

●ARC を用いた熱暴走危険性評価

TN443

Evaluation Of Thermal Runaway Reaction Hazard by ARC

[概要]

化学プロセスにおける化学反応は発熱を伴うものが多く、また反応効率を上げるために加温条件で運転されるケースも珍しくありません。その為、化学プロセスにおいては、温度や圧力を制御することが安全を確保する上で重要になります。停電等に起因する冷却トラブル時には、放熱の無い状態つまり断熱状態に陥る可能性があり、熱暴走に至るリスクが極めて高くなります。従って、断熱状態における熱暴走危険性を把握することは、プロセス設計をする上で非常に重要です。

ARC (Accelerating Rate Calorimeter) は、当社が住友化学より技術移管を受けて以来 20 年以上にわたって同社のプロセス安全評価にそのデータが用いられてきた実績豊富な断熱熱量計です。

本熱量計を用いることにより、“時間” “温度” “圧力” のデータが得られます。これらのデータを基に補正計算を行い、発熱開始温度、自己発熱速度、TMR (断熱系での暴走 (自己発熱速度が最大になる時) までの残り時間)、ADT24 (TMR が 24hr となる温度)、発熱時の最大圧力・圧力上昇速度などが得られます。

ARC 試験による化学プロセスの評価手順を以下に示します。ARC による熱暴走危険性評価の他、必要に応じ SADT (自己加速分解温度) 試験を行い、化学プロセスを安全に稼働出来る条件を決定します。

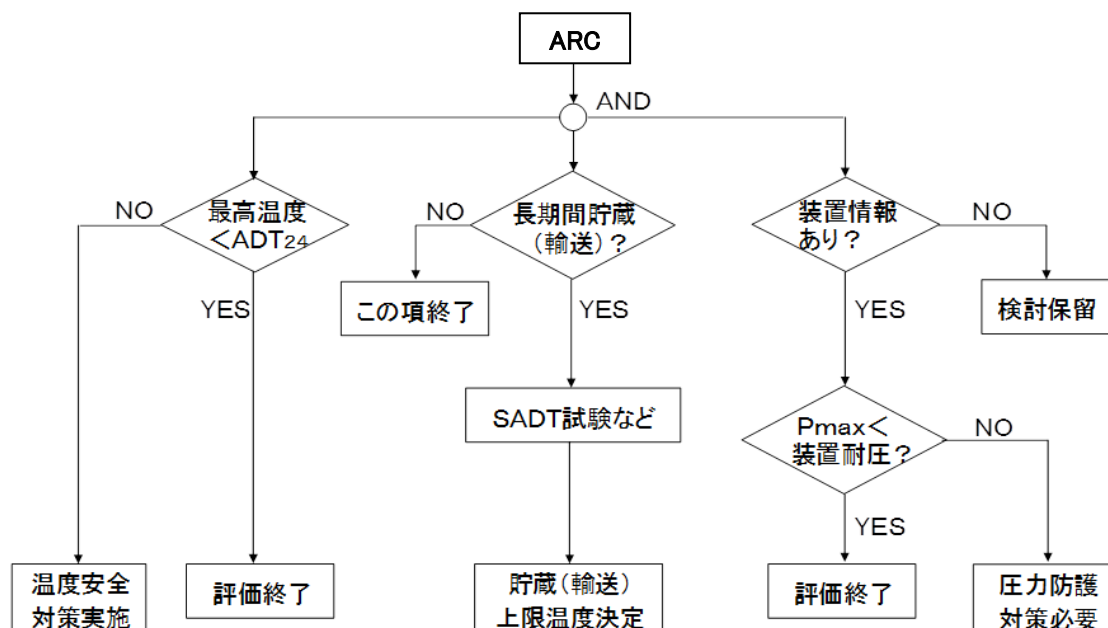


図 1 熱安定性評価手順 ¹⁾

[装置]

ARC は内容積約 9 ml のステンレス、 Hastelloy、チタン製などの試料容器をヒーターでステップ昇温 (Heat-Wait-Search を繰り返すことによる段階的昇温方式) させ、試料からの発熱 (自己発熱) を検知した時点で試料容器の周囲に設置した複数のヒーターで加熱させることにより、試料を断熱状態に保持します。試料の断熱時の発熱や圧力の挙動を計測することにより、取り扱い物質の熱的危険性を把握することが可能です。

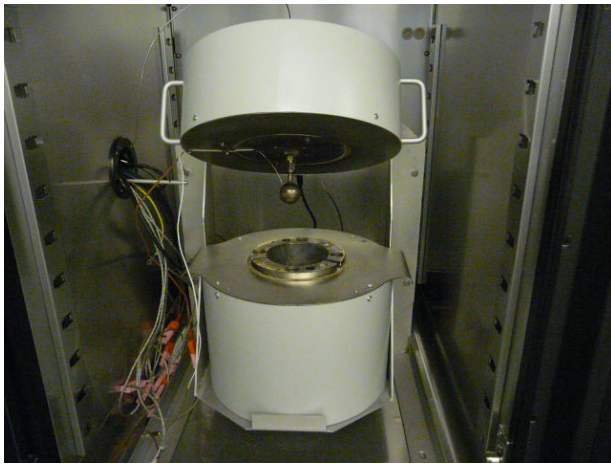
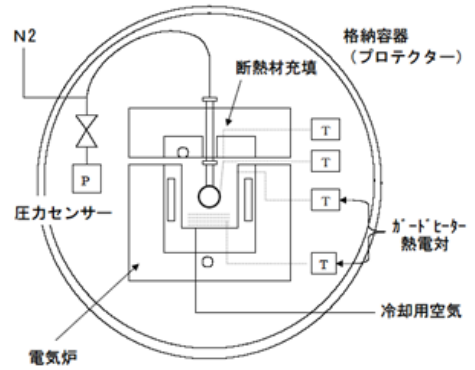


写真 1. ARC 装置外観

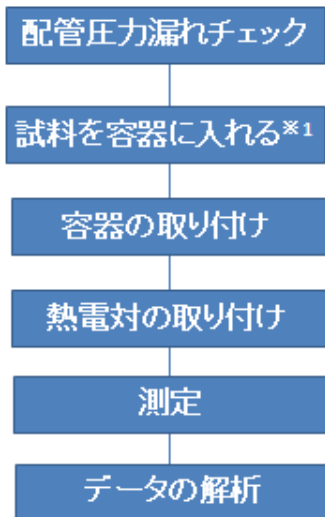


ARC (暴走反応測定装置) 概要

図 2. ARC 装置概略図

[測定]

測定フローを以下に示します。測定は測定開始温度から 10 min 保持し、発熱が検知されなければその温度から 5 °C 昇温させ、10 min 保持して発熱の有無を確認するという作業を自己発熱が確認されるまで繰り返します。自己発熱が確認された時点で、装置は発熱検出モードから断熱制御モードに切り替わり、断熱状態での発熱挙動の測定を開始します。測定温度範囲は-20 °C~350 °C、必要に応じて雰囲気条件を選択することが出来ます。



測定条件

昇温幅 5°C
 発熱確認時間(保持時間) 10min
 発熱検出限界 0.02°C/min
 発熱温度追跡限界 15°C/min

開始温度 -20°C ~
 終了温度 ~350°C
 雰囲気条件 Air N₂ Ar

※1 試料量はSC-DSCのデータより判断する

図 3 ARC の測定フローチャート

[事例]

ARC 試験で得られた時間対温度のデータを図 4 に、アレニウスプロットを図 5 に示します。アレニウスプロットとはアレニウスの式 $K = A \cdot \exp(E_a/RT)$ (K は速度定数、 A は頻度因子、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度を示す) を用いて計算した時間対温度の値を対数変換することによって得られます。これにより、図 4 のように指数関数的な温度上昇を示すデータを直線的に表すことができます。

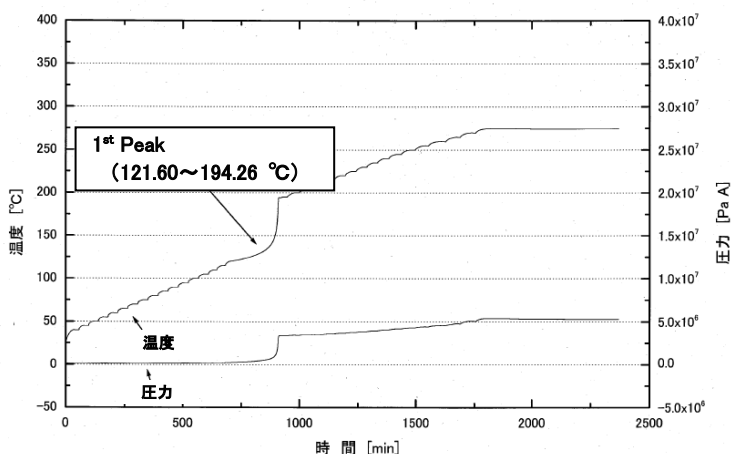


図4 時間対温度データ

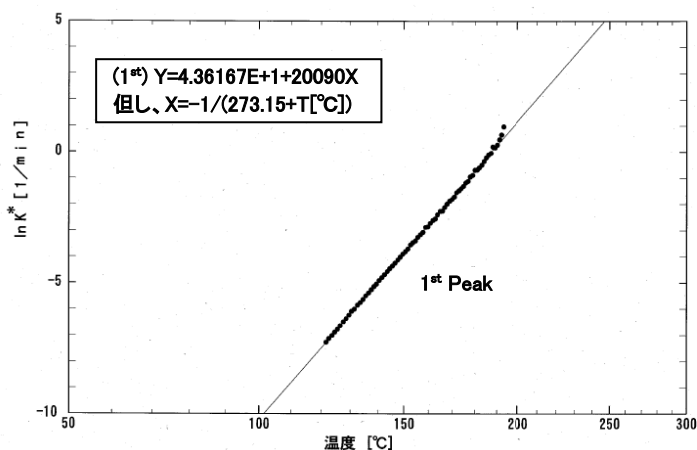


図5 アレニウスプロットデータ

温度対自己発熱速度を図6に、温度対TMRを図7に示します。温度対自己発熱速度では、得られたプロットから直線回帰式を求め、回帰式に温度を代入することにより、任意の温度における自己発熱速度を求めることができます。温度対TMRも同様に、回帰式に温度を代入することにより、任意の温度におけるTMRを求めることができます。

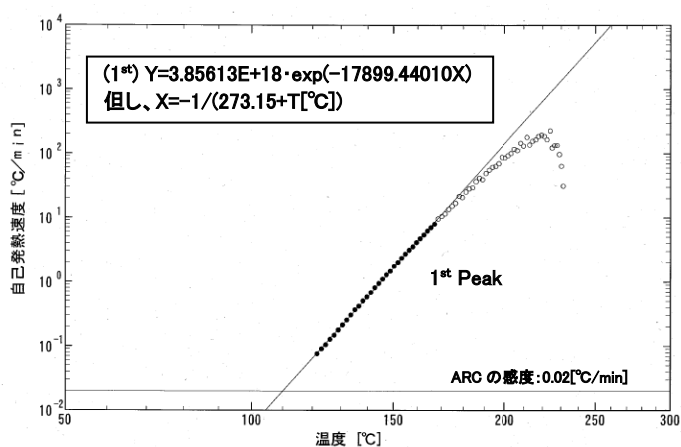


図6 温度対自己発熱速度

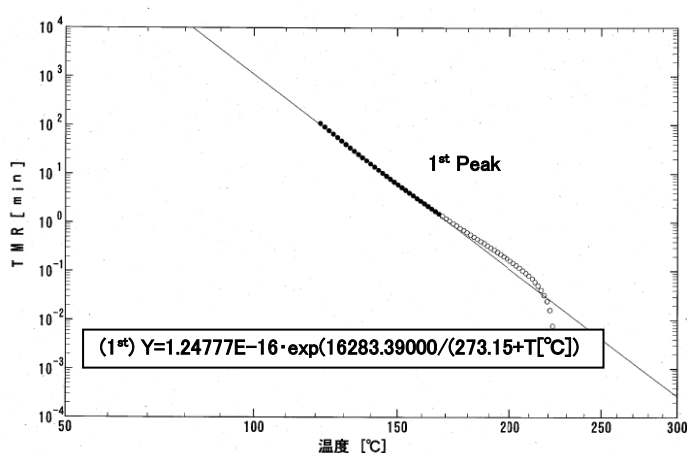


図7 温度対TMR

[文献]

- 1) 反応性化学物質の安全管理と危険性評価—その3—安全工学 Vol.3. No.5 (2003), P320 菊池武史

[キーワード] バッチプロセス セミバッチプロセス TNR 総括伝熱係数 ϕ 補正