

氏名	まつもと ひろみち 松本博道
授与学位	博士(学術)
学位記番号	学術(環)博第75号
学位授与年月日	平成19年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科(博士課程) 環境科学専攻
学位論文題目	ストラティファイド CdS 光触媒を用いた 硫化水素処理システムに関する研究
指導教員	東北大学教授 田路 和幸
論文審査委員	主査 東北大学教授 田路 和幸 東北大学教授 バラチャンドラン・ジャヤデワン 東北大学教授 村松 淳司 (多元物質科学研究所) 東北大学講師 高橋 英志

論文内容要旨

本研究はストラティファイド CdS 光触媒を用いた硫化水素処理システムの構築を目的として行ったものである。硫化水素は製油所、地熱発電所、下水処理場、ごみ処理場、酪農場等において発生しているガスであり、その発生量や濃度は発生源によって大小様々である。この硫化水素ガスは人体に有害であり、発生源において適切に無害化処理する必要がある。

現在、硫化水素の発生源では多くのエネルギーと労力をかけてガス処理が行われており、より少ないエネルギーで容易に硫化水素を処理できるプロセスが望まれている。一般的に行われている処理方法は、硫化水素を酸化する事で水と硫黄を生成させ無害化している。もし、硫化水素を効率的に分解することが可能であれば、単に無害化するだけでなく、副生成物として硫黄の他に水素を得ることができる。生成された水素はエネルギーとして利用することができ、これまでエネルギーを使い処理されてきた有害物から水素エネルギーを作り出すことが可能となる。また、少ないエネルギーで硫化水素の分解ができるシステムが構築出来れば、従来にない画期的な処理プロセスとなり、環境問題、エネルギー問題の解決に貢献できると考えられる。

硫化水素の分解手段として、自然にある太陽光を利用し硫化水素を分解できれば、従来法よりも少ないエネルギーで処理が可能となり、分解による処理システムが実現する可能性は一層高くなると考えられる。そこで本研究では太陽光を利用できる光触媒を硫化水素の分解手段として用いることで、硫化水素処理システムの構築が可能であるか検討を行った。光触媒はアルカリ溶液中の硫化水素を高い効率で分解できるストラティファイド CdS 光触媒粒子を用いた。

本論文は全五章より構成されている。

第一章は緒論であり、本研究の目的と意義に関して述べている。

第二章では硫化水素が溶解した硫化アルカリ溶液中で高い活性を示すストラティファイド CdS 光触

媒の量産化について検討を行い、量産化方法の指針を示した。また、硫化アルカリ溶液中での安定性、効率的な使用方法について検討を行い、調製した光触媒が処理システムに利用可能な光触媒であるか考察を行った。

第三章では第二章で調製されたストラティファイド CdS 光触媒の固定化について検討を行い、固定化方法の指針を示した。また、固定化した光触媒が処理システムで利用可能なか考察を行った。

第四章では硫化水素の発生源より排出される硫化水素処理を想定したシステム化検討を行い、光触媒と他の単位操作を組み合わせる事で硫化水素処理システムの構築が可能か検討を行い、その有効性について考察を行った。

第五章は結論であり、結果のまとめとした

第二章では、ストラティファイド CdS 光触媒を硫化水素処理システムで利用する事を考え、過去の光触媒の調製方法を基に調製条件を最適化し、量産化方法の検討を行った。また、大量合成によって得られた光触媒粒子の硫化アルカリ溶液中での安定性について評価を行い、実使用に耐えうる材料であるか評価を行うと共に、効率的な使用方法について検討を行い、ストラティファイド CdS 光触媒が硫化水素処理システムに利用可能であるか評価を行った。

ストラティファイド CdS 光触媒の量産化方法の検討の結果、次の 2 つの調製条件を最適化することで硫化水素の分解反応に対し高い反応活性を示す光触媒粒子を得る事が可能であった。

- ・ Cd(OH)₂ の硫化条件は、Cd(OH)₂ の硫化は瞬時に起こる為、Cd(OH)₂ 調製時に攪拌速度を早くするか Cd(OH)₂ の調製後十分に攪拌を行い、粒子を分散させた条件で硫化することで中空構造を持つストラティファイド粒子を得ることが出来る。
- ・ 光触媒に担持させる Pt の量には最適値があり、適量値以上の Pt を担持しても反応活性には効果がない。担持量は反応活性と調製コストに大きく影響する事から Pt の光電着条件を最適化し、CdS 上に最適量の Pt を担持させる必要がある。

検討の結果、反応槽を大きくし、反応溶液量を比例的に増加させ上記の条件を最適化することで、調製量の増加が可能である事が解った。一回あたりの調製量を従来の 0.16g から 5g まで増加させることに成功した。同条件で合計 10 回の調製を行った結果、水素発生量はほぼ同一の値を示し、調製の再現性も確認できた。

硫化アルカリ液の最適濃度条件については反応溶液濃度を 0.01~0.1M として水素発生量を測定した結果、硫化水素イオン濃度が 0.075~0.1M の範囲では高く安定した水素発生量が得られ、0.075M 未満では徐々に水素発生量が低下する結果となった。硫化水素イオン濃度 0.075~0.1M が最適濃度範囲と考えられ、光触媒に対し十分反応物がある状態であったと考えられる。処理システムの運転を考える場合は硫化水素イオン濃度が最適範囲内になるよう濃度管理を行うことで水素発生量を高く安定した状態で運転可能であると考えられた。

光触媒の安定性評価については、光触媒は常時液中に浸した状態で、6h の光照射・18h 以上の未照射の状態を合計 272h 繰り返す断続光照射実験を行った。その結果、最適濃度範囲内では安定した水素発生量が得られた。また、最適濃度範囲外では水素発生量が徐々に低下したが、反応溶液濃度を 0.1M

に再調製し水素発生量を測定した結果、測定開始時の水素発生量とほぼ一致した。この結果から測定範囲内では光触媒の劣化はなく、反応溶液中の安定性が十分ある事が解った。

以上の結果から量産化が容易に可能である事、反応溶液中での安定性がある事から、ストラティファイド CdS 光触媒粒子は硫化水素処理システムに十分適用可能な材料であると考えられた。

第三章では第二章で調製されたストラティファイド CdS 光触媒の固定化について検討を行った。粉体状態での使用を考えた場合、流路中に光触媒粒子を置いては、光触媒粒子が流路中に流れてしまい、光触媒反応を起こさせるのが困難となる。システム化を行うには、光触媒粒子を反応容器中に留めておく手段が必要となる。そこで光触媒粒子を固定化する方法を検討すると共に、固定化した光触媒膜の反応活性、安定性について評価を行った。

固定化の方法は、ストラティファイド CdS 光触媒粒子を絶縁性のバインダーである塩素化ポリエチレンを含む溶媒中に分散させ、コーティング液を調製後、ドクターブレード法により基板上に塗布することで光触媒膜を得た。

光触媒膜を含む光触媒反応セルを作製し、セル内に硫化アルカリ溶液を流通させ、光照射することにより硫化水素を分解し水素発生させることが可能であった。バインダー中の光触媒粒子の比率が大きいほど高い水素発生量が得られ、光触媒粒子の配合比を 91%とした場合、膜の剥離がない、高活性な光触媒膜を得ることが出来た。

光触媒粉と光触媒膜の面積あたりの水素発生量を比較した結果、照射強度を $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ と同条件にした場合、光触媒粉の水素発生量は 1m^2 あたりの水素発生量に換算して $4.5\text{L}/\text{h}$ であったのに対し、光触媒膜では 1m^2 あたり $2.4\text{L}/\text{h}$ の水素発生量であった。照射量は同一である事、硫化水素イオンの分解反応は粉体状態と同様に進んでいる事を考えると、光照射量あたりに反応に関与している光触媒量の違いが水素発生量に影響したと考えられた。反応溶液と接する面積を出来るだけ多くすることで、水素発生量を粉体状態に近づけることが可能と考えられた。

以上の事からストラティファイド CdS 光触媒を膜化した状態でも十分に硫化水素を分解できる事、反応溶液中の安定性も十分ある事から、硫化水素処理システムに十分適用可能と考えられた。

第四章では硫化水素の発生源より排出される硫化水素処理を想定したシステム化検討を行い、光触媒反応セルと他の単位操作を組み合わせる事で硫化水素処理システムの構築が可能か検討を行い、その有効性について考察を行った。

処理対象は下水処理場の消化工程で発生する消化ガス中の硫化水素処理とした。消化ガス中には硫化水素ガスの他に多量の二酸化炭素とメタンガスが含まれる。

消化ガスを直接アルカリ溶液と気液接触させ硫化アルカリ溶液を調製しようとした場合、ガス中に含まれる二酸化炭素によりアルカリが多量に消費してしまう。そこで、前段の処理として、混合ガス中の硫化水素を分離・回収する手段が必要となる。分離・回収の手段として二酸化炭素を直接反応が起こらない 3 級アミンであるメチルジエタノールアミン水溶液をガス分離液として用いた。

メチルジエタノールアミン水溶液に模擬消化ガスとして硫化水素と二酸化炭素を含むガスを供給し、

硫化水素を吸収させ錯塩とし、硫化水素が吸収したアミン溶液を加熱し錯塩を分解させることで、硫化水素を回収した。その結果、ガス中に含まれる二酸化炭素を最大 97%除去することができ、分離の効果を確認することが出来た。

また、得られた分離後のガスを NaOH 溶液に吸収させることでストラティブアイド CdS 光触媒の反応活性が一番高くなる 0.1M 硫化アルカリ溶液を調製する事が可能であった。

ガス分離試験結果、分離後ガスの吸収試験結果、光触媒反応セルによる硫化水素の分解試験結果を元に、下水処理場の消化ガス中の硫化水素処理を想定した試算を行った。

従来法である酸化鉄脱硫剤使用時の処理方法と消費材の使用量で比較を行った結果、光触媒による処理システムを使用することで、光触媒、アミン溶液の劣化が無いとした場合、約 1/9 のコストで処理可能と試算され、硫化水素の処理システムとしては十分メリットが得られる事が示された。

以上の検討結果より光触媒を用いた硫化水素処理システムの優位性が示され、図 1 に示すような処理工程により、硫化水素処理システムとして十分成立すると結論付けられた。

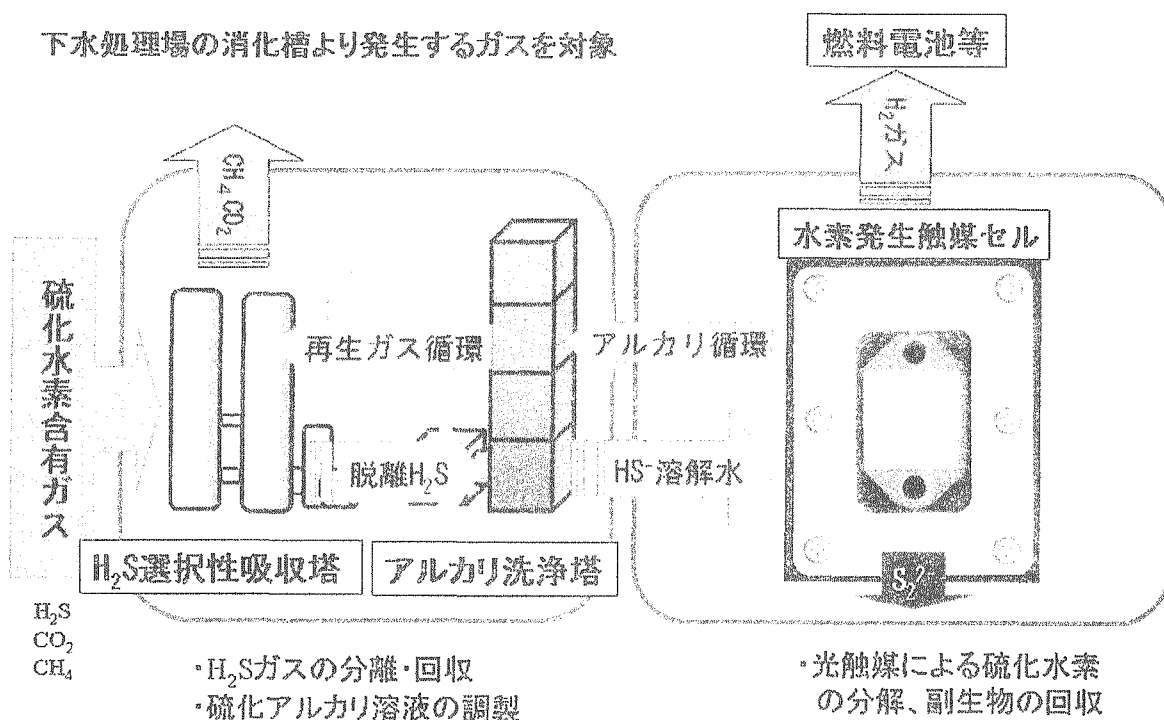


図 1 硫化水素処理システム概要

論文審査結果の要旨

本研究は、ストラティファイド CdS 光触媒を用いた硫化水素処理システムの構築を最終目的としている。硫化水素ガスは製油所や地熱発電所、下水処理場等で発生しているガスで、発生源においてエネルギーと労力をかけている。本論文は、この硫化水素を効率的に分解処理し、副生成物として硫黄の他に水素を得ることができるシステムを構築するための幾つかの要素研究を行なっている。

本論文は、全五章で構成されている。

第一章は、緒論であり、本研究の目的と意義に関して述べている。

第二章では、硫化水素が溶解した硫化アルカリ溶液中で高い活性を示すストラティファイド CdS 光触媒の量産化について検討を行い、量産化方法の指針を示した。硫化水素処理システムを用い、大量に発生する硫化水素ガスを処理するには、多くの光触媒が必要となり、光触媒を容易に大量合成できる技術が必要となる。また、硫化アルカリ溶液中での安定性、効率的な使用方法について検討を行い、調製した光触媒が処理システムに利用可能な光触媒であるか考察を行った。その結果、硫化水素の分解反応に対し高い反応活性を示すストラティファイド CdS 光触媒の量産化の最適条件を見出した。また、処理システムの運転を考える場合は硫化水素イオン濃度を常時 0.075~0.1M 程度になるよう濃度管理を行うことで水素発生量を高く安定した状態に保つことが可能であることがわかった。

第三章では、第二章で調製されたストラティファイド CdS 光触媒の固定化について検討を行い、固定化方法の指針を示した。また、固定化した光触媒がシステムで利用可能か考察を行った。ストラティファイド CdS 光触媒粒子を塩素化ポリエチレンバインダーを含む溶媒中に分散させ、コーティング液を調製後、ドクターブレード法により光触媒膜を調製することで、アルカリ溶液中の硫化水素の分解が可能な光触媒膜を得ることが出来た。また、バインダー中の光触媒粒子の比率が大きいほど高い水素発生量が得られ、光触媒粒子の配合比を 91%とした場合、剥離が起こらない膜となり、高活性であった。ストラティファイド CdS 光触媒を膜化した状態でも十分に硫化水素を分解できる事、反応溶液中の安定性も十分ある事から、硫化水素処理システムに十分適用可能であることを示した。

第四章では、硫化水素の発生源より排出される硫化水素処理を想定したシステム化検討を行い、光触媒と他の単位操作を組み合わせる事で硫化水素処理システムの構築が可能か検討を行い、その有効性について考察を行った。処理対象として下水処理場の消化工程で発生する消化ガス中の硫化水素処理を考えている。実験では、3級アミンであるメチルジエタノールアミン水溶液に模擬消化ガスとして硫化水素と二酸化炭素を含むガスを供給し、硫化水素を吸収させ、硫化水素が吸収したアミン溶液を加熱することで、ガス中に含まれる二酸化炭素を最大 97%除去することができ、分離の効果を確認することが出来た。また、ガス分離試験結果、分離後ガスの吸収試験結果、光触媒反応セルによる硫化水素の分解試験結果を元に、下水処理場の消化ガス中の硫化水素処理を想定した試算を行った。従来法である酸化鉄脱硫剤使用時の処理方法と消費材の使用量で比較を行った結果、光触媒による処理システムを使用することで、約 1/9 のコストで処理可能と試算され、硫化水素の処理システムとしては十分メリットが得られる事が示された。以上の検討から光触媒を用いた硫化水素処理システムの優位性が示され、本システムは十分成立することが示されている。

第五章は、各章を要約して結論としている。

上記のように、本論文は、硫化水素の処理法に関する新しい提案を行なっており、環境科学の発展に大きく寄与するものと考えられる。よって、本論文は、博士(学術)の学位論文として合格と認める。