

技 術 論 文

LED 光源を利用した光触媒脱臭装置の性能向上

Performance Enhancement of Solar Reactor by Using LED Light and Photocatalyst



技術開発センター
センター長付
係長 志賀 真
Makoto Shiga



技術開発センター
基盤技術開発室
室長 野村 大志郎
Daishiro Nomura



技術開発センター
基盤技術開発室
係長 増住 大地
Daichi Masuzumi



技術開発センター
技術顧問
道家 隆博
Takahiro Douke



技術開発センター
センター長
博士(工学) 永吉 英昭
Hideaki Nagayoshi

要 旨

当社は、太陽光で光触媒を活性化し工場等の排ガス中に含まれる悪臭成分を分解して脱臭する脱臭装置（ソーラーリアクター）を開発した。このソーラーリアクターは、排ガスに含まれる低級脂肪酸などの臭気ガス成分を、装置内に設けた光触媒をコーティングしたボード表面に接触させることで、高い分解脱臭性能を示すことが実証されている。しかしながら、硫黄化合物に対しては分解脱臭が不十分であり、この対策のため、硫黄化合物を選択的に吸着分解する新しいボードを開発した。更に、太陽光が照射されないボード裏面に LED を設置し、光の照射により、ボード裏面に分解脱臭機能を付与させることで硫黄化合物に対する脱臭性能を一層向上させた。この一連の開発過程及び結果を報告する。

Synopsis:

We have developed the deodorization equipment (Solar Reactor) which is degraded the odorous substance in exhaust gas from factories by photocatalyst under sunlight. The solar Reactor has been demonstrated to have high photocatalytic decomposition of odor components in the exhaust gas such as short-chain fatty acids by reaction at the surface of the photocatalyst coated zeolite plate. However, photocatalytic degradation for sulfide is not enough, so we developed a new board(KS board) which adsorbed and decomposed the sulfide selectively. In addition, we set up LED on the back of the board which sunlight was not irradiated. Also, we improved the deodorization performance for sulfide by adding a degradation function on the back of the board by irradiation of LED light. In this report, we summarized the development process and the test result of the photocatalyst deodorization device.

1. 緒言

当社は光触媒の応用製品として屋外設置型の脱臭装置、ソーラーリアクター(以下 SR と記す)の開発を行っており、ゴム工場、下水処理場など多岐に渡り、展開している¹⁾。本装置は太陽光を利用するため脱臭分解に電力を必要としない、更に大流量下においても脱臭可能であることを特長としている。

各大型処理施設から発生する悪臭ガス成分は低級脂肪酸、アルデヒド類、硫黄化合物、アンモニアなど

の複合臭である場合がほとんどである。SR に使用される脱臭ボードはゼオライトボード上に可視光応答型光触媒材(以下、光触媒材と記す)を溶射コートすることで形成されており、ゼオライトによるガス吸着と、光触媒反応による分解反応を組み合わせることで脱臭速度を向上させている。しかしながら、脱臭ボードの能力は各種悪臭成分に対して万能では無く、特に硫黄化合物に対しては十分な脱臭性能を発揮出来ないことが分かっている。

また、太陽光を効率良く照射するために、SR内の脱臭ボードは蛇腹上に設置されているが、脱臭ボードの裏側スペースは、太陽光が照射されないため、光触媒反応が起こりにくく、吸着材が飽和すれば、脱臭機能を失ってしまうデッドスペースとなっている。従って、継続的な脱臭性能を維持できない恐れがある。

今回はこの点を克服するために、1)硫黄化合物向けの脱臭ボードの開発 2)脱臭ボード裏面スペースへのLED光源設置によるデッドスペースの解消、により硫黄化合物に対するSRの脱臭能力の向上を試みた。

ラボ試験による基礎評価を行った後に硫黄化合物対応型のSRを試作した。試作したSRを水質浄化センターに設置し、汚泥処理棟から発生する硫黄化合物を主成分とした悪臭ガス成分²⁾に対する脱臭性能の評価を行った。

2. 試験方法

2.1 硫黄化合物向け脱臭ボードの開発

光触媒材と硫黄化合物用吸着材の混合比率を変えた粉体A, Bを製作して、ガスの吸着性能および分解性能を評価した。Fig. 1にこの試験状況を示す。

吸着試験において、混合粉A, B, 硫黄化合物用吸着材および光触媒材の4試料について、評価した。ガスバック内に上記材料を1g設置し、濃度3ppmに調整した硫化水素ガス1Lをガスバック内に充填した。硫化水素の濃度を15分毎に検知管で検出し、硫化水素の減少量から、吸着性能を評価した。

分解試験において、混合粉A又はBをガスバック内に1g設置し、濃度50ppmに調整した硫化水素ガスを1L充填させた。光源は中心波長415nmのLEDランプを用いて、サンプルに照射される光強度は $20\text{mW}/\text{cm}^2$ に設定した。LED光を72分間照射した後に、サンプルを回収した。硫化水素が分解時に生成される硫酸イオンの濃度をパックテストによる吸光光度法で計測する事で分解性能を比較評価した。

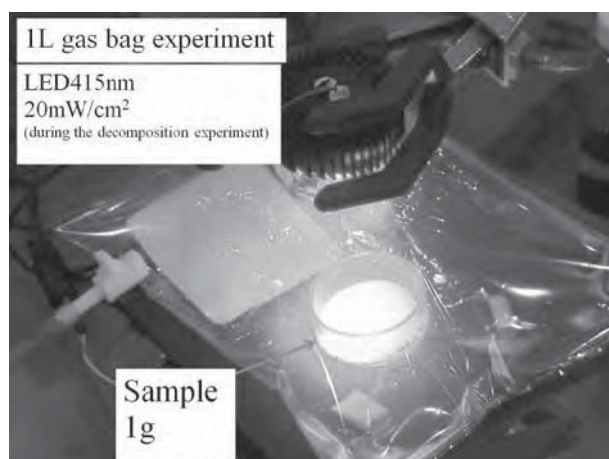


Fig.1 Photo of the experimental setup for photocatalytic decomposition by gas-bag method.

2.2 LED光源の選定

Fig. 2に示すように、2Lのガスバック内に光触媒材料を2g敷き詰め、光触媒材料表層から30mm離れた位置にLED(出力3W)を設置した。ガスバック内に濃度が200ppmになるようにアセトアルデヒドを封入した後、LEDを点灯させた。点灯後、定期的にガスバック内の濃度を検知管で測定することにより、ガス分解性能を評価した。発光波長365nmと405nmのLEDを用いてLEDの点灯有無での分解性能を比較した。ガス種にアセトアルデヒドを選択したのは、ガスバック内部材への吸着による測定誤差および安全性を考慮してのことである。

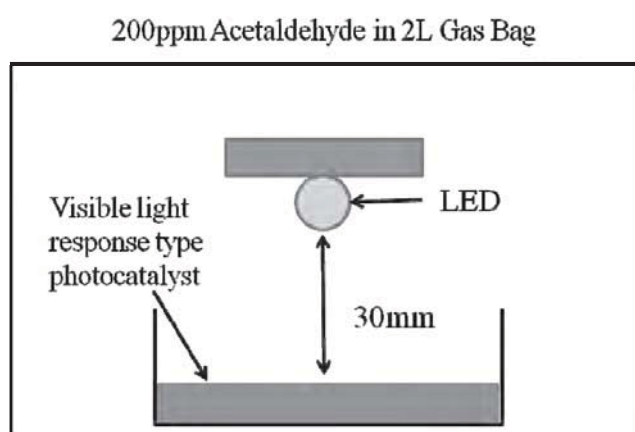


Fig.2 System of the laboratory experiment using various type wavelength LED

2.3 硫化水素に対する光触媒の分解性能評価

流れるガスに対する分解性能のラボ試験をJISに規格された光触媒材料の空気浄化試験方法³⁾に準じて行った。試験の様子をFig. 3に示す。密閉された容器内に光触媒材が溶射コートされたゼオライトボードと開発した新しいボード(以下KSボードと記す)を $50\text{mm} \times 100\text{mm}$ に切断し、装置にセットした後に、濃度を250ppbに調整した硫化水素ガスを1L/min.の流量で流し続けた。出口濃度が入口濃度と同じ250ppbになった段階でボードが飽和し、吸着機能を失ったと判断した。ボードが飽和しても、硫化水素ガスは流し続けた。ボードが飽和してから5分後に、LED(中心波長:415nm)を点灯させ出口濃度を測定した。ここで、ボードに照射される光強度は $1.3\text{mW}/\text{cm}^2$ になるように調整した。 $1.3\text{mW}/\text{cm}^2$ は現地に設置されたSR内のLEDランプ(407nm 1W)がボードに照射する光強度と同一の値である。測定には0.05~4.0ppmの範囲で検出が可能な検知管を用いた。

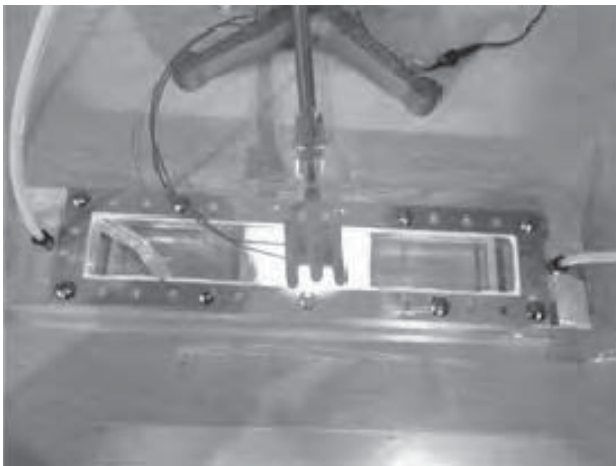


Fig.3 Photo of the experimental setup for H₂S decomposition using a flow type reactor under LED lamp irradiation

2. 4 KS ボードの実証評価

Fig4 に示す試作 SR を水質浄化センターに設置した。SR の内部を一定の間隔に並べられた板で仕切り、6 パスになるように区切った。従来の SR と同様に、板の間に蛇腹状に配列された脱臭ボードを設置した。仕切り板により流路を調整された悪臭ガスを脱臭ボードに接触させることにより、悪臭成分の吸着・分解処理を行なった (Fig. 5)。



Fig.4 Photo showing appearance of Solar Reactor

1~6 パスまでゼオライトボードを配列させた従来の SR と、1~4 パスまでゼオライトボードを配列させ、5~6 パスに KS ボードを配列させた SR の脱臭性能を比較した。SR 入口と出口から吸入・排出されるガスを、ガスバック内にサンプリングした後、ガスクロマトグラフ (GC-2014 : 島津製作所製) を用いて、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化ジメチル、二硫化ジメチルの濃度を定量評価することで、脱臭性能の比較評価を行った。

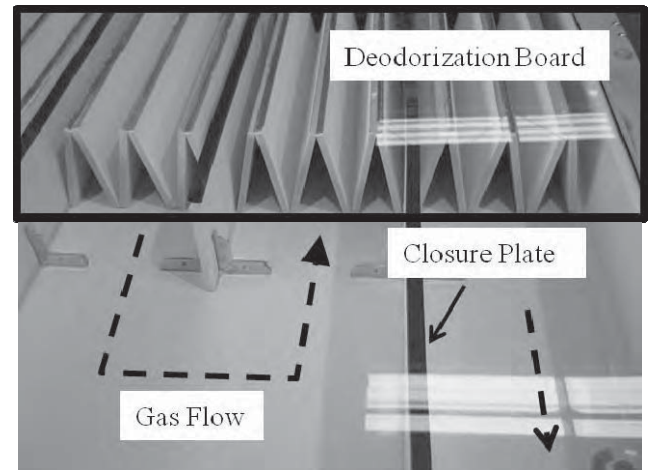


Fig.5 Photograph showing gas flow

2. 5 LED 光源の実証評価

従来の SR において、裏側スペースに生じるデッドスペース (Fig. 6) に対して、Fig. 7 のようにボード裏側スペースに LED を設置することでデッドスペースを解消させ、脱臭能力の向上を目指した。1, 4, 5, 6 パスに KS ボードを並べ、2, 3 パスにゼオライトボードを並べた。1 パス目については、ボード両面に KS 材を成膜した。更に、1 パス目のボード裏側スペースに、中心波長 407nm の LED (消費電力 1W) を 114 個設置した。ゼオライトボードを設置したのは、ガス中に微量ながら含まれる硫黄化合物以外の悪臭物質を除去するためである。

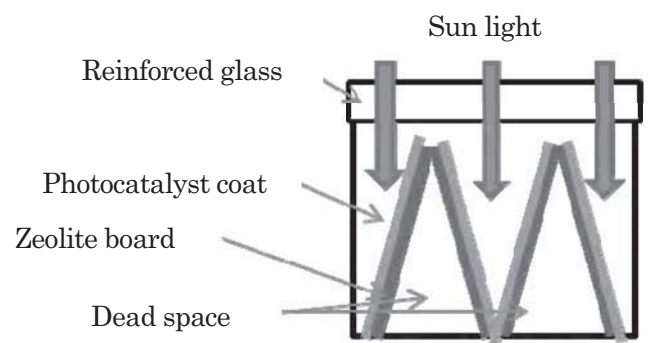


Fig.6 Schematic illustration showing sectional view of conventional SR

モニタリング装置 FP-300 (理研計器製) を用いて、SR 入口と出口の硫化水素濃度を同時測定した。10 分間毎に算出される平均濃度を連続計測して、入口濃度と出口濃度の比率から硫化水素の低減率を算出した。

測定条件は以下の通りとした。

- 1) 日照条件の変動の影響を排除するために、測定は太陽光が照射されない夜間に行った。
- 2) 入口側の硫化水素濃度が 200ppb 以上の時の脱臭性能を比較した。

3)LED 点灯時、消灯時でそれぞれ 90 回分程のサンプリングを行った。

以上の条件で、LED の点灯・消灯時の硫化水素濃度を比較することで LED 光源による脱臭効果を評価した。

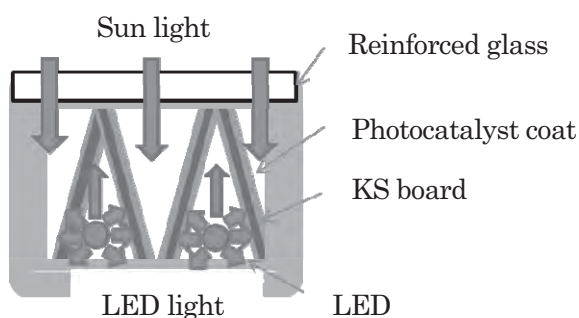


Fig.7 Schematic illustration showing sectional view of LED installation equipment in the dead space

3. 結果および考察

3. 1 硫黄化合物向け脱臭ボードの開発

硫化水素吸着試験の結果を Fig. 8 に示す。光触媒材料単体では、30 分後に約 1.5ppm の硫化水素が検出されたが、硫黄化合物用吸着材および混合粉 A, B については、30 分後に硫化水素は検出されず、吸着材による硫化水素の除去が確認できた。

光照射による硫化水素の分解試験結果を Fig. 9 に示す。混合粉体の割合が異なる A, B について、硫化水素の分解性能が大きく異なり、混合粉体 A は B と比べて分解量が約 4 倍大きい結果となった。

吸着試験と分解試験の結果から、硫黄化合物用吸着材の選定と最適な光触媒材との混合比が把握出来た。結果から従来のボードに硫黄化合物用吸着材を添加した KS ボードを製作した。

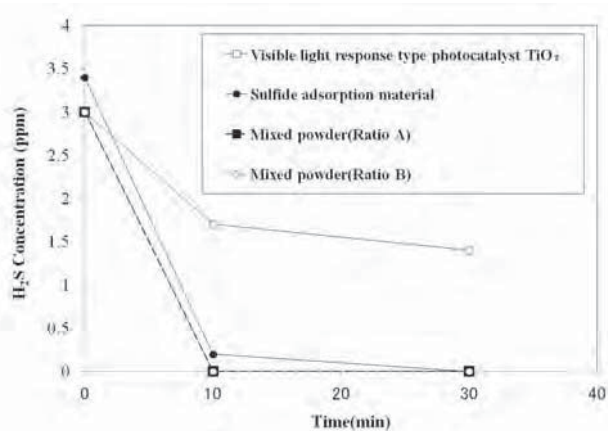


Fig.8 Relationship between H₂S concentration and time for various materials

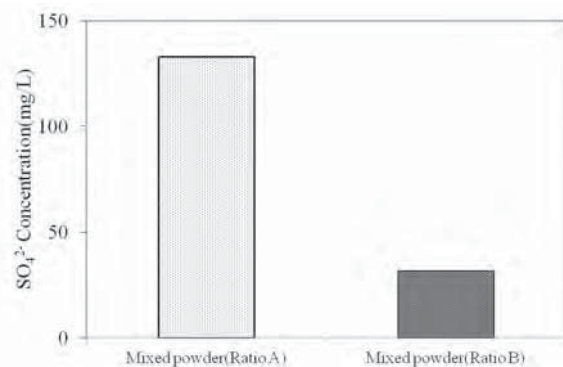


Fig.9 Relationship between SO₄²⁻ concentration and mixing ratio

3. 2 LED 光源の選定

発光波長 365nm と 405nm の LED を用いた場合の照射時間に対するアセトアルデヒド濃度変化を Fig. 10 に示す。

光を照射しない時、試験開始から 30 分後にガスバック中のアセトアルデヒド濃度は 100ppm まで低減した。その後は、濃度に変化がほとんど無かったため、ガスバック内部材への吸着と考えられる。365nm の LED を用いた時、150 分の照射で、アセトアルデヒドの濃度は 25ppm まで減少した。405nm の LED を用いた時、照射時間 90 分でアセトアルデヒドの濃度は検知管の検知限界である 0.25ppm まで減少した。今回使用した光触媒材は、紫外光(365nm)よりも可視光(405nm)型 LED に対して高い活性を示すことから、405nm の LED を照射した時が高い分解性能を示す結果になった。以上の結果より、SR に設置する LED として可視光型の LED を選定した。

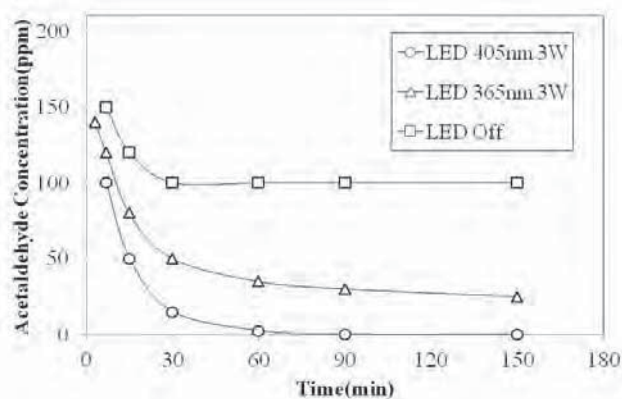


Fig.10 Result of acetaldehyde decomposition using two type wavelength LEDs

3. 3 硫化水素に対する光触媒の分解性能評価

Fig. 11 に時間に対する装置出口側の硫化水素濃度を示す。光触媒材を溶射コートしたゼオライトボードの場合、試験機に硫化水素ガスを流し始めてから、240 分後に装置入口と出口の濃度は一定になっており、ゼ

オライトボードの吸着材が飽和したと判断される。LED を点灯してから 10 分後(試験開始から 255 分後)に装置出口濃度を測定したところ、出口濃度は 120ppb まで低下した。更に、試験を続けた結果、出口濃度は 100ppb レベルを維持することが確認できた。

LED を点灯してから、すぐに脱臭性能が回復している事が分かった。また、試験初期段階でゼオライトボードのガス吸着のみによる硫化水素ガス低減率は $(0.25-0.15)/0.25 \times 100=40\%$ であったのに対し、ガス分解による硫化水素ガス低減率は $(0.25-0.1)/0.25 \times 100=60\%$ であった。以上の結果より、ボード中の光触媒による硫化水素の分解は、ゼオライトによる吸着に比べて早い速度で進行することがわかった。

一方、KS ボードをセットして試験したところ、出口濃度は検知管の検出限界以下を維持し続けた。

以上の結果をまとめると、硫化水素の脱臭能力については、KS ボードによる吸着能力>光触媒材による分解能力>ゼオライトボードによる吸着能力となることが分かる。従って、硫化水素の脱臭能力は KS ボードによる吸着の力が大きいことが分かるが、表面クリーニング効果による脱臭性能の保持や、KS ボードの高寿命化を図るためには、光触媒材が寄与するものと推測される。

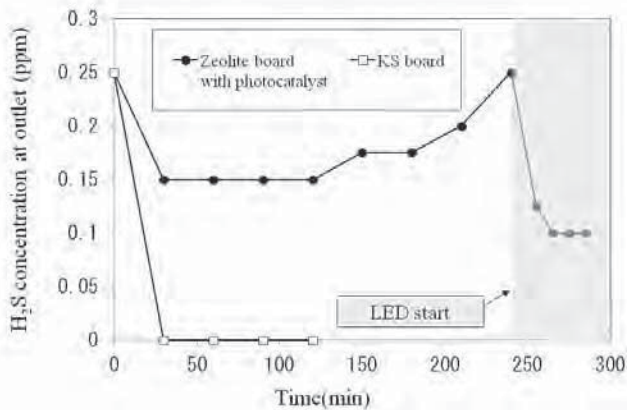


Fig.11 Result of H₂S decomposition with and without LED light

3. 4 KS ボードの実証評価

SR 入口側の二硫化ジメチル(Dimethyl disulfide、DM-DS)濃度が同程度であった時に測定した SR 入口・出口の濃度を Fig. 12 に示す。従来のゼオライトボードのみを使った SR においては、二硫化ジメチルの入口濃度は 686ppb、出口濃度は 316ppb であり、低減率は 54%であった。それに対し、KS ボードを組み合わせた時、二硫化ジメチルの入口濃度は 646ppb、出口濃度は 106ppb であり、低減率は 84%であった。KS ボードを使用することにより、硫黄化合物の除去率が向上する事を検証出来た。

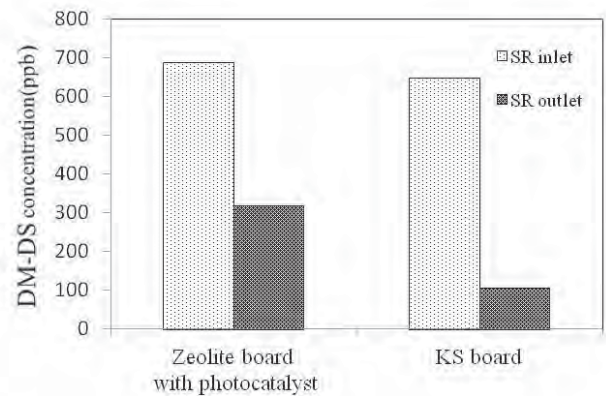


Fig.12 DM-DS concentration at SR inlet and outlet

3. 5 LED 光源の実証評価

SR の入口濃度が 200ppb 以上の時、SR 使用による低減率は、LED 点灯時に 93.1%、LED 消灯時に 77.9%であり、LED 点灯により 15.2%の低減効果が認められた(Fig. 13)。吸着機能に優れる KS ボードを利用することにより、硫化水素に対する高い脱臭機能が確認されたが、光触媒機能を付加することにより、更に脱臭効果が増大することが分かった。

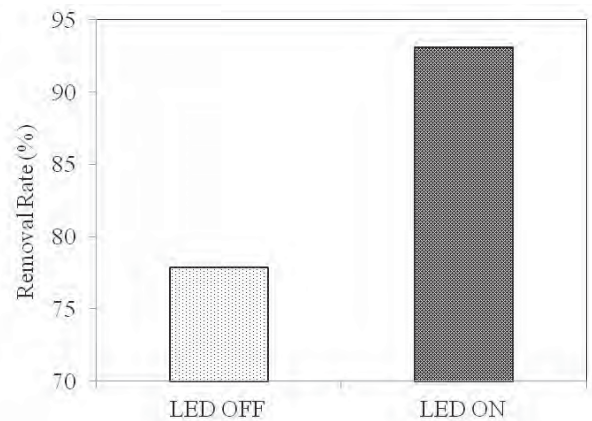


Fig.13 Effect of LED light on H₂S decomposition

4. まとめ

- 1) 硫黄化合物を選択的に捕集する吸着材と光触媒材による分解機能を有した脱臭ボード、KS ボードを開発した。
- 2) SR に使用する LED 光源を最適化した。紫外光型 LED に比べ、波長域 405nm の可視光型 LED を光触媒材に照射した時、より高い分解性能を示した。
- 3) 各吸着材、および光触媒材の硫化水素に対する脱臭速度を把握した。
- 4) 水質浄化センターにおける実証試験において、従来の SR に比べて、KS ボードを使用した SR は高い脱臭性能を示した。
- 5) KS ボードに LED 光源を搭載することで SR の脱臭性

能は更に向上し、水質浄化センターの汚泥処理施設から発生する硫化水素の90%以上を除去出来る事が実証された。

5. 今後の展開

今回、硫黄化合物を選択的に脱臭するボードを開発したが、更に各種悪臭成分への対応を通じて、脱臭性能を向上させることが出来れば、SRは、より小型になる。コンパクト化により使用用途を従来の大型処理施設から、事業所・オフィス、病院・介護施設、店舗・一般住宅に広げられると考えられ、より市場価値の高い製品に変わると考えられる。

謝辞

本研究は、平成25～27年度北九州市環境未来技術開発助成事業「コンパクト型脱臭装置を目指した透過型色素増感太陽電池搭載の脱臭反応加速セルの開発」の助成金交付により行ったものです。ここに改めて、ご支援頂いた北九州市環境局環境未来都市推進室様に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 樋口, 原賀, 吉永, 裊, 山本: フジコー技報, 20, 56-58, (2012)
- 2) 福山尤二: 大気汚染学会誌, 26(6), 365, (1991)
- 3) 日本規格協会: JISR1701-2, JIS ハンドブック, (2012)