

燃料油・潤滑油のトラブルおよび原因究明方法

知恵賢二郎^{*1} 七里 智美^{*2} 高野 卓^{*2} 長島 陽一^{*2}
Chie Kenjiro Nanasato Tomomi Takano Takashi Nagashima Yo-ichi

油(オイル)は動物や植物、鉱物から採取され、水と分離する疎水性物質の総称であり、食用分野、工業分野をはじめ化粧分野でも幅広く利用されている。有機物から構成される油は、燃焼させればエネルギー、電気部に用いれば絶縁材、駆動部に用いれば潤滑材など用途は多岐にわたり、さまざまな特性がある。これら特性を把握・管理するために「油分析」が実施され、当社でも各種の油分析を実施している。油分析は特性を把握・管理する目的で開発されたが、時には油トラブル原因究明の手段ともなる。本稿では燃料油、潤滑油を中心として、トラブルが生じた場合の分析・原因究明方法について紹介する。

キーワード：燃料油、再生油、重油、潤滑油、生分解性油、トラブル調査、スラッジ、アスファルテン、PONA 分析、ガスクロマトグラフ、赤外線吸収スペクトル、SEM-EDS

1. はじめに

油は燃料油、潤滑油、絶縁油等、さまざまな種類があり、利用方法も多岐にわたる。近年では再生利用や、低環境負荷に着眼した新オイルが開発・使用されるようになり、従来のオイルでは見られなかったトラブルが発生している。トラブル発生時には、その原因を究明し、対策することが重要となるが、そのためにはトラブルの状況を把握し、さまざまな分析法を組み合わせることで対応することが多い。本稿では、燃料油(2章)と潤滑油(3章)のトラブル事例について、各種分析結果を交えて原因究明・対策例について紹介する。

2. 燃料油

2.1 燃料油とは

燃料油(Fuel Oil)は、燃焼させることで熱エネルギーとなる液体の総称であり、ガソリン、軽油お

よび灯油が代表例である。得られたエネルギーは機械駆動や蒸気発生、暖房熱源に用いられる。燃料油の中でも、原油を分別蒸留する際、低沸点で得られる油は「揮発油」に区分されている(※1)。大型ボイラでは、高価な揮発油ではなく安価な重油や再生油が燃料として用いられることが多い。

※1：揮発油：揮発油税法では「セ氏15度で比重が0.8017を超えない炭化水素油」⁽¹⁾

2.2 燃料油のトラブル

燃料油のトラブルは異物(水分、油、固形物)混入やスラッジ(※2)生成などの原因により引き起こされる。原因により現れるトラブル形態には特徴があり、例えば、水分が混入した場合は水層-油層分離やエマルジョン生成による白濁化、異種油が混入した場合は層分離や引火点、発火点および粘性が変化する。その他、さまざまなトラブルが発生するが、状況に応じて蒸留性状、ガスクロ

*1：計測事業部 計測エンジニアリング部 課長 博士(理学) 環境計量士(濃度関係、騒音・振動関係) 一般計量士
 *2：計測事業部 化学・環境部 福浦グループ

マトグラフ、構成成分分析などの分析手法を組み合わせて原因を究明する。本稿では、利用が進む「再生燃料油」のトラブル調査の一例を紹介する。

※2：スラッジ：燃料油中の成分が凝集・粒形成し、炭素状物質として析出したもの。

2.3 再生燃料油とは

再生油は、使用済み油中の劣化生成物や混入異物を分離除去して再生した油である。再生方法は機械的方法として、遠心分離、ろ過処理、物理的方法として、蒸留処理、吸着剤処理、化学的方法として、酸洗浄、アルカリ処理などがある。再生油を燃料として用いられるように成分を調整したものが再生燃料油である。

2.4 再生燃料油のトラブル

C重油(※3)を使用している生産工場のバーナー設備において、試験的に再生燃料油(以下、再生油)を使用した。その後、通常のC重油の使用に戻したところ、バーナーに目詰まりが発生した(図1)。本稿では目詰まり物質の組成等を特定するとともに、C重油と再生油の混合によってスラッジ(閉塞物)が生成するか検証した例を紹介する。



図1 分析試料(左：目詰まり物質(2cm大)、右：C重油および再生油)

※3：C重油：重油は粘度によってA重油(1種)、B重油(2種)、C重油(3種)に分類される⁽²⁾。

一般的に品質はA重油>B重油>C重油である。

2.5 再生燃料油の分析

(1) 残留炭素分、灰分、灰の成分

目詰まり物質、C重油、再生油について示差熱重量分析(TG-DTA)を用い、残留炭素分(窒素雰囲気下TG-DTA)および灰分(空気雰囲気下TG-DTA)を分析した。また、目詰まり物質、再生油の灰について、SEM-EDSにより成分分析を行った。結果を表1、図2に示す。

表1 各試料の灰分および灰の成分

サンプル名	目詰まり物質	C重油	再生油
残留炭素分	20 wt% 以上	10 wt%	5 wt%未満
灰分	25 wt%	0.1 wt% 未満	0.7 wt%
構成成分	C、O、Ca、Zn、S、P、Mg など	灰分が少なく調査不可	C、O、Ca、Zn、S、P、Mg など

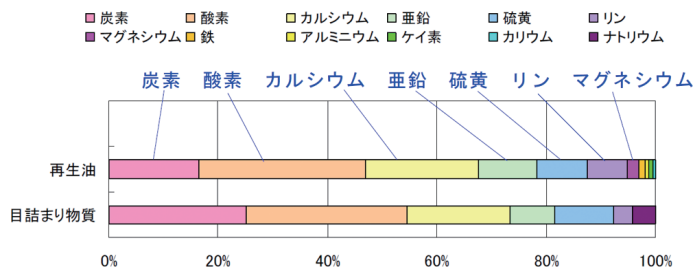


図2 灰の成分分析結果

表1よりC重油は再生油に比べて、残留炭素分が10%以上多く含まれており、目詰まり物質を形成した要因の一つと考えられる。同表よりC重油の灰分(800℃で燃焼させた後の^{ざんざ}残渣分)はJIS規格の範囲内(0.1%未満⁽²⁾)であるが、再生油の灰分はC重油に比べて多く、目詰まり物質にも極めて多量の灰分が含まれていた。図2より灰の成分は目詰まり物質と再生油で類似しており、目詰まり物質中の灰分は再生油由来と考えられる。

また、再生油をろ過・溶剤洗浄した残渣を顕微鏡で確認したところ、図3に示す微小な金属片が確認された。この金属片は再生前に使われていた用途に起因するものと考えられる。

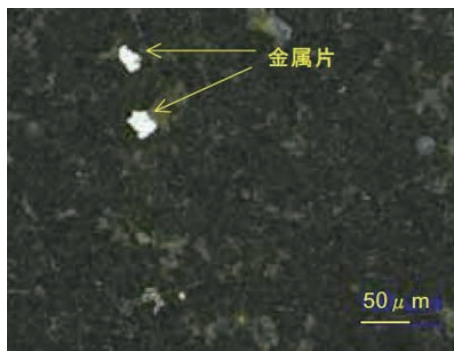


図3 再生油中の異物

(2) ガスクロマトグラフ分析および蒸留性状
次にC重油および再生油の性状を把握するため、ガスクロマトグラフ(GC)分析および蒸留性状を分析した。分析結果を図4、図5に示す。

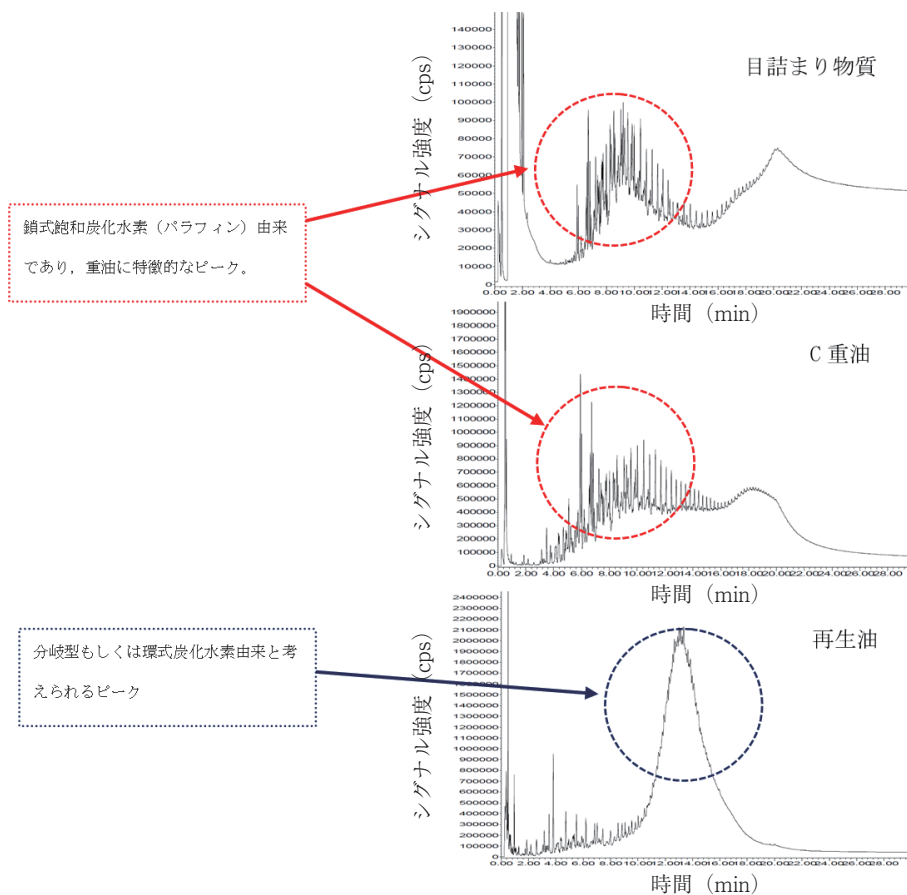


図4 ガスクロマトグラフ分析結果

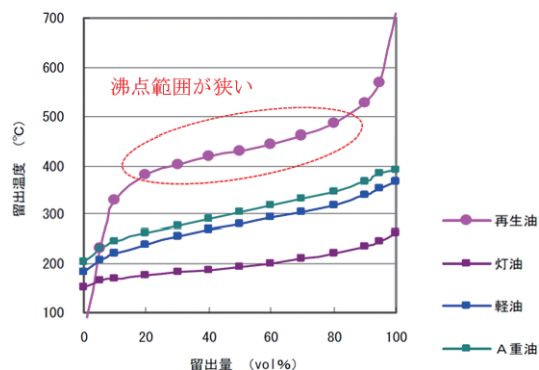
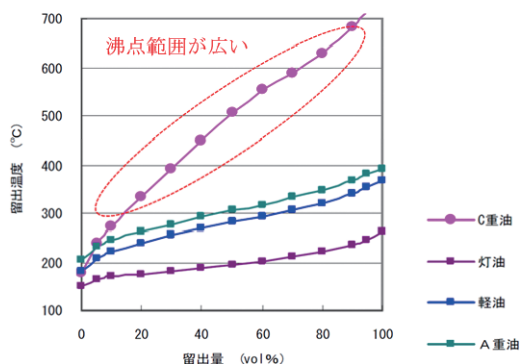


図5 蒸留性状分析結果

図4に示すように、目詰まり物質におけるGCプロファイルはC重油に見られる特徴的な形状であった。対して、再生油は鎖式飽和炭化水素（パラフィン）の少ない炭化水素油であり、GCプロファイルより分岐型あるいは環式炭化水素（ナフテン）が多く含まれていると推測される。このことから、再生油はC重油等の通常燃料油とは異なる成分が多く含まれており、例えば潤滑油に相当するものと考えられる。

図5の蒸留性状結果からC重油および再生油の沸点範囲がわかる。C重油は高沸点成分を含んだ燃料油であり沸点範囲が広い。対して、再生油は沸点範囲が限定されており、潤滑油のように一度精製された留出油が主成分と考えられる。

(3) 密度、油成分の組成分析

図4および図5のガスクロマトグラフ、蒸留性状の結果から、C重油と再生油は成分が異なることが示されたため密度およびPONA分析（※4）を行い、組成の違いを確認した。分析結果を表2に示す。

※4：PONA分析：油中の成分をパラフィン（Paraffin）、オレフィン（Olefin）、ナフテン（Naphthenic）、芳香族（Aromatic）の4種に分けて定量するもので、各成分の英文名の頭文字をとってPONA分析と呼ぶ。

表2の結果より再生油は、C重油に比べて密度が低いことがわかる。また再生油は、蒸留性状(沸点)

がA重油、軽油に比べてかなり高温であるにもかかわらず密度が低いことから、成分には飽和炭化水素が多く含まれていると考えられる。実際、表2のPONA分析結果から、再生油には飽和炭化水素が多く含まれていた。また、再生油は有機物溶解能の高い芳香族分（トルエン等）が少ないこともわかった。C重油と再生油が混合した場合には、飽和炭化水素量と芳香族量のバランスが変化するため、油中の溶解有機成分が析出する可能性がある。

(4) スポットテストによる検証

再生油とC重油の混合によるスラッジ生成の有無を明らかにするため、ろ紙とスポイトを用いて混合状態を確認するスポットテストを行った。スポットテスト結果を図6に示す。

再生油とC重油を混合してスポットテストを行った結果、図6より再生油にC重油を20%の割合で混合させた場合に、スラッジの生成が確認された。この生成したスラッジは、パラフィンであるヘプタンには溶解しないが、芳香族であるトルエンには溶解したため、アスファルテン（※6）と考えられる。また、再生油に含まれている固形物は、ヘプタンおよびトルエンのどちらにも溶解せず、その主成分は無機物であると考えられる。

※6：アスファルテン：トルエンに溶解するが、ヘプタンには溶解しない成分であり残留炭素量と相関をもつ。

表2 密度および組成分析結果

項目/試料	C重油	再生油
密度	0.9656 g/cm ³	0.8792 g/cm ³
飽和炭化水素(※5):芳香族	5 : 1	60 : 1

(※5) 飽和炭化水素:パラフィン+ナフテン

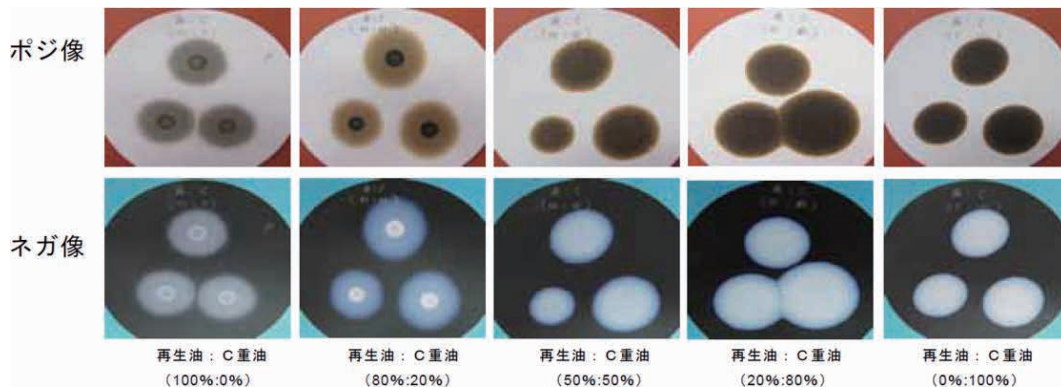


図6 スポットテスト結果(試料を所定の比率で混合し、100℃-1時間加熱後)

2.6 各種分析結果からのスラッジ生成原因推定 および対策について

2.5節(1)~(4)の分析結果から、目詰まり物質、再生油の特定、スラッジの生成原因は次のとおりと考えられる。

①目詰まり物質について

目詰まり物質は、再生油に含まれているカルシウム、亜鉛等の「金属化合物(固形物)」

並びにC重油から派生したアスファルテンと考えられる。

②再生油について

再生油は、廃潤滑油を精製したもので、芳香族分が少なく、さらに金属などの無機物を多く含んでいる。

③スラッジ生成について

スポットテストの結果は、再生油にC重油が20%加わるとスラッジが生成することを示した。スラッジの生成は、芳香族の多いC重油と芳香族の少ない再生油が混和したことによってC重油中のアスファルテンが析出し、再生油中の固形物を取り込んでスラッジを形成したもの

である。

④今後の対策について

再生油とC重油が特定の比率(再生油:C重油=4:1)で混合した際にアスファルテンが生成するため、切り替え時の燃料供給条件を調整することでスラッジ生成が抑制できる。また、切り替え時に市販のアスファルテン生成抑制剤を添加することも有用である。

3. 潤滑油

3.1 潤滑油とは

潤滑油(Lubricant Oil)とは、歯車など摺動部しゅうどうぶを効率良く動かすための潤滑剤として使われる油であり、エンジンオイルが代表例である。油は分子量が大きく水に比べ粘性が高いため、強い油膜を形成し摺動部の摩擦を軽減する。また電気的性質が中性で金属の腐食・酸化を防止する優位性も持ち合わせている。燃料油と比べて燃えにくく、例えばガソリンの引火点は氷点下20℃レベルであるが、潤滑油の引火点は200℃以上のものが多い。

3.2 潤滑油のトラブル

潤滑油のトラブルも燃料油と同様に、異物（水分、油、固形物）混入やスラッジ生成のほか、酸化による劣化や添加剤成分の減少により引き起こされる。異常発生時に手早くかつ効果的な判断ができるのは「粘度」であり、水の混入や、劣化に対して敏感に応答する。近年は省エネルギー、低環境負荷の観点も潤滑油種選択の要素となっている。その中で、特に「生分解性潤滑油」の導入が著しい。これら新しい潤滑油の導入にともない、これまでにないトラブルが発生し「赤外線吸収スペクトル分析」「元素分析」「SEM-EDS 分析」など、多くの分析法を組み合わせる原因究明する機会が増えている⁽³⁾。

3.3 生分解性潤滑油とは

生分解性潤滑油は、自然界に存在する微生物によって分解される潤滑油であり、最終的に二酸化炭素と水に分解されるため、自然界への環境負荷が低減する。通常、生分解性の定義は各国で定められており、日本では公益財団法人日本環境協会が運営する『エコマーク』に生分解性潤滑油剤の認

定基準が設けられている⁽⁴⁾。近年では、漏洩時の環境負荷の観点から洋上用に多く用いられている。

生分解性潤滑油の種類はさまざまであるが、大まかには「脂肪酸エステル系」「ポリエーテル系」の2種に区別できる。近年はポリエーテル系の潤滑油は減少傾向にあり、「生分解性」と「潤滑性能」の双方が優れた「脂肪酸エステル系」が多く使用されている。脂肪酸エステルの原料となる脂肪酸は主として植物油を用いており、生物（植物）由来のため生分解が高い。本稿では、近年導入が進む「生分解性潤滑油」のトラブル調査の一例を紹介する。

3.4 生分解性潤滑油のトラブル

船用スベリ軸受（船尾管軸受）に使用されている脂肪酸エステル系生分解性潤滑油（以下、エステル系潤滑油）がヘッドロ状になり、それによって配管が詰まる程になったトラブルを調査した。潤滑油の使用箇所は軸受、配管ラインであり、基本的にシール装置によって密閉されているが、シール外部は海水に直接接しており、海水由来の成分が混入する可能性がある。図7に分析した新油、使用油、スラッジを示す。

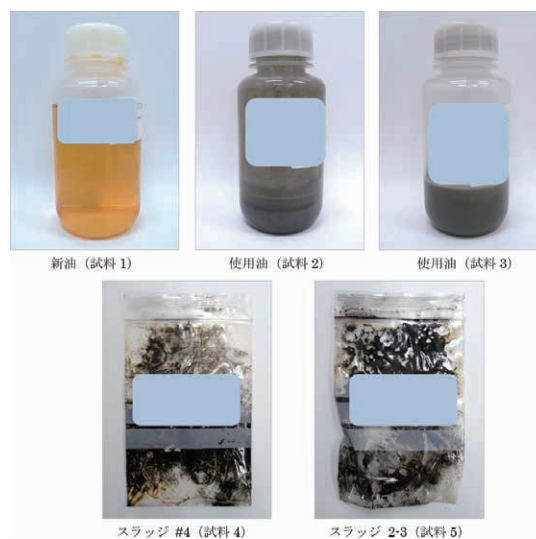


図7 潤滑油（試料1～試料3）および発生したスラッジ（試料4、試料5）

3.5 潤滑油の分析

(1) 赤外線吸収スペクトル分析

まず、供試料の赤外線吸収スペクトル分析を実施した。分析結果を図8に示す。図8より試料2および試料3の使用油から水の含有は見られるものの、水以外の成分については試料1と比較して明らかなスペクトルの差異は見られなかった。

(2) エステル系潤滑油の性状分析

試料1～試料3の性状を把握するため、試料の水分、イオン性物質（溶解性成分）の分析を実施した。分析結果を表3に示す。

① 灰色液体（試料2）について

試料2には多量のイオン性物質を含んだ水分が含まれていた。試料2のイオン組成は海水と

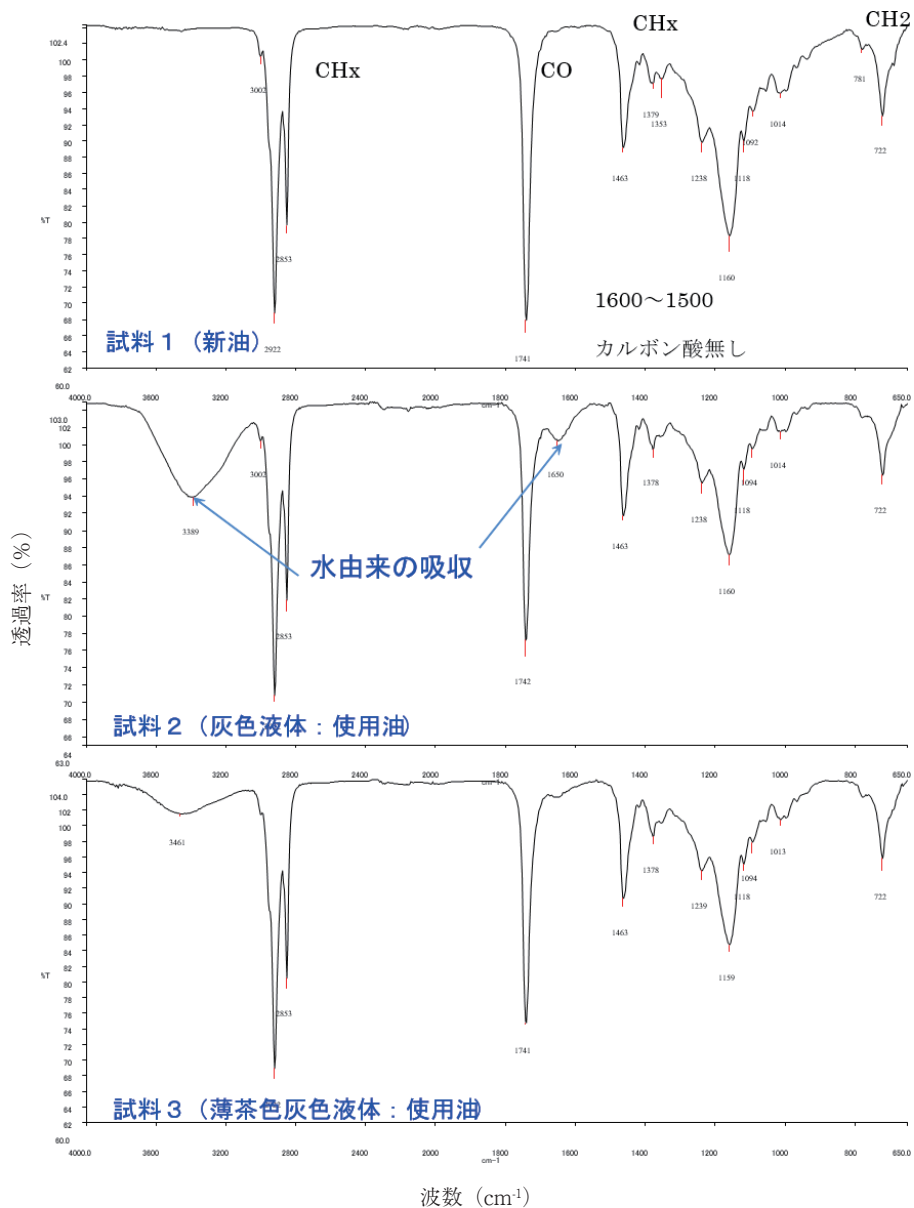


図8 潤滑油（試料1～試料3）における赤外線吸収スペクトル

表3 各試料の分析結果

項目	単位	試料1 新油	試料2 灰色液体	試料3 薄茶色灰色液体	海水組成 (参考)
水分	質量%	0.033	9.1	31	—
イオン性物質					—
塩化物イオン	質量 ppm	1 未満	3,310	28	—
硫酸イオン	質量 ppm	1 未満	162	39	—
ナトリウム	質量 ppm	6	3,040	85	—
マグネシウム	質量 ppm	2	441	17	—
カルシウム	質量 ppm	3	1,300	765	—
カリウム	質量 ppm	2	151	33	—
亜鉛	質量 ppm	1 未満	195	55	—
鉄	質量 ppm	1 未満	1,610	229	—
銅	質量 ppm	1 未満	42	9	—
水分中の濃度 (換算値)					
塩化物イオン	質量 ppm	—	36,500	92	18,980
硫酸イオン	質量 ppm	—	1,790	126	2,650
ナトリウム	質量 ppm	—	33,500	273	10,650
マグネシウム	質量 ppm	—	4,860	56	1,270
カルシウム	質量 ppm	—	14,300	2,460	400
カリウム	質量 ppm	—	1,660	108	380

は一致しないものの、海水と共通する成分が多量に含まれており、海水が混入した可能性が考えられる。

②薄茶色灰色液体（試料3）について

試料3には多量の水分が含まれていた。試料3のイオン組成は海水とは一致しておらず、カルシウム以外のイオン性物質の含有量も少ない。エステル系潤滑油は水分を吸湿しやすいことが知られており、試料3は何らかの水分が混入したものと考えられる。

(3) 新油と水の混合の様子

エステル系潤滑油は水分を吸湿しやすいことが知られているため、新油に水を10%添加混合して、その様子を観察した。新油および混合後1週間静置した状況を図9に示す。

水と混合した新油は図9に示すように全体が乳濁して1週間静置しても水は分離しなかった。試料2、試料3の使用油がヘドロ状になった原因は水の混入により乳濁、周囲の異物を取り込みヘドロ・黒色化したことが一因と考えられる。

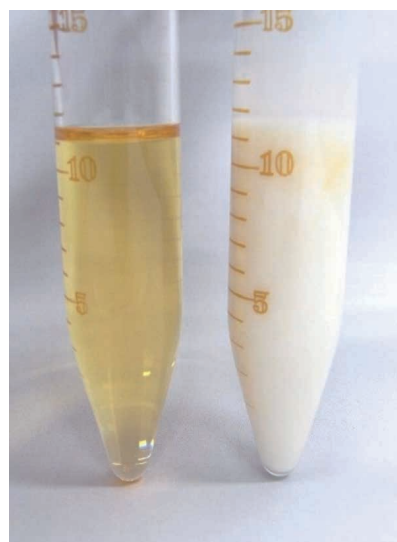


図9 水との混合の様子（左：新油、右：水10%混合後1週間静置）

3.6 残渣物、スラッジの分析

(1) 顕微鏡観察

試料4および試料5のスラッジはエステル系潤滑油に覆われていたため、スラッジをトルエンで洗浄した残渣物について分析を行った。また、灰

色液体（試料2）、薄茶色灰色液体（試料3）をトルエンで希釈、ろ過した残渣物についても合わせて分析を行った。スラッジの残渣物および使用油の残渣物の顕微鏡写真を図10に示す。

顕微鏡観察の結果から、トルエンで洗浄した後の残渣物は全て数十 μm の雑多な粒子から構成されていることがわかった。

(2) 赤外線吸収スペクトル分析

スラッジの生成は潤滑油の主成分である「脂肪酸」が水分やカルシウム、硫酸等の無機成分と反応したことが一因と考えられる。そのため、脂肪酸塩の代表とされる「ステアリン酸カルシウム」、無機塩類として「硫酸カルシウム」と残渣物およびスラッジについて赤外線吸収スペクトル分析を行った。スペクトル解析の結果を図11に示す。

全ての残渣物から脂肪酸塩（ステアリン酸カルシウム）および硫酸塩（硫酸カルシウム）に類似する吸収スペクトルが得られた。よって、残渣物には脂肪酸塩および硫酸塩が含まれていると考えら

れる。

(3) 元素分析（SEM-EDS）

それぞれの残渣物についてSEM-EDSを用いて元素分析を行った。元素分析結果を図12に示す。

全ての残渣物は鉄、炭素、酸素、硫黄、カルシウム、亜鉛等の多くの金属元素が含まれていた。これらの残渣物は鉄、亜鉛等の船舶部材由来の金属片、エステル系生分解性潤滑油由来の脂肪酸塩、海水に由来する無機塩等に起因すると考えられる。これらの固形物が潤滑油に覆われてヘドロ状のスラッジになったと考えられる。

3.7 各種分析結果からのスラッジ生成原因推定および対策について

3.5節（潤滑油）および3.6節（残渣物、スラッジ）の分析結果から、スラッジの生成原因は次のとおりと考えられる。

- ①当該潤滑油がヘドロ状になったのは多量の水が混入し、乳濁したためと考えられる。

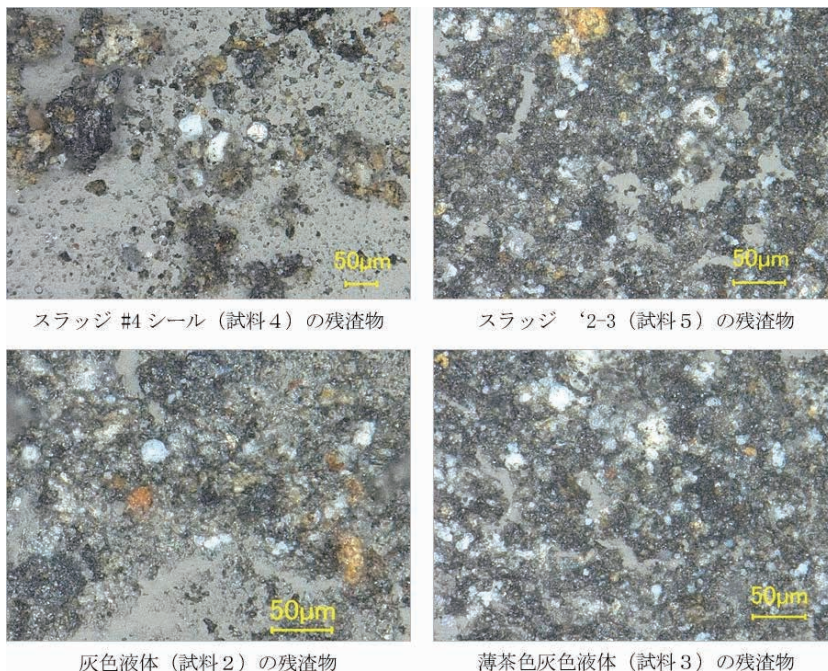


図10 スラッジの残渣物および使用油の残渣物

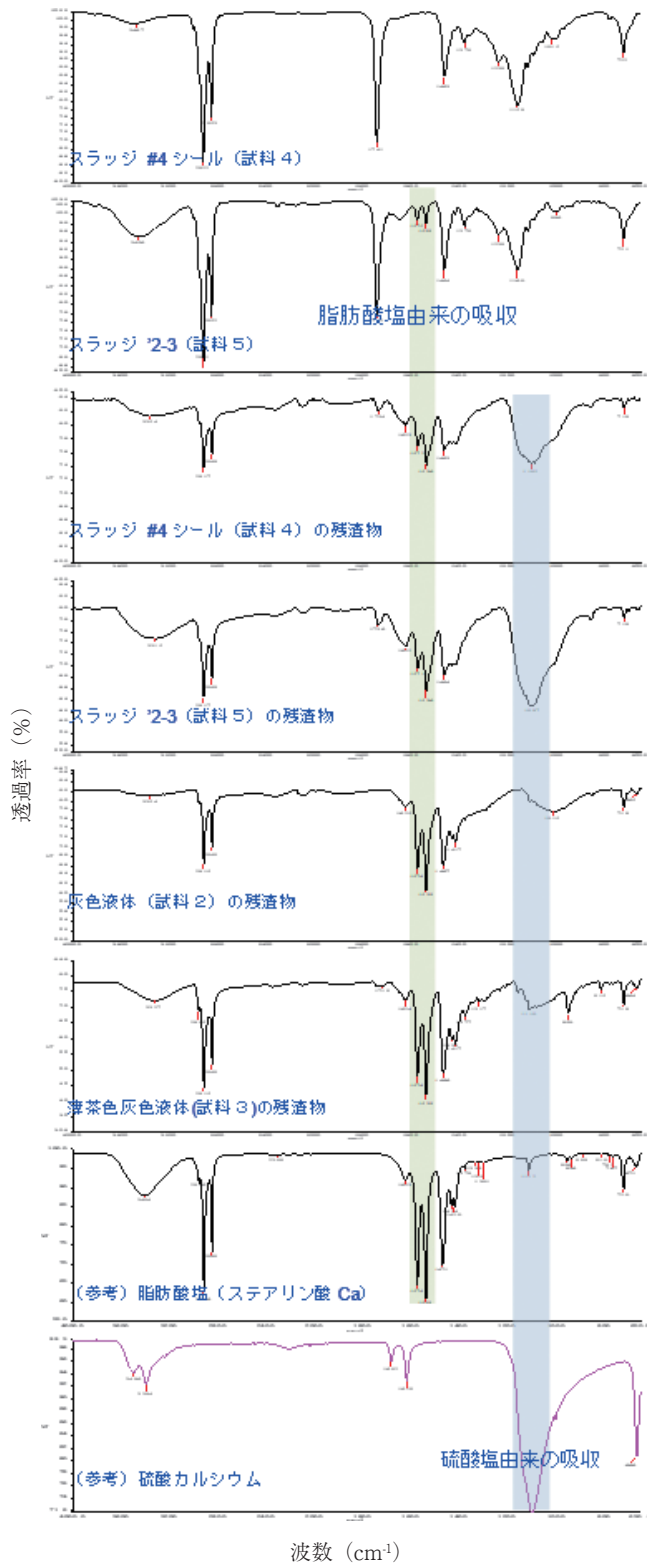


図 11 赤外線吸収スペクトル結果

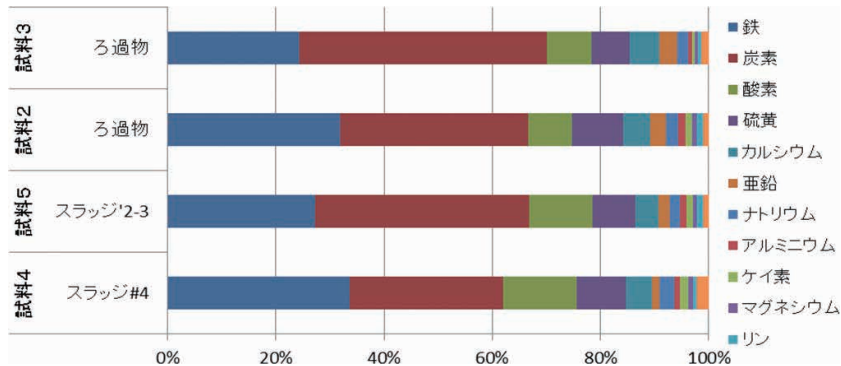


図 12 元素分析 SEM-EDS 結果

- ②配管詰まりが発生した原因として、船舶部材由来の金属片、潤滑油由来の脂肪酸塩、海水由来の無機塩等の固形物と潤滑油でスラッジが発生したと考えられる。
- ③今後の対策として、潤滑油の乳濁の有無を定期的に確認するとともに、乳濁が確認された際は潤滑油の交換が推奨される。

4. 最後に

燃料油、潤滑油の分析は品質管理のツールとして開発されたものが多いが、トラブル発生時には原因究明のツールとなる。そのためには、まず各種分析の目的、得られるデータの意味を理解することが重要である。今後も多くの新しい油が開発

され、トラブルもさまざまな事象が発生すると思われるが、その原因究明方法の一助となれば幸いである。

参考文献

- (1) 一般財団法人大蔵財務協会：詳解 揮発油税法・石油石炭税法
- (2) 一般財団法人日本規格協会：JIS ハンドブック 原油及び石油製品
- (3) 石塚悟、木村重利：油分析技術について、IIC REVIEW、Vol.46、2011/10、pp.38-44
- (4) 公益財団法人日本環境協会：生分解性潤滑油 Version 2 商品認定基準



計測事業部
計測エンジニアリング部 課長
博士(理学) 環境計量士(濃度関係、騒音・振動関係) 一般計量士
知恵 賢二郎
TEL. 045-759-4789
FAX. 045-759-2119



計測事業部 化学・環境部
福浦グループ
七里 智美
TEL. 045-791-3516
FAX. 045-791-3541



計測事業部 化学・環境部
福浦グループ
高野 卓
TEL. 045-791-3516
FAX. 045-791-3541



計測事業部 化学・環境部
福浦グループ
長島 陽一
TEL. 045-791-3516
FAX. 045-791-3541