

# 二酸化チタンを懸濁した光反応器内の局所照度

船山 齊・菅原 拓男\*

## Local Light Intensity Distribution in a Titanium-dioxide Suspended Photoreactor

Hitoshi FUNAYAMA and Takuo SUGAWARA

(1994年8月22日受理)

The local light intensity distribution was precisely investigated in a suspension of titanium dioxide (anatase) in order to get the fundamental information for the design of photocatalysts suspended reactor.

The absolute light intensity in a titanium dioxide suspended photoreactor was determined with a DPOF chemical actinometer system. With an increase of titania dioxide concentration the light intensity rapidly increased first and gradually decreased latter.

### 1. 緒言

たとえば、二酸化チタン触媒を懸濁すると380 nm以下の光によって、水中の微量溶存有害有機物が二酸化炭素に完全分解する<sup>1,2,3,4,5)</sup>というように、太陽エネルギーの有効利用という観点から、近年、半導体微粒子を触媒とする光化学反応が注目されている。

このような半導体光触媒の微粒子を懸濁した不均一系光反応器においては、触媒濃度の増加とともに反応器内の照度も変化するため、粒子濃度の増加とともに反応速度も増加するとは限らない。したがって、不均一系光反応器内の現象を正しく理解するためには、連続相による光吸収とともに分散相による反射・散乱・吸収を考慮した照度の推算法を確立する必要があると考えられる。

しかし、このような反応器の設計に関しては、これまで二酸化チタンや酸化亜鉛によるフェノールの分解<sup>6)</sup>あるいは二酸化チタンによる補酵素の光酸化反応<sup>7)</sup>などの総括的な反応速度解析に関する報告がある程度で、反応器設計に関する具体的な報告はほとんど見られない。

そこで、本研究では、半導体微粒子を懸濁した不均一系光反応器設計のための基礎的情報を得ることを目的として、まず、単色光照射場で開発した

DPOF 化学光量計<sup>8)</sup>を多色光照射場での散乱光検出に应用するための基礎実験を行った。次に、反応器内局所照度と触媒濃度との関係を明らかにした。

### 2. 実験装置および実験方法

#### 2・1 浸漬型光反応器

浸漬型光反応器本体の概略を図1に示す。内径160 mm 高さ200 mm の反応槽(内容積2,000 ml)に外径60 mm・光路長70 mm の400 W 高圧水銀灯(Toshiba, H-400PL, 主波長365/366 nm)が挿入されている。光源の周囲には300 nm以下の波長を遮断し、また反応溶液温度を制御するために厚さ20 mm のフィルター溶液層(硫酸銅水溶液 $0.125 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )を設けている。また、反応器内の照度を検出するための石英ガラス製照度検出管(内径8 mm, 長さ200 mm)(DPOF 化学光量計による。測定法後述)が挿入できるようになっている。

一方、懸濁粒子にはアナタース型の二酸化チタン(株)トーケムプロダクツ製TCA-123P, 粒径 $0.1 \mu\text{m}$ , 内部表面積 $3.79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 密度 $3.92 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )を用い、マグネチックスターラにより攪拌した。反応器内照度測定は二酸化チタン濃度 $0.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下の領域で行った。

反応槽の温度は、フィルター溶液の温度と反応槽周囲に設置した冷却水槽の温度を調節することにより $20^\circ\text{C}$ 一定に保った。

\*秋田大学鉱山学部資源・素材工学科

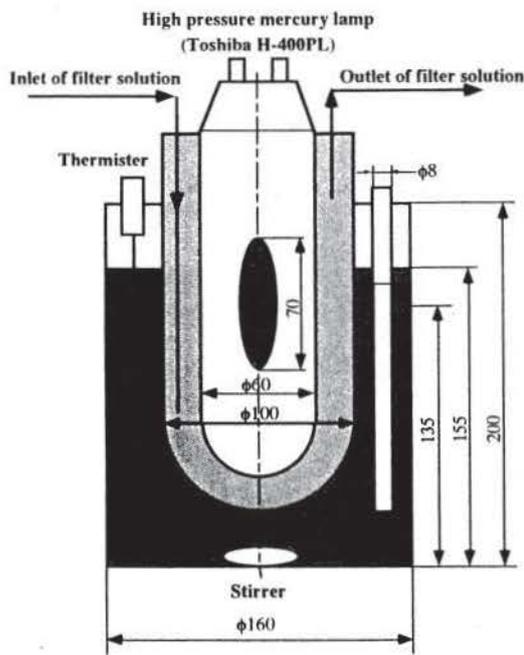


図1 実験装置の概略図

## 2・2 DPOF 化学光量計による反応器内照度測定

入射光のみならず反射・散乱光も含めた366 nm 光の絶対照度測定用に開発された DPOF 化学光量計<sup>8)</sup>を、主波長365/366 nm の多色光源<sup>9)</sup>の絶対照度測定に適用することを試みた。

波長λの単色光照射場における照度  $I_{1\lambda}$  は、DPOF 化学光量計に照射された時間  $\theta$  とその時のシュウ酸鉄(III)カリウムの未反応率  $Z_A$  より次のように算出できる<sup>8)</sup>。

$$I_{1\lambda} = \frac{K_{1\lambda}(1/Z_A - 1) - \ln Z_A}{K'_{1\lambda}\theta} \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 $K_{1\lambda}$ 、 $K'_{1\lambda}$  はそれぞれ出力波長λと温度によって決まる実験定数である。

ところで、本研究に用いた光照射系においては、使用したフィルター溶液が290 nm 以下の光を透過しない。一方、シュウ酸鉄(III)カリウムは410 nm 以上の光をほとんど吸収しないので、290 nm から410 nm の光が照射されていると考えられる。いま、フィルター溶液の透過率  $T_\lambda$ 、光源の出力波長分布  $F_\lambda/F_i$  およびシュウ酸鉄(III)カリウムのモル吸収係数  $\alpha_{A\lambda}$  を用いて、次式で定義される平均モル吸収係数<sup>10)</sup>を求めたところ、359 nm におけるモル吸収係数 ( $176 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) に相当する値が得られた。

$$\overline{\alpha_{A\lambda}} = \sum_{\lambda} \alpha_{A\lambda} \frac{F_\lambda}{F_T} T_\lambda \dots\dots\dots(2)$$

そこで、本実験条件下では、359 nm の単色光に相当

する光が照射されると考え、次式により反応器内の照度を求めた。

$$I_{1p} = \frac{K_p(1/Z_A - 1) - \ln Z_A}{K'_{1p}\theta} \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 $K_p$ 、 $K'_{1p}$  は本実験に用いた光照射系に適用できる定数であり、以下の方法で決定した。

図1中に示した光源およびフィルター層を装置から抜き出し、この光照射系に対して適当な距離を隔てた位置でまず10 mm 角型石英セルを用い Parker らが開発したシュウ酸鉄(III)カリウム化学光量計<sup>11)</sup>により359 nm に相当する入射照度  $I_0$  を求める。

次に、同じセルを用い、同じ幾何学的配置で DPOF 化学光量計を用いて光照射時間  $\theta$  とシュウ酸鉄(III)カリウム未反応率  $Z_A$  の関係を求める。このような光照射場では石英セルの反射率  $p$ 、( $p = 0.08$ ) とすると(3)式から(4)式が成立するから、任意の光照射時間  $\theta$  と  $Z_A$  及び  $I_0$  の値を(4)式に代入して最小二乗法によって  $K_p$ 、 $K'_{1p}$  を決定した。

$$(1+p)I_0 = \frac{K_p(1/Z_A - 1) - \ln Z_A}{K'_{1p}\theta} \dots\dots\dots(4)$$

二酸化チタン光触媒を懸濁した不均一系反応器内の照度  $I_p$  については、任意の照度場において図1中からの照度検出管により  $Z_A$  と  $\theta$  の関係を求め、これらの値および上で定めた  $K_p$ 、 $K'_{1p}$  の値を(3)式に代入することにより  $I_p$  を算出した。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 $K_p$ 、 $K'_{1p}$ の決定

2・2に示した方法を用いて10 mm 角型石英セルにより測定したシュウ酸鉄(III)カリウムの未反応率  $Z_A$  と光照射時間  $\theta$  との関係を図2に○印で示す。

なお、Parker の方法を用いて得た  $I_0$  の値は  $1.04 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  であった。

この  $I_0$  の値を用い、DPOF 化学光量計を多色光照射場に拡張したときの二つの定数  $K_p$ 、 $K'_{1p}$  の値を決定した。図中の実線は  $K_p = 0.07$ 、 $K'_{1p} = 38.3 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  の値を式(4)に代入し、あらためて未反応率と光照射時間との関係を計算した結果である。実線で示した計算結果が実験結果をほぼよく再現していることがわかる。

以上のことから、DPOF 化学光量計が多色光照射場においても(4)式を用いて反射・散乱光を含む照度測定ができ、本照射系の場合、359 nm に相当する照度として評価できることがわかった。

3・2 局所照度に及ぼす二酸化チタン濃度の影響

図3は、シュウ酸鉄(III)カリウムの未反応率 $Z_A$ と照射時間 $\theta$ との関係を(3)式に代入して求めた装置内局所照度 $I_{1p}$ と二酸化チタン濃度との関係を整理したものである。縦軸には二酸化チタンを含まない均一系での装置内局所照度 $I_{10}$ を基準とした相対値をとってある。この図より、二酸化チタンを加えることによって、照度が初め急激に増大し、その後ゆっくり減少することがわかる。同様な傾向は、横田らも報告している<sup>12)</sup>が、これは、二酸化チタンをわずかに添加した場合、反応器内で反射・散乱が発達し、入射光のほかに反射・散乱光も寄与し、結果的に光量が増大すること、二酸化チタン添加量の多い領域では、反射によって装置外に散逸する光量が増大するとともに反射回数が増加するので吸収される割合が大になり、結果的に光量が減少することによって考えられる。

このような実験結果を相関するために、不均一系光反応器内の絶対光量を光源の角度特性の影響を含む均一系光反応器内絶対光量 $I_{10}$ 、懸濁固体粒子による散乱係数 $\eta$ 、総括吸収係数 $\mu^*$ (それぞれ二酸化チタン濃度 $C_m$ の関数)および照射面からの懸濁層深さ $l$ をもとに(5)式で表現することを試みた。

$$I_{1p}/I_{10} = [1 + \eta(C_m)] \exp[-\mu^*(C_m)l] \dots(5)$$

$\eta$ については、二酸化チタン濃度とともに増大し一定値 $\eta_{max}$ に漸近すること、 $\mu^*$ については、二酸化チタン濃度に比例することを仮定し、(6)、(7)式で表現する。

$$\eta(C_m) = \eta_{max}[1 - \exp(-a_1 C_m)] \dots\dots\dots(6)$$

$$\mu^*(C_m) = a_2 C_m \dots\dots\dots(7)$$

(6)式中の $\eta_{max}$ は、二酸化チタンの反射率、 $a_1$ は、光の散乱度合い、(7)式中の定数 $a_2$ は吸光係数にそれぞれ相当する定数である。本実験の場合、定数 $a_2$ は、 $C_m$ が大きく相対照度の極大値以下の領域における $I_{1p}/I_{10}$ と $C_m$ の関係より求め、 $\eta_{max}$ は $C_m$ の値を0に外挿(図中に点線で示した)して決定した。また、 $a_1$ は、実験データを全体として最も良く再現できるように選んだ。

そこで、実験結果を再現できるそれぞれの定数値を求めると、 $\eta_{max} = 1.7$ 、 $a_1 = 25 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}$ 、 $a_2 = 92 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}$ が得られた。これらの値を用い(5)式に代入して得られた結果が図中の実線である。

以上のことから、現象論を基にした関係式によって、二酸化チタンを懸濁した不均一系光反応器内の局所照度分布を表現できることがわかった。

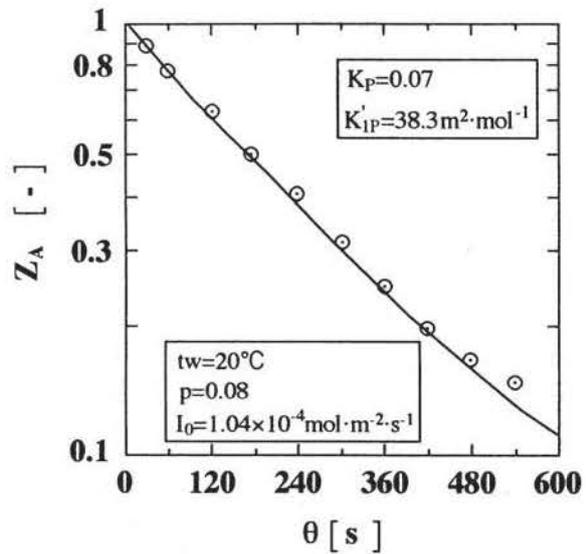


図2  $K_P$ ,  $K'_{1P}$ の決定

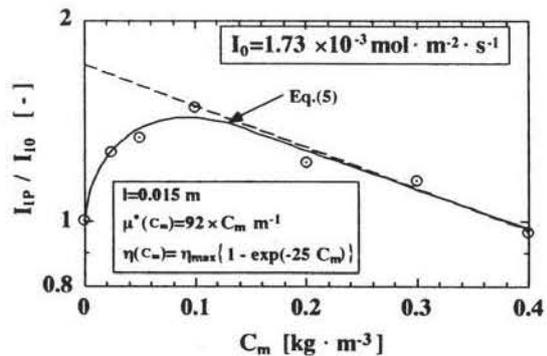


図3 二酸化チタン濃度の局所光強度に及ぼす影響

4. 結 言

二酸化チタン光触媒を懸濁した不均一系光反応器内の照度に関する情報を明らかにすることを目的として、まず、著者らが先に単色照射場で開発した入射光のみならず反射・散乱光をも感度よく捕らえることができるDPOF化学光量計を多色照射場での散乱光検出に応用するための基礎実験を行った。次に、反応器内局所照度と触媒濃度との関係を明らかにした。

その結果、次のことが明らかになった。

- (1) DPOF化学光量計が、多色照射場での散乱光検出に応用できることがわかった。
- (2) 二酸化チタン微粒子を懸濁した不均一系光反応器内の局所照度と二酸化チタン濃度との関係を明らかにし、現象論を基にした関係式によって表現できることを示した。

謝 辞

本研究を行うにあたって、二酸化チタンの提供をしていただいた(株)トーケムプロダクツおよび光反応装置の製作について御協力をいただいた千代田工販(株)に感謝申し上げます。

使用記号

$a_1$	= 式(6)中の定数	$[m^3 \cdot kg^{-1}]$
$a_2$	= 式(7)中の定数	$[kg \cdot m^{-2}]$
$C_m$	= 二酸化チタン濃度	$[kg \cdot m^{-3}]$
$F_\lambda / F_T$	= 光源の出力エネルギー比	$[-]$
$I_0$	= 入射照度	$[mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$
$I_{1p}$	= 多色光照射場, 不均一系光反応器内照度	$[mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$
$I_{10}$	= 多色光照射場, 均一系光反応器内照度	$[mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$
$I_{1\lambda}$	= 単色光照射場における照度	$[mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$
$K_\lambda$	= 単色光照射場における定数	$[-]$
$K_p$	= 多色光照射場における定数	$[-]$
$K'_{1\lambda}$	= 単色光照射場における定数	$[m^2 \cdot mol^{-1}]$
$K'_{1p}$	= 多色光照射場における定数	$[m^2 \cdot mol^{-1}]$
$l$	= 液深さ	$[m]$
$p$	= 反射率	$[-]$
$t_w$	= 溶液温度	$[^\circ C]$
$T_\lambda$	= フィルター溶液の透過率	$[-]$
$Z_A$	= シュウ酸鉄(III)カリウムの未反応率	$[-]$
$\alpha_{A\lambda}$	= 波長 $\lambda$ におけるシュウ酸鉄(III)カリウムのモル吸収係数	$[m^2 \cdot mol^{-1}]$

$\overline{\alpha_{A\lambda}}$	= (2)式で定義されるシュウ酸鉄(III)カリウムの平均モル吸収係数	$[m^2 \cdot mol^{-1}]$
$\theta$	= 光照射時間	$[s]$
$\eta$	= 散乱係数, (6)式参照	$[-]$
$\eta_{max}$	= $\eta$ の最大値	$[-]$
$\mu^*$	= 総括吸収係数, (7)式参照	$[m^{-1}]$

引用文献

- 1) Hsiao, C. -Y, C. -L. Lee and D.F. Ollis: J. Catal., **82**, 418 (1983)
- 2) Nguyen, T. and D.F. Ollis: J. Phys. Chem., **88**, 3386 (1984)
- 3) Matthews, R.: J. Catal., **111**, 264 (1988)
- 4) Okamoto, K., Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka and A. Itaya: Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, 2015 (1985)
- 5) Pruden, A.L. and D.F. Ollis: Environ. Sci. Technol., **17**, 628 (1983)
- 6) Okamoto, K., Y. Yamamoto, H. Tanaka and A. Itaya: ibid., **58**, 2023 (1985)
- 7) 東稔, 川嶋, 森川, 喜多, 田谷: 化学工学論文集, **17**, 402 (1991)
- 8) 船山, 荻原, 菅原, 大橋: 化学工学論文集, **10**, 446 (1984)
- 9) 東芝 カタログ No. 89 (1983)
- 10) 菅原, 只木, 前田: 化学工学, **35**, 461 (1971)
- 11) Parker, C.A.: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. **A220**, 104 (1953)
- 12) Yokota, T., Y. Takahashi, H. Nanjo and K. Takahashi: J. Chem. Eng. Japan, **22**, 537 (1989)