

特集

ファインバブル最前線

特集

気泡は、化学工学、機械工学、原子力工学といった幅広い分野で研究されてきた。近年、環境（洗浄、浄化、摩擦抵抗低減）、医療（診断、治療）と多岐に渡る分野で小さな気泡を応用した技術が盛んに開発されている。特に、気泡径が1 mm以下のマイクロバブル（Microbubble）、さらには可視化できない程の微細気泡（サイズが1 μm以下、Nanobubble）に関連する基礎研究ならびに応業技術が注目を集めている。日本では、これらの微細気泡を「ファインバブル（Fine bubble）」と総称して国際標準（ISO）規格成立に向けた動きが活発である。本特集では、ファインバブル技術の最前線を、「国際標準化」、「環境」、「医療」をキーワードとして紹介する。
（編集担当：安藤景太）†

ファインバブル技術のトレンドと課題

寺坂 宏一

1. はじめに

日本における気泡に関する工学的研究は日本機械学会や化学工学会で古くから討論されており、最近では粒子・流体プロセス部会気泡・液滴・微粒子分散工学分科会がその中心を担っている。とくにマイクロバブルは本特集でも取り上げた超音波造影剤、曝気廃水処理、大型船舶航行時の摩擦軽減、キャビテーション洗浄、機能性材料テンプレートの他にも湖水浄化、水産養殖、古紙再生、食品工業や農業分野への応用も進んでいる。より微細な気泡であるナノバブルは生成・存在状態の理論的解明が完了していないものの、本特集で取り上げたトイレ洗浄や橋桁洗浄の他にも多種多様な利用が進んでおり、新しい用途の開拓が精力的におこなわれている。これらの技術は日本発祥で多くの研究者や技術者が開発に取り組んでおり、日本混相流学会マイクロ・ナノバブルの科学と技術的展開分科会や食品応用を目的とした食品産業マイクロ・ナノバブル協議会も設立された。



Trends and Challenges of Fine Bubble Technology

Koichi TERASAKA（正会員）

1991年 慶應義塾大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士課程修了（工学博士）

現在 慶應義塾大学理工学部応用化学科教授

連絡先 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1

E-mail terasaka@applc.keio.ac.jp

2014年6月9日受理

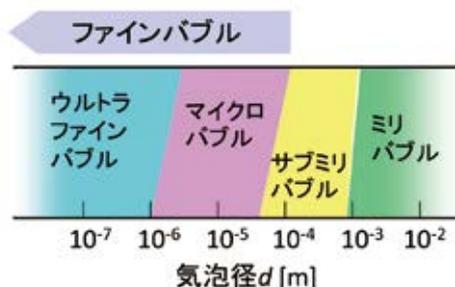


図1 ファインバブルの範囲

こうした微細気泡に関する技術の信頼を高め広く産業へ普及させ市場の健全な発展を促すために一般社団法人ファインバブル産業会が設立され、2013年に日本発の国際標準化が提案された。ファインバブルのうちとくにナノバブルの直径は可視光の回折限界を超えるため肉眼では確認できない。そのため液中のナノバブル含有量が不明または0の製品が出回るなど市場の信頼を落としかねない。また「ナノバブル」は欧米で懸念されている「ナノリスク」と混同されるため、「ウルトラファインバブル」と読み替えられ、マイクロバブルと合わせてこれらの微細気泡を「ファインバブル」と総称して国際標準（ISO）規格制定が進んでいる。便宜的に、図1のようにサイズ毎に気泡の呼称が与えられている。ISO規格をもとにファインバブルの認証がおこなわれると市場での信頼性が確立し、応用分野に適したファインバブルを選定することが可能になる。

† 平成25、26年度化工誌編集委員（9号特集主査）
慶應義塾大学理工学部機械工学科

2. ファインバブルの基礎

ファインバブルはマイクロバブルとウルトラファインバブルの総称として定義されている。マイクロバブルは概ね1~100 μm程度の直径を持つ気泡である。マイクロバブルを多数懸濁させた水は白濁し、「マイクロバブル水」と呼ばれることもある。一方、ウルトラファインバブルはかつて「ナノバブル」と呼ばれていた概ね直径1 μmより小さな気泡で、水中にウルトラファインバブルを浮遊させた水を「ウルトラファインバブル水」と呼ぶが肉眼では無色透明である。

図2に日常よく目にする気泡とファインバブルとの挙動の相違を示した。マイクロバブルは日常見かけるミリバブルに比べて、水中で非常に遅い上昇速度と大きな比表面積を持つため高速溶解し、水面に達するまでに消滅することがある。ウルトラファインバブルはマイクロバブルを原料とするが、その生成過程において特定な刺激の付与を必要とする。一旦生成したウルトラファインバブルは、水中で数ヶ月にわたる滞在が確認されている¹⁾。

2.1 マイクロバブル

マイクロバブル製造装置として多種多様な製品がすでに国内で販売されているが発生原理は数種類に分類でき、生成するマイクロバブルのサイズやその分布、また寿命は発生原理や操作条件によって異なる。代表的なマイクロバブル発生方式²⁾を紹介する。

旋回液流式：円筒状の発生器本体側面から接線方向にポンプを用いて液を高速で圧入し、内部に高速旋回流を発生させる³⁾。この液回転運動に起因した圧力降下を利用し、下端面の小孔より自吸されたガスは、上端面中央の小孔でのせん断力により粉碎されマイクロバブルとなる。

ベンチュリー式：管路断面積の縮小と拡大をもつ流路に高速で気泡を含んだ液を通過させ、急激な圧力変化によって気泡を激しく崩壊させてマイクロバブルを生成させる⁴⁾。

微細孔式：微細孔膜面に沿った高速液流により膜を通して液中に注入されたガスをせん断してマイクロバブル化する⁵⁾。

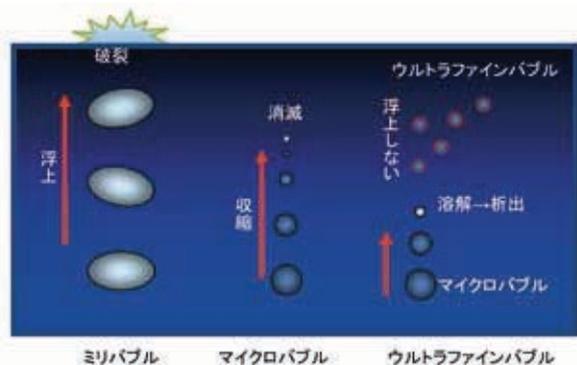


図2 ミリバブル・マイクロバブル・ウルトラファインバブルの挙動

る⁵⁾。

スタティックミキサー式：機械的破碎操作を用いずに流路内の構造を複雑化し、主として渦流由来の大きな粘性せん断力によって気体を破碎する⁵⁻⁸⁾。

加圧溶解式：気液混合物をポンプで加圧し、ガス成分を液中に過飽和まで溶解させる。未溶解気泡を分離し、過飽和液のみを減圧弁を経て常圧液中にフラッシュさせ、マイクロバブルを析出させる⁹⁾。

加温析出法：低温液に予めガスを過飽和溶解させておき、加温しつつ適切な刺激を与えてマイクロバブルを液中から析出させる。

混合蒸気直接接触凝縮式：非凝縮性ガス(例えば窒素)を含んだ加圧水蒸気をノズルから冷却水中に噴射させる。生成した蒸気泡は分散直後から急速冷却され凝縮するが、非凝縮ガス成分のみ液化せずマイクロバブルとなる¹⁰⁾。

超音波キャビテーション式：液体に超音波を照射することにより蒸気または溶存ガスからなるマイクロバブルを発生させる。

電気分解式：水の電気分解により水素気泡と酸素気泡を電極から同時に発生させる。最適操作条件に調整すると水素気泡はマイクロバブル化しやすい。

上記のマイクロバブル発生法は装置および操作法についてそれぞれ長所と短所があり、用途に応じて使い分ける必要がある²⁾。

2.2 ウルトラファインバブル

ウルトラファインバブルとはマイクロバブルより小さな気泡で、おおむね100~200 nmに最大ピークを持っている。サイズが可視光の回折限界を超えているため光学式顕微鏡では観測できない。また気泡は液中でしか存在できないため、真空環境を必要とする電子顕微鏡などの分析装置による観測も困難である。

ウルトラファインバブルはマイクロバブルを原料として製造される技術が現在主流である。図3に示したように、まず旋回液流式あるいは加圧溶解式マイクロバブル製造法で液体中にガスをマイクロバブル化して白濁させる。マイクロバブルを製造装置毎の経験的なノウハウに基づいた条件のもとで急速収縮させつつ過剰なマイクロバブルを浮上分離させることにより、ウルトラファインバブルが懸濁し

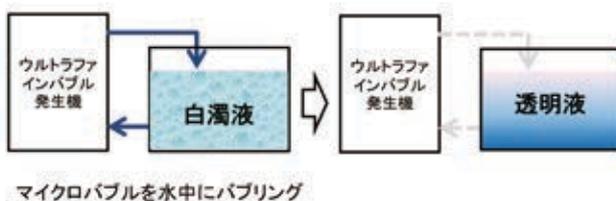


図3 ウルトラファインバブルの製造過程

表1 主なウルトラファインバブル計測法

	原理	製造企業	範囲測定
1	ブラウン運動解析法	NanoSight	30nm ~ 1μm
2	レーザ回折・散乱法	島津製作所	10nm ~ 300μm
3	ミー散乱計測法	リオン	100nm ~ 1μm
4		日本電色工業	500nm ~ 3μm
5	ブラウン運動解析法	マイクロテック・ニチオン	20nm ~ 100μm
6	動的散乱法	日機装	0.8nm ~ 6.5μm
7	電気抵抗法	ベックマン・コールター	400nm ~ 1600μm

た透明液が製造される。

2.3 ウルトラファインバブルの計測

表1にウルトラファインバブルの個数計測に使用されている主な方法と代表的な測定機器を紹介した。気泡を維持するためには液相と気相を排除しないで測定できる原理が必要である。主にレーザーを利用した動的散乱法やブラウン運動追跡法¹¹⁾などが適用されるが、不透明な系には適さない。また気泡の存在によるアパチャー内の電気抵抗変化を計測するコールター法等も広く使われている。これらの方法では液中に存在する非常に微細な固体粒子とウルトラファインバブルとを厳密には判別できないため、超純水など固体粒子が完全に不在な系での計測が必要である。最近液中に浮遊する固体微粒子と気体微粒子とを比重差によって判別できる計測器も登場し、今後の測定精度の向上が期待されている。

3. ファインバブルの応用

マイクロバブルの工業応用は非常に広く多岐にわたっており本特集で代表例が紹介されている。著者らも、固液浮上分離^{11,13)}、好気性活性汚泥による廃水処理¹⁶⁾、W/Oエマルション製造¹⁰⁾、無機および有機物結晶製造¹⁷⁾、食品材料製造、カプセル化材料製造など、工業プロセスへのマイクロバブルの利用のほか、超音波を利用した制御技術¹⁸⁾の実用化を目指して研究を進めており、ここではその一部を紹介する。

3.1 マイクロバブルによる水相中資源回収

工場排水中には環境に放出できない成分だけでなく希少金属や有用物質なども混入している場合も多く、マイクロバブルを用いた浮上分離技術が注目されている。マイクロバブルを用い、水中に懸濁している粒子または溶質を濃縮して水面で回収するには、少なくとも次の条件を考慮する必要がある。

- (1) 回収物質とマイクロバブルとの間に、電気的引力あるいは疎水性親和力が働くように調製し、吸着を促進する。
- (2) 吸着は気泡表面で生じるため、同一の水中滞在ガス体

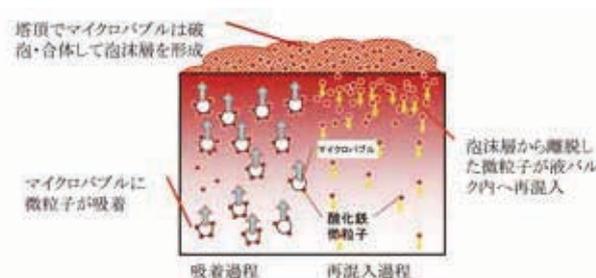


図4 マイクロバブル浮上分離機構

積あたりでは、マイクロバブルの比表面積が大きい(直径が小さい)ほど効果が増大する。

(3) 吸着した回収物質がマイクロバブルの上昇運動に伴う周囲の液体とのせん断によって剥離しないように、また回収物質により完全に被覆されたマイクロバブルが沈降しないように浮力(体積)を調整し上昇速度を最適化する。

以上より、ウルトラファインバブルより、マイクロバブルが浮上分離には適している。

図4にマイクロバブル浮上分離の原理を示した。水相中に懸濁するカーボン微粒子、酸化鉄微粒子¹³⁾および食用油滴¹⁴⁾、ならびに水相中に溶解した疎水性ポリフェノール¹⁵⁾についてファインバブル浮上分離が成功している。

酸化鉄(α -Fe₂O₃)微粒子(平均粒径4.54 μm)を、泡沫層が形成される程度(臨界ミセル濃度の0.05倍)の界面活性剤(SDS)を添加した水道水中に懸濁させ、原液とした。巡回液流式マイクロバブル発生器を用いて製造したマイクロバブルを原液に60分間通気した。

図5にマイクロバブル通気前後の液バルクの様子を比較した。上段は通気前の写真で赤褐色な懸濁液である。下段右の写真のように、pH = 7.0ではマイクロバブルを通気しても微粒子の分離は進まなかった。一方、pHを5.1に調製した懸濁液に通気すると、容器背面が透視できるほど微粒子を浮上分離することができた。この現象は、マイクロバブルと酸化鉄微粒子表面の電気的特性に起因している。

図6にpHによるマイクロバブルと酸化鉄微粒子のゼー

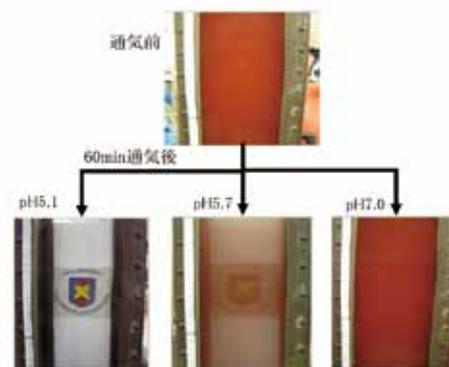


図5 マイクロバブルによる酸化鉄浮上分離

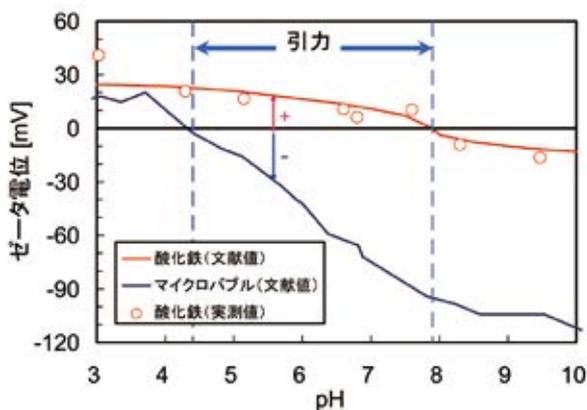


図6 酸化鉄微粒子とマイクロバブルのゼータ電位

タ電位の変化を示した^{16,20)}。マイクロバブル表面電位²⁰⁾も酸化鉄微粒子表面の電位¹⁹⁾もpHに依存して変化するが、pHが約4.4~7.8のとき、酸化鉄微粒子は正に、マイクロバブル表面は負に帯電し、両者間に電気的引力が働き、電位が釣り合うpHが約5付近で最も顕著な吸着が観察された。

3.2 マイクロバブルによる結晶製造

マイクロバブルが液中に急激に溶解収縮する性質を利用して、液相中の固相として析出させる技術の開発がおこなった。

図7に希薄食塩水中に置かれた単一のマイクロバブルの収縮過程のスナップショットを示した。マイクロバブルの収縮とともに表面に固相が徐々に析出し、全てが固体結晶になった後も観察時間内は安定に存在した。液相中のNaCl濃度は飽和濃度より極めて小さく通常なら析出しないが、マイクロバブルを利用した晶析法では析出が生じた²¹⁾。

静止液中におかれたマイクロバブル表面には電気的引力あるいは疎水性をもつ溶質分子やイオンが吸着する。一方、マイクロバブル内ガスの急速溶解によってマイクロバブル表面付近の溶液にガス成分濃度が過剰に溶解する。このとき、局所的に溶質の溶解度が低下して固体結晶として析出したと考えられる。

3.3 ウルトラファインバブルによる付着塩洗浄

ウルトラファインバブルは、本特集でも紹介されているように、高速道路サービスエリアのトイレ洗浄、橋梁など

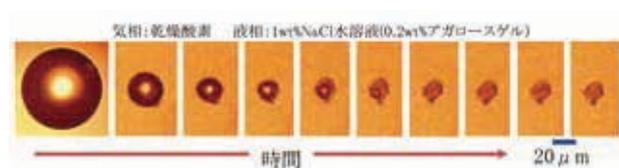


図7 マイクロバブル溶解収縮による微粒子の析出

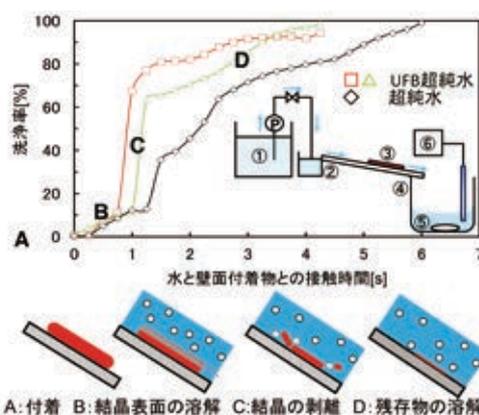


図8 ウルトラファインバブル水による壁面に付着した食塩の洗浄

への付着塩分除去、樹脂加工品の洗浄のほか、さまざまな洗浄への応用が試験段階に入っている。ウルトラファインバブルを含む水は固体壁面と付着物への接触面への浸透がよく、ウルトラファインバブルを含まない水にくらべて剥離の促進が観察された²²⁾。

図8に示した連続一様液流下装置を用いて、ウルトラファインバブル超純水 (UFB水)、またはウルトラファインバブルを含まない超純水によるガラス板に付着した塩化ナトリウム洗浄の比較実験の結果を示した²²⁾。

UFB水は超純水に比べて高い洗浄率Rが高く、とくに流下水に接触後0.75~1.5秒で急速な洗浄が観察された。UFB水は超純水に比べて、より多量の付着固体がより速く剥離した。これよりUFB水は超純水に比べガラス表面に付着した結晶の剥離を促進する効果があると考えられた。比較的緩やかなRの変化段階は主として付着結晶表面および剥離後の残存結晶の溶解によると考えられる。

3.4 ウルトラファインバブルによるシリコン基板の洗浄

矢部²³⁾は超純水中で超音波キャビテーションによりウルトラファインバブルを発生させ、シリコン基板上に付着させたアルミナ粉末の除去に適用した。

図9にシリコン基板の洗浄状態のSEM画像を示した。超純水のみをジェット状でシリコン基板に衝突させてもアルミナ粉末は除去できていないが、同じ条件下で衝突水にウルトラファインバブルが含まれている場合にはアルミナ粉末はほぼ除去されたことが観察できる。これはウルトラファインバブルが基板平面に衝突した際に生じた圧力波により基板をいためずにアルミナ粒子を排除していると報告されている。

4. ファインバブル技術の課題

ファインバブルの有用性が注目されるとともに、ファインバブルの持つ諸物性、個数、数密度、形状および表面電

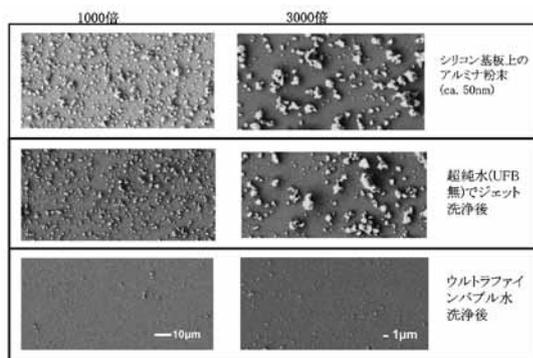


図9 ウルトラファインバブル水によるシリコン基板上に付着したアルミナ粉末の洗浄

位など計測技術の精度向上や技術革新が求められている。またファインバブルを含む媒体についても化学工業への応用を進めるためには、水以外の液、不透明な液などへの対応が必須である。とくに視認が困難なウルトラファインバブルについては、安定性およびその原理解明、消滅時のエネルギー放出と洗浄効果との関係、生理活性、農業や臨床医療など生物に対する影響、化学反応促進効果の解明や定量的な評価が必要である。農業分野では植物工場、水耕栽培や農作物栽培用の農業用水、食品産業では食品添加物や飲料としてのファインバブルの適用性と効果、洗浄分野では物理的汚れの除去や配管洗浄などへの応用が期待できる。

ファインバブル技術は経済産業省や内閣府からの支援を受けて急速に発展しており、国際標準化も著しく進展している。これにより世界市場をけん引する日本企業も増加してくる一方で、信頼のおけない製品や技術は市場から淘汰される。さらに今後は、用途、性能およびコストなどの面からファインバブル技術が細分化されていくと予想される。

5. おわりに

ファインバブルにかかわるサイエンスは以上で述べた多様なアプリケーションから類推されるように複数の学術分野にわたるうえ、その現象を説明していくには、物理、数学、数値計算力学、農学、医学など様々なアプローチが必要になっている。そこで現在、化学工学会のいくつかの部会や分科会、あるいは国内外の他学会の一部で議論されているファインバブル関連の会議を横断した新しい議論の場の創設を検討している。これにより産業界を担う一般社団法人ファインバブル産業会と学術界を担う科学の両輪によるファインバブルの発展を支えて加速させたいと考えている。

引用文献

- 1) 寺坂宏一：第2回ファインバブル国際シンポジウム要旨集, pp.10-29(2013)
- 2) 寺坂宏一：化学工学, **71** (3), 170-173(2007)
- 3) 大成博文：国際特開 WO00/69550 (2000)
- 4) 藤原暁子：月刊エコインダストリー, **11** (3), 27-30(2006)
- 5) 久木崎正人ら：化学工学論文集, **30**, 654-660(2004)
- 6) 豊岡正志ら：特開 2001-62269 (2001)
- 7) 社河内敏彦ら：日本混相流学会年会 2002 講演論文集, 159-160(2002)
- 8) 宮原敏郎：水処理技術, **46** (5), 209-215(2005)
- 9) 前田重雄ら：日本食品工学会第 12 回年次大会要旨集, IP-7(2011)
- 10) 寺坂宏一：日本特許第 4046294 号 (2007)
- 11) 入江文子：第 3 回ナノバブル・マイクロバブル技術講習会講演要旨集, p.32 (2011)
- 12) 寺坂宏一, 新保康行：混相流, **21**, 77-83(2007)
- 13) 寺坂宏一ら：混相流研究の進展, **3**, 53-50(2008)
- 14) Orikasa, Y., K. Terasaka *et al.* : Proc. The 9th International Conference on Separation Science and Technology, BP-18(2011)
- 15) Terasaka, K. *et al.* : Proc. The 23rd International Symposium on Transport Phenomena, 51 (2012)
- 16) 平林藍, 竹内純, 寺坂宏一, 小林大祐：日本混相流学会年会 2009 講演要旨集, B324(2009)
- 17) 寺坂宏一：特開 2009-131737 (2009)
- 18) 寺坂宏一：第 2 回超音波とマイクロバブルの相互作用に関するシンポジウム要旨集, pp.7-8 (2009)
- 19) Esumi, K. *et al.* : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2287-2290(1988)
- 20) Takahashi, M. : *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21858- 21864(2005)
- 21) 大久保牧子, 佐藤ゆり奈, 寺坂宏一, 小林大祐：化学工学会第 40 回秋季大会講演要旨集, J107 (2008)
- 22) 川原垣昌利, 寺坂宏一, 藤岡沙都子, 遠田安沙子：日本混相流学会年会講演会 2012 要旨集, C223 (2012)
- 23) 矢部彰：第 4 回ナノバブル・ナノバブル技術講習会講演要旨集, pp. 50-57(2012)