

代替材料を用いた氷海流出油の 実験方法と界面特性

CHARACTERISTIC OF ALTERNATIVE MATERIALS FOR EXPERIMENTS OF SPILLED OIL IN ICY SEAWATER

荻原浩二¹・金編康平¹・大塚夏彦²・高橋伸次郎³・佐伯浩⁴
Koji OGIWARA, Kohei KANAAMI, Natsuhiko OTSUKA,
Shinjiro TAKAHASHI, Hiroshi SAEKI

¹学生会員 北海道大学大学院工学研究科 (〒060-8628 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(株) (〒003-0029 札幌市白石区平和通2丁目北11-18)

³正会員 ㈱西村組 (〒094-0012 北海道紋別市新港町2丁目)

⁴フェロー会員 工博 北海道大学大学院工学研究科 (〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目) .

In connection with crude-oil production of Sakhalin shelf, studies on behavior of spilled oil in icy seawater. In experiments used crude oil, it is hard to keep on invariable conditions because crude oil viscosities are influenced by temperature and evaporation on oil is proceeding rapidly in the air. In addition, it is dangerous to use crude oil due to its toxicity and inflammable in the components of evaporation. Thus, in the experiments on the behavior of oil spreading under ice floes and recovery method for spilled oil is included in variable constrained conditions.

In this paper, alternative materials of crude oil and ice sheet for experiments were selected by digging the interface between ice sheet and crude oil, so that the experiment method of recovery method for spilled oil and the behavior of oil spreading can be carried out systematically and safety.

Key Words : *alternative materials, ice sheet, crude oil, emulsification*

1. 研究の目的

サハリン沖原油開発の進展にともない、氷海中に流出した原油の挙動に関する研究が進められている。原油を用いて実験を行う場合、その粘度は温度によって大きく変化すること、および原油が大気に出ると蒸発が急速に進行し粘度が急速に増大することより、実験中に物性を一定に保つことが難しい⁽¹⁾。また、揮発成分には毒性および引火性があるため、危険性が高い。このように、原油を用いた水面への広がりや回収法に関する実験には多くの制約が伴う。本研究は、氷と原油の間の界面特性に注目して、原油および氷盤の実験代替材料を選定することにより、広がりや回収に関する実験を系統的かつ安全に行う方法を得ることを目的としている。

2. 原油の代替材料の選定

(1) 材料の選定方法

海上に流出した原油は、比較的比重の小さな成分から揮発し、時間の経過につれて次第にアスファルト、タールといった粘性・比重の大きな成分の占める割合が大きくなり、原油自体の物性値が大きく変動する。このような原油を使用して一定条件下で長時間系統的な実験を行うことは困難であるばかりでなく、揮発成分が人体に対し非常に有害であり、長時間原油を使用して実験を行うことは危険である。そこで、物性値の変動が少ない油、揮発成分がない油ということで市販されている工業用ギアオイルに着目し、原油の物性値と比較した。ここで用いた原油は、サハリン産油に類似しているといわれるイラニアンライトを用いた。

物性値としては、原油・工業用ギアオイルの粘度及び密度をそれぞれ回転円筒形粘度計、石油密度計を用いて計測した。温度の測定範囲は-10℃～40℃と広範囲に行った。

工業用ギアオイルはISOグレードにより粘度・密度が異なるため、ISO10, 32, 100, 460, 1000のグレードを計測した。ギアオイルを用いての実験に際しては、一定温度下で行うことが想定されるため、グ

レードの異なるもの同士を混ぜあうことで任意の粘度を得られるかも確認した。

(2) 計測結果

単位体積重量の結果を表-1に示す。原油は、密封状態からほぼ揮発させてない状態のものである。この中では、ISO32が最も近いといえる。また、ギアオイルの動粘度を計測した結果を図-1に示す。ここで、ギアオイルの温度特性を見るためにISO460について詳細に計測した。結果より、温度は動粘度に非常に大きく影響するため、温度の管理が重要である。さらに、任意の動粘度を欲した場合に、各グレード同士を混合することで得られるか実験した。グレード同士混ぜたものは460と1000のものを使用した。その結果を図-2に示す。

これらと原油の風化過程と同時にプロットしたものを図-3に示す。これで想定する粘度に応じた代替材料ギアオイルが選択可能であるといえる。

種類 (ISOグレード)	単位体積重量(kgf/cm³)
原油	0.879
A重油	0.862
C重油	0.990
10	0.867
32	0.873
100	0.892
460	0.909
1000	0.979

表-1 油の単位体積重量 (10℃)

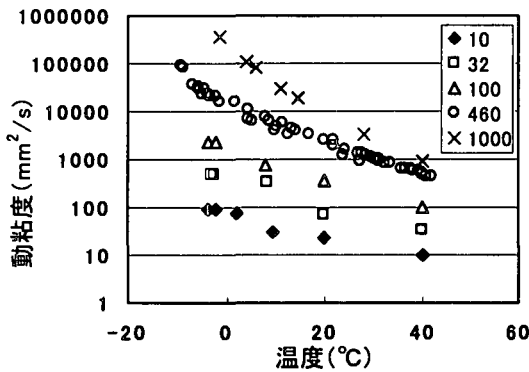


図-1 ギアオイルのグレード別動粘度

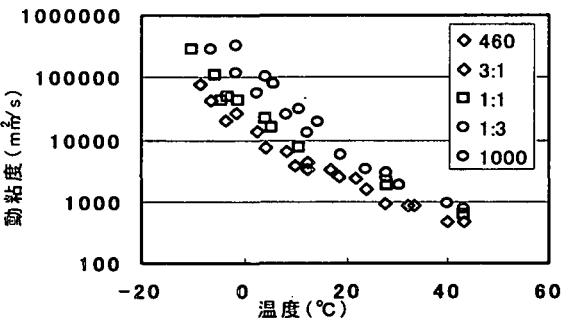


図-2 ギアオイル混合 (460 : 1000) 時の動粘度

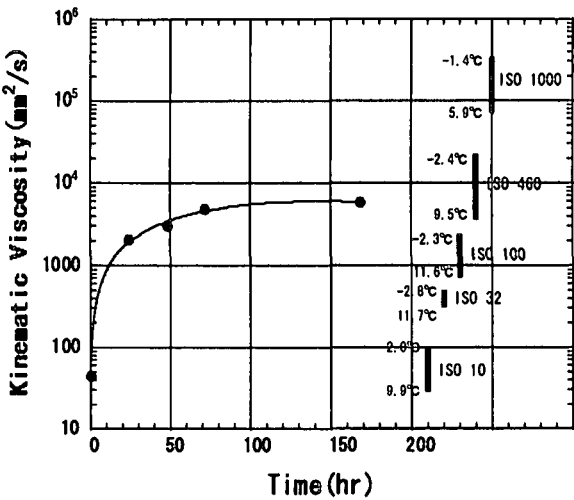


図-3 原油と代替油の粘度と対応

3. 氷の代替材料の選定

(1) 氷と油の付着メカニズム

氷を水面に浮かべた状態で長時間に渡り実験を行う際、氷の状態を一定に保つことは、厳しい温度管理が要求されるため、非常に困難である⁽²⁾。従って氷の代替材料の選定を行った。

氷と油の付着状態を再現するためには、氷と油の付着メカニズムを十分に考慮する必要がある。図-4のように固体上に液滴が置かれた場合、その界面における力の釣り合いはYoungにより式 (1) のように示される。

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos \theta_c \tag{1}$$

ここで γ_s は固体の表面張力、 γ_l は液体の表面張力、 γ_{sl} は固体-液体間の界面張力であり、液体と固体のなす角 θ_c を接触角という。

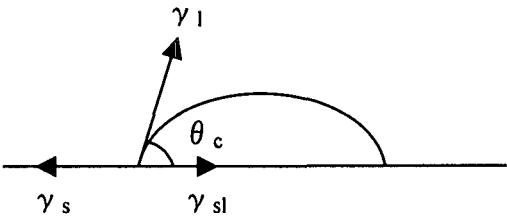


図-4 固体表面上の液体

一方で固体と液体の付着仕事 W_{sl} と界面エネルギー (界面張力) との関係は

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - W_{sl} \tag{2}$$

と表され、式 (1)、(2) より以下のYoung-Dupreの式が導かれる。

$$\gamma_l (1 + \cos \theta_c) = W_{sl} \tag{3}$$

以上の理論を図-5に示すように海中における氷と油の関係の用いるとYoung式は

$$\gamma_{iw} = \gamma_{io} + \gamma_{ow} \cdot \cos \theta_c \tag{4}$$

となり、氷と油界面の付着仕事は式(5)になる。

$$\gamma_{io} = \gamma_{iw} + \gamma_{ow} - W_{io} \quad (5)$$

従ってYoung-Dupre式は

$$\gamma_{ow}(1 + \cos\theta_c) = W_{io} \quad (6)$$

と表せる。ここで、 γ_{io} は海水と油間の界面張力、 γ_{iw} は海水と海水間の界面張力、 W_{io} は海水と油の付着仕事である。また式(6)で γ_{ow} は油と海水間の界面張力であるため、氷と油の付着仕事 W_{io} は、氷と油の接触角により決定される。従って、氷の代替材料の選定基準として代替材料と油の接触角の測定を行った。

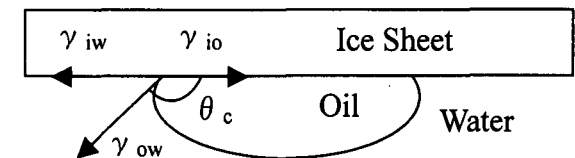


図-5 海水と油の接触角

一方で、氷と油の分離の度合いを表す指標として傾斜角がある。これは図-6のように海面に浮かぶ氷盤を傾斜させ、氷下面にトラップされた油が動きだした時点の氷盤の角度である。このとき油に作用する力の力学的なつりあいより、傾斜角の正接は氷盤と油の静止摩擦係数に相当する。従って接触角の測定と共に代替材料と油の傾斜角も測定した。

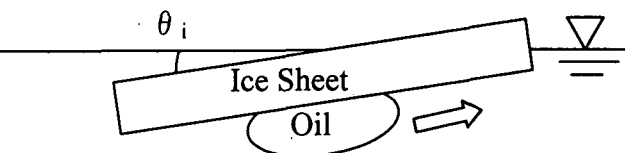


図-6 氷盤と油の傾斜角

(2) 接触角と傾斜角の計測

接触角の測定を行うにあたり、代替材料として準備したものを以下に列記する。

- ・ 木材
- ・ スチール
- ・ アルミ
- ・ チタン
- ・ ステンレス

以上の材料を海水で満たした水槽内に設置し、下面に油をトラップさせて傾斜角を測定したが、原油と氷の接触角 θ_c が 146° であったのに対し、全ての材料で $\theta_c < 90^\circ$ となり、べったりと油が材料に付着した状態であった。

次に材料表面を塗料などで被覆する方法を試みた。使用した材料を列記する。

- ・ ニス (水性, 油性)
- ・ 塗料 (アクリル, エナメル, エマーウレタン, うるし)
- ・ テフロン
- ・ ガムテープ

・ 紙

以上の材料も同様に油とべったり付着し、中でも空中では撥油性を示すテフロンでさえも、海中では他材料と同様な傾向を示した。

このように様々な材料について実験を行う中で、唯一ガラスのみが油と大きな接触角を示したため、以下に示す各種ガラスについて測定を行った。

- ・ ガラス
- ・ すりガラス
- ・ 片ガラス (カスミ, ナシジ, 石目)

以上の中で、片ガラスが良い傾向を示したため、詳細な実験を行った。

実験において全て原油で行うには、条件の変化が考えられるためISO32, 100も使用して行った。そこで、海水と各種油で物性値を確認した(図-7)。そして、 -2°C の海水で満たしたガラス張りの水槽(40^lcm, 72^hcm, 25^dcm)中に台座を設置し、台座上にガラスを凹凸面を下にして、ガラス下面に所定の量の油を注入、油滴を形成した。側方よりカメラにより接触角を撮影した後、ガラスの1辺を固定し、もう1辺をゆっくりと上方へ持ち上げることでガラスを傾斜させ、油滴が動いた時点の角度をビデオ撮影し、解析した。各種片ガラスと海水の比較を図-8に示す。その結果、カスミが最も近い値を示した為細かく計測した(表-2, 3)。

海水とカスミのこれらの値が近似しているため、海水の代替材料として片ガラス(カスミ)を選定できる。

また、ガラス下面に油を長時間放置した時の油の厚さを求める実験を行った。上述の水槽に同様にガラスをセットし、50mlの各種油を注入、約1時間(ISO100のみ45分)放置し、上方より油の広がった面積を撮影し、算出することで油の厚さを求めた。結果を表-4に示す。海水とのデータと比較して近い値を示していることがわかる。

これにより、油との界面に関する実験時に氷の代替材料として片ガラス(カスミ)を使用できるといえる。

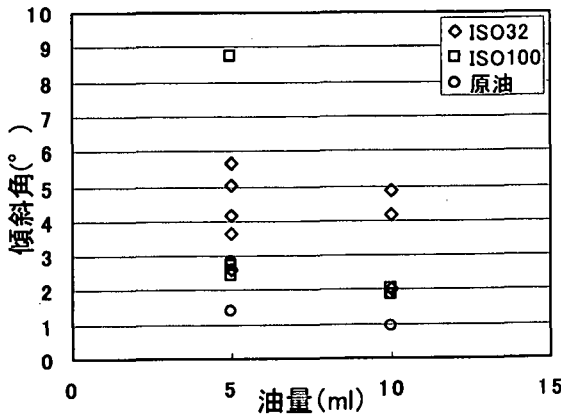


図-7 原油とギアオイルの傾斜角(海水使用)

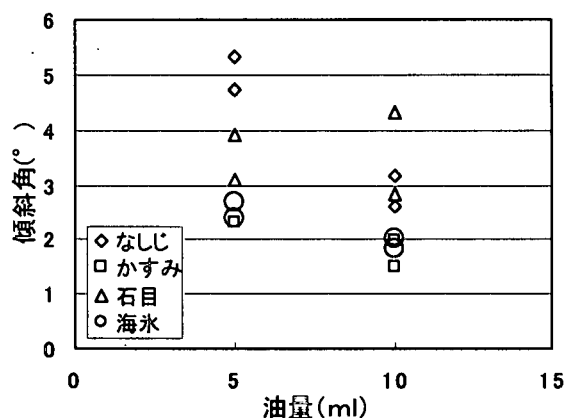


図-8 ガラスと海水の傾斜角の比較（原油使用）

Oil	海水	ガラス（カスミ）		
		2ml	5ml	10ml
原油	146	142	138	137
10	153	141	135	142
32	157	154	150	145
100	151	162	152	134

表-2 平均接触角（単位：度）

Oil	海水	ガラス（カスミ）		
		2ml	5ml	10ml
原油	3.72	10.7	6.8	5.2
10	1.86	3.9	4.5	2.7
32	3.15	3.5	3.4	3.5
100	3.17	4.7	4.5	3.2

表-3 平均傾斜角（単位：度）

Oil	海水	ガラス（カスミ）
原油	0.84	0.77
10	0.57	0.56
32	0.71	0.57
100	0.68	0.73

表-4 平均油層厚（単位：cm）

4. 原油エマルジョンの生成実験

海洋にて、原油が流出した際には波浪などにより原油のエマルジョン化が進行するといわれている⁽³⁾。エマルジョンになると、原油そのものと比較して粘度の増加など物性値が大きく異なってくる。原油を対象とした回収作業では、このエマルジョン状態も対象にするべきである。しかし、実際の海域で発生するエマルジョンを実験室レベルで作成するのは困難である。そこで我々は、簡易的にエマルジョンを作成する方法を考え、エマルジョンの密度・粘度・体積変化を計測した。また、これと代替油の物性を比較することにより、エマルジョンを対象とした実験の際に代替油が使用可能か検討した。

(1) 実験方法

実際海域でのエマルジョンの生成過程も不明な点もあるが、波浪による影響が大きいと思われる。そこで実験室レベルでの波により生成できるかを検討したが、生成しなかった。そこで、家庭用の調理用ミキサーで攪拌する方法を試みたところエマルジョン化したため、この方法にて海水と原油の体積比を変化させ、実験を行った。

実験は、始めに塩水（30%）の温度と原油（イラニアン・ライト）の温度・粘度を計測し、各ケースの原油と水の体積比に従い、調理用ミキサーに入れる。そして、40秒間攪拌し、エマルジョンを生成し、温度と粘度を計測した。

この一連の実験を、冬期オホーツク海を想定した低温（-5℃）から常温（17℃）までの範囲で行い、その粘度、密度、温度、体積などを計測した。

(2) 実験結果

イラニアン・ライト原油を用いて生成したエマルジョンの動粘度は $10^2 \text{ mm}^2/\text{s}$ から $10^4 \text{ mm}^2/\text{s}$ のオーダーとなった。また含水比が大きくなるにつれて動粘度も急増する（図-9、写真1,2）。ここで含水比とは、始め設定した海水の体積を全体積で割ったものである。エマルジョン化前の原油では温度の低下とともに動粘度も急増したのに対し、エマルジョンでは生成直後の温度と動粘度の間にはそのような相関関係は見られなかった（図-10）。しかし、生成後放置したものは、エマルジョン油の温度低下により動粘度が3～10倍に増加している（図-11）。これより、この方法では生成した直後では含水比が支配的に動粘度を決定するが、生成後においては温度変化によっても動粘度は影響を受けることがわかる。

含水比が0.8程度まで増大しても、原油は塩水と混ざり合ってエマルジョンを形成した。またエマルジョン化に際し、含水比の増大につれてもとの原油に対するエマルジョン体積も増大し、最大では原油体積の6倍近くまでとなりうることが確認された（図-12）。

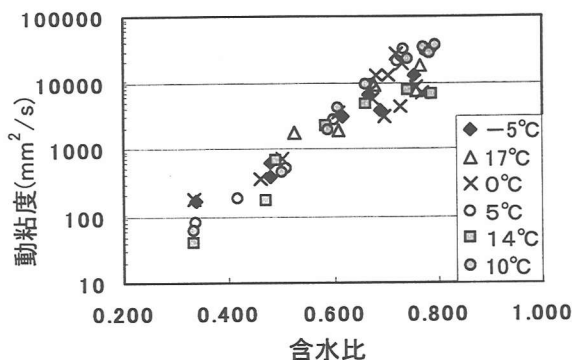


図-9 含水比と動粘度の関係

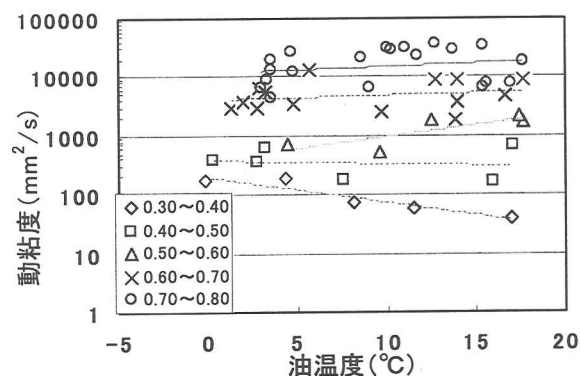


図-10 エマルジョン温度による動粘度への影響

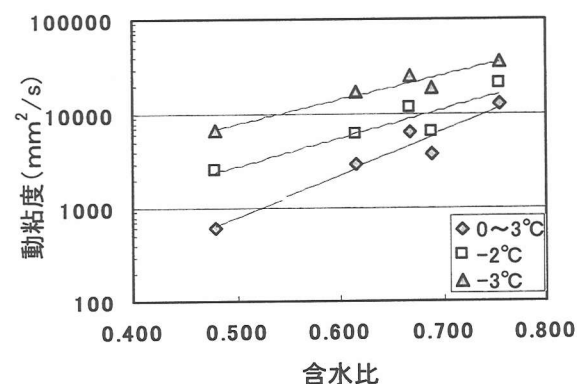


図-11 生成後の温度変化による影響

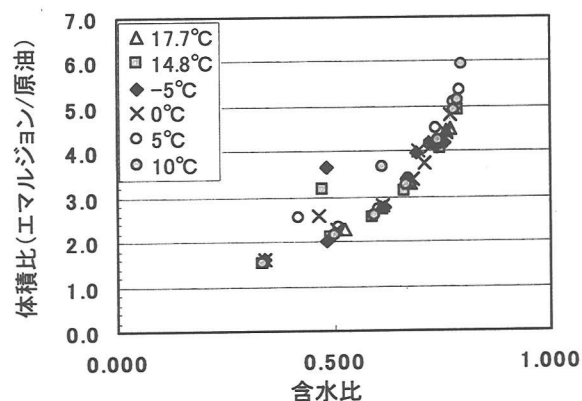


図-12 エマルジョン化による体積増加

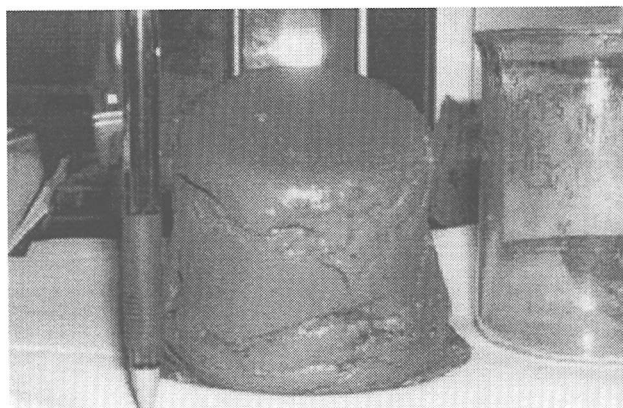


写真-1 生成したエマルジョン
(含水比 0.798 動粘度 34859mm²/s)

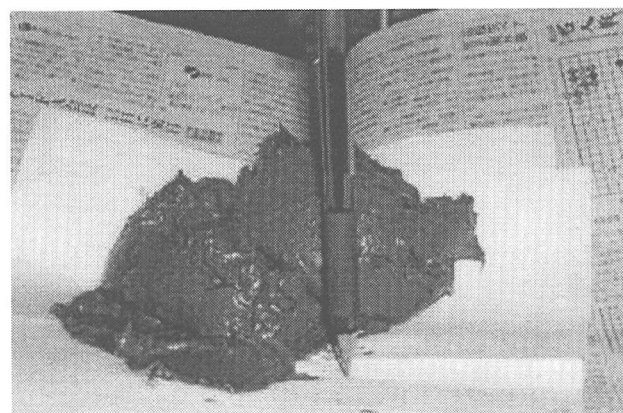


写真-2 生成したエマルジョン
(含水比 0.742 動粘度 22144mm²/s)

5. 結論

(1) 各種ギアオイルの温度と粘度の関係を示し、原油の風化過程における粘度変化に対応させて整理を行った。原油の広がり・漂流・回収などの実験を行う際には、これをもとに、想定する原油の風化状況や粘度に適合した温度・粘度のギアオイルを代替材料として使用することが可能である。

(2) 原油は氷盤に付着せず、その接触角は約145°であった。代替材料として取り上げたテフロン・スチール・アクリル板等は接触角が90°未満となり、付着する結果となったのに対し、ガラス材のみは氷盤と同様の界面特性を示した。表面の粗さを変えたガラス板による比較実験の結果、スリガラス（カスミ）が氷盤とよく近似することを明らかにした。

(3) 氷盤およびスリガラス下面に広がった油層の厚さは、原油および同等の粘度のギアオイルともにほぼ同等であった。

(4) 氷海中に流出した原油の挙動に関する実験では、氷盤の代替材料としてスリガラスを用いることができる。また、代替油を適切に選定することにより、常温で原油の物理的側面の実験を系統的に実施する

ことが可能である。

(5) 波浪等によりエマルジョン化した原油の代わりに、家庭用ミキサーで生成した原油エマルジョンを実験材として使用可能であることを確認した。

(6) イラニアンライト原油を用いて実験を行い、含水比が増加すると動粘度が指数関数的に増加すること、原油体積が6倍近くになることがわかった。

参考文献

- 1) 大塚夏彦，大島香織，宇佐美宜拓，高橋伸次郎，佐伯浩（1999）「寒冷地海洋における流出原油の変質過程と回収方法」日本沿岸域学会論文集 No. 11 pp. 85-94.
- 2) 大塚夏彦，宇佐美宜拓，荻原浩二，高橋伸次郎，佐伯浩（2000）「Pack Ice Field の下-に流出した原油の回収方法に関する基礎的研究」土木学会海洋開発論文集 Vol. 16, pp. 175-180.
- 3) 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.