

Technical Note テクニカルノート No.TN-47/1 5-June `08

Title: 発熱剤 (FRH)の反応プロセス・シミュレーション

最近、新しいタイプの発熱剤(FRH)が市販されており、この商品の詳細が朝日新聞の日曜版“技あり”(08/02/24)に紹介されています。このFRHは粉末アルミニウムをアルカリ水溶液で反応させ、アルミニウムの水酸化による発熱、および水の還元反応により水素が発生します。この強力な発熱反応はいわゆる熱的自己触媒反応(熱暴走反応)といえるもので、2、30分間の短時間で反応が終了します。

室温20℃で水を加えると加熱剤は数分後には100℃に近い水素を含む水蒸気を発生させます。

発熱剤と溶媒(水)を収納する加熱袋は“底上げ構造”で外部には熱を漏らさず、収納したレトルト食品などを効率的に加熱できるようにになっています。

発熱剤の発熱量は小型反応熱量計SuperCRCにより測定することができます。20℃・等温条件(等温モード)で加熱剤に水が注入するとただちの発熱反応がスタートします。しかし発生熱量は熱量計の大きなヒートシンクに吸い上げられる結果、発熱剤の温度が上昇しないので熱暴走反応が抑制されることとなります。このように熱量計の測定と発熱剤が実際に使用される条件と大きく異なっているため、実際の発熱プロセスを測定することができ



ません。小型反応熱量計の中で発熱剤が熱暴走反応を起こすような測定条件で発熱量を測定するにはどうしたらよいでしょうか?“シミュレーション・モード”測定がその答えです。

**工夫その1:** 加熱剤の加熱袋の底は“底上げ”されており、底から熱の逃げを防いで内部

の温度が上昇するように工夫されています。反応熱量計もこれと同じようにバイアル容器の底に“断熱ゾーン”を設けます。

発熱反応により溶媒の水が蒸発しますが加熱袋の上部で結露して水滴となり再び加熱袋下部に還流します。バイアル容器内でも発生した水蒸気のほぼ99%が水滴となって還流されます。反応熱量計はバイアル容器の上部で水蒸気の還流するときの凝縮熱(発熱)を検出し、ロスなく発熱量を測定することができます。

**工夫その2:** 加熱剤は不織布に収納されており、水と反応したとき加熱剤(粉体)は移動することなく、熱が“こもり易い”状態になっています。CRCによる測定でも不織布の小袋に収納することにより、反応中のサンプル温度を上昇させることができます。

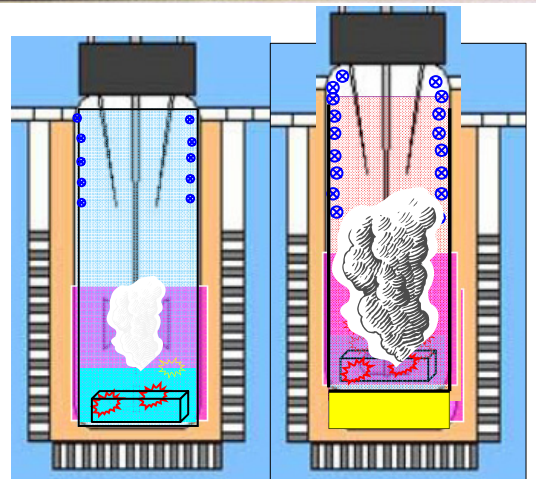
**工夫その3: サンプル量を増やす。** サンプル量を大きくする発生した熱が籠りやすくなり熱暴走反応を加速します。

“シミュレーション・モード”とは、測定サンプルの“環境条件”を忠実に再現して、熱暴走反応を起こさせる測定モードです。

朝日新聞・日曜版“技あり”(2008/02/24)の掲載写真より



FRH : Flameless Ration Heater



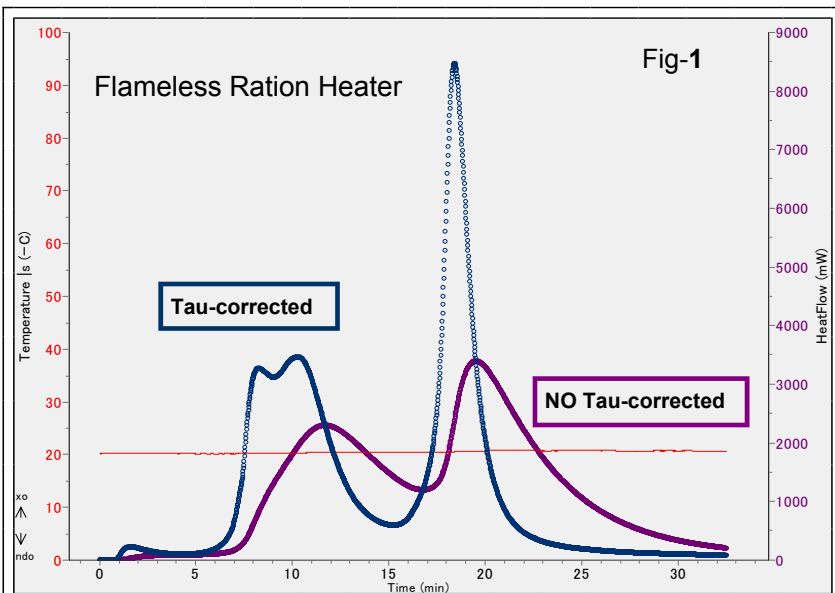
**工夫その1**

左側の図は通常のサンプル容器の位置  
右側の図はサンプル容器を擬似的な断熱にするため黄色の断熱ゾーンを設けて測定します。

発熱剤が水と反応して熱暴走反応を起こすプロセスではサンプル温度が加速度的に上昇します。この反応は化学反応の中でも例外的に大きな発熱反応ですが、反応溶媒が水であるため、過激的な温度上昇であっても水の沸点100℃で水蒸気を発生し、100℃以上にはなりません。

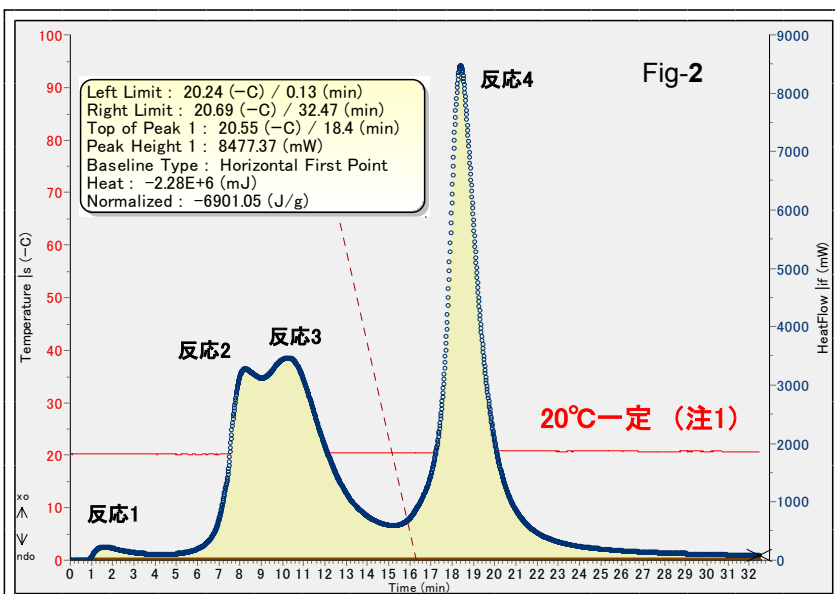
# Technical Note テクニカルノート No.TN-47/2 5-June`08

## Title: 発熱剤(FRH)の反応プロセス・シミュレーション



発熱剤: モーリアン・ヒートパック  
 サンプル量: 330mg  
 溶媒(水); 1.0mL

小型反応熱量計の熱流信号(ヒートフロー)は時定数をもっているため、Fig-1の生の熱流信号(紫色)は熱的な遅れがあります。データ解析で時定数補正をすると熱流信号の応答が改善され、緑色のシグナルに変換することができます。とくに発熱剤の熱的暴走反応のように発熱速度が数W/gを超えるような反応では時定数補正が必須です。補正後のデータから反応が初期の小さな反応を含めて4段階あることが明瞭に見えてきます。



得られたFig-2の測定データから反応開始後の30分間の発熱量を求めると6900J/gとなります。

発熱剤商品パッケージが20gであればこの発熱量は1Lの水を33°Cほど上昇させる能力になります。

この測定ではわずか0.33gですから実際に発熱剤使われる量の1/60のサイズです。実際に発熱剤パッケージが反応する場合、マス効果のため熱が蓄熱され、反応が一層加速される結果、反応1のあとは一気に反応2, 3, 4が連続して起き、発熱量も7000J/g以上に大きくなると推定されます。

データ処理ソフトウェアはAKTS社のCALISTOを使用しました。

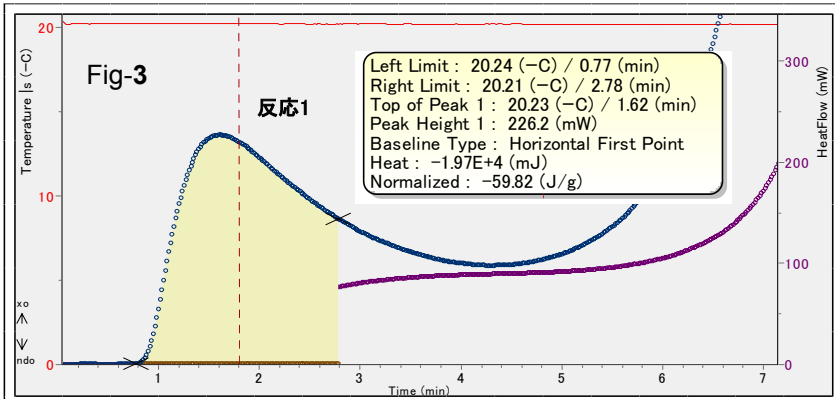


Fig-3は発熱剤に水を注入した初期の反応1を拡大したものです。発熱剤に含まれている生石灰と水の反応による水和発熱です。反応初期の2分間で60J/gの発熱があり、この反応により溶媒の水が4~5°Cほど上昇します。生石灰の発熱反応自体は小さいですが、あとに続く反応2, 3, 4を起こすための重要な役目をもっています。

**注1:** SuperCRCの測定データの温度表示は20°C一定と記録されていますが、これはバイアルがセットされている検出器付近の温度です。反応中もバイアルの周囲温度は20°Cですが、バイアルの中の溶媒(水)は20°Cから100°Cに上昇し、途中からは沸騰しています。

