

スギおが屑脱硝法の実用化実験

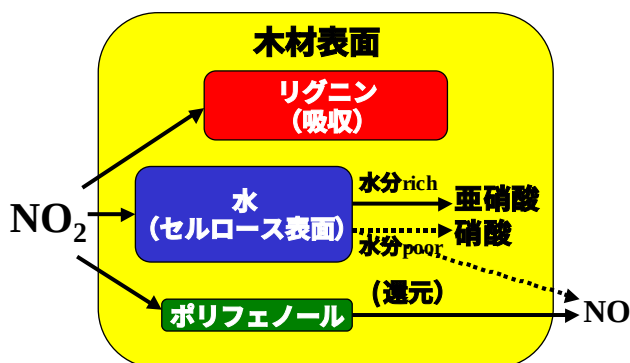
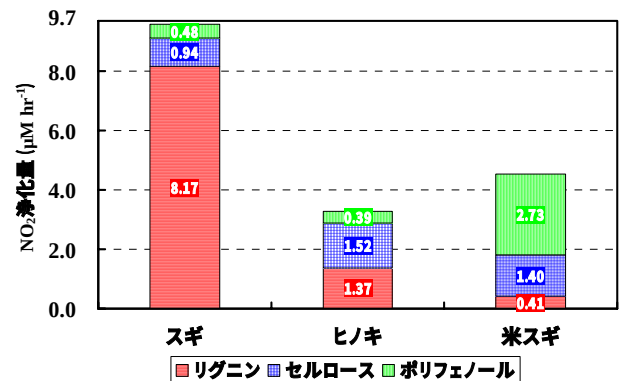
辻野 喜夫¹, 伊村 永夫²

1. はじめに

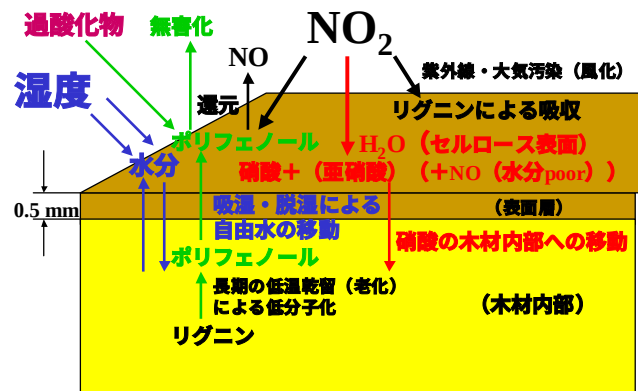
緑豊かな森林は、地球温暖化ガスの二酸化炭素 (CO_2) を蓄積し、大気汚染や水質汚濁を浄化する機能を発揮する。しかし近年、大阪府域を例に取れば、森林面積は約 57,000 ha、うち間伐が必要なスギ、ヒノキの人工林は年間約 1,340 ha であり、そのうち年平均 830 ha を間伐しているが、間伐材の 8 割が林内に放置され、本来、森林のもつ環境浄化機能が十分に発揮されていない状況にある。

世界の人工林では、天然林と同様に、粗植する植林法が主流であり、あえて間伐する必要はない。しかし、日本では、林野庁がドイツから密植する植林法 (根の成長を促し、木の成長速度を促進する) を導入し、日本全国に普及させたため、日本の人工林は、今後も、間伐作業を継続せざるを得ない状況にある。日本では、間伐を促進するため、間伐材を有効利用する技術の開発および産業の育成が不可欠となった。

前報¹⁻³⁾では、二酸化窒素 (NO_2) 汚染の浄化に関する木材の新しい機能の発見について報告した。木材による NO_2 の浄化メカニズムは、主として、リグニンによる NO_2 の吸収と、セルロース表面での NO_2 と水との反応⁴⁾と、 NO_2 とポリフェノールによる反応とに起因することが分かった (図 1)。また、スギ、ヒノキ、米スギでの各反応の寄与を図 2 に示す。

図1. 木材による NO_2 浄化反応。図2. NO_2 浄化量に及ぼすリグニン、セルロース（水分 rich）、ポリフェノールの反応の寄与。

input NO_2 濃度: 5,000 ppb (9.7 $\mu\text{M/hr}$). 通気時間: 60 min at 720 mL/min. Temp.: 38°C. RH: 42±2%. サンプル量: 2 g.

図3. 木材による NO_2 浄化メカニズム（風化および老化の影響）。

木材表面での NO_2 の浄化メカニズム（風化および老化の影響）を図 3 に示す。

木材の表面でのリグニンによる吸収は、比較的短期間でその能力は尽きる（木造建造物内の環境では、2～数年間。スギおが屑への通気実験では、3～7 日間）。しかし、リグニンによる NO_2 の吸収に木材中の水分が関与していることは明らかであるが、その反応機構の詳細は不明である。

¹大阪府環境情報センター環境科学室調査課, ²大阪府道路公社

一方、セルロース表面での水との反応は、水分が空中の湿度から木材表面に十分に供給されている限り、木材の表面でセルロースが崩壊 {1250 年間（法隆寺や正倉院の古材）で 7%程度の崩壊} するまで持続する。

ポリフェノール（タンニン、カテコール、カテキン等）^{5, 6)}は植物中に多く含まれる抗酸化物質であり、空気中の NO₂ や刺激物質である過酸化物質（光化学オキシダント、オゾン、有機過酸化物質等）を還元・浄化する働きがある。

また、リグニンは木材の内部で老化により室温で長期間低温乾留され、次第に低分子化し、ポリフェノール類に変化する。このポリフェノール類は木材の吸湿・脱湿に伴う自由水の移動により木材の内部から表面に供給される。

一方、自動車トンネルや幹線道路、車が渋滞するような交差点、デパートの周辺、地下駐車場、または、工場の周辺等では窒素酸化物（NO_x）による大気汚染が著しい。従来、このような場所には、土壌脱硝法⁷⁾、光触媒法^{8, 9)}またはフィルター式の空気浄化法等が用いられてきた。

しかし、土壌脱硝法には、浄化処理速度が遅く（通気線速度 2~4 cm/sec）、ランニングコストが高い（通気圧力損失が大きい）という問題があり、光触媒法には、夜間や雨、曇りの日にはその効率が低下する（実稼働率 1/3）という問題があり、フィルター式の空気浄化法には、フィルターの活性炭や化学吸収剤の廃棄物処理に問題があった。

本稿では、スギおが屑の優れた脱硝能力を利用した自動車トンネルにおける排ガス脱硝装置の実用化研究について述べる。

2. 調査方法

2.1 おが屑脱硝法の試料

おが屑による通気実験では、スギが最も NO₂ 浄化効率が高く（通気実験：91.2%）³⁾、且つ、大阪府域の主な間伐材の樹木であるため、スギおが屑をおが屑脱硝法の実用化実験の試料とした。パウダー状のおが屑は、水分を加えると、ペースト状になって、排ガスの通気を阻害し、目詰まりを起こす原因となるので、スギおが屑をフルイにより選別し、実験室実験（粒径 0.59~1.00 mm）、自動車トンネル実験（粒径 1~2 mm）のおが屑を実験に供した。

2.2 NO₂ 通気実験装置

NO₂ 通気実験装置（図 1）の亚克力製円筒（300 mm×50 mmφ）にスギおが屑を充填し、NO₂ 標準ガス（1,000 ppb）を流速 3.2 L/min で通気し、output NO₂ 及び output NO の変化を NO_x メーター（サンプリング流量 720 mL/min）で連続測定した。

2.3 自動車トンネルでの脱硝実験装置

自動車トンネルでのスギおが屑を用いた脱硝装置を図 2 に示す。自動車排ガス中の窒素酸化物は大部分

NO であるが、NO は水にほとんど溶解しないので、直接、NO をおが屑脱硝で除去することはできない。実用化実験では、NO をオゾンにより NO₂ に酸化し、NO₂ として除去した。

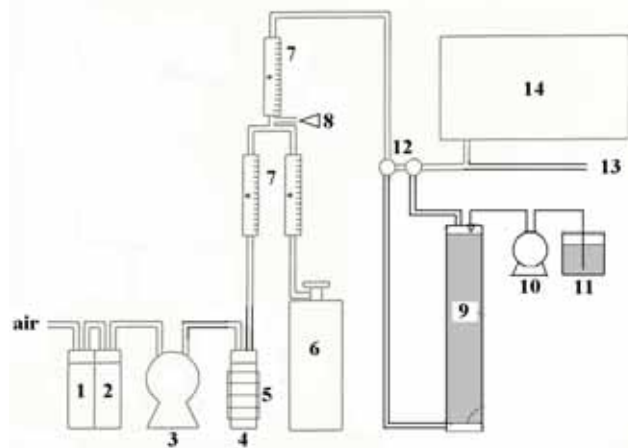


図 1. NO₂ 通気実験装置。

1: oxidizer (Purafil, Nitta Co., 500 g), 2: activated charcoal (500 g), 3: air compressor, 4: humidifier, 5: ribbon heater, 6: NO₂ standard gas cylinder (90.4 ppm), 7: flow meter, 8: hygrometer, 9: wooden sawdust column (300×50 mm I.D.), 10: water pump, 11: water tank, 12: 3-way cock, 13: vent, 14: NO_x meter (Model-NA623, Kimoto, Osaka, Japan).

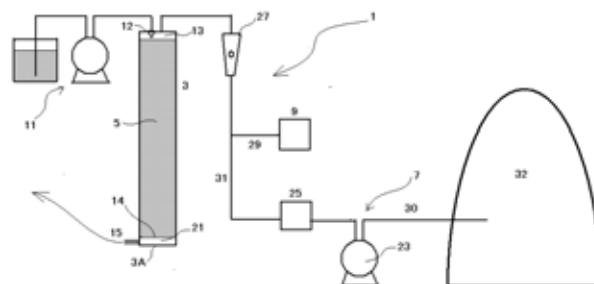


図 2. 自動車トンネルでの脱硝実験装置。

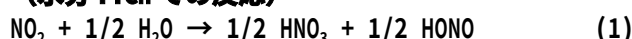
1 空気浄化装置, 3 容器, 3A 容器の底面, 5 スギおが屑充填槽, 7 空気供給手段, 9 酸化手段（オゾン発生器）, 11 水供給手段, 12 ノズル, 13 導入空間, 14 支持部材, 15 排出口, 16 水供給管, 21 排出空間, 23 エアーポンプ, 25 マスフローコントローラー, 27 流量計, 29 オゾン供給管, 30 吸入管, 31 空気供給管, 32 自動車トンネル

3. 結果及び考察

3.1 水分 rich での NO₂ と H₂O との反応

NO₂ は木材中のセルロース表面で、H₂O と反応（1）^{3, 4)}を起こし、硝酸と、亜硝酸とを生成した。木材のおが屑の通気実験では、通気ガス中の相対湿度を変化させても、NO₂ 浄化量に影響を与えないので、反応に必要な H₂O は木材に含まれている水分から供給される。^{3, 10)}

（水分 rich での反応）



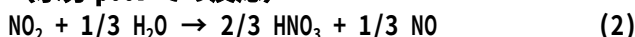
セルロースの通気実験では、NO₂ ガスと、セルロース試薬との接触時間は瞬間的で、0.002 分と推定される。セルロース試薬による反応速度は、大気中で NO₂ が水に溶ける反応速度の $(41.5 \pm 0.7) \times 10^3$ 倍 (n=3) も極めて速い。^{3, 11, 12)} また、スギのおが屑の NO₂ 浄化速度 (706 ppm min⁻¹) はセルロース試薬の場合 (193 ppm min⁻¹) よりも、さらに 3 倍速いため、スギおが屑による高性能脱硝装置の実用化が可能である。³⁾

3.2 水分 poor での NO₂ と H₂O との反応

6 日間のスギのおが屑の NO₂ 通気実験の結果を図 3 に示す。通気実験の開始後 1 時間で NO の生成が認められた。NO 生成量は 12 時間後に最高に達し、以後、NO₂ 浄化量の 1/3 の割合で、NO₂ 浄化量と共に減少し、72 時間後には、両者ともほとんど消失してしまった。72 時間後、96 時間後、120 時間後に水分を添加すると、NO₂ 浄化量は、初期の 1/2 程度にまで回復し、NO の発生も止まった。しかし、おのおの 1 時間経過すると、同様に、NO₂ 浄化量は減少し始め、NO 生成量は増加し始めた。

以上のことから、反応(2)⁷⁾に示すように、水分が不足すると NO₂ の 1/3 が NO に変化し、NO₂ の浄化効率が低下する。また、水分が更に少なくなると反応(2)まで停止し、NO₂ は浄化されなくなる。

(水分 poor での反応)



おが屑充填量を 60g (20 cm²×20 cm) にした場合の変化を図 4 に示す。水分を添加した場合 (60 mL/min)、NO₂ の浄化量は、高い水準で維持された。24 時間後水分の添加を停止すると、NO が発生し始め、12 時間後には NO₂ の浄化量も低下し始めた。

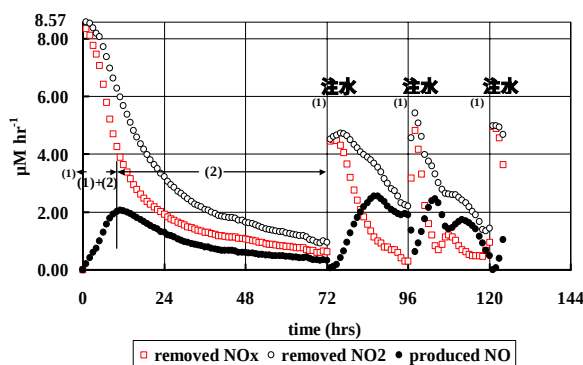


図 3. スギおが屑の NO₂ 通気実験 (1) .

input NO₂ 濃度: 1,000 ppb. 通気流量: 3.2 L/min (線速度 8.7 cm/sec). サンプル量: 10 g (6.15 cm²×10 cm, 粒径 0.59-1.00 mm). 滞留時間: 1.2 sec. 反応温度: 26°C. RH: 58±2 % (at 26°C).

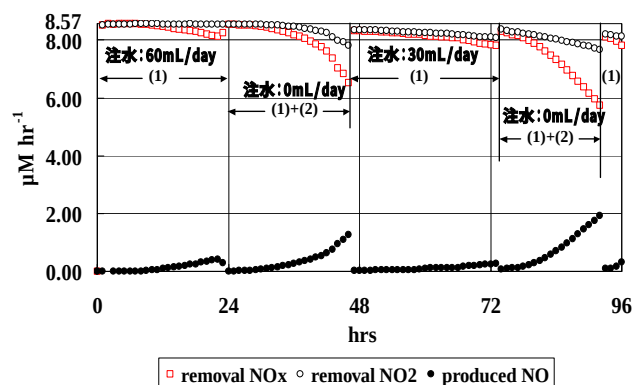


図 4. スギおが屑の NO₂ 通気実験 (2) .

input NO₂ 濃度: 1,000 ppb. 通気流量: 3.2 L/min (線速度 2.7 cm/sec). サンプル量: 60 g (20 cm²×20 cm, 粒径 0.59-1.00 mm). 滞留時間: 7.4 sec. 反応温度: 26°C. RH: 58±2 % (at 26°C).

3.3 滞留時間の NO₂ の浄化効率に及ぼす影響

おが屑充填層厚みと通気線速度との比率を滞留時間と定めた。滞留時間が NO₂ の浄化効率に及ぼす影響を図 5 に示す。リグニンによる NO₂ の吸収の浄化効果は比較的短期間で消滅する。しかし、NO₂ ガスのスギおが屑充填槽内での滞留時間が t=7.4 sec と長くなれば、セルロースの反応により NO₂ の高い浄化効率が長期間保持される。

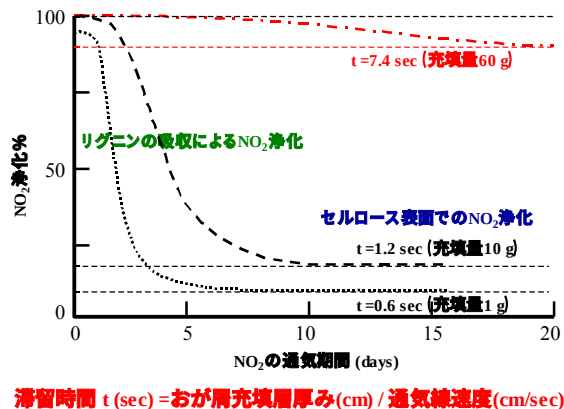


図 5. 滞留時間の NO₂ の浄化効率に及ぼす影響

3.4 自動車排ガスと水分の導入方法

図 6 に示すように、水分をおが屑脱硝槽上部の導入空間から滴下し、一方、自動車排ガスを脱硝槽の下部から通気し、水分と排ガスを対面方向で流動させた場合、排ガスの流入付近のおが屑だけが部分的に乾燥し、図 7 に示すように、反応 (2) により NO が多量に発生し、NO₂ の浄化効率が著しく低下した。

実用化実験では、図 8 に示すように、自動車排ガスと、水分をおが屑脱硝槽の上部の導入空間に導入し、おが屑槽内を同方向に流動させた。

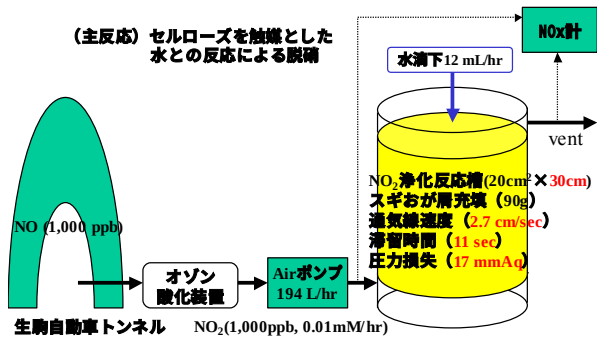


図 6. 自動車排ガスと水分の対面方向流動実験装置。

NO₂ 浄化反応槽 (5 cm φ × 30 cm, おが屑充填量 90 g, 粒径 1-2 mm). 排ガス通気流量: 194 L/hr (線速度 2.7 cm/sec). 滞留時間: 11 sec. 圧力損失 (17 mmAq).

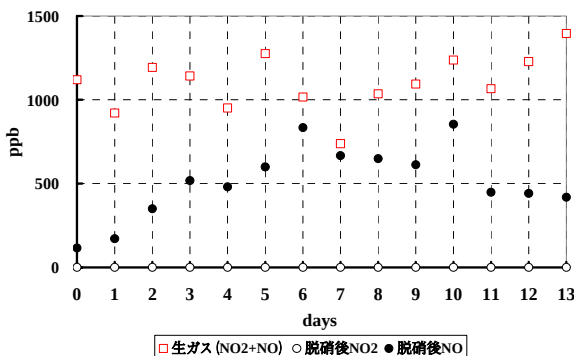


図 7. 自動車排ガスと水分の対面方向流動装置での

脱硝実験結果。排ガス通気速度: 194 L/hr (線速度 2.7 cm/sec). サンプル量: 90 g (20 cm² × 30 cm, 粒径 1-2 mm). 滞留時間: 11 sec. 水添加量: 12 mL/hr.

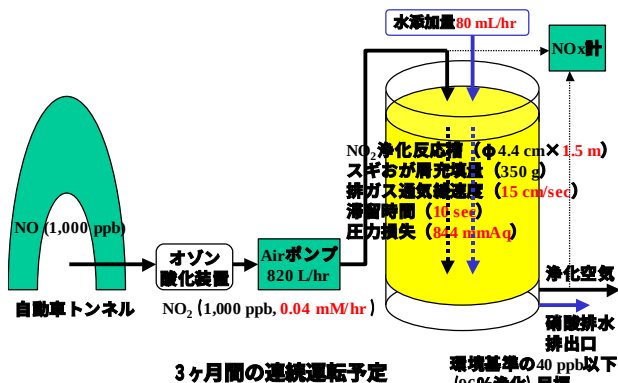


図 8. 自動車排ガスと水分の同方向流動実験装置。

NO₂ 浄化反応槽 (44 mm φ × 150 cm, おが屑充填量 350 g, 粒径 1-2 mm). 排ガス通気流量: 820 L/hr (線速度 15 cm/sec). 滞留時間: 10 sec. 圧力損失 (884 mmAq).

3.5 NO₂ の浄化効率の経日変化

通気実験開始当初の NO₂ の浄化効率の経日変化を図 9 に示す。実験開始後 15 日を経ると、リグニンによる吸収の効果が薄れ、セルロースと水とによる NO₂ の浄化反応が主となり、図 9 に示すように、以後一定の

浄化効率を示した。通気実験開始から 15 日以降の一定となった値をそのおが屑脱硝装置の NO₂ の浄化効率と定めた。

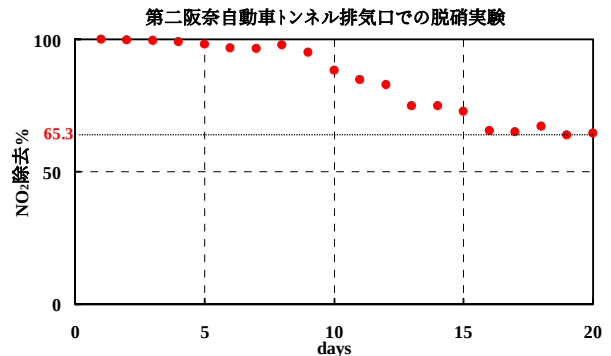


図 9. NO₂ の浄化効率の経日変化

おが屑充填量: 180 g (44 mm φ × 80 cm, 粒径 1-2 mm). 排ガス通気量: 850 L/hr (線速度 15.5 cm/sec). 滞留時間: 5.2 sec. 水添加量: 1 mL/min.

3.6 通気線速度とおが屑充填層の厚みの NO₂ の浄化効率に及ぼす影響

通気線速度と、おが屑充填層の厚みの NO₂ の浄化効率に及ぼす影響を図 10 に示す。

また、滞留時間の NO₂ の浄化効率に及ぼす影響を図 11 に示す。滞留時間 t=10 sec の場合、排ガス中の NO₂ はほぼ 100% 浄化され、t=6.7 sec では、80% 浄化された。

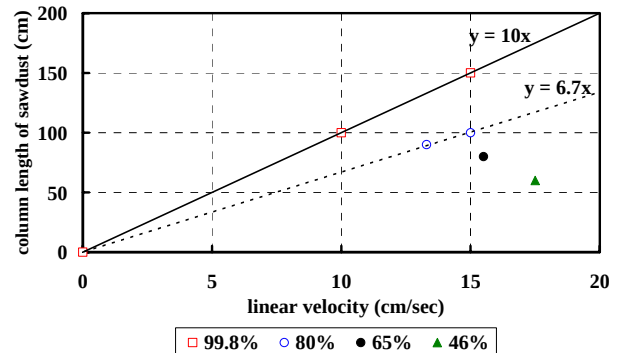


図 10. 通気線速度とおが屑充填層の厚みの NO₂ の浄化効率に及ぼす関係。

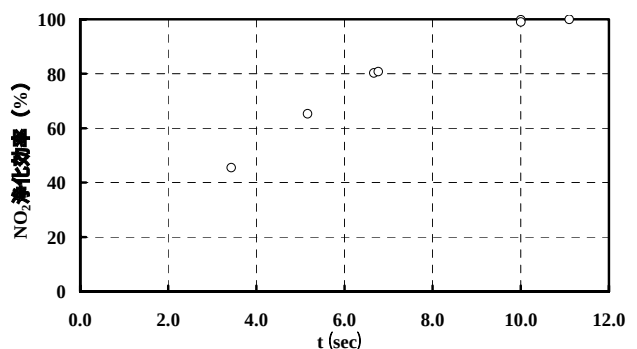


図 11. 滞留時間の NO₂ の浄化効率に及ぼす影響

3.7 自動車トンネルでのおが屑脱硝法の実用化実験

自動車トンネルでのスギおが屑脱硝装置の実用化実験の模式図を図8に示す。

実用化実験では、スギおが屑充填槽 {4.4 cmφ×150 cm のアクリル製円筒、スギおが屑 (粒径 1-2 mm) 350 g 充填} にオゾンを追加した排ガス (通気流量 820 L/hr、線速度 15 cm/sec、滞留時間 10 sec) を通気した。

また、おが屑脱硝装置の NO₂ 浄化能力の安定化を図るために、浄化装置の稼働前におが屑槽に水を給水し、スギおが屑に水を十分に含浸させておく。

さらに、実用化実験では、水分 (80 mL/hr、おが屑に通気させる排ガスの水蒸気圧を飽和状態に維持できる量の 2~10 倍) を排ガスの通気方向と同方向に流動させることにより、おが屑表面に生成蓄積した硝酸 (亜硝酸) を洗浄し、NO₂ 浄化効率を長期間、高い水準で持続させることができた。

ここで、NO₂ の浄化効率が低下した場合でも、水を加えておが屑を洗浄すれば、浄化効率は回復した。

硝酸 (NO₃⁻ 5.4 mg/L) および亜硝酸 (NO₂⁻ 46.9 mg/L) を含む排水 {pH7.4 (原水 pH8.3)} は、土壤上に散水しても、土壤脱硝⁷⁾の場合と同様に、土壤中で脱窒細菌 (*Pseudomonas* 属細菌、*Paracoccus* 属細菌など) により窒素ガスに分解される。また、排水から硝酸アンモニア肥料を生成し、循環利用することも可能である。

一方、実験では、同時に、ジーゼル排ガス中に含まれる発癌性の高い粒子状物質や SO₂ {SO₄²⁻ 21.6 mg/L (排水)} も除去されることが分かった。

実用化実験 (平成 15 年 8 月 21 日開始) は、現在も継続中であるが、1 年近く経過しても良好な浄化効率が維持されている (図 12、表 1)。

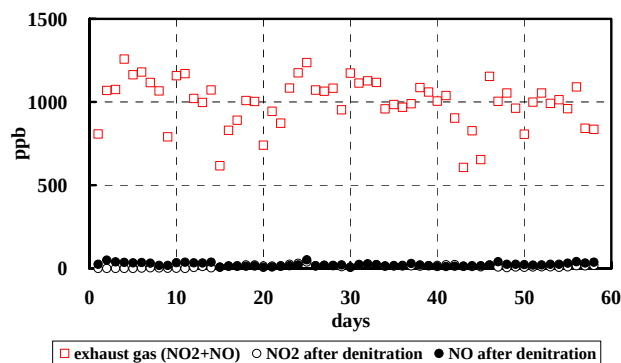


図 12. 自動車トンネルでの脱硝実験における NO および NO₂ 濃度 (2004.5.23-7.19, 58 日間) . NO₂ 浄化反応槽 (44 mmφ×150 cm, おが屑充填量 350 g, 粒径 1-2 mm). 通気流量: 820 L/hr (線速度 15 cm/sec). 滞留時間: 10 sec. 圧力損失: 884mmAq.

表 1. スギおが屑脱硝装置の実用化実験結果.

	NO(ppb)	NO ₂ (ppb)
自動車トンネル内	907±137	91±24
オゾン酸化後	23±11	975±142
スギおが屑脱硝後	23±11	12±8
		(NO ₂ : 98.9%浄化)

1 日平均値±標準偏差(測定期間 58 日間, N = 58)

4. おわりに

スギ間伐材によるおが屑脱硝技術は、都市の窒素酸化物汚染を効率的に低減させるためにも、また、間伐材を有効利用し、日本の森林の生態系を維持するためにも必要な技術と考えられる。

脱硝装置に使用した後のおが屑は、最終的には、燃料 (バイオエタノール) や堆肥として再利用されるので、植物材料を利用したこの脱硝技術は、地球環境に優しい、循環型の大気汚染防止技術であり、今後、東アジア地域で広く普及して欲しい技術の一つと考えられる。

参考文献

- 1) Tsujino, Y., Warashina, M., Morioka, J., Takenaka, N., Bandow, H., Maeda, Y.: Wooden materials suitable for storage boxes or cellar walls to remove nitrogen dioxide and ozone in ambient air. *Global Environmental Research* **4**, 89-94 (2000).
- 2) Tsujino, Y., Nishimura, T., Matsubara, H., Takenaka, N.: Reduction of Nitrogen Dioxide on the Surface of Wood (I) & (II). *8th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality (ASAAQ 2003)*, 11-13 March 2003, Tsukuba, Japan.
- 3) 辻野喜夫, 西村貴司, 松原宏樹, 竹中規訓, 小河宏: 木材表面における二酸化窒素の浄化作用と還元性雰囲気との醸成. 大阪府環境情報センター所報 **23**, 49-55(2003).
- 4) Goodman, A. L., Underwood, G. M., Grassian, V. H.: Heterogeneous reaction of NO₂: Characterization of gas-phase and adsorbed products from the reaction, 2NO₂(g)+H₂O(a)→HONO(g)+HNO₃(a) on hydrated silica particles, *J. Phys. Chem.* **A103**, 7217-7223 (1999).
- 5) 檜垣宮都他: マングローブ樹林の化学成分特性 (第 2 報) 樹皮タンニンの化学的性質とその定量法. 木材学会誌 **36**, 738-746 (1990).
- 6) Lima, A. W. O., Nascimento, V. B., Pedrotti, J., Angnes, L.: Coconut-based plant tissue reactor for biosensing of catechol in flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*. **354**, 325-331 (1997).
- 7) 公害健康被害補償予防協会: 土壌を用いた大気浄化システムの実用性に関する調査. 健康被害予防事業環境改善調査研究レポート Vol.8, pp. 19-41 (1998).
- 8) 高見勝重: 自動車排ガスの対策技術 土壌による大気浄化システム/光触媒を用いた新型遮音壁とその改善効果. 環境技術 **29**, 848-853 (2000).
- 9) Zhang, J. et. al.: Investigations of TiO₂ photocatalysts for the decomposition of NO in the flow system. The role of pre-treatment and reaction conditions in the photocatalytic efficiency. *Journal of Catalysis* **198**, 1-8 (2001).
- 10) 伏谷賢美他, 木材の物理. 文永堂, 東京, pp. 21-58 (1985).
- 11) Sakamaki, F., Hatakeyama, S., Akimoto, H.:

Formation of nitrous acid and nitric oxide in the heterogeneous dark reaction of nitrogen dioxide and water vapour in a smog chamber. *International Journal of Chemical Kinetics* **15**, 1013-1029 (1983).

- 12) Svensson, R., Ljungsrom, E., Lindqvist, O.: Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapour. *Atmospheric Environment* **21**, 1529-1539 (1987).