

環境浄化セラミックスの開発 (第6報)

—下水道汚泥溶融スラグを用いた光触媒付き吸音板とNO_x浄化システムの開発—

星 幸二 行木 啓記 山崎 達夫

Development of Ceramics for Removing Pollutants from Environment(Part VI)

—Development of Sound – Absorbing Ceramics with TiO₂ Photocatalyst by Recycling Fused Sewage Slag and NO_x Removal System –

by

Koji HOSHI, Hirofumi NAMEKI and Tatsuo YAMAZAKI

下水道汚泥溶融スラグをリサイクルして騒音対策用の吸音板を作製し、表面に酸化チタン光触媒をコーティングして、多孔性を生かした高効率な窒素酸化物除去機能を持つ複合機能材を開発した。また、道路沿道に施工する騒音対策を兼ねた浄化システムを開発し、その性能評価を行った。

光触媒付き防音壁としての評価用小型容器を用いた試験では、下水道汚泥溶融スラグの粒度を1～2mmと2～3mmにすると、物性は良好で、NO除去率は40～70%を示したが、NO₂が約20%発生した。吸音板を光触媒フィルターとして用いるための評価用小型容器を用いた試験では、NO₂の発生を抑制する効果があった。道路沿道用の浄化システムによる評価では、太陽光で除去すると、320～380nmの紫外線強度が270μW/cm²の時に、48%のNO除去率を示した。さらに吸音板の背後空気層からもブラックライトを照射すると約70%のNO除去率を示した。紫外線が強いとNO₂の発生を抑制した。

1. まえがき

大都市の交通量の多い交差点付近では、大気中の窒素酸化物濃度が高く、その対策が求められている。そこで、酸化チタンの光触媒機能を大気浄化に応用し、窒素酸化物を除去する技術が注目を浴びている^{1)・2)}。

ここでは、産業廃棄物をリサイクルして騒音対策用の吸音板を作り、その表面に光触媒をコーティングして、多孔性を生かした高効率な窒素酸化物除去機能を持つ複合機能材の開発に取り組んだ。

また道路沿道施工用に、試作した光触媒付き吸音板をフィルターとして使い、大気を強制吸引し、大気浄化を図るシステムの開発を検討した。

2. 実験方法

2.1 吸音板作製用原料

吸音板の主原料には日本下水道事業団大阪南エースセンターの下水道汚泥溶融スラグ水砕品³⁾を用いた。化学組成を表に示す。粉末X線回折から結晶相はなく、ガラス質であることを確認した。

スラグの粒度が吸音率、空気透過抵抗などの建材物性

に及ぼす影響を調べるために、目開き1、2、3mmのふるいを用いて分級した。粒度組成は、重量比で<1mmが8.3%、1～2mmが67.3%、2～3mmが11.6%、3mm<が12.8%であった。

成形用バインダーにはα-コーンスターチを、焼結用バインダーには水ガラス系バインダーのビトリエースを用いた。光触媒原料にはアナターゼ型酸化チタン微粉末ST-01を用いた。

2.2 吸音板の作製

分級した下水道汚泥溶融スラグ90部、水ガラス10部、α-コーンスターチ1.2部を混合した後、300mm角の金型を用い成形圧7MPa、約12mmの厚みでプレス成形した。110℃で乾燥後、電気炉で昇温速度80℃/h、最高温度1100、1150、1200℃で各々2時間保持した後、炉内で自然冷却した。

表 下水道汚泥溶融スラグの化学組成³⁾ (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
41.6	13.0	10.0	16.9	2.2	1.3	2.6	10.0

2.3 吸音板の物性

曲げ強さは2.2で作製した吸音板からW30 × D120 × H12mmの平板試験体を切り出し、スパン90mmの3点曲げ法で測定した。焼成収縮率は成形金型の寸法を基準に焼成後の寸法から算出した。同じく乾燥後の成形体寸法から乾燥収縮率を算出した。

耐酸試験はW50 × D50 × H12mmの大きさに切り出した試料を用い、JIS R 1201 6.5で測定した。溶出液は1 mol/l HClと0.1 mol/l HClを用いた。

吸音率はJIS A 1405で垂直入射吸音率を求めた。試料厚みは12mm、背後空気層厚みは40mmとした。

2.4 光触媒の吸音板への固定

ポットミルを用い、酸化チタンを重量比6倍の水に分散させた。そのスリップに吸音板を30秒間浸した後、110℃で乾燥した。電気炉で昇温速度100℃/h、最高温度600℃で2時間保持した後、炉内で自然冷却し、吸音板表面に酸化チタン光触媒を固定した。

2.5 光触媒による窒素酸化物除去試験

2.4で作製した光触媒付き吸音板（1100℃焼成）から100mm角の試料を切り出し、図1に示す表面フロー方式による評価装置で光触媒による窒素酸化物除去試験を行った。内容積が1.2lの容器の中に試料を置き、容器内にNO濃度が1 ppmで、相対湿度を60%に調整した模擬汚染空気を1 l/minの流量で流し、定常状態になったときにガラス越しに70mm離れた上部からブラックライト15W 1本を照射した。320～380nmの紫外線強度は吸音板表面で530 μW/cm²であった。光触媒で酸化除去された模擬汚染空気を化学発光式NO_x計で連続測定した。この評価方法はビル外壁や防音壁などに光触媒をコーティングして、大気の流れで吸音板表面にきた窒素酸化物を太陽光で除去することを想定したものである。

次に、吸音板が多孔体で、ミリ単位の粒子からできており、粒子間隙が表面から裏面に貫通し、流体を透過させることができるのに着目して、光触媒フィルターとしての評価試験を行った。図2にフィルター方式による評価方法を示す。評価容器のなかに光触媒付き吸音板を置き、上部から導入した模擬汚染空気を透過させ、下部から外部に出した。他の試験条件は表面フロー方式と同じである。

2.6 道路沿道施工用浄化システムによる窒素酸化物除去

2.5の光触媒付き吸音板を騒音対策用の防音壁に用いるのと同時に光触媒フィルターにも用い、吸音機能と窒素酸化物除去機能を兼ね備えた道路沿道施工用の実証装置を組み立て、実用レベルで評価した。

浄化システムを図3に示す。このシステムは道路沿道

に設置して、光触媒付き吸音板の背後空気層からブローア吸引して大気を表面から取り入れ、光触媒で窒素酸化物を除去してから側面から排出するものである。太陽電池は夜間の紫外線源としてバッテリーに蓄電するもので、シャワー装置は光触媒表面に蓄積したHNO₃を定期的に洗い流し、触媒機能を復活させるのに使用する。吸音板は6枚取り付け、吸音板以外の部分から空気を吸引しないように完全にシールした。

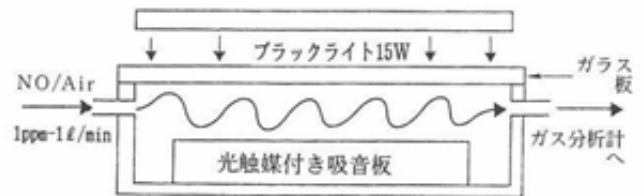


図1 表面フロー方式の評価装置

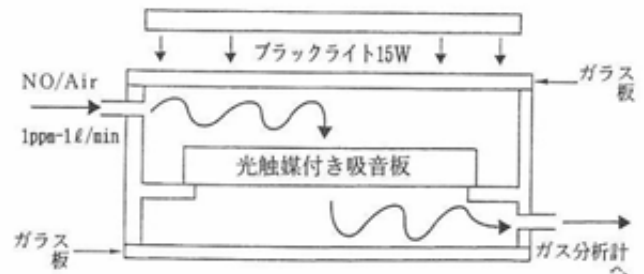


図2 フィルター方式の評価装置

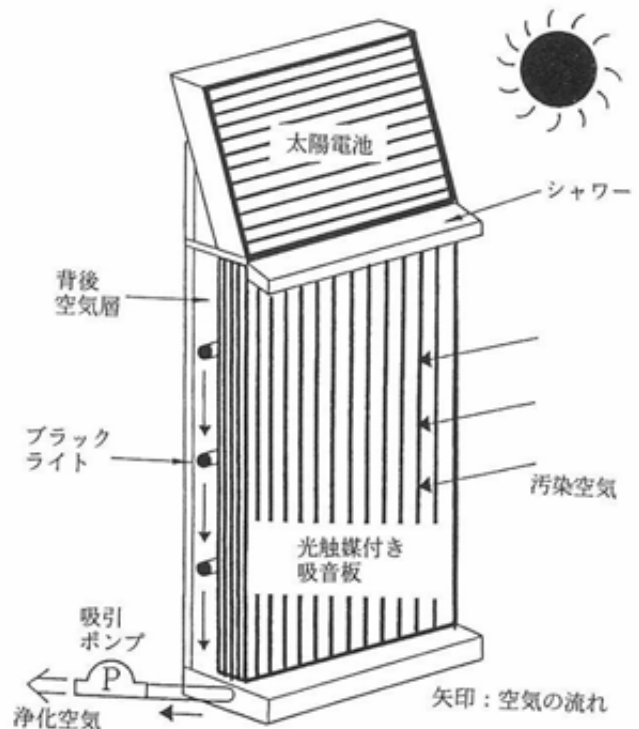


図3 道路沿道施工用浄化システム

試験は浄化システムの光触媒付き吸音板の前面を、紫外線をほぼ100%透過する透明フッ素樹脂シートで覆い、模擬汚染空気を送り込み、ブラックライト蛍光灯20W 3本をシステム前面に設置し、夜間の太陽光の影響のない状態で、システムとブラックライト蛍光灯との間隔を変えることにより、吸音板表面での320~380nmの紫外線強度を0から440 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ まで調整しながら窒素酸化物を除去した。浄化後の空気を化学発光式NO_x計で連続測定した。システムに送り込んだ模擬汚染空気のNO濃度は0.34ppmで、湿度は調整しなかった。

次に3月の薄曇りの日中に除去システムを屋外に出し、太陽光に含まれる紫外線を利用して、紫外線強度を測定しながら室内と同様の試験条件で窒素酸化物除去試験を行った。除去前のNO濃度は、試験開始前に黒紙で光触媒付き吸音板を覆い測定した。

2.7 シャワーによる雨天時の光触媒機能の確認

実際の道路施工時に、降雨で光触媒付き吸音板が濡れたときの窒素酸化物除去機能を確認するため、模擬汚染空気を流しながら、浄化システムの上部に設備してあるシャワー装置で吸音板に水を5分間噴霧し、除去率への影響を調べた。表面からブラックライトのみ照射し、その320~380nmの紫外線強度は210 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。模擬汚染空気のNO濃度は0.34ppmで行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 吸音板の物性

曲げ強さを図4に示す。焼成温度を高くしていくと、曲げ強さは強くなったが、特に粒度<1mmのスラグからできた吸音板は、1200℃焼成で急激に強くなり、25MPaを超え、市販セラミックス吸音板の約5倍となった。また、粒度の違いによる曲げ強さの差は粒度<1mmを除いてわずかであり、1200℃焼成では10MPa前後で市販セラミックス吸音板の約2倍となった。

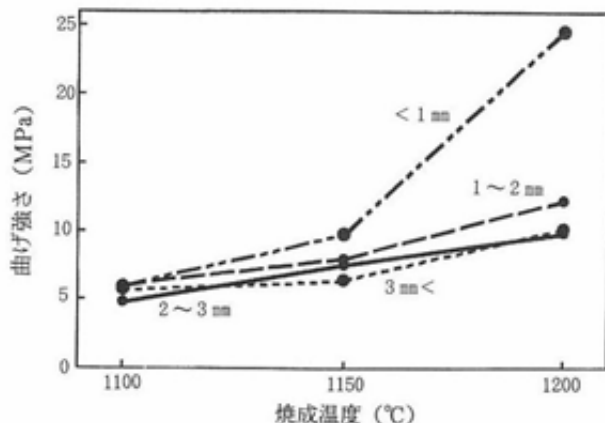


図4 吸音板の曲げ強さ

焼成収縮率を図5に示す。成形金型を基準にすると粒度<1mmを除いて膨張傾向を示したが、1200℃になると下水道汚泥溶融スラグ自身の焼結が始まり収縮した。粒度<1mmは乾燥時から型寸法より小さくなり、1200℃焼成では7.2%と急激に収縮した。

1mol/l HClによる耐酸度では、焼成温度に関係なく焼結材として添加した水ガラスの量とほぼ同量の減量があったが、試料は崩壊することなく原形を留めていた。0.1mol/l HClによる耐酸試験結果を図6に示す。粒度が大きくなると耐酸度は向上したが、焼成温度を高くした効果は一部の粒度で見られるものの全体では明確ではなかった。

1100℃焼成体の吸音率を図7に示す。原料粒度が<1mmのものを除いて、ほぼ同じ吸音率を示し、市販セラミックス吸音板と同等であった。粒度<1mmは微細粒子を含有しているため、吸音効果に影響する空隙を埋め、周波数全域にわたって吸音率を低くした。光触媒をコーティングした試料でも吸音率を測定したが、吸音率への影響はほとんどなかった。

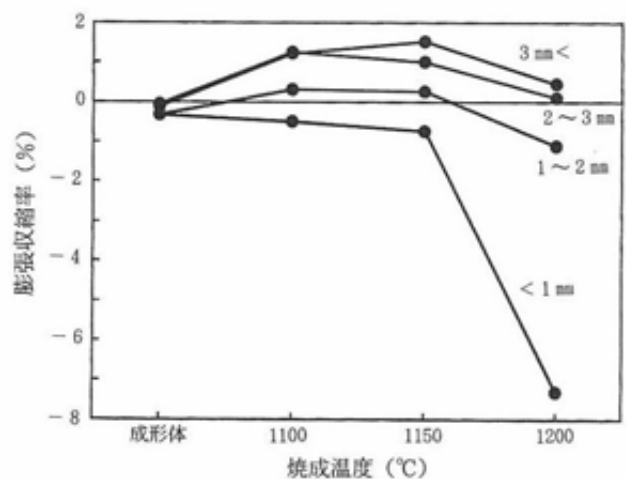


図5 乾燥収縮と焼成収縮

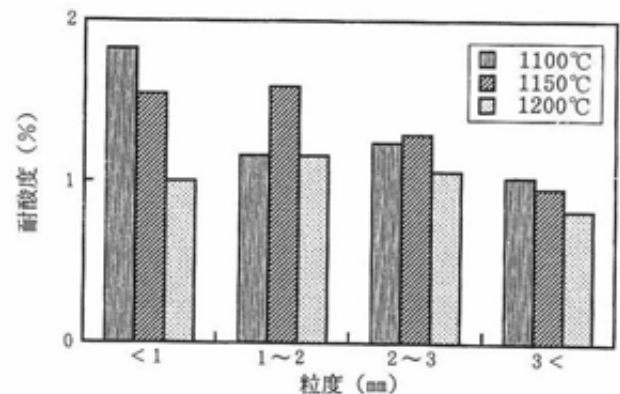


図6 吸音板の耐酸度 (0.1mol/l HCl)

3.2 表面フロー方式の評価装置による窒素酸化物除去

下水道汚泥溶融スラグの粒度1~2mmからできた吸音板試料の表面フロー方式による窒素酸化物除去試験の結果を図8に示す。実験開始直後は70%以上のNO除去率を示したが、1時間で53%程度までに低下し、その後は徐々に低下した。ここで、NOから酸化されたNO₂がさらにHNO₃までは酸化されず、NO₂のまま外部に放出される割合を、除去前NO濃度との比率を取りNO₂発生率と呼ぶ。このNO₂発生率は除去開始後1時間で20%程度になり、その後はほぼ一定になった。窒素酸化物の環境基準はNO₂濃度で規制されており、このように高率でNO₂を発生させ、NO₂濃度が上昇するのは好ましくない。他のスラグ粒度でもNO除去率、NO₂発生率ともほぼ同じ値を示し、粒度の影響は少なかった。

この方式での吸音板の原料粒度選択は、吸音性能の劣る粒度<1mmを除いては同等といえるが、粒度3mm<は成形性に困難さを伴うので、除外したほうが良い。

3.3 フィルター方式の評価装置による窒素酸化物除去

フィルター方式の除去試験結果を図9に示す。試料は表面フロー方式のものと同じである。NO除去率は表面フロー方式と同様に、当初70%程度を示し、その後は緩やかに低下した。一方、NO₂は15時間経過しても発生しなかった。これは、模擬汚染空気が吸音板を透過することにより、光触媒との接触機会が増加し、NO₂からHNO₃への酸化反応が進み、NO₂の放出が抑えられたと考えられる。

他の原料粒度では、粒度3mm<を除いてほぼ同じ結果となった。粒度3mm<の結果を図10に示す。NO除去率は他の粒度とほぼ同じであるが、NO₂が徐々に発生し、15時間経過後には発生率が10%を超えた。この原因を調べるために、JIS B 8330を準用して吸音板の圧力損失を測定し、空気透過抵抗を調べた。また、吸音板の破断面をSEM観察した。

吸音板の圧力損失を図11に示す。粒度が大きくなると徐々に圧力損失が低下していったが、粒度3mm<になると急激に低下し、空気の透過抵抗が大幅に小さくなった。一方、写真に示す吸音板の破断面のSEM観察から、粒度3mm<では空隙が大きく開いており、空気抵抗が小さいのが確認できた。両者の結果から、粒度3mm<のような空隙が大きい吸音板では、他の粒度のものに比べて模擬汚染空気の光触媒との接触機会が減少し、NO₂からHNO₃まで酸化せず、NO₂のまま透過し、表面フロー方式と同様にNO₂の発生があると考えられる。

この方式では吸音性能が劣り、圧力損失が高く空気透過量が少ない粒度<1mmと、成形が困難であり窒素酸化

物除去性能が劣る粒度3mm<を除外したほうが良い。

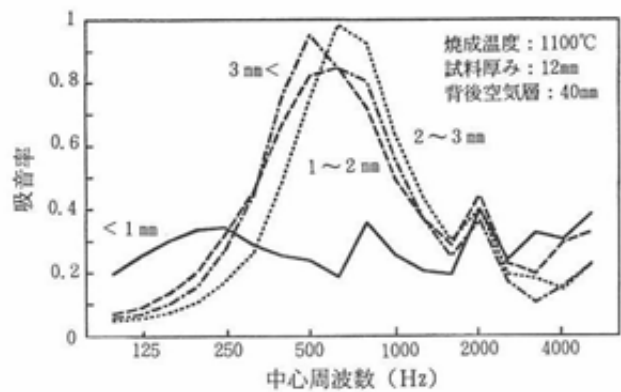


図7 吸音板の垂直入射吸音率

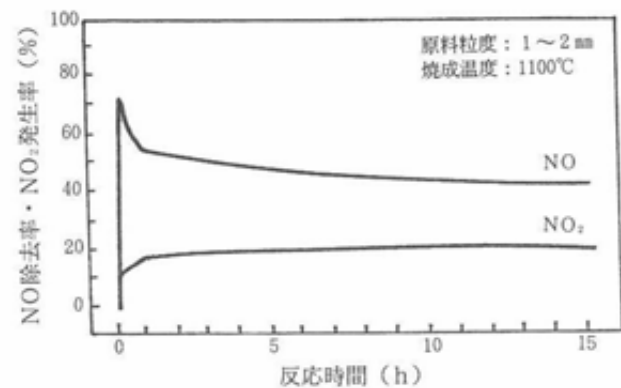


図8 表面フロー方式による除去

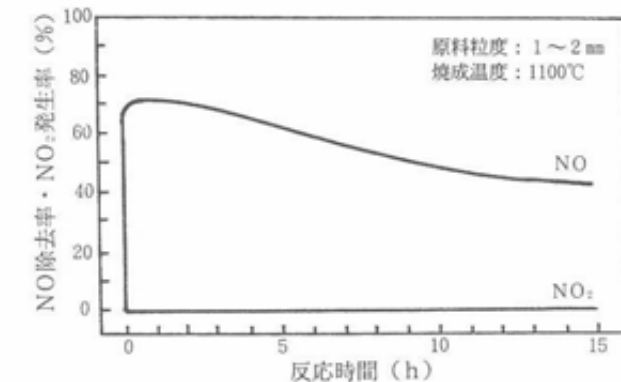


図9 フィルター方式による除去

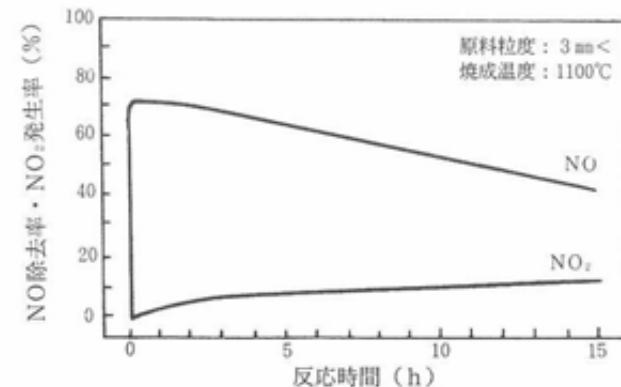


図10 フィルター方式による除去

3.4 道路沿道施工用浄化システムによる窒素酸化物除去

3.3の結果から吸音板の原料には下水道汚泥溶融スラグの粒度1~2mmを選択し、除去試験を行った。太陽光

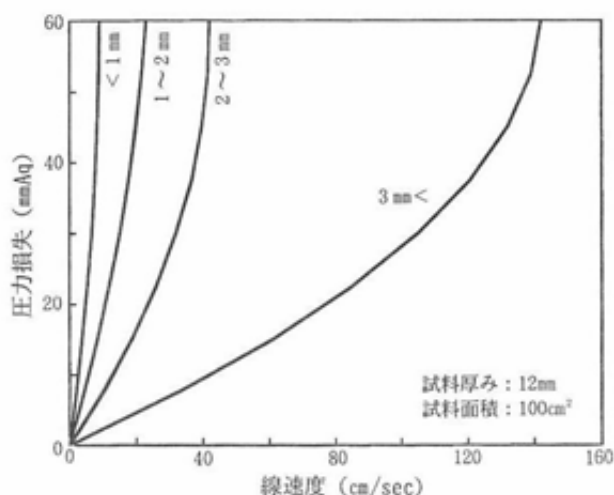


図11 吸音板の圧力損失 (焼成温度: 1100°C)

のない状態で、ブラックライト蛍光灯を照射して行った除去試験結果を図12に示す。320~380nmの紫外線強度が150 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ を越えると、強度を強くしてもNO除去率は35%程度で飽和する。空気吸引量は0.56 m^3/min で、小型容器での試験の流量と比較すると、単位面積当たりで約10倍となった。

前出のNO₂発生率は模擬汚染空気中のNOがNO₂になった割合としたが、ここでは除去されたNOのなかのNO₂の状態では放出された割合をNO₂放出率とする。分解能が10 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の紫外線強度計で測定しながらブラックライト蛍光灯を徐々に離していき、紫外線強度を弱くして、0を示すところで止めて除去試験を行ったが、それでも8%のNO除去率を示した。一方、NO₂放出率は100%を示し、除去されたNOを全量NO₂に酸化しただけで、HNO₃まで酸化できなかった。紫外線強度が強いところではNO₂の放出率は下がった。

この結果から、NOからNO₂への酸化は紫外線強度が弱くても容易に進み、NO₂からHNO₃への酸化は進みにくく、十分な紫外線強度が必要であることが分かった。実際にシステムを施工する屋外において、朝夕や日中の厚い雲で覆われたときは紫外線強度が弱い。太陽光のみで窒素酸化物を除去しようとする光触媒塗料や光触媒シートなどによる浄化方法では、こうした紫外線が弱い状況下でNO₂濃度を増加させてしまう危険性がある。

小型容器でのフィルター方式の除去に比べて、浄化システムのNO除去率が低く、NO₂が発生してしまうのは、空気の流量が10倍も多くあり、その結果流速が早くなり、光触媒との接触機会が少ないためと考えられる。

浄化システムを屋外に出し、太陽光のもとで行った除去試験の結果を図13に示す。ブラックライトは365nm付近に紫外線強度のピークがあり、幅広い波長にわたって

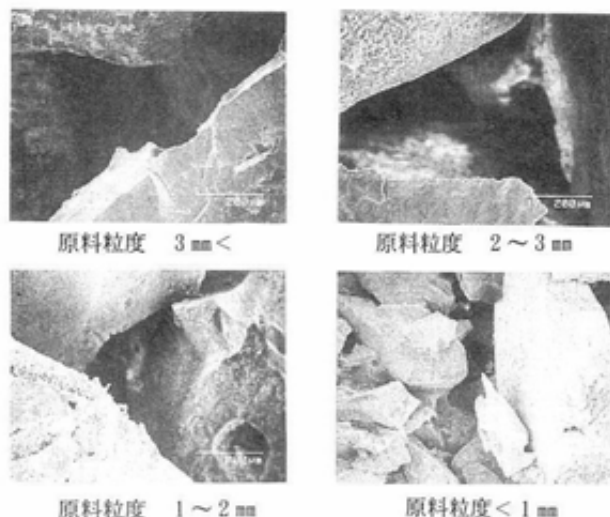


写真 吸音板破断面の走査電子顕微鏡写真

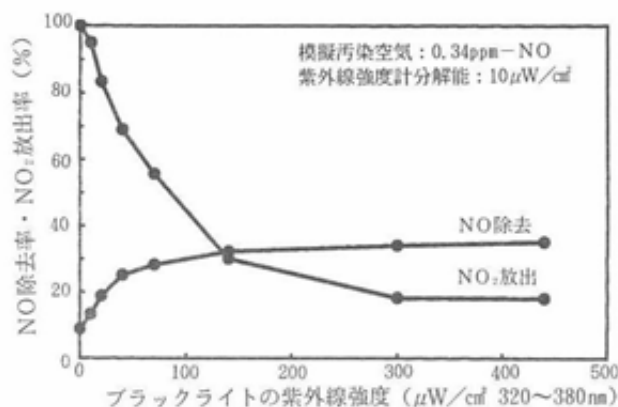


図12 道路施工用浄化システムによる除去 (ブラックライト)

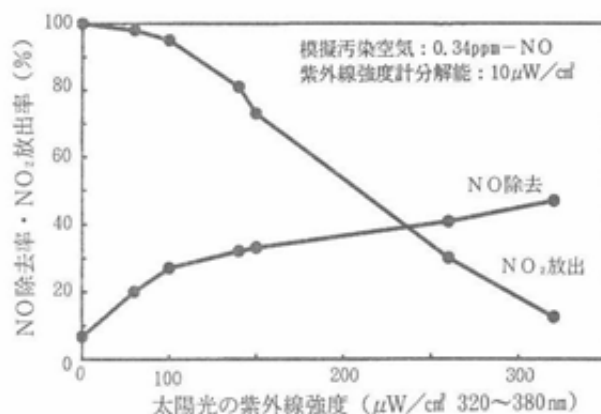


図13 道路施工用浄化システムによる除去 (太陽光)

紫外線強度分布を持つ太陽光とは異なる。図12と比較すると、紫外線強度が弱いところでは両者の間には大きな除去率の差は見られなかった。しかし、紫外線強度が強くなると太陽光の方がNO除去率が高くなった。太陽光で320~380nmの紫外線強度が270 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の時には48%のNO除去率を示した。一方、NO₂放出率は全体に太陽光の方が高くなった。

この浄化システムを道路沿道に施工した場合のメリットとして、(1)吸音と大気浄化を同時にできる。(2)強制吸

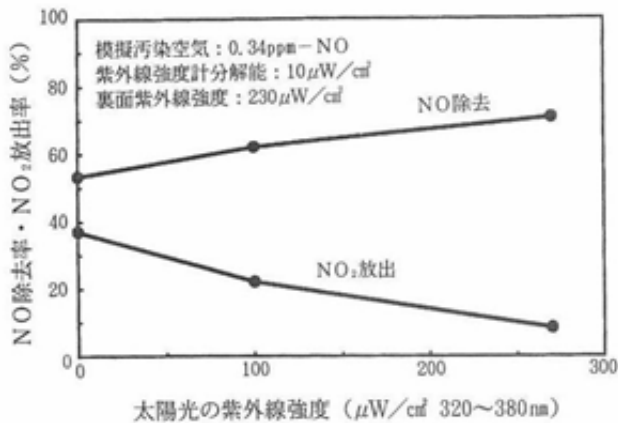


図14 道路施工用浄化システムによる除去
(表:太陽光 裏:ブラックライト)

引の効果で大量処理が可能でかつ高率な窒素酸化物除去ができる。(3)背後空気層にあるブラックライトと太陽電池により24時間窒素酸化物除去ができる。(4)シャワー装置で定期的に光触媒機能を回復させることができる。(5)ディーゼル排気や粉塵をフィルター機能で除去できる。(6)光触媒の防汚機能により吸音板表面の汚れが防止できる。(7)産業廃棄物を環境浄化セラミックスに再生できるなどがある。

デメリットとして(1)ブローア吸引にエネルギーが必要。(2)ブラックライトの定期交換などのメンテナンスが必要。(3)吸引部分のシールにコストがかかる。などがある。

3.5 光触媒付き吸音板の両面からの紫外線照射の効果

吸音板の表面から太陽光で、裏面からもブラックライトを照射し、両面を利用して窒素酸化物を除去した結果を図14に示す。裏面のブラックライトの320~380nmの紫外線強度は230 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ で一定とし、表面の太陽光の紫外線強度の変化を測定しながら除去試験を行った。太陽光の紫外線強度が強い270 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ では、太陽光のみに比べてNO除去率が22%ほど高くなり70%に達し、NO₂放出率も低下した。紫外線が弱いところでも、NO除去率が大幅に増加し、またNO₂放出率も大きく抑制できた。窒素酸化物の環境濃度が高い場所では、高い除去率の浄化対策が求められており、この光触媒付き吸音板の両面同時照射の除去が有効であるといえる。この方法では高率除去ができるだけでなく、24時間除去が可能で、またNO₂の放出を抑えることができる。

3.6 シャワーによる雨天時の光触媒機能の確認

シャワー開始から光触媒機能回復までの経過を図15に

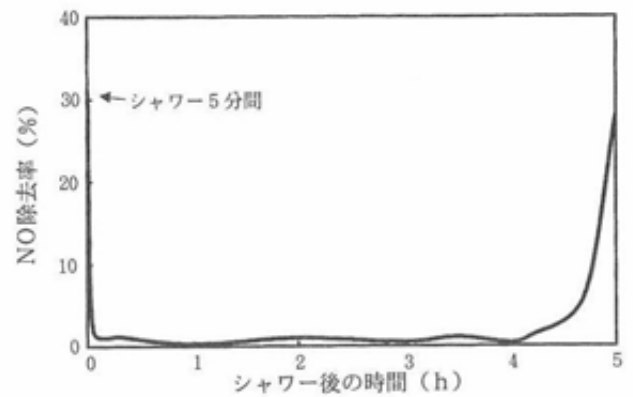


図15 吸音板含水状態からの光触媒機能回復

示す。雨に濡れてすぐにNO除去率は0近くになり、シャワーを止めても、機能は直ぐには回復しない。ブローア吸引を続けることにより、1時間ほどで吸音板表面は一部乾燥し、白くなったが、十分に乾く約5時間後まで除去はできなかった。この結果、雨が降っている間だけでなく、止んでも光触媒が乾くまでの間はほとんど窒素酸化物を除去できないことが分かった。

4. まとめ

- (1) 表面フロー方式の大気浄化では、下水道汚泥溶融スラッグの粒度が1~2mm及び2~3mmからできた光触媒付き吸音板が建材物性、光触媒性能面から良好であった。
- (2) フィルター方式の大気浄化では、表面フロー方式と同じ粒度が良好で、NOから酸化したNO₂の放出を抑える効果があった。
- (3) フィルター方式を実用レベルにした道路沿道用浄化システムによる大気浄化では、NO濃度が0.34ppmの模擬汚染空気を太陽光で48%除去し、同時に背後空気層からブラックライトを照射すると70%除去できた。

文 献

- 1) 竹内浩士, NIREニュース, 8, 1~6 (1995).
- 2) 星幸二, 行木啓記, 深澤正芳, 久野徹, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 24, 9~12(1997).
- 3) エースプラン技術資料, 大阪南エースセンター編, 日本下水道事業団(1995)pp. 1~8.