

水銀影響調査委員会報告書の概要

平成14年3月29日
経 済 産 業 省
原子力安全・保安院
高圧ガス保安協会

1. 緒 言

(1) 目 的

沖縄県において平成13年10月頃からLPガスの供給設備であるベーパーライザー（気化器）に不具合が生じ、ガスが漏れいする事故（注1）が起こった。沖縄県において事故原因の調査（注2）が行われ、LPガスに無機水銀が高濃度で含有していたことが明らかになった。

LPガスに高濃度の無機水銀が含有されていると気化器のアルミニウム等が水銀腐食を引き起こすおそれがあることから、そのメカニズムの究明及び対応策の検討を行うため、本委員会をLPガス事故調査委員会の下に設置した。

注1：ベーパーライザーからのガス漏れ事故の概要

平成13年10月から同年12月にかけてベーパーライザーからのガス漏れ事故が3件発生。いずれもベーパーライザーの腐食が原因で亀裂が生じ、ガス漏れ事故が発生したもの。（いずれも人的被害はなし。物的被害として、ベーパーライザーの使用不能。）

注2：沖縄県による調査の概要

沖縄県によると、ベーパーライザー内には、白色及び黒色の異物が発見され、水銀粒が認められた。これは、LPガス中に高濃度の水銀が含有されていた結果であることが明らかになった。

(2) 委員会の構成

（委員長）

坪 井 孝 夫 横浜国立大学大学院教授

（委員）

篠 原 正 東京大学大学院工学系研究科助教授

上 西 玄 一 東北学院大学工学部環境防災工学研究所客員教授

今 井 庸 二 産業技術総合研究所技術情報部門シニアリサーチャー

田 尾 博 明 産業技術総合研究所環境管理研究部門研究グループ長

齋 藤 正 次 (社)日本アルミニウム協会

石 川 直 良 (社)日本ILC[®]-ガスプラント協会蒸発器部会長

(3) 委員会の審議経過

- 第1回委員会(1/24) 事故の概要、委員会の進め方等が検討され、提案通り了承された。
- 第2回委員会(2/22) 実験計画が審議され、同計画が提案通り了承された。
- 第3回委員会(3/11) 実験の進捗状況等が報告され、追加実験の必要性が提案された。
- 第4回委員会(3/20) 実験結果の検討及びとりまとめが行われた。

2. 調査内容

(1) 調査の目的

L Pガス中の水銀がベーパライザー内で析出する条件（L Pガス（液相）の温度低下による水銀溶解度の低下、L Pガスの気化に伴う液相中の水銀の濃縮等）及び析出した水銀による腐食の状況等を文献調査及び実験等により確認する。

(2) 調査の方法及び結果

L Pガスの組成の調査

(方 法) 沖縄県で回収されたL Pガス（以下、回収品という。）とその他地域（関東、関西地域）のL Pガスについて、全分析（水分、金属分の定性及び定量、塩素イオン等の含有について分析）を行った。

(結 果) 回収品には $2.05\text{mg}/\text{Nm}^3$ と高濃度の水銀が含有されていたが、他の2地域のL Pガスには、水銀は殆ど含有されていなかった。また、水銀による腐食の因子となる水分量も回収品が 89wtppm と高かった。

L Pガス中の水銀に係る溶解度の推定

(方 法) 文献により過去に行われたヘキサン（L Pガスのプロパン等と同種の分子構造を有す）等の炭化水素系に対する水銀の溶解度のデータを活用し、L Pガスに係る水銀の溶解度を推定した。

(結 果) 空温式ベーパライザーの運転条件下での最低使用温度である -31 におけるL Pガス中の水銀の溶解度は $0.079\text{mg}/\text{Nm}^3$ と推定される。（L Pガス中の水銀濃度がこれ以下の含有であれば、水銀が析出されない）（図1参照）

L Pガス中の水銀に係る濃縮の検証

(方 法) 耐圧容器に水銀を含有するL Pガス（非飽和状態）を充てんし、L Pガスを消費（温度3条件）した場合の容器内の気相及び液相の水銀濃度を測定し、濃縮率の検証を行った。併せて、実機による確認実験も行った。

(結 果) L Pガスに含有されている水銀は、ガスの消費に伴いその濃度が高くなり、濃縮が起こっていることを確認。濃縮度合いを示す気液平衡比（気相・液相内で溶ける比率）については、 0.49 から 1.0 と文献値の 0.4 より大きかった。

なお、気液平衡比については、今回の実験で得られた値は短期間の実験によるものであったことから、安全を高める観点から文献値の 0.4 を用いることが妥当であろうと推定した。

以上のことから、LPガス中の水銀濃度が $0.032\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下であれば、ベーパライザー内で濃縮があっても、水銀粒の析出は生じないと推定した。(図2参照)

LPガス中の水銀による腐食実験

(方法) ベーパライザーの運転時における装置内の雰囲気 considering、耐圧容器内に水銀粒を載せたアルミ皿を置き、その後LPガスを充てんし、72時間後の腐食状態を観測した。その際、水分とNaCl又は Na_2SO_4 溶液を水銀粒をのせてアルミ皿内に共存させた状態で腐食状態を観測した。

(結果) アルミ皿に液体(水分のみ、水分とNaCl、水分と Na_2SO_4 の3条件)を共存させた場合には、全ての試料に初期の腐食現象である白色変化が見られた。白色変化の割合は、水分だけの場合が一番小さく、次いで Na_2SO_4 水溶液、NaCl水溶液の順であった。なお、水銀単独では変化がないことも併せて確認された。

水銀を含有したLPガスを燃焼した場合の影響の検討

(方法) 家庭内におけるLPガスの一般的使用状況を踏まえ、水銀を含有したLPガスを燃焼した場合の居室内における水銀拡散モデルによって、室内の水銀濃度を推定した。

(結果) $0.032\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下の水銀を含有するLPガスを燃焼した場合の居室内の水銀濃度を算出すると、室内の平均濃度は、 $0.0000137\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下となり米国環境保護省基準値($0.0003\text{mg}/\text{Nm}^3$)を遙かに下回った。(図3参照)

3.まとめ

(1) LPガス中の水銀の析出について

LPガス中の水銀は過飽和になると析出する。空温式ベーパライザーは、運転時の最低使用温度が -31 であり、この温度において過飽和となる水銀濃度は、 $0.079\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以上である。LPガス中にこの値を超える水銀が含有されていた場合には、その超過分が析出することとなる。

水銀を含有したLPガス(液相)は、ベーパライザー内で気化される際に、水銀が気化されにくいことから、液相のLPガス中で濃縮される。濃縮の比率は、気液平衡比から求めことができ、文献によるとその値は 0.4 となる。したがって、LPガス中の水銀濃度が $0.032\text{mg}/\text{Nm}^3$ (-31 の水銀溶解度 $0.079\text{mg}/\text{Nm}^3 \times$ 気液平衡比 0.4) 以下であれば、濃縮はするが水銀析出はしない。

(2) アルミ合金腐食について

ペーパライザーメーカーが行ったヘキサンをを用いた簡易実験によると、金属水銀と水分が共存する条件下等で激しい腐食が認められた。

今回の腐食の実験では、アルミ合金に金属水銀と水を接触させた状態でアルミ合金の表面に腐食の初期的現象である白色変化が見られたが、金属水銀だけを接触させた状態では、アルミ合金の表面に変化は見られなかった。

よって、アルミ合金は金属水銀と水が共存している場合には腐食が発生し、硫酸イオン或いは塩化物イオンの存在により、さらに腐食が加速されるものと推定される。

(3) 水銀を含有するLPガスを燃焼させた場合の室内の水銀濃度について

水銀濃度が $0.032\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下のLPガスを燃焼させた場合についてシミュレーションすると、室内の水銀濃度は $0.0000137\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下となり、EPA(米国環境保護省)の基準値($0.0003\text{mg}/\text{Nm}^3$)と比較して各段に低濃度となっている。

(4) LPガスの品質管理の必要性について

そもそもLPガスは問題となるような高濃度の水銀を含有していないとされていたことから、このような事故の発生は想定されていなかった。

一方、今回の調査結果によると、沖縄県内の回収品には $2.05\text{mg}/\text{Nm}^3$ の高濃度の水銀及び89ppmの水分が含有されていた。このLPガスを使用した場合には、空温式ペーパライザーで水銀が析出し、LPガス中の水分の存在により腐食環境が整うために水銀腐食が発生することが明らかとなった。

これらのことから、LPガス中の水銀による事故等の再発を防止するため、これまで品質管理の対象として考えていなかった水銀について、LPガスの適切な品質管理の対象とすることが必要と考える。

水銀のプロパンへの推定溶解度（表1）

炭化水素	温度 /	溶解度	
		mol/kg	mg/Nm ³
プロパン	25	9.5×10^{-6}	3.74
	5	2.9×10^{-6}	1.12
	-25	3.3×10^{-7}	0.13
	-31	2.0×10^{-7}	0.079
ブタン	25	9.5×10^{-6}	4.93
	5	2.9×10^{-6}	1.49
	-0.5	2.0×10^{-6}	1.04

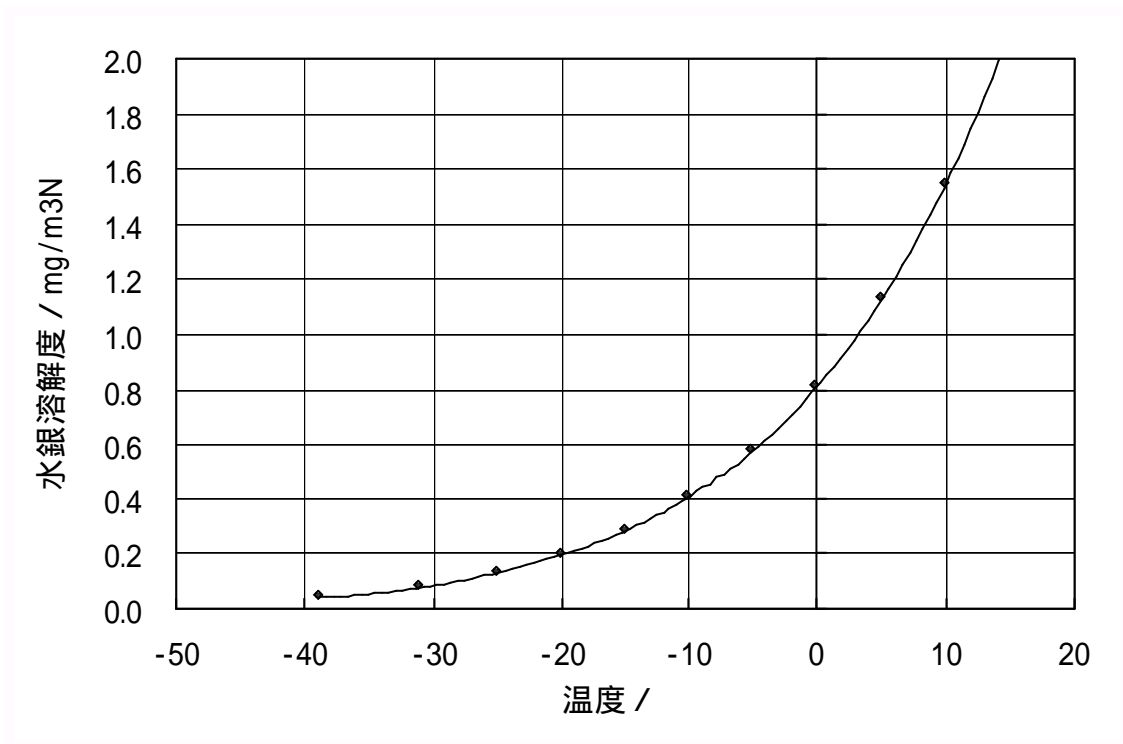


図1 水銀のプロパンへの推定溶解度

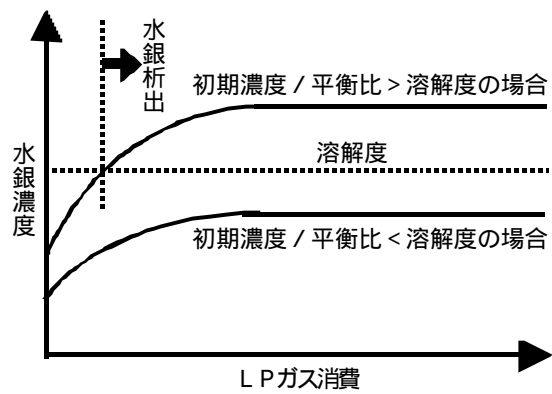
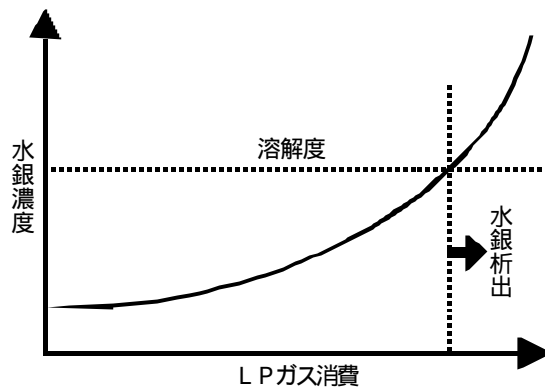


図2 水銀濃縮の温度変化

L P ガス燃焼時の室内水銀濃度変化、換気回数=1、換気扇使用有り

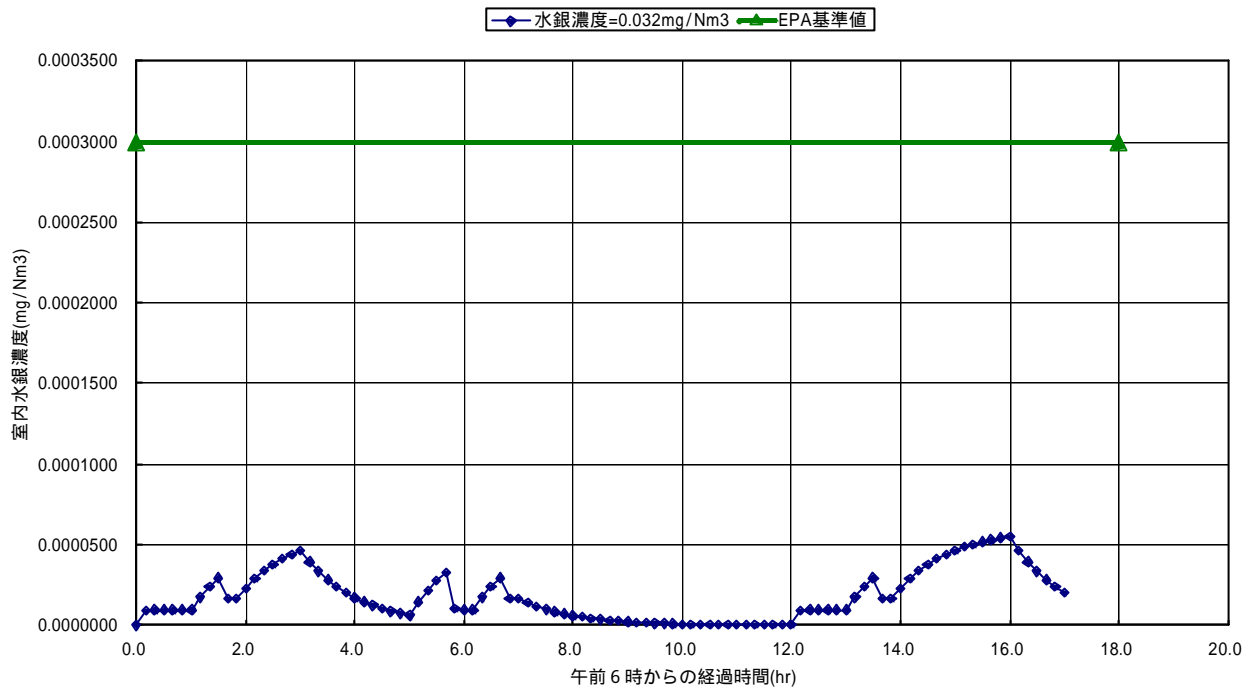


図3 換気回数 = 1 . 0 における室内水銀濃度の時間変化グラフ

(注) 室内水銀濃度の推定条件

(1) 換気率 1 . 0 回 / h とする。(木造洋風造りの平均的な自然換気率¹⁾)

1 都市ガス工業器具編 : (社) 日本ガス協会

通常開放型ガスストーブ使用世帯の換気率は 1 . 0 回 / h 以上である。また、コンロ及び瞬間湯沸器使用時は、換気扇を使用することが前提となっていることから、これらの機器の使用時は換気扇を使用するものとして計算。

(2) 部屋の大きさ 44.8 m³ (12 畳相当)

(3) 燃焼器具使用時間は、朝、昼、夜の 3 回とし各器具の使用パターンと使用時間の合計は以下のとおりとする。

瞬間湯沸器 (11.2kW)	60分 / 日
こんろ (5.6kW)	150分 / 日
ストーブ (2.38kW)	540分 / 日

< 参考文献 >

- (1)炭化水素系の液体に関する水銀の溶解度 (ヘキサン等： 常温で液体のもの)
水銀の水系への溶解挙動ならびに大気中への拡散挙動に関する基礎的研究(1981)」
法政大学大河内教授
- (2)炭化水素系の液体に関する水銀の飽和濃度
「Solubility of Mercury in Normal Alkanes (1987)」 アメリカ化学学会誌
- (3)水銀中の炭化水素系への溶解度等
「Thermodynamics of the Solution of Mercury Metal. . Tracer Determination of the
Solubility in Various Liquids (1968)」
J.N.Spencer and A.F.Voigt The Journal of Physical Chemistry
- (4) LNGと水銀の気液平衡
「LNG操業での水銀の配慮(1980)」
R.Serauskas 等 第6回 LNG国際会議論文