綜 説

伝 熱 媒 体

中 川 洋*・高 橋 和 雄*

(昭和36年6月26日受理)

Heat-Transfer Medium. Its Application to the Vacuum Technique.

Hiroshi NAKAGAWA, and Kazuo TAKAHASHI

(Nippon Rika Kogyo Co., Ltd. Ōta-ku, Tokyo)

近年、化学工業の急速な発達に伴って、操業上の温度範囲がいちじるしく高められ、同時に品質の向上、経済性等の要求から、精密な温度制御を必要とするプロセスが非常に多くなった。これら化学工業の進歩の一原因として、伝熱媒体自体の性能が向上し、適切な使用法の開発があったことが挙げられる。

勿論スチームは現在でも有用な伝熱媒体であることには変わりなく、特に、水は安価で、その凝縮潜熱が大である点は他に例のない有利なところである。然し乍ら最近のように操業温度が 200~300°C は普通となってくる

と、装置的に大きな問題が生じてくる。即わち、若し 200°C のスチームを使用する場合にはその飽和圧力は 15.8 ata, 300°C ならば実に 87.6 ata となり、加熱部を相当強固な耐圧容器に造らねばならず、製作費は高価で、使用上の危険性も増大することになる。例えば、第1図のようなステンレス鋼 (SUS 27) 製の真空蒸留用回分釜で操作温度を 200°C とした場合、加熱をスチームで行うとすると板厚は 28mm を要するところ、適当な伝熱媒体を使用したため媒体圧力が 2 ata ですむとなれば 7mm で良く、材料だけでも75%の軽減となる。又、沸点の高い熱安定性の良い熱媒体を用い、常圧下で液体循環方式をとれば「ボイラ及び压力容器安全規則」から除外される。規則では大気、燃焼ガス、その他の高温ガス又は電気により、水又は熱媒を加熱し、大気圧をこえる圧力の蒸気を発生させて、これを他に供給する装置及びこれに附設された附属設備をいうと定義されているが、これによる場合は同規則の製造基準、構造規格により製作し、所轄都道府県労働基準局長の行う構造検査を受け合格後は設置認可の届出を行い認可後落成検査をうけ、ここで始めて使用できることになる。この際、ボイラーの種類によっては選任されたボイラ取扱主任者をおくことも規定されている。尚、落成検査合格後は一年毎に性能検査をうけねばならないことになっている。従って液循環方式では以上のような検査手続きを省くことができ、製作面では創意が生かされ、余分な金がかからずに建設がてき取扱いも簡便である。

第1図

*日本理化学工業株式会社 (大田区下丸子304)

この他、熱媒体の特徴は温度制御が容易で供給熱量を加減でき、局部加熱を防ぎ均一な加熱を行うことがてき等の利点がある。

熱伝媒体については多くの綜説^{1~9)}がすでに発表され

第2表 伝熱媒体として使用できる主な有機系物質

品 名	組 成	融 点 °C	沸 点 °C	200°Cにおける物性値				
				蒸気圧 mmHg	液体密度 gr/cc	粘 度 C. P.	比 熱 Kcal/ kg°C	蒸発潜熱 Kcal/ kg°C
水	H ₂ O	0	100	15.86 ata	0.867	0.136	1.08	463
水 銀	Hg	-38.9	356.6	—	13.094	1.01	0.0325	71
溶 融 塩 HTS-1 HTS-2	NaNO ₂ 40% NaNO ₃ 7% KNO ₃ 53% NaNO ₂ 45% KNO ₃ 55%	142 141	— —	— —	1.83	7.6	0.373	—
ナ ト リ ウ ム	Na	97.8	881	0.5 (400°C)	0.886	0.450	0.32	—
カ リ ウ ム	K	63.2	757	0.8 (350°C)	0.795	0.298	0.185	—
ナトリウム— カリウム塩	Na-50% K-50%	11.5	820	2 (400°C)	0.85	0.372	0.254	—
	Na-23% K-77%	-12.3	785	3 (400°C)	0.82	0.341	0.218	—
鉛	Pb	327.4	1737	—	10.6	2.33 (405°C)	0.037 (400°C)	—

第3表 無機系伝熱媒体の主なるもの

名 称	分 子 式	融 °C	沸 °C	比 熱 Kcal/kg°C	粘 度 C. P.	比 重 gr/cc
アントラセン	C ₆ H ₄ (CH) ₂ C ₆ H ₄	217	340			1.25 (27°C)
エチレングリコール	CH ₂ OHCH ₂ OH	-12	197.2	0.575	0.21P (20°C)	1.115 (20°C)
グリセリン	C ₃ H ₅ (OH) ₃	17	290	0.58 (26°C)	1499 (2 °C)	1.26
ナフタリン	C ₁₀ H ₈	80	218	0.28 (0°C) 0.50 (190°C)	0.776 (100°C)	1.168 (22°C)
フェナントレン	(C ₆ H ₄ CH) ₂	100.35	340			1.063 (101°C)
フタル酸エステル	各 種					
ターピン油	各 種					

ているが、本稿では特に真空技術者が加熱の面で困難を感じたり、又は伝熱媒体の種類とか使用方法を簡単に知る必要のある場合に役立つように簡単にそれらを紹介する。この実際使用に当っては無濾洩という真空技術の応用も必要であり、又高温で分解重合の少い油のことを知っておくことも真空技術の上から有益であろうと思う。

1. 伝熱媒体の種類

伝熱媒体をその成分上大別すると、有機物質系と無機物質系に分けられ、使用上で大別すると気相使用系と液相使用系に分けられる。しかし、気液両用のものも多く、後者の分け方は適当でないのて、ここでは前者の分類に従うことにする。

有機物質系としては国産伝熱媒体の NeO SK-Oil⁵⁾、カネクロールや¹⁰⁾ 有名な Dow化学の Dowtherm¹¹⁾ 等があり、液相から気相まで広範囲に亘るその優れた性質

のため多量に使用されている。特に伝熱媒体として製造されているものを第1表に示す。この他、グリセリン浴でよく知られているグリセリンの如く、手近にあって実験室、又は小規模な生産に手軽に使用できるものを第2表に示す。

無機物質としては熔融塩、水銀、鉛等があるが、最近では金属ナトリウムが原子力発電等における高温伝熱媒体として知られるに至った。無機物質はその性質上熱安定性が良く、高温での使用に耐えるので、前記有機物質の使用できない高温域で良く用いられる。そのうち主なるものを第3表に示す。

化学工業関係で一般的に使用される伝熱媒体としては水を除けば第1表に記載されているものが、その大部分であるが、そのほとんどは外国製品で、我国での使用例を聞かないものが多い。これらすべてについての解説は他書にゆずるとして、本稿では手軽に入手出来て、使

第1表 伝熱媒体として製造されている伝熱媒体

商 品 名	成 分	融 点 °C	沸 点 °C	200°C における物性値					製造会社名(国名)	備 考
				蒸気圧 mmHg	液体密度 g/cc	粘 度 CP	比 熱 kcal/ kg°C	潜 熱 kcal/kg		
Aroclor 1242 1248 1254	テトラ・クロロ・ジフェニル	-7	325 340 365	30 18 9.5	1.2 1.27 1.36	2.6(100°C) 0.99 9.0(10°C)	0.63 0.57 0.50	— — —	Monsanto Chemical Co. (米)	国産カネクロールと同じ塩化ジフェニルの商品名で結合している塩素数により番号が付けられている。中でも #1248 が有名、主として液相使用。
Bectherm	メチルナフタリン+10%パラフィン	10	240	101.5	0.84	0.22	0.56	—	North Thomas Gas Boad (英)	310°C 位までの蒸気加熱媒体として使用。
Bovester A	トリアリル硼酸	<-10	410	74 (70°C)	0.84(→)	4.8 (100°C)	0.6	—	Borax Consolidated Co. (英)	370°C 位まで使用可能。
DC 710	シリコン油	-22	—	—	1.1	475~525 c. s. (25°C)	—	—	Dow Corning Corp. (米)	
Diphyl	ジフェニル・エーテル 73.5% ジフェニル 26.5%	11.8	257.4	200	0.909	0.43	0.57	74.6	Farbenfabriken Bayer (独)	ダウサム A と全く同じものである。
Dowanol 62B	トリプロピレングリコール モノエチル・エーテル	液	238~247	—	—	—	—	—	Dow Chemical Co. (米)	熱的に余り安定でなく大規模の使用に不適。
Dowtherm A	ジフェニル・エーテル 73.5% ジフェニル 26.5%	11.8	257.4	200	0.909	0.43	0.57	74.6	Dow Chemical Co. (米)	世界的に有名な熱媒体。この他 B・C. があるが市販されていない模様なので除外した。
〃 E	オルソ・ジクロロベンゼン +アルコール(165~185°C)	-21.7	177.8	535	1.1	1.4	0.45	63	Dow Chemical Co. (米)	スチームとダウサム A の中間的範囲に使用 260°C を越えると分解し、塩素ガス発生。
Halocarbon 437	2,2,3-テトラ・クロロ ヘプタフロロ・ブタン	39	133	1000 (144°C)	1.69 (84°C)	0.45 (130°C)	0.2	28.7	Halocarbon products corp. (米)	この他に F・P が -70°C のものもある。
HB-40	水素化ターフェニル	<0	350~396	—	1.004	3.8 c. s. (100°C)	—	—	Monsanto chemical Co. (米)	液相媒体として使用した例あり。
HT-Öl C	フェニル・クレジル・ オルソシリケート	-37	420	—	—	—	—	—	Farbenfabriken Bayer (独)	液相媒体、沸点以下では熱安定性良好。
Hyrotherm 800	フェノール・混合物	<-51	468	—	—	—	—	—	Amer. Hygrotherm corp. (米)	
Hyrotherm 160 180	フェニル・クレジル・ オルソシリケート	-40 -23	>430 >450	2.8 (20°C) 2.7	0.99 1.04	0.95 2.05	0.55 0.55	— —	Hgdrotherm Eng. Ltd. (英)	TAS (テトラ・アリル・シリケート) 難燃性で安定性が良い。 液相使用。
Kanechlor 300 400	3 塩化ジフェニル 4 塩化ジフェニル	— -7	325~360 340~375	÷25 ÷17	1.31~1.32 1.37~1.39 (100°C)	30~32 33~35 (レッド ウッド)	— 0.326	— —	鐘淵化学工業 (株) (日)	国産伝熱媒体で液相で使用する。
KF-96	メチル・シリコン	-49	—	—	—	—	—	—	信越化学工業 (株) (日)	
NeO SK-Oil #170 〃 #240 〃 #260 〃 #350	パラサイメン メチル・ナフタレン ジメチル・ナフタレン ターフェニル・異性体混合物	<-20 -12 -15 70	176 240 263 368	0.81 atg. 380 110 0.8atg (400°C)	0.703 1.02 (20°C) 0.874 1.2 (20°C)	0.75 (30°C) — 0.6 0.9	0.4 (176°C) 0.5 (B.P) 0.63 (B.P) 0.5	65 79.1 (B.P) 78.4 50 (B.P)	緑研化学 (株) (日) 〃 〃 〃	ダウサム E に相当する国産媒体で水分が混入しても分解しない位安定なものである。気・液相両用。 NeO SK-Oil #170 と #260 の中間温度に使用。 代表的な国産熱媒体。ダウサムに相当する。 m. p の低いのが利点。 沸点が高いので 330~400°C では気相使用、200~300 では液相使用可能。
Petrotherm	メチルナフタレン	-10	240	255	0.87	0.38	0.53	80	Petrochemicals Ltd. (英)	熱的に安定である。国内での使用は聞いてない。
Santowax R	ターフェニル混合物	60~145	364~418	9.8	—	—	—	—	Monsanto chemical Co. (米)	NeO SK-Oil #350 と同じく高温で使用。
Sun 21 Heat Transfer Oil Sun 700 Heat Transfer Oil	炭化水素 〃	— —	400~500 400~500	0.5 1.3	0.83 —	6.0 45 sus (100°C)	0.54 —	— —	Sun Oil Co. (米) 〃	#710~#750 まであり、粘度に差がある 液相使用。
S/V Heat Transfer Oil 600	芳香族炭化水素	-6.7	315	20	0.947	5.6 c. s.	0.7	—	Standard Vacuum Oil Co. (米)	液相使用、熱的安定性は若干おとる。
TAS	フェニル・クレジル オルソ・シリケート	<-40	430	21.5 (300°C)	0.995	0.95	—	—	J. B. Pierce Foundation (米)	液相使用 Hygrotherm 160 と同じ。
Therm-S 300	ジフェニル・エーテル ジフェニル	12	256	200	0.909	0.43	0.43	74.6	八幡化学工業 (株) (日)	最近市販されたもので組成はダウサム A と全く同じもの。
TS-953M	メチル・フェニル・シリコン	<-30	—	—	1.06 (→)	350 c. s. (30°C)	—	—	東京芝浦電機 (株) (日)	高価なものであるため大規模使用例なし。

第4表 主要伝熱媒体の性質

	単位	Aroclor #1248	Dowtherm A	Dowtherm E	カネクロール #400	Neo SK #170	Neo SK #240	Neo SK #260	Neo SK #350
融 点	°C	-7	11.8	21.7	-8~-5	<-20	-10	-10	70
沸 点 (大気圧)	°C	340	257.4	177.8	340~375	176	240	263	368
比 重 (20°C)		1.41 (15°C)	1.06	1.31	1.46~1.47 (15°C)	0.87	1.02	1.02	1.2
比 熱 (沸点)	Kcal/ kg°C	0.57 (200°C)	0.63	0.41	0.326	0.42	0.50	0.63	0.5
蒸発潜熱 (沸点)	Kcal/kg	—	70	62	—	67.6	79.1	72.4	58
引 火 点	°C	193	110	68	—	62	95	110	>160
最高使用温度	°C	315	380	280	300	260	300	320	400
熱伝導率 (液相)	100°C 200°C 300°C Kcal/ m. hr°C	0.12 0.15 —	0.13 0.15 0.15	0.13 1.157 —	0.085 (28°C)	— — —	— — —	0.11 0.13 0.13	0.096 0.087 0.078
粘 度	100°C 200°C 300°C C. P	4.2 0.99 0.47	1.6 0.43 0.33	0.54 0.30 —	33~35 (98°C) (レソトウソド秒)	0.4 — —	— — —	1.0 0.6 0.3	3.0 0.9 0.4

* 最近、八幡化学よりサームエス300という商品名で、ダウサムAと同じ組成の伝熱媒体が市販された。

用実績もある国産品および外国製品の主なるものについて略述する。

2. 主なる伝熱媒体について

2. 1 Aroclor #1248¹⁾ Monsanto Chemical Ltd. 製 (米)

Monsanto Chemical 社の製品で塩素化ジフェニールおよびポリ・フェニールの商品名で結合している塩素の数により三種類のものを生産、販売しているが、熱媒体として有名なのは Aroclor #1248 である。Aroclor の特徴は引火点が #1248 では 153°C、#1254 では沸点以上で他の有機系熱媒体に比して高く難燃性であること、水・アルカリ・酸に対しても安定で酸素・空気に対しては最高使用温度においても影響がないといわれている。空気中の最高許容濃度は 0.5p p.m. と言われている。金属に対する腐蝕、装置構成材料の選択については Aroclor が塩素化合物であるため分解して塩酸ができることが問題となるが、かなり安定で Monsanto Chemical 社の発表するところでは 325°C、1年間に亘る腐蝕試験では軟鋼で 0.07mm であり 300°C 以下ならばその影響は無視できる程度である。しかし、銅および銅合金は分解促進触媒として作用するので常温でも使用は止めた方がよい。

第5表は #1248 を 280°C、330°C に加熱した場合の塩酸発生量である。一般的性質を第4表に示す。

第5表 Aroclor #1248 を連続加熱した場合の塩酸発生量

時 間 hr	アロクロール 1kg より発生する Hcl の量 (gr)	
	280°C	330°C
60	0.116	0.510
120	0.194	0.141
150	0.261	1.362

第6表

	Diphenyl	Diphenyl Oxide	Dowtherm A
融 点(°C)	70	27	12
沸 点(°C)	255	259	257

2. 2 Dowtherm A¹⁾ Dow Chemical Co. 製 (米)

〔Therm-S 300¹²⁾ 八幡化学工業(株) (日)〕

ジフェニール混合物が伝熱媒体として有用であるとの発見は、1920年代になされていたが、その後の研究により1932年 Dow Chemical 社ではジフェニール (26.5%) とジフェニールオキシド (73.5%) の混合物として特許を得た。現在では伝熱媒体といえば「ダウサム」、媒体蒸気用ボイラーといえば「ダウサムボイラー」と呼ばれる位有名なもので Bayer 社(独)の製品「Diphyl」も全く同じものである。ジフェニールとジフェニールオキシド及びダウサムAの融点、沸点は第6表の如くで、沸点では若干分溜が起るが問題にはならない程度である。

第7表 ダウサムAの分解率

温 度 (°C)	100hrs 後の分解率 (%)
345 以下	無視できる
370	0.1
385	0.3
400	0.8
412	1.8
426	4.8

第8表 Dowtherm A-NeO SK-Oil #260 の混融による凝固点低下

Dowtherm A (wt %)	100	80	60	40	20	0
NeO SK-Oil #260(wt%)	0	20	40	60	80	100
凝 固 点 (°C)	12	-5	-14	<-20	-15	-10

ダウサムAは主として 250～370°C の範囲で気相熱媒体として用いられるが、低い温度で液相として用いることは差支えない。加熱用としてはばかりでなく反応熱の除去等、冷却用としても良く使用される。一般的性質は第4表の如くで、熱安定性に極めて高く高温における分解率は第7表のように僅かなものであるが、分解生成物が10%以上になると粘度が増し、局部的に過熱されるようになると更に分解反応を促進させることになるので、このような場合は再溜、再精製の上使用すべきである。1年間連続して使用できる温度は、370°C、1ヶ月間では410°C、1週間では430°C位である。

腐蝕性はなく通常の装置構成材料を侵すことはないが、高温においては表面張力や粘度が低くなり、加えて潤滑性がないので、ジョイント、グランド、弁シート部分から洩れ易くなり、又融点が12°Cであるから冬期、装置停止中は凝固により配管系、圧力計、ポンプ等を閉塞、破壊することがあるので装置設計上注意を要する。ダウサムAの凝固点を下げるために国産伝熱媒体 NeO SK-Oil #260 を混入すると第8表⁹⁾にみられるように有効である。

又、ジフェニールおよびジフェニルエーテルを主原料とするこの種の伝熱媒体は従来は全量輸入に依存していたが、最近に至って八幡化学が国産化を行い、サームエス300 (Therm-S 300)¹²⁾ の商品名で市販を開始している。

2.3 Dowtherm E¹¹⁾ Dow Chemical 社製 (米)

オルソ・ジクロロベンゼンを主成分とし、安定剤として沸点範囲165～180°Cのシクロ・ヘキサノール、メチル・シクロヘキサノール、2-オクタノール等のアルコール類を0.025～5%加えたもので、スチームとダウサ

ムAの中間温度域の125～250°Cで気相熱媒体として使用される。一般的性状は第4表の通りで塩酸生成を伴う分解がおこるので、使用温度は制限をうけるが260°Cまでなら問題なく、分解反応も無視できる。従って通常の化学工業装置の構成材料については腐蝕性はないが、Alおよびその合金は熱液と接触すると分解反応を促進するので使用はさけるべきである。毒性については動物による試験では最大許容濃度は75p.p.m.と報告されている。

2.4 カネクロール (Kanechlor)¹⁰⁾

カネクロールは鐘淵化学工業(株)が製造している塩化ジフェニールの総称でAroclorと同じくジフェニール又はトリフェニールを塩素化したもので#300、#400、#500、#600、#1000、#Cの6種類があるが、熱媒体として使用されるのは#300、#400である。よく用いられるのは四塩化ジフェニール(#400)で、その性状を第4表に示す。カネクロール#400は沸点が高く潤滑性もあるので100～300°Cの間を常圧液体循環で使用できるのが強味である。耐酸化性もあり、140°C 100hrsで一定量の空気を吹込んだときの酸価上昇は0.01以下で粘度上昇もみられず水の介在があっても加水分解がおこらない。金属に対する腐蝕は分解してできる塩酸の量により決まるが熱安定性は第9表のようにほぼ良好と考えられるのでAroclorと同様な注意で使用すれば問題ないと考えられる。

第9表 カネクロール #400 の熱安定性

温 度 (°C)	250±5	280±5	300±5	320±5
15hrs 後における発生塩酸量 (p.p.m.)	1.4	33.0	127.1	344

2.5 Neo SK#Oil #170⁵⁻⁸⁾ 綜研化学(株)製 (日)

国産熱媒体の代表的製造メーカーである綜研化学(株)が作り出した四種類の熱媒体のうち沸点が一番低いもので、Dowtherm Eに相当する。主成分はパラサイメンで150～240°Cの範囲で気相加熱に適したものである。中性品のため腐蝕性はなく熱安定性も優れており、空気を追い出した密閉回路で使用するときは数年間の連続使用に耐え、スラッジなどの固型炭素物が析出せず、水分が混入しても分解の心配がない。この媒体の一般的性状を第4表に示す。数基のユーサに異なった温度の熱媒体を供給し、連続的に一定の伝熱量を与えるような場合、従来は1基のボイラーを使用したのでは十分な温度差が得られず、且つ、伝熱量を規制することは困難であったが、第2図に示したように親ボイラーに沸点の高い熱媒体を入れ、ボイラーに沸点の低い熱媒体を入れ

第2図 ボイラー型式による多ユーザ加熱法

再蒸発せしめることにより高温、低温と系統が分けられ、初期の目的が達せられる。このようなときに SK #170 はボイラー用媒体として便利なものである。

2. 6 NeO SK-Oil #240⁵⁻⁸⁾ 綜研化学(株)製(日)

SK #240 はコールタールの分溜により得られ、主成分はメチルナフタレン異性体の混合物で沸点は 240°C、220~310°C の範囲で気相熱媒体として使用されている。第4表に性質を示したが特に 230~260°C の範囲では Dowtherm A や SK #260 では減圧下で使用するようになるので、この SK-#240 を使用すれば減圧運転をさけることが出来て便利である。腐蝕性、毒性はないが銅及び銅金属と接触すると分解を促進されるので使用をさけた方がよい。液および蒸気は可燃性であり危険であるから漏洩等が発見されたときは速やかに適切な処置をとるべきである。

2. 7 NeO SK-Oil 260⁵⁻⁸⁾ 綜研化学(株)製(日)

NeO SK-Oil シリーズの中で沸点が263°C、Dowtherm A に相当する熱媒体である。主成分はジメチル・ナフタレンで最高許容温度は 330°C、250~320°C の範囲において気相熱媒体として使用されている。物性値は第4表に示すように Dowtherm A と殆んど同じである。熱安定性は 320°C を越えると若干 Dowtherm A より劣ると言われているが、310°C 以下では差はない。然し、最大の利点は凝固点の低いことで、冬期でも凍結しないので配管系、圧力計管部、ポンプ等に特別の考慮を払うことを要しない。腐蝕性、毒性がなく、臭気もほとんどないので取扱い易い。

劣化度マリン型蒸発缶により 320°C にて連続使用した場合の SK #260 の劣化度の一例⁷⁾を第3図に示す。縦軸の p. p. t. No は劣化度を表わす数値で、中島等が考案した簡易試験法⁹⁾に基づく値である。熱媒体を経済的に利用するためにはある程度劣化したならば再生して回収、再使用することが必要である。従って、再生する場合の蒸溜分溜りが問題となってくる。これが40%以下の

第3図 (NeO SK-Oil #260使用)

第4図 NeO SK-Oil の回収率

第10表 NeO SK-Oil #350 耐熱試験結果

試験温度 (°C)	加熱前	350	400	420	450
圧力増加 (kg/cm ² /hr)	0	0.004	0.02	0.07	0.3
残留炭素分 (%)	0.000	0.04	0.1	0.18	2.7

- 註 1. オートクレーブ内容積 612c. c. 電熱による外熱
 2. 試料 350gr 加熱時間 50hrs.
 3. 圧力増加はその温度における 1時間当りの値である。
 4. 残留炭素分はコンラドソン試験による。

ような場合には回収価値がなくなるので、1年間に数回は媒体劣化度をチェックするとよい。NeO SK-Oil における残留分と回収歩留りとの関係は第4図⁹⁾の如くで、Dowtherm A においても同様のことがいえるようである。これによると、NeO SK-Oil では残留分が 15~20%で再生すれば回収歩留りは 60~70%で経済的と考えられる。これは p. p. t No では 13~15 位に相当する。

2. 8 NeO SK-Oil #350¹³⁾ 綜研化学(株)製(日)

300~400°C において使用できる気相熱媒体には適当なものがないところから研究開発されたもので、主成分はターフェニール(C₆H₅・C₆H₄・C₆H₃)である。その性

第 5 図 各種伝熱媒体の適用温度範囲

質は第4表の通りで 330~400°Cの範囲では気相で使用でき、400°Cにおける蒸気圧が 0.8atg という低圧であり、200~300°C では液相でも使用できる点が特色である。腐蝕性、毒性はなく、熱安定性に対するオートクレープでの試験結果は第10表に示すように 400°C以下ではかなり良い値を示しているが、それ以上になると分解しやすくなるのが欠点である。分解生成物⁷⁾としてはベンゾールのような低沸物をつくるから、ベントコンデンサーにより使用中に除去出来るようにしておかねばならない。使用温度が有機物質系としての最高許容温度に近く分解のこともあるので、設計に当っては媒体温度を400°C以下に押え、局部加熱が生じないように考慮を要する。

又凝固点は 70°Cであるから配管系、ポンプ、バルブは強制保温付きとし、特にベントコンデンサーは 70°C以上のホットコンデンサーによる必要がある。このような高温用熱媒体は加熱用はもとより、最近では、原子炉冷却用、反応熱除去用として注目されている。

3. 熱伝媒体の選定条件

伝熱媒体を選ぶに当って最も重要なことは伝熱媒体の性質をよく調査、認識し、媒体加熱法を利用するプロセス、被加熱物の性状等を合わせ検討を行うことである。

① 水	⑦ カネクロール #300
② ダウサム E	⑧ カネクリール #400
③ NeO-SK #170	⑨ アロクロール 1248
④ NeO-SK #240	⑩ 水銀
⑤ ダウサム A	⑪ NeO-SK #350
⑥ NeO-SK #260	

第6図 主要伝熱媒体の蒸気圧線図

第5図は第1~3表に示した主要伝熱媒体の適用温度範囲、第6図は我が国で工業用として実用されている伝熱媒体の蒸気圧曲線であるが、プロセスから使用する伝熱媒体の温度範囲がわかれば適当な伝熱媒体の見当がつけられる。しかし、それらの中から一つの伝熱媒体を最終的に決定するには、次の諸点について考慮すべきである。

1. 熱安定性及び腐蝕性
2. 使用方式
3. 伝熱特性装置建設費及び運転費

3.1 熱安定性及び腐蝕性

熱安定性に関しては、2項において説明した通り、最高許容温度以下で用いられれば何れも問題にする程の害はない。従って適用温度範囲が、その熱媒体の最高許容温度以下で若干の余裕があれば差がないものと考えてよい。腐蝕性についても無視出来る程度で通常の化学工業装置構成材料については差が殆んどないと思われる。但し、一部の材料は高温時の熱媒体に対して分解促進用触媒として作用するものがあるから注意を要する。

3.2 使用方式

熱媒体の使用方式としては気相使用と液相使用に大別されるが、使用条件はユーザの型式、被加熱物の熱的性質等により異なる。

3.2.1 気相使用方式・熱媒体

を気相で使用する場合の特徴は圧力を一定にすれば、媒体温度はその圧力の飽和温度に保たれるから均一な加熱を行うことができ、しかも、凝縮潜熱を利用するため効率良く、特に自然循環の場合には循環ポンプを必要としない。従って、加熱媒体使用法としては最適なものであるが、欠点を指摘するならば使用出来る温度範囲が比較的狭く、又、冷却には適しない。多ユーザに均一に望を与えることは各ユーザの圧力損失および温度条件により異なるが、良好な結果は得られ難い。特に各ユーザの温度がまちまちの場合は一つのボイラーから媒体蒸気を供給しても所要温度に調節することは困難であるため、この場合はユーザ各個にボイラーを附属させるか、2・4項で紹介したように親ボイラ

ラーと子ボイヤーの関係を利用する必要が生じてくる。多ユーザの所要温度が均一である場合は後述の液相使用方式が適していると思われる。このような多ユーザ加熱の場合には使用方式の選定には充分検討を要する。

3.2.2 液相使用方式

気相と異なり顕熱のみを利用して加熱を行うため温度調節は流量の増減及びそれに伴う伝熱係数の変化により決められる。伝熱係数は気相よりも若干低く、比熱が小さいために均一な加熱を行うには熱媒体の出入口温度差を少なくしなければならない。当然のこととして循環量を

第7図 熱媒体の動力と伝熱係数の関係

第8図 伝熱係数と流速、又は境膜温度差との関係

第9図 Dow therm A および Neo SK-Oil #260 の管内伝熱係数

を増す必要が生じ、その結果建設費、運転費がかさむことになる。然し、液相循環法の利点として熱媒体温度を一定にしておけば多数のユーザに同じ熱を与えることが出来る。

又、温度が異なる多ユーザ型式において、内容物の温度のみが問題となり、熱流量だけを規制したい場合には気相加熱法よりも簡便であり、大気圧下で使用すれば法規の適用を免がれ、諸手続を省くことができ、従って建設費も安くなる。

この他反応熱の除去用として使用する場合に熱媒体を逆に蒸発させてやれば、圧力調節により一定の均一温度に保持できて便利である。

3.3 伝熱特性

伝熱媒体の使用に当たって伝熱特性のもつ意義は大きいが実際上の問題としては熱媒体側の伝熱係数は被加熱物側よりも大きいのが普通なので問題は被加熱側にかかっている。

気相の場合は自然循環方式の採用により動力費は考慮しなくても良いが、液相循環ではポンプ使用による動力費も一緒に考えなくてはならない。第7図に伝熱係数と動力の関係¹⁴⁾を示し、第8図に伝熱係数と流速又は境膜温度差との関係¹⁵⁾、第9図に Dowtherm A および NeO SK-Oil #260 の伝熱係数¹⁶⁾を示す。

3.4 装置建設費及び運転費 これらは実際に装置を設計し、見積書により比較検討するよ

り方法がない。しかしながら、この場合に注意すべきは単に金額のみにとらわれることなく仕様内容を充分検討し、部品の一つ一つをよく吟味する位の考えで行うことが望ましい。

気相使用の場合の蒸発缶を例にとれば、水管式、マリ式、豎多管式、電熱式等があるが、夫々に長所短所があり万能向きのものはない。そこで、これら蒸発缶の選定は割合に楽であるが、これら本体の足となり、手となる重要な部分、即わち、ポンプ、バルブ、目にあたる液面計から頭脳とも云うべき自動制御装置等は念を入れて調査する必要がある。

ポンプにしてもバルブにしても高温流体を扱うために特別の考慮が必要である。バルブは本体を鍛造品・鋳鋼品若しくは棒材から加工したもので、フランジ型が良い。又、高熱のためスピンドル部分が焼きつく恐れがあるのでネジ部は本体より離すとか、本体から支持棒を別にとりネジ部を移すとかすれば防止できる。バルブで一番困ることはグランド部分からの漏洩であるが、耐熱性の高い信頼のおけるパッキング材を用い時々交換するよりない。弁シート面からの漏洩はほとんどが熔接層、小砂利等によるものであるから、組立配管完了後の洗滌をよく行うように要求すべきであろう。ポンプは高温時の熱膨脹を考慮したものでなければ駄目である。本質的注意事项はバルブと変わらず材質についても鋳鋼が望ましい。但し、回転機械のため、軸封部の構造をよく調べるべきである。多くはメカニカルシールを使用し水冷で保護している。但し、水が内部に入らないような構造になっていないと危険が生じることがある。

液面計についても、耐熱、耐圧の面からみて信用あるメーカーのクリンカー式が良い。この他、漏洩のことを考えれば配管系にはなるべく接合部をなくした全熔接系としたいところであるが、実際問題としては種々の事情で接合部をおくことが多い。従って、ここでもパッキン材と、それをとりまく構造が問題となる。フランジ、接手ともにパッキンは入れ子式にして、充分にパッキングを押えれば相当期間の使用に耐える。但し、一旦ゆる

めたり、パッキング面に損傷を与えた場合は速やかに新品と交換するべきである。そのためにもフランジ、接手等の種類をなるべく少なくして互換性をもたせるようにしたものが良い。

入れの部分品も完全無欠のものはない。しかし、熱媒体用として特に考慮の払われた一流メーカー品については日常の整備補修が行き届いていればなんとか使用することは出来るが、一時的な間に合せの愚は決してやるべきでない。

以上細かいとこをくどくどと述べたが、要は前にも記した如く検討する際には仕様書の内容をよく考えた方が結果的には非常に得であろう。

〔文 献〕

- 1) H. Schulze: *Chem. Ing. Tech.*, 23 565 (1951)
- 2) 山本為親: 化学工業, 2[7] 622 (1951)
- 3) 中島敏: 最近の化学工業 (丸善), 61 (1952)
- 4) P. A. Rottenburg: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 35 [1] 21 (1957)
- 5) 中島 敏: 熱媒体, 新化学工学講座 (日刊工業新聞社) 昭 33 (1958)
- 6) 青柳喜男: 化学機械技術 第10集 (槇書店) 昭33 (1958)
- 7) 中島 敏: 伝熱媒体 特集熱工学別冊 (槇書店) 昭35 (1960)
- 8) 中島敏、田島裕穂: 化学機械技術 第12集 (槇書店) 昭35 (1960)
- 9) 仁礼誠二: 工場操作熱交換編 下巻 (化学工業社) 昭35 (1960)
- 10) カネクロール 資料: 一般的性質及び用途について (鐘淵化学工業) 昭 33 (1958)
- 11) Dowtherm Hand Book: 1954 (Dow chemical Co.)
- 12) サームエス 300 資料: 八幡化学工業(株) (1961)
- 13) 田島裕穂: 真空化学 7 [4] 9 [1959]
- 14) J. C. Carberry: *Chem. Eng.* 60 [5] 224 (1953)