

ウルトラファインバブルの活性化および利活用に関する研究

報告書

2020年3月31日

理工学部 環境ソリューション工学科

准教授 奥田 哲士

(4月より 先端理工学部 環境生態工学科 教授)

<目的>

ウルトラファインバブル技術は未だ熟成しておらず、その能力を引き出す活性化や最適化(発生条件や利活用の条件など)は、発展、開発の余地をのこす。本研究では、ウルトラファインバブルの活性化方法や効果的な活用方法の確立を目指し、本年度は以下の3つの検討を行った。

- 1) 農業用のため池の水質や底質性状へのウルトラファインバブルの影響
- 2) 活性ウルトラファインバブルによる膜上バイオフィルムの除去
- 3) 活性ウルトラファインバブルによるシアン処理

<報告>

以下に個々の結果を報告する。

1) 農業用のため池の水質や底質性状へのウルトラファインバブルの影響

【方法】

試験場所

ウルトラファインバブルの実池水への影響について、大津市の天水下池で実地試験を行った。天水下池は、滋賀県大津市堂にあり、面積約 750 m²でほぼ長方形の形をした農業用のため池である(図 1)。平均水深は時期によるが、満水時は約 140 cm になる。ため池からの排水部の設置位置の関係上、水深が 160 cm 以上になることはない。耕作期になると水の流出による水位の低下がおこる。また、ため池の中程に農業用水として利用する排水溝があるため、それより深い所では水の交換が起こらない。採水地点はウルトラファインバブル発生装置の効果を検証する 4 地点と比較対象として 2 地点の計 6 地点を設けた(図 2)。ただ、DO の経時変化(本報告書では一日間の連続記録を紹介)は前半の 4 地点のみで行った。

地点 1: 対照区

地点 2: 水循環+水循環にウルトラファインバブル混合

地点 3: 対照区

地点 4: 水循環のみ

この 4 地点は、写真 1、2 のように 1 m 四方の敷居で囲い込み、閉鎖区画を設定した。後半の 2 地点の選定理由(特徴)は以下である。

地点 5: 池の排水口

地点 6: 湧き水流入地点付近

水質

調査期間は 2019 年 9 月 6 日から年 10 月 9 日とし、週 3 回の頻度で採水した。2019 年 9 月 6 日時点では、アゾラは一面に繁茂していたが、1 週間程度で無くなった(参考:写真 3)。採水深度は全ての地点で水面から 5 cm 前後とした。

DO はポーラログラフ法の記録式の装置で、オンサイトで計測した(サトテック:データログ溶存酸素計 WA-2017SD)。設置は底から 50 cm の位置とした(表面からの深さ約 90 cm)。測定期間中、池の水深はほとんど変化しなかった。

採水した試料は、他の水質測定と、プランクトンの測定に供したが、後者用のサンプルとしては細胞が破損したり収縮するのを防ぐため、試料水 100 mL に対して酸性ルゴール液 5 mL を加えて固定処理を行った。酸性ルゴール液で固定処理した 200~700 mL の試料水は、内容物を沈殿させるため、1 週間ほど水平な台の上で放置した。その後、沈殿物以外の上澄みを取り除き、50 mL の遠沈管に移した。さらにこれを 1 週間ほど水平な台の上で放置した。その後、沈殿物以外の上澄みを取り除き、5 mL のマイクロチューブに移し濃縮した。濃度を均一化した濃縮試料から 1 mL を抽出し、界線スライドグラス(松浪硝子工業株式会社)にのせ、顕微鏡(OLYMPUS, 位相差顕微鏡 CX-41N-11-PH)を用い、100 倍の倍率で観察した。オシラトリアは群体数と細胞数を計測した。

細胞数は界線スライドガラスの目盛りを利用し、以下のように概算した。

$$1 \text{ mm} = 106 \pm 5 \text{ cells/mm (n=10)} \quad \text{式(1)}$$

採取したサンプルの水質としては、研究室で電気伝導度(EC)と酸化還元電位(ORP)を電極法で測定し、さらに以下のイオン類を2種の方法で測定した。

ICP : K, Al, Fe, P, Mg, Ca, Na, Si, Mn

イオンクロマトグラフィー : PO₄, F, Cl, NO₂, Br, NO₃, SO₄

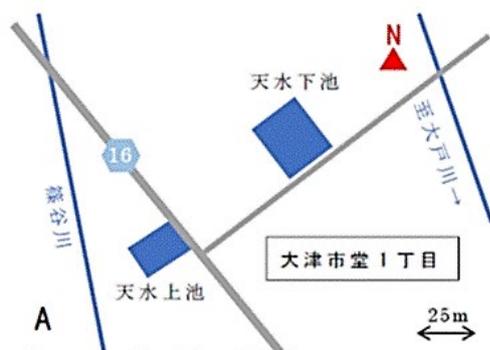


図1 池の周辺概略図

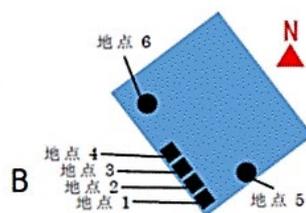


図2 池中のサンプリング地点



写真1 囲い設置時の様子

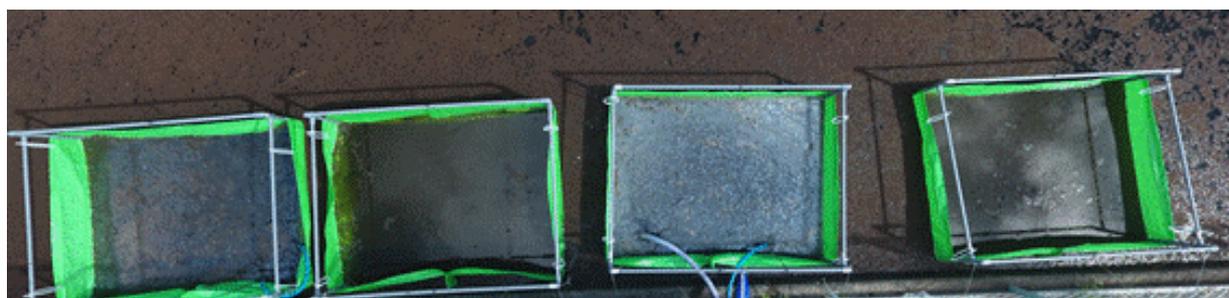


写真2 設置区画(上空写真:右端が地点1)



2019年9月1日



9月10日



9月16日

写真3 池表面のアゾラの変化

発生装置

バブルテック社により9月6日に設置され、池からの水の循環は常時行われ、バブル発生装置は30分周期で運転と停止を繰り返すように設定された。装置や発生方法の詳細は割愛するが、実験終了まで、流路に問題は生じたが(取水口外側に大きなネットの円筒を取り付けるなどで改善)、発生器は動作していた。

【結果】

運転3日後のDO(溶存酸素)の経時変化を図3に示す。青色がDOでオレンジが水温(右)である。この日の水温はこの1日で約1.5℃低下したが、もちろん深夜に低下しており、日中はやや上昇していた。

その水温の変化がない、安定な日中で比較すると、対照系(装置なし)の2区でDOは同じになるはずであるが、特に深夜に数mg/Lの差異があるものの傾向は同じであった。尚、二つの区は水温にも少し差がある事から、底面の環境、存在した生物、囲いの隙間の大小、装置を設置した小屋の影になる時間等、若干の環境差が影響した可能性はある。尚、夜にDOが高くなるのは水温低下に伴い、DOの溶解度が上がったたり、DOを含む表層の水が循環するためと考える。

これら対象区に比べ、循環のみの区のDOは極めて低い値を保っていた(試験中ほぼ0)。この理由としては、水が循環されたことで、底生生物や還元鉄分などへの酸素を含む水の供給が常に起こっており、夏の時期で生物や酸化反応が活発であったため、それらに消費されつづけていた可能性がある。実際、循環をしている2つの区画では、写真2にみられるように鉄の酸化被膜らしいものが浮かんでいた。

ここで、同じく循環していたが、循環とバブル混和の両方を行った系では朝夕問わず、2~6mg/Lの溶存酸素濃度を維持できていた。特に日中は、循環も行っていない対照系(装置なし)より高い場合もあった。

このような生物及び酸化反応が起こりにくい時期、すなわち2か月ほど運転し、水温も14℃程度まで下がり、一日の変動が無い11月の結果を図4に示す。どちらの系でも、表面に近いほど(100cm)DOが若干高く、変化が少なかった。ただ、日中から深い部分(50cm)でDOの減少が見られた一方で、ナノバブルを混和させた系ではその低下が起こっていなかった。

これらの結果より、設置した装置では約1tの水中の酸素濃度を、長期間にわたって数mg/L以上増加させる高画数ある事が確認できた。実際は供給したものが消費されており、その差はさらに大きい可能性もある。

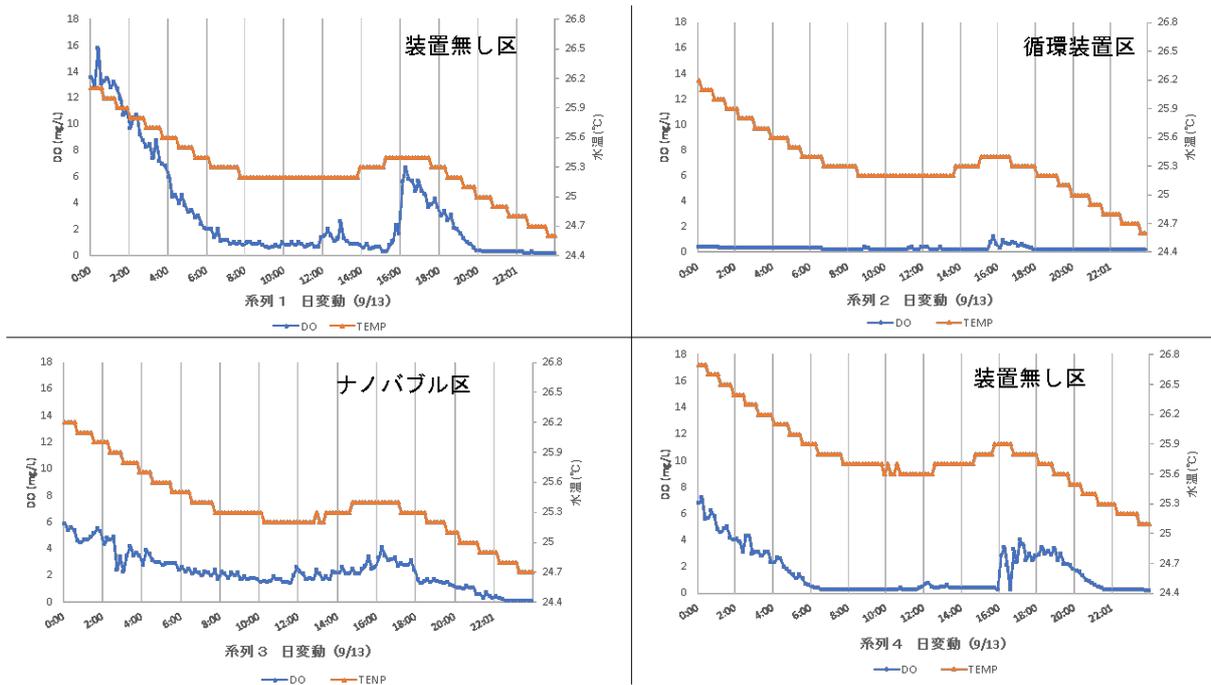
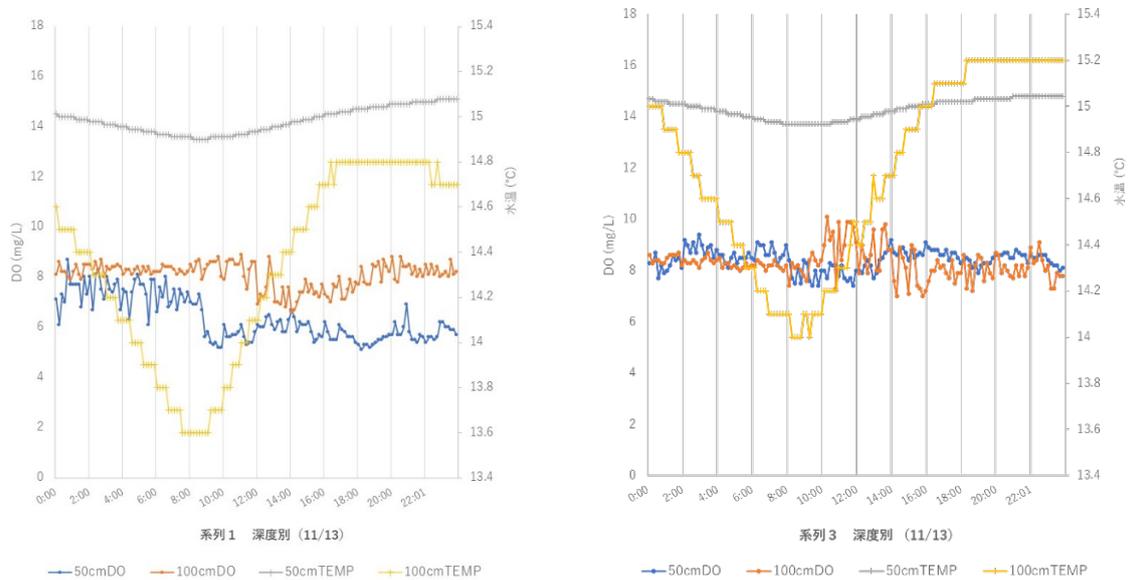


図3 夏季(9/13)の装置稼働直後のDO変化(底部より50cm)



循環のみ

循環+ナノバブル

図4 秋(11/13)における2つの深さでのDOの時間変化(底部より50、100cm)

ここでは長期にわたり、プランクトンへのナノバブルの影響を見るため、臭気の原因藻類の一つである藍色細菌であるオシロトリアの濃度に及ぼす影響を調査した。

結果を図5に示す。バブルの投入によって、循環+バブル および循環のみの実験区は、対照区に比べてオシロトリアの細胞数が比較的高くなっているようであった。また、同時に両地点では、水の循環の指標として用い

た ORP の平均値が低く、栄養塩濃度の指標として用いた EC の平均値が高くていた(表 1)。他の研究例では、1966 年に長崎市の水道貯水池で行った調査では、調査を行った 5 つの水域のうち、オシラトリアが大量発生した水域での EC の値が、発生が少なかった水域に比べ、高かったことが報告されており、今回の調査結果と類似の現象が報告されている。オシラトリアは藻類なので酸素濃度は成長に関係ない。一方で、EC の平均値が高かったことから、深水層からの栄養塩供給が起これ、リンなどの栄養塩も多くなっていたと考えられる。つまり、循環(装置)により栄養塩の循環も引き起こされ、それがさらにバブルの存在で促進されるなどして、オシラトリアの成長を促した可能性が考えられる。

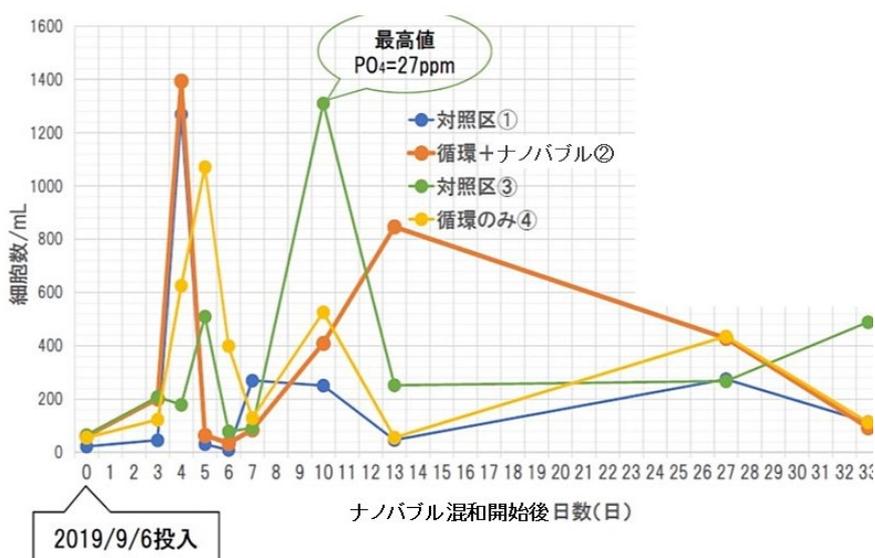


図 5 実験開始後のオシラトリア細胞数の変化(底から 50 cm)

表 1 地点 1～ 4 における ORP, EC, 1mL あたりのオシラトリア細胞数の平均値

	ORP(mV)	EC(μS/mL)	細胞数 (cells/mL)
地点 1(対照区)	285.6	94.3	24416.3
地点 2(循環+マイクロバブル)	259.1	101.9	38767.1
地点 3(対照区)	248.9	92.1	33848.9
地点 4(循環のみ)	227.1	100.3	42217.4

2) 活性ウルトラファインバブルによる膜上バイオフィルムの除去

市販 RO 膜を実際の水道原水(瀬田川)で濾過、目詰まりさせ、その洗浄性(流束回復率)への活性ナノバブル(ナノバブルでないことに注意)を調査した。通常使われる NaOH 水溶液(硫酸が使われることもあるが、使用している膜では水酸化ナトリウムが一般的とのことでそちらを比較に利用)との比較も行った。

【方法】

試験水

本研究では滋賀県の瀬田川を調査対象とした。図 6 にサンプリング地点 (GPS:N34.958406, E135.911211)、写真 4 にサンプリング時の様子を示す。サンプリングは京滋バイパス下の瀬田川で行った。ろ過試験 1 回に約 1 L 使用し、数回実験を行うので、約 12 L 採水した。

採水した河川水(瀬田川)には藻類や泥が混ざっている。通常 RO 膜に供する水は目の粗いろ過を行い、懸濁物を除去する。そこで、前処理として 1 μm のガラスろ紙(GA-100 東洋濾紙株式会社)を用いて、吸引器(DA-01 アズワン)で吸引ろ過を行った。ただ、バイオフィルムを生成するバクテリア類は 1 μm 前後であり、このろ過では完全に除去できないのでバイオフィルムを膜表面に発生できると考えた。



図 6 採水地点(Google-Map に加筆)



写真 4 サンプリングの様子

実験方法

図 7 に使用した膜ろ過装置の概略図を示す。ろ過原水には吸引ろ過した先ほどの河川水(瀬田川)を使用した。原水をクロスフロー方式で RO 膜上に流し、透過流速が 3 割程度減少した段階で洗浄を行うことで評価を行った。このろ過実験装置は、平膜テストユニット(FTU-1 メンブレンテック)と薄膜流式平膜テストセル(C10-T メンブレンテック)を繋ぎ作成した(写真 2)。セルは、孔径 1.5 mm と 0.3 mm のスペーサー、RO 膜、3 mm のスペーサーの順で重ねて作成した。装置に用いた各種チューブの内径は 5 mm だった。濾過 RO 膜としては NTR-7410 (日東電工)を使用した。表 4 に膜特性を示す。

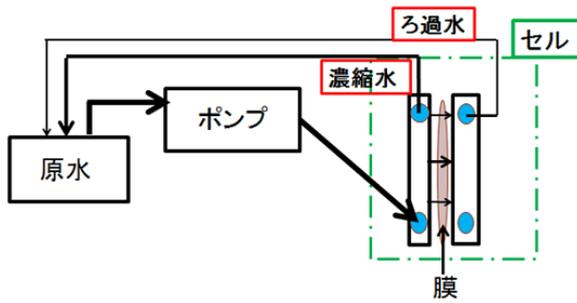


図 7 プラスチック製平膜テストユニットの概略図



写真 5 プラスチック平膜テストセル装置図

表 2 NTR-7410HG の膜特性

	NTR-7410
洗浄許容温度(°C)	≤90
阻止率(%)	20

ろ過運転は、原水を圧力 0.5 MPa、流量 0.6 L/min でセルに送液して行った。圧力をかけ始めてから 30 分間はセル内の気泡が完全に抜けていないため、30 分後に透過流速、及び、ろ過原水とろ過水の電気伝導度を測定した。また、実験中 1 時間ごとに、ファウリングの進行の指標として透過流速の測定を行った。透過流速が 3 割減少した段階で送液を止め、洗浄実験に供した。

洗浄では圧力をかけずに、流量 1 L/min で蒸留水を 5 分間送液した。その後活性ナノバブル水(1 月に供給頂いた①を使用:蒸留水で 1/100、1/10 にも希釈)を薄い液から段階的に流して(5 分流し、30 分放置)洗浄し、透過流束を計測(河川水の透過流束と比較)した。尚、活性ナノバブル水②というものもあったが、こちらで予備実験をしたところ(別途報告済み)、回復が見られず、寧ろ悪化したため、膜を痛めた可能性を考え、それより活性が低いとの情報から①を用いた。

比較対象として NaOH 水溶液(pH12 程度、水酸化ナトリウムは富士フィルム和光純薬株式会社 97.0%)での洗浄も行った。洗浄後、ろ過原水を同条件でセルに送液し、透過流速及び電気伝導度を測定した。実験開始直後の透過流束と洗浄前後の透過流束から流束回復率(洗浄率)を、式 2 を用いて算出した。尚、透過流速は水温で変動する為に、測定した透過流速値を 25°C 時の値に式(1)を用いて補正した。透過流束の温度換算係数は表 3 に記載した。濾過性能(分離性能)は塩排除率で確認したが、そのための EC、及び pH はマルチ水質計(MM-43X 東亜 DKK)を用い、吸引ろ過した原水、ろ過水を測定した。

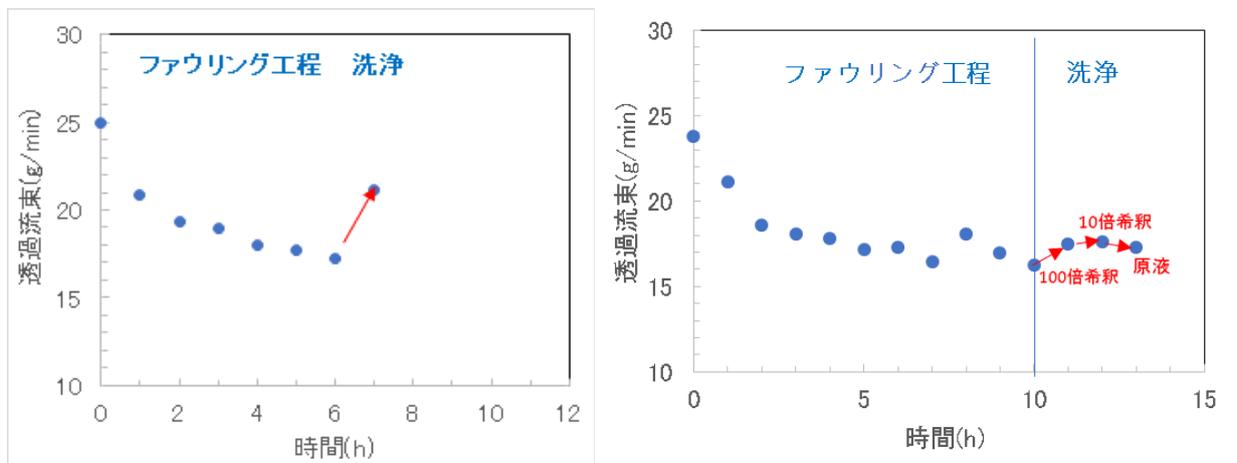
評価は 1 分間に RO 膜がろ過する水量である透過流束を用いた。50 ml ビーカーを電子天秤(TW323N SHIMADZU)に載せ、ゼロ点補正した。その後ろ過水を 1 分間 50 ml ビーカーに取り、電子天秤で重量を測定した。洗浄率は透過流速の回復率から以下の式(2)を用いて算出している。初期透過流速は、「河川水を送液し始めてから 30 分後のセル内のすべての気泡が抜けきったとされる時の透過流束」と定義した。

$$\text{洗浄率(\%)} = \frac{\text{洗浄後透過流速} - \text{洗浄前透過流速}}{\text{初期透過流速} - \text{洗浄前透過流速}} \quad \text{式(2)}$$

【結果】

1時間ごとに、ファウリングの進行の指標として透過流速の測定を行い、透過流速が3割減少した段階で洗浄実験を開始した。濃度3段階のそれぞれを5分間のつけ置きと透過流速の計測を行った結果を図8に示す。100倍希釈(蒸留水)での洗浄時に17%の流量回復効果が見られ、別の比に行った蒸留水での洗浄試験の結果とほとんど変わらなかった。また、NaOH水溶液では約50%回復しており、活性ナノバブル水が効果的、とは言えない結果であった。

尚、洗浄中の膜を観察(アクリル窓)したが、表面に泡が出てくることはなかった。原液をガラスビーカーに入るとガラス表面に気泡が多数発生するので、生体分子(親水表面)とは反応しにくのかもしれないが、理由は不明である。



水酸化ナトリウム水溶液

活性ナノバブル水(3濃度:低濃度→高濃度)

図8 流量低下(ファウリング)後の各種洗浄液での洗浄試験後流速の回復

3) 活性ウルトラファインバブルによるシアン処理

【方法】

8月にバブルテック社様から得た大阪市生野区のメッキ会社の下記3種のサンプルについて、シアン分析を行った。処理水は二つの活性バブルで行ったものということであった。シアンの測定方法は公定法である蒸留法（下限値：約0.1mg/l）である。

また、その際に発生した汚泥を後日入手し、金属成分の組成分析を行った。このシアン処理時の発生汚泥の表面組成を測定する場合は、蛍光X線分析装置(EDX-800HS2 島津株式会社製、以降XRF)で測定した。粉末サンプルを薄く広げた面にX線を照射し、3回分析した(50kV 100μA「簡単分析」モード)。通常、フッ素維より原子番号の大きい金属量を検出できる。

【結果】

2種のサンプルの遊離シアンのパックテストの結果は0.02ppm以下であったとのことであったが、公定法による分析結果は以下の表のようになった。この時の処理に用いた処理水の条件、濃度は最適ではなかったとのことであり、より低濃度、基準を下回る条件探査をされたとのことであった。

汚泥は大半が銀であることが分かった。

表3 シアン分析結果

	シアン濃度(mg/l)
原水	3,100
処理水1	590
処理水2	62

表4 汚泥分析結果

	成分(%)
銀	75
銅	25

追加試験)

新たな利用法の調査のため、人工尿でPVC板に発生させたスケールの洗浄試験も行った。

【方法】

こちらでは、活性ナノバブルを人工尿石(塩ビ板上に生成したスケール)の超音波洗浄時に用い、その効果を残留する単位面積当たりの体積より評価することとした。

人工尿

本研究では、尿石を再現するために、人工尿を作成し、塩化ビニル板にかけ流した。塩化カルシウム二水和物 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Wako)、塩化ナトリウム NaCl (Wako)、硫酸ナトリウム Na_2SO_4 (Wako)、しゅう酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{-(COO)}_2$ (Wako)、塩化カリウム KCl (Wako)、塩化アンモニウム NH_4Cl (Wako)、塩化マグネシウム六水和物 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Wako)、クエン酸三ナトリウム二水和物 $\text{Na}_3 \text{ citrate } 2\text{H}_2\text{O}$ (Wako)、リン酸二水素カリウム KH_2PO_4 (Wako)、尿素 NH_2CONH_2 (urea) (Wako)、クレアチニン $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ (creatinine) (Wako) の試薬で人工尿を作成した。表 5 の分量を採取し全量を 9.6 L とした。表 6 の人工尿組成表から表 2-1 に合わせた。

表 5 各試薬量

試薬	(g)
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.24
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6.249
NaCl	44.16
Na_2SO_4	22.08
$\text{Na}_3 \text{ citrate } 2\text{H}_2\text{O}$	6.24
$\text{Na}_2\text{-(COO)}_2$	0.192
KH_2PO_4	26.88
KCl	15.36
NH_4Cl	9.6
NH_2CONH_2	240
$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ (creatinine)	10.56

表 6 人工尿の組成

	g/L	mM
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.65	4.4
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.651	3.2
NaCl	4.6	78.7
Na_2SO_4	2.3	16.2
$\text{Na}_3 \text{ citrate } 2\text{H}_2\text{O}$	0.65	2.6
$\text{Na}_2\text{-(COO)}_2$	0	0.15
KH_2PO_4	2.8	20.58
KCl	1.6	21.5
NH_4Cl	1	18.7
NH_2CONH_2	25	417
$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ (creatinine)	1.1	9.7

スケール生成法

蒸留水を用いた水溶液として人工尿を作成し、トイレのフラッシング水や洗浄水を想定して、蒸留水もしくは水道水とそれらにナノバブルを添加したもので 1:2 に希釈し(希釈液)、通水用の液とした。スケール付着面として塩化ビニル板(黒色、2.5×6 cm:厚み1mm)を流路に設置し、上記の希釈液を循環させた(流速約 2.2 m/min)。初期立ち上げ時は 10 日後、その後は 3~4 日間隔で 9 割の水交換を約 120 日間実施した。水を 9 割交換する理由としては、微生物叢を維持するためである。実験装置と PVC 板の写真をそれぞれ写真 6 と 7 に示す。



写真6 実験装置



写真7 スケール付着の様子(左から付着前、付着後)

洗浄試験

板に付着したスケールを、3周波超音波洗浄機(VS-100Ⅲ AS ONE)を用いて、1時間、また約1日洗浄液につけ置きした後、45 kHzの強度にて10秒間、活性ナノバブルを含む各種溶媒中で剥離を行なった。強度は一般的には25kHz予備実験に置いて超音波が強すぎて洗浄液の効果が見えなかったため弱めた。浸漬と超音波処理は共に、塩ビ板を同サイズの内径を持つプラスチック製容器(PP製、厚さ1mm)に入れて固定し(図)で行った。浸漬は洗浄液を板がすべて浸かるように満たし、超音波処理は塩ビ板の下半分のみが各種洗浄液に浸かるようにして処理した。これを超音波洗浄機の二つの振動子の中央に、洗浄面を超音波進行方向(と平行)になるように、水中で(壁面や底に接触しないように)固定し、所定時間、超音波照射した。

塩ビ版の表面に生成したスケール(尿酸)、および活性ナノバブルなどで洗浄した後の表面粗さ、塩ビ版からの距離を共焦点顕微鏡(形状解析レーザ顕微、VK-X)で測定した。可視光の画像測定は10倍の光学レンズで行った。測定は以下の図8の8か所の1mm四方の正方形を測定して平均した。スロープなどは補正してから高さ計測などを行った。

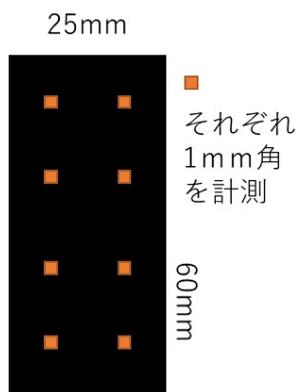


図 8 PVC 板上の測定箇所

【結果】

洗浄中の画像を写真 8 に示す。写真の右分が活性バブル水であるが、プラスチック側面とスケール面に泡の発生が確認できた。活性バブル水の系は、1日後、少し剥離した箇所が見られ、沈殿物も見られた。(写真では、スケールと泡の見分けがつきにくい)

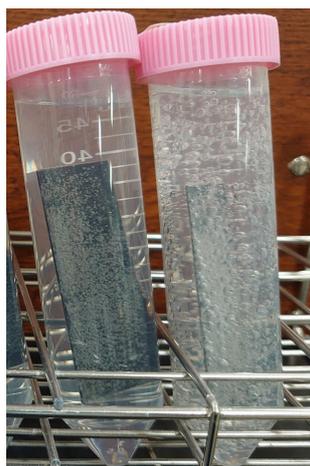


写真 8 活性ナノバブル(右)との接触時の様子

2 種のつけ置き時間後の写真 9 に示す。それぞれの条件の写真の右半分が活性バブル水であるが、活性バブル水では、スケールを脆くできており、つけ置き後の水すすぎや超音波処理で一部剥離が見られた。ただ、表面から削って(除去して)いっているようではなく、以下の計測での数値低下につながっているかはわからない。



写真 9 スケール除去試験の結果

共焦点顕微鏡で、洗浄箇所4箇所の残留体積を計算したところ(1mm 角)、以下の結果(図 9)を得た。洗浄なしが最も高くなるはずだが、洗浄なしではスケールが全面に付着しており、基準面(板表面:最も低い箇所)の設定がずれている可能性がある。測定し直すためにサンプルは保存してあるが、感染症の影響で装置が使えず、後日測定できたら、個別に報告する。ただ、洗浄の系では最も低い箇所は板表面であり、洗浄されたもの同士は比較できると考える。

洗浄の系の 6 つを比較すると、24 時間漬け置きとすすぎだけでは大幅な低下が見られた。ただ、超音波を付与した系では、水道水のほうがむしろ剥離するという結果になり、少なくとも差がないようだが、上の写真では部分的に剥離しており、活性バブルは表面からスケールを削いでいくとも考えられた。他の洗浄条件(つけ置き時間や超音波条件)での比較を行えば、差が出るかもしれない。

いずれにせよ、活性ナノバブルによるつけ置きにより、洗浄(剥離)が促進される可能性が見られた。

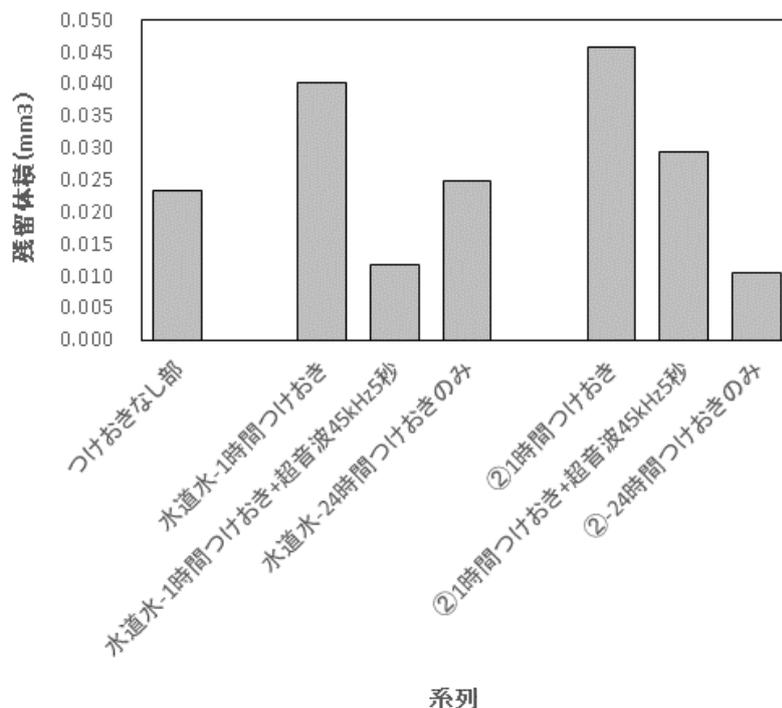


図 9 洗浄なし(左端)と洗浄後の残留汚れ体積の比較(②が「活性バブル水2」)