

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
対策技術の調査

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 対策技術の調査

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。過去に行な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 NO₂（二酸化窒素）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なった。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。この原因は、現実的な施工ではユニットのコンパクト化が求められているため、ユニットの厚みを薄く設計しているためである。

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す。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、通風性がよく、低コストの ACF ユニットの開発し、その実証化を行な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 浄化は容易である。一方、NO も ACF との接触時間を数秒間と長めに取れるのであれば、高い浄化率を達成することができる。しかし、現行の ACF ユニットのスリット長が短いため、NO₂ の浄化能力は非常に高いが NO 浄化能力が弱い。これを補う方法として、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た。

NO は光触媒や二酸化マンガンの酸化により酸化されやすい。我々の実験から、光触媒は 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）。さらに、大気の湿気、触媒表面の汚れや触媒活性の劣化により進むことも明らかである。二酸化マンガンの不完全酸化を起こすが、一般にその酸化速度は光触媒よりも遅い。以上の結果から、光触媒や二酸化マンガンの併用により、不完全酸化により排出された NO₂ を後段の ACF に捕捉させる技術の向上を図る。ユニットを設計する上で留意したい点が 2 つある。

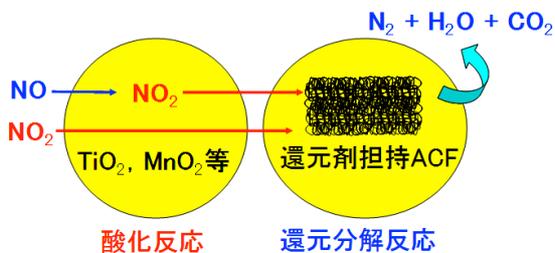
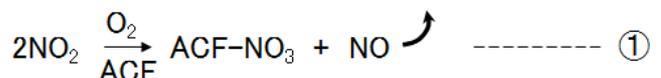


図 1 効率的な NO 浄化機構

1 つめは、NO₂ が 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、残りを NO として放出しやすいことである（式①参照）。尿素担持した ACF では、NO₂ は分解されるため NO を放出しない。そのため、尿素担持 ACF との併用がよいと考えられることである。



2 つめは、ACF の比表面積と比べて、光触媒や二酸化マンガンのそれは非常に小さいことである。

そのため、野外に施行する光触媒は短期間の頻度で降水に洗われ、再活性化されることを前提としている。一方、尿素担持 ACF は、降水に洗われると尿素が溶出しやすいため、降水が当たらない場所での設置を前提としている。しかし、我々は、降水があたらない場所で長期間使用した光触媒が、NO_x 浄化能力が消失した後でも、長期間、NO₂ を放出し続けている現象を確認している。この現象から、降水が当たらない場所であっても光触媒と尿素担持 ACF との併用が可能と予測できる。もちろん、降水が当たる場所での二酸化マンガンと ACF の併用、光触媒と ACF との併用についても検討していきたい。

ACF に含浸された尿素と NO_x の還元分解のメカニズムを図 2 に示す。尿素の担持が不均一（図中の” (A)” の場合）であっても NO₂ は ACF 上で尿素により、水、二酸化炭素、窒素ガスに速やかに還元、無害化される。NO₂ の還元、分解反応は大気湿度の妨害を殆ど受けない。

一方、尿素担持した ACF では NO の還元分解も可能である。しかし、尿素が ACF 上に不均一に担持された場合（” (A)” ）、ACF 上の NO 吸着可能なサイトが尿素により覆われる。そのため、NO は ACF に殆ど吸着できない。一方、図中の” (B)” のように還元剤が均一に担持された ACF に対しては、低濃度 NO は ACF 上に吸着され、NO は徐々に NO₂ に酸化される。すなわち、低濃度 NO の還元分解には、還元剤が ACF の活性サイトを潰さない程度に、少量を均一に担持する技術が要求される。

数 ppm 以下の低濃度 NO に対しては、大気の湿気がさらに大きな阻害要因となる。NO は水分子と共に ACF 上に競争吸着する。そのため、NO 濃度が低い程、NO の分子数よりも汚染空気中の水分子数の方が圧倒的に多くなり、湿度による NO の吸着、分解が低下する。この対策には、ACF の疎水性を向上させることで対処できるが、現実的な施行では ACF の価格低下が重要なポイントとなるため、別の改善策が必要である。NO は ACF 上で必ず NO₂ に酸化されるステップを踏む（図中の” (C)” ）。その後、尿素と反応し還元分解されて放出される。このステップが反応律速となる。生成した NO₂ と ACF 上の還元剤との反応（還元、分解）は容易である（図中の” (D)” ）。

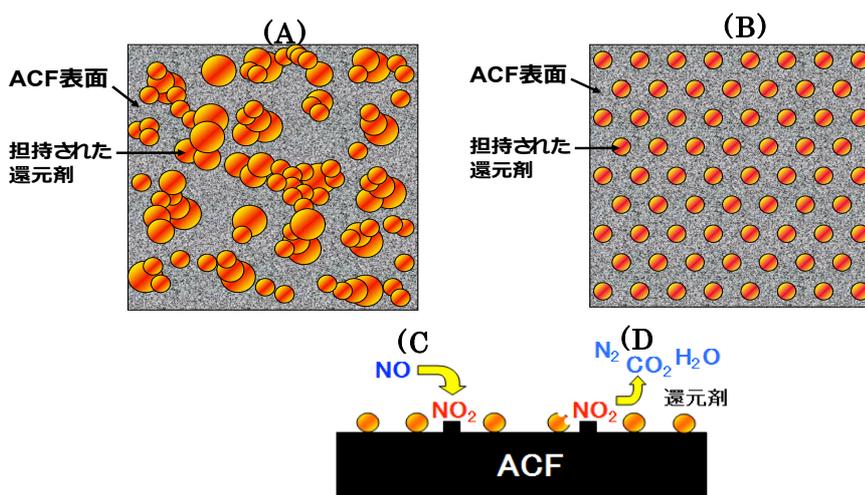


図 2 還元剤担持による NO 浄化

以上のように、実用化を視野に入れた ACF を利用し、尿素担持法により低濃度 NO を直接、ACF 上で還元分解するには、尿素の担持技術の制御が難しい。しかし、NO₂ の分解には適している。すなわち、還元剤が ACF のサイトの一部を覆ってしまっても、ACF 上には NO₂ が吸着できるサイトが十分に残されている。そのため、NO₂ の還元分解反応には均一かつ微量に尿素を担持する必要は

なく、また、相対湿度の影響も殆ど受けない。図 1 に示すように、NO ガスが ACF と接触する以前に、NO を NO₂ に酸化させた後、NO₂ が尿素担持 ACF と接触するのであれば、NO_x の還元分解反応は濃度依存や相対湿度の影響を殆ど受けずスムーズに進む。すなわち、効率的な NO 浄化には図中に示すように、(1) NO の酸化反応を積極的に進めるステップ、(2) 酸化された NO₂ が、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に還元分解するステップ、といった 2 つの反応ステップに分けた浄化システムを構築することで解決できる。光触媒や二酸化マンガンを ACF や尿素担持 ACF を分離して併用するのか、接触させた併用が効果的であるのかについては、光触媒や二酸化マンガによる NO から酸化された NO₂ がスピルオーバーするか否か、また、ACF 上の二酸化マンガンは触媒的に作用するか否かによりユニットの設計が大きく変わってくるため、今後、十分な基礎研究が必要である。

1.1 光触媒技術による NO 浄化能力の向上（室内・野外実験）

図 3 に示すように、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。



図 3 NO 浄化技術の併

1.2 二酸化マンガン粉末の混合、マンガン担持による NO 浄化能力の向上（室内実験）

(1) マンガン粉末の混合

マンガン混合、担持の実験は、ACF に二酸化マンガンを混合または微量の酢酸マンガン等を ACF 微細孔内に含浸させ、約 300℃で焼成することで ACF の酸化力の向上を図る。これにより、NO から NO₂ を排出させることにより高効率の NO_x の浄化を目指す。ACF に混合あるいは担持するマンガンの割合や組み合わせ、ACF 種を変えながら、NO を積極的に酸化、捕捉することで NO の浄化能力の向上を確立する。

ACF と混合するマンガン粉末は、図 4 に示すように、① 和光純薬の二酸化マンガン粉末（以後、“Mn”）、② 酢酸マンガン粉末をアルゴンガス中、300℃・1 時間焼成した（以後、“焼成 Mn(1)”）、③ 硝酸マンガン粉末をアルゴンガス中、300℃・1 時間焼成した：以後、“焼成 Mn(2)”）の 3 種類である。

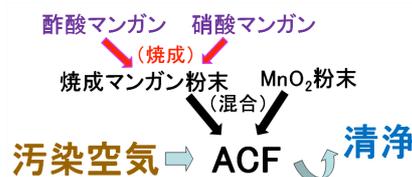


図 4 NO 浄化技術の併

(2) マンガン担持 ACF

二酸化マンガン粉末は ACF 繊維内に均一に分散させ難く、ACF と混合した後も離脱、飛散しやすい。そのため、図 5 に示す担持法を検討した。① 酢酸マンガン水溶液あるいは② 硝酸マンガン水溶液にそれぞれ ACF を 24 時間含浸後、ろ過、不活性ガス中で 300℃・1 時間焼成した。これにより、ACF 上に二酸化マンガンを均一に分散、担持した。



図 5 NO 浄化技術の併

1.3 ACF ユニットによる浮遊粒子状物質の除去特性の確認

ACF の機能検討および形状を検討したユニットに対して、SPM(浮遊粒子状物質)の除去特性を、濃度測定により確認した。

現在、国土交通省において採用され、大阪市で施行されている本研究の ACF ユニットに対して、SPM の除去特性を評価した。縦 50cm×横 50cm×奥行き 20cm のユニット(ACF: SY-H800)を使用した。2つのユニットは中央分離帯内の野外に 15cm の距離で並行に設置し、道路沿道側の①ユニット前、②ユニットの間にローボリウムアンダーサンプラー2台を設置した(写真 1 および図 6)。設置状況を図 7 に示す。ユニットに対して横から流れ込む粉じんの混入を防ぐため、アンダーサンプラーをセットしたユニットの隙間をプラスチックボードで完全に覆った。道路側のユニット前およびユニット間にローボリウムアンダーサンプラーを各 1 台ずつ設置した。ユニット間のすきまは完全に密封した。2台のローボリウムアンダーサンプラーは、規定流量(29.5 L/分)で一週間、道路沿道の環境空気を採気した。さらに、1ユニットあたり、2 L の水を散水することで、ユニット施工時の降水による濡れを模擬した。散水後のユニットは1時間放置した後、同様の採気実験を一週間行なった。これにより、乾いたユニットおよび水に濡れた後のユニットの通過前後の SPM (浮遊粒子状物質: Suspended Particulate Matter)の粒径分布を測定した。また、3次元風向風速計を設置し、風の流れを測定した。



写真 1 ローボリウムアンダーサンプラー

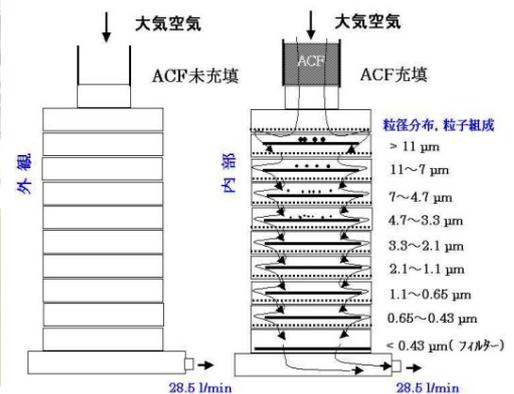


図 6 捕集された粒子の粒径分布

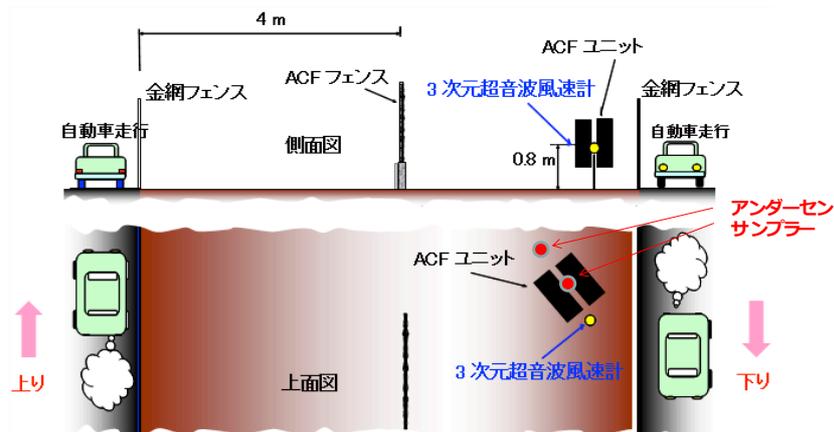


図 7 中央分離帯における ACF ユニットと 3次元風向風速計の設置

1.4 ACF ユニットのコンパクト化の検討

野外の沿道に施行する ACF ユニットは通風性がよく、NO_x 浄化能力が高いこと、製造コストや

メンテナンス費が安くかつコンパクトな形状が要求されている。現行の ACF ユニットのスリット長を 18cm に抑えることで、厚み 20cm に設計した。通風性を維持しつつ、汚染空気と ACF との接触効率を高めるため、ACF 板厚を薄くして、スリット幅も狭め、スリット内にアルミ製の網の目状の波板を挿入したスリット構造体のユニットである（図 8 の左側）。波板の挿入により、スリット内での空気乱流による NO_x 浄化率の向上を目指した。しかし、自然風はいろいろな角度からユニットに吹いてくるため、スリット構造体では、特に入口付近で局所的に劣化が進みやすい。ACF の局所的な劣化は、ユニットの NO_x 浄化寿命に対して、殆ど影響はないが、長期間、降水による洗浄が期待できなければ、ユニット入口部において、NO₂ の不均化反応により僅かながら NO を排出することが予測される。この改善策としてスリット空隙をもたずユニット厚みを 20cm から 6cm と薄くしたユニットについて検討した（図 8 の右側および写真 2 の右側）。

フェルト状 ACF（0.8cm 厚）は、フェルト強度を保つためフェルト内にナイロンメッシュが入っている（写真 2 中“(1)”）。フェルト状 SY-H800 の繊維配向を利用することで、スリット空隙を殆どもたないが通風性の高い“薄型緻密ユニット”を数種類、試作した。これら“薄型緻密ユニット”は小型の風洞装置内（写真 3）にセットして風を送り、ユニットにあたる風速と通過風速、圧力損失、NO_x 浄化能力について試験した。

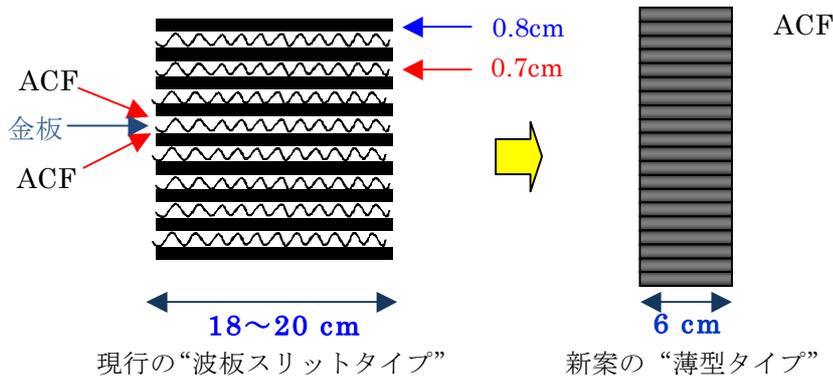


図 8 簡易施工タイプの板状スリット構造 ACF ユニッ

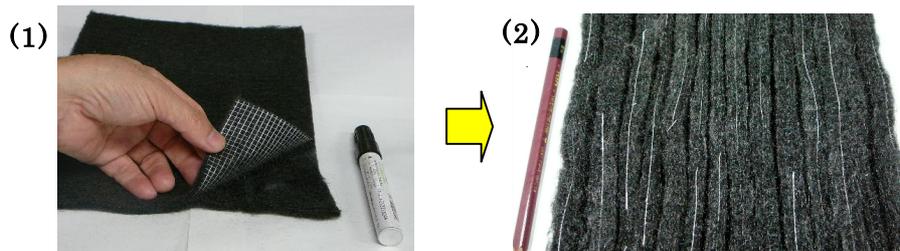


写真 2 フェルトの裁断と“薄型 ACF ユニット”の作成



写真 3 小型風洞による薄型緻密ユニットの通風試験

【調査結果】

1. 光触媒の不完全酸化と ACF の併用

(1) 室内実験

① 光触媒と ACF の併用

“光触媒シート” (0.7cm×9cm) をセットした内径φ0.8cm の石英管の後ろに、SY-H800 の 0.100g を充填した内径φ0.8cm のガラス管を接続し、RH 30%のもと、1ppm の NO ガスを流量 300 ml/分 (線速度 6.8m/分) で通気させた。その結果を NO, NO₂ の排出に分けて図 9 に示す。

ACF 単独の場合、NO 通気直後から速やかに NO を排出し、通気開始から 14 時間目付近では 0.9 ppm を排出 (導入 NO の約 10%を浄化) し定常状態に達していることが分かる。この時、NO₂ の排出は認められなかった (NO_x 浄化率は 10%)。光触媒だけの場合、NO の排出は 24 時間目で 0.5ppm と非常に低かったが、NO₂ を 0.3ppm 排出していたため、トータル NO_x として 0.8ppm の排出となった (NO 排出 : 0.5ppm + NO₂ 排出 : 0.3ppm により、NO_x 浄化率は 20%)。

一方、光触媒の後段に ACF を接続した“光触媒-ACF” (図中の“TiO₂-ACF”) では、NO を 0.7ppm 程排出したが、ACF を接続することで光触媒から排出される NO₂ は ACF で完全に削減できた。その結果、“光触媒-ACF” では 0.7ppm の NO_x を排出し (NO_x 浄化率は 30%)、最も浄化効果が高かった。

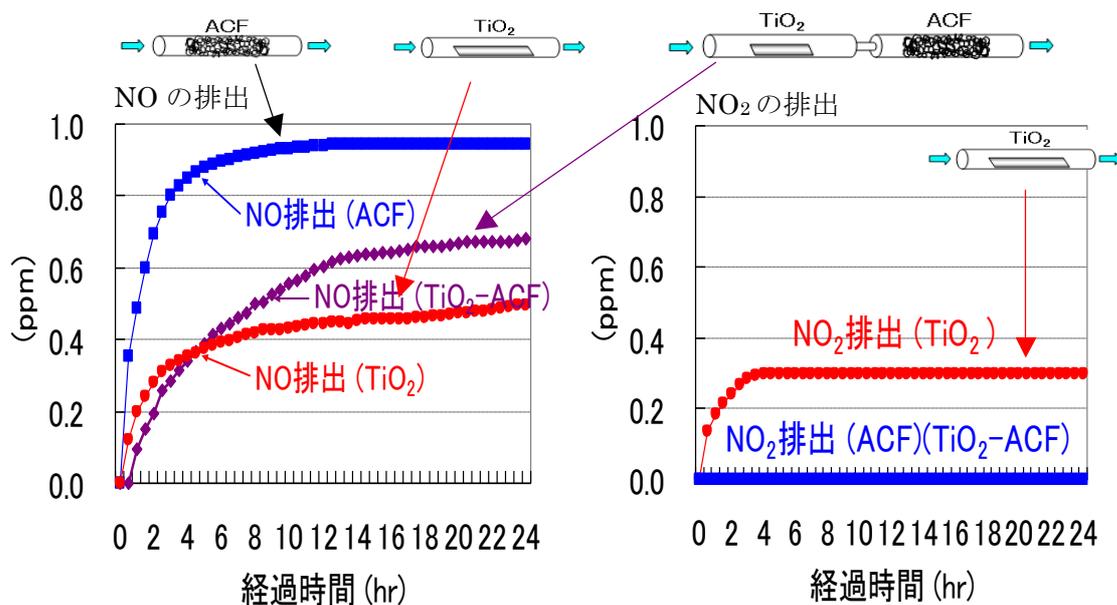


図 9 光触媒-ACF の NO 1ppm 通気試験 (RH:30%)

② 光触媒と尿素担持 ACF の併用

“光触媒シート” (0.7cm×9cm) を充填したガラス管の後ろに、“尿素担持 ACF” (尿素を担持させた SY-H800) の 0.100g を充填したガラス管を接続した (“光触媒-尿素担持 ACF”)。“光触媒シート” に紫外線ランプを照射しながら、1 ppm の NO ガスを RH 30%、流量 300 ml/分 (線速度 6.8m/分) で通気させた。その結果、NO 浄化能力は“光触媒-ACF” よりもさらに向上することが分かった (図 10)。

“光触媒-ACF” や “光触媒-尿素担持 ACF” (図中の “TiO₂-ACF” や “TiO₂-尿素担持 ACF”) は共

に NO 通気開始から徐々に NO を排出し始め，“TiO₂-尿素担持 ACF”の方が，“TiO₂-ACF”よりも NO の排出が抑えられている。前述したように光触媒から排出された NO₂は ACF を通過する過程で、不均化反応により NO を放出しやすいが、尿素担持 ACF では、NO₂を N₂、H₂O、CO₂に分解する還元剤として作用するため NO の放出がない。

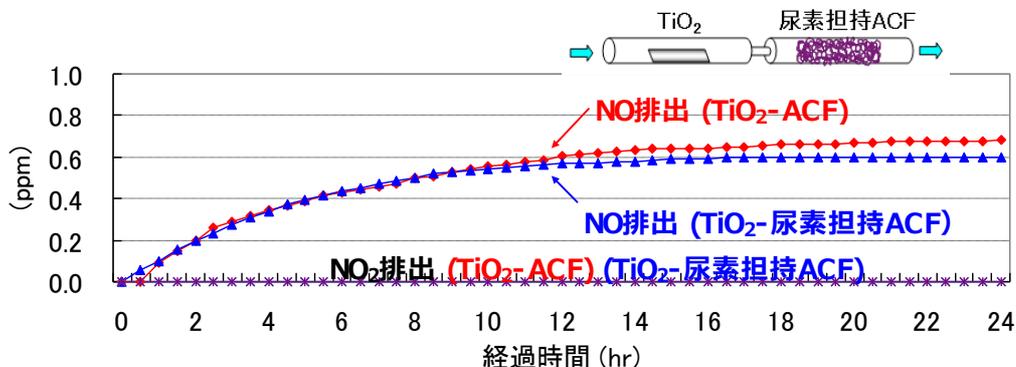


図 10 光触媒-ACF (尿素担持あり, なし) の NO 1ppm 通気試験 (RH:

(2) 野外検証

“光触媒”と“光触媒-尿素担持 ACF”の NO 浄化能力に対する比較試験を太陽光で実施した (図 11)。スリット幅, 約 5mm の円柱状の“光触媒スリット”を内径 φ3.0cm の石英管内に 2cm 長さで充填し, 屋上に設置した。実験室から RH 45~55%のもと, 0.5~2ppm の NO (酸素 21%を含む) を流量 300ml/分で石英管内に導入した。その結果を図 12 (1)に示す。また, “光触媒スリット”の後段に, 2%の尿素を担持した SY-H800 (0.100g)を充填した内径 φ0.8cm のガラス管を接続した時の結果を図 12 (2)に示す。

“光触媒”単独の場合 (図 12 (1)), 太陽光を受け, NO の一部が NO₂に変換された後, 不完全酸化により NO₃まで変換されずに NO₂として排出される現象が確認できる。一方, “光触媒-尿素担持 ACF”では, NO₂の排出が完全に抑えられていることが分かる。

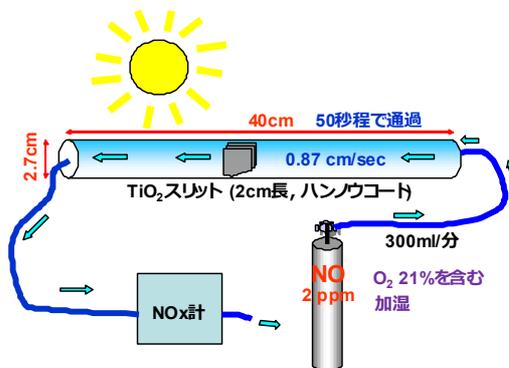


図 11 太陽光による光触媒-尿素担持 ACF の NO 通気試験

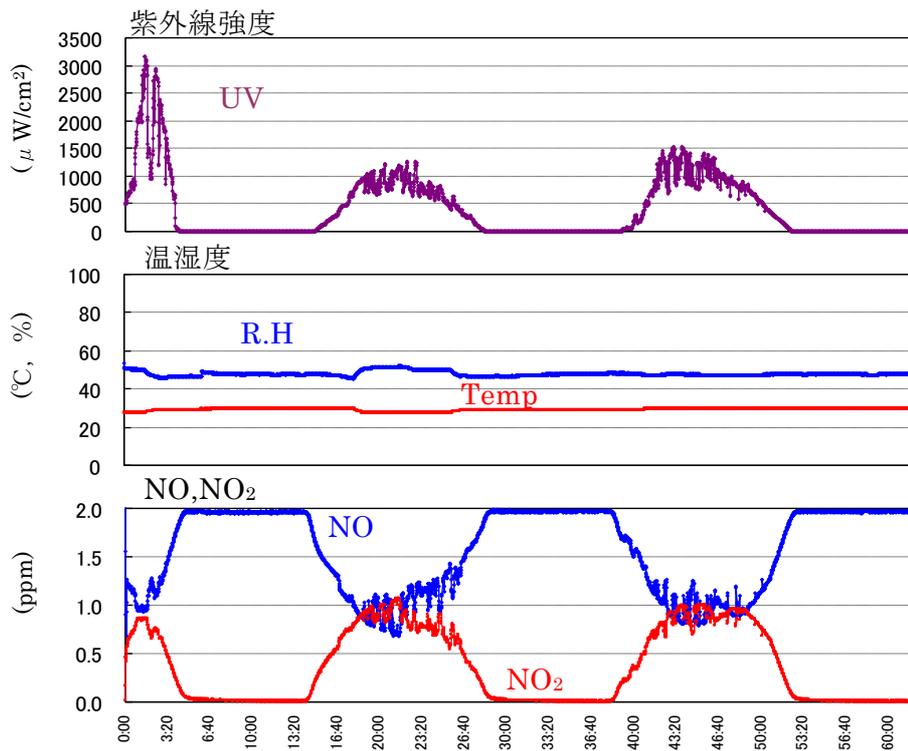


図 12 (1) “光触媒” に対する太陽光のもとでの NO 通気実験 (R.H : 45～

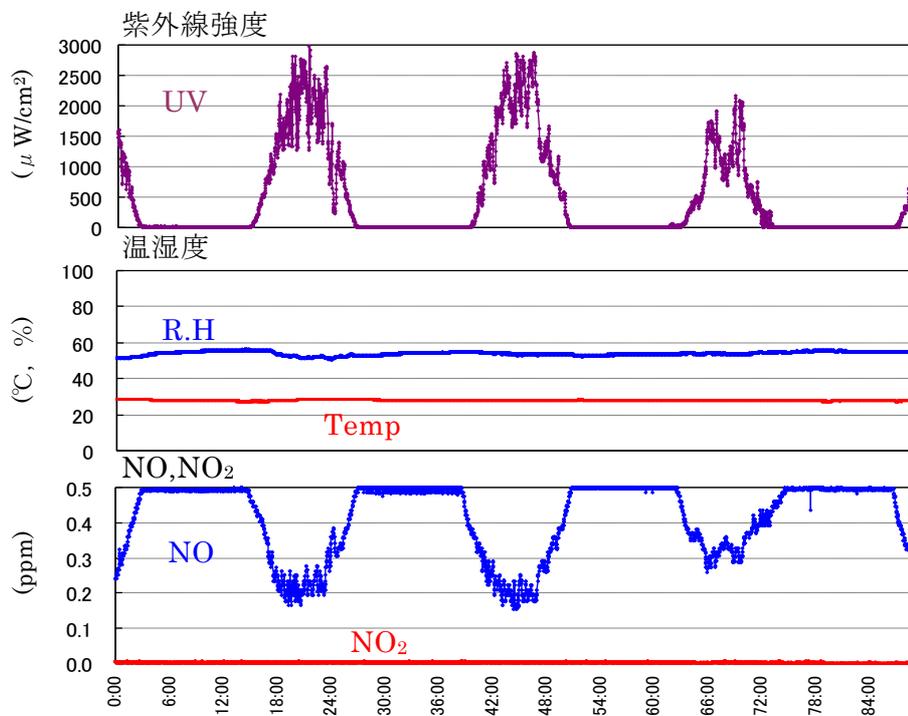


図 12 (2) “光触媒－尿素担持 ACF” に対する太陽光のもとでの NO 通気試験 (RH: 50～55%)

③ 二酸化マンガン粉末と ACF の併用

SY-H800 (ACF) の 0.100g と二酸化マンガン(MnO_2)粉末の 0.100g を写真 4 に示す。両者を混合した時, “Mn 混合 ACF” の混合率 50w/w%である。SY-H800 に対する二酸化マンガン を 12.7~30w/w%の任意の割合で混合し, 内径 0.8cm のガラス管に充填長 2.5cm で充填した。RH 0%のもと, 0.5ppm あるいは 2ppm の NO ガスを流量 300 ml/分 (線速度 6.8m/分) でガラス管内に通気させた。その結果を図 13, 図 14 に示す。ACF に混合する二酸化マンガン粉末の割合が増えるほど, NO 浄化能力は高くなるのが分かる



写真 4 ACF, MnO_2 (各 0.100g)

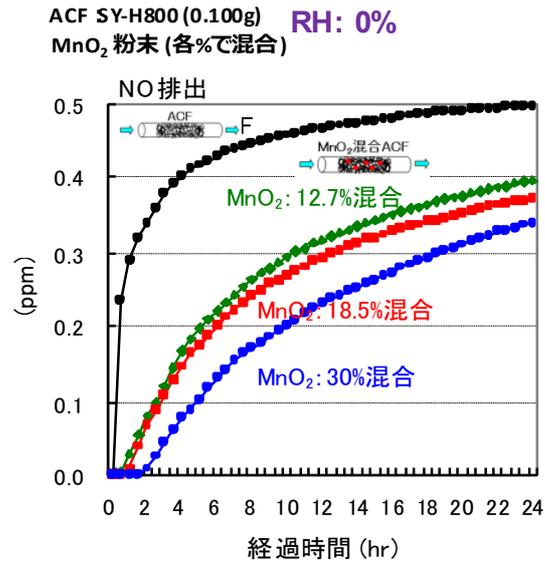


図 13 各混合比の “Mn 混合 ACF” に対する NO 0.5ppm 通気試験 (RH:0%)

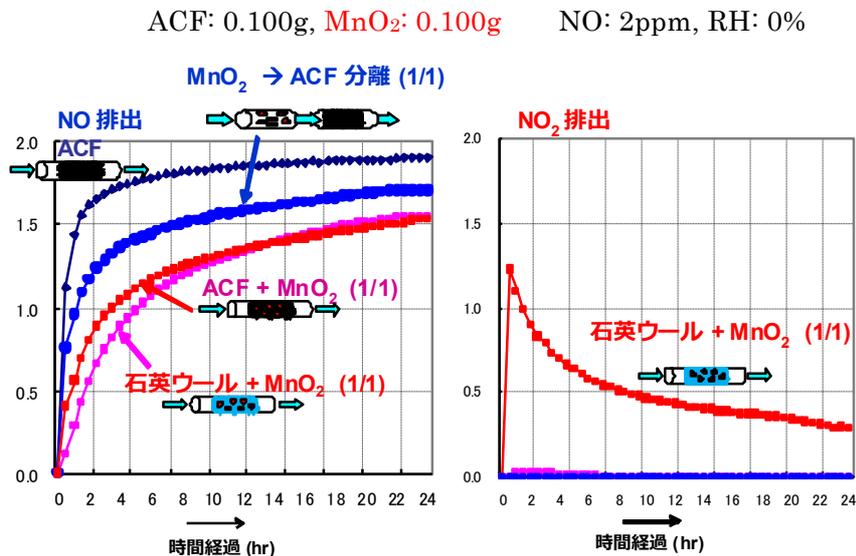


図 14 二酸化マンガン粉末の単独および ACF との併用による NO 浄化能力

④ 酢酸マンガン水溶液から調整

10~50%の酢酸マンガン水溶液に含浸, ろ過後, 焼成して担持した SY-H800 (“Mn(1)担持 ACF”) の吸着曲線を, ACF 単独の場合と比較して図 15 に示す。担持割合 3.7w/w%から 11.3w/w%へと増

加するにつれて NO 浄化能力は概ね向上し、34w/w%では低下した。ACF 単独の場合、NO は速やかに排出され始め、通気開始から 2 時間目で浄化率は約 20%に低下した。これに対し、酢酸マンガ
ン担持 ACF (“Mn(1)ACF”) の担持率 11.3w/w% (図中 “No.4” 参照) では、2 時間経過時でも約
50%の NO 浄化能力を維持していた。

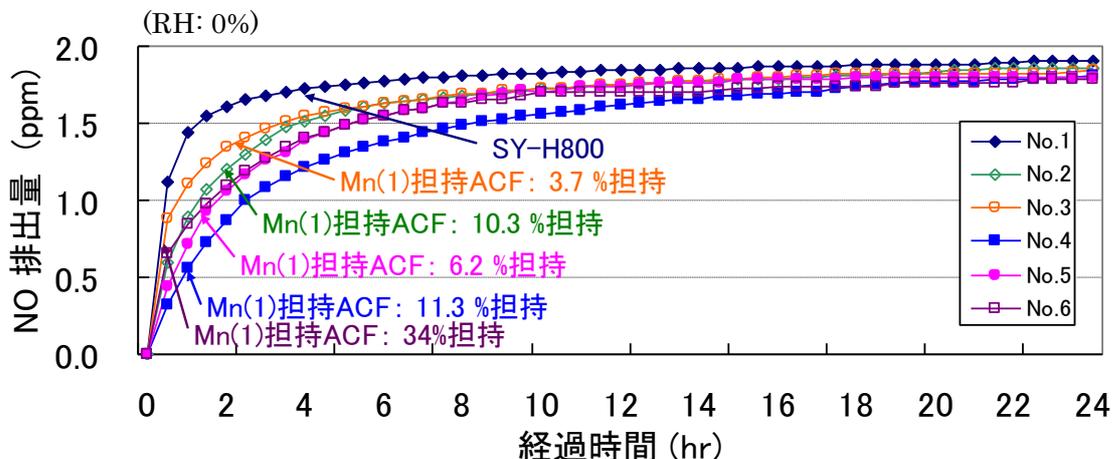


図 15 “Mn(1)担持 ACF”の NO 2ppm 通気試験 (RH: 0%)

酢酸マンガ
ン水溶液から調整した “Mn(1)担持 ACF” と NO 浄化能力を比較するため、それぞれの
担持率と同じ割合で二酸化マンガ
ン粉末を ACF (SY-H800) に混合した “Mn 混合 ACF” を調整
した。これらは、内径0.8cm のガラス管に充填長 2.5cm で充填し、0.5 ppm の NO ガスを RH 0%、
流量 300 ml/分 (線速度 6.8m/分) で通気させた。その結果を図 16 に示す。

図に示すように、酢酸マンガ
ンの担持量が増えると NO 浄化率が上昇していることが分かる。

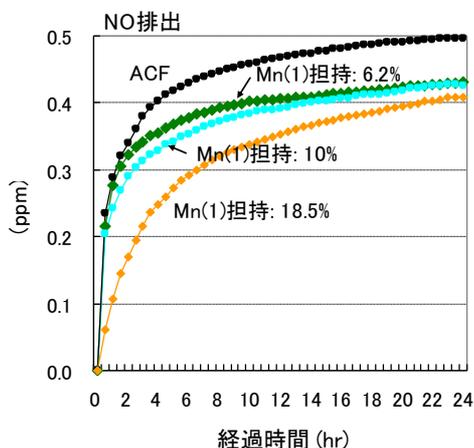


図 16 マンガン担持 ACF による NO 2ppm 通気試験 (RH: 0%)

⑤ 硝酸マンガ ン水溶液から調整

硝酸マンガ
ンを 6.8%担持した 0.100g の SY-H800 (“Mn(2)ACF”) を内径 ϕ 0.8 cm のガラス管に
充填長 2.5 cm で充填し、RH 0%、2 ppm の NO ガス (O_2 濃度 21%を含む、 N_2 ガスより調整) を
300 ml/分 (線速度 6.8m/分) で通気させた。その結果を図 17 に示す。比較のために、酢酸マンガ
ンを 6.2%担持した ACF (“Mn(1)ACF”) の結果も合わせて図中に示す。硝酸マンガ
ン担持 ACF
 (“Mn(2)ACF”) は、ACF 単独や酢酸マンガ
ン担持 (“Mn(1)ACF”) と比べて NO 浄化能力が高い

ことが分かる。

硝酸マンガンの効果を最大に引き出すため、ACFの焼成温度を800℃（“SY-H800”）から、700℃に変えた“SY-H700”および他のACFであるOG7Aを600℃で焼成した“OG7A-H600”について二酸化マンガ粉末との混合、硝酸マンガンを担持を行い、NO浄化能力を試験した。その結果を図18に示す。RH0%のもと、“OG7A-H600”では、NO浄化能力が著しく向上していることが分かる。

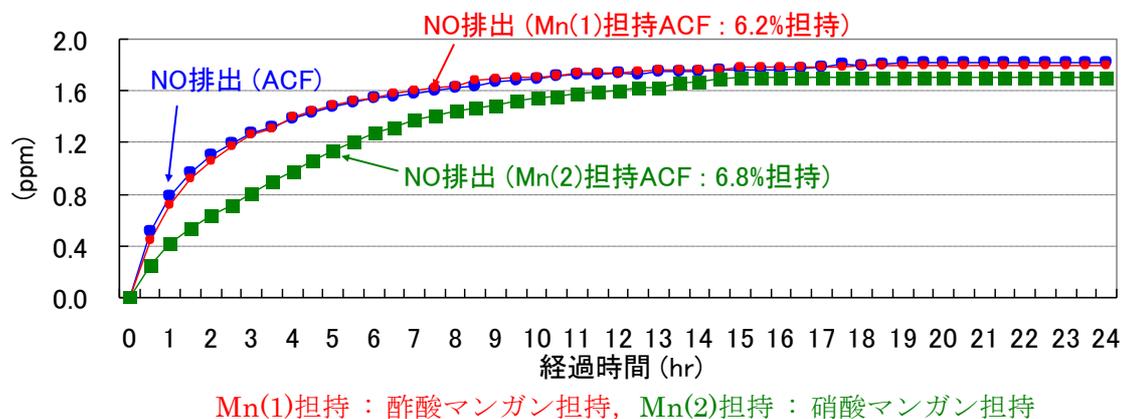


図 17 各マンガ水溶液から調整、担持した ACF の NO 2ppm 通気試験 (RH:

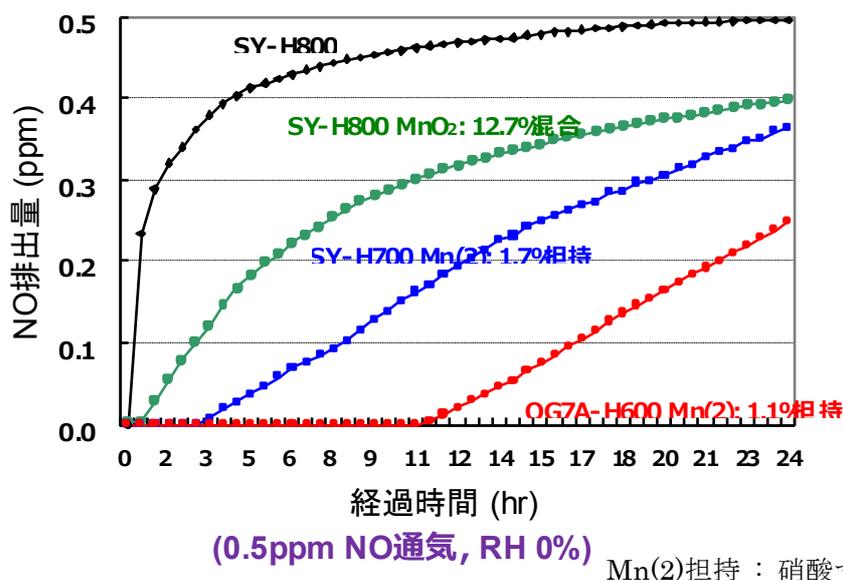


図 18 硝酸マンガンを担持した各種 ACF の NO 0.5ppm 通気試験 (RH: 0%)

3. ACF による浮遊粒子状物質の除去特性の確認

中央分離帯に乾いた ACF ユニートを一週間、設置した。この期間のユニットまわりの水平面角度別風速分布を図 19 (1)に示す。風速を1分間毎に測定した測定期間の全平均値は、1.09 m/secであった。道路沿道の空気が乾いた ACF ユニートを通過することで、浮遊粒子状物質 (SPM) の 12.8%の低下が認められた。このうち、 $2\mu\text{m}$ 以下の微小粒子は 2.3%低下した (図 19 (1)および図 19 (2))。一方、風速の測定期間の全平均値が 1.05 m/sec の時、汚染空気が水に濡れた後の ACF ユニートを通過することで SPM 濃度の 11.9%が低下した。このうち、 $2\mu\text{m}$ 以下の微小粒子は 4.2%低下した (図

20 (1)および図 20 (2)。

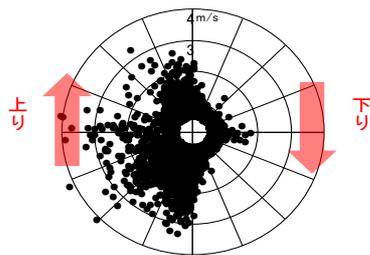


図 19 (1) ACF ユニットまわりの水平面角度別風速分布

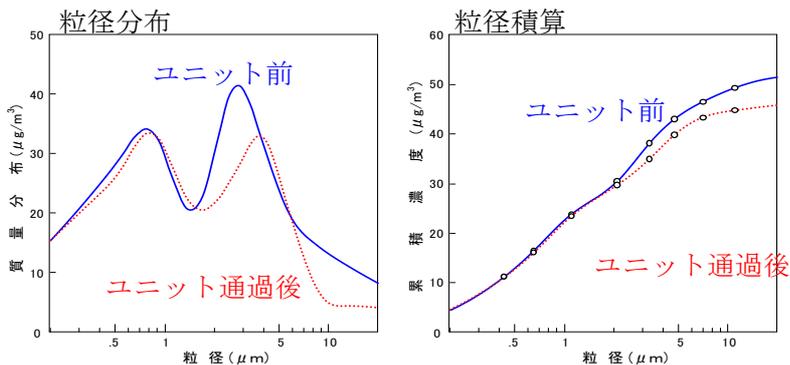


図 19 (2) 乾いた ACF ユニット通過前後の SPM 粒径分布

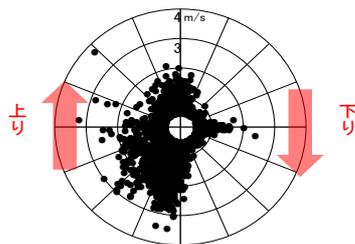


図 20 (1) ACF ユニットまわりの水平面角度別風速分布

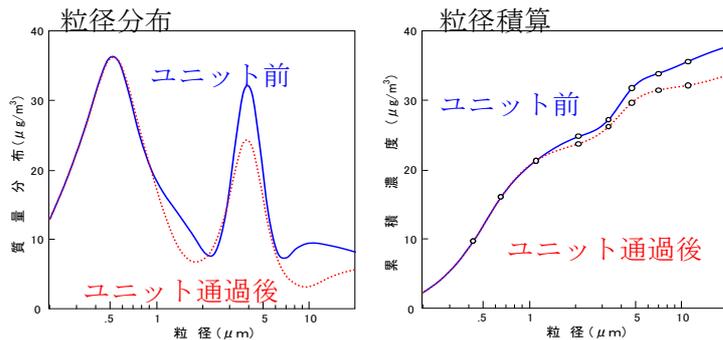


図 20 (2) 水に濡れた後の ACF ユニット通過前後の SPM 粒

4. ACF ユニットのコンパクト化の検討

ACF フェルトは幅 6 cm×長さ 17 cm に裁断した。裁断した切片を 20 枚から 29 枚を重ねて一つの“薄型 ACF ユニット”に成形し、風洞の幅 28cm×高さ 17cm の内部にセットした。“薄型 ACF ユニット”のサイズは幅 28cm×高さ 17cm×奥行き 6cm である。“薄型 ACF ユニット”と比較するため、SY-H800 の 8mm 厚フェルト 1 枚に対して、風速を変化させながら、面に垂直方向の通風性、

風の方向

RH

Temp

差圧と NO_x 浄化率を測定した。ユニット前後の NO_x 濃度の測定は、1 台の NO_x 自動測定装置を利用して、ユニット前の NO_x 濃度を 5 分間測定した後、電磁弁で自動的に切り替えてユニット通過後の NO_x 濃度を 5 分間測定する方法で連続測定した。その結果を温湿度と共に図 21 (1), 図 21 (2) に示す。図 21 (2) に示すように、実験開始後の風速 0.6m/sec の時、ユニット通過風速は 0.15m/sec、差圧は 37~39pa であった。この時の NO 浄化率は約 60% であった。風速が 1 m/sec と速くなると、差圧は約 100 Pa となり、NO 浄化率は数% 程度であった。

図 21 (2) フェルト面の通過前の風速と差圧、通過風速との関係

ACF 後

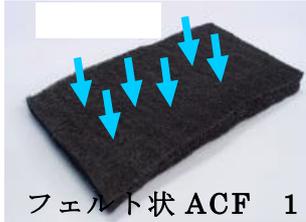
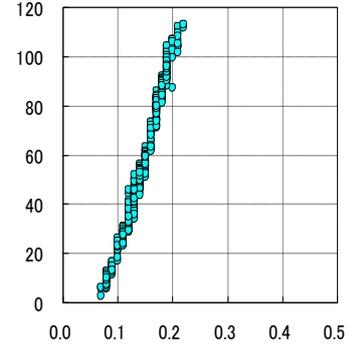
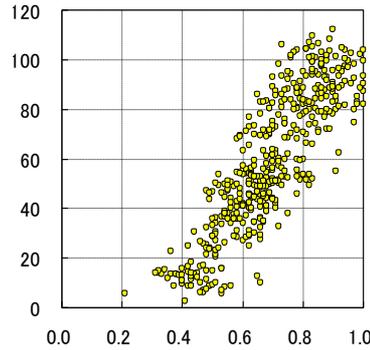
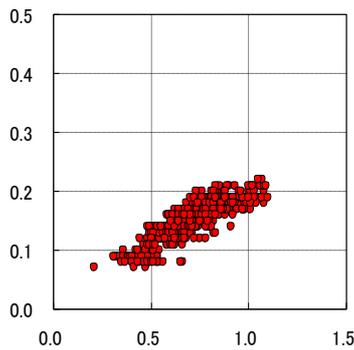
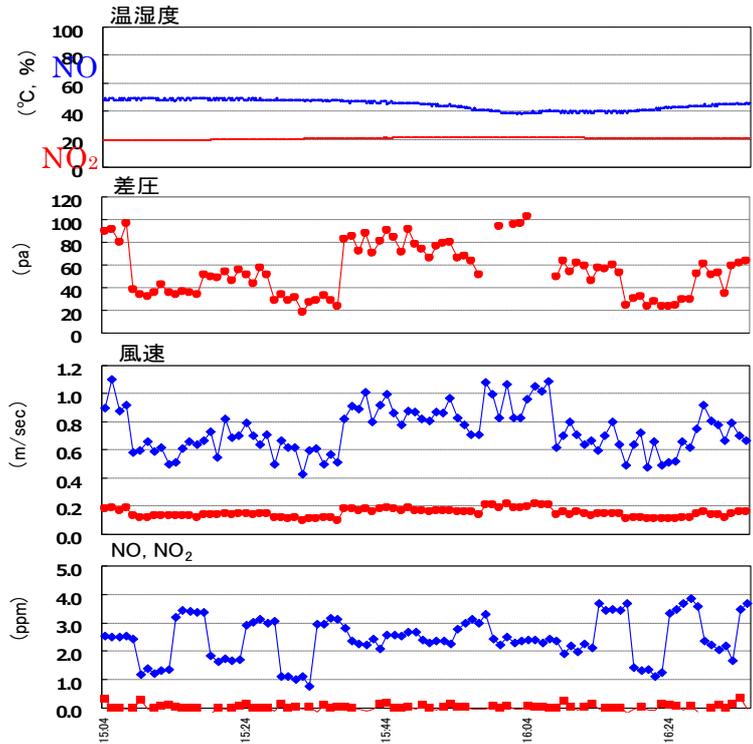
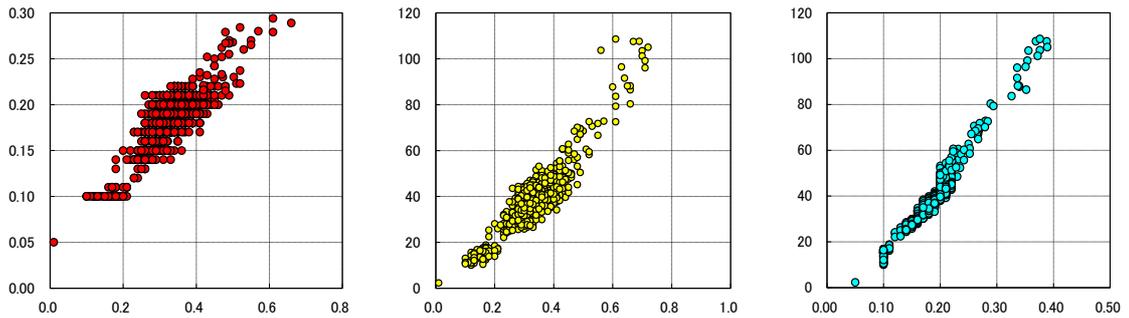
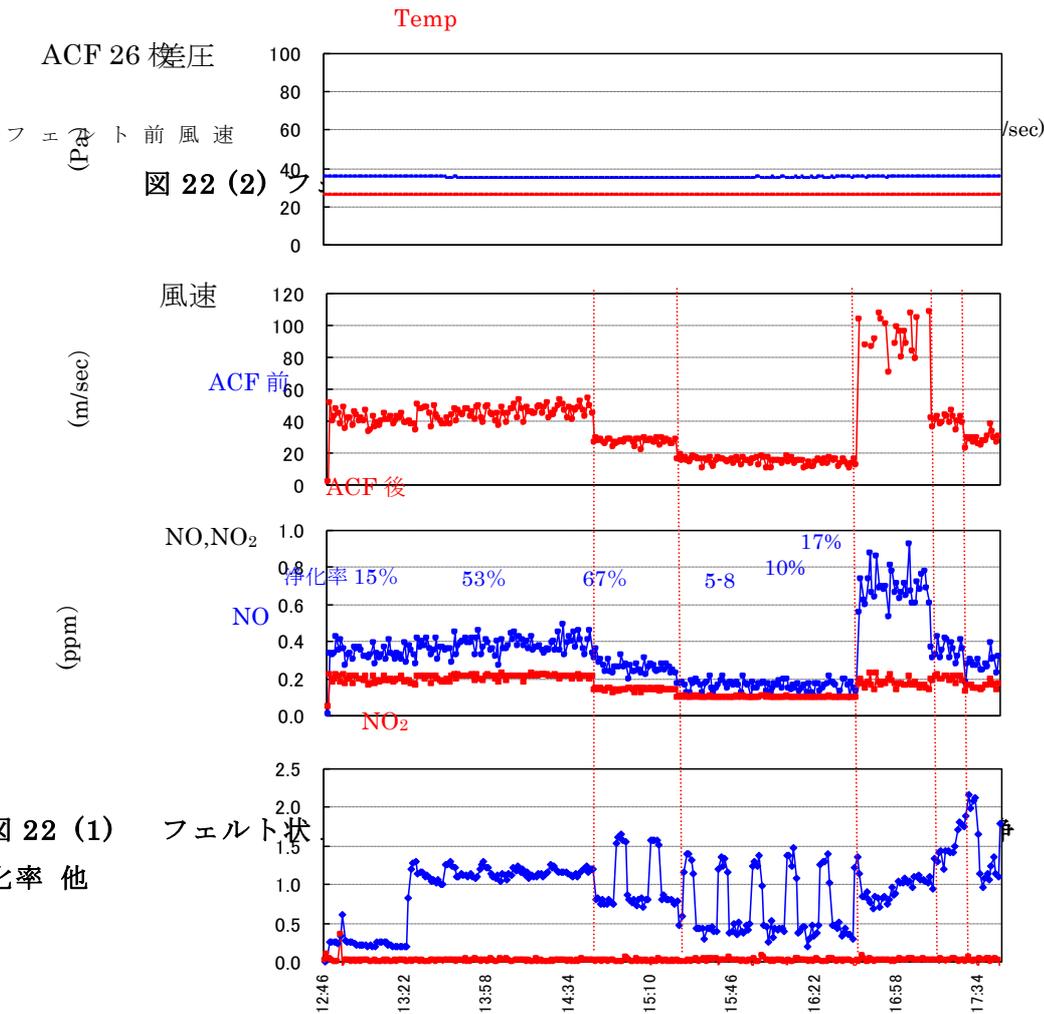


図 21 (1) フェルト状 ACF 1



また、幅 6cm×長さ 17cm のフェルトを何枚も重ねたユニットを作り、そのフェルト断面方向から風を送った。重ねるフェルトの枚数は 20 枚、23 枚、26 枚、29 枚で試験した。風速を変化させながら、各ユニットの差圧、NO_x 浄化率を温湿度を測定した。1 例として、フェルト 26 枚の時の測定結

果を図 22 (1), 図 22 (2) に示す。



5. NO_x 浄化能を最大限に引き出す ACF ユニット配置 (シミュレーション)

(1) パネル型とスリット型モジュールの設定

通風性の良いスリット型ユニットに対する今までの NO_x 除去特性をもとに NO_x 除去反応特性および流れに対する抵抗特性を決定した。このユニットの流れに対する抵抗特性 ($\bar{R}_c = \gamma \rho R_c$, 後述)

はテフロン舎内で内径 2.7cm φ の円筒管に ACF を一定密度で充填し、流速を変化させながら沿道大気を通気し、差圧を測定した室内実験により、

$$(\text{パネル型ユニット}) \bar{R}_c = 3700 \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

と決定した。また、この円筒管での通気実験により得られた NO_x 浄化率から、NO_x 除去反応速度係数（後述）を、NO_x についての一次反応を仮定して、

$$k_c = 1 \sim 3 \text{ s}^{-1}$$

と定めた。ACF は NO₂ 除去の性能の方が、NO 除去よりもはるかに優れているが、環境基準値は NO₂ に対して定められており、また NO は環境大気中で速やかに NO₂ へ酸化されるため（主として、環境大気中のオゾンによる酸化）、ACF の除去能を評価するために NO_x (=NO + NO₂) に対する除去性能を評価した。通気性をよくすることは、NO_x と ACF の接触時間を短くすることにつながり局所的な除去能率は落ちるものの道路上の汚染空気を速やかに処理できることが期待される。通風性を抑えて NO_x 除去反応速度係数を大きくしたユニット（例えば、繊維状 ACF を緻密に充填した構造のユニット）、逆に除去反応速度係数を少し犠牲にして通風性を上げたユニット（主に板状スリット構造のユニット）は、それぞれに適した設置法があると考えられる。

スリット型のユニットは、福岡市博多区内の道路分離帯に設置したテフロン舎内に設置し、沿道大気を取り込むことで、ユニットの通風性と NO_x 除去特性の実験を繰り返し、スリット長、スリット幅、フェルト厚などのパラメーターによる除去性能基礎データを得た。通過風速が遅い（汚染空気と ACF 接触時間が長い）ほど NO、NO₂ ともに除去率が上がることで、NO₂ の除去率は常に高く安定しているが、NO の場合は相対的に低く、また相対湿度が高いほど浄化率が低くなる現象が認められた。環境大気中では一般に共存するオゾンのため NO は速やかに NO₂ へ酸化される。そのため、除去効率を論じるときは、NO_x (=NO + NO₂) について論じるべきと考える。汚染空気と ACF との接触時間に対する NO_x 除去率のプロットから、後述の NO_x 除去反応速度係数は、 $k_c = 1 \text{ s}^{-1}$ 程度と計算できる。別途に行なったユニットの通風時の圧力損失と通過風速の関係から、後述の流れに対する抵抗係数 $\bar{R}_c = 400 \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 程度と推定された。

(2) ACF フェンスによる沿道 NO_x 濃度削減の評価

ACF ユニットの基礎性能（流れに対する抵抗特性および NO_x 除去の反応特性）を組み込んだ数理モデルにより ACF フェンスの沿道 NO_x 濃度の削減効果を推定した。ACF フェンスの設置にあたっては、道路の両端に計 2 枚設置する場合、分離帯などに 1 枚フェンスとして設置する場合が基本になると考えられる。この 2 枚フェンスと 1 枚フェンスの場合について、ACF ユニットの特性値（ \bar{R}_c および k_c 値）を用いて、沿道大気中の NO_x 濃度がどの程度削減できるのかを数理モデルにより評価した。図 23 に設定した道路およびフェンスを示す。10m 幅の道路端に高さ 4m の ACF フェンスを 2 枚設置することを想定している。“1 枚フェンス”は風上側フェンスを取り除いて 1 枚フェンスとしたケースである。なお、いずれのケースでも、汚染物質の排出は一律な体積源として行なわれると仮定し、道路表面から高さ 1 m までの格子点で、 $6.7 \times 10^{-8} \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ の一定速度で排出されると仮定した。なお、拡散方程式は線形方程式であるため、この排出速度を定数倍すれば、計算濃度も同じく、以降に示す結果を定数倍して得られる。

面積を減らすことを考えて、有限長さの ACF フェンスの設置・非設置を繰り返すこと、フェンスの高さを 2m にするなど ACF フェンスの設置面積を変えることが濃度場にどう影響するかについて

図 23 計算領域 (左: 3次元空間. 右: X-Z 断面)

風上側の領域端から 10 m の位置に幅 10 m の道路を設置. 高さ 4 m (標準) のフェンスを道路両側に隙間なく置く. 領域左端の境界(x=0)での導入風向は x 軸に平行であり, 風速は地面から高さ 2m で約 1.0 m s⁻¹ である.

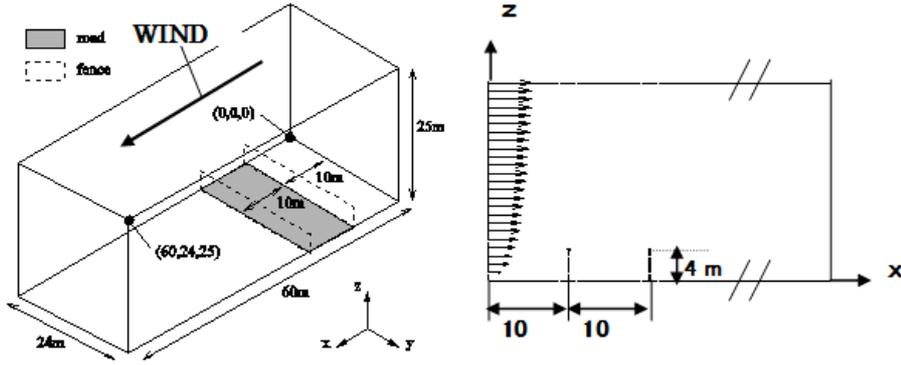
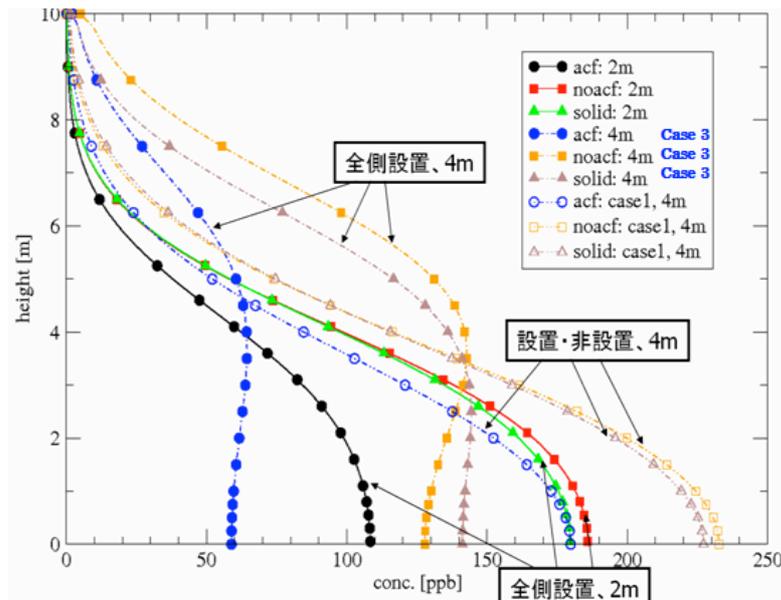


図 24 風下側道路端から下流方向 10m での NO_x 濃度の鉛直分布

なお, 本項の例では道路端に隙間無く ACF フェンスを置くことを仮定しているが, 次項で ACF の高さを 2m にするなど ACF フェンスの設置面積を変えることが濃度場にどう影響するかについても検討した。その結果, ACF フェンスによる NO_x 除去を効果的に行なうには, フェンスによる閉鎖空間を道路上に作りそこで形成される循環流等を利用することがよい。したがって, ACF 使用量の削減が必要である場合, 例えば, 道路沿いに高さは元と同じで短い長さの ACF フェンスを間隔をおいて並べるよりは, 高さを半分にしても連続的に, 同じ面積の ACF フェンスを並べるほうがよいと推定された。

道路両側にフェンスを 2 枚設置したケースについて NO_x 濃度を比べることにより, ACF 量の半減がどの程度 NO_x 濃度に影響するかを図 24 に示した。



図中の, “全側設置, 4m” (Case 3)は道路両端に高さ 4m のフェンスをすきまなく連続的に設置すること

を意味している。また、“全側設置, 2m”は高さ 2m のフェンスを両端に連続設置, “設置・非設置, 4m”は高さ 4m, 幅 4m のフェンスを 4m おきに道路両端に設置することを意味している。“solid”は通風性のない固体壁, “no-acf”は通風性があるが NO_x 除去活性の無いフェンス, “acf”は通風性を持ちかつ NO_x 除去活性を持つフェンスを表している。

図は風下側道路端から 10m 下流での NO_x 濃度の鉛直分布を表している。図中, “全側設置, 4m”としたものが道路両側にすきまなく高さ 4m の ACF フェンスを設置した場合(CASE3)であり, “設置・非設置, 4m”としたものが CASE1 である。また, “solid”が通風性の無い固体壁を, “no-acf”は, 通風性はあるが ACF のような NO_x 除去性能がない通風壁を意味している。“acf”は通風性がありかつ NO_x 除去特性ももつ ACF フェンスを表している。さらに, 図には, ACF 使用量を CASE 1, 2 の “全側設置, 4m”に対して 50%に減らし, 高さ 2m のフェンスとして道路両端に 2 枚設置した場合 (“全側設置, 2m”)についても示している。

図よりいくつかの点が推測できる。まず,

(1) 道路の両端に ACF フェンスを 2 枚設置する “全側設置”の場合, 高さ 4m の “全側設置, 4m”の場合の方が, ACF による NO_x の除去効果がなかったとしても, “設置・非設置, 4m”によりフェンスに切れ目がある場合より濃度ははるかに低くなること示されている。これは, 全側設置の場合, 道路空間内の汚染物質の上方への拡散が強化されることによりフェンス風下側での地上付近の濃度が相対的に低くなるためと考えられる。

(2) ACF による NO_x 除去効果がない “全側設置, 2m”を設置した場合と, ACF 化学活性があるフェンスを “設置・非設置, 4m” (まばらに配置) の場合と比べた時, 地表付近の NO_x 濃度は殆ど同じである。

(3) 道路の両側に 2 枚のフェンスが連続して設置されることにより, 道路空間内には鉛直面内に循環流ができると同時に道路より上流側からの大気流れは道路を挟むフェンスを乗り越えて行くように上向きに方向を変える。この循環流とフェンス越え上向き流れにより道路内の汚染物質は上方への移流・拡散が強められ, 図 24 に示すように ACF の NO_x 除去効果がないフェンスを設置した場合でも “全側設置, 4m”の方が “設置・非設置, 4m”の繰り返しケースより低濃度となると考えられる。

(4) “全側設置”の場合も ACF フェンスを設置するなら地表面付近の NO_x 濃度は 60ppb と大幅に減少する。結局, 図の結果からは, 4m 高さの ACF フェンスを設置・非設置と繰り返して ACF 量の 50%削減を図る場合, 濃度は 180ppb, “全側設置”にした場合は 60ppb となる。すなわち, ACF 量の半減はコストに対する NO_x 濃度の削減効率が悪く, 不適切といえる。

(5) 一方, 同じ ACF 使用量の半減であっても, 高さ 2m の ACF フェンスを道路両側に設置する場合は, 地表 NO_x 濃度は 110ppb であり (図 24 参照) Case 1 の ACF フェンスの 180ppb よりもはるかに NO_x 濃度が低い。

(6) 以上より, ACF フェンスによる NO_x 除去を効果的に行なうためには, フェンスによる閉鎖空間を道路上に作りそこで形成される循環流等を利用することがよい。したがって, ACF 使用量の削減が必要な場合, 例えば, 道路沿いに高さは元と同じで短い長さの ACF フェンスを間引きして並べるより, 高さを半分にしてでも連続的にある程度の長さのあるフェンスを並べるほうがよいといえる。

今までの室内, 野外, 風洞における ACF フェンスユニットを用いた実験で得られた二つのパラメータを道路沿道の流れ, ポーラスなフェンスを通過する流れ, ACF との接触により除去される効

果を含んだ物質拡散等の方程式に組み込み、ACF フェンスが実際の場に置かれた時の NO_x 濃度の減少を総合的に予測する方法を開発し、現実に道路端に ACF フェンスを設置した場合の沿道 NO_x 濃度の削減効果、設置の仕方による削減率の違いを明らかにした。具体的には、道路両端にフェンスを設置した 2 枚フェンスの場合および分離帯等に設置する場合を想定した 1 枚フェンスの場合等について検討し、1 枚フェンスの場合と 2 枚フェンスの場合では、ユニットを選択する場合に考慮すべき特性値（通風性の良し悪し）の選定に注意が必要であることを示した。また、ACF フェンスを設置することによって作り出される流れ場に基づく高濃度箇所を積極的に除去に利用できる設置法が優れていることを示した。いずれにしても、1 枚フェンス、2 枚フェンスいずれも、それぞれの場合について、除去速度係数 $k = 1 \text{ s}^{-1}$ という低い側の推定値を用いたとしても、沿道環境の NO_x 濃度を約 30～40%削減できることを示した。さらに、コストを考慮して ACF フェンスの設置面積を減らす方法を検討した。その結果、例えば、ACF フェンス面積を 50%削減する場合、フェンスの高さを変えないで道路両側での設置、非設置を繰り返して ACF 面積を半減するよりは、フェンス高さを半分にして両側で連続設置するほうが有利であることを示した。

以上、この研究全体の成果は以下のようにまとめられる。

優れた NO_x 除去特性を持ち、繊維状である ACF の素材を生かし、通風性を持たせたフェンスのプロトタイプ（スリット型、パネル型ユニット）を作成した。また、このフェンスの設置法を工夫することにより、ランニングのためのエネルギー使用なしに自動車起源の沿道 NO_x 濃度を 30～40%程度削減できる可能性を示した。

【調査の成果】

(1) 光触媒技術による NO 浄化能力の向上(室内実験)

光触媒を塗布した切片を石英管内に装填し、石英管内に低濃度 NO ガスを通過させ、紫外線ランプ照射による実験を行なった。NO ガス中に酸素を 21%混合し、相対湿度を変化させることで野外の大気空気と同じ状況を模擬した。その結果、NO を通気した光触媒の後段から、NO₂ が排出されることを確認できた。加湿状況下で NO₂ の排出量が顕著に増加することが分かった。排出された NO₂ は、その後段に ACF を装着することで捕捉できた。ACF の代わりに尿素担持 ACF を装着することで、NO 浄化能力はさらに向上することが分かった。

(2) ACF に二酸化マンガン粉末の混合、マンガン担持 ACF による NO 浄化能力の向上(室内実験)

ACF に二酸化マンガン粉末を任意の割合で混合し、相対湿度(RH) 0%の NO ガス(酸素 21%を含む)を通気させた。その結果、ACF 単独の場合よりも NO 浄化能力が向上することが分かった。混合割合が多いほど NO 浄化能力は向上した。さらに、ACF を酢酸マンガン水溶液あるいは硝酸マンガン水溶液に含浸、ろ過後、不活性ガス中で焼成することでマンガン担持 ACF を調整した。その結果、硝酸マンガンから調整、担持した ACF において、RH 0%のもと、NO 浄化能力に著しい向上が認められた。担持率を変化させた結果、1～2 w/w%の焼成マンガンの担持であっても NO 浄化能力は高かった。この結果は、二酸化マンガン粉末を ACF に 30w/w%で混合した結果よりもよかった。さらに ACF の種類および焼成温度を変えて、100 通りほどの実験を行なった結果、OG7A-H600 の ACF で NO 浄化能力は飛躍的に向上することが分かった。今後、硝酸マンガン担持については、実際の環境大気に合わせた湿度状況下での NO 浄化能力を試験する。

NO 浄化の反応メカニズムを探り、最適な ACF 種の選択、最適な Mn 担持率を決定し、実用化に向けていきたい。

(3) ACF による浮遊粒子状物質の除去特性の確認

現行の ACF ユニットによる SPM（浮遊粒子状物質）の削減効果について検証した。ユニットを中央分離帯内に設置し、ユニット通過前後の SPM 濃度および粒径分布をローボリウムアンダーセンサンプラーにより測定した。その結果、乾いたユニットを通過した空気中の SPM 濃度は 13%減少した。この時、1~2 μ m 領域の粒子は重量濃度として全 SPM 粒子の 1.4%減少（1~2 μ m 粒子の 2.3%減少）、2~10 μ m 領域の粒子は全 SPM 粒子の 11.6%減少（2~10 μ m 粒子の 26.1%減少）した。一方、ユニット内の ACF が水に濡れた状態では、ユニットを通過した全 SPM 濃度の 12%が減少した。この時、1~2 μ m 領域の粒子は全 SPM 粒子の 2.7%の減少（1~2 μ m 粒子の 4.3%減少）、2~10 μ m 領域の粒子は全 SPM 粒子の 9.3%（2~10 μ m 粒子の 23.4%減少）の減少が認められた。

(4) NO_x 浄化能を最大限に引き出す ACF ユニット配置（シミュレーション）

高さ 4 m の ACF フェンスの場合、同じ ACF フェンス面積を使用したとしても、設置と非設置を繰り返す不連続なフェンスよりも、フェンスに切れ目がない連続フェンスの方が周辺 NO_x の削減効果は大きい。例え、道路沿いに、高さは元と同じで短い長さの ACF フェンスを一定間隔で間引きして並べるより、同じ面積の ACF フェンスを高さが半分であっても連続的に並べるほうがよいといえる。

例え、道路の両側のフェンスに ACF が充填されていなくても、通風性が低いフェンスを連続して設置した方が道路内空間の NO_x 濃度は削減されやすい。この理由は、道路両側にフェンスを設置することで道路空間内には鉛直面内に循環流ができるためである。それと同時に道路より上流側からの大気流れは道路を挟むフェンスを乗り越えて行くように上向きに方向を変えるため、この循環流とフェンス越え上向き流れにより道路内の汚染物質は上方への移流・拡散が強められるためである。この時、フェンスに ACF が充填されていれば道路空間内の NO_x 濃度はさらに減少する。

以上のようにフェンスの設置法を工夫することにより、ランニングのためのエネルギー使用なしに自動車起源の沿道 NO_x 濃度を 30~40%程度削減できる可能性を示した。

【今後の課題】

NO_x 浄化効率の高い ACF ユニットの作成および検証

光触媒し、ACF の前段として使用する方法が考えられる。例えば、ACF ユニットに高い NO 浄化能力をもたせる方法として、図 25 (1)および図 25 (2)に示すように、ユニットの前段に板幅が約 2cm、スリット幅が約 1 cm の光触媒を塗布したスリットを取り付ける方法を考えている。もちろん、スリットに二酸化マンガン粉末を塗布することも考えられるが、道路沿道で NO_x 濃度が高い時の自然風の風速は 0.1~0.7 m/sec であるから、この風速に対して、スリット長 2cm 程度で NO がどの程度まで酸化に寄与できるのかが鍵となる。現行の ACF ユニットでは、ユニット正面からの風に対して、40~50%の風が抜ける。しかし、自然風はさまざまな方向から吹いてくるため、このユニットを実際に道路沿道に施行した結果、ユニットを通過する風速は、ユニット直前の風速に対して約 20%の風速であった。自然風 0.1~0.7 m/sec の約 20%の風（風速 0.02~0.14m/sec）がユニット内を通過することが予測できる。

(1) 二酸化マンガン塗布

二酸化マンガン粉末は、ACF と混合使用することで、高い NO 浄化能力をもつことが分かってきた。しかし、その粉末は飛散しやすい。そのため、二酸化マンガン粉末は、ACF と混合する方法ではなく、ACF 前段のスリットに塗布する方法あるいは、写真 5 中の“(1)”に示すように、ユニット内の ACF 間の金網の波板上に塗布する方法が検討できる。現行の ACF ユニットの前段に光触媒や二酸化マンガン塗布を併用して ACF と光触媒塗布スリットが併用タイプを検討してみたい。すなわち、写真中の“(2)”に示すように、金網波板を光触媒で塗布する方法、あるいは写真中の“(3)”に示すように、光触媒と二酸化マンガンと同時に塗布する方法が検討できる。一方、ACF に対しては、微量の二酸化マンガン ACF 内に担持する方法や尿素を担持する方法が検討できる。

道路沿道に設置した ACF フェンス（ユニット群）に対して、汚染空気は ACF ユニット内を最短距離でワンパス通過する以外に、ユニット間を斜めに吹き抜ける風あるいはフェンス表面をなぞることが発生した。酸化後、自然風によるユニット前後の NOx 浄化能力と周辺 NOx の削減効果を、実測値とシミュレーションを使って把握することが重要である。

