

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

2020 年 3 月

国立大学法人 埼玉大学大学院 理工学研究科 博士後期課程

理工学専攻 環境科学・社会基盤コース

16DE061 安井 文男 (Fumio YASUI)

指導教員 関口和彦 准教授

要 旨

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。

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、O₃またはH₂O₂とUVによる光分解反応、H₂O₂とO₃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TiO₂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、本研究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。

目次

第1章 序論	1
1-1 研究背景および目的	1
1-2 VOCs の概要	1
1-2-1 VOCs の定義	1
1-2-2 主な VOCs とその供給源	2
1-2-3 VOCs の環境および健康への影響	3
1-2-4 排出規制および指針値	7
1-2-5 発生源および排出量	8
1-3 VOCs 削減のための処理技術	11
1-3-1 プロセスおよび機器の改造	12
1-3-2 処理技術	12
1-4 対象物質の物性と濃度	30
1-4-1 非水溶性対象物質（トルエン）の物性	30
1-4-2 水溶性対象物質（2-プロパノール（IPA））の物性	33
1-4-3 対象濃度	35
1-5 第1章まとめ	35
1-6 本論文の構成	35
1-7 第1章参考文献	36
第2章 不織布に固定化された MnO ₂ 系オゾン分解触媒を用いたトルエンガスのオゾン接 触酸化に関する研究	47
2-1 はじめに	47
2-2 材料と方法	48
2-2-1 実験装置概要と手順	48
2-2-2 不織布 ODC.....	50
2-2-3 分析方法	51
2-3 結果と考察	51
2-3-1 ハニカム ODC の性能試験	51

2-3-2	トルエンガス除去における O ₃ の影響	53
2-3-3	O ₃ 分解	54
2-3-4	様々な条件下でのトルエンの除去	56
2-3-5	無機化率	58
2-4	第2章まとめ	60
2-5	第2章参考文献	60
第3章 不織布に担持した光触媒とオゾンマイクロバブルを用いた液相での 2-プロパノールの分解に関する研究		
3-1	はじめに	65
3-2	材料と方法	66
3-2-1	実験1：概要と手順	66
3-2-2	不織布の形態	68
3-2-3	実験2：概要と手順	71
3-2-4	分析方法	73
3-3	結果と考察	73
3-3-1	実験1：IPA除去に対する不織布の形態と影響	73
3-3-2	実験2：実験条件の影響	75
3-3-3	反応速度の比較	78
3-4	第3章まとめ	80
3-5	第3章参考文献	80
第4章 H ₂ O ₂ および O ₃ マイクロバブルの付加と UV 光照射下で不織布に担持した TiO ₂ を使用した 2-プロパノールの完全分解に関する研究		
4-1	はじめに	85
4-2	材料と方法	86
4-2-1	実験方法	86
4-2-2	分析方法	88
4-3	結果と考察	88
4-3-1	TiO ₂ 嵩高不織布の性能	88
4-3-2	低濃度 O ₃ MB / UV / TiO ₂ -TP 条件下での IPA 分解	90

4-3-3	低濃度および高濃度の O ₃ 条件下で行われる O ₃ MB / UV / TiO ₂ -TP 反応の有効性の比較	91
4-3-4	IPA 分解のための最適な H ₂ O ₂ / O ₃ MB モル比	94
4-3-5	TiO ₂ 担持不織布を使用した最適な R _M 値	95
4-3-6	H ₂ O ₂ / O ₃ MB / UV / TiO ₂ -PET 条件下での IPA 分解	98
4-4	第 4 章まとめ	101
4-5	第 4 章参考文献	101
第 5 章	マイクロバブルを使用した水/油カラムによるガス状および粒子状汚染物質の液相への捕捉に関する研究	106
5-1	はじめに	106
5-2	材料と方法	107
5-2-1	トルエンガス捕捉実験方法	107
5-2-2	粒子状汚染物質捕捉実験方法	109
5-2-3	捕捉効率の算出方法	110
5-2-4	油状物質	111
5-3	実験結果と考察	112
5-3-1	ガス状物質捕捉に与える気泡径の影響（油状物質未添加）	112
5-3-2	粒子状物質捕捉に与える気泡径の影響（油状物質未添加）	113
5-3-3	水温の影響（油状物質未添加）	115
5-3-4	水中への連続捕捉実験（油状物質未添加）	117
5-3-5	油状物質の添加効果	118
5-4	第 5 章まとめ	128
5-5	第 5 章参考文献	129
第 6 章	総括	134
6-1	本研究のまとめ	134
6-2	今後の展望	137
6-3	第 6 章参考文献	138
	本論文に関連する研究業績一覧	139
	謝辞	141

第 1 章 序論

1-1 研究背景および目的

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（Volatile Organic Compounds：以下 VOCs）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。VOCs は工場、発電所、自動車、家庭での固体燃料の燃焼などからの人工発生源、火山などからの自然発生源より排出され、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 VOCs 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、VOCs 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、実験により検証を行うことを目的とした。具体的には、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、それぞれの新しい空気浄化手法を提案した。さらに、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について評価を行い、深耕した。

1-2 VOCs の概要

1-2-1 VOCs の定義

VOCs は大気中に気体で存在する有機化合物のうち、沸点が 50～260℃の物質の総称と世界保健機関（World Health Organization：以下 WHO）では定義されている¹⁾。また、我が国では、大気汚染防止法において、VOCs を「大気中に排出され、又は飛散した時に気体である有機化合物（浮遊粒子状物質およびオキシダントの生成の原因とならない物質として政令で定める物質を除く）をいう。」と定義されている²⁾。ここで、政令によって定められた除外物質はメタン、それと同等以下のオキシダント生成能を有する 7 種類のフロン類を指している。

さらに、VOCs は排出される容易さによって細かく分類されることもあり、揮発温度の違いにより、高揮発性有機化合物（VVOC：50 - 100℃以下）、揮発性有機化合物（VOC：50 - 100℃～ 240 - 260℃）、準揮発性有機化合物（SVOC：240 - 260～380 - 400℃）と分けられる。これらの化合物例をまとめて Table 1-1 に示す¹⁾。

Table 1-1 Classification of organic compounds ¹⁾

分類名	略語	沸点範囲	化合物例
Very volatile (gaseous) organic compounds 高揮発性(ガス状の)有機化合物	VVOC	氷点下<0 ~50 - 100	プロパン、ブタン、塩化メチル等
Volatile organic compounds 揮発性有機化合物	VOC	50 - 100~ 240 - 260	ホルムアルデヒド、d-リモネン、 トルエン、アセトン、エタノール、 2-プロパノール等
Semi volatile organic compounds 準揮発性有機化合物	SVOC	240 - 260 以上	殺虫剤 (DDT、可塑剤 (フタル酸)、 難燃剤 (PCBs、PBB)) 等

1-2-2 主な VOCs とその供給源

VOCs の主な例として、アルデヒド類、アルコール類、ケトン類、アルカン類、オレフィン類、エーテル類、芳香族化合物、多環芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、硫黄含有化合物などが挙げられる。以下にそれらのうち代表的な物質名とその供給源を示す ³⁾⁻⁵⁾。

● アルデヒド類

アルデヒド類は、大気中の反応性 VOCs 全体の最大成分の 1 つである。ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは、最も一般的に遭遇するアルデヒド VOCs の 2 つである。これらは、オゾン形成を制御する新しいラジカル源として機能するグループの 1 つに属する。ホルムアルデヒドの最も重要な発生源は、多段階酸化での VOCs (アルコールおよびその他の炭化水素) の分解である。アルデヒドは、屋内の主要な汚染物質の 1 つであり、装饰材料などから放出されることが知られている。また、処理木材樹脂、化粧品、プラスチック接着剤、建築材料、洗浄剤、消毒剤、パーティクルボード、中密度繊維板、合板、カーペット、タバコの煙、布地などの多くの工業製品からも放出されている。アルデヒドはまた、アルコキシラジカルの C-C 結合の切断によっても形成され得る。生物起源のアルデヒド源には、生存または腐敗した植物、バイオ廃棄物分解、バイオマス燃焼、および海水が含まれる。

● アルコール類およびケトン類

アルコール類およびケトン類は、一般的に化粧品およびパーソナルケア製品、例えば、マニキュア、マニキュア液除去剤、コロン、香水、消毒用アルコール、およびヘアスプレーなどに使用されている。ケトン類は、エアロゾル、ワニス、窓用クリーナー、塗料シンナー、接着剤などにも使用されている。

一般的なアルコール系の VOCs として、エチルアルコール、イソプロピルアルコール (IPA)、ベンジルアルコールがあり、ケトン系 VOCs としてアセトン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、酢酸エチルおよびメチルエチルケトン (methyl ethyl ketone : 以下 MEK) がある。

- 芳香族化合物

ベンゼン、トルエン、およびエチルベンゼンなどの芳香族化合物は、ガソリンおよび原油から製造された他の燃料を含む石油製品より自然発生する。その結果、自動車内の液体燃料の不完全燃焼は大量の芳香族化合物を大気中に放出する。これらの化合物は、石油化学製品、塗料、シンナー、ゴム、接着剤、ラッカー、印刷インキ、医薬品、洗剤などの様々な製品や製剤にも使用されている。

- 多環芳香族炭化水素

多環式芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon : 以下 PAH) は、主に燃焼プロセスの副生成物として放出される。PAH は、その構造中に複数のベンゼン環を含む。PAH の典型的な化合物は、ナフタレン (2 環)、アントラセン (3 環)、フェナントレン (3 環)、およびピレン (4 環) などである。PAH の主な供給源は、不完全燃焼、油や石炭やタールの沈殿物、アスファルト変成プラント、石炭発電プラントである。また、焼き肉のような加熱処理した食物でも見られる。

- ハロゲン化炭化水素

ハロゲン化炭化水素の中で、ポリクロロメタン (polychloromethanes : 以下 PCMs) が最も一般的であり、様々な用途に広く使用されている。PCMs の主な供給源は、浄水および蒸発システムに由来する廃棄物である。一般に遭遇する PCMs はクロロホルム、ジクロロメタン、トリクロロメタン、四塩化炭素である。他のハロゲン化 VOCs には、クロロベンゼン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、およびテトラクロロエチレンが含まれる。一般に、ハロゲン化炭化水素は、化学抽出剤、塗料および接着剤、薬剤製造、ポリマー合成、化学反応における溶媒、および洗浄剤として調整および加工に使用される。

- その他の VOCs

アルケン類の代表的な物質であるエチレンは、多くの石油化学合成において原料として使用されている。農産物の貯蔵中に放出されるエチレンは、野菜や果物の物理的および化学的変化を誘発する可能性がある。エチレンは、ワニス、合成樹脂、接着剤、印刷インキ、医薬品の有機中間体、およびその低い毒性、良好な可溶性、揮発性のため、香料の製造において溶媒として広範に使用されている。

また、メチル-tert-ブチルエーテル (methyl tert-butyl ether : 以下 MTBE) は、SVOC のカテゴリーに属し、エーテル類に分類される。MTBE は、オクタン価を向上させるための燃料増強剤として、また酸化能力を向上させる燃料として使用されている。MTBE の主な供給源は、地下貯蔵タンクからの漏れ、空気沈着、および船舶からの排気である。

1-2-3 VOCs の環境および健康への影響

VOCs は、人の健康と生態環境の両方に有害である。人への健康に関して、WHO は、大気汚染に起因する死亡者数を示す世界地図を公開している (Fig. 1-1) ⁶⁾。さらに、WHO は 2018 年のプレスリリースにて、10 人中 9 人が高レベルの汚染物質を含む空気を吸い込んでいる。また、2016 年の推定では、周囲 (屋外) および家庭の大気汚染によって毎年 420 万人の早死が引き起こされていると推定している ⁷⁾。一方、欧州環境庁 (European Environment

Agency : 以下 EEA) は高レベルの大気物質による統計的平均寿命の短縮に関するデータを公開している。2012 年の EEA 空気質報告書⁸⁾によると、欧州連合において、平均寿命は 8.6 か月短縮されると推定されており、最も汚染レベルの高い都市ではその約 15~20% 高くなっていると述べられている。これらは議論の余地がある声明であるが、大気汚染に対して緊急の措置を講じなければ、持続可能な開発を継続することは困難であり、緊急行動を必要とする深刻な問題であることを明確に示している。

人への健康に関しては、アルデヒド類、アルコール類およびケトン類、芳香族化合物類、多環式芳香族炭化水素類などのほとんどの VOCs は非常に有毒で発癌性が高い^{3)-5), 9)-12)}。ここで、主要な VOCs の発生源と健康への影響を Table 1-2 に示す。また、VOCs の直接による影響ではないが、屋外に放出された VOCs が関与して発生する微小粒子 (特に PM_{2.5}) は、肺の奥深くまで入り、喘息や気管支炎などの呼吸器系疾患への影響が懸念されている^{13), 14)}。さらに、WHO の専門機関である国際がん研究機関 (International Agency for Research on Cancer : 以下 IARC) は大気汚染 (粒子状物質 (Particulate matter : 以下 PM)) へのばく露は肺がんの原因になる十分な証拠があると結論づけると共に、膀胱がんリスクの増加と正の相関があると報告している¹⁵⁾。

一方、屋外へ放出された VOCs は気中の NO_x と太陽光の照射下で光化学反応を起こし、光化学オキシダントを生成する。光化学オキシダントの濃度が高くなると白いモヤがかかったようになる現象が光化学スモッグである。また、VOCs は SO_x、NO_x とオゾンとの反応を経由して二次的に SPM や PM_{2.5} などが生成することが知られている^{16), 17)}。

Table 1-2 Sources and health effects of major VOCs ³⁾

Classification	Representatives	IDLH*	Sources	Health effects
Alcohols	Methanol Ethyl alcohol Isopropyl alcohol	6000 ppm 3300 ppm 2000 ppm	Antiseptics Preservative Cosmetics and personal care products	Throat irritation and shortness of breath Eye irritation Central nervous system depression
Aldehydes	Formaldehyde Acetaldehyde	20 ppm 2000 ppm	Decorative and construction materials Cosmetics and plastic adhesives Fabrics and bio-waste decomposition Biomass burning Degradation of VOCs in multiple steps oxidations	Irritation of the throat, eyes and skin Nasal tumors Predecessor of ozone
Alkenes	Propylene Ethylene	-	Petrochemical syntheses Production of varnishes Synthetic resins, adhesives, printing ink Organic intermediates of pharmaceutical and perfumes	Photochemical ozone creativity potential Potentially carcinogenic and adversely affects the odor and taste of drinking water
Aromatic compounds	Benzene Toluene Ethylbenzene	500 ppm 500 ppm 800 ppm	Petroleum products Incomplete combustion of liquid fuels Adhesives Lacquers	Carcinogen Damage the ozone layer Produce photochemical smog, and pose mutagenic hazards
Halogenated VOCs	Carbon tetrachloride Chlorobenzene 1,1,2-Trichloroethane 1,1,2,2-Tetrachloroethane Trichloroethylene Tetrachloroethylene Dichloromethane	200 ppm 1000 ppm 100 ppm 100 ppm 1000 ppm 150 ppm	Chemical extractant Paints Adhesives Polymer syntheses Water purification systems	Strong bioaccumulation potential Acute toxicity Destruction of the ozone Cause greenhouse gas effects
Ketones	Acetone Ethyl butyl ketone	2500 ppm 1000 ppm	Varnishes, window cleaners, paint thinners, adhesives	Irritation of eyes, nose, and throat Central nervous system depression Headache and nausea Carcinogen
Polycyclic aromatic hydrocarbons	Phenanthrene Pyrene	-	Release from creosote and incomplete combustion of organic matter, coal, oil, and biofuels	

*IDLH (immediately dangerous to life or health) from National Institute of Occupational Safety and Health.

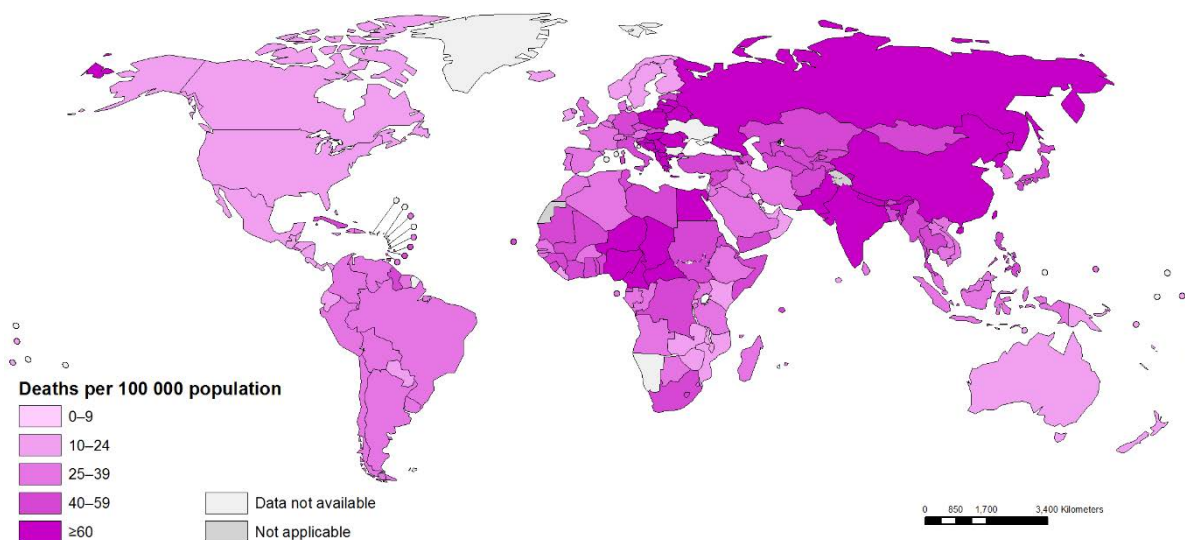


Fig. 1-1 Deaths attributable to ambient air pollution, 2016 ⁶⁾.

次に、主要な VOCs の健康影響について以下に示す^{3)-5), 9)-12), 15)}。

- アルデヒド類

低レベルのアルデヒドにばく露されると、喉の刺激および炎症、息切れ、眼の刺激、胸部の圧迫感を引き起こす可能性がある。高濃度のアルデヒドにばく露されると急性中毒の危険性が高まり、長期間ばく露されると慢性毒性につながる可能性があり、ヒトの健康に悪影響を及ぼす可能性がある。また、長期間ばく露されると、鼻の腫瘍や気道の炎症、目の粘膜、皮膚にも影響を及ぼす。同様に、ホルムアルデヒドは、鼻咽頭がん、肺の損傷、白血病、シックハウス症候群（Sick House Syndrome）などの重篤な疾患を引き起こす可能性がある。また近年、輸送車両でのエタノールベースのバイオ燃料の使用の増加により、大気中のバイオ燃料からのアルデヒドが大幅に増加している。これらの理由により、特に低温プロセスを通じて、大気中のアルデヒドの還元は大きな関心事である。

- アルコール類およびケトン類

アルコール（主にエタノール）は、二次反応によりアルデヒドの生成が増加し、これは喉の炎症、息切れ、眼の刺激、胸部圧迫を引き起こす。短鎖アルコール（エタノール、イソプロパノール、および n-ブタノール）への長期間のばく露は、中枢神経系の鬱病を引き起こす可能性がある。

高濃度のケトンは眼、鼻、および喉の刺激を引き起こす可能性がある。ヒトにおける急性吸入ばく露から報告される他の作用としては、中枢神経系うつ病、頭痛、吐き気が挙げられる。皮膚ばく露後には皮膚炎が報告されている。

- 芳香族化合物

芳香族化合物は有毒で発癌性があるだけでなく、オゾン層に重大な損傷を引き起こし、光化学スモッグを生成し、突然変異原性の危険をもたらす。

低レベルのばく露では、芳香族 VOCs は衰弱、錯乱、吐き気、食欲と記憶の喪失、疲労および視力低下を引き起こす可能性がある。高レベルの芳香族化合物を吸入すると、意識不明、めまい、さらには死に至ることがある。芳香族化合物の最大安全限界は、飲料水で 1 mg / L、空気中で 200 ppm である。

さらに、白血病およびリンパ腫の主な原因であるベンゼンは、人間を特異的かつ体系的に損傷する可能性がある。

- 多環芳香族炭化水素（PAHs）

PAHs は発癌性であると同定されているため、その排出を削減することが極めて重要である。PAHs は、複数のベンゼン環を含む一群の VOCs であり、発がん性 VOCs として確認されている物質は、ナフタレン、フェナントレン、ピレンである。

- ハロゲン化炭化水素

人体は、水を飲むこと、吸入、および水泳中の吸着などによってハロゲン化炭化水素に曝される可能性がある。また、ハロゲン化炭化水素は非常に揮発性が高く、長い大気寿命を有する。これらは、成層圏の光分解に寄与し、その後活性オゾン分解する鎖状担体を放出し、成層圏オゾン層破壊と南極オゾンホール形成の両方を引き起こす。さらに、温室効果ガス影響に寄与する重要な役割を有する。ハロゲン化炭化水素の地球温暖化

係数 (Global Warming Potential : 以下 GWP) は 10~1800 であり、GWP が 1 だけの CO₂ のそれよりはるかに高い。

- その他の VOCs

メチル-tert-ブチルエーテル (methyl tert-butyl ether : 以下 MTBE) は潜在的に発癌性があり、飲料水の匂いや味に悪影響を及ぼすことが知られている。飲料水中の MTBE の閾値濃度は 20~30ppb である。

1-2-4 排出規制および指針値

上述したとおり、VOCs は大気汚染物質として懸念されている。しかし、屋外の懸念と室内の懸念は異なる。屋外の懸念は、健康上の影響についてもあるが、VOCs と NO_xなどが太陽光の下で光化学反応を起こし、光化学オキシダントを生成するため、大気への環境影響に関するものである。一方、室内への懸念は主にばく露された人々への健康影響に関するものとして規制されている。

1-2-4-1 屋外の規制

改正大気汚染防止法にて VOCs の排出を抑制するために定められ、VOC 排出規制と事業者の自主的取組とを組み合わせ (ベスト・ミックス)、効果的な排出抑制を図るとしている。VOC 排出規制として特定排出施設 (塗装施設、乾燥施設など) かつ特定風量以上かつ、特定基準濃度以上として 9 業種が指定されている¹⁸⁾。この基準では、2010 年度までに、VOC 排出総量を 2000 年度比で 3 割程度抑制することを目標としていた。その後、排出抑制の取組などにより 2010 年度には 4 割以上の削減がなされたと推計された。そして、現在もあらたな削減目標は設定せず、VOC 排出抑制制度は継続するとされている¹⁹⁾。

個別の VOC に関しては環境基本法に 4 種類が定められている。ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンであり、それぞれ 1 年平均値が 0.003、0.2、0.2、0.15 mg/m³以下とされている。ただし、環境基準は維持されることが望ましい基準であり、行政上の政策目標である²⁰⁾。また、規制ではないが、有害大気汚染物質 (Hazardous Air Pollutants) 対策として、有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質として 247 物資が、優先取組物質として 23 物質が指定されている²¹⁾。

さらに、悪臭防止法にて 22 種類の特定悪臭物質の規制が定められている²²⁾。ここで規制されている物質および濃度は、敷地境界線において臭気強度 2.5~3.5 (自治体により異なる) として規制されている²²⁾。

1-2-4-2 室内の規制

厚生労働省は 2002 年に 13 種類の VOCs について室内汚染物質の指針値および毒性指標を定め²³⁾、さらに、2019 年にこの中の 3 物質について、指針値を引き下げた²⁴⁾。この指針値は「ヒトがその濃度の空気を一生涯にわたって摂取しても、健康への有害な影響は受けないであろうと判断される値」とされている。また、総揮発性有機化合物 (TVOC) に関しては暫定値であり、個別の VOC 指針値とは独立して扱われなければならないとされている²³⁾。

この指針値に関して調査した事例は数多くあり、例えば、Osawa ら²⁵⁾は 2000 年に 4,368

軒の住宅を調査し、12.3%の住宅においてトルエンが指針値を超過していたと報告している。

また、Kagi ら²⁶⁾が東日本大震災後の応急仮設住宅において VOCs の調査を行ったところによると、ホルムアルデヒドは指針値より低かったが、アセトアルデヒド、p-ジクロロベンゼン、テトラデカンでは指針値を超過する住宅があり、TVOC は平均 2,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (調査軒数 40 軒) であったと報告している。住宅における VOC は減少傾向にあるが、指針値以外の VOC が室内にて発生 (木材や水性塗料など) し、TVOC が超過したと報告している。我々の生活様式は常に変化しており、今後も継続的な調査が必要と考えられる。

1-2-4-3 作業環境評価基準 (労働安全衛生法)

作業環境中に有害な因子が存在する場合、それを除去するか、ある一定の限度まで低減させるか、または保護具や保護衣等の個人的なばく露防止の手段を利用する等として、その有害な因子による労働者の健康障害を未然に防止することが求められる。作業環境中に存在することがある有害な因子は、労働安全衛生法に基づき定められた規定があり、クロロホルム、トルエン、キシレンなど 54 種類の有機溶剤に対して規定されている²⁷⁾。

1-2-4-4 その他の規制

この他に排出規制ではないが、特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律 (化学物質排出把握管理促進法、または化管法) による指定化学物質規制がある。これは、PRTR (Pollutant Release and Transfer Register) 制度による「対象化学物質の排出・移動時の量を報告する制度」と、SDS (Safety Data Sheet) 制度による「事業者が対象化学物質を他の事業者へ譲渡・定昇する際、その情報 (SDS) を提供する義務がある」という二つの柱からなる²⁸⁾。

また、各自治体において独自の規制がある。

1-2-5 発生源および排出量

環境中の VOCs の発生源は人為起源と植物起源とされている。このうち、植物起源に関して石井ら²⁹⁾が夏期の八王子などで調査している。測定した VOCs から植物起源 VOCs の濃度割合は 5 %程度であり、測定した VOCs 濃度から大気中のオキシダント性能を推定し、植物起源 VOCs の占める割合は 15~20 %と報告している。

一方、人為起源について、その主な発生源を Fig. 1-2 に示す¹⁶⁾。固定発生源と移動発生源に大別することができ、その比率は約 70 : 30 である¹⁶⁾。また、業種別 VOCs 排出量の推計結果を Fig. 1-3³⁰⁾に示す。2015 年度において、2000 年度比のおよそ 40 %削減となっている。

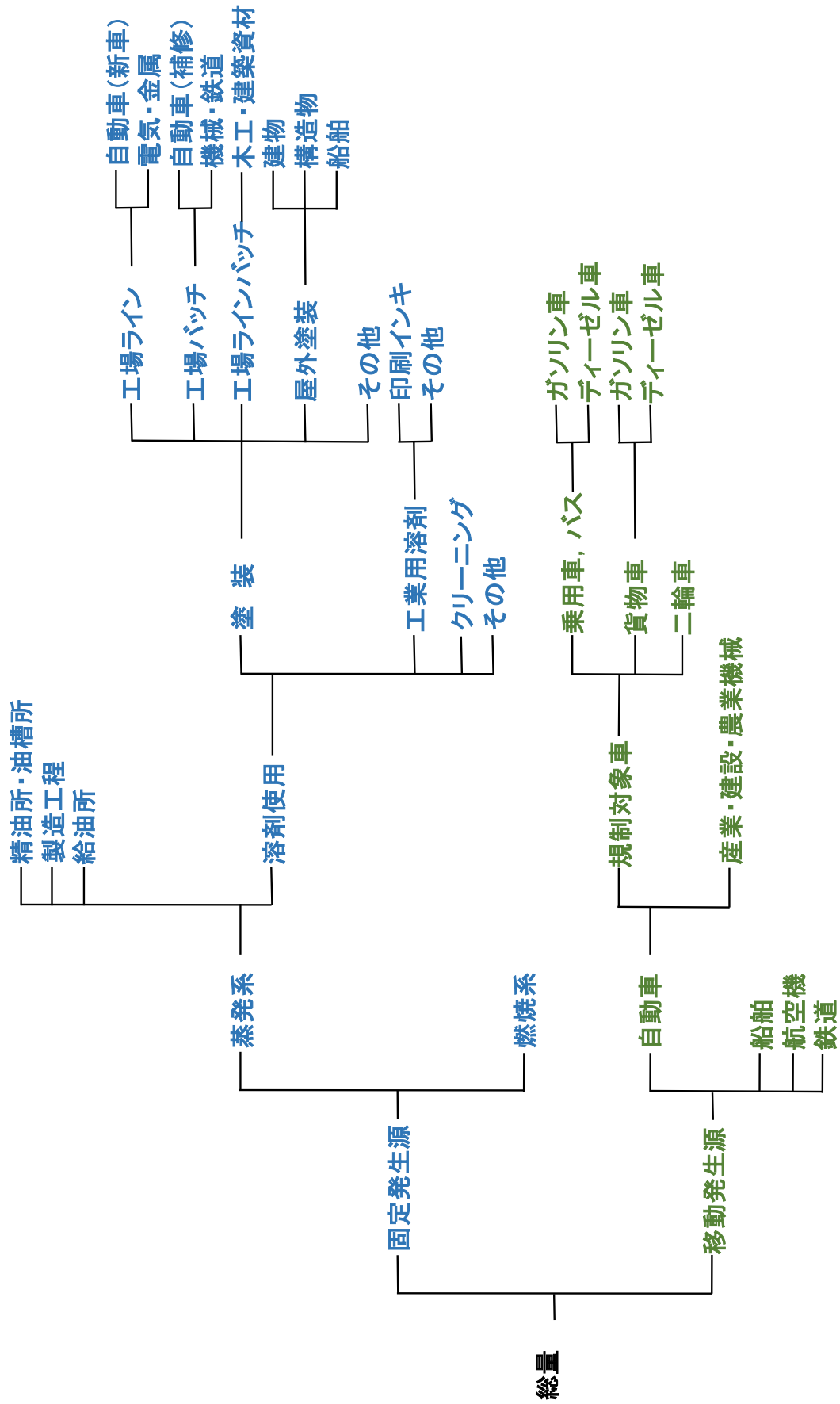


Fig. 1-2 An example of classification for anthropogenic VOC sources ¹⁶⁾.

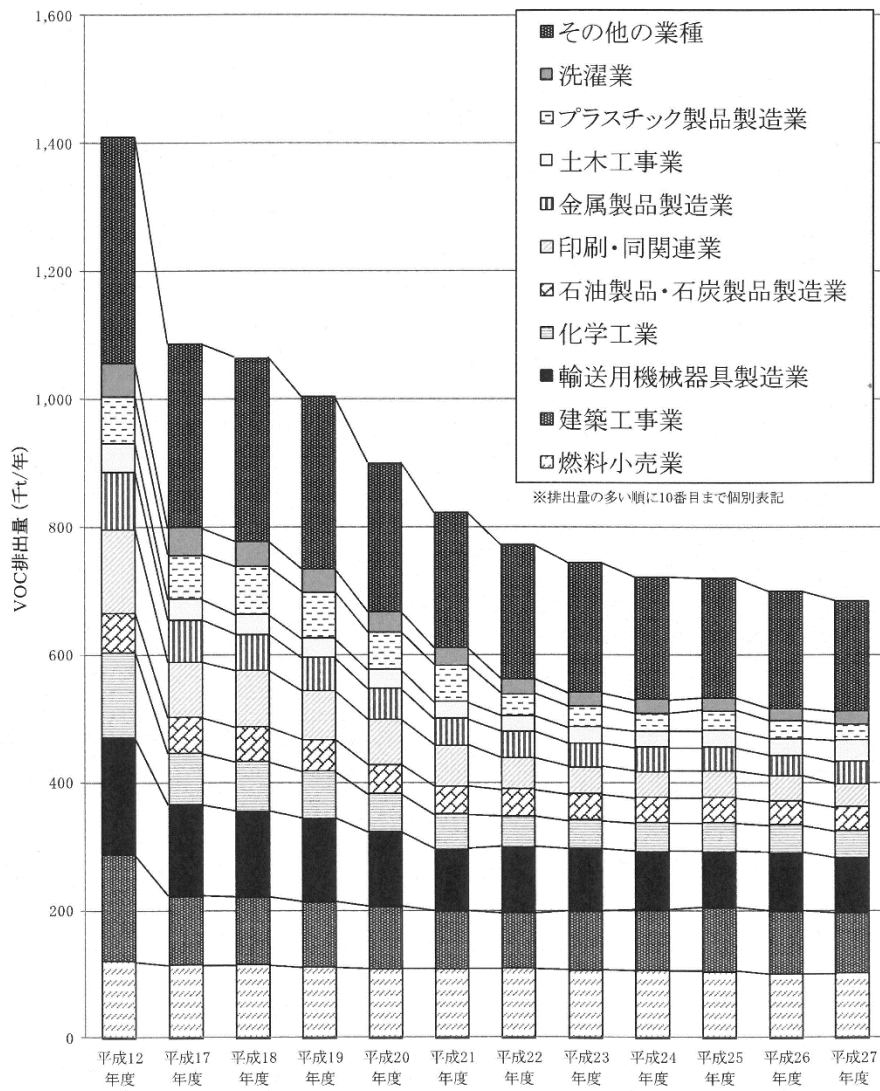


Fig. 1-3 Estimated results of VOCs emissions by industry, Japan ³⁰⁾.

1-3 VOCs 削減のための処理技術

VOCs 排出量を制御するためのさまざまな技術がある³¹⁾⁻³⁵⁾。この技術は、二つに分類される。一つ目はプロセスおよび装置の変更であり、二つ目は VOCs 処理技術である。さまざまな VOCs 制御技術を示す組織図を Fig. 1-4 に示す³¹⁾⁻³³⁾。

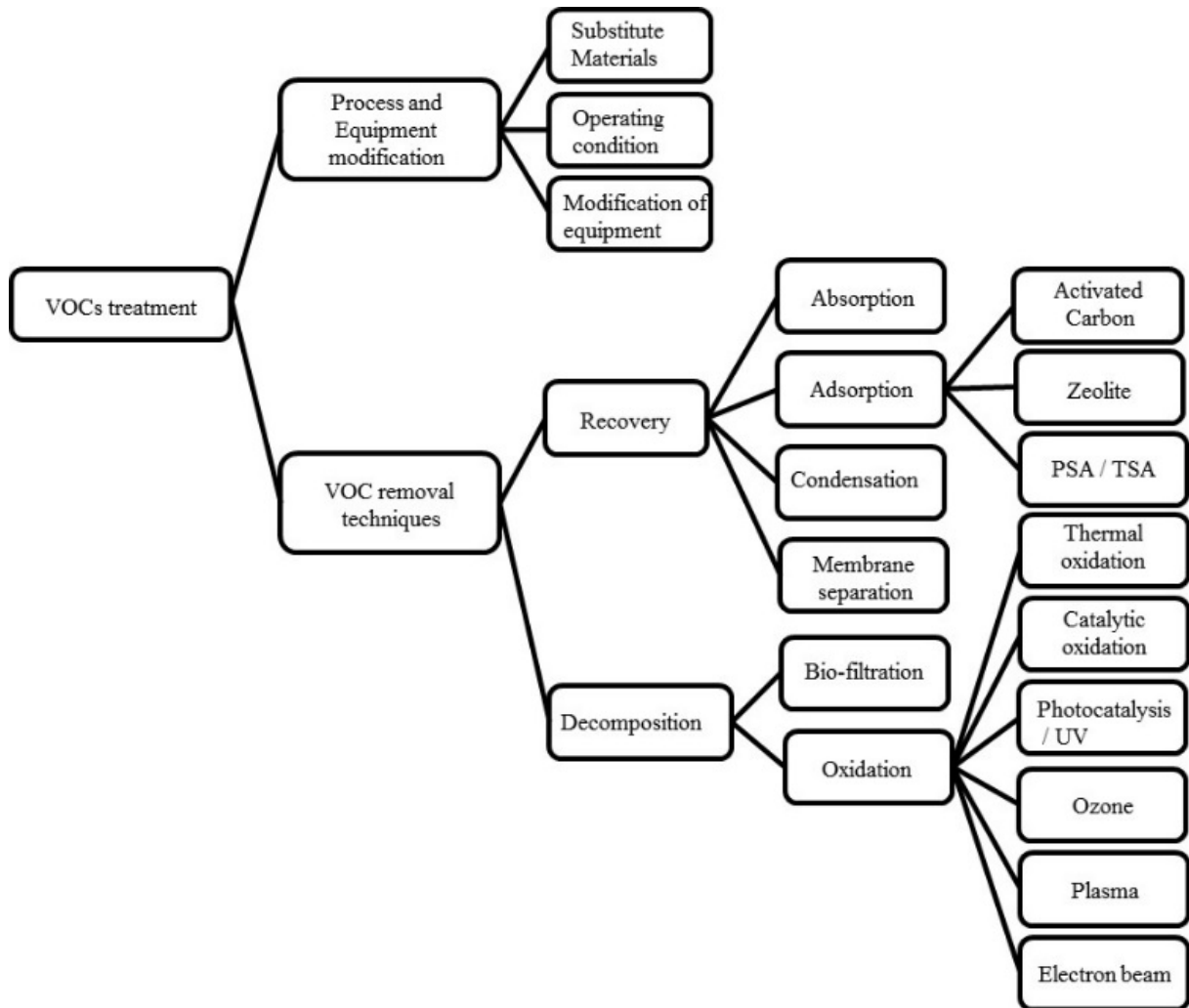


Fig. 1-4 Treatment techniques for VOCs³¹⁾⁻³³⁾.

1-3-1 プロセスおよび機器の改造

プロセスおよび装置の改造には多くの形があるが、目的は常に VOCs の生成および揮発を最小限に抑えることである。その方法として、①代替物質へ変更、②運転条件の制御、③装置の改造が挙げられる。これらの方法を採用することが出来れば、最も効率的な方法である。

①代替物質への変更は、低 VOC 製品の利用や、水性塗料や水生接着剤、水性インキの採用などが挙げられる³⁶⁾。

②運転条件の制御は、問題解決のための戦略、現状把握、調査、対策を行うことである。具体的には、問題に対処するための戦略 (Plan) を練り、排気系統などの制御プロセスと物質収支より現状の状態を把握 (Do) し、実際の大气放出量の定量化、換気流量を測定、サンプリング (Check) し、重要な発生源の対策を行い (Action)、その改善を続けていくこと (スパイラルアップ) である。

③装置の改造は、開口部の縮小化や密閉化、メンテナンスの拡充が挙げられる。VOCs は、開いた容器の頂部、通気口、またはフランジやバルブの隙間から放出または漏れることがある。最も漏えいしやすい場所は、容器である。容器には、板や圧力、真空キャップなどで蓋をしたり、据え付けたりして、VOCs の漏えいを封じ込めることができる。メンテナンスにおいて、モニタリングはバルブ、ポンプ、およびプロセス配管接続からの漏えいによる排出を削減することができる。同様に、プロセスにフード (囲い) を設置することは VOCs を削減することができる。供給源を囲うことにより、VOCs を積極的に収集することができる。しかし、単に囲うだけでは十分ではない。もしフード内に排出ガスが捕捉されていて、排気ファンやダクトなど追加的な措置が取られていない場合、汚染物質は最終的に環境中へ漏えいすることになる。また、排気ダクト内の入口や出口に設置してあるフィルター類の清掃も効果的である。

1-3-2 処理技術

Fig. 1-3 より VOCs の処理技術としては、回収式および分解式に分けられる。さらに、回収式は吸収式、吸着式 (活性炭方式、ゼオライト方式、圧力スイング方式)、凝縮式、膜分離式に分けられ、分解式は、生物ろ過式と酸化式 (熱酸化方式、触媒酸化方式、光触媒 / UV 酸化方式、オゾン酸化方式、プラズマ酸化方式、電子ビーム酸化方式) に分けられる。以下のそれぞれの特長を記す。

1-3-2-1 回収式

- ・ 吸収式^{32), 35), 37)}

吸収式は、汚染空気を液体溶剤と充填塔内で接触させることによってガス流から VOCs を除去する。液体溶剤は充填塔へ滴下、噴霧ミストなどとして充填塔へ供給される。吸収液として使用される液体としては、水、イオン液体³⁸⁾、油³⁹⁾などが使用される。

長所は、

- 1) 大風量にも対応可能 (170,000 m³ / h まで)、
- 2) 多湿または、ある程度温度が高くても対応可能、

3) 無機ガスにも適用可能、
である。

一方、短所は、

- 1) 疎水性ガスに不向き、
- 2) 排水処理施設が必要、
- 3) 液体溶剤を使用する場合はその維持管理が必要、
である。

吸収効率をあげるために、スクラバーの構造（サイクロン方式、濡れ壁方式）を検討した報告^{40),41)}や、液滴を帯電させた報告⁴²⁾などがある。また、吸収液に油を使用する場合は、シリコンオイル⁴³⁾、植物油^{39),44),45)}、潤滑油⁴⁵⁾などを使用した報告や、油中水型エマルションを用いて吸収効率を調査した報告⁴⁶⁾がある。

吸収液に油を用いた場合、Phuphuakrat ら³⁹⁾は、異なる4種類の油を使用して VOCs 含む空気を油にバブリングさせることで吸収効率を調査しており、その結果を Table 1-3 に示す。調査した油において、植物油の効率が最も高いと報告されている。

Table 1-3 Absorption efficiencies of tar components by different absorbents (%)

	Water	Diesel fuel	Biodiesel fuel	Vegetable oil	Engine oil
Benzene	24.1	77.0	86.1	77.6	61.7
Toluene	22.5	63.2	94.7	91.1	82.3
Xylene	22.1	-730.1	97.8	96.4	90.7
Styrene	23.5	57.7	98.1	97.1	91.1
Phenol	92.8	-111.1	99.9	99.7	97.7
Indene	28.2	97.9	97.2	97.6	88.7
Naphthalene	38.9	97.4	90.3	93.5	76.2

また、Yamashita ら⁴⁷⁾はオイルスクラバーを複数段用いる実験を報告している。3段階のオイル（菜種油）スクラバーによって 1,000 分後までトルエンが油中に捕捉できていることを報告している。

・ 吸着式^{34), 35), 48)}

吸着には物理吸着と化学吸着がある。物理吸着は分子間力によって起こり、吸着過程は可逆的である。また、吸着層の上にさらに吸着する多分子層吸着が起こり得る。一方、化学吸着は化学反応（共有結合、イオン結合）によって起こる。この化学反応のため、不可逆的である。VOCs 処理で用いられる吸着は、物理吸着が一般的である。

吸着材として使用されている材料は、活性炭、ゼオライト、シリカゲル、活性アルミナ、鉍物粘土、およびいくつかのポリマーである。

i) 活性炭方式^{37), 48)–50)}

活性炭は細孔構造が発達した炭素であり、高い表面積を有している。VOCs は活性炭の表面へ物理吸着し、除去される。活性炭原料は木材チップ、石炭活性炭、ヤシ殻活性炭などが知られており、原料により見かけ密度、細孔容積、吸着容量などが異なっている^{51), 52)}。

長所は、

- 1) 維持管理が容易、
 - 2) 大風量に対応可能（粒状活性炭で $8,500 \text{ m}^3 / \text{h}$ まで、カスタムユニットでは最大 $34,000 \text{ m}^3 / \text{h}$ まで対応可能）、
- である。

一方、短所は、

- 1) 破過後、速やかに交換が必要であり、処分費がかかる、
 - 2) 40°C 以上、多湿、高濃度の排ガスには不適、
 - 3) 寿命予測が難しい、
- である。

活性炭の再生に関しては、高温で再生（賦活）が一般的^{53), 54)}であるが、実験室レベルではいくつかの検討が行われている。Anfruns ら⁵⁴⁾は飽和した市販の活性炭を異なる pH、 H_2O_2 、 Fe^{2+} で水溶液にて処理（ Fe^{2+} 含有の脱イオン水に懸濁、pH 調整、 H_2O_2 添加し、24 時間攪拌、その後 24 時間乾燥空気で風乾）を行った。その結果、極性 VOC である MEK の場合、ほとんどの再生処理の後に活性炭の初期容量がほぼ回復するが、非極性 VOCs であるトルエンおよびリモネンの再生は低い結果となっている（Fig. 1-5）。

また、Pak ら⁵⁵⁾は 5, 10 vol% の硫酸処理を行った活性炭を用いて、VOC 吸着性能の調査を行った。酸処理を行ったことにより、活性炭表面上の有機基が増加し、市販の活性炭より吸着容量が多くなったことを報告している。

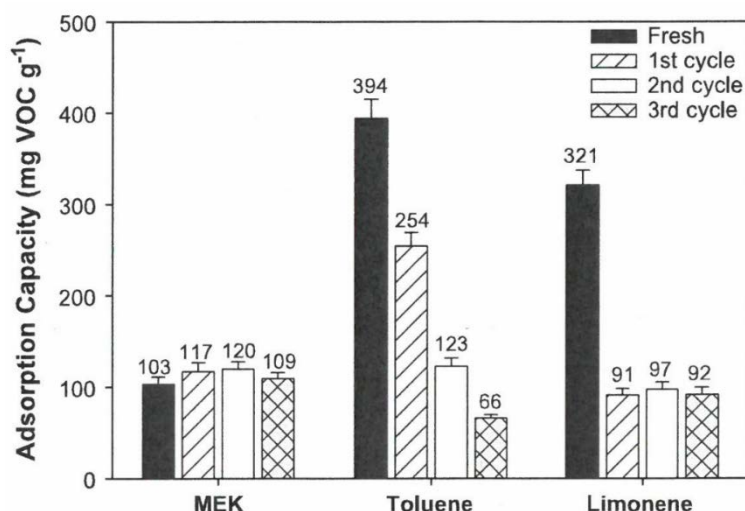


Fig. 1-5 Adsorption capacities during three regeneration cycles of RB3 regenerated with H_2O_2 treatment under optimum oxidation conditions: Molar ratio $VOC:H_2O_2 = 1:14$; MEK at pH 3, and toluene and limonene at pH 10⁵⁴⁾.

ii) ゼオライト方式^{31), 37), 48), 56), 57)}

ゼオライトは結晶性アルミノケイ酸塩であり、シリコン Si あるいはアルミニウム Al を四面体構造の中心に配置し、その頂点に酸素 O が結合して出来る SiO_4 と AlO_4 四面体が、O を共有して結合した結晶構造を持っている。活性炭の代替吸着材として注目されており、特に非引火性、熱安定性、および疎水性の特徴が吸着において重要な役割を果たすことができる。

長所は、

- 1) 維持管理が容易、
 - 2) 大風量に対応可能、
 - 3) 活性炭使用時では火災の危険性があるため通常対応不可能であるシクロヘキサンへの対応が可能、
 - 4) 高湿度環境でも (RH90%) 使用可能、
- である。

一方、短所は、

- 1) 非常に高価であるため用途が限定されること、
- である。

iii) PSA/TSA 方式^{53), 58), 59)}

圧カスイング脱着方式 (PSA) は VOCs を含む汚染空気を活性炭、疎水性シリカゲル、ゼオライトが充填された吸着塔へ導入し、VOCs を吸着させる。吸着した VOCs は真空ポンプにて減圧して脱着させ、冷却器で液化凝縮させて回収する⁵⁸⁾。複数の吸着塔において、吸脱着のサイクルを交互に行うことで、汚染空気を連続的に処理することが可能となる。

これに対して、脱着時に温度を利用する方法を温度スイング吸着方式 (TSA)⁵³⁾ という。長所は、

- 1) 処理効率が比較的高い、
 - 2) NO_xが発生しない、
- である。

一方、短所は、

- 1) 大型化が困難、
 - 2) 高温ガスには不適、
 - 3) 高沸点物質や付着性物質を多く含む排ガスには不適、
- である。

2 塔式 PSA 吸着装置の概略図を Fig. 1-6 に示す。

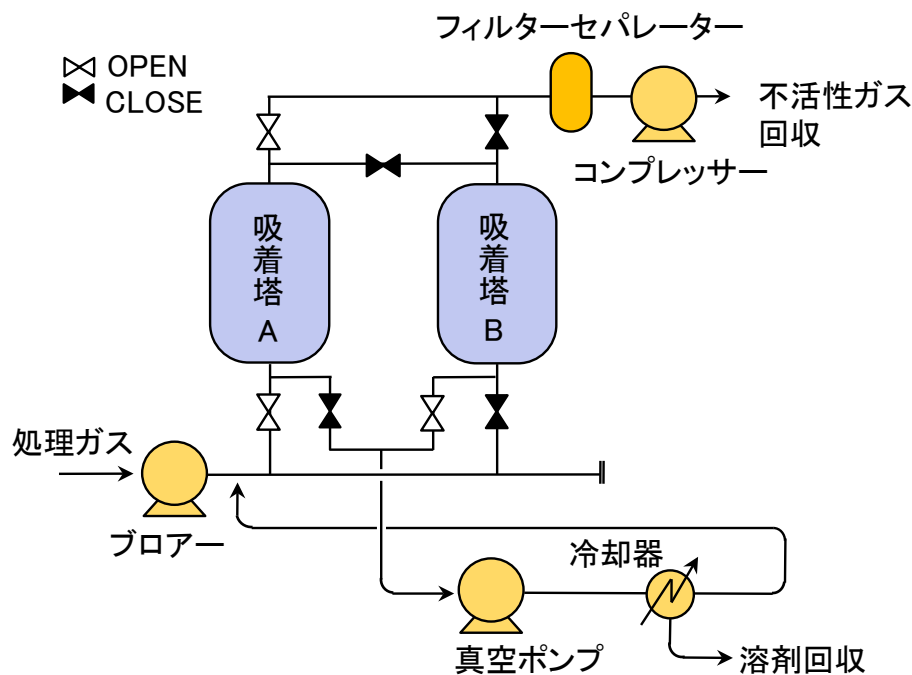


Fig. 1-6 Schematic design of the first two-column pressure swing adsorption unit.

・凝縮式^{32), 35)}

VOCs を含む汚染空気を予冷後、凝縮器にて冷却して液化凝縮する。さらに、コンプレッサーなどで吸引加圧し、VOCs 濃度を（見かけ上）高めて水冷凝縮器にて液化凝縮する。

長所は、

- 1) 溶剤回収率が高い、
 - 2) 回収液を再利用できること、
- である。

一方、短所は、

- 1) 単成分、高濃度（最低 5,000ppm 以上）のみ、
 - 2) 可燃性ガスは不適、
 - 3) メンテナンスが煩雑、
- である。常圧低温凝縮方式の概略図を Fig. 1-7 に示す。

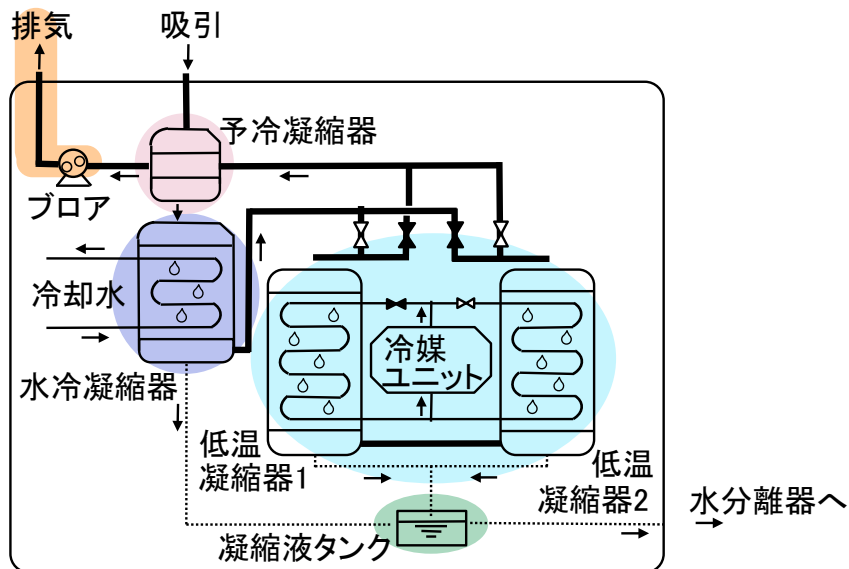


Fig. 1-7 Schematic design of the condensation unit at normal pressure and low temperature.

・膜分離式^{32), 34), 35)}

ガス透過および逆浸透などによって、空気からの溶媒回収（VOCs の回収）を行う。
長所は、

- 1) 溶剤回収率が高い、
 - 2) 回収液を再利用できること、
- である。

一方、短所は、

- 1) 膜素材が高価、
 - 2) 膜を通過できる VOCs に範囲がある、
 - 3) 汚れ、細菌増殖に影響を受けやすいため維持管理が煩雑、
 - 4) 膜の寿命が短い（数年程度）、その際、膜の処分費が必要となる、
- である。

膜分離式の概略図を Fig. 1-8 に示す。

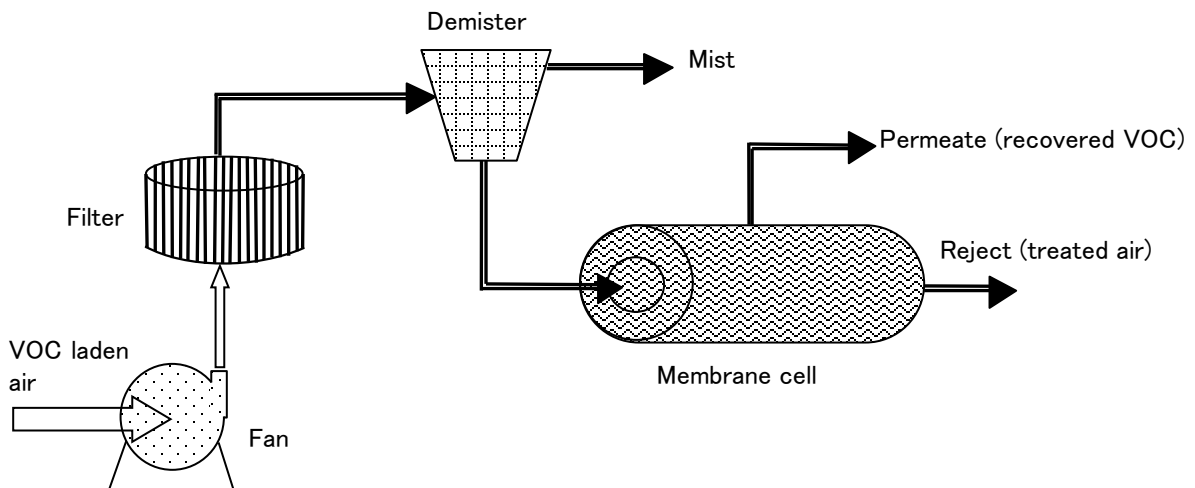


Fig. 1-8 Schematic design of the membrane technique.

1-3-2-2 分解式

・生物ろ過式^{32), 34), 35), 60)}

生物ろ過は、生物触媒または微生物が不活性支持媒体に固定されてバイオフィルムを発生させる固定床生物リアクターである。理想的な充填床材料は、高い空隙率、軽量、低い圧力損失、親水性および低いかさ密度を有する。充填床への栄養溶液や湿度制御のため時々灌水が必要であり、バイオフィルムを維持する。汚染空気は、底部から多孔質の生物学的活性媒体を通して供給され、そこで汚染物質は水相に拡散するか、またはバイオフィルムによって直接吸収され、処理空気は上部から放出される。

長所としては、

- 1) 初期投資が少ない、
 - 2) 構造が単純、
 - 3) 二次廃棄物が少ない、
 - 4) 成分が多くても対応可能、
 - 5) 硫化水素など臭気成分にも有効、
- である。

一方、短所としては、

- 1) VOCs 以外に栄養塩が必要、
 - 2) 所定の性能に達するまでの期間が長い、
 - 3) pH・圧力損失・液流量など維持管理が煩雑、
 - 4) 高温に不適、
 - 5) VOCs 濃度が変動する場合は対応不可、
- である。

生物ろ過ユニットの概略図を Fig. 1-9 に示す。

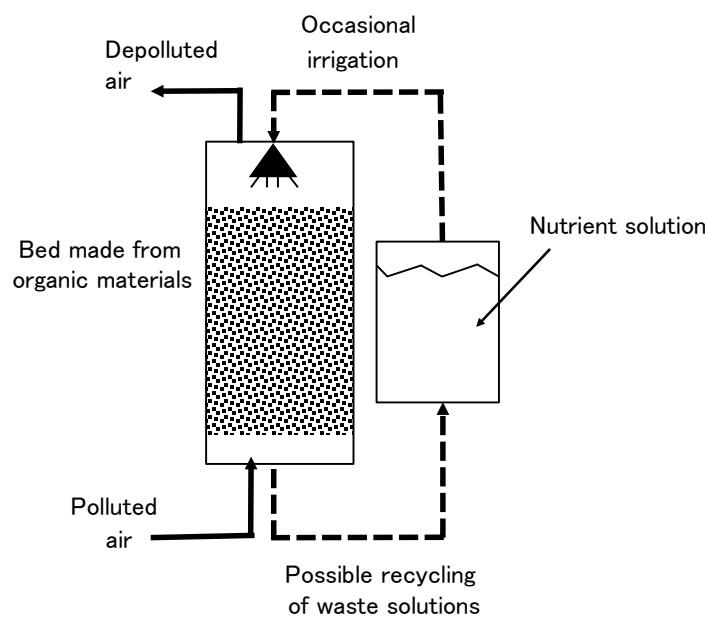


Fig. 1-9 Schematic diagram of a biofiltration unit.

・酸化式

i) 熱酸化方式^{32), 35), 61)}

熱酸化方式は、事実上すべての VOCs の 95~99%分解を達成することができる。このシステムの処理容量は、1,700~850,000 m³/h で、VOCs 濃度は 100~2,000 ppm の範囲で、公称滞留時間は 0.5~1.0 秒である。運転コストを削減するために熱エネルギーの回収を行うことが一般的である。熱エネルギー回収を組み合わせた熱酸化方式の概略図を Fig. 1-10 (a: 再生式、b: 複熱式) 示す。なお、VOCs 濃度が低い場合や変動する場合は前処理装置として蓄熱層または濃縮装置を入れる場合もある。

長所は、

- 1) 処理効率が高い、
- 2) VOCs 濃度により燃料費の節約が可能、
- 3) 様々な VOCs に対応可能、
- 4) VOC の負荷変動に影響されない、

である。

一方、短所は、

- 1) イニシャルコストが高い、
- 2) NO_xが発生する、
- 3) 爆発下限限界 (Lower Explosive Limit) の 25%を超える濃度は不適、
- 4) 排ガス温度が高い、

である。

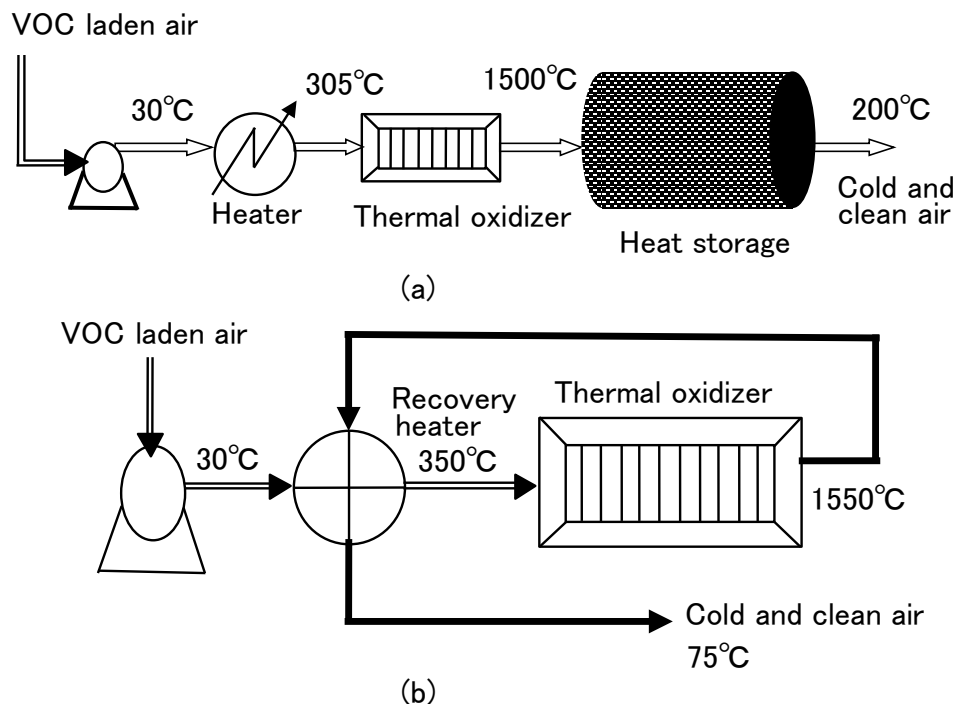


Fig. 1-10 Schematic design of the thermal oxidation technique.

(a) Regenerative thermal oxidation.

(b) Recuperative thermal oxidation.

ii) 触媒酸化方式^{32), 35), 62), 63)}

触媒酸化方式は、熱酸化方式と同様な方法で VOCs を直接燃焼させる。主な違いは、触媒により低い温度（約 370 - 480°C）で稼働することである。触媒は被覆されたハニカム構造であることが一般的である。触媒酸化方式の処理容量は、1,700~170,000 m³/h で、VOCs 濃度は 100~2,000 ppm の範囲である。

長所は、

- 1) 処理効率が高い、
- 2) VOCs 濃度により燃料費の節約が可能、
- 3) 熱酸化方式より燃料費が安価、
- 4) NO_xが発生しない、

である。

一方、短所は、

- 1) 処理物質に制限がある、
- 2) 爆発下限限界（Lower Explosive Limit）の 25%を超える濃度は不適、
- 3) 触媒毒により寿命が低下、
- 4) 触媒は交換が必要、

である。

使用される触媒は、貴金属触媒（Pt、Pd、Rh など）、金ベースの触媒、パラジウム触媒、白金触媒、混合貴金属触媒、非貴金属酸化物（遷移金属および希土類金属酸化物）、コバルト系触媒、ニッケル系触媒、チタン系触媒、マンガン系触媒、銅系触媒、クロム系触媒、バナジウム系触媒、セリウム系触媒、混合金属触媒などが挙げられる。触媒酸化方式の概略図を Fig. 1-11 に示す。また、吸着材と組み合わせた方法も提案されており、Liu ら⁶⁴⁾は、活性炭繊維に Pt または Pd を含浸させ、VOC を活性炭繊維に吸着させた後、加熱し VOC の分解除去を試みたところ、Pt を含浸させた活性炭繊維が Pd を含浸させた活性炭繊維より長期触媒活性が得られたと報告している。

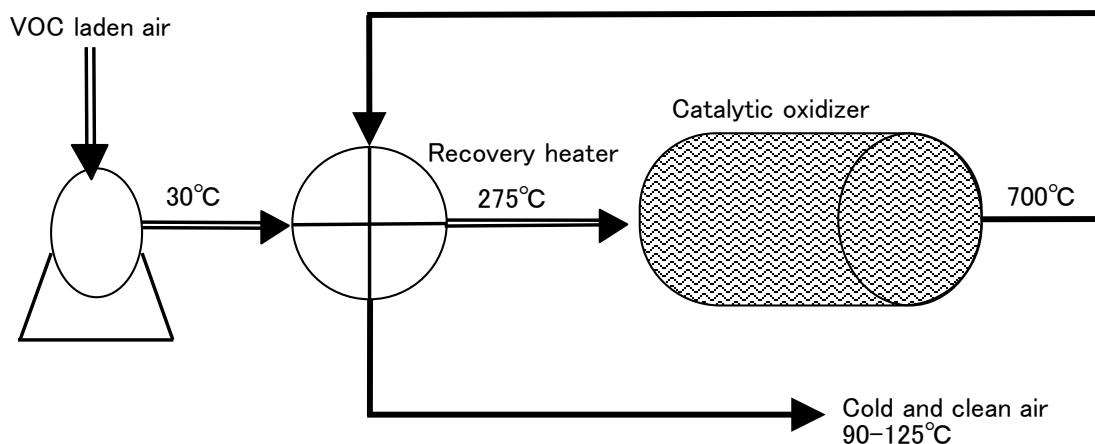


Fig. 1-11 Schematic design of the catalytic oxidation technique.

iii) 光触媒 / UV 方式^{34), 65)–70)}

光触媒作用は、酸素の存在下で半導体および照射源を使用することによって空気中の VOCs の分解および無機化作用を促進する。半導体は触媒の役割を果たし、UV 放射の存在下で活性化される。提供されるエネルギーがバンドギャップエネルギーよりも高い場合にのみ、電子を励起することにより生成される電子受容体としての正電荷を帯びた正孔によって酸化が起こる。さらに、正に帯電した正孔は水分子または OH⁻ と反応して強力な酸化剤 OH ラジカルを生成する。光触媒 / UV 方式の概略図を Fig. 1-12 に示す。

光触媒は TiO₂, ZnO, ZnS, CdS, Fe₂O₃, SnO₂ などの半導体が一般的に使用されている³⁴⁾。その中で TiO₂ が現在最も広く使用されている触媒であり、高い光効率および活性を有し、安価、無毒、そして生体適合性の材料である。

長所は、

- 1) 構造が単純、
 - 2) ON / OFF が容易、
 - 3) 光触媒は常温で起こるため、加熱など付帯設備を必要としない、
- である。

一方、短所は、

- 1) 高濃度 VOCs、ダストを含む排ガスには不適、
 - 2) 大風量への適用は困難、
 - 3) 光源の範囲に制限がある、
- である。

理想的な光触媒は、大きな比表面積と吸着能力、さらに高い光子利用効率を備えている必要がある。これらを達成するためには、照射された光が効率よく触媒表面に照射される構造であることと、触媒表面で生成された電荷が再結合することを防止することである。具体的に研究されている方法は、形態学的な設計：ナノ粒子、ナノチューブ、中空繊維や、多孔質材料などの材料設計および構造設計や、電子レベルでの TiO₂ の変更：ドーピング（セルフ、カチオン、陰イオン）、複合半導体、増感剤などの利用が行われている⁷⁰⁾。

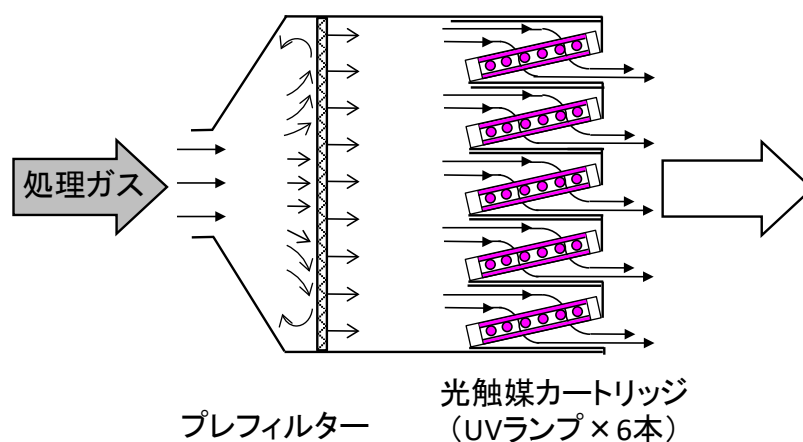


Fig. 1-12 Schematic design of the photocatalytic reactor.

iv) オゾン酸化^{34), 71)–72)}、オゾン分解触媒酸化方式^{74)–76)}

オゾンは無声放電、短波長の UV ランプ等から簡単に生成することが可能な強力な酸化剤である。VOCs を含む汚染空気へオゾンガスを導入することで VOC の分解を行う。

オゾン分解触媒方式は、VOCs を含む汚染空気とオゾンガスをオゾン分解触媒 (Ozone Decomposition Catalyst : ODC) 反応器へ導入し、オゾンガスが分解する際に発生する OH ラジカルなど活性種と接触させて、VOCs を酸化分解する方式である。

長所は、

- 1) オゾンの生成は安価で容易、
- 2) 構造が単純、
- 3) 室温で利用可能

である。

一方、短所は、

- 1) VOCs の種類によって反応時間が異なる (物質への選択制がある)、
- 2) 高濃度 VOCs に不適、
- 3) 残留オゾンは人体に有害、
- 4) 残留オゾン対策のため附帯設備が必要、

である。

オゾン、光触媒や UV などは組み合わせて VOCs の分解実験に関する報告が多くある。例えば、Pengyi ら⁷⁷⁾は O_3 / UV 、 TiO_2 / UV および $O_3 / TiO_2 / UV$ プロセスにおける低レベルの気体状トルエンの分解について、比較している。それによると $O_3 / TiO_2 / UV$ プロセスが O_3 / UV および TiO_2 / UV プロセスよりも効率的であり、光触媒の失活を回避し、残留オゾン濃度を低減し、最も安定した適用技術であると報告している。

ODC は遷移系列 (Fe, Mn, Ni, Co, Zn, Cu, Cr) の金属酸化物や貴金属 (Pt, Pd) などが利用されている。ゼオライトなどの吸着体に ODC を担持させて VOCs を分解させることが報告されている^{74)–76)}。

オゾン酸化方式と同様に、ODC と光触媒や UV などは組み合わせて VOCs の分解実験に関する報告がある^{78), 79)}。Sekiguchi ら⁷⁸⁾は ODC と TiO_2 を混合させた触媒を用いて、オゾンとトルエンを通気させた際のトルエン分解率を調査したところ、それぞれ単独触媒を用いた場合よりも混合触媒の方が分解率は高く、UV 照射を行うとさらに分解率が上昇し、無機化率も高かったと報告している。

v) プラズマ酸化方式^{31), 34), 80)–82)}

プラズマは高電圧放電によって生成される高度にイオン化されたガスであり、一般に電子、陽イオン、および中性粒子 (原子または分子) からなる。プラズマにより発生する OH ラジカル、オゾンなどにより VOCs を分解する。近年、プラズマ酸化方式単独ではなく、プラズマ反応器内に触媒を設置するプラズマ駆動触媒やプラズマ反応器の後段に触媒を設置するポストプラズマ触媒などを組み合わせた研究も報告されている^{81), 82)}。

長所は、

- 1) 低濃度の VOCs に対して有益、

- 2) 維持管理が容易、
 - 3) ON / OFF が容易、
 - 4) ダイオキシンの生成がない、
- である。

一方、短所は、

- 1) 高濃度 VOCs には不適、
 - 2) オゾンやエアロゾルの発生、不完全な分解により有害な物質が発生する可能性、
 - 3) 高いエネルギー (> 70J / L) が必要、
- である。

vi) 電子ビーム (EB) 酸化方式³²⁾

EB 加速器により電子ビームが発生する。EB プロセスは、 10^{-18} ~ 10^{-12} 秒以内に電子を生成し、この電子がガス分子と即座に相互作用する。さらに、この反応はフリーラジカルとイオンを 10^{-10} ~ 10^{-8} 秒以内に作り、これらにより VOCs の分解を行う。

長所は、

- 1) 複合成分に対応可能、
 - 2) 維持管理が容易、
 - 3) ON / OFF が容易、
 - 4) 反応が早い、
- である。

一方、短所は、

- 1) 高濃度 VOCs には不適、
 - 2) オゾンやエアロゾルの発生、不完全な分解により有害な物質が発生する可能性、
 - 3) 鉛により反応部を遮蔽する必要があり、装置重量が重い、
- である。

vii) その他の酸化方式^{83), 84)}

上記以外の酸化方式として、誘電体バリア放電⁸³⁾を用いた方法およびレーザー誘起蛍光法⁸⁴⁾などが知られている。どちらも放電またはレーザーにより OH ラジカルを生成し、VOCs の分解を行う。

1-3-2-3 組み合わせ方式

上述した技術を複数組み合わせたハイブリッド型に関する報告も多数ある。それぞれの短所を補う形で組み合わせているがその方式としては、吸着と（光）触媒酸化、吸着とオゾン処理、生物ろ過と（光）触媒酸化、生物処理と吸着などが報告³⁴⁾されている。

例えば、Swetha ら³³⁾は PSA とオゾン酸化を組合せた方式について報告している。吸着材にモレキュラーシーブを使用し、PSA 方式にて吸着を行い、破過後にオゾンガスを流して吸着材に吸着した VOC の分解を行い、50 時間連続運転で、30 回吸着・再生を繰り返しても吸着材の破過は見られなかったと報告している (Fig. 1-13)。

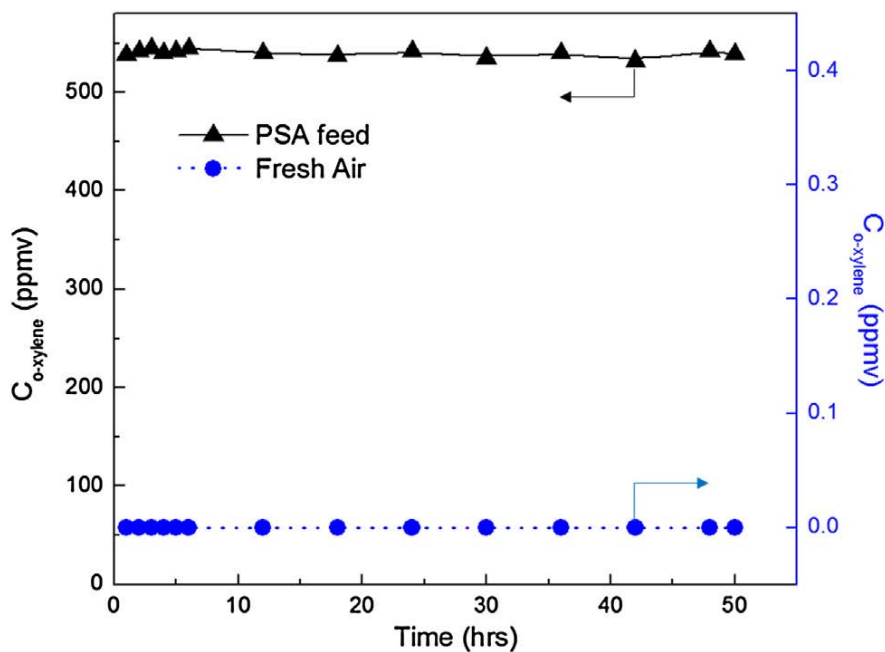


Fig. 1-13 PSA break through profile as a function of time.

Conditions: cycle time: 100 min, pressure: 3.5 kg/cm², adsorbent: 30 g, 13X molecular sieves, ozone: 2100 ppmv.

1-3-2-4 高度酸化処理技術

本研究（第 3 章および第 4 章）において検討を行っている高度酸化処理（Advanced Oxidation Processes : AOP）について既往研究^{85)~87)}の調査を行った。スクラバーによる吸収方式を用いて吸収液に水を使用した場合、水処理装置が必要となる。AOPはおもに OH ラジカルを生成および使用して、有機化合物を酸化分解する。AOPは一般的な廃水処理として採用されている微生物処理^{88)~92)}などと比較して、処理時間が短く、また微生物による分解処理が困難な難分解性物質なども対応できる可能性がある技術である。

長所は、

- 1) 強力な酸化剤（酸化還元電位=2.8V）であるため、有機化合物を無機化（CO₂, H₂O）まで変換可能、
 - 2) 高反応性、
 - 3) スラッジが生成されない、
 - 4) 実質的に非選択性（反応物質を選ばない）、
- である。

一方、短所は、

- 1) 短命
 - 2) 高価なコスト、
 - 3) エネルギー消費が大きい、
- である。

以下に主な AOP について紹介する。

・オゾンによる酸化処理^{85), 86), 93)~102)}

オゾンは強力な酸化剤（酸化還元電位=2.07V）であるが、寿命が短く、水性媒体へ溶解度が低い（12mg / dm³ 25°C）という特徴がある。溶解度を上げるため、気液接触面積の向上や接触時間を長くする方法がある。具体的には、多孔質ディフューザー⁹³⁾、気泡塔または接触塔^{94)~96)}、またはマイクロバブルの利用^{97), 98)}や、水から直接オゾン水を生成する方法⁸⁵⁾、185nm の短波長を含む UV ランプによる生成¹⁰¹⁾などが報告されている。

オゾンは直接反応によって分解できる有機化合物の選択性があるため、液中のオゾンを分解させ、OH ラジカルを生成する方法が報告されており、触媒を用いる方法⁹⁵⁾⁹⁶⁾、UV 照射を用いる方法^{100), 101)}、または超音波を併用した方法¹⁰²⁾が報告されている。

・過酸化水素（H₂O₂）による酸化処理^{85), 86), 103)~106)}

H₂O₂は酸化剤の可能性が比較的高い弱酸（酸化還元電位=1.77V）である。単独では OH ラジカルを生成にはつながらない。そのため、OH ラジカルを生成するために、金属塩系触媒（大部分は鉄）と組み合わせたフェントン反応¹⁰³⁾、UV と組み合わせた方法^{104), 105)}、さらにフェントンと UV を組み合わせた光フェントン方法¹⁰⁶⁾などが報告されている。

ただし、H₂O₂を使用する場合、濃度が一定の限界を超えると H₂O₂がスカベンジャーとして機能し、効率が低下すること⁸⁵⁾には注意が必要である。

・ペロキソン ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3$) 反応による処理 ^{85), 107)–118)}

H_2O_2 と O_3 の組み合わせ、OH ラジカルの生成を促進する方法がペロキソン反応である。 H_2O_2 は電子移動による O_3 の分解を促進し、分解した OH ラジカルや HO_2 ラジカルが H_2O_2 を活性化する。ただし、 H_2O_2 と O_3 はどちらかが過剰になると、それぞれがスカベンジャーとして機能し、効率が低下する。Kuo ら ¹⁰⁸⁾ は H_2O_2 と O_3 の濃度比はほぼ 1 にすることが望ましいと報告している。また、Boczkajra and Fernandes ⁸⁵⁾ は塩基性 pH の方が酸性 pH より有機化合物の分解効率が良かったと報告している。

また、OH ラジカルの生成をさらに促進させるため、ペロキソン反応に UV 照射を組み合わせた報告 ^{116), 117)} や、高重力状態を作り出す多相反応器内にて分解を行った報告 ¹¹⁸⁾ もある。

・光触媒反応による処理 ^{85), 119)–134)}

光触媒は、最も研究されている AOP の 1 つである。実廃水で研究されている触媒 ⁸⁵⁾ は TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , ZnS である。水中での光触媒プロセスでは、光触媒にバンドギャップエネルギー以上の光子エネルギー ($h\nu$) を照射すると、半導体粒子の価電子帯からの電子 (e^-) が伝導帯に励起される。Fig.1-14 は、 TiO_2 粒子に適切な $h\nu$ を照射したときの電子-正孔対形成のメカニズムを示している。そのような光励起により伝導帯に空の正孔 (h^+) が残り、電子正孔対 ($e^- - h^+$) が作成される。これにより、特に表面に水分子が吸着した酸化還元反応を開始し、最終的に触媒表面に OH ラジカルが形成される。

光触媒反応を利用する場合、反応器内に光触媒粒子を導入し、懸濁液として分解処理を行う研究 ^{119)–130)} が多い。ただし、その場合、処理液中に粒子が含まれるため、粒子除去のためのろ過装置または凝固-凝集プロセスが必要となる。そこで、管理を行いやすくするために支持体を使用して有機化合物の分解を行っている報告 ^{131)–134)} もある。具体的には、導電性ガラス基板やアルミニウムシートなどへ光触媒粒子を含む溶液を浸漬し、乾燥させることで作製する。また、光触媒反応単独ではなく、その他の酸化処理 (オゾン、過酸化水素、オゾン/過酸化水素) と組み合わせて分解効率の上昇を図っている報告 ^{128)–130)} も数多くある。

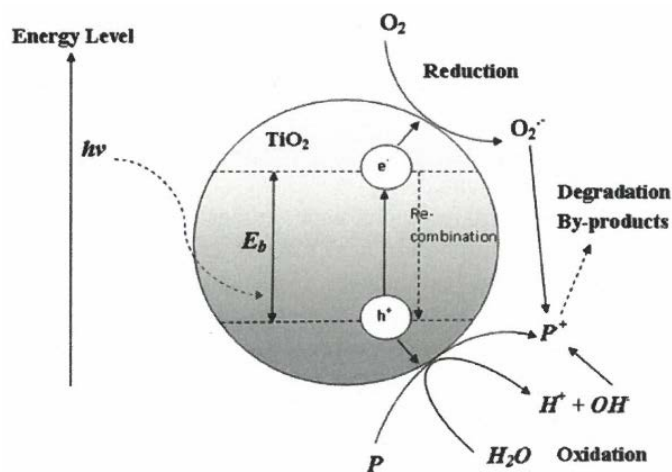


Fig. 1-14 Photo-induced formation mechanism of electron-hole pair in a semiconductor TiO_2 particle

with the presence of water pollutant (P) ¹¹⁹.

- ・過硫酸塩^{85), 135), 136)}

過硫酸アニオン ($S_2O_8^{2-}$) は強力な酸化剤 (酸化還元電位= 2.01V) であり、熱、光、または触媒の使用により活性化され硫酸ラジカル ($SO_4^{\cdot-}$) を生成する。硫酸ラジカルは寿命が長く、広範囲の有機化合物で使用できる。ただし、過硫酸塩はその投入量の調整に問題があり、多すぎると硫酸塩残留物が生成する可能性が高くなり、追加の処理が必要となる可能性がある。

- ・キャビテーションによる処理^{137)–143)}

キャビテーションは、液体中において空洞の生成、成長、急激な崩壊を起こし、水分子の化学結合を効果的に分解して OH ラジカルを生成する¹³⁷⁾。液体中の空洞の生成は、主に超音波の利用¹³⁸⁾、もしくは流体力学的構造^{139)–143)}によって起こる。キャビテーション単独での有機化合物の分解効率は一般に 20~50%といわれており、その他の酸化処理 (オゾン、過酸化水素、フェントン、ペルオキソン、過硫酸塩) と組み合わせることで分解効率の上昇を図っている¹³⁷⁾。

- ・その他の処理¹⁴⁴⁾

上記以外の処理としては、過炭酸ナトリウム (Sodium percarbonate : SPC) を用いた方法が報告されている。Huang ら¹⁴⁴⁾はバナジウムを触媒として SPC を活性化させたところ、アニリンの分解に一定の効果があったことを報告している。ただし、過剰な SPC の投与は炭酸イオンがスカベンジンジャーとなり、分解効率が下がることを報告している。

1-4 対象物質の物性と濃度

種々の発生源から排出される VOC ガスは排出直後、もしくはその途中で削減できると、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。

本研究において、VOCs 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、実験により検証を行う。具体的には、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、それぞれの新しい空気浄化手法を提案し、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う。

ここで、対象物質の物性および濃度を以下のように選択した。

1-4-1 非水溶性対象物質（トルエン）の物性

非水溶性物質としてトルエンを選択した。トルエンはベンゼンと同様の芳香がある無色透明の可燃性液体で、蒸気密度は 3.14 でベンゼンより重く、またベンゼンより揮発しにくい。トルエンは平成 17 年度に我が国において、最も多く大気中に排出されている物質であり¹⁴⁵⁾、その排出量は約 160,000 t/ 年である。トルエンは主に、化学工場、塗装工場、印刷工場およびコーティング工程、接着工程等で溶剤として用いられている。トルエンは吸入による人体ばく露影響が報告されており、その許容濃度は日本産業衛生学会（2008 年版）にて 50ppm に設定されている¹⁴⁶⁾。

また、トルエンは既往の研究において、その分解過程が判明しており、トルエン分解後の中間生成物を測定することも容易である。ここで、トルエンの光触媒による酸化分解経路を Fig. 1-15 に示す¹⁴⁷⁾。トルエンはベンゼンに水素原子の 1 つをメチル基で置換した構造を持ち、その構造式を Fig.1-16 に、主な物性を Table 1-4 に示す¹⁴⁸⁾。

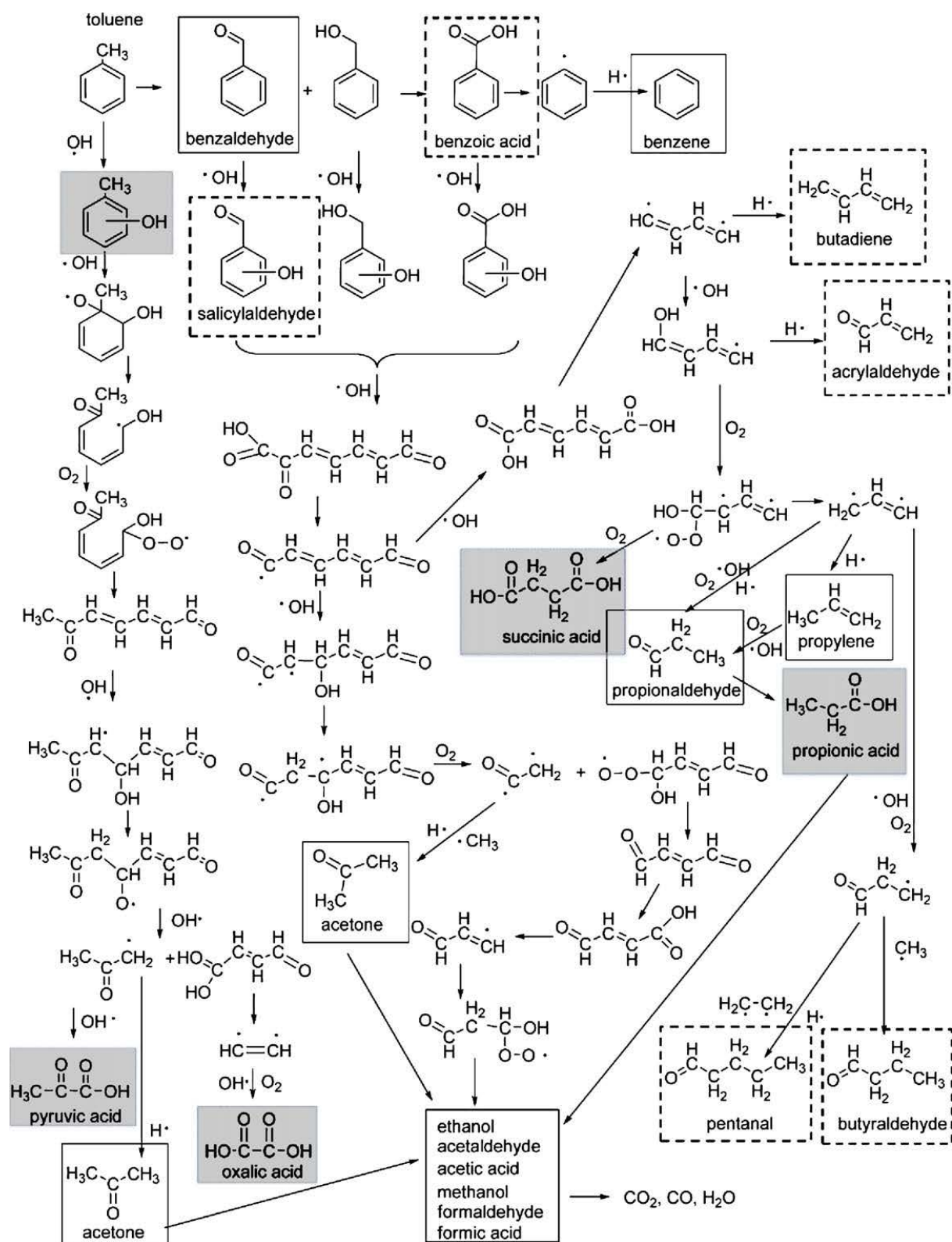


Fig. 1-15 Possible photocatalytic oxidation pathways of toluene. Compounds enclosed by solid line, dash line and shadow frame are identified in gas phase, on TiO₂ surface and reported by earlier lectures, respectively ¹⁴⁷⁾.

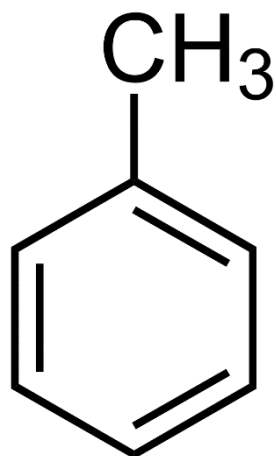


Fig. 1-16 The structural formula of Toluene ¹⁴⁸⁾.

Table 1-4 The physicochemical properties of toluene ¹⁴⁸⁾

項目	物性
分子式	C ₇ H ₈
分子量	92.13
融点	-95°C
沸点	110.6°C
比重	0.866 (20°C)
蒸気圧	2.93kPa (22mmHg) (20°C)
n-オクタノール/水分配係数	2.69 (実測値)
解離定数	解離基なし
水溶性	515mg / L (20°C)

1-4-2 水溶性対象物質（2-プロパノール（IPA））の物性

水溶性物質として IPA を選択した。IPA は芳香がある無色の液体であり、水に易溶であることが知られている。IPA は平成 17 年度、我が国において 7 番目に多く大気中に排出されている物質であり¹⁴⁵⁾、その排出量は約 34,000 t / 年である。IPA は主に、ウェーハの洗浄、半導体製造での乾燥工程など工業用途およびエタノールと並び医療機関などで消毒用として使用されている。

また、IPA もトルエン同様に既往の研究において、その分解過程が判明¹⁴⁹⁾しており、中間生成物を測定することも容易である。Fig. 1-17 に IPA の分解経路を示す。分解対象化合物である IPA が分解すると中間生成物としてアセトン (Acetone: ACE)、酢酸 (Acetic acid)、シュウ酸 (Oxalic acid)、ギ酸 (Formic acid) などが生成し、最終的に二酸化炭素と水になる。IPA の構造式を Fig. 1-18 に、主な物性を Table 1-5 に示す¹⁵⁰⁾。

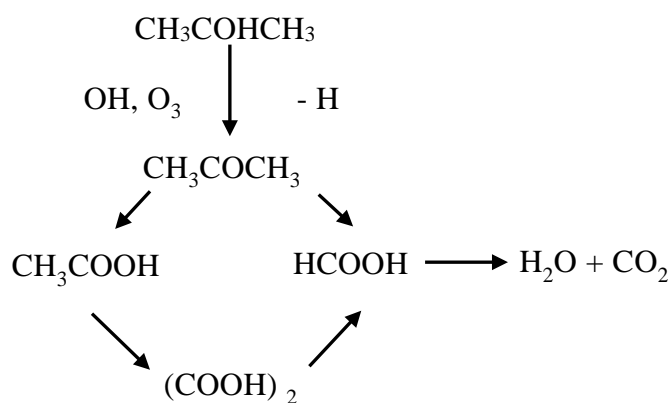


Fig. 1-17 Decomposition path of IPA¹⁴⁹⁾.

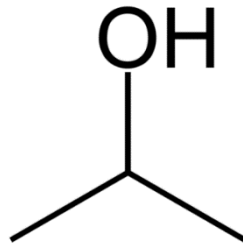


Fig. 1-18 The structural formula of IPA ¹⁵⁰⁾.

Table 1-5 The physicochemical properties of IPA ¹⁵⁰⁾

項目	物性
分子式	C ₃ H ₈ O
分子量	60.10
融点	-87.9°C
沸点	82.3°C
比重	0.7809 (25°C)
蒸気圧	6.05kPa (45.4mmHg) (25°C)
n-オクタノール/水分配係数	0.05 または 0.14
解離定数	17.10pKa
水溶性	自由混和

1-4-3 対象濃度

本研究において、水溶性・非水溶性に関わらず、低濃度における濃度は数十 ppm とし、高濃度の場合は 10,000ppm とした。ここで、一般的な VOCs 濃度領域は、低濃度領域が数十から 100ppm 前後、中濃度領域が数百から数千 ppm、高濃度領域が数から数十 vol% に区分されており^{151), 152)}、本研究においてもこの濃度範囲に従った。

1-5 第 1 章まとめ

VOCs について、人体への影響を個別の成分ごとにまとめた。さらに、供給源についても調査を行った。また、我が国の規制、指針値などを屋外および室内に分けてまとめた。屋外における個別 VOC に関する規制は環境基本法に 4 種類と、悪臭防止法のみである。ただし、有害大気汚染物質として、247 物質が要観察として指定されており、今後の動向が注目される。また、住宅の室内に関しては 13 物質のみ指定されている。ただし、米国では、300 種類以上が規制されており¹⁵³⁾、こちらも今後の動向に注目していきたい。

VOCs 処理技術に関しては、既存の処理方法について特長をメインとしてまとめた。さらに、複数の方法を組み合わせたハイブリッド方法に関する研究も報告されており、その調査も併せて行った。

さらに、本研究では、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、それぞれの新しい空気浄化手法を提案し、検証を行うが、その実験に用いる VOC の物性および濃度についてまとめた。

1-6 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第 1 章では、VOC について人体への影響を個別の成分ごと、およびその供給源について調査する。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、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する。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する。

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する。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、IPA の分解に効果的である不織布形状について明らかにする。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ことで IPA の分解を試み、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する。

第4章では、第3章の実験結果を踏まえて、新規に考案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作製し、これを使用して反応器の枝管にTiO₂不織布をまきつけることで、効果的な光と光触媒の利用を行う。さらに、H₂O₂およびO₃MB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する。また、TiO₂を担持する不織布の材質についても言及し、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の実用性について調査する。

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、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する。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、これらの捕捉効率について調査する。また、水表面に油状物質を少量添加し、長期間捕捉実験を行い、油種によってその捕捉メカニズムが異なる点についても言及する。

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いる。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、今後の課題としてまとめる。

1-7 第1章参考文献

- 1) World Health Organization, (1989). "Indoor air quality: organic pollutants." Report on a WHO Meeting, Berlin, 23-27 August 1987. EURO Reports and Studies 111. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe.
- 2) 環境省 HP：揮発性有機化合物（VOC）の排出抑制制度の概要
<http://www.env.go.jp/air/osen/voc/seido/001.pdf>（2018.01.25 閲覧）
- 3) M. S. Kamal, S. A. Razzak, M. M. Hossain, (2016). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review. *Atmospheric Environment*, 140, 117-134
- 4) X. Zhang, B. Gao, A. E. Creamer, C. Cao, Y. Li, (2017). Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 338, 102-123
- 5) P. Patnaik, (2007). A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances. Third Edition, A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION.
- 6) World Health Organization, Global Health Observatory Map Gallery, Data 2016,
http://gamapservr.who.int/mapLibrary/Files/Maps/Global_aap_deaths_2016.png
(2020.02.25 閲覧)
- 7) World Health Organization, Health topics Air pollution,
https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1（2020.02.25 閲覧）
- 8) European Environment Agency, Cristina Guerreiro, Frank de Leeuw, Valentin Foltescu, Air quality in Europe – 2012 report.
- 9) U.S. Department of Health and Human Services. Hazardous Substances Data Bank (HSDB, online database).

- <https://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm> (2019.11.28 閲覧)
- 10) U.S. Environmental Protection Agency. Updated Health Effects Assessment for Methyl Ethyl Ketone. EPA/600/8-89/093. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. 1990.
 - 11) Ming-Tsun Ke, Mu-Tsun Lee, Chia-Yen Lee, Lung-Ming Fu, (2009). A MEMS-based Benzene Gas Sensor with a Self-heating WO₃ Sensing Layer. *Sensors*, 9, 2895-2906.
 - 12) D. Zadaka-Amir, A. Nasser, S. Nir, Y. G. Mishael, (2012). Removal of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) from water by polymer-zeolite composites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 151, 216-222
 - 13) 環境省 HP, 微小粒子状物質 (PM2.5)に関するよくある質問 (Q & A)
<https://www.env.go.jp/air/osen/pm/info/attach/faq.pdf> (2018.01.25 閲覧)
 - 14) 環境省 HP, 微小粒子状物質健康影響評価検討会について
<https://www.env.go.jp/council/former2013/07air/y070-23/mat10.pdf> (2020.02.25 閲覧)
 - 15) IARC “IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans” Vol.109 (2016)
 - 16) NIES, (2002). NIES RESEARCH BOOKLET No.5, 4-12
 - 17) (一社) 日本自動車工業会 : PM2.5 微小粒子状物質、pp4-14 (2011)
 - 18) 環境省 HP, 揮発性有機化合物 (VOC) の排出抑制制度の概要
<http://www.env.go.jp/air/osen/voc/seido/001.pdf> (2018.01.25 閲覧)
 - 19) 中央環境審議会大気環境部会 揮発性有機化合物排出抑制専門委員会 : 今後の揮発性有機化合物 (VOC) の排出抑制対策のあり方について (報告) 資料 5 (2012.12)
<http://www.env.go.jp/council/former2013/07air/y070-36/mat05.pdf> (2018.01.25 閲覧)
 - 20) 環境省 HP, 大気汚染に係る環境基準
<http://www.env.go.jp/kijun/taiki.html> (2018.1.25 閲覧)
 - 21) 環境省 HP, 中央環境審議会大気環境部会 健康リスク総合専門委員会 (第 10 回) 議事次第・資料
<http://www.env.go.jp/council/former2013/07air/y073-10b.html> (2018.1.26 閲覧)
 - 22) 環境省 HP, 悪臭関連
https://www.env.go.jp/recycle/misc/facility_assess/mat05.pdf (2018.1.26 閲覧)
 - 23) 厚生労働省 HP, 室内濃度指針値一覧表
<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/hyou.html> (2018.1.26 閲覧)
 - 24) シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会, 中間報告書一第 23 回までのまとめ、平成 31 年 1 月 17 日
<https://www.mhlw.go.jp/content/000470188.pdf> (2019.12.4 閲覧)
 - 25) H. Osawa, K. Ikeda, M. Hayashi, T. Kojima, J. Manabe, Y. Nakabayashi, (2004). Present status of the indoor air VOC pollution in Japanese houses based on the nationwide field survey in 2000, *J. Environ. Eng., AIJ.*, 575, 61-66.
 - 26) N.Kagi, H. Yoshino, K. Hasegawa, U. Yanagi, (2016). Field investigation on indoor chemical pollution in temporary houses in sendai city. *J. Environ. Eng., AIJ.*, 81 (729), 979-985.

- 27) JAWE HP, 作業環境測定の基本知識
<https://www.jawe.or.jp/sokutei/sokuteikiso.html?id=sokutei> (2019.12.4 閲覧)
- 28) 経済産業省 HP, 化学物質排出管理促進法
http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/index.html (2018.1.26 閲覧)
- 29) 石井真理奈、上野広行、石井康一郎、環境中の植物起源 VOC 濃度測定、東京都環境科学研究所年報、(2009) 118-122.
- 30) 環境省 HP, 平成 29 年度 揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリ検討会 (第 1 回)
http://www.env.go.jp/air/osen/voc/inventory_kento/h29/voc_h2901/sanko1-2.pdf (2018.1.26 閲覧)
- 31) Youn-Suk Son, (2017). Decomposition of VOCs and odorous compounds by radiolysis. *Chemical Engineering Journal*, 316, 609–622
- 32) Faisal I. Khan, Alope Kr. Ghoshal, (2000). Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13, 527–545
- 33) G. Swetha, T. Gopi, S. Chandra Shekar, C. Ramakrishna, Bijendra Saini, P.V.L. Rao, (2017). Combination of adsorption followed by ozone oxidation with pressure swing adsorption technology for the removal of VOCs from contaminated air streams. *chemical engineering research and design*, 117, 725–732
- 34) A. Luengas, A. Barona, C. Hort, G. Gallastegui, V. Platel, A. Elias, (2015). A review of indoor air treatment technologies. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 14 (3), 499–552.
- 35) A. P. Chandorkar, (2018). Review on Control of Emissions of Volatile Organic Compounds from Polluted Air. *International Journal of Engineering Research*, 7 (4), 35–359.
- 36) みずほ情報総研株式会社, 揮発性有機化合物 (VOC) の排出抑制対策に関する調査 (2007)
- 37) X. Wang, R. Daniels, R. W. Baker, (2001). Recovery of VOCs from high-volume, low-VOC-concentration air streams, *AIChE Journal*, 47 (5), 1094-1100
- 38) J. Palomar, M. Gonzalez-Miquel, J. Bedia, F. Rodriguez, J. J. Rodriguez, (2011). Task-specific ionic liquids for efficient ammonia absorption. *Separation and Purification Technology*, 82, 43–52.
- 39) T. Phuphuakrat, T. Namioka, K. Yoshikawa, (2011). Absorptive removal of biomass tar using water and oily materials. *Bioresource Technology*, 102, 543-549.
- 40) S.-H. Parka, B.-K. Leeb, (2009). Development and application of a novel swirl cyclone scrubber (2) Theoretical. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 315–321.
- 41) H. T. Kim, C. H. Jung, S. N. Oh, K. W. Lee, (2001). Particle Removal Efficiency of Gravitational Wet Scrubber Considering Diffusion, Interception, and Impaction. *Environmental Engineering Science*, 18 (2), 125-136.
- 42) L. D’Addio, F. D. Natale, C. Carotenuto, W. Balachandran, A. Lancia, (2013). A lab-scale system to study submicron particles removal in wet electrostatic scrubbers. *Chemical Engineering Science*, 97, 176–185.

- 43) G. Darracq, A. Couvert, C. Couriol, A. Amrane, D. Thomas, E. Dumont, Y. Andresd, P. L. Cloireca, (2010). Silicone oil: An effective absorbent for the removal of hydrophobic volatile organic compounds. *J Chem Technol Biotechnol*, 85, 309–313.
- 44) A. Paethanom, S. Nakahara, K. Yoshikawa, (2011). Tar Removal Performance of Vegetable Oil Scrubber with Turbulent Effect and Its Combination with Rice Husk Char Adsorption. *The Second TSME International Conference on Mechanical Engineering*, AEC04.
- 45) B. Ozturk, C. Kuru, H. Aykac, S. Kaya, (2015). VOC separation using immobilized liquid membranes impregnated with oils. *Separation and Purification Technology*, 153, 1–6.
- 46) Y. Li, G. Chu, B. Sun, J. Chen, L. Shao, (2015). Absorption of ammonia into water-in-oil microemulsion in a rotor-stator reactor. *Chemical Engineering and Processing*, 87, 68–74.
- 47) F. Yamashita, G. Saito, T. Shimada, (2009). Removal of VOC from waste gas by an oil scrubber, *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, 17, 409-414.
- 48) A. Matsumoto, (2014). Adsorption and Porous Materials. *JACA*, 5 (4), 252-263.
- 49) A. Shepherd, (2001). Activated Carbon Adsorption for Treatment of VOC Emissions. *Presented at the 13th Annual Enviro Expo*, Boston Massachusetts.
- 50) T. Dobre, O. C. Pař vulescu, G. Iavorschi, M. Stroescu, A. Stoica, (2014). Volatile Organic Compounds Removal from Gas Streams by Adsorption onto Activated Carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 3622–3628.
- 51) X. Yang, H. Yi, X. Tang, S. Zhao, Z. Yang, Y. Ma, T. Feng, X. Cui, (2018). Behaviors and kinetics of toluene adsorption -desorption on activated carbons with varying pore structure. *Journal of Environmental Sciences*, 67, 104–114.
- 52) F. Mohamed, J. Kim, R. Huang, H. T. Nu, V. Lorenzo, (2014). Efficient Control of Odors and VOC Emissions via Activated Carbon Technology. *Water Environment Research*, 86 (7), 594–605.
- 53) I. K. Shah, P. Pre, B.J. Alappat., (2014). Effect of thermal regeneration of spent activated carbon on volatile organic compound adsorption performances. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1733–1738.
- 54) A. Anfruns, M. A. Montes-Morán, R. Gonzalez-Olmos, M. J. Martin, (2013). H₂O₂-based oxidation processes for the regeneration of activated carbons saturated with volatile organic compounds of different polarity. *Chemosphere*, 91, 48–54.
- 55) S.-H. Pak, M.-J. Jeon, Y.-W. Jeon, (2016). Study of sulfuric acid treatment of activated carbon used to enhance mixed VOC removal. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 113, 195–200.
- 56) S. Brosillon, M.-H. Manero, J.-N. Foussard, (2001). Mass Transfer in VOC Adsorption on Zeolite: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3571–3575.
- 57) N. Brodu, M.-H. Manero, C. Andriantsiferana, J.-S. Pic, H. Valdés, (2013). Role of Lewis acid sites of ZSM-5 zeolite on gaseous ozone abatement. *Chemical Engineering Journal*, 231, 281–286.

- 58) C. A. Grande, (2012). Advances in pressure swing adsorption for gas separation. *ISRN Chem. Eng.*, 2012, 1–13.
- 59) C. A. Grande, (2012). Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation. *International Scholarly Research Network Chemical Engineering*, Article ID 982934, 1–13.
- 60) A. Berenjian, N. Chan, H. J. Malmiri, (2012). Volatile Organic Compounds Removal Methods: A Review. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 8 (4), 220-229.
- 61) R. Warnecke, (2000). Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier. *Biomass and Bioenergy*, 18, 489–497.
- 62) M. S. Kamal, S. A. Razzak, M. M. Hossain, (2016). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review, *Atmospheric Environment*, 140, 117-134.
- 63) A. Gervasini, G.C. Vezzoli, V. Ragaini, (1996). VOC removal by synergic effect of combustion catalyst and ozone. *Catalysis Today*, 29, 449–455.
- 64) Z.-S. Liu, J.-Y. Chen, Y.-H. Peng, (2013). Activated carbon fibers impregnated with Pd and Pt catalysts for toluene removal. *Journal of Hazardous Materials*, 256–257, 49–55.
- 65) Y. Nosaka, A. Y. Nosaka, (2017). Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 117, 11302–11336.
- 66) J. Jeong, K. Sekiguchi, K. Sakamoto, (2004). Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: comparison of three UV sources. *Chemosphere*, 57, 663–671.
- 67) D. Brinkley, T. Engel, (1998). Photocatalytic Dehydrogenation of 2-Propanol on TiO₂(110). *J. Phys. Chem. B*, 102, 7596-7605.
- 68) D. Brinkley, T. Engel, (1998). Active site density and reactivity for the photocatalytic dehydrogenation of 2-propanol on TiO₂ (110). *Surface Science*, 415, L1001–L1006.
- 69) W. Kim, T. Tachikawa, G.-h. Moon, T. Majima, W. Choi, (2014). Molecular-Level Understanding of the Photocatalytic Activity Difference between Anatase and Rutile Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 14036 –14041.
- 70) S. W. Verbruggen, (2015). TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24, 64–82.
- 71) S. T. Oyama, (2000). Chemical and Catalytic Properties of Ozone. *Catal. Rev.—Sci. Eng.*, 42 (3), 279–322.
- 72) T. Batakliiev, V. Georgiev, M. Anachkov, S. Rakovsky, G. E. Zaikov, (2014). Ozone decomposition. *Interdiscip. Toxicol.*, 7 (2), 47–59.
- 73) J. Kastner, Q. Buquoi, R. Ganagavaram, K. C. Das, (2005). Catalytic Ozonation of Gaseous Reduced Sulfur Compounds Using Wood Fly Ash. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1835–1842.
- 74) E. Rezaeia, J. Soltana, N. Chenb, (2013). Catalytic oxidation of toluene by ozone over alumina supported manganese oxides: Effect of catalyst loading. *Applied Catalysis B: Environmental*, 136–137, 239– 247.
- 75) H. Einaga, Y. Teraoka, A. Ogata, (2013). Catalytic oxidation of benzene by ozone over

- manganese oxides supported on USY zeolite. *Journal of Catalysis*, 305, 227–237.
- 76) H. Einaga, S. Futamura, (2004). Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides. *Journal of Catalysis*, 227, 304–312.
- 77) Z. Pengyi, L. Fuyan, Y. Gang, C. Qing, Z. Wanpeng, (2003). A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, 189–194.
- 78) K. Sekiguchi, A. Sanada, K. Sakamoto, (2003). Degradation of toluene with an ozone-decomposition catalyst in the presence of ozone, and the combined effect of TiO₂ addition. *Catalysis Communications*, 4, 247–252.
- 79) B. Lin, S.-L. Liaw, (2015). Simultaneous removal of volatile organic compounds from cooking oil fumes by using gas-phase ozonation over Fe(OH)₃ nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1530–1538.
- 80) Z. Ye, J.-M. Giraudon, N. D. Geyter, R. Morent, J.-F. Lamonier, (2018). The Design of MnOx Based Catalyst in Post-Plasma Catalysis Configuration for Toluene Abatement. *Catalysts*, 8, (91), 1-32.
- 81) H. Huang, D. Yea, D. Y. C. Leung, F. Feng, X. Guan, (2011). Byproducts and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 336, 87–93.
- 82) P. Attri, Y. H. Kim, D. H. Park, J. H. Park, Y. J. Hong, H. S. Uhm, K.-N. Kim, A. Fridman, E. H. Choi, (2015). Generation mechanism of hydroxyl radical species and its lifetime prediction during the plasma-initiated ultraviolet (UV) photolysis. *Scientific Reports*, 5, 9332.
- 83) S. S. Park, M. S. Kang, J. Hwang, (2015). Oil mist collection and oil mist-to-gas conversion via dielectric barrier discharge at atmospheric pressure. *Separation and Purification Technology*, 151, 324–331.
- 84) F. Wang, R. Hu, H. Chen, P. Xie, Y. Wang, Z. Li, H. Jin, J. Liu, W. Liu, (2019). Development of a field system for measurement of tropospheric OH radical using laser-induced fluorescence technique. *Optics Express*, 27 (8), A419–435.
- 85) G. Boczkaj, A. Fernandes, (2017). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal*, 320, 608–633.
- 86) L. G. Covinich, D. I. Bengoechea, R. J. Fenoglio, M. C. Area, (2014). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review. *American Journal of Environmental Engineering*, 4 (3), 56-70.
- 87) M. E. T. Sillanpää, T. A. Kurniawan, W.-hung Lo, (2011). Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). *Chemosphere*, 83, 1443–1460.
- 88) S. Huang, P. R. Jaffé, (2019). Defluorination of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) by *Acidimicrobium* sp. Strain A6. *Environ. Sci. Technol.*, 53, 11410–11419.
- 89) K. Terasaka, A. Hirabayashi, T. Nishino, S. Fujioka, D. Kobayashi, (2011). Development of microbubble aerator for waste water treatment using aerobic activated sludge. *Chemical*

Engineering Science, 66, 3172–3179.

- 90) D. Zhou, Z. Xu, Y. Wang, J. Wang, D. Hou, S. Dong, (2015). Simultaneous removal of multi-pollutants in an intimate integrated flocculation-adsorption fluidized bed. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (5), 3794–3802.
- 91) I.A. Khattab, M.F. Shaffei, N.A. Shaaban, H.S. Hussein, S.S. Abd El-Rehim, (2014). Comparison between fixed and fluidized bed cathodes and effect of supporting electrolyte in electrochemical removal of copper ion from dilute solutions. *Egyptian Journal of Petroleum*, 23, 87–91.
- 92) M. M. Bello, A. A. A. Raman, M. Purushothaman, (2017). Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment – A review of the major design and operational parameters. *Journal of Cleaner Production*, 141, 1492–1514.
- 93) J. Wu, H. Doan, S. Upreti, (2008). Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone. *Chemical Engineering Journal*, 142, 156–160.
- 94) B. Yuan, D. Xu, F. Li, M.-L. Fu, (2013). Removal efficiency and possible pathway of odor compounds (2-methylisoborneol and geosmin) by ozonation. *Separation and Purification Technology*, 117, 53–58.
- 95) L. Zhao, J. Ma, Z.-z. Sun, (2008). Oxidation products and pathway of ceramic honeycomb-catalyzed ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, 244–253.
- 96) L. Yuan, J. Shen, Z. Chen, X. Guan, (2016). Role of Fe/pumice composition and structure in promoting ozonation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 707–714.
- 97) T. Zheng, Q. Wang, T. Zhang, Z. Shi, Y. Tian, S. Shi, N. Smale, J. Wang, (2015). Microbubble enhanced ozonation process for advanced treatment of wastewater produced in acrylic fiber manufacturing industry. *Journal of Hazardous Materials*, 287, 412–420.
- 98) F. Zhang, J. Xi, J.-J. Huang, H.-Y. Hu, (2013). Effect of inlet ozone concentration on the performance of amicro-bubble ozonation system for inactivation of *Bacillus subtilis* spores. *Separation and Purification Technology*, 114, 126–133.
- 99) W. H. Glaze, (1986). Reaction Products of Ozone: A Review. *Environmental Health Perspectives*, 69, 151-157.
- 100) J. Gong, Y. Liu, X. Sun, (2008). O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. *Water Research*, 42, 1238–1244.
- 101) T. Tasaki, T. Wada, K. Fujimoto, S. Kai, K. Ohe, T. Oshima, Y. Baba, M. Kukizaki, (2009). Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1103–1110.
- 102) L. K. Weavers, M. R. Hoffmann, (1998). Sonolytic Decomposition of Ozone in Aqueous Solution: Mass Transfer Effects. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3941–3947.
- 103) S. Enami, Y. Sakamoto, A. J. Colussi, (2014). Fenton chemistry at aqueous interfaces. *PNAS*, 111 (2), 623–628.
- 104) Y. Lee, C. Lee, J. Yoon, (2004). Kinetics and mechanisms of DMSO (dimethylsulfoxide)

- degradation by UV/H₂O₂ process. *Water Research*, 38, 2579–2588.
- 105) K. M. S. Hansen, H. R. Andersen, (2012). Energy Effectiveness of Direct UV and UV/H₂O₂ Treatment of Estrogenic Chemicals in Biologically Treated Sewage. *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy*, Article ID 270320.
- 106) M. Y. Ghaly, G. Härtel, R. Mayer, R. Haseneder, (2001). Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*, 21, 41–47.
- 107) EPA Guidance Manual Alternative Disinfectants and Oxidants. (1999). Chapter 7 Peroxone (Ozone/Hydrogen Peroxide).
- 108) C.-H. Kuo, L. Zhong, M. E. Zappi, A. P. Hong, (1999). Kinetics and Mechanism of the Reaction Between Ozone and Hydrogen Peroxide in Aqueous Solutions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77, 473–482.
- 109) A. Fischbacher, J. von Sonntag, C. von Sonntag, T. C. Schmidt, (2013). The •OH Radical Yield in the H₂O₂ + O₃ (Peroxone) Reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 9959–9964.
- 110) G. Merenyi, J. Lind, S. Naumov, C. von Sonntag, (2010). Reaction of Ozone with Hydrogen Peroxide (Peroxone Process): A Revision of Current Mechanistic Concepts Based on Thermokinetic and Quantum-Chemical Considerations. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 3505–3507.
- 111) M. Poberžnik, M. Bauman, M. Roš, A. Lobnik, (2011). Reduction of Biocide-Polluted Wastewater Using O₃ and H₂O₂/O₃ Oxidation Processes. *Ozone: Science & Engineering*, 33, 31–36.
- 112) Z. Qiang, C. Liu, B. Dong, Y. Zhang, (2010). Degradation mechanism of alachlor during direct ozonation and O₃/H₂O₂ advanced oxidation process. *Chemosphere*, 78, 517–526.
- 113) E. C. Catalkaya, F. Kargi, (2009). Degradation and Mineralization of Simazine in Aqueous Solution by Ozone/Hydrogen Peroxide Advanced Oxidation. *Journal of Environmental Engineering*, 1357–1364.
- 114) J. Suha, M. Mohseni, (2004). A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide. *Water Research*, 38, 2596–2604.
- 115) J. Ford, R. Hernandez, M. Zappi, (2006). Advanced Oxidation Processes for Treatment of a Cyanide-Contaminated Wastewater from an Engine Manufacturing Facility. *Environmental Progress*, 25 (1), 32–38.
- 116) I. A. Katsoyiannis, S. Canonica, U. von Gunten, (2011). Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Research*, 45, 3811–3822.
- 117) E. J. Rosenfeldt, K. G. Linden, S. Canonica, U. von Gunten, (2006). Comparison of the efficiency of dOH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Research*, 40, 3695–3704.
- 118) M. Arowo, Z. Zhao, G. Li, G. Chu, B. Sun, L. Shao, (2018). Ozonation of o-phenylenediamine in the presence of hydrogen peroxide by high-gravity technology. *Chinese*

Journal of Chemical Engineering, 26, 601–607.

- 119) M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44, 2997–3027.
- 120) H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He, (2015). An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research*, 79, 128–146.
- 121) M. Canle L., J.A. Santaballa, E. Vulliet, (2005). On the mechanism of TiO₂-photocatalyzed degradation of aniline derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 175, 192–200.
- 122) T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, (2003). Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthalene. *Applied Catalysis A: General*, 244, 383–391.
- 123) S. Chavadej, P. Phuapromyod, E. Gulari, P. Rangsunvigit, T. Sreethawong, (2008). Photocatalytic degradation of 2-propanol by using Pt/TiO₂ prepared by microemulsion technique. *Chemical Engineering Journal*, 137, 489–495.
- 124) J. Zhang, Y. Nosaka, (2014). Mechanism of the OH Radical Generation in Photocatalysis with TiO₂ of Different Crystalline Types. *J. Phys. Chem. C*, 118, 10824–10832.
- 125) R. M. Mohamed, A. A. Ismail, M. W. Kadi, D. W. Bahnemann, (2018). A comparative study on mesoporous and commercial TiO₂ photocatalysts for photodegradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 367, 66–73.
- 126) R. P. Cavalcante, R. F. Dantas, B. Bayarri, O. González, J. Giménez, S. Esplugas, A. M. Junior, (2016). Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO₂ and TiO₂ doped with 5% B: Primary active species and intermediates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 194, 111–122.
- 127) N. Lu, H. T. Yu, Y. Su, Y. Wu, (2012). Water absorption and photocatalytic activity of TiO₂ in a scrubber system for odor control at varying pH. *Separation and Purification Technology*, 90, 196–203.
- 128) T. Hirakawa, K. Yawata, Y. Nosaka, (2007). Photocatalytic reactivity for O₂^{•-} and OH[•] radical formation in anatase and rutile TiO₂ suspension as the effect of H₂O₂ addition. *Applied Catalysis A: General*, 325, 105–111.
- 129) C.-F. Hsu, H.-W. Chen, Y.-Y. Wu, Y.-X. Li, W.-J. Huang, (2013). Enhanced oxidation of microcystins using TiO₂-O₃: Kinetics and mutagenic assay. *Separation and Purification Technology*, 103, 101–108.
- 130) A. Fernandes, M. Gągol, P. Makoś, J. A. Khan, G. Boczka, (2019). Integrated photocatalytic advanced oxidation system (TiO₂/UV/O₃/H₂O₂) for degradation of volatile organic compounds. *Separation and Purification Technology*, 224, 1–14.
- 131) P. Kumari, N. Bahadur, L. F. Dumée, (2020). Photo-catalytic membrane reactors for the remediation of persistent organic pollutants – A review. *Separation and Purification Technology*, 230, 115878.

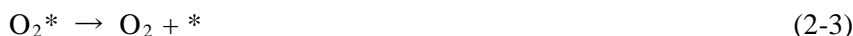
- 132) P. Zhang, J. Liu, (2004). Photocatalytic degradation of trace hexane in the gas phase with and without ozone addition: kinetic study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 167, 87–94.
- 133) R. Katal, M. H. D. A. Farahani, H. Jiangyong, (2020). Degradation of acetaminophen in a photocatalytic (batch and continuous system) and photoelectrocatalytic process by application of faceted-TiO₂. *Separation and Purification Technology*, 230, 115859.
- 134) M. Mehrjouei, S. Müller, D. Möller, (2014). Energy consumption of three different advanced oxidation methods for water treatment: a cost-effectiveness study. *Journal of Cleaner Production*, 65, 178–183.
- 135) C.-C. Lin, M.-S. Wu, (2014). Degradation of ciprofloxacin by UV/S₂O₈²⁻ process in a large photoreactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 285, 1–6.
- 136) A. Fernandes, P. Makos, J. A. Khan, G. Boczkaj, (2019). Pilot scale degradation study of 16 selected volatile organic compounds by hydroxyl and sulfate radical based advanced oxidation processes. *Journal of Cleaner Production*, 208, 54–64.
- 137) M. Gałol, A. Przyjazny, G. Boczkaj, (2018). Highly effective degradation of selected groups of organic compounds by cavitation based AOPs under basic pH conditions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 45, 257–266.
- 138) N. N. Mahamuni, Y. G. Adewuyi, (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 990–1003.
- 139) P. Li, M. Takahashi, K. Chiba, (2009). Degradation of phenol by the collapse of microbubbles. *Chemosphere*, 75, 1371–1375.
- 140) T. Marui, (2013). An Introduction to Micro/Nano-Bubbles and their Applications. *Systemics, Cybernetics and Informatics*, 11 (4), 68–73.
- 141) T. V. Le, T. Imai, T. Higuchi, K. Yamamoto, M. Sekine, R. Doi, H. T. Vo, J. Wei, (2013). Performance of tiny microbubbles enhanced with “normal cyclone bubbles” in separation of fine oil-in-water emulsions. *Chemical Engineering Science*, 94, 1–6.
- 142) C. Liu, Y. Tang, (2019). Application research of micro and nano bubbles in water pollution control. *ICBTE*, 136, Article Number 06028.
- 143) S. Tanaka, S. Kastens, S. Fujioka, M. Schlüter, K. Terasaka, (2019). Mass transfer from freely rising microbubbles in aqueous solutions of surfactant or salt. *Chemical Engineering Journal*, Available online.
- 144) L. Li, J. Huang, X. Hu, S. Zhang, Q. Dai, H. Chai, L. Gu, (2019). Activation of sodium percarbonate by vanadium for the degradation of aniline in water: Mechanism and identification of reactive species. *Chemosphere*, 215, 647–656.
- 145) 環境省 HP, 揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリについて、平成 19 年 3 月 https://www.env.go.jp/air/osen/voc/inventory/rep_h1903/01main.pdf (2020.2.25 閲覧)
- 146) 職場のあんぜんサイト、化学物質、トルエン <https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0045.html> (2020.2.25 閲覧)

- 147) J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, Y. Zhu, J. J. Lamson, R. Zhao, Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene, *Appl. Catal. B Environ.* (2009) 89(3–4), 570–576.
- 148) 環境省 HP, 物質に関する基本的事項 [24] トルエン
<https://www.env.go.jp/chemi/report/h14-05/chap01/03/24.pdf> (2020.2.25 閲覧)
- 149) J.J. Wu, J.S. Yang, M. Muruganandham, C.C. Wu, (2008). The oxidation study of 2-propanol using ozone-based advanced oxidation processes, *Separation and Purification Technology*, 62, 39–46.
- 150) 環境省 HP, 物質に関する基本的事項 [17] 2-プロパノール
<https://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pdf/chpt1/1-2-2-17.pdf> (2020.2.25 閲覧)
- 151) (公財) 地球環境戦略研究機関, 日本における VOC に係る規制と対策、排出削減技術、2017 年 10 月
https://www.iges.or.jp/jp/china-city/pdf/20171026/1_JP.pdf (2020.2.25 閲覧)
- 152) (一社) 産業環境管理協会, VOC・水銀の 대기排出抑制にかかる最新動向、2018 年 1 月
<https://www.kansai.meti.go.jp/3-6kankyo/VOC/20180122/data1.pdf> (2020.3.2 閲覧)
- 153) 岩沢こころ、重里将司、追谷武寿、グリーンビルディング認証グローバル化と室内空気質認証、クリーンテクノロジー、2017, 61-68.

第 2 章 不織布に固定化された MnO₂ 系オゾン分解触媒を用いたトルエンガスのオゾン接触酸化に関する研究

2-1 はじめに

オゾン (O₃) は非常に強い酸化剤であり、排水中の染料¹⁾⁻³⁾、他の有機化合物^{4),5)}、およびパイロットスケールの排水前処理^{6),7)}のような、有機汚染物質を分解するために大きな関心を集めている。しかしながら、O₃の反応性は、汚染物質の化学構造及び親水性又は疎水性、及び排水の pH に依存⁸⁾するため、オゾン単独の反応効率は低い^{2),9),10)}。したがって、O₃は、他の酸化技術と組み合わせたヒドロキシルラジカル (OH・) を含む先進酸化プロセス (AOP) において一般的に、ペロキソプロセスを含む UV および過酸化水素^{2),11)-15)}、エレクトロペロキソン処理^{16),17)}、ゼロ価金属¹⁸⁾⁻²¹⁾、光触媒作用²²⁾⁻²⁴⁾および超音波処理^{18),25)}のように使用される。AOP 技術では、ガス状の汚染物質および排水の汚染制御において、数百から数百万の O₃濃度が使用されている。特に、他の酸化分解技術よりも初期コストが低いため、UV 照射を伴う O₃が AOP 技術に広く使用されている²⁶⁾。一方、MnO₂系オゾン分解触媒 (ODC) の表面には、O₃から O 原子、O₂、OH ラジカルが生成することが報告されている²⁷⁾⁻²⁹⁾。



ここで、*は触媒活性部位の種を示す。これらのラジカルは、ODC 表面上の揮発性有機化合物 (VOC) と反応し、VOC は分解されて CO および CO₂に無機化される。これらの反応は、一般にオゾン触媒酸化 (OZCO) と呼ばれ、気相および水相の様々な VOC 汚染物質を分解するために使用される³⁰⁾⁻³³⁾。気相では、高濃度の O₃が使用され、余剰の O₃は排気 O₃として周囲の空気に反応器出口から放出される。ここで、O₃への長期間のばく露は低濃度であっても人間の健康に有害であるため、汚染管理に使用される余剰の O₃は減少させて、安全なレベルに保たなければならない。O₃の除去は、ODC の量に比例する。このようにして、粒状またはハニカム ODC は、O₃の完全な除去のために大量に使用されることが多い。しかし、ODC を有効に使用するためには、ODC および VOC が吸着され、分解プロセスが起こる ODC 表面の部分、反応器に設置する ODC 材料の最適な構造および量を明らかにするために決定されるべきである。

また、気相中の高い相対湿度 (RH) は、ODC 表面上の水分子による疎水性 O₃および VOC ガスの吸着阻害により、ODC 表面上の OZCO による VOC ガスの除去率が減少する^{34),35)}。この問題は、O₃と ODC 表面との接触を増加させるために、機能性吸着剤であるアルミナ

またはゼオライトと混合した ODC を使用することによって対処された^{29), 36)-40)}。これらの吸着剤を OZCO に使用することで、濡れた状態でも VOC が分解され、CO および CO₂ に分解されるが^{37), 38)}、わずかな割合の VOC しか反応しない。ODC 粉末の UV 照射は、OZCO によって分解された VOC の量を増加させる^{34), 41)}。これは、UV 照射が ODC 表面の周囲に集中している O₃ から OH ラジカルを効果的に生成するためである^{2), 42)}。



H₂O₂ からの OH ラジカル生成は光強度に依存する⁴³⁾。しかし、ODC は通常粒状またはハニカム構造をしているため、UV を十分に照射することは困難である。

この研究では、市販のハニカム ODC の反応サイトを、実験室規模の一段または三段反応器を用いて調査した。この調査のため、不織布上に固定化した ODC (不織布 ODC) を製造し、薄く柔軟な ODC 材料を開発し、本実験に使用し評価を行った。不織布 ODC の性能、すなわち O₃ の分解率、トルエンの分解率およびトルエンと CO および CO₂ との完全な無機化率を、同じ反応器を用いて調べた。さらに、UV 照射の有無にかかわらず、O₃ 濃度および RH の分解および無機化率に及ぼす影響についても調査した。

2-2 材料と方法

2-2-1 実験装置概要と手順

Fig. 2-1 は、ハニカム ODC の性能、および不織布 ODC を用いた OZCO による VOC 除去を実験するための実験装置を示す。ハニカムまたは不織布 ODC および 4W の出力を持つ UV₂₅₄ または UV₂₅₄₊₁₈₅ ランプ (OFU、三共電気、東京、日本) を 0.9L パイレックス反応器に入れた。UV₂₅₄ および UV₂₅₄₊₁₈₅ の波長は、それぞれ 254nm が 100% および 254nm が主波長で 185nm に 3% の出力を持つランプであった。ハニカム ODC では、30mm 厚のハニカム ODC (30 t × 1 s) を有する一段反応器、または厚さ 10mm のハニカム ODC (10 t × 3 s) が 3 つの反応器を接合して製造された三段反応器であり、これらは UV₂₅₄ および UV₂₅₄₊₁₈₅ 照射の有無にかかわらず使用した。UV₂₅₄₊₁₈₅ は、以下のように、光化学反応によって気相中に容易に O₃ および OH ラジカルを生成する^{44), 45)}。



しかし、トルエン分解と O₃ 濃度との関係性を評価するために、不織布 ODC を用いたトルエンの OZCO の実験では、O₃ 生成のない UV₂₅₄ ランプを光源として選択した。UV₂₅₄ 照射は、ODC の表面反応と同様に、O₃ を分解して O ラジカルを形成することができる。モデル VOC ガスは、ハニカム ODC の性能を試験するためのトルエンは 40ppm、不織布 ODC を有する OZCO によるトルエン除去を評価するためのトルエンは 10ppm とした。トルエン濃度は、トルエン標準ガスと、乾燥した N₂ および O₂ から合成された精製空気とを混合す

ることによって調整した。浄化空気の RH は 10ppm 未満であった。各実験について、UV₂₅₄₊₁₈₅ 照射により 8ppm または 38ppm の O₃ を生成させ、ガス流中に混合した。反応器に高濃度の O₃ (730ppm) を供給する場合は、O₃ 発生器 (ED-OG-R3Lt、Ecodesign、埼玉、日本) を用いて放電により O₃ を発生させた。ガス流速について、ハニカム ODC の性能を試験する場合は 5.0L/min、不織布 ODC を用いてトルエンを除去する場合は 1.0L/min であった。RH を制御するために、乾燥空気を室温で超純水 (Milli-Q) 中の多孔質ポリテトラフルオロエチレン管に通すことにより水蒸気を得た。反応温度を室温 (25±1°C) に維持した。トルエンガスを反応器に供給した後、VOC 除去実験を開始し、すべての実験を少なくとも 3 回行った。

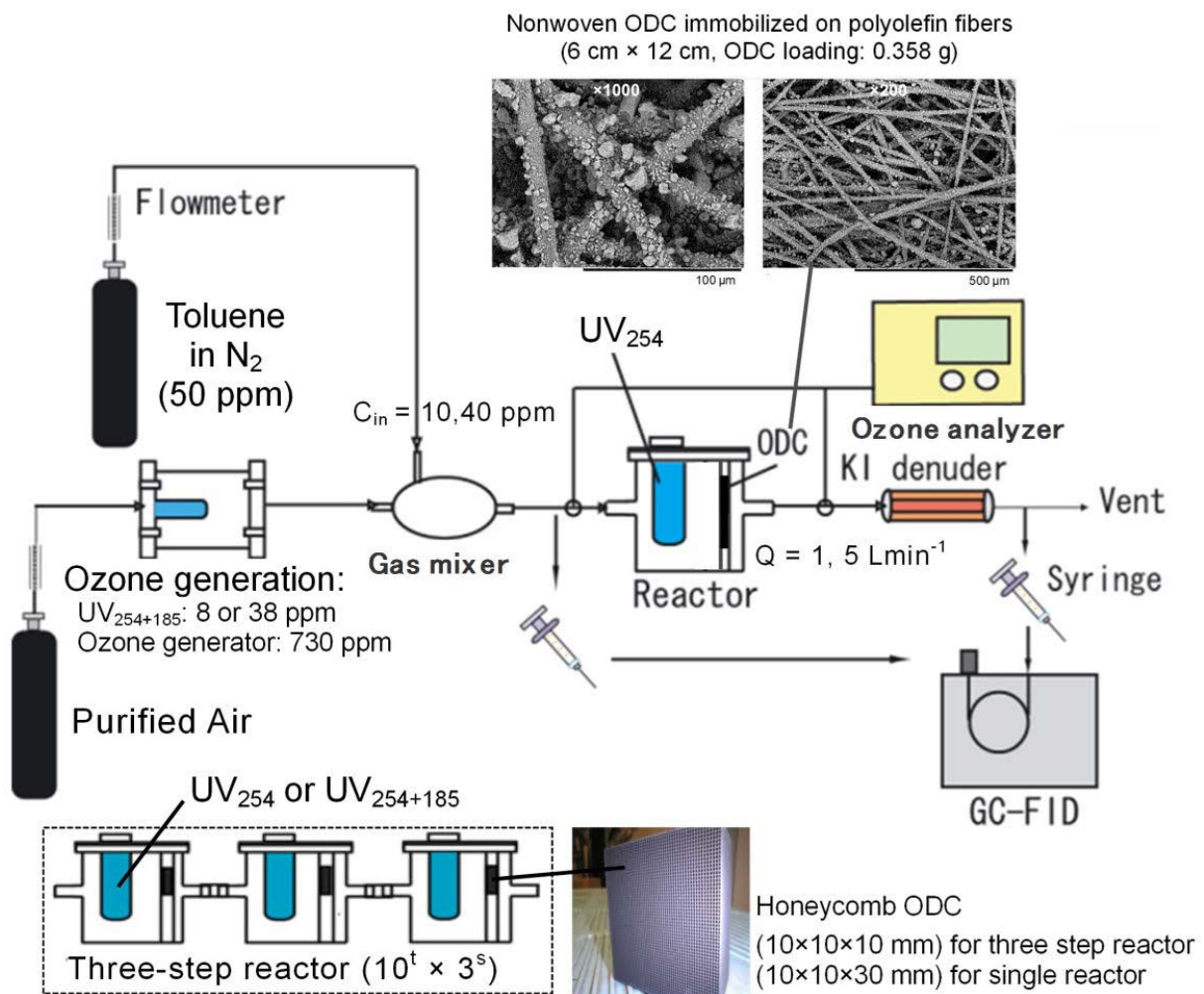


Fig. 2-1 Experimental setup for honeycomb ODC performance test and toluene removal by ozone catalytic oxidation with nonwoven ODC in the presence or absence of UV irradiation.

2-2-2 不織布 ODC

ODC は、 MnO_2 を主成分とする $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ ハニカム (TSO、日本触媒、東京、日本) であった。これをメノウの乳棒と乳鉢で約 $1.0\sim 5.0\mu\text{m}$ に粉砕し、不織布繊維 (ポリオレフィン繊維、日本バイリーン、東京、日本) に固定した。不織布 ODC は、 0.0072m^2 ($6\times 12\text{cm}$) の面積に 0.358g の ODC を含み、 3.7mm の厚さであった (Fig. 2-1)。不織布 ODC の表面積を BET 表面分析装置 (Flowsorb III-2305、Micromeritics1、GA、USA) で測定した (Table 2-1)。比較のために、光触媒反応に広く使用されている ODC 粉末と TiO_2 粉末 (Degussa P25、日本エアロジル、東京、日本) の結果も記載している³⁴⁾。

不織布 ODC は、ODC 粉末または TiO_2 粉末と比較して表面積が小さい (Table 2-1)。これは、ODC 粉末がポリオレフィン繊維に埋め込まれて固定化されているためである。従って、不織布 ODC を使用するためには、ODC 表面上の VOC ガス吸着の飽和を考慮する必要がある^{39), 41)}。しかしながら、繊維を覆うことは、 O_3 および O_3 から生成された活性種による酸化的破壊から完全に保護し、不織布は耐久性があり、再使用可能である。

Table 2-1 BET surface area of various catalysts

Catalyst	BET surface ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Nonwoven ODC	32
ODC powder	113
TiO_2	51

2-2-3 分析方法

流出ガス中のトルエン濃度は、フレイムイオン化検出器付ガスクロマトグラフィー (GC-FID; GC-390B、GLサイエンス、東京、日本) を用いて測定した。CO₂およびCOは、メタンコンバーター (MT-221、GL Science、東京、日本) を装備した GC-FID (GC-15A、島津、京都、日本) によって同時に測定した。O₃を用いた実験では、O₃を高濃度に含む流出ガスが GC カラムに損傷を与える可能性があるため、KI 被覆環状デニューダを使用して O₃を選択的に除去した⁴⁶⁾。O₃の低濃度および高濃度は、UV 吸収 O₃分析装置 (UVAD-1000、島津製作所、京都、日本) およびヨウ素滴定によってそれぞれ測定した。除去率および無機化率は、

$$\text{Removal ratio (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2-11)$$

$$\text{Mineralization ratio (\%)} = \frac{C_{CO_2,t} + C_{CO,t}}{N_C(C_0 - C_t)} \times 100 \quad (2-12)$$

ここで、C₀は上流初期濃度、C_tは時間 t 後の下流濃度、C_{CO₂,t}および C_{CO,t}は時間 t における CO₂および CO 濃度であり、N_Cは供給された有機ガスの炭素数である。トルエンガスの N_C値は 7 である⁴⁷⁾。

2-3 結果と考察

2-3-1 ハニカム ODC の性能試験

Fig. 2-2 は、ハニカム ODC の UV 照射の有無にかかわらず、一段または三段反応器を使用したトルエン除去率を比較している。一段反応器の場合、O₃は完全に分解され、トルエンガスの約 70%が除去された。しかし、トルエンの除去率は時間と共に徐々に減少した。この結果は、ハニカム ODC 表面に蓄積された中間分解生成物⁴⁸⁾、および O₃から生成された活性種が分解生成物およびトルエンと競合的に反応することを示している。しかしながら、UV 照射は、分解生成物の無機化を促進することによって除去率を増加させ⁴¹⁾、自己洗浄により ODC 表面をトルエンに対して再活性化した。我々の以前の研究では、UV₂₅₄照射下での O₃に同様の自己洗浄反応が TiO₂表面で観察された⁴⁴⁾。UV₂₅₄₊₁₈₅照射では、UV ランプの近くでトルエンガスの直接光分解も期待されたが、185nm 照射は反応器内の短い滞留時間のため、トルエン除去速度にほとんど影響しなかった。したがって、UV 照射によるトルエン除去率の増加は、ハニカム ODC 表面上の式 (2-1) - (2-3) により活性種生成を O₃から増加させることによって引き起こされた。これは、ハニカム ODC の入口付近にトルエンから生成した分解生成物が存在することを示している。このため、トルエンガスはハニカム ODC 全体に吸着されたが、O₃分解、OZCO によるトルエン分解は入口付近のみ起こった。

確認実験を三段反応器で行った (Fig. 2-1)。各反応器におけるハニカム ODC は、一段反応器で使用されるハニカム ODC の厚さの 1/3 であった。三段反応器では、O₃濃度は徐々に

低下したが、 O_3 は第1反応器で完全に分解されることなく第2および第3反応器に運ばれた。三段反応器は、特にUV照射下で高いトルエン除去率を達成した (Fig. 2-2)。これらの結果は、ハニカム ODC の入口付近で O_3 からの O ラジカル生成と O_3 分解が起これ、より薄い ODC 材料をいくつかの段階で使用することによって分解効率が向上することを示している。これらの結果を基に、より薄く柔軟な不織布 ODC (厚さ 3.7 mm) を開発した (Fig. 2-1)。我々は、この不織布 ODC の O_3 分解および OZCO 性能を、乾燥または湿潤条件下での UV 照射の有無とともに、トルエン分解および無機化について一段反応器中で調べた。

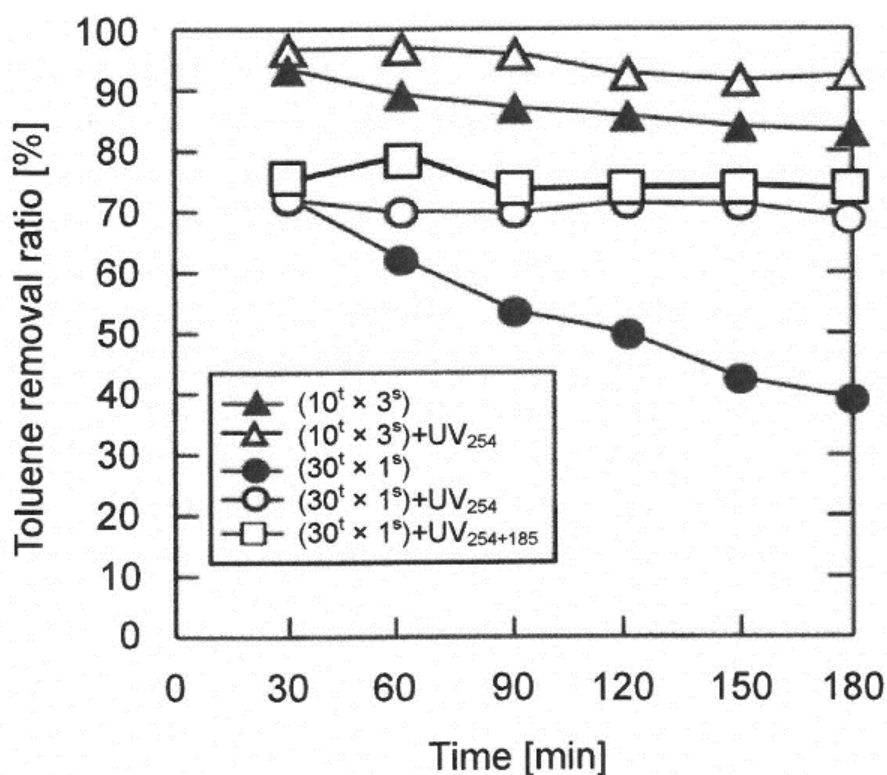


Fig. 2-2 Toluene removal ratio for honeycomb ODC for a single-step ($30^t \times 1^s$) or three-step ($10^t \times 3^s$) reactor with or without UV irradiation.

Initial concentration of toluene: 40 ppm, initial concentration of ozone: 8 ppm, gas flow rate: 5.0 L min^{-1} , RH: < 10 ppm.

2-3-2 トルエンガス除去における O₃ の影響

Fig. 2-3 は、O₃を含むまたは含まない不織布 ODC のトルエン除去率の時間経過の結果を示す。O₃を使用しない場合、除去率は、表面積が小さく不織布 ODC の吸着が低いため急速に減少した。トルエンは O₃なしで ODC 表面上において分解せず、直ちに飽和した。しかし、反応器に O₃を供給すると、長期間安定した除去率が得られた。この結果は、非常に薄い不織布 ODC でさえも、ODC 表面上の O₃から生成された活性種とトルエンを効果的に分解できることを示している。O₃とトルエンとの反応速度は、OH ラジカルのような活性種の反応速度よりもはるかに遅いので、気相反応は分解に寄与しない^{49), 50)}。

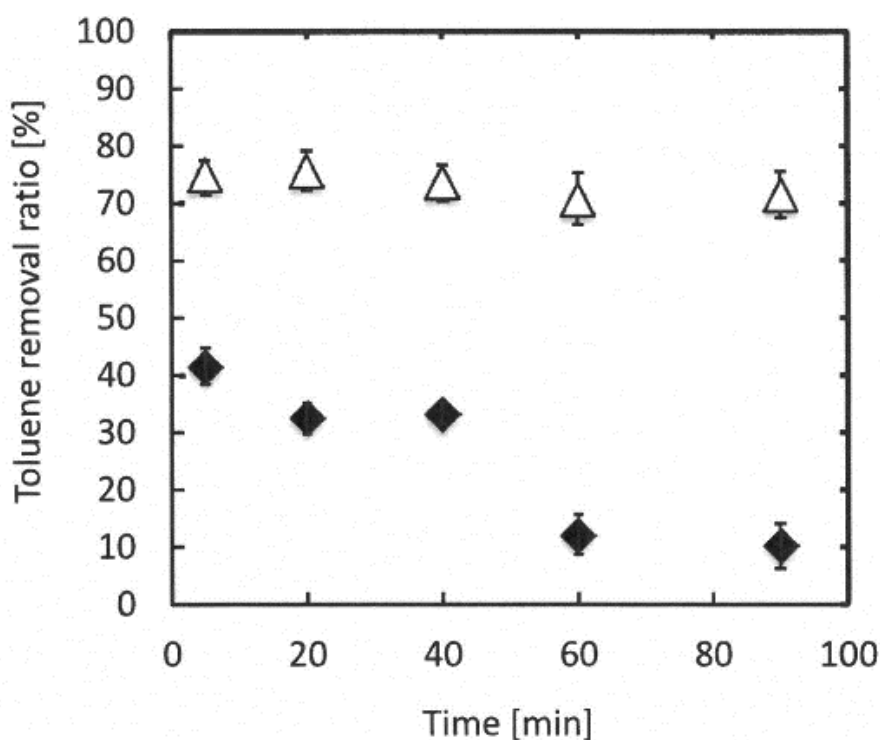


Fig. 2-3 Toluene removal for nonwoven ODC in the presence or absence of O₃.

(◆): blank (no ozone), (△): ozone 38 ppm. Initial concentration of toluene: 10 ppm, gas flow rate: 1.0 L min⁻¹, RH: < 10 ppm.

2-3-3 O₃ 分解

Fig. 2-4 は、UV₂₅₄照射の有無にかかわらず、乾燥および湿潤 (RH70%) 条件下での不織布 ODC による O₃の除去率を示す。過剰な O₃の脱離により反応の初期段階で除去率が一時的に低下したとしても、乾燥条件下で 95%以上の除去率が維持された。さらに、不織布 ODC に UV₂₅₄を照射すると、O₃分解のわずかな増加が観察され、ODC 表面に捕捉された O₃の触媒反応を介して O₃分解が主に起こり、滞留時間が短いため気相反応ではなく UV₂₅₄は O₃分解の波長を有する^{2), 42)}。しかし、UV₂₅₄を含まない湿潤 (RH 70%) 条件下で O₃の除去率はかなり低下し、同じ傾向が他の研究で報告された^{34), 35)}。疎水性 O₃およびトルエンの吸着は、ODC 表面を覆う水分子によって妨げられている可能性がある。

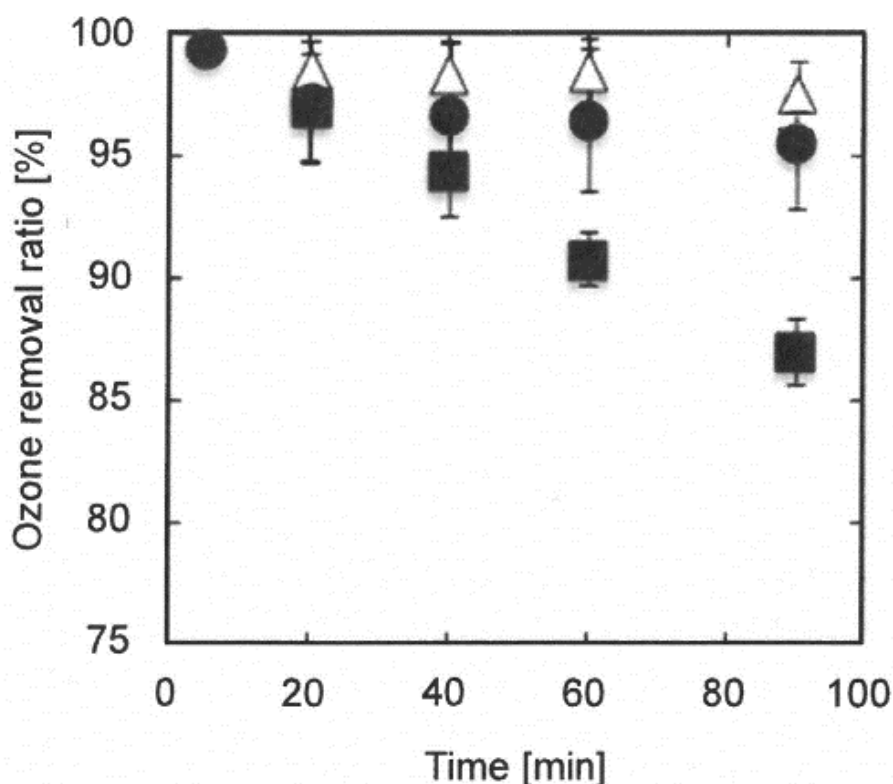


Fig. 2-4 Comparison of ozone removal ratio for nonwoven ODC under various conditions.
(◆): ozone 38 ppm, (△): ozone 38 ppm with UV254 irradiation, (■): ozone 38 ppm with 70% RH.
Gas flow rate: 1.0 L min⁻¹, RH: < 10 ppm except for 70% RH.

不織布 ODC の O₃分解を明確にするために、初期 O₃濃度を 38 から 730ppm に変化させ O₃除去率における効果を測定した。90 分後の O₃除去率を Fig. 2-5 に示す。O₃の初期濃度が 38ppm の場合、95%以上の高い O₃除去率が得られた (Fig. 2-4)。これらの流動条件下で ODC の量は 38ppm の O₃に対して十分であると考えられた。O₃の初期濃度を 730ppm に変更すると、除去率は安定していたものの、O₃除去率は 60%に低下した。730ppm での O₃分解量の質量濃度は 38ppm におけるものと類似しており、約 40ppm の濃度はこれらの流動条件下での最大分解量と同等であった。従って、不織布 ODC の場合、O₃除去量は一定であり、O₃濃度に依存しない。その結果、不織布 ODC に必要な O₃濃度を容易に決定することができる。

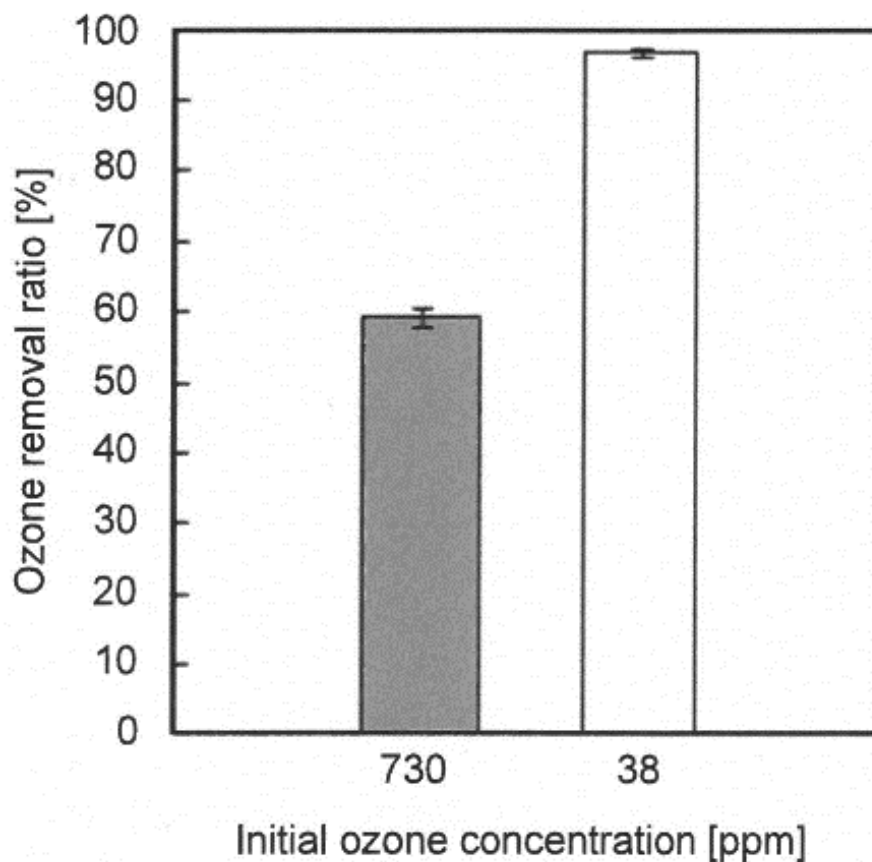


Fig. 2-5 Comparison of ozone removal ratio for nonwoven ODC without UV₂₅₄ irradiation after 90 min.

Gas flow rate: 1.0 L min⁻¹, RH: < 10 ppm.

2-3-4 様々な条件下でのトルエンの除去

Fig. 2-6 は、38ppm の O_3 条件下での不織布 ODC のトルエン除去率の時間経過の結果を示す。UV₂₅₄照射で 38ppm の O_3 ; 70ppm の RH で 38ppm の O_3 ; 70ppm の RH および UV₂₅₄照射で 38ppm の O_3 ; および 730ppm の O_3 であった。すべての条件下で安定した除去率が得られたが、各条件で割合が大きく異なった。

トルエンの除去率は、UV 照射の有無にかかわらず、乾燥条件下で同様であった。したがって、ベンゼン環を脱水素開環させるためには 200nm 以下の波長が必要であるため⁵¹⁾、トルエンの直接光分解は起こらなかった、そしてトルエンは反応器内の滞留時間が短かったため、UV₂₅₄照射下で気相中の O_3 から発生する活性種と反応しなかった⁵²⁾。しかしながら、水分子が疎水性トルエンと O_3 を ODC 表面上の同じ部位に到達するのを妨げたため、湿潤 (RH 70%) 条件下で最も低い除去率が得られた。しかし、除去率は濡れた状態でも安定であった。これは、ODC 表面に水分子が一定速度で吸着し、トルエンと O_3 からの活性種が円滑に反応した。トルエン除去率は、UV₂₅₄照射および湿潤条件下で実質的に増加した。この結果は、ODC 表面近くに濃縮された O_3 (式 (2-5) - (2-7)) からの UV₂₅₄照射により OH ラジカルの生成により OH ラジカルの量が増加し、加えて OH ラジカルは、ODC 上の触媒反応 (式 (2-1) - (2-4)) によって O_3 から生成されたためである。両プロセスによって生成された OH ラジカルは、ODC 表面の周りのトルエンの除去に寄与した。したがって、不織布 ODC は UV₂₅₄照射がすべての触媒部位に到達するのに十分に薄いため、湿潤条件下でさえ UV₂₅₄照射で活性種を生成し、ODC 表面でトルエンを除去した。不織布 ODC は、UV 光の有効利用とその薄さと柔軟性のために、OZCO の多段階反応器を設計するのに有用な材料である可能性がある。

反応器に高 O_3 濃度 (730ppm) を供給した場合、トルエン除去率は約 100% で一定であった。触媒表面で分解可能な O_3 の量は一定であるため、トルエンの除去は以下のように説明することができる。第一に、高 O_3 濃度のため、トルエンとの反応率が高くなく、かつ反応器内の滞留時間が短くても、トルエンの一部が気相中のオゾンにより分解されている可能性がある^{49), 50)}。そしてこの分解プロセスによって二次活性ラジカルが発生し、トルエンの分解が促進していることが考えられる。実際、ODC なしで 730ppm の O_3 を反応器に供給した場合、 O_3 のみによる気相反応におけるトルエン除去率は約 32.6% であった。第二に、高 O_3 濃度でトルエン分解によって生成された中間生成物がさらに分解し、無機化率が増加した可能性がある。ODC 表面上の O_3 から生成された活性種は、無機化率が上昇していると仮定すると、中間生成物が減少しているため、その影響を受けずにトルエンと反応する可能性が上昇するためである。無機化の効果を明らかにするために、その効率を同じ条件下で評価した。

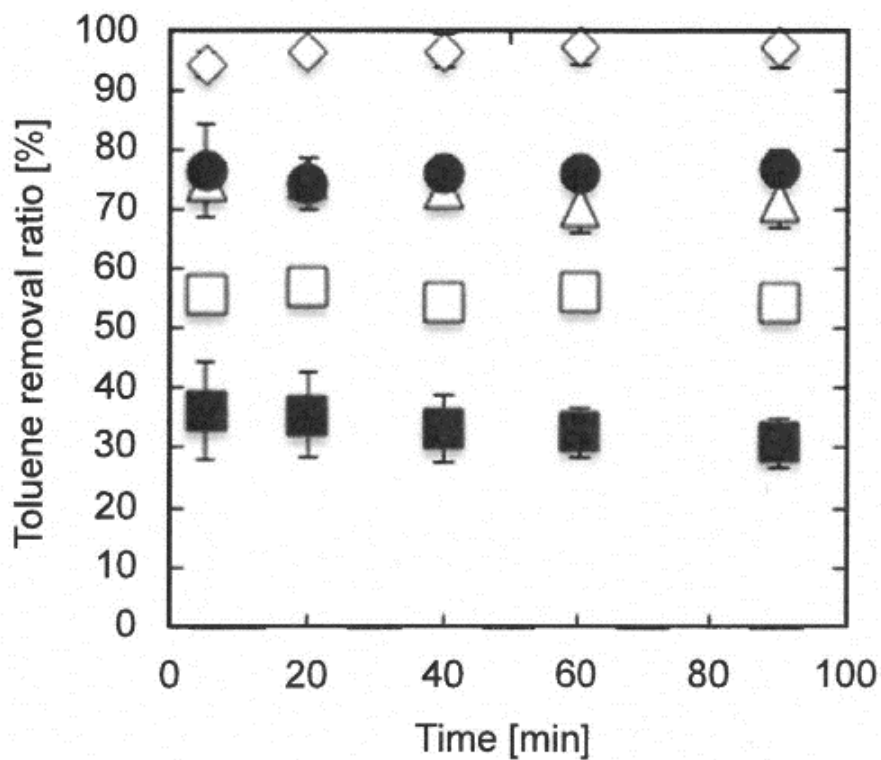


Fig. 2-6 Toluene removal ratios for nonwoven ODC under various conditions.

(\triangle): ozone 38 ppm, (\bullet): ozone 38 ppm with UV₂₅₄ irradiation, (\blacksquare): ozone 38 ppm with 70% RH, (\square): ozone 38 ppm with 70% RH and UV₂₅₄ irradiation, (\diamond): ozone 730 ppm. Initial concentration of toluene: 10 ppm, gas flow rate: 1.0 L min⁻¹, RH: < 10 ppm except for 70% RH.

2-3-5 無機化率

Fig. 2-7 は、Fig. 2-6 と同じ条件下でのトルエンの無機化率を示している。UV₂₅₄照射を行わない乾燥条件下では、除去速度は Fig. 2-6 のものと同様であったが、無機化率は約 20% であり、UV₂₅₄照射した同じ条件下では 35% まで増加した。このように UV₂₅₄照射 (式 (2-5) - (2-7)) により、ODC 表面上の O₃ から OH ラジカルが生成され、トルエン分解により生成した分解生成物の無機化に寄与した。しかし、乾燥条件下で発生した OH ラジカルの発生は、トルエンと分解生成物の競合反応であった^{36), 53)}。湿潤状態 (RH 70%) 下では、無機化率は 50~60% に増加し、UV₂₅₄照射下でははるかに高かった。これらの結果は、ODC 表面上の湿った状態 (UV 照射なしでは式 (2-4)、UV 照射ありでは式 (2-5) - (2-7)) で多くの OH ラジカルが生成されたことを示しており、トルエン分解によって生成した分解生成物の無機化に寄与している。

UV₂₅₄照射のない湿潤条件下では、OH ラジカルが無機化に与えた影響は少なかった。水分子がトルエンの吸着を妨げるため、OH ラジカルはトルエン分解によって消費されず、無機化率が低かったと考えられる。湿潤条件下での UV₂₅₄照射は、OH ラジカル反応によるトルエンの除去および無機化率を増加させた。したがって、ODC 表面周囲の UV₂₅₄照射により湿潤条件下で十分な量の OH ラジカルが形成され、トルエンおよびトルエンから生成された分解生成物の両方と反応する。我々の以前の研究では、中間体による TiO₂表面への UV 照射によって形成された OH ラジカルの反応速度は、供給された VOC ガスの反応速度よりも速かった³⁵⁾。したがって、UV₂₅₄照射により生成された OH ラジカルは、トルエン除去よりも分解生成物の無機化に影響を与えた。

高濃度の O₃ (730ppm) が反応器に供給されたとき、トルエンの最も高い除去率および無機化率が得られた。これは ODC 表面上に大量の O ラジカルが式 (2-1) - (2-3) により発生し、十分な酸化および無機化作用を示したためである。しかしながら、OH ラジカルは、ODC 表面上に吸着された微量の水分から式 (2-4) によって生成されてもよい。ただし、O₃ が高濃度の場合、O₃ は OH ラジカルのスカベンジャーとして作用し^{13), 54)}、OH ラジカルの有効な使用を妨げる。これらの結果より、O₃ は不織布 ODC 表面上において、の OH ラジカルを生成し、トルエン除去およびその無機化に寄与していた。しかし、O₃ は、人の健康を守るために反応器出口で安全なレベル以下に保たれるべきである。したがって、ODC 表面上で完全に分解することができる低濃度の O₃ と UV₂₅₄ の照射を組み合わせることにより、乾燥または湿潤条件下で OZCO による効果的な VOC ガス分解が不織布 ODC 上にもたらされた。

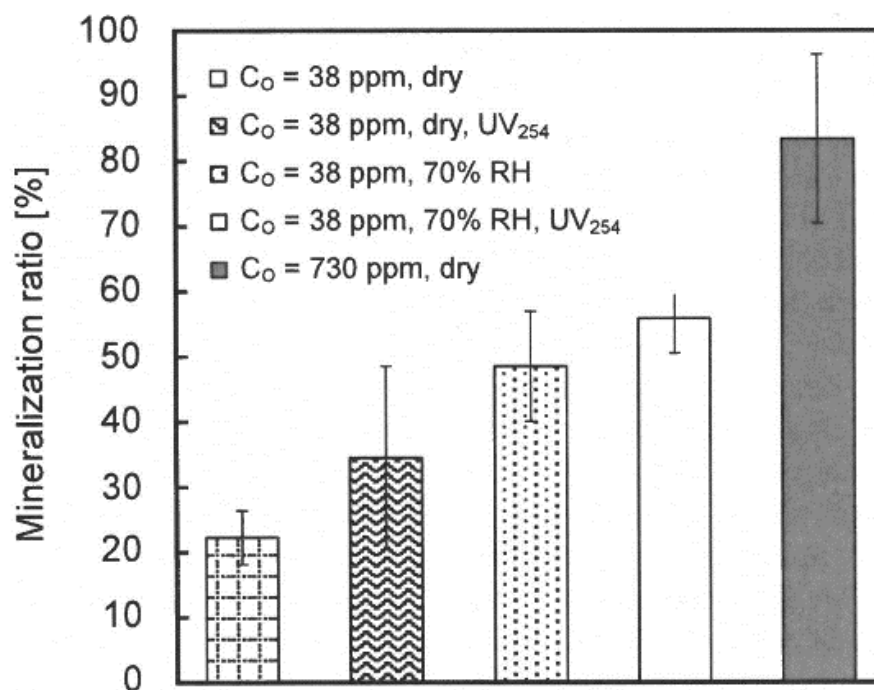


Fig. 2-7 Toluene mineralization ratio after 90 min under the same conditions as in Fig. 2-6. Initial concentration of toluene: 10 ppm, gas flow rate: 1.0 L min⁻¹, RH: < 10 ppm except for 70% RH (C_0 : Initial ozone concentration).

2-4 第2章まとめ

不織布 ODC の性能は、 O_3 とトルエンの分解率、分解生成物の完全な無機化、および RH および UV_{254} 照射の影響に焦点を当てて調査した。この研究の結果は以下のように要約する。

- (1) O_3 は、ハニカム ODC の入口付近でのみ迅速に分解された。これらの結果に基づいて、薄く柔軟な不織布 ODC が開発された。
- (2) O_3 除去に必要な不織 ODC の量は容易に決定することができ、 O_3 濃度が低い場合でもトルエンを分解して OZCO によって CO_2 まで無機化する。
- (3) ODC 表面の水分子が O_3 やトルエンの吸着を妨げるため、トルエンの除去率が低下した。
- (4) ODC 表面の湿潤条件下での UV_{254} 照射は、OH ラジカル反応を増加させることによってトルエンの除去および無機化率を増加させた。

これらの結果に基づいて、OZCO による VOC ガス分解のための不織布 ODC の最も有効な使用は、乾燥状態または湿潤状態において ODC 表面上で完全分解できる低濃度の O_3 と UV 照射を組み合わせることであった。この方法は、不織布構造により VOC ガスだけでなく有機粒子も同時に除去できる空気浄化技術として有望である。

2-5 第2章参考文献

- 1) Wu, J., Doan, H., Upreti, S. (2008). Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone. *Chem. Eng. J.* 142: 156–160.
- 2) Cuiping, B., Xianfeng, X., Wenqi, G., Dexin, F., Mo, X., Zhongxue, G., Nian, X. (2011). Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process. *Desalination* 278: 84–90.
- 3) Srinivasan, S.V., Rema, T., Chitra, K., Balakameswari, K.S., Suthanthararajan, R., Maheswari, B.U., Ravindranath, E., Rajamani, S. (2009). Decolourisation of leather dye by ozonation. *Desalination* 235: 88–92.
- 4) Perkowski, J., Kos, L., Ledakowicz, S. (1996). Application of ozone in textile wastewater treatment. *Ozone Sci. Eng.* 18: 73–85.
- 5) Yan, P., Chen, G., Ye, M., Sun, S., Ma, H., Lin, W. (2016). Oxidation of potassium *n*-butyl xanthate with ozone: Products and pathways. *J. Cleaner Prod.* 139: 287–294.
- 6) Lucasa, M.S., Peresa, J.A., Puma, G.L. (2010). Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $O_3/UV/H_2O_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Sep. Purif. Technol.* 72: 235–241.
- 7) Somensi, C.A., Simionatto, E.L., Bertoli, S.L., Wisniewski Jr., A., Radetski, C.M. (2010). Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater. *J. Hazard. Mater.* 175: 235–240.
- 8) Chang, E.E., Liu, T.Y., Huang, C.P., Liang, C.H., Chiang, P.C. (2012). Degradation of

- mefenamic acid from aqueous solutions by the ozonation and O₃/UV processes. *Sep. Purif. Technol.* 19: 123–129.
- 9) Gong, J., Liu, Y., Sun, X. (2008). O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. *Water Res.* 42: 1238–1244.
 - 10) Rao, Y.F., Chu, W. (2009). A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/O₃ processes. *Chemosphere* 71: 1444–1449.
 - 11) Hernandez, R., Zappi, M., Colucci, J., Jones, R. (2002). Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard. Mater.* 92: 33–50.
 - 12) Garoma, T., Gurol, M.D. (2004). Degradation of tert-butyl alcohol in dilute aqueous solution by an O₃/UV process. *Environ. Sci. Technol.* 38: 5246–5252.
 - 13) Lee, C., Yoon, J., Gunten, U.V. (2007). Oxidative Degradation of n-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation Process ozone/hydrogen peroxide. *Water Res.* 41: 581–590.
 - 14) Wu, J.J., Yang, J.S., Muruganandham, M., Wu, C.C. (2008). The oxidation study of 2-propanol using ozone-based advanced oxidation processes. *Sep. Purif. Technol.* 62: 39–46.
 - 15) Wang, K., Guo, J., Yang, M., Junji, H., Deng, R. (2009). Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* 162: 1243–1248.
 - 16) Wang, H., Bakheet, B., Yuan, S., Li, X., Yu, G., Murayama, S., Wang, Y. (2015). Kinetics and energy efficiency for the degradation of 1,4-dioxane by electro-peroxone process. *J. Hazard. Mater.* 294: 90–98.
 - 17) Frangos, P., Wang, H., Shen, W., Yu, G., Deng, S., Huang, J., Wang, B., Wang, Y. (2016). A novel photoelectro-peroxone process for the degradation and mineralization of substituted benzenes in water. *Chem. Eng. J.* 286: 239–248.
 - 18) Chand, R., Ince, N.H., Gogate, P.R., Bremner, D.H. (2009). Phenol degradation using 20, 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals. *Sep. Purif. Technol.* 67: 103–109.
 - 19) Wen, G., Wang, S.J., Ma, J., Huang, T.L., Liu, Z.Q., Zhao, L., Su, J.F. (2014). Enhanced ozonation degradation of di-n-butyl phthalate by zero-valent zinc in aqueous solution: Performance and mechanism. *J. Hazard. Mater.* 265: 69–78.
 - 20) Zhang, J., Wu, Y., Qin, C., Liu, L., Lan, Y. (2015). Rapid degradation of aniline in aqueous solution by ozone in the presence of zero-valent zinc. *Chemosphere* 141: 258–264.
 - 21) Zhang, J., Wu, Y., Qin, C., Liu, L., Lan, Y. (2015). Rapid removal of *p*-chloronitrobenzene from aqueous solution by a combination of ozone with zero-valent zinc. *Sep. Purif. Technol.* 151: 318–323.
 - 22) Domínguez, J.R., Beltrán, J., Rodríguez, O. (2005). Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO₂, TiO₂/H₂O₂, TiO₂/O₃, TiO₂/S₂O₈²⁻, O₃, H₂O₂, S₂O₈²⁻, Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂/C₂O₄²⁻) for dyes treatment. *Catal. Today* 101: 389–395.

- 23) Giri, R.R., Ozaki, H., Takanami, R., Taniguchi, S. (2008). Heterogeneous photocatalytic ozonation of 2,4-D in dilute aqueous solution with TiO₂ fiber. *Water Sci. Technol.* 58: 207–216.
- 24) Mehrjouei, M., Müller, S., Möller, D. (2015). A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chem. Eng. J.* 263: 209–219.
- 25) Joseph, C.G., Puma, G.L., Bono, A., Krishnaiah, D. (2009). Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrason. Sonochem.* 16: 583–589.
- 26) Mahamuni, N.N., Adewuyi, Y.G. (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrason. Sonochem.* 17: 990–1003.
- 27) Einaga, H., Ogata, A. (2009). Benzene oxidation with ozone over supported manganese oxide catalysts: Effect of catalyst support and reaction conditions. *J. Hazard. Mater.* 164: 1236–1241.
- 28) Zhao, D.Z., Shi, C., Li, X.S., Zhu, A.M., Jang, B.W.L. (2012). Enhanced effect of water vapor on complete oxidation of formaldehyde in air with ozone over MnO_x catalysts at room temperature. *J. Hazard. Mater.* 239–240: 362–369.
- 29) Huang, H., Huang, W., Xu, Y., Ye, X., Wu, M., Shao, Q., Ou, G., Peng, Z., Shi, J., Chen, J., Feng, Q., Zan, Y., Huang, H., Hu, P. (2015). Catalytic oxidation of gaseous benzene with ozone over zeolite-supported metal oxide nanoparticles at room temperature. *Catal. Today* 258: 627–633.
- 30) Villasenor, J., Reyes, P., Pecchi, G. (2002). Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO₂ supported catalysts. *Catal. Today* 76: 121–131.
- 31) Zhao, L., Ma, J., Sun, Z.Z., Zhai, X. (2008). Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. *Appl. Catal. B* 83: 256–264.
- 32) Nawrocki, J. (2013). Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper. *Appl. Catal. B* 142–143: 465–471.
- 33) Jia, J., Zhang, P., Chen, L. (2016). Catalytic decomposition of gaseous ozone over manganese dioxides with different crystal structures. *Appl. Catal. B* 189: 210–218.
- 34) Sekiguchi, K., Sanada, A., Sakamoto, K. (2003). Degradation of toluene with an ozone-decomposition catalyst in the presence of ozone, and the combined effect of TiO₂ addition. *Catal. Commun.* 4: 247–252.
- 35) Jeong, J., Sekiguchi, K., Lee, W., Sakamoto, K. (2005). Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO₂ photoirradiated by an ozone-producing UV lamp: Decomposition characteristics, identification of by-products and water-soluble organic intermediates. *J. Photochem. Photobiol. A* 169: 279–287.
- 36) Einaga, H., Futamura, S. (2004). Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides. *J. Catal.* 227: 304–312.
- 37) Einaga, H., Futamura, S. (2006). Effect of water vapor on catalytic oxidation of benzene with ozone on alumina-supported manganese oxides. *J. Catal.* 243: 446–450.

- 38) Einaga, H., Teraoka, Y., Ogata, A. (2013). Catalytic Oxidation of Benzene by Ozone over Manganese Oxides Supported on USY Zeolite. *J. Catal.* 305: 227–237.
- 39) Rezaei, E., Soltan, J., Chen, N. (2013). Catalytic oxidation of toluene by ozone over alumina supported manganese oxides: Effect of catalyst loading. *Appl. Catal. B* 136–137: 239–247.
- 40) Huang, H., Ye, X., Huang, W., Chen, J., Xu, Y., Wu, M., Sha, Q., Peng, Z., Ou, G., Shi, J., Feng, X., Feng, Q., Huang, H., Hu, P., Leung, D.Y.C. (2015). Ozone-catalytic oxidation of gaseous benzene over MnO₂/ZSM-5 at ambient temperature: Catalytic deactivation and its suppression. *Chem. Eng. J.* 264: 24–31.
- 41) Huang, H., Huang, H., Zhan, Y., Liu, G., Wang, X., Lu, H., Xiao, L., Feng, Q., Leung, D.Y.C. (2016). Efficient degradation of gaseous benzene by VUV photolysis combined with ozone-assisted catalytic oxidation: Performance and mechanism. *Appl. Catal. B* 186: 62–68.
- 42) Reisz, E., Schmidt, W., Schuchmann, H.P., Sonntag, C. (2003). Photolysis of ozone in aqueous solutions in the presence of tertiary butanol. *Environ. Sci. Technol.* 37: 1941–1948.
- 43) Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G., Canonica, S., Gunten, U. (2006). Comparison of the efficiency of ·OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Res.* 40: 3695–3704.
- 44) Jeong, J., Sekiguchi, K., Sakamoto, K. (2004). Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV Irradiation with TiO₂ catalyst: Comparison of three UV sources. *Chemosphere* 57: 663–671.
- 45) Chang, K.L., Sekiguchi, K., Wang, Q., Zhao, F. (2013). Removal of ethylene and secondary organic aerosols using UV-C_{254+185 nm} with TiO₂ catalyst. *Aerosol Air Qual. Res.* 13: 618–626.
- 46) Williams II, E.L., Grosjean, D. (1990). Removal of atmospheric oxidants with annular denuders. *Environ. Sci. Technol.* 24: 811–814.
- 47) Sekiguchi, K., Noshiroya, D., Handa, M., Yamamoto, K., Sakamoto, K., Namiki, N. (2010). Degradation of organic gases using ultrasonic mist generated from TiO₂ suspension. *Chemosphere* 81: 33–38.
- 48) Qi, F., Chu, W., Xu, B. (2016). Comparison of phenacetin degradation in aqueous solutions by catalytic ozonation with CuFe₂O₄ and its precursor: Surface properties, intermediates and reaction mechanisms. *Chem. Eng. J.* 284: 28–36.
- 49) Song, C., Na, K., Warren, B., Malloy, Q., Cocker, D.R. (2007). Secondary organic aerosol formation from m-xylene in the absence of NO_x. *Environ. Sci. Technol.* 41: 7409–7416.
- 50) Huang, H., Li, W. (2011). Destruction of toluene by ozone-enhanced photocatalysis: Performance and mechanism. *Appl. Catal. B* 102: 449–453.
- 51) Kislov, V.V., Nguyen, T.L., Mebel, A.M., Lin, S.H., Smith, S.C. (2004). Photodissociation of benzene under collision-free conditions: An ab initio/Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus study. *J. Chem. Phys.* 120: 7008–7017.
- 52) Wang, J.H., Ray, M.B. (2000). Application of ultraviolet photooxidation to remove organic pollutants in the gas phase. *Sep. Purif. Technol.* 19: 11–20.
- 53) Sekiguchi, K., Sasaki, C., Sakamoto, K. (2011). Synergistic effects of high-frequency

ultrasound on photocatalytic degradation of aldehydes and their intermediates using TiO₂ suspension in water. *Ultrason. Sonochem.* 18: 158–163.

- 54) Cheng, Z.W., Sun, P.F., Jiang, Y.F., Yu, J.M., Chen, J.M. (2013). Ozone-assisted UV_{254 nm} photodegradation of gaseous ethylbenzene and chlorobenzene: Effects of process parameters, degradation pathways, and kinetic analysis. *Chem. Eng. J.* 228: 1003–1010.

第 3 章 不織布に担持した光触媒とオゾンマイクロバブルを用いた液相での 2-プロパノールの分解に関する研究

3-1 はじめに

揮発性有機化合物 (VOC) は、さまざまな製品で広く使用されている。VOC は人間の活動に不可欠であるが、人間の健康と大気の質に有害である。たとえば、VOC は「シックビルディングシンドローム」¹⁾を引き起こす。これは、建物内の人々が疲労、めまい、頭痛、発疹、のどの刺激、呼吸器疾患に苦しむ状態である。気密性の高い住宅では、建設資材から生成された VOC が蓄積し、停滞した空気にさらされると、シックビルディング症候群が発生する。工場から大気中に放出された VOC は、太陽光の存在下で窒素酸化物 (NO_x) と反応し、光化学オキシダントを生成する。光化学オキシダントの蓄積により、光化学スモッグが発生する²⁾。VOC は硫黄酸化物、NO_x、オゾン (O₃) と反応して PM_{2.5} 粒子の二次粒子状物質を形成する^{3), 4)}。したがって、VOC 排出量を削減することが急務であり、工場から発生する VOC の除去が広く研究されている^{3) - 16)}。

VOC 排出を制御する技術は、2 つのタイプに大きく分けることができる：回収ベースの技術と分解ベースの技術である。回収ベースの技術には、吸収⁵⁾、吸着^{2), 6)}、凝縮⁷⁾、膜分離⁸⁾が含まれる。一方、分解ベースの技術には、生化学的方法^{4), 9)}、熱酸化¹⁰⁾、および触媒酸化¹¹⁾が含まれる。近年、VOC 除去のための複数の方法を組み合わせた多くの研究がある^{12) - 16)}。吸収タイプの VOC 回収では、対象物質が水溶性の場合、吸収剤として水を使用してスクラビングを使用できる。ただし、この方法では、排水に溶解した VOC が含まれる。そのため、この汚染された水が河川に放出されると、人体、動物、および植物に悪影響を及ぼすため、排水処理プロセスが必要である。そこで、現場で排水の回収とリサイクルが行えると、この VOC 除去プロセスは環境影響を低減することができる技術となる。

水に溶解した VOC を分解する方法として、促進酸化処理プロセス (AOP) が注目されている。AOP は、O₃、過酸化水素 (H₂O₂)、紫外線 (UV) 光、超音波、フェントン反応、および触媒などを組み合わせることにより、水中の扱いにくい有機汚染物質を処理するために使用されている^{17) - 20)}。AOP は汚染物質を処理するために反応システムの組み合わせを使用するため、単一の反応システムの場合と比較すると、処理時間とデバイスのサイズが削減される。AOP は、反応性の高い活性種 (OH ラジカルなど) を効率的に生産させることが重要である。さらに、その活性種を汚染物質と接触させ、効率的に反応させることも重要である。2-プロパノール (またはイソプロピルアルコール：以下 IPA) は、水溶性の高い VOC であることが知られており、ウェーハの洗浄²¹⁾、半導体での乾燥工程²²⁾および医療業界での消毒などを含むさまざまな産業用途で広く使用されている。

マイクロバブル (MB) は、農業、医学、食品、洗浄、排水処理などの分野で広く研究さ

れている²³⁾⁻²⁵⁾。MBは比表面積が比較的高く、液相での気泡の上昇速度が遅く、内部圧力が高い²⁶⁾という特徴を持つ。さらに、物質輸送に効果的であることが知られており²⁷⁾、繊維排水からの染料除去²⁷⁾⁻²⁹⁾、汚泥可溶化の強化³⁰⁾、有機汚染物質の分解³¹⁾⁻³³⁾、粒子または油の液相除去³⁴⁾などの方法についても検討されている。

光触媒は、O₃または超音波と組み合わせて使用され、繊維排水から染料除去³⁵⁾⁻³⁷⁾、排水処理³⁸⁾で検討されている。TiO₂、ZnO、WO₃、ZnS、およびCdSは、光触媒に一般的に使用される半導体材料である³⁹⁾。これらの材料の中で、TiO₂は、低コスト、シンプルな構造、高い安全性、およびさまざまなVOCを分解する能力があるため、最も広く使用されている。TiO₂によるIPAの分解は、OHラジカルによって開始される酸化分解を介して起こる。OHラジカルは、UV光(< 390 nm)による水の照射によって生成される⁴⁰⁾。ただし、固定化されたTiO₂は、水中で使用するために、TiO₂を固定化した不織布を開発し、水中での反応に使用できるようになった。不織布でTiO₂を担持させると、TiO₂のリサイクルと溶液中の懸濁の問題が解決され、不織布の柔軟性により水中で自由に配置できる。ただし、TiO₂を固定化するため、光触媒の分散が不十分になる。

この研究では、O₃、MB、TiO₂光触媒、および254 nmのUV光(UV₂₅₄)に基づいた実験装置を開発した。開発されたシステムでは、OHラジカルは、O₃の存在下での光触媒反応を介して、O₃MBの崩壊によって積極的に生成される⁴⁰⁾。また、UV光を使用するとオゾン自身の自己分解速度が向上する⁴¹⁾。最後に、IPAを除去および分解し、分解生成物であるアセトンが無機化するシステムの能力を調査した。

3-2 材料と方法

3-2-1 実験1：概要と手順

Fig. 3-1は、IPA除去に対するTiO₂担持不織布の形状影響を調べるために使用した実験装置の概要を示している。実験装置は、容積1 Lの反応器、循環ポンプ、流量計、および配管で構成されている。反応器は円筒状の透明ポリ塩化ビニル製であり、反応器の内部は反射板として鏡面仕上げのSUS板で覆われていた。TiO₂光触媒(Degussa P25、Nippon Aerosil、東京、日本)を担持するための不織布を反応器の内側に設置した。薄い不織布をプリーツ加工して形成されたプリーツタイプと、嵩高タイプの2つの形態の不織布が使用された。254 nmの波長で水中にて使用されたUV₂₅₄ランプ(GLK8MQ 6.3 W、三共電機、東京、日本)を反応器の中心に配置した。反応器への循環流量は2 L/minだった。2 LのIPA水溶液(30 ppm)を調製した後、循環ポンプを使用して溶液を反応器の下から上へ通過させ、UV₂₅₄光を放射した。実験は8時間行った。

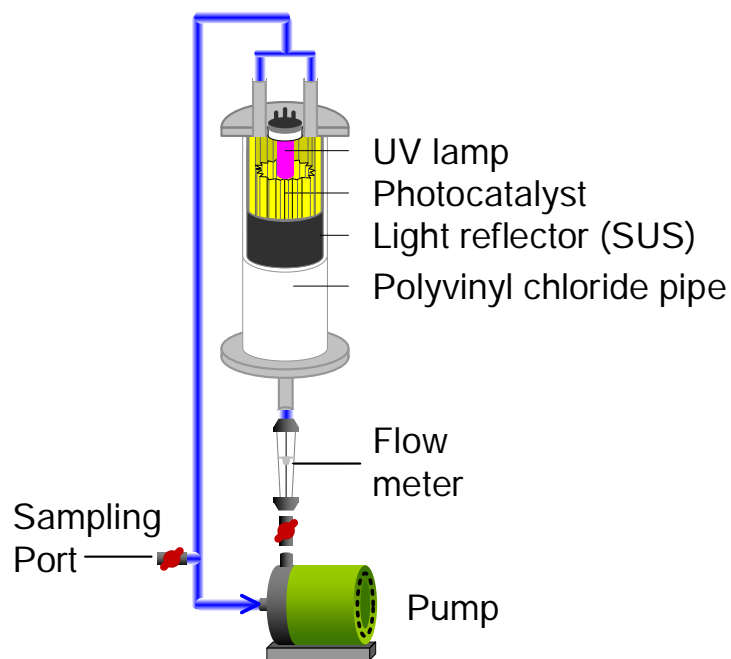


Fig. 3-1 Experimental setup for UV-photocatalytic reactions with TiO_2 nonwoven fabrics.

3-2-2 不織布の形態

物理的、化学的、または生物学的プロセスに基づく排水処理は、一般的に容器またはタンクで行われる。最も一般的に使用される反応容器は流動床と固定床であり、2つの容器タイプはしばしば互いに比較される^{42),43)}。流動床の主な特徴には次のとおりである。光触媒粒子が液相に分散している間に UV₂₅₄ 光が放射される。入力光の単位あたりの反応効率がよく、処理後に光触媒粒子を収集するろ過装置が必要である。UV₂₅₄ 光が届く範囲内でのみ有効である。また、光触媒粒子の沈殿を防ぐために、追加のエネルギー入力（混合用の動力など）が必要となる。対照的に、固定床反応の特徴は次のとおりである。処理後の光触媒粒子を収集するプロセスは不要である。容器設計は、UV₂₅₄ 光が固定床に投影できるように制限され、光触媒粒子の量が反応容器で効果的に使用できるのは、流動床反応に比べて非常に少ない。

過去の研究では、IPA は流動床光触媒とオゾン MB を使用して分解された²¹⁾。全有機炭素 (TOC) 濃度はオゾン MB の存在下で最初の 5 時間で減少したが、IPA は MB の非存在下よりもゆっくりと分解した。これは、オゾンが二次生成物を分解し、無機化作用に寄与した可能性があることを示唆している。ただし、オゾン MB がシステムに導入されたときに流れ場が形成され、TiO₂ 懸濁液に不均一な分布が生じた。これにより、光触媒効果の完全に利用できなかった可能性がある。

したがって、光触媒粒子を固定するように設計された 2 種類の不織布 (プリーツと嵩高) を作成し、固定床反応器と比較して光触媒粒子の量が増加した。液相中において、繊維材料 (ポリオレフィンまたは直径 15 μm のポリエチレン) を瞬時に熔融させ、繊維表面に均一に光触媒粒子が担持されるため、これらの不織布から簡単に剥離しない。さらに、繊維表面はほぼ完全に光触媒粒子で覆われているため、不織布が損傷しない限り、繊維を覆っている光触媒の表面反応によって内部繊維は分解されない。したがって、光触媒粒子の有効表面積は 80% 以上である。Fig. 3-2 は本研究で使用した 2 種類の不織布の画像を示し、Fig. 3-3 はプリーツ不織布の SEM 画像を示している。Table 3-1 と 3-2 に、それぞれ不織布と固定化光触媒粒子の特性を示す。

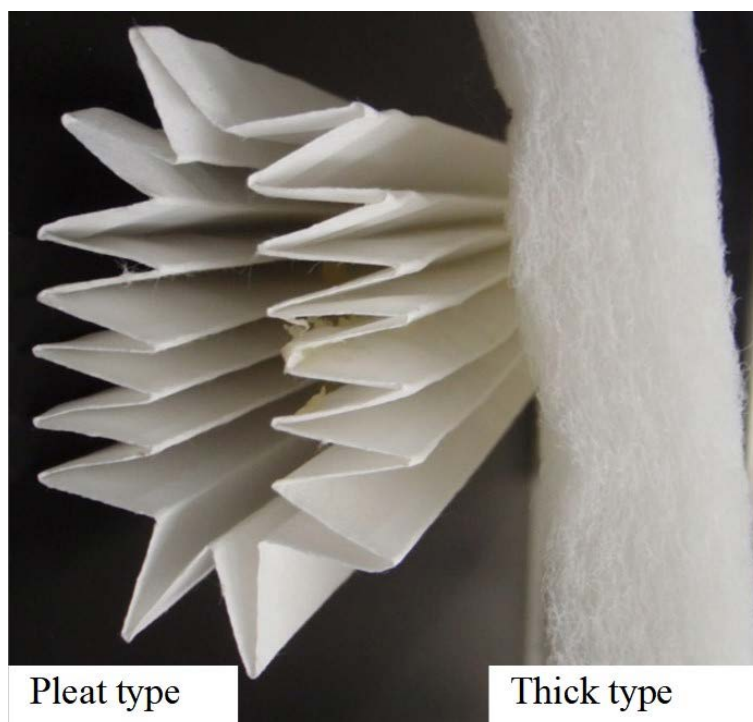


Fig. 3-2 Two types of nonwoven fabric with immobilized photocatalyst: a pleated-type fabric (left) and a thick-type fabric (right).

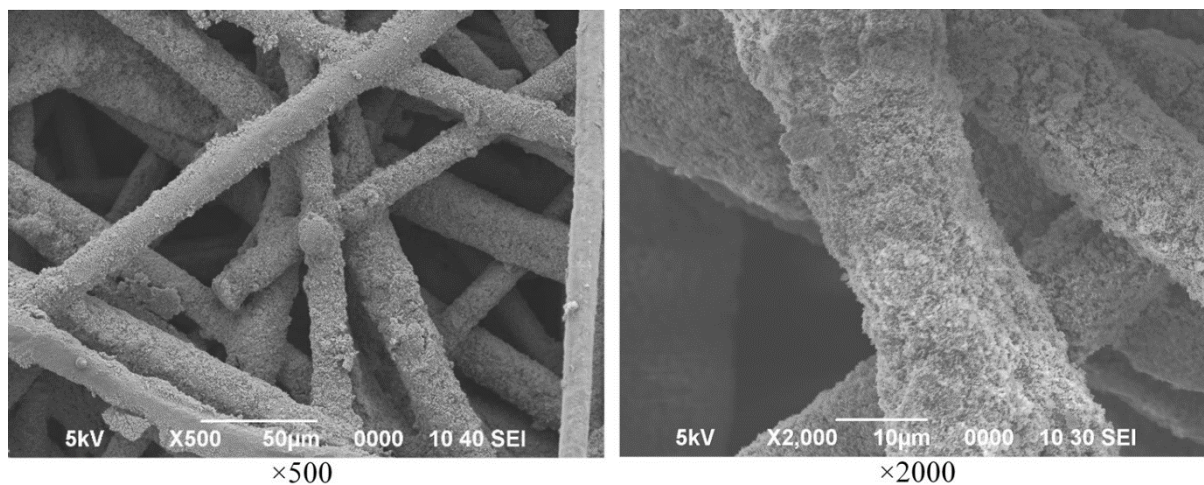


Fig. 3-3 SEM images of the pleated-type TiO_2 nonwoven fabric. When the magnification is $\times 500$, the fibers are overlapped and can be confirmed to be dense.

Table 3-1 Characteristics of the nonwoven fabrics used in this study

Characteristic	Pleated-type	Thick-type
Photocatalyst weight (g / m ²)	5.0	5.1
Nonwoven fabric material	Polyolefin	Polyethylene
Thickness width	0.3mm	18mm

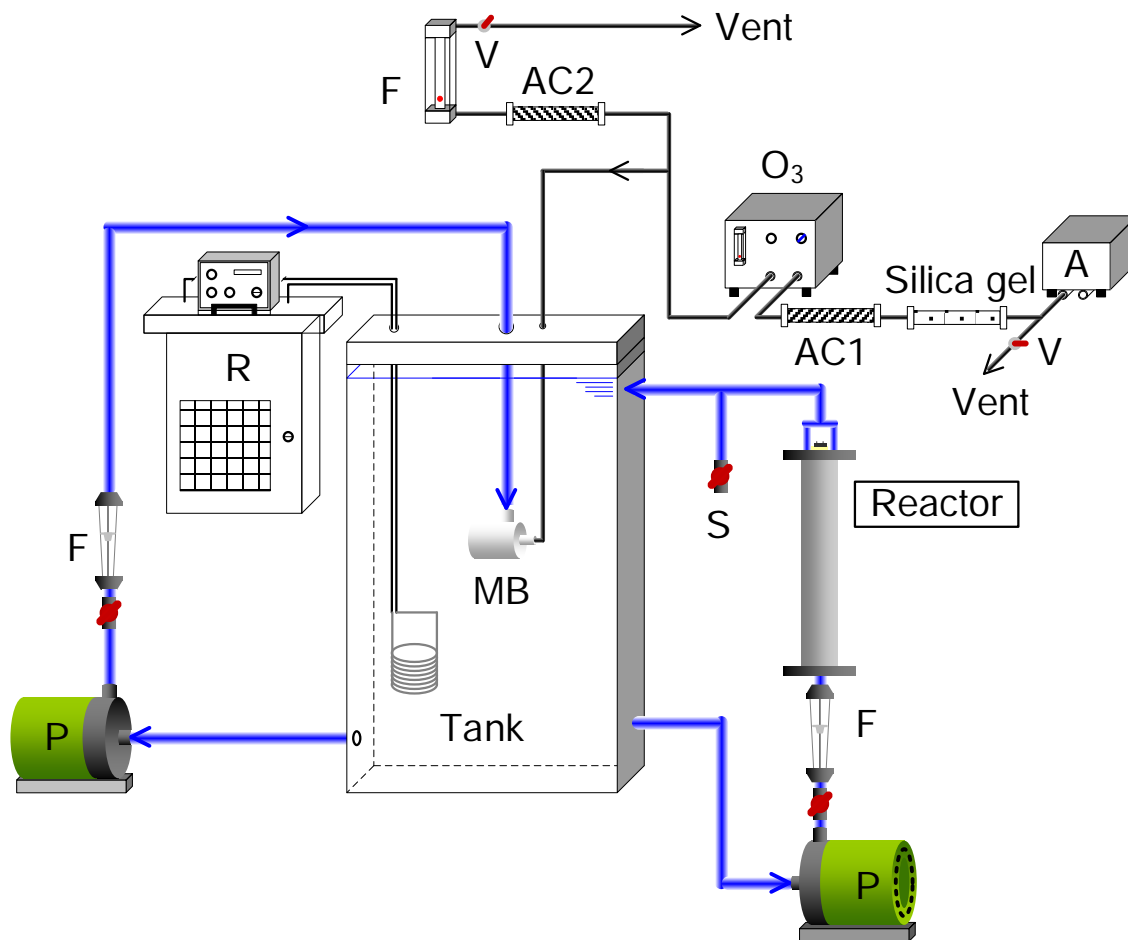
Table 3-2 Characteristics of the TiO₂ photocatalyst used in this study

Characteristic	P 25 (Degussa)
Particle size (nm)	21
BET surface area (m ² /g)	47 ± 3
Anatase:Rutile	80:20

3-2-3 実験 2 : 概要と手順

Fig. 3-4 は、さまざまな条件下で IPA の除去を調べるために使用した実験装置の概要を示している。実験装置は、O₃生成ユニット、MB 生成水タンク (40 L)、反応器、循環ポンプ 1、および冷却器から構成されている。O₃ガスは、周囲の雰囲気活性炭とシリカゲルに通して有機物と水分を除去した後、無声放電型 O₃ジェネレーター (ED-OG-R6、Ecodesign、埼玉、日本) から生成された。ガス流量はバルブを用いて 0.5±0.1 L/min に調整され、ガスは MB 生成水タンク内に設置された SUS 製旋回流方式 (M2-LM タイプ、Nanoplanet、大分、日本) の MB ジェネレーターに導入された。センチメートルサイズの気泡が導入するときは、バブリングにて実行した。O₃ガス濃度は約 400 ppmv だった。反応器の構成は、3-2-1 節と同じとした。嵩高不織布を使用し、反応器への循環流量は 2.0 L/min とした。

40 リットルの水を水タンクに注ぎ、IPA の濃度を約 40 ppm に調整した。タンク内の水を完全に混合した後、初期濃度 (C₀) を測定した。水溶液の温度は、冷却器を使用して 15±5°C に維持した (ポンプ 1,2 からの発熱として水温が上昇するのを防ぐため)。実験は 22 時間行った。



MBG:Microbubble generator
 S:Sampling port
 O₃:Ozone generator
 V:Flow control valve
 AC1,AC2:Activated carbon filter

P:Pump
 F:Flow meter
 R:Refrigerator
 A:Air pump

Fig. 3-4 Experimental setup for IPA degradation under various experimental conditions in the presence and absence of O₃ MBs, UV₂₅₄, and TiO₂ nonwoven fabric.

The reactor has the same structure in Fig. 3-1.

3-2-4 分析方法

実験中に、水を所定の間隔で収集し、IPA の濃度と中間生成物のアセトン、フレイムイオン化検出付きガスクロマトグラフィー (GC-FID; GC-17A、島津、京都、日本) を使用して測定した。カラムは、GL Science 製の INERT CAP Pure-WAX キャピラリカラム (0.32 mm×30 m) を用いた。0.5μL の水溶液サンプルをシリンジにて使用して GC-FID に直接導入し、He を使用してキャリアガスの流量を 1 mL / min に制御した。オーブンの温度は、最初は 40°C で 6 分間維持し、その後、20°C / min の速度で 250°C まで上昇させた。検量線を作成するために、IPA およびアセトンの標準試薬 (関東化学、東京、日本) を高純度試薬として使用した。IPA の除去率は、得られた濃度から次の式を使用して、計算した。

$$\text{Removal Ratio (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3-1)$$

ここで、 C_0 は初期 IPA 濃度、 C_t は t 時間後の IPA 濃度である。

3-3 結果と考察

3-3-1 実験 1 : IPA 除去に対する不織布の形態と影響

Fig. 3-5(a) および (b) は、2 種類の不織布の経時的な IPA およびアセトン (IPA の中間体) 濃度の変化を示している。Table 3-3 に、6 時間の反応後に形成されたアセトンの量と IPA 除去率を示す。

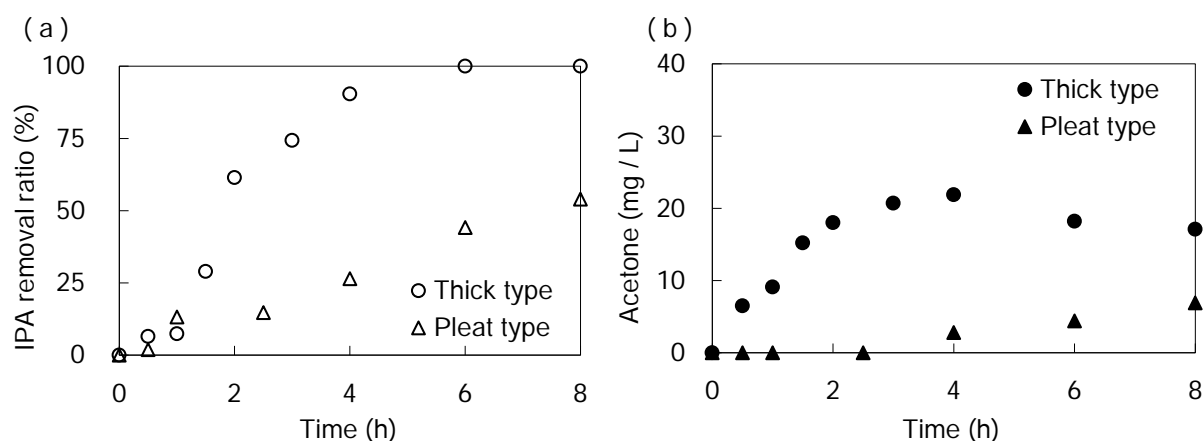


Fig. 3-5 (a) IPA decomposition under various experimental conditions for both types of nonwoven fabric. (b) Acetone accumulation under various experimental conditions for both types of nonwoven fabric.

IPA concentration: 30 ppm, volume: 2 L, flow rate: 2.0 L / min, UV intensity: 6.3 W.

Table 3-3 Removal ratio of IPA and acetone concentration after 6 h of reaction with different types of nonwoven fabrics.

Type	IPA Removal Ratio (%)	Acetone conc. (mg/L)
Thick type	100	18.2
Pleated type	44	4.4

嵩高不織布の場合、6 時間経過後に IPA が除去された。対照的に、プリーツ型不織布の場合、除去率は嵩高不織布の 6 時間経過後の半分だった。固定化された触媒量は、同じだった (Table 3-1)。ただし、除去率は大きく異なった。これは、プリーツ型不織布は高密度繊維であるため、UV₂₅₄ 光が不織布の裏側へ届かなかったためである。Fig. 3-2 から、嵩高不織布は繊維間に隙間が確認できる。一方、プリーツ型不織布は隙間が確認できないため、密度が高い。これは、プリーツ型不織布の緻密な繊維に起因し、UV₂₅₄ 光の侵入を防ぐ。つまり、プリーツ型不織布と UV₂₅₄ 光の間に光触媒反応が起こると予想される領域と、光触媒反応が起こらない領域があったことを意味している。UV₂₅₄ 光が届かない領域はプリーツ型不織布の裏側である。

嵩高不織布の場合、高い除去率は、プリーツ型に比べて不織布の密度が低いため、水溶液が不織布内に浸透し、UV₂₅₄ 光が生地の奥深くまで届くためである。さらに、形成されたアセトン (中間体) の量は、プリーツ型と比較して嵩高の方が高かった。形成されたアセトンの量は、4 時間経過後に減少している。IPA は分解すると、Fig. 3-6 に示す経路を介してアセトンが発生するため²²⁾、IPA 分解後に生じたアセトンと IPA 分解の両方が影響を受けた。液相中の IPA と OH ラジカルの反応速度は $1.9 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり⁴⁴⁾、アセトンと OH ラジカルの反応速度は $1.7 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である⁴⁵⁾。したがって、OH ラジカルは IPA 分解に大きく貢献した。Fig. 3-6 から、IPA が分解されてアセトンが生成される。ここで、IPA の分解速度はアセトンの 10 倍であるため、アセトンの濃度が IPA の 10 倍に達しない限り、アセトンの分解は促進されないと考えられる。IPA が分解され、その濃度がアセトン濃度の 1/10 に減少すると、アセトンが分解され無機化が徐々に促進される。

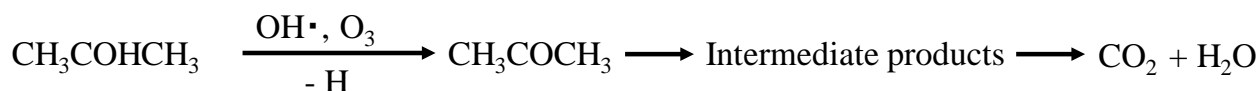


Fig. 3-6 IPA decomposition scheme.

The reaction rate of IPA and OH radicals in the liquid phase is $1.9 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, the reaction rate of acetone and OH radicals is $1.7 \times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

3-3-2 実験 2 : 実験条件の影響

Table 3-4 に、各実験条件下での 22 時間経過後の IPA 除去率とアセトン (IPA の中間体) の量を示す。Fig. 3-7 (a)~(f)は、経過時間ごとの IPA 除去率と形成されたアセトンの量のプロットを示している。

Table 3-4 Removal ratio of IPA and acetone concentration after 22 h under various experimental conditions

No.	Condition	IPA Removal Ratio (%)	Acetone conc. (mg/L)
(a)	Mixing	-	0
(b)	Mixing / UV ₂₅₄	-	0
(c)	Mixing / UV ₂₅₄ / Thick fabric	9.9	2.3
(d)	Mixing / O ₃ (cm bubbles)	42.9	5.1
(e)	O ₃ MB / UV ₂₅₄	77.5	15.7
(f)	O ₃ MB / UV ₂₅₄ / Thick fabric	97.6	26.1

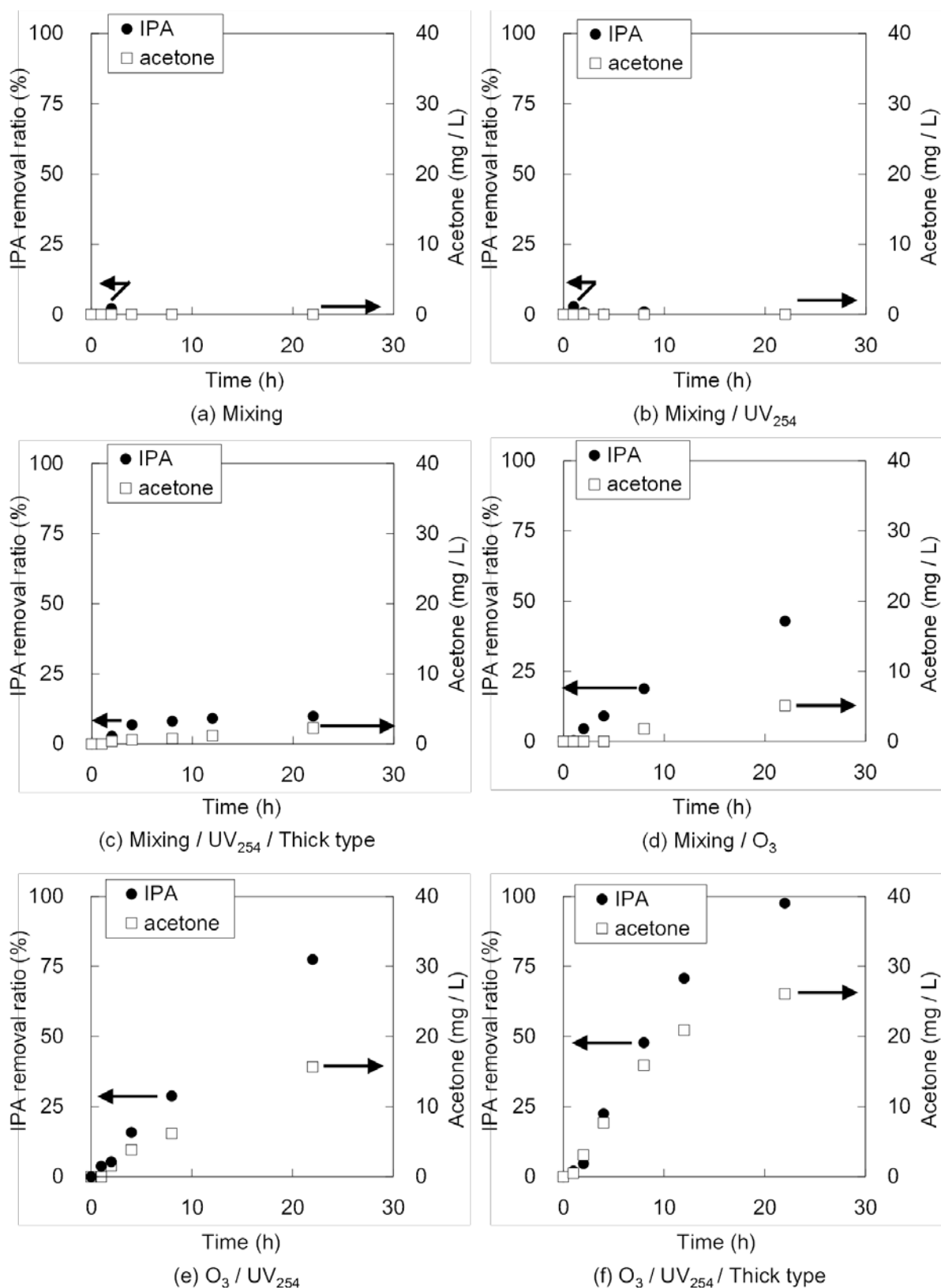


Fig 3-7 Time dependences of the IPA removal ratio and acetone concentration under various experimental conditions. IPA concentration: 40 ppm, water volume: 40 L, MB pump 2 flow rate: 20 L / min, MB air flow rate: 0.5 ± 0.1 L / min, O₃ concentration: 400 ppm, temperature: $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, UV intensity: 6.3 W, circulation pump 1 flow rate: 2.0 L / min.

条件 (a) では、循環ポンプによる混合のみが含まれ、条件 (b) では循環ポンプの混合と 254 nm での UV₂₅₄ 光照射が含まれている。これらの条件下では、IPA 分解とアセトン形成は観察されなかった。条件 (a) では、IPA の揮発による損失はなかった。条件 (b) の場合、UV₂₅₄ 光による IPA の直接光分解は発生しなかった。

条件 (c) では、循環ポンプの混合と、嵩高不織布との光触媒反応が含まれている。実験 1 の結果から、嵩高不織布を使用することで光触媒効果が十分に確認されたため、実験 2 において使用した。IPA 除去率は 22 時間経過後に約 10% であり、検出されたアセトン量は 2.3 mg/L であった。嵩高不織布を使用した実験 1 と比較して、実験 2 では除去率が大幅に減少した。光触媒反応によって形成される活性種は寿命が非常に短いため、光触媒の表面付近にのみ存在する。したがって、IPA を分解できる領域は、反応器の内部に限定される。光触媒分解では、十分な活性種（生成された OH ラジカルなど）が存在する限り IPA 濃度が増加しても、除去率は変化しない⁴⁶⁾。実験 2 において、条件 (c) の除去率が低かった。しかし、嵩高タイプの光触媒は、反応部位に十分な量の活性種を保有していた。したがって、処理水の量が増加するため、制限された反応領域に輸送される IPA の量が減少し、それによって除去速度が低下した。光触媒反応の効率を高めるには、反応器の数を増やして反応部位の面積を増やす必要がある。

条件 (d) では、センチメートルサイズの O₃ 気泡が実験中に導入された。22 時間後の IPA 除去率は 42.9% で、5.1 mg/L のアセトンが形成された。この条件下では、水溶液に溶解した少量の O₃ が液相全体に反応場を形成する。したがって、溶存 O₃ と IPA の直接反応によりアセトンが生成された。

条件 (e) では、O₃ ガスを MB として導入し、UV₂₅₄ 光照射と組み合わせた。22 時間経過後の IPA 除去率は 77.5% で、15.7 mg/L のアセトンが形成された。MB（サイズが cm より小さい）として O₃ ガスを水タンクに導入すると、除去率が高くなる。MB は低い浮力⁴⁷⁾と気液界面での大きな表面積を持つことが知られている²⁶⁾。その結果、条件 (d) の cm スケールの O₃ 気泡と比較して、O₃ MB は水と長時間接触するため、界面表面積が増加し、溶存 O₃ のレベルが増加する。気泡の直径が小さくなると、気泡の上昇速度が低下することが知られている。たとえば、直径 50 μm の MB の上昇速度は約 1.4 mm/s である⁴⁷⁾。さらに、O₃ MB を反応器に導入すると、O₃ の自己分解が UV₂₅₄ 光によって加速され、活性種（OH ラジカルなど）が形成される。条件 (e) では、活性種と溶存 O₃ との直接反応により、IPA 分解が生じ、アセトンが形成されたと考えられる。ただし、条件 (e) ではアセトンの分解は確認されなかった。

最後に、条件 (f) では、O₃ MB、UV₂₅₄ 光、および嵩高不織布の光触媒反応を組み合わせたものである。すべての条件の中で、IPA 除去率は条件 (f) で最も高く、アセトンが最も多く形成された。条件 (f) での除去率は、条件 (c) および (e) での組み合わせ除去率よりも高く、組み合わせの効果は個々の効果の合計より大きいことを示している。さらに、条件 (f) では、IPA の分解中にアセトンの生成が高止まりする傾向を示していた。実験 1 では、IPA 分解後に形成されたアセトンの量が減少した。しかし、この傾向は実験 2 の条件 (f) では観察されなかった。結果は、アルコールとの反応速度が速い溶存 O₃ による直接反応と、O₃ の自己分解により形成された OH ラジカルの分解により IPA 分解が支配された

ことを示唆している。ただし、アセトンはこれらの条件下では無機化されなかったが、光触媒の量が十分である以前の研究ではアセトンは完全に無機化された²¹⁾。したがって、この研究の実験システムにおける光触媒の量は不十分であると考えられる。

3-3-3 反応速度の比較

この研究では、IPA 分解は常に 1 次反応として近似できる。実験 1 および 2 の結果に基づいて、IPA 分解の速度定数 (k) および初期濃度に対して 90% の IPA 分解を達成するのに必要な時間 (t_{90}) をそれぞれ式 (3-2) および (3-3) から計算した¹⁸⁾：

$$\ln C_t = -kt + \ln C_0 \quad (3-2)$$

$$t_{90} = \ln \frac{10}{k} = \frac{2.30}{k} \quad (3-3)$$

ここで、 k は分解速度定数、 t は時間、 C_0 は初期 IPA 濃度、 C_t は t 時間後の IPA 濃度、 t_{90} は IPA の 90% 分解に必要な時間を示す。

Table 3-5 は、異なる実験条件下で得られた k と t_{90} の値を比較している。

さらに、この研究で開発されたシステムは、IPA の分解と無機化に電力を使用している。したがって、IPA の除去効率は、Electrical Energy per Order (以下 E_{EO}) [kW / (m³ · order)] を使用して評価できる。式 (3-4) に示した E_{EO} は、排水中の汚染物質を単位体積 [m³] あたり 1 桁削減するのに必要な電力量 [kWh] として定義される¹⁸⁾：

$$E_{EO} = \frac{P_{elec} \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log \frac{C_0}{C}} \quad (3-4)$$

ここで、 P_{elec} [kWh] は消費電力の合計、 t [min] は実験時間、 V [L] は反応器内の水量、 C_0 と C はそれぞれ汚染物質の初期および最終濃度である。 E_{EO} の計算値は、Table 3-5 に示した。

実験 1 で、嵩高不織布を使用して得られた反応速度は、プリーツ型の反応速度の約 4.7 倍だった。処理する水の量が 2 L である場合、これは、実験 1 の光触媒の量が嵩高不織布を使用したときに十分であったことを示唆している。この場合の t_{90} の値は 4 時間で、IPA が光触媒反応により分解されたことを示している。

一方、実験 2 の条件 (c) では、処理する水量は 40 L (実験 1 の量の 20 倍) であり、結果として生じる反応速度は著しく低くなった。上述したように、おそらく光触媒の量が不十分であることに起因している。

条件 (e) での k の値は、条件 (d) での約 2.7 倍だった。これは、3-3-2 節に示したように、気泡サイズの影響である。Zheng らは、液相中の同じ濃度の O₃ について、O₃ マクロバブルと比較して O₃ MB の平均 O₃ 利用効率が 1.5 倍大きいことを報告している⁴⁸⁾。

条件 (f) での k の値は、条件 (e) での値の約 2.5 倍であり、複数の処理を組み合わせることで反応速度が向上したことを示している。条件 (f) では、 t_{90} は 13.6 時間だった。IPA の分解メカニズムを Fig. 3-6 に示す。光触媒は、水溶性分解生成物の無機化に効率的である⁴⁹⁾。OH ラジカルの量が十分であれば、IPA 分解は 1 次反応として近似される。これは、実験 1 (a) および実験 2 (f) の条件から明らかであり、OH ラジカルが十分であると考えられる。したがって、3-3-1 節で説明されているように、IPA 濃度がアセトン濃度の 1/10 に低下すると、アセトンの分解と無機化が徐々に促進される。一方、過去の研究では、光触

媒の量が十分なときにアセトンが完全に無機化されたことが報告された²¹⁾。ここで、OH ラジカルの寿命は $t \leq 10^{-3} \text{ s}^{50)}$ と非常に短いため、アセトンは、OH ラジカルが Fig. 3-4 の水槽内ではなく光触媒によって常に生成される反応器で分解されることが予想される。したがって、反応器の数を増やすことによって、アセトンと光触媒の反応が改善され、アセトンの無機化作用が促進される。

E_{EO} に関して、実験 1 では、嵩高不織布条件での除去率がプリーツ型不織布条件での除去率より 6 倍高く、実験 2 では条件 (f) が最もエネルギー効率が良かった。実験 1 の嵩高不織布条件と実験 2 の条件 (c) は、光触媒反応の条件は同じだったが、 E_{EO} は大幅に異なった。これは、光触媒反応が効果的に発生する部分 (OH ラジカルの活性領域) が実験 2 で制限されたためと考えられる。

なお、 E_{EO} は過酸化水素など試薬を投入した場合、低い結果が得られる。これは、試薬に関して消費電力には直接かかわらないためである。従って、異なる条件にて E_{EO} のみを比較する場合は、注意が必要である^{51)–54)}。

Table 3-5 Reaction rate constant of IPA degradation (k), the time required for 90% decomposition of IPA (t_{90}) and the calculated values of the E_{EO} [kW / (m³·order)] under various experimental conditions

No.	Condition	k (1/h)	t_{90} (h)	E_{EO} (kW / (m ³ order))
Ex. 1	Thick fabric	0.585	3.93	120.1
	Pleated fabric	0.0970	23.7	724.3
Ex. 2	(a) Mixing	-	-	-
	(b) Mixing / UV ₂₅₄	-	-	-
	(c) Mixing / UV ₂₅₄ / Thick fabric	0.00475	485	4071
	(d) Mixing / O ₃ (cm bubbles)	0.0254	90.6	955.0
	(e) O ₃ MB / UV ₂₅₄	0.0678	34.0	411.8
	(f) O ₃ MB / UV ₂₅₄ / Thick fabric	0.169	13.6	164.4

3-4 第3章まとめ

IPA 分解に関するこの研究の調査結果は次のように要約される。

- (1) 実験 1 では、プリーツ型 TiO_2 固定化不織布から嵩高不織布に切り替えることで、IPA の除去率が向上することを確認した。
- (2) 実験 1 の光触媒反応で嵩高不織布を使用すると、IPA とアセトンの両方が分解され、完全な分解の可能性が示唆された。
- (3) 実験 2 の光触媒反応では、処理水の量に対して光触媒の量が少なく、反応部にのみ光触媒が存在するため、分解速度は十分ではなかった。無機化作用を促進するには、反応器の数を増やすことにより、光触媒反応の効率を上げる必要がある。
- (4) 実験 2 では、 O_3MB の形成によって O_3 が水タンク全体に供給され、IPA 分解に強い影響を与えた。IPA 分解の反応速度定数は、光触媒反応のみの約 14 倍であり、IPA 分解の促進が確認された。しかし、アセトンの分解は観察されなかった。
- (5) 実験 2 でテストしたすべての実験条件の中で、最も良い IPA 分解は O_3MB 、 UV_{254} 、および嵩高不織布の光触媒を組み合わせることから得られた。これは、光触媒が分解生成物の無機化を促進するという事実起因する可能性がある。したがって、IPA は、 O_3MB と光触媒反応によって形成された OH ラジカルにより、タンクと反応器で分解される。さらに、IPA 分解後、生成されたアセトンは、十分な量の光触媒を有する反応器内で分解される。固定化 TiO_2 によるアセトンの無機化と IPA の分解および無機化は、反応器の数を増やすことで反応部位の触媒量をさらに増やすことができ、より迅速に進行できる。

3-5 第3章参考文献

- 1) EPA. (1991). Indoor Air Facts No. 4 (revised) Sick Building Syndrome.
https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-08/documents/sick_building_factsheet.pdf
Accessed 28 February 2019
- 2) Zhang, X., Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C., Li, Y. (2017). Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 338, 102–123.
- 3) Aghayani, E., Moussavi, G., Pourakbar, M. (2016). The oxidation of aromatic hydrocarbons vaporizing waste air streams using VUV advanced oxidation process. *Journal of Air Pollution and Health*, 1(4), 251–258.
- 4) Berenjian, A., Chan, N., Malmiri, H. J. (2012). Volatile organic compounds removal methods: a review. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 8(4), 220–229.
- 5) Ottenger, S. P., van den Oever, A. H. C. (1983). Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter. *Biotechnology and Bioengineering*, 25(12), 3089–3102.
- 6) Zhao, X. S., Ma, Q., Lu, G. Q. (1998). VOC removal: comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon. *Energy & Fuels*, 12, 1051–1054.
- 7) Muzenda, E. (2013). A critical discussion of volatile organic compounds recovery techniques.

- International Journal of Biological, Ecological and Environmental Sciences (IJBEES)*, 2(4), 73–78.
- 8) Heiner, S., Carl-Martin B., Klaus K., (1986). Development of synthetic membranes for gas and vapor separation. *Pure and Applied Chemistry*, 58(12), 1663–1668.
 - 9) Deshusses, M. A. (1997). Biological waste air treatment in biofilters. *Current Opinion in Biotechnology*, 8(3), 335–339.
 - 10) Khan, F. I., Ghoshal, A. K. (2000). Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13(6), 527–545.
 - 11) Kamal, M. S., Razzak, S. A., Hossain, M. M. (2016). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review. *Atmospheric Environment*, 140, 117–134.
 - 12) Wang, X., Daniels, R., Baker, R. W. (2001). Recovery of VOCs from High-Volume, Low-VOC-Concentration Air Streams. *AIChE Journal*, 47(5), 1094–1100.
 - 13) Swetha, G., Gopi, T., Shekar, S. C., Ramakrishna, C., Saini, B. Rao, P. V. L. (2017). Combination of adsorption followed by ozone oxidation with pressure swing adsorption technology for the removal of VOCs from contaminated air streams. *chemical engineering research and design*, 117, 725–732.
 - 14) Sekiguchi, K., Kurita, Y., Sankoda, K., Namiki, N., Yasui, F., Tamura, H. (2017). Ozone catalytic oxidation of gaseous toluene over MnO₂-based ozone decomposition catalysts immobilized on a nonwoven fabric. *Aerosol and Air Quality Research*, 17, 2110–2118.
 - 15) Monneyron, P., Manero, M. -H., Mathé, S. (2007). A combined selective adsorption and ozonation process for VOCs removal from air. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85(3), 326–332.
 - 16) Zaitan, H., Manero, M. H., Valdés, H. (2016). Application of high silica zeolite ZSM-5 in a hybrid treatment process based on sequential adsorption and ozonation for VOCs elimination. *Journal of Environmental Sciences*, 41, 59–68.
 - 17) Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51–59.
 - 18) Mahamuni, N. N., Adewuyi, Y. G. (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 990–1003.
 - 19) Sharma, S., Ruparelia J. P., Patel, M. L. (2011). A general review on Advanced Oxidation Processes for waste water treatment. *Institute of Technology*, Nirma University, 382(481).
 - 20) Tijani, J. O., Fatoba, O. O., Madzivire, G., Petrik, L. F. (2014). A review of combined advanced oxidation technologies for the removal of organic pollutants from water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225, 2102.
 - 21) Kim, K. H., Sekiguchi, K., Yoshida, T., Yasui, F., Tamura, H. (2014). Effective liquid-phase photocatalytic reaction using a newly developed titanium oxide-assisted reactor with ozone microbubble treatment. *Separation and Purification Technology*, 126, 15–20.
 - 22) Wu, J. J., Yang, J. S., Muruganandham, M., Wu, C. C. (2008). The oxidation study of 2-

- propanol using ozone-based advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 62, 39–46.
- 23) Khuntia, S., Majumder, S. K., Ghosh, P. (2012). Microbubble-aided water and wastewater purification: a review. *Reviews in Chemical Engineering*, 28(4-6), 191–221.
 - 24) Agarwal, A., Ng, W. J., Liu, Y., Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment. *Chemosphere*, (2011) 84, 1175–1180.
 - 25) Shangguan, Y., Yu, S., Gong, C., Wang, Y., Yang, W., Hou, L. (2018). A review of microbubble and its applications in ozonation. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 128, 012149.
 - 26) Serizawa, A., Inui, T., Yahiro, T., Kawara, Z. (2003). Laminarization of micro-bubble containing milky bubbly flow in a pipe. In *Proceedings of 3rd European-Japanese Two-Phase Flow Group Meeting*.
 - 27) Chu, L., Xing, X., Yu, A., Zhou, Y., Sun, X., Jurcik, B. (2007). Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles. *Chemosphere*, 68, 1854–1860.
 - 28) Chu, L., Xing, X., Yu, A., Sun, X., Jurcik, B. (2008). Enhanced treatment of practical textile wastewater by microbubble ozonation. *Process safety and environment protection*, 86, 389–393.
 - 29) Zheng, T., Zhang, T., Wang, Q., Tian, Y., Shi, Z., Smale, N., Xu, B. (2015). Advanced treatment of acrylic fiber manufacturing wastewater with a combined microbubbleozonation/ultraviolet irradiation process. *RSC Advances*, 5, 77601–77609.
 - 30) Chu, L., Yan, S., Xing, X., Yu, A., Sun, X., Jurcik, B. (2008). Enhanced sludge solubilization by microbubble ozonation. *Chemosphere*, 72, 205–212.
 - 31) Tasaki, T., Wada, T., Fujimoto, K., Kai, S., Ohe, K., Oshima, T., Baba, Y., Kukizaki, M. (2009). Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1103-1110.
 - 32) Tasaki, T., Wada, T., Baba, Y., Kukizaki, M. (2009). Degradation of surfactants by an integrated nanobubbles/VUV irradiation technique. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 4237–4244.
 - 33) Nishiyama, T., Matsuura, K., Sato, E., Kometani, N., Horibe, H. (2017). Degradation of hydrophilic polymers in aqueous solution by using ozone microbubble. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 30(3), 285–289.
 - 34) Pérez-Garibay, R., Martínez-Ramos, E., Rubio, J. (2012). Gas dispersion measurements in microbubble flotation systems. *Minerals Engineering*, 26, 34–40.
 - 35) Wu, C., Yu, C. (2009). Effects of TiO₂ dosage, pH and temperature on decolorization of C.I. Reactive Red 2 in a UV/US/TiO₂ system. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1179–1183.
 - 36) Gümüş, D., Akbal, F. (2011). Photocatalytic degradation of textile dye and wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*, 216, 117–124.
 - 37) Han, H., Qian, X., Yuan, Y., Zhou, M., Chen, Y. (2016). Photocatalytic degradation of dyes in water using TiO₂/hydroxyapatite composites. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227, 461.
 - 38) Mehrjouei, M., Müller, S., Möller, D. (2015). A review on photocatalytic ozonation used

- for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 263, 209–219.
- 39) Shayegan, Z., Lee, C., Haghghat, F. (2018). TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase -A review. *Chemical Engineering Journal*, 334, 2408–2439.
 - 40) Takahashi, M., Chiba, K., Li, P. (2007). Formation of hydroxyl radicals by collapsing ozone microbubbles under strongly acidic conditions. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(39), 11443–11446.
 - 41) Garoma, T., Gurol, M. D. (2004). Degradation of tert-Butyl Alcohol in Dilute Aqueous Solution by an O₃/UV Process. *Environmental Science and Technology*, 38, 5246–5252.
 - 42) Burghate, S. P., Ingole, N. W. (2013). Fluidized bed biofilm reactor - a novel wastewater treatment reactor. *International Journal of Research in Environmental Science and Technology*, 3(4), 145–155.
 - 43) Kenari, S. L. D., Shabanian, J., Barbeau, B. (2017). Comparison of pyrolucite fixed and fluidized beds for iron and manganese control in groundwater: A pilot-scale study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2986–2996.
 - 44) Buxton, G., Greenstock, C. L., Helman, W. P, Ross, A. B., (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atom and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (2), 513–883.
 - 45) Gligorovski, S., Rouse, D., George, C. H., Herrmann, H. (2009). Rate Constants for the OH Reactions with Oxygenated Organic Compounds in Aqueous Solution. *International Journal of Chemical Kinetics*, 41, 309–326.
 - 46) Zhang, P., Liang, F., Yu, G., Chen Q., Zhu, W. (2003). A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃ / UV, TiO₂ / UV, O₃ / TiO₂ / UV. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, 189–194.
 - 47) Takahashi, M. (2005). ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface. *The Journal of physical chemistry B*, 109(46), 21858–21864.
 - 48) Zheng, T., Wang, Q., Zhang, T., Shi, Z., Tian, Y., Shi, S., Smale, N., Wang, J. (2015). Microbubble enhanced ozonation process for advanced treatment of wastewater produced in acrylic fiber manufacturing industry. *Journal of Hazardous Materials*, 287, 412–420.
 - 49) Jeong, J. Y., Sekiguchi, K., Lee, W. K., Sakamoto, K. (2005). Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO₂ photoirradiated by an ozone-producing UV lamp: decomposition characteristics, identification of by-products and water-soluble organic intermediates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 169, 279–287.
 - 50) Asaithambi, P., Saravanathamizhan, R., Matheswaran M. (2015). Comparison of treatment and energy efficiency of advanced oxidation processes for the distillery wastewater. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12, 2213–2220.
 - 51) Bolton, J.R., Bircher, K.B., Tumas, W., Tolman, C.A. (2001). Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. *Pure Appl. Chem.*, 73 (4), 627–637.

- 52) Keen, O., Bolton, J., Litter, M., Bircher K., Oppenländer, T. (2018). Standard reporting of Electrical Energy per Order (E_{EO}) for UV/H₂O₂ reactors (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 90 (9), 1487–1499.
- 53) Behnajady, M. A., Vahid, B., Modirshahla, N., Shokri M. (2009). Evaluation of electrical energy per order (E_{EO}) with kinetic modeling on the removal of Malachite Green by US/UV/H₂O₂ process. *Desalination*, 249, 99–103.
- 54) Asaithambi, P., Saravanathamizhan, R., Matheswaran, M. (2015). Comparison of treatment and energy efficiency of advanced oxidation processes for the distillery wastewater. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12, 2213–2220.

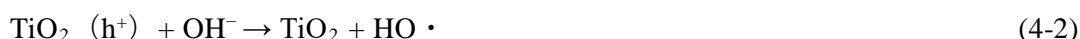
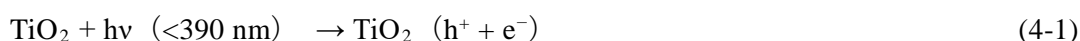
第4章 H₂O₂ および O₃ マイクロバブルの付加と UV 光照射下で不織布に担持した TiO₂ を使用した 2-プロパノールの完全分解に関する研究

4-1 はじめに

揮発性有機化合物 (VOC) が大気中に放出され、光化学スモッグや浮遊粒子状物質などの大気汚染を引き起こす可能性が指摘されている^{1), 2)}。VOC は、人為的活動に起因するものだけでなく、自然発生源によっても大気中に存在する。人為的発生源については、自動車などの移動発生源からの VOC 排出、また、塗装、印刷などの乾燥工程、洗浄などの産業用途などで使用される固定発生源からの排出がある。そのうち固定発生源は、私たちの環境においてかなりの VOC 排出量に寄与しており、固定発生源が総 VOC 排出量の約 90% を占めている³⁾。特に主要な固定発生源である工業プラントでは、製品の微細化、超小型化、高品質商品の製造を行うために、VOC は欠かすことができない。従って、使用後に排出される VOC の制御は特に重要になってきている。しかし日本では、大規模施設は法的にコントロールされているが、小規模施設は有効な処理技術を持っていない。

水スクラバー法を用いた VOC 処理技術は小規模施設において、高濃度の水溶性 VOC ガスであっても容易に適用できる。しかし、一時的に水中に捕捉するためのものであることから、集められた排水中に溶解した有害成分は分解する必要がある。水溶性 VOC の 1 つである 2-プロパノール (イソプロピルアルコール; 以下 IPA) は、シリコンウェーハ表面の洗浄に半導体業界で広く使用されている^{4), 5)}。IPA を除去する主な技術として、水洗浄による水中捕捉がある。IPA を含む排水は摂取、吸入、または吸収により毒性を引き起こす可能性がある。そのため、排水が環境中に排出される前に排水から IPA を除去する有効な工業技術が必要とされる。さらに、その分解において、IPA の最初の分解中間生成物であるアセトン (以下 ACE) は、分解速度が比較的遅いと報告されているため問題視されている⁵⁾。

IPA は両親媒性の性質を持ち、液相で TiO₂ 表面に吸着しにくい単純なアルコールであるため⁶⁾、光触媒酸化実験の優れたモデル物質として頻繁に広く使用されている⁷⁾⁻¹¹⁾。活性酸素種であるスーパーオキシドアニオンラジカル ($\cdot\text{O}_2^-$)、過酸化水素 (H₂O₂)、一重項酸素 ($^1\text{O}_2$)、ヒドロキシルラジカル (HO \cdot) が光触媒表面で生成されることが知られている^{12), 13)}。アナターゼ型 TiO₂ を使用すると、正孔反応に加えて、表面にトラップされ安定化された H₂O から生成されたヒドロキシルラジカルが主に TiO₂ 表面の物質と反応する¹⁴⁾。IPA は、次の式 (4-1) - (4-3) に示すように、TiO₂ の存在下で紫外線 (波長 < 390 nm) にさらされることにより生成されるヒドロキシルラジカルを介した酸化分解により分解される¹⁵⁾⁻¹⁸⁾ :





以前の研究（気相での UV / TiO_2 反応による VOC 分解¹⁹⁾ および超音波と光触媒を組み合わせた VOC 分解²⁰⁾）によると、水溶性の高い物質は、光触媒反応で生成したヒドロキシルラジカルによって積極的に分解される（式 (4-2) および (4-3)）。水に懸濁した TiO_2 を使用すると、その後の触媒の回収が複雑になる可能性があるため、固定化 TiO_2 を使用することが推奨される。実際、 TiO_2 キャリアとして不織布を使用すると、水に懸濁した TiO_2 のリサイクルに関連する問題を解決することが期待される。また、不織布の柔軟性により自由に動く。ただし、 TiO_2 の固定化は触媒の拡散を妨げ、反応効率を低下させる可能性があるため、上述した反応系と他の高度な酸化プロセス（AOP）の適切な組み合わせが必要である。

本研究では、モデル VOC として IPA を選択し、IPA を水に溶解した実験廃水を調製して、IPA の分解と無機化作用、および IPA の分解生成物である ACE の分解と無機化作用を調査した。以前の研究²¹⁾で開発された不織布に固定された TiO_2 を単独または別の AOP と組み合わせて使用し、IPA および ACE の分解と両方の速度定数を調査した。特に、オゾン (O_3) と過酸化水素 (H_2O_2) の反応であるペロキソプロセスと組み合わせた UV 光照射下での TiO_2 の不織布キャリアの使用を調査した^{5), 22) - 27)}。オゾンは、オゾンマイクロバブル (O_3MB) の形で反応器に運ばれた。これは、 MB の形態で供給することが、 O_3 と TiO_2 および/または H_2O_2 との反応を効果的に促進すると考えられているためである²⁸⁾。実際には、マイクロバブルの大きな比表面積²⁹⁾、低い液相上昇速度²⁹⁾、および高い内圧²⁹⁾により、マイクロバブルは物質輸送に効果的な手段となり³⁰⁾、 O_3MB を AOP に組み込むと排水浄化などの効果が高まる^{29), 31) - 33)}。最後に、最も効果的な AOP の組み合わせを使用して、IPA と ACE が完全に無機化される条件を明らかにする。

4-2 材料と方法

4-2-1 実験方法

バッチ式光触媒反応器のセットアップを Fig. 4-1 に示す。PYREX ガラスで作られた反応器は 4 L の容量を持ち、液相分解に使用される従来の反応器とは異なる。反応器は、水中の紫外線透過率を高めるために使用される 9 本の石英製ロッド (50×10 mm) で構成されている。反応器の中央に配置された 8 W UV ランプ (GLK8MQ、三共電気、神奈川県、日本) は、254 nm の波長の光をロッドから全方向に放射する。石英ロッド反応器の詳細な構造と石英ロッドの効果は、他の論文で説明されている⁴⁾。IPA 水溶液および ACE 水溶液は、それぞれ和光純薬工業 (大阪、日本) から調達した高純度 IPA (99.9%) および ACE (99.5%) を使用して調製した。IPA 濃度を約 40 ppm に設定した水溶液 (4L) を、さまざまな実験条件下で反応を開始した。Degussa P25 TiO_2 光触媒 (日本エアロジル、東京、日本) は液相で多数の OH ラジカルを生成できるため、P25 TiO_2 粒子をポリオレフィンベースの不織布 (日本バイリーン、東京、日本) に担持させた³⁴⁾。P25 TiO_2 の結晶構造は、アナターゼ : ルチル組成比が 80 : 20 で、電子と正孔の再結合が最小である³⁵⁾。不織布への TiO_2 の担持方法

は、 TiO_2 が分散した液相に繊維表面が溶融した不織布を浸漬し、繊維表面に TiO_2 粒子を担持させた。 TiO_2 粒子は繊維表面に均一に担持されるため、粒子は容易に剥離しない。この研究では、厚さ 21 mm (TiO_2 重量 : 5.1 g/m²) の TiO_2 担持嵩高不織布 (TP) を光触媒不織布として使用した。 TiO_2 光触媒の有効表面積は 80%以上であり、UV ランプから放射される 254 nm の光が TiO_2 光触媒に確実に照射されるように、 TiO_2 -TP 不織布をすべての石英ロッドに巻き付けた。オゾンは、254 nm (メイン) と 185 nm (5%以下) の 2つの発光波長を持つ UV₂₅₄₊₁₈₅ ランプ、または O₃ジェネレーター (ED-OG-R 3Lt、エコデザイン、埼玉、日本) を使用して、純粋な O₂ガスから生成させた。得られた O₃ガスは、実験で低濃度または高濃度として使用された。MB は加圧溶解型マイクロバブル発生器 (OM4-MDG-045 (OG)、オーラテック、福岡、日本) を使用して、生成させた。H₂O₂を使用する場合、高純度 H₂O₂水溶液 (30%、和光純薬工業、大阪、日本) を使用して所定の濃度に調製し、反応器に加えた。実験中、水温は常に確認され、反応器内で (25±2) °Cに保持した。

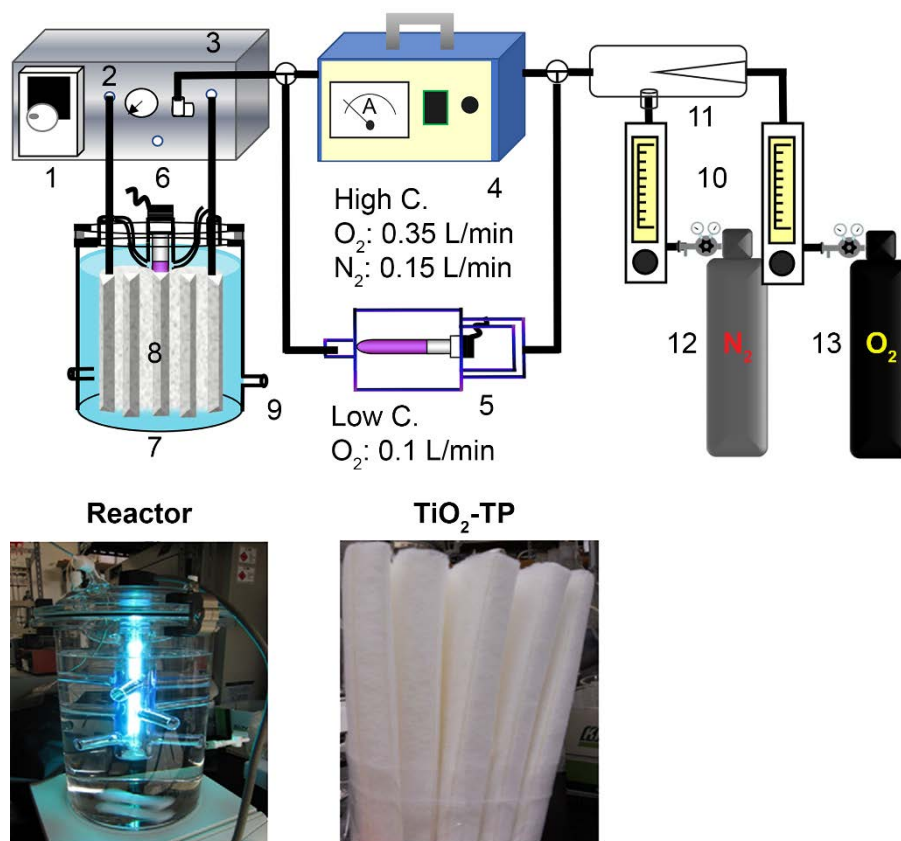


Fig. 4-1 Representation of the experimental setup. 1: Microbubble generator. 2: Water inlet. 3: Water outlet. 4: O₃ generator. 5: UV lamp (wavelengths: 254 nm and 185 nm). 6: UV lamp (wavelength: 254 nm). 7: Reactor (volume: 4 L). 8: TiO_2 immobilized nonwoven fabric (TiO_2 -TP). 9: Sampling port. 10: Flowmeter. 11: Manifold. 12: N₂ cylinder. 13: O₂ cylinder.

TiO₂-TP: titanium dioxide immobilized within a thick-pleated-type fabric.

4-2-2 分析方法

IPA および ACE の濃度は、フレイムイオン化検出器付きガスクロマトグラフ (HP6890, Agilent, CA, USA) を用いて測定し、検量線から定量した。ガスクロマトグラフのオープン温度プログラムは次のとおりとした: 50°C (7.3 分)、40°C / min で 200°C (3 分) まで加熱し、サンプル注入量は 0.5 μL だった。総炭素および総有機炭素 (TOC) の含有量は、TOC 分析装置 (TOC-V_{CPH}, 島津、京都、日本) を使用して決定した。TOC 分析を実行する前にサンプルから無機炭素を除去するために、0.5 mL の 1 N HCl を検体サンプル (5 mL) に加え、その後振盪した。分解速度を評価するための IPA、ACE および TOC の濃度比は、それぞれ式 (4-4) - (4-6) によって算出した:

$$\text{IPA concentration ratio} = C_{(\text{IPA})t} / C_{(\text{IPA})\text{max}} \quad (4-4)$$

$$\text{ACE concentration ratio} = C_{(\text{ACE})t} / C_{(\text{ACE})\text{max}} \quad (4-5)$$

$$\text{TOC concentration ratio} = C_{(\text{TOC})t} / C_{(\text{TOC})\text{max}} \quad (4-6)$$

さらに、これらの分解速度の時間経過を使用して、擬一次速度定数を次の式から計算し、各実験条件で比較した:

$$\text{Ln } C_{(\text{IPA})t} = -k_{\text{IPA}} t + \text{Ln } C_{(\text{IPA})\text{max}} \quad (4-7)$$

$$\text{Ln } C_{(\text{ACE})t} = -k_{\text{ACE}} t + \text{Ln } C_{(\text{ACE})\text{max}} \quad (4-8)$$

$$\text{Ln } C_{(\text{TOC})t} = -k_{\text{TOC}} t + \text{Ln } C_{(\text{TOC})\text{max}} \quad (4-9)$$

ここで、 $C_{(\text{IPA})\text{max}}$ と $C_{(\text{TOC})\text{max}}$ は、それぞれ IPA と TOC の最大初期濃度を示している。 $C_{(\text{ACE})\text{max}}$ は、実験中の最大 ACE 濃度を示す。 $C_{(\text{IPA})t}$ 、 $C_{(\text{ACE})t}$ 、 $C_{(\text{TOC})t}$ は、反応開始後の時間 t での IPA、ACE、TOC の濃度を示す。 k_{IPA} 、 k_{ACE} 、および k_{TOC} は、それぞれ IPA、ACE、および TOC の擬 1 次速度定数である。

ガスおよび水中の O_3 濃度は、それぞれオゾンモニター (EG-700 EIV、荏原実業、神奈川、日本) およびヨウ素滴定法を使用して測定した。ガス中の低濃度および高濃度の O_3 の濃度は、それぞれ 79.3 ppm (UV₂₅₄₊₁₈₅ ランプで 0.1 L/min の速度で生成) および 851 ppm (O_3 ジェネレーターで 0.5 L/min の速度で生成) であった。生成された O_3 はマイクロバブル発生器に運ばれ、そこから O_3MB として反応器内で発生させ、反応器内での O_3 の効果的な分散と溶解が達成された³⁶⁾。反応器への O_3MB 供給時の純水中の低濃度および高濃度 O_3 の濃度は、それぞれ 2 ppm および 62 ppm となり、水中での O_3 の濃度は 4 時間安定であることを確認した。

4-3 結果と考察

4-3-1 TiO_2 嵩高不織布の性能

Fig. 4-2 に示すように、IPA 分解反応の効率は、 $\text{TiO}_2\text{-TP}$ 不織布を使用し UV 照射下で調査した。実験開始時の pH は 7.0 で、実験中において pH 制御は行われなかった。

$\text{TiO}_2\text{-TP}$ 不織布は、最大 30 時間にわたって十分に高い IPA および ACE 分解速度を示したが、TOC 濃度は実験開始後すぐに一時的に増加し、その後徐々に減少した。TOC のこの

一時的な増加は、不織布に起因していたと考えられる。TiO₂粒子を繊維表面に担持させた際、不織布に厚みがあるため、繊維全ての全体を覆うことができなかった（ただし、TiO₂光触媒の有効表面積は80%を超えていた）。したがって、ポリオレフィン系不織布の繊維がわずかに露出していたと考えられた。UV光照射が露出した繊維部分に照射されることによって、繊維自体が分解または溶出し、TOCの値が上昇したと考えられる（ポリオレフィンはUV光に対する耐性が低い）。

この条件では、IPAの完全な分解が40時間以内に達成された。IPAの分解は実験開始後10時間まで非常に急速に進行し、その後、ACE濃度が急速に増加した。本実験条件における10時間経過後前後では、IPAとACEの分解が一時的に競合反応になり、IPAの分解効率が低下したと仮定できる。事実、IPAがほぼ完全に分解した後、ACE濃度は急激に減少した。

前述のように、この研究で使用された反応器は、TiO₂-TP不織布で覆われた9本の石英ロッドを備えており、不織布に照射されたUV光が効果的に使用された。さらに、TiO₂-TP不織布は厚みを持つため、繊維間の距離が広く、UV光が繊維の奥深くまで届く可能性があった。IPAは254 nmのUVだけではほとんど分解されないため³⁷⁾、IPAは光触媒反応によって生成されたヒドロキシルラジカルによって分解されたと考えられる。反応性が高いヒドロキシルラジカルは寿命が非常に短く、有機化合物がヒドロキシルラジカルによって酸化分解されるためには、ヒドロキシルラジカルが生成される触媒の近傍に有機物が近づく必要がある。上記の結果は、9本の石英ロッドとTiO₂-TP触媒を備えた反応器からなる構成は、水溶性IPA分解を効果的に提供することを示している⁴⁾。

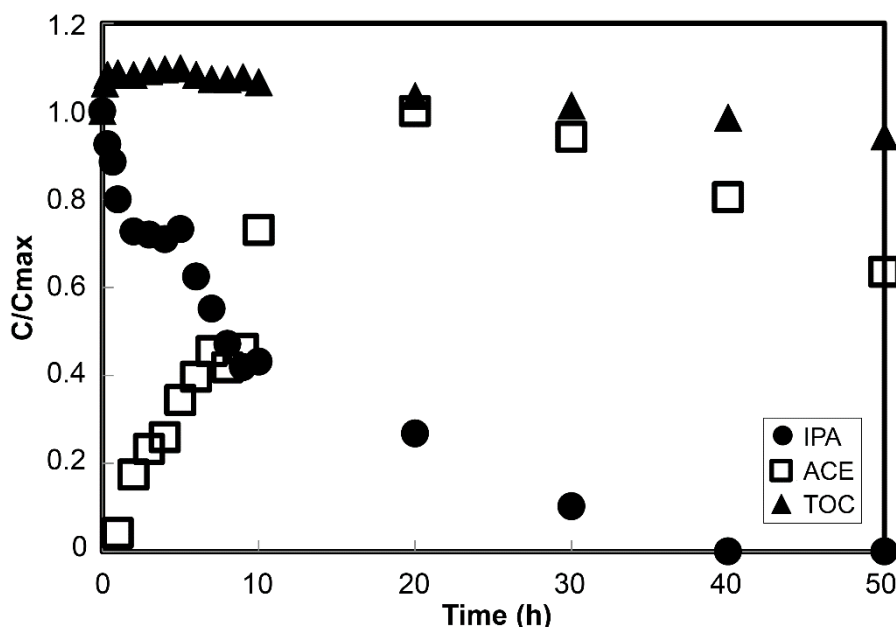


Fig. 4-2 Time dependences of the IPA, ACE, and TOC concentrations under UV/TiO₂-TP conditions. Initial IPA concentration: 40 ppm; C: concentration; C_{max}: maximum initial concentration; UV/TiO₂-TP conditions: reaction conditions whereby the reactor contains titanium dioxide immobilized within a thick-pleated-type fabric and is irradiated with UV light.

4-3-2 低濃度 O₃MB / UV / TiO₂-TP 条件下での IPA 分解

Fig. 4-3 は、UV 照射、TiO₂-TP 不織布と低濃度 O₃マイクロバブルを組み合わせた条件（低 O₃MB / UV / TiO₂-TP）での IPA 分解反応の結果を示している。低濃度 O₃ガスは 79.3 ppm であった。低 O₃MB / UV / TiO₂-TP 条件下で測定された IPA、ACE、および TOC 分解反応の擬 1 次速度定数は、O₃の非存在下の条件下で測定された定数よりも、それぞれ 2.3、1.3、5.4 倍高かった（Fig. 4-2 に示すグラフを比較参照）。この結果は、O₃濃度が低濃度であっても供給されることにより、IPA 分解が促進し、IPA から形成された分解生成物の無機化作用も強化できることを示している。特に、IPA と TOC の除去率は互いに大きく異なっていた。さらに、以前に報告されているように、ペロキソプロセスにおいては、酸性条件下であると反応が抑制され、中性からアルカリ性条件下であると加速されるという報告がある^{38), 39)}。実験開始時の pH は、オゾンが供給された実験条件下でも約 7.0 であり、この条件で O₃が効果的に機能したことが示された。

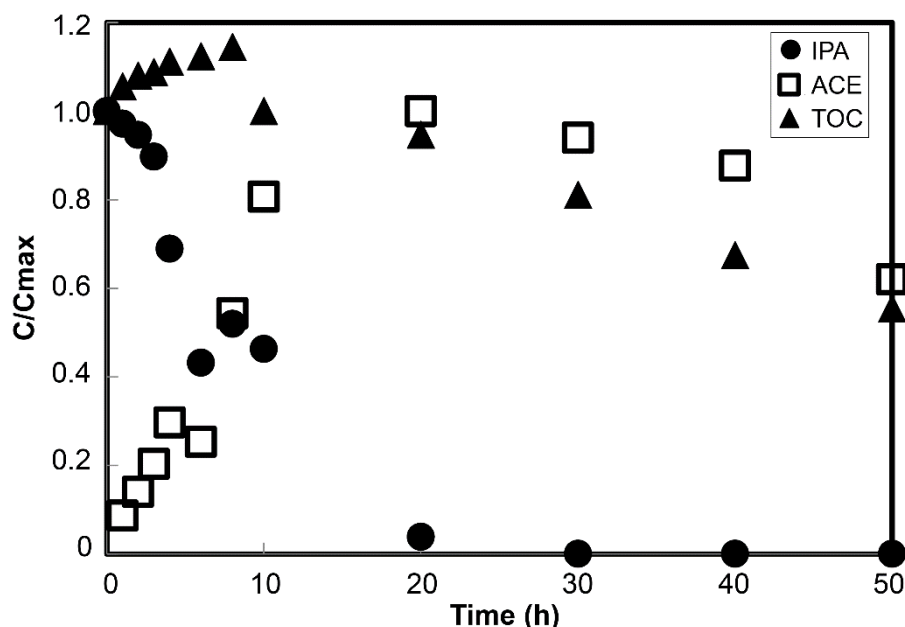


Fig. 4-3 Time dependences of the IPA, ACE, and TOC concentrations under low O₃MB/UV/TiO₂-TP conditions (O₃MB: ozone microbubble). Initial concentration of IPA: 40 ppm; initial concentration of ozone in water: 2 ppm; C: concentration; C_{max}: maximum initial concentration; low O₃MB/UV/TiO₂-TP conditions (the low concentration of O₃ was 79.3 ppm): reaction conditions whereby the reactor contains titanium dioxide immobilized within a thick-pleated-type nonwoven fabric and is irradiated with UV light in the presence of low-concentration ozone microbubbles.

O₃をマイクロバブルの形で溶液に供給すると、O₃が溶液全体に広く均一に分散し、O₃と光触媒が接触する確率が高くなると予想される⁴⁰⁾。ヒドロキシルラジカルは254 nmのUV光の照射によりO₃から触媒的に生成されるため(方程式(4-10) – (4-12)を参照)^{24), 41) - 45)}、IPAの分解はそれらのヒドロキシルラジカルと光触媒反応により生成されるものの相乗効果により促進されると考えられる。さらに、IPAの分解後、ヒドロキシルラジカルはACEなどの中間生成物の分解にも寄与するため、TOCが減少し、IPAの無機化が進行する¹⁹⁾。

O₃ / UV 反応



式(4-11)を介して反応器内でH₂O₂が形成されると、O₃も存在しているためペロキソン反応が起こる。その結果、ヒドロキシルラジカルが形成され(式(4-13) – (4-18)を参照)、IPAの分解に寄与していると想定される^{46), 47)}。

ペロキソン (H₂O₂-O₃) 反応



4-3-3 低濃度および高濃度のO₃条件下で行われるO₃MB / UV / TiO₂-

TP 反応の有効性の比較

Fig. 4-4 は、UV / TiO₂-TP 条件下で供給されるO₃MBのO₃濃度を低濃度および高濃度に変えて行ったIPA分解実験の結果を示している。結果は、高濃度のO₃MBを反応器に供給しても、IPA分解反応速度は増加しなかったことを示した。それどころか、低O₃MB濃度条件下と比較すると分解速度は低下する傾向があった。したがって、反応器内で発生するIPA分解はO₃による直接分解が主ではないと考えられた。IPA分解は主に、光触媒から生成されるヒドロキシルラジカルとの反応、UV / O₃による反応、H₂O₂とのペロキソン反応による結果であると結論付けた(式(4-10) – (4-18)参照)。また、高オゾン濃度条件下においては、O₃はヒドロキシルラジカルスカベンジャーとして作用することが報告されている(式(4-19)および(4-20)参照⁴⁸⁾) :



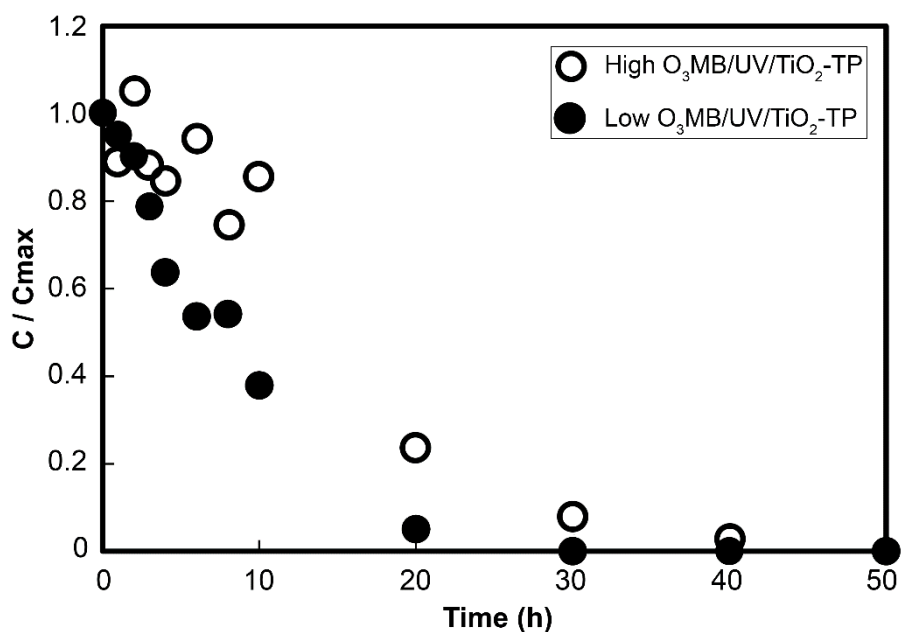


Fig. 4-4 Time dependence of the IPA concentration measured under low or high O₃MB/UV/TiO₂-TP conditions.

Initial concentration of IPA: 40 ppm; initial concentration of ozone in water: 2 ppm (low O₃MB/UV/TiO₂-TP conditions, the low concentration of O₃ was 79.3 ppm) or 62 ppm (high O₃MB/UV/TiO₂-TP conditions, the high concentration of O₃ was 851 ppm); C: concentration; C_{max}: maximum initial concentration; high O₃MB/UV/TiO₂-TP conditions: reaction conditions whereby the reactor contains titanium dioxide immobilized within a thick-pleated-type nonwoven fabric and is irradiated with UV light in the presence of high-concentration ozone microbubbles; low O₃MB/UV/TiO₂-TP conditions: reaction conditions whereby the reactor contains titanium dioxide immobilized within a thick-pleated-type fabric and is irradiated with UV light in the presence of low-concentration ozone microbubbles.

高濃度 O₃MB / UV / TiO₂-TP 条件下で溶液中に存在する O₃の量は H₂O₂の量を超えるため、ペロキシソンプロセスは主要なヒドロキシルラジカル生成反応にはならない^{49),50)}。ここで、O₃および HO・について IPA、および IPA の分解の生成物、HO・、H₂O₂との反応による擬 1 次速度定数 k (M⁻¹・s⁻¹) の値を Table 4-1 に示す^{24),51)-53)}。Table 4-1 から、IPA と O₃ の間の直接反応は非常に遅い。また、O₃とヒドロキシルラジカルとの反応は早いため、高 O₃濃度の条件下の場合、優先的に反応する。したがって、高濃度 O₃MB / UV / TiO₂-TP 条件下においてで実験した場合、O₃濃度が高いため、反応器内にて存在できるヒドロキシルラジカルの量の減少し、IPA の分解が抑制されると仮定できる。ただし、H₂O₂ / O₃モル比 (R_M) の値が、一般的なオゾンと H₂O₂が関与するペロキシソンプロセスに適したレベルに維持された場合、ヒドロキシルラジカルを効果的に生成できる。これを考慮して、溶液中の H₂O₂の濃度を変化させて実験を行った。

Table 4-1 Pseudo-first-order rate constants, k (M⁻¹・s⁻¹), of the reactions of HO・and O₃ with a number of potential substrates

	IPA	ACE	Acetic acid	Oxalic acid	Formic acid	HO・	H ₂ O ₂
HO・	3.1 × 10 ⁹	8.3 × 10 ⁷	1.6 × 10 ⁷	1.4 × 10 ⁶	1.3 × 10 ⁸	5.5 × 10 ⁹	2.7 × 10 ⁷
O ₃	1.9	3.2 × 10 ⁻²	<3 × 10 ⁻⁵	4 × 10 ⁻²	5	1.1 × 10 ⁸	5.5 × 10 ⁶

4-3-4 IPA 分解のための最適な $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3\text{MB}$ モル比

高濃度の O_3MB 条件下において O_3 を溶解させ 62 ppm (水中) の濃度で安定していた溶液に、さまざまな量の H_2O_2 を追加し、実験を行った。その実験条件下で測定された IPA の擬一次速度定数の値を比較する。最適なペロキソプロセスの R_M 値は 0.5~1.5 の範囲であることが報告されているため⁴⁹⁾、 R_M 値を 0、0.77、1.37、および 3.1 に相当する量の H_2O_2 を反応器に追加した。当然、 $R_M=0$ は、 O_3 (O_3MB の形式) のみが溶液に供給される条件に対応する。各 R_M で測定された擬一次速度定数の値を Fig. 4-5 に示す。

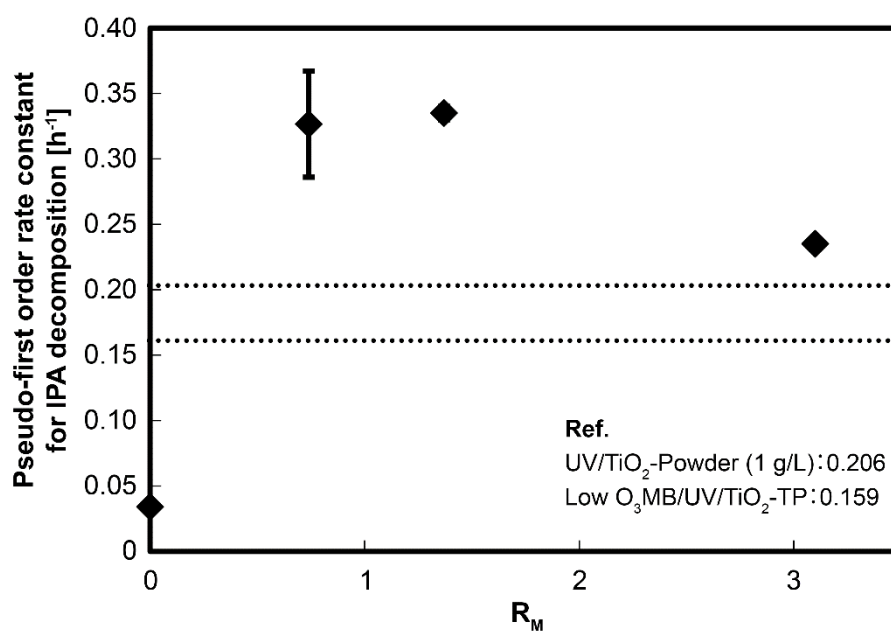


Fig. 4-5 Values of the pseudo-first-order rate constant of IPA decomposition for different values of the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ molar ratio (R_M) in high O_3MB conditions (the high concentration of O_3 was 851 ppm). Initial concentration of IPA: 40 ppm. High O_3MB conditions: reaction conditions whereby the supply of ozone microbubbles to the reactor solution was such that the initial water concentration of ozone was 62 ppm.

IPA は $R_M = 0$ でほとんど分解されなかったが、 R_M 値 0.74 および 1.37 で実験を開始してから 6 時間後に化合物の 90% (またはそれ以上) が分解された。さらに、その時の IPA 分解の擬一次速度定数の値は、約 0.35 で最大に達した。我々の結果は、以前に報告されたように、ペロキソプロセスの最適な R_M 値が 0.5 から 1.5 の範囲であることと一致している⁴⁹⁾。さらに、 $R_M = 3.1$ では、実験開始から 6 時間後に分解された IPA は 80% をわずかに下回り、擬一次速度定数の値は約 0.25 であった。そのため、 H_2O_2 (溶存オゾンの濃度に対して H_2O_2 が高濃度で存在する場合) は、式 (4-21) および (4-22)⁵⁴⁾ で説明されているように、 H_2O_2 がヒドロキシルラジカルスカベンジャーとして機能する。



ここで、以前行った実験結果である UV / TiO_2 粉末 (1 g / L) システムおよび低 O_3 MB / UV / TiO_2 -TP 条件 (O_3 ガスは低濃度の 79.3 ppm) と、 H_2O_2 / 高 O_3 MB 条件下で得られた結果とを比較した。IPA 分解の擬一次速度定数の最大値は、Fig. 4-5 に示すように、それぞれ約 0.206 と 0.159 だった。最適な R_M 値 (つまり、0.74、1.37) を使用し、 H_2O_2 / 高 O_3 MB 条件下での分解速度と比較すると、以前の結果より数倍速くなることが示された。おそらく、UV / TiO_2 粉末および低 O_3 MB / UV / TiO_2 -TP 条件下では、光触媒反応は本質的に不均一であり、反応部位が UV 光の照射領域に限定される。そのため、反応サイト (つまり、触媒表面) への汚染物質 (IPA) の輸送が、反応速度に大きく影響される。また、 O_3 を反応場へ追加すると、ヒドロキシルラジカルの形成が促進されるが、低オゾン濃度では、IPA 分解反応速度に寄与する効果はわずかである。逆に、最適な R_M 値で高濃度のオゾンを含む溶液に H_2O_2 を加えると、ペロキソプロセスが発生する。この反応は本質的に均一であるため、この場合、ヒドロキシルラジカルは液相全体に生成され、IPA 分解反応を劇的に促進すると考えられる。

4-3-5 TiO_2 担持不織布を使用した最適な R_M 値

Fig. 4-5 に示すデータから明らかなように、この研究で使用した反応器の最適な R_M 値は、測定された IPA 分解速度定数に基づいて決定された。ただし、254 nm の UV 光照射下で TiO_2 担持不織布を付与したシステムにおける最適な R_M 値の評価に関する研究は報告されていない。ここでは、 H_2O_2 / 高 O_3 MB / UV / TiO_2 -TP 条件下にて行われた実験で、IPA 分解反応の速度定数が R_M 値によってどのような影響を受けるか調査した。以前の実験 (Fig. 4-5 を参照) と同様に、 R_M 値は 0、0.77、1.37、および 3.1 に設定した。この一連の実験結果を Fig. 4-6 に示す。

H_2O_2 / 高 O_3 MB / UV / TiO_2 -TP 条件下で測定された IPA 分解速度定数と R_M のプロットは、0.5 から 1.5 の範囲にピークを持つペロキソ反応の最適な R_M 値とほぼ同様の特徴を示した。これは、 H_2O_2 / 高 O_3 MB 条件下で実行された実験で得られた対応するプロットに見られた時と同様である。この挙動は、254 nm の UV 光照射や TiO_2 -TP 条件が加わっても、 $R_M = 0$ では、過剰量の O_3 によって、ヒドロキシルラジカルがスカベンジングにより除去されたためと説明できる。ただし、IPA 分解速度定数は、 H_2O_2 / 高 O_3 MB 条件下よりも H_2O_2

と $\text{TiO}_2\text{-TP}$ 条件が加わった H_2O_2 /高 O_3MB / UV / $\text{TiO}_2\text{-TP}$ 条件下の方が高かった。特に、 R_M の値が 0.77 よりも 3.1 の方が、より高い反応率を示した。これは、UV 照射時に過剰の H_2O_2 からヒドロキシルラジカルが生成されると考えられているためであり（反応 (10) – (12))、これは、 H_2O_2 は O_3 よりも急速に光分解してヒドロキシルラジカルを生成するためである²³⁾。

Fig. 4-6 に示すように H_2O_2 /高 O_3MB / UV / $\text{TiO}_2\text{-TP}$ 条件下で最適な R_M 値 = 1.37 で測定された IPA 分解の速度定数は、 H_2O_2 /高 O_3MB 条件下で測定された結果より約 5.2 倍も高かった。 H_2O_2 /高 O_3MB / UV / $\text{TiO}_2\text{-TP}$ 条件下でヒドロキシルラジカルを生成する方法には、ペロキソン反応、UV 光と H_2O_2 の反応、UV 光と O_3 の反応、および光触媒反応が含まれる。ここで、 $\text{TiO}_2\text{-TP}$ はすべての石英ロッドに巻き付けられ、UV 光が O_3 および H_2O_2 の分解よりも光触媒反応により効果的に寄与するように設計している。さらに、光触媒は IPA の分解を促進するだけでなく、得られた分解生成物の無機化も促進していたが、IPA の分解速度は分解生成物の存在下で比較的改善された。 H_2O_2 /高 O_3MB / UV / $\text{TiO}_2\text{-TP}$ 条件下で測定された ACE および TOC の分解反応の速度定数は、 H_2O_2 /高 O_3MB 条件下で測定された結果よりもそれぞれ 4.3 倍および 5.5 倍高かった（図示せず）ことがわかった。したがって、 H_2O_2 /高 O_3MB / UV / $\text{TiO}_2\text{-TP}$ 条件は、IPA から形成された分解生成物の分解と無機化を促進する。 O_3 または H_2O_2 濃度のどちらかが過剰な場合、余剰種はヒドロキシルラジカルスカベンジャーとして作用するため、これは常に問題になる。したがって、適切な R_M 値を決定することが重要である。我々の結果は、 $R_M = 1.37$ が最適であることを示唆している。IPA は ACE 分解とともに、不織布に TiO_2 を固定し、適切な R_M 値で石英ロッドに不織布を巻き付けるという方法を適用することにより、完全に分解できることを実証した。さらに、TOC も削減されるため、これは IPA の無機化作用を促進できる優れた方法である。

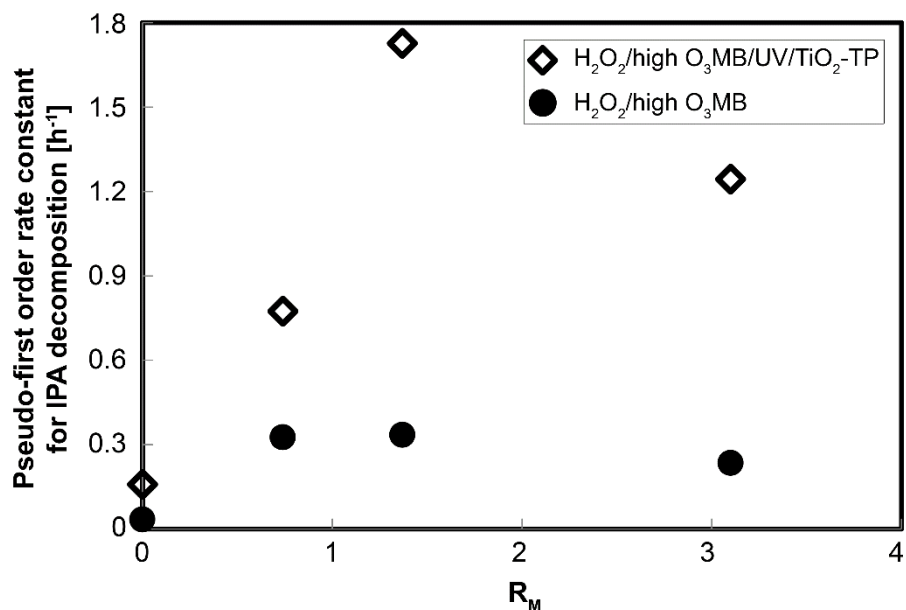


Fig. 4-6 Pseudo-first-order rate constants for IPA decomposition under the conditions of (◇) the peroxone process with UV/TiO₂-TP (H₂O₂/high O₃MB/UV/TiO₂-TP) or (●) the peroxone process only (H₂O₂/high O₃MB).

Initial concentration of IPA: 40 ppm; initial concentration of ozone in water: 62 ppm. H₂O₂/high O₃MB (the high concentration of O₃ was 851 ppm): reaction conditions whereby the aqueous solution present in the reactor contained hydrogen peroxide and high-concentration ozone supplied in microbubble form; H₂O₂/high O₃MB/UV/TiO₂-TP: reaction conditions whereby the reactor was kept under UV-light irradiation and contained an aqueous solution comprising hydrogen peroxide, high-concentration ozone supplied in microbubble form, and titanium dioxide immobilized within a TP nonwoven fabric; R_M: molar ratio of H₂O₂/O₃.

4-3-6 H₂O₂ / O₃MB / UV / TiO₂-PET 条件下での IPA 分解

前の実験までに使用されたポリオレフィンタイプの不織布は、紫外線に対する耐性が低く、4.3.1 節で説明したように少量の有機成分が溶出していた可能性があった。そこで、改善のため、UV 耐性の高いポリエチレンテレフタレート (PET) (TiO₂-PET 不織布) に TiO₂ を担持させ、IPA 分解実験を行った。不織布が異なることを除けば、TiO₂ を担持させる方法と反応器に取り付ける方法は、TiO₂-TP 不織布と同様である。TiO₂-TP 不織布と TiO₂-PET 不織布の特性を Table 4-2 に示す。また、R_M 値を 1.37 に設定した H₂O₂ / 高 O₃MB / UV / TiO₂-PET 条件下での IPA 分解実験の結果を Fig. 4-7 に示す。

Table 4-2 Characteristics of the nonwoven fabrics used in this study

Nonwoven fabric material	TiO ₂ -TP	TiO ₂ -PET
Photocatalyst weight (g / m ²)	5.1	5.2
Thickness width (mm)	18	14

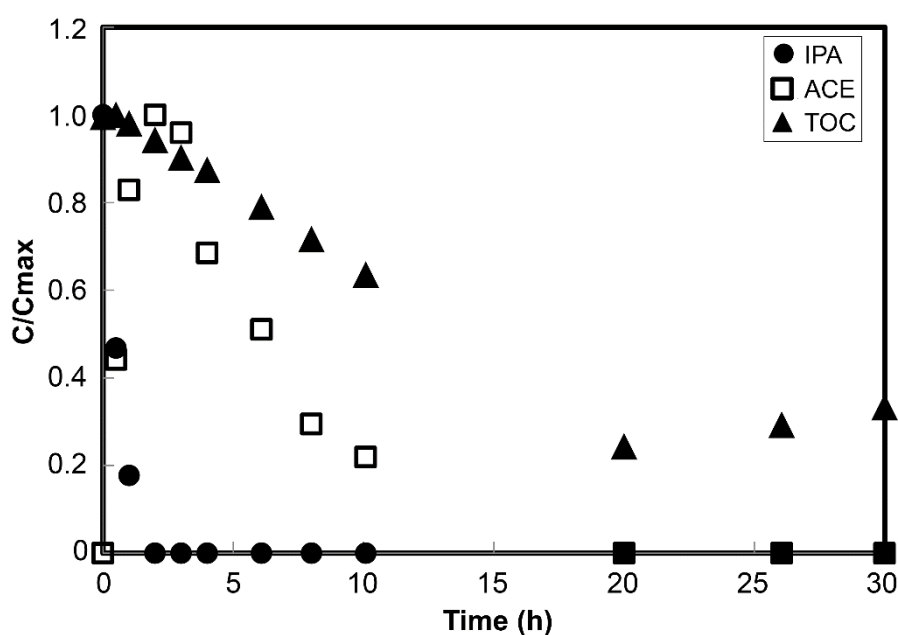


Fig. 4-7 Time dependences of the concentrations of IPA, ACE, and TOC under conditions whereby a TP polyethylene terephthalate-based nonwoven fabric not containing a flame retardant was used to immobilize titanium dioxide in a reactor kept under UV-light irradiation and containing an aqueous solution comprising hydrogen peroxide and high-concentration ozone (the high concentration of O₃ was 851 ppm) supplied in microbubble form.

Initial concentration of IPA: 40 ppm; initial concentration of ozone in water: 62 ppm; molar ratio of H₂O₂/O₃: 1.37; C: concentration; C_{max}: maximum initial concentration.

本実験の結果、IPA は 2 時間後に完全に分解し、ACE は 20 時間後に完全に分解された。さらに、TOC 濃度も時間とともに著しく減少した。ACE もポリオレフィン繊維を使用した場合、20 時間以内に完全に分解されたが、TOC 濃度の大幅な低下は PET を使用した場合にのみ達成された。これらの結果は、 H_2O_2 / 高 O_3MB / UV / TiO_2 -PET 条件が本実験系において最適であることを示している。また、TOC の結果より、PET ベースの不織布で構成された TiO_2 を使用すると、ACE 分解後に生成される分解生成物が効果的に分解されたことがわかる。これはおそらく、PET ベースの素材がポリオレフィンよりも硬いため、水のバルク中から光触媒表面に汚染物質が比較的スムーズに輸送されるためであると考えられる。つまり、ポリオレフィンは比較的柔らかく、ポンプなどの流動により水中で動いてしまうため、UV 照射が安定しにくい。一方、PET はその硬さの影響により水中で安定しており、その表面に UV 光が安定して照射されることにより、光触媒反応が効果的に進行する。ただし、PET を使用した場合でも、TOC 濃度は約 20% までは減少するがその後停滞しており、有機物質を完全に分解することはできないようである。ここまでの結果について、ACE と TOC の分解速度定数の相関関係を、 TiO_2 ベースの光触媒の存在下と非存在下について Fig. 4-8 にプロットした。

TiO_2 の非存在下では、ACE と TOC の分解速度間の相関度は高かったが、 TiO_2 の存在下では減少し、実験条件によって変動する傾向が見られた。この結果は、 TiO_2 を担持した不織布の基材から有機物質が溶出していることによって説明できる。特に TOC 濃度の変動に関して、ポリオレフィンベースの不織布を使用して得られた結果 (Fig. 4-2) と、PET ベースの不織布を使用して得られた結果 (Fig. 4-7) を比較すると、上記の効果がポリオレフィンの使用に起因することを示している。これらの結果は、 TiO_2 の担持に使用される不織布の組成が、TOC 除去の有効性に影響を与える重要な要因であることも示唆している。本実験における結果はまた、PET がある程度の UV 耐性を示しているため、PET 素材が優れていることを実証している。将来、不織布に担持された TiO_2 光触媒が有機汚染物質の完全分解に使用される場合、基材の選択が重要なパラメーターになりうることを示唆されている。

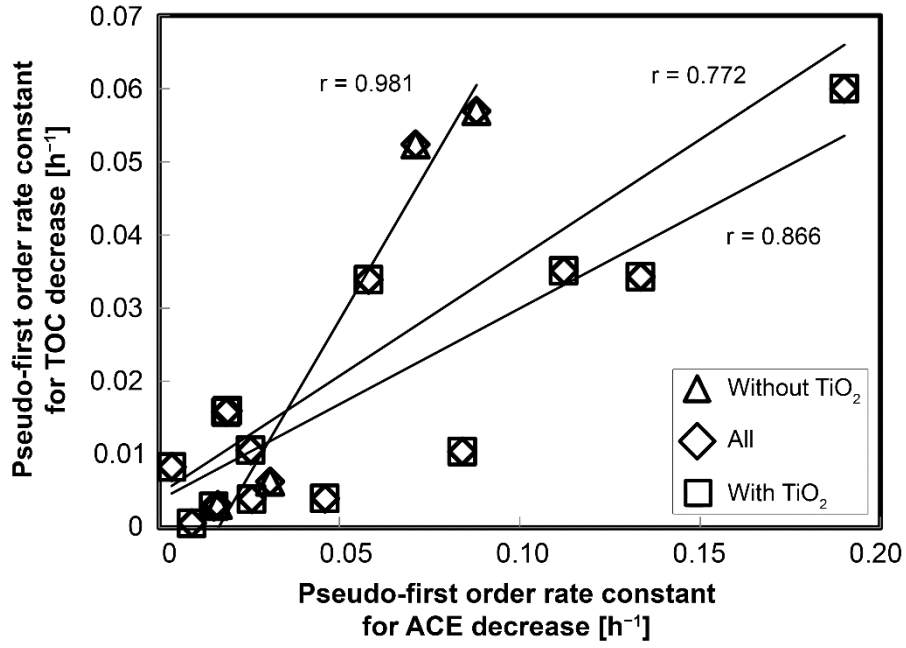


Fig. 4-8 Relation between the pseudo-first-order rate constants of the TOC and ACE decompositions in all the performed experiments.

Initial concentration of IPA: 40 ppm; initial concentration of ozone in water: 62 ppm; H₂O₂/O₃ molar ratio: 1.37.

4-4 第4章まとめ

この研究では、不織布に担持された TiO_2 、 O_3MB 、および H_2O_2 を使用して、水に溶解した IPA の完全な分解を調査した。本実験結果より、得られた結論は以下の通りである。

- (1) TiO_2 -TP 不織布を使用して、IPA を完全に分解した。不織布の表面および内部への効果的な紫外線照射が重要であることが示唆された。
- (2) 不織布に担持された TiO_2 を含む反応器に O_3MB を供給すると、 O_3MB がない場合に比べて IPA 分解速度が 2 倍以上になった。この結果は、溶液中の O_3 の均一な分散によって説明できる。これは、 O_3MB を使用することで得られ、式 (4-10) – (4-12) の O_3 に対する UV 放射の影響により、ヒドロキシルラジカルの生成が増加するためである。
- (3) さまざまな O_3 濃度で行われた分解実験の結果、酸化剤が特定の条件下でヒドロキシルラジカルのスカベンジャーとして作用する可能性があることを確認した。実際、IPA 分解率は、高 O_3 ガス濃度ではまったく改善しなかった。
- (4) H_2O_2 を反応器内に添加すると、高 O_3MB のみの条件と比較して、IPA 分解速度が約 10 倍向上した。さらに、以前に報告されたように、ペロキソンプロセスの最適な R_M 値が 0.5~1.5 の範囲にあることを本実験系においても確認した⁴⁹⁾。その条件に TiO_2 担持不織布を組み合わせ、 R_M を 1.37 に調整して H_2O_2 /高 O_3MB / UV / TiO_2 -TP 条件下で測定したところ、IPA 分解速度定数は最も高い結果を示した。これは、 R_M 値の最適範囲 (0.5~1.5) 内であった。さらに、高 O_3MB のみの条件と比較すると、 H_2O_2 /高 O_3MB / UV / TiO_2 -TP 条件では IPA の分解速度が約 5.2 倍上昇した。
- (5) UV 照射による有機成分の溶出を抑制するために、ポリオレフィン繊維の代わりに PET ベースの不織布を使用した場合、2 時間後に完全な IPA 分解が観察され、20 時間後に ACE が完全に分解した。TOC 濃度は、時間とともに減少する顕著な傾向も確認できた。この実験結果は、テストされたすべての条件の中で最良の結果であった。この結果は、適切な TiO_2 基材を選択することの重要性と、 TiO_2 担持不織布を使用する場合、TOC 分解速度を過小評価する可能性を示唆している。

不織布の素材を慎重に選択する必要があるが、 TiO_2 を不織布に担持し、石英ロッドの周りに配置するこの方法は、 O_3MB 、 H_2O_2 などを使用した AOP による水中の有機汚染物質の分解における反応種の制御に優れていた。したがって、スクラバーなどで回収された水の再循環および産業廃水浄化技術に役立つことが期待される。

4-5 第4章参考文献

- 1) H. Huang, H. Huang, Y. Zhan, G. Liu, X. Wang, H. Lu, L. Xiao, Q. Feng, D.Y.C. Leung, (2016). Efficient degradation of gaseous benzene by VUV photolysis combined with ozone-assisted catalytic oxidation: Performance and mechanism, *Appl. Catal. B*, 186, 62–68.
- 2) X. Zhang, B. Gao, A.E. Creamer, C. Cao, Y. Li, (2017). Adsorption of VOCs onto engineered

- carbon materials: A review, *J. Hazard. Mater.*, 338, 102–123.
- 3) EEA Report No.13/2017, Air quality in Europe 2017 report, ISSN 1977-8449.
 - 4) K.H. Kim, K. Sekiguchi, T. Yoshida, F. Yasui, H. Tamura, (2014). Effective liquid-phase photocatalytic reaction using a newly developed titanium oxide-assisted reactor with ozone microbubble treatment, *Separ. Purif. Tech.*, 126, 15–20.
 - 5) J.J. Wu, J.S. Yang, M. Muruganandham, C.C. Wu, (2008). The oxidation study of 2-propanol using ozone-based advanced oxidation processes, *Sep. Purif. Tech.*, 62, 39–46.
 - 6) Carolina Salazar, Mark A. Nanny, (2010). Influence of hydrogen bonding upon the TiO₂ photooxidation of isopropanol and acetone in aqueous solution, *J. Catal.*, 269, 404–410.
 - 7) H. Sakai, Y. Kubota, K. Yamaguchi, H. Fukuoka, K. Inumaru, (2013). Photocatalytic decomposition of 2-propanol and acetone in air by nanocomposites of pre-formed TiO₂ particles and mesoporous silica, *J. Porous Mater.*, 20, 693–699.
 - 8) T. Kako, Z. Zou, J. Ye, (2005). Photocatalytic oxidation of 2-propanol in the gas phase over cesium bismuth niobates under visible light irradiation, *Res. Chem. Intermediat.*, 31, 359–364.
 - 9) K. Yamaguchi, K. Inumaru, Y. Oumi, T. Sano, S. Yamanaka, (2009). Photocatalytic decomposition of 2-propanol in air by mechanical mixtures of TiO₂ crystalline particles and silicalite adsorbent: The complete conversion of organic molecules strongly adsorbed within zeolitic channels, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 117, 350–355.
 - 10) W. Xu, D. Raftery, (2001). Photocatalytic oxidation of 2-propanol on TiO₂ powder and TiO₂ monolayer catalysts studied by solid-state NMR, *J. Phys. Chem. B*, 105, 4343–4349.
 - 11) H. Yamashita, M. Honda, M. Harada, Y. Ichihashi, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto, (1998). Preparation of titanium oxide photocatalysts anchored on porous silica glass by a metal ion-implantation method and their photocatalytic reactivities for the degradation of 2-propanol diluted in water, *J. Phys. Chem. B*, 102, 10707–10711.
 - 12) Y. Nosaka, A. Nosaka, (2017). Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis, *Chem. Rev.*, 117, 11302–11336.
 - 13) Y. Ye, Y. Feng, H. Bruning, D. Yntema, H.H.M. Rijnaarts, (2018). Photocatalytic degradation of metoprolol by TiO₂ nanotube arrays and UV-LED: Effects of catalyst properties, operational parameters, commonly present water constituents, and photo-induced reactive species, *Appl. Catal. B Environ.*, 220, 171–181.
 - 14) J. Zhang, Y. Nosaka, (2014). Mechanism of the OH Radical Generation in Photocatalysis with TiO₂ of Different Crystalline Types, *J. Phys. Chem. C*, 118, 10824–10832.
 - 15) C.H. Wu, C.H. Yu, (2009). Effects of TiO₂ dosage, pH and temperature on decolorization of C.I. Reactive Red 2 in a UV/US/TiO₂ system, *J. Hazard. Mater.*, 169, 1179–1183.
 - 16) K. Sekiguchi, W. Morinaga, K. Sakamoto, H. Tamura, F. Yasui, M. Mehrjouei, S. Müller, D. Möller, (2010). Degradation of VOC gases in liquid phase by photocatalysis at the bubble interface, *Appl. Catal. B: Environ.*, 97, 190–197.
 - 17) C.S. Turchi, D.F. Ollis, (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, *J. Catal.*, 122, 178–192.

- 18) A.R. Khataee, M.N. Pons, O. Zahraa, (2009). Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure, *J. Hazard. Mater.*, 168, 451–457.
- 19) J.Y. Jeong, K. Sekiguchi, W.K. Lee, K. Sakamoto, (2005). Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO₂ photoirradiated by an ozone-producing UV lamp: Decomposition characteristics, identification of by-products and water-soluble organic intermediates, *J. Photochem. Photobiol.*, 169, 279–287.
- 20) K. Sekiguchi, C. Sasaki, K. Sakamoto, (2011). Synergistic effects of high-frequency ultrasound on photocatalytic degradation of aldehydes and their intermediates using TiO₂ suspension in water, *Ultrason. Sonochem.*, 18, 158–163.
- 21) F. Yasui, K. Sekiguchi, H. Tamura, (2019). Decomposition of 2-Propanol in the Liquid Phase Using a Photocatalyst Immobilized on Nonwoven Fabric and Ozone Microbubbles, *Water Air Soil. Poll.*, 230, 252.
- 22) B. Cuiping, X. Xianfeng, G. Wenqi, F. Dexin, X. Mo, G. Zhongxue, X. Nian, (2011). Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process, *Desalination*, 278, 84–90.
- 23) R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, (2002). Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *J. Hazard. Mater.*, 92, 33–50.
- 24) T. Garoma, M.D. Gurol, (2004). Degradation of tert-butyl alcohol in dilute aqueous solution by an O₃/UV process, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5246–5252.
- 25) C. Lee, J. Yoon, U.V. Gunten, (2007). Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide, *Water Res.*, 41, 581–590.
- 26) K. Wang, J. Guo, M. Yang, H. Junji, R. Deng, (2009). Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.*, 162, 1243–1248.
- 27) J. Suh, M. Mohseni, (2004). A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide. *Water Res.*, 38, 2596–2604.
- 28) K. Yasui, (2002). Effect of volatile solutes on sonoluminescence, *J. Chem. Phys.*, 116, 2945–2954.
- 29) S. Khuntia, S. K. Majumder, P. Ghosh, (2012). Microbubble-aided water and wastewater purification: A review. *Rev. Chem. Eng.*, 28, 191–221.
- 30) N. Matsuki, T. Ishikawa, S. Ichiba, N. Shiba, Y. Ujike, T. Yamaguchi, (2014). Oxygen supersaturated fluid using fine micro/nanobubbles, *Int. J. Nanomedicine*, 9, 4495–4505.
- 31) L.-B. Chu, X.-H. Xing, A.-F. Yu, Y.-N. Zhou, X.-L. Sun, B. Jurcik, (2007). Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles, *Chemosphere*, 68, 1854–1860.
- 32) M. Takahashi, K. Chiba, P. Li, (2007). Free-radical generation from collapsing microbubble

- in the absence of a dynamic stimulus, *J. Phys. Chem. B*, 111, 1343–1347.
- 33) L.-B. Chu, S.-T. Yan, X.-H. Xing, A.-F. Yu, X.-L. Sun, B. Jurcik, (2008). Enhanced sludge solubilization by microbubble ozonation, *Chemosphere*, 72, 205–212.
 - 34) T. Hirakawa, K. Yawata, Y. Nosaka, (2007). Photocatalytic reactivity for $O_2^{\cdot -}$ and OH^{\cdot} radical formation in anatase and rutile TiO_2 suspension as the effect of H_2O_2 addition, *Appl. Catal. A Gen.*, 325, 105-111.
 - 35) T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, (2003). Synergism between rutile and anatase TiO_2 particle in photocatalytic oxidation of naphthalene, *Appl. Catal. A Gen.*, 244, 383-391.
 - 36) M. Takahashi, H. Ishikawa, T. Asano, H. Horibe, (2012). Effect of microbubbles on ozonized water for photoresist removal, *J. Phys. Chem. C*, 116, 12578–12583.
 - 37) C.-C. Lin, C.-W. Tsai, (2019). Degradation of isopropyl alcohol using UV and persulfate in a large reactor, *Separ. Purif. Tech.*, 209, 88–93.
 - 38) C. Tan, Q. Xu, H. Zhang, Z. Liu, S. Ren, H. Li, (2019). Enhanced removal of coumarin by a novel O_3 /SPC system: Kinetic and Mechanism, *Chemosphere*, 219, 100-108.
 - 39) M. Arowo, Z. Zhao, G. Li, G. Chu, B. Sun, L. Shao, (2018). Ozonation of o-phenylenediamine in the presence of hydrogen peroxide by high-gravity technology, *Chinese J. Chem. Eng.*, 26, 601-607.
 - 40) F.J. Beltrán, F.J. Rivas, O. Gimeno, (2005). Comparison between photocatalytic ozonation and other oxidation processes for the removal of phenols from water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80, 973–984.
 - 41) G.R. Peyton, F.Y. Huang, J.L. Burleson, W.H. Glaz, (1982). Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 1. General principles and oxidation of tetrachloroethylene, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 449–453.
 - 42) W.H. Glaze, J. Kang, D.H. Chapin, (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.*, 9, 335–352.
 - 43) A. Lopez, A. Bozzi, G. Mascolo, J. Kiwi, (2003). Kinetic investigation on UV and UV/ H_2O_2 degradation of pharmaceutical intermediates in aqueous solution, *J Photochem. Photobiol. A*, 156, 121–126.
 - 44) S. Irmak, O. Erbatur, A. Akgerman, (2005). Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques, *J. Hazard. Mater.*, 126, 54–62.
 - 45) G.R. Peyton, W.H. Glaze, (1988). Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone, *Environ Sci Technol.*, 22, 761–767.
 - 46) M.S. Lucas, J.A. Peres, G.L. Puma, (2010). Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O_3 , O_3 /UV and O_3 /UV/ H_2O_2) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics, *Sep. Puri. Technol.*, 72, 235–241.
 - 47) M.M. Sein, A. Golloch, T.C. Schmidt, C. von Sonntag, (2007). No marked kinetic isotope effect in the peroxone ($H_2O_2/D_2O_2 + O_3$) reaction: Mechanistic consequences, *Chem. Phys.*

Chem., 8, 2065–2067.

- 48) M.I. Litter, (2005). Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment, *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 2, Part M, 325–366.
- 49) Y. Ku, Y.J. Huang, H.W. Chen, W.M. Hou, (2011). Decomposition of acetone by hydrogen peroxide/ozone process in a rotating packed contactor, *Water Environ. Res.*, 83, 588–593.
- 50) Y.H. Yu, J. Ma, Jun, Y.J. Hou, (2006). Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by ozone-hydrogen peroxide process, *J. Environ. Sci.*, 18, 1043–1049.
- 51) J. Hoigne, H. Bader, (1983). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water–I, *Water Res.*, 17, 173–183.
- 52) G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513.
- 53) Y.F. Rao, W. Chu, (2009). A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/O₃ processes, *Chemosphere*, 74, 1444–1449.
- 54) E. Nikfar, M.H. Dehghani, A.H. Mahvi, N. Rastkari, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, V. K. Gupta, (2016). Removal of bisphenol A from aqueous solutions using ultrasonic waves and hydrogen peroxide, *J. Mol. Liq.*, 213, 332–338.

第5章 マイクロバブルを使用した水/油カラムによるガス状および粒子状汚染物質の液相への捕捉に関する研究

5-1 はじめに

有機溶媒を使用する工場やバイオマス、化石燃料などの燃焼過程において大量に発生するガス状汚染物質や粒子状汚染物質には、揮発性有機化合物(VOC)や多環芳香族炭化水素(PAH)など大気汚染や健康被害を引き起こす原因物質を多く含まれている¹⁾⁻⁶⁾。VOCは一般に、化学プラント、塗装および印刷プラント、洗浄プロセスのある工場の反応およびコーティングプロセスで溶媒として使用される⁷⁾。それらは大気中で非常に反応性が高く、光化学オキシダントや浮遊粒子状物質などの有害物質を生成する^{8),9)}。さらに、すす、金属粒子、オイルミストなどの粒子は、さまざまな運転プロセス中に排出される¹⁰⁾。

VOCおよび粒子状汚染物質の除去には多くの手法があるが、効果的な方法の1つにウェットスクラバー法が挙げられる¹⁰⁾⁻¹⁵⁾。多くの研究者が吸収法によるガス状汚染物質の除去を調査しており、吸収剤の種類と潜在的な組み合わせが広く研究されている。汚染物質は、それらをさまざまな吸収剤にバブリングし、水/油または油/水エマルジョンなどの気泡塔に噴霧し、油と水の混合物にバブリングまたは噴霧するか、界面活性剤溶液を使用して、いくつかの有機溶媒を使用して除去できる¹⁶⁾⁻³¹⁾。

スクラバー法(湿式、サイクロン、ベンチュリ、乱流)、電気集塵機法、バグハウスフィルター法、およびその他の類似プロセスは、微粒子汚染物質の捕捉法として知られている¹³⁾。Leeら(2013)は、 $0.95\ \mu\text{m}$ より小さい粒子を除き、ウェットスクラバーはベンチュリスクラバー、静電集塵機、バグハウスフィルターなどの高エネルギースクラバーとほぼ同じくらい効果的であると報告した¹³⁾。粒子は、慣性による衝突($\geq 10\ \mu\text{m}$)、表面張力による遮断($1.0\text{-}0.1\ \mu\text{m}$)、および拡散による捕集($\leq 0.5\ \mu\text{m}$)によって液体に閉じ込められる³²⁾。そのため、湿式スクラバー法を使用して微粒子($\leq 1.0\ \mu\text{m}$)を除去することは困難である。これは、慣性衝突が発生しないためである。Cadavid-Rodriguezら(2014)は、気泡カラムを使用した水中の超微粒子の捕捉効率、捕捉効率が $1.0\ \mu\text{m}$ より小さくなったときに低下し、約 $0.2\ \mu\text{m}$ の最小値を示したと報告した。ただし、小さな粒子の効率は徐々に増加した¹⁰⁾。

現時点では、ガス状汚染物質の物理的特性(親水性、疎水性など)またはその粒子サイズに依存しないマルチキャプチャー方法は存在しない。したがって、マイクロキャプチャー(MB)のマルチキャプチャー法としての潜在的な使用を調査した。MBの特性(比表面積が大きい、液体の上昇速度が遅い、内部圧力が高いなど)は、材料の輸送、気泡内の気体の液相への溶解の促進、気泡間の分散性の向上に効果的である³³⁾⁻³⁶⁾。多くの研究者は、いくつかの産業プロセスにおけるマイクロバブルの応用に関する上記の機能を採用してい

る³⁷⁾⁻⁴³⁾。

この研究では、MB を使用してガス状および粒子状汚染物質を水に導入し、捕集効率を評価した。その後、油性物質を水面に添加し、捕獲効率の改善を調べた。ガス状汚染物質の捕捉効率に対する油の種類（菜種油、鈹油、シリコン油、オレイン酸）の影響も調査した。最後に、長期間（24日間）連続的な捕捉実験を実行して、開発されたメソッドの性能を経時的に評価するために、優れた捕捉効率を持つ2種類の油状物質を選択した。

5-2 材料と方法

5-2-1 トルエンガス捕捉実験方法

トルエンガスを捕捉するための実験概略図を Fig. 5-1 に示す。10 L の超純水を Pyrex 容器に入れ、そこに MB 発生器（M2-MS / PVC、Nanoplanet Research Institute、大分、日本）を設置した。油性物質を追加する場合は、超純水の表面に 400 mL を追加する。MB 発生方式では、高速せん断方式を採用しており、MB 発生器に水と空気を同時に供給し、ノズル内で水と空気の速度差を発生させる。MB 発生器から水と空気が放出されると、空気が細かくせん断されて MB が生成される。Pyrex 容器、ポンプ、および MB 発生器は、塩化ビニルパイプを介して接続され、ポンプで液体を循環させた。液体流量は 5.5 L/min に設定され、この値はすべての実験で採用された。

MB 発生器に供給されるエア配管はガス成分が配管に吸着されにくいポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製とした。コンプレッサーから生成された空気は、流量コントローラー（MQV、アズビル、東京、日本）によって 0.2 L/min の流量に調整され、温度制御された恒温装置内に設置されたインピンジャー内を通過した。以下に詳述するように、液体トルエンをインピンジャーに入れ、トルエン蒸気を発生させたのち、空気を通過させることにより規定濃度のトルエンガスを生成した。そのトルエンガスを MB 発生器に導入することにより、トルエンガスを含む MB を生成した。高濃度のトルエンガス（10000ppm）は、液体トルエン（99.5%、和光純薬、大阪、日本）で半分満たされたインピンジャーに多孔性ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）チューブを浸し、液体トルエンを揮発している中、多孔性 PTFE チューブに空気を流すことにより生成させた。温度制御された恒温装置の温度と、液体トルエンに浸された PTFE チューブの長さを変えることにより、トルエンガスの濃度を調整した。一方、低濃度のトルエンガス（40ppm）は、空気とバランスのとれた標準ガスをシリンダーから直接供給した。

MB との比較のため、ミリメートルオーダーとセンチメートルオーダーの気泡を生成するためのガラスフィルターと直管をそれぞれ反応器に設置し、MB と同じ実験条件下でトルエンガスを気泡として導入した。投げ込み式クーラー（TRL-107 NHF、トーマス、東京、日本）が反応器内に設置され、水温は 10°C、25°C、および 50°C ± 3°C で一定に保持させた。

実験は、反応器内の温度を一定に調整した後、Fig. 5-1 中の SP1 のトルエンガス濃度が安定した時点から実験を開始した。

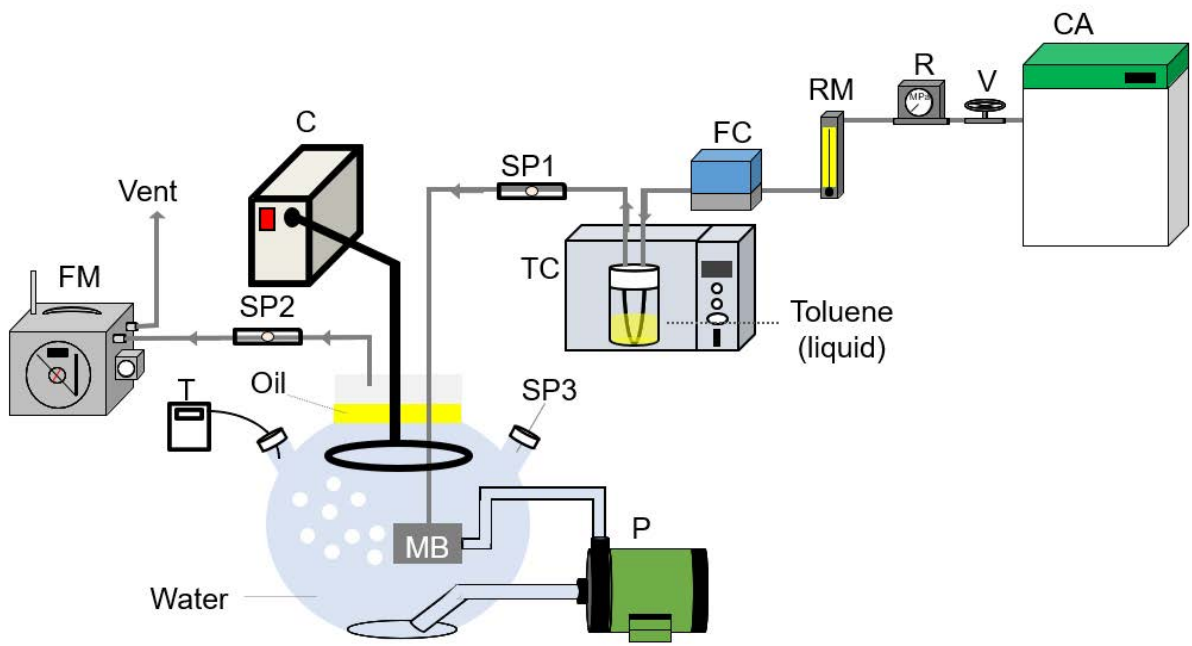


Fig. 5-1 Schematic diagram of the experimental setup for capturing toluene gas used in this study. C: cooler; CA: compressor air; FC: flow controller; FM: flow meter; MB: MB generator; P: pump; R: regulator; RM: rotameter; SP: sampling port; T: thermometer; TC: temperature-controlled chamber; V: valve.

5-2-2 粒子状汚染物質捕捉実験方法

粒子状汚染物質を捕捉するための実験概略図を Fig. 5-2 に示す。10 L の超純水を Pyrex 容器に入れ、MB 発生器を設置した。油性物質を追加する場合は、超純水の表面に 400 mL を追加する。MB 発生器、ポンプ、配管の場所、および液体の流量は前節と同じだが、ガス供給ラインは粒子生成ラインへ変更している。

MB 発生器に供給されるエア配管は、粒子が通過する部分は導電性チューブであり、他の部分はチューブへのガスおよび粒子の吸着を抑制する PTFE チューブである。超微粒子カーボンは、カーボンパーティクルジェネレーター (GFG-1000、PARAS、バーデンヴェルテンベルク、ドイツ) を使用して生成させた。粒子濃度を $10^6 / \text{cm}^3$ に調整し、凝集粒子のメジアン径を約 200 nm に調整した。アルゴン (99.999%、鈴木商館、東京、日本) はアルゴンシリンダーから供給され、フローコントローラーによって制御される $0.2 \text{ L} / \text{min}$ の流量で粒子生成中へのキャリアガスとして使用した。MB との比較のため、ミリメートルオーダーとセンチメートルオーダーの気泡を生成するためのガラスフィルターと直管をそれぞれ反応器に設置し、MB と同じ実験条件下で超微細炭素粒子を気泡に導入した。投げ込み式クーラーは反応器に設置され、水温は $25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ で一定に保持させた。

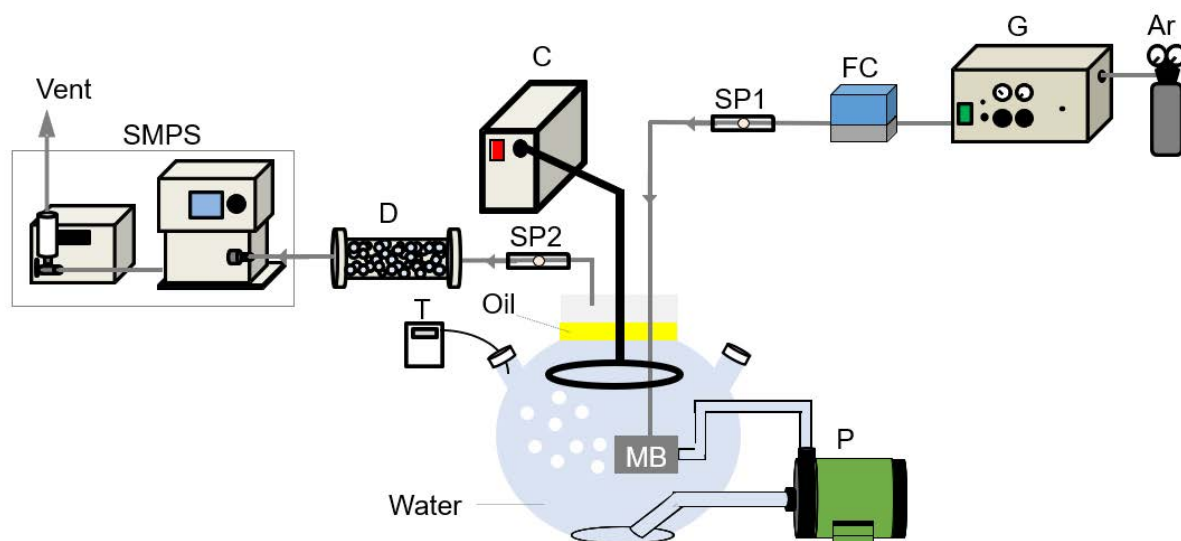


Fig. 5-2 Schematic diagrams of the experimental setup for capturing ultrafine carbon particles used in this study.

Ar: argon cylinder; C: cooler; D: Diffusion dryer; FC: flow controller; G: GFG-1000; MB: MB generator; P: pump; S: SMPS; SP: sampling port; T: thermometer; V: valve.

5-2-3 捕捉効率の算出方法

フレームイオン化検出器付ガスクロマトグラフ (GC-FID) (HP 6890、Agilent、CA、米国) を使用してトルエン濃度を測定した。また、スキャンニングモビリティパーティクルサイザー (SMPS Model-3034、TSI、ミネソタ、米国) を使用して、各微粒子サイズの数濃度をスキャンし超微粒子炭素粒子の総数濃度を測定した。この測定結果をもとに、式 (5-1) から捕捉効率を算出した。

$$\square \text{Removal efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (5-1)$$

ここで、 C_0 は上流で測定された初期濃度、 C_t は下流で測定された時間 t での濃度である。

この研究では、 C_0 はサンプリングポート 1 (Fig. 5-1 および 5-2 の SP1) の結果であり、 C_t は t 時間後のサンプリングポート 2 (Fig. 5-1 および 5-2 の SP2) の結果である。

気中のトルエン濃度はサンプリングポイント (SP1、SP2) からシリンジを使用して採取し、GC-FID でトルエン濃度を測定した。また、液中に留まっているトルエン濃度を測定するために、水からサンプリングを行った。油性物質が添加された場合、水、油および水と油の界面の 3 か所からそれぞれサンプリングを行った。液中試料の分析では、水層からサンプリングした試料はそのまま GC-FID に直接注入し、油中および水と油の界面からサンプリングした試料はエタノール (99.5%、和光純薬、大阪、日本) で抽出した後、GC-FID に注入してトルエン濃度を測定した。GC-FID カラムには InertCap Pure Wax (30.0 m×250 m×0.5 m) を使用し、キャリアガスにはヘリウムガスを使用した。トルエンガスのサンプル注入量は 0.5 mL、水またはエタノールは 2 μL とした。GC-FID のオープン温度プログラムは次のとおり：70°C (7.0 分保持)、30°C /分 (2.3 分) の昇温速度で 200°C まで加熱させた。

一方、SMPS は、微分移動度アナライザー (DMA) と凝縮粒子カウンター (CPC) を組み合わせて、約 10 nm から約 1 μm の粒子サイズ分布を短時間で測定する装置である。DMA は分級器であり、1 μm 未満の多分散微粒子から均一なサイズの粒子を抽出する。CPC の原理は、1-ブタノールの過飽和蒸気で満たされた空間に粒子を流して粒子を成長させ、それによって粒子サイズを大きくすることである。そして、光散乱法を使用し、粗く成長した粒子を測定する。特定の粒子サイズの粒子数を DMA で分類し、粒子サイズの範囲全体で CPC によって数を測定することにより、粒子サイズの分布が測定された。

捕捉効率のすべての測定において、測定値の再現性は高かった。ただし、サンプリングの測定時間がサンプリングごとに異なるため、測定結果にはエラーバーは表示していない。

水中のモデル気相汚染物質の捕捉に対する標的ガス種の影響が最初に調査され、まず親水性 2-プロパノールが容易かつ完全に捕捉されることが証明された。多くの産業で使用され、気相で大気中に放出される疎水性物質であるトルエンが、気体汚染物質として選択された^{26),31)}。さらに、自動車の排気ガスまたはバイオマスの燃焼による超微粒子カーボン粒子の生成に基づいて、微粒子物質として超微粒子カーボン粒子が選択された^{44),45)}。

MB を生成するための報告された方法論には、気泡崩壊型 (せん回流型およびベンチュリ型)、圧力溶解型、および超音波型が含まれる^{20),46)-48)}。気泡崩壊型と圧力溶解型でトルエン

ンを MB に変換し予備実験を実施した。予備実験の結果より捕捉効率が高かった、気泡崩壊型を採用した。さらに、MB の有用性を評価するために、MB 発生器と同様に、ガラスフィルターとガラスチューブを反応器に取り付けた。ミリメートルオーダーのバブル (MMB) とセンチメートルオーダーのバブル (CMB) が生成され、反応器内に設置し、捕捉効率を比較した。

5-2-4 油状物質

この研究では、液相の気体状トルエンの捕捉効率を高めるために、油性物質が追加された。予備実験では、50 mL (水の 0.5%体積分率)、200 mL (2%)、400 mL (4%)、および 3 L (30%) の菜種油を加えて、マイクロバブルを使用したガス状トルエンの捕捉について調査した。4 日後、ガス状トルエンの捕捉効率は、3 L で 90%、400 mL で 80%、200 mL で約 20%、50 mL で約 20%であった。Dumont and Andres (2012) は、水/シリコンオイル混合物でのスチレン吸収実験を実施した。彼らは、シリコンオイルの割合 (体積分率 2%、10%、20%の実験) の物質移動係数は水よりも高いと報告したが、吸収効率は体積分率に依存しなかった²⁵⁾。本研究では、少量の油性物質でも十分な物質移動を実現するために 400 mL の油を使用することとした。

油状物質の選定条件として必要な特性^{19), 30), 31)}は、(i) 汚染物質は吸収液に対する十分な溶解性を持っていること、(ii) 低粘度 (高物質移動速度)、(iii) 低揮発性 (蒸発による吸収液の損失が少ないこと)、(iv) 毒性、火災、爆発の危険性がないこと、(v) 比較的低コストである。さらに、油は水面に添加されるため、その比重は水の比重よりも低いことが不可欠である。これらの特徴に基づいて、菜種油 (7%飽和脂肪酸、日本のスーパーマーケットから購入)、鉱油 (SUPERHYDRO-A-46、出光興産、東京、日本)、シリコンオイル (KF-96-100 cs、信越化学、新潟、日本)、および高純度オレイン酸 (60.0%、和光純薬工業、大阪、日本) が油性材料として選択され、実験に使用した。Table 5-1 に各油の詳細を要約する。

Table 5-1 Physicochemical properties of oils used in this study

	Specific gravity [-]			Kinetic viscosity [mm ² /s]	
	25°C	25°C	10°C	25°C	10°C
Rapeseed oil	0.912	59.6	119		
Mineral oil	0.87	97.3	248		
Silicon oil	0.965	100			
Oleic acid	0.890	27.7			

5-3 実験結果と考察

5-3-1 ガス状物質捕捉に与える気泡径の影響（油状物質未添加）

発生した気泡の直径に基づいて、ガス状トルエンの捕捉効率を評価した。MB と比較して、MMB、CMB はそれぞれガラスフィルターとストレートチューブを使用して生成され、同様の実験を行った。反応器内の液温は $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、ガス流量は 0.2 L/min で、オイルは添加していない。結果を Fig. 5-3 に示す。ガス状トルエンの捕捉効率は、MB で最も高く、MMB および CMB で著しく低かった。MB と MMB の気泡の違いは、液体の上昇速度の違いと気液接触面積の違いによる可能性がある。気泡サイズが小さくなると、上昇速度と気泡サイズの比率が小さくなることが知られている⁴⁹⁾。気泡の上昇速度は、ストークスの法則を使用して決定できる（式 (5-2)）。

$$V = \frac{1}{18} \times g \frac{d^2}{\nu}, \quad (5-2)$$

ここで、 V (m/s) は気泡の上昇速度、 g (m/s^2) は重力加速度、 d (m) は気泡の直径、 ν (m^2/s) は水中の粘度を表す。すなわち、気泡直径が 1 mm の MMB の場合、上昇速度は約 544 mm/s となり、 $50\ \mu\text{m}$ の MB の場合、上昇速度は約 1.4 mm/s となる⁴⁹⁾。本研究で使用したパイレックス容器の高さは 340 mm であり、この上昇速度の差が顕著に影響したものと考えられる。さらに、気液の接触面積は気泡径が小さいほうが大きくなることから、これも MB による捕捉効率が高かった理由であったと推察される。

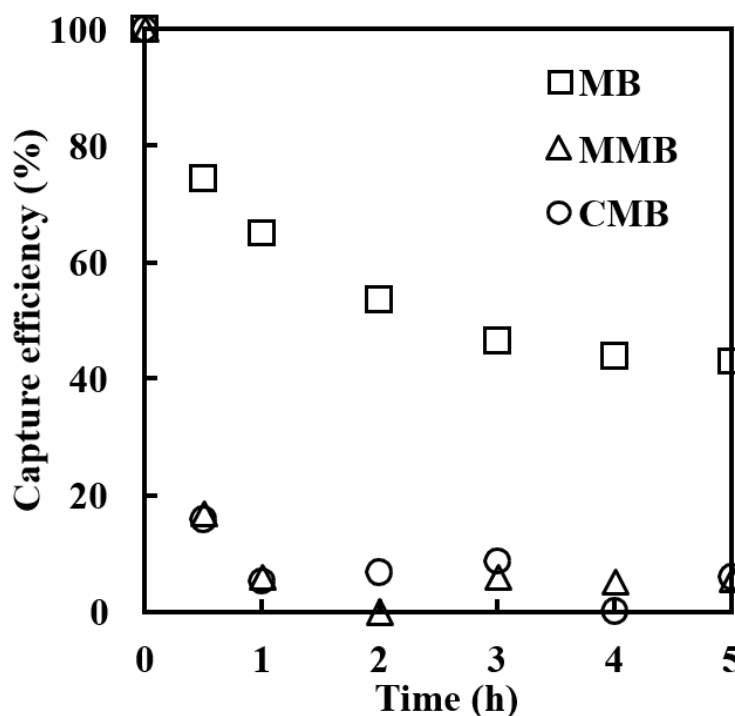


Fig. 5-3. Capture efficiencies of toluene gas under MB, MMB, and CMB conditions.

Toluene gas concentration: 40 ppm ; water volume (without oil): 10 L ; pump flow rate: 5.5 L/min ; air flow rate: 0.2 L/min ; and temperature: $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$.

5-3-2 粒子状物質捕捉に与える気泡径の影響（油状物質未添加）

粒子状物質である炭素系ナノ粒子の捕捉効率を気泡径の観点から評価した。炭素系ナノ粒子を $10^6/\text{cm}^3$ 含む気体を調製し、反応器内に導入した。反応器内温度は $25 \pm 3^\circ\text{C}$ に保ち、気体流量は 0.2 L/min 、油状物質は未添加である。なお、MB と比較するため CMB、MMB についても同様の実験を行った。

Fig. 5-4 に水中導入前の炭素系ナノ粒子の個数濃度分布 (Fig. 5-4(a)) と、MB、MMB、CMB にて水中導入し、0.5 時間と 3 時間経過後の個数濃度分布の比較 (Fig. 5-4(b)) を示す。また、Fig. 5-5 に MB、MMB、CMB での 0.5 時間と 3 時間経過後の捕捉効率を示す。

MB、MMB、CMB の気泡径が小さい順に高い捕捉効率を示した。超微小粒子に対する高効率捕捉において最も影響を与える因子は、5-3-1 節と同様に、気泡径および滞留時間であったと考えられる。拡散吸収係数と滞留時間は気泡径に反比例することが報告されており¹⁰⁾、本研究でも同様に、反応器内に炭素系ナノ粒子含有気体を MB、MMB、CMB とし導入した際、MB、MMB、CMB の気泡径が小さい順に高い捕捉効率を示した。これは、気泡の大きさが小さくなるにつれて、気泡の上昇速度が減少し、気泡の滞留時間が増加することにより、水との接触効率が向上し、捕捉効率が大きくなったと考えられる。特に MB で導入した条件では、全粒径において効率的に捕捉できていることが見て取れる。また、Fig. 5-5 より、捕捉開始から 0.5 時間と 3 時間経過したときの捕捉効率を比較すると、MMB、CMB では、時間経過による捕捉効率の減少が大きく見られたのに対し、MB ではほとんど違いが見られなかった。これにより、MB を用いたとき、粒子の捕捉は捕捉時間に影響されず、連続的な捕捉が可能であることが示唆された。実際、10 時間の捕捉効率を測定したところ、大きな変動はなく、ほぼ 100 % の捕捉効率を維持した。

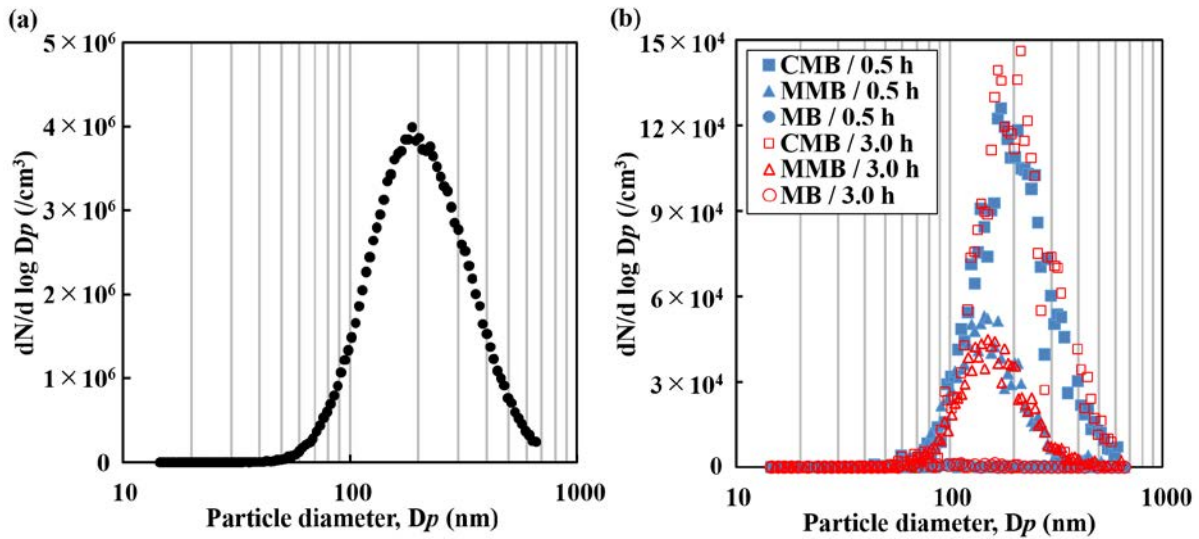


Fig. 5-4 Particle size distributions of ultrafine carbon particles. (a) Generated ultrafine carbon particles measured at the reactor inlet and (b) size distributions of ultrafine carbon particles after introduction into water as each bubble, measured at the reactor outlet after 0.5 h and 3.0 h. Number concentration of ultrafine carbon particles: $10^6/\text{cm}^3$; water volume (without oil): 10 L; pump flow rate: 5.5 L/min; air flow rate: 0.2 L/min; and temperature: $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$.

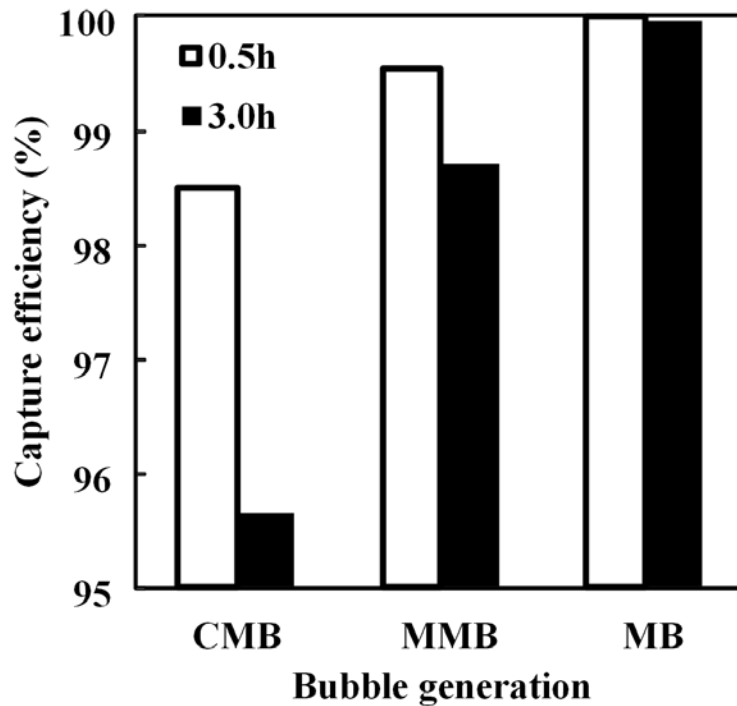


Fig. 5-5 Comparison of capture efficiencies for ultrafine carbon particles under CMB, MMB, and MB conditions after 0.5 h and 3.0 h. Number concentration of ultrafine carbon particles: $10^6/\text{cm}^3$; water volume (without oil): 10 L; pump flow rate: 5.5 L/min; air flow rate: 0.2 L/min; and temperature: $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$.

5-3-3 水温の影響（油状物質未添加）

一般的に非極性気体の溶解度は、温度が高くなるほど小さく、温度が低くなるほど大きくなる。そこで、トルエンガスの水中捕捉に与える濃度影響を評価するために、水槽温度を $10 \pm 3^{\circ}\text{C}$ の低温状態と、水槽温度 $25 \pm 3^{\circ}\text{C}$ における実験条件と捕捉効率を比較した。各温度における 40 ppm のトルエンガスの捕捉効率の経時変化を Fig. 5-6 に示す。また、導入トルエン濃度を約 $10,000 \text{ ppm}$ に上げた際の両温度における捕捉効率の経時変化を Fig. 5-7 に示す。

Fig. 5-6 より、導入トルエン濃度が低濃度であれば水温が 10°C の条件の時、捕捉開始から 5 時間経過しても、捕捉効率は 80% 以上を保っていた。その後、20 時間経過後も捕捉効率はほとんど下がらず、 70% 近くの高い値を示していた。水温の 10°C 条件と 25°C 条件での捕捉効率を比較すると、捕捉開始から 5 時間経過後では 10°C の条件のほうが 25°C の条件より 2 倍ほど高い捕捉効率を示した。

Fig. 5-7 より、導入トルエン濃度が $10,000 \text{ ppm}$ の場合には 40 ppm の場合に比べ、水温が 10°C の条件でも捕捉効率は低下する傾向を示した。ただし、水温が 10°C の条件と 25°C の条件での捕捉効率を比較すると、捕捉開始から 5 時間経過後では 10°C の条件のほうが 25°C の条件より 6 倍ほど高い捕捉効率を示した。一般的にトルエンなどの VOC ガスのように蒸気圧が高く、疎水性の非極性気体は、温度が高くなるほど顕著に溶解度が小さくなる。この各温度条件における溶解度の差が、このような捕捉効率の差を生み出したと考えられる。よって MB 導入においては溶解度の影響を強く受けるものと考えられ、より低水温条件を用いることで、水中へのガス捕捉を高効率に行える可能性が示唆された。

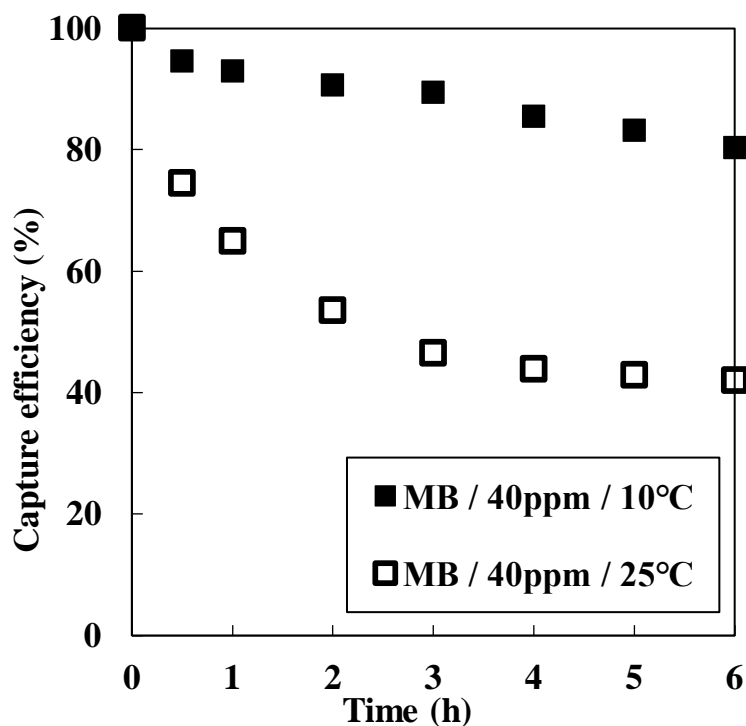


Fig. 5-6 Effect of water temperature on capture efficiency for 40 ppm of toluene gas. Toluene concentration: 40 ppm, water volume: 10 L (without oil), Pump flow rate: 5.5 L/min, Air flow rate: 0.2 L/min, temperature condition: 10°C±3°C or 25°C±3°C

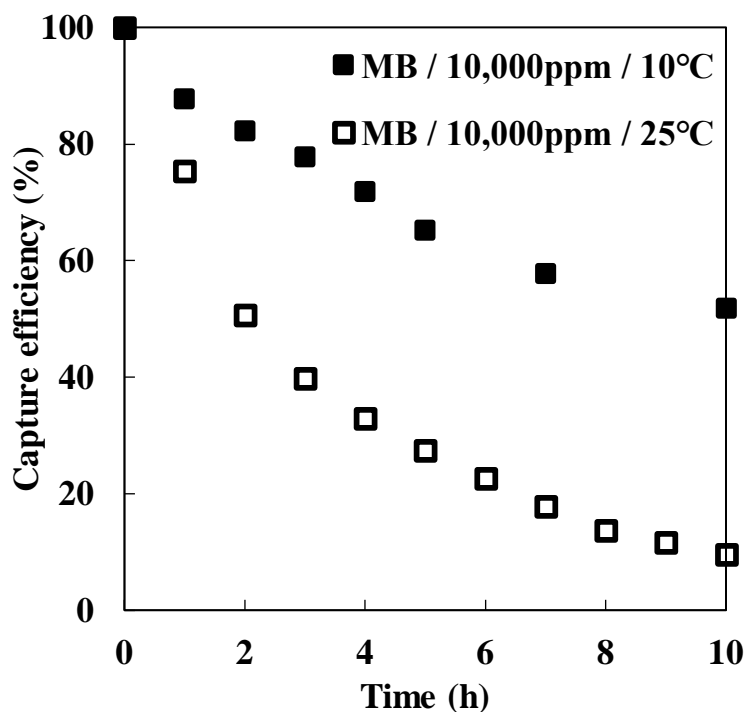


Fig. 5-7 Effect of water temperature on capture efficiency for high-concentration toluene gas without oily substances. Toluene gas concentration: 10,000 ppm; water volume (without oil): 10 L; pump flow rate: 5.5 L/min, air flow rate: 0.2 L/min, and temperature: 10°C ± 3 °C or 25 °C ± 3 °C.

5-3-4 水中への連続捕捉実験（油状物質未添加）

水中へのトルエンガスの捕捉状況がより詳細に把握できるように、トルエン濃度を約 10,000 ppm、水温を $10 \pm 3^\circ\text{C}$ の低温条件に設定し、トルエンガスの長時間水中捕捉実験を行った。トルエンガスの捕捉効率と水中のトルエン濃度の経時変化を Fig. 5-8 に示す。捕捉効率は時間経過とともに減少し、約 20 時間後以降は 10% を下回った。また、20 時間経過以降、反応器内が白濁化する傾向が見られ、水中トルエン濃度が 900 ppm 前後で一定した。J. Polak and B. C. Y. Lu (1973) は、トルエンの水中の溶解度は、 0°C で 724 ppm、 25°C で 573 ppm と報告している⁵⁰⁾。今回の結果は水温が 10°C であったが、これらの濃度を超えていた。このことから、白濁していた原因は、トルエンの水への溶解度は飽和に達し、それ以降供給されるトルエンが水中から気相へ抜け出せない（上昇速度が遅いため水表面へ到達できない）ため、MB 同士が水中で合一して、MB のサイズが大きくなり、実験室内の光によって反射し白濁化して見えていたと推察される。分析時において、シリンジを用いて採取された水は直接 GC-FID の注入口へ導入される。この際、シリンジ針の口径は MB より十分に大きいため、トルエンガスを含んだ MB も分析していると考えられるため、溶解度以上のトルエン濃度となったと考えられる。そこで、水表面へトルエンが到達することを遅らせることが出来れば、トルエンを水中へ捕捉することができるだろうと考え、水表面に油状物質を添加する実験を行った。添加する油状物質は 400 mL（水に対して体積分率が 4%）であり、油状物質を 100% 使用するオイルスクラバーと比較すると格段に少なく、循環ポンプなどの動力も少なく済むため、非常に有用な利用方法であるといえる。

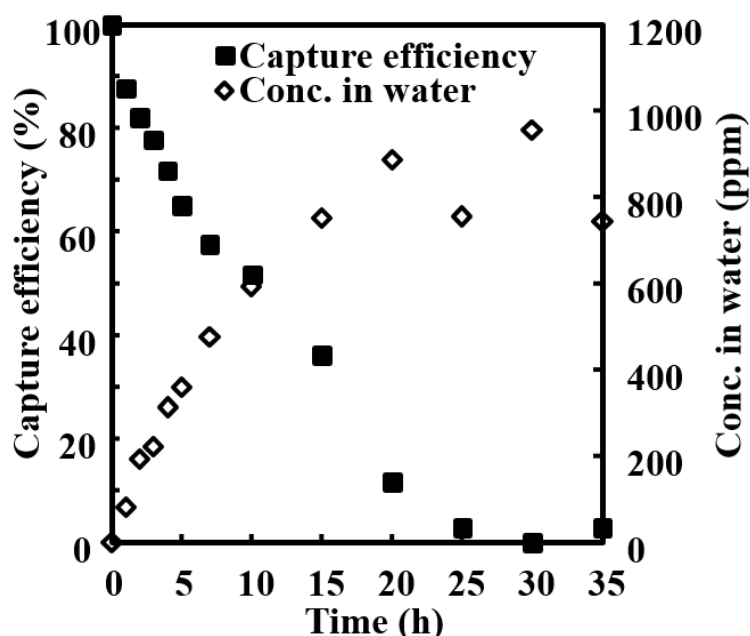


Fig. 5-8 Change in toluene capture efficiency and its concentration in water over time.

Toluene concentration: 10,000 ppm; water volume (without oil): 10 L; pump flow rate: 5.5 L/min, air flow rate: 0.2 L/min, and temperature: $10^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$.

5-3-5 油状物質の添加効果

5-3-5-1 水温による影響

油状物質添加の条件下において、水温の違いが捕捉効率に与える影響を調査した。温度 10、25、50 ± 3°C に保った反応器内に 400 mL の菜種油を添加し、約 10,000 ppm のトルエンガスを導入した。その結果を Fig. 5-9 に示す。

油状物質を添加していない水みのみの結果 (Fig. 5-7 参照) に比べて、温度が低いほど捕捉効率が高いという同様の結果に加え、顕著な捕捉効率の向上が確認された。10°C 条件においては実験が 12 時間経過しても、捕捉効率がほぼ 100% を維持していた。25°C と 50°C の条件においては 10°C の条件と比較すると、捕捉効率は時間とともに低下したが、25°C 条件においては、Fig. 5-7 の油を添加しない条件で 6 時間経過後の捕捉効率が 20% であったのに対し、菜種油を添加すると捕捉効率は 80% であった。

ここで、10 °C 条件での実験中の様子を Fig. 5-10 に示す。MB を用いた場合、水層とその上の油層との間の界面でエマルション層が形成されることが確認された。エマルション層の形成により、エマルション層では油の特性が大きく変化する。例えば、安定したエマルション層は 60–80% の水を含むため、元の量の 2 倍から 5 倍の物質質量が増加し、油の粘度が数 100 から約 100,000 mPa·s に変化する⁵¹⁾。また、エマルション自体の特長として、エマルション中に含まれる油を揮発させることなく保持できることや⁵¹⁾、気液交換を行う表面積が増加するため対象物質の吸収処理量が増加すること⁵²⁾、などが挙げられる。本研究においても、上述のようなエマルションの生成効果により、高効率捕捉を行うことができたと推察される。一方、気泡径が大きい場合や温度が高い場合 (25°C や 50°C) では、油状物質を水表面に添加してもエマルション層の形成は確認されなかったことから、これが捕捉効率を維持できなかった原因と考えられる。

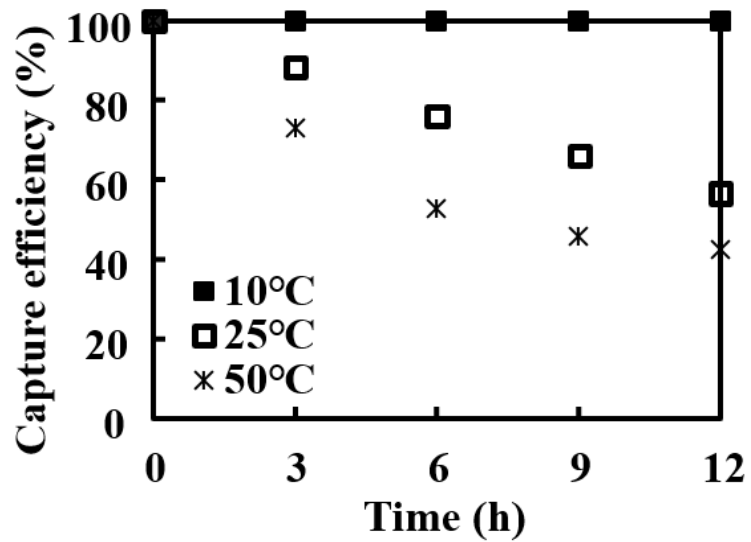


Fig. 5-9 Comparison of capture efficiencies for high-concentration toluene gas under low (10 °C), middle (25 °C), and high (50 °C) temperature conditions.

Toluene concentration: 10,000 ppm; water volume (with oil): 10 L; oil type: rapeseed oil; oil volume: 400 mL; pump flow rate: 5.5 L/min; air flow rate: 0.2 L/min; and temperature: 10 °C ± 3 °C.



Fig. 5-10 Formation of the Emulsion phase at the water-oil interface at 10 °C ± 3 °C.

5-3-5-2 粒子状物質の捕捉効率への影響

捕集媒体に水のみを用いた場合、または菜種油 400 mL を表面に添加した水を用いた場合について、炭素系ナノ粒子を MB 化導入した際の捕捉効率の経時変化を測定した。その結果を Fig. 5-11 に示す。導入した粒子状物質の濃度は $10^6/\text{cm}^3$ であり、ガス流量は 0.2 L/min で一定であった。また、捕集媒体の温度条件は $25 \pm 3^\circ\text{C}$ とした。

炭素系ナノ粒子に対して MB 化導入による捕捉実験を行った結果、水のみを用いた場合 (Fig. 5-5) と同様にほぼ 100% の捕捉効率が達成でき、捕集媒体に菜種油を添加したことによる影響は確認されなかった。

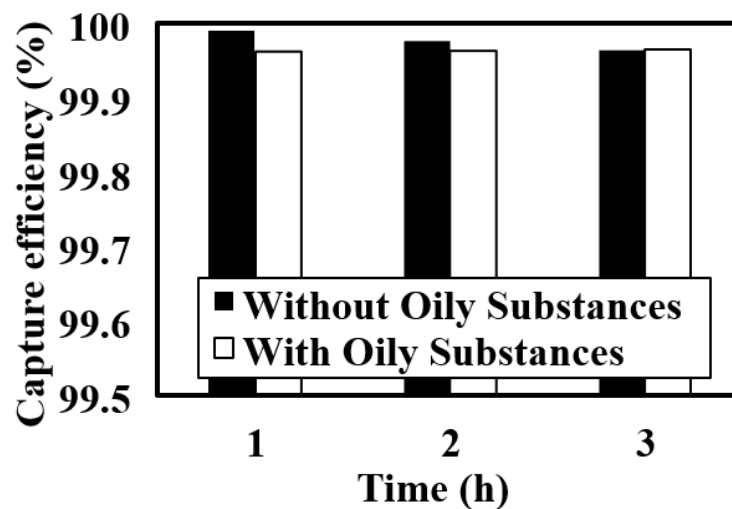


Fig. 5-11 Comparison of the capture efficiencies of ultrafine carbon particles trapped in water with or without rapeseed oil on the water surface.

Number concentration of ultrafine carbon particles: $10^6/\text{cm}^3$; liquid volume condition: 10 L (without oil) or 10 L (with 400 mL rapeseed oil); pump flow rate: 5.5 L/min; air flow rate: 0.2 L/min; and temperature: $25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$.

5-3-5-3 油状物質種の影響

水表面へ油状物質を添加することで、トルエンガスの捕捉が格段に向上することが示されたが、トルエンガスの捕捉効果は油状物質によって異なると推測される。そこで、選定した4つの油状物質（菜種油、鉱油、シリコンオイル、オレイン酸）をそれぞれ添加し、液中におけるトルエン濃度および捕捉効率を調査した。各油状物質の水表面への添加量は400 mLとし、約10,000 ppmのトルエンガスをMB化して導入した。その際のトルエンガスの捕捉効率および水中トルエン濃度の経時変化をFig. 5-12 (a), (b) にそれぞれ示す。ガス流量は0.2 L/minで一定とし、液温は10 ± 3°Cに保った。

96時間（4日間）経過後の捕捉効率は菜種油≧鉱油>シリコンオイル>オレイン酸（Fig. 5-12 (a)）、水中のトルエン濃度は菜種油>オレイン酸>シリコンオイル>鉱油（Fig. 5-12 (b)）の順となった。

菜種油とオレイン酸はエステル結合（-COO-）とカルボキシル基（-COOH）をそれぞれ持つため、構造中に極性の大きい部位が存在する。ここで、極性部位を持つ菜種油とオレイン酸は、水層とその上に添加した油層の間にエマルション層が形成されていることを目視にて確認できた。このエマルション層の形成により、MBが気液界面（油層表面）へ到達するまでに、水槽、エマルション層、油層を通過することとなり、液中における滞留時間が長くなり、トルエンガスが液中へ捕捉されやすくなったものと推察される。また、E. Dumant and H. Delmas（2003）は、水中油型エマルションが形成されるとトルエンガスとの接触効率が向上すると報告しており⁵³⁾、本研究において、菜種油の捕捉効率が高かったことは、水中油型エマルションの形成があったためと考えられる。一方、オレイン酸は実験中に黄色から茶色に変色した。これは、オレイン酸は純度が高いため、添加物を含む他の油よりも酸化されやすく、オレイン酸が劣化したものと推察でき、これが実験後半の急激な捕捉効率の低下をもたらしたと考えられる。MBの導入はコンプレッサーエアーを使用していたため、MB内部にはトルエンガスの他に窒素と酸素も含まれている。エマルションへのバブリングによる酸素供給は、酸素の物質移動速度を高めるとの報告があることから²¹⁾、本研究ではこの酸素がオレイン酸と結合し、オレイン酸を劣化させたものと考えられる。一方、菜種油も酸化されていると考えられるが、B. Ozturk and D. Yilmazは、新鮮油と廃食用油を用いてトルエンの吸収実験を行った結果、吸収率に大きな違いはないと報告しており⁵⁴⁾、本研究でも同様に菜種油にはある程度の抗酸化作用があったものと推察される。

鉱油とシリコンオイルはともに直鎖アルカンであり、トルエンを溶解しやすい構造を持つ油である。油中へのトルエン等のVOC吸収は油の粘度が低いほど吸収効率が高くなるとの報告がある⁵⁴⁾。鉱油とシリコンオイルの10°Cにおける粘度を比較すると、シリコンオイルの方が、粘度が低かった（鉱油:248 mm²/s (Table 5-1)、シリコンオイル:137.2 mm²/s⁵⁵⁾）。しかし、鉱油の方がシリコンオイルよりも高い捕捉効率を示した。これは、シリコンオイルの比重によるものと考えられる。液温10°Cにおけるシリコンオイルの比重は0.982であり⁵⁵⁾、水の比重は0.9998である⁵⁶⁾。MBを導入したことにより発生する容器内部の水流によって、比重の近いシリコンオイルと水との界面が乱された。そのため、水表面を覆っていたシリコンオイルの一部が失われ、MBがシリコンオイル中を通過せず、直接気液界面

に到達し、トルエンが気中へ放出され、捕捉効率が下がったと推察される。

菜種油と鉱油の捕捉効率について、菜種油は 48 時間経過後まで捕捉効率が約 100%を示していたことに対して、鉱油は 24 時間経過後より捕捉効率が 100%を維持できなかった。これは、粘度による影響であると考えられる。鉱油と菜種油の 10°Cにおける粘度を比較すると、菜種油の方が、粘度が低かった (Table 5-1 より、菜種油: 119mm²/s、鉱油:248 mm²/s)。そのため、菜種油中での VOC の拡散性が高くなり⁵⁴⁾、吸収効率が高くなり⁵⁴⁾、捕捉効率を高い状態で維持できたと考えられる。

菜種油と鉱油の 96 時間経過後の捕捉効率はほぼ同等であったが、水中のトルエン濃度は全く異なる傾向を示した。菜種油を添加した条件の水中トルエン濃度は 4000 ppm ほどであったのに対し、鉱油を添加した際の水中トルエン濃度は、油無添加時の水中トルエン濃度と同等の 500 ppm 程度 (トルエンの水中溶解度は 25°Cで 573ppm⁵⁰⁾) であった。水中でのトルエン濃度が高かったことについて、エステル結合 (-COO-) をもつ植物油は、極性があり、水分子と水素結合を形成する傾向があり⁵⁷⁾、水温 23°Cにおける溶解量は、鉱油より植物油の方が 20 倍高い⁵⁸⁾という報告がある。本研究において、菜種油を添加した条件では、水中へ菜種油が溶解し、そこへトルエンも捕捉され、水中でのトルエン濃度が増加したと考えられる。

鉱油に対するトルエン捕捉は、エマルション生成が見られなかったことから、油中への捕捉が主であることが示された。Suhartono ら (2012) は、バブルカラムまたは濡れ壁カラムを用いたトルエンガスの吸収実験を行い、植物油より潤滑油の方がトルエンの吸収能力は高いと報告⁵⁹⁾しており、本研究においても同様の傾向であった。

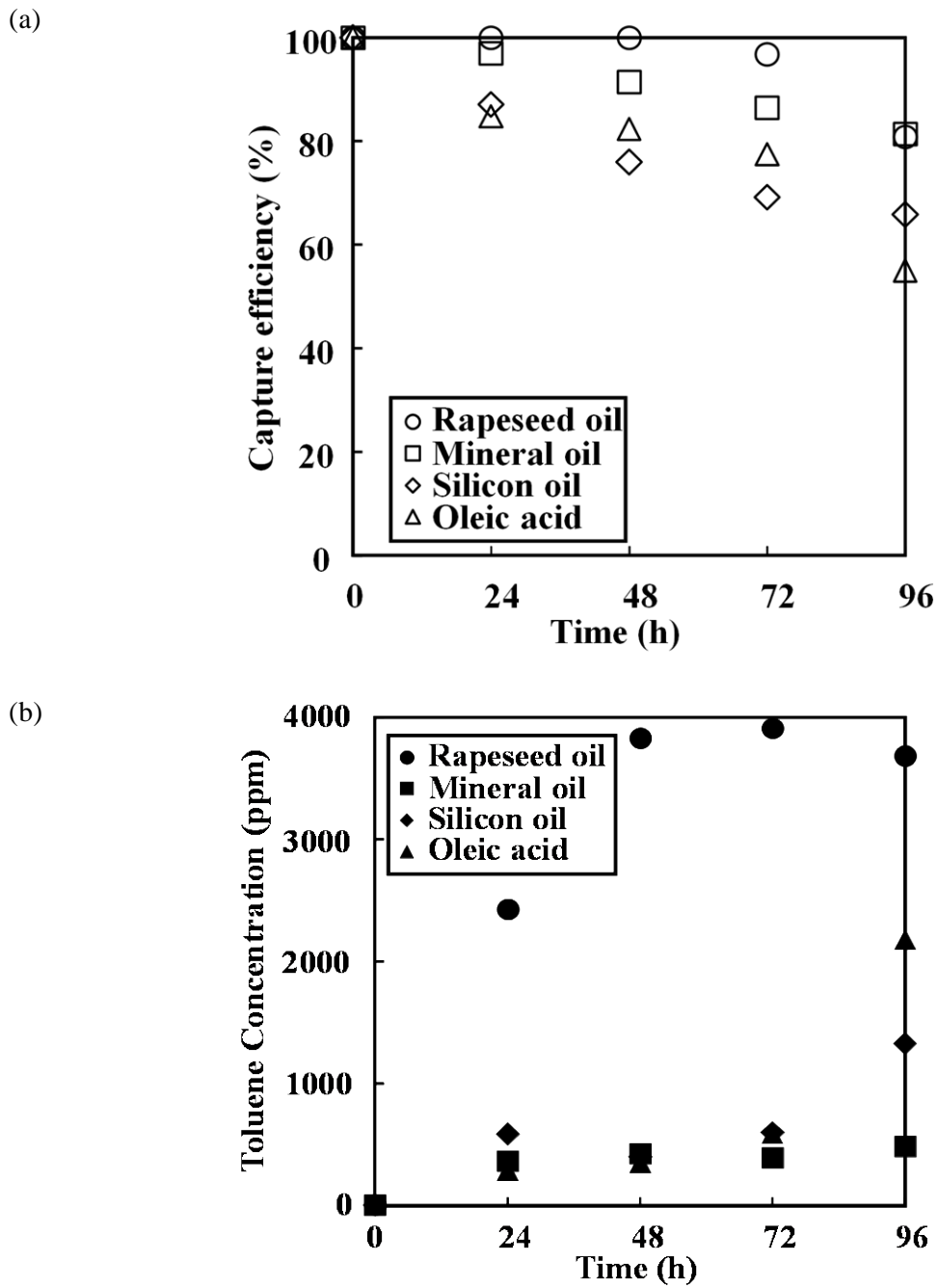


Fig. 5-12 Time dependences of (a) toluene capture efficiency and (b) toluene concentration in the water under the different oil conditions.

Toluene concentration: 10,000 ppm, Liquid volume: 10 L (with oil),

Oil type condition: Rapeseed oil, Mineral oil, Silicon oil, Oleic acid,

Oil volume: 400mL, Pump flow rate: 5.5 L/min, Air flow rate: 0.2 L/min, temperature: $10^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$

5-3-5-4 連続捕捉に与える影響

24日間の長期間捕捉実験を行い、捕捉効率の経時変化を調査するとともに、液相中でのトルエンの挙動について調査した。使用した油状物質は5-3-5-3節で捕捉効率が最も良かった菜種油と鉱油の2つを選択した。この2つの油は変圧器油やディーゼルエンジンといった異なる分野においても研究され、使用されている^{60),61)}。そこで、菜種油と鉱油を捕捉水表面にそれぞれ400 mL添加した条件において、約10,000 ppmのトルエンガスをMB化導入し、ガス流量は0.2 L/minで一定とし、液温は10 ± 3°Cに保った。前節同様、菜種油は水層とその上の油層の間にエマルション層が形成され、これは実験終了時まで形成されていた。一方、鉱油ではエマルション層の形成は確認されなかった。また、どちらの条件においても、時間経過とともに液中（水層、エマルション層、油層）を通過したMB同士が合一し、油層上部に泡沫が確認できた。4日経過後には油層上部全体が泡沫で覆われ、これは実験終了時まで覆われていた。液相中でのトルエンの挙動を調査するため、一定時間経過ごとに、水層、エマルション層（鉱油系潤滑油では確認できていないため、水油界面付近）、油層、泡沫層をそれぞれサンプリングした。捕捉効率およびトルエン濃度の経時変化をFig. 5-13, 5-14 (a), (b)にそれぞれ示す。なお、実験時の液面高さは、泡沫層が形成されたため、気液界面は徐々に高くなっていった。12日間経過後までに実験開始時より2~3cm程度上昇していたが、それ以降の24日間経過まではほとんど液面高さおよび泡沫層の高さに変化は見られなかった。

ここで、泡沫について、外観は静止しているように見えた。泡沫を形成している泡膜液は絶えず流下、排液、蒸発、破壊を伴うことが知られており^{62)~66)}、これらが絶えず起きながら、動的に非平衡状態であったと考えられる。経時変化における泡沫層高さには変化が見られなかったことから、泡沫層の形成と泡沫の破壊は平衡状態に保たれていたと推察される。

菜種油と鉱油ともに捕捉効率は時間経過に伴い減少したが、水中のトルエン濃度は全く異なった傾向を示した。捕捉開始24日後の菜種油を添加した際の水中トルエン濃度は15,000 ppmほどであったのに対し、鉱油を添加した際の水中トルエン濃度は1500 ppmであり、10倍ほど菜種油の方が高い結果を示した（Fig. 5-13）。これは、前節にて考察した通り、水へ溶解した菜種油によってトルエンが捕捉された影響によると考えられる。

24日経過後の液中トルエンのエリア値（濃度）は、菜種油は油 ≧ 泡沫 > 界面（Fig. 5-14 (a)）、鉱油は泡沫 ≧ 油 ≧ 界面（Fig. 5-14 (b)）の順となった。油層および泡沫層のトルエンのエリア値（濃度）を比較すると、どちらも鉱油が菜種油より高い値を示していた。菜種油を用いた場合には、水中と油中のトルエン濃度は実験開始から16日後には一定値となり、捕捉効率は時間経過に伴い減少し続けた。菜種油は前述した通り水へ溶解し、そこでトルエンを捕捉するが、水中トルエン濃度も一定値となっていることから、飽和に達していると考えられる。同様に、最も濃度の高かった油層部分のエリア値（濃度）も16日以降停滞傾向になっていることから、菜種油は油層も水層も飽和に達している可能性が示唆された。また、泡沫層とエマルション層はトルエン濃度が増加傾向にあるが、トルエンガスの捕捉効率は減少し続けていた（Fig. 5-13 参照）。この理由は次のように考えられる。泡沫層のトルエン濃度は油層と同等まで増加しており、ほぼ飽和に達しているものと推察される。こ

れにより、捕捉効率は低下する一方で、泡沫は生成と崩壊を繰り返していることから、崩壊時に捕捉していたトルエンガスを一定濃度、放出してしまっている可能性がある。一方、エマルション層はトルエン濃度が増加していてもその濃度は油層の値と比較すると一桁小さく、これは菜種油の量が少なかったため、捕捉効率への寄与は小さかったと考えられる。

一方、鉱油を用いた場合には、油層と泡沫層のトルエン濃度は 24 日経過後も上昇傾向にあり、捕捉効率は 16 日以降、ほぼ一定値（約 40%）をとる傾向を示した。鉱油では、液相中でエマルションを形成せず、水への溶解性も低いことからトルエンは油層に集中的に捕捉される。ここで、直鎖アルカンで非極性の特性を持つ鉱油は、同様に非極性物質であるトルエンに対する溶解量が、極性部位を持つ菜種油と比べて大きい。Fig. 5-14 (b) より、油層および泡沫層のトルエン濃度は 8 日目より直線状に上昇しているため、鉱油中のトルエン濃度はまだ飽和に達していないと考えられる。また、泡沫層の濃度も上昇し続けていた。泡沫の泡膜の安定性には、排液、変形、粘度、表面弾性、反発力などが寄与することが知られている⁶²⁾。排液、変形によって泡膜が薄膜化され、その後破壊するが、その破壊を遅らせるパラメーターの一つとして粘度が挙げられる⁶²⁾。10℃における鉱油系潤滑油の粘度は菜種油の 2 倍であるため泡膜が安定しており、破壊する前にトルエンが油層へ捕捉されたと考えられる。したがって、鉱油系潤滑油中のトルエンが飽和に達していないことと、鉱油系潤滑油の粘度が高く、油層での上昇速度が遅い（式 (5-2) より）ことで、泡沫の破壊を遅らせることができているために、油層および泡沫層でのトルエンの捕捉が続き、捕捉効率が一定値を維持できたと考えられる。

また、トルエンを捕捉した油について、回収し再生することが可能である。既往の研究では、加熱蒸留³⁰⁾や吸着材の加熱／蒸気によるストリッピング²²⁾が知られている。B. Ozturk and D. Yilmaz は、高温または真空下でストリッピングによって吸収液から VOC の脱着を報告している⁵⁴⁾。また、R. Hariz らはトルエンを吸収させた油を熱再生し、再利用した際の再生効率を報告している²⁴⁾。彼らによると、熱再生した油は新鮮油を使用した時と同じ再生効率であったと報告している。従って、本研究にてトルエンを捕捉した油も同様の手法により再生し、再利用することは可能であると考えられる。

ここで、菜種油は鉱油より少し安価であるが、どちらも入手は容易である。菜種油は Fig. 5-12 の結果より 72 時間程度までは非常に高い捕捉率を維持していたことから、3 日間程度の短期間であれば、菜種油を使用するほうが効率は良い。また、どちらもトルエンガスの供給と同時に酸素を供給していたが、酸素による劣化の影響は見られなかった。24 日経過後の油中濃度分析の結果より、鉱油の結果が良かったことから、長期間のトルエンガス捕捉は鉱油を用いることが良いと考えられる。

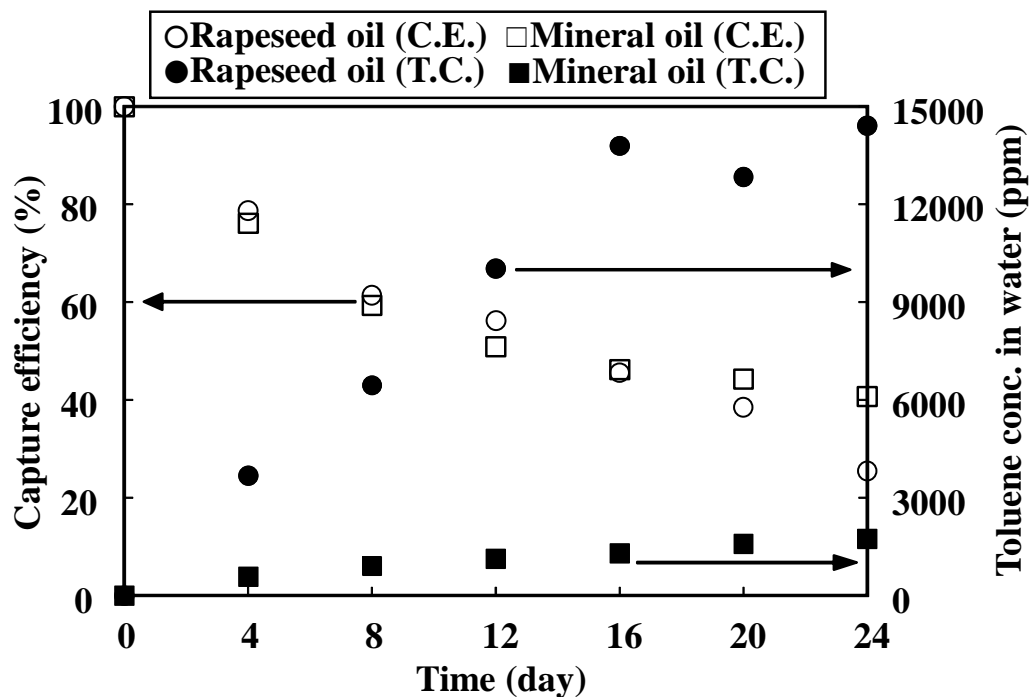


Fig. 5-13. Change in toluene capture efficiency (C.E.) and toluene concentration (T.C.) in the trapping water over time, using different oil types.

T.C.: 10,000 ppm; liquid volume (with oil): 10 L; oil type: rapeseed oil or mineral oil; oil volume: 400 mL; pump flow rate: 5.5 L/min; air flow rate: 0.2 L/min; and temperature: $10\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

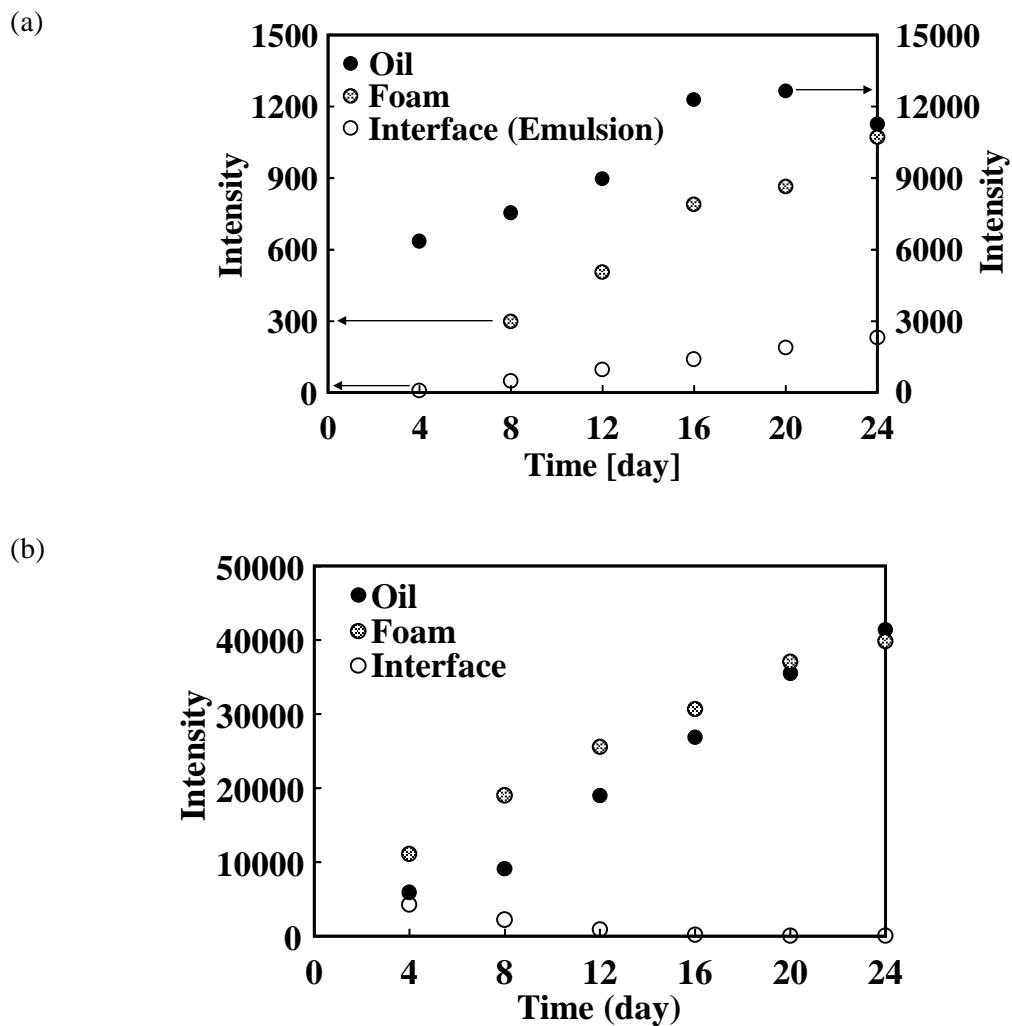


Fig. 5-14. Toluene intensities in the foam, oil layer, and interface using (a) rapeseed oil and (b) mineral oil.

Toluene concentration: 10,000 ppm; liquid volume (with oil): 10 L; oil type: rapeseed oil or mineral oil; oil volume: 400 mL; pump flow rate: 5.5 L/min; air flow rate: 0.2 L/min; and temperature: $10\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5-4 第5章まとめ

本研究では、ガス状汚染物質と粒子状物質を水中へマイクロバブル形式によって投入し、基礎的検討を行った。さらに、様々な油状物質（菜種油、鉱油、シリコンオイル、オレイン酸）を水表面に添加し、汚染物質と粒子状物質の捕捉効率を調査した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 疎水性物質であるトルエンガスに対する水中捕捉に対して、**MB** 化導入することにより高い捕捉効率を達成した。さらに、水表面に油状物質を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することに成功した。
- (2) 炭素系ナノ粒子を **MB** 化して水中に導入することによって、従来水中捕捉は難しいとされてきたナノサイズの粒子をほぼ 100% 水中捕捉できることが確認できた。また、水表面に油状物質を添加しても捕捉効率は変わらずほぼ 100% であった。
- (3) 油状物質の添加量は少量（水に対して体積分率が 4%）でも、高効率捕捉を維持できることが確認できた。
- (4) 添加する油種（菜種油、鉱油系潤滑油、シリコン系潤滑油、オレイン酸）により捕捉効率や液相への溶解傾向が異なることが確認され、特に、菜種油と鉱油系潤滑油捕捉効率が良かった。ただし、菜種油と鉱油系潤滑油では、捕捉のメカニズムが異なっていると考えられた。
- (5) 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、**MB** が油層上部の気相へ到達するまでの滞留時間が長くなり、トルエンを捕捉した。また、菜種油の構造上、水分子と結合して水素結合を作ることから、水層へ一部菜種油が溶解し、その油にトルエンが捕捉されることによって、水中のトルエン濃度が高くなっていた。ただし、長期間実験では油層のトルエン捕捉量が飽和に達していた。
- (6) 鉱油系潤滑油ではエマルションの形成は見られず、トルエンは油層および泡沫層にて捕捉された。鉱油系潤滑油はトルエンと同じ非極性の特性をもつため、長期間実験（24 日間）を行っても、一定の捕捉効率（40%以上）を維持できていた。また、実験時の粘度が高かったため、油層での上昇速度が遅く、泡沫の破壊を遅らせることができているため、トルエンの捕捉効率が一定値を維持できたと考えられる。

これより本手法は、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、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期待される。

なお、実用化について考慮すると、**MB** はガス流量が少ないことが課題である。一般的な **VOC** を処理する方法のひとつに、熱酸化が挙げられる。工場などから排出される **VOC** 濃度が低濃度であったり、**VOC** の濃度が時間によって変動したりする場合、熱酸化装置は補助燃料の投入が必要となり、イニシャルコスト、ランニングコストともに莫大となる。そのため、熱酸化の前処理装置として、燃焼が連続的に起きるよう **VOC** を高濃度で安定して導入できるような濃縮装置の設置が一般的である。濃縮装置は、吸着材の入った回転ロー

ターを回転させ、VOC を吸着させるゾーンと、加熱により VOC を脱着させるゾーンから構成されている。この濃縮装置では、例えば濃縮脱着後の VOC 濃度を吸着前の 5 倍にすると、脱着後の風量は吸着風量の 1/5 となる。Yamauchi ら (2007) は、プロセス (吸着) と再生 (脱着) の風量比は 5-15 倍と報告している⁶⁷⁾。近年、気泡崩壊型 MB 発生ノズルにはガスの高流量化に対応した製品もあることから、濃縮装置通過後の低風量高濃度 VOC 条件において本研究の MB 技術は、実用化の可能性があると考えられる。

5-5 第 5 章参考文献

- 1) Kocbach, A., Li, Y., Yttri, K. E., Cassee, F. R., Schwarze, P. E., Namork, E., (2006). Physicochemical characterisation of combustion particles from vehicle exhaust and residential wood smoke. *Part. Fibre. Toxicol.*, 3 (1).
- 2) Ritchie, G. D., Still, K. R., Alexander, W. K., Nordholm, A. F., Wilson, C. L., Rossi J. 3rd, Mattie, D. R. (2001). A review of the neurotoxicity risk of selected hydrocarbon fuels. *J. Toxicol. Environ. Health B, Crit. Rev.*, 4 (3), 223–312.
- 3) Naeher, L.P., Brauer, M., Lipsett, M., Zelikoff, J.T., Simpson, C.D., Koenig, J.Q., Smith, K.R. (2007). Woodsmoke health effects: a review. *Inhal. Toxicol.*, 19 (1), 67–106.
- 4) Loomis, D., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Baan, R., Mattock, H., Straif, K. (2013). The carcinogenicity of outdoor air pollution. *Lancet Oncol.*, 14 (13), 1262–1263.
- 5) Azimi, P., Zhao, D., Pouzet, C., Crain, N. E., Stephens, B. (2016). Emissions of Ultrafine Particles and Volatile Organic Compounds from Commercially Available Desktop Three-Dimensional Printers with Multiple Filaments. *Environ. Sci. Technol.*, 50 (3), 1260–1268.
- 6) Koppmann, R., (2007). Ed. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere.*; Blackwell Publishing Ltd., Oxford.
- 7) Khan, F. I., Ghoshal A. Kr. (2000). Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *J. Loss Prevent. Proc.*, 13 (6), 527–545.
- 8) Yoa, S. J., Cho, Y. S., Kim, J. H. (2005). Photocatalytic Degradation of Toluene with Ozone Addition, *Korean J. Chem. Eng.*, 22 (3), 565–572.
- 9) Parker, W. J. (1997). A multi-parameter sensitivity analysis of a model describing the fate of volatile organic compounds in trickling filters. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 47 (8), 871–880.
- 10) Cadavid-Rodriguez, M.C., Charvet, A., Bemer, D., Thomas, D. (2014). Optimization of bubble column performance for nanoparticle collection. *J. Hazard. Mater.*, 271 (30), 24–32.
- 11) Berenjian, A., Chan, N., Malmiri, H. J. (2012). Volatile organic compounds removal methods: a review. *Am. J. Biochem. Biotechnol.*, 8 (4), 220–229.
- 12) Wang, L. K., Taricska, J. R., Hung, Y.-T., Eldridge, J. E., Li, K. H. (2004). *Handbook of Environmental Engineering, Volume 1: Air Pollution Control Engineering*, Capture 5 Wet and Dry Scrubbing, Humana Press Inc., New Jersey, 197–227.
- 13) Lee, B. K., Mohan, B. R., Byeon, S. H., Lim, K. S., Hong, E. P. (2013). Evaluating the

- performance of a turbulent wet scrubber for scrubbing particulate matter. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 63 (5), 499–506.
- 14) Kamal, M. S., Razzak, S. A., Hossain, M. M. (2016). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)-A review. *Atmos. Environ.*, 140, 117–134.
 - 15) Keshavarz, P., Bozorgi, Y., Fathikalajahi, J., Taheri, M. (2008). Prediction of the spray scrubbers' performance in the gaseous and particulate scrubbing processes. *Chem. Eng. J.*, 140 (1–3), 22–31.
 - 16) Phuphuakrat, T., Namioka, T., Yoshikawa, K. (2011). Absorptive removal of biomass tar using water and oily materials. *Bioresour. Technol.*, 102 (2), 543–549.
 - 17) Yamashita, F., Saito, G., Shimada, T. (2009). Removal of VOC from waste gas by an oil scrubber. *Chem. Eng. Trans.*, 17, 409–414.
 - 18) Guillerm, M., Couvert, A., Amrane, A., Norrant, E., Lesage, N., Dumont, É. (2016). Absorption of toluene in silicone oil: Effect of the solvent viscosity on hydrodynamics and mass transfer. *Chem. Eng. Res. Des.*, 109, 32–40.
 - 19) Suhartono, Susanto, H., Sasongko, D., Trianto, A. (2011). Characteristic of Gas-Liquid Contactor for Absorption of Toluene Using Oils. *Int. Sem. Chem. Eng. Soehadi Reksowardojo*.
 - 20) Unyaphan, S., Tarnpradab, T., Takahashi, F., Yoshikawa, K. (2017). Improvement of tar removal performance of oil scrubber by producing syngas microbubbles. *Appl. Energy*, 205, 802–812.
 - 21) Dumont, E., Andrès, Y., Cloirec, P. Le. (2006). Mass transfer coefficients of styrene and oxygen into silicone oil emulsions in a bubble reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 61 (17), 5612–5619.
 - 22) Tatin, R., Moura, L., Dietrich, N., Baig, S., Hébrard, G. (2015). Physical absorption of volatile organic compounds by spraying emulsion in a spray tower: Experiments and modelling. *Chem. Eng. Res. Des.*, 104, 409–415
 - 23) Peeva, L., Ben-zvi Yona, S., Merchuk, J.C. (2001). Mass transfer coefficients of decane to emulsions in a bubble column reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 56 (17), 5201–5206.
 - 24) Hariz, R., del Rio Sanz, J. I., Mercier, C., Valentin, R., Dietrich, N., Mouloungui, Z., Hébrard, G. (2017). Absorption of toluene by vegetable oil–water emulsion in scrubbing tower: Experiments and modeling. *Chem. Eng. Sci.*, 157, 264–271.
 - 25) Dumont, E., Andrès, Y. (2012). Styrene absorption in water/silicone oil mixtures. *Chem. Eng. J.*, 200–202, 81–90.
 - 26) Guillerm, M., Couvert, A., Amrane, A., Norrant, E., Breton, A., Dumont, É. (2017). Toluene degradation by a water/silicone oil mixture for the design of two phase partitioning bioreactors. *Chinese J. Chem. Eng.*, 25 (10), 1512–1518.
 - 27) Lalanne, F., Malhautier, L., Roux, J. C., Fanlo, J. L. (2008). Absorption of a mixture of volatile organic compounds (VOCs) in aqueous solutions of soluble cutting oil. *Bioresour. Technol.*, 99 (6), 1699–1707.
 - 28) Xiao, X., Yan, B., Fu, J., Xiao, X. (2015). Absorption of gaseous toluene in aqueous solutions of some kinds of fluorocarbon surfactant. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 65 (1), 90–98.

- 29) Park, B., Hwang, G., Haam, S., Lee, C., Ahn, Ik-S., Lee, K. (2008). Absorption of a volatile organic compound by a jet loop reactor with circulation of a surfactant solution: Performance evaluation. *J. Hazard. Mater.*, 153 (1–3), 735–741.
- 30) Vuong, M.-D., Couvert, A., Couriol, C., Amrane, A., Cloirec, P. Le, Renner, C. (2009). Determination of the Henry's constant and the mass transfer rate of VOCs in solvents. *Chem. Eng. J.*, 150 (2–3), 426–430.
- 31) Heymes, F., Manno-Demoustier, P., Charbit, F., Fanlo, J. L., Moulin, P. (2006). A new efficient absorption liquid to treat exhaust air loaded with toluene. *Chem. Eng. J.*, 115 (3), 225–231.
- 32) Mussatti D., Hemmer, P. (2002). EPA Air Pollution Control Cost Manual. (Sixth Edition), Section 6, Chapter 2, EPA/452/B-02-001.
- 33) Khuntia, S., Majumder, S. K., Ghosh, P. (2012). Microbubble-aided water and wastewater purification: a review. *Rev. Chem. Eng.*, 28 (4–6), 191–221.
- 34) Agarwal, A., Ng, W. J., Liu, Y. (2011). Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment. *Chemosphere*, 84 (9), 1175–1180.
- 35) Shangguan, Y., Yu, S., Gong, C., Wang, Y., Yang, W., Hou, L. (2018). A Review of Microbubble and its Applications in Ozonation. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 128 (1), 012149.
- 36) Matsuki, N., Ishikawa, T., Ichiba, S., Shiba, N., Ujike, Y., Yamaguchi, T. (2014). Oxygen supersaturated fluid using fine micro/nanobubbles. *Int. J. Nanomedicine.*, 9, 4495–4505.
- 37) Chu, L. B., Xing, X. H., Yu, A. F., Zhou, Y. N., Sun, X. L., Jurcik, B. (2007). Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles. *Chemosphere*, 68 (10), 1854–1860.
- 38) Chu, L. B., Xing, X. H., Yu, A. F., Sun, X. L., Jurcik, B. (2008). Enhanced treatment of practical textile wastewater by microbubble ozonation. *Process Saf. Environ. Prot.*, 86 (5), 389–393.
- 39) Zheng, T., Zhang, T., Wang, Q., Tian, Y., Shi, Z., Smale, N., Xu, B. (2015). Advanced treatment of acrylic fiber manufacturing wastewater with a combined microbubbleozonation/ultraviolet irradiation process. *RSC Adv.*, 5 (95), 77601–77609.
- 40) Chu, L. B., Yan, S. T., Xing, X. H., Yu, A. F., Sun, X. L., Jurcik, B. (2008). Enhanced sludge solubilization by microbubble ozonation. *Chemosphere*, 72 (2), 205–212.
- 41) Tasaki, T., Wada, T., Baba, Y., Kukizaki, M. (2009). Degradation of Surfactants by an Integrated Nanobubbles/VUV Irradiation Technique. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (9), 4237–4244.
- 42) Nishiyama, T., Matsuura, K., Sato, E., Kometani, N., Horibe, H. (2017). Degradation of Hydrophilic Polymers in Aqueous Solution by Using Ozone Microbubble. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 30 (3), 285–289.
- 43) Pérez-Garibay, R., Martínez-Ramos, E., Rubio, J. (2012). Gas dispersion measurements in microbubble flotation systems. *Minerals Engineering.*, 26, 34–40.
- 44) Kim, K. H., Sekiguchi, K., Kudo, S., Sakamoto, K. (2011). Characteristics of atmospheric elemental carbon (char and soot) in ultrafine and fine particles in a roadside environment, Japan,

- Aerosol Air Qual. Res.*, 11 (1), 1–12.
- 45) Thuy, N. T. T., Dung, N. T., Sekiguchi, K., Thuy, L. B., Hien, N. T. T., Yamaguchi, R. (2018). Mass concentrations and carbonaceous compositions of PM_{0.1}, PM_{2.5} and PM₁₀ at urban locations in Hanoi, Vietnam, *Aerosol Air Qual. Res.*, 18 (7), 1591–1605.
 - 46) Sadatomi, M., Kawahara, A., Kano, K., Ohtomo, A. (2005). Performance of a new micro-bubble generator with a spherical body in a flowing water tube. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 29 (5), 615–623.
 - 47) Maeda, Y., Hosokawa, S., Baba, Y., Tomiyama, A., Ito, Y. (2015). Generation mechanism of micro-bubbles in a pressurized dissolution method. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 60, 201–207
 - 48) Xu, Q., Nakajima, M., Ichikawa, S., Nakamura, N., Shiina, T. (2008). A comparative study of microbubble generation by mechanical agitation and sonication. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 9 (4), 489–494.
 - 49) Takahashi, M. (2005). ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface, *J. Phys. Chem. B*, 109 (46), 21858–21864.
 - 50) Polak, J., Lu, B. C. Y. (1973). Mutual Solubilities of Hydrocarbons and Water at 0 and 25°C. *Can. J. Chem.*, 51 (24), 4024–4030.
 - 51) Fingas, M., Fieldhouse, B. (2003). Studies of the formation process of water-in-oil emulsions. *Mar. Pollut. Bull.*, 47 (9–12), 369–396.
 - 52) Dumont, E., Darracq, G., Couvert, A., Couriol, C., Amrane, A., Thomas, D., Andres, Y., Cloirec, P. Le. (2011). VOC absorption in a countercurrent packed-bed column using water/silicone oil mixtures: influence of silicone oil volume fraction, *Chem. Eng. J.*, 168 (1), 241–248.
 - 53) Dumont, E., Delmas, H. (2003). Mass transfer enhancement of gas absorption in oil-in-water systems: a review. *Chem. Eng. Process.*, 42 (6), 419–438.
 - 54) Ozturk B., Yilmaz, D. (2006). Absorptive removal of volatile organic compounds from flue gas streams. *Process Saf. Environ. Protect.*, 84 (5), 391–398.
 - 55) Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. Website; KF-96 性能試験結果
<https://www.silicone.jp/catalog/index.shtml>
 Accessed date: 12 February 2020.
 - 56) vaxa software Website
http://www.vaxasoftware.com/doc_eduen/qui/denh2o.pdf
 Accessed date: 24 January 2020.
 - 57) Martins, M.A.G. (2010). Vegetable oils, an alternative to mineral oil for power transformers-experimental study of paper aging in vegetable oil versus mineral oil. *IEEE Electr. Insul. Mag.*, 26 (6), 7–13.
 - 58) Gomna, A., N'Tsoukpoe, K. E., Pierrès, N. Le, Coulibaly, Y. (2019). Review of vegetable oils behaviour at high temperature for solar plants: Stability, properties and current applications. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 200, 109956
 - 59) Suhartono, S., Susanto, H., Kokugan, T. (2012). Determination of Absorption Capacity and

- Mass Transfer Coefficient of Several Oils as Solvents for Biomass Gasification Cleaning System. *J. Chem. Chem. Eng.*, 6 (4), 327–335.
- 60) Rafiq, M., Lv, Y. Z., Zhou, Y., Ma, K. B., Wang, W., Li, C. R., Wang, Q. (2015). Use of vegetable oils as transformer oils – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 308–324.
- 61) Esteban, B., Riba, J.-R., Baquero, G., Rius, A., Puig, R. (2012). Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*, 42, 164–171.
- 62) Schram, L. L., Wassmuth, F. (1994). *Foams: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. American Chemical Society. Chapter 1, 3–45, Adv. Chem. 242.
- 63) 佐々木恒孝、泡立ちと泡消しに関する基礎的諸問題、油化学, 42 (10), 712–718. (1993).
- 64) Simjooa, M., Rezaei, T., Andrianov, A., Zithaba, P.L.J. (2013). Foam stability in the presence of oil: Effect of surfactant concentration and oil type. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 438, 148–158.
- 65) 青木健二、泡の安定化と消泡機構に関する考察、塗料の研究, 156, 26–31. (2014).
- 66) Osei-Bonsua, K., Shokria, N., Grassiab P. (2015). Foam stability in the presence and absence of hydrocarbons: From bubble- to bulk-scale. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 481, 514–526.
- 67) Yamauchi, H., Kodama, A., Hirose, T., Okano, H., Yamada, K. (2007). Performance of VOC Abatement by Thermal Swing Honeycomb Rotor Adsorbers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (12), 4316–4322.

第 6 章 総括

6-1 本研究のまとめ

本研究は、工場などからの排気中に含まれる VOCs について、主に人体への健康影響について、個別の成分ごとに調査を行い、その危険性を指摘するとともに、VOCs の濃度や物性ごとに一般的な除去装置の特長についてまとめた。

そして、今後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した。得られた知見は以下の通りである。

1 低濃度非水溶性の VOC 対策としてトルエンを汚染物質に選択し、不織布 ODC と O₃ を用いて、除去装置を構築し実験を行った。トルエンの分解率、分解生成物の完全な無機化、相対湿度 (RH) および UV₂₅₄ 照射の影響に焦点を当てて調査した。この研究の結果は、

- (1) O₃ は、ハニカム型 ODC の入口付近でのみ迅速に分解された。これらの結果に基づいて、薄く柔軟な不織布 ODC を開発した。
- (2) O₃ 除去に必要な ODC の量は容易に決定することができ、O₃ 濃度が低い場合でもトルエンを分解して OZCO によって CO₂ まで無機化する。
- (3) ODC 表面の水分子が O₃ やトルエンの吸着を妨げるため、トルエンの除去率が低下した。
- (4) ODC 表面の湿潤条件下での UV₂₅₄ 照射は、OH ラジカル反応を増加させることによってトルエンの除去および無機化率を増加させた。

これらの結果に基づいて、OZCO による VOC ガス分解のための不織布 ODC の最も有効な使用は、乾燥状態または湿潤状態において ODC 表面上で完全分解できる低濃度の O₃ と UV 照射を組み合わせることであった。この方法は、不織布構造により VOC ガスを除去できる空気浄化技術として有望である。

2 低濃度水溶性の VOC 対策としてイソプロピルアルコール (IPA) を汚染物質に選択し、O₃MB、光触媒担持不織布を用いて、除去装置を構築し実験を行った。低濃度水溶性 VOC は水スクラバーより処理水側へ溶解させた後を想定し、IPA の分解率、分解生成物であるアセトン無機化について調査を行った。この研究の結果は、

- (1) プリーツ型 TiO₂ 担持不織布と嵩高 TiO₂ 担持不織布を新しく開発した。形状の違いによる光触媒反応によって IPA 除去率が向上するか確認 (実験 1) を行い、嵩高 TiO₂ 担持不織布を用いることによって除去率が高くなることが確認できた。さらに、嵩高 TiO₂ 担持不織布によって、IPA とアセトンの両方が分解され、完全な分解の可能性が示唆された。
- (2) 処理水量を大幅に増やした実験 (実験 2) では、処理水の量に対して反応器の数が

少なかったため光触媒の量が少なく、分解速度は十分ではなかった。無機化作用を促進するためには、反応器の数を増やすことで、光触媒反応の効率を上げることが可能になる。

- (3) 実験 2 では、 O_3MB の形成によって O_3 がタンク全体に供給され、IPA 分解に強い影響を与えた。IPA 分解の反応速度定数は、光触媒反応のみで実験した時の約 14 倍であり、IPA 分解の促進が確認された。しかし、IPA 分解後のアセトンについて、その分解は観察されなかった。
- (4) 実験 2 で実験したすべての条件の中で、最も良い IPA 分解は $O_3 MB$ 、 UV_{254} 、および嵩高不織布の光触媒を組み合わせることによって得られた。これは、IPA が O_3MB と光触媒反応によって形成された OH ラジカルにより、タンク内および反応器内で分解され、IPA 分解後に生成されたアセトンは、同じく OH ラジカルによって分解される。OH ラジカルは光触媒を有する反応器内で生成されるため、 TiO_2 担持不織布によってアセトンの無機化と IPA の分解および無機化は、反応器の数を増やすことで反応部位の触媒量をさらに増やすことができれば、より迅速に進行できる。

3 上記の研究結果に H_2O_2 を添加して、IPA の完全分解をさらに調査した。この研究結果は、

- (1) さまざまな O_3 濃度（液中オゾン濃度が 2ppm、62ppm）で実施した分解実験の結果から、特定の条件下で O_3 が OH ラジカルのスカベンジャーとして機能することが確認された。実際、IPA の分解速度は、低濃度 O_3MB と比較して高濃度 O_3MB 条件ではほとんど変わらなかった。
- (2) H_2O_2 を反応器に添加した場合、IPA の分解速度は、高 O_3MB のみの条件と比較して約 10 倍向上した。さらに、ペロキソン反応の最適な R_M 値が 0.5~1.5 と報告されている^りことから、この条件に TiO_2 担持不織布を組み合わせ、 H_2O_2 / 高 O_3MB / UV / TiO_2 -TP 条件として実験した。IPA 分解速度定数は、 R_M が 1.37 として使用されたときに最も高い結果を示した。さらに、高 $O_3 MB$ のみの条件と比較して、 TiO_2 担持不織布を組み合わせた条件では、IPA 分解速度が約 5.2 倍改善された。
- (3) TiO_2 担持不織布の素材をポリオレフィンの代わりに PET 素材の不織布に変更して使用した場合、2 時間後に IPA の完全分解が観察され、20 時間後にアセトンが完全に分解された。TOC 濃度は、時間とともに減少する顕著な傾向も示した。この実験結果は、すべての条件の中で最良の結果であった。ポリオレフィン素材を使用した場合、TOC 濃度の低下はほとんど確認されず、ポリオレフィン素材から有機成分が溶出する可能性が確認された。この結果は、適切な不織布素材を選択することの重要性と、 TiO_2 担持不織布を使用する場合の TOC 分解速度を過小評価する可能性を示唆している。

したがって、本技術は水スクラバーにて回収された処理水（低濃度水溶性 VOC）の再生技術として、または産業排水浄化技術に役立つ技術として期待できる。

4 最後に、高濃度 VOC 対策として、トルエンを汚染物質に選択し、ガス状汚染物質と粒

子状物質を水中へマイクロバブリングによって投入し、液中捕捉について調査するために基礎的検討を行った。そこで、様々な油状物質（菜種油、鈹油、シリコンオイル、オレイン酸）を水表面に添加し、汚染物質と粒子状物質の捕捉効率を調査した。この研究結果は、

- (1) 油状物質を水層の上に少量添加（水に対して体積分率が 4%）することによって、従来難しいと考えられてきた液中におけるトルエンの高効率捕捉を維持できることが確認できた。また、ナノサイズの粒子もほぼ 100%液中捕捉できることが確認できた。
- (2) 添加する油種（菜種油、鈹油、シリコンオイル、オレイン酸）により捕捉効率や液相への溶解傾向が異なることが確認された。特に、菜種油と鈹油を用いた際、捕捉効率が良かったが、菜種油と鈹油では、捕捉のメカニズムが異なっていると考えられた。
- (3) 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、MB が油層上部の気相へ到達するまでの滞留時間を長くすることにより、トルエンを捕捉した。また、菜種油の構造上、水分子と結合して水素結合を作ることから、水層へ一部菜種油が溶解し、その油にトルエンが捕捉されることによって、水中のトルエン濃度が高くなっていった。ただし、長期間実験（24 日間）では菜種油層のトルエン捕捉量が飽和に達していた。
- (4) 鈹油ではエマルションの形成は見られず、トルエンは油層およびその上部に形成された泡沫層にて捕捉された。鈹油はトルエンと同じ非極性の特性をもつため、長期間実験（24 日間）を行っても、一定の捕捉効率（40%以上）を維持できていた。また、実験時の粘度が高い影響により、油層での上昇速度が遅くなり、泡沫の破壊を遅らせることができていたため、トルエンの捕捉効率が一定値を維持できたと考えられる。

これより本手法は、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。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期待される。

以上の結果をまとめると、本研究において単成分 VOC ガスの処理を行う場合、それぞれの物性と濃度によって、有効な手段を使い分けることが望ましいと考えられる。低濃度非水溶性 VOC では、不織布 ODC と低濃度 O₃ と UV 照射を組み合わせた分解手法、低濃度水溶性 VOC では、水スクラバーなどへ吸収後、吸収液を H₂O₂ と O₃MB を最適な R_M比で使用し、UV 照射と PET 素材に担持させた TiO₂ を組み合わせる分解手法、高濃度 VOC では、分解よりも捕捉回収を基本とし、前処理装置として濃縮装置を通過後の空気を MB 化し、水表面に少量の油状物質を添加した液相へ導入するなどである。これら手法により、VOC ガスの高効率かつ低エネルギーな分解、無機化手法、長期間の連続捕捉手法が確立できるものと考えられる。

6-2 今後の展望

近年、従来行われてきた VOC 処理について、様々な意見が出ている。吸着材である活性炭を使用した VOC 処理においては、販売メーカーが取り扱いの中止²⁾や、VOC を活性炭に吸着させておりその後、二次処理が必要になるため本来の処理ではないといった意見がある³⁾。また燃焼法による VOC 処理は処理後の空気が非常に高温（排熱の熱交換処理後であっても 120℃以上）となっており、エネルギー利用の観点から厳しい意見も聞かれる⁴⁾。

本研究では、濃度や物性ごとに空気浄化手法を提案し、実験室規模で効率評価を行った。本研究の特徴を生かしながらそれぞれの手法について以下のような検討が必要であると考ええる。

低濃度非水溶性の VOC 対策について、一般的な吸着材と比較して、長寿命化の調査および、オゾン濃度に関する検討が必要である。特にオゾンは人体への影響も指摘されているため、排オゾン濃度に関する検討は重要であると考えられる。

低濃度水溶性 VOC 対策について、処理時間がまだ長い。そのため、さらなる処理時間の短縮が求められる。不織布の素材を PET にすることによって IPA が 2 時間で完全分解できることが確認できているが、IPA 分解後に生成する最初の間生成物であるアセトンについての分解速度はまだ十分とはいえない。そのため、反応器形状の工夫が必要であると考えられる。

高濃度 VOC について、MB はガス流量が少ないことが課題である。一般的な VOC を処理する方法のひとつに、熱酸化が挙げられる。工場などから排出される VOC は想定より低濃度であったり、VOC 濃度が時間によって変動したりする場合、熱酸化装置は補助燃料の投入が必要となり、イニシャルコスト、ランニングコストともに莫大となる。そのため、熱酸化装置の前処理方法として濃縮装置の設置が一般的である。濃縮装置は、吸着材の入った回転ローターを回転させ、VOC を吸着させるゾーンと、加熱により VOC を脱着させるゾーンから構成されている。このため、例えば濃縮脱着後の VOC 濃度を吸着前の 5 倍にすると、脱着後の風量は吸着風量の 1/5 となる。Yamauchi ら (2007) は、プロセス（吸着）と再生（脱着）の風量比は 5-15 倍と報告している⁵⁾。近年、気泡崩壊型 MB 発生ノズルにはガスの高流量化に対応した製品もあることから、濃縮装置通過後の低風量高濃度 VOC について本手法であれば、実用化の可能性があると考えられる。また、本装置では、油中に捕捉した VOC の液化回収に関する調査は行っていない。過去の文献では油中の VOC を回収する方法は提案されている。そのため、油中に捕捉した VOC を回収することができると、VOC を破壊することなく、再利用する可能性も出てくる。また、VOC の回収に多大なエネルギーがかかるようであれば、VOC 含有油をそのまま燃料として利用しても良い。油中に捕捉した VOC の処理方法については、多角的に調査を継続する必要があると考えられる。

6-3 第6章参考文献

- 1) Y. Ku, Y. J. Huang, H. W. Chen, W. M. Hou, (2011). Decomposition of acetone by hydrogen peroxide/ozone process in a rotating packed contactor, *Water Environ. Res.*, 83, 588–593.
- 2) 株式会社キャタラー website : 活性炭製品の販売中止について
<https://www.cataler.co.jp/news/20191106/>
2020年2月3日確認
- 3) F. I. Khan, A. Kr. Ghoshal, (2000). Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13, 527–545.
- 4) A. Matsumoto, (2014). Adsorption and Porous Materials. *JACA*, 5 (4), 252-263.
- 5) H. Yamauchi, A. Kodama, T. Hirose, H. Okano, K. Yamada, (2007). Performance of VOC Abatement by Thermal Swing Honeycomb Rotor Adsorbers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (12), 4316–4322.

本論文に関連する研究業績一覧

審査論文

- K. Sekiguchi, Y. Kurita, K. Sankoda, N. Namiki, F. Yasui, H. Tamura, (2017). Ozone catalytic oxidation of gaseous toluene over MnO₂-based ozone decomposition catalysts immobilized on a nonwoven fabric, *Aerosol Air Qual. Res.*, **17**, 2110-2118.
- F. Yasui, K. Sekiguchi, H. Tamura, (2019). Decomposition of 2-Propanol in the Liquid Phase Using a Photocatalyst Immobilized on Nonwoven Fabric and Ozone Microbubbles. *Water Air Soil. Pollut.*, **230**, Article: 252.

参考論文

- F. Yasui, K. Sekiguchi, T. Yoshida, K. H. Kim, H. Tamura, (2020). Complete decomposition of 2-propanol using TiO₂ immobilized on a nonwoven fabric under UV light irradiation by adding H₂O₂ and O₃ microbubbles. (submitted)
- K. Sekiguchi, F. Yasui, E. Fujii, (2020). Capturing of gaseous and particulate pollutants into liquid phase by a water/oil column using microbubbles. (submitted)

口頭発表

- F. Yasui, K. Sekiguchi, H. Tamura, (September 2018) Study on decomposition of organic substances in liquid phase using immobilized photocatalyst and ozone microbubbles. 24th International Symposium on Contamination Control (ISCC'18), POSTER 36, World Forum, Hague, Netherlands.
- 安井文男、田村一、関口和彦、守永若菜、マイクロバブル - 液相系光触媒を用いた液体中有機物質分解に関する研究、混相流学会年会講演会講演論文集、pp.76-77、2008.8
- 安井文男、田村一、関口和彦、大平泰生、各種マイクロバブル発生器と光触媒を用いた液相中有機物質分解に関する研究、混相流学会年会講演会講演論文集、pp.226-227、2009.8
- 安井文男、田村一、関口和彦、金 庚煥、北代哲也、オゾンマイクロバブルと光触媒を用いた液相中有機物質分解に関する研究 (1) -MB 発生器の違いによる影響-、混相流学会年会講演会講演論文集、pp.434-435、2011.8
- 関口和彦、北代哲也、金 庚煥、田村一、安井文男、オゾンマイクロバブルと光触媒を用いた液相中有機物質分解に関する研究 (2) -除去率に与える諸因子の影響と分解生成物の評価-、混相流学会年会講演会講演論文集、pp.436-437、2011.8
- 安井文男、田村一、関口和彦、吉田剛、松林康子、川崎達也、オゾンマイクロバブルと光触媒を用いた液相中有機物質分解に関する研究 (3) -リアクター性能への流量変化および不織布形状の影響-、混相流学会年会講演会講演論文集、pp.192-193、2012.8

- ・ 関口和彦、吉田剛、王青躍、安井文男、田村一、川崎達也、松林康子、オゾンマイクロバブルと光触媒不織布を用いた水中 2-プロパノールの無機化処理、混相流学会年会講演会講演論文集、pp.194-195、2012.8
- ・ 関口和彦、藤井絵真、三小田憲史、王青躍、安井文男、佐藤朋且、マイクロバブル手法を用いた気相汚染物質の高効率捕捉に関する研究、混相流シンポジウム講演論文集、E121、2015
- ・ 安井文男、佐藤朋且、藤井美紗、関口和彦、藤井絵真、三小田憲史、マイクロバブルを用いた水／油バブルカラムによる VOC ガスの液相捕捉に関する研究、混相流シンポジウム講演論文集、A114、2016

関連特許

- ・ 油状物質添加液体への MB 化 VOC ガス捕捉に関する特許出願済
有害物質除去装置（特願 2016-200162）
- ・ AOP 用過酸化水素ガス発生方式に関する特許出願済①
過酸化水素ガス発生装置および過酸化水素ガス発生方法（特願 2018-080556）
- ・ AOP 用過酸化水素ガス発生方式に関する特許出願済②
過酸化水素ガス発生装置および過酸化水素ガス発生方法（特願 2019-131947）
- ・ オゾンガスと ODC による吸着材の回復機構のある VOC 吸着システムに関する特許
排ガス処理装置（特許第 6 1 2 0 3 5 1 号）登録日 2017.4.7

謝辞

本研究を進めるにあたって、研究の方向性やストーリー、不慣れな海外雑誌への投稿方法などについて懇切丁寧なご指導を頂き、また、研究を進めるうえで大変多くの有益なご指導やご助言をいただきましたことに対して、指導教員である埼玉大学大学院 理工学研究科 関口和彦准教授に対して感謝の意を表すると共に、厚く御礼申し上げます。

学位論文の審査に当たっては、的確なご指導・ご助言を頂きました埼玉大学大学院 理工学研究科教授 門野博史先生、同じく教授 藤野毅先生、同じく准教授 本間俊司先生に感謝申し上げます。

同様に、関口研究室に在籍している皆様には、Group Meeting、研究発表会、雑誌会、Review 発表会など折に触れて有益な助言やアドバイスを頂きましたこと、お礼申し上げます。

それから、共同著者である工学院大学教授 並木則和先生、埼玉大学助教 三小田憲史先生、同じく埼玉大学大学院 理工学研究科 栗田優樹氏（当時）、金庚煥氏（当時）、吉田剛氏（当時）、藤井絵真氏（当時）、株式会社テクノ菱和 技術開発研究所所長 田村一氏（当時）にはそれぞれの論文を執筆する際、貴重なご意見を頂きましたこと、厚くお礼申し上げます。

本研究を実施していくにあたり、社会人入学を快諾頂くとともに、終始深いご理解を頂きました株式会社テクノ菱和・代表取締役・社長執行役員 黒田英彦氏、技術開発本部長 松橋秀明氏（当時）、技術開発研究所・前所長 田村一氏に深甚なる感謝の意を表します。さらに、私の埼玉大学理工学研究科博士後期課程修了へ向けて快く送り出してくれた株式会社テクノ菱和技術開発研究所の皆様、特に通常業務をなるべく軽減し、研究に専念できる環境を整備して下さった取締役・常務執行役員・技術本部長 鈴木孝氏、技術開発研究所・所長 武石義人氏、課長 菅田大助氏には言葉ならない程、感謝しています。

最後に、様々なことへの挑戦をいつも叱咤激励しながら背中を押して応援し続けてくれた亡き母、それから家族、親類、友人、そしていつも励まし、献身的なサポートをしてくれる最愛の妻へ感謝の意を表します。