

# TOSHIN STUDY New 4 0

成23年3月10日 BY安全管理室

〒103-0023

東京都中央区日本橋本町 4-5-14 入江ビル7階

東神油槽船株式会社

TEL03-3270-3033 ・ FAX03-3241-2812

## 【 白物油の危険性 】

白油船での荷役終了後の回収残油の取扱方法を調査したところ、各船各様であったとのことでした。この現状を改善するため「荷役終了後に回収した残油は全て廃油とし、その廃油は、本船のクリーニングウォータータンク(CWT)又はドレンタンクに保管の上、ドック又は産廃処分業者へ引き渡し処理する。回収した残油を製品と一緒に陸揚げすることを絶対禁止する」との指示が「残油管理表」「残油管理報告表」とともに通達されてきました。

残油処理の方法を各船まかせの形から統一した形にすることは、石油製品への混油を防止するのみならず、海洋環境保全の面の効果もあるに違いありません。

でも、ドックなどで残油を引き渡すまでの間、ガソリンや軽油などの混合油を常に保管タンク内に溜めていることとなり、機関室からの熱伝導により温められる可能性もあります。

本号では、今一度、ガソリンや軽油などの火災・爆発の危険性を考えてみることにします。

まず、20年2月の本スタディ第9号を復習しましょう。イナートガス装置を持たない油タンカーは、「タンク頂部の甲板から2m以上の高さを有し、フレームアレスターで保護してあるなど」の要件を充たした空気管を備え、空気管開口にて爆発又は火災のおそれをガス検定した後にタンクハッチを開くこと。タンクハッチや油面測定口・洗浄口の開口には、0.85mmより細かい網目の防火金網を取り付ける必要があること。燃焼という化学反応は、燃える物と、酸素と、熱エネルギーの3要素が揃ったときと生じ、この3要素のどれか一つが欠けると燃焼という現象は生じない(消火すること)。燃焼

には、固体(線香、木材、タバコ等)の表面で炎を出さずに燃える形態と、ガス(ガソリン等の液面や、線香、木材等の固体面からの蒸気)が炎をあげて燃える形態があります。

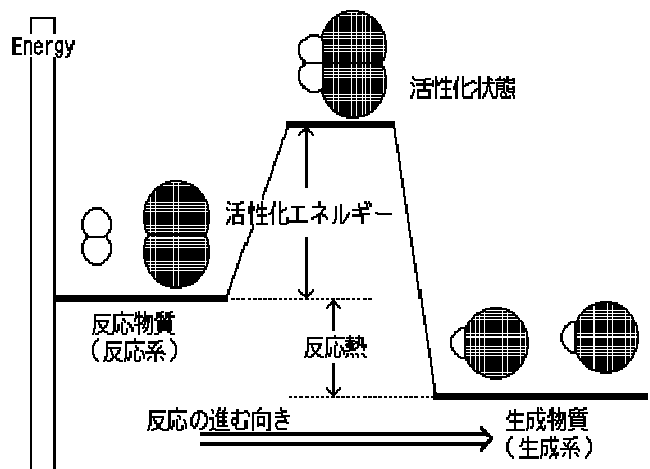


図1 化学反応と活性化エネルギー

図1のように、燃える物と酸素の温度が十分に高くなれば物は燃えます。

加熱された木材等やシリンダー内で圧縮加熱された石油ガスが燃え出す現象を反応物質の熱エネルギー面から説明して(熱発火理論)、その温度を発火点といいます。また、石油等の液面から蒸発したガスを着火源が活性化させ、生じた火炎のエネルギーにより次の活性化へと伝播していくと説明して(連鎖発火理論)、その活性化状態になった温度を発火点といいます。

今回考える目的は、CWT等に保管しているガソリンや軽油などの混合油面から蒸発した石油ガスです。長期間保管する期間が長くなり温まったときの危険性の増大です。

これには、スタディ第9号で説明しました次図2の石油ガスの可燃範囲(燃焼上限界・下限界)の条件も必要です。可燃範囲内でなければ、着火源があっても火炎は伝播していきません。つまり、可燃範囲外では燃焼しません。

大気により希釈・拡散する環境下では、石油ガスは、図2のBからAの線上を辿って希釈・拡散されます。

図2のBA線と燃焼範囲の最下端の交点が石油ガスの燃焼下限値(LEL)です。

LELの濃度の石油ガスを蒸発させる石油の液温を引火点といいます。

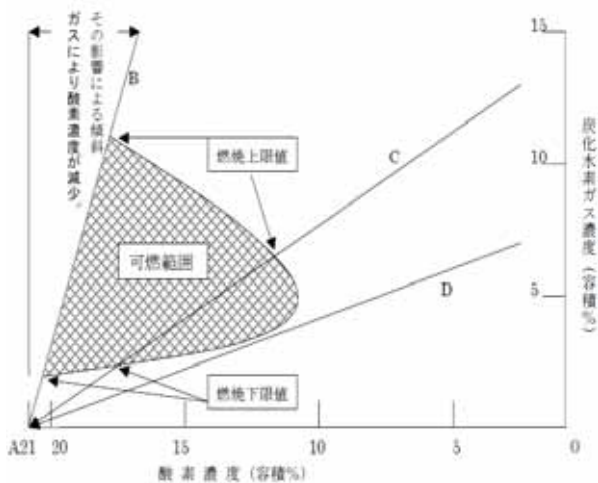


図2 可燃性ガス可燃範囲

さて、ガソリンや軽油などの混合油をCWTに溜め続けた場合、燃焼範囲や引火点にどのような変化があるか、次に、混合油が機関室からの熱で温まったときはどうなのか考えます。

まず、配布済みのMSDSからガソリンと軽油の組成、物理的及び化学的性質を抽出します

### ガソリン

自然発火温度：約300

引火点：-40以下

主成分：C4～C12の範囲の石油系炭化水素

燃焼範囲：LEL=1%。UEL=7%。(容量%)

蒸気圧(37.8℃)：44～93kPa

蒸気密度：3～4(空気=1)

### 軽油

自然発火温度：約240

引火点：40～110

主成分：C10～C26の範囲の石油系炭化水素

燃焼範囲：LEL=1%。UEL=7%。(容量%)

蒸気圧(37.8℃)：0.35kPa以下

蒸気密度：5以上(空気=1)

加えて、1気圧=1,013mb=1,013hPa=101.3kPaであります。またC3～C7の石油系炭化水素の燃焼範囲、自然発火温度等を以下に上げます。

物質名=炭素数	LEL	UEL	自然発火温度
プロパン=C3	2.1%	9.5%	450
n-ブタン=C4	1.8%	8.4%	405
n-ペンタン=C5	1.4%	7.8%	260
n-ヘキサン=C6	1.2%	7.4%	225
n-ヘプタン=C7	1.05%	6.7%	215
n-デカン=C10	0.8%	6.4%	218

以上のことから、以下の様なことが見えてくるでしょう。

ガソリンや軽油が熱せられても、300近くにならないと発火しないことです。(火炎や火花がない場合)。皆様は、むき出しの排気管に間欠的に燃料油が(一定時間)降り注いだときには自然発火して火災になった事故例をご存じだと思います。

ガソリンと軽油の燃焼範囲は、略同様であって、LEL=1%、UEL=7%であります。石油製品(よく似た炭化水素の混合油)の燃焼範囲の下限界は、成分の各炭化水素のガスの混合比率と燃焼下限界の値から計算式(ル・シャトリエの式。上限界は不正確)で求められます。では何故、ガソリンと軽油の燃焼範囲が略同様なのに引火の危険性が違うのでしょうか？

皆様は、軽油よりガソリンの方が引火の危険性が大であると存知です。ガソリンの引火点は-40以下ですが、軽油は40以上です。その理由は蒸気圧が違うからです。蒸気圧の大きいC4～C12の炭化水素の混合物なのか、蒸気圧の小さいC10～C26の炭化水素の混合物なのかの違いです。ガソリンの組成には、ブタン、ペンタン、ヘキサンの様に氷点下でも燃焼範囲下限界以上の濃度になるガスを蒸発させる物質を含んでいます。

ガソリンは揮発油ですが、軽油は揮発油には該当しません。同量のガソリンと軽油を混合した場合、当初の混合比率は半々です。混合油の蒸気圧はガソリンより若干小さく、引火点も少し上がりますが、既に混合油の引火点が低く、引火の危険性は既にガソリンと同程度なので、少々液温が上昇しても危険性に大きな変化は生じません(沸騰する程まで加熱され、蒸気圧が上がって、ガスが噴き出す場合は、危険の程度が変わります)。その状況下でガソリン分が蒸発し、次第に軽油に近い混合油に変化します。

夏場炎天の外気温(自動車のガソリンタンク)を超える程度の危険状態は許容できます。

なお、船舶の場合は、既に貯油があるタンクに対して、荷役の度に残油を投入するようになりますので、所要の要件を充たした空気が備えてあります。