

マイクロバブルおよびナノバブルに関する研究

産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 高橋正好

高橋が作成した資料や論文(公表済み)の中からいくつか抜粋したものです。

目次

- ・ マイクロバブルおよびナノバブルの基礎と工学的応用 pp2-33 (New)
- ・ マイクロバブルおよびナノバブルの動向 pp34-42
- ・ 気泡核形成の論文: Kinetic Characteristic of Bubble Nucleation in Superheated Water using Fluid Inclusions pp34-42
- ・ ガスハイドレートの生成の論文: Effect of shrinking micro-bubble on gas hydrate formation pp43-48
- ・ 気泡の帯電の論文: The ζ Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions.
-- Electrical property of the gas-water interface -- pp49-69
- ・ 気泡からのフリーラジカル発生の論文: Free-Radical Generation from Collapsing Microbubbles in the Absence of a Dynamic Stimulus. Pp70-82
- ・ マイクロバブル圧壊によるオゾンの分解 (新しい促進酸化技術): Formation of Hydroxyl Radicals by Collapsing Ozone Microbubbles under Strongly Acidic Conditions. pp. 83-92-
- ・ 研究発表 pp93

高橋のホームページのアドレスは <http://staff.aist.go.jp/m.taka/> です。

マイクロバブルとナノバブルの基礎と工学的応用

1. はじめに

工学的な観点から考えたとき、気泡に求められてきた役割は、気体を水中に溶解させたり、濡れ性の違いなどを利用して固体粒子を分別したりするものであった。ところが気泡を微細な状態すると通常の気泡とは異なった性質が現れることが明らかになってきた。これらは単にサイズの問題だけではなく、それぞれに異なった特徴を持つものであり、マイクロバブルやナノバブルという名前で呼ばれている。マイクロバブルとは発生時の気泡直径が $50\mu\text{m}$ 以下の気泡であり、通常の気泡が水中を急速に上昇して表面で破裂して消えるのに対して、水中で縮小していき、ついには消滅（完全溶解）してしまう（図 1 参照）。このときに極めて興味深い現象をいくつも認めることができる。その中でも水中での消滅時におけるフリーラジカルの発生とナノバブルとしての残存が重要である。フリーラジカルは化学物質の分解性に優れているため、例えば水処理技術として使える。一方、ナノバブルは気泡径が $1\mu\text{m}$ 以下の極微小気泡であり、ある程度の長時間、水中に存在している。このようなナノバブルを効率的に発生させるためには、ある程度の電解質を含んだ水中でマイクロバブルを発生させ、これを自然な状態で浮遊させたり、簡単な物理的刺激を加えたりする必要がある。これにより縮小過程におけるマイクロバブルの周囲に電解質イオン類が高濃度に集積し、気泡内部の気体の溶解を抑制する作用が生まれるため、結果的に極微小な気泡として長期に安定化する。ナノバブルは、気泡（あわ）としての特性を失いかけている存在として認識できるが、一方において極めて興味深い特性を水に与える。いわゆる機能水としての作用である。産業技術総合研究所と株式会社 REO 研究所はマイクロバブルに物理的な刺激を与えることで機能性に非常に優れたナノバブルの製造に成功している。これは酸素ナノバブルとかオゾンナノバブルと呼ばれているものであり、直径が 100nm よりも小さく、半減期が数ヶ月と非常に長い。酸素ナノバブル水には生物に対する活性効果を、オゾンナノバブル水には強力な殺菌効果を認めている。これらのナノバブルを利用して、医療や食品、バイオなどを始めとした分野で応用に向けた取り組みが進められている。

ナノバブルはマイクロバブルとは異なった性質を持つ気泡であるが、マイクロバブルをベースとして生成するため、基礎特性を考える上ではマイクロバブルの延長線上で議論する方が理解しやすい。そこで本節では、マイクロバブルの発生法について記載した後に、マイクロバブルの主な物性である 3 つの特性について記載する。すなわち、

- ・自己加圧効果
- ・表面電荷の濃縮とフリーラジカルの発生
- ・表面電荷の濃縮とナノバブルの生成

である。各項目では、基本特性の他に応用事例についても紹介する。

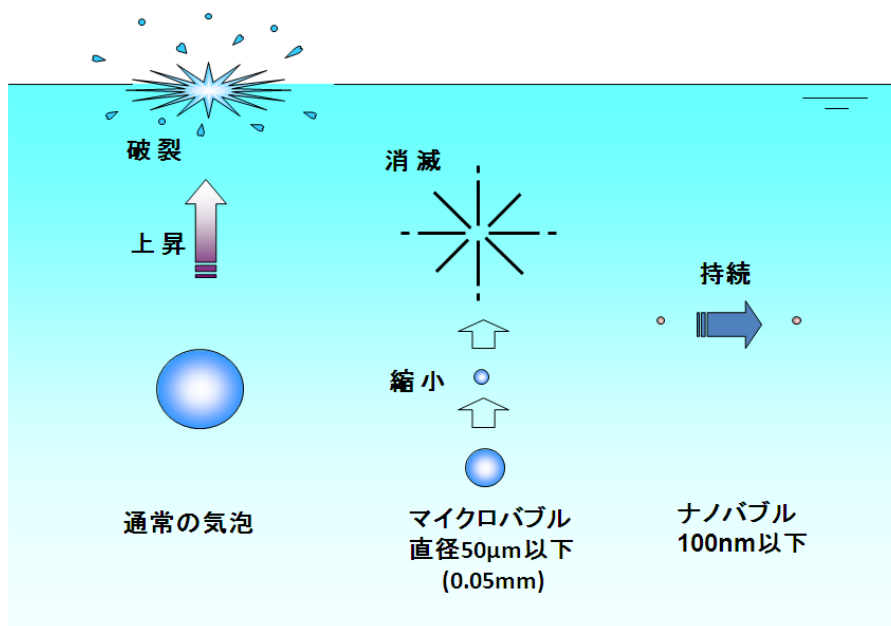


図1 通常の気泡とマイクロバブル、ナノバブルの相違

2. マイクロバブルの生成方法

微少な気泡を発生させたいという要求は以前から強いものがあつた。しかし、水は表面張力が強い物質であるため、水中で気体を強力に専断しても $100\mu\text{m}$ 以下の微小気泡には成り難い。また、フィルターなどの微少な孔を介して水中に気体を送り込んでも、風船が膨らむような状況を経て気泡となるため、マイクロバブルにはならない。水中に界面活性剤などを添加すれば、これらの方法でも直径が $50\mu\text{m}$ 以下の気泡を発生させることが可能であるが、マイクロバブルの特性が失われるため技術としての面白みがない。

マイクロバブルは医療用の超音波造影剤としても利用されている。これは空気などの気体をシェル(殻)で意図的に覆った状態にしたものであり、血液中に投入した後に、超音波診断機により診察を行う。微小気泡は送信周波数成分とは異なる非線形信号を発生させる特徴があり、これを解析することで肝臓ガンなどの診断に利用されている。気泡を安定化させるシェルとしては糖質やリン脂質などが利用されている。なお、本書で対象としているマイクロバブルやナノバブルは、超音波造影剤とは異なる微小気泡であり、安定化を目的とした化学物質も利用されていない。

工学的な応用の観点から、マイクロバブル発生装置は大きく2つのタイプに分けることが可能である。すなわち加圧溶解方式と二相流旋回方式である。

2.1. 加圧溶解型マイクロバブル発生装置

酸素などの気体は水中に溶解する。気体の種類によりその溶解量には違いがあるが、基本的な特性として圧力に比例して気体の溶解量も増加する。加圧溶解型のマイクロバブル生成法はこの特性を利用したものであり、ある程度の高圧で十分な量の気体を水中に溶解させた後、その圧力を解放してやることで溶解した気体の過飽和条件を作り出す。これにより過剰に溶解した気体は不安定な状態となり、過飽和分の気体分子は水から飛び出そうとする。その結果、水中に大量の気泡を発生させる。そのタイミングが整えばマイクロバブルとなる。

装置の基本的なシステム構成は図2のようなものである。加圧駆動が可能なポンプを利用して水槽内の水を循環させる。この時に吸引側からは水と気体を取り込む。これらは押出側から水槽内に排出され

るが、先端にノズルが取り付けられており、水流の流動抵抗となるため押出側の圧力が上昇する。一般的には 3~4 気圧程度の圧力に調整されている。押出側の経路内には溶解槽が設けられており、吸引時に取り込んだ気体を水中に効果的に溶解させる。また、溶解し得なかった過剰分の気体は外気に放出される。気体を十分に溶解させた水はノズル部を通過時に大気圧に解放される。これにより溶解気体は過飽和となり、マイクロバブルとして再気泡化される。図 3 に加圧溶解型の写真を示す(株式会社資源開発研究所社製)。これは水道水中に発生したマイクロバブルであり、見た目が牛乳のような状況である。発生を止めると下部から透明になっていくが、全体が透明になるまでには 3~4 分程度が必要である。また、光遮断型の液中パーティクルカウンターを利用することで気泡の粒径分布をリアルタイムで計測できる。測定例のひとつを図 4 に示す。この様な高濃度のマイクロバブル発生装置の特徴として粒径分布に 2 つのピークが確認できる。ひとつは直径が $10\mu\text{m}$ 程度を中心粒径としたものであり、他のひとつはややブロードな分布を示すピークである。気泡径の大きなピークは水質などの条件により分布を変化させる。2 つのピークの間には全く気泡が存在しない領域が現れることもある。加圧溶解型のマイクロバブル発生装置の場合、 $50\mu\text{m}$ 以下の気泡個数は 1mL あたり数千個となる。

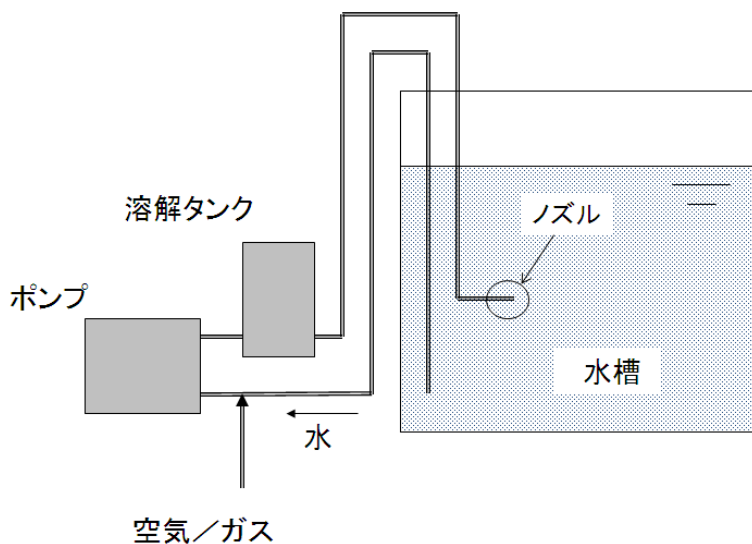


図2 加圧溶解型マイクロバブル発生装置の構成

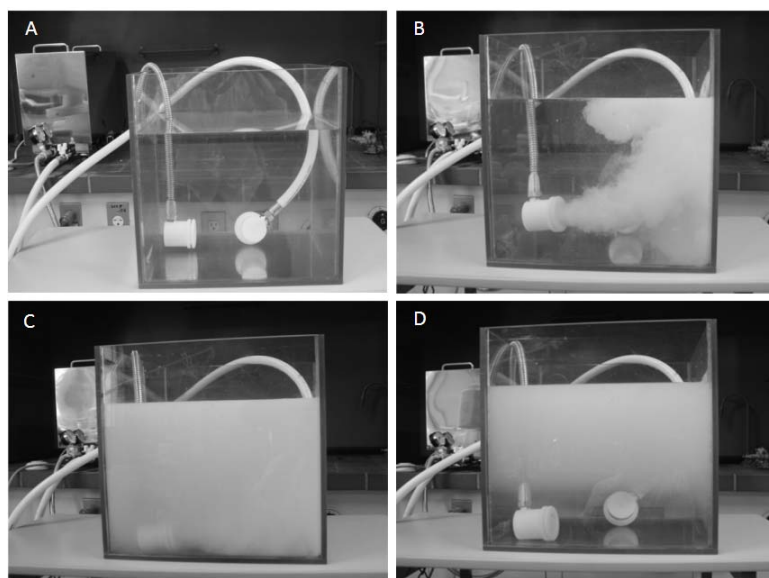


図3 加圧溶解型によるマイクロバブル発生の様子

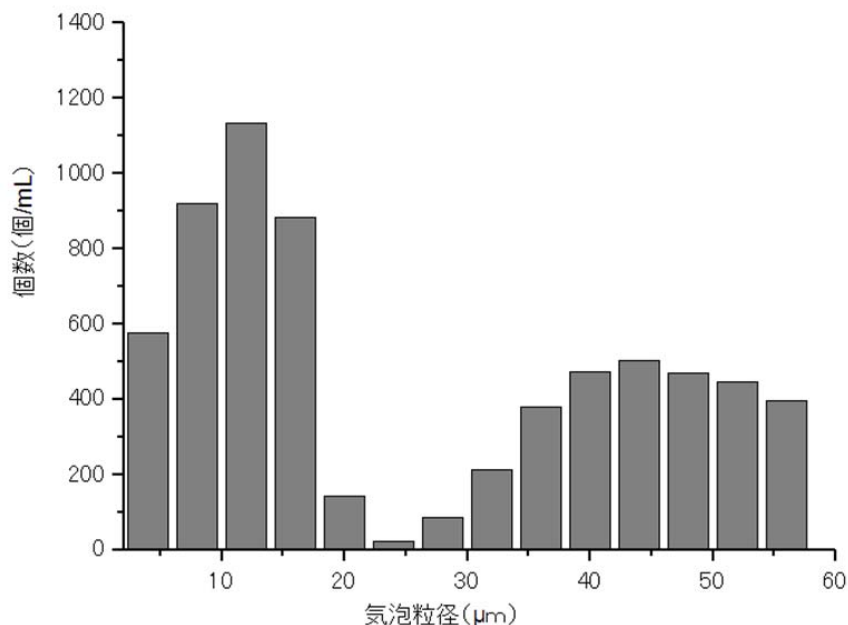


図4 加圧溶解型における気泡の粒径分布

2.2. 気液二相流旋回型マイクロバブル発生装置

一般的に利用されているマイクロバブルの発生手法であり、水流を起こして渦を発生させ、渦内に気体(大きな気泡)を巻き込み、この渦を崩壊させたときに気泡がバラバラに細分化する現象を利用している。渦の発生方法に多くの手法があり、多種類のマイクロバブル発生装置として市販されている。図5に示すのはその一つ概念図である。これは配管の出口付近に傾斜のついた羽根(固定)を装着し、水流が通過するときに旋回流を発生させる。水流は気体(気泡)を含んでおり、この渦流を崩壊させることでマイクロバブルを発生させる。渦流を崩壊させる方法としては、配管中の障害物を利用する場合もあるが、一般的にはバルク水中に渦を放出する方法が利用されている。水槽内の水は止まった状態に相当するので、ノズル部から水槽内に吐き出された渦は瞬間的に崩壊する。これにより渦中の気泡は細分化されマイクロバブルになる。渦を作る方法としては、シャフトにプロペラを取り付けて管内で回転させる方法や、円筒もしくは卵状の容器内に水流を送り込み容器内での水流の回転半径を小さくすることで強い渦流を発生させる方法などがある。

二相流旋回方式の場合、発生するマイクロバブルは低濃度である場合が多い。気泡分布としては 30 μm 付近に中心粒径を持つ単一のピークが認められる。ただし、ノズル部で加圧条件を作る方式では高濃度のマイクロバブルを発生可能である。また、低濃度の発生装置でも、有機物を含む排水や海水などでは高濃度のマイクロバブルとして発生する場合も認められる。

発生装置の例として、方式の異なる製品をいくつか紹介する。

バイクリーン社製 YJ(図7A) : エジェクター方式に似ているが、水流に対して空気を旋回させる構造で高速にぶつけるため、渦流を利用した二相流旋回方式の一種であると考えられる。ダムや海域の浄化においても実績を持つ装置である。強い水流を起こすことが特徴であり、小型の閉鎖水域においてはその効果で温度躍層を破壊することが可能である。

アクアエアー社製 マイクロバブル発生装置(図7B)： 円筒内に接線方向から水を送り込み、円筒の中心軸の一方から気体を取り込む。水と気体は旋回流を作って中心軸の反対側から放出される。円筒内での水流が一往復半するように内部円筒（2つ）で区別されており、少ない水量でも高速な旋回流を起こすことが可能である。また、方向の異なる旋回流の間を壁面で区切ることにより安定してマイクロバブルを発生可能である。これらの効果により、大型化や小型化も可能であり、シャワーヘッドに組み込んで水道圧で駆動することもできる。

ローヤル電機社製 マイクロブレード（シャフトタイプ）(図7C)： 他の方式はポンプで水流を起こし、その水の流速を利用して気体を巻き込む形式であるのに対して、シャフトに取り付けたプロペラを廻すことで直接に水と気体を混合させる。そのため動力効率が非常に優れている。ただし、装置自体は水表面に設置して利用する必要があるため、使用環境がある程度は限られてしまう。

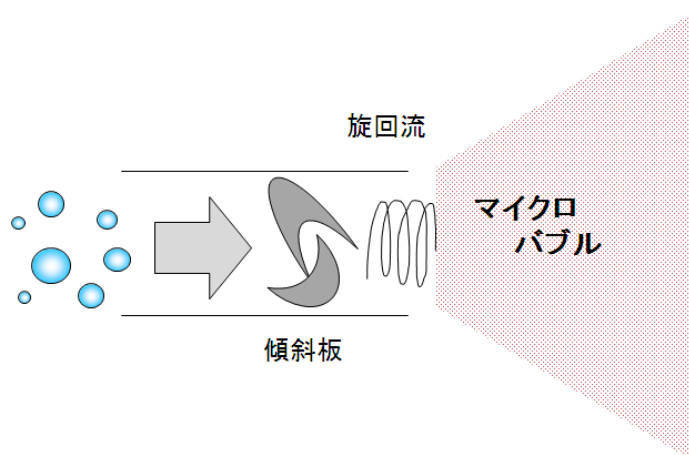


図5 二層流旋回方式のノズル部(一例)

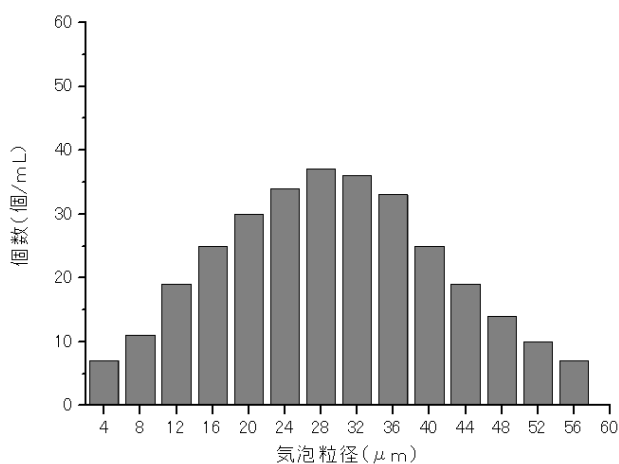


図6 二層流旋回型の気泡の粒径分布

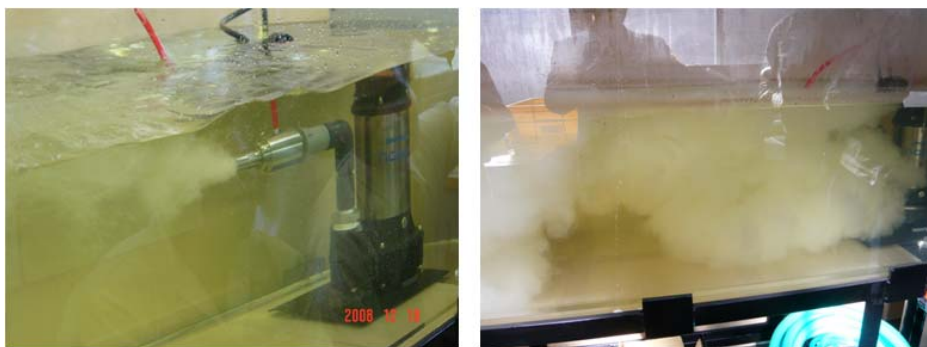


図7A バイクリーン社製 (左: 淡水、右: 産業排水)

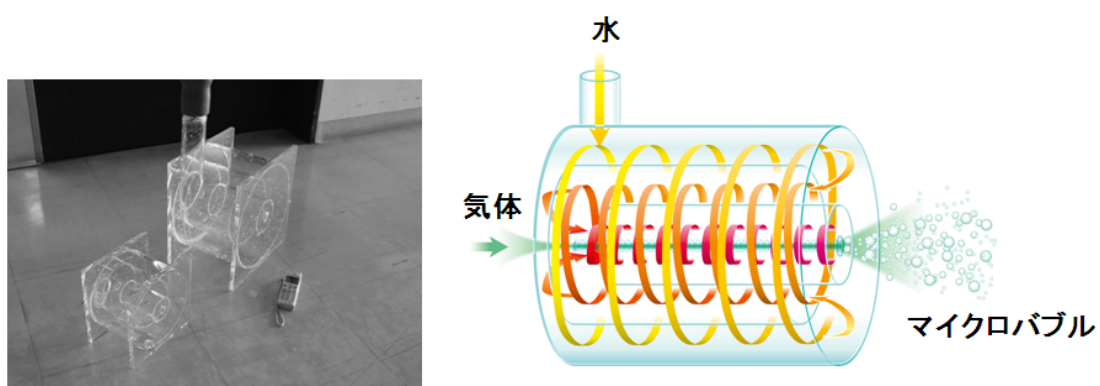


図7B アクアエアー社

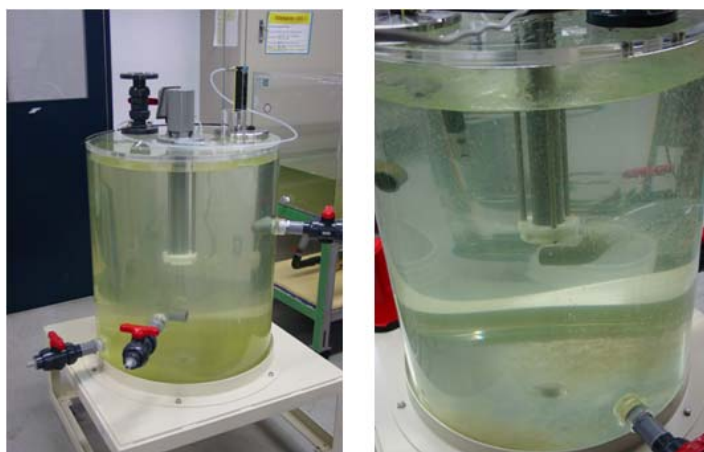


図7C ローヤル電機社製

3. マイクロバブルの自己加圧効果

マイクロバブルは水中で縮小し、ついには消滅する特性を有している。この水中での消滅という現象

が、マイクロバブルに非常に面白い特性を与えている。その一つが内部圧力の上昇である。計算上の話ではあるが、消滅の瞬間には無限大の圧力を形成させる。また、この特性は水中への気体の溶解に大きな影響を与えており、飽和濃度以上の気体の溶解を可能にする。これは工学的にも重要な意味を持つ。ここでは内部圧力の増加に関連した事象について紹介する。

3.1. マイクロバブルの上昇速度

気泡の上昇速度は、その工学的な応用について検討する上で非常に重要な要素である。そこで、透明な微小セルに導いたマイクロバブルを、内部対流が無い状態で、マイクروسコープにより観測した。得られた画像データはパソコンに取り込み画像解析を行って気泡径と上昇速度の関係を求めた。室温、大気圧環境の測定条件で、蒸留水中における空気のマイクロバブルの測定データを図8に示す。なお、画像解析に伴う測定誤差は、気泡径に対して5%以下である。図中において直線で示した関係はストークスの法則から求めた理論値であり、次の計算式から求められる。

$$V = 1/18 \times g d^2 / \nu$$

ここで V (m/s) は気泡の上昇速度、 g (m/s^2) は重力加速度、 d (m) は気泡直径、 ν (m^2/s) は水中の動的粘性係数である。

ストークスの法則は水中における剛体球の動きを特徴づける公式であるが、マイクロバブルの場合はほぼそれに近い値が実測データとして得られた。なお、水の汚れがほとんど無い条件では気泡内部に対流が生じ、これが潤滑剤のような役割を果たすことで移動抵抗を減らすため、ストークスの法則で予測されるよりも5割程度は速く気泡が上昇すると考えられている。今回、蒸留水中での実測であったが、気泡内における対流によると見られる上昇速度の増加は確認できなかった。加圧環境下(5気圧)や水道水中での上昇速度も実測したが、図8と比べて大きく変わる傾向は認められなかった。

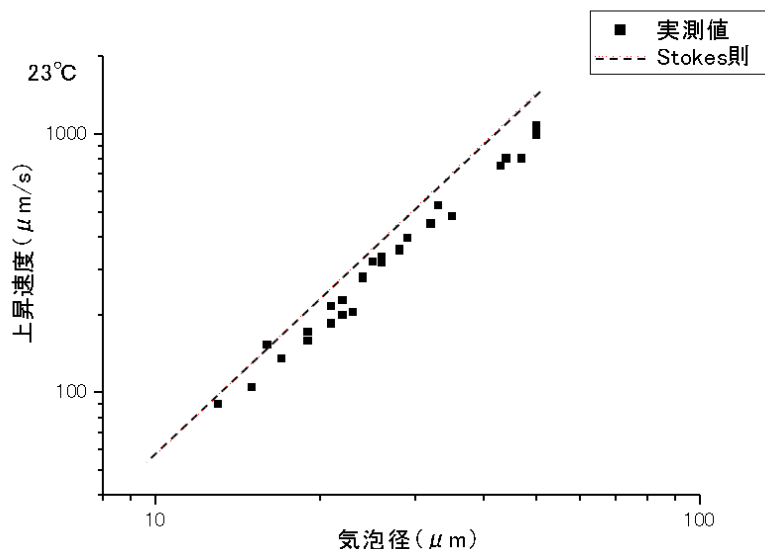


図8 マイクロバブルの上昇速度

3.2. マイクロバブルの内部圧力の上昇

気泡は気液界面により取り囲まれた存在であり、その界面には水の表面張力が作用する。表面張力はその表面を小さくするように作用するため、球形の界面を持つ気泡にとって、表面張力はその内部の気

体を圧縮する力として機能する。環境圧に対しての気泡内部の圧力上昇は理論的に Young-Laplace の式により求められる。

$$\Delta P = 4\sigma/D$$

ここで ΔP は圧力上昇の程度であり、 σ は表面張力、 D は気泡直径である。直径が 0.1mm 以上あるような気泡においては考慮に値しない効果であるが、直径 10 μm の微小気泡では約 0.3 気圧、直径 1 μm では約 3 気圧の圧力上昇となる。気体はヘンリーの法則に従って水に溶解するため、加圧された気体は効率的に周囲の水に溶解していく。図 9 にはマイクロバブルの水中での縮小を実測したデータを示す。これは蒸留水中に二相流旋回方式で発生した低濃度タイプのマイクロバブルにおいて、直径が 40 μm の気泡が消滅するまでの気泡径の変化を示している。気体の溶解にともなって気泡が縮小すると内部の圧力はさらに上昇する。圧力の上昇は気体の溶解速度を増加させるため、比表面積の増加と相まって、気泡が小さくなるほど縮小速度も大きくなる。そして最終的には水中で消滅する。また、計算上では、消滅時 ($D=0$) の圧力は無限大となる。

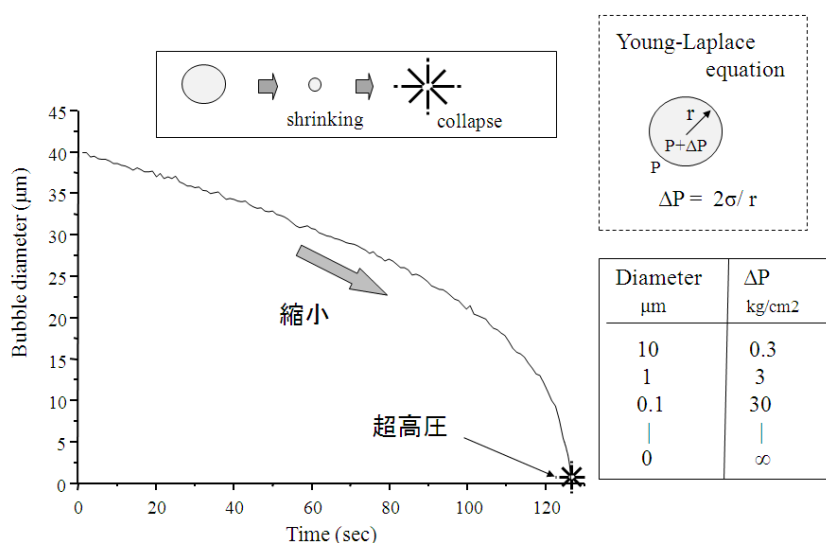


図9 気泡の縮小と内部圧力の上昇

3.3. 溶解ガス濃度の増加

気体を水中に溶解させるという目的において、マイクロバブルの内部気圧の上昇（自己加圧効果）は重要である。通常のパブリングにおいては、気体の溶解には環境圧に関連した飽和値が存在する。大気圧環境下では、一気圧に対応する溶解量以上に気体が溶け込むことはない。ところがマイクロバブルの場合、気泡内の圧力が環境圧よりも高いため、水にとけ込む気体の溶解量は大気圧から想定されるよりも若干の過飽和条件まで踏み越す現象が認められる。これは水槽内において、表面における気体のやり取りは大気圧に規定されるが、内部における気体の溶解はマイクロバブルの状況に左右されるためである。なお、この過飽和度は極端に大きなものではなく、気泡の粒径分布とのバランスで値が決定される。すなわち、水中に浮遊するマイクロバブルは大きさにバラツキを持つため、あるレベルよりも小さなマイクロバブルは縮小しながら気体を水中に溶解させるが、それよりも大きな気泡は、逆に水中に溶解した気体を取り込み、大きな気泡へと成長を始める。溶解気体量はこれらのバランスにより一定値に落ち着く。加圧溶解型の発生装置を利用して、5L の水道水に 2 分間空気のマイクロバブルを供給したときの溶解酸素濃度（DO 値）は約 15mg/L であった。通常のパブリングを 30 分間行ったときの値は約 9mg/L であり、この値を飽和値とすると、この値に対して 5 割以上の過飽和条件を実現している。なお、低

濃度型のマイクロバブル発生装置ではこのように大きな過飽和度が得られることはない。

マイクロバブルは効率的に気体を溶解させるため、水環境の改善や化学工学などの分野において有効な手法となる。湖や湾などの閉鎖性水域の環境汚染の最大の原因のひとつは低層部の酸素欠乏である。特に夏場においては温度躍層が形成されて表層の酸素を含んだ水が低層部にまで循環しないため、低酸素や無酸素状態になる。この様な環境下では好氣的な生物が死滅するとともに還元的な状況になって底泥などから栄養塩や重金属類の溶出が始まる。通常のパブリングでは効率的に酸素を溶解させることが出来ず、また強い上昇流を生じるため低層部のヘドロを持ち上げることもつながる。これに対して低層付近にマイクロバブルを供給することで酸素欠乏状況を改善することが出来る。兵庫県の淡路市にある浄水用ダム(約 20 万トン)で実施した実験では、二相流旋回方式のマイクロバブルを利用することにより、低層域の栄養塩濃度や全有機炭素量 (TOC) を低下させることに成功している。これによりアオコ類の発生を抑制することが出来た。

3.4. マイクロバブルを利用したガスハイドレートの製造

マクロな現象をそのままミクロな分野まで適応することは不可能であるため、マイクロバブルの消滅時において無限大の圧力の形成は現実的ではない。しかし、自然な作用の結果として、極めて高圧な環境場を形成できるのがマイクロバブルの特徴である。これを利用して、例えば、ガスハイドレートを高効率に製造することができる。ハイドレートは氷状物質であり、水分子の立体網目状構造の中に他の分子が物理的にトラップされたものである。ガス分子がトラップされた場合がガスハイドレートであり、分子の種類によって二酸化炭素ハイドレートや水素ハイドレートなどとなる。この様なガスハイドレートの安定性は圧力-温度状態図 (P-T 相図) により示され、相平衡曲線に対して低温・高圧側でハイドレートは安定である。逆に平衡曲線を踏み越して高温・低圧側に至ると、ハイドレートは溶解して水とガスに分離する。一方、水とガスからハイドレートを製造する場合には、固相の核形成に関連して若干の過冷却条件が必要となる。待ち時間とも関係しているが、通常、同じ圧力で比較した場合には 4℃程度の過冷却が必要とされている。ところがマイクロバブルとして気泡を供給した場合には平衡条件に極めて近い領域でハイドレートの生成が可能である。これはマイクロバブルの自己加圧効果に起因した現象と推測される。図 10 において、与えられた環境条件が A 点であった場合、ハイドレートの安定条件ではあるものの、過冷却の程度が小さいため通所のパブリングではハイドレートの生成は認められない。ところがマイクロバブルには自己加圧効果があり、縮小に伴って内部の圧力が増加する。この気体の圧力に比例して近傍の水溶液中に気体が溶解するため、全体的な環境圧は A 点であっても、気泡周囲の環境は A→B→C 点へと変化していく。そして過冷却の限界を踏み越してハイドレート核を形成する¹⁾。形成した核はハイドレート粒子へと成長していく。この様な現象は通常のパブリングでは生じない。

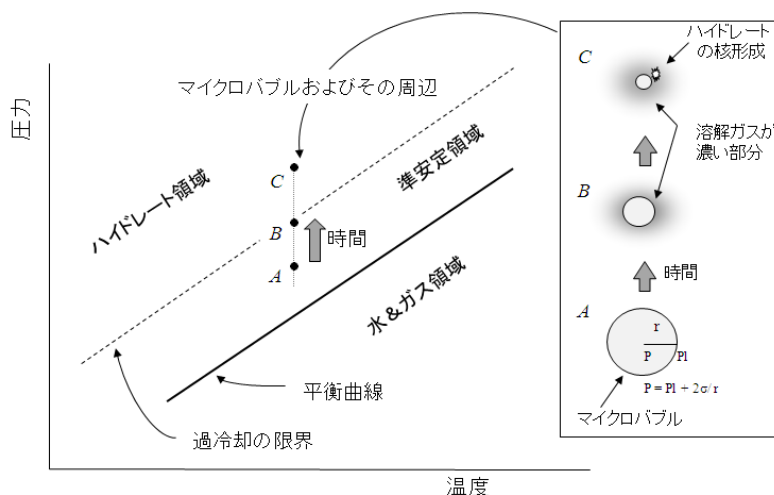


図10 相図におけるガスハイドレートの生成条件の変化

4. マイクロバブルの表面電荷の濃縮とフリーラジカルの発生

マイクロバブルを工学的に応用することを考えたとき、最も興味深い現象は消滅時におけるフリーラジカルの発生であり、極微小気泡としての残存である。これらは相反する現象であるが、作用機序としては表面電荷の濃縮が関与している。そこで第4節では消滅に伴うフリーラジカルの発生を、次の第5節では微小気泡(ナノバブル)の残存性について検討する。

4.1. 気泡の表面電位

気泡が帯電していることは50年以上も前から知られているが、その詳細は不明であり、系統的な研究もなされていない。その最大の理由は測定の困難さにあった。今回、マイクロバブルを測定対象とすることで、緩やかな上昇速度によって正確な解析が可能になった。そこで様々な条件下でマイクロバブルの表面電位について計測した²⁾。

測定には電気泳動法を利用した。電場の中におかれたマイクロバブルは表面電位に基づいて移動を始める。この時の電場方向への移動速度から、次式 (Smoluchowski の式) により、ゼータ電位を求めることが可能である。

$$\zeta = \eta \mu / \varepsilon$$

ここで ζ はゼータ電位 (V)、 η は水の粘性 ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)、 ε は水の誘電率 ($\text{kg}^{-1} \text{m}^{-3} \text{s}^2 \text{coul}^2$)、 μ は気泡の移動度 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$) である。図11に気泡周辺の電位降下を示す。気泡界面が帯電していた場合、その周囲には反対電荷を持っている対イオンが静電引力で引き寄せられて電気二重層を形成する。そのため、電位は気泡から離れるにつれて急激に減少する。電気泳動法では気泡の移動速度を元に電位を測定するため、計測値として得られる電位は滑り面での値である。この値がゼータ電位であるが、気泡と共に移動する水の層は極めて薄いため、ゼータ電位の値で表面の電気的特性を議論しても大きな問題はない。

図12に測定装置の模式図を示す。装置の構成はマイクロバブル発生ノズルを内部に備えた水タンク、電気泳動セル、2つの電極、定電圧発生装置、ポンプ、マイクロスコープおよびパソコンである。電気泳動セルは石英窓とステンレスから構成されており、内部の形状は厚さ 1.0mm、高さ 23.0mm、幅 75.0mm である。電極は銀板をスパイラル状に巻いたものであり、作動電圧は 350V である。セル内の気泡はマイクロスコープにより観測した。なお、観測に当たっては、後方光源との間にスクリーンを入

れることにより十分な散乱状態として、気泡の正確な画像を取り込んだ（図 13 参照）。画像はパソコンに送られて画像処理し、上昇速度や水平方向への移動速度を求めた。上昇速度より気泡径を、水平方向の速度より気泡のゼータ電位を求めた。

図 14 に蒸留水中におけるマイクロバブルのゼータ電位を示す。この時の値は $-30\sim-40\text{mV}$ であり、気泡がマイナスに帯電していることが分かる。また、気泡径によるゼータ電位の差は認められないことから、界面の単位面積あたりの電荷量は気泡の大きさに関係なく一定であることが分かる。仮に気泡径が無限大になるまでこの傾向を延長できるとするならば、フラットな平面としての気液界面にもバルクに比べてマイナス電荷が同程度に局在していることが推察される。また、マイクロバブルのゼータ電位は水の pH の影響を強く受ける傾向にあり、アルカリ性では -100mV を超える値となり、pH が 4 以下の強い酸性ではややプラス側の電位を示す（図 15 参照）。

気泡の帯電メカニズムについて検討するため、アルコールを添加した条件で同様の試験を実施した。その結果、メタノールやエタノールの添加は気泡の帯電に大きく影響しないものの、プロパノールやブタノールでは劇的な変化が認められた。アルコール自体は電荷とは無関係と考えられるが、プロパノールのように炭素基が長くなると疎水性が強くなり、気液界面に局在して、界面における水の水素結合ネットワークに影響を及ぼす。界面の構造と帯電性との間に因果関係があった場合、プロパノールよりも大きなアルコールにより電位は大きく変化する。この様な事例から、我々は気泡の帯電メカニズムとして、水自体の構造的な要因を考えている。水の構造（水素結合ネットワーク）は水分子（ H_2O ）と、これが電離して生じたわずかな量の H^+ と OH^- から構成されている。仮説として、気液界面の構造中に H^+ や OH^- が収まりやすい特徴があり、バルク（水本体）に比べてこれらのイオン密度が高くなるため結果的に界面を帯電させると考えている。また、この傾向は OH^- の方が強いため、通常の pH 条件下では界面をマイナスに帯電させている。界面が帯電すると、反対符号を持つ電解質のイオン類（対イオン）がその周囲に引き寄せられ、電気二重層を形成して安定している。

気泡が帯電していることの工学的な意味合いは重要である。極めて濃厚なマイクロバブルを発生させても、静電的な反発力が作用するため、気泡同士が合体して気泡濃度を低下させることはない。また、汚染物質や金属イオンなどを静電的な引力により表面に引きつける効果も期待できる。さらに、後述するマイクロバブルからのフリーラジカル発生、およびマイクロバブルやナノバブルの安定化にも関与していると考えられる。

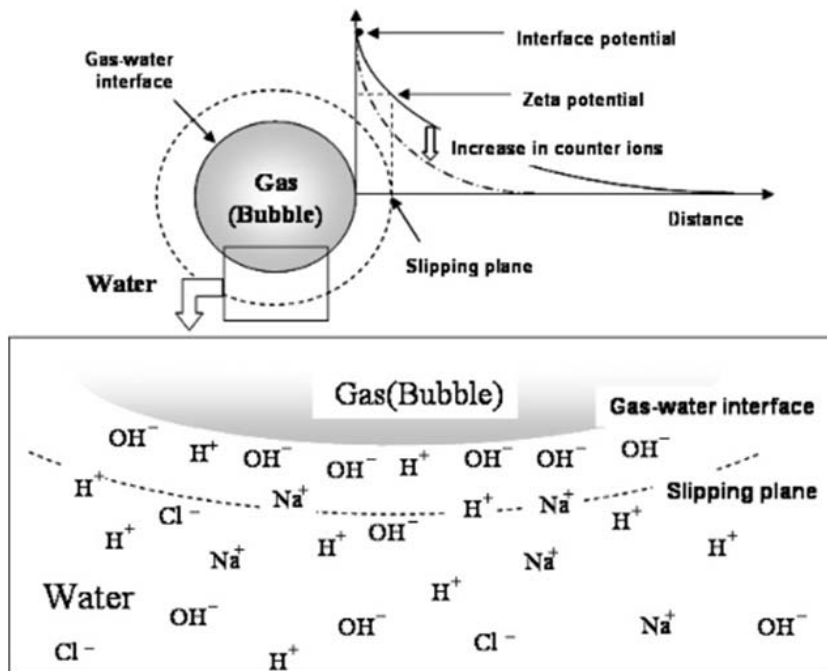


図11 気液界面におけるイオン分布と電位変化

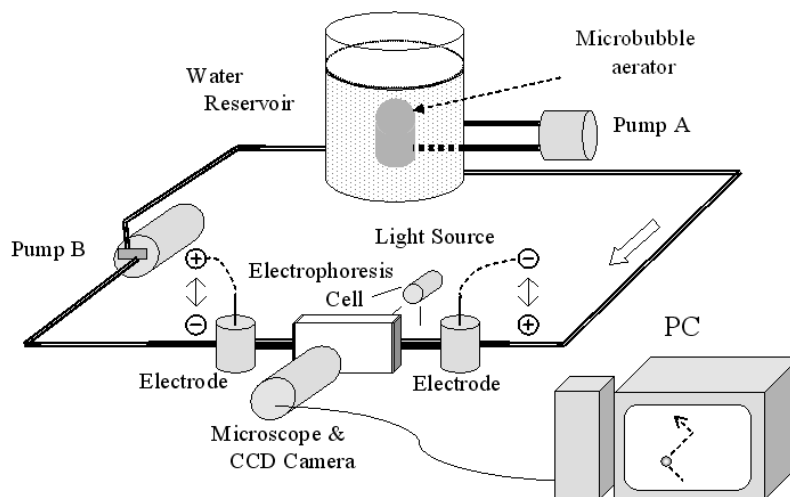


図12 マイクロバブルのゼータ電位測定システム

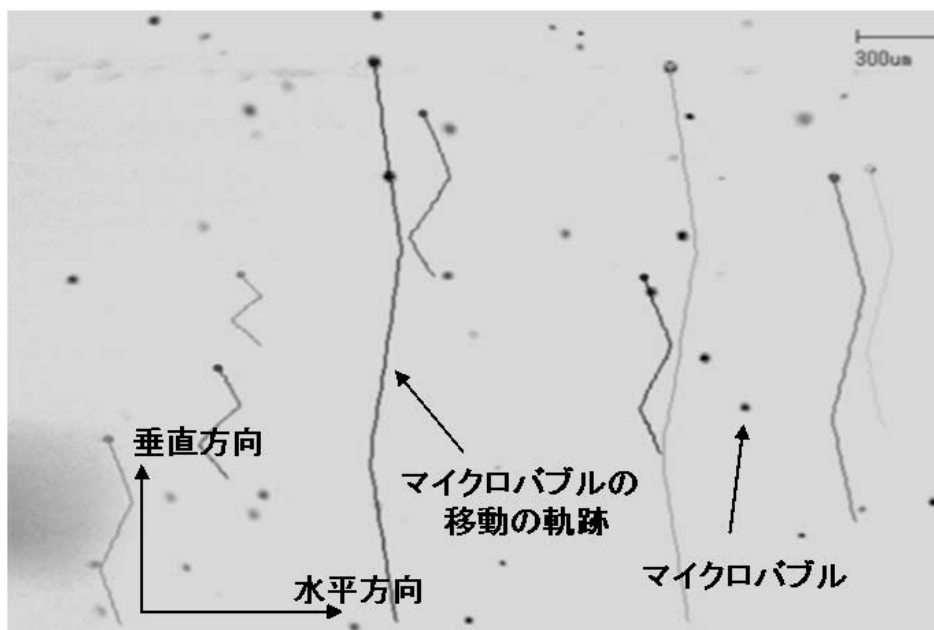


図13 電気泳動セル中のマイクロバブルの動き(約3秒間の軌跡)

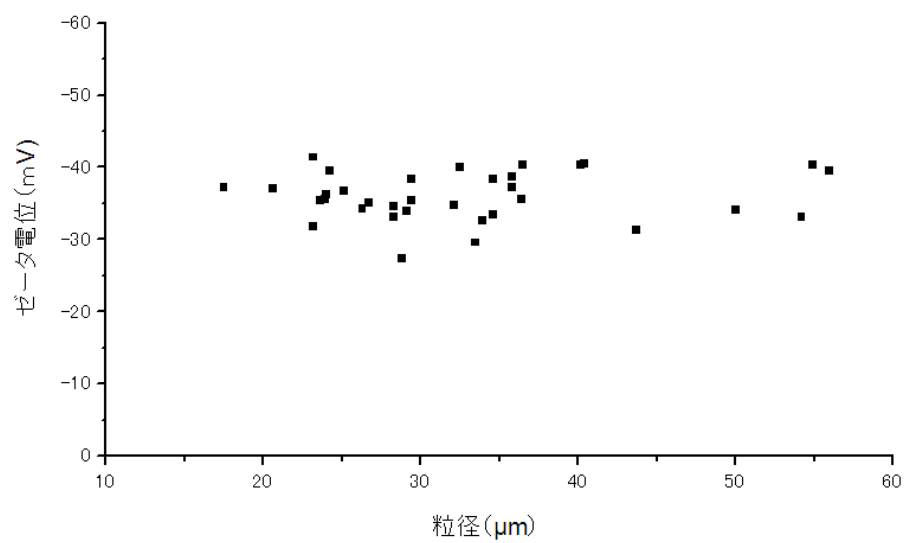


図14 蒸留水中でのマイクロバブルのゼータ電位

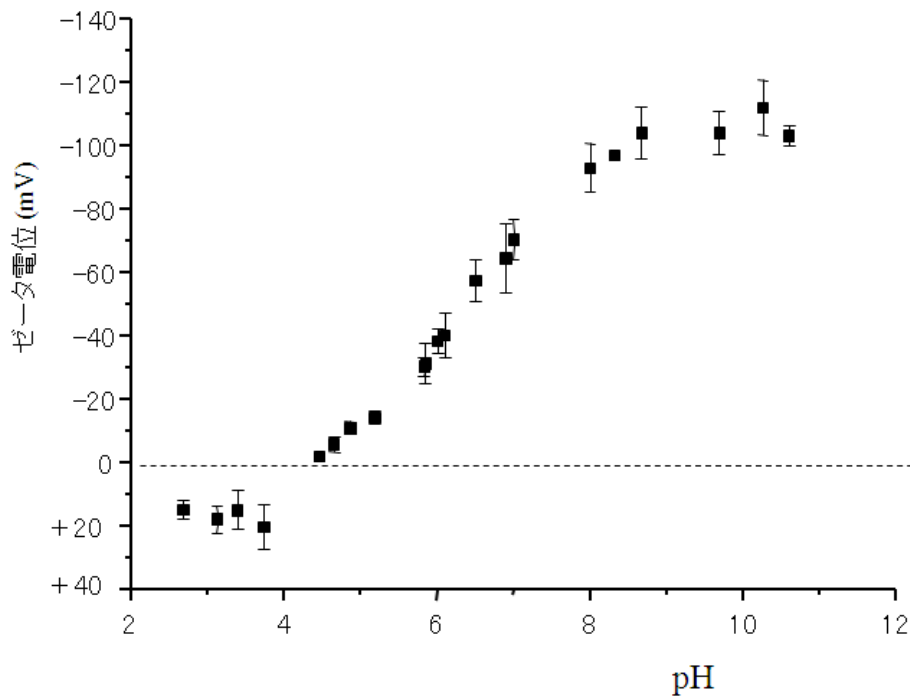


図15 pHとゼータ電位の関係

4.2. マイクロバブルの消滅時におけるフリーラジカルの発生

我々はマイクロバブルの研究を続ける過程で、これに極めて特異な現象が存在することを発見した。その一つがフリーラジカルの発生である。フリーラジカルとは不対電子対を持つ原子や分子であり、一般的に反応性が極めて高いことが特徴である。この現象は超音波においても認められている。水の中に超音波を照射すると、その音圧変動の過程で、陰圧時に発生したキャビテーション気泡が次の高い圧力波により急激に縮小される。気泡内の圧力は、気泡径に反比例して増加するため、急激な縮小（圧壊）は圧力の急上昇につながる。その速度が十分に速いと、断熱圧縮的な作用により気泡内の温度も急激に高くなる。その結果、消滅時には数千度で数千気圧の領域を形成する。この極限反応場（ホットスポット）は極めて微小な範囲であるものの、内部のガス分子を強制的に分解できるほど強力であり、 $\cdot\text{OH}$ （水酸基ラジカル）などのフリーラジカルを発生させる。このような超高温やフリーラジカルを利用することで水溶液中に存在する様々な化学物質を分解することが可能であると言われている。

このような極限反応場の形成は通常環境下においては認められない現象であるが、マイクロバブルの場合には不思議なことに特別に強力な刺激を必要とすること無く確認することが出来た³⁾。なお、フリーラジカルは非常に短命な物質であるため、スピントラップ剤を利用して電子スピン共鳴法（ESR）により測定した。今回利用したスピントラップ剤は DMPO（5,5-dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide）である。DMPO は活性酸素種を選択的に捕捉し比較的安定なラジカル化合物（スピニアダクト）を生成するため ESR のスペクトルとして確認できる。また、スペクトルの形から元のフリーラジカルをある程度特定することが可能である。

図 16 に実験の模式図を示す。本実験では、ポンプ駆動に伴う流体力学的キャビテーション（hydrodynamic cavitation）などの付加的な影響を可能な限り排除するため、発生したマイクロバブルを

含む水をビーカーに取り出し、その水に DMPO を添加し、軽く攪拌した後に静置した状況下でマイクロバブルから発生するフリーラジカルを観測した。なお、この実験で使用したマイクロバブル発生装置は(株)資源開発社製「あわわ A-02」であり、蒸留水を循環水として利用した。ビーカー中の水は攪拌後も2分程度は白濁を認めた。図 17 に DMPO と同時に塩酸を添加したときの ESR スペクトルを示す。ピークの形状から DMPO-OH を示しており、与えられた条件においてマイクロバブルから水酸基ラジカルが発生したと推察できる。なお、同様の実験において、塩酸の代わりに硫酸や硝酸を入れても同様の結果を得ることができた。また、強酸の添加を行わない場合、DMPO-R の ESR スペクトルを確認することができた。これは DMPO に含まれる不純物が元となったアルキルラジカルの発生を示している。

水酸基ラジカルは水中におけるもっとも強力な酸化剤の一つであるため、追加試験としてフェノールの分解実験を試みた。図 16 とほぼ同じ構成で、循環水中に 1mM のフェノールを添加して、連続的に空気のマイクロバブルを発生させた条件下で水溶液中に含まれる物質を液体クロマトグラフ（日本分光社製 X-LC）により測定した。その結果を図 18 に示す。循環水に酸を添加しない条件化ではフェノールの分解は確認されなかったが、硝酸を添加した条件ではフェノールが分解しており、ヒドロキノンや蟻酸などの中間生成物質も確認できた。

なお、マイクロバブルの消滅に伴うフリーラジカルの発生は、高濃度型のマイクロバブルにおいては容易に認められた。一方、低濃度型のマイクロバブルにおいては、自然放置の条件ではラジカルの発生は確認できなかった。しかし、物理的刺激を加えることで大量のフリーラジカルを発生させることが可能であった。

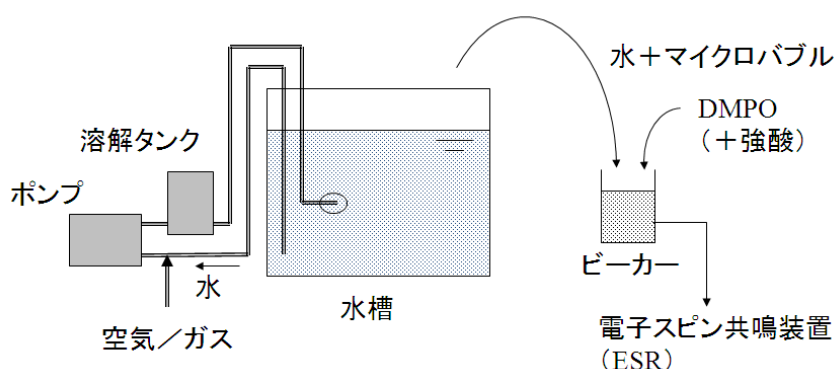


図16 マイクロバブルから発生するフリーラジカルの測定実験



図17 水酸基ラジカルの発生を示すESRスペクトル

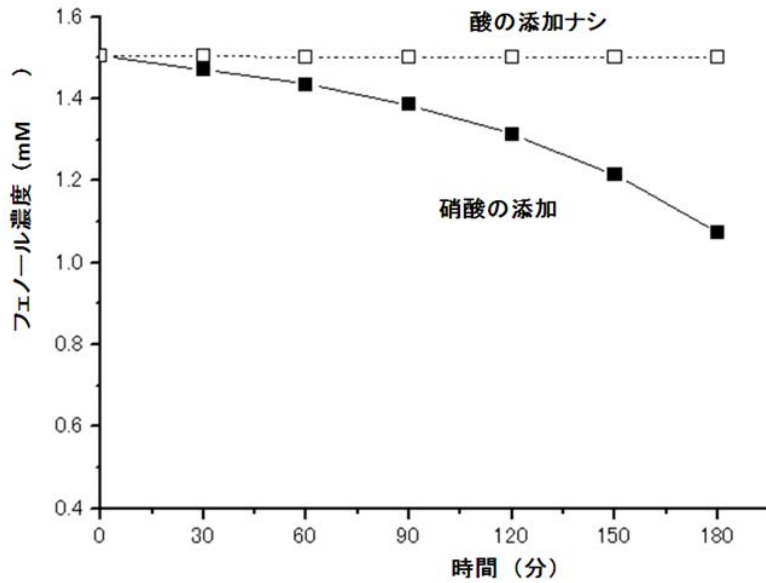


図18 空気マイクロバブルを利用したフェノールの分解実験

4.3. フリーラジカルの発生メカニズム

超音波キャビテーションの場合、音圧変動の過程で発生した微小な気泡はほぼ瞬間的に消滅する。その速度は極めて速いため、断熱圧縮に近い状況が形成される。その結果、気泡消滅の瞬間にはホットスポットを形成し、水酸基ラジカルなどの活性種を発生させる。しかし、マイクロバブルの場合、その状況は想定しにくい。超音波キャビテーションでは μ 秒オーダーでの気泡消滅となるがマイクロバブルの場合、数十秒から数分の時間をかけて気泡は消滅する。そのような状況では、消滅の瞬間における兆候圧力場の形成は予測できるものの、断熱圧縮過程とはなり得ない。事実、水酸基ラジカルでは分解できないとされるフッ素系の化合物をマイクロバブルで分解することは困難である。一方、超音波は超高温場場の形成によりこれを分解できる。これらのことからマイクロバブルは超音波キャビテーションと同様に水中での気泡の消滅を伴うもののフリーラジカルの発生メカニズムは異なると考えられる。

フリーラジカルの発生には極限的な反応場の形成が予測されるが、マイクロバブルの場合にはどのようなメカニズムが関与しているのであろうか。その機序として縮小する気液界面における電荷の濃縮を考えている。

図14に示したデータは約3秒間の気泡の動きを画像解析して求めたものである。同じ水槽内にあるマイクロバブルの間ではゼータ電位に差は認められない。これは気泡径の大小に関係なく単位面積当たりの電荷量が一定であることを示している。ところが一つの気泡に注目してゼータ電位を調べると少し変わった特徴が認められる。図19にその結果を示す。これは直径が $25\mu\text{m}$ 程度のマイクロバブルがセル中において縮小する過程でのゼータ電位の値を実測したものである。気泡の縮小は図9認められるとおり、最初はゆっくりであるが、気泡が小さくなるほど縮小速度そのものが急になる。これは小さな気泡ほど、比表面積や内部圧力の増加の関係で、ガス溶解の効率が上がるためである。図19において、気泡がある程度大きくて縮小速度がさほど速くない段階ではゼータ電位の変化は認められない。ところが気泡が小さくなり、縮小速度そのものが増加すると、ゼータ電位が急激に上昇し始める。測定には限界があるが、最終的には半径に反比例するようなゼータ電位の増加傾向を示して消滅する。

ゼータ電位の値は単位面積当たりの電荷量の大小に対応している。水中に存在する気泡の場合、電荷の大小はイオン量を意味している。そのため、気泡消滅の瞬間には、極めて高濃度のイオンが極微小な気泡の周りを取り巻いていると考えられる。ところでこれらのイオン類は気液界面が存在することによってその領域に留められている。そのため、気泡の消滅による気液界面の消失は、イオンとして蓄えられたエネルギーの瞬間的な解放を意味する。そのエネルギーにより一部がフリーラジカルとして発散されるというモデルを我々は考えている。

4.4. マイクロバブルを利用した排水処理技術

マイクロバブルから発生するフリーラジカルを利用して工場などからの汚染排水を浄化することが可能である。特にマイクロバブルの供給気体としてオゾンを利用した場合にはフリーラジカルの発生量は劇的に増加する。オゾン自体も酸化能力を持つものの、反応の選択性が高いため、一般的には紫外線や過酸化水素と併用される。これは促進酸化法と呼ばれる技術であるが、オゾンをマイクロバブルとして供給すると消滅時にオゾンを強制的に分解して水酸基ラジカルを大量に発生させるため、新しいタイプの促進酸化法として利用することが可能である⁴⁾。

オゾンのマイクロバブルを利用した排水処理技術は株式会社R E O研究所により実用化されている。その一例として宮城県にある蒲鉾工場を取り上げてみる。この排水は200~300 t/日であり、COD（化学的酸素要求量）が2,500~2,800mg/L、SS（浮遊物質）が300~400mg/L、ノルマルヘキサン抽出物（N・H）が800mg/Lである。以前は活性汚泥法により処理していたが、脂肪分が多く、製品として利用したカレイ粉が排水に混じって出てくることもあるため、微生物処理に障害が及んでいた。そこで10年ほど前からオゾンマイクロバブルの単独処理に切り替えて運用している。現在は産業技術総合研究所との共同研究の成果もあり、処理後のBOD（生物的酸素要求量）やCODは10mg/Lをかなり下回るレベルまで低下しており清流に近い。また、かつて活性汚泥処理していた段階では大量の余剰汚泥を排出していたが、現在は非常に低いレベルである。処理にかかる経費として、オゾン発生による電力消費量が多いものの、汚泥処理費が抑えられており、コスト的にも優位となっている。

現在、我々は化学工場からの実排水を対象とした処理技術の開発を進めている。フェノール工場からの実排水を対象とした実験では、CODが3000mg/L以上あった実排水を処理することにより、基準値を満たすレベルまでCOD成分を低下させることに成功した。また、繊維工場では、ポバール系（PVA：ポリビニルアルコール）排水の処理などに問題を抱えている。PVAは炭素が鎖状に連なった難分解性の化学物質であり、通常オゾン処理では無機化が困難である。また、微生物処理も容易ではない。鉄イオンと過酸化水素水を組み合わせて水酸基ラジカルを発生させるフェントン法が利用されることもあるが、コストが高く、鉄系の汚泥を大量に生じるなどの問題がある。そこで実験室レベルであるが、オゾンを使ったマイクロバブルの圧壊によりその処理を試みた。蒸留水にPVAを加えた試験水に対しては2時間の処理でTOC（全有機炭素量）を30%以上削減できた。また、実排水を使った実験では、TOCの値として1200mg/Lであったものを40時間後には1/10まで処理することが出来た。なお、処理時間はオゾン量の増加に合わせて短縮することが可能である。

オゾンのマイクロバブルによる処理技術は、それ単独でも完結できるが、他の手法と組み合わせることによってより実用的なシステムとなる。現在、我々は活性汚泥法の前処理として適応する可能性を検討している。これにより、化学工場からの排水など難分解性の物質を含むものを微生物が食べやすい形に変えて処理できる。現在、産業廃棄物業者などと共同でその取り組みを進めており、微生物処理の難しい高濃度排水（BOD>10,000mg/L）をオゾンマイクロバブル処理することにより生物処理可能なレベル（BOD<2,000mg/L）まで低下させることに成功している。また、生分解性が非常に向上している

ことも確認した。導入するユーザーサイドから見た場合に、現行の生物処理施設をそのまま活用可能であり、また前処理として利用することでオゾンマイクロバブル処理設備のイニシャルコストも安価に抑えることができる。これにより、処理内容の向上と汚泥の低減を実現できる。

また、排水処理ではないが、オゾンマイクロバブルから発生する大量の水酸基ラジカルを利用して半導体レジストの除去を行うことが可能である。現在、産業技術総合研究所では茨城県工業技術センターなどと共同で、半導体洗浄におけるマイクロバブルの実用化に向けた取り組みを進めている。

5. マイクロバブルの表面電荷の濃縮とナノバブルとしての安定化

マイクロバブルは水中での縮小過程において気液界面のイオン類を濃縮させ、消滅した瞬間にフリーラジカルとしてエネルギーの一部を放出すると記載した。この水中での気泡の縮小は、内部気圧のさらなる上昇を招くため、基本的にはより縮小しやすい状況を生じる。ところが気液界面におけるイオン濃度の上昇はこれとは異なる効果を作り出す。すなわち気体の溶解を抑制する効果であり、その結果として極微小気泡(ナノバブル)としての安定化である。

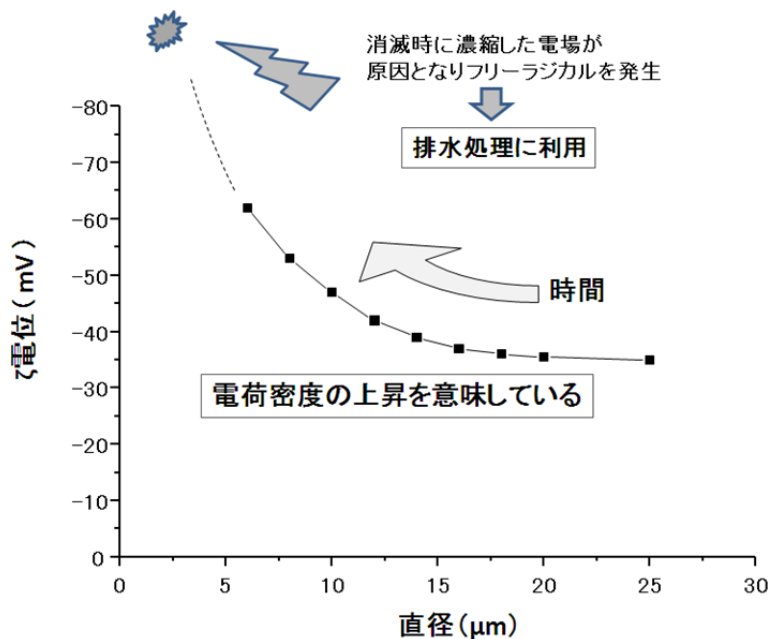


図19 ゼータ電位の上昇とフリーラジカルの発生

5.1. マイクロバブルの縮小過程における一時的安定化

マイクロスコープを利用して観測した場合、マイクロバブルは縮小していき、その縮小速度を増加させながらついには水中で消滅する（ように見える）。では、マイクロバブルは本当に消え去ったのであろうか？ 実は、その一部は消え去ることなくある程度の割合で残存していることが解ってきた。この安定化した極微小な気泡は液中パーティクルカウンターによってもその痕跡を認めることができる。また、不思議なことに、見た目は透明な水でありながらマイクロバブルの自然消滅時と同じ現象（フリーラジカルの発生）を生じる場合もある。これをレーザー回折散乱測定装置で解析すると数百 nm レベルに分布が認められ、水質にも依存するが、半減期として数時間から数日程度の値を示す。

この超微小な気泡は、マイクロバブルの縮小過程が一時的に中断されて安定化したものであり、その

粒径分布は $1\mu\text{m}$ よりも小さいためナノバブルと名付けることにする。このようなナノバブルの存在は水に対して通常の理解とは異なる現象を与える原因となっている。

ある実験を行ってみた。200L のタンクに水道水を満たして酸素のマイクロバブルを供給した。そして装置停止後の溶存酸素濃度の変化を測定した。その結果を図 20 に示す。横軸は日数である。スタート時点での DO 値は 40mg/L を超える値と考えられるが測定装置の関係で計測できなかった。使用したマイクロバブルは低濃度タイプであったため純酸素に対する飽和値を大きく上回ることはあり得ないので、図では 40mg/L を採用している。タンクは空気環境下で放置した。空気中の酸素濃度は約 21% であるため、表面からの拡散により DO 値は低下していく。ところがその低下割合が非常に緩やかである。タンクが 200L とやや大きいため、系内での拡散に時間がかかることも考えられるので、1 週間経過時にその一部を 5L のビーカーに移して同じように DO 値の測定を実施した。空気に対する飽和条件での DO 値は 9mg/L を少し上回る程度であるが、そこに到着するまでの DO 値の低下がやはり非常に緩やかであった。

マイクロバブルを利用した場合にこのような傾向が認められることは他でも指摘されている。そのメカニズムとして、我々は残留性微小気泡の影響を考えている。水道水や天然水域の水は電解質イオン類を多く含んでおり、ナノバブルとして残存しやすい傾向を持つ。このようにして作られたナノバブルは半減期が数時間から数日レベルであり、徐々に水中で崩壊していく。高濃度の酸素を含んだナノバブルであった場合、これらは水に対しての溶存酸素の供給源となり得る。その結果、表面からの酸素の排出を補う働きをして結果的に DO 値の低下を緩やかなものにしていていると考えられる。

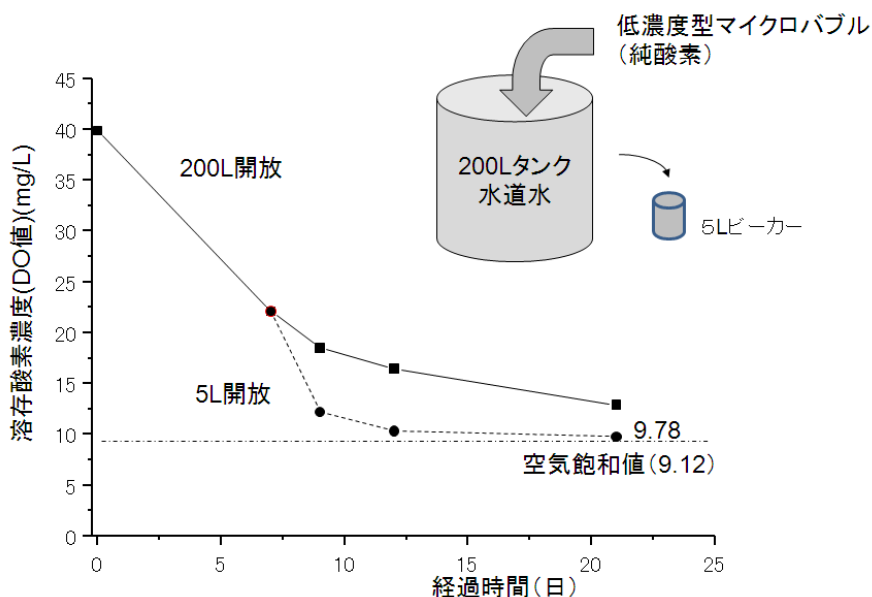


図20 マイクロバブル停止後の溶存酸素濃度の変化

5.2. ナノバブルの安定化メカニズム

物理的な常識から考えると気泡は微小化するほど不安定な存在となる。すなわち、微小な気泡は比表面積が大きく、また内部の気体が加圧されているため、気体を周囲の水に急速に溶解させる。直径が $1\mu\text{m}$ に満たないような極微小気泡ではほぼ瞬時に消滅してしまうはずである。ところが水中にマイクロバブルを放出した条件下においては、その縮小過程で一時的ながら安定化した極微小気泡(ナノバブル)

が形成される場合がある。もちろん直接的な観測が難しい対象であるが、様々な間接的事象からその可能性は非常に高い。

微小な気泡であるナノバブルが安定化しているメカニズムとしてイオン類による気体の溶解抑制を考えている。前述の表面電位の項で、マイクロバブルの気液界面にはイオン類が高濃度に存在していることを示した。また、重要な特徴として、気泡縮小時には、その縮小速度の増加に応じて気液界面のイオン類が濃縮していく傾向が認められた。そして気泡消滅時には、イオン類の濃縮がフリーラジカルの発生につながると記述した。ところが、イオン濃度の増加には気体の溶解量を低下させる効果（Salting-out 効果）があるため、気泡を安定化させる方向にも作用する。すなわち気泡を取り囲む殻としての機能であり、ナノバブルの生成である（図 21 参照）。なお、一旦、ナノバブルとして安定化したものが、外部からの刺激により安定性が壊れた場合、マイクロバブルの消滅時と同じようにフリーラジカルを発生することがある。この事実は、イオン類によるナノバブル安定化のメカニズムの裏付けになるばかりでなく、ナノバブルを測定するための手法としても利用できる。

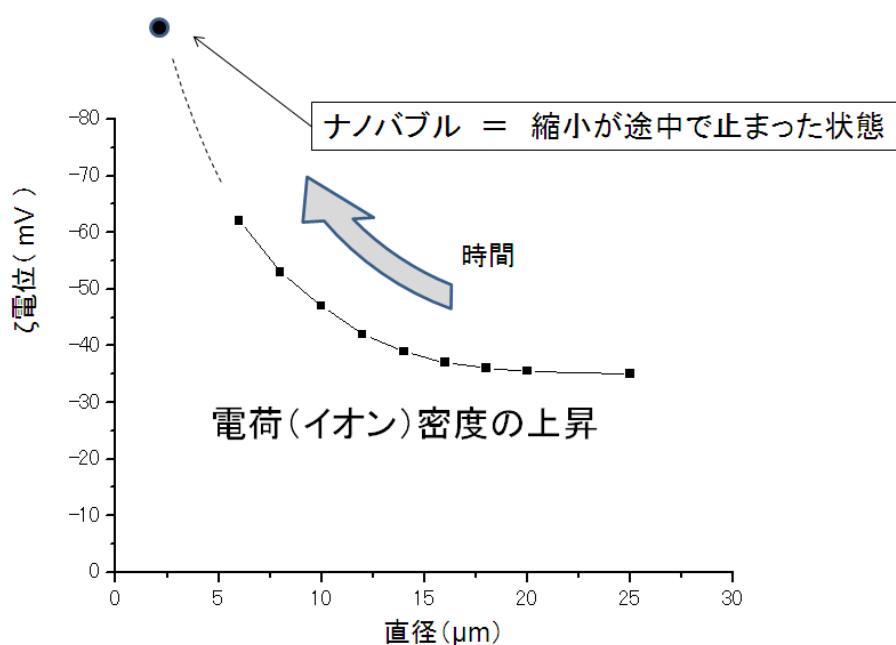


図21 マイクロバブルの縮小とナノバブルとしての安定化

5.2. 長期持続性を持ったナノバブル

水中に自然放置したマイクロバブルの一部はナノバブルとして残存する可能性が高いことを述べた。では、電解質イオン濃度を適当に調整した上で、マイクロバブルに物理的な刺激を与えて気泡の縮小速度を意図的に高めた場合、どのような効果が予測されるであろうか。自然放置の条件では、気液界面のイオン類の一部はバルク中に拡散していくため濃縮の効果はさほど高くない。ところが、意図的に縮小の速度をあげることで、より多くのイオン類を濃縮させることが可能となる。その結果、長期に安定化したナノバブルを生成することが可能となった。

産業技術総合研究所は株式会社 REO 研究所と共同開発により、流体力学的方法により水中に発生したマイクロバブルから長期持続型のナノバブルを生成する手法を確立している。マイクロバブルの発生法としては低濃度型もしくは高濃度型を利用した上で、マイクロバブルを含んだ水をパンチング板に

通して循環させたときに生じる物理的な刺激を利用してマイクロバブルを効率的に圧壊（強制縮小）させている。装置自体も極めて簡易であり、エネルギーコストも低い。その結果生成したナノバブルは直径が 100nm 以下であり、数ヶ月に渡って安定して存在している。また、マイクロバブルを自然放置して生成したナノバブルよりも強い機能を持つように思われる。ここでは酸素をベースとした酸素ナノバブル、およびオゾンを含むオゾンナノバブルについて紹介する。

5.2.1. 酸素ナノバブル

詳細なメカニズムは不明であるが酸素ナノバブルを含む水には生物に対する強い活性効果が認められた。ナノバブルの生成には電解質が必要なため、天然の汽水域（海水と淡水の混合部）の水で酸素ナノバブル水を作り、そこに淡水魚と海水魚を入れたところ 1%程度の塩分濃度で数ヶ月に渡って両者を共存させることができた。また、釣り上げた魚は衰弱してすぐに死亡する場合もあるが、この水に入れるとほぼ全てが元気を回復し生きながらえることができた。このことから酸素ナノバブルには何らかの生理活性効果が期待できる。生物活性のメカニズムとしては、生体内の代謝活動に関連した酸素の効果ではなく、ナノバブルの存在自体が細胞レベルで何らかの影響を与えている可能性が考えられる。なお、生成において多少の塩分を必要とするが、安定化のための化学物質を必要としないため、安全上の問題を想定しにくい。このため、魚介類の養殖や畜産関係などにおいて、病原体に対する抵抗力の向上などの効果が期待できる。また、図 22 は花以外を水中に浸けた胡蝶蘭である。水から取り出すことなく数週間に渡って花を咲かせ続けており、奇異な効果であるが、植物に対しての効果の一端を示している。なお、胡蝶蘭の下にいる魚はキチジ（キンキ）という深海魚であり、キチジへの負担を軽くするため水槽の塩分濃度は海水に近い 3%としている。この様な状況でも胡蝶蘭が枯れないのはナノバブル水の電解質イオン（塩分）の存在形態が通常と異なるためと考えられる。ナノバブルの安定化や作用機構とも関連した示唆を与えている。また、後述するように酸素ナノバブルの実用化例として防腐剤無添加の蒲鉾の製造技術が確立されており、基礎研究の段階であるが医療やバイオでの取り組みも進められている。これらの分野については本特集における他の研究者の記載を参考にいただきたい。



図22 酸素ナノバブル水中の胡蝶蘭とキチジ

5.2.2. オゾンナノバブル

オゾンのマイクロバブルを圧壊させることによりオゾンナノバブルを製造することができる。特性は通常のおゾン水と似通っているが、いくつかの点で大きく異なる。一つは持続性に極めて優れることである。通常のおゾン水は数時間程度しか効果を維持しないが、オゾンナノバブル水の場合には、紫外線カットの条件において、数ヶ月でも同じ効果を保つ。また、殺菌能力にも優れている。カキの殺菌を例にとると、通常のおゾン水やマイクロバブルによるオゾンのみでは表面は殺菌できても、体内を殺菌する効果はない。ところがナノバブルの場合には体内まで効果を及ぼすことができる図 23 に示すのはオゾンナノバブルによる処理前と処理後のカキの写真である。オゾン濃度が約 1.5mg/L 相当のおゾンナノバブル水に殻付きのカキを入れて 12 時間の蓄養を行った。オゾン濃度としてある程度は高い状況であったが、カキは問題なく濾水を行っており、試験終了時においても元気であった。一般にカキは処理前のように薄汚れたような色をしている。これはエラの部分に海水中の様々な有機物が取り込まれて、消化できないものが蓄積しているためである。一方、処理後の写真ではエラの部分が白くなっている。この現象は体内の外来性有機物がオゾンナノバブルにより分解除去されたことを意味している。また、処理前にネコカリシウイルスを捕食されたところ、99%以上が不活化されていた。ネコカリシウイルスはノロウイルスの代用として利用されるものである。実用化技術としては、マイクロバブルを利用してオゾン水を作り、そこにオゾンナノバブルを薬的に添加する方式がコスト面などで優れている。カキについてはこの方式が採用されており、導入した水産業者においては商品に対してのクレーム数が激減するという成果として現れている。また、このシステムは水産分野のみではなく、カット野菜の洗浄や配管類の殺菌など、様々な分野での殺菌洗浄に利用できる。一方、森らによると、50ml の試験水で手洗いを行った実験において、手に残留したウイルス（ネコカリシウイルス）の生存率が、強酸性電解水の約

45%に対してオゾンナノバブルの場合には約7%であり、より高い不活化率を示した⁵⁾。ノロウイルスなどの感染拡大防止において、通常の手洗いと併用することで食品や医療機関などでの衛生管理に貢献できる。また、オゾンナノバブルは噴霧状態にしても効果が維持されることも大きな特徴である。通常のオゾン水では噴霧にするとオゾンは分離してしまうが、オゾンナノバブルの場合には酸化能力換算で8割程度が持続しており、落下菌対策などとして利用することが可能である。特に、鶏舎や豚舎などの畜産設備における殺菌対策においては、ガス状オゾンのように動物に過剰な刺激を及ぼさないため、効果的な環境殺菌技術として利用できる。

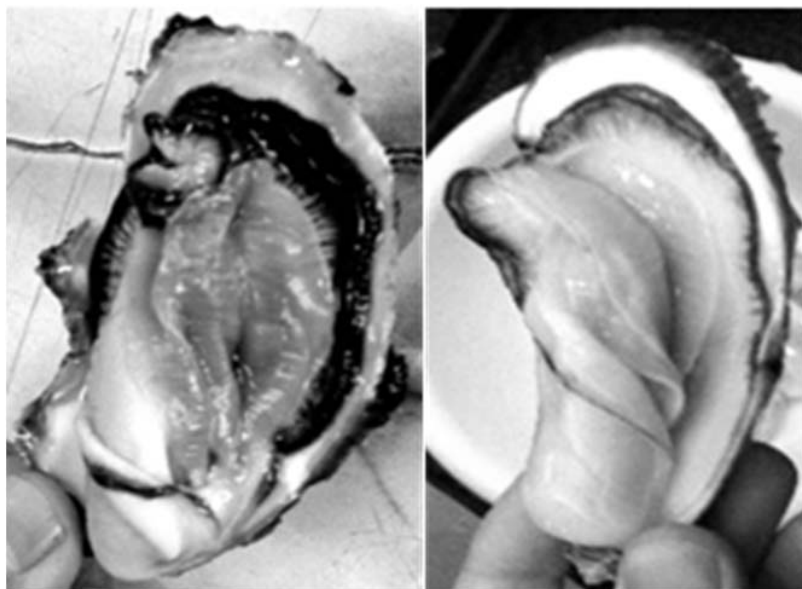


図23 オゾンナノバブル処理前(左)と処理後(右)のカキ

5.3. ナノバブルの解析方法

ナノバブルを実用の場において活用するためには、その存在量を把握する技術の確立が不可欠である。マイクロバブルから自然発生的に生じたナノバブルはレーザー散乱解析測定装置などを利用して、ある程度は評価することが可能である。それによると300nm~1 μ mレベルにおいてピークが確認される場合がある。他の間接的な事象も勘案しながらの評価が不可欠であるが、定量評価手法として確立する取り組みを続けている。一方、長期持続型のナノバブルは100nmよりも気泡径が小さく、その評価技術の確立には困難も大きい。ここではそのような極微小ナノバブルを対象として評価手法について検討してみる。

5.3.1. 動的光散乱光度計による測定

水中に浮遊するナノサイズの微細な粒子を測定する方法として動的光散乱光度計は非常に信頼性の高い測定方法である。今回使用した装置は大塚電子社製(FDLS-3000)である。計測においてはナノバブル以外の浮遊成分の影響を除外するため、予めメンブレンフィルターによる濾過を実施したサンプルを利用した。測定では、メンブレンフィルターの孔径をいろいろと変えた上で測定を実施したが、最も安定して動的散乱光度径の測定データが得られたのは100nmであった。なお、100nmは手持ちの中では最小径であり、これよりも大きなフィルターになるほど測定値の収斂が悪く、浮遊した固体粒子などの阻害要因の影響を強く受けている。なお、100nmフィルター通過後のナノバブル水は、通過前と

同等の機能を保持しており、ナノバブル自体はフィルターをほぼ完全に透過したと考えられる。測定の結果、100～200nm に明瞭なピークが確認された（図 24 参照）。また、酸素ナノバブルについてもほぼ同等の位置に明瞭なピークを認めた。

100nm のフィルターを通過後であったにもかかわらず 100nm 以上の位置にピークが認められたことに対しては現段階で 2 つの可能性が考えられる。一つは気泡が柔軟性に富んだ挙動を持つことによる細孔の通過である。しかし、気泡自身が表面張力効果により自己加圧されている状況を考えると、この状態は考えにくい。すなわち、気泡はヤング・ラプラス則に応じて気泡径と逆比例した加圧条件にある。これは表面張力効果によるものであり 100nm の気泡は約 30 気圧相当の加圧条件にある。微小な気泡の特性にマクロ的な現象を延長して当てはめることには危険性があるが、少なくとも 100nm 程度の大きさは水分子間の相互作用から考えれば十分に大きなものであり、また仮に多少の相違が認められたとしても 30 気圧という値はフィルター作用に陰圧 ($\Delta P < 1$ 気圧) しか掛けていない状況を考えればあまりにも大きな値である。このような条件で微細な気泡が変形をして細孔を通過する事態は考えにくい。

次の可能性は測定装置の問題である。測定値は粒子の並進ブラウン運動をレーザー散乱光の振動数シフトとして解析したものであり、気泡は対象とされていない。そのため、基準ナノ粒子をベースとして組み上げられた計測プログラムでは、ナノバブルの場合にどうしても誤差を含んだ値として表示される。その結果、実質的には 100nm 以下の微小気泡であっても 100nm を超える部分にピークとして現れた可能性がある。

結論として、動的光散乱光度計は参考データとして使えるものの、対象物質の質を把握できない問題が残るため、ピークがナノバブルであることを断定することが出来ない。他のナノ微粒子を測定対象とした装置についても同様と考えられるが、ナノバブルを評価するためには単独の測定装置だけでは不十分である。

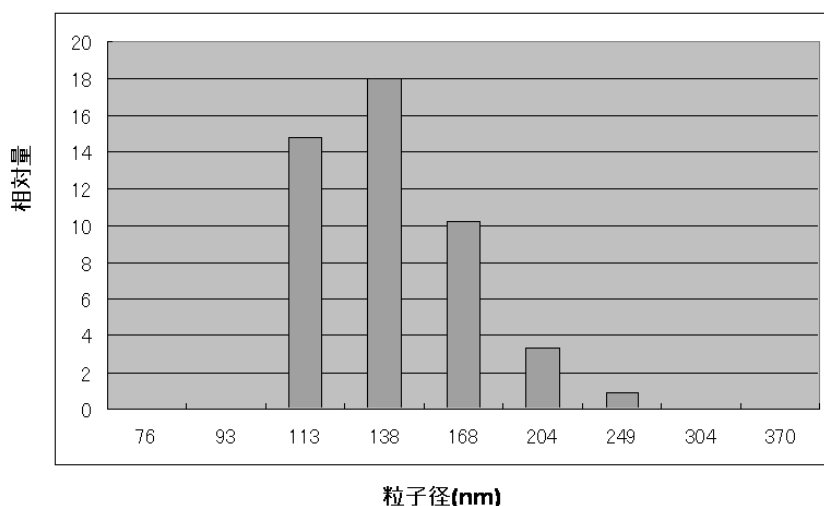


図24 動的光散乱光度計によるナノバブルの測定

5.3.2. 電子スピン共鳴法 (E S R) による計測

我々はマイクロバブルが水中で消滅したときにフリーラジカルを発生する現象を確認している。これは微小気泡に特有の現象であり、ナノバブルにおいて同様の現象が確認されている。そこでこの現象を基本として、ナノバブルを定性的もしくは定量的に評価する手法について検討した。

実験ではナノバブルを含む水にスピントラップ剤として DMPO (5,5-ジメチル-1-ピロリン-N-オキサイド)を加えた後に、そのサンプルを電子スピン共鳴装置(日本光電社製 RE-2X)を利用して測定した。その結果、オゾンナノバブルおよび酸素ナノバブルについてフリーラジカルの発生を確認できた。酸素ナノバブル水に DMPO を加えて ESR を測定した実験ではスペクトルは DMPO-R のスピンアダクトを示しており、また同時に塩酸を加えた実験では DMPO-OH の生成を確認した。これらの傾向は、マイクロバブルの消滅時に認められた現象と同一である。また、短期持続性のナノバブルにおいても同様の効果を認める場合があった。なお、酸素ナノバブルの場合には 100nm のメンブレンフィルターを通した後であってもスペクトルは低下しなかった。

フリーラジカルを発生させるメカニズムが微小気泡に特有のものであるならば、ナノバブルからのフリーラジカルの発生はナノバブルが微小気泡としての特徴を維持している結果であるといえる。なお、アルキルラジカルはスピントラップ剤に含まれた不純物が原因と考えられるものであり、この様なラジカルを発生させるポテンシャルを微小な気泡が持っていることを示唆している。一方、水酸基ラジカルはきわめて強力な酸化剤であるが、塩酸などの強酸を加えた条件化で発生するものであり、通常の条件下では発生しなかった。ところで、水道水に DMPO を加えた場合も同様な傾向を認めることができた。これは微小な気泡が関与しているのではなく、殺菌の目的で添加された次亜塩素酸が作用していると考えられる。

酸素ナノバブルからフリーラジカルが発生するメカニズムは前述の通りであるが、その条件としては DMPO や強酸の添加が化学的な刺激要因となり、安定化状態にあったナノバブルを不安定にして、急激な消滅現象をもたらし、その結果としてラジカルの発生につながったと考えている。

オゾンナノバブルについてはより強力なラジカルのピークが認められた。この結果には上記と同様のメカニズムの介在も予測されるが、オゾンナノバブルが強力な酸化剤を併せ持つ効果、すなわち残存オゾンもしくは酸化状態にあるイオン類の作用も考えられる。

長期持続型のナノバブルは基本的に安定化した存在であるが、保存の仕方などによっては、途中で崩壊して全体的な個数が低減する可能性もある。そのため、定量評価法の確立は非常に重要な課題である。今回、フリーラジカルの測定により、ある程度は定量的に評価できる可能性が示唆できたことは将来的の応用技術の確立に向けて大きな前進であった。

3.4. ナノバブルの応用事例

淡水魚と海水魚の共存という形で長期持続性のナノバブルが紹介されて5年近くが経過した。その後、短期持続性のナノバブルによる農業や水産分野における応用、長期持続性ナノバブルを中心とした医療やバイオ分野などで基礎的な取り組みなどが進められている。これらについては本特集において他の執筆者の記述を参考にさせていただきたい。ここでは酸素ナノバブルを利用した防腐剤無添加蒲鉾と各種ナノバブルを利用した稲作について紹介する。

3.4.1. ナノバブルを利用した防腐剤無添加蒲鉾

食品加工の関係者にとって防腐剤や保存料などの化学物質を使用しない商品の開発は大きな夢のひとつである。食品添加物は人体にとって必ずしも有益なものではなく、また食味の点でも問題になることが多い。蒲鉾は魚肉の練り製品であり加熱処理も施されているが、すり身の中には耐熱性細菌が含まれることもあるため、製品として出荷するためにはソルビン酸などの防腐剤の添加は不可欠とされた。そこで宮城県石巻市にある蒲鉾会社では、ナノバブル技術を利用して防腐剤を使用しない製品の開発を行った。当初は殺菌能力に優れているオゾンナノバブルを利用して商品開発を進めた。すなわちすり身

をらいかい（すりつぶし）する段階で一定量のオゾンナノバブルを添加したところ、商品の無菌化に一定の成果を収めることが出来た。しかし、オゾンナノバブルは作用が過度に強力であり、また塩分を含むため味覚や製品の品質管理が難しいなどの問題があった。そこで酸素ナノバブル、特に逆浸透膜を通して塩分をほとんど除去したタイプのものを利用して同様な効果を得るための研究開発をおこなった。

その結果、防腐剤を利用することなく、従来品にも勝る製品を完成することが出来た。10℃日持ち試験においても一般細菌や大腸菌に加えて耐熱芽胞菌やセレウス菌も2週間時点であっても検出限界以下であった。

らいかいにおいて添加した酸素ナノバブルの量は重量比で0.1%程度であり、非常にわずかである。ここで不思議なことは、本来は殺菌効果を持たずにむしろ生物に対する活性効果を持った酸素ナノバブルがどうして無菌状態を作り出したかという点である。現時点で考えられるメカニズムは、すり身に添加された酸素ナノバブルが製造工程における加熱や成形などの刺激が原因となってナノバブルが圧壊され、その時に発生したフリーラジカルが菌やウイルスを死滅させたということである。フリーラジカルは非常に短命な物質であり、短時間にもとの水などに戻るがその時に菌やウイルスを攻撃したと考えられる。これにより製品は無菌に近い状態になるため、そのままパッキングすることで防腐剤を必要とすることなく商品として出荷可能になった。また、付加的な作用として蒲鉾の筋源繊維が太くなっていることが顕微鏡により確認された。これにより栄養価や口当たりにも優れた製品となっている。

3.4.2. ナノバブルを利用した稲作の実施

マイクロバブルやナノバブルは、水を使用する様々な現場において利用できる技術である。その中でも農業への応用は、安心・安全な社会を構築する上で、多大な貢献をなしえるものと期待できる。

マイクロバブルの農業分野への応用についてはある程度の実績も出始めている。水耕栽培や点滴栽培などにおいて収量の増加や品質の向上、病害虫への耐性の向上などが報告されている。しかし、そのメカニズムについては不明とされており、汎用性のある技術展開の障害となっている。

産総研は株式会社REO研究所などと共同で実用化に向けたナノバブル水田の現地試験を実施した。試験ではオゾンナノバブルを利用した種籾殺菌とマイクロバブルおよびナノバブルを供給しながらの育成実験を行った。水田の規模は2反歩であり、無農薬・無肥料を含めたいくつかのパターンで実施した。

種籾の殺菌は、塩水にオゾンナノバブルを一部添加した水に種籾を入れて、オゾンマイクロバブルにより15分間程度処理した。処理ができていない場合、7割程度しか発芽しないといわれているが、今回の試験ではほぼ100%の発芽を確認できた。

4. おわりに

マイクロバブルやナノバブルは極めて新しい技術である。加圧溶解式やシャフトタイプなどのマイクロバブル発生装置が開発されて20年近くが経過しているが、マイクロバブル自体が持っている特性が明らかになり、その応用が検討され始めてまだ10年にも満たない。一方、ナノバブルについては、微小な気泡であることを誇張する目的でこの名称が使われた経緯はあるものの、新たな可能性を秘めたナノバブルが認識され、その応用面での取り組みが開始されてから5年程度しか経過していない。この様

に極めて新しい技術であるがその将来性は非常に大きい。マイクロバブルは水問題の解決に関する中心技術の一つになっていくと考えられる。空気をマイクロバブルとして閉鎖性水域に供給することにより、酸素欠乏を劇的に改善することが可能である。また養殖や水耕栽培などにおいて利用した場合には、酸素溶解量の上昇のみでなく、短期持続性のナノバブルを生成するため、微生物を含めた生態系の回復に大きな寄与が可能である。さらに、マイクロバブルの消滅に伴うフリーラジカルの発生にも大きな利用の可能性がある。オゾンと組み合わせることにより、少ないエネルギーコストで有機系化合物を効果的に分解できるため、半導体などの洗浄や革新的な排水処理技術として確立できる。上水においても様々な種類の微量化合物を分解できるため、美味しく安全な飲料水の提供に貢献できる。また、効果的な殺菌技術としても確立できるほか、化学工学分野においても利用の動きが広がりつつある。一方、ナノバブルは機能水的な効果が注目を集めており、酸素ナノバブルには生理活性効果を、オゾンナノバブルには殺菌効果を期待できる。これらにより、抗生物質や農薬の使用を減らした養殖や畜産、農業の確立に道が開けると共に、医療現場においても感染症対策や治療技術においても従来の常識を越える応用の可能性が検討されている。

以上のように微小な気泡には大きな可能性があるものの、魔法の技術ではないため、適正な利用法とノウハウの確立が最重要課題である。産業技術総合研究所はマイクロバブルやナノバブルの基礎特性や作用メカニズムを明らかにすることを通して、大学や企業など多くの機関で取り組みが進められつつある応用開発をサポートしていきたいと考えている。

参考文献

- 1) Takahashi, M. et al. Effect of shrinking microbubble on gas hydrate formation. *J. Phys. Chem. B* 107, 2171-2173(2003).
- 2) Takahashi, M. ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface. *J. Phys. Chem. B* 109, 21858-21864(2005).
- 3) Takahashi, M. Chiba, K. and Li, P. Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus. *J. Phys. Chem. B* 111, 1343-1347 (2007).
- 4) Takahashi, M. Chiba, K. and Li, P. Formation of Hydroxyl Radicals by Collapsing Ozone Microbubbles under Strong Acid Conditions. *J. Phys. Chem. B* 111, 11443-11446 (2007).
- 5)森ほか：感染症雑誌, 81 (3) ,249 (2007)

マイクロバブルおよびナノバブルの動向

はじめに

マイクロバブルやナノバブルと呼ばれる極微小気泡が注目されている。これらは通常の気泡とは全く異なる特性をもっており、それを利用することで環境問題や農水産業、医療やバイオなどの分野で大きな貢献が期待できる。これら微小気泡の特徴と動向について簡単に紹介したい。

微小気泡の基礎的な特性

マイクロバブルの特徴を簡単に表現すると図のようになる。通常の気泡は水中を急速に浮上して表面で破裂する。これに対してマイクロバブルは、もともと小さな気泡がさらに縮小していき、ついには水中で消滅する。これは気泡の上昇速度が非常に緩やかであることと、内部の気体を極めて効率的に溶解させることが要点となっている。実は、この水中で消滅するという現象が極めて重要な効果の根源になっている。すなわち、内部圧力の上昇と、表面電荷の濃縮である。

内部圧力の上昇は、気泡が気液界面に取り囲まれた存在であることに起因している。気体と液体の境界(気液界面)には表面張力が作用するが、これは表面を小さくするように働く力であるため、結果的に内部の圧力を高める効果がある。この圧力は気泡の大きさに反比例する。すなわち小さな気泡ほどより強く加圧されている。直径が $10\mu\text{m}$ の場合には、環境圧に対して約 0.3 気圧、 $1\mu\text{m}$ では約 3 気圧となる。マイクロバブルは発生時の大きさが $50\mu\text{m}$ 以下であり、これが水中で縮小して消滅するため、消える瞬間には理論的に無限大の圧力になる。もちろんマクロな現象をミクロな世界まで延長させて考えることはできないため、無限大の圧力はあり得ないが、極めて高い圧力を自然な作用で作り出せることがマイクロバブルの魅力の一つである。

次に注目すべきは電荷の濃縮である。マイクロバブルは帯電した存在であるが、これは水の持つ自然な作用として水中に溶けているイオンを気液界面に集める特徴に由来している。この界面のイオンは、気泡が縮小するにつれてどんどんと濃い状態になっていく。この時、非常に重要な3つの作用を作り出す。すなわちフリーラジカルの発生とナノバブルの安定化、そして固相の形成である。

一つ目はフリーラジカルの発生である。これはマイクロバブル縮小の過程で界面に濃縮したイオン類が、界面の消失とともに発散され、その時に蓄えられたエネルギーの作用により周囲の水などが分解されてフリーラジカルを生じるものである。水酸基ラジカルなどのフリーラジカルは非常に反応性の高い物質であるため、化学反応や水の浄化などに利用することができる。

次にナノバブルの安定化についてである。気泡は小さくなるほど比表面積が大きくなり、また内部の圧力が高くなるため、より消えやすい存在になる。すなわち、直径が $1\mu\text{m}$ に満たないような気泡はほぼ瞬時に消滅するというのが物理的な常識である。ところがマイクロバブル縮小の過程で気液界面にイオン類が濃縮すると、内部の気体が溶け出しにくい効果が生まれてくる。水は気体を溶解させることができるが、水中のイオン(塩分)濃度が高くなると気体の溶解量が減少する。そのため微小な気泡の周りにイオンの殻が形成されると、内部の気体の溶解を制限するために、結果的に気泡が安定化する。特に、あらかじめある程度の濃度の電解質を含む水を準備して、この中に発生させたマイクロバブルに物理的な刺激を与えて、気泡の収縮速度を上昇させてやると、極めて微小な状態で安定化する。この様にして作成した微小気泡は極めて安定な存在であり、通常の保存で数ヶ月程度は持続することが確認されている。気泡は極めて微小であり、 100nm に満たないサイズであるため、マイクロバブルと区別してナノバブルと呼んでいる(図1参照)。工学的な応用において重要な点は、ナノバブルを含む水そのものを機

能水として利用できる点である。オゾンを含むオゾンナノバブルには強力な殺菌作用があり、また酸素ナノバブルには動物や植物に対する活性効果があることが知られている。奇妙な効果であるが、魚の体液とほぼ同じ電解質濃度(塩分濃度)約1%を持つ酸素ナノバブル水では鯛や鯉を数ヶ月にわたって共存させることができる(図2参照)。また、衰弱した個体がナノバブル水中に入れると回復することも確認されている。

以上に記述したように極微小気泡としてはマイクロバブルとナノバブルがあるが、それぞれ異なった特徴を有するものであり、必然的に工学的な応用分野も大きく異なる。そこでそれぞれについての応用展開や動向について以下に紹介してみる。

マイクロバブルの応用

マイクロバブルの応用分野は、水環境の改善、水処理、農水産業、化学工学、洗浄などである。水環境の改善は、湖沼や海域などの閉鎖性水域の水浄化に利用するものである。

閉鎖性水域の環境悪化の主原因の一つは低層部における酸素欠乏である。マイクロバブルは気体の溶解能力が非常に優れているため、空気のマイクロバブルを低層部に供給することにより、酸素欠乏を劇的に改善することができる。これにより還元的な状況を改善できるため、重金属類の周囲土壌からの溶出を抑制できる。また、好気的な微生物を活性化することができるため、堆積した低泥を分解できるとともに水質も改善できる。実用例としては、西日本の貯水池などにおいて YJ 方式と呼ばれる装置が利用されており、水質の改善やアオコの減少などで非常によい成果を出している。また、(独)産業技術総合研究所(以下、産総研)では浄化のメカニズムを解明しながら霞ヶ浦などの大型湖畔に適応するための研究を茨城県や大学、企業と共同で進めている。一方、農業分野では、熊本にあるメーカーの装置が実績を上げており、収穫量の増加や病害虫に対する耐性の向上などが報告されている。また、明治大学などでは水耕栽培を中心として 21 世紀型の農業技術確立のための取り組みを開始している。水産分野では、持続可能な開発を目的にして、水域を浄化させながら魚介類の疾病を減らし品質を向上させる取り組みや閉鎖循環式養殖(陸上養殖)の研究開発などが(独)水産総合研究センターや各県の水産試験場を中心に開始されている。

水処理や素材合成、洗浄などでの応用においては、目的に応じたノウハウの確立が非常に重要である。これらの分野では微小気泡は「素材」として機能することができ、応用法の確立が技術開発の主体となっている。産総研では次世代型の排水処理技術や洗浄技術の開発を民間企業などと共同で進めており、実用化も順次に達成されている。排水処理では、共同研究相手の株式会社 REO 研究所が突出した技術を持っており、オゾンを含むマイクロバブルに物理的な刺激を与えることでこれを圧壊させ、そのときに発生する大量のフリーラジカルを利用して難分解性有機系化学物質の無機化に成功している。この技術は従来の促進酸化法を遙かに超えるものであり、排水処理だけではなく、上水処理や土壌の浄化、産業廃棄物対策などでも大きく注目されている。一方、洗浄に関しては、高度なタイプのマイクロバブルを利用した開発が進められている。表面に付着した汚染物質を効果的に除去可能であり、食品分野ではオゾンと組み合わせた殺菌作用の併用も検討されている。また、オゾンマイクロバブルは消滅時に大量のフリーラジカルを発生させる特徴があり、産総研ではこれを利用して半導体ウェハのフォトレジストの効果的な除去に成功している。マイクロバブルを存在させるだけで、従来のオゾン水の 10 倍近い除去速度が期待できるため、現在のアンモニアや硫酸、過酸化水素などを利用した手法を蒸留水に近い形で対処できる可能性がある。電子部品の製造工程において洗浄は非常に重要な要素であるため、環境に優しい製造工程の実現を目指して、マイクロバブルを応用するための組織的な取組も始まっている。

マイクロバブルに関する記述の最後に、その発生装置について簡単に紹介する。マイクロバブルの発

生装置は、現在多くのメーカーから市販されている。それぞれに特徴があり、目的に応じた選択が必要である。装置はその発生メカニズムの観点から大きく2つに分類できる。加圧溶解方式と流体力学的手法によるものである。前者は、ポンプの駆動圧を利用して、約4気圧程度の圧力で水に気体を溶解させ、ノズル部から大気圧に解放したときに溶けた気体を過飽和状態にして再気泡化させるものである。極めて濃いマイクロバブルを容易に発生させることができる。この方式はノズル部が非常に繊細であるため、排水処理や水環境改善には基本的に不向きであるが、洗浄には非常に優れた特性を発揮する。一方、流体力学的手法は気液2相流旋回方式と呼ばれており、渦流状態の液体の中に気体を巻き込み、この渦流を急激に止めたときに気体が微小な気泡としてばらける特性を利用したものである。この方式は、ノズル部における圧力に関連して、高濃度型と低濃度型がある。それぞれに使い分けが必要であるが、必ずしも高濃度タイプが優れているわけではなく、閉鎖性水域の環境改善などでは、気泡の拡散性などの観点から、むしろ低濃度タイプの方が適応性は高い。

ナノバブルの応用

ナノバブルの最大の特徴はその持続性であり、また機能水としての効果である。産総研とREO研究所はオゾンと酸素など数種類のタイプのナノバブルの製造に成功している。オゾンのナノバブルには強力な殺菌効果があり、特に現行の主な殺菌剤である次亜塩素酸などで対応が難しいとされるウイルスや耐熱性細菌に対しても効果が検証されている。また、噴霧状態にしても効果が持続されているため、落下菌などに対する環境殺菌に利用できるほか、オゾンの持つ脱臭効果が期待できる。応用事例としては、カキなどの魚介類の殺菌畜養への利用がある。ノロウイルスは冬場の食中毒の主原因の一つであり、感染経路も多岐に渡るが、二枚貝の中腸腺に蓄積しやすい特性があり、生食の習慣からカキで問題となる。オゾンナノバブルは浸透性が強くカキ体内の浄化効果が高いため、従来技術では適応が不可能であったカキ体内のウイルスの不活化を可能にした。実用システムとしては、畜養用の海水を利用してオゾンマイクロバブルによりオゾン水を作成し、これに0.1~1%程度のオゾンナノバブル水を添加することにより低コストでカキの殺菌洗浄を可能にした。生食のカキは多大なリスクを伴う事業とされるが、本技術を導入した水産加工業者に寄せられるクレームが激減していることから、我が国の食文化の維持に大きく貢献することができる。また、カキ以外においても、食品の製造工程の機器洗浄やカット野菜などの食品自体の洗浄に期待が寄せられている。

オゾンナノバブルの殺菌能力に対して、酸素ナノバブルには動植物に対する活性効果が知られており、これを基軸に医療やバイオなどの分野での基礎研究が進められている。本来、ナノバブルはマイクロバブルの研究から開発されたものであるため、その医療やバイオなどにおける利用の可能性については明らかではなかった。そのため当初はナノバブルが持っている摩訶不思議な効果が大きく注目されていた。淡水魚と海水魚を長期にわたって共存させたり、胡蝶蘭などの陸上植物をそのままナノバブル水中に入れても花を咲かせ続けたり、完全に凍結させたカキが解凍後に生き返ったり、塩分を含む状況であっても植物が枯れずにむしろ初期成長を著しく活発化させたり、などである。淡水魚と海水魚、胡蝶蘭は愛知地球博でも展示されて大きな注目も集めた。その後、これらの効果が主に医療分野の研究者の関心を集めて、各分野の応用技術として利用する取組が開始された。これらの開発では過去に事例のない取組を余儀なくされたため、その多くは失敗に終わったが、中には真摯な取組が実を結び、特筆に値すべき優れた特性があることも徐々に明らかになってきた。また、実用分野でも応用における試行錯誤が根気よく続けられ、商品化に成功した例も出始めている。

医療分野での応用は多数の大学や研究機関で取り組まれてきたが、その中で自治医科大学や東京医科歯科大学、東北大学などで極めて優れた成果が生まれている。自治医科大学の研究はもっとも古く4年

程度が経過している。彼らは循環器疾患の予防や治療を目的に取組を進めており、動脈硬化病変形成を予防する強力な作用を発揮させることに成功している。また、疾病要因に対する器官の耐性の向上などでも画期的な発見を行っている。一方、東京医科歯科大学ではナノバブル応用のための総合的な研究が精力的に進められており、ナノバブル医療の中心機関としての位置づけを確立しつつある。臓器保存や組織再生など酸素ナノバブルの特性を生かした研究の他、オゾンナノバブルを利用した疾病の予防や治療などにおいても優れた成果を出している。これらはナノバブル医療をリードする基盤となるとともに、知的財産は将来的な大学の経済基盤としても期待されている。また、東北大学では糖尿病治療の分野で従来の技術を遙かに凌駕する成果を得ており、その実用化への取組も進めている。

医療やバイオ分野が大学などの研究機関による基礎的な取組が中心であるのに対して、食品分野では企業による研究開発に基づいた商品化が既に出始めている。宮城県の株式会社白謙蒲鉾店では酸素ナノバブルの利用により耐熱性細菌の効果的な殺菌に成功しており、安全性や味覚、栄養価の高い商品を開発している。また、株式会社ローヤル電機株式会社では殺菌能力の非常に高いオゾン水製造装置の販売を行っている。これはオゾンマイクロバブルを利用して高品質なオゾン水を作るとともに、薬的にオゾンナノバブルを一定量添加することにより、持続性と浸透性に優れた殺菌水としている。この他にも、水産分野における利用が端緒となり、ナノバブルの特性を利用した商品開発が各分野で進みつつある。

おわりに

マイクロバブルやナノバブルは生まれたての技術であり、本当の意味での応用はまだこれからの課題である。これら極微小気泡は、あくまで料理の素材に過ぎない存在である。重要なことは、これをどう調理して人の口に合う料理に仕上げていくかである。そのためには素材の特徴をよく把握することであり、その上で特性にあった技術開発を進めていく必要がある。そうすることで日本発の技術として大きな功績が残せると考えられる。

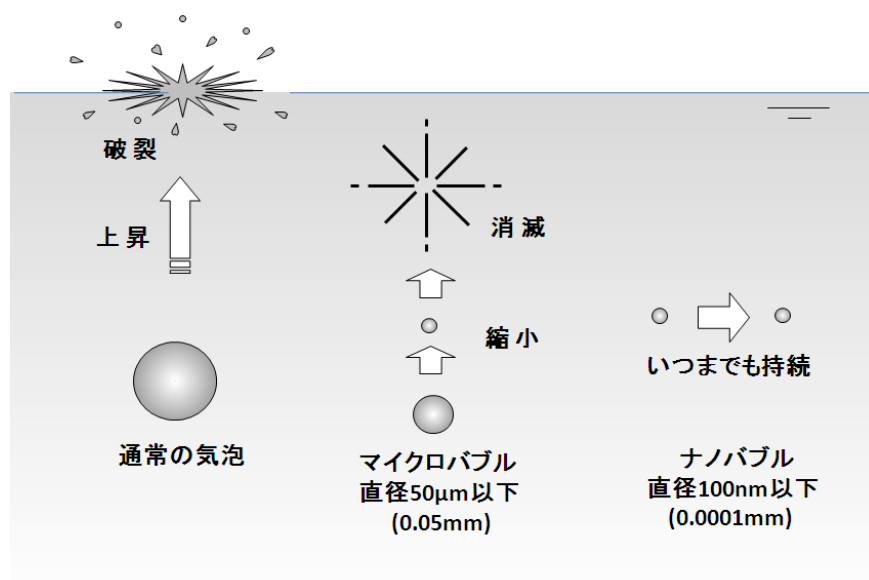


図1 通常気泡とマイクロバブルやナノバブルの違い



図2 酸素ナノバブル水中で泳ぐ鯛と鯉

Kinetic Characteristic of Bubble Nucleation in Superheated Water using Fluid Inclusions

Masayoshi Takahashi*¹, Eiji Izawa², Jiro Etou² and Tomoyuki Ohtani¹

1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ibaraki 305-8569

2. School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-8581

Abstract

Water in fluid inclusions achieved a superheated condition by isochoric cooling method and the kinetic characteristic of bubble nucleation in water was investigated. The conventional study did not succeed in drawing a picture of bubble nucleation in water. The present study demonstrates that the homogeneous nucleation theory can describe the kinetic property of bubble nucleation in water, and that density fluctuation is a random event which brings about bubble nucleation in superheated water, and the lifetime of superheated water can be predicted with respect to the depth of penetration into the metastable region by the theory.

KEYWORDS: bubble nucleation, superheated water, life time, nucleation rate, fluid inclusion

§ 1. Introduction

Bubble nucleation is of great interest to researches in many fields, such as sonochemistry, vapor explosion and micro-bubble technology. Although the nucleation in water is most important for technical purposes, the mechanism of the formation is not sufficiently understood. Bubble nucleation has two aspects; one is vapor formation in superheated liquids and the other is gas phase formation in supersaturated liquid with dissolved gases. As these phenomena are caused by the spontaneous density or composition fluctuations related to thermal movement, kinetic information about the process is crucial for understanding the mechanism. The time of formation of the first nucleus yields valuable information concerning the kinetics of the process. And superheated or mechanically stretched liquid is appropriate for experimental investigation because, once the first nucleus is formed, its subsequent rapid expansion enables us to recognize the formation of gas phase almost simultaneously.

The nucleation rate, which is the most important factor in kinetic study of nucleation, shows the number of nucleation events occurring in a unit volume per unit time. The rate is theoretically determined from the homogeneous nucleation theory as the number of embryo overwhelming the critical radius related to the energetic barrier for nucleation and is expressed by the following equation:¹⁻⁶⁾

$$J = N_1 B \exp(-W^*/k_B T), \quad (1)$$

where the preexponential factor of $N_1 B$ is the proportionality coefficient and is expressed by the average number of noncompensated conversions of molecules into a critical nucleus. The exponential function is related to thermodynamic factor, whose value corresponds to the probability of the energy reaching the magnitude of the minimal work, W^* , required to trigger nucleation. k_B is Boltzmann's constant and T is absolute temperature.

There were two conventional methods for experimentally confirming the theory. The droplet explosion method was to acquire a superheated limit of liquid by measuring the temperature of explosion of the liquid droplet floating upward in a suitable liquid medium, and it was demonstrated that the limits of most liquids were expressed by values of nucleation rate, $\log_{10} J = 8 \sim 12$.^{2,7,8)} For water, however, the agreement was not quite as good.^{2,9-11)} The equation $J = 10^{12} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ predicted a superheated limit of about 300°C for water at atmospheric pressure, but attempts to experimentally determine the superheated limit by Blander et al.¹²⁾ and Apfel¹³⁾ produced measured values of between 250°C and 280°C with their corresponding nucleation rate being $J = 10^{-1188}$ and $10^{-132} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$. Subsequently, the isochoric cooling method for acquiring the superheated condition of water in fluid inclusions has been developed,¹⁴⁻¹⁶⁾ and Zheng et al.¹⁷⁾ showed the evidence that the limit of superheated water is also well predicted by the homogeneous nucleation theory.

The bubble chamber method has been used not only for determining the attainable superheats of liquids but also for measuring the lifetime of the liquids under a variety of superheated conditions.^{1,3,18,19)} The liquid under study was held in a thermostatically controlled glass tube and put into a metastable state by relieving the pressure to a specified value. In studying the nucleation kinetics, temperature, pressure and time that the liquid remains in the superheated state were measured. The dependence of the mean lifetime of superheated liquids on the depth of

entry into the metastable region was determined, and the temperature dependence of the lifetime was compared with the value theoretically determined from the equation;^{10,19-21)}

$$\langle \tau \rangle = 1/(\mathcal{J}N), \quad (2)$$

where $\langle \tau \rangle$ is the mean lifetime and V is the volume of the metastable liquid. For most liquids, the data for $\langle \tau \rangle < 5s$ showed fairly good agreement with the nucleation theory, and the radical departure of the experimental data for $\langle \tau \rangle > 5s$ is thought to be caused by background radiation that induces nucleation at much smaller superheats.^{1,3,11,21)} Nevertheless, for water, we do not have dependable data for drawing a picture of the bubble nucleation processes.

The study is to clarify the dependence of the mean lifetime of superheated water on the depth of entry into the metastable region as well as the kinetic limit of superheated condition using fluid inclusions.

§ 2. Fluid inclusion

Most minerals have grown in a fluid medium, such as a silicate melt or an aqueous solution. After crystallization, minerals are usually fractured several times, and these fractures heal in the presence of fluids. During both crystal growth and fracture healing, small amount of the surrounding fluid medium are often trapped as fluid inclusions in the host crystal.¹⁶⁾ Fluid inclusions are small, typically 10 - 100 μ m in size. They have been used as a novel method for the study of the metastable state of water, because their small size is more appropriate for the study than conventional methods owing to fewer disturbances by background radiation or the presence of impurities that can trigger the formation of a new phase.^{14,15,17,22)} For the study of superheated water, the isochoric cooling method is use to create the metastable condition. The preexistence of bubble in a fluid inclusion will be dissolved by heating to higher than the homogenization temperature, and the subsequent cooling permits the liquid to enter into a metastable state owing to mechanically stretching due to the difference of the thermal expansion ratio between the liquid and the host crystal (Fig.1). The depth of the penetration into the metastable region increases as the temperature reduces until the appearance of a bubble caused by the homogeneous nucleation.

§ 3. Method

The sample of the present study was a thin section of quartz, approximately 0.2mm in thickness. There were many fluid inclusions in the sample, and two inclusions of different sizes were selected for the study (Fig.2). The same aqueous liquid must have been trapped at same condition because of their vicinity and the same homogenization temperature of 273.4°C. Raman spectroscopic analysis of the liquid did not identify any particular peaks except for water, and the solidifying temperature of the liquid was 0.0 °C.

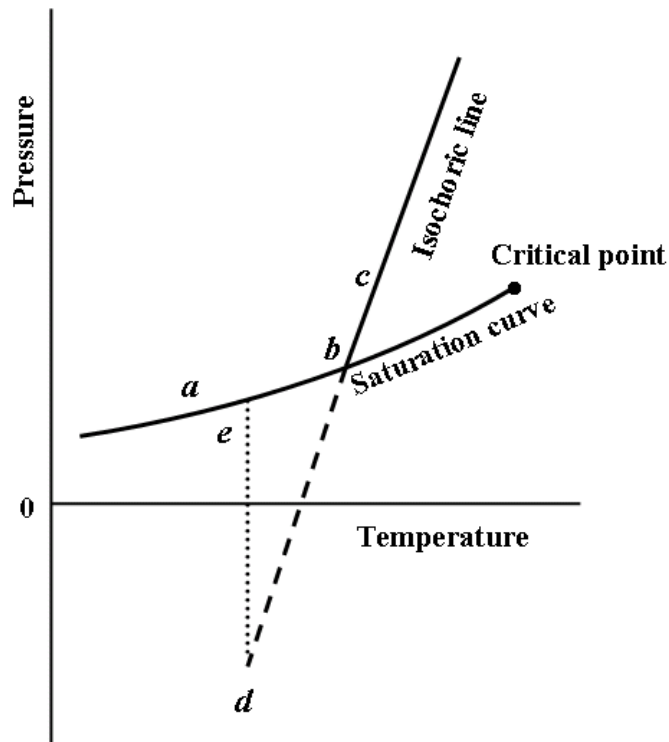


Figure 1 Schematic P-T diagram for water in an inclusion. There is a pre-existing bubble in the inclusion at starting point *a*. During heating, the pressure follows the equilibrium vapor pressure curve for as long as the bubble remains up to homogenization temperature *b*. After the bubble disappears, the pressure changes along an isochoric line as the temperature increases (*b - c*) and subsequently decreases (*c - d*) until the bubble reappears (*d - e*).

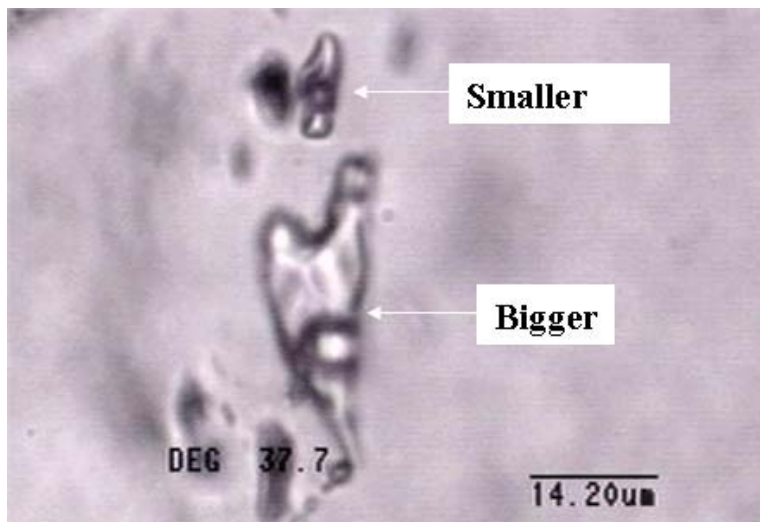


Figure 2 Two inclusions for the measurement of lifetime. Their homogenization temperature was 273.4 °C. The liquid and bubbles contained in the inclusions were measured by micro-Raman spectroscopic analysis; we did not observe any peak except for that of water. The solidifying point of the liquid was 0.0°C.

An isochoric cooling method was used for making a superheated condition in water. The temperature of the sample was controlled by a microscopic heating stage (Linkam LK-600). Fig.3 shows the test procedure for determination of the lifetime of superheated water at a given temperature. The temperature reduction to a fixed temperature was rapid enough, 50°C/min, and the lifetime was measured from the starting point of the condition to the appearance of a bubble. During the temperature reduction the pressure of water in inclusions followed an isochoric change fixed by the liquid equation of the state and the pressure at a fixed temperature was determined according to the extrapolation of the isochoric into the metastable region.^{14,16,17,23)} The pressure deviation from the true isochoric path due to the compressibility and the thermal expansion of quartz was estimated to be approximately 3.3% at the temperature of bubble reappearance.^{14,17)}

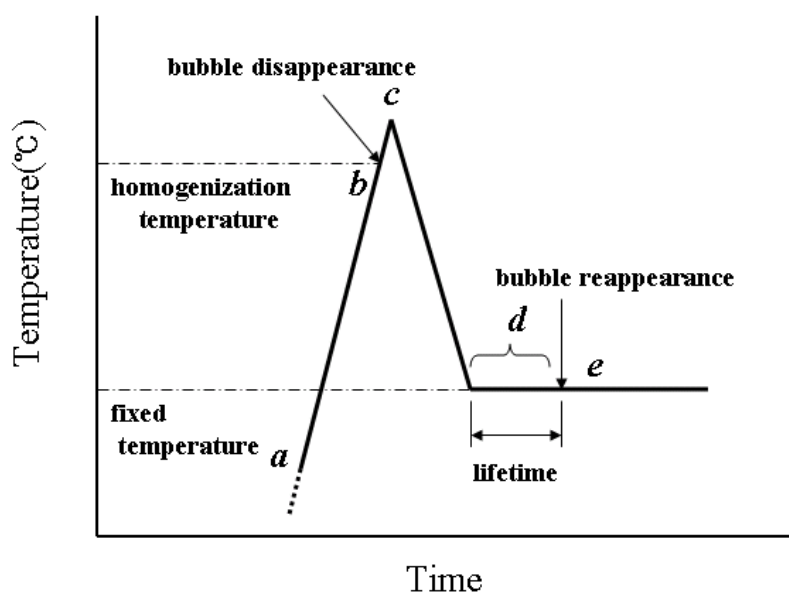


Figure 3 Test procedure for determination of lifetime at a given fixed temperature. The temperature was controlled using a microscopic heating stage (Linkam LK-600). After the pre-existing bubble disappears, the temperature rapidly reduces to a constant temperature at a rate of 50°C/min. The time that elapses from the onset of the fixed temperature to the reappearance of a bubble is measured as the lifetime of the metastable water. To reduce the statistical error in determining the mean lifetime of the superheated liquid, more than 40 measurements were carried out at each fixed temperature.

§ 4. Result and discussion

The formation of nuclei at a metastable state must be accomplished by thermal fluctuation of molecules and the phenomenon can be treated as a sequence of random events. Fig. 4 shows a histogram of the lifetimes of superheated water in the bigger inclusion at the fixed temperature of 258.8°C. The distribution of the number (n) of events falling in the interval (τ , $\tau + \Delta \tau$) is shown,

and is satisfactorily described by an exponential distribution given by the following equation:

$$n = N \exp(-\tau / \langle \tau \rangle) \Delta \tau / \langle \tau \rangle, \quad (3)$$

where N is the total number of observations, and $\langle \tau \rangle$ is the mean lifetime. The distribution indicates that bubble nucleation is a Poisson process in which events appear independently of each other, i.e., the time spent waiting for nucleation has no effect on the probability of its occurrence in the future. This property shows the formation of nuclei can be treated as a sequence of random events along the time axis.^{3,7,19)} Since the Poisson distribution of nucleation was also observed at any other fixed temperature, the results demonstrated that the temperature reduction to the fixed conditions was rapid enough for making a steady state nucleation, not a transit nucleation,^{21,24)} and there was not a serious time lag for observation from the onset of the fixed temperature of the heating stage to that of the inclusions.

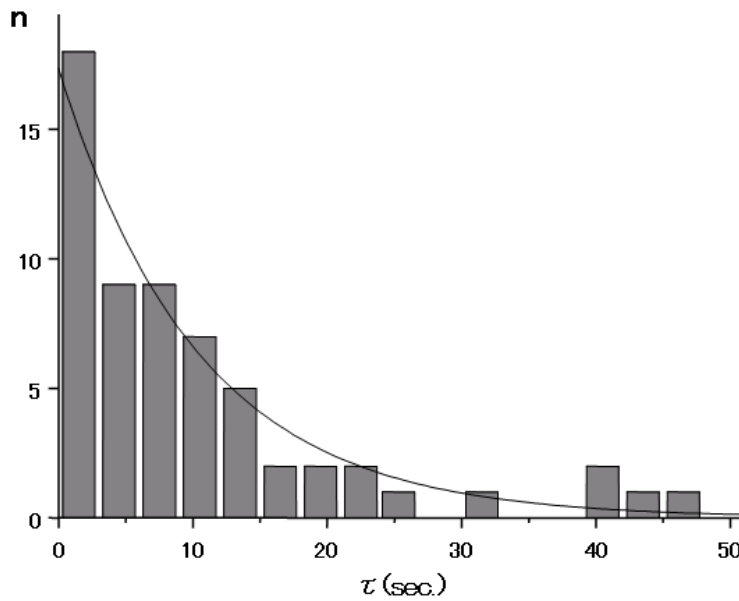


Figure 4 Histogram of experiments on bubble reappearance under isothermal conditions in the bigger inclusion : $T=258.8$ °C, $N=60$, $\langle \tau \rangle =10.4$ sec. The smooth curve is calculated from Eq.(3).

To clarify the mechanism of bubble nucleation, the mean lifetime of superheated water at a variety of fixed temperature was considered. Table 1 summarizes the results of the experiments. The nucleation rates were calculated from the following equation:⁸⁾

$$J = N_i (3 \sigma / \pi m)^{1/2} \exp(-16 \pi \sigma^3 / 3 k_B T_i (\eta P_{sat}(T_i) - P_i)^2),$$

$$\eta = \exp(v_l (P_i - P_{sat}(T_i)) / R T_i), \quad (4)$$

where J is the nucleation rate, σ is the interfacial tension, k_B is the Boltzmann constant, T_i is the temperature, $P_{sat}(T_i)$ is the saturation vapor pressure at T_i , v_l is the specific volume, P_i is the pressure and R is the ideal gas constant. It has been demonstrated that the mean lifetime of metastable water decreased with temperature, and that when the values of the two inclusions were

compared at a same temperature the lifetime of the smaller inclusion was longer than that of the bigger one. The nucleation rate (J) increased with a decreasing temperature because of the rapid pressure reduction as an isochoric change.

Table 1. Calculated pressures, nucleation rates and measured lifetimes at fixed temperatures. To overcome the uncertainty caused by rapid temperature reductions, mean lifetimes of less than 1 sec were eliminated.

Temperature (°C)	Pressure (kPa)	Log ₁₀ J (J : m ⁻³ s ⁻¹)	Lifetime : mean ± SE (s)	
			The bigger	The smaller
258.9	-16,028	6.89	18.1 ± 2.8	46.3 ± 6.6
258.8	-16,141	7.13	10.4 ± 2.0	27.6 ± 5.3
258.7	-16,258	7.36	5.5 ± 0.9	18.3 ± 2.4
258.6	-16,367	7.59	3.7 ± 0.4	10.4 ± 1.6
258.5	-16,480	7.82	2.0 ± 0.2	6.4 ± 1.3
258.4	-16,593	8.04	1.2 ± 0.1	3.7 ± 0.9
258.3	-16,706	8.26	---	2.4 ± 0.4

The mean lifetime of metastable liquid can be theoretically determined from the nucleation rate according to equation (2). We can recognize the positive effect of the volume on the probability of nucleation, but it was impossible to estimate the volume of inclusions correctly. The following equation derived from the equation of (2) permits us the comparison between the experimentally obtained data and the theoretically determined values.

$$| \text{dlog} J / \text{dT} | = | \text{dlog} \langle \tau \rangle / \text{dT} |. \quad (5)$$

Fig.5 shows both of the theoretically determined lines and the experimentally obtained plots. For easy comparison, the lines were drawn to path through the points experimentally obtained at 258.4 °C. The slopes of the experimentally obtained data as a function of temperature are in good agreement with the prediction of the kinetic theory of homogeneous nucleation. And we do not recognize any departure from the lines even if the mean lifetime was longer than 10 sec, which is a common phenomenon in the experimental data of other liquids by the bubble chamber method.^{1,3,7,11,18)} According to the given explanation for the departure the good agreement of the present study for longer lifetime is caused by the smaller effect of background radiation, which induces nucleation at much weaker superheats, due to the smaller quantities of metastable liquid in inclusions.

The development of computer simulation is giving us a clearer picture of the bubble nucleation processes. It has been demonstrated that, in a Lennard-Jones fluid, voids are being

created as embryos in consequence of thermal movement of liquid molecules and the embryo being larger than the critical radius for nucleation expands automatically to make a vapor phase.²⁵⁻²⁸⁾ Although, for water, the creation of voids must not be realistic because of its strong interaction between molecules, the thermal fluctuation of water molecules generates a localized lower density region than average and the event of bubble nucleation must occur when the reduction of density is beyond the critical value determined by the depth of penetration into the metastable region. Since the density fluctuation is a sequence of random events, the possibility of going beyond the critical value increases with the waiting time and the metastable volume. The present study experimentally demonstrated that the characteristic of bubble nucleation in superheated water can be described by the homogeneous nucleation theory. This finding will be a base for many technical applications related to bubble nucleation in water.

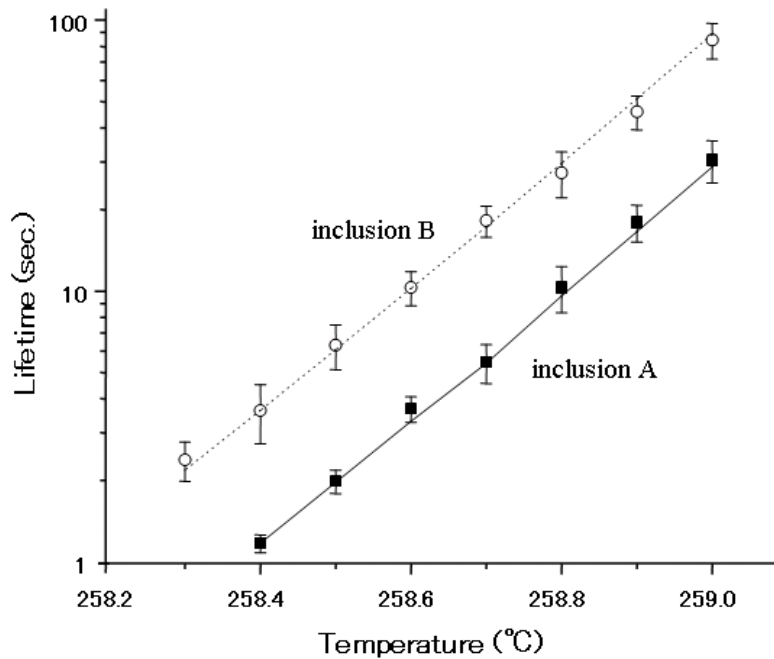


Figure 5 Temperature variation of the mean lifetimes of superheated water in each of the inclusions. The short vertical lines indicate the statistical uncertainty in the determination of $\langle \tau \rangle$ from the results of 40~60 measurements. The gradients of curves are theoretically determined from equations (4) and (5). For easy comparison, the curves are drawn to pass through the points experimentally determined at 258.4°C for both inclusions.

References

- 1) E. N. Sinitsyn and V. P. Skripov: Russian J. Phys. Chem. **42** (1968) 440.
- 2) M. Blander and J.L. Katz: AIChE J. **21**, (1975) 833.
- 3) V. P. Skripov: J. Non-Equilib. Thermodyn. **17** (1992) 193.
- 4) D. Kashchiev and A. Firoozabadi: J. Chem. Phys. **98** (1993) 4690.
- 5) V. K. Shen and P. G. Debenedetti: J. Chem. Phys. **111** (1999) 3581
- 6) V. K. Shen and P. G. Debenedetti: J. Chem. Phys. **114** (2001) 4149
- 7) V. P. Skripov, E. N. Sinitsyn, P. A. Pavlov, G. V. Ermakov, G. N. Muratov, N. V. Bulanov, and V. G. Baidakov: *Thermophysical properties of liquids in the metastable (superheated) state* (Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1988) Chap.2.
- 8) V. P. Carey, *Liquid-Vapor Phase-Change Phenomena*. (Taylor & Francis, Bristol, 1992) Chap.5.
- 9) Ho- Y. Kwak and R. L. Panton: J. Phys. D: Appl. Phys. **18** (1985) 647
- 10) Ho-Y. Kwak and S. Lee: J. Heat Transfer **113** (1991) 714.
- 11) C. E. Brenner: *Cavitation and bubble dynamics* (Oxford University Press, New York, 1995) Chap.1.
- 12) M. Blander, D. Hengstenberg and J. L. Katz: J. Phys. Chem. **75** (1971) 3613.
- 13) R. E. Apfel: J. Chem. Phys **54** (1971) 62.
- 14) J. L. Green, D. J. Durben, G. H. Wolf and C. A. Angell: Science **249** (1990) 649.
- 15) P. G. Debenedetti: *Metastable liquids* (Princeton University Press, Princeton, 1996) Chap.1.
- 16) E. Roedder: Reviews in Mineralogy Volume 12: Fluid Inclusions, Series ed. P. H. Ribbe (Mineralogical Society of America, Washington, D. C. 1984)
- 17) Q. Zheng, D. J. Durben, G. H. Wolf and C. A. Angell: Science **254** (1991) 829.
- 18) V. P. Skripov and G. V. Ermakov: Russian J. Phys. Chem. **38** (1964) 208.
- 19) V. G. Baidakov, A. M. Kaverin and G. S. Boltachev: J. Chem. Phys. **106** (1997) 5648.
- 20) D. Kashchiev: J. Crystal Growth **110** (1991) 373.
- 21) V. P. Skripov: J. Non-Equilib. Thermodyn. **17** (1992) 193.
- 22) E. Roedder: Science **155** (1967) 1413.
- 23) L. Haar, J. S. Gallagher and G. S. Kell: *NBS/NRC Steam Tables: Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units* (Taylor & Francis, Levittown, 1984)
- 24) S. Toshev, A. Milchev and S. Stoyanov: J. Crystal Growth **13/14** (1972) 123.
- 25) T. Kinjo and M. Matsumoto: Fluid Phase Equilibria **144** (1998) 343.
- 26) I. Kusaka and D. W. Oxtoby: J. Chem. Phys. **111** (1999) 1014
- 27) V. K. Shen and P. G. Debenedetti: J. Chem. Phys. **111** (1999) 3581.
- 28) S. Park, J-G. Wang and C-L. Tien: Microscale Thermophys. Eng. **4** (2000) 161

Effect of shrinking micro-bubble on gas hydrate formation

* Masayoshi Takahashi⁽¹⁾, Taro Kawamura⁽¹⁾, Yoshitaka Yamamoto⁽¹⁾, Hirofumi Ohnari⁽²⁾, Shouzou Himuro⁽³⁾ and Hideaki Shakutsui⁽⁴⁾

⁽¹⁾ National Institute for Advanced Industrial Science and Technology

⁽²⁾ Tokuyama National College of Technology

⁽³⁾ Ariake National College of Technology

⁽⁴⁾ Kobe City College of Technology

Abstract:

Micro-bubble technology is now gathering much interest in industrial fields for its supreme gas dissolving ability. This study was the first trial in using micro-bubbles in hydrate formation and it has been demonstrated that a micro-bubble system is a promising method for hydrate formation for two reasons:

1) its excellent gas dissolution ability and 2) its ability to change the condition of hydrate nucleation to the milder side due to the micro-bubbles' property of increasing interior gas pressure while decreasing in size under water.

The most remarkable property of micro-bubbles is the decrease in size and collapse under water, while ordinary macro-bubbles quickly rise and burst at the surface. This phenomenon provides significant potential to micro-bubbles for a variety of practical purposes. This study has demonstrated that the properties of micro-bubbles create exceptional conditions for hydrate formation by changing the nucleating condition to milder on a P-T diagram.

Gas hydrates are clathrate in which water molecules form a hydrogen-bonded network enclosing roughly spherical cavities that are filled with gas molecules.¹ The natural gas industry has problems with hydrate formation in natural gas transport pipes. Research focused on understanding the origin and property of hydrate could contribute to a solution to this problem so that its appearance in pipelines could be minimized. Methane hydrates are now recognized as being very widespread in marine sediments and in permafrost regions and has been considered as a future energy source. Understanding the properties of hydrate shows several advantages in employing hydrate formation as a means of gas storage and transportation. Possibilities and advantages include prolific storage capacity, relatively low storage pressure compared to liquid phase, and safety features such as slow release of gas from hydrate in case of storage tank rupture and flammable gases essentially enclosed in ice.

Hydrate formation is also considered as a promising separation method; gas hydrate crystals contain only water and the hydrate-forming substances, and the composition of the hydrate-forming substances in the hydrate crystal is different from that in the original mixture. Accordingly, these properties of gas hydrates are going to be looked at with a keen interest in industrial applications. Much research has been carried out to effectively produce gas hydrate for commercial use.²⁻⁴ Since one of the most important factors for rapid hydrate formation is acceleration of gas dissolution into water, micro-bubble technology is the most promising candidate for gas hydrate formation in industrial operations.

Micro-bubble has several compelling factors for its exceptional ability of gas dissolution - the wide surface area, very long stagnation and a pressurized interior gas due to surface tension. There are some conventional methods of producing bubbles in water such as supplying gas through small pores or shearing gas body by rotating blades, however, it is difficult to produce micro-bubbles smaller than 50 μm in diameter. The micro-bubble aerator is a patented work that permits us to generate very fine gas bubbles by hydrodynamic function (Figure 1).⁵ Water introduced into the apparatus by a pump spiraled up along the wall and went down to the outlet along the center of the apparatus. A gas was automatically introduced from the gas-inlet owing to the pressure drop caused by circulating flow, and a twirl of gas formed along the center axis was forced out from the outlet with circulating water. The mixture of gas and water was dispersed by the force of circulation, and the shearing force generated at the outlet separated the mixture into fine bubbles. The size distribution of generated bubbles depended on the quality and conditions of the water, and we recognized that the peak of the distribution was about 25 μm in diameter in distilled water at room temperature.

Figure 1 shows a schematic diagram of the experimental apparatus. A transparent acryl water tank enabled us to observe micro-bubble and hydrate formation. The tank was also monitored with a CCD-camera system, and recorded by video. The volume of contained water in the tank was about 35L. Water was circulated through the micro-bubble aerator by a commercially available water pump whose originally designed flow capacity is 30 L/min with a power of 80W. The particulate distribution was measured throughout the test by a particle counting spectra meter for liquids (Particle Measuring Systems, LiQuilaz-E20), which measured particle distribution between 2 and 125 μm by light obscuration particle counting method. The whole system was situated in a thermostatic chamber for temperature control.

Since the present system operated at atmospheric pressure, Xenon was used as the guest gas of hydrate to satisfy the equilibrium condition of hydrate phase.⁶ One percent of Tetrahydrofuran (THF) was added to distilled water in the tank as a promoter of hydrate generation to alter the equilibrium condition above the freezing point at the ambient pressure.⁷

At any temperature above the freezing point, after the aeration had started we observed smoke-like materials dispersing from the outlet of the aerator. But the subsequent phenomenon was different according to the operating temperature. At a temperature of 2.5 $^{\circ}\text{C}$ the density of the material would reach a point of saturation. Figure 2 shows the particle distribution in the water after the saturation and the graph has a broad peak about 40 μm in diameter. These particles were micro-bubbles and they disappeared within a couple of minutes after the aeration had been stopped. On the contrary, in the case of 1.4 $^{\circ}\text{C}$, the density of dispersed materials was thickening until the aeration was stopped and the dense material could exist even after the stoppage of aerator and the materials gradually sank with making small flocculation. The particle distribution in the water at 2 min after the aeration was almost the same as in Figure 2, but the numbers of particles smaller than about 25 μm continuously increased and the distribution changed as shown in Figure 3 at 5 min after the aeration. There were two peaks in

the distribution. The broad peak of about 40 μ m in diameter was consistent micro-bubbles, and the new growing peak about 15 μ m in diameter was related to generating hydrate particles. And the following analysis of the gas dissociated from the particles using a gas chromatography proved that the particles were Xenon hydrate.

The temperature below which hydrate formation had occurred was investigated and it has been demonstrated that micro-bubbles effectively generated Xenon hydrate at any temperature less than 1.6 $^{\circ}$ C at atmospheric pressure with 1.0%THF. The dissociation temperature of the hydrate was also investigated by increasing the temperature of the water and every hydrate particle disappeared until the temperature reached 3.5 $^{\circ}$ C. The dissociation temperature is considered to be the phase equilibrium of the hydrate, and by conventional hydrate formation methods the formation temperature is usually 3-5 $^{\circ}$ C lower than the dissociation temperature while compared at the same pressure. For confirmation of the difference between micro-bubble and macro-bubble we investigated the hydrate formation by ordinary bubbling and did not observe any hydrate formation at 0.5 $^{\circ}$ C with not only 1.0%THF, the same conditions as the micro-bubble test, but also at 1.5%THF. Accordingly, micro-bubbles changed the condition of gas hydrate formation closer to the equilibrium condition. Since, in the hydrate stable region, the nuclei automatically increased in its size, the most important factor in the difference between micro-bubbles and macro-bubbles was the effect of micro-bubbles on hydrate nucleation.

The most significant property of micro-bubbles is its decreasing in size under water, and the surface tension increasing the pressure inside the bubble inversely proportional to the bubble's diameter. The relationship between pressure and diameter is expressed by the Young-Laplace equation,

$$P = P_l + 2 \sigma / r$$

where P is the gas pressure, P_l is the liquid pressure, σ is the surface tension, and r is the radius of the bubble. According to the Henry's law the amount of dissolved gas around the shrinking bubble is increasing with rising gas pressure. As shown in Figure 4 the surrounding area of micro-bubble is practically changing its state on P-T diagram to favorite side for hydrate nucleation; the amount of dissolved gas in the vicinity of the bubble is increasing with the bubble pressure to near or over the supercooling limit even though the whole system is not supercooled enough for hydrate nucleation.⁸⁻¹⁰ The nuclei produced at the surrounding area of micro-bubbles were growing at the given hydrate stable condition and generated a new peak around 15 μ m in diameter as shown in Figure 3. Some of the nuclei could grow to hydrate films enclosing micro-bubbles and the whole bubbles could change to hydrate particles with the films being thickened.

The advantages of using micro-bubble for hydrate formation depend on the ability to change the nucleation condition as well as its excellent gas dissolving capability. We need more research work to understand the properties of micro-bubbles, but it can be said that the micro-bubble system could be an excellent way to produce hydrate in industrial applications

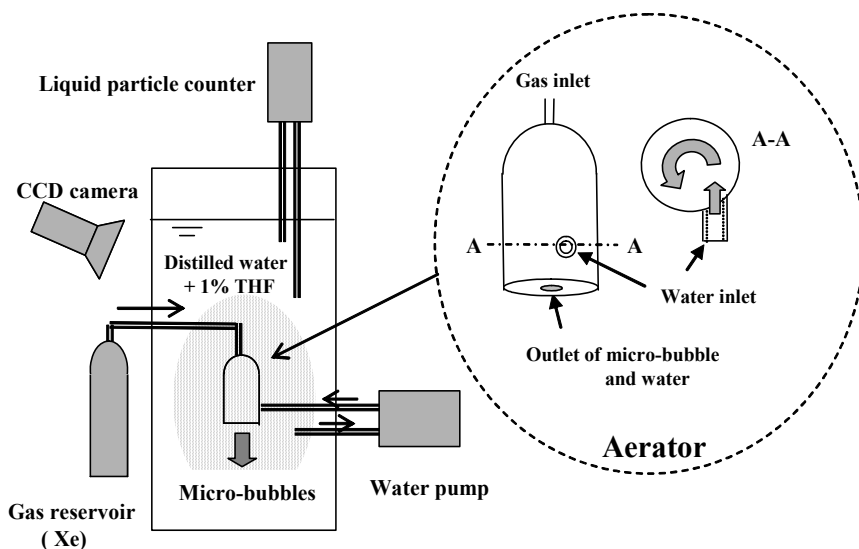


Figure 1 Micro-bubble aerator and experimental set-up for hydrate formation by micro-bubble system

Micro-bubble aerator generated very fine gas bubbles by hydrodynamic function, and most of the dispersed bubbles collapsed under water without bursting at the water surface. At the experiment, Xenon was used as the guest gas of hydrate to satisfy the equilibrium condition of hydrate phase at atmospheric pressure.

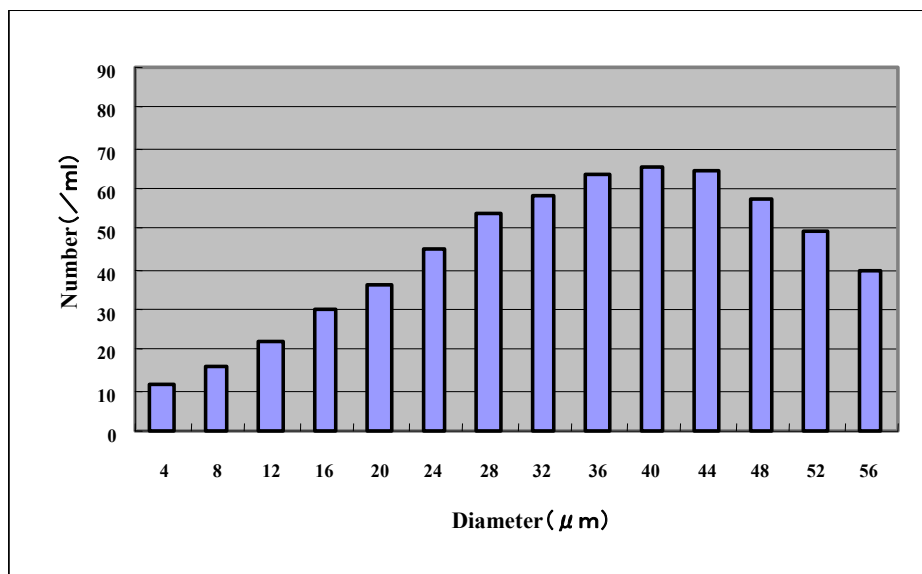


Figure 2 Particle distribution of micro-bubble in distilled water with 1.0% THF at 2.5°C

The dispersed particle in the water after the saturation had a broad peak about 40 μm in diameter. These particles were micro-bubbles and they disappeared within a couple of minutes after the aeration had been stopped.

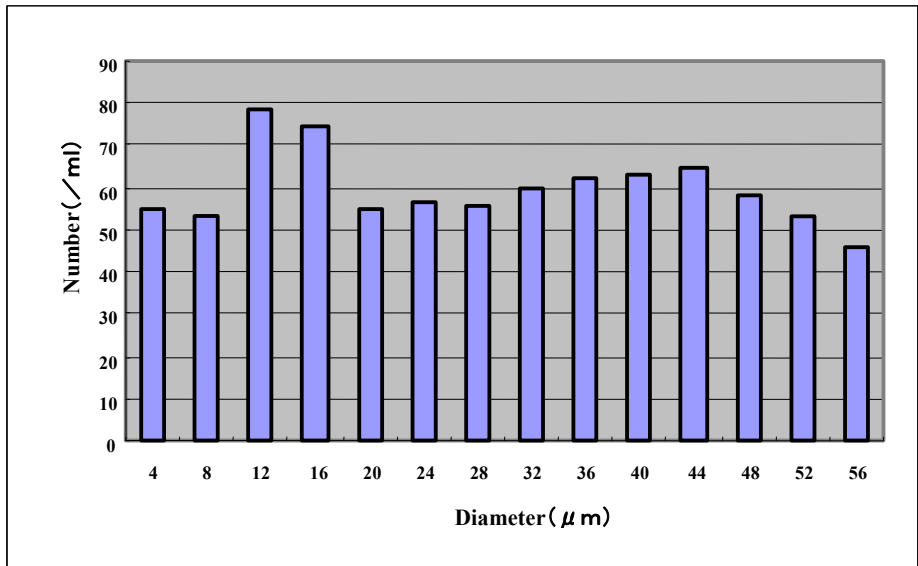


Figure 3 Particle distribution of micro-bubble and hydrate in distilled water with 1.0% THF at 1.4°C

The broad peak of about 40μm in diameter was consistent micro-bubbles, and the new growing peak about 15μm in diameter was related to generating Xenon hydrate.

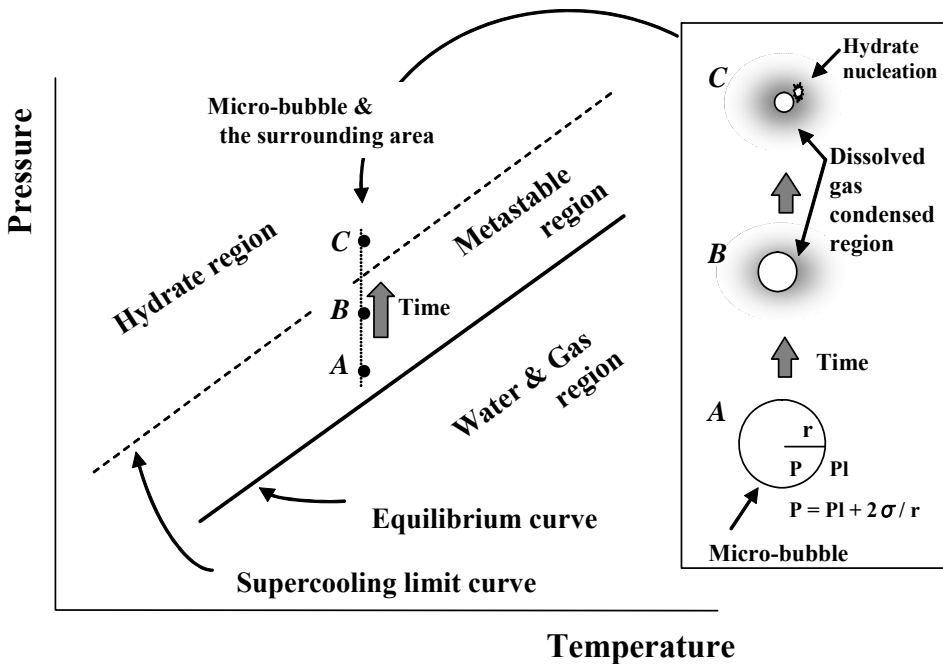


Figure 4 Model of hydrate nucleation around shrinking micro-bubble

The gas pressure of a shrinking micro-bubble was increasing, and the amount of dissolved gas in the vicinity of the bubble was also increasing with the bubble pressure to near or over the supercooling limit ($B \rightarrow C$) even though the whole system is not supercooled enough (A) for hydrate nucleation.

Reference

1. Sloan, E. D. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*; Marcel Dekker: New York., **1998**.
2. Max, M. D.; John, V. T.; Pellenbarg R. E., *Ann. New York Academy of Sci.* **2000**, 912, 460.
3. Gudmundsson, J. S.; Parlaktuna, M.; Levik, O. I.; Andersson, V. *Ann. New York Academy of Sci.* **2000**, 912, 851.
4. Zhong, Y.; Rogers, R. E. *Chem. Eng. Sci.* **2000**, 55, 4175.
5. Ohnari, H. US Patent 6,382,601.
6. Makogon, T. Y.; Mehta, A. P.; Sloan, E. D. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41, 315.
7. Kang, S. P.; Lee, H.; Lee, C. S.; Sung, W. M. *Fluid Phase Equilibria* **2001**, 185, 101.
8. Carey, V. P. *Liquid-Vapor Phase-Change Phenomena*; Taylor & Francis: Bristol, **1992**.
9. Natarajan V.; Bishnoi, P. R.; Kalogerakis, N. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, 49, 2075.
10. Debenedetti, P. G. *Metastable Liquids*; Princeton Univ. Press.: Princeton, **1996**.

The ζ Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions

-- Electrical property of the gas-water interface --

** Masayoshi Takahashi*

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 16-1 Onogawa, Tsukuba,
Ibaraki, 305-8569, Japan,

m.taka@aist.go.jp

RECEIVED DATE

Zeta Potential of Microbubbles

Masayoshi Takahashi

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 16-1 Onogawa, Tsukuba,
Ibaraki, 305-8569, Japan

Tel: +81-29-861-8783 Fax: +81-29-861-8496

e-mail: m.taka@aist.go.jp

Microbubbles are very fine bubbles and appropriate for the investigation of the gas-water interface electrical charge, because of their long stagnation, due to slow buoyancy, in the electrophoresis cell observation area. This study investigated the ζ potential of microbubbles in aqueous solutions, and revealed that the bubbles were negatively charged in a wide range of pH conditions. The potential was positive under strong acidic conditions, and the inorganic electrolytes decrease the potential by increasing the amount of counter ions within the slipping plane. OH^- and H^+ are crucial factors for the charging mechanism of the gas-water interface, while other anions and cations have secondary effects on the ζ potential, because counter ions are attracted by the interface charge. The addition of a small amount of propanol and butanol provided significant information for considering the mechanism of the gas-water interface charge. Even though these alcohols did not have any electrical charge, they had a strong effect on the gas-water interface charge and dispersed the ζ

potential of the microbubbles in the aqueous solution. These alcohols tended to adsorb to the interface and affect the hydrogen bonding network at the interface, so that it was concluded that the gas-water interface electrical charge must be related to the difference of the construction of the hydrogen bonding network between the bulk water and the gas-water interface.

Microbubble, Zeta potential, Electrophoresis, Electrolytes, Alcohols, Gas-water interface, H^+ , OH^- , Hydrogen-bonding network

Introduction

The electrical properties of gas bubbles are important in determining the interaction of bubbles in coalescence and the way bubbles interact with other materials, such as solid particles and oil droplets, to provide a basis for technical application in many fields, such as foam fractionation, food processing, and purification processes.¹⁻⁴ Most of the previous studies on the surface charge of bubbles have been conducted with electrophoresis methods.⁵⁻¹⁶ These studies have demonstrated that the bubbles in distilled water are negatively charged and that simple inorganic electrolytes change the magnitude of the bubble charge without altering the sign of the charge, on the condition that any precipitates are not adsorbed at the gas-water interface. However it has been very difficult to conduct systematic research to clarify the charging mechanism by electrophoretic methods, because the motion imparted by the electric field is difficult to distinguish in the presence of a gravitational field. Recently, new technologies have been established to produce very fine bubbles with diameter less than 50 μm in aqueous fluids, permitting the precise evaluation of the electric properties of the gas-water interface without any complicated technique in the electrophoresis method. This study has clarified the effects of additional electrolytes and alcohols on the bubble charge and has approached a mechanism of gas-water interface electrical property.

Microbubble

One of the most significant characters of a microbubble less than 50 μm in diameter, is the decrease in size and subsequent collapse under water, because of long stagnation and excellent gas dissolution ability. There are some conventional methods of producing bubbles in water such as supplying gas through small pores or shearing a gas body with rotating blades. It is difficult to produce microbubbles without the addition of any electrolytes or surfactants into the water, because

of the strong surface tension of water. Recently several methods have been invented to generate very fine gas bubbles in aqueous solutions and Figure 1 shows a microbubble aerator used in this study.

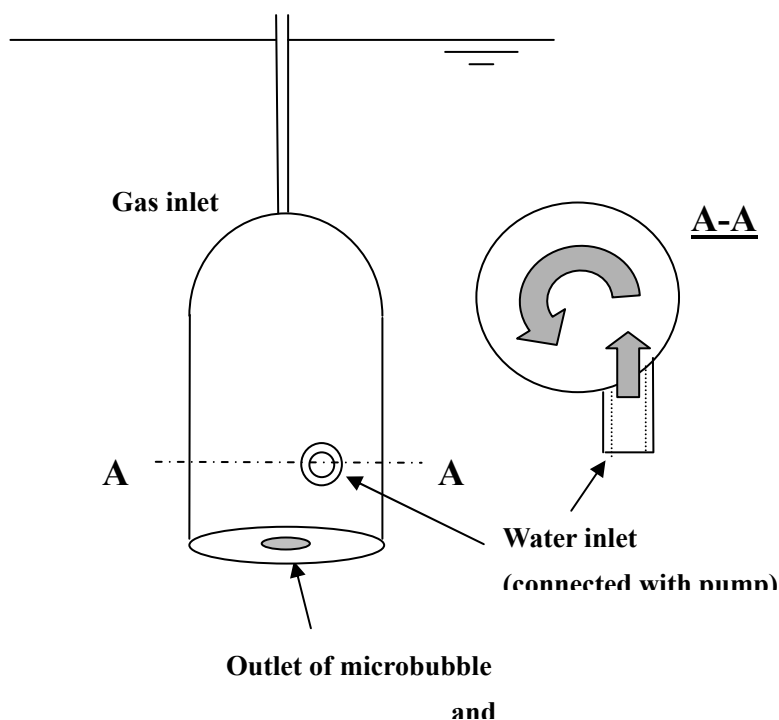


Figure 1. Microbubble aerator. Water was introduced through the water inlet using a water pump, and spiraled up along the wall. The centrifugal force, caused by the circulating flow, automatically introduces a gas from the gas-inlet and the vortex of gas that formed along the center axis was strongly separated into fine bubbles at the outlet of the apparatus by the shearing force of the dispersed water.

Water introduced into the apparatus by a pump is spiraled up along the wall and down to the outlet along the center of the apparatus. The centrifugal force caused by the circulating flow automatically introduces a gas from the gas-inlet and a vortex of gas is formed along the center axis. The gas body is separated into fine bubbles at the outlet of the apparatus by the strong shearing force of the dispersed water and the circulation power.

The rising speed of the microbubble is a very important factor for the consideration of electrokinetic properties and this was measured in a small transparent cell with a microscope system, described below, with magnification from $\times 200$ to $\times 400$, and imaging of 640 by 480 pixels at 30 frames/s. The estimated error for the measurement of the bubble diameter was less than 5%. The

rising speed was evaluated by the distance each bubble moved over a period of greater than 1 second, using graphic data processing. Figure 2 shows the rising speed as a function of bubble diameter, and it has been demonstrated that the speed was roughly described by the theoretical values of Stokes' law;¹⁷

$$V = 1/18 \times g d^2 / \nu$$

where V (m/s) is the rising velocity of the bubble, g (m/s^2) is the gravitational acceleration, d (m) is the diameter of the bubble and ν (m^2/s) is the kinematic viscosity of water. The rising speed of 50 μm microbubbles is approximately 1 mm/s and the long stagnation of microbubbles in the observation field of the electrophoresis cell enabled the evaluation of the electrical property of the gas-water interface by measuring the ζ potential of microbubbles with a non-complicated measuring system.

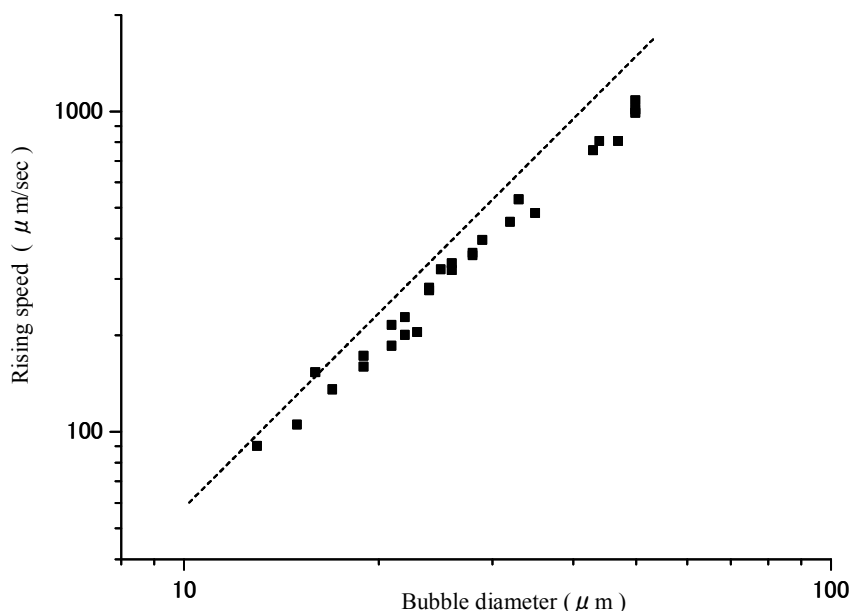


Figure 2. The rising speed of microbubbles in distilled water (Electric conductivity was less than $1.5\mu S/cm$). The speed was roughly described by the theoretical values of Stokes' law (the broken line).

Method

Figure 3 shows a schematic diagram of the experimental setup for the study. The apparatus used for the measurements was of the microelectrophoresis type. The setup consisted of a water reservoir with a microbubble aerator, an electrophoresis cell, two electrodes and a constant voltage

power source, water pumps, a microscope system with a magnification lens of $\times 75$, and a computer. The electrophoresis cell was composed of quartz glass with stainless steel sides; the internal dimensions of the rectangular cell were 1.0 mm thick, 23.0 mm wide and 75.0 mm in length. The cell was positioned vertically, relative to the microscope objective. The electrodes consisted of silver axles and silver thin plates bent to a spiral shape with a 120 cm^2 contact area with the surrounding water. These electrodes were settled in stainless steel cells under an electrically isolated condition, and the cells were connected to the stainless steel sides of the electrophoresis cell with stainless steel pipes. An electric voltage of 350 V was supplied to the electrodes using a constant voltage power source through a transfer switch which was used to change the direction of the electric potential drop in the electrophoresis cell. The real voltage difference between both ends of the electrophoresis cell was checked with a potentiometer. Microbubbles generated by the aerator in the water reservoir were introduced to the electrophoresis cell using water pump B, and were observed using the microscope system. Light was scattered using thin white screens behind the cell, for clear observation of the spherical bubbles in the cell.

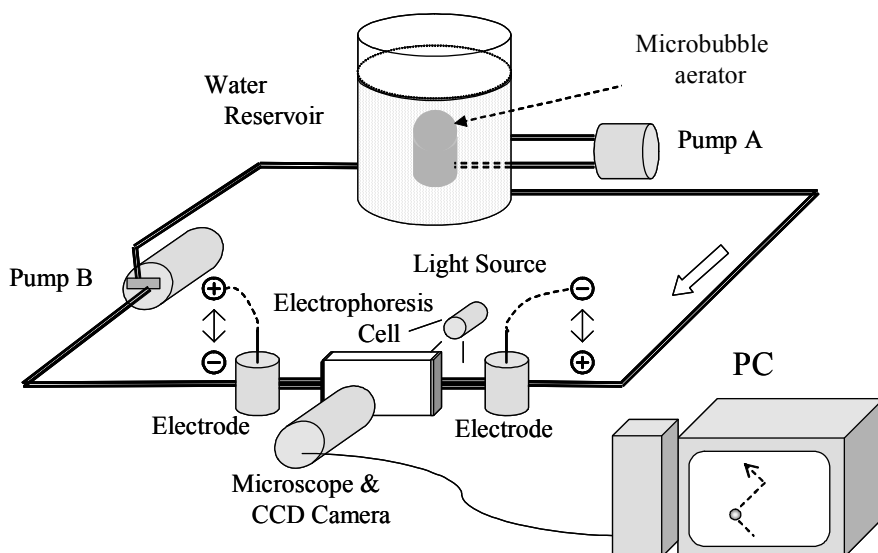


Figure 3. Experimental setup of the study. The microbubble aerator generated very fine bubbles in the water reservoir (approximately 10 L). The bubbles were introduced into an electrophoresis cell, and the movement of the microbubbles was analyzed under an electric field for the determinations of bubble diameter and zeta potential using a graphic data processing method.

The experimental difficulty of studying electrophoretic mobility is related to the effect of electroosmotic flow in the cell. Electroosmosis is caused by the formation of an electric double layer at the surface of the cell-wall which subsequently creates a movement of the aqueous solution.

The electrophoresis related to the double layer at the gas-water surface creates a movement of bubbles in the aqueous solution. There is a stationary region between the wall and the center, because the direction of fluid movement at the center part of the rectangular cell is opposite that of the wall side, and the electrophoretic mobility of bubbles at the stationary region can be correctly evaluated without electroosmosis effect.¹⁶ The previous works characterized the electroosmotic flow in the electrophoresis cell, and the bubbles in the region can be easily recognized by changing the direction of the electric potential drop alternately.¹⁸ As shown in Figure 4, the trace line of the microbubble in the stationary region was clearly zigzagged with straight lines, while the movement of the bubble located in the electroosmotic area was disturbed by the inertial movement of the surrounding water and the trace lines were bent.

The ζ potential of bubbles in aqueous solutions was obtained using a graphic data processing method. Figure 5 shows the trace of bubble movement for about 3 seconds in the stationary region; the travel distance along the Y axis was related to the bubble size, and that along the X axis corresponded to electrophoretic mobility. The bubble diameter was obtained from the rising speed of the bubble according to the relationship shown in Figure 2; the data that was obtained using the microscopic system with a higher magnification lens. The ζ potential was determined from electrophoretic mobility using the Smoluchowski equation as:¹⁹

$$\zeta = \eta \mu / \varepsilon$$

where ζ is the zeta potential (V), η is the viscosity of water ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$), ε is the permittivity of water ($\text{kg}^{-1} \text{m}^{-3} \text{s}^2 \text{coul}^2$), and μ is the mobility ($\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$).

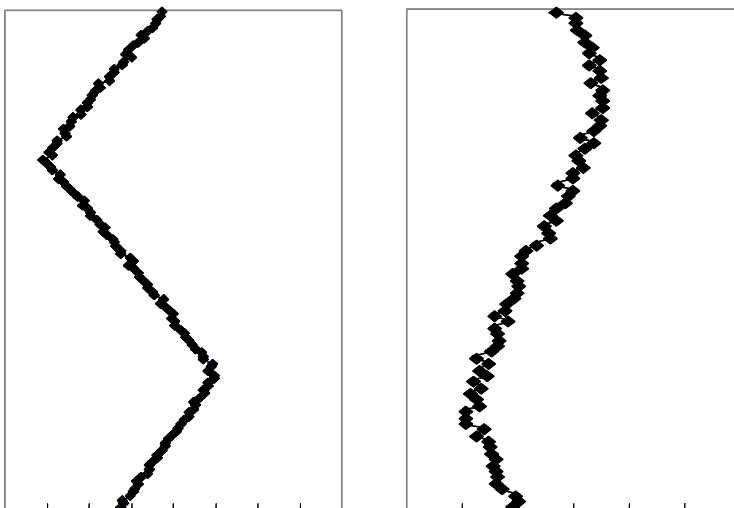


Figure 4. Examples of the shapes of bubble movement in the stationary level (left) and outside the level (right). The movement of the bubble located in the electroosmotic area was disturbed by the inertial movement of the surrounding water and the trace lines were bent.

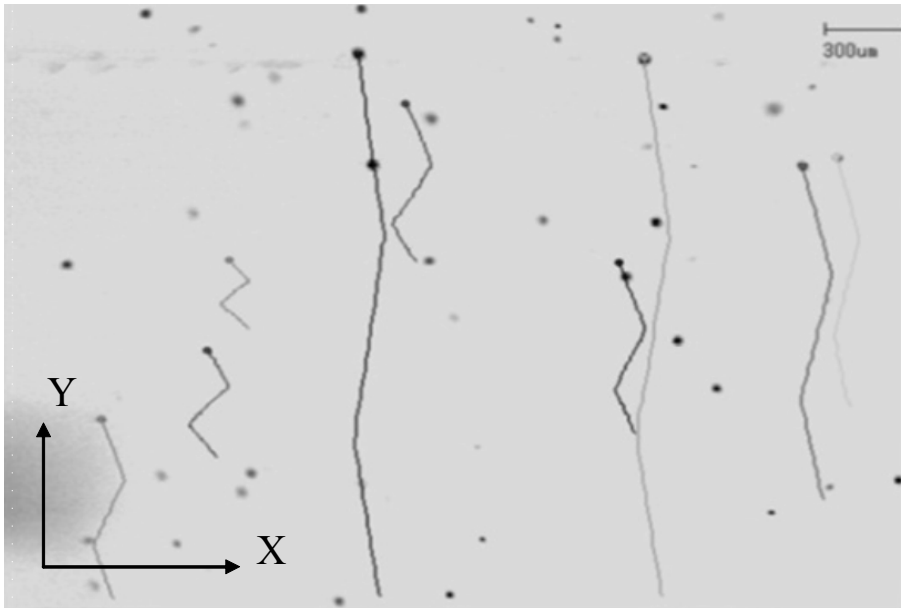


Figure 5. Traces of bubble movement for approximately 3 seconds. The zeta-potential and the diameter of the microbubble were calculated from the velocity of the bubbles on X and Y axes, respectively. The alternative charge in the direction of the electrical potential drop made the bubbles turn in the cell. The bubbles affected by the electroosmotic flow were easily identified by the bubble movement because the inertial water movement in the electroosmotic area disturbed the quick turning of the bubbles.

The ζ potential of microbubbles in distilled water

Most of the previous studies on the ζ potential of gas bubbles were conducted with water containing added electrolytes or surfactants, in order to generate small bubbles.^{6-10,11,12,14,16} The ζ potential of the microbubble in distilled water is important as the basis of the gas-water interface charge, because the character of the gas-water interface charge in distilled water was simple due to the dilute ionic concentration. Figure 6 shows the ζ potential of microbubbles in distilled water. Despite no addition of electrolyte or surfactant, aside from dissolved ambient CO₂, the microbubbles were negatively charged with an averaged ζ potential of approximately -35 mV, in distilled water at pH 5.8. There was no relationship recognized between the magnitude of the potential and the bubble diameter.

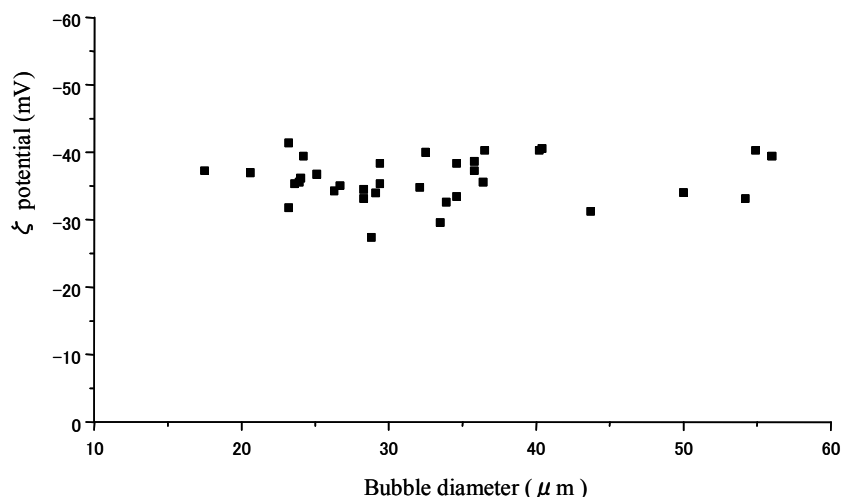


Figure 6. ζ potential of microbubbles in distilled water. Despite no addition of electrolyte or surfactant, aside from dissolved ambient CO_2 , the gas-water interface was negatively charged and no appreciable variation in the potential was observed in correlation with bubble size.

Although the surface charge of colloidal material in water has been explained by the ionization of the surface of the material or the adsorption of an ionic surfactant, another charging mechanism must be considered for the gas-water interface, because the distilled water did not contain any ionic surfactant and the interior gas was not ionized in the normal condition of the experiment. The gas-water interface is negatively charged, so that OH^- must play an important role in the electrical charge. Experimental data obtained to date show that bubbles in water without any surfactant are negatively charged, and the charging mechanism has been explained by the excess of OH^- ions compared to H^+ ions at the gas-water interface. Most researchers have explained the adsorption of OH^- onto the interface by the difference of hydration energy between H^+ and OH^- , or by the orientation of water dipoles at the interface; hydrogen atoms pointing towards the water phase and oxygen atoms towards the gas phase, causing an attraction of anions to the interface.^{7,9,10,14,16} To confirm these assumptions, more detailed data of the gas-water interface charge is required, and the charging mechanism will be discussed later.

The effect of bubble size on the ζ potential is of great interest and the Dorn potential measurement by Usui et. al. demonstrated that the variation in bubble surface charge depended on the bubble diameter.²⁰ However, in this study there was no relationship recognized between the ζ potential of the microbubble and the bubble size, and the result suggested that the amount of electricity per unit surface area at the interface was not dependent on the bubble size. The extrapolation of the result of the microbubble to a bubble with infinite diameter suggested that the amount of electricity of a flat gas-water interface is same with that of microbubble.

The effect of an inorganic electrolyte on the ζ potential

One predominant factor of the gas-water interface charge must be the role of ions at and near the interface. Most previous studies have recognized that the gas-water interface charge is caused by the adsorption of OH^- onto the interface, and some researchers have tried to explain the adsorption of the anion by the difference in the hydration energies of H^+ (-1127 kJ/mol) and OH^- (-489 kJ/mol).^{7,9,10,19} In this section, the role of ions at and near the gas-water interface in the electrical charge is illustrated by the addition of electrolytes to distilled water.

If the hydration energy of an ion is a crucial factor of adsorption of the ion to the gas-water interface, it is of great interest to determine the effect of inorganic electrolytic ions, with a variety of hydration energies, on the electrical charge of the microbubbles. Figures 7 and 8 show the effect of NaCl and MgCl_2 on the ζ potential of the microbubbles, respectively. Both of the electrolytes caused a reduction in the ζ potential, depending on their concentration. According to the assumption regarding the hydration energy, the Cl^- anion (-317 kJ/mol) tended to remain longer at the gas-water interface than the Na^+ cation (-406 kJ/mol) and Mg^{2+} (-1904 kJ/mol). It was expected that the negative value of the zeta potential of the microbubbles would increase; however, the results indicated the opposite effect of electrolytes on the ζ potential of the microbubble, especially in the case of MgCl_2 , even though there is a bigger difference in the hydration energies of Mg^{2+} and Cl^- , than the difference between H^+ and OH^- . It has been demonstrated that the difference in the hydration energies of inorganic electrolytes does not contribute to the adsorption of the ions for the gas-water interface charge.

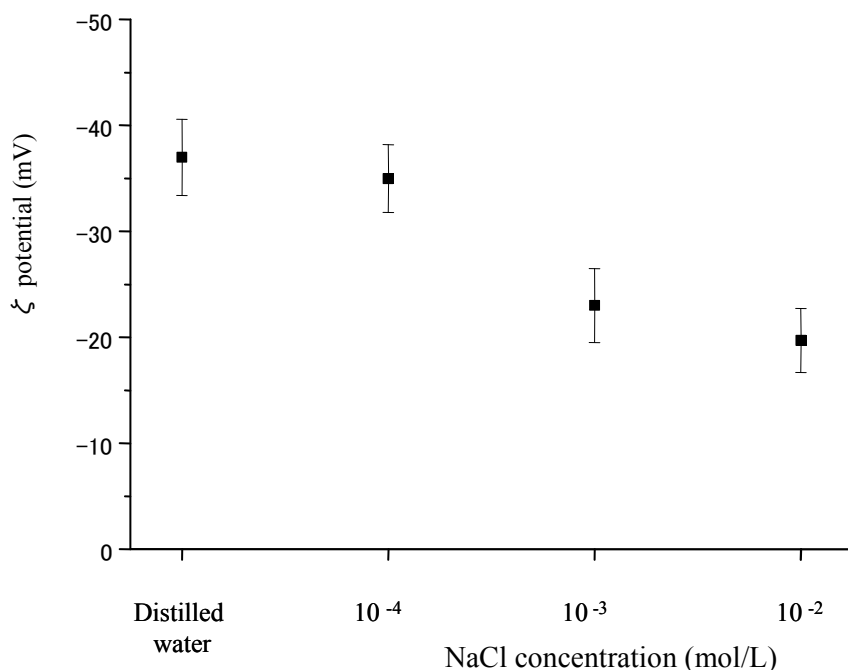


Figure 7. The relationship between the ζ potential of microbubbles and the concentration of NaCl in the water. The electrolyte reduced the zeta potential by increasing the amount of

counter ions within the slipping plane.

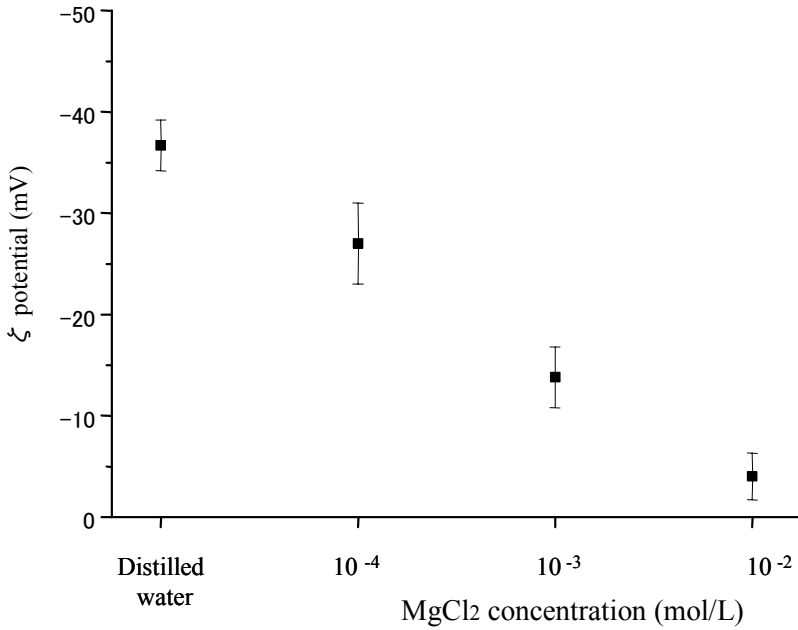


Figure 8. The relationship of the zeta potential of the microbubbles and the concentration of MgCl₂ in the water. The electrolyte reduced the zeta potential to a greater degree than NaCl, due to the difference in the ionic valency of the cations and the pH reduction of the water.

Consideration of the reason for the strong reduction in the negative value of the ζ potential by the addition of MgCl₂ will contribute to a deeper understanding of the interface charge. The ionic valency of Mg²⁺ could be an important factor and will be discussed later in regard to the electric double layer. The interface electrical charge might be related to the amounts of H⁺ and OH⁻ at the interface, because the pH change of the aqueous solution according to the concentration of the electrolytes; this does not occur in the case of NaCl. Therefore, it would be very useful to clarify the effect of pH on the ζ potential of the microbubble.

Figures 9 and 10 show the ζ potential of microbubbles in water with pH=10.26 and 2.68. The value of the pH was adjusted by the addition of NaOH and HCl to distilled water at room temperature. Figure 11 shows the relationship between the average value of the ζ potential of the microbubbles and the pH of the water. The results demonstrated that there is a strong effect of the pH of the water on the ζ potential of microbubbles. In a wide range of pH conditions, the ζ potential indicated a negative sign and the negative value increased with an increasing pH, until it reached a plateau of approximately -110 mV at pH ≈ 10. For acidic conditions below pH=4.5, the ζ potential of the microbubbles showed a positive value. The strong effect of pH on the ζ potential of the

microbubbles indicated that both H^+ and OH^- played a very important role in the gas-water interface charge by adsorption of these ions at the interface, and that other additional ions, such as Na^+ and Cl^- , did not have any significant effect on the ζ potential of the microbubble, besides their influence as counter ions. The plateaus of the ζ potential at high and low pH were explained by H^+ and OH^- moving back to the bulk of water, due to the increased chemical potential at the interface. The fact that the interface is positively charged under strongly acidic conditions shows that there is an excess of H^+ over OH^- at the interface. It is difficult to explain the mechanism of the positively charged gas-water interface by the assumption of the orientation of water dipoles at the interface, as well as the difference of hydration energy between H^+ and OH^- , because both assumptions only explain the case for excess OH^- at the gas-water interface.

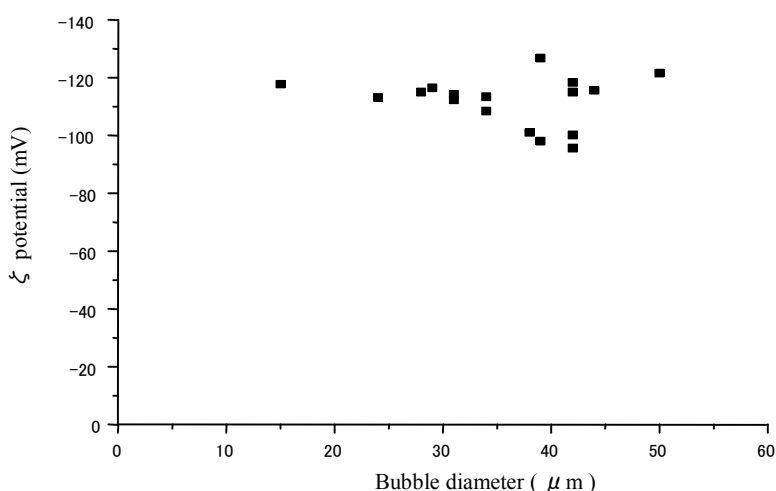


Figure 9. The ζ potential of microbubbles at pH=10.26 determined by the addition of NaOH to distilled water.

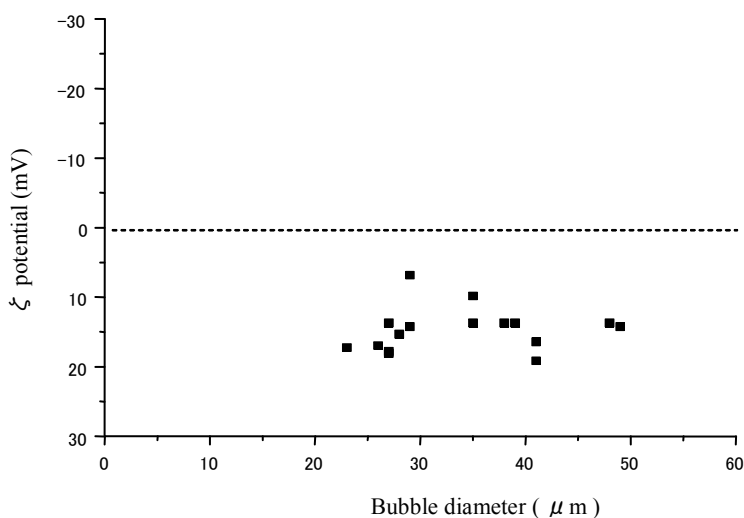


Figure 10. The ζ potential of microbubbles at pH=2.68 determined by the addition of HCl to distilled water.

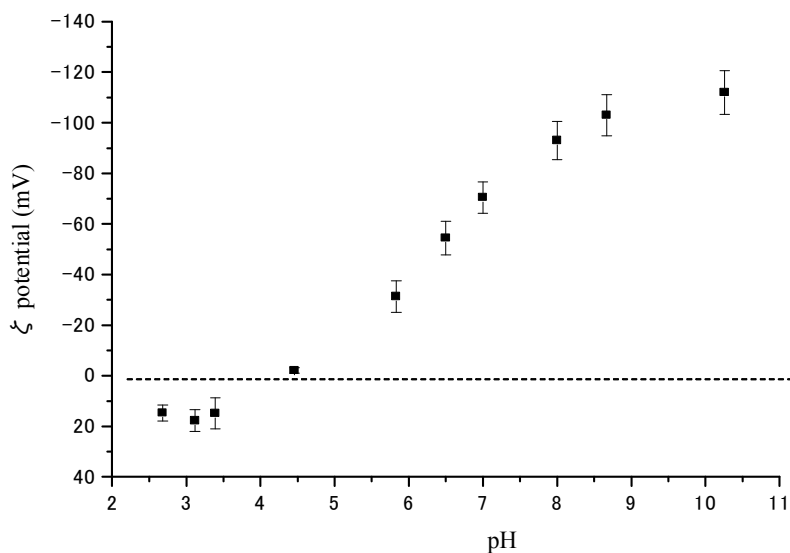


Figure 11. The relationship between the ζ potential of the microbubbles and the pH of the water, determined by HCl and NaOH. The surface charge of the gas-water interface was strongly affected by the pH of the water. The result indicated the important role of H^+ and OH^- in the surface charge.

Figure 12 illustrates the distribution of ions at and near the gas-water interface in an aqueous solution of NaCl. The adsorbed H^+ and OH^- are crucial factors influencing the interface charge, and the electrolyte ions are attracted to the interface, as for the counter ions, by electrostatic force and generation of the electrical double layer. The ζ potential is the electrical potential at the slipping plane, so that the increase in counter ions reduces the ζ potential according to the number of counter ions that exist between the interface and the slipping plane. As the force of the attraction depends on the valency of the counter ions, ions with a valency of +2 or higher tend to be attracted to the interface more strongly than ions with a valency of +1, due to static electricity, and this results in a reduction of the ζ potential due to the dense concentration of the counter ions inside the slipping plane.

The significant change in the ζ potential of the microbubbles, depending on the pH of the aqueous solution, suggests that H^+ and OH^- play an important role at the interface in the gas-water

interface charge. The negative value of ζ potential in the wide range of pH conditions suggests that OH^- tends to be more effectively adsorbed to the interface than H^+ . The next investigation aims to clarify the mechanism of the adsorption of H^+ and OH^- to the gas-water interface.

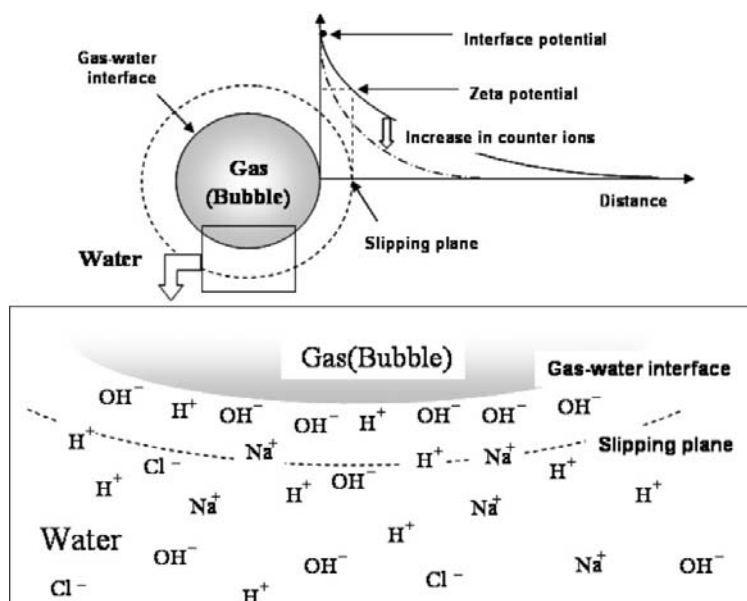


Figure 12. The distribution of ions at and near the gas-water interface in an aqueous solution of NaCl. The electrolyte ions are attracted to the interface charged by H^+ and OH^- and create the electrical double layer. The ζ potential is the electrical potential at the slipping plane and the potential is determined by the amount of ions and their valency in the slipping plane.

The effect of additional alcohol on the ζ potential

It is demonstrated that H^+ and OH^- have an exclusive effect on the gas-water interface electrical charge. These ions are the essential elements of the hydrogen-bonding network of water, besides the H_2O molecule, so it is necessary to consider the charging mechanism from the point of view of the hydrogen-bonding network. The hydrogen-bonding network at the gas-water interface must be different from that in bulk water, because intermolecular cohesive forces in the interface phase are not compensated and the properties of a water interface layer, such as the density, viscosity, electrical conductivity and dielectric permittivity are different from that of the bulk

water.²¹ Investigations of molecular dynamics computer simulations and surface specific techniques, such as vibrational sum-frequency spectra, revealed an anomaly in the surface structure of water, such as the presence of the dangling OH stretch.^{16,20,22-27} The purpose of this study is to illustrate the role of a hydration-bonding network in the gas-water interface electrical charge.

Some kinds of alcohols have a surface activity by being adsorbed to the gas-water interface, and the effect of disturbance of the hydrogen-bonding network at the interface on the electrical charge can be investigated by adding the alcohols to distilled water. Figures 13 and 14 show the ζ potential of the microbubbles in binary mixtures of ethanol-water and 1-propanol-water, respectively. In the case of 1-propanol, a wide spread of the ζ potential was observed with positively charged bubbles in the aqueous solution with pH=5.8, while the addition of ethanol did not disperse the ζ potential so widely. As shown in Figures 15 and 16, both alcohol additions resulted in reducing the negative value of the ζ potential of the microbubbles, depending on their concentration and the significant difference between them was found in the distribution range of the ζ potential. It was also recognized that methanol had the same effect as ethanol on the ζ potential of the microbubble and that 2-propanol and butanol dispersed the ζ potential of the microbubble widely, as for 1-propanol.

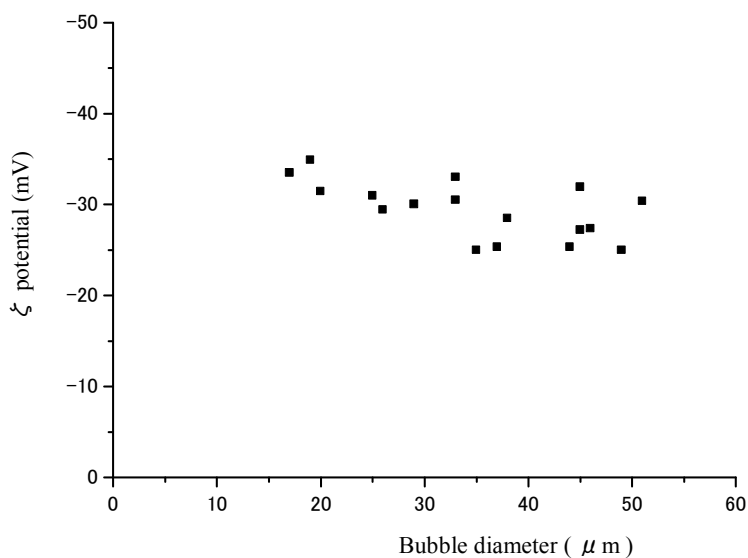


Figure 13. The ζ potential of microbubbles in a binary mixture of 0.5% ethanol and water.

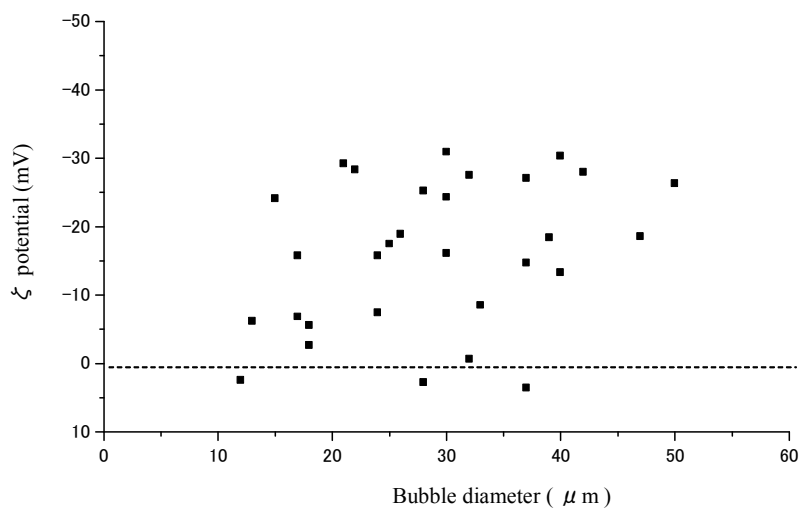


Figure 14. The ζ potential of microbubbles in a binary mixture of 0.5% 1-propanol and water

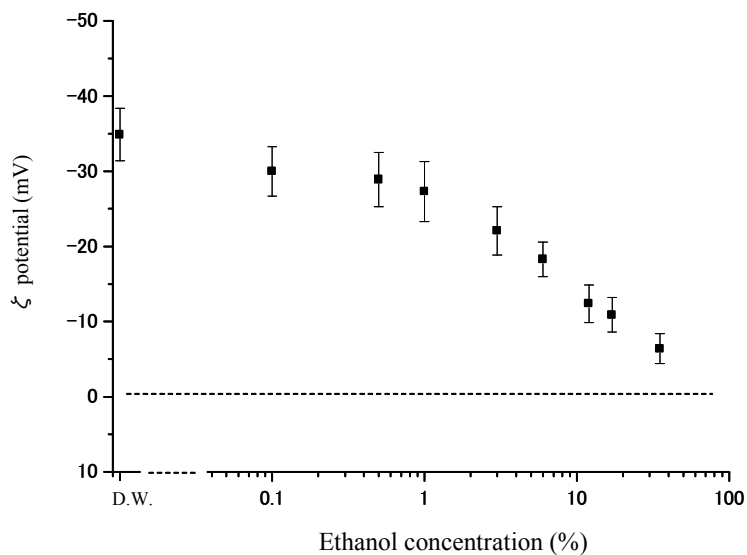


Figure 15. The relationship of the ζ potential of microbubbles and the concentration of ethanol mixed with water

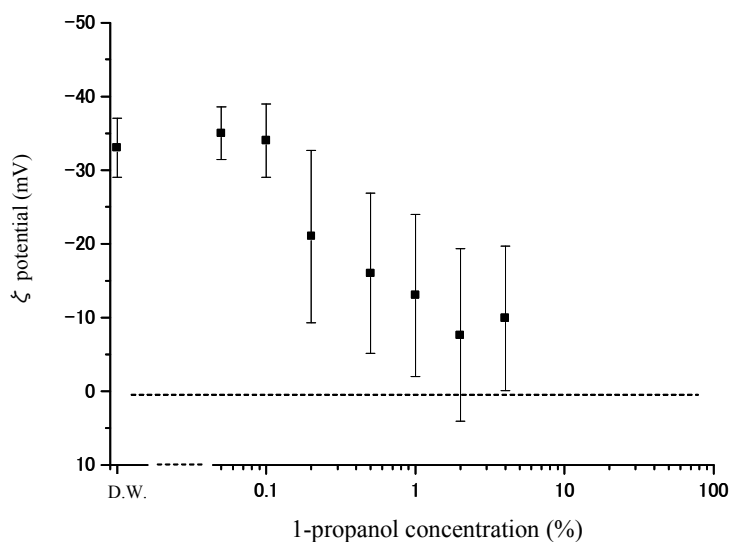


Figure 16. The relationship of the ζ potential of microbubbles and the concentration of 1-propanol mixed with water

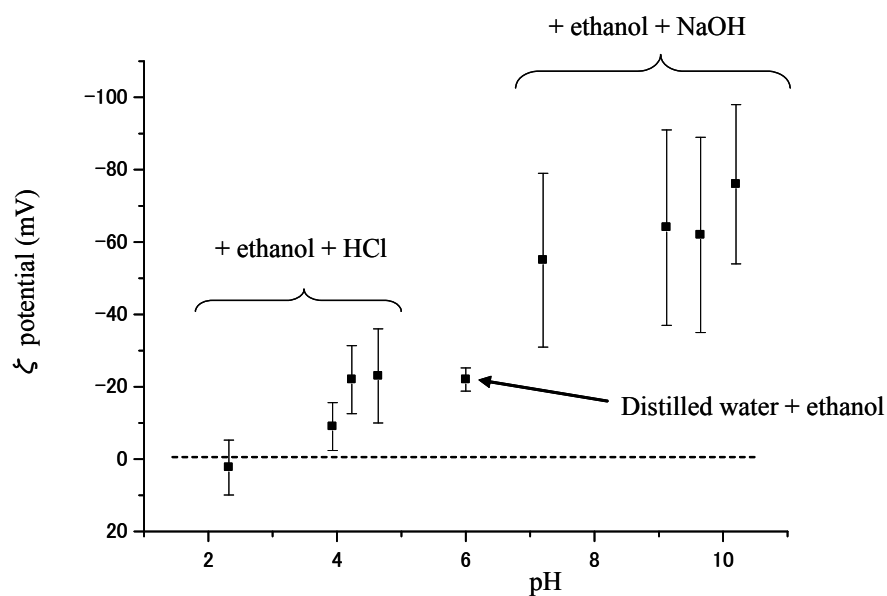


Figure 17. The relationship between the ζ potential of the microbubbles in 3% ethanol–water binary mixtures and the pH of the aqueous phase, adjusted by the addition of HCl and NaOH

The dilute binary mixtures of the lower primary alcohols, such as methanol-water and ethanol-water have a similar network of hydrogen bonds with water and the network is microscopically homogeneous throughout the bulk and the gas-water interface.^{20,29,30} On the contrary, the mixtures of water and higher alcohols, such as propanol and butanol, have the same network structure of hydrogen-bonded linkage, but are microscopically somewhat heterogeneous.³¹⁻³³ These alcohols tend to be adsorbed to the gas-water interface, so that the addition of a small amount of the alcohols significantly disturbed the hydrogen-bonding network at the interface.

It has been demonstrated that the addition of salts to water-alcohol binary mixtures induces the separation of these molecules due to the increase in microheterogeneity of the solution, as confirmed by liquid spray mass spectroscopy studies of their microscopic structure in aqueous solution.^{34,35} Figure 17 shows the relationship between the average value of the microbubble ζ potential in 3% ethanol-water binary mixtures and the pH of the aqueous phase, adjusted by the addition of HCl and NaOH. The results indicate that even when ethanol is used, the ζ potential values are widely dispersed following addition of HCl and NaOH. Consequently, it may be assumed that the addition of HCl and NaOH causes the alcohol to adsorb to the gas-water interface due to the separation of water and the alcohol, resulting in the disturbance of the hydrogen-bonding network at the interface.

These alcohol molecules are not electrically charged, so the drastic change in the ζ potential of the microbubbles caused by the addition of these alcohols must be attributed to the change in the microscopic structure of the microbubble at the interface. These results demonstrate that the gas-water interface electrical charge is related to the hydrogen-bonding network of water. The electric charge of the interface in the aqueous solution is caused by a greater excess of H^+ and OH^- at the interface than in the bulk. These ions are the essential elements of the hydrogen-bonding network; therefore, the structural formation of the gas-water interface must include a greater number of these ions at the interface than in the bulk aqueous phase. As shown in Figures 11 and 17, the negative value of the ζ potential for the microbubble in a wide pH range suggests that OH^- is more effective than H^+ at influencing the microscopic structure of the microbubble at the gas-water interface.

Conclusion

Microbubbles are promising candidates for future practical applications and they allow investigation of the electrical properties of the gas-water interface without the need for any complicated measuring methods. This study resulted in the clarification of the ζ potential of microbubbles in aqueous solutions, and revealed that microbubbles are negatively charged in a wide range of pH conditions and positively charged under strongly acidic conditions. It was also demonstrated that OH^- and H^+ are crucial factors for the electrical charge of the gas-water interface, and that the difference in the construction of the hydrogen bonding network between the gas-water interface and the bulk of water must be attributed to an excess of these ions at the interface over the amount in the bulk.

Acknowledgements. This research was supported by grants from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology and from National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. The author also acknowledges Professor S. Mori, Dr. T. Furuyama of Kyushu University, and Dr. A. Wakisaka of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology for their technical advice on conducting the research work, and S. Taniguchi for assistance with data collection.

References

- (1) Burns, S.E.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C. *Sep. Purif. Technol.* **1997**, *11*, 221.
- (2) Kodama, Y.; Kakugawa, A.; Takahashi, T.; Kawashima, H. *Int. J. Heat Fluid Flow*. **2000**, *21*, 582.
- (3) Takeuchi, S.; Sato, T.; Kawashima, N. *Colloids and Surfaces B*. **2002**, *24*, 207.
- (4) Takahashi, M; Kawamura, T.; Yamamoto, Y.; Ohnari, H.; Himuro, S.; Shakutsui, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2171.
- (5) Fukui, Y.; Yuu, S.; Ushiki, K. *Powder Technology*, **1988**, *54*, 165.
- (6) McTaggart, H. A. *Phil. Mag.* **1922**, *44*, 386 .
- (7) Yoon, R.; Yordan, J. L. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *113*, 430.
- (8) Okada, K.; Akagi, Y.; Yoshioka, N. *Canadian J. Chem. Eng.* **1988**, *66*, 276.
- (9) Li, C.; Somasundaran, P. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *146*, 215.
- (10) Kim, J.Y.; Song, M.G.; Kim, J.D. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *223*, 285.
- (11) Collins, G.L.; Motarjemi, M; Jameson, G.J. *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, *63*, 69.
- (12) Sherwood, J.D. *J. Fluid Mech.*, **1986**, *162*, 129.
- (13) Graciaa, A.; Morel, G.; Saulnier, P.; Lachaise, J.; Schechter, R. S. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *172*, 131.
- (14) Saulnier, P.; Lachaise, J.; Morel, G.; Graciaa, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *182*, 395.
- (15) Graciaa, A.; Creux, P.; Lachaise, J.; Salager, J.L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 2677.
- (16) Yang, C.; Dabros, T.; Li, D.; Czarnecki, J. Masliyah, J. H. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *243*, 128.
- (17) Kelsall, G.H.; Tang, S.; Smith, A.L.; Yurdakul, S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3879.
- (18) Phianmongkhol, A.; Varley, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *260*, 332.
- (19) Smoluchowski, M., *Z. Phys. Chem.* **1918**, *92*, 129.
- (20) Usui, S.; Sasaki, H.; Matuskawa, H. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *81*, 80.
- (21) Paluch, M. *Advances in Colloid Interface Sci.* **2000**, *84*, 27.
- (22) Matsumoto, M.; Kataoka, Y. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3233.

- (23) Benderskii, A.; Eissenthal, K. B. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11723
- (24) Yang, K. L.; Yiacomini, S. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 337.
- (25) Townsend, R. M.; Rice, S. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2207.
- (26) Scatena, L. F.; Brown, M. G.; Richmond, G. L. *Science* **2001**, *292*, 908
- (27) Raymond, E. A.; Tarbuck, T. L.; Richmond, G. L. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2817
- (28) Raymond, E. A.; Tarbuck, T. L.; Brown, M. G.; Richmond, G. L. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 546
- (29) Wakisaka, A.; Usui, Y. *J. Molecular Liquid* **2001**, *90*, 175
- (30) Mashimo, S.; Kuwabara, S. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3292.
- (31) Chen, B.; Siepmann, J. I.; Klein, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12232
- (32) Vasquez, D.; Toro, J.; Lozsan, A.; Garcia-Sucre, M.; Urbina-Villalbe, G. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2649
- (33) Mashimo, S.; Umehara, T. *Chem. Phys.* **1991**, *95*, 6257.
- (34) Wakisaka, A.; Mochizuki, S.; Kobara, H. *J. Solution. Chem.* **2004**, *33*, 721
- (35) Wakisaka, A.; Ohki, T. *Faraday Discuss.* **2005**, *129*, 231

Free-Radical Generation from Collapsing Microbubbles in the Absence of a Dynamic Stimulus

*Masayoshi Takahashi**, *Kaneo Chiba†*, and *Pan Li**

* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa,

Tsukuba, Ibaraki, 305-8569 Japan

m.taka@aist.go.jp

† REO Laboratory Co., LTD., 126-61 Oomagari, Higashi-Matsushima, Miyagi, 981-0502 Japan

kaneo-t@bz01.plala.or.jp

RECEIVED DATE

Free-Radicals from Microbubbles

Masayoshi Takahashi

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba,
Ibaraki, 305-8569, Japan

Tel: +81-29-861-8783 Fax: +81-29-861-8496

e-mail: m.taka@aist.go.jp

Free radicals are generated by the collapse of ultrasound-induced cavitation bubbles when they are forcefully compressed by dynamic stimuli. Radical generation occurs as a result of the extremely high temperatures induced by adiabatic compression during the violent collapse process. It is generally believed that extreme conditions are required for this type of radical generation. However, we have demonstrated free-radical generation from the collapse of microbubbles (diameter = <50 μm) in the absence of a harsh dynamic stimulus. In contrast to ultrasound-induced cavitation bubbles, which collapse violently after microseconds, the microbubbles collapsed softly under water after several minutes. Electron spin-resonance spectroscopy confirmed free-radical generation by the collapsing microbubbles. The increase of the surface charges (zeta potentials) of the

microbubbles, which were measured during their collapse, supported the hypothesis that the significant increase in ion concentration around the shrinking gas–water interface provided the mechanism for radical generation. This technique of radical generation from collapsing microbubbles could be employed in numerous engineering applications, including waste-water treatment.

Accumulated ions; Collapse; Electron-spin spectroscopy; Free radical; Shrinking gas–water interface; Zeta potential

Introduction

Microbubbles are distinguished by having a diameter <50 μm , and have important technical applications due to their tendency to decrease in size and subsequently to collapse under water. Figure 1 schematically illustrates the key differences in behavior between normal macrobubbles and microbubbles: the former rapidly rise and burst at the water surface, whereas the latter are stable for longer periods of time underwater. Microbubbles gradually decrease in size due to the dissolution of interior gases by the surrounding water, and they eventually disappear¹. We have demonstrated that microbubbles can be useful in the formation of gas hydrate due to their ability to alter the nucleation condition and their efficient gaseous solubility¹. The relationship between the interior gas pressure and the bubble diameter is expressed by the Young–Laplace equation²:

$$P = P_l + 2 \sigma / r$$

Here, P is the gas pressure, P_l is the liquid pressure, σ is the surface tension, and r is the radius of the bubble. According to Henry's law, the amount of dissolved gas surrounding a shrinking bubble increases with rising gas pressure. The area surrounding a microbubble has been shown to change its state in a pressure–temperature (P–T) diagram to favor hydrate nucleation¹. This is a typical characteristic of microbubbles. In addition, we have found that free radicals are generated from collapsing microbubbles and it is useful in several technical applications, including the decomposition of organic chemicals and waste-water treatment. The purpose of the current study was to clarify the phenomenon of radical generation from microbubbles in the absence of dynamic stimuli, such as ultrasound or shock waves, with the aim of advancing the technical applications of this phenomenon.

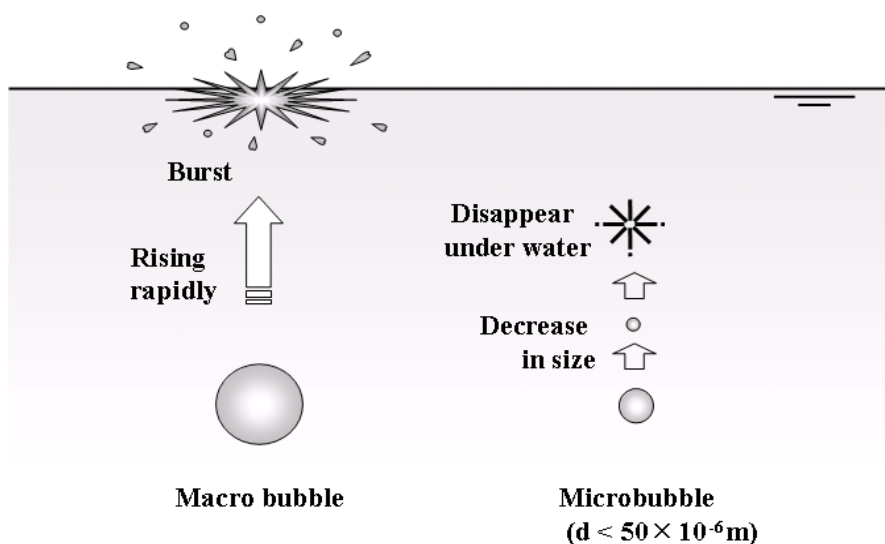


Figure 1 Microbubble behavior. The ordinary macrobubbles rose rapidly and burst at the surface of the water. By contrast, the microbubbles decreased in size and disappeared under the water.

Experimental Methods

Figure 2 shows a schematic of the microbubble generator used in this study (Awawa, Shigen-kaihatu Co., Ltd.). Water in a transparent acrylic tank was circulated by a pump through a gas-dissolution tank and a microbubble-generating nozzle. Ambient air was introduced into the circulating water at the suction side of the pump, and was dissolved by means of a high-pressure system located at the discharge side. A gaseous phase of microbubbles was produced from the water supersaturated with air, due to the pressure reduction at the nozzle. Figure 3 depicts the microbubble generator and the acrylic tank filled with distilled water. Figure 4 shows the bubble-size distribution in the water tank during the operation of the microbubble generator, as measured by a particle-counting spectrometer for liquids (LiQuilaz-E20; Particle Measuring Systems Inc.) using a light-obscuration method. The condensed microbubbles, which were typically observed as two peaks in the distribution, gave the water in the tank a milky appearance. After the generator was deactivated, it took ~5 min for the water to return to its original state of transparency.

The study consisted of three distinct tests to confirm the phenomenon of radical generation from collapsing microbubbles. Test-1 is comprised of an electron spin-resonance (ESR) test, and Test-2 and Test-3 focused on the decomposition of various chemicals by the generated radicals.

Test-1: Many radical species are relatively reactive and, hence, typically transient, making their detection difficult on an ESR timescale. We therefore used 5,5-dimethyl-1-pyroroline-*N*-oxide (DMPO) as a spin-trap reagent. When reactive radical species are formed in the presence of this diamagnetic compound, which is undetectable by ESR, they are trapped by the reagent. The resultant stable paramagnetic nitroxyl radical adducts can be observed on an ESR spectrum.

The distilled water in the tank was tested as follows. A sample of water plus microbubbles was removed from the tank and placed in a glass container, away from physical stimuli such as hydrodynamic cavitation³⁻⁵. The electrical conductivity of the water was approximately 1.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, and the temperature was approximately 20 C. The sample was mixed with 5 mM DMPO under gentle stirring. The water, which initially had a milky appearance, was then left to stand for 10 min, by the end of which time it had become transparent. The sample was transferred to a quartz flat cell and the ESR spectrum was measured at room temperature using an RE-2X ESR spectrometer (JEOL Ltd.) under the following conditions: microwave power = 10 mW; modulation amplitude = 0.2 mT; time constant = 1 s; and scanning time = 16 min. The hyperfine splitting constant was calibrated using Mn^{2+} as an external standard. The test was repeated with the addition of various acids, such as sulfuric acid, to the sample in the glass containers at the same time of DMPO mixing.

Test-2: The ability of microbubbles to generate free radicals that decompose phenol was tested in a four stage procedure. The experimental setup of this study mimicked that shown in Figure 2, with the exception of an additional water bath to maintain the reservoir temperature below 50 C, despite continuous operation of the microbubble generator. The water reservoir was filled with 5 L distilled water containing 1.5 mM phenol. The ambient air supplied to the generator provided the microbubble source. The maximum pressure produced in the water circulation of the microbubble system was less than 0.4 MPa. This test was performed in the water reservoir following continuous generation of microbubbles for 3 hours. In each constituent trial of the test, one of the following was added to the water reservoir prior to activation of the microbubble generator: nitric acid, sulfuric acid, and hydrochloric acid. A control in which no acid was added was also performed. Compounds that were produced during the test in the reservoir water, following addition of each acid, were analyzed by HPLC (X-LC, Jusco Co., Ltd.).

Test-3: Perfluorooctanoic acid (PFOA) is a material that is not decomposed by the hydroxyl radical. It has been demonstrated that sonochemical action decomposes the material via a direct pyrolysis reaction, due to extreme high temperature by adiabatic compression⁶. In this test 1.0 mM PFOA was added to the water reservoir to test for decomposition via the same method as described Test-2, with the addition of 3mL H_2SO_4 . The compounds present in the reservoir water were analyzed by gas chromatography-mass spectroscopy (GCMS-QP2010, Shimazu Co., Ltd.).

DMPO and PFOA were purchased from Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., and DMPO was stored at around $-20\text{ }^\circ\text{C}$. All other chemicals were obtained from Wako Pure Chemical Industries Ltd.

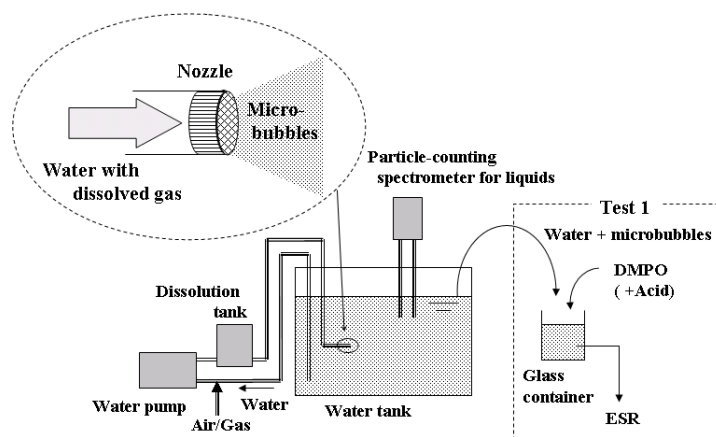


Figure 2 Schematic of the microbubble generator used in this study. Test-1 was conducted to confirm the radical generation by ESR measurement. To remove physical stimuli caused by microbubble generator, the sample of water was placed in a glass container prior to the mixing of DMPO with the sample.

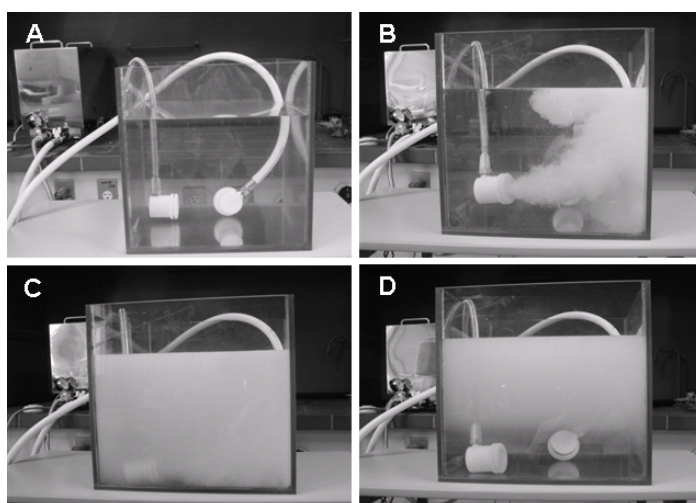


Figure 3 Microbubbles in a transparent acrylic tank filled with distilled water. (A) Before the operation of the microbubble generator. (B) Immediately after the operation began. (C) The condensed microbubbles gave the water a milky appearance. (D) Around 2 min after the apparatus was switched off, the water at the bottom of the tank began to become transparent again due to the rising and collapsing microbubbles. The water became fully transparent ~5 min after the generator had been switched off.

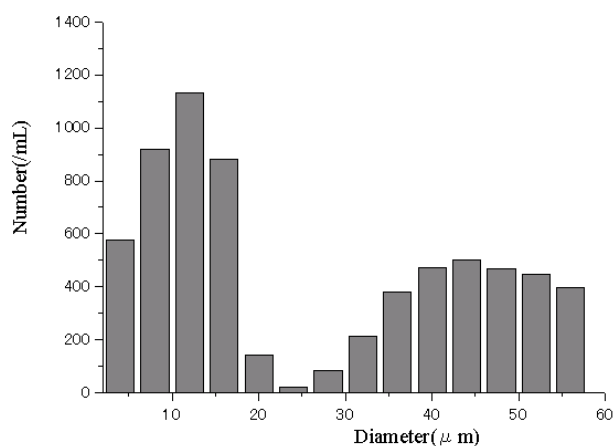


Figure 4 Size distribution of microbubbles measured using a particle-counting spectrometer for liquids. Two peaks were observed in this type of microbubble generator.

Results

Test-1: Figure 5 shows the ESR spectrum of the sample of distilled water from the tank. Six lines were observed after spin-trapping with DMPO, and the ESR parameters were similar to those of DMPO-R, suggesting that alkyl radicals had been generated from trace amounts of organic contaminants⁷⁻⁹. The ESR spectra varied depending upon the addition of acids to the water. Figure 6 shows the ESR spectrum of a sample with 0.18 M sulfuric acid (H_2SO_4), which contains four lines (the hyperfine splitting constants of $A_N = A_H = 14.9$ G) and is similar to that of DMPO-OH, suggesting that the microbubbles induced the formation of hydroxyl radicals ($\cdot OH$)¹⁰⁻¹². In the absence of microbubbles, no radical generation was induced by treatment with DMPO alone or with the addition of H_2SO_4 . We observed identical spectra to that derived from the H_2SO_4 sample upon addition of hydrochloric acid (HCl) and nitric acid (HNO_3). When NaCl was added, we also observed the spectrum of DMPO-OH, which was very weak in intensity. The DMPO-R spectrum was slightly higher than that of distilled water.

Test-2: Prior to the test, we confirmed radical generation by adding DMPO to the water reservoir and sampling the water for subsequent ESR measurements after the microbubble generator had been operating for 3 min. The ESR spectra were similar to those previously acquired in Test-1. The primary difference was that the peak amplitudes were enhanced due to the increased amounts of free radicals produced by continuous operation of the microbubble generator.

Figure 7 shows the results of test. Without the addition of acid, we did not observe any perceptible change in the concentration of phenol after 3 h of continuous operation of the microbubble generator. We then added 3 mL HNO_3 to the water before the next test, in order to generate $\cdot OH$, which is a stronger oxidant than the alkyl radical, from the collapsing microbubbles. About 30% of phenol was decomposed throughout the 3-h test period and we observed the

intermediate products of the phenol decomposition, such as hydroquinone, benzoquinone, formic acid, and oxalic acid¹³. Similar results were observed following the addition of H₂SO₄ and HCl, which also resulted in ·OH generation.

Test-3: We did not observe any perceptible decomposition of PFOA throughout the 80 min test. The result indicates the microbubble collapse does not lead ‘hot-spot’ generation, which can be caused by acoustic and hydrodynamic cavitation.

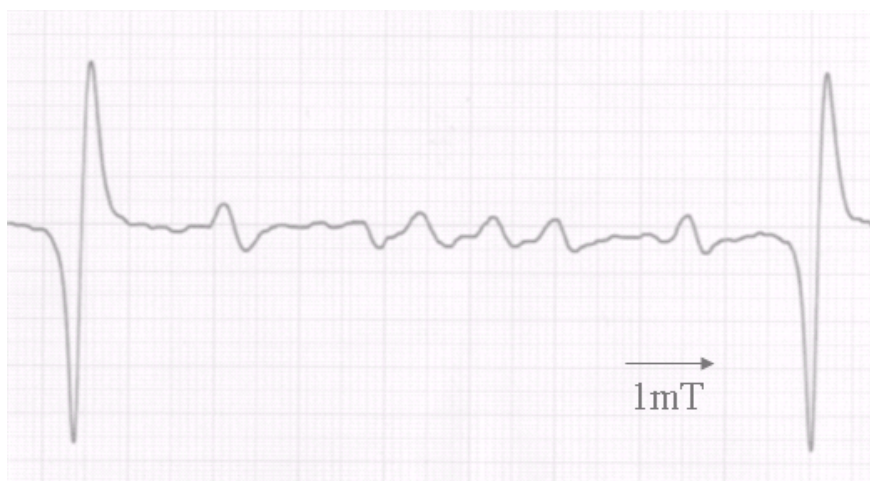


Figure 5 ESR spectrum of microbubbles in distilled water using DMPO as a spin-trapping reagent.

The ESR spectrum was identical to that of DMPO-R, showing that alkyl radicals were generated.



Figure 6 Test repeated with the addition of sulfuric acid to the water. The spectrum changed to that of DMPO-OH, indicating the production of ·OH.

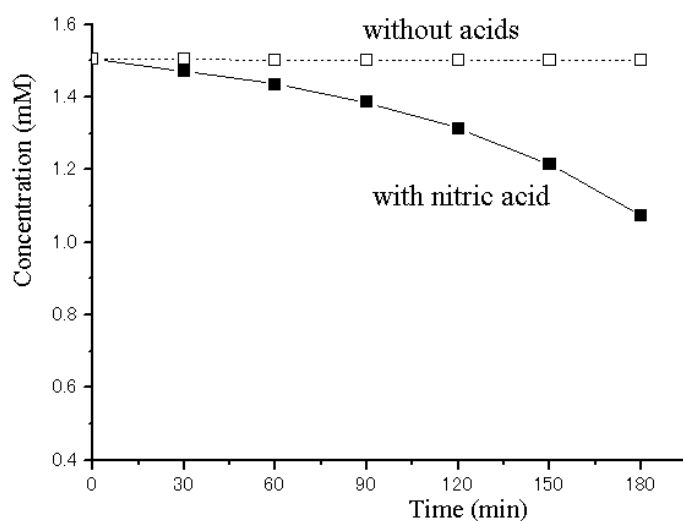


Figure 7 Changes in the concentrations of phenol with and without the addition of nitric acid.

Discussion

It is important to consider the mechanism of free-radical generation from cavitation bubbles produced by ultrasound, in order to understand this process in collapsing microbubbles. When water is irradiated by a strong ultrasonic wave, numerous tiny gas bubbles appear and collapse violently, which is a phenomenon known as acoustic cavitation. These tiny bubbles repeatedly expand and contract according to the pressure oscillation of the incident ultrasonic wave. The speed of the bubble collapse increases up to the sound velocity in water, and the temperature inside a given bubble can increase dramatically due to adiabatic compression during its violent collapse. The temperature increases to $>5,000$ K during this process, and free radicals (such as $\cdot\text{OH}$) are created by decomposing water vapor and non-condensable gases (including air) inside the bubbles¹⁴⁻¹⁸. In recent years hydrodynamic cavitation has been attempted as an alternative to acoustic cavitation³⁻⁵. When large pressure differentials are generated within a moving liquid, hydrodynamic cavitation is observed and is accompanied by a number of physical effects, such as erosion. It has been demonstrated that the chemical effects of hydrodynamic cavitation and acoustic cavitation respond identically to experimental parameters. Hydroxyl radical is generated as the dominant radical species by the extremely high temperature caused by the adiabatic compression in association with both hydrodynamic and acoustic cavitation.

The current study demonstrated free-radical generation from the collapse of microbubbles in the absence of a dynamic stimulus, such as ultrasound or large pressure differentials. The shrinking rate of the collapsing microbubbles was extremely slow compared with that of ultrasound-induced cavitation bubbles: the microbubbles collapsed completely over a time course of tens of seconds, whereas the cavitation bubbles collapsed within microseconds. The result of Test-3 indicates that PFOS was not decomposed by the collapse of microbubbles, suggesting that neither pump

movement nor microbubble collapse leads to substantial increases in temperature. Further, the shrinking speed of the collapsing microbubble is not sufficiently rapid to generate an adiabatic compression. It was therefore unlikely that the mechanism of free-radical generation by microbubbles was similar to that in cavitation bubbles — the latter being related to the extremely high temperatures caused by adiabatic compression during violent collapse. It is generally accepted that radical generation requires extreme conditions, such as high temperature. Here we offer an alternate theory, based on the accumulation of ions, to explain radical generation from collapsing microbubbles.

Surface charge is an important factor in understanding the properties of microbubbles. In an electrophoresis cell, microbubbles move towards the electrode with an opposite electrical charge. The surface charge of each microbubble can be determined from the speed and direction of its movement in the presence of an electrical potential, and can be evaluated by the value of the ζ potential^{19–25}. In distilled water, microbubbles are electrically charged to a ζ potential of approximately -35 mV. This value changes according to the precise conditions of the water. Adsorbed OH^- and H^+ are crucial factors influencing the gas–water interface charge; electrolyte ions are attracted to the interface by the electrostatic force and generate an electrical double layer. The ζ potentials of microbubbles under specific water conditions are similar, regardless of their size. Therefore, the amount of electrical charge around the gas–water interface is the same per unit area²⁵. However, observations of collapsing microbubbles over time have shown that the ζ potential increases according to the rate of shrinkage, which is itself inversely proportional to the bubble size (Figure 8). These observations suggest that the rate of movement of electrolyte ions in water is not sufficiently high to counteract the increasing rate of shrinkage of the microbubbles. Consequently, it is likely that some excess ions become trapped at the gas–water interface, thereby increasing its ζ potential during the process of collapse. At present, there are insufficient data to conduct a detailed analysis. However, the accelerative increase of the ζ potential of a microbubble suggests the extreme accumulation of ions during the final stage of the collapse process. Moreover, the extinction of the gas–water interface might cause a drastic environmental change for the ions originally concentrated at the bubble surface. Therefore, the instantaneous high density of ions at the site of the collapsed microbubble could potentially describe the phenomenon of free-radical generation, and the exact composition of the ions that have accumulated around the interface could affect the type of free radicals generated. The drastic environmental change caused by the extinction of the gas–water interface might trigger radical generation via dispersion of the elevated chemical potential that has accumulated around the interface.

This study was conducted to verify the application of free radicals generated by collapsing microbubbles in the decomposition of an organic chemical. The microbubble collapse can not be used as the method of degradation of PFOA, because the microbubble collapse will not lead to ‘hot-spot’ generation. However, the decomposition of phenol via a hydroxyl radical reaction, without the addition of a harsh stimulus (such as ultrasound or ozone), will be important for future practical applications of microbubbles.

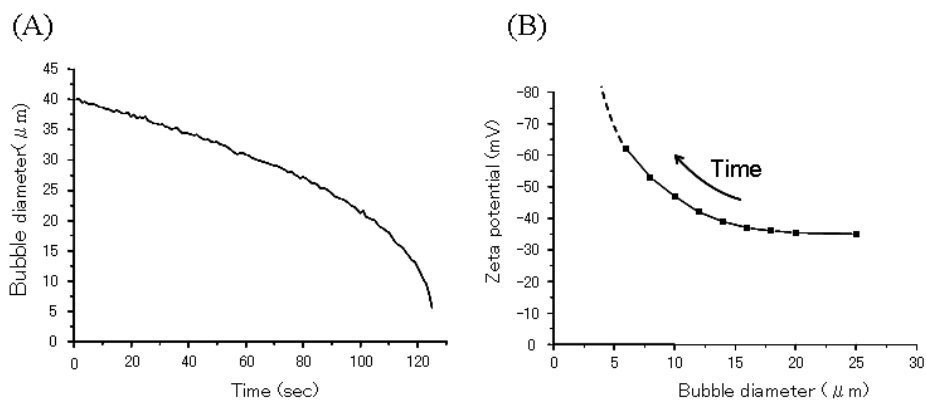


Figure 8 Changes in the size and ζ potential of microbubbles over time. **(A)** An example of the changes in the diameter of microbubbles. The rate of shrinkage was inversely proportional to the bubble size. **(B)** The ζ potential of the microbubbles was also inversely proportional to their size.

Conclusions

This study demonstrated free-radical generation from collapsing microbubbles in aqueous solutions. The mechanism of radical generation differed from that of cavitation bubbles formed via incident ultrasonic waves, and might have been related to ionic accumulation around the collapsing microbubbles. The decomposition of phenol by the free radicals generated without ozone or ultrasound indicated that microbubbles will be promising candidates for future practical applications.

Acknowledgement. We thank T. Ibusuki and K. Takeuchi for helpful discussions. We are also grateful to S. Taniguchi for assistance with data collection. This study was partly supported by the Japan Society for the Promotion of Science (grant 14380282) and by grants from New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) and National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) of Japan.

References

- (1) Takahashi, M.; Kawamura, T.; Yamamoto, Y.; Ohnari, H.; Himuro, S.; Shakutui, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2171.
- (2) Carey, V. P. *Liquid–Vapor Phase–Change Phenomena*; Taylor & Francis: Bristol, 1992.
- (3) Suslick, K. S.; Mdleleni, M. M.; Ries, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9303.
- (4) Gogate, P. R.; Pandit, A. B. *Ultrason. Sonochem.* **2005**, *12*, 21.
- (5) Krishnan, J. S.; Dwivedi, P.; Moholkar, V. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 1493.
- (6) Moriwaki, h.; Takagi, Y.; Tanaka, M.; Tsuruho, K.; Okitsu, K.; Maeda, Y. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 3388.
- (7) Utsumi, H.; Hakuda, M.; Shimbara, S.; Nagaoka, H.; Chung, Y.; Hamada, A. *Wat. Sci. Tech.* **1994**, *30*, 91.
- (8) Chou, D. S.; Hsiao, G.; Shen, M. Y.; Tsai, Y. J.; Chen, T. F.; Sheu, J. R. *Free Radic. Biol. Med.* **2005**, *39*, 237.
- (9) Patterson, L. H.; Taiwo F. A. *Biochem. Pharmacol.* **2000**, *60*, 1933.
- (10) Shi X. L.; Mao, Y.; Daniel, L. N.; Saffiotti, U.; Dalal, N. S.; Vallyathan, V. *Environ. Health Perspect.* **1994**, *102*, 149.
- (11) Stan, S. D.; Woods, J. S.; Daeschel, M. A. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 4901.
- (12) Ueda, J.; Takeshita, K.; Matsumoto, S.; Yazaki, K.; Kawaguchi, M.; Ozawa, T. *Photochem. Photobiol.* **2003**, *77*, 165.
- (13) Sato, N.; Yamamoto, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 2982.
- (14) Brennen, C. E. *Cavitation and Bubble Dynamics*; Oxford Univ. Press: Oxford, 1995.
- (15) Leighton, T. G. *The Acoustic Bubble*; Academic Press: London, 1994.
- (16) Didenko, Y. T.; Suslick, K. S. *Nature* **2002**, *418*, 394.
- (17) Detlef, L. *Nature* **2002**, *418*, 381.
- (18) Detlef, L. *Nature* **2005**, *434*, 33.
- (19) Everett, D. H. *Basic Principles of Colloid Science*; Royal Society of Chemistry: London, 1988.
- (20) McTaggart, H. A. *Phil. Mag.* **1922**, *44*, 386.
- (21) Yoon, R.; Yordan, J. L. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *113*, 430.
- (22) Li, C.; Somasundaran, P. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *146*, 215.

- (23) Kim, J. Y.; Song, M. G.; Kim, J. D. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *223*, 285.
- (24) Graciaa, A.; Creux, P.; Lachaise, J.; Salager, J. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 2677.
- (25) Takahashi, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21858.

Formation of Hydroxyl Radicals by Collapsing Ozone Microbubbles under Strongly Acidic Conditions

*Masayoshi Takahashi**, *Kaneo Chiba†*, and *Pan Li**

* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa,

Tsukuba, Ibaraki, 305-8569 Japan

m.taka@aist.go.jp

† REO Laboratory Co., LTD., 126-61 Oomagari, Higashi-Matsushima, Miyagi, 981-0502 Japan

RECEIVED DATE

Collapse of Ozone Microbubbles

Hydroxyl radicals are strong oxidants in aqueous solution, reacting rapidly with a wide range of dissolved compounds. In contrast, ozone is a highly selective oxidant. Understanding the process by which ozone is transformed into hydroxyl radicals is important in the treatment of waste water and drinking water. We use electron spin-resonance spectroscopy to demonstrate that when microbubbles of ozone in strongly acidic aqueous solution collapse, the ozone progressively decomposes and large quantities of hydroxyl radicals are generated. Moreover, the degradation of polyvinyl alcohol, which is ozone resistant, was also observed during the collapse of the microbubbles. These findings indicate that ozone microbubbles are potentially useful in future water-treatment applications.

Keywords: Accumulated ions; Collapse; Electron-spin spectroscopy; Shrinking gas–water interface; Zeta potential

Introduction

Microbubbles are tiny bubbles with diameters of less than $50\ \mu\text{m}^{1-3}$. When formed in water, microbubbles decrease in size and eventually disappear. Air microbubbles have been shown to generate free radicals as they collapse, thought to be related to an increase in the ion concentration around the shrinking gas–water interface. Under acidic conditions it has been shown that hydroxyl (OH) radicals are generated, which are strong oxidants in water with the ability to decompose phenol. Although ozone is used for the oxidation of organic chemicals in water, the treatment of drinking water and waste water might be improved by utilizing advanced oxidation processes (AOPs) that accelerate the generation of hydroxyl radicals⁴⁻⁶. This is because hydroxyl radicals react rapidly with many dissolved compounds in the water matrix, whereas ozone is a selective oxidant. We have investigated the process of free-radical generation during the collapse of ozone microbubbles. This is in contrast to conventional ozone-based AOPs, which are generally initiated

by elevating the pH, adding hydrogen peroxide or through exposure to ultraviolet irradiation. We have also explored potential technical applications to drinking-water and waste-water treatments.

Experimental Methods

Figure 1 shows a schematic diagram of the experimental setup used in the current study. Water in a 5-L glass container was circulated by a microbubble generator (Awawa A-02; Shigen-kaihatu Co., Ltd.). Gas from an ozone generator (CS2-0205R; Toyoshima Electric Co., Ltd.) was introduced into the circulating water on the suction side of the pump at a rate of ~ 1 L/min. The concentration of ozone was $\sim 2\%$, and the remainder of the mixture was enriched with oxygen from the ambient air by a pressure-swing adsorption system. The gas was dissolved by means of a high-pressure system located on the discharge side of the pump. Microbubbles were produced from water that was supersaturated with the gas by the reduction in pressure at the nozzle. The diameters of the condensed microbubbles were determined using a particle-counting spectrometer for liquids (LiQuilaz-E20; Particle Measuring Systems Inc.), and two peaks in the distribution at ~ 12 μm and 50 μm were typically found. The microbubbles gave the water in the container a milky appearance³. After the generator had been deactivated, it took ~ 5 min for the water to return to its original state of transparency.

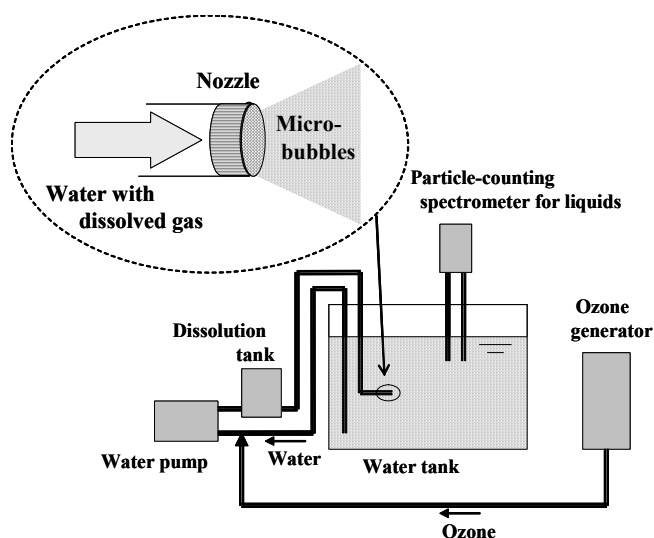


Figure 1. Schematic diagram of the microbubble generator used in this study.

The study consisted of two distinct tests to confirm the generation of OH radicals by the collapsing ozone microbubbles. Test 1 involved electron spin-resonance (ESR) measurements, and test 2 focused on the decomposition of polyvinyl alcohol (PVA) as a target material for this novel ozone-based AOP. PVA is relatively resistant to degradation by ozone and is not readily biodegradable. The Fenton reaction, which is an AOP that generates OH radicals by the reaction of hydrogen peroxide with ferrous ions, is currently considered to be the best method for the environmental remediation of highly contaminated waste water^{7,8}. However, this technique is expensive in practice and produces large quantities of iron sludge.

Test 1. Many radical species are moderately reactive and hence typically transient, making their detection difficult on an ESR timescale. We therefore used 5,5-dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide (DMPO) as a spin-trap reagent. When reactive radical species are formed in the presence of this diamagnetic compound, which is not detected by ESR, they are trapped to form stable paramagnetic nitroxyl radical adducts, which can be observed in ESR spectra.

We added 5 mM DMPO to the water in the glass container for use in subsequent ESR measurements. The electrical conductivity of the water was ~ 1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ before the addition of DMPO, and the temperature was ~ 20 $^{\circ}\text{C}$. A sample of the water was transferred to a quartz flat cell after the microbubble generator had begun operating, and an ESR spectrum was measured at room temperature using an RE-2X ESR spectrometer (JEOL Ltd.) under the following conditions: microwave power = 10 mW; modulation amplitude = 0.2 mT; time constant = 1 s; scanning time = 16 min. The hyperfine splitting constant was calibrated using Mn^{2+} as an external standard. The measurement was repeated under acidic conditions by adding 0.04 N HCl to the circulating water in the glass container. The pH values of the DMPO-containing water with and without added HCl were ~ 1.5 and 4.5, respectively.

Test 2. A cooling water bath was added to the setup shown in Figure 1 in order to maintain the reservoir temperature at <35 $^{\circ}\text{C}$ throughout the test period. The total organic carbon (TOC) content of water samples was measured by a TOC analyzer (TOC-V CSH; Shimadzu Co., Ltd.).

DMPO was purchased from Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., and stored at -20 $^{\circ}\text{C}$. All other chemicals were obtained from Wako Pure Chemical Industries Ltd.

Results

Test 1. Prior to the microbubble tests, we confirmed the generation of radicals by ozone macrobubbles of several hundred micrometers in diameter, produced using a glass-bonded diffuser instead of a microbubble generator. Gas from the ozone generator was introduced into the 5-L glass container at a rate of ~ 2 L/min. The concentrations of DMPO and HCl were the same as those in the microbubble tests. Figure 2 shows the ESR spectrum of a sample without HCl taken 20 s after the bubbling had started. Four lines (the hyperfine splitting constants $A_{\text{N}} = A_{\text{H}} = 14.9$ G) were observed, and the ESR parameters were similar to those of DMPO-OH, suggesting that the ozone bubbling induced the formation of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$)⁹⁻¹¹. The highest peaks were observed after ~ 20 s, and the peak intensities subsequently decreased with time due to deterioration of the spin-trap reagent by ozone and the generated OH radicals. We observed similar trends with time in the DMPO-OH spectra for the samples containing HCl. In both cases, the spectra disappeared ~ 6 min after the start of ozone bubbling. These results indicate that the presence of HCl had no effect on the rate of generation of hydroxyl radicals.

Figures 3 and 4 show the results of the microbubble tests. The ESR spectrum of a sample of water without HCl, taken 20 s after the microbubble generator began to operate, is shown in Figure 3. The highest peaks were observed at this point in time; the spectrum disappeared after ~ 6 min of microbubble generation due to deterioration of the spin-trap reagent. The DMPO-OH peaks are less intense than those in Figure 2. This might be caused by the difference in the rates of ozone supply, ~ 2 L/min in the macrobubble test and ~ 1 L/min in the microbubble test. Figure 4 shows the

ESR spectrum of a sample of water containing HCl, collected after 5 s of microbubble generation. Although the highest peaks were observed after a shorter time interval than for the sample without HCl, the spectrum disappeared after only 1 min of microbubble generation. This is consistent with a faster rate of generation of OH radicals, which would cause a faster deterioration of the spin-trap reagent and lead to the early suppression of the spectrum as well as the early appearance of the maximum peak intensities. In a previous experiment involving air microbubbles in the presence of HCl, DMPO-OH peaks with the same height were observed after 5 s of microbubble generation³, which was attributed to the generation of OH radicals caused by the significant increase in ion concentration around the shrinking gas-water interface during the bubble-collapse process. However, we did not observe any deterioration of the spin-trap reagent during the test period of 10 minutes. On the contrary, the height of the DMPO-OH peaks continued to increase with time. It is possible that a significantly greater number of OH radicals are generated by collapsing ozone microbubbles than by collapsing air microbubbles. Our results also demonstrate that strongly acidic conditions significantly accelerate the transformation of ozone to hydroxyl radicals.



Figure 2. ESR spectrum of distilled water sample containing ozone macrobubbles and DMPO taken 20 s after bubbling had started. The spectrum indicates the presence of DMPO-OH, pointing to the production of hydroxyl radicals. The same level of DMPO-OH was observed with the addition of HCl.

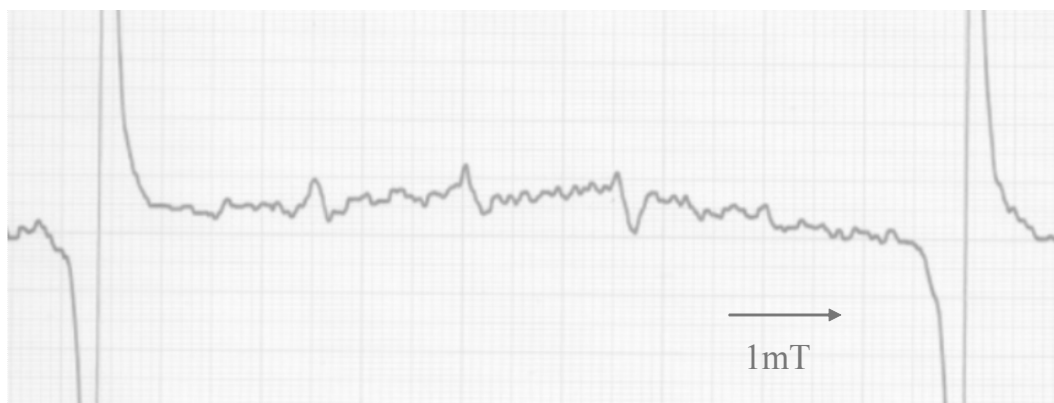


Figure 3. ESR spectrum of distilled water sample containing ozone microbubbles and DMPO taken 20 s after bubbling had started. The spectrum indicates the presence of DMPO-OH.



Figure 4. ESR spectrum of sample containing ozone microbubbles and DMPO with the addition of HCl, taken 5 s after bubbling had started. The spectrum shows that more hydroxyl radicals were generated under these strongly acidic conditions.

Test 2. Figure 5 shows the decomposition of PVA by ozone microbubbles with the addition of HCl. The TOC content of the test samples decreased continuously with time, and ~30% of the PVA decomposed during the 2-h test period. Since we observed the formation of froth during the initial ~30 min of microbubble generation, the decrease of TOC during the initial period might include the removal of organic froth by overflow from the glass container. We repeated the test using ozone macrobubbles, with and without the addition of HCl. No changes were detected in the TOC contents of samples taken during the 2-h test period after the initial froth formation had ceased. We also conducted tests to study the effects of ozone macrobubbles combined with ultrasound or hydrogen peroxide. Ultrasound at a frequency of 400 kHz and a power of 600 W was dispersed

from a generator (6400-12; Alex Co., Ltd.) located at the bottom of the 5-L glass container holding the acidified PVA solution. No change was observed in the TOC contents of samples taken after the initial froth formation had ceased. The combined effect of ozone macrobubbles and hydrogen peroxide was tested under basic conditions (a pH of ~9) by adding NaOH to the PVA solution. The result is shown in Figure 5. We observed a slight reduction of TOC content after hydrogen peroxide was added at 90 min, but at a much lower rate than in the case of ozone microbubbles under strongly acidic conditions.

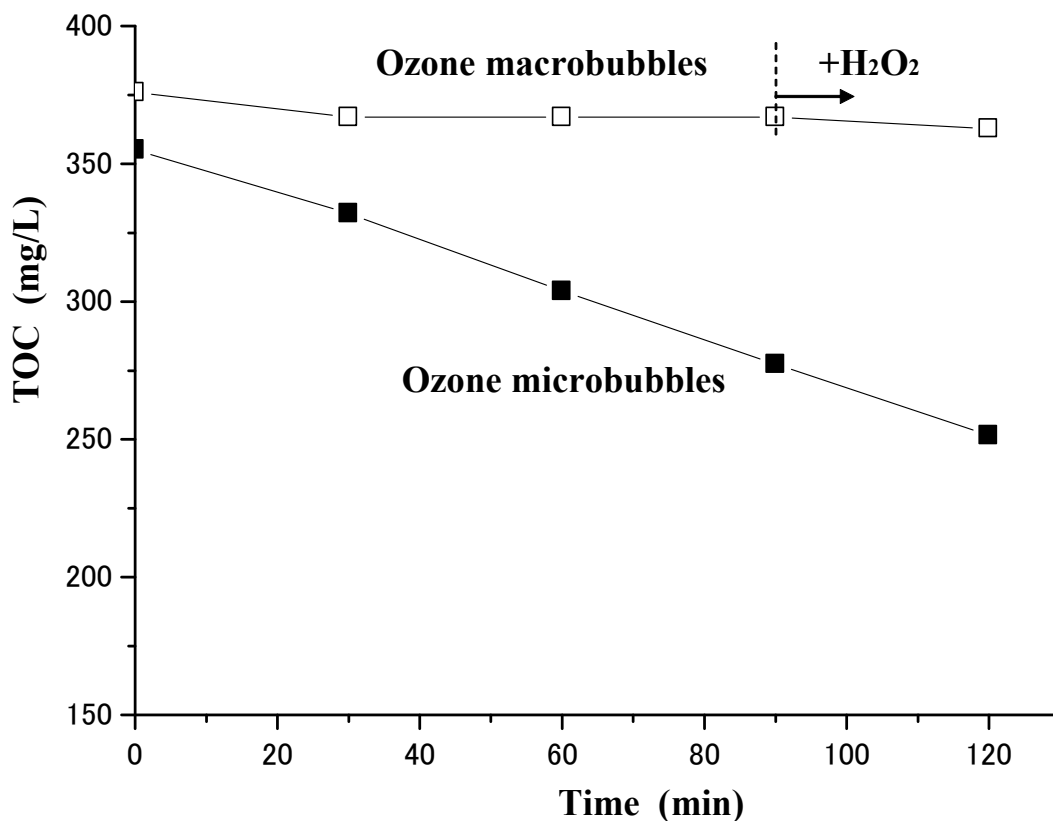


Figure 5. Changes in TOC content of water containing PVA. The PVA decomposed significantly in the presence of collapsing ozone microbubbles.

Discussion

High-pH conditions are thought to be favorable for the generation of OH radicals in ozone systems, because the radical chain that produces them is stimulated by the chemical reaction between ozone and hydroxide ions^{4,5}. It is thus remarkable that OH radical generation was accelerated by the addition of HCl in the current study. The presence of HCl did not affect the level of OH radical production in the normal bubbling tests. This implies that hydroxyl ions were not

present in sufficient quantities to affect the generation of OH radicals under the test conditions. It also raises the problem of identifying the mechanism of the accelerated radical generation by microbubbles in acidic solution.

The transformation of ozone to OH radicals by ozone microbubbles may be considered from the same perspective as the generation of radicals by collapsing air microbubbles, which takes place in the absence of dynamic stimuli such as ultrasound or large pressure differences. In the air microbubble experiments, ESR measurements detected alkyl radicals in distilled water containing 5 mM DMPO, and OH radicals were detected under strongly acidic conditions caused by the addition of HCl, H₂SO₄ and HNO₃³. Ions dissolved in the aqueous solution strongly affect the zeta (ζ) potential of microbubbles, and play an important role in determining the nature of the gas-water interface during their collapse. However, the reason for the generation of OH radicals rather than alkyl radicals under strongly acidic conditions in tests with air microbubbles has remained unclear. pH has a significant effect on the charge of the gas-water interface, and the ζ potential of microbubbles changes from negative to positive under strongly acidic conditions^{2,12-17}. Thus, the types of ion that accumulate at the interface during the collapse process might be related to the change in the type of radical species generated. Furthermore, the same environmental conditions might accelerate the decomposition of ozone and hence the generation of OH radicals in the case of ozone microbubbles.

The mechanism of the accelerated generation of OH radicals from collapsing ozone microbubbles under strongly acidic conditions is unknown because there are insufficient data for a detailed analysis. However, the PVA decomposition tests provide us with important insight into possible mechanisms. It is well known that ultrasound radiation accelerates the decomposition of ozone due to the high temperature (hot-spot) that is generated by adiabatic compression in the violent collapse process of cavitation bubbles¹⁸. However, we did not observe a significant reduction of the TOC content of the PVA solution during the test period of 120 minutes after initial froth formation when a combination of ultrasound and ozone macro-bubbling was used. Therefore, the high temperature induced by the violent collapse process of cavitation bubbles generated by the ultrasound did not enhance the generation of OH radicals sufficiently to affect the TOC content during the test period. In the case of ozone microbubbles, we initially expected that the formation of a hot-spot was responsible for the increased generation of OH radicals under strongly acidic conditions. The acidity would cause a change in the ζ potential of the microbubbles, accelerating the collapse speed due to a reduction in electrostatic repulsion between opposite sides of the bubble wall. If the speed of collapse is high enough, a hot-spot could be generated by adiabatic compression. However, since the ultrasound test indicated that the high temperature induced by the violent collapse process of the acoustic cavitation had little effect on the TOC content of the solution during the test period, high temperature cannot be responsible for the increased generation of OH radicals by ozone microbubbles under strongly acidic conditions. We also observed a reduction in TOC content using a combination of ozone macrobubbles and hydrogen peroxide under basic conditions, a conventional AOP. The reduction in TOC content by ozone microbubbles under strongly acidic conditions was much greater than that using the conventional method. This observation prompted us to consider the possibility of another mechanism for the decomposition of

PVA. If the extreme accumulation of ions around the gas-water interface of a collapsing microbubble is sufficient to cause the transformation of ozone to OH radicals, then the environment around the collapsing microbubble may be favorable to induce the decomposition of organic chemicals.

Conclusion

This study demonstrates the transformation of ozone to hydroxyl radicals caused by collapsing ozone microbubbles under strongly acidic conditions. It is likely that the accumulation of ions around the gas-water interface during the collapse of the microbubbles plays an important role in this process. The rapid reduction in the TOC content of PVA solutions suggests that collapsing microbubbles can be used not only for the progressive decomposition of ozone, but also for inducing chemical reactions that lead to the decomposition of organic chemicals. Our results indicate that ozone microbubbles are appropriate for use in a novel method of waste water treatment.

Acknowledgment. This study was partly supported by the Japan Society for the Promotion of Science (grant number 14380282) and by a grant from the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) of Japan.

References

- (1) Takahashi, M.; Kawamura, T.; Yamamoto, Y.; Ohnari, H.; Himuro, S.; Shakutui, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2171.
- (2) Takahashi, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21858.
- (3) Takahashi, M.; Chiba, K.; Li, P. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 1343.
- (4) Gottschalk, C.; Libra, J. A.; Saupe, A. *Ozonation of Water and Waste Water*; Wiley-VCH, 2000.
- (5) Gunten, U. *Water Res.* **2003**, *37*, 1443.
- (6) Rosenfeldt, E. J.; Linden, K. G.; Canonica, S.; Gunten, U. *Water Res.* **2006**, *40*, 3695.
- (7) Lei, L.; Hu, X.; Yue, P. L.; Bossmann, S. H.; Gob, S.; Braun, A. M. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *116*, 159.
- (8) Chen, Y.; Sun, Z.; Yang, Y.; Ke, Q. *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *142*, 85.

- (9) Shi X. L.; Mao, Y.; Daniel, L. N.; Saffiotti, U.; Dalal, N. S.; Vallyathan, V. *Environ. Health Perspect.* **1994**, *102*, 149.
- (10) Stan, S. D.; Woods, J. S.; Daeschel, M. A. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 4901.
- (11) Ueda, J.; Takeshita, K.; Matsumoto, S.; Yazaki, K.; Kawaguchi, M.; Ozawa, T. *Photochem. Photobiol.* **2003**, *77*, 165.
- (12) Everett, D. H. *Basic Principles of Colloid Science*; Royal Society of Chemistry: London, 1988.
- (13) McTaggart, H. A. *Phil. Mag.* **1922**, *44*, 386.
- (14) Yoon, R.; Yordan, J. L. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *113*, 430.
- (15) Li, C.; Somasundaran, P. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *146*, 215.
- (16) Kim, J. Y.; Song, M. G.; Kim, J. D. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *223*, 285.
- (17) Graciaa, A.; Creux, P.; Lachaise, J.; Salager, J. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 2677.
- (18) Hart, E. J.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3061.

研究発表 (気泡関係)

1. 主要論文

Kinetic Characteristic of Bubble Nucleation in Superheated Water using Fluid Inclusions, 高橋正好ほか, Journal of the Physical Society of Japan, 71-9, pp.2174-2177, 2002/9

Raman Spectroscopic Investigation of the Phase Behavior and Phase Transitions in a Poly(methyl methacrylate) Carbon Dioxide System, 高橋正好ほか JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B-POLYMER PHYSICS 41 pp.2214-2217 2003

Effect of shrinking microbubble on gas hydrate formation. 高橋正好ほか J. Phys. Chem. B 107, 2171-2173(2003).

ζ Potensial of Microbubble in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas-Water Interface, 高橋 正好, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 109-, pp.21858-21864, 2005/11

Free-Radical Generation from Collapsing Microbubbles in the Absence of a Dynamic Stimulus, 高橋 正好、千葉金夫、李攀, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 111-6, pp.1343-1347, 2007/02

Formation of Hydroxyl Radicals by Collapsing Ozone Microbubbles under Strongly Acidic Conditions 高橋 正好、千葉金夫、李攀, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 111, pp.11443-11446, 2007

Degradation of phenol by the collapse of microbubbles 李攀、高橋 正好、千葉金夫、Chemosphere, 75,pp1371-1375,2009

Enhanced free-radical generation by shrinking microbubbles using a copper catalyst 李攀、高橋 正好、千葉金夫、Chemosphere, 77, pp1157-1160, 2009

2. 特許 (公開済み)

特願 2003-57688 H15/3/4 超微小気泡を利用したガスハイドレートの製造方法及びこの製造方法により得られる微粒子状のガスハイドレート (特許第 3931233)

特願 2003-347498 H15/10/6 加圧多層式マイクロオゾン殺菌・浄化・畜養殺菌システム (特許第 3645250 号)

特願 2004-062044 H16/03/05 PCT/JP2005/003810 ナノバブルの製造方法 (特許第 4144669 号)

特願 2004-062156 H16/03/05 PCT/JP2005/003811 オゾン水およびその製造方法 (特許第 4059506 号)

特願 2004-062160 H16/03/05 PCT/JP2005/003809 酸素ナノバブル水およびその製造方法 (特許第 4080440 号)

PCT/JP2004/014561 H16/09/28 微小気泡の圧壊

特願 2006-111839 H18/04/14 水一泡噴流による施工方法及び施工システム

特願 2006-280514 H18/10/13 反応活性種を含む水の製造方法および反応活性種を含む水

特願 2006-280513 H18/10/13 極微小気泡を含む水の製造方法および極微小気泡を含む水

特願 2007-077781 H19/3/23 水酸基ラジカルを含む水の製造方法および水酸基ラジカルを含む水

特願 2007-105118 H19/04/12 魚介類の保存方法

特願 2008-33814 芽胞細菌の殺菌乃至不活化方法

H21/11/6 更新