最近の難燃化した舶用燃料油の傾向

技術研究所　　黒澤　忠彦、椎原　裕美

1. はじめに

本会による[舶用燃料重油の低質化対策指針]（平成 8 年）発行に至る当時の状況は＜①高密度②高粘度③高硫黄④高触媒残滓＞の「４高による障害の時代」と表現されても過言ではない背景下にあった。この状況は年間損傷統計上によると 1985 年度報告から始まり、年々数値的に増加を続け、1993 年度に年間 11 件発生とピークを迎え、指針発行の効果と評価すべきところであろうか、公表された翌年 1994 年度の損傷報告 3 件を最後に一旦収束し、「燃料に起因する」と記述された 2 ストローク低速デイーゼル機関の 1,2 級重大損傷はその後、本会の年間損傷統計上には報告されていない。

その後 2000 年度に突如 4 件の「燃料に起因する」と記述された報告の発生があり、これ以後毎年度に障害発生の報告が続いており、2007.9 月末時点で既に計 20 件を越える重大損傷が報告されている。その中には 1990 年前後の従前と同様の損傷も 1,2 件混じっているとはいえ、今回の一連の障害は、全く損傷の現象が異なってきている。

触媒残滓の問題が全く解決されている訳ではないが、ひきがねとなっているのは、いわゆる難燃性の燃料のロングフレームによるシリンダー油膜焼損、また難燃性未燃分混入による潤滑油膜性能劣化[1)] に因り、ピストンリングとシリンダーライナー間にハードメタルタッチが生じ、硬質の成分、触媒残滓や潤滑油が燃えてできる炭酸カルシウム等が研磨剤となって異常摩耗に至っていると判断される障害が多発するようになった。

2. 舶用重油の変化

2.1 製造プロセスの変化

これは、近年舶用重油の製造プロセスが従来の蒸留残渣油を主体とするものから、ガソリン収率を向上させるための脱硫過程を経た、触媒精製の残渣油いわゆる FCC 油に主体が変化してきており（図 1)、その結果として、舶用重油は難燃化傾向にあると考えられる。障害発生の重油の ISO8217 等の重油規格上の一般性状は一様ではないが、その特徴的な変化を敢えて表現すれば＜①高密度②低粘度③低硫黄④触媒残滓少々＞と表現される傾向を示している。

2.2 難燃性の仕組み

触媒精製を経た残渣油の燃焼性の悪さの原因を図 2 に示す。即ち水素基が沢山付いて、燃焼性の向上に大きく寄与するパラフィン鎖が分断されて低温留分として回収され、炭素成分の多い芳香族環(ベンゼン環)が残るために高密度、低粘度、低硫黄な残渣油が出現することになる。

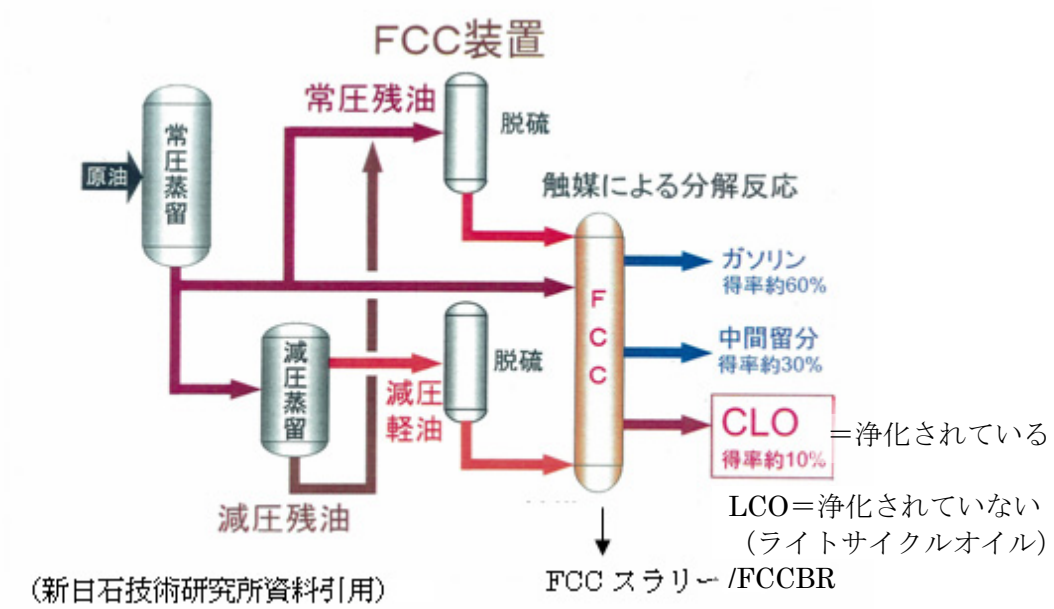

図１　触媒（FCC）精製の過程

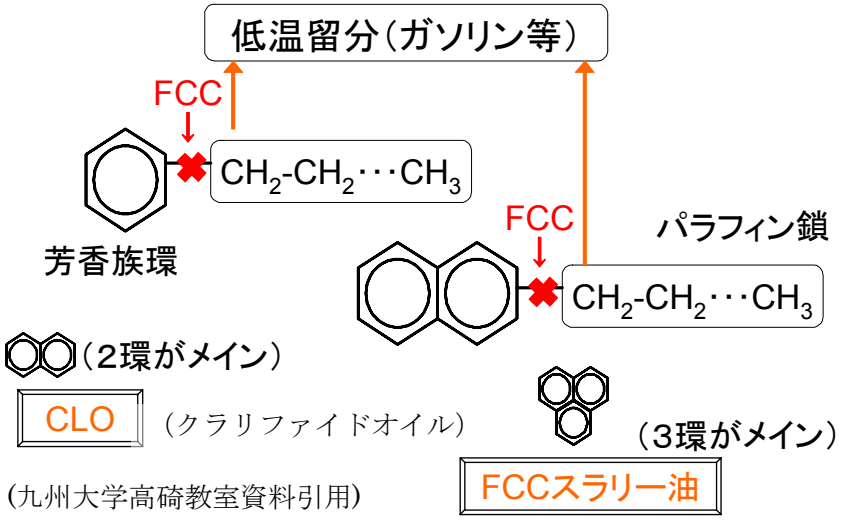

図２　パラフィン鎖と芳香族環

2.3 舶用重油燃料のＩＳＯ基準と燃焼障害

舶用重油の ISO 規格値を表 1 に示すが、粘度グレードが基準となっており大きく 5 グレードに分類され、グレード内で更に、残炭分、灰分、バナジウム含有量で補助仕分けされ細分化されている。

380mm^2/s(cst)以上の規格では遠心分離清浄の限界の密度Max. 991.0 kg/m3 を越え、RMK規格は密度Max.1010.0kg/m3 にまで達した値となっており、個々の基準数値は市場流通の中でも希少な上限値となっている。一般的な舶用重油はこの中の動粘度表示で 180,380,700 グレードに属している。

ISO8217:2005(E)規格値

2. Requirements for marine residual fuels

Characteristic	Unit	Limit	Category ISO-F-										Test method reference
			RMA 30	RMB 30	RMD 80	RME 180	RMF 180	RMG 380	RMH 380	RMK 380	RMH 700	RMK 700	
Density at 15℃	kg/m³	max	960.0	975.0	980.0	991.0		991.0		1010.0	991.0	1010.0	ISO 3657 or ISO 12185 (see also 7.1)
Kinematic Viscosity at 50℃	mm²/s [a]	max.	30.0		80.0	180.0		380.0			700.0		ISO 3104
Flash point	℃	min.	60		60	60		60			60		ISO 2719 (see also 7.2)
Pour point(Upper)[b]													
—winter quality	℃	max.	0	24	30	30		30			30		ISO 3016
—summer quality		max.	6	24	30	30		30			30		ISO 3016
Carbon residue	%(m/m)	max.	10		14	15	20	18	22		22		ISO 10370
Ash	%(m/m)	max.	0.10		0.10	0.10	0.15	0.15			0.15		ISO 6245
Water	%(V/V)	max.	0.5		0.5	0.5		0.5			0.5		ISO 3733
Sulfur[c]	%(m/m)	max.	3.50		4.00	4.50		4.50			4.50		ISO 8754 or ISO 14596 (see also 7.3)
Vanadium	mg/kg	max.	150		350	200	500	300	600		600		ISO 14597 or IP501 or IP470 (see 7.8)
Total sediment potential	%(m/m)	max.	0.10		0.10	0.10		0.10			0.10		ISO 10307-2 (see 7.6)
Aluminium plus silicon	mg/kg	max.	80		80	80		80			80		ISO 10478 or IP 501 or IP 470 (see7.9)
Used Lubricating Oil			The fuel shall be free of ULO[d]										
—Zinc		max.	15										IP 501 or IP 470 (see7.7)
—Phosphorus	mg/kg	max.	15										IP 501 or IP 500 (see 7.7)
—Calcium		max.	30										IP 501 or IP 470 (see 7.7)

a. Annex C gives brief viscosity/temperature table, for information purposes only. 1 mm²/s = 1 cSt

b. Purchasers should ensure that this pour point is suitable for the equipment on board, especially if the vessel operates in both the northern and southern hemispheres.

c. A sulfur limit of 1.5% (m/m) will apply in SOx emission control areas designated by the International Maritime Organization, when its relevant protocol enters into force. There may be local variations.

d. A fuel shall be considered to be free of ULO if one or more of the elements zinc, phosphorus and calcium are below or at the specified limits. All three elements shall exceed the same limits before a fuel shall be deemed to contain ULOs.

表-1　ISO8217：2005（E）舶用残渣油規格

2.3.1　密度、動粘度と燃焼障害

障害は全粘度範囲に分布しており、図 3 よりも明らかな通り、粘度に関しての安全な領域は認められない。密度に関しての障害発生はこの調査では 976kg/m³以上のものとなっている。しかしサンプルとして提供された、FCC精製のかなり難燃性となるLCO/CLOが図 3 に示すように低粘度、低密度領域に位置することから、密度に関しても安全な領域を認めることができない。

逆に粘度 280cst 以下、密度 980kg/m3 以上は障害発生の領域(ピンクゾーン)となっており、FCC 精製のスラリー及び残油 FCC 底油（FCC BR）は完全にこの領域のものとなっている。

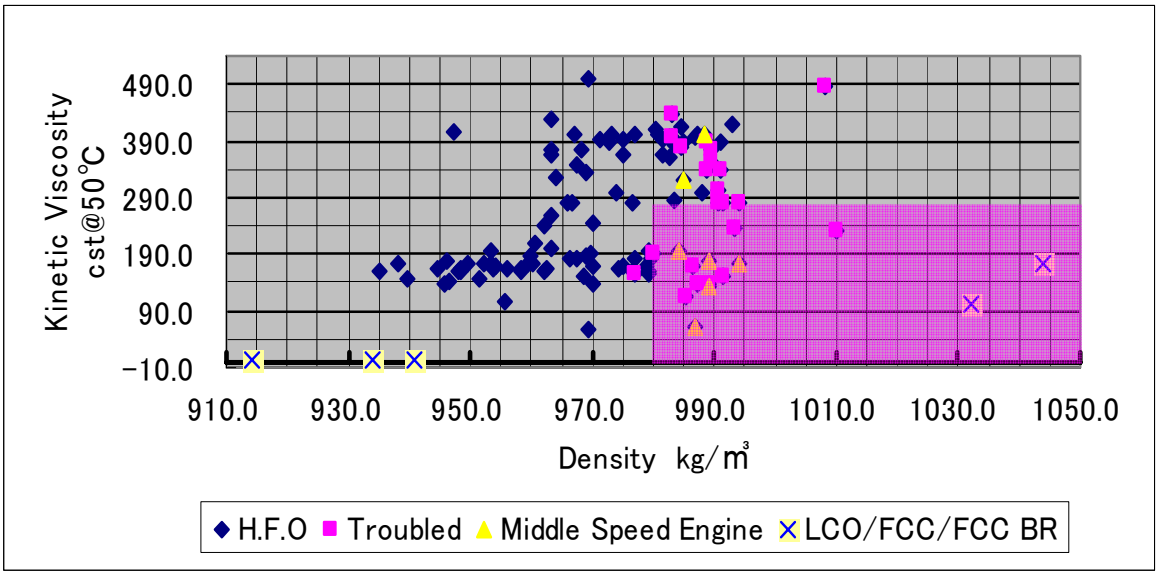

図 3　密度、動粘度と燃焼障害

2.3.2　残留炭素分（ISO Max22%m/m）、アスファルテン分と燃焼障害：

アスファルテンはISO規格には無いが、残炭分とアスファルテン間の相関は高く、図 4 に見るようにリニアな関係に近いことが判る。障害は共に広い範囲に分散しており、かつて高残炭、高アスファルテンと燃焼障害が因縁付けられた時代もあったが[2)]現在は、燃焼障害と残炭分、アスファルテン分との関係を指摘することはできない。また、通念的には高密度であれば高残炭分、高アスファルテン分であり、相関をもつと見られがちだが、これも意外に相関は高くない。

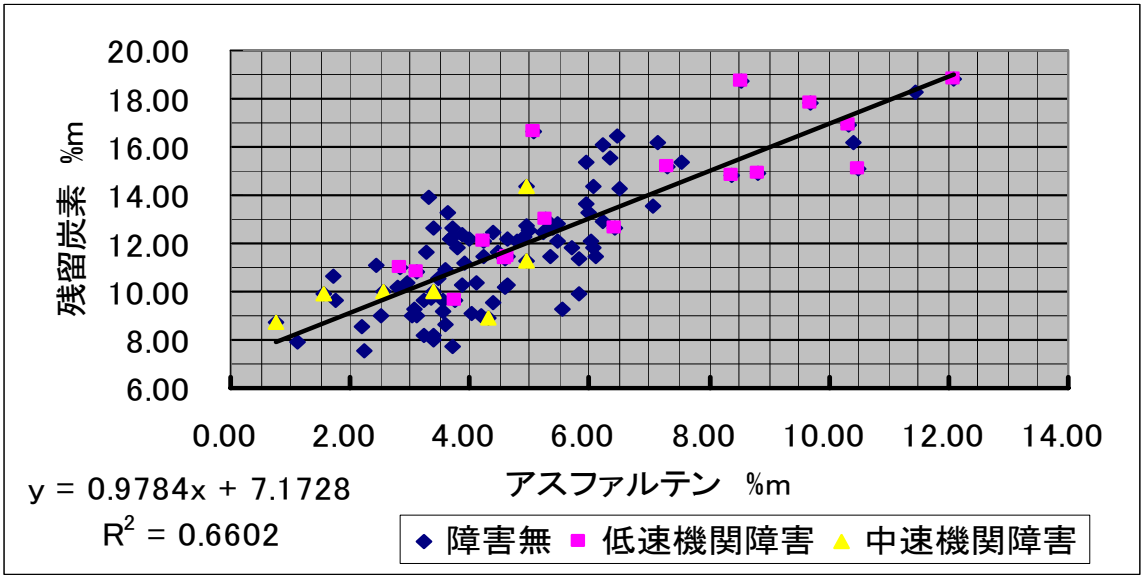

図 4　アスファルテン、残留炭素と燃焼障害

2.3.3 動粘度、残留炭素分規格と燃焼障害

同一粘度規格内において、例えば ISO RMG380 と RMH380 規格のように、残留炭素分の%m/m の多少でさらに大きく仕分けが行われているが、図 5 に見られるように、現実の市場に流れている重油はこの仕分け法が殆ど実効性を成していないことを示している。

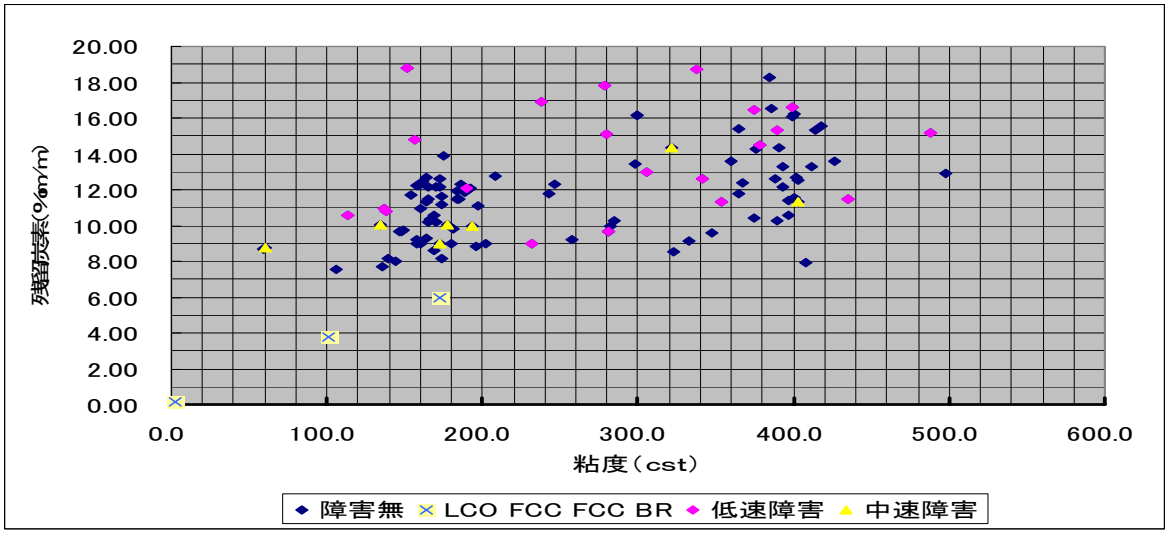

図 5　動粘度、残留炭素分と燃焼障害

2.3.4　硫黄分（ISO Max4.5%m/m）と燃焼障害

最近のFCC精製はガソリンの収率を上げるため、脱硫工程を経たものが主流となってきている。このため、規格に抵触するような高硫黄分を示す試料は少なく、障害に関しては前出の低粘度(280cst以下)、高密度(980kg/m^3)だけでなく、低硫黄分も注意すべき条件となっている。

現実に図 6 のピンクゾーンに示されるとおり、密度 980kg/m^{3}を超え硫黄分 2.4%以下の領域は殆ど確実な障害発生領域となっている。

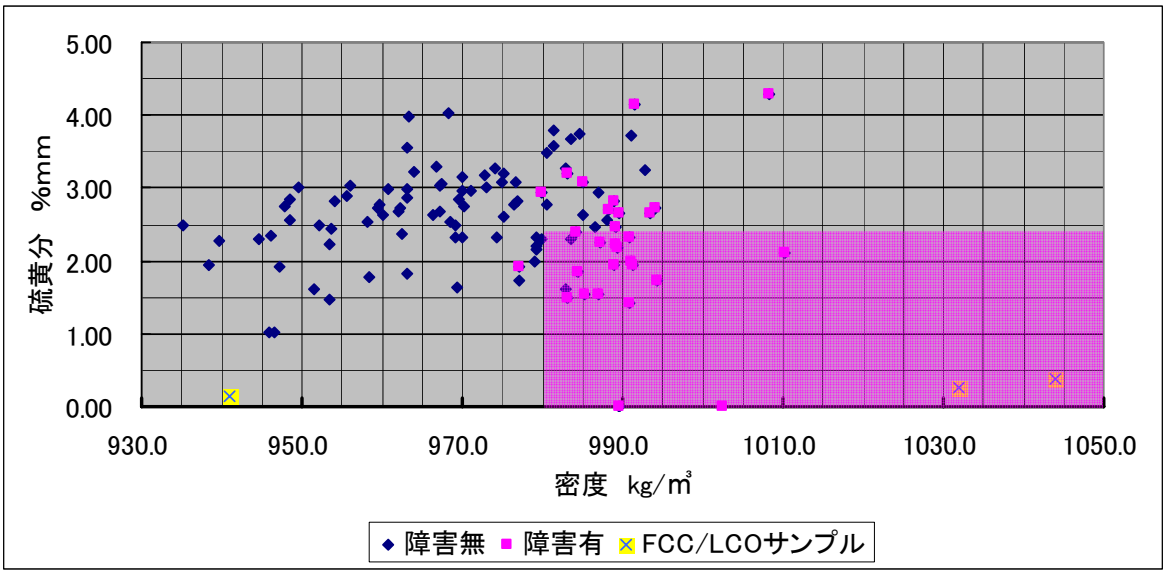

図 6　硫黄分と燃焼障害

2.3.5　FCC 量（ISO Max80ppm）と燃焼障害

今回の本会の 130 試料は最近の市場の一般的傾向を示しており、FCC 量は図 7 に示すように大きい値でも Al+Si で 40ppm で ISO 基準 max：80ppm の半分の量となっており、CIMAC 基準 Al 単体 max：30ppm を超えるものも無い状況を示している。

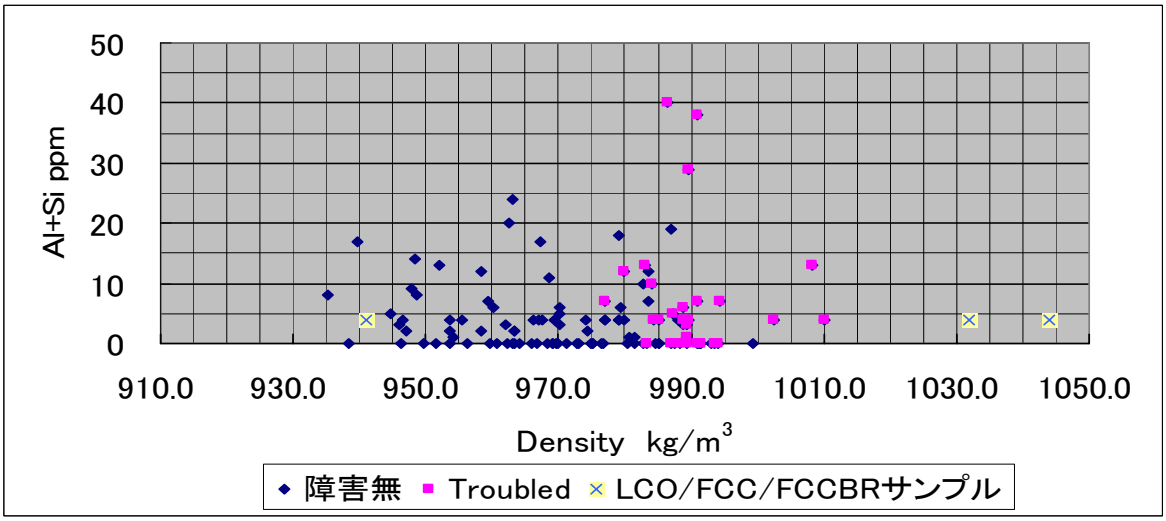

図 7　触媒量と燃焼障害

以上のように、ISO8217:2005 の燃料規格は現在の国際燃料油市場の趨勢を仕切れる内容となっておらず、「燃焼性」の良否が燃料油の価値基準の中に組み込まれる必要性が生じて来ていることが認識される。

3. 舶用重油の燃焼性評価の指標

3.1 CCAI(Calculated Carbon Aromaticity Index)

MGO,MDO 等の留出油の燃焼性の評価基準としてセタン価、セタン指数を用いることができるが、残渣油には適用ができないところから、CCAI は残渣油を含む重油の着火性を評価する尺度として登場してきた。芳香族成分の燃焼に与える影響を下記の計算式で表される数値で評価する。

CCAI=D −140.7loglog(V＋0.85) − 80.6

D： 密度　Density (kg/m^3) V： 動粘度 Kinetic Viscosity(mm^2/s)@50℃

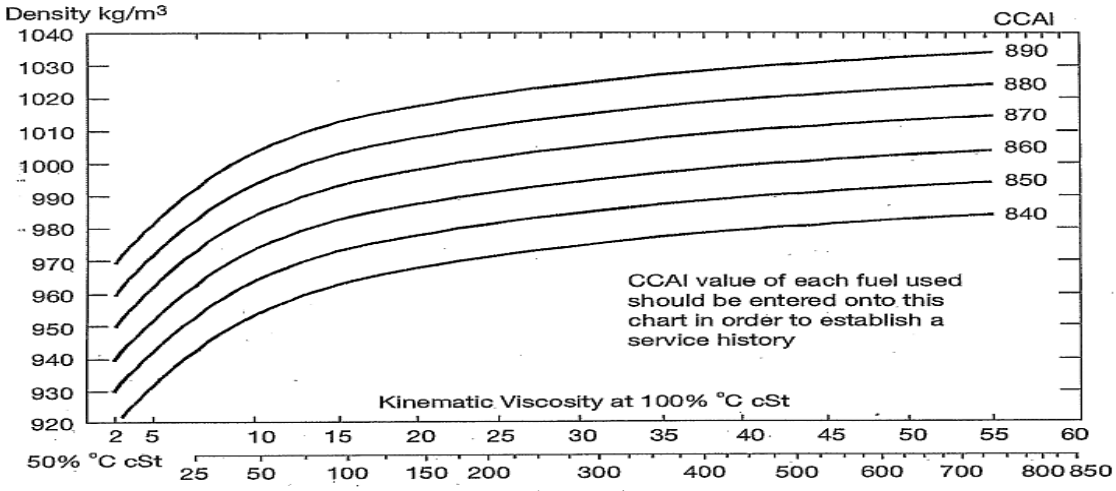

図 8　CCAI ダイヤグラム

上記の計算式からも推測される通り高密度で低粘度では CCAI は高い値となり、2000 年度以降の障害が再発してからの最近の舶用重油は,高密度で低粘度化の傾向を示して来ていたことから、高密度、高粘度の 90 年代のかつての障害発生の時代よりも、別な意味で危険な兆候の中に有ったと言える。

CCAI は陳腐化してしまった指標のように言われていたが、図 9 から見ても指標としてかなり有効な判断指標となりうると考えられる。指標を CCAI のみに据えず、図 9 のように密度等複数の相関近似線と絡めて判断することも有効と考えられる。

CCAI は密度とはかなり良い相関性を示し、粘度との相関は全く示さない。

FCC 抽出油系の CLO、LCO 等は一般の C 重油に比し低密度となっており、相関近似線上には乗らずに、遥か図 9 に示す範囲外の特異点として位置している。

密度＞982 を越え、計算で CCAI＞845 を越える燃料と出た場合にはかなり障害発生の危険な領域に有ると判断すべきであろう。

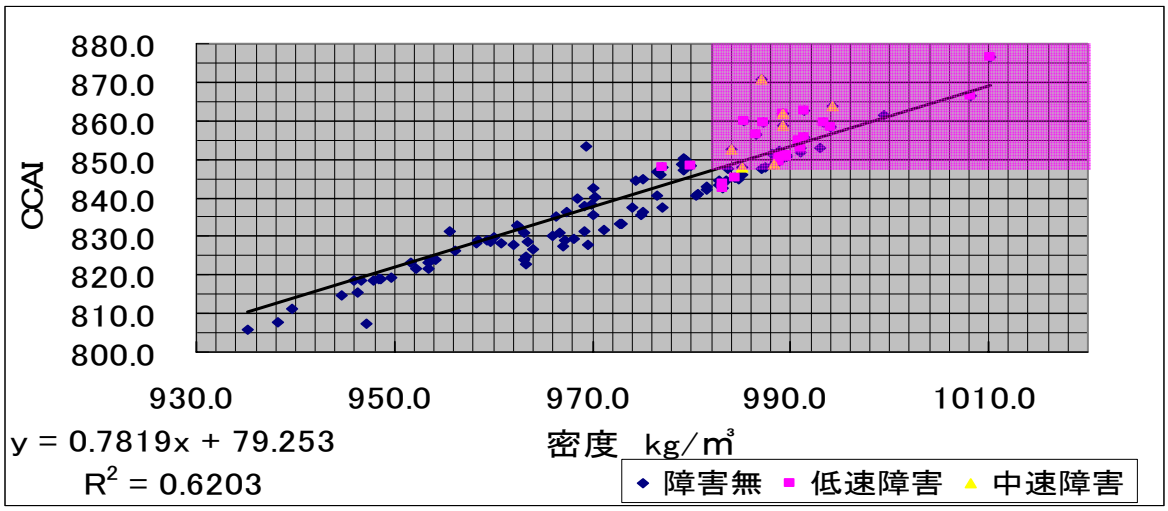

図 9　密度と CCAI

3.2 新環分析と CCAI

芳香族性成分が多くなると燃焼性が悪くなる[3]ことから、この成分の含有割合を取り上げた分析指標の一つに密度、動粘度、硫黄分から計算で平均分子量を求め、芳香族環炭素量(%C_A)、パラフィン鎖炭素量(%C_P)を算出する新環分析法[4]がある。パラフィン鎖炭素量が芳香族環炭素量よりある一定以上多ければ水素量も多く燃焼性が良いと考えられる。

CCAI＞845 を越え%CP/%CA＜1.25 を切る重油は障害発生の危険性が高いことが判る。

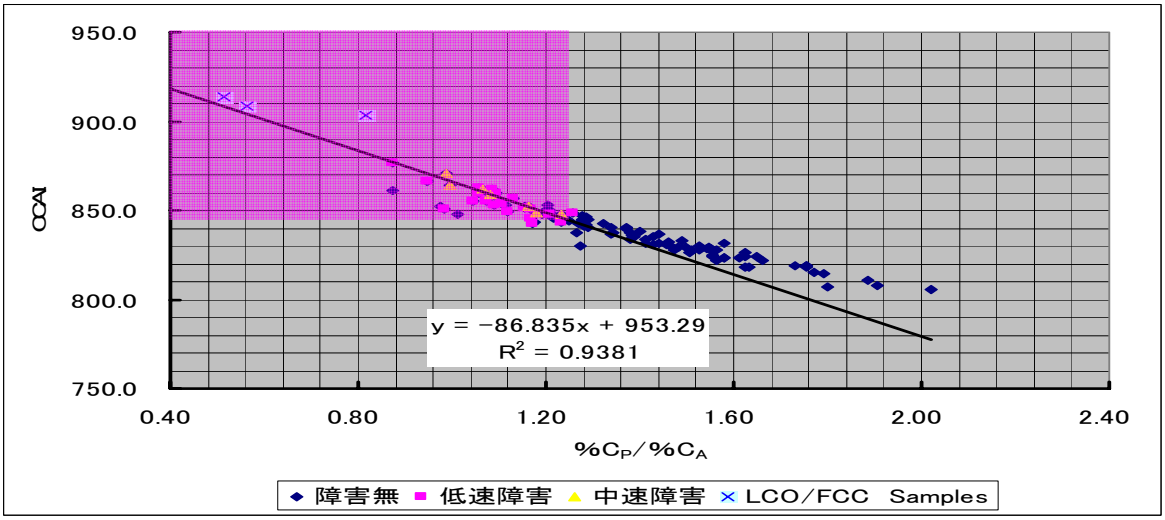

図 10　パラフィン鎖カーボン/アロマ環カーボン比と CCAI

3.3 炭素水素比と CCAI

炭素と水素の成分割合は燃焼性に大きく影響を与えるものと考えられる[5) 6) 7)]。

炭素量(%m)、水素量(%m)の把握に関しては近似計算式等が開発されておらず、専用の特殊な機器を用いた計測となるため一般には余り普及していないが、本会のこの 130 例は計量結果が揃っているので関連性を調べてみた。一般的には水素の量が多いほど燃焼性が良いと理解されている。

CCAI＞845 を越え C/H＞8.0 を越える重油は障害発生の危険性が高いことが判る。

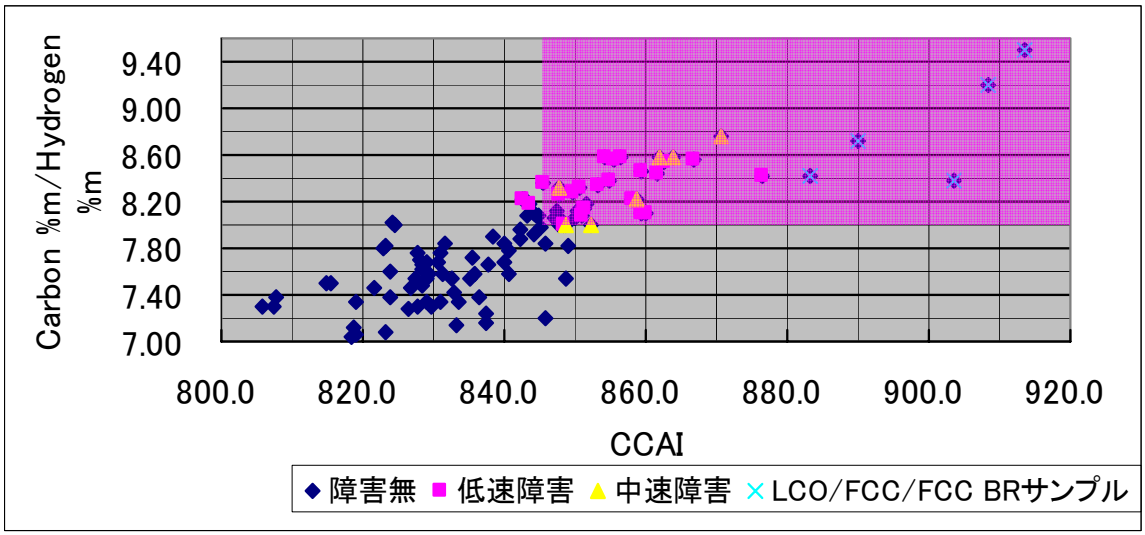

図 11　炭素水素比と CCAI

4. 示差熱天秤分析

4.1 難燃性 FCC スラリー油の示差熱天秤分析

示差熱天秤分析手法は温度に対して、熱による重量変化の割合をプロットした解析法で、重油調合に際してのブレンドされている構成成分の熱的挙動を把握することができる。

一般的に良好な燃焼に寄与する軽質成分は低温度で重量減少を示し、燃焼性の芳しく無い FCC CLO、BR 等や蒸留残渣の重質成分は燃焼時間を長くし、燃え残りが生じたり、煤や未燃成分としてシリンダ潤滑に悪影響を与えるといわれている。

FCC スラリー油の1例の示差熱分析計での挙動を図 12 に示す。この例の特徴的なのは 568.5℃の大きなピークの山のみで、他にこれといった大きなピークは存在しない。これは試料中の炭素数の非常に大きい重質な炭化水素群の大量な存在を示しており、この試料の燃焼を考えるとき、重質分燃焼のための種火役となる、軽質分で炭素数の比較的大きい所(450℃位)までの成分が少なく、即ち低温度で発火し燃焼する成分が少ないため、かなりな難燃性を示すと判断される。実際に着火温度 450℃仕様の燃焼試験器では噴射量のかなりの量が燃え残って、大量の未燃性ガス発生が観測されている。

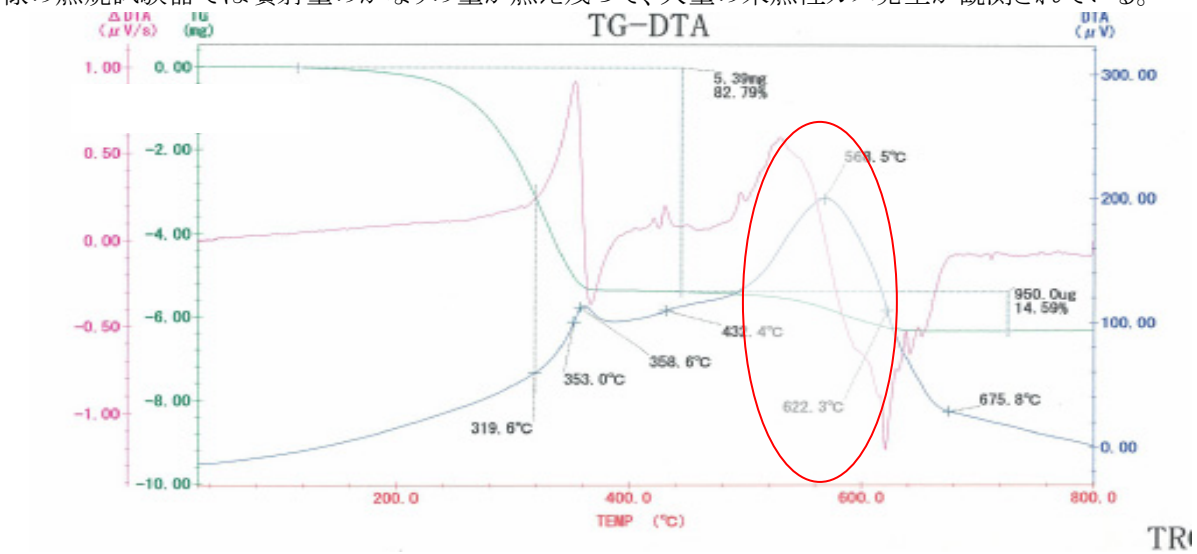

図 12　FCC スラリー油の示差熱分析例

4.2 IF180 重油の示差熱分析

最近の平均的な燃焼を示した IF（Intermediate Fuel）180 の例を図 13 に示す。
この重油は前述の FCC の残渣油のピークと同じ 600℃付近の難燃性の重質成分も多く観察されるが、400℃以下で大きく燃焼する成分が存在しており、これに助けられて燃焼がスムースに行われていることが判る。

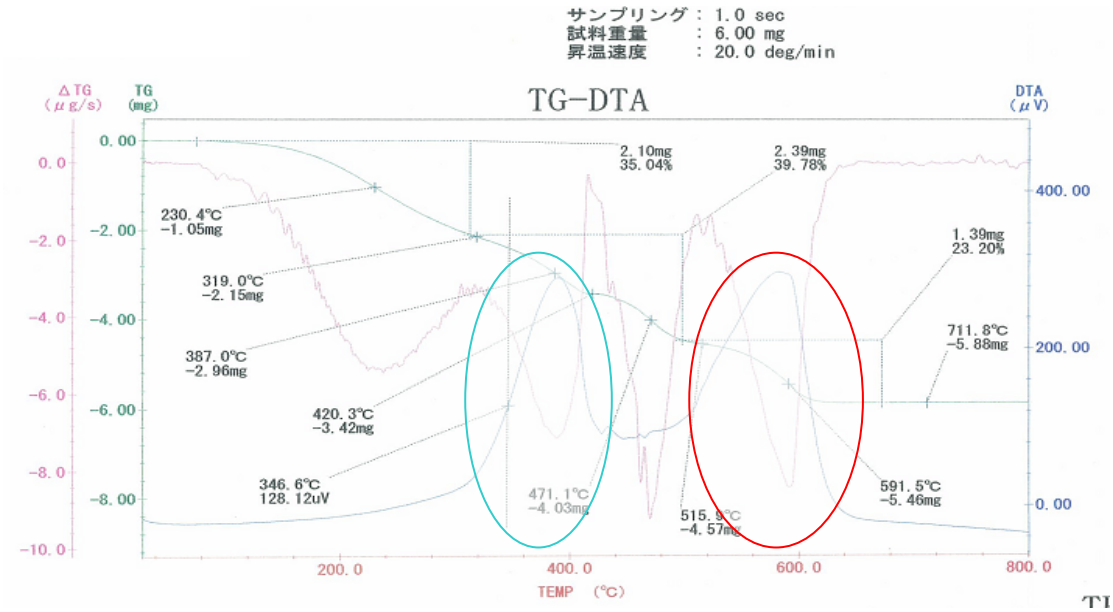

図 13 正常な燃焼の IF180 油の示差熱分析例

4.3 障害発生重油の示差熱分析

障害発生の重油の示差熱分析の例を図 14 に示す。使用開始から 500 時間ほどでピストンリング異常摩耗、折損等が発生し通常運航不能となり、全筒ピストン抜き出しを行った事例である。正常な燃焼を示した前例に比べ 400℃付近に小さなピークが尖頭的に出現するが 600℃付近に存在する多量の難燃性重質成分に火を付けきれずに障害発生に繋がったことが推測できる。

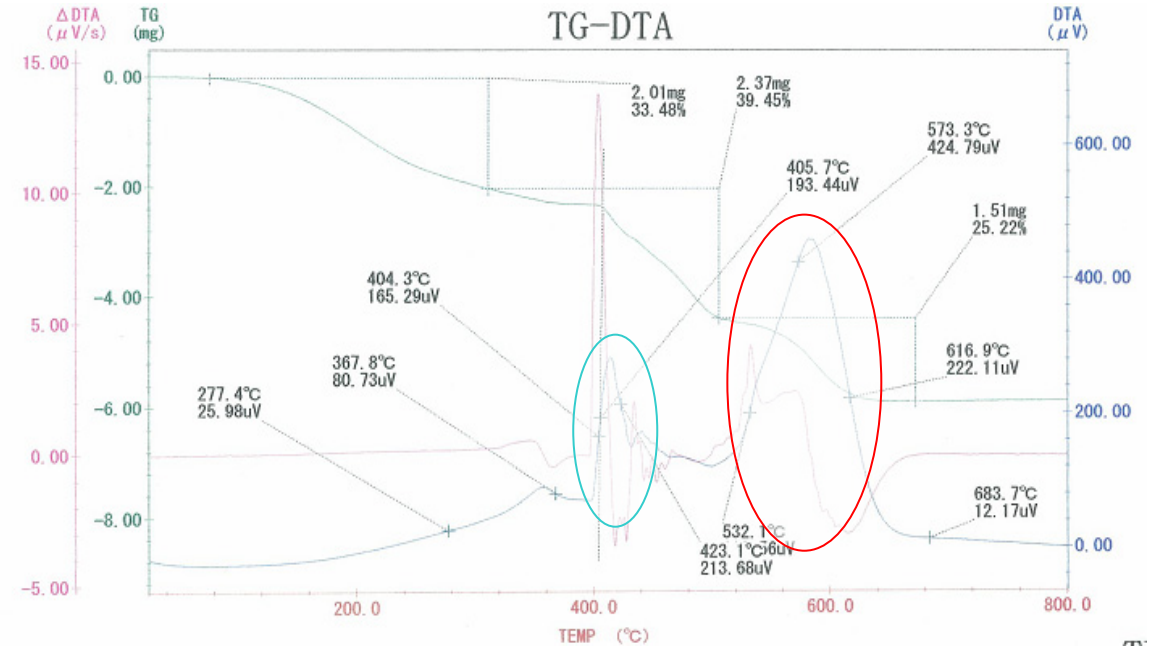

図 14 障害発生油の示差熱分析例

5. FIA 試験項目及び試験条件

5.1 燃焼試験の定義

a)着火遅れ　ms　着火遅れの判定＝噴射から燃焼室圧力が 20kPa:0.2bar 上昇迄の時間）

b)燃焼最高圧力 Pmax. bar (Pmax の判定＝燃焼室の最高圧力）

c)燃焼期間　ms　（燃焼期間の判定＝Pmax 到達時間から着火遅れを引いた時間）

d)熱放射率最高時間　ms　ROHRmax (ROHRmax 時間の判定＝噴射から ROHRmax までの時間）

5.2 燃焼試験条件

・燃焼室初期空気圧＝45bar・ 燃焼室初期温度＝723K(450℃）・ 冷却水温度＝353K(80℃）

・ 燃料加熱温度　噴射ノズルで 17cst の粘度維持を意図する・燃料噴射圧力＝20MPa（200bar）

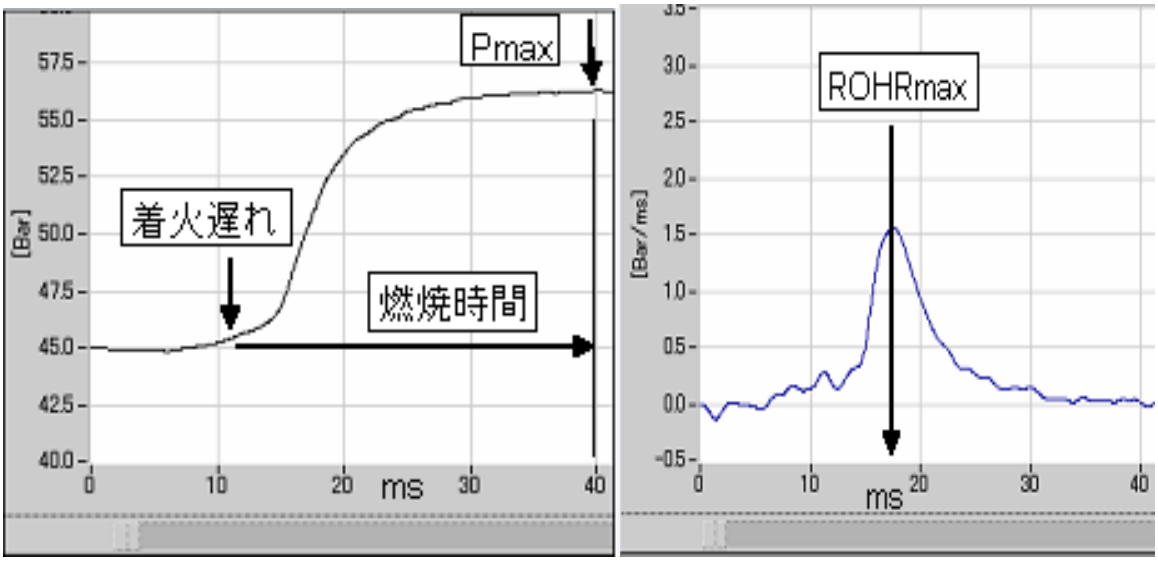

図 15　FIA 旧燃焼試験の定義

5.3 燃焼試験の結果

5.3.1 燃焼時間と燃焼総合時間

本会の保有する FIA 燃焼試験器の最近 10 年程のデータを、燃焼時間を横軸にし、縦軸に噴射から燃焼終了までのいわゆる燃焼性を示す「燃焼総合時間」とでも表現される（燃焼時間+着火遅れ）形で図 16 に示すと、明らかな障害発生の領域（濃い赤）とグレーゾーンを識別することができ、燃焼性の悪い、いわゆる難燃性の重油が障害発生の原因であることが判る。

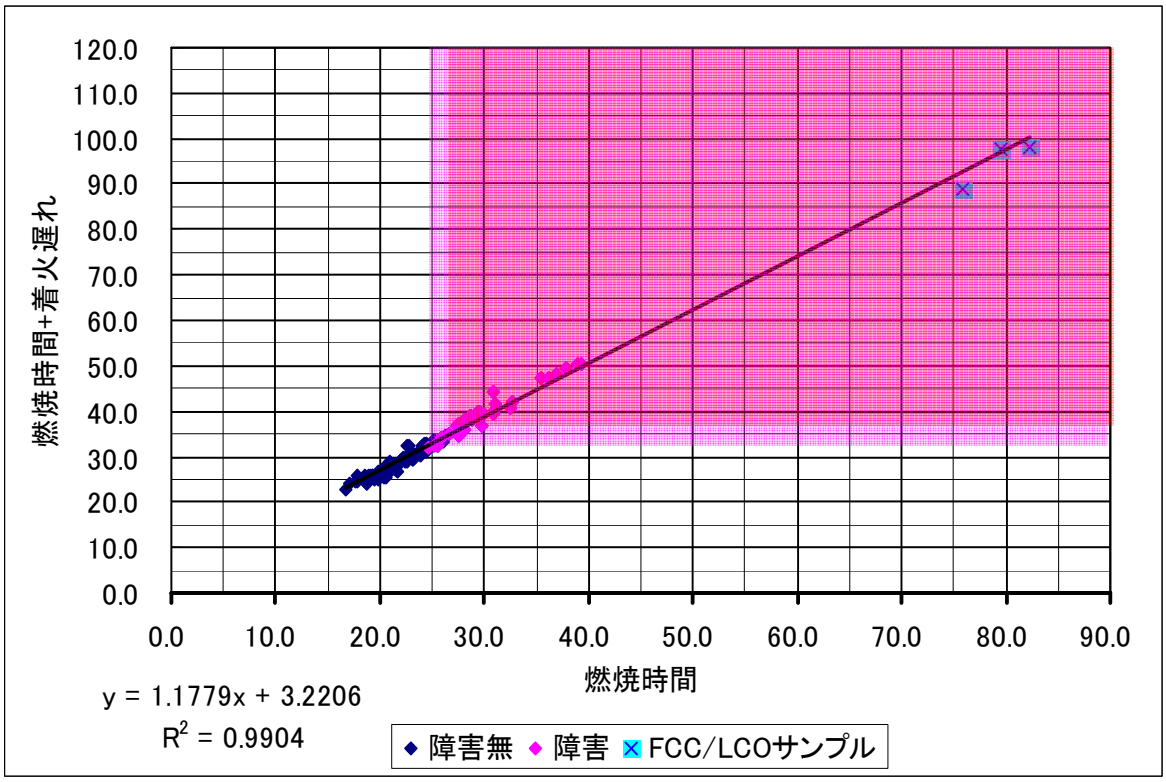

図 16　燃焼時間と燃焼終了までの時間

5.3.2　燃焼管理テスタの導入

先の示差熱天秤分析で、低温度での減量成分である軽質成分の多少を観測することによって燃焼の良否をある程度のレベルで推測することはできる。しかしあくまでも熱挙動に関する物理的な分析であり、化学変化である燃焼状態を必ずしもシュミレーションしていることにはならず、燃焼の良否判断にはかなりの熟練と経験が求められよう。

一方、燃焼試験器での燃焼後に排出されてくる生成ガスは、燃焼そのものの状況を反映した「結果」の生成物となっており、その生成ガスの成分を観測することによって、より燃焼結果の、実態としての燃焼の良否を判断することができると考えられる。

特に NO と CO は図 17、18 の燃焼事例からも、燃焼の良否を示す顕著な指標として利用することができる事が判る。図 17 に示されるように MGO,MDO のような燃焼性の良い(黄色マーク)ものは NO の発生量が大きく、障害(ピンクマーク)性の重油では NO は小さな値を示す。

これは NO の大小が燃焼時の燃焼火炎温度の高低を現し、CO の発生量の大小は燃焼時の未燃成分の大小を現している事を示している。

テストー社製の下記計測器を使用した。

TESTO-350XL & 454　：反応時間は Max.25sec

測定精度は NO(ppm), NO_2(0.1ppm), NOx(ppm) CO(ppm), CO_2(0.01%), O_2(0.01%), SO_2(%)

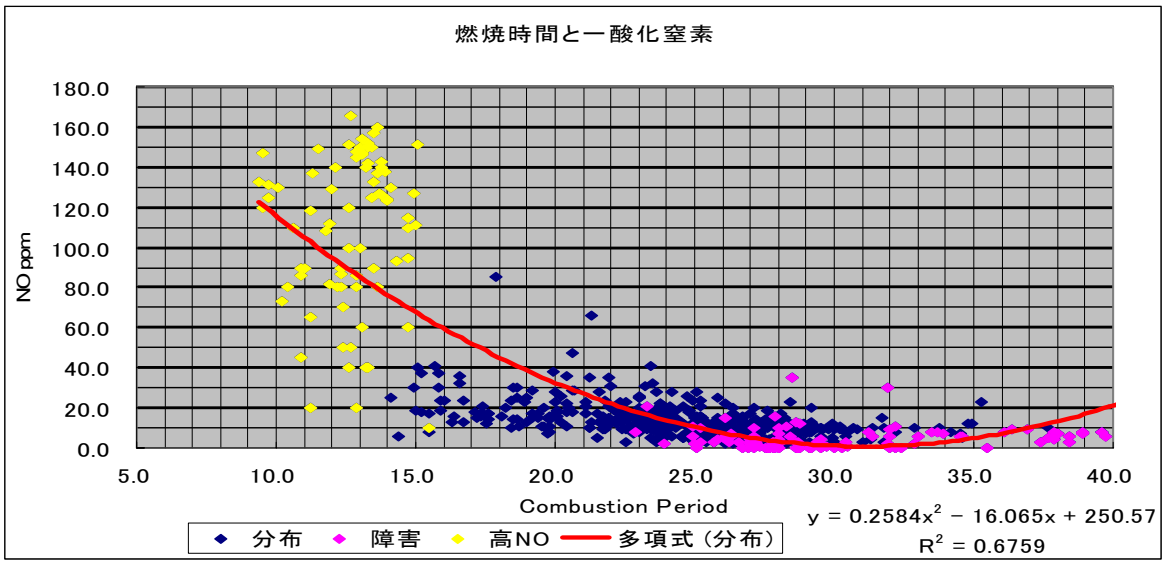

図 17　燃焼時間と NO（ppm）

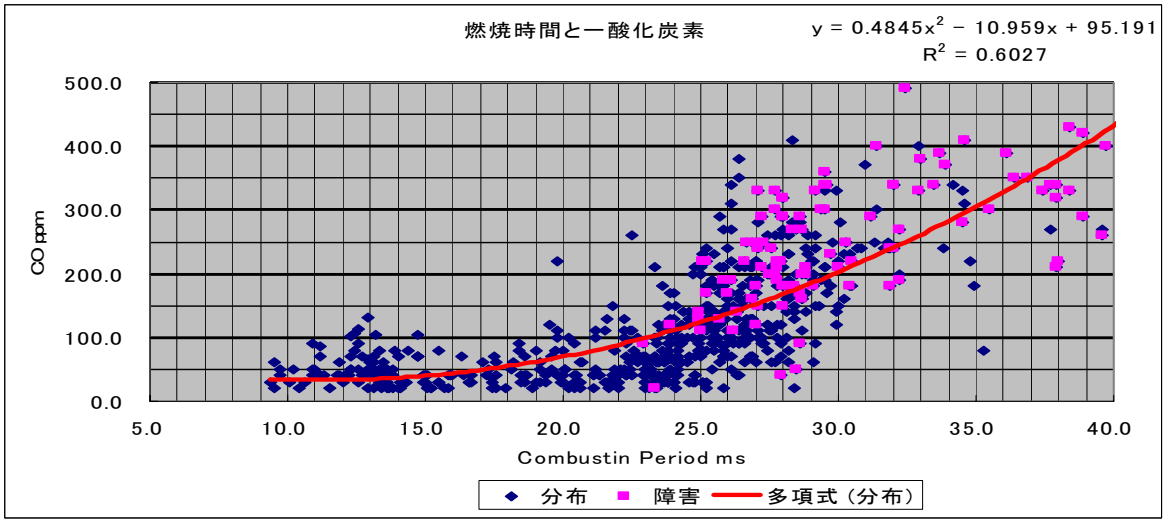

図 18　燃焼時間と CO（ppm）

5.3.3 油種による燃焼試験結果とガス組成

図 19 に示されるように、ガスオイル（MGO）とデイーゼルオイル（MDO）の燃焼上の違いは、着火遅れ時間が MGO は小さく MDO は長引くなる傾向が観測されるが、燃焼時間の差はあまり無く、殆ど同じ値の傾向を示す。

しかしこれを燃焼ガス組成の面から見ると、図 20 に示されるように、Case387 の MDO はと MGO と遜色の無い燃焼ガスとなっているのに反し、MDO の CASE388 と 389 は明らかに燃焼性の芳しくない成分が混じってきているのが観測される。

図 19 及び 20 の CASE409,410,411 は、障害報告の無い、中間留出油分といわれている IF180（Intermediate Fuel）の燃焼成績と燃焼ガス組成を示すが、燃焼試験器成績では殆ど差が無いのも係わらず、燃焼ガスでは大きな違いを見せており、CASE411 は中間留出油としては考えられない、障害発生の重油で見られるような傾向を示し、かなりの難燃性の FCC 系の成分を含むと推定されるため、未燃成分が大きな CO 値として検出されている。

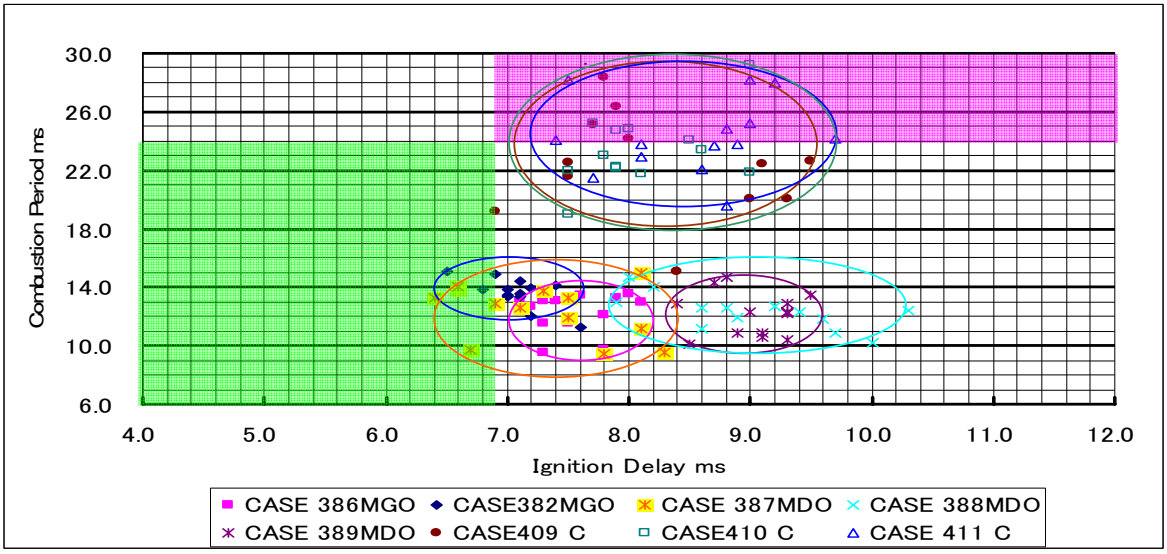

図 19　各油種による燃焼試験結果の違い

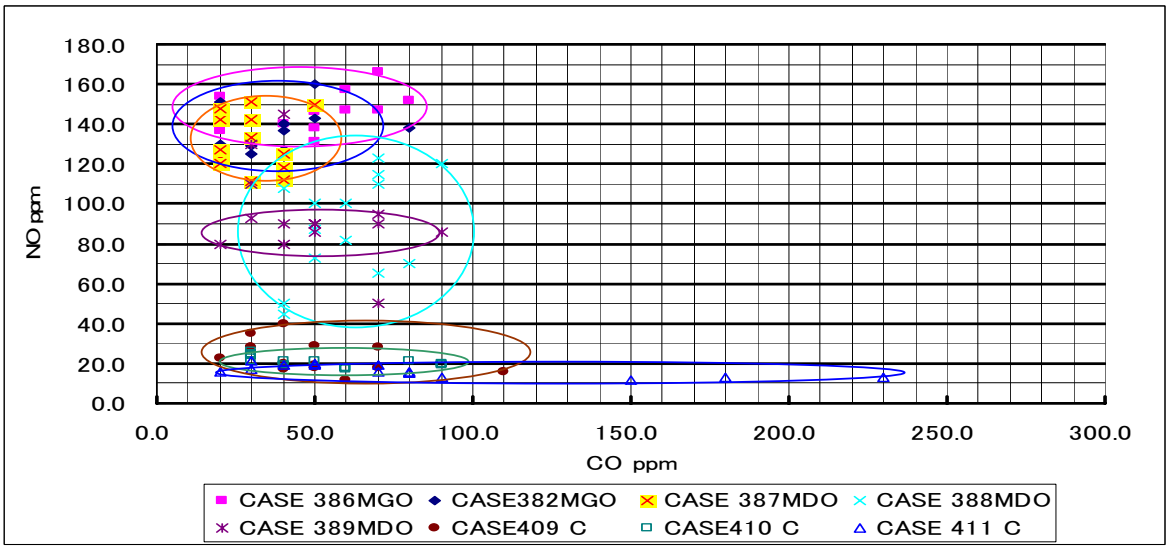

図 20　燃焼ガス組成による燃料の違い

5.3.4 障害発生油の燃焼とガス組成

図 16 で見たように障害発生油の(燃焼時間+着火遅れ)は大きな値を示す。

図 21 に示されるように、一般的には着火遅れの大きなものは燃焼時間も長くなる傾向を示す。

図 22 で明らかなように、障害発生油は明らかに燃焼ガス温度が低いため NO 値は低く、未燃成分が多いため CO 値が大きな値を示す。これは前章 4.1、4.2、4.3 の示差熱分析で 560～600℃近辺にピークを示す FCC 系成分の重質残渣成分は、旧 FIA－100 の初期燃焼室温度 450℃の初期燃焼室温度で着火はするが、燃焼しきれないことを示している。即ち、旧 FIA-100 試験器は、燃焼障害発生の原因となっている FCC 系燃料や重質残渣成分の難燃性を上手く捕えることができており、示していると評価できる。

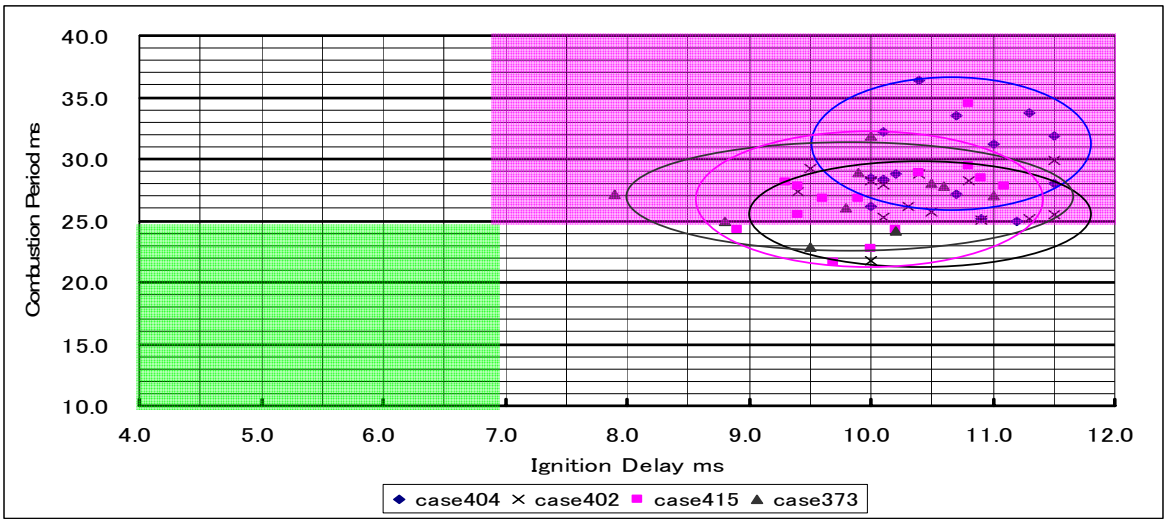

図 21　障害発生油の燃焼試験結果

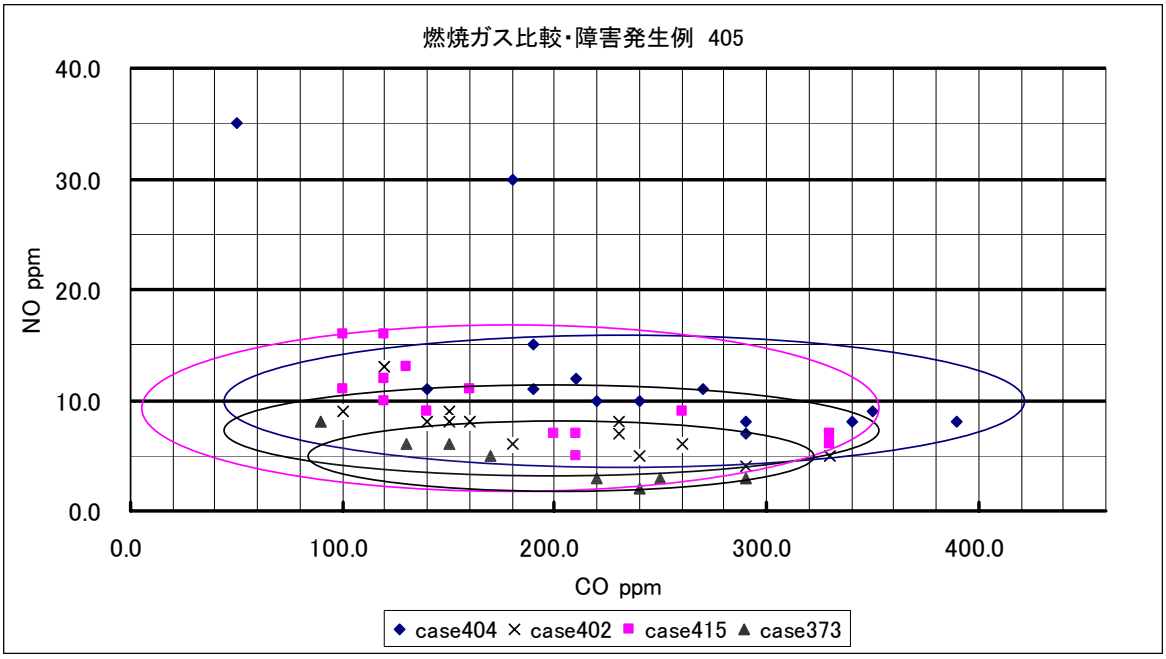

図 22　障害発生油の燃焼ガス組成

6. まとめ

6.1 ISO8217 燃料規格と最近の燃焼障害

- かなりの難燃性を示し、新たな障害の原因として考えられている[FCC CLO、LCO]等は低粘度、低密度領域に属し、[FCC Slurry、BR]等は中粘度、高密度領域に属することから、どの ISO 規格基準の動粘度、密度領域でも燃焼障害は起こり得ることを示している。
- かつて高密度、高残炭、高アスファルテン領域と燃焼障害とが関連付けられて言われた時期も有ったが、上記の性質を示す FCC 産出油は更に、一桁台の極端に低い残留炭素分、アスファルテン値を示すことから、燃焼障害と残炭分やアスファルテン分との相関を認めることはできない。

・ ガソリンの収率を上げるため FCC 工程の前に脱硫装置を通るため、FCC産出油は低硫黄となっており、障害発生油にも低硫黄分(2.4%以下)のものが多い。
・ タンク底油を引かされて高い値を示すものが輩出することは有るが、最近の傾向として、FCC 浄化過程を経ているものが多いらしく、FCC 残滓量(Al+Si)も高い値を示すものが少なくなってきている。

6.2 燃焼性評価の指標

・ 判断手段の限られた現場で燃焼性を判断する上で、未だに CCAI は単独でもかなり有効な判定指標といえる。
・ CCAI と密度、環分析や炭素水素比等の相関近似線とを複合的に重ね合わせて閾値を求めると、燃焼性を判断する上で更に有効な判定指標が得られる。

6.3 示差熱天秤分析

・ 分析対象の試料の温度変化に対しどの温度付近で大きく重量変化していくのか、即ち混合されている構成成分の内、熱挙動の異なる成分がどれくらいの割合で交じり合っているかを分析する上で有効な分析手法となっている。
・ 重油の中の減圧蒸留の重質残渣成分や軽質とはいえ FCC LCO 等の難燃性成分の減量ピークは約 600℃弱の付近となることが判る。
・ 正常な燃焼を示す重油は 450℃以下で減量する軽質分を多量に含んでおり、障害性の重油はその成分が極端に少なく重質な芳香族分が多いことが判る。

6.4 FIA 燃焼試験器とガス成分分析器

・ 燃焼試験の結果も着火遅れと燃焼時間を横軸縦軸の関係で見るのでは無く、「燃焼時間+着火遅れ」として、燃焼総合時間の考え方を導入し、これを燃焼時間を横軸に採ると、障害性の領域がかなり明瞭になってくる。
・ 燃焼試験器の排出ガスを市販の燃焼管理テスタで成分観測すると燃焼の良否が良く判る。
・ 良好な燃焼は NO 値の平均は2桁台以上と高く、CO 値の平均が 100ppm 以下と低く現れる。
・ 障害性の燃焼は NO 値の平均が1桁台で CO 値が 3 桁台から 4 桁台 ppm の高い値を示す。

参考文献

1) Takasaki,K.et al.:
How to detect trouble-making bunker fuel oil, 24th CIMAC Kyoto(2004),Paper No24
2) 黒澤 忠彦 他 4 名 「最近の舶用燃料油の地域別性状と燃焼障害調査」
日本舶用機関学会誌、26 巻 1 号(1991) pp843
3) 中野 英明 他 4 名 「舶用粗悪燃料に関する実験研究」
日本舶用機関学会誌、17 巻 11 号(1982) pp914
4) 「石油の環分析」 小川 勝 成山堂 平成 14 年
5) 中野 英明 他 4 名 「舶用粗悪燃料に関する実験研究」
日本舶用機関学会誌、17 巻 11 号(1982) pp914

6) 小川 勝「低質重油による舶用機器の障害発生と油成分との関係」
日本舶用機関学会誌、27 巻 12 号(1992) pp963
7) 橋本 高明 他「舶用C重油の燃焼特性と重油中の炭素成分との関連性についての実験的研究」
マリンエンジニアリング学会誌、40 巻 4 号(2005) pp548