

# 疎水化 SPG 膜を用いた無気泡ガス溶解法による オゾン水の高効率製造

田中 智博\*<sup>1</sup>・久木崎 雅人\*<sup>2</sup>・黒木 泰至\*<sup>1</sup>

High Efficiency Production of the Ozone Water by Bubble-free Gas Dissolution Technique  
Using Hydrophobized SPG Membranes

Tomohiro TANAKA, Masato KUKIZAKI and Hiroyuki KUROKI

本研究は、塩素系薬剤等に替わる、殺菌、洗浄に用いるオゾン水を、より低コストかつ高効率に生成するシステムを開発することを目的に実施した。手法としては、疎水化した SPG 膜を使用し、気泡を使わずに液体とガスを接触させることにより液中にガスを溶解する技術（無気泡ガス溶解法）を用いて、ワンパス方式によりオゾンガスを水に溶解させる方法を用いた。その結果、食品加工場や医療施設等における殺菌、消毒等の用途に適した濃度および量（0.5mg/L ～ 1.0mg/L のものを毎分 5L 以上）のオゾン水を確保できることが分かった。

キーワード：疎水化 SPG 膜，無気泡ガス溶解法，オゾン水

## 1 はじめに

オゾンは強い酸化力があるため、殺菌能力や消毒能力等に優れているという特徴を有している。

このオゾンガスを水に溶解したオゾン水は、塩素系薬剤に比べて同等の能力がありながら、薬剤の残留性がなく、環境に優しいことや安全性が高いという特徴がある。

オゾンを水に溶解させる方法としては、散気管やイジェクター等を用いて気体を液体に吹き込む方法（バブリング法）が一般的である。しかし、このバブリング法では溶解効率が低いため、水に溶解しなかったオゾンガスの処理が必要となり、装置の大型化、コスト上昇等の要因となっている。また、特殊な電極と隔膜を用いて水を電気分解することによりオゾンガスを発生させてオゾン水を製造する方法（電気分解法）もあるが、生成効率が悪い。

そこで、これらの既存の製造法の問題点を解決するため、筆者らは無気泡ガス溶解法（気泡を使わずに液中にガスを溶解する技術。図 1 参照）を開発し<sup>1)</sup>、同法を用いてオゾン水を効率よく製造

する技術について検討を行ってきた。さらに、未処理（親水性）の SPG 膜を使用した循環方式よりも、疎水化 SPG 膜を使用した場合の循環方式の方が約 6 倍以上の高い効率でオゾン水を製造できることを明らかにした<sup>2)</sup>。

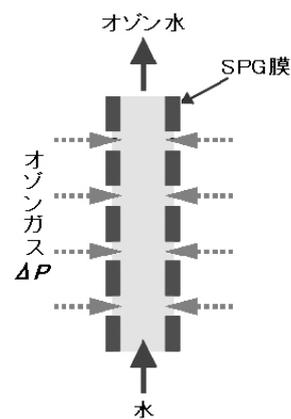


図 1 無気泡ガス溶解法の概念図

本報では、食品加工場や医療施設等での使用を想定して、濃度が 0.5 ～ 1.0mg/L のオゾン水を毎分 5L 以上確保できることを目標に設定し、疎水化処理した管状 SPG 膜を用いて、実際の使用や装置サイズのコンパクト化、操作の簡便性等を考慮して、ワンパス方式（水が SPG 膜モジュール

\* 1 材料開発部

\* 2 材料開発部（現 資源環境部）

を1回だけ通過することによりオゾン水を生成する方式で、何度も通過する循環方式と異なり、高濃度のオゾン水は得られにくい。)によるオゾン水生成について検討を行ったので報告する。

## 2 実験方法

### 2-1 疎水化 SPG 膜の調製

疎水化 SPG 膜の調製は、オゾン耐性を有するフッ素系オルガノシラン (GELEST 社製 ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリクロロシラン) を使用して管状 SPG 膜 (直径 10mm, 長さ 25cm, 孔径  $0.28\mu\text{m}$ , 平均膜厚  $0.8\text{mm}$ ) について行った。また、疎水化した SPG 膜の評価を行うため、孔径が  $0.28\mu\text{m}$  のほかに、 $0.099$ ,  $1.04$ ,  $5.15\mu\text{m}$  の各管状 SPG 膜についても疎水化処理を行った。

オルガノシランを用いて疎水化処理する場合、SPG 膜や溶媒のトルエン等に水分が混入していると、オルガノシランと水分が反応してゲル状の重合体が生成し、細孔を塞ぐおそれある。そこで、疎水化処理は、 $300^\circ\text{C}$  に加熱したゼオライトを投入して脱水したトルエンにオルガノシランを約 1.2% 添加し、これに予め  $200^\circ\text{C}$  で 10 時間以上真空乾燥して脱水した管状 SPG 膜を浸漬し、 $105^\circ\text{C}$  で 3 時間還流することにより行った (図 2 に疎水化処理装置を示す.)。

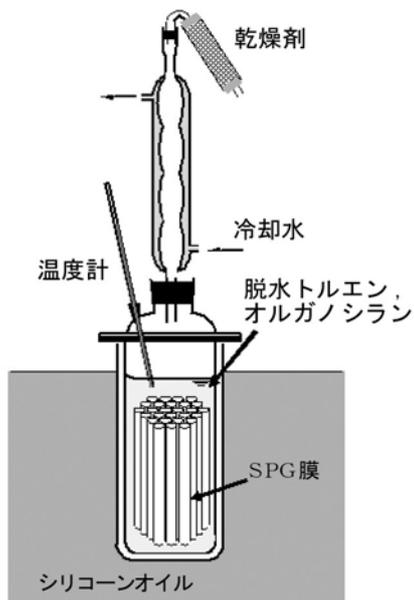


図 2 疎水化処理装置模式図

### 2-2 疎水化した SPG 膜の評価

疎水化処理前後の SPG 膜の細孔の状態の確認および疎水化に伴う膜の細孔の閉塞の有無の確認を行うため、膜の破断面の走査電子顕微鏡 (株式会社日立製作所製, S-800M) による観察、窒素ガス加压方式による純水透過試験 (各条件につき 3 回ずつ測定)、およびポロシメータ (米国 Quantachrome 社製, POREMASTER-33P-GT) による疎水化前後の SPG 膜の平均細孔径の測定を行った。

### 2-3 オゾン水の生成試験

オゾン水生成には、疎水化した孔径  $0.28\mu\text{m}$  の管状 SPG 膜 26 本を塩化ビニル製モジュールに装着したもの (有効膜面積: 約  $0.17\text{ m}^2$ ) を使用した。

その SPG 膜モジュール、酸素富化器 (エアータクニカ製, MRV-20)、オゾンガス発生器 (エコデザイン製, ED-0G-R4)、オゾンガス濃度計 (荏原実業製, EG-600)、オゾン水濃度計 (荏原実業製, EL-600) 等を、図 3 に示すとおり水の流れがワンパスとなるように組み立て、オゾンガス濃度、オゾンガス流量、水流量等を変化させてオゾン水生成試験を行い、オゾン水濃度の測定を行った。

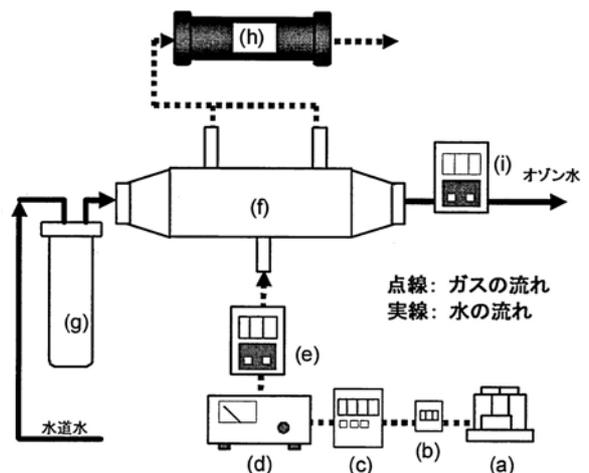


図 3 ワンパス式オゾン水生成実験装置

(a)酸素富化器, (b)ガス圧力計, (c)ガス流量計, (d)オゾンガス発生器, (e)オゾンガス濃度計, (f)膜モジュール, (g)フィルター, (h)廃オゾンガス処理器, (i)オゾン水濃度計

## 3 結果及び考察

### 3-1 疎水化 SPG 膜の評価

疎水化前後の 4 種類の SPG 膜の破断面を電子顕微鏡で観察、写真撮影したものうち、孔径が  $0.099\mu\text{m}$  の SPG 膜の写真を図 4 に示す。

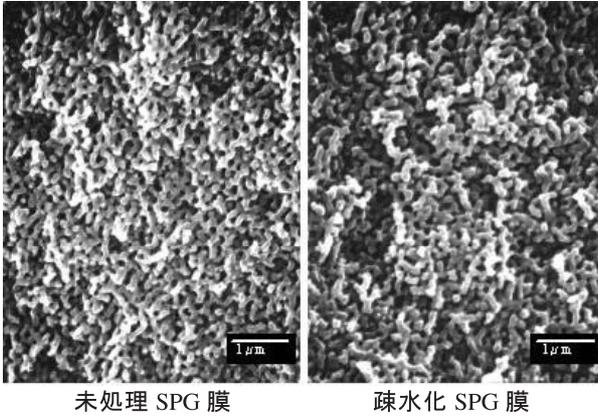


図 4 疎水化処理前後の SPG 膜破断面の電子顕微鏡写真（疎水化前孔径  $0.099\mu\text{m}$ ）

電子顕微鏡による観察では、疎水化処理前後での変化や水分存在時に生じるオルガノシラン重合体の存在については確認できなかった。他の 3 種類の SPG 膜の破断面の状態についても同様であり、SPG 膜の疎水化処理が良好であることを確認することができた。

次に、疎水化処理前後の SPG 膜のポロシメータにより測定した平均細孔径の測定結果を表 1 に示す。

表 1 疎水化処理前後の平均細孔径の変化 ( $\mu\text{m}$ )

疎水化処理前	疎水化処理後
0.099	0.093
0.277	0.273
1.043	0.992
5.154	4.853

この結果から、疎水化により平均細孔径が若干小さくなってはいるものの、大きな変化は認められなかった。

続いて、疎水化処理前後の SPG 膜の純水透過試験結果を図 5 から図 8 に示す。

圧力を一定とした場合、4 種類の SPG 膜のいずれも疎水化後の SPG 膜の透過流束が減少していた。これは、疎水化後の SPG 膜は、未処理の SPG

膜に比べて水に対する濡れ性が悪い（水の接触角が大きい）ため、未処理の SPG 膜の場合よりも圧力が加わらないと水が透過しないことを示していると考えられた<sup>3)</sup>。

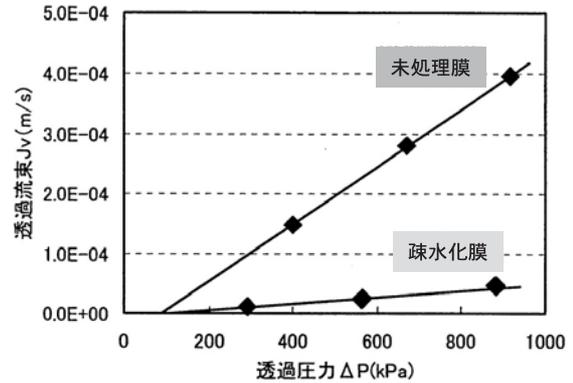


図 5 疎水化処理前後の透過流束の比較（疎水化前孔径  $0.099\mu\text{m}$ ）

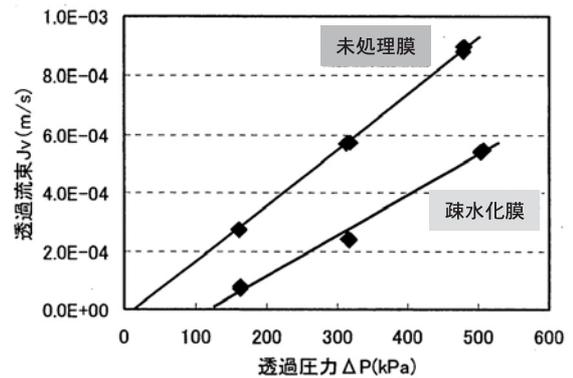


図 6 疎水化処理前後の透過流束の比較（疎水化前孔径  $0.28\mu\text{m}$ ）

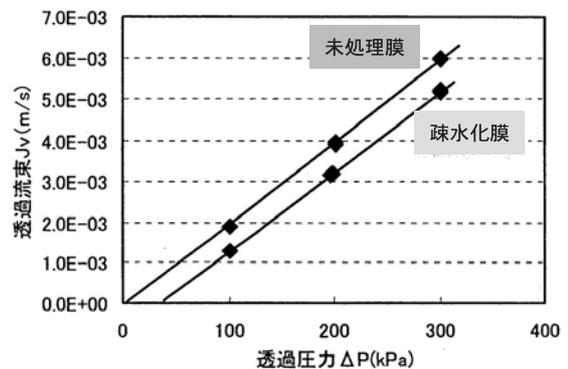


図 7 疎水化処理前後の透過流束の比較（疎水化前孔径  $1.04\mu\text{m}$ ）

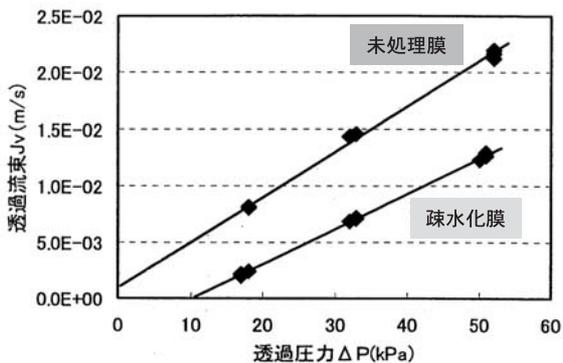


図8 疎水化処理前後透過流束の比較  
(疎水化前孔径 5.15 $\mu\text{m}$ )

これらの純水透過試験の結果における透過流束の立ち上がり圧力は、いずれも疎水化膜の方が未処理膜の場合よりも高圧側にシフトしている。

この現象を計算により確認するために、(1)式(ヤング・ラプラスの式)を用いて求めた透過流束立ち上がり圧力の計算値と、グラフから求めた実測値を表2に示す。

$$P = \frac{4\gamma \cos\theta}{D} \quad (1)$$

ここで、 $\gamma$ は液相の表面張力、 $\theta$ は多孔質膜の細孔表面と液相との接触角、 $D$ は膜の細孔直径を示す。疎水化SPG膜の接触角を $\theta = 108^\circ$ とし<sup>2)</sup>、純水の表面張力を $\gamma = 72\text{mN/m}$ とした。

表2 疎水化SPG膜の透過流束立ち上がり時の圧力の計算値と実測値の比較

孔径( $\mu\text{m}$ )	計算値(kPa)	実測値(kPa)
0.093	957	110
0.273	326	120
0.992	90	40
4.853	18	10

この結果から、孔径が小さくなるほど計算値と実測値がかい離していることが言える。今回行った純水透過試験は、ラプラス圧を求めるために行ったものではなく、疎水化処理後の細孔の閉塞の有無を確認するために行った。従って、純水透過試験を繰り返すことで細孔内に純水がある程度満

たされ、その結果、実測値が低下したものと考えられた。

### 3-2 オゾン水の生成試験結果

図9にオゾン濃度が140～160 $\text{g/Nm}^3$ のオゾン含有ガスを100 $\text{ml/min}$ 流したときのオゾン水のオゾン濃度の経時変化を示す。水流量を7 $\text{L/min}$ と設定した場合の結果であるが、オゾン水のオゾン濃度は約40分過ぎで頭打ち状態となり、60分でほぼ平衡に達すると考えられた。そこで、試験開始60分後の濃度を平衡濃度とみなして、実験を行った。

また、この図9の結果を見ると、試験開始から目標となる濃度域(0.5～1.0 $\text{mg/l}$ )に達するまでに約20～25分要している。これは、膜モジュール内とSPG膜細孔内の空気がオゾン含有ガスに置換し、オゾンと水が接触して目標濃度域のオゾン水が生成するのに時間を要するためと考えられた。

図10にオゾン濃度が140～160 $\text{g/Nm}^3$ のオゾン含有ガスを50 $\text{ml/min}$ 流して、水流量を変化させたときの試験開始60分後のオゾン水のオゾン濃度の変化を示す。この図にあるとおり、ワンパス方式では通水量が多いほどオゾン水のオゾン濃度が低くなった。これは、通水量が多くなると、水に溶解したオゾンガスの拡散速度が相対的に遅くなるためと考えられた。なお、この結果はオゾン含有ガスを50 $\text{ml/min}$ 流した場合の結果であるが、開始60分後において、オゾン濃度が0.5 $\text{mg/L}$ のオゾン水を5 $\text{L}$ 生成できることがこの図から確認することができる。

図11にオゾン含有ガスのオゾン濃度を変化させたときの、試験開始60分後に生成したオゾン水のオゾン濃度を示す。この図からオゾンガスのオゾン濃度とオゾン水のオゾン濃度には比例関係が存在することが示唆された。これは、ヘンリー則に従ってオゾン含有ガスのオゾン濃度が高いほどオゾンの飽和溶解度が増大するためと考えられた。

## 4 まとめ

無気泡ガス溶解法を用いてオゾンガスを水に溶解させる方法により、食品加工場や医療施設等に

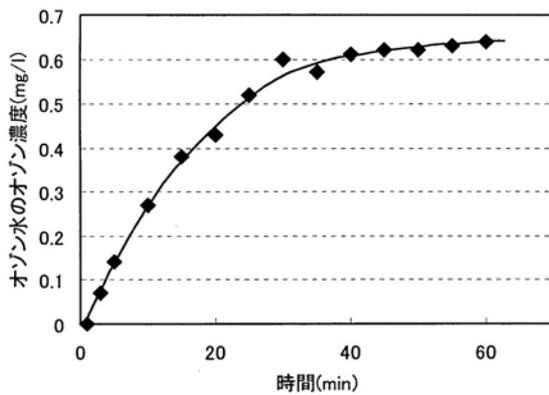


図9 オゾン水のオゾン濃度の経時変化  
(水流量を7L/minに設定)

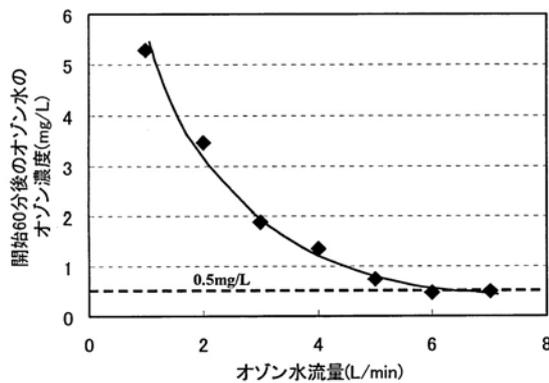


図10 各水流量におけるオゾン水のオゾン濃度  
(ガス流量:50mL/min)

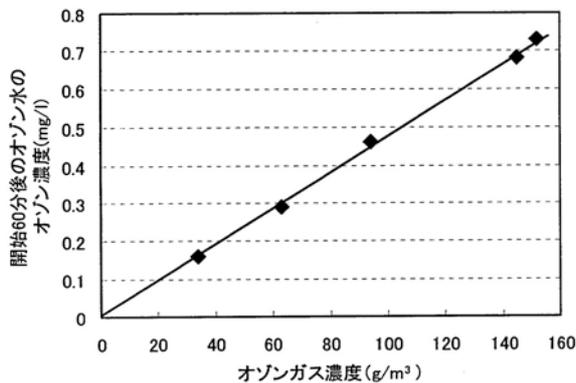


図11 オゾンガス濃度とオゾン水のオゾン濃度の関係  
(ガス流量:100mL/min)

おける殺菌、消毒等への利用に適した濃度および量のオゾン水（濃度が 0.5mg/L 以上で毎分 5L 以上）を確保できることを確認することができた。

しかし、本報告では管状 SPG 膜の細孔径の違いによるオゾン水生成能の影響については調査し

ていないことから、これについては今後の検討課題である。

これからの展開としては、本方式によるオゾン水製造装置の実用化を目指すほか、無気泡ガス溶解法を用いた他種類のガスの水その他の溶媒への溶解に関する応用の可能性について調査を行う。

## 5 参考文献

- 1) 久木崎雅人, 鳥越清, 藤本幹治, 大島達也, 馬場由成: 宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 51, 19-21 (2006)
- 2) M.Kukizaki, K.Fujimoto, S.Kai, K.Ohe, T.Oshima, Y. Baba, *Separation and Purification Technology*, 72, 347-356 (2010)
- 3) G.T.Vladisavljevic, M. Shimizu, T.Nakashima, *Journal of Membrane Science*, 250, 69-77 (2005)