

機関番号：12401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21710073

研究課題名(和文) 超音波と紫外光照射による反応活性霧の発生と空気浄化手法への応用

研究課題名(英文) Generation of reactive mist using ultrasonic atomization and UV irradiation and its application to an air purification technique

研究代表者

関口 和彦 (SEKIGUCHI KAZUHIKO)

埼玉大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：50312921

研究成果の概要(和文)：超音波ならびに短波長紫外(UV)光を用いて有効な反応場である反応活性霧を発生させ、その霧を用いた有機汚染ガスの分解実験を行った。超音波霧化により生成する粒子はマイクロオーダーの粒子であると報告されてきたが、走査型モビリティー粒径分析器の使用により、サブミクロン領域に主要な粒径ピークを持つことが確認された。また、難水溶性の有機汚染ガスであっても、水の表面に存在する OH ラジカルと効果的に反応し、UV 光と光触媒含有霧を用いることで高い除去率が得られることが示唆された。さらに、有機汚染ガス分解時には、水溶性の中間生成物がミスト中に取り込まれ、後段への二次発生の抑制に効果的に働くことも確認された。一方、光触媒を含まない過酸化水素と短波長 UV 光を用いた系においても霧表面に OH ラジカルが生成している可能性が示されたが、その量は少なく、有機汚染ガスの除去率は OH ラジカルの生成速度に依存した。

研究成果の概要(英文)：Reactive mist was generated using ultrasonication and short-wavelength UV irradiation, and it applied to degradation of volatile organic compound (VOC) gases. In general, it has been reported that ultrasonic mist has a micro-scale diameter. However, a submicron-scale mist was mainly confirmed in this study. High removal ratios of VOC gases were obtained using ultrasonic mist including TiO₂ photocatalyst and UV irradiation because their gases were effectively decomposed by OH radicals on the mist surface regardless of their hydrophobic properties. The decomposition products formed by degradation of VOC gases were captured into the mist and were not detected at the outlet of the reactor. On the other hand, it was thought that OH radicals were formed on the mist surface from hydrogen peroxide with UV irradiation even though TiO₂ was not used. However, their amount was a little, and the removal ratio of VOC gases depended on the formation ratio of OH radicals.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：超音波、紫外線(UV)、VOC ガス、超音波霧化、光触媒、過酸化水素、
反応活性種、粒径分布

1. 研究開始当初の背景

有機汚染ガスを除去することを目的とした現行の室内空気浄化技術には、化学フィルターを用いたものや光触媒を用いたものがあるが、これらの技術は汎用性が高い一方で、汚染物質の吸着飽和による再飛散や有害な分解生成物による二次被害が懸念されている。我々はこれまで、これら二次生成する分解生成物の多くが水溶性であることに着目し、エアワッシャー等の水噴霧技術を光触媒反応器の後段に併用し、二次生成物質の捕捉を考慮した新たな空気浄化手法を提案してきた。しかし、装置的に大型化してしまい、取り扱いが困難な場合も少なくなかった。

一方、超音波とは、20 kHz の可聴域を超える音波と定義されるものでさまざまな工業分野に応用されている。このうち、数 MHz の高周波超音波を用いると、 μm 程度の分散性の高いミストを少ないエネルギーで断続的に発生させることができるだけでなく、その小さい粒径から長時間気相中にミストを滞留させることも可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、新たな空気浄化手法として、気相液滴を用いた有機汚染ガスの化学処理について検討した。本手法は、高周波超音波で発生した霧の中に TiO_2 光触媒または過酸化水素を含有させ、紫外光照射により霧表面で反応活性種を生成させ、これにより有機汚染ガスを除去するものである。これにより、ガス分解だけでなく、分解時に生成する水溶性の中間生成物もミスト中に捕捉され、水相内で連続的に処理可能となる。本研究は、超音波霧化技術と光触媒や過酸化水素による AOP (advanced oxidation process) 技術を融合させることで、有機汚染ガスの分解反応と水溶性分解生成物の水による処理をコンパクトな一体型装置で同時に行おうとの新たな提案である。

3. 研究の方法

(1) 実験装置および霧の発生

本研究で用いた実験装置の概略図を図1に示す。実験装置は、実験ガス調製部、反応部、評価装置部から構成されている。実験ガス調製部では、汚染ガスの濃度およびガス流量について調整する。モデル汚染ガスは、物性の異なるものとして、疎水性の高いトルエン、スチレン、*p*-キシレン、水溶性の高いホルムアルデヒド、アセトアルデヒドを用い、トルエン、スチレン、*p*-キシレンは標準ガスを希釈、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドは、パラホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド溶液を 60°C に設定した恒温槽にて熱拡散法により発生させることによりそれぞれ

供給した。反応部は、紫外線(UV)ランプ (三共電気製、4 W) と超音波ユニット (本多電子製、2.4 MHz) を設置した反応器 (PYREX 製、*ca.* 2 L) から構成されている。UV ランプには、波長による除去率および無機化率を比較する目的で、BLB ランプ (主波長 365 nm、UV₃₆₅)、殺菌ランプ (主波長 254 nm、UV₂₅₄)、オゾンランプ (185 nm を約 3 % を含む主波長 254 nm、UV₂₅₄₊₁₈₅) をそれぞれ用いた。

(2) 分析方法

汚染ガスの除去率、無機化率は、時間毎に汚染ガス濃度を GC-FID (GC-7A、島津製作所製) にて、 CO 、 CO_2 濃度をメタナイザー付き GC-FID (GC-15A、島津製作所製) にてそれぞれを測定し、式(1)、(2)を用いて炭素換算量で算出した。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドについては、後段のインピンジャー (DNPH 溶液) 中に捕集した後に高速液体クロマトグラフにて濃度測定を行い、除去率を算出した。なお、いずれの実験においても、汚染ガス流量は 1.0 L/min とし、導入する汚染物質濃度は、精製空気にて 4 ppm に調製した。光触媒濃度は 1.0 g/L に固定し、反応器内の超純水 600 mL に粉末の TiO_2 光触媒 (日本アエロジル、P25) を添加・懸濁させて調製した。なお、実験中は、反応器を冷却することにより、内部温度を $25 \pm 5^\circ\text{C}$ に保った。

$$\text{除去率 (\%)} = \frac{\text{除去した汚染ガス量}}{\text{導入した汚染ガス量}} \times 100 \quad \dots(1)$$

$$\text{無機化率 (\%)} = \frac{\text{生成したCO,CO}_2\text{量}}{\text{除去した汚染ガス量}} \times 100 \quad \dots(2)$$

一方、UMP の粒径分布については、微小粒子 (サブミクロン以下) には走査型モビリティ粒径測定器 (SMPS、TSI 社製) を、粗大粒子 (ミクロンサイズ) にはレーザーパーティクルカウンター (LPC、TSI 社製) を用いて、個数濃度分布をそれぞれ測定した。

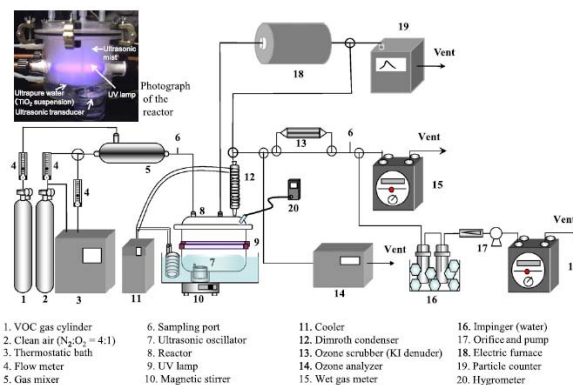
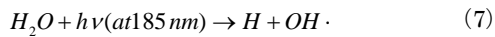
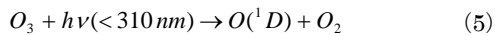
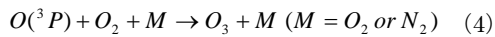
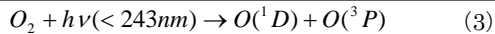


図1 実験装置の概略

4. 研究成果

(1) トルエンガス分解

図 2 に条件別のトルエンガスの除去率ならびに無機化率をそれぞれ示す。UV 光が短波長になるにつれて除去率および無機化率の向上が見られた。これは、主として光エネルギーによる光分解に起因するものと考えられる。さらにオゾンランプを用いた際に、式(3)-(7)の反応が見込めるため、光分解だけでなく、OH ラジカルや O₃ といった活性種が、トルエン分解を促進した可能性が示唆される。空気中の O₂ から O₃ を発生させない UV₂₅₄₊₁₈₅(N₂) と UV₂₅₄₊₁₈₅ を比較すると除去率は変わらないが、無機化率が減少している。この結果より除去率は、OH ラジカルとの反応が O₃ との反応よりも速いために OH ラジカルとの反応速度に依存し、O₃ は、無機化を促進させることが示唆された。



(2) 複数の有機汚染ガスに対する比較

有機汚染ガスの分解実験として、水/オクタノール分配係数 (Log K_{ow})、OH ラジカルおよび O₃ との反応速度の異なる 5 種類の有機汚染ガス (トルエン、*p*-キシレン、スチレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド) を用い、それぞれの分解実験を行った。各ガスの物性値を表 1 に、実験結果を図 3 にそれぞれ示す。

有機汚染物質の除去率は、UV ランプの波長影響を大きく受け、除去率は、光波長が短くなるにつれて向上した。これは、短波長の光が汚染ガスの吸収波長以下の光であるため、光による汚染ガスの直接光分解に主に起因しているものと推察される。

トルエンガスよりも疎水性の高い *p*-キシレンガス、スチレンガスの除去率は、トルエンガスよりも高い結果が得られた。さらに、Log K_{ow} がほぼ等しい *p*-キシレンガスとスチレンガスにおいては、スチレンガスの方が約 11% 高い除去率が得られた (UV₂₅₄ 照射条件下)。これより、本系は水である霧表面での反応であるが、疎水性の強弱よりも OH ラジカルとの反応速度にしたがって除去率が決定されることが示唆された。さらに、ホルムおよびアセトアルデヒドは、水溶性物質であるため、UMP に捕捉されることで、疎水性物質よりも高い除去率が得られた。

以上より、疎水性ガスの高い除去率と直接光分解のない UV₃₆₅ 条件での光触媒分解の結果を踏まえると、UMP 分解は、表面付近での TiO₂ との接触により除去が行われているものと推察できる。

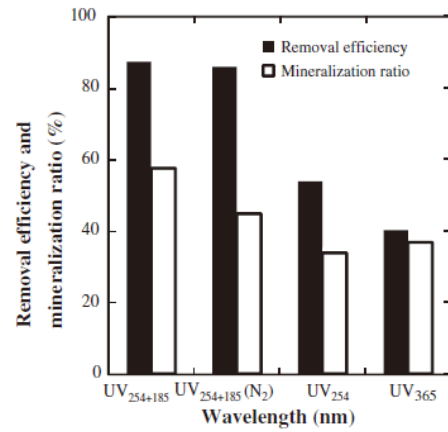


図 2 UV 波長別のトルエン除去率と無機化

表 1 Log K_{ow} および反応活性種との反応速度

Parameter	Toluene	Styrene	<i>p</i> -Xylene	Formaldehyde	Acetaldehyde
Log K _{ow}	2.7	3.2	3.2	0.35	0.43
k _{OH} · × 10 ⁻¹²	8.5	100	12	0.20	16
k _{O₃} × 10 ⁻¹⁹	0.12	170	0.0040	0.000021	0.060

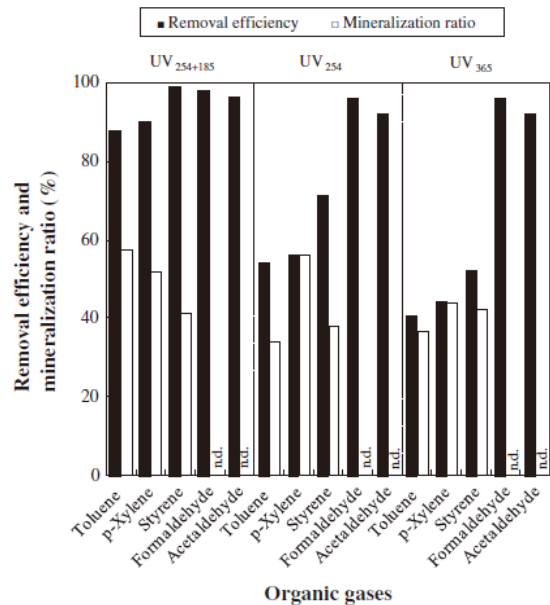


図 3 有機汚染ガス種別の除去率と無機化率

(3) UMP の粒径測定と分解プロセスの提案

UMP の粒子径を測定した結果を図 4 に示す。UMP with heating は、後段に 200°C の電気炉を設置し、そこを通過した後の粒径分布の結果である。

200°C に設定した電気炉の後段に粗大粒子は観測されなかったことから、粗大粒子は水分の多い粒子であると言える。また、ピーク粒子径は電気炉の有無に関わらず、ほぼ同じ領域であり、また、個数濃度が大きく減少していないことから、200~300 nm の粒子は TiO₂ 光触媒を多く含んだ粒子であると考えられ、有機汚染ガスの分解実験においては、この 200~300 nm 付近の UMP が主に反応に関与していた可能性が高い。これを踏まえ、

UMP による有機汚染ガスの分解プロセスを提案する。

本手法では、主として 200~300 nm 付近の UMP 表面に TiO₂ 光触媒が分散し、霧自体が触媒化していると考えられる。すなわち、この活性な霧により、疎水性の有機汚染ガスは表面で分解された後に分解生成物が霧内に捕捉される。一方で、親水性の有機汚染ガスは、霧表面または内部に効果的に捕捉され、その後効果的に酸化分解されていくものと考えられる。捕捉された有機物質は光触媒スラリー中へ回収、連続分解されることから、全体として有機汚染ガスの高効率除去が達成される。

(5) 光触媒を用いない反応活性霧による分解

TiO₂ といった核になる光触媒物質を含まない系として UV 照射下で過酸化水素を用いてトルエン分解を行った結果を図 5 に示す。

トルエンガスの分解は行われたがその除去率は低く、過酸化水素濃度を増加させても除去率の向上はみられなかった(約 30% の除去率で横ばい)。これより、UV₂₅₄ の照射により霧表面に過酸化水素から OH ラジカルが生成していたものと考えられるが、過酸化水素は水に可溶であるため、過酸化水素自体がうまく霧表面に存在できず、活性種生成が律速になっていた可能性が考えられる。実際、ランプ本数を 2 本に増やし光量を増加させた際には、除去率の向上が確認できた。

UMP は反応後に触媒の回収が必要となるため触媒を用いない反応活性霧の生成は重要となるが、いかにミスト表面付近で活性種を生成させるかが今後の課題と言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Sekiguchi, K., Noshiroya, D., Handa, M., Yamamoto, K., Sakamoto, K. and Namiki N. (2010). Degradation of organic gases using ultrasonic mist generated from TiO₂ suspension. Chemosphere, 81, 33-38. (査読有)
- ② 関口和彦, 能代谷大介, 山本圭介, 坂本和彦 (2010). 酸化チタン含有ミストを用いた VOC ガス分解処理プロセスの開発. エアロゾル研究, 24, 192-200. (査読有)

[学会発表] (計 5 件)

- ① 関口和彦, 半田美沙子, 坂本和彦, 並木則和 (2009). 反応活性種を付与した超音波霧による VOC ガスの処理, 化学工学学会 第 42 回秋季大会, 2010 年 9 月 8 日, 同志社大学 (京都)

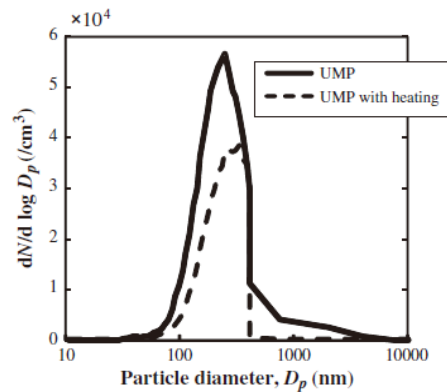


図 4 UMP の粒径分布

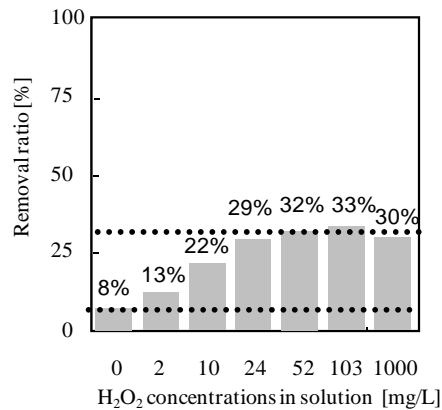


図 5 UMP の粒径分布

- ② 関口和彦, 半田美沙子, 坂本和彦 (2009). VOC 分解のための反応活性霧の生成に関する基礎的検討, 第 18 回ソノケミストリー討論会, 2009 年 10 月 24 日, 長岡技術科学大学 (長岡)
- ③ 並木則和, 関口和彦, 井川誠司 (2009). 超音波霧化法による懸濁液からの超微粒子域試験粒子の発生, 第 26 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 2009 年 8 月 19 日, 岡山大学 (岡山)
- ④ 関口和彦, 能代谷大介, 坂本和彦, 並木則和 (2010). 超音波霧の空気浄化手法への応用—その 2—チタニア含有霧による VOC ガスの分解, 第 27 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, 2009 年 4 月 14 日, 早稲田大学 (東京)
- ⑤ 並木則和, 木部貴弘, 関口和彦 (2009). 超音波霧の空気浄化手法への応用—その 1—2 成分溶液からの霧発生とその粒径分布, 第 27 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, 2009 年 4 月 14 日, 早稲田大学 (東京)

6. 研究組織

研究代表者

関口 和彦 (SEKIGUCHI KAZUHIKO)

埼玉大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：50312921