

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月21日現在

機関番号：82627

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760791

研究課題名（和文） バラスト水処理装置副生成物の船体構造安全性に与える影響に関する研究

研究課題名（英文） Effect of Ballast Water Treatment System By-product on Hull Structural Safety

研究代表者

林原 仁志 (HAYASHIBARA HITOSHI)

独立行政法人海上技術安全研究所・構造系・研究員

研究者番号：20511588

研究成果の概要（和文）：オゾンと共にバラスト水に注入される酸素ガス量を設定し、バラスト水注入直後のタンク内酸素濃度を計算及び模型実験により予測した。通常酸素濃度及び酸素濃度30%において塗装鋼板の劣化及び腐食に及ぼす影響を比較した。温度70℃の湿潤環境における約65日間の劣化促進試験後に比較を行った結果では、通常酸素濃度環境及び酸素濃度30%環境の間に明瞭な差異は認めなかった。

研究成果の概要（英文）：O<sub>2</sub> concentration which is injected to ballast water with ozone gas was evaluated, and O<sub>2</sub> concentration of ballast tank shortly after ballasting was predicted by calculation and model experiment. Coating degradation test was carried out under normal O<sub>2</sub> concentration (20.9%) and high O<sub>2</sub> (30%) concentration humid condition respectively. Testing temperature was set to 343K as accelerating condition. Effect of O<sub>2</sub> concentration was evaluated after 65days testing. The obvious difference between normal and high O<sub>2</sub> condition was not found.

交付決定額

(金額単位：円)

|       | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|-------|-----------|-----------|-----------|
| 交付決定額 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・船舶海洋工学

キーワード：腐食防食，バラストタンク，塗膜劣化，塗膜下腐食，酸素濃度

### 1. 研究開始当初の背景

国際海事機関(IMO)において2004年にバラスト水管理条約が採択され、未だ合計船腹量の発効要件には達していないものの近年批准国数が増加しつつある。本条約が発効した場合、船舶が排出するバラスト水に含まれる水生生物及び細菌の個体数は条約の定める基準以下に処理した後に排出することが義務づけられる。生物殺滅処理を行うため、船内にバラスト水処理システム(BWTS)が設けられ、バラスト水取水時から排水までの間に生物殺滅処理を行うことが想定されている。現在開発中のBWTSのバラスト水処理方式と

しては、フィルターやキャビテーションを利用する物理処理、活性物質（薬剤）を利用した化学処理、紫外線処理、熱処理等があり、化学処理又は化学処理と他の処理方式の複合処理を採用しているBWTSが多い。処理に用いる活性物質そのものに関しては、環境、船体及び乗組員へ影響が及ばない様に対策されていると共にIMOにおける審査過程においても評価が行われている。

一方、活性物質を使用する過程で、生態及び環境への有害性の殆ど無い別の物質を生じることがある。一例として、活性物質にオゾンを使用するBWTSは優れた殺滅能力を持

つが、オゾン生成時にオゾンに変換されなかった酸素ガスが同時にバラスト水に混入するため、注水後のバラストタンク内の上部空間(気相部)が通常空気比べて高酸素濃度となる可能性がある。酸素ガス濃度(分圧)の増加は、一般的には船体の構造材料である鋼板の腐食速度を増加させる効果がある。バラストタンクの天井部(気相部)は日照の影響により高温高湿度状態にあり、塗膜劣化が他の部位よりも促進されることが多い。このため本部分の防食性は重要となるが、気相中の重防食塗装鋼板の腐食及び塗膜劣化に対して酸素濃度の増加が与える影響に関する研究例は殆ど見られない。

## 2. 研究の目的

本研究ではオゾンを用いたバラスト水処理装置に関して、オゾンと共にバラスト水に注入される酸素( $O_2$ )によるバラストタンク内気相部酸素濃度の上昇について検討する。また、塗膜劣化及び塗膜下腐食に及ぼす酸素濃度増加の影響について、上記により予測したバラストタンク内環境を反映する腐食促進環境を構築し、従来環境との比較により検討する。

## 3. 研究の方法

(1) バラストタンク内酸素濃度の予測

①バラスト水処理装置におけるオゾン発生方法については、空気を原料として窒素ガスを分離し、高酸素濃度となったガスをオゾン発生装置に導いてオゾンを得る方式が一般的と考える。図1に本研究において想定するバラスト水処理装置配管系統の概略を示す。オゾン注入後に未反応オゾン等の処理を行う脱気槽が設置される場合もあるが、この研究の中では脱気槽は設けないとして検討する。バラストタンク内の酸素濃度を予測するため、バラスト水に注入されるオゾン等のガス組成及び注入量を文献等により調査した。

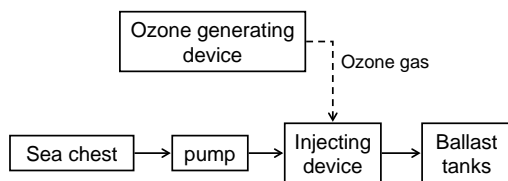


図1 想定するバラスト水処理装置の配管系統

②高酸素濃度のガスは通常の空気と比較して密度が大きいため、バラスト水からバラストタンクの気相部に移行した場合、即座に上昇せず水面付近に留まる傾向が強いと考えた。ただし、例としてバラストタンク内の最終水位 95%(タンク容積の95%が水相、残余が気相)の場合を考えると、 $O_2$ からオゾンへの生

成効率を鑑みてバラストタンク内に導入される高酸素濃度のガスの総量は残余の気相部空間を全て満たす体積にはならず、バラスト水注水前にバラストタンクに存在していた空気は完全には置換されないものと考えられる。そこでバラスト水処理装置由来の高酸素濃度のガスが水面付近に留まり続け、空気が最大限置換された場合を完全置換条件として、この条件下におけるタンク内気相部酸素濃度について推算を行った。

③バラストタンク気相部の酸素濃度について、より詳細に検討するためにバラストタンク模型を用いた実験を行った。図2に実験装置の概略を示す。

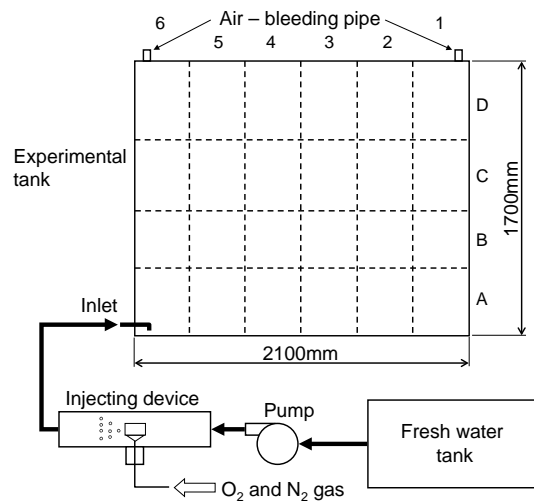


図2 酸素濃度計測実験装置

タンクは長さ( $L_T$ )2100mm×幅( $B$ )400mm×高さ( $H$ )1700mmの直方体形である。長さ方向に6、高さ方向に4の区画に分割し、バラストタンク内構造材を模した矩形穴付の壁面により仕切られている。タンクが空の状態、バラスト水に相当する清水をポンプを用いて電動弁により一定流量に制御しつつタンク模型へ注水すると共に、水配管経路途中にガスの注入口を設け、 $O_2$ 及び $N_2$ の混合ガスを推算に用いたのと同じ組成及び流量比で注入する。規定の水位まで注水が完了した時点でポンプを止め、かつタンク上部のエア抜管を閉鎖して気相部の酸素濃度を計測する。タンク内の気体の流れは、バラスト水の注水によるタンク下部から上部へ向かう流れであると考え、貨物タンク内のガスフリーに関する事例を参考として、代表長さ  $L$ 、代表速度  $U$  及びフルード数  $Fr$  を式(1)、(2)及び(3)と定義する。

$$L = \frac{L_T B}{2(L_T + B)} \quad (1)$$

$$U = \frac{Q}{L_T B} \quad (2)$$

$$Fr = \sqrt{\frac{U^2}{gL}} \quad (3)$$

ただし、  
 $Q$ : バラスト水流量  $g$ : 重力加速度

実船のバラストタンク形状は、特にタンカーでは二重船殻化によって長方形断面であることは希となり、上記の定義による  $Fr$  はタンク幅  $B$  について決定しがたい。本研究では、 $B$  の代表値  $B_{eq}$  をタンク容積  $V$  を用いて式(4)により定義し  $Fr$  を算出することとした。これによると例えばアフラマックスクラスのタンカーにおいて  $Fr = 1. \times 10^{-4}$  程度となる。模型実験はこのフルード数を含む条件で実施した。

$$B_{eq} = \frac{V}{L_T H} \quad (4)$$

(2) 塗膜劣化及び塗膜下腐食に及ぼす酸素濃度の影響

- ①前項により予測した酸素濃度下において塗膜劣化促進試験を行い、通常酸素濃度下における結果との比較により考察を行う。
- ②エポキシ系防食塗料を塗布した鋼板を対象とする。100mm×200mm×t=3.2mm のSS400鋼板両面を表面粗度 50  $\mu\text{m}$  (30-75  $\mu\text{m}$ ) のブラスト処理し、変性エポキシ防食塗料を目標乾燥膜厚 (DFT) 350  $\mu\text{m}$  及び 200  $\mu\text{m}$  で塗布した塗装鋼板試験片をそれぞれ製作した。本試験片の試験面の平均Cl<sub>2</sub>付着量が 10g/m<sup>2</sup> となるよう、pH8.2 に調整した人工海水を霧吹きにより繰り返し噴霧した。
- ③高温高湿度環境において試験を実施するために図3に示す腐食促進試験装置を製作した。

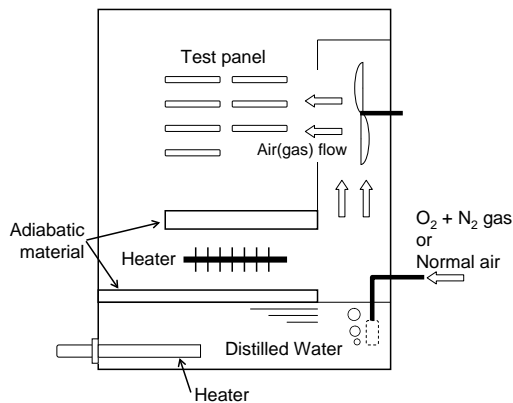


図3 腐食促進試験装置

本装置は、試験片を設置する気相部と湿度を制御する水相部とにより構成されている。気相部の温度を一定に保った状態で水相部の水温を制御すると、水の飽和蒸気圧変化により気相部の相対湿度を制御することが出来る。本研究においては、温度70℃、相対湿度約92%の環境において試験を実施した。前述の試験片をこの環境に設置した場合、付着させた塩分が潮解して試験片表面に水膜を形成する。高酸素濃度環境及び通常酸素環境における試験結果を直接比較可能になるよう考慮し、図3の装置は同様なものを2台製作した。

④試験環境に一定期間保持した試験片を取り出し、付着力(プルオフ)試験、スクライブからの錆び幅及び電気化学インピーダンス計測により劣化度合いの評価を行った。

付着力試験では、試験片の塗膜表面をサンドペーパーにて研磨し脱脂した後、図4に示す試験治具を接着した。接着剤の硬化後、治具周辺の塗膜及び接着剤をホールソーにより素地に達するまで取り除いた。試験片を付着力試験装置に設置し、治具に引張荷重を負荷して試験片から剥離する時の荷重を計測した。この荷重を治具の接着面積で除して付着力とした。

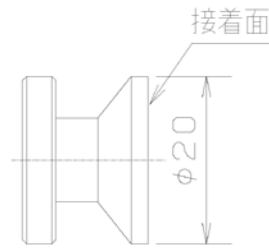


図4 付着力試験治具

試験片の塗膜に事前に素地に達する人工の塗膜欠陥(スクライブ)を導入しておいて腐食環境に設置すると、素地の発錆又は陰極剥離等が原因でスクライブの縁部より塗膜と素地の剥離が進行する。人工欠陥を導入した試験片は付着力試験を行う試験片と共用したが、欠陥導入位置と付着力試験治具を接着する位置はお互いに影響を及ぼさないように配置した。カッターナイフ及び電動研磨工具を用いて図5に示す位置に人工欠陥を導入し、その後塩化物を付着させ試験に供した。試験後、人工欠陥部の錆及び剥離した塗膜を取り除き、発錆部の面積を計測して平均錆幅を算出した。

電気化学インピーダンス計測は、付着力試験及びスクライブからの錆幅計測とは別個の人工欠陥を導入しない試験片を用いて行った。計測の概略を図6に示す。劣化試験直後の試験片に計測セルを取り付け、3%NaCl 水

溶液をセル内に満たし1時間保持した。試験片の接水面積は49cm<sup>2</sup>(直径約79mmの円形)である。その後、セル内の水溶液に接する白金電極と試験片の素地鋼板間の交流インピーダンスを二電極法により計測した。実効値100mV, 1kHzから1mHzまでの単一周波数の正弦波交流電圧を電極間に順番に印可したときの電流をロックインアンプにより計測し、各周波数におけるインピーダンスを算出した。

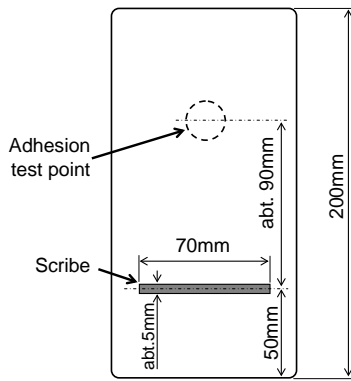


図5 付着力試験治具貼付位置及び塗膜欠陥導入位置

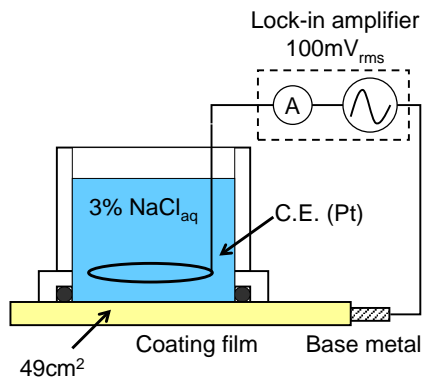


図6 塗膜の交流インピーダンス測定方法

#### 4. 研究成果

(1) バラストタンク内酸素濃度の予測  
①文献調査等に基づき、オゾンを利用するバラスト水処理装置のバラスト水への注入ガス主成分をO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Arとし、またオゾンの注入量はバラスト水に対し4mg/Lと設定して推算及び模型実験を行うこととした。注入ガス中のオゾン濃度はオゾン発生装置の運転条件により変化するが、計算においてはその中からオゾンの割合が小さくなる(O<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>等の割合が大きい)条件を用いた。オゾンは反応の過程で同物質量のO<sub>2</sub>を生成するとし、バラスト注水完了時においてタンク内の気相部と水相部の各気体の分圧が平衡していると仮定する。なお、Arは同物質量のN<sub>2</sub>に置き換えて計算した。以上の条件の下で気体の

水への溶解がヘンリーの法則に従うとして、バラスト注水完了時の気相部酸素分圧を推算した。なお、計算条件を表1にまとめた。

表1 バラストタンク内酸素濃度の計算条件(完全置換条件を仮定)

|  |             |  |
|--|-------------|--|
| Ozone injection rate                               | 4.0         | g·m <sup>-3</sup>                                    |
| Water and gas temperature                          | 298         | K  |
| solubility of O <sub>2</sub><br>(fresh / seawater) | 3.73 / 3.03 | 10 <sup>-4</sup> g·m <sup>-3</sup> ·Pa <sup>-1</sup> |
| solubility of N <sub>2</sub><br>(fresh / seawater) | 1.67 / 1.40 | 10 <sup>-4</sup> g·m <sup>-3</sup> ·Pa <sup>-1</sup> |
| Final water level<br>of ballast tank               | 85 - 95     | %  |

完全置換条件を想定した場合のバラストタンク内酸素濃度の予測結果を図7に示す。バラストタンクの最終水位が高いほど注入されるガス量も大きいためタンク内の気相部酸素濃度は上昇する。この値は気相部の酸素濃度が設定条件において理論上到達し得る最大値と言える。

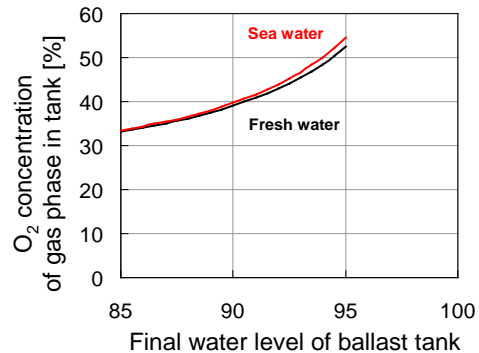


図7 酸素濃度推算結果

②水流量 10 L·min<sup>-1</sup> (Fr = 1.54×10<sup>-4</sup>), タンク最終水位 95%にて実験を実施した場合について、図2中の区画1D, 3D及び6Dの気相部酸素濃度を注水直後及び22時間後に計測した結果を図8に示す。計測区間の間の区画を線形補完して算出した平均酸素濃度も合わせて図示した。22時間後の値はタンクの注水配管及びエア抜管を閉鎖したままにして計測したものである。酸素濃度の平均値は実験直後で31%と図7の予測値に比較して約20%小さい。水の注入で発生した気体の対流により、タンク内に存在していた空気と注入ガスとの混合が行われたことが主要因と考える。区画毎の酸素濃度について見ると、実験直後には6Dの酸素濃度が他の区画より大きい。本研究における実験ではガスの注入にエア

レーションフィルタを用いたが、タンクに導入される際に気泡が直径数ミリ程度まで粗大化し、注水直後にほぼ真上(区画 6)へ気泡が上昇したことが原因と見られる。注水後 22 時間経過の時点では、各区画の酸素濃度は気体の拡散によって均一化した。気泡がより微細であった場合は水中での保持時間がより長くなり、水流の影響を受けやすくなるので、タンク内での対流及び拡散の挙動が異なると考えられるこのため、気泡をより微細化した状態での検討も必要と考える。

実験結果を  $Fr$  により整理した結果を図 9 に示す。 $Fr = 1.01 \times 10^{-4}$  では他の  $Fr$  の場合よりも酸素濃度は 2-3% 低下している。流速が小さいことにより拡散の影響が現れたものとも考えられるが、現段階ではそれを結論付けるには至らなかった。

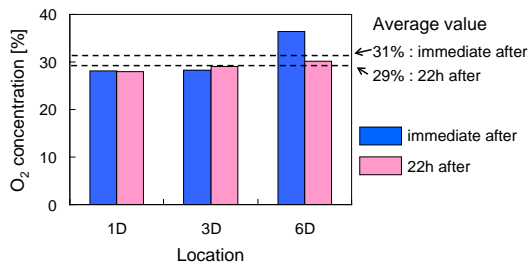


図 8 模型実験における酸素濃度計測結果 ( $Fr = 1.54 \times 10^{-4}$ )

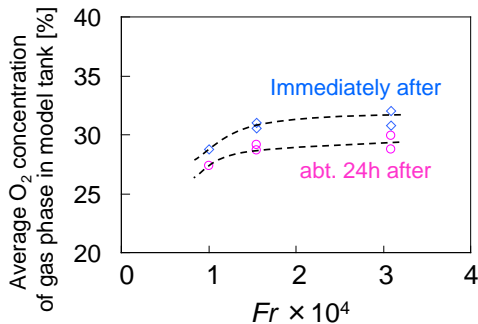


図 9 模型実験における酸素濃度計測結果の  $Fr$  による整理

(2) 塗膜劣化及び塗膜下腐食に及ぼす酸素濃度の影響

① 模型実験結果に基づき、酸素濃度 30% 及び通常酸素濃度 (酸素濃度 20.9%) において腐食促進試験を実施することとした。65 日間の試験後における付着力試験破断面の一例を図 10 に、付着力を図 11 に示す。両酸素濃度環境とも付着力は高い値を維持している。またその破断部位も接着剤部又は塗膜の凝集破壊であり、素地との密着性の低下は見られない。

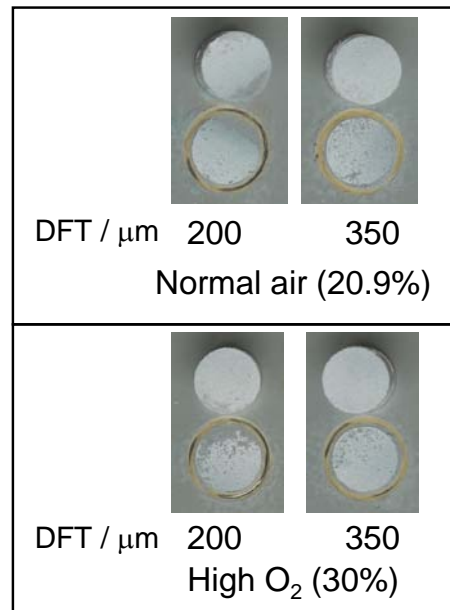


図 10 付着力試験破断面(例)

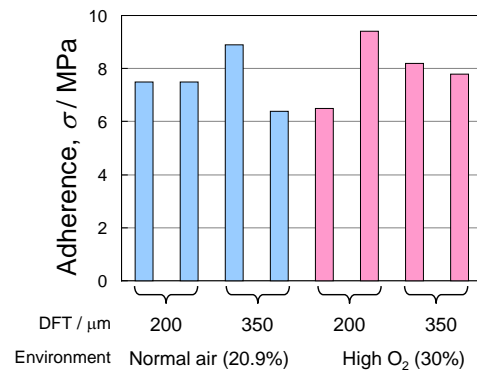
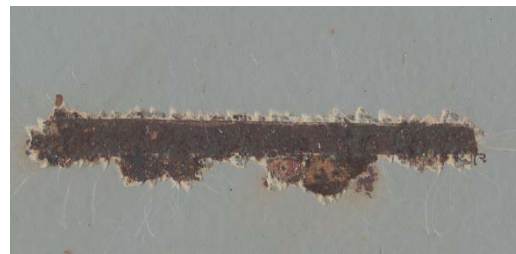


図 11 付着力試験結果

② スクライブ部の写真の一例を図 12 に、各試験片の錆幅の平均値を図 13 に示す。スクライブの錆幅について環境による明確な違いは見られない。



DFT / 200 $\mu\text{m}$  Normal air (20.9%)

図 12 スクライブ部発錆状態(例)

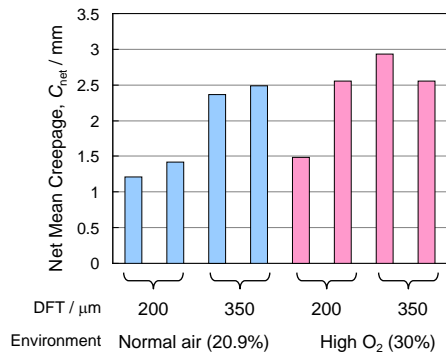


図 1 3 スクライブからの錆幅

③電気化学インピーダンスの計測結果の一例を Bode 線図として図 1 4 に示す. 塗膜のインピーダンスとして塗膜抵抗  $R_f$  と塗膜容量  $C_f$  の並列接続により構成される等価回路を想定し, 塗膜抵抗の変化により劣化度合いの評価を行うことを試みた. 最も周波数の小さい 1mHz でのインピーダンスから  $R_f$  を算出し, 膜厚の影響を排除するため体積抵抗率  $r_f$  として表した結果を図 1 5 に示す. 酸素濃度環境の違いによる塗膜抵抗の差異は見られなかった.

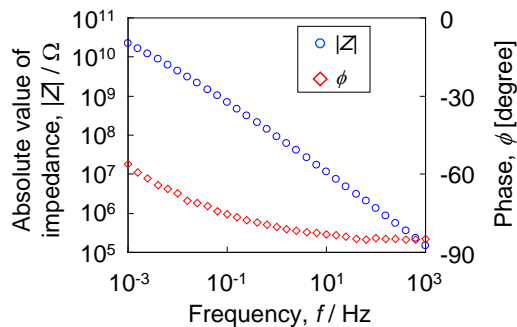


図 1 4 塗膜のインピーダンス計測結果例 (乾燥膜厚 200  $\mu\text{m}$  通常酸素濃度)

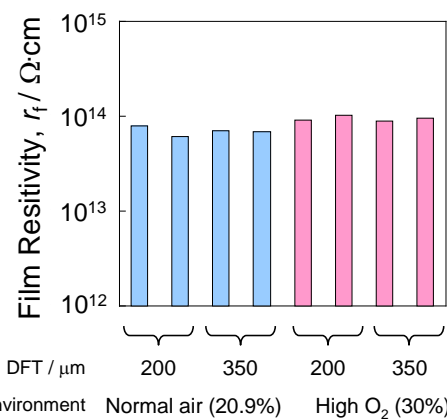


図 1 5 周波数 1mHz における塗膜の体積抵抗率

以上より, 本研究にて実施した 65 日間の腐食促進試験では, 通常酸素濃度及び酸素濃度 30%環境の間に明瞭な差異を認めなかった.

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 1 件)

①林原仁志, オゾン注入によるバラスト水処理装置使用時のタンク内酸素濃度予測, 日本船舶海洋工学会平成 24 年秋季講演会, 平成 24 年 11 月 26 日, 東京大学柏キャンパス.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 : <http://www.nmri.go.jp/>

### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

林原 仁志 (HAYASHIBARA HITOSHI)

独立行政法人海上技術安全研究所・構造系・研究員

研究者番号 : 20511588

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし