

.....  
 論 文  
 .....

## 静電微泡化による高濃度オゾン水の生成

佐藤正之\*, 村井健二\*\*,\*, 大嶋孝之\*, 小林一正\*

(1996年12月5日受理)

### Production of Highly-ozonized Water Using Electrostatic Bubbling

Masayuki SATO,\* Kenji MURAI,\*\*,\* Takayuki OHSHIMA\*

and Kazumasa KOBAYASHI\*

(Received December 5, 1996)

Ozone is widely used to sterilize food and tap water because ozone is a strong oxidizer. To date, it has been difficult to dissolve a high concentration of ozone gas in water using the conventional ozone bubbling method because the large size of the bubbles limits the contact area between the ozone gas and the liquid water. In order to increase the gas-liquid contact area, the authors utilized an electrostatic bubbling technique which allowed very fine ozone bubbles (micro-bubbles) to be dispersed in distilled water. The electrostatic effects were obtained by applying dc high voltage to the gas nozzle. When the applied voltage was increased, the bubble diameter became smaller and the water's ozone concentration became higher. Using the micro-bubbles yielded an ozone concentration 10 times higher than that normally obtained with conventional bubbling. The proposed electrostatic bubbling method can be used in many gas-liquid contactor applications in the chemical industry.

#### 1. 緒 言

オゾンは自己分解の過程で生じる原子状酸素の作用による強い酸化力を持っているため、微生物の不活性化や化学反応等に広く用いることができる。オゾン殺菌のメカニズムは、微生物の細胞壁や細胞膜を構成しているペプチドグリカンやリン脂質などの主に二重結合の部分にオゾンが作用し、それらを酸化、分解することによって溶菌現象が生じ、その結果として殺菌が行われるとされている<sup>1,2)</sup>。また、細胞膜や細胞壁の酸化、分解に次いで、酵素や核酸も作用するという報告<sup>3)</sup>、更にはウイルス等にも効果があることが報告されており<sup>4)</sup>、オゾンはきわめて有効な殺菌剤として注目を浴びている。

更にオゾンは気体はもちろん、水に溶解させてオゾン水としても用いることができるため、それぞれ目的に応じた方法で使用できるという利点を持っている。特にオゾン水は食品の殺菌はもちろん、室内の内壁にスプレーすること

で内壁の消毒、脱臭を行うことができるなど、きわめて応用範囲が広い。

一般に、気体の水中への溶解は次式で表される<sup>5,6)</sup>

$$(\text{吸収速度}) = (\text{係数}) (\text{気液界面積}) (\text{濃度差})$$

気泡塔を用いて、気体状のオゾンを水に効率的に溶解する場合、オゾン濃度を上げることは必要であるが、気泡径を小さくして気液接触界面積を増大させることが最も効果的である。そればかりでなく、気泡径が小さくなるに伴い、液中での上昇速度が低下することにより滞留時間が増加し、結果として溶解量も増加する。

水中に溶解したオゾンの場合、自己分解に対する考慮も必要となる。一般に、水中に溶解したオゾンは温度が高いほど分解しやすいことが知られており、操作温度を低下させることにより分解が妨げるばかりでなく、ヘンリー定数も低下するため、より高濃度のオゾン水を得ることができ

る。本研究では、効率的に高濃度のオゾン水を生成するための気液接触装置として、従来の技術と比較して気泡径を小さくし、気液接触界面積を飛躍的に増加させることのできる静電微泡化技術<sup>7-10)</sup>を応用した気泡塔を作成し、高濃度オゾン水生成装置の開発を目的として、生成する気泡径によるオゾン水濃度の変化、およびオゾン吸収効果等についての実験的検討を行った。

キーワード：オゾン、オゾン水、高濃度オゾン水、静電微泡化、気体溶解装置

\* 群馬大学工学部生物化学工学科 (376 桐生市天神町 1-5-1)

Department of Biological and Chemical Engineering, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu 376, Japan

\*\* 現勤務先：日立造船株式会社環境事業本部 (554 大阪市此花区桜島 1-3-40)

Environmental Systems Headquarters, Hitachi Zosen Co., 1-3-40, Sakurajima, Konohana-ku, Osaka 554, Japan

2. 実験装置と方法

静電微泡化現象を応用したオゾン水生成装置の概略を図1に示す。オゾン生成用原料ガスとして酸素を用い、ニードルバルブで流量を調節し、フローメータで流量を測定した後、セラミックオゾナイザを通ることによりオゾン化され、注射針ノズルから、一辺が60 mm、高さ200 mmの亚克力製吸収塔内の蒸留水中へと流出する。

ここで、気泡を微細にするために、高電圧電源からの直流電圧をノズル本体と、それに対向して40 mm上方に設置されている内径30 mm、外径40 mmのリング状アース電極間に印加した。蒸留水に溶解しきれなかったオゾンはイグゾーストから室外へ排気された。

使用したオゾナイザは、内径5 mmのセラミックス製円筒を誘電体に用い、円筒の内表面と円筒に埋め込まれた接地電極間で沿面放電を生じることによりオゾンを生成するもので<sup>11,12)</sup>、印加電圧は8.4 kV、周波数は11 kHzで一定である。このオゾナイザを用いることにより、本実験においては酸素ガス原料に対して20,000~50,000 ppm程度の濃度のオゾンガスを生成することができた。

ノズル電極には外径0.5 mm、内径0.25 mmのステンレス製注射針を用い、注射針の先端をダイヤモンド電着板で平らに研磨したものを使用した(図2)。さらに先端に電

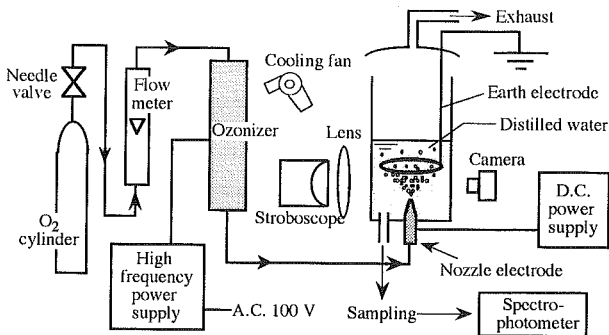


図1 装置概略図

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

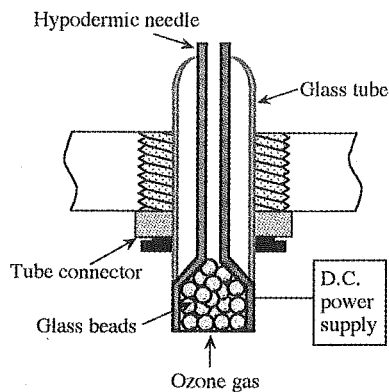


図2 ノズル詳細図

Fig. 2 Detail view of nozzle electrode.

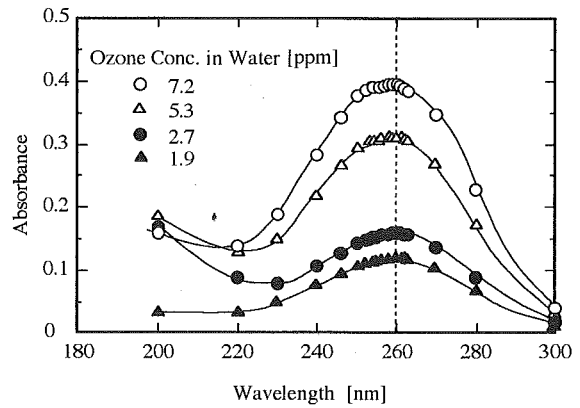


図3 オゾン水の紫外線吸収特性

Fig. 3 UV absorption spectra of ozonized water.

界が集中するように先端を除いてガラス管で被覆してある<sup>13)</sup>。ノズル取り付け口手前には小さなガラスビーズを充填し、また気体の流路を内径1 mmのチューブで接続することにより定流量気泡発生操作を行った。

気相中のオゾン濃度の連続的な測定には、物理的手法として紫外吸収法、オゾンとエチレンとの反応による化学発光法などがあるが、本実験では特に気相オゾン濃度の連続的な測定を必要としないこと、および高濃度のオゾンガスの場合でも十分適用できる化学的手法として、ヨウ素還元滴定法<sup>14)</sup>を用いて気相オゾン濃度の測定を行った。

水中のオゾン濃度の測定には通常ヨウ素還元滴定法が用いられるが、本実験では比較的短い間隔でオゾン水濃度の経時変化を測定することが要求されるため、分光光度計と石英セルを用いて紫外吸収法を試みた。まず数種類の濃度のオゾン水を生成してそれらの最大吸収波長を測定した(図3)。最大吸収波長はオゾンガスの場合から少し長波長側にシフトし260 nmであった。その波長においてオゾン水濃度と吸光度との関係を調べたところ直線関係が得られた。また測定するオゾン水が低濃度のために得られた吸光度が低いときには、光路長の長い石英セルを用いることによりみかけの吸光度を高くして測定した。

3. 実験結果と考察

気泡生成の際にノズル-アース電極間に直流高電圧を印加すると、直径数十 $\mu$ mの微細な気泡群が得られる(静電微泡化現象)。この現象をガス吸収に応用し、高濃度のオゾン水を効率的に生成させるための気液接触装置を試作した。

まず静電微泡化現象の一例として、ガス流量を1.2 ml/minと一定にし、ノズル-アース電極間に印加する電圧を変化させたときの気泡生成状態を図4に示す。これより電圧無印加時は、生成気泡径が約2.5 mmであるのに対して、

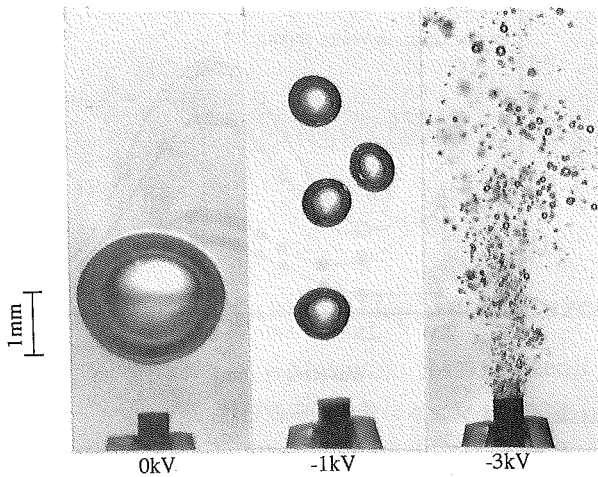


図4 気泡生成状態の瞬間かけ写真  
Fig. 4 Instantaneous shadow photographs of bubble formation with and without applied voltage.

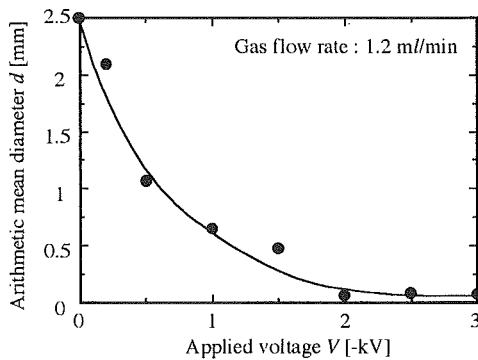


図5 印加電圧と平均気泡径  
Fig. 5 Average bubble diameter at various applied voltages.

印加電圧の増加にともない生成気泡径が減少し、 $-3\text{ kV}$ では平均気泡径が約  $70\ \mu\text{m}$  の微細な気泡群を得た。更に電圧を上昇させ、 $-3\text{ kV}$  を超えるとノズル先端から顕著な放電が生じ、ノズル先端に気泡が付着し間欠的に気泡がノズル先端から分離する現象が観察され、微細な気泡は生成しなかった。

印加直流電圧による生成気泡径の変化を図5に示した。 $-3\text{ kV}$  を印加したときに、微細な気泡群が生じていることがわかる。

生成気泡径が減少する原因としては、ノズル先端にかかる不均一電界によるものと考えられ、ノズルからアース電極へ向かう電気流体力学的流れ (EHD 流れ) による気泡の分裂、電圧を印加することによる界面張力の低下などの要因により気泡が微細化するものと考えられる<sup>19)</sup>。

ノズルとアース電極間の距離を変化させても、生成気泡径にほとんど変化はみられなかった。その理由として、ここで用いたノズルは、図2に示したように、先端を除いて電氣的に絶縁してあるため、電界はノズル先端部分に集中

する。したがって、アース電極の形状や電極間距離、および配置が変化しても、ノズル先端に集中する電界強度は変わらず、生成気泡径に対する影響はなかったものと考えられる。

印加電圧を  $-3\text{ kV}$  と一定にし、ノズルより流出するガス流量を増加させると生成気泡径が増大した。ガス流量が  $1.2\text{ ml/min}$  のときには生成気泡径が約  $70\ \mu\text{m}$  であるのに対し、 $15\text{ ml/min}$  では約  $180\ \mu\text{m}$  と変化した。このことは、静電微泡化を応用したガス吸収装置を操作する場合に、ノズルより流出するガス流量が多すぎても物質移動の効率はそれほどあがらないことを示している。

図6にガス流量を  $1.5\text{ ml/min}$  と一定にしたときの、印加電圧に対するオゾン水濃度の経時変化を示す。これより印加電圧の増加に伴い一定時間に得られるオゾン水の濃度が高くなり、電圧無印加時と比較して最大で10倍程度の濃度 (5分経過後) のオゾン水を得ることができた。これは、静電微泡化により生成気泡径が減少し、その結果として気液界面積が増大することに加え、EHD 流れによりノズルからアース電極へ向かう蒸留水の流動が生じ、微細な気泡がその流動に乗って対流することが観察されたことから、蒸留水中の滞留時間の増加効果も考えられる。

このときの気液界面積とオゾンガスの吸収効率との関係を求めるため、図7に電圧印加時のオゾン水濃度  $C$  と電圧無印加時のオゾン水濃度  $C_0$  との比  $C/C_0$  を左軸に、更に電圧印加時のガス単位体積当りの気液界面積  $S$  と電圧無印加時の気液界面積  $S_0$  との比  $S/S_0$  を右軸に、ガス流量に対してプロットした。 $S/S_0$  ( $\circ$  Key) はその値が高いほど静電微泡化の効果が大きく (気泡の微細化により界面積が増加する)、 $C/C_0$  ( $\triangle$  key) もその値が高いほどオゾン吸収効率が高いことを示す。図より、 $C/C_0$ 、 $S/S_0$  ともにガス流量の増加にともない各々の効果が下がっていくことが

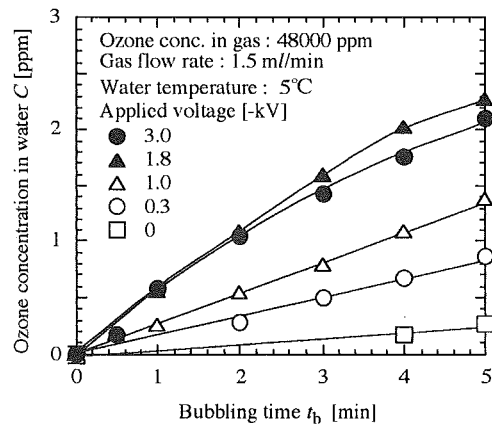


図6 印加電圧による生成オゾン濃度の変化  
Fig. 6 Variation of ozone concentration with various applied voltages.

わかる。これは、ガス流量が多いほど一定時間に溶解するオゾンの量は増加するものの、電圧無印加時と比較したオゾンの物質移動の効率は下がっていくことを示しており、吸収効果を上げるためには  $S/S_0$  の値を上げる、すなわちノズルから噴出するガスの流量を少なくすることが有効であることを示している。

よってこの結果より短時間で効率よく高濃度のオゾン水を生成するためには、一つのノズルから流出するガスの流量を少なくすることによって生成気泡径を小さくし、物質移動界面積を増加させるとともに、一定時間に吸収塔に流入するガスの量を多くすることが重要である。そのための手段として複数のノズルを用いることが有効であると考えられ、今後検討の予定である。

一般に物質移動速度と気液界面積は比例するため、図において  $C/C_0$  と  $S/S_0$  は一致するものと思われた。しかし両者の全体的な傾向は一致しているが  $C/C_0$  が全体的に低い値を示していることがわかる。このことは、何らかの原因により水中のオゾンが分解していることを示唆している。

図8に印加電圧をパラメータとしてオゾン濃度の減少割合を示す。あらかじめ作った約4 ppm ( $C_i$ ) のオゾン水を装置に入れ、バブリングしない状態で電圧を印加したものである。図より印加電圧が3 kV のときにオゾンの分解がより促進されることがわかる。この原因として、本研究で使用したノズルは、暗所で目視観察したところ2.8 kVを超えたあたりから放電が観察されたことから、ノズル先端での放電がオゾンの分解に関与していると考えられる。

この結果より、静電微泡化によりオゾン水を生成する場合、電圧を印加することによるオゾンのある程度の分解は避けられないものの、ノズル先端で放電が生じない範囲で

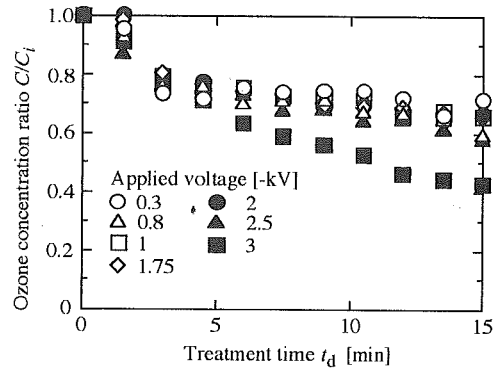


図8 水中に溶解したオゾンの放電による分解  
Fig. 8 Ozone decomposition due to electrical discharge in water.

電圧を変化させ気泡径を制御することにより、効率的なオゾン水の生成が可能であるといえる。

#### 4. 結論

直径数十  $\mu\text{m}$  と微小な気泡を生成することのできる静電微泡化技術を応用した高濃度オゾン水生成装置を試作し、操作条件等に関する実験的検討を行った。その結果以下のような知見が見られた。

1. 静電微泡化を用いて微細気泡を水中に分散することにより、通常のパブリング時と比較して約10倍の濃度のオゾン水を生成することができた。
2. 効率よく高濃度のオゾン水を生成するためには、一つのノズルから流出するガス流量を少なくし、同じ印加電圧において気泡径を小さくすることで気液界面積を増加させることが重要である。
3. 静電微泡化現象を生じさせるための、ノズル-アース電極間に印加した電圧によって、特にノズル先端から放電が生じる電圧では、水中のオゾンの分解が促進されることがわかった。

これらの結果より、所望のオゾン水濃度に対してノズル形状、印加電圧、ガス流量等の操作条件を適当に選択することで、効率的なオゾン水の生成が可能であり、オゾンのみならず酸素等の種々の難溶性ガスの気液接触装置としても適用できるものと考えられる。

本研究の一部は(財)住友財団からの研究助成金によることを記し感謝します。

#### 参考文献

- 1) 高野光男, 横山理雄, 監修: 新殺菌工学実用ハンドブック, p. 69, サイエンスフォーラム (1991)
- 2) 内藤茂三: 食品の制菌・除菌・殺菌システムとその周

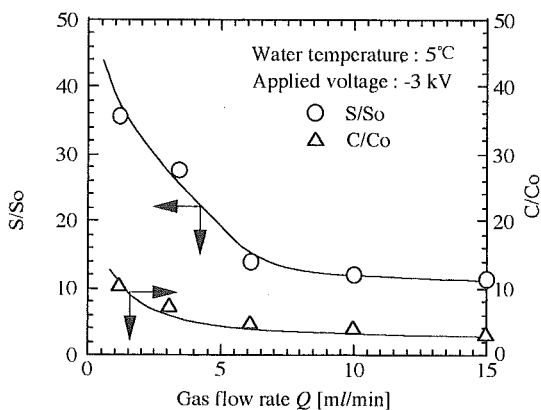


図7 ガス流量の変化によるオゾン濃度比 ( $C/C_0$ ) と界面積比 ( $S/S_0$ ) への影響  
Fig. 7 Relation between ratio of ozone concentration ( $C/C_0$ ) and that of interface area ( $S/S_0$ ) at various gas flow rates.

- 辺技術, p. 143, 缶詰技術研究会 (1994)
- 3) J. Sibony : *Aqua*, **5** (1981) 21
  - 4) 神力就子, 石崎紘三, 池畑 昭 : 文部省科研費総合研究(A)研究報告書, p. 76 (1983)
  - 5) J.H. Perry : *Chemical Engineer's Handbook*, Kogakusha Co. Ltd., Tokyo (1963)
  - 6) R.B. Bird, W.E. Stewart and E.N. Lightfoot : *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Singapore (1960)
  - 7) M. Sato : *J. Electrostatics*, **8** (1980) 285
  - 8) 佐藤正之, 黒田正和, 佐賀井武 : 化学工学論文集, **5** (1979) 380
  - 9) 佐藤正之, 宮崎 茂, 黒田正和, 佐賀井武 : 化学工学論文集, **7** (1981) 115
  - 10) M. Sato, Y. Takano, M. Kuroda and T. Sakai : *J. Chem. Eng. Jpn.*, **13** (1980) 326
  - 11) S. Masuda, K. Akutsu, M. Kuroda, Y. Awatsu and Y. Shibuya : *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **24** (1988) 223
  - 12) S. Masuda, E. Kiss, K. Ishida and H. Asai : *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **26** (1990) 36
  - 13) M. Sato, M. Saito and T. Hatori : *J. Colloid Interface Sci.*, **156** (1993) 504
  - 14) 岡崎幸子, 小胸益弘, 杉光英俊 : 静電気学会誌, **7** (1983) 176
  - 15) M. Sato, T. Hatori and M. Saito : *Conf. Rec.-IAS Annu. Meet. (IEEE)*, p. 1485 (1995)