

# 高性能型熱分析装置による発熱開始温度の測定<sup>†</sup>

佐藤 嘉彦<sup>\*1</sup>

貯槽などに大量に貯蔵された化学物質は、蓄熱しやすく自然発火や暴走反応を生じる可能性があり、貯槽の保守・解体作業時に、内部に存在した残渣などが自然発火や暴走反応を起こしたことによると考えられる災害も少数ながら発生している。そのような残渣は複数の反応や多段の反応が生じるものが多く、従来の危険性評価の試験法では評価が難しいものが多い。そこで、新型の高性能型熱分析装置である示差型断熱熱量計を導入し、その性能を評価するとともに、化学物質の自然発火性の評価への適用性を検討した。

**キーワード:** 暴走反応, 自然発火, 貯槽内残渣, 示差型断熱熱量計

## 1 はじめに

貯槽などに蓄えられた大量の化学物質は、その中で発熱反応が生じると、蓄熱しやすいことから物質が自然発火したり、反応が熱暴走する可能性がある。貯槽の保守時や解体作業時といった非定常作業時では、重機、電気工具、ガス溶断設備など、衝撃火花や裸火などの着火源が発生しやすい環境にあることから、可燃性ガスもしくは蒸気の着火による爆発火災災害が多い。一方、災害数としては少ないものの、貯槽内の残渣の除去作業中に、残渣の自己重合反応が発生したことが原因と思われる災害<sup>1)</sup>や、貯蔵されていた廃油類やスラッジ類が自然発火を起こしたことが原因と思われる災害<sup>2)</sup>が存在している。

物質の着火性についてはその評価方法はほぼ確立している<sup>3)</sup>。また、反応性物質の暴走反応に関する危険性を評価する方法も既に存在し、当研究所でも測定データを公開している<sup>4,5)</sup>。しかし、貯槽内に残存している物質のように、複数の反応や多段の反応が生じるものでは、従来の試験法では測定結果の補正が困難であることから、危険性の評価が難しいという問題がある。また、物質の自然発火性を評価する方法も、当研究所で自然発火試験装置が開発され<sup>6)</sup>、数々の自然発火に関する研究が行われてきている<sup>7-9)</sup>。しかし、従来の試験法では、1回の測定に長時間を要するとともに、複数の温度での温度上昇の有無を確認するため多数の測定を要するために、精度を落とさずに、かつ迅速に自然発火性を評価できる方法が望まれている。

これらの問題点の解決の一つの方法は、微小な発熱から多段階の反応による暴走反応をこれまでより精度良く評価する手法を確立することであり、そのために新型の高性能型熱分析装置を導入し、その適用性の検討を行ってきた。ここでは、まず新型の高性能型熱分析装置の性能を評価するために、熱力学的データや反応機構が既知の物質を用いて従来の熱分析装置による測定データとの比較検討を行った結果について述べる。また、貯槽の定期修理、解体時の危険性が懸念される反応として、内容

物の自動酸化による自然発火を選定し、新型の熱分析装置について、自然発火性の評価への適用性の検討を行った結果について説明する。

## 2 装置の概要と原理

実験には、示差型断熱熱量計 (Differential Accelerating Rate Calorimeter (以下 DARC), Omnicl Inc.製) を使用した。図1に DARC の概要を示す。比較のために、従来の断熱熱量計である Accelerating Rate Calorimeter (ARC) の概要を図2に示す。

両者とも、試料容器の周りの環境を加熱するためのヒ

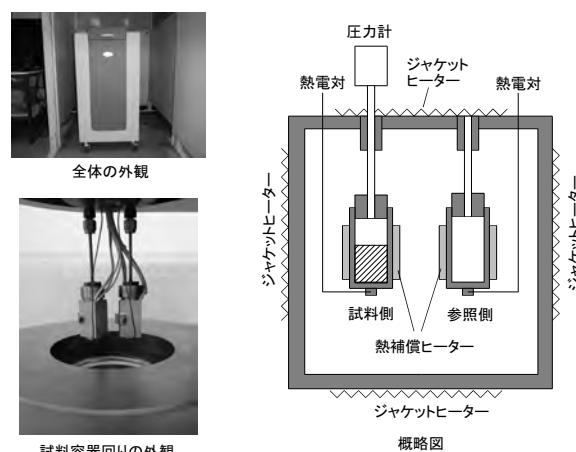


図1 DARC の概要

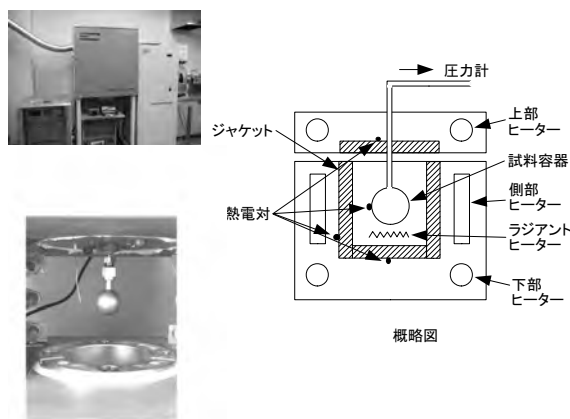


図2 ARC の概要

<sup>†</sup> 本研究の報告内容は、労働安全衛生研究 8 (2015) 3-12, 及び The 5th World Conference on the Safety of Oil and Gas Industries (WCOGI2014) に発表したものを一部修正して取りまとめたものである

<sup>\*1</sup> 化学安全研究グループ。

ーターを備えており、試料容器と周りの環境を同じ温度にすることで、疑似的な断熱状態を作り出す構造となっている。しかし、断熱条件では、試料から放出された熱が、試料の温度を上げるだけでなく、試料容器の温度を上げるにも使われる。実規模プラントでは、貯槽の重量より貯槽の中にある物質の重量が大きいことが多い。このような条件では、化学物質の熱容量が貯槽の熱容量よりはるかに大きいので、貯槽に奪われる熱は無視できるが、ARC では耐圧性が高い剛直な試料容器を使用しているため、試料容器の熱容量は、試料の熱容量と同等となり、試料容器に奪われる熱が大きく無視できない。このため、実験結果から実際の貯槽での発熱挙動を推測するには、試料容器に奪われた熱の分を補正しなければならない<sup>10,11)</sup>。この補正の際には、着目している反応の見かけの活性化エネルギーは測定範囲内で一定と仮定するため<sup>12)</sup>、複数の反応や多段の反応が生じるものに対する補正結果の信頼性が問題となる。

一方、DARC では、試料容器とは別に試料容器に消費される熱を見積もるための参照容器を有している。それらの容器を設置したヒーターにより同じ温度にすることで、容器の温度上昇に使われた熱をヒーターによって補償することができる構造となっている。まず、試料が発熱することにより、試料容器と参照容器に温度差が生じ、両者の温度差をなくすために補償ヒーターが加熱を始める。ここで、補償ヒーターは、直列につながれているため、試料容器側のヒーターと参照容器側のヒーターを流れる電流は等しい。補償ヒーターは抵抗値が同一になるように設計されているため、等しい熱量が試料容器及び参照容器に加えらる。このとき、試料容器は試料が入っているため、試料の分だけ熱容量が参照容器よりも大きい。そのため、参照容器の方が速く温度が上昇し、いずれ試料容器と参照容器の温度は同一となる。両者の温度が同一となった時に補償ヒーターが停止するようになっている。この両者の温度が同一となったとき、参照容器の温度上昇に使われたエネルギーは、試料の発熱によって試料容器の温度上昇に使われたエネルギーに等しい。すなわち、試料から発生したエネルギーはすべて試料の温度上昇に使われることとなる<sup>13,14)</sup>。

実際にはDARCの試料容器と参照容器の熱容量を完全に同一にすることは困難であること、一方実規模プラントにおける貯槽での化学物質の発熱においても貯槽に奪われる熱が微小ながら存在することから、DARCによって測定された化学物質の発熱挙動と実際の貯槽での発熱挙動は完全には一致しない。しかし、理論上はDARCで測定された化学物質の発熱挙動は、実際の貯槽での化学物質の発熱挙動と同じであり、従来の断熱熱量計よりも精度よく実際の貯槽での発熱挙動を予測することが可能であると思われる。

### 3 同一試料についてARC及びDARCにより得られた発熱挙動の比較<sup>15)</sup>

#### 1) 測定の概要

##### (1) 試料

測定対象は、断熱熱量計の性能評価に長年使用されているジ-*tert*-ブチルペルオキシド (DTBP) -トルエン希釈溶液とした。当該試料は、各種の断熱熱量計によるラウンドロビン試験や分解機構の検討などが過去に行われており<sup>16)</sup>、過去の知見との比較が容易であるため選択した。

DTBPは東京化成工業の特級試薬、トルエンは和光純薬工業の特級試薬を、精製することなく試薬のまま用いた。それらの試薬で5, 10, 15, 20%のDTBPが存在するようにトルエンで希釈したものを測定試料とした。

##### (2) 測定方法

従来の断熱熱量計としてはEuro ARC (ARC, Thermal Hazard Technologies, UK) を用いた。また示差型断熱熱量計にはDifferential Accelerating Rate Calorimeter (DARC, Omnical Inc., USA) を用いた。ARCによる測定の時には6g、DARCによる測定の時には5gの試料をニッケルクロム-モリブデン合金(ハステロイC)製の試料容器に充てんし、測定を行った。

これらの断熱熱量計では、暴走反応を感度良く検知するために特殊な測定方法を採用しており、加熱-待機-探索モード<sup>10,11)</sup>と呼ぶ。本測定モードの温度の制御方法の概要を図3に示す。その説明を以下に示す。

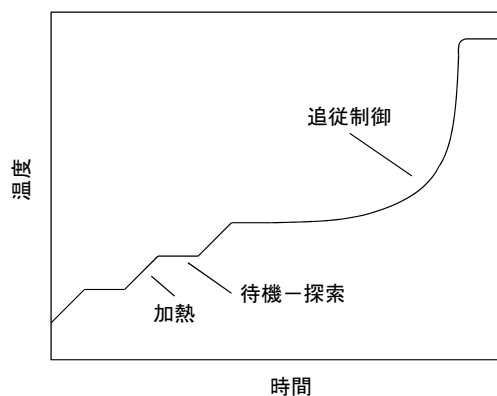


図3 断熱熱量計の測定モード

初めに設定された初期温度まで試料を加熱し、熱的な平衡状態になるまで待機した後に、試料からの発熱の有無を測定する。試料からの発熱が検知されなかった場合は、事前に設定した昇温幅だけ加熱し、待機-探索することを繰り返す。発熱が検知された場合は、試料の発熱に追従するように、発熱が終了するまで加熱する。このような制御を行うことにより、断熱状態での高感度での発熱 (ARCでは0.02 °C/min以上、DARCでは0.01 °C/min) を検知することが可能となっている。

本章の測定では、測定を開始する温度を80 °C、待機時間を15 min、昇温幅を5 °Cとした。ARCとDARC

の発熱検知感度はそれぞれ下限の 0.02, 0.01 °C/min とした。

## 2) 測定結果

### (1) DTBP-トルエン希釈溶液の発熱挙動の比較

図 4 に ARC 及び DARC で測定した 20%DTBP-トルエン希釈溶液の測定結果を示す。この測定結果には、加熱、待機、探索時の温度も含まれている。DARC で測定された断熱温度上昇は、ARC で測定されたものよりも大きかった。また、DARC で測定された発熱検知から最大の自己発熱速度までの時間は、ARC で測定されたものよりも短かった。前述したように、ARC による測定では試料からの発熱の一部が試料容器の温度上昇に使用される。一方、DARC による測定では、補償ヒーターにより試料容器に散逸する熱量を加えるため、試料からの発熱はすべて試料容器の温度上昇に使われる。図 4 に示す測定結果には、その温度上昇の違いが明らかに表れている。

表 1 に 5~20%DTBP-トルエン希釈溶液について ARC

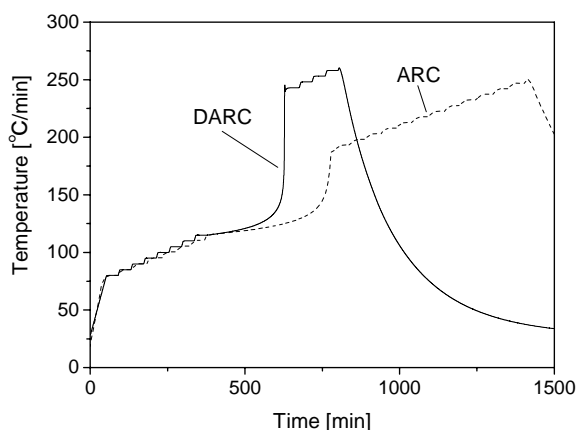


図 4 20%DTBP-トルエン希釈溶液の測定結果

及び DARC で得られた発熱開始温度、断熱温度上昇及び最大の自己発熱速度の測定結果を示す。なお、カッコ内の数字は、試料容器による影響の補正 ( $\phi$ 補正)<sup>10,11)</sup>を行った結果を示す。すべての試料について、DARC の方が ARC より断熱温度上昇及び最大の自己発熱速度が大きくなり、DARC における測定では、試料容器に散逸する熱量が補償されていることを確認した。また、すべての試料について、DARC の方が ARC より発熱開始温度が

低かった。これは、ARC ではそもそも DARC より発熱検出感度が低いこと、また試料から検出感度ギリギリの発熱があっても、その一部が試料容器の温度上昇に使用されて検知されずに計算による補正もできないことの 2 点が理由である。この原因による発熱開始温度が高くなる傾向は、DTBP の濃度が小さくなるほど、すなわち発熱量が小さくなるほど顕著になった。

以上のことから、DARC は、断熱条件での発熱の追従性が優れており、特に発熱量が小さい反応の発熱挙動を精度よく測定できることを確認できた。

### (2) 反応速度パラメータの解析及び ARC の測定データの $\phi$ 補正結果

断熱条件では、系内の温度と反応物濃度、発熱速度と反応速度が等価であるため、 $n$  次反応の発熱速度は式(1)で表される<sup>10,11)</sup>。

$$\frac{dT}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot C_0^{n-1} \cdot \left(\frac{T_f - T}{\Delta T}\right)^n \cdot \Delta T \quad (1)$$

ここで、 $T$ ,  $t$ ,  $A$ ,  $E$ ,  $R$ ,  $C_0$ ,  $n$ ,  $T_f$  及び  $\Delta T$  は、それぞれ温度、時間、前指数因子、活性化エネルギー、気体定数、反応物の初期温度、反応次数、最終到達温度及び断熱温度上昇を示す。擬反応速度定数  $k^*$  を式(2)で定義すると、式(1)は式(3)で表される<sup>10,11)</sup>。

$$k^* = \frac{dT/dt}{\left(\frac{T_f - T}{\Delta T}\right)^n \cdot \Delta T} \quad (2)$$

$$\ln k^* = \ln A \cdot C_0^{n-1} - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

式(3)は、温度の逆数に対して  $k^*$  の対数をプロットすると、そのプロットの傾きと切片から活性化エネルギーと前指数因子を求めることができることを意味する。

DTBP の熱分解は、1 次反応で進行することが知られている<sup>16)</sup> ため、反応物の初期濃度は消去され、プロットの傾きは  $E/R$ 、プロットの切片は  $\ln A$  を示す。そのことから、ARC 及び DARC の測定データについて、温度の逆数に対して  $k^*$  の対数をプロットし、その傾きから活性化エネルギー、切片から前指数因子を求めた。

5~20%DTBP-トルエン希釈溶液の ARC 及び DARC の測定データから求めた活性化エネルギー及び前指数因子を表 2 に示す。10%~20%DTBP-トルエン希釈溶液の結果は、ARC 及び DARC のどちらもおおよそ同等の結

表 1 DTBP-トルエン希釈溶液について ARC 及び DARC で得られた発熱開始温度、断熱温度上昇及び自己発熱速度の最大値

DTBP 濃度 [%]	発熱開始温度 [°C]		断熱温度上昇 [°C]		$(dT/dt)_{\max}^* [°C/min]$	
	ARC	DARC	ARC	DARC	ARC	DARC
5	130	110	11 (19)	39	0.03	0.06
10	124	115	38 (62)	58	0.16	0.63
15	118	115	58 (96)	83	0.84	7.45
20	118	115	72 (120)	130	3.50	66.4

\*1 自己発熱速度の最大値

\*2 補正值を示す

果が得られた。また、15%DTBP-トルエン希釈溶液について、各種の断熱熱量計で行われたラウンドロビン試験で評価された活性化エネルギーである 154.5~161.8 kJ/mol 及び前指数因子である  $2.0 \times 10^{17} \sim 2.0 \times 10^{18} / \text{min}^{17}$  に近い値となった。

表2 DTBP-トルエン希釈溶液について ARC 及び DARC で得られた活性化エネルギー及び前指数因子

DTBP 濃度 [%]	活性化エネルギー [kJ/mol]		前指数因子 [/min]	
	ARC	DARC	ARC	DARC
5	247	148	$1.96 \times 10^{29}$	$3.28 \times 10^{16}$
10	159	152	$7.20 \times 10^{17}$	$1.09 \times 10^{17}$
15	158	156	$5.48 \times 10^{17}$	$9.17 \times 10^{17}$
20	161	155	$1.53 \times 10^{18}$	$1.83 \times 10^{17}$

一方、5%DTBP-トルエン希釈溶液については、DARC で得られた結果は、他の濃度で得られた結果に近かったが、ARC で得られた結果は、他の濃度で得られた結果から大きく離れた。これは、測定された発熱速度が ARC の測定限界付近となり、反応速度パラメータを解析するのに十分なデータが得られなかったことによるものである。

上記で得られた活性化エネルギーを使用して、ARC で得られた測定データの  $\phi$  補正を行った。 $\phi$  補正は、Huff によって提唱された方法<sup>12,18,19)</sup>によって行った。測定が

行われる系の断熱度  $a$  を式(4)と定義すると、断熱温度上昇の測定値と補正值（試料そのものの値）は式(5)で表される。

$$a = \frac{1}{1 + \frac{m_v \cdot C_{p_v}}{m_s \cdot C_{p_s}} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_v}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_s}} \quad (4)$$

$$\Delta T_\phi = \frac{\Delta T_{obs}}{a} \quad (5)$$

ここで、 $m, C_p$  はそれぞれ重量、比熱を示し、下添字  $v, s, \phi, obs$  はそれぞれ試料容器、試料、補正值及び実測値を示す。自己発熱速度の補正值は式(6)で表される。

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_\phi = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{obs}}{a} \cdot \exp\left(-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_\phi} - \frac{1}{T_{obs}}\right)\right) \quad (6)$$

上記により  $\phi$  補正した ARC の補正結果と DARC の測定データを比較した結果を図5に示す。20%DTBP-トルエン希釈溶液の DARC 測定結果で、自己発熱速度が約 60 °C/min で一定になっている部分があるが、これは DARC のヒーターの加熱能力の上限付近であることに由来するものである。よって、実際の試料の自己発熱速度はそれ以上になっている可能性が高い。その部分を除き、20% DTBP-トルエン希釈溶液の ARC の補正結果と DARC の測定データはよく一致した。10%及び15% DTBP-トルエン希釈溶液では、ARC の補正結果の方が DARC の測定データより最終到達温度が高くなる傾向を示した。これは、DARC の試料容器と参照容器の重量

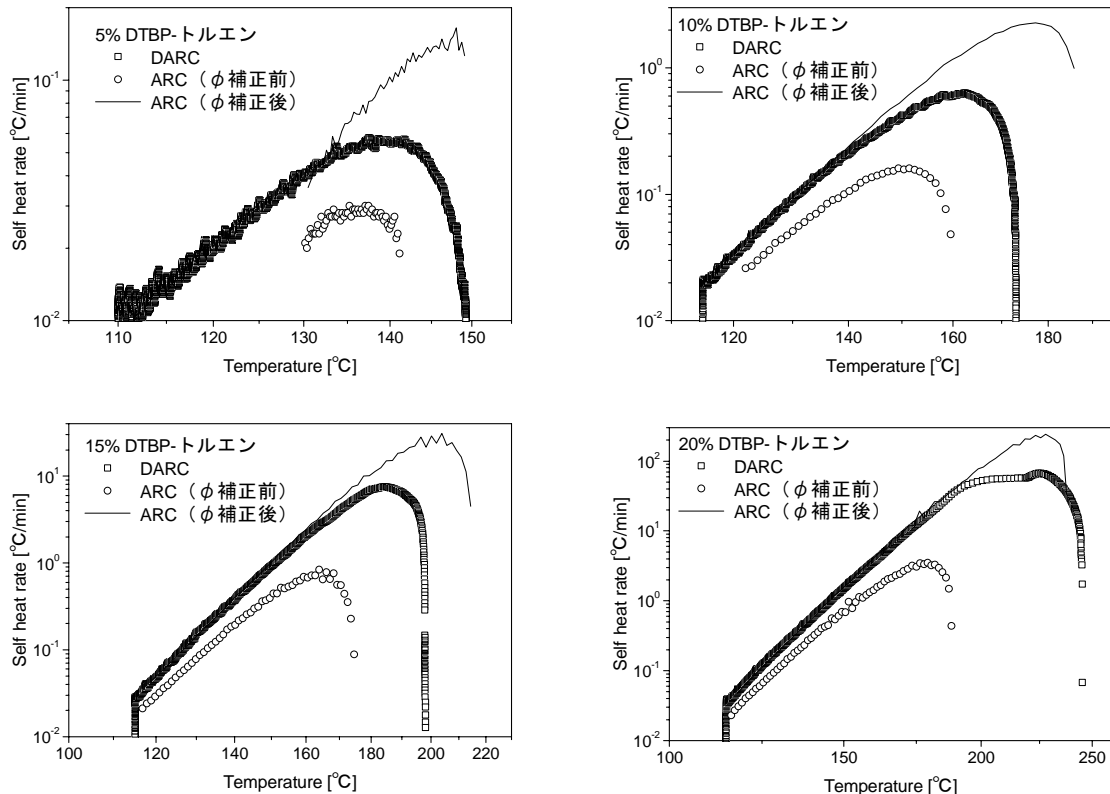


図5 5~20%DTBP-トルエン希釈溶液の ARC の補正結果と DARC の測定結果の比較

が完全には一致していないため、わずかに試料容器の熱容量の影響が現れたものと考えられる。5%DTBP-トルエン希釈溶液では、ARC では測定限界付近の発熱しか測定できず、補正結果は DARC の測定データから大きくずれた。このような微弱な発熱については、ARC の測定データから補正を行って実規模での発熱挙動を再現することは困難であり、DARC による測定が有用であると考えられる。

以上のことから、ARC での測定が困難である微弱な発熱を示す反応について、DARC では実規模での発熱挙動を推測するために必要な反応速度パラメータを ARC よりも精度よく予測できることを確認できた。

#### 4 自然発火性物質の測定<sup>20)</sup>

##### 1) 測定の概要

###### (1) 試料

測定対象は、ポリエチレングリコール及びオレイン酸とした。当該試料は、過去に行われた加圧型示差走査熱量計 (DSC) や ARC による自然発火性の迅速評価法の検討<sup>21,22)</sup>で測定対象となっていた物質であり、過去の知見との比較ができるため選択した。

ポリエチレングリコールは平均分子量 200 の和光純薬工業の和光一級試薬、オレイン酸は和光純薬工業の和光一級試薬を、精製することなく試薬のまま用いた。

###### (2) 測定方法

測定装置には、DARC を使用した。また、評価結果の比較のために、ARC 及び熱流束型高感度熱量計でも同試料の測定を行った。

DARC での測定では、試料を Hastelloy C 製の試料容器に充てんし、容器内を酸素で 0.6 MPa に加圧した。試料量は、0.7 g または 6.0 g とした。その試料を加熱-待機-探索モードで測定を行った。測定を開始する温度は 25 °C、待機時間を 15 min、昇温幅を 5 °C とした。装置を保護するために、測定温度の上限を 350 °C として測定を行った。

ARC での測定では、1 g の試料を Hastelloy C 製の試料容器に充てんし、容器内を酸素で 0.6 MPa に加圧した。その試料を加熱-待機-探索モードで測定した。測定を開始する温度は 25 °C、待機時間を 15 min、昇温幅を 5 °C とした。ARC の測定データについては、Huff が提唱した方法により $\phi$ 補正を行い、その補正結果を DARC の測定データと比較した。

熱流束型高感度熱量計には C80 (Setaram Instrumentation, France) を使用した。本装置の概要を図 6 に示す。本装置は、試料容器に充てんした固体または液体試料を、熱的に安定した標準物質と同時に加熱し、相対的な熱流束の変化を測定するものであり、その点においては一般的に熱分析で使用される示差走査熱量計と同様の原理の熱量計である。一方、示差走査熱量計に供される試料量は mg スケールであるのに対し、C80 に供される試料量は g スケールである。さらに、C80 では試料容器の周囲全体に大量の熱電対が設置されている

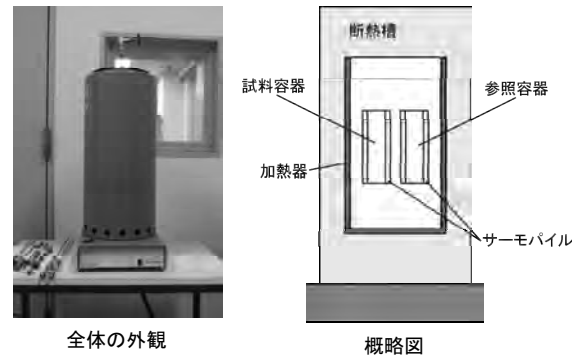


図 6 C80 の概要

構造となっており、検出感度を高めている。その双方の効果により、C80 の検出感度は 0.1  $\mu$ W/g のオーダーであり、DSC の検出感度である 1 mW/g のオーダーより極めて高感度となっている。

C80 での測定では、1 g の試料をステンレス鋼製の試料容器に充てんし、容器内を酸素で 0.6 MPa に加圧した。その試料を、室温から 200 °C まで昇温速度 0.1 °C/min で昇温し、熱流束を測定した。

##### 2) 測定結果

###### (1) DARC による測定結果

DARC によるポリエチレングリコール及びオレイン酸 (試料量 0.7 g) の測定結果を図 7 に示す。DARC で測定を行った結果、いずれの物質においても酸化反応によると考えられる発熱を検知することができた。また、測定時間はいずれも約 1 日であった。既存の自然発火評価試験法では、最低 7 日間の時間が必要であり、それに比べると短時間で自然発火危険性を評価できる可能性が

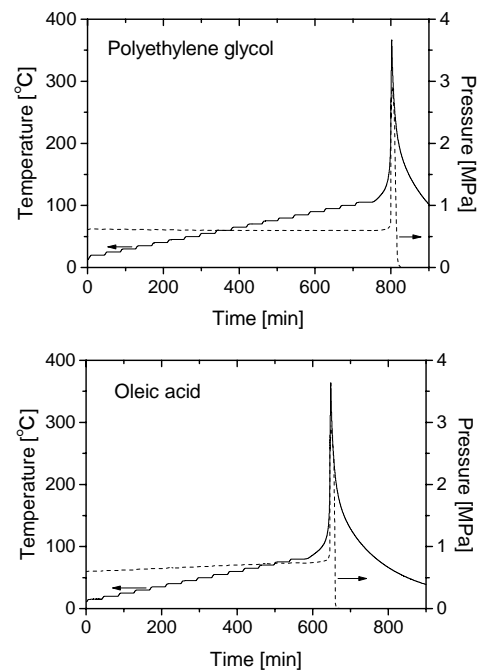


図 7 DARC によるポリエチレングリコール及びオレイン酸 (試料量 0.7 g) の測定結果

あることが示された。

DARC によって測定された発熱速度を図 8 に示す。比較のために、試料量 0.7 g の結果と 6.0 g の結果を併せて示した。その結果、断熱熱量計による測定の際に見られる一般的な傾向と異なり、試料量が多い時に測定される発熱速度が小さくなる現象が見られた。これは、試料容器内に充てんした試料と酸素の界面で生じた反応による発熱を測定したことによると考えられる。すなわち、試料量を増大させたとしても、試料と酸素との界面の面積はほとんど変わらないことから、発生する熱量はほとんど変化しない。よって、試料量が増加すると、見かけ上試料重量当たりの発熱量は減少する。断熱系では断熱温度上昇と試料重量当たりの発熱量は等価であることから、試料量が増加することで、測定される断熱温度上昇は減少する。

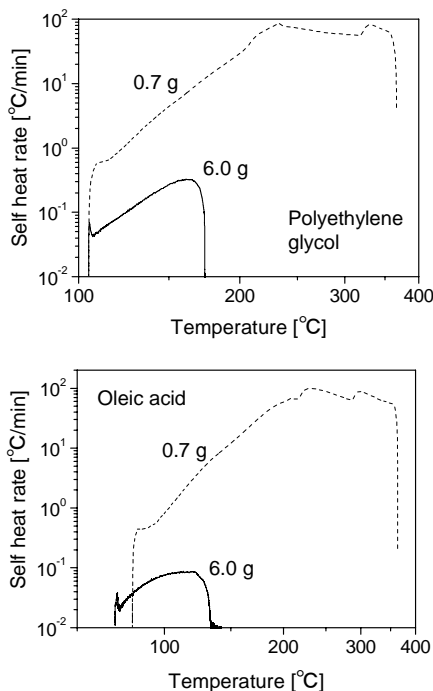


図 8 DARC によるポリエチレングリコール及びオレイン酸の発熱速度の比較

(2) DARC による測定結果と、他の熱量計 (ARC, C80) による測定結果との比較

ポリエチレングリコール及びオレイン酸の ARC 及び DARC による測定結果を図 9 に示す。図 9 には、DARC の測定結果は、試料量 0.7 g の時の結果を示した。また、ARC の測定データを  $\phi$  補正した補正結果を合わせて示した。その結果、ARC の  $\phi$  補正後の補正結果は、試料量 0.7 g での DARC の測定結果とほぼ一致した。よって、当該測定条件における DARC による測定は、試料容器の影響がほとんどない条件での発熱挙動が測定できていると考えられる。

笹田らは、既存の自然発火評価試験法の代替法として加圧 DSC 及び ARC の適用可能性を検討しており、既存の自然発火評価試験法による最低自然発火温度は、酸素

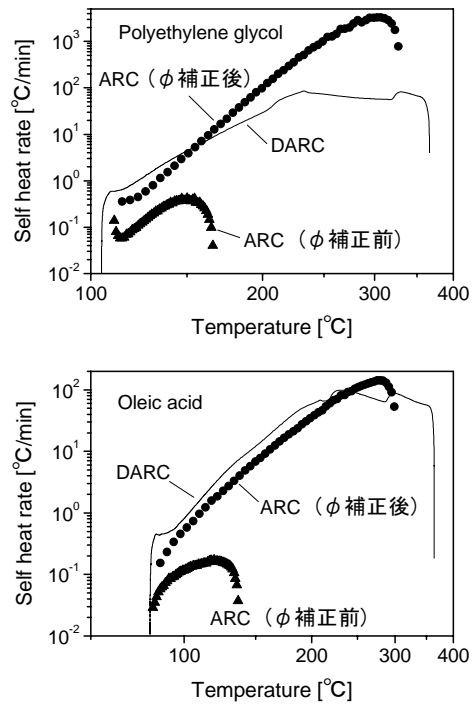


図 9 ポリエチレングリコール及びオレイン酸の ARC の補正結果と DARC の測定結果の比較

で加圧した容器内の試料の ARC による外挿発熱開始温度 ( $\phi$  補正後に  $0.02 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$  の発熱速度となる温度) との相関があるとしている<sup>21)</sup>。さらに岩田は、液体化学物質の自然発火危険性評価に関する検討を行っており、既存の自然発火評価試験法による最低自然発火温度は、C80 によって測定された発熱開始温度 (ベースラインから熱流束が立ち上がる温度) とほぼ一致するとしている<sup>23)</sup>。よって、ARC の補正結果及び DARC の測定結果から外挿発熱開始温度 ( $0.02 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$  の発熱速度となる温度) を計算し、それらの計算結果と C80 によって測定された発熱開始温度を比較した。外挿発熱開始温度の求め方の概念を図 10 に示す。また、C80 によって測定されたポリエチレングリコール及びオレイン酸の発熱挙動を図 11 に示す。

上記の方法により求めた C80 測定により得られた発

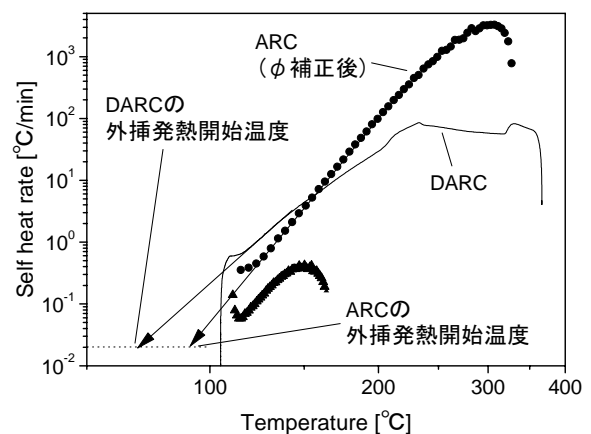


図 10 ARC 及び DARC 結果からの外挿発熱開始温度の求め方の概要

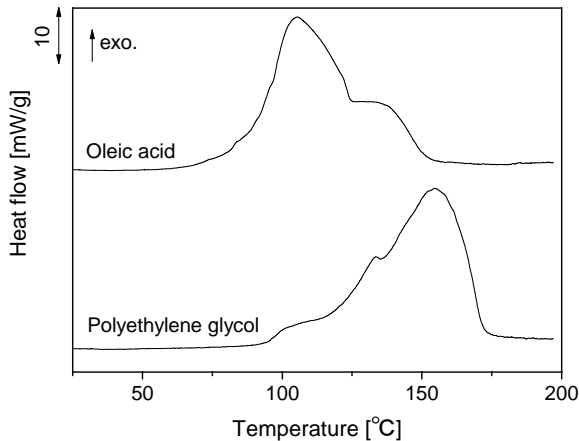


図 11 C80 によって測定されたエチレングリコール及びオレイン酸の発熱挙動

熱開始温度及び ARC, DARC により得られた外挿発熱開始温度を表 3 にまとめた。その結果、オレイン酸において、それぞれの測定方法で得られた発熱開始温度は、大きな差が見られなかった。一方、ポリエチレングリコールにおいて、DARC により得られた発熱開始温度は、ARC 及び C80 により得られた発熱開始温度よりも明らかに低くなった。C80 によって得られた発熱挙動を見ると、オレイン酸とポリエチレングリコールでは発熱挙動が大きく異なっている (図 11)。すなわち、ARC 及び DARC の測定結果を外挿する際、オレイン酸とポリエチレングリコールの反応挙動の違いが評価結果に影響を及ぼしている可能性が考えられる。しかし、いずれの測定方法でもオレイン酸の発熱開始温度は、ポリエチレングリコールの発熱開始温度よりも低い値を示しており、DARC での測定によって、化学物質の自然発火危険性の大小が評価できていると考えられる。

以上により、DARC を用いた測定は、既存の自然発火評価試験法よりも短時間で物質の自然発火性を評価できるスクリーニング法として活用できる可能性が示された。

## 5 おわりに

貯槽などに蓄えられた大量の化学物質は、その中で発熱反応が生じると、蓄熱しやすいことから反応が熱暴走する可能性がある。反応の初期はきわめてゆっくりと事象が進展するために作業には認識しづらく、反応の進展を認識した時にはすでに熱暴走を止めるための措置を講ずるには時間が足りない場合が多い。したがって、事前の危険性評価が極めて重要となる。そこで、微小な発熱から多段階の反応による暴走反応や自然発火の危険性を精密に評価できると考えられる示差型断熱熱量計

(DARC) を導入し、従来装置 (ARC) との比較検討を行うことにより得られた結果の妥当性を検討した。また、貯槽の定期修理・解体時の危険性が懸念される反応として、貯槽内容物の酸化による自然発火を選定し、油類のモデル物質としてポリエチレングリコール及びオレイン

表 3 C80 測定により得られた発熱開始温度及び ARC, DARC により得られた外挿発熱開始温度

測定装置	温度 [°C]	
	オレイン酸	ポリエチレングリコール
DARC (外挿発熱開始温度)	49	64
ARC (外挿発熱開始温度)	46	90
C80 (ベースラインから熱流束が立ち上がる温度)	55	83

酸の酸化による発熱挙動を測定し、自然発火性の評価への適用性を検討した。

その結果、DARC は、断熱条件での発熱の追従性が優れており、特に発熱量が小さい反応の発熱挙動を精度よく測定できることを確認できた。また、ARC での測定が困難である微弱な発熱を示す反応について、DARC では実規模での発熱挙動を推測するために必要な反応速度パラメータを ARC よりも精度よく予測できることを確認できた。

さらに、DARC で測定を行った結果、いずれの物質においても酸化反応によると考えられる発熱を検知することができ、既存の自然発火評価試験法と比べると短時間で自然発火危険性を評価できる可能性があることが示された。

以上の結果を踏まえ、今後、従来の試験法で評価が困難であった複数の反応や多段階の反応が生じる物質や混合物の暴走反応に関する危険性を評価することにより、爆発・火災災害の防止のための検討の基盤となるデータを提供していく。また、DARC の測定による自然発火危険性の評価への適用例を蓄積し、火災災害の防止に貢献していく。

## 参考文献

- 1) 職場のあんぜんサイト、化学工場の貯蔵タンクのものぞき窓が破裂、[http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen\\_pg/SAI\\_DET.aspx?joho\\_no=101325](http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/SAI_DET.aspx?joho_no=101325), 参照 2015-06-22.
- 2) 職場のあんぜんサイト、クレオソート油の貯蔵タンクの開放検査の準備中に貯蔵タンクが爆発、[http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen\\_pg/SAI\\_DET.aspx?joho\\_no=101094](http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/SAI_DET.aspx?joho_no=101094), 参照 2015-06-22.
- 3) 八島正明. 産業現場における火災・爆発災害と GHS 分類 - 引火性液体と可燃性固体の場合 -. 労働安全衛生総合研究所特別研究報告 JNIOSH-SRR-NO.40 : 2010; 5-12.
- 4) 森崎繁, 駒宮攻額, 内藤道夫. 反応性物質の熱安定性に関する研究 - 熱分析及び断熱測定 -. 産業安全研究所特別研究報告 SRR-83-1 ; 1983
- 5) 森崎繁, 安藤隆之. 化学物質の熱危険性の解析と予測. 産業安全研究所安全資料 RIIS-SD-88 ; 1988
- 6) 琴寄崇, 内藤道夫. 自然発火試験装置の構造と性能. 産業安全研究所研究報告 RR-27-2 ; 1979

- 7) 琴寄崇, 内藤道夫, 丸田道男, 秋田一雄. 自然発火試験装置を用いて熱発火限界温度を算出する試み. 安全工学. 1981; 20(1): 9-15.
- 8) 琴寄崇, 内藤道夫. 堆積木粉類の酸化発熱性状. 産業安全研究所特別研究報告 SRR-82-1 : 1982; 117-135.
- 9) 琴寄崇. 有機新素材物質に対する BAM 蓄熱貯蔵試験実施例. 産業安全研究所特別研究報告 SRR-No.12 : 1993; 77-82.
- 10) Townsend DI, Tou JC. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter. Thermochim. Acta. 1980; 37: 1-30.
- 11) 菊池武史. ARC による反応性化学物質の熱暴走危険性の評価. 住友化学. 1989; 1989-I: 61-81.
- 12) 菊池武史. ARC 測定データの実装置への適用方法. 安全工学. 2001; 40: 100-107.
- 13) Wu F. A new era of  $\Phi=1$  differential accelerating rate calorimetry. Proc. of Asia Pacific Symposium on Safety APSS2009. 2009: 376-379.
- 14) Kimura A, Otsuka T. Performance evaluation of differential accelerating rate calorimeter for the thermal runaway reaction of di-*tert*-butyl peroxide. J. Therm Anal. Calorim. 2013; 113: 1585-1591.
- 15) 佐藤嘉彦, 板垣晴彦. 示差型断熱熱量計の熱的危険性評価に対する適用範囲の検討. 労働安全衛生研究. 2015; 8(1): 3-12.
- 16) Kersten RJA, Boers MN, Stork MM, Visser C. Results of a Round-Robin with di-tertiary-butyl peroxide in various adiabatic equipment for assessment of runaway reaction hazards. J. Loss Prev. Process Ind. 2005; 18: 145-151.
- 17) Batt L, Benson SW. Pyrolysis of di-tertiary butyl peroxide: temperature gradients and chain contributions to the rate. J. Chem. Phys. 1962; 36: 895-896.
- 18) Huff JE. Emergency venting requirements. Plant/Ope. Prog. 1982; 1: 211-229.
- 19) Huff JE. Emergency venting requirements for gassy reactions from closed-system tests. Plant/Ope. Prog. 1984; 3: 50-59.
- 20) Yoshihiko Sato. Evaluation for spontaneous ignition hazards of chemical substances using differential accelerating rate calorimeter. Proc. of the 5th World Conference of Safety of Oil and Gas Industry (WCOGI2014). 2014: OS9-5.
- 21) 笹田知延, 大泉暁敬, 岡田理, 白井修, 三宅淳巳, 小川輝繁. オイルなどの漏えいによる自然発火に関する研究-1. 第 41 回安全工学研究発表会講演予稿集. 2008: 39-40.
- 22) 平生義孝, 田中則章, 市村清. ARC による自然発火性の評価. 第 23 回安全工学研究発表会講演予稿集. 1990: 129-132.
- 23) 岩田雄策. 液体化学物質の酸化発熱の危険性評価法. 第 46 回安全工学研究発表会講演予稿集. 2013: 41-42.