

〔論文〕

各温度条件による CO₂UFB 水のナノ個数濃度の影響

藤瀬 恭平*¹・高山 敦好*²

Effect of Nano Number Concentration of the CO₂ UFB Water by
Each Temperature Condition

Kyohei FUJISE*¹, Atsuyoshi TAKAYAMA*²

Abstract

Ultrafine bubble (UFB) water exhibits various effects that are dependent on the gas and mixing size, such that its development is now employed in various fields. However, while numerous studies have utilized UFB water, its properties are still unknown. It is important to technique to make and control high-concentration UFB water. The effect of the gas depends on the nanobubble concentration of the liquid UFB water. High nanobubble concentrations must overcome the temperature influence since the solubility varies based on the gas type and temperature. Here, CO₂ UFB water is analyzed to investigate the temperature effect on the nanobubble concentration. A decrease in temperature from 40°C to 30°C yields increases in both the nanobubble concentration of CO₂ UFB water and total dissolved solids (TDS) concentration. Furthermore, TDS concentration is increased by Nano number concentration, at the same time decrease of pH.

Key Words : UFB Water, Temperature, Nanobubble Concentration, pH, TDS, CO₂

1. 緒 言

ウルトラファインバブル (UFB : Ultra-Fine Bubble) 水は、溶媒に微細気泡を混入させた機能水であり、使用する気体や粒径、濃度によって様々な効果が報告されており、多方面の分野での応用研究が展開されている。UFB 水中には、ラジカルやイオンが生成されることから、殺菌作用や洗浄効果などは、これに起因したものであると推測されるが、その性状は未だに解明されていないのが現状である⁽¹⁾。

食品関係において菌の繁殖を抑えるために、防腐剤や添加物が使用されている。人体への悪影響が懸念されることから、無添加物が好まれる傾向にあるが、消費期限や廃棄物の増加に繋がり新たな問題となっている。また殺菌において加熱殺菌法が用いられる。しかしながら熱による味の劣化や香気成分の損失を招きやすく一般的に用いられているのは次亜塩素酸類による塩素処理である。代替技術としてオゾンや過酸化水素を用いたラジカル処理方法が注目されている。オゾンは殺菌性が高く分解により酸素に変化するため、環境負荷が少ない特徴があるが、水への溶解性が低く水に溶解した状態では半減期が短かく扱いには注意が必要である⁽²⁾。このようなことから、安価での入手が可能でかつ取り扱いの危険性が比較的低く酸性化が顕著に生じる CO₂UFB 水は、次亜塩素酸の代替活用が期待できる。その裏づけとして著者らは、CO₂UFB 水が大腸菌の殺菌・抗菌に効果があることを報告している⁽³⁾。また農業分野では、甘味や香りづけの過程において CO₂の活用が従来から行われていることから、安定的な CO₂UFB 水の生成手法を構築する必要があると言える。

UFB は内部圧力が高く気泡内部の気体が溶け込み収縮することで最終的に自己圧壊を起こし消滅するとされ、その際に発生するジェットや水が分解されることでラジカルが生成されると考えられている。このことから UFB の実用・普及化には、現状よりも大量かつ高濃度化および制御可能化が好ましく、溶媒に封入する気体の効果は、液中の気泡の個数濃度 (ナノ個数密度) に左右される。また、混入する気体の種類や温度によって溶解度が異なることから、高濃度化を目指す上では温度による影響を克服する必要があり、加圧溶解方式においては至難の業となる。

*¹ 工学研究科, *² 機械システム工学科
令和元年10月31日受理

そこで本研究は、CO₂UFB 水に焦点を当て温度の変化による個数濃度への影響の検証および低温下での高濃度化を試みたものである。溶解度の温度依存により、気体は液体や固体より高温になるほど溶けにくい。そのため CO₂は、他分子とほとんど結合せず低温にならなければ凝縮系にはならないため、個数濃度への影響の可能性はある。

2. 実験装置及び実験方法

2・1 UFB 水について

ファインバブル (FB : Fine Bubble) 水は、マイクロバブル (MB : Micro Bubble) やウルトラファインバブル (UFB : Ultra-Fine Bubble) などの微細気泡が水中に溶け込んだものの総称であり、気泡径が数10 μ m から100 μ m 以下のものを MB、MB よりも微小で気泡径が1 μ m 未満のものを UFB と呼ぶ。旧称はナノバブル (NB : Nano Bubble) であり、国際標準規格 (ISO) 化に伴いから名称が変更された⁽⁴⁾。MB 水は、気泡の浮力作用を用いた排水処理や水質浄化技術として利用されており実用化されている。また、混入気体を変えることで様々な効果を得ることができるため、漁業や農業など様々な分野で用いられている。一方、UFB 水に溶け込んだ気泡は微細なため目視で確認することができず、浮力も無視できるほど小さい。また、気泡表面は負の帯電特性を持つため、UFB 同士は反発しあい結合が生じにくく、プラス電荷を帯びた汚れを吸着する作用があり、長時間の水中に保存される特徴がある。気泡の研究は古くから行われており、日本の工業分野では開発の根幹に関わる重要な技術として取り扱われ、多くの技術者や研究者により発展を遂げた。1995年、貝類の養殖に MB を適用したところ問題斃死を解決しただけではなく成長促進効果が現れ、メディアに取り上げられことで注目を浴び、これを境に商業研究施設や企業での積極的な研究が進められ始めた⁽⁵⁾。その結果 MB が水中で縮小し UFB に移行するなど新事実が明らかとなった。現在では、環境汚染や地球温暖化問題が注目され排ガス処理や排水処理などの環境保全技術の研究が進められている⁽⁶⁾。図1に UFB 水の構造、ナノサイトと用いた AirUFB 水の粒度分布の計測結果を示す。UFB 水は100nm をピークとした一本山の形状が特に安定的であると考えられる。

2・2 UFB 水の生成について

図2に UFB 生成装置を示す。NIKUNI 製32NPD15Z 渦流タービンポンプを採用した。ポンプ吸入側に UFB 水の貯水を行なうタンク、ポンプ排出側に本研究室で作成した加圧溶解攪拌型ミキサを接続し、ポンプの気体注入口から気体の供給を行うことで、気体と水の気液相をミキサ内へ送り込みタンクへ戻す循環経路を形成した。気体と水の混合水は加圧溶解攪拌型ミキサを通過することで加圧攪拌が行われ UFB 水が生成される。図3に示す加圧溶解攪拌型ミキサは、2枚のプレートからなっており、一枚目のプレートは中央部に大きな孔径の孔が1つ、二枚目のプレートは中心部とそれを囲むように孔が空いており、中央部の孔は外側の孔の孔径よりも小さい。プレートに一定幅を設けることで気液混相の段階的な圧力開放により、対流が発生し、せん断が行われながら UFB が生成される。また、装置内を循環することでミキサ内の通過回数が増え気泡粒子径は減少する。生成した UFB 水の温度を一定にするため、タンクに戻る UFB 水は冷却装置を用いて温度調整を行なった。

UFB 水の生成条件は、圧力0.6MPa、気体流量0.1L/min とし、攪拌時間を10min、20min として30 $^{\circ}$ C 帯と40 $^{\circ}$ C 帯と温度操作を行い検証した。

2・3 冷却装置

UFB 水を冷却する装置は、柴田科学株式会社製共通すり合わせジムロート冷却管を使用した。ジムロートとは、還流冷却器のことであり、加熱還流条件下で化学反応を行うときに効率よく溶媒蒸気を凝縮させるガラス製の冷却管である。流水側から内部にかけて直管が太くなり、直管の内部には、ガラスコイルが備え付けられている。中央部のガラスコイルに冷却水を流すことでガラスコイルの外側を通過する UFB 水の熱を奪うことで熱交換する仕組みである。冷却能力は、ガラスコイルの接地面積に影響を受けることから、冷却水の流水方向が決められている。選定理由として UFB 水の生成装置への取り付けが容易であり、チラーなど冷却装置とは違い UFB 水が直接通過しないため、ポンプ圧力による冷却装置の破損や生成した UFB 水への影響が受けにくい利点があるためである。また冷却管には、ジムロート以外にもいくつかの種類が存在する。リービッヒ冷却管は、蒸留の時に使用され斜め方向に傾けて利用する。内管がまっすぐなため、斜めにしても液体が溜まることが無い特性を持つが冷却効率はあまり高くない。そのため使用する溶媒が高沸点で蒸気が出てこない場合にのみ使用される。玉入・アリーン冷却管は、最も一般的な冷却管であるが、こちらも低沸点の溶媒で高い冷却効率が必要な場合意外での利用となる。蛇管・グラハム冷却管は、蒸気を冷却し液化させ下部に落ちる構造となっており、冷却効率は高い反面蒸気の通り道が狭いため圧力影響を受ける。以上のことから冷却能力や

装置への適用を考えるとジムロートに優位性があるため採用した。

循環水の負荷（装置）側からの出口温度と入り口温度が判明しているため、必要な冷却能力を以下(1)の式を用い算定し、冷却装置の選定を行なった。本研究では冷却能力が $Q=0.42\text{kW}$ 必要である。また、実際にはタンク内への侵入熱などの損失を見込んで安全率を考慮する必要があり使用したジムロートはジムロート内のコイル長200mmで最大冷却能力は0.58kWとなり、十分な冷却が期待できる。

$$Q = \frac{W \times C \times (t_2 - t_1)}{(H \times 800)} \quad (1)$$

Q：熱量 kW（1 kW = 860 kcal/h）

W：重量 kg（容量 L × 比重）

C：比熱 kcal/kg°C

t₁：低い方の温度°C

t₂：高い方の温度°C

H：冷却に必要な時間 h

2・4 UFB 水の計測装置

マルバーン製 Nano Sight (LM20) によるナノ粒子トラッキング解析法を用い、粒度分布および粒子数濃度の測定を行った。レーザー光を照射することで粒子が行なっているブラウン運動の軌跡を解析する。粒子の移動速度を算出し、粒子径を解析する。少ないサンプルで測定が可能であり、広い測定レンジを持ち測定に物性情報を必要としない特徴が

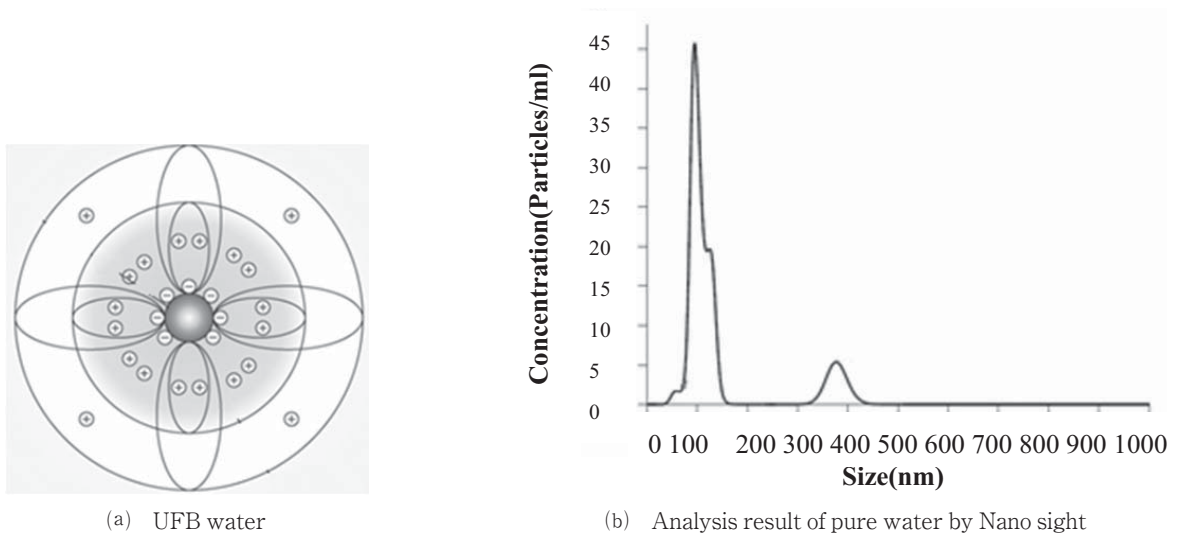


Fig. 1 UFB water

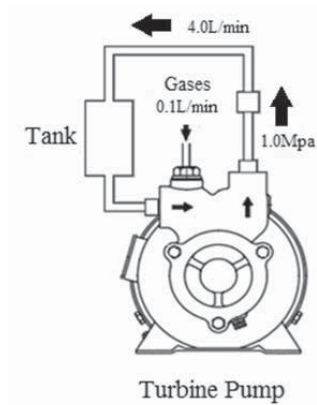


Fig. 2 Experimental device

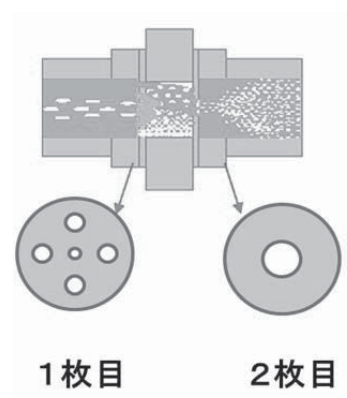


Fig. 3 Pressurization and Dissolution Mixer

ある。測定モジュールに UFB 水を注入することで水平になるようにレーザー光が照射される。性状分析として、UURCERI 製 pH 計、ASONE 製全溶存固形物量 (TDS: Total Dissolved Solids) にて測定を行った。

3. 実験結果

3・1 温度影響と冷却能力

図 4 は、冷却水の有無、600s 稼働させたときのポンプ側とタンク内の水温を示す。冷却を行っていない場合攪拌時間の増加に伴いポンプ表面温度と水温は上がり続け100℃近くまで上昇している。ジムロートを用いた場合ポンプ表面温度、水温ともに温度上昇は落ち着き一定の値を示している。また、図 5 に示すグラフは、条件として精製水 1 L、二酸化炭素の流量 0.1 L/min、稼働時間を 5 min 刻みで粒度分布を計測したものである。その結果、10min では 1.9×10^8 個と多く生成できているが、時間が経過し温度が上昇すると共に個数濃度が減少している。特に二酸化炭素やオゾン温度の影響が大きいと考えられるため、混合させた場合、温度影響を減らすことでナノ個数濃度は上昇する傾向にあることがわかった。

3・2 UFB 水について

図 6、図 7 に各攪拌時間での CO₂UFB 水の 30℃ 帯と 40℃ 帯でのナノサイトによる粒度分布の結果を示す。40℃ 帯での波形は時間経過に関わらず複数の波形が確認され、最頻値は 10min、20min とともに 90nm 付近となっている。30℃ 帯

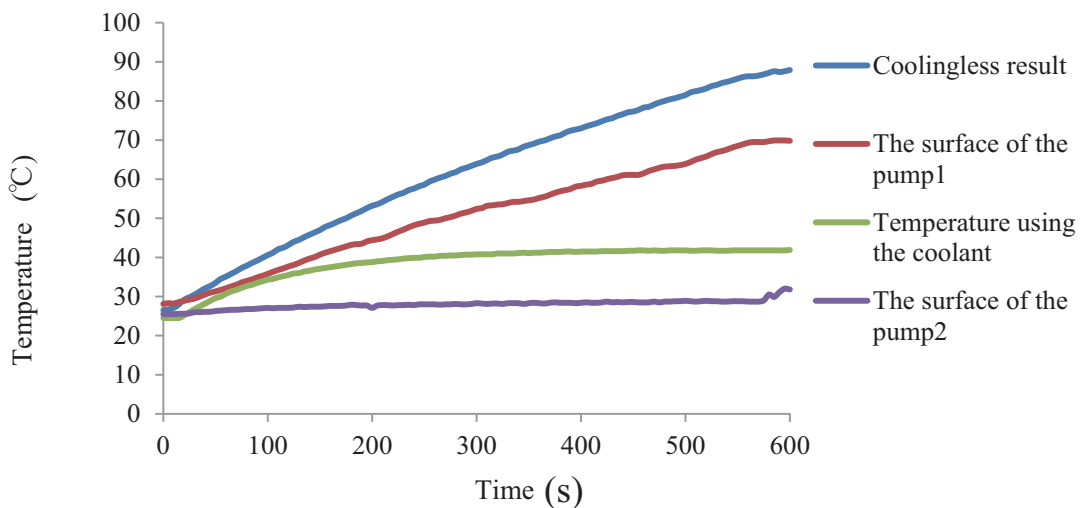


Fig. 4 Effect of cooling water against tank side and pump side

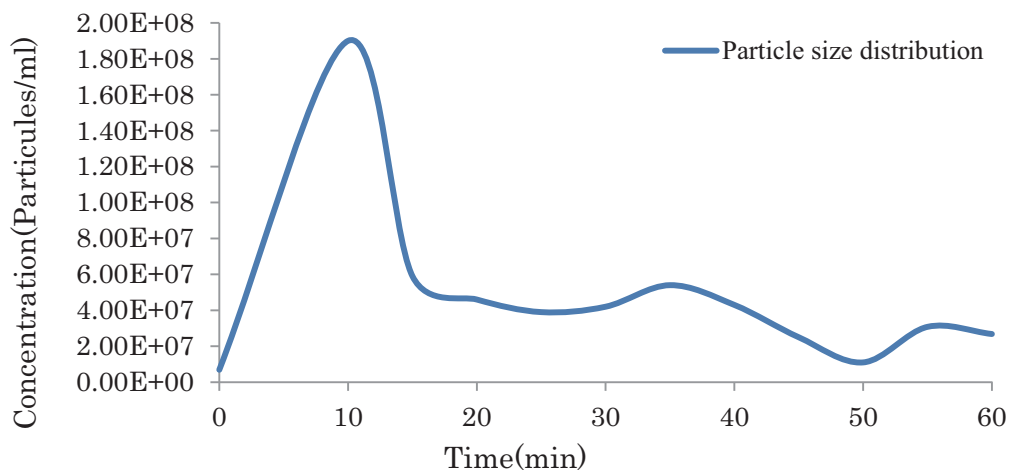


Fig. 5 Cooling less result

の最頻値は10min 時72nm, 20min 時は84nm を示した. 40℃帯と30℃帯を比較すると30℃帯の波形は一本軸に収束しているが40℃帯では波形の山が複数確認できる. 30℃帯での10min と20min の比較では波形が収束し, 粒径は寄り顕著な均等化が起きているが, 40℃帯では, 波形の収束が行なわれていない. また, ナノ個数濃度は40℃帯では 4.5×10^7 個/mL, 30℃帯は 3.6×10^8 個/mL を示し, ナノ個数密度に大きな変化が見られた. これの結果から, 40℃以上での高温度下での UFB 生成は期待できない. なお表1に精製水と CO₂UFB 水の性状を示す.

性状結果では, pH はどちらも酸性を示し, 温度低下により, ナノ個数濃度が向上しさらに酸性化が促進された. 水道水を用いた場合 pH は, 5.0までしか下がらないが, 純水を用いたことで pH はどちらも4.0前後の値を示している. これは緩衝作用が要因であると推察する. 水道水は, 塩素処理による殺菌が行なわれるため, カルキなどの不純物が混有している. そのため, 水道水を用いた場合では CO₂と緩衝作用が起これり, 水素イオン濃度の変化は和らげられ5.0以下の低下は難しい. しかしながら, 精製水では, 不純物が含まれていないことから, 緩衝作用による一定化が起これらず,

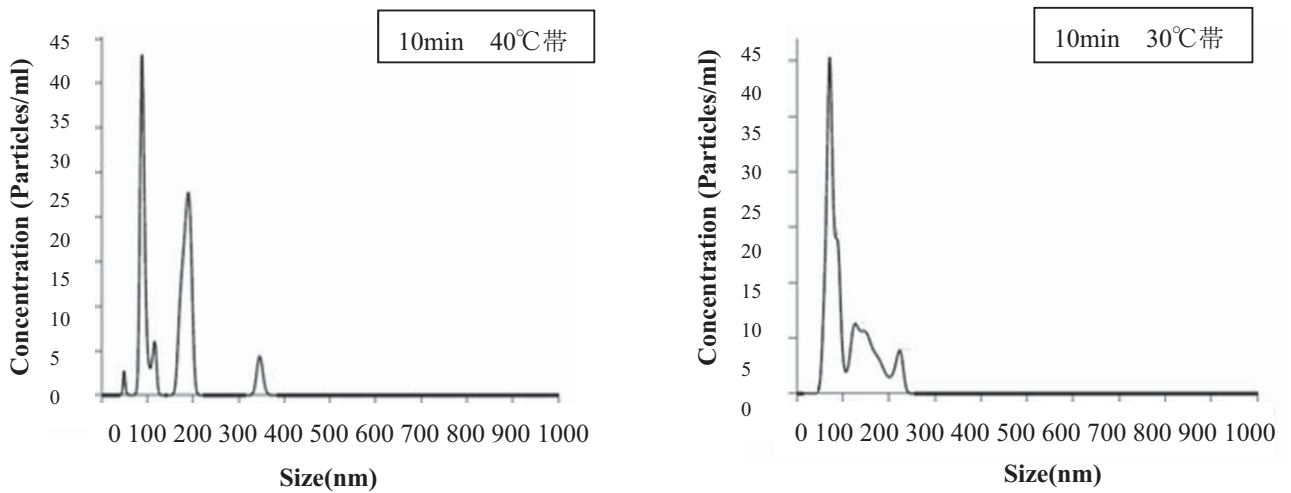


Fig. 6 Particulate Size 10 min

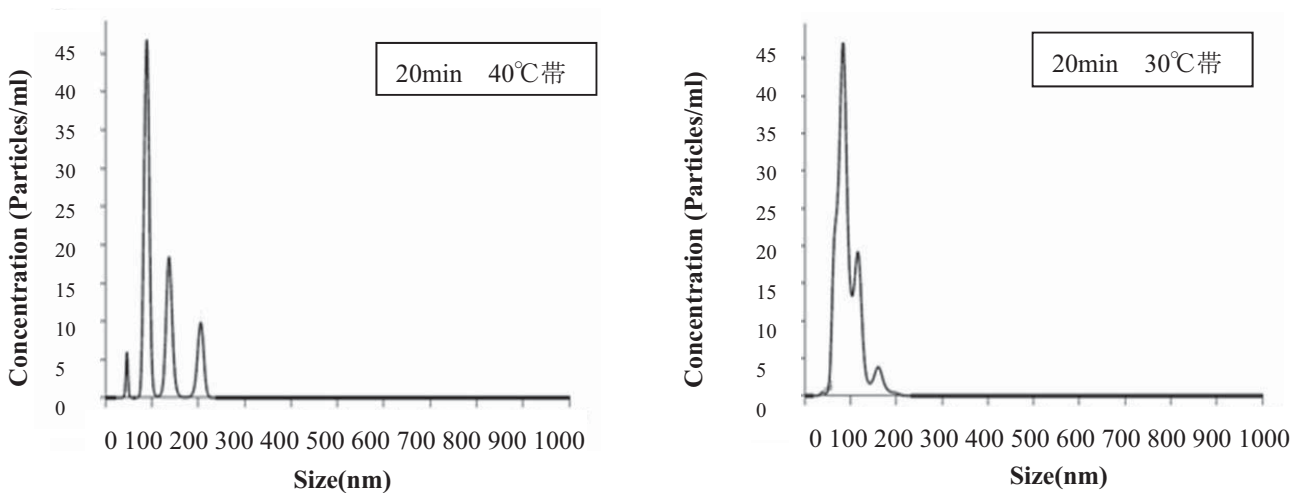


Fig. 7 Particulate Size 20 min

Table 1 Water quality analysis result

	pH	℃	TDS (g/ml)	Nano Number concentration
Purified water	6.92	18	0	1.9×10^7
CO ₂ UFB water	4.34	45	12	4.5×10^7
CO ₂ UFB water by cooling system	4.19	31	15	3.6×10^8

酸性化が進み4.0前後の値を示した。また、30℃帯と40℃帯を比較するとでは、30℃帯でのほうが若干の pH 低下が見られる。これは、気泡中に含まれる CO₂成分により、水素イオン濃度が変化したため、ナノ個数濃度が優れる30℃帯で酸性化が進んだ。

TDS 値はいずれも10g/mL以上を示しており、温度低下により、さらに濃度が向上する傾向がみられた。AirUFBではTDS値変化は起こらないが、CO₂を用いた場合TDSは上昇する。通常のバブリングでもTDSは変化するが、UFB水と比較すると効果は低い。本実験結果では、温度低下に伴いナノ個数濃度が増加したことで、TDS値の上昇に繋がりが、TDSが10g/mL以上の値を示した。このことから、液中のナノ個数濃度とTDS値には、相関性がある可能性があり含有量を示す指標としてTDS値は有効であると推測される。

3・3 考察

通常の生成方法と冷却装置を用いたUFB水のナノサイトによる粒度分布の結果を比較すると通常の生成方法での波形は時間経過に関わらず複数の波形が確認され、10min、20minともに最頻値は90nmであった。冷却装置を用いた場合、10min時に最頻値は72nm、20min時に最頻値は84nmを示した。波形は乱れがあるものの時間経過と共に一本の軸の波形に変化しつつある。また、表1に示す性状結果では、従来の生成方法では15℃近くの温度差があり、温度の低減に成功した。個数濃度は従来の生成方法では 4.5×10^7 個/mL、冷却装置を用いた場合 3.6×10^8 個/mLを示し、1桁単位での変化が見られた。TDS値は、わずかな上昇が確認することができた。

温度の低減により個数濃度が上昇した原因は、水に対する気体の溶解度が要因と考えられる。溶解度とは、溶質が一定量の溶媒に溶ける限界量であり、溶解度は温度と相関性があり、気体は液体や固体より、高温になるほど溶けにくい性質を持つ。液体や固体を形成している原子、分子は他の原子、分子とよく結びつくことができ大きな物質を作ることから水中であっても水分子と結びつきやすい。高温下では水の水素結合が破壊される為、他分子と結びつく可能性が高くなる。しかし、窒素炭素やCO₂などは、他分子とほとんど結合を行わないため、低温度にならなければ凝縮系にはならない。このように気体分子が水中にあっても、水分子間の引力は極めて小さく、金属中の自由電子や、容器中の液体と同様で、水面から容器の端までの仕事関数を獲得すると外に飛び出してしまふ。

粒子が高さU（活性化エネルギーに相当するもの）の壁を越える確率は $\exp(-U/kT)$ に比例する。kはボルツマン定数であり、1モルの場合には気体定数Rになる。つまり系の温度が絶対温度のとき、溶液中に存在しない確率がこの因子で表される。水中の気体分子は、温度が上昇すると熱運動により活発に動く。その結果、溶液から抜け出す量が増加し、高温での気体の溶解度が減ると考えられる。気体分子運動論におけるCO₂の二乗平均速度は0℃で 0.393×10^3 m/sしかし50℃では 0.427×10^3 m/sとなるため、溶液が熱を得ることで気体分子の運動エネルギーは増加する。よってCO₂の溶解度は温度の変化に伴い指数関数的に増加し水温が低い0 - 20℃で溶解度の勾配が急激に変化する^{(7),(8)}。またナノサイトでUFB水を測定する際、観測されるナノ粒子は使用気体に関わらず、ブラウン運動を行っている。ブラウン運動は、温度が高いまたは、微粒子が小さいほど激しくなる性質があることからMBより微小であるUFBは、温度影響を受けやすい。高温下ではUFB水の個数濃度は上昇せず、O₃やCO₂などの気体はより顕著な影響を受けると推察する。

4. 結 言

本研究は、冷却装置を用いて、CO₂UFB水を生成することで以下の結論を得た。

- 1) 水温に関わらず微細気泡を混入したCO₂UFB水の生成に成功した。
- 2) 水温を低下させることで本実験ではCO₂UFB水の粒子濃度は、水温が40℃帯の時は 4.5×10^7 個/mLで30℃帯の時は 3.6×10^8 個/mLを示した。
- 3) 水温が低下することで、TDS濃度、液中のナノ個数濃度が向上する傾向にあり、pHも同様に酸性化が進む結果となったことから、液中に封入されるCO₂濃度が向上できたものと言える。
- 4) TDS値とナノ個数濃度に相関性が見られた。

文 献

- (1) 安井久一, “ウルトラファインバブル” 日本音響学会誌, 73(7), (2017), pp424-431.
- (2) 五十部誠一郎, “非加熱殺菌法を中心とした新規殺菌技術”, 日本食品微生物学会雑誌, 273, (2010), pp115-122.

- (3) 藤瀬恭平, 高山敦好, “UFB 水中のナノ粒子密度による抗菌・殺菌の処理効果”, 環境工学総合シンポジウム, (2018)
- (4) 寺町宏一, 氷室昭三, 安藤景太, 秦隆志, ファインバブル入門, 日刊工業新聞社, 東京, (2016).
- (5) 朝日新聞夕刊: 41090号 (日刊) 2000年 8月 5日
- (6) 矢部彰, “ファインバブルの国際標準化を支える研究成果”, 混相流, 30(1), (2006).
- (7) 理科年表オフィシャルサイト気体の水に対する溶解度, 丸善出版株式会社
https://www.rikanenpyo.jp/kaisetsu/buka/buka_012.html (2018年12月 7日閲覧)
- (8) 池田和博, 理科年表国立天文台編平成30年第91冊, 丸善出版株式会社, pp526