

40 ベンゼン積み込み作業時のタンク内拡散について

(第3報：排出濃度計算モデル)

装備部 *間島 隆博、山之内 博、山口 勝治

1. はじめに

化学物質の健康への影響が問題視され、大きく取り扱われるようになってきた。特に発ガン性物質は低濃度であっても慢性的な曝露により発症の危険性が指摘されている。実際、発ガン性物質に対する健康リスク解析では、閾値のない計算モデルが利用されている。⁽¹⁾⁽²⁾これは、「どんなに低い濃度であっても発ガン性物質の曝露を受けると何らかの悪影響が蓄積される。」という考えによるものである。発ガン性物質の中でもベンゼンは塗料、薬、殺虫剤、接着剤等の化学物質を生産する上で基礎となる物質である。このため、大量に製造されており、1995年の国内における生産量は約420万トン、そのうち約30%、130万トンが内航ケミカルタンカーにより海上輸送されている。この生産量、海上輸送量は多少の増減はあるものの、毎年同レベルで推移している。ベンゼンへの曝露はガン的一种である白血病になるため、排出源付近で荷役作業を行うタンカー乗組員、陸上の作業員、周辺住民の健康への影響が懸念される。我々は、積み込み作業を含む、ベンゼン輸送作業全体でタンカー乗組員の曝露濃度について調査を行い、その濃度から発ガンリスクを計算して、定量的に評価した。⁽²⁾そこで示された発ガンリスクは、計測した乗組員母集団の平均値という形であった。これにより現状の実態は把握できたものの、蒸発ガスの排出から曝露に至るまでの過程については明らかではない。排出や曝露のメカニズムを明らかにできれば、例えば最悪のケースでどれほどの曝露量となるのか?といった見積もりが行え、対策を考慮する上でより有用な情報を提供できる。本報では、タンカーへのベンゼン積み込み作業中に排出される蒸発ガス濃度を予測するための計算モデルを開発したので報告する。

前報では、1/10縮尺の模型貨物タンクを用いて、排出、拡散機構の一部である天井付近の移流現象を解明した。⁽³⁾この機構をモデル化してベンゼン排出濃度を計算した結果、縮尺模型タンクの結果とは良く合うものの、実スケールの貨物タンクでは、過小評価することが分かった。⁽⁴⁾この結果は、実スケールでは、さらに拡散を促進する他の機構を考慮しなくてはならないことを暗示している。

液体ベンゼンとタンク内ガスとの温度差がなく、自然対流が起こらないとすれば、タンク内での拡散は次のようにまとめられる。

- (1) 積み込み初期では液面が乱れ、これにより誘発される渦拡散が助長される。
- (2) 液面が高くなると、液面上の乱れが小さくなり、分子拡散が支配的となる。
- (3) タンク水平断面積と排出口断面積との差により排出口付近では三次元的な流れの構造ができ、移流が起こる。

前報で解析した機構は(2)、(3)の現象である。今回は実スケールにおいて不足分の拡散を補う機構が(1)であるという考えのもと、この影響について調査を行った。得られたデータから計算モデルを作成し、前報で報告した(2)、(3)に関する計算モデルと組み合わせることで、ベンゼン積み込み作業時の排出濃度計算モデルとして完成させた。

2. 実験装置

上述、(1)の影響を調査するため、前報と同じ1/10縮尺の模型貨物タンクを含む「揮発性ガス発生試験装置」を使用した。図1に模型貨物タンクを示す。

模型タンクへの液体ベンゼンの積み込み前には

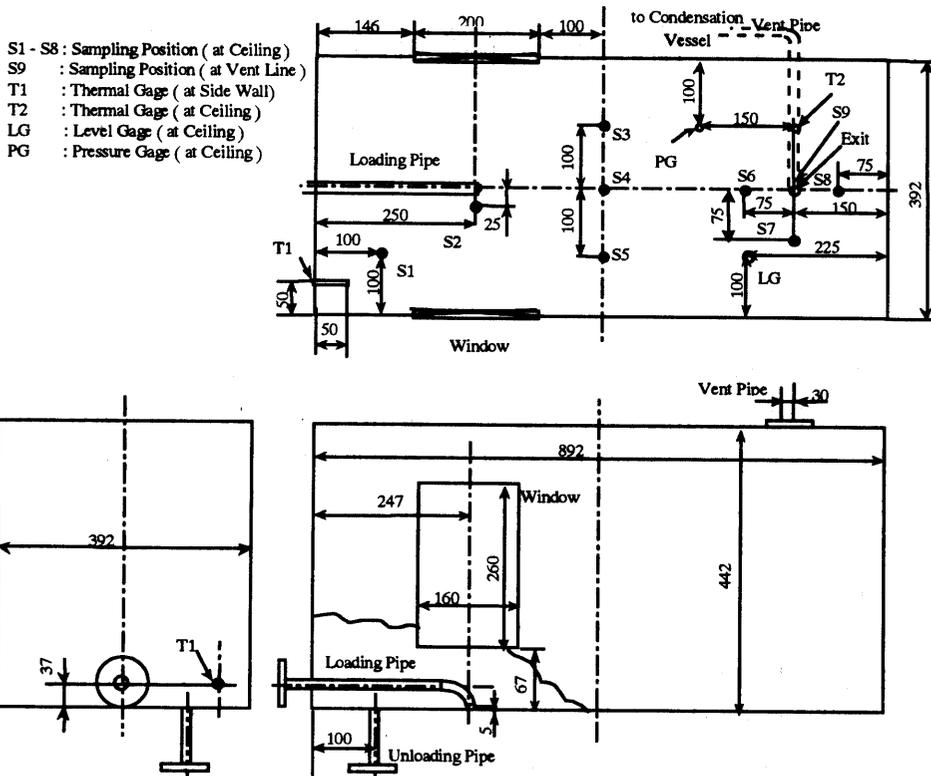


図1 模型貨物タンク

防爆のため窒素を注入している。よってタンク内の拡散は、窒素を媒体としてベンゼンが拡散することになる。模型タンクは長さ 89cm、幅 39cm、高さ 44cm であり、満載状態にすると約 150L、130Kg のベンゼンを積み込むことができる。このタンクは、ベンゼン輸送に最も利用される 499GT 内航ケミカルタンカーの貨物タンクの 1/10 縮尺となる。図に示すように、模型タンクには、計測のための各種装置及びタンク内の気体を採取するサンプリング口が取り付けられている。

3. 実験方法

1 章、(1)の「積み込み初期の液面の乱れによる渦拡散の影響」とは、積み込み初期は液面が低いために、流入する液体の運動エネルギーにより液面上に乱れが生じ、この乱れによりベンゼンガスの蒸発、拡散が助長され、濃度分布が分子拡散によるそれと異なることを意味している。この影響により形成されるタンク内垂直方向のベンゼン濃

度分布は、前報で示した天井付近の移流の影響とは独立であると考えられる。

この影響を評価するため次のような実験を行った。まず、貯液タンクからダイヤフラムポンプにより図1の模型タンクに液体ベンゼンを積み込む。液面がある高さになった後、貯液タンクからの液体ベンゼンの供給を絶ち、代わりに模型タンクの払い出し管（図1で下方に突き出た配管）の弁を解放して、ポンプと接続する。つまり、模型タンク内に積み込まれた液体ベンゼンをポンプとの間で循環することになる。これより、タンク内の液体の状態は液面が低く保たれたまま、液体ベンゼンが供給され続け、積み込み初期の状態が定常状態として形成される。この状態のまましばらく放置し、タンク内の濃度分布の時間変化を観測する。濃度分布に影響を及ぼすと考えられるのは、保持する液面高さや流量であるが、ここでは保持する液面高さを変化させて実験を行った。

拡散時間は積み込み開始より計測して 5、15、

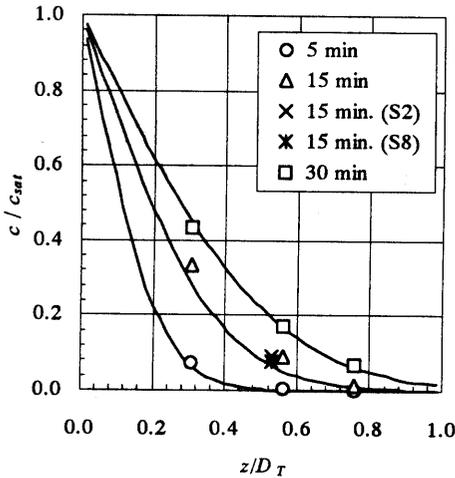


図 2.1 濃度分布の時間履歴
(液面高さ、S=11mm)

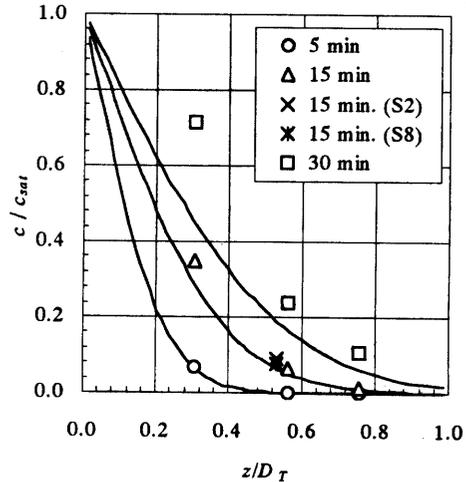


図 2.2 濃度分布の時間履歴
(液面高さ、S=6mm)

30分後とし、図1のS3、S4、S5の位置でサンプリング管によりガスの採取を行った。採取位置のタンク底面からの高さはS3が14cm、S4が25cm、S5が34cmである。さらに長手方向の拡散状態を確認するため、15分後の採取時にはS2、S8でS4とほぼ同じ、タンク底面から24cmの高さで採取を行い、ほぼ垂直方向への一次元的な拡散が進行していることを確認した。図2は保持した液面高さが11mm(図2.1)と6mm(図2.2)の場合で、積み込み流量はどちらも約12(L/min)である。縦軸は計測濃度(c)をそのときのタンク内温度における飽和濃度(c_{sat})で除してある。また、横軸は液面からの高さ(z)をタンク高さ(D_T)で除している。図中には前報による1次元分子拡散による計算結果が実線で示されている。図より液面が高い場合は液面上の乱れの影響がなく、分子拡散の支配のもとに濃度分布が形成されている。一方、液面が低い場合は分子拡散より大きな濃度が測定され、液面上の乱れの影響が表れている。

なお、タンク内のガス採取およびベンゼン濃度の分析方法は前報と同じである。

4. 解析

液面上の乱れがタンク内拡散に与える影響をモデル化する。モデル化に際して注意した点は、主要な物理的現象を考慮しつつ、市販のPCで即

座に計算できるよう簡略化することである。そのため前報と同様、支配方程式は垂直方向へ変化する1次元拡散方程式とした。これは図2の採取位置S2、S8の結果により妥当な仮定である。通常、乱れの影響を表す渦拡散係数(D_t)は次式のように分子拡散係数(D)に加えられて、拡散方程式中に組み込まれる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ D_{eff} \frac{\partial c}{\partial z} \right\} \quad \text{式(1)}$$

$$D_{eff} = D + D_t \quad \text{式(2)}$$

ここで

- c : ベンゼンガス濃度
- t : 積み込み時間(sec)
- D : ベンゼンガス-窒素間の分子拡散係数(m^2/s)
- D_t : ベンゼンガスの渦拡散係数(m^2/s)
- z : 液面上に原点を持つ垂直方向上向き座標(m)

分子拡散係数は物性値であるため、大気温度及び圧力(圧力は大気圧一定とする)によって一意に決定される値であるが、渦拡散係数は流れ場に依存する値である。この係数は速さと長さの積の次元を持つため、2つのスケールが必要になる。ここではタンク内流れ場の特徴を考慮し、この2つのスケールを決定して、まず液体側の渦粘性係数、続いて気体側の渦粘性係数、最後にベンゼンの渦

拡散係数を推測する。

ベンゼンが積み込まれるタンク内の渦スケールは、それを特徴付ける障害物がないため、タンク内で一定値として考える。ここでは積み込み管の直径を長さスケール l とする。

渦拡散は三次元の乱流構造による拡散機構であるが、簡易的に対処するため垂直方向への一次元拡散を仮定した。よって、三次元的な渦の運動を一次元の式により近似するためにはスカラーである速度成分の運動エネルギーと関連付け、長さスケールを得る手法が妥当である。

まず、積み込まれる液体側に注目する。タンク内に流入する液体の運動エネルギーがすべて変動成分に投入され、平均成分を 0 として考えると、運動エネルギーの輸送方程式は次のようになる。

(5)

$$\frac{\partial k_L}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z_L} \left\{ v_{eff} \frac{\partial k_L}{\partial z_L} \right\} - \varepsilon \quad \text{式(3)}$$

$$v_{eff} = v + v_t = v + l\sqrt{k_L} \quad \text{式(4)}$$

ここで、

- k_L : 液体ベンゼンの運動エネルギー (m^2/s^2)
- v : 液体ベンゼンの動粘性係数 (m^2/s)
- v_t : 液体ベンゼンの渦動粘性係数 (m^2/s)
- ε : 液体ベンゼンの散逸率 (m^2/s^3)
- z_L : タンク底面に原点を持つ垂直方向上向きの座標 (m)

散逸率は時空間に分布する値であるが、長さスケール l (m) を積み込み管直径に固定すると未知係数 c^* を用いて次元解析により次のようになる。

$$\varepsilon = c^* \frac{k_L^{3/2}}{l} \quad \text{式(5)}$$

式(5)を式(3)の散逸率に代入すると、以下のようになる。

$$\frac{\partial k_L}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z_L} \left\{ (v + l\sqrt{k_L}) \frac{\partial k_L}{\partial z_L} \right\} - c^* \frac{k_L^{3/2}}{l} \quad \text{式(6)}$$

液面上昇速度が小さいため、時間微分の項の影響は小さいとして考えると、上式は、

$$\frac{\partial}{\partial z_L} \left\{ (v + l\sqrt{k_L}) \frac{\partial k_L}{\partial z_L} \right\} = c^* \frac{k_L^{3/2}}{l} \quad \text{式(7)}$$

今、注目しているのは渦拡散であるため、渦動粘性係数と比較して物性値である動粘性係数は無視できると考える。つまり、

$$v \ll v_t (= l\sqrt{k_L}) \quad \text{式(8)}$$

この仮定は物理的に正確ではないが、解析が必要な方程式数を減らして簡易に計算を行うことが可能となる。よって式(7)は、

$$\frac{2l}{3} \frac{\partial^2 k_L^{3/2}}{\partial z_L^2} = c^* \frac{k_L^{3/2}}{l} \quad \text{式(9)}$$

この式を k_L について解くと、

$$k_L = k_{0L} \exp \left(-\sqrt{\frac{2c^*}{3}} \frac{z_L}{l} \right) \quad \text{式(10)}$$

これより、ある液面高さ s を z_L に代入して液面上の運動エネルギーが導出できる。ただし、吐出口が位置するタンク底面 ($z_L=0$) でのエネルギー k_{0L} は吐出口からのエネルギー流入量をタンク水平断面面積で除した値を用いる。つまり、

$$k_{0L} = \frac{1}{2} (Q_L / A_p)^2 \frac{A_p}{B_T L_T} \quad \text{式(11)}$$

ここで、

- L_T : タンク長さ (m)
- B_T : タンク幅 (m)
- Q_L : 積み込み流量 (m^3/s)
- A_p : 吐出管断面面積 (m^2)

次に液面上の気相部は、式(10)と全く同じ機構により、乱れが進行、散逸するので、気相部にも式(10)を適用できる。この場合 z_L は液面からの距離 z に置き換えられる。さらに、液面上では液体の動きに一致して気体が運動するものと考え、液面直上の気体の動きは液面での液体の速度に等しいと置ける。よって境界条件の値 k_{0G} は式(10)による液面上での $k_L(z_L=s)$ を用いる。よって、

$$k_G = k_{G0} \exp\left(-\sqrt{\frac{2c^* z}{3l}}\right) \quad \text{式(12)}$$

さらにレイノルズのアナロジ⁽⁶⁾より、渦拡散係数は渦動粘性係数と同じ値を用いるとすれば、残りの未知数 c^* を導けば渦拡散係数の空間分布が導出できることになる。

$$D_i = l\sqrt{k_G} \quad \text{式(13)}$$

最後に未知数である c^* の値は、 c^* を変化させて計算した結果と図2の実験値を比較して決定した。解析の結果、 $c^* = 25$ を用いた場合、実験で保持した2つの液面高さで妥当な分布が得られた。⁽⁷⁾ それぞれの液面高さでの模型タンク内における拡散係数の垂直分布を式(2)を用いて図3に示す。横軸は液面からの高さを示している。この図から拡

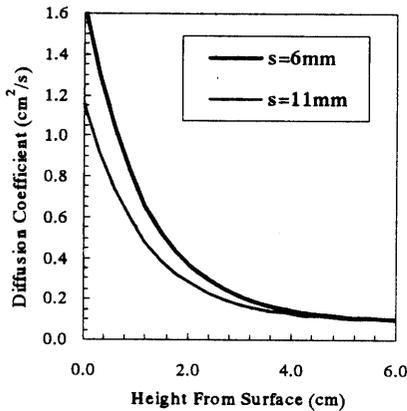


図3 拡散係数の垂直分布

散係数は液面から離れると急激に減少することが分かる。なお、式(2)、第一項の分子拡散係数は $0.1(\text{cm}^2/\text{s})$ のオーダーであり、液面直上では一桁以上大きな値となっている。

本報で得られる濃度の空間分布は、前報の計算モデル中の分子拡散による分布と入れ替えることにより、1章で示した3つの拡散要素すべてを考慮した計算モデルができる。

5. 計算結果

499GT ケミカルタンカーの貨物タンク（長さ

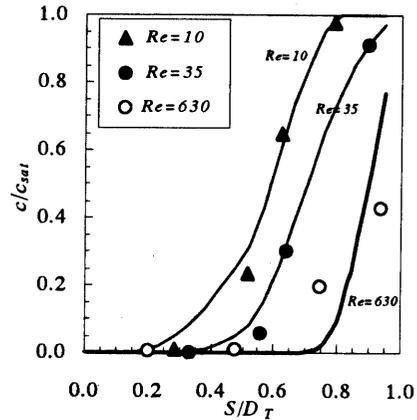


図4 排出濃度と液面高さの関係

7.1m、幅 5m、高さ 4m、流量 144.7KL/h、積み込み管直系 0.15m、大気温度 26°C、液体ベンゼン 23°C) にベンゼンを積み込む際に排出される濃度を計算し第1報に示した計測値と比較してみる。図4に排出濃度と液面高さとの関係を示す。なお、排出濃度は飽和濃度、液面高さはタンク高さで無次元化されている。図中の黒い記号は模型の実験結果、白抜きの記号は実船計測値であり、計算結果は実線で示されている。計算においても濃度の急激な上昇が捉えられており、定性的に妥当な結果が示されている。模型実験では、拡散を助長する渦拡散を考慮した計算であるにもかかわらず、ほぼ分子拡散によりベンゼンが輸送されることが再現されており、精度の良い結果が得られている。一方、実船のタンクの場合は、モデル化に際し設定した大胆な仮定や、縮尺効果の問題を含みつつも、全体的な傾向から排出濃度のオーダーを予測する上では十分な精度を持った計算モデルである。

図5、6には、この計算モデルを用いて温度と積み込み流量が排出量に与える影響を計算した結果を示す。ここで変化させるパラメータ以外の積み込み条件は図4の実サイズタンクの条件と同じである。図5の温度変化は液体ベンゼンおよびタンク内気相部温度を同じ温度で変化させている。この図より、温度の上昇とともに排出量が大きくなる傾向が分かる。温度変化は Chapman-Enskog の理論⁽⁸⁾より導出している分子拡散係数および Antoine の式⁽⁹⁾より求める飽和濃度に影響を与えるが(前報参照)、分子拡散係数の温度依存性は

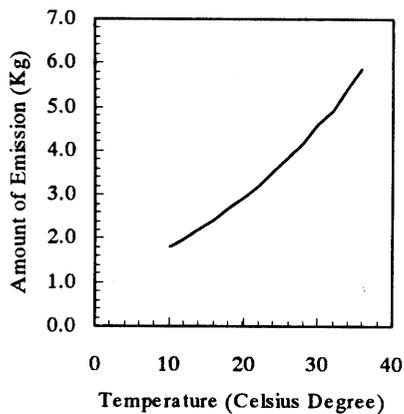


図5 温度と排出量の関係

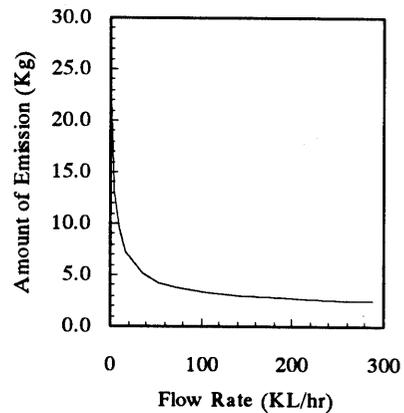


図6 流量と排出量の関係

低く、飽和濃度が大きく影響している。これより温度を低く抑えれば、排出量の低減化に有効であることが分かる。図6では温度を20°Cに固定し、積み込み流量を変化させており、流量の増加とともに排出量が減少していく様子が描かれている。流量の増減による渦拡散の度合いの変化と拡散時間とのバランスが排出量に影響を与えている。つまり、流量を増加させると渦拡散の影響が顕著になるものの、短時間に液面が上昇するため液面上の乱れが存在する時間及び積み込み（拡散）時間が短くなり、結果として排出量は減少する。さらに流量が増加すると、やがてこれらの要因が釣り合って排出量は横這いになる。調査を行った事業所では、通常のサービス流量を、排出量が横這いになる範囲に設定しており、このクラスのタンクサイズの場合、100KL/hr以上に相当する。この傾向は我々が行った実船計測の流量範囲（125～210KL/hr）で排出濃度時間履歴が大きく変化しないことと、定性的に一致する。

6. まとめ

本報、前報に示した計算モデルにより、考えられる3つの拡散機構をすべて考慮し、簡易に排出濃度の時間履歴が得られるようになった。モデル化に際しては主要な物理的現象を考慮し、なおかつ、垂直方向への1次元拡散を基礎とすることで一般的な表計算ソフトウェアでも即座に計算可能なものとなった。

【参考文献】

- (1) 平石 次郎 他、“リスクアセスメントハンドブック”、丸善株式会社、(1998)
- (2) 山口 勝治 他、“ケミカルタンカーにおけるベンゼン輸送中の乗員のガス暴露濃度”、日本航海学会論文集、102号、P.211-217、(2000)
- (3) 間島 隆博 他、“ベンゼン積み込み作業時におけるタンク内拡散について（第2報）”、第74回船舶技術研究所発表会講演集 P.257-261、(2000)
- (4) T. Majima, K. Yamaguchi, et al., “Experiment Using Scale Model of Cargo Tank to Estimate the Concentration of Benzene Gas Emitted from Chemical Tanker During Loading Operation”, 5th SPE International Conference on Health Safety and Environment, (2000)
- (5) 例えば、数値流体力学編集委員会編、“乱流解析”、東京大学出版会、(1995)
- (6) 例えば、西川兼康，“伝熱学”、理工学者、第1版、(1982)
- (7) 間島 隆博 他、“ケミカルタンカーにおけるベンゼン積み込み作業時の排出濃度計算モデル”、日本航海学会論文集、104号、P.155-164、(2001)
- (8) R.Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot, “Transport Phenomena”, Wiley & Sons Inc.
- (9) Reid, R.C., Prausnitz, J.M., and Poling, B.E., “The Properties of Gases & Liquids”, fourth edition, McGraw-Hill (1987)