

微細気泡を活用した浄化・洗浄システムに関する研究

(微細気泡生成装置の製作と実証試験データの蓄積)

機械加工科 主任研究員 三 木 伸 一

ナノメートルからマイクロメートルサイズの微細気泡はファインバブルと呼ばれ、界面活性、衝撃圧力、過飽和溶解、生理活性など様々な作用があり、幅広いプロセス技術への活用が期待される。しかしながら、ファインバブルの種々の効果のメカニズムや相互関係には未解明な部分があり、裏付けとなる技術データの蓄積が肝要である。また、ナノメートルサイズの気泡は、肉眼では観察できず、性状も不安定なため、洗浄現場における気泡数の適正な管理が課題になる。そこで、本研究では、微細気泡の発生装置の構築や評価手法の確立により、洗浄データの蓄積を行うとともに、簡易的に気泡数を計測する手法について検討した。

1. 緒言

気泡は古くから工業部品の洗浄や、水産物の養殖などへ広く利用されており、気体の溶解力が向上し、気泡の浮遊時間を長くできることから、気泡の微細化が進化した。気泡サイズが数マイクロメートルまで小さくなると、白濁し、気泡は数ミリメートル/分とゆっくりした速度で浮上する。また、水との接触面積、接触時間が増えることから、水に溶解しやすくなる。西暦 2000 年以降には、数百ナノメートルサイズの気泡の存在が明らかになった。この数百ナノメートルサイズの気泡は、可視光の回折限界を超えており、目視では透明に見える。また浮力が無視できるため、水中でブラウン運動により振動し、長く水中に留まる。今日では、ISO の国際規格化が進み、気泡のサイズ等によって名称が明確に定義されるに至っている (表 1)。

この微細な気泡は、従来の気泡にはない様々な特徴を持っている。とりわけ、数百ナノメートルサイズのウルトラファインバブルは、温度変化が少ないところで静置すれば、数か月にわたって安定であることが知られており^[1]、これまでの気泡のイメージとは異なった作用を示す。また、気泡の圧壊や気体の過飽和など物理的及び化学的な性質は、精密部品の洗浄や排水処理、植物工場での発芽促進など、幅広い応用が期待されている^[2]。

本研究では、金属加工技術を持った企業が長崎県に数多く集積していることから、金属加工や表面処理に欠かすことができない洗浄に着目した。洗浄は、前工程から最終仕上げまで様々な工程で行われ、金属部品の品質にも影響する。このとき、界面活性剤、酸性・アルカリ性溶液、有機溶媒など様々な洗浄剤が用いられる。しかしながら、これら洗浄剤の多くは、環境負荷が高く、洗浄剤によっては健康に害を及ぼすものも

表 1 気泡の名称と分類

| | ファインバブル(微細気泡) | | 通常の泡 |
|------|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| 名 称 | ウルトラ ファインバブル | マイクロ バブル | ミリバブル /サブミリ バブル |
| 直 径 | 数10nm~1 μ m | 1 μ m~100 μ m | 100 μ m~ |
| 溶液外観 | 透明 | 白濁 | 泡状 |
| 性 状 | ブラウン運動 長期残存 | ゆっくり上昇 水中消滅 | 速く上昇 水面破裂 |

ある。このため、廃液処理などの後工程を要し、洗浄作業者の安全を確保するための対策や教育が求められる。一方、微細気泡は、空気と水から形成されるため、環境負荷が小さく、安全に使用できる。ただし、微細気泡は、洗浄物の種類、汚れの程度、温度など様々な要因に洗浄性が影響するため、洗浄案件別に最適な条件を調整し、きめ細かくに対応する必要がある。

また、洗浄液の管理は、洗浄物の品質を保つためにも重要な役割を果たす。微細気泡洗浄の管理項目として、気泡の個数密度が挙げられるが、気泡が非常に小さいため、正確な計測が難しく、計測機器も高額である。そのため、洗浄現場で微細気泡のおよその個数密度を把握できる計測手法が求められる。

こうした背景から、本研究では①個数密度の簡易計測手法の開発、②洗浄の条件出しのための洗浄データの蓄積を実施した。①では理論解析に基づきポリスチレン粒子を用いた比較定量の検討、②では主として金属洗浄物をターゲットに種類の異なる汚れの洗浄性の評価を行った。

2. 簡易計測

2. 1 理論計算の概要

微細気泡の有無の容易な確認方法として、レーザーポインター等の安価な光源を利用した散乱光の観察がしばしば行われる。この手法は、高額なオプティクス、ソフトウェア等が不要で、肉眼で気泡の有無を判別できるが、光源の光量や照射位置、外乱光の影響などによって散乱光の見え方が変わるため、定量できる分析精度に至らない。そこで、レーザーポインター等の安価な光源を利用しつつ、定量分析を可能とする簡易計測手法について検討した。

光散乱計測は、粒子の個数をカウントする直接的な手法ではなく、あらかじめ粒子の個数と散乱光強度との関係を明らかにし、散乱光強度から間接的に個数を求める。そのため、測定時に気泡数が既知の標準試料を用いて、測定値の正しさを確認することが望ましいが、気泡の性状は不安定であり適用できない。そこで、気泡に代わり、ポリスチレン粒子を標準試料に用いた。ポリスチレン粒子は市販で入手でき、性状も安定で、光学的な性質もよく知られている。一方、ポリスチレン粒子と気泡の散乱性は異なるため、標準試料としてポリスチレン粒子を適用するには、気泡と同等の散乱性を示すポリスチレン粒子の調整条件を明らかにする必要がある。コンタミネーションや気泡の消失の懸念から、実験的な手段で調整条件を求めるのは難しい。そこで、拡散近似方程式による理論計算を行うことで散乱光強度を算出し、ポリスチレン粒子の調整条件を求めた。ポリスチレン粒子の散乱光の理論計算と実測値は概ね一致する^[3]。理論計算において、気泡径は100 nm、光の波長は400 nm から700 nm の範囲とし、微細気泡の屈折率については1.22 とした。また、光の照射方向から90°異なった方向の散乱光を観測するため、散乱光の強度だけではなく、散乱の方向性（散乱パターン）も重要となる。そこで、Oregon Medical Laser Center が公開している Mie Scattering Calculator^[4] を用いて散乱の方向性についての計算を行った。

2. 2 理論計算の結果

理論計算により求めた個数密度1億個/ml、直径100 nm の気泡及びポリスチレン粒子の散乱係数を図1に示す。散乱係数は、単位距離あたりの光の内部減衰を示す物理量であり、散乱係数が大きいほど光は強く散乱する。図中の横軸は光源の波長であり、赤色域

より青色域の光が強く散乱する。また、同じ個数密度では気泡と比べポリスチレン粒子がより強く散乱することが解る。なお、実際の気泡径の分布は、ある程度の広がりを持つが、概ね気泡径は100 nm 付近で安定するため、100 nm の代表値で計算する。

次に、散乱光の方向性についての計算を行った。図2は散乱光強度を規格化し、その広がりを図示したもので、図の左から円の中心にある散乱体に光を照射した際に、どのような分布で光が散乱するかを表している。円周上の数字は角度を表しており、光の進行方向が0°となる。粒子径が小さくなるにつれ後方にも散乱し、散乱パターンは様々な方向に広がるため、100 nm 径の気泡においては、「ひょうたん」のような形になる。この散乱パターンは、光源の波長、粒子径、屈折率、個数密度に依存する。計算に用いた波長は、実証で使用したレーザーポインターの波長515 nm とした。これらの計算に基づき、波長515 nm において、100 nm 径の気泡と同等の散乱性を示すポリスチレン粒子は、直径96.6 nm、個数密度は気泡の個数密度×0.17倍であることを明らかにした。

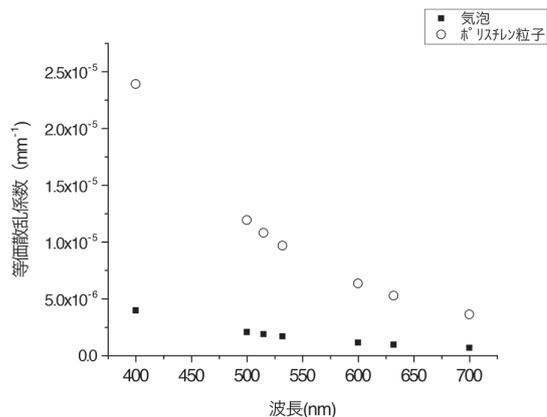


図1 散乱係数の計算結果

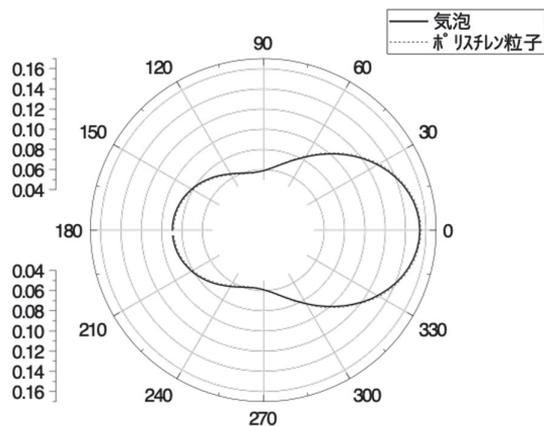


図2 散乱パターンの計算結果

2.3 比較定量

2.2の計算結果をもとに、実証試験を行った。平均粒子径が100 nmのThermo Fisher Scientific社製ポリスチレン粒子を所定の個数密度に調整し、防腐剤としてアジ化ナトリウムを加え、分光分析用のガラスセルに充填した。先述のとおり気泡と同等の散乱性を示すポリスチレンの粒子径の理論値は96.6 nmであるが、市販で入手できるポリスチレン粒子径の最近値は100 nmであった。この3.4 nmのずれは、計算による測定誤差の推定から許容できる誤差範囲にある。

ポリスチレン粒子を用いるメリットは、校正が可能になること、異なる個数密度に調整したポリスチレン粒子溶液による比較定量が可能になることにある。図3に市販のレーザーポインター（波長515 nm）の光を微細気泡水及び個数密度の異なるポリスチレン粒子溶液に照射したときの散乱の様子を示す。微細気泡水と散乱光の見え方が最も近いポリスチレン粒子溶液の個数密度を換算し、およその気泡数を求めることができる。この手法は、レーザー光の強度変化や外乱光に影響を受けにくい。これまでに著者は、ヘリウムネオンレーザーと画像処理を用いて気泡の個数密度を定量できることを報告している^[5]。本手法では、より身近なレーザーポインターを用いて定量できることを新たに示した。このときの定量精度は 2×10^8 個/ml程度である。この精度は、簡易的に気泡の個数密度を確認するには十分である。一方、市販されているファインバブルの発生シャワーヘッドのような、個数密度が低い気泡の測定には適用できない。これは、散乱光強度が低いと目視では識別が難しいこと、また、原理的に粒子径の情報が測定情報に含まれないことによる。現在、粒子径の情報を考慮した簡易計測について取り組んでいる。

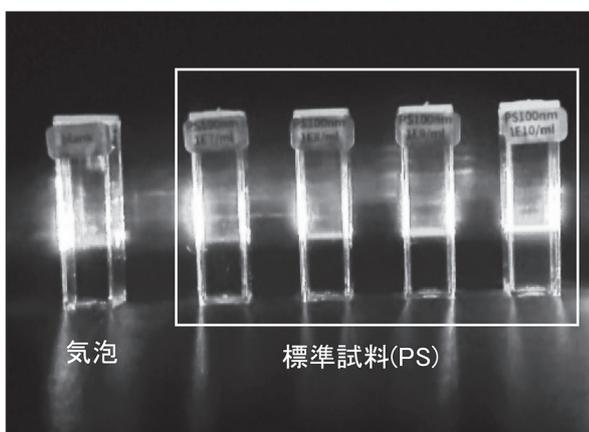


図3 散乱の様子

3. 洗浄試験

3.1 洗浄試験の調整

洗浄物の種類や、付着量、付着の強さなどの汚れの状態、あるいは温度等の外部環境に洗浄性は大きく影響される。本研究では、汚れとしてグリース（軟質の汚れ）と防錆剤（硬質の汚れ）を用いて金属洗浄の理解を深めた。洗浄に用いる微細気泡水は、あらかじめ所定の個数密度に調整した。なお、図4に示すとおり、10倍希釈により気泡数がおよそ1/10になっており、希釈作業において気泡が消失しないことを確認している。一方、時間経過によって、気泡の個数密度や物性は変化する（図5）。保管環境にもよるが、長期の保管においては、プチルゴム製のパッキンでガラス瓶を密閉し、一連の洗浄試験においては、なるべく同一容器に保管した微細気泡水を用いた。

また、洗浄試験では、付着量のばらつきが小さく、塗布面が均質な試験片の作製が求められる。金属材料に汚れ成分を均質に塗布するため、グリース（軟質の汚れ）については、ステンレスブロックに深さと幅が

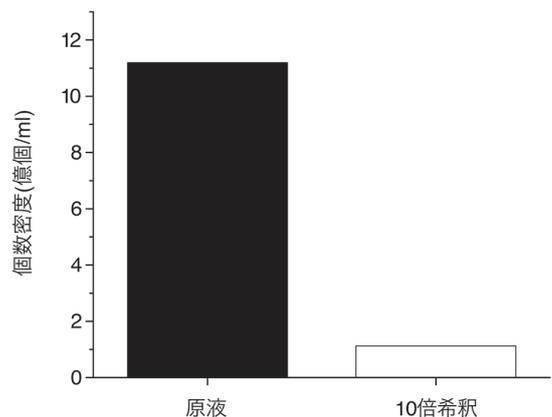


図4 希釈による個数密度変化

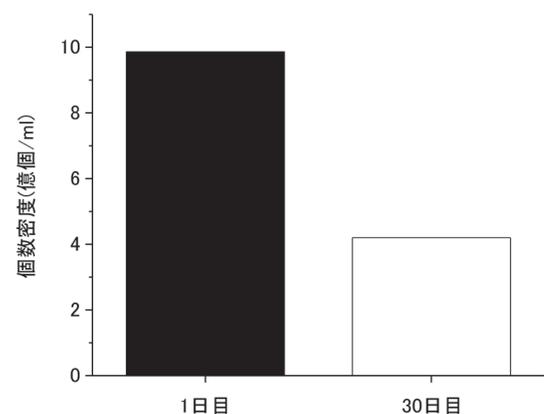


図5 保存期間による個数密度の変化

1 mm の溝を施し、溝中にグリースを埋め込んだ (図 6)。これにより、付着量のばらつきは相対標準偏差 (RSD) で 4.1% (N=5) の範囲に収まった。一方、防錆剤 (硬質の汚れ) は実情として厚塗りしないので、グリースと同じ埋め込む方法はそぐわない。そこで、手間を要するが、防錆油を塗布した試験片を多数作製し、重量測定と顕微鏡による塗膜の状態観察により、付着量のばらつきが相対標準偏差で 5% の範囲内となるよう試験片を選別した。この重量変化から予測される塗膜の厚みは 0.05 mm 程度である。

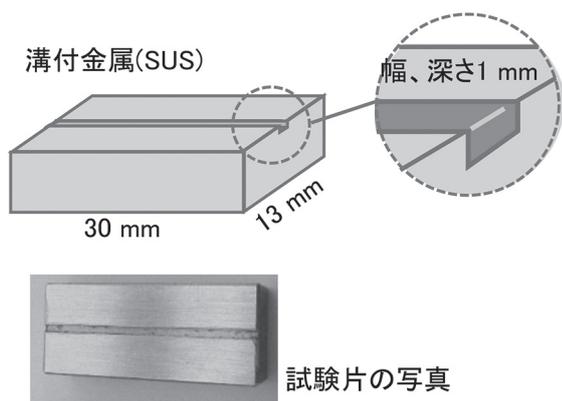


図6 グリース塗布の試験片作製

3. 2 洗浄試験 (グリース)

グリースの洗浄においては、2.5 億個/ml の個数密度の微細気泡水、及びこれに純水を加えて 1.9 億個/ml、1.3 億個/ml の個数密度になるよう希釈した微細気泡水を用いた。また、ブランクとして、気泡を含まない純水を用いた。このときの洗浄性の評価は、洗浄液の吸光度測定により行った。汚れの除去に伴い洗浄液の吸光度は高くなる。また、吸光度測定では、洗浄中に洗浄液をサンプリングすることで、洗浄の時間変化も捉えることができる。図7に、光路長 1 cm のガラスセルを用いて、波長 400 nm ~ 800 nm 範囲で吸光度を計測した洗浄液のスペクトルを示す。また、図8は、5分及び10分の洗浄時間における洗浄水の波長 500 nm の吸光度を示す。洗浄のメカニズムは複雑で、必ずしも気泡数の個数密度が高ければ洗浄性が良いわけではないが、測定した範囲、条件においては、洗浄時間が長く、個数密度が高いほど洗浄性が高いことを示した。

3. 3 洗浄試験 (防錆剤)

一方、防錆剤 (硬質の汚れ) の試験片については、

汚れの付着量が少なく、吸光度測定や重量測定では洗浄評価が困難であった。そこで、デジタルマイクロスコプで直接塗布面を観察し、汚れの付着した面積から防錆剤 (硬質の汚れ) の洗浄性を評価した。防錆剤 (硬質の汚れ) は、防水や防汚目的で金属表面に塗布されており、強固に金属面と付着している。このため、高温の苛性ソーダ溶液や脱脂力の強い炭化水素系の有機溶媒を用いて塗膜を除去するのが一般的であるが、危険な作業を伴うので、微細気泡洗浄で除去できれば有益である。しかしながら、微細気泡による洗浄試験の結果、防錆油塗膜に泡の付着が観察できるものの、除去には至らなかった。また、陰イオン界面活性剤、アセトン、エタノールを用いた洗浄や、ブラッシングによる物理的な洗浄も試みたが、同様に防錆油は除去できなかった。さらに、超音波洗浄 (発振周波数: 40kHz) による洗浄を行ったが、微細気泡水、界面活性剤を含む洗浄液のどちらも除去できなかった。最終的に、微細気泡水の温度を下げ (水温 10℃)、超音波洗浄を行った。一般的に汚れの除去では温度を上げるが、温度を下げたのは、キャビテーションの効果を高めるためである。この低温下での超音波洗浄の結果、

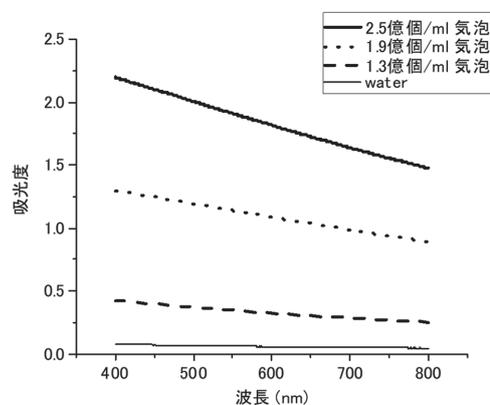


図7 個数密度の異なる気泡洗浄液の吸光度

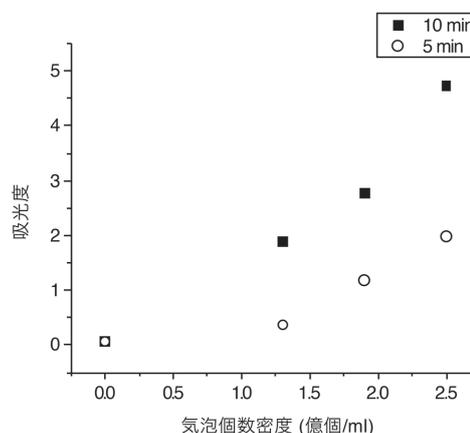


図8 波長 500 nm における吸光度変化

防錆油の汚れを完全に除去することができた。一方、純水でも部分的に防錆剤を除去でき、一定の洗浄効果があることがわかった (図9)。このとき、同一条件における汚れの除去率は、微細気泡水 100% に対し純水は 47.6% であった。つまり、防錆油のような硬質の汚れに対し、低温で超音波洗浄することによる洗浄効果は認められ、その効果は微細気泡水を用いることでより高まるといえる。この洗浄効果が高い理由は、微細気泡水に気泡が多く含まれることでキャビテーション効果が高まったこと、また、キャビテーションで破壊した汚れを気泡が剥離したことによる結果と考えている。製造現場における洗浄条件は様々なので、実際には個別の判断にはなるが、こうした知見を得ることで、洗浄の工程設計に必要な気泡洗浄についての正しい理解が進む。また、汚れを完全に洗浄できなくても、危険性が高い薬品を用いた作業を減らすことができる可能性があり、現在、微細気泡を用いた効率的な洗浄方法に関する取り組みを継続して進めている。

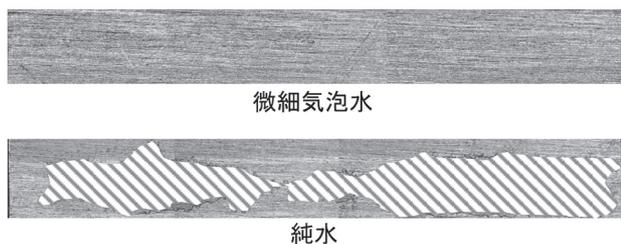


図9 超音波洗浄後の汚れの付着
(汚れの部分は網掛けで表示)

4. 結言

本研究では、微細気泡を活用した洗浄や浄化システムに関する研究として、気泡の個数密度の簡易計測技術の開発と金属材料の洗浄評価を行った。簡易計測では標準試料としてポリスチレン粒子を用いることで、比較定量が可能となり、レーザーポインターによる簡易定量を実現した。また、洗浄試験では、一例として硬質及び軟質の汚れについて金属洗浄を実施し、洗浄データを蓄積した。汚れの種類により、効果的な洗浄方法が異なっており、洗浄方法の適切な選択が重要であることを示した。

参考文献

[1] 寺坂宏一, 氷室昭三, 安藤景太, 秦隆志: 入門, p.34, 日刊工業新聞社, 2016.

- [2] 高橋正好: 微細気泡の最新技術 - 進展するマイクロ・ナノバブルの基礎研究と広がる産業応用 Vol.2, pp.273-288, エヌ・ティー・エス, 2014.
- [3] 下村義昭, 三木伸一, 田中博樹: 光学特性の評価手法確立による非破壊計測装置の応用展開, 長崎県工業技術センター研究報告書, No.48, pp.13-17, 2019.
- [4] Oregon Medical Laser Center: Mie Scattering Calculator, https://omlc.org/calc/mie_calc.html, Accessed 2020.3.9.
- [5] 三木伸一: 微細気泡を活用した浄化・洗浄システムに関する研究, 長崎県工業技術センター研究報告書, No.50, pp.36-38, 2021.