

酸化チタンフィルム利用による畜産臭気の軽減

(1) 酸化チタンフィルムによる堆肥化発酵過程で発生する臭気の消臭効果に関する基礎的調査

梅本栄一・田邊 眞・浅見貴恵

Deodorization of Livestock Odor by TiO_2 coated Plastic Film

(1) Fundamental investigation about deodorization effect of Waste Gas from animal Waste Composting process with titanium oxide film

Eiichi UMEMOTO, Makoto TANABE and Takae ASAMI

最近注目されている酸化チタンの脱臭効果を家畜ふんの堆肥化発酵過程で発生する高濃度臭気の脱臭に応用するため基礎的な調査を行った。

堆肥化発酵ハウス被服フィルムの内面に脱臭資材として酸化チタンを塗布し、透過紫外線を利用した脱臭を図るため、まず市販樹脂フィルム素材の紫外線透過性を調査した。厚さ $100\mu m$ のビニールやPETフィルムでは80%程度の透過率があり、利用可能であった。これに酸化チタン剤を2重に刷毛塗りしたところ、酸化チタン層での紫外線吸収率は48%であった。

このフィルムによるアンモニアの分解力を調査するため、70ℓのプラスチック箱に3000ppmのアンモニアガスを酸化チタン塗布フィルムで密封し、平均 $0.38mw/cm^2 \cdot 秒$ の紫外線をブラックライトで照射したところ、20時間で完全に分解した。畜産臭気で問題となる有機酸としての酢酸ガスの分解性は、200ppmが4時間でほぼ0ppmに分解され、酸化チタンによる畜産臭気の脱臭効果が期待された。

酸化チタンを塗布した模型ハウスに牛ふん堆肥を入れて脱臭効果を調査したところ、アンモニアや硫化メチルで効果はあったが、官能検査では酸化チタンの効果は見られず、酸化や還元作用による化合物の化学臭がかえって高い臭気濃度を示した。

キーワード：酸化チタン、牛ふん、堆肥、アンモニア、脱臭、官能検査

畜産臭気のうち家畜ふんの堆肥化発酵過程で発生する臭気はアンモニアを主体とした高濃度臭気で、都市周辺の処理施設では何らかの脱臭施設を必要となっている。しかし農家で受け入れられる低コストで効果的な処理施設は開発されていない。そこで最近、環境保全や衛生面で注目されている酸化チタン^{1) 2)}の光触媒効果を利用した脱臭機能^{3) 4) 5) 6)}の畜産への応用可能性について、基礎的な臭気分解効果を5段階の試験で検討した。

(試験1) 消臭型家畜ふん発酵乾燥ハウス開発のための酸化チタン塗布用フィルムの紫外線透過性および酸化チタンの紫外線吸収(利用性)

率に関する調査

目的

家畜ふんの発酵乾燥ハウスで多く利用されているフィルム素材はビニールやPETフィルムであるが、安全性やコストの面から長期間の使用に耐えるなどの一般的な条件の他、フィルム内面に酸化チタンを塗布し紫外線を利用して臭気を分解させるためには 1) 紫外線透過性が良いこと 2) 酸化チタン塗布、ハウスへの張り付け加工の取り扱いが容易であること 3) 酸化チタン面が強固にフィルム面に固着し、臭い分解効果が持続すること等が考えられる。そこでフィルムの紫外線透過性や市販されている低温硬化型の酸化チタン剤(ビストレタ-300C;日

本曹達製) を塗布しその効果を検討した。

材料及び調査方法

表1に示す、市販されている透明樹脂製波板(ニット・ボウ ガラス強化ポリエステル波板)やPETフィルム(帝人PET50~125μmの5種類)、農業用塩化ビニールフィルム(2種類)についての紫外線透過性を調査した。紫外線照射は東芝ブラックトによりを行い、360nmに最大感度を持つ紫外線測定器(ULTRA-VIOLET社)を用いて透過紫外線強度を測定した。市販酸化チタンコーティングフィルム(2種類)と低温硬化型の酸化チタ

ン剤(ピストレータ-300C:日本曹達製)を塗布した試作フィルムの紫外線透過性を調査し、酸化チタン膜面での紫外線吸収率を紫外線透過強度から推定した。

結果

フィルム類の紫外線透過性は表1に示すようにフィルムの種類により異なるが、厚手のポリエステル波板以外の透明樹脂フィルム類は、ほぼ80%程度の紫外線透過率であった。

表1 市販樹脂フィルムの紫外線透過率

フィルム名称	紫外線透過率 (%)
ニット・ボウ ガラス強化ポリエステル波板	3.3
帝人PET50μm HPE	85.0
100" HSL	75.2
125" HSL	73.8
100" M518	85.0
125" M518	81.5
農業用無滴処理PET(ムネクス-ハ-ソ-ラー)	78.6
タフニール タフニック農ビ JIS883011	79.0

表2 各種フィルムに低温硬化型酸化チタン剤を塗布したものと市販酸化チタン塗布フィルムの紫外線透過性

名称	剤	紫外線透過率		紫外線吸収率
		フィルム自体	酸化チタン塗布後	
HPE50(帝人)	2回塗り	① 85%	② 37%	48% (①-②)
"	1回"	85	59.3	26
PETス-ハ-ソ-ラー(三菱)	1回"	78.6	55.5	23
紫外線透過型塩ビ	1回"	79	59.3	20
高透明(日本曹達)	塗布済み	90.1	78.6	6
抗菌フィルム(〃)	"	87.7	75	10
試作消臭型(〃)	"	85	73.4	11.6

樹脂フィルムに低温硬化型の市販酸化チタン塗布剤(日本曹達ピストレータ-300C)を1回または2回重ね塗りした場合と、市販酸化チタン塗布フィルムの紫外線透過率を比較したところを表2の結果となった。

市販の酸化チタン塗布フィルム(日本曹達製)は透明度を出すために酸化チタンの塗布量は少なく酸化チタン面の紫外線吸収率(利用率)は10%程度で紫外線の多くは利用できず透過した。

PETと塩化ビニールフィルムに酸化チタン剤を刷毛塗りし試作したフィルムでは、1回塗りで20%~26%の紫外線が吸収され、2回塗

りでは48%が吸収され膜厚により吸収率が高まった。試作の酸化チタンコートフィルムは酸化チタンの白色粉末の刷毛塗り後が残りに、2回塗りのフィルムでは磨りガラス状で不透明となった。酸化チタンの塗布作業と取り扱い上ビニールフィルムは柔らかく、80℃で硬化する際には柔らか過ぎて取り扱いが悪く、酸化チタン担持フィルムとしては不都合であった。酸化チタンの付着性、塗布、乾燥の作業性では、PETフィルムが優れていた。

(試験2) 酸化チタン塗布厚さとアンモニアガスの分解効果

目的

酸化チタン膜厚の異なる酸化チタンコートフィルムにアンモニアガス分解効果を比較した。

材料及び方法

写真1・2に示す70ℓのポリプロピレン製樹脂箱上面に酸化チタン塗布フィルムを張り密閉した。箱内のアンモニアガス濃度を調整して、上部にブラックライト15wを設置し、フィルム面の平均紫外線強度を0.38mw/cm²・秒に調整し、経時的にアンモニアガス濃度を北川式検知管により測定した。



写真1

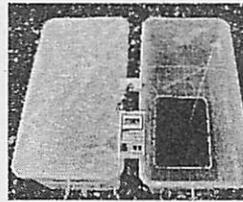


写真2

70ℓプラスチック容器上面に酸化チタン塗布フィルムを設置

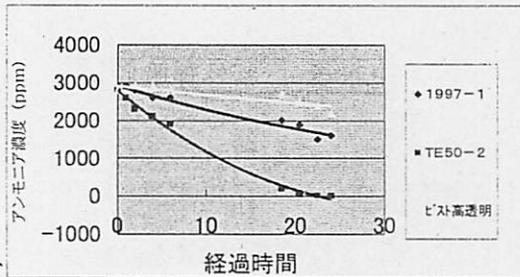


図1 酸化チタン膜厚によるアンモニアの分解効果

(凡例説明)

1997-1: 試作PET酸化チタン1回塗り
 TE50-2: 帝人PETフィルム50μm厚に低温硬化型酸化チタン剤(ビストレタ-300c)を接着保護層塗布後、酸化チタン層を2回塗り
 ビスト高透明: 日本曹達試作高透明フィルム

結果

アンモニア分解効果は図1に示すように、酸化チタン膜2回塗りが高く、ついで日本曹達で試作された消臭型の酸化チタン塗布フィルム、ついで高透明型の酸化チタン膜の一番薄いもの

であり、アンモニアガスの分解はチタン膜厚が厚いものが有効であった。

20時間内に分解されたアンモニア量とこの間に酸化チタン膜が吸収した紫外線量の関係は図2に示すように直線関係となり、酸化チタンが吸収利用した紫外線エネルギー量とアンモニア分解量とは正比例した。

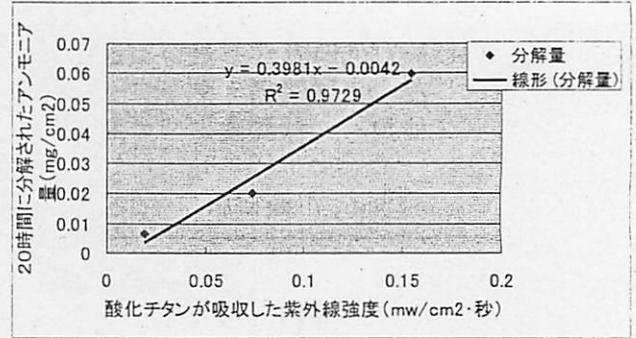


図2 酸化チタンによる吸収紫外線量とアンモニアガスの分解量の関係

この実験値から、50μmのPETフィルムに酸化チタンを2回塗りし、日中の平均的な太陽光の紫外線強度1mw/cm²・秒が照射された場合、1時間、1m²当たりのアンモニア分解量は79mgと推計された。

(試験3) 牛ふんの発酵乾燥過程で発生する主な臭気成分の酸化チタンフィルムによる分解能力について。

(1) 低濃度アンモニア、酢酸の酸化チタンによる分解効果

目的

牛ふんの発酵乾燥過程で発生する主な悪臭成分はアンモニアとプロピオン酸等の低級脂肪酸である。そこで、アンモニアと低級脂肪酸臭気の酸化チタンによる分解効果を確認した。悪臭成分として取り扱いやすいアンモニアと酢酸を用い、酸化チタンによる分解効果を確認した。

材料及び方法

写真1の箱内にアンモニアと酢酸のそれぞれの濃度アンモニア水と酢酸を用い、200ppmに調整し、15wのブラックライトを照射し、フィルム面の平均紫外線量を0.38mw/cm²・秒に調整し、経時的にアンモニアガスと酢酸の濃度を北川式検知管により測定した。

結果

アンモニアと酢酸の濃度減少は図3、図4に示すようにほぼ同様の減少曲線を示した。

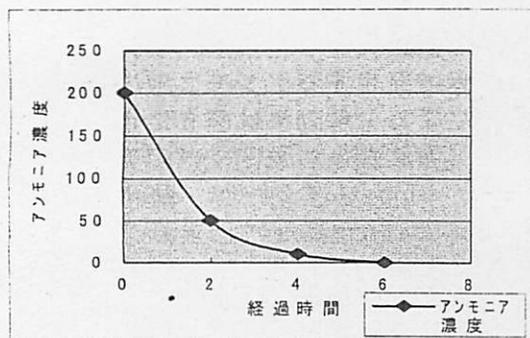


図3 酸化チタンによるアンモニアの分解効果

アンモニア (図3)、酢酸 (図4) とも臭気の濃度が50ppmを下回る低濃度では、分解に時間がかかることから、低濃度域では臭気物質と酸化チタン膜との接触を増やす等の工夫が脱臭効率を上げるものと考えられた。

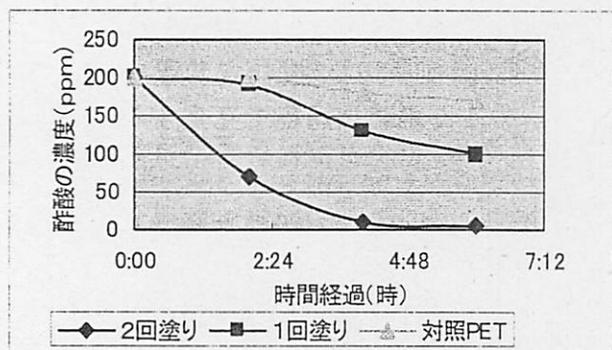


図4 酸化チタンによる酢酸の分解効果
(紫外線強度0.38mw/cm²・秒)

図1で示したアンモニアのと同様に、図4の酢酸の分解は酸化チタン膜の厚い方が分解効果が大きかった。

(試験4) 模型酸化チタンフィルムハウスによるアンモニア分解効果

目的

家畜ふんの発酵乾燥施設により近い模型ハウス (写真3) を使い野外での太陽光利用による悪臭成分の酸化チタンによる分解効果を検討した。

材料及び方法

100μmのPETフィルム内面に酸化チタンを塗布した試作フィルムを写真3の、模型ハウス (水平面積0.7m² 内容積 0.25m³) に張り、野外で太陽光に含まれる紫外線を利用してアンモニアの分解効果を検討した。

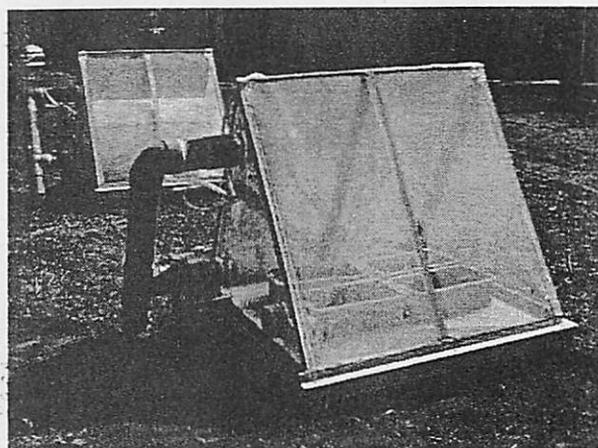


写真3 酸化チタン塗布模型堆肥化ハウス

堆肥化ハウス内のアンモニアの初期濃度を2500ppmに調整し、酸化チタンを塗布しない対象区と、酸化チタン塗布フィルムを張った模型堆肥化ハウスで比較した。日照条件として太陽光のない室内、曇りの日、晴れた日の7時間のハウス内アンモニア濃度の変化を測定した。

結果

酸化チタンのアンモニア分解効果は図5に示すように、酸化チタンを塗布しなかった対象区はアンモニアがほとんど分解されなかったが、酸化チタンを2重塗布したTiO₂の区は室内でもわずかにアンモニアは分解され、2月の曇りの条件下でも、7時間で初期アンモニア濃度2500ppmが1000ppmに低減された。

冬の日中7時間の日照で、この模型ハウス

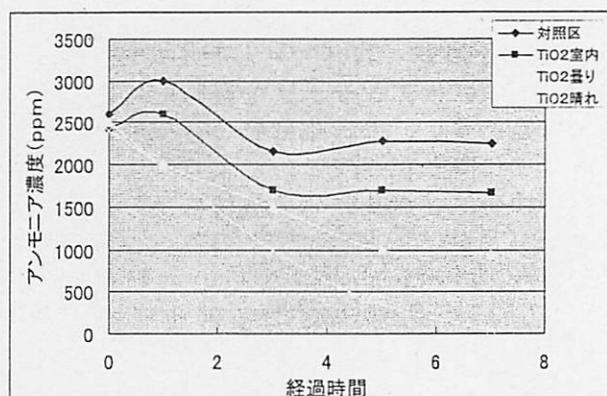


図5 酸化チタン模型ハウスの光条件によるアンモニアガスの分解効果

のアンモニア濃度2500ppm (アンモニア量として470mg) が0ppmまで分解された。このことから、酸化チタンハウスの冬の条件での1日、1m²当たりの分解能力は約670mgと推計され、太陽光を利用した酸化チタンのアンモニア分解能力は畜産臭気消臭に応用出来るものと考えられた。

(試験5) 模型酸化チタンフィルムハウスによる牛ふん堆肥化発酵乾燥ハウスの消臭効果

目的

(試験4) で用いた酸化チタン模型ハウスのアンモニアガス単体の分解効果が十分実用化出来る水準であることを確認したので、牛ふん発酵過程で発生する各種臭気や水蒸気の影響による臭気成分の分解状況を調査した。

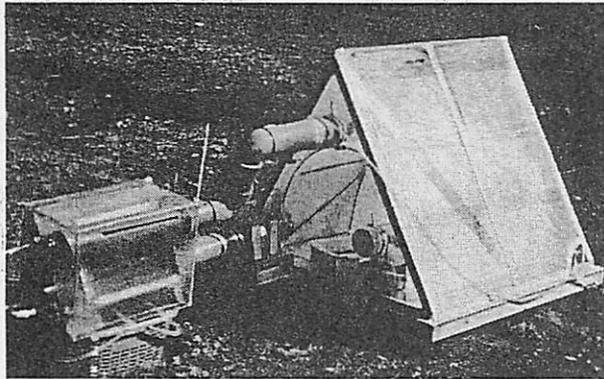


写真4 除湿器付き模型酸化チタンハウス

材料及び方法

写真4に示す模型ハウスを用い(内容積0.25 m³、水平面積0.7m²チタン膜表面積1.7m²、さらに内部にチタン膜をドーム状に設置し(0.7 m²)で接触面積を拡大した。ふんから発生する水蒸気はハウスに連結した除湿器で除去した。臭気発生源である牛ふんは発酵促進されるように水分調整(約60%)したものを4kgハウス内に入れ、アンモニアを経時的に検知管で測定すると共に、硫黄化合物、有機酸についてはガスクロマトグラフィーにより、また、臭気の官能検査は3点比較匂い袋法により行った。

表3 牛ふんの堆肥化発酵乾燥時に発生する臭気の官能検査による酸化チタン模型ハウスの消臭効果

検査日	臭気指数		臭気濃度	
	酸化チタン区	対象区	酸化チタン区	対象区
3月3日	16.1	16.1	39.8	39.8
3月13日	14.8	10.0	30.2	10.0
3月15日	20.0	14.8	100.0	30.2
平均	17.0	13.6	56.7	26.7

結果

3月15日に実施した模型ハウスによる牛ふん発酵過程で発生するアンモニアの酸化チタンフィルムによる分解効果は図6に示した。酸化チタンを塗布しない対象区ではアンモニアの日最高濃度が40ppmを越えたが、酸化チタン区では最大濃度が10ppm程度に止まり、3月の低温時には十分な消臭効果があると考えられた。

臭気の分解効果を3点比較匂い袋法により官

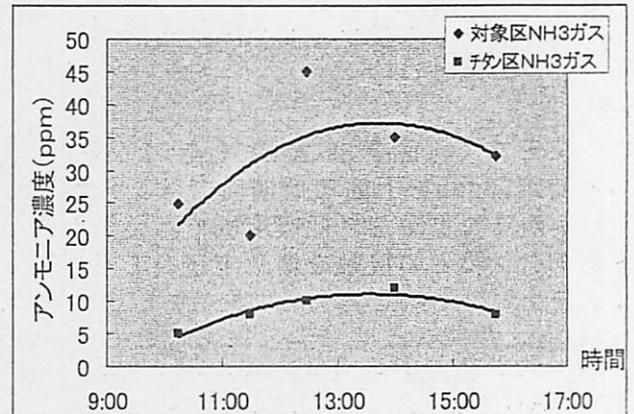


図6 牛ふん堆肥化過程で発生するアンモニアの酸化チタンによる消臭効果

能調査を臭気濃度の高くなる午後に採材し行ったところ表3の結果となった。

臭気を感じできる最大希釈濃度でしめされる臭気濃度は両区とも同等か、酸化チタン区の方が強い濃度を示し、酸化チタンによる消臭効果は官能調査では認められなかった。

この酸化チタン区は独特の酸化物によると思われる化学臭がし、不快臭(悪臭)ではないが、官能調査では臭いの質に関わりなく臭気を感じられるかどうかの判定であるため、酸化チタン区の方が強い臭気と感じられる結果となった。

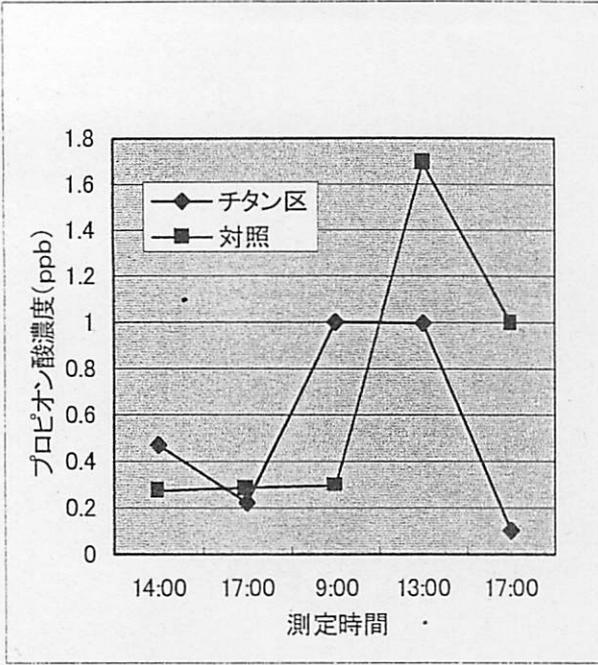


図7 牛ふん堆肥化過程で発生するプロピオン酸の酸化チタンによる消臭効果

アンモニア以外の臭気成分の酸化チタンによる分解効果は図7・8に示すように紫外線の強い午後には、硫化物では約5分の1に減少しているのに対し、プロピオン酸では顕著な分解効果が見られなかった。上記試験3ではアンモニア、酢酸とも同じパターンで分解されていることから、酸化チタンによるppbオーダーの低い

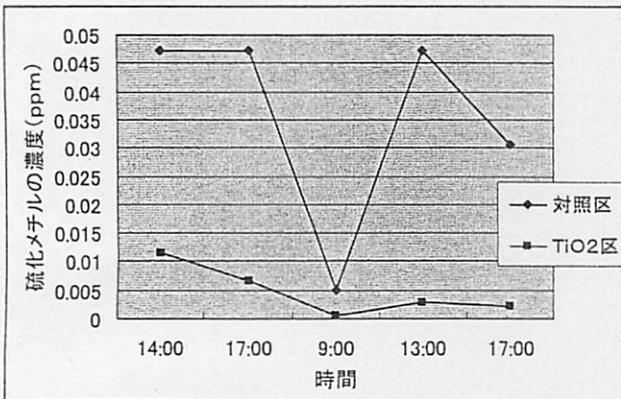


図8 牛ふんの堆肥化過程で発生する硫化メチルの酸化チタンによる消臭効果

濃度の臭気成分の分解がどのように行われるかを検討し、有効接触分解方法を考案する必要がある。つぎに酸化チタンの分解能力の限界を見極めるため、模型ハウス内に300wのランプを設置し、堆肥とハウスの温度を上げ、アンモニアの発生量を増やした。

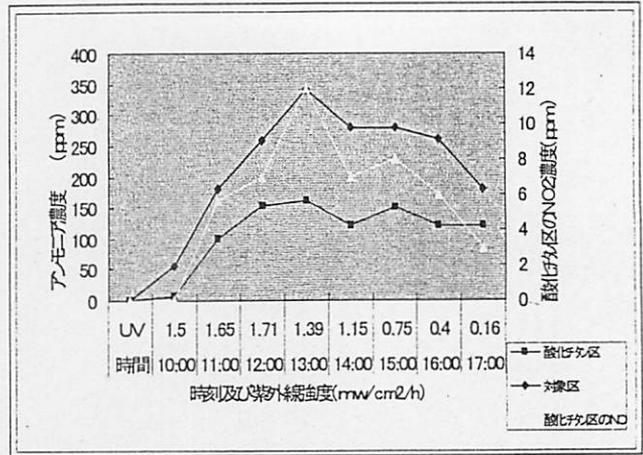


図9 牛ふん堆肥の発酵過程で発生するアンモニアの酸化チタンによる消臭効果とNO₂の発生状況

アンモニアの高濃度での酸化チタンの分解効果を検討したところ、図9の結果を得た。

対象区の最大濃度340ppmに対し酸化チタン区は160ppmに止まった。結露水として捕集されたアンモニアは酸化チタン区555mg (992ppm (結露水のアンモニア濃度) × 560g (捕集された結露水量))、対象区は522mg (846ppm × 617g) で大差はなかった。模型ハウス内にアンモニアガスとして残ったアンモニア量は酸化チタン区23mg、対象区は35mgであった。

対象区の発生アンモニア量を結露水に含まれるアンモニアと模型ハウス内に残留したアンモニア量の比率で示すと、522:35で93.7%は結露水に除去された。酸化チタン区でも同様に555:23で96.0%とアンモニアのほとんどが結露水として除去された。

1日の処理でハウス内に残留したアンモニア量(酸化チタン区)は次のように

$$578\text{mg} - \left(\begin{array}{l} 23\text{mg} \\ \text{(模型ハウスに残ったアンモニア)} \\ 555\text{mg} \\ \text{(結露水中のアンモニア)} \end{array} \right)$$

酸化チタン区578mg、同様に対照区557mgでこの差から酸化チタンによる分解効果を算出しようと考えたが、チタン区の残留量が多く、また、供試した牛ふんからのアンモニア発生量が全く同量とは考えられないことから、正確な酸化チタンによる分解量を求めるには、厳密な窒素の動態を解析する必要がある。

アンモニアの酸化チタンによる酸化分解過程で発生する亜硝酸ガス(NO₂)は図9示すように、アンモニア発生量の30分の1程度、発生することが観察された。アンモニアは酸化チタン

の酸化分解作用によりアンモニア→NO₂→NO₃の順に酸化されるものと考えられ、アンモニアの発生量に伴いNO₃濃度は変化した。

捕集されたアンモニアのほとんどは結露水として除去されることから、ハウス内のアンモニア除去には結露水による効果的な除去方法の考案が求められる。

臭気発生量が最大となる夏期には、この模型ハウスによる3月の除去・消臭能力の調査（紫外線強度1.39mw/cm²・秒の紫外線）から、紫外線強度が約2倍となる夏期には分解量も2倍となり、2倍の脱臭効果が期待される。

牛ふんの堆肥化ハウスの晴天時の脱臭はアンモニアの水吸着と酸化チタンの分解効果が十分期待でき、牛ふん発酵乾燥ハウスに水吸着脱臭と酸化チタンフィルムを併用することで、十分実現性のある脱臭システムが出来るものと考えられる。

謝 辞

本研究は科学技術振興事業団の助成による地域結集共同研究に参加し、東京大学先端科学研究所 橋本和仁教授並びにKAST（神奈川科学技術アカデミー）にご指導をいただきましたことを記して感謝いたします。

文 献

- 1) 窪川裕・本多健一・斉藤泰和
光触媒 32 朝倉書房 1999
- 2) 藤島 昭・橋本和仁・渡辺俊也
光クリーン革命 5-56 シーエムシー
2000
- 3) 藤島 昭・橋本和仁・渡辺俊也
光クリーン革命 69-92 シーエムシー
2000
- 4) 藤島 昭・橋本和仁・渡辺俊也
光触媒のしくみ 36-61 日本実業出版社
2000
- 5) 渡辺俊也・橋本和仁 最近の光触媒技術
開発の動向-気相反応への応用を中心にして
臭いの研究 29-6 1998
- 6) 藤島 昭 酸化チタン光触媒による脱臭
臭気の研究 26-6 1995