

# 気-液界面反応場を用いた水質浄化技術の開発

## -O<sub>3</sub> ファインバブルによるビスフェノール A の分解促進-

日大生産工(院) ○徐 康健 日大生産工 和田 善成 日秋 俊彦 松本 真和

### 1 緒言

液相中の有機物の酸化分解に用いられるO<sub>3</sub>は、有機物の電子密度の高い部位(二重結合など)との反応性が高く、電子吸引性の高い置換基を持つ物質や飽和脂肪族との反応性は乏しいことが知られている。一方、O<sub>3</sub>とOH<sup>-</sup>との反応より逐次的に生じる多量の酸素種活性種(OH<sup>•</sup>、OOH<sup>•</sup>、O<sub>2</sub><sup>•-</sup>など)は、有機物の置換基や結合様式によらず速やかに反応することから、酸素種活性種を効率的に生成可能な手法の開発が望まれている。そこで、本研究ではO<sub>3</sub>をファインバブルとして液相内に導入し、酸素種活性種の生成および難分解性有機物の分解を促進する技術の開発を行った。気泡の微細化がもたらす現象・効果として、i) 気-液界面積の増大にともなう物質移動・反応吸収の促進、ii) 浮力減少にともなう気泡の平均滞留時間の増加、iii) 気泡の表面電位による気-液界面での相互作用が挙げられる<sup>1)</sup>。したがって、反応系内にO<sub>3</sub>ファインバブルを導入することで、O<sub>3</sub>の溶解促進に加え、気-液界面近傍に濃縮されるOH<sup>-</sup>とO<sub>3</sub>の反応による酸素種活性種の生成促進が期待できる。本稿では、気泡の微細化が酸素種活性種の生成およびビスフェノールA (BPA)の分解に及ぼす影響について述べる。

### 2 実験装置および方法

#### 2.1 実験装置

実験装置の概要をFig. 1に示す。O<sub>2</sub>をO<sub>2</sub>モル供給速度が0.56 mmol/(l・min)で誘電体バリア放電反応器(昭和システムサービス社製)に供給し、一次電圧を60 Vで印加した。得られるO<sub>3</sub>モル供給速度は0.028 mmol/(l・min)である。生成したO<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>混合ガスを平均気泡径( $d_{bb}$ )が50 μmのファインバブルとして液相に連続供給した。ファインバブルはモーターの回転によってインペラー背面に生じる負圧とインペラーの剪断力を利用した自吸式装置(Tech Ind.製)を用いて発生させた。また、比較として、 $d_{bb}$ が200, 900, 2000 または5000 μmの気泡は分散式装置(細孔径は65-100 μm)を用いて発生させた。攪拌速度はいずれの装置においても1500 min<sup>-1</sup>である。

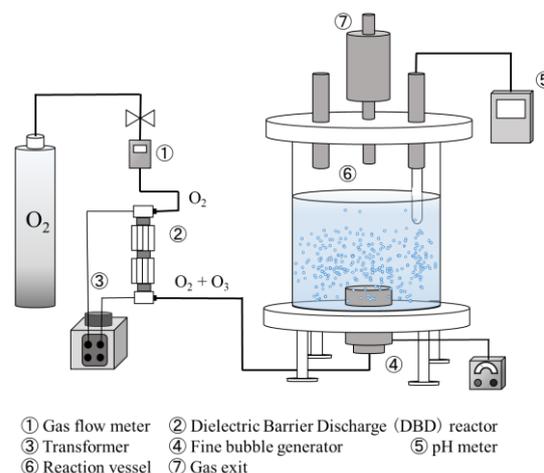


Fig. 1 Experimental apparatus

#### 2.2 BPAの分解

初濃度が0.2 mmol/lのBPA水溶液2 lに $d_{bb}$ が異なるO<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>気泡を80 min連続供給した。残存BPA濃度( $C_{BPA}$ )、分解生成物であるヒドロキノン(HQ)およびヒドロキシアセトフェノン(HAP)濃度( $C_{HQ}$ 、 $C_{HAP}$ )をHPLC(JASCO Co. 製)で測定した。

#### 2.3 全酸素種活性種濃度およびOH<sup>•</sup>濃度の測定

初濃度が10.0 mmol/lのサリチル酸(SA)水溶液2 lにO<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>気泡を連続供給した。SAとヒドロキシラジカル(OH<sup>•</sup>)の1:1での反応により生成される2,3-ジヒドロキシ安息香酸の濃度( $C_{DHBA}$ )はOH<sup>•</sup>濃度( $C_{OH}$ )と等しいと仮定した<sup>2)</sup>。 $C_{DHBA}$ はHPLCを用いて定量した。また、O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>気泡を2 lのイオン交換水に連続供給した際、比色O<sub>3</sub>濃度計(O<sub>3</sub>-3F, 笠原理化製)を用いて測定されたO<sub>3</sub>濃度を酸素種活性種の全濃度( $C_{OS}$ )と見なした。

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 平均気泡径を変化させた場合の残存BPA濃度および分解生成物濃度の時間変化

BPA水溶液にO<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>気泡を連続供給した場合の $C_{BPA}$ の時間変化をFig. 2に示す。また、分解生成物として、HPLCにより定量が可能であった $C_{HQ}$ および $C_{HAP}$ の時間変化も示す。 $d_{bb}$ が

Development of Water Purification Technology Using Gas-liquid Interfaces  
- Acceleration of Bisphenol A Degradation by O<sub>3</sub> Fine Bubbles -

Kangjian XU, Yoshinari WADA, Toshihiko HIAKI and Masakazu MATSUMOTO

5000  $\mu\text{m}$  では、20 min 以降において HQ と HAP の生成が確認され、80 min で約 40 % の BPA が分解された。 $d_{\text{bbi}}$  を 900  $\mu\text{m}$  に減少させると、BPA 濃度の減少が顕著となり、HQ と HAP の濃度が極大値を示した。さらに、 $d_{\text{bbi}}$  が 50  $\mu\text{m}$  では、80 min でほぼ 100 % の BPA が分解され、HQ と HAP の濃度の極大値に到達するまでの時間が短縮された。これより、 $\text{O}_3$  気泡の微細化は BPA のみならず、分解生成物である HQ および HAP の分解も促進することがわかる。

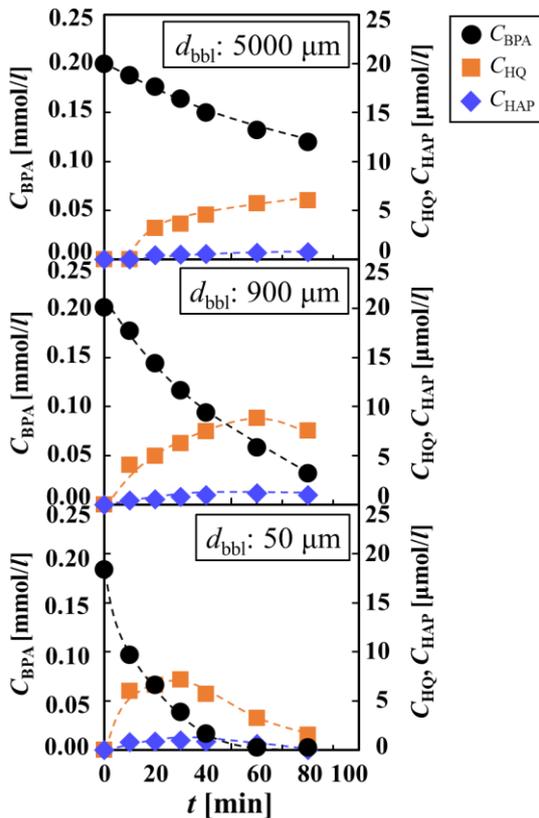


Fig. 2 Time changes in  $C_{\text{BPA}}$ ,  $C_{\text{HQ}}$  and  $C_{\text{HAP}}$

### 3.2 気泡の微細化が酸素種活性種の生成に及ぼす影響

イオン交換水または SA 水溶液に  $d_{\text{bbi}}$  が異なる  $\text{O}_3/\text{O}_2$  気泡を連続供給した場合の  $C_{\text{O}_3}$  および  $C_{\text{OH}\cdot}$  の時間変化を Fig. 3 に示す。供給時間が同一下では、 $d_{\text{bbi}}$  の減少にともない  $C_{\text{O}_3}$ ,  $C_{\text{OH}\cdot}$  がともに増大した。初期における  $C_{\text{OH}\cdot}$  の増加速度 ( $r_{\text{OH}\cdot}$ ) は、 $d_{\text{bbi}}$  が 5000, 50  $\mu\text{m}$  でそれぞれ 0.2, 4.2  $\mu\text{mol}/(\text{l}\cdot\text{min})$  であり、 $d_{\text{bbi}}$  を 1/100 に低下させると  $C_{\text{OH}\cdot}$  の増加速度は 21 倍に増加した。また、 $C_{\text{O}_3}$  の増加速度 ( $r_{\text{O}_3}$ ) は、 $d_{\text{bbi}}$  を 5000  $\mu\text{m}$  から 50  $\mu\text{m}$  まで減少させると 11 倍に増加した。この  $\text{OH}\cdot$  の生成促進は、気泡の微細化にともなう気-液界面近傍での  $\text{OH}\cdot$  の濃縮に起因すると考えられる。

### 3.3 $\text{OH}\cdot$ 生成割合と BPA 分解速度および HQ・HAP の生成速度の関係

全酸素種活性種に対する  $\text{OH}\cdot$  の生成割合 ( $r_{\text{OH}\cdot}/r_{\text{O}_3}$ ) と BPA の分解速度 ( $r_{\text{BPA}}$ ) および HQ と HAP の生成速度 ( $r_{\text{HQ}}$ ,  $r_{\text{HAP}}$ ) の関係を Fig. 4 に示す。 $r_{\text{BPA}}$ ,  $r_{\text{HQ}}$  および  $r_{\text{HAP}}$  は、各濃度の時間

変化における初期の傾きより算出した。 $r_{\text{BPA}}$  は  $r_{\text{OH}\cdot}/r_{\text{O}_3}$  の増加にともない増大した。また、HQ および HAP は、 $\text{O}_3$  と BPA との反応よりも、 $\text{OH}\cdot$  と BPA の反応で生成しやすい<sup>3)</sup>ことから、 $\text{O}_3$  気泡の微細化にともなう BPA の分解促進は  $\text{OH}\cdot$  の生成割合の増大に起因すると推察される。

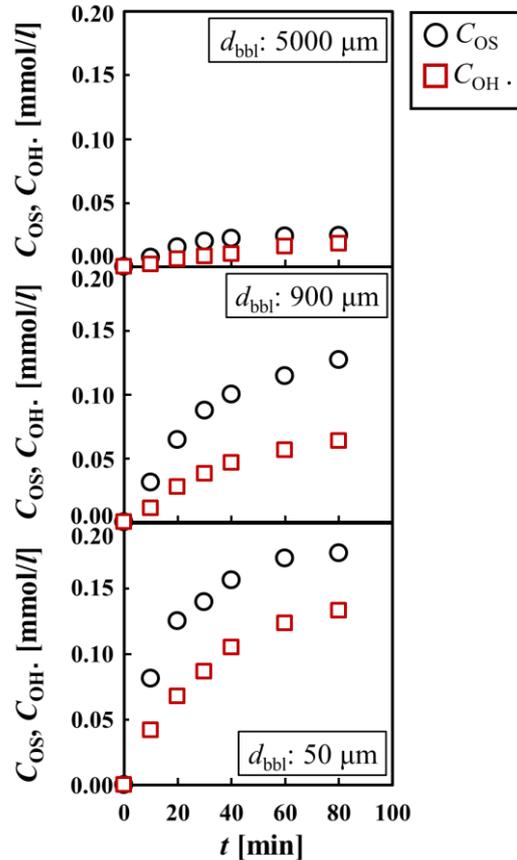


Fig. 3 Time changes in  $C_{\text{O}_3}$  and  $C_{\text{OH}\cdot}$ .

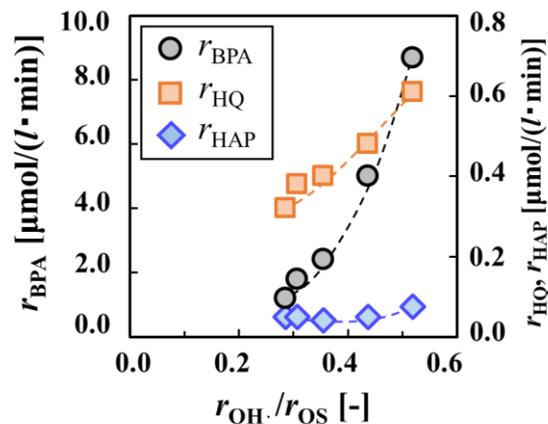


Fig. 4 Effects of  $r_{\text{OH}\cdot}/r_{\text{O}_3}$  on  $r_{\text{BPA}}$ ,  $r_{\text{HQ}}$  and  $r_{\text{HAP}}$

### 「参考文献」

- 1) K. Onoe and M. Matsumoto, Micro- and Nanobubbles: Fundamentals and Applications (H. Tsuge Ed.), Singapore, 207-215 (2014).
- 2) D. R. McCabe *et al.*, J. Chromatogr B, **691**, 23-32 (1997).
- 3) R. A. Torres *et al.*, Ultrason Sonochem, **15**, 605-611(2008).