# 沈船からの流出油に対する油処理剤の水中散布における分散性能

原 正一\*, 宮田 修\*, 間島 隆博\*\*, 影本 浩\*\*\*,

城田 英之\*, 小野 正夫\*\*\*\*, 小島 隆志\*

# Dispersive Performance of Underwater Injection of Dispersants on the Discharge of Oil from Sunken Vessels

by

Shoichi HARA, Osamu MIYATA, Takahiro MAJIMA, Hiroshi KAGEMOTO, Hideyuki SHIROTA, Masao ONO and Ryuji KOJIMA

#### Abstract

The experiment for underwater application of dispersant has been carried out in order to investigate the reduction of rise velocity of oil droplets and increase of dispersed area as the dispersive effect. The beaker test of mixed sample of Marine Diesel Fuel (MDF) and dispersant so as to confirm the pertinent ratio of dispersant to oil was carried out and the particle size distribution was measured.

As the dispersant reacts to water, the mixed sample of MDF and dispersant was discharged from the nozzle installed at the bottom of water tank of 3 m in height. As the dispersant is the solution of nonionic surfactant and hydrocarbon solvent, the relation between hydrocarbon solvent and Marine Fuel Oil (MFO) was investigated by the Gas Chromatography (GC) analysis. The behavior of this mixed sample was analyzed by the high resolution camera. PTV, PIV and concentration change method were used for analyzing the rise velocity and dispersed area of the sample. It turned out that the reduction of rise velocity of oil droplets was estimated from the size of oil particle.

 \* 環境・動力系, \*\* 運航・物流系, \*\*\* 東京大学, \*\*\*\* 海洋開発系 原稿受付 平成 27 年 7 月 15 日
 審 査 日 平成 27 年 10 月 29 日

#### 目 次

1. はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2. 実験装置及び方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.1 ビーカー試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.1.1 油処理剤・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.1.2 粒径分布計測······
2.1.3 ガスクロマトグラフ分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.2 水中散布実験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.2.1 装置及び方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.2.2 画像解析の方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3. 実験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.1. ビーカー試験の結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.1.1 粒径分布計測の結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.1.2 GC 分析の結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.2 水中散布実験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.2.1 実験観測結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.2.2 画像解析の結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
4. 浮上速度の解析及び考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
4.1 油粒の浮上速度の解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
4.2 油粒径及び浮上速度の推定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
5. まとめ・・・・・・16
謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
参考文献······16

#### 1. はじめに

海底から流出する油に対する油処理剤(以下,処理剤)の大規模な水中散布は,2010年のメキシコ湾での石油掘削 施設ディープウォーターホライズン(DWH)事故で初めて行われた.この事故では780,000ktの油が流出し,その約8% の62,400ktが処理剤によって処理されたとされている<sup>1)</sup>.また,7,000ktの処理剤が使用され,このうち米国NALCO 社の製品である Corexit9500が約3,000kt水中に大量散布された.この事故に関する報告書によれば、「ROV によって約 1mの細いパイプを流出口に差し込み処理剤の散布が行われた.」<sup>3)</sup>とある.しかしながら,海底での処理剤の投入によ り海面に到達する油が減少したといった報告があるもののその有効性を海底で計測できなかったため効果についての 疑問が残り,海洋生物に与える影響の詳細についても不明である.本報告では、DWH 事故における油処理剤使用会議 (2010年5月26日,27日開催)における報告書<sup>3)</sup>を踏まえて、流出油に対する処理剤の効果を浮上速度の低下と拡散 面積の増加と定義し、処理剤の水中散布実験を行い、その効果を実験的に確認した.

処理剤は通常界面活性剤と溶剤とからなり,主体となる界面活性剤は油を牛乳状に水中油滴型(O/W型)に乳化させる 作用を有し,溶剤は油の粘度を低下させ,界面活性剤と油とをよくなじませる働きをする.処理剤で処理された流出油 のエマルジョン(乳化物)は,海底には沈まず海中に浮遊し,海面に広く拡散し水中の微生物による分解や酸化分解が促 進される.またこのようなエマルジョンは水中油滴型であるので船や岩肌に付着しにくくなり,海浜の汚染防止効果も 大きい.処理剤は,港湾の岸壁や消波ブロックに付着した油に対して剥離剤としての役割を担う場合がある<sup>4)</sup>.一般に, 処理剤は海水面に漂う油に対し専用の噴霧器によって散布され,その処理剤の量は油の流出量に対して20~30%(重量 比)が目安とされている.また,散布後一定時間内に油面を攪拌することによってその効果を得る.但し,処理剤は直 接海水に触れると海水と反応し,以後は油と反応することは難しく<sup>5)</sup>,流出油に対する処理剤の適正量は5%~20%(重 量比)程度であるとされている<sup>6)</sup>.また,一旦微細化した油でも容量の小さい容器の中では時間と共に集合し形態が変 化する<sup>6)7</sup>.そこで,本実験において使用するA重油に対する処理剤の投入量の適量を確認するため,まずビーカー試 験<sup>6)</sup>を行い、次に処理剤により微細化した油の粒径分布について調査した.さらに、「処理剤は非イオン系界面活性剤 を炭化水素系溶剤に溶かしたもの」<sup>5)</sup>であるため、ガスクロマトグラフ分析(以下 GC 分析)を行い炭化水素系溶剤と A 重油の関係を調査した.最後に、前述のごとく水が介在すると流出油と処理剤の反応が難しいため、予め A 重油と 処理剤を混合した試料を用いて流出油に対する処理剤の水中散布実験を行った.実験では、深さ 3m の水槽の底部に設 置したノズルから試料を流出させた.この時の様子を高解像度カメラにより録画し、粒子画像速度測定法 (PIV) によ る浮上速度の解析及び濃度計測ソフトウェアによる拡散面積の解析を行い、油の粒径から計算した浮上速度について考 察した.

#### 2. 実験装置及び方法

#### 2.1 ビーカー試験

海面に流出した油に対する処理剤の有効な散布量を決定するためには対象とする油と周辺の海水を採取し分散効果 を確認することが必要<sup>70</sup>であることから、海上災害防止センターの「油処理剤の有効性の簡易試験法」<sup>6,7)</sup>が策定され た。この簡易試験法に示されたビーカー試験を参考とし、水を入れたビーカーに A 重油と処理剤の混合試料を適量投 入しガラス棒にて攪拌した後、経時変化を観察するビーカー試験を行った.

#### 2.1.1 油処理剤

処理剤には、通常型(<2,000cStの油に対応)と高粘度型(<100,000cStの油に対応)及び自己攪拌型(<10,000cStの 油に対応)の3種類があり、対象とする油の動粘度により決定する.本実験で使用するA重油、処理剤の動粘度と密 度を表1に示す.処理剤は通常型のもので動粘度及び密度ともA重油と同程度のものを用いた.表2の混合割合に調 製した試料を用い実験を行うこととした.

#### 表1 動粘度と密度(於:50°C)

	動粘度(cSt)	密度(kg/m³)
A重油	4.28	0.857
処理剤	3.94	0.803

#### 表3 粒子径分布計測装置

#### 表2 A重油と処理剤の割合

No.	処理剤 (Wt%)
1	5
2	10
3	15
4	20

表4 GCの分析条件

装置名	島津, SAI D-7100	装置名	Thermo Scientific TRACE GC Ultra
測定原理		検出器	FID
測定範囲		カラム	Agilent J&W DB-5(125-503)
州足毛四	5.01-500μm 歩め線半道休し <u>ー</u> ザー(波長375nm)	カラム温度	50°C(5min.)-15°C/min300°C(20min.)
光源	新1米公布格出哭	注入口温度	300°C
受光部	合計81素子(前方76、側方1、後方4)	検出器温度	300°C

#### 2.1.2 粒径分布計測

2.1.1 節と同様の混合割合に調整して蓋付のガラス瓶に水と混合試料を適量投入し良く振った後,油粒の直径を表3 に示す粒子径分布測定装置((株)島津製作所,SALD-7100)によって計測を行った.具体的には、イオン交換水を入 れた石英セル内に試料を適量投入し自動攪拌することで微粒化した油粒に、SALD-7100により紫外のレーザービー ムを照射し、油粒によって回折・散乱した光の強度分布パターンを計測し、この結果から粒径分布を求める所謂レーザ ー回折・散乱法を用いて解析を行った.

#### 2.1.3 ガスクロマトグラフ分析

表2で示した混合試料を表4に示す条件でGC分析を行った.分析方法及び試料の前処理は,ISO 9377-2:2000(船舶 に搭載が義務付けられた油水分離器の試験基準である油分濃度の測定方法)に準拠し行った.この前処理はイオン交換 水と適量の混合試料を分液ロートに投入し,振とう機にかけ静置後イオン交換水に溶け込んだ油分をノルマルへキサン により抽出する方法である.また,検量線用の試料は処理剤及びA 重油ともに適量のノルマルへキサンによって希釈 し用いた.また,別に固相抽出法によるガスクロマトグラフ質量分析(以下 GC-MS)を行い,A 重油や処理剤に含まれる炭化水素の炭素数について標準試料や装置のもつライブラリーを参照し同定を行った.

# 2.2 水中散布実験

# 2.2.1 装置及び方法

水中散布実験は、DWH の事故と同様に ROV により海底の油の流出口からパイプ差し込み内部に残留している油の 中へ処理剤を直接に注入して噴出前に油と処理剤を反応させておく状況を再現した実験である.水中散布実験装置の配 置を図1に、実験機器構成の概要を図2に示す。



図1 実験配置



表5 実験条件

表6 高解像度カメラの仕様

	ノズル径		処理剤の	割合 Wt(%)		装置名	Library GV1400k
	(mm)	0	1	5	10	画像	モノクロ (8bit)
φ19	φ19	1.5	1.5	1.5	1.5	留像度 2010年	1392 × 1040 ピクセル (
流出量		6.0	6.0	6.0		CCD	2/3インチ
(l/min.)	φ9	1.1	-	4.5	_	撮像素子	$645 \mu m \times 645 \mu m$
		2.3	-	-	-	取认用法数	87 30H <del>-</del>

大型水槽(横0.8×奥行き0.8×深さ3.0m)の底部中央に流出ノズル( $\phi$ 19mm, $\phi$ 9mm)を設置しステンレス製の油タン クとフレキシブルホース及び継ぎ手により配管を施し、ギアポンプ、ニードルバルブ及びストレートコックにより流量 を制御した.流出量の条件と処理剤の条件を表5に示す.なお、流量の計測は水槽上部に設けた排水路によりオーバー フローさせ計量容器に回収し求めた.さらに、全体画像とノズル近傍撮影用の2台の高解像度カメラ(表6)を同期さ せて記録を行った.

#### 2.2.2 画像解析の方法

水中散布実験により得た画像は、PIVにより浮上速度を求め、濃度分布解析により油の拡散面積を求めた.また、油 粒が300µmより大きい場合の粒径は、画像処理ソフトウェアにより個別の油粒を円と仮定した場合の面積の平均から求 めることとした(解析ソフトウエア:Flow-PTV, Flow-PIV, Gray-val, (株) ライブラリー).油粒が小さい場合の油 粒径は画像解析ではなく試料を採取して2.1.2節で説明した粒子径分布測定装置(SALD-7100)を用いて計測した.

#### 3. 実験結果

#### 3.1 ビーカー試験の結果

ビーカー試験の結果を図3に示す.図3-a)の攪拌直後では混合試料は均一な状態を示すが,含有率0%を除き処理剤の増加とともに5%のコーヒー色から白濁の度合いが増加した.しかし,図3-b)の静置時間30分,図3-c)の2時間となるにしたがい油分は浮上し白濁部分も希薄になっていくことが観察された.白濁部分は処理剤の界面活性剤が水と反応し処理剤が余剰であることを示している.処理剤5%の場合で白濁の度合いが弱くなることから本実験における処理剤の適正な散布量は5%であるとした.

#### 3.1.1 粒径分布計測の結果

ビーカー試験における粒径分布計測結果を図4に示す.処理剤の割合が5%の〇印では、頻度のピークは30µmにあり、10%の△印と20%の□印ではピークは20µmとなった.また、処理剤のみを水に反応させた●印では10µm以下に ピークを示した.一方、水中散布実験中に採取した試料の油粒の粒径分布を図5(処理剤5%)に示す.採取時間は、 実験開始後30秒,60秒,90秒と終了後18時間経過の4種類で、それぞれのピークは105µm、50µm、80µm、60µmを示した.





b) 静置後 30 分経過



c) 静置後2時間経過

図3 ビーカー試験



図4 ビーカー試験における 微粒化した油粒の粒径分布

(163)



図5 水中散布実験で採取した油粒の粒径分布 (流出量 7.50/min.,流出速度 1.96m/s,処理剤 5%)

図4の5%に比べ大きな値を示した理由は、流出速度に起因する攪拌エネルギーが小さいためと考えられる.また、 10µm以下にある小さなピークは図4に示した処理剤のみの場合のピークと一致することから、油と反応しなかった処 理剤の影響と考えられる.さらに、18時間後に採取した試料の粒径分布のピークは他の試料と同じオーダーであり、 18時間程度では油粒の集合による粒径の変化が無いことが分かった.一方、文献によれば、「油と処理剤を試験水に投 入し、振とう機による所定の操作の後に粒径分布のピークは1µmのオーダーを示した.」<sup>6</sup>とあるように、油と処理剤 の攪拌エネルギーの増減により油粒の直径は変化すると考えられる.

## 3.1.2 GC 分析の結果

ノルマルヘキサンにより 4000ppm に希釈した処理剤と A 重油の GC 分析結果を図 6, 図 7 に示す. 処理剤では 3 つの ピークを示すが, A 重油の場合は多数のピークを示した. 図 8 に処理剤の含有率が 20%の混合試料の分析結果を示す. 図 6 で示した 3 つのピークが相対的に増加していることが分かる. 処理剤の含有率とイオン交換水に溶け込んだ油分濃 度の関係を図 9 に示す. この油分濃度は, 図 7 の A 重油 4000ppm の試料による出力の積分値を用い検量線を作成し求 めた. 処理剤の含有率と抽出した油分濃度は, 図中に示した処理剤の含有率の範囲では直線関係を示した. これは, A 重油に対する処理剤の含有率が増加すると振とう試験においてイオン交換水への油分の溶け込む量が増えることを確 認したことになる. 一方, 図 6 に示した処理剤の 3 つのピーク(検出時間 3.76~6.25min.) は GC-MS を用い分析した結 果,検出時間の順に C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>であった. このように海上に浮遊する流出油を採取し GC 分析を行うことにより処理 剤に含まれる成分を多く検出すれば, 処理剤の化学的な効果を確認できると考えられる.



#### 3.2 水中散布実験

## 3.2.1 実験観測結果

混合試料の流出状況を図10に示す. 画面下の中央部に設けたノズルから高さが約1.5mまでの範囲における画像で, 処理剤0%(A重油のみ),処理剤1%,処理剤5%の順に示す.処理剤0%のA重油のみの場合,ノズルロから30cm程度まで纏まって浮上するが,それ以降は比較的大きな粒径で浮上した.また,処理剤1%の場合はノズルロから30cm 程度から,5%の場合ではノズルロから微細化が始まって横方向へ広がり,上方へ浮上するに従い拡散面積が拡大した.



図 10 水中散布実験(流出量 60/min.,流出速度 0.35m/s)

# 3.2.2 画像解析の結果

PIV による浮上速度の解析結果の一例を図 11 に示す. 図中には各格子点の平均速度ベクトルを示している. 図 10 の 右図において油と処理剤の混合試料のノズルからの放出が一定になった時点から 20 秒間の画像から上向きベクトルの



図 11 水中散布実験の PIV による速度ベクトル解析結果 (流出量 60/min.,流出速度 0.35m/s)



8



図14 濃度計測ソフトウェアによる油粒の拡散面積

平均を浮上速度として求めた.浮上速度と流出速度の関係を図 12 に示す.処理剤 0%の●印や 1%の▲印では、流出速度が速くなるとその浮上速度は遅くなる傾向を示した.一方、処理剤が 5%の■印では、その流出速度が 0.35m/s を超えると浮上速度が極端に遅くなり、ほぼ一定となった.

一方,同じ画像を用い濃度計測ソフトウェアにより,任意に設定した領域において時間変化する濃度情報をN等分し面積変化を解析した結果を図13に示す.これは、図10の右図の上段部分における観測結果で,油粒の形状を反映した濃淡を示した.この時,撮影時の条件(自然光、照明の有無)により解析できる範囲(最低輝度:0,最高輝度:255)が異なるためその範囲を変えて解析を行った.図13の解析輝度の範囲は、処理剤0%で7~30,1%では7~28,5%では0~112としている.これらの範囲を8段階に区分し、油粒に相当する面積を拡散面積とし流出速度との関係を図14に示す.図12と同様に処理剤5%の■印では、流出速度が0.35m/sを超えると流出速度に依らず拡散面積は一定の値を示した.

ノズルロから流出した直後の油は初期の流出速度の影響を受けて浮上するが、ノズルロから離れると油は界面張力に より千切れ、油塊になり、やがて油粒になる.一方、処理剤と反応した油は界面張力の減少により微細化することによ って浮上速度が減少し、拡散面積が増加したと考えられる.一般に、流出速度が大きくなると、油の微粒化が進み粒径 は小さくなる.しかしながら、処理剤5%の場合に流出速度が0.35m/sを超えても浮上速度が一定の値を示すのは粒径 に変化が無いためと考えられる.そのため、浮上速度を遅くするためには撹乱エネルギーを与え油粒の微細化を促進す るような方法が必要である.

#### 4. 浮上速度の解析及び考察

#### 4.1 油粒の浮上速度の解析

一般に、密度 $\rho_f$ の静止した流体中を体積 $V_s$ 密度 $\rho_s$ の粒子が速度 $w_{rise}$ で浮上するとき、粒子に働く力は上向きに浮力 $V_s\rho_f g$ 、下向きに重力 $V_s\rho_s g$ 、抵抗力 $R = C_D \rho_f w_{rise}^2 A/2$ が働く、ここで、 $C_D$ は抵抗係数、Aは投影面積である、この3つの力がつり合ったときに一定の速度となる、

浮上速度W<sub>rise</sub>は、次式より求められる.

$$V_{s}\rho_{f}g - V_{s}\rho_{s}g - \frac{C_{D}\rho_{f}w_{rise}^{2}A}{2} = 0$$
(4.1)
$$w_{s} = \sqrt{\frac{2V_{s}g}{1 - \frac{\rho_{s}}{2}}} = \sqrt{\frac{2V_{s}g'}{2}}$$
(4.2)

$$v_{rise} = \sqrt{\frac{3S}{C_D A}} \left(1 - \frac{\gamma_s}{\rho_f}\right) = \sqrt{\frac{1}{C_D A}}$$
(4.2)

 $w_2 = 1.8\sqrt{dg'}$ 

$$w_3 = \frac{1}{\frac{1}{w_1} + \frac{1}{w_2}} \tag{4.10}$$

一方,球の抵抗係数の実測値から, $R_e$ 数が1から10<sup>4</sup>の範囲では, $C_D$ は次式で表すことができる<sup>10)~12)</sup>.

(4.9)式で浮上速度を表現し、その中間域の油粒に対しては(4.10)式を用いた. 但し、vは流体の動粘度である.  $w_1 = \frac{d^2}{18\nu}g'$ (4.8)

また、Reed<sup>9</sup>は、 $R_e < 1$ の場合の小さな油粒と $R_e > 1000$ の場合の大きな油粒に対して次の Stokes の式である(4.8)式と

 $w' = \sqrt{\frac{8}{3}dg'}$ 

ここで、浮上速度を既存の推定式等と比較する、Yapa<sup>8</sup>は限界粒  
浮上速度をC<sub>D</sub>=0.5 として(4.7)式のように表している。  
$$d = \frac{9.52v^{2/3}}{g^{1/3}(1-\rho_o/\rho_w)^{1/3}}$$

0%

油粒径

mm

Re数

浮上速度

m/s

m/s

$$C_f$$
  
ここで、浮上速度を既存の推定式等と比較する. Yapa<sup>8)</sup>は限界粒径 d を(4.6)式で定義し、この限界粒径以上の油粒の

$$R_e = \frac{w_{rise}a}{v_f} \tag{4.5}$$

$$\sqrt{\frac{4d}{3C_D}g'}$$

粒子を直径 d の球と仮定し、 $V_s = \pi d^3 / 6$ 、 $A = \pi d^2 / 4$  を代入すると

 $W_{rise} =$ となる. 粒度分布計測及び画像解析から求めた平均油粒径, PIV によって求めた浮上速度及びその際のレイノルズ数(以 下R。数)を求め表7に示す.得られたRe数は2~2200であった.なお,水の動粘度と密度は1×10<sup>6</sup>(m<sup>2</sup>/s)及び1000(kg/m<sup>3</sup>),

油の密度は860(kg/m<sup>3</sup>)とした. Re 数の定義は(4.5)式のとおりである. ここで、 vf は水の動粘度とした.

流出速度 浮上速度

m/s

	表7	油の粒径と浮上速度から求めた Re 数

処理剤

1 0%

油粒径

mm

Re数

1004

ただし、  $g' = g(1 - \frac{\rho_s}{\rho_f})$ 

流出速度

m/s

(4.6)

(4.3)

(4.4)

処理剤

m/s

流出速度 浮上速度

m/s

5%

油粒径

Re数

(4.7)

(4.9)

$$C_D = (0.55 + \frac{4.8}{\sqrt{\text{Re}}})^2 \tag{4.11}$$

$$R_e = \frac{w_{rise}d}{\upsilon} \tag{4.12}$$

これより浮上速度 Wrise は次式で表せる.

$$w_{rise} = \frac{\sqrt{A_1^2 + 2.2\sqrt{A_2}} - A_1}{1.1}$$
(4.13)

$$\Box \Box \Box, A_1 = \frac{4.8}{\sqrt{\frac{d}{\nu}}}, A_2 = \frac{4}{3}g'd$$
 (4.14)

処理剤の濃度による浮上速度と粒径の計測結果及び Yapa<sup>13</sup>, Reed<sup>9</sup>の示した推定式とともに(4.13)式による推定結果を 図 15 に示した.油のみの場合と処理剤 1%の場合の実験値はそれぞれ推定式と良く合致しているが,処理剤 5%の場合 は実験値のほうが推定値よりも極端に大きくなる.その理由は、油粒同士の干渉や流出速度に起因する周囲流の巻き込



みの影響を受け、浮上速度が速くなっていることと考えられる. その影響を少なくするには、水槽の水深を深く、流出 速度を遅くするなどの工夫が必要であると考えられる.

## 4.2 油粒径及び浮上速度の推定

Karabelas<sup>14</sup>はパイプ中を流れる噴霧状態の油の室内流動実験において油粒径の計測・解析を行った.油粒径について Rosin-Rammlerの累積体積分布を仮定すると、粒径 d 以下の累積確率が V (d)となる分布形状は分布の広がりを表すパ ラメーターn を用いて下記のように表現できる.

$$V(d) = 1 - \exp\left\{-2.996(\frac{d}{d_{\text{max}}})^n\right\}$$
(4.15)

(4.15)式における数値 2.996 は、粒径 d 以下の確率が 95%になる粒径を d<sub>max</sub> とした場合の係数である.最大粒径は、取り扱う流体のボイド率で決まる実験定数 k を用いてノズル径とウェーバー数(以下 We 数)によって次式のように表わされる.

$$d_{\max} = k d_0 W_e^{-0.6} \tag{4.16}$$

$$W_e = \frac{v_0^2 d_0 \rho_w}{\sigma} \tag{4.17}$$

ここで、 $v_0$ は放出速度、 $d_0$ はノズル直径、 $\rho_w$ は連続相の密度、 $\sigma$ は油と水の界面張力である.

Johansen<sup>15)</sup>は油の放出条件を基準に粒径分布を推定する方法を示した.まず第一に最大粒径を求め,次に Rosin-Rammler 分布により粒径分布を決定する.最大粒径は、局所のボイド率の違いから油がノズルから放出される放 出口での2相流条件を大きく分けて決定する.すなわち、ひとつはボイド率が0.95以上で連続相がガスの場合で、分散 相が油の場合である.もうひとつはボイド率が0.95以下の油噴流のような場合である.前者は、油の放出前に油が油滴 化しており、後者は放出後に油滴化する.一般に、油は加速度、せん断力、乱流変動等により、界面張力に勝る抗力が 発生した時に油滴化が起こる.(4.16)式において、Karabelas<sup>14)</sup>が室内実験での実験データ解析により k=4 とし、Johansen<sup>15)</sup> は実海域実験により k=27.5 が適用できるとした.

(4.16)式の d<sub>max</sub>を中央値 d<sub>50</sub> に置き換えて, 次式の定数項 C を求める.

$$V(d) = 1 - \exp\left\{-C\left(\frac{d}{d_{50}}\right)^n\right\}$$
(4.18)

上式に d=d50 とすると、定数項 Cは,

$$C = \log(0.5) = 0.693 \tag{4.19}$$

となり、次式を得る.

$$V(d) = 1 - \exp\left\{-0.693\left(\frac{d}{d_{50}}\right)^n\right\}$$
(4.20)

(4.20)式を変形して,

$$-\log(1 - V(d)) = 0.693(\frac{d}{d_{50}})^n \tag{4.21}$$

さらに、(4.21)式の両辺の log をとると、

$$\log\{-\log(1 - V(d))\} = n \log\{0.693(\frac{d}{d_{50}})\}$$
(4.22)



図 16 A 重油と油処理剤の混合物の水中散布時の粒径分布形状解析

3.1.1 節の実験結果を縦軸に-log(1-V)を, 横軸に d/d<sub>50</sub>をとって図 16 に示す.回帰分析の結果,



図17 油粒径の中央値 d<sub>50</sub> 浮上速度とkの関係(1.50/min, 処理剤1%)

この直線の傾きが n であり n=3.80 となる. n が大きいと分布の裾野が広い形状を意味する. 反対に n が小さい場合は分布の幅が狭いことを意味する.

図16より水中散布実験で得られた広がり指数n=3.80を代入して、

$$d_{50} = \left\{ -\ln(0.5) / 2.996 \right\}^{1/n} \cong 0.68 d_{\max}$$
(4.23)

が得られる.

以上述べた関係を用いて、処理剤を使用して浮上する油を油粒化する場合の流出量が1.5ℓ/min及び6.0ℓ/minの場合について実験定数kの値を求め、油粒径と浮上速度について考察する.それぞれの油に対する処理剤の割合は、1%及び5%である.処理剤の割合及び流量に対して実験定数kを求めるには、処理剤の作用で微粒化によって変化する界面張力σをパラメーターにとってWe数からd<sub>50</sub>を算出し、(4.13)式より浮上速度w<sub>rise</sub>を求める.次に仮定した界面張力によって算出した粒径の中央値d<sub>50</sub>及び浮上速度w<sub>rise</sub>が実験で得られたそれぞれの計測値と比較してkの値を決定する.

以下に具体例を記述する.図17にn=3.80を用いて油粒の界面張力をパラメーターにとり、実験定数kを横軸にして油 粒のRosin-Rammlerの累積体積分布の中央値d<sub>50</sub>及び(4.4)式のdをd<sub>50</sub>に置き換えて浮上速度を求めた.この際、界面張力σ の値は、0.03N/m(油の界面張力の標準値)~0.0001N/mの間で変化させた.図17は、流出流量が1.5ℓ/min、処理剤1%の 場合で、図15の実験データでは粒径は6500µmで、浮上速度は0.2m/secである.これより処理剤1%における界面張力を 0.01N/mと想定して、k=8.7において粒径が6500µm、浮上速度は0.16m/secとなる.また、図18の流出流量が6.0ℓ/min、処 理剤5%の場合において、処理剤の量が増えて油の分散化が進むと、界面張力が一般には低下するのでσを0.0001N/mと 想定して、k=9とするとd<sub>50</sub>=100µm、浮上速度は0.02m/secとなる.

このように、k=9, n=3.8 として、油粒径及び浮上速度を推定することが可能であるが、実験データが不足しており推定精度は充分ではない.また、本報告では界面張力 σ の値を仮定したが、水と油の界面張力の実測が可能なことも推定精度向上に不可欠である.本報告で求めた実験定数 k の値は、Karabelas<sup>14)</sup>や Johansen<sup>15)</sup>が求めた値の中間の値となっており、これによる処理剤の水中散布時における油粒径の推定精度は今後検証が必要である.



図18 油粒径の中央値 d<sub>50</sub> 浮上速度とkの関係(6.02/min, 処理剤 5%)

5. まとめ

流出油に対する油処理剤の効果を浮上速度の低下と拡散面積の増加と定義し、A 重油と油処理剤の混合した試料を用いて水中散布に関する実験を行った. その結果,以下のような結果を得た.

- ・ビーカー試験により油処理剤の投入量はA重油に対して5%が適量であり、その粒径分布は30µm付近にピークが存在する.
- ・混合試料へ油処理剤の投入量は、振とう試験よるイオン交換水中の油分濃度と線形関係にあることをガスクロマト グラフ分析により確認した.
- ・油処理剤が水中で適量に散布された場合、水中に放出された油粒は浮上速度の低下及び拡散面積の増加を示す。このことから両者は油処理剤の分散化の効果を示す指標となる。
- ・水中散布実験で得られた油粒径と浮上速度の関係を推定式と比較し、油のみ及び油処理剤の投入量が1%の場合に は実験結果と推定値はよい一致を示したが、より微細化された油粒の場合には実験値が大きくなった.

限られた実験条件でデータ数が充分ではないが,油処理剤の水中散布における分散化性能について一定の成果が 得られた. 今後,解析の精度を向上させるための実験データの蓄積が必要である. 著者らは,本研究を基に効率良く 水中で油処理剤を散布する手法について検討を加えていく予定である<sup>14</sup>.

#### 謝辞

本研究は「油処理剤の水中散布における噴射条件と分散性能に関する研究(JSPS 科研費 24360364)」により実施した.

#### 参考文献

- 1) 萩原貴浩、メキシコ湾流出油事故現地調査報告について、海上防災、No.147, 2010年.
- Lewis, A., Lessons Learned about Dispersant Use at the Deepwater Horizon Incident, PAJ 2013 Oil Spill Response Workshop, 2013.
- 3) Coastal Response Research Center, University of New Hampshire, Deepwater Horizon Dispersant Use Meeting Report, 2010.
- 4) 宮田修, 原正一, 間島隆博, 小野正夫, 城田英之, 影本浩, 沈船からの流出油対策技術に関する研究, 第 23 回海洋 工学シンポジウム, 平成 24 年 8 月, 日本海洋工学会・日本船舶海洋工学会.

- 5) 流出油処理剤懇話会,今日の流出油処理剤,2002年7月.
- 6) 海上災害防止センター調査研究室,高粘度油用油処理剤の公開試験について,海上防災, No.92, 1997年.
- 7) 海上災害防止センター,油防除資機材の性能の評価及び再評価に関する調査研究報告書Ⅲ,2000年3月.
- 8) Yapa, P. D., Chen F., Behavior of Oil and Gas from Deepwater Blowouts, Journal of Hydraulic Engineering, pp.540-553, 2004.
- Reed, M., Hetland B., Emilsen, Johansen, Øverstad, B., H. M., Buffington, S. Numerical Model for Estimation of Pipeline Oil Spill Volumes, International Oil Spill Conference, pp.1073-1083, 2003.
- 10) 笠原英司 編著:現代水力学,株) オーム社,第27刷,2012年2月22日.
- 11) 笠原英司: 例題演習水力学(増補改訂版),株) 産業図書,第35刷,1994年3月15日.
- 12) http://chemeng.in.coocan.jp/fl/fl08a.html.
- 13) Yapa, P., Zheng, L., Nakata K., Modeling Underwater Oil/gas Jets and Plumes, Journal of Hydraulic Engineering, Vol.125(5), pp.481-491 1999.
- 14) Karabelas, A. J., Droplet Size Spectra Generated in Turbulent Pipe Flow of Dilute Liquid/Liquid Dispersions, AIChE journal, Vol. 24, pp170-180, 1978.
- 15) Johansen, Øistein, Rye H., Cooper C., DeepSpill -Field Study of a Simulated Oil and Gas Blowout in Deep Water, Spill Science & Technology Bulletin, Vol.8, 2002.