

環境浄化セラミックスの開発 (第5報)

— 光触媒機能をもつ多孔質吸音板の開発 —

星 幸二 行木 啓記 深澤 正芳 久野 徹

Development of Ceramics for Removing Pollutants from Environment (Part V)
— Development of Porous Sound - Absorbing Ceramics with TiO_2 Photocatalyst —
by

Koji HOSHI, Hirofumi NAMEKI, Masayoshi FUKAZAWA and Toru KUNO

アナターゼ型酸化チタン光触媒を、電気炉製鋼スラグのリサイクル造粒原料からできた吸音板表面に固定するための熱処理温度を検討した。また、道路沿道に施工し、窒素酸化物を除去するために開発した光触媒機能を持つ吸音板を用いて、空気流量、窒素酸化物濃度、紫外線強度などが、窒素酸化物除去性能に及ぼす影響を検討した。その結果、吸音板への光触媒の固定温度は600℃以下に押さえる必要があることが判明した。また、空気流量や窒素酸化物濃度を高くして、光触媒への除去対象物の負荷を増しても、窒素酸化物除去率の減少割合は、負荷量の増加割合に比べて少なかった。さらに、光触媒へ照射する紫外線強度はわずかでも、窒素酸化物を除去することが可能であるが、強度が高い方が除去率は高く、かつ有害な NO_2 の発生を抑制できることが判明した。

1. まえがき

アナターゼ型酸化チタン光触媒を建材表面にコーティングし、道路沿道に施工して、窒素酸化物を除去する技術が注目されている¹⁾。そこで、前報²⁾では高速道路等に施工されている吸音・遮音板の設置スペースを有効に活用することを考慮して、リサイクル原料を使用した吸音板の表面に酸化チタン光触媒を固定して、騒音対策と大気浄化対策を兼ね備えた複合材料を開発することを検討した。

本研究では、さらに酸化チタンを吸音板表面へ固定するための熱処理温度が、光触媒機能へ及ぼす影響を調べるとともに、開発した光触媒機能を持った吸音板を用い、空気流量、窒素酸化物濃度、紫外線強度の環境要因の変化が、窒素酸化物除去に及ぼす影響などを検討した。

2. 実験方法

2.1 使用原料

吸音板の主原料には電気炉製鋼スラグの1.2~2.5mm造粒品を用いた。焼結バインダーには、瓦用フリットのミル粉碎品を、成形用バインダーには α -コーンスターチ粉末を用いた。

光触媒原料にはアナターゼ型酸化チタン微粉末ST-01

を使用した。

2.2 吸音板の作製

スラグ90部、フリット10部、 α -コーンスターチ1.2部、水5部を混合したのち、100mm角の型を用い成形圧5MPaでプレス成形し、厚さ10mmの成形体を作製した。これを110℃で乾燥後、電気炉で昇温速度100℃/h、最高温度800℃で2時間保持した後、炉内で自然冷却した。

2.3 光触媒の吸音板への固定

酸化チタン粉末を重量比6倍の水にボットミルで分散させ、そのスリッパに吸音板を30秒間浸した後、引き上げて、110℃で乾燥後、電気炉で昇温速度100℃/h、最高温度500、600及び700℃で各々2時間保持した後、炉内で自然冷却して、表面に固定した。

2.4 熱処理温度を変えた窒素酸化物除去試験

図1に示す窒素酸化物除去評価装置の内容積2ℓの反応容器に、試料を2枚入れ、 NO ガス濃度を1ppm、相対湿度を60%に調整した模擬汚染空気を1ℓ/minで流し、ブラックライト蛍光灯15W2本で紫外線照射し、光触媒機能で NO を酸化除去して、反応容器から出てきたガスを化学発光式 NO_x 計で連続測定した。以下の項目の窒素酸化物除去試験も、模擬汚染空気の流量と NO 濃度を变化させる以外は、同様の条件で行った。

なお、 NO_x は大気中では通常、 NO と NO_2 からなり、この実験では初めに NO のみを流しており、 NO_2 は含まれていない。しかし、光触媒で酸化される過程で NO_2

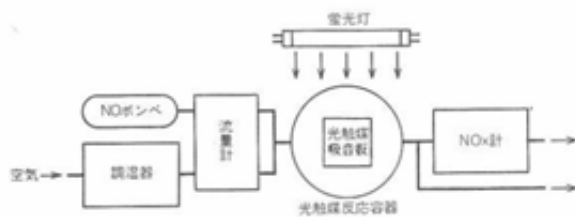


図1 窒素酸化物除去評価装置

が発生するので、それを NO_2 発生率と呼ぶ。従って、 NO_x の除去率は NO の除去率から NO_2 の発生率を引いたものである。

2.5 模擬汚染空気の流量と濃度を変えた窒素酸化物除去試験

2.4の実験で、 NO 濃度は1ppmのままで、模擬汚染空気の流量を0.5ℓ/minと1.5ℓ/minに、また模擬汚染空気の流量を1ℓ/minのままで、 NO 濃度を0.5ppmと1.5ppmに変えて、光触媒への除去物質の負荷量の増減が、 NO 除去へ及ぼす影響を評価した。

2.6 紫外線強度を変えた窒素酸化物除去試験

光触媒試料に照射する紫外線の強度が窒素酸化物の除去に及ぼす影響を調べるために、ブラックライト15W1本及び白色蛍光灯15W1本にして紫外線強度を弱めて、除去試験を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 熱処理温度が窒素酸化物除去性能へ及ぼす影響

光触媒を吸音板表面へ固定するための熱処理温度を変化させたときの NO 除去率を図2に示す。500℃と600℃では除去率90%程度と大きな変化はないが、700℃になると約1/3に低下する。また、 NO_x 除去率も同様の傾向を示した。この原因を調べるために、500、600及び700

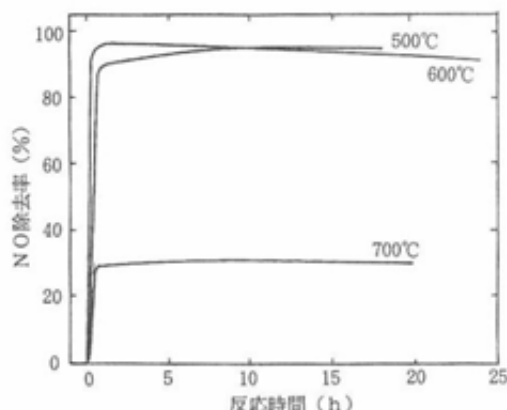
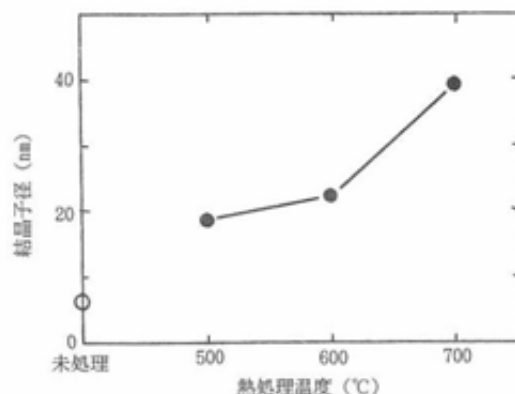
図2 熱処理温度と NO 除去率

図3 熱処理温度と酸化チタンの結晶径

℃で加熱処理した光触媒用酸化チタン粉末の結晶相と結晶子径をX線回折法で測定した。

酸化チタン粉末の結晶相は、700℃まで加熱しても、出発原料のアナターゼ型のままで、ルチル型への転移は見られなかった。光触媒活性は、ルチル型よりもアナターゼ型の方が高い³⁾と言われているが、結晶相の変化で熱処理による光触媒機能の低下を説明できなかった。

一方、X線回折Scherrer法で調べた結晶子径の変化を図3に示す。結晶子の大きさは、出発原料は7nm、500℃及び600℃に加熱すると20nm程度になる。さらに700℃になると約40nmに結晶成長する。これにより光触媒表面積が小さくなり、ガス吸着性が悪くなり、同時に、生成する硝酸の保持能力が小さくなり、光触媒による除去機能が低下したものと考えられる⁴⁾。

なお、吸音板の焼結バインダーには軟化温度560℃のフリットを使用しており、熱処理温度が500℃では酸化チタンの固定が不十分であった。固定には軟化温度以上に加熱する必要がある。したがって、以下の試験では600℃で熱処理した。

3.2 模擬汚染空気の流量と濃度が窒素酸化物除去性能に及ぼす影響

流量を変えたときの NO 除去率を図4に示す。流量が0.5ℓ/minでは NO 除去率は100%を示した。さらに1ℓ/minから1.5ℓ/minへ増すと、 NO 除去率は低下するが、流量の増加割合に比べて、その除去率の減少割合は小さい。また、 NO_x 除去率も同様の傾向を示した。

濃度を変えたときの NO 除去率を図5に示す。 NO の濃度が0.5ppmでは除去率は100%近くを示した。さらに1ppmから1.5ppmへ増すと、流量を増した時と同様に、 NO 除去率は低下するが、濃度の増加割合に比べてその除去率の減少割合は小さい。また、 NO_x 除去率も同様の傾向を示した。

全国の自動車排ガス測定局の平成6年度の窒素酸化物

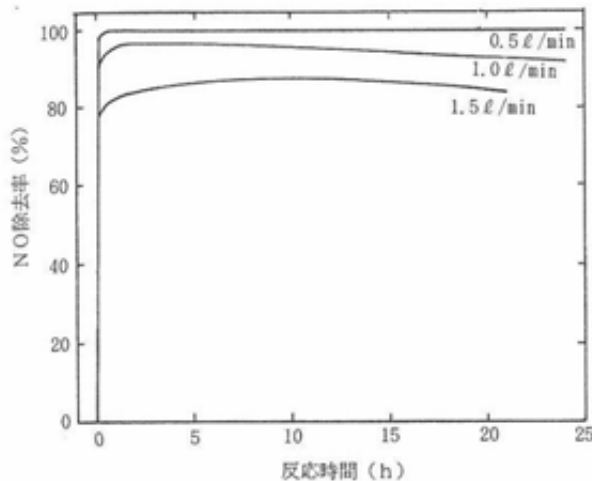


図4 模擬汚染空気の流れとNO除去率

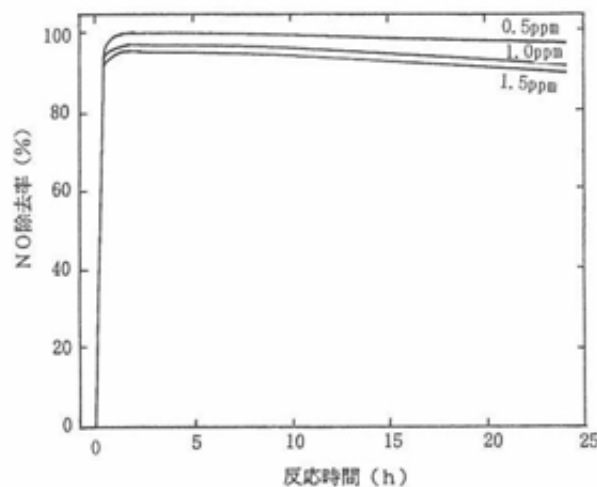


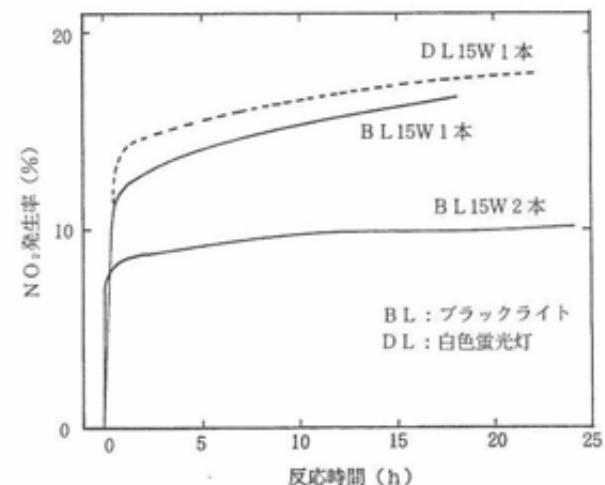
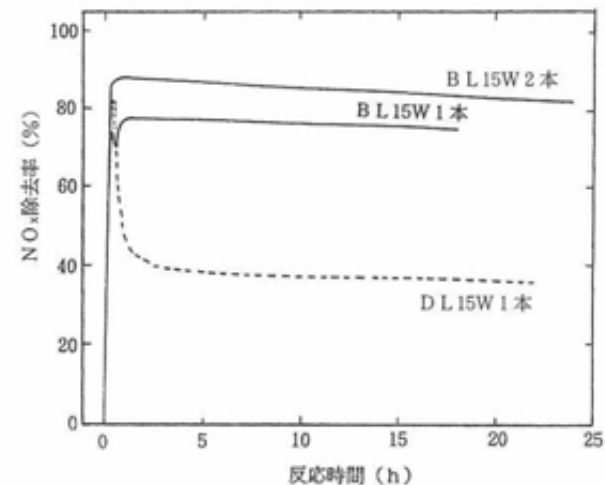
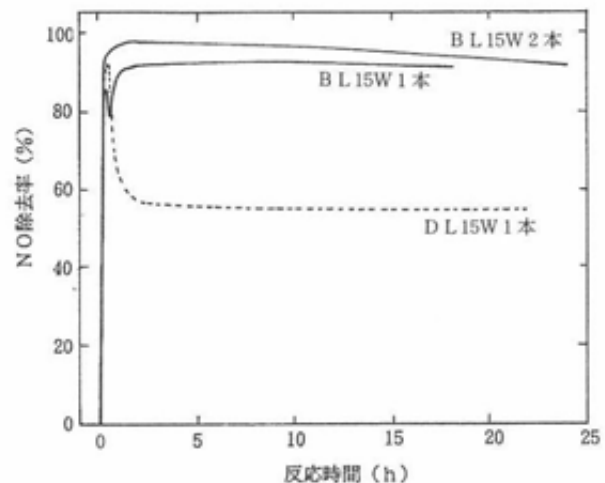
図5 模擬汚染空気の濃度とNO除去率

年平均値⁵⁾は、NOは0.055ppm、NO₂は0.034ppmである。除去試験は年平均値の20倍程度の濃度で行っており、除去対象空気の濃度と比較すると、除去能力は十分にあると言える。

3.3 紫外線強度が窒素酸化物除去性能に及ぼす影響

紫外線光源を変えたときの窒素酸化物除去率を図6に示す。NO、NO_x除去率は、ブラックライト2本から1本に減らすと、10%程度低下した。さらに白色蛍光灯1本にすると、半減した。一方、NO₂発生率はブラックライト1本及び白色蛍光灯1本では、ブラックライト2本よりも2倍近く高くなった。

各光源下での評価装置内の紫外線強度を表に示す。酸化チタンを励起して光触媒機能を発現させる320~380nmの紫外線強度は、白色蛍光灯1本ではブラックライト2本に比べて約1/40である。この紫外線強度の弱さに比べて、NO及びNO_xの除去率の低下度合いは小さく、紫外線強度が弱くても効率的に利用されていることが分かる⁶⁾。しかし、極力抑えたいNO₂の発生率は、紫外線強度が弱いと高くなった。これは、窒素酸化物の酸化除

図6 紫外線強度とNO、NO_x除去率、NO₂発生率表 窒素酸化物除去評価装置における紫外線強度 ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)

測定波長域 (nm)	白色蛍光灯 15W×1本	ブラックライト 15W×1本	ブラックライト 15W×2本
254	—	—	—
280-320	—	—	10
320-380	30	680	1230
400-415	90	110	250

紫外線強度計の分解能: $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
 ランプから試料面中心までの距離: 7 cm
 反応容器の上面ガラスの厚み: 5 mm

去反応が、NOからNO₂を経てHNO₃へと2段階で進行するために、十分な紫外線量がないと硝酸まで酸化されず、NO₂のまま放出される量が増えるためと考えられる。

4. ま と め

- (1) アナターゼ型酸化チタンの光触媒による窒素酸化物除去性能を十分に発揮させるには、吸音板表面への固定温度を600℃以下に押さえることが必要であった。
- (2) 模擬汚染空気の流量と濃度を増して、光触媒への除去負荷量を高くすると、窒素酸化物除去率は低下するものの、処理可能な窒素酸化物量は増加した。
- (3) 光触媒への紫外線照射量がわずかでも窒素酸化物を除去できるが、多い方が除去率が高く、かつNO₂の発生を抑制できた。

文 献

- 1) 指宿堯嗣, 工業材料, 41, 59~64(1993).
- 2) 星 幸二, 山口知宏, 深澤正芳, 久野 徹, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 23, 12~15(1996).
- 3) 大谷文章, 表面, 33, 435~445(1995).
- 4) 竹内浩士, NIREニュース, 8, 1~6(1995).
- 5) 平成8年版環境白書-各論-, 環境庁編, 大蔵省印刷局(1996)pp. 25~28.
- 6) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也, 光クリーン革命, シーエムシー(1997)pp. 74~76.