

海上に流出した原油の時間経過に伴う諸特性について

岩澤 昭一*, 石川 潤**, 塩川 芳徳**, 鶴見 文雄**,
阿部 敏彦**, 内藤 晶義**, 町井 雄一郎***

概要

タンカー座礁等による原油流出事故発生時における流出原油の時間経過に伴う引火危険等の諸特性を把握するため、主な原油（8種類）について測定を実施し、次の結果を得た。

- 1 無風時は引火危険が長く継続し、風があれば引火危険は短時間でなくなる。
- 2 流動点が高い原油は、流出後すぐに引火危険がなくなる。
- 3 流出後継続する原油の引火危険は、原油の種類により0～3時間の差が認められた。

1 目的

石油連盟の資料によれば、原油流出事故は平成元年から平成11年までに世界で11件と、1年に1件の割合で発生している。

そこで、このような原油流出事故発生時における早期対策の確立に資するため、東京湾に荷揚げされている主な原油（8種類8物品）を対象とし、海上流出後の時間経過に伴う引火危険等について、測定を実施した。

2 実験原油

実験原油は次のとおりである。

表1 実験原油

原油名	API度	流動点(℃)
カタランド	42	-25以下
ウムシャイフ	37	-25以下
アラビアンライト	33	-20以下
イラニアンヘビー	31	-20以下
オマーン	35	-20以下
カタールマリン	33	-20以下
スマートライト	35	35
大慶	33	32

* API度：原油の密度を表す単位。米国石油協会が定めたものでAPI度35度以上を「軽質油」、30度以下を「重質油」、その中間を「中質油」としている。

3 使用した測定機器等

(1) 酸欠空気危険性ガス測定器

* 調査課 ** 第二研究室 *** 人事課

理研計器社製 GX-111

(2) ガスクロマトグラフ

ヒューレットパッカード社製 GC6890 シリーズ

(3) 引火点測定器

田中科学社製 クリーブランド開放式引火点測定器

(4) 風速計

日本化学工業社製 KANOMAX MODEL6071

4 実験項目

各原油（各4リットルを使用）について、海水上における経時変化として次の項目を測定した。

ただし、成分変化とガス濃度変化測定に際し、スマートライト及び大慶については、流動点が高いことから60℃の恒温器内に1時間放置したものを、その他の原油は常温のものを使用した。

なお、海水は実験前日に作成した市販の人工海水を使用し、水温は実験時のものとした。

(1) 時間経過に伴う引火点の変化

ア 実験開始時に原油を採取し、引火点を測定した。

イ ポリプロピレン製容器(300mm×300mm×95mm)の上端まで海水を入れ(写真1参照)、測定用原油の分量が限られていたこと及び採取の便宜上、同様にポリプロピレン製容器(300mm×300mm×高さ25mm)に入れた原油を海水を入れた容器に重ね、無風状態を保った実験室内に静置した。(写真2参照)

ウ 1、3、6時間経過時の原油を採取して引火点を測定した。



写真1 海水を入れた容器

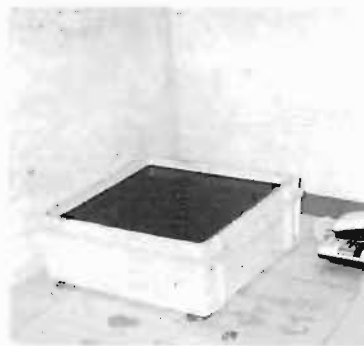


写真2 写真1の容器上に原油の容器を重ねた状況



写真3 風洞実験の全景



写真4 風洞内に海水上に原油を入れた容器を設置

エ 前イと同条件で重ねた原油(写真2の状態)を風速 3m/s の風洞内に置き、1、3、6時間経過時の原油を採取し、引火点を測定した。

なお、引火点の測定にあっては時間経過とともに高引火点となることが予想されたこと及び海上流出という開放条件を考慮し開放式の引火点試験器を使用した。

(2) 時間経過に伴う成分変化

ア 実験開始時に原油の成分をガスクロマトグラフ(以下「GC」という。)で分析した。

イ 前(1)イの原油について1、3、6時間経過時の原油を採取し、GCで測定した。

ウ ポリプロピレン製容器(300mm×300mm×高さ95mm)に75mmの位置まで海水を入れ、その上に直接原油(450ml)を流し入れて、風速 1m/s の風洞内に置き、設置から1、3、6時間経過時の原油を採取して、GCで分析した。(写真3、写真4参照)

エ また、同様の測定を風速 3m/s の条件で行った。

オ GCの分析に際しては、各試料を採取後ジエチルエーテル4ccに対して試料1ccを入れ希釈後測定した。

(3) 時間経過に伴う可燃性ガス濃度変化

無風状態のガス拡散箱内に前(2)ウと同条件で人工海水に直接原油を流し入れたものをセットし、酸欠危険性ガス測定器(以下「GX」という。)により可燃性ガス濃度を測定した。(図1参照)

なお、ガス採取位置は試料油面中央の油面からの高さ10mmの位置とし、測定間隔は5分ごとに120分まで測定した。

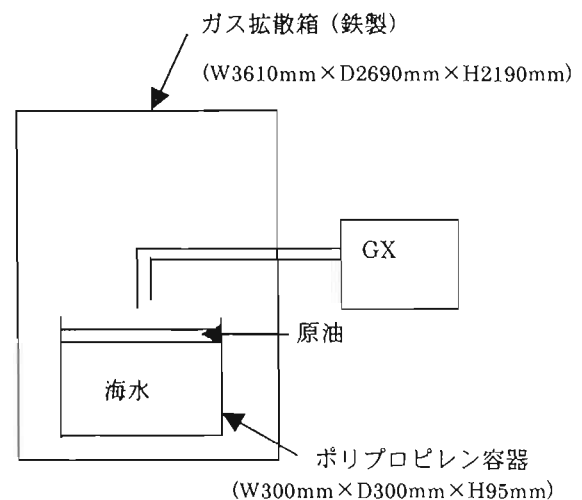


図1 実験概略図

5 実験結果及び考察

原油ごとの各測定結果は次のとおりである。ただし、データ、グラフ等の詳細は紙面の都合上省略した。

(1) 引火点の変化

ア 引火点測定の結果、無風時は表2、風速3m/s時は表3のとおりである。

表2 無風時での引火点の変化

原油名	0時間	1時間	3時間	6時間
カタールランド	-20℃ 以下	20℃	40℃	61℃
ウムシャイフ	-20℃ 以下	26℃	32℃	52℃
アラビアンライト	-20℃ 以下	32℃	41℃	53℃
イラニアンヘビー	-15℃	34℃	50℃	72℃
オマーン	-2℃	60℃	78℃	100℃
カタールマリン	-20℃ 以下	15℃	43℃	67℃
スマトラライト	41℃	測定不能	測定不能	測定不能
大慶	48℃	51℃	51℃	51℃

表3 風速3m/s時での引火点の変化

原油名	0時間	1時間	3時間	6時間
カタールランド	-20℃ 以下	40℃	93℃	118℃
ウムシャイフ	-20℃ 以下	79℃	103℃	117℃
アラビアンライト	-20℃ 以下	81℃	93℃	129℃
イラニアンヘビー	-15℃	89℃	99℃	126℃
オマーン	-2℃	113℃	130℃	150℃
カタールマリン	-20℃ 以下	65℃	89℃	107℃
スマトラライト	41℃	測定不能	測定不能	測定不能
大慶	48℃	49℃	48℃	52℃

イ 8月中の一日の最高平均気温は31℃であり、夏季の海水温も24℃~25℃であることから、例えば直射日光を受けても原油の熱は海水に奪われると考えられるし、仮に油温が上がれば低沸点成分の蒸発は促進されることなどを総合的に勘案すると引火点がこの温度を越えていれば引火危険は少ないものと考えられる。

各原油の引火点が31℃を越えた時間については表4のとおりである。

表4 引火点が31℃を越えた時間

風速	原油名	流出後引火点が31℃を越える時間
無風時	スマトラライト、大慶	流出直後
	アラビアンライト、イラニアンヘビー、オマーン	流出後1時間
	カタールランド、ウムシャイフ、カタールマリン	流出後3時間
風速3m/s時	実験に使用した原油すべて	流出後1時間

(2) 成分変化

ア 無風時、風速1m/s、3m/s時の時間経過に伴う成分変化を見てみると、GCで0分から5分までに検出される低沸点成分は大慶を除き、減少するものの6時間経っても残っている。(図2参照)

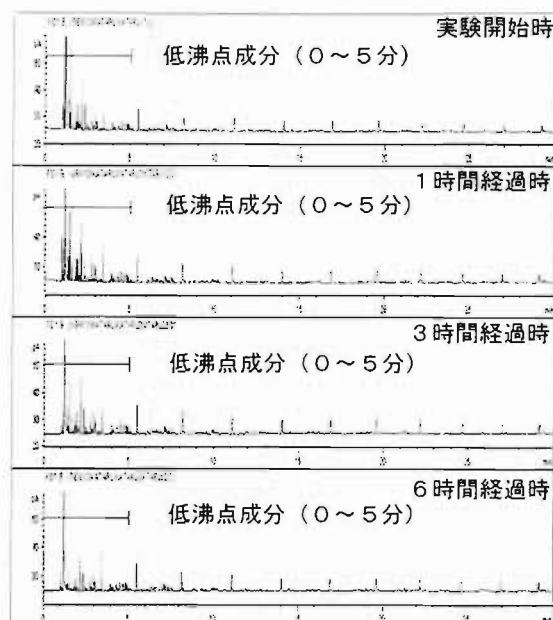


図2 無風時のカタールランドのガスクロマトグラム

イ 風速1, 3m/s時では、やはり大慶を除きGCで0分から10分までに検出される低沸点成分は、時間経過とともに明らかに減少し、6時間経過時点ではほとんど見られなくなっている。しかし、10分以降に検出される成分については減少はしているもののこれほど顕著ではない。(図3、図4参照)

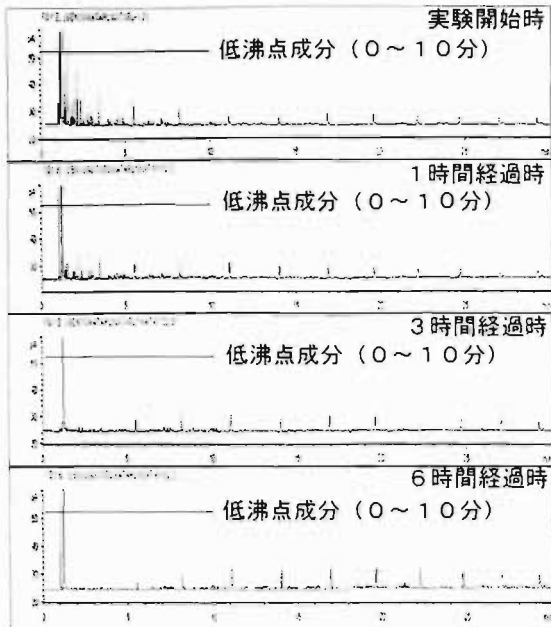


図3 風速 1m/s 時のカタールランドのガスクロマトグラム

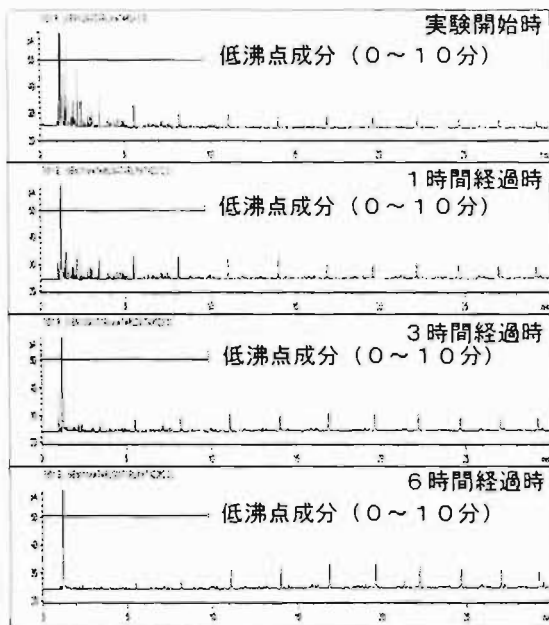


図4 風速 3m/s 時のカタールランドのガスクロマトグラム

ウ そこで、0分から10分までに検出される低沸点成分の変化を26分検出の成分（時間経過に伴う量の変化が少ない成分）との割合で見てみた。

その結果、無風時は緩やかな減少を示し、風速 1m/s と 3m/s は最初の1時間で急激に減少し、その後は徐々に緩やかな減少となっており、風速 1m/s と 3m/s はほ

ぼ近い減少傾向を示している。無風時の減少とは明らかに減少率が異なる。

エ この結果と前(1)の各原油の引火点の変化とを比較検討してみると、表2、3のとおり大慶を除いて風速 3m/s 時は急激に引火点が上昇しているのに対し、無風時は緩やかな上昇であることから、原油成分のうち GC で 0分から10分までに検出される低沸点成分の消失割合が引火点の上昇を決定していると考えられる。

オ そして、流動点が 0℃以下の原油（表1参照）は、無風時は比較的緩やかな低沸点成分の減少を示すことから引火危険は長く継続し、風速 1m/s 及び 3m/s 時では流出後1時間までにかなり低沸点成分が消失することから比較的短時間で引火危険は少なくなると思われる。

(3) 可燃性ガス濃度変化

ア GX は接触燃焼式により吸引したガスを燃焼させ、ホイーストブリッジの抵抗値からメタンガス換算によりガス濃度を%表示させるもので、「100%」が爆発下限濃度を示す。

イ 無風時における各原油の爆発下限（GX のデータ 100%）を下回るまでの時間は次表のとおりである。

表5 GX による濃度測定結果

原油名	GX による爆発下限界を下回る時間	測定時の水温 (℃)
カタールランド	吸着により測定不能	—
ウムシャイフ	80分	23
アラビアンライト	70分	24
イラニアンヘビー	75分	27
オマーン	55分	29
カタールマリン	100分	17
スマトラライト	0分	14
大慶	0分	14

※ カタールランドについては、測定に際し可燃性ガス吸引管（シリコンチューブ）に吸着してしまい測定出来なかった。

ウ GX での測定結果から、無風状態における流動点の低い原油は、流出後 55分から100分までの間流出油上部に爆発範囲を形成し、危険な状態であると言える。

エ なお、吸着のため測定不能であったカタールランドについても、流動点が -25℃以下と低いことから同様であると推定される。

オ また、流動点の高いスマトラライト及び大慶にあつては、軽質油分を含んでいても流出直後から爆発下限界を大きく下回っていた。すなわちスマトラライトにあつては、流出直後からガス濃度は 0%であり、大慶は流出直後は 21%で、10分経過後には 0%となった。

カ さらに流動点の低い原油（-20℃以下）は、流出が止まった時点から、長いもので100分近く爆発範囲を形成しており、流動点が高い原油（32℃以上）は流出直後

でも爆発範囲を形成しないことが判明した。

6 まとめ

以上の結果から、静置状態における原油の時間経過に伴う引火危険等については、次のようなことが言える。

ア 無風時は引火危険が長く継続し、風があれば引火危険は短時間でなくなる。

イ 流動点が高い原油（20℃で固体状のもの）は流出停止直後に引火危険はなくなる。

ウ 流動点の低いものは引火危険が長く継続する。

エ 原油別に見た流出停止直後から引火危険が小となるまでの概ねの時間は表6のとおりである。

表6 引火危険が小となる概ねの時間

原油名	引火危険が小となる概ねの時間（分）	
	無風時	風速 3 m/s 時
カタールマリン	180	60
カタールランド	180	60
ウムシャイフ	180	30
アラビアンライト	80	30
イラニアンヘビー	75	30
オマーン	60	30
スマトラライト	0	0
大慶	0	0

なお、今回の測定は海水上に静置状態にある原油の時間経過に伴う引火危険を測定したものである。石油連盟ホームページにある「ムース化のメカニズム」には、低流動点を持つ原油は流出と同時に海水表面上に拡散し、薄い膜となることからムース化（きめの細かい泡状）が形成しやすく、温度の季節変動範囲を遙かに超えた高い流動点を持つ原油は油塊を形成するだけでムース化はしないと報告されている。

また、イラニアンヘビーのような低流動点を持つ原油は流出から10数分後には油膜厚が1mm以下となると記載されている。ムース化した場合の引火点及び油膜が薄くなった場合の引火点の経時変化については、極めて短時間に引火危険は遠ざかるものと推定するが推測の域をでない。

[参考文献]

- 1 石油連盟「流出油の経時変化に関する実験調査報告書」
- 2 石油連盟ホームページ
- 3 知っていますか「石油の話」 化学工業日報社
- 4 理科年表 丸善株式会社

CHANGE OF CHARACTERISTICS OF THE SPILLED CRUDE OIL ON THE SEA WITH THE TIME PROGRESS

Syouiti IWASAWA*, Jun ISHIKAWA**, Yoshinori SHIOKAWA**,
Fumio THURUMI**, Toshihiko ABE**, Akiyoshi NAITOU**, Yuuitirou MATHII****

Abstract

In order to identify the changes of flammability and other characteristics of the crude oil after it is spilled from the wreckaged tanker, etc, we measured the changes of the characteristics of eight crude oils in course of time.

The result is as follows :

- 1 Flashing danger disappeared in a short time when there was a wind, but it existed for a long time without a wind.
- 2 As for crude oil of high fluidity, flashing danger disappeared in several minutes after the drain stopped.
- 3 After the drain stopped, the duration of flashing danger ranged from 0 to 3 hours, depending on the kind of crude oil.