

多孔質ガラス膜を用いたオゾナイザー開発に関する基礎研究

岡村健¹⁾, 森本琢磨¹⁾, 三宅琢磨²⁾, 迫田達也³⁾, 馬場誠二⁴⁾

Basic Studies on Development of Ozone Generator using Porous Glass Film

Takeru OKAMURA, Takuma MORIMOTO, Takuma MIYAKE, Tatsuya SAKODA, Seiji BABA

Abstract

As ozone has strong oxidation power and it is quickly changed into oxygen due to its short life time, it is harmless technology of water treatment for the environment. A bubbling technique is favorable to dissolve ozone in water, however, the dissolution efficiency is low. Therefore, we proposed a novel ozone generator which can effectively dissolve ozone through the porous glass film. Ozone was formed in the porous film and dissolved in water without bubbling.

In this study, a new type ozone generator with the porous glass film was first constructed. Next, characteristics of the generator were investigated.

It was found that the new type generator was able to be applied to water treatment.

Key Words :

Ozone generator, Porous glass film, Technology of water treatment

1. はじめに

現在、わが国では水の殺菌・消毒や漂白を行うために、主として塩素を用いた水処理が行われているが、塩素は自然界に存在しない物質であるため、自然界にこれを分解する細菌群を中心とする浄化システムや循環経路が形成されておらず、長期の残留毒性が指摘されている。さらに、塩素処理に伴い生成される発ガン性物質トリハロメタンが問題となり、病原性細菌群に関する疫学的安全性を重視するか発ガン性物質対策を

重視するかで、塩素処理に関する技術的評価が議論された。そこで近年、環境に負荷をかけない新たな殺菌・消毒技術として、塩素よりも酸化力が強く、数倍の殺菌力を有するオゾンの利用が提案されている¹⁾。

オゾンは酸素の同素体であり、自然界ではオゾン層として存在していることがよく知られている。また、非常に不安定な気体であることから常温で酸素に分解されるため、残留したとしても自然界への悪影響がなく、塩素と比べ環境に負荷を与えない水質改善媒体といえる。現在、ヨーロッパではオゾンによる水処理が広まっており、実際に上水の殺菌・脱臭・脱色に利用されている¹⁾。

しかし、オゾンはすぐに分解してしまうため保存が困難であり、使用現場でオゾンを発生させる必要がある。さらに、塩素処理に比べ処理コストが高いという

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 工学部技術職員

3) 電気電子工学科助教授

4) 株式会社電装研

問題点があるため、水処理においてオゾン処理を効率的に進めるには、オゾンガスの発生コストの抑制と効果的な吸収・反応器の開発が必要である。

本研究では、オゾンの溶解効率の向上を図るため、オゾン生成と同時に水相への溶解が可能な多孔質ガラスを用いたオゾナイザーを試作し、装置の検討を行った。

2. オゾンとは

オゾンは酸素の同素体であり、自然界ではオゾン層として存在していることがよく知られている。また、非常に不安定な気体であることから常温で酸素に分解されるため、残留したとしても自然界への悪影響がなく、塩素と比べ環境に負荷を与えない水質改善媒体といえる。

しかし、オゾンはすぐに分解してしまうため保存が困難であり、使用現場でオゾンが発生させる必要がある。さらに、塩素処理に比べ処理コストが高いという問題点があるため、水処理においてオゾン処理を効率的に進めるには、オゾンガスの発生コストの抑制と効果的な吸収・反応器の開発が必要である。

オゾン生成方法の主なものには紫外線法、水電解法、放電法が挙げられ、その中でも特にオゾン生成効率が高く、一般的に用いられているのが放電法である¹⁾。

3. Shirasu Porous Glass について

SPG: Shirasu Porous Glass は、1980年代初頭に宮崎県工業技術センターで開発されたシラスを用いた多孔質ガラス膜である。図1にSPGのSEM(Scanning Electron Microscope)画像を示す。均一に制御された絡み合い型の細孔を有し、細孔径が変わっても形態的構造が相似するため、孔径の制御範囲が数十ナノメートルから数十ミクロンと極めて広いという特徴を持つ。したがって、SPGを介して水相にガスを圧入する場合、ある一定の圧力を超えた際に気泡の生成を始めるという特徴があり、この圧力をバブルポイント圧 P_b という²⁾。

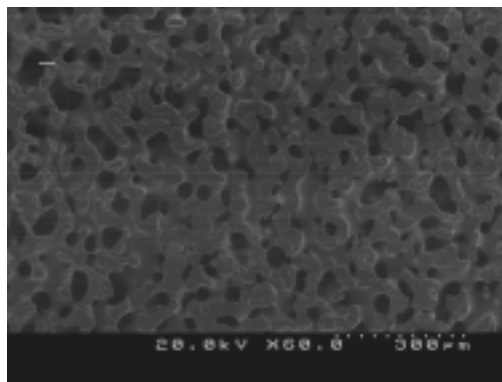


図1 SPGのSEM画像

4. Shirasu Porous Glass を用いた気体溶解法

液体にガスを溶解する代表的な手法として、散気管やエジェクターなどを用いて微小気泡を生成し、ガスを液体に溶解させる方法が用いられている。微小気泡を用いることで単位堆積あたりの気液界面の面積が増大、液層での滞留時間の増加、およびガスの加圧効果が期待されるが、オゾンなどの反応性ガスを溶解させる場合、液中に溶解しなかったガスは損失となるうえ、排ガス処理が新たに必要となる。

SPGを用いた無気泡溶解法の概念図を図2に示す。無気泡ガス溶解法は、SPGをはじめとする均一な細孔を有する多孔膜を用いて加圧したガスを細孔内で液体と接触させる方法であり、微細孔内の気液界面において、界面の曲率が大きいほどガスが水相に溶解しやすいというオストワルド熟成の法則と、ヘンリーの法則を適用した溶解法である³⁾。

SPGは細孔径が均一であることから、 P_b に達すると一気に気泡を生成し始めるという特徴を持っており、ガス圧をバブルポイント圧直前の圧力に保つことで細孔内のガスは水相方向に対し凸の曲面を有するため、オストワルド熟成の法則が適用される。また、細孔が極めて微細であるがゆえに気液界面のガス圧が高くなることから、ヘンリーの法則によりガスが水相に溶解しやすくなる。そのため、気泡を介さず液中にガスを溶解することができ、ガスの損失がほとんどなく溶解効率が高いといえる。

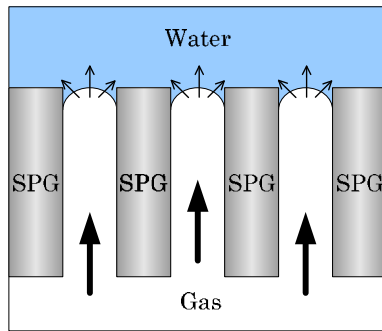


図2 SPGを用いた無気泡溶解法の概念

5. 実験結果および考察

5.1 Shirasu Porous Glassを用いたオゾナイザーの設計

図3に試作型オゾナイザーでのオゾン生成と溶解の概念を示す。SPG細孔内の気液界面付近で放電を起すことによりオゾンを生じると同時に、そのまま水に溶かしこむことでオゾン水生成の効率化を図るもので、高圧側電極とSPG膜板の間のわずかな隙間と微細孔内部沿面、この高圧側電極と水相間に存在する空間で放電を起しオゾンが生成される。また、オゾン発生器と気液接触槽を融合させることで装置の小型化を図るものである。

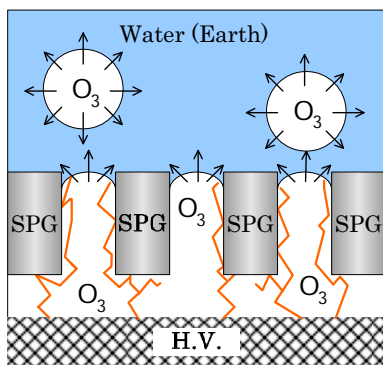


図3 試作型オゾナイザーのオゾン溶解概念図

図4に試作型オゾナイザーを示す。直径20mm、厚さ0.7mm、細孔径 $1\mu\text{m}$ の円形のSPG膜板を使用し、オゾナイザーを試作した。SPGを介し水相側と気相側を

設け、水相側に接地側電極、気相側に高圧側電極を取り付けた。高圧側電極には網目状のステンレスを用いた。設計したオゾナイザーは試作段階であるため、加工のしやすさから材料にアクリルを用い作成しており、水相側チャンバーは直径60mmの円筒形で、生成されたオゾンの反応対象となる液体100mlを十分に入れることのできるサイズである。また、SPGを用いたことで圧力調節により無気泡ガス溶解法に適応でき、気相チャンバーは無気泡溶解法に適用するため0.15MPa程度の圧力に耐えうるように密閉されている。ガス圧力と流量の調節は、取り付けられたホースニプル($\phi 8$)からガスの流入が行われ、ガス流入側と流出側にそれぞれ設けたバルブによってガス圧力の調節が可能である。

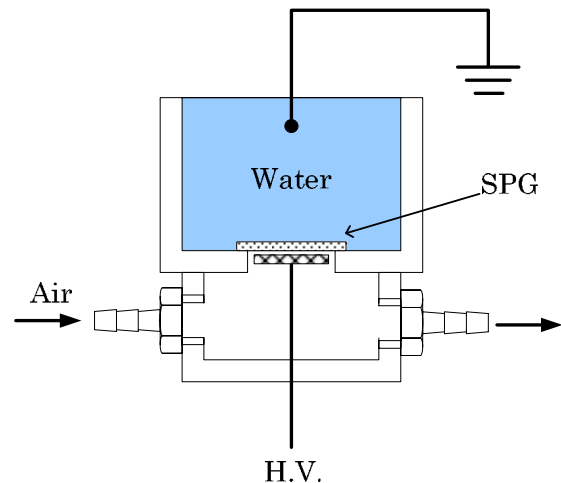


図4 試作型オゾナイザー

5.2 試作型オゾナイザーの検討

図5に実験装置図を示す。まず、実験でSPGに適切なガス圧をかけるために、その予備段階として、装置に使用したSPG(細孔径 $1\mu\text{m}$)の P_b の確認を行った。図5に示す実験装置において、オゾンモニタへのバルブを完全に閉めた状態で酸素ボンベからオゾナイザーへ空気を送り込み、SPGにガス圧を加えていった。この際、SPG表面に気泡が目視で確認されたときの圧力を P_b とした。なお、このとき電圧は印加していない。

次に、酸素ボンベで加圧時の放電の確認を行った。電源に450pps、20kVのパルス電源を用いて電圧を印加し、試作型オゾナイザーのSPG部分で正常に放電が起

きているかを確認するために、カメラを用いて放電による発光の確認を行った。写真は装置の上部から覗き込むかたちで 30 秒露光し撮影した。また、高電圧プローブ、ログスキーコイル(CT : Current Transformer)を介して放電時の波形をオシロスコープで測定した。

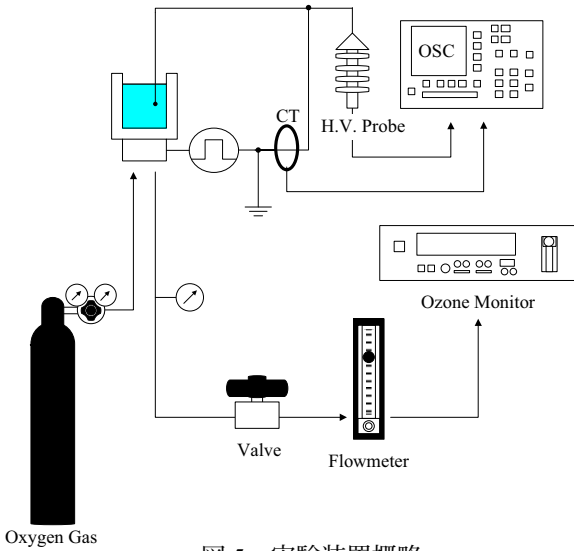


図 5 実験装置概略

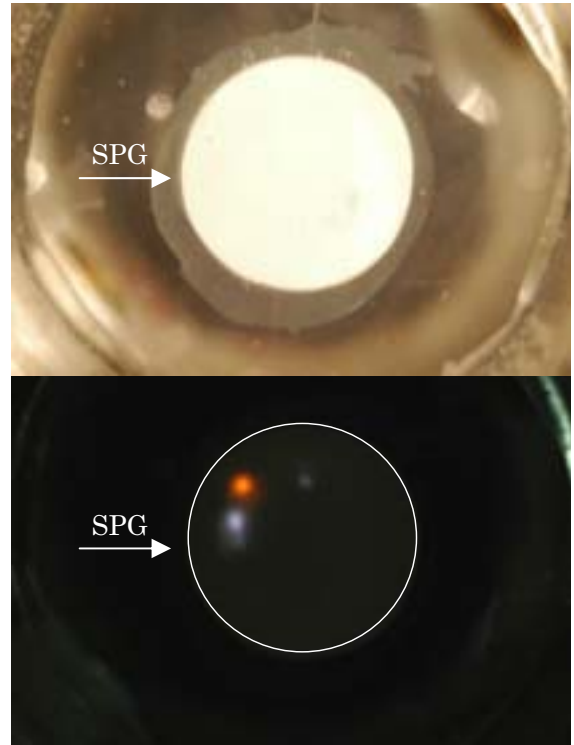


図 6 放電による発光

装置に使用した SPG(細孔径 1μm)のバブルポイント圧の確認を行った。その結果、0.110MPa 加圧時に SPG 表面に気泡の発生が確認されはじめ、それ以上の圧力を加えていくと気泡の発生量が増え、0.116MPa に達すると継続的に気泡が生成され浮上するようになった。したがって、今回実験で使用した SPG の P_b は 0.110MPa であることが確認された。なお、 P_b は次式で定義される²⁾。

$$P_b = \frac{4\gamma \cos\theta}{D_m} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 γ は水相の表面張力、 θ は膜と水相の接触角、 D_m は細孔径である。したがって、水の表面張力が 72.25mN/m であることから、(1)式より膜と水の接触角はおおよそ 67.67°であったと考えられる。

図 6 に放電による発光写真を示す。局所的ではあるが発光が確認でき、SPG 細孔内および高圧側電極間で放電が起きていることが分かる。しかし、放電が局所的であることから、オゾン生成効率は高いことが予想されるため、均一な放電を発生させることが今後の課題となる。

図 7 無気泡時と気泡生成時の放電波形を示す。 P_b 前後で放電波形は変化しないことから、放電空間のガス圧が 0.1MPa 程度で大量に気泡を生成していない場合、気泡の有無がほとんど放電に影響しないことが分かる。したがって、試作型オゾナイザーでは、無気泡時と気泡生成時のオゾン生成量にほとんど違いがないことが予想される。

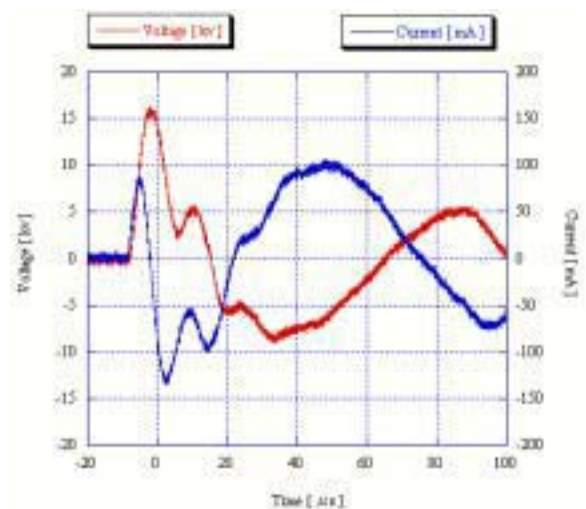


図 7-a 無気泡時の放電波形

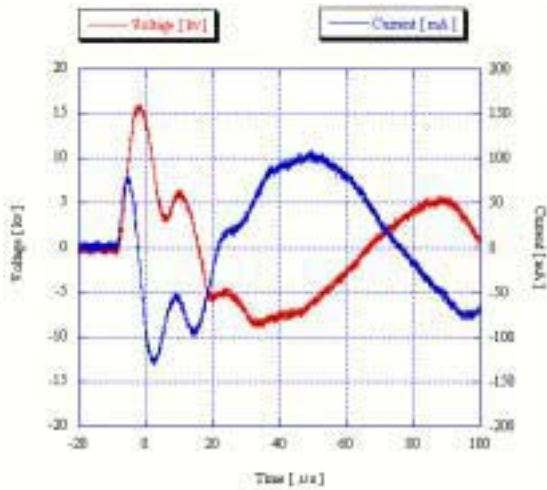


図 7-b 無気泡時の放電波

5.3 オゾンの生成と溶解

オゾンの生成を確認するためにバルブを調節し、試作型オゾナイザーへの供給ガス圧力を保ったまま紫外線吸光方式のオゾンモニタに供給し電圧を印加した。ただし、試作型オゾナイザーでは電極面積が狭く高濃度オゾン的大量に生成することができないことから、気相側チャンバー内のオゾン濃度を高く保つために、オゾンモニタに供給するガス流量を定格の 1.5ℓ/min から 0.5ℓ/min に変更してオゾン濃度の測定を行った。

また、オゾンの水への溶解を確認するために、無気泡溶解法でインジゴカルミン水溶液 100mlの脱色を試みた。今回の脱色試験は溶存オゾンの定量測定ではなく、脱色によりオゾンの溶解を確認するものであり、インジゴカルミン水溶液の濃度は特に規定はない。そのため、試作型オゾナイザーの気液接触部分である SPG の面積が狭く、脱色には時間がかかると予想されることから、本実験では参考文献⁴⁾よりも低い濃度である 15mg/ℓのインジゴカルミン水溶液を用いた。さらに、オゾン水の生成が可能であるかを確認するために、精製水を用いて溶存オゾン濃度の測定を行った。なお、長時間の放電によりオゾナイザーの発熱が予測されるため、5分おきに水相チャンバー内の水温の変化を調べた。

図 8 に放電開始から 30 分間のオゾン濃度を示す。同図より、試作型オゾナイザーでオゾンが生成されてい

ることがわかる。また、試作型オゾナイザーに 0.5ml/min で酸素を流した場合、オゾン濃度は 11ppm 前後で飽和傾向を示すことが分かった。電圧印加時からチャンバー内の酸素はオゾンへと変換され滞留していき、約 15 分後には原料となる酸素の流入量と反応量が安定し、オゾン濃度が飽和したと考えられる。

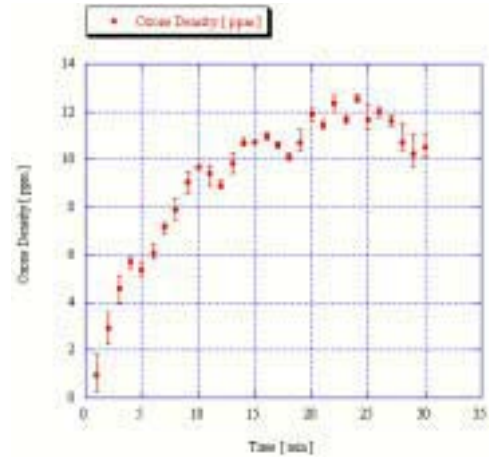


図 8 オゾン濃度の推移

図 9 にインジゴカルミン水溶液の脱色の様子を示す。長い時間を必要とするが、無気泡溶解法で脱色に成功したことから、試作型オゾナイザーで水相にオゾンを溶かし込むことが可能であることが実証された。



図 9-a 実験開始時



図 9-b 実験開始時

しかしながら、溶存オゾン濃度計での測定では溶存オゾンが検出されず、十分な濃度のオゾン水の生成には至らなかった。その要因のひとつにオゾナイザーの発熱が考えられる。

図10に水相の温度変化を示す。水温はそれぞれ異なる日に測定したものであり、それぞれ同様に電圧印加開始から水温が上昇する結果となった。このことから試作型オゾナイザーでは、オゾンが生成された後に一度は水相に溶解するものの、水相の温度が高くなるために溶解したオゾンはその熱により短時間で分解してしまい、オゾン水として保持できないことが予想される。

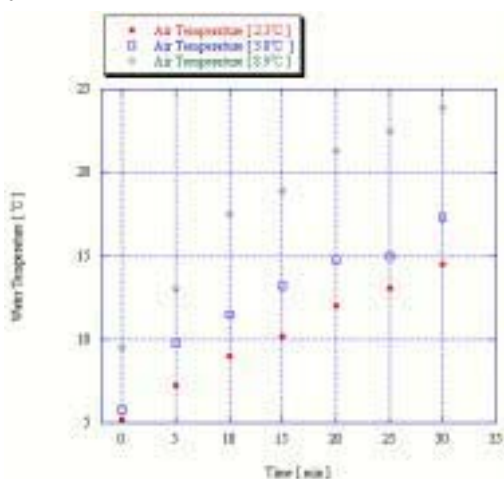


図10 水温の変化

6. まとめ

オゾン水生成および水処理の効率化と装置の小型化を図るために、その基礎段階として、オゾンなど活性種を生成と同時に水へ溶解させることの可能なSPGを用いたオゾナイザーを試作した。得られた結果について以下に示す。

- (1) 装置に使用したSPGの P_b は0.11MPaであった。
- (2) SPGの細孔内および電極間での放電による発光を観測したため、細孔内および電極間の空間でオゾンが生成されていると思われる。
- (3) P_b 前後のガス圧において気泡の有無で放電は変わらないことから、気泡の有無でオゾン生成量に差はないと思われる。

- (4) 試作型オゾナイザーでオゾンの生成が可能であることを確認した。また、装置に0.5l/minで酸素を供給した場合、オゾン濃度は11ppm前後で飽和傾向を示すことが分かった。
- (5) 無気泡溶解法で濃度15mg/lのインジゴカルミン水溶液100mlを脱色することに成功したため、試作型オゾナイザーで水相にオゾンを溶かし込むことが可能であることが実証された。
- (6) 試作型オゾナイザーでは十分な濃度のオゾン水を生成することはできなかった。原因として、オゾナイザーの発熱による水相の温度上昇で、一度水相に溶解したオゾンが熱分により解され、オゾン水として保持できないことが考えられる。

試作型オゾナイザーでオゾンを生成し、そのまま水相にオゾンを溶かし込むことができたが、放電が均一ではなく局所的に起きているため、電界が均一にかかるように改良する必要がある。また、SPGの面積が直径20mmの円形と狭いため、オゾンの溶解速度を上げるためには管状のSPGを複数使うなどし、気液接触界面面積を増やす必要がある。さらに、オゾン水生成およびオゾンによる水処理において水相の温度上昇は好ましくないため、熱伝導率の高い材料を装置に用いオゾン処理対象を循環させ放熱するなど、冷却を考慮した装置設計を行うことが重要である。

参考文献

- 1) 宗宮功:「オゾンハンドブック」, サンユー書房 (2004)
- 2) 久木崎雅人:「多孔質ガラス膜の調整と単分散エマルションおよびナノバブルへの応用」第1回工農学連携を進める講演会資料 (2005)
- 3) 久木崎雅人, 鳥越清, 藤本幹治, 大島達也, 馬場由成:「無気泡ガス溶解法によるオゾン水生成」, 宮崎工業技術センター平成18年度研究成果発表会要旨集, pp.3-4 (2007)
- 4) 竹下文章, 林信哉, 猪原哲, 佐藤三郎, 山部長兵衛:「水中における沿面放電を用いた活性酸素種の生成」, ED-03-141 (2003)