

「油槽洗淨水中の貨物残留濃度に関するデータベースの作成」

平成 25 年 3 月 29 日

一般社団法人 日本海事検定協会
検査第二サービスセンター
石油・化学品チーム

目次

1. 目的
2. 調査方法
3. 調査結果
4. まとめ

1. 目的

本事業は、タンカーの揚げ荷後に実施される油槽洗浄の最終洗浄水を採取し、その貨物残留濃度を化学分析にて測定し、船舶の要目別、貨物の種類別分析し、その結果をデータベース化してWEB上で公表するものである。

タンカーは、ガソリン・灯油及び軽油などの燃料、ならびに多品種の液体化学品を積荷として輸送を行なっていることから、積載貨物と前航海の積載貨物の種類が異なる場合は、コンタミネーションによる積荷の変質を防止するため、積載前に清水、蒸気等を使って貨物油槽内及び関連荷役配管の洗浄を行なっている。

通常洗浄後の状態のチェックは、本船荷役責任者である一等航海士又は船長が主として油槽内及び関連配管の外観の目視で行なっていることから、洗浄不十分を認識できずに洗浄を終了した場合、貨物積載前に貨物積載の適否を検査する清掃検査で不合格と判定され、その際には再洗浄を行なうか代替船を手配する必要が生じ、運航者の配船計画だけでなく、出荷主・受荷主間の貨物引渡しの計画にも支障をきたすことになる。

このため、船社又は船舶運航社から本船が油槽の洗浄を終了した時点の油槽内部及び関連荷役配管の洗浄状態を化学的、客観的に判断するために必要なデータベースの整備が要望されている。

本事業のデータベースの整備は、タンカーの計画的な配船及び該貨の輸送、つまり出荷主・受荷主間の安定した貨物引渡しに貢献し、ひいては国民の生活に不可欠な液体化学品の輸送の効率化、円滑化に寄与するものである。

2. 作成方法

本事業は昨年度に引き続き各船社、船舶運航社又は物流会社からの協力を仰ぐために訪問する。船会社毎に対象船を選定し、各船が全国各地の港に寄港した際に訪船しサンプル採取容器を預け、概要について船長および一等航海士に説明を行い、およそ一ヶ月から二ヶ月間程度本船が可能な限り採取し、その後本船の動静に合わせて再訪船しサンプルを回収する。目標としてはおよそ100種類のサンプルが回収できるよう試みる。回収したサンプルは横浜分析センターに送付し、前港貨物の積載貨物（前荷）性状に合わせた分析方法を採用し、洗浄水中に残っている前荷の濃度を分析する。

3. 作成結果

貨物品別にして40種類のサンプル、のべ126検体の洗浄水サンプルを集め、横浜理化学分析センターで分析を実施した。検体数は昨年度とほぼ同じであったが、貨物品種はほぼ2倍の種類を集めることができた。

回収されたサンプルの試験方法としては貨物毎の性状並びに残留濃度を考慮し最適な分析方法をガスクロマトグラフ法、液体クロマトグラフ法、不揮発残分法、赤外線吸収スペクトル法および紫外蛍光法の中から選択した後、分析を行なった。

計 126 検体の分析を行ったところ、前荷貨物品種や洗浄状態、採取場所および採取時期の違いによって 10 wt ppm も検出されなかったり、一方で 10,000 wt ppm 以上もの前荷が検出されたりという様々な結果が得られた。洗浄水中の前荷残留濃度の範囲別件数および割合は下記の通りであった。

【前荷残留濃度範囲で分類した件数および割合】

表 : 前荷残留範囲別件数およびその割合

残留範囲		件数	割合
10 wt ppm	未満	82 件	65.1%
10 wt ppm	以上 100 wt ppm 未満	20 件	15.9%
100 wt ppm	以上 1,000 wt ppm 未満	4 件	3.2%
1,000 wt ppm	以上 10,000 wt ppm 未満	17 件	13.5%
10,000 wt ppm	以上	3 件	2.3%
合計		126 件	100.0%

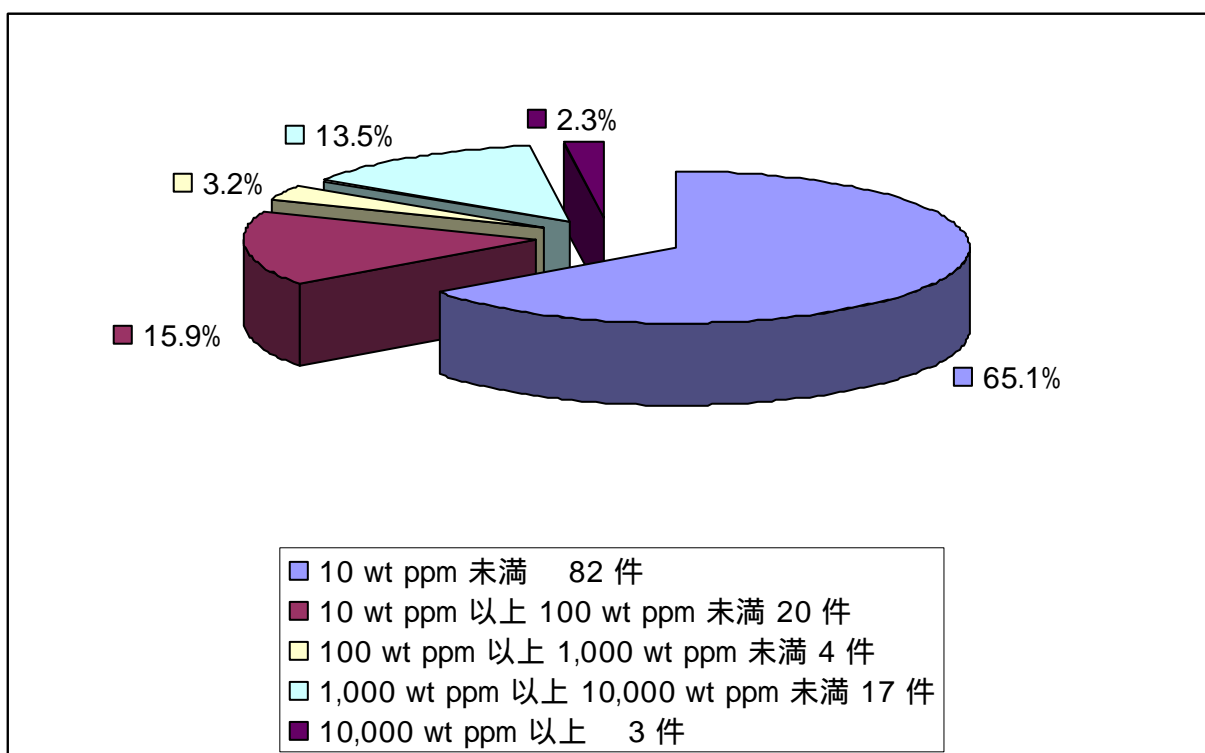


図 : 前荷残留の濃度範囲別割合

【考察 : 洗浄水中の前荷残留量の評価】

全体を俯瞰すると、概ね 65%以上の検体において、前荷の残留濃度が 10 wt ppm 以下であるという結果になった。また、80%以上の検体が 100 wt ppm 以下の前荷残留となっていることから、程度よく洗浄が行われていることが伺えた。

一方で表において洗浄状態は概ね『最終洗浄液』となっているが、ケミカルタンカーの洗浄過程においては清掃の完了を意味するものではなく、通常は水洗いした後に十分な時間を掛けて通風乾燥を行っていることから、揮発性のある貨物の場合、通風乾燥終了後には更に低い濃度となり得る。

上記を鑑みると、数パーセントの検体においては洗浄水中に 10,000 wt ppm 以上の前荷が検出されたものがあるが、その洗浄残留量（前荷の残留）並びに前荷の揮発性の高さ等により、水および前荷が揮発して残留量が減っていくので、その後のタンク状態のメンテナンスを経た後の洗浄状態は次航貨物の積載に適したものであったことが示唆される。

【考察：前荷残留量と貨物種の相関】

本考察をするにあたり、キーワードは次の三つである。

- ・ 水溶性 / 非水溶性
- ・ 蒸気圧
- ・ 粘度

1.水溶性 / 非水溶性：昨年度の報告書でも触れたように、傾向としては非水溶性の貨物は洗浄水中への残留が概ね 10 wt ppm 以下であり、また水溶性の貨物は 1,000 wt ppm 以上残留するケースが散見される。そこで、3 つ以上の検体が集まった貨物種において、水溶性 / 非水溶性の代表的な貨物種を選別し下記の通りまとめた。なお、ここでは本船やタンク材質、洗浄状態等は考慮しないものとする。

2.蒸気圧：蒸気圧の高い貨物は揮発性が高いことから、水による洗浄を一通り実施し、その後の通風乾燥にてタンク外の大気中に揮散させていく方法が採られることもある。

3.粘度：一般的に粘度の高い貨物はタンクそのものは水洗いにより十分洗い落とせるが、本船デッキ上配管、ポンプ/ストレーナー、そして揚げ荷配管に薄膜状で僅かに残っていることが予想され、配管の洗浄が非常に重要となる。

共通貨物ポンプ（コモンポンプ）を持つ船では貨物タンク中にタンク底付近の吸い込み口であるベルマウスから貨物用ポンプまでのサクションラインがあるため配管中に残り得る前荷および洗浄水のケアが必要であるが、昨今増加している独立ポンプを持つ船の場合、独立配管構造となりサクションおよび貨物を積み込む際に使用するドロップラインが垂直構造となるため、前荷を含む洗浄水が残りづらい構造であるため更に前荷としての残留量は減るものと考えられる。

次ページに、上記三つの項目について検討を行うため、水溶性および非水溶性毎に貨物を分類し、前荷残留量の結果を示す。

水溶性貨物

表：水溶性貨物種の前荷残留量

前荷	採取場所	分析結果
メタノール	不明	40 wtppm
メタノール	マニホールド	10 wtppm 未満
メタノール	貨物槽内	10 wtppm 未満
メタノール	ウェルデンポンプの吐出口	10 wtppm 未満
メタノール	マニホールド	10 wtppm 未満
メタノール	貨物槽内	10 wtppm 未満
アセトン	マニホールド	35 wtppm
アセトン	マニホールド	10 wtppm 未満
アセトン	マニホールド	10 wtppm 未満
アセトン	マニホールド	10 wtppm 未満
アセトン	貨物槽内	10 wtppm 未満
アセトン	貨物槽内	10680 wtppm
アセトン	貨物槽内	10 wtppm 未満
酢酸	マニホールド	2865 wtppm
酢酸	マニホールド	38125 wtppm
酢酸	マニホールド	9000 wtppm
酢酸	マニホールド	5325 wtppm
酢酸	マニホールド	8920 wtppm
ホルマリン	マニホールド	1745 wtppm
ホルマリン	ポンプストレーナー	505 wtppm
ホルマリン	ポンプストレーナー	10 wtppm 未満
ホルマリン	マニホールド	1200 wtppm
エチレングリコール	ポンプストレーナー	21250 wtppm
エチレングリコール	マニホールド	3620 wtppm
エチレングリコール	マニホールド	10 wtppm 未満
エチレングリコール	マニホールド	215 wtppm
エチレングリコール	マニホールド	10 wtppm 未満
エチレングリコール	ポンプストレーナー	7415 wtppm
エチレングリコール	貨物槽内	95 wtppm

上記表に掲げたメタノール、アセトン、酢酸、ホルマリンおよびエチレングリコールは水と任意の割合で相溶する、つまり無限大に溶ける貨物種である。分析結果を見ると、およそ半数以上の検体において顕著な前荷残留が確認された。

蒸気圧はアセトン>メタノール>(水)>酢酸>ホルマリン>エチレングリコールの順で高く、前荷の残留量は後述する非水溶性貨物に比べれば比較的高い値を示すが、蒸気圧と前荷残留量について有意な相関は見られなかった。

上記5種類の貨物の中で最も粘度が高いのはエチレングリコールであるが、配管やポンプストレーナーにおいて採取した検体からは多くの前荷が検出された。一方でタンク内の検体はさほど検出されていないため、粘度が高い貨物は配管中に多く残りやすいということが確認できた。

非水溶性貨物

表：非水溶性貨物種の前荷残留量

前荷	採取場所	分析結果
ベンゼン	貨物配管	10 wtppm 未満
ベンゼン	マニホールド	10 wtppm 未満
ベンゼン	マニホールド	20 wtppm
ベンゼン	マニホールド	10 wtppm 未満
ベンゼン	ポンプストレーナー	100 wtppm
ベンゼン	ポンプストレーナー	80 wtppm
ベンゼン	ポンプストレーナー	10 wtppm 未満
ベンゼン	マニホールド	10 wtppm 未満
ベンゼン	貨物槽内	10 wtppm 未満
ベンゼン	マニホールド	10 wtppm 未満
ベンゼン	マニホールド	10 wtppm 未満
ベンゼン	貨物槽内	40 wtppm
キシレン	貨物槽内	10 wtppm 未満
キシレン	貨物配管	10 wtppm 未満
キシレン	マニホールド	10 wtppm
キシレン	貨物配管	15 wtppm
キシレン	ポンプストレーナー	15 wtppm
キシレン	マニホールド	10 wtppm 未満
キシレン	マニホールド	10 wtppm 未満
キシレン	貨物槽内	10 wtppm 未満
キシレン	マニホールド	10 wtppm 未満
キシレン	マニホールド	25 wtppm
キシレン	マニホールド	10 wtppm 未満
キシレン	マニホールド	10 wtppm 未満
キシレン	マニホールド	10 wtppm 未満
シクロヘキサン	貨物槽内	10 wtppm 未満
シクロヘキサン	マニホールド	10 wtppm 未満
シクロヘキサン	ポンプストレーナー	10 wtppm 未満
オクタノール	ポンプストレーナー	330 wtppm
オクタノール	マニホールド	10 wtppm 未満
オクタノール	マニホールド	10 wtppm 未満
オクタノール	貨物槽内	10 wtppm 未満

上記表には今年度採取・分析を行った非水溶性貨物の一部のみを示しているが(キシレン等は検体数が多いために抜粋して掲載している)、割愛した検体を含め、前荷として1,000 wt ppm以上検出したケースは皆無であった。

しかしながらベンゼンの場合、水に対して最大0.18 wt% (25) 溶けるのにも関わらず検出量が少なかったのは、洗浄が充分に行われ前荷がほとんど残らなかったと考えるよりもむしろ、洗浄水中に溶けなかったがために分析では検出できなかった可能性が考えられる。

非水溶性の前荷が洗浄水中からはさほど多く検出されなかった事象を更に検討するには、タンク洗浄後にタンクのウォールウォッシュテスト(WWT)を実施し、洗浄水に含まれる前荷のみではなく、タンク壁や底に残留している前荷についても評価を行う必要がある。

4. まとめ

計画していたサンプル数を集めるには至らなかったが、多くの品目数を集めることができた。分析の結果得られたタンク洗浄水中に前荷が残留する濃度の違いから『水溶性 / 非水溶性』、『蒸気圧』そして『粘度』をキーワードとして、それらファクターと前荷の残留量について考察を行った。しかしながら偏差や分布等の統計的な評価をするには時期尚早であり、今年度の結果のみでデータベースを構築するには至らなかったため、具体的な貨物名や残留濃度の細かい数値等の詳細データの公表は行なわない予定である。その代わりとして昨年度と同様、貨物を性状毎に分類し、残留濃度範囲別の検体数を発表する。

次年度の平成 25 年度はより多くのサンプル検体数を集めるために、各船会社への更なる協力要請を行い、またセミナーの開催や当会検査員が実際に乗船しサンプルを直接回収出来る機会を作るなど、活動の幅を広げていくことによってより多くの検体数を集め、下記項目について更なる調査研究を実施することとする。

- サンプル検体数を増やし、貨物種ごとに分類した結果を統計的に評価する
- 水溶性・非水溶性別に分類し、基礎実験のデータを元に考察する
- 貨物槽内や配管内等、採取場所毎に残留濃度がどの程度異なるか検討する
- 季節毎に採取されたサンプルを分析し、外気温度・海水温度による影響について考察する
- 商品名等により特定の顧客が判明する可能性のあるものは、事前に貨物を分類表示する
- WWT を実施することによりタンク表面に残る前荷についても評価を行う

5. 委員会開催状況

特になし。

6. その他必要事項

特になし。