## 酸塩基および水和反応による小スケールデュワー瓶の健全性評価

1. 緒言

化学物質は製品の開発、製造から廃棄まで様々な 過程で大量に使われている。しかし、化学物質は、 混合によって有害物質の漏洩および爆発といった大 規模な事故を引き起こす場合がある。このような化 学物質の混合による事故を未然に防ぐために、危険 性評価<sup>1)</sup>が必要とされている。

化学物質の混合危険性評価手法は種々の方法が知られており、試験管およびビーカーなどを用いたスクリーニング試験は低再現性および低精度であり、反応熱、発熱速度および圧力などを測定する反応熱量計(RC-1)および超小型反応熱量計(Super CRC)などは操作が複雑で、装置が高価であるといった課題を有しており、国連危険物輸送分類試験で定められているデュワー瓶試験は容量が1.0~1.5Lと多く、測定時の危険性および測定後の廃棄物処理問題などが懸念されている。

そこで、本研究では、操作が簡便かつ低コストで の測定が可能なデュワー瓶試験に着目した。小スケ ールデュワー瓶試験は、国連危険物輸送分類試験で 定められているデュワー瓶よりも小スケールにする ことで試料を少量にし、試験管およびビーカーなど に代わる新たなスクリーニング試験を提案するもの として検討した。小スケールデュワー瓶試験は小ス ケール化により装置の外部環境からの影響が顕著で あると考えられるため、再現性および精度の高い評 価手法の確立を目的とし、撹拌、試料投入方法、試 料量および環境温度の影響を塩酸(HCI)および水酸化 ナトリウム水溶液(NaOHaq)の中和反応から検討した。 次に、RC-1の校正などで用いられている無水酢酸

(C4H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)と水(H<sub>2</sub>O)の水和熱測定により小スケールデ ュワー瓶試験の再現性および精度を検討した。

## 2. 実験

小スケールデュワー瓶(容量 40 mL、高さ 190 mm、 内径 17 mm)を用いた混合危険性試験装置を Fig. 1 に 日大生産工(学部) ○鈴木 理沙 日大生産工 吉野 悟, 小森谷 友絵, 坂本 恵一

示した。試料はそれぞれ 0.5 mol L<sup>-1</sup>の HCl および NaOHaq を用いた。温度測定として用いる熱電対は① 試料全量の中心(液中)、②試料全量の液面、③液面の 上部(間隔:10 mm)とし、さらに④デュワー瓶の外部に も設置した。撹拌を行う際は、撹拌子(10× $\phi$ 4 mm) を用いて、750 rpm で行った。試料投入位置は、デュ ワー瓶の最上部(Irop)、最上部から 10 mm 下(I<sub>10</sub>)、試 料の液面(Isur.)の 3 点として比較した。試料量は 10 mL および 5 mL とし、中和の確認は pH 指示薬として *p*-ニトロフェノールを用いた。また、反応熱はモル比 熱を用いて算出した。

C4H6O3とH2Oの水和熱測定は等モル比で測定を行い、測定結果の再現性および精度を検討した。



Fig. 1 Screening equipments of reactive chemical hazards

## 3. 結果および考察

3.1 初期条件の検討

投入位置を変えた場合の温度変化( $\Delta T$ )および反応 熱の測定結果を Table 1 に示した。Isur.では、液中の温 度変化( $\Delta T_{Center}$ )、液面の温度変化( $\Delta T_{Surface}$ )および反

Appropriate evaluation of small scale Dewar vessels using neutralization and hydration reactions

Risa SUZUKI, Satoru YOSHINO, Tomoe KOMORIYA and Keiichi SAKAMOTO

応熱が一致し、試料内の温度分布が均一になった。 一方で、Irop および Iro では、 $\Delta T_{Center}$ 、 $\Delta T_{Surface}$  およ び反応熱が一致せず、試料内の温度分布も均一には ならなかった。

試料量を変えた場合の $\Delta T$ および反応熱の結果を Table 2 に示した。試料量 10 mL では $\Delta T_{\text{Center}}$ 、 $\Delta T_{\text{Surface}}$ および反応熱が一致し、試料内の温度分布が均一に なった。一方で、試料量 5 mL では、 $\Delta T_{\text{Center}}$ 、 $\Delta T_{\text{Surface}}$ および反応熱が一致せず、試料内の温度分布も均一 にはならなかった。

pH指示薬を用いて最大温度到達時間までの中和反応は、I<sub>Top</sub>およびI<sub>10</sub>または試料量が5mLでは確認されなかった。試料投入位置が液面から離れている場合に中和されなかった原因は試料投入後に試料全量が液面に到達するまで時間がかかることおよび試料がデュワー瓶の壁面に残るためであると考えられる。 また、試料量5mLでは撹拌を行わなかったため、反応が均一に生じなかったと考えられる。

次に、室温と試料の初期温度の差が *ΔT*<sub>max</sub> に及ぼす 影響を Fig. 2 に示した。試料の初期温度が高いほど *Δ T*<sub>max</sub> は小さくなった。これは、試料の初期温度が高い ほどデュワー瓶およびデュワー瓶内の試料上部の空 気を加熱する熱量が多くなるため、*ΔT*<sub>max</sub> が小さくな ると考えられる。室温よりも試料の初期温度が高い ときの相関係数は 0.44 となった。一方で、室温より も試料の初期温度が低い場合は相関係数が 0.83 とな り相関性が高いことがわかった。

これらの結果により初期条件は、試料量 10 mL、液 面からの試料投入位置、750 rpm で撹拌し、試料の初 期温度よりも室温の方が高いという条件とした。

## 3.2 測定結果の再現性および精度

C4H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oとの水和熱測定の結果をFig.3に示 した。室温 25.7℃、試料の初期温度 24.5℃ で測定開 始したところ、最大温度は約 20 秒で 1.5℃ 温度が降 下した後上昇に転じ、約 5800 秒で到達した。発熱反 応開始後から指数関数的に温度が上昇し、約 5800 秒 の最大温度になるまでに、液中の温度変化が液面か ら 10 mm の空気の温度変化と重なることから、発熱 量と放熱量は同様の値になると考えられる。

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oの反応熱は標準生成エンタルピーか ら計算すると 60.6 kJ mol<sup>-1</sup>であるが、49.0 kJ mol<sup>-1</sup>と 実測され、約11.5 kJ mol<sup>-1</sup>の差があることがわかった。 この差は、測定結果に容器の熱容量および容器の上 部からの放熱量を加味していないためであると考え られる。 4. 結論

HCl と NaOHaq の中和熱測定では、小スケールデ ュワー瓶試験の初期条件は液面からの試料投入位置、 試料量 10 mL、750 rpm で撹拌し、試料の初期温度よ りも室温の方が高いという最適条件を導き出した。 C4H6O2と H2O の水和熱測定では、反応熱の計算値と 実験値が一致せず、測定結果に放熱量を加味する必 要があることがわかった。

Table 1 Results of  $\Delta T$  and heat of reaction in each position of sample injection

			Heat of reaction			
Position of sample injection	$\Delta T_{\text{Center}}$	$\Delta T_{\text{Surface}}$	Center	Surface		
	(K)	(K)	(kJ mol <sup>-1</sup> )	$(kJ mol^{-1})$		
I <sub>Top</sub>	3.1	1.9	52.3	32.0		
$I_{10}$	2.8	2.6	47.2	43.9		
I <sub>sur.</sub>	3.3	3.3	55.7	55.7		

Table 2Results of  $\Delta T$  and heat of reactionin each amount of sample

			Heat of reaction		
Amount of sample (mL)	$\Delta T_{\rm Center}$	$\varDelta T_{\rm Surface}$	Center	Surface	
	(K)	(K)	$(kJ mol^{1})$	$(kJ mol^{-1})$	
10 (stirrer)	3.3	3.3	55.7	55.7	
5 (no stirrer)	1.0	0.4	16.9	6.75	







 三宅 淳巳, 伊里 友一朗, 化学プロセス安全管理 のための熱測定, 熱測定, 43, (2016) 19-24

2) United Nations, Recommendations on the transport of dangerous goods, 化学工業日報社, (2010) pp 303-307