

低温条件下における流出原油の変質過程と 粘度の簡易測定法

PROCESS OF CHARACTERISTIC CHANGE OF SPILLED CRUDE OIL AND
SIMPLIFIED MEASUREMENT TECHNIQUE FOR VISCOSITY

大島香織¹・大塚夏彦²・石川博基³・宇佐美宣拓¹・米田克幸⁴・佐伯浩⁵

Kaori OHSHIMA, Natsuhiko OHTSUKA, Hiroki ISHIKAWA, Norihiro USAMI,

Katsuyuki MAIDA and Hiroshi SAEKI

¹学生会員 北海道大学大学院 工学研究科 (〒060-0813 札幌市北区北13条西8丁目)

²正会員 北日本港湾コンサルタント㈱、³学生会員 北海道大学工学部 土木工学科

⁴正会員 西村組㈱、⁵正会員 フェロー 北海道大学大学院教授

The fate of spilled oil in sea area is governed by complex interrelated physico-chemical processes that depend on the oil properties, hydrodynamic conditions and environmental conditions. Evaporation begins immediately after spill, and it is the main process which caused the loss in oil volume and the increases in viscosity and density during weathering. It is very important to select the recovery method to clarify the change in viscosity and density of spilled crude oil. In this paper, the authors describe the process of characteristic change of spilled oil, and newly developed simplified measurement technique of viscosity.

Key Words : Evaporation, spilled crude oil, viscosity, density

1. はじめに

現在、サハリン北部のオホーツク海沿岸では石油・天然ガスの開発が行われている。オホーツク海のような冬期間流氷に覆われる海域で原油の流出事故が起こると、通常の海域とは異なった挙動を示す。今まで氷海域における石油・ガス開発の事例としては、アラスカのクック湾、北極海のボーフォート海、また現在、スカンジナビア半島北部バレンツ海等で行われている。これらの開発地域において小さな流出事故はしばしば起こっていると言われている。

日本でも一昨年の冬に日本海でナホトカ号の事故が起きたのは記憶に新しい。

原油が氷盤の下に流出すると、大気に触れることができないため蒸発はほとんど進まないと考えられ

る。また氷盤が存在すると波浪の影響を受けにくくなるため含水・乳化は通常の海域よりも少なく、その後の氷厚増加により氷盤下に流出した原油は完全に氷中にトラップされた状態となることも予想される。このような状態になると、流出油の変質はほとんど起こらないと考えられる。以上の理由により、氷海域の氷盤下にトラップされた流出原油の風化はあまり進まないと考えられる。

本実験では低温下での海面に存在する原油の変質過程の基本的性状を明らかにすることを目的とし、その第一段階として含水・乳化が起こらない場合における原油の変質過程の基礎的研究を行った。

また流出した原油を回収する時、回収方法の選択には流出原油の粘度を適確かつ迅速に測定する必要がある。原油が流出した現地においても簡単に粘度

を測定する方法を提案し、実際に実験して適用性を確認した。

2. 蒸発実験

(1) 実験背景

原油が海面に流出すると、原油は油膜を広げながら低沸点化合物の空気中への蒸発と海水中への溶解がはじまる。

ガソリン、灯油、軽油などの無色透明な石油製品は高沸点化合物を含んでいないため比較的短期間で海面から消失する。それに対して、原油、重油などのような茶褐色した石油類は高沸点炭化水素化合物やアスファルトを含んでいるために、長期にわたり海面に残留する。原油などが海面上で揮発しやすい低沸点化合物を失うと、油膜中で高沸点化合物の占める割合が相対的に高くなり粘度が高くなる。同時に波浪や風などの影響により、流出油は海水を微粒子の形で徐々に吸収していき、油中水型エマルジョン（ムース化）を形成し、体積を増大させ粘度を増す。

氷海域は波浪も振幅の小さい長周期波となるため流出した原油の劣化も少ないと考えられる。また、表面スリックの広がりが大きくなるにつれて原油中の炭化水素が大気中に曝され蒸発量の増大を引き起こすが、氷盤下に流出した原油は大気に触れないため揮発や変質も少ないと考えられる。

今回、寒冷地海域を想定した低温下では、どのような過程・特徴をもって変質が進行していくか、実験結果をもとに検討した。

(2) 実験方法

実験にはサハリン沖の原油に類似しているイラニアナイトを用いた。700ml の原油を容器（縦 320mm×横 280mm×高さ 55mm）に満たし、蒸発量、粘度、密度および油温の時間変化を計測した。

平均の油層厚さは 0.78cm にて実施した。これは氷盤下に流出した原油を想定し、以前に行った氷盤下での油層厚の実験をもとに決定した。

蒸発量は、時間ごとに原油の重量を測りその減少量を蒸発量とした。粘度は、ビスコテスター、密度は石油密度計を用いて測定した（図-1）。

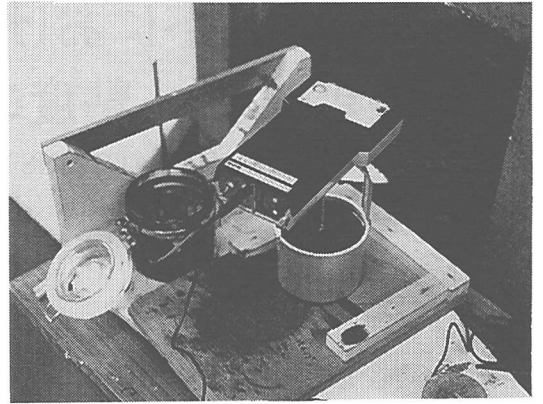


図-1 粘度の測定状況

以上の方法で、冬期流水海域の海水温を想定した低温時、およびその比較として常温時の 2 ケースの測定を行った。

低温時の実験では、原油を入れた容器 6 個を低温室に設置して室温約-2℃のもとで実施した。常温実験は、9 月中旬に原油を入れた容器 4 個を屋外に設置し、風の影響を受けないように遮蔽して実施した（図-2）。容器を複数用いたのは、粘度・密度の測定のために一定量の原油を必要とし、測定後は測定器具に付着した原油の分だけ原油が減っていくためである。粘度・密度測定用と、蒸発量測定用の容器を区別して実験を行った。

低温時の実験は 500.5 時間継続して行った。常温時の実験も同様に行う予定であったが、屋外に設置していたため台風の影響で容器中に雨水が混入してしまい 71.5 時間で実験を中止した。

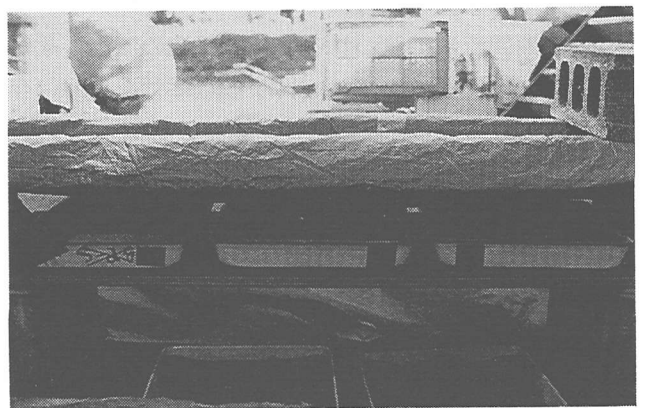


図-2 蒸発実験風景

(3) 実験結果

a) 実験油温の測定

実験中の油温の測定結果を図-3 に示す。

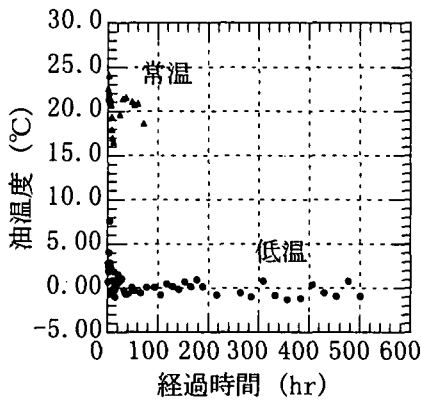


図-3 実験油温

実験における低温時の平均油温は 0.6℃、常温時の平均油温は 20.6℃であった。

b) 蒸発速度

時間ごとに原油の重量を測りその減少量を蒸発量とし、その結果から単位時間、単位体積当たりの蒸発量を蒸発速度とした。その結果を図-4 に示す。

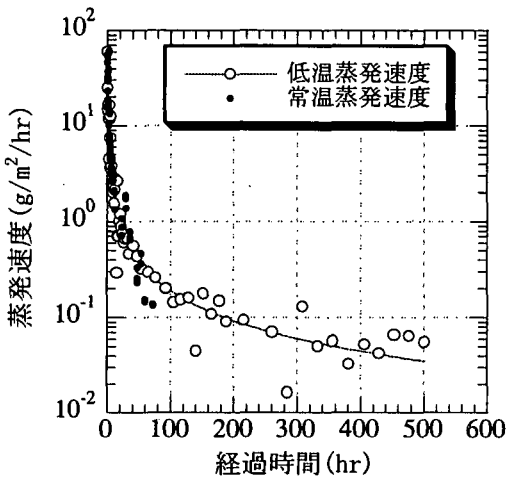


図-4 蒸発速度の時間変化

低温・常温時の両結果とも、蒸発速度は実験開始直後が最も大きく、その後急激に減少する。低温時には、蒸発速度は 300hr 以降になると 0.04 g/m²/hr 程度にてほぼ一定となる傾向を示す。

また蒸発開始から 70hr 程度までは、低温・常温双方の蒸発速度はほぼ一致する結果となった。

c) 蒸発率

次に蒸発率の時間変化を図-5 に示す。蒸発率は、蒸発開始後から 50hr 程度の間は急激に増加し、そ

の後増加割合は緩やかに減少していく。低温時の 300hr 経過以後は、蒸発率の増加は直線的になり、600hr 経過後も蒸発はゆっくりと進むと思われる。

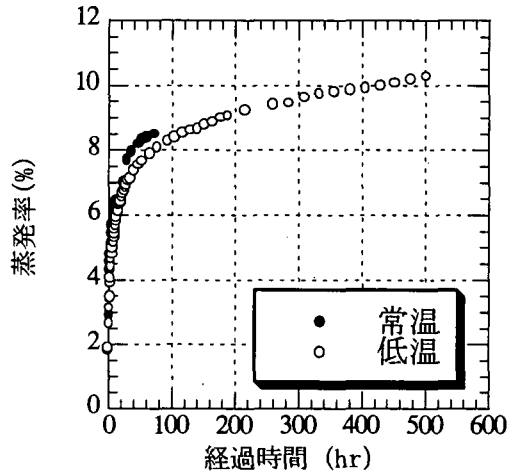


図-5 蒸発率の時間変化

軽質油分の中でも特に揮発性の強い成分の蒸発が比較的初期に完了するものと仮定すると、その終端は蒸発開始から 200～300hr 経過後と見なすことができる。このときの蒸発率は約 9.5% となり、これが今回実験に用いたイラン原油の揮発性の強い成分の含有率であること、およびそれ以降の蒸発は、残りの比較的蒸発しにくい成分からのものと推察される。また、今回の原油では、50hr 程度で蒸発の 8 割程度が進行してしまうことが明らかになった。

また、図-6 より蒸発率は経過時間によって決定できることが明らかになった。

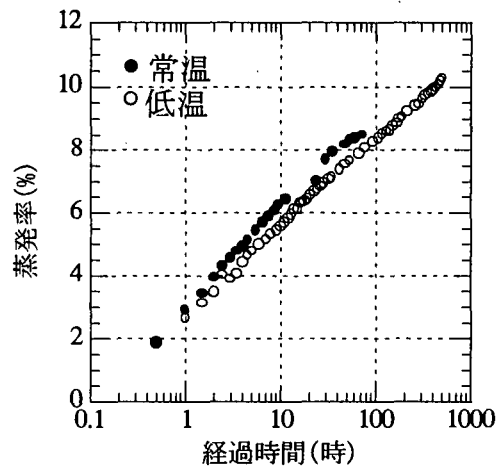


図-6 蒸発率の時間変化 (片対数)

この実験より蒸発率 Y と経過時間 T の関係式を求めた。

$$Y = 3.0 + 3.0 \log T$$

ここで、 Y : 原油の蒸発率 (%)

T : 経過時間 (hr)

以上の結果よりイラン原油の蒸発は、冬期オホーツク海の海水温を想定した低温時においても、常温とあまり変わらない速度で進むこと、および流出油が大気に露出している場合は、流出後約 50hr で蒸発の 80% 近くが完了し、さらに 300hr 程度までの間に、揮発性の強い成分の蒸発はほぼ完了するであろうことが確認できた。

d) 粘度

粘度の測定結果を図-7に示す。低温実験の場合、粘度は開始から 300hr 程度の間、概ね一定割合にて増大し、約 22dPa・s にてほぼ一定値となった。常温実験においては、開始から 10hr 程度の間、急激に増大した後、増加率は小さくなり、約 70hr 経過後の 0.7dPa・s にて実験を終了した。常温実験では最終計測点でもまだ増大する傾向を示しているため、低温・常温での終端の粘度を単純に比較はできないものの、粘度は温度によって大きな差があり、同時刻(70hr)で比較すると、低温時の粘度は常温時の 10 倍程度となっている。冬期オホーツク海の海水温を想定すると(概ね-2℃程度)、乳化が進行しないとすれば、流出した原油の粘度は、流出直後および蒸発終端時で 0.3~22dPa・s 程度を想定すればよいと考えられる。さらに、原油が氷盤下に流出した場合には蒸発が進まないため、粘度はあまり増大しないものと予想され、原油の回収は比較的低粘度の状態を対象とすることになると考えられる。

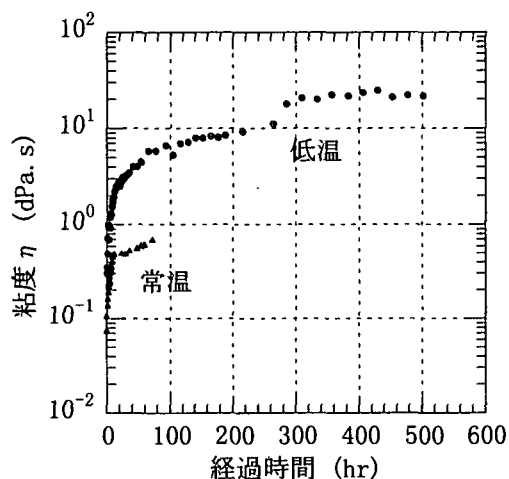


図-7 粘度の時間変化

また、粘度と蒸発率の関係を示したものが図-8である。

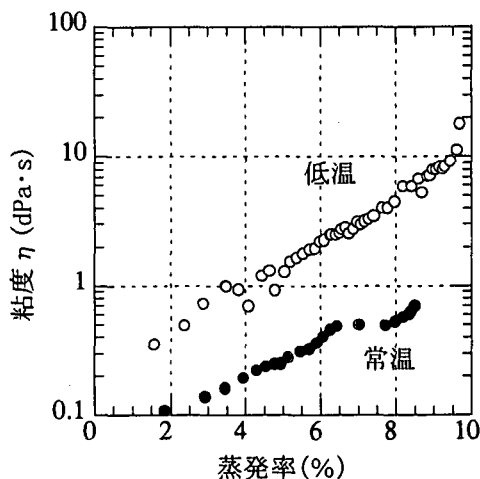


図-8 粘度と蒸発率

e) 密度

図-9に密度の時間変化を示す。

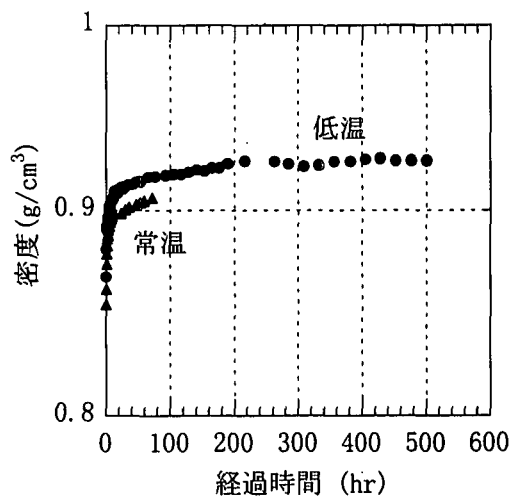


図-9 密度の時間変化

常温実験では、開始後約 10hr 程度の間、急激に増大し、その後低温実験時と同程度の割合で緩やかに増加する。低温実験では常温時の比重より常に大きな値をとり、その変化は、開始後 50hr 程度に急激に増大し、その後約 300hr 程度まで緩やかに増加した後、ほぼ一定値約 0.926 となった。この変化特性は粘度および蒸発率の時間変化とほぼ同様である。また本実験のように含水・乳化が無ければ、低温下(油温約 0℃)で 500hr 経過後もイラン原油の比重は依然として海水より小さく、海面上に浮遊することがわかった。また、蒸発率と密度の関係を図-10に示す。

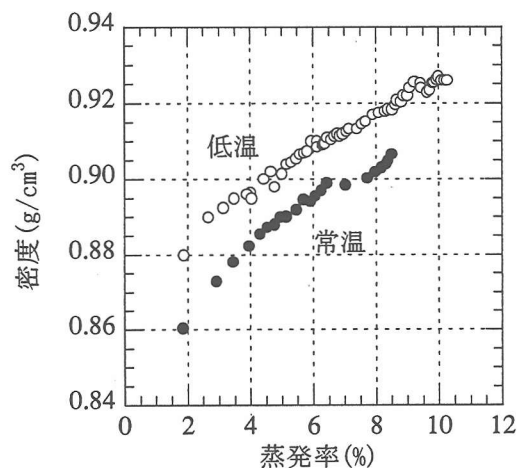


図-10 密度と蒸発率

これより、無風状態で含水・乳化が起こらない場合は蒸発率と密度は直線的な関係にある事が明らかになった。

3. 粘度の簡易測定実験

(1) 実験の背景

流出した原油が風化・乳化によって粘度を増す事は2章での蒸発実験でも明らかになった。実際に流出事故が起こった時、回収方法の選択には流出油の粘度が大きく関係してくる。そのため現地で迅速かつ正確におおよその粘度を測定する方法が必要となる。

小型の粘度計なども市販されているが、誰でも簡単にコストのかからない方法で測定ができると実際の現地で役立つと思われる。

(2) 粘度測定実験

実験には2種類(ガラス・鉄)の比重の異なる球を用いた。これらの球を流出油中へ沈降させその沈降に要する時間と粘度の関係を調べた。今回は高粘度の流出油を想定した実験のみを行った。

a) 実験に用いたオイル

実験には流出油の代替材料として ISO 粘度グレード 460、1000 のギアオイルを用意した。これらのギアオイルを比率を変えて混合し異なる粘度のギアオイルを作り実験した。

ISO 粘度グレードの 1000 と 460 の混合比が 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3 の 3 種類と混合していない 1000 と 460 の合計 5 種類のオイルを用いた。

b) ギアオイルの粘度の温度特性

5 種類のギアオイルの粘度の温度特性を調べた結果を図-11 に示す。

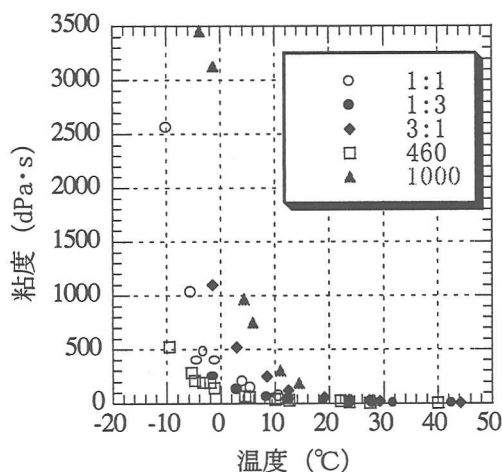


図-11 ギアオイルの温度特性

(3) 実験方法

実験には 2 種類の比重の異なるガラス球 (直径 23.5mm、比重 2.47) とスチール球 (直径 25.4mm、比重 7.76) を用いた。これらの球をギアオイルの油面ぎりぎりから球を落とす。球がギアオイルの中に完全に消えるまでの沈降時間を測定する(図-12)。

5 種類のギアオイルの温度を変えて様々な粘度で実験した。

実験結果を図-13 に示す。

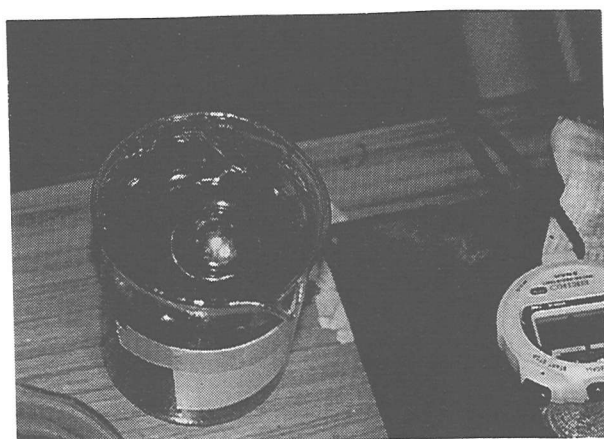


図-12 沈降時間の測定

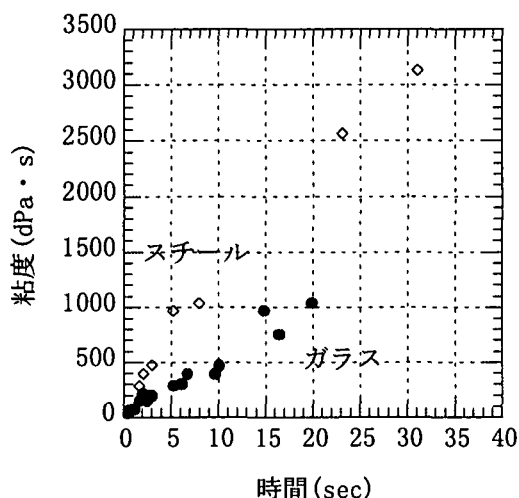


図-13 ギアオイルの粘度と球の沈降時間の関係

この実験結果より、ガラス及びスチール球の沈降時間とギアオイルの粘度の関係は、オイルの粘度が3500dPa・s以下の時はほぼ直線の関係にあることが明らかになった。3500dPa・sとは動粘度に換算すると約336,000cStに相当する粘度である。

これらの結果より、あらかじめガラス球・スチール球のいくつかの粘度における沈降時間を測定しておく事により、現地においても簡単に流出油の粘度を測定する事が可能である事が明らかとなった。

4. 結論

- 1) イラン原油の蒸発は、冬期オホーツク海を想定した低温時（油温約 0℃）においても、常温とあまり変わらない速度で進むことを確認した。さらに初期の 50 時間で揮発成分の 8 割近くが蒸発する。よって、この間は毒性の高い揮発成分が蒸発するため回収作業には注意が必要である。
- 2) 低温下（油温約 0℃）におけるイラン原油の蒸発速度は経過時間の約-1.0 乗に比例して減少し、300 時間経過後はほぼ一定値となった。
- 3) 低温下（油温約 0℃）におけるイラン原油の粘度は、概ね一定割合にて増大し、この間の粘度は常温時の概ね 10 倍程度であった。

- 4) 粘度の簡易測定法として、比重の異なる球の流出油への沈降させる方法を提案した。実験結果より、球の沈降時間を測定する事でおおよその粘度を簡単に測定する事が可能である事が明らかとなった。比重の異なる球を用ることで、低粘度から高粘度にわたる測定が可能となることを示した。

冬期オホーツク海で原油流出が発生した場合、氷盤群の存在で波浪の影響が小さく、乳化が進行しにくい。そのため、原油の回収は比較的低粘度の状態を対象とすることになると考えられる。

また、現地で回収する際に乳化・劣化状態に関係無くおおよその粘度の予測も、今回提案した測定法を用いることで可能となることが明らかになった。これにより、流出原油の粘度に適合した回収方法の選択が可能となる。

なお、本研究は石油公団石油開発技術センターの研究助成を受けた事を記す。

参考文献

- 1) 財団法人シップアンドオーシャン財団：海上流出原油の風化について（蒸発・乳化と物性の変化）、1995.
- 2) Liukkonen,S., Ryttonen,J., Alhimenko,A. and Kniazeva,E. : On the Adhesion of Oil to Ice, Proc. Of the 7th ISOPE Conference, Vol.2, pp.579～pp.586, 1997.
- 3) 大塚夏彦・大島香織・石川博基・宇佐美宣拓・渡部靖憲・佐伯浩：海氷盤中にトラップされた原油の変質過程、寒地技術論文・報告集 Vol.14、pp. 326-332、1998.

(1999. 4. 19 受付)