

令和元年6月25日現在

機関番号：34316

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00586

研究課題名(和文)ウルトラファインバブルのスケール防止機能の解明

研究課題名(英文)Prevention Mechanism of Scale Accumulation by Ultrafine bubbles

研究代表者

奥田 哲士 (OKUDA, TETSUJI)

龍谷大学・理工学部・准教授

研究者番号：60343290

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：UFB(ウルトラファインバブル：ナノバブル)による尿石付着抑制・剥離効果として、人工尿を用いた尿石付着抑制効果の調査、および付着抑制効果の機構解明、さらに実トイレ排水を用いたUFB有無でのスケール蓄積や膜洗浄における比較試験を行った。尿石付着抑制試験では、人工尿を用いた数か月の試験から、スケールの脆化と洗浄効果向上の効果を持つことを明らかにした。洗浄についてはさらに浄水膜を用いた固形物の蓄積防止について検討し、実河川水を用いた試験よりUFBを洗浄液(蒸留水)に存在させた場合において、UFB無しに比べて顕著なファウラント除去効果を見出し、熱を併用した洗浄の有用性を定量的に明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、尿石が脆くなることで剥離性が向上することがわかり、配管や膜ファウリングなどの各種洗浄における蓄積性の汚れ(付着物)の抑制や剥離労力の削減が可能であることを実証した。そのメカニズムも検討したため、社会的意義として、通水方法や洗浄方法、またその条件の改善や最適化に資する知見を得た。学術的には、UFBによる個体生成時の脆化についての知見を蓄積でき、気液固の3相の界面反応の複雑さを解き明かす一片の知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Ultrafine bubbles (Nanobubbles: UFB), which are fine bubbles with a bubble diameter of 1  $\mu\text{m}$  or less, have been studied in a wide variety real application fields and have been put for practical use. The toilet cleaning with NB water is already in practical use, and the reduction of cleaning time, relief of adhesion of urine stones and other benefits are reported. However, its mechanism is not make clear yet. In this study, the quantitative analysis of UFB effect for inhibition and cleaning of scale, urea stone, was determined and its mechanism was considered. UFB would increase the adhesion amount of scale, but it can be easily removed. It is suggests that the scale inhibition could not observed with UFB, but UFB may be able to take scale structure brittle. For the removal of solid accumulation on a membrane, it was indicated that cleaning of fouling using UFB and heat is effective.

研究分野：化学、環境工学、化学工学

キーワード：ウルトラファインバブル 除去 脆化 生成抑制 スケール ナノバブル 尿石 付着強度

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

尿石は便器表面の美観を損なう他、配管内部にも付着して詰まりや悪臭の発生原因となるため、定期的な清掃による除去が必要となる。既往研究によると、トイレの便器に付着する尿石の成分は、主にリン酸/炭酸カルシウム、スツルバイトなどであると報告されていた。また、その形成には微生物が関与する可能性がある事が報告されている。その尿石抑制・除去技術の一つとして、近年、ナノメートルサイズの直径(数百 nm 以下)を持つ微細な気泡であるウルトラファインバブル(UFB: 学術的にはナノバブルと呼ばれることが多い)が分散する水溶液の効果が認められ、一部実用化されている。

本研究では報告のある効果の科学的な裏付けをすると共に、酸化力を持つオゾンのもつ機能を追加した尿石の形成抑制および除去促進の効果を検証することを目的とした。UFB は気泡を含む液体にせん断力など物理的な力を作用させて発生でき、極めて小さな気泡径で液中に存在するために浮力の影響を受けにくく数か月間水中に存在できるといわれている他、原料は水と空気だけで作成可能なため、洗浄のための薬剤も不要で残留物もない。この UFB を用いた、また原料気体を空気から生成可能な酸化性の強いオゾンにするなどした場合、UFB 中の酸性ガスによる配管表面近傍水の酸性化や分散中の UFB 表面での尿石生成による配管表面での尿石生成抑制、UFB が疎水性の配管表面に付着や進入する事による尿石付着力の低下、もしくは、尿石の構造に UFB を取り込むことによる尿石の構造強度の低下と剥離性向上が考えられた。

### 2. 研究の目的

高塩濃度の水との接触面にはスケールが蓄積する場合があります、その代表としてトイレでは便器や配管への尿石等のスケールの蓄積が問題となる。本研究では、薬剤を使わないでその抑制・剥離促進が認められている UFB 含有水の尿石抑制効果の評価を行うこととした。UFB による尿石の発生抑制と剥離性の向上は、特定の条件で効果が報告されているが、メカニズムが解明されていない。ここではし尿を対象とし、効果が得られる条件を把握し、効果を定量化すると共に、メカニズムの解析、すなわち科学的な裏付けを行うこととした。

### 3. 研究の方法

UFB による尿石付着抑制効果・剥離促進効果とメカニズム解明および条件の最適化

配管表面を模擬したステンレス板に人工尿を 100 日程度、流水接触させる事で尿石生成を行なった。流水装置は、ポリプロピレン製の容器の上部に、観賞魚用の水循環システムの流水路から水質浄化器具を除いた通水装置を取り付けて作成した。この流水路に、突起間隔 1.5 cm の間隔でプラスチック製の針部が付いた剣山状のシートを沈め(写真 1) 針部間にステンレス板(13×6 cm×0.1 mm 厚)を通水時にすべて沈むように、かつ、板同士が重ならないように複数枚立てかけた。このステンレス板付近において、約 2 m/min の流速で通水した。通水する液は実際の系では尿とフラッシュ水が混合することを想定し、人工尿をイオン交換水で 1 : 1 に希釈した液とした。実際の男性用小便器では、尿に対して 10 倍程度の洗浄水であるのが一般的だが、ここでは負荷を高くした加速試験として 2 倍希釈とした。人工尿は、塩化カルシウム二水和物、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、しゅう酸ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸三ナトリウム二水和物、リン酸二水素カリウム、尿素、クレアチニン(いずれも和光純薬製)を、表 1 の濃度で溶解させ、合計 10 L を循環水の交換直前に作成した。調合後の pH は約 5.7 であったが、3~5 日後にはどの系列でも 8 前後に上昇していた。

表 1 人工尿の配合

成分	g/L
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.65
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.65
NaCl	4.6
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.3
Na <sub>3</sub> citrate 2H <sub>2</sub> O	0.65
Na <sub>2</sub> (COO) <sub>2</sub>	0.020
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.8
KCl	1.6
NH <sub>4</sub> Cl	1.0
NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	25
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O	1.1



写真 1 設置したステンレス板の様子

UFB 水の影響を見るため、先の流水装置を複数作成し、イオン交換水での希釈を空気もしくはオゾン含有空気に変更した UFB 分散液（イオン交換水）での希釈に変えて、スケール生成試験を行ない、比較した。以下で述べるが、1 週間以内であれば UFB 分散水（イオン交換水）中において、120 nm 付近に数万個/ml 以上の UFB を維持できるため、通水試験では 3~5 日で循環水の交換を行うこととした。尚、循環水の交換は、微生物を継ぎ足すために 1 割は残し、9 割の通水液を交換することとしたが、特に初期立ち上げ時は微生物の濃度を増加させるために 12 日間、交換を行わなかった。温度は室温（約 25℃）で、溶存酸素濃度は常にほぼ飽和濃度を維持していた。

#### 実環境での効果の確認・水質変動の影響調査

実地試験は、当初はパーキングエリアを予定していたが、都合により他の試験場所で調査を行った。調査地は詳しくは記載できないが、一日数十回使用される男子小便器で、数か月後（洗浄なし）の小便器と配管の間のプラスチック製のフィルタへの付着を計測した。系列は、フラッシュ水に UFB の有無を設けた。

ここではさらに、実環境での効果の一環として浄水膜上の堆積物生成への有効性も調査することとした。膜を長期的に使用すると、膜の表面や膜内部に付着した異物がファウリング層を形成し、膜のファウリングが起こる。一般的には薬品洗浄を行うがコストがかかり、薬品により膜が損傷してしまう可能性もある。そこで UFB が熱によって膨張すると考え、熱水洗浄でファウラントに付着、またはファウラント内に混在した UFB が膨張することによって、ファウラントを効率的に除去できると考え、その有効性を検討することとした。

膜としては市販の低圧逆浸透膜を用いた。実験で使用した原水は、瀬田川の河川水（京滋バイパス下で採水:以下河川水と表記）を使用し、孔径 1 μm のろ紙で吸引ろ過したろ過水を、RO 膜のろ過試験に供した。ろ過はクロスフローろ過方式で、スパーサーを 2 枚重ねて挟み込んだ上に RO 膜を敷いたセルを作成した。ファウリングの進行に伴い低下する透過流束 (g/min) が、3 割減少した時点で洗浄を行った。透過流速は 25 L/h の値に水温補正し、ファウラント除去率率は以下の式で算出した洗浄率で評価した。

$$\text{洗浄率(\%)} = \frac{\text{洗浄後透過流速} - \text{洗浄前透過流速}}{\text{初期透過流速} - \text{洗浄前透過流速}} \times 100$$

UFB 供給の有無による流速回復率の変化を確認する為に、洗浄の前に蒸留水中に生成させた UFB を供給させた場合と、それを供給せずに熱水を通水する洗浄を行った系を比較した。さらに UFB をろ過中、河川水に混入させた場合の、流速回復率への影響も調査した。また、5 日間ろ過を行い、強固なバイオフィアリングに対して UFB を河川水に混入させた系列と混入させなかった系列の流速の回復率の比較も行った。

これらの試験の UFB の存在確認は、BUVITAS（HYK-25-A 型、Ligaric もしくは HYK-32、Ligaric）でイオン交換水中に発生させた。ともに UFB の発生方法は旋回流方式による生成方法である。生成は、対象水を平均通水回数 10 回（運転時間 10 分）空気流量約 100 mL/min で運転して行なった。UFB の生成状況、濃度は NanoSight（LM10、日本カンタム・デザイン社）で測定した。UFB を上と同様の条件で空気を原料に生成した際の粒径毎の個数を図 1 に示す。UFB を発生させていないイオン交換水には、泡も含めて 600 nm 以下の粒子はほとんど検出されなかったが、UFB 発生装置後の液体には 120 nm 付近に約 60 万 個/ml 程度の粒子、あるいは泡が検出されたため、これらを UFB と判断した。同様の操作で UFB を発生、分散させた液を 7 日および 16 日間室温で保存した UFB 分散水の測定も行った。保存時間が長くなるにつれて 120 nm 付近の UFB 数は減少したが、一週間程度なら 120 nm 付近で数万個/ml の個数を維持できることを確認した。

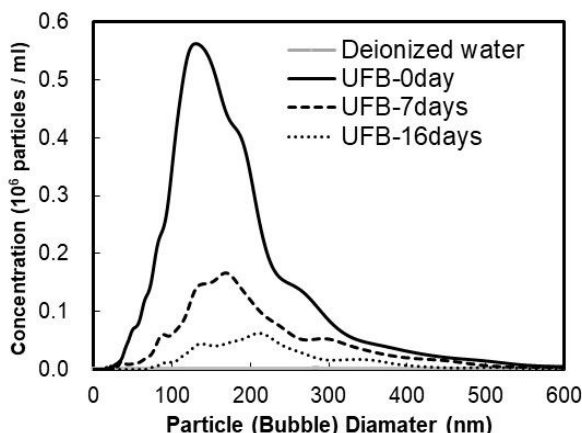


図 1 空気から発生させた UFB 水中の粒径分布

#### 4. 研究成果

まずスケール生成試験として、3 か月程度、数種の条件 (UFB なし、空気 UFB、オゾン UFB) でスケールの生成量を調査した結果、UFB 無しの水に比べ、オゾン UFB では生成量が増加した。一方、空気 UFB ではスケールの生成量はほとんど変わらなかったため、以下の試験は主に空気 UFB で行うこととした。スケール生成前にステンレス板上に UFB が付着してスケールの形成を抑制したり剥離を促す可能性を検討する為、初期の約 30 日間のみ UFB が存在する通水液を使用した系 (with UFB at first 30 days) も作成し、比較して機構を検討した。結果を図 2 に示すが、生成中に UFB が存在する場合で生成量は若干多くなった。ここでは洗浄強度の影響を評価するために、最初に 100 kHz で弱い洗浄を行い、これと 28 kHz で剥離を合わせた弱い洗浄強度で剥離できた量はそれぞれの全量を占め、UFB が脆いスケールを生成させる効果がある事が確認できた。しかしながら今回は、これらの比較的弱い剥離強度でスケールは全て除去されてしまい、UFB が存在しない条件で生成したスケールもこれらの強度でほぼ全量除去され、ブラシで除去される量は検出できないほど少なかった。

加えて、ここで行った 3 つの強度のなかで最も剥離強度の高い 28 kHz で 5 分の剥離量については初期のみ UFB を供した系が他の二つの系より多いものの、UFB の有無の二系列を比較すると差異は無く、つまり全体的に付着が弱く、剥離量からは付着抑制効果が多孔化効果の判別はできなかった。

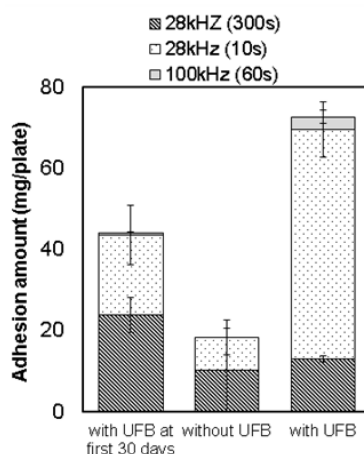


図 2 3 種の条件で生成させたスケールの 3 つの超音波洗浄条件での剥離量

そこで、ここでは超音波による剥離試験後のステンレス板上の残留スケール (白色の薄膜) の被覆率を比較した。結果を写真 2、表 2 に示すが、剥離してステンレスの鏡面が再生できた部分が黒っぽく見えている。UFB が存在しない場合と UFB が初期のみ存在した場合は UFB を存在させなかった系同様、ほとんど除去できず、UFB が常時存在した場合において、有意に他の系より剥離面積が大きく、バラつきは大きいのが 50% を超えていた。よって、UFB は、スケールの付着抑制効果はみられないものの、付着スケールの剥離に必要な強度を下げる効果、即ち付着強度を落とす効果があることが分かった。よって、UFB がスケール生成時に常時共存する事で、多孔化効果により洗浄で除去しやすい脆いスケールに変質する可能性が高いことが示唆された。

表 2 画像解析による残留物の被覆率

	Area removed (%)	SD
without UFB	7.1	5.7
with UFB at first 30 days	7.4	3.6
with UFB	57.1	17.0

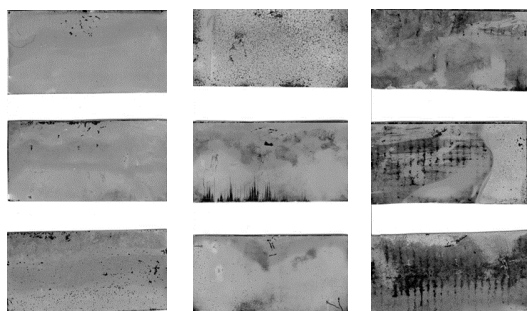
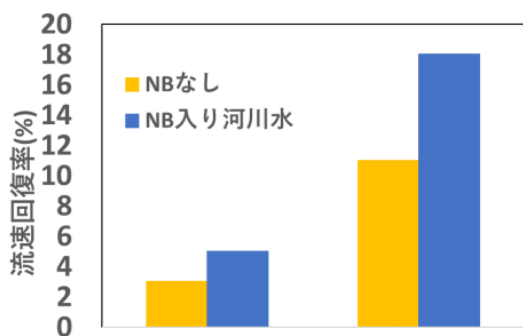


写真 2 3 条件の生成スケールの洗浄後の被覆状況

このように脆いスケールが生成された場合、実際のパイプ等では瞬間的に強い流れがあったり、固形物が流れるため、条件によってはスケール生成中に剥離が起こることで蓄積自体が減少することもありうると推察した。

実用化の一環として行った膜状の堆積物除去に関する検討結果として、UFBの有無や混入方法の違いによる流速回復率を表した結果を図3に示す。まず洗浄時、(UFBを入れない蒸留水による)表面洗浄(フラッシング)時の流束回復を見ると、その熱水洗浄前の洗浄水にUFBを混入すると大きな増加(改善)が見られた。これは熱をかける直前に汚れの表面に微細気泡を付着させることで、熱膨張によってこそぐ(擦る)効果も生まれたものと考えた(参考:図4のイメージ)。また、UFBをろ過時も原水中に混入させた流速の回復率が約2割と、同様の条件で(原水中に)UFB無しの1.5倍程度高かった。これは、UFBがファウラント表面だけでなく、内側からファウラントの剥離に作用したため、剥離を促進できたのではないかと考えた(参考:図4のイメージ)。



熱水洗浄直前: 洗浄水中 UFB なし 洗浄水中 UFB あり

図3 河川水ろ過後の洗浄による流速回復率

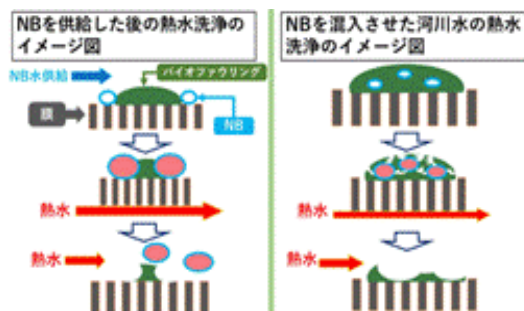


図4 UFB と熱水洗浄の効果のイメージ図

図5には、UFBを原水である河川水に混入させた系列と、混入させなかった系列において、先のろ過期間よりは少し長く、5日後ろ過した後、洗浄後の流速回復率を表しており、両系列の3回の洗浄による流速回復率を平均すると、原水にUFBを混入させた場合で約4割と、同様の条件で混入させなかった場合と比べて約2倍高い流速回復率を得ることができる事がわかった。UFBは一般に強固といわれるバイオフィルムにも有効である事が分り、ろ過原水に常時存在させておくことで、熱水洗浄の効果を倍増できる可能性を見いだした。

このように、熱水を用いた洗浄時にUFBを存在させることで、流速回復率を大幅に高くできることが確認できた。さらにUFBをろ過時に混入させた場合でも、UFBを洗浄時のみに利用するよりも、高い流束回復率を達成でき、一般に強固といわれるバイオフィルムに対しても、UFBを混入させた系列の流速回復率は高く、UFBと熱を併用した洗浄の効果を定量的に明らかにした。

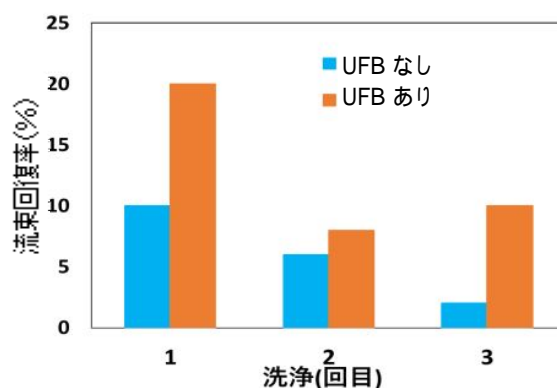


図5 原水へのUFBの添加の有無での洗浄率  
(洗浄による流束回復率: 河川水ろ過)

このように、本研究では配管のスケールの蓄積抑制および浄水膜を代表とした固体表面の汚濁物の除去に、UFBが一定の正の効果を示すことを明らかにでき、それらの主なメカニズム(スケール防止については泡の取り込みによるスケールの脆化)また洗浄においては泡の熱膨張の利用性についても明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

< 査読有 >

- 1 ) Cervinia Manalo, Masaki Ohno, Sunao Nishimoto, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima (2019) Long-term pilot plant study using direct chlorination for biofouling control of a chlorine-resistant polyamide reverse osmosis membrane, *Desalination and water treatment* 138, 57-67. DOI: 10.5004/dwt.2019.2331
- 2 ) Ronald Katalo, Tetsuji Okuda, Long D Nghiem, Takahiro Fujioka (2018) *Moringa oleifera* coagulation as pretreatment prior to microfiltration for membrane fouling mitigation, *Environmental Science: Water Research & Technology* 4, 10, open journal. DOI: 10.1039/C8EW00186C
- 3 ) 奥田哲士, 松井知士, 橋本くるみ, 上田義勝, 中井智司, 西嶋渉 (2018) ウルトラファインバブルが尿石生成に及ぼす影響、*混相流、混相流学会*、31、1、11-18.
- 4 ) Shun Yamanouchi, Eri Nasuno, Masaki Ohno, Chigusa Okano, Ken-ichi Iimura, Tetsuji Okuda, Wataru Nishijima, and Norihiro Kato (2017) Enhancement Effects of Cationic Contaminants from Bacteria on Cake Layer Formation and Biofouling on an RO Membrane, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 22, 3, 281–286. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12257-017-0093-4>
- 5 ) Asaoka S., Okamura H., Kim K., Hatanaka Y., Nakamoto K., Hino K., Oikawa T., Hayakawa S., Okuda T. (2017) Optimum reaction ratio of coal fly ash to blast furnace cement for effective removal of hydrogen sulfide, *Chemosphere*. 168, 384-389. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.070

[学会発表](計 4 件)

- 1 ) 奥田哲士, 近岡佐紀太, 中井智司, 西嶋渉, 鉄鋼スラグ中のカルシウムの溶出挙動へ及ぼす水質の影響、第 53 回日本水環境学会年会、2019 年 3 月 7-9 日
- 2 ) Tetsuji Okuda, Application and potential of Ultrafine Bubble (Keynote speaker)6th International Conference & Exhibition on Advanced & Nano Materials, 2018 年 8 月 6-8 日, Quebec, Canada
- 3 ) 西本直, 大野正貴, 奥田哲士, 西嶋渉, 逆浸透膜における有機ファウリング制御への次亜塩素酸ナトリウムの適用とその効果、2018 年 3 月 15-17 日、第 52 回日本水環境学会年会
- 4 ) 松井 知士, 奥田哲士, 中井智司, 西嶋渉, ナノバブルによるスケールの防止および除去、化学工学会第 83 年会、2018 年 3 月 13-15 日