[Regular Paper]

Interfacial Modification of Liquid-liquid System by Energy Concentration of Microwave Irradiation

Yosuke SHIBATA^{†1)}, Satoshi SONOBE^{†1)}, Kiyuki SAIUCHI^{†1)}, Yusuke ASAKUMA^{†1)*}, Anita HYDE^{†2)}, and Chi PHAN^{†2)}^{†1)} University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2280, JAPAN^{†2)} Curtin University, GPO Box U1987, Perth, WA 6845, AUSTRALIA

(Received May 18, 2020)

Recently, microwave-assisted demulsification has been proposed using characteristics of both the selective heating of water phase and the local heating at interface in processes of petroleum production and refining. However, the mechanism has not been understood perfectly. In this study, interfacial tension of oil-water system was measured during and after microwave irradiation at the different condition of surfactant concentration. According to the profiles of interfacial tension, it was found that the quick increase was observed due to the energy concentration by microwave absorption at the interface. The level of interfacial modification was discussed through our dimensionless number about the energy concentration, and the reason is that surfactant desorption was caused by rotation of both water molecule and polar substituent of surfactant. In the future, microwaves can be expected as a new demulsification method.

Keywords

Microwave, Interfacial tension, Surfactant, Desorption, Local heating

1. 緒 言

高効率な解乳化が必要なプロセスとして、原油の採掘、輸送時のエマルジョンが挙げられる^{1)~3)}。たとえば、採掘時の圧入によって生じる石油随伴水の量は原油の3~6倍にもなり、その処理方法が大きな問題となっている。特に、中東では水資源が乏しくその確保のため、油分を大量に含む随伴水処理の低コスト化が求められている。一方で、重質油は一般的に粘度が高いため、重質油を乳化して粘度を低下させた後に、パイプライン等で輸送する。そのため、輸送後においても解乳化プロセスが必要になる。このように、石油生産および精製分野では、高効率かつ操作性のよい解乳化プロセスが求められている。

一般的に、原油にはレジンやアスファルテンといった天然の界面活性物質が含まれる。そのため、液液界面が安定し解乳化が困難になる。解乳化にはpH(表面電位)の変更を目的とした解乳化剤の添加が挙げられるが、原油や界面活性物質の種類、塩分濃度や温度等の多くの処理条件が分離効率に複雑に影響するため、操作が困難なままである。そこで、近年、電場⁴⁾、磁場^{5),6)}、超音波^{7),8)}など外部因子による解乳化が提案されている。

一方、前報において⁹⁾、油相中の水溶性反応液滴にマイクロ波を照射し、反応が劇的に促進することを報告した。この時、マイクロ波は極性の小さい油相を通過できるため、直接液液界

面に到達できる。そのため、マイクロ波エネルギーが界面に集中して界面近傍では非平衡状態になることで、界面での反応の活性化や分子拡散を引き起こすと考察した。近年、このマイクロ波の選択加熱や局所加熱を利用することによって、石油化学分野でも解乳化プロセスに利用できることが報告され^{10)~14)}、水相中の油滴に関しても同様のマイクロ波の効果が期待されている。

近年、我々の研究グループにおいても^{15)~18)}、マイクロ波照射による液液界面の改質プロセスに注目している。マイクロ波の最適な照射方法や界面活性剤の種類および濃度の影響など、未解明な部分も多く詳細な検討が必要である。そこで、「マイクロ波の界面でのエネルギー集中」に関する無次元数を提案し¹⁸⁾、表面改質のメカニズムの解明や定量的な指標の探索を目指している。本研究では、界面活性剤の濃度がマイクロ波照射による界面の改質効果に及ぼす影響を検討した。

2. 実 験**2.1. 溶液および界面解析**

本研究では、水と*n*-デカンの液液界面に注目した。まず、1辺30 mmの立方体の光学石英セルに、*n*-デカン(2 mL)および界面活性剤(Triton X-100; 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 mM)を含む水(5 mL)を挿入し、このセルをマイクロ波照射炉(2.45 GHz)の中心に静置する^{15),16)}。両液の密度の違いから、上層が油相、下層が水相となる。液液界面が水平な状態では界面張力が測定できないため、テフロンパイプにより吊り下げたテフロンボール(1/4インチ)を挿入し、**Fig. 1(a)~1(e)**に示すように、界面形状が対称に湾曲したメニスカスを作成する。マイクロ波照

DOI: doi.org/10.1627/jpi.63.375

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: asakuma@eng.u-hyogo.ac.jp

Fig. 1 Images of Interface for Different Surfactant Concentration

Fig. 2 Extraction of Interfaces before Irradiation

射前から照射中および照射後の自然冷却を通じて、界面形状を動画撮影する。一方で、界面張力などの物性値にとって温度が重要なパラメーターであることから、テフロンボール内を貫通させた光ファイバー温度計でセル内の水相の温度を測定した。なお、実験装置、手順等は過去の研究と同様である^{15),16)}。また、温度上昇が最大になる場所に反射板を固定し、セル界面にマイクロ波が照射されていることを確認している。

動画を分割した各画像に対して2値化処理後、テフロンボールとの固液界面および液滴界面を抽出し、接触角度や湾曲度合いから界面張力を算出する^{19),20)}。Fig. 1(a) ~ 1(e)の界面画像は、界面活性剤無添加および今回の各濃度での照射前の初期形状を示す。また、Fig. 2の抽出した界面の曲線が示すように、界面活性剤が高濃度になるにつれて、湾曲度合いが変化する。なお、Fig. 1(f)が示すように、界面にエネルギーが極度に集中する場合、沸騰するため界面の境界が不明瞭になり、界面張力の解析は不可能になる。各濃度における照射前の界面張力の初期値は、後ほどパルス照射時の値と合わせてFig. 7に示す。

2.2. マイクロ波照射操作

Fig. 3に、水とデカンについての連続照射（出力80 W、照射時間1 min、照射エネルギー4800 J）における界面張力の温度依存性を示す。なお、照射中および照射後の張力は、それぞれ塗りつぶしおよび色抜きプロットで示す。界面活性剤が含まれていない場合、温度依存性はほとんどみられず、高い界面張力を維持することが分かる。また、今回の低出力の場合、照射前後差のヒステリシスはほとんど見られず、マイクロ波が界面に集中する効果が少ないことが分かる。

次に、Fig. 4に、界面活性剤（Triton X-100）の濃度が0.2 mMで、同様の連続照射（出力80 W、照射時間1 min、照射エネルギー4800 J）の場合の温度と界面張力の関係を示す。最大温度

Fig. 3 Relation between Temperature and Interfacial Tension in the Case of No Surfactant

Fig. 4 Relation between Temperature and Interfacial Tension by Continuous Irradiation for Solution with Surfactant

を示す照射停止後からは主に界面張力の温度効果を示し、Fig. 3の界面活性剤が無添加の場合と比較するとヒステリシスの幅が広がっている¹⁷⁾。このように、安定して界面活性剤が吸着している界面の改質には、ある程度の出力が必要なことが分かっている。さらに、照射による直接的な界面の改質効果を向上するためには、より界面でのエネルギー集中が要求され、高出力が必要となる。一方で、より高出力でマイクロ波を長時間照射した場合、Fig. 1(f)の界面形状が示すように、その極度の局所加熱によって界面からの沸騰を引き起こす。そこで、これらを両立し、過度のエネルギー集中の継続を避けるため、パルス照射を行いその非照射のインターバル中にエネルギーを分散した¹⁸⁾。今回、パルス照射モード決定に関する予備実験から、1サイクルあたりの照射時間 ($t_1 = 5$ s)、インターバル ($t_2 = 20$ s)、照射回数 ($n = 4$)、出力 ($P = 240$ W) を決定した。この時、全照射エネルギーは、Fig. 3およびFig. 4と同じ4800 Jとなる。なお、同じ照射エネルギーで、照射時間、インターバル、照射回数、出力の各パラメーターを変更し、表面改質に向けた重要因子の特定は重要であるものの、今回は割愛した。

3. 結果と考察

Fig. 5およびFig. 6に、パルス照射時の各 Triton X-100濃度における界面張力の一例として、0.05 mM および3 mMの値を示す。(a) では時間ごとの界面張力変化（左軸）と温度（右軸）、(b) では温度と界面張力の関係を示し、パルス照射時は塗りつぶし、照射後は色抜きプロットで示す。なお、(a) にお

(a) Time

(b) Temperature

Fig. 5 Interfacial Tension Profiles by Pulse Irradiation at Lower Triton Concentration (0.05 mM)

いて、実際のマイクロ波のパルス照射領域は色付きの帯で示す。まず、(a)の時間変化では、溶液の温度はパルス照射に回答して階段状に増加する。**Fig. 1**に示すように、光ファイバー先端部は水相内部に位置し、界面での発熱の内部への熱伝導は遅いため、温度上昇はパルス照射領域から遅れる。一方で、界面張力は照射時に瞬時に大きくなる。これは、高出力 (240 W) 照射によって界面活性剤の極性置換基や周囲の水溶媒が振動・回転し、界面活性剤分子の脱着や乱れが生じたと考えられる。また、各パルス照射後のインターバル中に張力が減少する。このことから、脱着や乱された界面活性剤分子が元の吸着状態にある程度の割合で戻ると考えられる。そのため、この非照射の間隔は重要であり、長すぎることがないように沸騰抑制とのバランスをとる必要がある。

次に、**Fig. 5**および**Fig. 6**のパルス照射時の温度との関係(b)では、**Fig. 4**の連続照射と同じエネルギーを照射しているため、同様にヒステリシスが観察された。インターバル中での再配置が完全に行われる前に、次のパルス照射で徐々に界面活性剤が乱され、照射を繰り返すことによって、再吸着・再配置が困難になったと考えられる。このことから間隔をあけた複数回照射は有効であることが分かる。

界面活性剤の初期濃度の影響を検討するため、**Fig. 7**に各照射段数での界面張力の最大値を示す。参考のため、**Fig. 2**にお

(a) Time

(b) Temperature

Fig. 6 Interfacial Tension Profiles by Pulse Irradiation at Higher Triton Concentration (0.3 mM)

Fig. 7 Initial and Maximum Values of Interfacial Tension at Different Triton Concentration

ける初期値を*のプロットで、**Fig. 4**における低出力 (80 W) 連続照射での最大値を色抜きプロットで示す。まず、初期値は界面活性剤の濃度とともに低下し、臨界濃度 (CMC) の0.2 ~ 0.3 mM 付近では、8 mN/m 程度と安定となる。マイクロ波のパ

Fig. 8 Desorption Ratio at Different Triton Concentration

ルス照射を繰り返すと、いずれの界面活性剤濃度でも張力は増加する。低濃度では初期値が大きいもののマイクロ波に反応して張力が大きくなり、初期値に近づく。高濃度では初期値が小さいため、パルス照射後の最終的な上昇幅は大きくなる。一方で、連続照射のプロットでは、実線の上向き矢印が示すように、上昇幅はパルス照射と比較すると小さかった。この界面の改質レベルを評価するため、界面活性剤濃度と界面張力の初期値との曲線の相関関係から、図中の二つの点線矢印のように、各段数および濃度における界面改質時の相当濃度 (x_d) を算出し、初期濃度との差から脱着割合を求めた。

Fig. 8に、各 Triton X-100の初期濃度や照射段数に対して、Fig. 7から得られた脱着割合を示す。低濃度で4～6割程度、高濃度で6～8割程度、吸着能力が低下している。色抜きプロットで示した低出力 (80 W) の連続照射と比較すると、この240 Wでのパルス照射が有利であることが示された。

ここで、温度上昇による熱効果と界面活性剤分子の極性置換基や周囲溶媒分子の振動・回転による効果を区別する必要がある。最近の研究において¹⁸⁾、我々のグループが提案の「マイクロ波の界面でのエネルギー集中」に関する無次元数 $M_w (= P/(\alpha \rho H d))$ 、 P : 出力 [J/s]、 α : 熱拡散率 [m^2/s]、 ρ : 密度、 H : 潜熱、 d : 透過厚さは、主に出力の違いに起因し、パルス照射は約42、連続照射は約14程度である。つまり、連続照射条件は熱効果の影響をより強く受け、パルス照射は局所加熱の影響を受ける条件である。一方で、今回のパルス照射は瞬時の表面改質には威力を発揮するものの、沸騰抑制に欠かせないインターバル中にこの改質効果が弱くなることが欠点として挙げられる。そのため、パルス照射直後の表面改質をより効果的にするために、遠心分離などの他の解乳化手法と組み合わせることが重要である。

4. 結 論

本論文では、マイクロ波照射による解乳化を目指し、パルス照射中および照射後の界面張力を測定した。種々の界面活性剤濃度で、パルス照射中に急激な界面張力の上昇が見られたことから、瞬間的な表面改質に有効であることを示した。たとえば、同じエネルギーの連続照射と比較すると、その改質が劇的に向上した。一方で、高出力を長時間続けることはできないため、パルス照射によって界面での過度のエネルギー集中を抑制する必要がある。この非照射時にある程度界面張力が回復することから、さらなる高効率の解乳化に向けて、遠心分離との組み合わせなど既存のプロセスへの適用を示唆した。

References

- 1) Zolfaghari, R., Fakhru'l-Razi, A., Abdullah, L. C., Elnashaie, S. S. E. H., Pendashteh, A., *Sep. Purif. Technol.*, **170**, 377 (2016).
- 2) Grenoble, Z., Trabelsi, S., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **260**, 32 (2018).
- 3) Biniiaz, P., Farsi, M., Rahimpour, M. R., *Fuel*, **184**, 325 (2016).
- 4) Hjartnes, T., Mhatre, S., Gao, B., Sørland, G., Simon, S., Sjöblom, J., *Colloids Surf. A*, **586**, 124188 (2020).
- 5) Liu, J., Liang, J., Li, Q., Hao, C., Zhang, L., Zha, W., Wang, L., Ma, X., Ma, H., *Colloids Surf. A*, **577**, 34 (2019).
- 6) Romanova, Y., Maryutina, T., Musina, N., Yurtov, E. V., Spivakov, B., *J. Pet. Sci. Eng.*, **179**, 600 (2019).
- 7) Pedrotti, M., Enders, M., Pereira, L., Mesko, M., Bizzi, C., *Ultrason. Sonochem.*, **40**, 53 (2018).
- 8) Sricharoen, P., Limchoowong, N., Techawongstien, S., Chanthai, S., *Arabian J. Chem.*, **12**, 5223 (2019).
- 9) Asakuma, Y., Takahashi, S., Maeda, Y., Araki, N., Saptorio, A., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **61**, (2), 150 (2018).
- 10) Santos, D., Rocha, E., Santos, R., Cancelas, A., Dariva, C., *Sep. Purif. Technol.*, **189**, 347 (2017).
- 11) Palou, R., Camacho, R., Chávez, B., Vallejo, A., Aburto, J., *Fuel*, **113**, 407 (2013).
- 12) Abdurahman, N., Yunus, R., Azhari, N., Said, N., Hassan, Z., *Energy Procedia*, **138**, 1023 (2017).
- 13) Xia, L., Lu, S., Cao, G., *J. Colloid Interface Sci.*, **271**, 504 (2004).
- 14) Kuo, C., Lee, C., *Sep. Purif. Technol.*, **74**, 288 (2010).
- 15) Hyde, A., Horiguchi, M., Minamishima, N., Asakuma, Y., Phan, C., *Colloids Surf. A*, **524**, 178 (2017).
- 16) Shibata, Y., Hyde, A., Minamishima, N., Asakuma, Y., Phan, C., *Colloids Surf. A*, **556**, 127 (2018).
- 17) Sonobe, S., Shibata, Y., Minamishima, N., Asakuma, Y., Hyde, A., Nguyen, C., Phan, C., *Heat and Mass Transfer*, **56**, 1343 (2020).
- 18) Sonobe, S., Shibata, Y., Asakuma, Y., Hyde, A., Nguyen, C., Phan, C., *Colloids Surf. A*, **591**, 124560 (2020).
- 19) Hyde, A., Phan, C., Ingram, G., *Colloids Surf. A*, **459**, 267 (2014).
- 20) Zuo, Y. Y., Ding, M., Bateni, A., Hoorfar, M., Neumann, A. W., *Colloids Surf. A*, **250**, 233 (2004).

要 旨

マイクロ波照射のエネルギー集中による液液界面の改質

柴田 洋輔^{†1)}, 藺部 智史^{†1)}, 齊内 希幸^{†1)}, 朝熊 裕介^{†1)}, Anita HYDE^{†2)}, Chi PHAN^{†2)}

^{†1)} 兵庫県立大学, 671-2280 兵庫県姫路市書写2167

^{†2)} Curtin University, GPO Box U1987, Perth, WA 6845, AUSTRALIA

近年, 石油生産および精製のプロセスにおいて, マイクロ波照射による解乳化が, 水相のみの選択的加熱と界面での局所加熱の両方の特性から提案されている。ただし, そのメカニズムは完全には理解されていない。本研究では, 異なる界面活性剤濃度の条件で, マイクロ波照射中および照射後の液液界面の張力を測定した。界面張力の経時変化によると, 界面でのマイク

ロ波吸収によるエネルギー集中のため, 張力の急激な増加が見られた。その界面改質のレベルがエネルギー集中に関する我々が提案の無次元数から議論され, 水分子と界面活性剤の極性置換基の両方の回転によって, 界面活性剤の脱着が引き起こされたと考察した。今後, マイクロ波はエマルジョンの新たな解乳化手法として期待できる。

.....