

チャンバー実験による二酸化塩素の分解特性の測定と CFDによる室内分散シミュレーション

Measurement of the Decomposition Characteristics of Chlorine Dioxide through Chamber Experiments and CFD Simulation of its Dispersion in Indoor Environment

○福間 颯也 (大阪大学)
三浦 孝典 (大幸薬品)
近藤 明 (大阪大学)

松尾 智仁 (大阪大学)
嶋寺 光 (大阪大学)

Soya FUKUMA*1 Tomohito MATSUO*1 Takanori MIURA*2 Hikari SHIMADERA*1 Akira KONDO*1
*1 Osaka University *2 Taiko Pharmaceutical co., Ltd.

Chlorine dioxide (ClO₂) is commonly utilized for virus elimination, sanitization, deodorization, and anti-fungal purposes. In order to use ClO₂ effectively, its concentration should be properly controlled. However, ClO₂ is known to decompose thermally and photolytically, and the decomposition characteristics are unclear. This research aims to clarify the effects of temperature, humidity on the decomposition rate with chamber experiments. The results indicated that the impact of absolute humidity is much larger than that of temperature. We proposed a two-variable function of temperature and absolute humidity for the decomposition rate. We also conducted numerical simulations of indoor ClO₂ distribution. The results indicated it is important for the ClO₂ concentration estimation to consider the indoor flow field and the decomposition.

はじめに

二酸化塩素 (分子式: ClO₂) は日本や米国で水道水の消毒, 紙パルプの漂白, プール水の消毒, 空間除菌や小麦粉処理として食品添加物での使用が認められている^{1,2,3,4}。また中国では COVID-19 対策の消毒剤として水や空気の消毒について使用が認められた⁵。しかし, 高濃度の ClO₂ 下では健康影響が懸念され, 日本二酸化塩素工業会では ClO₂ の「室内濃度指針値」として 0.01 ppm を設定している⁶。ClO₂ は空間中で熱や光で分解するが, その分解速度は不明である⁶。

よって今回の目的として, 温湿度が ClO₂ の分解速度に与える影響を評価する。また得られた分解特性をモデル化することで室内における ClO₂ の濃度分布シミュレーションを行い, 温湿度の不均一性や, 発生源位置が与える影響を評価した。

1. 方法

1.1 二酸化塩素の分解特性の測定実験方法

ClO₂ の分解速度を測定するために, チャンバーを用いた分解実験を行った。まずチャンバー内の濃度として 1 ppm (分解がすみやかに進むと見込まれる条件では 2 ppm) を目標として, ClO₂ を供給した。チャンバー内にはサーキュレーターを設置して, 空気を攪拌し, ClO₂ 濃度や温湿度の分布が均一になるようにした。また, 光分解を防ぐため, チャンバー内は暗室とした。チャンバー内の ClO₂ 濃度が目標濃度に達したら供給を止め, サンプルポンプを用いて 0 分から 240 分後まで 60 分ごとに 5 回, チャンバー内の空気を捕集液に捕集した。捕集液中の濃度はヨウ化カリウム (KI), 炭酸ナトリウム (Na₂CO₃), 炭酸水素ナトリウム (NaHCO₃) がそれぞれ 1.2 mM, 1.5 mM, 1.5 mM である。ClO₂ は水溶液中では亜塩素酸イオンになるため, イオンクロマトグラフィーを用いて捕集液中の

亜塩素酸イオンの濃度を測定した。本実験では暗所条件で温湿度を制御・測定し, 計 16 ケースの実験, 分解速度の評価を行った。

ClO₂ は一次分解すると仮定した。よって, 式 (1) で ClO₂ の分解速度式を表せられる。

$$\frac{dC}{dt} = -k_{dec}C \leftrightarrow C = C_0 e^{-k_{dec}t} \quad (1)$$

C は ClO₂ 濃度 (ppm), C₀ は ClO₂ 初期濃度 (ppm), t は時間 (h), k_{dec} は分解速度 (1/h) である。

ClO₂ の分解速度は, 温湿度によって変化すると仮定し, 実験結果から, 温湿度を用いて分解速度を決定する実験式を作成した。

1.2 シミュレーション手法

シミュレーションには OpenFoam-4.0 を適宜修正して用いた。非圧縮性定常流れを仮定し, 乱流モデルには標準 k-ε モデルを用い, 速度と圧力の連成解法に SIMPLE 法を用いた。計算領域は大阪大学の講義室を模擬して作成した。計算格子は各 5 cm とし, 約 270 万メッシュとした。CFD シミュレーションでは, 分解特性による濃度変化を調べるために, 測定実験から推定した分解特性を考慮した。分解速度は, 各点の温度, 湿度を参照して実験式により算出する。Fig.1 に計算領域の平面図, 設備の設置位置を示す。Table 1 に境界条件を示す。南側に換気設備の給気口があり, 北側に排気口がある。また西側に加湿器を設置した。換気と加湿を同時に行う場面を想定し, 不均一な湿度場による分解速度の違いが ClO₂ の濃度分布へ及ぼす影響を評価した。Fig.2 に ClO₂ の発生源候補と濃度評価点の位置を示す。発生源候補は机の上中央に設置するものとし, 室内に 12 個設置した。また濃度の評価点は居住者の呼吸位置を想定し, 床から 1.2 m の高さに設置した。また, 各机に二人ずつ着席するとして 66 点を濃度評価点とした。Table 2 にシミュレーション

ヨンのケースを示す。分解速度の与え方、発生源位置による影響を評価するために計4ケースで行う。C-12, 4は領域内の平均温度 (28°C), 比湿 (0.0098 kg/kg) から計算される分解速度(0.171 1/h)を一様に与えた。E-12, 4は分解速度を各セルの温度, 湿度を参照し, 逐次計算する。また C12, E-12 ではCO₂が発生源候補の12点すべてから放出され, C-4, E-4 では風上一列の4点のみから放出される。ケース間で発生させるClO₂の総量は一定とした。

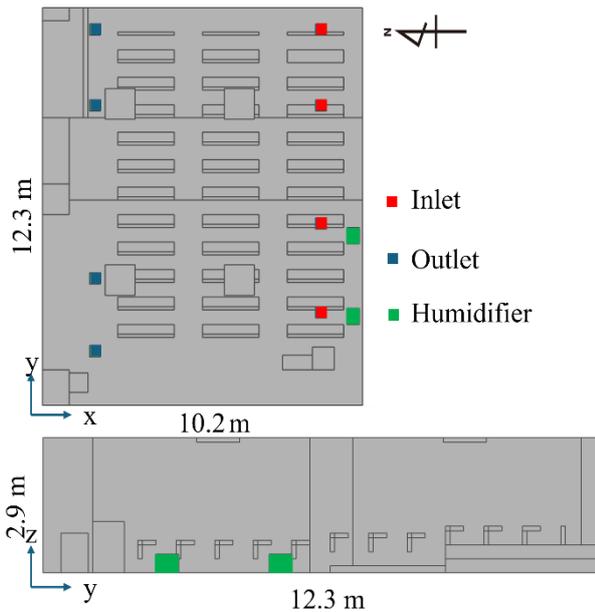


Fig.1 Calculation field and position of equipment

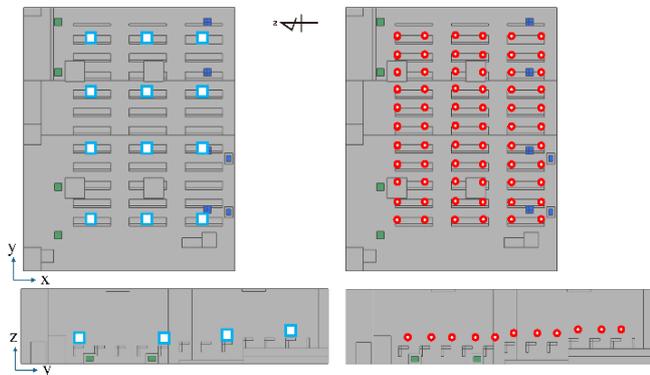


Fig.2 Generation points and evaluation points of ClO₂ ((a), (c) indicate generation points and (b), (d) indicate evaluation points)

Table 1 Boundary conditions

Boundary	Condition	
Inlet	Flow rate	325 m ³ /h
	Flow angle	45 degrees downward from horizon and corner direction
	Specific humidity	8.50 × 10 ⁻³ kg/kg
Humidifier	Flow rate	100 m ³ /h
	Amount of humidication	1.2 kg/h

2. 結果・考察

2.1 二酸化塩素の分解特性

Table 3 に各実験の条件と分解速度を示す。Fig.3 に分解実験時の濃度の経時変化を示す。実験条件により近似直線の傾きは異なるが, すべてのケースにおいて一次反応で濃度が減少している。また Table 3 に示すように, 比湿が大きいほど, 分解速度も大きいという傾向が見られた。一方で, 気温や相対湿度は, 分解速度との相関が比湿ほど明確には見られなかった。よって, 比湿は温度と比べ, ClO₂の分解速度に大きく影響していると考えられる。

Table 2 Simulation Conditions (Case, Number of generation points, Place, Amount of generation, and Decomposition rate)

Case	Number of points	Place	Amount from each source (ppm)	Decomposition rate (1/h)
C-12	12	Whole	0.0004	Constant (0.171)
C-4	4	Upwind	0.0012	Constant (0.171)
E-12	12	Whole	0.0004	Calculating in each cell
E-4	4	Upwind	0.0012	Calculating in each cell

Table 3 Experiment condition (temperature, relative humidity, and specific humidity) and decomposition rate. (The cases are shown in descending order of absolute humidity.)

Case	Temperature (deg.C)	Relative humidity (%)	Specific humidity (kg/kg)	Decomposition rate (1/h)
1	33.8	81.9	0.0269	1.411
2	32.0	87.5	0.0259	1.584
3	27.3	96.1	0.0217	1.057
4	28.0	90.2	0.0212	1.220
5	27.3	91.8	0.0207	1.120
6	26.5	90.3	0.0194	0.732
7	30.1	68.0	0.0180	0.451
8	21.1	93.3	0.0145	0.450
9	28.7	60.0	0.0146	0.258
10	27.7	59.4	0.0137	0.207
11	26.2	64.0	0.0135	0.216
12	32.3	44.4	0.0133	0.257
13	33.2	39.1	0.0123	0.239
14	26.5	53.0	0.0113	0.212
15	25.6	46.0	0.0093	0.215
16	24.3	27.6	0.0052	0.145

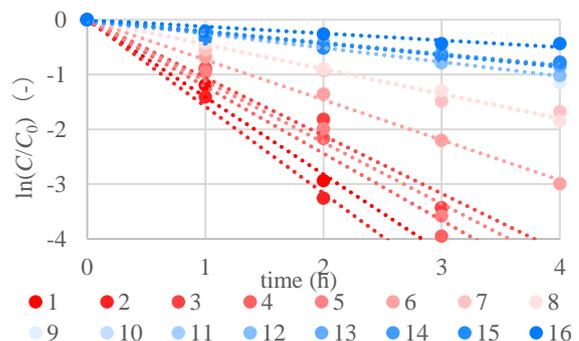


Fig.3 Concentration of ClO₂ over time

Fig.4 に比湿と分解速度の関係を示す。比湿が上昇するにつれ、分解速度が大きくなる結果となった。ClO₂ は水の錯体になることで分子構造が変化し、反応が促進される。比湿によって反応が促進されることでこのような結果になったと考えられる。また比湿が小さい条件でもある程度の分解速度を持つように見られる。よって、近似曲線の決定係数が最大となるような切片を求め、 $k_c=0.1$ とした。これは、比湿が 0 kg/kg のとき (乾燥条件) での分解速度とみなせる。以降の議論では、乾燥条件の分解速度を差し引いた分解速度を湿潤条件の分解速度と言う。Fig.5, 6 に湿潤条件の分解速度と比湿、温度の関係をそれぞれ示す。図中の近似直線が示すように、比湿が 0.005–0.030 kg/kg の範囲では ClO₂ の分解速度は比湿の約 2.5 乗に比例する。また、アレニウスの式より、分解速度の対数と絶対温度の逆数の間には比例関係があることが予想される。そこで近似直線の、傾きを調べると、 -1.0×10^4 となった。

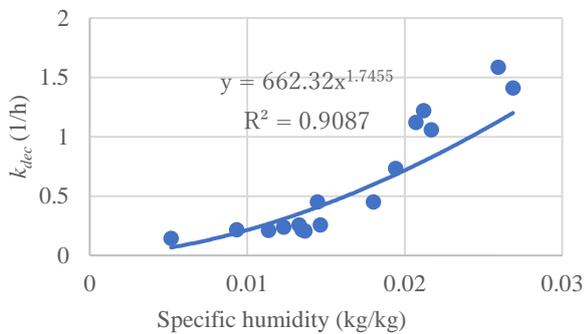


Fig.4 Relationship between absolute humidity and decomposition rate

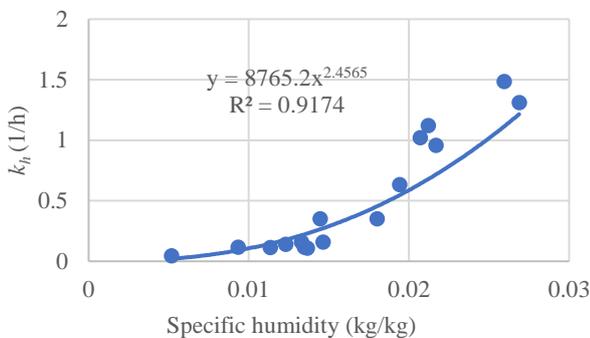


Fig.5 Relationship between absolute humidity and decomposition rate (effect in dry and sheltered subtracted)

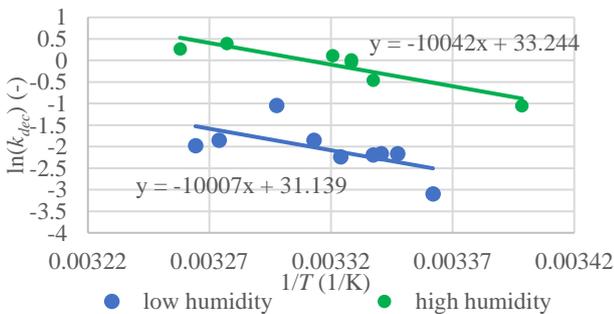


Fig.6 Relationship between the inverse of absolute temperature and the logarithm of decomposition rate

これら結果から、分解速度について、温度、比湿の二変数関数の式 (2) を得た。

$$k_{dec} = 0.10 + 1.91 \times 10^{18} \times H^{2.46} \exp\left(-\frac{1.0 \times 10^4}{T}\right) \quad (2)$$

ここで、 H は比湿 (kg/kg)、 T は絶対温度 (K) を示す。Fig.7 に式 (2) により計算した分解速度と測定された分解速度の散布図を示す。決定係数 (R^2) が 0.8686 と高いため、実験式は ClO₂ の分解速度をよく表すといえる。

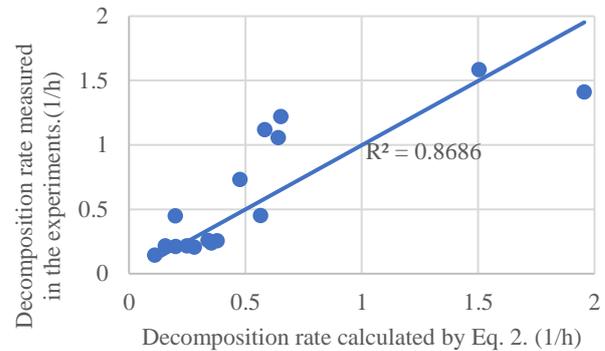


Fig.7 Comparison between the decomposition rate calculated by Eq. 2 and that measured.

2.2 シミュレーション結果

Fig.8, 9 に速度、比湿の分布を示す。それぞれ呼吸域高さを想定した床高さから 1.2 m の断面 ($z=1.2$ m) と加湿器が含まれる断面 ($y=2.7$ m)、換気給気口と排気口両方が含まれる断面 ($y=9.125$ m) を示す。換気給気口から排気口への流れが支配的であり、 y 軸方向の流れは小さい。それに伴い、比湿は y 軸方向の広がりも小さく、 x 軸方向に広がっている。 y 軸方向に大きな差が生まれた。また加湿器近傍、 $z=1.2$ m 断面左下では渦を巻いている箇所や速度が小さくなっている箇所があり、比湿が高い箇所が見られる。 $y=2.7$ m の断面では $y=9.125$ m の断面に比べ x 軸方向の流れは小さい。また加湿器が含まれるため、比湿は高い。換気給気口、排気口両方が含まれている断面では、特に換気給気口から排気口に向かう流れが強くなっている。また、机の上に比べ給気口から出た空気が床面まで落ち、床に沿って流れ、最終的に排気口に向かう流れが大きい。また、比湿に関しては y 座標の大きい断面であるため、ほとんど加湿による比湿変化はない。

Table 4 に各ケースの平均濃度、標準偏差を示す。一定の分解速度を与えたケース (C-12, 4) に比べ平均濃度が約 20% 高くなる結果となった。分解が活発でない y 軸上部でも分解が進むため平均濃度が低下したと考えられる。また C-12, 4 は全体で均一に分解が進むため標準偏差は小さい結果となった。Fig.10, 11 に E-12, 4 の濃度分布を示す。 y 軸方向上部に比べ、下部は比湿が高いため、分解速度が大きく発生源付近の高濃度が緩和されている。一方、E-4 では y 軸方向下部の発生源付近で渦を巻き、流速が小さいため、広がることなく高濃度となっている。発生源を 4 個設置したケースの方が全体の濃度が高くなっている。12 個発生源を設置したケースでは換気排気口に近い発生源から発生した ClO₂ がすぐに排出されることで全体の濃度上昇につながらなかったと考えられる。また風上に設置することで流れにより全体に拡散される。そのため濃度に差ができたと考えられる。Fig.12, 13 に分解速

度の与え方を変えたケースの上昇割合を示す。平均濃度が 20%上昇しているため、上昇割合が 20%以下の箇所は湿度により分解が促進されたと考えられる。発生源近傍はほとんど濃度の変化はない。両図で y 軸方向下部の特に比湿の高い箇所で上昇割合が小さくなっている。また y=2.7 m の x 方向上部の比湿が高い箇所で差が小さい。一方 y=9.125 m 断面では分解速度の差が小さいため、断面全体で濃度差は小さいすべてのケースにおいて、発生させた総量は一定であるため、これらの結果から、発生源位置、分解速度の差が大きく濃度分布に影響を与えらる。また今回の実験により得た分解速度式は比湿の約 2.5 乗に比例するため、湿度の小さな差が大きく分布に影響を及ぼす。よって、屋内の正確な濃度の把握には流れ場を考慮した発生源の設置、分解速度の計算が重要である。

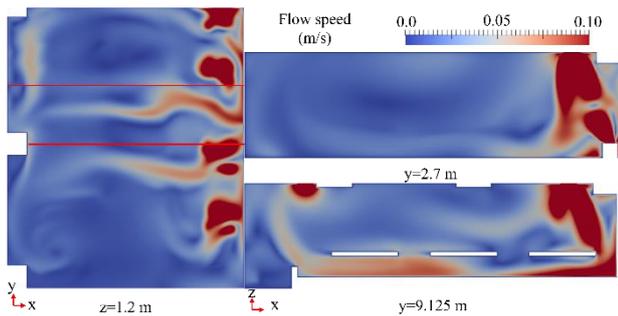


Fig.8 Field of flow speed

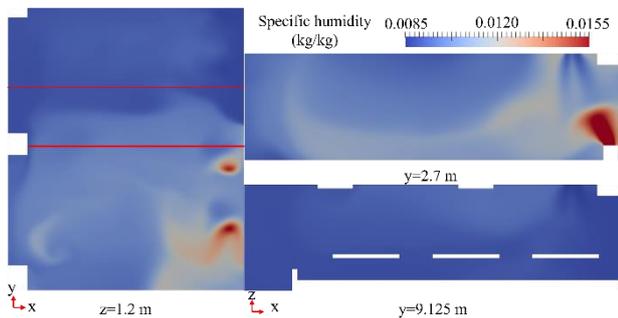


Fig.9 Field of specific humidity

Table 4 average concentrations

Case	Average concentration	Standard deviation
C-12	0.0649 ppm	0.0077 ppm
C-4	0.1030 ppm	0.0088 ppm
E-12	0.0782 ppm	0.0080 ppm
E-4	0.1249 ppm	0.0087 ppm

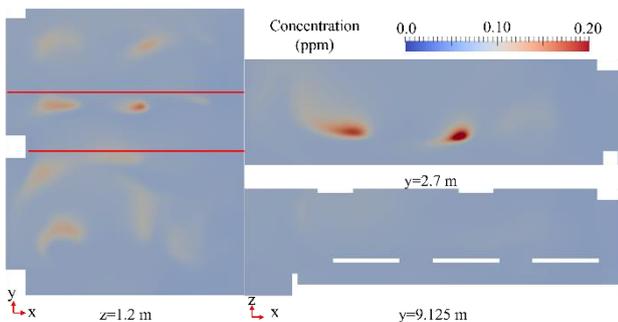


Fig.10 Concentration distribution (E-12)

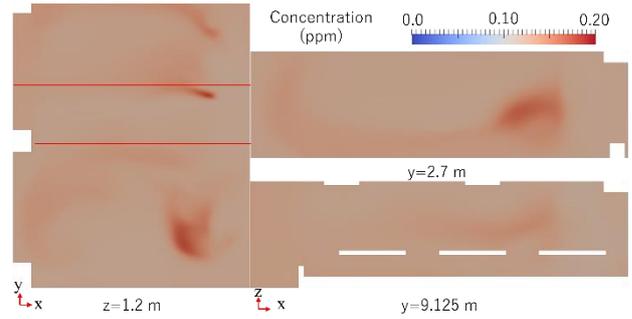


Fig.11 Concentration distribution (E-4)

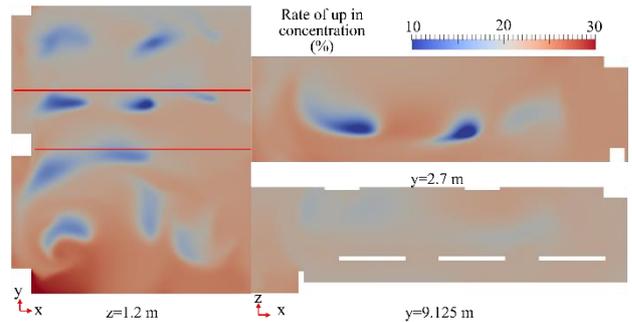


Fig.12 Difference in concentration between C-12 and E-12

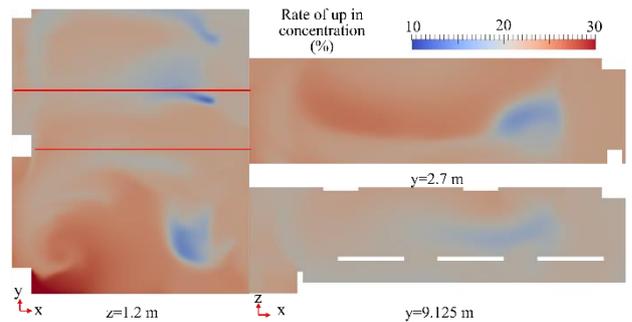


Fig.13 Difference in concentration between C-4 and E-4

3. まとめ

チャンバーを用いて ClO₂ の分解実験を行った。ClO₂ は温湿度によって分解が促進され、特に比湿の影響が大きい。また実験で得た分解速度式を用いて、屋内濃度分布のシミュレーションを行った。流れ場、正確な分解速度を考慮することが濃度分布の正確な評価ができる居住環境の改善につながる。

今後の課題としては、光が与える影響の定式化、逆解析による発生源、量の最適化などがある。

参考文献

- 1) 水道施設の技術的基準を定める省令
- 2) 厚生労働省, 「食品 添加物等の規格基準 (昭和 34 年厚生省告示第 370 号)」
- 3) U.S. Environment Protection Agency (EPA), National Primary Drinking Water Regulations
- 4) 日本二酸化塩素工業会, 「二酸化塩素とは?」, <http://chlorinedioxide.or.jp/clo2>, 参照日: 2024/1/24
- 5) 国家卫生健康委办公厅关于印发消毒剂使用指南的通知 国卫办监督函〔2020〕147号 消毒剂使用指南 2020年2月
- 6) M A Brusa, L J Perissinotti, M S Churio, A J Colussi, Journal of Photochemistry and Photobiology, 101(2-3), pp. 105-111, 1996
- 7) S Aloisio, et. al., Chemical Physics, 254, pp. 1-9, 2000