

ファインバブル化されたオゾンの濃度と寿命に関する研究

Study on concentration and lifetime of ozone fine bubble

○宮崎 敦広*, 小方 聡*, 駒澤 心**

* : 東京都立大学大学院, ** : 株式会社塩/東京都立大学

論文要旨

オゾンのウルトラファインバブル(UFB)化がオゾン濃度や寿命に及ぼす影響を実験的に調査した。オゾン生成は紫外線方式と放電方式の2種類で行い生成方式の違いに関する評価も行った。本研究の結果、生成方法によらずオゾン水をUFB化することでオゾン濃度および寿命が増加することが明らかになった。オゾン濃度増加に関しては、UFB化によるバブル数や表面積の増加が要因の1つであることが分かった。一方、オゾン寿命はUFB化で増加したものの、UFB数との関連がほとんど見られなかった。

キーワード : オゾン, オゾンウルトラファインバブル, 粒度分布

1. はじめに

オゾンは自然界にも存在し、強い酸化作用を持つ気体である。原料は酸素であるため比較的容易に作製可能であり、除菌や殺菌、脱臭や消臭、鮮度保持など幅広い用途で利用されている。近年では、特に除菌や殺菌などの需要が高まり、再注目されている気体でもある。このように用途が多いオゾンであるが、非常に不安定であることも知られている。オゾン水は常温・常圧の水中では半減期が10から60分間と非常に短く⁽¹⁾、その寿命の短さ故、保存して使用することが出来ない。このことは、オゾンの使用範囲を狭める原因の1つであると考えられる。一方、オゾンの発生方法には紫外線を利用した方法や放電方式による方法が比較的簡単のため良く用いられている。放電方式は単純な構造でオゾン発生量が多いが、NO_xも同時に発生する。紫外線方式は低濃度のオゾン発生源として用いられ、NO_xはほとんど発生しないという特徴がある。

近年、様々な優れた性質を持つことからファインバブル(FB)の研究が進められている。その中で粒径1 μ m以上のものがマイクロバブル(MB)、粒径1 μ m以下のものがウルトラファインバブル(UFB)と呼ばれている。UFBは水中で数か月を超えるスパンで安定して存在する⁽²⁾。これは浮力による上昇速度がブラウン運動の速度より小さいこと、表面が負に帯電していることなどに起因する。さらに、UFBはその小ささ故、体積と比較し表面積が非常に大きい。この気液接触面積の増大により溶存ガスとの接触面積が増えるため、気体の溶解が高効率で行えることが知られている。これを利用した技術として、オゾンUFB、二酸化炭素UFB、窒素UFBなどの作製の報告がなされている⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。また、オゾンをUFB化することにより溶存濃度が増加することも報告されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。しかしながら、これらの研究においてFB化はオゾン水の短所である寿命が短いという点を克服できていない。UFBの特徴である水中安定性、ガス溶存性をオゾン水でも発揮することが出来れば、オゾンの長寿命化を達成する可能性がある。現時点では、オゾンUFBに関する研究は殺菌効果に関して議論されているものがほとんどであり、UFBの粒度分布と濃度の関係などの知見はほとんど存在しない。さらにオゾンの生成方法が濃度や寿命に及ぼす影響に関する報告も見当たらない。

よって、本研究はオゾンをUFB化することによるオゾン濃度、濃度寿命への影響、それらに及ぼすオゾン生成方法の影響を実験的に明らかにすることを目的とする。

2. 実験装置および実験方法

図1に実験装置を示す。実験装置は、タンク、オゾン発生器、散気管、ポンプ、UFB生成器、バルブで構成されている。タンクに7Lのイオン交換水を入れ散気管を用いてオゾンを溶解させることで、オゾン水の作製は行われた。一方、オゾンUFB水は、散気管によるオゾン溶解と同時にポンプを用いUFB生成器（株式会社塩）を循環させることで作製した⁽⁷⁾。オゾン発生器は紫外線方式（オーク製作所）と放電方式（Shenzhen Nanbai Technology Co., Ltd）の2種類を利用した。紫外線方式はオゾン生成量 321mg/h（ガス流量 3L/min, 室温 21°C, 相対湿度 51%における測定値）であり、紫外線方式はオゾン生成量 500mg/h（カタログ値）、ガス流量 2.1L/min である。循環流量は 40L/min である。作成条件をまとめたものを表1に示す。

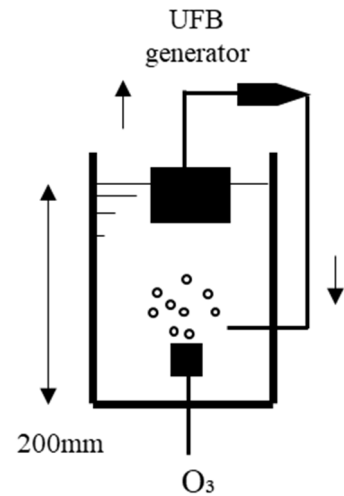


図1 実験装置

実験は 15 分間装置を稼働し、測定開始からの水溶液中のオゾン濃度を測定することで行った。15 分後にオゾン生成およびポンプ循環を停止し、オゾン濃度の減少の様子を測定した。また、最大オゾン濃度の半分の濃度になった時間を半減期とした。オゾン濃度は紫外線吸光法の溶存オゾン濃度計（株式会社アプリアクス）を用いて測定した。紫外線吸光法では溶液中のバブルで吸光度に差が出るため、同量のファインバブルが含有されている空気 UFB で検定を実施した。UFB の数密度はナノ粒子ブラウン運動追跡法 NanoSight(Malvern Panalytical)で測定した。

表1 実験条件

条件	名称	オゾン生成法	UFB生成装置
①	Di	放電方式	なし
②	Di-UFB	放電方式	あり
③	UV	紫外線方式	なし
④	UV-UFB	紫外線方式	あり

3. 実験結果および考察

図2に各条件で作成したオゾン濃度と経過時間の関係を示す。どの条件でも装置を駆動している15分までは濃度が増加し、装置停止後の15分以降では濃度が減少した。図2より、発生方式によらずUFB生成器を循環させることで、散気管だけの場合と比較して濃度が大きく増加することが分かる。UFB化することでオゾン濃度が放電方式で14%、紫外線方式で70%増加した。オゾン発生量や吹込み流量などはほぼ同じであるにも関わらず、発生方式はオゾン濃度に大きな影響を及ぼすことが分かる。UFB生成器なしの条件では約3倍、UFBありでも約4倍増加した。最大オゾン濃度はDi、Di-UFB、UV、UV-UFBでそれぞれ0.30, 0.43, 1.00, 1.70mg/Lを示した。半減期はそれぞれ18.5, 32.5, 33.5, 55.0分で、UFB化により放電方式で75%、紫外線方式で64%の増加が確認された。

図3に溶液中のUFBの粒度分布を15分後および45分後の場合に対して示す。散気管だけでオゾンを溶解させた場合(Di, UV)、オゾン生成方法による粒度分布の違いはほとんどなく、粒子数も非常に少ないことが分かる。UFB発生器を通した場合(UV-UFB, Di-UFB)は、両者ともUFB数が大きく増加した。その増加の割合は紫外線方式(UV-UFB)の方が放電方式(Di-UFB)に比べ大きくなった。また、オゾン濃度が減少した45分後の結果の粒度分布は15分後の結果と比較して全体的な個数が減少しているものの、粒度分布にほとんど違いが見られないことが分かる。

UFB数とオゾン濃度の関係を定量的に明らかにするため、UFBの総数の時間変化を調査した。図4にその結果を示す。図4より、開始から15分後では、すべての条件でUFBの個数は増加することが分かる。オゾン発生と循環が停止した15分以降において、UFB発生器を通さない場合はUFBの個数は極めて低い値を示した。一方、UFB発生器を通した場合は、オゾン発生器の種類によらず45分後では粒子数の若干の減少が見られた。しかし、45分以降は粒子数はほぼ減少せず、70分後でも粒子数はほとんど変化しなかった。

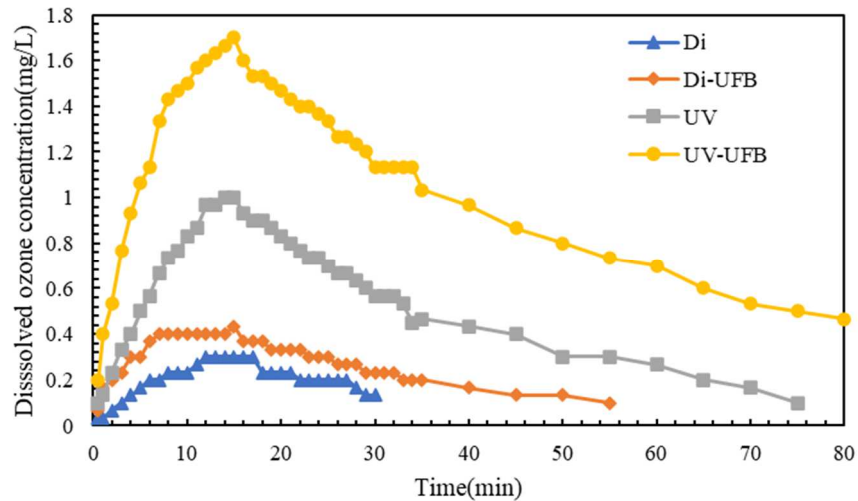
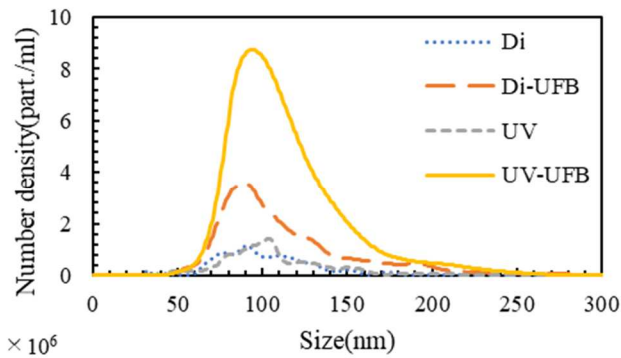
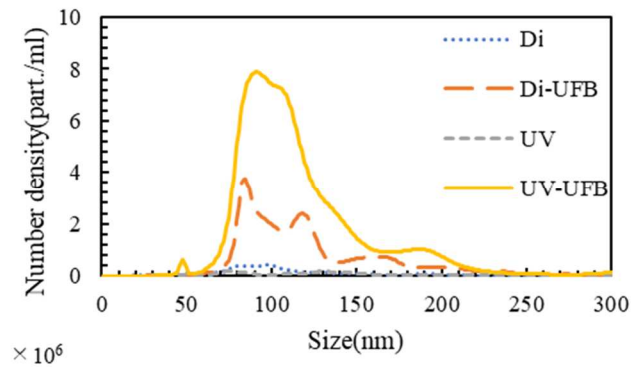


図2 UFBがオゾン濃度に及ぼす影響



(a) 15分後



(b) 45分後

図3 溶液中の粒度分布

本実験の結果、紫外線方式で作製したオゾン水は放電方式よりもオゾン濃度が高くなることが示された。さらに、散気管だけでオゾンを溶解させた場合よりも UFB 生成器を通して循環させた場合の方がオゾン濃度が高くなることが分かった。そして、その増加率は紫外線方式が放電方式と比べ大きいことが示された。

UFB の場合にオゾン濃度が増加したのは、気液界面の増加により溶存ガスと水の接触面積や回数が増えるためと考えられる。図5にUFB化により気液界面がどの程度増加したかを、粒度分布から見積もった値を示す。図中の縦軸の比表面積は気泡を球と仮定したときの球の表面積と体積の比である。図5より、UFB化することで、比表面積は放電方式および紫外線方式でそれぞれ3.1倍、7.2倍増大することが分かる。よって、UFB化によるオゾン濃度の増加は気液界面の増加と密接な関係があることが示された。

一方、放電方式に比べ紫外線方式はNOxの発生量が極めて小さいことが知られている⁽⁸⁾。オゾンは酸化力が強くNOxと反応することによりオゾンの分解が促進される($NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$)。よって、放電方式の方が紫外線方式と比較しオゾン濃度が小さくなった原因の一つとして、このNOxの有無が挙げられる。

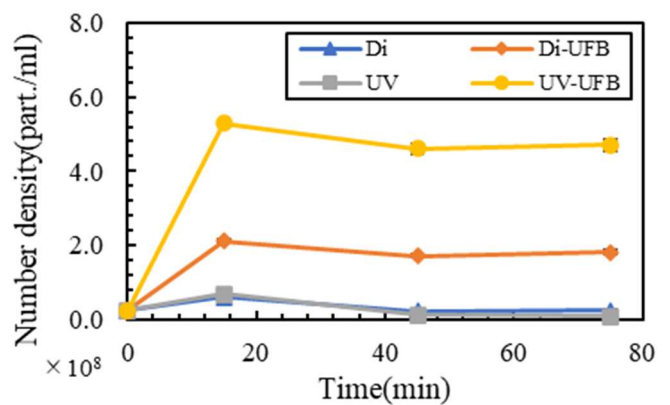


図4 UFB数の時間推移

しかし、NO_xのみで、これほど大きな濃度差を生じさせるとは考え難い。本実験で両者の流量、圧力、湿度等はほぼ同じであるため、オゾンの溶解前の状態には違いは見られないと考えられる。よって、溶解後の挙動に何らかの相違があることが考えられる。しかしながら、放電方式と紫外線方式の溶存オゾン濃度の違いに関するメカニズムを明らかにすることは出来なかった。

また、本研究ではUFBの水中安定性を利用してオゾン水中に留めておけると考えた

が、寿命に関しては図2~4からUFBの数密度や個数との関係が見られないことが分かった。しかし、図4から明らかのように、オゾン水においてもUFBは長期間安定して存在しているので、UFB中にオゾンを少しでも閉じ込めておく手法を開発することで、寿命を延ばすことも可能と考えている。

今後は、オゾンの反応に関わるpH、NO_xの影響、大気中へのオゾンへの揮発、溶解方法などの検討を行い、より高濃度かつ長寿命のオゾン水の作製手法を明らかにする予定である。

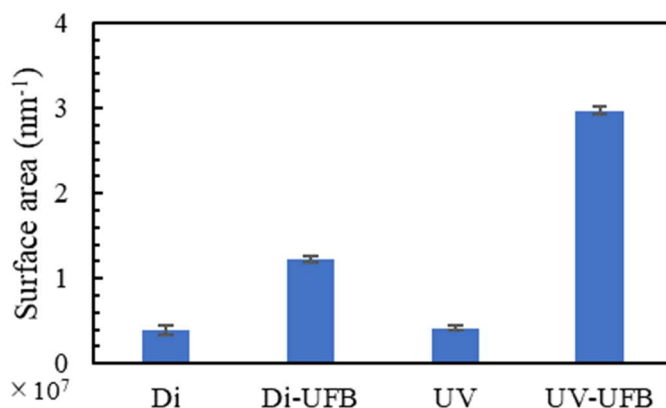


図5 比表面積

4. まとめ

オゾンのウルトラファインバブル(UFB)化とオゾンの生成方法の違いが、オゾン濃度、寿命へ及ぼす影響を実験的に調査した。本研究の結果、オゾン生成方式によらずUFB化によりオゾン濃度が増加することが分かった。そして、オゾン濃度の増加はUFB数や比表面積の増加と密接な関係があることが示された。また、UFBの時間変化とオゾン濃度の減少量には関連がほとんどなく、UFB化はオゾン濃度の寿命にほとんど影響を及ぼさないことが分かった。さらに、紫外線方式は放電方式よりオゾン濃度が増加することが分かった。

実験装置の作製および生成される気体のオゾンの濃度の評価には、株式会社オーク製作所の高野氏に多大な協力を頂いた。記して謝意を表す。

参考文献

- (1) オゾンハンドブック, 日本オゾン協会 (2016).
- (2) 寺坂宏一, 氷室昭三, 安藤景太, 秦隆志, ファインバブル入門, 日刊工業新聞社 (2016), 33-37.
- (3) Masayoshi Takahashi, Hiroaki Ishikawa, Toshiyuki Asano, and Hideo Horibe, Effect of Microbubbles on Ozonized Water for Photoresist Removal, Journal of Physical Chemistry C, 116(2012), 12578-12583.
- (4) 久保和弘, ファインバブルの機能特性, 日本家政学会誌, 71(2020), 124-128.
- (5) Batagoda Janitha Hewa, Hewage Shaini Dailsha Aluthgun, Meegoda Jay N, Nano-ozone bubbles for drinking water treatment, Journal of Environmental Engineering and Science, 14(2019), 57-66.
- (6) L. Hu and Z. Xia, Application of ozone micro-nano-bubbles to groundwater remediation, Journal of Hazardous Materials, 342(2018), 446-453.
- (7) Satoshi Ogata, Yuichirou Murata, Disinfection of Escherichia coli by Mixing with Bulk Ultrafine Bubble Solutions, Fluids 7(2022), 383.
- (8) 早川壯則, 岡崎晟大, 高野友二郎, 芹澤和泉, 空気を原料としてオゾン発生器で生成したオゾンガスに含まれる窒素酸化物の測定とその影響, 医療・環境オゾン研究, 29(2022), 48-56.