

危険性評価手法を目指した小スケールデュワー瓶による 固液反応の中和熱の測定

日大生産工 ○松澤 由歩 日大生産工(院) 板橋 佑和
日大生産工 吉野 悟

1. はじめに

化学産業では多種多様の化学物質が使用され、ライフサイクルにおける危険性評価が行われている。その中で特に廃棄過程では、実験で使った濃度の異なる廃液などの化学物質の混合危険性を確認せずにタンクなどへ集められる場合がある。そのため、予期していない化学反応が引き金となり火災および爆発などの事故が発生することがある。

混合危険による事故を未然に防ぐための危険性を評価する方法として、小型反応熱量計(Super CRC)および試験管試験などがある。Super CRCは感度の高い装置であるが、装置が高価なため現場で簡易的に測定することが困難である。試験管試験は簡易的な方法であるが、断熱性が低く混合熱が小さくなる可能性があるため、危険性が過小評価になることがある。そこで、国連危険物輸送分類試験で定められている断熱性があるデュワー瓶(容量1-1.5 L)を40 mLに小スケール化した小スケールデュワー瓶に着目した。小スケールデュワー瓶を用いた研究は、鈴木らが液-液反応による中和熱および水和熱において、高い再現性を確認¹⁾している。一方で、混合危険に由来する事故は液-液反応に限らず、水と廃リチウムの混合による事故²⁾等の固-液反応の事故も発生する可能性がある。固-液反応は不均一系であることから再現性を検討する必要がある、これにより最適な測定条件の確立が期待される。

本研究では、反応が明確であり取扱いが容易な水酸化カリウムと酢酸を対象とした。固-液反応の混合危険性評価における精度および再現性の検討を目的とし、まず、試料の混合比を変え混合時の温度変化(ΔT)を測定した。次に ΔT から発熱量を算出し、相対標準偏差(RSD値)を算出し精度および再現性の検討を行った。

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評価試験装置をFig. 1に示した。試料は水酸化カリウム(和光純薬工業社製)と酢酸(純度99.7%水溶液, 関東化学社製)を用い、試料量は酢酸の量を3および6, 8, 10 mLとして、それぞれに水酸化カリウムを1粒(0.073-0.086 g)投入した。温度変化はK型熱電対を用い、試料温度は試料全量を中心に設置し、環境温度はデュワー瓶の外部に設置し測定した。攪拌は10×φ4 mmの攪拌子を用いて750 rpmとした。RSD値は、標準偏差を発熱量の平均値で割り百分率で算出した。発熱量 Q は式(1)を用いて算出した。

$$Q = m c \Delta T \quad (1)$$

ここでは m は質量(g)であり、 c は比熱($\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$)、 ΔT は温度変化(K)である。

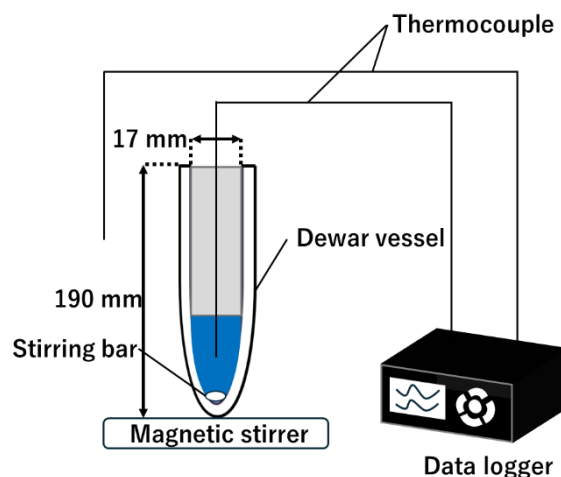


Fig. 1 Schematic drawing of small-scale dewar vessel test apparatus

Measurement of neutralization heat of solid-liquid reactions using small-scale dewar vessels for mixing hazard evaluation

Yuho MATSUZAWA, Yuto ITABASHI and Satoru YOSHINO

3. 結果および考察

酢酸の量を3および6, 8, 10 mLとして水酸化カリウムを混合したときの温度曲線をFig. 2に示し, それぞれの最高温度到達時間(T_s), 最大温度差(ΔT)をTable 1に示した。酢酸の量3 mLは, 水酸化カリウム投入後に2 s間の吸熱が観察され, その後発熱を示した。このときの T_s は521 sで ΔT は8.4 Kと示された。酢酸の量6および8, 10 mLの T_s はそれぞれ414および484, 602 sで, ΔT はそれぞれ6.3および4.6, 3.9 Kとなった。酢酸の量が減少すると ΔT が増加し T_s は減少する傾向が示された。これらから, 水酸化カリウムの発熱が酢酸の温度上昇に使われていることが考えられる。酢酸の量3 mLの T_s は6 mLのときの T_s (414 s)よりも増加した。これは酢酸が少量で液面の高さが十分でなく, 攪拌により液面が乱れて熱電対が液面と接触しなかったことに由来すると考えられる。

酢酸の量を3および6, 8, 10 mLのときの Q の平均値と中和熱の理論値³⁾をそれぞれFig. 3に示した。一般的に中和熱の Q は約56.5 kJ mol⁻¹であることが知られている。酢酸の量3および6, 8, 10 mLのときの Q はそれぞれ44.6および56.3, 58.6, 61.0 kJ mol⁻¹となり, これと理論値の差は, それぞれ11.9および0.2, 2.1, 4.5 kJ mol⁻¹となった。酢酸の量3 mLは理論値と大きく異なることがわかった。また, Q のRSD値は, 酢酸の量3および6, 8, 10 mLでそれぞれ3.21および1.91, 3.25, 3.84%となり, 6 mLが最もばらつきが小さくなった。これらより, 水酸化カリウム1粒に対して混合する酢酸の量は, 6 mLが最も精度および再現性が高いと考えられる。

4. まとめ

固-液反応の混合危険性評価における精度および再現性の検討を目的とし, 水酸化カリウムと混合する酢酸の量を変えて温度変化を観察し, Q およびRSD値を算出した。今回の系において酢酸の量6 mLが最も精度および再現性が高いと考えられる。

参考文献

- 1) R. Suzuki, et al., J. Thermal. An. Calorm., Vol. 140, 835-842 (2020)
- 2) 労働安全衛生総合研究所「爆発火災データベース」(閲覧日: 2024.7.16)
- 3) E.Nasu, et al., The Chemical Society of Japan, Vol. 53, 639-640 (2005)

Table 1 Results of T_s and ΔT using neutralization reaction

CH ₃ COOH / mL	T_s / s	ΔT / K	
3	521	8.4	±0.9
6	414	6.3	±1.3
8	484	4.6	±0.4
10	602	3.9	±0.4

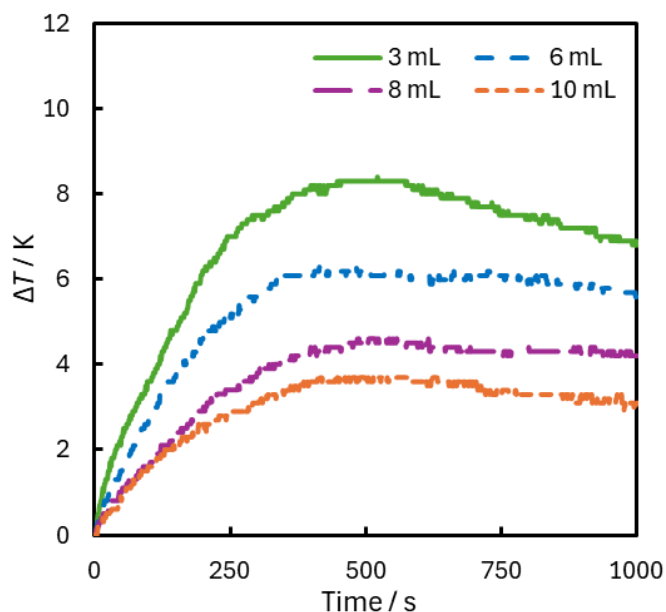


Fig. 2 Relationship between ΔT and reaction time using CH₃COOH (3, 6, 8, 10 mL)

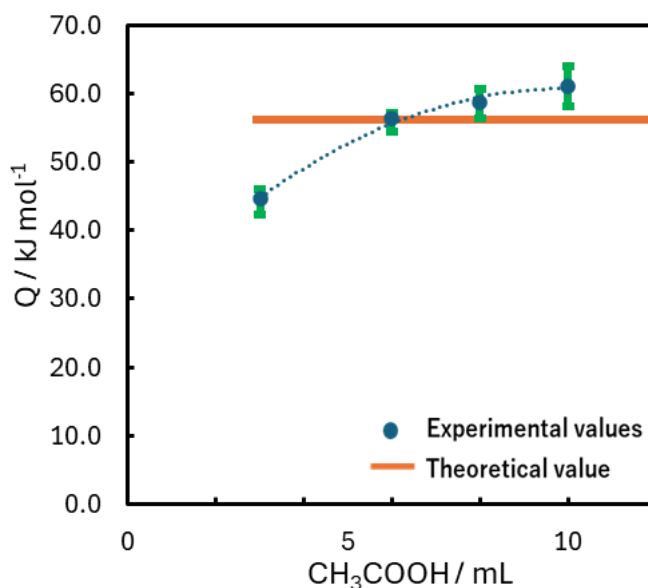


Fig. 3 Heat generation and theoretical value for each acetic acid