

超微細孔式ウルトラファインバブル水の特性

Properties of Ultra-Fine Bubble Generated by the Ultra-Fine Pore Method

○安齋 聡
株式会社安齋管鉄

論文要旨

近年ウルトラファインバブル生成器が市場に多く販売されているが、ウルトラファインバブルに対する認識は必ずしも正しいとは言えない。そこで本発表では、ウルトラファインバブルの基礎、および、超微細孔式ウルトラファインバブルの特性と様々な産業への応用の可能性について発表する。

キーワード：ウルトラファインバブル、オゾンウルトラファインバブル、ナノバブル

1. ウルトラファインバブルについて

1.1. ウルトラファインバブルの歴史

微細気泡（マイクロバブル）の研究は、1990年後半に徳山高専の大成博文教授（当時）が、マイクロバブルを牡蠣の養殖に適用したことから始まった¹⁾。その後、2004年にはナノサイズ（10⁻⁹m）レベルの泡の研究も始まり、これはナノバブルと呼ばれるようになった。しかし、直径100 μ m以下の気泡は、時間とともに収縮するため²⁾、直径100 μ m以下の気泡をナノバブルと呼ぶようになり、多くの研究者を混乱させた。そこで、ウルトラファインバブルの国際標準化を話し合うISO委員会（以下TC-281コミッティー）が2013年5月に設立され、同年12月に京都で第1回目会合が開催された。この委員会では用語の統一も図られ、直径100 μ mから1 μ mの気泡をファインバブル（Fine bubble, FB）、直径1 μ m以下をウルトラファインバブル（Ultra-fine bubble, UFB）と定義した。しかしながら、現在、国際学術雑誌に投稿されている論文にはナノバブル（nanobubble）の表記は多く、2010年から2022年に発表された原著論文に関し、ultra-fine bubble 216件に対し、nanobubble 931件（Web of Science）となっている。そのため、呼称については、いまだ議論の余地があると思われる。

表1 ウルトラファインバブルの発生方式と発生原理、および長所と短所

発生方式	発生原理	長所	短所
①旋回液流式	大きな泡をせん断力により	空気の自吸が可能	大型化が困難
②エゼクター式	小さな泡へと作り替えてゆく方法。	装置組み込みが可能	ガス移動効率最大65%
③ベンチュリ式	水流に高い圧力が 必要となり粘度の高い液体 や異物の多い液体に使用出 来ない場合が多々ある。		高圧ポンプが必要 高粘度液に不向き 異物を含む液に不向き 連結または循環に不向き
④加圧溶解式	既に溶けているガス分を泡	中規模装置が可能	ガス移動効率最大65%
⑤超音波振動式	として析出させる方法。加 圧溶解式には高い水圧とガ ス圧が必要となる、超音波 方式は超音波の発生装置が 必要となる。	多くの実績あり	高圧ポンプが必要 高温液（20℃以上）に不 向き 超音波式は高価
⑥超微細孔式	セラミックスなどの超微細 孔から直接液中に超微細気 泡を生成する方法	大規模装置が可能 あらゆる液体及びガスに適用可能 ガス移動効率が最高レベル 最高密度のUFBを生成可能 低ランニングコスト	ガス供給に圧が必要
⑦其他方式	混合蒸気直接接触凝集式や 微細な突起に生じる電位に 凝集させてUFBを発生させる 方法		

1.2. ウルトラファインバブル生成方法

UFBの発生方法には、大きく3つのアプローチが存在する(表1)。①から③は、大きな泡を砕いて微細気泡を作る方式、④、⑤は、既に液体に溶け込んでいるガス成分を振動や減圧などにより析出させる方式、そして、⑥は、微細な孔隙から超微細気泡を生成する方式である。この他にも⑦科学的に生成する方式や、混合蒸気を用いて生成する方式などが存在する³⁾。各発生方式に関する長所と短所を合わせて表1に示した。

1.3. ウルトラファインバブルの計測

弊社(株式会社安齊管鉄)は、2004年に超微細孔方式のUFB発生法を発明し、UFB黎明期からこの分野に深く関わっている。UFBに関する科学が産声を上げた当時(2004年)は、UFBの計測方法が確立されておらず、多くの科学者が手探りで実験を重ねていた。しかし、最大の難題は、異物とUFBをどのように見分けるのかであった。UFBを観測する手法として最も多く用いられていたのが、水中のナノ粒子にレーザーを照射し、その軌跡を追跡し、3次元的に移動するブラウン運動からその粒径を測定する方法である。また、音叉振動を用いた質量測定機器も存在していたが、直径100nmクラス粒子の測定信頼性は決して高くなく、現在は計測器メーカーも販売を停止している。他にもマイクロポラス内を通過するナノ粒子を通電面積の変化で捉える方式も提案されている³⁾。しかし、これらはいずれもUFBと異物を見分けることはできない。そこで、ISO TC-281委員会では、凍結-融解法(freezing-thawing method)と呼ばれるUFBを完全に消失させる方法を併用してUFB密度を測定することを推奨した⁴⁾。これは、①UFB注入前、②UFB発生時、そして③溶液を凍結-解凍してUFBを消去した後の計測値を比較することにより正確なUFB密度を算出する方法である。つまり、②-③=泡の数、①=③が、異物が発生していない事の証明、③-①=異物量、①>③の時は、データが異常であることを示している。弊社が同法を用いてUFB密度を計測した時の結果を図1a, bに示す。図1aは、弊社の超微細孔式UFB発生装置(モデル名: Anzai-UFB)を用いて、空気をUFB化して純水2Lに2時間導入した時の結果である。そのままでは、UFBの数が多すぎて計測限界値以上になってしまったため、サンプルを脱気した純水で10倍に希釈して測定し、最頻径106nm、UFB密度 $1.9 \times 10^9 \pm 0.2 \times 10^9$ 個/mLという結果(希釈倍率補正後)を得た(図1a; 測定条件の詳細は、Maie et al. (2021)⁵⁾のSupplementary fileを参照されたい)。凍結融解法を用いて消泡したサンプルの測定結果を図1bに示す。UFBの計測値は、 $8 \times 10^6 \pm 2 \times 10^6$ 個/mL(定量限界値)まで大きく減少したことから、異物の混入はほとんどないことがわかる。これらの結果は、弊社のUFB発生装置が、現在世界最高値の 10^9 /mL(10億個/mL)以上のUFBを生成する能力を持つことを示している。

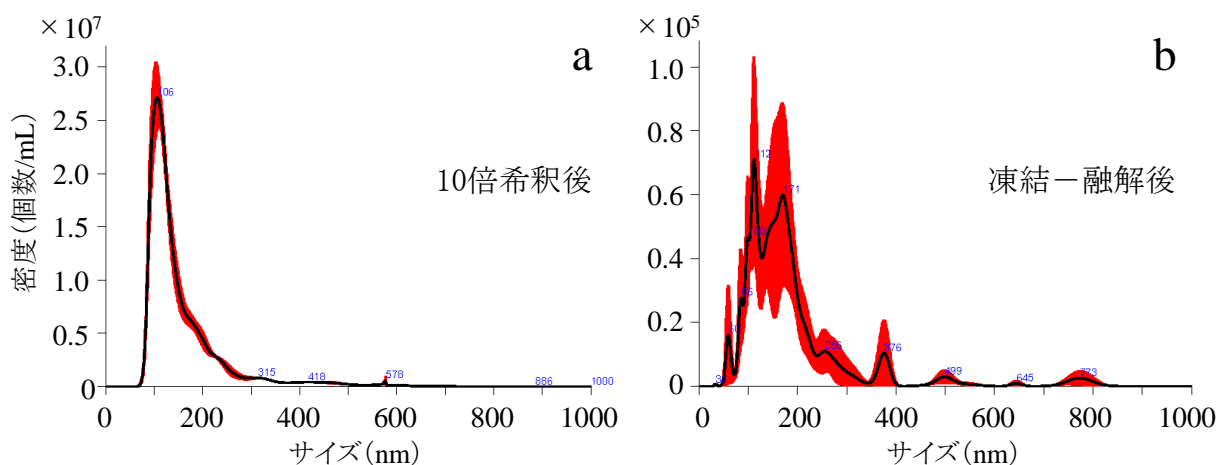


図1 マルバーン社 (U. K.) において、NANASIGHT-300 を用いて測定した UFB のサイズ分布と密度の結果 (一部) a) 10 倍希釈後、(b)凍結-融解後の UFB のサイズごとの密度分布

2. 超微細孔方式ウルトラファインバブルについて

2.1. 超微細孔方式 UFB 生成装置の特徴

超微細孔式 UFB は、超微細孔隙を持つ特殊なカーボンベースのセラミックスを通して、微細気泡を表面に滲出させ、それを水流で剪断する方法で発生させる。カーボンのイオン結合で作られた超微細孔セラミックスは、わずかな差圧 (0.05MPa) でもセラミックスを透過し UFB を生成する事が出来る。しかし、この超微細孔体が共有結合のセラミックスの場合は、同じ多孔質であってもキャピラリー力が作用し、大きな泡しか生成されない。超微細孔式 UFB 発生装置は、構造体がセラミックスなので、巨大な物から血管に入るような小型の物まで、様々な大きさのものを自由に設計できる。また、耐薬品性にも優れており、高濃度の酸やアルカリ、さらには有機溶媒にも侵される事は無い (フッ酸など一部不適合な物もある)。さらに、高温下でも物性に影響はなく、熔融した金属中にも微細気泡を供給することが出来る。図 2 に示すのはインライン式で、セラミックスを固定して外側に液体の流れを作り UFB を発生する方式である。図 3 に示すのは回転式で、セラミックス自体が回転することにより、セラミックス表面と液相との間に流れを作り UFB を発生する方法である。回転式は、高粘度の液体や、少量の液体中に UFB を供給する能力に優れている。いずれも、懸濁物質を含む液体や環境水など、様々な流体に使用可能である。また、この他にもセラミックスに超音波振動を与えることにより UFB を発生する装置なども試作している。セラミックス式は、高温殺菌することが可能なので、医療系やバイオ系などの分野でも需要が高まっている。

2.2. 超微細孔方式オゾン UFB

弊社の超微細孔式 UFB 発生装置は、オゾンと相性の良いカーボンを主素材として使用しており、高濃度のオゾン UFB 水を簡易に生成することが出来る。弊社では現在、10 g/h のオゾン発生能を有するオゾン発生器と超微細孔式 UFB 発生装置を組み合わせることで、水道水から、10 mgO₃/L のオゾン UFB 水を 20 L/min の流量で生成することに成功している (ヨウ素滴定法により定量)。また、単位液量当たりのセラミックス接触量を変えることで、50 mg/L を超えるような高濃度オゾン UFB 水を容易に製造することができる。このように容易に高濃度オゾン UFB 水を製造できるもう 1 つの要因は、超微細孔式セラミックスのガス移動効率の高さにある。通常のエゼクター方式では、ガス移動効率は高く 50% であり、オゾンの半分が廃棄されている。しかし、この方式で発生させた UFB のガス移動効率は 90% を超えるため、無駄になるオゾンガスが極端に少ない。

図 4 に、超微細孔方式オゾン UFB 水とオゾン水の酸化還元電位を示す。UFB 化されたオゾンの滞留時間は、通常の溶存オゾンよりも長く、高密度であるほどその持続時間が長くなると考えられる。また、その酸化還元電位は、1100mV であり、従来のオゾン水の酸化還元電位 1000mV と比べて 100mV 高い。これらの結果の理由は今後の研究を待たねばならないが、本方式では、高濃度のオゾン UFB を生成できること、UFB の内圧は非常に高いこと^{6,7)}、ナノサイズの高圧オゾンが水と反応して OH ラジカルを生成すること^{8,9)}などが、この現象の原因を解明する鍵になると思われる。

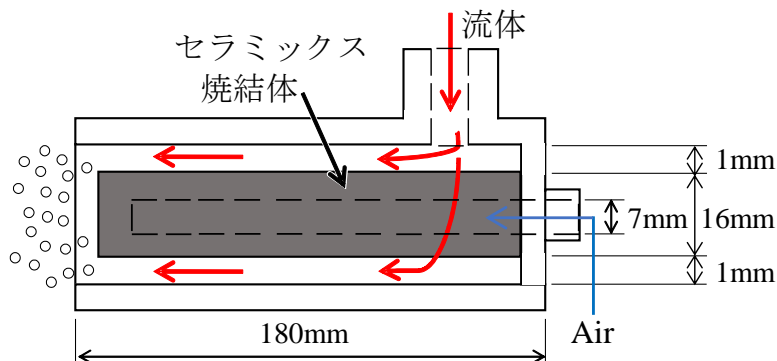


図2 インライン式 UFB 生成装置

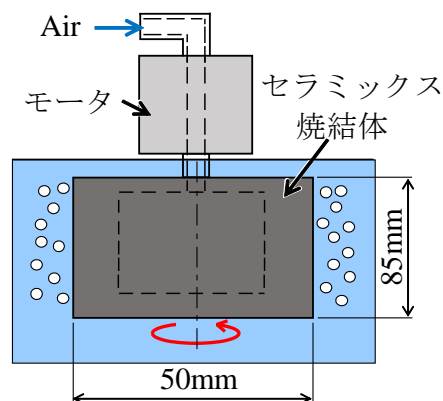


図3 回転式 UFB 生成装置

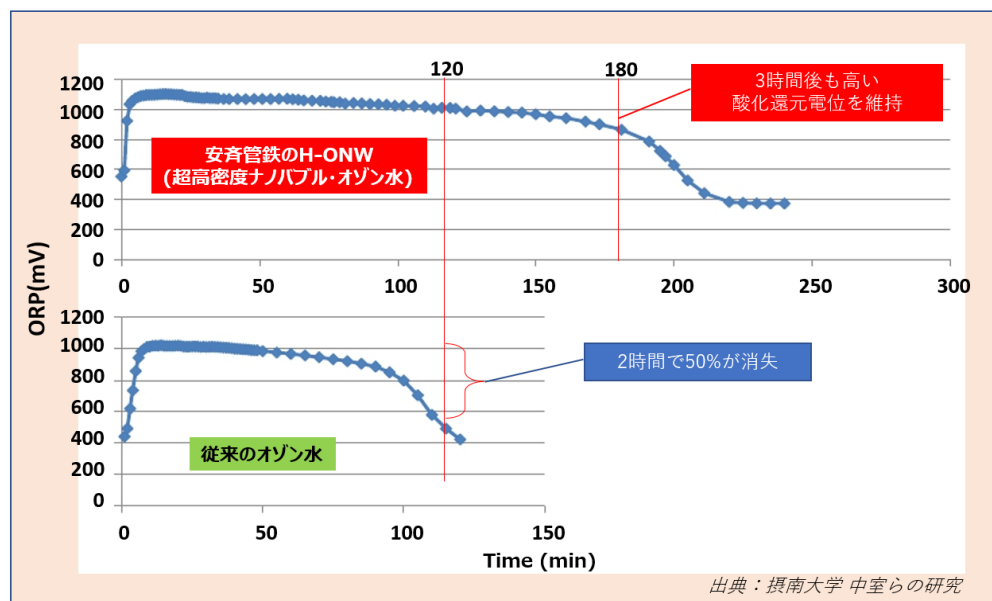


図4 UFB オゾン水と通常のオゾン水の酸化還元電位の比較

引用文献

- 1) 大成博文、前田邦男、松尾克美、山原康嗣、渡辺勝利、石川並木、マイクロバブル技術によるカキ養殖効果、水工学論文集、46:1163-1168 (2002)。
- 2) 大成博文、“マイクロバブルのすべて”、(2006)、(日本実業出版社、東京)
- 3) 寺坂宏一、氷室昭三、安藤景太、秦隆志、“ファインバブル入門”、p.169-180、219-224 (2016)、(日刊工業新聞社、東京)
- 4) N. Nirmalkar, A.W. Pacek, and M. Barigou, On the existence and stability of bulk nanobubbles, *Langmuir*, **34**: 10964-10973 (2018).
- 5) N. Maie, S. Anzai, K. Tokai, W. Kakino, H. Taruya, and H. Ninomiya, Using oxygen/ozone nanobubbles for in situ oxidation of dissolved hydrogen sulfide at a residential tunnel-construction site, *J. Environ. Manage.*, **302**: 114068 (2021).
- 6) K. Yasui, T. Tuziuti, and W. Kanematsu, High temperature and pressure inside a dissolving oxygen nanobubble, *Ultrasonics Sonochemistry*, **55**: 308-312 (2019).
- 7) L. Zhou, X. Wang, H.-J. Shin, J. Wang, R. Tai, X. Zhang, H. Fang, W. Xiao, L. Wang, C. Wang, X. Gao, J. Hu, and L. Zhang, Ultrahigh density of gas molecules confined in surface nanobubbles in ambient water. *J. Am. Chem. Soc.*, **142**: 5583-5593 (2020)
- 8) M. Takahashi, Y. Shirai, and S. Sugawa, S., Free-radical generation from bulk nanobubbles in aqueous electrolyte solutions; ESR spin-trap observation of microbubble treated water, *Langmuir* **37**: 5005-5011 (2021).
- 9) K. Yasui, T. Tuziuti, and W. Kanematsu, W., Mechanism of OH radical production from ozone bubbles in water after stopping caviation, *Ultrason. Sonochem.* **58**: 104707 (2019)