

流出油対策のための重油エマルジョンの 超音波洗浄実験

AN EXPERIMENT OF ULTRASONIC WAVES ON CLEANING OF EMULSIFIED HEAVY FUEL OIL FOR OIL SPILL RESPONSE

佐藤栄治¹・吉江宗生²・藤田勇³

Eiji SATO, Muneo YOSHIE and Isamu FUJITA

¹ 非会員 (独) 港湾空港技術研究所 施工・制御技術部 (〒239-0826 横須賀市長瀬 3-1-1)
² 正会員 工修 (独) 港湾空港技術研究所 施工・制御技術部 (〒239-0826 横須賀市長瀬 3-1-1)
³ 正会員 工博 (独) 港湾空港技術研究所 施工・制御技術部 (〒239-0826 横須賀市長瀬 3-1-1)

A large amount of heavy fuel oil C was spilled out to the sea in the wreck of the Russian tanker "Nakhodka" in January, 1997, and serious damage was brought to the coasts which face to the Sea of Japan. Cleaning cost of an oil recovery vessel is very high and polluted beach is recovered by hand wiping without steam spray and detergents that kill life. So the cost reduction and new method of cleaning equipments and beaches is requested.

We experimented with cleaning heavy fuel oil from iron plates with only physical cleaning from ultrasonic power. The experiments were carried out under room temperature without detergents.

We obtained relation between the cleaning time and frequency, and between the time and power density, of ultrasonic waves. Besides, the relation between the cleaning time and the cleaning rate was approximated with theory curve of a cleaning velocity.

Key Words : oil spill, oil recovery, ultrasonic wave, cleaning, emulsified heavy fuel oil

1. はじめに

1997 年 1 月に発生したロシア船籍タンカー「ナホトカ号」事故により流出した C 重油は日本海に面する府県各地の海岸へ漂着し、大規模な汚染被害をもたらした。世界的にも 1999 年 12 月のフランス沖「エリカ号」事故、2002 年 11 月のスペイン沖「プレステージ号」事故等で流出油による大規模な汚染被害が発生している。

海上に流出した油は、原油や重油のように不揮発成分を多く含む場合、漂流しながら流出油中に海水を取り込みエマルジョン化するために体積は数倍に膨張し高粘度となることが知られている¹⁾。

油流出事故が発生した際、海上を漂流中の流出油の回収作業は船舶により行われる。しかしながら、流出油回収作業後の船舶洗浄には莫大なコストがかかるため、より安価な洗浄方法の開発が必要である。

漂着油の回収作業は、二次的な環境影響を極力与

えないようにするために岩場や砂浜では手作業により実施するのが現状である。しかしながら漂着油は高粘度で接着力が大きいため取り扱いが困難であり、大量に漂着した場合は膨大な労力が要求される²⁾。漂着油回収については省力化と低環境負荷を両立する技術の開発が必要であると言われている³⁾。

「ナホトカ号」事故以来、海上での流出油の回収をより効率良く行うための研究⁴⁾⁵⁾⁶⁾が進んでいる。しかしながら漂着油の回収に関する研究事例⁷⁾は少なく、ほとんど実施されていないのが現状である。

本研究は油回収作業後の船舶の洗浄コストを低減する洗浄手法及び流出油が漂着した岩場や砂浜を低環境負荷で洗浄する手法を提案することを目的としている。初段階として超音波洗浄の可能性を検証するために洗剤を使用せずに清水のみで重油付着鉄板を超音波洗浄する実験を行った。

2. 実験

(1) 実験装置

実験装置の概要図を図-1 に示す。超音波発生装置は電力計を介して水槽内の振動子に接続し、ビーカーを超音波放射面内上方にビーカー固定用治具を介して設置した。水槽内には清水を、ビーカー内には洗浄液を注入した。試料はビーカー内の洗浄液に浸漬して洗浄する。超音波発生装置の最大出力は 200[W]である。周波数は振動子及び出力ユニットの組み替えにより 19.5[kHz]、28[kHz]、50[kHz]、100[kHz]の 4 種類が選択できる。振動子の超音波放射面(以下、振動面)寸法は 130 × 150[mm] (19.5 ~ 50[kHz])、φ 65[mm] (100[kHz])である。

超音波洗浄装置では液深を波長λの 1/2 の自然数倍とした時、洗浄位置を液深方向に振動面から 1/4 波長の奇数倍に設定すると最大の洗浄効果が得られる⁸⁾。液深及び洗浄位置は計算及び実験的な確認により最も良く洗浄されるように調整した。

(2) 実験の諸条件

a) 試料

図-2 に示す鉄板の片面に重油を付着させて試料とした。鉄板には塗装が施してある。鉄板に付着させる重油は、C 重油 (油温 13 [°C]時の粘度 5.7[Pa・s]、比重約

0.93)と清水を攪拌機で混合して作成したC 重油エマルジョン(油中水型)0.2[g]とした。図-3 に C 重油エマルジョンの流動特性を示す。ずり応力[Pa](縦軸)をずり速度[1/s] (横軸)で除した値が粘度である。ずり速度 0.13[1/s]で粘度 300[Pa・s]、ずり速度 1.3[1/s]で粘度 140[Pa・s]である。C 重油エマルジョンの含水率は体積比約 62%(C 重油と清水の混合比から算出)である。

b) 洗浄液

ビーカー内の洗浄液は清水(洗剤不使用)及び市販の洗剤(液性:中性、成分:界面活性剤 26%, アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルアミンオキシド)を清水で 5%に希釈した洗剤水溶液(洗剤使用)とした。洗浄開始直前の洗浄液温度は 8.9[°C]とした。

c) 実験ケース

実験ケースは周波数、出力、照射方向、洗剤の有無の 4 条件を組み合わせる 10 通りに設定した。実験ケースの一覧を表-1 に示す。なお、出力は振動子の放射面積[cm²]で除し、パワー密度[W/cm²]として取り扱った。照射方向は、「鉄板の重油付着面を振動面に向けた場合」と「鉄板の重油付着面裏側を振動面に向けた場合」の 2 通りとした。

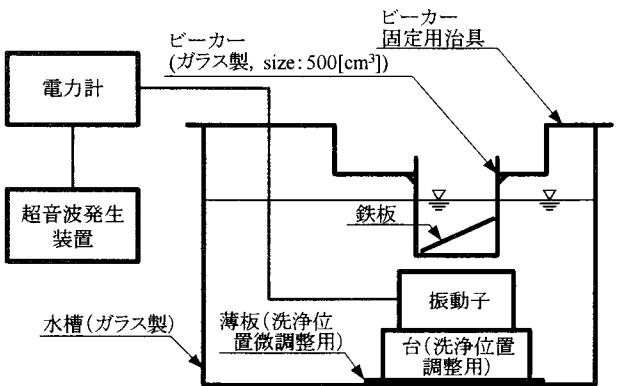


図-1 実験装置概要図

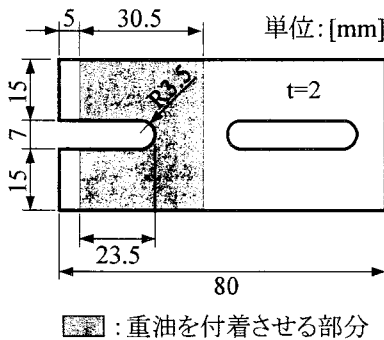


図-2 鉄板

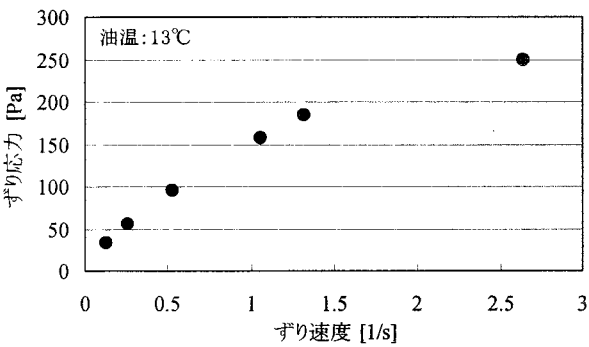


図-3 C 重油エマルジョンの流動特性

表-1 実験ケースの一覧

Case No.	周波数 [kHz]	パワー密度 [W/cm ²]	照射方向	洗浄液
1	19.5	0.85	※2	清水
2	19.5	0.85	※1	清水
3	28	0.85	※2	清水
4	28	0.85	※1	清水
5	50	0.85	※1	清水
6	50	0.58	※1	清水
7	50	0.3	※1	清水
8	50	0.85	※1	洗剤水溶液
9	100	3	※1	清水
10	100	0.85	※1	清水
※1 鉄板の重油付着面を振動面に向けた場合				
※2 鉄板の重油付着面裏側を振動面に向けた場合				

(3) 実験方法

試料を実験装置のビーカー内の洗浄液に浸漬し19.5分間洗浄した。鉄板洗浄状況を写真-1に示す。洗浄中は1分30秒毎または3分毎に試料を取り出して重量を測定し、(1)式により付着油剥離率を求めた。

$$S = \frac{A - B}{A} \times 100 \quad (1)$$

S : 付着油剥離率 %

A : 初期付着 C 重油エマルジョンの重量 [g]

B : 洗浄後の残留 C 重油エマルジョンの重量 [g]

実験結果は、照射方向の影響、周波数[kHz]の影響、出力(振動子入力パワー)[W]の影響、洗剤の有無の影響の4項目に分類して整理した。洗浄効果の大小は付着油剥離率により判断した。

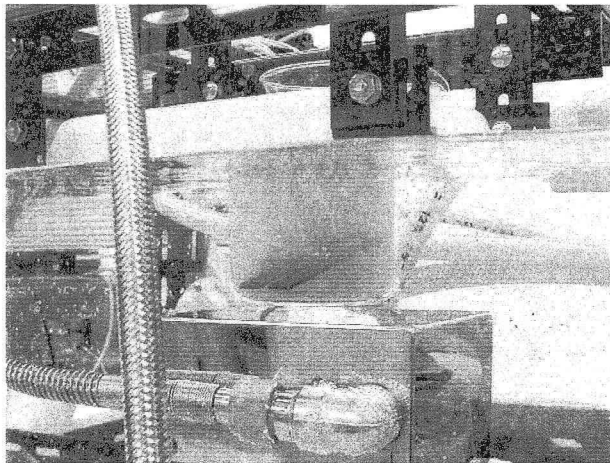


写真-1 鉄板洗浄状況

3. 実験結果と考察

(1) 照射方向の影響

鉄板の重油付着面を振動子輻射面に向けた場合と、重油付着面裏側を振動面に向けた場合の付着油剥離率を図-4～5に示す。洗浄液は清水、パワー密度は $0.85[\text{W}/\text{cm}^2]$ である。周波数19.5[kHz]及び28[kHz]ともに重油付着面を振動子輻射面に向けた方が洗浄効果は高い。実験時の室温は $10.5 \sim 13.5[^\circ\text{C}]$ の範囲であった。

(2) 周波数の影響

重油付着面を振動子輻射面に向け、パワー密度 $0.85[\text{W}/\text{cm}^2]$ で洗浄した場合の周波数と付着油剥離率の関係を図-6に示す。洗浄液は清水である。水温は100[kHz]および50[kHz]が約 $9.0 \sim 12.0[^\circ\text{C}]$ 、19.5[kHz]と28[kHz]が約 $14.0[^\circ\text{C}]$ を中心に $9.0 \sim 15.0[^\circ\text{C}]$ で変化している。洗浄効果は19.5[kHz]が若干高く、28[kHz]と50[kHz]がほぼ同等、100[kHz]は他の周波数と比較して低い。実験時の室温は $9.5 \sim 12.5[^\circ\text{C}]$ の範囲であった。

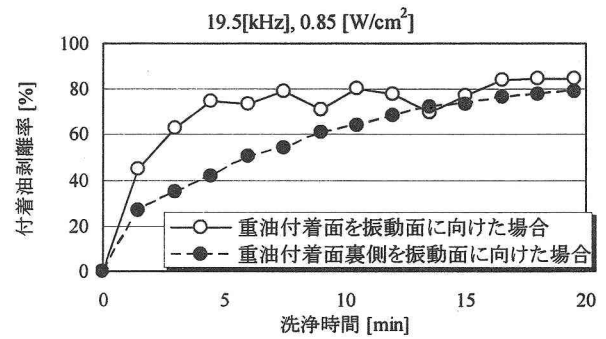


図-4 照射方向と付着油剥離率(19.5[kHz])

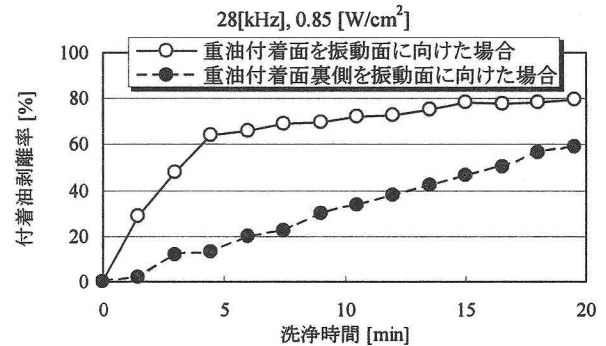


図-5 照射方向と付着油剥離率(28[kHz])

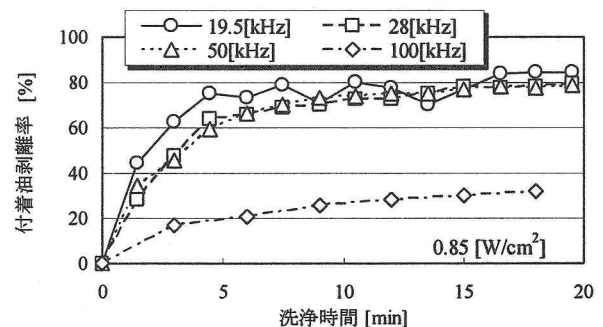


図-6 周波数と付着油剥離率

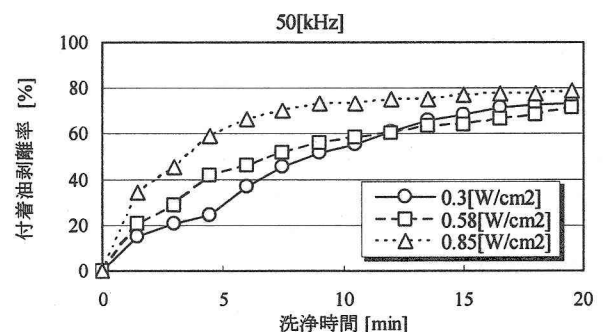


図-7 出力と付着油剥離率(50[kHz])

(3) 出力の影響

重油付着面を振動子輻射面に向け、周波数50[kHz]で洗浄した場合のパワー密度と付着油剥離率の関係を図-7に示す。洗浄開始直後は出力が高いほど短時間

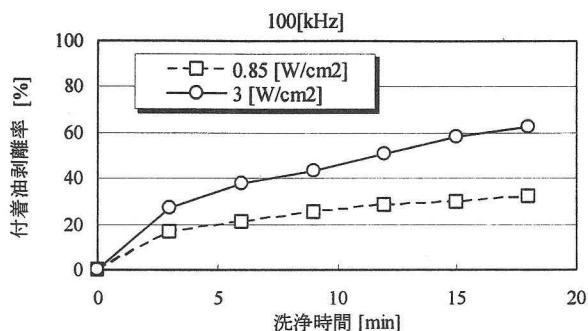


図-8 出力と付着油剥離率(100[kHz])

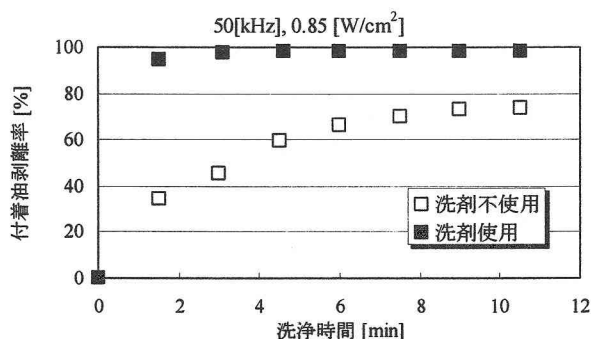


図-9 洗剤の有無と付着油剥離率

で付着油剥離率が上昇するが、時間経過とともに上昇率は緩やかとなり、パワー密度の大小による付着油剥離率の差は小さくなる。このことから本実験で使用したパワー密度 $0.3 \sim 0.85 [\text{W}/\text{cm}^2]$ の範囲では、付着油剥離率が頭打ちとなるまで洗浄に必要な時間はパワー密度にほとんど関係ないと推測できる。周波数 $100 [\text{kHz}]$ におけるパワー密度と付着油剥離率の関係を図-8 に示す。 $3 [\text{W}/\text{cm}^2]$ が $0.85 [\text{W}/\text{cm}^2]$ と比較して洗浄効果が高い。但し $50 [\text{kHz}]$ 以下を利用する場合より洗浄効果は低い。実験時の室温は $9.5 \sim 13.5 [^\circ\text{C}]$ の範囲であった。

(4) 洗剤の影響

本研究は洗剤不使用が前提であるが、比較のため洗剤使用洗浄実験を実施した。図-9 に洗剤使用の場合と洗剤不使用の場合の付着油剥離率を示す。重油付着面は振動子輻射面向き、周波数は $50 [\text{kHz}]$ 、パワー密度は $0.85 [\text{W}/\text{cm}^2]$ である。洗剤使用の場合は3分で付着油剥離率は100%、洗剤不使用の場合は同時刻経過時で45%程度となり約2倍の差となった。これは、洗剤が大きな洗浄力要素であることを示している。実験時の室温は $9.5 \sim 11.5 [^\circ\text{C}]$ であった。写真-2～3 に洗浄時間毎の試料の状態を示す。超音波洗浄で重油の一部は微粒子化して洗浄液中に分散し、一部は油塊の状態で剥離して浮上する⁹⁾。洗剤不使用の場合、写真ではわかり難いが試料の表面全体に重油が薄く付着しており、試料に指先で触れると指先に重油が付着する状態であった。微粒子化して洗浄液中に分散した重油が試料の表

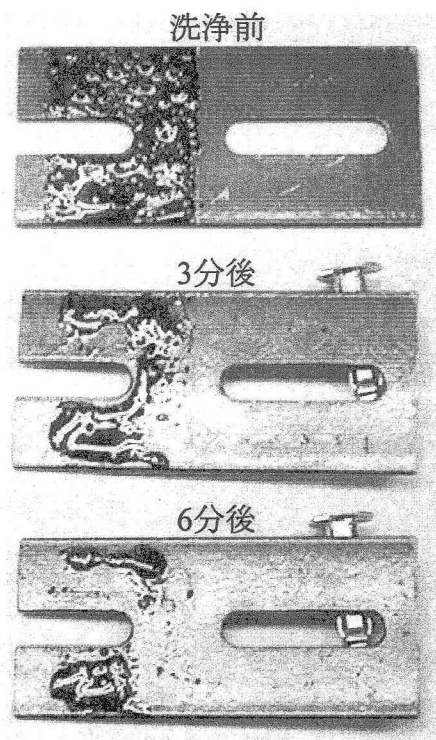


写真-2 洗浄時間毎の試料の状態
(50[kHz], 0.85[W/cm²], 洗剤不使用)

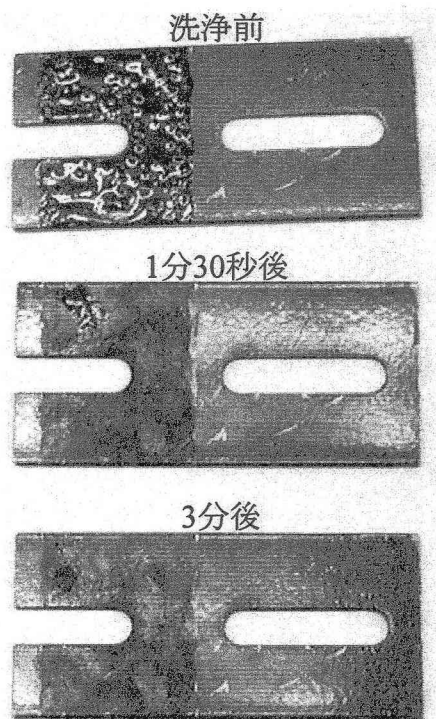


写真-3 洗浄時間毎の試料の状態
(50[kHz], 0.85[W/cm²], 洗剤使用)

面全体に付着(重油の再付着現象が発生)したためであると判断できる。なお、洗剤不使用の場合の最終的な付着油剥離率は概ね80%程度であった。

洗剤使用の場合、洗浄終了後の試料の目視観察で

は、重油を付着させなかった面の状態は洗浄前と変わらず、重油の再付着現象が発生した形跡は見られなかった。洗剤の主成分である界面活性剤が持つ汚れの再付着防止作用¹⁰⁾が働いたためと考えられる。なお、3分経過後の付着油剥離率は100%を示している。洗浄終了後の試料の重油エマルジョンが付着していた面は付着していなかった面と比較してつやがないことから、数値には現れない程度の微量の重油が残留しているものと考えられる。

(5) 洗浄実験における理想曲線と実験結果の比較

洗浄速度は被洗浄物に付着している汚れの量に比例する。洗浄が進行すると被洗浄物に付着している汚れの量が減少するため洗浄速度は減少する。洗浄速度は化学反応速度と同様に考えるのが一般的であり、最も簡易である一次反応は(2)式で表される¹¹⁾。

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad (2)$$

v : 洗浄速度
 x : 剥離した汚れの量
 t : 洗浄時間
 k : 速度定数
 a : 汚れの初期付着量

洗浄の理想曲線と実験結果の比較を図-10に示す。実験結果は周波数 50[kHz]、パワー密度 0.85[W/cm²]とした場合で、洗浄開始から1分30秒後の付着油剥離率は34%である。洗浄の理想曲線は洗浄開始から1分30秒後の付着油剥離率を実験結果と同じ値として計算した。実験結果は全体的に洗浄の理想曲線よりも付着油剥離率が小さい。この理由は試料から剥離した重油の再付着現象が発生したためであると考えられる。しかしながら、洗浄の理想曲線と実験結果は、洗浄時間経過とともに単位時間あたりの付着油剥離率の上昇量が減少していく点で近似している。また、実験中の単位時間あたりの付着油剥離率の上昇量の変化は比較的安定している。このような結果となった理由は洗浄中に

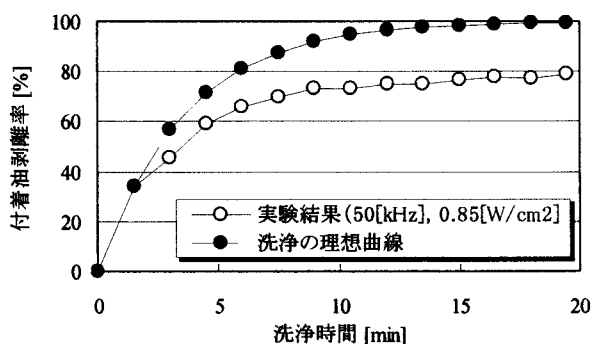


図-10 洗浄の理想曲線と実験結果の比較

常に安定した洗浄力が供給されたためと考えられる。

物体に付着している重油の種類、あるいは重油が付着している物体の表面の種類が洗浄のしやすさにどのように影響するかを評価するには、通常は接触角を測定する方法(接触角法)が用いられる。しかし、測定対象が超高粘度の重油エマルジョンである場合、接触角法の適用は困難である。接触角法の代用としては実験的に洗浄して評価する方法が考えられるが、この場合洗浄対象物に供給する洗浄力は安定している必要があり、定量化が容易でなければならない。油付着物体の洗浄に良く利用される、拭き取りによる方法は洗浄力の定量化が困難なため実験には不向きである。高圧洗浄では実験の規模が大きくなり、大量の廃液を処理するための設備を要することから実験環境が限定される。対して、超音波洗浄では小規模実験が可能であり、洗浄力の定量化が容易であり、洗浄実験の評価に適していると考えられる。

4. 結論

C重油を付着させた鉄板の超音波洗浄実験より以下の知見を得た。

- ① 良好な洗浄効果を得るには洗浄物の油付着面が極力超音波振動面の陰にならないようにする必要がある。
- ② 洗浄開始から数分間は周波数が低い方が若干高い洗浄効果を示す。付着油剥離率の上限まで洗浄するために必要な洗浄時間は 19.5, 28, 50[kHz]ともに大差はない。100[kHz]は鉄板の重油剥離洗浄には十分でない。
- ③ 洗浄開始から数分間はパワー密度が高い方が高い洗浄効果を示す。付着油剥離率の上限まで洗浄するために必要な時間は 0.3~0.85[W/cm²]間で大差はない。
- ④ 洗剤不使用での洗浄では剥離した重油が鉄板表面に再付着する。鉄板表面が露出するくらいまでは重油を剥離することが可能である。また、洗剤不使用時の洗浄効果は洗剤使用時と比較して明らかに小さい。

5. おわりに

今回の超音波洗浄実験では照射方向、周波数、出力、洗剤の有無の影響について調べた。他に洗浄速度に影響を及ぼすと考えられる要素として、洗浄液の温度が挙げられる。温度を洗浄力要素に利用した洗浄手法として高温高圧洗浄が存在する。高温高圧洗浄を重油が付着した岩場の洗浄に利用する場合、重油の剥離そのものには効果があるが、長期的に見れば生物の生育状況に悪影響を及ぼす。生物に熱湯をかけると死滅することから、熱を利用した洗浄は環境負荷を増大させると考えられる。

本研究では、船舶及び岩場を同じ手法で洗浄することを想定しているため、熱は洗浄力要素として適用できない。このため今回の実験では温度の影響を調べる実験は実施していない。なお、常温域で約 3.0[°C]の水温度差が生じたものについて、その洗浄速度の差は明確には認められなかった。こうした温度の影響についてはさらに慎重な実験が必要となる。

今後は重油に含まれる成分と洗浄しやすさの関係を実験的に調べる予定である。

今回の実験で得られたデータは、洗浄の理想曲線に近似し、かつ、安定していたことから信頼性が高いと考えられる。したがって、今回の実験方法は、洗浄しやすさを評価する上で信頼性の高い手法として利用できると考えられる。また、実験装置の条件を今回の実験に合わせることで、取得したデータは今後の実験時の洗浄しやすさを評価する際の基準となり得ると考えられる。

参考文献

- 1) 海上災害防止センター編:流出事故対応防除マニュアル, pp. 6-8, 2000 年 3 月.
- 2) 海洋工学研究所出版部編:重油汚染・明日のために～ナホトカは日本を変えられるか～, pp.29-72, (株)海洋工学研究所出版部, 1998 年 12 月.
- 3) 敷田麻実, 加藤史訓:油流出事故の環境影響および対策 -ナホトカ号油流出事故の教訓-, 海洋開発論文集, VOL.19, pp.31-36, 2003.
- 4) 吉江宗生, 佐藤栄治, 白井一洋:沿岸域の高粘度油高濃度回収システムの研究開発, 港湾空港技術研究所報告, 第 42 巻, 第 1 号, pp.115-137, 2003.3.
- 5) 吉江宗生, 藤田勇, 佐藤栄治:海岸の浅い水面での高粘度油の回収作業を省力化する油回収システムの研究, 海洋開発論文集, VOL.19, pp.43-48, 2003.
- 6) 藤田勇, 吉江宗生, 佐藤栄治, 水谷雅裕, 佐野正佳:高粘度液体の管内空気輸送における圧力損失特性, 海洋開発論文集, VOL.19, pp.821-826, 2003.
- 7) 石田啓, 斎藤武久, 由比政年:ナホトカ号の日本海重油流出事故と今後の防御対策, 海洋工学論文集, 第 45 巻, pp.946-950, 1998.
- 8) 瀬川裕明:超音波洗浄技術, 超音波 TECHNO, 2001.11-12, Vol.13 No.11, pp.104-107.
- 9) 佐藤栄治, 吉江宗生, 藤田勇:超音波による重油エマルジョンの被洗浄特性, 港湾空港技術研究所資料, No.1077, 28p, 2004.3.
- 10) 辻薦:洗浄と洗剤, pp.25-41, 地人書館, 1992 年 10 月.
- 11) 角田光雄, 間宮富士雄:洗浄の理論と応用操作マニュアル, pp.524-531, (株)R&D プランニング, 2001.5