

従来に無い高濃度 マイクロ・ナノバブルの製造と その応用

福岡大学 工学部 化学システム工学科
助教 シャーミン タンジナ

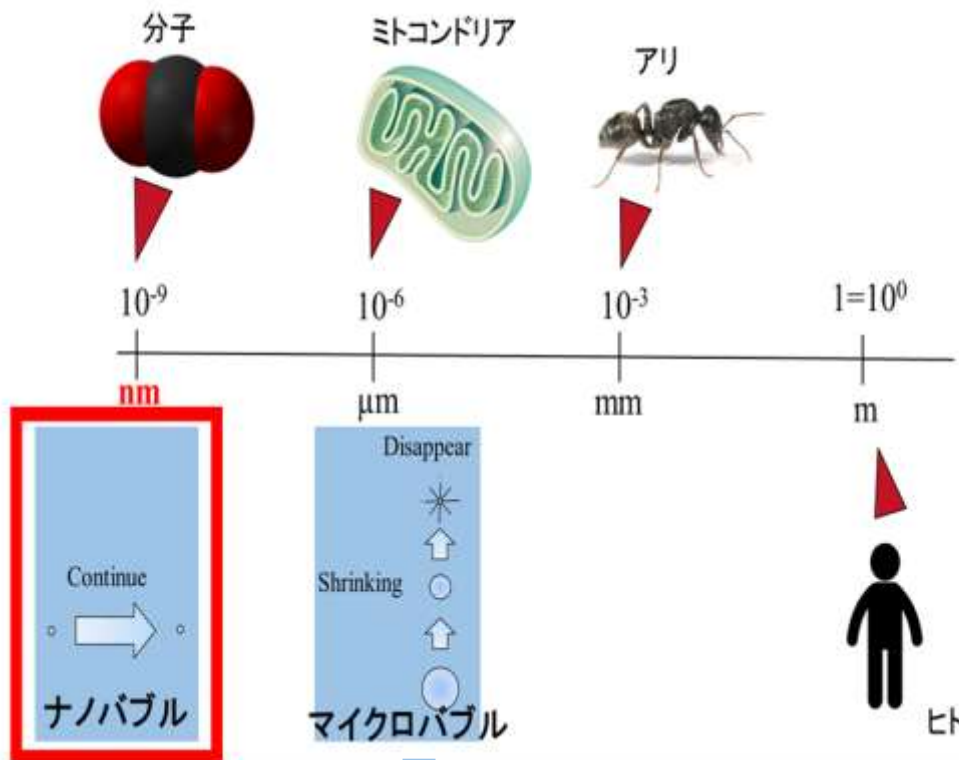
2019年5月21日



マイクロ・ナノバブルの利点

マイクロ・ナノバブルとは

- ・水中に長時間存在できる。
(ナノバブルだと1~3か月)
- ・大きな比表面積
- ・高い洗浄効果
(破裂する衝撃を利用)
- ・多くの分野で応用が可能
⇒医療、農業、水産業...



数100 nm から10 μ m前後

数100 nm以下の気泡

実験目的

従来に無い高濃度マイクロ・ナノバブルの製造および新分野である植物からの有効成分の抽出を検討

従来技術とその問題点

溶存気体をマイクロ・ナノバブルとして析出させるバブル製造の従来法である加圧溶解法などの方法では、液中に溶解させる気体の量に制限され高濃度マイクロ・ナノバブルを生成することが困難であった。

発明等の特徴

本発明では、水と高密度ガス相の二相系に対して、高圧下で超音波照射にて微小ナノ界面をかく乱することで、ミクロ相分離を誘起し、直径数ナノメートル程度の微小なマイクロ・ナノバブルを高濃度で生成することを可能とした。生成したマイクロ・ナノバブル水に外部から超音波で刺激を与え強制的に破裂させることで、シソの葉のような植物の細胞壁を破壊し、有効成分の抽出量の増加を可能とした。

発明等の効果

本技術により、食品・洗浄、医療などの分野で応用可能な高濃度マイクロ・ナノバブルの製造が可能となった。

従来法と新技術の比較

従来のマイクロ・ナノバブル製造法

①超微細孔方式

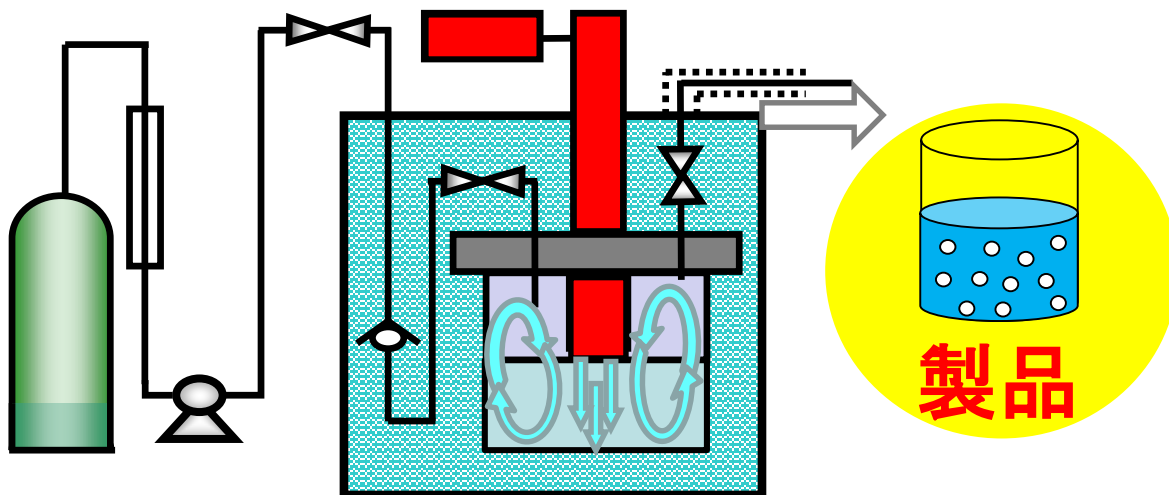
微細孔面に沿った高速液流により微細孔面を通して液中に注入されたガスをせん断してマイクロバブル化する。

②加圧溶解方式

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噴出させ、マイクロバブルを析出させる。

- ・粒径制御が困難
- ・濃度が低い

超音波照射を使用したマイクロ・ナノバブル製造法(新技術)

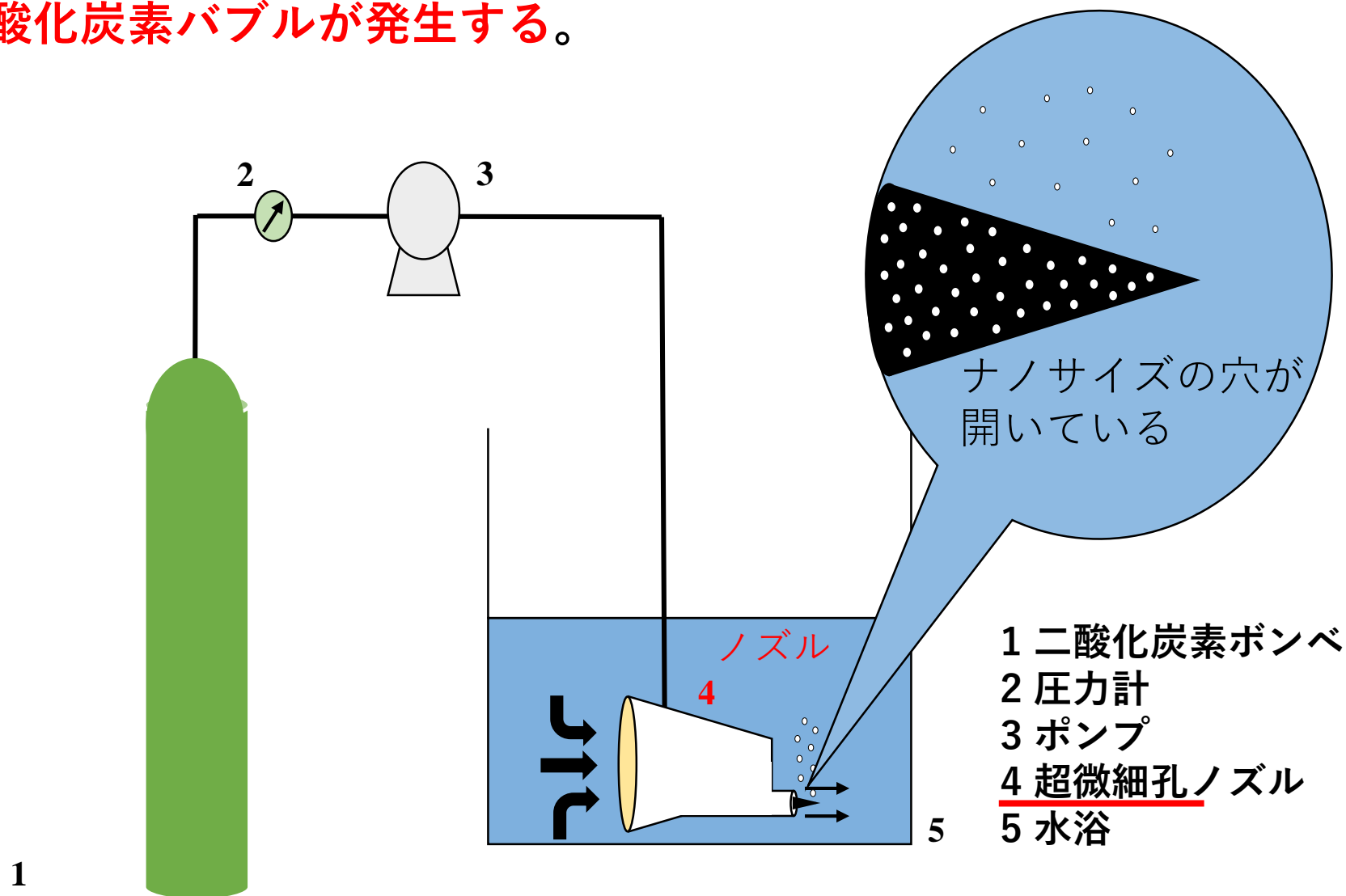


- ・数ナノメートルの泡が安定的に調製可能
- ・濃度が高い

従来法① 超微細孔方式

【生成方法】

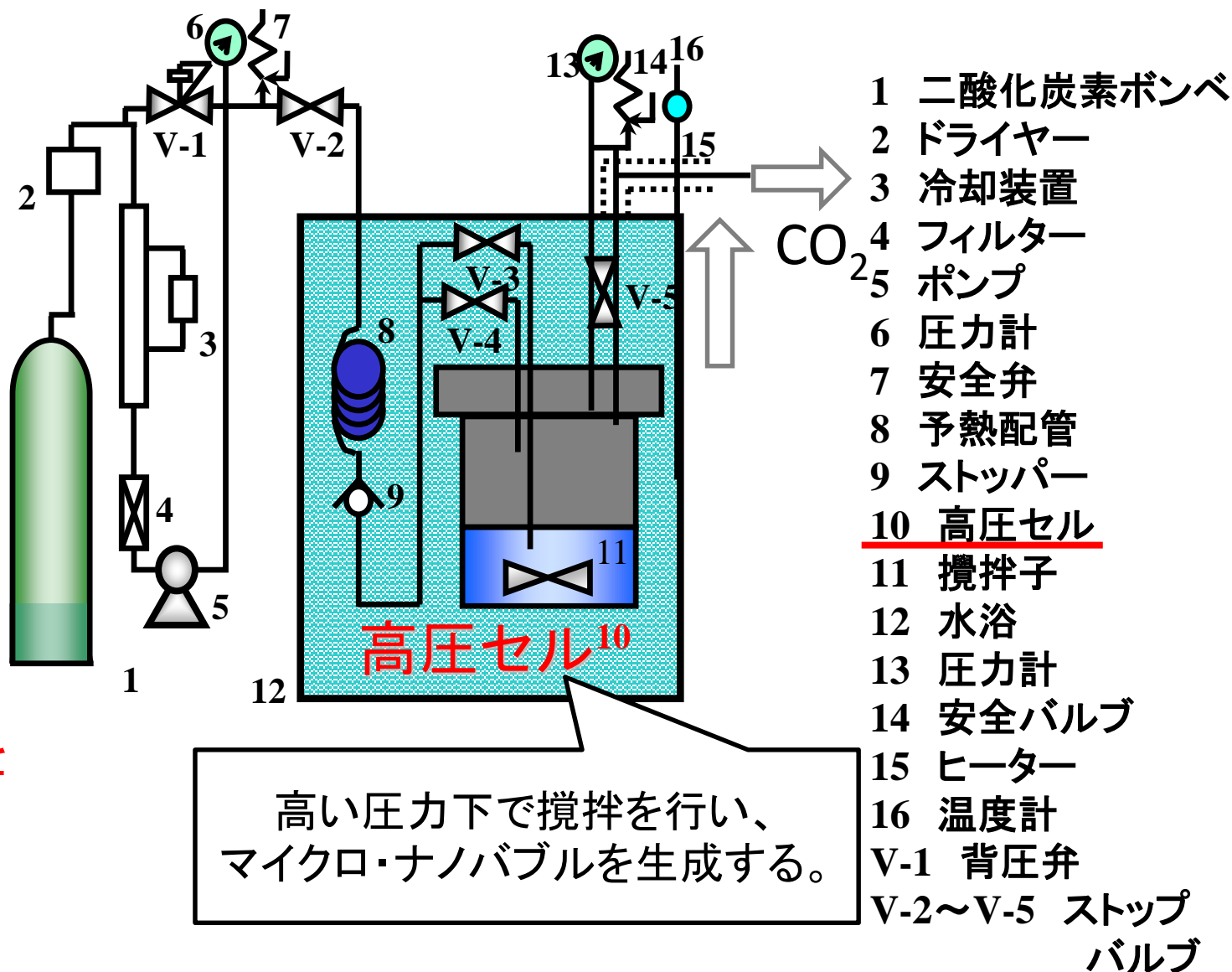
- i) 二酸化炭素を一定の圧力でノズルに送液する。
- ii) ノズルのホーンに空いているナノサイズの穴から気泡となった二酸化炭素バブルが発生する。



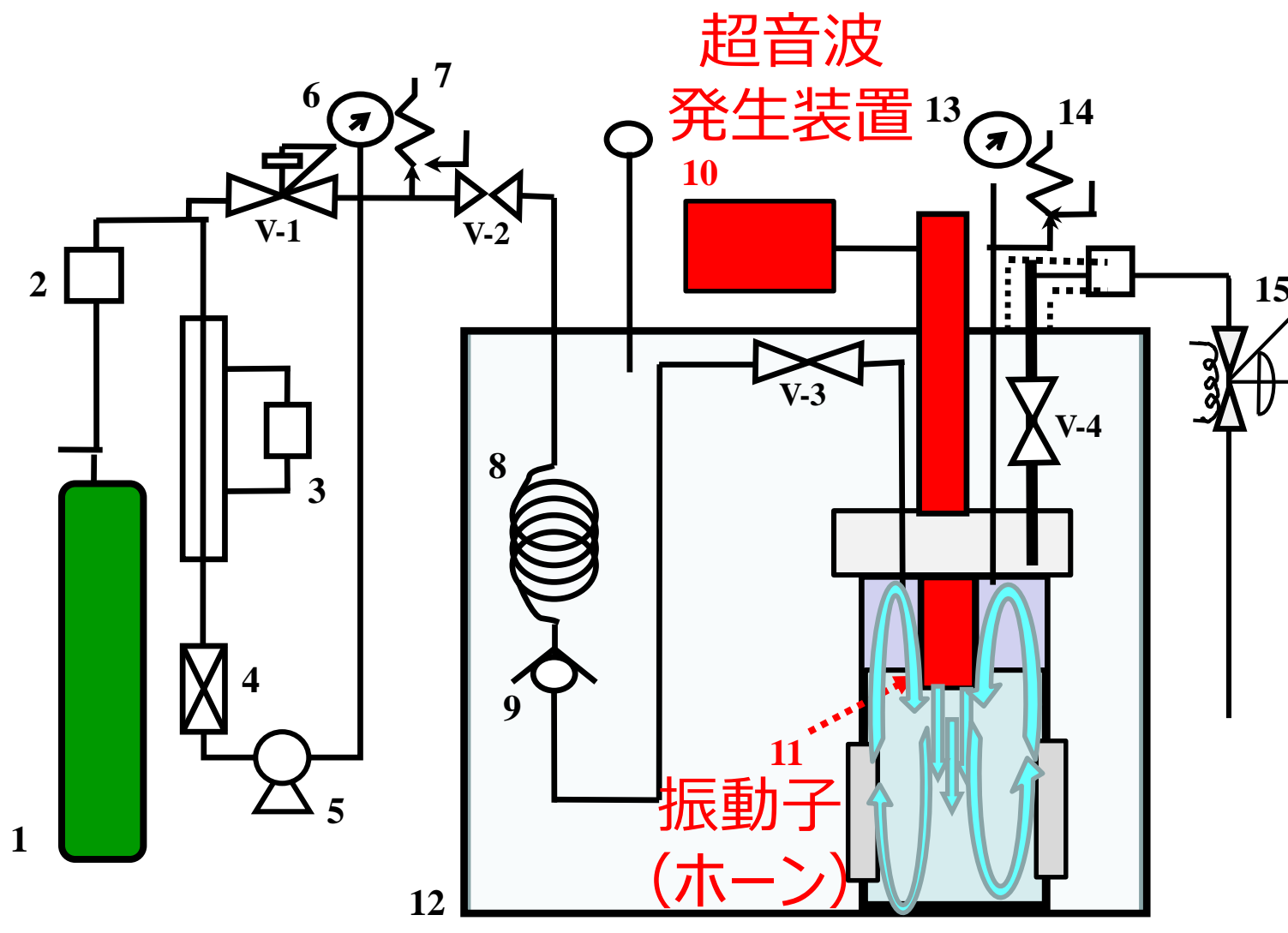
従来法② 加圧溶解＋攪拌方式

【生成方法】

- i) 高圧化で、二酸化炭素を液体に溶解させる。
(飽和状態)
- ii) 水と二酸化炭素を混合し高速で攪拌させることでマイクロ・ナノバブルを作る。
- iii) 攪拌後、減圧すると、セル内が高圧状態から常圧状態に戻り、過飽和状態になった気体がさらにマイクロ・ナノバブルとなって生成される。



新技術 超音波照射併用方式



- 1 二酸化炭素ポンペ
- 2 ドライヤー
- 3 冷却装置
- 4 フィルター
- 5 ポンプ
- 6 圧力計
- 7 安全弁
- 8 ヒーター
- 9 ストッパー
- 10 超音波発生装置
- 11 振動子 (ホーン)
- 12 水浴
- 13 圧力計
- 14 安全バルブ
- 15 膨張弁
- V-1 背圧弁
- V-2~V-4 ストップバルブ

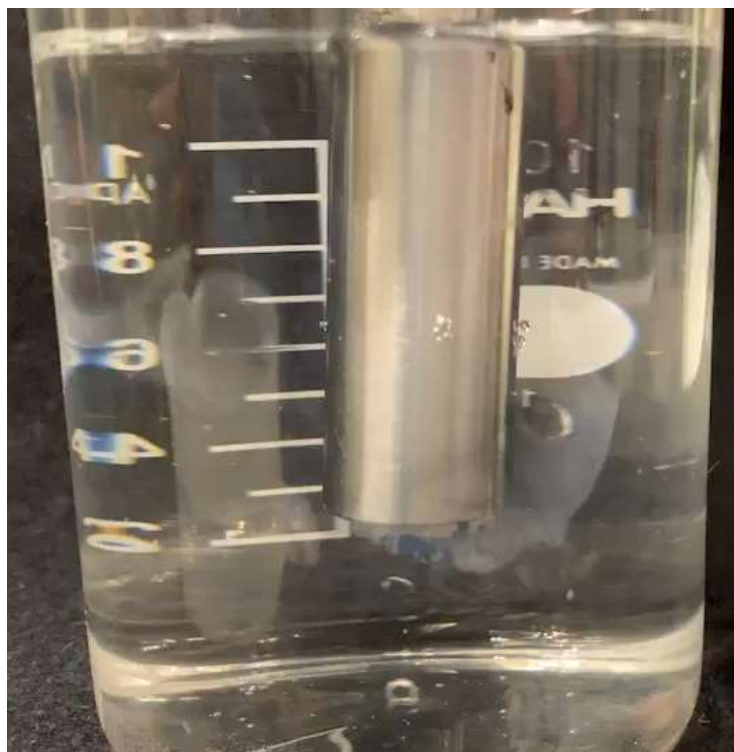
製造法によるバブルの濃度比較

大気圧下で弱い超音波を照射するとバブルが合一し、目視できるようになる。

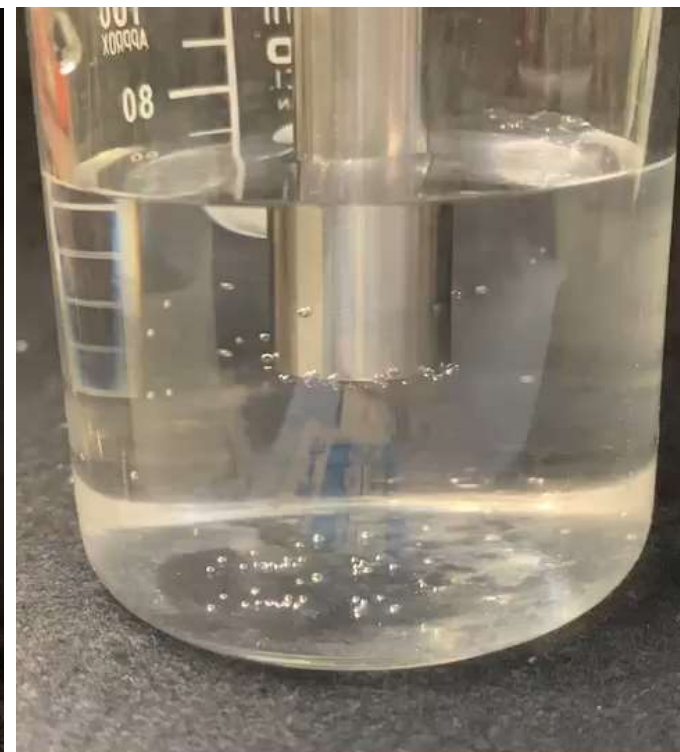
純水



超微細孔方式

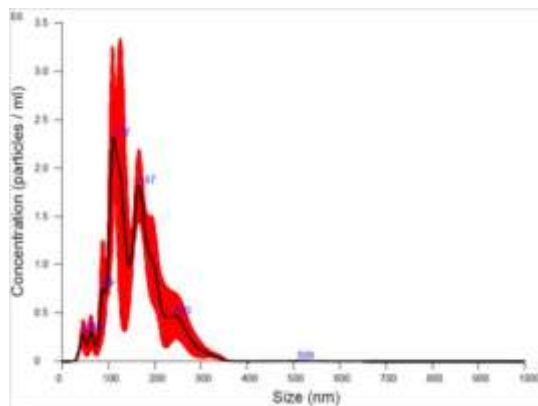


加圧溶解＋超音波方式



バブル濃度の測定方法

従来法

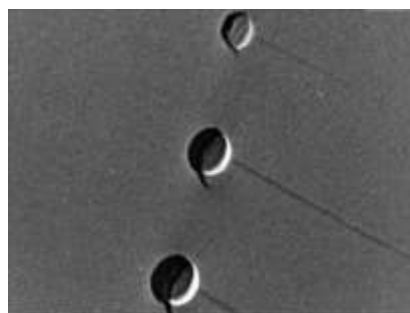
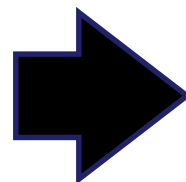


Nanosight-LM10
(日本カンタムデザイン株式会社)

新規法



Microtrac UPA150 (MicrotracBEL製)



透過電子顕微鏡
日本電子株式会社 (JEOL Ltd.)

オートサンプラー



TOC-V CSN (SHIMADZU製)

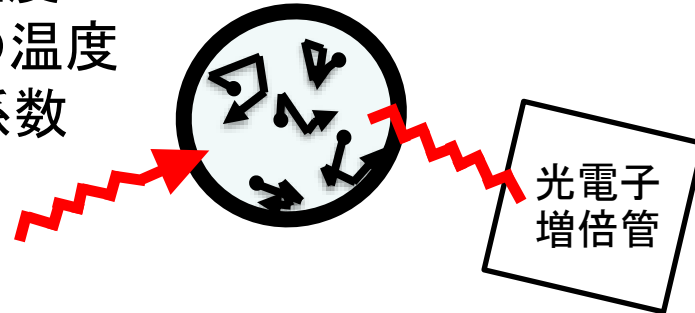
測定部

光散乱を用いたバブルの粒子径分布の測定方法

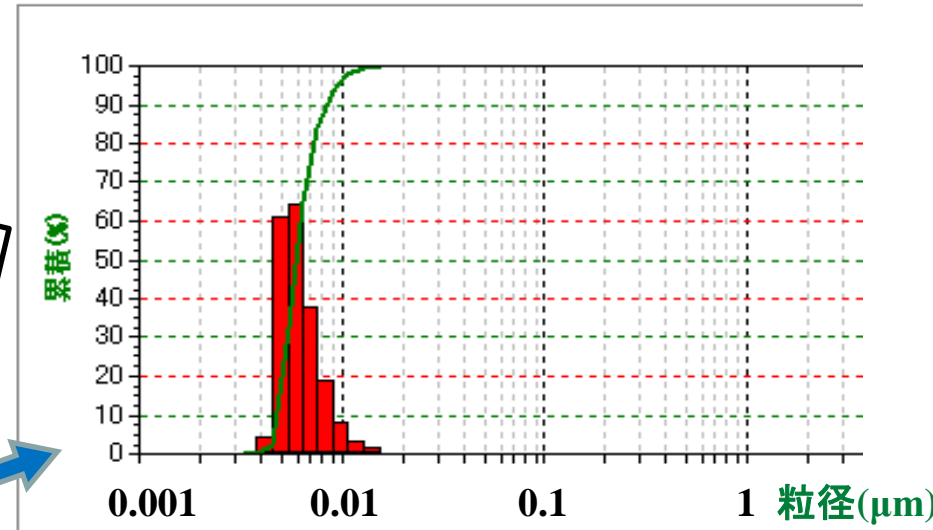
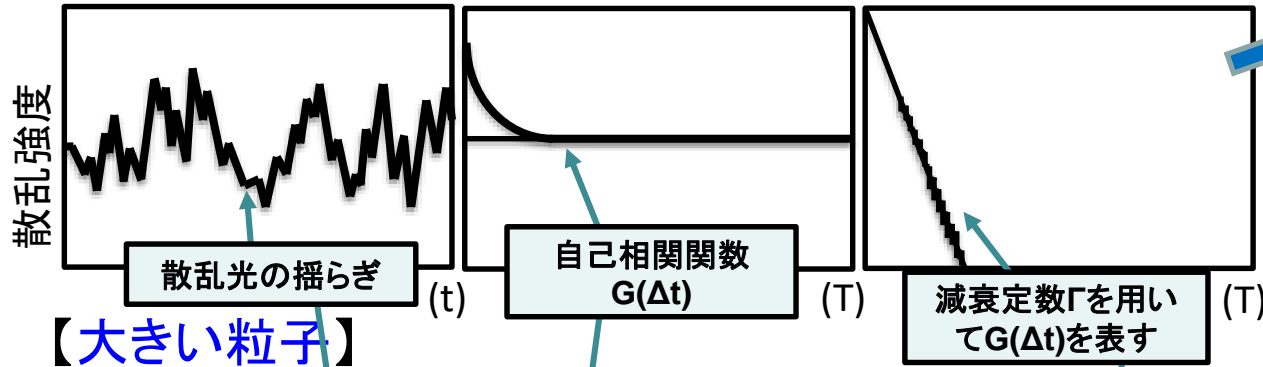
アインシュタイン・ストークスの式

$$d = \frac{kT}{3\pi\eta_0 D}$$

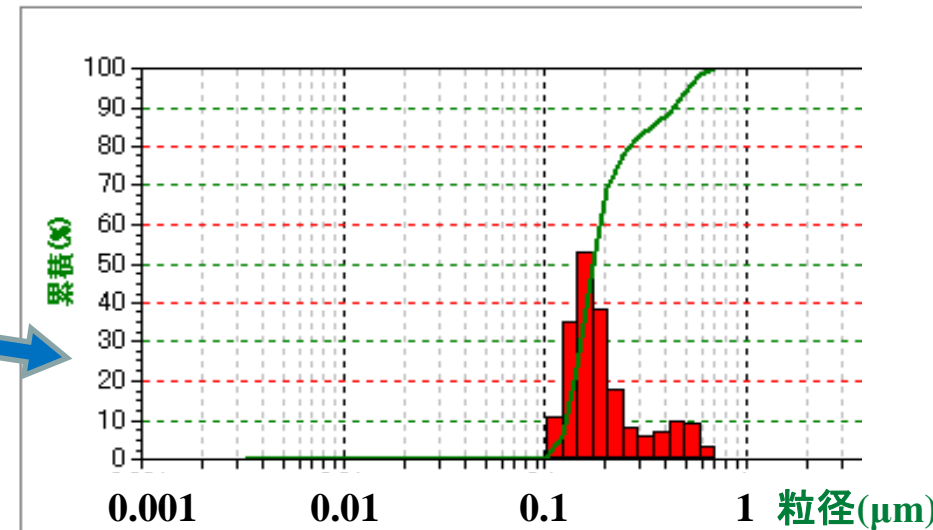
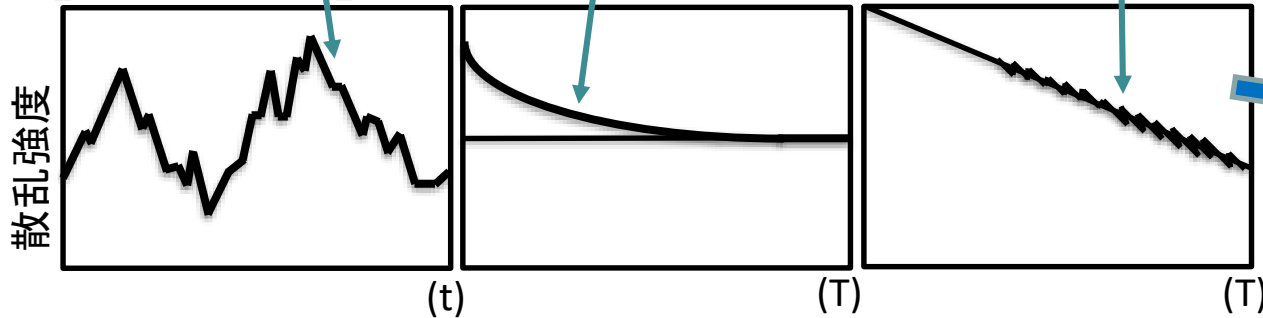
k : ボルツマン定数
T : 絶対温度
 η_0 : 溶媒の粘度
D : 拡散係数



【小さい粒子】



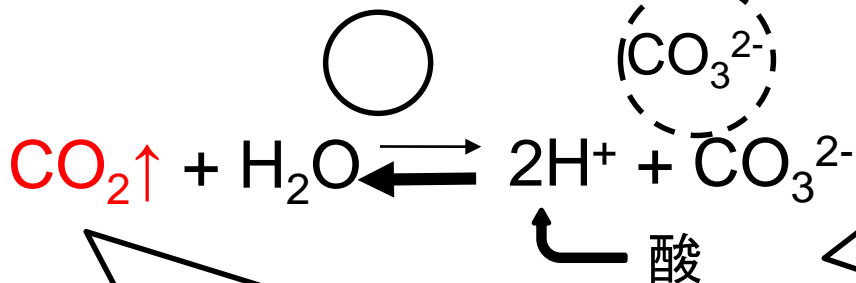
【大きい粒子】



TOCを用いた液中の気体量の測定方法

今回の実験では**純水とCO₂のみ**使用

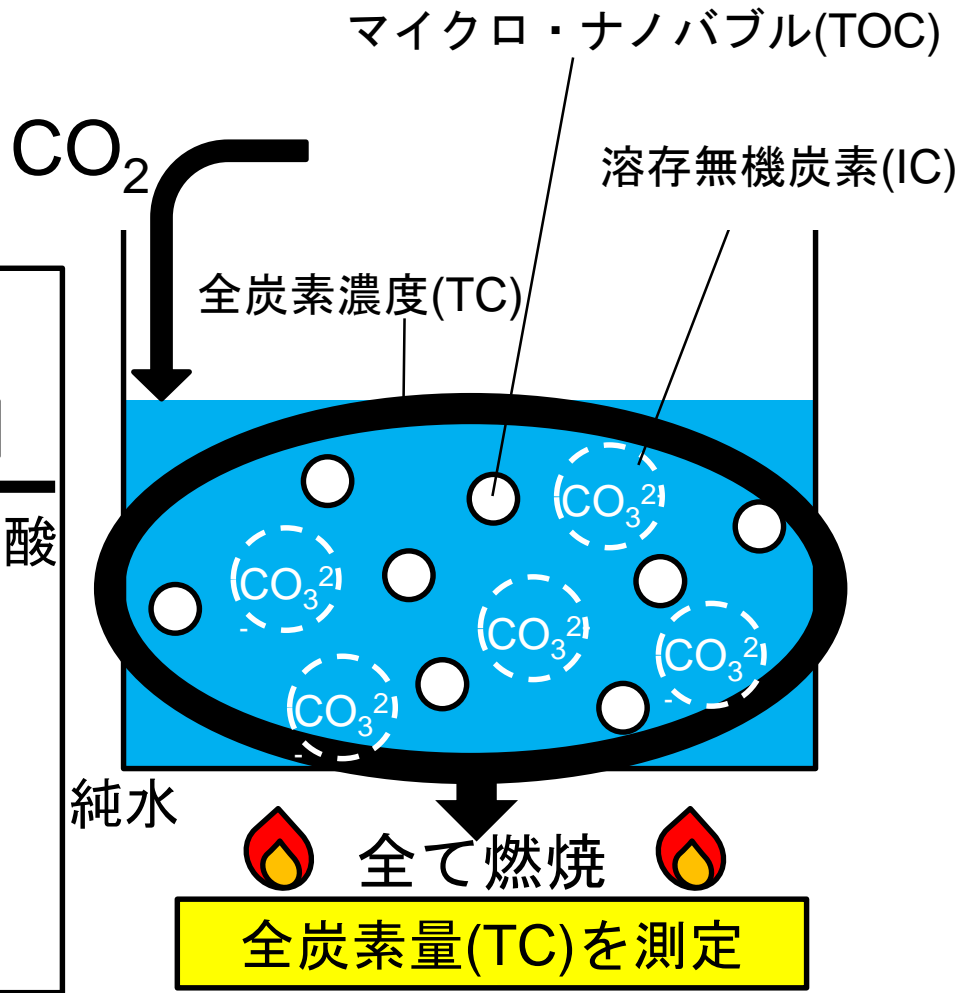
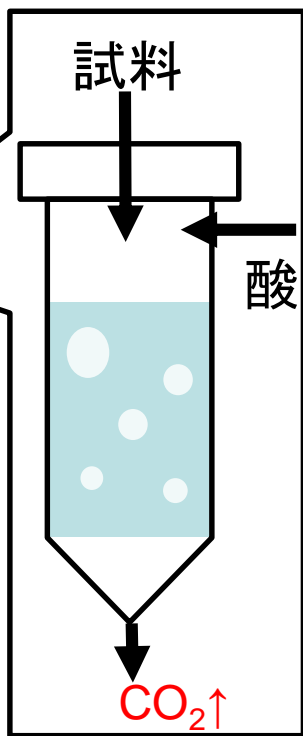
CO₂は水中で**バブル**または**イオン**で存在している



平衡を左に偏らせ、CO₂を追い出す。

無機体炭素(IC)を測定

CO₃²⁻で存在分

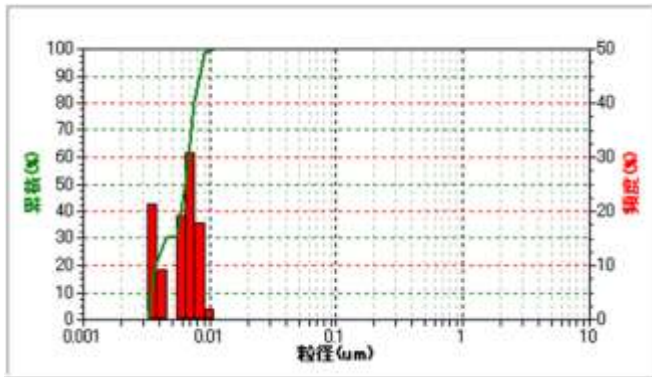


全炭素量(TC)を測定

TC - IC = 水中の二酸化炭素バブルを構成する**炭素濃度(TOC)mg/L**

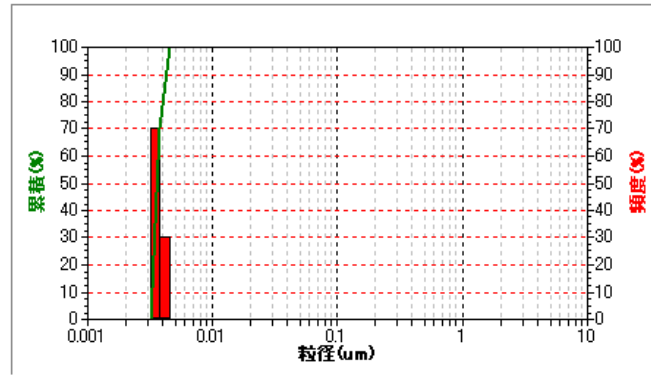
バブル粒子径分布の測定結果

超微細孔方式



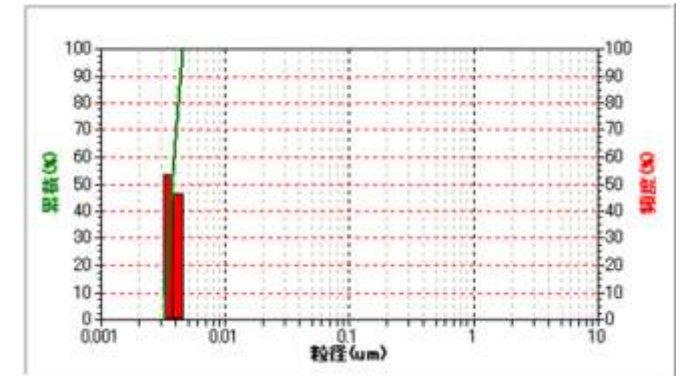
平均径: 4.4nm

加圧溶解+攪拌方式



平均径: 3.6nm

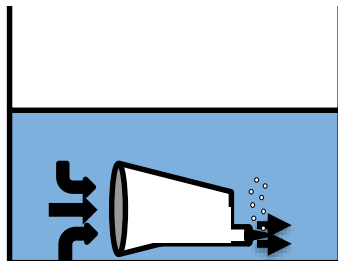
★ 超音波照射併用方式



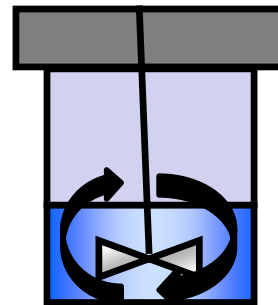
平均径: 3.7nm

純水CO₂濃度
0.033 g/L

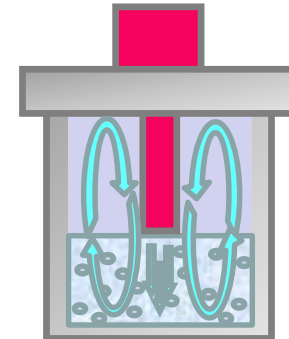
平均CO₂濃度
0.090 g/L



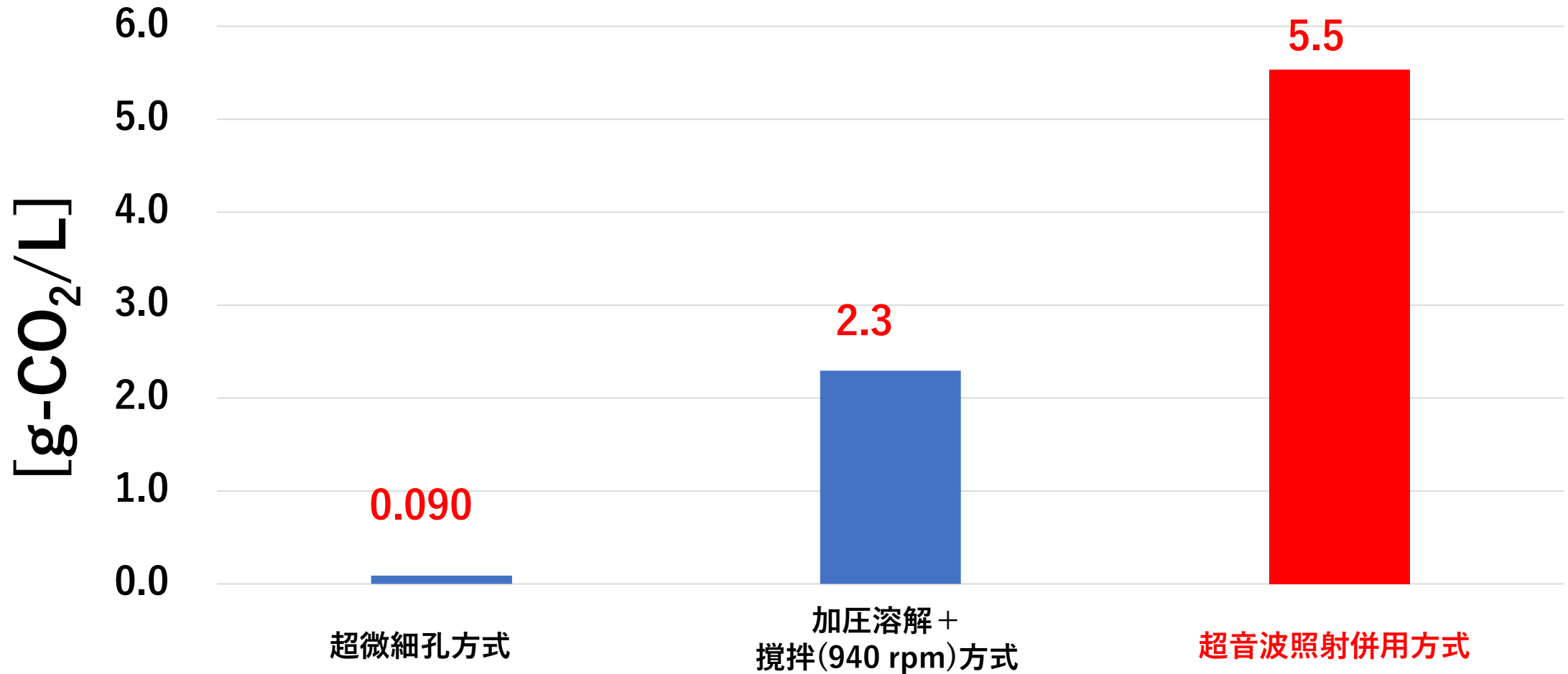
平均CO₂濃度
2.3 g/L



平均CO₂濃度
5.5 g/L



単位容積あたりのバブルガス量の比較



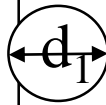
バブルの個数濃度測定

仮定

酸添加で発生したCO₂追出し後、液中の炭素はすべて二酸化炭素バブルで存在する。

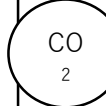
$$V_1 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{2} d_1 \right)^3 \text{ [m}^3\text{/個]}$$

バブル1個あたりの体積



$$M_1 = \rho \times V_1 \text{ [mg/個]}$$

バブル1個あたりの質量



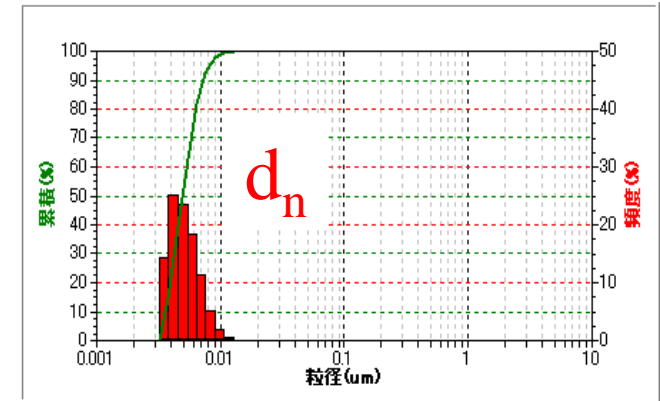
全バブルX中に、粒子径d_nのバブルがa_nの頻度で存在する

$$G \times V_{H2O} = X (M_1 a_1 + M_2 a_2 + M_3 a_3 + \dots + M_n a_n)$$

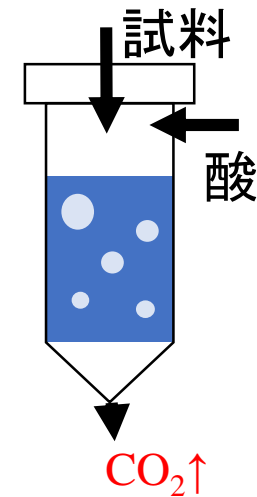
$$X = \frac{G \times V_{H2O}}{M_1 a_1 + M_2 a_2 + M_3 a_3 + \dots + M_n a_n} \text{ [個]}$$

G: 平均CO₂バブル濃度 [g/L]

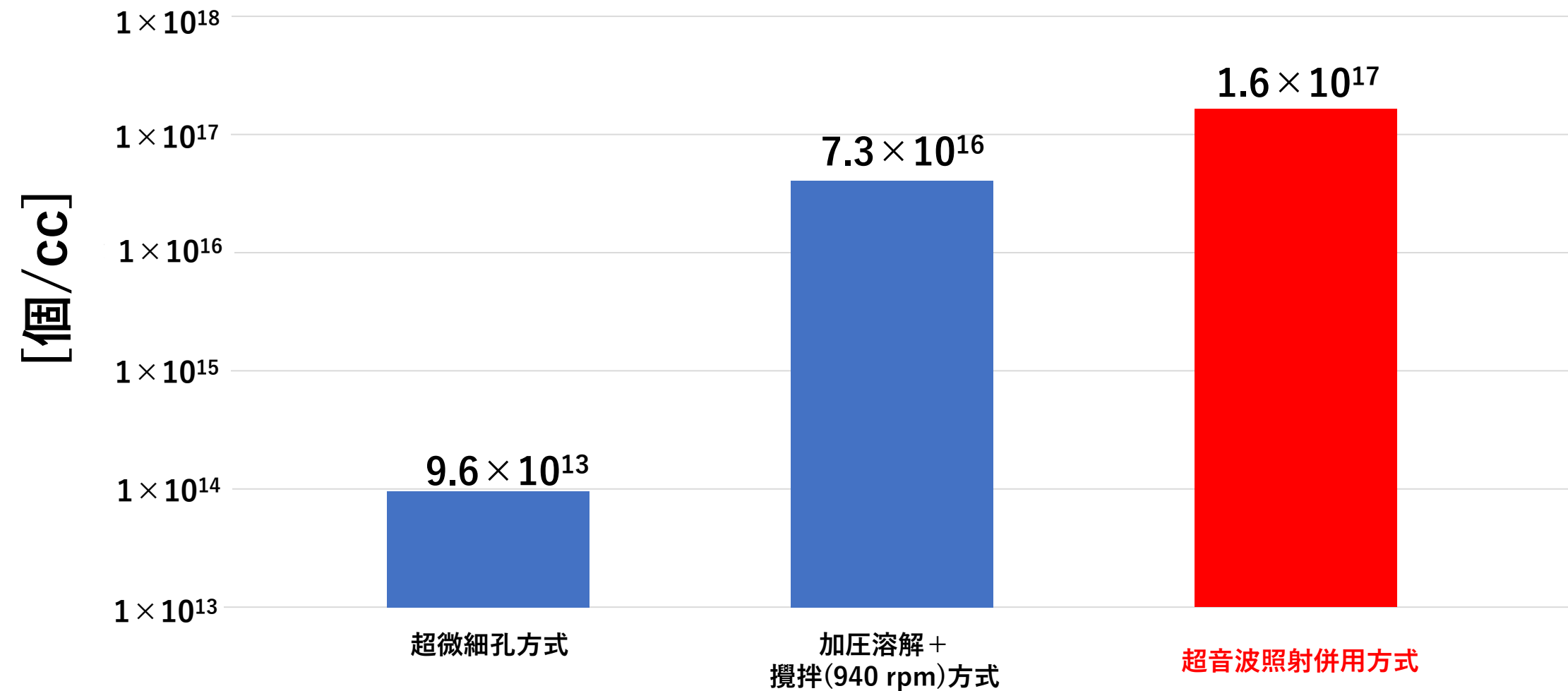
粒子径分布



TOC (Total Organic Carbon)



バブルの個数の比較



新技術の特徴・従来技術との比較①

- バブル製造の従来法である
 - ①超微細孔方式： 10^{14} 個/cc程度
 - ②加圧溶解＋攪拌方式： 7.3×10^{16} 個/ccに比べ1000倍及び2倍の濃さである 10^{17} 個/cc強の高濃度バブルの製造を可能とした。
- 従来は植物などから有効成分を抽出するという研究は少なく、基礎的な知見も十分ではなかったが、効率的な成分抽出の分野にも使用が可能となった。

新技術の特徴・従来技術との比較②

- 従来の次亜塩素酸などの**有害物質**を用いる洗浄技術と比べて、安価で無害な洗浄が期待できる。

想定される用途

- 高濃度バブルである特徴を活かし、**バブルの濃度が重要になる洗浄・殺菌の分野**に適用することで効率向上が期待される。
- 上記以外にも**気体の種類を変更**することで、**医療・食品など多くの分野**への応用も期待される。
- また、**100nmΦ以下のバブルを高濃度で安定的に製造出来ることから、化粧品や健康関連の分野**の製品等に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、二酸化炭素、窒素、酸素でマイクロ・ナノバブル水の製造まで開発済み。窒素、酸素バブルの正確な濃度の定量は今後の課題である。
- 今後、正確な濃度の定量およびオゾンを用いた高濃度バブル製造を検討していく。
- 実用化に向けて、生産性を向上する技術を確立する必要がある。

企業への期待

- 今回の高圧力技術を活用した企業との共同研究により、これまで未解決であった問題を克服できると考える。
- オゾンを安定的に製造できる技術を持つ、企業との共同研究を希望する。
- また、マイクロ・ナノバブルの応用技術を開発中の企業、化粧品、食品、医療技術分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : マイクロ・ナノバブルの製造方法
- 出願番号 : 特願2018-220598
- 出願日 : 2018年11月26日
- 出願人 : 学校法人福岡大学
- 発明者 : 三島 健司
相田 卓
シャーミン・タンジナ
徳永 真一

お問い合わせ先

福岡大学 研究推進部 産学官連携センター
担当コーディネーター
中川 普巳重

TEL 092-871 - 6631 (内線2802)

FAX 092-866 - 2308

e-mail sanchi@adm.fukuoka-u.ac.jp