

発熱体粉末層の熱特性解析

村田 圭治*, 荒賀 浩一*

Analysis of Thermal characteristics in a layer of exothermic powder mixture

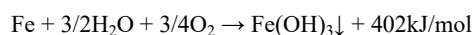
Keiji MURATA* and Koichi ARAGA*

This paper presents an analytical investigation of the thermal characteristics in a layer of exothermic powder mixture that is utilized in body warmers, hot compresses, thermotherapy, etc. The research objective is to predict the thermal characteristics and enable the exothermic temperature to be controlled in order to prevent cases of low-temperature burns. The exothermic powder mixture generally comprises metal powder, catalyst powder, and vermiculite particle absorbing some saline solution. The variation over time of the temperature distribution in a layer of the exothermic powder mixture is evaluated analytically using the empirical correlation for the reaction rate. In the analysis, the mass, momentum, energy and oxygen component equations are solved numerically for a layer of the exothermic powder mixture, which is regarded as a porous medium.

Keyword Iron powder, Chemical reaction, Heat transfer, Mass transfer, Porous media, Numerical analysis

1. 緒言

金属の腐食酸化反応に伴う反応熱を携帯用カイロや温シップ等の熱源として利用する技術はよく知られており、金属が鉄の場合、主たる反応は



である。これらは、通気性を有する袋や薬剤が塗布されたシートに、金属粉（鉄粉）、金属塩化物（NaCl）、水分、保水剤、発熱反応を促進する触媒（活性炭）等を配合した発熱体粉末を封入あるいは付着させたものが主である。こうした発熱体粉末の需要は特に温熱治療の分野で世界的に大きく、就寝時にも連続して使用できる安全性が強く求められている。しかしながら近年、発熱温度が設計値を大きく超えて低温火傷を起こす事例が数多く生じている。

鉄粉の酸化反応が携帯用カイロや温シップに利用され商品化されるようになって約 35 年になるが、大手メーカーによる解説（園田, 2009）は見られるものの、その温度制御に関する基礎的研究は著者らの調査では見当たらない。本報告でもわかるように、シート状に積層した発熱体粉末層の温度制御は、基本的に、鉄粉と反応する酸素量をコントロールすることで実現できると思われるが、発熱体粉末

層の温度は、その比熱容量、熱伝導率、空隙率、ガス透過率、ガス拡散係数など、粉末やガスの物性値を含む多くの諸量で決まる。

著者らは、発熱体粉末層の温度を精度よく制御するためには発熱体粉末層の熱特性、すなわち上記の諸量が粉末層の温度にどのように影響するかを十分に把握する必要があると考え、実験的に作成した反応速度式を用いてシート状発熱体粉末層における熱流動解析を行った。

2. 解析モデルおよび基礎式

図 1 に座標系と解析モデルを示す。発熱体粉末層を多孔質体とみなし、層内における 3 保存式（質量、運動量、エネルギー保存式）と化学種・酸素の質量保存式を数値的に解いて、層内温度分布と冷却板を通過する熱流束の経時変化を求めた。主な仮定、基礎式、初期条件および境界条件は以下のとおりである（Vafai and Tien, 1981）、（Tien and Hunt, 1987）。

主な仮定

- 1) 発熱体粉末層は均質な多孔質体とみなせる（空隙率は一定）。
- 2) 発熱体粉末層内では局所熱平衡が成り立ち、発熱体粉

*近畿大学工業高等専門学校

総合システム工学科 機械システムコース

末とガスの局所温度は等しい。

3) 簡略化のため、発熱体粉末層を図1に示すような十分に長い直方体で近似し、諸量は位置座標 x, y と時間 t の関数とする。

4) 発熱体粉末層内での水蒸気濃度は小さく、ガスは酸素と窒素の二成分からなるとみなせる。

基礎式

・連続の式（質量保存則）

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} = -r\varepsilon M_{O_2} \quad (1)$$

・運動方程式（修正 Darcy 則）

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho u u}{\varepsilon} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\rho u v}{\varepsilon} \right) &= -\frac{\mu\varepsilon}{K} u - \rho C \varepsilon v \sqrt{u^2 + v^2} - \frac{\partial(P\varepsilon)}{\partial x} - \rho g \varepsilon \\ &+ \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \mu\varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{u}{\varepsilon} \right) \right\} + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \mu\varepsilon \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{u}{\varepsilon} \right) \right\} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \mu\varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{v}{\varepsilon} \right) \right\} + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \mu\varepsilon \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{v}{\varepsilon} \right) \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho u v}{\varepsilon} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\rho v v}{\varepsilon} \right) &= -\frac{\mu\varepsilon}{K} v - \rho C \varepsilon u \sqrt{u^2 + v^2} - \frac{\partial(P\varepsilon)}{\partial y} \\ &+ \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \mu\varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{v}{\varepsilon} \right) \right\} + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \mu\varepsilon \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{v}{\varepsilon} \right) \right\} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \mu\varepsilon \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{u}{\varepsilon} \right) \right\} + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \mu\varepsilon \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{u}{\varepsilon} \right) \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

・エネルギー保存式

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\left\{ \rho C_p \varepsilon + \rho_s C_s (1 - \varepsilon) \right\} T \right] + \frac{\partial}{\partial x} (\rho C_p u T) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho C_p v T) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_e \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_e \frac{\partial T}{\partial y} \right) + r\varepsilon M_{O_2} \Delta H_c \quad (4)$$

・化学種 O_2 の保存式

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \varepsilon w) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho u w) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho v w) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_e \frac{\partial w}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D_e \frac{\partial w}{\partial y} \right) - r\varepsilon M_{O_2} \quad (5)$$

・気相の状態式

$$P = \rho R T \quad (6)$$

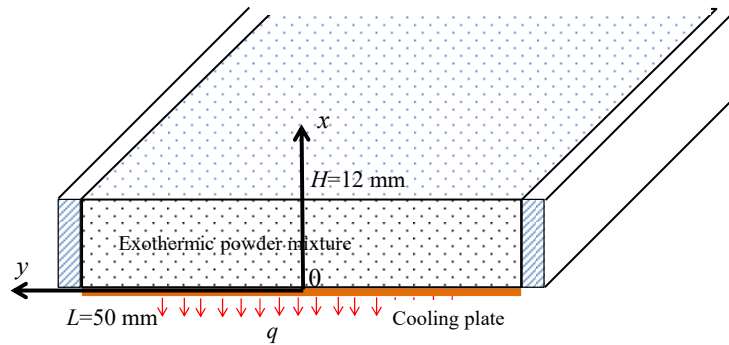


Fig.1 Analytical model.

ここで, u, v は粉末層内のガス速度, M_{O_2} は酸素の分子量, P はガス圧力, g は重力加速度, ρ, ρ_s はガスおよび発熱体粉末の密度, C_p, C_s はガスおよび発熱体粉末の定圧比熱, T は温度, ΔH_c は鉄粉の腐食反応熱, w は酸素濃度 (ガス中における酸素の質量分率), ε は粉末層における空隙率, μ はガスの粘性係数である.

$\rho_s C_s$ は, 粉末層の体積 V 及びこの粉末層に含まれる各成分の質量 m_i , 比熱 C_i ($i=1$ 鉄粉, $i=2$ 活性炭, $i=3$ パーミキュライト, $i=4$ 水) を用いて

$$\rho_s C_s = \frac{m_1 C_1 + m_2 C_2 + m_3 C_3 + m_4 C_4}{V(1-\varepsilon)} \quad (7)$$

式(1), (4), (5)における反応速度 r [kmol-O₂/(m³-bed s)]は, 単位体積粉末層当たりの反応によって消費される酸素量で, 反応速度に対する実験式を用いて式(8)のように仮定した (村田, ほか, 2010).

$$r = 1.62 \times 10^6 \zeta Y_{w0}^{3.48} (1-X)^{14.6} \exp(-E/RT) C_{O_2} \quad (8)$$

ただし, ζ はミニオートクレーブ内での反応速度データとシート状に積層した発熱体粉末層における反応速度との換算係数で, 本解析では $\zeta=0.6$ と仮定した. 鉄粉の反応率 X は, 単位体積当たりの初期鉄粉量 $N_{Fe,0}$ [kmol-Fe/(m³-bed)] と反応速度 r [kmol-O₂/(m³-bed s)] で

$$\frac{dX}{dt} = \frac{4}{3} r \frac{1}{N_{Fe,0}} \quad (9)$$

と表される. ただし, $t=0$ のとき $X=0$ である. 式(2), (3)中の K, C は, それぞれ透過係数および経験定数で, 式(10), (11)で算出した (Tien and Hunt, 1987).

$$K = \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{150(1-\varepsilon)^2} \quad (10)$$

$$C = \frac{1.75(1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} \quad (11)$$

ここで, d_p は粉末の等価直径で $d_p=0.1$ mm とした. また, λ_e は有効熱伝導率 (日本機械学会, 1986), D_e は有効拡散係数 (Tien and Hunt, 1987) で,

$$\frac{\lambda_e}{\lambda} = \varepsilon + \frac{1-\varepsilon}{\phi + 2/3(\lambda/\lambda_s)} + \gamma_\lambda RePr \quad (12)$$

$$\frac{D_e}{D} = \varepsilon + \gamma_D ReSc \quad (13)$$

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad (14)$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda} \quad (15)$$

ここで, λ, λ_s はガスおよび粉末の熱伝導率, D はガス中における酸素の拡散係数, γ_λ, γ_D は経験定数で $\gamma_\lambda=1/10, \gamma_D=1/12$ とした (Tien and Hunt, 1987). また, ϕ は式(16)で算出した (日本機械学会, 1986).

$$\phi = \phi_2 + (\phi_1 - \phi_2)(\varepsilon - 0.260) / 0.260 \quad 0.476 \geq \varepsilon \geq 0.260 \quad (16)$$

ただし, ϕ_1, ϕ_2 は λ_s/λ の関数としてグラフで与えられている.

初期条件および境界条件

・ $t=0$ のとき,

$$u(x, y, 0) = 0 \quad v(x, y, 0) = 0 \quad T(x, y, 0) = T_0$$

$$w(x, y, 0) = 0 \quad \rho(x, y, 0) = \frac{P_0}{R_{N_2} T_0}$$

(17a, b, c, d, e)

ここで, 初期の発熱体粉末層は大気圧の窒素雰囲気下であり, 粉末層内の温度 T は雰囲気温度 T_0 に等しいとした.

R_{N_2} は窒素のガス定数である.

・ $x=0$ のとき (冷却プレート面),

$$u(0, y, t) = 0 \quad v(0, y, t) = 0 \quad T(0, y, t) = T_1 \quad \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_{x=0} = 0$$

(18a, b, c, d)

・ $x=H$ のとき (発熱体粉末層の表面)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=H} = 0 \quad v(H, y, t) = 0$$

$$\left(-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=H} = h \{ T(H, y, t) - T_0 \} + h_D \rho_{steam} (T(H, y, t)) \Delta H_v$$

$$-\rho(H, y, t) D_e \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_{x=H} = h_D \{ \rho(H, y, t) w(H, y, t) - \rho_0 w_0 \}$$

(19a, b, c, d)

式(19c)中の h は発熱体粉末層の表面における熱伝達率, 式(19c), (19d)中の h_D は発熱体粉末層表面における水蒸気及び酸素の物質伝達率で, いずれも近似的に式(20)で算出した.

$$h_D = \frac{h}{\rho_0 C_{p0} w_0} \quad (20)$$

ここで, ρ_0, C_{p0}, w_0 は, それぞれ周囲空気の密度, 定圧比熱, 酸素の質量分率, ρ_{steam} は発熱体粉末層の表面温度における飽和水蒸気密度, ΔH_v は水の蒸発潜熱である. ただし, 周囲空気中の水蒸気密度は無視できるとした.

・ $y=0$ のとき (対称面)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{y=0} = 0 \quad v(x, 0, t) = 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=0} = 0 \quad \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_{y=0} = 0$$

(21a, b, c, d)

・ $y=L$ のとき (側面)

$$u(x, L, t) = 0 \quad v(x, L, t) = 0$$

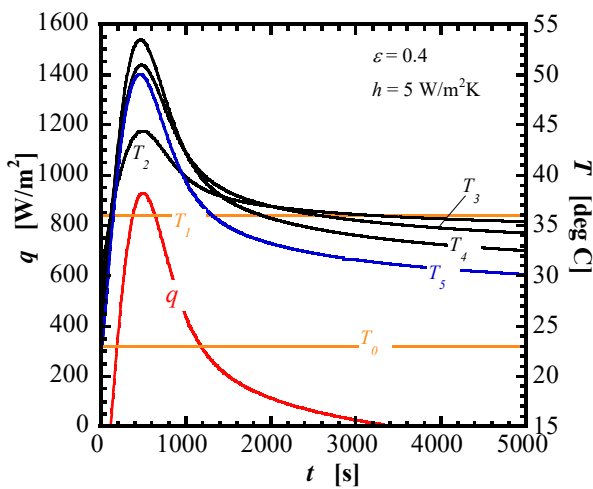
$$\left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=L} = 0 \quad \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_{y=L} = 0$$

(22a, b, c, d)

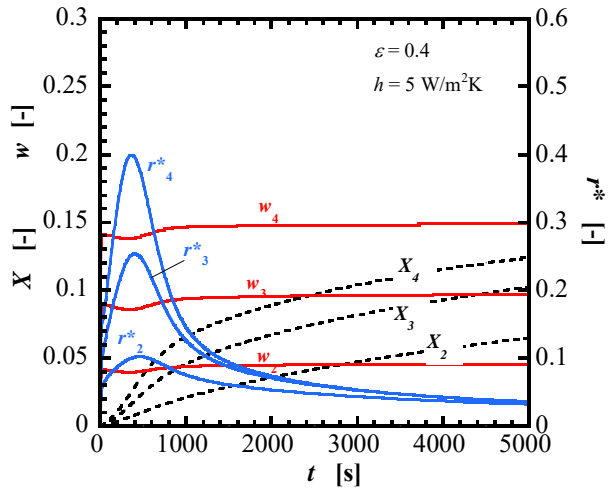
3. 計算結果および考察

式(1)~(22)を適宜無次元化した後, コントロールボリューム法によって差分化し, SIMPLE 法(Semi Implicit Method for Pressure Linked Equation)を用いて数値的に解いた. 図2は計算結果の一例で, 計算条件は以下のとおりである. 周囲空気は, 圧力 $P_0=101.3$ kPa, 温度 $T_0=23$ °C, 酸素濃度 $w_0=0.233$ である. 発熱体粉末層の厚さ $H=12$ mm, 冷却面温度 $T_w=36$ °C, 粉末層全体の初期温度は周囲の雰囲気温度 T_0 に等しく $T(x, y, 0)=T_0$, 粉末層内の酸素濃度の初期値は $w(x, y, 0)=0$ とした. 発熱体粉末を充填した容器に水を充滿させ, 入った水量でおおよその空隙率を算出し, 空隙率 $\varepsilon=0.4$ (一定) と仮定した. 粉粒体における鉄粉の体積比率はおおよそ 1/6.3 で (鉄粉:活性炭粉末:パーミキュライト粉末=1:2:3.3), 平均粒径は $100\mu\text{m}$ と小さく, 鉄粉の酸化に伴う体積膨張の影響は大きくはないと思われるが, 詳細は不明である. 発熱体粉末層表面における熱伝達率は $h=5$ W/m²K と仮定し, 混合ガスの物性値は化学工学便覧に依った (化学工学協会, 1978). なお, 式(12) の右辺第三項と式(13)の右辺第二項は, 粉末によって攪拌される熱・物質輸送効果を表すものであるが, 今回の場合, ガス流速や粉末粒子が非常に小さいことからその項は無視できる程小さくなっている.

図2(a)は, 温度 $T_0 \sim T_5$ と冷却面への通過熱流束 q の経時変化を示している. ここで, T_1 は冷却面温度, T_2, T_3, T_4, T_5 は冷却面からの高さ $x=3$ mm, 6 mm, 9 mm, 12 mm における対称軸上 ($y=0$) の粉末層温度で, T_5 は粉末層の表面温度に相当する. 層内温度 $T_2 \sim T_5$ は, $t=0$ sec より急激



(a) T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 and q .



(b) X, w and r^* at $x=3, 6, 9$ mm and $y=0$.

Fig. 2 Analytical results for a layer of exothermic powder mixture. Fig.(a) shows the variation over time of the temperatures $T_0, T_1, T_2, T_3, T_4, T_5$ and the heat flux dissipated to the cooling plate q . Fig.(b) shows the mass fraction of oxygen w , the conversion of iron powder X and the non-dimensional reaction rate r^* .

に上昇し、 t 約 470 sec で最大となり、その後徐々に低下していく。冷却面への熱流束 q は、粉末層の温度が冷却面温度に達するまでの $t < 120$ sec の領域では $q < 0$ であるが、それ以降急激に上昇して層内温度とほぼ同時間に最大値となり、その後急激に低下し、 $t > 約 3400$ sec で T_2 が冷却面温度 T_1 よりも低くなるために、再び $q < 0$ となる。

図 2(b)は、対称軸上 ($y=0$) の無次元反応速度 r^* 、酸素濃度 w 、鉄粉反応率 X の経時変化を示しており、添字 2, 3, 4 は冷却面からの高さ $x=3$ mm, 6 mm, 9 mm における値である。ただし、無次元反応速度 r^* は、周囲の空気雰囲気 (密度 ρ_0 , 温度 T_0 , 酸素濃度 w_0) における粉末層の反応速度 (含水量 $Y_{w0}=1.0$, 反応率 $X=0$ の値) で除した値である。反応速度 r^* は温度 T とともに急激に上昇し、 $t=300 \sim 500$ sec で最大となり、その後急激に低下する。酸素濃度 w は、反応開始直後に $w_4 \sim 0.14$, $w_3 \sim 0.09$, $w_2 \sim 0.04$ となり、反応速度が大きくなる $t=300 \sim 500$ sec で若干低下するものの大きな変化はなくほぼ一定となっている。酸素濃度は粉末層の奥に行く程低下しており、反応によって失われた酸素は拡散によって表面から供給されていると考えられる。鉄粉反応率 X は、反応開始とともに急に上昇するが、その傾きは徐々に小さくなる。

解析では、反応開始当初、粉末層の表面に近い位置 $x=6$ mm, 9 mm では、粉末層深部 $x=3$ mm に比べて酸素濃度が高く ($w_4, w_3 > w_2$)、反応速度が大きいため温度 T_3, T_4 は T_2 よりも高くなっているが、反応の進行とともに反応速度が低下し、表面からの冷却により温度 T_3, T_4 は T_2 よりも低くなる。

4. 結 言

本報告では、実験から求めた反応速度式を用いて発熱体粉末層の熱流動解析を行い、発熱体粉末層の熱特性について解析的に検討した。研究の概要をまとめると以下のよう

になる。

1. 鉄粉, 活性炭, 食塩水を吸収させたバーミキュライトを混合し, 試験用発熱体粉末とした。
2. 発熱体粉末層を多孔質体とみなし, 粉末層内における質量, 運動量, エネルギー保存式と化学種・酸素の保存式を数値的に解いて, 粉末層内の温度分布, 酸素濃度, 反応率と冷却板への熱流束などの経時変化を求めた。この解析では, 実験的に作成した反応速度式を用いて局所の反応速度を算出した。
3. 解析結果によれば, 粉末層の対称軸上の酸素濃度は粉末層の奥に行く程低くなっており, 反応によって失われた酸素は拡散によって粉末層表面から供給されていると考えられる。鉄粉反応率は, 反応開始とともに急に上昇するが, その傾きは徐々に小さくなる。

参考文献

- Schweitzer, P.A., Fundamentals of corrosion - mechanisms, causes, and preventative methods -, CRC Press (2009).
- 園田悟朗, 使い捨てカイロ, 日本機械学会誌, Vol.112, No.1087 (2009), pp.32-33.
- 日本機械学会編, 伝熱工学資料 改訂第4版(1986), p.91
- 化学工学協会編, 化学工学便覧 改訂四版 (1978), pp.56-71.
- 村田圭治, 山川晴道, 荒賀浩一, 小松幸雄, 鉄粉酸化反応層の熱特性に関する研究, 日本実験力学会講演論文集, No.10(2010), pp.95-98.
- Tien, C. L. and Hunt, M. L., Boundary-layer flow and heat transfer in porous beds, chemical engineering process. Vol.21 (1987), pp.53-63.
- Uhlig, H. H., Corrosion and corrosion control (chapter 6), John Wiley & Sons, Inc., New York (1963).
- Vafai, K. and Tien, C. L., Boundary and inertia effects on flow and heat transfer in porous media, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.24 (1981), pp.195-203.