

## <研究発表>

### マイクロバブルに由来するラジカル生成挙動と下水再生処理への応用

隅倉 みさき<sup>1</sup>, 日高 政隆<sup>1</sup>, 村上 宏<sup>2</sup>, 信友 義弘<sup>3</sup>, 村上 孝雄<sup>4</sup>, 葛西 孝司<sup>4</sup>

1 (株)日立製作所 電力・電機開発研究所 (〒319-1221 茨城県日立市大みか町 7-2-1

E-mail:misaki.sumikura.mf@hitachi.com)

2 (株)日立製作所 社会産業システム事業部 (〒101-8010 東京都千代田区外神田 4-14-1)

3 (株)日立製作所 情報制御システム事業部 (〒319-1293 茨城県日立市大みか町 5-2-1)

4 日本下水道事業団 (〒335-0037 埼玉県戸田市下笹目 5141)

#### 概要

反応性・溶解性が高いマイクロバブルの効果が、水処理分野で注目されている。マイクロバブルは、自己加圧作用により急速に周囲液相へ溶解し、最終的に消滅する際にフリーラジカルや圧力波が発生することが報告されている。このようなマイクロバブルの特性を利用した水処理技術の開発を目的として、その消毒・不活化効果を実験によって評価した。本報では、下水二次処理水等を対象とした、空気及びオゾンのマイクロバブルによる消毒・不活性化性能確認とその機構検討結果について報告する。

キーワード: マイクロバブル, 処理水再利用, オゾン, 不活化

#### 1. はじめに

直径 50 $\mu$ m 以下の気泡, いわゆるマイクロバブルの効果が注目されている。マイクロバブルは溶解性が高く, また消滅(圧壊)時に OH ラジカルや衝撃波が発生するとされている<sup>1)</sup>。これを水処理に適用した場合, 圧壊で生じる OH ラジカルの酸化力と, 衝撃波による機械的な菌体細胞膜等の損傷により, 大腸菌などに対する消毒・不活化効果が得られる可能性がある<sup>2)</sup>。本研究の目的は, 下水再生処理に向けたマイクロバブルの適用性と処理性能を明らかにすることであり, 本報では, 特に空気とオゾンを用いた, 不活化効果確認と機構検討の実験結果について述べる。

#### 2. 実験装置及び評価方法

##### 2.1 実験装置

Fig. 1 に, 実験装置の構成を示す。試験水は, 試験水槽(底面 300 $\times$ 300, 水深 300mm)からマイクロバブル生成装置へ送られ, マイクロバブルを同伴して再び試験水槽へ流入・循環する。本実験では, マイクロバブルの生成に加圧溶解方式の生成装置を用いた。この生成装置では, 気相を混合した気液二相流をポンプによって加圧し, 加圧タンク内で溶解させる。この気相が溶解した試験水をノズルから噴出させ, 減圧することにより, 液相中にマイクロバブルを析出させる。試験水槽には, 恒温装置や溶存オゾン濃度計等の測定器を設置した。

試験気体は空気とオゾンである。空気のマイクロバブルによる不活化実験では, Fig. 1 に示す実験装置において, マイクロバブルの圧壊を促進するため, 超音波を用いた。試験水槽に浸漬した超音波振動子(2A, 40kHz)は, 鉛直面方向に定在波が生じる方向に設置した。

オゾンマイクロバブルによる不活化実験では, 不活化率を比較するため, ミリ径気泡として注入するケースも実施した。

ミリ径気泡は, 試験水槽に浸漬したセラミックス製散気管(気孔径 50~60 $\mu$ m)によって生成した。

##### 2.2 不活化率の測定

不活化の性能評価の対象として, 大腸菌と大腸菌群を用いた。菌数はプレート培地により測定した。不活化率の定義を, 式(1)及び式(2)に示す。C 及び C<sub>0</sub> は, 処理後及び試験水の菌数である。

$$\text{不活化率} = -\log_{10} \left( \frac{C}{C_0} \right) \quad \dots (1)$$

$$\text{不活化率} \% = \left( 1 - \frac{C}{C_0} \right) \times 100 \quad [\%] \quad \dots (2)$$

また, 空気マイクロバブルによる実験の試験水は, 平均的な都市下水<sup>3)</sup>の流入する A 下水処理場の終沈上澄み水である。オゾンマイクロバブルによる実験の試験水は, 培養した大腸菌(E. coli K12)のりん酸緩衝液希釈水である。

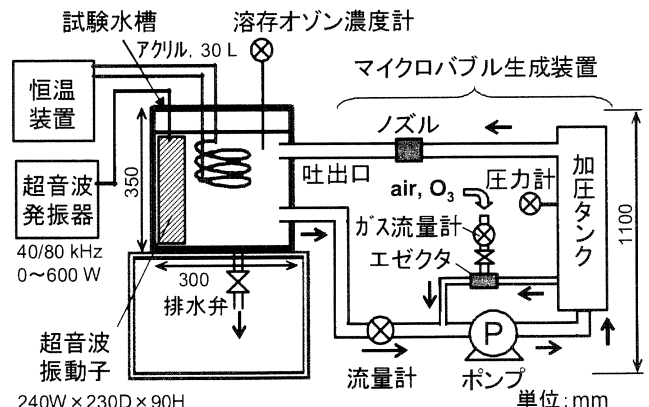


Fig. 1 Experimental setup.

## 2.3 OH ラジカル量の測定

1章で述べたように、マイクロバブル圧壊時にOHラジカルが生成し、不活化に寄与する。マイクロバブルによる不活化の機構検討に向け、OHラジカルの生成を確認する目的で、OHラジカル生成量の実測を試みた。簡易にOHラジカルを測定する手段として、活性酸素検出蛍光試薬<sup>4)</sup>(Hydroxyphenyl Fluorescein, 以下HPFと呼ぶ)を用いた。このHPFを予め分散しておいた被処理水中でOHラジカル生成反応が生じると、被処理水中にOHラジカルの中間体が形成される。被処理水の蛍光光度を測定することにより、OHラジカルの中間体量を定量し、OHラジカル量を算出した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 空気マイクロバブルの消毒・不活化効果

Table 1 に、空気マイクロバブルを利用した不活化実験の条件を示す。気体注入率は、気体注入流量を循環流量で除した値として表す。また、Table 2 に試験水の条件を示す。なお、菌体不活化に及ぼす、ポンプの加圧(0.4~0.9MPa)、あるいは超音波単独の影響を除くため、試験水の循環のみ、及び超音波連続照射のみの予備実験も実施した。その結果、本実験条件では、上記予備実験における大腸菌・大腸菌群の不活化率は5%以下で、測定誤差範囲内であり、影響がないと判断した。なお、空気マイクロバブルのみ連続注入した場合の不活化率は、10%以下であった。

Fig. 2 に、大腸菌群不活化率の測定値を示す。超音波を間欠的に照射した場合、不活化率は気泡注入後40minで44.4%、超音波を連続的に照射した場合、同じく24.9%を示した。連続照射時の不活化率が低いのは、超音波を連続的に照射すると、気泡は水槽内に注入された直後に溶解し、マイクロバブル圧壊によるラジカル生成、衝撃波発生の空間密度が低下したためと考えられる。また、上記のように超音波照

射のみの不活化効果は無視できることから、大腸菌群の不活化はマイクロバブルの圧壊が作用したと考えられる。

以上の結果より、空気マイクロバブルに超音波を照射する方式は、酸化剤を使わずに40%程度の大腸菌群不活化効果を有する。しかし、下水の再生処理では5~6logの大腸菌群不活化が求められるため、本方式単独で処理するためには、さらに不活化性能向上が必要である。

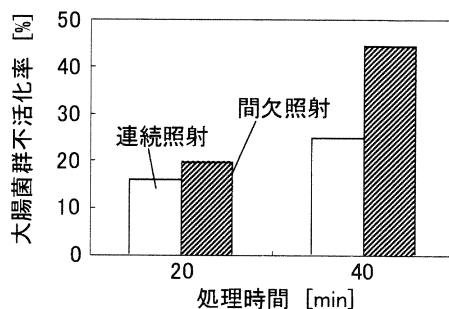


Fig. 2 Rate of inactivation of total coliforms by air micro-bubble treatment.

### 3.2 空気マイクロバブルによるOHラジカル生成

#### (1) OHラジカルと不活化率

空気マイクロバブル圧壊による不活化効果の原理を確認するため、2.3節で述べた手法によってOHラジカル量を計測した。OHラジカルは高い酸化力を有するため、その増加に伴い、大腸菌等の不活化率が向上すると考えられる。この仮定を検証するため、試薬によりOHラジカルを供給して、蛍光光度と大腸菌の不活化率を測定した。試薬は、促進酸化反応を生じる過酸化水素  $H_2O_2$  と過塩素酸鉄(II)  $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (以降、Fe試薬と呼ぶ)との組み合わせを利用した。

Table 3 に結果を示す。試験水(終沈流出水)にHPFを添加した試料を対照系とすると、対照系の蛍光光度48.8に対して、試薬添加系の蛍光光度は82.5(対照系の1.7倍)を示した。このとき、大腸菌の不活化率は、対照系の大腸菌数を初期値とすると、試薬添加系では1.4logである。ここで、Table 3の結果は、酸化促進剤であるFe試薬そのものの不活化効果の影響を除外するため、試験水にFe試薬とHPFを添加した試料の不活化率(0.3log)を差し引いた値である。

以上の結果から、不活化効果が認められるとき、蛍光光度

Table 1 Experimental conditions.

項目	条件
気体注入率*	14%
気体注入流量	3L/min
試験水循環流量	22L/min
気泡径	40 $\mu$ m
超音波照射	5sec照射/2min または連続照射

\*気体注入率=(気体注入流量/試験水循環流量)×100

Table 2 Sample water properties.

項目	条件
試験水	終沈流出水
試験水量	30L
水温	15.1 $^{\circ}$ C
大腸菌群数	$3.5 \times 10^5$ 個/L
導電率	0.45mS/cm

Table 3 Hydroxyl radical concentration and rate of inactivation.

名称	構成	蛍光光度比 [-]	大腸菌不活化率 [Log]
対照系	終沈流出水 +HPF	1	-
試薬添加系	終沈流出水 +HPF +Fe(II) + $H_2O_2$	1.7	1.4

が増加することを確認した。不活化が主にOHラジカルにより進行したと仮定すると、この結果は蛍光光度とOHラジカル量に相関があることを示しており、本測定法によりOHラジカルを測定できると考え、次項で述べるように、マイクロバブルによるOHラジカル測定を実施した。

(2) マイクロバブルによるOHラジカル生成

(1)項で述べた蛍光試薬を用いた測定手法によって、空気マイクロバブルの圧壊に伴い生成するOHラジカル量の測定を試みた。Table 4に実験条件を示す。試験水は水道水を用い、Fig.1で示した実験装置において、空気マイクロバブルを注入して循環運転した。同装置の試験水槽から、空気マイクロバブルを含有する試験水を採水後、予めHPFを滴下した石英セルに注入し、蛍光光度を測定した。このとき、気泡注入開始直後の、溶存酸素(以降DO)濃度がその水温での飽和濃度より低い場合(未飽和)、10min以上運転した後の、同じくDO濃度が飽和濃度より高い場合(飽和)を比較した。また、それぞれ超音波の効果を比較した。

蛍光光度とOHラジカル生成量は直線関係があると仮定し、OHラジカル生成量の相対値( $C_{OH}$ )を式(3)で表した。 $I_0$ は試験水の蛍光光度、 $I_n$ は各条件での蛍光光度である。

$$C_{OH} = \frac{I_n - I_0}{I_0} \quad \dots (3)$$

Fig. 3に結果を示す。OHラジカル生成量は、DO未飽和時と比較して飽和時に低下した。この原因は、以下のように考えられる。マイクロバブルの圧壊時には、気泡が水中に急

Table 4 Experimental conditions.

項目	条件
試験水	水道水
気体注入率	3L/min
気泡径	40 $\mu$ m
水温	13.1→15.6 $^{\circ}$ C
溶存酸素濃度	7.4→10.8mg/L
超音波照射	80kHz, 2A
	5sec $\times$ 1回照射

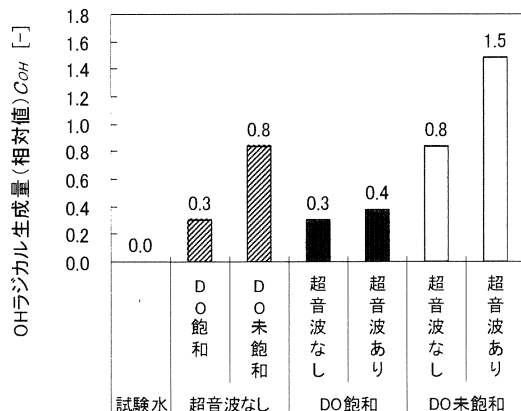


Fig. 3 Relative hydroxyl radical concentration.

速に溶解する。気泡を継続して注入すると、気体の溶存濃度が上昇し飽和濃度に近づく。これによって水中へのさらなる気体溶解の余地が低下し、マイクロバブルの圧壊が阻害されたため、OHラジカルの生成量が減少したものと推測する。従って、マイクロバブルの圧壊を超音波等により促進する場合は、DOが飽和しない条件、例えば被処理水を連続供給すること等が有効と考えられる。

また、超音波照射により蛍光光度が増加した。これは、超音波照射に伴う気泡圧壊により、OHラジカル生成量が増加したためと考えられる。OHラジカルの生成量増加は、その酸化力により不活化を促進する。この結果は、3.1節に示したように、空気気泡に超音波を照射することで、空気気泡のみの場合より高い大腸菌不活化率が得られることを説明できる。

3.3 オゾンマイクロバブルの消毒・不活化効果

(1) 溶存オゾン濃度

Table 5に、溶存オゾン濃度測定の実験条件を示す。また、Table 6に試験水の条件を示す。散気管による最頻径1~2mmのミリ径気泡と最頻径約40 $\mu$ mのマイクロバブルのオゾン溶解効率の差を確認するため、試験水に同流量のオゾンガスを注入し比較した。その結果、マイクロバブルの場合15min後に0.75mg/Lに達したのに対し、ミリ径気泡の場合0.21mg/Lでほぼ平衡状態に達した。マイクロバブル化することにより、オゾンの溶解効率が向上したと考えられる。この結果は、オゾンを用いた水処理にマイクロバブルを用いる場合、ミリ径気泡と同等のオゾン吸収効率を得るための接触槽の水深を浅くできることを示している。

Table 5 Experimental conditions.

項目	条件	
	溶存オゾン濃度測定	不活化率測定
試験水	大腸菌希釈水	大腸菌希釈水
気体注入率*	3.4%	4.5%
気体注入流量	0.75L/min	1.0L/min
試験水循環流量	22L/min	22L/min
気泡径	40 $\mu$ m	40 $\mu$ m
	1-2mm	1-2mm
供給オゾンガス濃度	4mg/L-gas	0.04mg/L-gas

\*気体注入率=気体注入流量/試験水循環流量

Table 6 Sample water properties.

項目	条件
試験水	大腸菌希釈水
試験水量	30L
水温	20.5 $^{\circ}$ C
大腸菌数	3.7 $\times$ 10 <sup>6</sup> 個/L
導電率	15.5mS/cm

## (2)大腸菌不活化率

Table 5 の右列に、オゾンマイクロバブルによる不活化実験の条件を示す。本実験装置の試験水槽(水深 300mm)において、マイクロバブルの場合はオゾン吸収効率 60%と仮定して、5min 間の平均 CT 値が  $4\text{mg}\cdot\text{min}/\text{L}$  となるように各項目の値を設定した。上記オゾン吸収効率を仮定した根拠は、ミリ径気泡の場合、水深 3m(本実験装置の 10 倍)で 60%<sup>6)</sup>であること、及び、上昇速度は、ミリ径気泡の場合例えば  $100\mu\text{m}$ (本実験装置による生成マイクロバブルの気泡径分布の最大値)の気泡の 10 倍以上であることによる。

Fig. 4 に、同流量のオゾンガス供給時のマイクロバブル、及びミリ径気泡による大腸菌不活化率の経時変化を示す。マイクロバブルでは、大腸菌の不活化率は、5min 後に約 99% (2log), 10min 後に 99.9999% (6log) 以上で、不検出であった。一方、ミリ径気泡の場合、5min 後に 1log 以下、10min 後に約 3log であった。この結果は、一定の大腸菌不活化率を得るために、オゾンマイクロバブルとして注入すると、ミリ径気泡に比べオゾンの使用量を低減できることを示している。

今回は、試験水として大腸菌希釈水を用いたが、今後、終沈流出水を用いて、マイクロバブル使用時の大腸菌不活化率とオゾン注入率の関係を評価していく。

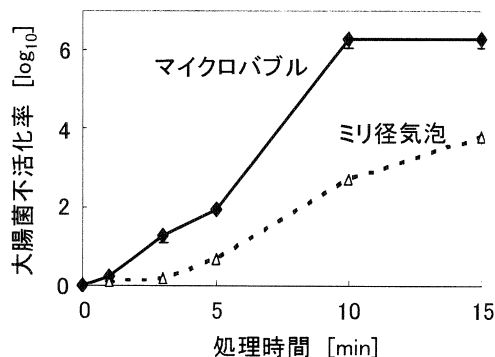


Fig. 4 Inactivation rate of *E. coli* by ozone micro-bubble treatment.

## 4. まとめ

空気とオゾンのマイクロバブルを用いた基礎実験を実施し、以下の結論を得た。空気マイクロバブルに超音波を照射する方式は、OH ラジカルの生成が示唆され、酸化剤を使わずに 40%程度の大腸菌群不活化効果を有するが、5~6log の大腸菌群不活化が求められる下水の再生処理に本方式を単独で適用するためには、さらに不活化性能向上が必要である。オゾンマイクロバブルを用いた水処理方式は、下水処理水再生に適用可能な不活化性能を有することを確認した。また、この結果から、マイクロバブルを用いたオゾン処理方式は、ミリ径気泡に比べ、接触槽の水深、あるいはオゾン使用量を低減可能であるため、設備コストあるいはランニングコストの低減が期待される。

本研究は、下水道事業団平成17年度公募型共同研究「超微細気泡(マイクロバブル)を用いた新たな下水処理技術の開発」において実施したものです。

## [参考文献]

- 1) 興津健二, *化学と工業*, 56[4] 483(2003).
- 2) 高木周, 他, NEDO 平成13年度採択産業技術研究助成事業平成14年度報告書 (2002).
- 3) (社)日本下水道協会, "平成 15 年度版下水道統計 行政編", 52(2005).
- 4) Setsukinai K., et al., *J.Biol. Chem.*, 278, 3170-3175(2003).
- 5) 宗宮功, 他, "新版オゾン利用の新技术", 三秀書房(1995) p211.
- 6) 日本オゾン協会, "オゾンハンドブック", サンユウ書房(2005) pp.395-398.