

マイクロバブルを用いた環境調和型洗浄技術に関する試験研究事業

加藤 健* 岩澤 健太* 安達 卓也* 小田木 美保* 大城 靖彦* 藤井 啓太** 阿部 豊**

1. はじめに

工業分野における洗浄は製品性能に関与する重要な工程である。製造業全般において、前処理及び仕上げ工程で洗浄が必要である。従来、アルカリ性水溶液や有機溶媒が用いられるが、洗浄性能そして環境保護の観点から改良が求められている。有機溶媒による洗浄は、これまで広く用いられていたトリクロロエチレンから臭素系洗浄溶剤へ変わってきているが、さらなる改良は進んでいくと考えられる。こうしたことから環境規制の流れを考慮し、環境調和型での洗浄に対する必要度は高まっている。

一方、環境負荷の少ない洗浄としてマイクロバブルによる洗浄技術が注目され始めている。マイクロバブルが注目されるようになったのは、1990年代中頃に徳山工業高等専門学校がマイクロバブル発生装置を開発し牡蠣の養殖に効果を見出したことにある¹⁾。マイクロバブルの特性を活用して、医療²⁾、排水処理³⁾、生化学⁴⁾、化学工学⁵⁾等に展開され始めている。化学物質を用いずに「泡(バブル)」自体の性質を活かすことができるため、洗浄への応用の期待も高まっている。医療⁶⁾、印刷⁷⁾、半導体⁸⁾等の各種分野における洗浄への試みが進み始めている。

マイクロバブルによる洗浄を行う場合、その発生方法によるが、被洗浄物への接触確率や衝突圧力等は重要な機能となる。本研究では、阿部らにより油脂洗浄への効果が確認され始めているベンチュリ管式マイクロバブルを用いることとした⁹⁾。ベンチュリ管式マイクロバブルは気泡崩壊により発生したマイクロバブルを圧力波とともに被洗浄物に照射する特徴を有している^{9,10)}。この特徴に基づき、工業分野における洗浄への活用を目指した。

2. 目的

マイクロバブルは、工業・農業・医療・日常生活などの分野で利活用の拡大が見込まれている。このような状況において、マイクロバブルを用いた洗浄技術はすでに検討され始めているものの、表面分析を含めた総括的な考察が十分になされていない。本研究ではこうした点を網羅し、マイクロバブルによる環境調和型洗浄技術の検討を目的とした。

3. 研究内容

3.1 マイクロバブル

水溶液中における通常の「泡」は、急速に上昇して最終的には水面で破裂して消滅する。これに対して、マイクロバブルは、直径数十 μm 程度の気泡であり、通常の気泡とは異なった特性を持つ微細気泡を指す。マイクロバブルは幅広い応用が期待されるため、その

国際標準化を目指した動きが出てきている。2013年に国際標準化機構(ISO)に設立された「ファインバブル技術専門委員会」によって、サイズが100 μm 以下の泡を「ファインバブル」と呼ぶこと、そのうちサイズが1~100 μm のものを「マイクロバブル」、1 μm 以下のものを「ウルトラファインバブル」とすることが検討されている¹¹⁾。

マイクロバブルの発生方法としては、液の流動を伴う方法と液の流動を伴わない方法に大別される(表1)。このなかで本研究ではベンチュリ管式を検討する。ベンチュリ管式はベンチュリすなわち流れを絞る部分に基づいている。流れを絞ると流速が増加し、低速部に比べて圧力が低くなる。また、流速の早い乱流領域にあっては渦が発生し乱流混合が激しくなる。この原理をマイクロバブル発生に応用している¹²⁾。

表1 マイクロバブル発生方法

液の流動を伴う方法	旋回流方式
	スタティックミキサー方式
	エジェクター方式
	ベンチュリ管方式
	加圧溶解式
液の流動を伴わない方法	キャビテーション方式
	細孔方式
	超微細孔式
	超音波方式
	パルス磁場印加方式
	電気分解方式
	固体包埋方式

3.2 マイクロバブル洗浄の実験方法

黄銅製試験片(6.7 cm×10 cm)に油脂を付着させ試験サンプルとした。作製した試験サンプルに対して、アルカリ性水溶液及び有機溶媒を用いた既存洗浄、マイクロバブル洗浄を行った。洗浄前後のサンプルを分析化学的に評価し、それぞれの洗浄効率を確認した。

使用した油脂は、塩素系金属切削加工用切削油、焼付防止潤滑剤とした。使用した脱脂液は、部品加工後洗浄液(溶剤脱脂)、鉄・銅・銅合金用アルカリ脱脂剤とした。

分析化学的評価として、微小蛍光X線分析装置を用いた。X線照射径は直径1.2 mmとし、照射部の元素分析結果から洗浄効率を評価した。

4. 研究結果と考察

4.1 既存洗浄と分析化学的評価

一般的な洗浄方法であるアルカリ加熱脱脂及び溶剤脱脂を例とし、蒸留水への浸漬を比較対象として、洗浄に対する分析化学的評価を試みた。油脂は、塩素系

*先端技術部門 **筑波大学システム情報系構造エネルギー工学専攻

金属切削加工用を用いその塩素分を指標として解析することとした。90 秒の溶剤脱脂前後での蛍光 X 線スペクトルを図 1 に示す。油脂由来の塩素によるピーク強度が洗浄により減少していることがわかる。スペクトルから算出した油脂付着量は、洗浄前が 0.291 mg/cm²であったのに対して、洗浄後は 0.071 mg/cm²であった。上記の付着量に基づき、下記の式により洗浄率を算出した。

$$\text{洗浄率(\%)} = ((\text{洗浄前付着量} - \text{洗浄後付着量}) / \text{洗浄前付着量}) \times 100$$

上記の式により算出した洗浄率により、蒸留水への浸漬、アルカリ加熱脱脂、溶剤脱脂を評価した結果を表 2 に示す。同様のサンプルについて、重量で評価した結果を表 3 に示す。微小蛍光 X 線分析装置で評価した結果(表 2)はサンプル中央部の直径 1.2 mm を解析したものであり、重量で評価した結果(表 3)はサンプル全体を解析したもので一概に比較はできないが同様の傾向が見られており、微小蛍光 X 線分析装置による分析化学的評価が解析手法のひとつとなりうるということがわかった。油脂を有機物として分析化学的に評価するため、顕微赤外分光分析もあわせて行ったが、結果は微小蛍光 X 線分析装置によるものと類似したものであった。顕微赤外分光分析は油脂である有機物の官能基変化を確認するのに適していると考えるが、解析手法となりうるということがわかった。

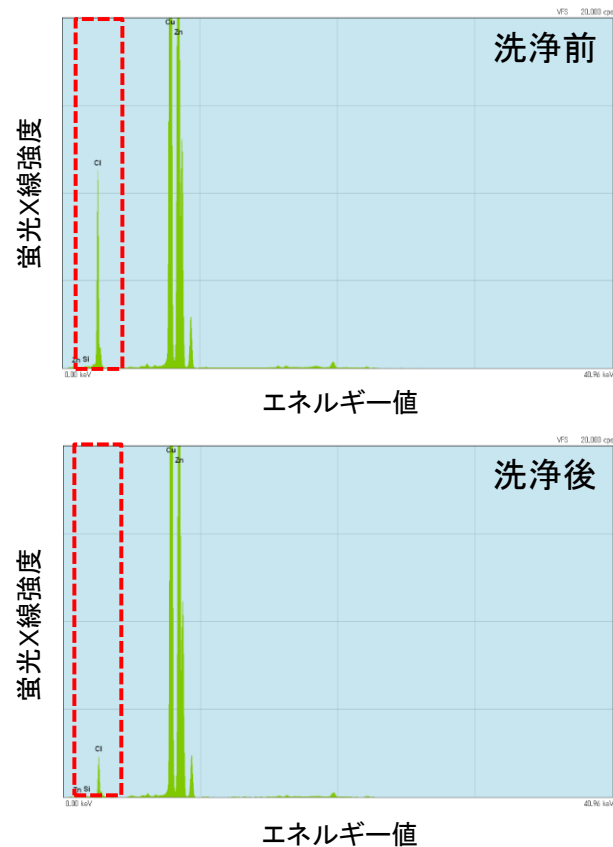


図 1 洗浄前後のスペクトル変化(溶剤脱脂 90 秒)

表 2 蛍光 X 線分析による既存洗浄評価

油脂: 切削油	洗浄前 付着量 (mg/cm ²)	洗浄後 付着量 (mg/cm ²)	洗浄率
蒸留水 10秒	0.192	0.177	7.8 %
蒸留水 30秒	0.270	0.269	0.4 %
蒸留水 90秒	0.260	0.259	0.4 %
油脂: 切削油	洗浄前 付着量 (mg/cm ²)	洗浄後 付着量 (mg/cm ²)	洗浄率
アルカリ加熱脱脂 10秒	0.180	0.176	2.2 %
アルカリ加熱脱脂 30秒	0.157	0.146	7.0 %
アルカリ加熱脱脂 90秒	0.238	0.231	2.9 %
油脂: 切削油	洗浄前 付着量 (mg/cm ²)	洗浄後 付着量 (mg/cm ²)	洗浄率
溶剤脱脂 10秒	0.286	0.162	43.4 %
溶剤脱脂 30秒	0.239	0.069	71.1 %
溶剤脱脂 90秒	0.291	0.071	75.6 %

表 3 重量による既存洗浄評価

油脂: 切削油	洗浄前 油脂重量 (g)	洗浄後 油脂重量 (g)	洗浄率
蒸留水 10秒	0.128	0.116	9.4 %
蒸留水 30秒	0.218	0.190	12.8 %
蒸留水 90秒	0.170	0.152	10.6 %
油脂: 切削油	洗浄前 油脂重量 (g)	洗浄後 油脂重量 (g)	洗浄率
アルカリ加熱脱脂 10秒	0.173	0.169	2.3 %
アルカリ加熱脱脂 30秒	0.106	0.101	4.7 %
アルカリ加熱脱脂 90秒	0.256	0.248	3.1 %
油脂: 切削油	洗浄前 油脂重量 (g)	洗浄後 油脂重量 (g)	洗浄率
溶剤脱脂 10秒	0.238	0.097	59.2 %
溶剤脱脂 30秒	0.203	0.055	72.9 %
溶剤脱脂 90秒	0.184	0.038	79.3 %

$$\text{洗浄率(\%)} = ((\text{洗浄前油脂重量} - \text{洗浄後油脂重量}) / \text{洗浄前油脂重量}) \times 100$$

4.2 マイクロバブル洗浄と分析化学的評価

まずベンチュリ管式マイクロバブルによる基礎検討を行うため、視覚的に確認しやすい潤滑剤を用いて洗浄実験を行った。水噴射のみの洗浄とベンチュリ管式マイクロバブルによる洗浄を行っている状態を図 2 に示す。水噴射のみの洗浄では流体に大きな特徴がないことがわかる。それに対して、ガスとして酸素を用いたベンチュリ管式マイクロバブル洗浄では流体に特徴が見られ、噴流直下から 3 cm 付近で射流から常流に変化している。15 分間の洗浄後のサンプル表面状態を

図 3 に示す。水噴射のみの洗浄では、サンプル表面に大きな変化が見られないのがわかる。それに対して、ガスとして酸素を用いたベンチュリ管式マイクロバブル洗浄では照射されている部分が選択的に脱脂されていることがわかる。上記に示した噴流直下から 3 cm 付近の射流の部分で効率的に脱脂がなされると推測され、酸素を用いたベンチュリ管式マイクロバブルが脱脂に効果があることが確認できた。

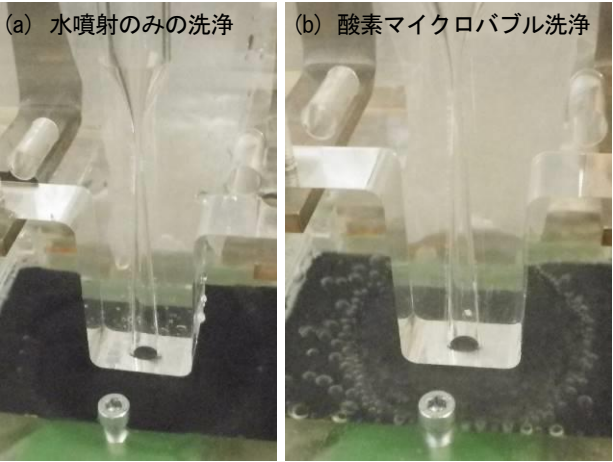


図 2 洗浄実験

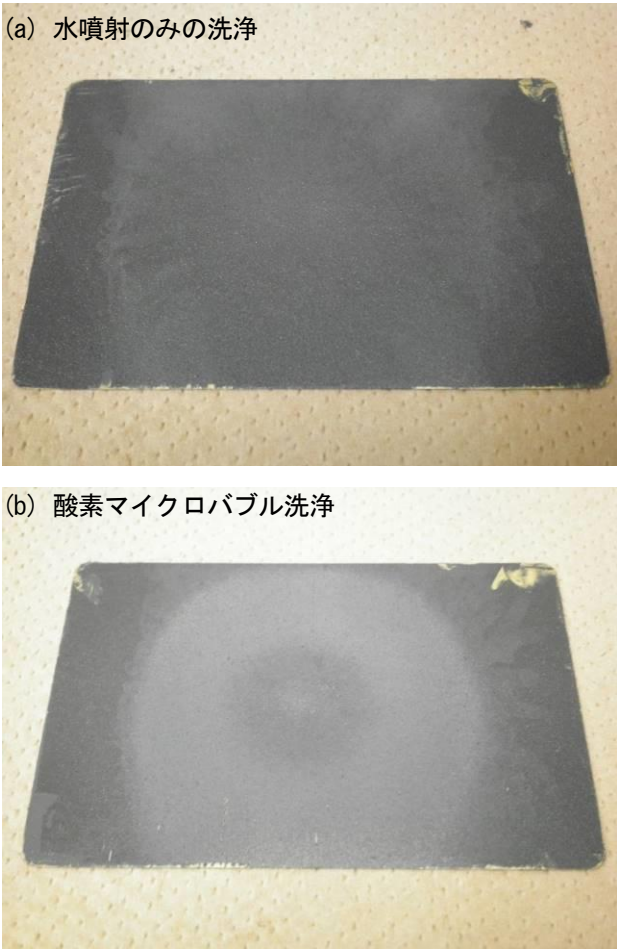
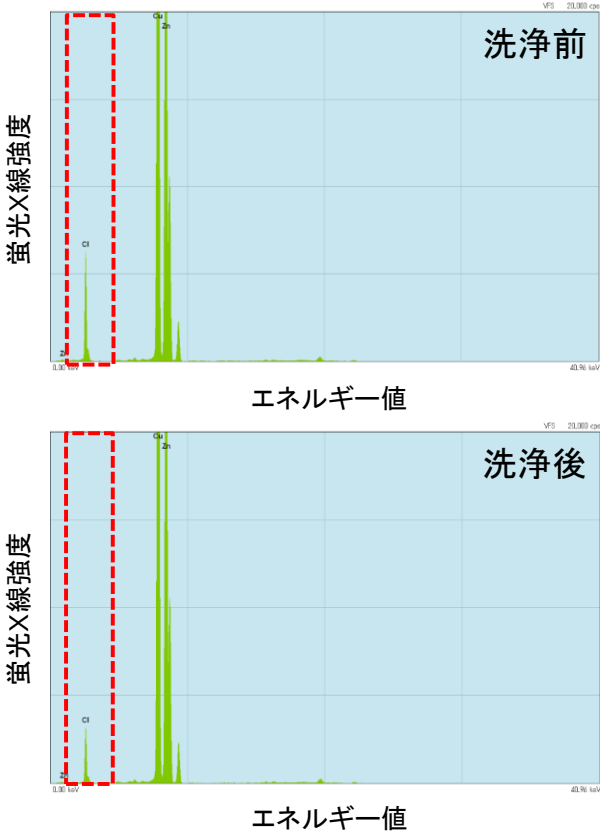


図 3 洗浄後のサンプルの表面状態



(オゾンマイクロバブル洗浄 噴流直下から 2 cm)
図 4 洗浄前後のスペクトル変化

表 4 蛍光 X 線分析によるマイクロバブル洗浄評価

油脂: 切削油	洗浄前 付着量 (mg/cm ²)	洗浄後 付着量 (mg/cm ²)	洗浄率
水噴射 0 cm	0.376	0.337	10.4 %
水噴射 2 cm	0.371	0.340	8.4 %
水噴射 4 cm	0.374	0.362	3.2 %
油脂: 切削油	洗浄前 付着量 (mg/cm ²)	洗浄後 付着量 (mg/cm ²)	洗浄率
オゾン 0 cm	0.242	0.151	37.6 %
オゾン 2 cm	0.202	0.095	53.0 %
オゾン 4 cm	0.195	0.151	22.6 %
油脂: 切削油	洗浄前 付着量 (mg/cm ²)	洗浄後 付着量 (mg/cm ²)	洗浄率
酸素 0 cm	0.218	0.100	54.1 %
酸素 2 cm	0.244	0.085	65.2 %
酸素 4 cm	0.200	0.151	24.5 %

洗浄率(%) =
(洗浄前付着量－洗浄後付着量)/洗浄前付着量)×100

ベンチュリ管式マイクロバブルを用いた脱脂を行い、洗浄に対する分析化学的評価を行った。油脂は、4.1 と同様に塩素系金属切削加工用を用いその塩素分を指標として解析することとした。15 分間のオゾンマイクロバブル洗浄前後での蛍光 X 線スペクトルを図 4

に示す。油脂由来の塩素によるピーク強度が洗浄により減少していることがわかる。蛍光 X 線による測定は、噴流直下から 0 cm, 2 cm, 4 cm の距離で行い、サンプルにおける場所による洗浄への影響を確認した(表 4)。オゾン及び酸素ともに噴流直下から 2 cm の箇所が最も洗浄率が高くなっていた。

表 4 の結果から洗浄率を確認すると、オゾンマイクロバブル洗浄は噴流直下から 2 cm で 53.0 %, 酸素マイクロバブル洗浄は噴流直下から 2 cm で 65.2 %となっていた。これらの洗浄率は、洗浄時間が同じでないため一概には比較できないが、溶剤脱脂 90 秒の 75.6 %に近い数値となっている。マイクロバブルを用いて効果的な洗浄がなされることが確認できたため、今後は条件を最適化することでより高い洗浄率が得られるよう検討する。また、実験により気体の種類や被洗浄物である油脂の粘性等も洗浄に影響を及ぼすことが確認されており、これらについても詳しく検討する必要がある。

5. まとめ

マイクロバブルを用いた環境調和型洗浄技術を検討し、以下の知見を得た。

- 1) 一般的な洗浄方法であるアルカリ加熱脱脂及び溶剤脱脂を例として、洗浄に対する分析化学の評価を試みた。油脂は、塩素系金属切削加工用を用いその塩素分を指標として解析することとした。微小蛍光 X 線分析装置を用いることで、洗浄評価が可能であることが分かった。同じ分析化学の評価である顕微赤外分光分析や重量変化と類似した結果となっており、得られた結果は良好に解析できることを示した。
- 2) 水噴射のみの洗浄とベンチュリ管式マイクロバブル洗浄を比較した。ベンチュリ管式マイクロバブルを用いることで、噴流直下から 3 cm 付近で射流から常流に変化することが確認された。目視確認しやすい潤滑剤を塗布したサンプルを洗浄比較したところ、酸素マイクロバブル洗浄では射流の部分で効果的に洗浄がなされていることが確認された。
- 3) 油脂として塩素系金属切削加工用を用いた 15 分間の洗浄実験において、オゾンマイクロバブル及び酸素マイクロバブルを用いた場合の洗浄率は、噴流直下から 2 cm で 53.0 %, 65.2 %であった。既存洗浄で効果的であった溶剤脱脂 90 秒の場合の洗浄率が 75.6 %であり、ベンチュリ管式マイクロバブル洗浄が効果的洗浄方法であることが確認された。

本研究結果により、環境負荷の少ない状態での洗浄技術としてベンチュリ管式マイクロバブルの可能性が見出された。今後さらなる条件探索を続けることで高効率な洗浄を行えるよう検討を進める。

6. 参考文献

- 1) H. Onari, T. Saga, K. Watanabe, K. Maeda, K. Matsuo: Resources Processing, vol.46, pp.238-244 (1999).
- 2) R. F. J. Kwekkeboom, Z. Lei, S. J. P. Bogaards, E. Aiazian, O. Kamp, W. J. Paulus, J. P. G. Sluuter, R. J. P. Musters: Ultrasound in Medicine and Biology, vol.41, pp.163-176 (2015).
- 3) T. Zheng, Q. Wang, T. Zhang, Z. Shi, Y. Tian, S. Shi, N. Smale, J. Wang: Journal of Hazardous Materials, vol.287, pp.412-420 (2015).
- 4) F. Zhang, J. Xi, J. Huang, H. Hu: Separation and Purification Technology, vol.114, pp.126-133 (2013).
- 5) X. Li, H. Xu, J. Liu, J. Zhang, J. Li, Z. Gui: Separation and Purification Technology, vol.165, pp.101-106 (2016).
- 6) P. Lin, M. Chuang, S. Chang: Procedia Manufacturing, vol.3, pp.13-20 (2015).
- 7) K. Matsuura, S. Ogawa, S. Kasaki, K. Koyama, M. Kodama, S. Yanase: Separation and Purification Technology, vol.142, pp.242-250 (2015).
- 8) M. Takahashi, H. Ishikawa, T. Asano, H. Horibe: The Journal of Physical Chemistry C, vol.116, pp.12578-12583 (2012).
- 9) N. Tamura, A. Kaneko, S. Uesawa, Y. Abe, M. Ike: Japanese Journal of Multiphase Flow, vol.27, pp.577-584 (2014).
- 10) S. Uesawa, A. Kaneko, N. Tamura, Y. Nakabayashi, Y. Abe: Japanese Journal of Multiphase Flow, vol.27, pp.531-538 (2014).
- 11) Chemistry & Chemical Industry, vol.69, pp.835-839 (2016).
- 12) ファインバブル・マイクロ・ナノバブルの基礎・実用・新展開一, 東レリサーチセンター