

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等で、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（ NO_2 ）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 NO_2 浄化率は高く、周辺大気の NO_2 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おり、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。室内実験及び屋外での自然風に対する試験結果をもとに、 NO 及び NO_2 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、その実証化を行うことを目的としている。

【調査の方法】

平成 20 年度

ACF ユニットの NO 浄化能力の向上を図るため、ACF の前段に光触媒（二酸化チタン： TiO_2 ）を併用することで、光触媒による不完全酸化を利用する方法、及び ACF に二酸化マンガン粉末を混合する方法、あるいはマンガン担持法を検討した。一方、ACF フェンスの設置による周辺 NO_x の削減効果のシミュレーションを行った。さらに、ACF ユニットによる粒子状物質（PM）の除去特性の確認を行った。

1. 光触媒技術による NO 浄化能力の向上（室内・野外実験）
2. 二酸化マンガン粉末を混合した ACF あるいはマンガン担持 ACF による NO 浄化能力の向上
3. ACF による PM の除去特性の確認
4. ACF と大気汚染空気との接触効率の高いユニット形状の設計（数値計算）

平成 21 年度

1. 光触媒

- （1）光触媒による NO_x の不完全酸化の検証
- （2）光触媒の NO_x 浄化寿命と再生

2. 光触媒と ACF の併用

(1) 光触媒+ACF

(2) 光触媒+尿素担持 ACF

3. “光触媒+尿素担持 ACF”の問題点とその解決

(1) 降水が期待できない場所に長期間放置した光触媒の NO_x 浄化効果

(2) 光触媒の NO 酸化に関与する成分の検証

平成 22 年度（本年度）

ACF は NO₂ の浄化能力が高く、NO の浄化能力が低い。そのため、ACF の前段に光触媒を併用することで、光触媒により NO が NO₂ に不完全酸化されて生成する現象を利用し、光触媒の後段に ACF を使用することで ACF の NO 浄化力の向上が可能であることが分かった。

今回、製造コストが安く NO 浄化能力の高い光触媒併用型の ACF ユニットの改善と最終設計を行う一方、PM の中でも特に、SPM のユニットによる除去特性についても検証する。

1. 光触媒技術と ACF の併用ユニットの最終設計と長期的な野外実証

今までの研究から、ACF に光触媒を併用することで NO 浄化能力が著しく改善できることが分かった。光触媒は NO を不完全に酸化して NO₂ を放出しやすい。太陽光が弱い場所ではその現象はさらに顕著に観察された。しかし、光触媒に ACF を併用することで、光触媒の不完全酸化を逆に有効に利用できることが分かった。今回、現行の ACF ユニットの光触媒を塗布するだけの簡易型ユニットを製造する。本ユニットは太陽光が強く、かつ降水が当たる場所での使用が前提である。しかし、室内実験の結果から、本ユニットは太陽光が弱く、降水が当たりにくい場所でも長期間、高効率で NO を浄化できることが予測できた。本年度はこのユニットを野外に長期間設置し、自然風による NO_x の浄化特性を観察し、これらの予測を実証する。また、本ユニットにより削減可能な交通台数の予測、実際にユニットをフェンスとして道路沿道に施工する時のコスト、メンテナンスの方法等についても検討した。

2. ACF ユニットの PM 除去特性の実測

乾いた ACF ユニット及び水で濡れた後の ACF ユニットの野外の分離帯内に設置し、粉じん測定装置を用い、自然風に対するユニットの PM（SPM を含む）除去特性を評価した。

3. ACF フェンスによる NO_x と PM 除去特性及び道路沿道の濃度場の評価（シミュレーション）

NO_x とともに沿道大気汚染の主要物質である PM 10、PM 2.5 について、ACF による PM 10、PM 2.5 の除去実験結果をもとに決定した除去速度係数を用い、ACF フェンスが道路沿道の PM 濃度場をどの程度低減できるかを評価し、フェンスの最適設置法を提示する。これにより道路沿道に設置した ACF フェンス周辺の PM 濃度場を評価した。

【実験方法の概要】

1. 光触媒技術と ACF の併用ユニットの最終設計と長期的な野外実証

(1) NO 浄化能力改善の方策

本研究で開発し、道路沿道に設置する ACF フェンスは、板状 ACF スリット構造にしたユニット（縦 50 cm × 横 50 cm × 厚さ 20 cm）を積み上げた構造体である。本ユニットを道路沿道に

施工した場合、自然風のユニット内通気により環境中の NO_2 は容易に浄化できる。しかし、 NO の浄化率は 5～20 % と低い。 NO が ACF との接触時間を 3 秒以上とれるなら、高い浄化率が達成できるがユニットの厚さが薄い (ACF のスリット長が短い) ため、フェンスの厚さは薄く設計する必要がある。現行の ACF ユニットの厚さは 20 cm、内部のフェルト状 ACF のスリット長は 18 cm と短いため、 NO 浄化能力が弱い。ACF の NO 浄化には相対湿度 (RH) も大きく影響を及ぼしており、RH 40～45 % 以上では ACF は大気中の水分阻害を受け NO 浄化能力が大きく低下する。これを補う方法として、図 1 に示すように、二酸化マンガンを光触媒の酸化力を利用し、 NO を NO_2 に変換した後、その NO_2 を後続の ACF により捕捉する方法が検討できる。

我々は一昨年度、ACF に二酸化マンガンを混合あるいは担持する試験を行った。その結果、ACF に対して二酸化マンガンを 30～50 w/w% 混合することで NO を NO_2 に酸化しやすいことが分かった。しかし、ACF に二酸化マンガンを混合したフェンスでは、風によるマンガンの飛散が懸念される。そのため、ACF を希薄な硝酸マンガンの水溶液に 24 時間含浸させた後、乾燥、200～300℃ で 1 時間焼成することで ACF 上に酸化マンガンを 1～2 w/w% 担持する方法を

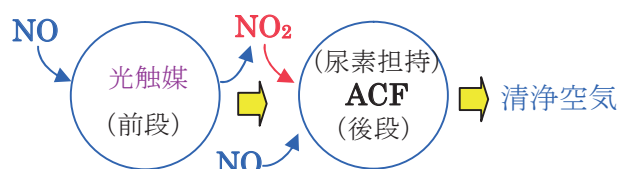


図 1 効率的な NO 浄化機構

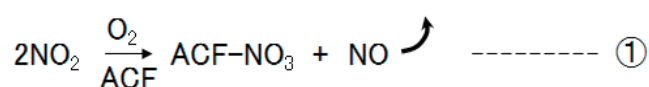
検討した。その結果、RH 0 % のもと NO 浄化能力が飛躍的に改善できた。この改善効果は、ACF に二酸化マンガンを 30～50 w/w% 混合した場合よりも高かった。

しかし、酸化マンガンの担持では相対湿度が 40 % 以上になると NO 浄化能力が著しく低下した。このような湿度上昇による NO 浄化能力の低下に対しては、ACF 種の選定や焼成温度の制御等により ACF の疎水性の向上を図ることで解決できるが、それには数年間の基礎実験が必要となる。そのため、昨年度より ACF に光触媒を併用する方法に絞った検証を進めてきた。

光触媒は太陽光のもと NO_x を酸化しやすい。我々の実験から、 NO と光触媒の接触時間が短い場合、不完全酸化により NO の一部が NO_2 として排出されやすい現象を確認している (図 1)。この不完全酸化は光触媒が新しくても、空気の流れが速く、 NO と光触媒の接触時間が 2～3 秒未満の時や大気湿度が高い時に進みやすい。また、触媒表面の汚れによる活性低下によっても進みやすい。ACF の前段に光触媒を利用することで、排出された NO_2 は後段の ACF に捕捉できる。ACF は NO_2 を捕捉する過程で不均化反応を起こし、 NO_2 の約半分量を ACF-NO_3 として蓄積し、残りを NO として放出する (式①)。この時、ACF を尿素担持 ACF に変更することで NO_2 は窒素ガスと水と二酸化炭素に分解される。そのため、 NO_2 の不完全酸化は起こらず、 NO の放出もない。このように、尿素担持 ACF では、 NO_2 が ACF 上に硝酸として蓄積し難いため、我々の基礎実験から NO_x 浄化寿命が未担持の ACF よりも 6～7 倍長くなることが確認できた。最終的に尿素担持 ACF の NO_x 浄化寿命が尽きるのは、ACF 上の尿素が少しずつ NO_2 との反応により消費されるためである。これに対しては、ACF に希薄尿素水を噴霧することで対処できる。

尿素担持 ACF は ACF の表面積が減少しても NO_2 の捕捉能力についてはまったく問題がない。しかし、 NO は ACF 表面積の減少に伴い捕捉されにくくなるため、未担持 ACF と比べて浄化能力が低下しやすい。ACF 上の尿素と NO_x の還元分解のメカニズムを図 2 に示す。その原因は尿素が ACF 表面に付着することで ACF の表面積が減少し、 NO と ACF 間の接触時間が短くなるためである (図 2 中の (A)、(B))。さらなる問題点は、“光触媒+尿素担持 ACF” のユニットを

野外に施工した場合、尿素が降水により流失しやすいことである。そのため、降水の当たらない場所での施工が前提といえる。一方、光触媒は短期間毎の降水洗浄による再活性化を前提としているため、降水が当たる場所での使用が前提となる。昨年度、我々は、降水が当たらない場所で使用し続けた光触媒は NO_x 浄化能力が消失するものの、NO から NO₂ を放出し続ける現象は衰えにくいことを確認した。この NO から NO₂ の酸化には、触媒表面に蓄積した硝酸が関与している可能性が高いことも分かってきた。すなわち、降水が当たらない場所であっても光触媒は不完全酸化により NO から NO₂ を放出し続けるため、降水が期待できない場所での“光触媒+尿素担持 ACF”ユニットの使用は十分に可能であると予測できた。今回、我々は、交通量の多い野外に長期間、水洗浄のない状態で設置した光触媒でも NO から NO₂ を排出する不完全酸化も確認した。すなわち、この現象は、降水の当たらない場所でも光触媒と ACF の併用ユニットが長期間使用できることを示唆している。



以上のように、本研究で開発したシステムは、降水と太陽光が当たる場所に“光触媒+ACF”の併用システムとして設置する方法がベストである。次に、降水は当たらないが、太陽光が当たる場所では“光触媒+ACF”と“光触媒+尿素担持 ACF”の利用を選択できる。

尿素担持 ACF の調製は容易である。ACF は尿素水に数時間浸漬し、ろ過、乾燥することで ACF 上に尿素を担持できる。尿素的担持が不均一（図 2 中の (B)）であっても NO₂ は ACF 上の尿素と反応し、速やかに還元、無害化される。この時、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 ACF による NO の直接的な還元分解は非常に難しい。NO は一旦、ACF 上に吸着されて NO₂ に酸化された後、尿素と反応するステップを踏む。NO は NO₂ と比べて ACF 表面に吸着され難いため、NO を ACF に捕捉させるには ACF 上に十分な表面積が必要である。それには、担持された尿素が ACF 上に均一に分散され、NO が吸着されるための十分な表面積が確保されている必要がある（図 2 中の (A)）。ACF 上の表面積が広いと NO が捕捉されやすくなり、捕捉された NO は徐々に NO₂ に酸化された後、均一に分散された近傍の尿素と反応し分解されやすい。尿素が ACF 上に過剰に担持された場合、NO 吸着可能なサイトが尿素により覆われるため、NO は ACF に殆ど吸着できない。また、担持量が少なくても不均一に担持された場合（図 2 中の (B)）、酸化された NO₂ が尿素と反応しにくい。すなわち、低濃度 NO を尿素担持 ACF により直接、還元分解するには、還元剤が ACF の活性サイトを潰さない程度に、少量を ACF に均一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、大気湿度がさらに大きな阻害要因となる。NO は水分子と共に ACF 上に競争的に吸着する。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、ACF 上への NO の吸着能力が著しく低下する。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。しかし、現実的な施工では ACF の価格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 上に吸着された後、空気中の酸素により NO₂ に酸化されるステップを踏む（図 2 中の (C)）。このステップが反応律速となる。生成した NO₂ は尿素と反応する。この還元分解は容易に進み（図 2 中の (D)）、窒素ガスと水、二酸化炭素に分解、無害化されて ACF から排出される。

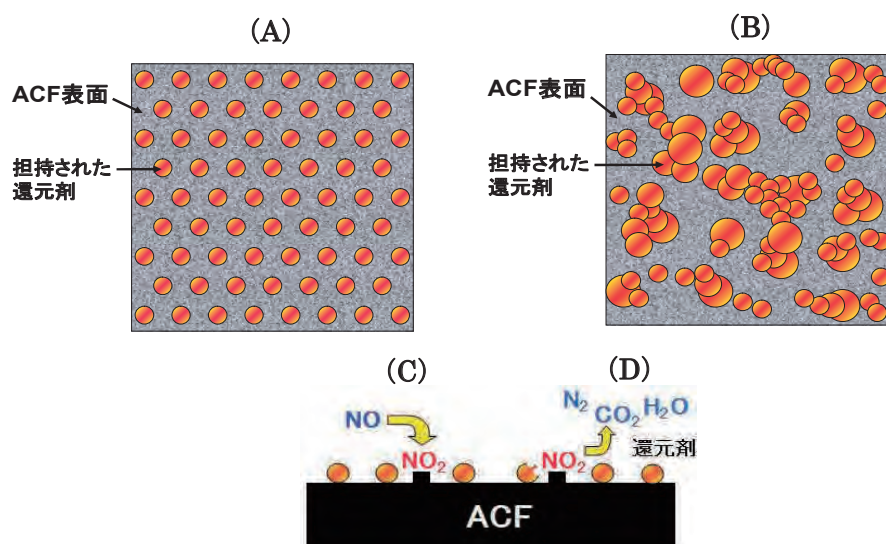


図 2 還元剤担持による NO 浄化機構

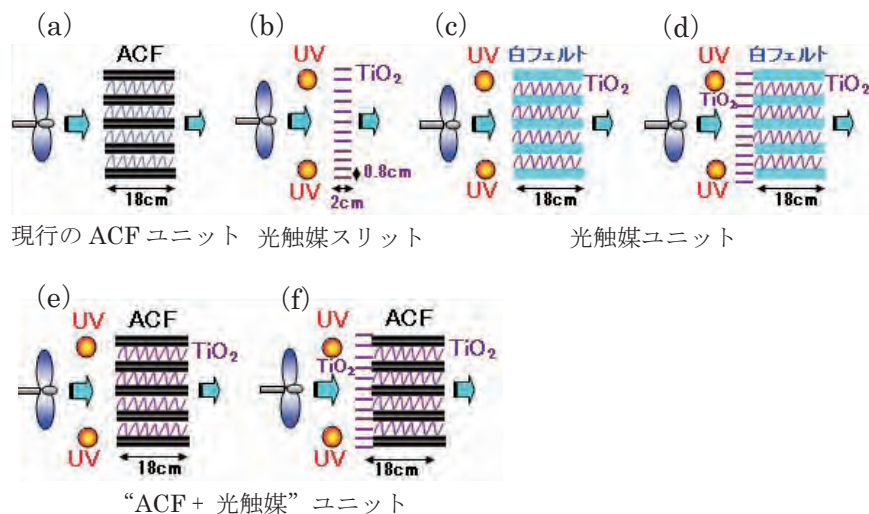
以上のように、大気浄化技術の実用化として、ACF 単独で NO を酸化分解する目的のため尿素担持 ACF を大量生産するには、現在の ACF では尿素的均一分散等の問題があり担持技術の制御が難しい。しかし、NO ガスが ACF と接触する以前に、光触媒等により NO を NO₂ に酸化させ、生成した NO₂ が後続の尿素担持 ACF と接触するのであれば、環境空気の相対湿度の影響を殆ど受けず、分解はスムーズに進むことになる。この時、ACF 上に担持される尿素量を少量にする必要もなく、均一に担持する必要はないため、担持は容易である。数年に 1 回程度の希薄尿素水を ACF に噴霧する方法でも解決できる。尿素は、図 2 中の (D) に示すような不均一な担持でも分解はスムーズに進む。これは、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ためである。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。光触媒と、ACF や尿素担持 ACF を前段、後段に分離して併用することで相対湿度の影響を受けない効率的な NO 浄化能力の改善、NO、NO₂ の同時浄化が達成できる。

① “光触媒+ACF” 併用ユニットの試作

図 3 に示すように、現行の ACF ユニット (a) の他、(b) ～ (f) の光触媒ユニット及び ACF と光触媒を併用したユニットを試作した。(a) は現行の ACF ユニット、(b) と (c) は光触媒メッシュ単体のユニットである。このうち、(b) は光触媒スリット (スリット長 2 cm) である。(c) はスリット幅 0.8 cm のスリット光触媒による NO_x 浄化特性を評価するため、ユニット内のアルミ製波板メッシュ (スリット長：18 cm) に光触媒 (ST-01) を塗布した。“光触媒メッシュ” と白いプラスチック繊維フェルト (以後、“白フェルト” という) を交互に重ねたスリット構造体 (ユニット) を試作した。ユニット内の波板に対する光触媒の塗布幅はユニットの両面から奥に 3 cm までの部分とした。光触媒の有効な塗布部分と塗布領域は本実験に基づいた結果であるが紙面の関係上、省略した。(d) は (b) + (c) の併用ユニットである。(e) は白フェルトの代わりにフェルト状 ACF (SY-H800) を使い、“光触媒メッシュ” と交互に重

ねたスリット構造体である。(f) は (b) + (e) の併用ユニットである。

ファン送風に対して試験するユニット (舎内)



自然風に対して試験するユニット (舎外)

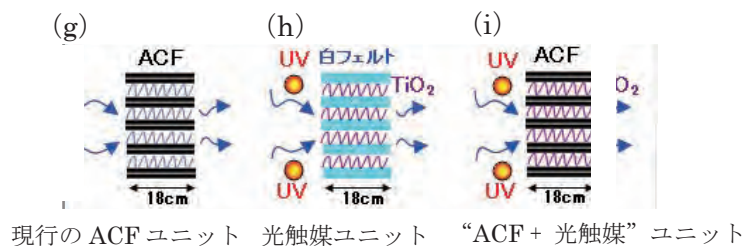


図 3 各ユニットの構造と略図 (テフロン舎内、野外実証用)

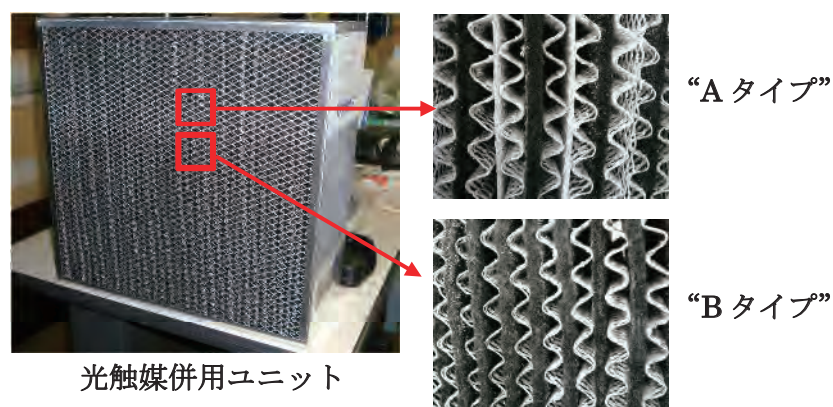


写真 1 ユニット内部の最適構造の検討

これらユニットは、次の“A”～“C”の3通りのフェルト厚とスリット幅で試作した。すなわち、“A”タイプと“B”タイプでは写真 1 に示すようにスリット幅が大きく異なる。

“A”タイプ：フェルト厚 0.6 cm, スリット幅 1.6 cm, フェルト数 23 枚

“B”タイプ：フェルト厚 0.6 cm, スリット幅 0.8 cm, フェルト数 35 枚

“C”タイプ：フェルト厚 0.5 cm, スリット幅 0.8 cm, フェルト数 40 枚

② “光触媒+ACF” 併用ユニットに対する NO_x 浄化の実証

試作した各ユニットは中央分離帯内のテフロン舎内とテフロン舎外において NO_x 浄化特性を試験した。舎内の実験では、各ユニット（図 3 の（a）～（f））を舎内の卓上にシングルユニットとして設置した。電気ファンを設置し、ファンの風が当たるユニット前面に紫外線（UV）ランプ 2 灯をセットした。舎内は完全に暗室にして、送風機によりユニットに風を送った。光触媒を塗布したユニットに対しては約 500 W/cm² の紫外線（UV）を任意の時間、照射した。UV 強度は FUSO 社製の UV Light Meter（UV-340A）により 290～390 nm の波長を測定した。UV 照射時のユニット面に対する UV 強度は約 500 W/cm² に調整した。

野外試験は、図 3 の（g）、（h）、（i）のユニットを分離帯内に設置した。自然風の風向は複雑であるため、ユニットは写真 2 の（A）、（B）のように 2 つのユニットを並列に設置してユニットの間と環境大気の 2 カ所の NO_x 濃度、風速を測定することで対処した。

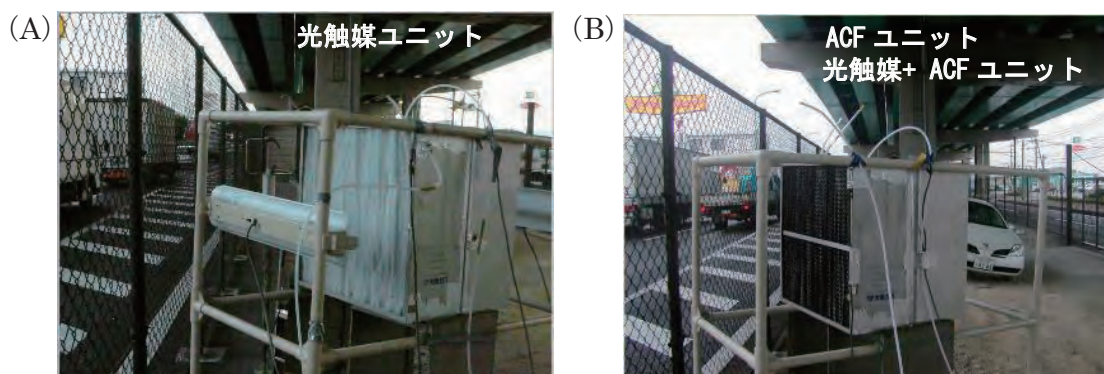


写真 2 野外におけるユニットの NO_x 浄化能力の実証試験

環境大気の温湿度も同時に測定することでユニットの NO_x 浄化特性を評価した。この時、ユニット面の UV 強度は波長 290～390 nm を測定可能な UV センサーをユニット面に固定して連続測定した。本ユニットは太陽光が当たる場所での使用を前提としている。しかし、分離帯内は太陽の直射日光が入らず建物の陰になっているため自然光の UV 強度は弱かった。そのため、テフロン舎外の実験では自然光だけの試験の他、UV ランプにより、前後のユニット面に対して 200～300 W/cm² の紫外線を照射して自然光を補った試験も実施した。舎外の地点は、NO_x 濃度が舎内の 3 倍ほど高濃度であった。そのため、一部のユニットに対しては、舎外での測定を追加した。

2. ACF ユニットの PM 除去特性の実測

ユニットは、ACF のフェルト厚 0.6 cm、フェルト間のスリット幅 0.8 cm、フェルト数 35 枚の“B タイプ”（写真 1）1 個を使用した。ユニットの両サイドはアルミメッシュで覆われた構造である。試験は、ユニット形状に合わせて透明ビニール製の簡易な風洞を作成し、実験室内において行った（図 4 及び写真 3）。風洞は、ACF ユニットの前方 20 cm 及び後方 120 cm まで覆った。送風はシロッコファンを用い、ユニットから 200 cm の位置に設置して行った。

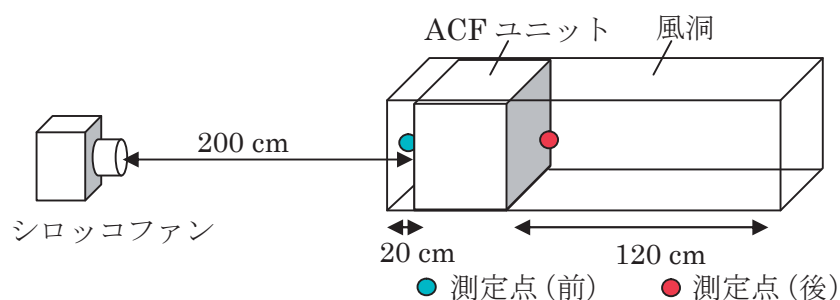


図 4 PM 除去試験概要



写真 3 (1) 風洞試験の外観



写真 3 (2) 風洞試験の外観

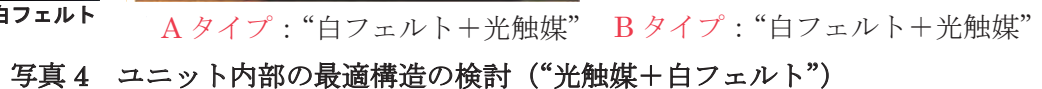
シロッコファンの風速は、ユニット前面の測定点において $0.1 \sim 2.5 \text{ m/sec}$ の範囲に入るように調節した。なお、湿っていない ACF ユニット（乾きユニット）に加え、蒸留水をスプレーで噴霧した ACF ユニット（湿りユニット）についても、PM 浄化試験を行った。

風速の計測は、クリモマスター風速計（MODEL 6543，日本カノマックス社製）を用いた。PM 濃度の測定は、パーティクルカウンター（G7-521，柴田科学（株）社製）を用い、 0.3 m 、 1.0 m 、 2.5 m 、 5.0 m の粒子を対象とした。なお、パーティクルカウンター1 台で実験を行ったため、ユニット前後の測定には $1 \sim 2$ 分のタイムラグが生じている。また、風洞内に PM が滞留することによる影響を排除するため、後方に換気扇からのダクトを取り付けた状態での試験も併せて行った。後方からの吸引は、ダクト直前で 0.1 m/sec 程度になるように調整した（写真 3）。

3. “光触媒+ACF” 併用の検討

(1) “光触媒” 単独ユニット

光触媒単独の NO_x 浄化特性を評価するため、光触媒を塗布した波板メッシュとプラスチック繊維のフェルト（白フェルト）を交互に重ねたユニットを作成した（写真 4）。光触媒は 18 cm 幅メッシュの左右 3 cm ずつに塗布した。メッシュとフェルトの重ね方により“A タイプ”と“B タイプ”の 2 通りを作成した。



光触媒を塗布した波板メッシュと ACF フェルトを交互に重ねた“Aタイプ”と“Bタイプ”の2通りを作成した(写真5)。光触媒は18cm幅メッシュの左右3cmずつに塗布した。テフロン舎の中にセットしたユニットに対して、任意の時間、紫外線を150~200 W/cm²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及び最終設計を行った。UV強度の目安として、このUVセンサーで測定した福岡におけるUV強度は、2009年7月の快晴時、太陽光の下で5,000~7,000 W/cm²、8月の快晴時が4,000~5,000 W/cm²、9月が約2,000 W/cm²、10月が2,000~3,000 W/cm²、11月が1,500~2,000 W/cm²であった。テフロン舎外の分離帯内でも自然風に対するユニットのNO_x浄化能力の実験を行った。この場所は立体道路が交差した半閉鎖系の空間であるため、日中は日陰となり、自然光による紫外線強度は11月の快晴時でも300~400 W/cm²であった。



【調査の結果】

1. 光触媒の NOx 浄化特性

(1) 不完全酸化の確認

テフロン舎内にセットした“Ａタイプ”の光触媒メッシュ単体のユニット（図 3 中の（c）及び写真 1 の“Ａタイプ”参照）に対して測定を行った。その結果の一部を図 5 に示す。また、それぞれの時間帯の温湿度、ユニット前後の風速、NO、NO₂、NO_x 浄化率を表 1 に示す。“Ａタイプ”は白フェルト間のスリット幅が広く、光触媒が塗布されたメッシュ部分が多い。紫外線照射時の NO 浄化率は 69 %、70 %であったのに対して、NO₂の排出率は 159 %、165 %（表 1 中の“-59.0”、“-65.0”参照）であった。NO_x 浄化率は 29 %、26 %と、“Ｂタイプ”のそれよりも低かった。

以上のように、光触媒メッシュ単体のユニットは、“Ａタイプ”、“Ｂタイプ”共に弱い UV 照射のもとでも高い NO 浄化能力をもち、NO の一部を NO₂ として排出することが分かる。この現象は相対湿度の影響を受けにくい。一方、ACF の NO 浄化能力は相対湿度の影響を受けやすく、相対湿度が 40～45 %以上では NO 浄化能力が著しく低下する。しかし、ACF の NO₂ の浄化能力は相対湿度の影響を殆ど受けない。すなわち、後述するように光触媒メッシュでは NO の一部は NO₂ に酸化できるため、酸化された NO₂ を ACF に捕捉する“光触媒＋ACF”の併用ユニットでは、相対湿度に殆ど影響されず効率的に NO を浄化できるものと期待できた。

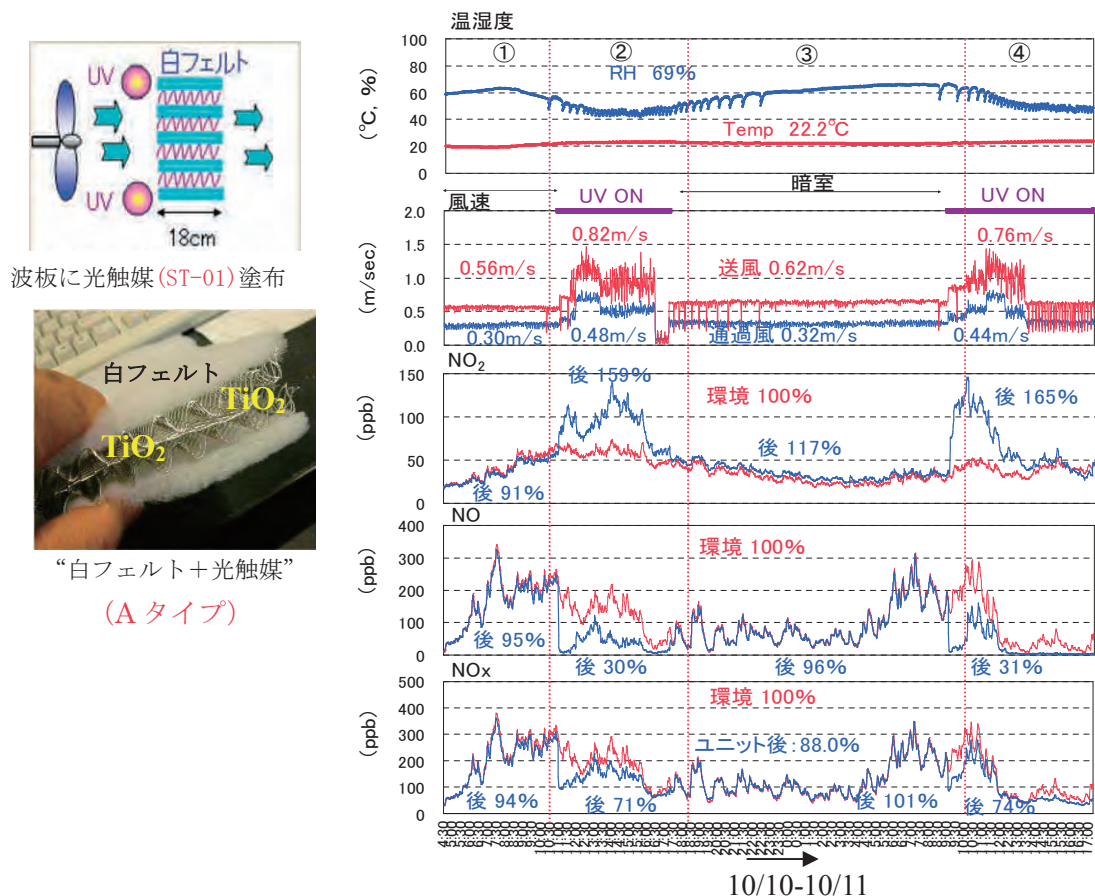


図 5 光触媒（ST-01）を塗布した波板メッシュのユニットによる NO_x 浄化特性

我々が 1 年近く測定した道路沿道の平均風速は 0.85 m/sec であり、野外に設置した ACF ユニットは自然風の約 20 %が通過した。ここで試験する光触媒塗布スリット（図 3 中の（b））は ACF

ユニットの前段にセットするため、スリット単体には野外でも平均して 0.2~0.3 m/sec の風が抜けることが予測できる。そのため、本実験でもスリットの通過風速を 0.2~0.4 m/sec に調整して試験した。UV 照射により NO の除去、NO₂ の排出が確認できる。スリットタイプの試験でも、図 5 中“③”の UV 照射がない時間帯でも、環境を 100 %とした時に若干の NO の除去（浄化率 3.9 %）、NO₂ の排出（浄化率：-17.0 %、すなわち排出量：117 %）が確認できる。

表 1 光触媒を塗布した波板メッシュの UV 照射による NO_x 浄化率の変化

	UV	RH (%)	Temp (°C)	NO _x 浄化率(%)	NO 浄化率(%)	NO ₂ 浄化率(%)	ユニット前 (m/sec)	ユニット後 (m/sec)	UV (μ W/cm ²)
①	OFF	60	20.2	5.8	5.1	9.0	0.56	0.30	0.0
②	ON	46	23.0	29.2	70.0	-59.0	0.82	0.48	約 500
③	OFF	60	22.2	-1.0	3.9	-17.0	0.62	0.32	0.0
④	ON	53	23.2	26.4	68.8	-65.0	0.76	0.44	約 500

(“①” ~ “④” は図 5 参照)

(2) 不完全酸化の維持期間

“光触媒ユニット”(図 3 中の (h) 及び写真 1 の“B タイプ”)を分離帯内の舍外に設置し、降水や散水による洗浄なしに長期間、自然風と自然光に暴露し、時々、紫外線照射を行った。ユニット設置後、276 日目の光触媒の NO_x 浄化特性を観測した。その結果を図 6 に示す。

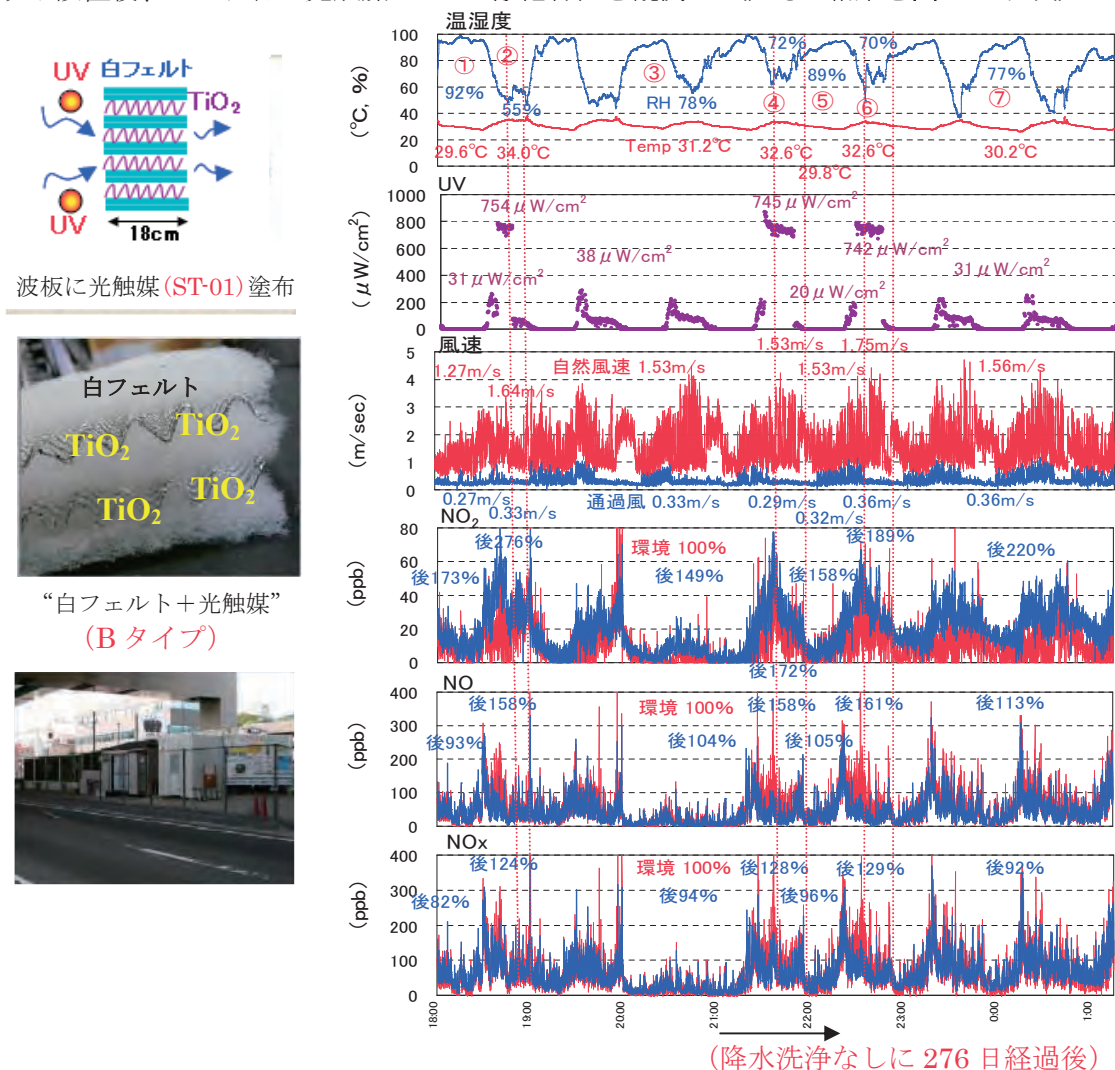


図 6 分離帯における“光触媒+白フェルト”ユニットの NO_x 浄化特性

測定期間の相対湿度は 39～100 %、気温は 28～38℃であった。自然光の紫外線強度は、昼間で最大 40 W/cm² 程度、UV ランプによる紫外線照射を合わせて約 750 W/cm² であった。ユニットは 0.2 ～4.5 m/sec の自然風が吹き、0～1.2 m/sec の風がユニットを通過していた。

比較的、紫外線強度が強い“②”、“④”、“⑥”の期間は、環境中の NO 濃度の推移（図 6 中、下から 2 段目、“赤色折線グラフ”）に対して、ユニット通過後の NO 濃度の推移（“青色折線グラフ”）は低く、NO 濃度の低下が確認できる。この時、ユニットから大量の NO₂ 排出も確認できた（図 6、下から 3 段目）。

UV ON の②、④、⑥及び UV OFF の①、③、⑤、⑦の時間帯について、温湿度、ユニット前後の風速、NO_x 浄化率を表 2 に示す。例えば、表中の“②”は NO_x 浄化率：23.6 %（図 6 中の最下段、“残留率 124 %”参照）、NO 浄化率：57.6 %（図 6 中の下から 2 段目“残留率 158 %”参照）、NO₂ 浄化率：-176.1 %（図 6 中の下から 3 段目“残留率 276 %”参照）であった。

表 2 光触媒を塗布した波板メッシュの UV 照射による NO_x 浄化率の変化

	RH (%)	Temp (°C)	NO _x 浄化率(%)	NO 浄化率(%)	NO ₂ 浄化率(%)	ユニット前 (m/sec)	ユニット後 (m/sec)	UV (μ W/cm ²)
①	92	29.6	-18.0	-7.3	-73.1	1.27	0.27	30.6
②	55	34.0	23.6	57.6	-176.1	1.64	0.33	754.0
③	78	31.2	-6.5	4.0	-48.6	1.53	0.33	38.4
④	72	32.6	28.1	57.7	-71.5	1.53	0.29	745.0
⑤	89	29.8	-3.6	4.8	-57.5	1.53	0.32	20.3
⑥	70	32.6	29.4	60.5	-88.6	1.75	0.36	742.1
⑦	77	30.2	-7.6	13.2	-119.6	1.56	0.36	30.7

（“①”～“⑦”は図 6 参照）

以上のように、光触媒ユニットは降水なしで長期間使用し続けると、NO_x の浄化能力は著しく低くなる。しかし、紫外線のもとで依然として NO_x が浄化され続けるのは、紫外線が殆ど当たらない時間帯に NO₂ を排出し、紫外線のもとで NO を吸着して NO₂ を排出し続ける NO_x の排出と吸着を繰り返しているためである。すなわち、光触媒に ACF を併用したユニットであれば、例え、降水が期待できない場所で使用しても、長期間、NO は光触媒により酸化され続け、光触媒から排出される NO₂ を後続の ACF により捕捉する浄化システムが有効であることになる。

2. “ACF+光触媒”併用ユニットの NO_x 浄化特性

フェルト状 ACF と光触媒メッシュを重ね合わせた板状スリット構造ユニットを野外の分離帯内にセットした。測定地点は自然光が 250 W/cm² 以下と非常に弱かった。そのため、300～400

W/cm² の紫外線 (UV) を任意の時間、照射し、自然風による NO_x 浄化試験を行った。結果を図 7 に示す。また、UV ON、OFF 毎のそれぞれの時間帯の温湿度、ユニットの通風性、NO、NO₂、NO_x 浄化率を表 3 に示す。図 7 に示すように、ユニットの昼夜を通した平均 NO 浄化率は自然光だけの場合、6～18 %、NO₂ 浄化率は 91～96 %であった（図 7 中の②、④、⑥、⑧、⑩参照）。また、自然光に弱い UV 照射を追加することで、自然風の通過によりユニットの NO 浄化率は 39～61 %に上昇した。NO₂ 浄化率は 80～94 %と若干低下した。これは、NO が NO₂ として酸化、排出され、ACF に捕捉されない部分があったためと考えられる。これに対しては、

ACF フェルト間のスリット幅を少し狭めることで対処できる。本ユニットは若干改良することで高い NO、NO₂ 浄化能力をもっていることが実証できた。以上の結果は、一部のユニットに対する実験結果をグラフ化した結果である。ページ数の関係で、その他のユニットについての詳細な実験結果は割愛した。

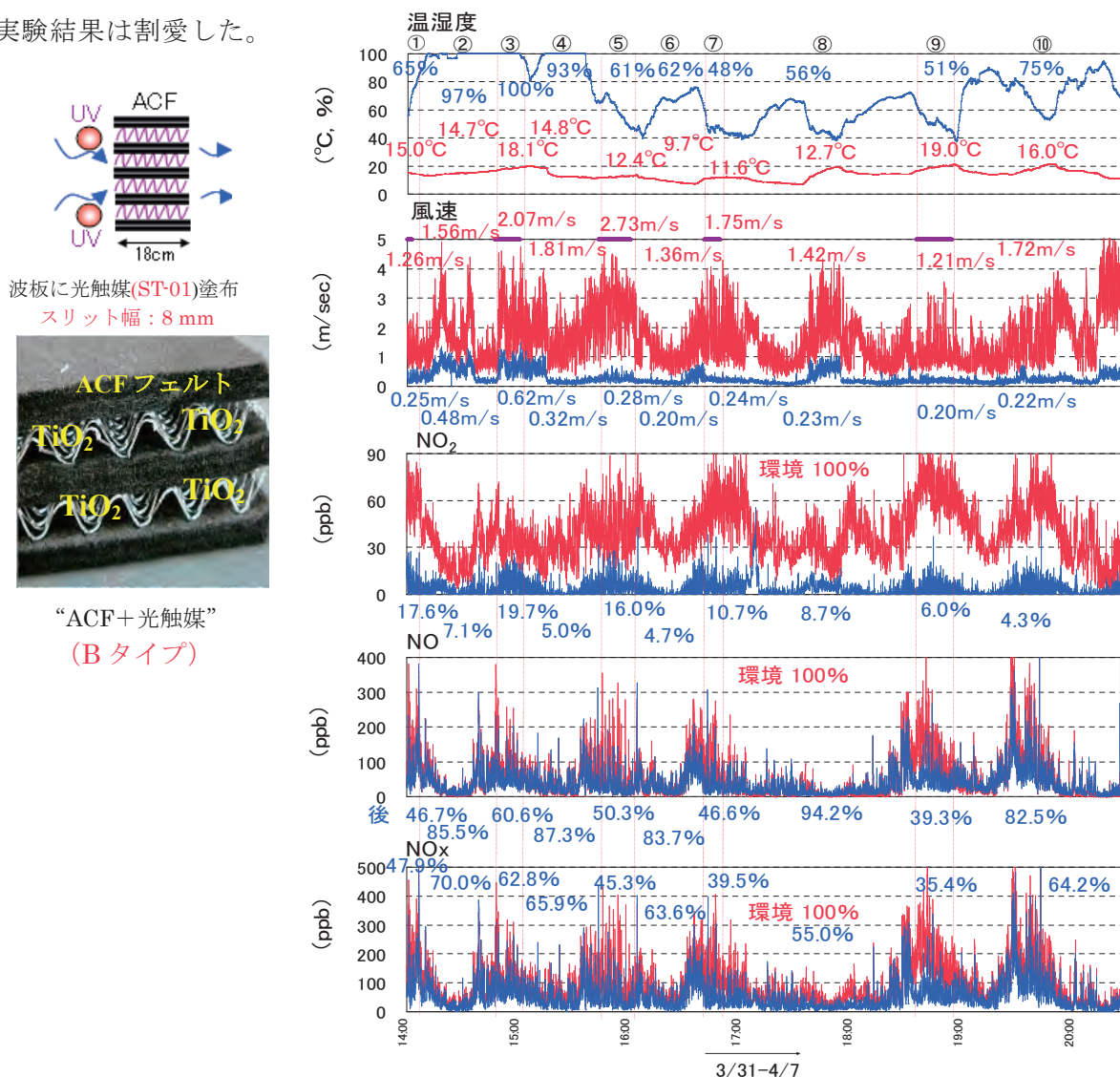


図 7 分離帯での自然風に対する“ACF+光触媒”ユニットの NO_x 浄化特性

表 3 光触媒を塗布した波板メッシュの UV 照射による NO_x 浄化率の変化

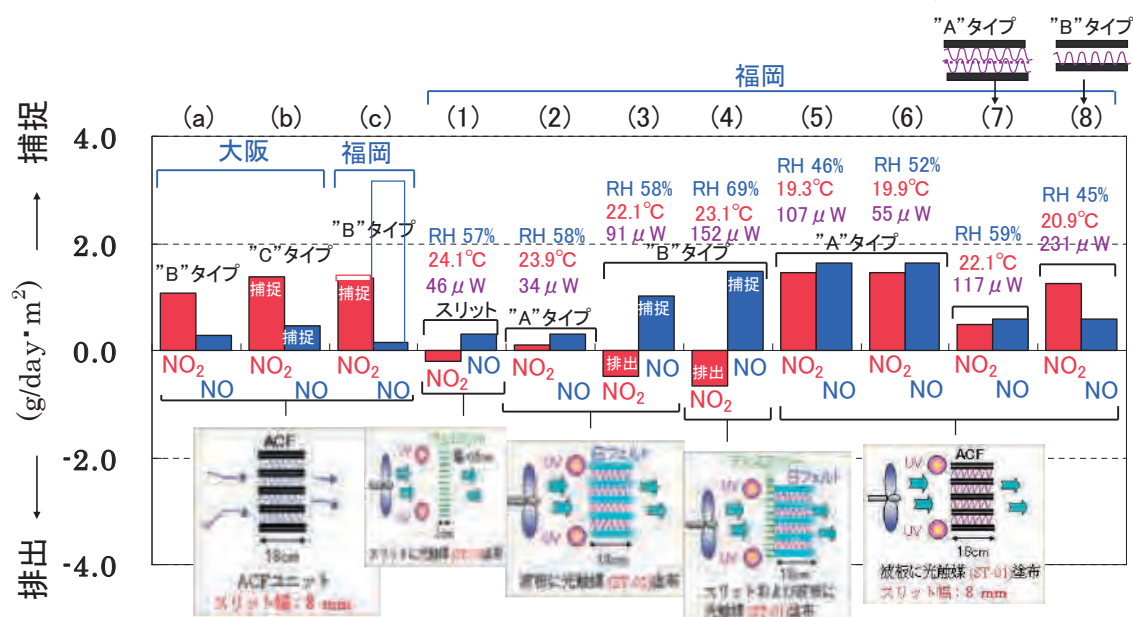
	RH (%)	Temp (°C)	NO _x 浄化率(%)	NO 浄化率(%)	NO ₂ 浄化率(%)	ユニット前 (m/sec)	ユニット後 (m/sec)
①	65	15.0	52.1	53.3	82.4	1.26	0.25
②	97	14.7	30.0	14.5	92.9	1.56	0.48
③	100	18.1	37.2	39.4	80.3	2.07	0.62
④	93	14.8	34.1	12.7	95.0	1.81	0.32
⑤	61	12.4	54.7	49.7	84.0	2.73	0.28
⑥	62	9.7	36.4	16.3	95.3	1.36	0.20
⑦	48	11.6	60.5	53.4	89.3	1.75	0.24
⑧	56	12.7	45.0	5.8	91.3	1.42	0.23
⑨	51	19.0	64.6	60.7	94.0	1.21	0.20
⑩	75	16.0	35.8	17.5	95.7	1.72	0.22

(“①” ~ “⑩” は図 7 参照)

各ユニットの NO、NO₂ の捕捉量、排出量について、まとめて図 8 に示す。各ユニットを 4 個積み上げた 1 m² の 1 日あたりの NO₂、NO の捕捉量、排出量 (NO₂ 換算量 (g/m²・日)) である。図中の紫外線強度は、紫外線センサーにより 290～390 nm の波長を測定した。図 8 (1) は、昼夜を通した全データの平均値、図 8 (2) は、紫外線強度が約 500 W/cm² の時の NO、NO₂ の捕捉量、排出量である。ACF フェルトの厚さ 0.6 cm、スリット幅 0.8 cm、35 枚の ACF を装填した “B タイプ” 及び ACF フェルトの厚さ 0.5 cm、スリット幅 0.8 cm、40 枚の ACF を装填した “C タイプ” のユニットについて大阪市の西淀川区で試験した時の結果をそれぞれ、図 8 (1) 及び図 8 (2) 中の “(a)”、“(b)” に示す。図中の各 “(c)” は、“B タイプ” のユニットを福岡市博多区の金の隈中央分離帯の野外に設置し、自然風に対して試験した結果である。“(c)” のグラフの白抜き部分は、環境大気中の NO₂、NO をそれぞれ完全に浄化 (浄化率 100 %) できた時を仮想した時のグラフである。“(a)” ～ “(c)” は NO₂ 捕捉量が多いものの NO 捕捉量が非常に少ない。“(b)” と “(a)”、“(c)” 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。一方、幅 2 cm、スリット幅 0.5 cm のアルミスリットに光触媒 (ST-01) を塗布したスリット (図 8 (1) 及び図 8 (2) 中の “(1)”) に対する詳細な経時変化グラフは割愛するが、紫外線強度が 46 W/cm² (図 8 (1)) から 500 W/cm² (図 8 (2)) になると NO を捕捉し始め、その一部を NO₂ として排出する現象が顕著に認められ始めた。“光触媒メッシュ+白フェルト” の “A タイプ” (両図中の “(2)”) 及び “B タイプ” (両図中の “(3)”)、さらに、前段に光触媒を塗布したアルミスリットを取り付けた “光触媒メッシュ+白フェルト” の “B タイプ” (両図中の “(4)”) では、何れも UV 強度が強くなると NO₂ の排出が顕著に確認できた (図 8 (1) 及び図 8 (2) を比較)。

テフロン舎内での送風試験

実測 昼夜全データ (テフロン舎内、電気ファン送風、UV ランプ ON, OFF)



(a) ～ (c) は比較データ：野外で試験した自然風に対する現行 ACF ユニット

図 8 (1) 舎内の送風に対する各ユニットの全測定期間 NO_x 捕捉量 (実測値)

実測 UV 照射時のみ (テフロン舎内、電気ファン送風、UV ランプ ON のみ)

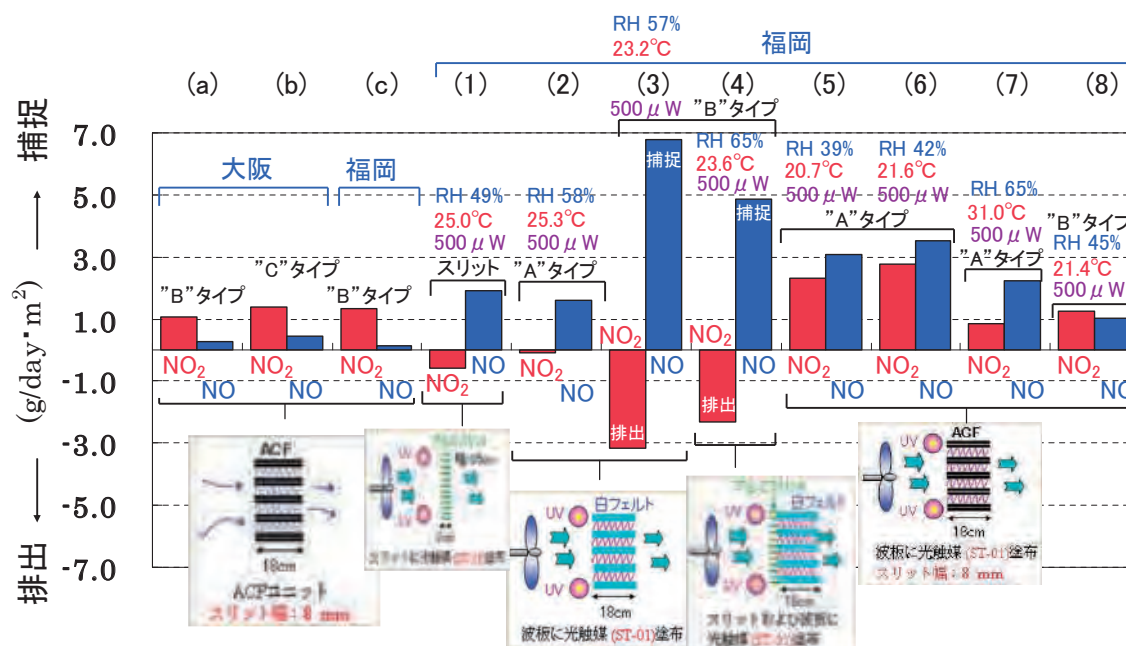


図 8 (2) 舎内の送風に対する各ユニットの UV 照射期間平均 NO_x 捕捉量 (実測値)

以上のように、“光触媒”単独のユニットでは、弱い紫外線強度のもとでも NO の不完全酸化により NO₂ の排出が確認できた。そのため、白フェルトを ACF に差し替えることで排出された NO₂ を効率よく捕捉できることが分かる。その結果を図 8 (1) 及び (2) 中の各“(5)”～“(8)”に示す。図に示すように、“光触媒”単独のユニットで排出していた NO₂ は、フェルト状 ACF の装填により完全に捕捉されていることが分かる。図 8 (1) で分かるように、UV 強度が平均 107 W/cm²、55 W/cm² と非常に弱くても、光触媒を併用しない“(a)”～“(c)”と比べて、NO の捕捉量が飛躍的に向上していることが分かる。図 8 (2) に示すように、UV 強度が約 500 W/cm² と強くなると NO 捕捉量はさらに増大した。

これらの野外で実施した実測の NO_x 捕捉量をもとに、自然風による 4 ユニット 1m² あたりの小型車及び大型車削減台数を計算した。“国土技術政策総合研究資料(2003 年 12 月)”による 2010 年度、走行速度 40 km/h での排出係数は小型車 0.124 g/km 台、大型車 2.10 g/km 台である。計算により予測される各ユニット 4 個 (1 m²) あたりの年間 1 km あたりの削減台数を以下の表 4 に示す。

表中の“(a)”～“(c)”は:現行ユニット

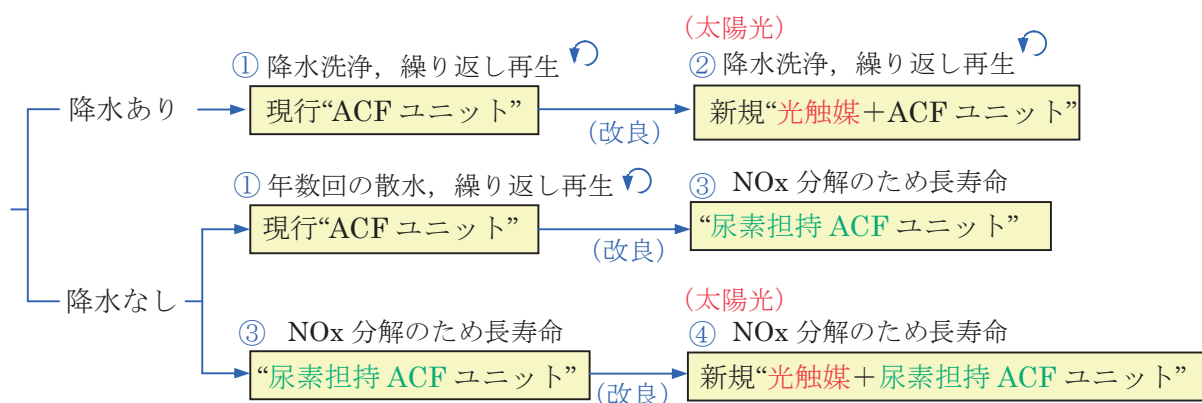
(a) : ACF: 6 mm, スリット幅: 8 mm, 35 枚、(b) : ACF: 5 mm, スリット幅: 8 mm, 40 枚、
(c) : ACF: 6 mm, スリット幅: 8 mm, 35 枚

表中の“(11)”～“(16)”は改良型の“ACF+光触媒”併用ユニット

(11) ～ (13) : ACF: 6 mm, スリット幅: 16 mm, 23 枚
(14) ～ (16) : ACF: 6 mm, スリット幅: 8 mm, 35 枚

表 4 自然風によるユニット 1 m²あたりの小型車及び大型車削減台数（実測値使用）

実測 (全体)	UV強度 ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	大型車削減 (台・km/年)	小型車削減 (台・km/年)	実測	UV強度 ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	大型車削減 (台・km/年)	小型車削減 (台・km/年)
(a)	—	240	3970	(a)	—	240	3970
(b)	—	320	5420	(b)	—	320	5420
(c)	—	260	4390	(c)	—	260	4390
(5)	107	530	9000	(5)	約 500	940	15880
(6)	55	530	9000	(6)	約 500	1100	18590
(7)	117	190	3150	(7)	約 500	530	9040
(8)	231	320	5410	(8)	約 500	400	6710
(11)	86	530	8990	(11)	約 500	950	16160
(12)	—	400	6820	(12)	約 500	900	15300
(13)	87	330	5540	(13)	約 500	850	14430
(14)	106	280	4670	(14)	約 500	720	12260
(15)	195	690	11640	(15)	約 500	1810	30610
(16)	117	190	3260	(16)	約 500	630	10590



NO 浄化能力

②“光触媒+ACF” > ④“光触媒+尿素担持 ACF” > ①“ACF” > ③“尿素担持 ACF”

NO₂ 浄化能力

②“光触媒+ACF” = ④“光触媒+尿素担持 ACF” = ①“ACF” = ③“尿素担持 ACF”

水洗浄可能

①“ACF”，②“光触媒+ACF”

製造コスト

④“光触媒+尿素担持 ACF” > ③“尿素担持 ACF” > ②“光触媒+ACF” > ①“ACF”

3. ACF ユニットの PM 除去特性の実測

(1) 室内実験

乾きユニットを用いた PM 浄化試験の 4 回平均値及び福岡県で実証試験を行っている金の隈中央分離帯の風速を図 9 に示す。赤枠で囲った分離帯の通常の風速では、PM 浄化率はいずれの粒子径においても風速が最も遅いところで最大となった。分離帯において最多頻度である風速 0.5 m/sec 付近の PM 捕捉率は、概ね 4～19 % の範囲であった。なお、分離帯の年間平均風速 0.85 m/sec 付近の PM 捕捉率は、2～14 % の範囲であった。

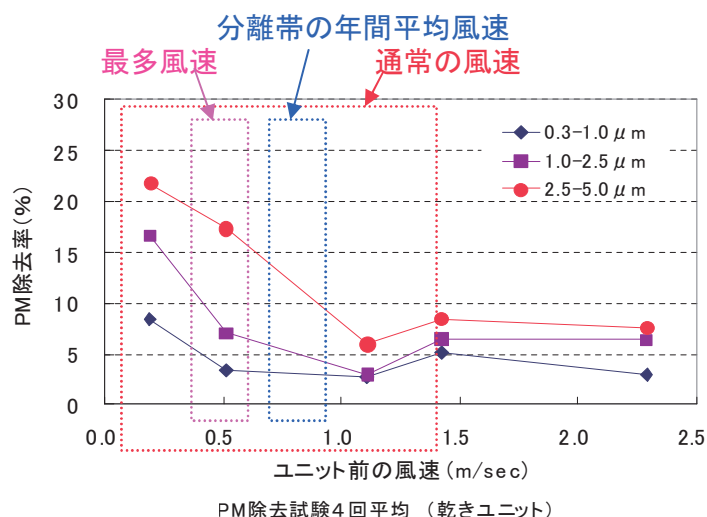


図9 乾きユニットによるPM除去試験（4回平均）

湿りユニットを用いたPM除去試験の結果を図10に示す。乾きユニットを用いた場合と同様、風速が弱まると浄化率が上がる傾向が概ねみられた。

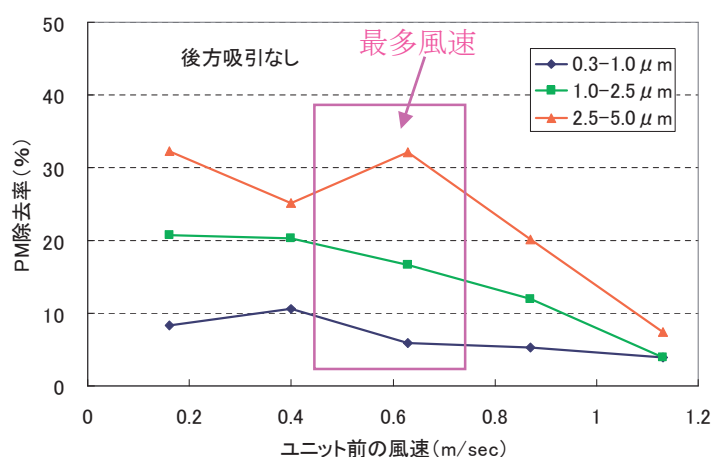


図10 湿りユニットによるPM除去試験（1回測定）

風速 0.5 m/sec 付近で試験した。その結果、粒径 0.3～5.0 m のうち、2.5～5.0 m の PM の捕捉率は 32.3 %、1.0～2.5 m の捕捉率は 20.7 %、0.3～1.0 m の捕捉率は 10.7 %であり、乾きユニットのそれらより高い捕捉率であった。

【まとめ】

ACF で構築できる大気浄化システムとしては、①ポンプを用いた強制採気型の浄化システム、②自然風を駆動力とした自然通風型の浄化システムの2通りが提案できる。①では、NO_x 以外に PM 等を同時浄化するコンパクトな装置設計が可能、②では主に NO_x 浄化を目的に、電気エネルギー不要、低工事費、メンテナンスフリーな浄化装置が実現できる。本調査は②の自然風を利用した浄化方式を用いて周辺の大気汚染物質濃度を大幅に削減することを目的としている。

1. 中央分離帯の NOx 濃度と気象

福岡市博多区の国道 3 号沿いの中央分離帯に ACF フェンス及び実験施設を設置した。付近の交通台数、3 次元の風向風速、NOx 濃度、温湿度を連続測定した。

(1) 地上付近での風速と NOx 濃度の関係

約 1 年間の測定の結果、NO、NO₂、NOx の平均濃度はそれぞれ 128、37、91 ppb であり、NO₂ 濃度は NO 濃度の 40 %程度であった。NO は、風速が早くなると濃度が低下する傾向が明確に認められた。NO は近傍の自動車排ガスにより高濃度となり、風によって拡散、希釈していることが分かった。一方、NO₂ は、風速に対して大きな濃度変化はなく、NO よりも安定して広域に分布していることが示唆された。

分離帯に吹き込む風は、自然風と走行風が混在した風であり、走行風は主に 1~1.5 m/sec 以上の風として分離帯に吹き込んでいることが分かった。NOx 濃度は、風速が速い程、低下する傾向にあった。風速が 1 m/sec 以下の時、NOx 濃度は高く、0.5 m/sec の時、200 ppb、1 m/sec の時、150 ppb 程度であった。一方、道路上（地面から約 50 cm）地点の NOx 濃度は、最大数千 ppb に達することが確認できた。

(2) 高度差による風速と NOx 濃度の関係

分離帯では、地上高 1.4 m と 4.0 m あるいは 5.7 m の 2 ポイントで NOx 濃度と 3 次元の風向風速を測定した。その結果、分離帯の地上高 1.4 m 付近では道路沿線と平行な風が吹き、地上高 4.0 m のポイントでは道路沿線を横断する風が吹いていた。地上高が高くなるにつれて、NOx 濃度は低下し、NO₂ より NO の方が顕著に低下した。

0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 m の 5 ポイントで NOx 濃度と熱線風速計による風速を測定した。地上高が高くなるにつれて風速は速く、NO 濃度は低下した。しかし、NO₂ 濃度は僅かな低下しか観察されなかった。

2. 野外 ACF フェンスの長期間にわたる浄化観測

降水が当たらない状況下に半年ほど前、分離帯に設置した初期設計の ACF スリットについて、その NOx 浄化能力を試験した。スリット幅は 1.5 cm、ACF 板の板厚は 1.5 cm、スリットの長さは 23 cm である。その結果、NOx は浄化され続けていることが分かった。

3. NOx 浄化に効率的に機能する ACF 形状の確立、ユニットの設計

理想的な ACF 形状は通気性が高く、かつ、NOx 浄化能力の高い板状スリット構造体である。この時、板厚が薄く、スリット間隔が狭く、開口率の高い構造体が望ましく、ACF 量が少なくてすむという利点もある。

板状スリット構造体の ACF を道路沿道のフェンスとして利用する場合、ACF 板の入り口付近の局所的な劣化に対しては、降水洗浄等の“その場再生”で対処することができた。

(1) 通風性が高く、NO₂浄化能力が高いスリット状 ACF ユニットの検討

ユニット内の ACF 板厚：0.6～0.7 cm、スリット幅：0.8 cm に設計することで、野外の自然風に対して約 20～25 %の通風性を確保したまま、NO₂浄化能力が向上できることが分かった。さらに、スリット内に金網の波板を入れることで、NO₂の浄化能力が大きく向上した。この構造体は、ACF 板を固定する特別な施工を必要としないため、大幅な施工コストの低下が可能となった。

ACF の NO 浄化能力の向上を図るため、今回、光触媒（二酸化チタン：TiO₂）と ACF との併用を検討した。その結果、光触媒の後段に ACF を接続した試験において、NO 浄化能力が優れていることが分かった。この効果は、ACF を尿素担持した ACF に置き換える（光触媒＋尿素担持 ACF）ことでさらに向上することが分かった。

(2) NO 浄化能力の改善

① “光触媒＋ACF” ユニット

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。この併用システムでは紫外線や太陽光のもと、NO は光触媒によりその一部を NO₂ として排出し、隣接する後段の ACF により効率よく捕捉できた。

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も分かった。

② “光触媒＋尿素担持 ACF” ユニット

“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。例えば、ACF に尿素を 4 %担持した場合の“光触媒＋尿素担持 ACF”は、NO 浄化寿命が、“光触媒＋ACF”のそれと比べて 6～7 倍向上した。

4. “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。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。この時、NO の不完全酸化はさらに進み、NO₂ の放出が助長された。

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、NO₂ 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結果でも確認できた。すなわち、光触媒の不完全酸化による NO から NO₂ の生成の一要因として、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、以下の利用方法が推奨できた。

(1) 降水が当たらない場所：光触媒＋ACF、あるいは、光触媒＋尿素担持 ACF

(2) 降水が当たる場所：光触媒＋ACF

5. ACF の“その場再生”効果の確認

標準 NO、NO₂ ガスを通気させて破過させた ACF に、簡易な水洗を施すことで ACF の NO、NO₂ 浄化活性は何れも 60～80 % 戻り、繰り返し再生できることが分かった。さらに、野外の交通量が多い道路の分離帯に、降水が当たらない状況で 2 年間設置した ACF フェンスに対して、簡易な散水処理を行った。その結果、室内実験と同様、NO_x の浄化活性は再生できることが確認できた。この時、ACF が少し濡れた状態であっても、NO₂ の浄化能力は低下しなかった。一方、NO の浄化活性は ACF に散水した直後は戻らないが、自然風に風乾された 2、3 日後、活性は戻ることが確認できた。以上の結果から、降水による NO、NO₂ の“その場再生”が可能であることが示唆された。

6. PM 除去能力

現行の ACF ユニットによる PM の削減効果をデジタル粉じん計により測定した。乾きユニットの場合、風速 0.5 m/sec 付近の時、2.5～5.0 m の PM の捕捉率は 17.5 %、1.0～2.5 m の捕捉率は 7.2 %、0.3～1.0 m の捕捉率は 3.2 %であった。一方、ユニット内の ACF が水に濡れた状態では、風速 0.5 m/sec 付近の時、2.5～5.0 m の PM の捕捉率は 32.3 %、1.0～2.5 m の捕捉率は 20.7 %、0.3～1.0 m の捕捉率は 10.7 %であり、乾きユニットのそれらより高い捕捉率であった。