

油吸着材の特性と木質油吸着材の誕生

峯村 伸哉

はじめに

油にはいろいろな種類がありますが、いずれも産業活動を推進したり、人体の構成成分となるなど、重要な役割を担っています。しかし海域での原油流出事故にみるように、油はときとして生態系の秩序を乱したり、火災を引き起こしたりするなど、環境破壊の原因となる場合があります。油吸着材はこのような流出油の回収や工場廃油の処理、排水からの油の除去などのために用いられます。

ここでは、汎用される油の特徴、油の排出に対する法規制、油吸着材に求められる条件、市販の油吸着材の特徴、高性能木質油吸着材の誕生などについて述べます。

油の種類とその特徴

油という言葉から連想されるのは、水に混じらない液体で、水よりも軽く、燃えるということでしょう。身の回りで目にするものには、燃料に使う油、料理に使う油、機械の滑りをよくする油などがあります。ほとんどの油は何種類かの物質が混ざったものです。これらの油は、採取原料や構成物質の違いから、石油系の油、動植物性の油、その他、の三つに大別できます。

[石油系の油]

石油は図1に示すような炭化水素の集まりです。炭化水素というのは炭素原子Cと水素原子Hからできていた物質のことをいいます。具体的には、Cが直線ないは環状につながった骨格に、Hが結びついているものです。直線状のものをパラフィン系炭化水素とい

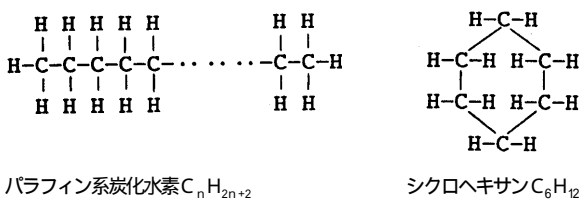


図1 石油を構成する炭化水素

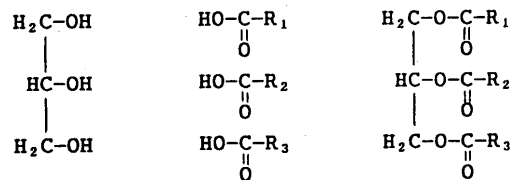
い、 C_nH_{2n+2} で表わします。一方、環状のものはナフテン系炭化水素といい、 C_nH_{2n} で表わします。環状のものの大部分はCの数が5か6です。

Cの数がおよそ4までのものは気体、5から15までのものは液体、16以上は固体です。液体のものは、分留や改質加工などにより、ガソリン、ナフサ、ジェット燃料油、灯油、軽油、重油、潤滑油などの製品になります。わが国のこれらの生産量は表1¹⁾のようになっています。原料の石油はほとんどが輸入です。ちなみに1995年の世界の原油の産出量は、3543億klとなっています。石油系の油は鉱油とも呼ばれます。

[動植物の油]

動植物性の油はいろいろなトリグリセリドが集まったものです。トリグリセリドというのは、図2に示すように、グリセリン分子の3つの水酸基が脂肪酸のカルボキシル基とエステル結合したものです。

脂肪酸は、直鎖状炭化水素の末端の水素がカルボキ



$R_1, R_2, R_3 = \text{炭化水素基}$

図2 動植物油のトリグリセリドとその関連物質

表1 日本の石油製品生産量(1995年)

原油処理量	242,906 千kl
ガソリン	50,857
ナフサ	17,824
ジェット燃料油	7,873
灯油	27,294
軽油	45,709
重油	77,841
潤滑油	2,735

表2 動植物油脂の構成脂肪酸(%)

脂 肪 酸	桐 油	綿実油	大豆油	豚 油	パーム油	オリーブ油
飽和脂肪酸						
ラウリン酸 C ₁₁ H ₂₃ COOH					0.2	
ミリスチン酸 C ₁₃ H ₂₇ COOH	0.7	1.4	0.4	1.1	1.1	1.1
パルミチン酸 C ₁₅ H ₃₁ COOH	19.0	23.4	10.6	30.4	44.0	9.7
ステアリン酸 C ₁₇ H ₃₅ COOH	2.0	1.1	2.4	17.9	4.5	1.0
不飽和脂肪酸						
オレイン酸 C ₁₇ H ₃₃ COOH	45.0	22.9	23.5	41.2	39.2	79.8
リノール酸 C ₁₇ H ₃₁ COOH	33.0	47.8	51.2	5.7	10.1	7.5
リノレン酸 C ₁₇ H ₂₉ COOH	1.0		8.5		0.4	

表3 日本の動植物油脂の需給(1995年)(単位 千t)

	生産量	輸入量	消費量
植物油脂	大豆油 1,726 なたね油 680	546	2,263
		15	701
		14	798
動物油脂	348	176	509

シル基で置換された構造をしています。そして炭素原子同志の二重結合の有無により、不飽和脂肪酸と飽和脂肪酸に分けられます。主な油の構成脂肪酸を表2²⁾に書きましたが、炭素の数が16と18のものが目立ちます。なお表にはありませんが、魚油では炭素の数が20と22の不飽和脂肪酸が主になっています。

表3³⁾には日本の動植物性油脂の需給量を載せました。石油製品の油の密度数を0.8と仮定して表1と表3を比較すると、国内で流通する石油由来の油製品の量は、動植物由来の油製品の量よりも圧倒的に多いことがわかります。

[その他の油]

その他の油としては、はっ水剤や離型剤として用いられるシリコンオイル、ドライクリーニングの溶剤として使われるトリクロロエチレン、香料として用いられる芳香性のアルコールやエステルなどがあります。

油の排出に対する法規制

油の排出が問題となる場合を考えてみますと、海上での漏洩、油の精製工場や製造工場からの排出、油を利用する工場や一般家庭からの排出などでしょう。

排出される形としては、油そのもののほか、水や固形ゴミなどと油とが混じりあった状態のものがあります。

このような油の排出に対する法的な規制は次のようになっています。

まず海上での油の排出については、「海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律」の第四条で、「何人も船舶から排出してはならない」ということが、若干の例外を除いて決められています。そして万一海上に流れ出た場合は、同法の第三十九条で適切な処置をとることが求められており、そのときのために常備しておくべき資材の内容や数量についても、同法第三十九条の三と施行規則第三十三条の二で決められています。

工場や事業所の排水については、水質汚濁防止法第三条に基づく排水基準を定める総理府令に、許容限度が定められており、鉱油は5mg/l、動植物性油は30mg/l、トリクロロエチレンは0.3mg/l、テトラクロロエチレンは0.1mg/l、ベンゼンは0.1mg/lなどとなっています。

油吸着材に求められる性質

流出事故や廃液処理で油の除去が必要となる場合は、油だけが単独であることは少なく、大体は水と一緒にあります。したがってこのようなところで油吸着材を効率的に使うには、水を吸わないことが必要な条件となります。このようなことも含めて、油吸着処理材として望ましい条件を考えてみますと、以下のようなこ

とがあげられます。

- 吸着量が大きいこと
- 吸着が早く、吸った油は逃がさないこと
- 油と水の混合液から油だけを吸着する、親油疎水性物質であること
- 油の種類を問わずに、どんな油でも吸着すること
- 扱いやすく、作業が簡単にできること
- 使用後の処理が容易であること
- 有害物質を含まず、品質の安定した丈夫なものであること
- 安価であること

市販の油吸着材の特徴

市販の油吸着材を吸着機構からみますと、以下の三つに大別できます。

油を吸着材の空隙に物理的に保持し、吸着材自身の体積は変わらないタイプ

最も一般的なタイプです。油は、吸着材粒子の内部の穴に浸透して保持されるほか、粒子同志の空間にも保持されます。

吸着する理由としては、吸着材と油の構成物質はだいたい電気的な片寄りをもっているのです、この分子間引力を主体としたファンデルワールスの力があげられます。その他、構成している物質の水素原子と酸素原子との温和な水素結合や、二つの物質同志の接触によって生ずる静電気の引力なども理由として考えられます。粒子同志の空間への保持には、表面張力がかかわった毛細管現象も大いに関係していると考えられます。

油を吸って膨れるタイプ

紙おむつや生理用品で汎用されるアクリル樹脂系吸水材は、内部の親水性カルボン酸基の水素結合力や静電反発力によって多量の水を吸収し膨れますが、この親水基を親油基に置き換えてファンデルワールスの力で吸着膨潤するようにしたものが市販されています⁴⁾。

油を吸ってゲル化し固化するタイプ

油とゲル化剤が溶けあい、ゲル化剤同志の網目構造の中に油が保持されると考えられます。

上記の分類のほか、原料に注目すると、無機材料と有機材料、天然物と合成物、高分子物質と低分子物質などにわけることができます。

使用形態としては、粉末やエマルジョンのほか、マット、シート、ネット、ノレン、パックなどの成形物があります。

高性能木質油吸着材の誕生まで

[のこくず炭による油吸着]

1991年1月に湾岸戦争があり、油田の破壊で大量の原油が海に流れました。大きな環境破壊が引き起こされ、流出油の処理が問題になりました。そんなある日、国内の新聞に、モミガラ炭が油を吸着するのでこれを大量に送るという記事が載りました。モミガラ炭が吸着するのならのこくずでも同じことができるのではないかと思い、早速のこくず炭を使う油吸着試験を始めました。

実験は物性利用科で行ないました。この科では調湿能のある木炭の製造試験を手がけており、またこの科が昭和63年の機構改革で新設されたものなので、科としての存在価値を高めるためにもよい機会と考えました。

試験の結果、のこくず炭ははつ水性があり、水に浮いた油をよく吸着することがわかりました。ただし吸着量は自重の4倍程度でした。記載はなかったのですが、モミガラ炭の吸着量も、のこくず炭と大差ないと思われました。しかし油吸着資材として汎用されるポリプロピレン製のシートは10倍以上の吸着量を持っていたので、実用的には今一步の感でした。樹種や粒度をかえても大差はなく、のこくず使用の限界でした。

[繊維状炭化物による油吸着]

のこくず炭の吸着では、油を吸って膨れたり、固まったりするような現象は見られません。このことから油は、のこくず炭の内部の穴と、のこくず炭同志の隙間とに物理的に吸着されるものと考えられました。したがって飛躍的に吸着量を高めるには、後者の隙間を増やすしかありません。つまりフワツとしたかさ高の状態のものを作ることが必要でした。

いろいろ考えた結果、木材繊維の使用を思いつきました。固形の木炭を裂いて繊維にすることは不可能なので、初めから繊維を炭化することとしました。炭化すれば灰になってしまうのではないかという危惧もあったのですが、とにかくやってみることとしました。

さて繊維の試料に何をを使うかでした。まず湿式で磨砕したパルプ（GP）を使おうとしたのですが、乾燥すると塊状^{がま}になってしまい使えませんでした。そこで古紙を機械で繊維状にしたものとMDF（中比重繊維板）製造原料の木材繊維とをメーカーから入手し、炭化したところ、適度に剛性のある黒色の繊維物が得られました。これを使って油を吸着させたところ、自重

の約20倍の油を吸い、大成功でした。重油も食用油も同じようによく吸着しました。プラスチックと異なり、木質炭化物が原料なので、燃焼による廃棄も問題ないと思われました。

〔吸着の秘訣〕

吸着材として望ましいのは、油はたくさん吸うけれども、水は吸わないことです。それまで取り組んでいた調湿能をもつ炭素材料製造試験から、低温での炭化物が湿気を吸わないという知見が得られていました。このことから水も吸わないことが連想され、はっ水性を持つ炭化条件として300度付近の温度が選ばれました。炭化温度が低いことは収量が多くなる点からも好ましいことでした。

木炭の製造条件として考えた場合は、このような低い温度での炭化は満足すべきものではありません。製造した炭化物には、炭化途上で生成するタール様の熱分解物がまだ残ることになりますが、これが繊維表面や内部の穴の壁面を覆い、水をはじくことになると推定されました。この意味では炭化というよりも熱処理というべきでしょう。

この高性能木質油吸着材の要点は、原料に繊維を用いていることと熱処理温度を低くしていることです。繊維の使用は筆者の、低温域での熱処理は斎藤勝氏のアイデアでした。

〔公表へ〕

一応の区切りのついたところで、1993年の第43回木材学会に発表することとし、同年3月に報道機関にも公表されました。幸いにも国内の主要日刊紙とテレビが全国ネットで取り上げてくれました。その結果さまざまな用途の可能性を知ることとなり、後述されるような商品開発のきっかけになりました。マスメディアの利点を改めて知りました。

この後、担当科はもとより、試験場あげでの取り組みと行政からの強力なバックアップがあり、現在は生産工場が稼働するまでに至っています。誕生時には予想もしなかったことであり、今後は残された課題の解決に努力していきたいと考えております。

参考資料

- 1) 通商産業省：エネルギー生産・需給統計年報（1995年），〔日本国勢図会97/98，国勢社，1997，p. 134〕
- 2) 井上勝也，彦田 毅：活性剤の化学，裳華房，1991，P.38
- 3) 農林水産省：食料需給表，〔日本国勢図会97/98，国勢社，1997，P.196〕
- 4) 境 鶴雄：吸油性材料の開発と応用，シーエムシー，1991，P.117

（林産試験場 利用部長）