

氏名	安井 文男
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記号番号	博理工甲第 1159 号
学位授与年月日	令和2年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	固定化触媒ならびに油状物質添加水への微細気泡導入を応用した VOC ガス 向け小規模空気浄化手法に関する研究
論文審査委員	委員長 准教授 関口 和彦 委員 教授 藤野 毅 委員 准教授 本間 俊司 委員 教授 門野 博史

論文の内容の要旨

本研究は、工場などからの排気中に含まれる揮発性有機化合物（VOC）について、人体への健康影響の観点だけでなく、規制対象となり得る可能性がある 1,000 m³/h 程度の小規模施設を対象として、一定の除去効率が見込める安価で可搬型の空気浄化手法を提案し、その効率を実験室的に評価することを目的とした。VOC は工場、発電所、自動車、家庭での固体燃料の燃焼、その他の火山などの自然発生源から排出され、大気を汚染し、人体へ悪影響を及ぼす。大気汚染は無数の化学物質に起因しており、その化学的および物理的特徴は、汚染源、発生濃度、時間帯および地域により大きく異なる。さらに、大気汚染には常に、人体に対して有害な化学物質が含まれていることが知られている。従って、種々の発生源から排出される VOC を排出直後、もしくはその途中で削減することは地域環境を改善するだけでなく、工場などの作業員および周辺住民への健康影響に対して配慮することに繋がる。そこで、本研究では、VOC の濃度および物性に対して異なるタイプの新しい空気浄化手法を提案し、非水溶性低濃度 VOC、水溶性低濃度 VOC および高濃度 VOC について、それぞれの除去手法の検証を行った。

非水溶性低濃度 VOC に対しては、活性炭など吸着材による吸着除去が知られている。吸着材は吸着容量が決まっており、飽和に達すると交換を行わなければならない。また交換後の吸着材は高濃度に VOC を吸着しているため、燃焼処理など別の除去方法が必要となる。そこで、吸着した VOC をその場で分解し、吸着容量を回復させながら運用できれば、吸着材の長寿命化が図れる。一方で、オゾンガスをオゾン分解触媒（ODC）へ通過するとオゾンは分解し、OH ラジカルなどの活性種が発生することが知られている。そこで本研究では、これら活性種を VOC の分解へ応用することを検討した。二酸化マンガン系 ODC が固定化された不織布を開発し、オゾン接触酸化によるトルエン（排出される非水溶性 VOC のうち、日本で最も排出されている VOC）の吸着および分解について検証を行った。また、UV 照射（UV₂₅₄）の有無、相対湿度および O₃ 濃度を条件としトルエン除去率および無機化率について調査した。高湿度条件ではトルエン除去率は低下したが、UV₂₅₄ 照射を行うとトルエン分解率が回復し、無機化率が高まることを確認した。

水溶性低濃度 VOC に対しては、吸収液を用いた吸収除去が知られている。その中でスクラバー法は代表的な吸収除去方法の一つである。除去された水溶性 VOC を含んだ吸収液はそのまま放流できないため、排

水処理施設または産業排水として処理する必要がある。そこで、汚染された吸収液をその場で再生しスクラバーへ戻して再利用することができれば、吸収液の使用量削減につながり省エネルギー技術となる。本研究では、排水処理にて数多く研究されている促進酸化処理法（advanced oxidation process : AOP）について検討した。AOPはOHラジカルをいかに効率よく生成し、汚染物質と接触させるかが重要である。そのため本研究では、OHラジカルを生成する方法として、光触媒反応、 O_3 または H_2O_2 とUVによる光分解反応、 H_2O_2 と O_3 との反応（ペロキソン反応）を組み合わせて検証を行った。光触媒は液中に懸濁体として導入すると処理液をそのまま排出できないため、ろ過工程が必須となる。また、光触媒粒子をバインダーなどで固めてしまうと光の照射エリアが限定され、反応効率が減少してしまう。そこで、光触媒粒子量を増やすことを目的として不織布に直接光触媒粒子を担持した2種類の形状の異なる TiO_2 不織布を開発するとともに、オゾンマイクロバブルと組み合わせることで両者の性能評価を行った。さらに、不織布に担持させた光触媒／オゾンマイクロバブルに過酸化水素を組み合わせ、ペロキソン反応による反応促進と処理時間の短縮を図った。水溶性VOCの代表的な物質として、薬品による洗浄工程などでよく使用されているイソプロピルアルコール（IPA）をモデル物質として、その完全分解および無機化作用について調査した。また、光触媒を担持した不織布の素材についても検討を行い、不織布に担持させた光触媒／オゾンマイクロバブル／過酸化水素を組み合わせることによって、IPAの完全分解および無機化率が高まることを確認した。

高濃度VOCは燃焼法によって除去されることが多いが、着火時およびVOC濃度が低下した際の補助燃料の使用、燃焼後の高温排気対策が必要である。また、VOC濃度が変動する場合は、濃度を安定化させる濃縮装置が必要となる。そこで、高濃度VOCをマイクロバブリングによって液中へ導入し、捕捉する新しい手法を構築した。水表面へ油状物質を少量添加（水に対して油の体積分率が4%）した条件で、非水溶性物質であるトルエンをマイクロバブリングによって供給することにより、液中捕捉の高効率維持（4日間）が図れた。さらに、24日間の長期連続捕捉実験を行い、捕捉メカニズムも明らかにした。

最後に、上記の手法にて得られた知見を総括しまとめ、さらに今後の課題等について言及した。

論文の審査結果の要旨

当学位論文審査委員会は、令和2年2月14日に論文発表会を開催し、論文内容の発表に続いて質疑と論文内容の審査を行なった。以下に審査結果を要約する。

揮発性有機化合物（VOC）ガスは工場、発電所、自動車、家庭での固体燃料の燃焼などの人工発生源、および火山などの自然発生源から排出され、大気汚染の原因物質なるだけでなく、直接人体へも悪影響を及ぼす。VOCガスによる大気汚染は無数の化学物質や化学反応に起因しており、その機構を解明し反応過程において大気汚染を抑制することは困難とされる。そこで、種々の発生源から排出されるVOCガスを排出直後、もしくはその途中で削減することは大気汚染の改善に繋がるだけでなく、工場などの作業員および周辺住民への健康リスクを低減することにも繋がる。放出されるVOCガスは使用している施設の種類によって、その物性（親疎水性）も濃度も様々であり、物性や発生濃度に適した処理手法を提案する必要がある。

本学位論文では、工場などからの排気中に含まれるVOC成分について、人体への健康影響も踏まえながらその性質と、一般的な除去装置の特長についてまとめるとともに、今後規制対象となり得る1,000 m³/h程度の小規模施設を対象として、一定の除去効率が見込める安価で可搬性の高い空気浄化手法を提案、評価することを目的としている。本学位論文における実験では、将来的なスケールアップを考慮したラボスケールの実証装置を実際に作製することで各種条件での評価を行っており、今後の実用化を視野に入れた具体的かつ論理的な解析がなされている。

第1章では、VOCについて人体への影響を個別の成分ごとに調査し、その供給源についても検討を行っている。さらに、屋内外における個別VOCに関する規制（環境基本法、悪臭防止法、労働安全衛生法など）や指針値に言及しつつ、この基準を達成するために使用可能な現存するVOC処理技術について、要素技術別に分類しながらその機能をまとめている。本章は、本研究を進める上で必要な既往研究や関連研究が十分にまとめられたものとなっている。

第2章では、低濃度非水溶性VOCガスを対象として、不織布に固定された二酸化マンガン系オゾン分解触媒（ODC）を用いた、トルエンガスの触媒オゾン酸化に関する研究を実施しており、不織布ODCの性能を、オゾン（O₃）とトルエンの分解率、分解生成物の無機化率、相対湿度および主波長254 nmの紫外光（UV₂₅₄）照射の観点から調査している。その結果、O₃はハニカムODCの入口付近で迅速に分解されることを確認し、ODCを薄く多層化することの有用性を示している。さらに薄く柔軟な不織布ODCを開発し、トルエンガスの効果的な分解と無機化、さらに、湿度によるODCの反応低下をUV₂₅₄により抑制する一方で、UV₂₅₄により生成するOHラジカルを用いることで、トルエンガスの分解と無機化を大幅に促進できることを見出している。本手法は不織布構造であるため、VOCガスだけでなく有機粒子などの粒子状物質にも応用できることから、空気浄化手法として有望な技術であるといえる。

第3章では、低濃度水溶性VOCガスに対して水スクラバー処理を行った場合の捕集水の再生処理を対象として、二酸化チタン（TiO₂）光触媒を担持した不織布とオゾンマイクロバブル（O₃MB）を用いた、液相での2-プロパノール（IPA）の分解に関する研究を実施している。まず、薄いプリーツ型TiO₂不織布と厚みのある嵩高型TiO₂不織布を開発し、その性能について調査したところ、嵩高型TiO₂不織布を用いる方がUV₂₅₄光を効率的に使用でき、IPAの分解に効果的であることを明らかにしている。さらに、処理量を20倍に増やし、O₃MB、UV₂₅₄照射、TiO₂不織布を組み合わせるとIPAの分解を試みたところ、IPAの完全分解および中間生成物であるアセトンの生成を確認した。この反応プロセスにおいて、IPAの分解速度定数や電力量の利用効率の比較を行ったところ、光触媒反応が分解に大きく寄与していることも明らかにしている。本

基礎実験を踏まえ、光を効果的に運搬できる石英枝管構造の反応器を開発し、さらなる IPA の高効率分解と完全無機化を目指し、第 4 章の実験へと展開している。

第 4 章では、第 3 章に引き続き、新たに開発した反応器中央の光源から石英枝管が放射状に延びる光運搬型反応器を用い、この枝管に TiO_2 -TP 不織布をまきつけることで、効果的な光と光触媒の利用、さらに、 H_2O_2 および O_3 MB を付加することで、2-プロパノールの高効率な完全分解に挑戦している。その結果、枝管に巻き付けた TiO_2 -TP 不織布の効率は、固定化触媒であるにもかかわらず、 TiO_2 粉末を分散させた系と同程度の分解速度を有することを明らかにし、さらに、そこに O_3 MB を供給すると、第 3 章と同様に IPA 分解速度が格段に向上することを確認している。これは光触媒を高効率に使用しても反応場がランプ周辺に限られるためであり、 O_3 MB は溶液中の O_3 の均一な分散に寄与し、 O_3 に対する UV_{254} の放射が OH ラジカルの生成を反応器全体で高めるためであるとしている。ただし、 O_3 濃度が高すぎる場合にはむしろ OH ラジカルのスカベンジャーとして作用することも確認しており、本手法の適用限界も適切に判断している。

一方、第 4 章では H_2O_2 を反応器内に添加することも試みており、 O_3 MB のみの条件と比較して、IPA 分解速度が約 10 倍に向上することを見出している。これは H_2O_2 と O_3 による反応で OH ラジカルを生成するペロキソン反応に基づいたものであるが、本手法における $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 比が光触媒存在下でも変化しないことを発見している。また、本手法における OH ラジカルを生成する方法は、ペロキソン反応、UV 光と H_2O_2 の反応、UV 光と O_3 の反応、光触媒反応であり、これらによって IPA の無機化が進行していることも明らかにしている。これより、すべての要素技術を組み込んだ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ MB/UV/ TiO_2 -TP 条件においては、最も高い IPA の分解速度定数が示されており、十分な実用化の可能性が示唆される。さらに、 TiO_2 を担持する不織布の材質についても言及しており、UV 照射下における有機成分溶出の抑制と、空隙における効果的な光触媒反応から、ポリエチレンテレフタレート系の材質が最も実用性が高いことを示している。本成果はスクラバーなどで回収された水の再生処理および産業廃水浄化技術に役立つだけでなく、固定化光触媒の有効利用の観点において、表面科学の分野の発展にも貢献し得る成果であるといえる。

第 5 章では、高濃度 VOC（水溶性および非水溶性）ガスを対象として、マイクロバブルを使用した水／油バブルカラムによるガス状および粒子状物質の液相への捕捉に関する研究を実施しており、ガス状／粒子状物質を水中に高効率に捕捉処理する手法について検討している。さらに、様々な油状物質（菜種油、鉱油系潤滑油、シリコンオイル、オレイン酸）を水表面に添加し、これら捕捉効率の向上についても調査している。疎水性物質であるトルエンガスであっても、MB 化して導入することにより高い捕捉効率が達成できるだけでなく、水表面に油状物質を少量添加することで、飛躍的にその捕捉効率を高め、長時間捕捉効率を維持できることに成功している。また、同様の系に炭素系ナノ粒子を MB 化して水中に導入したところ、通常の大サイズの気泡では水中捕捉できないナノサイズの粒子がほぼ 100% 捕捉できることを明らかにしている。さらに、油状物質の種類によりトルエンガスの捕捉プロセスが異なることを示し、菜種油、鉱油で高い捕捉効率が得られることを確認しており、これは、菜種油は水層とその上の油層の間にエマルション層を形成しながら効果的に液相部分にトルエンを捕捉し、鉱油はエマルションを形成することなく油層および泡沫層にトルエンを捕捉するためであると考察している。本手法は、親水性物質は水に対する溶解性があるため容易に水中捕捉できることを踏まえると、親疎水の物性に関係なくガス状／粒子状汚染物質を水中捕捉できる手法であり、また、高濃度にも対応可能であることから、将来的には物性に依存しない気相汚染物質処理技術が構築できるものと考えられ、今後の研究への活用が大いに期待される成果である。

第 6 章では、各章で得られた結果を総括する形で要約しており、本研究の成果がわかりやすくまとめられている。物性や濃度により必要な浄化装置について言及しており、低濃度領域では要素技術の複合化により、完全分解と無機化を実現している。一方、今後規制対象となり得る可能性がある $1,000 \text{ m}^3/\text{h}$ 程度の小規模

施設においては、高濃度 VOC ガスならびに粒子状汚染物質を処理する必要があり、これについては油状物質添加とマイクロバブリングを用いた新規の捕捉処理手法を提案しており、将来、安価で可搬型の高い空気浄化手法として期待できるものである。また、本研究の成果をもとにさらなる研究が必要な部分については、今後の課題として、具体的かつ明確にまとめられている。

本論文の主要な成果である第 2 章～第 5 章の内容は、国際学術雑誌 4 編（Aerosol and Air Quality Research に 1 編（掲載）、Water Air and Soil Pollution に 1 編（掲載）、Journal of Water Process Engineering に 1 編（査読中）、Chemosphere に 1 編（掲載））にすでに公表されているだけでなく、国際会議における発表（24th International Symposium on Contamination Control）に 1 編の掲載があり、さらに 4 件の特許申請（1 件は成立：特許第 6120351 号）も行われている。本研究で得られた成果は工学的な応用研究においてその重要性は高く、今後の発展に資することができるものと判断される。以上の結果から、当審査委員会は本学位論文が博士（工学）の学位にふさわしいものであると判断し、全員一致で合格と判断した。