

1 新技術情報 その2

繊維状活性炭に担持した二酸化チタン光触媒シートによる脱臭システムの
開発

東京農工大学 細見 正明 山根 小雪
庭瀬 絵美 菅原誠之郎

近年、二酸化チタン光触媒による汚染物質の分解技術が注目されており、応用例は年々増えている。光触媒とは、クリーンエネルギーである光が照射されると、強い酸化力を持つラジカルを生じる金属のことであり、汚染物質を酸化分解できる環境世紀の新材料として注目を集めている。

悪臭は苦情件数の多い公害の一つであり、脱臭技術として二酸化チタン光触媒を適用している例は多くある。しかし、光触媒はその表面上で反応を起こすため、脱臭のためには3次元に拡散している気相中の悪臭物質を効率よくその表面上に捕捉する必要がある。

そこで本研究では、加工・成形性に優れた繊維状活性炭を二酸化チタン光触媒の担持体に用いた。この繊維状活性炭光触媒(以下、FAC/TiO₂という)シートは当研究室で独自に開発している光触媒シート材であり、二酸化チタン光触媒を大きな吸着速度をもつ繊維状活性炭と組み合わせることで、気相反応への適用を可能にした。(図1参照)

このシートを用いることで、活性炭で悪臭物質を除去するだけでなく、光触媒で分解をすることができ、環境に優しい脱臭技術であると期待される。また、従来の吸着法では、吸着剤を頻繁に取り替えたり再生させたりする必要があったが、このFAC/TiO₂シートを利用すれば、シートの交換頻度を低く押さえることができると考えられる。

このシートを用い、アンモニア、硫化水素、メチルメルカプタンを対象悪臭物質とし、脱臭の効果を明らかにするために各物質について気相からの除去速度を解析した。その結果、メチルメルカプタンは他の物質に比べ大きな光触媒の効果があることを確認した。

代表的な悪臭物質であるメチルメルカプタン(MM)は、コンポスト化装置や浄化槽などの廃棄物処理装置から発生し、その臭気はごく低濃度でも人間の嗅覚により感じ取られるため、高い脱臭効果が求められる物質である。FAC/TiO₂シートの性能や安全性を見るには、シートによるMMの除去力だけを見るのではなく、分解生成物にも注目し、分解後の硫黄収支を把握することも、実用化において重要であると考えられる。

本研究では、繊維状活性炭に担持させた二酸化チタン光触媒(FAC/TiO₂)シート材を用いた脱臭システムの開発を目標とし、このような脱臭システムにおけるMMの除去・分解機構や硫黄収支を明らかにしようとする研究を行ってきた。

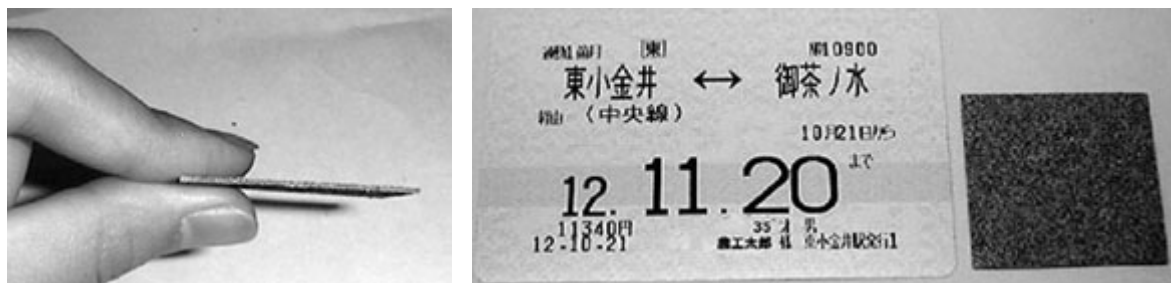


図1 FAC/TiO₂ シートの写真

1. MM除去速度

まず、回分式の装置を用いてFAC/TiO₂シートの性能評価をした。図1に示した3.5cm×3.5cmのシートを入れた容器内のMM濃度を100 ppmVに調節し、その後ランプを点灯して実験を開始した。一定時間ごとに容器からガスを採取し、炎光光度検出器付きガスクロマトグラフィー(GC-FPD)に

て測定した。

FAC/TiO₂シートによる悪臭物質の除去効果を明らかにするため、図2に示すような次の3実験系列を設けて比較をした。

- ①FAC/TiO₂シート系(活性炭吸着+光触媒分解+紫外線分解)
- ②TiO₂シート系(光触媒分解+紫外線分解)
- ③UV系(紫外線分解)

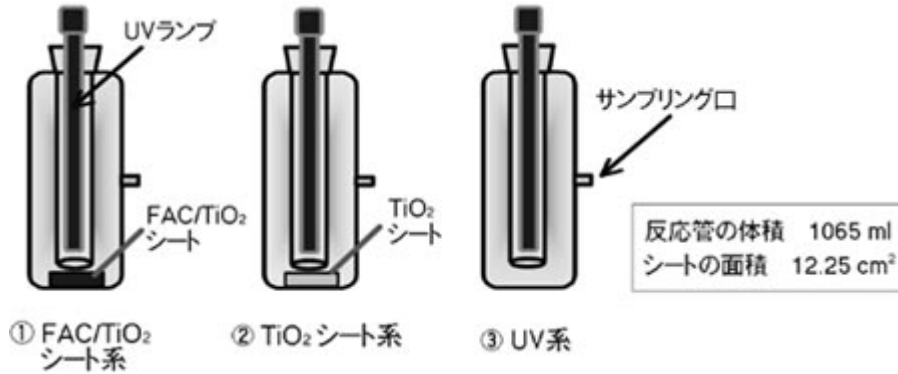


図2 回分式反応装置図

○ 結果

MM濃度の経時変化を図3に示した。3つの系ともMMの分解反応は一次反応速度式にて近似でき、除去速度定数(k)はFAC/TiO₂シート系で0.25 min⁻¹、TiO₂シート系で0.19 min⁻¹、UV系で0.11 min⁻¹であった。よって、FAC/TiO₂シート系が最も早く気相よりMMを除去することがわかった。なお、光触媒自体による吸着は認められなかった。一方、TiO₂シート系の除去速度はUV系に比べて高い値を示した。以上の結果より、光触媒は気相から速やかにメチルメルカプタンを除去し、高い脱臭効果を示すことが明らかになると共に、繊維状活性炭による吸着効果が有効であることを確認した。

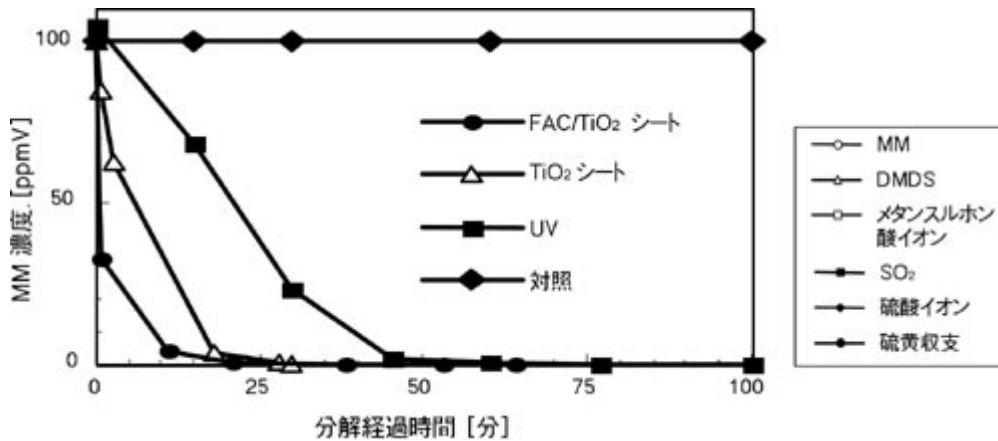


図3 MM除去速度

2. 分解生成物の定性

次に、各実験系における分解生成物の定性を行った。GC-FPDによる分析の結果、FAC/TiO₂シート系では、二硫化ジメチル(DMDS)、二硫化炭素(CS₂)および二酸化硫黄(SO₂)を定性した。また硫化カルボニル(COS)と考えられる物質が検出された。一方、UV系およびTiO₂シート系では、共に4つの分解生成物DMDS、CS₂、H₂S、SO₂であった。また、COSであると考えられるピークが検出された。以上の結果より、DMDS、CS₂、SO₂は全ての系において生成したことが明らかとなった。光触媒の分解作用を含むFAC/TiO₂シート系およびTiO₂シート系の分解生成物を比較すると、TiO₂

シート系では H_2S が検出されているのに対して、FAC/ TiO_2 シート系では検出されていない。この理由として、FAC/ TiO_2 シート系で生成した H_2S が、シートに吸着したため、検出されていない可能性が考えられる。これらの物質の他に、全ての系において、洗浄した水からは硫酸イオンとメタンスルホン酸イオンを同定した。メタンスルホン酸イオンはメタンスルホン酸由来のものであるが硫酸イオンは気相の SO_2 のみならず三酸化硫黄、もしくは他の物質に由来する可能性もある。

3. 硫黄収支

分解生成物を把握し、その硫黄収支を取ることは実用化において重要であると考えられる。そこで、定性した生成物を各々定量し、その結果を基にFAC/ TiO_2 シート系、 TiO_2 シート系及びUV系での硫黄収支を求めた。FAC/ TiO_2 シート系を図4に、UV系を図5に示す。なお、 CS_2 や H_2S (UV系、 TiO_2 シート系)は検出されたものの、硫黄収支への寄与が0.01%以下で無視できる程度であったので割愛した。

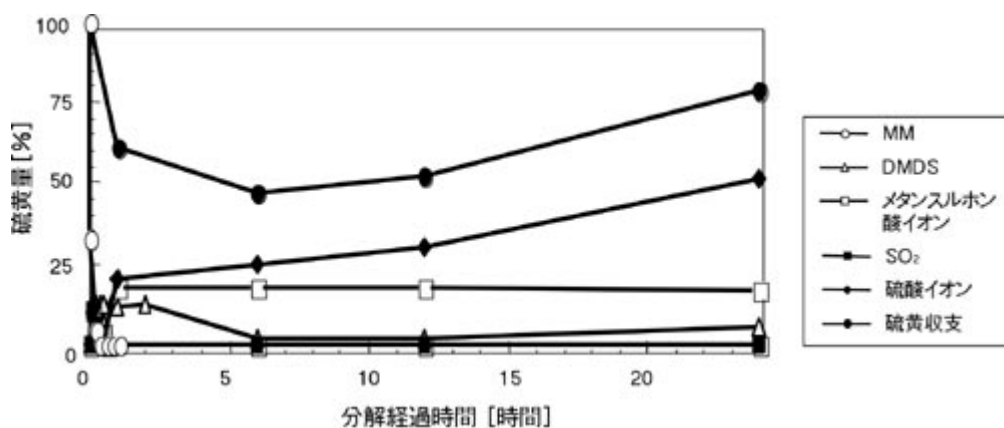


図4 FAC/ TiO_2 シート系の硫黄収支

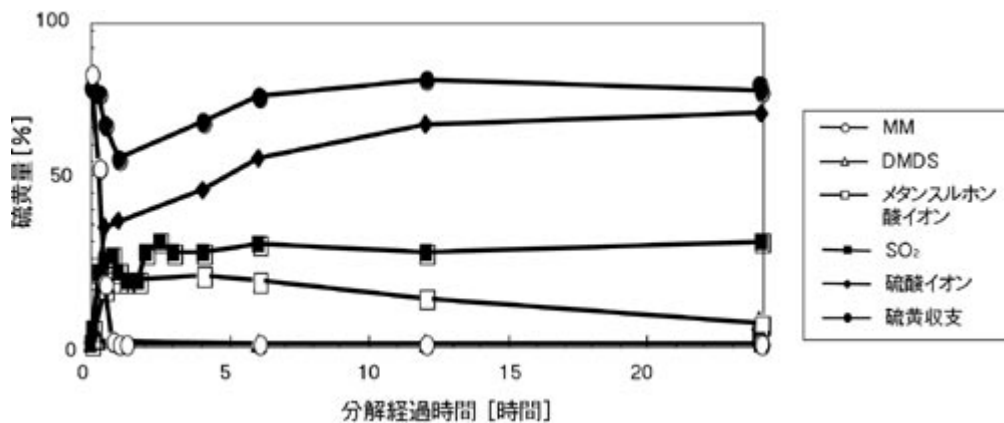


図5 UV系の硫黄収支

FAC/ TiO_2 シート系では反応時間中50%以上の硫黄収支を取ることができ、実験終了時に最大の79%となった。その構成は、硫酸イオンまで無機化された硫黄量が最も大きく、次いでメタンスルホン酸、DMDS、 SO_2 であった。時間の経過と共にDMDSは減少し、硫酸イオンは増加する傾向にあった。一方、メタンスルホン酸は実施期間中、ほとんど一定であった。

一方、UV系の硫黄収支は、ほぼ100%であり、硫黄収支を明らかにすることができた。同様に TiO_2 シート系においてもほぼ100%の収支を得ることができた。硫酸イオンが最も多いが、 SO_2 はFAC/ TiO_2 シート系に比べ高い値を示した。メタンスルホン酸イオンは、減少傾向であった。

3系の中で、FAC/ TiO_2 シート系における硫黄収支が50~79%と低くなった。これはFAC/ TiO_2 シートの持つ高い吸着能力のためであり、残り分はシートに吸着されていると思われる。

4. 連続式装置による検討

FAC/TiO₂シートの実用可能性の評価をするために、連続式における実験を行った。円状にした3.5cm×17.5cmのシートを図6のように反応容器の中央付近に入れ、50 ppmVのMMを流量100ml/minで装置内へ供給した。入口及び出口のサンプリングロより経時的にガスをサンプリングし、GC-FPDにて測定した。この連続式実験によりFAC/TiO₂シート系およびUV系を比較し、FAC/TiO₂シートのMM除去能力の評価をした。

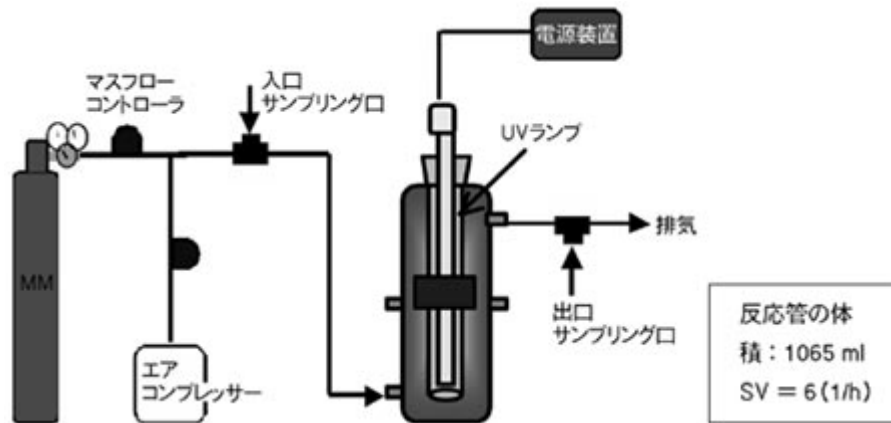


図6 連続式実験装置図

○ 結果

図7に示すように、FAC/TiO₂シート系では反応開始から25日が経過しても出口からMMが検出されることがなかったのに対して、UV系では反応開始直後から、出口よりMMとSO₂が検出された。FAC/TiO₂シート系でSO₂が検出されたのは、反応開始8日目であった。UV系よりもFAC/TiO₂シート系の方が優れた脱臭効果を発揮することを確認した。

20日以降を定常状態とすると、今回の実験ではFAC/TiO₂シート単位面積・時間当たりMMを52.4 μg 以上処理できることが分かった(52.4 μg/cm²/時)。仮にMMの臭気閾値の約100倍濃度(0.1 ppm)の空気を例にとると、1000 cm²のシートは少なくとも249.5 m³/時で悪臭大気を分解除去できる能力を持っている。

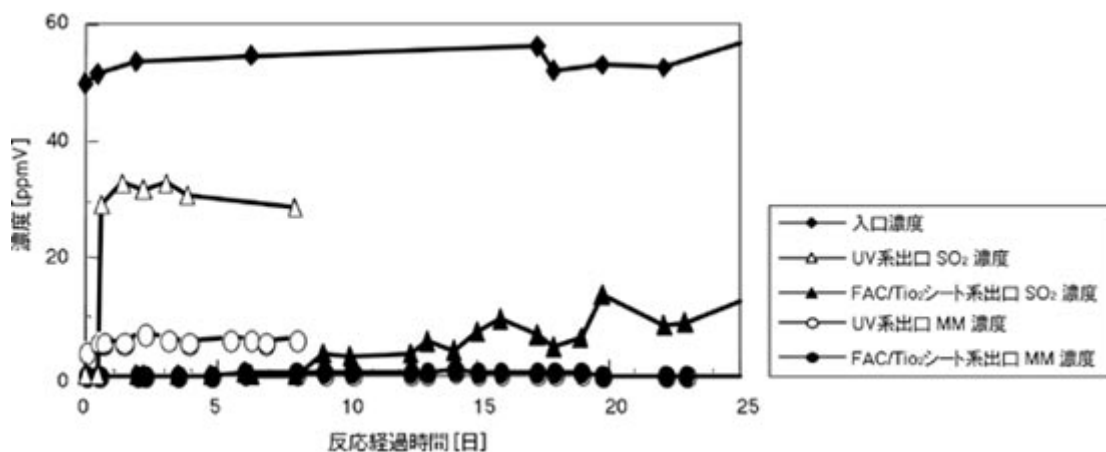


図7 連続式実験(FAC/TiO₂シート系及びUV系)

5. まとめ

UV系に比べて、FAC/TiO₂シート系およびTiO₂シート系では高いMM除去速度定数が得られた。従って、光触媒が気相から速やかにMMを除去し、高い脱臭効果を示すことが明らかになると共に、活性炭による吸着効果が非常に有効であることを確認した。また、MMの光触媒分解によ

て、DMDS、 H_2S 、 CS_2 、 SO_2 やメタンサルホン酸イオンおよび硫酸イオンが生成することがわかった。これらの生成物はUV系と同様であった。その硫黄収支については、FAC/ TiO_2 シート系の硫黄収支は最大で79%把握でき、残りは活性炭に吸着されていると考えられる。UV系、 TiO_2 系の硫黄収支は概ね100%を維持し、収支をほぼ明らかにすることができた。連続式実験では、MMを長期間除去し続けられることを確認した。

以上の結果より、FAC/ TiO_2 シートの効果を確かめることができ、脱臭システムとして実用化が可能であることが示唆された。今後、連続式実験における硫黄収支を把握すると共に、反応装置の形状を検討して高効率なFAC/ TiO_2 シート脱臭システムの開発を目指したい。