

## 〈論文〉

# 太陽光直接利用型光触媒式空気浄化システム

野口 寛<sup>1)</sup>, 野村 響一<sup>1)</sup>, 渡邊 正人<sup>2)</sup>

㈱明電舎 (〒141-6209 東京都品川区大崎 2-1-1, E-mail: noguchi-h@mb.meidensha.co.jp)<sup>1)</sup>

東京都下水道サービス㈱ (〒100-8699 東京都千代田区大手町 2-6-2 日本ビル, E-mail: ma-watanabe@tgs-sw.co.jp)<sup>2)</sup>

### 概要

下水処理場では硫化水素を主とした腐食性ガスによる電気設備の劣化や誤動作が問題となっている。電気室等に流入してくる硫化水素ガスの除去を目的として、光触媒を利用したワンパス式の空気浄化システムを開発した。空気浄化システムでは、貴金属担持酸化チタン光触媒をコートしたセラミックフィルタを利用した。硫化水素ガスは日中および夜間に光触媒表面に吸着し、日中に太陽光が照射されると光触媒反応により分解することができる。モデルガスを用いた検証試験によって、日中と夜間とで硫化水素ガスを効果的に除去できることを確認した。

キーワード: 光触媒, 硫化水素, 腐食対策, 太陽光

## 1. はじめに

下水処理施設では、硫化水素などの腐食性ガスが発生する<sup>1)</sup>。腐食により機器が故障すると、設備稼働率の低下はもとより、故障機器の交換、人手による対策等維持管理コストの上昇につながってくる。腐食性ガスに対する対策は発生源から腐食する機器に至るまでいろいろな方法がとられてきたが<sup>2)</sup>、費用対効果の問題もあり決定的な対策には至っていない。

酸化チタン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光励起反応が生じ、強い酸化力を発揮する。その酸化力によって有害ガスを分解し、無害化することができる。光触媒自身は反応によって変化しないので、光を照射すれば無害化反応を繰り返し起こすことができる特長がある。我々はこれまで、下水処理場などで発生する硫化水素などの腐食性ガス分解に光触媒を応用し、配電盤や制御盤用の空気浄化装置を実用化している。下水処理施設内の盤内に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を示してきた<sup>3-5)</sup>。

一方、電気室やシーケンサ室など盤が多数ある場合には、盤毎のガス対策は実際的ではなく、部屋全体を一括して対策することが望まれる。そこで我々は、電気室やシーケンサ室の外気取入口から進入してくる腐食性ガスの除去を目的に、光触媒を利用したワンパス式の空気浄化システムの開発を試みた。光触媒式空気浄化システムでは、省エネルギー化のために太陽光を直接利用する方式を採用し、また、メンテナンスの簡素化のために水道水による光触媒の自動洗浄機構を導入することとした。開発した太陽光直接利用型空気浄化システムについて説明し、モデルガスを対象とした検証試験の結果を報告する。

## 2. 光触媒式空気浄化システムの概要

### 2.1 基本ユニット

太陽光直接利用型空気浄化システムは、基本ユニットを単位に構築した。基本ユニットの模式図を **Fig.1** に示した。基本ユニットの外形寸法は 1036×400×200 mm で、内部に寸法 260×180×t20 mm の光触媒フィルタを 5 枚組み込んだ。光触媒フィルタは、セラミック発泡体の表面に微粒子金属複合酸化チタン光触媒をコートしたもの<sup>3)</sup>を用いた。入口からの空気は 5 枚の光触媒フィルタに並列で通過する構造とした。蓋には紫外線透過性のアクリル樹脂(カナセ工業, カナセライト #3002)を用い、上方から透過した太陽光中の近紫外線が光触媒表面に到達して光励起反応が進行する。

自動洗浄のために基本ユニットの側面 4 箇所洗浄ノズルを設けた。ノズルから扇状に、光触媒フィルタの上面に水を噴霧し、底部のドレイン(**Fig.1** には非表示)から排水する機構とした。

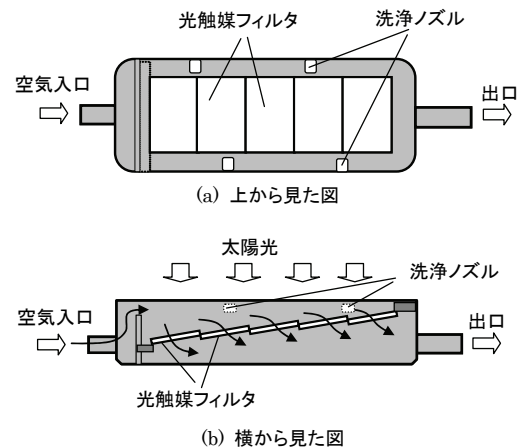


Fig. 1: Concept view of Basic Unit

## 2.2 空気浄化システム

空気浄化システムでは、上述の基本ユニットを6段直列に連結して構成した(Fig. 2)。各ユニットには光触媒フィルタが5枚ずつ組み込まれており、システム全体では30枚の光触媒フィルタを使用し、5枚並列の6段処理とした。出口の硫化水素出口側にブローを設け、出口側から空気を吸引してシステム内に通気する構造とした。

空気浄化システムは基本ユニットとブロー、制御盤、洗浄水タンクで構成される。基本仕様をTable 1に示した。処理風量300 m<sup>3</sup>/hで硫化水素ガスを平均50 ppb、最大1,000 ppbまで除去できる。出口の硫化水素濃度が平均10 ppb以下となるよう設計した。洗浄水には水道水を使用し、週一回の頻度で流量45 L/分、20分間の洗浄を基本とした。洗浄水量は3.6 m<sup>3</sup>/月となる。

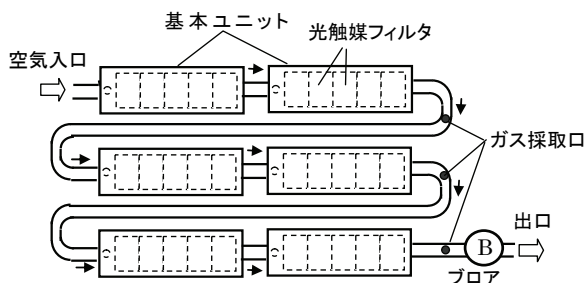


Fig. 2: Main Section of Air Purifier System

Table 1: Air purifier system basic specifications

項目	設計仕様
ユニット数	6 ユニット(直列に連結)
処理流量	300 m <sup>3</sup> /h
対象ガス	硫化水素
処理能力	入口濃度: 平均 50 ppb, 最大 1,000 ppb 出口濃度: 平均 10 ppb 以下
洗浄水	水道水を使用(使用量 3.6 m <sup>3</sup> /月) 45 L/分, 20 分, 週一回洗浄

空気浄化システムでは、光触媒フィルタに太陽光が効率よく照射されるように各ユニットを南向きに傾斜を持たせて設置し、光触媒フィルタ面が地面に対して30度の傾斜角となるようにした(Fig. 3, Photo 1)。空気浄化システム全体を正面方向から撮影した写真をPhoto 2に示した。

## 3. 検証試験方法

### 3.1 試験設備

空気浄化システムの性能検証のために、モデルガスを用いた試験設備を静岡県沼津市の工場施設内に設置した。窒素ベースの0.2%硫化水素標準ガス(巴商会、高純度グレード)をガス混合装置で大気と混合し、空気浄化システムの入口での濃度が0~1,000 ppbの

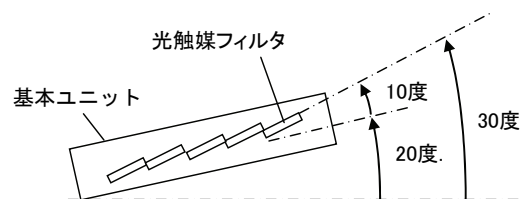


Fig. 3: The Angle of Basic Unit and Photocatalytic Filter in Air Purifier System

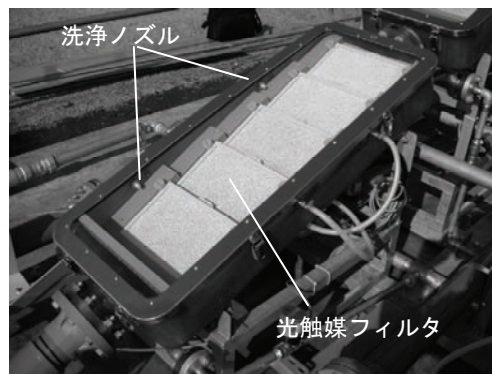


Photo 1: External View of the Basic Unit

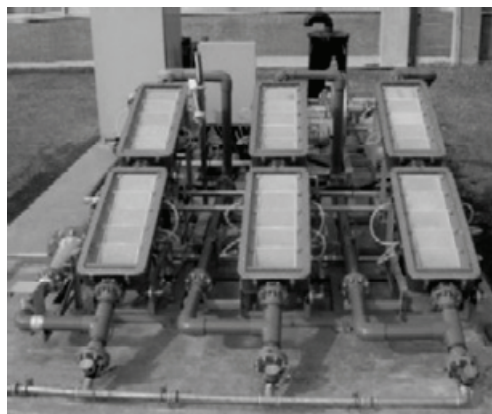


Photo 2: Frontal View of the Air Purifier System

範囲で調整できるようにした。

水道水浄による自動洗浄中は、システムへの通気と硫化水素ガス添加を休止し、洗浄後に一定時間通気して乾燥させてから硫化水素ガスを再び添加して浄化する仕組みとした。

### 3.2 試験項目と内容

試験項目は、初期性能試験、洗浄回復試験、連続処理試験の3つとした。以下、その内容を説明する。

#### (1) 初期性能試験

未使用の光触媒フィルタを空気浄化システムにセットし、最初に光触媒による硫化水素除去性能を調べる試験を行った。システム入口での硫化水素濃度が約50~70 ppbとなるように設定し、理論滞留時間(HRT)の3倍時間(3HRT)が経過した時点で、入口の硫化水素濃

度と、6段直列に接続したユニットの2段目出口、4段目出口、最終出口の硫化水素濃度を測定した。ここで、理論滞留時間は、ユニット6段分の容積を風量で割った値を用いた。その後、入口濃度が約100 ppbとなるようにガス添加量を調整し、3HRTの経過後に同様の測定を行った。同じようにして、入口濃度を約200, 500, 800 ppbと設定し、3HRT経過時間後に出口濃度を測定した。

## (2) 洗浄回復試験

酸化チタン光触媒と硫化水素ガスとの反応は、硫化水素を硫酸イオンに酸化することによる<sup>6)</sup>。浄化反応で生成した硫酸イオンの光触媒上への蓄積によって浄化能力は低下する。ブラックライトの人工光源を用いた室内実験の結果から、硫化水素浄化で性能が一旦低下した光触媒フィルタを、水で洗浄すれば性能が回復することが確認されている<sup>7)</sup>。この場合、洗浄水から硫酸イオンが検出されており、硫酸イオンを洗い流すことで性能が回復すると考察している。

太陽光を直接利用する場合に、人工光源と同様に水洗浄によって性能が回復するかどうか調べる試験を行った。実験では、空気浄化システムの入口硫化水素濃度が約750 ppbとなるように調整し、比較的高濃度の硫化水素ガスを処理し続けた。この間、光触媒の除去性能は徐々に低下していき、それに伴って2段目出口での硫化水素ガス濃度が徐々に上昇してくる。その後、一旦硫化水素の添加を停止して、2日間太陽光を照射させた後、水道水を用いて流量45 L/分、20分間の条件で光触媒フィルタを洗浄した。光触媒フィルタを乾燥させた後に、再び硫化水素ガスを入口濃度約750 ppbで添加しながら通気し、出口の硫化水素濃度の推移を調べた。このとき、2段目出口の硫化水素濃度が洗浄によって元のレベルまで低下するかどうかで性能回復を判定した。洗浄試験は2回繰り返した。また、洗浄中の排水を採取し、排水中のpHと硫酸イオン濃度を測定することで、光触媒表面から硫酸イオンが除去できているかどうかを確認した。

## (3) 連続処理試験

光触媒フィルタによる硫化水素除去のメカニズムは、一旦光触媒表面に吸着した硫化水素を光照射下で分解することによる。吸着によって硫化水素を除去できるので、光照射のない夜間でも光触媒フィルタによって硫化水素を除去することができる。光照射のないまま除去を続けると吸着性が速やかに低下するが、光照射すると除去速度の低下が抑制される<sup>7)</sup>。このため、太陽光式浄化システムでは、夜間でも吸着作用で硫化水素ガスを除去することができるが、昼間の太陽光照射によって吸着性の低下が抑制され、浄化性能を維持できる仕組みとなる。

夜間と昼間の浄化性能の持続性を確認するために、浄化システムの入口硫化水素濃度が平均約60 ppbとなるように硫化水素ガスを連続的に添加し、約1週間にわたる連続処理試験を実施した。試験期間中、入口および2段目出口の硫化水素濃度を連続測定し、同時に気温、湿度とUV強度を連続モニタした。さらに、約1週間処理に使用した光触媒がどの程度処理能力を維持できているか調べるために、初期性能試験と同様の方法で入口濃度と出口濃度の関係を調べる試験を行った。

## 3.3 測定方法

硫化水素の測定には高感度ガスモニタ(理研計器FP-300またはFP-260K)を用いた。イオン濃度はイオンクロマトグラフ法で、pHはガラス電極式pH計(東亜電波, HM-12P)で測定した。また、紫外線量の測定には気象観測用紫外線計(ラステム, 紫外線計C502UVA)を用いた。

## 4. 結果と考察

### 4.1 初期性能

未使用の光触媒フィルタを空気浄化システムにセットし、ガス通気から3HRT時間後の入口と出口の硫化水素濃度の関係を調べた結果をFig. 4に示した。入口濃度70, 105, 200 ppbのときは、2段目、4段目、最終出口のいずれでも硫化水素は定量下限値以下(5 ppb以下)となり、ユニット2段目までで硫化水素ガスは完全に除去された。入口濃度485 ppbのときは、2段目出口は10 ppbで、2段目までの除去率は98%となった。このとき、4段目と最終出口では硫化水素濃度は定量下限値以下(5 ppb以下)であり、ユニット4段目までで完全に除去された。入口濃度790 ppbでは、2段目出口は33 ppbで、2段目までの除去率は96%となった。このとき、4段目と最終出口では硫化水素濃度は定量下限値以

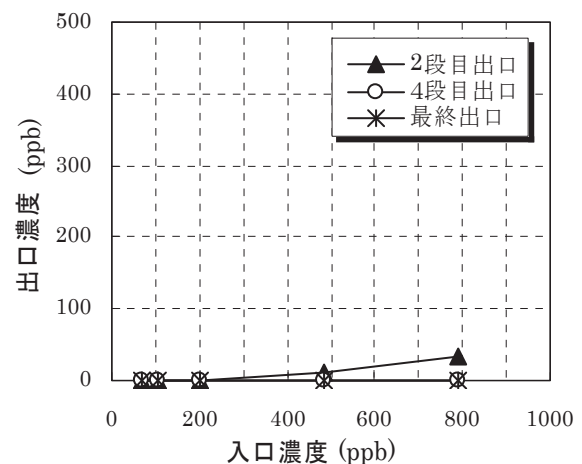


Fig. 4: Results from initial performance test

下(5 ppb 以下)であり、ユニット 4 段目までで完全に除去された。

硫化水素ガスによる電子機器の腐食対策では、米国の基準 ISA-S71.04<sup>8)</sup>を参考に、電子機器への影響が少ないレベルとして、硫化水素濃度 10 ppb 以下を目標としている。上記の結果では、入口濃度 790 ppb で 2 段目出口は 33 ppb となり、10 ppb を超えていたが、4 段目出口では定量下限値以下(5 ppb 以下)となり目標基準をクリアしていた。このことから、初期性能では入口濃度が約 800 ppb まで上昇しても出口濃度を 10 ppb 以下とすることができ、所定の性能を発揮できることが示された。

#### 4.2 洗浄回復試験の結果

水洗浄による性能回復を調べるために、最初に入口硫化水素約 750 ppb の一定濃度で空気浄化システムに通気した。入口の硫化水素濃度と、ユニット 2 段目の出口の硫化水素濃度の経時変化を調べた結果を Fig. 5 に示した。入口濃度は通気開始 0 分では 780 ppb、12 分後で 750 ppb、32 分後で 735 ppb ほぼ一定で推移した。2 段目出口濃度は、浄化初期の経過 3 分後は 80 ppb であった。その後、出口濃度は徐々に上昇し、29 分後には 185 ppb に達した。入口濃度一定条件で通気したときに 2 段目の出口濃度が時間とともに低下したことから、光触媒の性能が徐々に低下していったことがわかる。

硫化水素約 750 ppb の濃度で 32 分間通気した後、2 日間太陽光を照射させた。硫化水素の浄化量に対する紫外線照射量は  $2.56 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{mmol}$  となった。太陽光照射の後、通気を一旦停止し、システム全体で流量 45 L/min、20 分間の条件で水道水を噴霧して光触媒フィルタを洗浄した。約 1 日間通気して光触媒フィルタを乾燥させた。その後、再び硫化水素ガスを入口濃度約 750 ppb の条件で通気した。そのときの入口の硫化水素濃度と、ユニット 2 段目の出口の硫化水素濃度の経時変化を調べた結果を Fig. 6 に示した(Fig. 6 の第 1 回目洗浄後)。洗浄後に浄化システムに再び硫化水素を添加して通気したときの入口濃度は、通気開始 0 分では 735 ppb、34 分後で 750 ppb となり、洗浄前の通気試験の同様に 750 ppb 程度でほぼ一定であった。このとき 2 段目出口は、通気開始後 3 分の初期では 70 ppb であった。洗浄前の通気試験では 29 分後には 185 ppb に達していたが、水洗浄後には再び初期レベルまで低下していた。このことから、水洗浄によって光触媒の性能が回復することが示された。

洗浄後に通気をさらに続けると、2 段目の出口濃度は再び時間経過とともに上昇し、通気後 31 分で 170 ppb に達した。第 1 回目の洗浄試験と同様に 2 日間太陽光を照射してから水洗浄を行った。2 回目の洗浄試験での硫化水素の浄化量に対する紫外線照射量は  $2.38$

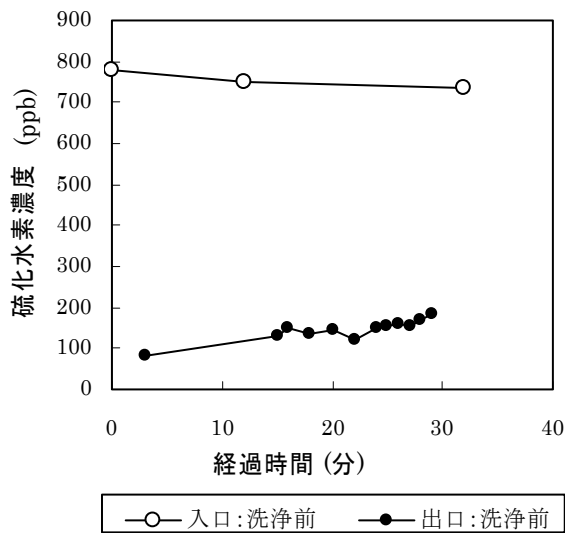


Fig. 5: Changes in inlet/outlet concentration over time

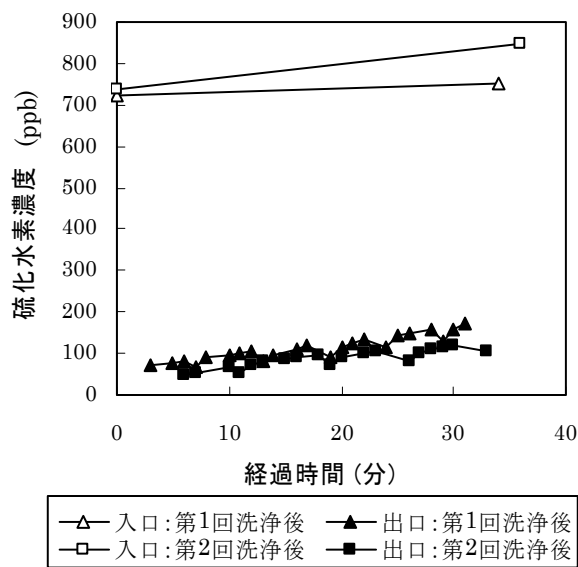


Fig. 6: Changes in inlet/outlet concentration over time after washing test

Table 2: Quality of tap water and drain water during washing

	水道水 (原水)	洗浄排水		
		1分 後	10分 後	19.5分 後
pH(-)	7.74	7.98	7.74	7.74
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	1.48	3.09	1.91	1.63

$\text{W}\cdot\text{h}/\text{mmol}$  となり、1 回目の洗浄試験とほぼ同程度となった。洗浄乾燥後に、再び硫化水素ガスを入口濃度約 750 ppb の条件で通気したときの入口と 2 段目の出口の硫化水素濃度の経時変化を調べた結果を Fig. 6 に示した(第 2 回目洗浄後)。2 回目の洗浄後に再び硫化水素を添加して通気したときの入口濃度は、通気開始 0 分で 735 ppb、36 分後で 835 ppb となった。このとき 2 段目出口は、通気開始後 6 分後で 50 ppb であ

った。第1回目の洗浄後の通気で31分後に出口濃度が175 ppbまで上昇していたが、第2回目の洗浄試験でも水洗浄後には再び出口濃度が低下し、ほぼ初期のレベルとなった。以上の結果から、2回実施した洗浄試験でいずれでも一旦上昇した出口濃度が洗浄後に初期レベルまで低下していたことから、水洗浄によって光触媒の性能が回復することが示された。

第1回目の洗浄試験で、洗浄排水中の硫酸イオン濃度とpHを調べた結果をTable 2に示した。pHは、洗浄開始直後にわずかに上昇したが、19.5分後には原水と等しくなった。硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)は、洗浄に用いた水道水で1.48 mg/Lであったが、洗浄開始1分後に3.09 mg/Lまで上昇した。その後、濃度は低下し、19.5分後にはほぼ元のレベルに戻った。硫化水素が光触媒で酸化されて硫酸イオンが生成して光触媒上に蓄積するが、水洗浄で排水中に洗い流されたことになる。洗浄終了直前の19.5分後には硫酸イオン濃度はほぼ元の濃度レベルに戻っており、光触媒上に蓄積した硫酸イオンの大部分が除去されたと考えられた。

今回の洗浄試験では、洗浄前の紫外線照射量を2.38~2.56 W・h/mmolに設定し、この条件下では光触媒の性能が回復することが示された。性能回復のためには、ガス浄化量に対して一定以上の紫外線量が必要と考えられる。紫外線照射量と性能回復率との関係については詳細な検討が必要で、今後の課題である。

### 4.3 連続処理試験の結果

空気浄化システムの硫化水素ガスの除去能力の維持性を調べるために、入口の平均濃度が約60 ppbとなるように硫化水素を添加し、2007年2月19日14:30~26日13:00(途中2月20日10:00~2月21日11:00は計器の故障でガス注入が停止)の約1週間にわたるの連続処理試験を行った。処理期間中の気温、湿度、UV強度と、入口および2段目出口の硫化水素濃度の経時変化をFig. 7に示した。試験期間中の気温は1.9~18.6°Cの範囲で推移し、平均気温は8.7°Cであった。相対湿度は、24.9~91.7%で推移し、平均値は66.1%であった。紫外線強度は0~3.44 mW/cm<sup>2</sup>で推移し、平均値は0.47 mW/cm<sup>2</sup>となった。ガス注入が停止した期間を除くと、入口での硫化水素濃度は0~100 ppbで推移し、平均濃度は60.3 ppbであった(注入濃度の変化は、流量調整バルブの変動等による)。このときの2段目出口の濃度は0~41.1 ppbで推移し、平均濃度は9.1 ppbとなった。ユニット2段で出口濃度の平均値は目標値の10 ppb以下となり目標をクリアした。

Fig. 7の紫外線強度の推移から、夕方から翌朝まで太陽光が照射されず、紫外線量がゼロとなる時間帯があったことがわかる。紫外線量がゼロとなる時間帯でも出口濃度が顕著に上昇することはなかった。2月24日12:00~2月26日13:00の間は入口濃度は60 ppb前

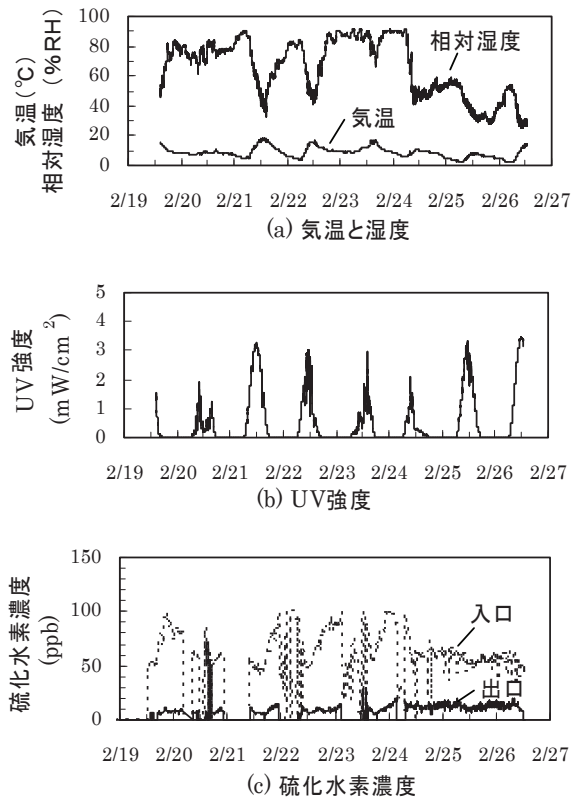


Fig. 7: Changes in temperature, humidity, UV intensity and inlet/outlet H<sub>2</sub>S concentration during continuous operation test.

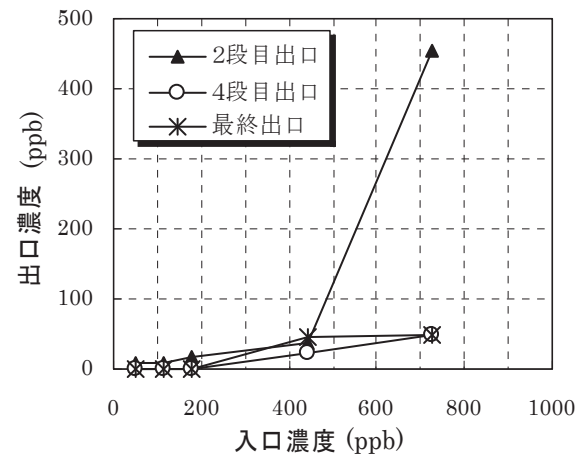


Fig. 8: Results from performance after continuous use

後ではほぼ一定で推移していたが、このとき2段目の出口濃度は16 ppbでほぼ一定に推移した。このことは昼と夜にかかわらず安定した性能が得られることを示しており、太陽光の照射のない夜間でも除去性能が持続することが示された。

1週間の連続通気後に光触媒の浄化性能がどの程度変化しているか調べるために、初期性能試験と同様の方法で入口濃度と出口濃度の関係を調べた。その結果をFig. 8に示した。一週間の連続通気後には、入口濃度48 ppbとすると、3HRT後の硫化水素濃度は2段目出口で8.0 ppb、4段目出口で定量下限値以下と

なり、初期性能とは異なって2段目出口でも硫化水素ガスが検出された。初期性能では入口濃度 200 ppb まででは 2 段目出口で硫化水素が定量下限値以下であったことから、一週間の通気試験後には光触媒の性能が顕著に低下していたことがわかる。入口濃度を 180 ppb としても最終出口で硫化水素ガスは検出されなかったが、445 ppb まで上げると最終出口で 47 ppb となった。入口濃度を 725 ppb とすると、2 段目出口で 455 ppb となり、2 段目までの除去率が 37%と顕著に低くなった。

以上の結果から、平均濃度 60.3 ppb で1週間連続通気した場合、出口濃度は平均値では目標レベル 10 ppb 以下をクリアすることができるが、入口濃度が一時的に 445 ppb を超えると最終出口でも 10 ppb を超え、高濃度の硫化水素ガスは目標レベルまで除去することができなくなる。そのため、入口の平均濃度 60.3 ppb 以上の条件で流入する場合は、高濃度の硫化水素が流入しても最終出口濃度で 10 ppb 以下となるように性能を維持するためには、1週間よりも短い周期で水洗浄を行う必要があると考えられた。長期間の連続通気後の水洗浄による性能回復率や長期運用での性能維持法についてはさらなる検討が必要で、今後の課題である。

## 5. おわりに

電気室やシーケンサ室の外気取入口から進入してくる腐食性ガスの除去を目的に、自動洗浄機構付き太陽

光直接利用型空気浄化システムを開発した。モデルガスを用いた浄化試験で浄化性能を確認し、水洗浄で性能が回復することを確認した。性能維持のための運転条件や長期の安定性については今後の課題である。

### [参考文献]

- 1) 小松繁: 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, No.12, p.21 (1997)
- 2) 村上孝雄, 森田 巖: 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)
- 3) 三浦憲嗣, 川上博行, 野口寛: 光触媒を利用した腐食性・臭気ガスの除去技術, 第 41 回下水道研究発表会予稿集, p.744 (2004)
- 4) 竹越誠, 三浦憲嗣, 野口寛, 鈴木伸尚, 安保輝久: 光触媒を利用した盤用空気浄化装置の開発, 第 42 回下水道研究発表会予稿集, p.726 (2005)
- 5) 佐藤隆史, 山道宏美, 鈴木輝満, 野口寛: 光触媒式空気浄化装置による腐食防止効果の実地検証, 第 43 回下水道研究発表会予稿集, p.97 (2006)
- 6) M.C. Canela, R.M. Alberici and W.F. Jardim: J. Photochem. Photobiol. A, Vol.112, p.73 (1998)
- 7) 野口寛, 鈴木伸尚, 三浦憲嗣, 川上博行: 光触媒を利用した腐食性ガスの除去技術, 会報 光触媒, Vol.12, p.128 (2004)
- 8) Instrument Society of America, ISA-S71.04 (1985)

## Development of a Solar-powered Photocatalytic Air Purifier

Hiroshi Noguchi<sup>1)</sup>, Kyoichi Nomura<sup>1)</sup>, Masato Watanabe<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Meidensha Corporation

<sup>2)</sup> Tokyo Metropolitan Sewerage Service Corporation

### Abstract

Some volatile compounds, such as hydrogen sulfide, are emitted into the atmosphere from wastewater and sludge in wastewater treatment plants. Some of these gases are corrosive and cause damage to electrical equipment at the plants. In this study, we developed a solar-powered photocatalytic air purifier for decomposing hydrogen sulfide. A ceramic filter, coated with a TiO<sub>2</sub> photocatalyst loaded with nanoparticles of a rare metal, was used in the purifier. Hydrogen sulfide molecules in the air are adsorbed on the photocatalyst surface during the day and at night. UV sunlight activates the photocatalyst during the day, which decomposes the adsorbed hydrogen sulfide molecules. Field tests were conducted with a model gas under sunlight, and it was shown that the purifier effectively removed hydrogen sulfide gas both during the day and at night.

### Key words:

Photocatalyst, hydrogen sulfide, corrosive gas, sunlight