

## 悪臭物質の分解除去への光触媒の適用に関する研究 (第1報) (防臭技術への光触媒の応用研究)

A Study of Photo-Catalysis that Eliminates Offensive Odor by Decomposition. (I)  
(An Applied Experiment of Photo-Catalysis for Stench Trap)

合田 順一      鈴木佳代子      塚本 武      増井 武彦  
Jun'ichi GOUDA    Kayoko SUZUKI    Takeshi TUKAMOTO    Takehiko MASUI

Fundamental studies of photo-catalysis have been carried out for more than 20 years. However, they were not put to practical use. The study of environmental purification by photo-catalysis has recently been very brisk. One reason for this is that sunbeams (ultraviolet 365nm), being clean energy, are used. Moreover,  $TiO_2$  is abundant in nature and is safe for human beings.

In Kagawa prefecture, the joint research of photo-catalysis by 5 institutes has been going on since 1998 ending 2001. We studied the decomposition of offensive odor by photo-catalysis.

At first, we made an experimental apparatus of photo-catalysis. Then we found the optimum conditions for decomposing offensive odor (ammonium, acetaldehyde, hydrogen sulfide and toluene) by photo-catalysis. The experiment was conducted using the condition of 1 l/min by flow,  $500 \mu w/cm^2$  in UV intensity and the use of 100g  $TiO_2$ . We got the following result: The decomposition rate for each of the four elements (namely, ammonium until 20,000ppm; acetaldehyde and hydrogen sulfide until 1,000ppm; toluene until 100ppm) was over 90%.

### はじめに

光触媒による環境浄化は過去20年以上の基礎研究が行われており、その結果、ほとんどの有害物質が光触媒で分解できることが明らかとなっている<sup>1)2)3)4)</sup>。しかし、実用化に向けての研究は種々の問題<sup>5)</sup>のため、あまり進んでいなかったが、特にここにきて環境にやさしい太陽光を利用する点が見直され<sup>6)</sup>、さらに光触媒には高温・高圧などの過酷な条件ではなく、通常の生活条件下で自然光(290~4,000nm)の存在だけで光触媒が活性化すること、また、光触媒としての酸化チタンは天然資源としても豊富であり(地殻形成元素中9番目に位置し、地殻の0.63%を占める<sup>7)</sup>)、人及び生物に悪影響を与えず(1983年食品衛生法施行規則の改訂により食品添加物として認定されてる)光分解反応処理ができると言われて

いる。そこで、本県では平成10年度から3年をめどに、5試験研究機関で「環境浄化への光触媒の利用に関する研究(共同研究)」を進めることとなり、筆者らはその一環として、悪臭物質の分解除去への光触媒の適用において、アンモニア、アセトアルデヒド、硫化水素、トルエンなど代表的な悪臭物質について分解除去率を上げるための最適条件の検討を行った結果、若干の知見が得られたので報告する。

### 実験方法

#### 1. 実験装置(反応槽)の製作

製作した2種類の実験装置<sup>1)3)</sup>(反応槽)を図1、図2に示す。1つは粒状の酸化チタン光触媒用に円筒形の容器を、もう1つはハニカムフィルター状の酸化チタン

光触媒を使用するため箱形の容器を作った。材質は紫外線300~400nmを通すパイレックスガラスを使用した。

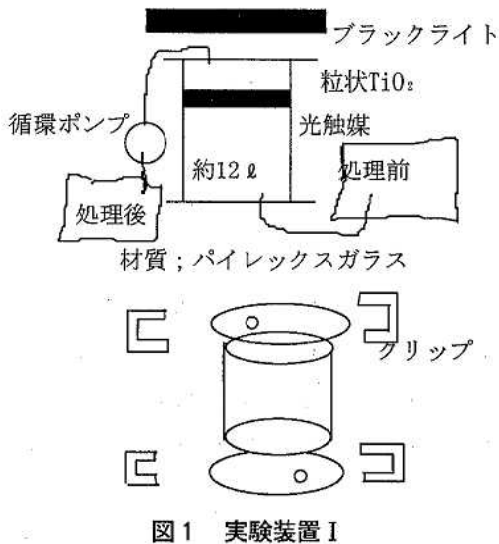


図1 実験装置 I

## 2. 測定器具

- 2-1 紫外線強度計；入江商会DRC-100X（センサー：320~380nm）
- 2-2 ガス循環ポンプ；柴田ミニポンプMP-603T（0~6 l/min），MP-103T（0~1 l/min）
- 2-3 ガス吸引装置（ガス検知管）；光明理化学工業(株) AP-400
- 2-4 検知管（アンモニア，アセトアルデヒド，硫化水素，トルエン）
- 2-5 ブラックライト；東芝FL15BLB15W
- 2-6 テトラバッグ；近江オドエアサービス(株)50LタイプA
- 2-7 硫化水素検出器；理研計器HS-87A
- 2-8 光触媒；石原産業ST-A31（粒状），P-ST-H11（ハニカムフィルター）

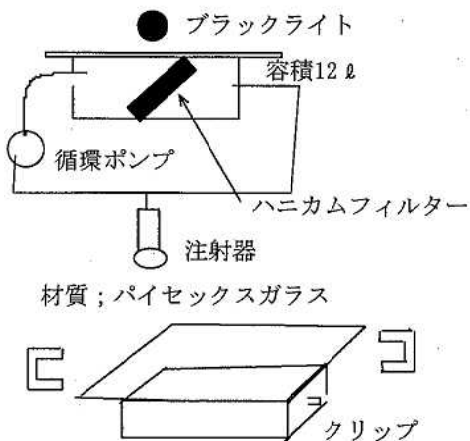


図2 実験装置 II

## 結果および考察

### 1. 紫外線強度の距離減衰

パイレックスガラスを通過したブラックライトの紫外線強度の距離減衰を測定し図3に示した。紫外線強度の距離減衰の測定により、パイレックスガラス（厚さ5mm）は、紫外線（365nm）を透過する材料であることが分かった。従って、パイレックスガラス（ホウケイ酸ガラス）は、自然光又はブラックライトを使った酸化チタン光触

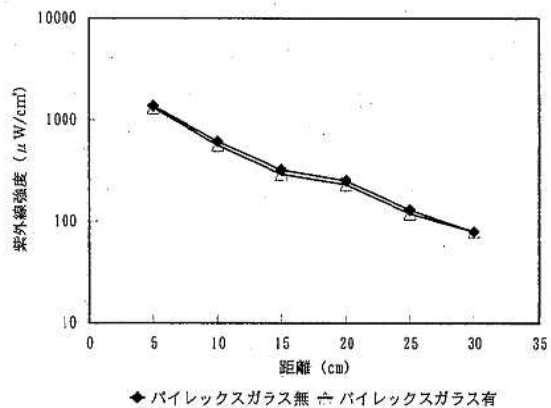


図3 紫外線強度の距離減衰

媒反応の実験装置の材料として適していることが分かった<sup>8)</sup>。また、この図3より、ブラックライトから酸化チタンまでの距離を測れば、紫外線強度の概算を求めることが出来る。ちなみに、地表の自然光の紫外線強度は、冬の曇天下で100 μw/cm<sup>2</sup>、夏至の正午頃で4,000 μw/cm<sup>2</sup>、年間平均は1,000 μw/cm<sup>2</sup>と言われている<sup>9)</sup>。夏場に行った30分毎の太陽光の紫外線強度（365nm）については図4のとおりであり、晴れているときには朝夕500 μw/cm<sup>2</sup>、日中は1,000 μw/cm<sup>2</sup>、しかし曇天下では100~200 μw/cm<sup>2</sup>まで低下することがわかった。

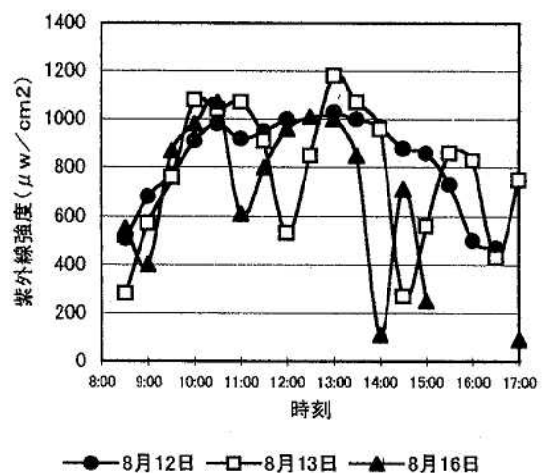
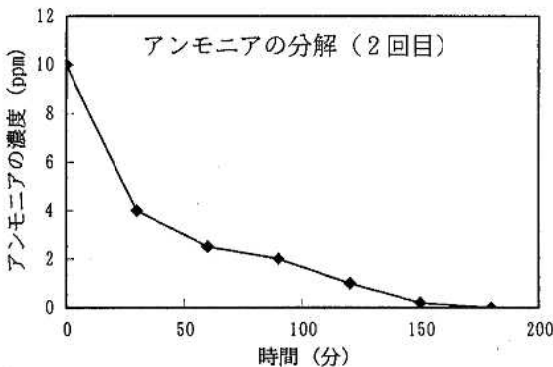
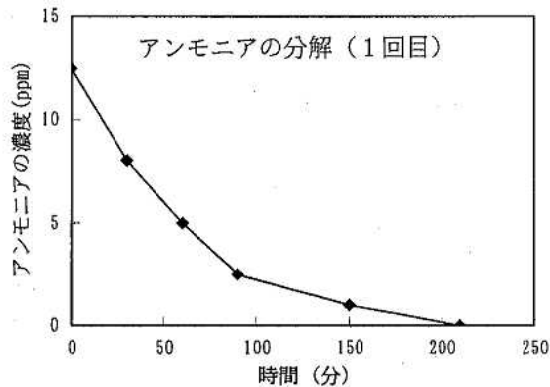


図4 太陽光の紫外線（365nm）強度の日変動

## 2. 市販酸化チタン材の性能試験

市販の石原産業ST-A31（粒状酸化チタン）や同社P-ST-H11（ハニカムフィルター状酸化チタン）を用いて、悪臭物質としてアンモニアガスの光触媒による分解の性能試験を行った。反応条件が少し異なるものの、分解結果はほぼ仕様書と同様な結果であった。

まず、実験装置Ⅰ（粒状酸化チタン）を用いて、紫外線を照射しない状態でアンモニアガスを注入循環し、装置内アンモニア濃度を10～13ppmに調整後、酸化チタン表面で100～300  $\mu\text{w}/\text{cm}^2$  の紫外線（365nm）を照射した。濃度測定は注射器で抜き取りガス検知管で測定した。この操作を2回繰り返した。その結果を図5に示した。こ

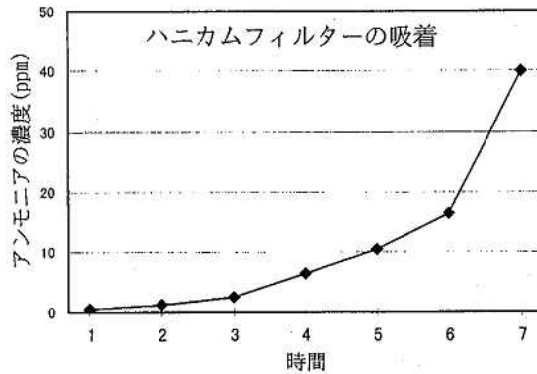


条件  
紫外線強度365nm, 200  $\mu\text{w}/\text{cm}^2$   
流速3  $\ell/\text{min}$   
光触媒 石原産業ST-A31(粒状)

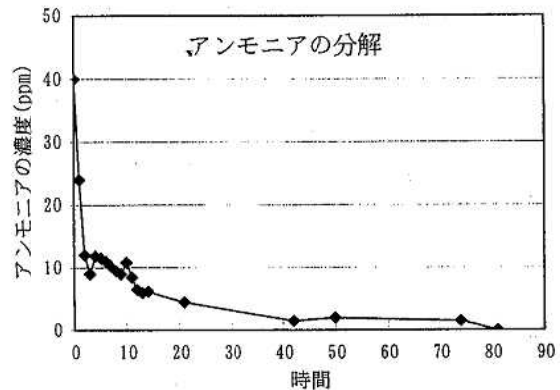
図5 アンモニアの分解試験結果

れより180分～210分で装置内のアンモニアは完全に100%分解することがわかった。また、実験装置Ⅱを用いて吸着能力がさらに大きいハニカムフィルター状酸化チタンの性能試験を行いその結果を図6に示した。図より、非常に高濃度のアンモニアガス（0.45mg/ハニカムフィルター1 $\text{cm}^2$ ）を吸着することがわかった。市販のP-ST-H11（11×25×1.5）1枚で200mgのアンモニアを吸収した

ことになる。



条件  
ハニカムフィルター (P-ST-H11) 12×29×1.5  
流速3  $\ell/\text{min}$   
アンモニア注入量 80,000ppm×300ml注入/30分毎  
300ml吸引検知管測定



ハニカムフィルター (P-ST-H11) に吸着したアンモニアの分解  
紫外線強度 (ブラックライト3連)

図6 吸着と分解試験結果

## 3. 分解最適条件の検討

### 3-1 実験装置Ⅰについて

硫化水素検出器を図7のように密閉容器内に設置し、処理後のガスの経時変化を調べた。結果は図8のとおりであり、550ppmでは8分（流量で8 $\ell$ ）、1,500ppmでは

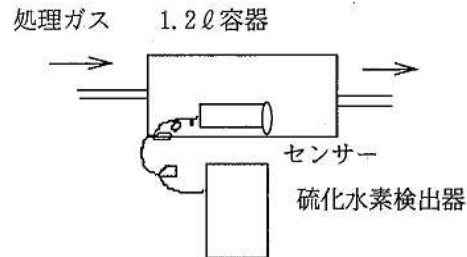


図7 硫化水素連続測定装置

17分（同17 $\ell$ ）すればほぼ安定した処理ガスが得られることがわかった。実験装置の容積が約12 $\ell$ であることか

らデッドスペースを考慮して、以後の実験では安全率をみて最初の20ℓをすて、その後の20ℓを捕集してガス濃度を検知管で測定することとした。

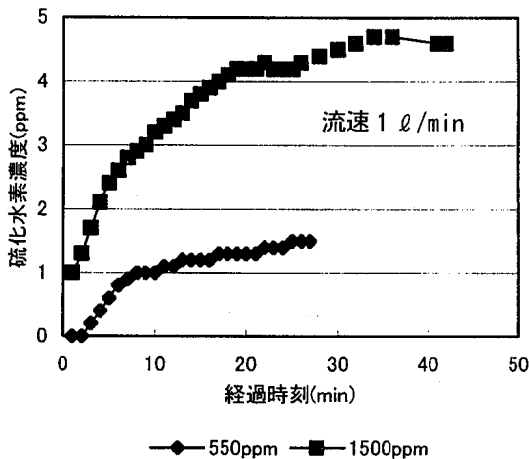


図8 硫化水素濃度の経時変化

### 3-2 光触媒反応に係るファクター

粒状酸化チタン用の実験装置Iを使用し、光触媒の分解除去率について最適条件を検討した。光触媒反応に係る要因として次の4つのファクターを考え除去率を指標に最適条件を探った。

#### 3-2-1 光触媒との接触時間 (流速0.5 ℓ/min, 1 ℓ/min, 5 ℓ/min)

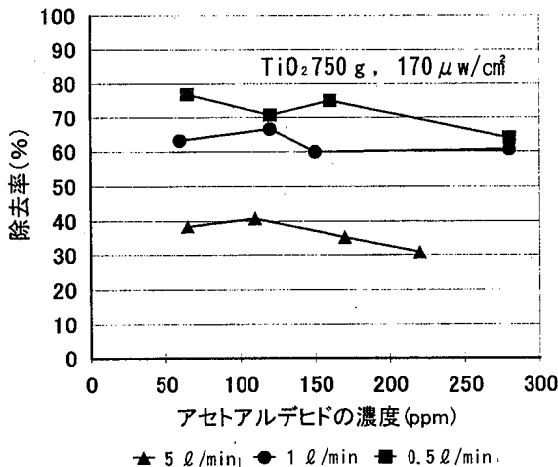


図9 流速と除去率

図9より流速についてはおそい程、光触媒との接触時間が長くなることから除去率は良くなる。

ちなみに、1 ℓ/minの時の酸化チタン層を通過するガスの線速度は4 cm/minであった。

#### 3-2-2 光触媒の量 (100 g, 250 g, 750 g)

図10より光触媒量については多いほど除去率は良くなる。しかし、紫外線による分解反応は紫外線の透過力(使

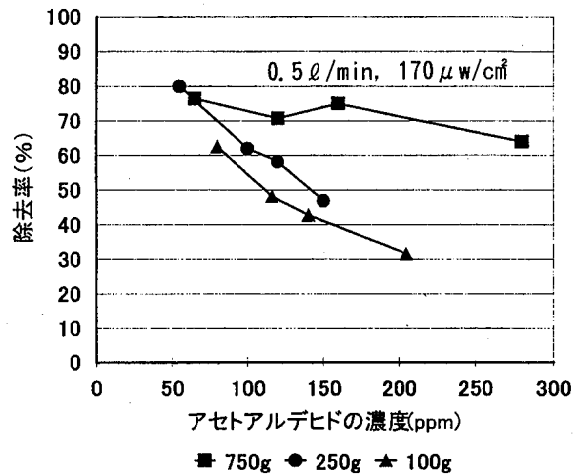


図10 光触媒量と除去率

用した粒状酸化チタンでは1~2列まで距離にすると2~3 mmまでしか透過していなかった)から考え、表面でしか行われておらず、あとは吸着反応によっているものと思われる。ST-A31(粒状)の光触媒は直径180mmの円形容器に1~2列(2~3 mmの層)に敷き詰めると約50 g必要であった。このことから、実験に用いた50 g以上の光触媒については分解反応でなく主に吸着反応で除去率に寄与しているものと思われる。

#### 3-2-3 紫外線強度 (170, 500 μw/cm²)

図11より紫外線強度については強いほど除去率は良くなる。500 μw/cm²ではアセトアルデヒドの濃度が70ppm以下では95%以上の除去率があった。しかし、この程度の紫外線強度でも粒状光触媒層への透過力は悪く、表面での反応となっている。

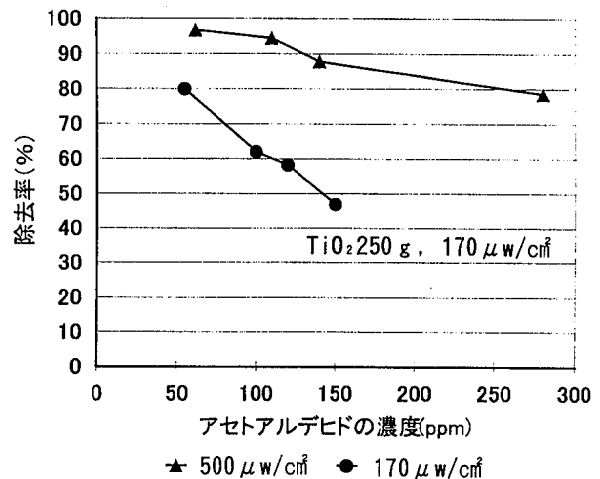


図11 紫外線強度と除去率

### 3-2-4 悪臭ガスの濃度範囲（アンモニア、硫化水素、アセトアルデヒド、トルエン）

悪臭物質を代表する4種類のガスについて光触媒（石原産業ST-A31）を100g使用し、紫外線強度 $500\mu\text{w}/\text{cm}^2$ の条件下で高濃度範囲わたって分解除去率を求め図12、図13、図14、図15にその結果を示した。各図より流速 $1\ell/\text{min}$ で90%以上の除去率となったのはアンモニアで0~20,000ppmアセトアルデヒドと硫化水素で0~1,000ppm、トルエンでは0~100ppmであり、物質により差はあるものの高濃度の処理にも使用できることがわかった。

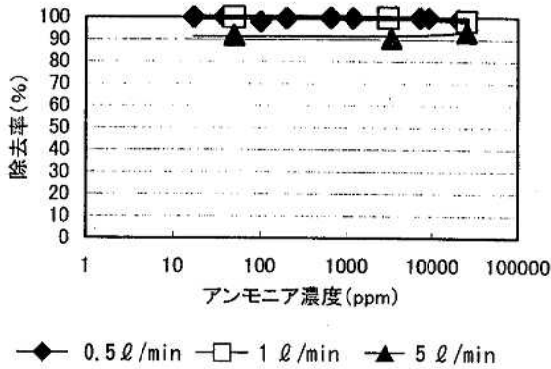


図12 アンモニアの除去率

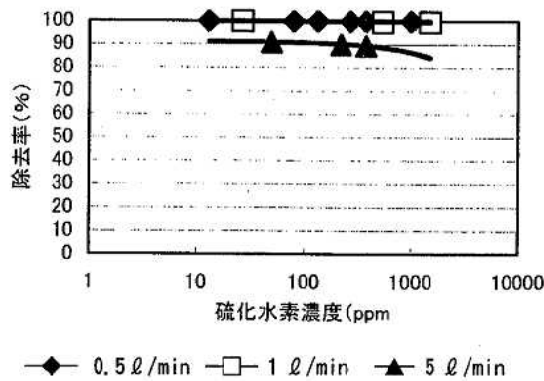


図13 硫化水素の除去率

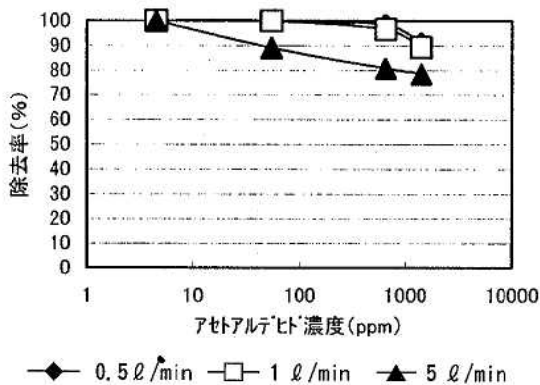


図14 アセトアルデヒドの除去率

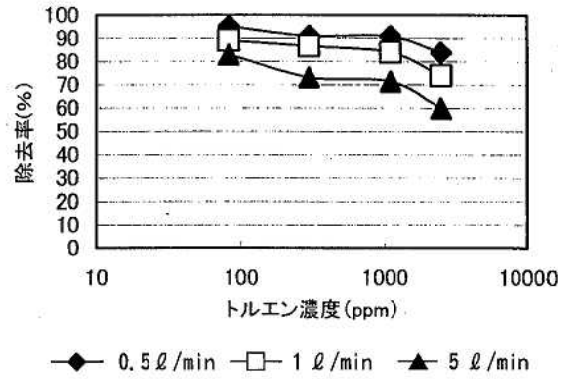


図15 トルエンの除去率

### 4. 実試料への適用

実試料への適用として庁舎内の動物舎の悪臭ガスを処理した。

動物舎の悪臭の主成分はアンモニアであり、その濃度は3ppm程度であった。粒状酸化チタンを用いた試験装置Iでこの実試料を処理したところアンモニア以外の悪臭についても完全に除去することが出来た。

## ま と め

実験装置I、IIを試作し、市販の光触媒を用いてアンモニア、アセトアルデヒド、硫化水素、トルエンなど悪臭物質の種類毎に、流速、光触媒の量、紫外線強度、ガス濃度などの最適条件を検討した結果次のことがわかった。

1. 実験装置は光触媒反応槽としてうまく使用することができた。特に材質としてパイレックガラスを用いたことが紫外線365nmを利用するうえで有効だった。
2. 夏場の紫外線強度(365nm)は日中で $1,000\sim 1,200\mu\text{w}/\text{cm}^2$ 、朝夕 $500\mu\text{w}/\text{cm}^2$ 、曇天下で $100\sim 200\mu\text{w}/\text{cm}^2$ であった。
3. 市販品の性能試験ではほぼ仕様書と同様の結果であった。特にハニカムフィルターでは $1\text{cm}^2$ 当たり $0.45\text{mg}$ のアンモニアを吸着することがわかった。P-ST-H111枚当たりに換算すると $200\text{mg}$ のアンモニアとなる。
4. 分解最適条件では流速は遅いほど、紫外線強度は強いほど、光触媒量は多いほど分解除去率は高くなるが、処理コストや太陽光を利用するという観点から、流速 $1\ell/\text{min}$ 、紫外線強度 $500\mu\text{w}/\text{cm}^2$ 、光触媒量 $100\text{g}$ での条件下で4種類の悪臭ガスを処理したところアンモ

ニアで20,000ppm, アセトアルデヒドと硫化水素で1,000ppm, トルエンで100ppmまでの高濃度範囲で90%以上の分解除去率が得られた。

今後はより実試料に近い複数混合ガスでの実験やその時の評価方法としての嗅覚試験法の実施, さらには工場・事業場(製鐵工場, 塗装工場, 下水処理場等)などの実試料への適用について検討を行う予定である。

## 文 献

- 1) 指宿堯嗣: 光触媒の環境浄化への応用, 環境管理, 32, 8, (1996)
- 2) 藤島昭: 酸化チタン光触媒の新しい流れ, 環境管理, 32, 8, (1996)
- 4) 竹内浩士, 西方聡: 光触媒による環境大気浄化と低濃度脱硝技術, 環境管理, 32, 8 (1996)
- 5) 村澤貞夫: 光触媒を利用した脱臭処理, 環境管理, 32, 8, (1996)
- 6) 埜田博史: 二酸化チタン透明薄膜光触媒の作製と応用, 環境管理, 32, 8 (1996)
- 7) 清野学: 酸化チタン, 物性と応用技術, 技報堂出版, (1997)3) 竹内浩士: 光触媒による環境大気的直接浄化・修復技術第38回大気環境学会 (1997)
- 8) 竹内浩士, 村澤貞夫, 指宿堯嗣: 光触媒の世界, 工業調査会 (1998)
- 9) 坂本和彦: 光化学反応と光触媒を用いた有害大気汚染物質の分解除去に関する研究, 第18回環境研究助成成果概要集 (平成9年度)