

光触媒空気清浄機の構成と運転の最適化

村上栄造^{*1*}, 斎藤真理^{*1}, 韩珏^{*1}, 堀 雅宏^{*1}, 河野仁志^{*2}, 瀬戸口泰弘^{*3}^{*1}横浜国立大学大学院, ^{*2}(株)朝日工業社, ^{*3}フィガロ技研(株)

Optimization of Composition and Operation of Photocatalytic Air Cleaner

Eizo MURAKAMI ^{*1*}, Mari SAITO^{*1}, Jue HAN^{*1}, Masahiro HORI^{*1}, Hitoshi KOHNO^{*2}, Yasuhiro SETOGUCHI^{*3}^{*1} Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University^{*2} Research & Development Center, Asahi Kogyosha Co., Ltd., ^{*3} Figaro Engineering Inc.

Toluene was removed immediately in a closed chamber (10m³) by air cleaner using both an activated carbon fiber filter impregnated with photocatalyst and a porous ceramic filter mounted with photocatalyst. When the toluene concentration attained a value under the VOC guidelines for indoor air concentration of toluene, the substances adsorbed by the photocatalytic filter were decomposed efficiently by switching to a low speed operation. The result showed that the decomposition performance improved 3.3 times in comparison to the decomposition performance of the constant speed operation.

Key Words : photocatalytic air cleaner, removal of toluene, control of hazardous products, indoor environments

光触媒添着活性炭繊維フィルタと光触媒担持セラミックスフィルタを組み合わせた空気清浄機を用いて、密閉チャンバ (10 m³) のトルエンを素早く吸着除去し、トルエン濃度が VOC 室内濃度指針値を下回ったときに処理風量を減少させて吸着した物質を効率よく分解する脱臭制御をおこなった。その結果、2種類のフィルタ使用により中間生成物の気中への放出を抑制でき、さらに脱臭制御すると制御していない連続運転より分解性能が3.3倍向上した。

キーワード： 光触媒空気清浄機, トルエンの除去, 有害生成物の制御, 室内環境

1. はじめに

室内環境では、臭気物質や揮発性有機化合物 (VOC) が存在し居住者や作業者に不快感を与えることがある。その対策として、光触媒空気清浄機が利用されることがあるが、酸化反応が不十分な場合には、有害な中間生成物の発生を伴うなどの問題点が指摘される¹⁾。そこで、負荷が大きいときには光触媒フィルタで主に吸着除去し、負荷が小さくなると処理風量を減少させて吸着除去した物質を効率よく分解して中間生成物の発生を抑制する光触媒脱臭制御システムを検討した。

本研究では、光触媒脱臭制御システムの効果を確認するために、悪臭物質であり VOC 室内濃度指針値が設定されたトルエンを用いて、脱臭制御した場合と制御しない場合の除去分解性能を比較する実験をおこなったので結果と得られた知見を報告する。

2. 方法

2. 1 実験材料

①光触媒脱臭制御ユニット

光触媒反応による分解速度は、吸着速度より一桁程度小さいため、処理対象物質の発生頻度によるが脱臭性能は経時的に低下する場合が多い。一方、光触媒反応量は一定であり分解律速が成立するため、処理風量を少なくするほど分解率は向上する。そこで、ガスセンサで室内の臭気や VOC の負荷変動を捉え、負荷が大きいときには光触媒フィルタで素早く吸着除去し、負荷が小さくなると処理風量を自動的に減少させて吸着除去した物質を効率よく分解する光触媒脱臭制御ユニットを開発した。Fig.1 に光触媒脱臭制御ユニットの外観を示す。光触媒脱臭制御ユニットは、臭気や VOC の負荷変動を電気信号に変換するセンサと、その電気信号に応じて光触媒空気清浄機の風量を制御するコン

トローラで構成される。センサには、VOC・硫化水素、アンモニアなどに高感度とされる半導体式ガスセンサ（フィガロ技研：TGS2602）を用いた。Fig.2にセンサ構造図を示す。清浄空気中では、感ガス材である金属酸化物の表面に電子親和力を有する酸素が吸着し、金属酸化物中の自由電子の流れを妨げ電気抵抗値は大きくなるが、還元性の臭気やVOCが存在すると酸化反応して酸素が減少し電気抵抗値は小さくなる。この原理から清浄空気（基準点）と汚染空気の電気抵抗値をそれぞれ R_p 、 R_s として、センサ指示値 (R_s/R_p) が設定値を上回ると室内空気が清浄化されたと判断し、光触媒脱臭装置の処理風量を自動的に最小風量に切り替えるシステムである。本実験では、制御設定値を0.86（トルエンのVOC室内濃度指針値の約1/7濃度に相当）として実験をおこなった。

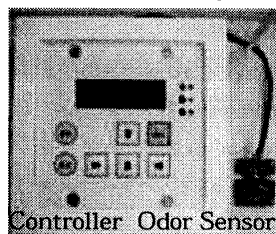


Fig.1 Appearance of the photocatalyst deodorization control Unit

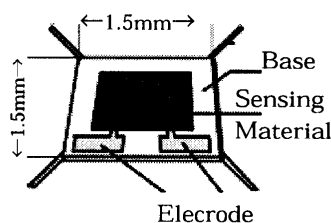


Fig.2 Schematic diagram of the odor sensor

②光触媒フィルタ

光触媒フィルタには、吸着性能に優れた光触媒添着活性炭繊維フィルタ（以下「PAF」と記す）と分解性能に優れた光触媒担持セラミックスフィルタ（以下「PCF」と記す）を複合して用いた。それぞれの比表面積は、 $600\text{m}^2/\text{g}$ 、 $11\text{m}^2/\text{g}$ である。

2. 2 実験方法および実験装置

実験の手順としては、まず予備実験として、PCFを組み込んだ反応器で内容積 1m^3 の密閉チャンバ内のトルエンを循環処理した時の空気質を調査する。次にPCFとPAFを組み込んだ光触媒空気清浄機で内容積 10m^3 の密閉チャンバ内トルエンを循環処理し、光触媒脱臭制御ユニットで脱臭制御した場合と制御しない場合の除去分解性能を比較する実験をおこなう。ここで、初期トルエン濃度は、分解により生成される二酸化炭素と予想される中間生成物（ベンゼン、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド）及び副生成物（一酸化炭素）が容易に測定できる濃度（25 ppm）とした。この時の臭気レベルは、臭気強度2（何のにおいであるかがわかる弱いにおい—認知閾値濃度）程度である。また、揮発性有機化合物は、吸着剤を充填した吸着管に捕集後、二硫化炭素で抽出してガスクロマトグラフ法で測定した。カルボニル化合物はDNPH吸着管に捕集後、アセトニトリルで抽出して高速液体

クロマトグラフ法で測定した。二酸化炭素と一酸化炭素については、それぞれ非分散型赤外線吸収法と定電位電解法で測定した。

（1）光触媒によるトルエン分解時の空気質調査

Fig.3にトルエン除去実験装置を示す。光触媒ユニットは、主波長 368nm を有する出力 2.35W のUVランプ（三共電気：CFL240T4/8BL）16本でサイズ $W240\text{mm} \times H125\text{mm} \times D13.5\text{mm}$ （有効面積 0.0253m^2 ）のPCFを挟み込んだ形で製作し、反応器に流れ方向に対して直列3段に取り付けて用いた。この時の光触媒表面の照射強度は $4.0 \sim 4.4\text{mW}/\text{cm}^2$ であり、光触媒フィルタの面風速は 0.55 m/sec （処理風量 $0.83\text{ m}^3/\text{min}$ 時）であった。次に内容積 1m^3 のアクリル製密閉チャンバ内において、トルエン液（関東化学：>99.5%） 0.11mL をヒーター加熱（ 120°C ）して気化させ、トルエン濃度が約25ppmになるように調整した。実験開始後、チャンバ内トルエンは反応器で循環処理される。この時のチャンバ内トルエンと中間生成物・副生成物を測定して空気質を調査した。

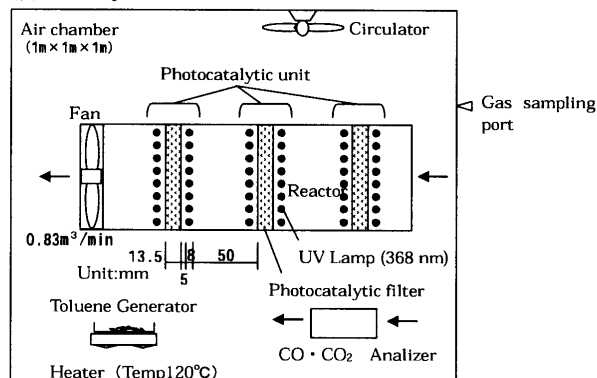


Fig.3 Experimental apparatus for toluene removal

（2）光触媒脱臭制御システムの性能評価

Fig.4に光触媒空気清浄機の性能評価装置を示す。光触媒空気清浄機は、UVランプ（松下電工：ブラックブルーランプ）10本でサイズ $W400\text{mm} \times H480\text{mm} \times D13.5\text{mm}$ （有効面積 0.18m^2 ）のPCFを挟み込み、さらにその両端にサイズ $W400\text{mm} \times H480\text{mm} \times D10\text{mm}$ （有効面積 0.18m^2 ）のPAFを組み込んだものを製作して用いた。それぞれのフィルタの役割は、前段のPAFでは処理対象物質を素早く吸着除去し徐々に分解する、中段のPCFでは脱着してきた物質を分解する、後段のPAFでは中間生成物を吸着し徐々に分解する。トルエン濃度は、内容積 10m^3 のステンレス鋼板製密閉チャンバ内において、トルエン液（関東化学：>99.5%） 1.1mL をヒーター加熱（ 120°C ）して気化させ、約25ppmになるように調整した。実験開始後、チャンバ内トルエンは、光触媒空気清浄機で循環処理される。なお、実験開始前のチャンバ内温湿度は 28°C 、 $50 \sim 60\%$ とし、チャンバ周囲温度を 28°C 一定に保つようにした。

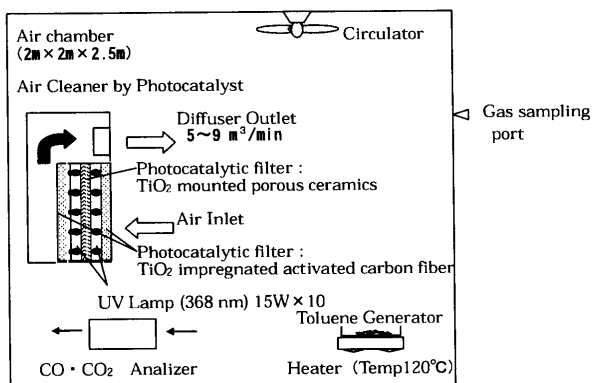


Fig.4 Experimental apparatus for toluene removal by a photocatalytic air cleaner

光触媒脱臭制御システムの性能評価は、3条件（①風量弱で連続運転、②風量強で連続運転、③脱臭制御運転）で実験をおこない、気中への中間生成物と副生成物の放出量とトルエンの分解除去性能を比較しておこなった。ここで、光触媒フィルタの面風速は、風量弱（5 m³/min）で 0.46 m/sec、風量強（9 m³/min）で 0.83 m/sec である。分解除去性能は、チャンバ内トルエンと酸化分解したときに生成される二酸化炭素を、それぞれトルエン検知管（ガステック：No122L）と CO₂メーター（柴田科学：COX-2 型）で計測し、その濃度変化から反応器通過前後のトルエン除去率 ε （以下ワンパス除去率と記す）と二酸化炭素転化率 η （以下ワンパス転化率と記す）を求めて評価した。チャンバおよび二酸化炭素計などへの吸着による影響を無視すると、ワンパス除去率 ε およびワンパス転化率 η は、それぞれ式（1）、式（2）から求められる。

$$C_{TOL} = C_{TOL0} \times \exp(-F \times \varepsilon \times T/V) \quad (1)$$

$$C_{CO2} = C_{CO2max} - C_{CO2max} \times \exp(-F \times \eta \times T/V) + C_{CO20} \quad (2)$$

C_{TOL} : チャンバ内トルエン濃度 [ppm]、

C_{TOL0} : 処理前チャンバ内トルエン濃度 [ppm]、

C_{CO2} : チャンバ内二酸化炭素濃度 [ppm]、

C_{CO20} : 処理前チャンバ内二酸化炭素濃度 [ppm]、

C_{CO2max} : 投入トルエンが量論値 ($C_6H_5CH_3 / CO_2 = 7$) に従い、全て酸化分解した時に達する二酸化炭素濃度 [ppm]、

F : 光触媒空気清浄機の処理風量 [m³/min]、

T : 経過時間 [min]、 V : チャンバ容積 [m³]

3. 結果および考察

(1) 光触媒によるトルエン分解時の空気質調査

Fig. 5 にトルエン分解で生成した空気汚染物質の経時変化を示す。トルエンの減衰に伴い、二酸化炭素は増加し、処理開始 3 時間後、投入したトルエン全てを酸化した時の濃度(175ppm)に達し、トルエンの完全酸化を確認した。また、約 40%のトルエンが二酸化炭素まで完全酸化したとき（処理開始約 1 時間後）、中間生

成物としてホルムアルデヒド 0.3ppm（VOC 室内濃度指針値の約 3.8 倍）とアセトアルデヒド 0.1ppm（VOC 室内濃度指針値の約 3.3 倍）が最大気中濃度を示したが、その後分解され処理開始 2.5 時間後には検出されなくなった。また、ベンゼン、ベンズアルデヒドは検出されなかった。副生成物として、投入したトルエン（25ppm）に対し約 2.8%の一酸化炭素（0.7ppm）が検出されたが、ビル管理法の濃度基準（10ppm）の約 1/10 を下回っており問題になる濃度ではない。

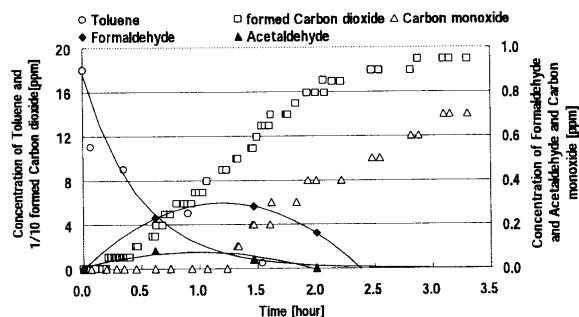


Fig.5 Concentration of formed gases while toluene decomposed

(2) 光触媒脱臭制御システムの性能評価

Fig.6 に脱臭制御時のセンサ指示値の経時変化を示す。センサ指示値(R_s/R_p)は、トルエン投入直後に 0.062 まで低下したが、光触媒空気清浄機の吸着によるトルエンの減少に伴い徐々に回復し、処理開始 38 分後には制御設定値（0.86）に達した。Fig.7 に処理風量を変化させたときのトルエンの経時変化と式（1）より求めた近似線を示す。チャンバ内壁面への吸着により初期トルエン濃度に多少のパラツキが見られたが、処理開始 15 分後には全ての条件でトルエン検知管の検知限度（0.5ppm）を下回り、処理風量による除去性能の優劣は確認できなかった。この時の風量弱（5 m³/min）で連続運転、風量強（9 m³/min）で連続運転、脱臭制御運転時のワンパス除去率は、それぞれ 50%、28%、28%（風量強：9 m³/min で算出）であり、PCF のみを用いた時のワンパス除去率 7%（Fig.5 参照、処理風量/チャンバ容積：50T/h、光触媒フィルタの面風速：0.55 m/sec）と比較すると、風量強で連続運転時（処理風量/チャンバ容積：54T/h、光触媒フィルタの面風速：0.83 m/sec）では除去率が 4 倍向上し、PAF

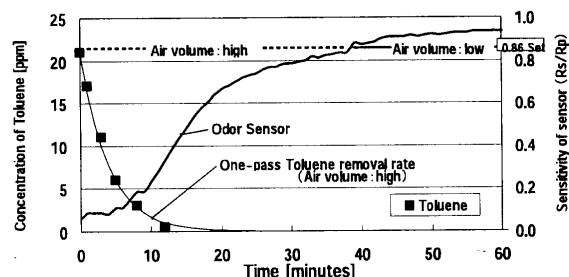


Fig.6 Sensitivity of the odor sensor while toluene decomposed

併用による効果を確認した。さらに、後段の PAF のみ取り外したときのワンパス除去率 25%は、全ての光触媒フィルタを取り付けたときのワンパス除去率 28%と差が小さく、除去されたトルエンの 89%は前段の PAF と中段の PCF で処理されたと計算できる。

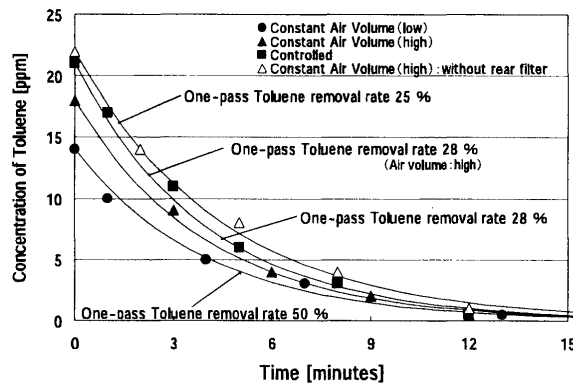


Fig.7 Removal performance of the toluene as air volume changes

Fig.8 に処理風量を変化させたときの二酸化炭素生成量の経時変化と式(2)より求めた近似線を示す。風量弱 (5 m³/min) で連続運転、風量強 (9 m³/min) で連続運転、脱臭制御運転時の二酸化炭素濃度は、近似曲線から処理開始 22 日後、10 日後、3 日後に投入したトルエン全てを酸化した時の濃度 C_{CO_2max} (175ppm) に達すると予測できる。この時のワンパス転化率は、それぞれ 0.025%、0.042%、0.14% (風量強: 5 m³/min で算出) であった。トルエン分解性能を C_{CO_2max} に達する時間で評価すると、脱臭制御運転では、風量弱で連続運転したときの 7.3 倍、風量強で連続運転したときの 3.3 倍、分解性能を向上させることができた。これは、風量弱で連続運転すると PAF の細孔部で効率よくトルエン捕集できるが、一方で捕集されたトルエンの多くは脱着していなかったからではないかと考えられ、より分解性能を向上させるには脱着効率を考慮して処理風量を決定する必要がある。

Fig.9 に脱臭制御運転によるトルエンの完全酸化率と一酸化炭素の経時変化を示す。予備試験と同様にトルエン (25ppm) に対し約 2.4%の一酸化炭素が検出された。また、予備実験では約 40%のトルエン分解時に中間生成物が最大濃度を示したことから (Fig.5 参照)、同様に完全酸化率 (二酸化炭素生成量/ C_{CO_2max}) が約 40%に達したとき (Fig.9 参照: 処理開始 12 時間後) にガスを採取 (0.5 L/min×30min) し中間生成物を測定した。その結果、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ベンゼン、トルエンは、それぞれ <0.009 ppm、<0.006 ppm、<0.003 ppm、<0.007 ppm、<0.006 ppm (全て定量下限値未満) であり、PAF と PCF を組み合わせた空気清浄機を脱臭制御すると中間生成物の抑制に有効であった。

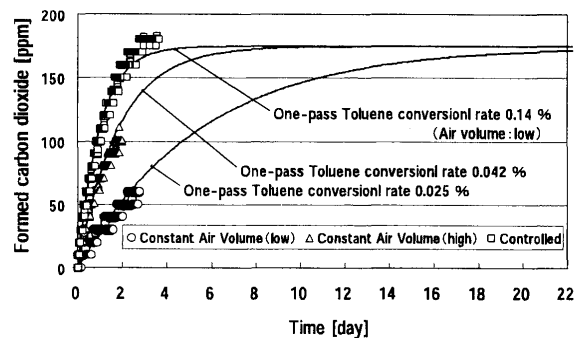


Fig.8 Decomposition performance of toluene as air volume changes

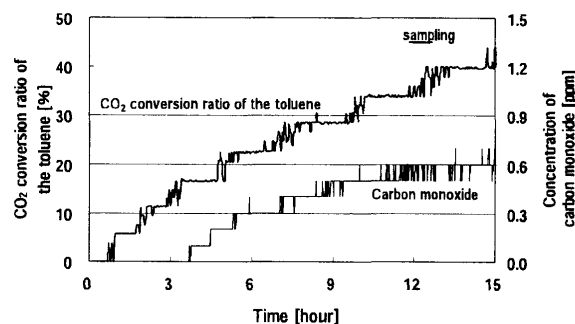


Fig.9 CO₂ conversion ratio of toluene when air volume of the air cleaner is controlled.

4. まとめ

室内の臭気や VOC の負荷が大きいときには光触媒フィルタで素早く吸着除去し、負荷が小さくなると処理風量を減少させて吸着した物質を効率よく分解する光触媒脱臭制御システムを開発した。密閉チャンバ (10m³) 内トルエン 25 ppm を光触媒添着活性炭繊維フィルタと光触媒担持セラミックスフィルタを組み合わせた空気清浄機で循環処理し、脱臭制御した場合と制御しない場合の除去分解性能を比較する実験をおこなった。その結果、2 種類のフィルタの使用により中間生成物の気中への放出を抑制でき、さらに脱臭制御すると制御していない連続運転より分解性能が 3.3 倍向上した。

5. 文献

- 1) 坂本和彦、福室貴士、河野仁志: UV/光触媒を用いたガス状汚染物質の分解、第 16 回コンタミネーションコントロール研究大会予稿集、79 ~82 (1998)

<連絡先>

村上栄造

住所 〒275-0001 千葉県習志野市東習志野 6-17-16

所属 (株) 朝日工業社 技術研究所

E-mail: eizo-murakami@asahikogyosha.co.jp