

加熱板上におけるC重油組成分の広がり挙動と炭素質化

森下 晋一*

Spreading Behavior and Carbonization of Constituents
of Fuel Oil C on Heated Plate

Shin-ichi Morishita*

A droplet of fuel oil C evaporates while it spreads and changes in quality on the heated plate. The general phenomena indicated that a surface temperature on a heated plate had a direct effect not only on the carbonization of a droplet of fuel oil C but on the thermal property of the fuel oil C and on the process of its spreading behavior on the heated plate. The circular film of a droplet spread on the heated plate assumes a phase of resinous matter at low temperature and a phase of carbonized thin film at high temperature. They are changed into a part of particulates in exhaust gas when the films separated from the heated plate. Taking this indication into account, the author observed carefully how a droplet of fuel oil C spread and behaved on a heated plate of various surface temperatures. Samples were Sa and Ar separated from fuel oil C by column chromatography. Range of temperature was 150°C to 500°C. The circular film of Sa spread widely and rapidly even at low temperature, and scarcely left carbonaceous residue in it at high one because almost all of it had evaporated. The circular film of Ar spread widest at 300°C, and black carbonaceous residue in it scattered in a splintered shape and then produced a pumiceous type by evaporating foamily at over 400°C. From these facts, the spreading behavior and carbonization of fuel oil C should not be neglected by those who made an plan for heating and burning fuel oil C.

1 まえがき

重質油を使用するディーゼル機関から排出される粒子状物質（パティキュレート）には、未燃燃料や燃焼残さ物が燃焼室や排気系統に付着堆積して炭素質化し剝離したもの

¹⁾や、残炭形すす等硬質カーボンが含まれている。大気汚染の深刻化に伴いディーゼル自動車の排気ガス規制が強化され新たにパティキュレートの項目が加えられた現状で、船舶で使用される重質油においても燃焼に関して何らかの対策を必要とする。硬質カーボンの生成には壁面に付着した燃料が加熱されて炭化することも原因と考えられ、燃料

水産大学校研究業績 第1413号, 1992年6月15日受付.

Contribution from Shimonoseki University of Fisheries, No. 1413. Received June 15, 1992.

* 水産大学校機関学科内燃機関学講座 (Laboratory of Marine Internal Combustion Engineering, Department of Marine Engineering, Shimonoseki University of Fisheries).

油中の沸点の高い重質の成分や熱分解して重・縮合する成分がなり易い。筆者はC重油を熱分解してすすの生成傾向²⁾を報告した。この場合、発生した分解ガスの内、すす前駆物質と芳香族化合物の加熱温度に対する生成傾向は明らかになったが、硬質カーボンの生成傾向は不明であった。

ここでは、加熱面に付着した場合の燃料油組成分と硬質カーボン生成との関係を明らかにするため、カラムクロマトグラフィーにより燃料油を飽和炭化水素分と芳香族炭化水素分に分け、これらを所定温度に設定した加熱板上に滴下し、その広がり過程と残留膜の様態を詳細に観察した。油滴の滴下から消滅までの過程を明らかにすることは、硬質カーボンの生成条件と共に付着面の汚れ状態も見いだせる。炭化水素化合物の加熱板上の広がりや蒸発現象は、潤滑油³⁾について報告がなされているが、低質油の組成が油の広がりや残留膜に与える影響は見当たらないようである。

実験の結果、飽和炭化水素分は蒸発して炭素質の残留膜をほとんど残さないが、芳香族炭化水素分は黒色の油膜を残し、400℃以上に加熱されると炭素質化された残留膜や炭化物を生じることが明らかになった。

2 実験方法

2.1 試料

実験に用いた試料は Table 1 に示す C 重油と、これをカラムクロマトグラフィー（カラムクロマト）で分離した飽和炭化水素分（Sa 分）と芳香族炭化水素分（Ar 分）である。カラムクロマトは長さ約 60cm のガラス管に固定層としてシリカゲルを充填し、溶剤に石油エーテル、ベンゼン、メタノールを用いた。

2.2 実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。加熱板①は直径 70mm 厚さ 15mm の黄銅で、表面に約 50 μm の無電解ニッケルメッキが施されている。これを電気炉②の蓋として取り付け、下方から加熱する。加熱板の表面温度の計測は、表面下 2mm の位置で、中心角度 120 度の間隔に外周から中心方向へ 15、25、35mm の位置に開けられたそれぞれの孔に外径 2mm の K 熱電対③を挿入して行った。試料は、C 重油の場合約 40℃ に保たれている保温筒内のシリンジ④の針先端から滴下、その他はガラス棒により付着させた。

Table 1. Properties of fuel oil C

Specific Gravity	15/4℃	0.9482
Kinematic Viscosity	50℃, cSt	175.3
Flash Point	℃	116
Conradoson carbon	wt%	9.44
Ash	wt%	0.013
Sulfur	wt%	3.1
Composition	wt%	
Saturates		39.1
Aromatics		56.8
Rasin		4.1
Recovery		92.5

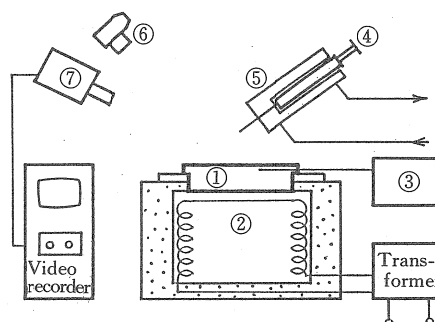


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

- ①: Heated plate,
- ②: Heater,
- ③: Thermocouples,
- ④: Syringe,
- ⑤: Cooler,
- ⑥: Steel camera,
- ⑦: Video camera.

2.3 加熱板表面温度

実験を行った加熱板表面温度（表面温度）は、用いた C 重油が加熱板に付着して広がり蒸発する、150℃ から 500℃ の範囲である。

2.4 実験方法と計測方法

加熱板は金属研磨剤で仕上げた後、十分に水で洗いアセトンに浸漬したものを使用した。実験は加熱板の中心部が所定温度になり、周辺部との温度差が小さくなるのを待つ

て始め、実験中の温度変化は出来るだけ小さくなるように努めた。加熱温度は中心位置の値で表した。

実験を行うに当たって、C重油は約40℃に加熱して流動性を良くしたが、Sa分とAr分は常温でペースト状でありこの状態で用いた。試料の滴下または付着量は、次のようにして求めたC重油の平均値を基準にした。保温筒内に入れたシリンジの針先端に作られる1滴の重さを測定する。同様の操作を20回行い、これらの平均値を求めた。その値は10.57mgであった。Sa分およびAr分の場合もC重油と同量になるよう約12mgをガラス棒先端に付け、これを直接加熱板に接する。正確な付着量はこの操作前後のガラス棒の重さの差から求めた。このときの量は9~10mgの範囲であった。これらを所定温度になった加熱板上に滴下または付着し、広がる過程を高速ビデオ装置とステールカメラで記録する。設定した表面温度はC重油では150℃から500℃の間を50℃間隔で、その他の試料では200℃から500℃の間を100℃間隔である。一試料につき各温度の記録は10分間行い、これを3回繰り返した。

ほぼ円形に広がった油膜（広がり円）の面積は平均直径を二乗して表した。すなわち撮影したビデオテープから再生したCRT上の映像をあらかじめ定めておいた時間に止め、X軸とY軸の2方向の長さを計測する。それらの平均を直径とした。

3 結果

3.1 C重油の場合

広がり過程を付着直後の油滴のゆれがおさまる300ms経過後における広がり円の面積との比で示すと、Fig. 2のようになる。図において、油滴の広がる速度は付着直後が速く時間の経過につれて遅くなり、ついには広がらなくなる。この傾向は、表面温度が低いと緩やかであるが、高くなるほど急速で短時間に終わる。滴下から10分後に広がり円の面積が最大を示したのは300℃であった。

油滴の広がり過程には蒸発も関連する。そこで滴下から蒸発を終えるまでの時間の計測を試みたが、広がり円や残留膜から終始蒸気の発生が見られ、正確な終了時点を見出すことが出来なかった。

各表面温度における広がり様相をFig. 3に示す。図に見られるように、広がり様相には表面温度によって特徴があり広がり円の面積とも大いに関連しているため、実験を行った温度範囲を3領域に分け、詳細に検討した。なお、

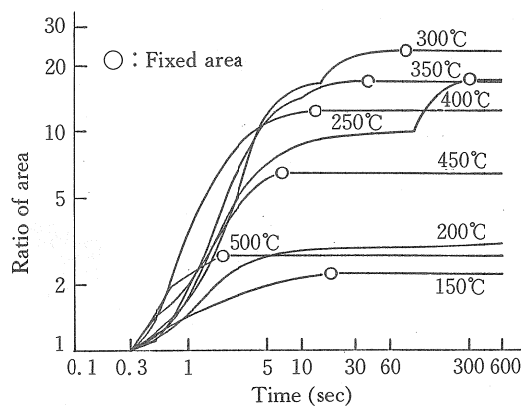


Fig. 2. Areas of circle when a droplet of fuel oil C were spreaded on the heated plate of various surface temperatures

以下の文中（）内の数字はFig. 3に示す温度と写真番号である。

低温域（200℃まで）：この領域の広がる速度は緩慢である。加熱板上で凸レンズ状をした油膜は非常に遅い速度で広がる。150℃では18秒を過ぎる頃から広がらなくなる（150-①）。200℃になるとわずかに速くなるが10分経過後でも広がり続ける。広がり様相をみると、始め平滑であった外縁に2秒を過ぎるころから小さな突起状の小滴（油溜まり）が多数出来、それがより速く広がるため波線（歯車状）状を呈す（200-②）。この形状を保って広がり続ける。

中温域（250~350℃）：250℃になると蒸発が盛んになり、滴下後から急速に広がり、およそ10秒後にはほぼ一定状態になる。300℃、350℃になると油膜内に気泡が発生し、また滴下後の急速な広がりが収まった後に再び速くなるため、広がり曲線に屈曲点が出る。この現象が最も顕著に見られたのは250℃であった。300℃においても同様であるが、その時期がより早く、より速く広がるため60秒後の広がり面積が最大になった。広がり様相は、滴下後から一様に広がった後、全円周からあたかも芽が伸びるように、多数の細い油の流れ（分枝流）が半径方向に生じる（250~350-②）。この現象は表面温度の高いほど早い時期に発生し、速く広がる。分枝流はやがて幅が広くなり合流する。（250~350-③）。

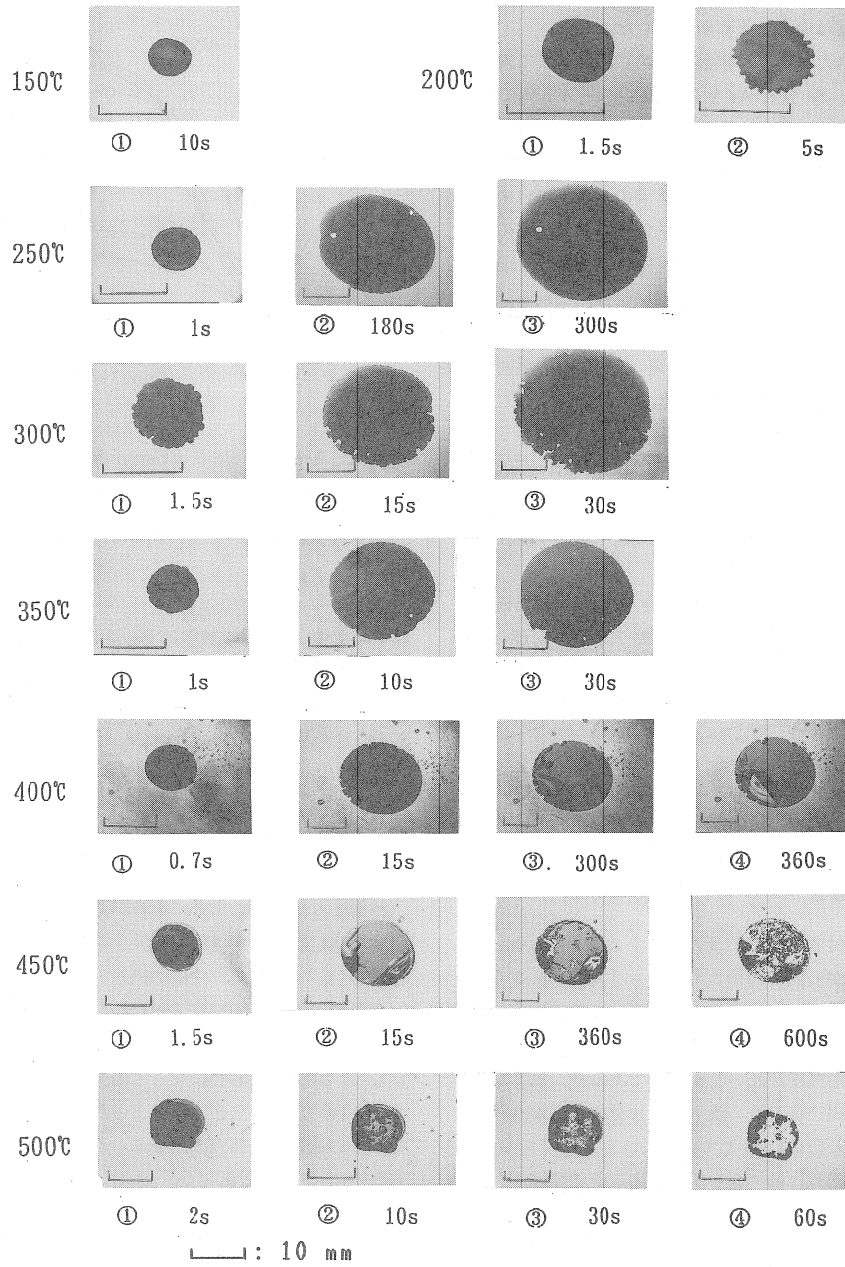


Fig. 3. Phases of spreaded circular film of fuel oil C on the heated plate of various surface temperatures

高温域 (400~500℃) : この領域では滴下直後から泡立って周囲に小さな飛沫を飛ばしながら広がる (400~500-①)。蒸発が活発なため広がり円は小さい。400℃, 450℃では蒸発後に一様な黒く固化した残留膜 (皮膜) を残す。やがて皮膜周辺の一部に浮き上がって生じた膨らみが周方向へ広がり (400-③, 450-②), その後破れる (400-④, 450-③)。500℃になると, 広がるよりも激しく泡立ちながら急速に蒸発を終了し (500-①), 後には軽石状の炭化物を残す (500-②)。やがて接する空気との温度差によるクラックを生じ, 小さく破碎され周囲の気流で飛散し始める (500-③)。

3.2 構成成分の影響

前項で見たようにC重油は表面温度によって特徴ある広がり過程を示し, 加熱板上の残留膜はそれぞれ様相を異にする。これらに影響を与えるものはC重油組成成分の物理的性状や化学的性状と思われる。そこでC重油をSa分とAr分に分け, それぞれの場合と混合した場合について広がり過程を調べた。計測した表面温度は200℃, 300℃, 400℃および500℃である。

3.2.1 各炭化水素分の場合

Sa分とAr分の広がり過程を, Fig. 4に広がり円の面積を, Fig. 5に広がり様の様相を示す。なお, 以下の文中 () 内の数字は Fig. 5に示す表面温度と写真番号である。

Sa分の場合は Fig. 4 (a), Fig. 5 (a)に見られるように, 広がり円の面積は200℃で最も大きく, 高温になると共に小さくなっていく。広がり様の様相は, 中心部からドーナツ状の波がゆっくりと円を押し広げるように移動する (200-②)。5秒後にはその波が分裂して多数の小さな油溜まりができる (200-③)。それが半径方向に速く延びて外縁が歯車状になる。このため広がり円の面積を示す曲線に屈曲点が出る。広がるにつれ歯車状の流れは互いに合流してなだらかになる (200-④)。広がった油膜は透明の液状で, 計測期間中蒸発が続く。300℃では広がりが速く, 蒸発も活発で短時間に広がり円の面積が最大を示す。30秒後には虹色の光彩を生じる放射状模様が全面を覆い, すぐに鮮明になる (300-④)。400℃になると油滴が激しく泡立ちながら蒸発するため広がり円の面積は小さい (400-①, ②)。広がった膜は薄い灰色となり外縁にわずかに皮膜を残す (400-④)。500℃になると付着直後から油滴が浮き上がった状態で蒸発を終了するため計測は出来なかった。

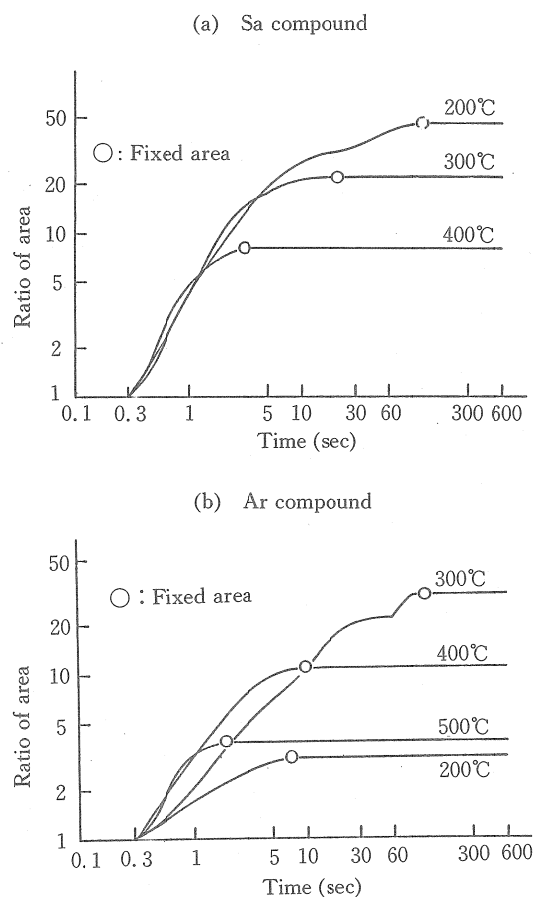


Fig. 4. Areas of circle when a droplet of Sa and Ar were spread on the heated plate of various surface temperature when the two compounds were separated from fuel oil C by column chromatography

Ar分の場合は Fig. 4 (b), Fig. 5 (b)に見られるように, 広がり様の様相は200℃では付着後ゆっくりとわずかに広がるが, 7秒以後は凸レンズ状を保ったまま動かない (200-①)。300℃になると付着直後のわずかに広がりの速度が遅い時期を過ぎるとドーナツ状の黒色の波が広がる (300-②)。60秒後には外縁の数カ所から分枝流が流れ出し横方向にも幅を広げる (300-③)。このため広がり円の面積を示す曲線に屈曲点が出る。これが更に伸びるため外縁は深く入り組んだ湾のように変化が大きい。油膜内では, Ar分が盛り上がり出来た黒色の波が場所を定め

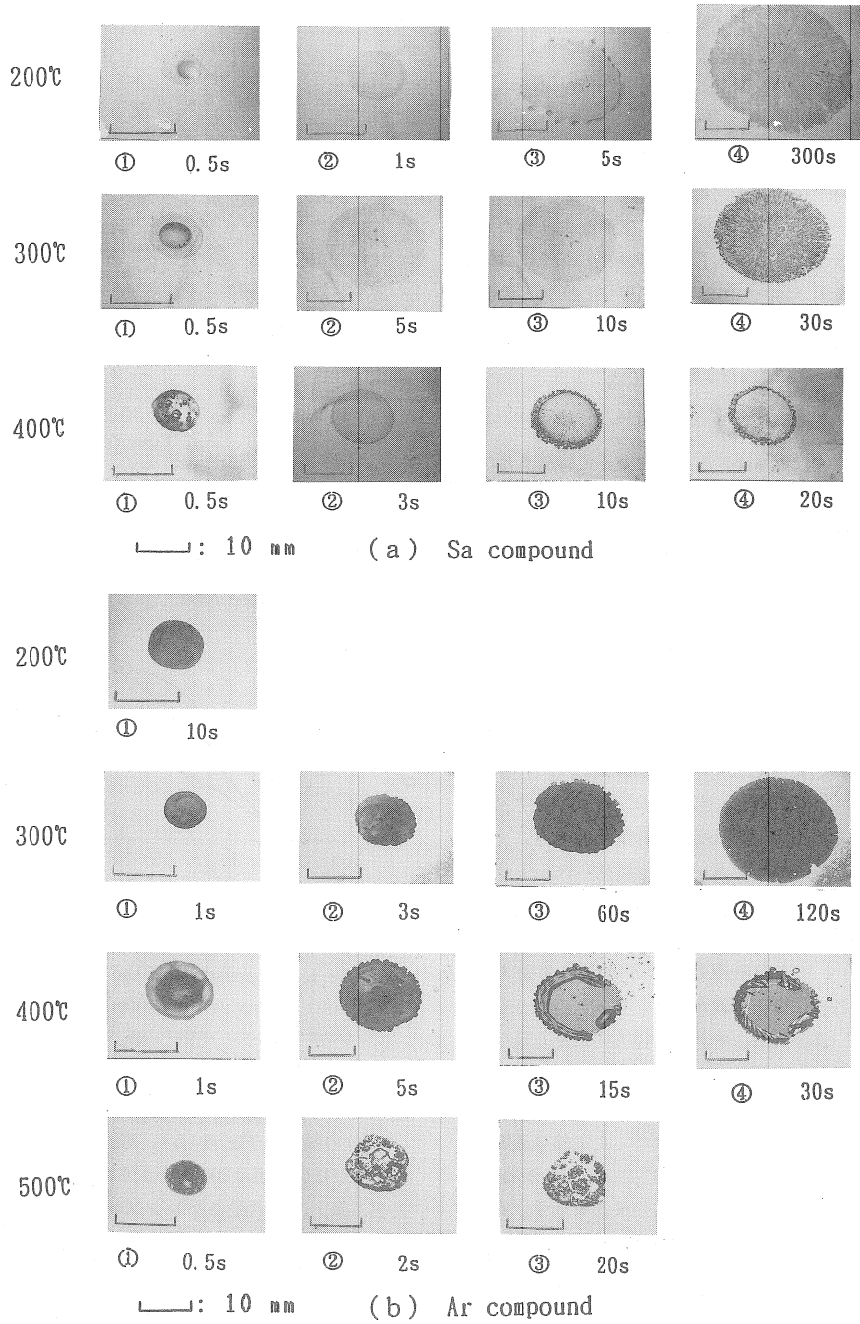


Fig. 5. Phases of spreaded circular film of Sa and Ar on the heated plate of various surface temperature when the two compounds were separated from fuel oil C by column chromatography

ず出没を繰り返す。やがて平坦化されて一様な黒色となる (300-④)。計測期間中蒸発が続く。400℃になると付着直後から急速に広がり、激しく泡立ち蒸発しながら分枝流が放射状に流れ出る (400-①, ②)。活発な蒸発が収まるころペンキを一樣に塗ったような黒色の皮膜が出来る。15秒後には皮膜の外縁の一部が浮き上がって膨らみ始め円周方向へ広がる (400-③)。やがて破れて加熱板がのぞく (400-④)。500℃では一層激しく泡立ちながら蒸発する (500-①)。後には軽石状の炭化物が残る (500-②)。わずかに広がった皮膜には数カ所に膨らみが生じ、やがて破れる。この現象は短時間に終わる。これら皮膜や炭化物は小さく破碎され、飛散する (500-③)。

3.2.2 成分を混合した場合

Sa分とAr分には広がり過程にそれぞれの特徴がある。低温から広がり易いSa分に較べてAr分には最適温度がある。広がり様相では、歯車状を呈する外縁の形がSa分の小刻みであるのに対してAr分は不定型の突起状である。混合した場合これらの違いが広がりを与える影響を調べるため、Sa分にAr分を10wt%、50wt%および90wt%混合し、Ar分の最も広がる300℃において広がり過程を観

察した。その結果を、Fig. 6に広がり円の面積を、Fig. 7に広がり様相を示す。なおFig. 6には広がり傾向を比較し易いように同温度におけるSa分およびAr分の場合を図示した。

Fig. 6に見られるように、Ar分混合率が高いほど付着

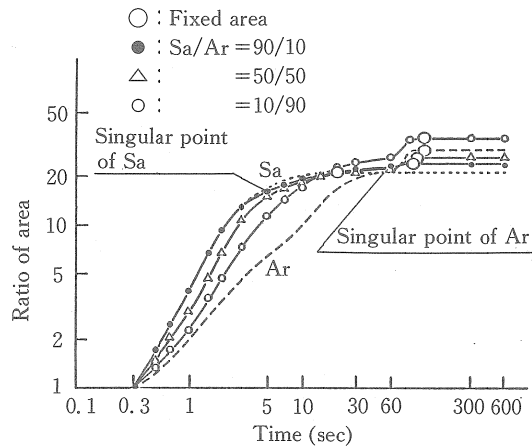


Fig. 6. Influence of contents of Ar on its spread on the heated plate of 300℃ when Sa and Ar mixed together

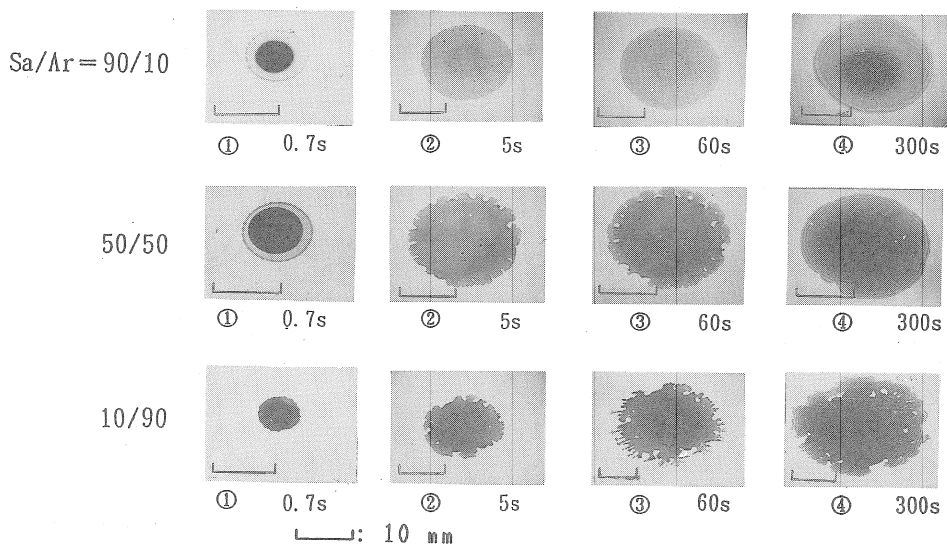


Fig. 7. Phases of spreaded circular film of Sa and Ar mixed together on the heated plate of 300℃

後の広がり円の面積は小さいが、約20秒を境に逆になっている。各曲線に現れている屈曲点は Ar 分と時期が同じである。

Fig. 7 に示す広がり様相は次のようである。以下の文中 () 内の数字は Fig. 7 に示す Sa/A r 比と写真番号である。加熱面に付着した油滴はドーナツ状となり放射状に広がる (90/10, 50/50, 10/90-①)。このとき外縁に出来る油溜りは Ar 分混合率が高くなるほど大きく数が少ない。広がると共に油溜りは消え、広がり円の色が均一になったころ、外縁部分から放射状に分枝流が延びる。Ar 分混合率によってその形は異なり 10wt% では小刻みで数が多く (90/10-②), 50wt% を越えるとそれぞれが大きくなるため数は少ない (50/50, 10/90-②)。これらの分枝流からさらに放射状に油分が流れ出る。その形が 10wt% では不明確であるのに対し 50wt% では小さな蕾が膨らむように (50/50-③), 90wt% では数条の細い流れである (10/90-③)。この時点は Ar 分の屈曲点に相当する。これらはやがて横にも広がり合流する。広がり円は Ar 分混合率が高いほどびつて外縁も中心方向に凹凸の多い形を示す。5分を過ぎるころ外縁に同心円が現れ次々に縮小していく (90/10, 50/50, 10/90-④)。その速度は 10wt% が最も速い。加熱時間の経過と共にしだいに遅くなり、ついに動きを止めた数個の同心円は輪郭が鮮明になる。Ar 分が多いとその模様は密である。

4 考察

油滴の加熱板上における残留膜の様相には、表面温度は勿論のこと広がり過程が関係する。以下、広がり過程と残留膜について考察する。

4.1 広がり過程

固体上で油膜の広がりを支配するものに粘度や表面張力のほかに、加熱板上では蒸発速度や沸点等の物理的性状がある。燃料油で粘度は温度との間に ASTM-341 に示されるような一般式で表されるが、加熱により蒸発や変質を生じる温度以上になると適用出来ない。低質油のような重質分を含む場合はなおさらである。本実験に用いた C 重油の Sa 分と Ar 分を加熱した時の蒸発傾向を Fig. 8⁴⁾ に示す熱分析図に見ると、蒸発や燃焼による減少量を示す TG 曲線から、Sa 分は 126℃ から蒸発を始め 346℃ では 80wt% が、500℃ では 85wt% が蒸発や燃焼で消失している。Ar 分では 141℃ から蒸発を始め 500℃ までに 70wt% を消失してい

る。このように C 重油中の Sa 分は低沸点分を主成分とし、Ar 分は高沸点分を含む広い範囲をもつ。500℃ における残留量の、C 重油 27wt%, Sa 分 15wt%, Ar 分 30wt% は高沸点分と加熱により生成した炭化物である。広がり過程を検討するには物理的性状と共にこれらの化学的性状も考慮することが必要である。このようなことから本報では広がりを与える要素として主に表面張力と成分に着目した。

液滴が広がる際、駆動力となるものは表面ないし界面あるいは液体内に生じるせん断力である³⁾。加熱によって液体内に温度勾配や濃度勾配ができると表面張力に局所的変動を生じ、せん断力が発生する。この現象はマランゴニ効果と言われる。液体内の濃度差は蒸発によっても生じる。二次的マランゴニ効果といわれ広がり外縁で蒸発により誘起される濃度勾配による駆動力である。

一般に炭化水素化合物は表面張力が小さいため、固体上では接触角が小さくなり広がる。加熱は表面張力を小さくするが、油膜の熱伝導率が小さく加熱板との間に温度差を生じることも広がり易くすることになる。これらによって発生する表面張力の変動が広がり駆動力となる。

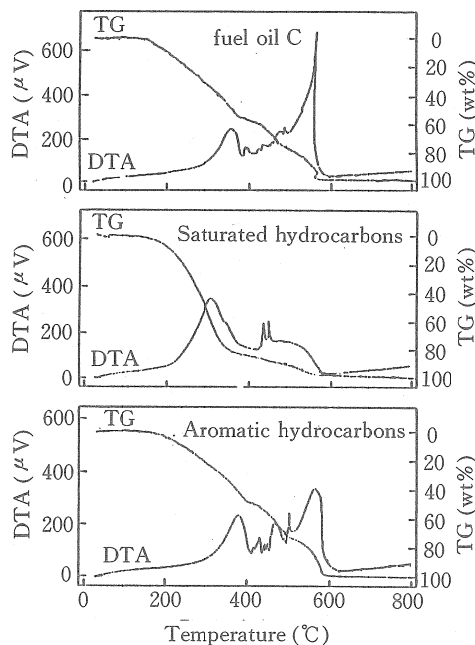


Fig. 8. DTA and TG curves of fuel oil C and the compounds by thermobalance⁴⁾

C重油を構成するSa分, Ar分の広がり過程は異なる。Sa分はFig. 9⁴⁾に示されるガスクロマトグラムのように、炭素数22の化合物を中心に幅広い。一般に個々のSa分の表面張力は小さいが構成成分が多いと全体としてその幅は広く、加熱や蒸発により表面張力に変動を生じるとマランゴニ効果のため広がり易くなる。また、高温では熱分解されると低分子化されて蒸発し易い²⁾ことも大きく影響する。200℃以下では蒸発が緩慢なため広がりを支配するのは温度勾配による表面張力の変動である。これがドーナツ状に広がる現象として現れたのである。200℃を越えると低沸点分から蒸発するため油滴内に濃度勾配を生じ広がり易くなるが、盛んになる蒸発との兼ね合いで抑制される。中温域で広がり円内を同心円状の模様がつぎつぎと中心方向へ縮小して行く場合がある。低沸点分の蒸発が、外周から始まり膜厚を薄くすることが色の変化となって現れ、同心円状模様を示したものである。

Ar分は最も広がる温度がありSa分より高い。また計測したすべての温度で黒色の残留膜が出来る。低温度でAr分の広がりが小さいことは、Sa分に較べて表面張力が大きく高沸点分が多いためである。また、カラムクロマトで分離されたAr分中には極性基を持った化合物が含まれていると考えられ、低温度では金属表面に吸着分子膜を作って自己疎液性を呈して広がりにくく、凸レンズ状を呈したと思われる。

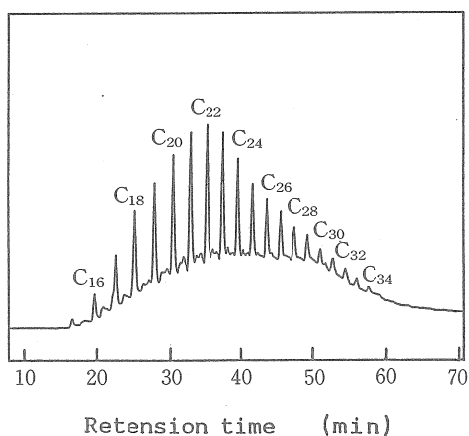


Fig. 9. Gaschromatograms of Sa in fuel oil C⁴⁾

両者ともある温度以上になると屈曲点をもつ。これは加熱や蒸発による成分の偏在や濃度差によって広がり円の外縁に生じた油溜まりのためである。蒸発しながら広がる油膜の温度はほぼ一定であるが、蒸発が減少すると続いている加熱によって油膜温度は更に上昇するため、温度勾配やそれに伴う蒸発による濃度勾配の増大による表面張力の低下が起きる。これらのためマランゴニ効果や二次のマランゴニ効果を生じ、油溜まりからの流れが一時的に急速になり、屈曲点となって現れる。また別に、C重油にはAr分のほかに極性をもつ樹脂状物質やさらに複雑なアスファルテン等高沸点分が含まれている。C重油は加熱によって成分の一部が酸化や重縮合など化学的に変質して極性物質を生成すると、それが金属面に吸着するため広がりにくくなる。しかし、極性物質の転移温度以上に加熱されると吸着面から脱着されるため急激に広がりを始める。これも屈曲点を生じる一因と考えられる。

性状の違うSa分とAr分を混合した場合、広がり過程には両者の特徴が現れるはずである。加熱されると混合率にかかわらず低沸点のSa分は早い時期に蒸発し去るため、後には濃度が大きくなったAr分が残る。Fig. 6に見られるようにAr分の混合率が高くなるほどAr分の広がり傾向にちかづき、現れる1カ所の屈曲点はAr分のそれに相当する。これらは広がりを支配するものが低温度ではSa分であり、温度が高くなるとAr分であることを示す。またFig. 7に見られるようにAr分の割合が多くなると広がり円の外縁で放射状に伸びる分枝流の形が変わるのもAr分の性質によるためである。

4.2 残留膜

カラムクロマトで分離されたSa分は無色であり、Ar分は黒褐色である。10分間加熱後の残留膜は表面温度によって特徴ある様子を示す。Sa分の場合、低温度からよく広がるため油膜が非常に薄くなり、液状であれば虹色の光彩を生じ、高温で固化するとわずかにくもる程度の皮膜となる。Ar分の場合、すべての表面温度で黒褐色の油膜や皮膜を残すが、400℃を越えると皮膜の中に泡立った状態のままに固化した軽石状の炭化物を残す。その状態で加熱を続けると皮膜の数カ所に膨らみが出ることは熱分解され炭素質化される過程で発生した炭化水素ガスのためである。これらはやがて破れた後つぶれる。400℃以上で起こるこの現象は、Fig. 8⁴⁾で熱発生傾向を示すDTA曲線が激しく上下していることに現れており、断続的に放出されるガスの燃焼の様子がうかがえる。500℃で激しく泡立

つ現象は短時間に終わり、皮膜や軽石状の炭化物は接する空気との温度差により小さく破碎され空中へ分散する。これが硬質カーボンの一因となることは明らかである。

5 まとめ

C重油の組成と広がり過程およびカーボン質化との関係を明らかにするため、加熱した板上に油滴を滴下し広がり過程および残留膜の様子を所定時間連続して観察した。その結果以下のことが判かった。

- ①加熱板上に付着した油滴の広がり駆動力は油膜内に生じる温度勾配や濃度勾配による表面張力の変動である。これらは主に油の組成ならびに加熱と蒸発に支配されるため低温度では沸点の低い飽和炭化水素分が、高温度では沸点範囲の広い芳香族炭化水素分やC重油中の高沸点分が広がり支配する。
- ②蒸発が活発になる温度になると、広がった油膜の外縁では濃度や成分の偏在により生じた油溜まりの広がり速度が、蒸発速度の減少により油膜内に発生した温度勾配による表面張力の変動も原因して、一時的に大になる時期がある。これが広がった油膜の面積変化を示す曲線に屈曲点となっ

て現れる。

③熱分解を起こす温度になるとわずかに残留膜を生じる飽和炭化水素分に対し、芳香族炭化水素分の油膜は400℃を越えると黒色の樹脂状から炭素質化した皮膜に変じ、加熱されて剝離し小さく破碎されて飛散する。さらに高温では付着直後から激しく泡立った状態で固化した軽石状の炭化物も生じる。C重油中の重質分はこれを更に増加させる。

以上のことからC重油の燃焼にあたっては、構成成分の熱的性質を考慮し、最適な加熱方法や装置、燃焼方法を用いることが重油の炭素質化やすす発生を抑制することになる。

文 献

- 1) 古川與四郎, 日石レビュー, 29, (174), 267(1987)
- 2) 森下晋一, 日本舶用機関学会誌, 27, (3), 231 (1992)
- 3) 境 忠男, 平野富士男, 潤滑, 23, (2), 124(1978)
- 4) 森下晋一, 燃協誌, 70, 263(1991)