

2. 混触危険性の評価手法について*

藤本康弘**

2. Methods for Evaluating Reaction Hazards

by Yasuhiro FUJIMOTO

Abstract; The disposal of industrial waste materials is potentially hazardous, especially as the blending of recycled chemicals (liquids etc) is gradually increasing. It is thus possible that unexpected chemical reactions could occur and fires and/or explosions result. One reason leading to this situation would be scarce and/or incorrect information about waste materials; an indication that sufficient safety information can no longer be obtained from literature searches. Methods of screening the blending need to be performed, but these tests must come at a reasonable cost, have good performance, and be easy to carry out because most chemical waste disposal companies are small, are not well capitalized and have few experts available to evaluate safety. Easily-operated and low-cost screening methods for reaction hazards that have reasonable performance are useful for such companies. This research details methods that are easier and lower-cost than a typical high performance reaction calorimeter, the Mettler-Toledo RC1. We also show that these methods are more effective than those carried out in typical waste disposal workplaces where waste chemicals are repositied. Two tests are applied as useful screening methods. The first one is the OmniCal Supper-CRC, a commercially available differential reaction calorimeter, while the other is a custom-made differential calorimetry system using a principle similar to that of Super-CRC (labeled as CCS).

The liquid-liquid heterogeneous reaction _ such as the blending of waste oil and water _ was investigated in this paper for examining calorimetry performances.

As the accidents caused by the unexpected heterogeneous reaction ,the nitration of aromatics is very famous in the chemical industry. And the same types of accidents have happened in waste disposal fields. An example of a heterogeneous reaction is the explosion that occurred on a lorry that was laden with waste of concentrated acid taken from drums; unbelievably, there was waste water in one of the drums. The water in the drum was pumped out into the lorry and the lorry then exploded
In the study of heterogeneous reactions, the availability of screening tests are examined in respect to the prediction formula for the heat release rate; on the basis that the heat release rate can be estimated using the conditions of the agitation (agitating speed, etc.) if it is diffusion controlled.

Keywords;waste disposal, reaction hazard

* 平成17年10月 ISIS2005 において, 本研究の一部を発表した.

** 化学安全研究グループ Chemical Safety Research Group

1. 廃棄物と混触危険

廃棄物処理産業においては他の産業に比べ災害の発生頻度が高い。また、その中では液状廃棄化学薬品の混合による災害も目につく。このような廃棄化学薬品同士の混合では、予期していない化学反応が引き金となって、火災や爆発にいたる事が多い。そして、その大きな原因としては以下のような要因が考えられる。

1. 廃棄化学薬品は、多くの場合複数の化学物質からなる混合物である。
2. 廃棄化学薬品に含まれている化学物質の種類、性状等の情報は、当該廃棄事業所からしか得られない。
3. その事業所から得られた情報が、その廃棄化学薬品に含まれる化学物質すべてを表わしてはいるとは限らない。

すなわち、工場からの廃棄化学薬品として考えられるものは、使用された溶媒などの蒸留等による回収残さ、あるいは製品、中間体等のスペックアウト品で回収できなかったもの等、主成分は明白であっても、副成分が多数含まれているようなものが多い。そして、主要な副成分については、分析等で明らかになったとしても微量のものについては、その限りではない。また、その内容についての情報はその工場からしか得られないが、その廃棄化学薬品の中身に企業のノウハウが含まれていれば、具体的な情報ではなく、あたりさわりのない内容しか公開されないこともありうる。

以上のように、廃棄化学薬品の中身については、微量の副成分についての情報が廃棄物処理業者にもたらされない場合がありうる。これには、廃棄する側にとっては、廃棄物がもはや価値を生まないものであるから、必要以上に分析等のコストをかけられないという事情があると考えられる。

2. 廃棄物処理業における危険性評価の現状

危険性評価に多くのコストをかけられるなら、分析装置やその結果の評価システムを整備することにより、危険な物質を取り扱う際のリスクを十分小さくすることが可能であろう。

しかし、廃棄物処理業においては、その対象とする物質自体の価値は低く、かなりの部分は焼却後埋め立てという経路をたどる。リサイクルされる場合でも、貴金属を含むような特殊な場合を除き、サーマルリサイクルによって、熱エネルギーを回収する



写真1 廃棄化学薬品処理場の一例
Photo 1 A view in a chemical waste disposal site

にしる、マテリアルリサイクルあるいはケミカルリサイクルによって物質自体を利用するにしる、大きなコストメリットを得られることはまれである。必然的に廃棄物自体のいろいろな危険性評価のためのコストは圧迫されることになる。このことは、特に小規模事業所において顕著となる。

では、混触危険性は現場では、どのように評価されているのであろうか？ 廃液を収集してその後リサイクルするなり、焼却するとした場合のことを考える。この場合、収集された廃液はある程度の量になるまで一時的にタンクに保管されることが多い(写真¹⁾)。すなわち、受け入れた廃液の量が十分多量な場合は、タンクをそれだけで一杯にできるかもしれないが、少量の場合は、異なる事業所、異なる時期に収集した廃液同士が混合することとなる。この際に、十分な混触危険性の評価が行なわれるのなら良いのだが、多くの場合、混合されるもの同士が同種の廃液であることと、ビーカー等での簡便な混合試験によるガスの発生や発泡の様子、発熱の様子の観察だけで混合されることが多いように見うけられる。

しかし、この試験方法には、少なくとも二つの問題点がある。ひとつは、ビーカーとタンクのスケールの違いによって、タンクに大量に保管された際には顕在化して蓄熱していくかもしれないような微小の発熱が、ビーカーテストでは事実上観測不可能であること。もう一つは、廃液の収集状況によっては混合されたままタンク内で一定期間放置される可能性があるのに、単純なビーカーでの混合試験では、

経時的な変化を予測するための情報がほとんど得られないことである。

高価な熱量計を準備すれば、これらの問題点はかなり解決可能であるが、先に述べたようにそのコストを捻出できるような事業所ばかりではない。ここでは、高価な熱量計には匹敵しないものの、現状のピーカーテストよりは有効な情報の得られる低コストの簡易混触試験装置について考察する。

3. 熱量測定手法の考察

混触危険性を評価するために使われる市販の熱量計として代表的なものは、例えば、メトラートレド社の反応熱量計 RC 1 (Fig.1)である。いくつかの測定モードを持つが、よく使われるものは、反応容器側面の温度をコントロールして、試料温度を一定に保つモードである。これらのモードで反応温度、冷媒温度、外気温、添加薬品温度等の温度と、攪拌速度、挿入部品や添加薬品の熱容量等のパラメータとを用いて計算することで、反応による発熱の挙動を評価することができる。

しかし、この手法では、精密な検出器が必要なのはもとより、温度等の精度の高い絶対値が重要であるので、より誤差を小さくするために、より多くの反応試料を必要とする。ただし、その代償として、測定コストの増大、時定数の増大、そしてトラブル時の危険性増大といった問題を抱えることになる。

RC 1は、反応容器をひとつだけ使うタイプの反応熱量計であるが、反応熱の測定にはもうひとつのタイプがある。それは試料用容器と対照用容器を使いその温度差を測定するタイプの反応熱量計である。差分を測定するため、容器間で条件が同一と見なせるように細工をほどこせば、攪拌、冷媒温度、外気温、添加薬品、挿入部品の影響といった、RC 1では正確な値が必要とされる多くのパラメータを考慮する必要がなくなる。そして唯一容器間の温度差のみ正確に測定すれば良いことになる。問題点は容量を大きくしようとする容器間の条件を同一にすることが難しくなってくるので、容量増加による精度アップが期待できないことであるが、小容量での測定が目的の場合は、よい選択肢となる。このタイプの反応熱量計としては、オムニカル社の反応熱量計SuperCRCがある。

SuperCRCは少量で混触危険性を評価するための簡便な測定装置であるが、ピーカーテストしかしていないような小規模な現場で利用してもらうには、その導入コスト、分析操作、そしてそのデータの評

表1 熱量測定における各種パラメータ
Table 1 Parameters on heat flow experiment

<i>t</i>	反応時間 [s]
<i>Q_r</i>	容器内で発生する反応熱 [W]
<i>Q_a</i>	試料中への蓄熱. [W]
<i>Q_w</i>	容器壁面を通しての熱の移動. [W]
<i>Q_d</i>	添加試料からの熱の流入または流出. [W]
<i>Q_l</i>	容器上面からの外気への熱の放散. [W]
<i>Q_i</i>	容器内部材への蓄熱. [W]
<i>Q_s</i>	攪拌による機械的エネルギーの流入. [W]
<i>m_r</i>	容器内試料量. [kg]
<i>m_d</i>	添加量. [kg]
<i>R</i>	攪拌速度. [1/s]
<i>UA</i>	伝熱係数. [W/K]
<i>C_{pr}</i>	容器内試料の比熱. [J/kg K]
<i>C_{pd}</i>	添加物の比熱. [J/kg K]
<i>C_{pi}</i>	容器内部材の熱容量. [J/K]
<i>T_r</i>	反応温度. [K]
<i>T_w</i>	壁面温度. [K]
<i>T_d</i>	添加物の温度. [K]
<i>T_a</i>	容器周辺の外気温. [K]
<i>dTr/dt</i>	反応温度の変化. [K/s]
<i>f()</i> , <i>g()</i>	その他の関数. [W]

価などの負担が大きい。

ここでは、SuperCRCと同様に温度差を測定するタイプの熱量測定システムを市販のフラスコ等で組み上げてその性能を評価する。

まず、反応容器をひとつだけ使うタイプと、温度差を測定するタイプ、それぞれの熱量測定手法についてのヒートバランスを定式化しておく¹⁾。

まず、それぞれの熱量は以下のように記述される。各パラメータの意味はTable 1を参照のこと。

$$Q_a = m_r c_{pr} (dTr/dt)$$

$$Q_w = UA (T_r - T_w)$$

$$Q_d = (d(md)/dt) c_{pd} (T_r - T_d)$$

$$Q_l = f(T_a - T_r)$$

$$Q_i = C_{pi} (dTr/dt)$$

$$Q_s = g(R)$$

また、反応容器をひとつだけ持つRC 1のような熱量計では、以下のようなヒートバランスが得られる。

$$Q_r + Q_s = Q_a + Q_i + Q_w + Q_d + Q_l$$

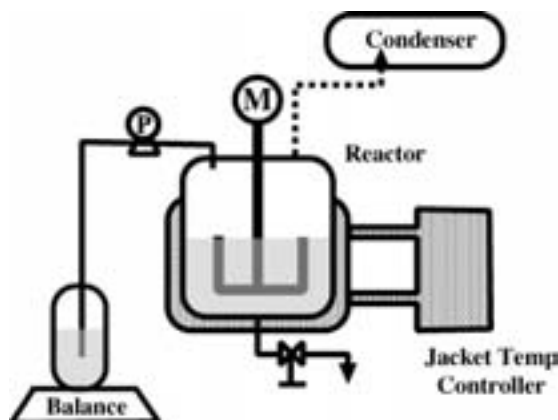


図1 反応熱量計 RC1

Fig.1 A scheme of reaction calorimeter RC1

ここでは、 Q_r と Q_s が容器内での熱の発生量を示し、 Q_a と Q_i は、容器内への熱の蓄積量を示す。そして、 Q_w と Q_d , それに Q_l は反応容器からの熱の移動量を示す。

温度差を測定する手法では、以上のヒートバランスを簡便に表示できる。まず、いくつかの仮定を導入する。以下の記述において、(react)の添字は反応容器側の値、また(ref)の添字は対照容器側の値を示す。

1. 対照容器中では反応熱は0である。

$$Q_r(\text{ref}) = 0$$

2. 攪拌による熱の流入量 Q_s は両方の反応容器で同じ。

$$Q_s(\text{react}) = Q_s(\text{ref})$$

3. 部品による熱の吸収 Q_i は両方の反応容器で同じ。

$$Q_i(\text{react}) = Q_i(\text{ref})$$

4. 外気への放熱 Q_l は両方の反応容器で同じ。

$$Q_l(\text{react}) = Q_l(\text{ref})$$

5. 反応容器の試料と対照容器の液体の比熱は同じ。

$$c_{pr}(\text{react}) = c_{pr}(\text{ref})$$

6. 反応容器の試料と対照容器の液体の重量は同じ。

$$m_r(\text{react}) = m_r(\text{ref})$$

7. 反応容器と対照容器のそれぞれの壁面の総括伝熱係数、伝導面積は同じ。

$$UA(\text{react}) = UA(\text{ref})$$

8. それぞれの壁面の温度は、容器内温度が同じになるようにコントロールされる。

$$T_r(\text{react}) = T_r(\text{ref}) \text{ (タイプ1)}$$

または、反応容器と対照容器の壁面の温度が同じ。

$$T_w(\text{react}) = T_w(\text{ref}) \text{ (タイプ2)}$$

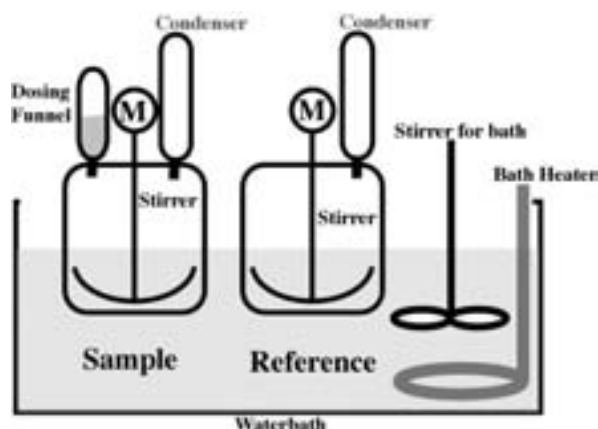


図2 温度差の測定による熱量計 (タイプ2)

Fig.2 A scheme of a simple differential reaction calorimeter (CCS)

以上の仮説から、ヒートバランスの式は以下のように簡便な形に変形できる。ここで、タイプ1は、SuperCRCの測定におけるヒートバランスに対応し、タイプ2は、ここで検討する試作試験法のヒートバランスに対応する。(仮にCCSと呼ぶ。Custom-made Calorimetry Systemの略)

$$Q_r = \Delta Q_a + \Delta Q_w$$

$$\text{但し, } \Delta Q_a = Q_a(\text{react}) - Q_a(\text{ref})$$

$$\Delta Q_w = Q_w(\text{react}) - Q_w(\text{ref})$$

展開すると、

$$Q_r = U A (T_w(\text{ref}) - T_w(\text{react})) \text{ (タイプ1)}$$

または、

$$Q_r = m_r c_{pr} d(T_r(\text{react}) - T_r(\text{ref}))/dt + U A (T_r(\text{react}) - T_r(\text{ref})) \text{ (タイプ2)}$$

すなわち、水浴などを用いた簡便なシステムであっても、(多少式が複雑にはなるが)市販のSuperCRC等と同じような原理で反応熱量の測定が可能となる。

4. 実験

4.1 反応装置

タイプ2の温度差の測定による熱量計に対応するものとして、Photo 2に示すようなシステムを試作した。ここでは、200mlのガラス製フラスコとそれに付随する攪拌翼や薬品添加用の滴下ロート等、反応



写真2 試作反応システム
Photo 2 A view in a differential reactor (CCS)

に必要な部品を2セット準備し、反応試料用と対照試料用の容器を組み立て、ウォーターバスで加熱するシステムとしている。それぞれ、温度センサー、還流装置が設置されていて、テフロン製の攪はん翼で内容物が混合され、別途滴下ロートにて手動で薬品を注入することにした。

温度センサーは、反応容器内、ウォーターバス内のそれぞれの容器周辺、及び容器上面についており、その温度データを測定できる。

4.2 実験手順

ここでは、反応容器のスケール、形状の影響が大きいと思われる不均一反応を対象として、RC1と試作反応システムで、攪拌効率(反応速度の変化)について検討した。具体的には分散相としてn-無水酪酸、連続相として水酸化ナトリウム水溶液を用いて、その加水分解反応を検討した。分散相には市販のn-無水酪酸の特級試薬をそのまま用い、また、連続相は、水酸化ナトリウムの水溶液を用い、湯浴温度は300Kとした。そして、分散状態を評価するために、メトラ社製のFBRMを利用した。

5. 結果

FBRMで得られるコード長から拡張ザウター平均径が推算できる。また、拡張ザウター平均径の時間変化は、以前の報文³⁾で示すように、以下のように仮定できる。

$$\begin{aligned} d_{32}(t) &= d_{32eq}(1+k_3(Nt)^{k_4}) \\ &= k_1(1+k_2 \phi_0 e^{k_5 t}) We^{-\gamma} L(1+k_3(Nt)^{k_4}) \end{aligned}$$

実験から得られたザウター平均径の時間変化の結果を、上記経験式でフィッティングさせた結果を以下のFig.3, Fig.4に示す。また、その値は、Table 2に示す。

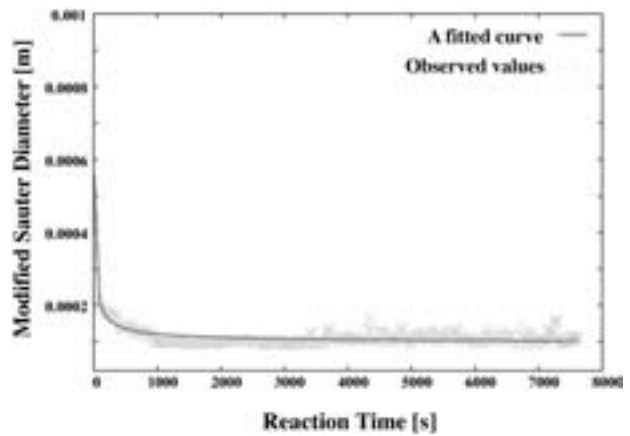


図3 RC1でのフィッティング結果
Fig.3 Fitting Result for modified sauter diameter in RC1

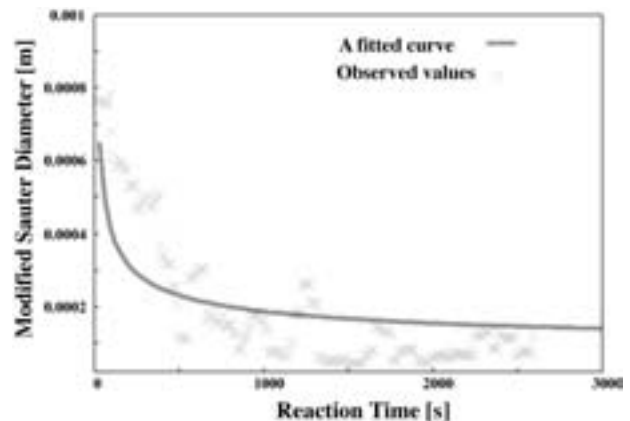


図4 温度差の測定による熱量計のフィッティング結果
Fig.4 Fitting Result for modified sauter diameter in CCS

表2 各反応容器でのk値
Table 2 k factors in reactors

反応容器	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅
RC1	0.040	4.0	41	-0.69	-10
CCS	0.011	3.9	68	-0.45	-1.1

試作反応容器と市販の反応熱量計とで不均一系の分散状態をザウター径を表わす経験式で評価した場合、k値で見るとk₁~k₄までは両者でほぼ同様の値をる。大きく異なるのがk₅の値である。このk₅が何を示しているかは今後更に検討が必要であるが、両者が不均一系の分散において、類似の反応容器として挙動しているということは言えるのではないかと考える。

6. まとめ

廃棄物処理産業では他の産業に比べ災害の発生頻度が高い。また、その中では液状廃棄化学薬品の混合による災害も目につく。しかし、廃棄物自体が持つ価値が低いため、危険性評価のためのコストは圧迫されている。このことは、特に小規模事業所において顕著である。そのような環境下では低コスト、簡易な操作へのニーズが高く、市販の反応熱量計は高性能であったとしても、コストと操作性の面で導入への敷居が高い。ここでは、簡易な混触試験手法として、温度差の測定による反応熱測定の手法を取り上げ、そのヒートバランスの定式化を紹介すると共に、その有効性の評価のひとつとして、不均一系における分散状態を市販の反応熱量計と比較した。そして、試作反応容器と市販の反応熱量計とで不均一系の分散状態をザウター径を表わす経験式で評価した場合、両者が不均一系の分散において、類似の反応容器として挙動していることを示唆する結果が得られた。

- 1) Y.FUJIMOTO, M.KUMASAKI, Proc. 2nd Internatinal Symposium of Industrial Safety, KOREA (2005)
- 2) Y.FUJIMOTO, J. of Hazardous materials, Vol.115, 111 (2004)
- 3) Y.FUJIMOTO, Proc. Hazards XVIII,107-115, (2004)
(平成18年12月29日 受理)