

石油類のゲル化実験

(流出油処理に関する研究)

根 村 栄**
高 本 清 紀*

ま え が き

石油類の需要量の増大にともなつて石油類の流出事故も多発している。また、地震時には、貯蔵タンク、油送パイプ等が亀裂し大量の流出事故が懸念され、これの処理方法については防災上の大きな課題となつてゐる。この課題の解決のため超音波等を利用した処理方法について実験を重ねある程度の成果を得たが、実用化にはまだ解明しなければならない点が多かつた。最近になつて、石油類を瞬時にゲル化(溶媒あるいは溶液が流動性を失つて固化した状態をいう。)するゲル化剤が開発されたので、このゲル化剤が課題の解決に役立つものかどうかについて、昭和46年から実験をくりかえして今日に至つてゐる。この種のゲル化剤によるガソリンのゲル化は、ガソリンに含まれる芳香族に左右され、芳香族を多量に含有するハイオクタンガソリンでは100%ゲル化できるが、芳香族の少ないレギュラーガソリンではゲル化しにくい性質があることが判明した。そこで本年は芳香族の多少に影響なくすなわちハイオクタンレギュラーを問わずゲル化することを目的に新ゲル化剤の開発と実用化の研究のため野外実験を行ない、新ゲル化剤については、開発に成功し、実用化実験において、200ℓまでのガソリンの流出について処理する器具を開発した。

基 礎 実 験

1 ガソリンのゲル化実験

(1) 実験概要

200mlピーカーにガソリンを100mlあらかじめ入れておき30ml用の注射器でゲル化剤を注入し、ゲル化状況を比較検討することとした。ガソリンはハイオクタンガソリン芳香族39%(M石油)と、レギュラーガソリ

ン芳香族19%(芳香族の一番少ないN石油)のガソリンを使用した。

(2) ゲル化剤

ゲル化剤は次の3種類とした。

ア A剤:ジベンジリデンソルビトール(DBS)
商品名 ゲルオールDを溶剤ジメチルホルムアミド(DMF)に溶かしたもの。

(DBS 15wt%, DMF 85wt%)

イ B剤:DBSをDMFで溶かした溶液に界面活性剤を添加したもの。

(DBS 15wt%, DMF 85%, 界面活性剤少量)

ウ C剤(新ゲル化剤):DBSを溶剤ジメチルアセトアミド(DMAC)に溶かしたもの(DBS 15wt% DMAC 85wt%)。この溶液の粘度は20°Cで2 c. p. で水と大差ない。

(3) 添加剤

ゲル化効果を高め、ゲル化したガソリンの硬度をあげるためレギュラーガソリンについては、ゲル化剤の注入と同時に次の2種の添加剤のうち1種を添加注入した。ア T剤:トルエン

イ I剤:イソプロピルアルコール

(4) 実験結果

ア A, B, C剤によるハイオクタンガソリンのゲル化実験結果(一液注入) 第1表

イ A, B, C剤によるレギュラーガソリンのゲル化実験結果(一液注入) 第2表

ウ B剤に添加剤のT剤またはI剤を同時添加した場合のレギュラーガソリンのゲル化実験結果(二液注入) 第3表

エ C剤に添加剤のT剤またはI剤を同時添加した場合のレギュラーガソリンのゲル化実験結果(二液注入) 第4表

** 第一研究室長

* 第一研究室

第1表 ゲル化剤A, B, C剤によるハイオクタンガソリン(芳香族39%)のゲル化実験結果

ゲル化剤溶液別		A 剤	B 剤	C 剤
ゲル化状況と硬度				
ゲル化剤の量				
5 ml	◎	60	60	400
8 ml	◎	60	250	480
10 ml	◎	60	470	600
15 ml	◎	60	520	790
20 ml	◎	770	600	950
25 ml	◎	870	630	960
30 ml	◎	840	570	960

◎(1)完全ゲル, ○, 不完全ゲル×とする。

完全ゲル: ゲル化剤をガソリンに注射器で注入後、直ちにビーカーを逆さにして流出液体がないときをいう。(写真1.2.3の状態を示す)

写真1

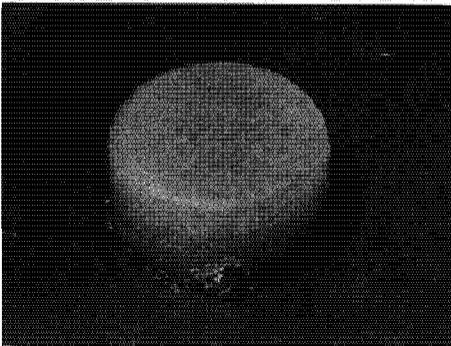


写真2

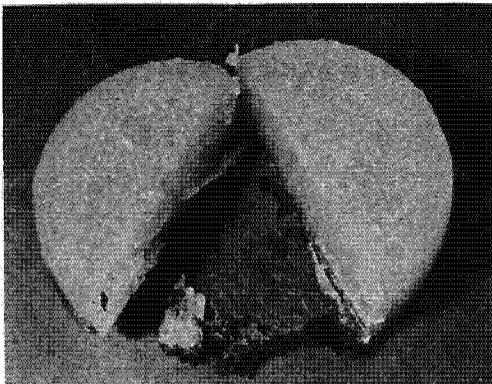


写真3



不完全ゲル: 流出液体があるときで、流出量を数字(ml)で示した。

(2)硬度の単位は g/cm^2 で(水羊かん $150 g/cm^2$, 羊かん $620 g/cm^2$)測定できなかったものは一で示す。

(3)ゲル化状況は実験3回の平均

(4)硬度測定実験は(3)を3ヶ所合計9ヶ所測定してその平均を示した。

第2表 ゲル化剤A, B, C剤によるレギュラーガソリン(芳香族19%)のゲル化実験結果

ゲル化剤溶液別		A 剤	B 剤	C 剤
ゲル化状況と硬度				
ゲル化剤の量				
5 ml	× 10	—	◎ 220	◎ 90
8 ml	◎	380	◎ 410	◎ 360
10 ml	◎	390	× 15	◎ 410
15 ml	× 20	—	× 35	◎ 600
20 ml	× 60	—	× 50	◎ 650
25 ml	× 80	—	× 80	◎ 840
30 ml	—	—	—	◎ 1,200

第3表

ゲル化剤溶液別		B 剤			
トルエン		5 ml	10 ml	15 ml	20 ml
5 ml	◎	60	170	×20	×30
10 ml	◎	60	220	200	×16
15 ml	◎	80	170	380	360
20 ml	◎	60	170	320	360

ゲル化剤溶液 イソプロピ ルアルコール	B 剤			
	5 ml	10ml	15ml	20ml
5 ml	60	140	440	650
10 ml	60	160	440	460
15 ml	60	320	470	520
20 ml	60	220	470	520

第4表

ゲル化剤 溶液 トル エン	C 剤			
	5 ml	10ml	15ml	20ml
5 ml	100	440	450	700
10 ml	140	700	460	590
15 ml	150	450	430	620
20 ml	160	420	500	600

ゲル化剤溶液 イソプロピ ルアルコール	C 剤			
	5 ml	10ml	15ml	20ml
5 ml	130	540	480	800
10 ml	170	790	510	680
15 ml	170	510	500	740
20 ml	180	500	560	650

(5) 実験結果のまとめ

ア ハイオクタンガソリンの実験結果(芳香族39%)

A, B, C 剤 3 種のゲル化剤溶液をガソリンに注入し、実験を行なったところ、芳香族の含有率が多いためいずれも完全にゲル化することができたが、A 剤を使用した場合は、13%程度注入しても硬度は測定できない状態であった。しかし、17%注入すると 770 g/cm² 程度の硬度が測定され、B 剤は、17%で 250 g/cm²、C 剤は 5%で 400 g/cm²の硬度が得られた。

イ レギュラーガソリンの実験結果(芳香族19%)

この種ガソリンは、芳香族の含有率が少ないということから不安定な傾向を示し、A 剤を使用した場合は、7~9%の範囲のみ完全ゲル化の傾向が見られ、B 剤は、注入割合 5~7%で完全ゲルしたが、この下限および上限を越え注入した場合は、ゲル化率が減少した。C 剤を使用し完全ゲルするには、前ア. の実験と比較し、ゲル化剤の割合は 7%とやや多くなつたが

注入量が増すほどよくゲル化し、ガソリンゲルの硬度は高くなつた。

ウ ゲル化剤と添加剤を同時に注入した場合のレギュラーガソリンの実験結果について。

添加剤は前記の A, B および C 剤とともに使用し、ガソリンのゲル化率をあげることをねらつたものである。B 剤に T 剤を添加し、完全にゲル化するには、B 剤と T 剤を合せてガソリンの容量に対し最低 13%を必要とし、T 剤の添加割合は B 剤の同量以上必要であることが判明した。B 剤に I 剤を添加したときは、B 剤に T 剤を添加したときと同傾向がみられ、完全ゲル化をするには、同じく最低 13%を必要としたが、T 剤添加に比較し、I 剤の添加割合は、B 剤の 30%以上でやや低い割合でも完全にゲル化することができた。C 剤に I 剤を添加した場合は、A, B, C 剤のいずれか一液を注入したときまたは B 剤と T 剤を添加する二液を注入したときに比べて、すべての面で良質な完全ゲルができ、ゲル化するガソリン量に対して C 剤と I 剤の総量が 9%あれば完全ゲルにすることができた。

以上の実験結果を総合するとハイオクタンガソリンでも、A 剤または B 剤を使用した場合はゲル化剤の注入量によりゲル化が不安定であつた。また B 剤に T 剤または I 剤を添加したときは、A 剤または B 剤のみの場合より安定した状態が得られた。もつとも安定しゲル化率の良かったものは C 剤に I 剤を添加した場合で、次いで C 剤のみを使用した場合であり、いずれも完全にゲル化することができた。

この結果からガソリンに対し 5~10%のゲル化剤を使用すれば、ガソリンは 150 g/cm² (水羊かん程度)の硬度が得られることが判明し、芳香族の含有率にとらわれず、すべてのガソリンをゲル化することができた。

第 5・6 表は参考のために、数社について実験したうち 3 社を選び C 剤 1 液のみでレギュラーおよびハイオクタンガソリンをゲル化したものである。

第 5 表 C 剤 1 液注入によるレギュラーガソリンのゲル化

C 剤	会社別	レギュラーガソリン		
		A 社	B 社	C 社
5 ml		100	120	90
10 ml		280	320	410
15 ml		440	570	600
20 ml		950	690	650
25 ml		1,000	920	840
30 ml		1,200	900	1,200

第6表 C剤1液注入によるハイオクタンガソリンのゲル化

C 剤	会社別	ハイオクタンガソリン		
		A 社	B 社	C 社
5 ml	○	○	○	
	400	200	400	
10 ml	○	○	○	
	600	300	560	
15 ml	○	○	○	
	790	790	800	
20 ml	○	○	○	
	950	950	960	
25 ml	○	○	○	
	960	960	970	
30 ml	○	○	○	
	960	920	980	

2 その他の石油類のゲル化実験

ガソリンについては報告したとおりであるが、その他の石油類（灯油、軽油、原油）について実験を行ったので合わせて報告する。

(1) 実験概要

ガソリン実験と同様である。

(2) ゲル化剤

ガソリン実験で結果のよかつたC剤を利用した。

(3) 添加剤

ガソリン実験で結果のよかつたI剤についてのみ実験を行なつた。

(4) 実験結果

ア 灯油のゲル化実験（芳香族7～10wt%）

(ア) 1液注入

第7表参照

第7表 C剤1液注入による石油類（灯油・軽油・原油）のゲル化

C 剤	石油類別	灯油	軽油	原油
		5 ml	× 35	× 20
10 ml	× 25	× 24	× 25	
15 ml	× 10	× 27	× 13	
20 ml	× 12	× 30	× 8	
25 ml	× 14	× 30	× 5	

(イ) 2液注入 第8表参照

イ 軽油のゲル化実験（芳香族5～7wt%）

(イ) 1液注入

第7表参照

(イ) 2液注入

第9表参照

第8表 2液注入による灯油のゲル化（C剤とI剤を同時注入する）

ゲル化剤 溶液	C 剤			
	5 ml	10ml	15ml	20ml
イソプロピ ルアルコール	×15	○	○	○
	—	230	410	330
5 ml	× 5	○	○	○
	—	250	470	630
10 ml	○	○	○	○
	160	320	500	630
15 ml	○	○	○	○
	170	320	590	980

第9表 2液注入による軽油のゲル化（C剤とI剤を同時注入する）

ゲル化剤 溶液	C 剤			
	5 ml	10ml	15ml	20ml
イソプロピ ルアルコール	○	○	○	○
	60	80	240	250
5 ml	○	○	○	○
	60	410	410	410
10 ml	○	○	○	○
	60	300	520	630
15 ml	○	○	○	○
	80	330	550	720

ウ 原油のゲル化実験（中近東産）

(ア) 1液注入

第7表参照

(イ) 2液注入

第10表参照

第10表 2液注入による原油のゲル化（C剤とI剤を同時注入する）

ゲル化剤 溶液	C 剤			
	5 ml	10ml	15ml	20ml
イソプロピ ルアルコール	×25	× 5	× 7	○
	—	—	—	60
5 ml	×10	× 5	○	○
	—	—	80	130
10 ml	○	○	○	○
	60	130	90	160
15 ml	○	○	○	○
	60	240	240	190

(5) 実験結果のまとめ

灯油、軽油、原油とも1液注入ではゲル化ができなかつたが、2液注入では完全ゲル化することが解明された。

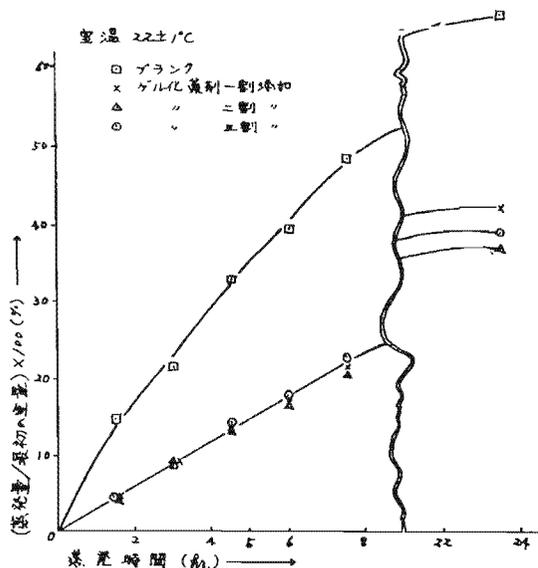
3 ガソリンの蒸発速度

100mlビーカーにガソリンを50mlとり、ゲル化剤(C剤)を10%、20%、30%と逐次添加してガソリンの蒸

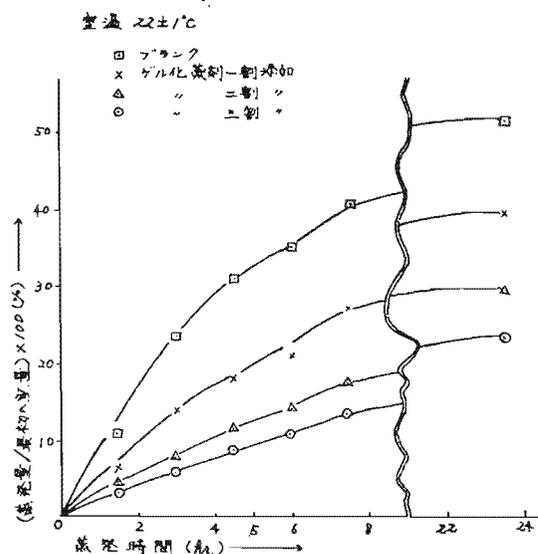
発達速度をみた。

測定温度 $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 蒸発面積 78.5cm^2

N社レギュラーガソリンの蒸発重量パーセント



N社ハイオクタンガソリンの蒸発重量パーセント



常温で蒸発しやすいガソリンは、ゲル化することによって相当蒸発しにくく、ペーパーの抑制をすることができた。

野外実験

1 200ℓドラム缶から流出するガソリンのゲル化実

験

(1) 実験概要

ドラム缶 (200ℓ用, 567φ×843mm) を横に寝かせ、そのなかにガソリン 150ℓを入れた。ガソリンの液面の高さを測定すると 200ℓで、56cm、150ℓでは 43.5cmであつた。このドラム缶の下には187×187cmのオイルパンを置き、ドラム缶の給油口を開きガソリンが流れると同時にゲル化剤噴射器のストレートノズル (ゲル化剤としてC剤を利用し口径 5.6mm, 添加剤はI剤を使用し口径は 2.0mm) を給油口から差込み、(奥行き 6cmの位置) C剤およびI剤 (C剤量の 1/3) を60秒間噴出しゲル化した。

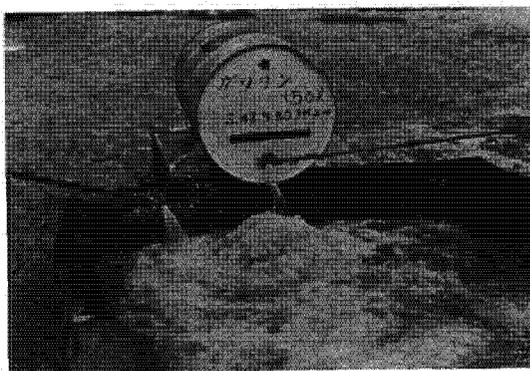
オイルパン内に流れでたガソリンは他の一組のゲル化剤噴射器でC剤 1.5mm孔 7ヶ, I剤 1mm孔 3ヶから、線状に50秒間噴出しゲル化した。

(但しガソリンはN石油芳香族21%)

写真4



写真5



(2) 実験結果

ドラム缶内は 0.08m^3 の水塊状のゲルとなり流出が完全にとまり、流出した分はオイルパン内で 0.107m^3 のゲルが氷結した湖面のような状態となりその厚さは平均 3.0cmであつた。ゲル化剤は有効に作用すればガソリンに対し10%位だが、噴出技術が十分でなかつたので15%と過剰注入となつた。

写真6

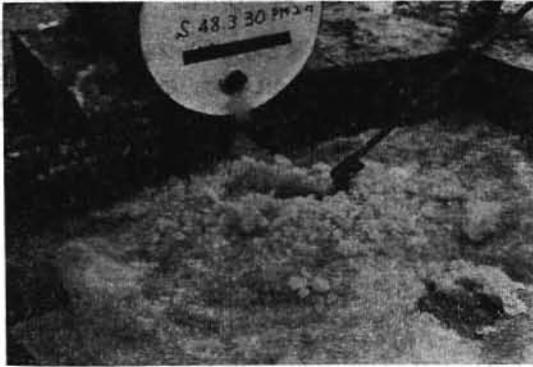


写真7



写真8



ゲル化されたガソリン

2 18ℓ 缶利用によるガソリンのゲル化

(1) 実験概要

1, (1)と同じ方法で実験を行なった。ガソリンは18ℓ 缶を横に寝かせ給油口を開くと同時に、ゲル化剤噴射装置より2液注入してガソリンをゲル化した。

(2) 実験結果

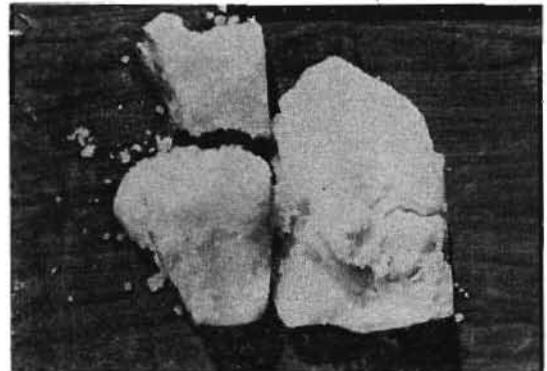
ガソリン量が18ℓ と少なかつたためにC剤およびI剤が有効に作用し、両者合わせて8%の消費量であつた。

写真のようにゲル化ガソリンは氷塊状のものが得られた。

写真9



写真10



3 40ℓ 透明容器利用によるガソリンのゲル化

(1) 実験概要

1, (1)と同じ方法で実験を行なった。40ℓ 容器(縦30cm, 横40cm, 高さ35cm)を利用し、ガソリンを40ℓ 入れて容器内のガソリンをゲル化した。容器から流れ出たガソリンはオイルパン内で他の一組のゲル化剤噴射装置によりゲル化した。

2 実験結果

ガソリン量が40ℓ と缶の大きさが手頃であつたのでゲル化がしやすく、消費量6%と理想的であつた。

写真11



写真12



おわりに

前述したとおり、すべてのガソリンを完全ゲル化するには現在までの技術においては、C剤とI剤の2液注入によらざるを得ないが、これをゲル化剤のみ1液注入することが今後の研究課題である。実用段階として、流出量20~60ℓまでの小型、および流出量200ℓまでの中型ゲル化剤放射器を試作し、実験の結果流出中のガソリンを完全ゲルできた。さらに大型の放射器と射出機構を用いれば1kl以上のタンク等のゲル化も可能なことを確認した。