

B-8 薄膜光触媒水処理における触媒近傍の流動条件と反応速度に関する考察

東京大学大学院工学系研究科

○今泉 圭隆

お茶の水女子大学人間文化研究科

大瀧 雅寛

東京大学大学院工学系研究科

大垣真一郎

1. はじめに

近年、 TiO_2 を用いた光触媒水処理に関する研究が進められている。光触媒水処理は大きく分けて、懸濁系と固定化系に分けられる。懸濁系は、粉末または粒状の光触媒を用いるため、実処理においては固液分離が必要になる。一方固定化系は、処理対象物質と光触媒面との接触効率が反応に影響を及ぼすため、実処理に適用するためには装置の形状等の工夫が必要である。懸濁系における光強度や基質濃度の影響などの基礎的知見についての研究報告は多数存在するが、固定化系においては、基礎的知見の蓄積が不十分である。

本研究では、触媒近傍での理想的な流動状況を想定し、反応速度との関係を解析するための装置を作成し、触媒近傍での流速の影響や光強度の影響を調べた。また、近傍での反応を対象物質と酸化反応主体による反応と仮定したモデルを用い、数値シミュレーションによって流速や光強度の影響を評価し、実験結果との整合性を調べた。

2. 実験方法

反応部は縦6mm×幅50mm×長さ600mmのテンボックスガラス製の矩形管を用いた。管内に厚さ1mm×幅47mm×長さ600mmのテンボックスガラス製の板を挿入した。光触媒コーティング剤は日本曹達社製、低温硬化2層タイプ、NDC-100A（アンダーコーティング剤）およびNDC-100Cを用いた。光触媒は挿入した板の中央、幅47mm×長さ350mmの部分にコーティングした。

反応路に流入する直前の槽によりポンプ（日機装製マグポン、CP-10）の脈動の影響を緩和させ、流れを

安定化させた。流路出口の槽にチューブを入れ、冷却水を流すことにより水温を一定に保った。クリップとバルブを調節することによって、2Lの溶液を $\text{Re}=333\sim 6000$ の範囲で定常状態に保つことを可能にした。ただし、

$$\text{Re} = \frac{4R\bar{V}}{\nu} \quad (R: \text{径深}, \quad \bar{V}: \text{平均流速}, \quad \nu: \text{動粘性係数})$$

光源として20Wブラックライトランプ（TOSHIBA：FL20S・BLB）2本を用い反応路の下にセットし、反応路との距離を調節することにより光強度を調節した。対象物質としてメチレンブルー（以下MB）を用い、濃度測定には660nmの吸光度を用いた。

実験手順は、まず純水2Lを流れが安定化するまで15分間循環させ、その後初期濃度が1mg/LになるようにMB溶液を入れ、濃度を一樣にするために15分間循環させた。その後ブラックライトを照射し、その直後のサンプリングを初期濃度とし、1時間毎に4時間後までサンプリングした（図2）。

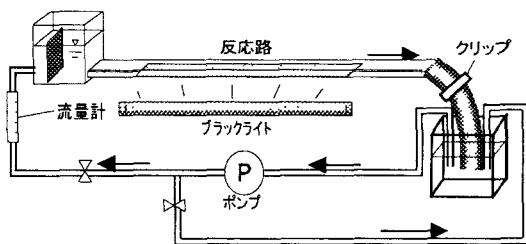


図1 装置概略図

3. 実験結果

乱流時 ($Re=2000\sim6000$) の濃度変化を図 2 に示す。365nm 光強度は $4.4\text{ (mW/cm}^2\text{)}$ である。初期濃度は吸着の影響が出ると考えられるので、反応の安定する 1,2,3,4 時間後の MB の濃度の値を用いて「装置全体の一次反応速度係数」を求めた。装置全体での反応は一次反応に従うと仮定し、実験結果から様々な設定条件での「装置全体の一次反応速度係数」を求めた。

図 3 に、365nm 光強度が $4.4\text{ (mW/cm}^2\text{)}$ のときの Re と「装置全体の一次反応速度係数」の関係を示す。 Re が増加するとともに「装置全体の一次反応速度係数」も増加していることがわかる。また、図 4 に流動状況を $Re=6000$ と 4667 にした時の光強度と「装置全体の一次反応速度係数」の関係を示す。また、光強度が増加すると「装置全体の一次反応速度係数」も増加するが、ある値に近づく傾向をもつことがわかる。

4. 理論的考察

4. 1 モデルの構築

光触媒反応では TiO_2 に紫外光が当たると触媒表面にヒドロキシラジカル ($OH\cdot$) やスーパーオキシド ($O_2^{\cdot-}$) といった酸化反応主体が生成される。生成された酸化反応主体は、触媒面に吸着している物質と固体表面で酸化還元反応をしたり、液中で酸化還元反応を起す。本モデルでは触媒面に吸着してから反応する過程を考慮に入れないこととする。ある量の酸化反応主体が触媒表面から流れの中に拡散していき、対象物質と液中で酸化還元反応を起す (図 4)。

モデルについて以下説明する。

- 触媒面からは毎時間一定量の酸化反応主体が生成される。
- 生成する酸化反応主体生成速度は光の強さに比例していると仮定する。
- ある流動状況 (流速分布) において、流入濃度一定という条件で対象物質および酸化反応主体の濃度変化を定常状態で計算する。定常状態のときの総反応量から、流入濃度と反応量の関係を読み、「装置全体の一次反応速度係数」を求め、

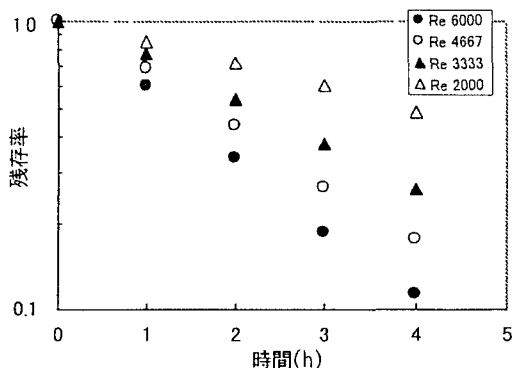


図 2 乱流時の濃度変化 (4.4 mW/cm^2)

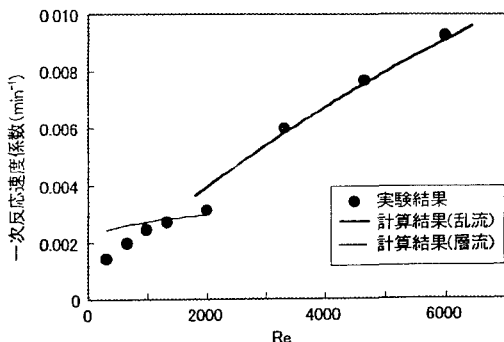


図 3 Re と一次反応速度係数の関係 (4.4 mW/cm^2)

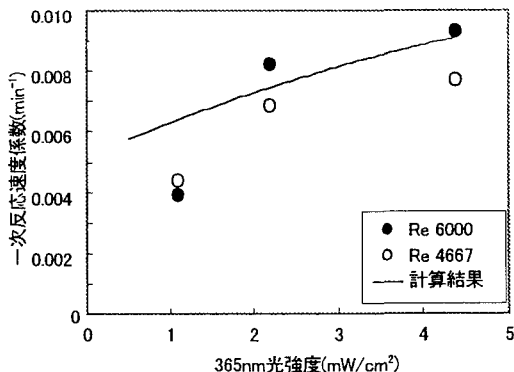


図 4 光強度と一次反応速度係数の関係

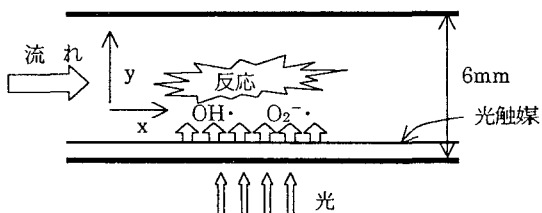


図 5 モデルの概念図

次反応速度係数」を求める。

4. 2 濃度方程式

本モデルでは、通常物質拡散に加え、触媒表面から酸化反応主体の生成および対象物質と酸化反応主体の反応を考慮に入れる。対象物質および酸化反応主体の濃度について以下の式を仮定した。

○対象物質濃度

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -u \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} - k C_A C_B \quad (A)$$

○酸化反応主体濃度

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -u \frac{\partial C_B}{\partial x} + D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} + D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} - k C_A C_B - \frac{1}{T} C_B \quad (B)$$

$D_A = 2.1 \times 10^{-10}$, $D_B = 3.0 \times 10^{-9}$ (m²/s) : 対象物質, 酸化反応主体の分子拡散係数。

C_A, C_B (x,y,t) (mol/L) : 対象物質濃度, 酸化反応主体濃度。 u (m/s) : x 方向 (流下方向) の流速。

$k = 1.0 \times 10^{10}$ (L/mol/s) : 対象物質と酸化反応主体の反応定数。 $T = 0.015$ (s) : 酸化反応主体の平均寿命。

境界条件として、対象物質の流入濃度一定、酸化反応主体の流入濃度 0mol/L、触媒単位面積当たりの酸化反応主体生成量は光強度に比例する、と仮定し、

$$\left. \frac{\partial C_B}{\partial y} \right|_{y=0} = -k^* W \text{ とした。ただし、} W \text{ (mW/cm}^2\text{) : 光強度、} k^* \text{ : 比例定数。}$$

数値シミュレーションを行った結果を実線で図 3 および図 4 に示す。ただし、図 3 において、乱流域では $Re = 6000$ 、層流域では $Re = 1333$ における結果から「装置全体の一次反応速度係数」を用いて k^* を決定し、計算した。また、図 4 においてのシミュレーション結果は、 $Re = 6000$ 、光強度 4.4 (mW/cm²) における結果から k^* を決定し、計算した。図 3 より、乱流域の「装置全体の一次反応速度係数」と Re の関係をよく説明できるといえる。層流域においても両因子の正の相関を表現することができた。図 4 においては実データの傾向を十分に表現できておらず、このモデルでは考慮していない因子の影響があると考えられる。その一つとして、励起した触媒の電子が触媒自体に消費される現象を考慮に入れる必要があると考えられる。

5. まとめ

- 1) メチレンブルーを用いて、触媒近傍の流動状況と「装置全体の一次反応速度係数」の関係を実験によって正確に求めることができた。
- 2) メチレンブルーを用いて、ブラックライトの光強度と「装置全体の一次反応速度係数」の関係を実験によって正確に求めることができた。
- 3) 表面近傍の酸化反応主体の濃度分布を考慮した移流-拡散モデルによって流動条件による反応への影響の傾向を表すことができた。光強度の影響に関しては今後の検討課題である。

6. 参考文献

- 1) Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack, CRAIG S. TURCHI, DAVID F. OLLIS, JOURNAL OF CATALYSIS 122, 178-192, 1990