

酸化剤—可燃剤系組成物の熱反応危険性評価

石田英史*, 松永猛裕*, 伊藤 葵*, 田村昌三*
吉田忠雄*, 安藤隆之**, 森崎 繁**

酸化剤—可燃剤系組成物の熱反応危険性を酸化剤として硝酸カリウムまたは塩素酸カリウムを、可燃剤としてセルロースを選び、ARC分析とDTAにより調べた。さらに、この結果をREITP-2による反応熱計算値やT—P法による燃焼危険性の結果と比較検討した。

発熱開始温度の組成による変化はARC分析、DTA共に同様の傾向を示し、酸素バランスが0付近で発熱開始温度は最も低い値となる。しかし、ARC分析では断熱効果のため、この発熱開始温度はDTAの場合より低い値を示す。ARCでの最大自己発熱速度および断熱到達温度も酸素バランスが0付近で最大となる。REITP-2による反応熱計算値、DTAによる反応熱およびT—P法による圧力上昇速度の組成による変化も、ARCの場合同様いずれも酸素バランスが0付近で最大になることを考えると、 KNO_3 -セルロース系組成物の熱反応危険性は系に与えられるエネルギーの特性は異なっても同様の危険性を示すといえる。

1. はじめに

反応性物質は、外部から熱エネルギー、機械的エネルギー、衝撃起爆エネルギー等が与えられると条件によっては分解、発火、爆発を起こし大きなエネルギーを放出する。したがって、反応性物質による火災・爆発災害を防止するためには、(1)反応性物質のエネルギーに対する鋭敏性(感度)、また、(2)分解、発火、爆発時のエネルギー発生量およびエネルギー発生速度等のエネルギー発生挙動(威力)等に関する知見を得て、適切な安全対策をはかる必要がある¹⁾。

本研究では、反応性物質に熱エネルギーが与えられた場合の危険性に着目し、代表的反応性物質の一つである酸化剤—可燃剤系組成物についての熱反応危険性を明らかにすため、酸化剤として硝酸カリウムまたは塩素酸カリウムを、可燃剤としてセルロースを用いて、これらの種々の組成割合の組成物について、加速速度熱量計(ARC:Accelerating Rate Calorimeter)を用いて断熱下での熱反応を行わせ、発熱開始温度、自己発熱速度、圧力発生速度等の危険要因について調べた。また、それらの組成物について示差熱分析(DTA)もあわせて実施し、発熱開始温度や発熱量に

ついて調べると共にそれらの結果をARC分析による断熱下での結果と比較検討した。さらに、筆者らが従来行って来た着火時の燃焼危険性を評価するタイム—プレッシャー法(T—P法)²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾による着火時の燃焼による圧力上昇速度を加熱時の断熱下での分解・反応危険性を評価するARC分析による自己発熱速度や圧力発生速度とも比較検討することにより、各試験による熱反応危険性評価法の特徴についても考察した。

2. 実験方法

2.1 試料

酸化剤である硝酸カリウムおよび塩素酸カリウムは市販の試薬特級品を、また、可燃剤であるセルロースは、東洋濾紙(株)製グレードA(100—200メッシュ)を用いた。実験に使用した試料として、組成割合の種々異なる酸化剤—可燃剤系組成物を調整し、試験に供した。

2.2 ARC分析

Columbia Scientific Industries 社製のARC装置(Fig. 1)を用い、ハステロイC製試料容器(約9ml, 耐圧約40MPa)に1gの試料を入れ、1 atmの空気雰囲気下で KNO_3 -セルロース系組成物および KClO_3 -セルロース系組成物についてARC分析を行った。ARC分析は、初期設定温度を50℃、待ち時間を10分、探索時間を10分、発熱検出感度を0.02℃/minとし、また発熱が検出されないときの段階的な上昇温度を5℃とした(Fig. 2)⁸⁾。

これらの方法により、ARCからは断熱下における発熱開始温度、時間—温度曲線、最高到達温度、自己

昭和62年6月19日受理

*東京大学工学部反応化学科

〒113 東京都文京区本郷 7—3—1

TEL 03-812-2111(内線7293)

**労働省産業安全研究所

〒180-04 東京都清瀬市梅園 1—4—6

TEL 0424-91-4512

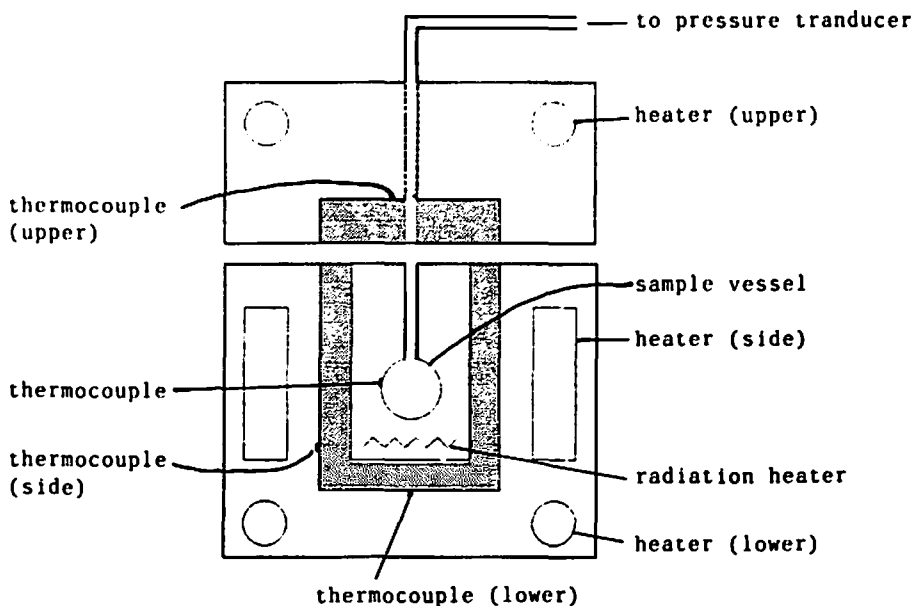


Fig. 1 Structure of ARC apparatus

発熱温度、時間-圧力曲線、圧力発生速度、最大の発熱速度に至るまでの時間等が測定可能となる⁸⁾⁹⁾。

2.3 DTA

DTA 測定は島津製作所製の汎用の DTA 装置 DT-40 により、密閉セルを用いて行った。この場合、試料量は 3mg とし、昇温速度は 10℃/min とした。

3. ARC および DTA データの解析

3.1 ARC データ解析法

森崎ら⁸⁾⁹⁾¹²⁾によると、完全な断熱系では、アレニウス型の反応速度式と n 次反応を仮定した場合、次式 (1), (2) が成り立つ。

$$\frac{dT}{dt} = m_0 \cdot \{(T_f - T) / \Delta T\}^n \cdot \exp \{E/R(1/T_0 - 1/T)\} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} (n k^* &= (n A C_0^{n-1} - E/RT \\ (k^* &= dT/dt \cdot \{dT/(T_f - T)\}^n \cdot \Delta T^{-1}) \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 t : 時間、 n : 反応次数、 E : 見かけの活性化エネルギー、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、 T_0 : 発熱開始温度、 T_f : 断熱下での到達温度、 ΔT : T_f と T_0 との差、 m_0 : 発熱開始温度 ($T = T_0$) のときの自己発熱速度、 A : 頻度因子、 C_0 : 試料の初濃度または初期重量

k^* は n を適当に選ぶことにより実験値として求めることができる。そこで、この k^* の対数 $\ln k^*$ を $1/T$ に対してプロットして直線が得られればその勾配から E , A を計算することができる。

3.2 DTA データ解析

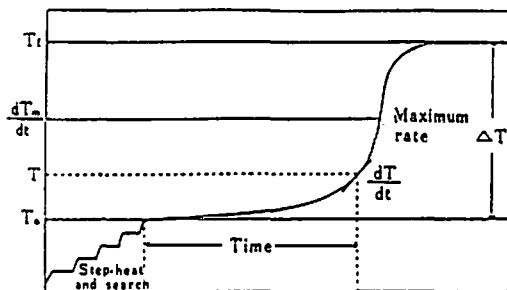


Fig. 2 Temperature-time curve in ARC

発熱開始温度は発熱ピークの最大温度上昇速度における接線と基線との交点から、また、反応熱は、過塩素酸カリウムの融解熱を標準として、常法により求めた。

4. 結果と考察

4.1 代表的組成物の ARC データ

代表的組成物 [KNO_3 /セルロース = 70/30 (重量%)] についての ARC 分析の結果を単一化合物の例として過酸化ジブチル (DBP) のデータ⁸⁾⁹⁾¹²⁾と比較検討した結果、組成物についても以下に示すように単一化合物の場合と類似の時間-温度曲線および時間-圧力曲線を示すことが認められた。

4.1.1 自己発熱速度

Fig. 3 に上記組成物を断熱下で反応させたときの時間と温度との関係を示す。Fig. 3 より、この条件下での上記組成物の発熱開始温度 (T_0) は 236℃ で、断熱

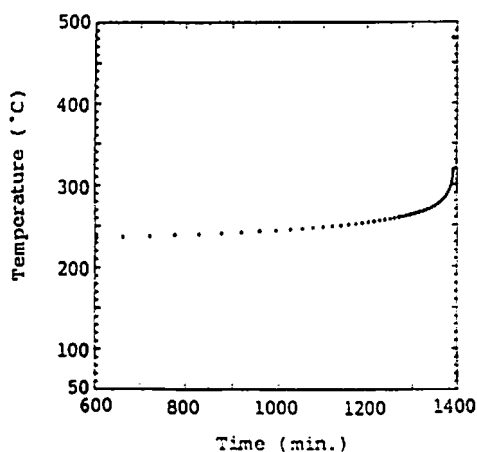


Fig. 3 Relationships between temperature and time in the adiabatic reaction of the KNO_3 -cellulose system
Sample : KNO_3 -cellulose=70-30(wt. %), 1g

到達温度(T_f)は481℃であり、断熱温度上昇(ΔT)は245℃となる。

Fig. 4に上記組成物を断熱下で反応させたときの各温度における自己発熱速度を示す。

自己発熱速度は温度上昇と共に指数関数的に増大し、318℃で最大の自己発熱速度に到達する。

Fig. 4の直線は(1)式において零次反応として、自己発熱速度と温度との関係を示したものである。

Fig. 5には、上記組成物について反応次数 n を0および1とした場合の k^* と $1/T$ との関係を示した。 $n=1$ を仮定した場合、(2)式より $E=42.8\text{kcal/mol}$ 、 $A=1.7 \times 10^{14}\text{min.}^{-1}$ と求められた。

(1)式に実験から求めた m_0 、 T_0 、 T_f 、 ΔT 、 n および E を代入すると、任意の温度における空気雰囲気下での KNO_3 -セルロース系組成物[KNO_3 /セルロース=70/30(重量%)]の自己発熱速度を計算することができる。しかし、自己発熱速度がおよそ10℃/min.以上となる急激な発熱領域においては、完全な断熱系が成立しなくなるため、実測値の信頼度は低いと思われる。したがって、このような領域では最大自己発熱速度は(1)式からの計算により算出された値を用いることにより評価した。

4. 1. 2 圧力発生挙動

上記組成物を断熱下で反応させた時の時間と圧力の関係をFig. 6に示す。

また、Fig. 7には上記組成物について自己発熱速度と圧力上昇速度との関係を示す。Fig. 7より、断熱下では、自己発熱速度と圧力上昇速度とは1次の関係にあることが認められる。

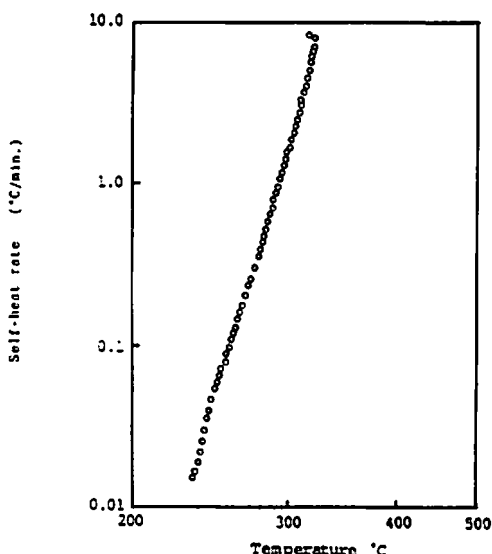


Fig. 4 Variation of self-heat rate with temperature in the adiabatic reaction of the KNO_3 -cellulose system
Sample : KNO_3 -cellulose=70-30(wt. %), 1g

4. 2 KNO_3 -セルロース系組成物の組成によるARCデータの変化

KNO_3 -セルロース系組成物を空気雰囲気中、断熱下で加熱したときの組成割合と発熱開始温度および断熱到達温度との関係をFig. 8に、また、組成割合と最大自己発熱速度(計算値)との関係をFig. 9にそれぞれ示した。Fig. 8およびFig. 9から、 KNO_3 -セルロース=70/30(重量%)の組成割合のものが最も低い温度で発熱を開始し(T_0)、断熱到達温度(T_f)も最も高く、また自己発熱速度も最も大きいことから、酸素バランスが0付近のものが熱的に最も不安定で反応が起こりやすく、また、反応開始後の発熱量や自己発熱速度および圧力上昇速度も最も大きく、熱反応危険性が最も高いことがわかる。

4. 3 KClO_3 系組成物と KNO_3 系組成物のARC分析データの比較

KClO_3 -セルロース系組成物=75/25(重量%)について自己発熱速度と温度との関係をFig. 10に示す。同じ組成割合[酸化剤/セルロース=75/25(重量%)]で比較した場合、 KClO_3 系組成物の方が発熱開始温度は192℃と251℃に比べて低く、最大自己発熱速度(計算値)は $1.4 \times 10^7\text{°C/min.}$ と $4.1 \times 10^2\text{°C/min.}$ に比べて著しく大きく、したがって、最大圧力上昇速度も大きいと推定される。 KClO_3 系組成物は KNO_3 系組成物に比べて、熱的に不安定で反応開始後の発熱量、自己発熱速度および圧力上昇速度も大きく、熱反応危険

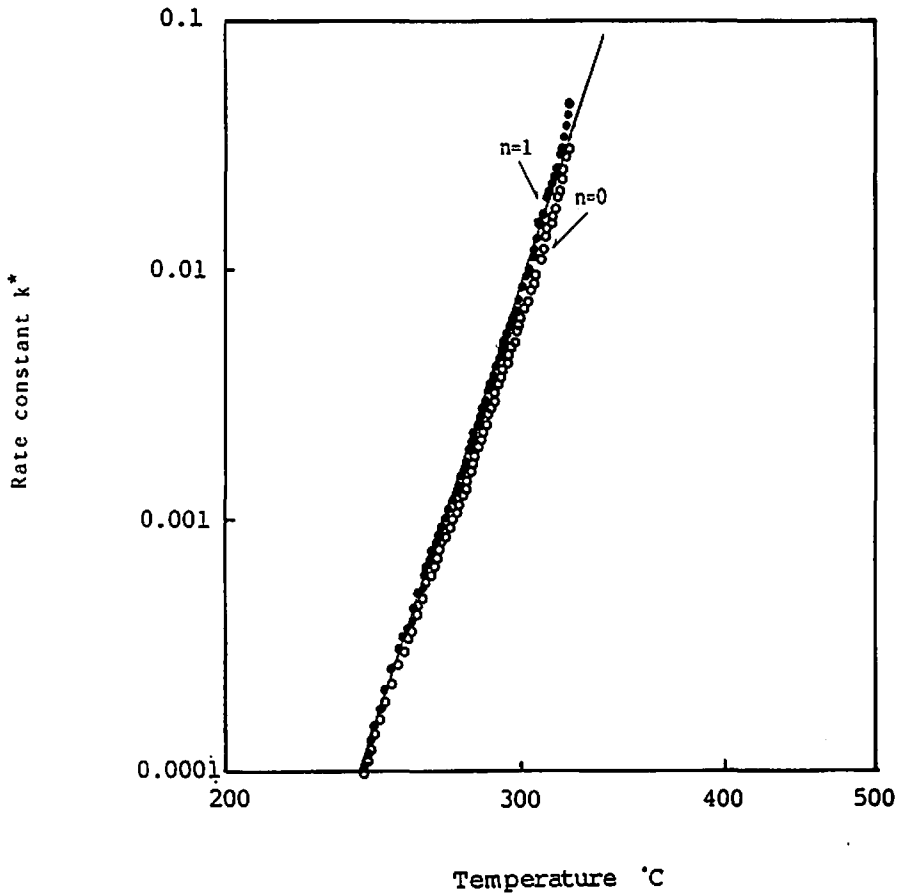


Fig. 5 Variation of rate constant k^* against temperature in the adiabatic reaction of the KNO_3 -cellulose system
Sample : KNO_3 -cellulose=70-30(wt. %), 1g

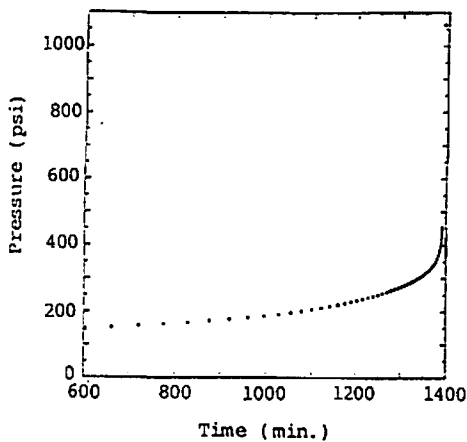


Fig. 6 Relationships between pressure and time in the adiabatic reaction of the KNO_3 -cellulose system
Sample : KNO_3 -cellulose=70-30(wt. %), 1g

性も高いことが予想される。

4.4 ARC分析データとDTAデータとの比較

KNO_3 -セルロース系組成物のDTAによる発熱開始温度はARCの場合と同様に酸素バランスが0付近で最も低い傾向を示し、その値は予想される通り断熱試験であるARC分析の結果より高くなっている。また、DTAからの反応熱も酸素バランスが0付近で最大となっている (Fig. 9)。

4.5 T-Pデータとの比較

T-P法による KNO_3 -セルロース系組成物の見かけの圧力上昇速度 (100psiから300psiに至るまでの時間から推定したもの) も酸素バランスが0付近で最大となっており³⁾ (Fig. 9)、T-P法による着火エネルギーが与えられた場合の燃焼による圧力上昇速度とARC分析による熱エネルギーが与えられた場合の反応による圧力上昇速度は系に与えられるエネルギーの特性は異なるにもかかわらず同様の傾向を示している。

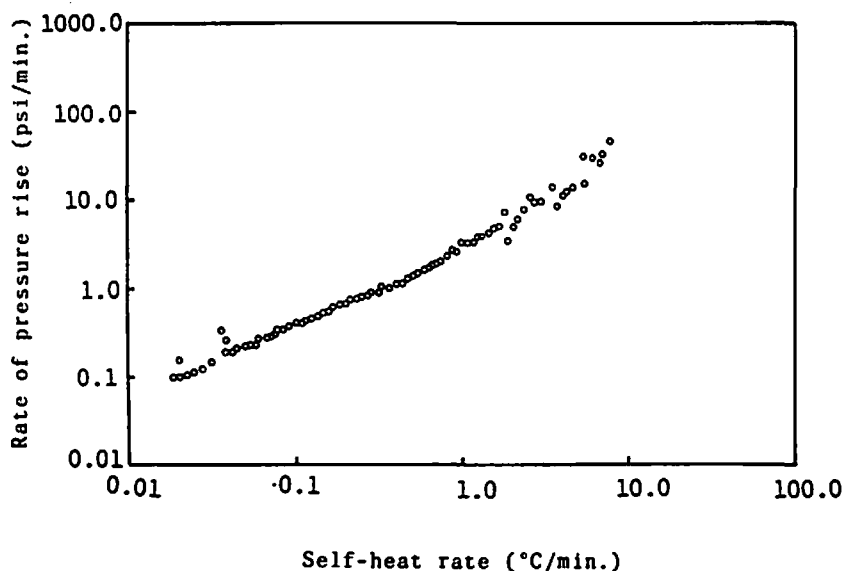


Fig. 7 Relationships between rate of pressure rise and self-heat rate in the adiabatic reaction of the KNO_3 -cellulose system
Sample : KNO_3 -cellulose=70-30(wt. %), 1g

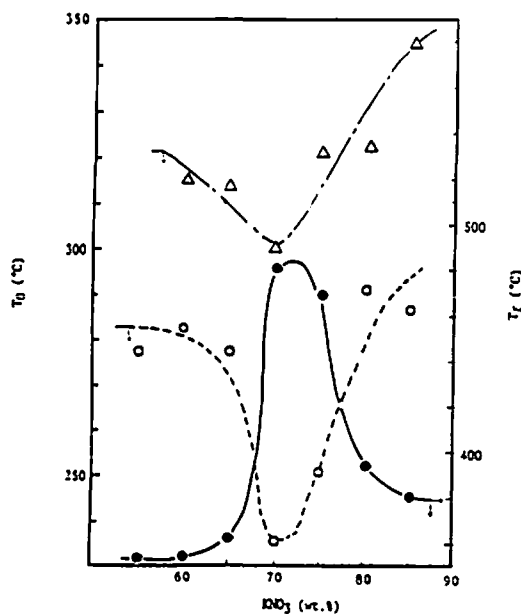


Fig. 8 Effects of the KNO_3 content on the initial decomposition temperature (T_0 , ARC), the initial decomposition temperature (T_0 , DTA) and the final temperature (T_1 , ARC) for the KNO_3 -cellulose system
○... T_0 (ARC) △... T_0 (DTA) ●... T_1 (ARC)

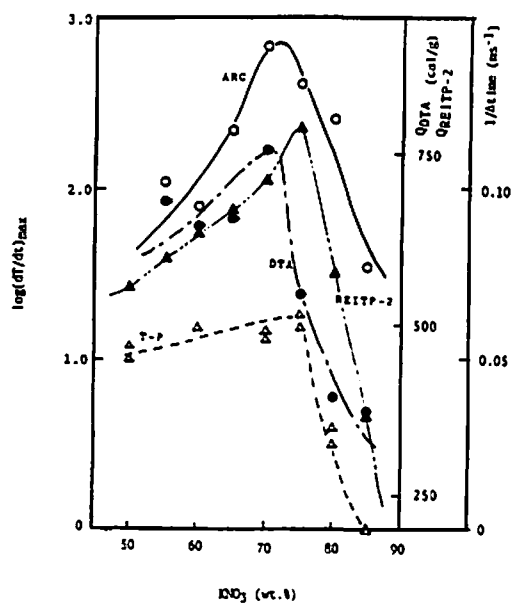


Fig. 9 Effects of the KNO_3 content on Q_{DTA} , maximum self-heat rate (ARC), rate of pressure rise (T-P test, 100-300 psi) and $Q_{\text{REITP-2}}$ for the KNO_3 -cellulose system

4. 6 REITP-2¹⁾ による反応熱計算値と ARC 分析データとの比較

REITP-2による KNO_3 -セルロース系組成物の反応

熱計算値は酸素バランスが0付近で最大となる³⁾(Fig. 9)。したがって、REITP-2による反応熱計算値、ARC分析やDTAによる熱エネルギーに対する反応危険性およびT-P法による着火エネルギーに対する燃

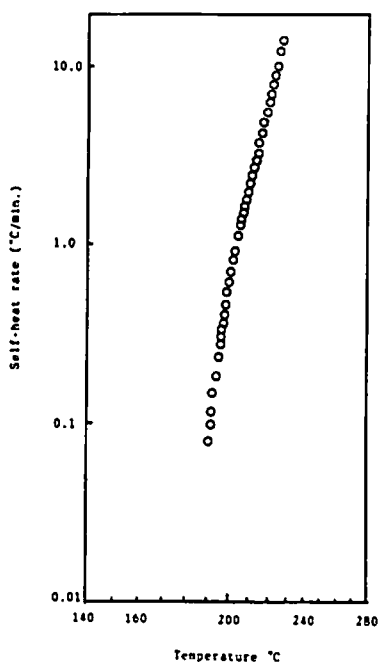


Fig. 10 Variation of self-heat rate with temperature in the adiabatic reaction of the KClO_3 -cellulose system
Sample: KClO_3 -cellulose=75-25(wt. %), 1g

焼危険性は共に、反応性物質に与えられるエネルギーの特性は異なるにもかかわらず、酸素バランスが0付近で最も大きくなっている。

酸化剤-可燃剤系組成物の熱反応危険性を酸化剤として硝酸カリウムまたは塩素酸カリウムを選び、また可燃剤としてセルロースを用いてARC分析法とDTA法により調べ、筆者らが従来行ってきたT-P法による燃焼危険性と比較検討して、以下の知見を得た。

- (1) 発熱開始温度の組成による変化はARC分析、DTA共に同様の傾向を示し、酸素バランスが0付近で最も低い値となる。しかし、ARC分析では断熱効果のため、この発熱開始温度はDTAの場合より低く、 KNO_3 /セルロース=70/30(重量%)の組成物ではARC分析の場合55℃低い値を示した。
- (2) ARC分析での最大自己発熱速度および断熱到達温度は酸素バランスが0付近で最大となる。REITP-2による反応熱計算値、DTAによる反応熱およびT-P法による圧力上昇速度の組成による変化は、ARC分析の場合同様にいずれも類似の挙動を示し、酸

素バランスが0付近で最大になることを考えると、 KNO_3 -セルロース系組成物の熱反応危険性は系に与えられるエネルギーの特性は異なっても危険性の組成による変化は同様の傾向を示すといえる。

謝 辞

本研究は師火薬工業技術奨励会の研究助成により行った。ここに謝意を表する。

また、一部のグラフ出力はアメリカ合衆国National Center for Atmospheric Researchで開発され、東大で改訂された東京大学大型計算機センターの図形出力用ライブラリーのNCARGを用いた。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) 吉田忠雄編, 「化学薬品の安全」, 大成出版社 (1982)p. 74
- 2) 田村昌三, 三浦真一, 平尾勝彦, 大内博史, 伊藤 葵, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎 繁, 工業火薬会誌, 47, 46(1986)
- 3) 田村昌三, 三浦真一, 平尾勝彦, 大内博史, 伊藤 葵, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎 繁, 工業火薬会誌, 47, 17(1986)
- 4) 伊藤 葵, 三浦真一, 田村昌三, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎 繁, 工業火薬会誌, 47, 206(1986)
- 5) 村永浩太郎, 三浦真一, 石田英史, 松永猛裕, 伊藤 葵, 渡辺正俊, 田村昌三, 吉田忠雄, 安部隆幸, 森崎 繁, 工業火薬会誌, 47, 211(1986)
- 6) 吉田忠雄, 田村昌三, 伊藤 葵, 森崎 繁, 災害の研究, 17, 245(1985)
- 7) M. TAMURA, H. ISHIDA, M. ITOH, T. YOSHIDA, M. WATANABE, K. MURANAGA, T. ABE, S. MORISAKI, Journal of Hazardous Materials, Accepted.
- 8) 森崎 繁, 「不安定物質の熱分解挙動に関する研究」, 東京大学博士論文(1985)
- 9) 森崎 繁, 駒宮功額, 内藤道夫, 反応性物質の熱安定性に関する研究, 産業安全研究所特別研究報告(1983)
- 10) D. I. Townsend, J. C. Tow, Thermochim. Acta, 37, 1(1980)
- 11) W. R. Dammers, W. Frankvoort, M. Tels, Thermochim. Acta, 3, 133 (1971)
- 12) 森崎 繁, 日本化学会誌, 11, 1773 (1982)

Evaluation of Thermal Reaction Hazards for the Oxidizer-Combustible Mixtures

by Hidefumi ISHIDA*, Takehiro MATSUNAGA*, Mamoru ITOH*,
Masamitsu TAMURA*, Tadao YOSHIDA*, Takayuki ANDOH**,
Shigeru MORISAKI**

We have attempted to evaluate the thermal reaction hazards for the oxidizer-combustible mixtures using potassium nitrate or potassium chlorate as an oxidizer and cellulose as a combustible by ARC and DTA, and then have compared the results with those of the deflagration hazards by the T-P test.

A change of the initial decomposition temperatures for the KNO_3 -cellulose mixture with the KNO_3 content by ARC is similar to that by DTA. Both initial decomposition temperatures show their lowest values at their composition which has zero oxygen balance, although the initial decomposition temperatures by ARC are lower than those by DTA because of adiabatic effects of ARC. Moreover, the maximum self-heat rates and the final temperatures for the mixtures by ARC show their highest values at their composition which has zero oxygen balance. Effects of the KNO_3 content on reaction hazards for the KNO_3 -cellulose mixtures by ARC seems to be correlated with those by the heat of reaction calculated from REITP-2, the heat of reaction observed from DTA and the rate of pressure rise from T-P test, although the character of stimulus energy which is given to the KNO_3 -cellulose mixtures would be different among test methods.

*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)

**Research Institute of Industrial Safety, Ministry of Labour 1-4-6 Umezono, Kiyose-si, Tokyo 180-04 (Japan)