

# 光触媒を利用した化学物資の低減に関する研究

三好 康彦 森 和彦\* 青木 一幸 星 純也  
 (\*日本パーカライジング(株))

## 要 旨

光触媒 (TiO<sub>2</sub>) を使用して微量有害物質を酸化し、または酸化分解することを目的としてTiO<sub>2</sub>の焼成温度、粒径、バインダー、担持基盤などの組み合わせで適したものを検討した。選択した光触媒をアルミ製エキスパンダ (光触媒基盤) に担持し、ブラックライトを照射して連続で低濃度NO<sub>x</sub>やホルムアルデヒド等の除去率を検討した。その結果、次のことが得られた。

- (1) NO<sub>x</sub>除去率について、SVが833/h (ガス流量=1 m<sup>3</sup>/分) 以下で小さいときは除去率が80%以上あり、SVが1,575/h (ガス流量=1.89m<sup>3</sup>/分) 程度になると、73%程度に低下した。しかし、NOのNO<sub>2</sub>への酸化率は90%以上と高い状態を維持した。
- (2) ホルムアルデヒドの除去率はSVが500~1,575/h (ガス流量=0.60~1.89 m<sup>3</sup>/分) で処理効率74~83%であった。
- (3) 水洗後、光触媒は乾燥することによって次第に除去効率が回復してきた。一昼夜、室内に放置して乾燥した場合、ホルムアルデヒドの酸化速度は回復したが、NO<sub>x</sub>については81%程度しか回復しなかった。

キーワード：光触媒、窒素酸化物とアルデヒド除去、アルミエキスパンダ

## Study on Reducing Chemical Substances through Photocatalysis

Yasuhiko Miyoshi, Kazuhiko Mori\*, Ikkou Aoki and Junya Hoshi

\* Nihon Parkerizing Co.,Ltd

### Summary

The best combination of sintering temperature, particle radius, binder and deposit-base for TiO<sub>2</sub> was selected for the purpose of oxidizing or degrading small quantities of toxic substances using photocatalysis (TiO<sub>2</sub>). The removal rates of low concentrations of NO<sub>x</sub> and formaldehyde are discussed with the experimental device in which the selected TiO<sub>2</sub> was deposited on the aluminum expander, irradiating black light. The results were as follows:

- (1) The removal rates of NO<sub>x</sub> were more than 80% when SV (Space Velocity) was less than 833 (1/h), and reduced to 73% when SV was around 1575 (1/h). But oxidation rates from NO to NO<sub>x</sub> were more than 90%.
- (2) The removal rates of formaldehyde were 74 to 83% when SV was 500 to 1,575(1/h).
- (3) The removal rates were recovered gradually by the drying degrees after washing photocatalysis. The removal rates of formaldehyde were almost recovered when the device was dried for 24 hours in the experimental room but only 81% for NO<sub>x</sub>, also after 24 hours of drying..

Keywords : photocatalysis, NO<sub>x</sub> and formaldehyde removal, aluminum expander

1 はじめに

大気中のホルムアルデヒドや窒素酸化物などの有害物質は、除去する点からみると多くの問題点がある。第一に濃度が極めて低いために、発生源を中心として発達してきた処理技術がそのままでは適用が困難なことである。第二に、環境中であるため処理すべき排ガス量が膨大になり、多大の費用や大きな設置面積を必要とすることである。

しかし、酸化チタンを中心とした光触媒はこうした難点にある程度応えることができる場所があり、大気・水質分野だけでなく医療関係などいろいろの分野で研究・開発<sup>1)~4)</sup>が進められている。

光触媒の特徴は、紫外線が当たるとラジカル (OH $\cdot$ ) やスーパーオキシドアニオン (O $_3^-$ ) による強力な酸化力が発生し、微量な有機化合物の酸化分解に適していること、しかも、370nm付近の紫外線で太陽光線はもとより蛍光灯などの弱い光でも酸化能力を十分発揮することである。

こうした特徴を利用して汚染の著しい道路周辺の建築物の壁の一部に光触媒のパネルを設置して、大気中のNOxを除去する実地テストがいくつかの地点で試みられている<sup>2), 5)</sup>。

このような背景の中で本研究は、光触媒を低濃度有害化学物質の処理装置として位置づけて環境浄化の技術開発を目的としたものである。

2 光触媒と塗布する基盤の検討

(1) 焼成温度

ガラス板 (面積200 cm $^2$ ) に二酸化チタンを120℃と400℃で20分間焼成しコーティングしたものを3リットルのガラス製反応容器に入れ、紫外線 (ブラックライト: 中心波長370nm) 強度0.7mW/cm $^2$  でアセトアルデヒドの酸化分解を比較したところ400℃の方が図1に示すように反応速度定数は約4倍弱程度大きかった。以後、二酸化チタンは400℃で焼成することとした。なお、この濃度の領域では対数グラフはほぼ直線となることから反応は1次反応とみなした。

(2) 酸化チタンの粒径

TiO $_2$ の粒径とNOx除去率との関係を次の連続試験条件で行った。

試験条件 基盤: ガラス板 (7×15cm)

TiO $_2$ 付着量: 400mg/m $^2$

ガス流量: 0.5 l/分

紫外線強度: 0.5mW/cm $^2$

初期濃度NOx: 1.00ppm

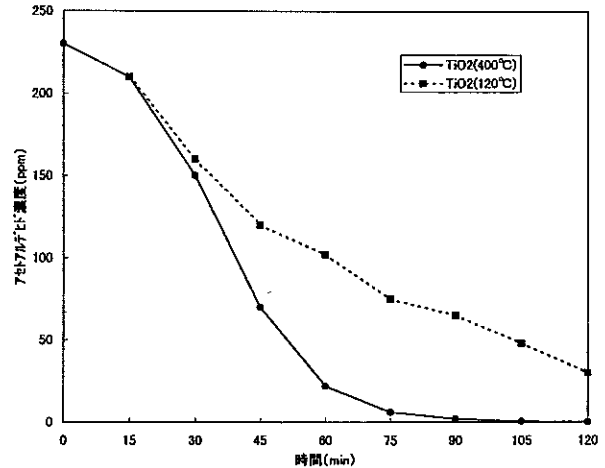


図1 アセトアルデヒド分解速度と乾燥温度

表1に試験結果を示した。粒径が小さくなるほどNOx

表1 TiO $_2$ の粒径によるNOx除去率試験

TiO $_2$ の種類	初期濃度 (ppm)	出口濃度 (ppm)	除去率 (%)
p-25 (粒径 20nm)	1.00	0.64	36
AMT-100 (10nm)	1.00	0.61	39
ST-01 (7nm)	1.00	0.48	52

除去率が高くなった。これ以後、粒径7nm (ST-01) を使用することとした。

(3) Pdおよびゼオライトの影響

ガラス板にTiO $_2$ のほかにPdやゼオライトを担持させたものを前述の連続試験と同一の条件で行った。試験結果を表2に示した。Pdを担持すると酸化速度が高まりこ

表2 TiO $_2$  (ST-01) にPd添加およびゼオライト混合によるNOx除去効果

組成	初期濃度 (ppm)	出口濃度 (ppm)	除去率 (%)
TiO $_2$ のみ	1.00	0.48	52
TiO $_2$ +ゼオライト	1.00	0.23	77
TiO $_2$ +Pd	1.00	0.26	74
TiO $_2$ +Pd+ゼオライト	1.00	0.22	78

とが分かった。しかし、粒径7nm<sup>6)</sup>であれば高価なPdを使用しなくてもTiO $_2$  (粒径7nm) とゼオライトの組み合わせで、同等な除去率が得られた。したがって、以後、TiO $_2$ +ゼオライトの光触媒を使用することとした。

なお、一般には、生成したNO $_2$ をよく吸着する活性炭が使用されることも多い。ただし、活性炭は長時間使用すると光触媒で燃焼してしまうので、寿命が問題となる。

なお、この他、ゼオライトを使用すると光触媒が次に述べるアルミエキスパンダ基盤に保持されやすい点も重要である。

(4) 光触媒基盤材の選択

光触媒をガラス板とガラスクロスに担持してアセトアルデヒド酸化分解速度を比較したところ、比表面積の大きいガラスクロスの反応速度定数がガラス板のそれよりも1.63倍も大きかった。

次に、ガラスクロスとアルミエキスパンダでNO<sub>x</sub>の処理効率を検討した。光触媒基盤の大きさはそれぞれ一枚200×900mmの同一の大きさで、これを10枚使用して約20mmの間隔で断面200×200mm、長さ900mmの柱状の型枠に静置し、1ppm前後のNOガスを流して処理効率を比較した。ガラスクロスでは、SVが833/hでNO<sub>x</sub>除去率29%程度であったのに対し、アルミエキスパンダでは85%程度と著しく高いことが判明した。その理由はガラスクロスが平面になりやすく波打ちし紫外線がガラスクロス全面に照射できないこと、ガラスクロスの繊維が容易に変形するためその上に付着させた光触媒が落下しやすいことなどが考えられる。そのため、ガラスクロスの使用は断念し、代わりに平面が保てるアルミ板のエキスパンダを使用することとした。エキスパンダは表面積がアルミ板よりも大きいこと、紫外線が透過しやすいこと、表面がでこぼこしているためアルミ表面で気流の乱流が発生することが予想され、いずれも処理効率を上げる望ましい条件を備えている。

3 装置の構成

装置は試験用有害ガス発生部および被処理ガス導入部、光触媒基盤及びその設置部、測定部等から構成(図2参照)されている。

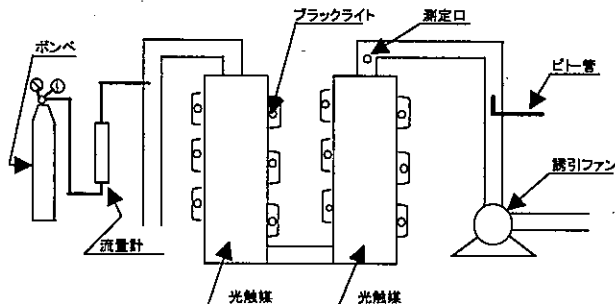


図2 光触媒実験装置

(1) 試験用有害ガス発生部

試験用有害ガスは、NO、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドである。

ア NOガスは10ℓのボンベに充填された濃度約1万ppmの試料ガスをフローメータ(1ℓ/分)で0.2ℓ/分前後取り出し、室内空気で約1ppm前後に希釈して試験用ガスとした。

イ ホルムアルデヒドは500mlの三角形フラスコにホルマリン(37%)30mlを蒸留水で300ml(10倍希釈)にし、エアポンプを使用しバブリングしてホルムアルデヒドを水中から逸散させ、室内空気で希釈して試験用ガスに調製した。

ウ アセトアルデヒドはNOガスと同様に10ℓのボンベに充填された濃度約1万ppmの試料ガスをフローメータ(1ℓ/分)で0.2ℓ/分前後で取り出し、空気で約1ppm前後に希釈して試験用ガスとした。

(2) 光触媒基盤部

ア 光触媒基盤の試作

光触媒基盤のアルミニウムエキスパンダ(断面200×200mm、有効長900mm)にTiO<sub>2</sub>(400℃で焼成)とゼオライトを1:1に混合したものを両面に付着させ、温度約150℃で乾燥したものを光触媒基盤として用いた。付着量は1㎡当たり約50gとなった(図3参照)。

10枚のエキスパンダはアルミの板枠(208×208×987mm)で固定し、塩ビ製柱状の枠(220×220×975mm)内

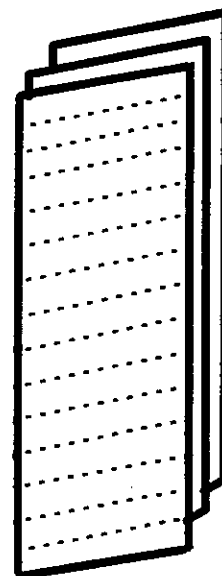


図3 光触媒基盤(アルミエキスパンダ)

に静置した。塩ビ製柱状の枠は2つあり、直列とした。エクスパンダの総面積は1.44㎡である。

イ 光触媒の枠と紫外線ランプ

光触媒を静置した塩ビ製柱状の枠をはさんで一つの枠当たり、10Wのブラックライトを六個取り付け付けた。

(3) 測定方法

ア NOxガスは化学発光法によって測定した。

イ ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドは固体吸着法(DNPH)で測定した。試料ガス吸引量は2ℓとした。

4 測定結果および考察

(1) 窒素酸化物除去

光触媒によるNOxガス除去性能は、試料ガスにブラックライトを照射すると、数十秒後に濃度が低下し、照射を中止すると同様に数十秒後に元の濃度にもどる。ブラックライトを照射し、NOxとNOの除去率を求めた結果を表3に示した。

表3 NOxとNOの除去率

SV (l/h)	種類	初期濃度 (ppm)	除去効率 (%)	処理ガス流量 (m3/分)
500	NOx(NO)	1.52 (1.20)	90.0 (99.0)	0.60
833	同上	1.35 (1.06)	85.0 (98.6)	1.00
1,575	同上	1.60 (1.28)	73.0 (96.0)	1.89

NOxの除去率(約5時間平均)はSV=500/hで90%、SV=1575/hでは73%と低下した。処理ガス流量が1.89m<sup>3</sup>/分において、光触媒1㎡当たり除去されるNOx量は約4.1mmol/h (NO<sub>2</sub>換算で約189mg/h)である。

一方、NOの除去率は極めて高く、SV=500/hでは99%にもなりほぼ除去されていると考えてよい。SV=1575/hでも96%となった。しかし、NOは光触媒で酸化されてNO<sub>2</sub>となり、これが除去されることが重要であるから、NO除去率よりNOx除去率の方が重要である。

(2) アルデヒド類の除去

表4にホルムアルデヒドの除去率を示した。

ホルムアルデヒドの除去率はSV=500/hで83%、SV=833/hで78%、SV=1575/hで74%に低下した。NOxと比較するとガス流量の増大に対する処理効率の低下率はホルムアルデヒドの方が小さい。

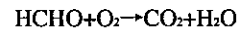
アセトアルデヒドについてはSV=333/h(ガス流量=0.4m<sup>3</sup>/分)で紫外線を照射しないとき5.97ppmであったものが、紫外線を照射すると0.89ppmとなり、処理効率は85%であった。

ホルムアルデヒドはアルデヒドの中では最も簡単な分

表4 ホルムアルデヒドの除去率

SV (l/h)	初期濃度 (ppm)	除去効率 (%)	処理ガス流量 (m3/分)
500	0.24	83	0.60
833	0.17	78	1.00
1,575	0.10	74	1.89

子であるため、比較的良好に光触媒で酸化分解され、次のように二酸化炭素と水になる。



アセトアルデヒドも完全に酸化すれば同様に二酸化炭素と水になるが、不完全に酸化すると、一部二酸化炭素以外のものが生成する可能性<sup>7)</sup>がある。本固体吸着法では、アルデヒド類やアセトンなどが検知できるが、特にこれらに関連した生成物質のピークは見られなかった。

(3) 光触媒水洗浄による影響

光触媒を長時間使用してNOxを除去すると、飽和して除去率が大幅に低下するが、水洗によって付着した硝酸を洗い流すと除去率が回復する。乾燥時間と回復の程度の間係を得る実験を行った。

表5 水洗後の処理効率変化

経過時間 (h)	SV (l/h)	種類	初期濃度 (ppm)	除去効率 (%)
直後	833	NOx(NO)	1.38 (1.10)	0
1	833	同上	1.38 (1.10)	10 (34)
2	833	同上	1.54 (1.25)	60 (70)
3	833	同上	1.43 (1.18)	76 (99)
	1575	同上	1.16 (0.95)	53 (91)

水洗直前のNOx除去率はSV=833/h分で31.5% (NO除去率は93.2%)であった。洗浄方法は触媒を装置から取り出し、水道水で20分程度洗浄を行った。

水洗後の時間経過と処理効率を表5に示した。水洗直後はNOxおよびNOとも処理効率はほぼゼロであったが、装置のファンを稼働しガス流量1.0m<sup>3</sup>/分で室内空気を1時間通すと、回復しはじめた。しかし、ガス流量1.89m<sup>3</sup>/分で3時間の通風後でもNOxは72%程度しか回復しなかった。NOについては90%程度まで回復し、ほぼ水洗以前の処理効率まで回復した。

次に光触媒基盤を装置から取り出し一昼夜室内に放置して乾燥させた場合、SV=833/h以下では表3に示した処理効率にほぼ回復したが、SV=1575/hでは81%程度しか回復しなかった。

一方、水洗後室内空気3時間通して乾燥した光触媒のホルムアルデヒド処理効率は、表4に示した処理効率とほぼ同一であった。

(4) 紫外線強度と処理効率

本装置に使用している10wのブラックライトから15cm離れたところで電圧を低下して測定した紫外線強度を図4に示した。紫外線強度は100Vで約1300 $\mu$ w/cm<sup>2</sup>、50Vでは330 $\mu$ w/cm<sup>2</sup>とほぼ1/3に急激に減少し、45Vではライトが消えてしまった。

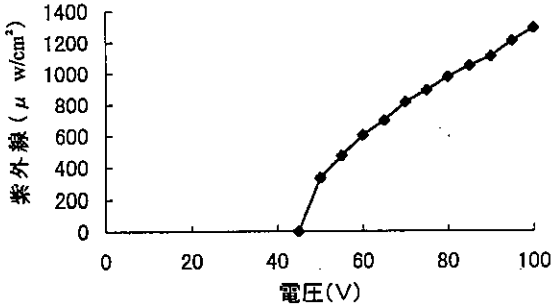


図4 ブラックライト電圧と紫外線強度

NO<sub>x</sub>およびNOの除去率について本装置に使用している12本のブラックライトの電圧をスライダックで次第に低下させたところ、55VでNO<sub>x</sub>の低下がわずかにあったが、NOの低下は全く見られなかった。この結果から消費電力量は現状の約1/3程度でよいことになる。

しかし、ホルムアルデヒドについて2(1)で述べたガラス容器内での酸化分解では、図5に示したように紫外線強度が強いほど分解速度が速くなった。したがって、アルデヒド類の酸化分解については、強い紫外線が望ましいことになる。

5 まとめ

光触媒を使用した処理装置の作製及び低濃度有害物質を処理した結果次のことが明らかとなった。

- (1) 酸化チタンにPdやゼオライトを添加するとほぼ同程度に酸化速度が大きくなる。
- (2) 酸化チタンの粒径が小さいほど酸化速度が大きくなる。
- (3) 表面積の大きい基盤に光触媒を担持する方が酸化速度は大きくなるが、ガラスクロスは面積が大きくなると平面状態に維持することが難しく、装置に組み込むことが困難であった。
- (4) NO<sub>x</sub>除去率について、SV=833/h以下では80%以上あり除去率は高いが、SV=1575/h程度になると、73%程度に低下した。しかし、NOのNO<sub>2</sub>への酸化率は90%以上と高い状態を維持した。

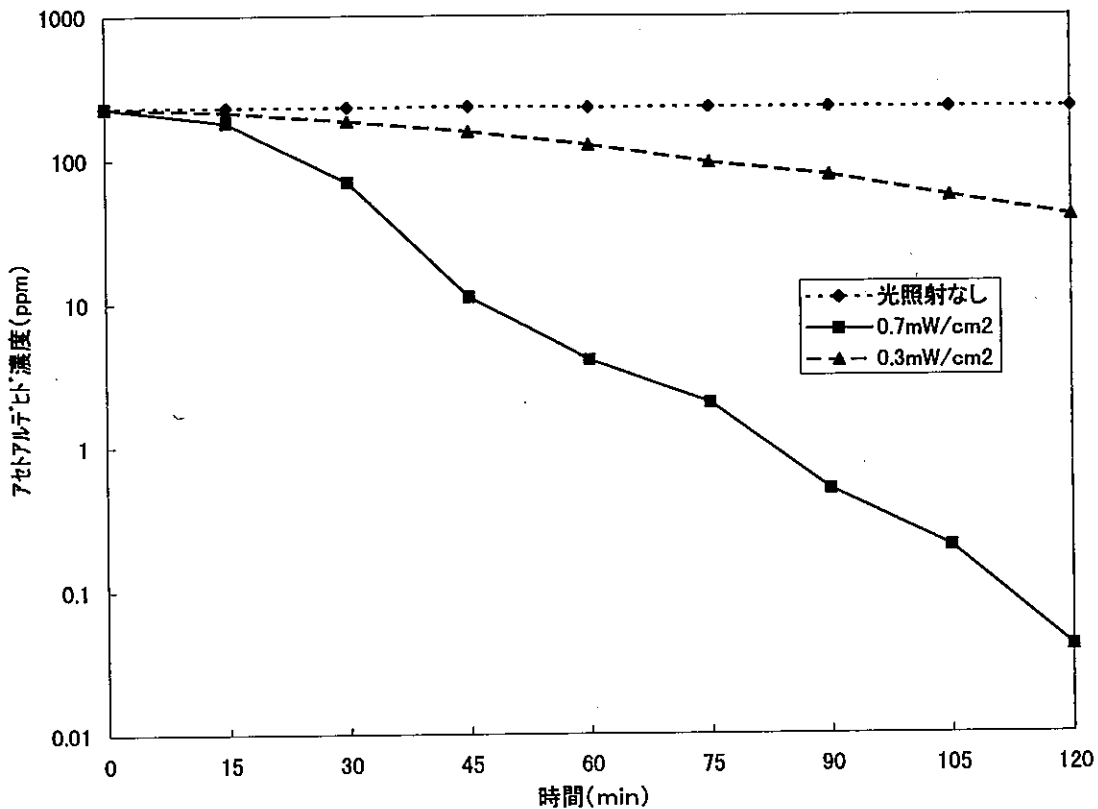


図5 UV光強度とアセトアルデヒド分解性

(5) ホルムアルデヒドの除去率はSV=500~1575/hで処理効率74~83%であった。

(6) 水洗後、光触媒は乾燥することによって次第に除去効率が回復してきた。水洗後3時間室内空気を通して乾燥させた場合、ホルムアルデヒドの処理効率は回復したが、NO<sub>x</sub>については一昼夜室内で乾燥させもガス流量SV=1575/hでは81%程度しか回復しなかった。

(7) NO<sub>x</sub>につて電気量は現在の約1/3程度でも、良好な除去率が得られることが分かった。しかし、アセトアルデヒドでは強い紫外線ほど分解速度が速くなった。

今後、この光触媒による有害ガス処理装置を微量有害ガスの発生している現場に持ち込んで、触媒の寿命や装置上の問題などを実用化のための条件を明らかにしたい。

#### 引用文献

- 1) 藤島 昭、酸化チタン光触媒の新しい流れ、環境管理 Vol. 32, NO8, p1 (1996)
- 2) 竹内浩士他、光触媒による環境大気浄化と低濃度脱硝技術、環境管理、Vol. 32, No8, P7 (1996)
- 3) 田中啓一、光触媒を利用した排水・地下水の浄化処理、環境管理、Vol32, No8, p15 (1996)
- 4) 村澤貞夫、光触媒を利用した脱臭処理、環境管理、Vol32, No8, p21 (1996)
- 5) 山本喜正他、大気浄化機能を有する道路材料の開発、第4回シンポジウム光触媒反応の最近の展開（主催：光機能材料研究会）、p68 (1997)
- 6) 是洞猛他、酸化チタン光触媒材料の開発、第4回シンポジウム光触媒反応の最近の展開（主催：光機能材料研究会）、p35 (1997)
- 7) 大古善久他、微弱な紫外光下でのアセトアルデヒドの自動酸化反応、第4回シンポジウム光触媒反応の最近の展開（主催：光機能材料研究会）、p84 (1997)