

# 光触媒反応装置を用いた汚泥消化ガスの連続脱硫処理に関する研究

岩手大学 学生会員 ○中畠俊介  
(株) 釜石電機製作所 川崎栄  
岩手大学 正会員 石川奈緒、伊藤歩、海田輝之

## 1. はじめに

汚泥の嫌気性消化に伴い消化ガスが発生する。消化ガスは発電に利用されているが、消化ガス中に含まれる硫化水素を除去する必要がある。現在は脱硫剤である酸化鉄に硫化水素を反応させて除去する乾式の脱硫法が広く用いられているが、脱硫後の脱硫剤は埋め立て処分されているため、廃棄物の発生を低減する脱硫法が求められている。本研究では脱硫剤を用いない新たな方法として光触媒反応装置を用いた脱硫処理を検討した。

## 2. 実験材料と実験方法

実験には二重管型の光触媒反応装置(図1)を用いた。外管の内壁には、触媒がコーティングされている。触媒は二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)あるいは白金を担持させた二酸化チタン(以下、白金担持二酸化チタンとする)を使用した。また、比較のために触媒がない外管も使用した。内管には、石英ガラスを使用した。装置の諸元を表1に示す。光源には波長の異なるブラックライトランプ(型番:FL10BLB 出力:10W 主波長:352nm)、殺菌ランプ(型番:GL10 出力:10W 主波長:254nm)、オゾンランプ(型番:GL10Z 出力:10W 主波長:185nmと254nm)の三種類を使用し、内管の内側に装着した。

実験材料である消化ガスは岩手県盛岡市に位置する都南浄化センターの乾式脱硫装置のガス流入口から、アナリティックバリアバッグを用いて採取した。消化ガスの成分測定には気体検知管とガスクロマトグラフィー(GC)を用いた。GCで測定した消化ガスの各成分を表2に示す。硫化水素濃度は600~1000ppmの範囲であった。



図-1 装置内部(左図)と光触媒反応装置(右図)

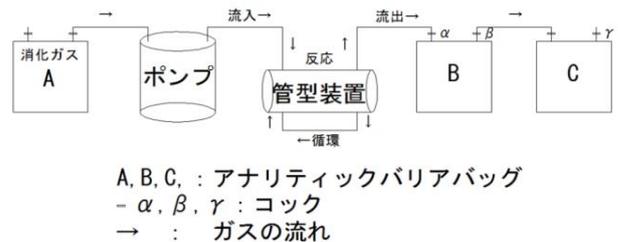


図-2 装置の概略図

表-1 装置の諸元

装置長さ	外管直径	内管直径	触媒面積	有効体積
300mm	95mm	45mm	875cm <sup>2</sup>	1649cm <sup>3</sup>

表-2 消化ガスの成分

酸素	水素	二酸化炭素	メタン
2%未満	10~20ppm	約40%	約55%

図-2に実験装置の概略図を示す。実験は消化ガス(バッグA)を定量ポンプで管型装置内に流入させ、外管と内管の間を流通し、反応後の流出したガスをバッグBで採取する方法で行い、バッグCから取り出した流出ガスの硫化水素濃度が一定になったことを確認した後、光の照射を開始し、硫化水素濃度の経時的な変化を測定した。また、硫化水素の分解副生成物を調べるために処理ガスの濃度が一定になった後、気体検知管を用いてバッグCの二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)濃度を測定した。なお、処理前の消化ガス(バッグA)からは二酸化硫黄がほとんど検出されなかった。今回の実験では異なる光源における光触媒の有無による処理ガスの硫化水素濃度の違いについて主に検討した。

## 3. 実験結果および考察

図-3はブラックライトを使用した場合の実験結果である。まず流量を0.5L/h(滞留時間:3.3時間)に設定し、触媒がない条件、二酸化チタンを用いた条件、二酸化チタンを用いて消化ガスに酸素を加えた条件(酸素濃度:約7%)で実験を行った。また、二酸化チタンを用いた条件で流量を1.1L/h(滞留時間:1.5時間)に調整した実験も行った。図-3より、触媒がない条件では流出ガスの硫化水素濃度の変化がほとんどみられなかったが、二酸化チタンを用いた条件では濃度が低下し、2時間目に約300ppmとなった。酸素を加えた条件では、消化ガスをそのまま使用した場合と比較して5時間後には100ppm低い値となった。流量を1.1L/hに増加した条件では2時間後には200ppmの濃度の低下が見られた。硫化水素の定常状態での除去速度[μL/h](=(初期濃度-最終的な濃度)×流量)は、二酸化チタンを用いた場合で240μL/hとなった。酸素を加えた条件では298μL/hとなった。流量を1.1L/hに増加

キーワード 光触媒, 消化ガス, 脱硫,

連絡先

岩手大学: 岩手県盛岡市上田4-3-5 TEL 019-621-6449

した条件では 216 μL/h となった。また、二酸化硫黄濃度は触媒がない条件では検出されず、二酸化チタンを用いて酸素を加えていない条件では 10~15 ppm 程度検出されたが、二酸化チタンを用いて酸素を加えた条件で 40 ppm 程度検出された。

実験結果より、光触媒反応によって硫化水素の除去効率が顕著に増加することがわかった。また、酸素を加えることで除去量を増やすことができたが、二酸化硫黄の生成量は増加した。

図-4 は殺菌ランプを使用した場合の実験結果である。流量を 1.1 L/h に調整し、触媒がない条件、二酸化チタンを用いた条件、白金担持二酸化チタンを用いた条件の三条件で行った。触媒なしの条件と、二酸化チタンの条件では最終的な濃度が 300 ppm となりほとんど差がみられなかったが、白金担持二酸化チタンを用いた場合は最終的な濃度が 500 ppm となり高くなる結果となった。除去速度は触媒なしの条件では 473 μL/h、二酸化チタンの条件では 443 μL/h、白金担持二酸化チタンの条件では 184 μL/h となった。二酸化硫黄濃度は触媒なしの条件では 213 ppm、二酸化チタンの条件では 45 ppm となり、白金担持二酸化チタンの条件では検出されなかった。触媒を用いた場合で二酸化硫黄濃度が低くなっていることから、触媒には二酸化硫黄の生成を低減する効果があると考えられる。また、触媒なしの条件と二酸化チタンを用いた場合の条件では最終的な濃度にほとんど差が見られなかったことから、硫化水素は触媒反応ではなく光自体のエネルギーで分解されていると考えられる。白金担持二酸化チタンの条件では最終的な濃度が他の条件に比べて高くなっていることから、本条件では白金担持二酸化チタンが硫化水素の分解を阻害している可能性が考えられる。

図-5 はオゾンランプを使用した場合の実験結果である。流量を 1.2 L/h、2.3 L/h、4.3 L/h、10.8 L/h の 4 通りに調整し、触媒を用いない条件と二酸化チタンを用いた条件で実験を行った。

流量 4.3 L/h (滞留時間: 0.38 時間) では、触媒の有無にかかわらず硫化水素濃度が 600 ppm から 50 ppm 以下に減少し、除去率は 90% を超えた。データは示さないが流量 1.2 L/h と 2.3 L/h の時も同様に除去率が 90% を超える結果となった。しかし、流量 10.8 L/h (滞留時間: 0.15 時間) では触媒なしの条件で流出ガスの濃度が流量 4.3 L/h の結果に比べて、200 ppm 程度に上昇し、二酸化チタンを用いた条件では更に 100 ppm 程度高い値となった。除去速度は流量 4.3 L/h の条件では 2470 μL/h となった。流量 10.8 L/h で触媒なしの条件では 6561 μL/h、触媒ありの条件では 5184 μL/h となった。二酸化硫黄濃度は流量 10.8 L/h で実験を行った際に測定し、どちらの条件でも 100 ppm 程度であった。

オゾンランプを用いた場合、他の光源に比べて 10 倍以上の除去速度が得られた。これによりオゾンランプではより多くの硫化水素を除去できることがわかった。しかし、殺菌ランプの実験結果と同様に触媒のない条件でも除去ができていることから光触媒反応ではなく主に光自体のエネルギーで分解されていると考えられる。硫化水素の分解は 386 kJ/mol のエネルギーを与えることで起こるとされており、386 kJ/mol に相当する光の波長はプランクの式より 306 nm となる。殺菌ランプ及びオゾンランプの波長は 306 nm よりも短いため、光自体のエネルギーで分解 ( $H_2S + hv \rightarrow H\cdot + HS\cdot$ 、 $H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2$ 、 $HS\cdot + HS\cdot \rightarrow S + H_2S$ ) が起こったと考えられる。

#### 4. おわりに

本研究では光触媒反応装置を用いた脱硫処理を検討した。実際に二重管型の光触媒反応装置を試作し、実験を行うことで、異なる光源における光触媒の有無による処理ガスの硫化水素濃度の変化や除去速度の違いが明らかになった。今後は紫外線ランプやオゾンランプを用いた場合での硫化水素除去に光触媒反応が寄与できる条件について検討する予定である。

参考文献: 1) Xu et al., Chemosphere, 109, 202-207, 2014.

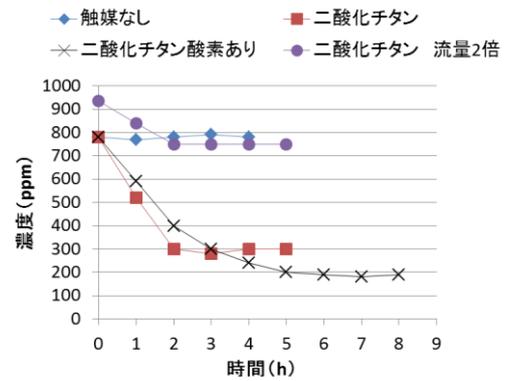


図-3 硫化水素濃度の経時変化 (ブラックライト)

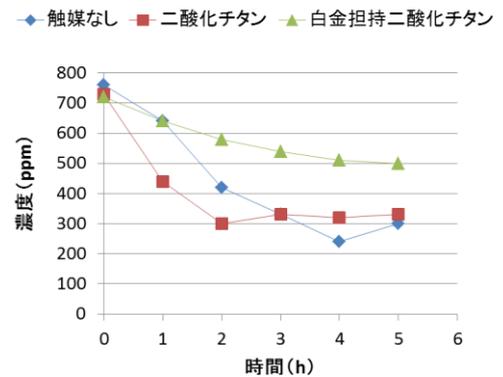


図-4 硫化水素濃度の経時変化 (殺菌ランプ)

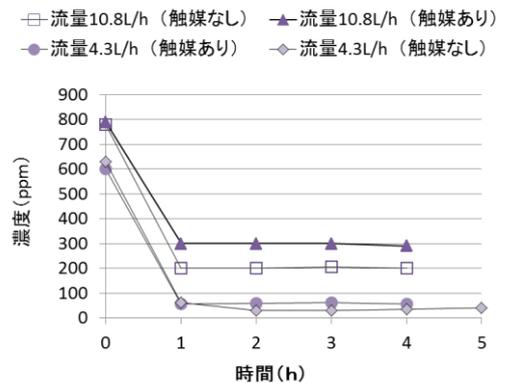


図-5 硫化水素濃度の経時変化 (オゾンランプ)