ファインバブルの資源・環境分野への活用*

Application of Finebubbles to Resources and Environmental Area

安 田 啓 司**
YASUDA Keiji

Abstract In order to synthesize methane hydrate at high formation rate, finebubbles were utilized. The finebubble generator consisted of a liquid pump and a special line mixer. Finebubbles shortened an induction time of hydrate formation because the nucleation of hydrate was enhanced. With increasing liquid circulation flow rate, the induction time of hydrate formation shortened and the formation rate of hydrate increased because the number of finebubbles increased. The induced air flotation of oil droplets was conducted by the finebubble generator for oil-in-water emulsion separation. Compared with millibubbles, the dispersion of finebubbles effectively separated oil droplets. This was because finebubbles had high efficiency of collision with droplets and it was difficult to detach droplets because of the low rising velocity of finebubbles. The oil separation was largely enhanced at the solution pH below 4.5 because the electrostatic attraction between oil droplets and finebubbles was generated.

Keywords: Methane hydrate, Induction time, Oil droplet, Emulsion, Electrostatic attraction

1. 緒 言

ファインバブルとは 100 μm 以下の気泡のことであり、通常の気泡に比べて、大きな気液界面積、低い上昇速度、気泡表面に電荷を持つなどといった特徴を有している。ファインバブルは、薬品添加が無くかつ処理の後に容易に除去できるので環境負荷が低く、大気圧・室温で操作できる安全性が高い技術といえる。そのため、資源回収・環境浄化などへの応用が期待されている。

本研究室では、ファインバブルを資源・環境分野へ応用した技術に関する研究開発を行っており、これまでバイオエタノール製造における廃水の脱色[1]、染料含有排水の脱色[2]、活性汚泥法における余剰汚泥の減容[3]にオゾンのファインバブルが有効であることを明らかにしている。ここでは、ファインバブルを利用したメタンハイドレートの形成[4]とエマルションからの油分回収[5]について述べる。

2. メタンハイドレートの形成

2.1 はじめに

新エネルギーとして、日本近郊の海底に多く存在するメタンハイドレートの利用が期待されている。メタンハイドレートの分解・輸送法の開発には、海底のみならず地上での実験も必要であり、そのためにはメタンハイドレートの効率的な形成技術の開発が求められている。

ガスハイドレートとは、水分子がつくるカゴの中にメタンなどのガス分子が閉じ込められた氷状の物質のことである。ガスハイドレートの特徴は、ガスを高密度化できること、ガス分子の種類によって形成条件が変わること、解離熱が氷の融解熱より大きいことである。これらの特徴から、様々な応用研究がなされている。まず、ガスの高密度化を利用して、液化天然ガスに変わる天然ガスの輸送、貯蔵、備蓄[6]が研究されている。液化天然ガスほど、低温にしなくても良いのが利点である。また、ガス分子の種類による形成条件の相

* 2016.1.30 受付

** 名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

TEL: (052)789-3623 FAX: (052)789-3272 E-mail: yasuda@nuce.nagoya-u.ac.jp

違は、ガス分離[7]に応用できる。一般的に大きな分子ほど、ガスハイドレートを形成しやすく、メタンと二酸化炭素[8]、メタンと水素の分離[9]など様々な混合ガスを用いた研究がなされている。さらに、大きな解離熱を利用して、冷蔵装置[10]などの研究開発がなされている。

ガスハイドレートの形成装置は、これまで高压タンク内にある静止した液体中にガスをノズルから分散するものが多く、形成速度が低いことが問題であった。本研究の目的は、ファインバブル発生器を用いたコンパクトな装置を製作し、メタンハイドレートを高速で形成することである。液体には、テトラヒドロフラン(THF)水溶液を用いた。THF はハイドレート形成を促進する物質で、ハイドレートの構造を変えることによって、形成条件を高温、低压側にシフトできる[11]。ファインバブル発生器へのガス、液の流量などを変化させ、操作条件の最適化を行った。

2.2 実験装置及び方法

実験装置は幸田らの文献[6]を参考にして製作し、その概略を Fig.1 に示す。ファインバブル発生器には、カスケードポンプと特殊ラインミキサーからなるスタティックミキサー式(ナゴヤ大島機械製)のものをを用い、反応管入口部に設置した。水中におけるファインバブルの直径は大気圧下で $10\sim 80\ \mu\text{m}$ であった。反応管は内径 $16\ \text{mm}$ 、長さ $18\ \text{m}$ の銅管とした。この銅管を冷却タンク内に入れ、温度を $280.8\ \text{K}$ に制御した。形成したハイドレートを貯蔵タンクでためた。装置内部の体積は $26.5\ \text{L}$ であった。液体には $3\ \text{mol}\%$ の THF 水溶液 $8\ \text{L}$ を使用した。ガスにはメタンを用い、装置内を加圧するためにボンベから貯蔵タンクを介してポンプ手前に導入した。ガス・液流量を変化させた。装置内の初期圧力を $0.30\ \text{MPa-g}$ として回分操作を行い、反応管内の入口・出口温度、装置内圧力の経時変化を測定した。

2.3 結果及び考察

Fig.2 に装置内における圧力と温度の経時変化の例を示す。圧力は実験開始直後にわずかに低下し、いったん一定となる。その後、6分あたりから圧力が大きく低下する。低下速度は時間経過とともに小さくなる。圧力が大きく低下するのはメタン-水-THF のハイドレート形成により、メタンガスがハイドレート内に高密度化するためである。貯蔵タンク内の目視観察でもハイドレート

の形成が確認された。実験開始から圧力が大きく低下するまでの時間をハイドレート形成準備期間、圧力が低下してから一定になるまでの時間をハイドレート形成期間とした。温度は反応管入口・出口の平均温度であり、設定温度の $\pm 0.3^\circ\text{C}$ になるように制御した。

Fig. 1 Outline of experimental apparatus for hydrate formation.

Fig. 2 Change in pressure and temperature with time.

ハイドレート形成準備期間を拡大した図を Fig.3 に示す。まず、メタンガスが THF 水溶液に

溶解するため、圧力は 70 秒まで低下する。メタンガスが液体に十分に溶解すると圧力は一定となり、さらに 370 秒あたりから再び低下する。圧力が一定となることは液体に溶解したメタンからのハイドレート形成が直ぐに起こらないことを表している。この理由は、ハイドレートの形成には相変化を誘導する核が必要であるためと考えられる。メタンの溶解が終了する時間を t_s 、ハイドレート形成が開始する時間を t_h として、形成誘導時間 t_i を次式で定義した。

$$t_i = t_h - t_s \quad (1)$$

誘導時間以後はハイドレート形成（結晶成長）期間である。温度が誘導時間以後に上昇しているのは、ハイドレート形成に伴う発熱に起因する。

Fig. 3 Change in pressure and temperature during preparation period of hydrate formation.

Fig.4 にハイドレート中のメタン量の経時変化とハイドレートの写真を示す。時間 0 はハイドレート形成開始時間、すなわち Fig.3 の t_h とした。メタン量 M の算出には、圧力が 0.4 MPa 以下なので、メタンが理想気体であると仮定し、次式の状態方程式を用いた。

$$M = \frac{(V_a - V_l) \left(\frac{P_h}{T_h} - \frac{P_l}{T_l} \right)}{R} \quad (2)$$

ここで、 $(V_a - V_l)$ は気相体積で、 P_h と T_h はハイドレート形成開始時の圧力と温度、 P_l と T_l は時間 t

における圧力と温度、 R は気体定数である。ハイドレート中のメタン量はハイドレート形成開始後、大きく増加し、その後徐々に小さくなり、最終的には一定となる。これは回分操作でハイドレートを形成しているの、形成時間とともに気相圧力が低下しハイドレート—溶液の平衡圧力に近づくためである。さらに、圧力の低下によりメタンの溶液中への溶解度が小さくなることも影響していると考えられる。一定になった圧力からハイドレート形成量を求めた。さらにハイドレート形成直後から、直線とみなせる領域の傾きからハイドレート形成速度を算出した。形成したハイドレートは写真のように氷状であった。

Fig. 4 Change in methane amount in hydrate with time and photograph of hydrate.

Table 1 にファインバブル発生器を用いた場合、特殊ラインミキサーを取り外してポンプのみを用いた場合のメタン—水—THF のハイドレート形成における形成速度、形成量、形成誘導時間を示す。ポンプのみと比較すると、ファインバブル発生器のほうが、ハイドレート形成速度が高い。これは、ファインバブルの直径が小さいため気液界面積が増加し、溶液へのメタンガス溶解速度が高いためである。ハイドレート形成量が多いのは、ファインバブルの持つ自己加圧効果によって局部的に圧力が高くなり、平衡が高压側にシフトしたためと考えられる。形成誘導時間が短くなるのは、ファインバブルがハイドレート形成の核生成の起点として働いているためと思われる。

Table 1 Formation rate, amount and induction time of hydrate.

	Finebubble generator	Pump
Formation rate [mol/min]	0.066	0.031
Formation amount [mol]	1.55	0.95
Induction time [s]	35	270

Gas flow rate = 1.4 L/min, Liquid circulation flow rate = 23 L/min

Fig. 5 Effect of formation rate, formation amount and induction time of hydrate on liquid circulation flow rate.

Fig.5 に形成速度、形成量、形成誘導時間に及ぼす液循環流量の影響を示す。液循環流量が高くなるほど、形成速度、形成量は増加し、形成誘導

時間は短くなる。スタテックミキサー式の場合、ファインバブルの発生にはポンプ内の加圧溶解と特殊ラインミキサー内でのせん断力を利用するので液循環流量が多いほどファインバブルの発生量が多くなる。ファインバブルが多いほど、気液界面積が増加してメタンの溶解が促進し形成速度が高くなる。また、ファインバブルが有する局所的な加圧効果によって形成量が増加する。さらに、ハイドレートの核が増大して形成誘導時間は短くなると考えられる。

Fig. 6 Effect of formation rate, formation amount and induction time of hydrate on gas flow rate.

Fig.6 に形成速度、形成量、形成誘導時間に及ぼすガス流量の影響を示す。なお、ガス流量は 0.4～2.3 L/min の間で変化させ、横軸は（ガス流

量／液循環流量)とした。形成速度はガス流量とともに増加するが、7%までは直線的に増加し、その後、増加度合いがゆるやかになる。形成量は流量比が5~7%で最大となる。ファインバブルの発生状況を観察したところ、流量比が8%以下ではガス流量の増加とともにファインバブル発生量が多くなったが、8%以上になると、大きな気泡が共存するようになり、ファインバブルの量が少なくなった。これは、ファインバブルの数がミリバブルのウェークで少なくなるためと考えている[12]。形成誘導時間へのガス流量の影響は流量比が1.7%の場合を除いてほとんど変わらないことから、核の生成には液循環を高くすることが重要であるといえる。

3. エマルションからの油分分離

3.1 はじめに

水中に油滴が分散した(O/W)エマルションは食品工場からの排水や切削油含有廃液、レストランや家庭からの排水などに含まれ、環境汚染の原因となっている。O/Wエマルションを含む排水からの油滴の除去や分離方法として、吸着[13]、膜分離[14]、凝集沈殿[15]、電場[16]、浮選[17]などが研究されている。特に、大量な排水から油分をリサイクルするためには、環境負荷が低く連続的な分離回収が可能な方法が望ましいといえる。

本研究では、気泡塔中にファインバブルを分散させることによって、O/Wエマルションからの油分の分離性能の向上を目的とした。油分の回収に及ぼす試料と操作条件の影響について検討した。

3.2 実験装置及び方法

Fig.7 に実験装置の概略を示す。気泡塔は透明アクリル樹脂製で、内径を0.10 m、高さを2.50 mとした。塔底の下方にファインバブル発生器(ナゴヤ大島機械製)を設置した。ファインバブル発生器の液循環流量を7.5 L/min、ポンプ出口圧力を0.40 MPa-gとした。

試料には所定量の水と菜種油(密度943 kg/m³)をポンプで180 min 攪拌して調整した初期油分濃度が0.1 wt%のO/Wエマルションを用いた。塔内の液温度は2重管式の熱交換器を用いて27±1℃とした。試料のpHは水酸化ナトリウム水溶液と塩酸を用いて調節し、pH=3~9の間で変化させた。ガスには空気を用い、ガス流量を100 mL/min(ガス空塔速度0.2 mm/s)とした。液高を

2.2 mとした。装置中央における水中のファインバブルの直径は10~150 µmで、モード径は40 µmであった。

比較のために、焼結ガラス製ガス分散器を用いて、ミリバブル(直径2~3 mm)を発生させた。また、通気なしの場合でも、液を循環させた。O/Wエマルションから分離された油分は気泡塔の液面近傍から回収した。また、エマルション中における油滴の直径は静的光散乱法、油滴のゼータ電位は電気泳動法で測定した。

Fig. 7 Outline of experimental apparatus for oil separation in oil-in-water emulsion.

3.3 結果及び考察

Fig.8 にファインバブル、ミリバブルの分散、バブル無しとしたときの油分回収率の経時変化を示す。ファインバブルの場合、バブル無しの場合よりも高い油分回収率が得られる。これは、油滴は疎水性であるため、疎水性のファインバブル表面に接触した際に吸着し、気泡とともに上昇するためである。さらに、ファインバブルの上昇速度は低いので、油滴との接触頻度が高く、吸着した場合には、気泡表面の油滴が剥がれずに上昇す

ると考えられる。一方、ミリバブルの場合はバブル無しの場合に比べて回収率が低い。これは、ミリバブルは上昇速度が高いので、気泡表面に油滴が付着しにくいことと、ミリバブルのジグザグに上昇する運動[18]によって、気泡塔中のエマルションが攪拌されたり、一度は気泡に付着した油滴が剥がれたりするなど、油分の分離に悪影響を与えるためと考えられる。

Fig. 8 Change in oil collection ratio with time for finebubbles, millibubbles and without bubble.

Fig.9 にファインバブルの分散時間を変えたときの油滴直径の頻度分布を示す。試料は塔底部から 1.2 m のところで採取した。初期の油滴直径は 0.4~34 μm で、中位直径が 8.4 μm である。油滴直径は 60 分まで時間とともに減少するが、それ以降はあまり変化しない。60、180 分の中位直径は 3.6、3.5 μm である。この傾向は Fig.8 の回収率増加の傾向と似ている。これらの結果から、ファインバブルによって大きい液滴から優先的に回収されていることがわかる。ミリバブルとバブル無しの場合、180 分での油滴の中位直径は、それぞれ 5.8、4.8 μm であったので、ファインバブルの方が小さい液滴を回収できるといえる。

Fig.10 に油分回収率に及ぼす pH の影響を示す。pH が低くなるほど、油分回収率は高くなる。とりわけ、pH が 4.5 より小さい場合には回収率が急激に高くなる。

Fig. 9 Frequency distribution of droplet diameters in column for different sparging time of finebubbles.

Fig. 10 Effect of solution pH on oil collection ratio for finebubbles, millibubbles and without bubble.

Fig.11 に油滴とファインバブルのゼータ電位に及ぼす pH の影響を示す。なお、ファインバブルのゼータ電位には高橋[19]の測定値を用いた。油滴について、ゼータ電位は pH が高くなるとともに減少する。そして、今回測定した範囲において、ゼータ電位は常に負の値をとる。また、ファ

インバブル表面のゼータ電位も pH が高くなるとともに減少し、pH ≒ 4.5 の時に等電点を持ち、これより高い場合は負に帯電し、低い場合は正に帯電する。

Fig. 11 Effect of solution pH on zeta potential for finebubbles, and oil droplets.

以上から、pH < 4.5 の範囲においては、油滴が負に、ファインバブルが正に帯電し、それぞれが反対の電荷を持つことにより、両者間に電気的引力が働くと考えられる。そのために、pH が 4.5 より小さい場合には、油滴の疎水性による吸着と、両者間の電気的な引力によるものの二つの気泡への付着力の効果によって、より大きな油分の回収率が得られることが明らかとなった。

4. 結 言

ファインバブル発生器とハイドレート形成を促進する物質の利用により、メタンハイドレートが高速に形成できることが明らかとなった。今後、コンパクトなハイドレート形成装置を用いて混合ガスの分離を行いたい。

エマルション中の油滴がファインバブルの分散により効率的に回収できた。今後は油分の種類や界面活性剤などの影響も検討したいと考えている。

Nomenclature

M : methane amount in hydrate [mol]

P : pressure [Pa]
 R : gas constant [J/(kg K)]
 T : temperature [K]
 t : time [s]
 V : volume [m³]

Subscripts

a : apparatus
h : start of hydrate formation
i : induction
l : liquid
s : end of absorption
t : time

参考文献

- [1] Yasuda, K. and Ban, N., Wastewater Treatment for Bioethanol Production System Using Ozone Microbubbles, J. Chem. Eng. Jpn., Vol. 45(9), 672-677 (2012).
- [2] Yasuda, K., Wang, Y., Haneda, K., Naito, T., Bando, Y., Takeyama, T. and Kawase, Y., Development of Airlift Bubble Column Dispersed with Micro-Bubbles, Can. J. Chem. Eng., Vol.88(4), 518-522 (2010).
- [3] Bando, Y., Yoshimatsu, T., Wang, Y., Yasuda, K., Sugie, T. and Asai, T., Influence of Micro-Bubble on Ozone-Decomposition of Excess Sludge, Progress in Multiphase Flow Research, Vol.3, 51-57 (2008).
- [4] Yasuda, K., Methane Hydrate Formation by Using Finebubbles and Tetrahydrofuran, J. Jpn. Inst. Energy, Vol.93(11) 1031-1037 (2014).
- [5] Yasuda, K. and Haneda, K., Separation of Oil Droplets from Oil-in-Water Emulsion Using a Microbubble Generator, J. Chem. Eng. Jpn., Vol.48(3), 175-180 (2015).
- [6] Kohda, K., Ida, H. and Kawasaki, T., The Japan Society of Mechanical Engineers ed., Frontiers of Micro-Bubbles, 147-164, Kyoritsu Shuppan, Tokyo (2009).
- [7] Eslamimanesh, A., Mohammadi, A. H., Richon, D., Naidoo, P. and Ramjugernath, D., Application of Gas Hydrate Formation in Separation Processes: A Review of Experimental Studies, J. Chem. Thermodyn., Vol.46, 62-71 (2012).
- [8] Blandria, V., Eslamimanesh, A., Mohammadi, A. H., Theveneau, P., Legendre, H. and Richon, D., Compositional Analysis and Hydrate Dissociation Conditions Measurements for Carbon Dioxide + Methane + Water System, Ind. Eng. Chem. Res., Vol.50(9), 5783-5794 (2011).
- [9] Sun, C.-Y., Ma, C.-F., Chen, S.-X., Experimental and Simulation of Single Equilibrium Stage

- Separation of (Methane + Hydrogen) Mixtures via Forming Hydrate, *Fluid Phase Equilib.*, Vol.261(1-2), 85-91 (2007).
- [10] Xie, Y., Li, G., Liu, D., Liu, N., Qi, Y., Liang, D., Guo, K. and Fan, S., Experimental Study on a Small Scale of Gas Hydrate Cold Storage Apparatus, *Appl. Energy*, Vol.87(11), 3340-3346 (2010).
- [11] Mohammadi, A. H., Martinez-Lopez, J. F. and Richon, D., Determining Phase Diagrams of Tetrahydrofuran + Methane, Carbon Dioxide or Nitrogen Clathrate Hydrates Using an Artificial Neural Network Algorithm, *Chem. Eng. Sci.*, Vol.65(22), 6059-6063 (2010).
- [12] Yasuda, K. and Bando, Y., Effect of Micro-Bubble on Flow Characteristics and Decomposition Performance in Bubble Column, *Japanese Journal of Multiphase Flow*, Vol.23(1), 12-19 (2009).
- [13] Zunan, Q., Yi, Z. and Yuqiao, F., Removal of Oil from Concentrated Wastewater by Attapulgate and Coagulant, *Water Qual. Res. J. Can.*, Vol.30(1), 89-99 (1995).
- [14] Lee, S. C. and Kim, H. C., Batch and Continuous Separation of Acetic Acid from Succinic Acid in a Feed Solution with High Concentrations of Carboxylic Acids by Emulsion Liquid Membranes, *J. Membr. Sci.*, Vol.367(1-2), 190-196 (2011).
- [15] Hempoonsert, J., Tansel, B. and Laha, S., Effect of Temperature and pH on Droplet Aggregation and Phase Separation Characteristics of Floes Formed in Oil-Water Emulsions after Coagulation, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol.353(1), 37-42 (2010).
- [16] Kwon, W. T., Park, K., Han, S. D., Yoon, S. M., Kim, J. Y., Bae, W. and Rhee, Y. W., Investigation of Water Separation from Water-in-Oil Emulsion Using Electric Field, *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol.16(5), 684-687 (2010).
- [17] Maruyama, H., Seki, H. and Satoh, Y., Removal Kinetic Model of Oil Droplet from O/W Emulsion by Adding Methylated Milk Casein in Flotation, *Water Res.*, Vol.46(9), 3094-3100 (2012).
- [18] Saito, T., Sakakibara, K., Miyamoto, Y. and Yamada, M., A Study of Surfactant Effects on the Liquid-Phase Motion around a Zigzagging-Ascent Bubble Using a Recursive Cross-Correlation PIV, *Chem. Eng. J.*, Vol. 198(1) 39-50 (2010).
- [19] Takahashi, M., Zeta-Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas-Water Interface, *J. Phys. Chem. B*, Vol.109(46), 21858-21864 (2005).
-