

# 技術論文

## 光酸化分解反応の数理モデル化と室内濃度低減性能の数値予測

(第2報) 光触媒建材による揮発性有機化合物の濃度低減の性能評価

### Numerical Modeling and Prediction of Photocatalytic Decomposition Effect on the Improvement of IAQ

#### Part 2 Performance Evaluation of VOCs Concentration Reduction by Photocatalytic Building Materials



技術開発センター  
事業化開発室  
係長 山本 清司  
Kiyoshi Yamamoto

技術開発センター  
事業化開発室  
主任 張 文皓  
Wenhao Zhang

技術開発センター  
事業化開発室  
焼山 なつみ  
Natsumi Yakiyama

技術開発センター  
マスク事業開発推進室  
リーダー 原賀 久人  
Hisato Haraga

技術開発センター  
事業化開発室  
室長 大野 京一郎  
Kyoichiro Ohno

#### 要旨

当社は、本報を含む一連の研究において、光触媒反応を期待して酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を組み込んだ空気清浄装置ならびに建築材料の性能評価法を確立すると共に、室内汚染物質濃度の低減性能を数値で定量評価するための、数理モデル開発に取り組んでいる。本報では、20L小形チャンバーと25m<sup>3</sup>大型チャンバーにおいて、光触媒建材の光酸化反応によるVOC濃度低減性能評価を実施した基礎実験結果で有意な効果を示すことが出来たので報告する。また、大型チャンバーに対しての数理モデル化についての報告も併せて行う。

#### Synopsis:

Indoor air pollutants impact human health and the interests concerning controlling indoor air quality have been increased. In recent years, photocatalytic oxidation (PCO) and building materials coated with a photocatalyst have been used to improve indoor air quality. The photocatalytic oxidation processes are effective for decontamination of volatile organic compounds (VOCs) in indoor air. We are working to establish a performance evaluation method of building materials and air cleaners. In addition, it is working on a mathematical model developed for the quantitative evaluation. In this study, the performance evaluation of photocatalytic building materials, coated with TiO<sub>2</sub>, on the toluene concentration reduction were carried out in a small test chamber of 20L and a large test chamber of 25m<sup>3</sup>, and these results show a significant effect. Furthermore computational fluid dynamics (CFD) simulations were also carried out on the same geometry and boundary conditions as the experiments of a large test chamber.

#### 1. はじめに

室内環境中には、建築材料、家具・什器などから発生するVOC(揮発性有機化合物)や人体起源ならびに微生物起源の臭気物質といった知覚性物質が多種多様に存在しており、GC/MS(ガスクロマト質量分析法)による分析結果によれば、数十から数百種類以上の揮発性有機化合物が検出されることも希では無い。これらの物質は居住者に不快感を与えるだけでなく、MCS(化学物質過敏症)やシックハウス症候群を引き起こす原

因の一つになっているとも指摘されており、様々な規制・対策が講じられている。この問題に対する環境工学的解決法は、発生源対策ならびに発生後の換気・吸着・分解等の発生後対策の2つに大別される。特に発生後の対策は、近年では光照射のみで有機化合物を分解可能な光触媒反応に着目した研究が数多く行われており、室内建材への応用も含め、その結果が報告されている。このような背景のもと、本報を含む一連の研究では、光触媒反応を期待してTiO<sub>2</sub>を組み込んだ建築材料の

性能評価法を確立すると共に、室内 VOC 濃度の低減性能を数値で定量評価するための、数理モデル開発に取り組んでいる。本報では、20L 小形チャンバー内で、対象建材の光酸化反応による VOC 濃度低減性能評価を実施した基礎実験結果と、25m<sup>3</sup> 大型チャンバー内で VOC 濃度低減評価試験を実施した結果、及び各々の数値解析の結果の対比に関して報告する。なお、VOC 評価に際しては、代表的なトルエンを使用した。

## 2. 小型チャンバー内の VOC 濃度低減性能評価と数理モデル化

### 2.1 試験概要

本試験では、光触媒担持建材の汚染物質濃度減衰試験に直方体 20L 小形チャンバーを ISO 16000-9<sup>1)</sup> に準拠して製作し用いた (Fig. 1)。チャンバーサイズは 0.25m(W) × 0.25m(D) × 0.32m(H) であり、本体は攪拌ファン、パンチングテーブル、建材設置用シールボックス 2 個で構成されている。本体材質は SUS304 製で、シール材はテフロン製である。試料負荷率  $L$  はシールボックス 2 個で 2.2 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> であり、光源からの光は透過窓を通して試験片に均一に照射される。攪拌ファン回転数は 80~1,500 rpm、両側に装着される光源の照度は 600~10,000 lx に制御可能である。

本試験での試験建材は、溶射法を用いて光触媒 TiO<sub>2</sub> を表面に加工した。溶射法を用いた TiO<sub>2</sub> の成膜技術は、TiO<sub>2</sub> を熔融し、超高速で基材に打ち込むため、バインダーは必要なく、高密度で緻密な光触媒の皮膜を形成することが可能である。そのため、耐久性がありかつ高効率の建材作製が可能となる方法として期待されている。また、可視光域の 405nm の波長の光に強い光触媒特性を有する光触媒溶射材料であるため、一般的な蛍光灯の下でも光触媒活性が十分に期待することができる。

### 2.2 一定濃度供給法による試験概要

試験概要を Fig. 1 に示す。チャンバーは温度 28°C で制御された恒温槽内に設置し、トルエンを含む供給空気を温度 28°C、相対湿度 0% に制御した。試料負荷率  $L$  は 2.2m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> と、光源は照度 2,000lx (透明窓ガラスを透過した建材表面での測定値)、チャンバー内攪拌ファンの回転数は 1,000rpm に制御した。VOC 濃度低減性能試験は ISO 16000-24<sup>2)</sup> に準拠した一定濃度供給法とし、200~1,400 [μg/m<sup>3</sup>] (10 条件) 範囲の一定濃度のトルエンをチャンバーに供給した。供給するトルエン濃度の制御には、校正用ガス調整装置 (GASTEC Permeator PD-1B) を用いた。チャンバー内換気回数は 0.5 [回/h] であり、供給空気は定流量 167 [mL/min] で定常供給した。試験開始直後のチャンバー入口における供給空気 (初期濃度  $C_{in}$ ) 及び試験開始時刻  $t$  時間後 ( $t=4, 12, 24$ ) のチャンバー出口における排気空気 ( $t$  時刻後濃度  $C_{out}$ ) をそれぞれ捕集管 (Tenax GR) に 5L (サンプリング時間 30 分) 捕集した。Tenax GR は加熱脱着後に GC/FID (GC-2014, Shimadzu) で定性・定量分析を行った。

### 2.3 光触媒建材のトルエン濃度低減性能評価方法

実験の前に、チャンバー内壁面へのトルエン吸着は無視出来る程度であることを確認し、光触媒建材によるトルエン濃度の低減率を式(1)と定義した。

$$\text{Conversion}[\%] = (C_{in} - C_{out}) \times 100 / C_{in} \quad (1)$$

光酸化反応速度式として多くの研究で Langmuir-Hinshelwood (L-H) 型吸着等温式による酸化反応速度式が提案されている。しかし、本実験の対象濃度が低濃度であることに鑑み、線形近似が成り立つ濃度範囲であるとみなし、Henry 型反応速度式を式(2)のように定義して、試験結果より式(3)からモデル定数を求めた。

$$r = k_h C_{VOC} \quad (2)$$

$$r = (C_{in} - C_{out}) \times Q / V \quad (3)$$

ここで、 $r$  は酸化反応量 (μg/m<sup>3</sup>/h)、 $k_h$  は Henry 型反

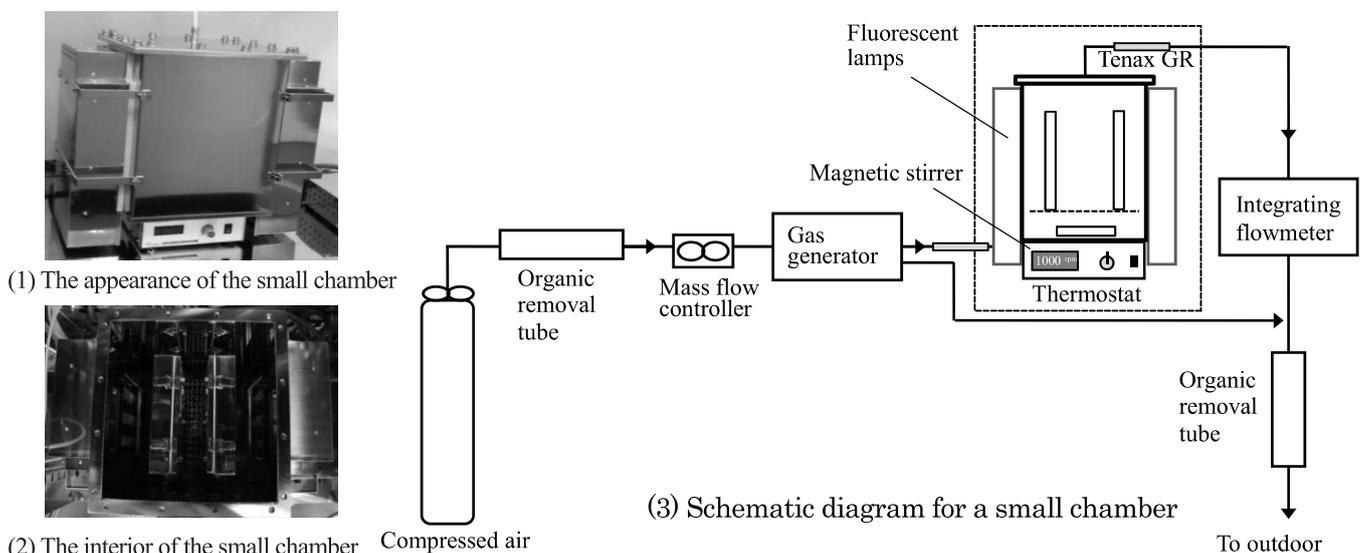


Fig. 1 Schematic diagram for a small chamber test.

応速度定数(1/h),  $C_{VOC}$  は建材近傍のトルエン濃度 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ],  $Q$  は換気量 [ $\text{m}^3/\text{h}$ ],  $V$  はチャンパー体積 [ $\text{m}^3$ ] を示す.  $C_{VOC}$  として定常排気濃度  $C_{out}$  を用いた.

## 2.4. 試験結果

光触媒建材のトルエン濃度低減性能試験の時系列結果を Fig. 2 に示す. 今回検討した全濃度条件において, 試験開始 4 時間後, 12 時間後, 24 時間後の排気濃度に有意な差は見られず, 4 時間後の排気濃度 ( $C_{out}$ ) は供給濃度 ( $C_{in}$ ) の約 10% 以下を示した. この結果を踏まえ一部の条件では 12 時間後のサンプリングを省略した. 各条件の供給濃度 ( $C_{in}$ , [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]), 試験 24 時間経過後の排気濃度 ( $C_{out}$ , [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]) 及び濃度低減率 (Con., [%]) を Table 1 に示す. 200~1,400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  の前条件において, トルエン濃度低減率は 91~99% と高い低減率が得られた.

Fig. 3 にトルエン供給濃度と光酸化反応量の関係を示す. 今回の試験結果では, 対象濃度  $C_{in}$  に対する酸化反応量  $r$  は高い相関の線形関係を持つことが確認された. 最小二乗法近似にて式(2)の反応速度定数  $k_h$  を推定した場合, 本実験条件では 0.4863 [1/h] が得られた.

Table 1 The results of toluene concentration measurement

Case	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$C_{in}$	208	257	432	467	530	577	588	885	1178	1345
$C_{out}$	13	17	6	7	46	6	48	11	29	26
Con.	94	94	99	98	91	99	92	99	98	98

※unit:  $C_{in}$  [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ],  $C_{out}$  [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ], Con. [%]

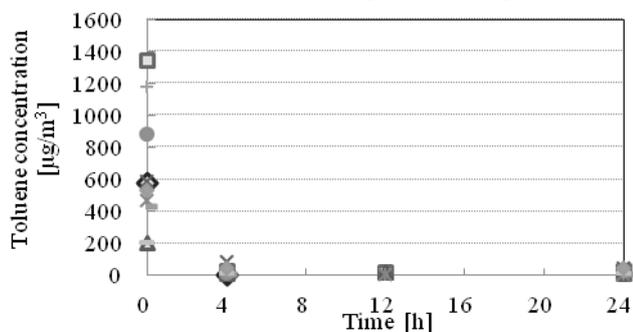


Fig. 2 The results of toluene concentration measurement in time series.

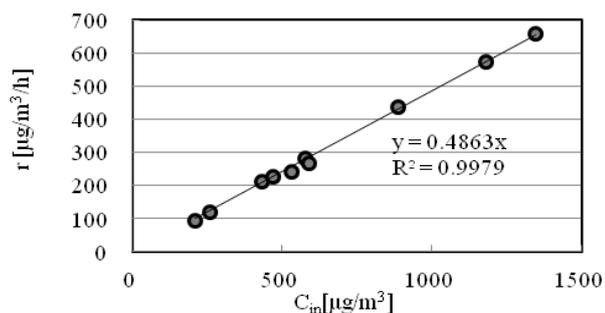


Fig. 3 The correlation between the amount of photooxidation reaction and the supply concentration of toluene.

## 2.5. 結論

今回の試験では, トルエン供給濃度と酸化反応量の関係に強い線形性が観察された. これは低濃度を対象としたためと考えられる. 今後は高濃度にも適応可能な数理モデル開発において反応速度式として L-H 型反応速度式を提案し, L-H 型反応速度式のモデル定数の同定を行う予定である.

## 3. 大型チャンパー-VOC (トルエン) 濃度減衰試験

### 3.1 大型チャンパーの概要

本研究では, 実環境における光触媒関連の性能評価を目的として設計した大型チャンパー(バイオクリーン試験室)で実験を行っており, その内観ならびに光触媒持建建材を床面に設置した状態を Fig. 4 に示す. 本研究で用いた大型チャンパーは JIS ならびに室内環境学会規格<sup>3,4)</sup>に準拠している. チャンパーは手前の前室と奥の試験室で構成されており, 試験室サイズは 3.5m(x) × 3.285m(y) × 2.4m(z) で高い気密性を有している. 試験室内の代表濃度測定位置 3 点(a)~(c)と濃度低減試験の概要を Fig. 5 に示す. 試験室の壁面パネルの表面材は全面 SUS304 を使用しており, サンプリングボード等の極一部に 5mm 厚の亚克力板を採用している.

試験室内へ清浄空気を供給している空気清浄機はサンプリングボードの一部(高さ 1.1m)に直径 0.14m のダクトを介して接続されている. 試験室内にはトルエンガスが含まれていない清浄空気を流量  $Q=21\text{m}^3/\text{h}$  で供給した. 排気口(開口部サイズ: 0.5 m × 0.655m)は給気口の対向壁面の下部に位置しており, 試験室内の空気はフィルタを介して外部へ排出される. 実験室



(1) The appearance



(2) The interior

Fig. 4 The test landscape for a large test chamber.

Table 2 Specification of a large test chamber

Surface material	SUS304
Chamber size	3.5m (x) × 3.285m (y) × 2.4m (z), 25m <sup>3</sup>
Temperature	15 ± 2°C
Humidity	50 ± 5%
Gas	Toluene
Light source	Visible light (32W × 4)
Airflow rate	$U_{in}=0.38\text{m/s}$ , $Q_{in}=21\text{m}^3/\text{h}$
Ventilation rate	0.84 air changes per hour
Photocatalytic building materials	3.2m(x) × 2.94m(y), Loading factor: 92%, S to V ratio: 0.38 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>

の換気回数は 0.84 回/h に設定した。

また、本実験施設は断熱加工してあり、温湿度の制御が可能である。試験室内の光源として 32W 可視光の蛍光灯 4 灯を天井面に取り付けている。照度計 LM-331(アズワン)を用いて測定した大型チャンバー内の光触媒設置面である床面照度分布を Fig. 6 に示す。試験室の床面を均等に 9 分割し、各中央部で測定した平均照度は 499.6 lx であった。

### 3.2 光触媒建材

本試験で使用した光触媒建材は、小型チャンバー試験で使用したのと同じ条件の溶射法で作製した可視光応答型光触媒建材である。光触媒建材は試験室の床面 3.2m × 2.94m の領域に敷かれており、床面積に対する建材の占有率は 92%、試験室容積に対する光触媒担持建材の試料負荷率  $L$  は  $0.38\text{m}^2/\text{m}^3$  である。

### 3.3 トルエン発生方法ならびにサンプリング方法

トルエンはウォーターバスとシャーレより構成される簡易なパーミエータを作成し、ウォーターバス内水温を 30°C に一定制御することで、気相トルエンを一定フラックスで発生させた(Fig. 5)。シャーレ上部の拡散抵抗はアルミ箔を使用して調整した。また、トルエン発生源は給気口のほぼ真下床面に設置した。

トルエンを含む大型チャンバー内空気のサンプリングには Tenax-GR 捕集管を用い、GC-FID 法 (GC-2014 Shimadzu)を用いて、トルエン濃度、その他バックグラウンド VOC 濃度の定性・定量分析を実施した。サンプリングは各条件で室内濃度分布が定常状態になったところで、Fig. 5 に示した 3ヶ所の測定点で行った。測定点の位置は、(a) 給気口付近(x, y, z) = (3.5m, 1.374m, 1.1m), (b) 試験室中央部(x, y, z) = (1.75m, 1.64m, 0.6m), (c) 排気口付近(x, y, z) = (0m, 0.43m, 0.475m)である。

### 3.4 試験条件

本試験では、Case 1 (光触媒建材無し・光源無し)、Case 2 (光触媒建材有り・光源無し)、Case 3 (光触媒建材有り・光源有り)の 3つの条件で試験を行った。全ての条件で、トルエン発生条件及び試験室内の換気量、その他の温湿度条件を統一しているため、Case 1 は試験室全体のバックグラウンド吸着及びトルエンの発生量を規定する実験指標となる条件である。Case 2 は光触媒建材の物理吸着量を評価する試験条件であり、Case 3 は光触媒建材の光触媒活性による効果を示す条件となる。

### 3.5 試験結果

実験室内の 3カ所のサンプリングポイントにおける各条件でのトルエン濃度測定結果を Fig. 7 に示す。各条件とも、給気口付近(測定点(a))においても微量のトルエンが検出され、Case 1 ならびに Case 2 では約  $120\mu\text{g}/\text{m}^3$  の濃度が検出された。この値は WHO が定める室内におけるトルエン濃度指針値<sup>5)</sup> ( $260\mu\text{g}/\text{m}^3$ )の約

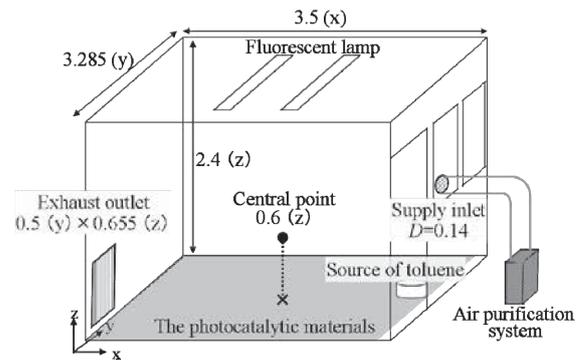


Fig. 5 Schematic diagram for a large test chamber. (unit: m)

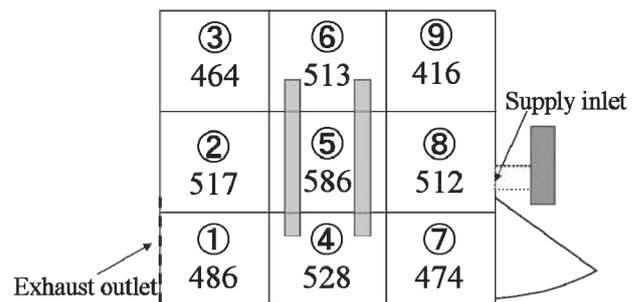


Fig. 6 Illuminance distribution at the nine representative points on the floor. (unit: lux)

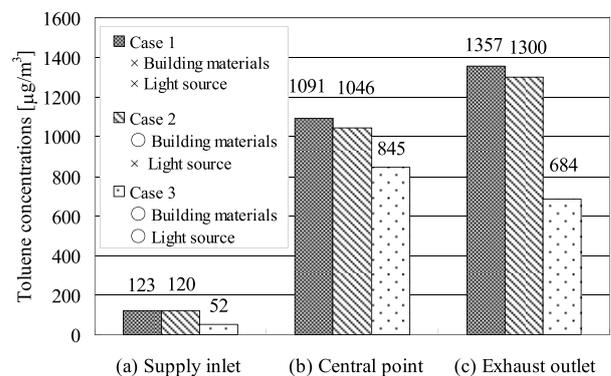


Fig. 7 The results of toluene concentration measurement. (unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

0.5 倍の値である。試験室中央部(測定点(b))と排気口付近(測定点(c))の濃度はそれぞれ  $1,091\mu\text{g}/\text{m}^3$  と  $1,357\mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、本試験条件ではチャンバー内が完全混合しておらず、トルエン濃度の不均一分布が形成されていたことが確認できる。

Case 1(建材無・光源無)と Case 2(建材有・光源無)を比較すると、全測定点において大きな差異は見られずほぼ同様な値を示していることから、光触媒建材表面におけるトルエンの物理吸着量は小さく、チャンバー内のトルエン濃度分布等に大きく影響を与えるものではないことが示された。

Case 3(建材有・光源有)を他の 2 条件と比べると、室内濃度分布に異なる傾向が確認できる。Case 1 と Case

2では試験室中央部(測定点(b))の濃度が排気口付近(測定点(c))の濃度より低い値を示したのに対し、Case 3では試験室中央部の濃度が  $845\mu\text{g}/\text{m}^3$  と、排気口付近に比べて高い値を示した。

全試験条件に対して濃度結果を各測定点同士で比べると、Case 3の試験室中央部(測定点(b))と排気口付近(測定点(c))のトルエン濃度が、他の2条件に比べ低い値が得られた。特に排気口付近の濃度は  $684\mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、他の2条件での値の約0.5倍の値を示しており、光触媒建材の光触媒活性によってトルエンが分解され、室内濃度低減に効果のあることが示された。

#### 4. 数値解析の概要

##### 4.1 解析空間モデルの概要

トルエン濃度低減試験を対象として、計算流体力学 CFD にて試験室内流れ場および濃度分布の確認を行った。解析に用いた対象空間の幾何形状を Fig. 8 に示す。大型チャンバーのサイズ・幾何形状は実形状を再現し、壁面に給気口と排気口を設け、室内にはトルエン発生装置を配置した。本節での数値解析の目的は、給気口から流入する清浄空気によって作出される試験室内流れ場と室内で発生するトルエンの濃度分布、光触媒建材による濃度低減効果の関係性を把握することである。

##### 4.2 解析条件

解析空間を試験室内のみとし、定常・等温状態と仮定した。乱流モデルとして低レイノルズ数  $k-\varepsilon$  モデル (Abe - Kondoh - Nagano model) を用いて解析を行った。解析条件を Table 3 にまとめて示す。解析空間は構造格子にて分割し、約  $25\text{m}^3$  の容積に対して総メッシュ数は 2,334,390 に設定した。Fig. 8 に示した通り、結果の表示は給気口及びトルエンの発生面が含まれる  $z-x$  平面 ( $y=1.374$ : Section 1), サンプル箇所濃度比較が可能な  $z=0.6$  の  $x-y$  平面 (Section 2) の 2 断面とした。

##### 4.3 数値解析結果

実験条件を再現した流れ場解析結果のスカラ風速分布を Fig. 9 に示す。吹出風速が  $0.38\text{ m/s}$  と低く、試験室全体に形成される流れ場も  $0.05\text{ m/s}$  以下の微風状態となった。特に床面に設置されたトルエンの発生箇所付近では滞留域となっている。

実験と同じく給気口下の床面位置よりトルエンを一定フラックスで定常発生させ濃度拡散場解析を実施し、排出口位置でのトルエン濃度で無次元化した濃度分布の解析結果を Fig. 10 に示す。このため、試験室の供給口で無次元濃度 0、排出口 1.0 となる。Case 1 では、試験室内の内壁面表面での吸着・分解を無視した条件で解析を実施し、Case 3 では、天井面と壁面では吸着・分解を無視した上で床面に設置した光触媒建材表面でのみ完全吸着・分解 (Perfect Sink) を仮定した。

Case 1 の Section 1 (Fig. 10(1)) において、試験室上部

Table 3 Analysis condition

Turbulent model	The Low-Reynolds-Number $k-\varepsilon$ Model (Abe - Kondoh - Nagano)
Mesh number	Structured grid(Hexa): 2,334,390
algorithm	SIMPLE
Discretization scheme	Second order upwind for advection term
Inflow boundary conditions	$U_{in}=0.38[\text{m/s}]$ , $Q_{in}=21\text{m}^3/\text{h}$ $k_{in}=3/2 \times (U_{in} \times 0.1)^2$ , $\varepsilon_{in}=C_{\mu}^{3/4} \times k_{in}^{3/2}/l_{in}$ , $C_{\mu}=0.09$ , $l_{in}=1/7 \times L_{in}$
Outflow boundary conditions	$U_{out} = \text{free slip}$ , $k_{out} = \text{free slip}$ , $\varepsilon_{out} = \text{free slip}$

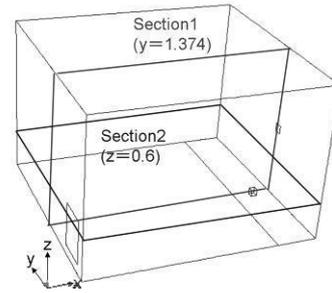
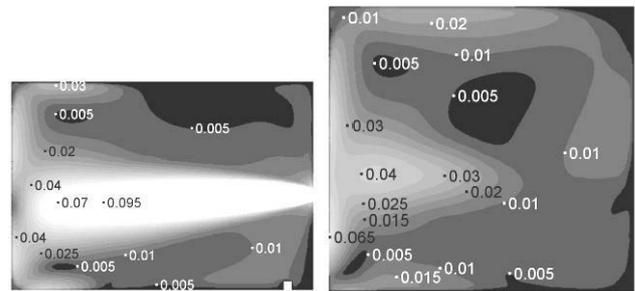
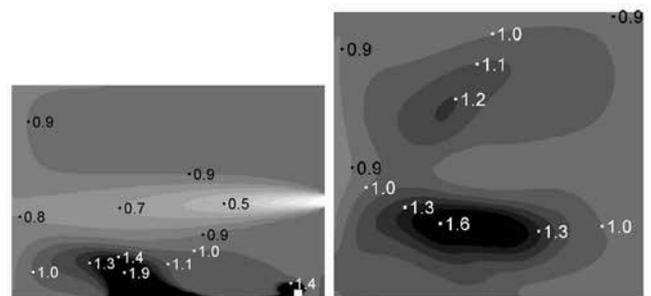


Fig. 8 Section view of analysis results.

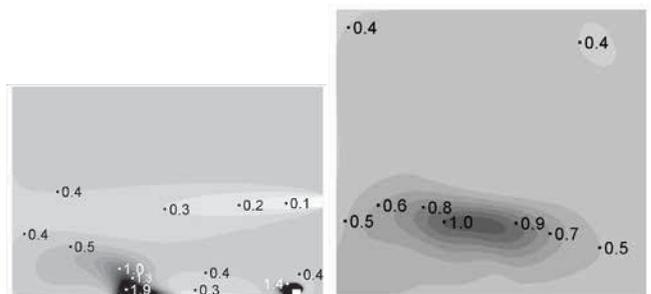


(1)Section 1 (2)Section 2

Fig. 9 Velocity magnitude. (unit: m/s)



(1)Case 1 Section 1 (2)Case 1 Section 2



(3)Case 3 Section 1 (4)Case 3 Section 2

Fig. 10 Dimensionless concentration.

(給気口より上部)では、広い領域で完全混合濃度に近い約 0.9 の値が見られるものの、試験室下部(給気口より下部)では、床面近傍で比較的高い濃度となった。発生したトルエンは床面に沿って移動すること、床面近傍に停滞域が形成される様子が確認された。

Case 3 では、Case 1 に比べて試験室全体の濃度が大きく低下しており、発生箇所から床面に沿って拡散するトルエンは、床面へ設置された光触媒建材の表面で大きく濃度低減し、試験室上部での無次元濃度が約 0.4 となっている。Case 1 の結果と比較して 50%以上の濃度低減が確認された。

## 5. 濃度減衰試験と数値解析結果の比較

トルエン濃度減衰試験の測定結果と数値解析から得られた計算結果を、それぞれ Case 1 の排出口付近の濃度で無次元化した上で Fig. 11 に整理して示す。

トルエン濃度減衰試験の実測値と数値解析結果を比較した場合、給気口付近では実測値で相対的に高い値となっている。これは測定箇所の選定及びサンプリングによる誤差の影響が懸念される。今回の数値解析では、Case 3 において光触媒建材の効果を完全吸着・分解面(Perfect Sink)と仮定して計算を行ったものの、排気口付近及び試験室全体の低減効果については実験結果と良く一致する結果となった。試験室中央部においては差違が見られ、これは測定点の近くに滞留域が形成されているため、濃度が不安定な領域であり、数値解析精度を比較する箇所として問題があるとも考えられる。数値解析と実験結果の整合性を向上させるためには、滞留域の場の特定ならびにその数理化モデルの考案が課題である。

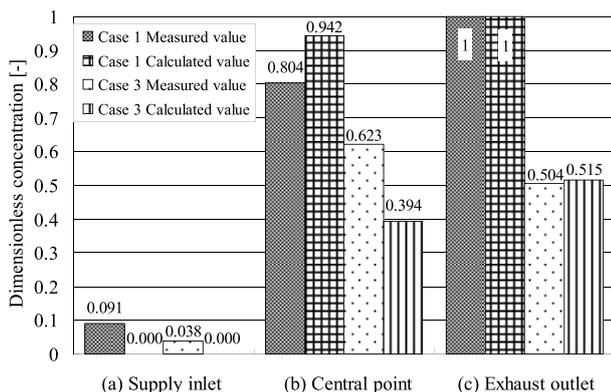


Fig. 11 The comparison between measured values and calculated values of the toluene concentration.

## 6. 結語

本報では、各スケールの VOC(トルエン)濃度低減試験を行い、小型チャンバー、大型チャンバーそれぞれにおいて光触媒反応における高い分解性能を示した。小型チャンバーではトルエン濃度低減率は 91~99% と高い低減率が得られ、トルエン供給濃度と酸化反応

量の関係に強い線形性が認められた。大型チャンバー内の濃度低減試験では、光触媒建材を設置することにより建材自身の物理吸着ではなく可視光による光触媒活性によって空気中のトルエンを分解すること、本実験条件では室内トルエン濃度を半減させる性能を有することが確認できた。数値解析においても光触媒建材を完全吸着面(Perfect Sink)と仮定することにより実測値とよく一致する結果が得られた。

今後は、実験でのサンプリング箇所を滞留域とは離れた点を選定し直すなどの検討が必要である。サンプリング精度の向上と光触媒建材の境界条件の見直しを行うことで、数値解析の精度を更に向上させていく予定である。

## 謝辞

本研究は大学と共同で進めており、九州大学 伊藤一秀准教授、東洋大学 Lim Eunsu 准教授の協力に感謝いたします。

本研究の一部は経済産業省イノベーション拠点立地支援事業先端技術実証・評価設備整備費等補助金の助成を、一部は科学研究費補助金(課題番号 24560717)の助成を活用しています。

## 参考文献

- 1) ISO 16000-9:2006: Indoor air -- Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing -- Emission test chamber method
- 2) ISO 16000-24:2009: Indoor air -- Part 24: Performance test for evaluating the reduction of volatile organic compound (except formaldehyde) concentrations by sorptive building material
- 3) JIS A1911 建築材料などからのホルムアルデヒド放散測定方法-大型チャンバー法, 2014
- 4) 室内環境学会: 室内環境学会標準法 20110001 号 家庭用空気清浄機によるカビ孢子除去性能の評価試験法, 2012
- 5) Air Quality Guidelines for Europe - Second Edition, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Da, 2000