

水とマグネシウム粉末の反応の熱的危険性と水の蒸発潜熱が発熱挙動に与える影響

西脇洋佑*¹, 佐藤嘉彦*¹

マグネシウム (Mg) 粉末やその合金粉末と水の反応は、反応時の発熱による温度上昇および可燃性ガスの発生から、度々発火による災害の原因となっており、また火災後の消火活動を阻害し、被害の拡大や長期化を招き、多くの労働者が被災している。災害発生の未然防止と被害低減のためには、リスクアセスメントの結果に基づく的確なリスク低減措置を講ずることが有効であり、的確なリスクアセスメントを実施するには、Mg粉末の熱的危険性を的確に評価しておく必要がある。しかし、水が存在する系では、水の蒸発潜熱が熱分析から得られる見かけの発熱挙動に影響し、熱的危険性が過小評価されることで、適切な対策を講ずることができない恐れがある。

本研究では、密閉容器を用いた定速昇温条件での熱分析について、Mg粉末と水の発熱反応をモデルに水の蒸発潜熱の影響を補正する手法を検討し、その影響を明らかにした。得られた発熱挙動に対する反応速度論的解析結果の比較から、水の蒸発潜熱の影響で、反応速度論的解析結果の解析値の妥当性を示す決定係数が低下し、得られる反応速度パラメータも変化することが示された。特に発熱速度が低い反応では補正時の大きな反応速度パラメータの違いが生じ、補正を行わない場合、反応初期において見かけの活性化エネルギーが高く算出されることで熱的危険性が過小評価され、誤った対策から労働者の死傷に繋がる可能性が示された。

キーワード: マグネシウム, 熱的危険性, カルベ式熱量計, 熱分析, 水の蒸発。

1 はじめに

水との反応性が高い化学物質と水の接触は、発熱反応による温度上昇や可燃性ガスの生成から爆発、火災を引き起こし、労働者や化学物質を扱う事業場周辺の住民に危害を加える恐れがある。また、火災時に水を用いた消火や冷却が困難であることから、水との反応性の高さは、災害の長期化や対応中の被災、被害の拡大につながる点も問題となる。特にマグネシウム (Mg) 粉末やその合金粉末などの金属と水との反応性が多数の死者を出す災害の発生や被害拡大の原因として問題になっており¹⁻³⁾。近年、自然災害時の意図しない水との接触による火災と有毒ガスの発生⁴⁾ や水との反応性による消火時の被害拡大⁵⁾ などの事例が報告されている。また、Mg粉末は水との反応時に着火性が非常に高い水素を放出するため、生成した可燃性ガスの着火から、多数の労働者が亡くなる爆発、火災が多発している⁶⁾。そこで、災害発生の未然防止と被害低減のため、過去の事故事例や安全データシートに基づくリスクアセスメント等が望まれている。さらに粉末の性状により危険性が大きく異なることが予測されるMg粉末においては、化学反応プロセスのハザード評価⁷⁾ を参考に、発熱量や反応速度パラメータなどに基づいた詳細な熱的危険性の評価を実施することが望まれる。

しかし、Mg粉末と水の発熱反応など、水が存在する系では、水の状態変化が発熱挙動の測定結果に干渉し、

最終的に評価される熱的危険性が変化することが考えられる。発熱量や反応速度パラメータが変化した場合、結果として危険性が過小もしくは過大評価され、不適切な対策を実施することで災害発生につながる恐れがある。そのため、水が存在する系では、水の状態変化に伴う吸・発熱を補正した測定結果を得て、水の影響を踏まえた熱的危険性の評価を実施する必要があると考えられる。

そこで本研究では、水の蒸発潜熱に注目し、水を含む反応系や水との反応性が高い化学物質による労働者の死傷に繋がる災害を抑制するため、水の蒸発潜熱の影響を補正し、熱的危険性の過小評価や過大評価を避ける方法を検討した。熱分析における水の蒸発潜熱の影響を補正する手法について、文献調査を行った結果、類似した先行研究がなかったため、既存の蒸気圧に関する理論式及び実験式から補正の手法を構築し、水の蒸発時の吸熱挙動の測定結果を基に検証を行った。また、Mg粉末と水の発熱反応をモデルに水の蒸発潜熱が熱的危険性の測定結果に与える影響を明らかにした。

2 実験・計算手法

1) 試薬

粒径の大きいMg粉 (Mg(c)) として富士フィルム和光純薬 (株) 製Mg粉末 (純度>99.0%, 平均粒径0.5 mm) を、粒径の小さいMg粉 (Mg(f)) として (株) レアメタリック製のMg粉末 (純度>99.9%, 平均粒径0.1 mm) を選定した。水にはアズワン (株) 製の工業用精製水A300を用いた。

2) 実験方法

熱分析装置には、試料容器の容積の管理が容易な双子型の反応熱量計であるSETARAM製のカルベ式熱量計C80⁸⁾ を選択した。試料容器にはガラス製内筒を入れた

原稿受付 2021年8月3日 (Received date: August 3, 2021)
原稿受理 2021年10月22日 (Accepted date: October 22, 2021)
J-STAGE Advance published date: January 29, 2022

*1 労働安全衛生総合研究所 化学安全研究グループ
連絡先: 〒204-0024 東京都清瀬市梅園1-4-6
労働安全衛生総合研究所化学安全研究グループ 西脇洋佑
E-mail: nishiwaki@s.jniosh.johas.go.jp
doi: 10.2486/josh.JOSH-2021-0013-GE

ハステロイ製の耐圧容器（内筒挿入時の容積6.12 ml）を用いて実験を行った。

C80 試料容器内の水の蒸発が飽和水蒸気圧および温度上昇に追従して変化することを確認するため、次の表1に示す複数の昇温速度、水分量の条件で、水の蒸発挙動を測定した。ここで水の添加量は昇温中に全て気化することが見込まれる試料量として、1 mmol以下とした。また、Mg粉末と水の発熱挙動の反応速度論的解析を行うため、表1に示す条件でC80による測定を実施した。ここで、Mg粉末と水の発熱反応の熱的危険性を反応速度論的解析結果から求めるため、昇温速度を0.2, 0.1, 0.08, 0.05 K/minとしてそれぞれの条件における昇温時の発熱挙動を測定した。

昇温速度0.05 K/minでC80による熱分析を行い、発熱反応が見られた試料について、シリカゲルの入ったデシケーターで乾燥後、(株)リガク製の粉末X線回折分析装置MiniFlex 600によって物質の特定を行った。粉末X線回折分析ではCuK α の特性X線を用い、管球電圧40 kV、管球電流15 mA、走査速度20 deg./minで測定を行った。C80測定結果より得られた発熱挙動および水の蒸発潜熱補正後の発熱挙動については、発熱ピークが単一の反応からなると仮定し、反応速度論的解析を実施した。

表1 C80測定条件

試料名	試料量*		昇温速度 K/min
	Mg	H ₂ O	
H ₂ O	—	18.0 (1)	0.2
	—	18.0 (1)	0.1
	—	9.0 (0.5)	0.05
Mg(c)-H ₂ O	24.3 (1)	150 (8.33)	0.2
	24.3 (1)	150 (8.33)	0.1
	24.3 (1)	150 (8.33)	0.08
	24.3 (1)	150 (8.33)	0.05
Mg(f)-H ₂ O	24.3 (1)	150 (8.33)	0.2
	24.3 (1)	150 (8.33)	0.1
	24.3 (1)	150 (8.33)	0.08
	24.3 (1)	150 (8.33)	0.05

*mg (mmol) .

3) 計算方法

(1) 蒸発潜熱の補正

定速昇温時の発熱速度における水の蒸発潜熱の影響は次の式(1)のように、水の蒸発による吸熱速度を差し引き、除くことができる。

$$\frac{dQ_{\text{mod}}}{dt} = \frac{dQ}{dt} - \frac{dQ_{\text{evap}}}{dt} \quad (1)$$

ここで、 Q_{mod} は蒸発潜熱補正後の発熱、 Q は熱分析結果から得られる発熱、 Q_{evap} は蒸発潜熱、 t は時間である。

水の蒸発による吸熱速度は試料体積が試料容器の容積に対して十分小さく、蒸気圧が温度上昇に追従して変化

するとき、次の式から求めることができる。

$$\frac{dQ_{\text{evap}}}{dt} = Q_{\text{evap}} \frac{dP}{dT} \frac{V}{RT} \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

ここで P は飽和蒸気圧、 T は温度、 V は容積、 R は気体定数である。蒸発潜熱は温度依存性を有するため、次の式(3)のように、気化前の水の体積に対して気化後の水の体積が十分大きいものと仮定して、Clausius-Clapeyronの式を基に補正を行った。

$$Q_{\text{evap}} = \frac{dP}{dT} \frac{RT^2}{P} \quad (3)$$

(2) 飽和水蒸気圧の計算

飽和水蒸気圧の温度の微分値を得るため、飽和水蒸気圧を温度の関数として算出可能な実験式を用いた。

次に示すWagner-Prussの式⁹⁾は実用国際蒸気状態式IAPWS-95¹⁰⁾にも利用されるなど、広い温度範囲(251.2 K-1273 K)で高い精度を示すことが知られている。

$$\ln\left(\frac{P}{P_c}\right) = \frac{T_c}{T} \left\{ A_1 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) + A_2 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1.5} + A_3 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^3 + A_4 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{3.5} + A_5 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^4 + A_6 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{7.5} \right\} \quad (4)$$

$$A_1 = -7.85951783, A_2 = 1.84408259, A_3 = -11.7866497, \\ A_4 = 22.6807411, A_5 = -15.9618719, A_6 = 1.80122502, \\ P_c = 22.064 \text{ MPa}, T_c = 647.096 \text{ K}$$

また、飽和蒸気圧の算出に用いる簡易な式として、次のAntoineの式^{11), 12)}が知られている。

$$\log P = B_1 - \left(\frac{B_2}{T + B_3} \right) \quad (5)$$

$$B_1 = 4.6543, B_2 = 1435.264, B_3 = -64.848 \text{ (255.9 K-373 K)}, \\ B_1 = 3.55959, B_2 = 643.748, B_3 = -198.043 \text{ (379 K-573 K)},$$

ここで式(5)において P は圧力 Barである。

また、次に示すTetensの式を修正したMurrayの式¹³⁾も飽和水蒸気圧の算出方法に用いられる。

$$P = C_1 e^{C_2 \left(\frac{T-273.15}{T-C_3} \right)} \quad (6)$$

$$C_1 = 6.1078, C_2 = 17.2693882, C_3 = 35.86$$

ここで式(6)における P は圧力 mBarである。

それぞれの式から得られた飽和水蒸気圧曲線の単位を揃えて、実験式に依らない飽和水蒸気圧の文献値¹⁴⁾と併せて図1に示す。Antoineの式は定数ごとに利用可能な温度域が狭く、昇温過程を想定した際に飽和水蒸気圧曲線の連続性が損なわれる。また、Murrayの式は温度上昇に伴い、文献値やWagner-Prussの式に対して高い圧力が算出されることが伺える。

本研究での実験における昇温範囲では Antoine の式や Murray の式では連続性や精度に欠ける温度領域に掛るため、今後の水の蒸発潜熱の補正には Wagner-Pruss の式を用いた。

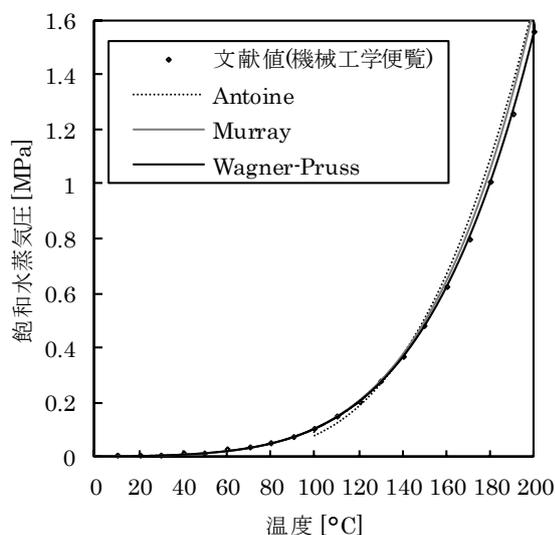


図1 飽和水蒸気圧曲線

(3) 反応速度論的解析

Mg粉末と水の発熱反応の速度パラメータを算出するため、反応速度論的解析を試みた。C80測定結果からは発熱速度を得ることができるため、次の式(7)のように発熱速度から反応速度を算出することで、次の式(8)に示すFriedman法によって式(9)のように見かけの活性化エネルギーを算出できる¹⁵⁾。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dQ}{dt} \frac{1}{Q} \quad (7)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) A(\alpha) e^{-\frac{E_a(\alpha)}{RT}} \quad (8)$$

$$\frac{d \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = -\frac{E_a(\alpha)}{R} \quad (9)$$

ここで、 $f(\alpha)$ は反応モデルによって異なる反応率の関数、 $E_a(\alpha)$ は見かけの活性化エネルギー、 $A(\alpha)$ は前指数因子である。本研究ではMg粉末と水の発熱反応を3次元拡散律速であると仮定し、次に示す式(10)と式(8)を基に前指数因子を求めた¹⁶⁾。

$$f(\alpha) = \frac{3}{2} (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \left\{ 1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} \right\}^{-1} \quad (10)$$

3 結果・考察

1) C80試料容器内での水の蒸発挙動

実際のC80容器内での水の蒸発挙動を計算から求めた水の蒸発挙動を比較するため、水単体でC80による昇温試験を行った。得られた吸熱挙動と吸熱ピークの解析結果を図2および表2に示す。

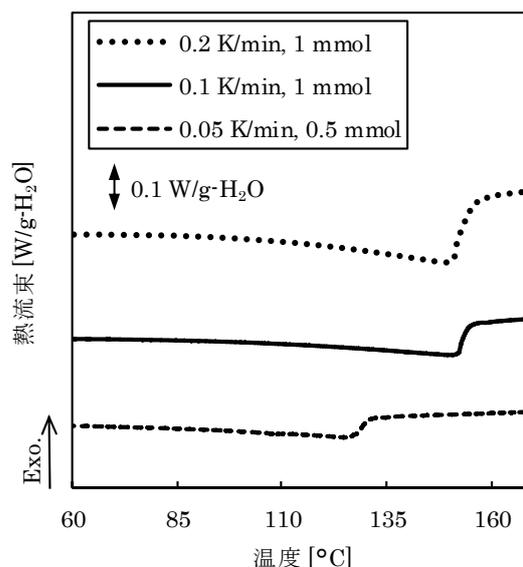


図2 C80による水の蒸発挙動の測定結果例

表2 水の蒸発による吸熱ピークの解析結果

昇温速度 K/min	試料量 mg	発熱量 kJ/g-H ₂ O	吸熱終了温度 °C
0.2	18.0	-1.76	154
0.1	18.0	-1.82	156
0.05	9.0	-1.85	133

図2より、水の蒸発による吸熱は100°Cを超えても継続しており、密閉容器内で標準気圧よりも加圧されていることが分かる。また、吸熱は昇温中に終了しており、飽和水蒸気圧の上昇に伴い、液体水分が枯渇したものと考えられる。ここで、吸熱終了温度をC80容器内で全液体水分が蒸発した温度として、水分添加量と温度の関係を図3に加えた。

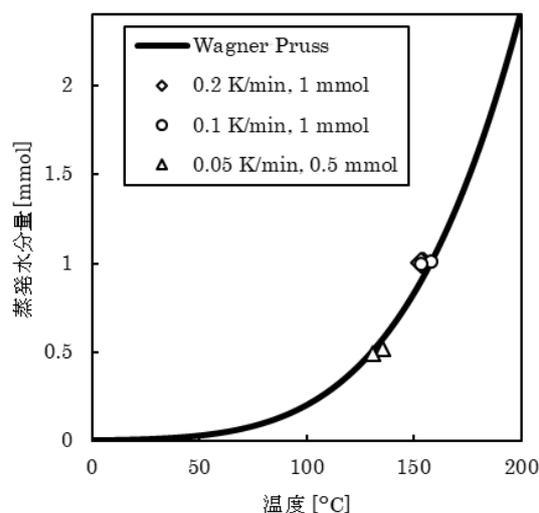


図3 蒸発水分量と温度の関係

また、C80試料容器内での水の蒸発量と温度の関係性を、式(4)と理想気体の状態方程式から求めた結果を合わせて図3に示す。図3より、C80容器内での水の蒸発量

と式(4)から求めた計算上の水の蒸発量はほぼ一致することが分かる。よって以降の補正では式(4)から得られる p を基に補正を行った。

2) 水の蒸発潜熱補正

Mg粉末と水の発熱反応の測定結果を図4に、水の蒸発潜熱について式(1)を基に補正を行い、得られたMg粉末と水の発熱反応の挙動を図5に示す。

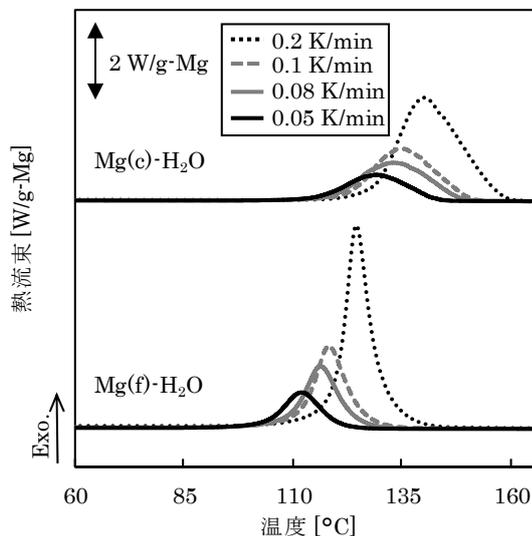


図4 C80によるMgと水の発熱反応の測定結果例

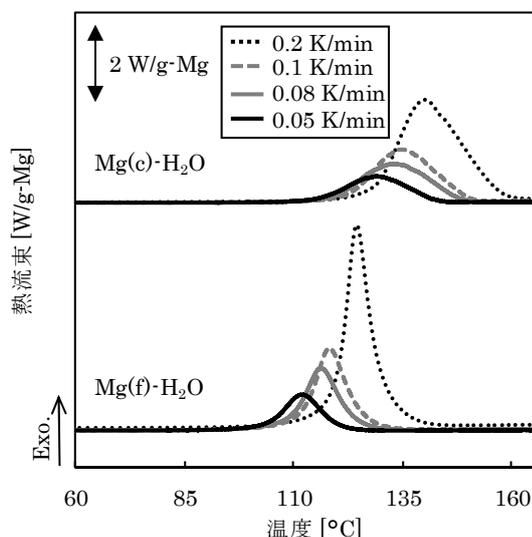


図5 水の蒸発潜熱を補正後のMgと水の発熱反応の発熱挙動例

Mg(c)-H₂OおよびMg(f)-H₂Oの昇温後生成物の粉末X線回折分析結果を図6に示す。図5の昇温後の生成物に関する回折ピークは全て水酸化マグネシウムに一致したことから、図6における発熱反応はMgと水の反応であり、次の水素と水酸化マグネシウムを生成する反応式(11)であると考えられた。

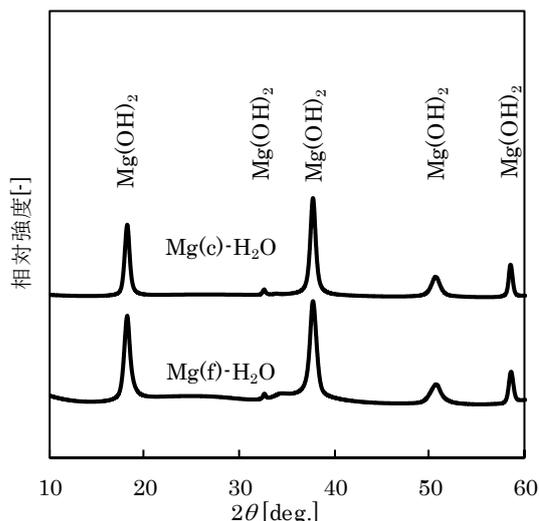
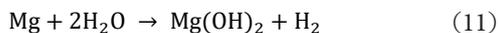


図6 C80測定後試料のX線回折パターン (昇温速度0.05 K/min)

それぞれの条件での発熱ピークの解析結果を表3から表6に整理した。また、例としてMg(c)-H₂Oの昇温速度0.05 K/minでの補正前後の発熱挙動を比較できるように、図7にまとめた。補正前後の発熱ピーク解析結果について比較をしたところ、発熱量や発熱開始温度、発熱ピーク温度に明確な差異は見られなかった。発熱挙動について、補正前後のピーク形状に大きな違いは見られないものの、図7に示す様に、発熱ピーク温度から離れた発熱速度が低い温度で、補正による発熱速度の差が見られた。

また、Mg粉末の違いが発熱挙動に与える影響を補正後の発熱ピークの解析結果の比較から調査した。表5および表6より、Mg(f)と水の発熱反応はMg(c)と水の発熱反応に対して約10 K低い発熱開始温度を示し、Mg(f)はMg(c)に対して水との反応性が高いことが示唆された。

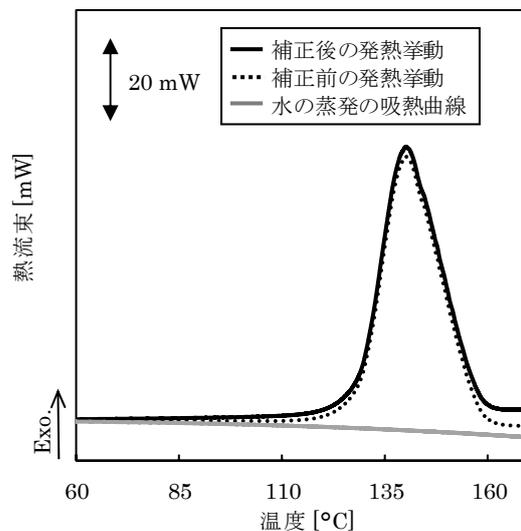


図7 補正前後の発熱挙動 (Mg(c)-H₂O-0.05 K/min) と補正に用いた水の蒸発による吸熱曲線

表3 Mgと水の反応による発熱ピークの解析結果
(Mg(c)-H₂O)

昇温速度 K/min	発熱量 kJ/g-Mg	発熱開始 温度 °C	ピーク温度 °C
0.2	14.4	127	141
0.1	14.3	123	135
0.08	14.3	120	133
0.05	14.2	116	129

表4 Mgと水の反応による発熱ピークの解析結果
(Mg(f)-H₂O)

昇温速度 K/min	発熱量 kJ/g-Mg	発熱開始 温度 °C	ピーク温度 °C
0.2	13.5	120	125
0.1	13.6	112	118
0.08	13.4	109	116
0.05	13.3	104	112

表5 補正後のMgと水の反応による発熱ピークの解析結果
(Mg(c)-H₂O)

昇温速度 K/min	発熱量 kJ/g-Mg	発熱開始 温度 °C	ピーク温度 °C
0.2	14.2	128	141
0.1	14.1	123	135
0.08	14.0	120	133
0.05	14.0	118	129

表6 補正後のMgと水の反応による発熱ピークの解析結果
(Mg(f)-H₂O)

昇温速度 K/min	発熱量 kJ/g-Mg	発熱開始 温度 °C	ピーク温度 °C
0.2	13.2	120	125
0.1	13.4	112	118
0.08	13.2	109	116
0.05	13.1	105	112

3) 水の蒸発潜熱の反応速度論的解析への影響

Friedman法による反応速度論的解析から得られた見かけの活性化エネルギーを反応率5%から95%まで1%おきに算出した結果を図8に、その際に用いた式(9)を適用時の近似直線の決定係数を図9に示す。ここで、近似直線の決定係数が高いほど、Friedman法から得られる速度パラメータの信頼性が高いといえる。

図9より、各Mg粉末と水の発熱反応において、決定係数は補正前のMg(c)-H₂Oの発熱挙動を除き、0.99以上の高い値を示した。水の蒸発潜熱の補正の影響に注目すると、図9のように補正によってMg(c)-H₂Oの決定係数が大幅に上昇していることが明らかになった。

反応率5%から95%までの決定係数の平均値を表7に示す。一般的に、Friedman法適用時に決定係数の平均値は0.99以上が必要とされるが、表7より、水の蒸発潜熱の補正を行うことによってMg(c)-H₂Oの発熱反応にお

ける決定係数は0.99を超え、水の蒸発潜熱の補正によって、Friedman法による反応速度論的解析の信頼性が向上したことが伺えた。同様の決定係数の上昇はMg(f)-H₂Oでも見られており、水の蒸発潜熱の熱分析から得られる発熱挙動への影響を除くことで、反応速度論的解析をより正確に行うことが可能になったと考えられた。

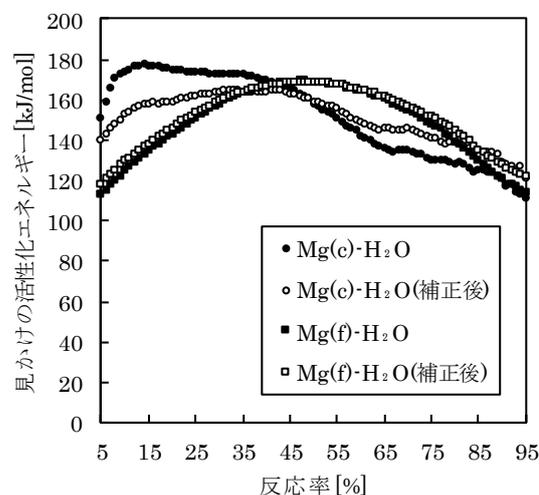


図8 Friedman法から得られた見かけの活性化エネルギー

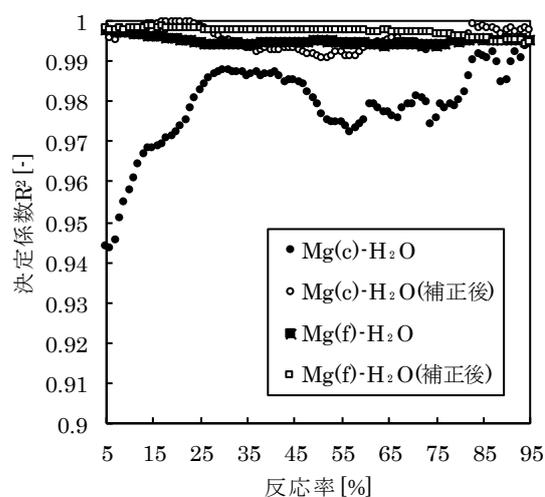


図9 Friedman法適用時の決定係数

水の蒸発潜熱の影響と反応率の関係性を調査するため、補正前後の見かけの活性化エネルギーの差を次の式(12)に従って算出し、図10のように整理した。

$$\Delta E_a = E_{a\text{補正後}} - E_{a\text{補正前}} \quad (12)$$

表7 Friedman法による解析結果

試料名	平均決定係数 -
Mg(c)-H ₂ O	0.979
Mg(c)-H ₂ O (補正後)	0.995
Mg(f)-H ₂ O	0.995
Mg(f)-H ₂ O (補正後)	0.997

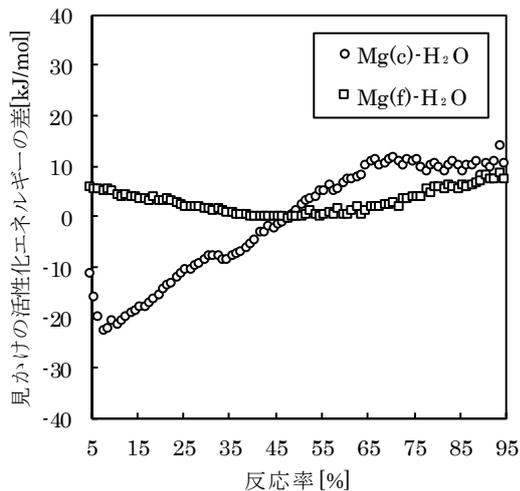


図10 補正前後の見かけの活性化エネルギーの差

図10より、水の蒸発潜熱の補正による、見かけの活性化エネルギーの変化はMg(f)-H₂Oに対してMg(c)-H₂Oで大きくなることが明らかになった。また、発熱ピークの極大値に当たる反応率約50%で最も補正前後の見かけの活性化エネルギーの差が小さくなり、発熱速度が低い反応率で差が大きくなった。これは、水の蒸発潜熱に対して発熱速度が高くなることで、蒸発潜熱の影響が小さくなることに起因すると考察された。

蒸発潜熱が反応速度論的解析結果に与える影響が発熱速度に依存している場合、本実験でモデルとしたMg粉末と水の発熱反応に対して、発熱速度が低い反応では蒸発潜熱の影響がより大きくなり、問題が顕在化する可能性が高くなることが考えられた。

より詳細に反応速度パラメータの差異を調査するため、前指数因子の算出を行った。式(8)および式(10)より得られた前指数因子について、反応率5%から95%まで1%おきにプロットした結果を図11に示す。また、反応速度パラメータが、反応速度へどのような影響を与えるのか確認するため、得られた図11の前指数因子と図8の見かけの活性化エネルギーを基に、式(8)から反応速度の算出を行った。日射で温度上昇を起こしたコンテナを想定した温度¹⁷⁾として、60°Cでの反応速度を算出した結果を図12および図13に示す。また、発熱反応の開始直後を想定した、反応率10%での反応速度の差を表8に整理した。また、表3から表6の平均発熱量を基に、想定される発熱速度を求めて表8にまとめた。

前指数因子については、特に見かけの活性化エネルギーにおいても蒸発潜熱の影響を強く受けていたMg(c)-H₂Oで補正前後の大きな値の変化が見られた。補正前後の反応速度の変化に注目すると、図12並びに図13のように水の蒸発潜熱補正の結果、反応速度論的解析から求められる反応速度が変化することが伺えた。特に蒸発潜熱補正によって見かけの活性化エネルギーおよび前指数因子が大きく変化したMg(c)-H₂Oでは、表8のように算出される発熱速度が100倍以上変化することが明らかになった。よって、水の蒸発潜熱が熱分析結果に与える影響を無視した場合、Mg(c)-H₂Oでは熱的危険性を過小

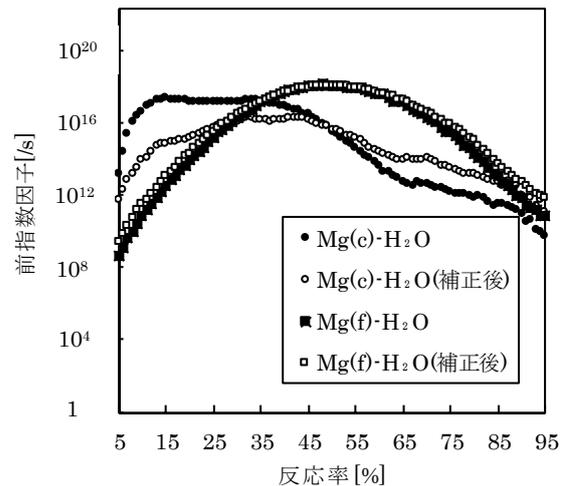


図11 Friedman法から得られた前指数因子

表8 60°Cでの発熱速度 (反応率10%)

試料名	反応速度 × 10 ⁹ /s	発熱速度 × 10 ⁵ J/s
Mg(c)-H ₂ O	2.71 × 10 ⁻²	3.87 × 10 ⁻²
Mg(c)-H ₂ O(補正後)	4.31	6.16
Mg(f)-H ₂ O	76.9	110
Mg(f)-H ₂ O(補正後)	65.5	93.7

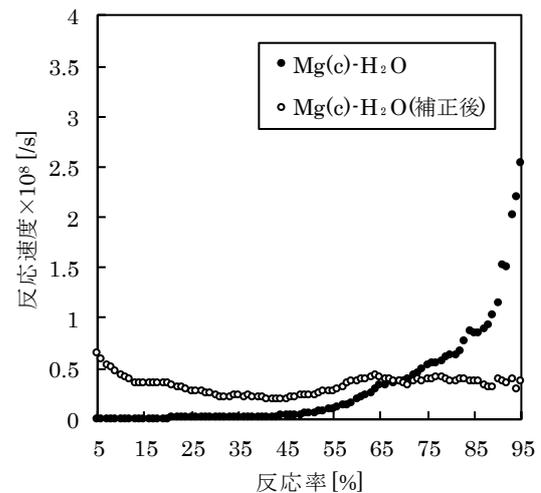


図12 温度60°Cでの反応速度 (Mg(c)-H₂O)

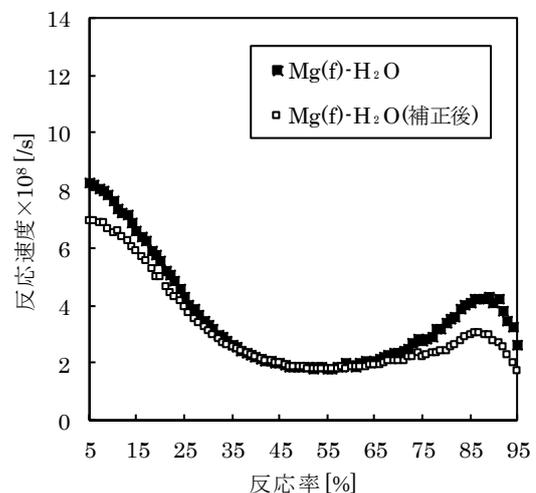


図13 温度60°Cでの反応速度 (Mg(f)-H₂O)

評価する恐れがあると考えられた。

一方、Mg(c)に対して粒径が小さく、発熱速度も大きかったMg(f)と水の発熱反応では、水の蒸発潜熱の影響は小さかったものの、表8のように、水の蒸発潜熱の影響を無視した場合、補正前よりも高い発熱速度が算出されることが明らかになった。補正の結果、Mg(f)-H₂OではMg(c)-H₂Oと異なり危険性を過大に求めてしまうことが考えられ、試料によっては水の蒸発潜熱は危険性を過大評価することに繋がりうるということが分かった。

最後に、見かけの活性化エネルギーのMg粉末による違いが反応率に依存して変化する様子を次の式(13)を用いて計算し、図14に示す。

$$\Delta E_a(\alpha) = E_a(\alpha)_{\text{Mg(c)-H}_2\text{O}} - E_a(\alpha)_{\text{Mg(f)-H}_2\text{O}} \quad (13)$$

図14より、Mg粉末によって反応率ごとの見かけの活性化エネルギーには最大約20 kJ/molの差を生じることが明らかになった。反応率10%での反応速度パラメータに基づき、温度60°Cでの反応速度を求めた結果は表8の通りであるが、設定した温度によっては、Mg粉末による反応初期の反応速度パラメータの違いを原因として、発熱速度に約10倍以上の差を生じることが示された。結果として、粒径の異なる2つのMg粉末の反応率ごとの見かけの活性化エネルギーが一致せず、結果として熱的危険性を算出時の発熱速度に大きな差異が生じたことから、同じMg粉末であっても粒径などの条件が異なる粉末ごとに、熱的危険性に関する分析を行う必要があると考えられた。

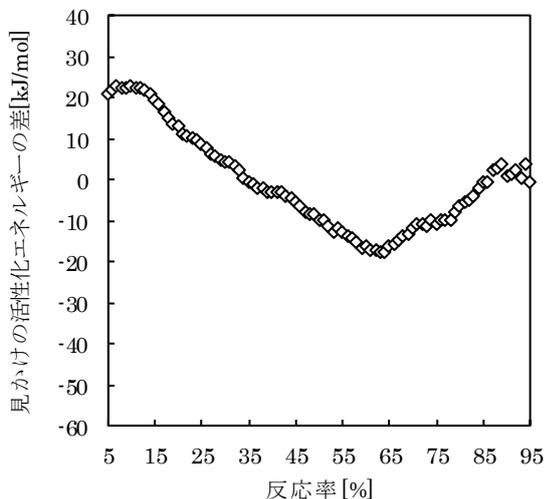


図14 水の蒸発潜熱の影響を補正後のMg粉末による見かけの活性化エネルギーの差

4 まとめ

本研究では過去に労働者が死傷する多くの災害の原因となってきたMg粉末と水の発熱反応の熱的危険性に注目すると共に、水が存在する反応系における蒸発潜熱により、熱的危険性が過小もしくは過大評価される問題について調査を行った。

考案した補正式をMg粉末と水の発熱反応に適用した

ところ、蒸発潜熱の補正によって発熱反応の速度論的解析結果の信頼性が上昇し、適切に熱的危険性を評価できるようになることが明らかになった。また、補正の有無によって算出される熱的危険性に関する反応速度パラメータは大きく変化することが示された。本研究で扱ったMg粉末では、特に水との反応時の発熱速度が低いMg粉末で反応初期の見かけの活性化エネルギーが高く見積もられる結果となり、得られた反応速度パラメータを用いることで、発熱速度がより低く見積もられ、熱的危険性は過小評価されることが明らかとなった。また、もう一方のMg粉末では、水の蒸発潜熱による反応速度パラメータの変化が、より高い発熱速度の見積もりに繋がり、熱的危険性を過大に評価する恐れがあることが分かった。よって、水の蒸発潜熱の影響を無視した場合、危険性の過小評価もしくは過大評価に繋がる恐れがあると分かった。補正時の反応速度パラメータの変化の挙動を解析したところ、発熱速度が低いほど水の蒸発潜熱の影響が増大することが示唆された。よって本研究で用いたMg粉末と水の発熱反応に対してより発熱速度が低い反応では、水の蒸発潜熱の影響がより大きくなり、熱的危険性の過小・過大評価に注意が必要であると考えられる。

水の蒸発潜熱の補正を行ったうえで、異なる2種類のMg粉末と水の発熱反応を比較したところ、粒径の小さい方のMg粉末では発熱開始温度が低く、反応性が高いことが示唆された。反応速度論的解析の結果から、2つのMg粉末と水の反応の反応率ごとの見かけの活性化エネルギーは最大約20 kJ/molの差があると分かった。特に差が大きかった反応初期の反応率約10%で、温度60°Cでの貯蔵を想定した際に見積もられる発熱速度のMg粉末による差は10倍以上と算出された。よって、Mg粉末と水の接触を原因とした発火の危険性を適切に評価し、対策を講じるためには、蒸発潜熱の影響を補正した上で、粉末ごとに熱的危険性に関する情報を収集する必要があると考えられる。

今後の展望として、本研究の結果から示唆されている、Mg粉末の粒径や表面形状に関する特性と熱的危険性の関係性を整理することで、取り扱う、または加工時に発生するMg粉末の熱的危険性を予測し、特に危険な工程や施設を抽出することが可能になるなど、Mg粉末を扱う事業所でのリスクアセスメントに基づく災害の被害低減策の決定に資する知見が得られることが考えられる。

文 献

- 1) 消防庁危険物保安室. マグネシウム等の安全対策マニュアル 平成28年6月. [cited 2021 July 26].
https://www.fdma.go.jp/html/data/tuchi2806/pdf/safe_manual_mag.pdf
- 2) 岩田信. Safety & Tomorrow. 2016; 169: 20-33.
- 3) 八島正明. 予防時報. 2015; 260: 18-23.
- 4) 花井英枝. 火災. 2020; 70: 32-35.
- 5) 八島正明. 火災. 2016; 66: 25-32.
- 6) 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. [cited 2021 July 26].
https://www.jniosh.johas.go.jp/publication/houkoku/houkoku_2020_05.html
- 7) 秋吉美也子, 岡田賢, 菊池武史, 佐藤嘉彦, 松永猛裕. 化学物質の爆発・危険性ハンドブック 評価と対策. 松永猛裕編. 丸善出版 (株); 2020: 229-257.
 - 8) 秋吉美也子, 岡田賢, 菊池武史, 佐藤嘉彦, 松永猛裕. 化学物質の爆発・危険性ハンドブック 評価と対策. 松永猛裕編. 丸善出版 (株); 2020: 212-213.
 - 9) Wagner W, Pruss A. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993; 22: 783-787.
 - 10) Wagner W, Pruss A. J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002; 31: 387-535.
 - 11) 社団法人日本化学会. 化学便覧基礎編改訂4版. 社団法人日本化学会編. 丸善出版株式会社; 1993: II-177.
 - 12) National Institute of Standards and Technology. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Water. [cited 2021 July 26].
<https://webbook.nist.gov/chemistry/>
 - 13) Murray FW. J. Appl. Meteor. 1967; 6: 203-204.
 - 14) 社団法人日本機械学会. 機械工学便覧改訂第5版. 社団法人日本機械学会編. 社団法人日本機械学会; 1968: 11-48.
 - 15) Friedman HL. J. Polym. Sci. 1964; C6: 183-195.
 - 16) Sbirrazzuoli N. Thermochim. Acta; 2013; 564: 59-69.
 - 17) 橋本武, 久保雅義, 今枝彬郎. 日本航海学会誌. 1971; 46: 99-110.

Thermal Hazards of Magnesium Powder reacting with Water and Effect of Heat of Water Evaporation on Thermal Behaviour

by

Yosuke NISHIWAKI*¹ and Yoshihiko SATO*¹

It is known that the reaction between magnesium powder and water can result in explosions and fire incidents. The reaction, which generates heat and flammable gases, exhibits spontaneous combustion, and makes firefighting challenging. To implement appropriate measures for preventing explosions and fire incidents, an understanding of the thermal hazards of the reaction is necessary. Thermal analysis is an effective method to investigate the thermal hazards of chemical reactions, but consideration must be given to the fact that the latent heat of water evaporation affects thermal behaviour which is estimated by thermal analysis.

In this study, the effect of latent heat was observed in the reaction between magnesium powder and water. Therefore, a correction method to eliminate the effect of latent heat was proposed. The correction method was applied to the reaction of magnesium powder with water, and it was revealed that the effect of the latent heat decreased the reliability of the kinetic analysis. Moreover, the effect changed the apparent activation energy and pre-exponential factor. It was found that this change resulted in either underestimation or overestimation of the thermal hazard of the chemical reaction. The effect of latent heat decreased with the decreasing rate of heat generation of the reaction.

Key Words: magnesium, thermal hazard, Calvet calorimeter, thermal analysis, water evaporation.

*1 Chemical Safety Research Group, National Institute of Occupational Safety and Health, Japan