残さ重油液滴の燃焼挙動について*

守 屋 邦 彦**

Burning Behaviour of Residual Fuel Oil*

by Kunihiko Moriya**

Summary: Burning characteristics of petroleum high boiling range fractions, residual fuel oils and their blending stocks were investigated in this paper. Fuel oil droplet suspended from fine silica filament of 100μ diameter was introduced into a furnace maintained at various temperatures between $650\sim 800^{\circ}\text{C}$. Burning histories of various fuel oil droplets were recorded by 16 mm cine-camera. From these results, the following conclusions were obtained.

1) When the droplet of fuel containing residual oil was burnt, bubbles were produced within the droplet and gas was discharged intermittently. Consequently the droplet swelled and contracted. Changes in diameters of burning droplets became greater as the asphaltenes and resins content increased.

2) The burning constant of fuel containing residual oil increased only slightly owing to remaining of unburnt carbonaceous material.

3) The diameter of cenosphere increased with asphaltenes and resins content. When the droplet was evaporated without ignition, the diameter of cenosphere was about 3 times as large as the diameter of cenosphere which remained after burning

1 結 言

第1報¹⁾および第2報²⁾において重油混合材源および石油高沸点留分の単一液滴の状態における燃焼について調べ、着火遅れや燃焼時間に及ぼす組成や沸点の影響について明らかにした。着火遅れや燃焼時間という特性値は燃料液滴の燃焼特性を示す重要な値ではあるが、これだけでは燃焼状態の詳細を明らかにすることはできない。特に残さ重油の場合には留出油と異なってその燃焼状態に特異な点があり、どうしてもその燃焼過程全般を観測することが必要である。ここでは16mmシネカメラを用いて重油混合材源および石油高沸点留分などの液滴の燃焼状態を観測し、(a)各種重油混合材源の単一液滴の燃焼過程における粒径変化の状態、(b)燃焼速度定数と重油の物理性状および化学組成との関係、(c)揮発性成分が燃焼した後に残る炭素状物質(cenosphere)の大きさと重油の化学組成との関係について調べた結果を報告する。

2 実 験

2.1 実験試料

各種残油、残油と軽油の混合物、石油高沸点留分を蒸留によって細分した留分などを実験試料とした。これらの試料は第1報¹⁾および第2報²⁾において使用したものと同じであり、その性状はTable 1, 2およびTable 3に示すとおりである。

2.2 実験方法

単一液滴燃焼実験装置を使用し、炉温を $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ として単一液滴を燃焼させ、燃焼状態を16mmシネカメラで撮影記録した。16mmシネカメラ撮影に際しては、液滴を背後から燃焼火炎の光より強い光源で照射し、液滴の輪郭が明確になるようにした。撮影後のフィルムは顕微鏡で50倍に拡大し、測微計で粒径の測定を行った。使用した16mmシネカメラはBolex H 16RX-Matic (レンズ cine-Nikkor 1:2.8 $f=100\text{mm}$, 延長リング付)で、フィルムはFuji Neopan cine 16 (ASA 40)である。単一液滴燃焼実験装置およびその実験操作の詳細については第1報¹⁾を参照されたい。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 燃焼過程における液滴の粒径変化について

純粋物質の液滴が蒸発過程にある場合、その粒径の変化については式(1)のような関係が成立つことが知られている。

$$-\frac{d(D^3)}{dt} = C_e = \text{一定} \quad (1)$$

ここで D は液滴の直径、 t は時間、 C_e は液滴の蒸発速度定数である。また可燃性純粋物質の液滴が高温の空气中に急速に投入された場合、化学的な着火遅れ時間を含む加熱蒸発期間を経て着火が起こり、定常的な燃焼を行うが、この定常的な燃焼過程でも式(1)と同様粒径の2乗と時間の間には直線的な関係があり、式(2)が成立する。

$$-\frac{d(D^2)}{dt} = C_b = \text{一定} \quad (2)$$

ここで C_b は液滴の燃焼速度定数である。

一般に C_b は C_e より大である。

小林³⁾の研究によると石油留分のような混合物でもガソリン、灯油、軽油といった留出油については、純粋物質と同様に燃焼過程においては粒径の2乗と時間の間にほぼ直線的な関係

* 昭和48年2月27日受理

本報を「重油の燃焼特性に関する研究(第3報)」とする。

** 三菱石油株式会社研究所(210 川崎市川崎区扇町12-1) Research Laboratory, Mitsubishi Oil Co., Ltd. (12-1, Ohgimachi, Kawasaki-ku, Kawasaki 210)

Table 1 Properties of Samples (Gas Oil and Residual Oil)

Sample No.	1	5	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
	Gas Oil A	Gas Oil E	Residual Oil A	Residual Oil B	Residual Oil C	Residual Oil D	Residual Oil E	Residual Oil F	Residual Oil G	Residual Oil H	Residual Oil I	Residual Oil J	Residual Oil K	Residual Oil L	Residual Oil M
Sp. Gr. (15/4°C)	0.8256	0.8650	0.9660	0.9737	0.9069	0.9872	0.9609	0.9416	0.9498	0.9216	0.9360	0.9040	0.9298	0.9505	1.0020
Flash Point (°C)	72	104	138	172	142	168	152	144	152	150	142	122	77	75	8.8
Sulfur Cont. (wt%)	0.71	0.06	3.68	4.09	0.17	4.74	4.04	3.24	2.22	2.41	0.25	0.24	2.95	2.33	1.41
Viscosity @ 30°C cSt	2.975	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Viscosity @ 50°C cSt	—	2.529	221.9	586.7	13.27	1,100	278.5	102.6	227.6	43.36	243.8	7.381	53.93	69.89	116.5
Pour Point (°C)	-15	—	+12.5	+7.5	+35	+12.5	+5	+17.5	+17.5	+20	+17.5	+10	-7.5	-2.5	-15
Cetane No.	57	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Carbon Residue (wt%)	0.0	0.0	8.8	13	1.4	14	9.7	8.5	8.0	4.3	6.9	1.4	7.1	8.2	13
Ash Cont. (wt%)	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.04	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.05
Composition Analysis															
Saturates (wt%)	75	53	34.6	32.3	55.0	26.8	38.8	42.8	40.6	51.8	48.5	57.8	45.3	37.1	22.8
Aromatics (wt%)	25	47	45.8	45.4	36.0	46.2	46.0	40.9	37.1	39.7	27.8	32.4	36.8	41.9	29.0
Resins (wt%)	0	0	16.4	13.6	8.1	18.6	15.0	13.6	18.0	8.0	22.0	9.5	12.7	17.8	22.6
Asphaltenes (wt%)	0	0	3.2	8.7	0.9	8.4	5.2	2.7	4.3	0.5	1.7	0.3	5.2	3.2	12.0
Vacuum Distillation															
I.B.P. (°C)	172	232	265	275	243	271	271	263	269	263	257	231	233	225	—
10%	216	254	329	342	288	365	327	329	332	322	324	284	291	273	—
20%	—	—	375	380	313	413	368	370	373	360	374	305	342	316	—
30%	—	—	417	417	335	459	412	399	410	387	425	315	385	361	—
40%	—	—	450	461	360	506	450	427	449	413	462	332	424	412	—
50%	260	277	492	509	387	545	494	468	490	441	521	345	461	477	—
60%	—	—	537	557	405	—	544	513	513	479	627	364	515	550	—
70%	—	—	—	—	427	—	—	563	535	520	—	390	571	—	—
80%	—	—	—	—	449	—	—	—	—	574	—	419	—	—	—
90%	318	317	—	—	494	—	—	—	—	—	—	487	—	—	—
95%	344	321	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
E.P.	372	367	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Notes : Gas oil A and Gas oil E were distilled at atmospheric pressure.

Table 2 Properties of Samples (Mixtures of Gas Oil and Residual Oil)

Sample No.	Blending Ratio (vol%)				Sp. Gr. 15/4°C	Carbon Residue (wt%)	Composition Analysis (wt%)			
	Residual Oil A	Residual Oil B	Residual Oil C	Gas Oil A			Saturates	Aromatics	Resins	Asphaltenes
RA-1	0	—	—	100	0.826	0	75.0	25.0	0	0
RA-2	10	—	—	90	0.839	1.0	70.5	27.3	1.9	0.4
RA-3	20	—	—	80	0.852	2.0	66.1	29.7	3.7	0.7
RA-5	40	—	—	60	0.877	3.8	57.4	34.1	7.2	1.4
RA-7	60	—	—	40	0.904	5.6	49.4	38.2	10.4	2.0
RA-9	80	—	—	20	0.930	7.3	41.8	42.0	13.5	2.6
RA-11	100	—	—	0	0.956	8.8	34.6	45.8	16.4	3.2
RB-2	—	10	—	90	0.840	1.5	70.0	27.4	1.6	1.0
RB-3	—	20	—	80	0.856	3.0	65.3	29.7	3.1	2.0
RB-5	—	40	—	60	0.884	5.7	56.1	34.0	6.0	3.8
RB-7	—	60	—	40	0.915	8.3	47.7	38.0	8.7	5.6
RB-9	—	80	—	20	0.945	10.7	39.7	41.8	11.2	7.2
RB-11	—	100	—	0	0.974	13.0	32.3	45.4	13.6	8.7
RC-2	—	—	10	90	0.834	0.2	72.8	26.2	0.9	0.1
RC-3	—	—	20	80	0.842	0.3	70.7	27.3	1.7	0.2
RC-5	—	—	40	60	0.867	0.6	66.4	29.6	3.4	0.4
RC-7	—	—	60	40	0.874	0.9	62.6	31.9	5.0	0.6
RC-9	—	—	80	20	0.890	1.1	58.7	34.0	6.6	0.7
RC-11	—	—	100	0	0.907	1.4	55.0	36.0	8.1	0.9

Table 3 Properties of Samples (Crude A High Boiling Range Fractions)

Sample No.	Distilled (vol%)	Dist. Temperature (°C)	Sp. Gr. 15/4°C	Composition Analysis (wt%)			
				Saturates	Aromatics	Resins	Asphaltenes
A-1	5	150~257	0.8183	76	24	0	0
A-2	5	257~272	0.8374	72	28	0	0
A-3	5	272~296	0.8472	70	30	0	0
A-4	5	296~318	0.8544	65	35	0	0
A-5	5	318~335	0.8708	63	37	0	0
A-6	5	335~350	0.8844	62	36	2	0
A-7	5	350~433	0.8906	62	36	1	0
A-8	5	433~451	0.8962	59	39	2	0
A-9	5	451~481	0.9077	57	41	2	0
A-10	5	481~513	0.9175	56	42	2	0
A-11	5	513~530	0.9301	55	42	3	0
A-12	(45)	530~	—	—	—	—	0

が成立している。しかし、重油になると燃焼過程における粒径の変化は極めて不規則なものになってしまう。このような不規則なものは理論的に取り扱うことが困難であるため、重油液滴の燃焼に関しては実用的な面から興味をもたれながらもあまり研究が行われていない。ここではできるだけ多くの試料について実験を行い、不規則といわれているものの中から少しでも規則的な面を探り出すことを試みたい。

まず重油の一般的な傾向を知るため、3種類の残油と軽油を種々な割合に混合した試料の粒径変化の状態を調べた。その結果は Fig. 1, 2 および Fig. 3 に示すとおりである。これからわかるように、軽油では粒径の2乗と時間の間にほぼ直線関係が成立している。しかし、残油が混合されると着火後ある時点より液滴は不規則に膨張、収縮を行うようになる。

Fig. 4 は Residual oil A の燃焼状態を撮影したものの一部を示したものである。着火後しばらくは比較的静かな燃焼が継続し、その後は粒径が極端に増大し時々外部にガスが放出される、そして最後にはげしいガスの放出があって消火するという経過をたどっている。この場合試料が黒色であるため、内部

の状態ははっきりしないが、粒径の変化の大きさや、液滴の形状変化などより見て液体の膨張、収縮ではなく、液滴の内部に気泡が発生しこれが間欠的に外部に放出されることによって粒径が変化するものと考えられる。なお B. J. Wood ら⁹⁾ は2種類の炭化水素化合物を混合した試料の液滴を燃焼させた場合、内部にかなりの大きさの気泡が発生しそれが液膜をやぶって外部に噴出することを写真撮影によって確認している。

このような膨張、収縮は残油の混合割合が少ないときには燃焼の末期に小規模に生ずるが、その混合割合が多くなるにつれ、変動の開始する時期は早まり、かつその規模も大き

くなってくる。こういった残油の影響は混合する残油の種類によっても異なり、この実験では Residual oil B が最も大きく、次いで Residual oil A, Residual oil C の順である。

なお図中破線で示した部分は液滴を炉に挿入する際、炉壁にさえぎられて撮影できない部分である。

このような膨張、収縮の原因は前述のように液滴の内部に気泡が生ずるためであり、気泡が生ずると液滴は膨張し、気体が液滴の外部に放出されると収縮が起こる。

このような気泡が生ずるのは、重油のような高沸点の物質は蒸発する前に分解するためであると一般に言われている。この点を確かめるため、原油A高沸点留分を蒸留によって細分した試料について燃焼状態を調べたところ、Fig. 5 にみられるように着火後における粒径変化はほぼ粒径の2乗と時間の間に直線関係が成立しており、残油にみられるような不規則な粒径の変動は認められない。これからみると沸点が 500°C に近い留分でも液滴の内部で激しく分解することはないようである。

次に種々の残油の燃焼状態をみると、Fig. 6 に示されているように、Residual oil D や Residual oil M といったアス

Fig. 1 Combustion History of Mixture of Residual Oil A and Gas Oil A (Furnace Temperature : 750°C)

Fig. 2 Combustion History of Mixture of Residual Oil B and Gas Oil A (Furnace Temperature : 750°C)

ファルテン分やレジンを多く含有する残油は粒径の変動が著しく, Residual oil C, Residual oil H および Residual oil J といった比較的アスファルテン分やレジンを少なく含有する残油の粒径の変動は少ない。また Fig. 8 には Residual oil A よりアスファルテン分, レジン分, 芳香族分を除去した試料の燃焼状態も示されているが, アスファルテン分の除去によって粒径の変動は著しく減少し, さらにレジンを除去していくにしたがって粒径の変動が少なくなっているのが認められる。

これらの事実を総合すると残さ重油の液滴が燃焼する場合の粒径の特異な変動は, アスファルテン分やレジンを除去した組成と関係があり, 単に全体の沸点が高いだけのために変動が生ずるのではないことがわかる。

2.3.2 重油液滴の燃焼速度定数について

前述のように軽油では着火後その粒径は粒径の2乗と時間の間にほぼ比例的な関係を保ちながら減少していく。この場合粒径の2乗と時間の間に成立つ直線関係の直線のこう配は液滴の燃焼速度定数 (C_{b1}) である。残油が混合されると不規則な粒径変化を示すようになるが, 残油の混合割合が少なかったりアスファルテン分やレジンの少ない残油が混合されている場合には, 着火後しばらくは直線関係が成立するので, この部分のこう配から燃焼速度定数を求めることができる。しかし, 残油の混合量が多くなるとこういった直線関係が成立する部分は少なくなり, 全くなってしまうときもある。このような場合燃焼速度定数は求められない。しかし Fig. 7 の例にもみられるように, 着火時の粒径の2乗の値と消火時の点を結んだ直線のこう配は粒径の変化を示す直線のこう配にかなり近似しており, 残油の混合量が多くなってもこの関係は保たれている。このようなことから重油液滴の燃焼速度定数の近似値として着火時の粒径の2乗の値と, 消火時の点を結んだ直線のこう配 C_{b2} をとることとした。また実際の燃焼では着火に至る加熱期間も当然含まれていることから, これを考慮に入れて初期粒径の2乗の値と消火時の点を直線で結び, そのこう配 (C_{b3}) を見かけの燃焼速度定数とした。この場合着火遅れ期間のように燃焼していない時間を含むので, C_{b3} はあくまでも overall の燃焼時間を示す一つの指標である。なお重油では揮発性成分の燃焼が終了後に炭素状物質が残存し, ゆっくりと燃焼していくのが普通であるが, C_{b2} や C_{b3} を求める場合の消火時の点は揮発性成分の燃

Fig. 3 Combustion History of Mixture of Residual Oil C and Gas Oil A (Furnace Temperature : 750°C)

Fig. 5 Combustion History of Crude A High Boiling Range Fractions (Furnace Temperature : 750°C)

Fig. 4 Photographs of Burning Droplet (Residual Oil A, 750°C)

焼が終わった時とし、炭素状物質の燃焼は別に考えることにした。

各種残油、残油と軽油の混合物および原油 A 高沸点留分を蒸留によって細分した試料についての C_{b1} , C_{b2} および C_{b3} の測定結果をまとめると Table 4, および Table 5 のとおりである。 C_{b1} と C_{b2} を比較すると C_{b1} は C_{b2} より若干大きい誤差を考慮するとほぼ同じ値であるといえることができる。したがって、各試料間の比較は C_{b2} と C_{b3} で行うことにした。

Fig. 8 に示されるように軽油に残油を混合した場合 C_{b2} は残油の混合量が増加するといったん減少した後、再び増加する傾向が認められる。軽油に高沸点の残油が混合されると蒸発速度が低下し、燃焼速度定数 C_{b2} は減少する。一方残油の混合割合が増加するとアスファルテン分やレジン分などが増加し、その結果炭素状物質として残留する量が増加するため、着火燃焼する期間は短くなり、 C_{b2} は増加することになる。このようなことから C_{b2} には極小値が現れるものと考えられる。

Residual oil A および Residual oil B の

Fig. 6-1 Combustion History of Residual Oil (Furnace Temperature : 800°C)

Fig. 6-2 Combustion History of Residual Oil (Furnace Temperature : 800°C)

場合には、残油混合割合が 100% に近くなっても C_{b2} が増加しているが、Residual oil C の場合には残油混合割合約 60% のところで極大になっている。これは Residual oil C のようにアスファルテン分やレジン分の少ない残油では消火後に残

存する炭素状物質の量が少なく、沸点の上昇による蒸発速度の減少の影響の方が強く現れた結果であろう。

C_{b3} においては着火遅れの影響が入ってくるのでさらに複雑になるはずであるが、結果的には Residual oil A, Residual oil B および Residual oil C とも類似した傾向を示している。すなわち C_{b2} と同じく C_{b3} も残油がある量だけ混合されたところで極小となり、その後残油の混合量が増加すると C_{b3} もいったん増加するが、ある点で極大となり、以後減少する傾向を示す。この場合の極大値は残油の混合によって燃焼速度が増加する傾向と、着火遅れが増加する傾向が合成されて生じたものと考えられる。いずれにしても軽油から残油まで C_{b3} の値にそれほど大きな差はない。

Fig. 9 は原油 A 高沸点留分の燃焼速度定数を示したものであるが、この場合沸点はかなり高くなっても留出油であり、アスファルテン分やレジン分が少ないので、 C_{b2} は沸点の増加とともに単調に減少する傾向を示している。 C_{b2} も沸点が増加すると減少するが、沸点 500°C 近くでやや増加する。これはレジン分が多少存在するための影響であると考えられる。このようなアスファルテン分やレジン分の影響を明らかにするため、Residual oil A および Residual oil C よりこれらの成分を除去したものの燃焼速度定数について調べてみると、Table 5 に示されるように、もとの残油よりも C_{b2} の値は小さくなっている。 C_{b2} は着火遅れの影響があるため、その差はあまり著しく現れていないが、いずれにしてもアスファルテン分やレジン分が存在することによって C_{b2} や C_{b3} の値が大きくなることが認められる。逆に見れば消火後に残存する炭素状物質はアスファルテン分やレジン分に起因するものといえることができる。

Fig. 7 An Example of Combustion History of Residual Fuel Oil (Sample : RA-5, Furnace Temperature : 750°C)

Table 4 Summary of Experimental Results (Mixture of Residual Oil and Gas Oil, Crude A High Boiling Range Fractions)

Sample No.	D_1/D_0		D_2/D_0			C_{b1} (mm ² /sec)		C_{b2} (mm ² /sec)		C_{b3} (mm ² /sec)	
	750°C	800°C	650°C	750°C	800°C	750°C	800°C	750°C	800°C	750°C	800°C
RA-1	1.10	—	0.00	0.00	0.00	0.83	0.84	0.75	0.76	0.35	0.45
RA-2	1.08	—	0.30	0.00	0.00	0.74	0.75	0.70	0.73	0.38	0.43
RA-3	1.09	—	0.59	0.21	0.24	—	—	0.68	0.78	0.35	0.46
RA-5	1.10	—	1.04	0.30	0.32	—	—	0.73	0.79	0.35	0.45
RA-7	1.07	—	1.13	0.38	0.39	—	—	0.86	0.92	0.39	0.50
RA-9	1.11	1.09	1.41	0.42	0.37	—	—	0.89	0.93	0.38	0.47
RA-11	1.12	1.13	1.30	0.38	0.42	—	—	1.08	0.93	0.24	0.46
RA-1	1.07	—	—	0.00	0.00	0.80	0.89	0.72	0.83	0.39	0.47
RB-2	1.03	—	—	0.00	0.00	0.80	0.79	0.68	0.79	0.38	0.45
RB-3	1.04	—	—	0.23	0.22	0.76	—	0.70	0.72	0.39	0.41
RB-5	1.04	—	—	0.41	0.39	—	—	0.74	0.82	0.42	0.46
RB-7	1.09	1.02	—	0.47	0.42	—	—	0.92	0.90	0.39	0.52
RB-9	1.29	1.10	—	0.54	0.45	—	—	1.00	1.02	0.39	0.50
RB-11	1.14	1.15	—	0.48	0.60	—	—	1.42	1.09	0.32	0.40
RA-1	1.05	—	—	0.00	0.00	0.81	0.83	0.73	0.76	0.36	0.43
RC-2	1.04	—	—	0.00	0.00	0.73	0.77	0.69	0.72	0.37	0.42
RC-3	1.06	—	—	0.00	0.00	—	0.72	0.65	0.67	0.34	0.40
RC-5	1.10	1.05	—	0.00	0.00	—	—	0.67	0.71	0.33	0.46
RC-7	1.11	1.09	—	0.00	0.00	—	—	0.83	0.97	0.38	0.51
RC-9	1.08	1.05	—	0.00	0.08	—	—	0.83	0.84	0.38	0.47
RC-11	1.05	1.07	—	0.34	0.17	—	—	0.78	0.80	0.34	0.45
RA-1	1.07	—	—	0.00	0.00	0.77	0.79	0.71	0.77	0.34	0.43
A-1	1.00	—	—	0.00	0.00	0.89	0.88	0.73	0.85	0.40	0.45
A-2	1.04	—	—	0.00	0.00	0.85	0.87	0.71	0.87	0.37	0.45
A-3	1.07	—	—	0.00	0.00	0.83	0.86	0.74	0.86	0.36	0.43
A-4	1.08	—	—	0.00	0.00	0.87	0.84	0.81	0.86	0.38	0.44
A-5	1.07	—	—	0.00	0.00	0.89	0.89	0.72	0.85	0.35	0.41
A-6	1.07	—	—	0.00	0.00	0.88	0.89	0.71	0.86	0.33	0.39
A-7	1.12	—	—	0.00	0.00	0.83	0.81	0.70	0.74	0.31	0.36
A-8	1.06	—	—	0.00	0.00	0.81	0.81	0.75	0.73	0.28	0.34
A-9	1.10	1.16	—	0.00	0.00	0.90	0.88	0.74	0.86	0.30	0.35
A-10	1.02	1.15	—	0.00	0.00	0.86	0.89	0.75	0.78	0.26	0.33
A-11	1.08	1.11	—	0.00	0.00	0.95	0.91	0.78	0.78	0.25	0.35

Table 5 Summary of Experimental Results (Residual Oil)

	D_1/D_0	D_2/D_0		C_{b1} (mm ² /sec)	C_{b2} (mm ² /sec)	C_{b3} (mm ² /sec)
	800°C	650°C	800°C	800°C	800°C	800°C
Residual Oil A	1.07	1.43	0.49	—	0.86	0.40
Residual Oil B	1.09	1.47	0.56	—	0.84	0.37
“ C	1.11	0.89	0.18	—	—	0.39
“ D	1.22	1.84	0.51	—	0.84	0.30
“ E	1.09	1.86	0.44	—	0.83	0.35
“ F	1.12	1.38	0.37	—	0.83	0.34
“ G	1.14	1.68	0.43	—	0.81	0.42
“ H	1.14	0.94	0.26	—	0.83	0.37
“ I	1.11	1.43	0.41	—	0.83	0.34
“ J	1.08	0.55	0.18	0.69	—	0.34
“ K	1.09	1.53	0.40	—	—	0.38
“ L	1.21	1.86	0.34	—	0.78	0.31
“ M	1.16	2.01	0.55	—	0.86	0.41
Residual Oil A	1.10	—	0.43	—	0.89	0.37
Residual Oil A Removed Asphaltenes	1.09	—	0.35	—	0.83	0.35
Residual Oil A Removed Asphaltenes and Resins	1.14	—	0.00	—	0.76	0.33
Residual Oil A Removed Asphaltenes, Resins, Aromatics	—	—	0.00	—	0.75	0.32
Residual Oil C	1.14	—	0.00	—	0.85	0.35
Residual Oil C Removed Asphaltenes	1.09	—	0.00	—	0.80	0.36
Residual Oil C Removed Asphaltenes and Resins	1.11	—	0.00	—	0.74	0.36
Residual Oil Removed Asph., Resins and Aromatics	1.07	—	0.00	—	0.74	0.35

Fig. 8 Relationship between Burning Constant and Blending Ratio of Residual Oil (Furnace Temperature : 800°C)

Fig. 9 Relationship between Burning Constant and Mean Boiling Point (Crude A High Boiling Range Fractions, Furnace Temperature : 800°C)

ここで第2報³⁾で行ったと同じように D.B. Spalding³⁾ の理論式を用いて燃焼速度定数を整理してみた。

液滴の燃焼時間についての D.B. Spalding の式は

$$t_b = \frac{\rho_f D_0^3}{8 \frac{K}{C} \ln(1+B)} \quad (3)$$

この式の中で用いられる移動数 B は

$$B = \frac{m_0(H/r) + C_g(T_g - T_s)}{L + C_{pf}(T_s - T_0)} \quad (4)$$

ここで t_b : 燃焼時間 sec, ρ_f : 燃料の密度 g/cm³, D_0 : 初期粒径 cm, K : 液滴表面と火炎の間のガスの熱伝導度 cal/g·°C, C : 液滴表面と火炎の間のガスの比熱 cal/g·°C, m_0 : 酸素の質量濃度分率, H : 燃料の燃焼熱 cal/g, C_g : ふん囲気ガスの比熱 cal/g·°C, T_g : ふん囲気ガスの温度 °C, T_s : 燃料表面の温度 °C, T_0 : 燃料の初期温度 °C, L : 燃料の蒸発潜熱 cal/g, C_{pf} : 燃料の比熱 cal/g·°C, r : 量論比である。

式 (3) を変形すると式 (5) が得られる。

$$\frac{D_0^3}{t_b} = \frac{8(K/C) \ln(1+B)}{\rho_f} = C_b \quad (5)$$

この式の左辺 D_0^3/t_b は燃焼速度定数 C_b に等しく, D_0 の値に着火時の粒径をとれば C_{b1} となり, 炉にそう入る前の初期粒径をとれば C_{b2} となる。式 (5) において K/C の値は具体的な数値を求めにくいのでこれを一定と考えると, 燃焼速度定数 C_{b1} と $\ln(1+B)/\rho_f$ の間に比例関係が成立するはずである。原油 A 高沸点留分および各種残油類の C_{b1} および C_{b2} を $\ln(1+B)/\rho_f$ と関連づけて整理すると Fig. 10 および Fig. 11 のようになる。なお B の計算にあたって C_{pf} および L は W.L. Nelson⁴⁾ のチャートから求めた値を, H は実測によって求めた値を使用し, また T_g は 800°C とし, T_s は燃

Fig. 10 Relationship between C_{b1} and $\ln(1+B)/\rho_f$ (Residual Oil and Crude A High Boiling Range Fractions, Furnace Temperature : 800°C)

Fig. 11 Relationship between C_{b2} and $\ln(1+B)/\rho_f$ (Residual Oil and Crude A High Boiling Range Fraction, Furnace Temperature : 800°C)

料の平均沸点とした。

C_{b1} , C_{b2} とともに $\ln(1+B)/\rho_f$ の増加とともに増加するが, 残油類は留出油の場合に比較して C_{b1} の値が若干大きくなっている。一方, 第2報³⁾において報告したように $\ln(1+B)/\rho_f$ と平均沸点はほぼ逆比例の関係にあるので, C_{b1} および C_{b2} と $\ln(1+B)/\rho_f$ の関係は C_{b1} および C_{b2} と平均沸点の関数におきかえることが可能である。

これらの結果をまとめると重油の燃焼速度定数を定める主要な因子は留出油の場合と同様, その物性定数であるが, アスファルテン分, レジン分などの化学組成の影響があって, 結果的にはA重油からC重油まで燃焼速度定数はそれほど大きな差がない。なお Table 4 および Table 5 に示されているように着火時の粒径は室温における初期粒径のほぼ 1.10 倍になっている。この値はかなり広範囲の試料について成り立っているので, これを利用すると室温における初期粒径から着火時の粒径を求めることが可能である。したがって, 液滴の初期粒径, 着火遅れ時間および燃焼時間を測定するだけで近似的に燃焼速度定数 C_{b1} と見かけ燃焼速度定数 C_{b2} を求めることができる。着火遅れ時間および燃焼時間は第1報¹⁾ で用いたフォトマルチ

ブライヤー法で測定が可能であるので、この方法で C_{b1} や C_{b2} を求めることができる。16 mm 撮影の場合得られる知見は多いが、シネフィルムの一駒一駒について液滴の直径を測ることは多大の時間を必要とする。単に燃焼速度定数だけを求める場合はフォトマルチブライヤー法で十分であると考えられる。

2.3.3 揮発性成分の燃焼後に残存する炭素状物質 (Cenosphere) の生成について

重油の液滴が燃焼する場合、液滴の周囲に生ずる火炎の中ですすが発生するが、これとは別に揮発性成分が燃焼し終えた後に炭素状の物質が残る。この炭素状物質は Cenosphere と呼ばれ Fig. 12 に見られるように中空の球状をしている。実際の重油燃焼において生成するカーボンデホジットはすすと Cenosphere の混り合ったものであるが、たい積する場所や条件によってどちらか一方にかたよっている場合もかなりあることが考えられる。単一液滴の周囲に生ずる拡散火炎の中に生成するすすの量を定量的に取り扱うことは困難であるため、これは別の方法で検討することにして、ここでは Cenosphere の生成だけをとりあげることにした。

Fig. 12 An Example of Cenosphere

重油の液滴が燃焼する際火炎が消えた後に Cenosphere が残るが、Fig. 6 に見られるように、いわゆる“重質な”燃料ほど大きな Cenosphere が残っている。Cenosphere のように不均質な物質を定量的に取り扱うにはその質量を測定すればよいが、微量なためこれは非常に困難である。今回はその直径を測定して量的な尺度とした。Cenosphere は液滴の場合と違って不規則な形状を示すので、その直径の測定値の誤差はかなり大きい。また、実験上液滴の初期粒径を全部同一にできないので Cenosphere の直径を液滴の初期粒径で除した相対的な直径で整理を行った。

測定結果は Table 4 および Table 5 に示すとおりであるが、Cenosphere の大きさと残留炭素分の関係について調べてみると、Fig. 13 および Fig. 14 のように Cenosphere の相対直径は残留炭素分の量が増加するにしたがって増加する傾向があることが認められる。ここで炉温 800°C では着火燃焼が起こるが、炉温 650°C の場合には着火燃焼は起こっていない。着火燃焼した場合に比較して着火しない場合は3倍近い大きさの Cenosphere が生成している。なお着火した場合には 750°C と 800°C でほとんど差はないようである。

この Cenosphere の大きさと重油の組成の関係を調べるため、式 (6) のような一次式を仮定して最小2乗法でその係数を求めた。

Fig. 13 Relationship between Relative Dia of Cenosphere Remained after Burning and Carbon Residue (Furnace Temperature : 800°C)

Fig. 14 Relationship between Relative Dia of Cenosphere Remained after Evaporation and Carbon Residue (Furnace Temperature : 650°C)

$$Y = aX_1 + bX_2 + cX_3 + dX_4 + e \quad (6)$$

ここで a, b, c, d, e は定数

この結果 800°C および 650°C の場合につき、それぞれ式 (7) および式 (8) のような結果が得られた。

800°C の場合

$$Y_1 = 0.022 X_1 + 0.00062 X_2 - 0.0055 X_3 - 0.0076 X_4 - 0.840 \quad (7)$$

650°C の場合

$$Y_2 = 0.065 X_1 + 0.069 X_2 + 0.029 X_3 + 0.014 X_4 - 1.55 \quad (8)$$

ここで

Y_1 : 800°C における Cenosphere の相対直径

Y_2 : 650°C における Cenosphere の相対直径

X_1 : アスファルテン分 (wt%)

X_2 : レジン分 (wt%)

X_3 : 芳香族分 (wt%)

X_4 : 飽和分 (wt%)

式 (7)、式 (8) より有意でない項を誤差項に含めると式 (9) および式 (10) が得られた。

800°C の場合

$$Y_1 = 0.027 X_1 + 0.012 X_2 + 0.131 \quad (9)$$

650°C の場合

$$Y_2 = 0.041 X_1 + 0.055 X_2 + 0.020 X_3 - 0.33 \quad (10)$$

なお 650°C の場合芳香族分は有意であるが、その Y_c への寄与率はアスファルテン分やレジン分に比較してかなり小さい。

これらの式にみられるように Cenosphere の生成にはアスファルテン分とレジン分が大きく関与している。ただ条件によってその影響力が多少異なり、着火して燃焼する場合はアスファルテン分の影響が大であり、着火しない場合はアスファルテン分とレジン分の影響がほぼ等しい。従来よくアスファルテン分とカーボンデポジットの関係について調べ、相関関係が認められない結果が得られているが、これはレジン分の影響を無視した結果ではないかと考えられる。

実際の重油燃焼において生成するカーボンデポジットの中でもディーゼルエンジンやバーナーのノズル付近に生成するものは、この Cenosphere に近い炭素状物質がたい積したものであると思われるので、ここで得られた結果によって、このような部分のカーボンデポジットのたい積と燃料の性状との関連性を推定することができよう。このほか条件的に見て Cenosphere のたい積したと考えられるカーボンデポジットについても同じように取り扱うことができる。

一方、この Cenosphere の燃焼速度については今回の実験では明らかにできなかったが、肉眼観察の結果では揮発性成分の燃焼速度に比較して極めて遅いので、ディーゼルエンジンのように燃焼時間の短い場合にこれを完全に燃焼させることはかなり困難であると思われる。

3 結 括

1) 重油液滴が燃焼する場合、液滴の内部に気ほうが発生

し、間欠的に気体を外部に放出する。気ほうが発生すると液滴は膨張し、気体の放出とともに収縮するので、粒径は不規則に変動しながら燃焼する。アスファルテン分やレジン分の多い試料ほど粒径の変動は激しい。

2) アスファルテン分およびレジン分に起因する未燃の炭素状物質が残存するため、残油を含有する重油の燃焼速度定数は見かけ上大きくなる。この結果軽油類と残さ重油の燃焼速度にはほとんど差がない。

2) 重油液滴が燃焼する場合、揮発性成分が燃焼した後に残存する炭素状物質 (Cenosphere) の大きさはアスファルテン分およびレジン分に関係があり、これらの成分が多いほど Cenosphere の直径は大きい。また Cenosphere の直径と残留炭素分の間にはほぼ比例関係があり、残留炭素分が多いほど Cenosphere の直径は大きい。

着火しない場合に生ずる Cenosphere の直径は着火燃焼の場合のその約3倍である。

終りに、本論文の発表を許可された豊口満研究所長に感謝の意を表す。

引 用 文 献

- 1) 守屋邦彦, 石油誌, 18, (9), 766 (1973).
- 2) 守屋邦彦, 石油誌, 18, (11), 916 (1973).
- 3) Kobayashi, K., "Fifth Symposium (International) on Combustion", 141 (1955) Reinhold Publ. Co., New York.
- 4) Wood, B.J., Wise, H., Inami, S.H., *Combustion and Flame*, 4, 235 (1960).
- 5) Spalding, D.B., "Some Fundamentals of Combustion", 122 (1955) Butterworths Scientific Publication.
- 6) Nelson, W.L., "Petroleum Refiner Engineering", 169 (1958) McGraw Hill Book Co. Inc., New York.