

光触媒を利用した腐食性ガス・臭気ガスの除去技術

Removal of Odorous and Corrosive Gasses by Using Photocatalysis

三浦憲嗣^{*1}, 川上博行^{*1}, ○野口 寛^{*2}

*1 東京都下水道サービス株式会社, *2 株式会社明電舎

Kenji Miura^{*1}, Hiroyuki Kawakami^{*1}, ○Hiroshi Noguchi^{*2},

*1 Tokyo Metro Sewerage Corporation, *2 Meidensha Corporation

Abstract

Some volatile compounds, such as hydrogen sulfide (H₂S), sulfur dioxide (SO₂), methyl mercaptan (CH₃SH) and ammonia (NH₃), are emitted into the atmosphere from wastewater and sludge in wastewater treatment plants. Many of these gases are odorous and toxic to humans. They can also cause damage to electrical equipment at the treatment facilities, and therefore need to be reduced below specified levels. The methods that are used to remove these gases depend on their concentration. Adsorption processes with activated carbon are usually used for the lower levels of the contaminants. However, the cost of these techniques is relatively high, which can mainly be attributed to the cost of exchanging the used carbon beds for new ones. Photocatalysis has advantages in that there is no need to exchange the catalyst and it dispenses with the need for additional reagents. In this research, we conducted experiments for the removal of H₂S, SO₂, CH₃SH and NH₃ using a ceramic filter coated with TiO₂ photocatalyst under illumination. The removal rate for H₂S gas was lowest among these gases. The TiO₂-coated ceramic filter was improved to obtain the higher rate for removal of H₂S gas.

Key Words: hydrogen sulfide, corrosive gas, odorous gas, photocatalysis, titanium dioxide

1 はじめに

下水処理施設では、水処理や汚泥処理の過程で硫化水素やメルカプタン類、アンモニアなどの臭気ガスが発生し¹⁾、大気に放出される。これらのガスは人体に有害だけでなく、処理施設や電気設備を腐食させ、電子部品の寿命を短くするなどの悪影響を与える。また、二酸化硫黄などの無臭ガスも腐食の原因となることが知られている²⁾。このような臭気・腐食性ガス対策のために、水洗浄法、薬液洗浄法、活性炭吸着法などの物理化学処理や生物脱臭処理が利用されているが、さらなる効率改善や低コスト化が求められているのが現状である³⁾。近年、省エネルギーでクリーンな処理が可能な酸化チタン光触媒の環境浄化への応用が進んでおり、下水処理場への適用が期待されている。しかし、これまで下水処理施設内の臭気・腐食性ガス対策に光触媒を適用した事例はほとんどなく、基礎的な知見が不足しているのが現状である。

本研究は、下水処理施設で発生する臭気・腐食性ガスの除去への光触媒技術の応用を図り、その有用性について検討することを目的として実施した。室内における硫化水素の除去試験を行い、実験データをもとに臭気・腐食性ガスの除去に適した光触媒材料の選定および改良を行った。応用事例として、配電盤・制御盤内の腐食性ガス除去のための光触媒空気浄化装置を開発し、性能評価を行った。さらに、実処理場内におけるフィールド試験を実施して、光触媒による腐食防止効果の検証試験を行ったので報告する。

2 光触媒反応の特長

光触媒にそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、価電子帯から伝導帯に電子が励起され、伝導体に励起電子、価電子帯に正孔が生じる。これら電子や正孔が光触媒表面に拡散し、光触媒表面あるいは近傍に存在する化学種と反応して酸化還元反応が進行する。光触媒の中では、安定性や活性の高さから酸化チタン光触媒が最も広く利用されている。酸化チタンのバンドギャップは約3.2eVであり、波長400nm以下の近紫外光を照射すると励起反応が生じ、活性化状態となる。活性化状態になった酸化チタンに臭気・腐食性ガスを含んだ空

気を接触させると分解反応が進行し、臭気・腐食性ガスを分解することができる。酸化チタンによる光触媒反応の特長は次の通りである：

- ① オゾンよりも強い酸化力を有している。
- ② 硫化水素や二酸化硫黄などの酸性ガスや、アンモニアなどの塩基性ガスをともに無害化できる。
- ③ 酸化チタン光触媒自身は分解反応によって変化しないので、繰り返し使用することができる。
- ④ 硫黄化合物や窒素化合物との反応では、酸化生成物として硫酸イオンや硝酸イオンが生成し、光触媒上に蓄積する。これらの無機イオンの蓄積により浄化能力は徐々に低下するが、水洗浄によって容易に取り除くことができる。

3 実験装置および方法

3.1 光触媒材料

光触媒による硫化水素ガスの除去試験には、光触媒フィルタを用いた。光触媒フィルタは、発泡体構造のセラミック担体に酸化チタン光触媒をコートしたもので、空隙がランダムに配列し三次元構造をもっている(図1)。フィルタの厚さと空隙径を最適値に設計することで、光をフィルタ内部まで浸透させることができる。さらに、表面を多孔質化することで触媒の表面積を大きくしているのも特徴である。

3.2 室内実験

室内におけるガス浄化試験は、有効容積 1 m^3 のアクリル製の試験ボックスで行った(図2)。試験ボックス内に光触媒フィルタ(227×227×20 mm)を組み込んだ空気浄化装置を設置し、対象ガスを注入後、浄化装置に循環通気して浄化した。空気浄化装置の動作条件は、流量 $0.8 \text{ m}^3/\text{分}$ 、光強度 $2.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ とした。硫化水素の測定には紫外蛍光式濃度計(日本サーモエレクトロン、Model-43C、Model-340)を使用し、その他のガス濃度の測定には検知管を利用した。

3.3 フィールド試験

下水処理場の脱水機室内にフィールド試験設備を設置し、光触媒式空気浄化装置による腐食防止効果を検証した。フィールド試験設備には、密閉型の配電盤(700×1,900×600 mm)を使用し、光触媒式盤用空気浄化装置を組み込んだ盤と空気浄化装置を組み込まない盤とで比較試験を行った。光触媒式盤用空気浄化装置(外形寸法 290×120×120 mm、図3)では、90×180×20 mm の光触媒フィルタ2枚と、光触媒励起用の冷陰極ランプを使用した。空気浄化装置は間欠運転とし、4時間周期で1日6回稼働させた。1回の稼働時間は60分に設定した。盤内に腐食性ガスモニタロガー(ジェイエムエス、OnGuard-2000、OnGuard-RSM)を設置し、腐食進行速度を連続測定した。腐食性ガスモニタロガーでは、水晶振動子によって銀および銅センサの微小な重量変化をモニタし、腐食進行速度を連続測定することができる。腐食進行速度の値による腐食環境の判定基準は、米国計測機器協会(ISA)規格に準拠した。機器に影響のない環境レベルとして、銅、銀の腐食進行速度 $10 \text{ \AA}/\text{日}$ 以下を目安とした。

4 実験結果および考察

4.1 ガス除去速度の比較

酸化チタン光触媒による硫化水素、二酸化硫黄、メチルメルカ

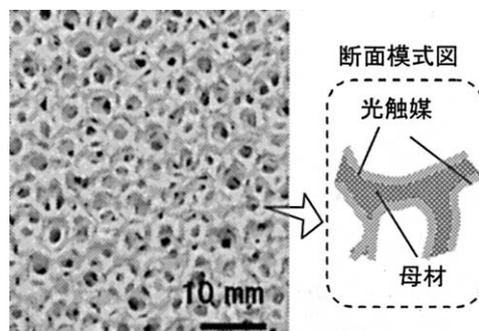


図1 光触媒フィルタ

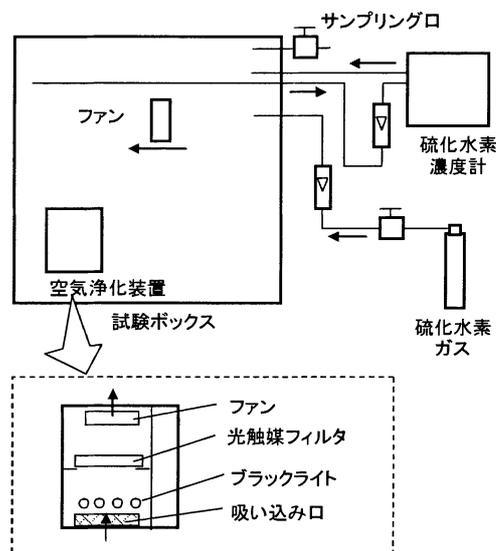


図2 室内実験システム



図3 光触媒式盤用空気浄化装置

プタン、アンモニアガスの除去特性を調べた結果を図4に示した。図4から、アンモニアと二酸化硫黄は処理時間3~10分で不検出レベルとなり、速やかに除去されたことがわかる。これに対して、メチルメルカプタンでは90%除去に24分、硫化水素では90%除去に40分の処理時間を要し、4成分のうちで硫化水素の除去に最も時間を要することが明らかとなった。

光を照射しない暗条件で、同様の試験を行った結果、アンモニアと二酸化硫黄は光照射の場合と同様に速やかに除去された。これに対して、メチルメルカプタンや硫化水素では、暗条件ではほとんど除去できなかった。これらの結果から、メチルメルカプタンと硫化水素で除去に時間がかかるのは、光触媒への吸着性が低いことに起因すると考えられた。

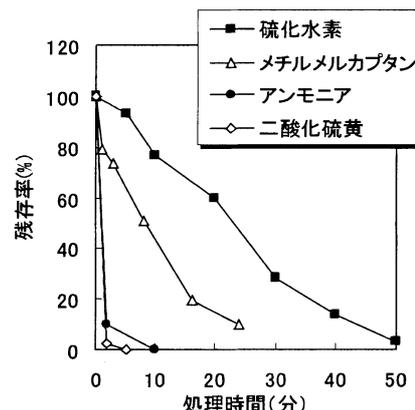


図4 ガス成分の除去速度の比較

4.2 銀担持による硫化水素除去速度の向上

硫化水素は銀との反応性が高く、激しく腐食させることが知られている。このことを逆に利用して、光触媒表面に銀の微粒子を担持し、硫化水素の除去速度を向上する方法を検討した。

図5は、銀担持酸化チタンと未担持酸化チタン光触媒について硫化水素の除去速度を比較した結果である。図5から、未担持酸化チタンでは硫化水素を3ppb以下まで除去するのに90分を要したのに対して、銀担持酸化チタンでは10分以下で除去できていることがわかる。擬一次反応で近似した場合、銀担持酸化チタンおよび未担持酸化チタンによる硫化水素の反応速度定数はそれぞれ $7.3 \times 10^{-1} \text{min}^{-1}$ 、 $3.5 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ となった。銀担持によって除去速度は約20倍に向上した。

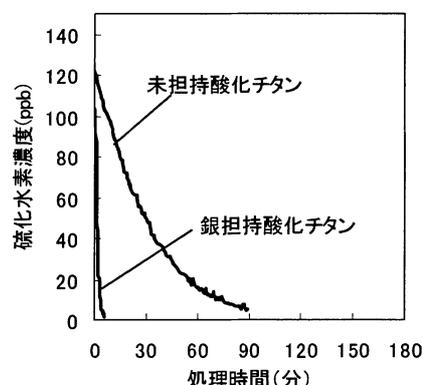


図5 銀担持酸化チタンと未担持酸化チタンとの硫化水素除去速度の比較

図6は、銀担持酸化チタン光触媒について、暗条件と光照射条件で除去速度を比較した結果である。暗条件では、初期には硫化水素は速やかに除去されたが(n=1)、浄化試験を繰り返すと(n=2, n=3)浄化速度は著しく低下した(図6(a))。これに対して、光照射条件では、浄化試験を繰り返しても除去速度の低下はわずかに留まっていた(図6(b))。繰り返し試験において、暗条件で除去速度が速やかに低下するのは、銀表面に吸着した硫化水素が蓄積し、硫化水素ガスを吸着することができなくなるためと考えられた。光を照射すると吸着速度の低下が抑制されることから、光照射下では銀表面の吸着能が回復することが明らかとなった。このことは、硫化水素ガスは銀表面に吸着するだけでなく、光照射下では酸化還元反応により硫化水素の分解反応が進行していることを示唆している。

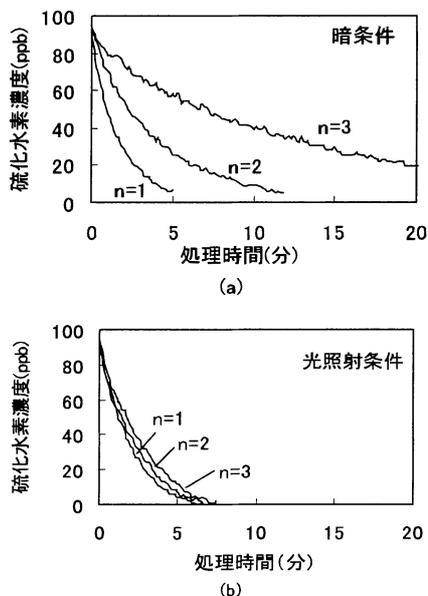


図6 銀担持酸化チタン光触媒での繰り返し試験の結果:(a)暗条件、(b)光照射条件

反応後の光触媒フィルタを水に浸漬し溶出するイオン種を調べたところ、硫酸イオンが検出された。よって、銀担持酸化チタン光触媒において、光触媒反応下では硫化水素は硫酸イオンに酸化されると考えられた。光触媒反応下での硫化水素からの硫酸イオンの生成は、酸化チタン光触媒の場合と同様であり⁴⁾、類似の反応が進行していると考えられた。

4.3 浄化速度の低下と水洗浄による回復

銀担持酸化チタン光触媒では、浄化処理を繰り返すと、暗条件ほどではないが、光照射条件でも浄化速度が徐々に低下する現象が見られた。図7は、硫化水素ガスの除去に必要な時間(97%除

去時間)を処理回数に対してプロットしたものであるが、処理回数とともに除去時間が徐々に上昇していることがわかる。除去時間の上昇率は、処理回数の少ないうちは大きく、処理回数が増えるとともに小さくなる傾向が見られた(図7)。

除去速度の低下は、生成した硫酸イオンにより硫化水素の吸着障害が起きるためと考えられた。実際、繰り返し処理で除去速度が低下した光触媒フィルタを水で洗浄すると、除去時間は初期値にほぼ回復した(図7)。このことから、繰り返しの使用で硫酸イオンの蓄積によって硫化水素の除去速度は徐々に低下していくが、蓄積した硫酸イオンは水洗浄で除去することができ、硫酸イオンの除去によって除去速度が回復すると考えられた。

以上の結果から、銀担持光触媒フィルタの利用によって、硫化水素ガスを速やかに除去でき、水洗浄で再生しながら繰り返し利用できることを結論した。

4.4 フィールド試験における腐食防止効果の検証結果

光触媒式空気浄化装置に銀担持酸化チタンをコートした光触媒フィルタを組み込んで、実環境における腐食防止効果の検証試験を実施した。図8は、空気浄化装置を組み込んだ盤(“浄化装置あり”)と浄化装置を組み込まなかった盤(“浄化装置なし”)とで、盤内環境における腐食進行速度を測定した結果である。銅の腐食については、浄化装置の有無に関わらず腐食進行速度が $10\text{Å}/\text{日}$ 以下でほぼ推移した(図8(a))。この速度範囲は一カ月の腐食量が $300\text{Å}/30\text{日}$ 以下で、ISA規格のClass G1に相当する。銅の腐食による判定では、腐食が機器の故障の原因とされない環境レベルにあると考えられた⁵⁾。銀の腐食進行速度については、“浄化装置なし”の条件で $10\text{Å}/\text{日}$ を超え、銅よりも銀の方が腐食しやすい環境にあった(図8(b))。このことは電気機器等で使用している金属部品の種類によっては腐食による機器の故障が起きる可能性を示唆している。銀の腐食進行速度は、浄化装置を使用することで低下し、“浄化装置あり”の条件ではほぼ $10\text{Å}/\text{日}$ 以下に保たれていた(図8(b))。このことから、空気浄化装置の利用によって、腐食進行速度を低くおさえることができ、実環境において腐食防止効果が得られることが明らかとなった。

以上の結果から、光触媒式空気浄化装置の導入によって、盤内の腐食環境を改善でき、電子機器の寿命を延ばすなどの改善効果が期待できると結論した。

5 おわりに

銀担持酸化チタン光触媒の利用によって硫化水素の高い除去速度を得ることができ、盤内に光触媒式浄化装置を適用することで腐食防止効果が得られることが実証された。今後、中型および大型の脱臭装置等への適用について検討していく予定である。

<文献>

- 1)小松「下水・し尿処理場における臭気対策技術について」産業と環境, Vol.26, N0.12 (1997)
- 2)尾崎、石川「各種電子部品・材料における腐食損傷防止技術」材料と環境, Vol.52, p.185 (2003)
- 3)村上、森田「下水処理施設における臭気対策の現状と課題」下水道協会誌, Vol.40, No.488, p.4 (2003)
- 4)M.C. Canela, R.M. Alberici and W.F. Jardim, *J. Photochem. Photobiol. A*, Vol.112, p.73 (1998)
- 5)Instrument Society of America, ISA-S71.04 (1985)

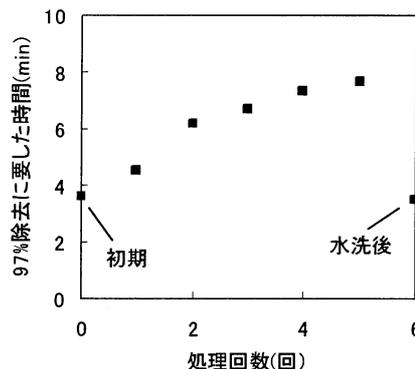
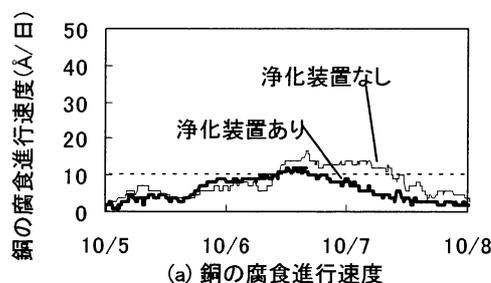
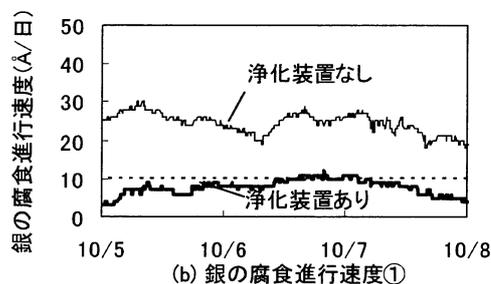


図7 担持酸化チタン光触媒での繰り返し処理時の硫化水素の97%除去に要する時間の変化



(a) 銅の腐食進行速度



(b) 銀の腐食進行速度①

図8 フィールド試験での腐食進行速度の測定結果