

臭気吸着分解処理技術の開発

野村 隆文, 執行 達弘, 吉田 憲司, 橋本 祐二, 斎藤 隆之, 赤澤 敏之

Development of Adsorption and Decomposition Technologies for Odor Gases

Takafumi NOMURA, Tatsuhiro SHIGYOU, Kenji YOSHIDA,
Yuji HASHIMOTO, Takayuki SAITOU, Toshiyuki AKAZAWA

キーワード：臭気ガス, 吸着分解, 光触媒, 基材, コート

1. はじめに

超高齢社会の到来に伴い、医療・介護施設では、患者や高齢者に対する健康科学的な食育と快適な生活環境保持の観点から、料理臭、排泄臭、体臭等の臭気ガス対策が急務とされている。医療施設を対象とした「においに関する調査」¹⁾では、病院内の臭気について「改善必要」が約70%以上と高く、その場所は病室、トイレ、汚物室であり、臭気の種類は排泄臭が約65%、次いで体臭であった。現状の対策は消臭剤や小型の空気清浄機による臭気低減方法と、大型の業務用脱臭装置や空調設備による室内脱臭方法がある。前者は効果が一時的で持続性がなく、十分な能力を有していない。後者は設備導入のコストが高い。そのため、有効な解決手段がなく、複数の医療施設関連企業から、低コストで臭気低減効果のある臭気対策技術の確立が求められている。また、北海道の高齢化率は2012年で約26%と全国平均(約24%)より高く、2040年には約41%と上昇することが予想されており、高齢者施設においても排泄臭などの臭気対策は今後ますます重要な課題となる。

本研究は、病院や高齢者施設において、おむつ交換時等の局所的に発生する臭気強度3程度のアンモニアや硫化水素などに有効な臭気吸着分解処理技術の開発を目的とした。

臭気の吸着フィルタには、これまで開発実績^{2),3)}がある道産資源の利用を検討するとともに、光触媒による新たな臭気分解材料を作製し、その特性を評価した。

2. 実験方法

2.1 臭気ガス吸着フィルタの開発

2.1.1 各種吸着材の特性評価

塩基性ガスのアンモニア (NH_3) や酸性ガスの硫化水素 (H_2S) の低減に有効な吸着材を選定するため、道産資源を中心に、 NH_3 吸着に有効な酸性吸着材として、天然ゼオライト (以下 NZT とする) (北海道仁木町産)、トドマツ炭化物 (以下 TC とする)⁴⁾を、 H_2S 吸着に有効な塩基性吸着材として、褐鉄鉱 (以下 LT とする) (北海道七飯町産)⁵⁾を、比較試料として、代表的な吸着材であるクロマトグラフ用活性炭 (以下 AC とする) (和光純薬工業製)、市販 H_2S 吸着材の薬剤添着活性炭 (以下 GH2 とする) (大阪ガスケミカル製)、 H_2S 吸着に有効な酸化鉄 (Fe_2O_3 特級, 以下 FW とする) (和光純薬工業製) を使用した。

各試料について、蛍光 X 線分析による化学組成分析、粉末 X 線回折による鉱物結晶相の同定、 N_2 ガス吸着法による比表面積の測定を行った。

2.1.2 各種吸着材の臭気ガス吸着特性評価

ガス吸着性能は、 120°C で24時間、乾燥処理した各吸着試料 (粒径 $150\ \mu\text{m}$ 以下) を12L のデンケータ容器内に0.1 g 投入後、20ppm の NH_3 ガスあるいは3 ppm の H_2S ガスを注入、検知管法によりガス濃度の経時変化を測定した。

2.1.3 吸着フィルタの作製方法

網目状 Al_2O_3 基材 (25mm 角) に吸着材をコートした吸着フィルタを作製した。吸着材と市販無機バインダーの混合スラリー (吸着材の添加量: 10-20 wt%) を調製後、各々のスラリーに Al_2O_3 基材を10秒浸漬、 120°C で24時間、乾燥処理した。なお、市販無機バインダーはシリカゾル (ADEKA 製 AT-20N) 溶液を用いた。

事業名：経常研究

課題名：臭気吸着分解処理技術の開発 (平成26~27年度)

2.1.4 吸着フィルタの臭気ガス吸着特性評価

吸着フィルタのガス吸着性能は、12Lのデシケータ容器内に吸着材コート基材を装填した小型脱臭装置（満栄工業製）（面風速：0.1m/s, 処理流量：0.54 m³/h）を設置し、2.1.2項と同条件で測定した（図1）。



図1 吸着材コート基材の臭気ガス吸着試験用装置

2.2 臭気ガス分解触媒材料の開発

2.2.1 新規光触媒材料の作製方法

これまでに、光触媒を用いた分解装置は既に実用化されている。しかし、光触媒分解装置は広い受光面積を持つ光触媒フィルタが必要であり、装置の小型化は困難である。本研究では小型臭気ガス分解処理装置に装填可能な新規光触媒材料の検討を行った。また、効率的な触媒効果を発現させるため、有機物吸着に有効な牛骨焼成アパタイト（HAp）をあらかじめ、基材にコートし、臭気吸着機能を付与した材料も作製した。なお、HApスラリーは牛骨由来HAp粉末を硝酸に溶解後、アンモニア水添加により生成した白色スラリーを水洗、アルコールで分散し、3.3wt% HApスラリーに調製したものを使用した。基材に対するTiO₂の密着性向上と紫外線の散乱によるTiO₂への効率的な光照射を行うため、棒状ガラス基材（パイレックス：直径2mm、長さ40,80mm）の表面を市販ガラスエッチング液で粗面化処理した。そのガラス基材を18wt% TiO₂スラリー（テイカ製TKD-701）の5倍希釈スラリー（3.6wt% TiO₂スラリー）あるいは3.3wt% HApスラリーと3.6wt% TiO₂スラリーに順次10秒浸漬、120℃で24時間乾燥後、500℃で2時間焼成し、ガラス表面にTiO₂単独あるいはHApとTiO₂をコートした棒状TiO₂/ガラス触媒、TiO₂/HAp/ガラス触媒を作製した。

2.2.2 新規光触媒材料の臭気ガス分解特性評価

図2に流通式ガス分解装置による臭気ガス分解試験の概要を示す。容器に棒状TiO₂/ガラス触媒あるいはTiO₂/HAp/ガラス触媒60本を充填し、特定悪臭物質であるプロピオンアルデヒド（C₂H₅CHO）（以下PAとする）を100ppm注入し、キセノンランプ光源（500W）から、2.7-4.8mW・cm⁻²の紫外線をガラス触媒断面方向から照射し、PAガス濃度の経時変化を測定した。なお、PAガス濃度は、四重極質量分析計で測定したPA及びN₂イオン強度から求めたイオン強度比（PA/N₂）とPAガス濃度の検量線から換算した（図3）。PA

ガス初期分解速度はPAガス濃度と紫外線照射時間の関係をプロットしたグラフから、照射開始10-20minにおけるグラフの傾きから算出した。

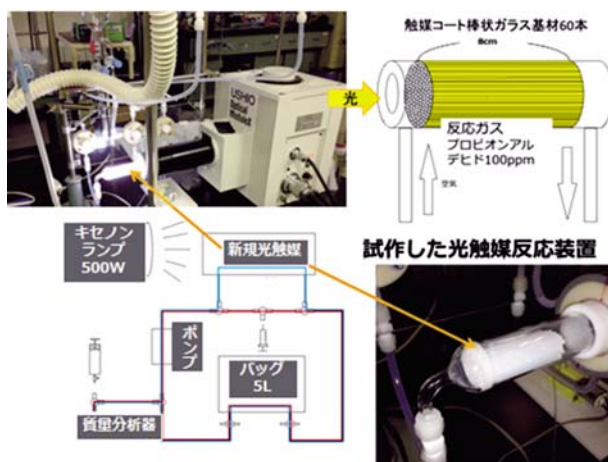


図2 流通式ガス分解装置による臭気ガス分解試験

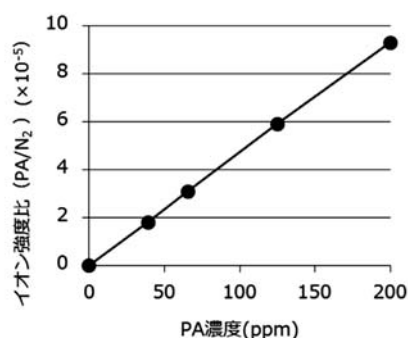


図3 PAガス濃度とイオン強度比（PA/N₂）の関係

3. 結果と考察

3.1 各種吸着材の臭気ガス吸着特性

図4に3種試料のNH₃ガス吸着試験結果を示す。いずれの試料も時間の経過とともに、NH₃濃度は減少した。AC及びTCはNH₃を速やかに吸着し、10分後には初期濃度の約65%を吸着した。NZTはACやTCよりも吸着性能は劣ることがわかった。TCはNH₃吸着性能が最も大きく、60分でほぼNH₃濃度は0となり、代表的な吸着材AC（比表面積1105.1 m²/g）以上の優れた吸着性能を示した。

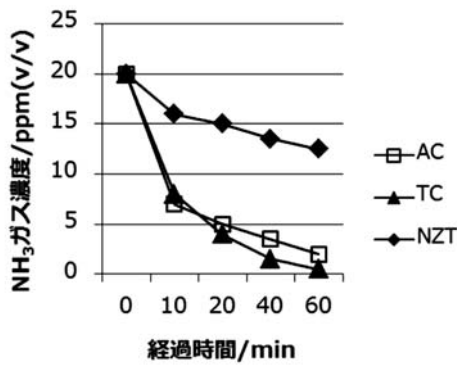


図4 各種吸着材のNH₃ガス吸着特性

木質炭化物は炭化温度と加熱時の雰囲気により、固体表面の官能基が変化し、約300℃の空気雰囲気での炭化処理ではカルボキシル基等の酸性官能基が生成する²⁾。TCの比表面積は約1.1 m²/g、細孔容積0.008 cm³/gで非多孔質であることから、TCのNH₃吸着性能は固体表面の酸性官能基に起因し、その吸着メカニズムは化学吸着と推察される。

図5に4種試料のH₂Sガス吸着試験結果を示す。最も吸着性能が高い市販H₂S吸着材GH2(比表面積993.7 m²/g)は60分で初期濃度の約43%を吸着した。一方、酸化鉄系吸着材であるLT(比表面積32.7 m²/g)はFW以上のH₂S吸着性能(初期濃度の25%を吸着)を有することがわかった。

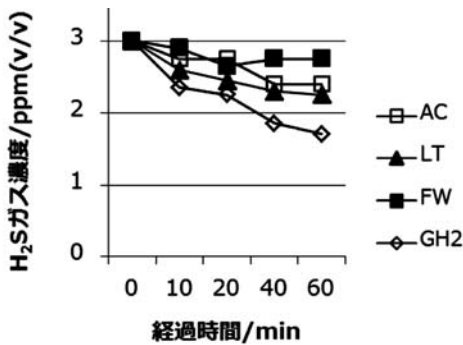


図5 各種吸着材のH₂Sガス吸着特性

古くから酸化鉄(Fe₂O₃)はH₂Sと反応し、Fe₂S₃を生成することが知られており、乾式脱硫法として利用されている。LTは主成分が石英(SiO₂)であり、Fe₂O₃を約15wt%含有するが、Fe₂O₃含有量はFW>LTであり、H₂S吸着性能はFe₂O₃含有量に依存しないことから、水酸化鉄等の結晶形態が影響している可能性が高い。LTの構成鉱物としてH₂Sと反応性が高いゲーサイト(α -FeOOH)^{6),7)}が認められたことから、LTはFWよりもH₂S吸着性能が高くなったと推察される。

3.2 吸着フィルタの臭気ガス吸着特性

図6, 図7にTC基材(8 wt%TCスラリーに含浸, 吸着材担持量0.1 g), LT基材(10wt%LTスラリーに含浸, 吸着材担持量0.1 g), AC基材(10wt%ACスラリーに含浸, 吸着材担持量0.1 g)の臭気ガス吸着特性を示す。TC基材では、NH₃濃度が速やかに低減し、5分で初期濃度の約95%を吸着、10分で検出限界値以下となり、TC基材はAC基材よりNH₃吸着性能に優れることが分かった。LT基材は60分で初期濃度の約10%を吸着したのに対し、AC基材では初期濃度の約50%を吸着した。なお、吸着材担持量を増加したLT基材(20wt%LTスラリーに含浸, 吸着材担持量0.4 g)では、AC基材と同等のH₂S吸着性能を示した。LTのH₂S吸着性能はACと同等以上であることを考慮すると、LTを基材化する際に、その本来の吸着性能が発現していないことから、吸着性能を低下させないバインダーの検討等、吸着材のコート条件の最適化が今後の課題である。

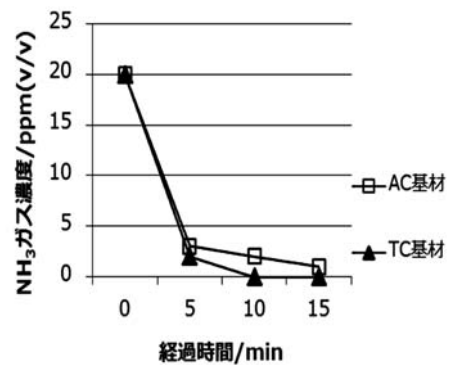


図6 吸着材コート基材のNH₃ガス吸着特性

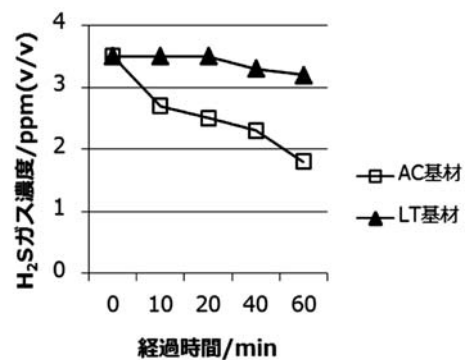


図7 吸着材コート基材のH₂Sガス吸着特性

3.3 新規光触媒材料の臭気ガス分解特性

図8に粗面化処理した棒状ガラス基材とそのガラス基材にTiO₂をコートした基材の微細構造を示す。

1.5時間の化学エッチング処理で、光触媒活性に有効なガラス基材の粗面化が可能であり、基材表面にTiO₂がほぼ均一にコートされていることがわかる。

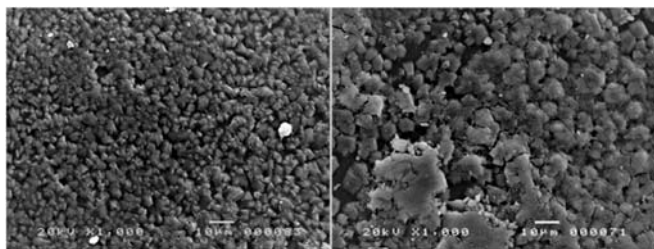


図8 棒状ガラス基材表面の微細構造
(左：粗面化処理，右：TiO₂コート)

図9に棒状TiO₂/ガラス触媒のPAガス分解反応特性を示す。紫外線強度4.8mW/cm²では長さ80mmの棒状TiO₂/ガラス触媒はPAガスを100分で初期濃度の約80%を分解した。PAガス分解速度は長さ80mmで1.5×10⁻⁷mol/min，長さ40mmでは0.9×10⁻⁷mol/minと約1/2となり，触媒の長さで分解速度は相関があり，紫外線強度2.7mW/cm²では長さ80mmで0.7×10⁻⁷mol/min，長さ40mmでは0.4×10⁻⁷mol/minとなり，紫外線強度と分解速度も相関があることから，光触媒反応は触媒表面全体で進行していると考えられる。TiO₂/HAp/ガラス触媒のPAガス分解速度(紫外線強度4.8mW/cm²)は2.4×10⁻⁷mol/minであり，TiO₂/ガラス触媒と比較して，約1.6倍に向上した。有機物の吸着に有効なHApによるPAガスの濃縮とTiO₂粒子による効率的な分解による階層的複合効果で，光触媒活性が向上したと考えられる。

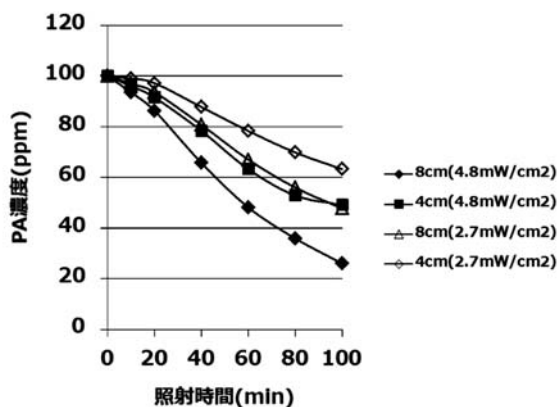


図9 棒状TiO₂/ガラス触媒のPAガス分解反応特性

4 まとめ

1. 各種吸着材の臭気ガス吸着試験から，NH₃とH₂Sに有効な吸着材として，それぞれ，トドマツ炭化物と褐鉄鉱を選定した。
2. トドマツ炭化物及び褐鉄鉱コート基材を作製し，小型脱臭装置で吸着性能を評価した結果，トドマツ炭化物は活性炭と同等以上のNH₃吸着性能を有するが，褐鉄鉱のH₂S吸着性能は活性炭の1/5であった。

3. 棒状ガラス基材表面を粗面化処理し，その表面にTiO₂をコートすることで小型臭気ガス分解処理装置に装填可能な新規光触媒材料を作製した。
4. 新規光触媒材料のPA分解試験では，ガス分解速度は棒状TiO₂/ガラス触媒の長さで紫外線強度に相関関係があることから，光触媒反応はTiO₂/ガラス触媒の全ての表面で進行していることが示唆された。
5. TiO₂/HAp/ガラス触媒のPA分解速度はTiO₂/ガラス触媒の約1.6倍に増加し，HApの複合効果による光触媒活性の向上が示唆された。

道産資源を活用した臭気ガス吸着フィルタ及び小型臭気ガス分解処理装置に装填する新規光触媒材料の作製と評価を行い，NH₃やH₂S等に有効な臭気吸着分解処理技術を開発した。本技術の応用により，病室のベッドサイド等の臭気低減に有効な小型臭気ガス吸着分解処理装置の開発が可能であり，吸着技術と分解処理技術の組み合わせで多様なガスに対応可能なことから，青果物の鮮度保持技術としてエチレン吸着分解や調理臭等の吸着分解等での農業，食品分野への応用が期待される。

謝辞

本研究を進めるに際し，一般財団法人 北海道環境科学技術センターの鈴木誠氏並びに元北見工業大学の伊藤英信氏には，多大な御助言と御協力を頂きました。記して深く感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 板倉朋世・光田 恵・稲垣卓造：病院内における看護職員の意識に関するアンケート調査，においかおり環境学会誌，Vol.37, No.6, pp.437-447, (2006)
- 2) 野村隆文・赤澤敏之・稲野浩行・吉田憲司・斎藤隆之・勝世敬一：吸着機能性材料の開発と応用，北海道立工業試験場報告，No.303, (2004)
- 3) 平成24～26年度戦略的基盤技術高度化支援事業「環境汚染ガスを無害化するための，先進的な光触媒分解処理システムの開発」研究成果等報告書，pp.33-41, (2015)
- 4) 本間千晶・佐野弥栄子・窪田 実・梅原勝雄・駒澤克己：窒素及び空気雰囲気下で製造したトドマツ炭化物の化学構造とアンモニア吸着能，木材学会誌，Vol.46, No.4, pp.348-354, (2000)
- 5) 野呂田晋・遠藤祐司・八幡正弘：硫黄鉱床周辺の熱水変質岩における有害物質溶出特性－西南北海道七飯地域，旧精進川鉱山における例－，北海道立地質研究所報告，第76号，pp.55-61, (2005)

- 6) 田中利宜・古賀智子・筑紫寛明・大平慎一・長谷川麻子・戸田 敬：‘シンク効率’を指標とした固相吸着剤の硫化水素吸着特性に関する動的評価ーリモナイトなどの脱硫特性を例にー 分析化学, Vol. 60. No.8, pp.641-646, (2011)
- 7) R.Walker, A.D.Steele, D.T.B.Morgan, Ind.Eng.Chem.Res., No.36, pp3662, (1997)