

大気中 NO₂ の除去

中 村 勝 一

(1990年9月30日受理)

Removal of NO₂ from the Atmospher

Katsuichi NAKAMURA

Abstract

Air pollution problem in JAPAN is getting a serious situation. Especially, the air pollution of NO_x, all over the country, is making a gradual progress and bringing an increase of human physical damage. Therefore, it is expected to work out a countermeasure. Nowaday, the effective methods for remove NO_x are not yet obtained.

This study, concerning these problems, has the purpose to establish the effective removing methods for NO₂.

Alkaline aqueous solutions, silica gel and NaOH supported on silica gel were tested, and each materials showed efficacy.

Particularly, NaOH supported on silica gel showed most high effectiveness.

I はじめに

著者が、大気汚染物質中 NO₂ について注目すべき事を提案したのは1975年ころ(日本の科学者 Vol. 12, No. 4)であったが、近年において NO_x について関心が高まったものの、大気汚染状況は、決して改善されたとは言いがたく、むしろ悪化の傾向にさえある。例えば、東大阪市の固定測定局の測定では、昭和60年以降上昇をつづけ、NO₂ の年平均値は、0.033ppm に達している。これらの汚染の原因として、市内に点在する中小零細企業から排出される局地的汚染と、大阪湾臨海工業地帯からの排出による影響、および市内を縦横に貫通している幹線道路の自動車排出ガスによるもの、と「東大阪市の公害」(昭和62年度の調査報告書)は述べている。

また近年、大阪府奈良県境の生駒山系を貫く第二阪奈道路が計画され、一部着工を見るにおよんで、周辺

住民の関心と不安が一層増大し、とくに NO₂ に対する厳しい規制を要求する所となった。

このような状況に鑑み、大気中の NO₂ の有効な除去方法を見出すべく、吸着あるいはアルカリによる吸収を試みた。

II 実験と結果

1. シリカゲルによる NO₂ の吸着と脱離

図1に示すような実験系を用い、300ml/min の流速で大気を流した。大気中 NO₂ はザルツマン法により測定した。この時の対照系の吸光度の増加を A₀、吸収系のそれを A とする時、 $(A_0 - A) / A_0 \times 100$ を除去率 N (%) として、その時間 t に対する変化を見たところ、図2の a に示すようになった。最小自乗法により曲線をフィットさせると、 $N = 84.1e^{-0.0051t}$ となり、70時間の経過後もおよそ60%の除去率を得た。

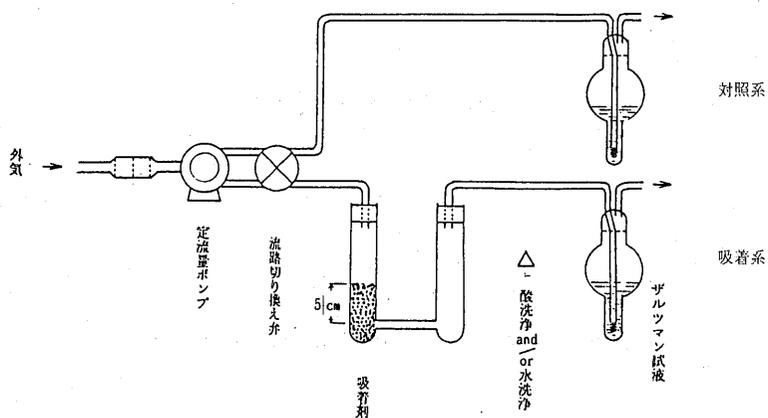


図1 NO₂吸着除去実験装置

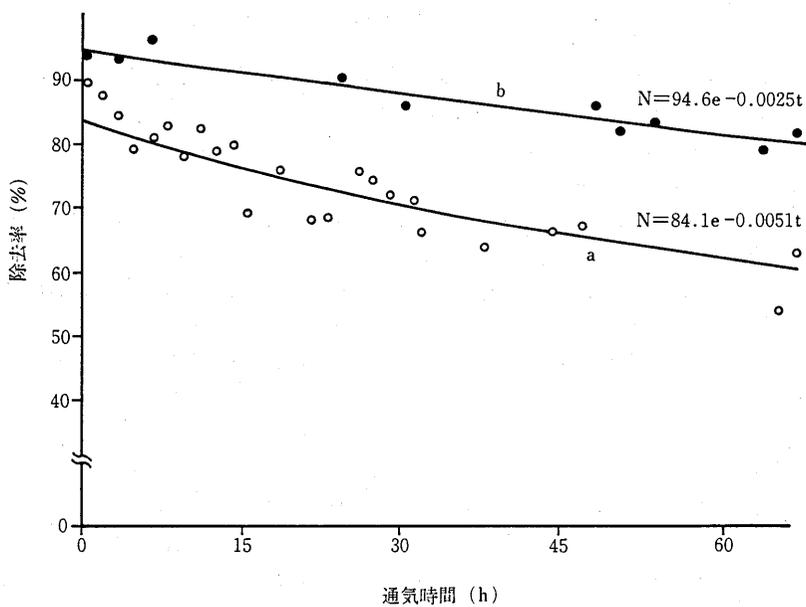


図2 NO₂吸着除去実験結果

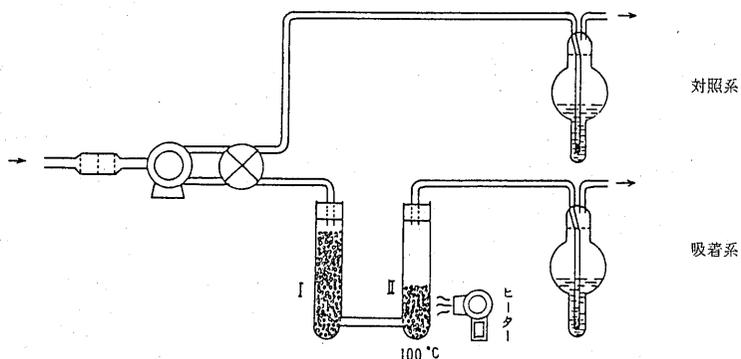


図3 吸着した NO₂ の脱離実験装置

表1 NO₂吸着シリカゲルからのNO₂の脱離

| 加熱開始からの時間(h) | | 0～1 | 3～4 | 5～6 |
|--------------|-----|-------|-------|-------|
| 吸光度 | 脱離系 | 0.029 | 0.014 | 0.008 |
| | 対照系 | 0.021 | 0.018 | 0.048 |
| 除去率(%) | | -38.1 | 22.2 | 83.3 |

表2 ソーダ石灰によるNO₂の吸着

| 通気開始からの時間(h) | | 0～1 | 3～4 | 24～25 | 27～28 | 30～31 | 51～52 |
|--------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸光度 | 吸着系 | 0.007 | 0.005 | 0.006 | 0.007 | 0.004 | 0.011 |
| | 対照系 | 0.009 | 0.015 | 0.011 | 0.029 | 0.036 | 0.025 |
| 除去率(%) | | 22.2 | 66.7 | 45.5 | 75.9 | 88.9 | 56.0 |

表3 5% NaOH水溶液によるNO₂の吸収

| 通気開始からの時間(h) | | 0～1 | 6～7 | 24～25 | 27～28 |
|--------------|-----|-------|-------|-------|-------|
| 吸光度 | 吸収系 | 0.005 | 0.006 | 0.006 | 0.005 |
| | 対照系 | 0.017 | 0.038 | 0.034 | 0.028 |
| 除去率(%) | | 70.6 | 84.2 | 82.3 | 82.1 |

このNO₂を吸着したシリカゲルを図3のIIに入れ、Iには新しいシリカゲルを入れて、IIの部分を約100℃に加熱しながら、前と同様に大気を通したところ、表1に示すような結果を得た。これにより、約6時間の加熱で、吸収されていたNO₂は殆ど脱離すると思われる。

2. NaOHを担持させたシリカゲルによるNO₂の吸着と脱離

シリカゲルを約3%のNaOHの水溶液に浸漬後、充分乾燥させたNaOH担持シリカゲルを用い、図1に示す装置で実験した(ただし、図1の△印に水洗浄管を付加した)。

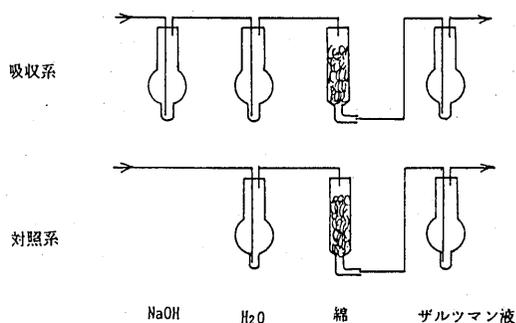
結果を図2のb.に示す。曲線をフィットさせると、 $N=94.6e^{-0.0025t}$ で殆ど直線となり、図2aに比べおよそ15%の除去率の上昇があり、70時間後でも約80%の除去率があった。また、図3に示す方法でNO₂の脱離を試みたが、5時間の加熱で脱離は認められなかった。

3. ソーダ石灰によるNO₂の吸着

2と同じ装置を用いて、シリカゲルに替えてソーダ石灰を用いた。結果を表2に示す。

4. NaOH水溶液によるNO₂の吸収

図4に略図で示した装置を用い(ポンプおよび給気系は図1と同じ)、5% NaOH水溶液を吸収剤に用いて実験した。結果は表3に示すようになった。

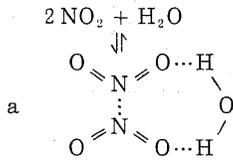
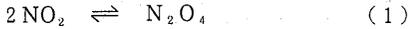
図4 5% NaOH水溶液によるNO₂の吸収実験系図

5. NH₄OH液によるNO₂の吸収

30% NH₄OH液50mlに、300ml/minの流量で、5時間通気した後、蒸発乾固して得られた白色物質0.0031gを、水5mlに溶解し、酢酸0.5mlを用いてpHを3に調整し、その1mlにザルツマン液を加えて全量を25mlとし、吸光度を測ったところ、0.031となり、白色物質はNO₂を含むことが判った。

III 考 察

1. NO₂はシリカゲルに吸着されるが、それは加熱により容易に脱離することが判った。このことは、NO₂は空中でも(1)式のような平衡状態にあるが、これが水と作用する時、(2)式aに示したようなNO₂とH₂Oの間にゆるい結合を生じ、



aの状態ではシリカゲルに吸着されると思われる。

2.(2)式から、系にアルカリが共存すれば、NO₂またはNO₃は塩を作って固定される筈である。NaOHを担持させたシリカゲルの除去率が大きくなり、脱離もしないのはこのためであろう。

3. ソーダ石灰による吸着も同様と思われるが、シリカゲルにくらべ水分の吸着が悪く、(2)式の反応が行われ難いため、特に初期において除去率がひくいものと思われる。

4. (2)式の機構を考えるならば、液体においてもNO₂の吸収は可能である。NaOH水溶液による吸収実験の結果は、このことを証明している。

5. NaOH水溶液よりもNH₄OH液の方が後の処理が容易であろうことを考えて、II-5の実験を行った。

白色生成物のザルツマン試験による吸光度0.031は検量線から0.52μℓ NO₂に相当する。仮に除去率を80%とすると、実験時の大気中の平均のNO₂濃度は0.040ppmとなる。

IV ま と め

NO₂の水との相互作用を利用して、これを大気中から除去する方法を考えた。

(水) + (アルカリ)の系を用いる比較的簡便な方法により、大気中NO₂を効率よく除去し得る可能性のあることが判った。