

暴走反応に対する圧力逃し装置のサイジング方法

工業支援事業部（東京）兼 愛媛ラボラトリー 菊池 武史 / 愛媛ラボラトリー 山内 正司

暴走反応で気液二相流が発生する場合の、圧力逃し装置（安全弁、破裂板）の設計（サイジング）手法は、AIChE（米国化学工学会）／DIERS（圧力逃しシステム設計研究会）によって開発された。DIERS手法は、コンピュータシミュレーションにより厳密解を求める方法と、断熱熱量計による測定データと連立微分方程式の近似解とを組み合わせる方法に大別できる。後者の方法は、2013年に、JIS B 8227として国内でも規格化された。ここでは、DIERS手法の概要を紹介するとともに、今後の主流になると考えられるシミュレーションによる評価例を示した。

1 はじめに

米国の政府機関であるCSB（U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, 化学事故調査委員会）は、1980年～2001年の間に米国内で発生した167件の重大反応事故を解析したが、事故原因別では、混合危険36%に次いで暴走反応が35%を占めた¹⁾。暴走反応（runaway reaction）とは、反応熱を適切に除熱することにより安定して反応速度を制御できていた発熱反応が、その制御を逸脱することで生じる。一般に、暴走反応は複数の原因がからみあって発生し、反応器だけでなく貯槽や精製工程等での事故も多い。

暴走反応に対する一般的な安全対策は、制御システム、インターロック等の予防対策を、防護対策でバックアップすることである。代表的な防護対策として、圧力逃し装置がある。圧力逃し装置は制御に依存しないため、他の安全システムが全て故障しても最後の砦として機能する。

暴走反応によって、圧力逃し装置からは気体だけでなく液体も吹き出す可能性がある（これを気液二相流という）。機器を過大な圧力から保護するために必要な吹き出し面積を設計する場合（これをサ

イジングという）、同じ機器及び発熱条件ならば、気液二相流が発生すると単相流（気体又は液体）よりも必要面積が大きくなる。

気液二相流に対する圧力逃し装置の設計手法は、AIChE（American Institute of Chemical Engineers）の後援の下、1976年に結成されたDIERS（Design Institute for Emergency Relief Systems）で開発された。DIERSプロジェクトでは、厳密解を得るためのコンピュータシミュレーションプログラムを開発するとともに、特殊な断熱熱量計を開発し、連立微分方程式を各種仮定のもとで近似的に解いた簡略式と組み合わせる簡易的にサイジングする方法も開発した²⁻⁴⁾。後者の簡易手法は、2010年にISO 4126 Part 10として国際標準化され⁵⁾、2013年には日本でもJIS規格化された⁶⁾。

2 DIERS手法概要

圧力逃し装置は、吹き出し後も機器の最高許容アキュムレーション圧力（ゲージ圧力基準で設定圧力の110～130%、以下 P_{MAA} ）を超えないようにサイジングするが、各種の条件を最適化するためには経験が必要となる。設計手順としては、

まず気液二相流が発生するかどうかを判定する。発生しなければ、従来の単相流の設計式を使用できる。一方、気液二相流が発生する場合の理想ノズルの必要吹き出し面積 $[m^2]$ は、吹き出し必要質量流量 $[kg/s]$ を二相流の吹き出し可能な質量流束（吹き出し能力） $[kg/(m^2 \cdot s)]$ で除して求める。

2.1 気液二相流の発生判定

暴走反応により液中で気体（蒸気）が発生すると、気泡を形成する。気泡は軽いため液中を上昇し、液面で気泡が破裂する。しかし、液中の気泡上昇速度には限界があるため、気体発生速度がこれを超えると、気泡が液中に留まり、気泡の容積分だけ液面上昇する。吹き出し中、液面が圧力逃し装置に達した段階で、気体単相流から気液二相流に変化する。

高粘性液体（粘度 $> 0.1 Pa \cdot s$ ）及び発泡する系では、気液が均質の泡状態になり、常に気液二相流が吹出す。ここで均質とは、圧力逃し装置に入る流体の気液比が、機器内の気液が完全に混合して泡状態になった状態での平均気液比に等しい状態をいう。一方、発泡しない低粘性液体では、液面上昇相関により吹き出し流が気体

単相流か気液二相流かを判定する。初期液位が高く、気体の発生速度が大きい場合に気液二相流が発生する。与えられた気体発生速度における液面上昇程度は、機器内の流動形態に依存する。

液面上昇関連の例を図1に示す。横軸の無次元気泡上昇速度（垂直円筒容器の気体の見掛け速度を液中の気泡上昇の終末速度で除したもの）から、縦軸の限界液充填率を決定する。ここで、発泡しない系かつ低粘性液体（粘度 $\leq 0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ）では上側の曲線を適用し、発泡する系又は高粘性液体では下側の曲線を適用する。初期液充填率が限界液充填率以上であれば、サイジングに対して気液二相流を想定する。

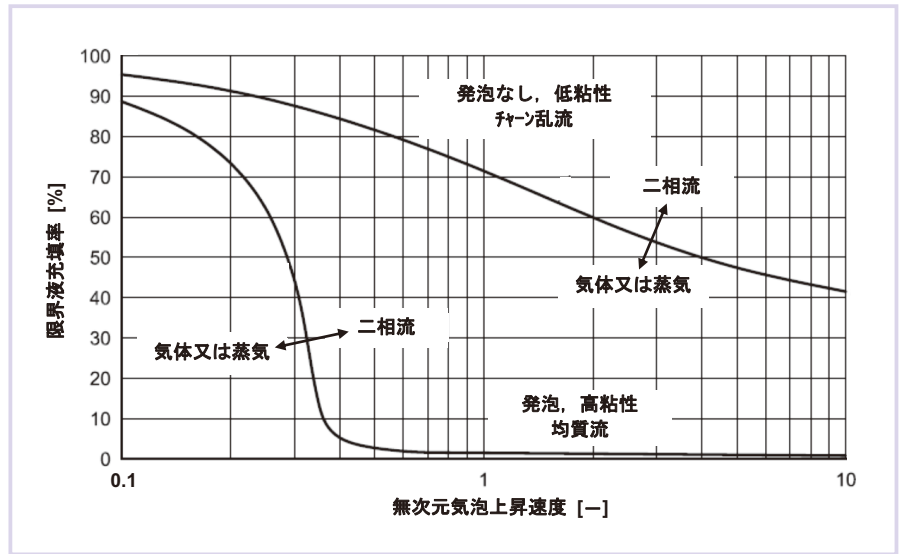


図1 安全弁入口での流動形態⁶⁾

2.2 吹き出し必要質量流量

吹き出し必要質量流量の計算には、ARC (Accelerating Rate Calorimeter) 等の断熱熱量計による測定データが必要になる。また、機器内部での反応挙動を特定する必要がある。例えば、揮発性の液が反応系に存在する場合、暴走反応中に圧力逃し装置が作動すると、発熱の一部は蒸発潜熱で奪われ、温度上昇速度が抑制される。吹き出し速度が大きくなると、発生する熱は蒸発潜熱による冷却と均衡し、それ以上の温度上昇がなくなる。発生圧力は液の蒸気圧に起因するため、温度が上昇しなくなった時点で圧力の上昇もなくなる。一般に、反応速度はこの状態より大きくなるので、この条件で吹き出し必要質量流量を計算する。

一方、液中に揮発成分が存在せず、液中に溶存した気体や熱分解により非凝縮性気体を発生する系では、系の圧力は発生する非凝縮性気体の量で決まる。蒸発潜熱による冷却がないため、圧力逃し装置が作動しても非凝縮性気体の容積流量は増加し続け、反応物を冷却しない限り温度及び

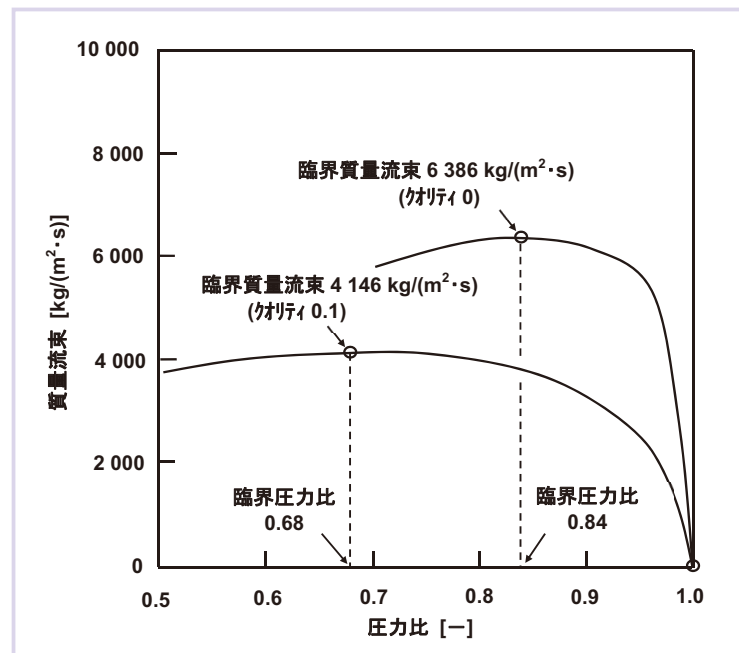


図2 アンモニアの気液二相流吹き出し能力計算例⁷⁾

圧力を低下できない。吹き出し必要質量流量は、最大圧力上昇速度を元に計算する。

2.3 二相流の吹き出し可能な質量流束

吹き出し可能な質量流束には、圧力逃し装置に侵入する気液二相流の蒸気質量率（以下、クオリティ）が影響する。さらに、音速到達の判定も必要となる。クオリティが小さい気液二相流が安全弁の狭い流路を通過する際には、容易に音速に達する。

均質平衡流（配管内部で気液が均一に混合しており、気液の流速差がなく気液二相間で熱平衡及び気液平衡が成立している）を仮定し、サイジング圧力 1 MPa でアンモニアを吹き出した場合の質量流束と圧力比（圧力をサイジング圧力で除したもの）の計算例を図2に示す。図には、飽和液体（クオリティ=0）と気液二相流（クオリティ=0.1）の2ケースを示した。図において、圧力比 1 から背圧を下げ

いくと、質量流束が増大していく。しかし、流体の比容積（密度の逆数）は圧力の低下とともに大きくなるため、計算上は質量流束に最大値（吹き出し能力が最大になる点）が生じる。実際には、これ以上背圧を下げても質量流束は一定値を保ち（これを臨界質量流束という）、音速での吹き出し能力となる。この時の圧力比が臨界圧力比に相当する。従って、背圧比 \leq 臨界圧力比ならノズルで音速に達し、臨界質量流束を用いてサイジングする。一方、背圧比 $>$ 臨界圧力比なら音速に達していないため質量流束は背圧の関数となり、臨界質量流束よりも小さな値となる（必要吹き出し面積が大きくなる）。一般に、安全弁の場合は、最も狭い流路断面（のど部又はカーテン面）で音速に達し、破裂板の場合は、口径一定の下流配管の終端部で音速に達する。図より、気液二相流の方が飽和液体より臨界質量流束が小さくなる事が分かる。

3 コンピュータシミュレーション

3.1 シミュレーションソフトの概要

市販ソフトは、簡略式をまとめたものとダイナミックシミュレーションソフトとに分けられる。後者は、吹き出し前(密閉状態)から吹き出し中にかけて、機器内の物質収支式、熱収支式、運動量収支式等の連立常微分方程式を数値的に解くものである。すなわち、必要面積を仮定して機器内の圧力・温度の時間変化を計算し、 P_{MAA} を超えない面積を試行計算する。一般には、バッチ攪拌槽内での暴走反応を想定する。多くの市販ソフトは計算方法を選択でき、しかも、それらが必ずしも安全側の仮定ではない。従って、シミュレーションソフトを十分な理解なしに用いると、不適切な計算結果を得ることになる。

入力項目の概略を次に示す。

- ・非理想系の物性値:密度, 粘度, 比熱, 蒸気圧, 蒸発潜熱, 表面張力, 熱伝導率等
- ・機器:形状(球, 垂直円筒, 水平円筒), 寸法, P_{MAA}
- ・反応速度モデル: ARC 等の熱量計で測定したデータを元にした反応速度解析結果
- ・圧力逃し装置: タイプ(安全弁, 破裂板等), 設置位置(頂部, 底部), 設定圧力
- ・初期条件: 温度, 圧力, 液量, 組成(多成分系の場合)
- ・境界条件: 外部入熱(火災, ジャケット, 放射伝熱等), 雰囲気温度
- ・機器内の液面上昇相関: 流動形態(発泡, 気泡流, チャーン乱流)
- ・入口配管・出口配管: 径, 相当長さ, 傾斜角度, 摩擦損失係数, 背圧等

3.2 シミュレーション例

パイロット実験用容器の外部火災入熱による暴走反応を想定し、ARCで測定した断熱系での熱暴走データを元にn次反応を仮定して反応速度パラメータを決定し、シミュレーションを実施した例を紹介する。計算条件は次の通り。

反応次数: 1.63
 発熱量: 527 kJ/kg
 活性化エネルギー: 190.64 kJ/mol
 分解ガス発生量: 4.4 mol/kg
 外部火災入熱: 63 kW/m² 仮定
 破裂板設定圧力: 0.4 MPaA
 配管相当長: 33 m (高低差 12 m)
 背圧 (=初期圧力): 0.1043 MPaA
 容器内容積: 650 L
 容器径: 0.85 m
 液量: 400 kg
 初期温度: 30°C
 計算結果の一例を図3に示す。系は非

凝縮性気体を発生し、破裂板が作動して圧力が低下しても温度低下は見られず、第2の圧力ピークが生じる。第2の圧力ピークが P_{MAA} を超えない破裂板の最適サイズは試行計算結果より44.6 mmとなる(この時の吹き出し質量流量は1.58 kg/sであった)。また図には示していないが、気液二相流が発生して液の95%以上が系外に吹き出した。安全対策例として、容器への耐火断熱の施工等が考えられる。

4 おわりに

DIERSは、2006年にメンバーを対象に、気液二相流のサイジングに関するアンケートを実施した。回答者62名のうち79%がサイジング経験者であった。以下に、各項目から抜粋して紹介する⁸⁾。

- 1) 1年間の設計件数: 10件以下が49%で最も多い。ただし、既存設備の設計見直しを除く。
- 2) 設計所要時間: 設計を外部委託している製造会社は、設計に必要な情報を入手又は作成する時間を回答。設計受託会社は、設計所要時間を回答。一部は、熱量計によるデータ測定や、周辺機器・集合配管の設計時間も含めて回答。
 - ・1件当たりの最小所要時間: 25 hr 以下が49%で最も多い
 - ・1件当たりの平均所要時間: 11 ~ 50 hr が40%で最も多い
 - ・1件当たりの最大所要時間: 26 ~ 100 hr が29%で最も多い
- 3) 外部委託:
 - ・データ測定の外部委託有無: 外部委託比率75%以上が38%、外部委託比率10%未満が29%と両極端に分かれた
 - ・設計の外部委託先: コンサルティング会社、及び熱量計・ソフトウェア製造メーカー(DIERSメンバー)が

大半であった

- 4) 設計手法の採用比率：当時は簡略式の使用比率が高かったが、今後はシミュレーションの比率が高くなると推定される。
- ・ DIERS 簡略式（若干安全側の結果を得る）：48%
 - ・ シミュレーション（厳密解を得る）：39%
 - ・ 簡易設計チャート（過大に安全側の結果を得る）：9%

・ ラボでの吹出し実験のスケールアップ（古典的手法）：4%

当社愛媛ラボラトリーでは、2015年度から、従来から受託している ARC 測定データ活用の一環として、気液二相流を伴う圧力逃し装置のサイジング手法の検討を開始した。早ければ2016年度下期から、お客様に本サービスを提供する予定である。

文献

- 1) CSB, Hazard Investigation - Improving Reactive Hazard Management, Report No.2001-01-H, 2002
- 2) H.G. Fisher, et al., Emergency Relief Design Using DIERS Technology, AIChE/CCPS, 1992
- 3) Guidelines for Pressure Relief and Effluent Handling Systems, AIChE/CCPS, 1998
- 4) J. Etchells and J. Wilday, Workbook for Chemical Reactor Relief System Sizing, HSE Contract Research Report 136, 1998
- 5) ISO 4126 - Safety Devices for Protection Against Excessive Pressure, Part 10 - Sizing of Safety Valves for Gas/Liquid Two-phase Flow, 2010
- 6) JIS B 8227, 気液二相流に対する安全弁のサイジング, 2013
- 7) J.C. Leung, Chemical Process Relief System Design Seminar, July 21-23, 1992
- 8) Reactive Relief Information Survey Results, AIChE/DIERS User's Group, 2006

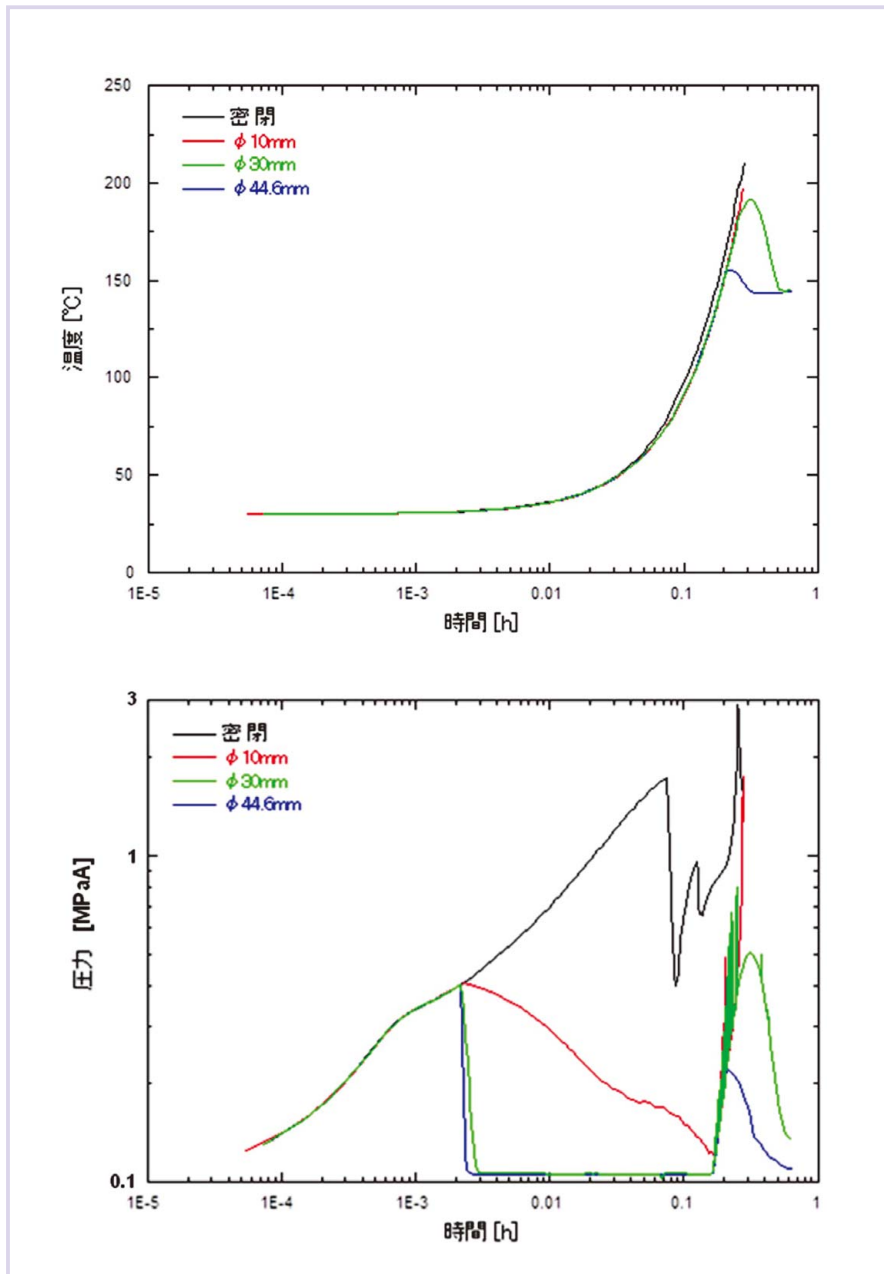


図3 暴走反応の温度・圧力シミュレーション例



菊池 武史
(きくち たけし)
工業支援事業部（東京）
兼 愛媛ラボラトリー



山内 正司
(やまうち しょうじ)
愛媛ラボラトリー