岩手大学 学生非会員 西谷大悟

(財) 岩手県下水道公社 佐藤 卓

岩手大学 正会員 石川奈緒、伊藤歩、海田輝之

1 . はじめに

消化ガスの乾式脱硫方式では、消化ガスに含まれる硫化水素(H₂S)は脱硫剤である酸化鉄(Fe₂O₃)への吸着に よって除去される。H₂S を除去した後の酸化鉄は廃棄物として処分されており、その廃棄物量を減らすために 酸化鉄を用いない新たな乾式脱硫法の開発が望まれている。そこで、硫化水素含有ガス及び消化ガスを用いた 場合での二酸化チタン光触媒による硫化水素除去の効果および硫化水素の水素ガスへの変換の有無について 回分及び連続実験により検討を行った。

2 . 実験材料及び実験方法

反応容器は、本体がアクリル製で、上部に紫外線が透過できるホウケイ酸ガラス(パイレックス)製の窓(UV-A 透過率:約90%)がある光触媒評価試験リアクター(柴田科学:容積約440mL)を用いた。実験に使用した試験 ガスは、H₂S と N₂の混合ガスまたは消化ガス(CH₄:60%、CO₂:40%、H₂S:350ppm)である。本研究では 混合ガスの H₂S 濃度を約 1050ppm に調整したものを用いた。実験に用いた光触媒は二酸化チタン(TiO₂:ア ナターゼ型)であり、溶射法により TiO₂造粒物をアルミ製金属板(1mm×49mm×100mm(有効長さ:約90mm)) にコーティングしたものである。紫外線の光源としてはブラックライト(東芝、UV-A ピーク波長352nm)また は低圧水銀ランプ(東芝、UV-B ピーク波長300nm~320nm)を用いた。

回分式の実験方法は、まず TiO2の板 3 枚を反応容器の中央部に設置して、パイレックスガラスで蓋をし、 容器両脇の通気孔の一方から試験ガスを入れた後、通気孔にシリコン製のセプタム(ガス採取場所)で蓋をし、 さらに、ガス漏れを防ぐためにシール剤で密封した。試験ガス封入直後と2時間後に測定した H₂S 濃度が同程 度であり、ガス漏れがないことを確認した後、紫外線を照射して光触媒反応実験を開始し、経時的にガスの採 取及び濃度の測定を行った。その後、H₂S 濃度が十分に低下した時点で紫外線の照射を止め、その2 時間後に 再度ガスの採取及び濃度測定を行い、ガス漏れがないことを確認した。実験条件としては、上述の紫外線の波 長の違いによる影響と紫外線強度の影響(1.1、1.5、2.2 mW/cm²)について検討した。実験は室温条件で行い、 温度範囲は 20~25℃であった。

連続式の実験装置を図・1 に示す。実験方法は、まず TiO₂の板 3 枚を反応容器の中央部に設置して、パイレ ックスガラスで蓋をし、図・1 のように全てのコックを閉めた状態でアナリティックバリアバッグ(通常のテドラ ーバッグと比べて密封性が良いもの)と反応容器をタイゴンチューブで繋ぎ、①に封入された試験ガスを I のコ ックを開け、ポンプを用いて②のバッグまで流した。次に、②のバッグ内に、ある程度試験ガスが溜まった後 にポンプを止め、 I のコックを閉めて、②のバッグへの空気の流入を防ぐために、②のバッグ内の試験ガスを ③のバッグに移動させた。そして、 II のコックを閉め、III のコックロから試験ガスを採取した。③のバッグ内 の H₂S 濃度が①のバッグ内の H₂S 濃度と同程度になるのを確認した後、紫外線を照射して光触媒連続反応実 験を開始し、経時的にガスの採取及び濃度の測定を行った。その後、処理後の H₂S 濃度が一定になった時点で 紫外線の照射を止め、実験中にガスの混入がないことを確認した。実験条件としては、滞留時間の影響(UV-B、 紫外線強度: 1.7 mW/cm²)について検討した。

H₂S 濃度の測定は、テドラーバッグ(1L、コック付き)に N₂ガス 100mL または 200mL を入れ、次にマイク ロシリンジ(1mL)を用いて反応容器内または③の

バッグから採取した試験ガスを入れ、希釈を行い、 検知管(H₂S 検出濃度範囲: $1 \sim 6$ ppm または 0.2~ 2ppm)を用いて濃度の測定を行い、その濃度に希釈率 を乗じたものを H₂S 濃度とした。また、同様に採取 した試験ガスの H₂、CH₄、CO₂、O₂の濃度について ガスクロマトグラフィー(島津製作所、GC-2014、 検出器: TCD-2014)を用いて測定した。



キーワード:脱硫、硫化水素、光触媒 連絡先:岩手大学(盛岡市上田 4-3-5 TEL・FAX 019-621-6982)

3 .実験結果及び考察

図-2 に混合ガスを用いた場合での回分実験における H_2S 濃度の経時変化を示す。ここで、紫外線照射の2時間前と照射終了の2時間後は濃度の変化がなく、ガス漏れがないことが分かる。ここでは光源としての UV-A と UV-B の比較(紫外線強度は 2.2mW/cm² で同 じ条件である)を示している。図より経過時間とともに H_2S 濃度は 0 次反応的に減少しており、UV-B のほうが減少速度が速く、紫外線の波長の違いによって H_2S 濃度の減少速度は変化することが分かる。

図-3 に混合ガスを用いた場合での回分実験における H₂S 濃度の減少速度と紫外線強度との関係を示す。 ここで、減少速度は紫外線照射時でのデータから求め た近似式の傾きである。図より紫外線強度が大きくな るとそれに応じて減少速度も大きくなることが分か り、紫外線強度が 2.2mW/cm²の時には UV-B での減 少速度は UV-A の約 1.7 倍になることが分かった。

図-4 に混合ガスを用いた場合での回分実験におけ る実験終了後の H₂濃度と紫外線強度との関係を示す。 UV-A を照射した場合は紫外線強度の大小に関わらず、 実験終了後での H₂濃度の増加はほとんど見られなか った。一方、UV-B を照射した場合は紫外線強度が大 きくなると実験終了後の H₂濃度が増加した。H₂濃度 の増加は光触媒反応(H₂S \rightarrow H₂+S)によって促進され たと考えられる。

図-5 に消化ガスを用いた場合での回分実験における H₂S 濃度の経時変化を示す。光源(紫外線強度: 1.7mW/cm²)としての UV-A と UV-B の比較を示している。混合ガスと同じく、減少速度は UV-B のほうが速く、紫外線の波長によって変化することが分かる。

図-6、図-7に消化ガスを用いた場合での回分実験に おける CH_4 、 CO_2 、 H_2 の濃度の経時変化を示す。光 触媒を用いて紫外線を照射しても CH_4 、 CO_2 の濃度 は変化しないことが分かった。また、 H_2 濃度の増加 も見られなかった。

図-8 に消化ガスを用いた場合での連続実験における H_2S 濃度の経時変化を示す。光源(紫外線強度:1.5 mW/cm²)として上記の実験結果より UV-B を用いた。 ここで、滞留時間は約 39 時間である。経過時間とと もに H_2S 濃度は減少して 10ppm になり、照射終了後 は 250ppm まで上昇した。この結果から光触媒によ って H_2S が連続的に処理されていることが分かる。 経過時間が 80 時間目付近で滞留時間を約 4.4 時間に 変更した後、紫外線を再び照射すると、 H_2S 濃度が低 下したが、十分な濃度まで低下しなかった。

4 . まとめ

混合ガスは UV-B によって H_2S 濃度の減少速度が 増加し、 H_2S の一部が $H_2 \sim 変換される量も増加する$ ことが分かった。一方、消化ガスは連続的な処理が可能であることが分かった。今後は、滞留時間の影響について検討する予定である。



図-2 混合ガスを用いた場合で の回分実験における H₂S 濃度の 経時変化



図-4 混合ガスを用いた場合での回分実験における実験終了後のH2濃度と紫外線強度との関係



との関係 経時変化



図-6 消化ガスを用いた場合で の回分実験における CH₄、CO₂、 H₂の濃度の経時変化(UV-A)

図-7 消化ガスを用いた場合での回分実験における CH4、CO2、
H2の濃度の経時変化(UV-B)



図・8 消化ガスを用いた場合での連続実験における H₂S 濃度の経時変化



図・3 混合ガス用いた場合での 回分実験における H₂S 濃度の 減少速度と紫外線強度との関係



図-5 消化ガスを用いた場合で

の回分実験におけるH₂S濃度の

50