

JNC TN8410 2001-027

# 化学物質の反応性評価手法の調査と適用性検討

(技術報告)

2002年2月

核燃料サイクル開発機構

東海事業所

化学物質の反応性評価手法の調査と適用性検討  
(技術報告)

佐藤 嘉彦、笹谷 真司、倉形 光一郎、野尻 一郎

要 旨

平成 13 年度から 17 年度までの安全研究年次計画に基づく実施テーマである「プロセス内化学物質に関する異常事象評価研究」では、化学物質の熱的危険性に関する予測手法の調査及び整備を行い、より簡便な化学物質の危険性予測手法を構築することとしている。

そこで、火災爆発の危険性がある化学物質を扱うことが多い化学工業の分野で用いられている危険性予測手法の調査を実施するとともに、ASTM (American Society for Testing and Materials、アメリカ材料試験協会) にて開発された CHETAH (The ASTM Computer Program for Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation) 及びロシア CISP (ChemInform St. Petersburg) 社にて開発された TSS (Thermal Safety Software) を導入し、湿式再処理プロセスで使用される化学物質及び反応について試解析を実施した。

試解析の結果、CHETAH についてはほとんどの反応の反応熱を 10%程度の精度で算出することができ、新規物質等の火災爆発危険性のスクリーニング手法として有用であると考えられた。また、TSS については、各種の熱量計により測定したデータを用いて反応速度解析及び反応挙動解析を迅速に実施でき、新規反応の火災爆発危険性評価手法として有用であると考えられた。

## Investigation of Evaluation Method of Chemical Runaway Reaction

Yoshihiko Sato, Shinji Sasaya, Koichiro Kurakata and Ichiro Nojiri

### Abstract

Safety study "Study of evaluation of abnormal occurrence for chemical substances in the nuclear fuel facilities" will be carried out from 2001 to 2005. In this study, the prediction of thermal hazards of chemical substances will be investigated and prepared. The hazard prediction method of chemical substances will be constructed from these results.

Therefore, the hazard prediction methods applied in the chemical engineering in which the chemical substances with the hazard of fire and explosion were often treated were investigated. CHETAH (The ASTM Computer Program for Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation) developed by ASTM (American Society for Testing and Materials) and TSS (Thermal Safety Software) developed by CISP (ChemInform St. Petersburg) were introduced and the fire and explosion hazards of chemical substances and reactions in the reprocessing process were evaluated.

From these evaluated results, CHETAH could almost estimate the heat of reaction at 10% accuracy. It was supposed that CHETAH was useful as a screening for the hazards of fire and explosion of the new chemical substances and so on. TSS could calculate the reaction rate and the reaction behavior from the data measured by the various calorimeters rapidly. It was supposed that TSS was useful as an evaluation method for the hazards of fire and explosion of the new chemical reactions and so on.

## 目 次

1. はじめに	1
2. 化学物質に関する火災爆発危険性予測手法の調査	2
2.1 CHETAH ( The ASTM Computer Program for Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation )	2
2.2 REITP3 ( Revised Estimation of Incompatibility from Thermochemical Properties )	3
2.3 TSS ( Thermal Safety Software )	4
2.4 SuperChems	5
2.5 RELIEF	5
3. CHETAH による試解析	7
3.1 CHETAH によるヒドラジンの熱物性及び放出エネルギー解析	7
3.1.1 ヒドラジンの熱物性データの呼び出し	7
3.1.2 ヒドラジンの熱物性データの算出	7
3.1.3 ヒドラジンの最大放出エネルギー算出	8
3.1.4 ヒドラジンの分解反応における熱力学データの算出	10
3.2 CHETAH による TBP の熱物性及び放出エネルギー解析	11
3.2.1 TBP の熱物性データの算出	11
3.2.2 TBP の最大放出エネルギー算出	12
3.2.3 TBP と硝酸の発熱反応における熱力学データの算出	13
3.2.4 TBP の爆発範囲の算出	14
3.3 CHETAH によるドデカンの熱物性及び放出エネルギー放出解析	14
3.3.1 ドデカンの熱物性データの算出	14
3.3.2 ドデカンの最大放出エネルギー算出	15
3.3.3 ドデカンと硝酸の発熱反応における熱力学データの算出	16
3.3.4 ドデカンの爆発範囲の算出	16
3.4 CHETAH によるホルマリンの熱物性及び放出エネルギー解析	17
3.4.1 ホルマリンの熱物性データの算出	17
3.4.2 ホルマリンの最大放出エネルギー算出	17
3.4.3 ホルマリンと硝酸の発熱反応における熱力学データの算出	18
3.4.4 ホルマリンの爆発範囲の算出	19
3.5 CHETAH による試解析のまとめ	20

4. TSS による試解析-----	21
4.1 TSS によるドラム内アスファルト固化体の発熱挙動の試解析 -----	21
4.2 TSS による TBP-硝酸反応の発熱挙動の試解析 -----	26
4.2.1 ForK を用いた反応速度解析 -----	26
4.2.2 LTE を用いた発熱挙動解析 -----	28
4.2.3 BST を用いた発熱挙動解析 -----	30
4.3 TSS による試解析のまとめ -----	36
5. まとめ -----	37
参考文献 -----	38

## 目 次

図 1	CHETAH によるヒドラジンの熱物性データ -----	7
図 2	初期温度 228.8 における温度最高点の温度の経時変化 -----	23
図 3	初期温度 228.8 における計算終了時のドラム内径方向の温度分布 ----	23
図 4	初期温度 228.8 における計算終了時のドラム内径方向の反応率分布 -	24
図 5	初期温度 228.8 における計算終了時のドラム内の温度分布 -----	24
図 6	初期温度 228.9 における温度最高点の温度の経時変化 -----	24
図 7	初期温度 228.9 における計算終了時のドラム内径方向の温度分布 ----	25
図 8	初期温度 228.9 における計算終了時のドラム内径方向の反応率分布 -	25
図 9	初期温度 228.9 における計算終了時のドラム内の温度分布 -----	25
図 10	ARC による TBP-10N 硝酸平衡溶媒の測定結果 -----	26
図 11	ForK による解析結果と実測値との比較（温度） -----	27
図 12	ForK による解析結果と実測値との比較（発熱速度） -----	28
図 13	LTE による発熱挙動解析結果（最高温度の経時変化） -----	29
図 14	BST による解析結果 （温度、圧力等の経時変化、放散モデル：foam） -----	33
図 15	BST による解析結果 （換気管内の温度、圧力等の分布、放散モデル：foam） -----	33
図 16	BST による解析結果 （温度、圧力等の経時変化、放散モデル：bubble） -----	34
図 17	BST による解析結果 （換気管内の温度、圧力等の分布、放散モデル：bubble） -----	34
図 18	BST による解析結果 （温度、圧力等の経時変化、放散モデル：churn-turbulent） -----	35
図 19	BST による解析結果（換気管内の温度、圧力等の分布、 放散モデル：churn-turbulent） -----	35

## 表 目 次

表 1	CHETAH による危険性判定の指標	3
表 2	ヒドラジンの熱物性データ算出結果	8
表 3	ヒドラジンの危険性判定結果	9
表 4	ヒドラジン分解時の生成物	9
表 5	ヒドラジン燃焼時の燃焼熱及び生成物	9
表 6	ヒドラジン分解反応の熱力学パラメータの算出 ( (1)式の分解反応 )	10
表 7	ヒドラジン分解反応の熱力学パラメータの算出 ( (2)式の分解反応 )	10
表 8	TBP の熱物性データ算出結果	11
表 9	TBP の危険性判定結果	12
表 10	TBP 分解時の生成物	12
表 11	TBP 燃焼時の燃焼熱及び生成物	12
表 12	TBP 分解反応の熱力学パラメータの算出 ( (3)式の分解反応 )	13
表 13	TBP 分解反応の熱力学パラメータの算出 ( (4)式の分解反応 )	13
表 14	ドデカンの熱物性データ算出結果	14
表 15	ドデカンの危険性判定結果	15
表 16	ドデカン分解時の生成物	15
表 17	ドデカン燃焼時の燃焼熱及び生成物	15
表 18	ドデカン分解反応の熱力学パラメータの算出	16
表 19	ホルマリンの熱物性データ算出結果	17
表 20	ホルマリンの危険性判定結果	18
表 21	ホルマリン分解時の生成物	18
表 22	ホルマリン燃焼時の燃焼熱及び生成物	18
表 23	ホルマリン分解反応の熱力学パラメータの算出 ( (6)式の分解反応 )	19
表 24	ホルマリン分解反応の熱力学パラメータの算出 ( (7)式の分解反応 )	19
表 25	ドラム内アスファルト固化体発熱挙動解析モデル及び初期条件	22
表 26	ForK による TBP-硝酸反応の反応速度解析結果	27
表 27	LTE による解析に使用した解析モデル及び初期条件	29
表 28	BST による解析に使用した解析モデル及び初期条件	31

## 1. はじめに

平成 13 年度から 17 年度までの安全研究年次計画に基づく実施テーマである「プロセス内化学物質に関する異常事象評価研究」では、化学物質の熱的危険性に関する予測手法の調査及び整備を行い、より簡便な化学物質の危険性予測手法を構築することとしている<sup>1)</sup>。

PUREX プロセスに代表される現在の湿式再処理工程では、硝酸等の酸化剤、ヒドラジン等の還元剤、TBP 等の可燃物が存在するため潜在的な異常反応の危険性があり、施設の閉じ込め機能を確保するためにもその異常反応の挙動を的確に把握する必要がある。これらの反応の例としては有機物の硝酸酸化、ニトロ化反応及びそれらの生成物の分解等があり、急激な温度、圧力上昇による事故例も知られている<sup>2~4)</sup>。これらの事故を防止するためには、プロセス内の物質、反応の潜在的危険性を正しく知ることが重要である。

火災爆発の危険性がある化学物質を扱うことが多い化学工業の分野においては、一般に以下の手順で化学物質及び化学反応の工学的な安全性の評価が行われている<sup>5,6)</sup>。

引火点・発火点等の物性調査

密封セル示差走査熱量計 (SC-DSC) による発熱量測定等

断熱系での発熱量測定等

実プラントを模擬した開放系での発熱量測定等

以上の評価で行われる試験は、できるだけ実プロセスを模擬した条件で実施する必要があり、得られたデータの実プロセスへの適用性を逐一確認する必要がある。また、多大な手順が必要であるため、より効率的な安全性の評価手法が望まれる。以上のことから、得られた測定データの実プロセスへの補間及びより効率的な安全性評価のためには、コンピュータシミュレーションによる化学物質危険性予測が必要である。そのため、化学工業の分野では反応性化学物質による火災爆発事故予防の観点から、化学物質危険性予測手法が開発・整備されてきている<sup>7~20)</sup>。

これらの危険性予測手法は、化学プラントの側面を持つ現在の湿式再処理プロセスにおける火災爆発危険性の評価にも適用が可能であると考えられる。そのため、本検討では化学工業の分野における化学物質・反応の火災爆発危険性予測手法の調査を実施するとともに、一部の手法については導入を行い、湿式再処理プロセスにおいて使用されている化学物質について試解析を実施した。本報告書では上記の調査、解析結果を報告する。

## 2. 化学物質に関する火災爆発危険性予測手法の調査

現在より効率的な化学物質・反応の火災爆発危険性評価への活用及び試験による化学物質の安全性評価で得られる測定データの実プロセスへの適用を目的として、化学工業等の分野で用いられている火災爆発危険性予測手法の調査を実施した。

その結果、反応熱等の潜在的な放出エネルギーの大きさを推定するプログラムとして CHETAH 及び REITP3、反応挙動等の経時変化を解析するプログラムとして TSS、SuperChems 及び RELIEF というプログラムが用いられていることがわかった。

以上の火災爆発危険性予測プログラムの概要を以下に示す。

### 2.1 CHETAH ( The ASTM Computer Program for Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation )

本プログラムは、ASTM ( American Society for Testing and Materials ) において化学物質の危険性に関する研究を実施している E-27.07 委員会が開発した化学熱力学 ( 生成熱、エントロピー、比熱、燃焼熱 ) とエネルギー放出の評価プログラムである。本プログラムでは、化学物質の分解により発生する爆発熱、燃焼熱等のエネルギー放出危険の指標となる値を計算する。また、反応熱についても反応物及び生成物の生成熱が既知であれば計算できる。さらに、上記で得られた計算結果から、以下の表に示す指標によって化学物質の危険性を評価する<sup>7~9)</sup>。

表 1 CHETAH による危険性判定の指標

指標	高	中	低
基準 1 最大分解熱	700 cal/g(2.93 kJ/g) 以上	300 cal/g(1.26 kJ/g) ~ 700 cal(2.93 kJ/g)	300 cal/g(1.26 kJ/g) 以下
基準 2 燃焼熱( $\Delta H_c$ )と最大 分解熱 ( $\Delta H_d$ ) の差 ( $ \Delta H_c - \Delta H_d $ )	3 kcal/g(12.6 kJ/g) 以下	2 kcal/g(12.6 kJ/g) ~ 5 kcal/g(20.9 kJ/g)	5 kcal/g(20.9 kJ/g) 以上
基準 3 酸素バランス	-120 ~ 80	-240 ~ -120 80 ~ 160	-240 未満 160 より大
基準 4 Y 値 ( $Y=10M^2W/n$ M : 最大分解熱 W : 重量(g) n : モル数)	110 kcal <sup>2</sup> /mol/g ( $1.93 \times 10^3$ kJ <sup>2</sup> /mol/g) 以上	30 kcal <sup>2</sup> /mol/g (525 kJ <sup>2</sup> /mol/g) ~ 110 kcal <sup>2</sup> /mol/g ( $1.93 \times 10^3$ kJ <sup>2</sup> /mol/g)	30 kcal <sup>2</sup> /mol/g (525 kJ <sup>2</sup> /mol/g) より小
基準 5 Over All Energy Release Potential	a-b(基準 1)+c(基準 2)-d(基準 3)-e(基準 4) -f(過酸化結合の数) ただし a ~ f は定数 以上の値が 0 以下のとき、High 0 より大のとき、Low		
基準 6 Net Plosive Density	0.265 より大のとき、Explosive		

本プログラムでは、基本的には気相系を基準としているため、反応系と生成系とで相変化が伴う場合には実際の現象を模擬できない可能性がある。また、実験的評価が必要な物質をスクリーニングすることを目的として開発されているため、評価結果が安全側になることが多いといわれている。

本手法は、国内では化学工業、火薬工業等の分野でよく利用されている。また、海外の化学工業分野での利用も多い。

## 2.2 REITP3 ( Revised Estimation of Incompatibility from Thermochemical Properties )

本プログラムは、東京大学及び東京消防庁が開発した潜在的混触発火危険性の評価プログラムである EITP ( Estimation of Incompatibility from Thermochemical Properties ) を改良したものであり、単一化合物の分解熱、

2 種類の化合物の最大発熱量等といった化学物質の混触発火可能性に関する値を計算することができる。そのため、混合系における反応危険性の予測に適しており、化学薬品の混触発火危険性の予測に適用されている<sup>9~11)</sup>。

本手法では反応が最後まで完全に行われると仮定した非平衡計算法により反応熱を算出しており、反応による最大の危険性を予測する。反応規模の予測を前提としているため、反応速度を基本とした反応の起こりやすさを予測することはできない。

本手法は、地震時の化学薬品の混触による出火防止対策に適用されており、化学工業、火薬工業分野でもよく利用されている。

### 2.3 TSS (Thermal Safety Software)

本プログラムはロシア CISP (ChemInform St. Petersburg) 社が開発した反応危険性予測プログラムである。各種の熱量計により得られたデータを用いて反応速度を算出するとともにその反応速度を用いて、系内で生じた化学反応による発熱挙動及び圧力挙動を予測するものである<sup>12~15)</sup>。

本プログラムは以下に示す 8 つのモジュールから成り立っている。

- ・ TFC (Text File Converter)  
熱量計による測定データを他の解析モジュールで使用できるファイル形式に変換する。
- ・ ADPro (Adiabatic Data Processing)  
ARC (Accelerating Rate Calorimeter、加速速度熱量計) 等の断熱熱量計による測定データを反応速度解析に適したデータに処理する。
- ・ TDPro (Thermoanalytical Data Processing)  
TG (Thermogravimetry、熱重量分析) DTA (Differential Thermal Analysis、示差熱分析) DSC (Differential Scanning Calorimetry、示差走査熱分析) 等の熱量計による測定データを反応速度解析に適したデータに処理する。
- ・ ForK (Formal Kinetics)  
反応率を変数として、反応速度を解析する。
- ・ DesK (Descriptive Kinetics)  
反応物濃度を変数として、反応速度を解析する。
- ・ LTE (Thermal Explosion in Liquids)  
バッチ反応器内の液体の温度挙動及び反応挙動を解析する。
- ・ STE (Thermal Explosion in Solids)  
バッチ反応器内の固体もしくは高粘性液体の温度挙動及び反応挙動を解析する。

- ・ **BST (Batch Stirred Tank)**

バッチ反応器内の熱暴走反応の解析及び AIChE (American Institute of Chemical Engineers、アメリカ化学技術者協会)が開発した DIERS 手法 (Design Institute for Emergency Relief System、緊急圧力放散設備設計手法)<sup>16,17)</sup>に準拠した気液二相流放散を考慮した放散口設計の解析を行う。

本手法は、海外の化学工業分野で利用されており、国内においても化学工業分野で利用され始めている。

## 2.4 SuperChems

本プログラムは AIChE が開発した SAFIRE (Systems Analysis for Integrated Relief Evaluation) を発展させ、アメリカ ADL (Arthur D. Little) 社が開発したものであり、火災・爆発に関するリスクの被害度評価の統合プログラムである<sup>16,18,19)</sup>。

SuperChems は、火災爆発に関する詳細なモデル検討を行えるとともに、化学物質が火災爆発による放出されるとき放出源、化学物質の拡散についても詳細なモデル検討の実施が可能である。これらのモデルについては、大規模な国際実験によって検証されている。

化学物質の反応については、TSS と同様に ARC 等の断熱熱量計で測定されたデータからの反応速度解析及び DIERS 手法に準拠した気液二相流放散を考慮した放散口の設計、放散口の効果を考慮した系内圧力等の解析が実施可能である。

本手法は、化学工場での事故の被害度評価解析のツールとして、主にアメリカ及び東南アジアでよく利用されている。国内においては、現時点では利用実績は見当たらない。

## 2.5 RELIEF

本プログラムは EC での安全分野の研究を実施している JRC (Joint Research Center)が開発した反応危険性予測プログラムである。装置条件、物質の物性、反応速度等の情報から、系内で生じた化学反応による発熱挙動及び圧力挙動を予測するものである<sup>8,20)</sup>。

RELIEF は、バッチ式反応器における多成分混合液が、反応器等から気液二相流状態で放出する場合の系内の過渡的現象を解析する。解析にあたっては、装置条件、物質の物性、反応速度等を詳細に入力する必要があるが、反応速度については ARC 等の断熱熱量計で測定したデータに基づいて、解析

を行うことも可能である。

本手法は、海外の化学工業分野で利用されており、国内においても化学工業分野で利用され始めている。



- ・ 絶対エントロピー
- ・ エンタルピー変化 (顕熱変化)
- ・ ギブス関数
- ・ 生成ギブスエネルギー
- ・ 生成エンタルピー
- ・ 生成平衡定数

ヒドラジンについて、25 から 227 (500K) までの上記の熱物性データの算出結果を表 2 に示す。

表 2 ヒドラジンの熱物性データ算出結果

T (K)	Cp (J/mol/K)	S (J/mol/K)	gef (J/mol/K)	H <sub>t</sub> -H <sub>298</sub> (kJ/mol)	H <sub>f</sub> (kJ/mol)	G <sub>f</sub> (kJ/mol)	logK <sub>f</sub> (kJ/mol)
298.15	50.837	238.614	238.614	0.000	95.353	159.068	-27.868
348.15	56.163	246.889	239.213	2.672	93.672	169.890	-25.489
398.15	61.528	254.783	240.676	5.617	92.243	180.937	-23.737
448.15	66.200	262.339	242.675	8.813	91.054	192.150	-22.396
500.00	70.542	269.823	245.105	12.359	90.040	203.905	-21.301

T : 温度

Cp : 定圧比熱

S : 絶対エントロピー

gef : ギブスエネルギー関数

H<sub>t</sub>-H<sub>298</sub> : 顕エンタルピー

H<sub>f</sub> : 生成熱または生成エンタルピー

G<sub>f</sub> : 生成ギブスエネルギー

logK<sub>f</sub> : 生成平衡定数の対数

比熱等は、熱流動解析等を実施するときには不可欠なデータであり、それらのデータを簡便に算出できる。

### 3.1.3 ヒドラジンの最大放出エネルギー算出

CHETAH の最大の特徴は、化学物質の分解について、もっとも大きなエネルギーを放出する分解反応を推定し、そのエネルギーを算出するとともに、ASTM が提案した危険性評価を行い、化学物質の危険性を判定することができる点である。危険性判定に用いるパラメータは以下の 6 点である。

- ・ 最大分解熱

- ・ 燃焼熱と最大分解熱の差
- ・ 酸素バランス
- ・ Y 値
- ・ Over All Energy Release Potential
- ・ Net Plosive Density (爆発危険性を持つ官能基の有無)

ヒドラジンについて、危険性判定を行った結果を表 3 に示す。最大分解熱、酸素バランスについては、危険性が高い物質であり、総合的に見ると爆発危険性の高い化学物質であると評価している。

表 3 ヒドラジンの危険性判定結果

基準	数値	危険性分類
最大分解熱	-1.168 kcal/g	高
燃焼熱と分解熱の差	-3.151 kcal/g	中
酸素バランス	-99.855 %	高
Y 値	72.814 kcal <sup>2</sup> /mol	中
過酸化結合の数	0.000	-
Net Plosive Density	決定できず	-
Over All Energy Release Potential	-0.364	高

危険性評価結果と合わせて、最大の分解熱を示すときの分解生成物、最大の燃焼熱を示すときの燃焼熱及び生成物が記載される。解析結果を表 4、5 に示す。

表 4 ヒドラジン分解時の生成物

モル数	状態	化学種
0.333	気体	N <sub>2</sub>
1.333	気体	NH <sub>3</sub>

表 5 ヒドラジン燃焼時の燃焼熱及び生成物

燃焼熱	-4.319 kcal/g (-18.069 kJ/g)		
生成物	モル数	状態	化学種
	1.000	気体	N <sub>2</sub>
	2.000	気体	H <sub>2</sub> O

## 3.1.4 ヒドラジンの分解反応における熱力学データの算出

CHETAH は、各温度における化学反応の、以下の熱力学パラメータを算出できる。

- ・ 反応エンタルピー
- ・ 反応ギブスエネルギー
- ・ 反応平衡定数
- ・ 比熱
- ・ 反応エントロピー

ここでは、再処理施設の安全性確認<sup>21)</sup>において検討した Pu 蒸発缶内でのヒドラジン分解反応について、熱力学パラメータを算出した。そのとき考慮した反応は以下の 2 つである。



(1)式の反応について熱力学パラメータを算出した結果を表 6 に、(2)式の反応について熱力学パラメータを算出した結果を表 7 に示す。

表 6 ヒドラジン分解反応の熱力学パラメータの算出  
( (1)式の分解反応 )

T (K)	H <sub>rxn</sub> (kJ/mol)	G <sub>rxn</sub> (kJ/mol)	logK	C <sub>p</sub> (J/mol/K)	S <sub>rxn</sub> (J/mol/K)
298.15	-125.952	-170.029	29.788	21.204	147.835
348.15	-124.994	-177.500	26.631	17.031	150.813
398.15	-124.248	-185.094	24.283	12.892	152.822
448.15	-123.692	-192.771	22.468	9.475	154.142
500.00	-123.280	-200.788	20.976	6.474	155.015

表 7 ヒドラジン分解反応の熱力学パラメータの算出  
( (2)式の分解反応 )

T (K)	H <sub>rxn</sub> (kJ/mol)	G <sub>rxn</sub> (kJ/mol)	logK	C <sub>p</sub> (J/mol/K)	S <sub>rxn</sub> (J/mol/K)
298.15	-262.169	-289.872	50.784	8.867	92.914
348.15	-261.824	-294.548	44.192	4.940	93.993
398.15	-261.671	-299.260	39.260	1.298	94.410
448.15	-261.680	-303.981	35.430	-1.525	94.392
500.00	-261.821	-308.869	32.267	-3.868	94.096

T : 温度

- $H_{rxn}$  : 反応熱または反応エンタルピー  
 $G_{rxn}$  : 反応ギブスエネルギー  
 $\log K$  : 反応平衡定数の対数  
 $C_p$  : 定圧比熱の差  
 $S_{rxn}$  : 反応エントロピーの差

CHETAH では(1)式の反応エンタルピーは 125kJ/mol( 25 における ) (2)式の反応エンタルピーは 262kJ/mol ( 25 における ) と算出された。(1)式の反応エンタルピーについて算出値と文献値で差が生じた原因としては、ヒドラジンの液体と気体の生成エンタルピーの違いによると考えられる ( 気体 : 95.35kJ/mol ( CHETAH による ) 液体 : 50.63kJ/mol ( 化学便覧 <sup>22)</sup> による ) )。CHETAH は、反応に關与する全ての化学物質が気相であるとして解析を行うため、ヒドラジンのように液体と気体の生成エンタルピーの差が大きい場合、以上のような差が生じるが、以上の算出結果に示すように、反応エンタルピーは大きく算出され、危険性を強調する解析結果となる。

### 3.2 CHETAH による TBP の熱物性及び放出エネルギー解析

#### 3.2.1 TBP の熱物性データの算出

CHETAH では、内蔵データベースに存在しない化合物についても、Benson 則 <sup>23)</sup>に基づき、熱物性データが算出できる。TBP についてはデータベースに熱物性データはないため、CHETAH により TBP の熱物性データを算出した。TBP について、25 から 227 ( 500K ) までの上記の熱物性データの算出結果を表 8 に示す。

表 8 TBP の熱物性データ算出結果

T (K)	$C_p$ (J/mol/K)	$H_t-H_{298}$ (kJ/mol)	$H_f$ (kJ/mol)
298.15	342.905	0.000	-1084.577
348.15	386.924	18.255	-1096.403
398.15	428.688	38.655	-1106.639
448.15	466.583	61.057	-1115.895
500.00	502.937	86.196	-1124.532

T : 温度

$C_p$  : 定圧比熱

$H_t-H_{298}$  : 顕エンタルピー

$H_f$  : 生成熱または生成エンタルピー

TBP の標準生成エンタルピーとして、 $-1458\text{kJ/mol}$  が知られているが<sup>24)</sup>、CHETAH による生成エンタルピーはそれより小さい値を算出している。

### 3.2.2 TBP の最大放出エネルギー算出

TBP について、危険性判定を行った結果を表 9～11 に示す。

表 9 TBP の危険性判定結果

基準	数値	危険性分類
最大分解熱	-0.406 kcal/g	中
燃焼熱と分解熱の差	-6.600 kcal/g	低
酸素バランス	-216.275 %	中
Y 値	9.973 kcal <sup>2</sup> /mol	低
過酸化結合の数	0.000	-
Net Plosive Density	決定できず	-
Over All Energy Release Potential	0.433	低

表 10 TBP 分解時の生成物

モル数	状態	化学種
6.000	固体	C
6.000	気体	CH <sub>4</sub>
1.500	気体	H <sub>2</sub> O
0.250	気体	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>

表 11 TBP 燃焼時の燃焼熱及び生成物

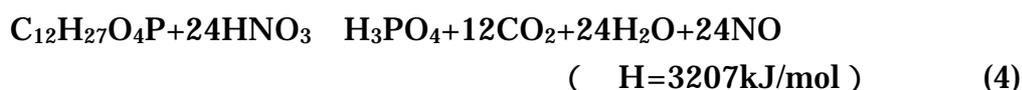
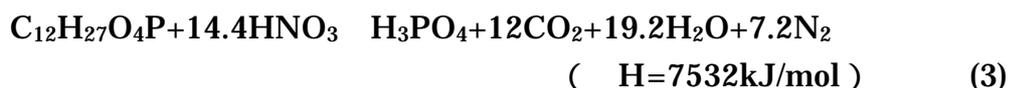
燃焼熱	-7.006 kcal/g (-29.312 kJ/g)		
生成物	モル数	状態	化学種
	12.000	気体	CO <sub>2</sub>
	12.000	気体	H <sub>2</sub> O
	1.000	液体	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

最大分解熱、酸素バランスについては、危険性が中程度であるが、総合的に見ると爆発危険性の低い化学物質であると評価している。また、

熱分解による発熱より、燃焼熱のほうが 10 倍以上大きいことが分かった。

### 3.2.3 TBP と硝酸の発熱反応における熱力学データの算出

TBP と硝酸の反応は発熱反応であり、その発熱挙動は各種の試験で測定されている<sup>25,26)</sup>。ここでは、TBP と硝酸の反応について、熱力学パラメータを算出した。そのとき考慮した反応は以下の 2 つである。



(3)式の反応は小池らにより提案されている密閉系での反応<sup>25)</sup>、(4)式の反応は Barney により提案されている開放系での反応である<sup>26)</sup>。

(3)式の反応について熱力学パラメータを算出した結果を表 12 に、(4)式の反応について熱力学パラメータを算出した結果を表 13 に示す。

表 12 TBP 分解反応の熱力学パラメータの算出 ( (3)式の分解反応 )

T (K)	H <sub>rxn</sub> (kJ/mol)	C <sub>p</sub> (J/mol/K)
298.15	-7180.582	282.601
348.15	-7168.314	208.782
398.15	-7159.635	139.136
448.15	-7154.344	73.132
500.00	-7152.187	11.798

T : 温度

H<sub>rxn</sub> : 反応熱または反応エンタルピー

C<sub>p</sub> : 定圧比熱の差

表 13 TBP 分解反応の熱力学パラメータの算出 ( (4)式の分解反応 )

T (K)	H <sub>rxn</sub> (kJ/mol)	C <sub>p</sub> (J/mol/K)
298.15	-4885.071	441.151
348.15	-4865.868	326.862
398.15	-4852.327	216.011
448.15	-4844.123	113.695
500.00	-4840.705	21.002

T : 温度

$H_{rxn}$  : 反応熱または反応エンタルピー

$C_p$  : 定圧比熱の差

(3)式の反応については 7180kJ/mol (25 において)と算出され、文献値と類似した値が得られたが、(4)式の反応については 4885kJ/mol (25 において)と算出され、文献値と大きく差が生じた。ただし、Barney の文献には TBP の生成エンタルピーが掲載されていないため、TBP の生成エンタルピーが異なる可能性がある。TBP の生成エンタルピーを-1458kJ/mol<sup>24)</sup>、その他の化合物の生成エンタルピーを化学便覧<sup>22)</sup>の値を用いて(4)式のエンタルピーを計算すると 5059kJ/mol となり、CHETAH により算出されたエンタルピーと類似した値となった。

### 3.2.4 TBP の爆発範囲の算出

CHETAH は、有機物を対象として爆発範囲(ここでは、空気と混合気をつくり、爆発するときの最低の蒸気濃度)を算出できる。CHETAH における最低爆発限界の算出は、DIPPR 法<sup>27)</sup>を基本とした Bothwell 法に基づいている。

CHETAH によって TBP の爆発範囲を算出したところ、0.611 vol%となった。TBP の爆発範囲についてのデータはなく、爆発範囲のデータのない化合物についても爆発範囲が算出できることが確認できた。

## 3.3 CHETAH によるドデカンの熱物性及び放出エネルギー解析

### 3.3.1 ドデカンの熱物性データの算出

ドデカンについて、25 から 227 (500K)までの熱物性データの算出結果を表 14 に示す。

表 14 ドデカンの熱物性データ算出結果

T (K)	$C_p$ (J/mol/K)	S (J/mol/K)	gef (J/mol/K)	$H_t-H_{298}$ (kJ/mol)	$H_f$ (kJ/mol)	$G_f$ (kJ/mol)	$\log K_f$ (kJ/mol)
298.15	278.075	624.169	624.169	0.000	-290.788	49.313	-8.639
348.15	317.797	670.342	627.497	14.916	-300.349	107.120	-16.071
398.15	354.937	715.433	635.720	31.738	-309.130	166.251	-21.811
448.15	391.036	759.536	647.083	50.396	-317.046	226.436	-26.392
500.00	426.224	804.258	661.072	71.593	-324.298	289.730	-30.267

T : 温度

$C_p$  : 定圧比熱

- S : 絶対エントロピー  
 gef : ギブスエネルギー関数  
 $H_t - H_{298}$  : 顕エンタルピー  
 $H_f$  : 生成熱または生成エンタルピー  
 $G_f$  : 生成ギブスエネルギー  
 $\log K_f$  : 生成平衡定数の対数

ドデカンの液体の状態における標準生成エンタルピーは -351.54kJ/mol であり<sup>22)</sup>、その値より小さいエンタルピーとなっている。

### 3.3.2 ドデカンの最大放出エネルギー算出

ドデカンについて、危険性判定を行った結果を表 15 ~ 17 に示す。

表 15 ドデカンの危険性判定結果

基準	数値	危険性分類
最大分解熱	-0.273 kcal/g	低
燃焼熱と分解熱の差	-10.356 kcal/g	低
酸素バランス	-347.530 %	低
Y 値	3.344 kcal <sup>2</sup> /mol	低
過酸化結合の数	0.000	-
Net Plosive Density	決定できず	-
Over All Energy Release Potential	0.556	低

表 16 ドデカン分解時の生成物

モル数	状態	化学種
5.500	固体	C
6.500	気体	CH <sub>4</sub>

表 17 ドデカン燃焼時の燃焼熱及び生成物

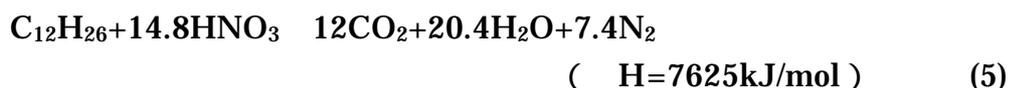
燃焼熱	-10.629 kcal/g (-44.471 kJ/g)		
生成物	モル数	状態	化学種
	12.000	気体	CO <sub>2</sub>
	13.000	気体	H <sub>2</sub> O

全ての項目について危険性が低く、爆発危険性は非常に小さい化合物

であると推定された。また、TBPと比較すると、分解熱は小さいが、燃焼熱は大きくなることが推定された。

### 3.3.3 ドデカンと硝酸の発熱反応における熱力学データの算出

ここでは、ドデカンと硝酸の反応について、熱力学パラメータを算出した。そのとき考慮した反応は以下のとおりである。



(5)式の反応は小池らにより提案されている<sup>25)</sup>。

(5)式の反応について熱力学パラメータを算出した結果を表18に示す。(5)式の反応については7376kJ/mol(25において)と算出され、文献値と類似した値が得られた。

表18 ドデカン分解反応の熱力学パラメータの算出

T (K)	H <sub>rxn</sub> (kJ/mol)	G <sub>rxn</sub> (kJ/mol)	logK	C <sub>p</sub> (J/mol/K)	S <sub>rxn</sub> (J/mol/K)
298.15	-7376.978	-8351.576	1463.142	183.359	3268.818
348.15	-7364.761	-8516.042	1277.686	206.541	3306.853
398.15	-7356.238	-8682.013	1139.007	134.985	3329.837
448.15	-7351.234	-8848.843	1031.373	65.588	3341.757
500.00	-7349.565	-9022.239	942.534	0.708	3345.345

T：温度

H<sub>rxn</sub>：反応熱または反応エンタルピー

G<sub>rxn</sub>：反応ギブスエネルギー

logK：反応平衡定数の対数

C<sub>p</sub>：定圧比熱の差

S<sub>rxn</sub>：反応エントロピーの差

### 3.3.4 ドデカンの爆発範囲の算出

CHETAHによってドデカンの爆発範囲を算出したところ、0.595 vol%となった。ドデカンの爆発範囲は0.6%といわれており<sup>28)</sup>、良い一致を示していると考えられる。

CHETAHによる爆発範囲の算出は、混合系においても可能である。そこで、PUREX溶媒を模擬してドデカンとTBPの混合系について爆発範囲を算出した。算出の結果、PUREX溶媒の爆発範囲は0.599 vol%と算出された。ドデカンとTBPの爆発範囲が非常に近いため、値にはほとんど

ど変化が見られなかった。

### 3.4 CHETAH によるホルマリンの熱物性及び放出エネルギー解析

#### 3.4.1 ホルマリンの熱物性データの算出

ホルマリンについて、25 から 227 (500K) までの熱物性データの算出結果を表 19 に示す。

表 19 ホルマリンの熱物性データ算出結果

T (K)	Cp (J/mol/K)	S (J/mol/K)	gef (J/mol/K)	H <sub>t</sub> -H <sub>298</sub> (kJ/mol)	H <sub>f</sub> (kJ/mol)	G <sub>f</sub> (kJ/mol)	logK <sub>f</sub> (kJ/mol)
298.15	35.448	218.656	218.656	0.000	-108.575	-102.609	17.976
348.15	37.126	224.269	219.066	1.811	-109.420	-101.541	15.235
398.15	39.209	229.386	220.045	3.719	-110.271	-100.351	13.165
448.15	41.413	234.150	221.356	5.734	-111.108	-99.055	11.545
500.00	43.765	238.811	222.926	7.942	-111.944	-97.613	10.197

T : 温度

Cp : 定圧比熱

S : 絶対エントロピー

gef : ギブスエネルギー関数

H<sub>t</sub>-H<sub>298</sub> : 顕エンタルピー

H<sub>f</sub> : 生成熱または生成エンタルピー

G<sub>f</sub> : 生成ギブスエネルギー

logK<sub>f</sub> : 生成平衡定数の対数

化学便覧に掲載されている標準生成エンタルピー（気体）は -115.90kJ/mol であり<sup>22)</sup>、その値より小さいエンタルピーとなっている。

#### 3.4.2 ホルマリンの最大放出エネルギー算出

ホルマリンについて、危険性判定を行った結果を表 20 ~ 22 に示す。

表 20 ホルマリンの危険性判定結果

基準	数値	危険性分類
最大分解熱	-1.061 kcal/g	高
燃焼熱と分解熱の差	-3.132 kcal/g	中
酸素バランス	-106.569 %	高
Y 値	84.461 kcal <sup>2</sup> /mol	中
過酸化結合の数	0.000	-
Net Plosive Density	決定できず	-
Over All Energy Release Potential	-0.384	高

表 21 ホルマリン分解時の生成物

モル数	状態	化学種
1.000	固体	C
1.000	気体	H <sub>2</sub> O

表 22 ホルマリン燃焼時の燃焼熱及び生成物

燃焼熱	-4.193 kcal/g (-17.543 kJ/g)		
生成物	モル数	状態	化学種
	1.000	気体	CO <sub>2</sub>
	1.000	気体	H <sub>2</sub> O

最大分解熱及び酸素バランスについて危険性が高いと評価されており、総合的に見て爆発危険性の高い化合物であると評価されている。評価としてはヒドラジンと同等の危険性であると推定される。

### 3.4.3 ホルマリンと硝酸の発熱反応における熱力学データの算出

ここでは、ホルマリンと硝酸の反応について、熱力学パラメータを算出した。そのとき考慮した反応は以下の2つである。



上式の反応は Healy により提案されている<sup>29)</sup>。

(6)式の反応について熱力学パラメータを算出した結果を表 23、(7)式の反応について熱力学パラメータを算出した結果を表 24 に示す。

表 23 ホルマリン分解反応の熱力学パラメータの算出 ( (6)式の分解反応 )

T (K)	H <sub>rxn</sub> (kJ/mol)	G <sub>rxn</sub> (kJ/mol)	logK	C <sub>p</sub> (J/mol/K)	S <sub>rxn</sub> (J/mol/K)
298.15	-404.074	-467.386	81.883	28.602	229.119
348.15	-402.911	-478.009	71.731	23.660	233.190
398.15	-402.006	-488.963	64.148	18.440	236.021
448.15	-401.361	-499.925	58.269	13.329	237.906
500.00	-400.955	-511.353	53.420	8.498	239.097

表 24 ホルマリン分解反応の熱力学パラメータの算出 ( (7)式の分解反応 )

T (K)	H <sub>rxn</sub> (kJ/mol)	G <sub>rxn</sub> (kJ/mol)	logK	C <sub>p</sub> (J/mol/K)	S <sub>rxn</sub> (J/mol/K)
298.15	-340.829	-470.103	82.359	38.390	433.589
348.15	-339.182	-491.921	73.804	27.455	438.717
398.15	-338.081	-513.939	67.425	16.684	441.690
448.15	-337.509	-536.064	62.481	6.222	443.054
500.00	-337.445	-559.045	58.402	-3.389	443.199

T : 温度

H<sub>rxn</sub> : 反応熱または反応エンタルピー

G<sub>rxn</sub> : 反応ギブスエネルギー

logK : 反応平衡定数の対数

C<sub>p</sub> : 定圧比熱の差

S<sub>rxn</sub> : 反応エントロピーの差

(6)式の反応については 404kJ/mol ( 25 において ) (7)式の反応については 340kJ/mol ( 25 において ) と算出され、文献値と類似した値が得られた。

#### 3.4.4 ホルマリンの爆発範囲の算出

CHETAH によってホルマリンの爆発範囲を算出したところ、11.000 vol%となった。ホルマリンの爆発範囲は 7 ~ 73 vol%といわれており<sup>30)</sup>、良い一致を示さなかった。炭素原子が 1 つもしくは 2 つしか有さないような軽分子の化合物については、Bothwell 法は誤差を示すとされており<sup>7)</sup>、CHETAH の限界を示している。軽分子の化合物については爆発限界のデータが比較的豊富に存在しており、文献に存在しないか、データの存在数が少ない化合物の爆発範囲を推定するのに CHETAH が有効であ

ると考えられる。

### 3.5 CHETAH による試解析のまとめ

潜在的な発生エネルギーの大きさを推定するプログラムである CHETAH を導入し、PUREX プロセスに代表される現在の湿式再処理工程において使用されている化学物質の中で、潜在的な放出エネルギーが大きいと考えられるヒドラジン、TBP (Tributyl Phosphate、リン酸トリブチル)、ドデカン及びホルマリンについて、反応熱等の潜在的な放出エネルギー及び熱物性データを解析した。

本プログラムは全ての化合物を気体として解析することから、凝相においては厳密な値は解析できないが、反応熱(反応エンタルピー)については、ほとんどの反応で 10%程度の精度で算出することが可能であり、新規物質等の火災爆発危険性のスクリーニング手法として有用であると考えられる。

#### 4. TSS による試解析

PUREX プロセスに代表される現在の湿式再処理工程及びそれに係る廃棄物処理工程において使用されている化学物質の中で、火災爆発にいたる可能性のあることが知られているアスファルト固化体及び TBP-硝酸混合物について、それらの反応による発熱挙動、圧力挙動等を解析した。

2 章にて調査した危険性予測手法の中で、反応挙動等の経時変化を解析するプログラムとして TSS、SuperChems 及び RELIEF の 3 つのプログラムがあるが、解析の目的別にモジュール化されており、目的に合わせた解析ができる TSS について導入し、本解析を実施した。本解析の結果を以下に示す。

##### 4.1 STE によるドラム内アスファルト固化体の発熱挙動の試解析

バッチ反応器内の固体もしくは高粘性液体の温度挙動及び反応挙動を解析するモジュールである STE によってアスファルト固化体の発熱挙動の解析を実施した。

モデル及び初期条件は表 25 のように設定した。本条件は、汎用熱流体解析コード FLUENT Ver.4.4 で行われたドラム内のアスファルト固化体発熱挙動解析<sup>31)</sup>での条件を参考に設定した。

表 25 ドラム内アスファルト固化体発熱挙動解析モデル及び初期条件

モデルの形状	
形状	バレル（円筒）
半径	0.28 m
直径	0.89 m
境界条件	
温度（上面）	50
（側面）	30
（底面）	30
熱伝達率（上面）	7 W/m <sup>2</sup> /K
（側面）	5 W/m <sup>2</sup> /K
（底面）	3 W/m <sup>2</sup> /K
物質物性	
比熱	1877 J/kg/K
密度	1308 kg/m <sup>3</sup>
熱伝導率	0.199 W/m/K
反応速度	
反応形態	反応物濃度の一次反応と仮定
活性化エネルギー	253 kJ/mol
頻度因子	6.67 × 10 <sup>20</sup> /min
反応次数	1
初期条件	
反応率	0
初期温度	180 ~ 250 で設定

物質の物性については、物性の値をパラメトリックに与えることはできないため、解析範囲である 180 ~ 250 の平均として 215 における物性を入力した。

初期温度 228.8 における温度最高点の温度の経時変化、計算終了時のドラム内径方向の温度分布・反応率分布、ドラム内の温度分布を図 2 ~ 5 に、初期温度 228.9 における温度最高点の温度の経時変化、計算終了時のドラム内径方向の温度分布・反応率分布、ドラム内の温度分布を図 6 ~ 9 に示す。本解析から、ドラム内アスファルト固化体の発火に至る限界充てん温度は 228.9 となり、FLUENT による解析結果である 250（240 ~ 250 の間に存在すると考えられる）とは約 20 異なる結果となった。この原因としては、本解析では物質の流動を考慮することができないため、FLUENT に

よる解析では考慮されていた自然対流の効果、非ニュートン性の効果を考慮していないことが考えられる。解析の際に以上の制約を考慮する必要があるが、FLUENTのような汎用熱流体解析コードよりも化学物質の反応挙動を簡便に解析でき、反応の火災爆発危険性を迅速に評価することが可能であると考えられる。

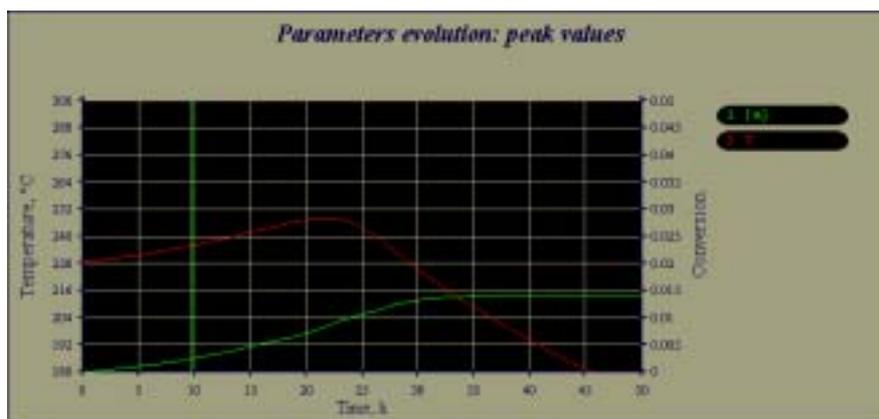


図 2 初期温度 228.8 における温度最高点の温度の経時変化

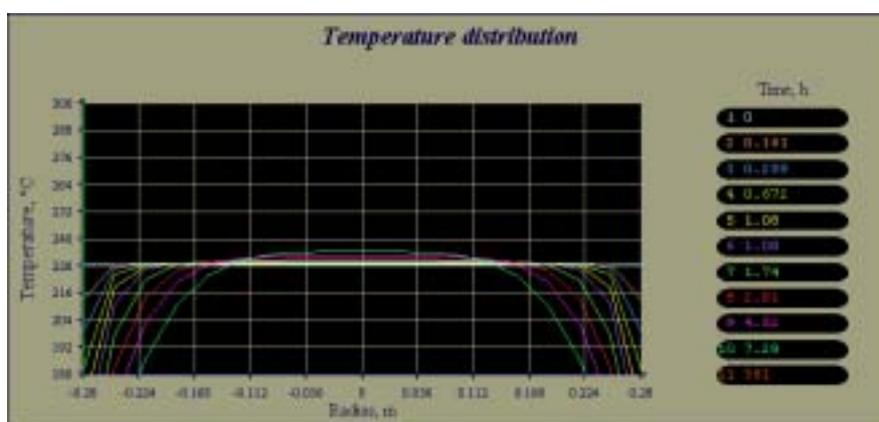


図 3 初期温度 228.8 における計算終了時のドラム内径方向の温度分布

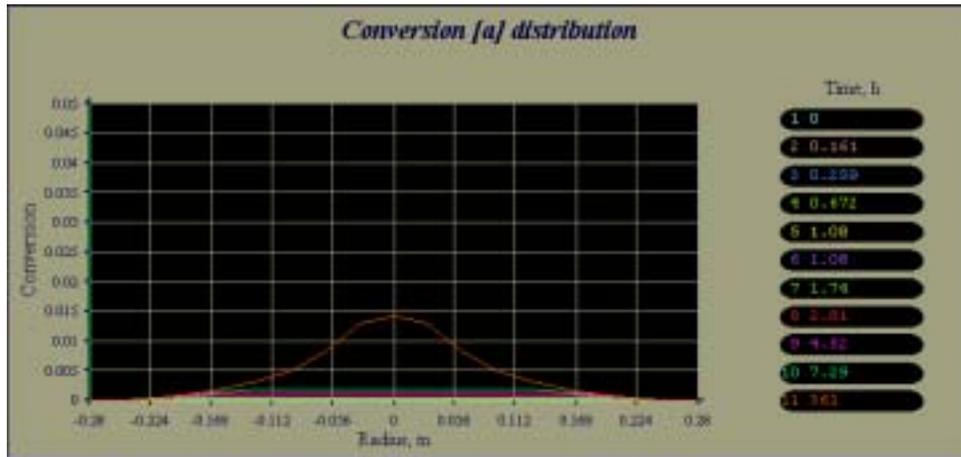


図 4 初期温度 228.8 における計算終了時のドラム内径方向の反応率分布

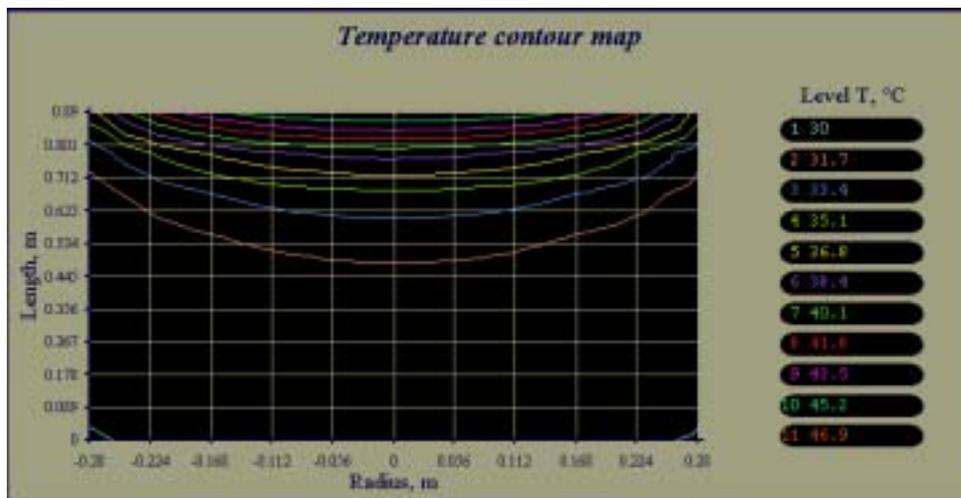


図 5 初期温度 228.8 における計算終了時のドラム内の温度分布

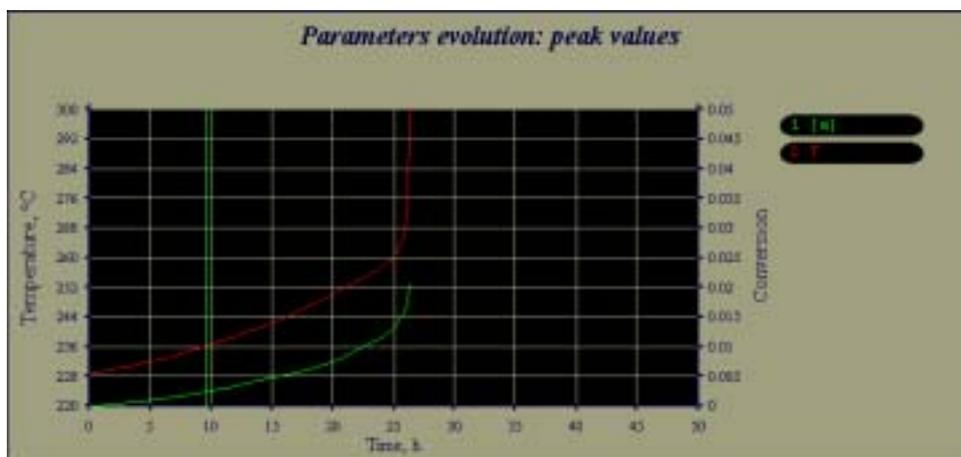


図 6 初期温度 228.9 における温度最高点の温度の経時変化

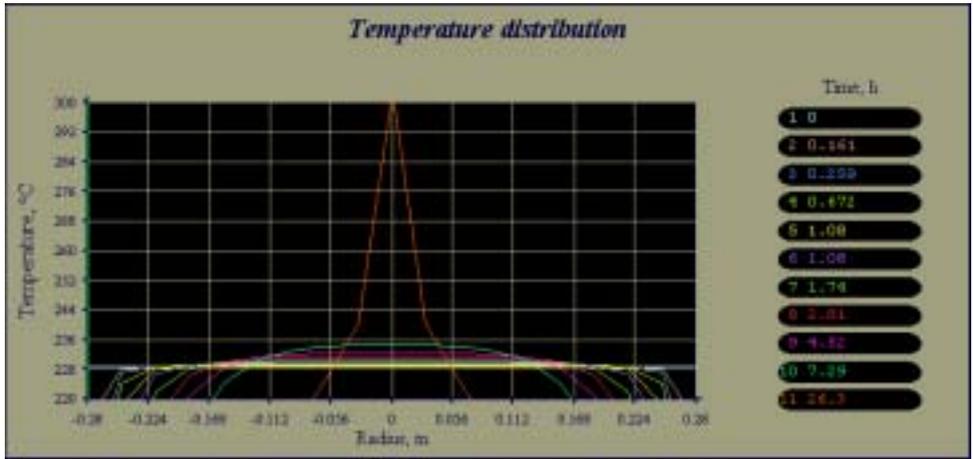


図 7 初期温度 228.9 における計算終了時のドラム内径方向の温度分布

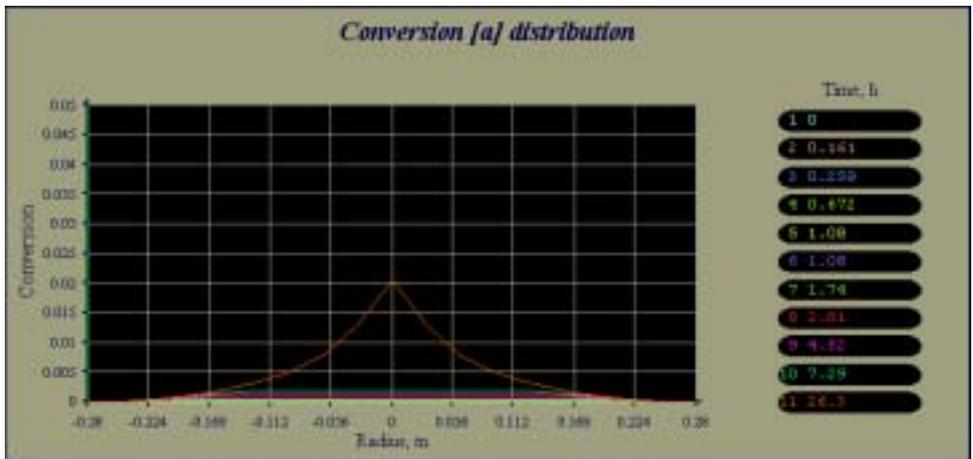


図 8 初期温度 228.9 における計算終了時のドラム内径方向の反応率分布

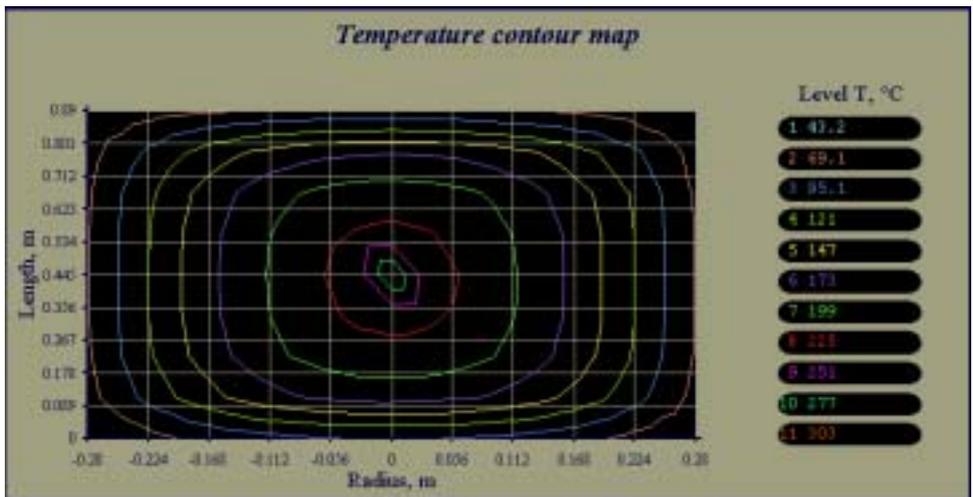


図 9 初期温度 228.9 における計算終了時のドラム内の温度分布

#### 4.2 TSS による TBP-硝酸反応の発熱挙動の試解析

TSS では、各種の熱量計により得られたデータを用いて反応速度を算出するとともにその反応速度を用いて、系内で生じた化学反応による発熱挙動及び圧力挙動を予測できるため、反応機構が十分に解明できないような複雑な反応をするような化学物質や、反応機構がわからない新規物質の火災爆発危険性評価を行える利点がある。

ここでは、反応機構が複雑な反応である TBP と硝酸との反応を対象として、熱量計による測定データを他の解析モジュールで使用できるファイル形式に変換するモジュールである TFC、ARC 等の断熱熱量計による測定データを反応速度解析に適したデータに処理するモジュールである ADPro、反応率を変数として、反応速度を解析するモジュールである ForK、バッチ反応器内の液体の温度挙動及び反応挙動を解析するモジュールである LTE 及びバッチ反応器内の熱暴走反応の解析及び気液二相流放散を考慮した放散口設計の解析を行うモジュールである BST を用いて、ARC による TBP-硝酸反応の発熱挙動の実測値<sup>32)</sup>から TBP-硝酸反応の発熱挙動及び圧力挙動の解析を行い、文献値<sup>33)</sup>と比較した。

##### 4.2.1 ForK を用いた反応速度解析

試解析に使用した実測値は、過去に ARC にて測定した TBP-10N 硝酸平衡溶媒の測定結果である<sup>32)</sup>。測定結果を図 10 に示す。

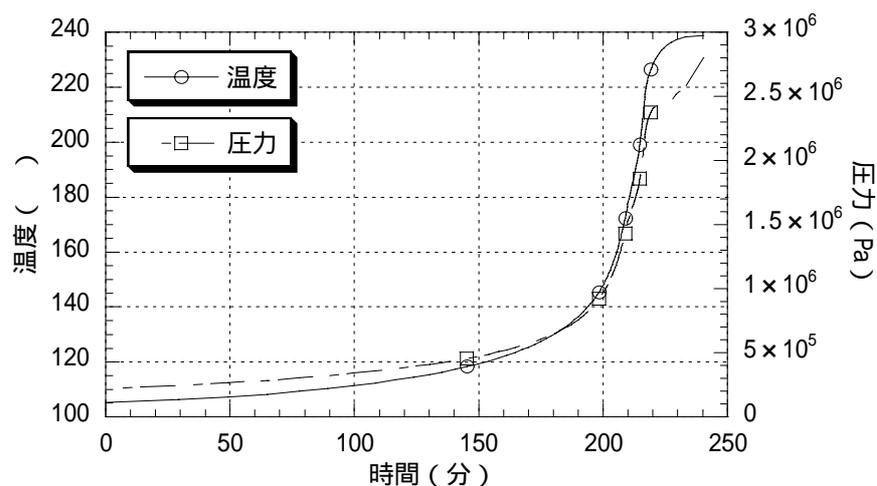


図 10 ARC による TBP-10N 硝酸平衡溶媒の測定結果

以上の測定結果を TFC 及び ADPro にて処理した後、ForK による反応速度解析を行った。結果を表 26 及び図 11、12 に示す。

表 26 ForK による TBP-硝酸反応の反応速度解析結果

反応機構		A B1 B の逐次反応
A B1	活性化エネルギー	103.1699kJ/mol
	頻度因子	$1.820495 \times 10^{11}/\text{min}$
	反応次数	0.4218
	反応熱量	369.0619kJ/kg
	発生ガス量	1.7685mol/kg
B1 B	活性化エネルギー	103.2692kJ/mol
	頻度因子	$4.012015 \times 10^{10}/\text{min}$
	反応次数	0.9749
	反応熱量	477.1609kJ/kg
	発生ガス量	1.5695mol/kg

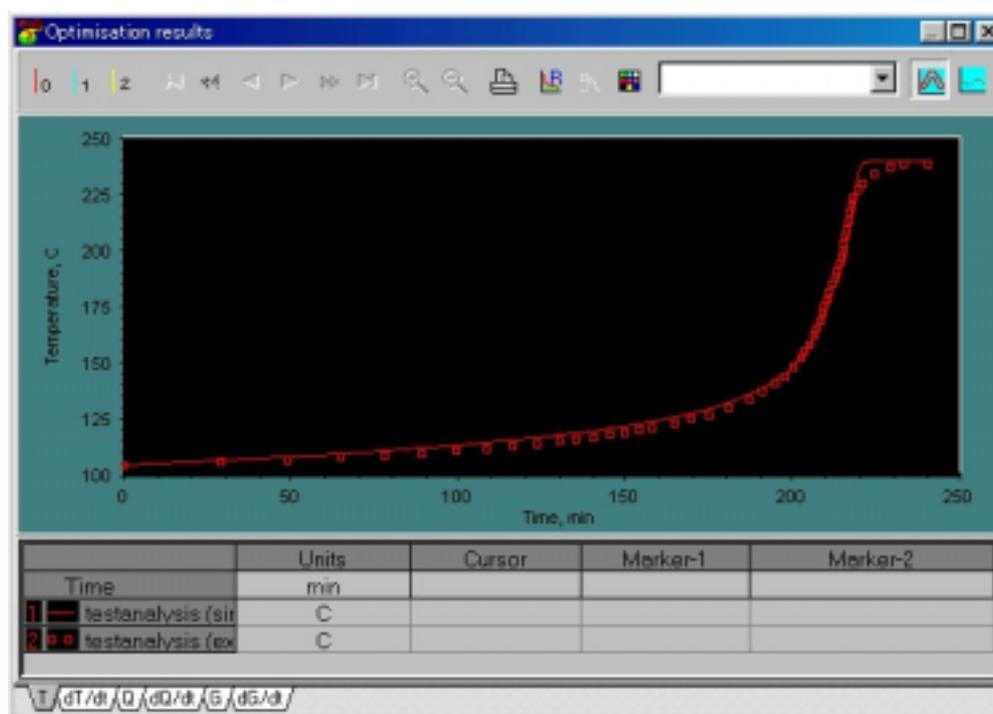


図 11 ForK による解析結果と実測値との比較（温度）

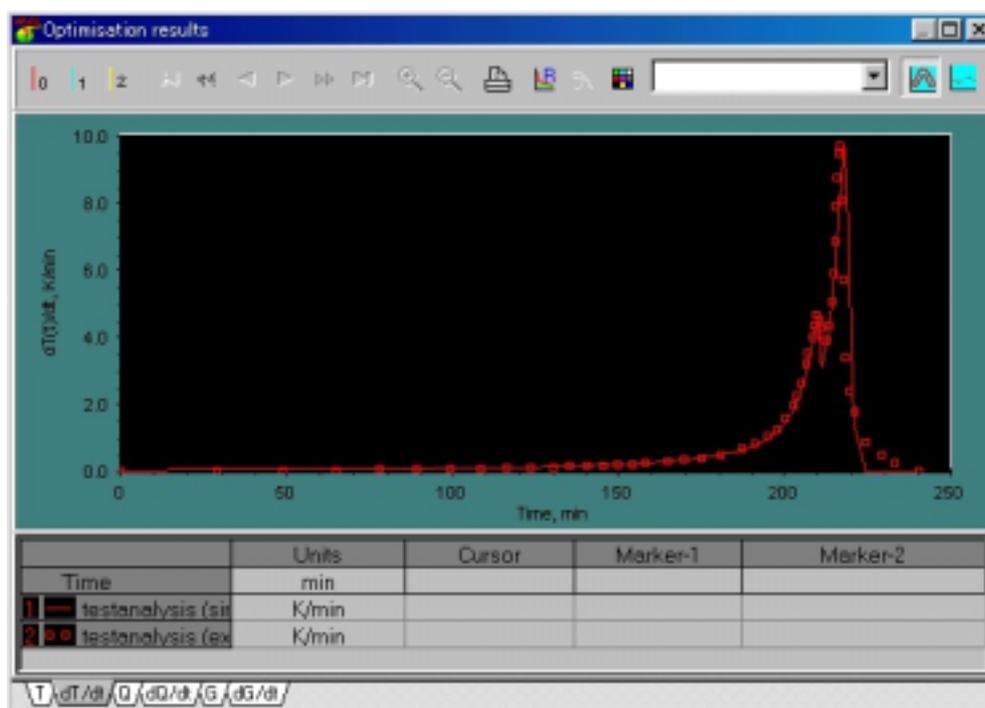


図 12 ForK による解析結果と実測値との比較（発熱速度）

以上の結果を用いて、TBP-硝酸平衡溶媒の発熱挙動解析を行った。

#### 4.2.2 LTE を用いた発熱挙動解析

ForK にて解析した反応速度を用いて、LTE による密閉系における発熱挙動解析を実施した。モデル及び初期条件は文献<sup>33)</sup>を参考にして決定した。モデル及び初期条件を表 27 に示す。

表 27 LTE による解析に使用した解析モデル及び初期条件

モデルの形状	
形状	バレル (円筒)
半径	0.025 m
直径	0.063 m
境界条件	
熱流束	0 W/m <sup>2</sup> /K (断熱を仮定)
物質物性	
比熱	1730 J/kg/K
密度	1110 kg/m <sup>3</sup>
熱伝導率	0.244 W/m/K
粘度	0.0026 Pa · s
熱膨張率	0.00084 /K
反応速度	ForK による解析結果を使用
初期条件	
反応率	0
初期温度	116

温度最高点の温度の経時変化の解析結果を図 13 に示す。

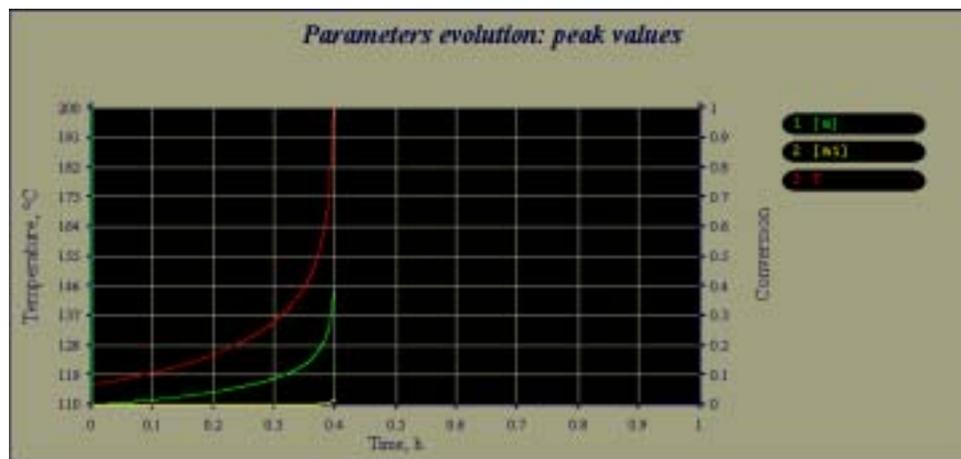


図 13 LTE による発熱挙動解析結果 (最高温度の経時変化)

この結果から、初期温度 116 の場合、約 25 分ほどで反応が暴走に到ると考えられる。文献<sup>33)</sup>によれば、116 から自己加熱が始まり、7 分ほどで反応が暴走に到っている。この差異は、ARC による試験では 10N 硝酸を使用していたのに対し、文献では TBP と 15N 硝酸の混合物について

での結果だったのに対し、ARC による測定では TBP と 10N 硝酸の混合物を用いたものであり、反応熱量が文献によるものより小さく算出されたため、反応挙動が緩やかに解析されたものであると考えられる。よって、実測で TBP と 15N 硝酸の混合物のデータを得ることにより、反応挙動を適切に評価できると考えられる。

#### 4.2.3 BST を用いた発熱挙動解析

ForK にて解析した反応速度を用いて、BST による非密閉系における発熱挙動解析を行い、文献値<sup>33)</sup>との比較を行った。

モデル及び初期条件は文献<sup>33)</sup>を参考にして決定した。モデル及び初期条件を表 28 に示す。

表 28 BST による解析に使用した解析モデル及び初期条件

容器条件	
形状	バレル (円筒)
半径	0.025 m
直径	0.063 m
耐圧	10 bar
容器熱容量	15.7 J/K
初期圧力	1 bar
境界条件	
熱流束	0 W/m <sup>2</sup> /K
熱伝導率	0 W/m/K
輻射	考慮せず
物質物性	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> H (凝縮物質) 窒素 (非凝縮物質) の物性を内蔵データベースより使用
反応速度	ForK による解析結果を使用
換気系条件	
圧力放散手法	ラブチャーディスク
作動条件	130.1
換気系位置	上
換気配管直径	0.00102 m (0.04 inch)
換気配管長さ	0.0254 m (1 inch)
背圧	1 bar
解析条件	
放散モデル	Foam, Bubble, Churn-turbulent
流束モデル	直管における二相流での均一平衡モデル
管摩擦条件	簡易モデル ( $0.0035+0.254/Re^{0.42}$ )
試料条件	
試料重量	75 g
初期温度	130

以上の条件で、物質物性については、解析に必要な TBP の物性が存在しなかったため、沸点、密度等がある程度近い化合物(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>H)を内蔵データベースより選択し、解析に使用した。また、換気系条件については、解析開始時から換気系が開放された条件を設定することがで

きなかったため、試料が初期温度から 0.1 温度上昇した時点で換気系が開放される条件とした。解析条件の放散モデルについては、容器内の状況が観察されておらず、内容物の放散の状況がわからなかったため、Foam（気泡の径 1mm 以下（目安）高粘度液体での発泡）、Bubble（気泡の径 1～10mm（目安）中粘度液体での発泡）、Churn-turbulent（気泡の径 10mm 以上（目安）低粘度液体での発泡）の 3 条件で解析を実施した。

解析結果を図 14 から図 19 に示す。

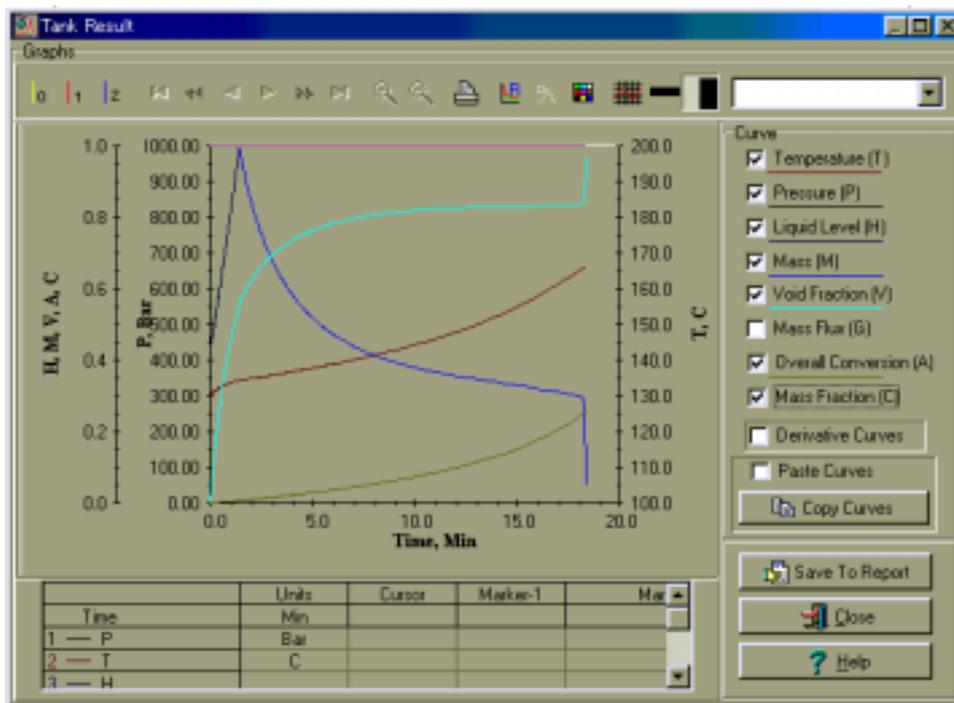


図 14 BST による解析結果（温度、圧力等の経時変化、放散モデル：foam）

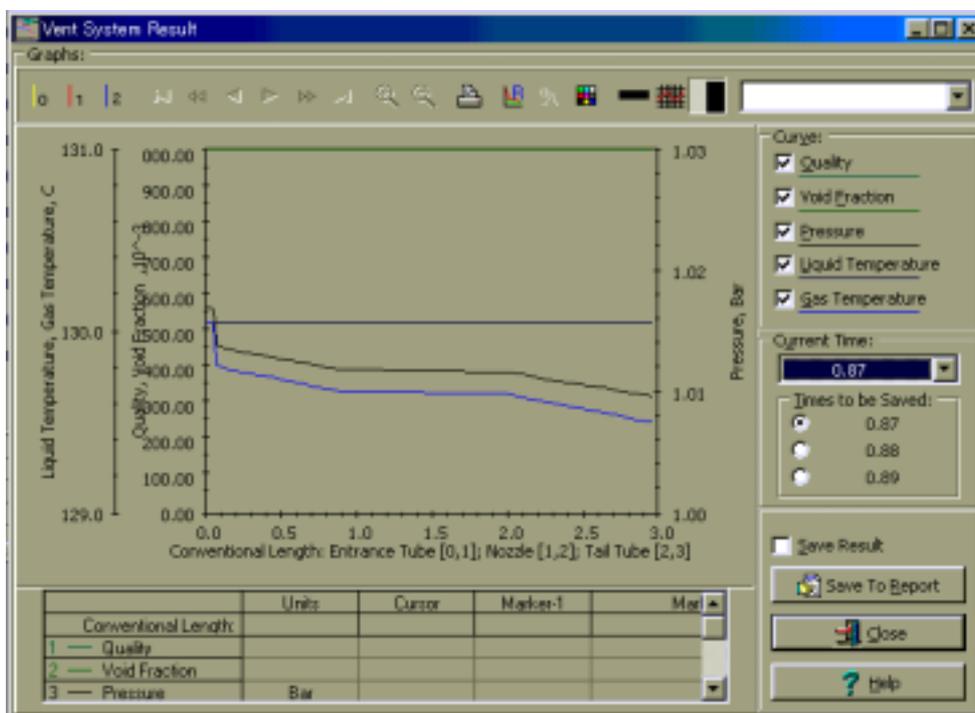


図 15 BST による解析結果（換気管内の温度、圧力等の分布、放散モデル：foam）

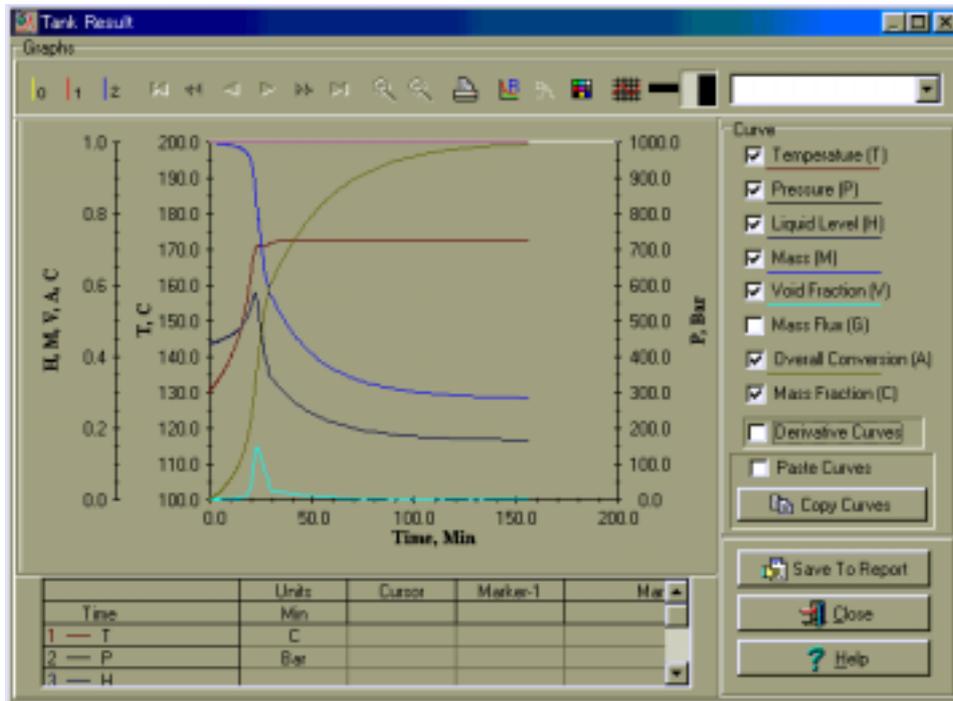


図 16 BST による解析結果 (温度、圧力等の経時変化、放散モデル: bubble)

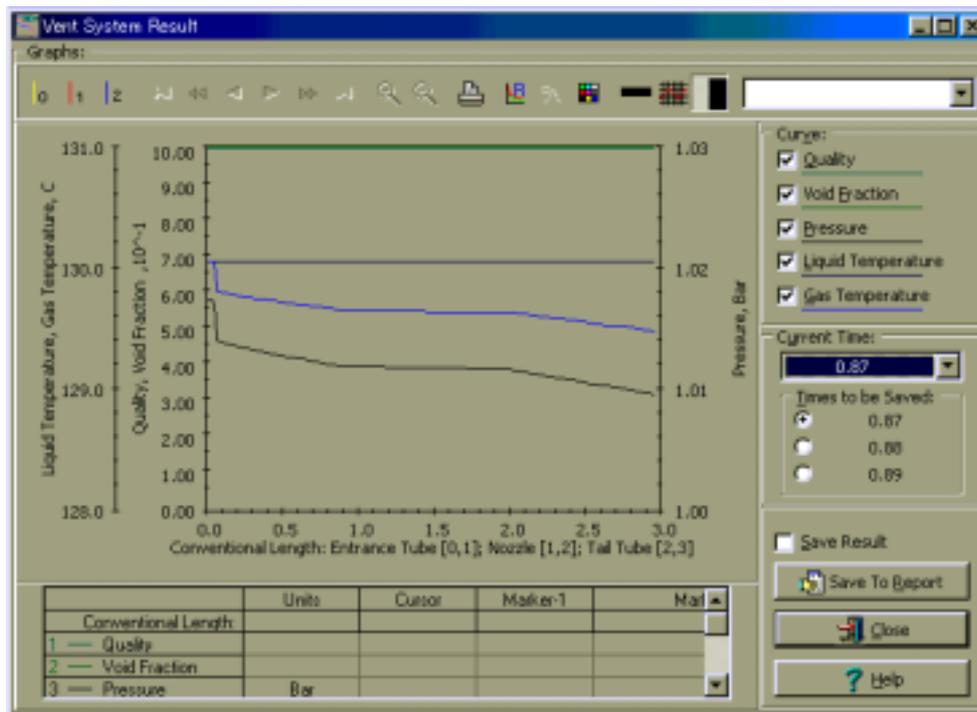


図 17 BST による解析結果 (換気管内の温度、圧力等の分布、放散モデル: bubble)

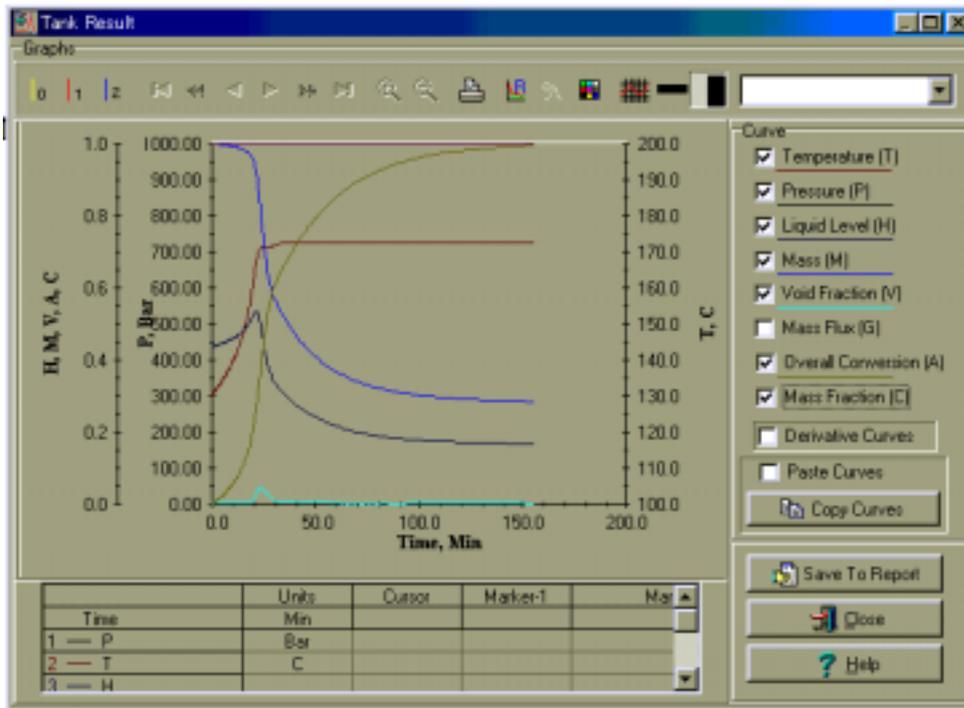


図 18 BST による解析結果（温度、圧力等の経時変化、放散モデル：churn-turbulent）

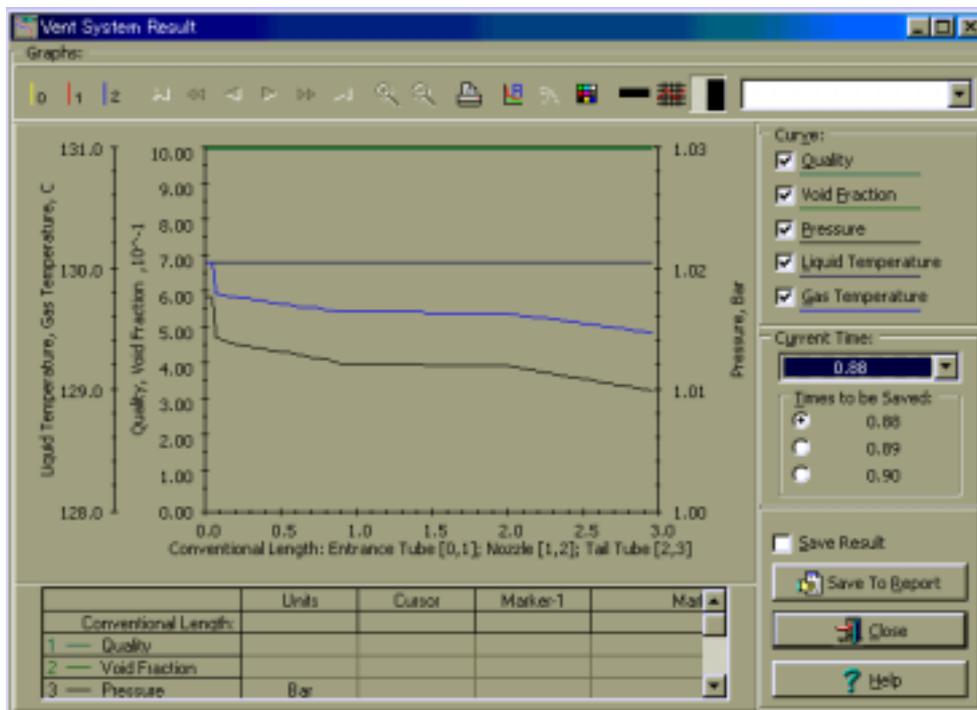


図 19 BST による解析結果（換気管内の温度、圧力等の分布、放散モデル：churn-turbulent）

文献によれば 130～200 まで約 25 分かけて反応が進行することが分かっており、解析結果はこれをある程度模擬できていると思われる。ただし、本解析で使用した  $C_6H_5O(C_2H_4O)_2H$  の沸点が 177 であり、沸点において蒸発潜熱により系内の温度が一定となっている。TBP 及び硝酸についての比熱、熱伝導率等の熱物性や、気液平衡等に関する詳細な物性を得ることにより、より詳細な解析ができると考えられる。

気液二相流の放散モデルについて、Foam モデルの場合、内容物が系外に放出されるのが早く、他の Bubble モデル及び Churn-turbulent モデルと計算結果に差異が生じた。そのため、事前に模擬実験等により内容物の放散状況を確認し、相当するモデルを選択することにより、より現実に即した解析ができると考えられる。

#### 4.3 TSS による試解析のまとめ

反応挙動等の経時変化を解析するプログラムである TSS を導入し、PUREX プロセスに代表される現在の湿式再処理工程及びそれに係る廃棄物処理工程において使用されている化学物質の中で、火災爆発にいたる可能性のあることが知られているアスファルト固化体及び TBP-硝酸混合物について、それらの反応における発熱挙動、圧力挙動等を解析した。

TSS 内の各モジュールとも制約が存在するものの、上記の反応について反応挙動の解析が実施可能であり、特に TBP-硝酸反応の解析については、熱量計により測定したデータを用いて、反応速度解析から反応挙動解析までをスムーズに実施することが可能であった。以上より、新規反応の火災爆発危険性評価を迅速に実施することが可能であると考えられる。また、対象物質について比熱、熱伝導率等の熱物性や、気液平衡等に関する詳細な物性を得ることとともに、事前に模擬実験等により内容物の放散状況を確認し、適切な放散モデルを選択することにより、より現実に即した解析ができると考えられる。

## 5. まとめ

平成 13 年度から 17 年度までの安全研究である「プロセス内化学物質に関する異常事象評価研究」では、化学物質の熱的危険性に関する予測手法の調査及び整備を行い、より簡便な化学物質の危険性予測手法を構築することとしている。そこで、火災爆発の危険性がある化学物質を扱うことが多い化学工業の分野で用いられている危険性予測手法の調査を実施するとともに、ASTM (American Society for Testing and Materials、アメリカ材料試験協会) にて開発された CHETAH (The ASTM Computer Program for Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation) 及びロシア CISP (ChemInform St. Petersburg) 社にて開発された TSS (Thermal Safety Software) を導入し、湿式再処理プロセスで使用される化学物質及び反応について試解析を実施した。

CHETAH については、ヒドラジン、TBP、n ドデカン、ホルマリンについて最大放出エネルギー等の評価を実施した。本プログラムは全ての化合物を気体として解析することから、凝相においては厳密な値は推定できないが、反応熱 (反応エンタルピー) については、ほとんどの反応で 10% 程度の精度で推測することが可能であり、新規物質等の火災爆発危険性のスクリーニング手法として有用であると考えられる。

TSS については、アスファルト固化体及び TBP-硝酸混合物の反応についての反応挙動解析を実施した。熱量計により測定したデータを用いて、反応速度解析から反応挙動解析までをスムーズに実施することが可能であったことから、新規反応の火災爆発危険性評価を迅速に実施できると考えられる。また、対象物質について比熱、熱伝導率等の熱物性や、気液平衡等に関する詳細な物性を得ることとともに、事前に模擬実験等により内容物の放散状況を確認し、適切な放散モデルを選択することにより、より現実に即した解析ができると考えられる。

参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構、“安全研究基本計画(平成13年度～平成17年度)”：JNC TN1400 2000-010 (2000)
- 2) 科学技術庁、“ロシアのトムスク再処理施設の事故に関する調査報告書”(1994)
- 3) 東海再処理施設アスファルト固化処理施設における火災爆発事故調査委員会、“動力炉・核燃料開発事業団東海再処理施設アスファルト固化処理施設における火災爆発事故について”(1997)
- 4) Accident Investigation Board to Investigate the May 14, 1997, Chemical Explosion at the Plutonium Reclamation Facility at the Hanford Site, Richland, Washington, “Accident Investigation Board Report on the May 14, 1997, Chemical Explosion at the Plutonium Reclamation Facility, Hanford Site, Richland, Washington”: DOE/RL-97-59 (1997)
- 5) 村山 他、“マレイン酸のエポキシ化反応における反応危険性”：第27回安全工学研究発表会講演予稿集、p.55 (1994)
- 6) 三宅 他、“反応熱量計を用いた有機酸化物の反応危険性評価”：1<sup>st</sup> RC User Forum Japan, November 1994
- 7) ASTM subcommittee E27.07 on estimation methods of ASTM committee E-27 on hazard potential of chemicals, “CHETAH™ Version 7.2, The ASTM Computer Program for Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation (NIST Special Database 16), User’s Guide 4th Edition”: ASTM Data Series DS51C (1998)
- 8) 田村 編、“化学プロセス安全ハンドブック”：朝倉書店 (2000)
- 9) 吉田、田村 編著、“反応性化学物質と火工品の安全”：大成出版社 (1988)
- 10) 阿久津 他、“熱化学計算による熱放出危険性評価プログラム REITP3”：火薬学会誌、Vol.60、No.3、p.149 (1999)
- 11) 東京消防庁 編、“化学薬品の混触危険ハンドブック 第2版”：日刊工業新聞社 (1997)
- 12) ChemInform Saint-Petersburg (CISP) Ltd., “Thermal Safety Software Manual”: (1998)
- 13) A. Kossoy et al., “From Calorimetric Data via Kinetic Modeling to Runaway Simulation and Reactor Optimization (Methodology and Software)”: International Conference “Assessment and Control of Chemical Processing Hazards”, 24-25 Oct. 2000, London, England
- 14) 菊池、“反応性化学物質の危険性評価手法”：住友化学、1999-I、p.51 (1999)

- 15) 菊池、“ARC 測定データの実装置への適用方法”: 住友化学、2001-I、p.62 (2001)
- 16) H. G. Fisher et al., “Emergency Relief System Design Using DIERS Technology, The Design Institute for Emergency Relief Systems (DIERS) Project Manual”: DIERS of the American Institute of Chemical Engineers (AIChE) (1992)
- 17) 菊池、“暴走反応の放散口を設計するための DIERS 手法とその適用事例”: 住友化学、1995-I、p. 101 (1995)
- 18) G. A. Melhem et al., “An Overview of SuperChems for DIERS for Emergency Relief System and Effluent Handling Designs”: AIChE Loss Prevention Symposium, March 1997, Houston
- 19) 平石 他 訳編、“化学物質総合安全管理のためのリスクアセスメントハンドブック”: 丸善 (1998)
- 20) 産業安全技術総覧編集委員会 編、“産業安全技術総覧”: 丸善 (1999)
- 21) 大森 他、“東海再処理施設の事故の拡大防止策及び影響緩和策の検討”: JNC TN8410 99-005 (1999)
- 22) 日本化学会 編、“化学便覧 基礎編 改訂 2 版”: 丸善 (1979)
- 23) S. W. Benson, “Thermochemical Kinetics Second Edition”: John Wiley & Sons Inc., New York (1976)
- 24) L. L. Burger, “Physical Properties, Science and Technology of Tributyl Phosphate Vol.1”: CRC Press (1984)
- 25) 小池 他、“再処理施設における溶媒と硝酸の熱分解反応に関する安全性実証試験 (受託研究)”: JAERI-Tech 95-005 (1995)
- 26) G. S. Barney et al., “The Chemistry of Tributyl Phosphate at Elevated Temperatures in the Plutonium Finishing Plant Process Vessels”: WHC-EP-0737 (1994)
- 27) R. P. Danner et al., “Manual for Predicting Chemical Process Design Data”: American Institute of Chemical Engineers, New York, 11-1 (1987)
- 28) 神奈川県化学物質安全情報提供システム、ドデカン CAS112-40-3、神奈川県環境科学センター
- 29) T. V. Healy, “The Reaction of Nitric Acid with Formaldehyde and with Formic Acid and its Application to the Removal of Nitric Acid from Mixtures”: J. Appl. Chem., Vol. 8, p. 553 (1958)
- 30) 純正化学、製品安全データシート ホルムアルデヒド液 (ホルマリン) CAS50-00-0、日本試薬協会

- 31) 核燃料サイクル開発機構、“アスファルト固化処理施設火災爆発事故の原因  
究明結果について”：JNC TN8410 99-027 (1999)
- 32) 佐藤 他、“加速速度熱量計（ARC）を用いた TRUEX 溶媒等の安全性確  
認試験”：JNC TN8400 99-006 (1999)
- 33) D. F. Paddleford et al., “Safe Venting of “Red Oil” Runaway Reactions  
(U)”：WSRC-MS-94-0649 (1994)