

(44) 回分式反応装置における有機物の 光触媒分解のモデル化に関する研究

安井 宣仁^{1*}・神子 直之²

¹茨城大学大学院理工学研究科 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1)

²茨城大学工学部都市システム工学科 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1)

* E-mail: 06nd508t@mcs.ibaraki.ac.jp

近年、光触媒技術が各分野で非常に注目されている。しかしながら、光触媒の効果を明確に定量した研究が少なく、光触媒反応の評価手法が確立していない状況である。そこで本研究では、石英ガラスに酸化チタンの薄膜をコーティングしたチタンビーズを光触媒として用い、回分式装置において光触媒作用による有機物分解能力を定量的に評価しモデル化した。光源には15Wのブラックライトを用い、対象有機物にはメチレンブルーを用いた。実験結果より、光触媒反応による有機物の反応機構をモデル式で表現することができ、使用した光触媒の反応速度定数 $k_p = 2.8 \times 10^{-3} \text{ (cm}^2/\text{mJ)}$ を具体的に算出することができた。

Key Words : photocatalyst, organic matter decomposition, modeling, photocatalytic reaction

1. はじめに

光触媒技術は 1970 年代後半から非常に注目され、今までに多くの研究が行われてきている。光触媒技術は、日本を中心に、現在では韓国、台湾、中国本土をはじめとするアジアの各地区やアメリカ、ヨーロッパなど世界的に注目されている。光触媒として使用される半導体は、硫化カドミウム、酸化亜鉛などがあるが、これらは触媒反応で酸化されやすい化合物がない場合、カドミウムや亜鉛が酸化され溶解してくる¹⁾。一方で、一般的に光触媒として使用されている酸化チタンは化学的に極めて安定なため、そのような溶解は生じない。また酸化チタンは、可視光に近い紫外線を吸収でき、太陽光や蛍光灯に含まれるわずかな紫外線を利用できることから、光触媒として非常に有効性が高い物質である。さらに、人体への安全性が確認されており、光触媒用の価格は 1000～5000 円/kg 程度と安価である²⁾。近年では、酸化チタン光触媒の活性を増加させる目的で、酸化チタンに窒素や硫黄、炭素などをドーピングし、酸化チタンを可視光応答型にする研究が頻繁に行われている³⁾。

酸化チタン光触媒は、光が照射されるとその表面で強力な酸化力を生じ、接触してくる有機化合物や細菌などの有害物質を除去することができる環境浄化材料であ

る。この特徴を生かし、道路関係、農業関係、水処理・土壌関係、医療関係等、幅広い分野で使用されている。消毒分野においても、光触媒の殺菌・抗菌能力は非常に魅力的である。また紫外線消毒の高効率化を図る意味でも、光触媒を併用することは、非常に有意義なものであると考えられる。しかしながら、現在、光触媒技術は光触媒の基本的な能力や効果などが曖昧な状態で使用されており、各種光触媒にどの波長の光を照射させればよいのか、対象物質への影響など詳細なデータや解析がほとんど存在せず、的確に光触媒作用を評価した研究がなされていない状況である。したがって、使用した光触媒の効果と限界についての確に評価する必要がある。現在では経済産業省を中心に光触媒の JIS 化ならびに国際規格の ISO に向けての取り組みが行われている⁴⁾。

本研究では、石英ガラスに酸化チタンの薄膜をコーティングしたチタンビーズを光触媒として用い、回分式装置において、光触媒作用における有機物分解能力を定量的に評価し、モデル化することを目的とした。

2. 実験材料と方法

(1) 光触媒と光源

本研究では、光触媒として粒径 2.8 μ m の石英ガラスに酸化チタンをコーティングしたチタンビーズを使用した (Ceraft, Co, Ltd., Japan) (図-1)。紫外線には主波長 352nm のブラックライト (東芝 FL15BLB-A 15W) を用いた。照射強度の測定には、UV メータの 360nm の受光計を用いた。図-2 に使用したブラックライトの分光特性を示す。

(2) 回分式反応装置

本研究で用いた回分式反応装置の概略図を図-3に示す。外径9.0cm、液深6.0cmのガラスシャーレを使用し、底面にチタンビーズを配置した。すべての実験系において、溶液量を200mL、水深を3.5cmに設定した。光源からの照射を線光源と仮定するために、ランプの一部をアルミ箔で覆い斜め方向から装置への照射を遮断し、照射される幅を装置の外径と同じとした。中央部をステンレスの金網で遮光し底面より試料溶液をマグネチックスターラーで攪拌した。

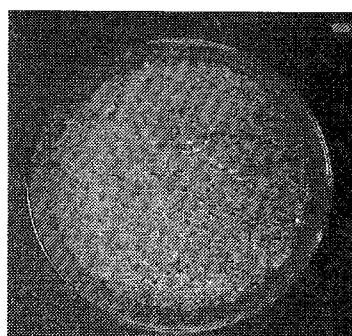


図-1 チタンビーズ
(Ceraft, Co, Ltd., Japan)

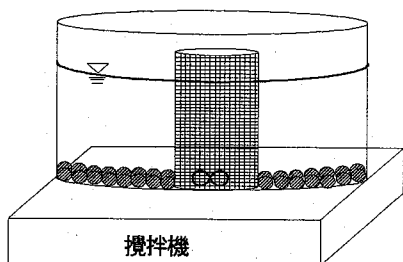
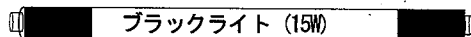


図-3 回分式反応装置の概略図

(3) 試料

本研究では、光触媒の有機物分解反応をモデル式により定量的に評価することを目的に、対象有機物としてメチレンブルー (MB) ($C_{16}H_{9.3}SCl \cdot 3H_2O$) を使用した。MB は光触媒の有機物分解反応を評価するのに一般的に使用されており、安定かつ定量が容易な物質であるため本研究においても MB を用いた。MB の濃度測定には分光光度計を用い (SHIMADZU, UV-1600), 吸光度 (660nm) の検量線を作成して定量した。

(4) 実験方法

図-3に示す回分式反応装置の底面にチタンビーズを1層 (20g) 敷詰めた。実験はRUN 1~3の3系統の実験を行った。RUN 1はチタンビーズにMBがどの程度吸着するかを把握するために外部からの光を遮断しチタンビーズを敷き詰め、MB濃度を段階的に変化させた溶液を投入した系、RUN 2は試料表面におけるブラックライトの照射強度を 3.30 (mW/cm²) に設定し、MB初期濃度を段階的に変化させた系、RUN 3はMB初期濃度を約3 (mg/L) に設定し、照射強度を段階的に変化させた系とした。試料を2.5mL採水しMBの吸光度を測定し濃度を算出した。実験条件の詳細を表-1に示す。

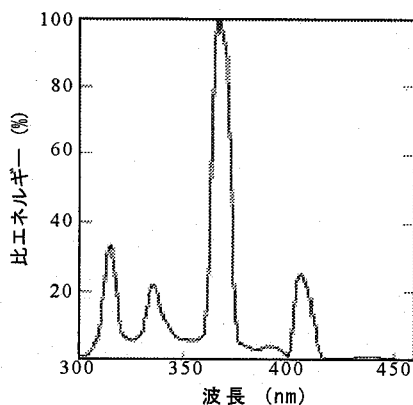


図-2 ブラックライトの分光特性⁹⁾

表-1 実験条件

	RUN 1 (チタンビーズのみ)	RUN 2 (チタンビーズ+光源)	RUN 3 (チタンビーズ+光源)
MB 設定濃度 (mg/L)	0, 1, 2, 3, 5	0, 1, 2, 3, 5	3
紫外線強度 (360nm) (mW/cm ²)	0	3.30	0, 1.18, 2.60, 3.34, 4.50

3. 実験結果と考察

RUN 1 および RUN 2 の MB 濃度の経時変化を図-4 に示す。横軸は反応時間 (分) とし、縦軸は MB の検量線より求めた濃度 (mg/L) とした。RUN 1 の実験結果より、光源の無い条件において反応初期では MB 濃度が大きく減少し、次第に平衡状態になっていた。反応開始後から約 40 分以降は、濃度の減少が確認されなかった。これよりどの初期濃度においても 120 分間の反応時間で吸着平衡に達していることが伺えた。本研究で用いたチタンビーズは光触媒の分解作用が生じる前に、吸着により MB の濃度を減少させるということが確認された。RUN 2 の実験結果より、各初期濃度ともに照射 20 分以降は 0 次反応的に MB 濃度が減少していることが伺えた。

RUN 3 の MB 濃度の経時変化を図-5 に示す。これより、照射 10 分ではどの照射強度においても、ほぼ同様の濃度減少を示しており、MB の吸着が卓越していることが伺えた。また照射 20 分以降、強度が強くなるにつれ光触媒の分解作用が卓越し濃度の減少割合が大きくなっていることが分かった。図-4、図-5 から MB の光触媒による分解は MB の吸着と同時に反応が進行していると考えられた。

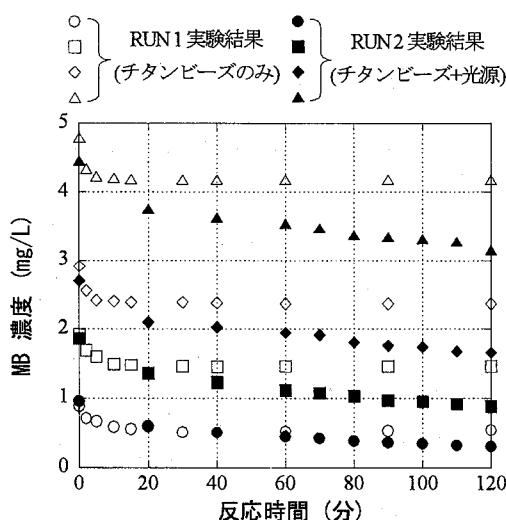


図-4 MB 濃度の経時変化 (RUN 1, RUN 2)

4. MB吸着特性のモデル化

(1) 吸着等温線の検討

RUN 1 実験結果と式(1)の物質収支式を用いて、チタンビーズの平衡吸着量を算出し、平衡濃度と平衡吸着量との関係からチタンビーズの吸着等温線を検討した(表-2)。一般的に使用されている光触媒の吸着等温線は Langmuir 吸着等温線に従うことが知られていることから、本研究においても Langmuir 吸着等温線について検討した。

$$C_0V = C_eV + q_e w \quad (1)$$

ここで、 C_0 は初期濃度 (mg/L)、 C_e は平衡濃度 (mg/L)、 q_e は平衡吸着量 (mg/g)、 V は溶液量 (mL)、 w は投入チタンビーズの総量 (g) を示す。

(2) 式に示す Langmuir 式を変形すると (3) 式を得る。RUN 1 の実験結果と (1) 式より得られた吸着平衡濃度の比と平衡濃度の関係をグラフ上にプロットし、その関係を線形で回帰し直線性が得られれば、吸着等温線は Langmuir 型になる。

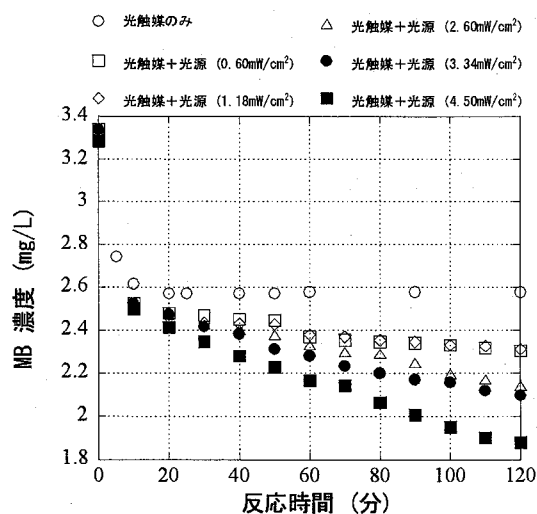


図-5 MB 濃度の経時変化 (RUN 3)

表-2 RUN 1 の実験結果の一覧表

	単位	記号	$V/w = (0.2/20) = 0.01 (\text{L/g})$			
設定濃度	mg/L		1.00	2.00	3.00	5.00
初期濃度	mg/L	C_0	0.879	1.93	2.92	4.79
平衡濃度	mg/L	C_e	0.520	1.46	2.37	4.18
平衡吸着量	mg/g	q_e	3.59×10^{-3}	4.64×10^{-3}	5.45×10^{-3}	6.14×10^{-3}

$$q_e = \frac{k_1 q^* C_e}{k_2 + k_1 C_e} \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q^*} C_e + \frac{1}{a q^*} \quad (3)$$

ここで、 q^* は飽和吸着量(mg/g)、 k_1 吸着速度定数(L/mg・min)、 k_2 は脱離速度定数(min⁻¹)、 $a (=k_1/k_2)$ は吸着平衡定数(L/mg)を示す。

図-6にLangmuirプロットを示す。これより、直線性が確認された。したがってチタンビーズのMBの飽和吸着量 $q^*=6.94 \times 10^{-3}$ (mg/g)、平衡吸着定数 $a=1.66$ (L/mg)が得られた。これより、本研究で用いたチタンビーズはLangmuir型の吸着等温線に従いMBを吸着することが分かった。

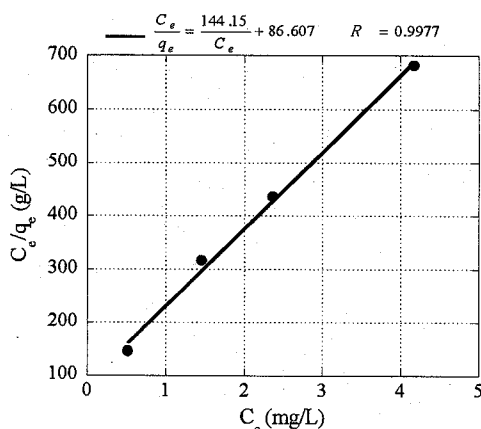


図-6 Langmuir プロット

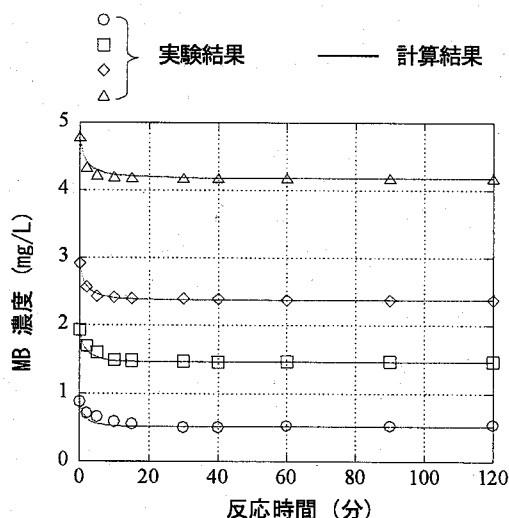


図-7 実験結果とモデル式と比較(RUN 1)

(2) モデル式の検討

MBの吸着等温線がLangmuir型に従うことが確認されたので、液相中のMBの吸着速度ならびに脱離速度は、(4)式、(5)式で表現することが出来る。

$$\text{吸着速度} = k_1 C(q^* - q) \quad (4)$$

$$\text{脱離速度} = k_2 q \quad (5)$$

ここで、 C はMB濃度(mg/L)、 q は吸着量(mg/g)を示す。吸着量の変化量は、吸着速度と脱離速度の差で表現できるので、(6)および(7)式が得られる。

$$\frac{dq}{dt} = k_1 C(q^* - q) - k_2 q \quad (6)$$

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{w}{V} \frac{dq}{dt} \quad (7)$$

(6)および(7)式を数値積分法により、各時刻での濃度と吸着量を逐次算出し、実測値とモデル式の残差の平方和が最小となるような k_1 と k_2 の組み合わせを求めた。図-7にRUN 1の実験結果と計算値との整合性の比較を示す。これより、実験結果と計算値に整合性があることが確認できた。本研究で用いた、チタンビーズの吸着速度定数 $k_1=0.12$ (L/mg・min)、脱離速度定数 $k_2=0.07$ (min⁻¹)が算出できた。

5. 光触媒分解のモデル化

(1) 光触媒分解における有機物反応機構の仮説

実験結果より、光触媒分解におけるMBの分解はチタンビーズにMBが吸着されると同時に進行し、逐次分解が起こっていると考えられる。この仮定について模式図を用いて整理すると光触媒分解は図-8のような反応により生じていると考えられる。

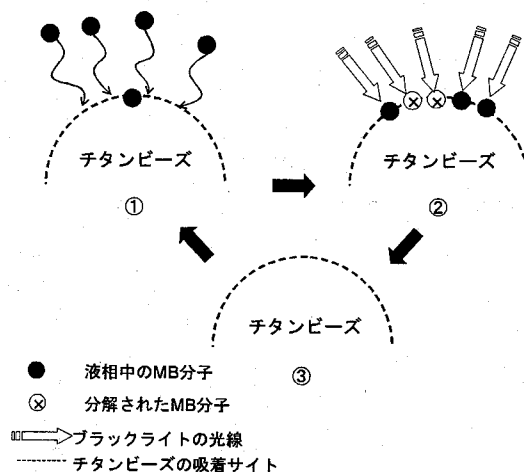


図-8 光触媒分解におけるMBの反応機構の模式図

すなわち、

- ① 液相中の MB がチタンビーズに吸着されることで、液相中の濃度が減少する。
- ② 吸着した MB が光触媒分解により分解し、チタンビーズの吸着サイトが増加する。
- ③ そこへ再度、液相中の MB が吸着する。

①～③が順次繰り返して生じることで、液相中の MB の濃度が減少していくと考えられた。

これらの反応機構をモデル式で表現すると (8), (9) 式が得られる。

$$\begin{cases} \frac{dq}{dt} = k_1 C(q^* - q) - k_2 q - k_p q I & (8) \\ \frac{dC}{dt} = -\frac{w}{V} \{k_1 C(q^* - q) - k_2 q\} & (9) \end{cases}$$

ここで、 k_p は光触媒の反応速度定数 (cm^2/mJ)、 I はブラックライトの紫外線強度 (mW/cm^2) を示す。

(8) 式を数値積分法により各時刻の濃度と吸着量を逐次算出した。 k_p の値は実測値とモデル式の残差の平方和が最小となるような値を用いた。RUN 2 と RUN 3 の実験結果とモデル式、(8) 式に整合性があるかを図-9, 10 より検証した。その結果 MB 濃度の減少を表現することが出来た。これより、本研究で使ったチタンビーズの光触媒の反応速度定数 $k_p = 2.8 \times 10^{-3} (\text{cm}^2/\text{mJ})$ が算出できた。

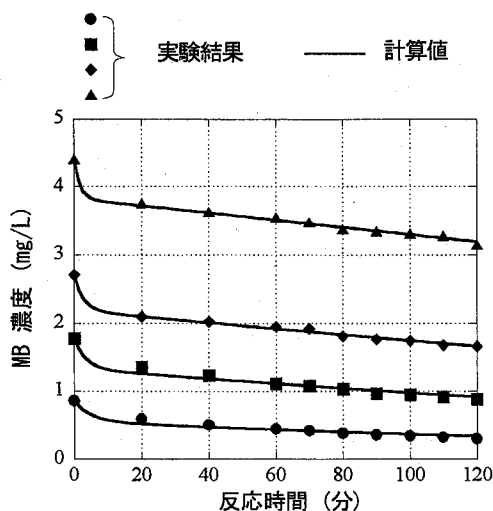


図-9 実験結果とモデル式と比較(RUN 2)

5. 結論

本研究から以下の結論を得た。

- 1) 本研究で用いた光触媒、チタンビーズは Langmuir 吸着等温式に従い、MB を吸着した。
- 2) 光触媒分解における MB の分解は光触媒への吸着と同時に反応が生じていた。
- 3) MB の吸着特性および光触媒分解をモデル式で表現することができた。
- 4) チタンビーズの吸着速度定数 $k_1 = 0.12 (\text{L}/\text{mg} \cdot \text{min})$ 、脱離速度定数 $k_2 = 0.07 (\text{min}^{-1})$ 、光触媒分解の反応速度定数 $k_p = 2.8 \times 10^{-3} (\text{cm}^2/\text{mJ})$ であった。

謝辞：本研究で使ったチタンビーズを作製して頂いた (株) セラフトに深く感謝いたします。

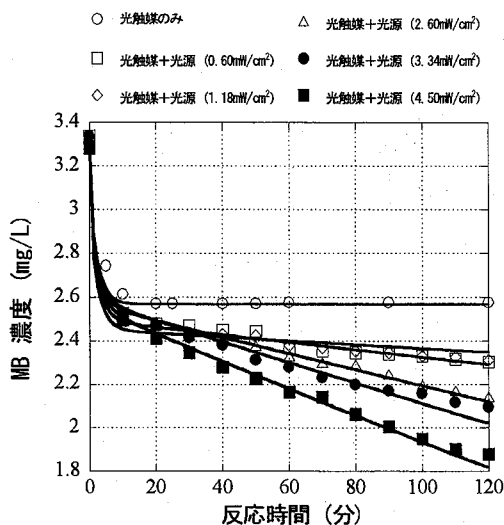


図-10 実験結果とモデル式と比較(RUN 3)

参考文献

- 1) 野坂芳雄, 野坂篤子: 入門光触媒, 東京図書, pp.2-6, pp.95-105, 2004.
- 2) 大谷文章: 光触媒のしくみがわかる本【光触媒の教科書】, 技術評論社, pp.50-98, 2003.
- 3) 最新光触媒技術, エヌ・ティー・エス, pp.32-34, 2000.
- 4) 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦: 光触媒 基礎・材料開発・応用, エヌ・ティー・エス, pp.2-8, 2005.
- 5) 岩崎電気株式会社: IWASAKIテクニカルレポート, http://www.iwasaki.co.jp/tech_rep/technical/19/
- 6) 大谷文章: 光触媒標準研究法, 東京図書, pp.192-206, 2005.
- 7) 相沢貴子, 浅見真理, 小笠原英城, 雨宮潤治, 後藤純雄: 水中有機物の物性変化による光触媒処理特性の評価 水環境学会誌, Vol. 22, No.11, pp.56-60, 1999.
- 8) 阿部俊彦, 今泉圭隆, 片山浩之, 大瀧雅寛, 大垣眞一郎: 水処理における薄膜状固定化光触媒の反応特性に関する研究, 水環境学会誌, Vol. 24, No.8, pp.61-67, 1999.
- 9) 竹内雍: 吸着分離 入門から操作設計まで, 培風館 pp.35-40, 2000.
- 10) 小国力: Fortran 95, C & Javaによる新数値計算法—数値計算とデータ分析—, サイエンス社, pp.117-133, 1997(2)

(2006.5.26 受付)

Study on the modelling of photocatalytic decomposition of organic matter in batch reactor

Nobuhito YASUI¹, Naoyuki KAMIKO²

¹ Department of Urban and Civil Engineering,
Graduate school of Science and Engineering, Ibaraki University

² Department of Urban and Civil Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University.

Recently, the photocatalyst is attracting attention in various fields. However, there are few studies that investigated quantitatively capacity or effect of photocatalyst. The evaluation method of photocatalytic reaction has not been established. The organic matter decomposition experiment was performed in this study, using a batch type reactor as experimental reactor. The quartz beads coated with thin film of TiO₂ as photocatalyst were used. The light source used in the experiment was the black light (BL, 15W). Methylene blue was used as representative of organic matter. From experimental results, the reaction mechanisms of the organic matter decomposition by photocatalytic reaction could be expressed by the model equation, and the rate constant of the used photocatalyst was able to be calculated concretely.