿条件下においてはその浄化能力が低下することが分かった。この方法については ACF の疎水性向上・種類の選定、焼成温度の制御といった詳細な基礎実験の追加が必要とな

図 1 効率的な NO 浄化機構

り、それには数年を要する。そこで本年度から NO の酸化に光触媒酸化チタン (TiO₂) を用い、ACF に併用する方法について検討を進めた。光触媒は加湿条件下でも NO 浄化能力が高いが、光触媒と NO との接触時間が短い場合、NO は不完全酸化により NO₂ として排出されやすいことが分かっている (図 1)。光触媒による不完全酸化は、大気湿度・触媒表面の汚れ、また触媒活性の劣化により進むことも明らかになっている。よって図 1 に示すように、光触媒により NO を NO₂ に酸化させた後、ACF に NO₂ を捕捉させる方法が有効である。この時、ACF 上へ尿素を担持すれば、NO₂ は ACF 上の尿素により分解され、窒素ガスと水と二酸化炭素に分解される。すなわち、図 1 中に示すように、

(1) NO の酸化反応を積極的に進め NO₂ を発生させるステップ

(2) NO₂ が ACF 上において不均化反応により NO と NO₃⁻ を生成する前に速やかに還元剤により窒素ガスと水と二酸化炭素に還元分解するステップ

この 2 つの反応を、ユニット内に組み込むことで効率的な NO 浄化は解決できるであろう。以上の観点から、光触媒と ACF の併用による局所汚染地域における NO 浄化技術の向上を図った。

ユニットを設計する上で留意する点として、NO₂ は ACF に捕捉される過程で不均化反応を起こし、NO₂ の約半分量は ACF・NO₃ として蓄積され、残り半分を NO として放出する現象である (式“①”参照)。一方、尿素担持した ACF で

$$2\text{NO}_2 \xrightarrow[\text{ACF}]{\text{O}_2} \text{ACF}\cdot\text{NO}_3 + \text{NO} \quad \text{-----} \quad \text{①}$$

は、NO₂ は速やかに尿素により分解される

ため NO を放出せず、ACF 内に硝酸が残留しない。よって光触媒の後段に尿素担持 ACF を併用する方法がよりよいと考えられる。しかし尿素は水によって外部に流出しやすいため、屋外において降水が当たらない場所での使用が前提となる。一方、野外に施工した光触媒は一定の頻度で降水によって洗浄され、再活性化されることが前提として存在する。光触媒の表面積は ACF のそれと比べて非常に小さいため、降水洗浄なしには長期間の使用に耐えうることができないと考えられてきた。ところが今回、我々の実験において降水が当たらない状態で長期間野外に曝された光触媒において NO_x 浄化能力が消失した後でも、触媒表面に付着した硝酸成分により NO_x 酸化が進む、すなわち、弱い紫外線状況下では若干量ではあるが NO が NO₂ に酸化されて放出され、強い紫外線状況下では NO₃⁻ までの酸化反応が進みやすい現象を確認している。このことは、光触媒や二酸化マンガンの後段に尿素担持 ACF を併用した系において降水が当たらない場所での長期使用が可能であることを示唆している。そのため本研究では、光触媒上の硝酸成分による NO_x 酸化の検証を行うとともに、光触媒と尿素担持 ACF あるいは ACF を併用したユニットを試作し NO_x 浄化試験を行った。この際、光触媒と ACF または尿素担持 ACF を分離して併用を行うのか、接触させて併用を行うのか、どちらが効果的であるのかに関し、光触媒により排出される NO₂ がスピルオーバーするか否かによってユニットの設計が大きく変わってくるため、十分な基礎研究が必要とされる。

2. 光触媒による NO の不完全酸化の検証

光触媒の表面に生成した硝酸成分による NO 浄化現象の検証は固定床流通反応装置 (写真 1) を用いて行った。

各試料を内径 1.6 cm のガラス管内に挿入し、UV を $3000\sim3500\mu\text{W}/\text{cm}^2$ で照射しながら湿度 35～40%のもと、ガラス管内に 21%の酸素を含む 20 ppm の NO を 300ml/分で 24 時間通気させた。

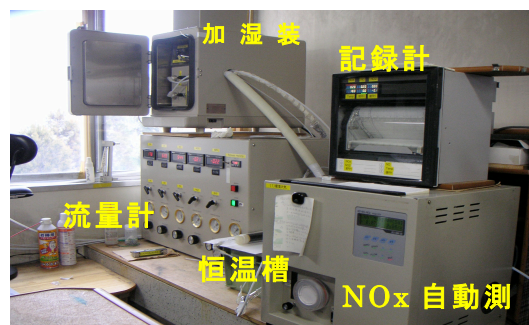


写真 1 固定床流通反応装置

3. 光触媒の表面に生成した硝酸による NO_x 酸化促進効果の検証

光触媒の表面に生成した硝酸成分は、紫外線の当たらない状況下では NO を NO₂ に酸化し、紫外線の当たる状況下では NO₂ を硝酸まで酸化する現象が推測できる。この現象を検証するため

- ① 光触媒単独に対する NO 通気試験
- ② 光触媒に希薄硝酸を添加した試料
- ③ 光触媒に紫外線照射下、NO を通気して硝酸成分を十分に吸着させた試料

の 3 通りに対して、紫外線照射のない条件下で NO を通気し NO の酸化能力を固定床流動反応装置（写真 1）を用いて実験を行った。各試料を内径 1.6 cm のガラス管内に挿入し、完全な遮光下、湿度 35～40%のもと、ガラス管内に 2ppm の NO（N₂：希釈、O₂：21%含む）を 300ml/分で 24 時間通気を行った。

4. 光触媒技術による NO 浄化能力の向上（室内・野外実験）

光触媒の不完全酸化により NO から NO₂ を生成する現象を利用し、光触媒の後段に ACF を設置する技術について検討した。

（1）野外の NO_x 浄化試験施設

福岡市博多区金隈^{かねのくま}2 丁目の国道 3 号、中央分離帯内に実験施設（写真 2）を設置した。中央分離帯には高さ 2m の金網が張られている。施設がある国道 3 号は片側 2 車線の上下 4 車線道路であり、我々の調査から 1 日の平均総交通台数は上下線合わせて約 14000 台であった。分離帯内で測定した通年の NO_x に対する NO₂ の濃度割合は約 30%であった。分離帯内にはテフロンシートを内装した小屋（“テフロン舎”、写真 2①）、測定機器を収納したプレハブ小屋（写真 2②）、ACF フェンス（写真 2③）を設置した。テフロン舎内は空調を保つため、内部空気循環式の冷暖房装置および換気扇を 1 つ、換気扇の反対側に外気取り入れ口を 1 つ取り付け付けた。緩やかに換気扇を回しながら外部空気を舎内に取り込むとともに、外気および舎内の温湿度をそれぞれ連続測定した。各ユニットに対する通風性、および NO_x 浄化能力の試験は、テフロン舎内（写真 3）および舎外（野外）の分離帯内で実施した。

テフロン舎（写真 2①、写真 3）内は外からの光を完全に遮断し暗室にした。中央に実験台を置き、その上に後述する各ユニットを設置し、送風機とユニットの間の両サイドに小型の紫外線ランプを設置した。道路沿道の外気を取り込みながらユニットに送風しながら、任意時間、紫外線を約 $500\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の強度で照射し、紫外線の有無によるユニットの NO_x 浄化能力、温湿度、通過風速と NO_x 浄化率の関係を測定した。

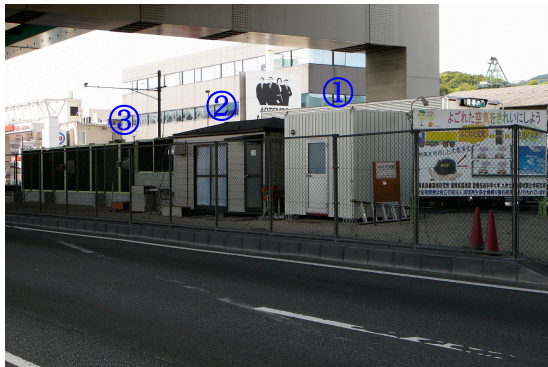


写真 2 浄化システムおよび実験施設の全景



写真 3 舎内のユニット試験風景

(2) “光触媒・ACF” 併用ユニットの試作とその NO_x 浄化特性

現行の ACF 単位のユニットおよび試作した光触媒単体のユニット（ユニットのモデル図を図 2 (1) に示す）の NO_x 浄化能力を試験した。

各ユニットに送風機で外気沿道の風を送りながら、任意の時間、約 $500\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の強度の紫外線を照射しながら NO_x 浄化能力を試験した。“(1)” はスリット長 2cm、スリット間隔（スリット幅）0.5cm のアルミ薄板に粉末状の光触媒酸化チタン（ST-01）を塗布したスリットである。“(2)” はアルミ製のメッシュに ST-01 を塗布したもの（スリット長：18cm）と、光触媒メッシュ単体の NO_x 浄化特性を評価するために、フェルト状 ACF の代わりに市販の白いプラスチック繊維フェルト（以後、“白フェルト”と表記）を利用し、それらを交互に重ねたスリット構造体（ユニット）である。

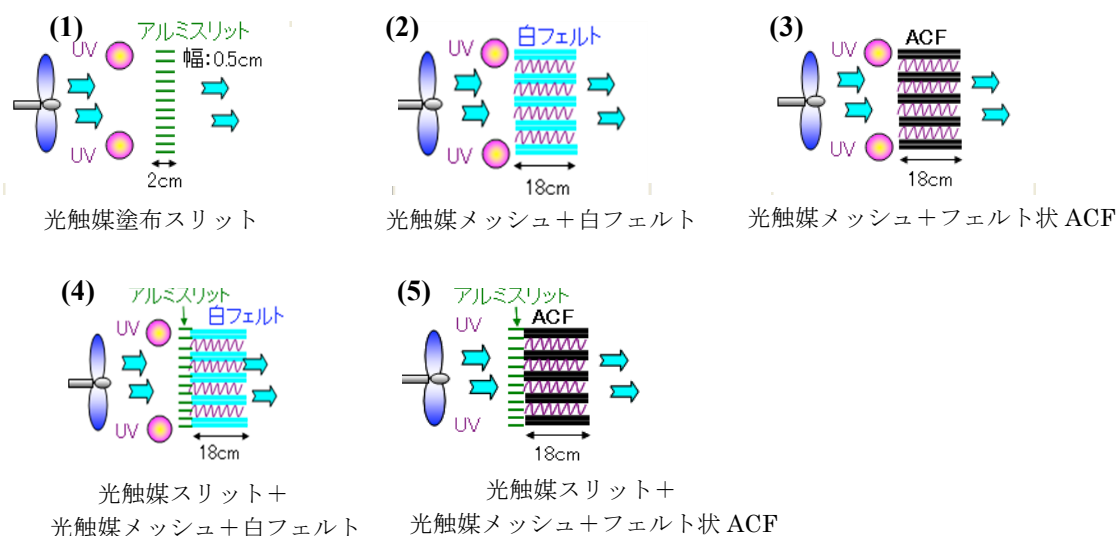


図 2 (1) 各ユニットの構造と略図（室内実験）

“(3)”は“(2)”の白フェルトの代わりにフェルト状 ACF (SY-H800、0.7cm 厚) を用い、ST-01 を塗布した光触媒メッシュ (スリット長：18cm) を交互に重ねたスリット構造体 (ユニット) である。“(4)”は“(2)”の前段に“(1)”を配置したユニットである。“(5)”は“(3)”の前段に“(1)”を配置したユニットである。“(2)”～“(5)”における何れのユニットも、白フェルトまたは ACF フェルト間のスリットの幅は 0.7～0.8cm である。

中央分離帯内にセットしたユニットのモデル図を図 2 (2) に示す。各ユニットは自然光と UV ランプによる照射を行い、自然風に対する NOx 浄化能力を試験した。UV 照射は任意の時間、約 150 ～200 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。“(6)”は現行の ACF ユニットで、フェルト状 ACF (SY-H800、0.7cm 厚) と、アルミ製の波板メッシュ (スリット長：18cm) を交互に重ねたスリット構造体 (ユニット) である。“(7)”は上述した図 2 (1) の“(2)”のユニットを野外に設置したものである。“(8)”は上述した図 2 (1) の“(3)”のユニットを野外に設置したものである。

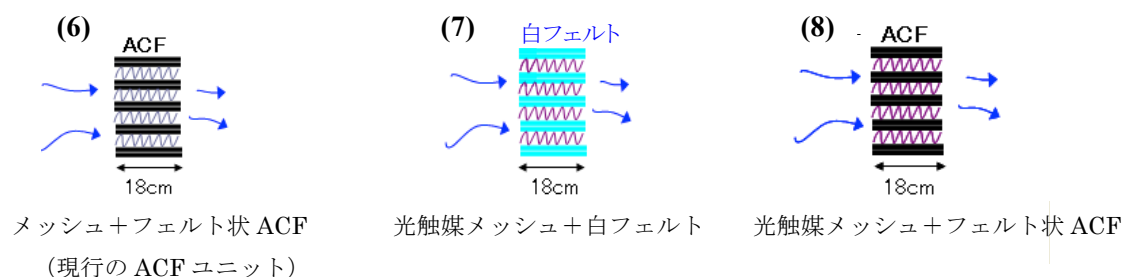


図 2 (2) 各ユニットの構造と略図 (野外実証)

5. ACF ユニットのコンパクト化の検討 (厚み 20cm から 6cm へ)

野外の沿道に施工する ACF ユニットに要求される条件は通風性がよく、NOx 浄化能力が高く、製造コストやメンテナンス費が安くかつ形状がコンパクトであることである。現行の ACF ユニットはスリット長を 18 cm に抑えることで、ユニットの厚みを 20 cm に設計している。これは通風性を維持したまま汚染空気と ACF との接触効率を高めるため、ACF フェルト厚を薄く (0.7 mm) して、ACF 間の幅を狭める (0.8 mm) とともに、スリット内にアルミ製のメッシュ波板を挿入することで、スリット内で乱流空気を起こし NOx 浄化率の向上を目指したものである (図 3 左)。

今回、さらにコンパクト化を目指し、ユニットの厚みが 20 cm から 6cm のスリット空隙を殆ども

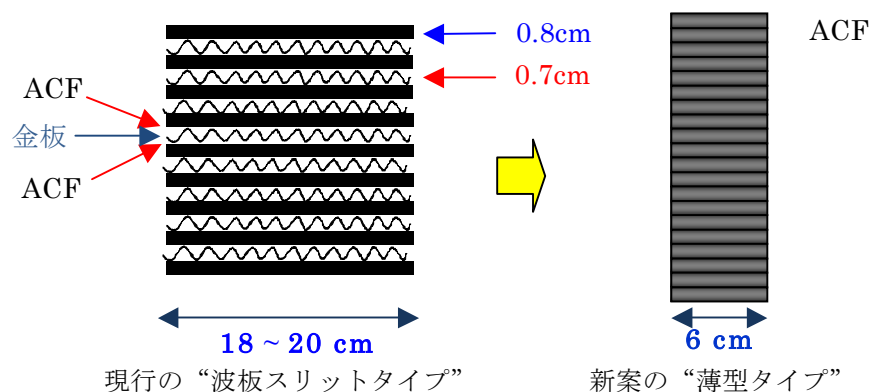


図 3 薄型 ACF ユニットの試作

たないユニットについて検討した (図 3 右、および写真 4 (2))。コンパクト化の方策として、フェルト状 ACF (SY-H800：写真 4 (2)) の繊維配向を考慮することで、スリット空隙を殆どもたない

にもかかわらず通風性の高い“薄型緻密ユニット”を数種類試作した。作成方法は ACF フェルトを裁断し、それらを任意の枚数、重ねて1つの“薄型 ACF ユニット”に成形することで行った。

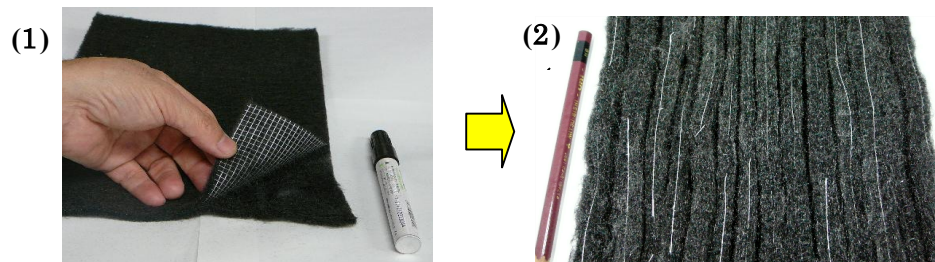


写真4 フェルトの裁断と“薄型 ACF ユニット”の作成

これら試作した“薄型緻密ユニット”は小型の風洞装置内（写真 5、6）にセットして風を送り、ユニット面にあたる風速と通過風速、圧力損失、NO、NO₂の浄化能力について試験を行った。

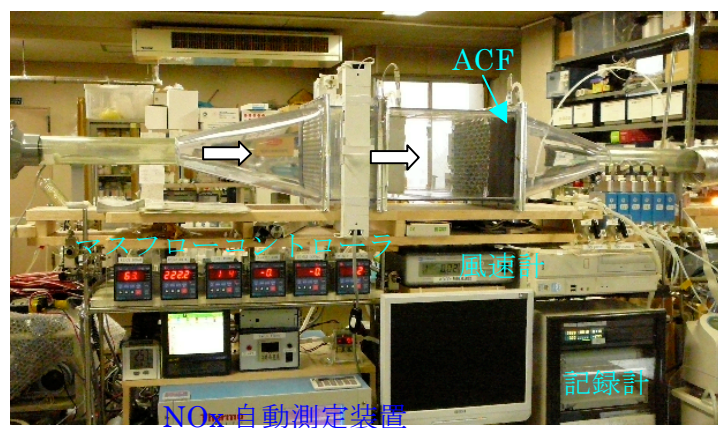


写真5 小型風洞による薄型ユニットの通風試験



写真6 小型風洞内にセットした“薄型 ACF ユニット”

【 調査結果および考察 】

1. 光触媒技術による NO 浄化能力の向上 （室内・野外実験）

(1) 光触媒による NO の不完全酸化の検証

現行の ACF ユニット(縦 50cm × 横 50cm × 幅 20cm)の内部は、縦 49cm × 幅 18cm の ACF フェルトと、縦 49cm × 幅 18cm のアルミ製の波板メッシュ（波板 2 枚と平板 1 枚の 3 枚 1 組）が交互に入った板状スリット構造体となっている。この波板メッシュの一部を縦 1.2cm × 幅 18cm に切り取った。現行ユニットにセットされている波板メッシュは 1 枚あたりサイズが縦 49cm × 幅 18cm であるから、この切片的重量は波板メッシュ 3 枚組の 2.6%にあたる。この 3 枚組の波板メッシュ切片に光触媒（ST-01）を 0.2g 塗布した（以後、“光触媒メッシュ”と表記）。内径 1.6cm のガラス管内に挿入し、UV を 3000～3500 μ W/cm²の強度で照射しながら湿度 0%のもと、ガラス管内に 20ppm の NO を 300ml/分で 24 時間通気させた(波板メッシュ切片と NO の接触時間:7.2 秒)。その結果を図 4 に示す。NO は光触媒と接触し、その一部が NO₂ として排出されていることが分かる。

NO 排出濃度は通気開始から約 12 時間目で最大の 9.0ppm、それ以降、NO の排出は増えず、NO₂ の排出が徐々に増加した。24 時間後には NO、NO₂ の排出濃度はそれぞれ 9.6、8.8ppm に達した（通気した 20ppm の NO に対して、NO+NO₂ として 18.4ppm 排出）。このことから、NO 通気開始から 24 時間後には NO の浄化はほとんど停止し、その半分量を NO₂ として排出していることが分かる。この光触媒の不完全酸化は、加湿条件下でさらに顕著に確認することができた。

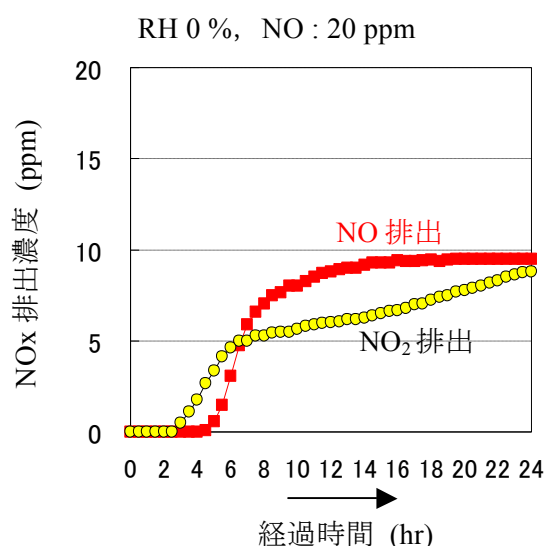


図 4 光触媒による NO から NO₂ の生成、排出

以上の結果から、光触媒に ACF を併用することでより効率的な NO 浄化システムの確立が可能であることが分かった。

2. 光触媒の表面に生成した硝酸による NOx 酸化促進効果の検証

完全な暗室の下、湿度 35～40%で、2ppm の NO ガス（N₂：希釈、O₂：21%含む）を流速 300ml/分で以下の 3 試料にそれぞれ通気を行った。その結果を図 5 に示す。

< 試験試料 >

- ①：内径 1.6cm、長さ 18cm のガラス管の内壁の下半面に 16cm の長さで光触媒 TiO₂（ST-01 白粉末）を 1.5g 塗布した試料
- ②：内径 1.6cm、長さ 18cm のガラス管の内壁の下半面に 16cm の長さで、希硝酸を添加した光触媒 TiO₂（ST-01 白粉末）を 1.5g 塗布した試料

③：内径 1.6cm、長さ 18cm のガラス管の内壁の下半面に 16cm の長さで、光触媒 TiO_2 (ST-01 白粉末) を塗布した後、UV を約 $1000\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の強度で照射しながら、湿度 40% のもと 20ppm の NO を通気し、光触媒表面に硝酸を付着させた試料

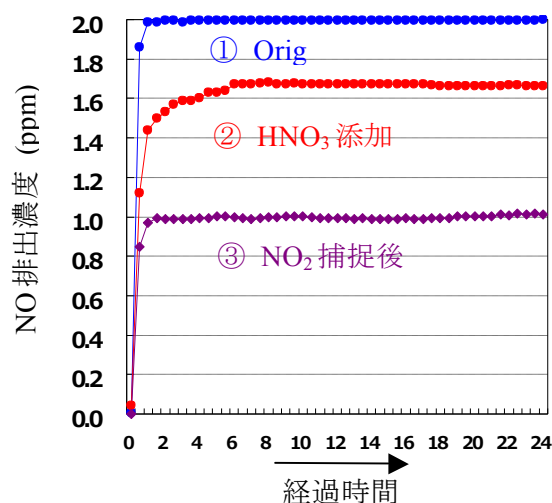


図 5 光触媒表面に蓄積する硝酸成分による NO 浄化能力の促進
(条件: 光触媒 : ST-01, NO : 2 ppm, 遮光, 湿度 35 ~ 40 %)

3. “光触媒・ACF” 併用ユニットの試作とその NO_x 浄化特性

国道 3 号の中央分離帯内に設置したテフロン舎内の送風機の前に各“光触媒－ACF”併用ユニットをセットし、送風機で沿道外気を送風し、紫外線を照射しながら任意の時間、各ユニットの NO_x 浄化能力を測定した。

UV 強度の測定は、FUSO 社製の UV Light Meter : UV-340A を使用した。UV Light Meter の UV 強度の測定波長範囲は 290～390nm である。ユニット面に UV を照射した時の UV 強度を測定した結果、約 $500\mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。

ちなみに UV 強度の参考として、福岡県の太陽光の下における UV 強度は、2009 年 7 月の快晴時：約 $5000\sim7000\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、8 月の快晴時：約 $4000\sim5000\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、9 月：約 $2000\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、10 月：約 $2000\sim3000\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、11 月：約 $1500\sim2000\mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。

テフロン舎内における“光触媒－白フェルト”（図 2 (1) の (2)）を用いた NO_x 浄化試験の測定結果を図 6(1)に示す。この時の測定条件は、相対湿度 58%、気温 22.8℃、平均風速は 0.62 m/sec、ユニットを通過した風速は 0.34 m/sec であった。また UV を照射しながら測定を行った部分を図 6 (1) 中の紫の線で示してある。

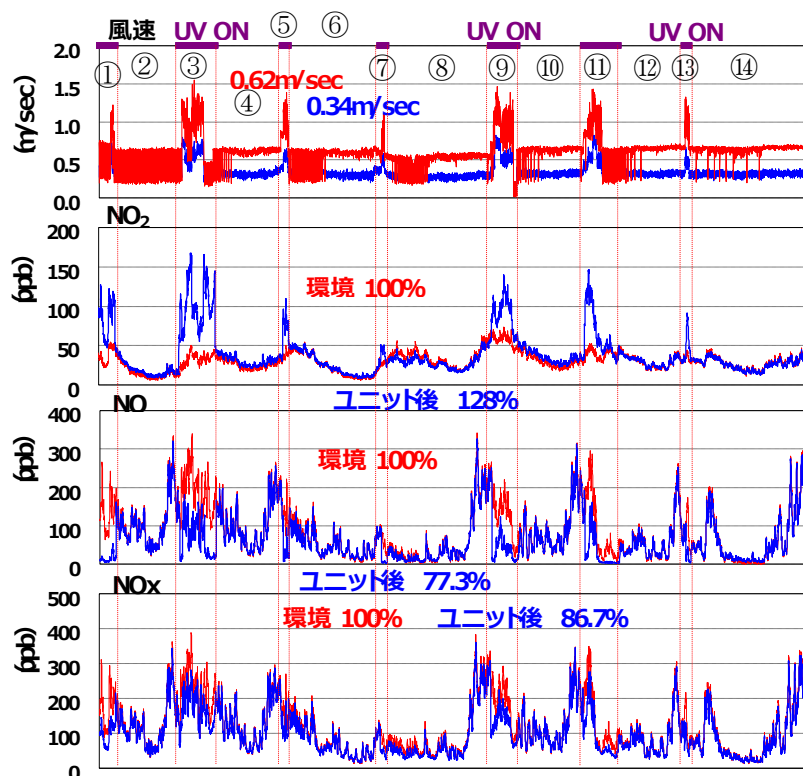
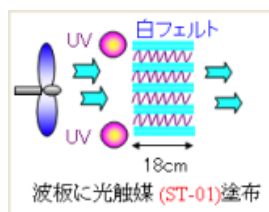


図 6 (1) “光触媒メッシュ” の NOx 浄化特性

各々の時間帯の温湿度、ユニットの通風性、NO、NO₂、NO_x 浄化率を表 1 に示す。

表中の①～⑭のうち、紫外線（表中に“UV”と記載）照射下における実験は①、③、⑤、⑦、⑨、⑪、⑬、その他の部分（②、④、⑥、⑧、⑩、⑫、⑭）は完全な遮光下における結果である。

表 1 より、紫外線を照射することによりユニット通過後の NO 濃度は 60～90%低下するとともに、大量の NO₂ がユニットから排出されていることが分かる。

表 1 各時間帯の温湿度、ユニットの通風性、NO_x 浄化率（図 6 (1) 参照）

	RH (%)	Temp (°C)	NO ₂ 浄化率 (%)	NO 浄化率 (%)	NO _x 浄化率 (%)	ユニット前 (m/sec)	ユニット後 (m/sec)
① UV	55	25.0	-129.0	89.6	44.8	0.60	0.38
②	67	23.1	-18.0	5.5	5.5	0.51	0.31
③ UV	71	23.2	-207.0	64.1	25.1	0.81	0.46
④	75	21.5	-17.0	4.0	3.2	0.62	0.32
⑤ UV	57	22.6	-112.0	76.6	34.1	0.96	0.50
⑥	60	21.2	-8.0	3.7	7.1	0.58	0.31
⑦ UV	58	21.3	-54.0	88.5	43.4	0.68	0.42
⑧	48	21.6	13.9	6.0	13.2	0.51	0.29
⑨ UV	46	23.0	-59.0	70.0	31.2	0.82	0.48
⑩	60	22.2	-17.0	3.9	2.7	0.62	0.32
⑪ UV	53	23.2	-65.0	68.8	29.5	0.76	0.44
⑫	56	22.2	0.0	4.7	8.2	0.64	0.32
⑬ UV	52	22.2	-76.0	79.5	41.1	0.94	0.44
⑭	51	21.7	3.0	1.4	7.0	0.64	0.32

次に、図 6 (1) のデータの一部を抜粋し、拡大したものを図 6 (2) に示す。UV 照射を行っていないテフロン舎内は完全な暗室となっている。図中の赤丸で囲んだ時間帯は暗室におけるユニット前後の NO_x 濃度の変化である。注目すべき点は、暗室内でも若干の NO の除去、NO₂ の排出現象が確認できることである。この現象は今回だけに限らず、使用途中の光触媒で時折観察される現象である。我々はこの現象の原因は触媒表面に残留する硝酸の影響と考えている。

以上のことから、光触媒ユニットは強度の弱い UV 照射の下でも NO 浄化能力が高く、浄化された NO を NO₂ として排出していることが分かった。

また光触媒においては相対湿度 (RH) が高い場合でもこの現象と同様の現象が起こることが分かっている。一方、ACF の NO 浄化能力は RH の影響を敏感に受けやすく、RH が 40～45% 以上になると浄化能力が急激に落ちるという欠点を有する。そこで ACF の欠点を補うとともに ACF の高い NO₂ 吸着特性を活かした、“光触媒-ACF フェルト” ユニットの高い NO_x 浄化能力をもつことが期待できる。

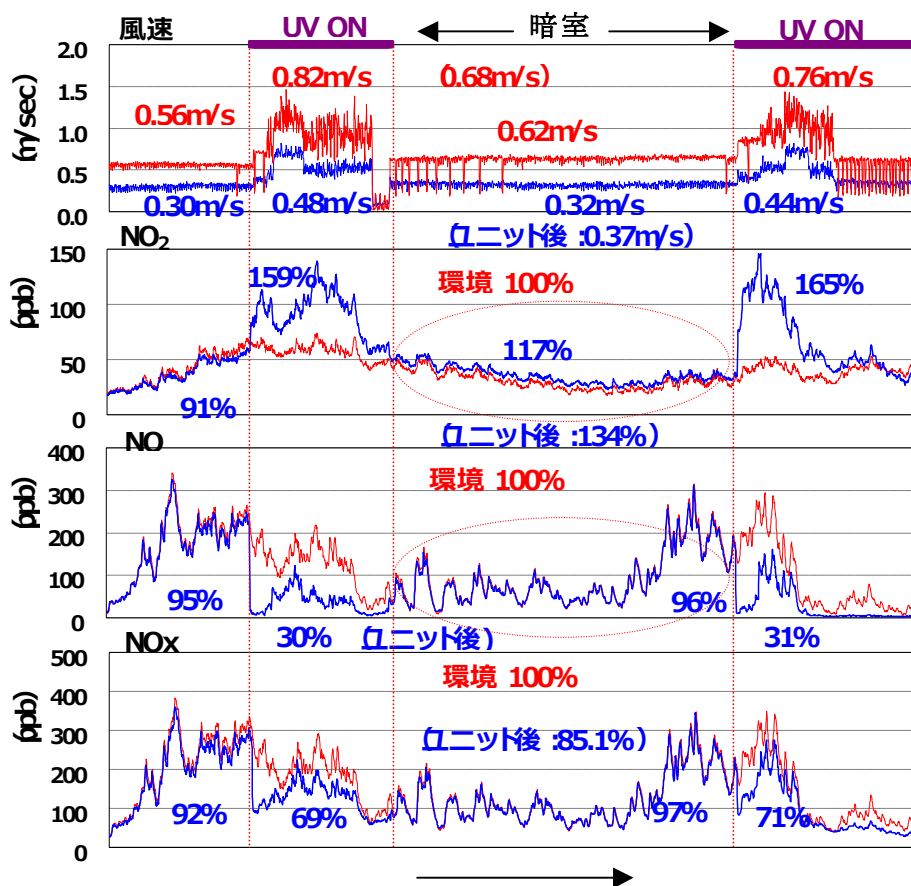


図 6 (2) “光触媒メッシュ” の NO_x 浄化特性

ACF ユニットに対する光触媒の活用は、光触媒メッシュとしてユニット内部に組み込む方法以外にも、光触媒スリットを ACF ユニットのの前段に接続する方法も考えられる。そこで“光触媒スリット”を作成し (写真 7)、その NO_x 浄化特性について実験を行った。

光触媒は屋外のビル壁面などに塗布施工されることが一般的である。この施工方法では、自然風に対して壁の表面抵抗が大きくなり、そのため汚染空気は光触媒塗布面と接触しにくい構造をもつ

(図 7 左)。これに対し、光触媒塗布面をポアラス状あるいはスリット状にすることで、自然風に対する表面抵抗は小さくなり汚染空気と光触媒の接触率は向上する (図 7 右)。よって我々は、光触媒の塗布面としてスリット形式を採用し、スリット長 2cm、スリット間隔 (スリット幅) 0.5cm のアルミスリット (1m × 1m) に ST-01 を塗布することにした (図 7 右)。これにより汚染空気の接触面積は同じサイズの壁タイプでは 1m² であるのに対して、スリットタイプでは 4m² と 4 倍にすることができる。



写真 7 光触媒スリット

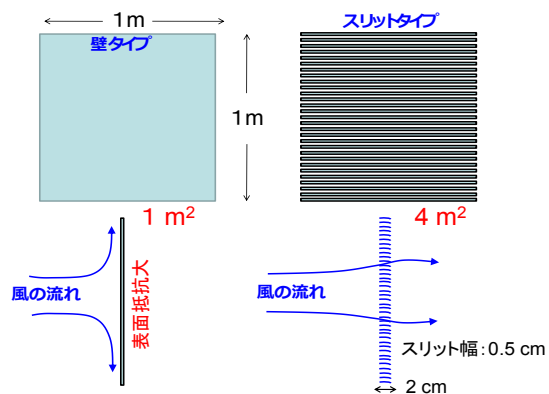


図 7 光触媒塗布面の性状差

この光触媒スリット (写真 7) を暗室のテフロン舎内にセットし、送風機により沿道外気をスリットに送りながら、強度約 500 μ W/cm² の紫外線 (UV) を任意の時間照射することで NO_x 浄化試験を行った。

ここで我々が 1 年余り測定してきたデータより道路沿道における平均風速は 0.85m/sec で、野外に設置した ACF ユニットには自然風の約 20% が通過することが分かっている。ここで用いる光触媒塗布スリットは ACF ユニットの前段にセットすることが前提にあるため、スリット単体には野外でも平均して 0.2~0.3m/sec の風が抜けると予想できる。よって本実験においてもスリットの通過風速を 0.2~0.4m/sec に調整することにした。その結果を図 8 に示す。

図 8 より UV 照射によって NO の除去、NO₂ の排出が確認できる。ここにおいても UV 照射が行われていない時間帯に若干の NO の除去、NO₂ の排出 (環境中の NO を 100% とした時に 119% の NO₂ 排出) が確認できた。

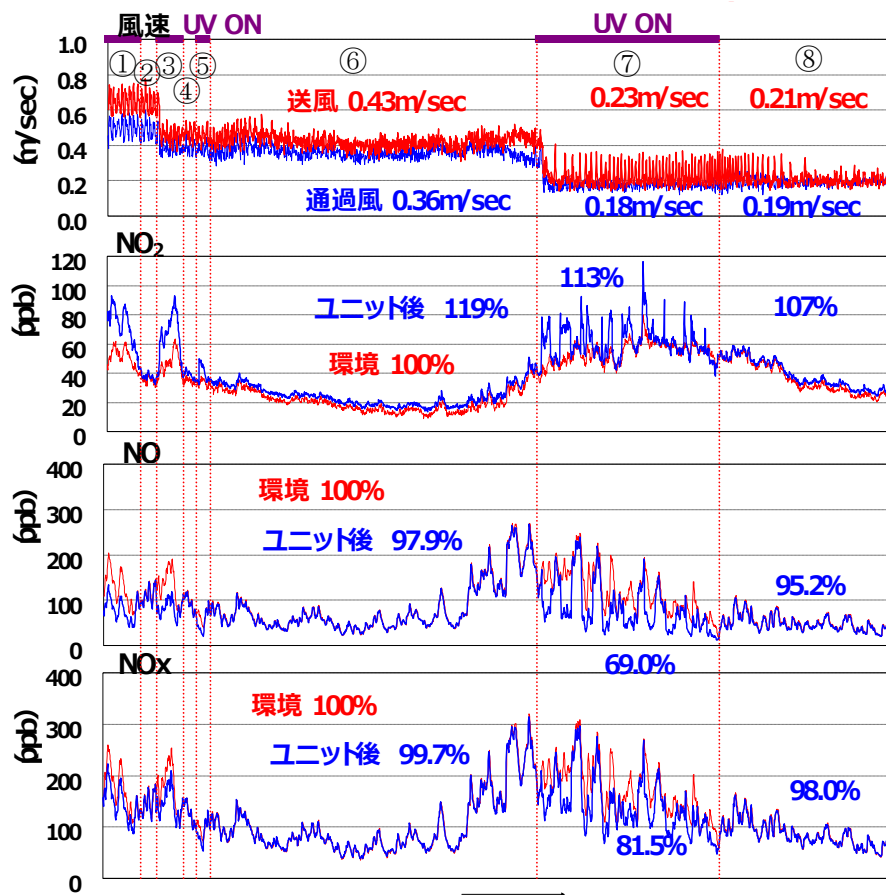
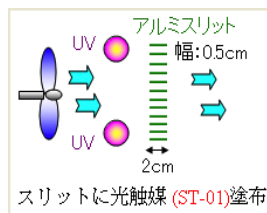


図8 “光触媒スリット”のNO_x浄化特性

次に、“光触媒メッシュ-ACFフェルト”からなるユニットの前段に光触媒スリットを装着した。これを暗室のテフロン舎内にセットし、送風機により沿道空気を送りながら強度約 $500\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の紫外線（UV）を任意の時間照射しながらNO_x浄化試験を行った。その結果を図9に示す。

図9に示すように、UVを照射していない部分においてもNOの浄化が起こっていることが分かる。さらにUVを照射することによりNO浄化能力の向上が見られるが、この時NO₂の排出は認められなかった。よってこのシステムには非常に高いNO、NO₂浄化能力を有するといえる。

各々の時間帯の温湿度、ユニットの通風性、NO、NO₂、NO_x浄化率を表2に示す。表中の①～⑬のうち、紫外線（表中に“UV”と記載）照射下における実験は②、④、⑥、⑧、⑩、⑫、その他の部分（①、③、⑤、⑦、⑨、⑪、⑬）は完全な遮光下における結果である。

この実験における風速は、前述の“光触媒メッシュ（写真7）”に対して用いられた風速より速かった。しかしながら、強度約 $500\mu\text{W}/\text{cm}^2$ という弱いUV照射下でもNO浄化率は40～71%と高いものであった。また光触媒からのNO₂排出に関しても認められることなく、UV照射時のNO₂浄化率も76～96%と非常に高い値を示した。

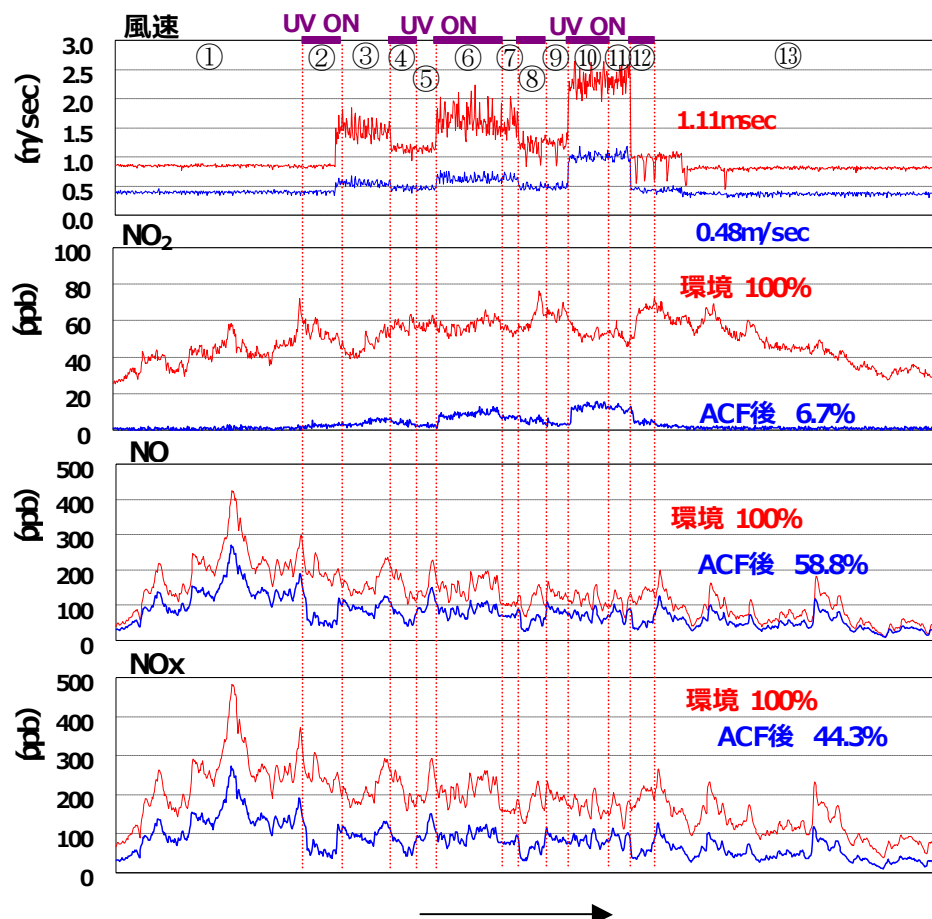
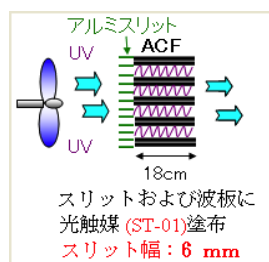


図9 “光触媒スリット+光触媒メッシュ+ACF”のNO_x浄化特性

UV照射がない暗闇（表2①、③、⑤、⑦、⑨、⑪、⑬の部分）におけるNO、NO₂浄化率はそれぞれ30～42%、77～98%であった。UV照射の有無によるNO₂浄化率に大きな変化は見られなかったが、NO浄化率はUV照射によって向上していることが分かる。

以上の結果は、図2（1）に示したユニットの一部の実験結果を示したものである。

表2 各時間帯の温湿度、ユニットの通風性、NO_x浄化率（図9参照）

	RH (%)	Temp (°C)	NO ₂ 浄化率 (%)	NO 浄化率 (%)	NO _x 浄化率 (%)	ユニット前 (m/sec)	ユニット後 (m/sec)
①	53	18.5	98.1	36.9	48.0	0.85	0.39
② UV	48	20.2	95.8	70.6	76.2	0.88	0.41
③	47	20.5	91.1	42.1	53.3	1.46	0.55
④ UV	47	21.3	93.0	58.1	67.8	1.14	0.47
⑤	46	21.6	95.8	35.1	51.7	1.16	0.46
⑥ UV	43	22.0	84.8	44.3	55.5	1.64	0.63
⑦	40	22.3	87.0	32.2	51.3	1.57	0.62
⑧ UV	40	22.6	91.4	56.3	69.0	1.17	0.48
⑨	41	22.5	94.6	35.8	55.7	1.28	0.51
⑩ UV	42	22.7	75.7	40.4	51.8	2.28	1.00
⑪	42	22.9	77.4	29.8	45.9	2.27	0.99
⑫ UV	42	22.9	92.4	65.2	74.5	0.93	0.43
⑬	49	21.5	97.5	35.4	59.4	0.82	0.37

各ユニットの NO、NO₂ の捕捉量、排出量について、図 10（1）にまとめたものを示す。図は 4 ユニット（1m²）に対する 1 日あたりの NO₂、NO の捕捉量、排出量（NO₂ 換算量（g））を示している。グラフは各ユニットを同一条件下で比較するため、各々の測定で得られた NO₂、NO の浄化率をもとに大気中の NO₂ 濃度を 50ppb、NO 濃度を 100ppb、ユニットの通過風速を 0.2m/sec に換算して表している。つまり通過風速が 0.4m/sec であった時は、NO₂、NO の捕捉量、排出量は 2 倍に換算することができる。また NO₂ 濃度が 50ppb から 100ppb になったとしたら、NO₂ 捕捉量（あるいは NO₂ 排出量）も 2 倍に、NO 濃度が 100ppb から 200ppb になったとしたら NO 捕捉量（あるいは NO 排出量）も 2 倍に換算できることになる。ユニットの通過風速や NO₂、NO 濃度が変化すれば、それに伴い NO₂、NO の捕捉量、排出量も変動するが、各ユニット間の NO₂、NO の捕捉率、排出率の関係（比率）は同じであるため補正換算が可能となる。図 10 中の紫外線強度は、紫外線センサーにより 290～390nm の波長の UV を測定したものである。

厚さ 0.6cm、スリット幅 0.8cm の ACF フェルトを 35 枚、波板メッシュと交互に重ねた ACF ユニットについて大阪市の西淀川^{にしよどがわ}で実施工試験を行った。その結果を図 10（1）の“①”に示す。図 10（1）の“②”は、同タイプの ACF ユニートを福岡市博多区の国道 3 号の金隈分離帯の野外に設置し、自然風対して試験した結果である。②の棒グラフの白抜き部分は、NO₂、NO がそれぞれ完全に浄化（浄化率 100%）できた時の推定値である。①、②共に NO₂ 捕捉量が多いが NO 捕捉量は少ないことが分かる。①、②で NO 捕捉量が異なるのは、大気湿度の差によるところが大きかった。

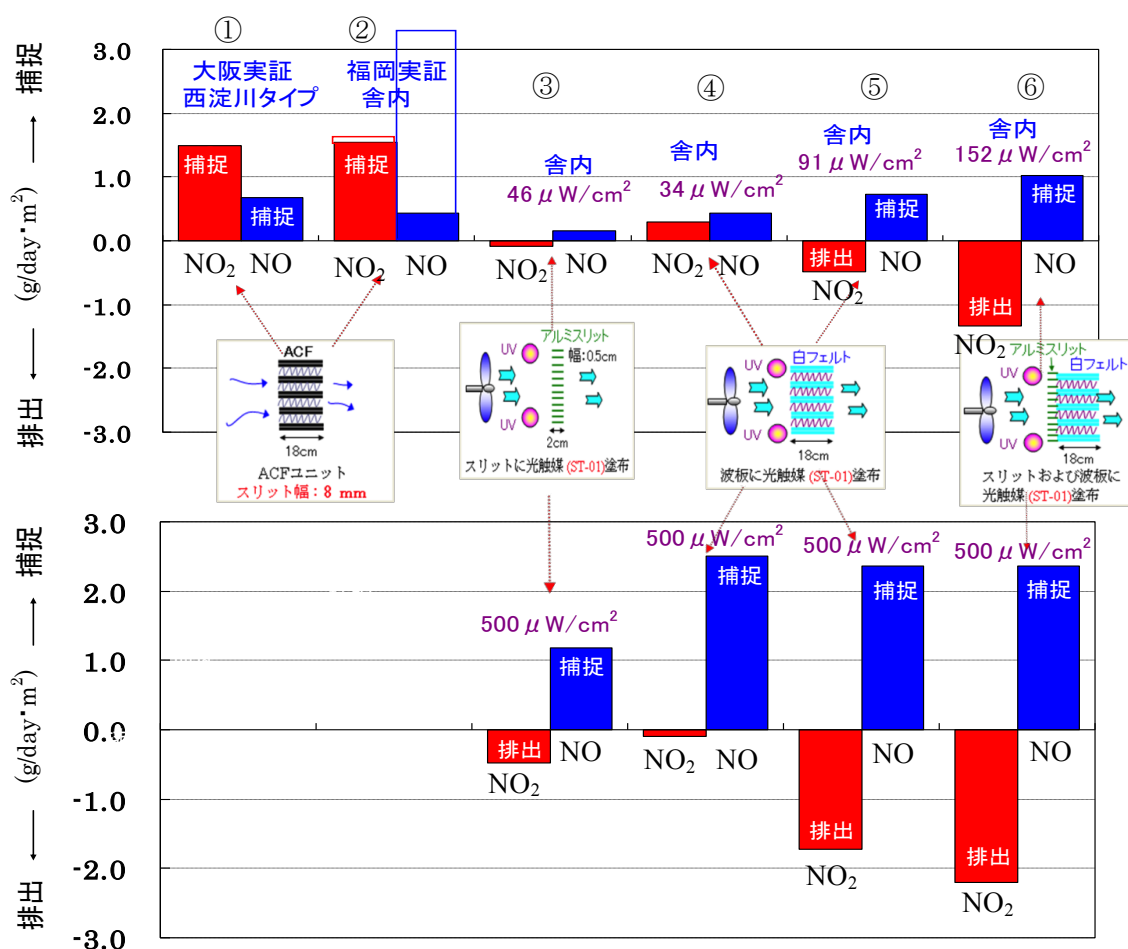


図 10（1） 各ユニットの NO、NO₂ の捕捉量と排出量

一方、幅 2cm、スリット幅 0.5cm のアルミスリットに光触媒 (ST-01) を塗布したスリット (図 10 (1) の “③”) では、紫外線強度が約 $50\mu\text{W}/\text{cm}^2$ から $500\mu\text{W}/\text{cm}^2$ になると、NO を捕捉しその一部を NO_2 として排出する現象が確認できた。“光触媒メッシュ+白フェルト” (図 10 (1) の “④”、“⑤”) は、何れも紫外線強度が強くなると NO_2 の排出が大幅に上昇している様子が認められている。特に、“⑤” は NO_2 の排出が非常に多かった。その原因として “④” は平均風速 0.30m/sec、ユニット通過風速 0.15m/sec、に対し “⑤” は、平均風速 0.78m/sec、ユニット通過風速 0.45m/sec の条件下で実験を行ったため、風速の速い “⑤” の方が、NO の不完全酸化が起りやすく NO_2 の排出量が多くなったものと思われる。図 10 の “⑥” は、“光触媒メッシュ+白フェルト” の前段に光触媒スリットをセットした “光触媒スリット+光触媒メッシュ+白フェルト” ユニットの測定結果であり、 NO_2 の排出は “④”、“⑤” よりもさらに多くなっていることが分かる。

国道 3 号の分離帯内に、“光触媒メッシュ+白フェルト” のユニット (図 2 (2) “(7)”) をダブルに設置した。この場所は立体道路が交差している半閉鎖系の空間であるため、日中においても直接太陽光を浴びることなく日陰の状態が続く場所で、紫外線強度は 11 月の快晴時でも $300\sim 400\mu\text{W}/\text{cm}^2$ という場所である。

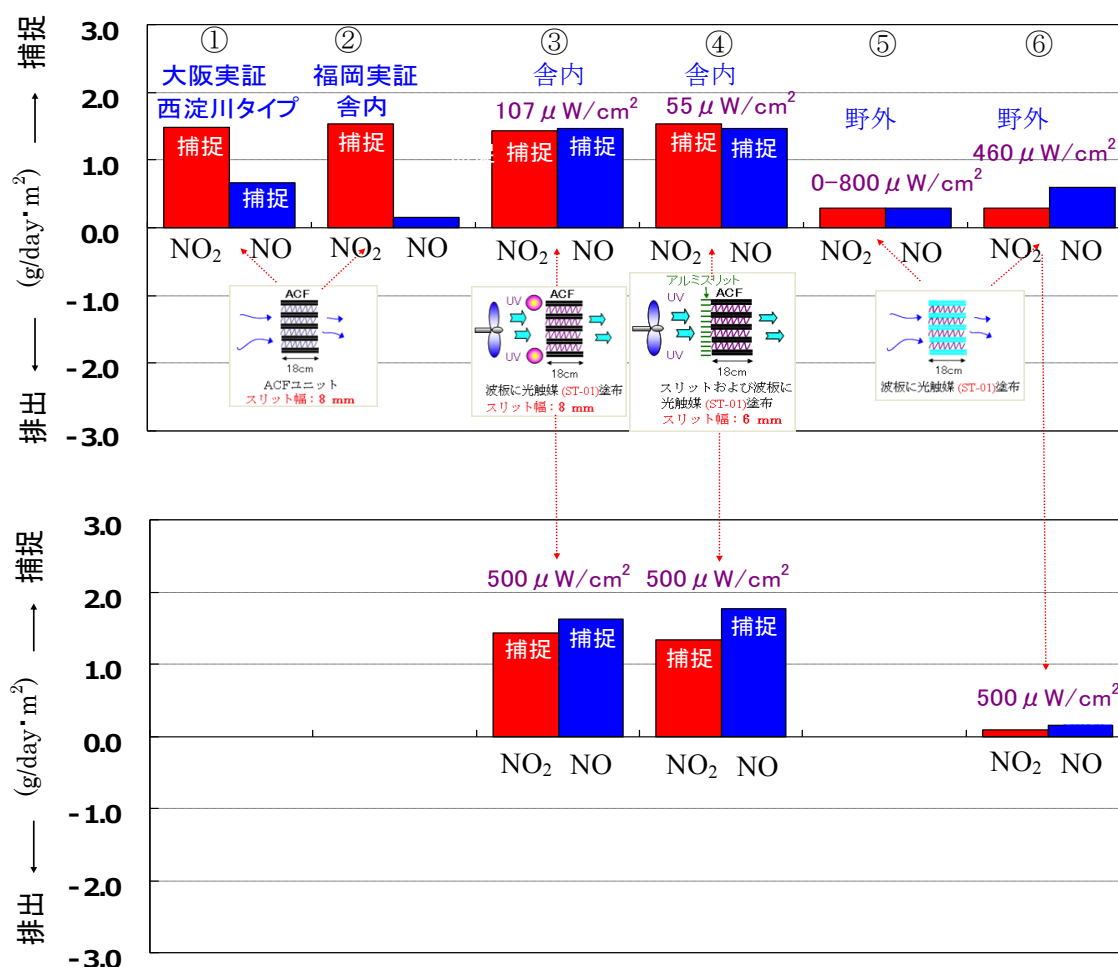


図 10 (2) 各ユニットの NO、 NO_2 の捕捉量と排出量

ユニットの両サイドの中央に紫外線ランプを設置し、任意の時間、紫外線を $150\sim 200\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の強度で照射しながら、実際の走行風を含む自然風に対してユニットの通過風速、 NO_x の浄化率を測定した。これにより道路沿道の大気浄化フェンスとして最適な薄型 ACF ユニットの実証試験および最終設計を行った。その結果を図 10 (2) に示す。

“光触媒メッシュ+白フェルト”では、約 $500\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の弱い紫外線強度のもとでも、 NO から NO_2 の排出が確認できた。そのため白フェルトを ACF フェルトに差し替えることで光触媒から排出された NO_2 を効率よく捕捉できるものと考えられる。そこで図 10 (2) “③”、“④”に示すように、“光触媒メッシュ+フェルト状 ACF”、またその前段に光触媒スリットをセットした“光触媒スリット+光触媒メッシュ+フェルト状 ACF”のユニットについて試験を行った。その結果、図中の“③”に示すように、“光触媒メッシュ”のみ用いた実験では排出されていた NO_2 は、ACF の装填効果により ACF によって完全に捕捉されていることが分かる。しかしながら、“③”のユニットの前段に“光触媒スリット”をセットした図 10 (2) の“④”においては、“光触媒スリット”による NO 削減効果は顕著には認められなかった。

以上をまとめると、“光触媒メッシュ”に“ACF フェルト”を併用したユニットを用いることで、現行の ACF ユニット (図 10 (2) “①”、“②”) と比べて、 NO_2 、 NO の捕捉能力を著しく向上させることができることが分かった。

4. ACF ユニットのコンパクト化の検討 (厚み 20cm から 6cm へ) (野外実証)

ACF フェルト (厚み 0.7cm、幅 6cm : SY-H800) を幅 28cm のプラスチックボックス (写真 5、6 参照) 内に繊維配向を考慮に入れ 20 枚、22 枚、24 枚、26 枚、28 枚充填した。送風機によりユニットに風を送った時の風速とユニットの負圧の関係を図 11 に示す。フェルト状 ACF の充填枚数が少なくなる程、通風性は高くなったが、フェルト間に不規則な隙間が多くなる結果となった。よって充填した外観形状から、28cm 幅に充填枚数 24~26 枚が最適であると考えられた。

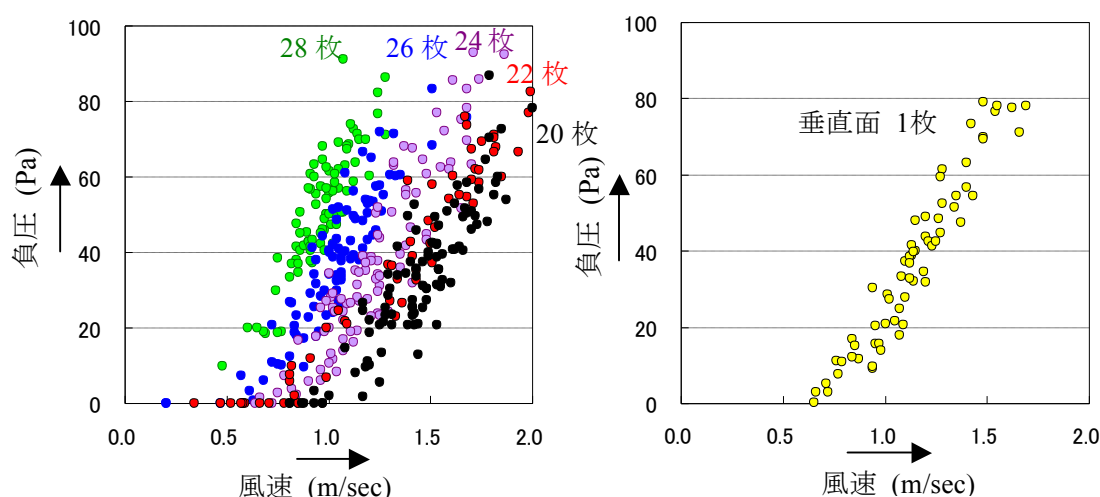


図 11 薄型ユニットに対する風速と負圧の関係

一方、ACF フェルト 1 枚の面方向に垂直に送風した時の圧損（図 12（1）の左写真参照）は、例えば、風速 1.5m/sec では約 75 Pa であった（図 11 の右側参照）。これに対して、6cm 幅のフェルトを 28cm 幅のプラスチックボックス内に 24～26 枚充填した時の切断面に対する負圧（図 12（2）の左写真参照）は、風速 1.5m/sec の時、60～70Pa であった（図 11 の左側参照）。以上の結果から、フェルト 1 枚の面方向 0.7cm を通過する空気の負圧と 6cm 幅のフェルトを裁断面方向に 24～26 枚重ねて、その断面からフェルト内を空気が 6cm 通過する時の負圧が同程度であることが分かった。

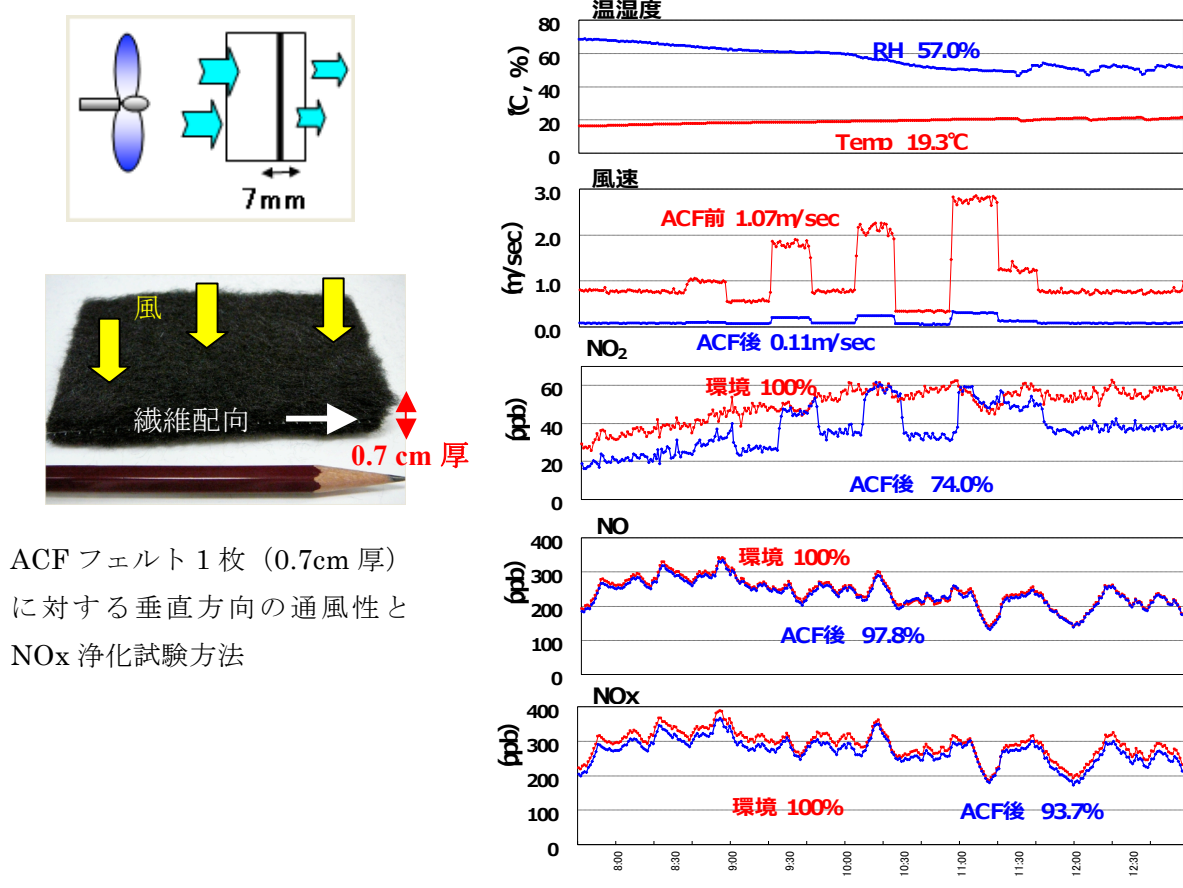
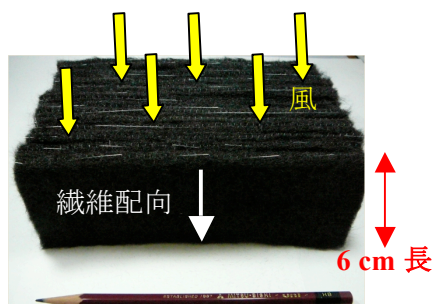
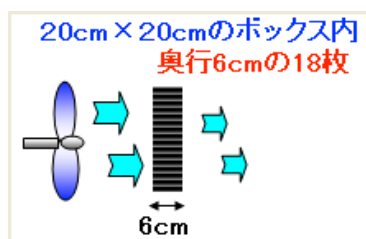


図 12（1）ACF フェルト（SY-H800）の垂直面に対する通風性、NO_x 浄化性能

この結果をもとに国道 3 号の中央分離帯内のテフロン舎内に、プラスチックボックス（内寸：縦 20cm × 横 20cm × 奥行 10cm）をセットし、ACF フェルトを充填して NO_x の浄化試験を行った。室内実験に用いたボックス内における ACF フェルト 24～26 枚の充填における負圧は、20cm 幅のボックスで換算すると 17～19 枚の充填に相当する。ACF フェルト 1 枚に対して空気が垂直方向に通過した時の通風性、NO_x 浄化率の結果は図 12（1）に、幅 6cm の ACF フェルトを 18 枚充填した時の断面方向からの通風性、NO_x 浄化率の結果は図 12（2）に示す。



ACF フェルト（6cm 長）を 20cm 幅のボックスに 18 枚充填した時の ACF 断面方向の通風性と NO_x 浄化試験方法

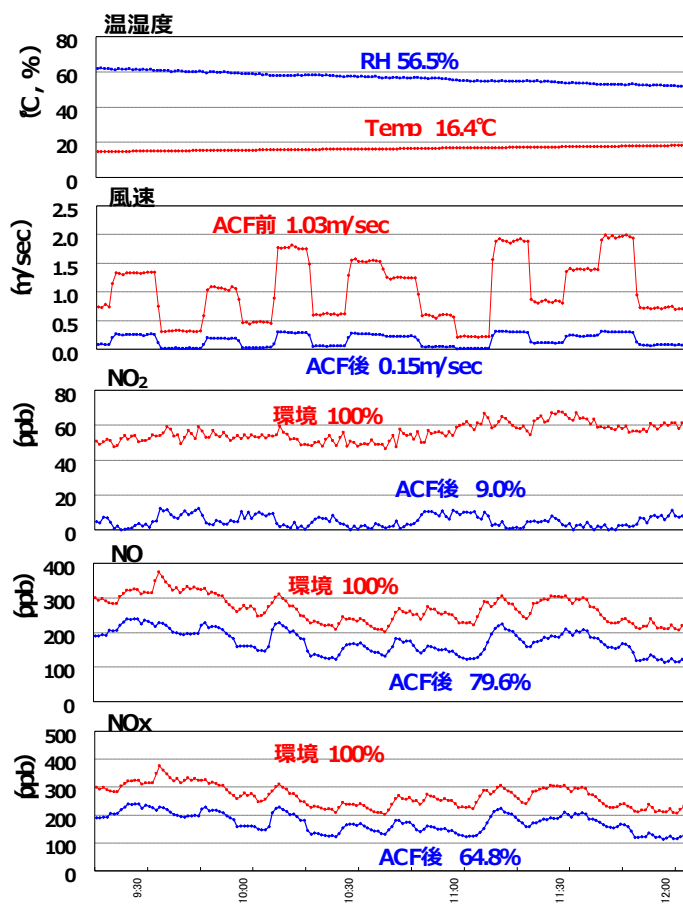


図 12 (2) ACF フェルト断面に対する NO_x 浄化試験（フェルト 6cm 長、20cm に 18 枚）

5. ACF フェンスによる SPM 除去特性と道路沿道の濃度場の評価

SPM (PM₁₀ 相当) は、深刻な沿道大気汚染物質のひとつであり、ACF を用いたフェンス等の沿道軽構造物により除去されるならば、エネルギーフリーの装置として価値が大きいものとなる。本稿では、ACF に対する環境空気の強制通気による、ACF 充填密度と圧力損失、SPM 除去率の実験データを用いて ACF による SPM 除去特性を検討し、得られた除去速度係数（一次反応を仮定）を用いて、道路両端に置かれた ACF フェンスによる沿道 SPM 濃度削減効果を推定した。

(1) モデル

SPM 除去装置は、フレームに ACF を装着して通気性を持たせたフェンスである。フェンスモジュールの基礎特性は、多孔質媒体とみなした流れに対する抵抗特性と、ACF による SPM の除去（吸着）反応速度係数で表せる。これらのパラメーターを用いて、ACF フェンスによる削減 SPM 濃度場を計算した。

(1) -1 ACF による汚染物質除去速度係数 (k_c)

我々が 2001 年、2002 年に行った ACF による SPM の除去実験データを使用して、SPM 除去反応の速度係数 (k_c) を、2001 年（PAN 系 ACF）について $2.7 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ 、2002 年（石炭ピッチ系

ACF) について $2.3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ と定めた。2001 年の充填方法は内径 11mm のガラス管に PAN 系 ACF (FE300-H800) を 1.5cm の長さに 0.1g 充填 (充填密度 0.070g/cm^3)、2002 年は石炭ピッチ系 ACF (OG20A-H1100) を 3cm の長さに 0.2g 充填 (充填密度 0.070g/cm^3) している。

以上は全データを同列に用いた推定であるが、 k_c 値の決定にあたって、低濃度時 ($20\mu\text{g/m}^3$ 未満) では SPM 除去性は低いことがわかった。風速の比較的速い日は SPM 濃度が低いことが多く、サブミクロン粒子の比率が高いことが推定され、SPM 除去効率の低下に繋がった可能性がある。そこで 1 ヶ月間のデータを使える 2002 年について、SPM 濃度を低濃度時と高濃度時に分けてそれぞれについての k_c 値の推定も試みた。それらは、低濃度時に $1.3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ 、高濃度時に $3.4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ であった。全データを用いて得られた $2.3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ は中間の値となっている。ただし、沿道環境では、ここであいう低濃度の時間帯は少ない。

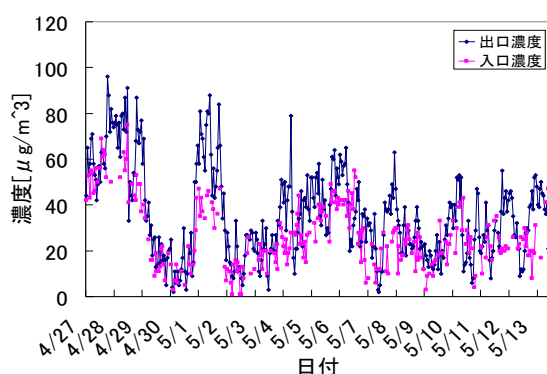


図 13 (1) ACF なしの測定期間 (2001 年)

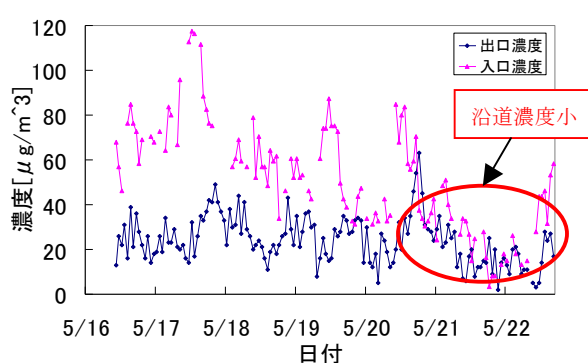


図 13 (2) ACF ありの測定期間 (2001 年)

図 13 (1) に ACF がいないときの想定入り口濃度^{だざいふ} (大宰府局 SPM 濃度を補正。補正法は同時測定の測定車データとの間で線形回帰式をつくり、測定車データにもっとも合うようにして行った) と想定出口濃度 (測定車濃度) を示す。さらに、図 13 (2) に、沿道汚染空気を ACF 層に通したときの測定入り口濃度と測定出口濃度を示す。図 13 (2) の全データには一次反応速度係数 $2.7 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ が用いられている。

(1) -2 流れに対する抵抗特性 R_c

本研究において汚染物質除去反応速度係数 k_c を求めるために使用した実験データはパネル型に分類される。これまでの研究で実験に使用したパネル型の流れに対する抵抗は $R_c = 3700 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ s}^{-1}\text{)}$ と定められており、シミュレーションの際にはこの値を使用した。また比較のためにスリット型に対応する $R_c = 400 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ s}^{-1}\text{)}$ についても計算を行った。

(2) シミュレーション結果及び考察

(2) -1 除去反応速度係数 k_c による SPM 濃度変化

①図 14 に風下側フェンスから下流 10m での SPM 濃度の鉛直分布を示す。 $R_c = 3700 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ s}^{-1}\text{)}$ と $400 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ s}^{-1}\text{)}$ の 2 ケースについて通風性のみあって除去特性のない場合 ($k_c = 0$)、 $k_c = 2.3$ 、 $2.7 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ の場合をプロットした。

②地上から 1m の高さで $k_c = 0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ と $k_c = 2.7 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ を比較すると 55%、 $k_c = 0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ と $k_c = 2.3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ を比較すると 53%の SPM 濃度を削減できることが示唆されている。

(2) -2 抵抗係数 R_c による SPM 濃度変化

①図 14 より同じ k_c 値を仮定したとしても ACF フェンスの抵抗係数 $R_c = 400 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}\text{)}$ の場合と $R_c = 3700 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}\text{)}$ の場合を比較すると通風性の小さい $R_c = 3700 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}\text{)}$ の方がより SPM 濃度を削減できることが示唆されている。

②2 枚フェンスの道路空間内に形成される循環流に関連して $R_c = 3700 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}\text{)}$ の場合は $R_c = 400 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}\text{)}$ より ACF フェンスと汚染空気との接触効率が良いためより効率よく SPM 濃度を低減できることが推測できる。

(2) -3 $k_c = 1.3$ 、 $k_c = 3.4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ による SPM 濃度変化

①図 15 は SPM 濃度が低濃度時と高濃度時で SPM 除去反応性が異なったことから $k_c = 1.3$ 、 $k_c = 3.4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ を用いて得た濃度分布である。

②地上から 1m の高さで反応活性なしのフェンスと比べると $k_c = 1.3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ の場合 47%、 $k_c = 3.4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ の場合 56%の SPM 濃度の削減を示す。

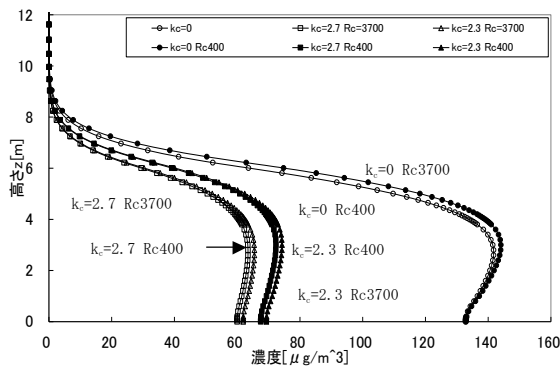


図 14 沿道端から 10m での濃度分布

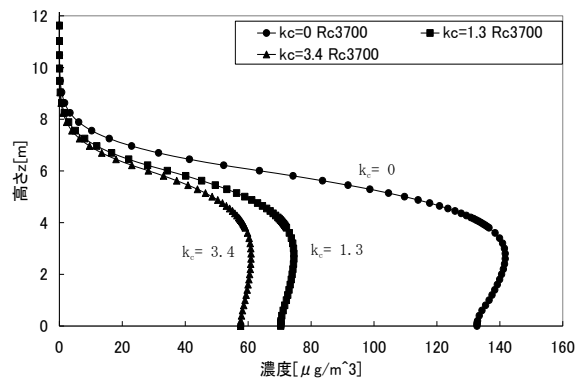


図 15 $k_c = 1.3 \text{ s}^{-1}$ 、 $k_c = 3.4 \text{ s}^{-1}$ での濃度分布

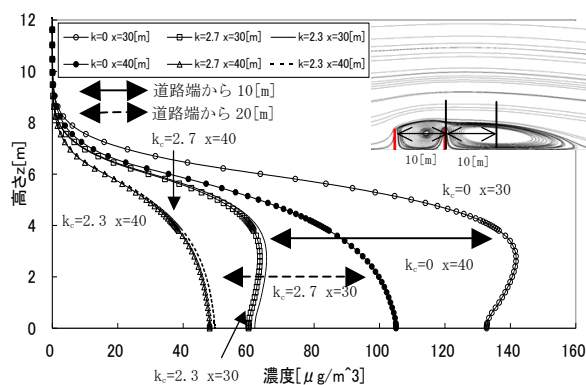


図 16 道路端から 10m、20m での濃度分布

(2) -4 風下距離による SPM 濃度の減衰

①図 16 は道路端から 10m、20m 地点での鉛直濃度分布と流線図を示す。

②表 3 は $z = 1\text{m}$ での風下距離による SPM 濃度の減衰率を示す。

③表 3 より k_c 値が異なっても道路端 10m から 20m での SPM 濃度の減衰率はほぼ変わらないことを示唆している。

④図 15 より道路端から 10m の場合、地表付近で濃度が減少するが、20m の場合、地表付近で増加傾向になる。これは ACF フェンスが作る流れ場の影響を示唆している。

表 3 風下距離と SPM 濃度の関係性

$z=1[\text{m}]$	道路端から10[m](C10)	道路端から20[m](C20)	C20/C10
$k_c=0[\text{s}^{-1}]$	137[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	103[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0.75[-]
$k_c=2.3[\text{s}^{-2}]$	63[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	49[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0.78[-]
$k_c=2.7[\text{s}^{-3}]$	61[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	47[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0.77[-]

(3) 結論

①PAN 系と石炭ピッチ系 ACF では異なる SPM 除去速度係数 k_c を持つことが推定された。(PAN 系 ACF の測定数が少ないため推測にとどまる。)

②SPM が低濃度時では SPM 除去率の減少傾向が見られた。

③道路の両端を ACF フェンスでカバーした場合、除去作用のないフェンスと比較して沿道の SPM 濃度を 50%以上削減できる可能性が示された。

【まとめ】

1. 光触媒

(1) 光触媒による NO_x の不完全酸化の検証

紫外線照射あるいは太陽光のもと、 NO_x は光触媒により効率よく浄化できた。この時、空気の湿度が 30～40%以上に上昇すると、光触媒では NO_x の不完全酸化により、 NO の一部を NO_2 として放出する現象が確認できた。

(2) 光触媒の NO_x 浄化寿命と再生

光触媒は使用期間が長くなるにつれ、触媒表面に付着した硝酸成分により NO_x 浄化効率が徐々に低下した。このように活性が低下した光触媒の再生には降水洗浄が必要であった。

2. 光触媒と ACF の併用

(1) 光触媒－ACF

光触媒の不完全酸化を利用して、光触媒の後段に ACF を接続した。これにより NO 浄化能力の向上が達成できた。野外に設置したこのシステムでは降水による洗浄再生が期待できることが分かった。

(2) 光触媒－尿素担持 ACF

光触媒と尿素を担持した ACF との併用について検討した。その結果、“光触媒－尿素担持 ACF”では“光触媒－ACF”よりも NO 浄化寿命が飛躍的に向上した。具体例として、光触媒に尿素を 4%担持した場合の NO 浄化寿命は、光触媒のそれと比べて 6～7 倍向上した。

3. “光触媒－尿素担持 ACF”の問題点とその解決

尿素担持 ACF は降水が当たらない場所での使用が前提である。そのため光触媒を野外の降水が当たらない場所に長期間設置した場合について検証した。

光触媒を降水が当たらない、あるいは水洗浄しない状態で NO_x を浄化させ続けた。その結果、光触媒による NO_x 浄化効率は数週間で低下した。光触媒の破過後、紫外線がない状態あるいは紫外線強度が非常に弱い場合は、 NO は NO_2 に不完全に酸化され放出され続ける傾向が認められた。一方、紫外線強度が強い場合、 NO_2 の放出は弱まり、完全酸化が進み硝酸として触媒状に蓄積する傾向にあった。光触媒の破過後も触媒上の硝酸成分は NO_x の酸化を促進することが確認できた。すなわち、触媒上の硝酸成分は、紫外線の強弱により NO_x の不完全酸化、完全酸化に関与している現象が認められた。

以上のように、降水が期待できない場所に設置した光触媒は、長期間 NO_2 を放出し続ける現象が推測できた。この現象は室内実験において、模擬的に光触媒に硝酸水溶液を噴霧した試料からも確認された。すなわち、光触媒の不完全酸化による NO から NO_2 の生成の 1 要因として、触媒表面に蓄積した硝酸が作用していることが明らかとなった。

以上の結果から、光触媒と ACF における NO_x 浄化には、以下の利用方法が推奨できる。

- (1) 降水が当たらない場所：光触媒－尿素担持 ACF の併用
- (2) 降水が当たる場所：光触媒－ACF の併用