

拡散スクラバー法を用いた揮発性有機化合物(VOC)の高性能除去処理システムの開発

研究代表者 慶應義塾大学工学部応用化学科 教授 田中 茂

共同研究者 慶應義塾大学工学部応用化学科 助手 奥田知明

1. 緒言

多種類の有害化学物質が氾濫する現代社会において、シックビルディング症候群やアレルギーに悩む多数の人々がいる。生産・生活環境での有害な揮発性有機化合物(VOC)を除去処理し“快適環境を創造する”技術の開発は重要である。しかしながら、VOC を除去処理する為に、膨大なエネルギーを消費し高価な設備を必要とする技術であれば、本質的な問題の解決にはならない。生産・生活環境で有害な VOC の使用を制限することが根本的な対策ではあるが、現実には、拡散した VOC を除去処理する対策技術も必要不可欠である。VOC は生産・生活環境中で拡散し、その濃度は極めて微量であり、多量な空気中の微量な VOC を効率良く除去することは困難である。更に、VOC は、微量であっても有害であり、限りなく VOC をゼロにする除去技術でなくては、多少、VOC を除去しても意味がないと言える。従来法では、このような問題点をクリアーする方法は少なく、化学処理フィルター、活性炭等の吸着剤等を用いた既存の除去技術の延長に過ぎず、その効果を疑問視するものも多い。

研究開発代表者の田中等は、「拡散スクラバー法」を用いた有害ガスの除去処理技術の開発を行ってきた。拡散スクラバー法は、気体と粒子の拡散係数の相違を利用してガス成分のみを効率良く分離捕集する、ユニークなガス成分の捕集方法である。従って、数十年来用いられてきた従来のガス捕集・除去方法である“吸収ビン法”や“化学処理フィルター法”とは全く発想の異なる方法である。図 1 に示す様に、拡散スクラバー法による有害ガス除去処理装置は、多孔質テフロン(PPTFE)膜を数十 cm の長方形フレームの両面にマウントしたユニットを 5mm 程度の狭い間隔で並べた集合体であり、その多孔質テフロン膜フレーム内に水を満たすシンプルな構造からなる。汚染空気をフレームユニットの狭い隙間に流すとガス成分は拡散して PPTFE 膜内壁を透過し内部の水に簡単に吸収除去される。ガス捕集の吸収液としては特殊な捕集剤を使用する必要はなく単に水を用いれば良く、水に溶ける酸性・塩基性ガス(HF, HCl, HNO₃, SO₂, NH₃, カルボン酸,メチルアミン)等の除去処理が可能である。図 2 に示す汚染空気を濾過して処理する化学処理フィルターや活性炭の原理とは異

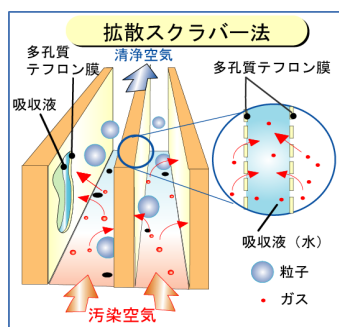


図 1 拡散スクラバー法 (多孔質テフロン膜)を用いた有害ガス除去処理技術

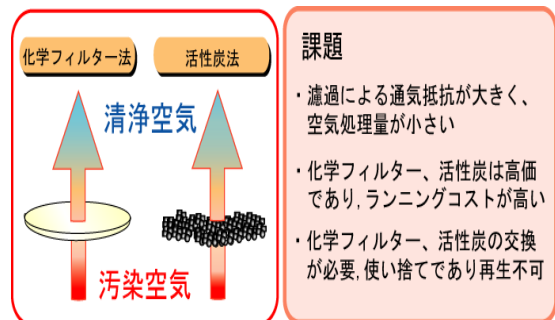


図 2 化学フィルター、活性炭等を用いた有害ガス除去処理の従来技術

なり、「拡散スクラバー法」を用いた除去処理装置は、多孔質テフロン膜フレーム間の狭い隙間に空気を流すので通気抵抗が非常に少なく、段ボール程度のサイズの小型な装置で数百 m³/h の大量の空気を除去処理できる。そして、構造が簡単であり、既存の空調施設・ダクト等に簡単に組み込み使用できる特徴を有している。

更に、酸化チタン光触媒を用いた VOC の除去処理技術の問題点としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等のベンゼン環を有する芳香族炭化水素については、1) 最終的に無害な H₂O、CO₂ まで酸化分解反応が進まず、種々の中間生成物が生成すること、2) 生成した中間生成物が酸化チタン光触媒表面に吸着し、結果的に光触媒作用を抑制することが問題となる。そして、酸化チタン光触媒を用いた除去処理技術では、塩素原子を含む塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、トリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PCE)等の揮発性有機塩素化合物の場合には、微量ではあるがホスゲン、塩素ガス、塩化水素と言った極めて有害な中間生成物が生成するので問題である。従って、芳香族炭化水素、揮発性有機塩素化合物の場合には、酸化チタン光触媒を用いた VOC の除去処理技術が必ずしも適しているとは言えない。そして、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の高分子量の芳香族炭化水素、ジクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の揮発性有機塩素化合物は疎水性であり、疎水性の吸着表面を持つ活性炭はこれら VOC の有効な吸着剤として広く使用されている。そこで、拡散スクラバー法による除去処理の平行板壁面としてこれまで使用してきた多孔質テフロン膜に代え、図 3 に示す「活性炭繊維シート」を用いた拡散スクラバーを使用して、ベンゼン等の高分子量の芳香族炭化水素、ジクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の揮発性有機塩素化合物の吸着除去を行う。図 3 に示す様に、VOC を吸着除去できる活性炭繊維シートの平行板の狭い隙間に汚染空気を流すと、拡散係数の大きい VOC は平行板壁面へ拡散する。壁面へ到達した VOC は、壁面での活性炭繊維シートの表面で吸着除去される。一方、拡散係数の小さい粒子は壁面へ拡散しないうちに平行板を通過してしまう。この様に、汚染空気をフィルターや吸着材で濾過して VOC を吸着除去する従来法とは全く異なり、「拡散スクラバー法」では、単に平行板の狭い隙間に汚染空気を流すだけなので通気抵抗が非常に少なく、小さなエネルギーで大容量の汚染空気中の VOC を連続して除去処理できる優位性を持つ。その一方で、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等の低分子量の親水性の VOC は、疎水性の吸着面を有する活性炭で吸着除去するのは困難であった。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等の VOC は、芳香族炭化水素、揮発性有機塩素化合物の場合と異なり、図 4 に示す酸化チタン光触

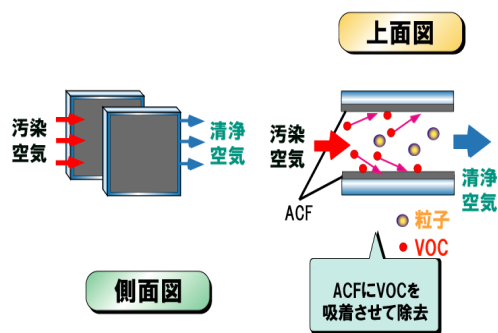


図 3 活性炭繊維シート(ACF)を用いた平行板型拡散スクラバーによる VOC 除去処理の原理

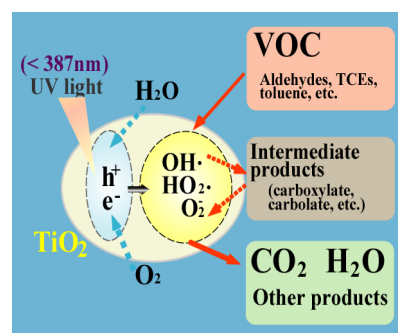


図 4 TiO₂ 光触媒による VOC の除去機構

媒による酸化分解処理が有効である。田中等は、酸化チタン光触媒を塗布したステンレスの平行板の狭い隙間に汚染空気を流す拡散スクラバーを使用して、光触媒から生じた HO_2 、 OH ラジカルによりホルムアルデヒド、アセトアルデヒドを無害な H_2O 、 CO_2 へ簡単に酸化分解され除去できることを確認してきた。

以上、研究開発では、「拡散スクラバー法」による有害ガスの除去処理の平行板壁面としてこれまで使用してきた多孔質テフロン膜に代え、「活性炭繊維シート」及び「酸化チタン光触媒」を用いた拡散スクラバーを使用する。そして、それらの拡散スクラバーを組み合わせることで、芳香族炭化水素、揮発性有機塩素化合物ばかりでなく、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等の低分子量の VOC を含めた多種類の VOC に対応できる高性能な VOC 除去処理装置の開発を実現する。

2. 活性炭繊維シートを用いた平行板型拡散スクラバーによる VOC 除去処理装置

写真1に示す様な、活性炭繊維シートを 1mm 程度の狭い隙間でスリット状に配置した「活性炭繊維シートを用いた平行板型拡散スクラバーによる VOC 除去処理装置」を試作し、VOC 除去の性能評価実験を行った。

活性炭繊維シートを用いた平行板型拡散スクラバーは、2 枚の活性炭繊維シート(15.6cm(幅)×7.9cm(長さ)、ユニチカ製 HPS-CO60)の基本ユニットを 410 層、3 段に箱に配置した簡単な構造からなる。2 枚の活性炭繊維シートの間には空気を流すためにスペーサーが挿入されており、0.7mm の隙間が確保されている。本除去装置に、通気流量:1200 m^3/h で空気を流した場合、通気抵抗は 40Pa と極めて低く、写真に示すコンパクトな本除去装置(外寸:61×61×9.3(奥行)cm)で、数千 m^3/h と言った大容量の汚染空気中の VOC を除去することが可能である。

図 5 と写真 2 に、活性炭繊維シートを用いた平行板型拡散スクラバーによる VOC 除去の性能評

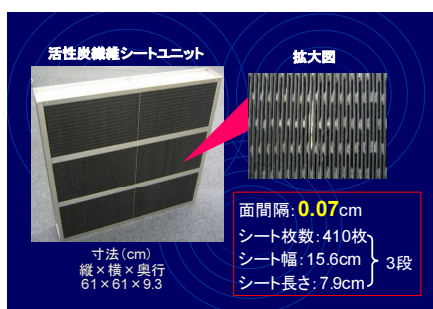


写真 1 活性炭繊維シートを用いた平行板型拡散スクラバー

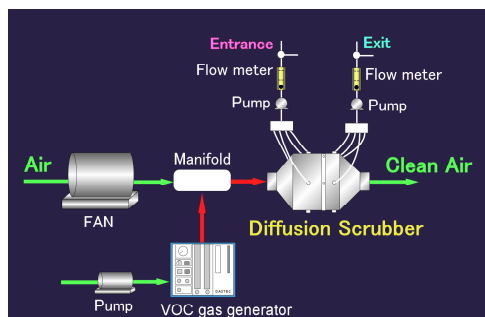
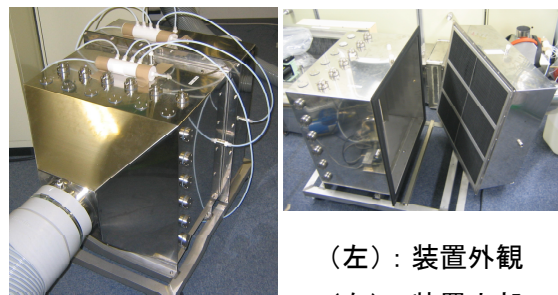


図 5 活性炭繊維シートを用いた平行板型拡散スクラバーによる VOC 除去実験の概略図



(左): 装置外観
(右): 装置内部

写真 2 VOC 除去の性能評価実験装置

価を行う実験装置の構成を示した。ガス発生装置(ガステック社製パーミエーター PD-1B-2)を用いて、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、p-キシレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンをそれぞれ含む数百 ppm の高濃度 VOC ガスを発生した。発生した高濃度のベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、p-キシレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンをガス混合攪拌器に導入し、清浄空気で数百 ppb に希釈混合し、活性炭繊維シートを用いた平行板型拡散スクラバー除去装置に導入した。除去装置の入口、出口でのベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、p-キシレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの濃度を GC-MS(QP5050A Shimadzu)で測定し、本除去装置によるベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、p-キシレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの除去効率を算出した。

図 6 に、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、p-キシレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの除去効率の経時変化を示す(通気流量 600m³/h)。VOC 除去実験の開始後 1 時間経過しても、除去効率の低下は認められず、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、p-キシレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンについて、90%程度の高い除去効率を得られた。通気流量を変え、600m³/h、1200m³/h で VOC ガスを導入し、除去装置の入口・出口での VOC 濃度を測定して、VOC 除去効率を算出した結果を表 1 に示す。ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、p-キシレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンのいずれも 85~95%といった高い除去効率を得られた。

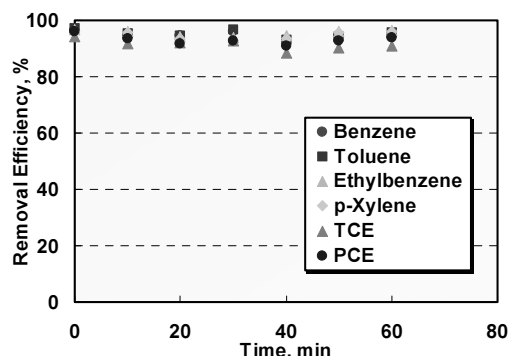


図 6 活性炭繊維シートを用いた平行板型拡散スクラバーによる VOC 除去効率

通気流量 : 600m³/h VOC ガス濃度(ppbv) :
 Benzene 271.7 ± 17.9 Toluene 258.8 ± 63.9
 Ethylbenzene 175.7 ± 61.1 p-Xylene 135.3 ± 50.9
 TCE 227.2 ± 44.2 PCE 175.7 ± 42.7

表 1 活性炭繊維シートを用いた平行板型拡散スクラバーによる VOC 除去効率

	除去効率, %	
	600m ³ /h	1200m ³ /h
Benzene	94.7±2.2	92.3±1.4
Toluene	95.3±1.4	91.9±3.5
Ethylbenzene	95.4±1.1	93.8±1.1
p-Xylene	94.7±1.4	93.7±1.8
TCE	91.5±1.9	87.6±1.3
PCE	93.1±1.6	89.5±1.9

VOC濃度測定:GC-MS (Shimadzu製 QP5050A)

また、図 7 に示す様に、各 VOC の除去効率の実験値と Gormley-Kennedy 理論式(図 8 参照)により算出した理論除去効率とはほぼ一致しており、本除去装置の仕様は、Gormley-Kennedy 理論式により設計できることが確認できた。従って、今後、実際に使用される除去装置へのスケールアップが容易に行うことができる。次に、活性炭繊維シートを用いた平行板型拡散スクラバーの基本ユニットを用いて、活性炭繊維シートの VOC の除去容量を測定した。ベンゼン導入濃度が 141ppm の場合、ベンゼンの除去容量は 204mmol/m²となった。これは、本除去装置の活性炭繊維シート表面

積のトータルが 16.6m² であることからベンゼンの除去容量は、3.39mol となる。ベンゼンの濃度が 1ppm の場合、本除去装置で 81,360 m³ の汚染空気中のベンゼンを除去処理できることになる。更に、同じ活性炭繊維シート(ユニチカ製 HPS-CO60)を用いて、平行板型拡散スクラバー方式と従来のろ過方式によるベンゼン、トルエン、p-キシレン等の VOC 除去容量を測定し、比較した結果を表 2 に示す。平行板型拡散スクラバー方式で VOC を除去した方が、従来のろ過方式で VOC を除去するよりも明らかに数倍 VOC 除去容量が高いことが判った。これは、これまで使用されてきたろ過方式の場合、活性炭繊維シート面に直交して汚染空気を流すので、活性炭繊維シートへ VOC が吸着すると同時に、空気の流れにより VOC が脱離してしまう。特に、活性炭繊維シートへの VOC 吸着量が多くなるとその脱離現象は顕著となる。一方、平行板型拡散スクラバー方式では、活性炭繊維シート面に平行に汚染空気を流すので、空気の流れによる VOC の脱離は少ないと考えられる。この様に、活性炭繊維シート面に対する汚染空気の流し方の相違により、VOC 除去容量が大きく変わる極めて重要な知見が見出された。従って、平行板型拡散スクラバー方式は、従来のろ過方式と比較して VOC 除去容量が数倍大きく、同じ活性炭繊維シートを用いても VOC 除去の寿命が数倍長くなり、結果的にランニングコストが数分の 1 安くなると言った優位性を持つ。以上の実験結果から、本除去装置により、90%以上の高い効率で VOC を除去でき、且つ、大容量の汚染空気中の VOC を長期間連続して除去処理できることも確認できた。

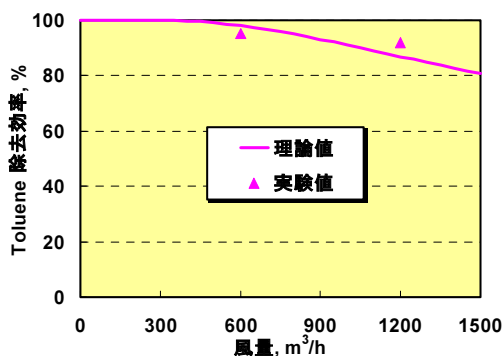


図 7 活性炭繊維シートを用いた平行板型拡散スクラバーによる Toluene 除去効率の理論値と実験値

導入ガス濃度 Toluene : 258.5±69.3ppbv
 VOC濃度測定:GC-MS (Shimadzu製 QP5050A)

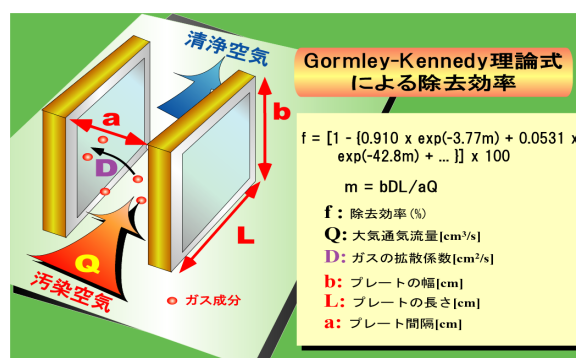


図 8 Gormley-Kennedy 理論式による VOC 理論除去効率の算出

表 2 活性炭繊維を用いた平行板型拡散スクラバーとろ過捕集による単独 VOC 吸着容量の比較

	吸着容量(mmol/m ²)		
	Benzene	Toluene	p-Xylene
平行板型 ① 拡散スクラバー	204	253	420
ろ過捕集 ②	48.3	89.4	131
ろ過捕集 ③	96.7	178	202

3. 酸化チタン光触媒を用いた拡散スクラバーによる VOC 除去処理装置

一方、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等の親水性の VOC は、疎水性の活性炭繊維シートへの吸着除去が難しい。そこで、写真3に示す酸化チタン光触媒を用いたプリーツ型拡散スクラバーを試作し、性能評価実験を行った。プリーツ型拡散スクラバーは、直線的なステンレス平行板の代わりに、安価でかつ軽量な不織布に酸化チタンをコーティングしそれをプリーツ状にセットしたものである。不織布へ酸化チタンをコーティングした高性能なVOC除去基板は、日本パーカライジング(株)との共同研究により開発された。光触媒に必要な紫外線は、酸化チタンをコーティングしたプリーツ状不織布の側面の両サイドに配置したそれぞれ 10 本のブラックライト(20W×20 本、消費電力 400W)により照射した。その結果、図 9 に示す様にホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン等の VOC に対して 90%以上の高い除去効率があることが確認できた。

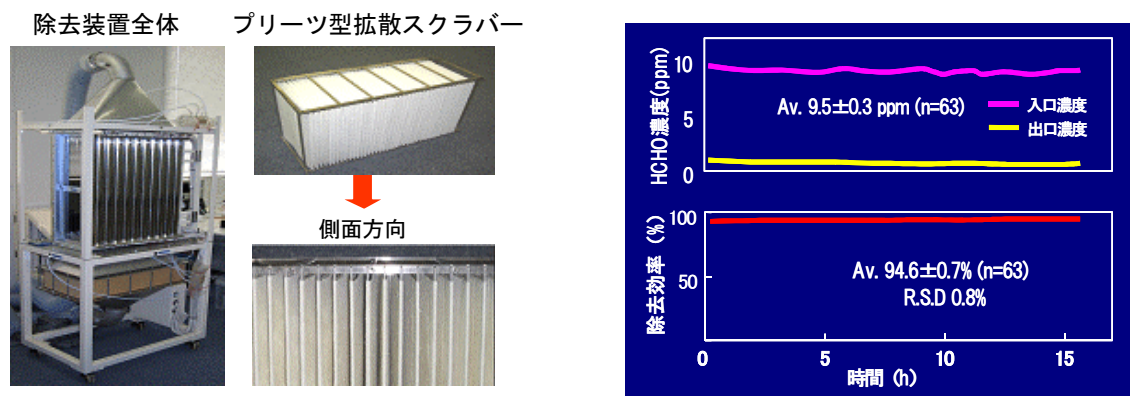


写真3 酸化チタン光触媒を用いたプリーツ型拡散スクラバーによるVOC除去処理装置

図9 酸化チタン光触媒を用いたプリーツ型拡散スクラバーによるホルムアルデヒドの除去効率

酸化チタン光触媒を用いた VOC 除去処理の場合、紫外線を照射する光源の電気代等、ランニングコストが実際に使用する場合に課題となる。従って、できるだけ紫外線を有効に活用することが必要となる。そこで、プリーツ型拡散スクラバーの構造を根本的に改め、紫外線の有効活用を目指した写真 4 に示す歯車型拡散スクラバーによる VOC 除去処理装置を開発した。中央に光源であるブラックライト(National 製, 20W, 管径 3.2cm, 管長 56cm)を配置し、その回りに歯車状に 36 枚の TiO₂コーティング基板を並べた円筒のユニットを 4 つ積み重ねた構造となる。さらに、外管を紫外線を透過するパイレックスガラスで囲み、360 度から太陽光が取り入れられ、太陽からの紫外線を利用できる。図 10 に、歯車型拡散スクラバーの基本ユニットの概略図と寸法を示した。

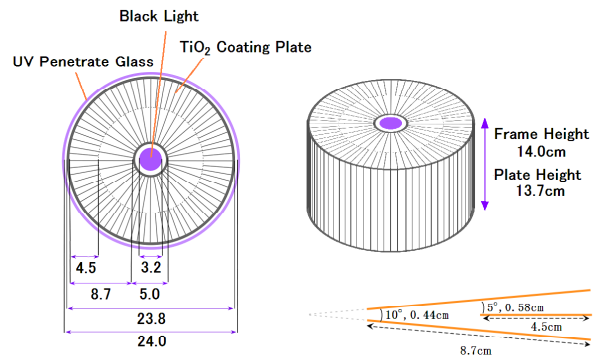
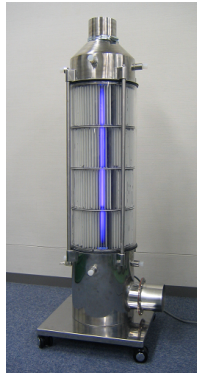
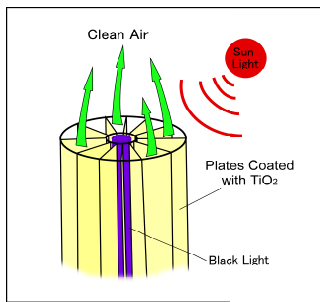


写真4 酸化チタン光触媒を用いた歯車型拡散スクラバーによる VOC 除去処理装置

図10 酸化チタン光触媒を用いた歯車型拡散スクラバー基本ユニットの概略図と寸法

歯車型スクラバーによる VOC の理論除去効率は M. Possanzini らが導き出した様に、Gormley-Kennedy の理論除去式(1),(2)式に相当直径 δ の概念(3)式を用いることで算出される。

$$f = (1 - C/C_0) \times 100$$

$$= [1 - \{0.819 \exp(-14.6272\mu) + 0.0976 \exp(-89.22\mu) + \dots\}] \times 100 \quad (1)$$

$$\mu = DLS/Q\delta^2 \quad (2)$$

$$\delta = 4S/l \quad (3)$$

f:理論除去効率(%), C_0 :ガスの入口濃度, C:ガスの出口濃度, μ :除去パラメータ

D:拡散係数(cm^2/s), L:通気流路有効長(cm), S:通気流路の断面積(cm^2)

Q:通気流量(cm^3/s), δ :相当直径(cm), l:通気断面の周囲長(cm)

従って、図10に示した歯車型拡散スクラバーの1スリットの相当直径 δ は、

$$S = \frac{1}{n} \left\{ \pi \left(\frac{do}{2} \right)^2 - \pi \left(\frac{di}{2} \right)^2 \right\} = \frac{\pi}{4n} (do^2 - di^2) \quad (4)$$

$$l = 2 \left(\frac{do}{2} - \frac{di}{2} \right) = (do - di) \quad (5)$$

$$\delta = 4 \frac{S}{l} = \frac{\pi (do + di)}{n} \quad (6)$$

do:外管の内径(cm), di:内管の外径(cm), π :円周率, n:分割数

となる。従って、(2)式の除去パラメータ μ は、(7)式で表される。

$$\mu = DLS/Q\delta^2 = \frac{nDL(do - di)}{4\pi Q(do + di)} \quad (7)$$

これを(1)式に代入することで理論除去効率を算出することができる。

歯車型拡散スクラバーは、外径24cm、長さ60cmの円筒構造であり、プリーツ型拡散スクラバーと比較してよりコンパクトな装置である。更に、酸化チタン光触媒に使用する紫外線の光源であるブラックライトの本数が、プリーツ型拡散スクラバーの場合、側面に10本配置し両サイドで20本(20w×20本、消費電力400W)必要としたが、歯車型拡散スクラバーの場合1本で済み消費電力を1/20に大幅に削減することができる。その結果、消費電力1w当たり、1ppmvのホルムアルデヒドを95%以

上除去できる汚染空気処理量は $1.25\text{m}^3/\text{h}$ となり、消費電力のランニングコストの問題が解決でき、VOC 除去装置として実際の使用に際して極めて実用性のあるものである。また、有害ガスを除去処理するスクラバー装置を屋上に設置しているが、歯車型拡散スクラバーも同様に屋外に設置すれば、VOC の除去処理に太陽光の利用が可能であり、更に、消費電力を大幅に削減できる。

歯車型拡散スクラバーの、太陽光を利用した除去性能の評価を行うために、写真 5 に示すように、ホルムアルデヒド(HCHO)導入ガス濃度 0.7ppmv とし、日中から日没にかけて継続して除去実験を行った。そのホルムアルデヒドの除去効率と太陽光の紫外線照射強度それぞれの経時変化を図 11 に示す。これより、日没近くの 18 時 15 分まで 80% の高い除去効率を維持しており、自然エネルギーである太陽光をほぼ一日中利用できることが確認された。又、太陽光の紫外線照射強度とホルムアルデヒド除去効率の関係を図 12 に示す。これより太陽光の紫外線照射強度が $93.7\mu\text{W}/\text{cm}^2$ という小さな値であっても十分光触媒活性があるということが確認された。



写真 5 太陽光による酸化チタン光触媒を用いた歯車型拡散スクラバーの HCHO 除去実験

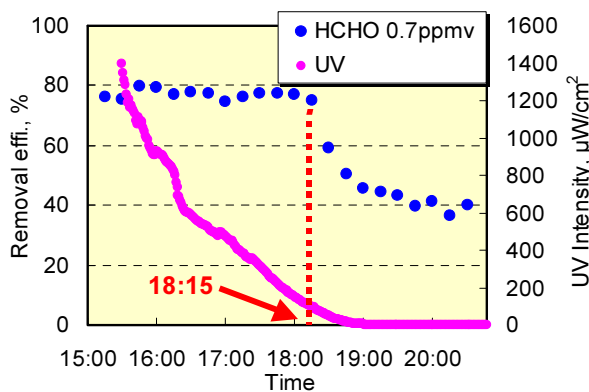


図 11 太陽光による酸化チタン光触媒を用いた歯車型拡散スクラバーの HCHO 除去実験結果

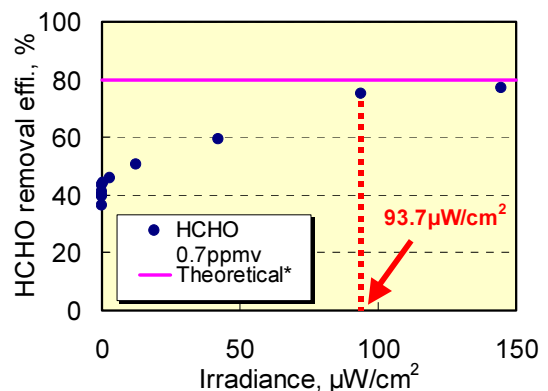


図 12 酸化チタン光触媒を用いた歯車型拡散スクラバー除去装置外部の紫外線照射強度と HCHO 除去効率の関係

歯車型拡散スクラバー(2006年4月作製不織布) 光源: 太陽光
 UV測定装置: マキ製作所 SS-01 分光放射計 UV測定波長: 315~400nm
 実験日: 2006.7.14~7.15, 天候: 晴れ(雲量: 2)
 導入ガス: HCHO 0.7ppmv , 通気流量: $50\text{m}^3/\text{h}$
 アルデヒド自動連続測定装置

*理論値はGormley-Kennedyの理論式より算出(HCHO拡散係数: $0.171\text{cm}^2/\text{s}$)

4. まとめ

田中等により研究開発された拡散スクラバー法を用いた揮発性有機化合物(VOC)の除去処理技術の特徴を以下にまとめる。

- (1) シンプルかつ循環効率的な方法であること。
- (2) 多種類の VOC の除去処理が可能であること。
- (3) 空気処理量が大きく省エネルギーであり、又、広範囲な生産・生活現場での応用が可能であること。

このような優れた特徴を持つ拡散スクラバー法によるVOC除去処理技術は、様々な生産・生活環境での VOC の除去処理に用いることができ、その市場性は極めて多岐に渡り、将来的には幅広い分野で VOC 除去処理装置が普及することが期待できる。

参考文献

- 1) 南雲吾郎、服部アレクサンドラ、田中茂
活性炭繊維シートを用いた平行板型拡散スクラバーによる VOCs(Volatile Organic Compounds)除去処理装置の開発—その 2、
第 24 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、216-217、2006
- 2) 丹羽宏成、木内芳樹、倉又未来、田中茂
TiO₂ 光触媒を用いた拡散スクラバー法によるアルデヒドの除去処理装置の開発、
第 24 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、109-110、2006
- 3) 司馬里佳、村松絵理、瀬川えい子、朴敬児、田中茂
活性炭繊維シートを用いた平行板型拡散スクラバーによる VOCs(Volatile Organic Compounds)除去処理装置の開発、
第 23 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、212-213、2005
- 4) 木内芳樹、辻恵理、春山秀平、司馬里佳、田中茂
TiO₂ 光触媒をコーティングした拡散スクラバーによる有害ガス除去処理技術の開発(その 1)
—ブリーツ型拡散スクラバー、
第 23 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、117-119、2005
- 5) 辻恵理、木内芳樹、春山秀平、司馬里佳、田中茂
TiO₂ 光触媒を用いた拡散スクラバーによる有害ガス除去処理装置の開発(その 2)
—歯車型拡散スクラバー、
第 23 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、120-122、2005