

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 30日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760648

研究課題名（和文） 超音波化学作用を用いたカナダ産オイルサンドからのビチューメン高効率回収方法の開発

研究課題名（英文） Recovery of bitumen from Alberta oil sand using ultrasound irradiation

研究代表者

大川 浩一 (OKAWA HIROKAZU)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・助教

研究者番号：00375221

研究成果の概要（和文）：超音波を用いてオイルサンドからビチューメンを水溶液中で分離した。有機溶剤を使用せずに、できるだけ低温にて高効率で分離回収することを目標とした。超音波は分散作用や剥離作用が期待できる 28 kHz と化学作用が期待できる 200 kHz を使用した。溶液温度は 45℃ と 85℃ で行った。45℃ では 28 kHz のみビチューメンが回収できた。85℃ ではビチューメンの粘度が温度上昇に伴って低下したために、剥離作用が強い 28 kHz、弱い 200 kHz とともに回収が可能であった。過酸化水素と超音波の併用についても実験を行ったところ、100 ppm 以上の添加で良好な結果が得られた。過酸化水素由来の酸素ガスがオイルサンド表面に付着することが良好な結果を導いた。200 kHz の超音波による化学作用で生成した過酸化水素は、15 分照射で 10 ppm 程度であったため十分には寄与しなかった。しかしながら、高周波数超音波は照射による生成気泡数が多く、気泡圧壊に伴う剥離作用の領域が広いいため、80℃ 以上の環境では過酸化水素と併用することでオイルサンドからビチューメンを高効率で回収可能であることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Low (28 kHz) and high (200 kHz) frequency sonication combined with hot water treatments at 45 and 85°C were investigated to assess the effects of different ultrasound frequencies and water temperatures on the recovery of bitumen from oil sand. A mechanical stirrer was also used to compare the efficiency of separation. Bitumen recovery tests were performed under argon, air, and nitrogen atmospheres. Sonication at 200 kHz was shown to recover bitumen effectively from oil sand at 85°C. For low temperature (45°C) solutions, only sonication at 28 kHz could recover bitumen from oil sand, demonstrating that sonication at 28 kHz can effectively breakdown the oil sand aggregates into a suspension. Hydrogen peroxide was also used to confirm the positive role for bitumen recovery. The role of highly concentrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (>100 ppm) to recover bitumen during sonication was investigated. Hydrogen peroxide formed a bubble around the bitumen, which made it rise more easily to the solution surface during sonication. The result showed a good recovery rate of bitumen.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	990,000	4,160,000

研究分野：資源開発工学

科研費の分科・細目：地球・資源システム工学

キーワード：資源開発、オイルサンド、超音波、分離

### 1. 研究開始当初の背景

アジア地域の急激な経済発展に伴って、化石燃料は重要性を増している。このような状況下で、資源少国である日本にとってエネルギー資源の安定的供給の確保はきわめて重要である。そのため非在来型資源の開発、有効利用に注目が集まっている。その1つとしてオイルサンドがある。オイルサンドは砂、粘土、水とビチューメンの混合物であり、軽質分を失ったものである。オイルサンドは主にカナダのアルバータ州とベネズエラのオリノコに分布しており、カナダのオイルサンド原油は1,750億バレルと埋蔵量が多い。オイルサンドには10%程度のビチューメンが含まれており、低環境負荷で効率の良い分離回収方法が望まれている。ビチューメン回収の方法は、深度により異なる。深くに位置するオイルサンド層に対しては、高温高压の水蒸気を圧入し流動を持たせ生産井から回収する方法が採用されている。一方、比較的浅い位置に存在するオイルサンドに対しては、露天掘りで採取し、その後、熱水や水蒸気を用いて砂とビチューメンに分離する。そのため、エネルギー消費が懸念される。地表近くのオイルサンドはカナダの可採埋蔵量の20%であるため、地上におけるオイルサンドからのビチューメンの高効率な分離技術が望まれている。その際、使用薬品量の低減や使用エネルギー量の抑制が期待されている。オイルサンドからのビチューメン分離において超音波を使用することで回収効率を向上させる研究が報告されている。例えば、アルカリ薬品と低周波数超音波を併用することやラジカル源である過酸化水素との併用が回収効率を向上させること、および超音波によるビチューメンの分離は砂粒子のサイズが大きいほど容易なことが報告されている。

近年、高周波数域の超音波を水溶液に照射することで、音圧変化によりさまざまな現象が報告されている。例えば、超音波による正弦波の腹の位置において、音圧が負になったときに急激な圧力差から溶存気体が微小気泡として生成する。それはしばらく水中で膨張伸縮を繰り返すが、音圧がある正の時に断熱圧縮状態で壊れることで周辺に高温高压場を提供する。この時、水が分解しラジカル、過酸化水素を生成する。

本研究では、低周波数超音波を用いてオイルサンド塊を微細化し、懸濁液を作成し、その後、高周波数超音波を照射することで生成する過酸化水素を用いてビチューメンの分

離を促進したいと考えた。

### 2. 研究の目的

本研究課題はカナダ産オイルサンドから超重質油・ビチューメンを高効率回収することを目的とした。溶液中のオイルサンドへ照射する超音波の条件を制御し、音響物理作用および化学作用を選択的に使用することで、分離の促進を検討した。

### 3. 研究の方法

オイルサンドはカナダ・アルバータ産のオイルサンド(粒径3~5mm)を実験試料として用いた。オイルサンド中のビチューメン含有量は12.3wt%のものを用いた。

#### 1) 超音波照射によるオイルサンドからのビチューメン分離

ラジカル生成が期待できる200kHzの高周波超音波および剥離作用が強い28kHzの低周波数超音波を利用し、ビチューメン分離効率の比較、検討を行った。さらに超音波照射におけるガスの注入効果について検討した。実験はFig.1に示す装置を組み立てて行った。超音波照射には多周波超音波発生装置と28kHzおよび200kHzの超音波振動子を用いた。超音波発生装置の出力は200Wとした。また、スターラーを用いた攪拌(750rpm)と比較した。溶液は、45℃もしくは85℃のイオン交換水60mlにオイルサンド2.97gとNaOH 0.03gを入れることで作成した。また、溶液の温度は温水循環装置を利用して維持した。まず、スターラー攪拌および超音波照射を行う前に、処理溶液をAr、Air、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>で20分間置換した(100ml/min)。その後、スターラー攪拌および超音波照射を15分間行った。各ガスの比熱比はAr 1.67、Air 1.40、O<sub>2</sub> 1.40、N<sub>2</sub> 1.39であり、この比が高い程、超音波照射により生成した気泡が圧縮されたときの到達温度が高くなり、それに伴って、ラジカル生成量が増加するといわれている。処理後、水面に浮遊したビチューメンを回収し、乾燥させた後に重量を測定した。

#### 2) 過酸化水素添加効果

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0-1,000 ppm) を超音波照射前に添加し、上記1)と同等の実験を行い、過酸化水素の効果を検討した。

#### 3) 回収したビチューメンの粘度測定

各方法にて回収したビチューメンの粘度測定を行い、軽質化の可能性について検討し

た。

#### 4) オイルサンド溶液への超音波照射による懸濁化試験

超音波照射による剥離作用を利用する本実験では、オイルサンドができるだけ細かく溶液中に均一分散していることが望ましい。そこで、表面活性剤を使用することなく分散させる方法として 28 kHz の超音波物理作用に着目した。イオン交換水 60 ml (60°C) にオイルサンド 3 g を入れた溶液に 28 kHz 超音波照射もしくは攪拌を行い、懸濁作用を濁度計にて確認した。

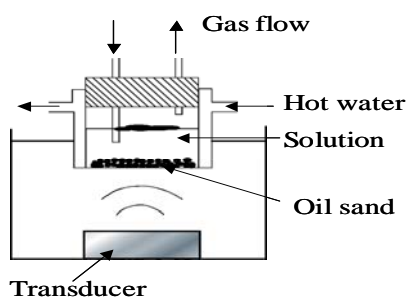


Fig.1 Schematic design of experimental apparatus

#### 4. 研究成果

##### 1) 超音波照射によるオイルサンドからのビチューメン分離

まず、実験装置の基礎特性を調査した。本実験装置は投げ込み型振動子を水槽に入れ、その直上にフラスコを置いて超音波を照射しているため、振動子の発振強度(200 W)とフラスコ内の超音波強度は異なる。そこでカロリメトリ法を用いてフラスコ内強度を測定したところ、200 kHz は 11 W であり、28 kHz では 14 W であった。また、25°C において 200 kHz 超音波を 15 分照射したところ、過酸化水素の生成量は、Ar 雰囲気で 10 ppm、Air 雰囲気で 8 ppm、N<sub>2</sub> 雰囲気では 2 ppm と比熱比の高い順に生成量が多い結果となった。

攪拌および超音波処理により、水面上昇して分離されたビチューメンは、わずかながらの微細な砂を含む。そのため分離されたビチューメンの純度を算出した(純度が高いほど(1に近いほど)、微細な砂の含有量が少ないことを意味する)。水面で回収した浮遊物量(ビチューメン+微細砂)に純度をかけたものをビチューメン回収量(微細な砂を含まない)とした。添加したオイルサンドに含まれるビチューメン量(12.3wt%)に対するビチューメン回収量を回収率とした。

スターラー攪拌処理の場合、45°C において

ビチューメンは分離できなかった。85°C の場合、空気雰囲気における回収率は 5.8% であった。酸素、アルゴン雰囲気においても結果は同等であった。以上の結果より、両温度においてスターラー攪拌 15 分による分離は難しいといえる。

45°C において、超音波照射 (28 kHz、200 kHz) を行った場合の回収結果を Fig.2 に示す。28 kHz の場合、スターラーと比較して回収率が大幅に向上した。空気雰囲気における回収率は 17.8% で、純度は 0.69 となった。一方、200 kHz の場合、回収率はほとんど 0% に近く、スターラー攪拌の場合と同等の結果となった。200 kHz 超音波を 15 分照射した場合に過酸化水素が生成されるが、スターラー攪拌と同様の結果であったため、この温度において過酸化水素の効果は小さいことが明らかになった。28 kHz において分離・回収が可能であった理由として、オイルサンドが微細化したことが考えられる。微細化により、オイルサンド粒子の表面積が増加することで、温水と接触するビチューメンの面積が増加したと思われる。

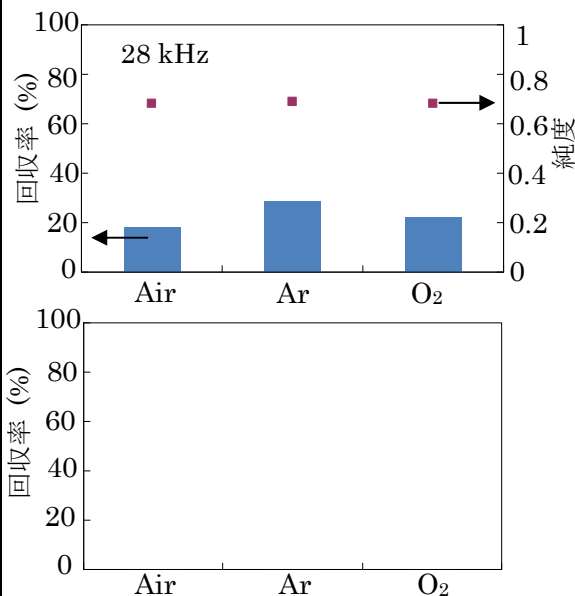


Fig.2 Bitumen recovery rate and purity under sonication in hot water at 45°C for 15 min in air, Ar, or O<sub>2</sub> atmosphere.

85°C において、超音波照射を行った場合のビチューメン回収結果を Fig.3 に示す。28 kHz における回収率はアルゴン雰囲気にて 39.3% で、純度は 0.90 であった。一方、200 kHz の場合は、回収率 24.2%、純度 0.89 であった。両周波数において、45°C と比較して回収率および純度の向上が見られた。この理由として、温度上昇に伴いビチューメンの粘

度が低下したことで、砂の脱離が促進されたためと考えられる。85°Cでは、ピッチューメンの粘度が500 cP以下まで低下するため、45°Cと比較して弱い剥離作用でもオイルサンドからピッチューメンの分離が可能になったと考えられる。200 kHz超音波と28 kHz超音波を比較すると、一定範囲において波長の短い200 kHzの方が腹の位置が多く気泡生成量が多い。その気泡由来で剥離は行われるが、200 kHzの気泡一つ一つの剥離作用は弱い。しかしながら数が多いため28 kHzの回収率と近い値が得られたと考えられる。

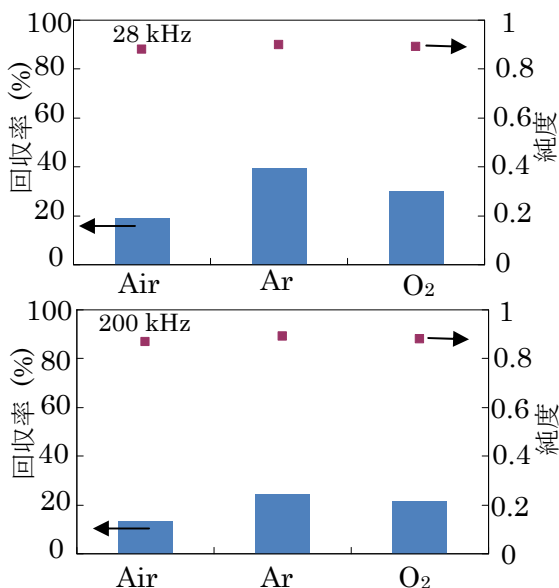


Fig.3 Bitumen recovery rate and purity under sonication in hot water at 85°C for 15 min in air, Ar, or O<sub>2</sub> atmosphere.

## 2)過酸化水素添加効果

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100, 1,000 ppm) を攪拌および超音波照射前に添加し、85°C条件にて上記1)と同等の実験を行った結果を Fig.4 に示す。スターラー攪拌の場合、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100, 1,000 ppm) を添加しても、分離への効果が見られなかった。超音波と過酸化水素の併用の場合は、回収率が改善された。28 kHz と 200 kHz の回収率の差は小さくなった。Fig.5 に 85°C のイオン交換水中のオイルサンドに 1,000 ppm となるよう過酸化水素を添加したときの写真を示す。観察するとオイルサンド表面で過酸化水素が分解した酸素ガスが表面に付着していることがわかる。このようにオイルサンドの表面で気泡が生成し付着するため、超音波照射したときにその泡が崩壊することでピッチューメンが効率よく剥ぎ取られたと考えられる。過酸化水素添加により、酸素気泡がオイルサンドに付着することでオイル

サンドの比重は小さくなった。そのため、今回の浮上分離の方法では、ピッチューメンが微細砂を含んだまま、浮上することが容易になり、その結果、純度は低下した。そこで、超音波照射による剥離の影響をより多く与えるために、超音波照射時間を15分から60分に延長して処理を行った。その結果を Fig.6 に示す。その結果、溶液温度 85°C において、特殊な有機溶媒等を用いずに、純度 0.81 回収率 80% の良好な結果が得られた。超音波と過酸化水素の併用は効果的であり、特に過酸化水素由来の酸素気泡の生成が大きな要因ではないかと考えられる。また、本研究で、高周波数の 200 kHz 超音波を用いて過酸化水素の生成を期待したが、本実験装置における生成量は15分の照射で10 ppm程度であり、今回の結果から考察すると1,000 ppm程度が必要と考えられ、生成量の増加を検討する必要がある。

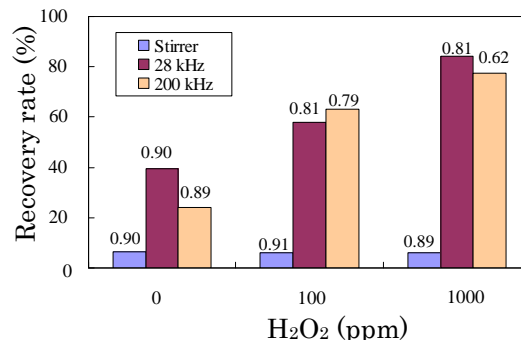


Fig.4 Bitumen recovery rate and purity under sonication or stirring in hot water at 85°C for 15 min with and without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition in Ar. Numbers over individual bars indicate the purity of recovered bitumen.

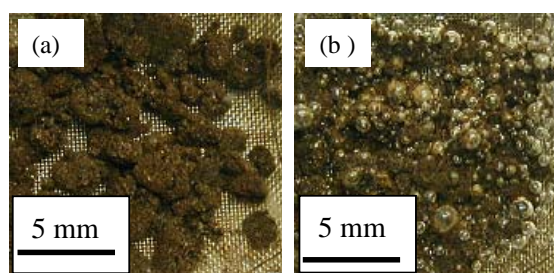


Fig.5 Appearance of oil sand in hot water at 85°C (a) without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition and (b) with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 1000ppm.

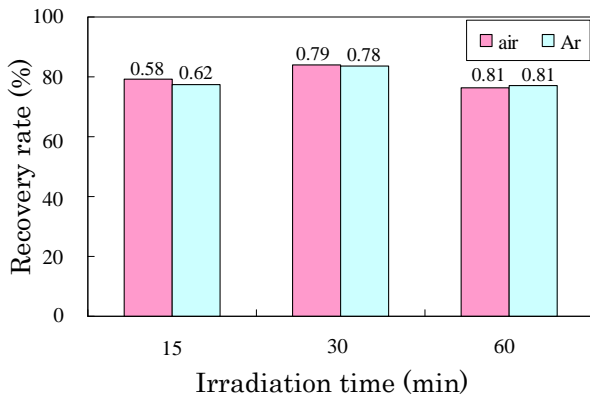


Fig.6 Bitumen recovery rate and purity under 200 kHz sonication in hot water at 85°C for various sonication times with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1000ppm) addition in air or Ar atmosphere. Numbers over individual bars indicate the purity of recovered bitumen.

### 3)回収したピチューメンの粘度測定

85°C、過酸化水素無添加の状態では攪拌処理および超音波処理により回収したピチューメンの粘度測定結果を Fig.7 に示す。超音波処理したものは、攪拌処理と比較して粘度が低いことが明らかになった。さらに、ガスクロマトグラフにて超音波処理して回収したピチューメンと攪拌処理で回収したものを比較したところ、超音波処理したものは低炭素数のピークが攪拌処理したものと比較して大きかった。このことから超音波処理により軽質化されている可能性が示唆されたが、詳細について調べていく必要がある。

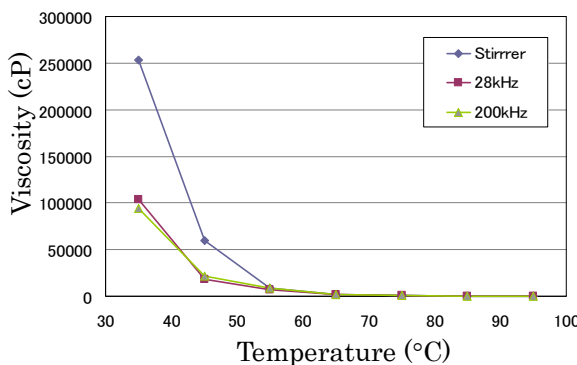


Fig.7 Viscosity of bitumen.

### 4)オイルサンド溶液への超音波照射による懸濁化試験

水溶液中のオイルサンドを攪拌作用の強い 28 kHz を用いることで懸濁化することを目的に実験を行ったところ、5 分の照射で 170 NTU、10 分の照射で 456 NTU の濁度を示した (Fig.8)。本実験では NaOH を添加して、オイルサンドの表面電荷を負にすることで安定分散させることにした。

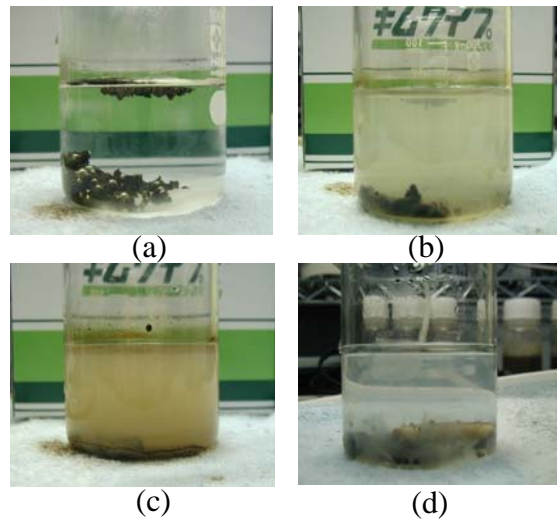


Fig.8 Appearance of oil sand in hot water at 60°C treated by 28 kHz sonication. (a) Solution without sonication (b) suspension after 5 min (c) and 10 min of sonication (d) solution after stirring for 15 min.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

Hirokazu Okawa, Tomonao Saito, Ryota Hosokawa, Takashi Nakamura, Youhei Kawamura, Shinobu Koda, Recovery of Bitumen from Oil Sand by Sonication in Aqueous Hydrogen Peroxide, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.50, 2011, 07HE12-1-07HE12-4

〔学会発表〕 (計 7 件)

① 大川浩一、高周波の超音波を使用したオイルサンドからのピチューメンの分離方法、新技術説明会、2012.3.6、JST東京別館ホール (東京)

② 大川浩一、斉藤知直、細川亮太、超音波を用いたオイルサンドからのピチューメン分離効果、資源素材学会、2011.9.29、大阪府立大学 (大阪)

③ 斉藤知直、細川亮太、川村洋平、大川浩一、

超音波を用いたオイルサンドからのピチューメン分離における照射条件の影響、資源素材学会、2011.9.26、大阪府立大学（大阪）

④ Tomonao Saito, Ryota Hosokawa, Hirokazu Okawa, Effects of different ultrasound irradiation frequencies and water temperatures on extraction rate and purify of bitumen from oil sand, PACIFICHEM 2010, 2010.12.16, ホノルル ハワイ（米国）

⑤ Hirokazu Okawa, Ryota Hosokawa, Tomonao Saito, Takashi Nakamura, Youhei Kawamura, The use of ultrasound irradiation for extracting bitumen from oil sand at low temperature, The 31<sup>st</sup> Symposium on ULTRASONIC ELECTRONICS, 2010.12.7, 明治大学（東京）

⑥ 齊藤知直、細川亮太、大川浩一、超音波を利用したオイルサンドからのピチューメン抽出環境の改善、第19回ソノケミストリー討論会、2010.10.22、東京工業大学（横浜）

⑦ 大川浩一、齊藤知直、細川亮太、川村洋平、オイルサンドからのピチューメン回収における超音波利用の検討、資源・素材 2010、2010.9.14、九州大学（福岡）

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：高周波の超音波を使用したオイルサンド由来のピチューメンの抽出方法

発明者：大川浩一、齊藤知直、細川亮太

権利者：秋田大学

種類：特許

番号：特願 2010-142041

出願年月日：2010年6月25日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

大川浩一（Okawa Hirokazu）

秋田大学・工学資源学研究科・助教

研究者番号：375221

### (2)連携研究者

川村 洋平（Kawamura Youhei）

筑波大学・システム情報工学研究科・講師

研究者番号：40361323

香田忍(Koda Shinobu)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：10126857

佐々木久郎(Sasaki Kyuro)

九州大学・工学研究科・教授

研究者番号：60178639

菅井裕一(Sugai Yuichi)

九州大学・工学研究科・助教

研究者番号：70333862

Tayfun Babadagli

University of Alberta・Department of

Civil & Environmental Engineering・

Professor