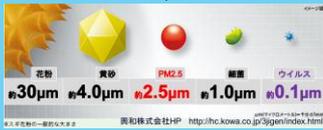


荷電ミスト噴霧によるPM2.5 および超微小粒子の除去処理技術の開発

慶應義塾大学理工学部環境化学研究室

PM2.5(微小粒子), ウイルス発生の問題



2.5μm以下の粒子であるPM2.5や平均粒径が0.1μmの粒子であるウイルス(インフルエンザなど)による問題は毎年のように発生している

微小粒子とミストの衝突による捕集の問題点

ミストと粒子の大きさに差がない場合

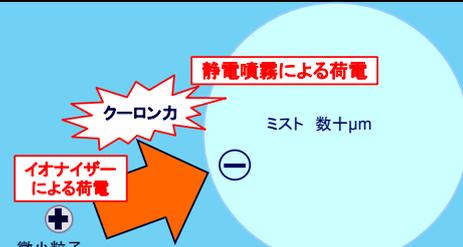


ミストに比べて粒子が小さい場合、粒子は周りの空気に流されてしまう



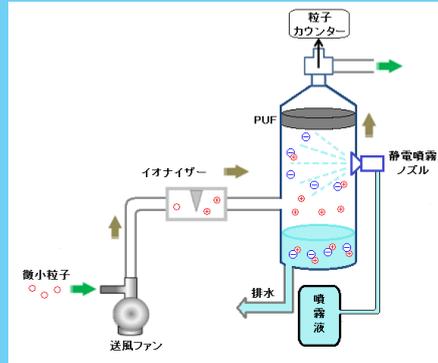
平均ミスト径 10~80μm

クーロン力による微小粒子のミストへの吸着



微小粒子をプラス(+)に、ミストをマイナス(-)に荷電することで、両者間にクーロン力を働かせ、粒子をミストに吸着させて除去する

静電ミスト噴霧による微小粒子除去処理装置の概略図



ミストによる微小粒子の除去における理論的検討*

ミスト一粒当たりの除去粒子数(K)は次の(1)式より算出される
$$K = (2 - K_C)^{1/2} - 0.8St \quad (1)$$

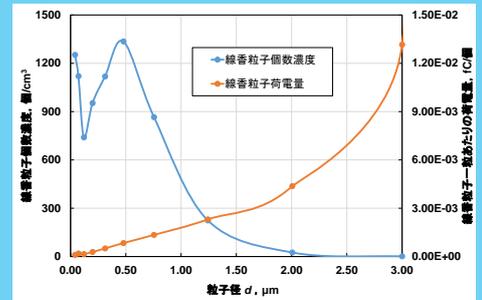
クーロン数 $K_C = \frac{C_C Q_p Q_c}{24\pi^2 \epsilon_0 \eta_p u R_C^2 R_p}$ (2) ストークス数 $St = \frac{2C_C R_p^2 \rho_p u}{9\eta_p R_C}$ (3)

カニガムスリップ補正係数 $C_C = 1[-]$ 粒子の半径 $R_p [m]$
ミストの半径 $R_C [m]$ 粒子の密度 $\rho_p = 2000 \text{kg/m}^3$
流体の粘度 $\eta_p = 1.8 \times 10^{-5} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 流体の速さ $u = 0.39 \text{m/s}$
粒子の荷電量 $Q_p [C]$ ミストの荷電量 $Q_c [C]$

粒子・ミストの粒径と荷電量より、ミスト一粒当たりの除去粒子数が算出、ミスト数とあわせることで除去可能な粒子数(除去効率)が求められる

*A.Jaworek, Wet electroscrubbers for state of the art gas cleaning. ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, Vol.40, 6197-6207, 2006

線香の煙に含まれる微小粒子の粒径分布およびイオナイザーによる荷電量



空気送風量: 1670L/min 線香流量: 1.0L/min
測定装置: ELPI+(DEKATI社製)

抜山・棚澤モデル*によるミスト粒径分布の推定

平均粒径 (Sauter平均)を示すモデル

$$x_0 = 585 \times \frac{\sqrt{\sigma}}{v\sqrt{\rho}} + 597 \times \left(\frac{\mu}{\sqrt{\sigma\rho}}\right)^{0.45} \times (1000 \times \frac{Q_L}{Q_A})^{1.5} \quad (4)$$

粒径分布を示すモデル

$$\frac{dn}{dx} = \left\{ \frac{nq}{r(3/q)} \right\} \cdot b^q \cdot x^2 \cdot \exp(-bx^q) \quad (5)$$

$$n = \frac{6}{\pi} \cdot b^{\frac{3}{q}} \cdot \frac{r(3/q)}{r(6/q)} Q_L \quad (6)$$

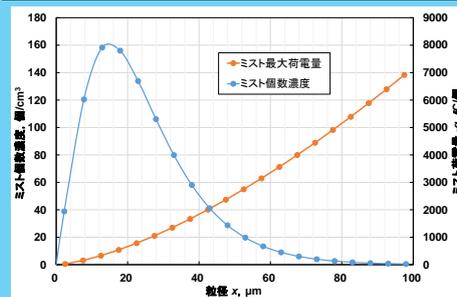
$\rho = 1.00 \text{g/cm}^3$ $\sigma = 72.8 \text{dyn/cm}$ $\mu = 0.01 \text{dyn}\cdot\text{s/cm}^2$

$Q_L = 0.30 \text{L/min}$ $Q_A = 250 \text{L/min}$ $v = 2118 \text{m/s}$

(4)式のSauter平均を考慮し、粒径分布を検討結果、 $b = 0.22$, $q = 0.87$ となった

*抜山四郎, 棚澤泰. 液体微粒化の実験(第3報, 噴霧流内の粒の大きさの分布に就て). 機械学論文集, Vol.5, No.18, 131-135, 1939

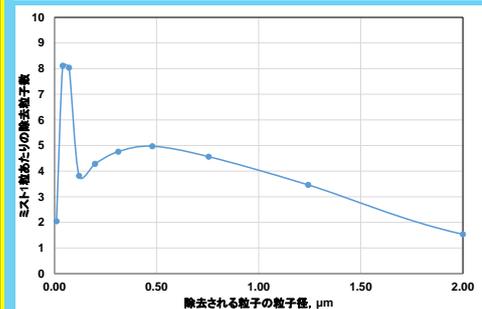
抜山・棚澤モデルによるミスト粒径分布および最大荷電量



$$\text{ミスト最大荷電量 } q_{\text{Max}} [C] = 8\pi(\gamma\epsilon_0)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{d}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (7)$$

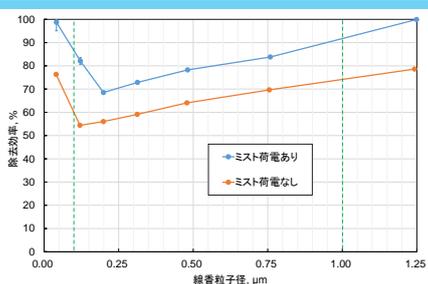
液体の表面張力 $\gamma = 7.28 \times 10^{-2} \text{N/m}$, 真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$

15μmのミスト1粒で除去できる微小粒子数



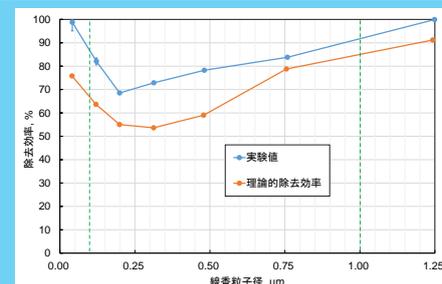
15μmのミストならば0.1μmの粒子も1.0μmの粒子もミスト1粒で粒子4粒程度除去することが可能

ミスト荷電の有無による微小粒子の除去効率測定結果



装置導入空気送風量: 1670L/min 線香流量: 1.0L/min
イオナイザーによる粒子荷電あり
噴霧流量: 300mL/min 測定装置: ELPI+(DEKATI社製)
噴霧ノズル: 静電塗装用ノズル E-A10-13C1X(アネスト岩田社製)
噴霧液: 純水を基に作成した次亜塩素酸水(pH3.63, 179.8μS/cm)

荷電ミスト噴霧による微小粒子除去の実測値と理論値との比較



装置導入空気送風量: 1670L/min 線香流量: 1.0L/min
イオナイザーによる粒子荷電あり
噴霧流量: 300mL/min 測定装置: ELPI+(DEKATI社製)
噴霧ノズル: 静電塗装用ノズル E-A10-13C1X(アネスト岩田社製)
噴霧液: 純水を基に作成した次亜塩素酸水(pH3.63, 179.8μS/cm)

まとめ

- ・近年問題となっているPM2.5やウイルス粒子だが、除去手段が確立されていない。そこで、荷電ミスト噴霧によって空気中の微小粒子を除去する技術の開発を行った。
- ・イオナイザーを用いることで、微小粒子をプラス(+)に荷電することに成功した。また、そのときの荷電量は 10^{-3}C のオーダーであることが確認できた。
- ・ミストの粒径分布を抜山・棚澤モデルより算出すると、15μm程度のミストが最も多いことがわかった。静電噴霧ノズルによってミストの荷電も成功し、15μm程度のミストにおいて、最大-400fCほどの荷電量があることがわかった。
- ・ミストを噴霧して微小粒子の除去を行った結果、ミスト・粒子ともに荷電することで除去効率は大幅に上昇した。1.5μm以上の粒子ならば100%除去が可能であり、ウイルスレベルの0.1μmの粒子でも85%以上の除去効率を得ることができた。

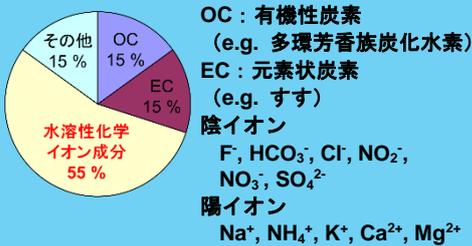


酸・塩基を塗布したろ紙シートを用いた 平行板型拡散スクラバーによる 大気汚染ガスの捕集



慶應義塾大学理工学部環境化学研究室 / 東京ダイレック株式会社

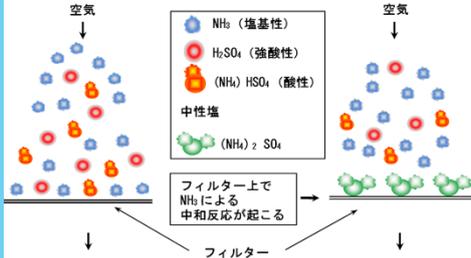
PM2.5 中の化学成分組成



水溶性化学イオン成分は PM2.5 中の 55% を占める
大気中 PM2.5 の生成・挙動のメカニズムの
解明に重要

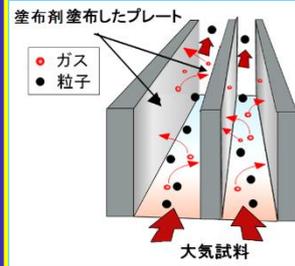
環境省 微小粒子状物質曝露影響報告書 2009

フィルター法による PM2.5 捕集の問題



フィルター上で NH₃ による中和反応が起こり、
実際の大気中 PM2.5 の酸性度とフィルター上で
捕集した PM2.5 の酸性度は異なる
フィルターで捕集した PM2.5 試料の酸性度は
評価できない

酸・塩基を塗布した平行板型拡散スクラバー によるガス捕集と粒子透過の原理



ガスと粒子との
拡散係数の相違を
利用して、
平行板の隙間に
大気試料を流し、
平行板壁面に塗布した
酸又は塩基に
ガスを捕集し、
粒子は透過する。

平行板型拡散スクラバーによる 大気汚染ガスの理論捕集効率*

$$f(\%) = 100 \times [1 - \{0.81905 \exp(-3.65689\mu) + 0.09753 \exp(-22.0305\mu) + 0.0325 \exp(-56.961\mu) + 0.01544 \exp(-107.62\mu)\}]$$

除去パラメーター μ (無次元数)
 $\mu = bDL / 4aQ$

ガスの拡散係数 D [cm²/s]
通気流量 $Q = 6.7$ cm³/s
プレート間隔 $a = 0.2$ cm

塗布長さ $L = 15$ cm
塗布幅 $b = 5$ cm

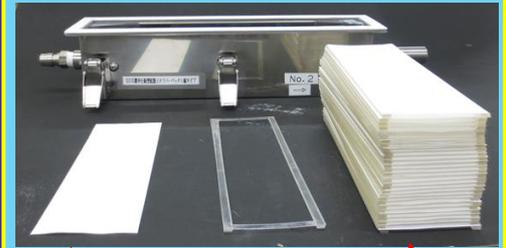
上記の寸法の平行板型拡散スクラバーにより
大気汚染ガス(NH₃, NO₂, SO₂)を 100%捕集できる。

*Possanzini, M. et al., Atmospheric Environment, 17, 2, 2605-2610, 1983.

TiO₂ 塗布したアルミ板を用いた平行板型 拡散スクラバーと酸又は塩基塗布ろ紙シートを 用いた平行板型拡散スクラバーとの比較

	TiO ₂ 塗布したアルミ板を用いた平行板型拡散スクラバー	酸又は塩基塗布したろ紙シートを用いた平行板型拡散スクラバー
対象とする大気汚染ガス	SO ₂ , NO ₂ , HCl, HNO ₃ , HCOOH, CH ₃ COOH, NH ₃	SO ₂ , (NO ₂), HCl, HNO ₃ , HCOOH, CH ₃ COOH, NH ₃
大気汚染ガス捕集面	TiO ₂ 表面吸着水 (酸性と塩基性ガスを同時捕集)	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH ₂ 又はKOH(酸性ガス捕集) シュウ酸又はH ₂ PO ₄ (NH ₃ 捕集) (酸性又は塩基性ガスを個別に捕集)
使用方法	純水洗浄で捕集した大気汚染ガス回収繰り返し使用可能	使い捨て
コスト	高価	安価

酸を塗布したろ紙シートの 平行板型拡散スクラバー概観図



酸塗布したろ紙シート 隙間(2mm)確保のスペーサー 酸塗布したろ紙シート 30枚を積層

大気汚染ガス(NH₃, SO₂)の捕集効率の測定

塗布剤	シュウ酸/グリセリン	トリエタノールアミン
捕集ガス	NH ₃	SO ₂
入口濃度 (ppbv)	3.24±0.65 (n=5)	1.00±0.20 (n=10)
出口濃度 (ppbv)	0.05±0.003 (n=5)	0.02±0.003 (n=10)
捕集効率 (%)	98.3±0.3	98.4±0.4

通気流量: 10 L/min

$$\text{捕集効率}(\%) = \frac{[\text{入口濃度} - \text{出口濃度}]}{[\text{入口濃度}]} \times 100$$

いずれの大気汚染ガス (NH₃, SO₂) も
平行板型拡散スクラバーにより
98%以上捕集されることが判った。

シュウ酸/グリセリン塗布ろ紙の平行板型 拡散スクラバーの NH₃ ガス理論捕集容量

単位面積当たりのシュウ酸塗布量 ¹⁾ (mg/cm ²)	0.15
100%捕集可能シュウ酸塗布量 ²⁾ (mmol)	4.9
1日当たりのNH ₃ ガス捕集量 ³⁾ (mmol/day)	6.0×10 ⁻³
NH ₃ ガス捕集可能日数(day)	817

1)シュウ酸塗布量 = 全塗布量(0.22 mg/cm²)×2/3 として算出
2)有効塗布面積 3000 cm² (= 5 cm×10cm×両面 2×30 枚)として算出
3)通気流量 10 L/min、NH₃ガス濃度 10 ppbv として算出

ろ紙へのシュウ酸塗布量から算出した結果、
NH₃ガス捕集可能日数は
800日以上であることが判った。

シュウ酸/グリセリン塗布ろ紙の平行板型 拡散スクラバーによる NH₃ ガスの捕集容量

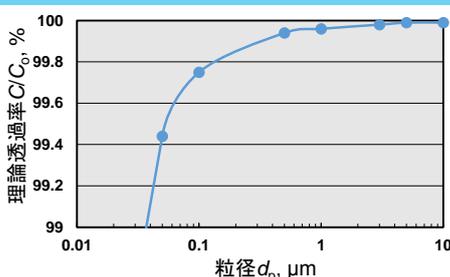
捕集期間	NH ₃ ガス濃度 (ppbv)	
	入口	出口
1ヵ月間	3.88±0.24	0.20±0.06
2ヵ月間		0.05±0.01
3ヵ月間	4.6±0.5	4.1±0.4

通気流量: 10 L/min

$$\text{捕集効率}(\%) = \frac{[\text{入口濃度} - \text{出口濃度}]}{[\text{入口濃度}]} \times 100$$

実際に長期間外気を連続導入したところ、
実際の環境大気中では約2ヶ月間連続捕集
できる十分な捕集量があることが判った。

PM2.5 粒子の理論透過率の算出



平行板型拡散スクラバーによる PM2.5 粒子
理論透過率はほぼ 100%であると算出された。

シュウ酸を塗布したろ紙シートを用いた 平行板型拡散スクラバーの粒子 (3μm 以下) 透過率

入口粒子濃度 (個/L)	出口粒子濃度 (個/L)	透過率 (%)	
45320	44946	99.2	
44356	43936	99.1	
44344	43523	98.1	
46045	45112	98.0	
47562	47225	99.3	
Average	45525	44948	98.7
S.D.	1201.9	1285.8	

測定機器: Model 3330 OPS(東京ダイレック株式会社)
測定粒径: 3μm 以下 1回当たりの測定時間: 1分間

室内大気中の粒子 (<3μm) はシュウ酸を塗布した
平行板型拡散スクラバーを 98%以上の透過率で
通過することが判った。

まとめ

- Possanzini M. et al. の理論式に基づき、大気汚染ガス(NH₃, SO₂, HCl, HNO₃)を 100%捕集でき、PM2.5 粒子を 100%透過できる酸又は塩基を塗布したろ紙の平行板型拡散スクラバーを設計した。
- シュウ酸/グリセリン又はトリエタノールアミンを塗付したろ紙の平行板型拡散スクラバーによりいずれの大気汚染ガス(NH₃, SO₂)も 98%以上捕集されることが判った。
- シュウ酸/グリセリン塗布したろ紙の平行板型拡散スクラバーの NH₃ ガス捕集可能日数をろ紙のシュウ酸塗布量から算出した結果、800日以上であることが判った。また、実際に外気をシュウ酸/グリセリン塗布ろ紙の平行板型拡散スクラバーに導入したところ、NH₃ ガスを 2ヶ月以上捕集できることが判った。
- 以上の結果から、作製が容易かつ安価な酸又は塩基を塗付したろ紙シートの平行板型拡散スクラバーを開発できた。



中国北京市におけるPM2.5 粒子の酸性度(pH)の測定

慶應義塾大学理工学部環境化学研究室 / 東京ダイレック株式会社
 慶應義塾大学環境情報学部 (敵網林教授) /
 清華大学環境学院 (賀克斌教授)

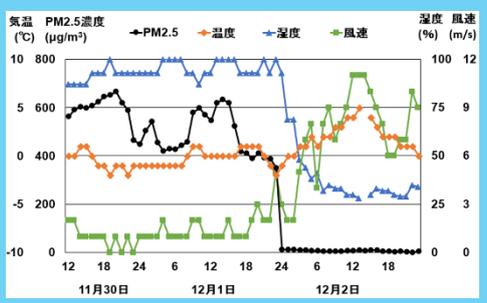


PM2.5(微小粒子状物質)の影響



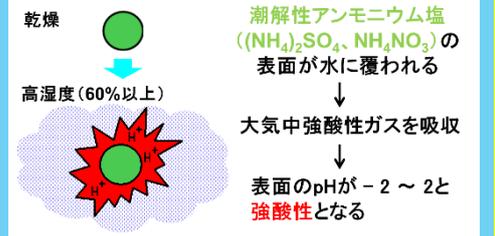
2015年12月1日、中国・北京市で撮影、
 後ろは中国中央電視台本部ビル
<http://bylines.news.yahoo.co.jp>

PM2.5 濃度、気温、風速と相対湿度の経時変化 (中国・北京市、2015年11月30日~12月2日)



出典: 環境省 PM2.5 モニタリングデータ(海外)
http://rp5.ru/Weather_in_the_world

PM2.5 表面の酸性度の問題



短期間の曝露による肺機能低下が危惧される*
 *Spengler JD. et al. Health Effects of Acid Aerosols on North American Children: Air Pollution Exposure, Environ Health Perspect, 104, 492-499, 1996
 *Raizenne M. et al. Health Effects of Acid Aerosols on North American Children: Pulmonary Function, Environ Health Perspect, 104, 506-514, 1996

PM2.5 の 2 種類の酸性度(pH)

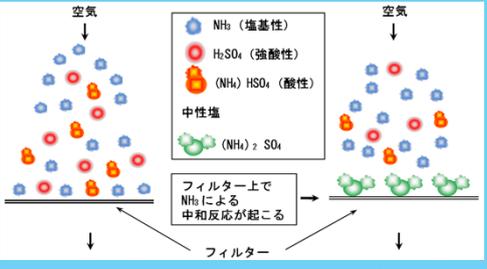
PM2.5 の抽出液

Strong Acidity
 抽出液量: 十数 mL
 水素イオン濃度: 低
 pH: 5~6

PM2.5 表面

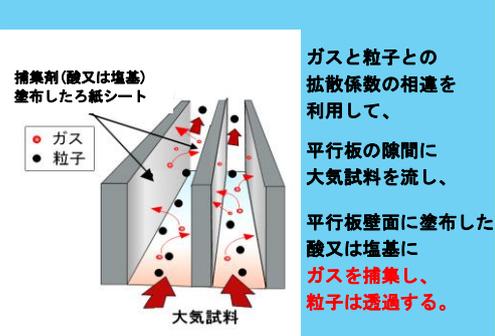
In-situ Acidity
 表面水分量: 10⁻¹³ mL
 水素イオン濃度: 高
 pH: -2~-2

フィルター法による PM2.5 捕集の問題



フィルター上で NH₃ による中和反応が起こり、
 実際の大気中 PM2.5 の酸性度とフィルター上で
 捕集した PM2.5 の酸性度は異なる
**フィルターで捕集した PM2.5 試料の酸性度は
 評価できない**

酸又は塩基を塗布したろ紙シートの平行板型拡散スクラバーによるガス捕集と粒子通過の原理

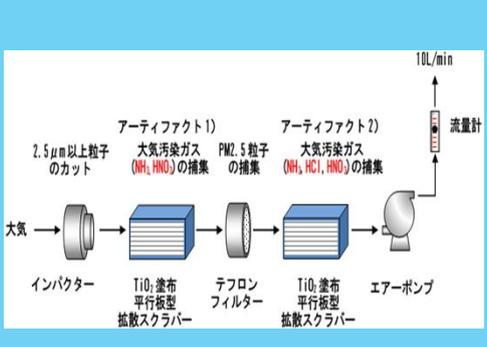


ガスと粒子との拡散係数の相違を利用して、
 平行板の隙間に大気試料を流し、
 平行板表面に塗布した酸又は塩基に
ガスを捕集し、粒子は透過する。

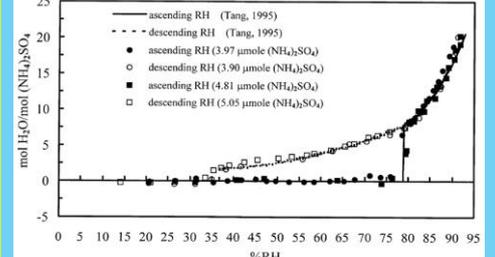
清華大学本部



アーティファクトを解決する大気中 PM2.5 粒子の捕集装置



各相対湿度における(NH4)2SO4 中水分量の測定結果



潮解点を超えると粒子表面が水で濡れ、水分量が急増する。
 いったん潮解した粒子は潮解点を下回っても
 粒子表面が濡れている。
 Chung-te Lee et al., A novel method to measure aerosol water mass, Journal of Aerosol Science, 29(7), 1998, 827-837

各相対湿度における(NH4)2SO4 に対する水分モル比から SO4²⁻ に対する水分重量比の算出

相対湿度 (%)	60	65	70	75	80
モル比 ¹⁾ (mol H ₂ O/mol (NH ₄) ₂ SO ₄)	4.08	4.78	5.57	6.44	8.03
相対湿度 (%)	60	65	70	75	80
重量比 (g H ₂ O/g SO ₄ ²⁻)	0.765	0.896	1.04	1.21	1.51

$$8.03 \text{ mol H}_2\text{O/mol (NH}_4)_2\text{SO}_4 = 8.03 \times \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{96 \text{ g SO}_4^{2-}} = 1.51 \text{ g H}_2\text{O / g SO}_4^{2-}$$

北京における PM2.5 粒子表面の水分量と酸性度(pH)の算出(2017年1月)

採取期間	01.15 - 16	01.16 - 17	01.25 - 26
相対湿度 (%)	71.0	72.4	65.8
気温 (°C)	-1.6	-0.7	0.4
風速 (m/s)	1.3	1.2	0.8
PM2.5濃度 (μg/m ³)	75.4	146.9	245.4
PM2.5中化学イオン成分濃度 (μg/m ³)			
SO ₄ ²⁻	8.70	12.20	16.17
NO ₃ ⁻	6.12	8.50	28.12
Na ⁺	0.27	0.25	0.52
潮解性物質中水分量 (μg/m ³)			
(NH ₄) ₂ SO ₄	9.37	13.70	14.88
NH ₄ NO ₃	4.37	6.97	16.59
NaCl	1.06	1.01	1.83
表面水分量 (μg/m ³)	14.80	21.67	33.29
PM2.5中[H ⁺]濃度 (nmol/m ³)	8.0	7.2	14.2
PM2.5表面[H ⁺]濃度 (mol/L)	0.54	0.33	0.43
PM2.5粒子表面のpH	0.27	0.48	0.37

PM2.5 表面の pH(In-situ Acidity)の算出結果

2017年2,3月 (n=8)	PM2.5の表面の pH (In-situ Acidity)	
	本法	AIM法
	0.45 ± 0.32	0.26 ± 0.77
2.14-15	0.26	1.11
2.22-23	0.40	1.08
3.19-20	0.37	-0.62
3.20-21	0.58	0.14
3.21-22	0.48	-0.31
3.23-24	0.94	0.39
3.24-25	0.78	1.18
3.25-26	-0.19	-0.89

1) Chung-te Lee et al., A novel method to measure aerosol water mass, Journal of Aerosol Science, 29(7), 1998, 827-837

歴史は繰り返される、中国北京市の PM2.5 大気汚染とロンドンスモッグの再検証

田中 茂 (応用化学科 教授)

2015 年 12 月に、中国北京市において大気中 PM2.5 濃度が数百 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を越え、外出を制限する初めての赤色警報が発令される深刻な事態となりました。この深刻な大気汚染の状況は世界中のマスコミにより映像(写真1参照)で紹介され世界中の人々に鮮烈な印象を与えました。しかしながら、このような深刻な大気汚染が 60 年以上前に引き起こされていた事実を知る人は意外に少ないかもしれません。

大都市における歴史的な大気汚染の代表的な例としては、65 年前の 1952 年 12 月に英国ロンドン市で発生したロンドンスモッグ(写真2参照)があり、推定では 1 万人を超える多数の死者をだす危機的なものでした。地震、津波、火山噴火と言った自然災害、疫病、戦争でなく、これほど多数の死者を出す事例が引き起こされたことに驚かされません。

北京市、ロンドン市で引き起こされた深刻な大気汚染は、多くの共通な要因を持っています。いずれの場合も、冬季の石炭暖房による二酸化硫黄(SO_2)と粉塵の大気汚染物質の大量放出と逆転層による大気の停滞が記録的な高濃度の大気汚染を引き起こしました。北京市、ロンドン市の高緯度地域では、冬季には地表温度は氷点下となり、地表付近の大気は冷やされ密度が重くなり地表を覆い停滞するために、大気汚染物質の大気拡散は起きにくくなり高濃度の大気汚染が発生しやすくなります。

更に、ロンドンスモッグで注目すべき点は、単に粉塵濃度が高いだけでなく、大量の二酸化硫黄により強酸性粒子(Acid Particle)が生成され、吸引した人が急性気管支炎、肺炎を起こしました。当時は、政府による外出禁止等の制限はなく、老人、子供、病人が多く犠牲者となりました。現在、PM2.5 大気汚染の健康影響は、PM2.5 粒子に含まれるディーゼル排気粒子のスス、発癌性物質、有害金属が主な対象で、これら化学成分の健康影響は長期的暴露によるものです。その一方で、ロンドンスモッグで急性疾患を引き起こした強酸性粒子(Acid Particle)の危険性はあまり考慮されていません。北京市でも高濃度の PM2.5 が問題視されていますが、その PM2.5 の酸性度(pH)はあまり危惧されていません。中国では、石炭による暖房・火力発電所からの二酸化硫黄(SO_2)と粉塵の削減が余り進んでおらず、ロンドンスモッグと同様、急性疾患を引き起こす大量の強酸性粒子(Acid Particle)が現状では発生している可能性は高いと言えます。その証拠としては、PM2.5 の化学成分分析から極めて高濃度の硫酸塩が測定されているからです。従って、中国北京市等で直近の問題となるのは、急性疾患を引き起こす強酸性粒子(Acid Particle)であり、PM2.5 の酸性度(pH)を測定することが必要不可欠です。

また、65 年前のロンドンスモッグの事例では、今日の様な測定装置はなく、大気汚染物質の測定データも限定されていました。北京市等の中国メガシティでの PM2.5 高濃度汚染時の PM2.5 の酸性度(pH)を測定し、強酸性粒子(Acid Particle)の存在を把握できれば、65 年前のロンドンスモッグの実態を改めて検証できると言えます。



写真1



写真2