

# 港湾空港技術研究所 資料

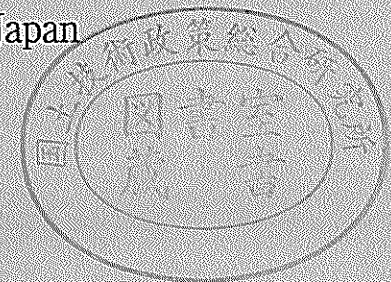
TECHNICAL NOTE  
OF  
THE PORT AND AIRPORT RESEARCH INSTITUTE

No.1077      March 2004

超音波による重油エマルジョンの被洗浄特性

佐藤 栄治  
吉江 宗生  
藤田 勇

独立行政法人 港湾空港技術研究所  
Independent Administrative Institution,  
Port and Airport Research Institute, Japan



## 目 次

要 旨 .....	3
1. まえがき .....	4
2. 洗浄理論と研究範囲 .....	4
2.1 洗浄理論 .....	4
2.2 研究範囲 .....	6
3. 実験概要 .....	6
3.1 実験装置 .....	6
3.2 実験方法 .....	7
4. 実験結果及び考察 .....	11
4.1 鉄板洗浄実験 .....	11
4.2 礫洗浄実験 .....	14
4.3 砂洗浄実験 .....	17
5. 結論 .....	21
6. あとがき .....	21
謝辞 .....	21
参考文献 .....	21
付録 .....	22

## An Effect of Ultrasonic Waves on Cleaning of Emulsified Heavy Fuel Oil

Eiji Sato\*

Muneo Yoshie\*\*

Isamu Fujita\*\*\*

### Synopsis

A large amount of heavy fuel oil C was spilled out to the sea in the wreck of Russian tanker "Nakhodka" in January, 1997, and serious damage was brought to the coasts which face the Sea of Japan. As the cleaning cost of the oil recovery vessel used in such a oil spill case is very high, the cost reduction is requested. On the other hand, oil recovery on the coast needs enormous human power. Therefore, it is necessary to develop a cleaning technology of oil that has small environmental impact and high efficiency.

We carried out the oil cleaning experiments which uses only physical power of ultrasonic waves and no detergent etc. They were executed on the heavy fuel oil adhered iron plates, the heavy fuel oil adhered gravel, and the heavy fuel oil mixed sand.

We obtained relation between the cleaning time and frequency or power density of ultrasonic waves. The cleaning experiments carried out for the heavy fuel oil adhered iron plate and the heavy fuel oil adhered gravel.

The heavy fuel oil which adhered to the iron plate is changed into particles by the action of the ultrasonic waves, and they are dispersed in the cleaning water. They adhered to the iron plate again. Therefore, it is impossible to remove the oil completely. However, about 80% of the heavy fuel oil which adhered to the iron plate was able to be removed.

Heavy fuel oil mixed sand was cleaned almost completely. The difference of the effect of cleaning according to the frequency of the ultrasonic waves was not clear.

Cleaning effect of a certain level is verified through these experiments only with physical power proceeding from the ultrasonic waves.

**Key Words:** ship accident, oil spill, oil recovery, ultrasonic cleaning, emulsified heavy fuel oil

---

\* Research Engineer of Oil Spill Response Division, Construction and Control Systems Department

\*\* Head of Oil Spill Response Division, Construction and Control Systems Department

\*\*\* Senior Research Engineer, Construction and Control Systems Department

3-1-1 Nagase, Yokosuka, 239-0826 Japan

Phone : +81-46-8445064 Fax : +81-46-8440575 e-mail:satoh\_e@pari.go.jp

# 超音波による重油エマルジョンの被洗浄特性

佐藤 栄治\*  
吉江 宗生\*\*  
藤田 勇\*\*\*

## 要 旨

1997年1月に発生したロシア船籍タンカー「ナホトカ号」の事故では積載していた大量のC重油が海上に流出し、日本海沿岸の各地に大規模な被害がもたらされた。こうした船舶事故による流出油の回収作業で使用された油回収船の洗浄コストは莫大であり、低減が求められている。また海岸に漂着した油の回収及び洗浄は手作業に頼るところが多く、膨大な労力を伴う。このため環境負荷が小さく効率の良い油の洗浄技術の開発が必要である。

そこで洗浄力要素として超音波による物理力のみを利用し洗剤等を用いない油洗浄実験を、重油付着鉄板、重油付着礫、重油付着砂について実施した。

重油付着鉄板及び重油付着礫の洗浄実験から、超音波の周波数及びパワー密度と洗浄時間の関係が明らかになった。

重油付着鉄板洗浄実験では、鉄板に付着している重油が超音波の作用により微粒子化され、洗浄水中に分散して重油付着鉄板に再付着するため、鉄板に付着している重油を完全に剥離することはできなかったが、約80%程度を剥離できた。

重油付着砂洗浄実験では、ほぼ完全に洗浄できたが、超音波の周波数による洗浄効果の違いは明確でなかった。

これらの実験により、超音波による物理力のみで一定の洗浄効果が得られると判断できた。

キーワード：船舶事故，流出油，油回収，漂着油，洗浄，重油エマルジョン，超音波

---

\* 施工・制御技術部油濁対策研究室

\*\* 施工・制御技術部油濁対策研究室長

\*\*\* 施工・制御技術部主任研究官

〒239-0826 横須賀市長瀬3-1-1 独立行政法人港湾空港技術研究所  
電話：0468-44-5064 Fax：0468-44-0575 e-mail:satoh\_e@pari.go.jp

## 1. まえがき

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大量の重油は日本海沿岸各地の海岸へ漂着し、自然環境を汚染し地域経済に大きな損失を与えた。2002年7月には志布志湾で貨物船「コーペンチャー」が座礁、燃料油が流出し海岸に漂着した。世界的には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」事故等により大規模な流出油被害が発生している。

海上に流出した油は、時間の経過とともに揮発成分は蒸発し、不揮発成分は波にもまれてエマルジョン（液体中に混じりあわない他の液体が微細粒子となり分散して浮遊している状態）を形成する。油流出事故で形成されるエマルジョンには図-1に示すとおり水中に油微粒子が分散した水中油型（oil in water, O/W型）エマルジョンと、逆に油中に水微粒子が分散した油中水型（water in oil, W/O型）エマルジョンの2形態が存在する。水中油型エマルジョンはバクテリアにより分解、海水に還元されるが、油中水型エマルジョンは漂流しながら流出油中に海水を取り込むために体積は数倍に膨張し高粘度化する<sup>1)</sup>。流出油が原油や重油の場合は不揮発成分を多く含むため海上及び海岸で回収対象となるのは油中水型エマルジョンを形成した油となる。

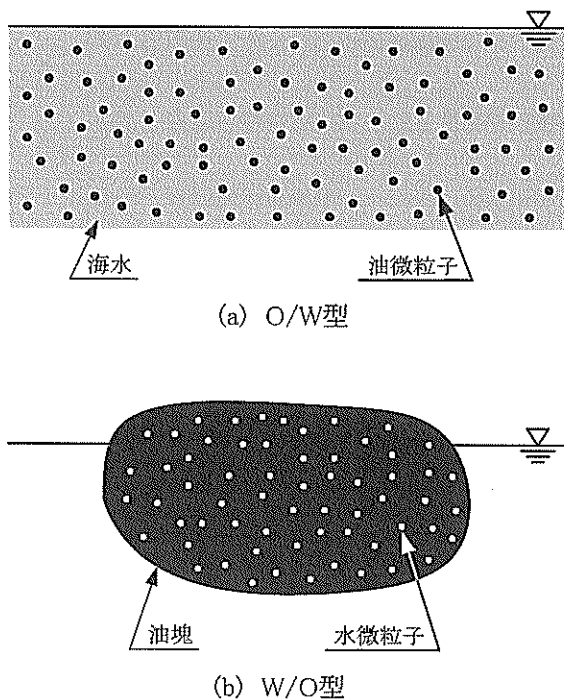


図-1 エマルジョン化油模式図<sup>1)</sup>

油流出事故が発生した際、流出油が海上を漂流している場合は油回収船が出動して流出油の回収作業を実施するが、流出油回収作業後の船舶洗浄は莫大なコストがかかるため、より安価な洗浄方法が求められている。

漂着油の回収作業は、環境負荷を与えないようにするため、岩場の場合は「へら」や「雑巾」を用い、砂浜の場合は「ちりとり」や「ふるい」を用いて手作業により実施する必要がある。しかしながら漂着油は水飴のような状態のために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<sup>2)</sup>。

「ナホトカ号」事故以来、日本周辺海域での油流出事故に備え、大型油回収船の配備<sup>3)</sup>、船舶が進入不可能な浅海域で高粘度油を高効率で回収する装置の開発<sup>4~5)</sup>、気流を用いた油吸引に関する研究<sup>6)</sup>の実施等海上作業を前提とした対策や研究が進んでいる。これに対して漂着油回収に関する研究事例<sup>7)</sup>は少なく、ほとんど実施されていないのが現状である。

そこで筆者らは油回収作業後の船舶の洗浄コストを低減するための洗浄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ことを目的とし、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、重油付着礫、重油付着砂を超音波浸漬洗浄する実験を実施した。

## 2. 洗浄理論と研究範囲

### 2.1 洗浄理論

洗浄は、洗浄媒体、汚れ、洗浄対象物、洗浄力から成る概念で、洗浄媒体を用いて洗浄対象物に洗浄力を加えて汚れを取り除くことである。

洗浄媒体は、水、洗剤水溶液、溶剤等が使用され、汚れの種類や要求される洗浄度等により適切なものを選択する。汚れは、洗浄対象物から剥離することが望ましいすべての物質の総称であり、本研究では、流出重油が油中水型エマルジョンを形成した高粘度油を取り扱う。洗浄力は、複数の基本的な洗浄力要素が総合されて一つの洗浄力となっている<sup>8)</sup>。以下に洗浄力要素について述べる。

#### (1) 水や溶剤による汚れの溶解力及び分散力

洗浄媒体に汚れが溶解または分散する場合に利用できる洗浄力である。したがって、水を洗浄媒体として洗浄を実施する際、汚れ物質が水溶性の場合は洗浄力要素として利用できるが、油汚れの場合は洗浄力要素としては利用できないため、通常は洗剤を加えて洗剤水溶液として使用する<sup>8)</sup>。

#### (2) 界面活性剤による洗浄力

界面とは二つの物質の境界面のことである。気体同士ではお互いに拡散しあうため界面は存在しないが、液体と固体の間、水と油のように相互に溶解しない液体同士の間、気体と固体の間、気体と液体の間には界面は存在する。なおメッキ等における本体と被膜の境界のような固体同士の間にも界面は存在する。

代表的な界面活性剤である石鹸の分子構造を図-2に示す。石鹸に限らずすべての界面活性剤は水に親和である親水基と油に親和である親油基が結合した形となり、一般に図-3に示す図形で表される<sup>8)</sup>。

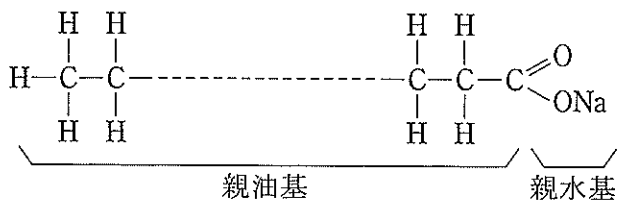


図-2 石鹸の分子構造<sup>8)</sup>

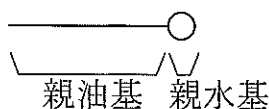


図-3 界面活性剤の符号<sup>8)</sup>

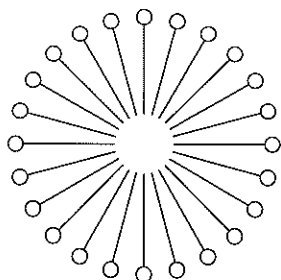


図-4 ミセル<sup>8)</sup>

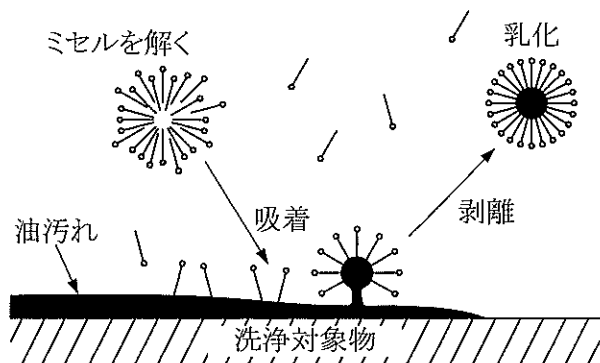


図-5 界面活性剤の汚れ剥離作用<sup>8)</sup>

水槽内に清水を満たし界面活性剤を添加すると、界面活性剤分子は親水基及び親油基の相反する性質から生ずるエネルギーを最小にするために界面である水面及び水槽壁に集合し吸着する。水槽内の界面活性剤濃度があるレベルに達すると界面はすべて界面活性剤分子に覆われるためそれ以上界面活性剤分子が吸着することはできなくなる。残りの界面に吸着できない界面活性剤分子は図-4に示すように親水基を水に配向して集合しミセルを形成する。ミセルが形成された状態の界面活性剤水溶液中に油汚れが付着した洗浄対象物を入れると、油汚れが付着した洗浄対象物は新たな界面となる。このため界面活性剤分子は形成していたミセルを解いて油汚れが付着した洗浄対象物に吸着して油汚れを取り囲み洗浄対象物から剥離し界面活性剤水溶液中に分散する。油汚れが剥離した洗浄対象物には界面活性剤分子が油汚れと置き換わって吸着し、油汚れが剥離した洗浄対象物への油汚れの再付着を防止する。図-5に界面活性剤の作用の模式図を示す<sup>8)</sup>。

### (3) 物理力

各種洗浄において、熱、攪拌力（電気洗濯機等）、圧力（高圧洗浄機等）、摩擦力、超音波エネルギー等の様々な物理力が重要な洗浄力要素として利用されている<sup>8)</sup>。ここでは、本研究に関連する洗浄力要素である超音波エネルギーを中心に記述する。

#### a) 超音波洗浄

超音波洗浄のメカニズムは複雑で理論は確立されていないが、一般的にはキャビテーション、加速度、直進流が作用して洗浄されると考えられている<sup>9)</sup>。

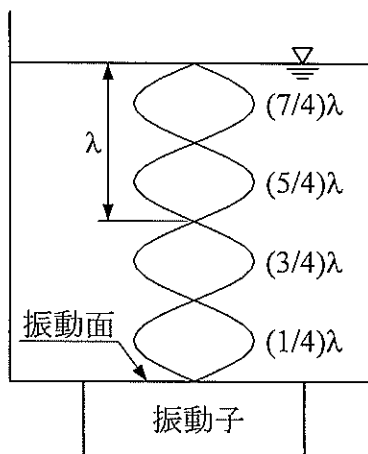


図-6 超音波洗浄機

### ① キャビテーション

超音波を液体中に照射すると、液体中には加圧力と減圧力が時間的に交互に現れる。減圧時には水中の溶存空気を取り込んで無数の真空に近い空洞を発生し、加圧時にはその空洞が断熱圧縮状態となり、ついには破壊され、その瞬間に強力な衝撃波を発生して汚れを洗浄対象物から引き剥がし、液体中に分散させる。このキャビテーション効果は周波数が小さいほど大きくなることが知られている<sup>9)</sup>。

### ② 加速度

液体中に超音波を照射すると、液体分子が振動する。このときの振動加速度により洗浄対象物から汚れを剥離する。なお、振動加速度は周波数が高い程大きくなる<sup>9)</sup>。

### ③ 直進流

超音波洗浄中は洗浄液中で音の伝搬方向に流れを生じる。これを直進流と呼んでおり、これにより洗浄液を対流させて汚れを他の場所に運搬して分散させる<sup>9)</sup>。

### ④ 定在波

図-6に示す超音波洗浄機で振動面から超音波が照射されると、深さ方向に定在波を生じる。この超音波洗浄機の振動面から液面までの距離（以下、液深という）を超音波波長（以下、波長という） $\lambda$ の1/2の自然数倍に設定すると、振動面から液面に向かって1/4波長毎に音圧が最大となる部分と最小となる部分が交互に現れる。振動面あるいは液面から1/4波長の奇数倍となる液深では音圧が最大となり最も洗浄効果が高くなり、偶数倍となる液深では音圧が最小となる。周波数が低くなると超音波の波長が大きくなるため音圧の最大部と最大部の間隔が深さ方向に大きくなり、洗浄むらが発生しやすくなる<sup>9)</sup>。

### b) 攪拌力

洗浄槽中の洗浄対象物表面と洗浄液の間に相対的な流動状態を与えることで発生する洗浄力である<sup>9)</sup>。これを利用した洗浄装置としては家庭用電気洗濯機が良く知られている。

### c) 熱

熱が洗浄に及ぼす効果として以下に示すものが挙げられる<sup>9)</sup>。

#### ① 他の洗浄力要素の効果促進

化学反応速度は温度が10℃上昇する毎に倍加すると言われている。また、水や溶剤による汚れの溶解速度や溶解量は温度に比例して上昇する<sup>9)</sup>。

#### ② 汚れの物性変化

温度変化により汚れの物性を変化させてその剥離を容易にする<sup>9)</sup>。

#### ③ 対象物の物性変化

洗浄対象物と汚れの熱膨張率の差を利用する<sup>9)</sup>。

#### ④ 汚れの熱分解

汚れをガス状に熱分解する方法。適用は耐熱性の物質に限定される<sup>9)</sup>。

重油付着砂洗浄において物理力として熱を利用する場合、高粘度化して流動性を失った重油を加熱することで流動性を上げて剥離を容易にする効果（汚れの物性変化）が働くと考えられる。

#### d) その他

洗浄力要素には以上の他に化学反応力や吸着力等が存在する<sup>9)</sup>。

## 2.2 研究範囲

本研究における洗浄では、洗浄液に水を利用すること、剥離対象となる汚れは重油であることから、水による汚れの溶解力は期待できない。さらに環境の二次汚染防止のために洗剤は使用しないことを想定していることから界面活性剤による洗浄力は存在しない。したがって、洗浄力として利用できるのは物理力のみである。

## 3. 実験概要

### 3.1 実験装置

実験装置の概要図を図-7に、実験装置の水槽部分を写真-1に示す。超音波発生装置は電力計を介してガラス製水槽内の振動子に接続し、ビーカー（500[cm<sup>3</sup>]サイズ、ガラス製）を超音波輻射面内上方にビーカー固定用治具を介して設置し、水槽内に清水を、ビーカー内に洗浄液（以下、洗浄水）を注入した。被洗浄物はビーカー内に浸漬して洗浄する。超音波発生装置の最大出力は200[W]であり、発振周波数は振動子及び出力ユニットの組み替えにより複数選択可能である。実験には19.5[kHz]、28[kHz]、50[kHz]、100[kHz]の4種類を使用した。振動子の超音波輻射面寸法は130×150[mm]（19.5～50[kHz]）、 $\phi$  65[mm]（100[kHz]）である。

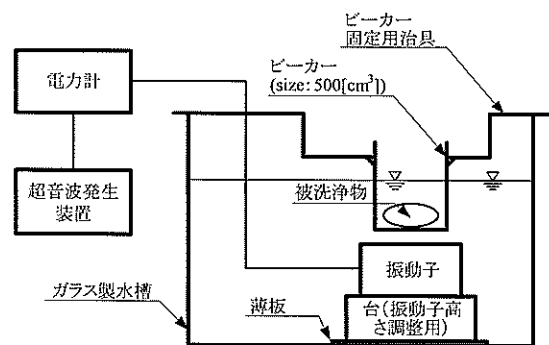


図-7 実験装置概要図

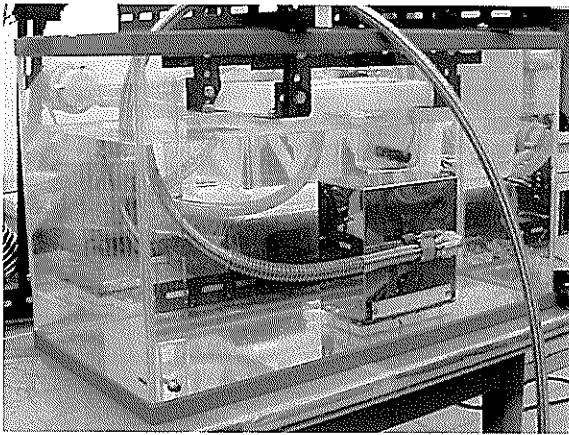


写真-1 実験装置

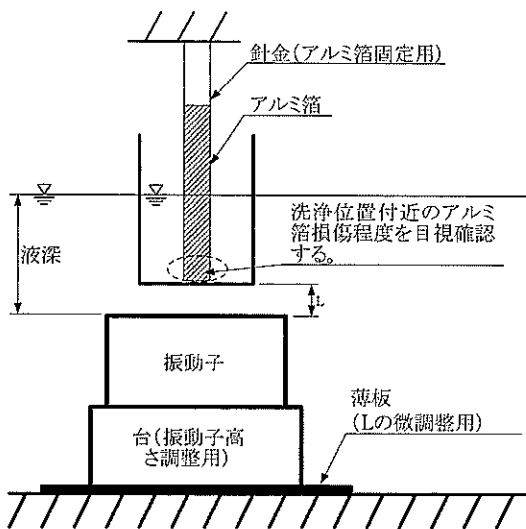
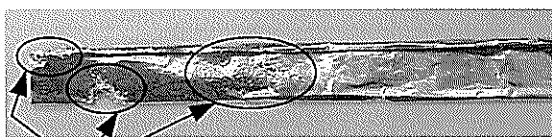


図-8 キャビテーション強度の確認

表-1 キャビテーション強度確認L値一覧

振動子とビーカー底面の距離L [mm]				
19.5[kHz]	28[kHz]	50[kHz]	100[kHz]	
19	13	8	11	
16	10	5	8	
12	9		7	
2	7		5	
	3			



キャビテーションによる損傷箇所

図-9 キャビテーションにより損傷したアルミ箱

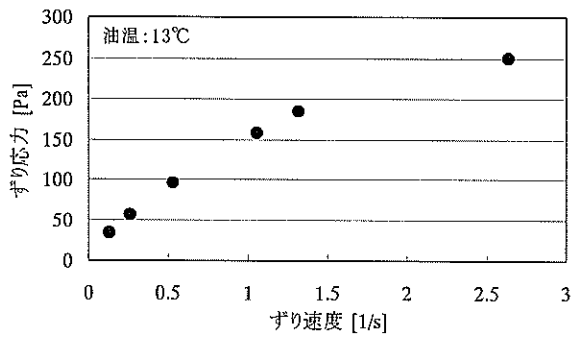
超音波洗浄機では、2.1で述べたように液深を波長 $\lambda$ の1/2の自然数倍とした時、洗浄位置を振動面あるいは液面から1/4波長の奇数倍に設定すると最大の洗浄効果が得られる。しかしながら、超音波発生装置には周波数の誤差が存在することにより正確な波長は算出できない。このことから計算で求めた最大の洗浄効果が得られる液深と洗浄位置は、実際の実験装置で最大の洗浄効果が得られる液深と洗浄位置とは異なる可能性がある。また、波長は水温により異なり、液面は超音波照射中に波立つことから、最大の洗浄効果が得られる液深と洗浄位置は水温により異なり、時間とともに変動する。そこで液深及び洗浄位置は、周波数は公称値、水温は9[°C]とし、液面の波立ちは無いものとして算出した波長により計画した。液深は計算上1/2波長の自然数倍となる値とし、19.5[kHz]では74[mm]、28[kHz]では77[mm]、50及び100[kHz]では72[mm]とした。洗浄位置は計画値を基本にキャビテーション強度を実験的に確認して決定した。確認はキャビテーションがアルミ箱を容易に損傷させる現象を利用した。図-8に示すようにビーカー内にアルミ箱を入れ、ビーカー底面と振動面の距離Lを数通り設定し、それぞれについて一定時間超音波を照射した。超音波照射後、アルミ箱の洗浄位置に相当する部分の損傷程度を目視観察した。アルミ箱の損傷程度が激しいほど音圧が大きく強力な洗浄力が得られると考えられる。キャビテーション強度を確認したLを表-1に示す。Lは振動子高さ調整用の台の下に薄板を敷いて調整した。超音波照射により損傷したアルミ箱の一例を図-9に示す。キャビテーション強度確認の結果、最も強力な洗浄力が得られると考えられる値として、19.5[kHz]ではL=12[mm]、28[kHz]ではL=10[mm]、50[kHz]ではL=5[mm]、100[kHz]ではL=7[mm]を採用した。ビーカー内に被洗浄物を設置すると、被洗浄物は振動面から計算値で1/4波長の奇数倍程度離れた場所に位置しほぼ計算どおりとなった。

### 3.2 実験方法

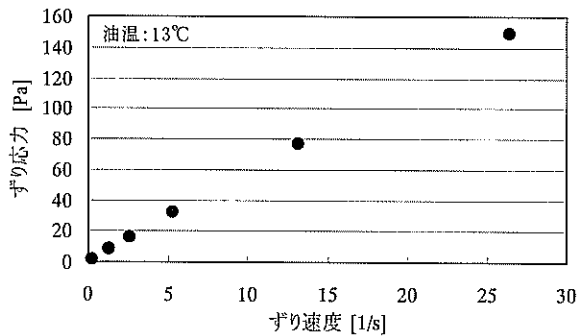
#### (1) 供試重油

鉄板、礫、砂に付着させる重油は、C重油と清水を攪拌機でエマルジョン化させたもの1種類を使用した。図-10(a)に実験に使用したC重油エマルジョン（油中水型）の流動特性、図-10(b)にエマルジョン化前のC重油（油温13[°C]時の粘度5.7[Pa·s]、比重約0.93）の流動特性を示す。これらのグラフでずり応力[Pa]（縦軸）をずり速度[1/s]（横軸）で除した値が粘度であり、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]となる。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





(a) 実験に使用したC重油エマルジョン



(b) エマルジョン化前のC重油

図-10 供試重油の流動特性

合比から算出) である。

(2) 実験方法

重油を付着させた鉄板、礫、砂を超音波洗浄し、重油付着面と振動子の位置関係、周波数[kHz]、出力(振動子入力パワー)[W]、洗剤の有無が洗浄効果に与える影響を調べた。出力は振動子の輻射面積[cm<sup>2</sup>]で除し、パワー密度[W/cm<sup>2</sup>]として取り扱った。洗浄効果は(1)式に示す付着油剥離率で評価した<sup>10)</sup>。付着油剥離率が大きいほど洗浄効果が高いと判断した。

$$a = (b - c) / b \times 100 \quad (1)$$

a : 付着油剥離率 [%]

b : 初期付着重油の重量 [g]

c : 洗浄後の残留重油の重量 [g]

ビーカー内の洗浄水は、洗剤の影響確認実験で洗剤使用の場合のみ市販の洗剤の5%水溶液とし、それ以外のケースは清水とした。洗剤の液性は中性、成分は界面活性剤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である。

ビーカー水温は洗浄中、時間経過とともに上昇し、単位時間当たりの上昇量(以下温度上昇率)は周波数毎に異なる。洗浄効果は洗浄水の温度に左右されると考えら

表-2 鉄板洗浄実験条件及びケース表

Case No.	周波数 [kHz]	パワー密度 [W/cm <sup>2</sup> ]	照射方向 ※1	洗剤 ※2
1	19.5	0.85	裏	
2	19.5	0.85		
3	28	0.85	裏	
4	28	0.85		
5	50	0.85		
6	50	0.58		
7	50	0.3		
8	50	0.85		使用
9	100	3		
10	100	0.85		

※1 空欄：油塗布面を振動子輻射面に向けた場合  
裏：油塗布面裏側を振動子輻射面に向けた場合

※2 空欄：洗剤不使用 使用：洗剤使用

表-3 礫洗浄実験条件及びケース表

Case No.	周波数 [kHz]	パワー密度 [W/cm <sup>2</sup> ]	洗剤 ※1
1	19.5	0.85	
2	19.5	0.58	
3	19.5	0.3	
4	28	0.85	
5	28	0.58	
6	28	0.3	
7	50	0.85	
8	50	0.58	
9	50	0.3	
10	50	0.85	使用

※1 空欄：洗剤不使用  
使用：洗剤使用

表-4 砂洗浄実験条件及びケース表

Case No.	周波数 [kHz]	パワー密度 (目標値) [W/cm <sup>2</sup> ]	洗浄時間 [min]	被洗浄物
1	19.5	0.8	60	重油付着砂①
2	28	0.8	60	重油付着砂①
3	50	0.8	60	重油付着砂①
4	19.5	0.8	30	重油付着砂②
5	28	0.8	30	重油付着砂②
6	50	0.8	30	重油付着砂②

※洗剤は全てのケースで不使用

れることから実験時はビーカー内洗浄水の温度上昇率を各実験ケースとも一定とする必要がある。しかしこれは実際上不可能であるため、洗浄開始直前の水温のみをケース毎に統一した。次に重油付着鉄板、重油付着礫、重油付着砂について個別に実験手順の詳細を示す。

a) 鉄板洗浄実験

写真-2に示す鉄板（塗装済）にC重油エマルジョン0.2[g]を付着させ、実験装置のビーカー内に入れて洗浄し、1分30秒毎または3分毎に鉄板を取り出して重量を測定し、付着油剥離率を求めた。鉄板上のC重油エマルジョン付着面寸法を図-11に、洗浄状況を写真-3に示す。洗浄中にビーカー内から鉄板を取り出した直後は鉄板表面や鉄板表面の残留C重油エマルジョンに水滴が付着している。そこで鉄板表面の残留C重油エマルジョンに極力触れないように注意しながら水滴をティッシュペーパーで吸い取った後にC重油エマルジョンが残留している鉄板の重量を測定した。この重量からC重油エマルジョン付着前の鉄板重量を差し引いて残留C重油エマルジョンの重量を算出した。

鉄板洗浄実験の条件及びケースを表-2に示す。洗浄開始直前のビーカー水温は8.9[°C]とした。

b) 礫洗浄実験

写真-4に示す礫にC重油エマルジョン0.2[g]を付着させ、付着面を下（振動面）向きにして実験装置のビーカー内に入れて洗浄した。礫の大きさを図-12に示す。C重油エマルジョンは白線で囲んだ部分に付着させた。礫には写真-5に示すように針金を巻き付け、礫のC重油エマルジョン付着面がビーカー底面に接触しないようにした。このとき針金が礫のC重油エマルジョン付着面に接触しないようにした。洗浄中の礫は最初の3分間は1分経過毎に、次は4分30秒経過後に取り出して重量測定した。洗浄中にビーカー内から取り出した礫は表面に水分を含んでおり礫に残留しているC重油エマルジョンには水滴が付着している。そこで礫表面の残留C重油エマルジョンに極力触れないように注意しながら礫表面の水分及び礫に残留しているC重油エマルジョンに付着している水滴をティッシュペーパーで吸い取った。その後礫表面のC重油エマルジョンが残留していない面をドライヤーの冷風で半乾燥させた後に礫重量を測定した。この重量からC重油エマルジョン付着前の礫重量を差し引いて残留C重油エマルジョンの重量を算出した。このときのC重油エマルジョン付着前の礫重量は半乾燥時の値とした。

礫洗浄実験の条件及びケースを表-3に示す。洗浄開始直前のビーカー水温は9[°C]とした。

c) 砂洗浄実験

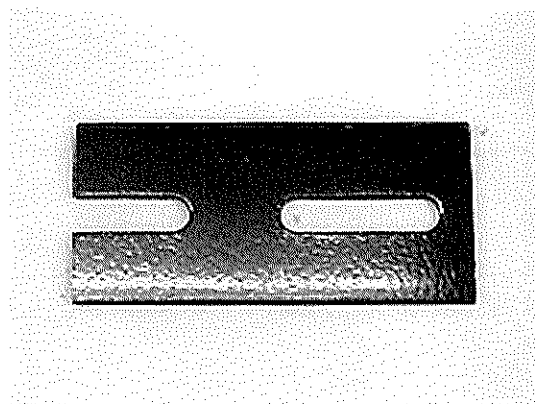
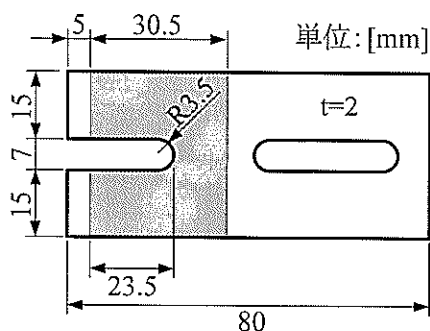


写真-2 鉄板（C重油エマルジョン付着前）



■ : C重油エマルジョン付着面

図-11 鉄板主要寸法

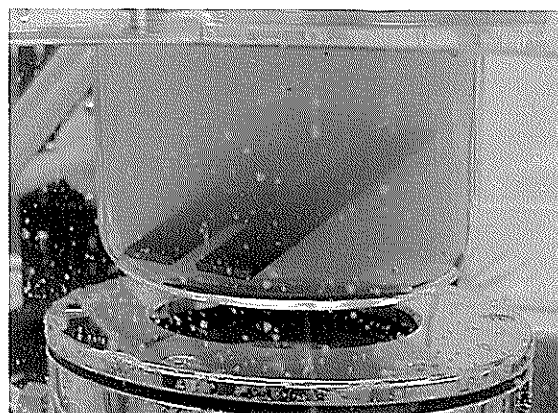


写真-3 鉄板洗浄状況

重油付着砂は作製方法が異なるものを2種類とした。重油付着砂作製方法を以下に示す。

・重油付着砂①

500[cm<sup>3</sup>]ビーカー内にC重油エマルジョン18[g]を入れ、室温20[°C]程度の部屋に放置して粘度を下げた状態で、砂50[g]をC重油エマルジョン入りビーカーに少量ずつ油面に均等に分散するように入れて放置し砂を沈降させて作



写真-4 礫

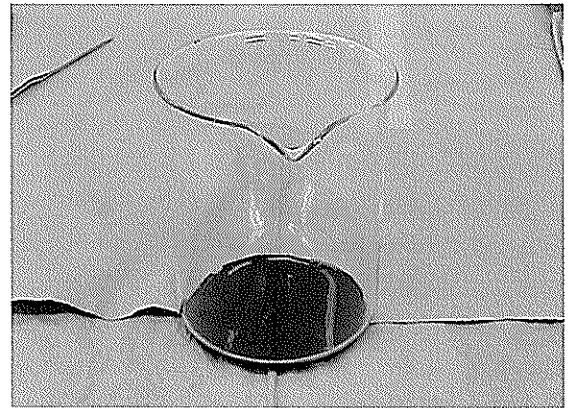


写真-6 C重油エマルジョン18[g]

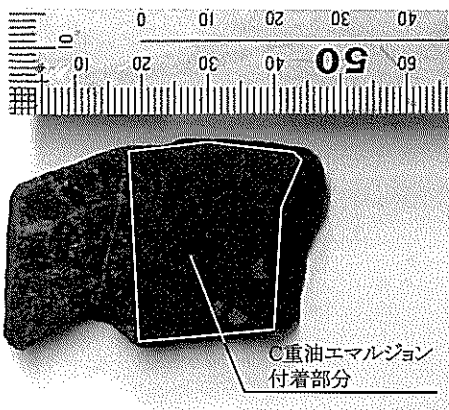


図-12 礫のサイズとC重油エマルジョン付着部分

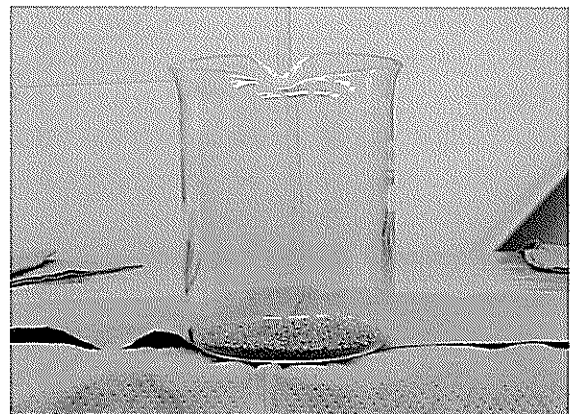


写真-7 砂50[g]

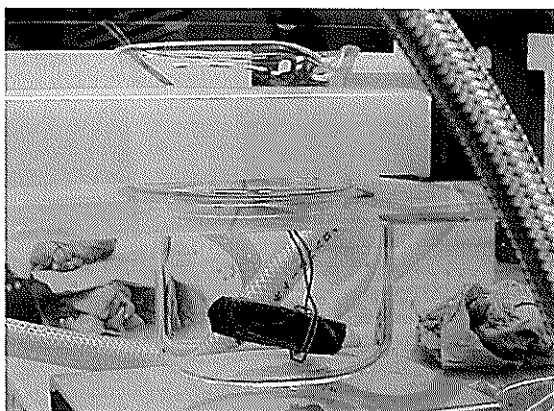


写真-5 礫洗浄状況

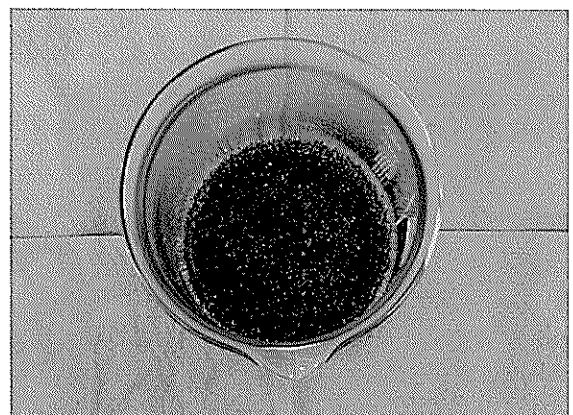


写真-8 作製した重油付着砂 (重油付着砂①)

製した。C重油エマルジョン18[g]を写真-6に、砂50[g]を写真-7に、作製した重油付着砂①を写真-8に示す。

・重油付着砂②

砂50[g]を500[cm<sup>3</sup>]ビーカーに入れ、次いでC重油エマルジョン18[g]を追加した後、このビーカーを室温20[°C]程度の部屋で数分間振り混ぜて作製した。C重油エマルジョン

は高粘度であり流動しにくいことから混合状態は重油付着砂①と比較して均一ではないと考えられる。作製した重油付着砂②を写真-9に示す。

実験はこれらの重油付着砂入りビーカーに洗浄水を追加し写真-10に示すように実験装置に取り付け、重油付着砂①については60分間、重油付着砂②については30分間



写真-9 作製した重油付着砂（重油付着砂②）



写真-10 砂洗浄状況

洗浄した後残留C重油エマルジョンの重量を求める方法で実施した。洗浄後の残留C重油エマルジョンの重量を求める方法を次に述べる。まず浮上したC重油エマルジョン及び洗浄水を除去し、C重油エマルジョンが残留した砂をピーカーごと湯煎にかけて残留水分を蒸発させて重量を測定した。その後付着重油が残留した砂は灯油で洗浄して残留重油を溶解除去し市販の超音波洗浄機を用いて洗剤水溶液で30分間洗浄して灯油分を除去し乾燥させて重量を測定した。このようにして水分を蒸発させた残留重油付着砂の重量から残留重油を除去乾燥した砂重量を差し引いて残留重油の重量を算出した。この残留重油の重量は乾燥工程で水分を蒸発させたためエマルジョン化していないC重油の値になっている。そこでC重油エマルジョン重量に換算して付着油剥離率を求めた。

実験装置の周波数は19.5, 28, 50[kHz]を使用し、実験開始時の洗浄水温度はすべてのケースで8.5[°C]とした。

## 4. 実験結果及び考察

### 4.1 鉄板洗浄実験

#### (1) 照射方向の影響

鉄板のC重油エマルジョン付着面を振動子輻射面に向けた場合と、C重油エマルジョン付着面裏側を振動面に向けた場合の付着油剥離率を図-13～14に示す。周波数19.5[kHz]及び28[kHz]ともにC重油エマルジョン付着面を振動子輻射面に向けた方が洗浄効果は高い。このため、照射方向の影響を確認する実験以外の鉄板洗浄実験についてはC重油エマルジョン付着面を振動子輻射面に向けて実施した。実験時の室温は10.5～13.5[°C]の範囲であった。

#### (2) 周波数の影響

周波数と付着油剥離率の関係を図-15に示す。19.5[kHz]において16分30秒経過時の水温が下がっているのは洗浄水を入れ替えたためである。洗浄効果は19.5[kHz]が若干高く、28及び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9.5～12.5[°C]の範囲であった。

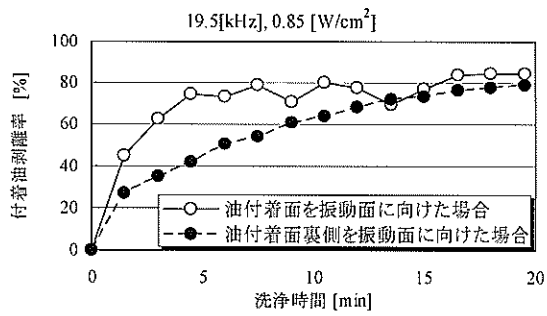
#### (3) 出力の影響

パワー密度と付着油剥離率の関係を図-16～17に示す。50[kHz]の場合洗浄開始直後は出力が高いほど短時間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0.3～0.85[W/cm<sup>2</sup>]の範囲では、付着油剥離率が頭打ちとなるまで洗浄するの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。100[kHz]の場合、パワー密度3[W/cm<sup>2</sup>]が0.85[W/cm<sup>2</sup>]と比較して洗浄効果が高い。但し50[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9.5～13.5[°C]の範囲であった。

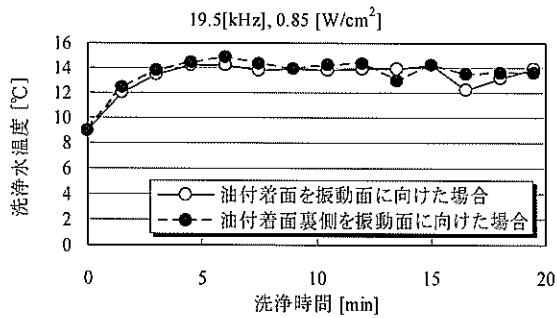
#### (4) 洗剤の影響

本研究は洗剤不使用が前提であるので比較のため洗剤使用洗浄実験を実施した。図-18に周波数50[kHz]、パワー密度0.85[W/cm<sup>2</sup>]における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。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9.5～11.5[°C]であった。

図-19～20に洗浄時間毎のC重油エマルジョン付着鉄板を示す。超音波洗浄で重油の一部は微粒子化し、一部は油塊となって剥離する。洗剤不使用の洗浄では剥離した重油が鉄板全体に再付着する現象が肉眼で確認できた。

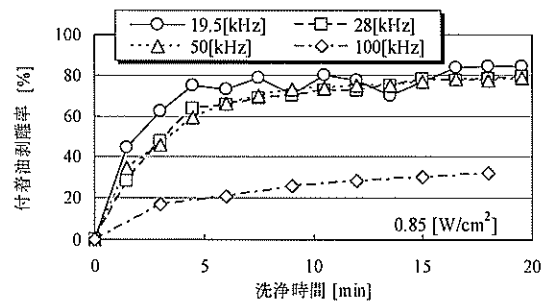


(a) 洗浄時間と付着油剥離率の関係

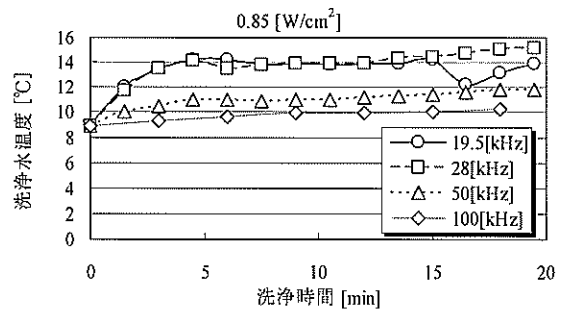


(b) 洗浄中の洗浄水温度変化

図-13 照射方向と付着油剥離率 (19.5[kHz])

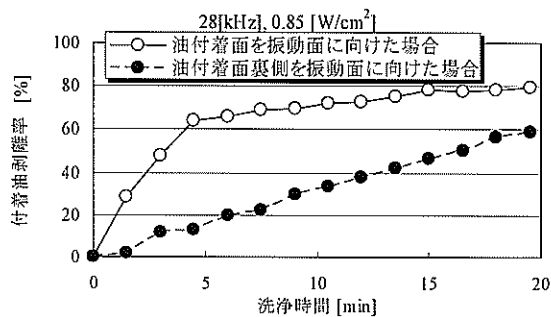


(a) 洗浄時間と付着油剥離率の関係

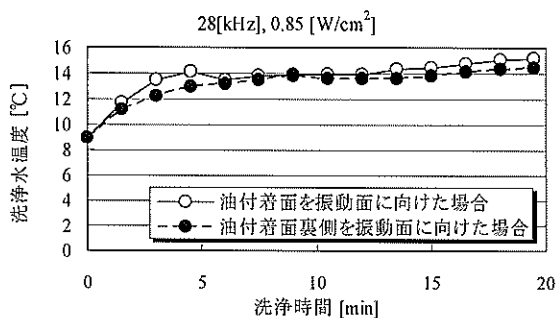


(b) 洗浄中の洗浄水温度変化

図-15 周波数と付着油剥離率

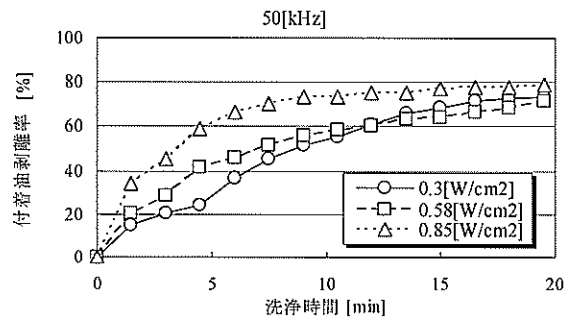


(a) 洗浄時間と付着油剥離率の関係

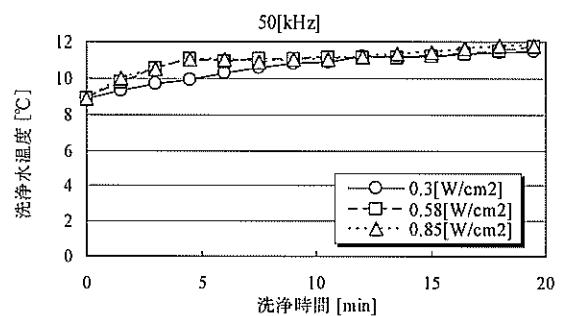


(b) 洗浄中の洗浄水温度変化

図-14 照射方向と付着油剥離率 (28[kHz])

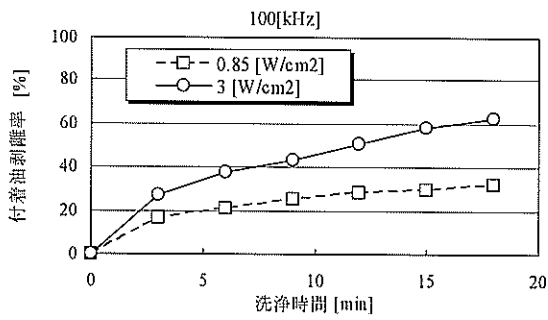


(a) 洗浄時間と付着油剥離率の関係

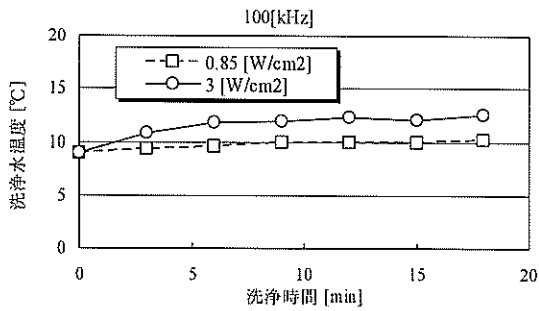


(b) 洗浄中の洗浄水温度変化

図-16 パワー密度と付着油剥離率 (50[kHz])

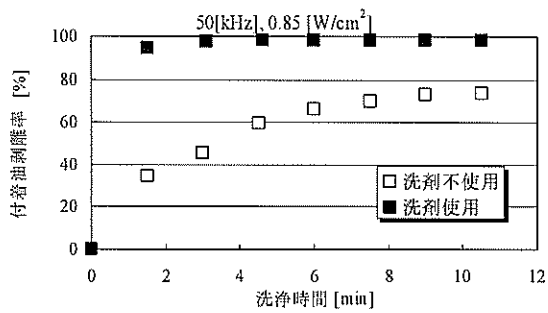


(a) 洗浄時間と付着油剥離率の関係

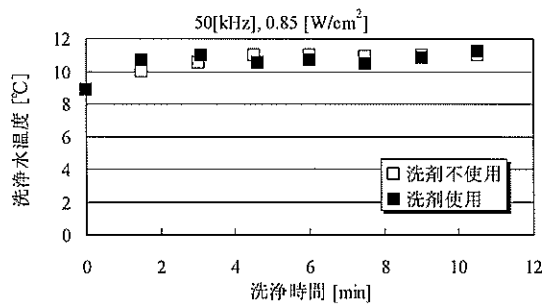


(b) 洗浄中の洗浄水温度変化

図-17 パワー密度と付着油剥離率 (100[kHz])



(a) 洗浄時間と付着油剥離率の関係



(b) 洗浄中の洗浄水温度変化

図-18 洗剤の有無と付着油剥離率

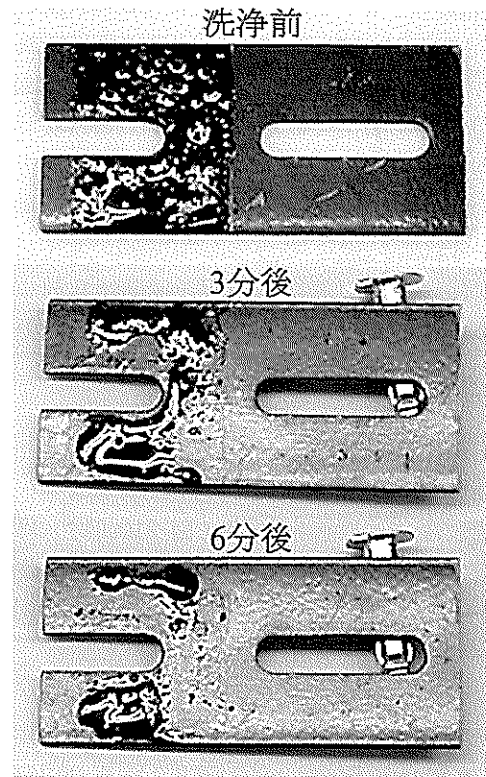


図-19 C重油エマルジョン付着鉄板洗浄状況 (50[kHz], 0.85[W/cm²], 洗剤不使用)

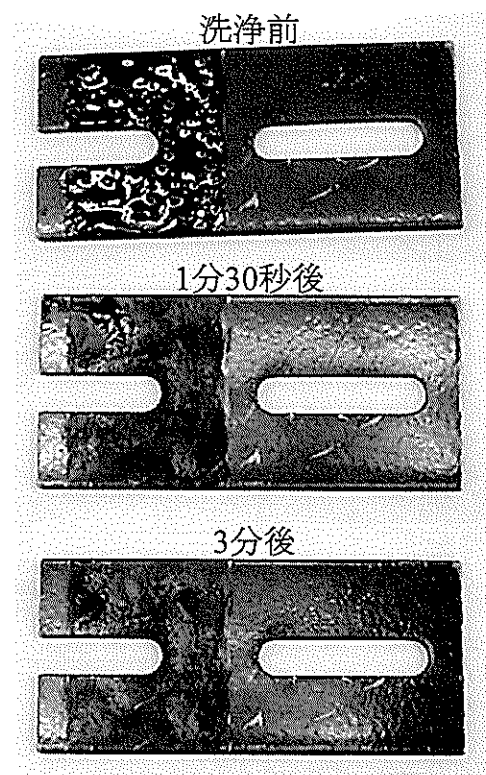


図-20 C重油エマルジョン付着鉄板洗浄状況 (50[kHz], 0.85[W/cm²], 洗剤使用)

写真ではわかり難いが、洗浄終了後に鉄板表面に指先で触れると重油が付着する状態であった。今回の鉄板洗浄実験では洗剤不使用の場合、付着油剥離率が概ね80%以上に上昇しないのは、この剥離した重油の再付着が原因であると考えられる。

また、洗剤使用の場合、3分経過後の付着油剥離率は100%を示しているが、このときのC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付着しているものと考えられる。

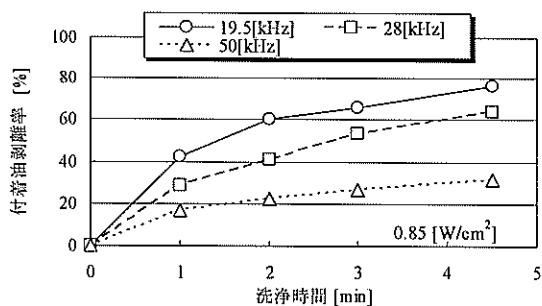
#### 4.2 礫洗浄実験

##### (1) 周波数の影響

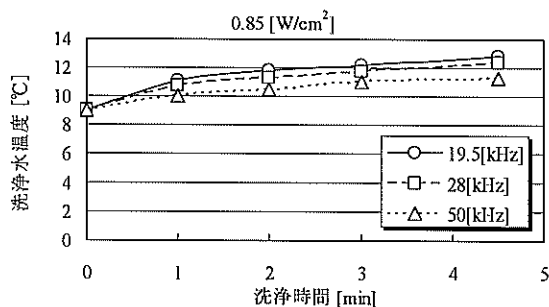
周波数と付着油剥離率の関係を図-21に示す。周波数が低い程洗浄効果が高い傾向があると言える。実験時の室温は13.5~14.5[°C]であった。周波数19.5[kHz]及び28[kHz]の場合の礫洗浄状況を図-22に示す。

##### (2) 出力の影響

パワー密度と付着油剥離率の関係を図-23~24に示す。周波数19.5[kHz]の場合、パワー密度0.58[W/cm<sup>2</sup>]の付着油剥離率は0.3[W/cm<sup>2</sup>]と比較して洗浄時間に関わらず約2倍



(a) 洗浄時間と付着油剥離率の関係



(b) 洗浄中の洗浄水温度変化

図-21 周波数と付着油剥離率

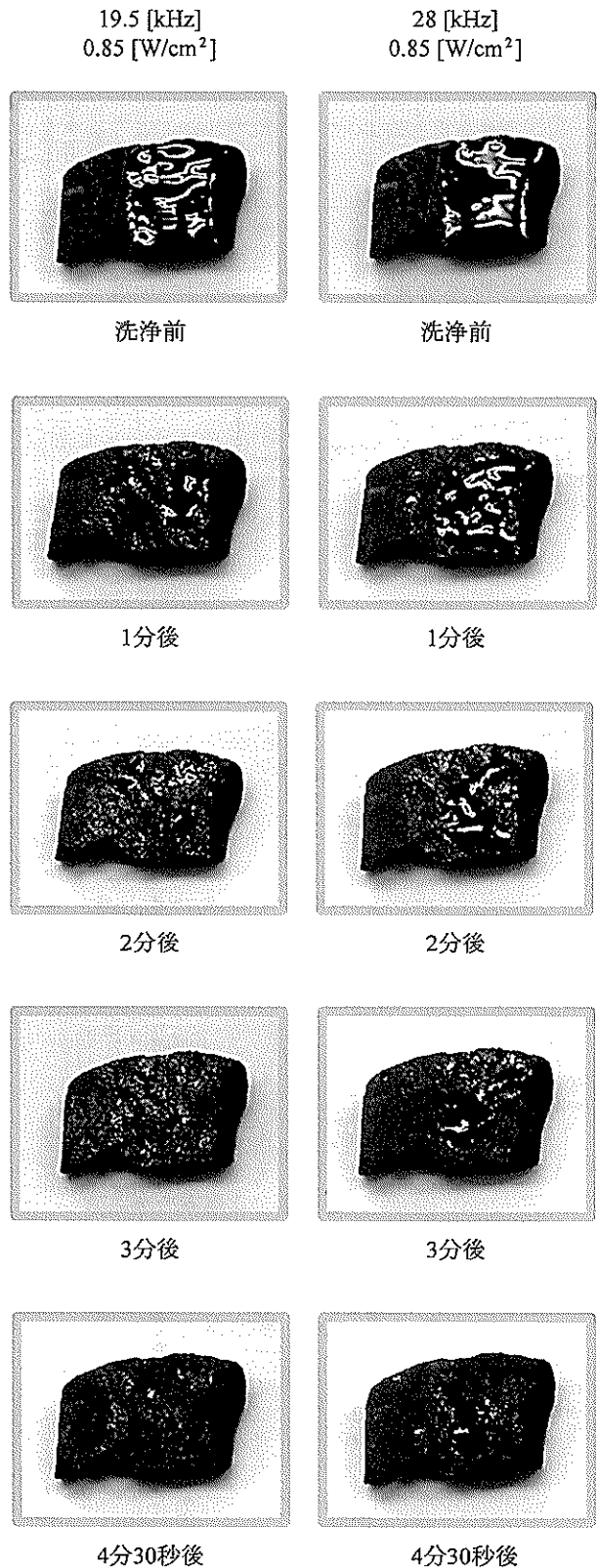
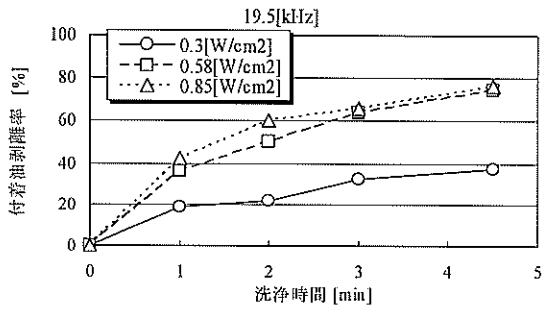
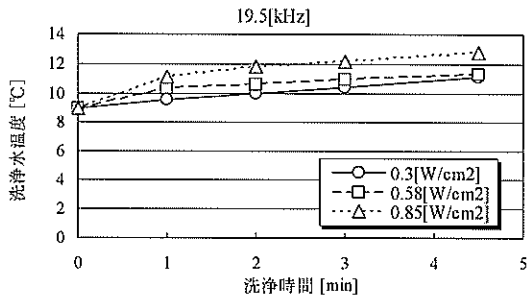


図-22 C重油エマルジョン付着礫洗浄状況 (19.5[kHz], 28[kHz], 0.85[W/cm<sup>2</sup>])

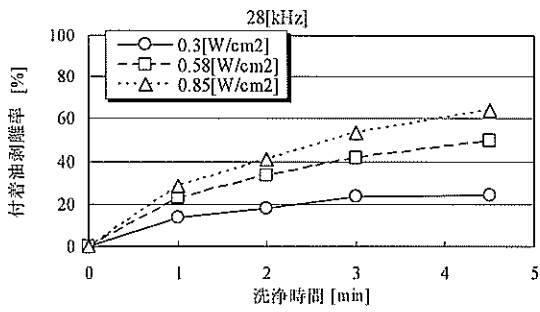


(a) 洗浄時間と付着油剥離率の関係

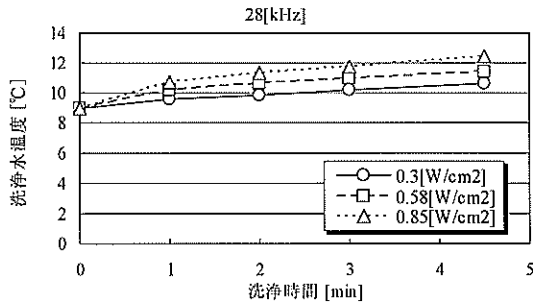


(b) 洗浄中の洗浄水温度変化

図-23 パワー密度と付着油剥離率 (19.5[kHz])



(a) 洗浄時間と付着油剥離率の関係



(b) 洗浄中の洗浄水温度変化

図-24 パワー密度と付着油剥離率 (28[kHz])

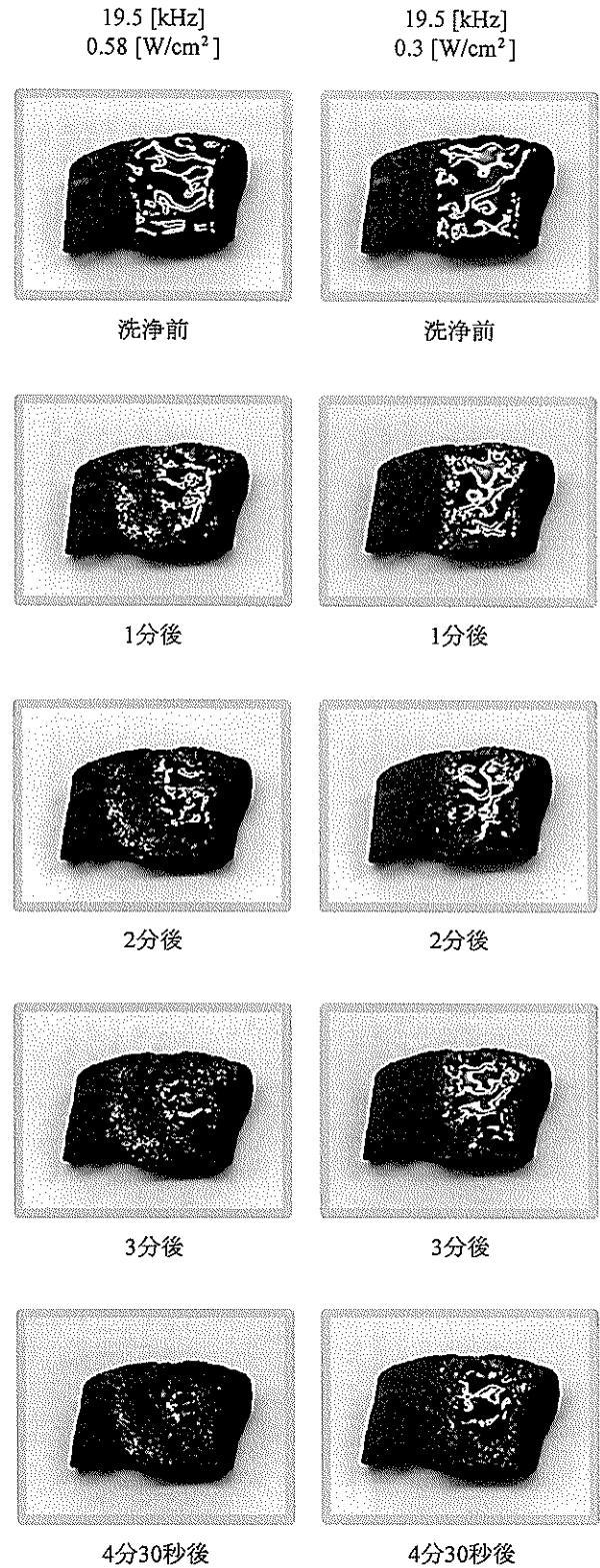


図-25 C重油エマルジョン付着礫洗浄状況 (19.5[kHz], 0.58[W/cm²], 0.3[W/cm²])



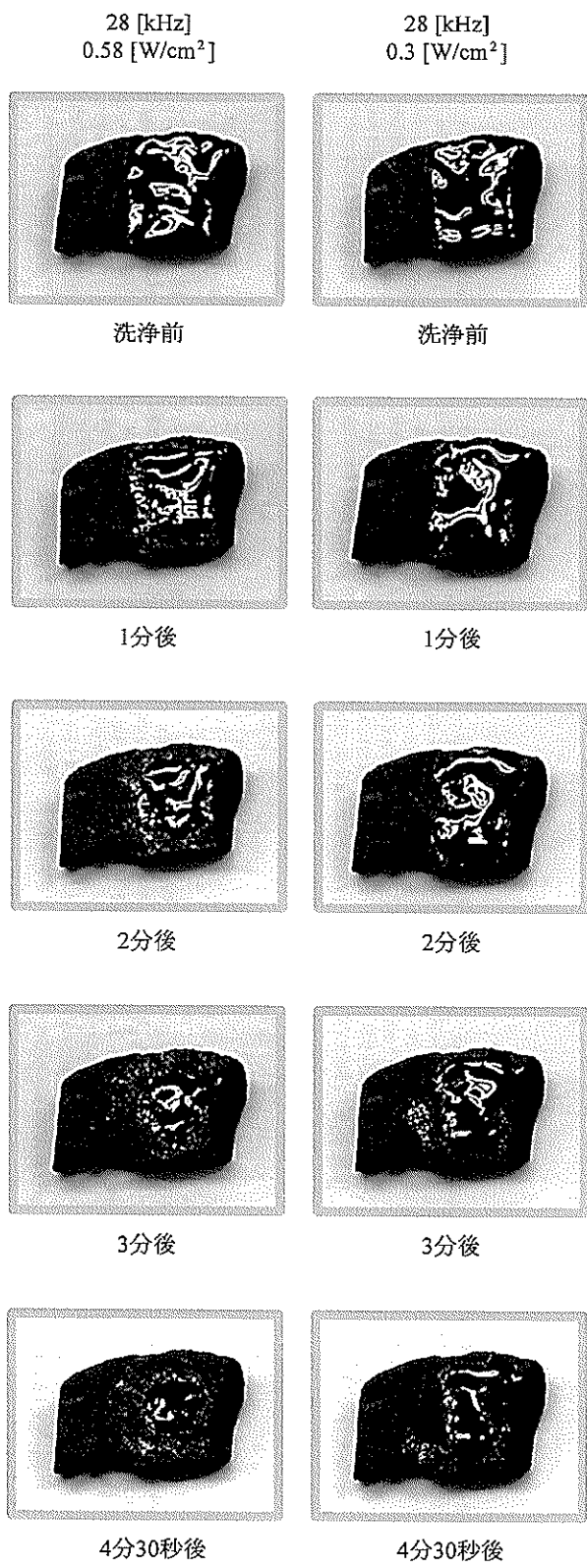
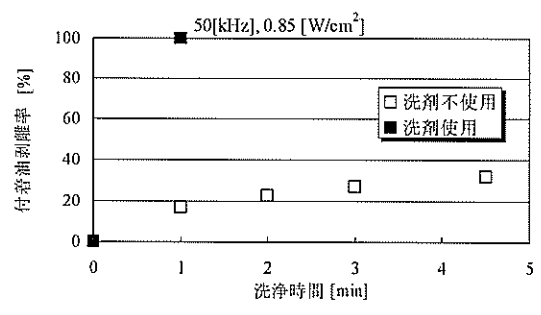
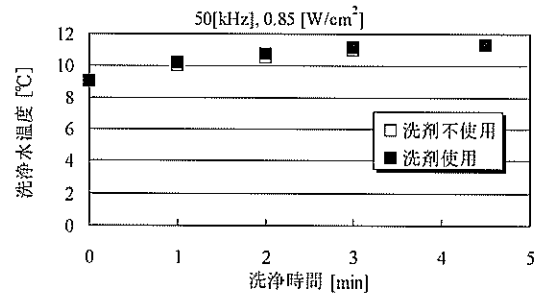


図-26 C重油エマルジョン付着礫洗浄状況  
(28[kHz], 0.58[W/cm<sup>2</sup>], 0.3[W/cm<sup>2</sup>])



(a) 洗浄時間と付着油剥離率の関係



(b) 洗浄中の洗浄水温度変化

図-27 洗剤の有無と付着油剥離率 (50[kHz])

であるが、パワー密度0.58[W/cm<sup>2</sup>]と0.85[W/cm<sup>2</sup>]を比較すると4分30秒後の付着油剥離率はほぼ同じである。しかし目視観察によると、パワー密度0.58[W/cm<sup>2</sup>]での4分30秒洗浄後は図-25左側最下段に示すように礫にC重油エマルジョンが残留している。これに対して0.85[W/cm<sup>2</sup>]での同時刻洗浄後は図-22左側最下段に示したとおり礫からC重油エマルジョンがほぼ除去されたかのように見え、目視観察結果と測定結果は一見符合していない。その理由として、パワー密度0.85[W/cm<sup>2</sup>]での4分30秒洗浄後の礫表面残留C重油エマルジョンは、実際には測定結果どおりパワー密度0.58[W/cm<sup>2</sup>]での4分30秒洗浄後の残留C重油エマルジョンと同程度の量が残留しているが、残留分は超音波の振動により一カ所に集結せず礫表面を移動して分散したためであると考えられる。このように測定値のみで判断する限りはパワー密度を0.58[W/cm<sup>2</sup>]から0.85[W/cm<sup>2</sup>]に増加しても洗浄力はほとんど増強しないようであるが、視覚的印象は異なる結果となった。

周波数28[kHz]の場合は図-24に示す測定結果と図-26に示す目視観察結果ともにパワー密度が大きくなると付着油剥離率は高くなる。実験時の室温は13.5~14.5[°C]であった。

(3) 洗剤の影響

図-27に周波数50[kHz], パワー密度0.85[W/cm<sup>2</sup>]におい

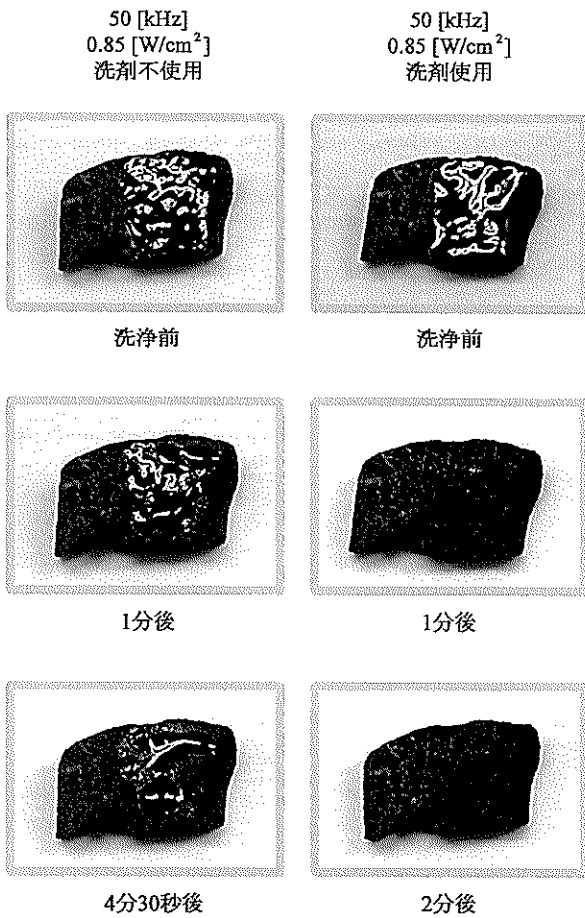


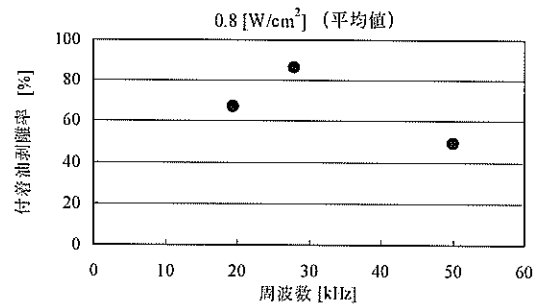
図-28 C重油エマルジョン付着板洗浄状況  
(50[kHz], 洗剤有無)

る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。鉄板洗浄実験と同様に洗剤を使用した場合は付着油剥離率は1分間でほぼ100%に達する。洗浄状況を図-28に示す。実験時の室温は12.5~13.5[°C]であった。

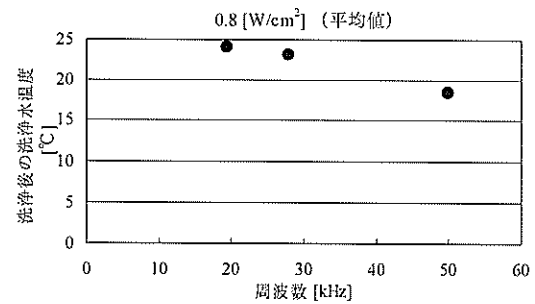
### 4.3 砂洗浄実験

#### (1) 砂からの重油の剥離

重油付着砂①を周波数19.5[kHz], 28[kHz], 50[kHz]で60分間洗浄した場合の付着油剥離率を図-29に示す。付着油剥離率は高い順に28[kHz], 19.5[kHz], 50[kHz]である。パワー密度は、洗浄開始直後は0.56[W/cm<sup>2</sup>]程度で、時間経過に伴い上昇し、20分経過後によく0.8[W/cm<sup>2</sup>]を超えた。そこで最初の実験ケースにおいて記録した1分毎の出力を基に、以降の実験ケースでは洗浄中の出力変化が最初の実験ケースと一致するように調整した。洗浄中のパワー密度を 図-30 に示す。パワー密度の平均値は 0.8



(a) 60分間洗浄時の付着油剥離率



(b) 60分間洗浄後の洗浄水温度

図-29 砂洗浄実験結果 (重油付着砂①)

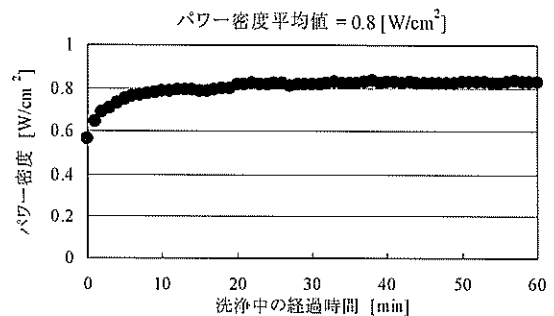
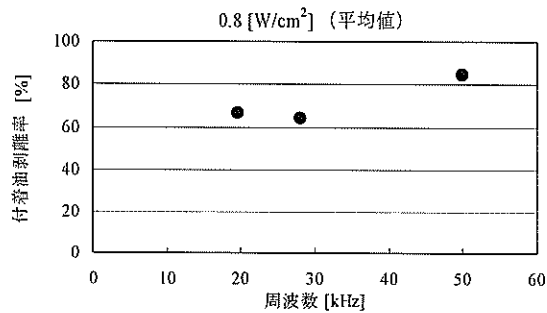


図-30 洗浄中のパワー密度 (重油付着砂①)

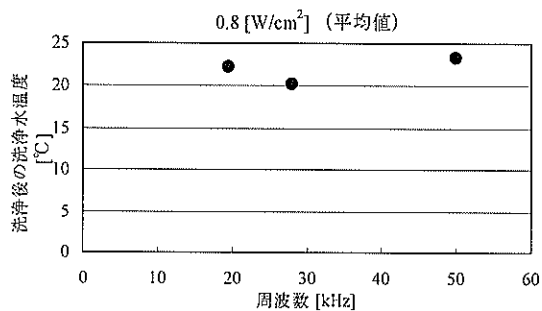
[W/cm<sup>2</sup>]であり、室温は18.5~19.5[°C]であった。

重油付着砂②を周波数19.5[kHz], 28[kHz], 50[kHz]で30分間洗浄した場合の付着油剥離率を図-31に示す。この実験ケースでの付着油剥離率は周波数19.5[kHz]と28[kHz]ではほぼ同等であり、50[kHz]では最も高い。洗浄中のパワー密度は洗浄開始後すぐに目標値である0.8[W/cm<sup>2</sup>]とはならず、時間経過に伴い上昇し約5分経過後に0.8[W/cm<sup>2</sup>]程度となった。

以上のように重油付着砂洗浄における周波数の影響は重油付着砂①と②で傾向が異なった。その理由として考えられるのは、重油付着砂②のC重油エマルジョンと砂の混合状態が実験ケース毎に異なっていたことである。し



(a) 30分間洗浄時の付着油剥離率



(b) 30分間洗浄後の洗浄水温度

図-31 砂洗浄実験結果 (重油付着砂②)

たがって、超音波洗浄手法を油漂着海岸砂の洗浄に適用する場合、漂着油と砂の混合状態は一樣ではないため最適周波数は一意的には決まらなると考えられる。しかし付録Aに示す周波数45[kHz]による重油付着砂洗浄実験では2時間30分でほぼ完全に洗浄することが可能であったことと、次に述べる実験結果より洗浄時間を長くすれば周波数19.5~50[kHz]の範囲内ではどの周波数を使用してもほぼ完全に洗浄することが可能であると推定できる。

#### (2) 重油付着砂洗浄後の洗浄水の特性

重油付着砂洗浄実験において洗浄媒体として使用した洗浄水は、洗浄直後は写真-11のように濁っていたが、洗浄後しばらく静置すると写真-12のように濁りは沈降し、ほぼ透明となった。そこでこの現象を分析するために、重油及び砂を別々に洗浄水入りビーカーに入れて(写真-13, 写真-16)超音波洗浄機にかけ、超音波照射後のビーカー内の状態を観察した。結果、重油入りビーカー内の洗浄水は茶褐色の濁水となり(写真-14)、しばらく静置すると濁り成分の一部は浮上したものの、大部分は水中に分散したままの状態を保ち(写真-15)、沈降することはなかった。重油入りビーカーの場合、濁りを形成する物質は重油以外に存在しないことから、濁りを形成している物質はキャビテーションにより微粒子化した重油であり、この洗浄水は水中油型エマルジョンを形成して



写真-11 重油付着砂洗浄後の洗浄水 (洗浄直後)



写真-12 重油付着砂洗浄後の洗浄水 (静置後)

いると考えられる。一方、砂入りビーカー内の洗浄水は薄茶色に濁り(写真-17)、しばらく静置すると沈降して透明な状態となった(写真-18)。濁りを形成する物質は砂以外に存在しないことからこの沈降物質は砂粒表面がキャビテーションで削られて発生した物質であると考えられる。

したがって、重油付着砂洗浄後の洗浄水の濁り成分は、微粒子化した重油及び砂粒表面が削られて発生した物質が混合したものであると考えられる。なお、この濁り成分には単体では沈降しないはずの微粒子化した重油が含まれていると考えられるにも関わらず、濁り成分はほとんどすべて沈降し洗浄水はほぼ透明となったのは、微粒子化した重油が、砂粒表面が削られて発生した物質に付着して沈降したためと考えられる。

そこで、確認のために、「重油を洗浄水入りビーカーに入れて超音波を照射して形成した濁水」、「砂を洗浄水入りビーカーに入れて超音波を照射して形成した濁水」、「重油付着砂洗浄後の濁った洗浄水」を蛍光顕微鏡で観察した。顕微鏡はOLYMPUS製BX50(落射蛍光装置 BX-F



写真-13 重油+洗浄水（超音波照射前）

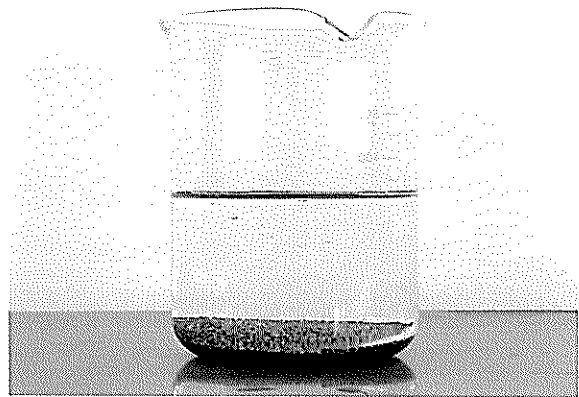


写真-16 砂+洗浄水（超音波照射前）

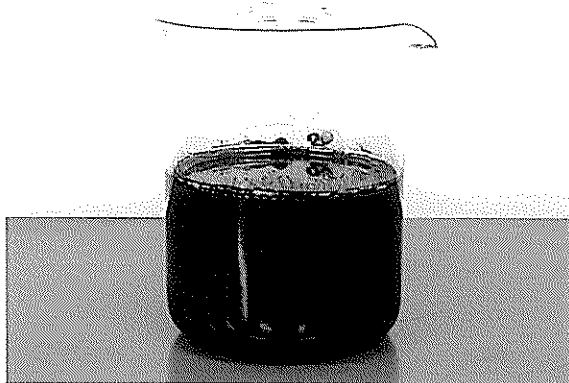


写真-14 重油+洗浄水（超音波照射終了直後）

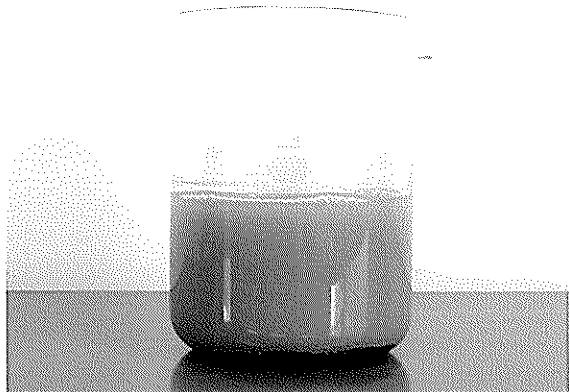


写真-17 砂+洗浄水（超音波照射終了直後）



写真-15 重油+洗浄水（超音波照射終了・静置後）

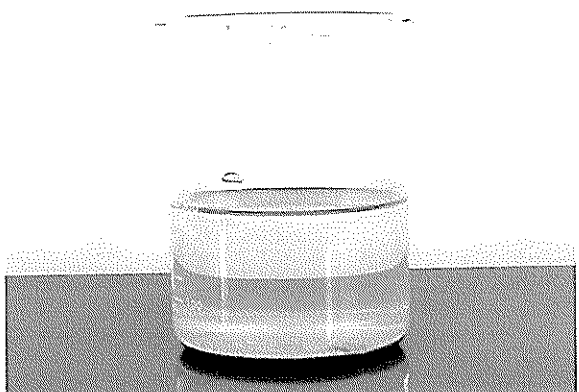


写真-18 砂+洗浄水（超音波照射終了・静置後）

LA付き), カメラは同社製DP50, 対物レンズ倍率は×40, 蛍光観察はすべてUV励起で実施した. 写真-19は「重油を洗浄水入りビーカーに入れて超音波を照射して形成した濁水」を通常光源で撮影した画像で, 色の濃い円形に見えるものは微粒子化した重油であると判断される. 写真-22は写真-19を蛍光観察に切り替えて撮影した画像で,

微粒子化した重油が蛍光を発していることがわかる. 写真-20は「砂を洗浄水入りビーカーに入れて超音波を照射して形成した濁水」を通常光源で撮影した画像で, 色が濃くなっている部分は砂粒表面が削られて発生した物質であると判断される. 写真-23は写真-20を蛍光観察に切り替えて撮影した画像である. 砂のみの場合はほとんど

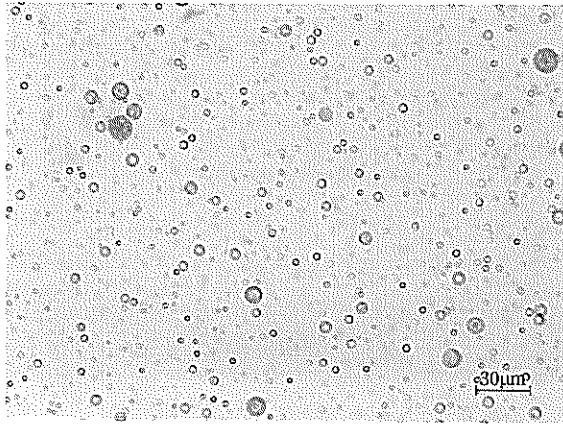


写真-19 「重油を洗浄水入りビーカーに入れて超音波を照射して形成した濁水」の顕微鏡写真（通常観察）

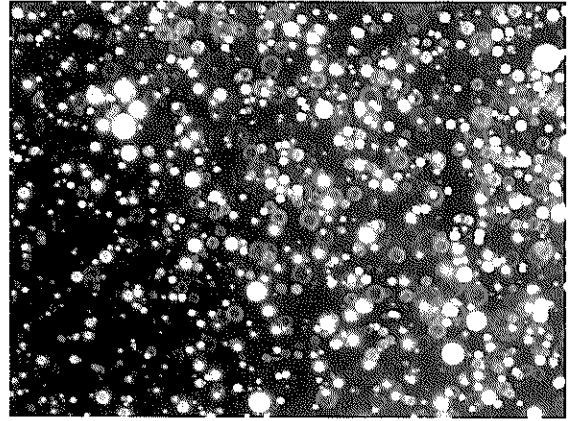


写真-22 「重油を洗浄水入りビーカーに入れて超音波を照射して形成した濁水」の顕微鏡写真（蛍光観察）

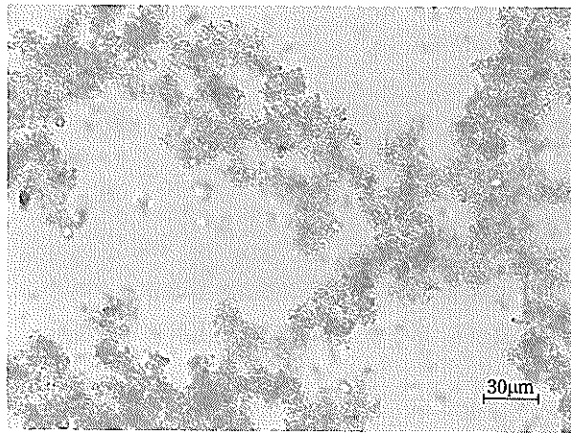


写真-20 「砂を洗浄水入りビーカーに入れて超音波を照射して形成した濁水」の顕微鏡写真（通常観察）

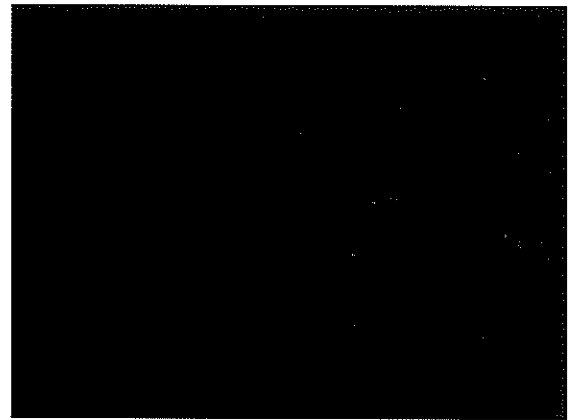


写真-23 「砂を洗浄水入りビーカーに入れて超音波を照射して形成した濁水」の顕微鏡写真（蛍光観察）

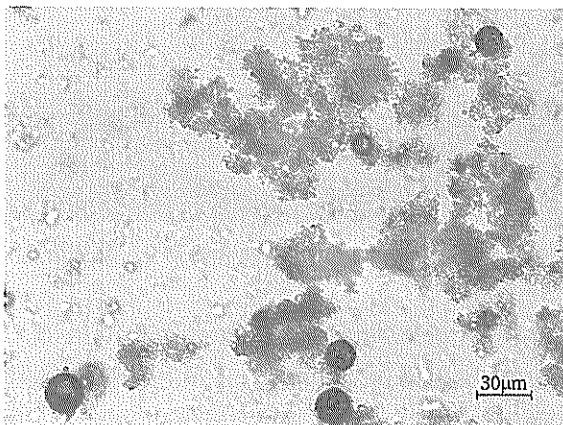


写真-21 「重油付着砂洗浄後の濁った洗浄水」の顕微鏡写真（通常観察）

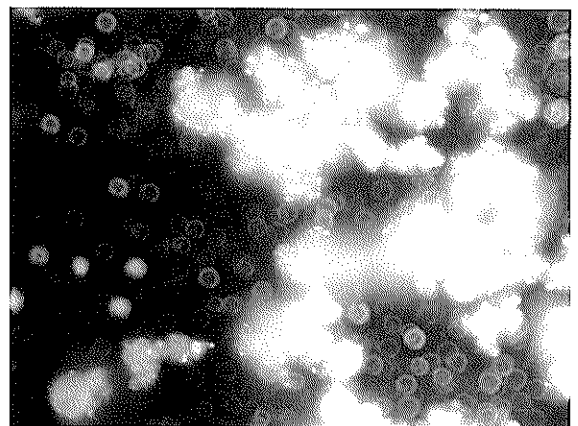


写真-24 「重油付着砂洗浄後の濁った洗浄水」の顕微鏡写真（蛍光観察）

蛍光を発していないことがわかる。写真-21は「重油付着砂洗浄後の濁った洗浄水」を通常光源で撮影した画像で、色の濃い部分は砂粒表面が削られて発生した物質であると判断される。写真-24は写真-21を蛍光観察に切り替えて撮影した画像であり、砂粒表面が削られて発生した物質は蛍光を発している。

以上より重油付着砂の超音波洗浄に伴い形成する沈降性の濁り成分は、砂粒表面が削られて発生した物質に微粒子化した重油が付着したものであると判断される。

また重油付着砂の超音波洗浄で、砂粒が洗浄前の状態と同程度に洗浄された(付録A参照)のは、界面活性剤と同等の再付着防止作用が働いたためであると推測される。その作用には洗浄中に砂粒表面が削られて発生した物質と微粒子化した重油が互いに吸着する現象が関わっていると考えられるが明らかにすることはできなかった。

## 5. 結論

超音波洗浄実験より以下の知見を得た。

### (1) 周波数の影響

鉄板及び礫洗浄では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。鉄板洗浄では、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。

### (2) 出力の影響

鉄板及び礫洗浄時の出力影響確認実験では、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。鉄板洗浄については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/cm<sup>2</sup>]間で大差はない。

### (3) 再付着

洗剤不使用での鉄板完全洗浄はキャビテーションにより微粒子化された重油が鉄板表面に再付着するため不可能であるが、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。

### (4) 照射方向

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。

### (5) 洗剤の効果

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。

### (6) 重油付着砂

重油付着砂は超音波洗浄中にキャビテーションにより砂粒表面が僅かに削り取られるものの時間をかければほぼ完全に洗浄することが可能であると考えられる(付録A

参照)。

### (7) 剥離した重油の状態

重油付着物を超音波洗浄する際、付着重油の一部は油塊として洗浄対象物から離れて水面に浮上し、一部は微粒子化されて洗浄水中に分散し水中油型エマルジョンを形成する。

### (8) 他の洗浄力要素

超音波以外に洗浄力要素として攪拌力及び熱を利用した洗浄実験を実施した(付録B~C参照)。マグネチックスターラーを利用した攪拌洗浄実験では、洗剤不使用の場合、重油剥離効果は全くなかった。洗剤使用の場合は、若干重油剥離効果があったが、洗剤不使用で超音波洗浄した場合ほどの効果はなかった。また、重油付着砂を加熱分離する実験では、超音波洗浄時間以上に加熱時間を与えても分離状態は不十分であった。重油付着物を洗浄する場合、洗浄力要素として超音波が攪拌力や熱より優れている。

## 6. あとがき

本研究は、船舶事故等で海上に流出した油が海岸に漂着した場合に、砂浜、岩礁、油回収機材等の油付着物体を洗剤不使用で洗浄する可能性を検証するために実施した。対象とした油はC重油エマルジョンである。

今回は各洗浄力要素の基本的な特性を調べる実験を実施した。今後、これらの洗浄力要素を利用した洗浄手法を検討する場合、今回の実験結果を考慮し、洗浄力要素の特性に合った方式を考える必要がある。

洗浄の機構には界面化学の理論が関係していると考えられるため、今後は界面化学の見地より重油の洗浄特性を研究していく予定である。

(2003年11月15日受付)

## 謝辞

蛍光顕微鏡観察の際、当所海洋・水工部桑江主任研究官及び小沼主任研究官の両氏には多大な協力をいただきました。ここに深く感謝致します。

## 参考文献

- 1) 小倉秀他 7 名：流出事故対応防除マニュアル，海上災害防止センター，2000年3月，66p.
- 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～，(株)海洋工学研究所出版部，1998年12月，464p.
- 3) 新保修，土市進，野田登，伊賀浩之，羽田広希：大

型油回収船「白山」の油回収システムについて、海洋開発論文集、VOL.19、2003、pp.37-42.

- 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, 2003.3, pp.115-137.
- 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, 2003, pp.43-48.
- 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, 2003, pp.821-826.
- 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, 1998, pp.946-950.
- 8) 辻薦: 工業洗浄の技術, 地人書館, 1996年3月, 278p.
- 9) 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.
- 10) 奥出律, 松本茂: 付着油除去システムの開発実験, 港湾技術研究所報告, 第21巻, 第2号, 1982.6, pp.315-347.

#### 付録A 予備実験1 -重油付着砂の超音波洗浄実験-

##### (1) 重油付着砂

久里浜の海岸で採取した砂50[g] (写真-A.1), C重油エマルジョン27.8[g], 清水約25[cm<sup>3</sup>] (砂が覆われる程度の分量) を容量500[cm<sup>3</sup>]のガラス製ビーカーに入れて数分間振り, C重油エマルジョンと砂を混合した (写真-A.2) 後, 洗浄水として清水を静かに275[cm<sup>3</sup>]追加して試料とした (写真-A.3). このとき, ほとんどの油塊は浮上しなかった. 油塊が浮上しなかった理由は, 油塊自体が強力な付着力で砂に付着しており, 砂と油塊を一体としてみなした場合の比重が水より大きいためと考えられる.

C重油エマルジョンは, C重油及び清水を攪拌機で数時間混合して作製した. 含水率は約62%であった.

##### (2) 実験及び考察

市販の超音波洗浄機に試料を入れて洗浄した. 超音波洗浄機の出力は100[W], 周波数は45[kHz]を使用した. 洗浄時間は2時間30分とした. 超音波洗浄機 (洗浄中) の写真を写真-A.4に示す.

超音波洗浄後, 超音波洗浄機から試料を取り出すと, 写真-A.5に示すように水面に重油が浮上しており, 洗浄水は濁っていた. 水温は, 洗浄開始時8.2[°C]であったが洗浄終了時は66.8[°C]に上昇していた. また洗浄前に試料内壁の水面下部に付着していた重油は剥離されていた.

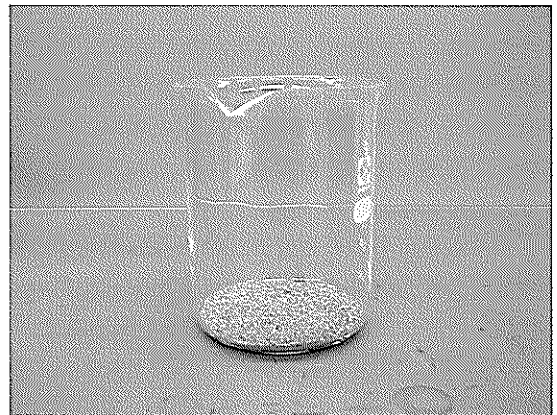


写真-A.1 砂50[g]



写真-A.2 砂50[g]+C重油エマルジョン27.8[g]  
+清水約25[cm<sup>3</sup>]

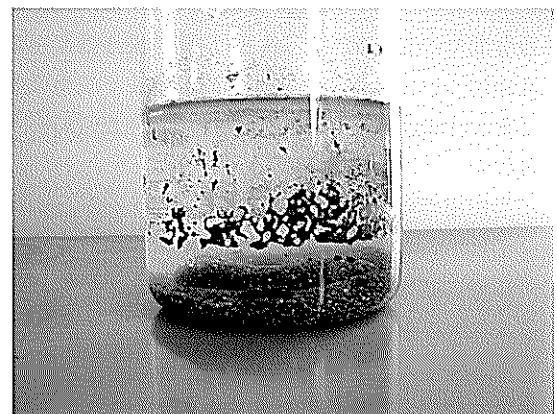


写真-A.3 洗浄前の試料

次に, 水面に浮上していた重油を匙ですくって除去し, ビーカー内壁に付着している重油を拭き取ってから洗浄水を捨て, 清水で4回すすぎを実施した. すすぎ時にすすぎ水の状態を目視観察した結果, 濁りはすすぎ2回で除去され, 3回目のすすぎの際に注水したところ濁りは見られなかったが水面に油膜が残っており, 4回目のすすぎ



写真-A.4 超音波洗浄機（洗浄中）

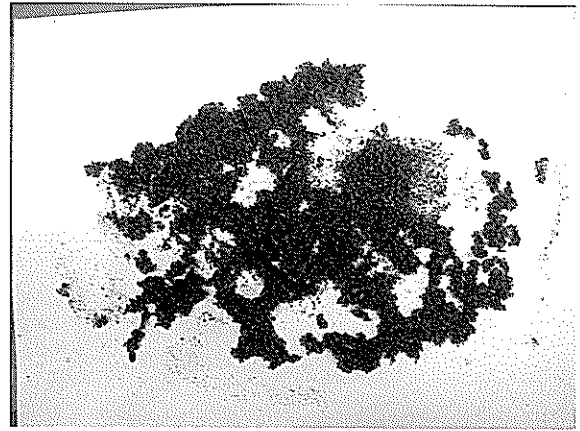


写真-A.7 乾燥中の砂

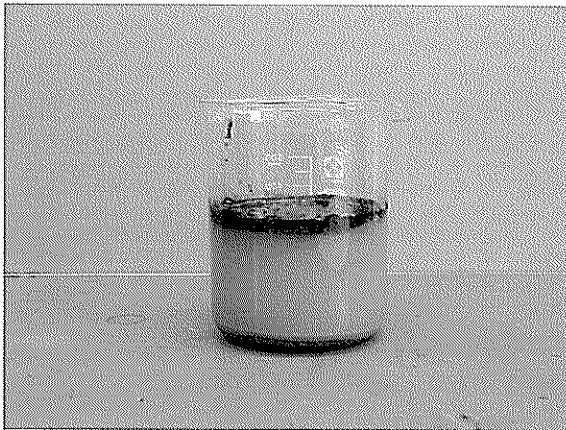


写真-A.5 洗浄終了時の試料

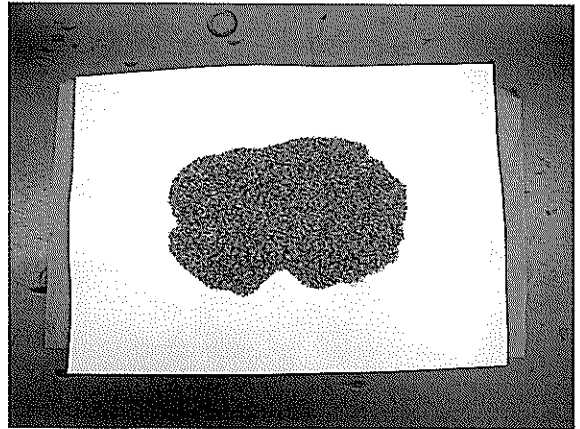


写真-A.8 乾燥後の砂

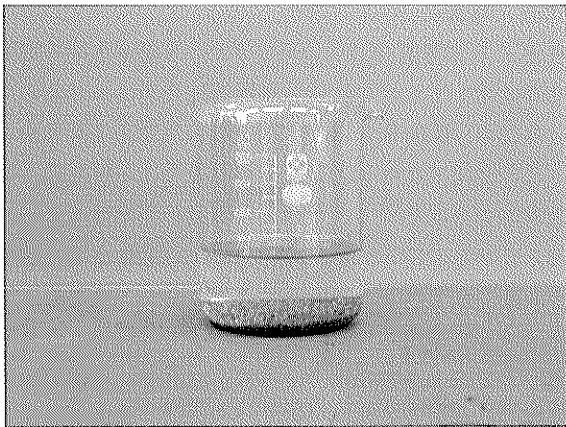


写真-A.6 4回すすぎ時の試料

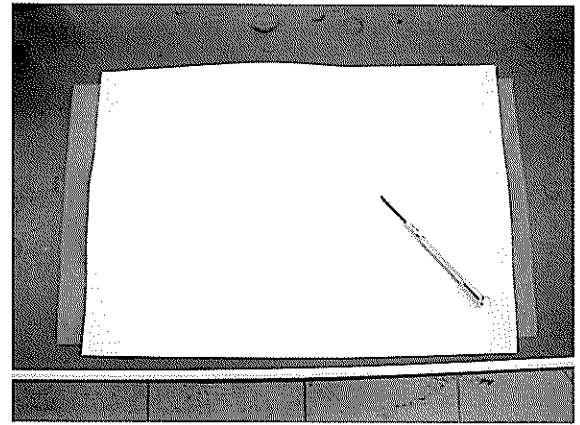


写真-A.9 砂をすり付けたA4コピー用紙

すすぎの際に注水したところ、油膜は消失していた。4回目すすぎ注水時の写真を写真-A.6に示す。

すすぎ終了後、砂を取り出し写真-A.7に示すようにA4コピー用紙上に広げて自然乾燥させた。写真-A.8は乾燥後の写真である。乾燥後の砂をこの紙の上にすり付けたところ、写真-A.9～10のように精密ドライバーの先

端が示す部分に1カ所だけ変色が見られた。これは、少量の重油が砂に残留していたことを示すと考えられる。他の部分に変色が見られないことから、重油はほぼ完全に剥離できたと考えられる。この残留重油は洗浄時間を延長することで剥離可能であると考えられる。

さらに、油剥離後の砂を生物顕微鏡（接眼レンズ倍率：



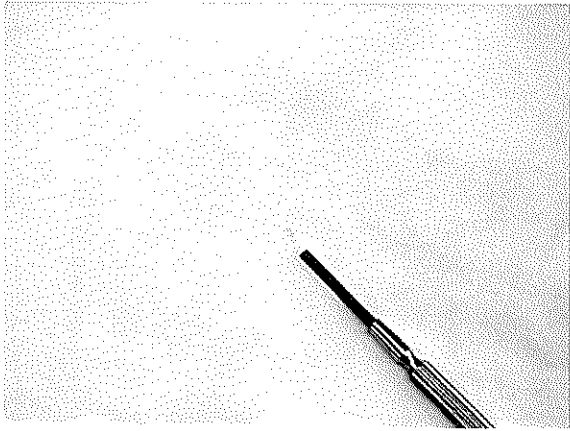


写真-A.10 変色部の拡大図

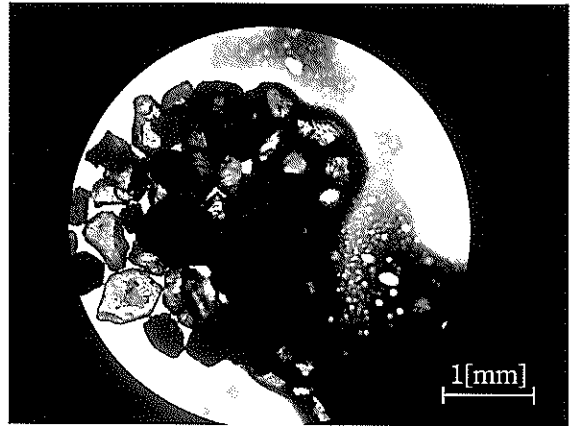


写真-A.13 重油付着砂の顕微鏡写真

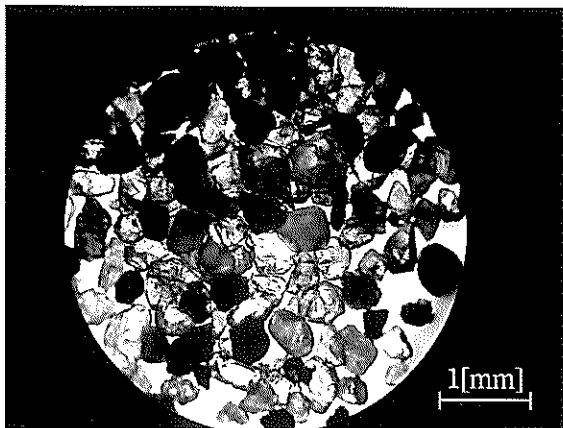


写真-A.11 重油付着前の砂の顕微鏡写真

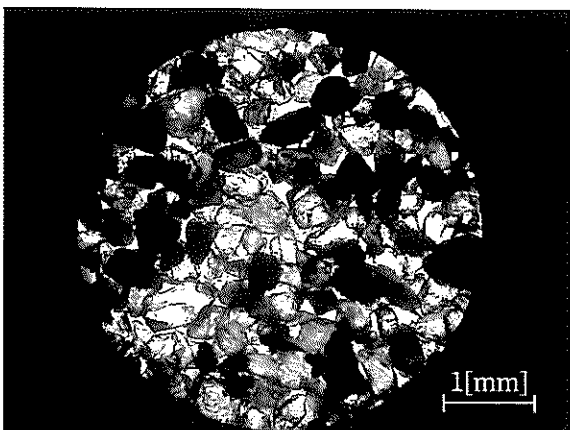


写真-A.12 付着油剥離後の砂の顕微鏡写真

×10, 対物レンズ倍率: ×4) で観察した。写真-A.11 は重油付着前の砂, 写真-A.12 は洗浄後の砂, 写真-A.13 は重油付着砂の顕微鏡写真である。写真-A.12 に示す洗浄後の砂粒の状態は, 写真-A.11 に示す洗浄前の状態と同等である。この観察結果からも, 砂から重油が剥離したと考えられる。なお写真-A.11~12 で一部の砂粒が黒

く見えるのは, 照明光が透過せず影となったためである。

最終的には, 試料作製に用いた砂 50[g]のうち 48[g]が回収された。また, この実験と同条件で重油付着前の砂を洗浄したところ, 50[g]中 49.1[g]の砂が回収された。

#### 付録B 予備実験2 -重油付着砂の加熱分離実験-

##### (1) 試料

付録Aの実験と同様の方法で作製した。

##### (2) 実験方法及び結果

写真-B.1 に示す水槽を用いて試料を湯煎加熱する実験を実施した。このときの経過時間毎の試料の状態を表-B.1 及び写真-B.2~7 に示す。

表-B.1 及び写真-B.7 に示すとおり, 水温が水槽の耐熱温度に接近しても砂に付着した重油は完全には分離しなかったため, 写真-B.8 に示す水槽に取り替えて再加熱した。この水槽で水温 95[°C]で1時間湯煎にかけた後, 試料を水槽から取り出すと, 細かい油塊が浮上せず砂に付着していた。このときの試料の状態を写真-B.9 に示す。

その後, 水温が 95[°C]以上に上昇しなかったため, ガスコンロ上で沸騰させたやかん内の水に試料を入れ水温を 97[°C]まで上昇させた後, 試料を取り出してすぐに棒で攪拌した。攪拌すると, 直径 2~5[mm]の多量の球状油塊がビーカー内に分散したが, 攪拌を中止すると球状油塊の一部は球状のまま沈降し, 残りは水面に浮上した。攪拌後の砂に付着した重油の状態を攪拌前の状態と目視で比較したところ重油の付着量の減少は見られなかった。また, 浮上している重油の下部には砂が大量に付着していた。97[°C]に加熱・攪拌後の試料を写真-B.10 に示す。

写真-B.11 に通常 C 重油の顕微鏡写真を示す。写真-B.12 に示す C 重油エマルジョンの顕微鏡写真で白く見

表1 加熱実験時の試料の変化状況

●加熱開始	(水温: 10°C)
<状態>	図-A.3と同様の状態
●8分経過	(水温: 26°C)
<状態>	変化無し
●10分経過	(水温: 28°C)
<状態>	油塊が盛り上がる
●20分経過	(水温: 30°C) ※図-B.2参照
<状態>	変化無し
●30分経過	(水温: 33°C)
<状態>	変化無し
●40分経過	(水温: 39.5°C)
<状態>	油塊が更に盛り上がる
●1時間経過	(水温: 40°C) ※図-B.3参照
<状態>	油塊が更に盛り上がる
●1時間20分経過	(水温: 60°C) ※図-B.4~5
<状態>	参照 油塊が水面まで柱状に盛り上がり水面に拡散 細かいボール状の油塊は浮上せず
●1時間36分経過	(水温: 65°C) ※図-B.6参照
<状態>	柱状に盛り上がった油塊が途中でくびれ切断される 細かいボール状の油塊は浮上せず
●1時間55分経過	(水温: 70°C)
<状態>	底の油塊は浮上せず。この水温を保持し観察継続
●2時間経過	(水温: 70°C) ※図-B.7参照
<状態>	直径2mm程の油塊が1個浮上した以外は変化無し
●3時間経過	(水温: 70°C)
<状態>	2時間経過後の状態から変化なし

—水槽耐熱温度限界のため実験中断—

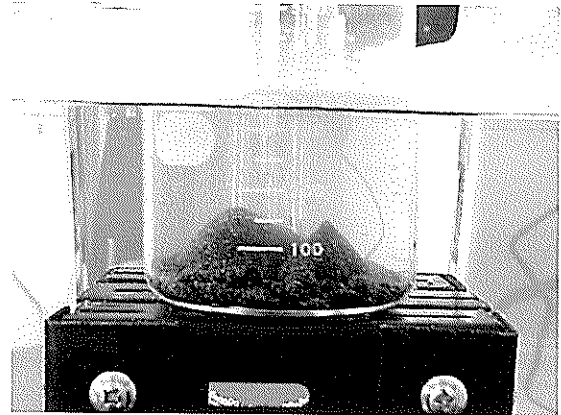


写真-B.2 加熱分離実験中 (水温 30[°C])

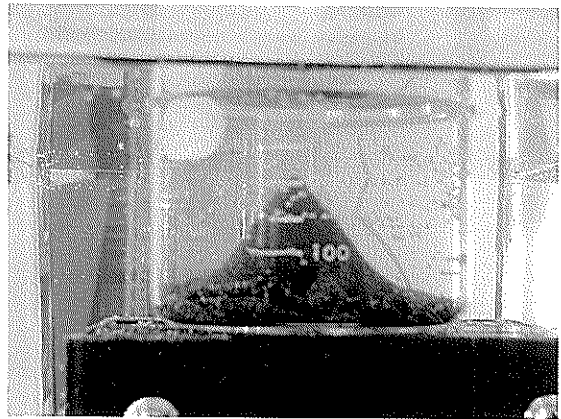


写真-B.3 加熱分離実験中 (水温 40[°C])

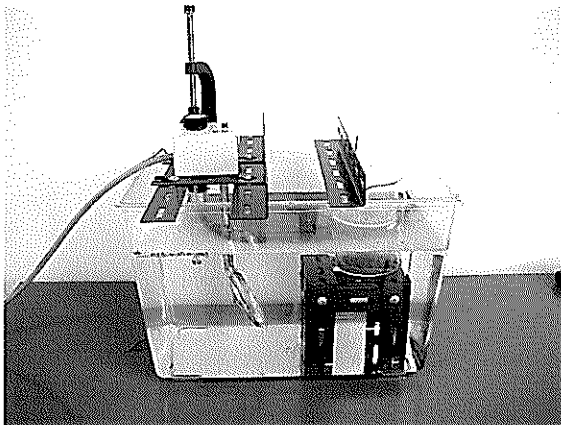


写真-B.1 重油付着砂加熱分離実験水槽 (透明水槽)

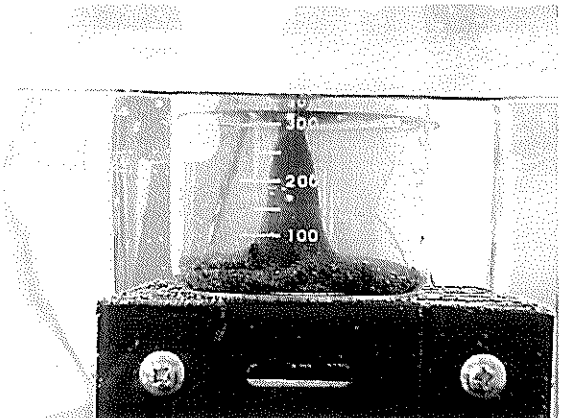


写真-B.4 加熱分離実験中 (水温 60[°C])

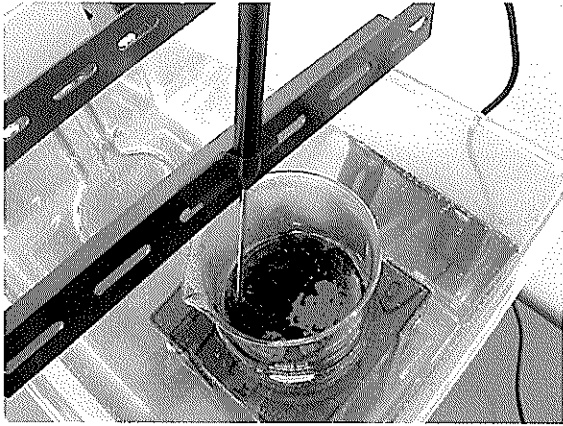


写真-B.5 加熱分離実験中 (水温 60[°C])

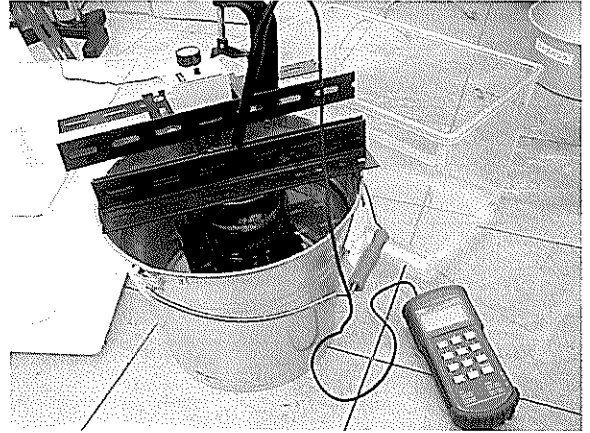


写真-B.8 重油付着砂加熱分離実験水槽 (高温用)

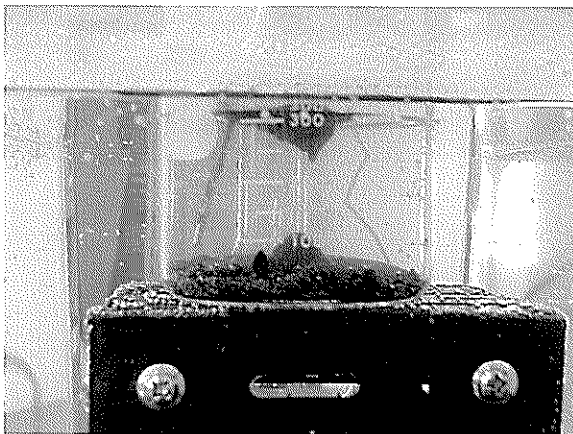


写真-B.6 加熱分離実験中 (水温 65[°C])

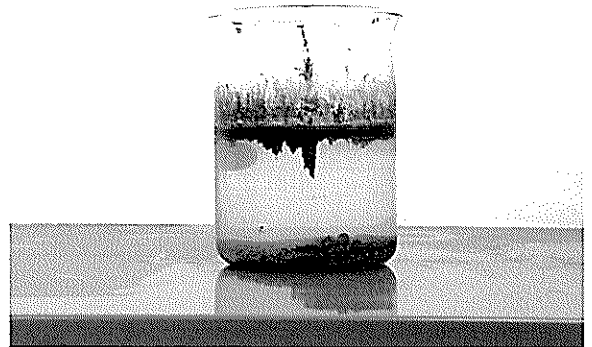


写真-B.9 加熱分離実験状態 (水温 95[°C])



写真-B.7 加熱分離実験中 (水温 70[°C])

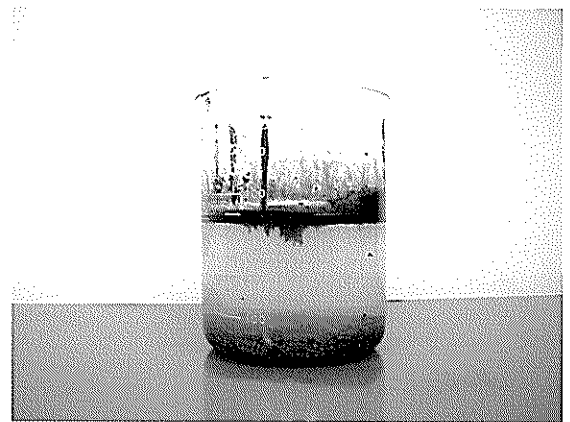


写真-B.10 加熱分離実験状態 (水温 97[°C], 攪拌後)

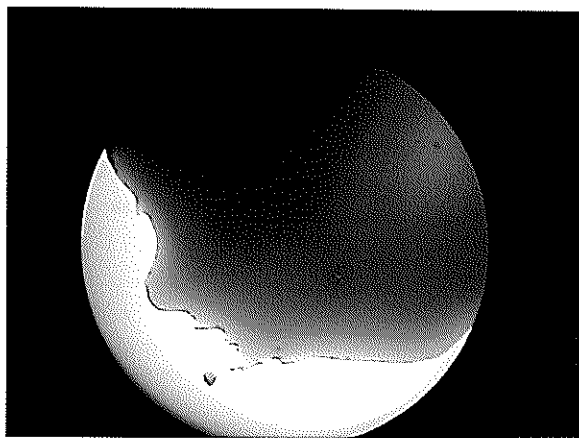


写真-B.11 通常 C 重油の顕微鏡写真

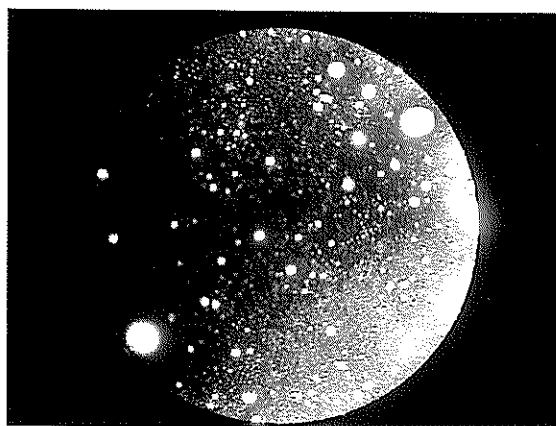


写真-B.14 重油 (C 重油エマルジョン) 付着砂超音波洗浄実験時に浮上した重油の顕微鏡写真

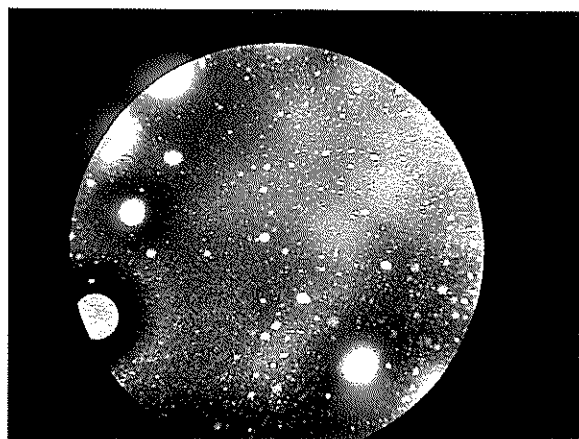


写真-B.12 C 重油エマルジョンの顕微鏡写真

える小さな点は微粒子化した水分である。写真-B.13 に加熱分離実験後の浮上重油の顕微鏡写真を示す。加熱分離実験後は微粒子化した水分が消滅している。このことから油中水型エマルジョンを形成した油塊は加熱することで油塊中の水分を除去することが可能であることがわかる。これに対して超音波洗浄では写真-B.14 に示すように油中水型エマルジョンを形成した油塊から水分は除去されなかった。なお、これらの観察に用いた顕微鏡は付録 A において使用したものと同機種で、倍率についても同条件とした。

### (3) まとめ

重油付着砂を水中に浸漬して加熱し重油と砂に分離することはある程度可能であるが、砂浜に戻すには不十分である。

また、水分を取り込み油中水型エマルジョンとなった重油は加熱により水分を除去することが可能である。

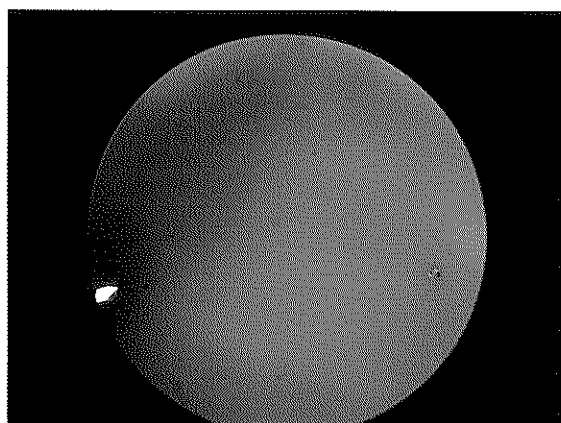


写真-B.13 重油 (C 重油エマルジョン) 付着砂加熱分離実験時に浮上した重油の顕微鏡写真

## 付録C 予備実験3 -重油付着鉄板の攪拌洗浄実験-

### (1) 試料

C 重油エマルジョンを付着させた鉄板を試料とした。

### (2) 実験方法

洗浄力要素として攪拌力を利用する場合の洗浄実験を実施した。マグネチックスターラーに設置したビーカー内に洗浄水を入れ、試料を浸漬し、流れを発生させ、60分間洗浄した。洗浄水は清水及び洗剤水溶液とした(使用洗剤及び濃度は本文の実験と同様。3.2 参照)。実験装置を写真-C.1 に示す。試料位置は図-C.1(a)に示すビーカー内中心(流れの回転中心)部分及び図-C.1(b)に示すビーカー内中心より外側の2種類とした。

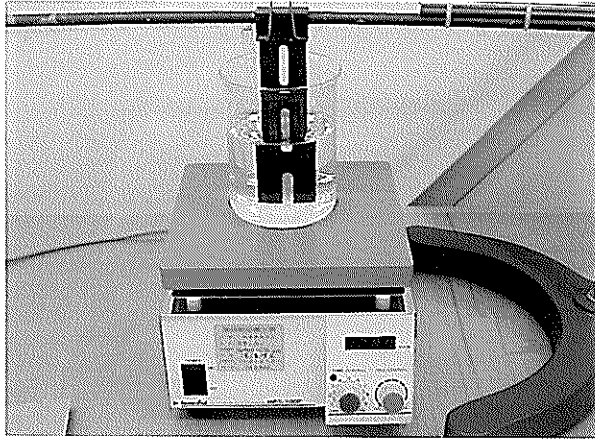


写真-C.1 攪拌洗浄実験装置

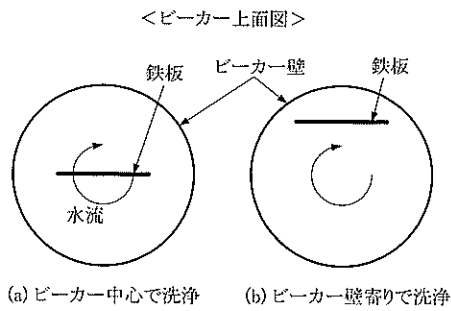


図-C.1 鉄板洗浄位置

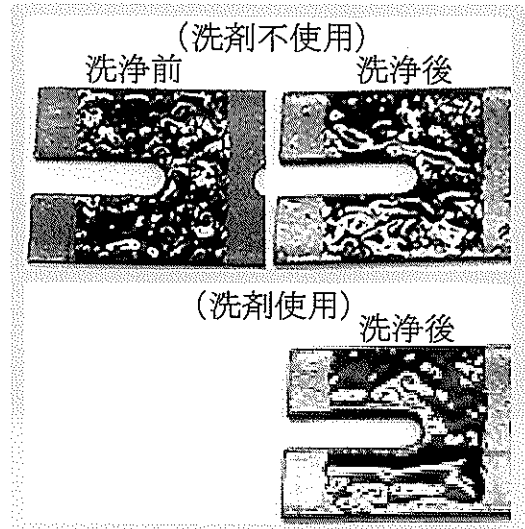


図-C.3 攪拌洗浄実験結果 (ビーカー壁寄りで洗浄)

寄りでの洗浄ともに付着油剥離効果は全く見られなかった。洗剤使用の場合は試料位置に関わらず若干の付着油剥離効果が見られたが、本文で述べた超音波洗浄ほどの洗浄効果は得られなかった。

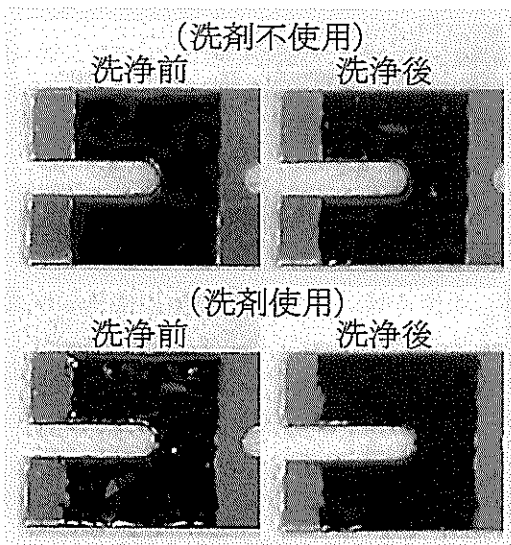


図-C.2 攪拌洗浄実験結果 (ビーカー中心で洗浄)

### (3) 実験結果

実験結果は目視で判定した。実験前後の試料を図-C.2～3に示す。図-C.3で洗剤使用の場合の洗浄前の写真は存在しないが、洗剤不使用の写真とほぼ同様である。洗剤不使用の場合はビーカー中心での洗浄及びビーカー壁

港湾空港技術研究所資料 No.1077

2004.3

編集兼発行人 独立行政法人港湾空港技術研究所

発行所 独立行政法人港湾空港技術研究所  
横須賀市長瀬3丁目1番1号  
TEL. 046(844)5040 URL. <http://www.pari.go.jp/>

印刷所 有限会社 黎明社

Copyright © (2004) by PARI

All rights reserved. No part of this book must be reproduced by any means without the written permission of the President of PARI.

この資料は、港湾空港技術研究所理事長の承認を得て刊行したものである。したがって、本報告書の全部または一部の転載、複写は港湾空港技術研究所理事長の文書による承認を得ずしてこれを行ってはならない。