

# 悪臭物質の分解除去への光触媒の適用に関する研究 (第3報) ——— 実用化の検討 ———

A Study of the Photo-Catalysis that Eliminates Offensive Odeur by Decomposition(3).  
——— Examination of Utilization ———

合田 順一                  橋本 和久\*                  西原 幸一                  内田 順子                  増井 武彦  
Junichi Gouda,          Kazuhisa Hashimoto,          Kouichi Nishihara,          Junko Uchida          Takehiko Masui

The photo-catalysis equipment were made in order to remove the offensive odor (organic solvent) of a printing office. And the plant incorporated the photo-catalysis equipment were made for treating the soil pollution. It experimented in whether utilization is possible by using them. The result of examination for trial production No. 1 and No. 2 photo-catalysis equipment was as follows.

1. The trial production No. 1 was decomposed at high ratio the xylene and the toluene in a printing office. It was effective in 20-30 or less L/min.
2. In the standard addition experiment of tetrachloroethylene, the trial production No. 2 decomposed 15.6% of 24.3g addition. It became the peak concentration in 30 - 35 minutes, and the rest decreased gradually.
3. Pollution water was able to carry out to below the drainage standard by easy bubbling.
4. A photo-catalysis does not have the necessity for post-processing unlike active charcoal.
5. The trial production No. 2 was effective in the large-scale amount (20 or more L/min).

## キーワード

光触媒, 酸化チタン, 悪臭処理, テトラクロロエチレン

## はじめに

本県では平成10年から県内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(共同研究事業)」に取り組んでおり、これまでに、最適条件の検討結果については第1報<sup>1)</sup>として、動物舎への実証実験の検討結果については第2報<sup>2)</sup>として報告した。今回は、印刷所の悪臭物質(有機溶剤)を除去する目的で試作した実用化装置並びにテトラクロロエチレンによる土壌汚染問題の対策のために試作した光触媒装置を組み込んだ処理装置の実用化が図れるか否かを検討した結果、実用化への若干の知見が得られたので報告する。

## 実験方法

### 1. 測定器具

1-1 実用化装置第1号(以下「試作1号」という)印刷所から発生するトルエン、キシレンなどの悪臭物質除去を目的に第2報の検討結果をもとに試作した。

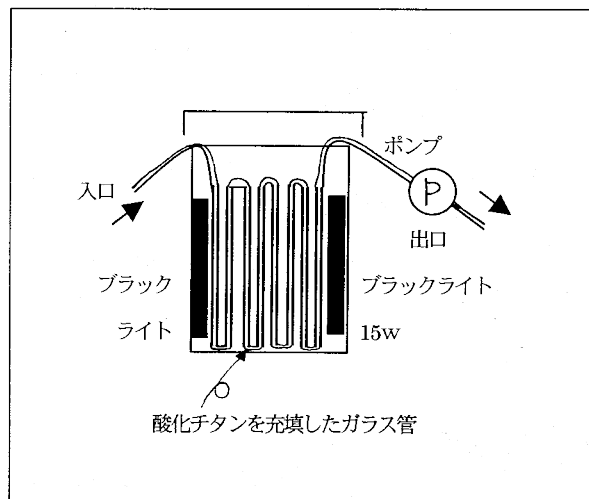


図1 光触媒試作1号

\* 県廃棄物対策課(Waste management division)

試作1号の概略図は図1，概要は次のとおりである。

- ① 通気量；25L/min(ポンプ能力は無負荷で50L/min)
- ② 光触媒量；250g(石原ST-A31)
- ③ 紫外線強度；500 $\mu$ W/cm<sup>2</sup>(ブラックライト15W2本)
- ④ 容器；約40Lの円筒容器の内側に鏡効果を上げる目的でステンレス板を張った

1-2 実用化装置2号(以下「試作2号」という)テトラクロロエチレンで汚染された土壌および水の処理として，その処理プラントに組み込むための大規模な通気量(100L/min以上)にも耐えうる光触媒処理装置を試作した。試作2号の概略図は図2，概要は次のとおりである。

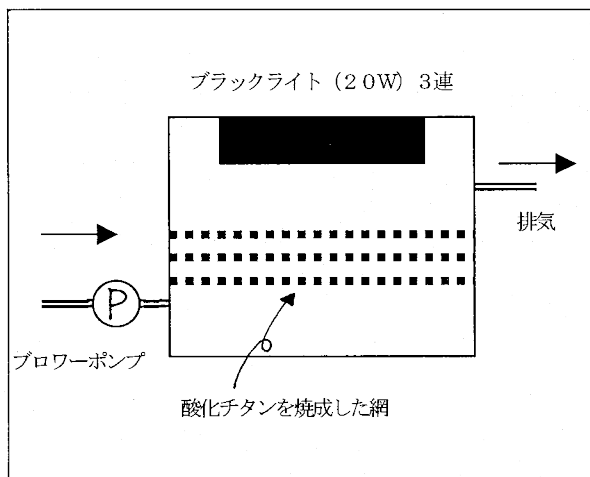


図2 光触媒試作2号

- ① 光触媒量；40g×5枚=200g{ステンレス網(450×900mm)に酸化チタンを焼成したもの5枚を使用した。後に，プラズマ溶射<sup>31,4)</sup>したものに換えた。}
- ② 外線強度；500 $\mu$ W/cm<sup>2</sup>(ブラックライト20W3本)
- ③ 容器容量；160L
- ④ 通気量；RYOBI BL-28VDX(1.5m<sup>3</sup>/minまで無段階可変)のプロワーポンプ使用

1-3 においセンサー(新コスモス(株)XP-329)

1-4 ガスクロマトグラフ；島津GC-7AG(FID)，GC-14A(ECD)

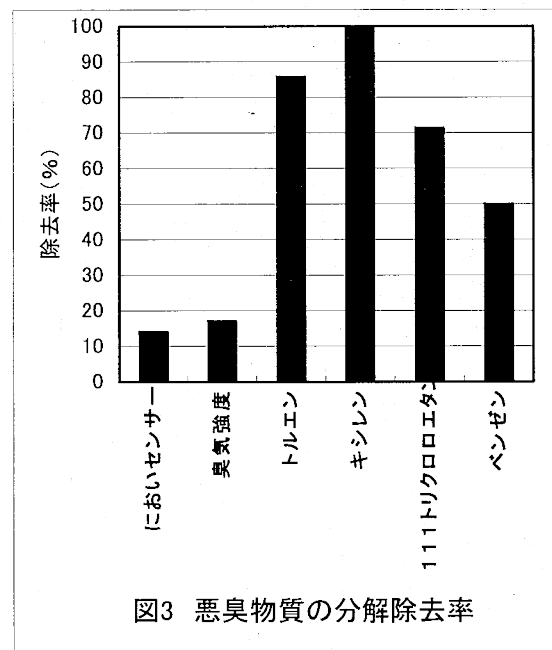
## 2. 測定項目

- ① トルエン，キシレン；ガスクロマトグラフおよび検知管で測定

- ② 1,1,1-トリクロロエタン；検知管で測定
- ③ においセンサー値；においセンサーで測定
- ④ 臭気強度；6段階臭気強度表示法<sup>5)</sup>
- ⑤ テトラクロロエチレン；ガスクロマトグラフおよび検知管で測定

## 3. 結果および考察

3-1 試作1号による印刷所における悪臭物質の除去についての検討結果を図3に示した。



3-1-1 光触媒による除去率はキシレンで100%，トルエンで85%，1,1,1-トリクロロエタンで70%ベンゼン50%であった。ベンゼンや1,1,1-トリクロロエタンについては光触媒反応で生じたOHラジカルとの反応速度が，キシレンやトルエンに比べ低いため分解しにくいものと思われる<sup>6),7)</sup>。

3-1-2 複合臭に対する光触媒除去率の評価指標として，臭気強度やにおいセンサーを用いることができるか検討したが，いずれも評価指標としては不向きであった。これは臭気強度が臭気濃度の対数値であるためと思われる。

3-2-3 無負荷で50L/minの吸引ポンプを使用した，光触媒充填ガラス管の圧力損失が大きいため，処理量をさらに大きくするには，ポンプ能力を大幅に上げなければならない。このことから，本装置は狭い空間(処理量が20~30L/minで可能な場合)では実用化に有効と思われるが，大きな空間を処理す

るにはコスト的に不向きであると思われる。

### 3-2 テトラクロロエチレンの光触媒分解処理

テトラクロロエチレンの通気量と分解除去率の関係を求めた結果は図4のとおりであった。通気量が0.5L/minの状態では200ppm程度のテトラクロロエチレンが75%程度分解することがわかった。この時の接触時間は2.2秒、線速度は0.09cm/秒であった。この結果をもとに、試作2号の設計目標を通気量100L/min、接触時間1秒とした<sup>9)</sup>。

3-3 テトラクロロエチレン汚染土壌・水処理の予備実験用プラント（土壌加熱処理機容積0.2m<sup>3</sup>）に試作2号を組み込み、その有効性を検証した結果は次のとおりであった。

3-3-1 汚染土壌・水処理の処理フローを図5に示す。

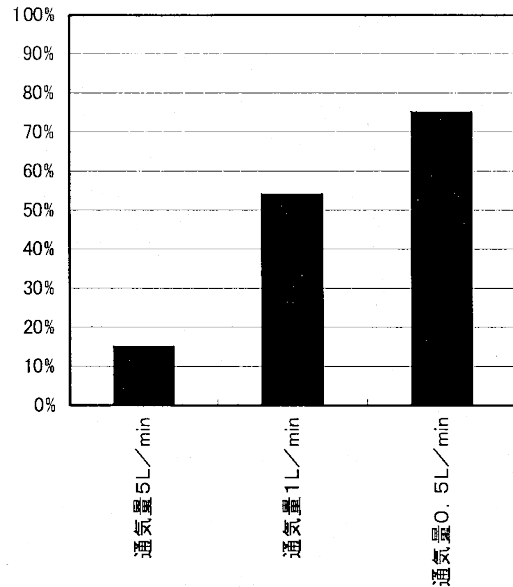
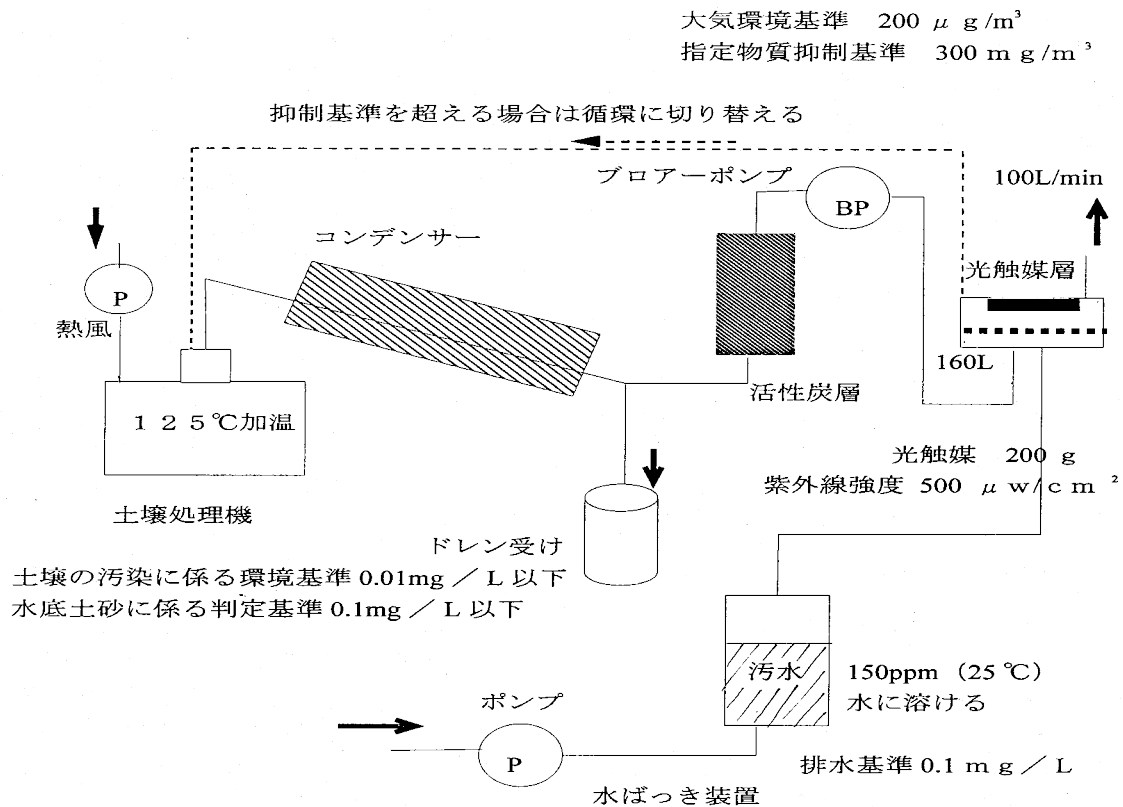


図4 テトラクロロエチレンの分解除去率



テトラクロロエチレンの物性	
テトラクロロエチレン	CCl <sub>2</sub> = CCl <sub>2</sub>
分子量	165
比重	1.62 (20°C)
融点	22.4°C
沸点	121.2°C

図5 テトラクロロエチレン汚染土壌等処理フロー

### 3-3-2 標準添加実験

まず、未汚染の土20kgにテトラクロロエチレン15mlを添加し、標準添加試験を行った。汚染された土壌の表土を事前に調べた結果、最高が24 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であったことから、土20kgに換算するとテトラクロロエチレン3mlに相当するものとして添加量を決めた。活性炭層の入口、活性炭層の出口（光触媒層の入口）、光触媒層の出口の三箇所に測定口を設け、テトラクロロエチレンの挙動を各地点で測定した。測定は検知管で行った。処理時間とテトラクロロエチレン濃度の関係は図6のとおりであり、30分後に300ppmとピークとなり、1時間後に50ppmまで減少し、その後も徐々に減少を続け、180分後に排出抑制

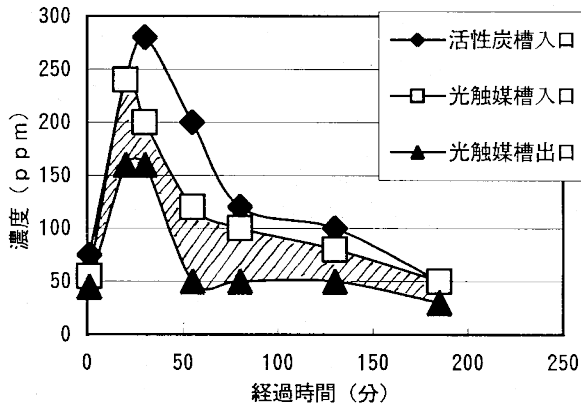


図6 土壌処理（添加量テトラ15ml/20kg土）

基準（43ppm）以下となった。斜線の部分が光触媒による分解量であり、光触媒の効果が大きいことがわかる。次に加熱温度とテトラクロロエチレンの関係を図7に示した。100 $^{\circ}\text{C}$ を超えたところでピークを迎え、その後は徐々に濃度が減少していく。テ

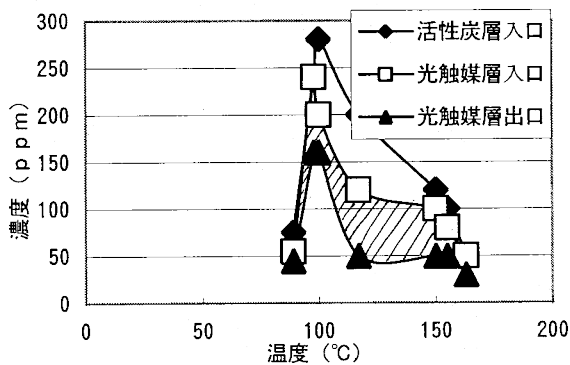


図7 処理温度とテトラクロロエチレンの濃度（15ml添加）

トラクロロエチレンは沸点が121 $^{\circ}\text{C}$ にもかかわらず、100 $^{\circ}\text{C}$ で減少することは、土中の水分が水蒸気となって出て行くとき、テトラクロロエチレンも一緒に水蒸気によって発生するためと思われる。しかし、最後は完全に水分がなくなると土中のテトラクロロエチレンを土壌の環境基準以下まで処理することが困難であり、ピーク後テーリング状態が長くかかり、処理に長時間を要する結果となった。その

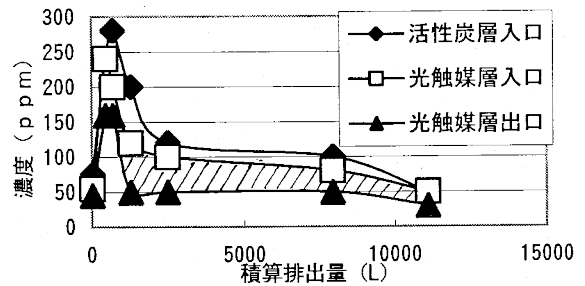


図8 土壌処理（添加量テトラ15ml/20kg土）

ため、ドレン受けには水とテトラクロロエチレンがかなりの量溜まることとなった。このドレン水は水とテトラクロロエチレン層を分離し、水の層については後述するばっき処理を行い、テトラクロロエチレン層については産廃業者に処理を委託した。

次に、ブローポンプの積算排出量とテトラクロロエチレン濃度の関係を図8に示した。10,000L以上を通気しないと、排出抑制基準以下にならないこともわかった。

さらに、10倍の危険率を見て、テトラクロロエチレンを150ml標準添加した場合の試験も行った。処理時間と濃度の関係を示す図9からは、35分で6500ppmのピークとなり、140分後90ppmまで減少し、後

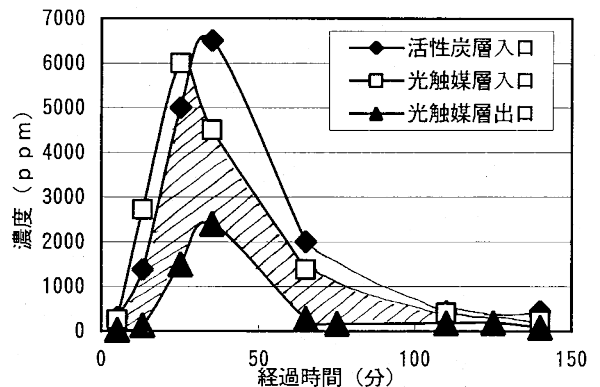


図9 土壌処理（テトラ添加量150ml/20kg土）

は長いテーリング状態となった。添加量が10倍異なっても図10より、ピークになる経過時間等はほぼ同

じであった。なお、実際の汚染土壌の掘削段階では最高171  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 平均73.2  $\mu\text{g}/\text{ml}$ の高濃度の汚染状況であった。

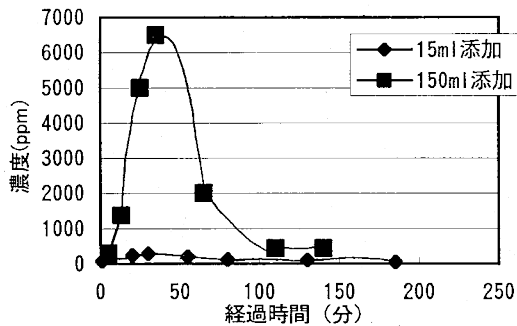


図10 添加量別経時変化

### 3-3-3 マテリアルバランス

15ml 1添加した時のマテリアルバランスを見ると、加温により発生したテトラクロロエチレンはコンデンサーで冷却され、大部分がドレンとして回収されている。回収されなかった大気飽和のテトラクロロエチレンは活性炭層で吸着され、最後に光触媒で分解されている。

今回用いた活性炭は竹炭であったため、吸着能力が小さかった。なお、図11よりテトラクロロエチレンを15ml 1添加した時の光触媒による分解率は添加量に対し15.6%であった。

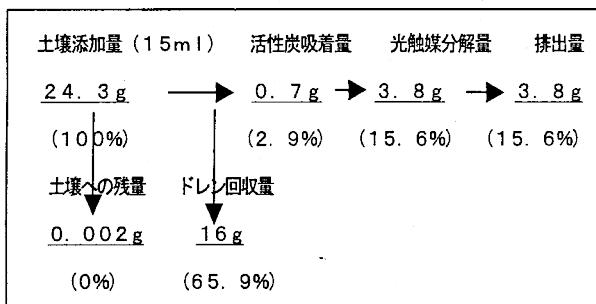
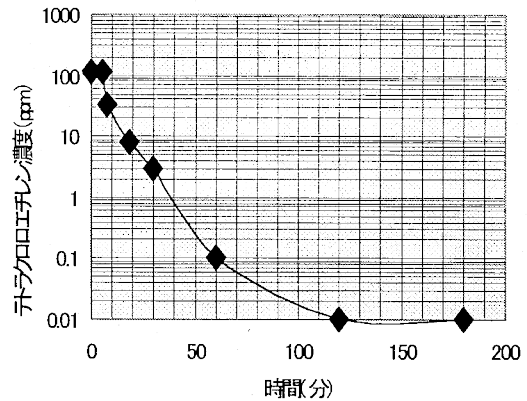


図11 テトラクロロエチレンのマテリアルバランス

### 3-3-4 汚染水の処理 (ばっきによる蒸発特性)

汚染水の処理については、簡単なばっき処理で排水基準以下 (0.1mg/L) にすることができるとの文献<sup>9)</sup>に従い、追試を行った結果、図12のとおり1時間のバッキ (1l/min, 1) で排水基準0.1mg/l以下にすることができた。追い出したガスは活性炭層で吸着し、光触媒層で分解除去した。



ばっきによる蒸発特性

### 3-3-5 光触媒のメリット

テトラクロロエチレンを吸着飽和した汚染活性炭は最後には何らかの処理が必要であり、産廃業者に依頼することとした。この点で、光触媒は後処理の必要がないことから、実用化する場合の大きなメリットとなる。

### 3-3-6 実処理に適用

以上の結果をもとに実際に汚染した土壌を処理する処理プラントとしてすべての装置を大型化(土壌加熱処理機容積 6 m<sup>3</sup>)し、処理量、処理時間等の検討を行った。光触媒の処理後の濃度を図13に示す。

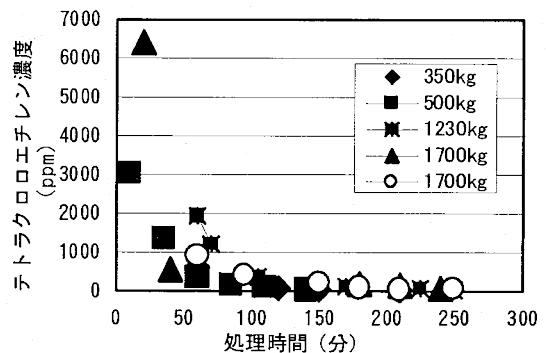


図13 光触媒処理後の排出濃度

処理する土壌の量に違いがあってもテトラクロロエチレンの発生パターンは良く似ており、予備実験同様、処理をはじめて30分~40分の早い時期に高濃度のピークとなった。この装置は水蒸気圧で内部を加熱する仕組みであり(予備実験用プラントはオイル

で加温), 温度は110°Cが限界であることから, 一回の汚染土壌の処理量を1700 kg, 処理時間を5時間とした。なお, 排出抑制基準を守るため, 最初の2時間は循環することとした。こうして, 汚染土壌を土壌処理判定基準(0.1mg/L)以下まで処理することができた。

④ 実処理(1回の処理は汚染土壌1700kg, 処理時間5時間)においても光触媒の効果を十分出す事ができた。

⑤ 大規模な処理量(20L/min以上)には試作2号が有効であった。試作2号のユニット化により, さらに大規模の処理量にも適用が可能と思われる。

## ま と め

## 文 献

試作1号, 2号をつくり, 光触媒装置の実用化が図れるかどうかの検討の結果は次のとおりであった。

### 1. 試作1号について

① 印刷所でのキシレン, トルエンを高率で分解除去していた。

② 処理量20~30L/min以下に有効と思われる。

### 2. 試作2号について

① テトラクロロエチレンの分解処理における標準添加実験では30分~35分で濃度のピークとなり, 後は徐々に減少する。この時の光触媒による分解除去効果は大きかった。(24.3g添加量の15.6%を分解除去)

② 汚染水については簡単なばっ気処理で排水基準以下にすることができた。

③ 光触媒のメリットは活性炭と違い, 後処理の必要が無い点である。

1) 合田順一, 鈴木佳代子, 塚本武, 増井武彦: 香川県環境研究センター所報, 23, 29-34, (1998)

2) 合田順一, 鈴木佳代子, 塚本武, 増井武彦: 香川県環境研究センター所報, 24, 23-28, (1999)

3) 大森 明: 最近の溶射技術と循環型社会における溶射技術の役割, 溶接技術, 66-74 (2000年9月)

4) 大森 明: 工業材料, 49, 7, 54-59, (2001)

5) 岩崎好陽: 臭気官能試験法, 社団法人 臭気対策研究会, (1993)

6) 田中敏行: 資源と環境, 5, 1, 27-34, (1996)

7) 吉田 隆: 最新光触媒技術, (株)エヌ・ティ・エス, (2000)

8) 檜山和成: 実例にみる脱臭技術, 工業調査会, (1999)

9) 吉野秀吉, 田所正晴, 坂本広美: 神奈川県環境科学センター研究報告, 23, 61-65, (2000)