

令和元年6月12日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06836

研究課題名(和文)超音波霧化現象を利用した気相中揮発性有機化合物・微粒子同時処理システムの構築

研究課題名(英文) Development of simultaneous treatment system for VOCs and particles in gas phase using ultrasonic atomization

研究代表者

並木 則和 (Namiki, Norikazu)

工学院大学・先進工学部・教授

研究者番号：40262555

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：超音波霧化(UA)による超微粒子(UFP)の捕集では、霧化槽を含む前処理部内に液滴荷電用のリング電極を発振子から発生する液柱を取り囲むように水面近くに設置し、液面の高さにドーナツ型の接地電極を対向して設置した誘導荷電方式を採用することで試験UFPに対する捕集効率が向上した。酸化チタン含有UA液滴を用いたVOCの分解では、最適な液温と懸濁液濃度の条件で、添加剤としてカーボンブラック粒子またはシリカ粒子を添加剤として添加することで、試験VOCであるトルエンの高い分解率が得られた。また、光触媒反応槽の試料空気導入口を旋回流式に変更することで、攪拌ファンを用いずに高流量で高い分解性能が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超音波霧化現象(UA)を利用して超微粒子とガス状汚染物質であるVOC(トルエン)を、別々の装置であるものの大流量で一定の効率で処理できる装置を提案できた。そのため、室内環境の中でも特に病院等の空間での加湿機能付き空気清浄機として適用できる目処が立った。今後は、装置の一体化を図り、より大流量で処理できるように装置を改良することで、実用的な装置へ応用できることが期待される。

研究成果の概要(英文)：For ultrafine particle (UFP) collection using droplets generated by ultrasonic atomization (UA) the collection efficiency of the UAUEC (UA-assisted UFP electrostatic collector) for test UFPs increased by employing the induced charging system composed of a ring electrode placed near the root of a liquid column generated on the UA oscillator and a counter grounded-one at the liquid level. For VOC degradation using UA-generated droplets containing TiO₂ particles the degradation efficiency attained a high value by introducing additives of carbon black particles or silica ones into TiO₂ suspension in the photocatalytic reactor at an optimum concentration of their suspension and its temperature. In addition, the modification of air inlet of photocatalytic reactor into the tangential type of inlet attained a higher degradation efficiency without aid of mixing fans used for the conventional reactor.

研究分野：大気環境工学

キーワード：超音波霧化 光触媒分解 酸化チタン含有液滴 帯電霧化液滴 静電粒子捕集

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年室内空気汚染による様々な健康被害が懸念されており、その原因物質の 1 つとして、PM2.5 にも含まれる超微粒子(UFP)や揮発性有機化合物(VOC: Volatile Organic Compound)とが挙げられる。室内に存在する無帯電の UFP を超音波霧化で生成したマイクロオーダーの粗大帯電液滴に効率的に接触させることで、後段の電圧の印加された平行平板電極により帯電粒子として容易に静電捕集できると考えられる。そして、フィルタを用いない新たな粒子捕集技術が確立されることが期待される。

(2) Sekiguchi *et al.* (2010) は、空气中 VOC の分解除去を行うため、超音波霧化(UA)法により生成した TiO₂ を含む液滴に紫外線照射を行うことで、高効率でトルエンの光触媒反応による分解が可能であることを示した。しかし、装置の処理流量が 1 LPM と少量であり、実用化の観点から更なる処理流量の増大が課題となっている。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、この UFP 捕集装置を UAUEC(Ultrasonic Atomization-assisted Ultrafine particle Electrostatic Collector)と呼び、本装置を UFP に対して高い捕集効率を得られる装置にすることが目的である。具体的には、超音波霧化により生成した帯電液滴のさらなる単極化を行うために、液滴に UFP を接触させる前処理部(PD)にある霧化槽内に設置する電極の配置や構造等の改良を行い、新しい評価法を導入して UAUEC の捕集性能の評価を行った。

(2) 次に、酸化チタン含有液滴を用いた VOC の光触媒分解に関する研究では、高効率かつ大流量で VOC を除去する装置を開発することを最終的な目的とする。具体的には、光触媒反応槽の空気導入口に関して金属管を挿入する方式から槽下部側面に旋回流方式の入口を設置する仕様に変更した。さらに、超音波霧化 TiO₂ 粒子懸濁液に微量な添加剤(カーボンブラック(CB)およびシリカ(SiO₂)粒子)を加えることで分解性能を向上させることを試みた。

3. 研究の方法

(1) 図 1 に、帯電液滴と試験粒子を接触させるための前処理部(PD; Pretreatment Device)と静電捕集部(EC; Electrostatic Collector)からなる UAUEC の性能評価実験装置を示す。コリソナトマイザを用いて試験粒子として乾燥固体 TiO₂ 粒子を発生させ、²⁴¹Am の線照射域を通すことで粒子を平衡帯電状態にした。生成した試験粒子を含む空気に希釈空気を混合させて、総流量 Q_t = 40 LPM で UAUEC に導入した。そして、PD 入口(N₀)および EC 入口(N₁), EC 出口(N₂)での粒径別個数濃度を、走査型移動度粒径測定装置を用いて測定した。

(2) 次に、粒子捕集性能の評価において試験粒子に対して同粒径範囲(50~100 nm)にある霧化液滴の個数濃度が圧倒的に大きいため、装置の入口および出口濃度の測定値をそのまま用いる従来の性能評価法では、試験粒子の捕集性能を正しく評価できていなかった可能性がある。そのため、新評価法では試験粒子を導入しない場合の各部位における液滴の粒径別個数濃度(N_{1-droplets}(d_p)および N_{2-droplets}(d_p))を測定し、N₁(d_p)および N₂(d_p)から差し引くことで得られる粒径別個数濃度 N'₁(d_p)および N'₂(d_p)から、以下の式で定義される部分捕集効率 E'_{f-ij}(d_p)を算出した。

$$E'_{f-ij}(d_p) = \left(1 - \frac{N'_j(d_p)}{N'_i(d_p)}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$N'_i(d_p) = N_j(d_p) - N_{j-droplets}(d_p) \quad (2)$$

$$N'_j(d_p) = N_j(d_p) - N_{j-droplets}(d_p) \quad (3)$$

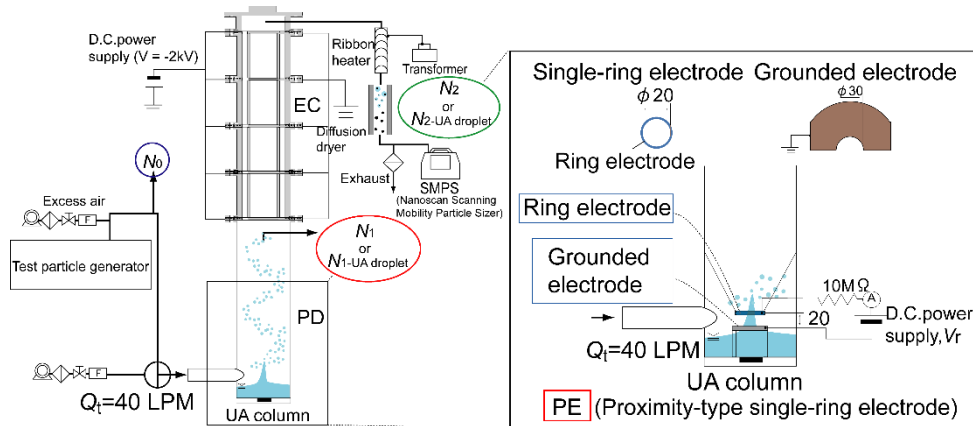
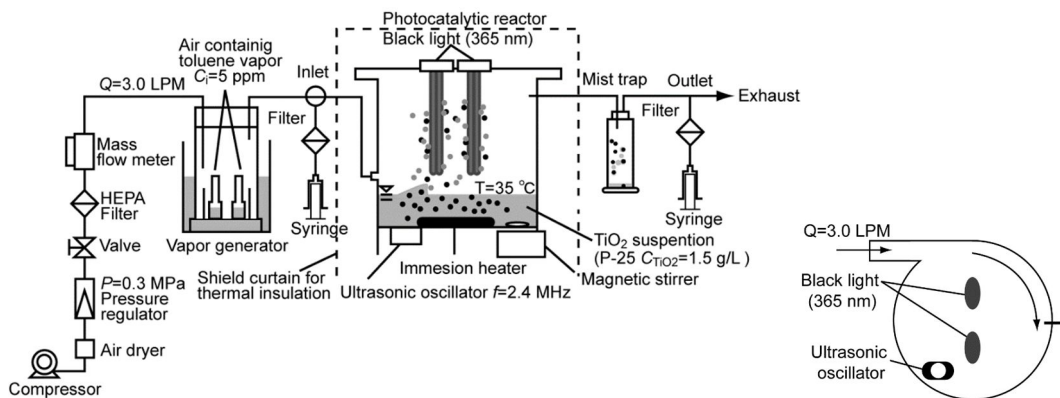


図 1 誘導荷電による UA 液滴の荷電方式を採用した UAUEC の捕集性能評価の実験装置

(3) 次に、高流量条件下で UAUEC の捕集性能を向上させるために、霧化槽内にリング電極を設置して液滴の帯電量分布を負極側にシフトさせることを試みた。液滴の荷電を行うために、霧化(UA)槽内

に近接設置型電極(PE)を設置した。PE では超音波照射で生成する液柱に効果的に誘導荷電を行うために、水面の高さに接地電極と水面から 20 mm の位置に単一リング電極の中心が液柱の中心に位置するように設置した。そして、 $Q_t=40$ LPM に設定し、リング電極には抵抗(10 M Ω)を直列に高電圧電源に接続し、 $V_r=0$ V または +2000 V を印加した。

(4) 図 2 に、光触媒反応槽を用いた VOC 分解実験装置の概略図を示す。実験装置は、反応槽(PMMA 製;内径 ϕ 234 mm,全高 290 mm)および試験 VOC 蒸気発生部から構成されている。反応槽内温度を調整するために容器内に投げ込みヒーターを設置し、周囲を保温用カーテンで覆った。この反応槽に一定量の添加剤 CB(三菱ケミカル製;三菱カーボンブラック MA100, 24 nm)および SiO₂(宇部エクシモ製;ハイプレシカ N2N, 2 μ m)粒子を濃度 $C_{TiO_2}=1.5$ g/L に調製された TiO₂ 粒子(日本アエロジル製;Aeroxide P-25)の懸濁液に添加し、反応槽底面に設置された超音波振動子(2.4 MHz)の発振面から高さ 25~30 mm まで液を満たした。



(新反応槽の上面図)

図 2 酸化チタン含有 UA 液滴によるトルエン蒸気の光触媒分解の実験装置

(5) 実験の手順として、最初に TiO₂ 粒子に吸着している有機物等を分解するために、槽内のブラックライト(主波長 365 nm)を点灯して UV を 1 時間照射させた。照射を止めた後で、流量 $Q=3$ LPM でトルエンの入口濃度 C_i が 5 ppm になるように発生部の温度を変えてトルエン揮発量を調整し、トルエン蒸気を反応槽内に導入した。そして、反応器入口と出口(C_o)でガスシリンジを用いて試料空気のサンプリングを行い、ガスサンプリャ付きの GC-FID でトルエン濃度を測定することで以下の(1)式で分解率 E_d を求めた。さらに、流量($Q=3\sim 20$ LPM)を変化させて、同様の操作を新旧反応槽について行った。新旧反応槽の違いとしては、旧反応槽では細い金属管で試料空気を供給し、槽内壁に設置した 2 個のファンにより槽内の液滴と空気の混合を行っている。一方、新反応槽では反応槽側面から接続方向に太い径の導入口を設置することで、旋回流による攪拌効果により攪拌ファンを用いずに試料空気の反応槽内での混合が行えることを期待した。さらに、反応槽から懸濁液の一部を取り出して添加剤を加え、超音波洗浄機を用いて分散させてから反応槽に戻した。添加剤を加えた後は TiO₂ 単独の場合と同じ操作を繰り返し、流量($Q=3\sim 20$ LPM)ごとのトルエンの E_d を求めた。

また、トルエンの分解速度 R_d は以下の(2)式を用いて算出した。

$$E_d [\%] = \left(1 - \frac{C_o}{C_i}\right) \times 100 \quad (4)$$

$$R_d [\text{mol/s}] = E_d \times C_i [\text{mol/m}^3] \times Q [\text{m}^3/\text{s}] \quad (5)$$

4. 研究成果

(1) 図 3 に、装置全体の捕集効率を示す E'_{f-02} の比較を示す。なお、図中には電極を設置していない場合の捕集効率もあわせて示す。図より、電圧を印加することで E'_{f-02} は 100 nm 付近で 15% 増加した。これは、液柱の近傍のリング電極に電圧を印加することで、誘導荷電により液滴の単極性への荷電が効率的に行えたためと考えられる。

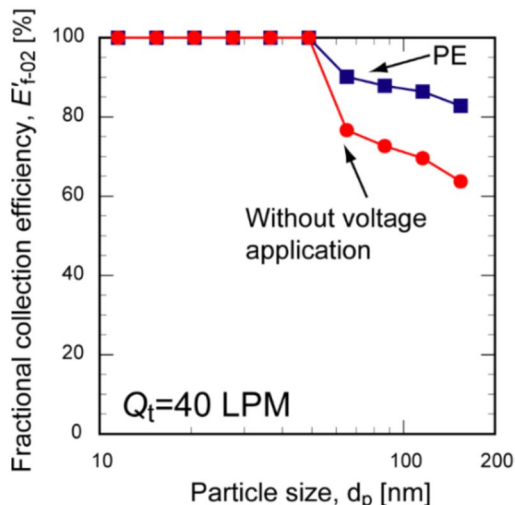


図 3 $Q_t=40$ LPM におけるリング電極への電圧印加の有無による UAUEC 装置全体での部分捕集効率の比較

(2) 図 4 に、新旧反応槽での流量によるトルエン分解速度の変化を示す。 $Q=5$ LPM 以下の条件では旧反応槽の分解速度は高くなるものの、それ以上においては新反応槽で高い分解性能が得られた。数値流体力学 (CFD) により槽内の気流解析を行ったところ、旧反応槽の場合では内壁側面に設置した攪拌ファンによる攪拌効果が強く、反応槽の壁付近を周囲する流れが、流量の大小に関わらず発達していた。一方、新反応槽では高流量になると UV ランプ近傍を循環する流れが効率よく形成されていた。そのため、ランプ近傍の高強度の UV が酸化チタンを含む液滴に効率的に照射されることで、分解性能が向上したと考えられる。

(3) 次に、図 5 に TiO_2 粒子懸濁液に 2 種類の微量の添加剤を添加して流量を変化させたトルエン分解速度の変化を示す。なお、両添加剤の添加量は予備実験で検討した分解率が最大となった時の量とした。図より、 SiO_2 粒子添加時よりも CB 粒子添加時が最も分解速度は高くなった。これは、 SiO_2 粒子を添加した場合には SiO_2 粒子の表面に TiO_2 粒子が被覆されており、旋回流による遠心力で SiO_2 粒子が光源から遠ざかったためと予想される。一方、CB 粒子を添加した場合は、サブミクロンの液滴に含まれる TiO_2 粒子の凝集体を被覆するように CB 粒子が付着していることから、旋回する気流に液滴が追従できたと考えられる。

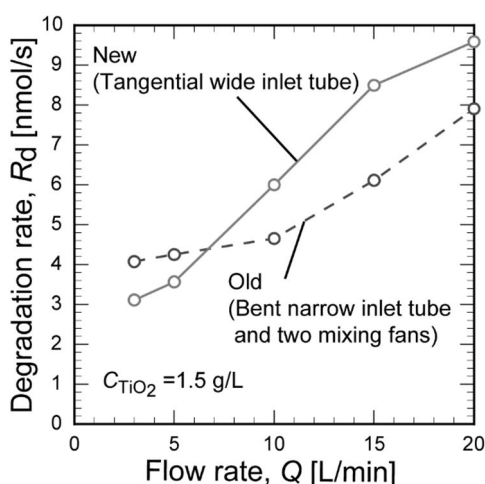


図 4 反応器改造前後の流量によるトルエンの分解速度の変化

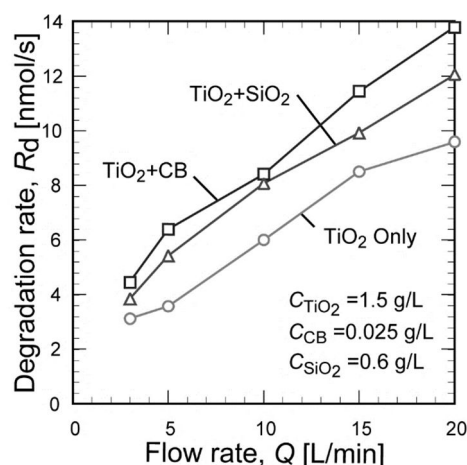


図 5 TiO_2 懸濁液に CB または SiO_2 粒子を添加した場合の分解速度の流量による変化

< 引用文献 >

K. Sekiguchi, D. Noshiroya, M. Hanada, K. Yamamoto, K. Sakamoto, N. Namiki, *Chemosphere*, **81**, 33-38 (2010)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

T. Kudo, K. Sekiguchi, K. Sankoda, N. Namiki, S. Nii: Effect of ultrasonic frequency on size distributions of nanosized mist generated by ultrasonic atomization, *Ultrasonics Sonochemistry*, 査読有, Vol. 37, 2017, 16-22

DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.12.019

K. Sekiguchi, Y. Kurita, K. Sankoda, N. Namiki, F. Yasui, H. Tamura: Ozone Catalytic Oxidation of Gaseous Toluene over MnO_2 -Based Ozone Decomposition Catalysts Immobilized on a Nonwoven Fabric, 査読有, *Aerosol and Air Quality Research*, Vol. 17, 2017, 2110-2118

DOI: 10.4209/aaqr.2017.01.0045

[学会発表] (計 18 件)

並木則和, 西下仁人, 中山良一, 関口和彦, 二井 晋: 超音波霧化液滴を用いた浮遊超微粒子の捕集, 第 35 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, 2018

木村美結, 中山良一, 並木則和, 関口和彦, 鍵 直樹: 酸化チタン含有超音波霧化液滴を用いた揮発性有機化合物 (VOC) の光触媒分解の向上, 第 35 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, 2018

木村美結, 中山良一, 並木則和, 関口和彦, 鍵 直樹: 酸化チタンを含有した超音波霧化液滴を用いた揮発性有機化合物 (VOC) の光触媒分解性能の向上, 第 35 回エアロゾル科学, 技術研究討論会, 2018

並木則和, 西下仁人, 中山良一, 関口和彦, 二井 晋: 超音波霧化粗大液滴を利用した浮遊超微粒子の捕集, 第 35 回エアロゾル科学, 技術研究討論会, 2018

並木則和, 西下仁人, 中山良一, 関口和彦, 二井 晋: 超音波霧化粗大液滴を利用した浮遊超微粒子の捕集, 化学工学会第 50 回秋季大会, 2018

木村 美結, 中山 良一, 並木 則和, 関口 和彦, 鍵 直樹: 酸化チタン含有超音波霧液滴を用いた揮発性有機化合物(VOC)に対する光触媒分解率の向上, 平成 30 年室内環境学会学術大会, 2018

西下仁人, 中山良一, 並木則和, 関口和彦, 二井 晋: 超音波霧化による生成液滴を用いた超微粒子の除去, 第 34 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, 2017

中山良一, 鈴木さつき, 並木則和, 関口和彦, 二井 晋: 超音波霧化液滴中の TiO₂ 粒子を用いた VOC の光触媒分解, 第 34 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, 2017

N. NAMIKI, S. SUZUKI, R. NAKAYAMA, K. SEKIGUCHI, S. NII, N. KAGI, Y. SUWA: Photocatalytic Degradation of VOCs Using TiO₂-Containing Droplets Atomized by Ultrasonic Irradiation, Asian Aerosol Conference 2017, 2017

K.NISHISHITA, N. NAMIKI, R. NAKAYAMA, K. SEKIGUCHI, S. NII: Collection of Ultrafine Particles Using Droplets Atomized by Ultrasonic Irradiation, Asian Aerosol Conference 2017, 2017

唐津 涉, 西下仁人, 中山良一, 並木則和, 関口和彦, 二井 晋: 超音波霧化により生成した負ナノ液滴の生成および制御, 第 34 回エアロゾル科学, 技術研究討論会, 2017

中山良一, 鈴木さつき, 並木則和, 関口和彦, 二井 晋, 鍵 直樹, 諏訪好英: 酸化チタンを含む超音波霧化液滴を用いた VOC の光触媒分解, 第 34 回エアロゾル科学, 技術研究討論会, 2017

唐津 涉, 西下 仁人, 中山 良一, 並木 則和, 関口 和彦, 二井 晋: 超音波霧化により生成した負ナノ液滴の分離および生成, 化学工学会 第 49 回秋季大会, 2017

西下仁人, 並木則和, 鈴木さつき, 関口和彦, 二井 晋: 超音波霧化液滴を用いた粒子捕集装置の構築, 第 33 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究発表会, 2016

鈴木さつき, 西下仁人, 並木則和, 関口和彦, 二井 晋: 超音波霧化を用いた粒子および VOC 同時除去システムの構築 超音波霧化液滴を用いた VOC の分解, 第 33 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究発表会, 2017

西下仁人, 並木則和, 鈴木さつき, 関口和彦, 二井 晋: 超音波霧化液滴を用いた超微粒子捕集, 第 33 回エアロゾル科学, 技術研究討論会, 2016

鈴木さつき, 西下仁人, 並木則和, 関口和彦, 二井 晋: 超音波霧化液滴と TiO₂ 光触媒を用いた VOC の分解, 第 33 回エアロゾル科学, 技術研究討論会, 2016

唐津 涉, 西下仁人, 並木則和, 中山良一, 関口和彦, 二井 晋: 超音波霧化液滴を用いた粒子捕集装置の構築, 平成 28 年度室内環境学会学術大会, 2016

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 諏訪 好英
ローマ字氏名: (SUWA, yoshihide)
所属研究機関名: 芝浦工業大学
部局名: 工学部
職名: 教授
研究者番号(8桁): 10416836

研究分担者氏名: 鍵 直樹
ローマ字氏名: (KAGI, naoki)
所属研究機関名: 東京工業大学
部局名: 環境・社会理工学院
職名: 准教授
研究者番号(8桁): 20345383

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。