

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-145372

(P2018-145372A)

(43) 公開日 平成30年9月20日(2018.9.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C10G 25/00 (2006.01)	C10G 25/00	4D017
C10M 175/00 (2006.01)	C10M 175/00	4G066
B01J 20/04 (2006.01)	B01J 20/04 A	4H104
B01J 20/12 (2006.01)	B01J 20/12 A	4H129
B01J 20/14 (2006.01)	B01J 20/12 B	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-44935 (P2017-44935)
 (22) 出願日 平成29年3月9日 (2017.3.9)

(71) 出願人 504174135
 国立大学法人九州工業大学
 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号
 (71) 出願人 000164483
 株式会社キューヘン
 福岡県福津市花見が浜二丁目1番1号
 (74) 代理人 100090697
 弁理士 中前 富士男
 (74) 代理人 100176142
 弁理士 清井 洋平
 (74) 代理人 100127155
 弁理士 来田 義弘
 (72) 発明者 森口 哲次
 福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1 国立
 大学法人九州工業大学内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 廃油の再生方法及びその方法に用いられる吸着剤

(57) 【要約】

【課題】安価な吸着剤を用いて廃油を再生する廃油の再生方法及びその方法に用いられる吸着剤を提供する。

【解決手段】本発明に係る廃油の再生方法は、漆喰、珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルトのいずれか1又は2以上を有する吸着剤を廃油に接触させて、吸着剤に廃油中の酸化劣化物を吸着させる工程Aと、酸化劣化物を吸着した吸着剤を廃油から取り除く工程Bとを有する。また、廃油の再生方法に用いる吸着剤は、漆喰、珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルトのいずれか1又は2以上を有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

漆喰、珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルトのいずれか 1 又は 2 以上を有する吸着剤を廃油に接触させて、該吸着剤に該廃油中の酸化劣化物を吸着させる工程 A と、前記酸化劣化物を吸着した前記吸着剤を前記廃油から取り除く工程 B とを有することを特徴とする廃油の再生方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の廃油の再生方法において、前記工程 A で、前記廃油を 40 以上に加熱した状態で攪拌することを特徴とする廃油の再生方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の廃油の再生方法において、前記吸着剤は、前記珪藻土、前記モンモリロナイト、前記ベントナイト及び前記マリンシルトのいずれか 1 又は 2 以上からなり、前記酸化劣化物を吸着し前記廃油から取り除かれた後に還元焼成した前記吸着剤を、再び新たな廃油中の酸化劣化物の吸着に用いることを特徴とする廃油の再生方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の廃油の再生方法において、前記吸着剤を取り除いた前記廃油に酸化防止剤を添加する工程を更に有することを特徴とする廃油の再生方法。

【請求項 5】

廃油中の酸化劣化物を吸着する吸着剤において、漆喰、珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルトのいずれか 1 又は 2 以上を有することを特徴とする吸着剤。

【請求項 6】

請求項 5 記載の吸着剤において、前記珪藻土、前記モンモリロナイト、前記ベントナイト及び前記マリンシルトのいずれか 1 又は 2 以上からなることを特徴とする吸着剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、絶縁油や潤滑油等の廃油を再生する廃油の再生方法及び廃油の再生に用いられる吸着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

絶縁及び冷却を目的に変圧器の内部に満たされた絶縁油は、時間の経過により酸化劣化する。日本国内では、変圧器が、オーバーホールの実施により継続して利用されるのに対し、酸化劣化した絶縁油のほとんどは、廃棄され、単なる熱源として燃焼される。

1980年代までは、硫酸を用いた絶縁油の再生事業が存在していたが、廃棄物として、特別管理産業廃棄物に該当する硫酸ピッチが排出され問題となっていた。その後、微量 PCB 問題により絶縁油再生のニーズが無くなり、現在、国内での絶縁油の再生事業は存在しない。

【0003】

一方、近年、絶縁油への PCB の混入の防止が徹底され、PCB が未含有の絶縁油を回収できる仕組みが構築されつつある。また、3R 運動に則って物の再生再利用が求められている。

従来、酸化劣化した絶縁油の再生技術には PCB 除去を主目的としたものがあるが、PCB が未含有の絶縁油を対象に当該技術を流用することは、経済面が課題となって現実的ではない。そこで、PCB 除去を目的としない絶縁油の再生方法が求められ、その方法の具体例が例えば特許文献 1 に記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 11 - 92771 号公報

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】**【0005】**

特許文献1に記載の方法は、酸性白土、活性白土、活性アルミナ、ゼオライト、シリカゲル等の吸着剤を用いて廃油中の酸化劣化物を取り除き絶縁油として再利用できるようにするものである。

しかしながら、これらの吸着剤は高価であり、依然として経済面が課題となっていた。

また、廃油から酸化劣化物を取り除くことで廃油を再生する技術は、絶縁油だけではなく、他の油、例えば、潤滑油に対しても有効である。

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたもので、安価な吸着剤を用いて廃油を再生する廃油の再生方法及びその方法に用いられる吸着剤を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】**【0006】**

前記目的に沿う第1の発明に係る廃油の再生方法は、漆喰、珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルトのいずれか1又は2以上を有する吸着剤を廃油に接触させて、該吸着剤に該廃油中の酸化劣化物を吸着させる工程Aと、前記酸化劣化物を吸着した前記吸着剤を前記廃油から取り除く工程Bとを有する。

【0007】

第1の発明に係る廃油の再生方法において、前記工程Aで、前記廃油を40℃以上に加熱した状態で攪拌するのが好ましい。なお、廃油が常温でも廃油の再生効果があることを確認している。

20

【0008】

第1の発明に係る廃油の再生方法において、前記吸着剤は、前記珪藻土、前記モンモリロナイト、前記ベントナイト及び前記マリンシルトのいずれか1又は2以上からなり、前記酸化劣化物を吸着し前記廃油から取り除いた後に還元焼成した前記吸着剤を、再び新たな廃油中の酸化劣化物の吸着に用いるのが好ましい。

【0009】

第1の発明に係る廃油の再生方法において、前記吸着剤を取り除いた前記廃油に酸化防止剤を添加する工程を更に有するのが好ましい。

【0010】

前記目的に沿う第2の発明に係る吸着剤は、廃油中の酸化劣化物を吸着する吸着剤において、漆喰、珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルトのいずれか1又は2以上を有する。

30

【0011】

第2の発明に係る吸着剤において、前記珪藻土、前記モンモリロナイト、前記ベントナイト及び前記マリンシルトのいずれか1又は2以上からなるのが好ましい。

【発明の効果】**【0012】**

第1の発明に係る廃油の再生方法は、漆喰、珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルトのいずれか1又は2以上を有する吸着剤に廃油中の酸化劣化物を吸着させるので、安価な吸着剤を用いて廃油を再生可能である。また、第2の発明に係る吸着剤は、漆喰、珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルトのいずれか1又は2以上を有するので、廃油を再生する際の安価な吸着剤として用いることが可能である。

40

【発明を実施するための形態】**【0013】**

続いて、本発明を具体化した実施の形態につき説明し、本発明の理解に供する。

本発明の一実施の形態に係る廃油の再生方法は、漆喰、珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルトのいずれか1又は2以上を有する吸着剤を廃油に接触させて、吸着剤に廃油中の酸化劣化物を吸着させる工程Aと、酸化劣化物を吸着した吸着剤を廃油から取り除く工程Bとを有する。以下、詳細に説明する。

【0014】

50

本実施の形態において、再生される廃油は、絶縁油や潤滑油が使用によって酸化劣化し、カルボン酸、アルデヒド、ケトン、キノン等の酸化劣化物を含むものであり、新油に比べ、冷却性及び絶縁性が低く、粘度が高い。絶縁油や潤滑油は、鉱油もしくは鉱油を原料とした化学合成油である。

本実施の形態において、廃油の再生に用いられて、廃油中の酸化劣化物を吸着する吸着剤は、漆喰、珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルトの少なくとも1つを有している。ここで、吸着剤の扱いが容易である観点から、吸着剤は、漆喰、珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルトのいずれか1からなるのが好ましい。

【0015】

廃油の再生は、容器内に入れられた廃油内に吸着剤を浸漬させ、吸着剤が浸漬した廃油を、40 以上に加熱した状態で攪拌する。これによって、廃油に含有されている酸化劣化物が吸着剤に吸着される(ここまで工程A)。本実施の形態では、吸着剤が浸漬された廃油の攪拌を1~5時間行う。

40 以上に加熱した状態で廃油を攪拌するのは、40 以上に加熱した場合、40 未満の状態では、絶縁性の上昇等、廃油の再生によって期待される油の特性が安定的に上昇することを論理的検証及び実験的検証によって確認したためである。

なお、70 を超える温度に廃油を加熱して攪拌しても、加熱温度が70 の場合と比較して、廃油の再生による絶縁性の更なる向上がみられないことを確認している。

【0016】

吸着剤による酸化劣化物の吸着が完了した後、酸化劣化物を吸着した吸着剤を濾過によって廃油から分離して、吸着剤を廃油から取り除く(工程B)。一の廃油に対し、工程A、Bを一回ずつ行ってもよいが、工程A、Bを複数回繰り返し行ってもよい。

本実施の形態では、廃油の再生に、工程A、Bに加えて、廃油に酸化防止剤を添加して、再生した廃油の酸化を防止する工程を更に行う。廃油への酸化防止剤の添加は、工程Bの後(工程A、Bを複数回行う場合は最後の工程Bの後)に行うのが好ましい。

【0017】

また、酸化劣化物を吸着した珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルトは、還元焼成(本実施の形態では、窒素雰囲気にて400 以上で焼成)によって、再び廃油中の酸化劣化物を吸着可能になることを検証によって確認している。これは、珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルトが多く塩基性化学吸着サイトを有することによるものと考えられる。これに対し、廃油に浸漬されて酸化劣化物を吸着した漆喰は、塩基性化学吸着サイトが少ないため、実質的に廃油中の酸化劣化物を再び吸着できる状態にはできない。

従って、吸着剤が珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルトのいずれか1又は2以上からなる場合、酸化劣化物を吸着し廃油から取り除かれた後に還元焼成した吸着剤を、再び新たな廃油内に浸漬させて攪拌することで、その廃油中の酸化劣化物の吸着に用いることが可能である。

【実施例】

【0018】

次に、本発明の作用効果を確認するために行った実験について説明する。

第1の実験では、絶縁油の廃油に対して、吸着剤に、シラス、フライアッシュ、苦土石灰、牡蠣殻石灰、漆喰、ベントナイト、マリンシルトをそれぞれ用いて、再生処理(即ち、工程A、B)を行い、再生処理後の廃油について、酸価(mg KOH/g)、誘電正接(%)及び体積抵抗率($10^{14} \cdot \text{cm}$)を計測した。実験結果を以下の表1に示す。

【0019】

10

20

30

40

【表 1】

吸着剤の材料		シラス	フライアッシュ	苦土石灰	牡蠣殻石灰
再生条件	攪拌 温度/時間	60°C/4h	60°C/2h	60°C/4h	60°C/4h
	工程A、Bの回数	1回	1回	1回	1回
	吸着剤の割合(% m/v)	2.5	2.5	7.5	5
再生後の測定値	酸価(mg KOH/g)	0.03	0.03	0.02	0.03
	誘電正接(%)	0.28	0.09	4.91	0.2
	体積抵抗率($10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$)	0.2	0.3	0.03	0.4

吸着剤の材料		漆喰	ベントナイト	マリンシルト
再生条件	攪拌 温度/時間	60°C/4h	60°C/1.5h	60°C/1.5h
	工程A、Bの回数	2回	2回	2回
	吸着剤の割合(% m/v)	5	2	3
再生後の測定値	酸価(mg KOH/g)	0.00	0.00	0.00
	誘電正接(%)	0.02	0.01	0.01
	体積抵抗率($10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$)	1.7	22.6	21.9

10

【0020】

表1（他の表についても同じ）において、攪拌温度/時間がT / X hは、吸着剤が浸漬した廃油をT に加熱する環境下でX時間攪拌したことを意味し、室温20 の環境下で攪拌開始から約30分後に廃油の温度がT になったことを実測にて確認している。また、表1（他の表についても同じ）において、工程A、Bの回数が2回で、吸着剤の割合がP（% m/v（質量/体積パーセント））は、1回目の工程A及び2回目の工程Aそれぞれ、X（% m/v）の吸着剤を廃油内に浸漬したことを意味する。

20

【0021】

実験で用いた絶縁油のJIS C 2320（2010）を満たす条件は、酸価：0.02以下（mg KOH/g）、誘電正接：0.1以下（%）、体積抵抗率：0.5以上（ $10^{14} \cdot \text{cm}$ ）である。そして、実験で用いた絶縁油の新油の実測値は、酸価：0.01（mg KOH/g）、誘電正接：0.023（%）、体積抵抗率5.5～12.2（ $10^{14} \cdot \text{cm}$ ）であり、再生処理前の廃油の実測値は、酸価：0.04（mg KOH/g）、誘電正接：0.24（%）、体積抵抗率0.11（ $10^{14} \cdot \text{cm}$ ）であった。

30

廃油から酸化劣化物が除去されることによって、酸価及び誘電正接が低下し、体積抵抗率が上昇するのは言うまでもない。

【0022】

表1に示す計測結果より、再生処理前の廃油に対し、シラス及び牡蠣殻石灰では酸価及び誘電正接に著しい低下が生じず、フライアッシュでは酸価に著しい低下が生じず、苦土石灰では誘電正接が上昇し体積抵抗率が低下した。しかも、シラス、フライアッシュ、苦土石灰及び牡蠣殻石灰は、JIS C 2320（2010）の上記値の少なくとも1を満たさなかった。

40

一方、漆喰、ベントナイト及びマリンシルトは、再生処理によって、酸価及び誘電正接が著しく低下し、体積抵抗率が上昇して、JIS C 2320（2010）の上記各値を全て満たし、ベントナイト及びマリンシルトは、酸価、誘電正接及び体積抵抗率が全て新油以上の良好な値となった。

【0023】

第2の実験では、廃油を攪拌する際の加熱温度が再生処理後の廃油の酸価、誘電正接及び体積抵抗率に与える影響について調べた。吸着剤にベントナイトを使用し、各再生処理における再生処理の条件は攪拌時の加熱温度のみを20～90 の範囲で異なるようにした。実験結果を以下の表2に示す。

【0024】

50

【表 2】

再生条件	攪拌 温度/時間	20°C/1.5h	30°C/1.5h	40°C/1.5h	50°C/1.5h
	工程A、Bの回数	2回	2回	2回	2回
	吸着剤の割合(% m/v)	3	3	3	3
再生後の測定値	酸価(mg KOH/g)	0.00	0.00	0.00	0.00
	誘電正接(%)	0.01	0.01	0.01	0.01
	体積抵抗率($10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$)	15.7	13.7	30.0	24.0

再生条件	攪拌 温度/時間	60°C/1.5h	70°C/1.5h	80°C/1.5h	90°C/1.5h
	工程A、Bの回数	2回	2回	2回	2回
	吸着剤の割合(% m/v)	3	3	3	3
再生後の測定値	酸価(mg KOH/g)	0.00	0.00	0.00	0.00
	誘電正接(%)	0.01	0.01	0.01	0.01
	体積抵抗率($10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$)	36.1	53.5	29.1	36.6

10

【0025】

表 2 に示す実験結果より、再生処理後の酸価及び誘電正接は攪拌時の加熱温度による差が生じなかったが、再生処理後の体積抵抗率は、攪拌時の加熱温度が 40 以上で良好な値となることが確認できた。攪拌時の温度が 40 以上になると、化学吸着サイトの反応性増大の理由で、ベントナイトによる廃油中の酸化劣化物の吸着が促進されたものと考えられる。この点、珪藻土、モンモリロナイト、漆喰及びマリンシルトもベントナイトと同様に多くの塩基性化学吸着を有するため、攪拌時の温度が 40 以上で廃油中の酸化劣化物を効率的に吸着できると言える。

20

【0026】

第 3 の実験は、再生処理に用いたベントナイトを還元焼成することで、再び、廃油の再生に利用可能になるかを調べたものである。還元焼成は窒素雰囲気で行った。実験結果を以下の表 3 に示す。

【0027】

【表 3】

還元焼成温度		400°C	500°C	600°C
再生条件	攪拌 温度/時間	60°C/1.5h	60°C/1.5h	60°C/1.5h
	工程A、Bの回数	2回	2回	2回
	吸着剤の割合(% m/v)	3	3	3
再生後の測定値	酸価(mg KOH/g)	0.00	0.00	0.00
	誘電正接(%)	0.02	0.01	0.01
	体積抵抗率($10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$)	16.2	23.3	17.6

30

【0028】

表 3 に示す実験結果より、廃油の再生処理に用いたベントナイトを、還元焼成によって、再び廃油の再生処理に利用できることが確認できた。なお、珪藻土、モンモリロナイト及びマリンシルトは、ベントナイトと同様に、多孔質物理吸着能、酸性化学吸着能及び塩基性化学吸着能を有するため、廃油の再生処理に用いた珪藻土、モンモリロナイト及びマリンシルトは還元焼成によって再び廃油の再生処理に利用可能になると言える。酸化的焼成では、付着した絶縁油が燃焼し内部で発熱してしまい、再生処理温度制御が困難であるが、還元性雰囲気状態を維持して吸着剤を焼成することで、その物理吸着能及び化学吸着能を落とすことなく吸着絶縁油のみ炭化ガス化し分離できる。

40

【0029】

以上、本発明の実施の形態を説明したが、本発明は、上記した形態に限定されるものでな

50

く、要旨を逸脱しない条件の変更等は全て本発明の適用範囲である。

例えば、吸着剤は、漆喰、珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルトのいずれかを含んでいれば、漆喰、珪藻土、モンモリロナイト、ベントナイト及びマリンシルト以外の物質（例えば、ゼオライト）を含有していてもよい。

また、吸着剤による酸化劣化物の吸着は、吸着剤が浸漬した廃油を攪拌することによって行う必要はない。例えば、吸着剤を収容したカラムに廃油を通液させて吸着剤による酸化劣化物の吸着を行うようにしてもよい。なお、攪拌を行う場合、攪拌時間は1～5時間に限定されない。

そして、廃油の再生に酸化防止剤の添加は必ずしも必要ではない。また、廃油の再生は、吸着剤が浸漬した廃油が常温の状態で行ってもよい。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 D 15/00 (2006.01)	B 0 1 J 20/12	C
B 0 1 J 20/34 (2006.01)	B 0 1 J 20/14	
C 1 0 N 30/00 (2006.01)	B 0 1 D 15/00	J
C 1 0 N 40/16 (2006.01)	B 0 1 J 20/34	H
	C 1 0 N 30:00	Z
	C 1 0 N 40:16	

(72)発明者 尾迫 修二

福岡県福津市花見が浜二丁目1番1号 株式会社キューヘン内

(72)発明者 芹生 功

福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1 国立大学法人九州工業大学内

Fターム(参考) 4D017 AA03 AA05 BA04 CA01 CA04 CA05 CB01 DA07 DB03 EB10
 4G066 AA17B AA63B AA70B CA01 CA52 CA56 DA09 GA01
 4H104 AA24C JA03 LA20 PA12
 4H129 AA01 CA17 DA07 KA19 KB02 KB10 KC02 KC02X KC02Y KC28X
 KC28Y NA01 NA21 NA43