

吸油性ゲルを用いた再利用可能な油水分離法

村上 知弘*・馬越 翔吾**・池田 真吾**

Reusable Oil-Water Separating System using Lipogels

Tomohiro MURAKAMI*, Shogo UMAKOSHI** and Shingo IKEDA**

Abstract

Absorption and discharge properties to the solvent of the ionized Octadecyl Acrylate (ODA) gels were investigated. The swelling degree of the ODA gel in Benzen has grown with the rise of the temperature. The volume ratio of the ionized ODA gel in Benzen has grown by about 1.7 times compared with the neutral ODA gel. Moreover, ionized ODA gel powder absorbed diesel oil by about 1.3 times compared with the neutral ODA gel powder. The gel powder was put in oil-water, and the gel powder absorbed only oil. The gel powder that absorbed oil was able to be used repeatedly by drying and crushing. The gel powder repeatedly used was almost the same size, and the absorbed amount did not change either. From the results, it was expected to apply in the various fields such as reusable oil-water separation gel sheets.

1. はじめに

昨今、船舶同士の衝突や座礁等の船舶事故による海洋への油流出が、その周辺の海域及び近接した沿岸地域へ大きなダメージを与えている。海洋汚染には、油や有害物質の流出、廃棄物の不法投棄等がある。その中で約65~70%を占めているのが「油」による汚染である^[1]。さらに、油による汚染のうち65%が船舶からの排出である。排出原因として船舶の燃料補油時のバルブ操作ミスやビルジポンプの操作ミス等の取扱い不注意、衝突や座礁等の海難によるものが挙げられる。

油が海洋へ流出した場合、油分は油塊を形成しながら、拡散し、周辺には薄い油膜が形成される。長時間海上を浮遊し、最終的には海岸に到達したり、比重が大きなものは海底に沈降する^[2]。一度、油が海洋へ流出すると、その周辺の海域の生態系に影響を及ぼし、油の回収・除去作業には多大な労力と時間を費やすため、油流出による海洋汚染は深刻な問題となる。

船舶からの油による汚染の中で航行中における機関室ビルジの排出基準は、「MARPOL73/78 条約」^[3]

において定められている。その内容は、「全てのタンカー及び総トン数400トン以上の船舶においては、すべての海域で原則として排出禁止とする。ただし、船舶が航行中であること、希釈しない場合の状態での油分濃度が15ppm以下であること、油排出監視装置及び排出停止装置を備えた油除去装置を作動させていること等の条件を満たしている場合を除く」となっている。また、この条約において、すべての船舶に所定の性能を満たす油水分離器の設置が義務付けられている。

機関室内で発生するビルジは、主に、油水分離器を用いて処理されている。ビルジは、油水分離器で油分を分離した後、油分濃度監視装置を通過し、排出条件を満たした場合、船外へ排出される。しかし、排出条件を満たさなかった場合は、廃油タンクで水分蒸発処理され、廃油焼却炉で焼却される。以上のように大量のビルジの場合は、油水分離器を使用する。

一方、燃料油・潤滑油系統から漏れているような少量のビルジの場合、当直見回り中に古着や古布を再利用して雑巾がわりにしたウェスを使って処理している。漏れの量が多い場所については、オイルブ

* 商船学科

** 海上輸送システム工学専攻

ロッター等の油吸着材を敷いたり、受け皿を設置している。しかし、これらは使い捨てであるため再利用ができない。ウェスに関しては、廃油焼却炉にて処理されるが、その排気による大気汚染も懸念される。また、油吸着材は、吸着速度は速いが、吸着量が少ない。多量の油を吸着するためには、大量に油吸着材を使用しなければならない。これによる大量のごみが発生する等の環境問題が挙がってくる。

世界的に環境保全意識が高まっている中、「地球環境に調和し、持続可能な人間社会を達成するための物質・材料」と定義されたエコマテリアルが注目されている。その中で、「ゲル」は環境に応じて自ら溶媒を吸排出することができる材料として注目されている。そこで我々は、既存の油吸着材のような使い捨てでない再利用できる材料として「吸油性ゲル」に着目した。

しかし、吸油性ゲルは、オムツ等の吸水材に代表される吸水性ゲルのようにまだ数多く応用・展開されていない。それは、吸油性ゲルが溶媒の吸収率及び排出率で劣っているためである。また、布等と違い、吸油ができることで需要があるにもかかわらず、特性がほとんど理解されていないので応用が進んでいない状況である。吸油性ゲルの吸排出特性の理解が大きな課題となっている。

本研究では、これまで吸油性ゲルとして知られているアクリル酸オクタデシル (ODA) ゲルを基にイオン化 ODA ゲルを作成し、溶媒の吸排出特性を調べた。それらの結果から、ODA ゲルをイオン化することによりベンゼンや A 重油等の溶媒をより多く吸収することが明らかとなった^[4]。本研究では、ゲルをパウダー状にして、A 重油の吸収量、油水分離について調べ、ゲルパウダーを用いた油水分離法について考察した。それらの結果から、再利用可能な油水分離ゲルシートへの応用に展開できるような基礎的知見を得ることを目的とした。

2. 研究背景

2.1 ビルジについて

ビルジとは、機関室タンクトップやビルジウェルに滞留した水、油及び油水混合物と定義されている。ビルジの主な発生源として機関室内機器及び燃料油・潤滑油系統からの漏えい、油タンク及び油関係機器ドレン等が挙げられる。

現在、船舶のビルジ処理は、油水分離器によるものがほとんどである。油水分離器の分離方式として、板による分離方式、フィルタによる分離方式、遠心分離による分離方式等があり、一般的にこれらの方

式を組み合わせることにより分離効果を良くしている。

しかし、ほとんどの船舶の油水分離器は、現状の形式承認をクリアしているものの、機関室内で実際に発生するビルジを処理する際、分離能力が不足していることが多くある。例えば、整備作業等でビルジが大量に発生した場合、油水分離器単体で処理することとなる。その結果、分離能力の低下及び油分によるフィルタの目詰まりが頻繁に起こり、掃除頻度が多くなるため乗組員の労力は多大なものとなっている。また、ビルジに潤滑油や洗剤に含まれる界面活性剤が混入した場合、乳化してしまうため、油水分離器のフィルタのみでは処理できない状況となっている。これらの問題を解決するため、水と油を発生源別に処理し、混合を避け、機関室ビルジの発生自体を最小限にする『NYK 標準ビルジシステム (NYK Bilge Treatment System)』^[5]の採用やバイオ技術に着目し、油を分解する微生物を利用したビルジ処理システムの開発^[6-7]が進んでいる。

2.2 ゲルについて

ゲルは、『新版高分子辞典』^[8]によると、「あらゆる溶媒に不溶の三次元網目構造をもつ高分子及びその膨潤体」と定義され、「線状あるいは分岐高分子を良溶媒中に入れると次第に溶媒を吸収して膨潤し、ついには個々の高分子が完全に溶媒中に分散した溶解状態に達するのに対し、三次元網目構造をもつ架橋高分子では、溶媒との相互作用によってある程度までは膨潤するものの、架橋構造をもつため有限の膨潤性を示すことになる」と橋架け構造と膨潤の関連を述べている。さらに、「多量の溶媒を吸収した膨潤ゲルは固体と液体の中間の物質形態であり、その化学組成や種々の要因によって粘性のある液体からかなり硬い固体にまで変化する」とゲルの形態の多様性を述べている。

ゲルは、網目構造を膨潤させている溶媒により分類することができ、水を吸収するゲルとして「吸水性ゲル」がある。吸水性ゲルとは、分子中にカルボン酸ナトリウム塩等の親水基を有する架橋重合体であり、このカルボン酸と水分子との水素結合及びイオン基同士の静電反発により分子網が押し広げられ、その中へ水分子を取り込むものである。このイオン基同士の静電反発による分子網の広がり作用により、吸水性ゲルの吸液倍率は数百〜千倍と高い倍率になる。このような溶媒が水溶液の吸水性ゲルは、生活する中でとても身近にあるものであり、ゼリーやこんにゃく等の食品、衛生用品や化粧品、芳香剤等の日用品や医療関連等の幅広い分野に応用されている。

3. 実験

3.1 ODAゲルの作成方法

本研究で使用したODAゲルは、九州大学の佐田らのグループが創製したゲル^[9-11]を基に作成した^[12]。

3.2 ゲルパウダーの作成

A重油吸収実験を行うため各ゲルをパウダー状にした。パウダー状にすることによって、ゲルの表面積が大きくなり、液体との接触面積も大きくなるので、吸収速度が速くなる。ゲルをパウダー状にするための粉末機（三庄インダストリー株）を用いて500 μm 以下の粉末状にした。パウダー化したゲルは、顕微鏡デジタルシステム（Motioncam2000, SHIMADZU）で撮影し、粒径を計測した。図3にゲルパウダーの撮影装置を示す。実体顕微鏡（Stemi DV4, Carl Zeiss Japan）にマイクロカメラを取り付け、USBケーブルでパソコンに繋いだシステムとなっている。実体顕微鏡には、LED照明が内蔵されている。撮影した画像は、専用のソフト（Motic Images Plus 2.1S）で解析を行うことができ、ゲルパウダーの粒径を計測することができる。図4に撮影したゲルパウダーを示す。粒径の最大は、約500 μm であった。

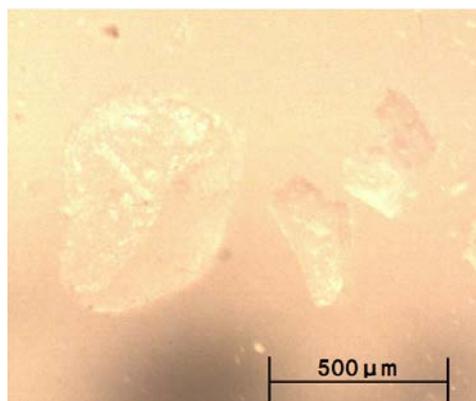


図2 ゲルパウダー

3.3 実験方法

3.3.1 ODAゲルの温度依存性

ODAゲルの温度依存性を調べるため、恒温装置を用いた。アクリル板で作られた水槽に恒温器（アドヴァンテック東洋株）を取り付けた構造である。この恒温器は0.1 $^{\circ}\text{C}$ 刻みで温度を制御することができる。高温時は、水位コントローラ（アズワン株）を取り付け、さらに水槽をラップで覆うことで蒸発等による水位の低下を防いだ。室温以下の低温時の場合、上述の恒温器は冷却能力がないので専用のクーラー（THOMAS KAGAKU CO. LTD.）を併用し、温度を制御した。

ガラス瓶に作成した両ゲルを入れ、そこに溶媒であるベンゼンをゲルが十分に浸るくらい入れた。ベンゼンは、油の成分に近い物質であり、粘性が低く、化学工業において基礎的な物質のため、本実験に使用した。これを恒温水槽内に置き、温度を10 $^{\circ}\text{C}$ から20 $^{\circ}\text{C}$ までは5 $^{\circ}\text{C}$ 刻みで、20 $^{\circ}\text{C}$ からは2 $^{\circ}\text{C}$ 刻みで上昇させ、50 $^{\circ}\text{C}$ まで計測した。計測は、平衡状態にするため各温度24時間置き、読み取り顕微鏡を用いてゲルの直径 d を計測し、作成時の直径 d_0 （ガラス管の内径）から $(d/d_0)^3 = V/V_0$ として体積比を算出した。

3.3.2 A重油吸収実験

ゲルパウダーのA重油吸収量を調べるためにろ過器を使用した。ろ過器は、上部のファンネルと下部のベースをクランプで挟み、メスシリンダーに挿入した構造となっている。ファンネルとベースの間にはメッシュ6 μm （アドヴァンテック東洋株）のフィルタを挿入した。

ゲルに吸収させるA重油は市販のA重油を用いた。A重油10mlとゲルパウダー1gをビーカーに入れ、ガラス棒でよくかき混ぜ、不純物が入らないようにラップで覆い、24時間置いた。この時、ビーカー内は、ゾル状になっており、吸収しきれない液体とゲ

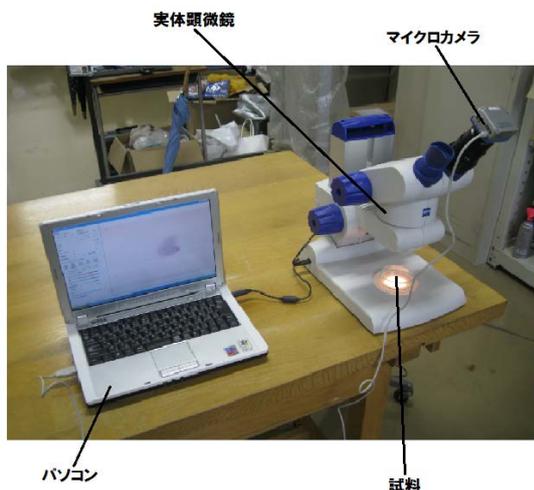


図1 撮影装置

ルとの区別は目視では区別できない。よって、ゾルをろ過することによってゲルと油とに分別した。ろ過器のフィルタはメッシュ $6\mu\text{m}$ であり、ゲルパウダーの粒径に比べて極めて小さいため、メスシリンダーには流れ落ちない。よってゲルに吸収されなかった A 重油のみがメスシリンダーへ流れ落ちるため、落ちた A 重油量を計測することによって、ゲルに吸収された量を知ることができる。

4. 結果と考察

4.1 両ゲルの温度依存性の比較

はじめに ODA ゲルの基本的な特性を知るために温度依存性を調べた。図 7 にベンゼン中における ODA ゲルとイオン化 ODA ゲルの温度依存性を示す。縦軸は体積比 (V/V_0)、横軸を温度としている。両ゲルとも温度が上昇するとわずかではあるが体積比が大きくなっている。また、イオン化 ODA ゲルの方が体積比で約 1.7 倍大きくなることがわかった。疎水性イオン対である TFPB の化学式は、 $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{24}\text{Na}$ であり、C 及び H を多く含んでいる。これがベンゼンの C 及び H と結合するため、ベンゼンをより吸収し、ODA ゲルよりも体積比が大きくなると考えられる。よって TFPB を導入することで ODA ゲルがイオン化し、ベンゼンをより多く吸収することがわかった。

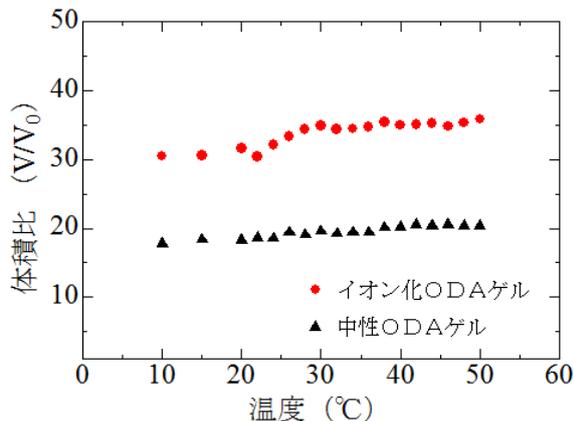


図 3 両ゲルの温度依存性

4.2 ゲルの A 重油吸収量

次に ODA ゲル及びイオン化 ODA ゲルの A 重油に対する吸収量を調べた。はじめに、フィルタに吸収される A 重油量を調べるため、A 重油のみをろ過器へ流し入れ、フィルタの A 重油吸収量を調べた。A 重油を 10ml 流すと、9.5ml がメスシリンダーへ落ちてきた。つまりフィルタ及び周囲のガラスに付着した

A 重油量は 0.5ml であることが確認された。

図 8 に両ゲルパウダー 1g に対する A 重油の吸収量を示す。A 重油 10ml に対して、ODA ゲルパウダー側が 8.0ml、イオン化 ODA ゲルパウダー側が 7.5ml の落下量であった。つまりゲルパウダーとフィルタに吸収された A 重油量はそれぞれ 2.0ml、2.5ml であった。前述のように 0.5ml はフィルタに吸収される分なので、実際に吸収した A 重油量は、ODA ゲルパウダーは 1.5ml、イオン化 ODA ゲルパウダーは 2.0ml となる。両ゲルを数値で比較するとイオン化 ODA ゲルの方が約 1.3 倍大きくなっていることがわかった。これは前節で述べた ODA ゲルをイオン化することでベンゼンと同様に A 重油もより多く吸収できるということを示している。

図 7 のベンゼン中では体積比が 1.7 倍となっているが、A 重油中では 1.3 倍にとどまっている。理由として、ベンゼンと A 重油との溶媒の違いが挙げられる。また、A 重油の方がベンゼンより粘性が高いため吸収量が低くなったと考えられる。

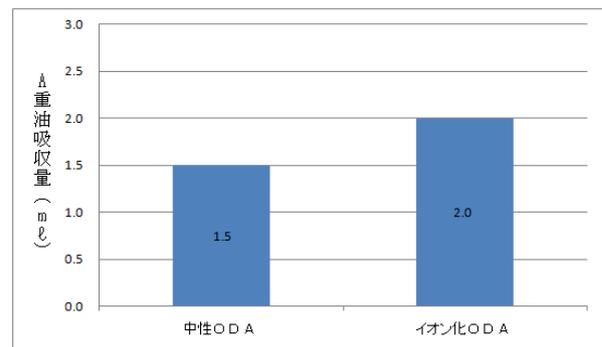


図 4 ゲルパウダーの A 重油吸収量

4.3 ゲルパウダーを用いた油水分離実験

次にゲルパウダーを用いた油水分離実験を行った。ビーカーに純水 50ml と A 重油を 1.5ml と 2.0ml を入れた 2 種類の試料を用意した。そこへ両ゲルパウダー 1g を入れ、ガラス棒でかき混ぜ、不純物が入らないようにラップで覆い、24 時間置いた。その後、ビーカー内の油水をろ過器に流し入れ、メスシリンダーに流れ落ちた試料をビーカーに移し替え、水面に油分があるかを目視で観察した。

事前に、フィルタに吸収される純水の量を調べた。純水のみを 50ml ろ過器へ流し入れた。47ml がメスシリンダーへ落ちてきた。つまり 3ml がフィルタに吸収されたことが確認された。また、純水にゲルパウダーを投入すると、ゲルパウダーは一粒も沈むことなく水面に浮いた状態であることも確認した。つ

まり比重の軽い油分のみゲルが吸収できる。

図9及び図10に油水中にゲルパウダーを投入した後、油水をろ過した前後の試料の様子を示す。ろ過後の試料に油分はなく、ゲルパウダーが油分のみを吸収したことが確認された。両試料とも、ろ過した試料の水面に油分が見られなかった。よって両ゲルパウダーは、油水中の油分のみを吸収することが明らかとなった。

4.4 繰り返し使用したゲルパウダー

再利用の観点から油分を吸収したゲルパウダーを繰り返し使用し、4.3節の実験を再度繰り返し行った。膨潤したゲルパウダーを乾燥させるためラバーヒーターを用いた。ゲルパウダーを乾燥させていくと、パウダー同士が一つの塊になっていく。固形の塊のままでは実験を行えないので、粉末機を用いて再度パウダー化した。このようにして再度4.3節の実験を5回繰り返し行った。実験の結果、ODAゲルパウダー、イオン化ODAゲルパウダー共に水面に油分は見られなかった。図11の(a)に1回目の乾燥ゲルパウダー、(b)に5回目の乾燥ゲルパウダーを示す。1回目と5回目でゲルパウダーはほぼ同じ形であり、吸収量も変わらなかった。

よって油分を吸収したゲルパウダーは、乾燥・再粉末することで繰り返し使用することが可能なことが明らかとなった。

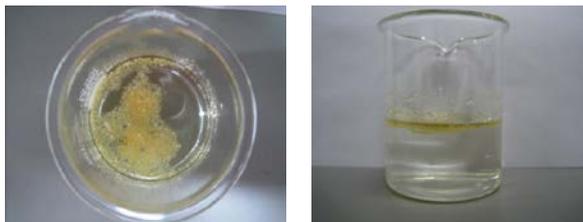
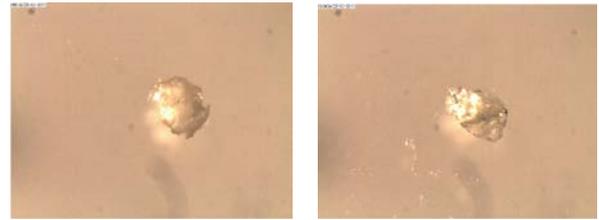


図5 ゲルパウダー投入後の油水



図6 ろ過後の試料



(a) 1回目

(b) 5回目

図7 乾燥ゲルパウダーの比較

5. まとめ

本研究では、吸油性ゲルとして知られているODAゲルを基にイオン化ODAゲルを作成し、その吸排特性を調べた。さらにゲルをパウダー状にして、A重油の吸収量、油水の分離について調べ、ゲルパウダーを用いた油水分離法について考察した。

ODAゲルには温度が上昇するとその体積比も大きくなるという温度依存性があることが明らかとなった。また、ODAゲルをイオン化することにより、ベンゼンをより多く吸収することが明らかとなった。イオン化ODAゲルの方が体積比で約1.7倍大きくなることが示された。

ゲルパウダーのA重油吸収量は、イオン化ODAゲルの方が約1.3倍吸収量が大きくなることが明らかとなった。ベンゼン中の体積比と比べて、A重油中の体積比が1.3倍にとどまっている理由として、A重油の方がベンゼンより粘性が高いため吸収量が低くなったと考えられる。A重油においてもベンゼンと同様、ODAゲルをイオン化することでより多く吸収することが明らかとなった。

ODAゲル及びイオン化ODAゲルパウダーを用いた油水分離実験を行った。必要量のパウダーを投入すると、その分の油分のみを吸収できることが明らかになった。フィルタとして用いれば、油水分離が可能なが示された。さらに、油分を吸収したゲルパウダーは、乾燥・粉碎させることによって繰り返し使用することが確認できた。

以上の結果から再利用可能な油水分離ゲルシートへの応用に展開できる基礎的知見を得ることができた。

謝辞

本研究の一部は、造船学術研究推進機構からの助成によって行われた。

参考文献

吸油性ゲルを用いた再利用可能な油水分離法（村上・馬越・池田）

- [1] 海上保安庁：海洋汚染の現状, p. 3 (2009)
- [2] 岡田光正：化学と教育, 第 46 卷 3 号, p. 152 (1998)
- [3] 古場信二：日本造船学会誌, 第 879 号, p. 3 (2004)
- [4] 村上, 馬越：弓削商船高等専門学校紀要, 第 33 号, p. 25 (2011)
- [5] 加藤哲郎：日本造船学会誌, 第 879 号, p. 293 (2004)
- [6] 中村宏, 財津融：日本造船学会誌, 第 805 号, p. 482 (1996)
- [7] 中村ほか：三菱重工技報, Vol. 32 No. 5 p. 330 (1995)
- [8] 高分子学会, 高分子辞典編集委員会編：新版高分子辞典, 朝倉書店, p. 129 (1988)
- [9] Toshikazu Ono, Takahiro Sugimoto, Seiji Shinkai, Kazuki Sada : Nature Materials, **6**, 429-433 (2007)
- [10] ㈱産学連携機構九州：技術シーズ集 2008, p. 15 (2008)
- [11] 小野利和, 佐田和己：第 21 回高分子ゲル研究討論会講演要旨集, 103 (2010)
- [12] 馬越, 池田, 村上：第 81 回マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集, p. 47 (2011)