

熱量計における熱流束測定時の伝熱遅れの補正法†

西 脇 洋 佑*1 山 下 真 央*2 大 塚 輝 人*1 佐 藤 嘉 彦*1 熊 崎 美 枝 子*3

化学物質を扱う際には爆発・火災につながるような発熱反応に関する危険性を調査し、災害防止策と災害発生時の被害低減策を検討しておくことが求められている。化学反応の発熱に関する危険性を評価するのに有用な熱量計では、ある程度の量を反応させるために容器を大きくする必要がある。結果として熱容量や伝熱の影響が大きくなり、伝熱遅れによって実際よりも低い発熱速度が計測される問題が残っている。そのため、時定数を用いた伝熱遅れの評価方法が確立されているが、一般的には多段伝熱の影響を無視し、分析者の目視での判定に頼る必要があり、危険性の調査時に過小・過大評価を招く恐れがある。そこで、多段伝熱を想定した伝熱遅れ補正に対応可能な式と時定数の最適値の推定が可能な計算式を用いた伝熱遅れ補正法を提案し、精度向上について検討を行った。提案した伝熱遅れ補正法は、労働現場の発熱反応の危険性に関する情報の取得を補助することが期待される。

キーワード: 熱量計, 時定数, 伝熱遅れ, ヒートパルス, 熱的危険性, 混触危険性

1. はじめに

発熱を伴う化学反応は温度の上昇とともに反応速度の上昇を引き起こし、最終的には反応暴走から爆発・火災・有害な化学物質の漏洩に至る恐れがある。そのため、化学物質を扱う際には熱分解や混触時の発熱反応の危険性を調査し、災害防止策と災害発生時の被害低減策を検討しておくことが労働災害防止のためにも求められている。ここで、発熱反応の危険性について SDS や文献の調査で得られる情報が十分でない場合、熱量計による発熱速度や反応熱の測定が有効である。発熱速度や反応熱の比較から化学反応の発熱反応の危険性の比較が可能であり、さらに反応速度論的解析を行うことで反応速度パラメータを求められ、測定条件以外での発熱速度の予測ができるようになる。

2種類以上の化学物質の混合によって生じる危険性である混触危険性の調査には一般的に反応熱量計が利用されるが、ある程度の量を反応させるために容器を大きくする必要があり、結果として熱容量や伝熱の影響が大きくなることで、化学物質からセンサーまでの伝熱の遅れによって実際よりも低い発熱速度が計測される問題が生じてしまう¹⁾。そのため、次の式であらわされるような時定数を用いた伝熱遅れの評価方法が確立されている²⁾。

$$\hat{q}(t) = q(t) + \frac{C}{Ah} \frac{dq(t)}{dt} \quad (1)$$

ここで t は時間、 $\hat{q}(t)$ は真の熱流束、 $q(t)$ は伝熱遅れの

影響を受けている見かけの熱流束、 C は熱容量、 A は伝熱面積、 h は熱伝達係数である。またこの時、式(1)は時定数 τ を用いて次の式のように整理できる。

$$\hat{q}(t) = q(t) + \tau \frac{dq(t)}{dt} \quad (2)$$

式(2)は微分法 (Differential method) として、一般的な時定数を用いた伝熱遅れ補正に用いられている³⁾⁶⁾。

式(2)を用いた時定数による伝熱遅れ補正の実施時には、意図的に発熱・吸熱を起こし、想定される挙動と実際の挙動の差が最も小さくなる値を探す必要がある。系の熱を変化させる作業として、熱量計内に挿入したヒーター (発熱源) からのヒートパルスで加熱する方法 (校正ヒーター法) や試料容器の温度と異なる温度の水を注入する方法 (スパイク法) が存在する⁷⁾。ただし、スパイク法は校正ヒーター法に対して容易に校正が可能であるものの、精度は劣るといった問題を有する²⁾。

ここで、式(2)を用いた伝熱遅れ補正では、反応物からセンサーまで多段階で進行する伝熱 (多段伝熱) の影響を無視しており、さらに式(2)を用いた一般的な伝熱遅れ補正では分析者の目視での判定に頼る必要があることから、危険性の調査時に過小・過大評価を招く恐れがあると考えられる。そこで、多段伝熱を考慮した伝熱遅れ補正式を用いて、校正ヒーター法、最適値の推定が可能な計算式、最小値計算プログラムによる機械的な時定数の算出法について検討し、各問題点の解決を図った。

本研究はプロジェクト研究「トラブル対処作業における爆発・火災の予測と防止に関する研究」における、SDS 等で安全に運転するのに十分なデータを得ることが難しい化学物質の発熱に関するデータを的確に測定する手法の開発を目的に実施したものである。

2. 計算方法

1) 多段伝熱を考慮した伝熱遅れ補正式

熱量計内での伝熱が試料内部、試料容器など多段階で進行することを考えると、伝熱遅れは次の式のようにあら

† 本報の一部は、安全工学シンポジウム 2019 講演予稿集, pp. 336-337, 2019, 安全工学シンポジウム 2022 講演予稿集, pp. 412-413, 2022, 労働安全衛生研究, 第 15 巻 2 号, pp. 123-130, 2022 の記述の一部を加筆修正し、まとめ直したものである。

*1 労働安全衛生総合研究所化学安全研究グループ

*2 横浜国立大学環境情報学府

*3 横浜国立大学環境情報研究院

わすことができる。

$$q_1(t) = q(t) + \tau_1' \frac{dq(t)}{dt} \quad (3)$$

$$q_2(t) = q_1(t) + \tau_2' \frac{dq_1(t)}{dt} \quad (4)$$

$$q_3(t) = q_2(t) + \tau_3' \frac{dq_2(t)}{dt} \quad (5)$$

$$q_n(t) = q_{n-1}(t) + \tau_n' \frac{dq_{n-1}(t)}{dt} \quad (6)$$

ここで n は多段伝熱の段数である。2段階の伝熱を考える場合、式(3)と式(4)より次のような式が求められる。

$$\hat{q}_2(t) = q(t) + \tau_1' \frac{dq(t)}{dt} + \tau_2' \frac{dq(t)}{dt} + \tau_1' \tau_2' \frac{d^2q(t)}{dt^2} \quad (7)$$

式(7)を整理すると、次の式(8)が求められる。

$$\begin{aligned} \hat{q}_2(t) &= q(t) + (\tau_1' + \tau_2') \frac{dq(t)}{dt} + \tau_1' \tau_2' \frac{d^2q(t)}{dt^2} \\ &= q(t) + \tau_1 \frac{dq(t)}{dt} + \tau_2 \frac{d^2q(t)}{dt^2} \end{aligned} \quad (8)$$

本研究では式(2)および式(8)を用いて時定数による伝熱遅れ補正を実施した。

2) 最適な時定数の計算式

熱量計内の伝熱遅れを反映した最適な時定数を求めることで、伝熱遅れの影響を最低限に抑えた熱流束データを得ることが可能となるため、適切な校正が必要である。ここで、校正ヒーター法における伝熱遅れ補正に用いる時定数は、校正ヒーターで与えた矩形の熱流束(ヒートパルス)を最もよく再現できる値であると考えられる。そこで、ヒートパルスの熱流束と時間を機械的に制御し、得られた想定される発熱速度 q_{SET} と式(2)または式(8)による伝熱遅れ補正後の発熱速度 \hat{q} の誤差の二乗和 S^2 を次の式から求めた。

$$S^2 = \sum (q_{SET} - \hat{q})^2 \quad (9)$$

ここで S^2 が最小の時定数で、伝熱遅れ補正が可能な限り適切に行われていると考えられる。複数の時定数を扱う場合、 S^2 の最小値を検索するために多大な労力がかかる場合があるため、自動的な算出法が求められる。

本研究では Excel(Microsoft)内のソルバー機能(GRG非線形計画法)によって S^2 の最小値を求めた。

3) データ処理

時定数による伝熱遅れ補正は熱流束データのノイズの増幅を招き、適切な発熱速度の算出が困難になる場合がある。そこで、 q については時定数補正前に 151 点を対象とした次の式のような 3 次関数による重み付き移動平

均法を実施し、さらに重み付き移動平均計算時の微分式から式(2)および式(8)で用いる微分値を得た。

$$q(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 \quad (10)$$

ここで a は t ごとの定数である。

本研究では Excel(Microsoft)による測定点含む前後 75 点に対する LINEST 関数を用いて各 a の算出を行った。

3. 実験装置・方法

1) ヒートパルス発生装置

ヒートパルスの熱流束と時間を機械的に制御するため、マイコン(Arduino SRL, Arduino Leonardo)とリレー回路、直流電源(サンハヤト(株), DK-910)を用いた。マイコンでは内部のタイマー機能を利用してリレーの ON と OFF を制御している。本研究では発熱時間は 40 min、電圧は 1.5 V とした。

簡易なヒートパルス発生装置としては直流電圧として電池、マイコンとリレー回路の代替として手動スイッチとタイマーが利用できると考えられるが、電池の消耗と熱量計の測定間隔に対するスイッチ操作の時間の精度に注意が必要となるため本研究では採用しなかった。

2) 反応熱量計

反応熱量計として図 1 に示す装置⁹⁾を用いた。ここで、発熱速度の記録にはデータロガー(江藤電気(株), Cadac3, 測定間隔 1 s, 測定精度 0.1 μ V)とペルチェ素子(Laird Technologies, 30 mm \times 30 mm, P/N ペア数 127)を用いた。試料容器には 16 ml ガラス製バイアル瓶を用いた。

また、校正ヒーター法の発熱源として白金抵抗体(pt100, 直径 3 mm, 長さ 10 mm)を用い、試料容器内の試料に挿入して校正を実行する手法⁹⁾を選択した。

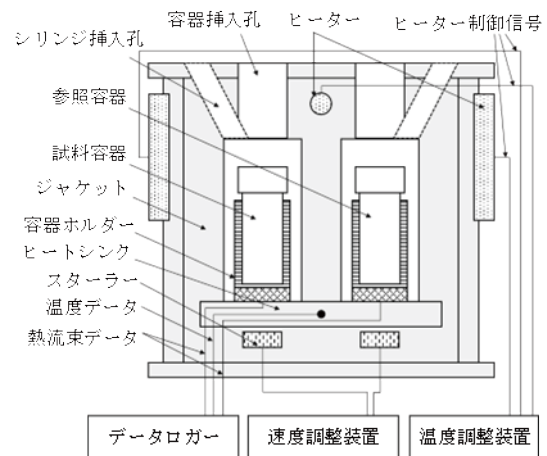


図 1 反応熱量計概略図

3) 発熱挙動測定

時定数による伝熱遅れ補正法の適用例として、本研究では水への溶解時の発熱による温度上昇から突沸を起こ

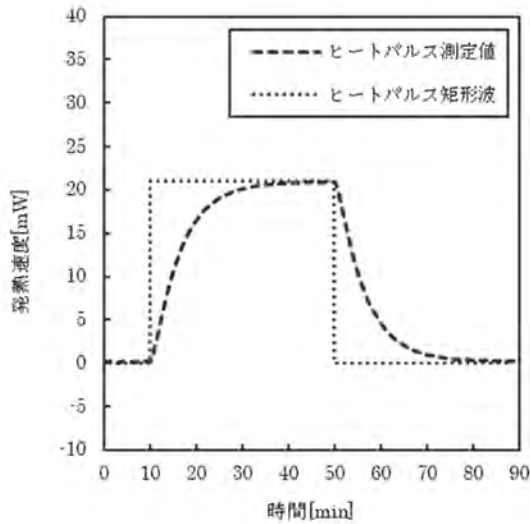


図2 ヒートパルス測定結果例

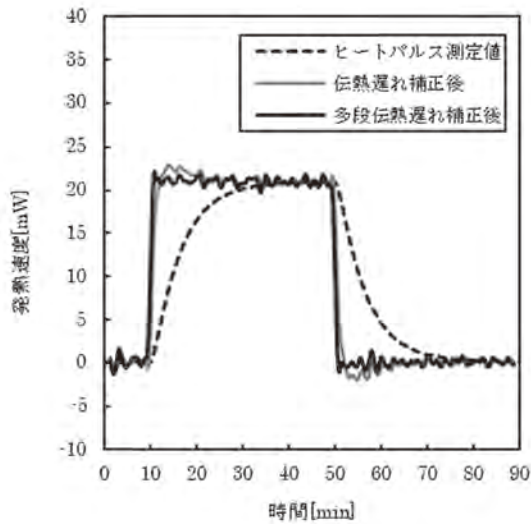


図3 ヒートパルス伝熱遅れ補正例

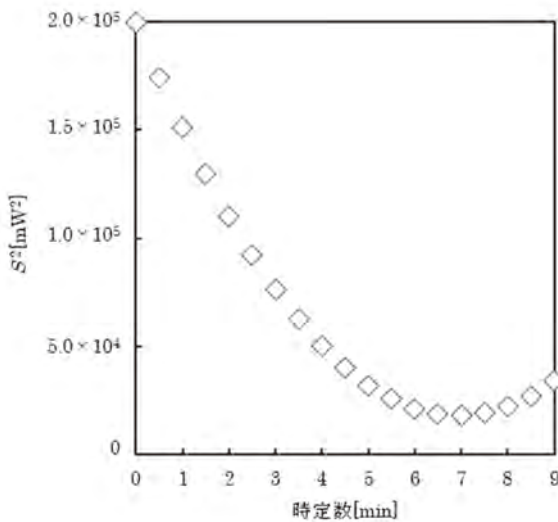


図4 伝熱遅れ補正時の時定数と S^2 の関係の例

し、周辺の労働者に薬傷を負わせる事故⁹⁾¹¹⁾が度々発生している水酸化ナトリウムと水の混触を選定した。試料として水酸化ナトリウム(97.0%)0.1 g をバイアル瓶に入れ、記録開始 10 分後に 4 ml の精製水をバイアル瓶に注入し、溶解時の発熱を 80 分記録した。この際、反応温度は 30°C に設定した。

混触による発熱の記録後、ヒートパルス発生装置と試料容器内の白金抵抗体を用いて時定数による伝熱遅れ補正に用いるヒートパルスの熱挙動を記録した。

4. 結果・考察

まず、校正ヒーター法から得られた混触による発熱後の水酸化ナトリウム水溶液のヒートパルス発生時の熱挙動を図 2 に示す。図 2 のヒートパルス測定値では伝熱遅れが発生しない場合に得られると考えられるヒートパルス矩形波に対して、時間的に遅れて発熱速度の変化が記録され、伝熱遅れが観察された。

表 1 時定数の平均算出結果

	τ_1 [min]	τ_2 [min ²]
伝熱遅れ補正	6.92	—
多段伝熱遅れ補正	6.92	5.28

次に式(9)による最適な時定数の算出を実施した結果を図 3 に示す。また、その際に算出された時定数の最適値について、表 1 に整理した。加えて、時定数の変化の影響を調べるため、式(9)で得られた最適値以外の時定数を 0 min から 9 min まで 0.5 min ずつ増やした場合の結果を図 4 に整理した。

図 3 のように、式(9)を用いることで伝熱遅れを補正し、矩形波を再現できるような時定数を得られることが示された。図 4 から分かるように、想定される発熱速度 q_{SET} と伝熱遅れ補正後の発熱速度 \hat{q} と誤差の二乗和 S^2 は算出された時定数で極小値をとり、算出された時定数で矩形波をよく再現できていることが分かる。

次に、式(2)で実施した伝熱遅れ補正と式(8)で実施した多段伝熱遅れ補正、補正を行わない場合の結果の比較を図 5 で行った。図 5 より、多段伝熱遅れ補正時は多段伝熱を想定しない補正時に対して S^2 が低下し、図 3 から分かる通り、より矩形波を再現できるような適切な補正が可能となっていることが示された。

最後に水酸化ナトリウム-水の混触時の発熱挙動と、得られた発熱挙動について伝熱遅れ補正を行った結果を図 6 に示す。また、その際の発熱量と最大発熱速度を表 2 に整理した。図 6 の測定値より、水を注入した 10 min より急激な発熱が見られ、90 min までに収まる様子が見られた。混触時の発熱量としては、無限希釈条件での水

酸化ナトリウムの理論的な溶解熱(44.6 kJ/mol¹²)に近い 42.4 kJ/mol であり、水酸化ナトリウムの溶解熱に由来すると考えられる。ここで、理論値よりも発熱量が僅かに小さくなった原因としては、水に対する水酸化ナトリウム量が無限希釈に対して多いことで溶解時のエンタルピー変化が小さくなったこと¹³、用いた水酸化ナトリ

ウム試薬が微量の不純物を含むことなどが考えられる。

図 6 と表 2 より、伝熱遅れ補正の有無は非常に大きな最大発熱速度の差を生むことが分かる。また、適切に伝熱遅れを補正できていると考えられる多段伝熱遅れ補正後の発熱挙動からは 1 段階の伝熱遅れのみを考慮した補正後の発熱挙動よりも高い最大発熱速度が得られた。よって、発熱速度から反応速度論的解析を行い反応の危険性を求める場合や発熱速度の差異から反応の激しさを比較して危険性を見積もる場合、多段伝熱を考慮しない 1 段階のみの伝熱遅れ補正では危険性を過小評価するおそれがあるとわかった。また、伝熱遅れ補正を行わない、あるいは適切に実施できない場合、発熱速度をもとにした危険性の調査では危険性を見誤る可能性があることがわかった。

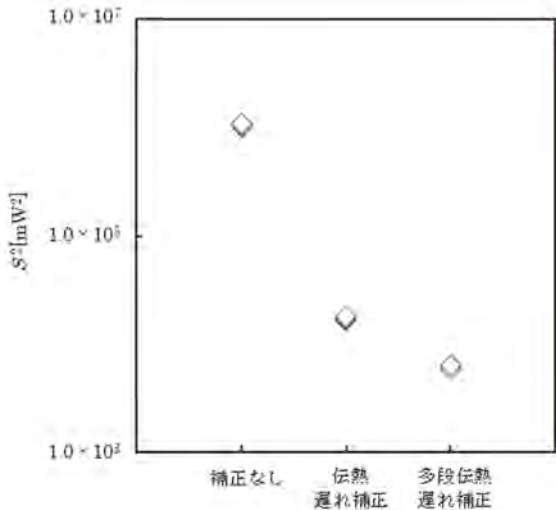


図 5 伝熱遅れ補正式と S^2 の関係

5. まとめ

多段伝熱を想定した伝熱遅れ補正に対応可能な式と時定数の最適値の推定が可能な計算式を用いた伝熱遅れ補正法を提案し、実際に高度な伝熱遅れ補正が実施できることを確認した。想定される発熱速度 q_{SET} と伝熱遅れ補正後の発熱速度 \hat{q} と誤差の二乗和 S^2 は極小値を有し、GRG 非線形計画法による極小値の探索から最も S^2 が小さくなる、最適な時定数を算出できることが示された。また、多段伝熱を考慮した伝熱遅れ補正式を用いることによって、 S^2 が小さくなり、精度の高い発熱速度を得ることができるとわかった。水酸化ナトリウムの溶解熱の発熱速度について、実際に伝熱遅れ補正法を適用したところ、多段伝熱を考慮しない伝熱遅れ補正後の最大発熱速度は、多段伝熱遅れ補正後の最大発熱速度に対して小さく、多段伝熱を考慮しない場合危険性を過小評価するおそれがあるとわかった。

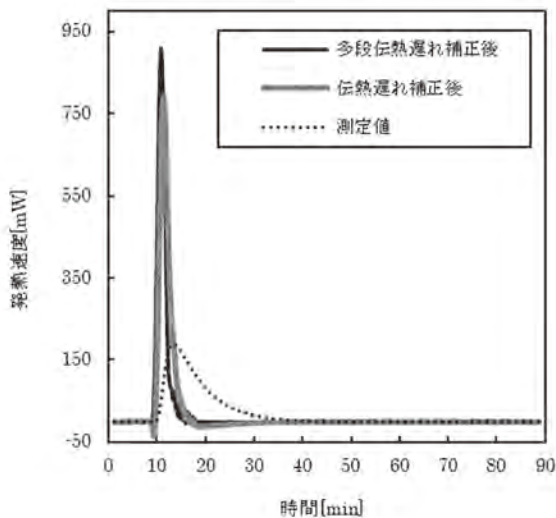


図 6 水酸化ナトリウム-水混触時の発熱挙動例

表 2 発熱ピークの平均解析結果

	最大発熱速度 [W/g-NaOH]	総発熱量 [kJ/g-NaOH]
多段伝熱遅れ補正	9.41	1.05
伝熱遅れ補正	8.08	1.05
測定値 (伝熱遅れ補正なし)	1.85	1.06

本研究で提案した手法によって、労働現場において、より精度が高い発熱反応の危険性に関する情報を得ることが可能になると考えられる。本手法によって、危険性の過小評価のおそれが小さくなる他、危険性の過大評価によって比較対象となる他の発熱反応の危険性の相対的な過小評価のおそれが小さくなることが期待される。また、伝熱遅れ補正式とそのために時定数算出法について情報を整理し、また広く普及している計算ソフトウェアで実行可能な最小値計算プログラムによる機械的な算出法を提供することで、反応熱量計による危険性の調査の新規導入の障壁が軽減されることが期待される。加えて、今後本研究で提案した手法によって得られた各試料や装置に最適な時定数に関するデータの蓄積によって、より正確かつ容易な伝熱遅れ補正の実施も可能になることが期待される。

参考文献

- 1) Zogg A, Stoessel F, Fischer U, Hungerbühler K. Isothermal reaction calorimetry as a tool for kinetic

- analysis. *Thermochim. Acta.* 2004; 419: 1-17.
- 2) 大塚輝人, 熊崎美枝子. 熱量計の熱伝達を考慮した時定数補正の最適化. *労働安全衛生研究.* 2011; 4: 15-22.
 - 3) Point R, Petit JL, Gravelle PC. Reconstruction of thermokinetics from calorimetric data by means of numerical inverse filters. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1979; 17: 383-393.
 - 4) Cesari E, Gravelle PC, Gutenbaum J, Hatt J, Navarro J, Petit JL, Point R, Torra V, Utzig E, Zielenkiewicz W. Recent progress in numerical methods for the determination of thermokinetics. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1981; 20: 47-59.
 - 5) Wadsö L, Smith A, Shirazi HM, Mulligan SR, Hofelich T. The isothermal heat conduction calorimeter: a versatile instrument for studying processes in physics, chemistry and biology. *J. Chem. Edu.* 2001; 78: 1080-1086.
 - 6) Vincent L, Sbirrazzuoli N, Vyazovkin S. Evaluation of the Dynamic Response of a New Heat Flux Calorimeter for Kinetic Purposes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002; 41: 6650-6655.
 - 7) 株式会社パルメトリクス. Spike法によるダイナミックコレクションのパラメータの選び方. *Technical Note.* 2006; 15: 1-4.
http://www.palmetrics.co.jp/_userdata/Technical%20note%20TN-15.pdf (最終アクセス日 2022年6月10日)
 - 8) 西脇洋佑, 山下真央, 大塚輝人, 佐藤嘉彦, 熊崎美枝. ヒートパルスと高次の時定数を用いた反応熱量計の伝熱遅れ補正法における発熱源位置の影響. *労働安全衛生研究.* 2022; 15 2: 123-130.
 - 9) 独立行政法人労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所. 労働安全衛生総合研究所爆発火災データベース. https://www.jniosh.johas.go.jp/publication/houkoku/houkou_2020_05.html (最終アクセス日 2022年6月10日)
 - 10) 厚生労働省. 職場のあんぜんサイト.
https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/SAI_DET.aspx?joho_no=100886 (最終アクセス日 2022年6月10日)
 - 11) 厚生労働省. 職場のあんぜんサイト.
https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/SAI_DET.aspx?joho_no=000865 (最終アクセス日 2022年6月10日)
 - 12) Murch LE, Giaque WF. THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SODIUM HYDROXIDE AND ITS MONOHYDRATE. HEAT CAPACITIES TO LOW TEMPERATURES. HEATS OF SOLUTION. *J. Phys. Chem.* 1962; 66: 2052-2059.
 - 13) Young JCO, Coffee Cup Calorimeter Heat Loss Correction. *Chem. Educator.* 2016; 21: 53-62.