

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* 永島 佑樹* 安達 卓也* 小田木 美保* 大城 靖彦*
石島 菜央** 金子 暁子** 阿部 豊**

1. はじめに

工業分野における洗浄は製品性能に關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めざした。

2. 目的

マイクロバブルは、工業、農業、医療及び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。

このマイクロバブルは革新技術として国に認知され始めている。2013年6月、日本再興戦略の「日本産業再興プラン」、「戦略市場創造プラン」及び科学技術イノベーション総合戦略が閣議決定された。その中で、マイクロバブルを含むファインバブル技術は新しい日本の優先課題推薦枠として、経済産業省は2014年度「ファインバブル基盤技術研究開発事業」という名称で支援を行っている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)。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 \times 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、シリコーン系離型剤、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。シリコーン系離型剤を用いた場合はそのケイ素分を指標として、塩素系金属切削加工用を用いた場合はその塩素分を指標として解析することとした。洗浄前後の油脂付着量に基づき、

下記の式により洗浄率を算出した。

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

上記の式で算出した洗浄率に基づき、各種洗浄の評価を行うこととした。

4. 研究結果と考察

4.1 洗浄条件による影響

ベンチュリ管式マイクロバブルによる洗浄の様子を図1に示す。ベンチュリ管は流れを絞る部位を有しており、この部分をマイクロバブル発生に応用している。図1からわかるように、噴流直下から一定距離(3 cm)において射流から常流へ流れが変化していることがわかる。このベンチュリ管式マイクロバブル洗浄を行うにあたり、洗浄位置、洗浄時間、気相体積流量比等の条件により効率の良い洗浄が期待できる。こうした条件を変化させた際の洗浄率の評価を行った。

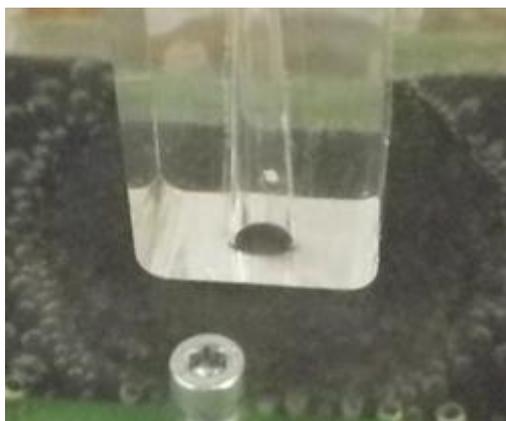


図1 ベンチュリ管式マイクロバブル洗浄

まず、洗浄位置(噴流直下からの距離)の検討を行った。これまでの研究において、噴流直下から3 cm以内の射流の領域において効率的な洗浄がなされることが確認されている¹³⁾。これをふまえて、ガスの種類による効率的洗浄位置への影響について検討を行った。オゾン、酸素、空気に基づくベンチュリ管式マイクロバブルを検討したが、いずれも噴流直下から2 cmの位置でもっとも付着量が減少する、すなわち洗浄率が高い結果が確認された(図2)。

次に、洗浄時間の検討を行った。ベンチュリ管式マイクロバブル洗浄(酸素)に基づき、5分、15分、30分と洗浄時間を変化させて洗浄率の比較評価を行った。5分での洗浄率は46.4%であったが、15分および30分の洗浄率は、それぞれ65.2%および70.4%であった(図3)。これより、洗浄時間は15分付近で洗浄率がおおよそ一定になると推測された。

さらに、気相体積流量比の検討を行った。液相体積流量を Q_L 、気相体積流量を Q_G とし、気相体積流量比 β を以下のとおり定義する。

$$\beta = Q_G / (Q_L + Q_G)$$

ベンチュリ管喉部において液相が音速に達する条件がベンチュリ管式マイクロバブルを考えるにあたって重要となる。上記気相体積流量比を一定とした条件で、液相体積流量を変化させると音速に達する条件と音速に達しない条件でマイクロバブル発生に変化が見られる。これより、気相体積流量比 $\beta = 0.04$ に固定した条件で、液相体積流量 Q_L を 1.7 L/min, 2.0 L/min, そして 3.2 L/min と変化させて洗浄実験を行った。1.7 L/min および 2.0 L/min は音速に達しない条件, 3.2 L/min は音速に達する条件として検討した。この気相体積流量比 β と液相体積流量 Q_L に関連したベンチュリ管喉部で液相が音速に達する条件はベルヌーイの式に基づく計算式から算出される。表2に示したように、液相が音速に達したと考えられる条件に達すると洗浄率が高くなることがわかった。オゾンマイクロバブル、酸素マイクロバブルともに同様の傾向が見られた。これは、液相が音速に達する条件になることで発生したベンチュリ管式マイクロバブルに基づき効率的な洗浄が行われていると考えられる。

洗浄の再現性を確認するうえで、各種ベンチュリ管式マイクロバブル洗浄による洗浄率の再現性を評価した。それぞれ3回の洗浄を行ったが、全体的な洗浄率の推移は変わらず、オゾン、酸素、空気の順で洗浄率が高くなることが確認された(表3)。ベンチュリ管式マイクロバブルにより再現性の取れた洗浄が可能であることがわかった。

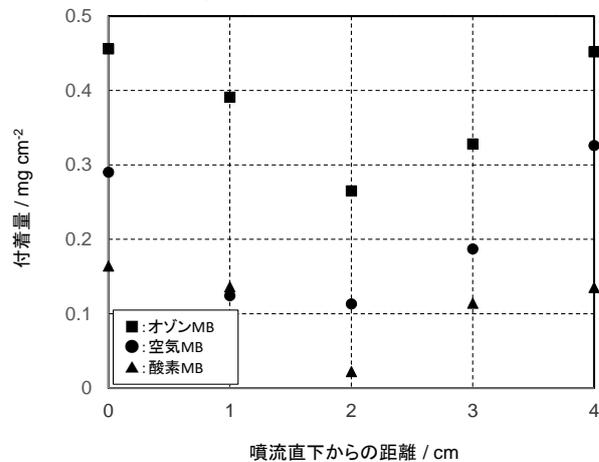


図2 洗浄位置による洗浄への影響

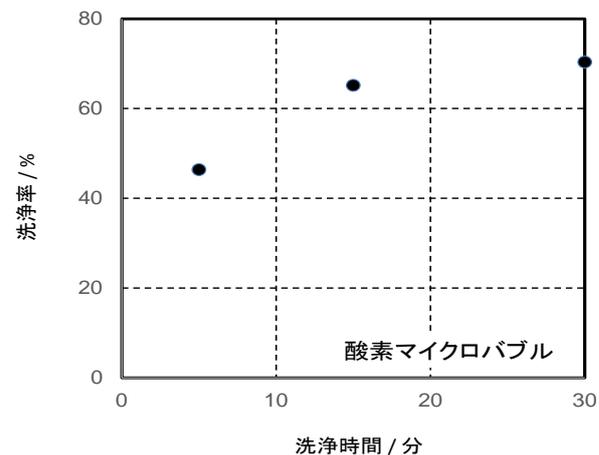


図3 洗浄時間による洗浄への影響

表2 気相体積流量比と洗浄率の関係

| 気相体積 流量比 β | 液相体積 流量 $Q_L(L/min)$ | オゾン マイクロバブル 洗浄率 | 酸素 マイクロバブル 洗浄率 |
|------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------|
| 0.04 | 3.2 | 53.0 % | 65.2 % |
| 0.04 | 2.0 | 10.6 % | 6.3 % |
| 0.04 | 1.7 | 6.2 % | 6.6 % |

表3 マイクロバブル洗浄の再現性

| マイクロ バブル 種類 | 噴流直下 からの 距離 | 1回目 洗浄率 | 2回目 洗浄率 | 3回目 洗浄率 |
|-------------------|-------------------|------------|------------|------------|
| オゾン | 2cm | 53.0 % | 48.0 % | 57.5 % |
| 酸素 | 2cm | 65.2 % | 62.1 % | 69.3 % |
| 空気 | 2cm | 71.7 % | 69.5 % | 77.1 % |

4.2 油脂の種類と洗浄率

油脂と母材の密着性が異なる3種類の油脂に対する各種洗浄の評価を行った。使用した油脂は、シリコーン系離型剤、塩素系金属切削加工用切削油、焼付防止潤滑剤とした。蛍光X線分析に基づき、シリコーン系離型剤においてケイ素を指標として、塩素系金属切削加工用切削油において塩素分を指標として解析することとした。油脂と母材の密着性が低いシリコーン系離型剤を油脂とした場合は、溶剤脱脂(92.6%)とベンチュリ管式マイクロバブル洗浄におけるオゾン(70.1%)、酸素(77.8%)、そして蒸留水浸漬による脱脂(68.1%)等で大きな相違は見られなかった。油脂と母材の密着性が3種類のなかで中程度である塩素系金属切削加工用切削油を油脂とした場合は、溶剤脱脂(75.6%)とベンチュリ管式マイクロバブル洗浄におけるオゾン(53.0%)、酸素(65.2%)で大きな相違は見られなかったが、蒸留水脱脂は0.4%に留まりその他の洗浄も同程度であった。油脂と母材の密着性が3種類のなかで最も高い焼付防止潤滑剤を油脂とした場合、油脂が塊状で除去されるため定量的な評価が困難であった。溶剤脱脂は中程度洗浄することが可能で、ベンチュリ管式マイクロバブルでもわずかな洗浄効果が確認できた。蒸留水脱脂等では洗浄がなされなかった。これらより油脂と母材の密着性をはじめとする油脂の特性により、各種洗浄の洗浄されやすい対象が異なると推測された(表4)。

表4 各種洗浄による洗浄率比較

| 油脂と母材の 密着性 | 離型剤 | 切削油 | 潤滑剤 |
|---------------|--------|--------|-----|
| | 低 | 中 | 高 |
| 蒸留水脱脂 | 68.1 % | 0.4 % | × |
| アルカリ加熱脱脂 | 56.1 % | 2.9 % | × |
| 溶剤脱脂 | 92.6 % | 75.6 % | ○ |
| 水噴射 | 63.3 % | 8.4 % | × |
| オゾンMB洗浄 | 70.1 % | 53.0 % | △ |
| 酸素MB洗浄 | 77.8 % | 65.2 % | △ |

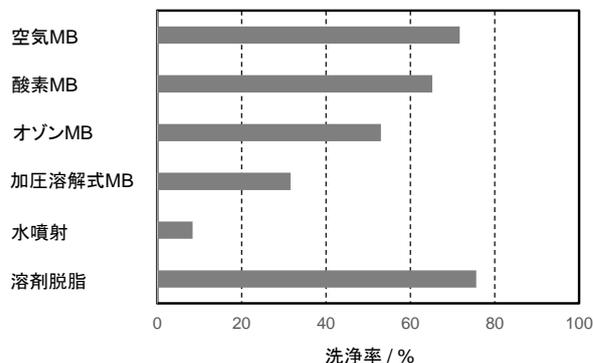
* 潤滑剤は、定量的な評価が困難であったため、目視から◎>○>△>×とした。

* MB: マイクロバブルの略称。

4.3 各種洗浄による洗浄率比較

塩素系金属切削加工用切削油を洗浄対象として、一般的な洗浄方法で効果的である溶剤脱脂と各種マイクロバブル洗浄を比較することを目的とし、洗浄に対する蛍光X線分析による分析化学的評価を試みた。ベンチュリ管式マイクロバブル(空気、酸素、オゾン)、加圧溶解式マイクロバブル(空気)、ベンチュリ管式による水噴射のみ、溶剤脱脂を評価した結果を表5に示す。ベンチュリ管式マイクロバブルは、効率的な洗浄がなされる射流の位置にある噴流直下から2cmの位置で評価を行った。ベンチュリ管式マイクロバブル洗浄では、3種類のガスを検討したなかで空気をういた場合に洗浄率が高い結果となった(洗浄率: 71.7%)。これは、一般的な洗浄方法で効果的である溶剤脱脂(洗浄率: 75.6%)と同等の洗浄率であった。代表的なマイクロバブル発生方法である加圧溶解式マイクロバブル洗浄(空気)との比較をあわせて行った。ノズルから試験サンプルに溶液を掛け流す方法で、噴流直下から2cmの位置で31.6%の洗浄率となった。この洗浄率はベンチュリ管式マイクロバブルの洗浄率より低く、ベンチュリ管式マイクロバブルが圧力波とともに照射されることが高い洗浄率に起因すると考えられる。

表5 各種洗浄による洗浄率比較



* MB: マイクロバブルの略称、MB洗浄は噴流直下から2cmの位置で評価した

* 水噴射、溶剤脱脂は噴流直下から0cmの位置で評価した

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) ベンチュリ管式マイクロバブル洗浄を行うにあたり影響を与える洗浄位置、洗浄時間、気相体積流量比を検討した。洗浄位置は、射流の領域内である噴流直下から 2 cm の箇所でも最も洗浄率が高くなりガスの種類によらず同様の傾向であることがわかった。洗浄時間は 15 分付近で洗浄率がおおよそ一定になると推測された。気相体積流量比は液相が音速に達したと考えられる条件で洗浄率が高くなることが確認された。
- 2) 油脂と母材の密着性が異なる 3 種類の油脂に対する各種洗浄の評価を行った。油脂と母材の密着性によって各種洗浄における洗浄率に特徴がみられることがわかった。油脂と母材の密着性をはじめとする油脂の特性に応じて、ベンチュリ管式マイクロバブルを含む各種洗浄の洗浄されやすい対象が異なると推測された。
- 3) 油脂として塩素系金属切削加工用を用いた各種洗浄による洗浄率比較を行った。ベンチュリ管式マイクロバブル洗浄では、3 種類のガスを検討したなかで空気を用いた場合に洗浄率が高い結果となった(洗浄率: 71.7%)。これは、一般的な洗浄方法で効果的である溶剤脱脂(洗浄率: 75.6%)と同等の洗浄率であった。一般的なマイクロバブル発生方法である加圧溶解式と比較して、今回用いた油脂ではベンチュリ管方式は高い洗浄率が得られ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。今後めっき工程への影響をふまえながら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. Sluiter, 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) 新井喜博, 加速するファインバブル技術の産業化, 旭リサーチセンター (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.
- 13) 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: 茨城県産業技術イノベーションセンター研究報告, 45, pp. 9-12 (2017).