重 油 の レ オ ロ ジ ー

山 本 晴 次*

Rheology on Heavy Fuel Oils

Haruji YAMAMOTO

I. ま え が き

重油の流動性は実用上、燃焼と輸送の両面で問題になる。ディーゼル機関、炉などにおける燃焼においては重油の噴霧の良否が燃焼に非常に響き、重油の粘度が低いほど噴霧粒子が小さく粒径分布が一樣になって燃えやすい。しかし一方で、粘度が低いと噴霧流の貫徹力が小さくて炎が短くなり、またノズルにおける噴射角度が大きくなるので、低過ぎてもだめで、燃焼装置によってそれぞれ定まる最適の使用粘度があるわけで、このためには重油を適当に加熱して好適粘度にしてから使うことが重要であり、重油の粘度温度変化を知ることが必要である。

輸送面においては、夏季であれば重油は燃焼の際と同様に普通のニュートン流動として取り扱えるが、冬季になると粘度が増大し、あるいは固まってしまうこともあり、ポンプで移動可能かどうかが問題になる。

そこで何度まで流動が可能かどうかを予測することが必要であり、現在では流動点でおさえている。ところがこういった低温では重油は非ニュートン流動となり、熱経歴によって不可解な流動性を示し、現在の試験法では不十分な点も多い。

しかしこの領域の問題は重油にとってややもすれば二次的な問題と考えられ、また重油そのものが軽油からアスファルトまでも含む複雑な組成のものであるので、レオロジカルな問題ではあるがレオロジーといえるほどの解明は進んでいないと思えるが、とにかく現在までに考えられて来た低温流動性に関する試験法および熱経歴に関する研究について概観してみることにする。

II. 温度による重油の流動性の変化

流動性を考える上において、大まかに分類すると重油はアスファルテン、レジン、ワックス、油質(マルテン)の成分からなると考えられる。(重油を溶剤によって分離した場合、ベンゼンに溶解し、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、などの低沸点飽和炭化水素に不溶の成分をアスファルテンといい、低沸点飽和炭化水素に溶解する成分中、活性白土などに吸着される物質をレジン、吸着されない

部分をマルテンという。これらがある温度以上ではほぼ完全な混合液体をなしてニュートン流動を示し、周知のように、毛管粘度計によるせん断応力の低いときの測定では(高いせん断応力のもとで、毛管を使い見掛け粘度を求める場合もある)粘度は次式に従って変化し、温度が低下するに従って粘度は増大する。

$$\log \log(\nu + 0.8) = m \log T + k$$

(ν ; 動粘度, T ; 絶対温度
(m, k ; 油によってきまる定数)

この関係を ASTM チャートのような $\log \log(\nu + 0.8)$ と $\log T$ とを目盛った図表に表わせれば、図-1 a¹⁾ のような直線になる。

試料名	アスファルト%	予熱温度を変えた際の IPT 析出点
I	1.25	+16 ~ -21°C
II	0	+27 ~ -7°C

図-1 重油の粘度温度変化例

ところがある温度以下になるとアスファルテン、レジ、ン、ワックスがなんらかの形で微細粒子または結晶を形成して、これらを分散質、油質を分散媒とするコロイド

* 三菱石油(株)研究部(川崎市扇町 16)

ゾルに転移し、重油の粘度温度変化は前式に合わなくなり、図-1の左側に見られる *b* のように直線からずれて曲線になってくる。このような異常を示すようになる温度および、ずれの向き、大きさは、重油によってまちまちであるが、大体 100°F 近辺から異常が起ると考えられ、F. B. Thole は「一般に 100°F 以下では重油の粘度を測定しないことが慣習となっている²⁾」といている。またずれの向きは直線の上側（粘度の増加する向き）と考えられる（しかしある種の添加剤の入った潤滑油では下向きになることも報告されている³⁾）

先にも述べたように、この現象はコロイド粒子の増加による粘度増大と考えられるが、さらに温度が低下するとそのほかにワックス、アスファルテンが主体となってきたミセルによるなんらかの内部構造が発達してきてゲルに転移するものと考えられる。そしてこの辺からがレオロジーの領域と考えられるが、重油は本来ニュートン流体であるときに実用されているわけで、ゲルについては温度低下によるゲル化するまでの状態変化にだけ関心が持たれていて、ゲル化転移温度ともいふべき流動点測定が行なわれているが、ゲルそのものの学問的研究はほとんどされておらず、現在の流動点試験法の改良、熱経歴現象の究明が主として行なわれている。以下にこれらにつき述べる。

III. 低温流動性に関する試験法

III-1 JIS 流動点試験法

この試験法は、重油をかきまぜずに規定の方法で冷却したときに油が流動する最低の温度を流動点といい、2.5°C の整数倍で表わす。方法の概略を示すと、図-2のような装置を使い、試験管の標線の間中までの高さ（約 50 cc）試料をとり、48°C の湯浴に入れて 46°C までに温める。つぎに大気中（または 25°C の水浴中）で 32.5°C まで冷してから外管に入れ、0°C の冷却浴で 10°C まで、さらに -16°C の冷却浴で -7.5°C まで、つぎには -34°C の冷却浴で冷す。このようにして冷却する途中、油温が予想流動点より 10°C 高温まで下ったら試験管を外管から取り出し、静かに傾ける。油が流れるときには再び外管におさめて冷却する。これを油温が 2.5°C 低下することに繰り返し、ついに試験管を水平にしても油が 5 sec 流動しなくなったならば、この温度より 2.5°C 高い温度を流動点とする。また試料が測定前 24 hr 以内に 46°C 以上の加熱を受けた場合、およびこの点に関する経歴が不明な場合には試料を試験前 24 hr 試験室に保存したのちに試験する。

III-2 流動点試験法の難点

現行試験法による流動点は、現場で重油の移動が可能な最低温度を示すと考えられているが、実際に現場において仕事に支障をきたすときの油温と流動点の温度が一

図-2 流動点試験器

致することはあまりなく、一般にそれより低い温度でも操業可能であり、はなはだしい場合には流動点より 20°C ぐらい低温でも重油は流動する。その原因のうち大きなものは、重油の低温流動性が熱経歴によって異なることと、流動点試験法は重油が一定の降伏値を持つようになる温度を調べているとも考えられるが、その場合試験管を傾けることにより生ずるせん断応力より、現場でかけうるせん断応力の方が大きいことによるものであり、こういった点についていろいろ研究、試験法が考えられている。

III-3 流動点の熱経歴による変化

JIS 試験法は ASTM-D 97-47, IP 15/55 に規定されているアメリカ、イギリスの規格試験を採用したもので、ASTM の最高流動点法に相当する。ASTM, IP にはこのほかに最低流動点法（試料をかきまぜながら 105°C まで加温してから最高流動点法と同様に冷却測定する。）が規定されている。この 2 つの方法で同じ重油を測定すると、流動点に 5~20°C の差が生ずることが多い。

このことからわかるように、重油の流動点は冷却測定する前の予熱温度によって異なる。また予熱だけでなく予熱→冷却→再予熱→冷却→測定のように冷却過程をいれておくことでも違ってくるし、冷却速度によっても異なる。このような現象は流動点試験を行なっている間に起るだけでなく、当然サンプリングした試料そのも

のも、測定の前に加熱冷却が行なわれていれば内部の状態が異なってくるものと考えられる。また同じ条件で放置しても放置の期間によって変ってくる。

したがって、ある時期、場所における重油の流動可能な最低温度、流動性を決定する内部の状態は、重油の組成、製造時から測定または使用時までの全経過期間中の油温変化、時間によっていちいち異なるものである。

そして重油が製油所を出るときに一般性状の一つとして現在測定されている流動点は、使用時の重油が流動しなくなる温度のある一ケースを推定していると考えられる。前述の ASTM 法でいえば 46°C、に加温してから冷却した場合の最高流動点を上限とし 105°C に加温してから冷却した場合の最低流動点を下限とすれば、使用する際の重油自体の流動可能な温度は大体この上下限の範囲内のどこかにあるものと考えられる。また一方測定すべき試料が同じ重油でも、測定するまでの熱経歴が違っていれば構造が変っているので、たとえ同一試験法で測定しても違う結果が生れ、こういうことは試験法としてはあまり好ましくない。そこで ASTM 法では、熱経歴不明なものは前処理条件として試料をサンプ

試料	アスファルテン% (石油エーテル)	ワックス% (UOP 法)	RW@ 50°C
A	1.8%	3.2%	117 sec
B	1.6%	4.3%	125 sec

図-3 恒温放置の際の JIS 流動点の変動

図-4 予熱温度による流動点の変動 (室温→予熱→測定)

リングし、24 hr 試験室においてから測定して、試料のそれまでの熱経歴に対する記憶を消そうとしている。

思うに流動点試験法としての要点は実際に重油が流動しなくなる温度になるべく近い温度または温度範囲が規定できる試験法が理想的であり、ASTM法は現在広く使

われているが絶対的とまでいえないので、これと異なる。各種の熱処理を加えた試験法が考えられている。

また試験法そのものとしては、熱経歴が違っても同一値を示す方法がよい。この点に関し現行法では不十分な一例として同一貯蔵温度で放置した試料に対し、各週ごとに現行法で流動点を測定した例を図-3に示す⁴⁾。

- a ゴムセン (温度計付き)
- b 標線
- c 突起 (ゲルのずりを防ぐ)
- d 加圧空気 (20 cmHg)
- e 温度計下部位置
- f 目盛 (20 mm)

図-5 Moerbeeck 式試験装置

図に見るとおりに現行法では日が続つにつれて流動点が上昇してしまうので実用上品質判定に使用することは危険がある。

III-4 予熱処理を変えた試験法

B.H. Moerbeek⁵⁾ らは図-4 のように予熱温度が 35°C 付近で、また予熱の前に 0°C にいったん冷却したときに流動点が最高になること、現場で重油の移動に使うヘッドが最も低くて 20 cmHg 程度である（台上においたドラムからの自然流下の場合）などの理由から図-5 のような装置による流動点の測定を提案している。この方法は図の標線まで試料を入れ、最初に 0°C に冷してから 35°C に加温し、再び予期流動点の 10°C 下まで冷却 20 cmHg の圧力を左端からかけたまま、1°C/3~4 min の速度で浴温を上げてゆき、油が右端細管内を 2 mm 以上動くときの油温を測定して、これを流動点とするものである。

また Anglo-Iranian 石油会社では⁶⁾ AIOC 最高流動点を採用している。これは図-6 の右側の銅管に試料を入れ、1 hr 100°C に加熱してからこれを左側の外管に入れ、中間に液体窒素を入れて 2 min 急冷したのち、ふたたび 80, 100, 120, 140°F の各温度に 30 min 温め、試料を JIS 法と同様な試験管に移し普通の方法で測定し、各測定結果中最も高い温度を流動点とする。

図-6 AIOC 最高流動点用の熱処理装置

この方法は、ASTM 法と比べると熱経歴を打ち消して比較的場所、時期による差は少なくなるが、あまり流動点が高過ぎる嫌いがあるので、同社の研究所では最初の急冷をもう少し温和な条件にして、さらに実際に適合する流動点を求める方法を研究した。このような冷却条件を変更した実験例を図-7 に示す。

熱処理 (°F)

- a. 212→液体窒素→各温 b. 212→32→各温
- c. 室温→32→各温 d. 130→32→各温
- e. 130→-30→各温 f. 130→液体窒素→各温

試料

150 SUS@100°F の中東系重油

a, b, c, は貯蔵後 d, e, f, は製造直後

図-7 熱処理の差による流動点の変動

なかでもアドミラルティ級重油 (A 重油) について詳しく調べ、その結果では最初 165°F に加温してから 0°F に急冷、つぎに 80~140°F の各温度に温めて測定し、そのうちの最高温度をとる方法が最も妥当であることがわかり、AFLAC (The Admiralty Fuel and Lubricants Advisory Committee) Panel F-Method 11 というアドミラルティ級重油の流動点測定法に規定されたようである。そして同所ではこの方法があらゆる級の重油にも有効と考えているようであるが、まだ一般化するには至っていない。

III-5 降伏値の測定

重油を使用する際には、全般的に考えればタンクからポンプで移動するが多い。そして低温で問題になるのはタンクからポンプまで重油が吸引できるかどうか、またはポンプ圧でポンプから使用場所までのパイプ中の油が押し出せるかどうかである。

ところで細管中の流体のせん断応力は $RP/2L$ (R, L : 管の半径および長さ, P : 圧力) で表わせるが、これは理論的にはガラス毛管から鉄管にまで適合するはずである。それゆえ現場で利用可能な最高せん断応力 Y_{max} はこの式で計算できる (この場合吸引側としてはタンク内の油のヘッド+ポンプ吸引圧, 圧送側ではポンプの許容最高圧であり、普通問題になるのは吸引側である)

一方重油がある温度でゲルになっているときの降伏値

(セン断応力がある程度以上にならないと流動が始まらないが、このとき流動の開始に要する最低のセン断応力) Y を測定してあれば、 $Y > Y_{\max}$ ならその温度でポンピングは不可能であるし、 $Y < Y_{\max}$ なら可能なはずである。こういふことから考えると III-2 に述べたように流動点がポンピング不能の温度と一致しない一因は、流動点測定時のセン断応力が現場のそれに比べてごく小さいことと、現場の R, P, L が場所ごとに違っていることにもよるわけである。

さらに流動点よりも、重油の降伏値そのものを求めた方がポンピングの判断に役立つと考えられる。しかしこれを普通の回転粘度計で測定したのでは熱処理がむずかしいし、多数回の測定ができない。それで Anglo-Iranian では、U 字管により現場と同じように前式で降伏値を測定する方法を試みている。これは 図-8 のような径 1 mm 長さ 15 cm くらいの U 字ガラス管に重油を充テンし、所要の熱経歴を与えてからユニオンで送圧管につなぎ、他端を大気中に出したまま恒温ソウに浸ける。そして 0~30 psi まで休み休み圧力を増加して油が開放端から押し出されるようになるときの圧力を測定しこれから降伏値を計算する。

図-8 U字管降伏値測定装置

この試験方法を実際にとりあげる場合には、測定時の温度は 0°C とか -5°C というように、重油が移送可能であると保証した一定温度において測り、降伏値が現場で一般に可能と考えられる $Y_{\max}$ より大きい小さいかで判定を下すことになる。Anglo-Iranian で現場の $Y_{\max}$ について計算した例を 表-1 に示す。

この試験法にも、流動点につきまとは同様に熱処理をどうきめるかということ、次項に述べるように現場における降伏現象が理論と一致しないことが問題になるが、こういった点が解明されればこの方法が恐らく最も合理的なポンパビリティ試験になるのではないかと考える。

表-1 各種施設の利用可能セン断応力

施 設	セン断応力 (dyne/cm ²)		* 実際のポンピング可能最低温度 (°F)	備 考
	吸引側	圧側送		
大規模の施設	1	250		空タンクポンプ吸引力 12 psi と仮定
	2	143		
	3	540		
各種の施設				
船 積 み	1	40	145	全部ポンプ吸引力を 7 psi と仮定
	2	65	190	
ドラム充テン	1	110	865	
	2	380	575	
移 動	1	230	720	
	2	380	1750	
タンカーよりの圧送	1	260	230	
	2	515	460	
船の吸引側	1	250		空タンク、ポンプ吸引力 12 psi と仮定
	2	810		

* 最低流動状態になるように熱処理して 32°F でU字管降伏値が 500 dyne/cm² であった油に対する値

III-6 現場と実験室との対比

試験法の最後に、現場と実験室試験との食い違いに影響する三つの要因について補足説明する。

i) 冷却速度 重油の使用施設は非常に大容量の場合が多いので、かりに温かい重油を無加熱タンクに入れたとしても、気温まで冷えるには少なくとも半日、長ければ2, 3日はかかる。ところが試験室では2~3 hr で冷却して試験するし、またそれ以上時間をかけるわけにもいかない。それゆえ、冷却速度による差が生じる。

Gill⁷⁾ らが前項のU字管法で冷却速度を変えて降伏値を測った例をみると 表-2 のようで、急冷の場合が最も降伏値は大きく、速度が遅くなるに従い大体降伏値は減少している。すなわち実験室の方が現場より条件はきびしい。

表-2 冷却速度による降伏値の変動

熱処理の方法	最終予熱温度 (°F) (A)	Aから32°Fに冷すまでにかけた時間		32°Fの降伏値 dyne/cm ²
		min	hr	
室温→32°F	室温	5		770
	室温	45		500
	室温		20	430
	室温		70	540
170°F→0°F →各温	80	5		—
	80	45		130~270
	90	5		640~770
	90	45		180~270

105	5	390~520
105	45	200~240

上欄の降伏値は原表どおり，下欄の分は原表には4個ずつの測定値が示されているので，その最大最小値を記載した。

ii) セン断の遅れ III-5 の降伏値の計算の場合にはパイプ内の油は一体であり，またそのなかの圧力伝達は一時的と考えているが，長いパイプにゲル化した重油がつまっている際には入口で重油にかけた圧力は最初入口付近のゲルの破壊にだけ使われ，そこで降伏した重油で圧力が伝達されてつぎの部分のゲルが破壊される。というように順番にセン断が進行する。図-9 は 2000 ft の 3 inch パイプにつまっていた重油に圧力をかけた際，入口から 1000 ft の場所の圧力を測った例であり，この点まで圧力波が進行するのに 8 min 以上かかっている。

したがってゲル化した油送ラインが長い場合には，実際に利用できるセン断応力の方が計算値より大きく，大きな降伏値の重油でも移動しうる可能性が考えられ，また一度圧力をかけ始めたら少々待たないと移動の可否がわからないと思われる。

図-9 ゲル化した送油管内の圧力伝達

iii) 管壁の粗さの差 鉄管はいちいち内部の発サビ程度，凹凸が違うから，ゲルを棒状に押し出す場合管壁の粗さが異なればゲルの周辺部の受ける抵抗に差が生じて流量が違うと考えられる。また III-5 のようなガラス管で降伏値を測定する際にはこれが鉄管であるときより当然降伏値は小さくなると思われる。

IV. 熱経歴現象の解明

III に熱経歴現象について述べたが，そのうち測定前の熱処理によって流動点に変化する点に注目すると，図-4,7，からもわかるように一般的に最終の冷却測定前の予熱温度が $30\sim 45^{\circ}\text{C}$ のときに流動点が最高になり，それ以後 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ のときには急激に流動点は低下する。この現象がなぜ起るのかは興味深いとともにポンピング試験法を作る基礎でもある。文献に現われたこれに関する知見を紹介する。

IV-1 戦前の研究

B.H. Moerbeek らは⁹⁾，図-4 にあるように重油をペンタンで処理してアスファルテンを除くと全般的に流動点が上昇し，また予熱温度による変化が減少することを認めた。さらにアスファルテンを含む重油を $100^{\circ}\text{C}\rightarrow 20^{\circ}\text{C}$ ， $100^{\circ}\text{C}\rightarrow 0^{\circ}\text{C}\rightarrow 35^{\circ}\text{C}\rightarrow 20^{\circ}\text{C}$ の二様に予熱冷却して顕微鏡写真をとったら，前者では大きな結晶凝集体 (Crystal Aggregates) があるのに反し，後者にはかすかな微結晶がところどころ認められるだけで全体としてゼラチン状であった。また両者をろ過して，ろ液のアスファルテン含量を測定したところ，前者が 1.7%，後者が 3.0% (基油は 2.8%) であって，流動点の低い状態のときには，ケーキ (ワックスが主体) にアスファルテンが増加することを認めた。こういったことから $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ 予熱後重油を冷却すると，アスファルテンがワックス結晶の表面に集って skin を作り，ワックスの大きな結晶の生成を妨害し，さらにワックスの油質吸収 oil retention を防いで結晶の網状構造が生成するのを妨害する (ただし結晶の凝集 agglomeration は妨げない)。それで流動点は低下する。

ところが一度 skin のできた状態から $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ になると，ワックスだけがとけて skin はそのまま取り残される。したがって冷却に際しては，アスファルテンの作用がなくなり，油質吸収が十分に行なわれるために，網状構造ができてゼラチン状になり，そのため流動点は高くなると考えている。

E.C.H. Kolvoort ら⁹⁾ は，潤滑油留分をケトン-ベンゼン脱ロウした際のワックスの含油量について研究し，分岐鎖を有するパラフィンが含油量の多いこと，クラッキングのような熱分解を受けた重油のアスファルテンを微量加えると含油量が減少することを認めた。そして含油量の多いパラフィンを含む油は，パラフィンが結晶する際に結晶の周囲に吸着した油の殻を持つようになり，それら同志の接触によって内部的結合 (ゲル化) が起るので流動点が高くなるが，これにアスファルテンを加えるとアスファルテンの方が結晶表面に吸着されて油質の吸着が妨害されるため，含油量が低下して流動点が下るといように，Moerbeek らと同じ見解を発表している。

この二説は概括的にはよいが、流動点が低いまたは高い予熱温度範囲内にも温度によって相当流動点に差があるが、こういった点を十分に解釈できないように思う。

D.J.W. Kreulen¹⁰⁾ は通常の IPT 析出点試験法に改良を加えた方法で各種の重油の析出点を求め、これにも流動点測定時と同じ予熱温度範囲内で熱経歴による変化が起ることを見出した。しかしその際にアスファルテンを除去しても変化がなお起る場合があること、石油以外にハチミツにも熱経歴現象が起るがこの場合にはパラフィンだけが存在してアスファルテンがないこと、軽油にアスファルテンを加えても現象が起らないなどの結果から、熱経歴現象は結晶生成物の存在する系に限って生起し、重油の場合にはワックスの結晶化が油質の粘度の高低によって妨害されるときとされないときとの違いであって、熱経歴による変化はワックスと油質の粘度の組み合わせが主因であるため、アスファルテンを含む場合にはこれがコロイド粒子になって油質の粘度を増加させるときとそうでない場合によって析出点に対する影響が異なると考えている。この説のようにアスファルテンがコロイド粒子を作り全体の粘度を増加する効果を持つことは考えられるが、アスファルテン-ワックス間の作用を無視できるものかどうかはいささか疑問である。

IV-2 最近の研究

戦後はあまりこの方面の研究はされていないが、重油と同じアスファルテン、レジンを、油質、ワックスからなるアスファルトに対しては Pfeifer^{11), 12)} らの解明が進んでいる。アスファルトの挙動に関する Pfeifer らの説によると、アスファルテンがレジンを結合してミセルを作り、ミセルを分散相、マルテン（油質）を分散媒とするコロイド系の状態がアスファルトの流動性を大部分決定していて、レジンがアスファルテンの吸着力を飽和させうればミセルはペプチズされて系はゾルとなるが、不十分だとミセルの相互けん引が起ってゲル組織を作るかあるいはアスファルテンの沈殿を招く。そしてこういった吸着にはアスファルテン、レジンを、マルテンの量、質による平衡が成立し、平衡状態および平衡に要する時間は温度によって変化する。そしてワックスは結晶しているときだけ流動性に影響し、これが網状構造(skelton structure)を作るときには降伏値を生ずるようになり、ゆるいばらばらの粒子(loose particle)になっているときには、フィラーとして粘度を増加させるだけの影響を持つ。またワックスが多いとアスファルトの硬度が深冷によって非常に変化するようになるという。

この説が、現在のアスファルトに関する最も合理的な説明と思われ、同じ系である重油にも大部分あてはまるのではないかと考えられるが、肝心のアスファルテン含量がアスファルトの20~30%に対して重油では2~8%程度であり、油質といっても重油には潤滑油留分、軽油

などが多量にあるのでアスファルテン-レジンの関係が重油においてもアスファルトほど決定的な役割を演じるかどうかはわからない。

最近G.C.Ackroyd ら¹³⁾は、重油については決定的な説明を下す段階ではなく、基礎的なデータをもっと収集することが必要だと考えて、中東系直留残油を溶剤分離して(方法を略記すると、基油に7.5倍のペンタンを加えてアスファルテンを除き、脱アスファルテン油をベンゼンに溶解してからアルミナを加えてレジンを吸着せしめ、ベンゼン除去後脱アスファルテンレジンをペンタンで抽出した。)基油a, 脱アスファルテン油b, 脱アスファルテンレジンを油cについて流動学的挙動、ワックスの結晶状態に関する顕微鏡、X線回折による比較を行っている。この実験でa, b, cを212°F→0°Fの熱処理後にいろいろの温度に予熱してから測定した流動点が図-10であって、アスファルテン以外にレジンの効果の大きいことがわかる。この結果で流動点の高い最終予熱温度100°Fから冷却した状況を低流動状態、140°Fから冷却した流動点の低い状態を高流動状態として、この二状態について回転粘度計によってセン断速度を一定にして、セン断応力の時間的推移をとったのが図-11である。曲線中の最初と平衡になったときの見掛け粘度、およびU字管による降伏値、流動点を比較したのが表-3である。これらをみると高流動状態ではアスファルテンレジンの系のかたさ(rigidity)を低下させることが明白である。しかし低流動状態だと、レジンだけではほとんど剛性に変化せず、アスファルテンを加えると逆にかたさが増加する傾向がみられる。

図-10 流動点の変動

この実験に続いて Ackroyd らは、回転粘度計のカップと内部円筒がセルになるようにしてセン断速度が一定のときのセン断応力の時間的変化に平行して電気抵抗を

図-11 セン断速度一定 (13.18 sec^{-1}) における
セン断応力の時間的変化(油温は 52°F 一定)

表-3 流動点, 見掛け粘度, 降伏値の対照

試料	a	b	c
油の状態	低流動状態 (最低予熱温度 100°F)		
流動点 ($^\circ\text{F}$)	70	80	85
最初の見掛け粘度 (poise)	195	119	185
平衡時の見掛け粘度 (〃)	38	18	14
降伏値 @ 32°F (dyne/cm ²)	1350	470	430
油の状態	高流動状態 (最終予熱温度 140°F)		
流動点 ($^\circ\text{F}$)	25	20	75
最初の見掛け粘度 (poise)	11.4	11.4	184
平衡時の見掛け粘度 (〃)	9.2	8.0	10.9
降伏値 @ 32°F (dyne/cm ²)	120	60	500

も測定し、二つの面から試料の内部構造の変化を調べた¹⁴⁾ところ、試料 c (ワックスオイル系) では図-11にある応力変化と同じ傾向で電気抵抗が低下し、基油 a は高流動状態では c と同一であるが低流動状態では最初は応力変化と同じに抵抗が下がるが応力曲線が彎曲する辺で再び抵抗が上昇し平衡になることがわかった。そこで基油が低流動状態にあるときにはワックス構造とともにアスファルテンミセルが、ある構造を持って存在し、セン断が加えられるとワックスの構造破壊だけでなくミセルの破壊も起り、電気抵抗の少ないミセルの消失によって電気抵抗が増加しているのではないかと推測している。

現在までに得られている知見はこのあたりまでであって、アスファルテン、レジンは熱経歴現象を起す主因で

あることは明らかであるが、それがどういう機構でワックスの結晶化に影響するかについては定説がなく、今後さらに Ackroyd らのような基礎研究が必要と考えられる。またアスファルテン、レジンでも原油が異なると組成が異なり、あまり流動点の変動が起らない場合もある。恐らく O, S, N などによる極性基の多少と分子構造が響くのだと思うが、こういった点についても解明が必要である。

V. あとがき

大体以上で重油のレオロジカルな問題の要点を説明できたと思うが、最初にも述べたように重油は組成が複雑で取り扱いがむづかしいために一般的に研究が少なかったが、量的には燃料油中最も多く、近來その解明の重要性が再認識され各方面で新研究が行なわれている。ポンパビリテイ、熱経歴の領域においても有能なレオロジストにより新生面の開かれることを期待する次第である。

(昭和 33 年 10 月 6 日受理)

文 献

- 1), 10) D.J.W. Kreulen, *J. Instn. Petrol. Tech.*, **24**, 441 (1938)
- 2) F.B. Thole, *The Science of Petroleum*, **2**, 1429 (1938)
- 3) A. Bondi, "Physical Chemistry of Lubricating Oils." Reinhold Pub. Co. p.76 (1951)
- 4) 三菱石油研究部, 未発表
- 5), 8) B.H. Moerbeek, A.C. van Beest, *J. Instn. Petrol. Tech.*, **21**, 155 (1935)
- 6), 7) F. Gill, R.J. Russell, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1264 (1954)
- 9) E.C.H. Kolvoort, F.R. Moser, C.G. Verver, *J. Instn. Petrol. Tech.*, **23**, 734 (1937)
- 11) J.P.H. Pfeiffer, "The Properties of Asphaltic Bitumens" Elsevier Pub. Co., Chapt. I & II (1950)
- 12) J.P.H. Pfeiffer, R.N.J. Saal, *J. Phys. Chem.*, **44**, 139 (1940)
- 13) G.C. Ackroyd, C.M. Cawley, *J. Inst. Petrol.*, **39**, 82 (1953)
- 14) G.C. Ackroyd, A.G. Lowe, *J. Inst. Petrol.*, **41**, 235 (1955)