

流出油処理剤に関する検証

大熊 龍也*, 佐藤 和広*

概 要

当庁では、交通事故等で道路上に流出したガソリン、軽油等の油を吸着する油吸着材を広義的に「流出油処理剤」と呼び、これには「粒状油吸着材」と「マット状油吸着材」とがある。

粒状油吸着材は、流動性の高い油に対して広範囲に散布が可能という利点があるが、揮発性の高いガソリン等では可燃性蒸気の発生を抑制できない。

このため、ラミネート加工不織布を用いたマット状油吸着材を開発し、流出危険の排除及び二次的災害防止活動を実施しているが、起伏のある立体的な場所等では、粒状油吸着材のような柔軟な対応は困難であった。

本検証では、粒状油吸着材の吸油量や可燃性蒸気の発生状況について、他の市販品との比較を行うと同時に、消火薬剤として使用されている界面活性剤の乳化分散効果に着目し、粒状油吸着材と界面活性剤の併用による可燃性蒸気抑制効果を確認したので報告する。

1 はじめに

平成19年中の当庁管内の危険物漏洩による災害出場は、2,408件発生した。

また、平成20年に発生した高速道路上のタンクローリー横転事故は、流出油が広範囲に渡って漏洩拡大し、流出したガソリンへ引火して発生した火災により損傷した高速道路は、復旧まで2カ月以上を要するなど、大きな社会的影響を及ぼした。

ガソリン等の流出油漏洩は、その低粘度性状と高い引火危険性及び発熱量の大きさにより、広範囲の漏洩拡大及び火災拡大危険の要因となる。

このため流出油漏洩時には、油吸着材を活用した漏洩拡大防止活動を迅速に行うと同時に、流出油及び油吸着材の引火危険を排除する必要がある。

当庁で開発した、ラミネート加工不織布を用いたマット状油吸着材は、ポリプロピレン製の薄膜表面がラミネート加工されており、この加工が可燃性蒸気の発生を抑制している。¹⁾²⁾

そして、粒状油吸着材においても同様の抑制効果が得られる流出油処理が求められていた。

また陸上での流出油漏洩が、吸着材による拡大防止を主眼として活動する一方、海洋上に流出した高粘度重油などの流出油処理では、油吸着材で吸着できなかった油を低粘度化、分散させるため、油処理剤として乳化分散剤が多く使用されている。³⁾

本検証では、この乳化分散剤による油の内包作用が、可燃性蒸気の発生を抑制する効果も期待されることに着

目し、災害実態に応じて広く使用できる粒状油吸着材の基本性状を調べると共に、当庁で消火薬剤として使用される合成界面活性剤と油吸着材との併用による可燃性蒸気の抑制について検証した。

2 検証対象

(1) 油吸着材

粒状の油吸着材には、鉱物を焼成させて粒状とした無機質吸着材と木粉などの有機質吸着剤とに大別される。

本検証では、油吸着材として表1に示す5種類の市販製品を対象とした。

表1 油吸着材

製品A	製品B	製品C	製品D	製品E
真珠岩 焼成物	高分子 重合体	珪藻土 焼成物 (微粉末)	活性炭	珪藻土 焼成物 (成型物)

(2) 試験油

試験は、道路上の交通事故を想定し、漏洩時の引火危険性が高いレギュラーガソリンを中心に行った。

また、油吸着材の基本性状として調べた吸油率は、軽油とエンジンオイルの2種類を加えて試験を行った。

(3) 乳化分散剤

合成界面活性剤 クラスB

現在当庁で使用されている泡消火薬剤6種類のうち、合成界面活性剤を主成分とするものは普通火災用としてクラスAがポンプ車等に、小規模油脂火災用等としてクラスBがポンプ車や化学車、特殊災害対策車等に配置さ

*危険物質検証課

れている。このため本検証では、クラスB界面活性剤を乳化分散剤として選択した。(表2参照)

また検証に使用する乳化分散剤の濃度については、クラスB泡消火薬剤が車両火災や流出油火災時において3%でを使用することから、この使用濃度に準じて3%で検証を行うこととした。

表2 乳化分散剤

品名	ニッタンジェットフォームX
成分	グリコールエーテル、エチレングリコール、アルキル硫酸エステル
流動点	-12.5℃
比重	1.039
毒性	LD50=14.3mL/kg(マウス)
その他	TLm(LC50)=150ppm (ヒメダカ) BOD=15,700(3%) COD=6,980(3%)

3 検証内容

検証は下記(1)から(4)の項目について行い、(1)の試験は3種類の試験油について行い、(2)及び(3)は可燃性蒸気の引火危険の高いガソリンのみで実施した。

(1) 吸油率

油吸着剤の基礎的物性として、5種の油吸着材について各試験油に対するそれぞれの吸油率を調べた。

吸油率の試験方法は、船舶給油取扱所に設けることとされている油吸着材の吸着能力を確認する性能試験基準⁴⁾に準じて行った。

なおこの試験方法は、マット状の油吸着材を評価するものであることから、今回検証の対象である粒状の油吸着材を試験するにあたり、ポリプロピレン製不織布をヒートシールにより袋状に作成して検証に用いた。

試料は、100×100mmの袋状不織布に50mLの油吸着材を入れた後にヒートシールし、シリカゲル入りデシケーター内で72時間以上保存後に重量を測定、次の操作で試験を行った。

なお試験油の20℃における密度[g/cm³]はそれぞれ、ガソリン0.733、軽油0.865、エンジンオイル0.874であった。

ア 試料を20℃の試験油に5分間浸漬後、角を支点にして5分間吊るして油をきる。

イ 増加した重量を測定する。(Wa)

ウ 油吸着材の入っていない不織布だけの試料でアからイの操作を行い、増加した重量を測定する。(Wb)

エ イで求めた重量からウの重量を引いた値を吸油量とし、試験油の密度(d)から吸油体積を求める。

オ 吸油体積を油吸着材体積(V)で除して、油吸着剤1mL当りの吸油量を算定し、吸油率を求めた。

$$\text{吸油率} [\text{体積}\%] = \frac{\text{吸油量} [\text{mL}]}{\text{油吸着材量} [\text{mL}]} \times 100 = \frac{(W_a - W_b) / d}{V} \times 100$$

(2) 油吸着材重量変化

20℃の試験油ガソリンをシャーレ上に3mL入れて、試験油の重量を測定後、油吸着材により吸着させ、重量の経時変化を2時間測定し、油吸着材による蒸気発生抑制状況を調べた。

なお油吸着材の量は、全ての製品がガソリン3mLを十分に吸着可能な量の25mLとした。

(3) ガス分析(表3、図1参照)

試験油としてガソリン100mLをステンレス製容器(幅440mm×奥行き264mm×高さ117mm)に投入し、油吸着材500mL、乳化分散剤200mLで吸着・乳化处理を行う。その後、容器底面から50mm上の気体を採取し、可燃性ガス濃度測定及びガスクロマトグラフィー(以下「GC」という。)により成分分析を行った。

なおガソリンは、①油吸着材のみで処理、②乳化分散剤を攪拌後に油吸着材で処理、③油吸着材で吸着後に乳化分散剤と攪拌処理、以上の3条件で処理を行った。

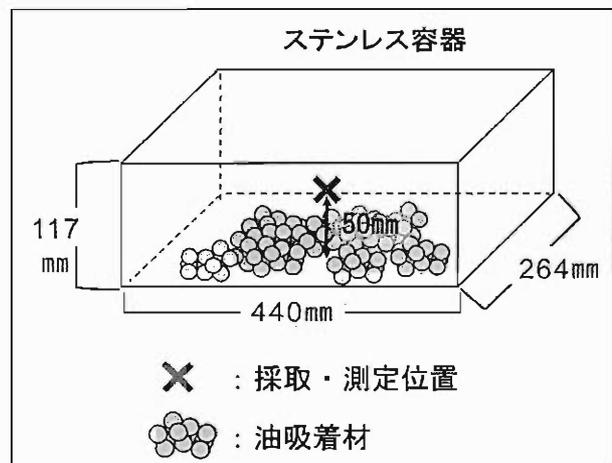


図1 ガス濃度測定及びガス採取位置

ア 可燃性ガス濃度測定

酸欠空気危険性ガス測定機(理研計器製GX-111)にて30秒間測定し、可燃性ガス爆発下限界濃度の最大値から、ガソリン濃度を換算して求めた。

イ GC分析

装置 : Agilent Technologies 社製
6890N Network GC System

検出器 : 水素炎イオン検出器

検出器温度 : 275℃

試料量 : 500μL

カラム : GS-GASPRO 30m×φ0.320mm

注入口温度 : 250℃

温度 : 80℃~250℃、昇温速度: 5℃/分

キャリアガス : 450mL/分、スプリットレス

表3 処理条件

	吸着処理			(3) ガス分析	(4) 燃焼試験
①	ガソリン + 油吸着材	攪拌 → 60秒	処置なし	濃度測定・ ガス採取開始 → 60秒	引火・着火
②	ガソリン + 乳化分散剤	攪拌 → 60秒	油吸着材 投入	濃度測定・ ガス採取開始 → 60秒	引火・着火
③	ガソリン + 油吸着材	攪拌 → 60秒	乳化分散剤 投入	濃度測定・ ガス採取開始 → 60秒	引火・着火

(4) 燃焼試験 (表3参照)

前述3(3)のガソリン吸着後の試料へ10cm上方から簡易着火器具を用いて7cmの試験炎を近づけ、引火の有無並びに接炎による着火・燃焼の状況を観察した。

(5) 粉じん試験

ア 粒子形状

各吸油剤の粒子及び表面形状の観察を走査電子顕微鏡により行った。

装置 : 走査電子顕微鏡 JSM-6390LA
日本電子株式会社製

観察条件 : Pt蒸着、高真空下

イ ふるい粒度

4種類のふるいを用いて油吸着材をふるいにかけて、各ふるい上に残った残分の重量百分率を求め、油吸着材の粒度分布を調べた。

試験方法 : JIS化学製品のふるい分け試験方法
油吸着材量 : 100g
振動時間 : 10分間
打振回数 : 毎分130~165回
ふるい目開き : 1180、500、250、105μm

ウ 相対濃度

18Lのポリタンクに入れた油吸着材をステンレス容器へ散布したときの粉じん飛散を検証するため、散布時の相対濃度をデジタル粉じん計により調べた。(図2参照)

測定場所 : 消防技術安全所 地下1階
測定器 : 柴田科学株式会社製デジタル粉じん計 LD-5

測定範囲 : 0.001~10.000mg
測定原理 : 光散乱方式 (光源レーザーダイオード)
吸引流量 : 1.7L/分
散布量 : 5L
散布条件 : 50cmの高さからステンレス容器の中央へ1分間散布
容器 (mm) : 幅750×奥行610×深さ100
測定点 : 散布箇所から水平距離30cm及び100cmの位置でそれぞれ110cmの高さにデジタル粉じん計を設置

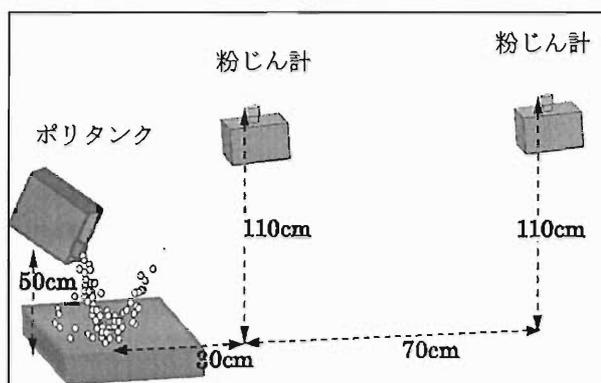


図2 粉じん計配置図

4 試験結果及び考察

(1) 吸油率

各試験油に対する吸油率を図3に示す。

製品Bは、各試験油に対して高い吸油率を示したが、ガソリンに対する吸油率は他の試験油と比較すると大きく減少しており、油種に対する依存性が高い。そして、エンジンオイルよりも軽油で吸油率が高く、製品Bの吸油率は粘度に依存しない結果となった。

いずれの製品においても試験油をガソリンとした場合の吸着量は最も少なく、製品Aで約3倍、最も吸着量の多い製品Bで約2倍、最も吸着量の少ない製品Dで約8倍の油吸着材を必要とすることが確認された。

なお、同じ珪藻土を主成分とする製品CとEは粒子径、成型が異なるが各試験油に対して大きな差異は確認されなかった。

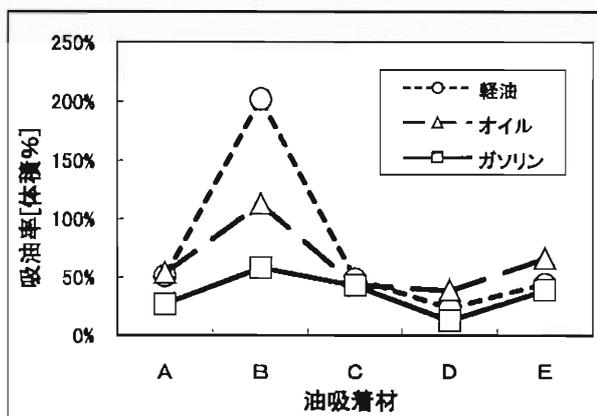


図3 吸油率

(2) 油吸着材重量変化

ガソリン吸着後の油吸着材重量変化を図4に示す。

この重量変化は可燃性蒸気発生によるものと考えられ、製品Bは特に重量減少が少ない結果となった。

他の製品は、いずれも大きく時間経過と共に重量減少しており、油吸着材表面の乾燥状況も視覚的に確認されたが、ガソリンのみの結果と比較すると一定の抑制効果は評価される。

製品Bは初期の重量減少速度が小さいが、20分以降の重量減少速度は他の製品と大きな差は見られなかった。

全ての試料において重量減少の速度が時間経過とともに減少しているが、これは多成分系液体であるガソリンの場合、蒸気圧の高い低沸点成分が優先的に蒸発し、その後蒸発速度が遅くなるためと考えられる。

また対照としてガソリンのみで行った試験では、30分経過までに90%以上が可燃性蒸気となっていること

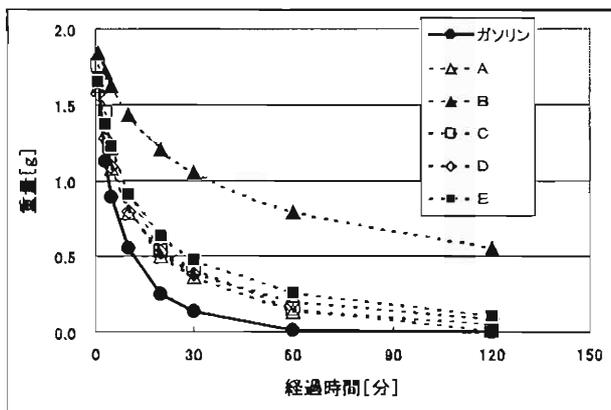


図4 油吸着材重量変化

が確認された。揮発性液体の蒸発速度は、その展開面積や気温、大気圧、さらには風速などにより大きく変化する。⁵⁾特に展開速度の速いガソリンが道路上で漏洩した場合は、油膜を形成して拡散し、本試験結果より早く気化すると考えられる。

(3) ガス分析

ア 可燃性ガス濃度測定

ガソリンを油吸着材・乳化分散剤により①～③の条件で処理後、採取した試料の可燃性ガス測定値をガソリン爆発下限界濃度に換算して表4に示す。

条件②、③の乳化分散剤を併用した処理だけでなく、①の油吸着材のみによる処理においてもD以外では可燃性蒸気発生の抑制が確認された。なおガソリンのみの対照試験では100%LEL以上の限界値を示している。

試料採取は、ガソリンを自然展開させてから2分後に行っており、比較的短時間であったが、油吸着材の違いによる可燃性ガス濃度の有意差が確認された。

なお測定に使用した酸欠空気危険性ガス測定機は、接触燃焼方式によるメタンガス基準で爆発下限界濃度表示がされるため、測定器の表示値とガソリンの簡易換算表から累乗近似曲線式 $y = 0.6128 x^{1.3017}$ (相関係数 = 0.9955) を算出し、ガソリン濃度換算値を求めた。

表4 可燃性ガス濃度測定結果 (ガソリン換算)

濃度 [%LEL]	条件	A	B	C	D	E
①	75	4	54	100以上	11	
②	18	10	23	13	15	
③	12	0	4	12	19	

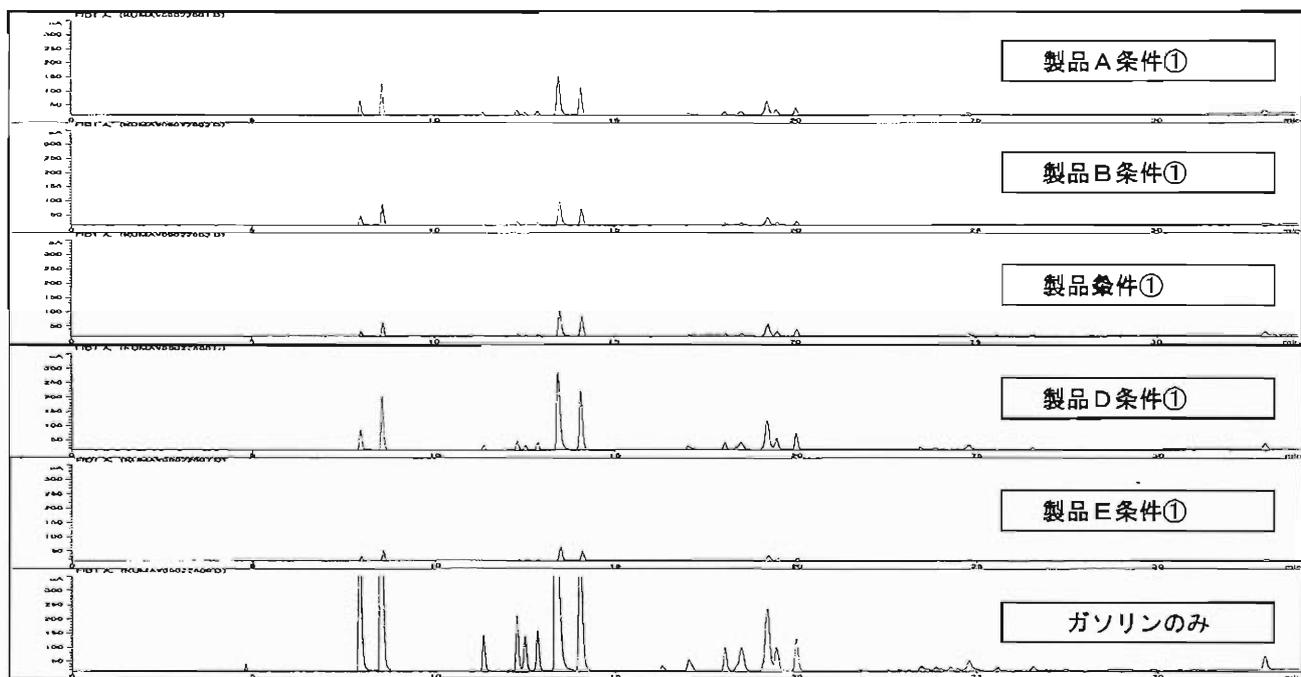


図5 GC分析結果 (油吸着材のみ)

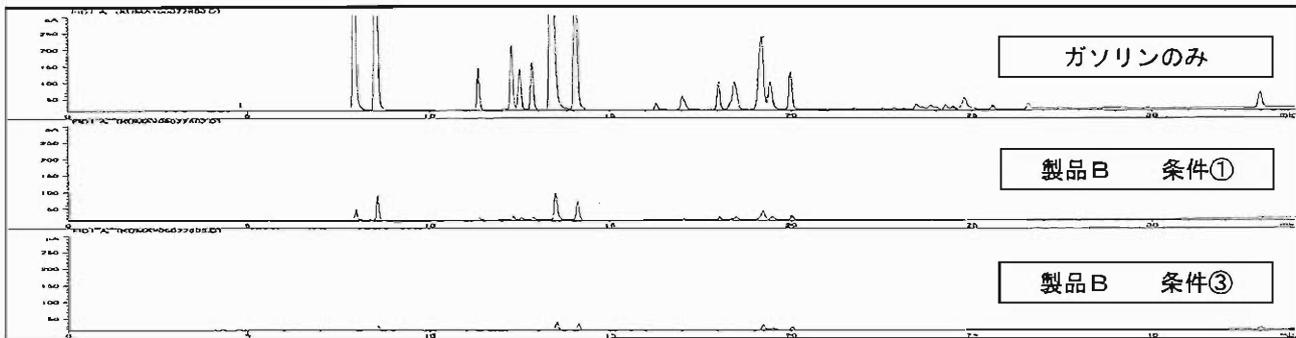


図6 GC分析結果（製品B）

イ GC分析

GC分析結果を図5及び図6に示す。

図5は、それぞれの油吸着剤でガソリンを吸着した後に採取したガス（処理条件①）と油吸着材を使用せずに採取したガソリン蒸気とを比較した結果である。

この結果から、各吸着材によるガソリン蒸気の抑制が確認され、前述の可燃性ガス濃度測定結果と同様の結果となった。

また、個々のピークが検出されたリテンションタイムには違いがなく、各吸着材により抑制される成分には有意差はない。

図6は、特に可燃性ガス濃度測定結果で蒸気抑制が確認された製品Bについて、処理条件③によるGC分析結果を他の条件と比較したものであり、上段からガソリンのみ、①油吸着材のみの処理、③油吸着材と乳化分散剤を使用した処理となっている。

試料ガスの採取は、油吸着材による処理と乳化分散剤による処理を行った後であり、この間に少なくとも可燃性蒸気は発生していたと考えられるが、クロマトグラフ上においてはピークがほぼ検出されなかった。この結果は、製品Bによる吸着が急速に行われ、吸着後も継続して蒸気を抑制していたため、少量の発生蒸気が攪拌操作時に自然拡散したものと考察される。

(4) 燃焼試験

ガソリン吸着後の試料に対し燃焼試験を行った結果を、表5で示す基準で評価し、試験結果を図7に示す。

油吸着材のみの条件①の燃焼試験結果は、全ての試料で引火した結果となり、製品Dは、試験炎を接近させずに引火に至った。また有機質の製品Bは着火後の燃焼時に発生する黒煙が多く、燃焼時間が長く継続する。

乳化分散剤を用いた②と③の条件では、引火または着火を遅らせる結果が得られた。

条件③で試験した燃焼状況を写真1から5に示す。

製品Aは条件②③ともに接炎による燃焼で、乳化分散剤の使用による引火の抑制が確認された。製品Bに乳化分散剤による処理を行った場合は、10秒接炎させても着火しなかった。製品Cは、乳化分散剤を使用した場合、引火性蒸気は抑制され、接炎により燃焼した。条件②の燃焼は継続せず、また条件③の燃焼は限定的であり、拡

大しなかった。この限定的な燃焼結果は、攪拌操作に起因する不均一な混合であったことが考察される。

製品Dは、乳化分散剤による引火の抑制は観察されたが、その効果は他の製品に比べ、低いことが確認された。

製品Eは、条件②③ともに断続的な燃焼を繰り返したが、吸着後に乳化分散剤を加えた条件③の方が燃焼は継続せず、効果は高いことが確認された。

表5 燃焼試験評価基準

0	接近させずに引火し、燃焼継続は5秒以上
1	接近させると引火し、燃焼継続は5秒以上
2	接近させると引火し、燃焼継続は5秒未満
3	接炎すると着火し、燃焼継続は5秒以上
4	接炎すると着火し、燃焼継続は5秒未満
5	10秒接炎させても着火しない

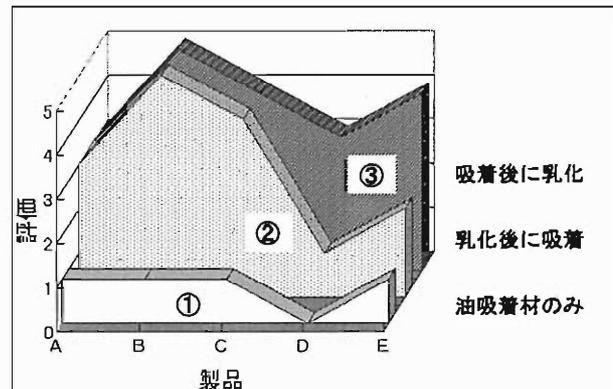


図7 燃焼試験結果

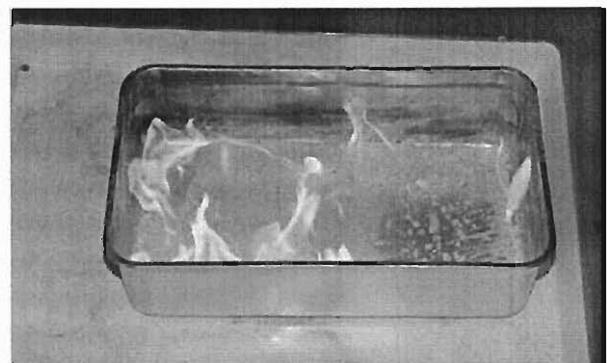


写真1 油吸着材A

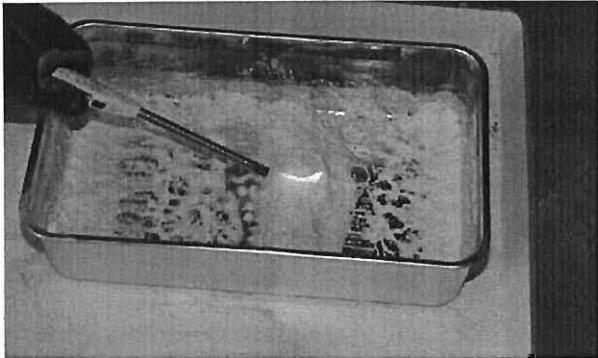


写真2 油吸着材B

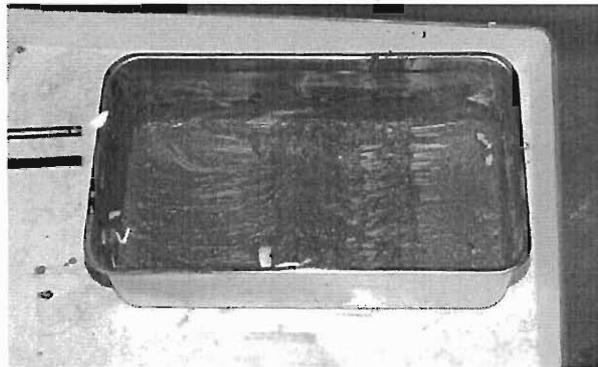


写真3 油吸着材C

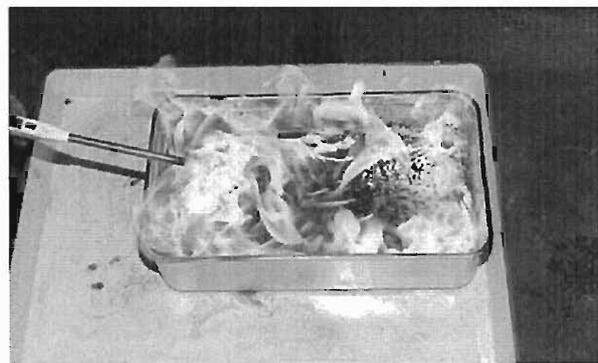


写真4 油吸着材D

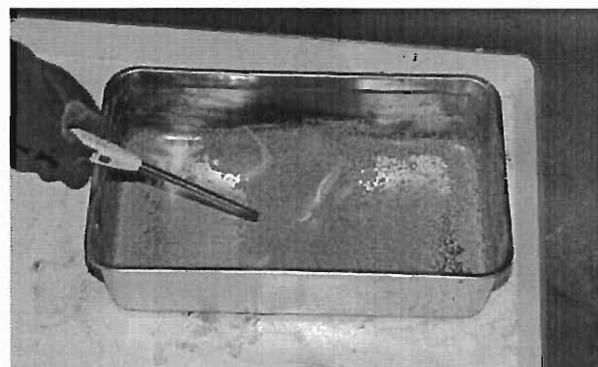


写真5 油吸着材E

(5) 油吸着材散布時における粉塵について

ア 粒子形状

油吸着材A～Eの電子顕微鏡による表面観察結果をそれぞれ写真6～10に示す。

現在当庁で使用されている油吸着材Aは、表面は滑らかでエッジが鋭いことが観察された。

珪藻土を原料としたCが多孔質である一方、同じく珪藻土を原料とする成型物のEは、Cと異なる表面構造であり、微細な粒塊が多く観察された。

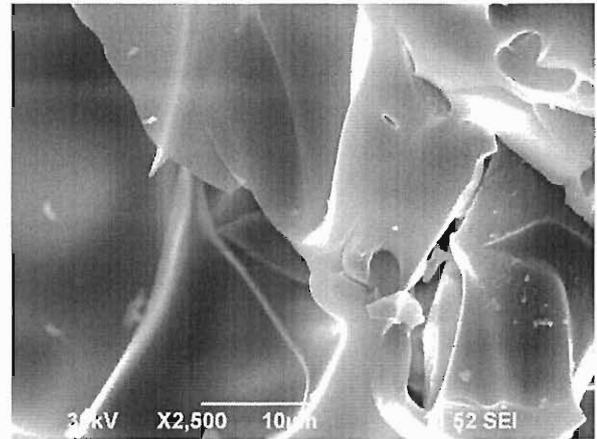


写真6 油吸着材A

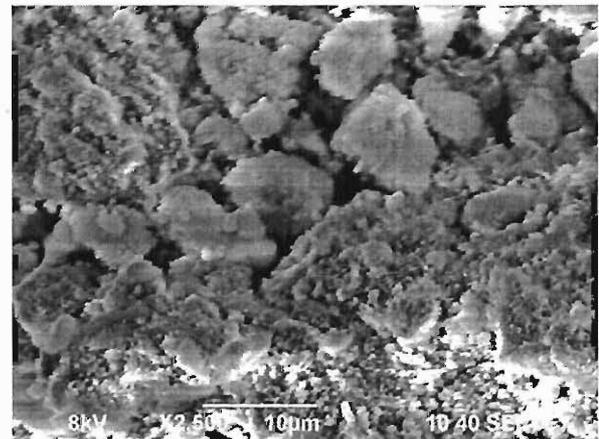


写真7 油吸着材B

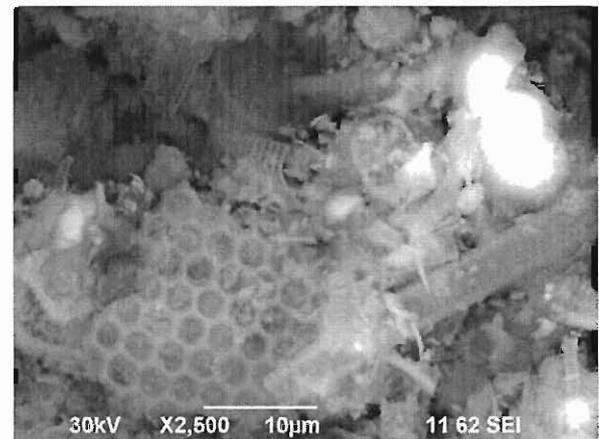


写真8 油吸着材C

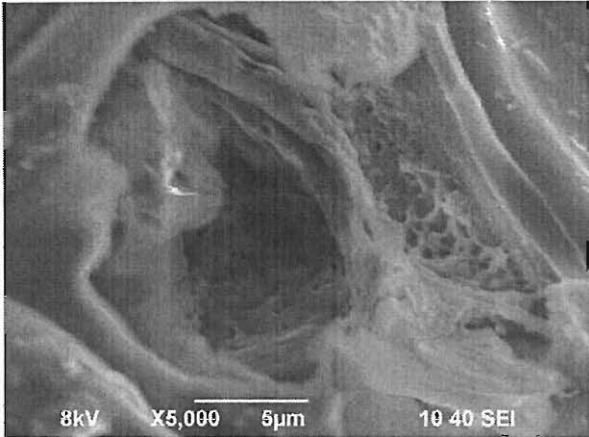


写真9 油吸着材D

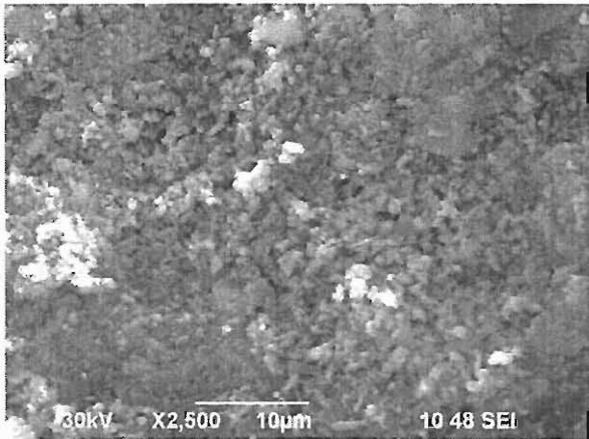


写真10 油吸着材E

イ ふるい粒度

油吸着材A～Eをふるい試験にかけた結果をそれぞれ図8に示す。

この結果により、油吸着材AとCで粒子径が105µm以下の微粉末を多く含むことが確認された。

なお、合成樹脂製品B及び成型品Eは正規分布を示した。

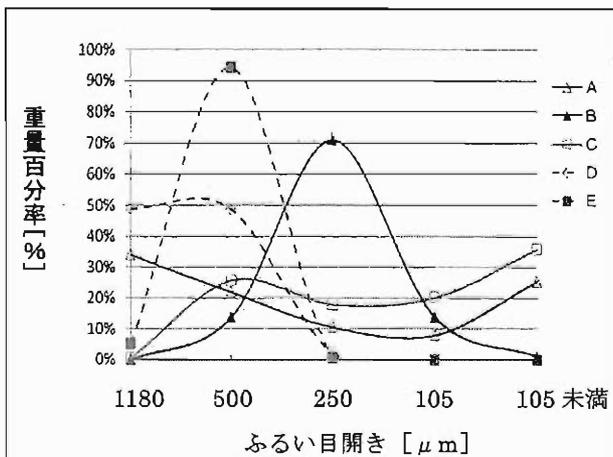


図8 ふるい粒度

ウ 相対粉じん濃度

散布時の相対粉じん濃度を図9に示す。

現行の油吸着材Aは散布位置からの距離に関わらず、高い数値を示し、特に粉じん飛散の影響が大きいことが確認された。

また、ふるい粒度試験において105µm以下の粒度が多かった油吸着材AとCにおいて高い相対濃度を示す結果となった。

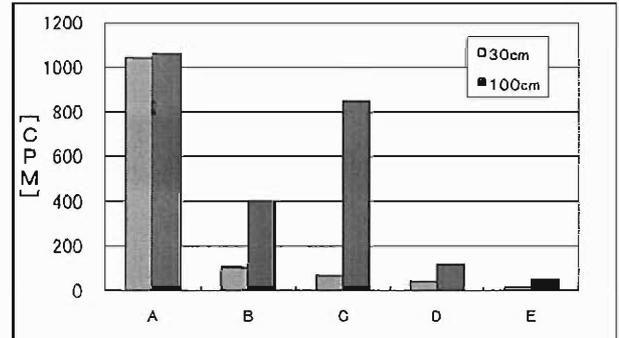


図9 相対粉じん濃度

5. おわりに

本検証により以下の知見を得た。

- (1) 粒状油吸着材は、可燃性蒸気を抑制するが、抑制量は不十分であり、引火危険は排除できない。
- (2) 乳化分散剤と油吸着材との併用により可燃性蒸気の発生が効果的に抑制できる。
- (3) 油吸着材の種類と乳化方法により、引火の抑制効果及び着火後の燃焼性状が異なる。
- (4) 燃焼試験の結果や散布時の漏洩拡大を考慮すると、乳化分散剤の使用は吸着後に行うことが望ましい。
- (5) 高分子重合体は、乳化分散剤を併用しなくても蒸気発生抑制効果が高いが、着火した場合は燃焼時間が長く継続する。
- (6) 現行の油吸着材は、鋭利形状やふるい粒度、相対粉じん濃度を考慮すると、散布時の粉じんが活動隊員へ与える影響が大きい。

[参考文献]

- 1) 鶴見文雄他：不織布を使用したガソリン漏洩時のペーパー拡散抑止効果について、東京消防庁消防科学研究所報、第31号、p47-53 (1994)
- 2) 鶴見文雄他：不織布を使用したガソリン漏洩時のペーパー拡散抑止効果について(第2報)、東京消防庁消防科学研究所報、第32号、p65-70 (1995)
- 3) 中村好伸：流出油事故の場で働く油処理剤、化学と教育、45(12)、p696-697 (1997)
- 4) 消防庁危険物保安室長通知：船舶給油取扱所の技術上の基準の運用について、消防危第264号、平成20年5月22日
- 5) 岡本勝弘：石油系液体燃料の火災危険性、安全工学、Vol. 47、No. 3、p147-153(2008)

Verification of Oil-Spill Dispersants

Tatsuya OKUMA*, Kazuhiro SATOH*

Abstract

The Tokyo Fire Department calls the oil adsorbents catching the gasoline, light oil, etc. spilled on the road due to traffic accidents and the like “spilled-oil neutralizers” in a broad sense, and they include the “granular oil adsorbents” and the “oil adsorbent mats.”

Granular oil adsorbents have the advantage that they can be extensively distributed over highly fluent oil. However, they cannot suppress the generation of flammable vapors from volatile oil such as gasoline.

For this reason, we have developed an oil adsorbent mat made of laminated nonwoven cloth, and used it to remove spillage risks and prevent secondary disasters. However, in undulating places, it has been difficult to flexibly use the mat as opposed to granular oil adsorbents.

In conducting this verification, we compared the granular oil adsorbent with other off-the-shelf adsorbents concerning the oil adsorption capacity and the generation of flammable vapors, and confirmed the flammable vapor suppression effect achieved through the combined use of a granular oil adsorbent and a surfactant as a fire extinguishing agent while placing focus on the emulsifying and dispersing effects of a surfactant. The findings are described in this report.