

## トド松繊維炭素化物による重油の収着・回収・リサイクル

### Sorption, Recovery and Recycling of Heavy Oil by Using Carbonized Fir Fibers

稲垣道夫 †, 川原彰裕 †, 林 剛 †

Michio Inagaki, Akihiro Kawahara and Tsuyoshi Hayashi

**Abstract** Fibrous component in fir tree was separated and carbonized to 900 °C in inert atmosphere. Carbonized fir fibers thus prepared were found to have very high sorption capacity for heavy oils, both less viscous grade-A and viscous grade-C oils, which showed very strong dependence on bulk density of fir fibers. Heavy oil sorbed could be recovered from carbonized fir fibers with high efficiency as about 90 % by either filtration under suction or washing with n-hexane. Sorption capacity showed a reduction with cycling of sorption and recovery to about 60 % of the first cycle. Viscous grade-C oil could be recovered by less viscous grade-A oil, a mixture of grade-A with grade-C being called grade-B oil. Adsorption of water, particularly sea water by 900 °C-carbonized fir fibers was very small in comparison with sorption capacity for heavy oils. The mousse-like mixture of grade-C heavy oil with water was sorbed into carbonized fir fibers, although sorption rate became a little slower.

#### 1. 緒言

1997年1月初旬に山陰沖合で沈没したロシア船籍ナホトカ号からの重油の流出事故による日本海沿岸部の被害は甚大なものであった。福井県三国沖に漂着した船首から流出した重油は6,200 klといわれ、広範囲の海域および沿岸を汚染した。海上では、エマルジョン化が進み、厚さ数十 cm 以上の餅状となり、海岸に漂着した重油は砂、岩場を汚染した。この重油の除去は、ボランティアの方々の手によるくみ取り作業等によって行われた。この重油流出事故によって、岩ノリ、カニの漁場は汚染され、重油そのものはもちろん、散布された界面活性剤とその溶剤の魚介類への影響はきわめて大きく、今後何年間にもわたると考えられている。また、砂浜に漂着した重油の多くは重機で掘り起こし深く埋められ、その上に新しい砂を入れて、元の砂浜状態に戻したとされている。しかし、翌年の夏になると一部の砂浜で表面に重油がにじみ出し、海浜植物が枯れるなどの影

響も見られた。一方、沖合では例年より早く3月には赤潮の発生が報告され、そのプランクトンには多くの硫黄を含有するといわれた。このように、重油流出による環境汚染は未だに続いており、生態系に影響が出てくるのはこれからであるとも云える。

ナホトカ号事故以前にも日本での重油漏洩事故は数多く報告されているが、その流出量の多さと海岸への漂着という最悪の事態を招いたこと、従来の重油回収方法が地理、地形、天候等により役に立たず、回収をほとんど人力に頼らざるを得なかったことなどから、日本国民に与えた影響は大きなものがあった。重油流出に伴う環境汚染を最小限に食い止めるためには、流出重油をいかに迅速に除去できるかにかかっており、速やかにしかも選択的に重油を吸着できる材料を開発することが望まれている。さらに極く最近には、ガラパゴス諸島で重油漏洩事故が発生し、その貴重な生物資源への影響が憂慮されている。

重油による環境汚染はタンカー事故のみによって生じる訳ではなく、油送管の破壊による場合もあり、また油送管ジョイントからの量的には小さくなくて

† 愛知工業大学 工学部 応用化学科

も長期間にわたる漏れなどがあり, 土壌さらには地下水汚染を生じる場合さえある. さらにもっと身近なところでも, 工場におけるボイラー, 機械周辺の床に重油あるいは機械油が漏れていることはしばしば見られる.

従来使われてきた処理法としては, 海上での中和剤の散布あるいは多孔質ポリマーマットによる収着・除去がある. しかし, 前法は重油の分解に時間を要し, 後法は選択的に重油を収着することは出来ず, 処理の効率が悪く, 廃棄の際もマットを焼却するしか手段はないのが実状である. 重油が漏洩した場合, 迅速に漏洩重油を処理することが出来なければ, 環境そして生態系の破壊を起こす可能性が高くなり, 将来にわたって大きな問題につながる.

我々は, 膨張黒鉛と呼ばれる多孔質の炭素材料が, 水上に浮遊している重油を膨張黒鉛 1 g あたり 80 g 以上収着すること, そこから約 70 % の高効率で重油が回収できること, しかも重油を選択的かつ迅速に収着できることを見出した. そして, 収着能に対する収着材膨張黒鉛の嵩密度および細孔率, 重油の粘度, さらに収着の速度論について検討した<sup>1-13)</sup>. しかし, 膨張黒鉛の場合, 収着・回収のサイクルを繰り返すと収着能が急激に低下することも明らかとなった. 一方, 間伐材として大量に廃棄されるトド松から繊維質を抽出したものを 380 °C まで炭素化したものが, 各種油の収着材として有効であることが報告され<sup>14)</sup>, それをさらに 900 °C まで炭素化したものは, 膨張黒鉛にほぼ匹敵する重油の収着能を示すとともに, 収着・回収のリサイクルに対する性能もより高いことを見出した<sup>15,16)</sup>.

ここでは, トド松繊維炭素化物の重油収着能と収着速度に関する検討結果, 樹脂で補強することによってリサイクル特性の向上を試みた結果を報告する.

## 2. トド松繊維炭素化物の調製

間伐材として集められたトド松の枝を, 179 °C の飽和水蒸気 (圧力 9 kgf/m<sup>2</sup>) に 1 分間曝すことによって, リグニン成分を取り除き, 繊維質を回収する<sup>14)</sup>. このようにして分離された繊維を, 容積 10 ml のアルミナ坩堝中に入れ, 高純度アルゴン気流中で, 380 または 900 °C に 1 時間加熱処理することによって, 炭素化した. 炭素化収率は 380 °C で約 31 wt%, 900 °C で約 19 wt% であった. 坩堝中にある時の炭素化物の容積と重量から嵩密度を算出した. 炭素化前にトド

松繊維を坩堝中へ充填する重量を変えることによって, 種々の嵩密度を持つ炭素化物を調製した.

Fig. 1 にその走査電子顕微鏡写真を示した. トド松繊維炭素化物中には少なくとも 3 種の細孔が観察される. まず, 繊維それ自体に, 繊維の中心に繊維軸に沿って四角い断面を持つ細孔 (Fig. 1a) とその繊維壁に規則的に開いている小さな細孔 (Fig. 1b) とが存在する. この 2 種の細孔は互いに連結していると考えられる. さらに, その繊維が絡まることによって, 不定形の大きな細孔が繊維間に形成されている (Fig. 1a). この大きな細孔がトド松繊維炭素化物の嵩密度を低い値にしている.

## 3. 重油収着能

炭素化したトド松繊維炭素化物の塊を, ステンレス網上に置き, それを大量の A 重油 (比重: 864.0 kg/m<sup>3</sup>, 粘度: 0.004 Pas) 中に浸漬し, 2 時間保持した. その後, 網を引き上げてトド松繊維炭素化物を重油から分離し, 1 時間放置することによって, 余分の重油を滴下・分離させた (油切り). 粘度のより高い C 重油 (比重: 944.9 kg/m<sup>3</sup>, 粘度: 0.35 Pas) の場合は, 15 時間浸漬した後, 3 時間油切りを行った. 重油浸漬前後の重量増加を測定し, それをトド松繊維炭素化物 1 g 当たりに換算することによって収着能とした. なお, 収着された重油量の算出に際しては, ステンレス網に付着した重油の重量を差し引くことが必要であったが, 粘度の低い A 重油の場合は無視できる値であり, 粘度の高い C 重油ではブランクテストに基づいて補正した.

トド松繊維炭素化物の A 重油および C 重油の収着能を嵩密度の関数として Fig. 2 に示した. 図中には膨張黒鉛についてのデータと比較のために示した.

嵩密度の増加とともに収着能は急激に減少するが, 低嵩密度のものは 80 g/g に近い収着能を示す. 膨張黒鉛と比較すると, A 重油の場合は 30 kg/m<sup>3</sup> 以下の低密度側で若干劣るが, それ以上の高密度側ではほぼ同等または若干優れた収着能が得られている. これに対し, C 重油の場合は 10 kg/m<sup>3</sup> 以上の嵩密度でも収着が生じており, その収着能はほぼ A 重油と同等である. 膨張黒鉛の場合は, 10 kg/m<sup>3</sup> 以上の嵩密度で急激に収着能が低下し, 30 kg/m<sup>3</sup> 以上では全く収着しないことと比較すれば, トド松繊維炭素化物はより優れていると云える.

また, トド松繊維を 380 °C で炭素化したものも,

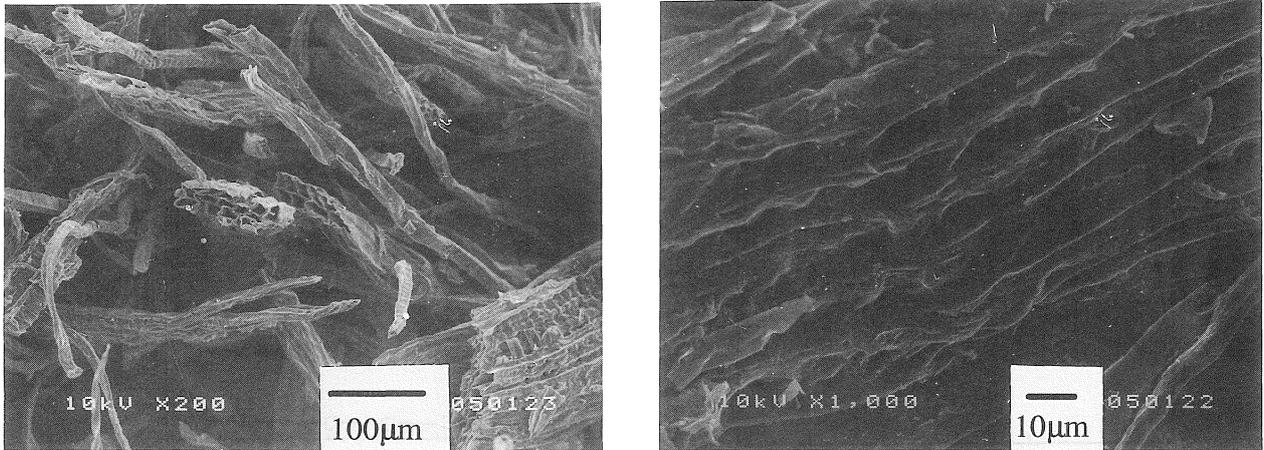


Fig. 1 SEM micrographs of fir fibers carbonized at 900 °C for 1 h.

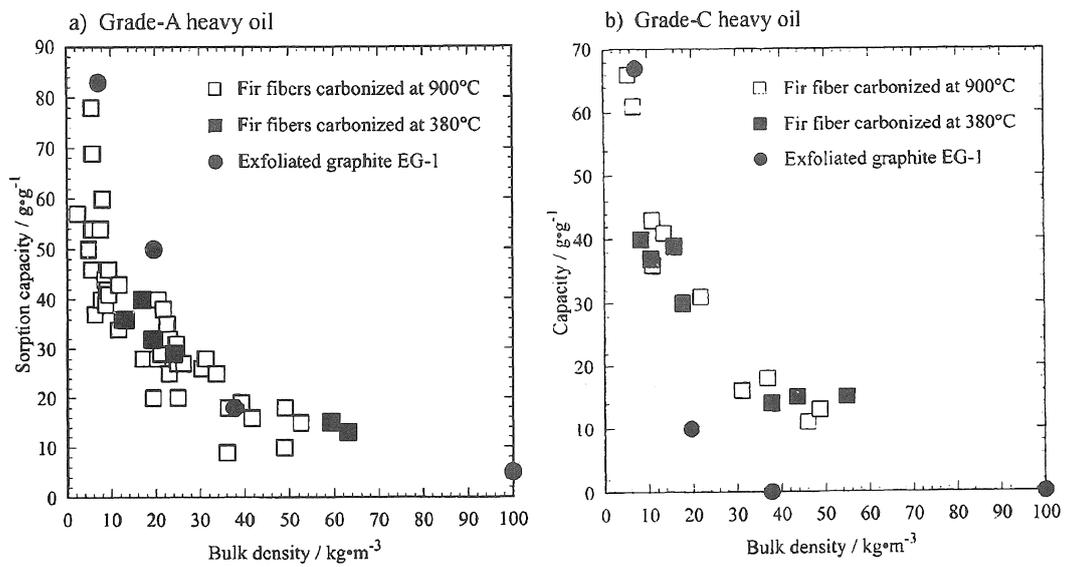


Fig. 2 Sorption capacity vs. bulk density of carbonized fir fibers.

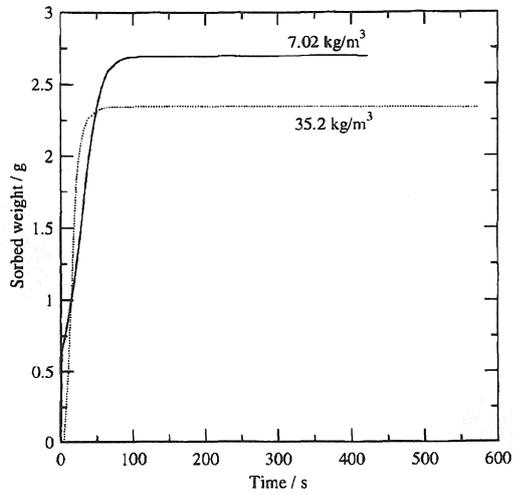


Fig. 3 Sorption curves for carbonized fir fibers with different bulk density for grade-A heavy oil.

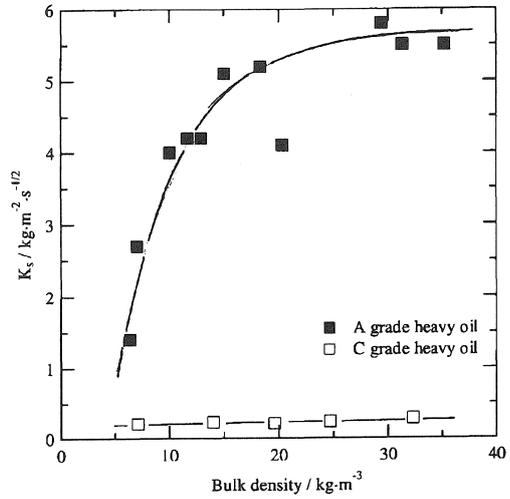


Fig. 4 Sorptivity  $K_s$  vs. bulk density of carbonized fir fibers.

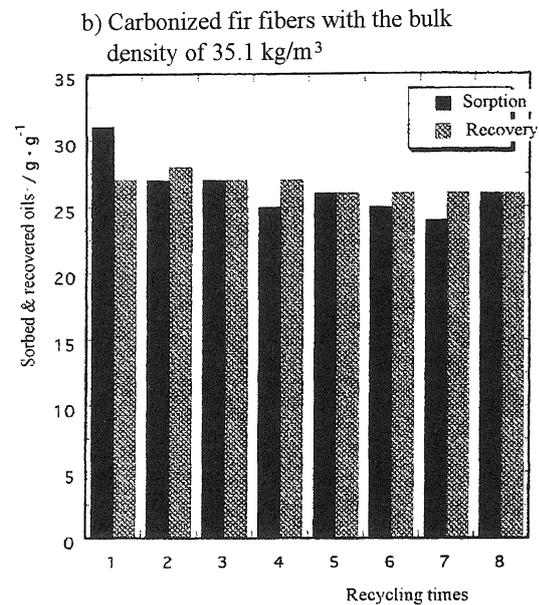
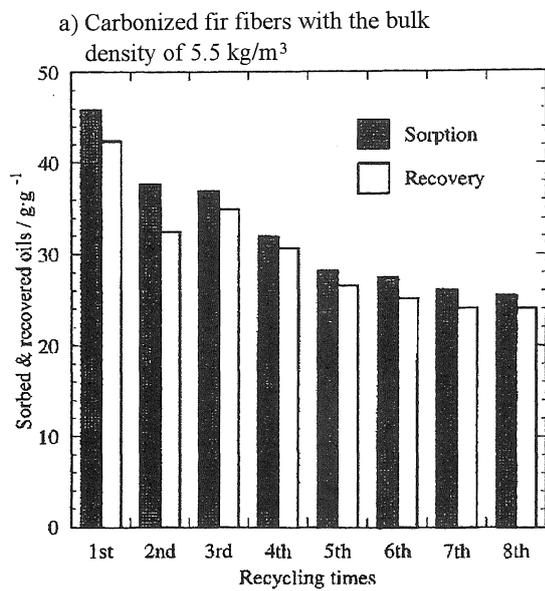


Fig. 5 Sorbed and recovered amounts of heavy oil from carbonized fir fibers with different bulk densities by filtration under suction.

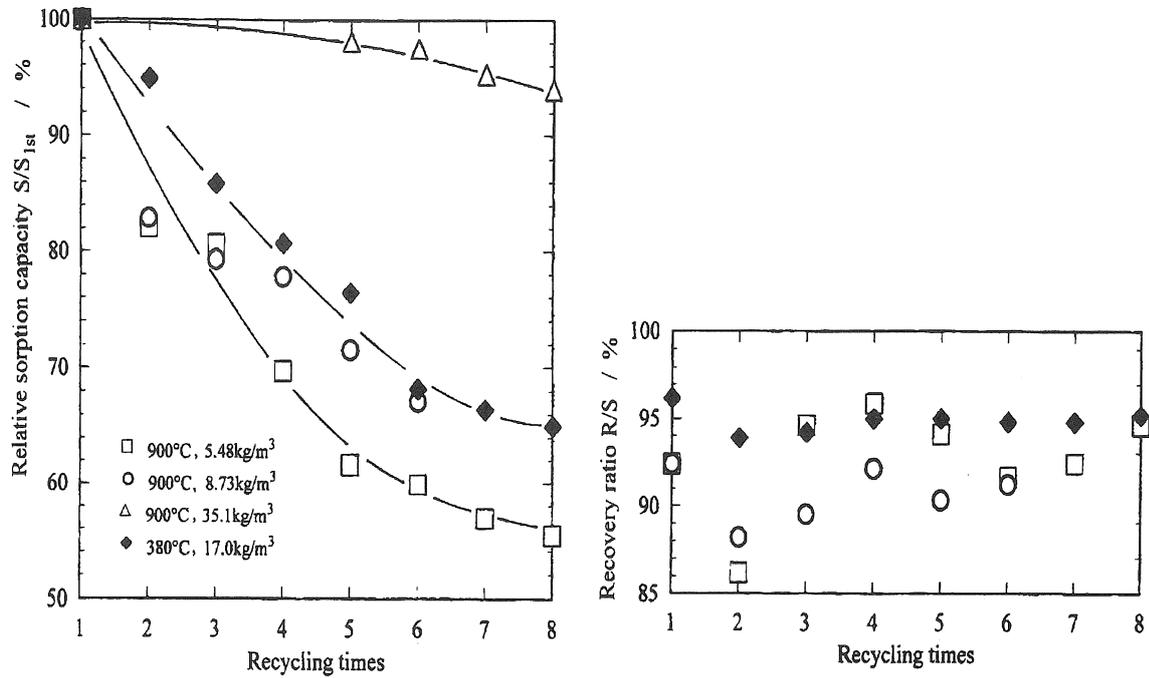


Fig. 6 Dependences of relative sorption capacity  $S/S_{1st}$  and recovery ratio  $R/S$  on recycling times for carbonized fir fibers with different bulk density.

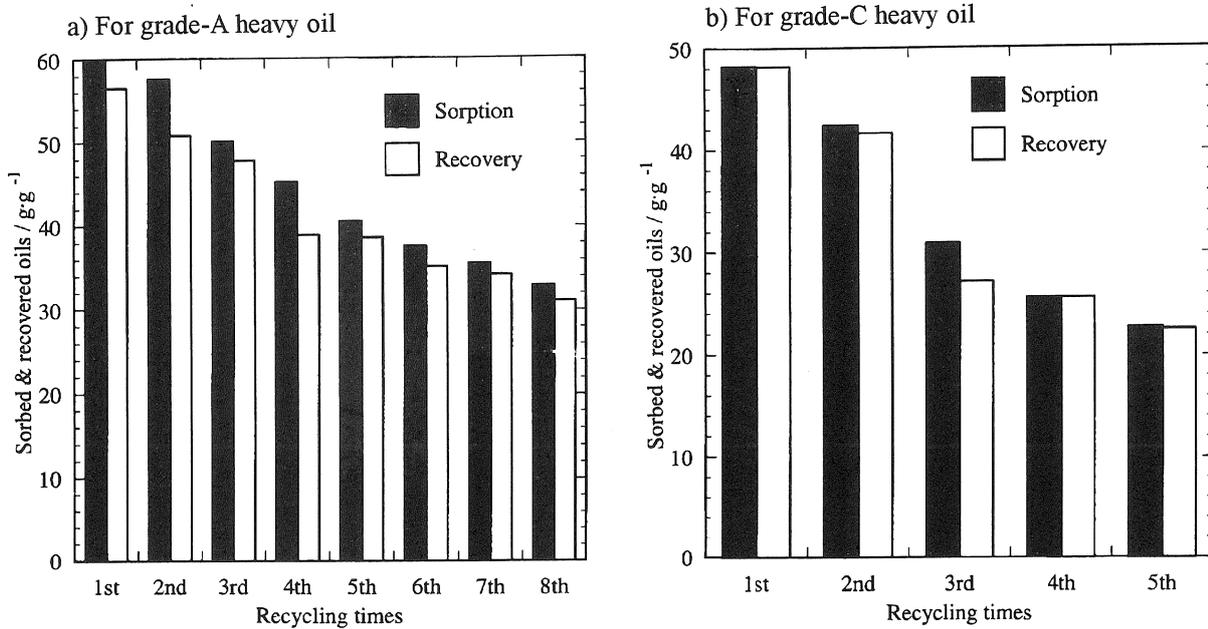


Fig. 7 Sorbed and recovered amounts of heavy oil from carbonized fir fibers by washing with n-hexane.

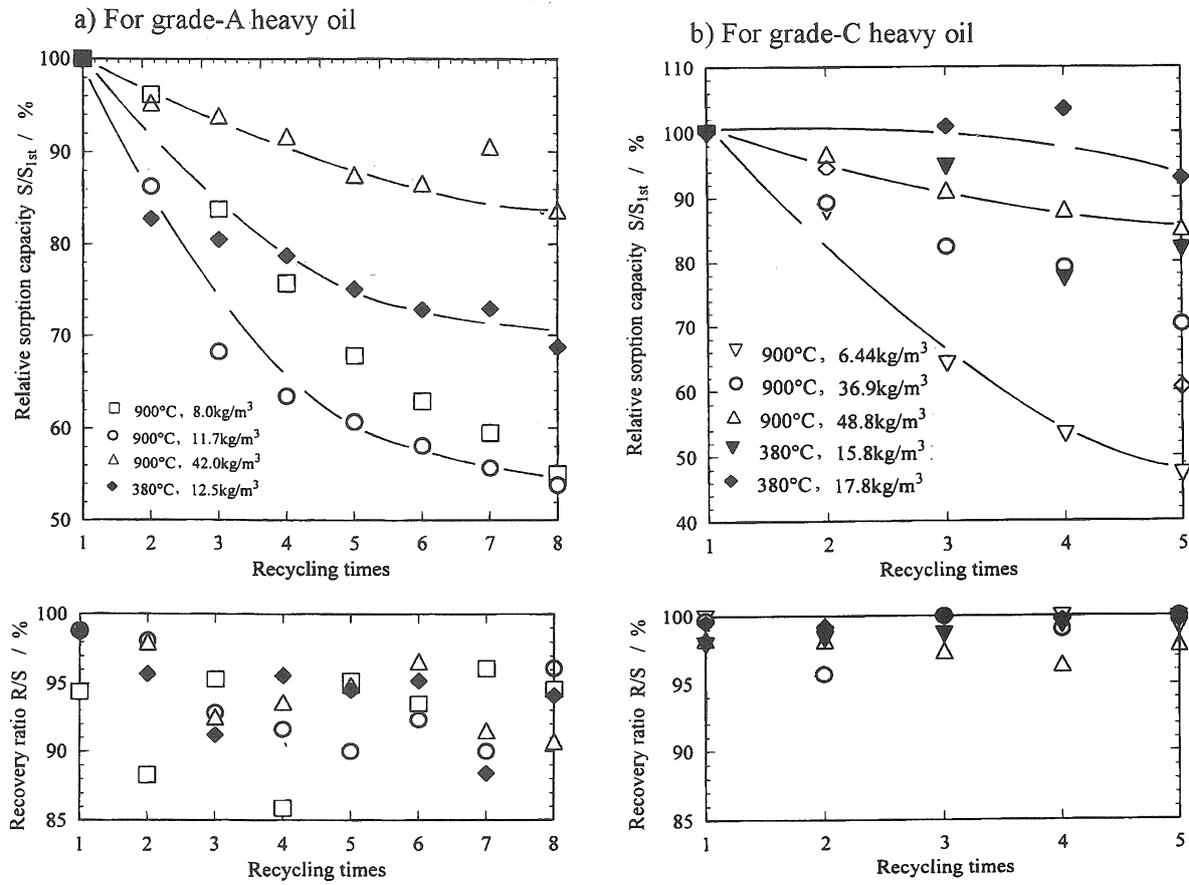


Fig. 8 Dependences of relative sorption capacity  $S/S_{1st}$  and recovery ratio  $R/S$  on recycling times with n-hexane washing for carbonized fir fibers with different bulk density.

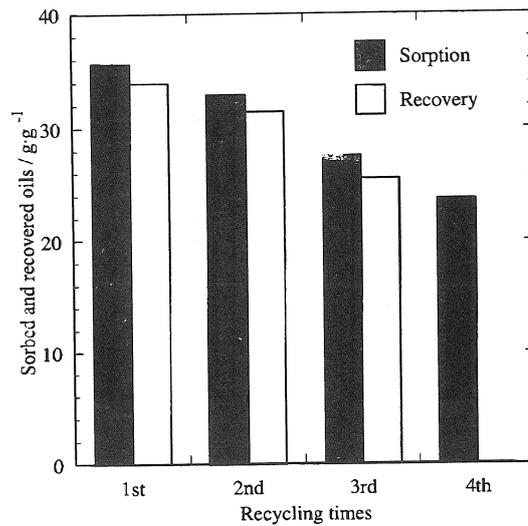


Fig. 9 Sorbed and recovered amounts of C-grade heavy oil from carbonized fir fibers by washing with A-grade heavy oil.

900 °C 炭素化物と同等の収着能を示しており、高温への炭素化処理は収着量の観点からは必要でないと考えられた。

#### 4. 収着の速度論的検討

炭素繊維表面の濡れ性の評価のために開発された wicking 法<sup>17)</sup>を用いて、収着過程を速度論的に解析した。試料トド松繊維炭素化物を、底にガラスフィルターを付けた直径 20 mm、深さ 22 mm の容器（断面積 320 mm<sup>2</sup>）に種々の嵩密度で充填した。その底面を重油槽をゆっくりと上昇させることによって重油表面と接触させた。この状態で重油が吸い上げられることによる重量増加を化学天秤を用いて測定し、それをコンピューターによって記録した。

トド松繊維炭素化物への A および C 重油の収着の時間依存性は、Beltran et al.<sup>18)</sup>が毛細管を通しての液体の浸透現象を解析するために提案した方法によって解析した。収着材断面積あたり収着された重油の質量  $m_s$  は、

$$m_s = K_s t^{1/2}$$

と表すことが出来た。嵩密度の異なる試料について測定された収着曲線を Fig. 3 に示す。吸い上げ初期の直線の勾配から平均浸透係数  $K_s$  を求めた。

Fig. 4 に A および C 重油について求められた平均浸透係数  $K_s$ 、すなわち毛細管による重油の吸い上げ(収着)速度をトド松繊維炭素化物の嵩密度に対してプロットした。粘度の高い C 重油についての  $K_s$  は、粘度の低い A 重油に対するそれに比べて 1 桁小さく、収着速度が非常に遅いことを示している。A 重油に対する  $K_s$  値は嵩密度の増加とともに、増加する傾向がある。嵩密度の増加は重油を収着する毛細管のサイズが小さくなることに対応しており、毛細管による重油の吸い上げがより早く起こっていることを示している。

#### 5. リサイクル性能

##### 5.1 吸引濾過によるリサイクル

A 重油の場合は、約 5 kPa 減圧下での吸引濾過によって回収することが可能であり、その繰り返しにともなう収着量と回収量の変化を、嵩密度の異なる 2 つの場合について、Fig. 5 に示した。

収着・回収の繰り返し(リサイクル)によって重油の収着能は徐々に減少するが、第 8 回目での収着能は

第 1 回目のその約 60%までしか減少していない。また、嵩密度が高いものは、収着し得る重油量(第 1 回目の収着能)は低くなるが、リサイクルによる収着能の減少が少なくなる傾向にあった。

リサイクル性能を評価するために、第 1 回目の収着量  $S_{1st}$  に対する各サイクルでの収着量  $S$  の比、比収着能  $S/S_{1st}$  (Relative sorption capacity)、および各サイクル毎の収着量と回収量との比、回収率  $R/S$  (Recovery ratio)、を算出し、種々の嵩密度のトド松繊維炭素化物について、Fig. 6 に示した。

比収着能のリサイクルに伴う変化は、トド松繊維炭素化物の嵩密度に強く依存しており、嵩密度の高いものはリサイクルによる収着能の減少がより少ない。これに対して、回収率は、回数毎にばらつきはあるものの、ほぼ 95~90%の範囲内にある。

C 重油については、吸引濾過では重油を回収することはできなかった。

##### 5.2 洗浄によるリサイクル

ヘキサンによって重油を洗浄し、トド松繊維炭素化物をリサイクルした。収着量と回収量の変化の例を Fig. 7 に、比収着能  $S/S_{1st}$  と回収率  $R/S$  のリサイクル回数にともなう変化を Fig. 8 に、それぞれ A 重油と C 重油について示した。回収率は安定しており、収着した A 重油の 95%前後を、C 重油の場合はほぼ 100%を回収できる。収着・回収の繰り返し(リサイクル)にともなって比収着能の低下は避けられないが、吸引濾過の場合に比べて(Fig. 6)、劣化の少ないことがわかる。吸引濾過では分離できなかった C 重油も高い割合で分離、回収が可能であり、トド松繊維炭素化物も繰り返し使用することが可能であった。

トド松繊維炭素化物を用いた場合には、収着した C 重油を、より粘度の低い A 重油によって洗浄することも可能であった。その結果を Fig. 9 に示した。回収率は 95%以上である。B 重油は A 重油と C 重油を配合して作られることを考慮すると、このことは収着した C 重油を B 重油として回収していることとなる。

##### 5.3 樹脂含浸による補強

リサイクル性能を向上させるために、トド松繊維にフェノール樹脂あるいはポリイミド樹脂を含浸した後炭素化した。樹脂の含浸は、フェノールのエタノール希薄溶液あるいはポリアミック酸のピロメリット酸希薄溶液中に浸漬した後、それぞれ硬化ある

いはイミド化を行った。それを不活性雰囲気中で 900 °C に 1 時間炭素化処理した。炭素化に先立って樹脂を含浸させた繊維をるつぼ中に充填する密度を変えらることによって、種々の嵩密度を持つ炭素化物を得た。それらについて、A および C 重油の収着能および吸引濾過によるリサイクル性能の評価を行った。

フェノールおよびポリイミド樹脂によって補強した繊維炭素化物の重油収着能は、樹脂補強していないものに比べほぼ同等か若干低い。また、補強材としてのフェノールとポリイミド樹脂では収着能に差が認められなかった。

これらの補強した繊維炭素化物のリサイクル性能を、フェノール樹脂で補強した試料について、吸引濾過した場合とヘキサン洗浄によって回収した場合をそれぞれ Fig. 10(a) および b) に示した。

補強した繊維炭素化物の嵩密度がかなり高くなっており、収着能としてはそれほど高くなく、したがってリサイクルに伴う収着能の低下もそれほど著しいものではない。ただ、第 1 および 2 回目の回収率が非常に低いことが特徴的であり、収着した重油の 50 % 程度が炭素化物中に残存している。

## 6. 収着に対する水共存の影響

重油漏洩事故の多くは海上で起こっており、水の上に重油が浮遊したり、さらに水と重油が混ざり合ってムース化する場合もある。そこで、トド松繊維炭素化物の含水量を測定するとともに、重油の収着量への影響を検討した。

Table 1 に、蒸留水、水道水および海水について測定した 380 °C および 900 °C 炭素化物の含水量を示した。

Table 1 Water adsorption (g/g) on carbonized fir fibers .

Sample fir fibers	Disstilled water	Tap water	Sea water
380 °C carbonized	5.3	2.8	0.25
900 °C carbonized	4.6	2.0	0.23

水の純度が、蒸留水から海水と低下するほど含水量は低くなり、900 °C 炭素化物の方が 380 °C 炭素化物に比べ含水量が低いことが明かとなった。なお、いずれの水においても、繊維は水面に浮遊して自ら濡れることはなく、攪拌することによってはじめて

含水させることができた。したがって、繊維炭素化物の組織が変化しており、その嵩密度を定量的に表わすことができなかった。

いずれの含水量も重油収着量に比べれば低く、実際にこのように含水させた繊維炭素化物を重油中に入れることによって含水量の 10 倍近い重油を収着し得ることを確認した。膨張黒鉛については、含水したのち重油を滴下していくと水が排出されることが認められた<sup>19)</sup>が、トド松繊維炭素化物ではそのような現象は認められなかった。これは、含水量が小さいことと、水が繊維表面の細孔および繊維軸に沿った細孔 (Fig. 1 参照) 中に吸着され、重油と置き換わることが難しいことに起因するものと考えられる。

重油中に水が混ざることによってムース化したものの収着能を測定した。蒸留水 25 ml に対して C 重油 50 ml を加えスターラーでゆっくり 4 時間攪拌することによってムース化させた。そこにトド松繊維炭素化物を加え、収着量および収着の速度を調べた。

Fig. 11 に、380 °C および 900 °C 炭素化物に対する C 重油ムースの収着量の浸漬時間ともなう変化を示した。なお、図中には膨張黒鉛についての結果も示した。3 種類の収着材の嵩密度は 6~7 kg/m<sup>3</sup> のものを選んだ。

380 °C および 900 °C いずれの炭素化物についても、重油ムースの収着が飽和に達するのに 20 時間を要している。C 重油そのものの収着にも 15 時間を要することが分かっているが、ムース化することによって、収着速度がさらに遅くなることが明かとなった。膨張黒鉛についても、C 重油の収着が 8 時間で完了するのに対して、ムースは 10 時間が必要である。しかし、C 重油とそのムースの収着能にはいずれの収着材でも差が認められなかった。水と混ざり合ってムース化した場合は、そのままトド松繊維中に収着されているものと考えられる。これらの実験過程で C 重油のみが収着されて水が分離することは認められなかった。

## 7. 結論

間伐材であるトド松の繊維質のみを抽出し炭素化したもの、トド松繊維炭素化物は膨張黒鉛に匹敵する高い重油収着能を示した。特に粘度の高い C 重油については、比較的高い嵩密度の領域で膨張黒鉛よりも高い収着能を持つことを示した。

粘度の低い A 重油については、吸引濾過によって

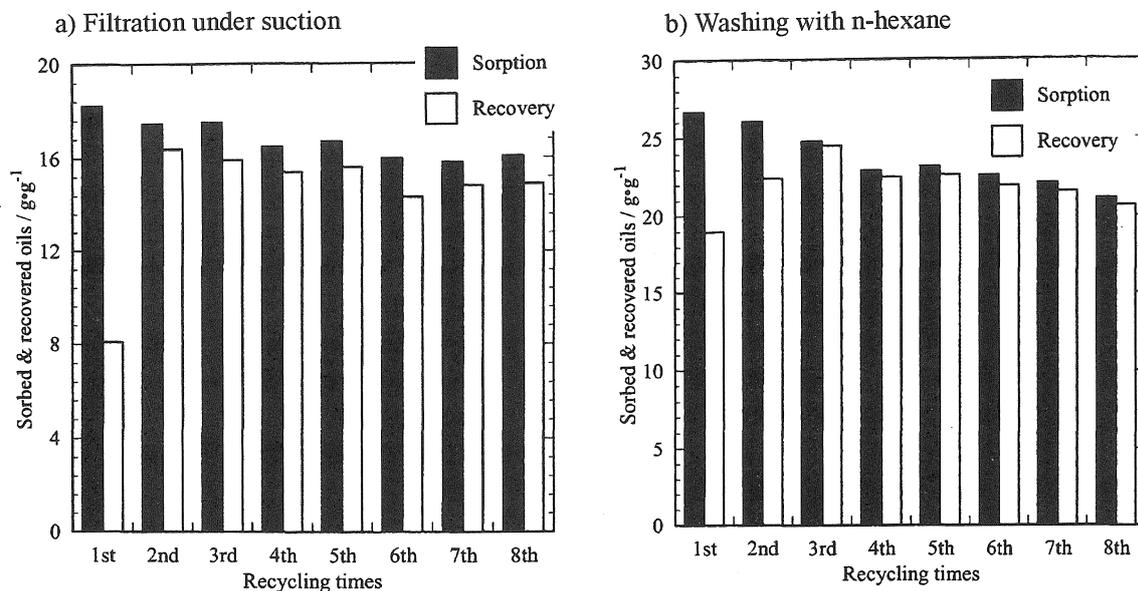


Fig. 10 Sorbed and recovered amounts of grade-A heavy oils from phenol resin-reinforced fir fibers after carbonization at 900 °C.

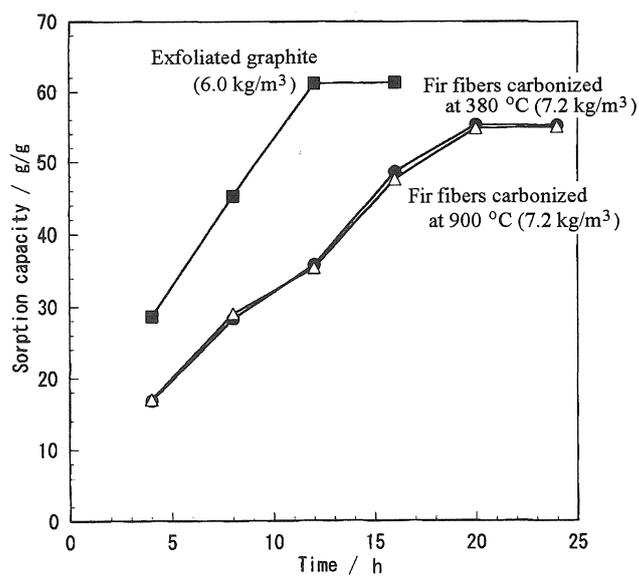


Fig. 11 Sorbed amounts of a mousse of grade-C heavy oil with water.

トド松繊維炭素化物から回収することができ、炭素化物も再度重油の収着に使用できた。そのリサイクル特性は、膨張黒鉛よりは優れているが、サイクル回数とともに収着能が減少することは避けられなかった。トド松繊維炭素化物の場合は、溶剤による洗浄によっても重油を回収でき、リサイクル特性も吸引濾過の場合と変わらなかった。粘度の高い C 重油の場合は、粘度の低い A 重油によって洗浄することが可能であり、C 重油を B 重油として回収することができることを明らかにした。

トド松繊維炭素化物の吸水量は、重油収着量に比べ非常に小さく、含水後も高い重油収着能を保持できることを明らかにした。また、重油と水が混合しムース状となったものでも、若干時間を要するが、収着することが可能であることを実験的に示した。

謝辞 本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）新規産業創造型提案公募事業に採用された「炭素材料を用いる漏洩重油の回収・リサイクル」（98E 省 12-002）の一部として行われたものであり、北海道大学大学院工学研究科金野英隆教授、福井工業高等専門学校豊田昌宏助教授、大阪工業技術研究所澤田吉裕部長、岩下哲雄主任研究官、西陽子博士、日立化成工業株式会社藤田淳氏、日石三菱株式会社中央技術研究所木原勉氏の種々ご協力を頂いた。記して感謝の意を表します。また、トド松繊維をご提供頂いた北海道林産試験場（旭川）梅原勝雄氏に感謝します。

#### 引用文献

1. Toyoda, M.; Aizawa, J.; Inagaki, M.; *Desalination*, **1998**, 155, 199-201.
2. 豊田昌宏, 相澤淳一, 稲垣道夫; *日化誌*, **1998**, 1998[No.8], 563-565.
3. 豊田昌宏, 相澤淳一, 稲垣道夫; *日化誌*, **1999**, 1999[No.3], 193-197
4. 豊田昌宏, 盛屋孝治, 稲垣道夫; *炭素* **1999**, 1999[No.187], 96-100.
5. Toyoda, M.; Moriya, K.; Aizawa, J.; Konno, H.; Inagaki, M.; *Desalination*, **1999**, 128, 205-211.
6. Inagaki, M.; Konno, H.; Toyoda, M.; Moriya, K.; Kihara, T.; *Desalination* **1999**, 128, 213-218.
7. Inagaki, M.; Shibata, K.; Etou, S.; Toyoda, M.; Aizawa, J.; *Desalination*, **1999**, 128, 219-222.
8. Toyoda, M.; Inagaki, M.; *Carbon*, **2000**, 38[No.2], 199-210.
9. Tryba, B.; Kalenczuk, R. J.; Kang, F.; Inagaki, M.; Morawski, A. W.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2000**, 340, 113-119.
10. 豊田昌宏, 盛屋孝治, 稲垣道夫; *石油学会誌*, (印刷中).
11. Tryba, B.; Morawski, A.; W.; Inagaki, M.; *Spill Sci. Tech. Bull.* (印刷中).
12. Nishi, Y.; Dai, G.; Iwashita, N.; Sawada, Y.; Inagaki, M.; *Water Res.*, (投稿中).
13. Nishi, Y.; Iwashita, N.; Sawada, Y.; Kawahara, A.; Inagaki, M.; (投稿予定).
14. 梅原勝雄, 中村史門, 齋藤勝, 第 27 回木材の化学加工研究会シンポジウム, **1997**.
15. Inagaki, M.; Kawahara, A.; Tazumi, N.; Konno, H.; *Spill Sci. Tech.*, (印刷中).
16. Inagaki, M.; Kawahara, A.; Konno, H.; *Carbon* (印刷中).
17. Chwastiak S.; *J. Colloid Interface Sci.*, 1973; 42: 298-309.
18. Beltran V., Escardino A., Feliu C., and Rodrigo M. D.; *Br. Ceram. Trans. J.*, **1989**; 88: 64-69.
19. Inagaki, M.; Toyoda, M.; Nishi, Y.; Iwashita, N.; Konno, H.; *Carbon Sci. (Korea)*, (印刷中)

(受理 平成13年 3 月 19 日)