

海水中およびその塩分含有溶液中ファインバブルの安定性に関する研究

Alcantara Avila Jesus Rafael

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

概要 本研究では、海水中でのファインバブル(FB)安定性を検討した。FB 安定性につながる特性はガス吸収性能、ゼータ電位による電荷、および粒径分布であり、それぞれを検討した。FB は球相当直径が 100 μm 未満の気泡である。さらに直径が 1~100 μm の気泡を「マイクロバブル(MB)」と定義され、直径が 1 μm 未満の気泡を「ウルトラファインバブル(UFB)」と呼称される。FB はハイドロダイナミックキャビテーションや超音波を用いて生成されることが多い。ハイドロダイナミックキャビテーションは、ベンチュリー管、旋回流、気体を含む加圧水の注入などを用いて生成される。本研究では、気液接触を促進する障害物を有するベンチュリー管を用いた。

FB の特性評価には、主に水力直径、個数濃度、粒度分布の測定が含まれる。動的光散乱法(DLS)は、十分に小さい粒子の表面にレーザー光を照射する。また、FB の表面電荷による電位差は、ゼータ電位(ζ)で測る。懸濁液中のすべての粒子が+30 mV よりプラス、または-30 mV よりマイナスのゼータ電位を示す場合、長期的に安定である傾向がある。ガス吸収性能実験により FB でのマクロスケール的な安定性を測定した。

海水中の酸素溶解度は、海水温と海水中の塩分濃度に依存し、塩分濃度は実用塩分単位(Practical Salinity Unit, PSU gr seasalt/L)で測定した。ガス吸収性能実験結果により、DO が酸素溶解度を超えないものの FB が存在することがわかった。ゼータ電位測定結果は-80~-20 mV であった。また、粒度分布測定結果は 100~200 nm であった。マイクロスケールおよびマクロスケール的な測定結果から、提案したキャビテーション法により、FB を生成できることが確認できた。さらに、高塩分濃度(PSU = 42)では FB の安定性が優れたことが分かった。解説としては低い酸素溶解度条件では酸素が FB として残りやすい状況になると考えられる。

1. 研究目的

ファインバブル(FB)は球相当直径が 100 μm 未満の気泡である。さらに直径が1~100 μm の気泡を「マイクロバブル(MB)」と定義され、直径が 1 μm 未満の気泡を「ウルトラファインバブル(UFB)」と呼称される。FB は、浮力が極めて小さく、上昇速度が小さい、単位体積当たりの表面積が大きい、自己加圧効果を有し内圧が大きい、帯電作用により気泡の凝集が起こりにくいなどの特性を持つため近年では着目が集めている。FB を含む溶液は数ヶ月間安定であり、その間の平均直径は一定であることが報告されており、気泡の合体や破壊がほとんどないことを示唆している⁽¹⁾。そのため、気泡は予想外の安定性と耐久性を示す⁽²⁾。

本研究では、海水中では FB 安定性を検討した。FB 安定性につながる特性はガス吸収性能、ゼータ電位による電荷、および粒径分布であり、それぞれを検討した。

2. 研究方法

2.1 ファインバブル生成方法

FB はハイドロダイナミックキャビテーションや超音波を用いて生成されることが多い。ハイドロダイナミックキャビテーションは、ベンチュリー管、旋回流、気体を含む加圧水の注入などを用いて生成される。ハイドロダイナミックキャビテーションを用いる場合、まず、液体に直径 1 μm 以上 100 μm 未満の MB を多数充填する。その結果、液体は MB を含む乳白色となる。ハイドロダイナミックキャビテーションを停止する

と、ほとんどの MB は浮力によって上方に移動し、液面上で消滅する。その後、液体は再び透明になる。この透明な液体中には、目に見えないほど小さな UFB が残っている⁽³⁾。本研究では、気液接触を促進する障害物を有するベンチュリー管を用いている⁽⁴⁾。

2. 2 ファインバブル粒度分布の測定

FB の特性評価には、主に水力直径、個数濃度、粒度分布の測定が含まれる。動的光散乱法 (DLS) は、十分に小さい粒子の表面にレーザー光を照射する。レーザーは吸収・屈折だけでなく、レイリー散乱と呼ばれる散乱も起こる。レイリー散乱の強度は、波長の 4 乗の逆数に比例する。粒子が静止していれば、散乱光子の周波数は入射光の周波数と同じになる。しかし、粒子の運動は散乱光の周波数のドップラーシフトを誘発する。これらの変化を通じて、光強度の 2 次自己相関関数を得ることができる。拡散理論におけるブラウン運動の Einstein-Stokes 方程式によれば、測定粒子の半径を得ることができる。したがって、FB (すなわち、MB と UFB の両方) のサイズ分布を測定することができる⁽⁵⁾。UFB の個数濃度および粒度分布は、レーザー光を用いた顕微鏡による Nanoparticle Tracking Analysis 法 (NTA) により測定することが可能である。個数濃度は、顕微鏡の焦点面に位置する光散乱中心の数から算出される。気泡サイズは、個々の光散乱中心のブラウン運動を記録することによって評価される。粒子の流体力学的直径は、Einstein-Stokes の式に基づいて計算される⁽⁶⁾。

2. 3 ファインバブルゼータ電位の測定

FB は高い界面電位を持つ。FB の表面電位による電位差は、ゼータ電位 (ζ) で特徴付けられ、ミリボルト [mV] で測定され、これは懸濁液中の粒子が示す物理的特性である。これは、粒子と FB の間の静電的な反発または引力を測定するものである。したがって、コロイド系における長期的な安定性を予測することができる。懸濁液中のすべての粒子が +30 mV よりプラス、または -30 mV よりマイナスのゼータ電位を示す場合、長期的に安定である傾向がある。そうでない場合は、凝集したり合体したりする傾向がある⁽⁶⁾。界面活性剤イオンは粒子表面に吸着し、陽イオン性界面活性剤の場合は正に帯電した表面に、陰イオン性界面活性剤の場合は負に帯電した表面に伝導することができる。また、ゼータ電位の大きさは、コロイド系の潜在的な安定性を示している⁽⁷⁾。

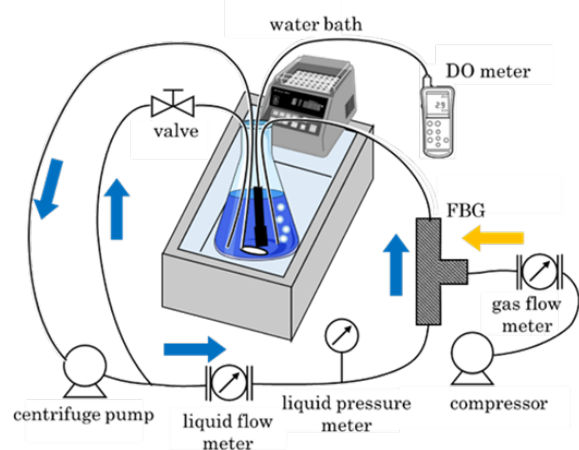


Figure 1. Experimental setup.

2. 4 ファインバブルの生成手順

Figure 1 に FB 生成の実験装置を示す。1L 三角フラスコ、恒温水槽 (TMi-330, AS ONE)、フラスコ内攪拌用マグネチックスターラ (REMIX RP-1A, AS ONE)、マグネチックスターラ、ダイヤフラムポンプ (NF300TT18S, KNF Co, Ltd.)、エアフローメータ (RK1250, KOFLOC)、3D プリントで作成の FB 発生ノズル、溶存酸素計 (Seven2Go™ pro, METTLER TOLEDO)、継手 (エルボ、ストレート、チェックバルブなど PISCO)、PFA チューブである。薬品は、圧縮空気 (研究室内設備)、窒素ガス (99.99 mol%, 京都帝産)、人工海塩 (MARINE ART SF-1, 富田製薬)、蒸留水 (脱イオン・紫外線殺菌, モノタロウ社) である。

まず、ガス吸収性能実験は次の通りであり、FB を生成した条件は Table 1 に示す。

1. 指定濃度の海水試料溶液を調製する。
2. 恒温槽の指定温度に設定する。
3. 溶液中の溶存酸素 (Dissolved Oxygen, DO) をほとんど全部除去する。
4. ポンプを起動し、実験を開始する。
5. 空気ガス流量を 50 mL/min に設定する。
6. 60 分間実験を行い、20 秒ごとに DO 値を記録する。

ガス吸収性能実験を行った後、顕微鏡電気泳動法によるゼータ電位を測定し、DLS 法による粒度分布を測定した。

Table 1. Experimental conditions

パラメータ(単位)	検討した値
塩濃度 Salinity (PSU)	{0,5,20,35,42}
温度 (°C)	{7,13,19,25}

3. 研究結果

海水中の酸素溶解度は、海水温と海水中の塩分濃度に依存し、塩分濃度は実用塩分単位 (Practical Salinity Unit, PSU gr seasalt/L) で測定される。

Figure 2 は海水の酸素溶解度を温度と PSU の関数として表す。示しているデータは式にフィッティングする。マクロスケール的な観点から FB の安定性は、酸素溶解度を超えるときに到達する酸素過飽和度に依存する。したがって、過飽和の度合いが FB の安定性に関係する。溶存酸素濃度が溶解度線から離れているほど、FB は安定になると考えられる。

ガス吸収性能実験結果は **Figure 3~7** に示す。**Figure 8** は 19°C で FB 生成した時にゼータ電位測定結果を示し、**Figure 9** は PSU = 35 と 25°C で生成された FB の粒径分布測定結果を示す。

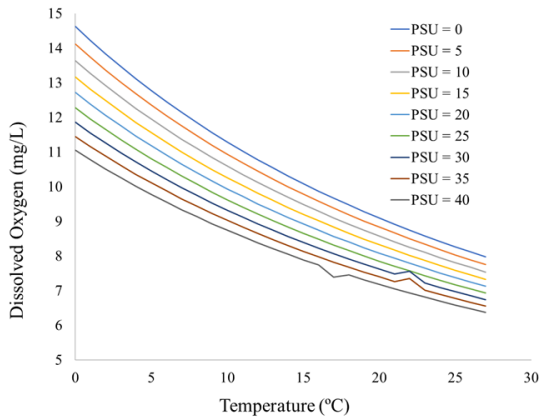


Figure 2. Oxygen solubility as a function of Temperature and salinity.

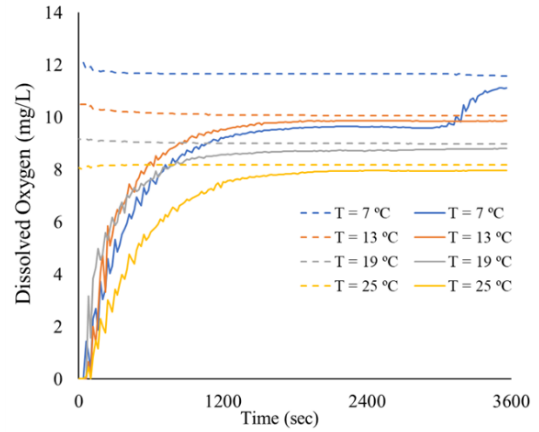


Figure 3. Dissolved oxygen at PSU = 0 salinity.

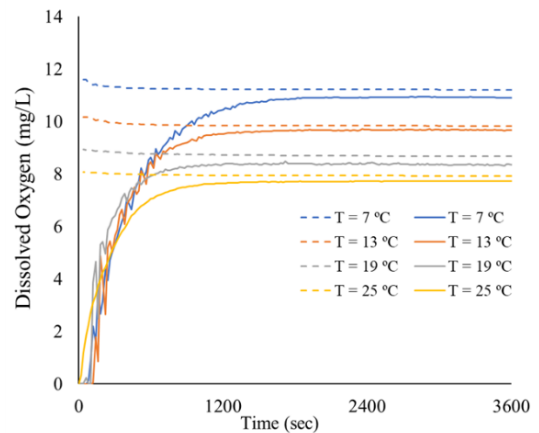


Figure 4. Dissolved oxygen at PSU = 5 salinity.

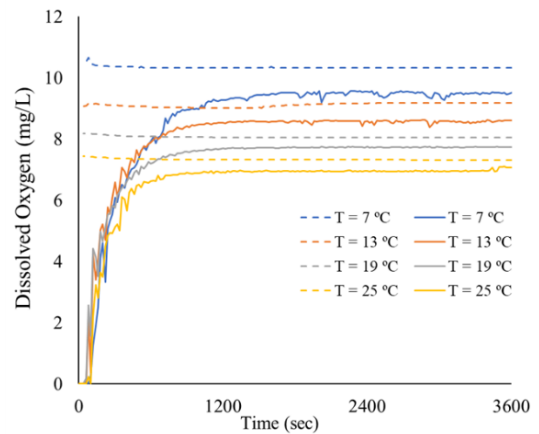


Figure 5. Dissolved oxygen at PSU = 20 salinity.

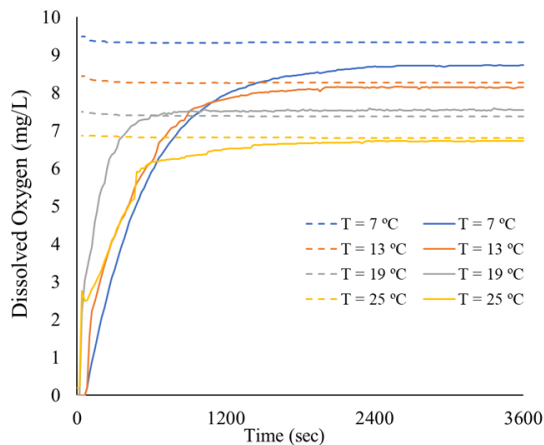


Figure 6. Dissolved oxygen at PSU = 35 salinity.

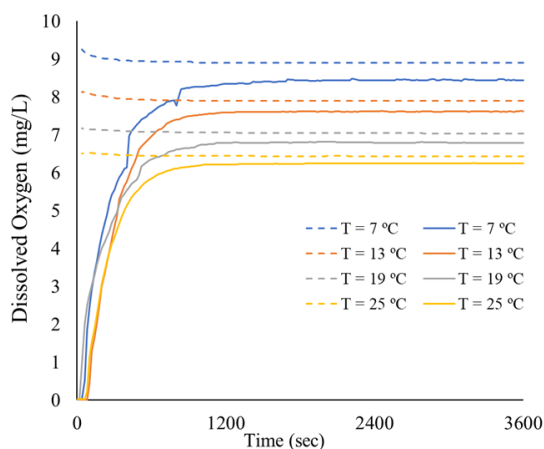


Figure 7. Dissolved oxygen at PSU = 42 salinity.

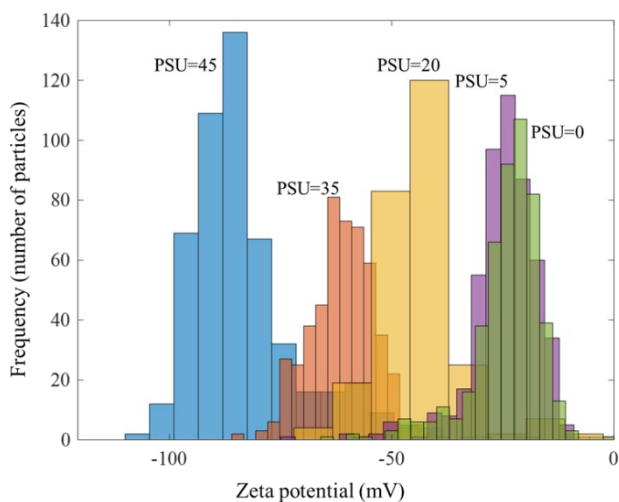
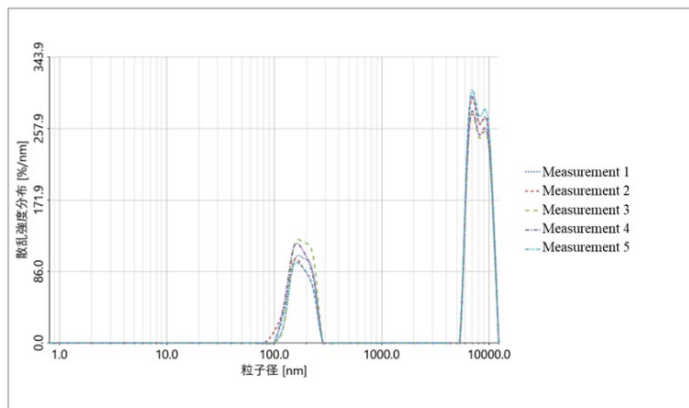


Figure 8. Zeta-potential of saline solutions of FB generated at 19°C.



No	FileName	Rep.	Avg [nm] (Cumulant)	P.I.	Avg. [nm] (Histogram)	d10 [nm]	d50 [nm]	d90 [nm]	d99 [nm]
1	Measurement 1	1	1485.0	0.786	5941.9	148.8	6401.6	9115.9	9909.5
2	Measurement 2	2	1386.8	0.792	5912.9	138.1	6393.5	9115.8	9909.5
3	Measurement 3	3	1138.9	0.660	5551.7	144.9	6217.8	9060.5	9903.7
4	Measurement 4	4	1170.8	0.682	5633.7	138.6	6262.5	9076.6	9905.4
5	Measurement 5	5	1482.7	0.845	6109.2	145.6	6483.3	9144.7	9912.6
Average			1332.8	0.753	5829.9	143.2	6351.7	9102.7	9908.1
Standard Deviation			167.6	0.079	230.9	4.7	108.9	33.8	3.6

Figure 9. FB Size distribution of a saline solution generated at PSU = 35 and 25°C.

4. 考察

Figure 3～Figure 7 のガス吸収実験では、PSU が 20°C で 35 の場合を除き、DO が酸素溶解度を超えないものの、Figure 8 のゼータ電位、Figure 9 の粒度分布に示すように FB が存在することがわかった。ゼータ電位は、塩分濃度が高いほど高い値を示した。したがって、FB は塩分濃度が高いほど安定であると考えられる。また、FB の粒度分布は検討したすべての条件で、100～200 nm のサイズ範囲内で生成されることが分かった。

実験結果によると、FB は塩分濃度が高いほど安定である。この挙動は、塩分濃度が高い時に酸素の溶解が低くなり、酸素 FB が海水中により長い時間が留まることができると説明できる。

5. 今後の課題

本研究では、海水中での FB 安定性について検討した。その結果、塩分濃度が高いほど、溶存塩が FB を海水中に溶かすことを妨げるため、FB がより安定になることが確認された。さらに、MgCl₂、CaCl₂、MgSO₄、CaSO₄ など他の塩を用いた場合の FB の安定性を検討する必要がある。また、海水中の FB とバクテリア、プランクトン、マイクロプラスチックなどの固体粒子との相互作用も研究する必要がある。

6. 文 献

- (1) N. Nirmalkar, A.W. Pacek, M. Barigou, On the Existence and Stability of Bulk Nanobubbles, *Langmuir*. 34 (2018) 10964–10973.
- (2) S. Calgaroto, K.Q. Wilberg, J. Rubio, On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation, *Miner. Eng.* 60 (2014) 33–40.
- (3) K. Yasui, T. Tuziuti, W. Kanematsu, Interaction of Bulk Nanobubbles (Ultra fine Bubbles) with a Solid Surface, *Langmuir*. 37 (2021) 1674–1681.
- (4) R. Ikemoto, J.R. Alcantara-Avila, Evaluation and comparison of oxygen absorption performance of several fine bubble generators, in: *Int. Congr. Chem. Process Eng. (CHISA 2021)*, Prague, 2021: p. C3.6.
- (5) L. Sun, F. Zhang, X. Guo, Z. Qiao, Y. Zhu, N. Jin, Y. Cui, W. Yang, Research progress on bulk nanobubbles, *Particuology*. 60 (2022) 99–106.
- (6) J. Wu, K. Zhang, C. Cen, X. Wu, R. Mao, Y. Zheng, Role of bulk nanobubbles in removing organic pollutants in wastewater treatment, *AMB Express*. (2021) 11:96.
- (7) Malvern Instruments, *Zeta potential: An Introduction in 30 minutes*, 2015.

Study on the Stability of Fine Bubbles in Seawater and in their Salt-Containing Solutions

Alcantara Avila Jesus Rafael

Dept. of Chemical Engineering, Kyoto University

Summary

The stability of Fine Bubbles was studied for saline solutions considering microscopic and macroscopic features. Fine Bubbles (FB) are gas bubbles of less than 100 μm . They are subsequently classified into Micro Bubbles (MB), gas bubbles between 100 and 1 μm , and Ultra Fine Bubbles (UFB), gas bubbles less than 1 μm . FB are often produced using hydrodynamic or acoustic cavitation (i.e., ultrasound). Hydrodynamic cavitation is produced using a Venturi tube, swirling flow, injection of pressurized water containing gas, etc. This research uses a Venturi tube with obstacles that promote gas-liquid contact.

The stability of FB is related to macroscale and microscale characteristics. In this research, the zeta potential (ζ) and the particle size distribution are measured to know the FB microscale characteristics. The zeta potential is the potential difference caused by the surface charge of a bubble, measured in millivolts (mV). It measures the electrostatic repulsion or attraction between particles and bubbles. Thus, it predicts long-term stability in a colloidal system. If all the particles in suspension show a zeta potential more positive than +30 mV or more negative than -30 mV, they tend to be stable for a long time. The size distribution of FB was measured through the Dynamic Light Scattering (DLS) method, in which a laser beam irradiates on the surface of small enough particles.

Oxygen gas absorption experiments were done to validate the FB macroscale characteristics. The dissolved oxygen (DO) concentration in the liquid is fast when FB exist. Therefore, the solution must be supersaturated to maintain a balance between the self-pressurizing effect and the double-layer electric charge of FB existing in the solution.

The experiments showed the stability of FB in seawater solutions. The zeta potential ranged between -80 and -20 mV while the size distribution of FB ranged between 100 and 200 nm, which means that from the microscopic measurements, FB are stable. Moreover, for high salinity concentration (PSU = 42), the zeta potential values were the highest, implying that FB is more stable at high salinity. The DO concentration using FB was higher than using conventional gas bubbling under all conditions. Therefore, the FB generated by the hydrodynamic cavitation method are stable from the microscopic and macroscopic viewpoints.