

## 1.はじめに

下水汚泥の嫌気性消化に伴い消化ガスが発生する。消化ガス中に含まれるメタン(CH<sub>4</sub>)はエネルギー利用が可能であり、発電等に利用されているが、消化ガスをエネルギー利用するためには脱硫処理が必要である。現在、脱硫剤を用いた乾式の脱硫法が広く用いられているが、廃脱硫剤は産業廃棄物として埋め立て処分する必要がある。そのため、廃棄物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.実験材料及び実験方法

実験に用いた消化ガスは、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(H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>)とガスクロマトグラフィー(GC、検出器：TCD、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>)を使用した。消化ガス中の硫化水素(H<sub>2</sub>S)濃度は600~1000 ppmの範囲であった。H<sub>2</sub>Sの除去効率を向上するため酸素(O<sub>2</sub>)を消化ガス中に注入したガス(O<sub>2</sub>濃度：7%~8%)と注入しないガス(O<sub>2</sub>濃度：0.2%~0.7%)を用いた。O<sub>2</sub>注入後の消化ガス中の成分はCH<sub>4</sub>が約50%、CO<sub>2</sub>が40%、H<sub>2</sub>が30~40 ppmであった。



図-1 装置内部

実験では、二重管型光触媒反応装置(図-1)を用いた。触媒は二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)もしくは白金(Pt)を担持させたTiO<sub>2</sub>(以下、Pt担持TiO<sub>2</sub>とする)を用いた。管内部の構造としてはステンレス箱基材に触媒を溶射したスパイラル構造と、触媒がない空洞構造の2種類とした。なお、スパイラルの皮膜面積が1,700 cm<sup>2</sup>のもの(以下、触媒面積小とする)と2,600 cm<sup>2</sup>(以下、触媒面積大とする)の2種類を用いた。装置の有効体積は基材がない場合で1,600 cm<sup>3</sup>であり、基材が占める容積は130~200 cm<sup>3</sup>とさほど大きくないことから、ここではこれらの容積を無視して滞留時間(=有効体積/流量)を算出した。内管には、光の透過性の異なる2種類の石英管を用いた。いずれも波長250 nm以上の紫外線の透過率は85%であるが、一方は波長180 nmの透過率が65%の熔融石英管(以下、低透過石英とする)であり、他方は透過率が80%の合成石英管(以下、高透過石英とする)である。光源には主波長の異なる殺菌ランプ(主波長：254 nm)あるいはオゾンランプ(主波長：185 nmと254 nm)を使用し、内管の内側に装着した。

図-2 に管型装置が1つの場合での実験概略図を示す。消化ガス(バッグA)を定量ポンプで管型装置内に連続的に流入させ、外管と内管の間で循環混合し、反応後の流出ガスをバッグBで捕集する。その後、バッグBからバッグCに流出ガスを送り出し、バッグCのH<sub>2</sub>S濃度を測定した。そして、H<sub>2</sub>S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、H<sub>2</sub>S濃度を経時的に測定した。また、H<sub>2</sub>Sの分解副生成物を調べるために光照射後、バッグCの二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)濃度を測定した。図-3 に管型装置を2つ直列させた場合での実験概略図を示す。最初にTiO<sub>2</sub>皮膜の管型装置、定量ポンプを挟んでPt担持TiO<sub>2</sub>皮膜の管型装置(SO<sub>2</sub>除去のため)を用いた。Pt担持TiO<sub>2</sub>管型装置では殺菌ランプと高透過石英管を用いた。消化ガス(バッグD)を定量ポンプで2つの管型装置内に連続的に流入させ、外管と内管の間で循環混合し、バッグFに流出させた。最初の管型装置(TiO<sub>2</sub>)の流出ガスを測定するために、サンプリングの際はコックで流入方向を切り替え、バッグEに捕集後、コックを戻しバッグFで捕集し、各バッグの測定を行った。異なる条件におけるH<sub>2</sub>S除去効率を比較するために、除去速度[mL/h](=(初期濃度[mL/L]-最終的な濃度[mL/L])×流量[L/h])を算出した。なお、最終的な濃度は定常状態での3つの値の平均値を用いた。

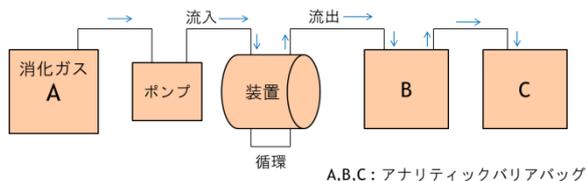


図-2 実験概略図(管型装置が1つの場合)

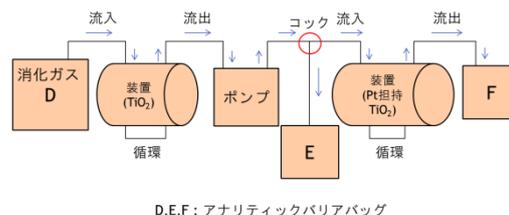


図-3 実験概略図(管型装置を2つ直列させた場合)

キーワード 消化ガス、乾式脱硫処理、光触媒反応装置、二酸化チタン、オゾンランプ

連絡先 岩手大学：岩手県盛岡市上田4-3-5 TEL 019-621-6449

### 3. 実験結果及び考察

図-4はO<sub>2</sub>注入有り、低透過石英、流量8L/h(滞留時間12分)で流出ガスのH<sub>2</sub>S濃度の経時変化を示している(管型装置が1つの場合)。ここでは異なる触媒面積と異なる光源において比較を行った。4条件の初期濃度は820ppm~860ppmであった。殺菌ランプを用いた場合、最終的な濃度が触媒なしの条件では720ppmとなり、濃度の低下があまり見られなかったが、触媒面積小の条件では500ppm、触媒面積大の条件では400ppmとなり、濃度の低下が顕著に見られた。オゾンランプで触媒なしの条件の場合、最終的な濃度が220ppmと低い値となった。また最終的なSO<sub>2</sub>濃度は殺菌ランプを用いた場合、触媒なしの条件では70ppm、触媒面積小の条件では120ppm、触媒面積大の条件では180ppmであった。オゾンランプで触媒なしの条件の場合、最終的なSO<sub>2</sub>濃度は225ppmであった。実験結果より殺菌ランプを用いた条件において、触媒を用いることでH<sub>2</sub>S除去効率が顕著に増加することが分かった。また、触媒の表面積が増加することでH<sub>2</sub>S除去効率は増加するが、SO<sub>2</sub>生成量も増加した。オゾンランプを用いた場合、触媒なしの条件にもかかわらず殺菌ランプを用いた場合に比べ、H<sub>2</sub>S除去効率とSO<sub>2</sub>生成量が増加した。

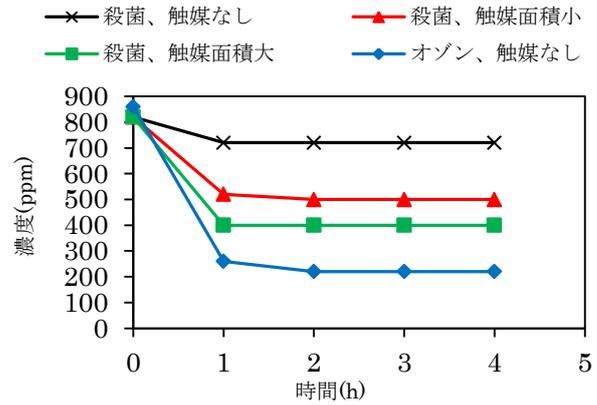


図-4 H<sub>2</sub>S濃度の経時変化(O<sub>2</sub>注入有り、低透過石英、滞留時間12分)

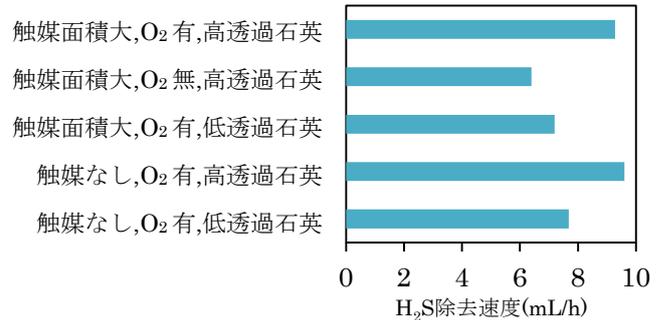


図-5 オゾンランプを用いた場合でのH<sub>2</sub>S除去速度(滞留時間6分)

図-5はオゾンランプを用いた場合でのH<sub>2</sub>S除去速度を示している(管型装置を2つ直列させた場合)。除去速度はバッグEのH<sub>2</sub>S濃度をもとに算出した。流量を16L/h(滞留時間6分)に設定し、O<sub>2</sub>注入の有無、異なる触媒面積及び異なる石英管で実験を行った。まず、触媒なし、O<sub>2</sub>有の条件で異なる石英管を用いて比較すると、H<sub>2</sub>S除去速度は低透過石英を用いた条件で7.7mL/h、高透過石英を用いた条件で9.6mL/hとなり、高透過石英を用いた条件の方が高い値となった。このことは高透過石英を用いたことにより、外管と内管の間で短い波長(185nm)の光の照射量が増加したためであると考えられる。次に、触媒面積大、高透過石英の条件でO<sub>2</sub>の有無を比較すると、H<sub>2</sub>S除去速度はO<sub>2</sub>無の条件で6.4mL/h、O<sub>2</sub>有の条件では9.3mL/hとなり、O<sub>2</sub>有の条件の方が高い値となった。O<sub>2</sub>無の場合、主に光自体のエネルギーで分解(H<sub>2</sub>S+hν→H・+HS・、H・+H・→H<sub>2</sub>、HS・+HS・→S+H<sub>2</sub>S)<sup>1)</sup>されているが、O<sub>2</sub>有の場合、オゾンランプから照射される185nmの光とO<sub>2</sub>が反応し、活性酸素種の1つであるオゾン(O<sub>3</sub>)が生成(3O<sub>2</sub>+hν(λ<200nm)→2O<sub>3</sub>)され、光自体の反応に加えてO<sub>3</sub>がH<sub>2</sub>Sの分解に寄与したためと考えられる。なお、O<sub>2</sub>有の条件で光照射後の流出ガスの成分は消化ガス(バッグD)と比較してCH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>に変化は見られなかったが、O<sub>2</sub>からO<sub>3</sub>が生成されたことでO<sub>2</sub>濃度が0.5%~0.7%低下した。次に、O<sub>2</sub>有、高透過石英の条件で触媒の有無を比較すると、H<sub>2</sub>S除去速度は触媒有の条件で9.3mL/h、触媒無の条件で9.6mL/hとなり、差が生じず光触媒反応の効果が見られなかった。原因としてはO<sub>3</sub>によるH<sub>2</sub>S除去の影響が大きいためであると考えられる。5条件においてバッグEのSO<sub>2</sub>濃度はO<sub>2</sub>無の条件で150ppm、O<sub>2</sub>有の条件で200~250ppmであった。

Pt担持TiO<sub>2</sub>管型装置の流出ガス(バッグF)についてはH<sub>2</sub>S濃度にあまり差が見られず、Pt担持TiO<sub>2</sub>管型装置内でH<sub>2</sub>Sがほとんど除去されていなかった。SO<sub>2</sub>濃度は触媒面積大、O<sub>2</sub>有、低透過石英の条件のTiO<sub>2</sub>管型装置を例とすると、バッグEで250ppm、バッグFで100ppmとなり、Pt担持TiO<sub>2</sub>管型装置を用いることでSO<sub>2</sub>の一部が除去されることが分かった。そのメカニズムについては今後の検討が必要である。

#### 4. まとめ

殺菌ランプは触媒を用いることでH<sub>2</sub>S除去効率が顕著に増加した。オゾンランプは殺菌ランプと比較してH<sub>2</sub>S除去効率が非常に高く、O<sub>2</sub>を注入することでO<sub>3</sub>が生成され、H<sub>2</sub>S除去効率が増加することが分かった。また、高透過石英管を用いることでH<sub>2</sub>S除去効率が増加した。オゾンランプを用いた場合、O<sub>3</sub>によるH<sub>2</sub>S除去の影響が大きいため、触媒の有無によって、除去速度の差が生じないことが分かった。H<sub>2</sub>S除去効率が増加することでSO<sub>2</sub>生成量も増加するが、Pt担持TiO<sub>2</sub>管型装置を用いることでSO<sub>2</sub>の一部が除去された。今後はSO<sub>2</sub>をさらに除去できる条件や、オゾンランプを用いてO<sub>3</sub>や光自体の反応によるH<sub>2</sub>S除去だけでなく、触媒によるH<sub>2</sub>S除去効果を促進させ、H<sub>2</sub>S除去効率増加に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, Vol.109, pp.202-207, 2014