

化学薬品の爆発処理における分解率に関する研究

李 洪勳*, 新井 充*, 田村昌三*

飯田光明**, 松永猛裕**

爆発反応による化学薬品の分解を定量的に評価し、爆発処理可能な化学物質の適用範囲を明らかにする研究の一環として、雷管を使用することなく少量でも完爆可能な起爆薬と爆発生成物の全量回収が容易な小規模密閉容器の組み合わせによる実験系を用い、爆薬による化学物質の分解と生成ガスとの関係について検討を行った。その結果、起爆薬としてアジ化銀、モデル物質としてナフタレンを用いた系の実験により、爆発生成ガスの量と成分からモデル物質の分解率が推算可能であることを確認した。

1. 緒言

大学など研究機関の実験室において、ラベルの剥落等に代表される原因による、内容不明の化学薬品類の蓄積が問題となっている^{1,2)}。さらに、それら不明薬品の処理の過程での発火・爆発事故の可能性^{3,4)}および処理のための高度な分析に伴う費用等^{5~8)}に関する新たな問題が浮上してきている。筆者らは、これらを解決する方法として、爆発反応を利用した分解処理の可能性を提起し、その適用性を検討している。

爆薬の爆発反応による化学物質処理に関する研究としては、フロン113への適用等、主として難分解性物質への応用、および筆者らによる爆発性含有化学薬品への適用が知られている^{9~13)}。しかしながら、爆発による化学物質の分解処理に関しては、系統的な研究が為されておらず、その適用範囲については、未だ明らかにされていないのが現状である。

筆者らは、爆発処理が可能な化学物質の適用範囲を明らかにすることを目的として、化学薬品の爆発反応による分解率を定量的に評価する研究を進めてきた。化学物質の爆発処理への適用性を評価するためには、系統的に選択された化学物質について、爆発条件と分解率との関係を明らかにする必要がある。爆発による

化学物質の分解実験を行う際には、できる限り少試料量で行うことが、安全性、経済性および省資源の観点からも望ましい。しかしながら、通常の爆薬では限界薬径の制約があり、ある程度以上の実験規模が要求される。このため、通常の爆薬による爆発分解実験を安全かつ確実に行うためには、比較的大規模の密閉爆発容器が必要となる。安全性を考慮した耐圧爆発容器を用いて実験を行う場合、装置規模はさらに大きくなり、容器内壁への付着物等の全量回収はかなり難しい。また、爆発処理対象となる化学物質以外の物質、即ち爆薬、雷管、サンプルケース等の影響も無視できなくなり、容器内の残留物の定量分析により分解率を評価することは困難である。

ここでは、雷管を使用することなく少量でも完爆可能な起爆薬と爆発生成物の全量回収が容易な小規模密閉容器の組み合わせによる実験系を用い、被分解モデル物質としてナフタレンを選択して爆薬による処理実験を試みた。そして、実験結果および平衡計算より、爆発反応生成ガスからのモデル物質の分解率の推定法について検討を行ったので報告する。

2. 実験

2.1 実験装置および試料

爆発実験装置をFig. 1に示す。この装置はステンレス製密閉爆発容器(内容積226ml)、圧力および温度計測装置、雰囲気調整およびガスサンプリング用配管で構成されている。

起爆薬は、通商産業省工業技術院物質工学工業技術研究所内の火薬実験施設にて合成されたアジ化銀を用いた。このアジ化銀に関しては、実験操作上の安全性を考慮して、特に再結晶などの精製を行わず、合成に

1996年12月17日受理

*東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻
〒113 文京区本郷7-3-1

TEL 03-3812-2111(内線7292)

FAX 03-5800-6871

**通商産業省工業技術院物質工学工業技術研究所
極限反応部

〒305 つくば市東1-1

TEL 0298-54-4793

FAX 0298-54-4783

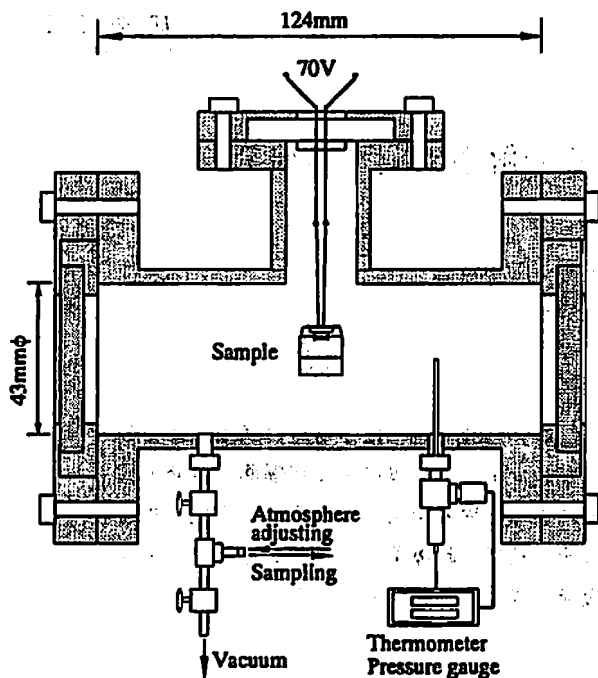


Fig. 1 Experimental setup

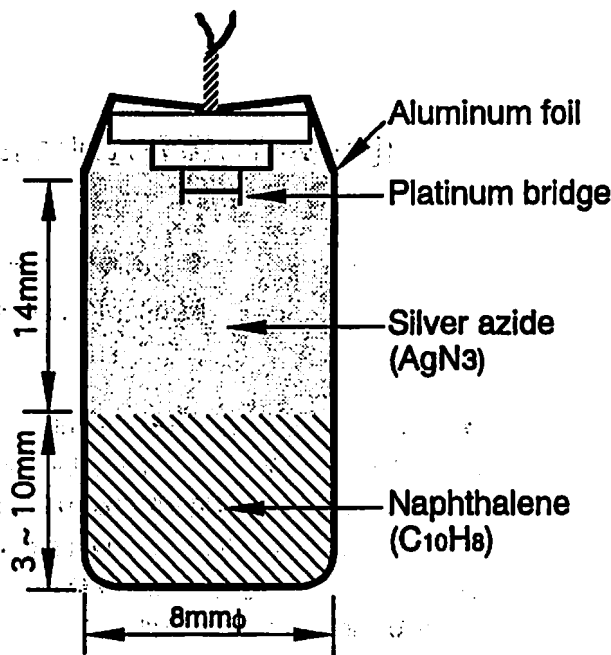


Fig. 2 Sample assembly

よって得られた粗製品をそのまま用いた。また、起爆には、雷管に代えて雷管用の白金ブリッジ(日本化薬(株)製)を使用した。このため、雷管に含まれる起爆薬、添装薬および銅管体の影響の考慮を省略することができた。爆発反応により処理する化学物質のモデル物質としては、ナフタレン(和光純薬工業(株)製、試薬特級)を用いた。ナフタレンは多環芳香族化合物であり、有機系化合物の中では、分解されにくい物質として知られており¹⁴⁾、また、固体粉末状なので、取り扱いやすいという利点を有している。

2.2 実験方法

実験は通商産業省工業技術院物質工学工業技術研究所内の火薬実験施設において行った。まずFig. 2に示すように、厚み15mmのアルミ箔で作られた円筒形容器にナフタレン、アジ化銀を順に装てんし、白金ブリッジをアジ化銀に挿入しアルミ箔で固定した。サンプル全体をFig. 1に示す容器の中央に吊るし、容器内を真空した後、所定量のヘリウム、空気あるいは酸素を流入させることにより、容器内の雰囲気調整を行った。その後、白金ブリッジに70V DC電圧を通电し起爆した。容器内の温度、圧力は、爆発時から生成ガスサンプリングに至るまでを観測した。爆発後、容器内の温度が25℃以下に冷却されるまで約20分程度待ち、容器内の生成ガスをガスタイトシリンジにより採取し、 H_2 、 CO 、 CO_2 、C1~C5低級炭化水素をガスクロマトグラフにて分析した。未反応のナフタレンが残存する場合、生成気体中にはナフタレン蒸気も存在すると考えられるが、ナフタレンの蒸気圧は、常温

25℃時、0.234 mmHgと低いため、室温下でその量は無視できると考えた。容器内に残留したナフタレンは、良溶媒であるアセトン約20 mlを用いて容器内部を2回洗浄することにより全量回収し、洗浄液中のナフタレン濃度をガスクロマトグラフにて分析し、その含有量を算出した。Table 1にガスクロマトグラフの分析条件を示す。

2.3 実験条件

Table 2に実験条件を示す。モデル物質/爆薬比および酸素過剰率(Excess oxygen)を変化させて評価を行うために、爆薬として用いたアジ化銀(AgN_3)量を200 mgと一定にし、モデル物質であるナフタレン($C_{10}H_8$)量を25, 50, 100, 200 mgと変えるとともに、雰囲気ガスの種類と量を変化させて爆発実験を行った。なお、ここで用いた酸素過剰率は、以下のように定義したものである。

酸素過剰率(%) =

$$\frac{\text{爆発前の系内の酸素量(mg)} - \text{系内の完全燃焼に必要な酸素量(mg)}}{\text{系内の完全燃焼に必要な酸素量(mg)}} \times 100 \quad (1)$$

酸素過剰率の計算にあたっては、容器内の酸素、ナフタレンの他、起爆薬のアジ化銀および試料を包んだアルミ箔(51.9~59.9 mg)を考慮し、炭素、水素、窒素、銀、アルミニウムの酸化生成物が、それぞれ CO_2 、 H_2O 、 N_2 、酸化銀(Ag_2O)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)となることを仮定した。雰囲気圧力は、101.3 kPa(1気圧)になるように調整した。但し、酸素過剰率+10%の設定は、純酸素の圧力を最大240.1

Table 1 Description of gas chromatograph analysis

Species	Gas chromatograph	Detector	Column	Carrier gas
H ₂ , CO	Shimadzu Model GC8A	TCD	Molecular Sieve13X, 80/100 mesh, Stainless Steel Col. 3mm × 3m, 70°C	He, 30ml/min
CO ₂	Shimadzu Model GC8A	TCD	Porapak Q, 80/100 mesh, Stainless Steel Col. 3mm × 3m, 70°C	He, 30ml/min
C1~C5 hydrocarbons	Shimadzu Model GC14A	FID	fused silica PLOT Al ₂ O ₃ /KCl, 0.53mm × 25m, 50°C (1min)→200°C	He, 42cm/sec
Naphthalene	Shimadzu Model GC14A	FID	NEUTRABOND-1, 0.25mm × 30m, 70°C	He, 38cm/sec

Table 2 Test conditions of explosion experiment.

Run No.	C ₁₀ H ₈ /AgN ₃ (mg/mg)	Atmosphere			Excess oxygen (%)
		Helium (kPa)	Oxygen (kPa)	Air (kPa)	
He1	25.0/200.0	100.8	—	0.5	-100
A1		—	—	101.3	-54
B1		—	37.5	63.8	11
He2	50.0/200.0	100.1	—	1.2	-100
A2		—	26.3	75.0	-42
B2		—	70.9	30.4	9
He3	100.0/200.0	100.1	—	1.2	-100
A3		—	48.6	52.7	-51
B3		—	131.7	0.0	11
He4	200.0/200.0	100.5	—	0.8	-100
A4		—	117.5	0.0	-47
B4		—	240.1	0.0	8

kPaとして行った。酸素過剰率が+10%を越える条件での実験は、純酸素の圧力を更に高く設定する必要があるため、安全性を考慮して、今回は行わなかった。

通常、エネルギー物質化学の分野では、エネルギー物質自体の自己酸化能力を定量化する指標として酸素平衡(Oxygen balance)を使用している。一方、ここで問題にしているのは、エネルギー物質(アジ化銀)の他、モデル物質であるナフタレン、包装材としてのアルミニウム箔、雰囲気中の酸素等を含む系内物質が完全燃焼する際に必要な酸素の過不足量である。そのため、酸素平衡との混同を避けるために、新たに酸素過剰率として定義している。

3. 平衡計算

アジ化銀の爆発に際しては、高温、高圧の発生が予測される。もし、ある程度以上の温度条件が十分な時間持続されれば、系内はその条件下での平衡状態に達すると考えられる。理想的な平衡状態が実現された場

合の、アジ化銀-ナフタレンの爆発反応生成物の確認を目的として平衡計算を行った。計算には米国NASAで開発されたCEC 71¹⁵⁾を用い、温度一定、容積一定の仮定の下での計算を行った。無機系予想生成物としては、反応物に関連の深い、銀、酸化銀、アルミニウム、酸化アルミニウムの他、窒素酸化物、炭素酸化物、シアン化水素を、有機系予想生成物としては、有害廃棄物の燃焼装置から最もよく検出されている有機成分である、ベンゼン、トルエン、フェノール、ホルムアルデヒドの他、反応物のナフタレンおよびC1~C6の炭化水素を仮定した。熱力学データのうち、CEC 71のデータベースにない有機物については、THERM¹⁶⁾によって計算し、無機物は文献値¹⁷⁻¹⁹⁾を用いた。なお、設定温度は300 K、実験系での測定最高温度、および測定最高温度+約600 Kの3点とした。

4. 結果と考察

Table 3に各実験条件下での、爆発後容器内に残留

Table 3 Results of explosion experiment

Run No.	C ₁₀ H ₈ /AgN ₃ (mg/mg)	Excess oxygen (%)	Residual C ₁₀ H ₈ (mg)	Concentration of gaseous product									At explosion		At sampling	
				H ₂ (mol.%)	CO (mol.%)	CO ₂ (mol.%)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₆ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₂ H ₂ (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	Allene (ppm)	Temp. (K)	Pressure (kPa)	Temp. (K)	Pressure (kPa)
He1	25.0/200.0	-100	11.9	1.3	0.1	0.0	447	N.D.	169	1672	15	N.D.	323	152.0	290	127.9
A1		-54	4.0	0.9	5.1	8.6	96	N.D.	N.D.	214	N.D.	N.D.	401	547.3	292	119.3
B1		11	5.8	0.0	0.2	14.6	65	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	435	598.0	294	109.6
He2	50.0/200.0	-100	31.5	1.2	0.2	0.1	1007	77	215	1541	16	10.0	324	162.2	295	123.5
A2		-42	6.7	1.8	10.4	18.6	311	N.D.	85	298	9	N.D.	460	557.4	293	114.4
B2		9	5.3	0.0	0.5	35.6	28	N.D.	20	N.D.	N.D.	N.D.	509	750.0	294	104.6
He3	100.0/200.0	-100	75.0	1.0	0.3	0.1	648	49	146	1557	9	9.0	326	202.7	294	123.8
A3		-51	17.6	6.2	26.9	17.8	520	N.D.	133	479	13	N.D.	484	608.1	291	130.0
B3		11	8.5	0.3	1.6	55.9	219	N.D.	97	N.D.	N.D.	N.D.	572	780.4	291	127.2
He4	200.0/200.0	-100	146.1	1.1	0.2	0.0	816	58	199	1870	13	12.0	332	223.0	297	126.3
A4		-47	27.7	10.9	39.8	33.8	2417	60	674	904	28	N.D.	547	932.4	296	168.5
B4		8	5.6	0.8	8.7	64.5	400	20	119	22	N.D.	N.D.	741	1986.5	293	215.8

N.D. : not detected

Table 4 Comparison between decomposition ratio and gasification ratio

Run No.	$C_{10}H_8/AgN_3$ (mg/mg)	Excess oxygen (%)	Decomposed $C_{10}H_8$ (mg)	Decomposition ratio (1) (%)	Carbon in COx (mg)	Carbon in H.C. (mg)	Gasification ratio (2) (%)	(1) - (2) (%)
He1	25.0/200.0	-100	13.1	52.4	0.19	0.60	3.4	49.0
A1		-54	21.0	84.0	18.27	0.07	78.3	5.7
B1		11	19.2	76.8	17.98	0.01	76.8	0.0
He2	50.0/200.0	-100	18.5	37.0	0.41	0.64	2.2	34.8
A2		-42	43.3	86.6	36.94	0.14	79.1	7.5
B2		9	44.7	89.4	41.87	0.01	89.4	0.0
He3	100.0/200.0	-100	25.0	25.0	0.49	0.57	1.1	23.9
A3		-51	82.4	82.4	65.16	0.26	69.8	12.6
B3		11	91.5	91.5	82.08	0.06	87.7	3.8
He4	200.0/200.0	-100	53.9	26.9	0.32	0.71	0.5	26.4
A4		-47	172.3	86.2	136.73	1.07	73.5	12.6
B4		8	194.4	97.2	176.12	0.17	94.1	3.1

COx=CO+CO₂, H.C.=C1~C3 hydrocarbons

したナフタレン量, 生成ガス中水素濃度, 一酸化炭素, 二酸化炭素, 低級炭化水素濃度の分析結果および爆発時観測された容器内の最高温度と最高圧力およびサンプリング時の温度と圧力を, Table 4 に分解したナフタレン量およびナフタレンの分解率を, また, 平衡計算の結果を Table 5 にそれぞれ示す。なお, サンプリングは, 起爆約 20 分後, 系内温度が 25℃以下になるのを確認して行った。また, 分解したナフタレン量は, 起爆前のナフタレン量と残留ナフタレン量の差として計算したものである。ナフタレンの分解率は以下の式に従って計算した。

$$\text{分解率 (\%)} = \frac{\text{モデル物質量 (mg)} - \text{残留モデル物質量 (mg)}}{\text{モデル物質量 (mg)}} \times 100 \quad (2)$$

4.1 ナフタレンの分解

同一酸素過剰率条件下で, 200mgのアジ化銀の爆発により分解したナフタレン量は, Fig. 3 に示すようにナフタレン/アジ化銀比=1/1(ナフタレン量: 200mg)までは, その比にはほぼ比例して増加することが確認された。

さらに, Table 4 より, ナフタレンの分解率と酸素過剰率の関係も全体として正の相関を示しており, 酸素過剰率が -42%以上では, ナフタレンの分解率は全て 75%を越えている。特に, 酸素過剰率が +8%, ナフタレン量 200mgの系では, ナフタレンの分解量が 194mg(分解率 97%)となった。しかしながら, 200mgのアジ化銀の爆発が, このように多量のナフタレンを

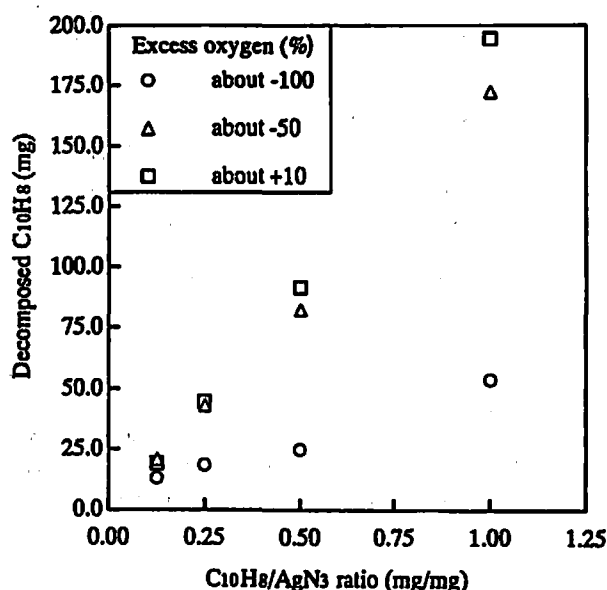


Fig. 3 Relationship between decomposed $C_{10}H_8$ and $C_{10}H_8/AgN_3$ ratio

反応させる能力を持つにも関わらず, 同一酸素過剰率でのナフタレン量 25mgの系ではナフタレンの全量分解には至っていない。この理由としては, 爆発時にある程度のナフタレンが散逸し, 温度の低い容器内壁に付着してそのまま反応することなく残留した結果と考えている。Fig. 4 に, 各ナフタレン/アジ化銀比における, 酸素過剰率と残存ナフタレン量との関係を示した。Fig. 4 は, 酸素過剰率の増加に従って残存ナフタレン量がほぼ一定値(数mg程度)に収束する様子を示しており, これは, 前述のナフタレンの散逸を支持する結果

Table 5 Description of chemical equilibrium calculation

	Run No.	A2			B2			A4			B4		
Input date	AgN ₃ (mg)	200.0			200.0			200.0			200.0		
	C ₈ H ₁₀ (mg)	43.3			44.7			172.3			194.4		
	AL(mg)	59.6			56.8			56.7			59.9		
	N ₂ (mg)	154.8			62.7			0.0			0.0		
	AR(mg)	2.6			1.1			0.0			0.0		
	CO ₂ (mg)	0.1			0.0			0.0			0.0		
	O ₂ (mg)	126.7			233.2			352.4			717.5		
	Vol.(ml)	226			226			226			226		
Temp.(K)	1100	460	300	1100	509	300	1200	547	300	1200	741	300	
Output date	P(kPa)	496.6	179.4	105.7	432.3	200.0	102.4	918.1	284.5	100.0	1138.7	703.2	217.6
	Species*	Concentration(mol.%)											
	C(S)	-	10.74	11.40	-	-	-	-	26.73	28.93	-	-	-
	CO	16.28	-	-	-	-	-	42.30	60ppm	-	-	-	
	CO ₂	6.62	11.97	11.50	26.68	26.68	28.89	15.64	31.42	29.00	53.69	53.69	55.67
	CH ₄	190ppm	0.37	30ppm	-	-	-	830ppm	1.46	10ppm	-	-	-
	AR	0.44	0.45	0.44	0.20	0.20	0.22	-	-	-	-	-	-
	O ₂	-	-	-	11.78	11.78	10.00	-	-	-	9.08	9.09	8.20
	N ₂	50.99	51.35	50.97	32.42	32.42	35.10	8.64	8.88	8.62	7.08	7.08	7.35
	H ₂	6.47	0.03	-	-	-	-	15.31	0.26	-	-	-	-
	NH ₃	20ppm	10ppm	-	-	-	-	30ppm	20ppm	-	-	-	-
	NO	-	-	-	50ppm	-	-	-	-	-	40ppm	-	-
	H ₂ O	2.65	8.45	2.18	10.67	10.67	2.66	7.73	20.67	1.38	21.48	21.48	1.18
	H ₂ O(L)	-	-	6.97	-	-	8.89	-	-	21.79	-	-	21.09
	AG(S)	9.04	9.10	9.04	10.20	10.20	-	5.76	5.92	5.75	4.72	4.72	-
AG ₂ O(S)	-	-	-	-	-	5.52	-	-	-	-	-	2.45	
AL ₂ O ₃ (S)	7.49	7.54	7.48	8.05	8.05	8.71	4.54	4.66	4.53	3.93	3.93	4.08	

-: <5ppm

*Some additional products such as followings were considered but whose mole fractions were less than 0.5E-0.5: C₁₀H₈, NO₂, HCN, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₆, C₄H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂, C₆H₁₀, C₆H₁₄, C₆H₆, C₆H₅CH₃, C₆H₅OH, CH₂O

と考えられる。したがって、ナフタレンが散逸し難いような実験条件(例えば、アジ化銀で均一に包む等)を整えることにより、残存ナフタレン量を減少させる可能性が考えられる。しかしながら、アジ化銀は非常に高感度な物質であり、アジ化銀とナフタレンとの接触形態を変化させる実験は、操作時の危険性が懸念されるため、今回は行わなかった。爆薬とモデル物質との接触形態と分解率との関係については、今後、通常の爆薬を用いた標準実験で明らかにしたいと考えている。

4.2 爆発反応生成物

今回、すべての実験において生成ガス中の炭化水素は常温で気体または、気化し易いC5以下のもののみを分析した。それぞれの酸素過剰率における生成物の分析結果を

見てみると、設定酸素過剰率が-100%の系では、酸素が系内に存在しないため、炭素酸化物の生成は必然的に認められず、これに対して低級炭化水素は比較的高濃度で観測された。しかしながら、これらの低級炭化水素は、量的には炭素換算総量で0.71mg以下と少ない。また、残留物中にスス状の固体生成物が観測されたこと、および生成ガス中に比較的高濃度の水素(1%程度)の存在が認められたことから、酸素不存在下においてもアジ化銀の爆発により酸素が関与しないナフタレンの分解反応がある程度までは進行し、分解されたナフタレン中の炭素原子のかなりの部分が、スス等の固体生成物になったと考えられる。

一方、設定酸素過剰率が-50%の系では、生成ガス中の主な成分として炭化水素と炭素酸化物が観測さ

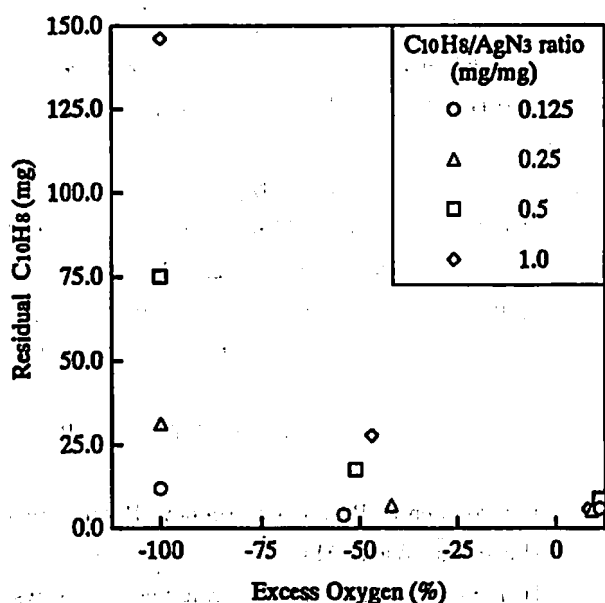


Fig. 4 Relationship between residual C₁₀H₈ and Excess oxygen

れた。ここでの炭化水素と炭素酸化物の割合は、炭素酸化物の方が圧倒的に大きく、生成ガス中の主な炭素成分は、一酸化炭素および二酸化炭素であると言える。このことは、この系では爆発の際にナフタレンの分解が酸化的に促進されることを示唆している。ただし、この系でも水素が0.9%以上と比較的高濃度で確認されたことから、今回ススの存在は目視では確認できなかったが、ある程度の固体炭素が生成していた可能性が考えられる。

設定酸素過剰率が+10%の系でも-50%の系と同様に、炭化水素と炭素酸化物が生成ガスの主要成分であったが、-50%の系と比較してCO₂/CO比の増大および炭化水素濃度の減少が見られたことから、更なる酸化反応の進行が推測される。しかしながら、ナフタレン/アジ化銀比が1/2以上の系では、酸素過剰の雰囲気であるにも関わらず若干の水素が確認されている。これは、爆発反応時に部分的に酸素濃度の低い部分ができ、反応が十分平衡に達する前に容器壁等で冷やされることによって、固体炭素生成物が生成しているのではないかと考えている²⁰⁾。

爆発の際にナフタレンの分解が酸化的に促進されている可能性については、測定最高温度/圧力からも示されている。Table 3より、酸素不存在下での測定最高温度/圧力がナフタレン/アジ化銀比の増加に対してほぼ一定ないし微増であるのに対して、酸素を含む系では、その増加に伴って大きく増大していることがわかる。そして、さらにその増大量は、酸素過剰率の増加に伴って大きくなっている。これは、爆発時にナフタレンあるいはナフタレン由来の有機物が系内の酸素

と発熱反応を起こしたものであると考えられる。

4.3 ガス化率と分解率

本研究では、化学物質の爆発分解実験の際に、実験操作上大きな問題となる全量回収を行うことなく分解率を評価することの可能性について検討している。ここではその観点から、下式のように、モデル物質であるナフタレンの炭素成分が爆発反応により気体成分となる、ガス化率の算出を行い、分解率との比較を行った。

$$\text{ガス化率(\%)} = \frac{\text{生成ガス中の炭素量(mg)}}{\text{モデル物質中の炭素量(mg)}} \times 100 \quad (3)$$

Table 4に式(3)によって算出した各実験条件下でのガス化率を示す。Table 4により、ガス化率と分解率の差は、設定酸素過剰率が-100%の系では23.9~49.0%、設定酸素過剰率が-50%の系では5.7~12.6%以上であるのに対して、設定酸素過剰率が+10%の系では3.8%以下になることがわかる。ガス化率が酸素過剰率の増加に伴って分解率に接近するということは、酸素過剰率の上昇に伴い、爆発生成物がガスになる割合が増加することを示している。

特に、設定酸素過剰率が+10%の系では、ナフタレン/アジ化銀比が、1/8、1/4と小さい系では、ガス化率と分解率の差は0.0%とほぼ完全な一致を見せている。しかしながら、同比が1/2、1の系では、その差が3.8%および3.1%と大きくなっている。ナフタレン/アジ化銀比が大きい系では、前述のごとく何らかの理由により酸素濃度の不均一が生じるため、部分的に酸素過剰率が負の領域が存在し、固体炭素が生成しているためではないかと考えている。この系で測定された水素が全てナフタレン由来であり、その水素を奪われたナフタレンが、固体炭素になっていると仮定してガス化率の計算値の補正計算を行ったところ、3.8%および3.1%の差はそれぞれ、2.7%および0.6%と更に分解率に近づくことが確認された。実験および測定系の精度を勘案すると、ガス化率に残留水素ガスによる補正を加えて計算した分解率の予測値は、ナフタレンの分解率とよく一致していると言える。

4.4 平衡計算

今回の実験系では、系内が均一な高温状態に一定時間保持されるとは考え難く、平衡計算の結果が実験結果と一致することは必ずしも期待できない。事実、全ての系から未分解の残留ナフタレンが検出されており、このことは、爆発時でさえ系内にかなり低温の領域が存在することを示している。このことから、実験結果と平衡計算の結果を定量的に評価することには意味がないと言える。ここでは、系内で生成する可能性のある物質を確認することを目的として平衡計算を試みた。

計算は、ナフタレン/アジ化銀比が1/4および1/1の系について行ったが、このうち酸素過剰率が-100%の系はいずれも計算が収束せず、結果を得ることができなかった。

酸素過剰率が-50%(実験No. A2, A4)では、1000 K以上の領域で水素の顕著な生成が、また1000 K以下の温度で固体炭素の生成が予測されている。これは、以下のような酸素が十分に存在していない場合の典型的な水性ガス平衡反応によるものと考えられる。



酸素過剰率が-50%の実験系では、水素の生成は確認されているが、固体炭素は目視では観測されていない。このことから、上記平衡が十分に右に進んだ状態であるとも考えることも可能ではあるが、この系では炭素の物質収支がとれていない点および系内温度の不均一性を考慮すると、固体炭素の存在は必ずしも否定できない。したがって、このことから酸素が不足している系では、生成ガス分析による分解率の推定は困難であることがわかる。

一方、酸素過剰率が10%の系(実験No. B2, B4)では、300~1200 Kの温度範囲でナフタレンの炭素含有反応生成物は全て気体になり、水素は生成しないことが予測されている。しかしながら、ナフタレン/アジ化銀比が1/2以上の実験系では、爆発時に観測された温度/圧力ともに設定酸素過剰率が-50%の系と比較して高い値となっており、反応が十分に進行することが期待されるにも関わらず、生成物に若干量の水素が観測されている。これは、先にのべた系内酸素の不均一性によるものではないかと考えている。

5. 結 言

アジ化銀の爆発により、モデル物質であるナフタレンの爆発分解実験を行った結果、ナフタレン/アジ化銀比が1.0以下で、少なくとも約+10%以上の酸素過剰率であれば、ナフタレンの爆発反応炭素含有生成物のほとんどが気体となり、その分解率は、生成ガスの定量分析結果から推算可能であることを確認した。

モデル物質として選定されたナフタレンは、通常の有機化合物の中では最も分解されにくいものの一つであることが知られており、米国EPAのLeeらの報告によれば¹⁴⁾、焼却処理の困難さのランキングで、320種類の主要有機有害成分中の5位にランクされている。EPAによるこのランキングシステムは、低酸素熱安定度(TSL_{O₂}; Low oxygen thermal stability)を基準にして割り当てられる。したがって、ここに示したガス化率による爆発分解率の推算法は、少なくともナフタレンより低酸素熱安定度の低い有機物質の爆発分

解には、適用できる可能性が高いと言える。

今後、通常爆薬を使用した、より大規模な実験系へのこの推算法適用の可能性について検証して行きたいと考えている。

文 献

- 1) 武井秀一, 大内博史, 伊藤葵, 吉沢二千六, 田村昌三, 吉田忠雄, 安全工学, 22, 292(1983)
- 2) 白須賀公平, 正藤英司, 高月紘, 高橋照男, 谷口宏, 早野茂夫, 日産科学振興財団事業報告書, 8, 361(1985)
- 3) 日本化学会, 「実験室廃棄物処理指針」, P. 148 (1974), 丸啓
- 4) Environmental Protection Agency, Public Meet Hazardous Waste Manage, 1, 143(1976)
- 5) H. J. Sanders, Chemical & Engineering News, 64, 21(1986)
- 6) 堀雅宏, 楊建萍, 安全工学, 33, 183(1994)
- 7) 李洪勳, 新井充, 田村昌三, 鈴木良實, 安全工学, 35, 158(1996)
- 8) 鈴木良實, 環境安全, 71, 3 (1996)
- 9) 李洪勳, 菊池永敏, 新井充, 田村昌三, 委澤俊雄, 松永猛裕, 火薬学会1994年度年会講演要旨集, P. 89(1994)
- 10) 越川哲司, 三宅淳巳, 小川輝繁, 松永猛裕, 飯田光明, 花井義道, 火薬学会秋季研究発表講演会要旨, P. 33(1994)
- 11) 葛城歳男, 三宅淳巳, 小川輝繁, 内田剛史, 火薬学会秋季研究発表講演会要旨, P. 27(1994)
- 12) 葛城歳男, 三宅淳巳, 小川輝繁, 松永猛裕, 飯田光明, 花井義道, 第28回安全工学研究発表会講演予稿集, P. 87(1995)
- 13) 李洪勳, 新井充, 田村昌三, 松永猛裕, 飯田光明, 火薬学会誌, 57, 271(1996)
- 14) C. C. Lee, G. L. Huffman, S. M. Sasseville, HAZARDOUS WASTE & HAZARDOUS MATERIALS, 7, 385(1990)
- 15) S. Gordon, B. J. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations", NASA SP-273(1971)
- 16) E. R. Ritter, J. W. Bozzelli, International Journal of Chemical Kinetics, 23, 767(1991)
- 17) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson, K. K. Kelley, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, P. 27(1963), John Wiley & Sons, Inc.

- 18) National Bureau of Standards, TECHNICAL NOTE 270-4, P. 37(1969) P.156(1986), the American Chemical Society and the American Institute of Physics
- 19) M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, 20) 水谷幸夫, 「燃焼工学」(第二版), P.211(1989), 森北出版

A study on the decomposition ratio of chemicals under the explosion treatment

by Hongxun LI*, Mitsuru ARAI*, Masamitsu TAMURA*
Mitsuaki IIDA** and Takehiro MATSUNAGA**

As a part of the research on the explosion treatment of hazardous chemicals, explosion treatment tests have been attempted to evaluate quantitative decomposition ratio of the model compounds using small scale sealed container and primary explosive.

It was found that the relationship between the decomposition ratio and product gases' compositions could be used for estimating the decomposition ratio of model compounds at explosion treatment when used silver azide as a primary explosive and naphthalene as a model compound.

(*Department of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, JAPAN

**Department of Advanced Chemical Technology, National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, JAPAN)