

〔論 文〕

UFB 水のナノ個数密度が廃食用油に与える影響

下伊倉 潤^{*1}・高山 敦好^{*2}・益本 広久^{*3}

Influence of Nano Number Density in Ultrafine Bubbles Water on the Processing of Waste Food Oil

Jun SHIMOIKURA^{*1}, Atsuyoshi TAKAYAMA^{*2} and Hirohisa MASUMOTO^{*3}

Abstract

In Japan, a method of recycling waste food oil using ester exchange has been established to convert the waste glycerin and methanol included in biodiesel fuel (BDF) for use in internal-combustion engines and other applications. BDF is a plant-derived fuel that is carbon neutral, has the same properties as light oil, emits almost no sulfur oxides (SO₂), and reduces soot. It is thus an environmentally friendly fuel. However, the resulting BDF is heavily influenced by the properties of the original waste food oil. Additionally, byproducts are produced and must be burned. Other problems remain in the whole process, such as clogging of the fuel-injection valve during use and subsidies for plant installation. The present study is an attempt to utilize straight vegetable oil (SVO) without ester exchange by employing water containing ultrafine bubbles (UFB) water in producing the fuel. UFB water has been widely studied because it contains 100 nm bubbles and radicals in solution. We found that micro-mixing UFB water with edible oil reduces the hydrocarbons in the fuel oil but that there is an upper limit to the reduction rate. We also found that the rate of hydrocarbon reduction varies greatly for different gases in the mixture, depending on the stirring time.

Key Words : SVO (Straight Vegetable Oil), UFB Water, Nano Number Density, OH Radicals, Hydrocarbons, Gas Chromatography

1. 緒 言

1997年12月の京都議定書では、基準年比で温暖化ガスの6%の削減が掲げられ、運輸部門においては25%の大幅な削減目標が制定された。さらに、2005年4月には京都議定書目標達成計画が発行し、2010年度において50 [万kl] のバイオマス燃料導入の目標が示されるなど、バイオマス燃料導入の流れは大きくなりつつある。元来、バイオマス (Biomass) は生態学で用いられてきた学術用語ではあるが、近年は“植物を新しい資源として有効に利用する”という広義的な意味でも用いられるようになった。バイオマス燃料は1973年オイルショック後、オーストリア規格協定によって世界で初めてバイオディーゼル燃料規格が発表されたのが始まりと言われている。取り組みの背景として、欧州では休耕地の有効活用・農業政策の一環、日本では廃食用油のリサイクルを目的として生産が行われている。

その代表的なものとして、バイオディーゼル燃料 (BDF: Biodiesel fuel) が挙げられる。BDFを含むバイオマス燃料は、カーボンニュートラルとしての側面からも注目されている。カーボンニュートラルとは、植物が大気中の二酸化炭素を吸収して光合成を行うことで、この植物を燃料とし燃焼させても、もともと大気中に存在していた二酸化炭素に戻るだけであり、化石燃料を燃やしたときのように二酸化炭素が増加し続けることはない。これが重要なことは周知の事実だが、使用した際の燃料噴射弁の詰まりなど問題点は多く、広範囲の普及には至っていない。

BDFは廃食用油の揚げ物カスなど比較的大きな不純物を取り除き、触媒を加え、エステル交換を用いて内燃機関等に使用可能にしたものであり、低発熱量は10%程度と低いが、軽油に近い性状を持つのが特徴である。加えて硫黄化合物 (SO_x) をほぼ排出せず、黒鉛 (PM) も軽油の1/2から1/3程度であるなど環境にやさしい燃料である。しかしながら、生成過程で副生成物として廃グリセリン、廃メタノールおよび廃水が生じ、これらは廃棄物として処理されて

^{*1} エネルギーシステム工学専攻, ^{*2} IR 推進センター, ^{*3} 機械システム工学科
令和3年11月1日受理

いるのが現状である⁽¹⁾。

以上から、エステル交換を行わないSVO (Straight Vegetable Oil) の活用・普及は、エネルギー再利用という観点からみても、重要であると考えられる。SVOには脱ガム処理・脱酸処理、水素添加による処理が存在するが、菜種油の精製工程が機関性能、排出物特性に及ぼす影響について、近年の研究ではほぼ影響を受けないとの報告がなされている⁽²⁾。

以上から、これらの特別な処理を施さずにSVO生成を行うため、加圧溶解攪拌型ミキサによる直接処理を試みた。さらに、本研究では、SVOのさらなる活用のためにUFB (Ultrafine Bubbles) 水を用いるものである。UFB水には微細化された気泡の自己圧壊に伴うOHラジカルが存在していることが報告されており^{(3),(4)}、この微細気泡群とOHラジカルが廃食用油に与える影響を期待して研究を行うものである。

2. 実験概要および実験方法

2・1 廃食用油

家庭や事業系で用いられた、使用済み食用油のことを廃食用油と呼ぶ。京都市をはじめとした全国の市町村区で回収ルートの確立や資源としての再生手法が検討されている。石鹼化、工業原料化・飼料化、燃料化などの手法が存在し、各地方で活用方法は異なる。また、全体で見るとこれら廃食用油は年々増加傾向にある。近年では輸出による需要が活発化していたが、内燃機関にコモンレールが普及しているため減少する傾向がみられる。日本では廃食用油を用いてBDFが製造されるが、廃食用油の空気接触や加水分解による酸化度・不飽和脂肪酸の差異により、BDFの性状を一定に保てないことや、使用した際のメーカー保証がされていないなど、いまだに課題は山積みである。加えて、BDF化のプラントを設置する際には、初期投資に国や県等の補助金を利用できる場合があるが、プラントの規模に応じて一定量の廃食用油を確保しなければ、維持費を保つことができないことが懸念される。

上述したように、燃料時と製造時の課題が多く、広範囲の地域で一体となって取り組まなければならないなどBDFには否定的なイメージがある。

2・2 UFB (Ultrafine Bubbles) 水

1 [μm]未満の気泡群が水溶液中に微細混入しているものをUFB水といい、従来はナノバブル (NB) と呼ばれていた。この気泡は肉眼では確認できず、水溶液は無色透明である。さらにこのUFBは負の電荷を帯びているため、UFB同士で反発しあい、マイクロバブル (MB: Micro Bubbles) よりも長期間水中に滞在することが可能である。生成手法は旋回流、エジェクタ、ベンチュリ、超音波、加圧溶解など多岐にわたるが、混入する気体によって生成手法を変更させることが気泡径を安定させる重要項目となる。この溶液中に気泡を混入させるという手法は、1990年末、広島でカキの養殖に微細気泡が用いられたことで大きく注目を浴びた。このことを受けて全国で微細気泡の研究が実施されてきたが、各研究者によって定義が異なったため、2013年には国際標準化機構 (ISO) でファインバブル技術専門委員会 (TC 281) が設立され、2017年にはウルトラファインバブルと明確に定義された。日本では、定義される以前より研究が行われており、2012年にファインバブル産業会 (FBIA) が発足している。ここではファインバブル技術の国際標準化、認証および利用技術開発、共通基盤情報の収集などを総合的に行うプラットフォームとして、業界/学会/政府共同でファインバブル産業の健全な市場形成を行い、産業全体の加速的な発展を目指し活動が行われている⁽⁵⁾。

図1に加圧溶解攪拌型ミキサの概略図、図2にUFB水生成装置を示す。今回のUFB水生成には、タンク、NIKUNI製過流タービンポンプおよび加圧溶解攪拌型ミキサの循環経路からなる装置を用いて行う。ポンプ入口直前に空気を混入させ、ポンプ出口に加圧溶解攪拌型ミキサを設置して生成を行う。この加圧溶解攪拌型ミキサは2つのエレメント間に一定の攪拌領域を設け、段階的な圧力開放を行うことで溶液中にナノオーダーまで微細化された気泡を混入させるものである。この加圧溶解攪拌を用いたUFB水は攪拌時間を増加させることで、ナノ個数密度を上昇させることが可能である。

2・3 廃食用油再生装置

廃食用油の活用法として、廃食用油再生装置とディーゼル発電機を同期させた発電システムがあげられる⁽⁶⁾。テラテック製廃食用油再生装置は、物理的処理と化学的処理により、廃食用油の再生を行えるものである。まず、第1タンクでは、NIKUNI製過流タービンポンプにて加圧と循環を行うと同時に、加圧溶解攪拌型ミキサを通過することで物理的なせん断、かつ高温状態による不純物の溶解を行い、燃料油中の固形物などの処理を行う。第2タンクは、攪拌処理後

SVO と水道水を混合させることで、水由来の OH ラジカルによる化学的な分解を期待したものである。ここで用いる水は UFB 水、純水およびその他工業用水も使用可能である。第 3 タンクは燃料の温度保持を目的として、内外燃機関へのバッファータンクとして使用可能である。本研究における、廃食用油再生装置で生成される再生油は、水エマルジョン燃料である。

水エマルジョン燃料とは、本来均一に混ざりあわない水と油を混合させた燃料のことである。W/O (Water in Oil) 型と O/W 型 (Oil in Water) の 2 種類に区分され、配管の腐食等が懸念されることから一般的には W/O 型を用いる。従来の活用として、水エマルジョン燃料は、燃焼時の水蒸気膨張における予混合の促進と水の蒸発における火炎温度の低下による NO_x の低減、加えて水の微細化に伴う OH ラジカルの影響により燃焼性が向上し、本来トレードオフの関係である PM との同時低減が可能である。本研究では、この異種燃料を混ぜ合わせることによる OH ラジカルの効果を期待したものである。この混合水を水道水、純水および UFB 水と変化させ、試料の生成を行う。その後静置分離させ上澄み液を取り出し、各水処理 SVO として成分の比較を行うものである。

2・4 実験方法

本研究で用いる UFB 水は、オルガノ製 RO-N60 の純水製造装置を用いた純水と 2 種類の気体 (Air, N₂) を採用した。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 (NTA 法) を用いて、粒度分布および粒子数濃度の測定を行った。UFB 水の性状分析として全溶存固形物量 (TDS: Total Dissolved Solids) は Proster 製 TDS&EC メータ、溶存酸素濃度 (DO: Dissolved Oxygen) はハンナインスツルメンツ・ジャパン製 HI9147N-04 および pH (Potential of Hydrogen) は東亜 DKK 製 HM-30P を用いて測定を行った。

次に、廃食用油中の成分分析は、ガスクロマトグラフ FID (Agilent Technologies 製 7820A) (以下 GC と記す) を用いた。試料と二硫化炭素を 1:100 の割合で混合させ、12 時間経過させたのち GC にて有機化合物の検出を行った。この際のキャピラリーカラム温度は 40℃ から最高温度 350℃ である。検出するサンプルは、新品食用油、廃食用油、水道水処理 SVO、純水処理 SVO、Air-UFB 水処理 SVO_20min、Air-UFB 水処理 SVO_40min、N₂-UFB 水処理 SVO_20min および N₂-UFB 水処理 SVO_40min の合計 8 個である。

各水処理 SVO の動粘度測定には、柴田科学製キャノンフェンスケ SO-8Y08 を用いた。燃料温度は 60 [℃] 固定とし、3 回平均とする。使用動粘度範囲は 20-100 [cSt] であり、一定の試料が毛細管を流出する時間を測定し、簡易的に動粘度を測定できるものである。

3. 実験結果

3・1 UFB 水の性状

表 1 に各水の性状、表 2 に各水のナノ個数密度および図 3 に LM20 における各水のナノ個数密度を示す。表 1 の TDS が 1 [ppm] であり UFB 水にしても値に変化がないことから、無機塩類が取り除かれ、不純物が非常に少ない UFB 水の生成に成功したと言える。DO 値は N₂ を混入させたことで、大幅に低下した。これはヘンリーの法則によるものであり、脱酸素状態であることが実験結果より明らかとなった。

次に、表 2 および図 3 はナノ個数密度の測定結果を示す。純水は 2.55×10^7 [個/ml] であるのに対し、Air-UFB 水_20min は 2.79×10^8 [個/ml]、Air-UFB 水_40min は 8.54×10^8 [個/ml]、N₂-UFB 水_20min は 2.48×10^8 [個/ml]、N₂-UFB 水_40min は 8.55×10^8 [個/ml] とすべての UFB 水において 100 [nm] 付近にピークが集中しており、安定した UFB の生成に成功したと言える。

3・2 GC および動粘度の測定結果

図 4 は (a) 新品食用油、(b) 廃食用油の GC による実験結果であり、図 5 は (c) 水道水処理 SVO、(d) 純水処理 SVO の実験結果である。図 6 は炭化水素の低減が大きかった (d) 純水処理 SVO と (e) Air-UFB 水処理 SVO_20min の結果を示す。図 7 の (e) および (f) は Air-UFB 水処理 SVO。また、(g) および (h) は N₂-UFB 処理 SVO を示す。図 8 は各水処理後の動粘度の結果であり、図 9 は各水処理後 SVO の分離後の画像を示す。

まず図 4 の (a) と (b) を比較すると、食用油を構成している主要構成炭化水素の低減が確認された。これは調理時の空気との接触や加水分解などにより、不飽和脂肪酸の化学変化を示唆している。図 4 では判別し難いが、この他にも 15 [min] までに多数の小さなピークの増加を確認している。次に図 5 および図 6 の (c)、(d) および (e) を比較すると、混合水に関わらず一部のピークで大幅に減少したことを確認したが、減少率でみると (e) Air-UFB 水処理 SVO

_20min が一番大きく、次いで (d) 純水処理 SVO, (c) 水道水処理 SVO の順であった。さらに、図 7 の (g) N₂-UFB 水処理 SVO_20min でも同様にピークの低減が確認されたが、(f) Air-UFB 水処理 SVO_40min の攪拌時間を増加させたものでは低減率が大きく低下し、その低減率は水道水処理 SVO と同等の結果となった。一方で (h) N₂-UFB 水処理 SVO_40min では (f) とは異なり、低減したままであったが、(g) より高いピーク結果となった。

図 8 に各水処理 SVO の動粘度の測定結果を示す。混合水問わず動粘度の低減を確認し、N₂-UFB_20min が 21.23 [cSt] で最も低減し、次いで N₂-UFB_40min が 21.48 [cSt], Air-UFB_20min が 23.36 [cSt] の順に高くなった。加えて、攪拌時間を 40min に増加させた試料は Air, N₂共に動粘度は増加する結果となり、Air-UFB_40min に関しては SVO の動粘度 23.63 [cSt] をわずかに上回る 23.70 [cSt] であった。

図 9 は 500ml 未満の各試料を密閉させず、完全分離させた写真である。通常油と水は分離しやすいが、加圧溶解攪拌型ミキサでナノ化されていることで分離が起きにくく、3 週間以上経過させないとこのような状態には達しなかった。したがって、加圧溶解攪拌型ミキサの優位性が示唆された。

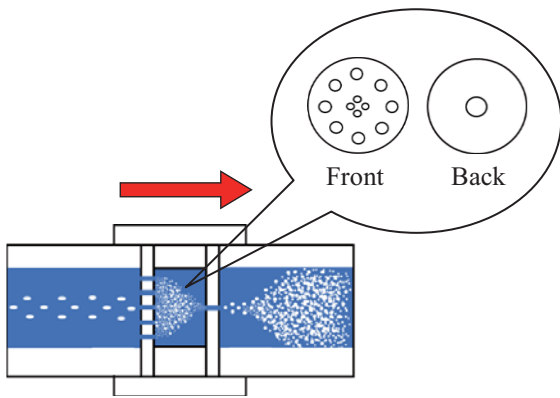


Fig. 1 Schematic view of Mixed pressure dissolution and stirring

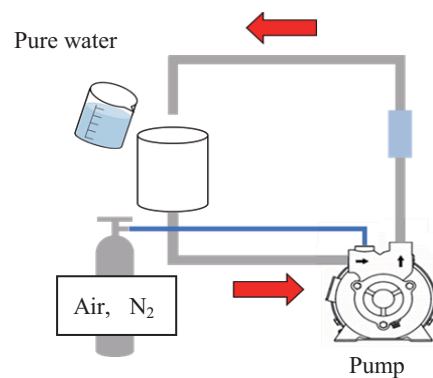


Fig. 2 UFB water generator

Table 1 Properties of each water

	Pure water	Air-UFB water		N ₂ -UFB water	
		20 min	40 min	20 min	40 min
TDS [ppm]	1	1	1	1	1
DO [mg/L]	10.2	8.8	8.6	2.4	2.2
pH	5.81	5.78	5.91	6.52	6.73
EC [μs/cm]	2	2	2	2	2
Temp. [°C]	15.9	27.3	28.1	32.3	35.5

※Temp.は生成直後の温度である。

Table 2 Concentration of UFBs

	UFBs [億個/ml]	Mode [nm]
Pure water	0.25	196.7
Air-UFB_20 min	2.79	101.9
Air-UFB_40 min	8.54	87.1
N ₂ -UFB_20 min	2.48	82.9
N ₂ -UFB_40 min	8.55	82.7

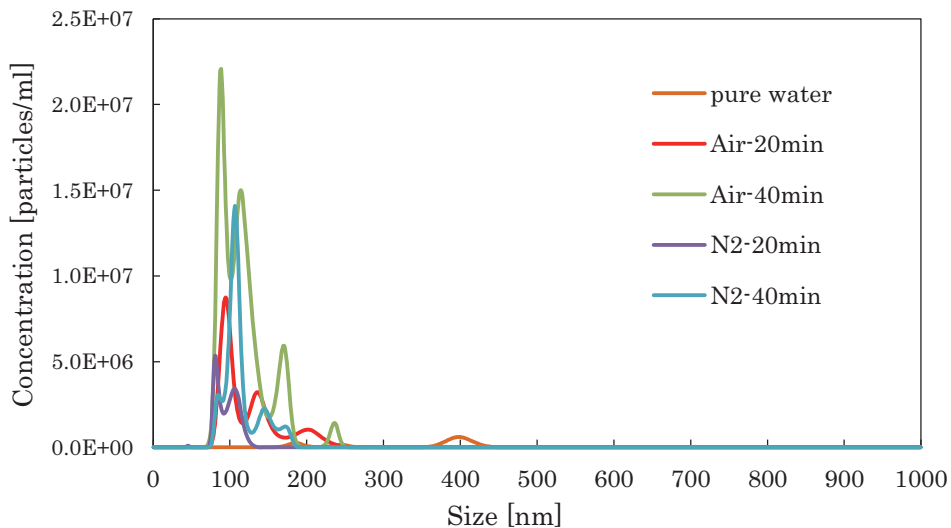


Fig. 3 UFBs concentration

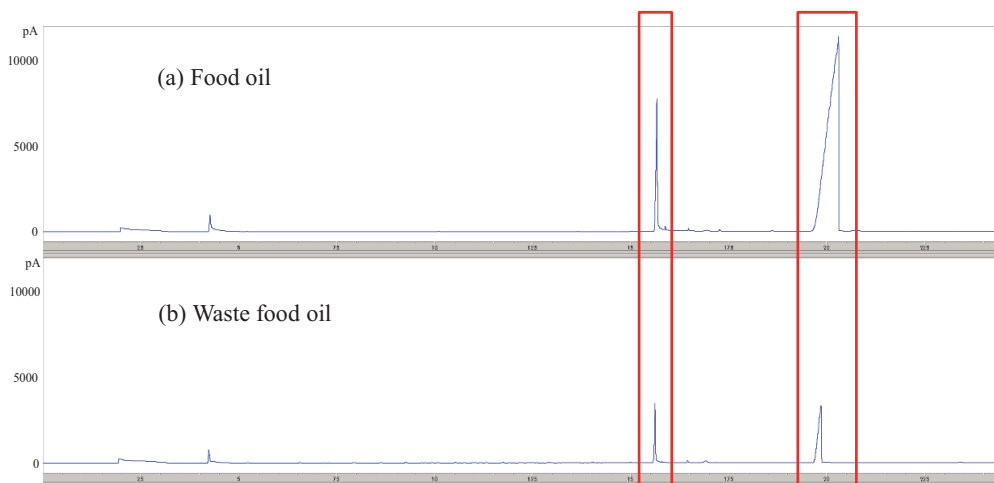


Fig. 4 Experimental results of relation between food oil and waste food oil

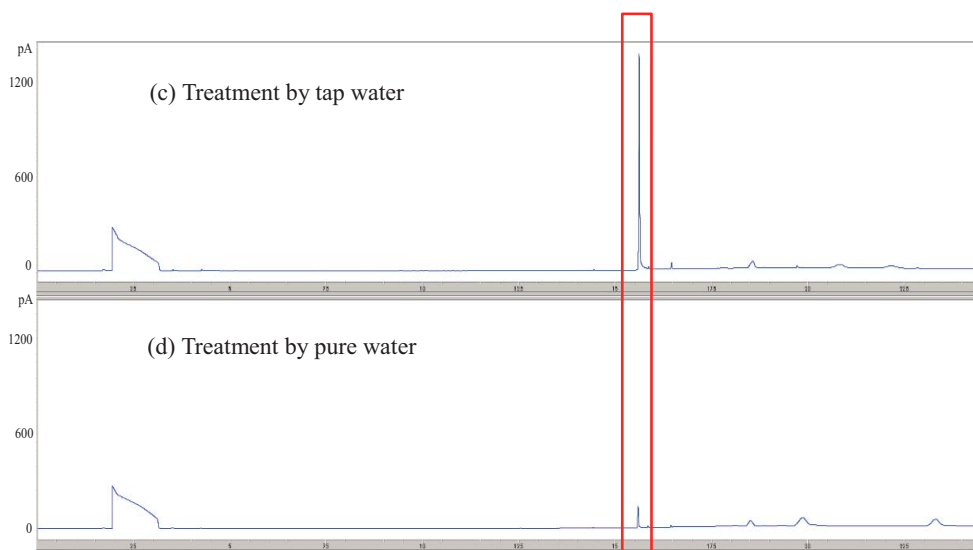


Fig. 5 Experimental results of relation between tap water and pure water

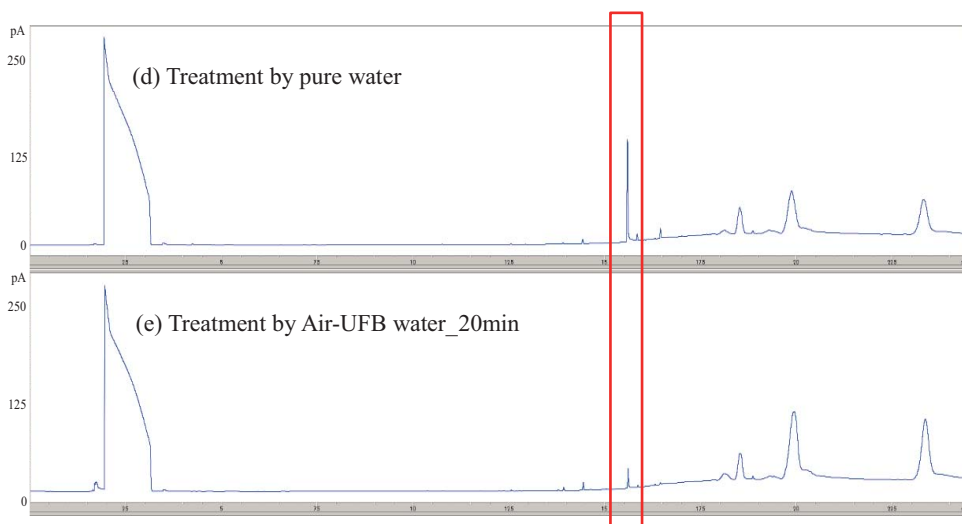


Fig. 6 Experimental results of relation between pure water and Air-UFB water_20 min water

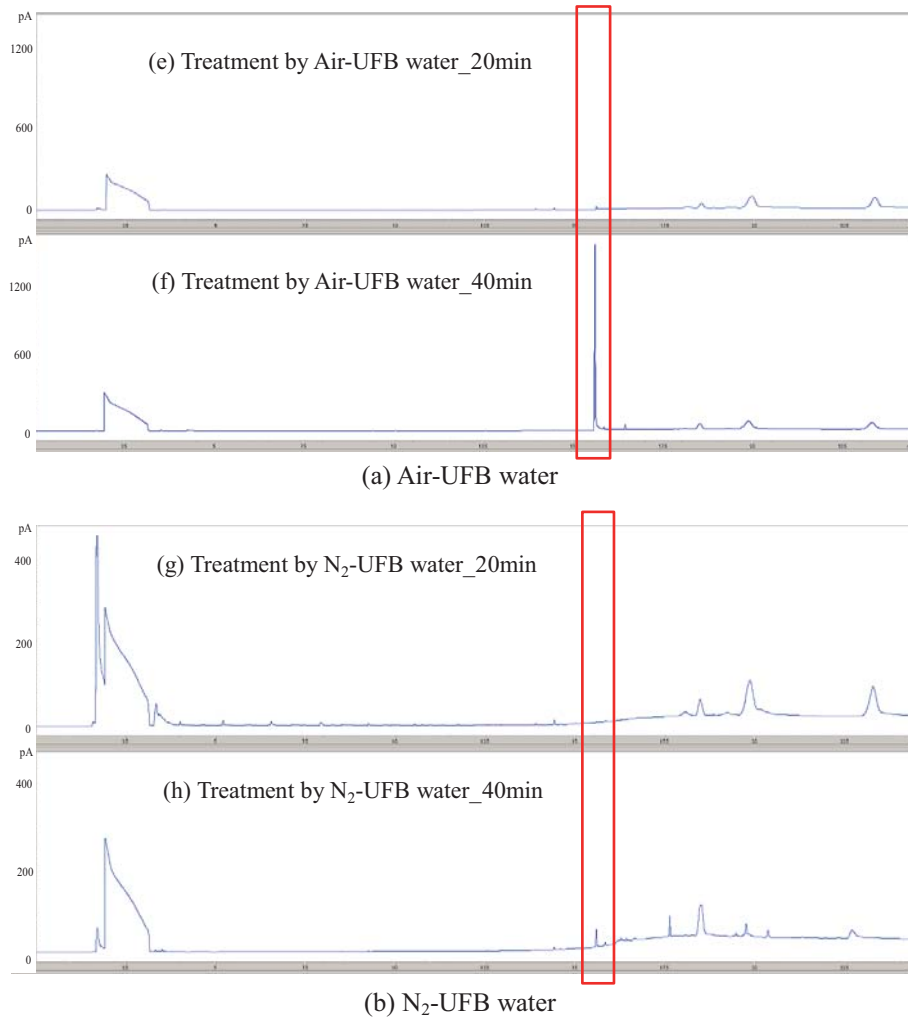


Fig. 7 Experimental results of GC at stirring time

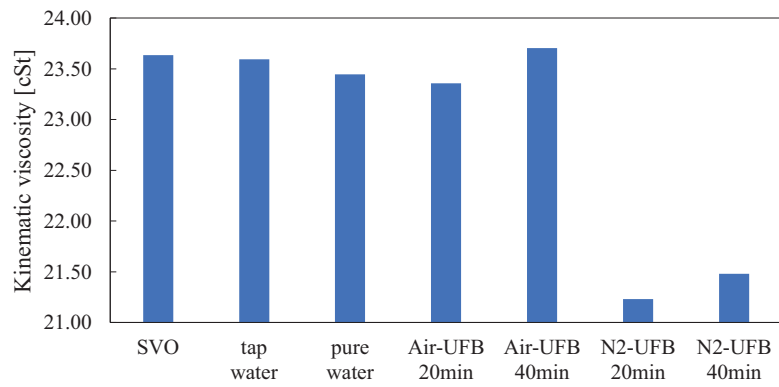


Fig. 8 Comparison of the kinematic viscosity of each fuel

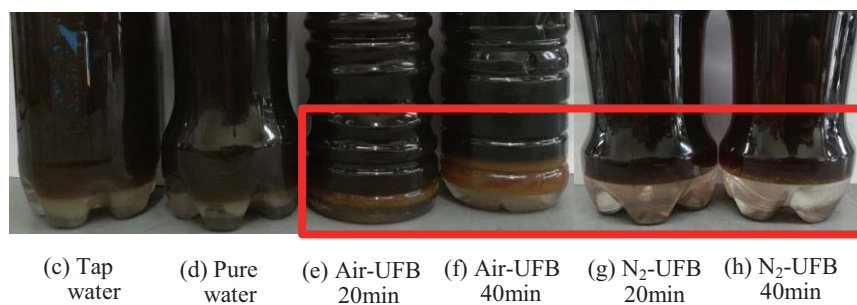


Fig. 9 Comparison of each water treatment SVO

3・3 考察

本研究では、廃食用油と処理後 SVO を比較した際に、混合水を問わず炭化水素の減少が確認できた。これは加圧溶解攪拌型ミキサを通過させることで、廃食用油中の不純物のせん断処理が行われ、微細化された不純物の分解に混合させた水由来の OH ラジカルが作用したものと考える。また水道水の場合、塩素処理が施されているため、塩素やミネラル分が水溶液中に存在しており、水分子由来である OH ラジカルが作用が阻害された可能性が考えられる。純水より UFB 水を用いた場合の方が大きく低減した理由として、UFB 水に含まれるナノ個数密度とそれに伴った OH ラジカルの存在が大きいものと推測する。GC の化合物が検出されるまでにかかる時間 (RT: Retention Time) より、今回大きく低減した 16min 付近の炭化水素は、過去の実験結果より脂肪酸メチルであると推定できるが、この脂肪酸には、約 3 億個/ml 以下のナノ個数密度が一番低減に作用すると言える。

UFB 水はバブルの自己圧壊時にラジカルが発生し、ナノ個数密度とラジカルの強度は比例することも報告されているため^{(3),(4)}、その影響も否定はできない。ここで、同様に OH ラジカルが確認されている Air-UFB 水と N₂-UFB 水を生成し実験を行ったところ、ナノ個数密度によって低減の差が見られた。いずれの場合も約 3 億個/ml 以下が最も炭化水素の低減が顕著であったが、Air-UFB 水処理 SVO_40min では水道水処理 SVO と同等まで低下し、N₂-UFB 水処理 SVO_40min は依然、低減したままだった。したがって、ラジカルという観点からみても相関関係がある可能性が高い。

動粘度の測定結果より、混合水を UFB 水にすることで動粘度は低減し、攪拌時間が 20min の場合が最も低減した。Air-UFB 処理 SVO_20min と N₂-UFB 水処理 SVO を比較して、炭化水素と動粘度に差が生じた理由として、UFB 水が脱酸素状態であることなど、UFB 水の性状に大きく影響を受けていると考えられる。これらのことを踏まえると、廃食用油中の炭化水素とナノ個数密度には最適な組み合わせが存在する可能性が大きいと考える。加えて、図 9 のエマルジョン生成後の経過観察より、Air-UFB 水処理 SVO のみ SVO と水との間の第 3 層が確認できた。このように混入気体が異なるだけで各水処理 SVO のその他に変化が起きている可能性も考えられる。したがって、この第 3 層や処理後 SVO の低減した炭化水素の特定などさらなる検討が必須であると考えられる。しかしながら、UFB 水を廃食用油の再生に用いたことで炭化水素の低減が確認できたことから、今後の UFB 水の応用として可能性が広がったものと言える。

4. 結 語

本研究では、以下の結論を得た。

1. 混入気体によらず UFB 水の生成が可能であり、SVO-UFB 水エマルジョン燃料の生成が可能であった。
2. 廃食用油の炭化水素の低減には、混合水を問わず微細混入させたことによる OH ラジカルの影響が示唆された。
3. 炭化水素の低減に作用する UFB 水のナノ個数密度にはある一定の上限値が存在する可能性が高い。脂肪酸メチルの場合、混入気体によらず、ともに 3 億個/ml 以下が最も低減した。
4. N₂-UFB_20min が最も動粘度低減に作用し、攪拌時間が 40min では Air、N₂共に増加する結果となった。そして、Air-UFB_40min の動粘度は SVO とほぼ同等の結果となった。
5. 分離後の SVO と水との間に第 3 層が確認できるなど、混入気体が異なるだけで結果に対して差が見られた。

文 献

- (1) 小笠原正剛, 他 4 人, “BDF 製造時に排出される含グリセリン副生成物の燃料油への利活用に関する基礎的研究”, 廃棄物資源循環論文誌, Vol. 24, No. 4 (2013), pp. 63-69.
- (2) Nishi, K., Korematsu, K., Tanaka, J., “Potential of Rapeseed Oil as Diesel Engine Fuel”, SAE Paper, No.2004-01-1858 (2004), pp.1-8.
- (3) 高山敦好, “加圧溶解攪拌における UFB 水の生成”, 日本混相流学会誌, Vol. 34, No. 1 (2020), pp. 188-193.
- (4) 大下誠一, 他 7 人, “オオムギ種子発芽促進に効果を示すウルトラファインバブルの個数濃度”, 日本混相流学会誌, Vol. 34, No. 1 (2020), pp. 194-204.
- (5) 寺坂宏一, 他 3 人, “ファインバブル入門”, 日刊工業新聞社, 2016年11月28日初版
- (6) 峯下登夢, 高山敦好, “食用油を用いた発電システムの開発”, 第28回環境工学総合シンポジウム2018講演論文集, No18-10, pp. 220-223.