

海水を含む石油随伴水の解乳化～マイクロ波による新規界面改質手法～

朝熊 裕介

兵庫県立大学

概要 マイクロ波は極性のない油相を通過し、極性をもつ水相に到達して吸収されながら減衰する。過去の研究において、このマイクロ波を液液界面に照射することにより、界面活性剤の脱着による表面改質を発見している。本手法が、原油採掘時に得られるエマルジョン液の解乳化に利用できるのではないかと考えた。しかし、海底油田の場合、この随伴水には食塩が含まれるものの、水相に食塩が含まれるとマイクロ波吸収特性が変化する。例えば、高濃度では、透過厚さは劇的に薄くなり、界面で局所的にマイクロ波が吸収されるため、沸騰などの現象に関して、より注意が必要になる。そこで、本研究では、マイクロ波照射中で異なる食塩濃度を含む水相と油相の液液界面を観察することで、その局所加熱による親水基の長い界面活性剤の脱着を試みた。脱着レベルを評価する方法として、マイクロ波パルス照射中および照射後の界面張力を算出し、我々のグループが提案している無次元数によって、界面活性剤の脱着メカニズムや最適操作方法を検討した。

マイクロ波照射中および照射後の界面張力の結果から、電解質水溶液中において、親水基が長い界面活性剤は、その極性置換基とナトリウムイオンや塩化物イオンとの相互作用から界面で安定することがわかった。そのため、マイクロ波による極性置換基や周囲の水分子の振動・回転による脱着が起こりにくくなった。この安定した界面活性剤分子の界面からの脱着のためには、高出力照射が必要であるもののそのエネルギー集中によって沸騰を引き起こす。そこで、高出力のパルス照射によって、界面でのエネルギー集中と分散をバランスさせることを行った。その結果、照射モードを変更することによって、迅速な界面改質が可能になった。この界面改質に関するマイクロ波照射モードの推定方法に関して、従来我々が提案している無次元数を用いた。最終的に、出力、照射時間、間隔などの照射モードの決定や界面からの沸騰現象を抑制するために、無次元数が良い指標となること確認できた。

1 緒言

1-1 背景

現在の原油採掘の特徴として、採掘時に随伴水が原油の約 3 倍近くに上ること、採掘直後の原油には水分が多く存在することが挙げられる。随伴水には、地下油層に存在する水や採掘時に圧入する水も含まれている。また、水分は原油内に存在するアスファルテンやレジンを自然性の界面活性剤の効果により、エマルジョンを形成し、安定化している。そのため、原油の精製時に解乳化、油水分離が必要となる。現在、工業的には比重差を利用した遠心分離法等が主流であり、より高効率な手法が求められている。

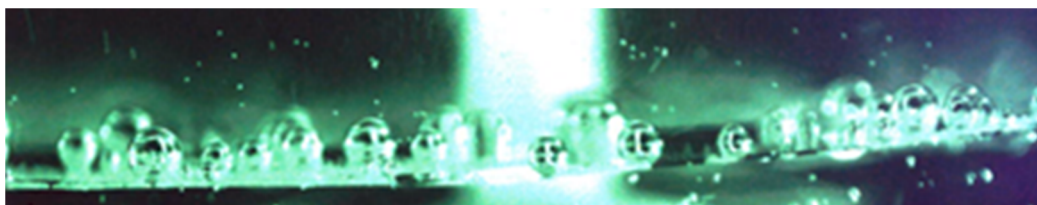
本研究では、マイクロ波を用いた解乳化プロセスを試みた。また、随伴水は海水であることが多く、塩 (NaCl) を含む系での解乳化を試みる必要がある。通常、NaCl 水溶液はマイクロ波を吸収するため、水相に NaCl を含む系ではマイクロ波が透過する深さである透過厚さが薄くなり、より界面に対してエネルギーを集中させることが可能である。一方で、このエネルギー集中の度合いによって生じる界面での沸騰現象が解乳化プロセスの妨げになる。従って、マイクロ波を解乳化プロセスに用いる場合、沸騰現象によるプロセスの不安定化を防ぎつつ、塩 (NaCl) を含むエマルジョン系での最適な照射方法を見つける必要がある。

一方で、マイクロ波は化学プロセスにおいて、高加熱効率の代表例として注目を浴びている。例えば、電子レンジは家庭内ではなくてはならない加熱調理器具である。しかし、このマイクロ波の産業利用は、局所加熱が体系化できていないため、利用されている分野が限られていることが問題点として挙げられる。例えば、電子レンジは出力のみで制御され、加熱対象物の吸収特性は考慮されていない。つまり、お弁当や液体類の加熱や解凍においても、同様の制御法となっており、加熱ムラや過加熱を引き起こしてしまう。一般には、流体・物質拡散・熱拡散等の移動現象に関しては、様々な無次元数が利用されている。しかし、マイクロ波のような外部因子による加熱に関する無次元数は提案されていない。そこで、マイクロ波の加熱に関する新たな無次元数を提案し、その無次元数を新たな指標として利用することを考えた。

1-2 マイクロ波の特徴

従来、マイクロ波加熱は、有機合成分野を中心に、急速加熱の特徴を利用した反応促進が注目され、多くの研究が報告されている。近年、極性を有する対象物を直接加熱できる選択加熱としての役割が注目され、乾燥・水蒸気蒸留等の分離プロセスへの応用が期待されている。さらに、液液系において、マイクロ波は極性の小さい油相では吸収されず、水相との界面に強く吸収される。この時、高い振動数での電界の変化に極性分子の回転は追従できず、瞬時に摩擦熱となり、急速に加熱される。これらの急速加熱や選択加熱の特徴を利用して、2相に分離する反応系やエマルションの解乳化などへの応用が期待されている。

現在、当研究室では、これらの混相プロセスにおいて、マイクロ波の最適な条件の探索やそのメカニズムを検討するため、界面張力の測定をマイクロ波照射中に行っている^[1-3]。マイクロ波は、気相や油相を通過し界面に到達後、吸収されながら急激に減衰していくため、界面でマイクロ波の吸収エネルギーが集中することになる。その結果、溶媒である極性分子の振動・回転による熱毛管現象(分子拡散)^[4]や界面活性剤の脱着による表面改質^[5-8]が期待できる。一方で、通常の加熱方法のように温度勾配が必要となる条件では、界面までの熱移動は遅いため、これらの現象は起こりづらい^[6]。つまり、伝導伝熱や対流伝熱では、界面が直接かつ優先的に加熱されることは不可能であるため、瞬時の熱応答性は達成できない。上記のように、マイクロ波は他の加熱方法とは原理的に異なる特徴を有しているため、反応促進のみならず、分離プロセス等の化学プロセスでの応用が期待できる。このように、マイクロ波は油相を通過するため界面での特異効果が期待できるものの、同時にその摩擦熱によって溶媒が急速に加熱されることになる。その結果、マイクロ波がより界面に集中することによって生じた発熱量が極端に大きく、熱伝導が追従できなければ、界面において局所的に沸騰する(**Fig. 1**)。この時、バルクの温度は、沸点には到達していないにもかかわらず、界面でこの熱的非平衡状態が継続すれば、突沸を招き、系が不安定になる。逆に、マイクロ波の出力が小さい場合、界面でのエネルギー集中効果が不十分で、マイクロ波の特異効果が十分に発揮できない^[5]。以上より、マイクロ波による表面改質を達成するためには、この極度のエネルギー集中を防ぎながら、適度にマイクロ波を吸収させる必要がある。



Oil
Interface
Water

Fig. 1 Bubbles formation around interface by microwave heating ^[5]

1-3 新規無次元数の導入

一般的に、工業的に熱移動量を評価および制御する場合、指標として無次元数を用いる。例えば、加熱壁面から供給される対流伝熱としての熱量は、熱伝達係数 h を用いて算出され、さらに、Nu 数として体系化される。この時、Nu 数はレイノルズ数 (Re) やプラントル数 (Pr) の関数となり、境界層や流れの状態と関連付けられる。マイクロ波加熱の工業的利用が少ない理由として、加熱メカニズムが無次元数を用いて体系化されていないことが挙げられる。そのため、近年、電磁場解析のシミュレーション技術の進展により、正確な炉内の電磁界分布が得られているにもかかわらず、照射の操作論や装置の大きさの選定等では経験に頼ることも多い。また、マイクロ波による高出力での局所加熱を長時間行うと、突沸等の不安定な現象が生じてしまうため、制御する必要がある。さらに、通常加熱の温度制御と比較して、マイクロ波の on-off の操作による制御では、瞬時に温度が上昇してしまうため、温度変化が激しくなる傾向がある。これらの問題を解決すべく当研究室では、下記のような無次元数を提案し、マイクロ波の液液界面での非平衡局所加熱が表面に及ぼす影響を検討している^[9]。

まず、より界面でエネルギー集中を引き起こす条件として、高い照射出力 W [J/s] による発熱量が挙げられる。また、マイクロ波の透過厚さ d [m] がより薄いほど、界面近傍でのエネルギー集中度合いが高くなるため発熱しやすくなる。この透過厚さは、マイクロ波の周波数 ω 、真空の誘電率 ϵ_0 、溶媒の誘電率 ϵ' や誘電損率 ϵ'' で計算される。一方で、発熱したエネルギーが両相に伝わりにくい小さい熱拡散率 α [m^2/s] ($=\lambda/\rho C_p$, λ : thermal 熱伝導率, ρ : 密度, C_p : 比熱) の時、エネルギーがより界面に集中する。さらに、蒸発潜熱 H [J/kg] が小さい時、局所加熱による沸騰を引き起こしやすい。最終的に、値が大きい方が有利な W を分子に、小さいほうが有利な d , α , H を分母に配置することで、以下のように、無次元数が得られる。結果として、本無次元数の値が大きいほど、界面にエネルギーが集中し、局所的な沸騰現象が生じやすくなる。逆に、値が小さくなるにつれて、発熱し沸騰に使用されるエネルギーよりも、熱拡散の影響が大きくなる。

$$d = 3.32 \times 10^7 / \omega \sqrt{\epsilon_0 \epsilon' \tan(\frac{\epsilon''}{\epsilon'})} = 3.32 \times 10^7 / \omega \sqrt{\left(\frac{\epsilon''^2}{\epsilon'^2}\right)} \quad (1)$$

$$A = W / (\alpha \rho H d) = (W C_p) / (\lambda H d) \quad (2)$$

ここで、透過厚さ d は温度と溶媒内に溶けている塩濃度に依存することが知られている。Fig. 2 に、各 NaCl 濃度での温度と透過厚さの関係を示す。例えば、水では、温度と共に透過厚さが増加していくのに対し、NaCl 濃度は増加するにつれ、マイクロ波は透過しにくくなり、界面により集中する。そのため、Fig. 1 で示した沸騰現象は、エネルギー集中度合いで異なるため、マイクロ波透過厚さを含む上記無次元数で評価できると考えた。

1-4 研究目的

本研究では、原油採掘時の随伴水の解乳化法として、マイクロ波に注目し、最適な操作方法を模索した。その際、マイクロ波局所加熱による沸騰現象が生じると予想できるため、当研究室で提唱している無次元数から、プロセスの安定化を目指すとともに、無次元数が解乳化法の指標となるかを検討した。また、マイクロ波加熱の更なる加熱効率の向上や予測を目指し、我々の無次元数を他の無次元数と同様に、汎用性のあるものとして抽象化することを目的とした。

2 実験

当研究室では、マイクロ波を液液界面に照射することにより界面活性剤の脱着による表面改質を提案している。

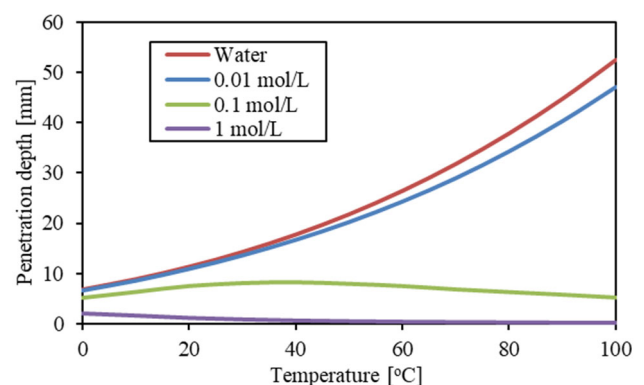


Fig. 2 Penetration depth of microwave for different NaCl concentration as a function of temperature

一方で、水相に食塩が含まれる場合、マイクロ波吸収特性が変化する。**Fig.2**で説明したように、高塩濃度の場合、透過厚さは劇的に薄くなり、界面で局所的にマイクロ波が吸収されるため、沸騰などの現象に注意が必要である。そこで、本研究では、その局所加熱によって、安定して界面に吸着している親水基の長い界面活性剤の脱着を試みた。この脱着レベルを評価する方法として、マイクロ波照射中で異なる塩濃度の液液界面を観察することで、マイクロ波パルス照射中および照射後の界面張力を算出し、我々研究グループが提案している無次元数^[9]によってメカニズムや最適操作方法を検討した。

2-1 実験装置および実験条件

光学セル内(30×30×30)に、**Fig. 3**に示す界面活性剤(TritonX-405: 0.2 mM)とNaClを加えた(0, 0.2, 0.6, 0.8, 1.0 mol/L)水溶液と、n-Octaneを挿入する。その液液界面に、1/4インチのテフロンボールを埋没させ、**Fig. 4**のようなメニスカスを作成する^[7]。このセルを、**Fig. 5**に示すように、マイクロ波照射炉の中心に設置し、側部のカメラより撮影した照射中、照射後の界面形状から、各温度での界面張力を算出する。なお、テフロンボールを貫通した光ファイバー温度計で、照射中、照射後の水相の温度を測定する。この界面に、マイクロ波を各出力(200, 267, 400, 800 W)、照射時間3 s, 27 s 間隔でパルス照射する。照射回数は、照射エネルギーが2,400 Jになるように1-4回で設定した。例えば、200 W では4回照射となる。この時の実験条件を、**Table 1, 2**に示す。

3 結果と考察

3-1 濃度の影響

Fig. 6に、照射出力200 Wで、食塩濃度を変更した場合((a) 0 mol/L, (b) 0.2 mol/L, (c) 0.6 mol/L, (d) 0.8 mol/L, (e) 1.0 mol/L)での界面張力の時間変化を示す。縦左軸は表面張力のプロット、縦右軸は温度を示す。また、ピンク色の領域がマイクロ波の照射を示す。マイクロ波は極性の低い油相を通過し界面に吸収されるため、界面近傍の水分子や界面活性剤の脱着により界面張力が瞬時に大きくなったと考えられる。食塩が低濃度((a), (b))の条件では、界面張力が跳ね上がり、脱着現象が見られた。また、食塩が高濃度((c), (d), (e))では、マイクロ波の透過厚さが薄くなるため、マイクロ波はより局所的に界面に吸収される。しかし、水溶液中のNa⁺やCl⁻は、界面活性剤の親水基を界

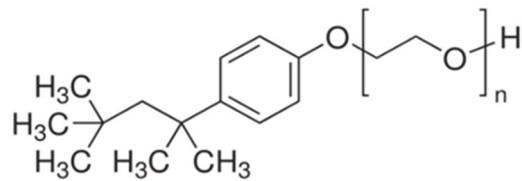


Fig. 3 Molecular structure of Triton X-405

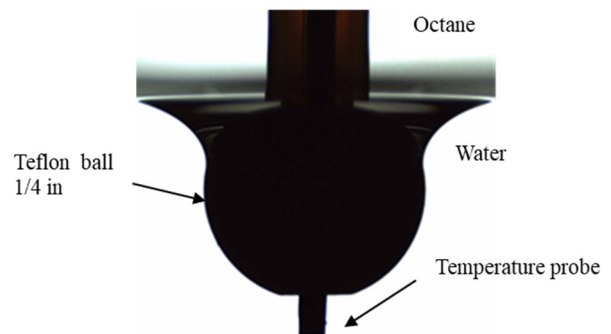


Fig. 4 Image of the interface with Teflon ball

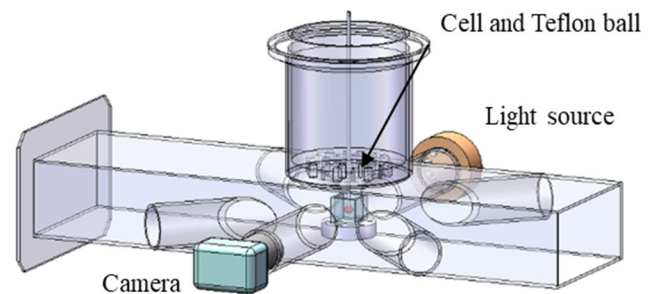


Fig. 5 Schematic diagram of microwave reactor

面で安定させる効果があるため、高濃度ほど界面張力の急激な上昇はなくなり、表面改質の効果は小さくなる。つまり、電解質濃度が高い場合、200 W のパルス照射では界面での界面活性剤の脱着が非常に困難になることを意味している。そのため、次節では高出力のパルス照射に変更し、界面活性剤の脱着を試みた。

3-2 出力の影響

Fig. 7に、食塩濃度が1 mol/Lの場合、(a) 267 W, (b) 400 W, (c) 800 W 照射時の界面張力の時間変化を示す。出力が267 Wの場合(a)、界面でのエネルギー集中は不十分で、パルス照射中の界面張力の急激な上昇は見られなかった。一方、400 Wの場合(b)、照射中に急激な増加

Table 1 Experimental condition for different NaCl concentration

Power [W]	NaCl concentration [mol/L]	Irradiation time [s]	Interval [s]	Cycle number	Energy [J]
200	0	3	27	4	2400
200	0.2	3	27	4	2400
200	0.6	3	27 </tr		

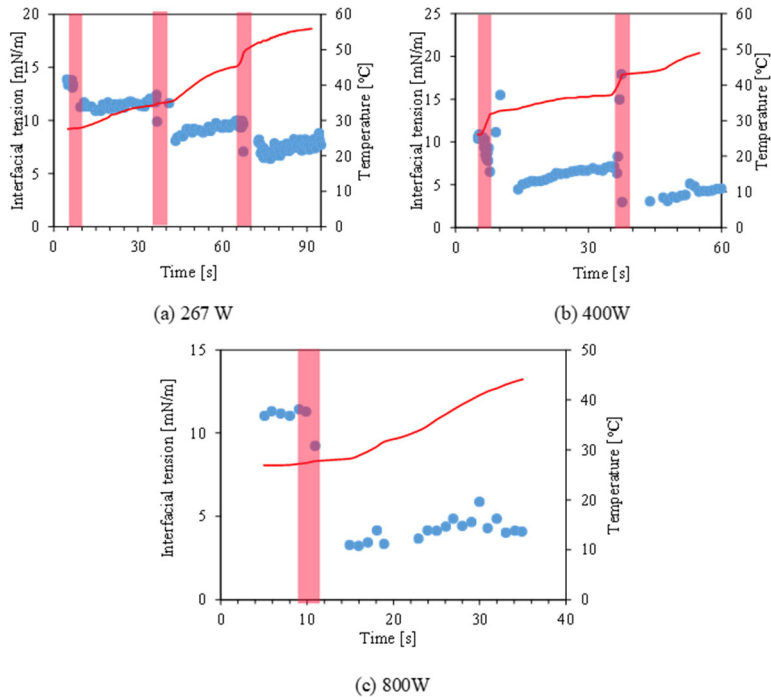
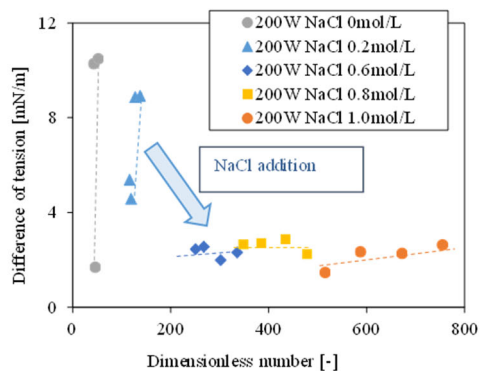
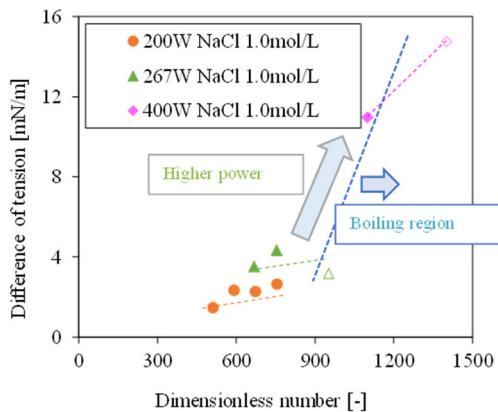


Fig. 7 Relation between interfacial tension and time for irradiation power



(a) Effect of NaCl concentration



(b) Effect of power

が観察された。ただし、2 回目のパルス照射中に局所加熱による沸騰が生じた。参考のために、沸騰後は、界面の乱れが安定した時の値をプロットした。800 W とさらに高出力にすると(c)、パルス照射 1 回目で沸騰が生じ、界面張力の算出は不可能であった。このように、表面改質には、高出力が有効であるものの、沸騰によるプロセスの不安定化に注意する必要がある。

3-3 無次元数による評価

1-4 節で説明したように、我々が提案した界面でのエネルギー集中に関する無次元数を用いて、各条件での表面改質の評価を行なった。**Fig. 8** に、無次元数と初期値と各パルス照射後で測定された最大値の界面張力差を示す。

(a)の食塩水濃度の影響では、高濃度になる程急激な張力の上昇は観測されず、高無次元数での照射でも脱着は困難であることを意味する。一方、(b)の出力の影響では、より高い無次元数(400 W, 800 W)の照射が行われると高塩濃度水溶液において、界面張力の急激な増加が観察された。一方で、白抜きプロットで示す沸騰現象が、無次元数 900 程度の照射条件から生じる可能性が高くなることが分かった。

Fig. 8 Relation between difference of interfacial tension and dimensionless number during microwave irradiation

4 結論

塩濃度が異なる水相と油相の界面にマイクロ波を照射し、その界面張力から表面改質を評価した。濃い塩濃度の場合、親水基が長い界面活性剤は界面でより安定し脱着が起りにくいものの、高出力のパルス照射による界面でのエネルギー集中により、迅速な界面改質が可能となった。我々の研究グループが提案している無次元数は、出力などの照射モードの決定や沸騰抑制を行なうための良い指標となることが確認できた。

5 引用文献

- [1] H.Parmar, Y.Kanazawa, M.Asada, Y.Asakuma, C.Phan, V.Pareek, G.Evans, Influence of Microwaves on the Water Surface Tension, *Langmuir*, **30** (2014) 9875–9879.
- [2] M.Asada, Y.Kanazawa, Y.Asakuma, I.Honda, C.Phan, V.Pareek, Surface tension and oscillation of water droplet under microwave radiation, *Chemical Engineering Research and Design*, **101** (2015) 107-112.
- [3] A.Saptoro, Y.Kanazawa, M.Asada, Y.Asakuma, C.Phan, Influence of Microwave Irradiation on the Surface Tension of Nanofluids, *Experimental Thermal and Fluid Science*, **72** (2016) 228-234.
- [4] Y.Shibata, K.Tanaka, Y.Asakuma, C.V.Nguyen, C.Phan, Evaporation of an alkanol/water droplet by microwave irradiation, *Biofuel Research Journal*, **25** (2020) 1109-1114.
- [5] S.Sonobe, Y.Shibata, N.Minamishima, Y.Asakuma, A.Hyde, C.Nguyen, C.Phan, Interfacial tension behavior between decane-water with Triton X-100 under various microwave irradiation conditions, *Heat and Mass Transfer*, **56** (2020) 1343-1351.
- [6] Y.Shibata, A.E.Hyde, N.Minamishima, Y.Asakuma, C.Phan, Thermal Response of Non-Ionic Surfactant Layer or Water/Oil Interface During Microwave Heating, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **556** (2018) 127-133.

- [7] A.E.Hyde, M.Horiguchi, N.Minamishima, Y.Asakuma, C.Phan, Effects of microwave irradiation on decane-water interface in the presence of Triton X-100, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **524** (2017) 178-184.
- [8] S.Sonobe, Y.Shibata, N.Minamishima, Y.Asakuma, A.Hyde, C.Nguyen, C.Phan, Interfacial tension reduction during microwave irradiation with changing concentration and length of Triton X, *Japan Society of Electromagnetic Wave Energy Applications*, **3** (2019) 46-52.
- [9] S.Sonobe, Y.Shibata, Y.Asakuma, A.Hyde, C.Nguyen, C.Phan, A dimensionless number for microwave non-equilibrium local heating through surfactant desorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **591** (2020) 124560

6 発表リスト

- (1) S.Sonobe, Y.Shibata, Y.Asakuma, A.Hyde, C.Phan, Salting out effect on Triton X-405 layer at the octane-water interface during microwave heating, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **604** (2020) 125302
- (2) S.Sonobe, Y.Shibata, Y.Asakuma, A.Hyde, C.Phan, Characterization of the microwave-induced boiling behaviour at oil/water interface, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **159** (2020) 120107
- (3) 朝熊裕介, 菌部智史, 柴田洋輔, Anita Hyde, Chi Phan, 界面にマイクロ波をあてよう～化学プロセスにおける表面改質～」日本海水学会「西日本の海水研究」75 (2021)

7 謝辞

本研究は、2020年度ソルト・サイエンス研究財団の助成金交付により研究が遂行されたものです。この場を借りて深く御礼申し上げます。

Demulsification of Oil Field Water with Seawater-New Interface Modification Method by Microwaves

Yusuke Asakuma

Graduate School of Engineering, University of Hyogo

Summary

Because microwave passes through the non-polar oil phase, it can reach the polar aqueous phase. After that, it is absorbed and exponentially decays inward. In our previous studies, we have discovered surface modification by surfactant desorption caused by microwave irradiation to the liquid-liquid interface. We thought that this method could be used for de-emulsification process of the emulsion obtained during crude oil mining. However, in the case of offshore oil field, although the accompanying water contains salt. In this way, when the aqueous phase contains salt, the characteristics of microwave absorption around the interface change drastically. For example, at high concentrations, the penetration depth becomes dramatically thinner, and microwave is locally absorbed at the interface. Finally, this energy concentration causes phenomena such as boiling. Therefore, in this study, through observation of the liquid-liquid interface between the aqueous phase and the oil phase with different salt concentrations during microwave irradiation, we attempted desorption of the surfactant with a long hydrophilic group by microwave local heating. As a method for evaluation of the desorption level, the interfacial tension during and after microwave pulse irradiation was calculated, and the desorption mechanism of the surfactant and the optimum operation method were examined by the dimensionless number proposed by our group.

From the results of interfacial tension during and after microwave irradiation, it was found that surfactant with a long hydrophilic group becomes more stable at the interface due to the interaction between its polar substituent and sodium ions or chloride ions in the aqueous electrolyte solution. Therefore, surfactant desorption from the interface becomes more difficult even by vibration or rotation of polar substituents and surrounding water molecules by microwave irradiation. Higher power irradiation is required for the desorption of the stable surfactant molecule from the interface, but its energy concentration causes boiling. In this case, balance between the energy concentration and distribution at the interface by high-power pulse irradiation is most important factor for the optimum desorption. As a result, by changing the irradiation mode, rapid interface modification became possible. To estimate the microwave irradiation mode for this interface modification, the dimensionless number proposed in our previous study was used. Finally, it was confirmed that the dimensionless number is a good index for determining the irradiation mode such as power, irradiation time, and interval, and for suppressing the boiling phenomenon from the interface.