

悪臭物質の分解除去への光触媒の適用に関する研究 (第2報) (防臭技術への光触媒の応用研究)

A Study of the Photo-Catalysis that Eliminates Offensive Odor by Decomposition (2)
(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
Junichi GOUDA Kayoko SUZUKI Takeshi TUKAMOTO Takehiko MASUI

We experimented on evidence to remove NH_3 in an animal house using photo-catalysis (TiO_2) by Ishihara industry. The results were as follows:

- 1) An adsorptive capacity was $2.3\text{mgNH}_3/\text{gTiO}_2$ when we stuffed photo-catalysis(TiO_2)550g of Ishihara industry ST-A31 for a photo-catalysis purification unit. An adsorptive capacity of NH_3 is far more large rather than a photo-catalysis effect.
- 2) By changing a shape of a photo-catalysis purification unit, a dismantle removing rate of NH_3 was able to maintain 80 % for a long time. Though this experiment stoped it on the way, it was 17,000 minutes (about 12 days) and as air absorption quantity was 300 m^3 (for indoor air 13.4 times). This is result of being by a photo-catalysis effect.
- 3) At that time, a line speed was 3.5m/s and a contact hour was 0.91 seconds.

はじめに

新しい環境浄化技術として注目されている光触媒の実用化に向けた研究が大気、水質、室内環境など広い分野で進められている¹⁾²⁾。しかし、悪臭の脱臭方法(処理)として実証プラントが導入されたという報告はまだない³⁾。まだまだ克服しなければならない課題があるものと思われる。

本県では平成3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)」を取り組んでおり、筆者らはその一環として悪臭物質の分解除去として1年目はアンモニア、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、試作した装置を用いて分解除去率の最適条件を検討した。その結果、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上がることを報告⁴⁾した。

そこで、本年(2年目)は実用化に向けた実証実験として動物舎における悪臭(アンモニア)の除去について

固定化光触媒並びに実証実験装置の検討を行なった結果、80%の除去率を長期(20,000分、 300m^3)にわたって維持することができたので報告する。

実験方法

1. 測定器具

使用した測定器具等は次のとおりである。

- 1-1 換気扇;アルゼット(株) AP-20
- 1-2 紫外線強度計;入江商会DRC-100X(センサー:320~380nm)
- 1-3 ガス循環ポンプ;柴田ミニポンプMP-603T(0~6 l/min), イワキエア-ポンプAPN-215型(15~18 l/min))
- 1-4 ガス検知管(ガス吸引装置);光明理化学工業(株) AP-400
- 1-5 検知管(アンモニア);光明理化学工業(株)
- 1-6 ブラックライト;東芝FL10BLB10w

1-7 テトラバッグ; 近江オドエアーサービス(株)

1-8 光触媒; 石原産業ST-A31 (粒状), P-ST-H11 (ハニカムフィルター)

1-9 光触媒浄化ユニット⁵⁾; 産業技術センターで試作した実用化試験装置でブラックライト (10w×4本可動式) を組み込み中央にガラス製反応槽 (1.7ℓ) をセット、紫外線強度(360nm)は0~1000 $\mu\text{w}/\text{cm}^2$

1-10 100mℓ容吸収ビン; ガス吸収ビン (市販品) 内径4cm長さ20cm

1-11 光触媒充填ガラス管; 内径6mmのパイレックスガラス製ガラス管40cm長には光触媒 (石原産業ST-A31) を6g充填し、両端はガラスウールを詰めた。

2. 固定化光触媒と実証実験装置

光触媒をどんな形で固定化するかが実用化への第1歩であると言われている⁶⁾⁷⁾。そこで、今回次に示す7種類の固定化光触媒と装置の組み合わせたものを動物舎内に設置し、運転した時のアンモニアの入口濃度(処理前)と出口濃度(処理後)をガス検知管を使って測定し、その経時変化を求めた。なお、動物舎の悪臭の主成分はアンモニアであった。運転中、装置の紫外線強度は400~500 $\mu\text{w}/\text{cm}^2$ 、温度は20~23℃であった。

① 換気扇の羽根を研磨やすりで全面に傷をつけ、その面に無機系のバインダーに粉末酸化チタン(石原産業)を懸濁させたものを簡易スプレーで塗布し、乾燥(材質がプラスチックのため乾燥機で100℃, 30分)後、この操作を2回繰り返して約0.5gの酸化チタンをコーティングした。こうして出来た固定化光触媒を換気扇にセットし、換気扇の後部はビニールで筒状にして換気扇を回転させれば空気が流れるように換気扇をスタンドで固定した。さらに、酸化チタン塗布面を紫外線で照射できるようブラックライトを取り付けた。この装置を図1に示した。なお、換気扇の羽根は電気抵抗(井内の電動モーター)を入れることにより回転数を変えることが可能であり、回転数と換気扇風量についてはアネモマスターを用いてあらかじめ測定した。

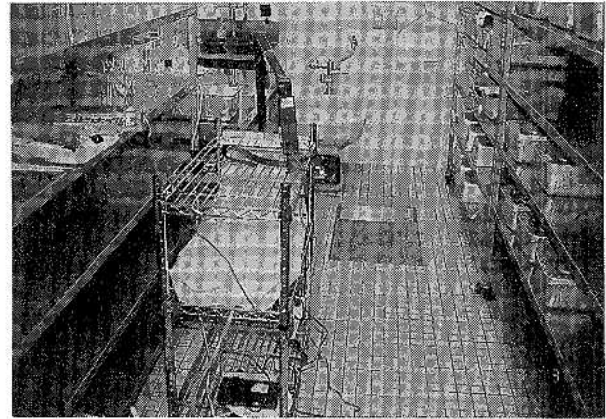


図1 換気扇を使った実証実験

② ステンレスの網に①と同様簡易スプレーで数回塗布し、乾燥(400℃, 1時間)した。この方法では約1gの酸化チタンが固定化した。これを①と同様の装置を使い、換気扇の羽根の前面にセットした。

③ 市販品の固定化光触媒であるハニカムフィルター(石橋産業P-ST-H11)を②のものに変えて換気扇の前面にセットした。このフィルターは吸着能も優れている。

④ 市販の酸化チタン(石原産業ST-A31)100gをふるいに入れ、換気扇を縦に向きを変え、その上にこのふるいをセットした。この場合、換気扇を回すと①~③と違い気体は上から下へと流れる。

⑤ 光触媒浄化ユニットの吸収ビン(内径40mm高さ190mm容積1.7ℓ)に酸化チタン(石原産業ST-A31)を550g詰めた装置。(図2)

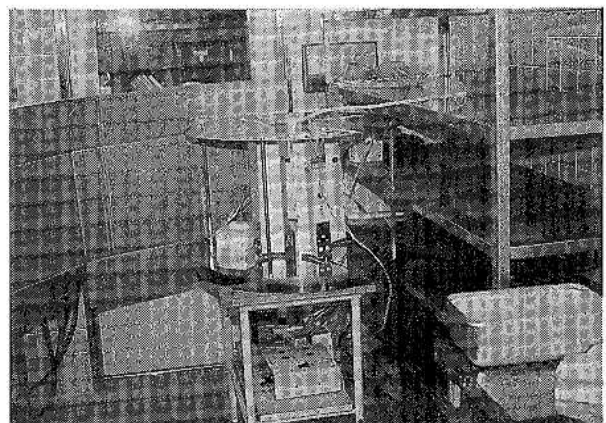


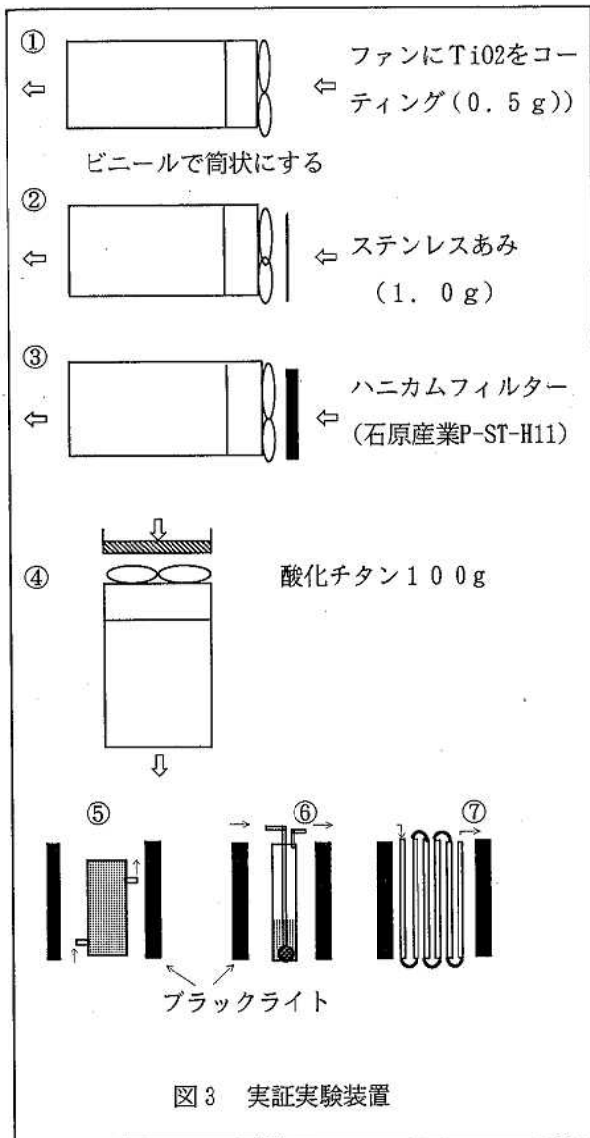
図2 光触媒浄化ユニットによる実証実験

⑥ 光触媒浄化ユニットの吸収ビンを100mℓ容のガス吸収ビン(市販品)に替え、酸化チタン(石原産業ST-A31)を50g詰めた装置。

⑦ 光触媒浄化ユニットの吸収ビンに酸化チタン(石原産業ST-A31)を充填したガラス管(内径6mm, 外形8

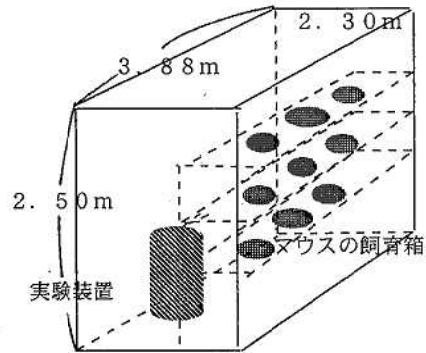
mm, 長さ400mm) を数本, シリコンチューブで直列に連結した装置。

これら①～⑦を図3に示す。



3. 動物舎の概要

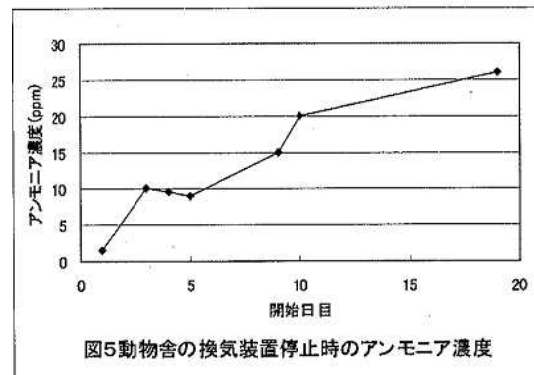
実証実験の対象施設として当センター建物6階の動物舎(衛生研究所ウイルス部門管理)のマウス飼育室を用いた。同動物舎には実験当時, マウス, モルモット, 鶏の飼育室があったが, アンモニア濃度が一番高かったマウス室を実験に使用した。マウス室の大きさは縦2.50m幅2.30m奥3.88mで飼育箱は8個(実験中若干増減した)で1箱に平均5~8匹のマウスがいた。当施設は換気装置が設置されており, 常には稼動している状態であるが, 実験のためこの換気装置を実験中は止めることとした。室温は空調により20~23℃であった。図4に見取り図を示す。



結果および考察

1. 動物舎のアンモニア濃度

実験に用いた動物舎の換気装置停止時のアンモニア濃度は図5のとおりであった。動物舎のアンモニア濃度は



換気装置を止めると徐々に高くなり, 5日後には10ppm前後になることがわかった。この間はマウスのしきわら交換など清掃を中止した。

2. 換気扇等を用いた実験結果

光触媒の実証実験装置として①換気扇の羽根に酸化チタンを塗ったり, ②ステンレスのあみに酸化チタンを塗ったり, ③ハニカムフィルターを使ったり, ④換気扇を縦に使い, 酸化チタンの量を増やしたりしてみたが, いずれも期待した結果は得られなかった。その理由は酸化チタンの膜厚がうすく光触媒量がかせげなかったこと, あわせて換気扇の流量が速すぎるため光触媒との接触時間が短かったことが原因と思われる。また, 換気扇の流量は電圧を変えることで回転数をコントロールしたが, 回転を遅くすると風圧がかからないため出口濃度のサンプリングがうまくできなかった。

3. 光触媒浄化ユニットを用いた実験結果

3-1 光触媒浄化ユニットの吸収ビンによる光触媒効果

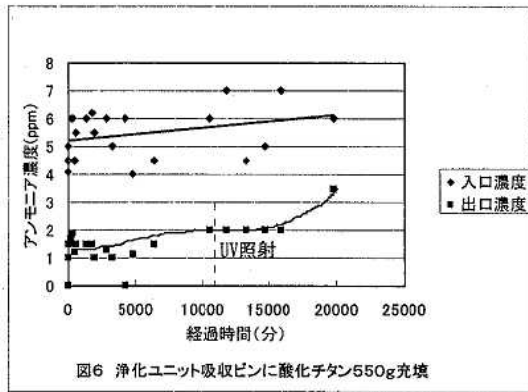


図6 浄化ユニット吸収ビンに酸化チタン550g充填

光触媒を独自に固定化させた材料の開発がうまく進まなかったので光触媒浄化ユニット及び光触媒は市販されている石原産業ST-A31を使用した。なお、実用化に向け処理量を多くするという観点から、ポンプの吸引能力は20L/minのものを用いた。この装置でのアンモニアの入口濃度と出口濃度の経時変化を図6に示した。図3の⑤の吸収ビンにいっぱい詰めると550gの酸化チタンが入り、使用した石原産業ST-A31は吸着性能が高いため、15ℓ/minの通気量で5～6ppmのアンモニア濃度に対して、長時間(10000分=約7日間)かけても破過(吸着飽和)するまでには至らなかった。そこで、紫外線の照射をはじめたが、吸着能にかくれて光触媒の顕著な効果は見られなかった。このことは、吸収ビンにおけるガスの流れが下の口から入り上の口から出る時、特に、光触媒の効果を発揮するためには円筒の内表面にガスが十分拡散されることが要求されるにもかかわらず、実際は拡散しないで直線的に下の口から上の口へ流れたのではないと思われる。出口濃度と入口濃度の比を、時間軸を対数で表示すると図7のようになり、⁹⁾の破過率 $C/C_0=0.5$ を引用してアンモニアの破過量^{*}を求めるとこの吸収ビンでは約 $2.3\text{m g NH}_3/\text{g TiO}_2$ (ST-A31)であった。

*破過量 $=17 \times 10^3 (\text{mg}) + 22.4 \ell \times \text{平均入口濃度}(\text{ppm}) \times \text{破過までの時間}(\text{分}) \times \text{通気量}(\ell/\text{min}) + 550\text{g TiO}_2$

通気量 $=15 \ell/\text{min}$

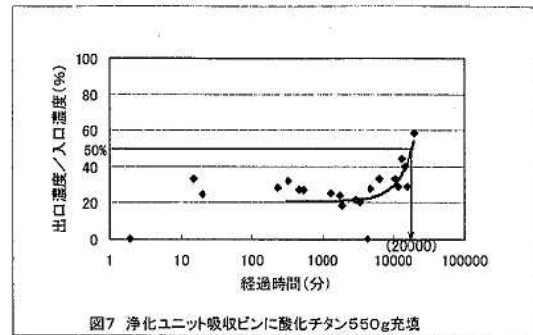


図7 浄化ユニット吸収ビンに酸化チタン550g充填

3-2 100ml吸収ビンによる光触媒効果

次に、100ml容の吸収ビンに50gの酸化チタンを入れ、同様の実験を行ない紫外線の有・無時の入口濃度(動物舎の濃度)及び出口濃度を測定し、その経時変化

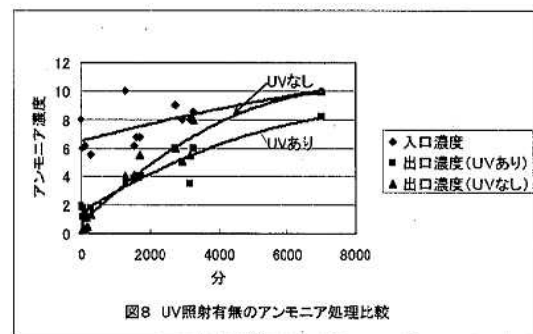


図8 UV照射有無のアンモニア処理比較

を図8に示した。紫外線有・無で光触媒の効果に若干の差(斜線部分)がみられた。紫外線無では7000分(4.9日)で $C/C_0=1$ (処理率ゼロ)となった。出口濃度/入口濃度の比率の推移を図9に時間軸を対数で表示した。 $C/C_0=0.5$ は紫外線の無と有で1500分(1.04日)と2000分(1.4日)であり、光触媒の効果が見られた。しかし、図3の

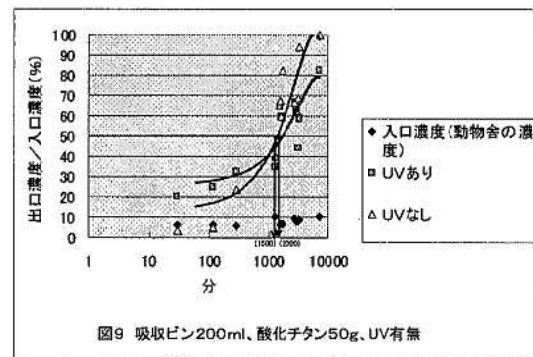


図9 吸収ビン200ml、酸化チタン50g、UV有無

⑥については⑤に比べ、アンモニアガスが分散しやすい構造になっているものの、内径4cmの吸収ビンに詰められた酸化チタンには外からの紫外線が十分内部まで到達しないため、光触媒の効果はあまりあがらなかつと思われる。

3-3 光触媒充填ガラス管による光触媒効果

光触媒の効果を上げるには紫外線の照射面積を拡大す

るとともに接触時間をいかに長くするか工夫が必要である。しかし、接触時間のためだけに流量（ポンプの吸引量）を遅くすることは処理コスト面から実用化には不向きである。そこで、図3の⑦を使った検討を行った。まず、その2本を使い、紫外線照射の有・無時点の出口濃度を同時に測定し、図10にその経時変化を示し、図11

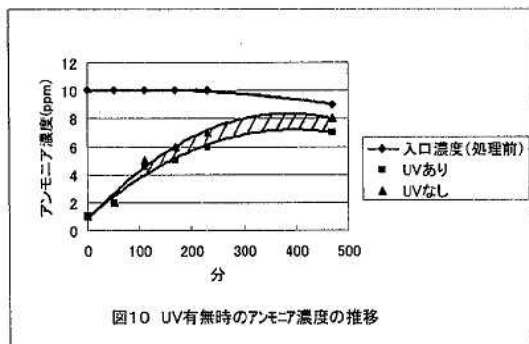


図10 UV有無時のアンモニア濃度の推移

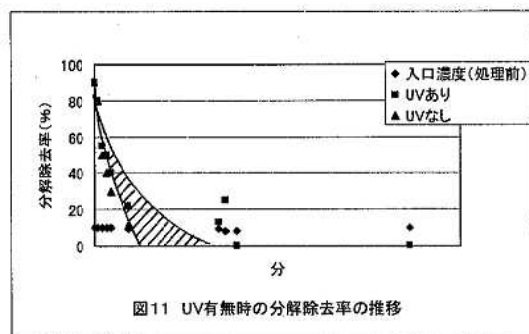


図11 UV有無時の分解除去率の推移

に分解除去率 = $(1 - \text{出口濃度} / \text{入口濃度}) \times 100$ の推移を示した。わずかではあるが斜線の部分が光触媒の効果と言える。

3-4 光触媒充填ガラス管8本の直列による光触媒効果

次に、酸化チタン充填管を1本と8本直列の場合にお

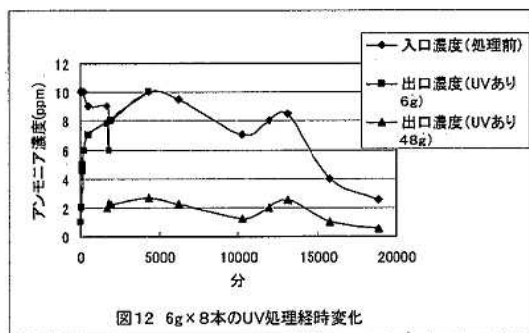


図12 6g×8本のUV処理経時変化

ける入口濃度、出口濃度の経時変化を図12に示す。まず、1本で実験し分解除去率がゼロとなった時点で8本のものに切り替えた。さらに、分解除去率の推移として示したのが図13である。これらよりガス流量は6 l/minと半減するものの、8本直列にすると分解除去率は80%で長時間安定していた。一方、1本の場合は2000分(33時

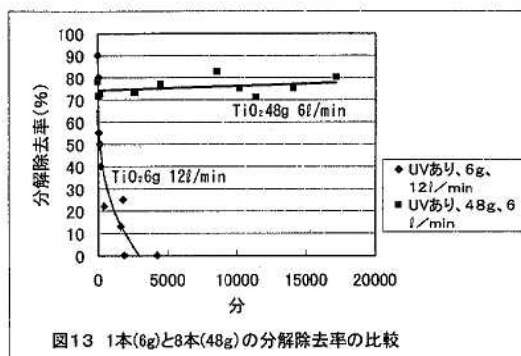


図13 1本(6g)と8本(48g)の分解除去率の比較

間)で分解除去率ゼロ、紫外線を照射しなければ500分(8.3時間)で分解除去率ゼロとなった(図11参照)。このことから、管の数を増やすことで処理効果を上げることができるものと思われる。ただ、その時の流速を考え

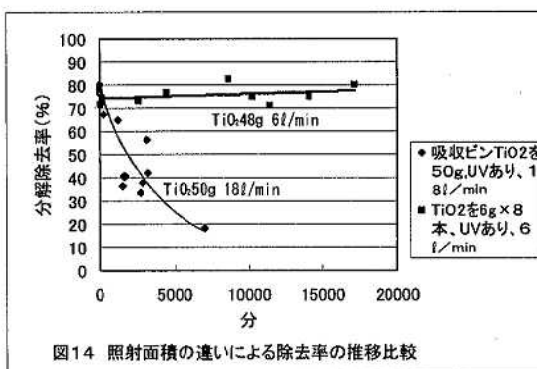


図14 照射面積の違いによる除去率の推移比較

ると大きな吸引能力のポンプが必要になることもインシヤルコストとして考えなければならない。次に、光触媒量をほぼ同一にした図3の⑥と⑦の8本直列を比較すると図14に示すように圧倒的に8本直列の方が光触媒の効果が優れていることがわかる。しかし、流速が6 l/minと18 l/minと3倍違うことから横軸の継続時間を通気量に換算して図15に示した。⑥吸収ピンが120,000 l(マウス室内4.5回換気)で分解除去率が20%に落ちたのに

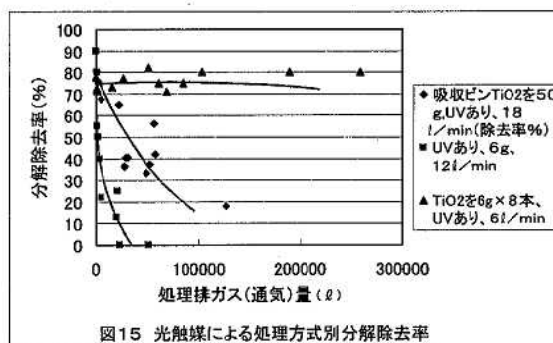


図15 光触媒による処理方式別分解除去率

対し、⑦の8本直列では300,000 l(同13.4回)を過ぎても分解除去率80%を維持している。この時の線速度及び接触時間³⁾の大まかな計算結果は表1のとおりである。脱臭実用化装置の仕様として檜山⁸⁾は接触時間1秒、線速度0.1 m/sをあげているが、接触時間から言えば

8本直列が0.91秒でより近い値となっている。吸収ピンは接触時間が9.3秒と有利であるが、いかにせん内径4cmに充填した酸化チタンの内部まで紫外線が届かないために光触媒の反応が起こらなかったと思われる。また、ガラス管は紫外線の照射による到達度は良いのだが、吸引ポンプのチューブの径と同一のため、線速度が速すぎ1本では接触時間が0.057秒とあまりにも短すぎるため光触媒の効果が悪くなったものと思われる。

表1 線速度と接触時間

	吸引ピン 図3の⑥	ガラス管1本 図3の⑦	ガラス管8本 図3の⑦
線速度	0.0054m/s	7m/s	3.5m/s
接触時間	9.3sec	0.057 sec	0.91sec
流速	18ℓ/min	12ℓ/min	6ℓ/min
酸化チタン量	50g	6g	48g

以上のことから、実用化に向けての装置としては、吸引能力が100~400ℓ/minを考えた場合、本実験で用いた光触媒充填ガラス管を並列に組み合わせることにより処理効果を落とすことなく吸引量を上げることも可能であるし、紫外線の代わりに太陽光を利用するとすれば光触媒を充填したガラス管の部分屋外に設置すれば可能であると思われる。

まとめ

第一報で市販の固定化光触媒を用いての最適条件を検討し、今回それを基礎に動物舎でのアンモニア除去の実証実験を行った。換気扇を利用した固定化の検討を行ったがいずれも実用化には至らなかった。しかし、光触媒浄化ユニットの触媒部分の形状を一部替えることにより次のことが分かった。

1. 光触媒浄化ユニットの吸引ピンに市販の光触媒を550g充填した場合、石原産業ST-A31(粒状)の吸着能力は2.3mgNH₃/gTiO₂であった。吸着能力にかくれて光触媒効果は認められなかった。
2. 光触媒効果は紫外線が届く範囲が浅い(表面反応)ことから同量の触媒量を100ml容吸引ピン(図3の⑥)に充填するより触媒を充填したガラス管を直列に連結(図3の⑦)した方が遙かに分解除去率が高かった。また、この装置では長時間(17,000分, 300,000ℓ, マウス室内

13. 4回転)にわたり、80%の分解除去率が得られた。
3. 光触媒効果は線速度と接触時間に左右されるが、本実験では線速度3.5m/sと接触時間0.91秒であった。
4. 今回の検討結果から光触媒を充填したガラス管を直列、並列に組み合わせることにより線速度0.1m/s、接触時間1秒の設計目標と、吸引能力100~400ℓ/minの実用化装置が作れるものと思われる。

謝 辞

長期間にわたり動物舎の換気装置を止めるなどで御迷惑をかけた衛生研究所の皆さん、御協力いただいた皆さんにお礼申し上げます。また、酸化チタンの塗布にあたりご指導いただいたり、光触媒浄化ユニットをお貸しいただいた産業技術センターの守屋氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 山内直樹：特集光触媒を用いた環境保全技術とその応用, EMATEC, 1 (1999)
- 2) 吉田隆：最新光触媒技術, (株)エヌ.チィ.エス (2000)
- 3) 小松繁：防脱臭技術の現状と動向, 「最近の脱臭ビジネスの新しい応用分野の開発をめざして」講習会テキスト, 工業技術会 (2000年7月)
- 4) 合田順一：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), 香川県環境研究センター所報, 23, 29, (1998)
- 5) 守屋公一：光触媒を用いた環境浄化複合材料の開発(第2報), 香川県産業技術センター研究報告, 7, 11(1999)
- 6) 神笠 論：光触媒による脱臭及び応用技術, 「最近の脱臭ビジネスの新しい応用分野の開発をめざして」講習会, 工業技術会 (2000年7月)
- 7) 野澤満実枝：繊維状活性炭に担持した二酸化チタン光触媒による悪臭物質の分解, 第13回におい環境学会, 臭気対策研究協会, 35, (2000)
- 8) 檜山和成：実例にみる脱臭技術, 工業調査会 (1999)
- 9) 三好康彦：光触媒を利用した化学物資の低減に関する研究, 東京都環境科学研究所年報, 177 (1999)