

## 汚染大気浄化のための一酸化窒素酸化材料の耐久性について

大成建設株式会社 正会員 下村 雅則  
 大成建設株式会社 正会員 増岡健太郎  
 大成建設株式会社 正会員 樋口 雄一

### 1. はじめに

自動車排出ガス等に起因する二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )、浮遊粒子状物質(SPM)による大気汚染の環境基準達成率は少しずつ増加し改善傾向を示しているが、年平均値の推移は横這い傾向を示している。一酸化窒素( $\text{NO}$ )、二酸化窒素等の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )は、光化学オキシダント、浮遊粒子状物質、酸性雨の原因で、特に二酸化窒素および浮遊粒子状物質は高濃度で呼吸器に悪影響を及ぼすおそれがあり、様々な発生源対策、交通円滑化等の自動車環境対策とともに汚染大気の浄化対策が行われている。しかし、環境基準非達成局が多く分布している大都市地域および幹線道路周辺では依然として深刻な問題であり、汚染大気の浄化対策も合わせて進めていく必要がある。汚染大気の浄化手法の一つとして、汚染大気中の浮遊粒子状物質を吸着すると同時に二酸化窒素を吸収する土壤通気方式の実用化検討が進められている。土壤通気方式は、浮遊粒子状物質は土壤の間隙で捕捉し、窒素酸化物については間隙水に吸収させることにより浄化する方法で、水に吸収されやすい二酸化窒素は容易に除去することが可能であるが、一酸化窒素( $\text{NO}$ )は水に吸収され難いため、除去が困難である。一酸化窒素は、空気中で酸化されて二酸化窒素になり、幹線道路周辺では一酸化窒素濃度が高いことから一酸化窒素も含めた窒素酸化物の浄化手法の開発が必要となる。

本報告では、一酸化窒素を二酸化窒素に酸化させる手法として気体用の酸化剤を使用し、カラム試験結果より検討した反応効率および耐久性について述べる。

### 2. 試験方法

カラム試験では酸化剤と礫を混合した材料をカラム（直径 40mm、高さ 500mm）に充填し、幹線道路周辺の実汚染大気を通気して各サンプリングポートおよび排出口より採取したガスの一酸化窒素濃度、二酸化窒素濃度、窒素酸化物濃度を測定して、酸化剤の反応効率および耐久性を検討した。試験装置の概要を図1に、試験条件を表1に示す。

窒素酸化物の計測には大気汚染監視用  $\text{NO}_x$  測定装置を使用し、酸化剤を配合していないカラム1では入口濃度と出口濃度を、酸化剤を配合しているカラム2、カラム3では窒素酸化物濃度の推移に応じて適切なサンプリングポートを選択して計測している。

### 3. 試験結果および考察

試験には実際の幹線道路周辺の汚染大気を使用しているため、濃度のばらつきは大きいですが、吸着剤を配合していないケース1では、出入口での一酸化窒素および二酸化窒素濃度は同程度であり、試験システムおよび充填材として使用した礫による吸着等の反応の影響が無いことを確認した。一例として酸化剤配合率が5%（ケース3）における一酸化窒素濃度の測定結果を図2に示す。

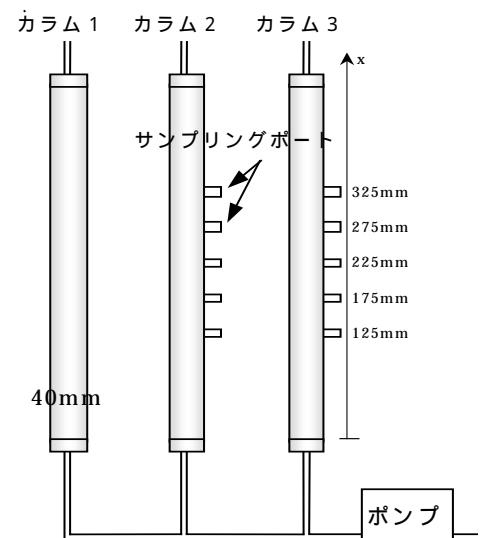


図1 試験装置概要

表1 試験条件

	ケース1	ケース2	ケース3
流速(L/min)	7 L/min		
大気濃度	$\text{NO}$ : 0.004 ~ 0.796ppm $\text{NO}_2$ : 0.005 ~ 0.242ppm $\text{NO}_x$ : 0.015 ~ 0.937ppm		
酸化剤配合率(%)	0	2	5
乾燥密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.804	1.734	1.668
間隙率	0.34	0.37	0.39

キーワード 一酸化窒素、浄化、酸化剤、耐久性

連絡先 〒245-0051 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町 344-1 大成建設（株）技術センター TEL 045-814-7217

カラム入口に近い部分( $x=12.5\text{cm}$ )から濃度が上昇し始め,カラム入口からの距離が離れるほど濃度上昇傾向が現れるまでの期間が長くなり,配合率が5%の場合には40日の実験期間で27.5cm以上の距離までは影響が現れていない.また,配合率が2%(ケース2)でも同様の傾向を示している.

次に,酸化剤層内での反応による一酸化窒素の減少量に対する二酸化窒素の上昇量の割合を確認するため,図3に示すように,酸化率の時間変化を整理した.酸化剤配合率が2%における酸化率は,初期には0.5程度であったものが,600時間経過後には0.4程度に,酸化剤配合率が5%では初期に0.3程度から0.2程度にまで低下している.ばらつきが大きく評価が困難であるが,酸化剤の効果により減少した一酸化窒素の全てが二酸化窒素になっているのではなく,本試験条件では,酸化剤に吸着した一酸化窒素の30~50%が二酸化窒素に酸化され,酸化率は時間とともに低下していくことがわかる.

酸化剤の吸着および酸化反応による一酸化窒素の濃度減少を式(1)に示す移流分散式で表されると仮定した.

$$C/C_0 = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{RL-vt}{2\sqrt{DRt}}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{vL}{D}\right) \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{RL+vt}{2\sqrt{DRt}}\right) \quad (1)$$

ここに, $R$ :遅延係数( $=1+\alpha_d \times K_d/n$ ), $\alpha_d$ :乾燥密度, $K_d$ :分配係数, $n$ :間隙率, $v$ :間隙内流速, $t$ :時間, $D$ :分散係数( $=a_L \times v$ ), $a_L$ :分散長, $L$ :距離である.

吸着剤配合率が5%の場合,分配係数 $K_d=8 \times 10^5\text{L/kg}$ ,分散長5cmの場合,図4に示したように実測値と計算結果の傾向が一致する.吸着剤配合率が2%の場合には,分配係数 $K_d=3 \times 10^5\text{L/kg}$ ,分散長5cmで同傾向となり,一酸化窒素の減少は吸着モデルで評価でき,分配係数も酸化剤配合率に比例することがわかる.そこで,酸化剤配合率5%(ケース3)の条件で $C/C_0$ が0.1以下(一酸化窒素除去率90%以上)となるのに必要な距離と期間を表2に示すように試算した.

表2 カラム長と耐久期間

カラム長(m)	0.5	1.0	1.5	2.0
耐久期間(日)	110	280	460	670

#### 4. まとめ

土壌通気方式による汚染大気浄化手法の効率化を目的として,カラム試験を実施して汚染大気中から一酸化窒素を除去する酸化剤の性能および耐久性の検討を行った.その結果,酸化剤による一酸化窒素の除去量のうち二酸化窒素へ酸化される割合は初期に30~50%で時間の経過とともに減少すること,一酸化窒素濃度変化は移流分散式で評価することができ,カラム長と耐久性の関係を示した.

本研究では,吸着および酸化による一酸化窒素の減少のみを評価したが,今後は二酸化窒素の生成も含めたモデル化を行い,必要な酸化剤配合率やカラム長を決定する手法を確立していく.

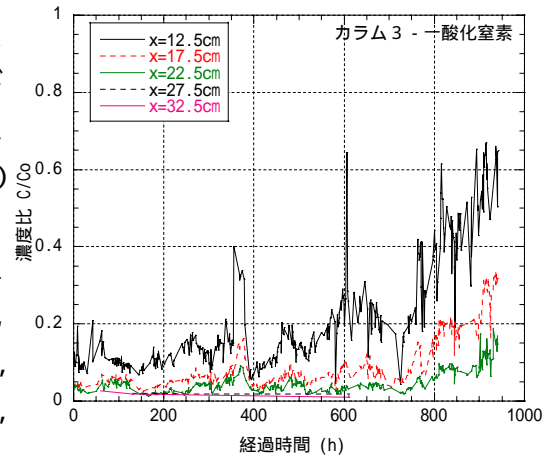


図2 酸化剤配合率5%の場合のNO濃度比

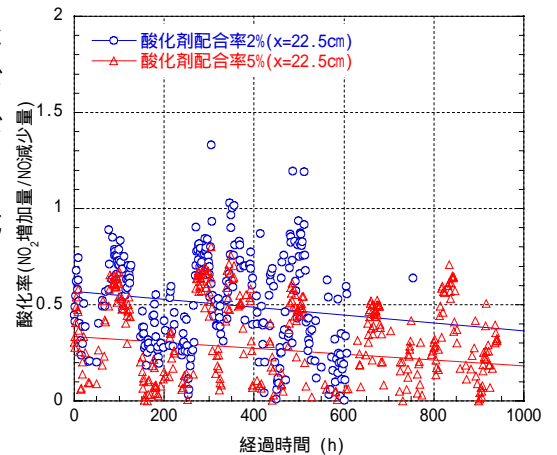


図3 酸化率の推移

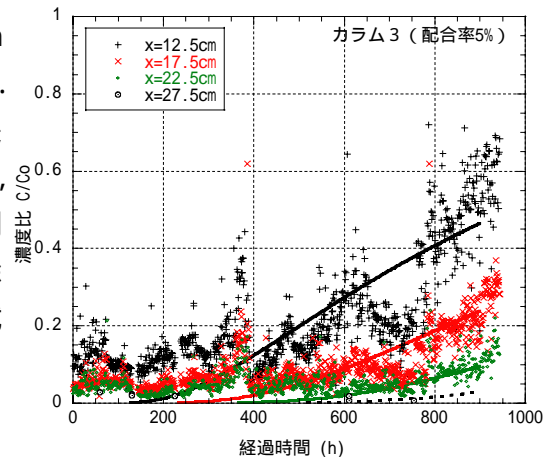


図4 吸着による遅延を