

ゲル化剤による石油類のゲル化について

末 吉 道 生*
高 本 清 紀*

1. ま え が き

危険物災害のなかで石油類の流出事故等に対して、油面の拡大を阻止するという事は、消防機関が当面している大きな懸案の一つである。

そこで、一昨年から超音波による流出石油類のゲル化を試みてきたが、この方法では、

- ① 高出力の超音波発振器が必要であること。
- ② 超音波発振器が高価であること。
- ③ ゲル化能力に限界があること（石油類の層が深くなると超音波の効力が弱まりゲル化しにくい。）
- ④ 強力な周波を必要とするので法的な規制を受けること。
- ⑤ 設備が大きく車両等に積載するのが困難であること。
- ⑥ 水と界面活性剤との配合を必要とすること等々、消防面での活用には難問が山積していることがわかった。したがって、現段階では実用に供しえないという一応の結論をえたので今回は超音波に代わり、新たにゲル化剤による石油類のゲル化について実験・研究を行なったものである。以下その結果について報告する。

2. ゲル化剤について

本実験で使用した「ゲル化剤」は、ゲルオールD〔新日本理化㈱：商品名〕をジメチルホルムアミドに溶解した混合溶液である。

この、ゲルオールDの主要的性状および温度に対するゲルオールDのジメチルホルムアミドに溶解する割合は次のとおりである。

（ゲルオールDの性状）

外 観：白色微粉体

性 状：中 性

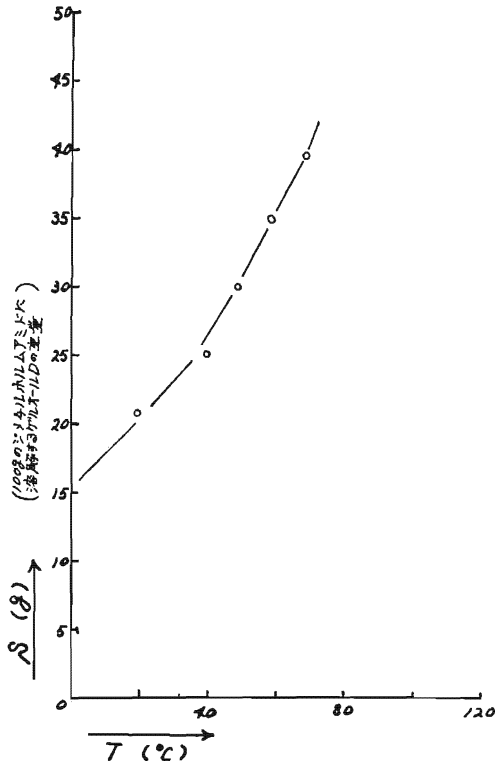
安定性：熱的にはきわめて安定

溶解性：水には難溶であるが、極性の有機溶剤にはよく溶解する。

融 点：220°C

（ゲルオールDの溶解度）

第1図



3. 実 験

(1) 基礎実験

ア ゲル化剤の配合化について

第1図で見るとおり、ジメチルホルムアミドの液温が高いほどゲルオールDの溶解度は高くなる。

しかし、高い液温で配合した高濃度のゲル化剤は、液温が低下するとゲル化剤自体がゲル化してしまう性質があり、被ゲル化液体である石油類に添加するのに不都合を生ずる。

そこで本実験では地上における通常の気温の最低と最高温度を-5°Cと35°Cに仮定し、この温度にあわせて液温が-5°Cから35°Cまでのジメチルホルムアミドに対するゲルオールDの溶解範囲のうち、ジメチ

*第一研究室

ルホルムアミドに対するゲルオールDの溶解割合（重量パーセント）を5%、10%、15%、20%の4種類とした。

また被ゲル化液体である石油類を自動車燃料用ガソリンに限定し、このガソリンに対するゲル化剤の添加割合は経済性等を考慮して5%、10%、15%、20%の4とおりとした。

イ 実験方法

(ア) 300mlビーカーにガソリンを採取し、このなか

に前記各溶解濃度のゲル化剤をガソリンに対して前記各割合で添加した。

(イ) ガソリン+ゲル化剤の量は、それぞれの添加割合についてすべて100ccとした。

(ウ) ゲル化剤の添加は注射器を使用した。

(エ) ガソリン及びゲル化剤双方の液温は、-5°C、0°C、15°C、35°Cの4段階に分けそれぞれについて実験した。

基礎実験の結果は第1表のとおりである。

第1表 ガソリンのゲル化状況

(基礎実験)

ゲル化剤の添加率 ゲル化剤の配合割合	液温															
	-5°C				0°C				15°C				35°C			
	5%	10%	15%	20%	5%	10%	15%	20%	5%	10%	15%	20%	5%	10%	15%	20%
5%	25	0	15	65	40	40	40	45	35	25	35	50	50	60	100	100
10%	30	15	60	70	30	0	13	25	40	35	32	40	30	35	100	100
15%	30	0	0	20	25	0	0	10	40	0	0	0	9	0	10	25
20%	ゲル化剤自体がグリース状にゲル化したためガソリンに添加できず実験不可				0	0	0	0	35	0	0	0	45	10	0	0

注 1. 本表の数字はガソリン+ゲル化剤100ccのうち、ゲル化しなかった残液の量 (cc) を示す (例: 数字0はゲル化率100%, 数字100は、ゲル化率0%)

2. 液温はゲル化剤およびガソリン双方の液温を示す。

3. ゲル化の状態は、ゲル化剤を添加5分後の状態を観測したものである。

4. ゲル化したもののゲル化状態は、いずれもグリース状であった。

5. ガソリンは某社製市販自動車ガソリン芳香族20%のものを用いた。

(2) 屋外実験

ア ゲル化剤濃度、液温および添加割合

(ア) ゲル化剤濃度

基礎実験の結果、ゲル化効率に多少のばらつきはあったが、ゲル化剤のゲルオールD濃度は15~20%がゲル化効率がよいという目安をえた。しかし20%濃度のゲル化剤は-5°Cの低温ではゲル化剤自体がゲル化し、また常温でも時間の経過(1~2昼夜)によってゲル化するので、屋外実験ではゲル化剤のゲルオールD濃度をすべて15%とした。

(イ) ゲル化剤および被ゲル化剤の液温

ゲル化剤およびガソリンの液温は人為的に設定しにくいので特定せず、実験時の各液温(実験時の液温測定結果はゲル化剤20°C、ガソリン10°Cであった)とした。

(ウ) 添加割合

ガソリンに対するゲル化剤の添加割合は、ガソリンがゲル化する時点でゲル化剤の添加を中止する方法をとった。

イ 実験方法

(ア) ゲル化剤の添加方法

写真1



写真1で示すとおりオイルパンにガソリンを満たし、消火器に充てんしたゲル化剤を噴射させて添加した。

(イ) 消火器

4ℓ型強化液消火器及び水槽付手押し水消火器

(内容積16ℓ)の容器にゲル化剤3ℓを充てんして使用した。なお強化液消火器の容器の充てん空気圧は4kg/cm²とし、ゲル化剤の噴射方式はストレート、手押式水消火器の容器を使用する場合の噴射方式はストレートと噴霧の二とおりとした。

30×30×10cm	5ℓ	5.5cm
120×30×10 "	10 "	2.8 "
100×100×10 "	10 "	1.0 "
200×200×10 "	20 "	0.5 "

実験の結果は第2表-1、2表-2、2表-3に示すとおりである。

(ウ) オイルパンの大きさ及びガソリンの量

(オイルパン) (ガソリンの量) (同液の深さ)
(縦横高さ)

第2表-1 ガソリンのゲル化状況

(屋外実験)

項目 消火器の種類	オイルパンの大きさ及びガソリンの量	ゲル化剤の配合割合 (%)	実験回数	消火器の噴射時間 (秒)	噴射直後の固化の状況	1時間経過後の固化の状況	ゲル化剤の使用量 (cc)	ガソリンに対するゲル化剤の使用割合 (%)	同左の平均	備考
(目) ストレートゲル化剤 圧力3ℓ 器(高)	・オイルパンの大きさ 30×30×10 (cm) ・ガソリン量 5ℓ ・ガソリン液深さ 5.5cm	15	1回目	6	ゼリー状	ますますゲル化が進行し、氷が張ったようになった。	780	13.5	13.8	○本実験では芳香族含有率33%の市販ガソリンを用いた。 ○固化の状況は、われわれの身近かに見られるゲル化物のなかからやわらかい順に ①マヨネーズ ②グリース ③ゼリー を選びこれを目安としたものである。
			2 "	5	"	"	800	13.8		
			3 "	6	"	"	810	13.9		
			4 "	6	グリース状	"	810	13.9		
水槽付手押式水消火器 (量3ℓ) (ストレートゲル化剤)	"	"	1回目	7	"	"	910	15.4	15.3	
			2 "	8	ゼリー状	"	850	14.5		
			3 "	8	"	"	900	15.3		
			4 "	8	"	"	950	16.0		
水槽付手押式水消火器 (噴霧) (ゲル化剤量3ℓ)	"	"	1回目	8	"	"	450	8.5	9.1	
			2 "	7	"	"	300	5.7		
			3 "	9	"	"	600	10.7		
			4 "	8	"	"	650	11.5		

第2表-2

(屋外実験)

項目 消火器の種別	オイルパンの 大きさ及びガ ソリンの量	ゲル化 剤の配 合割合 (%)	実 験 回 数	消火器 の噴射 時 間 (秒)	噴射直 後の固 形化の 状 況	1時間経過後の 固形化の状況	ゲル化 剤の使 用 量 (cc)	ガソリ ンに対 するゲ ル化剤 の使用 割合 (%)	同左の 平 均 (%)	備 考
消火器 (カハカ目ゲル ストレート・庄)	・オイルパン の大きさ 120×30×10 (cm) ・ガソリン量 10ℓ ・ガソリン液 深さ2.8cm	15	1回目	5	ゼリー 状	氷が張ったように なった	1,000	9.1	8.8	
			2 "	5	"	"	900	8.3		
			3 "	5	"	"	1,050	9.5		
			4 "	7	"	"	900	8.3		
水消火器 (ストレートゲル ストレート)	"	"	1 "	8	"	"	950	8.7	8.8	
			2 "	7	"	"	1,000	9.1		
			3 "	7	グリー ス状	"	950	8.7		
			4 "	7	"	"	950	8.7		
水消火器 (噴霧ゲル化剤 量3ℓ)	"	"	1回目	10	ゼリー 状	"	1,000	9.1	8.5	
			2 "	9	"	"	900	8.3		
			3 "	10	"	"	900	8.3		
			4 "	9	"	"	900	8.3		

第2表-3

(屋外実験)

項目 消火器の種別	オイルパンの 大きさ及びガ ソリンの量	ゲル化 剤の配 合割合 (%)	実 験 回 数	消火器 の噴射 時 間 (秒)	噴射直 後の固 形化の 状 況	1時間経過後の 固形化の状況	ゲル化 剤の使 用 量 (cc)	ガソリ ンに対 するゲ ル化剤 の使用 割合 (%)	同左の 平 均 (%)	備 考
消火器 (自ゲル化剤量3ℓ ストレート・庄カハカ目)	・オイルパン の大きさ 100×100× 10(cm) ・ガソリン量 10ℓ ・ガソリン液 深さ1cm	15	1回目	7	ゼリー 状	ポテトチップ状に 固化した	900	8.3	8.6	・ガソリンの液面が浅 いためゲル化剤を噴 射するとすぐゲル化 してしまいポテトチ ップのようになりひ からびてしまった。
			2 "	8	"	"	950	8.7		
			3 "	7	"	"	900	8.3		
			4 "	7	"	"	1,000	9.1		
水消火器 (ストレートゲル ストレート)	"	"	1回目	10	"	"	1,000	9.1	9.3	
			2 "	10	"	"	1,050	9.5		
水消火器 (噴霧ゲル化剤 量3ℓ)	"	"	1回目	11	"	"	900	8.3	8.3	
			2 "	10	"	"	900	8.3		

項目	オイルパンの大きさ及びガソリンの量	ゲル化剤の配合割合 (%)	実験回数	消火器の噴射時間 (秒)	噴射直後の固化状況	1時間経過後の固化状況	ゲル化剤の使用量 (cc)	ガソリンに対するゲル化剤の使用割合 (%)	同左の平均 (%)	備考
消火器種別 水槽付手押し水 噴霧量3ℓ ゲル化	・オイルパンの大きさ 200×200×10cm ・ガソリン量 20ℓ ・ガソリン液深さ0.5cm	15	1	4	表面に薄い氷状の膜をつくった	ポテトチップ状に固化した	500	4.8	5.0	
			2	5	〃	〃	550	5.2		
〃	・進路上 200×200cm ・ガソリン量 20ℓ ・ガソリン液深さ0.5cm	〃	1	15	〃	〃	970	8.8	9.1	
			2	15	〃	〃	1,030	9.3		

4. 実験結果の考察

(1) 基礎実験の結果について

ゲル化剤によって石油類がゲル化することは実験の結果で明らかであるが、ゲル化の度合いは、①ゲル化剤と石油類双方の液温、②ジメチルホルムアミドとゲルオールDの配合割合、③石油類に対するゲル化剤の添加割合、④ガソリンに含有する芳香族の割合等によって異なり、さらにゲル化剤の添加時における噴射圧力によっても微妙に変化する。

第1表は各3回ずつ実験した結果の平均値を表わしたものであるが、ゲル化効率のよくないものは時間の経過とともにゲル化が若干進行した。

ガソリンに対するゲル化剤の添加割合は10～15%程度を頂点（ゲル化剤の濃度により若干異なる）として、それ以上添加してもゲル化効率は逆に低下し、添加割合をさらに大きくすると部分的なゲル化も阻害されてしまい、ゲル化率はほとんど0%になった。このことは、ガソリンのゲル化に必要なゲル化剤の量に、ある一定量があることを示すものであろう。

第1表では、ゲル化剤の添加割合に対するゲル化効率については多少のばらつきがみられるが、ゲル化剤のゲルオールD濃度については15～20%がよく、またガソリンに対する添加割合については10～20%がいいという傾向は、うかがうことができる。

(2) 屋外実験について

屋外実験の結果は第2表にみるとおり総体的にゲル化効率は良好であった。

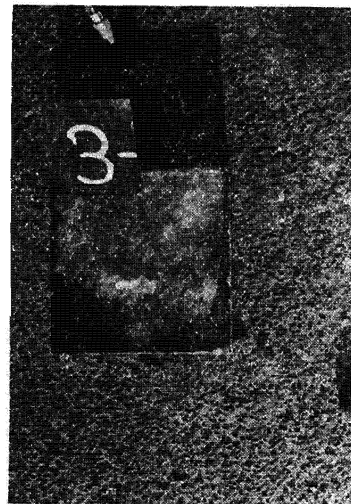
ガソリンに対するゲル化剤の添加量は、ゲルを生成した時点でゲル化剤の注入をストップさせ、消火器のゲル化剤残量を測定して算定したものである。結果はガソリンの液深とゲル化剤の噴射方式によってゲル化剤の使用割合に若干の差はあったが、おおむね8～15

%程度であった。またストレート、噴霧の別によるゲル化効率の差はみられなかった。

ゲル化の度合いはいずれもゲル化剤を噴射直後にグリース状またはゼリー状にゲル化し、時間の経過とともにゲル化が進行（堅さを増す）した。

ちなみに1時間後においては、表面は氷が張ったように固化した。ことにガソリン液深が1cm以下の場合には固化がさらに顕著で、1時間経過後にはポテトチップ状にばりばりの状態になった。

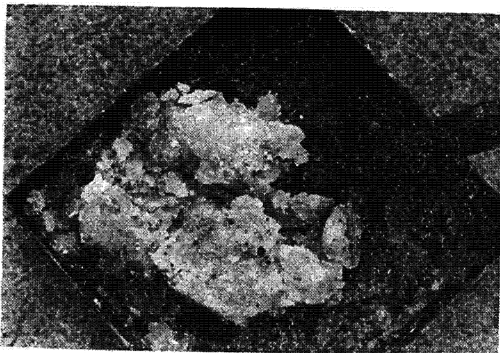
写真2



オイルパン30×30×10cm、ガソリン液深5.5cm、ストレート噴射でゲル化剤の添加割合13.9%、添加直後の状態。

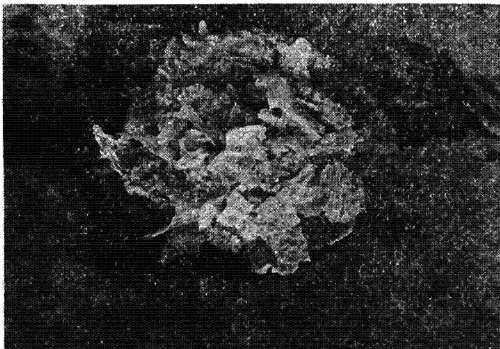
路面での実験は、アスファルト舗装路の斜面に20ℓのガソリンを流出させ、水槽付手押し水消火器の容器で噴霧によりゲル化剤を噴射させたものであるが、結果は路面に平均厚さ0.5cmの完全なゲル化物を生成し、

写真3



同上1時間後の状態。

写真4



ガソリン液深1cm, ストレート噴射でゲル化剤の添加割合8.3%, 添加1時間後の状態。

1時間経過後にはこれもポテトチップ状になり、割ると音がするほど固形化した。

5. あとがき

基礎実験の結果でえた、ゲル化効率のもっとも高い15%濃度のゲル化剤を用いた屋外実験では、すべて100%の良好なゲルを生成し、今後における流出処理に明かるいきざしをみた。このことはさらにゲル化によるベーパー発散の抑制、あるいは燃焼速度の緩慢化にも役立つものであり、その奏効は多元的である。

しかし今回の実験はガソリンに限定したものであり、またゲル化の効率は芳香族の含有量の少ないガソリンについては低下するという難点がある。さらに溶媒のジメチルホルムアミドは引火点が67°C（第4類第2石油類の危険物）で毒性があり、値段的に高価である等、実用の段階で今後に残された課題も少なくない。

折しも、石油需要は毎年増加の一途にあり、これに伴う危険物流出事故等も増大していることにかんがみ、今回の実験結果を基礎にして、今後もより普遍性のある安定したゲル化剤の解明のために研究を継続していきたい。

おわりに、本実験について新日本理化㈱の協力をいただいたことを付記する。