

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00592

研究課題名(和文)水と油二相媒体に対するマイクロバブリングを用いた気相汚染物質の液相捕捉と環境応用

研究課題名(英文) Capturing of gas-phase pollutants using microbubbling into liquid phase consisting of water and oil biphasic medium and its application to the environmental field

研究代表者

関口 和彦 (Sekiguchi, Kazuhiko)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：50312921

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではガスの溶解性を高めるマイクロバブルの特性に着目し、新たな空気浄化手法について検討した。疎水性物質であるトルエンガスと炭素系ナノ粒子に対してマイクロバブリングによる水中捕捉を行ったところ、ナノ粒子は完全に捕捉処理され、さらに、トルエンガスも水面に油状物質を添加することで、飛躍的に捕捉効率を高めることができた。モデル燃焼排ガスを用いた実験でも、ガス/粒子を同時に高効率に捕捉処理することが可能であった。YJノズルを用いた大流量型の実証装置においては、水中塩濃度を調整し油状物質を水面に添加することで、同様の高い捕集効率が得られた。これらの結果より、本手法の高い実用性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本手法は物性や性状にとらわれず、大気汚染物質を水中に高効率に捕捉処理できる手法であり、水を捕集媒体に使用している点からも安価で利便性の高い空気浄化手法となり得る。また、水への冷却回収が可能であることから、金属ヒュームなどの高温蒸気にも適用でき、小規模空間における作業環境の改善などに応用が期待される。一方で、これまで排水処理に限られていたMBの環境応用を気相汚染物質の処理に拡大したことは、MBの工業利用において新たな分野を開拓するものであり、その学術的意義も大きいといえる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we focused on the characteristics of microbubbles that enhance gas solubility, and investigated a new air purification method. When toluene gas and carbon-based nanoparticles with hydrophobic properties were microbubbled into water, the nanoparticles were completely captured, and the capturing efficiency of toluene gas was dramatically improved by adding an oily substance to the water surface. Experiments using model combustion gases have also shown that gas/particles can be simultaneously captured in water with high efficiency. In the large flow rate demonstration device using the YJ nozzle, the same high collection efficiency was obtained by adjusting the salt concentration in water and adding the oily substance to the water surface. From these results, it was suggested that this method has high practicability.

研究分野：環境化学、大気エアロゾル科学、大気汚染評価ならびに環境浄化技術開発

キーワード：マイクロバブル 揮発性有機化合物(VOC)ガス ナノ粒子 水中捕捉 油状物質 粘性 エマルション YJノズル

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。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化学、塗装、印刷、洗浄などの揮発性有機化合物(VOC)を使用する工場では、VOC ガスの発生に加え、コーティングや機械加工などの過程で、ススや金属粒子、オイルミストなどの粒子状物質も排出される。小規模施設で導入可能なガス状/粒子状汚染物質の同時処理装置としては、吸収法である水スクラバー法、集塵法であるフィルター法が主に用いられているが、水スクラバー法の場合には捕捉できる汚染物質が水溶性物質に限られるだけでなく、拡散の大きいナノ粒子は捕捉できない欠点がある。また、フィルター法は装置を非常にコンパクトにできる利点はあるが、粒子飽和による除去能の低下に加え、ガス状物質との同時除去には、ケミカルフィルターなどの高価なフィルターを使用する必要がある。このような現状から、ガス状および粒子状、さらには親疎水性といった物性にも関係なく大気汚染物質を捕捉できる空気浄化手法の開発が望まれている。本研究ではこれは要望に対し、VOC ガスをマイクロバブル(MB)として気泡導入する(マイクロバブリング)手法を提案し、その有用性と実用可能性の評価を行った。

2. 研究の目的

本研究では、安価でかつ、親疎水性のガス状、粒子状汚染物質のすべてに対応可能な排ガス処理装置を開発すべく、新たな処理手法として、水中への内部ガスの拡散と溶解性、気泡同士の分散性を高めることができる MB の特性に着目した。MB を気泡塔としてスクラバー的に使用することを提案し、さらに、従来のスクラバー法では困難であった疎水性ガス状汚染物質の除去やナノ粒子の除去を、旋回流式 MB 発生器を組み込んだ小型反応器を用いて評価する。また、捕集水上部の界面に油状物質を添加することで捕捉効率の向上を目指し、捕集温度や油状物質種の影響、エマルション形成の有無などの調査も行う。一方、実用化の観点から、MB 発生時における気液流量比の最適化や実燃焼排ガス(ガス状、粒子状汚染物質を含む)の捕捉試験も検討する。最終的には、従来の旋回流式 MB 発生器ではガス流量が少ないことから、これを大流量ガスが供給可能な YJ ノズル型 MB 発生器に変更し、大型実証装置の作製とその性能評価を実施する。

3. 研究の方法

(1) 小型反応器を用いたマイクロバブリングによるモデル気相汚染物質の捕捉実験

実験を始めるにあたり、水中捕捉に与えるガス種の影響を事前に調査したところ、親水性の性質を持つ 2-プロパノール(IPA)は容易に捕捉できたことから、ここでは疎水性の性質を持つトルエンガスと炭素系ナノ粒子を水中捕捉実験の対象物質とした。本研究で用いたトルエンガスならびに炭素系ナノ粒子の捕捉実験系の概略図を、図 1 の(a), (b)にそれぞれ示す。

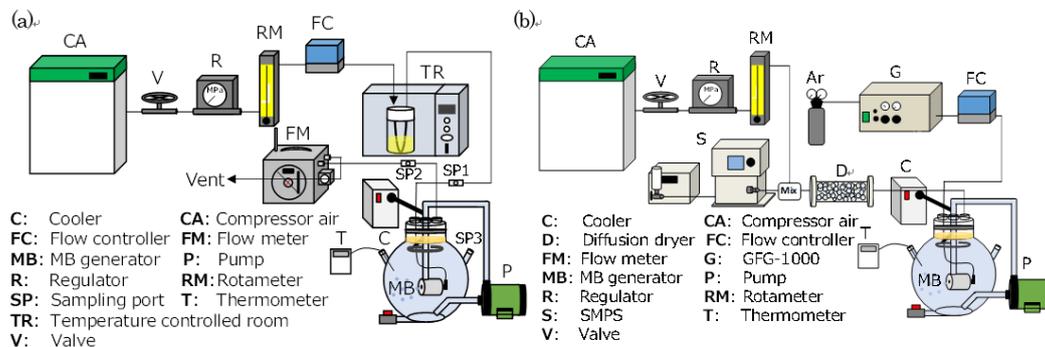


図 1 実験系の概略図 (a) トルエンガスの捕捉, (b) 炭素系ナノ粒子の捕捉

パイレックス製反応器内に超純水を 10 L 入れ、その中に MB 発生器を設置した。油状物質添加の実験では、超純水の表面に 4 種類の油(菜種油、鉱油系潤滑油、シリコン系潤滑油、オレイン酸)を 400 mL 添加した。トルエンガスは 10°C に保った恒温室内で液体トルエンに浸した多孔質テフロンチューブにコンプレッサーエアーを流すことで発生させ、ガス濃度は気泡径ならびに捕集水温の影響調査では詳しく傾向を見るために 40 ppm、その他は高濃度の 10,000 ppm に調製した。炭素系ナノ粒子は炭素電極放電式のエアロゾル発生器を用いて発生させ、粒子濃度を 10^6 個/cm³、凝集粒子の中位径を約 200 nm に調製した。

実験では濃度の安定を確認した後、トルエンガスと炭素系ナノ粒子を含んだガスは全量が 0.2 L/min になるように調製し、投げ込み式冷却器により温度一定 ($10 \pm 3^\circ\text{C}$) に保った反応器内に MB として導入した。MB 気泡径の有用性評価を行う際には、ガラスフィルター(GF)と直管のガラスチューブ(ST)を MB 発生器と同様に反応器内に設置し、ミリオーダーの気泡(MMB)、センチオーダーの気泡(CMB)として、それぞれ反応器内に導入した。

性能評価については、トルエンと炭素系ナノ粒子を含む反応器入口と出口側ガスをそれぞれ採取し、トルエン濃度を水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ(GC-FID)で、炭素系ナノ粒子の個数濃度を走査型モビリティ粒径分析器(SMPS)でそれぞれ測定し、捕捉効率を算出した。また、捕集液中のトルエンの挙動を調査するために、液相からもそれぞれサンプリングを行い、油が含まれている試料中のトルエン濃度はエタノール抽出後に GC-FID にて分析した。

(2) YJ ノズル型 MB 発生器を装着した大型実証装置の作製とその性能評価

本研究で作成した大型実証装置の様子を図 2 に示す。透明ポリ塩化ビニル製反応容器内に水道水を約 96 L 入れ、塩化ナトリウム(NaCl)を 0.2 mol/L、0.33 mol/L、0.4 mol/L のいずれかの濃度、さらに鉱油系潤滑油 4 L を水表面に添加し蓋をした。YJ ノズルは反応器の蓋を通じて反応器中央に下向きに設置されており、MB を含んだ気流を大流量下向きに噴射することで、反応器内の水を循環させ、捕捉対象物質を液中に効果的に分散させた。反応器以外の実験系や実験方法、捕集水の分析方法は(1)と同様とした。



図 2 大型実証装置を用いた実験の様子

4. 研究成果

(1) ガス捕捉集に与える気泡径の影響

MB 導入の効果について、トルエンガスの捕捉効率の観点から評価を行った。その結果を図 3 に示す。導入に用いた気泡は、MB の他に、GF を用いた MMB と ST を用いた CMB である。トルエンガスの捕捉効率は MB で最も高い結果を示し、MMB と CMB では、MB よりも顕著に低い傾向を示した。この結果は、MB では MMB 以上の気泡では働かない自己加圧効果が働いていることを示しており、この効果を積極的に利用することで、気泡内のガスを効果的に水中に溶解できるものと考えられる。

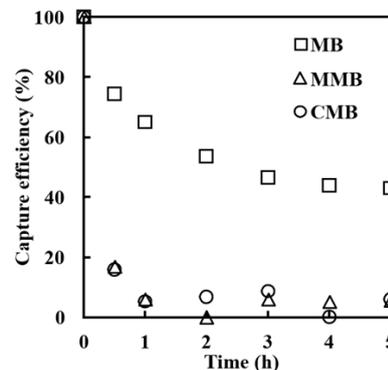


図 3 トルエンガスの捕捉効率 (各気泡径)

(2) 粒子状物質の捕捉に与える気泡径の影響

水中導入前の炭素系ナノ粒子の個数濃度分布と、MB、MMB、CMB の気泡にて水中導入後 0.5 時間と 3 時間の個数濃度分布の比較を図 4 の(a), (b)にそれぞれ示す。また、図 5 に MB、MMB、CMB での 0.5 時間後と 3 時間の炭素系ナノ粒子の捕捉効率を示す。

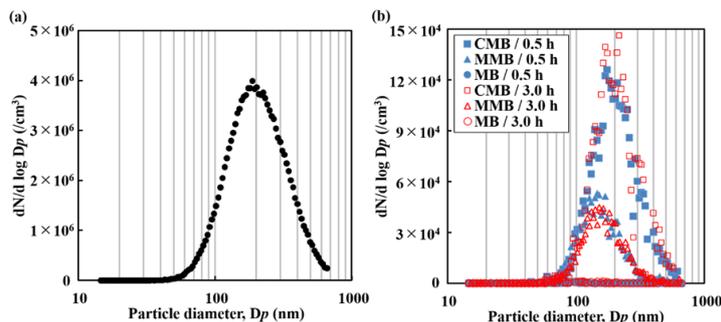


図 4 炭素系ナノ粒子の個数濃度分布 (a) 発生時, (b) 捕捉後

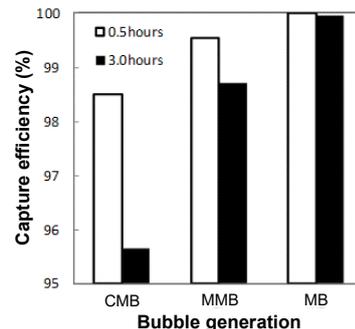


図 5 炭素系ナノ粒子の捕捉効率

炭素系ナノ粒子の捕捉効率は気泡径が小さい順 (MB < MMB < CMB) に高効率を示した。これより、ナノ粒子捕捉に最も影響を与える因子は気泡径および滞留時間であるといえる。気泡の大きさが小さくなるにつれて、気泡の上昇速度が減少し、気泡の滞留時間が増加する。これにより、捕集水との接触効率が向上し、捕捉効率が大きくなったと考えられる。また図 5 より、捕集開始から 0.5 時間と 3 時間経過したときの捕捉効率を比較すると、MMB、CMB では、時間経過による捕捉効率の減少が大きく見られたのに対し、MB ではほとんど違いが見られなかった。これより、MB を用いれば捕集時間に影響されず、連続的な粒子捕捉が可能であるといえる。実際、10 時間後の捕捉効率も大きな変動はなく、ほぼ 100%の除去率を維持していた。

(3) トルエンガスの長時間捕捉実験

水中へのトルエンガスの捕捉影響をより詳細に把握するために、トルエンガス濃度を高濃度 (約 10,000 ppm) に設定し、トルエンガスの長時間水中捕捉傾向を調査した。トルエンガスの捕捉効率と水中濃度の経時変化を図 6 に示す。除去率は約 20 時間かけて低下し、水中トルエン濃度も一定値を示した。また、この時間以降、反応器内が白濁化する傾向が見られた。これは、トルエンが溶解度である約 500 ppm を超えたために、再び分離し始めたと推察した。分離したトルエンは水表面に層となっていったんは留まるが、導入される空気流とともに押し出され、トルエンガスとして反応器外に抜けていったものと考えられる。

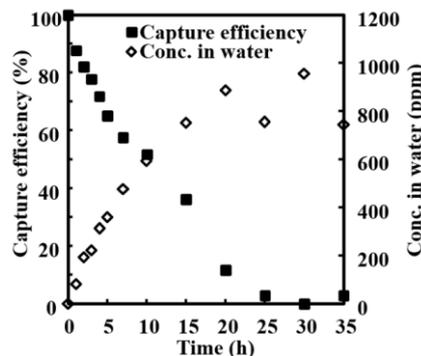


図 6 トルエンガスの捕捉効率と水中濃度の経時変化

(4) 油状物質の添加効果

油状物質別のトルエンガスの捕捉効率、油状物質の有無での炭素系ナノ粒子の捕捉効率の結果を図 7, 8 にそれぞれ示す。

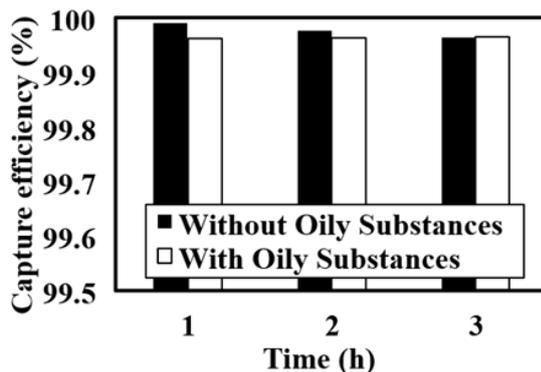
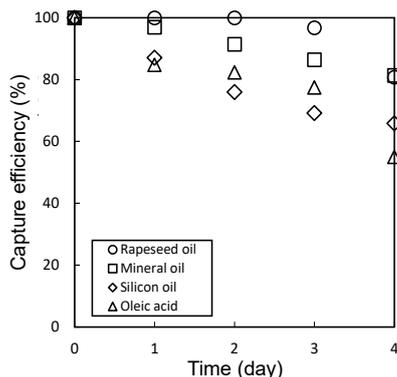


図 7 トルエンガスの捕捉効率(油状物質別) 図 8 炭素系ナノ粒子の捕捉効率(油状物質の有無)

トルエンガスの 4 日間までの捕捉効率は菜種油 (○) ≒ 鉱油系潤滑油 (□) > シリコン系潤滑油 (◇) > オレイン酸 (△) となった。また、この時の捕集水中のトルエン濃度は菜種油 > オレイン酸 > シリコン系潤滑油 > 鉱油系潤滑油の順であった。菜種油とオレイン酸はエステル結合 (-COO-) とカルボキシル基 (-COOH) をそれぞれ持つため、構造中に極性の比較的大きい部位が存在する。そのため、エマルション層を形成し、トルエンの気相中への揮発防止や水層と油層への接触効率を向上させただけでなく、油が捕集水中で界面活性剤のように振る舞うことで、トルエンを安定に分散させていたと考えられる。加えて、菜種油の場合は粘性が大きく、水中に捕捉されたトルエンが油中に移動しにくいため、水中のトルエン濃度が高くなったと推察される。一方で、オレイン酸は粘性が小さく、菜種油ほどトルエンを水中に捕捉することができないため、菜種油より水中のトルエン濃度が小さくなったと考えられる。また、オレイン酸は添加物を含む他の油よりも劣化が激しい(黄色から茶色に変色)ため、捕集効率が急激に低下した可能性がある。鉱油系潤滑油とシリコン系潤滑油はともに直鎖アルカンであり、トルエンを溶解しやすい構造を持つ油である。しかし、鉱油系潤滑油の方がシリコン系潤滑油よりも高い捕捉効率を示した。これは鉱油系潤滑油の方が粘性は低く、トルエンを高効率に拡散できたためと考えられる。

菜種油と鉱油系潤滑油は、捕集効率はほぼ同等であったが、水中のトルエン濃度は全く異なった傾向を示した。捕集開始 4 日後の菜種油を添加した際の水中トルエン濃度は 4,000 ppm ほどであったのに対し、鉱油系潤滑油を添加した際の水中トルエン濃度は、油無添加時の水中トルエン濃度と同等値 (500 ppm) であった。鉱油系潤滑油に対するトルエン捕捉は、エマルション形成が見られなかったことから、油中への捕捉が主であることが示された。また、鉱油系潤滑油はトルエンよりも比重が小さく、油中へ捕捉したトルエンは油表面から抜け出ることがないため、高い捕捉効率が維持できたと考えられる。

一方、炭素系ナノ粒子に対する水中捕捉実験(図 8)では、水のみを用いた結果(図 5)と同様に、ほぼ 100%の捕捉効率であり、水表面への油状物質添加の影響は確認されなかった。

(5) 油状物質添加条件でのトルエンガスの長期捕捉実験

捕捉効率の経時変化を調査するために、24 日間の長期間捕捉除去実験を行った。油状物質には(4)で捕捉効率が最も高かった菜種油と鉱油系潤滑油の 2 つを選択した。疎水性トルエンガスを MB 化導入した際の捕捉効率と水中トルエン濃度の結果を図 9 に、その時の菜種油と鉱油系潤滑油中のトルエンの存在位置を図 10 (a), (b) にそれぞれ示す。

菜種油と鉱油系潤滑油の捕捉効率はともに時間経過に伴い減少したが、水中のトルエン濃度は全く異なった傾向を示した。捕集開始 24 日後の菜種油での水中トルエン濃度は 15,000 ppm ほどであったのに対し、鉱油系潤滑油における水中トルエン濃度は 1,500 ppm であり、菜種油の方が 10 倍ほど高い結果を示した。また、油中のトルエン濃度(強度)は、菜種油で油 ≫ 泡沫 > 界面、鉱油系潤滑油は泡沫 ≒ 油 ≫ 界面の順となった。

菜種油の水中と油中のトルエン濃度は実験開始から 16 日後には一定値となり、捕捉効率は時間経過に伴い減少し続けた。菜種油の添加は、液相中でのエマルション形成を起こすためトルエンを効率的に液相へ捕捉することが可能となるが、時間経過と共に油水界面で滞留したトルエン気泡が他の気泡と合一化するため、液層上部に泡沫として浮上する。これにより、揮発性の高いトルエンは液相上部の泡沫から容易に抜け出てしまい、捕捉効率が減少したと考えられる。

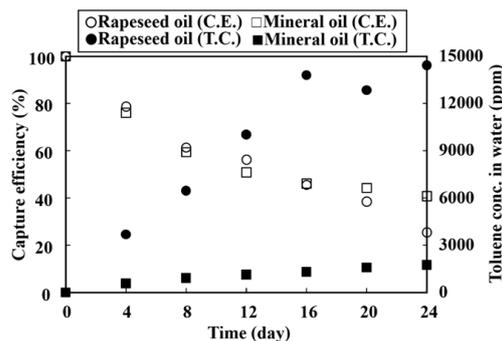


図 9 トルエンガスの捕捉効率と水中濃度の経時変化(油状物質添加)

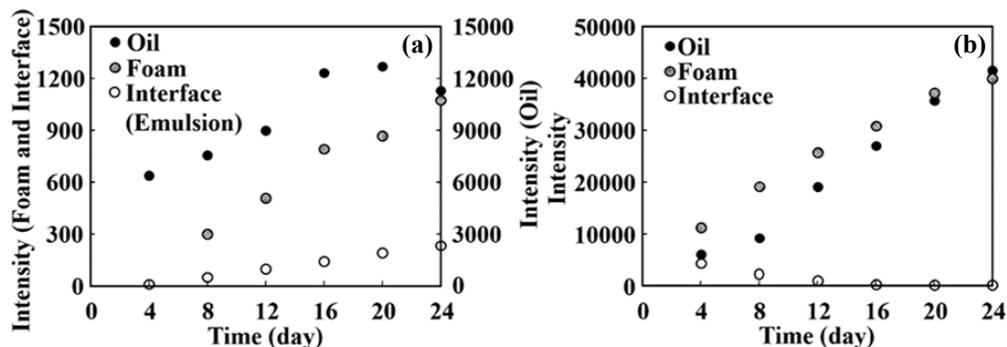


図 10 油中に捕捉されたトルエンの存在位置 (a) 菜種油, (b) 鈣油系潤滑油

鈣油系潤滑油の水中と油中のトルエン濃度は実験開始から 24 日後でも上昇傾向にあり、捕捉効率は 16 日以降ほぼ一定値（約 40%）をとる傾向を示した。鈣油系潤滑油では、液相中でのエマルション形成が生じないため、トルエンはエマルションを介して段階的に液相へ捕捉されるのではなく、直接的に油層に捕捉される。そのためトルエンは油層に集中的に捕捉される。しかし、直鎖アルカンである鈣油系潤滑油は、同様に非極性物質であるトルエンに対する溶解量が極性部位を持つ菜種油より大きいため、トルエン捕捉が油層に集中しても、油自体が飽和に達していないために捕捉効率は減少しなかったと考えられる。また、時間経過と共に泡沫中のトルエン濃度よりも油中のトルエン濃度の方が高くなった。これは、捕捉したトルエンが油表面から抜け出る可能性が小さくなるため、捕捉効率が一定値を維持できた要因の一つであると考えられる。

(6) 実応用を目指した流量最適化ならびに実排ガスへの応用

水のみ条件において、ガス流量と液流量、トルエンガス捕捉効率の関係を調査した。導入ガス流量を低く導入液流量を高くするとより小さな気泡が形成し、合一する気泡の減少により捕捉効率が高くなった。また、油状物質を添加した系では、低流量の場合では菜種油を用いた方が、高流量の場合では鈣油系潤滑油を用いた方が捕捉効率は高くなった。トルエンの分布に関しては、水中には菜種油を用いた方が、油中には鈣油系潤滑油を用いた方がトルエンはより捕捉される傾向を示した。また、トルエン捕集量の合計は水中よりも油中の方が多かったため、トルエンの捕集量の観点からは鈣油系潤滑油が有利であった。以上より、水中にトルエンを捕捉したい場合には菜種油を、油中にトルエンを捕捉したい場合には鈣油系潤滑油の添加が適していることが示された。

鈣油系潤滑油を水表面に添加した条件でモデル燃焼排ガス（線香の煙）を用い、ガス状/粒子状物質を同時に水中捕捉する実験を行った。GC-FID で検出可能なガス成分、SMPS で測定可能な粒子成分ともに、捕捉効率は 100%を示し、約 5 時間に渡り捕捉効率は維持された。

(6) 大型実証装置におけるバブル合一の抑制

大流量の MB が供給可能な YJ ノズル型 MB 発生器は、せん断力が小さいためにバブルの合一が多く、その抑制が必要となる。将来的に海水を捕集液に利用することも視野に入れ、NaCl を塩として添加（0.2 mol/L、0.3 mol/L、0.4 mol/L）し、イオンによる合一の抑制を検討した。結果として、0.3 mol/L 付近で顕著に合一が抑制され、小さい気泡が反応器全体に拡散するようになった。多孔質体からの気泡生成に関する既往報告も参考に、0.33 mol/L を最適条件とした。

(7) 大型実証装置における油状物質添加の効果

大型実証装置による、水のみと鈣油系潤滑油を添加した際の 24 時間後のトルエンガス捕捉効率を図 11 に示す。また、小型反応器による先行研究の結果も図中に加えた。水のみでは実験開始から 24 時間後に捕捉効率が 15% 付近まで低下したが、油状物質添加により捕捉効率の低下が抑制され、24 時間後でも 81% の高い捕捉効率を維持した。また、小型反応器の同条件での捕捉効率 82% と比較しても、同等の十分高い捕捉効率が得られた。

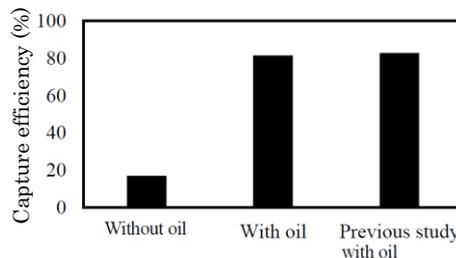


図 11 大型実証装置と小型反応器におけるトルエンガスの捕捉効率 (24 時間後、油状物質の有無)

(8) 大型実証装置の実用性評価

VOC が高濃度に発生する工場や事業所においては、排気中濃度が安定しない場合には濃縮装置を併用することが多い。濃縮装置を用いることで濃度を 30 倍程度まで濃縮し、風量を 1/30 程度に抑える。YJ ノズルの最大導入ガス流量は 1 m³/min 程度、捕捉可能な VOC ガス濃度は 10,000 ppm 程度であることから、濃縮装置前段の流量が 30 倍の 30 m³/min (1,800 m³/h) 程度（通常のドラフトチャンバー 1, 2 台分の排気流量）、ガス濃度が 300~400 ppm 程度の排ガスであれば、十分対応可能であり、その適用範囲は広いといえる。

本手法は反応器内部に水と、水表面に油状物質を組み込んだ単純で安価な構造であり、親疎水性やガス状、粒子状といった物性や性状に依存しない排ガス処理装置であり、油状物質の交換または再生により連続使用も可能であることから、その有用性は高いと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sekiguchi Kazuhiko, Yasui Fumio, Fujii Ema	4. 巻 256
2. 論文標題 Capturing of gaseous and particulate pollutants into liquid phase by a water/oil column using microbubbles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 Article 126996
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chemosphere.2020.126996	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yasui Fumio, Sekiguchi Kazuhiko, Tamura Hajime	4. 巻 230
2. 論文標題 Decomposition of 2-Propanol in the Liquid Phase Using a Photocatalyst Immobilized on Nonwoven Fabric and Ozone Microbubbles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Water, Air, & Soil Pollution	6. 最初と最後の頁 Article 252
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11270-019-4292-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 A. Okada, K. Sekiguchi, K. Sankoda
2. 発表標題 Removal of VOC gas by ultrasonic irradiation
3. 学会等名 15th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田 暁, 関口 和彦, 三小田憲史
2. 発表標題 水中超音波照射のガス状有機汚染物質除去への応用
3. 学会等名 第28回ソノケミストリー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田 暁, 関口 和彦, 三小田憲史
2. 発表標題 超音波照射によるガス状VOC処理手法の開発
3. 学会等名 第60回大気環境学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 F. Yasui, K. Sekiguchi, H. Tamura
2. 発表標題 Study on decomposition of organic substances in liquid phase using immobilized photocatalyst and ozone microbubbles
3. 学会等名 24th International Symposium on Contamination Control (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Sekiguchi, T. Nishitani, K. Sankoda, F. Yasui
2. 発表標題 Influence of experimental factors on trapping of gas phase pollutants into water by micro-bubbling with oil addition
3. 学会等名 24th International Symposium on Contamination Control (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 関口 和彦, 西谷 俊秀, 三小田憲史, 安井 文男
2. 発表標題 ガス状汚染物質のマイクロバブリング液相捕捉における諸因子の影響
3. 学会等名 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
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 関口和彦
2. 発表標題 マイクロバブリングを用いた気相汚染物質の液中捕捉に関する検討
3. 学会等名 第7回科学の甲子園全国大会（招待講演：ポスター発表）（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 関口和彦，西谷俊秀，三小田憲史，安井文男，佐藤朋且，藤井美紗
2. 発表標題 気相汚染物質のマイクロバブリング液相捕捉における油種およびガス種の影響
3. 学会等名 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
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考