

# 反応吸収を用いた空気清浄法の開発

環境システム学専攻 2012年3月修了

47-106656 宇佐美 友理

指導教員：大友 順一郎 准教授

キーワード：揮発性有機化合物、不完全酸化分解生成物、フォトフェントン反応

## 1. 緒言

近年、省エネルギーを目的とした住空間の高気密化に伴い、室内の揮発性有機化合物 (VOC) 濃度が上昇し、シックハウス症候群などの健康影響が問題視されている<sup>[1]</sup>。

既存の空気清浄法は、吸着除去法と酸化分解法に大別される。吸着除去法は、簡便であるが、吸着剤の二次処理が必要である。これに対し、酸化分解法は VOC をその場で酸化分解するため、吸着剤の二次処理が必要な吸着除去法に比べて望ましい空気清浄法であると考えられる。しかし、酸化分解が不十分な場合、不完全酸化分解生成物が生成し、それらが処理ガスとして排出されることにより新たな健康影響が懸念される。例えば、光触媒を用いてトルエンを酸化分解した場合、ホルムアルデヒド、メタノール、プロピレンなど合計 12 種類の不完全酸化分解生成物を含む処理ガスが排出されることが報告されている<sup>[2]</sup>。

そこで、本研究ではガス吸収と液相での酸化分解を組み合わせることで、不完全酸化分解生成物の排出を抑制可能な酸化分解法による空気清浄法の開発を行うことを目的とした。

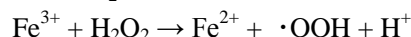
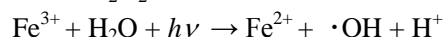
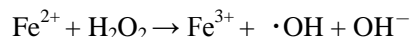
## 2. プロセス概要

本研究で開発した空気清浄法の概要を、Fig. 1 に示す。本手法は、気相の VOC の液相への溶解 (①)、ヒドロキシラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) による VOC の液相での酸化分解 (②)、完全酸化分解生成物である二酸化炭素の気相への放散 (③) の 3 つのプロセスにより、VOC の水と二酸化炭素への完全酸化分解を行うものである。

VOC の酸化分解を液相で行うことによ

り、酸化分解反応の過程で生成する不完全酸化分解生成物は液相に滞留し、処理ガスとして排出されることを防ぐことができる。これは、ヒドロキシラジカルによる酸化分解により VOC にはヒドロキシル基が付加するため、不完全酸化分解生成物の親水性が高まり、気相への放散が抑制されるためである。

本手法では、液相の VOC を酸化分解するヒドロキシラジカルはフォトフェントン反応を用いて供給する。フォトフェントン反応は以下の反応により鉄、過酸化水素および紫外線によりヒドロキシラジカルを生成する。



さらに、本手法では、超音波霧化法を用いて吸収液をミスト化し、気液界面面積を増加させることにより VOC の液相への溶解を促進させる。超音波霧化法は、溶液に適当な周波数 (2.4 MHz) の超音波を照射することでミストを生成する方法である。

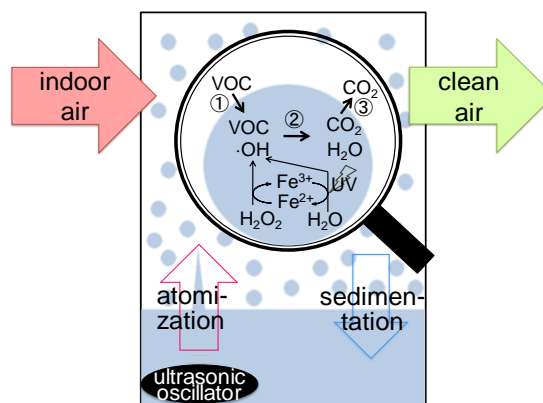


Fig. 1 開発したプロセスメカニズム

### 3. 実験

トルエンおよびアセトアルデヒドをそれぞれ疎水性および親水性 VOC のモデル物質として用い、VOC 除去実験を行った。実験には容積 1.1 L の反応器を用いた。反応器には吸収液として調整された溶液が 500 mL と、霧発生装置として超音波振動子が投入されている。また、反応器の周辺に 3 本の UV ランプ ( $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$ , 4 W) を設置して紫外線を照射しフenton反応を進行させた。所定の VOC 濃度に調整した導入ガスを流量 0.5 L/min で連続的に導入し、出口ガスに含まれる VOC (質量数 20~200) 濃度を陽子移動反応質量分析計 (PTR-MS) により測定した。実験時間は 120 分とした。

### 4. 結果および考察

#### 4.1 酸化分解反応の効果の検討

##### ・単一ガスの場合

Table 1 に示す条件で VOC の除去実験を行い、酸化分解反応の有無による除去性能の比較を行った (Fig. 2)。除去性能は、以下の式で定義する除去率により評価した。

$$\text{除去率 [\%]} = \frac{\text{入口ガス濃度} - \text{出口ガス濃度}}{\text{入口ガス濃度}} \times 100$$

Table 1 単一ガス除去実験条件

	反応	導入ガス	溶液組成		UV照射
			Fe濃度 [mg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度 [mg/L]	
フェントン溶液	有	トルエン2.8ppm or アセトアルデヒド1.7ppm	20	1000	有
過酸化水素+UV	無		0	1000	有
水道水	無		0	0	無

水道水の場合と過酸化水素に紫外線を照射した場合は、時間経過と共に除去率は低下した。一方、フェントン溶液の場合、40分以降の除去率は安定し、トルエンの場合は約 20%以上、アセトアルデヒドの場合は約 88%以上を維持された。

水道水および過酸化水素に紫外線を照射した場合は酸化分解が起こらないため、液中の VOC 濃度が飽和に近づき徐々に溶け込み速度が低下し、除去率も低下したと考えられる。一方、フェントン溶液の場合、溶解した VOC はヒドロキシラジカルによ

り酸化分解され、溶液内の VOC 濃度は低く維持される。このため、VOC のミストへの溶け込み速度が低下せず、除去率が維持されたと考えられる。以上より、反応吸収を用いることで、気相の VOC を連続的に除去出来ることを確認した。

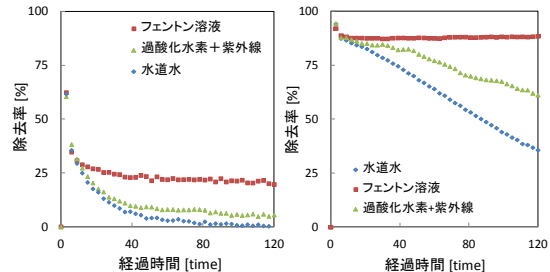


Fig. 2 単一物質の除去実験結果  
(左) トルエン, (右) アセトアルデヒド

##### ・混合ガスの場合

Table 2 に示す条件で、トルエンとアセトアルデヒドの混合ガスの除去実験を行い、混合ガスでの除去性能の比較を行った (Fig. 3)。

Table 2 混合ガス除去実験条件

	反応	導入ガス	溶液組成		UV照射
			Fe濃度 [mg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度 [mg/L]	
フェントン溶液	有	トルエン0.1ppm + アセトアルデヒド1.9ppm	20	1000	有
水道水	無		0	0	無

40分以降の除去率は安定し、トルエンの場合は約 17%以上、アセトアルデヒドの場合は約 84%以上を維持された。混合ガスの場合も単一ガスの除去実験の場合と同程度の除去率が得られた。そのため、混合ガスでも他の成分の影響を受けることなく、個々の物質に対して独立した除去が行われることを確認できた。以上の結果から、実環境への適用が期待できることを確認した。

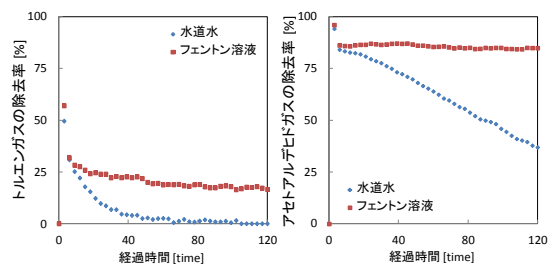


Fig. 3 混合ガスの除去実験結果  
(左) トルエン, (右) アセトアルデヒド

## 4. 2 導入ガス濃度の除去性能への影響の検討

Table 3 に示す条件で導入ガス濃度を変え、室内を対象とした場合の低濃度領域、また工場の排ガスを対象とした場合の高濃度領域での除去性能を検討した (Fig. 4)。

Table 3 導入ガス濃度の除去性能への影響評価実験条件

導入ガス組成		溶液組成	
導入ガス	ガス濃度 [ppm]	Fe濃度 [mg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度 [mg/L]
トルエン	低 0.1	20	1000
	中 2.8		
	高 11		
アセトアルデヒド	低 0.6	20	1000
	中 1.7		
	高 8.6		

トルエンおよびアセトアルデヒドのどちらも低濃度では、除去が可能であることを確認した。一方、高濃度の場合、時間が経つにつれ、緩やかに除去率は低下した。

これは、高濃度の場合には導入した VOC を吸収して気相から除去するのに十分な量のミストを供給出来ていなかったためと考えられる。

ただし、溶液全体としては、高濃度の場合にも VOC を酸化分解するのに十分な量のヒドロキシラジカルが発生していると考えられるので、ミストの発生量を増加させることで高濃度でも除去率を向上させることができると考えられる。

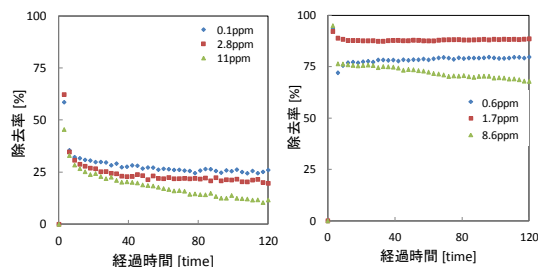


Fig. 4 導入ガス濃度の除去率への影響 (左) トルエン, (右) アセトアルデヒド

## 4. 3 不完全酸化分解生成物の検討

初期鉄濃度 20 mg/L、初期過酸化水素濃度 1000 mg/L のフェントン溶液を 2.8ppm ト

ルエンあるいは 1.7ppm アセトアルデヒドの除去実験を行い、入口および 120 分後の出口のガス組成を比較し、不完全酸化分解生成物の気相への放散について検討した (Fig. 5, 6)。

### ・単一ガスの場合

従来の光触媒を用いた気相酸化分解法では ppm オーダーのトルエンを酸化分解する際に、100ppb を越える不完全酸化分解生成物が生成することが報告されている<sup>[2]</sup>。一方、本手法を用いてトルエンの酸化分解を行った場合には、100ppb を超える不完全酸化分解生成物の生成は確認されなかった。100ppb 以下に着目した場合、質量数 44 および 106 の成分がそれぞれ 10ppb および 4ppb 検出されている。質量数 44 はアセトアルデヒド、106 はベンズアルデヒドであると考えられる。ベンズアルデヒドはトルエンの酸化分解における初期生成物であることから生成量が多く、他の不完全酸化分解生成物に比べて気相への放散量が多かったものと考えられる。また、アセトアルデヒドは揮発性が高い成分であるため、放散量が多かったと考えられる。

アセトアルデヒドの場合は顕著な不完全酸化分解生成物は見られなかった。

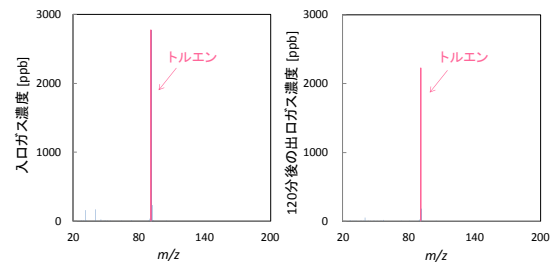


Fig. 5 トルエンの除去実験時の (左) 入口および (右) 120 分後の出口ガス組成

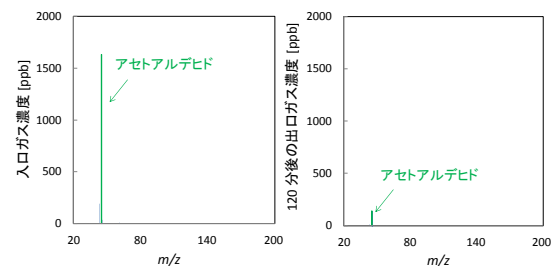


Fig. 6 アセトアルデヒドの除去実験時の (左) 入口および (右) 120 分後の出口ガス組成

## ・混合ガスの場合

単一ガスと同様のフェントン溶液、0.1ppm トルエンおよび 1.9ppm アセトアルデヒドを含む混合ガスを用いて除去実験を行い、不完全酸化分解生成物の気相への放散について検討した。アセトンやプロピオンアルデヒドに相当する質量数 58 の成分が約 10ppb 検出されたが、それ以外は単一ガス同様顕著な不完全酸化分解生成物の放散は見られなかった。

アセトンやプロピオンアルデヒドは揮発性が高い成分であるため、放散量が多かったと考えられる。

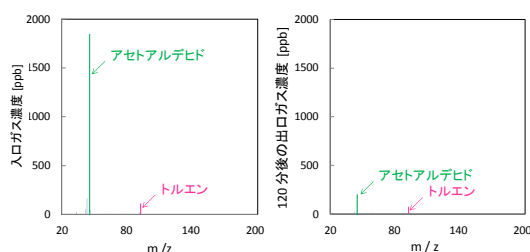


Fig. 7 混合ガスの除去実験時の  
(左) 入口および (右) 120 分後の出口ガス組成

## 4.4 実環境への適用

市販の塗料を用いて、塗料から揮発する有機溶剤の除去実験を行い、本研究で開発した手法の実ガスへの適用の可能性を検討した。本実験で用いた塗料には有機溶剤としてミネラルスピリット、メチルエチルケトン (分子量: 72)、キシレン (106)、エチルベンゼン (106)、1, 3, 5 トリメチルベンゼン (120) が含まれている。また、本実験で用いたフェントン溶液の初期濃度は 20 mg/L、初期過酸化水素濃度は 1000 mg/L である。反応器へのガス導入開始 1 時間後の入口および出口ガスの組成を測定し、除去性能および不完全酸化分解生成物の気相への放散について検討した (Fig. 7)。

入口および出口ガスの組成を比較すると、すべての成分において濃度の低下が見られた。TVOC で比較すると入口濃度が 21 mg/m<sup>3</sup> であるのに対し、出口ガス濃度は 6 mg/m<sup>3</sup> であり、除去率は 71% である。また、不完全酸化分解生成物の放散は見られなかった。さらに、有機溶剤の成分に注目する

と、疎水性 VOC であるキシレンおよびエチルベンゼンの除去率は約 30%、親水性 VOC であるメチルエチルケトンの除去率は約 84% であった。これは、モデル物質を用いた実験と同様の結果であると言える。

実ガスによる以上の実験結果により、本研究の手法は実環境へも十分に適用が可能であると考えられる。また、モデル物質による実験結果より、VOC 濃度の低い室内環境や VOC 濃度の高い工場の排ガスなど幅広い場所で利用可能であると考えられる。

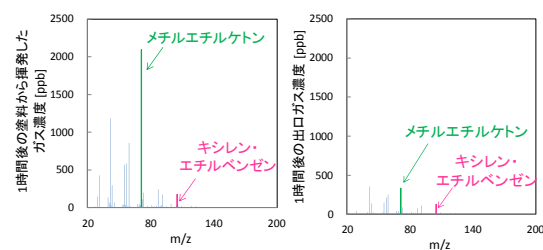


Fig. 8 実ガスの除去実験時の  
(左) 入口および (右) 1 時間後の出口ガス組成

## 5. 本手法の適用例の検討

本手法は、ヒドロキシラジカルの生成量、ガス流量、ミスト量、ミスト径を変えることで処理量や処理速度を変えることができると考えられるため、VOC 濃度の低い室内環境や VOC 濃度の高い工場の排ガスなど幅広い場所で利用可能であると考えられる。

## 6. 結論

本研究では、ガス吸収と液相での酸化分解反応を組み合わせた空気清浄法を開発した。本手法により、疎水性 VOC および親水性 VOC を共に除去できることを確認した。また、酸化分解を液相で行うことにより、不完全酸化分解生成物を液相に留め、気相への放散を抑制できることを確認した。

## 参考文献

- [1] Wang S. *et al.*, *Env. Intermediate*, **33**, 694-705 (2005).
- [2] Mo J. *et al.*, *Applied Catalysis B*, **89**, 570-576 (2009).