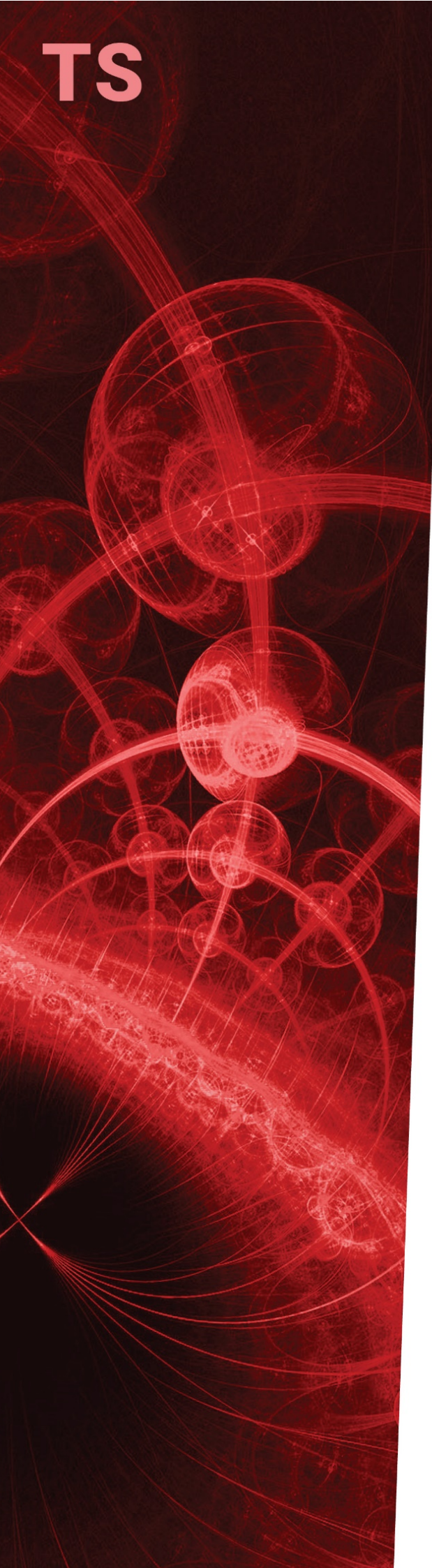




TS



PalMetrics

THERMAL SAFETY Software (TS)

Evaluation of Safety Parameters TMRad,
Safety Diagrams, Simulation of ARC
and Runaway Reactions, Determination
of SADT

CONTENT

AKTS 用テキスト

www.akts.com/ts/e-learning

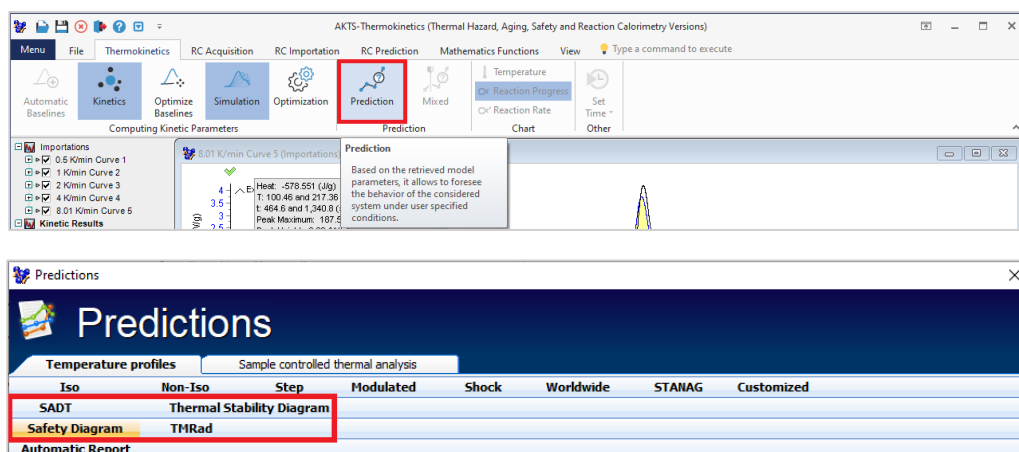
TABLE OF CONTENTS

概略	3
断熱条件下における最大反応速度到達時間(TM _{Rad}) および 断熱熱安全ダイアグラム	4
断熱熱暴走と自己加熱速度曲線	5
非断熱条件下における熱安全性ダイアグラム	12
自己加速熱分解温度 (SADT) のシミュレーション	15
温度と反応進行の空間分布 (3D) シミュレーション	18

AKTS E-LEARNING

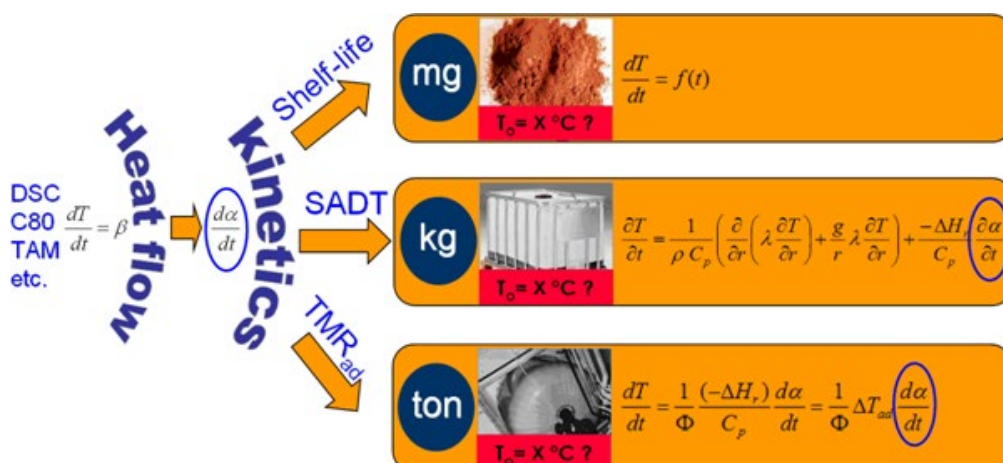
概略

kgスケールのセミ断熱条件、およびtonスケールの断熱条件における熱挙動の予測に対して Prediction をクリックし、最下段の赤線枠の温度モードのいずれかをクリックします。



すべての大規模実験において、 dT/dt および $T(t)$ は、適切な熱収支方程式を適用することによって決定されます（下図を参照）。kgスケールでは、サンプル温度速度 dT/dt の変化は、とりわけ、反応速度 da/dt と、容器の半径 r にも依存します。

サンプルの温度は、パッケージの中央と表面で同じではなく、サンプルのサイズ、つまり r 値に依存します。kgスケールで熱挙動を決定するために、パッケージからの対流熱伝達（境界条件）とパッケージ内の熱伝達係数が計算手順に導入されます。



断熱条件下における最大反応速度到達時間 (TMR_{ad}) および 断熱熱安全ダイアグラム

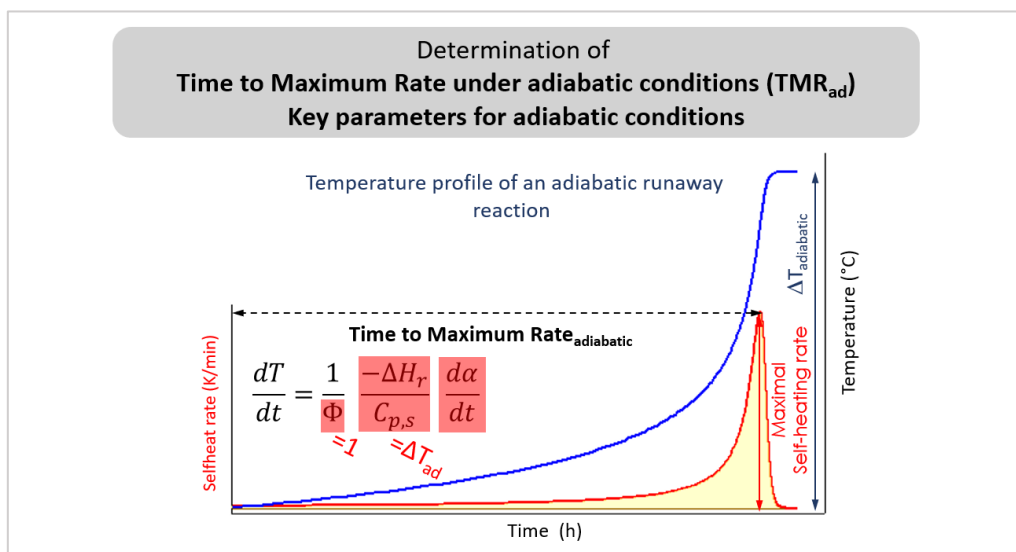


FIG. 1 - このプロットは断熱反応の温度プロファイルを示し、それぞれパラメータの意味は
 ΔT_{ad} : 断熱温度上昇、
 TMR_{ad} : 最大速度および最大自己発熱速度までの時間。

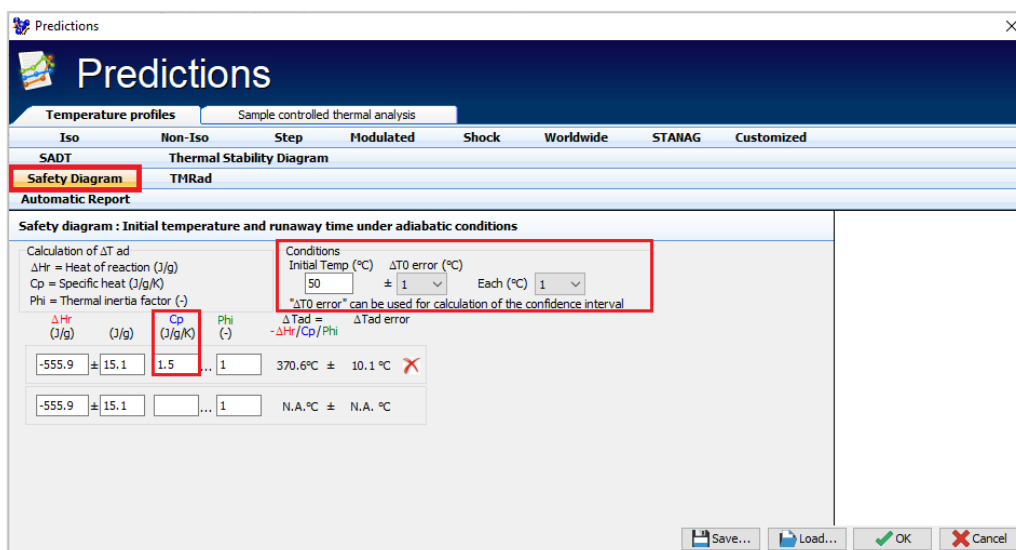


FIG. 2 - 「断熱安全図」タブをクリックして、「最大速度までの時間」を計算します。任意の開始温度の断熱条件下で最も低い 温度を算出します。

計算に必要な条件は 初期温度（提示された例では50℃）と熱容量値（ここでは1.5J / g / K）の物質です。

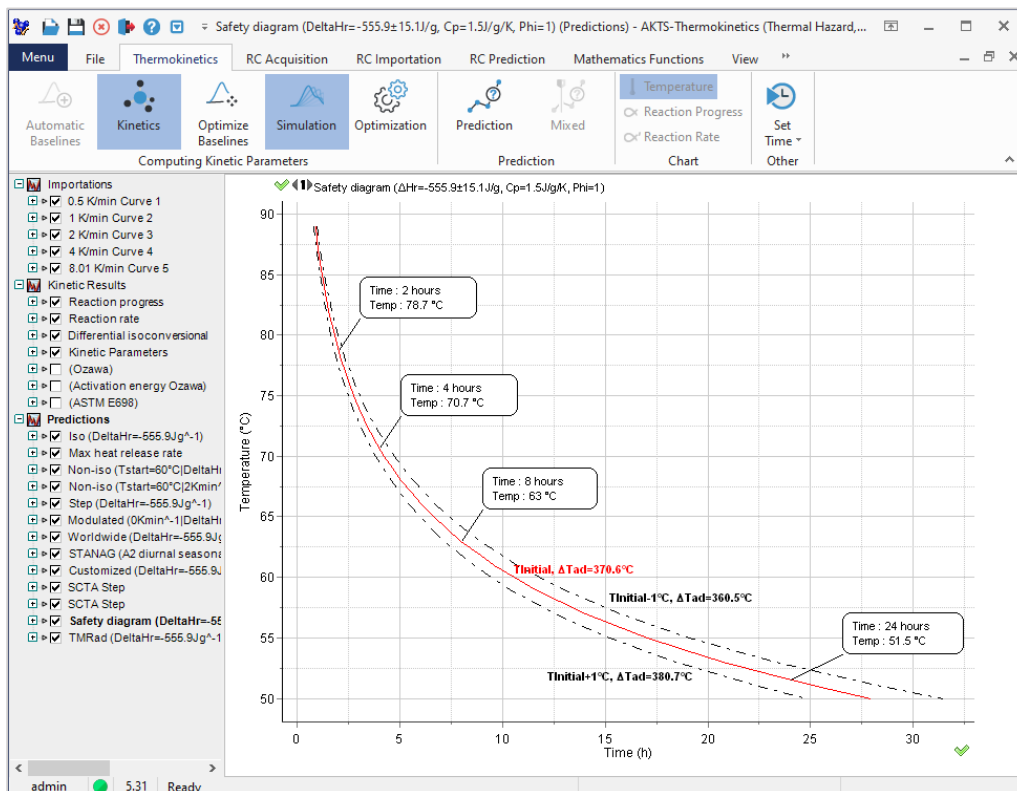


FIG. 3 - 断熱安全図-対応する初期温度の影響 以下の条件での断熱誘導時間TMRad : $\Delta H_r = -555.9 \pm 15.1 \text{ J/g}$ および $\Delta T_{ad} = (-\Delta H_r) / C_p = 370.6 \pm 10.1^\circ\text{C}$ ($\Phi = 1$ および $C_p = 1.5 \text{ J/g/K}$ の場合)。

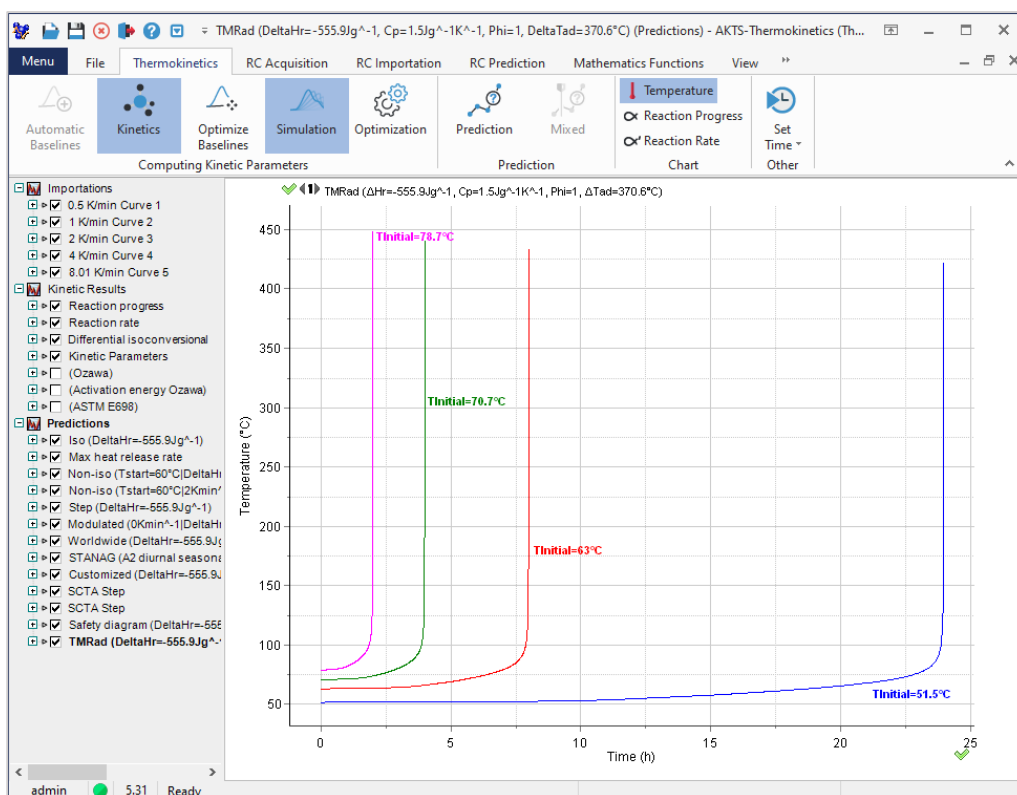


FIG. 4 - 断熱条件下でのT時間関係のシミュレーション。 51.5°Cの初期温度の場合、TMRadは24時間になります

Safety data for following input parameters: $\Delta H_r = -555.9 \pm 15.1 \text{ J/g}$, $C_p = 1.5 \text{ J/g/K}$, $\Phi = 1$

TStart °C	TMRad (mean value) (TInitial, DeltaTad=370.6°C)	TMRad (lower value) (TInitial+1°C, DeltaTad=380.7°C)	Confidence interval %
89	52.27 min	47.64 min	8.87
88	56.55 min	51.51 min	8.92
87	61.21 min	55.72 min	8.97
86	66.28 min	60.31 min	9.02
85	71.82 min	65.30 min	9.07
84	77.85 min	70.75 min	9.12
83	84.43 min	76.69 min	9.17
82	91.61 min	83.17 min	9.22
81	99.45 min	90.24 min	9.27
80	108.03 min	97.96 min	9.32
79	117.4 min	106.39 min	9.37
78	127.65 min	115.62 min	9.43
77	138.87 min	125.7 min	9.48
76	151.15 min	136.74 min	9.53
75	164.61 min	148.83 min	9.59
74	179.37 min	162.08 min	9.64
73	195.55 min	176.59 min	9.70
72	213.31 min	192.51 min	9.75
71	232.82 min	209.98 min	9.81
70	254.25 min	229.17 min	9.86
69	277.8 min	250.24 min	9.92
68	5.06 hours	273.41 min	9.98
67	5.54 hours	298.89 min	10.04
66	6.06 hours	5.45 hours	10.10
65	6.64 hours	5.96 hours	10.16
64	7.27 hours	6.53 hours	10.22
(*)63	(*) 7.98 hours	(*) 7.16 hours	10.28
(*) Means that determined TMRad is about 8 hours (7.98 h) for an initial temperature of about 63°C, (a more conservative value is 7.16 h)			
62	8.75 hours	7.85 hours	10.34
61	9.61 hours	8.61 hours	10.40
60	10.55 hours	9.45 hours	10.46
59	11.6 hours	10.38 hours	10.52
58	12.75 hours	11.4 hours	10.59
57	14.04 hours	12.54 hours	10.65
56	15.46 hours	13.8 hours	10.71
55	17.03 hours	15.2 hours	10.78
54	18.78 hours	16.74 hours	10.84
53	20.72 hours	18.46 hours	10.91
(**)52	(**)22.87 hours	(**)20.36 hours	10.97
(**) Means that determined TMRad is about 24 hours (22.87 h) for an initial temperature of about 52°C, (a more conservative value is 20.36 h)			
51	25.27 hours	22.48 hours	11.04
50	27.94 hours	24.83 hours	11.11

TABLE. 1 - 熱安全性表：断熱条件下でのTMRadの初期温度への依存性。

断熱暴走と自己加熱速度曲線

Predictions

Temperature profiles Sample controlled thermal analysis

Iso Non-Iso Step Modulated Shock Worldwide STANAG Customized

SADT Thermal Stability Diagram

Safety Diagram **TMRad**

Automatic Report

TMRad : Time to Maximum Rate under adiabatic conditions

Calculation of ΔT_{ad}
 ΔH_r = Heat of reaction (J/g)
 C_p = Specific heat (J/g/K)
 Φ = Thermal inertia factor (-)

Remark
☒ Confidence interval
 ΔT_0 error" can be used for calculation of the confidence interval

Initial Temp (°C)	ΔT_0 error (°C)	ΔH_r (J/g)	C_p (J/g/K)	Φ (-)	$\Delta T_{ad} = -\Delta H_r / C_p$ (°C)	ΔT_{ad} error (°C)	Underlying heating rate (K/min)
51.5 ± 1	± 15.1	-555.9 ± 15.1	1.5	1	370.6	± 10.1	0
					N.A.	± N.A.	0

Save... Load... OK Cancel

FIG. 1 - 「TMRad」タブをクリックして、「最大レートまでの時間」を計算します。または任意に選択した初期温度の信頼区間なし。初期温度（この例では51.5°C）と熱容量（ここでは1.5 J / g / K）の値を指定します。

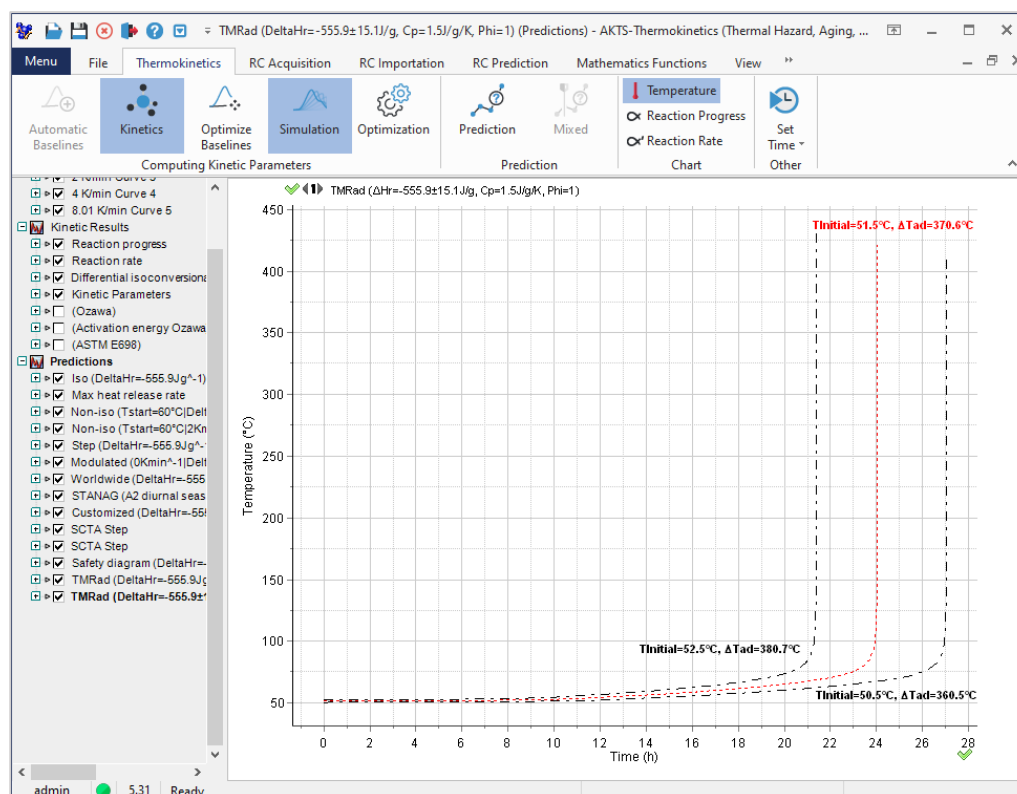


FIG. 2 - $\Delta H_r = -555.9 \pm 15.1$ J / g の断熱暴走曲線 $C_p = 1.5$ J / g / K、予測の信頼区間：Tinitial = 51.5 ± 1°C。
 $\Delta T_{ad} = (-\Delta H_r) / C_p = 370.6 \pm 10.1^\circ\text{C}$ ($\Phi = 1$ の場合)。

TSソフトウェアでは、断熱状態での自己発熱率曲線の計算も可能です。（下記参照）：

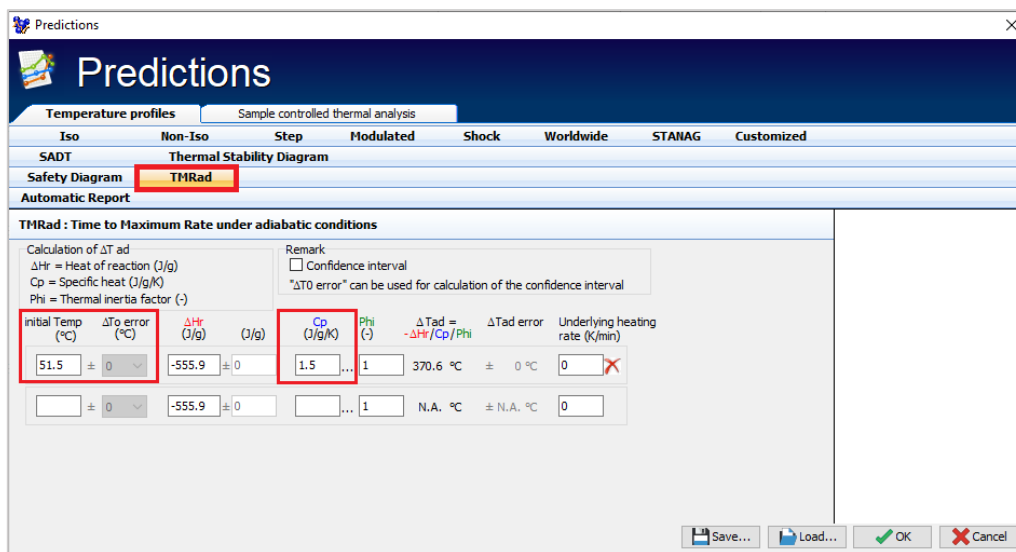


FIG. 3 - 「TMRad」タブをクリックして、任意に選択した初期温度の「最大速度までの時間」を計算します。
初期温度（この例では51.5°C）と熱容量（ここでは1.5 J / g / K）の値を指定します。

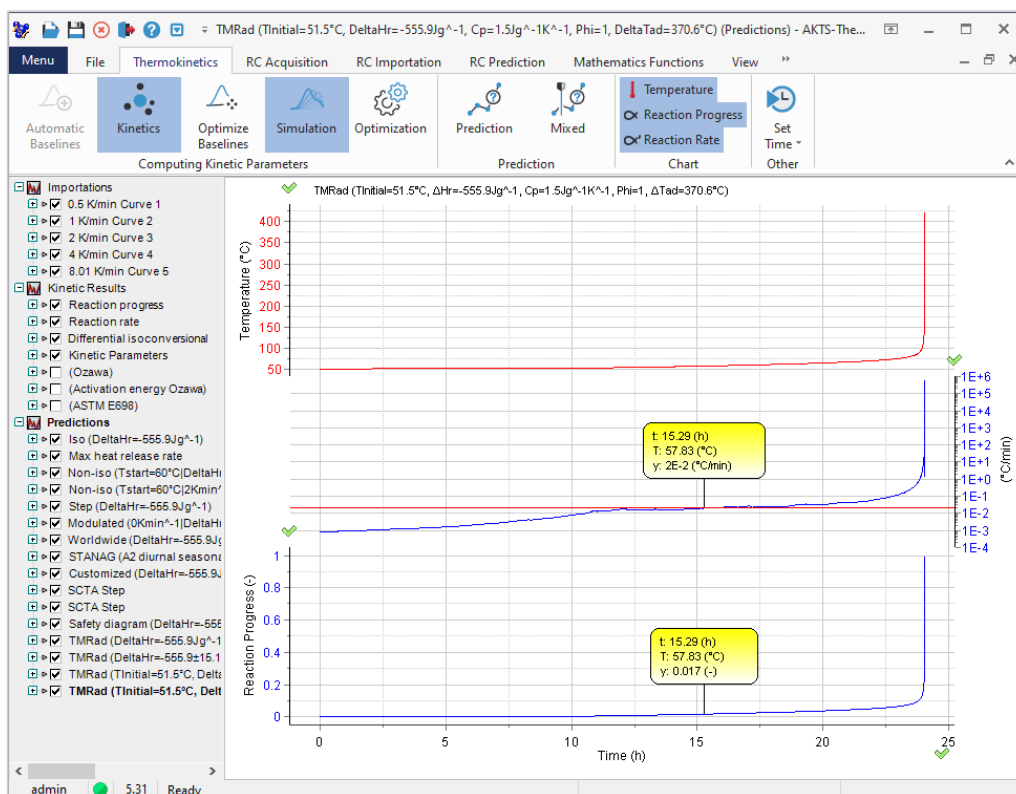


FIG. 4 - 次の条件の時間の関数としてのTMRad = 24hの断熱暴走曲線： $\Delta H_r = -555.9 \pm 15.1 \text{ J/g}$ 、 $\Delta T_{ad} = (-\Delta H_r) / C_p = 370.6 \pm 10.1^\circ\text{C}$ 、 $\Phi = 1$ および $C_p = 1.5 \text{ J/g/K}$ 。
グラフには、温度（上）、自己発熱速度（中央）、反応度（下）の時間依存性が表示されます。

Predictions

Temperature profiles Sample controlled thermal analysis

Iso Non-Iso Step Modulated Shock Worldwide STANAG Customized

SADT Thermal Stability Diagram

Safety Diagram **TMRad**

Automatic Report

TMRad : Time to Maximum Rate under adiabatic conditions

Calculation of ΔT_{ad}
 ΔH_r = Heat of reaction (J/g)
 C_p = Specific heat (J/g/K)
 Φ = Thermal inertia factor (-)

Remark
☐ Confidence interval
 ΔT_0 error" can be used for calculation of the confidence interval

Initial Temp (°C)	ΔT_0 error (°C)	ΔH_r (J/g)	C_p (J/g/K)	Φ (-)	$\Delta T_{ad} = -\Delta H_r / C_p / \Phi$ (°C)	ΔT_{ad} error (°C)	Underlying heating rate (K/min)
51.5 ± 0	-555.9 ± 0	1.5	1	370.6 °C	± 0 °C	0	
51.5 ± 0	-555.9 ± 0	1.5	2	185.3 °C	± 0 °C	0	
51.5 ± 0	-555.9 ± 0	1.5	1e7	0 °C	± 0 °C	0	
			1	N.A. °C	± N.A. °C	0	

Save... Load... OK Cancel

FIG. 5 - 熱慣性係数 ϕ ファクターによって特徴付けられるシステムの熱交換特性は、TMRad、 ΔT_{ad} 、および反応進行の温度依存性に大きく影響します。

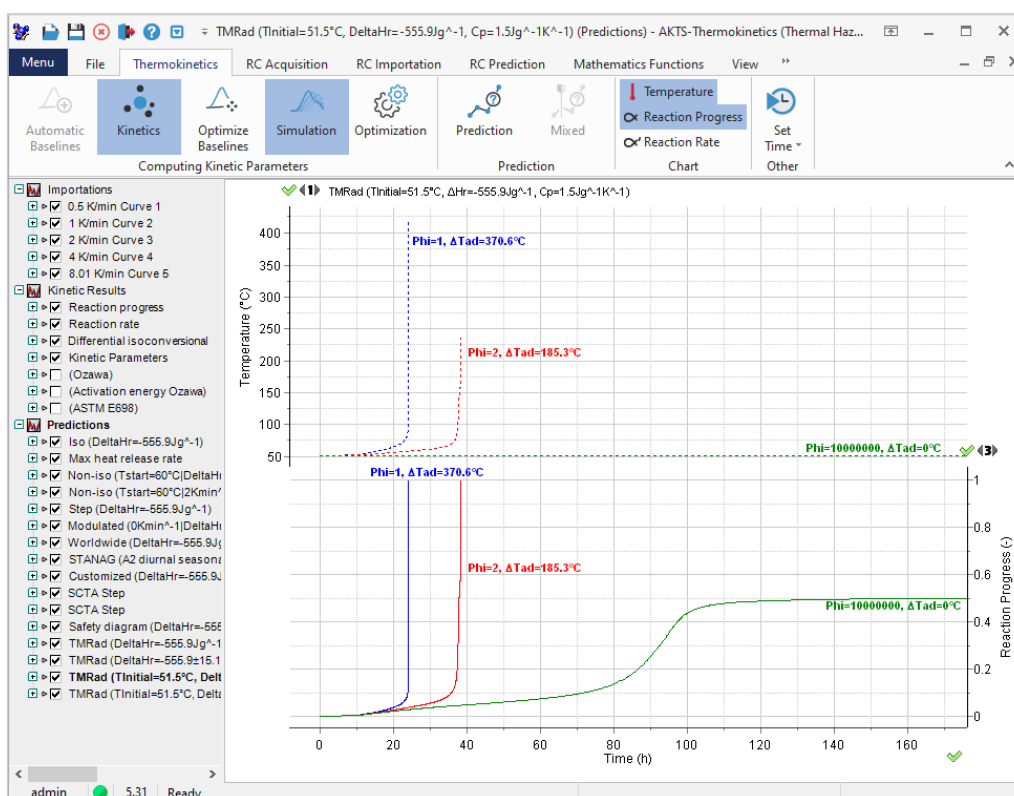


FIG. 6 - (上) 曲線上にマークされたファイファクターの値に対するTMRadおよび ΔT_{ad} の依存性。(下) 等温条件下 ($\Phi = 1e + 7$) での 51.5°C での反応進行に対するファイファクターの影響 また、初期温度 51.5°C 、 $\Phi = 2$ および 1 ($\Phi = 1$ の場合 TMRadは24時間) の断熱暴走曲線。 $\Delta H_r = -555.9 \pm 15.1 \text{ J/g}$ および $C_p = 1.5 \text{ J/g/K}$ 。

上のグラフの青色曲線は、トンスケール（完全断熱状態、 $\Phi = 1$ ）での反応過程のシミュレーション、mgスケール（周囲との反応熱の全交換、 Φ を1e+と見なした）の場合を緑色曲線で示しています。
赤い曲線は、 $\Phi = 2$ の半断熱条件での反応挙動を示しています。TMRadに対する熱慣性（ファイファクター）の影響を確認するために、以下に示すように、それぞれのフィールドにファイファクターの必要な値を導入します。

Initial Temp (°C)	ΔT error (°C)	ΔH (J/g)	Cp (J/g/K)	Phi (-)	ΔTad = ΔH/Cp/Phi (°C)	ΔTad error (°C)	Underlying heating rate (K/min)
51.5 ± 0	-555.9 ± 0	1.5	1	370.6 °C	± 0 °C	0	
51.5 ± 0	-555.9 ± 0	1.5	1.5	247.1 °C	± 0 °C	0	
51.5 ± 0	-555.9 ± 0	1.5	2	185.3 °C	± 0 °C	0	
51.5 ± 0	-555.9 ± 0	1.5	2.5	148.2 °C	± 0 °C	0	

FIG. 7 - ファイファクターによって特徴付けられるシステムの熱交換特性は、TMRad、 ΔT_{ad} 、および反応進行の温度依存性に大きく影響します。グラフには、特定のPhiファクター値の入力が表示されます。

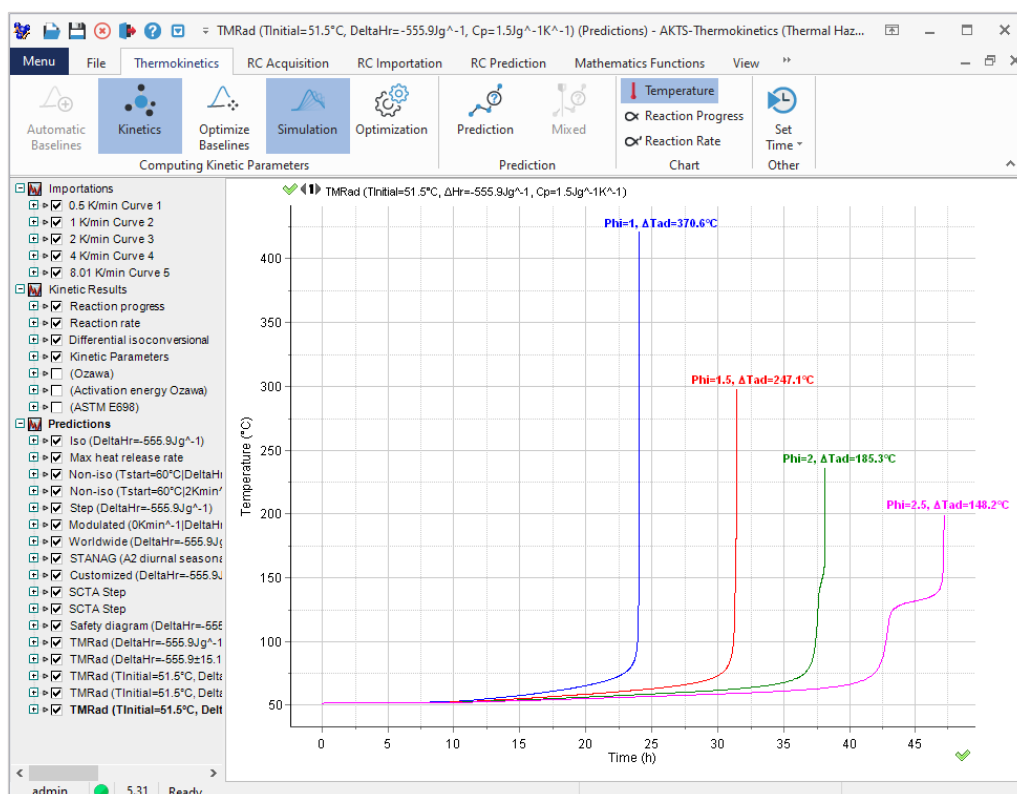


FIG. 8 - さまざまなPhi係数の断熱暴走曲線。

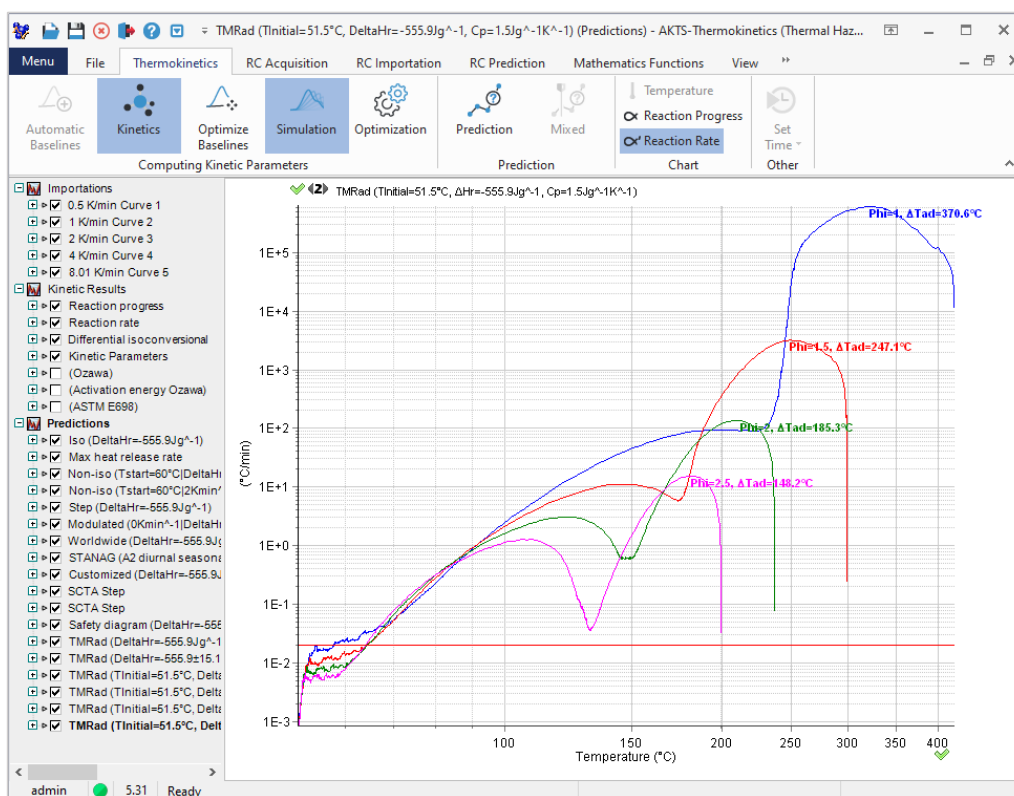


FIG. 9 – さまざまなPhi係数の自己発熱率曲線

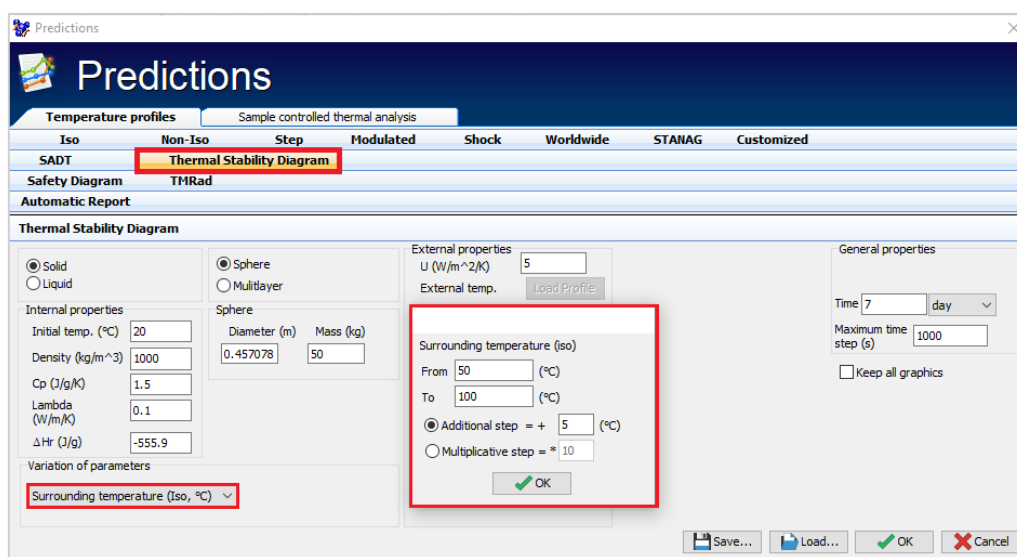
Φ	$\Delta T_{ad} / K$
1	370.6
1.5	247.1
2	185.3
2.5	148.2

TABLE. 1 - 次の条件での ΔT_{ad} に対するPhi係数の影響 : $T_{initial} = 51.5^{\circ}C$ 、 $\Delta H_r = -555.9 \pm 15.1 J / g$ および $C_p = 1.5 J / g / K$

非断熱条件下における熱安全性ダイアグラム

「熱安定性図」タブをクリックして、非断熱条件下での最大速度までの時間を外部条件とサンプル特性の関数として計算します。

熱安定性図を使用すると、非断熱条件下での時間の最大速度への依存性を、サンプルに固有の外部（温度、サイズ、および形状）および内部パラメーター（など）の関数として評価できます。密度、比熱、熱伝導率など）。



The screenshot shows the 'Predictions' software window. The 'Thermal Stability Diagram' tab is active. The 'Surrounding temperature (iso)' dropdown is highlighted with a red box. The 'Surrounding temperature (iso)' dialog box is open, showing 'From' 50 (°C) and 'To' 100 (°C) with 'Additional step = + 5 (°C)' selected. The 'OK' button is highlighted with a green checkmark.

FIG. 1 - 非断熱条件下での最大速度への時間依存性の評価中の周囲温度の入力

以下の図は、安全と危険の2つのゾーンを示し、材料を使用した操作が安全である時間を透過的に示しています。

以下に示すプロットは、ユーザーが導入したパラメータの反応の最大速度に到達する時間に対する周囲温度の影響を示しています。

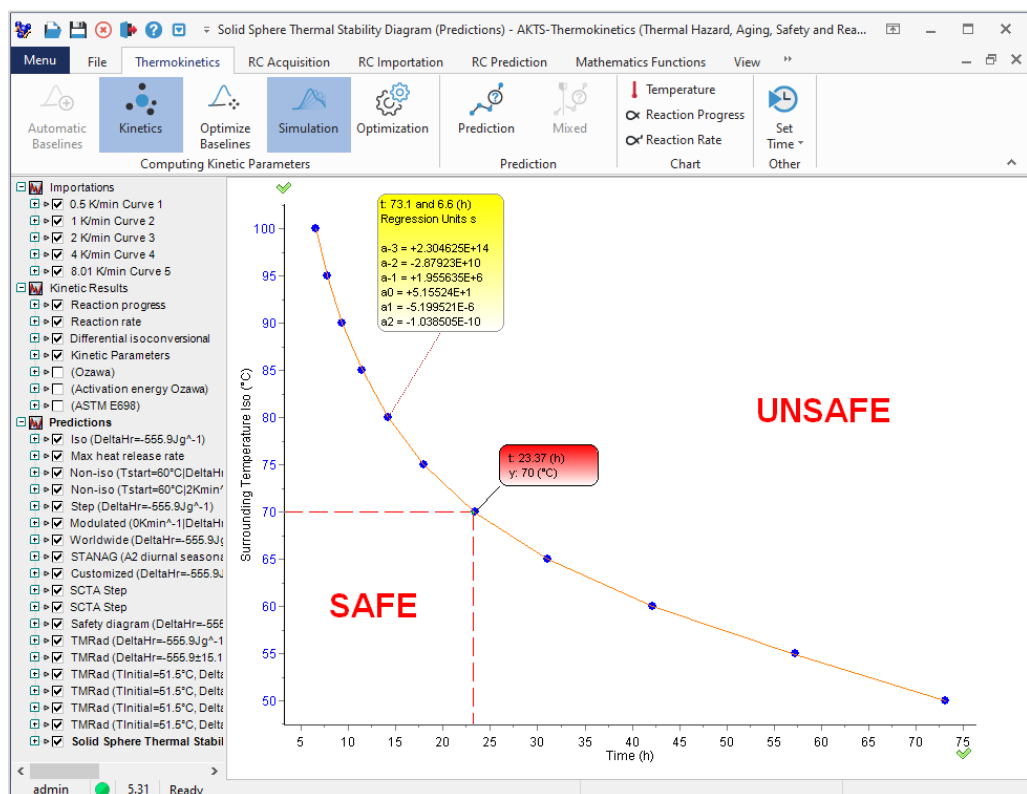


FIG. 2 - サンプル質量 $m = 50\text{kg}$ および初期サンプル温度 $T_s = 20^\circ\text{C}$ の非断熱条件下での最大速度（TMR）までの時間に対する周囲温度の影響。周囲温度 T_e が低下している場合、爆発までの時間は増加しています。
 $T_e = 70^\circ\text{C}$ では、TMRは23.37時間になります。

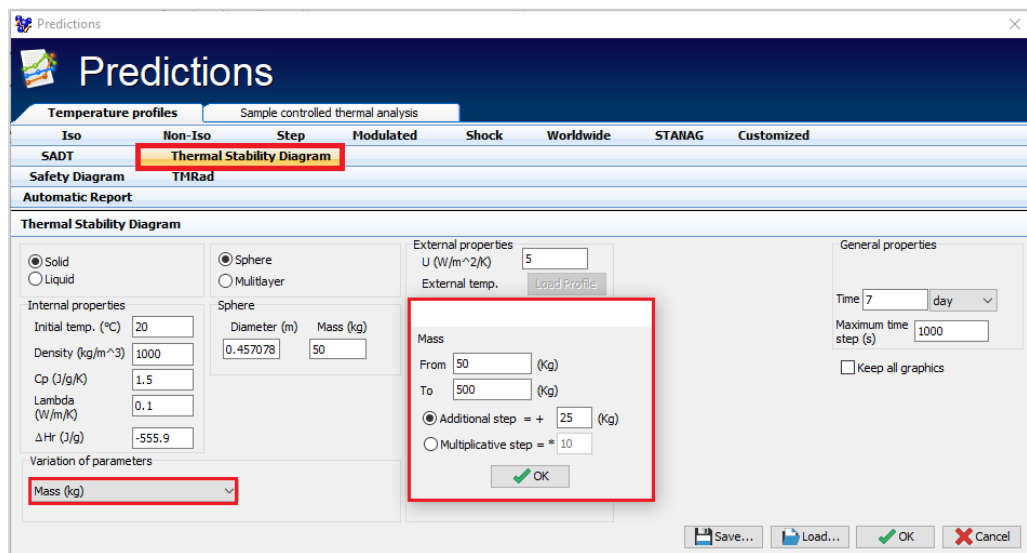


FIG. 3 - 非断熱条件下における最大速度への時間依存性の評価に必要な質量の入力
 測定試料の質量が大きくなると最大発熱速度に達する時間が短くなります。

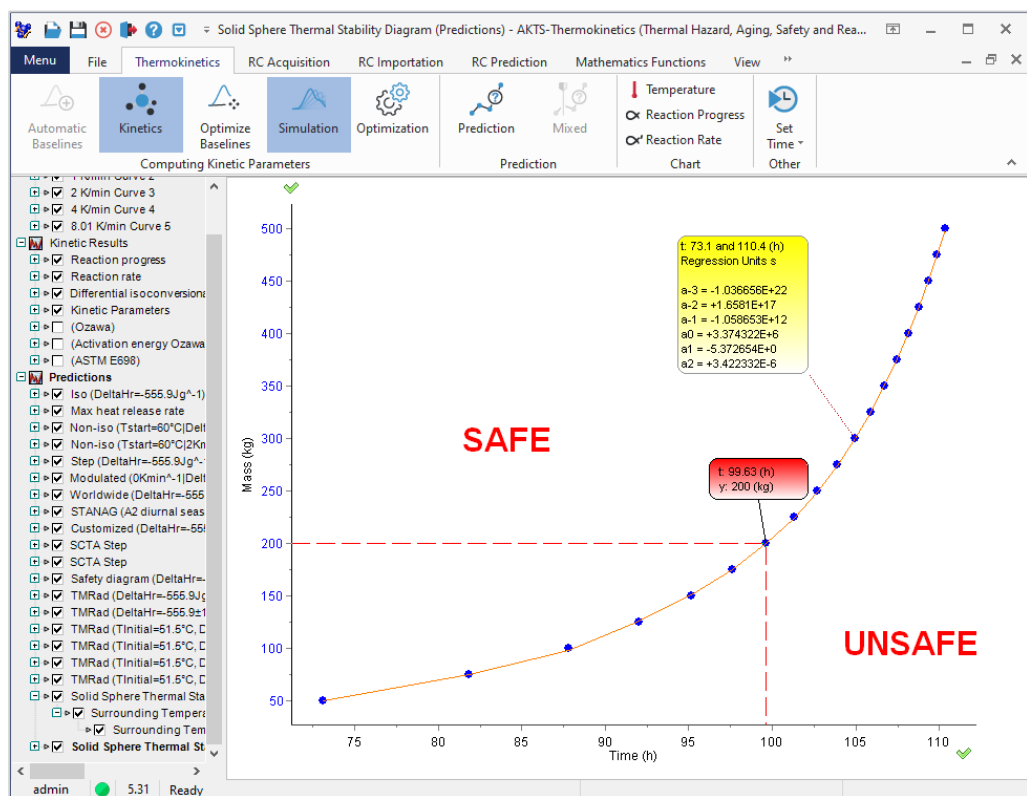


FIG. 4 - 初期サンプル温度 $T_s = 20^\circ\text{C}$ および外部温度 $T_e = 50^\circ\text{C}$ の非断熱条件下での最大速度までの時間に対するサンプル質量の影響。サンプルの質量が増加している場合、非断熱条件下での最大速度までの時間は増加しています。セーフゾーンの持続時間が200kgのサンプル質量の場合、99.63時間になります。

自己加速熱分解温度（SADT）のシミュレーション

kgスケールでの熱的挙動の予測は、危険物輸送に関する国連勧告の試験および基準マニュアル（いわゆる「オレンジブック」）があります。SADTについてはいくつかの異なる定義を見つけることができますが、私たちのソフトウェアでは、「オレンジブック」で与えられた定義を適用しています。

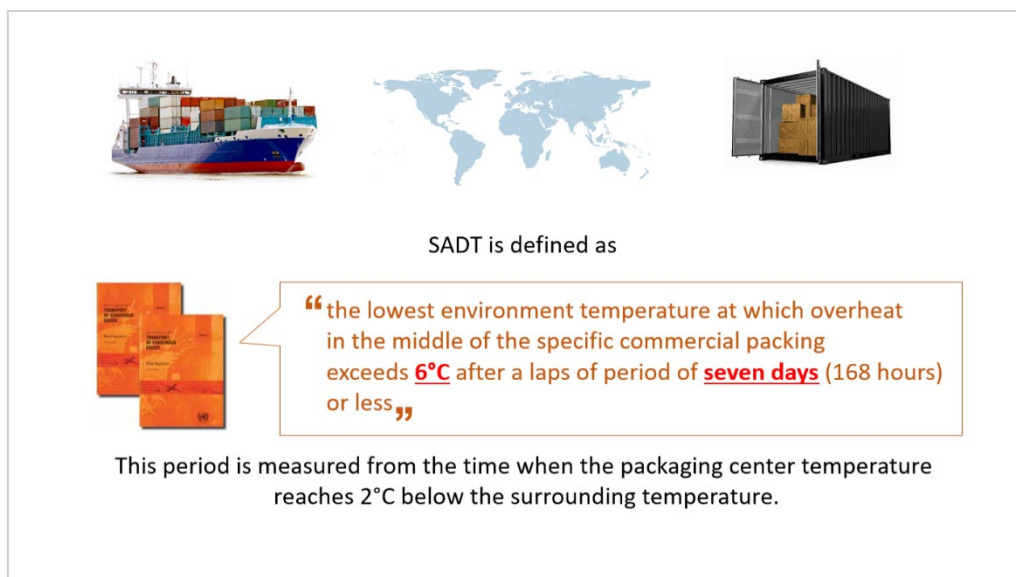


FIG. 1 - オレンジブックに記載されている自己加速分解温度（SADT）の定義。

[SADT]タブをクリックして、計算を続行します。

SADT計算では、以下を指定する必要があります。

- ▶ 密度、比熱容量、反応熱、熱伝導率（固体）など、検査対象の材料の物理化学的特性
- ▶ コンテナの形状とサイズ
- ▶ サンプル質量

Thermal Saftey Softwareを使用すると、反応の進行と熱の蓄積条件に対するコンテナの特性の影響を判断できます。ユーザーは、重要な半径、必要な断熱材の厚さ、保管と輸送の安全性に対する周囲温度の影響など、重要なコンテナパラメータを評価できます。

Predictions

Temperature profiles | Sample controlled thermal analysis

Iso | Non-Iso | Step | Modulated | Shock | Worldwide | STANAG | Customized

SADT | Thermal Stability Diagram

Safety Diagram | TMRad

Automatic Report

SADT : Self Accelerating Decomposition Temperature

☒ Solid
☐ Liquid

Internal properties

Initial temp (°C) 20

Density (kg/m³) 1000

Cp (J/g/K) 1.5

ΔHr (J/g) -555.9

Lambda (W/m/K) 0.1

☐ Sphere
☒ Cylinder
☐ Box
☐ Multilayer

Cylinder

Diameter 0.31692028 (m)

Ratio H/D 2

Height 0.63384057 (m)

Mass (kg) 50

External properties

Side U (W/m²/K) 5

Top U (W/m²/K) 5

Bottom U (W/m²/K) 5

Bottom temp. Load Profile Clear

Same as SADT temp.

Temperature Conditions SADT

Te : Temperature (external)

Tc : Temperature (centre)

From -2 (°C) below SADT

To 6 (°C) above SADT

Time period search for Tc-Te = -2 °C

50 days

Search between :

Te min (°C) 20

Te max (°C) 160

Precision

☒ 1 °C ☐ 0.1 °C ☐ 0.01 °C

General properties

☒ Determine SADT

☐ Calculate cooling coefficient

Time 7 day

Mesh precision

Data storage

Stop calculation if T > 130 °C

Save... Load... OK Cancel

FIG. 2 - SADT計算に必要なパラメータの入力。

Predictions

Temperature profiles | Sample controlled thermal analysis

Iso | Non-Iso | Step | Modulated | Shock | Worldwide | STANAG | Customized

SADT | Thermal Stability Diagram

Safety Diagram | TMRad

Automatic Report

SADT : Self Accelerating Decomposition Temperature

☐ Sphere
☒ Cylinder
☐ Box
☐ Multilayer

Multilayer

Mass (kg)

Thickness (μm)

Initial temp. (°C)

Select substance

Density (kg/m³)

Lambda (W/m/K)

Cp (J/g/K)

Kinetics

ΔHr (J/g)

Surrounding ↑

Nbr of layers : 4

admin 5.3 Ready

Select Substance

Substance	Lambda (W/m/K)	Density (kg/m ³)	Cp (J/g/K)
Acetyl (delrin)	0.23012	1420	1.4644
Acrylic (lucite, plexiglass)	0.151879	1200	1.29704
Air	0.025104	1.29	1.00416
Alkyl isocyanate foam	0.050208	160	1.6736
Aluminium oxide (foam, d=0.5)	0.04184	500	0.778224
Butyl rubber	0.087864	900	1.96648
Calcium oxide (CaO) (packed pwd, 50 d)	0.317984	1700	0.7531201
Cellulose acetate (low k)	0.16736	1300	1.4644
Cellulose acetate butyrate (low k)	0.16736	1200	1.4644
Cellulose nitrate (pyroxylin)	0.23012	1380	1.4644
Concrete	1.8	2242	1
Copper - pure	392.9	8900	0.385
Dialkyl phthalate	0.305432	1650	1.12968
Epoxy, Glass fiber filled (molded)	0.16736	1900	0.79496
Ethyl cellulose	0.23012	1150	2.092
Ethyl vinyl acetate	0.075312	1200	2.3012
Gold - pure	297.7	19320	0.13
Gypsum (CaSO4.4H2O)	0.75312	2110	1.08784
Ice	2.21	910.7	1.9246
Iodine (solid)	0.0043513	4930	0.217568
Iron	83.5	7830	0.44
Lead - Pure	37.04	11340	0.13
Methyl methacrylate	0.2092	1180	1.4644

Add Customized Substance... Modify Substance... Delete Substance

OK Cancel

Layer 1 Layer 2 Layer 3 Layer 4

Center

250 300 350 400

FIG. 3 - SADT計算に必要なパラメータの入力（スクロールテーブルに配置）。

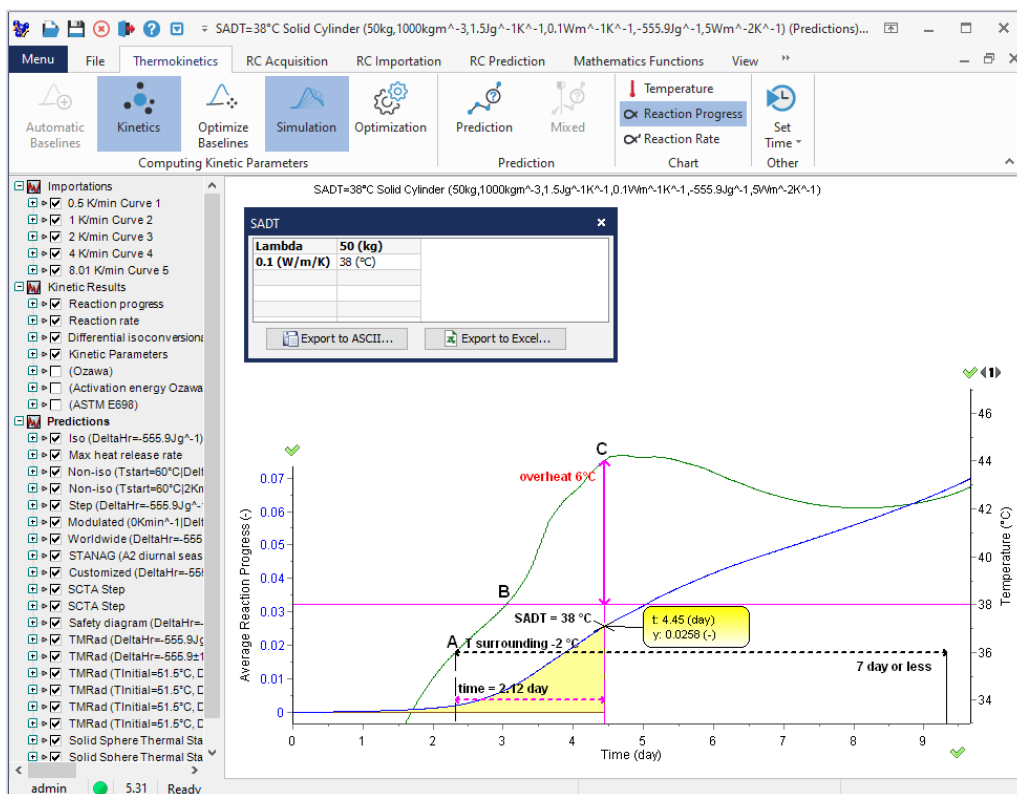


FIG. 4 - 充填高さH = 63.4 cm、直径D = 31.7cmのドラムに配置された50kgのサンプルのSADTのシミュレーション。

(ピンク：周囲温度 $T_e = 38^\circ\text{C}$ 、緑：ドラム中心のサンプル温度 T_c 、青：反応進行度 α)。

ポイントAは、パッケージセンターの温度が周囲温度より 2°C 低くなるまでの時間を示します。

コンテナの中心(ポイントC)で 6°C の過熱は、4.45日後に到達します。

38°C は、SADT基準を満たす最低周囲温度です。

温度と反応進行の空間分布（3D）シミュレーション

ソフトウェアにより、SADTの決定と、任意温度でのコンテナ内の材料の熱的挙動のシミュレーションが可能です。

（たとえば、上記のプロットのポイントA、B、C）。

「SADTの決定」のチェックを外し、「外部プロパティ」に要求された温度プロファイルを導入します。

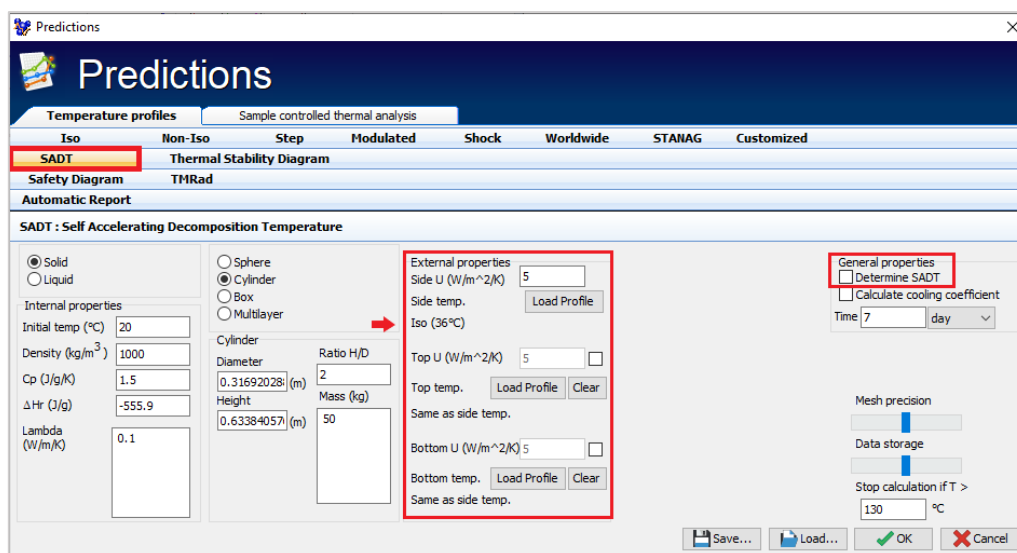


FIG. 1 - 材料の熱的挙動をシミュレーションするためのパラメータの入力
任意の温度における容器内（ここでは点A = 36°C、矢印でマーク）温度を予測します。
右中段の赤破線の選択 Solid_Liquidの選択は重要です。

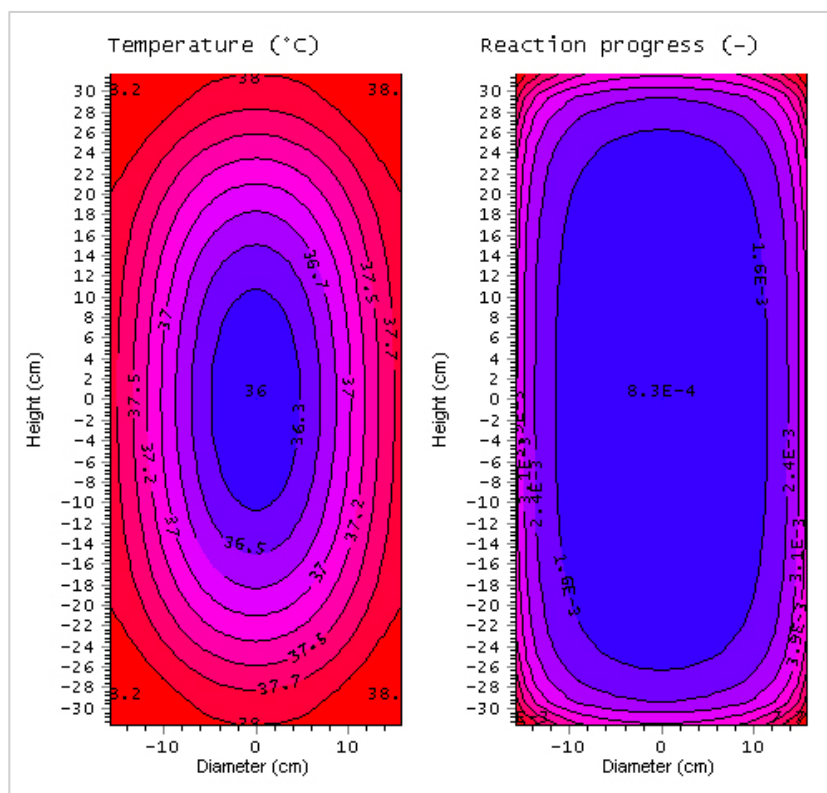


FIG. 2 - 点A（36°C）に達した後の比率H / D = 2のドラム内の質量50kgの温度（左）と反応進行 α （右）の空間分布のシミュレーション - 前のセクションの図4を参照してください。

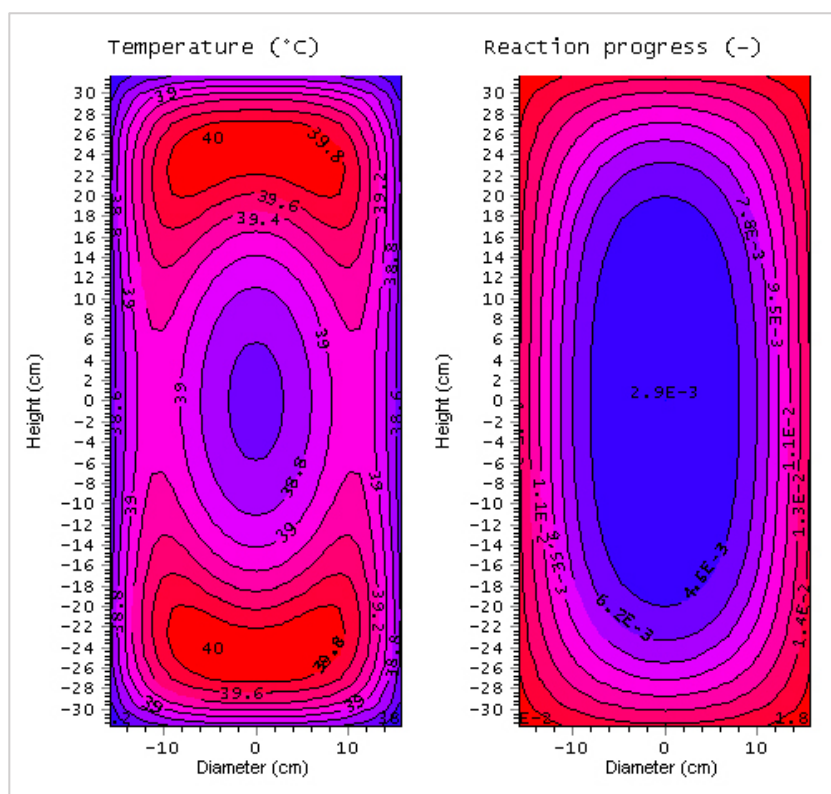


FIG. 3 - 点A (38°C) に達した後の比率H / D = 2のドラム内の質量50kgの温度 (左) と反応進行 α (右) の空間分布のシミュレーション - 前のセクションの図4を参照してください。

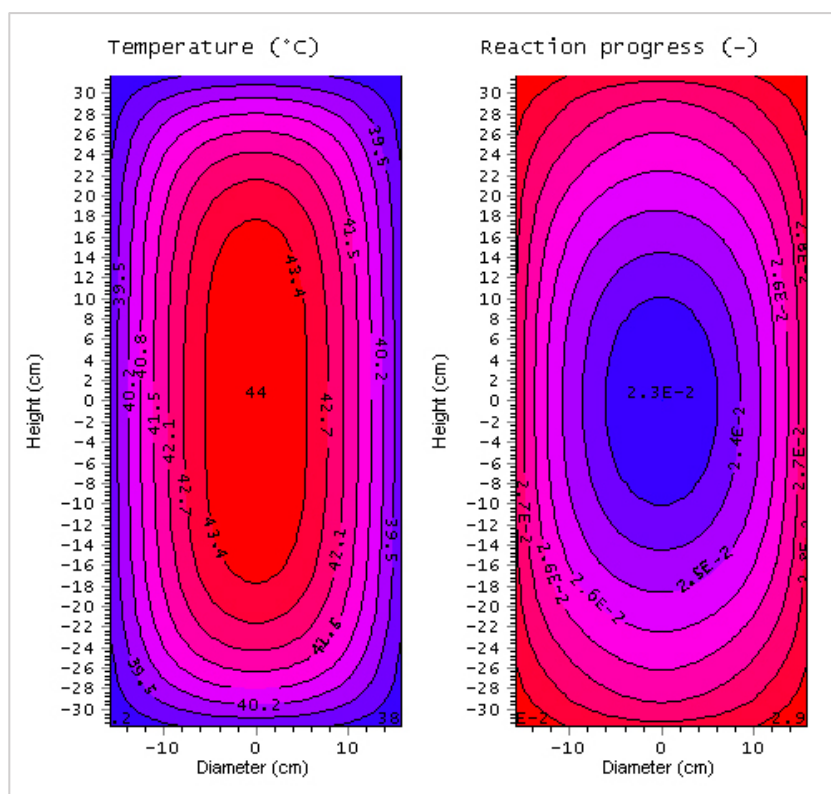


FIG. 4 - 点A (44°C) に達した後の比率H / D = 2のドラム内の質量50kgの温度 (左) と反応進行 α (右) の空間分布のシミュレーション - 前のセクションの図4を参照してください。