

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：37111

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15249

研究課題名（和文）限界酸素濃度以下のイナーティングシステムにおける新規リスク評価手法提案

研究課題名（英文）Study on novel risk assessment for inerting systems under the limiting oxygen concentration

研究代表者

塩田 謙人（SHIOTA, KENTO）

福岡大学・工学部・助教

研究者番号：30827837

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、限界酸素濃度（LOC）以下のイナーティングシステムにおける新規リスク管理手法の提案に資する知見の取得を目的とした。本研究より、プロパン等の炭化水素を用いた計算・実験からLOC以下の酸素濃度雰囲気において毒性ガスが生成する挙動を特定した。新規リスク評価手法に資する知見としては、プロセスの対象物質が不活性雰囲気中で飽和炭化水素を生成する場合、アンモニア等の毒性ガスが生成する点、飽和炭化水素の生成割合から計算的に毒性ガスの生成挙動を簡易的に予測できる点、毒性ガスのリスクについて急性毒性だけでなく社会生活への影響をリスクとして考慮すべき点などが挙げられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今までの研究では、可燃性ガスを取扱うプロセスにおける不活性ガスを導入し酸素濃度を低くすることで火災・爆発の危険性に着目しているが、本研究はそのような環境下における毒性ガスの生成の挙動や危険性について着眼し、それらについて解析・考察した点に学術的に意義がある。また、今回の研究から明らかになった毒性ガスの生成が及ぼす危険性について、人体・環境への毒性に留まらず社会生活への影響を考慮したとして扱うべき点という点は社会的に意義があり、今後起こりうる自然災害などに起因した複合災害のリスク評価を考えるうえで重要な視点であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study was to obtain knowledge that will contribute to the proposal of novel risk management methods for inerting systems below the limiting oxygen concentration (LOC). From this study, the behaviour of the formation of toxic gases from the reaction of hydrocarbons such as propane under oxygen concentration conditions below the LOC was identified from calculations and experiments. The findings that contribute to a novel risk assessment method include: the formation of toxic gases such as ammonia when the substance of interest in the process produces saturated hydrocarbons in an inert atmosphere; the fact that the formation behaviour of toxic gases can be easily predicted computationally from the rate of production of saturated hydrocarbons; and the fact that the risk of toxic gases is not limited to acute toxicity but should also include the risk to society in the assessment.

研究分野：安全工学関連

キーワード：イナーティングシステム 限界酸素濃度 毒性ガス リスク 危険性解析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

可燃性ガスを取扱うプロセスでは、通常、イナーテイングシステムとして、不活性ガスを導入し酸素(O_2)濃度を低くすることで火災・爆発の危険性を小さくしている。一部の化学プラントやリアクターでは、 O_2 濃度を低減し、火災・爆発の危険性を取り除いている。一方で、航空機やタンカーの燃料タンクでは、各種装置を用いて空气中から窒素(N_2)リッチなガスを取り入れたり、排ガスである CO_2 を入れたりすることで O_2 濃度を低減している。燃料濃度にかかわらず、火災を防ぐための指標として限界(最小)酸素濃度(LOC: Limiting Oxygen Concentration)がある。酸素濃度を LOC 以下にすることで火災・爆発の危険性を小さくしている。LOC は燃料の濃度によらず、燃焼が生じない最小の酸素濃度である。既往の LOC 研究においては燃焼・爆発の予防に焦点が当てられており、LOC 以下で生じたガスの有害性については議論の余地がある。

2. 研究の目的

そこで本研究では、限界酸素濃度(LOC)以下のイナーテイングシステムにおける新規リスク管理手法の提案に資する知見の取得を目的とした。知見の取得のため本研究は、LOC 以下の組成で生じる有害性ガスに着目し、LOC 以下での異なる組成領域に起こる反応を計算および実験的手法の両面から検討した。低級炭化水素をモデルガスとした実験および計算的に熱分解で生じるガスの特定、計算的検討において、炭化水素ガスおよび窒素と酸素の混合比、反応温度を変更した際の生成ガスの違いを把握した。実験的検討では、計算より得られた結果から条件を設定し、耐圧試験容器を用いて生じた熱分解ガスに対して検知管等を用いて解析した。

3. 研究の方法

(1) 計算による毒性ガスの生成挙動予測

本研究では対象とするモデル物質として、飽和炭化水素であるプロパンを選定し、天然ガスの燃焼をモデル化した汎用的な反応モデルである GRI-mech3.0 の改良型 Konnov モデル(A.A. Konnov, Combust. Flame, 196, 2093-2105 (2009))を使用して計算を実施した。計算はモデル物質であるプロパン、不活性ガスとして窒素を選定し、酸素との混合比を変えて毒性ガスの生成挙動を予測した。毒性ガスはイナーテイングシステム環境下で生成する(不活性ガスである窒素と反応)と考えられるシアン化水素(HCN)とアンモニア(NH_3)とした。計算は、平衡計算を行い、毒性ガスの生成割合を算出した。

(2) 実験による毒性ガス生成挙動の把握

Fig.1 に示すように、120 mL の SUS316 製耐圧容器と 1/4 インチ配管を繋いだ装置を作製し、電気炉で飽和炭化水素を等温試験することで生成ガスを分析した。耐圧容器には 1/4 インチ配管から 1/16 インチ配管が 2 本入っており、バルブ 1 の方からは窒素を流通させた。はじめに、電気炉内の温度を所定の温度となるように升温し、窒素を流通させ酸素濃度計の値が 0.0% になった後に、バルブ 1 を閉じ、バルブ 2 の配管から所定量の炭化水素ガスおよび酸素ガスをシリンジで注入し、バルブ 2、3 を閉めてから任意の時間等温保持した。所定の時間経過後にバルブ 1、2 を開放し、 N_2 を流通した状態からシリンジで捕集した 100 mL のガスを北川式検知管で分析した。

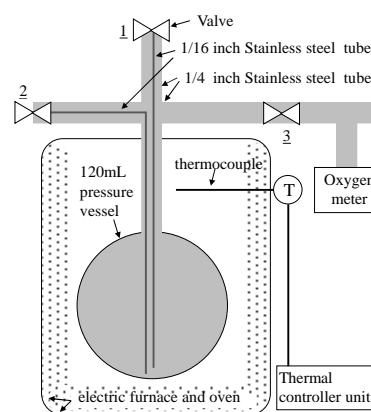


Fig.1 本研究で用いた試料加熱試験装置の概念図

4. 研究成果

(1) HCN の生成挙動予測と実験に基づく生成量の把握

Fig.2 には、モデルの違いによる HCN の生成挙動計算結果を示す。酸素濃度が 10% の場合は、どちらも HCN の生成は殆ど確認できなかった。酸素濃度 1% では、GRI-mech3.0 で計算した HCN の平衡濃度は、今回検討した結果と比較して約 2 倍高い値を示した。さらに、酸素濃度が 0.1% の場合、500 °C において GRI-MECH3.0 では 2845 ppm、Konnov モデルでは 4.4 ppm と、両者で大きく差異が生じることが明らかになった。実験的検討では、550 °C 付近で 3 時間等温試験した場合で 1 ppm ほどの HCN の生成が確認されたため、Konnov モデルが汎用モデルよりも精度よく、生成挙動を予測できることが分かった。Fig.3 には、Konnov モデルを用いて、プロパンの LOC のおおよその基準となる 10% 以下、500 °C での HCN の生成割合を C_3H_8 、 O_2 、 N_2 の三角図で表した。LOC が 10% 以下においても、 C_3H_8 と O_2 の濃度によって HCN の生成割合が変化することが予想され、特に O_2 濃度が 1% 以下、 C_3H_8 濃度が 10~25% 付近で HCN の生成濃度がた他の組成比と比較して高くなる結果が示された。一方で、実験的検討における HCN 生成に関する再現性は高くなく、微量な酸素濃度の変化が生成挙動に大きく影響すると考えられる。

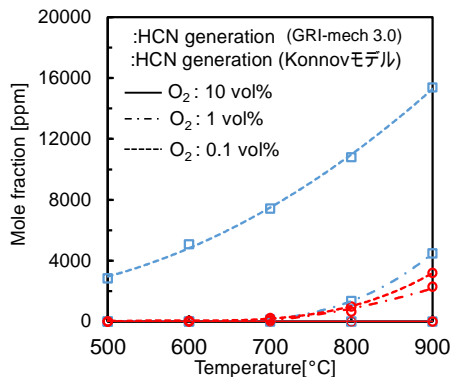


Fig.2 HCN の生成挙動予測

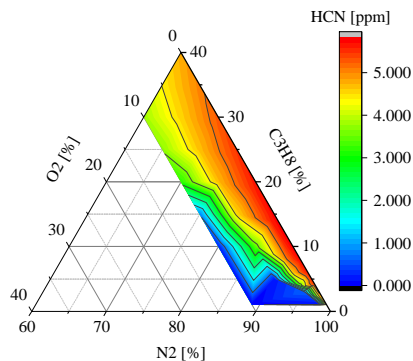


Fig.3 500 °C における HCN 生成 挙動予測への組成比の影響

(2) NH₃ の生成挙動予測と実験に基づく生成量の把握

Fig.4 には、モデルガスとしてプロパンとメタンを選定して、モデルガス濃度 1%、窒素 98%、酸素 1% で計算した場合の NH₃ 生成挙動の温度依存性を示す。500 °C 付近において、プロパンから生成されるアンモニアの量が最大になることが予想された。また、500 °C より低温領域からメタンではアンモニアの生成が予測されたことから、プロパンの分解から生成されるメタンがアンモニアの生成に寄与していることが考えられた。Fig.5 には、500 °C におけるプロパンの混合比の違いによる NH₃ 生成挙動の予測結果である。プロパンの LOC11%以下で計算を行った結果、LOC 付近で多くの NH₃ が生成し、LOC 以下の 1~4%の酸素雰囲気下でも NH₃ が生成することが予想された。実験では、プロパン濃度 12%に対して酸素濃度を 1~5%として等温試験(590 °C)を実施した。Fig.6 は、各条件で等温試験を行った後の生成ガスを NH₃ の検知管で測定した結果である。Fig.6 より、1%で NH₃ の生成量が約 150 ppm と多く、酸素濃度が上昇する毎に NH₃ の生成量は低下する傾向があることが分かった。Fig.7 は実験と同一条件で平衡計算した際の NH₃ の生成挙動である。実験よりも生成量が低く、酸素濃度の上昇とともに生成挙動は上昇する結果となった。この結果を踏まえて、実験値では酸素濃度 1%以下に NH₃ の生成量の極値があると考えられたため、0.3%の酸素濃度で実験したところ、NH₃ の生成量は約 200 ppmであった。以上の結果より、プロパンでは、LOC よりもかなり低い酸素濃度領域でアンモニアの生成が最大になることが明らかとなった。

さらに、上記の検討結果の検証の一つとして、コンビナート地区で用いられている化学物質の一つであるアクリロニトリルを用いた実験的検討において、酸素濃度の違いによって NH₃ の生成挙動が変化することが分かった。

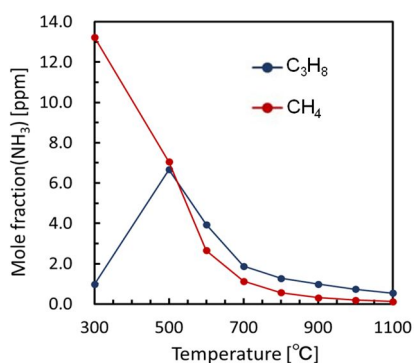


Fig.4 NH₃ の生成挙動予測

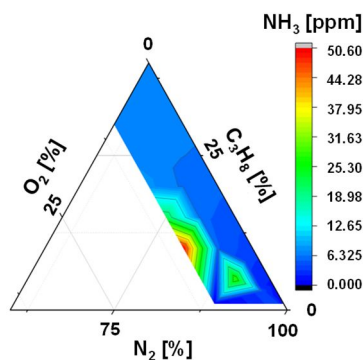


Fig.5 プロパンの 500 °C における NH₃ 生成挙動への組成比の影響

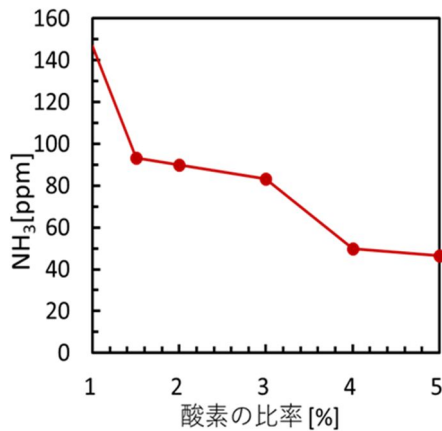


Fig.6 等温試験における NH₃ の生成挙動

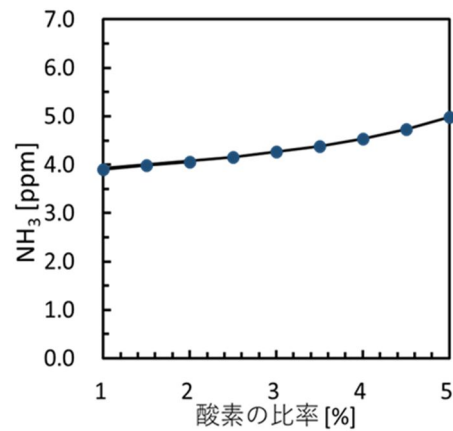


Fig.7 等温試験における NH₃ の生成挙動予測

(3) LOC 以下のイナートिंगシステムで生成する毒性ガスの危険性について

危険性を示す基準として急性曝露ガイドラインレベル(AEGL)がある。AEGLとは全米AEGL開発諮問委員会によって策定された有害性物質の公衆に対する閾値濃度であり、この基準よりも濃度が高くなると健康に影響が出る可能性がある。今回の実験条件では、生成された NH₃ の量は致死レベルである AEGL₃ の濃度は下回っていたが、人が不快に感じるレベルや障害レベルを超えており、健康被害を引き起こす可能性がある。また、悪臭防止法で定められているアンモニアの臭気強度 2.5~3.5 相当の濃度範囲は 1~5 ppm である。実験で生成された量はこの基準値を大幅に上回っており、多くの人が悪臭であると感じるレベルである。本検討で用いた C₃H₈ の LOC は 10.5% であり、酸素濃度が連続的に監視されている場合、LOC が 5% よりも大きいときは酸素濃度を LOC より 2% 低く設定するため、イナートिंगシステムによって LOC 以下に保たれている環境下でも 8.5% の酸素が存在していると考えられる。NH₃ に関しては、酸素の比率が 1% 以下で最も多く、障害レベルを超える量が生成された。実際にイナートिंगシステムが利用されている場所でも、外部火災などによる外部から加熱された際に、プロセスの異常で窒素濃度が過多になってしまった場合や、8.5% 存在していた酸素が CO や CO₂ の生成に消費されて少なくなった場合に NH₃ が多量に生成される可能性がある。このことにより、LOC 以下の環境であっても NH₃ が生成され、健康被害だけでなく、事故時に近隣の生活環境に影響を及ぼす可能性が示された。

(4) 今後の展望

本研究より、プロパン等の炭化水素を用いた実験からイナートングシステム環境中の LOC 以下の酸素濃度雰囲気において毒性ガスが生成する挙動を把握することができた。新規リスク評価手法に資する知見としては、プロセスの対象物質が不活性雰囲気中で飽和炭化水素を生成する場合、アンモニア等の毒性ガスが生成する点、飽和炭化水素の生成割合が分かれば計算からおおよその毒性ガスの生成挙動を把握できる点、毒性ガスのリスクについて急性毒性だけでなく社会生活を含めた影響をリスクとして考慮すべき点などが挙げられる。今後の課題としては、計算面では実験との誤差があるため、モデルおよび熱力学データの改良が求められる。実験的な面でも、実験装置に誤差を無くすためシステムの精緻化や他物質での検証が今後の展望として求められる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 塩田謙人, 半井豊明, 伊里友一朗, 三宅淳巳
2. 発表標題 不活性雰囲気下の飽和炭化水素の熱分解における毒性ガス生成反応解析
3. 学会等名 第54回安全工学研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 塩田謙人, 松下和樹, 伊里友一朗, 三宅淳巳
2. 発表標題 2-ヒドロキシエチルヒドラジニウム硝酸塩の熱-生成ガス分析
3. 学会等名 火薬学会2019年度春季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 塩田謙人, 伊里友一朗, 三宅淳巳
2. 発表標題 ピーク分離を用いた硝酸ヒドロキシルアミン水溶液の凝縮相反応の速度論解析
3. 学会等名 検索結果 ウェブ検索結果 火薬学会2019年度秋季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Atumi Miyake
2. 発表標題 Thermal hazard analysis of 2-hydroxyethylhydrazinium nitrate
3. 学会等名 Loss Prevention 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kento Shiota, Yu-ichiro Izato, Atumi Miyake
2. 発表標題 Analysis on condensed phase reaction of aqueous hydroxylammonium nitrate using thermal measurements and kinetics
3. 学会等名 2nd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関