

第53回 労働安全コンサルタント試験
(化学安全)

071021

化学安全

1/6

注：試験問題は、全部で4問です。問1又は問2から1問、問3又は問4から1問、合計2問を選択して解答用紙に解答を記入してください。また、問3及び問4の解答は、計算過程も記入してください。

問 1 「蒸気爆発」と「蒸気雲爆発」について、以下の設問に答えよ。

- (1) 「蒸気爆発」と「蒸気雲爆発」について、それぞれ①爆発の原因となる物質の性状、②爆発のメカニズムと被害の特徴、及び③引き金事象（爆発が起きるきっかけとなる事象）を説明せよ。
- (2) 「蒸気爆発」と「蒸気雲爆発」のそれぞれについて、具体的な設備を挙げて、爆発事故に至るシナリオの例を一つ示せ。

問 2 閉鎖型のバッチ式反応容器を用いた等温合成反応（発熱反応）における暴走反応の危険性を評価する。ここでは、原料が最初から全て容器内に供給されており、反応中に外部との物質の出入りはないものとする。また、この反応中に、温度制御システムの故障により冷却機能が喪失した時点で系内が断熱状態となり、合成反応の反応熱によって系内温度は上昇し、さらに、主たる合成反応が終了した後も、生成物が熱分解反応（発熱反応）を起こし、系内温度は一層上昇し続けるものとする。以上のシナリオを踏まえ、この反応のリスク評価に関して、以下の設問に答えよ。

なお、記号の説明は表1のとおりである。

表1 記号の説明

T_P	: 合成反応の初期設定温度
MTSR	: 断熱状態で、主たる合成反応による発熱のみによって到達する最高温度 (Maximum Temperature of Synthesis Reaction)
ΔT_{ad}	: 断熱状態で、主たる合成反応による発熱に起因する温度上昇 (MTSR と T_P の温度差)
MTT	: 密閉系において、圧力が容器の最大許容圧力に達するときの温度 (Maximum Tolerable Temperature) 最大許容圧力に達すると、安全弁が作動し、内圧の解放が生じるものとする。
TMR	: 合成反応による生成物の熱分解反応が開始したときから、熱分解反応の速度が最大になるまでの時間 (Time to Maximum Rate) この時間が経過した時点で、系内の温度が MTT に達するものとする。
T_8	: TMR が 8 時間になるときの熱分解反応の初期温度
T_{24}	: TMR が 24 時間になるときの熱分解反応の初期温度

(1) 図は、この合成反応中に冷却機能が喪失し、さらに、生成物の熱分解反応が進行した場合の温度変化の概略を示している。図中の A、B、C 及び D に当てはまる記号として、適切なものを表1の記号の中から選べ。

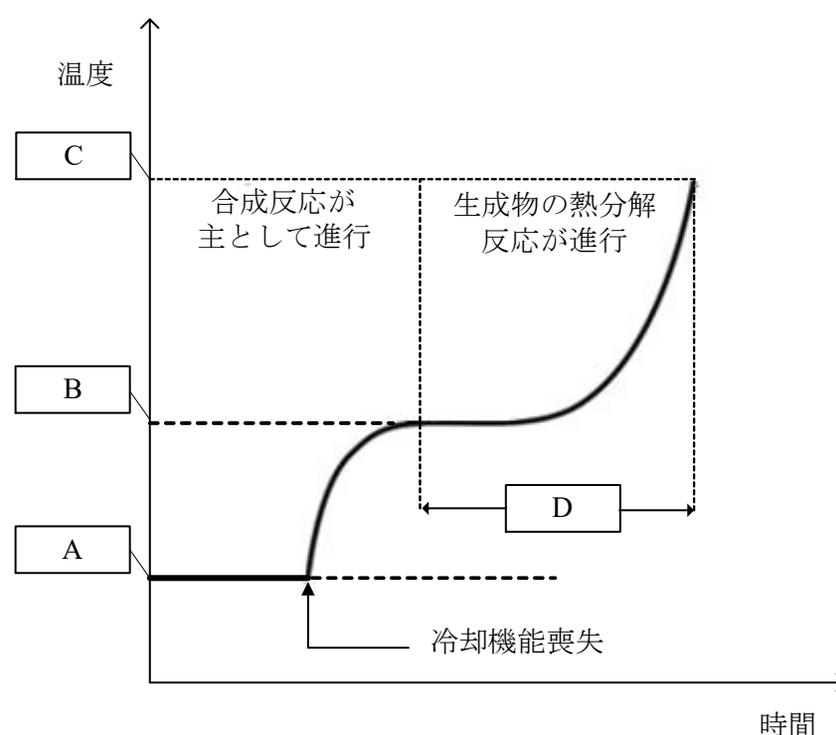


図 合成反応中に冷却機能が喪失した場合の温度変化

(2) 安全対策が施されていない場合、密閉反応容器の内圧が容器の最大許容圧力を超えると、どのような労働災害が発生するおそれがあるか。具体的な例を三つ挙げて簡潔に説明せよ。

(3) 生成物の熱分解反応による暴走反応リスクを、TMR の値に応じて表 2 のように定義する。

表 2 リスクレベルとその条件

リスクレベル	条件
I (リスクは許容できる。)	TMR が 24 時間以上
II (可能な限りリスクを減らす追加努力をすべき。)	TMR が 8 時間以上 24 時間未満

ここで、リスクレベル I 又は II を満たすように、合成反応の初期設定温度 T_P を設定したい。次の間に答えよ。なお、 ΔT_{ad} は T_P の変化に対して一定であると仮定する。

- ① リスクレベル I を達成するためには、MTSR (すなわち $T_P + \Delta T_{ad}$) がどのような温度範囲にあれば良いか説明せよ。
- ② リスクレベル II を達成するためには、MTSR (すなわち $T_P + \Delta T_{ad}$) がどのような温度範囲にあれば良いか説明せよ。

(4) 反応のリスク評価の簡便な方法として、「合成反応による生成物の熱分解反応を DSC (示差走査熱量計) 等の熱分析装置で分析し、得られる発熱開始温度から 100 °C 低い温度を、安全な合成反応の初期設定温度 T_P の上限とする。」という考え方が提案されることがある。この考え方は、実験室スケールでの初期検討においては、ある程度の安全な指標として有効な場合があるものの、この考え方をそのまま工場規模の実際のプロセスに適用することには慎重な検討が必要である。どのような点に注意することが必要となるか、以下の各観点についてそれぞれ説明せよ。

- ① 「発熱開始温度」を指標として用いることの注意点
- ② 初期設定温度を熱分析装置で得られる発熱開始温度から「100 °C 低い温度」とすることの注意点
- ③ 「DSC 等の熱分析装置」の測定結果を実際のプロセスに適用する際の注意点

問 3 近年の事業場においては、化石燃料にアンモニアを混合して燃やすことが行われ始めている。

化石燃料にアンモニアを混合することによって、排ガス中の二酸化炭素の発生量がどのように変化するか、次の手順によって求めよ。

ただし、燃料はプロパンとし、燃焼は、完全燃焼（燃料と空気又は酸素は過不足なく反応し、かつ、燃焼後のガスは二酸化炭素、水蒸気、窒素のみ。）するものとする。また、燃料と空気（又は酸素）の初期温度は 298 K、圧力は大気圧で一定、空気の組成は酸素 21 %、窒素 79 %とし、燃焼に関わる各化学種の定圧モル熱容量と標準生成エンタルピーは下表のとおりとする。

なお、定圧モル熱容量は温度により変化するが、計算の簡便のため温度にかかわらず一定であるとみなしてよい。（1）及び（4）の化学反応式の解答を除き、計算は有効数字 2 桁で解答すること。

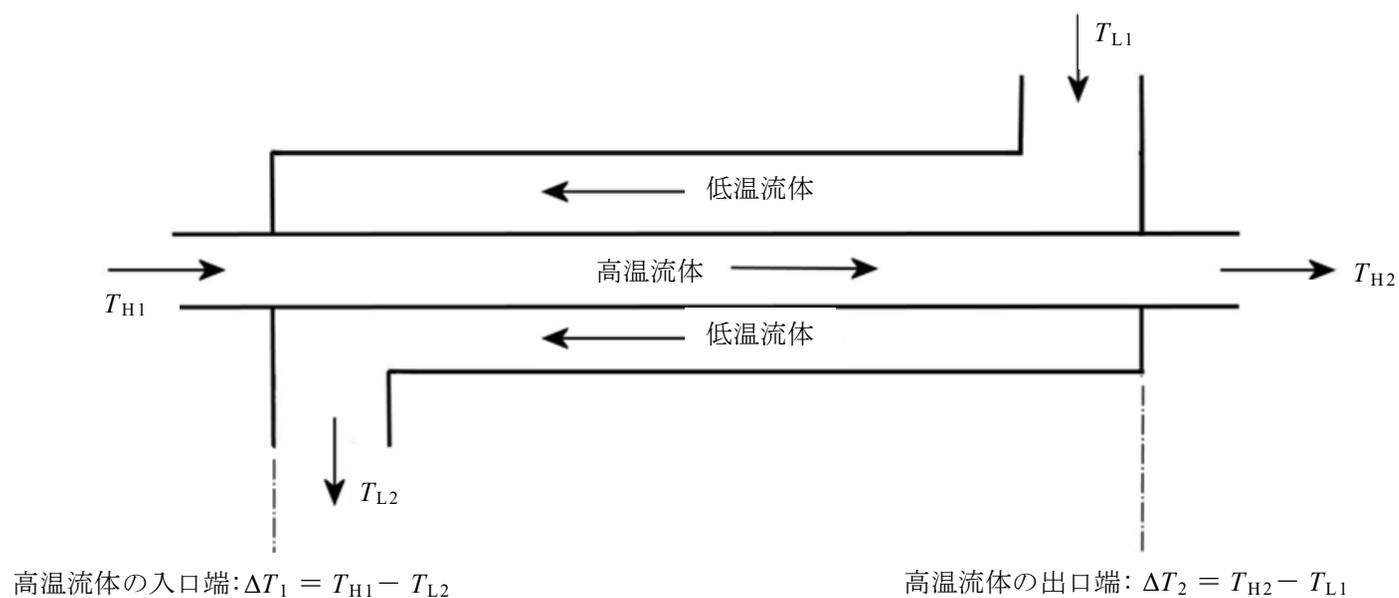
表 各化学種の定圧モル熱容量と標準生成エンタルピー

化学種	定圧モル熱容量 [J/(mol·K)]	標準生成エンタルピー [kJ/mol]
プロパン C ₃ H ₈	74	-104
アンモニア(気体) NH ₃	45	-46
水蒸気 H ₂ O	50	-242
二酸化炭素 CO ₂	55	-394
酸素 O ₂	29	0
窒素 N ₂	35	0

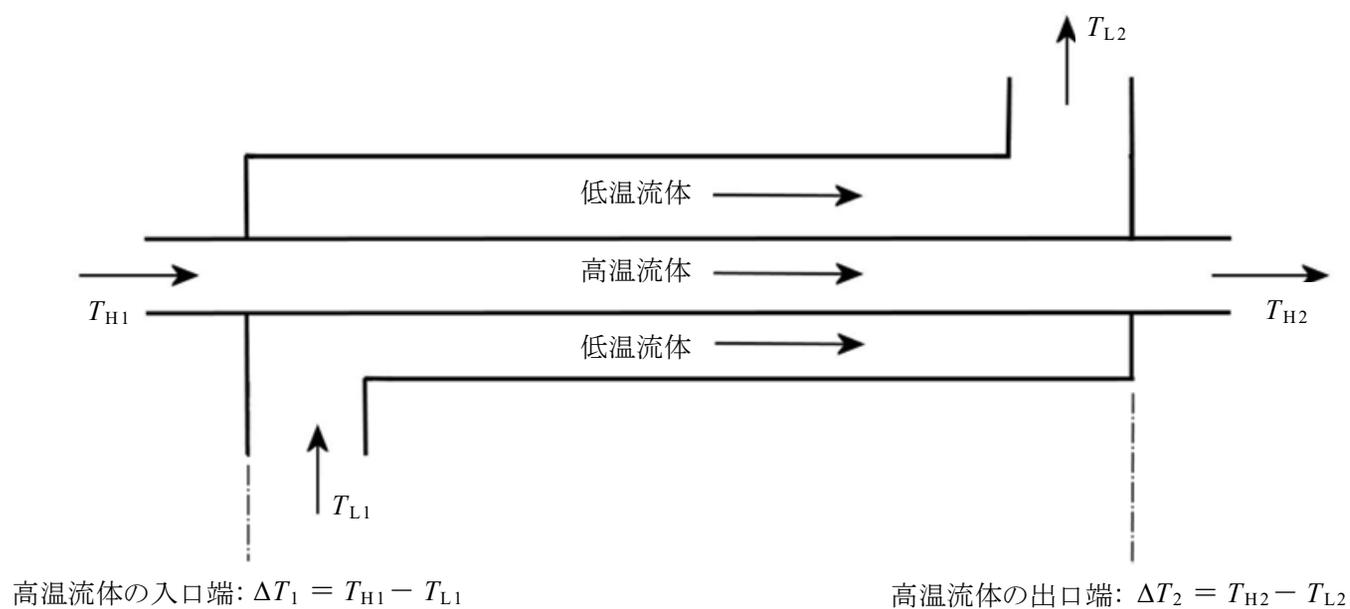
- (1) プロパン及びアンモニアについて、酸素と混合して完全燃焼した際の化学反応式をそれぞれ示せ。
- (2) (1) で示した 2 つの化学反応式より、プロパン 1 mol 当たり及びアンモニア 1 mol 当たりの反応熱 [kJ/mol] をそれぞれ求めよ。
- (3) (2) の値を用い、プロパン 50 %とアンモニア 50 %の混合ガス 1 mol が空気と混合して完全燃焼した際の反応熱 [kJ/mol] を求めよ。
- (4) (3) についての化学反応式を示せ。
- (5) (4) で求めた化学反応式の燃焼後のガス全体について、平均定圧熱容量 [J/K] を求めよ。
- (6) (3) で求めた反応熱が全て燃焼後のガスの温度上昇に費やされると仮定して、燃焼後のガスの温度 [K] を求めよ。
- (7) (3) の混合ガスの燃焼により、二酸化炭素の発生量がアンモニアを混合しない場合の何倍になるかを示せ。

ただし、二酸化炭素の発生量の比較は、得られる熱量（つまり反応熱）を等しくした条件で行うこと。

問 4 二重管式の熱交換器は、高温流体と低温流体をそれぞれの管に向流（逆流）あるいは並流の方向に流し、熱移動によって加熱あるいは冷却を行うために用いられる。流体の熱交換に関して、以下の設問に答えよ。ただし、流体の蒸発、凝縮などの相変化はないものとする。



(a) 向流



(b) 並流

図 向流又は並流による熱交換器内の流れ

(1) 図に示す向流又は並流による熱交換器において、高温流体及び低温流体それぞれについて、高温流体の入口端から出口端に至るまでの一般的な温度変化を温度記号 (T_{H1} 、 T_{H2} 、 T_{L1} 及び T_{L2}) とともに解答用紙の図に図示せよ。

(2) 熱交換器において、油を 500 kg/h の流量で流して 120 °C から 35 °C に冷却したい。次の①～⑥の間に答えよ。ただし、条件は次のとおりとする。

- ・冷却には水を用い、入口温度 20 °C、出口温度 30 °C とする。
- ・油と水の比熱はそれぞれ 1.8 kJ/(kg・K)、4.2 kJ/(kg・K) とし、温度によらず一定とする。
- ・対数平均温度差 ΔT_m は次式で表されるものとする。

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} \right)}$$

ここで、 ΔT_1 は高温流体の入口端での温度差、 ΔT_2 は高温流体の出口端での温度差である（図を参照）。

- ・伝熱量 Q は次式で表されるものとする。

$$Q = UA\Delta T_m$$

ここで、 U は総括伝熱係数、 A は伝熱面積である。

単位の換算については、1 J/s = 1 W である。

- ・解答の数値は四捨五入して有効数字 2 桁とし、単位も記述すること。また、自然対数の値は自然対数表の値を用いてよい。

自然対数表

N	ln (N)	N	ln (N)	N	ln (N)	N	ln (N)
1	0.00	6	1.79	11	2.40	16	2.77
2	0.69	7	1.95	12	2.48	17	2.83
3	1.10	8	2.08	13	2.56	18	2.89
4	1.39	9	2.20	14	2.64	19	2.94
5	1.61	10	2.30	15	2.71	20	3.00

対数公式 : $\ln (A \cdot B) = \ln A + \ln B$

- ① 冷却の単位時間の伝熱量 Q [kJ/h] を求めよ。
- ② 冷却の単位時間の伝熱量 Q [W] を求めよ。
- ③ 冷却に必要な単位時間の水の流量 G [kg/h] を求めよ。
- ④ 向流による対数平均温度差 ΔT_m [°C] を求めよ。
- ⑤ $U = 200 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ の場合、向流による冷却に必要な伝熱面積 A_1 [m^2] を求めよ。
- ⑥ 同じく $U = 200 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ の場合、並流による冷却に必要な伝熱面積 A_2 [m^2] を求めよ。

(3) 熱交換器を長期間使用すると総括伝熱係数が変化する。その要因を二つ答えよ。