

ウルトラファインバブル水の加圧液滴化による マイクロバブル生成とその洗浄効果について*

Micro Bubble Generation with Pressurized Droplet from Ultra Fine Bubble Water and Its Cleaning Effect

上田 義勝**
UEDA Yoshikatsu

徳田 陽明***
TOKUDA Yomei

廖 正浩**
LIAO Zhenghao

日高 義晴†
HIDAKA Yoshiharu

Abstract The tiny bubbles with diameters less than 1 μm are called ultrafine bubbles (UFB). And the application of UFB in agriculture, fishery and environment is highly anticipated. In this study, the changes in the properties of oxygen, 5% hydrogen (95% nitrogen), and nitrogen UFBs were investigated with droplet formation. The UFB water was ejected through the orifice nozzle (diameter: 280 μm) and formed tiny droplets. Particularly in the case of oxygen UFB, a change in the distribution of the bubble size was observed. We observed higher microbubble concentration and smaller bubble size below 50 μm in the sprayed UFB water compared with in the control distilled water. The distribution of oxygen UFB itself changed before and after spraying, and its diameter tended to be larger. In addition, its water contained more MB, which resulted in a higher cleaning effect.

Keywords: Ultra fine bubble, Micro bubble, Water droplet, Cleaning effect, Nano bubble

1. 緒言

水中のウルトラファインバブル(1 μm 未満の気泡、ナノバブル、以下UFB)については、近年様々な基礎・応用研究が進み、その利用についての作用機序が徐々に解明されつつある[1-7]。中でも環境利用用途の一つとして、洗浄利用に着目した研究もおこなわれてきており、その効果確認についても報告されつつある。田中らによる研究[8]によれば、付着した口紅の洗浄に対し、超音波により生成したマイクロバブル(以下、MB)が洗浄効果を上げ、またMBと共にUFBも生成されている事が確認された。

UFBはMBと比較して水中での滞在時間が長く、長期保存が可能だと考えられている。そのため、UFBを水中に存在させ、そのUFBを起点としてより多くのMBを発生させることが出来

ば、MBの利用可能性が広がると考えた。

我々は、これまでにスプレーノズルを用いた加圧液滴化により、マイクロバブル(以下、MB)生成を試み、その洗浄効果について確認を行ってきた。通常、加圧液滴化して水中に高速で吐出すると、水中においては溶存気体からの気泡生成、気泡破碎などによる音響効果など、いくつもの現象発生が知られている[9, 10]。本研究においては特にUFB水を用いることで、通常の水とは違ったMB発生を確認しつつあり、その利用可能性についての検討を報告する。

2. 実験

2.1 液滴化によるUFB水の変化

2.1.1 目的

スプレーノズルを用いた液滴化の際には、加圧

* 2020.11.3 受付

** 京都大学生存圏研究所 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

TEL: (0774)38-3869 FAX: (0774)31-8463 E-mail: ueda.yoshikatsu.4e@kyoto-u.ac.jp)

*** 滋賀大学教育学部

† パナソニック環境エンジニアリング(株)

や大気中への吐出などにより、溶存気体濃度の変化や、固体成分としてのコンタミの混入の可能性が考えられる。そのため、本実験において、コンタミ混入の程度を確認しながら、大気中での気体の置換により、溶存気体がどの程度変化するかについて計測を行った。また、液滴化したサンプルについても、UFB の濃度や特性を確認した。

2.1.2 手法

UFB 水の生成においては、気液混合せん断方式による生成 (Buvitas HYK-32、Ligaric 社製) を稼働時間 30 分として行った。気体流量は 700 mL/min に固定し、一回の生成で用いた水の量は 100L とした。尚、生成の際には温度上昇を抑えるため、冷却を行いながら生成している。原水には精製水 (05-200、KOGA Chemical Mfg Co., Ltd.) を用い、気体として 99.9 %酸素および 5 %水素 (95%窒素) を用いた。気体を 2 種類選んだ理由としては、溶存酸素と溶存水素の濃度をそれぞれ計測が可能であり、気体の溶解度の違いによる気泡濃度の特性比較のため、2 種の気体を選んでいる。液滴化に用いたスプレーノズルには、スプレーイングシステムズ社の 1 流体ノズル (650017-TC) を用いた。仕様としては、スプレー角度 65 度、オリフィス径 280 μm 、流量が 0.3 MPa 加圧において、0.067 L/min となる。液滴化の際の加圧圧力は 0.1、0.3、0.5MPa とした。

スプレー試験の概略図を Fig. 1 に示す。スプレーノズルは 1 流体ノズルであるため、加圧容器内に収めた水サンプルを窒素ガスポンペを用いて加圧し、液滴化を行った。加圧容器内にはポリプロピレンボトルを収め、容量としては 1L の容器を用いた。液滴化したサンプル水 (精製水、各気体の UFB 水) をタンク内にて噴射・液滴化した際に、タンクにて液滴化後の水を収集する事で、同様に液滴化後の特性を計測し、液滴化前後における特性の違いを評価した。尚、事前の不純物混入の確認のため、原水のみを用い、実験環境における気泡濃度の増減について確認している。

UFB 水の特性の変化は、酸素 UFB の溶存酸素濃度、および 5%水素 UFB の溶存水素濃度の計測と、それに伴う電気伝導度、水素イオン濃度 (pH) を計測する事により確認した。気泡濃度の評価には、粒度分布測定 (ナノ粒子解析装置 LM-10 (日本カンタムデザイン社製)) を用い、それぞれ 3 回測定 of 平均値を求めた。尚、純水に近いサンプルの測定を行う必要があるため、精密な電気伝導度測定と溶存酸素測定 (Orion star A329 (Thermo scientific 社製))、pH についても純水用プローブ (F-73、PUREIL 電極 9600-10D (堀場製作所製))

を用いた。また、溶存水素濃度計測には溶存水素調節計 (バイオニクス機器株式会社 BIH-50D) を用いた。

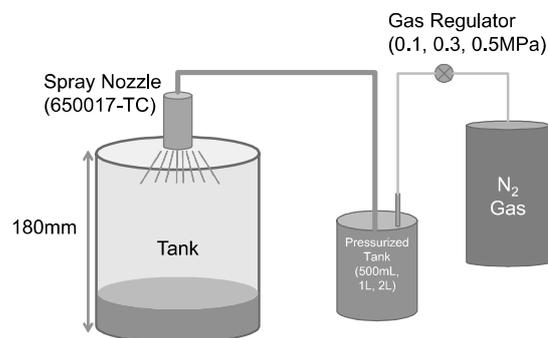


Fig. 1 Experimental Facility.

2.2 液滴化の際に生成される MB

2.2.1 目的

スプレーノズルによる液滴化後、落下後の水の中で発生する MB の生成量について確認した。確認の際は 4K カメラ撮像による画像確認の他、高速カメラ撮影による MB の直接計測を行った。

2.2.2 手法

タンク内部での MB 生成について、ビデオ撮像 (Panasonic HC-WX995M、4K 撮影) による動画撮影を行った。撮影の際はタンクを透明な角型アクリル容器 ((W) 300 mm \times (D) 50 mm \times (H) 300 mm) に変更し、横方向からの MB 発生状況を撮影した。撮影の際は、スプレーノズルからの距離を基準として、最下面 (180 mm) からノズル直近 (40 mm) までの水面直下の画像を取得した。撮影の際に用いたサンプルは精製水、また単種類の気体により生成する MB の違いを比較するために、酸素 UFB 水および窒素 UFB 水を用いた。撮影後の液中の画像を単純白黒画像解析として、ソフトウェア ImageJ を用いた色画像解析にかけることで、全体的なバブル発生状況の増減を比較した。

また、実際の MB 生成の状況を確認するため、高速カメラ (Phantom VEO、Nobby Tech) を用いた撮像も行った。撮影は 8000fps にて行い、水の表面直下の水中での気泡生成の瞬間を撮影した。

2.3 液滴化による洗浄効果の確認

2.3.1 目的

スプレーノズルからの液滴化による MB 生成量に違いがある場合は、洗浄効果にもその違いが見えてくるはずである。そのため、原水と酸素 UFB 水での洗浄効果の比較を行った。

2.3.2 手法

洗浄確認のため、標準汚染シート（サクラ精機 STF ロードチェック）を用いて洗浄試験を行った。標準汚染シートをスプレーノズルから 40 mm、60 mm、100 mm の距離に設置し、液滴化したサンプル水を 3 分間、直接照射している。スプレーノズルの加圧圧力は 0.3 MPa としている。

洗浄効果については、標準汚染シートをカメラ撮像して確認した。標準汚染シートの人工汚染物は主に赤色であったため、その洗浄効果をソフトウェア Color Spatioplotter を用いて数値化し、マゼンタの色強度の変化から洗浄度を比較した。

3. 結果と考察

3.1 液滴化による UFB 水の特性的変化

3.1.1 不純物混入の可能性について

スプレーノズルを用いた液滴化の際は、加圧容器やタンク、また配管チューブからの不純物混入の他、液滴化に伴う外部大気との接触により、不純物が混入する可能性が存在する。また、原水として用いている精製水そのものから液滴化によ

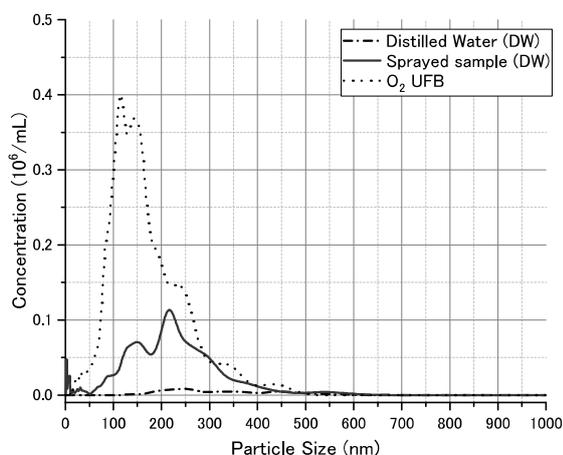


Fig. 2 UFB distribution before and after droplet.

り新たに生成される UFB についても確認が必要であるため、事前の確認として、原水を用いた液滴化 (0.3 MPa) の際の、UFB 濃度を粒度分布測定により求めた。結果を Fig. 2 に示す。原水が破線、液滴化後の濃度を直線とし、比較のため、酸素 UFB の結果 (点線) も示している。結果より、スプレーノズルから生成される UFB は酸素 UFB (0.500×10^8 個/mL) に対して原水のスプレーノズル後の UFB 量は 0.171×10^8 個/mL となり、低

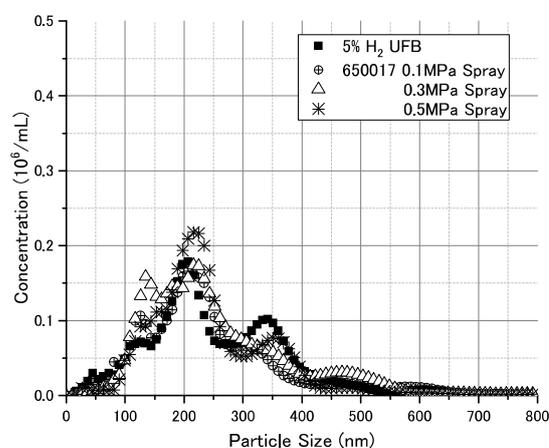
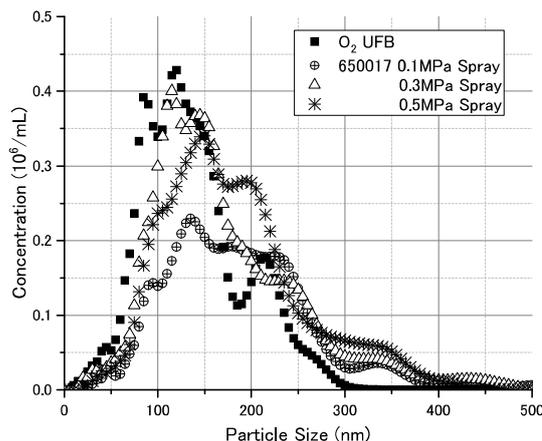


Fig. 3 UFB distribution (Upper: O₂ UFB, Lower: 5%H₂ UFB).

い値に留まった。また、気泡分布から見た場合、および 200–300nm 付近にピークが見られる。このピークについては、液滴化による UFB の生成の可能性と、液滴化の経路から混入する不純物の可能性の双方の影響が考えられる。

3.1.2 液滴化前後の UFB 濃度の変化

酸素 UFB と 5%水素 UFB の気泡濃度、またそれぞれを圧力に応じて液滴化した際の気泡濃度を Fig. 3、および Table 1 右端に示す。Table 1 の気泡総濃度からは、0.1 MPa での液滴化の際には濃度が全体として減少し、その一方で、0.3 MPa、0.5 MPa の液滴化条件では、濃度は圧力に応じた増加が確認できている。

酸素 UFB については、Fig. 3 からは、0.1 MPa 液滴化においてピーク粒径の濃度減少が見られ

Table 1 Water properties of O₂ UFB and of H₂ UFB.

	溶存酸素 (mg/L)	溶存水素 (μg/L)	pH	電気伝導度 (μS/cm)	気泡総濃度 (10 ⁸ 個/mL)
O ₂ UFB	18.00		5.019	1.23	0.500
O ₂ UFB 0.1MPa	7.57		5.042	1.67	0.396
O ₂ UFB 0.3MPa	6.48		5.092	1.29	0.539
O ₂ UFB 0.5MPa	6.25		5.010	1.15	0.532
5%H ₂ UFB		6	4.961	0.629	0.328
5%H ₂ UFB 0.1MPa		1	5.013	1.24	0.308
5%H ₂ UFB 0.3MPa		0	4.964	1.05	0.367
5%H ₂ UFB 0.5MPa		0	4.967	1.17	0.343

た他、0.5 MPa での液滴化条件では 200–300 nm の気泡の濃度上昇が確認できる。Fig. 2 の精製水の液滴化の傾向から考えると、特に 0.5 MPa の液滴化では、酸素 UFB 水特有の気泡濃度の変化が起こっていると考えられる。また、体積分率の変化について考察すると、酸素 UFB 水では体積分率の最大ピークは 219 nm (1 nm 刻み換算で全体の 0.90 %) であった。また、300 nm 以下に 90 % 以上の気泡分布が存在するのに対して、液滴化したサンプルは、最大ピークはほぼ変化が無かった (0.1 MPa: 240 nm (0.40 %)、0.3 MPa: 250 nm (0.43 %)、0.5 MPa: 211 nm (0.47 %)) が、体積分率の分布としては 300 nm 以上の気泡が増える傾向にあり、気泡の合一が起こっている事も示唆される。この事は不純物の混入可能性も考慮しつつ、精度を上げた今後の実験が必要である。

5 %水素 UFB のサンプルについては、濃度分布についてどの圧力条件でもあまり変化はみられていないが、総濃度としての値では、0.3 MPa の液滴化条件において変化が少ない事がわかった。また、体積分率の傾向についても酸素 UFB 水とは違い、あまりはっきりした傾向は見られなかったが、200 nm 付近の液滴化による体積分率の違

いが見られている (5 %水素 UFB 水: 213 nm(0.17 %)、0.1MPa:237 nm (0.20 %)、0.3 MPa: 230 nm (0.16 %)、0.5 MPa:234 nm (0.24 %))。

以上から、今回使用したスプレーノズルでの液滴化においては、0.1 MPa では UFB の減少が見られた他、0.3 MPa での液滴化条件では、UFB の変動が少ない傾向にある事がわかった。

3.1.3 液滴化前後の水の特性の変化について

Table 1 には 3.1.2 と同条件におけるサンプル水の特性を計測した結果も示している。酸素 UFB については液滴化による溶存酸素濃度、5 %水素 UFB については溶存水素濃度の計測結果を記載している。液滴化の際は大気中にマイクロサイズの液滴として吐出されるため、大気との気液界面にてガス置換が発生し、それぞれのガスの溶存量が減少している事がわかる。一方で、電気伝導度については、変化にばらつきはあるものの、1 μS/cm 程度の値を保持していることから、大気中の二酸化炭素などの溶解、不純物の混入などは抑えられている。溶存気体濃度と気泡濃度との関係については、可能性としては、気泡の濃度分布と体積分率から、大気中へのガス放出の他には、より大きな気泡の生成に利用された可能性も考え

られるが、気泡内部の気体の状態を計測できていないため、今後より詳細な実験が必要である。

3.1.2 および本節の結果から、UFB 双方では溶存ガス量がそれぞれ減少しているが、UFB 濃度については、5%水素 UFB においては変化がほとんどない。一方で、酸素 UFB の方では液滴化の際の分布の変化が確認できている。特に酸素 UFB においては、粒径の変化、気泡濃度の変化が顕著であることから、液滴化の際に液滴中の UFB 生成、または MB の生成など、何らかの付随的な特性変化が発生していると予想される。

3.2 液滴化の際に生成される MB

3.2.1 画像解析による気泡生成量の比較

画像解析ソフトウェア ImageJ を用いた画像解析により、水中の気泡の量を縦軸の白色強度（1 が最大）として Fig. 4 に示している。横軸はスプレーノズルからの距離を示すが、ノズルに近づくにつれ（40 mm）、ノズルからの直接の洗浄打力の影響もあり、ミリバブル以上の大きな泡が発生し、白色強度は非常に高くなる。ノズルから離れたら、スプレーノズルからの洗浄打力は弱くなる

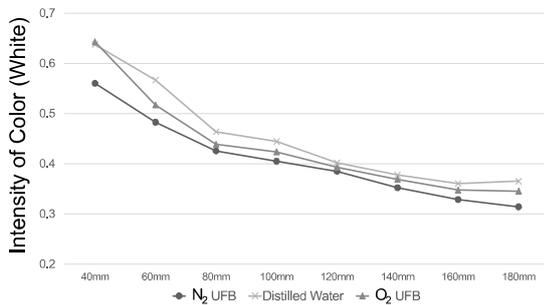


Fig. 4 Dependence of color intensity (Normalized with white) on distance from spray nozzle by ImageJ software.

一方で、MB 生成量としての白色強度の変化が確認できる。各サンプル水の比較としては、Fig. 4 からは精製水が全体的に最も白強度が高く、窒素 UFB が低い傾向が見られた。目視による確認では、精製水からはミリバブル生成が多く、酸素 UFB では細かな MB 生成確認、窒素 UFB に関しては気泡そのものの生成が少ないことを確認した。

3.2.2 高速カメラ撮影による MB 生成量

高速カメラによる撮影結果を Fig. 5 に示す。酸素 UFB 水による液滴化 (a) と比較して、純水

(b) の方は明らかに生成される MB は少ないこ

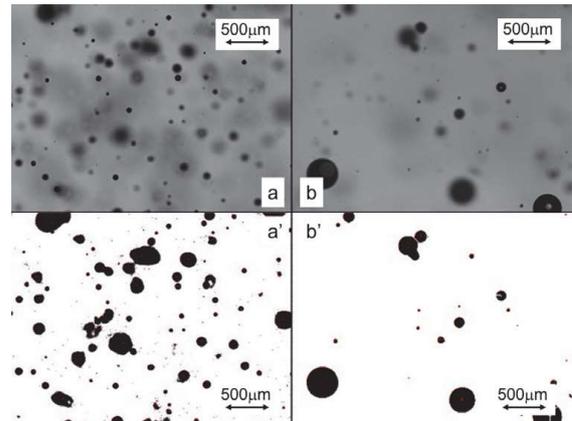


Fig. 5 High-speed image of ejected water with/without O₂ UFB (a: original photo of ejected water with UFB; b: original photo of ejected water without UFB; a': photo a after analyze particles; b': photo b after analyze particles).

とがわかる。ImageJ を用いてバブルの輪郭抽出を行い (Fig. 5 a', b'), MB の粒径分布について、解析を行った。解析結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 の破線は解析結果から求めた分布のフィッティングであるが、通常の水の加圧液滴化より UFB 水を用いた方が、50 µm 以下の MB 生成量が多い事がわかる。

Fig. 4 と Fig. 6 との結果から、精製水においては白色強度は高いが、MB の生成は少なかった。一方で、酸素 UFB においては MB の生成量が多い事が分かった。このことから、酸素 UFB による MB 生成の増加が確認できた。尚、現状の課題として、高速カメラ撮像での MB 濃度分布解析は、画面上に瞬時に存在する気泡分布について計測を行う事が出来るものの、気泡の合一や消滅などの経時変化までは解析できていない。そのため、時間的な安定性などを考慮しながら今後データを収集し、考察を行う必要がある。

3.3 液滴化による洗浄効果の確認

標準汚染シートによるマゼンタの色強度変化を Fig. 7 に示す。精製水の洗浄効果に対して、酸素 UFB 水による色強度の減少がスプレーノズルからの距離 60 mm、100 mm にて大きく、洗浄効果が高いことがわかる。また、40 mm の条件にお

いて、色強度は同等であった。ノズルからの距離が近い場合は、直接の液滴の洗浄打力による洗浄

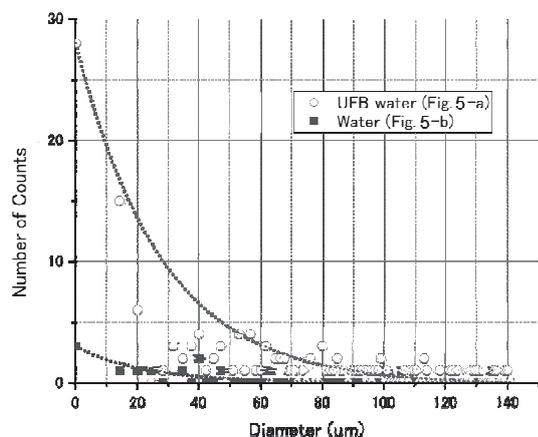


Fig. 6 Micro bubble distribution by high-speed camera analysis.

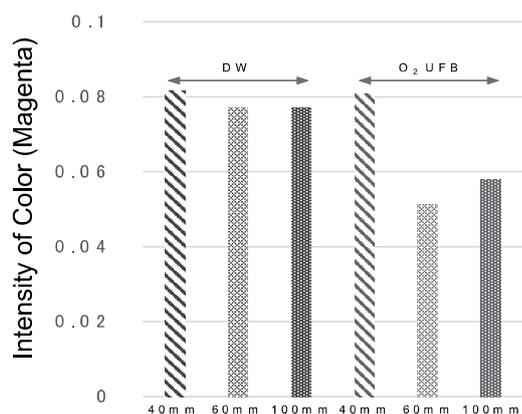


Fig. 7 Confirmation of the cleaning effect of standard contaminated sheets (Color intensity Normalized with Magenta).

効果が大きいと考えられるが、距離が離れて洗浄打力が小さい場合でも、酸素 UFB の液滴化による洗浄効果の上昇は非常に興味深い結果となった。実験については追試を今後も行い、より精度の高いデータとして議論を進めていきたい。

4. 結言

スプレーノズルを用いて液滴化すると、液滴化した水において MB が生成される。通常の水と比較すると、特に酸素 UFB 水において、液滴化の際の MB の生成量が多いことがわかった。酸素 UFB は液滴化前後において UFB そのものの分布

に変化があり、粒径が大きくなる傾向がある。また、液滴化後の水に含まれる MB も多い事から、洗浄の際の洗浄効果も高い結果となった。予想としては、酸素 UFB の粒径変化と、原水より高濃度の MB による、洗浄力の強化が想定される。洗浄効果については他の気体を用いた試験が十分に行えていないが、今後追加実験として行ってきたい。また、洗浄効果のより精度良い確認のため、UFB と MB 双方の相互作用なども含め、理論的な考察も行う予定である。

謝辞

本研究の研究費の一部は、京都大学生存圏研究所の助成により行った。また、高速カメラ撮影には、株式会社ノビテック 廣田様、有限会社ケンテック 水島様のご協力を頂いた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- [1] Serizawa, A., Some Characteristics and Applications of Micro/Nano Bubbles, Journal of the JIME, Vol. 46(6), 861-866 (2011).
- [2] Ueda, Y., Tokuda, Y., Goto, H., Kobayashi, T. and Ono, Y., Removal of Radioactive Cs using Aqueous Sodium Metasilicate with Reduced Volumes of Waste Solution, ECS Transactions, Vol. 58(19), 35-41 (2014).
- [3] Ueda, Y., Tokuda, Y., Fujimura, S., Nihei, N. and Oka, T., Removal of Radioactive Cs from Gravel Conglomerate Using Water Containing Air Bubbles, Water Science and Technology, Vol. 67(5), 996-999 (2013).
- [4] Ueda, Y., Tokuda, Y., Nihei, N., Yajima, Y. and Yabuki, T., Freshness Enhancement of Cut Flowers by Using Water Containing Fine Bubbles, Japanese Journal of Multiphase Flow, Vol. 28, 340-344 (2014).
- [5] Tokuda, Y., Matsuki, H., Ueda, Y., Masai, H. and Yoko, T., Crystal Growth of ZnO Microneedles in Water Containing Microbubbles, New J. Glass Ceram., Vol. 4, 49-54 (2014).
- [6] Ueda, Y., Tokuda, Y. and Zushi, T., Electrochemical Performance of Ultrafine Bubble Water, ECS Transactions, Vol. 58(19), 11-19 (2014).
- [7] Ueda, Y., Tokuda, Y. and Shida, H., Analysis on XAFS for Xe Ultra Fine Bubbles in Pure Water, Radiation Physics and Chemistry, Vol. 176, 109071 (2020).
- [8] Tanaka, Y., Yamamoto, Y. and Ueda, Y., A Study of the Influence of Temperature and Detergent Concentration on the Removal of Lipstick Stains Using Air - Supersaturated Water, where Fine

- Bubbles are Generated by Ultrasonic Stimulation, Asia - Pac. J. Chem. Eng., Vol. 15, e2459 (2020) (doi: 10.1002/apj.2459).
- [9] Kato, Y. ed., Cavitation, Morikita Publishing Co., Ltd. (2016).
- [10] The Acoustical Society Japan ed., Acoustic Bubbles and Sonochemistry, Corona Publishing Co., Ltd. (2012).
-