

密閉型圧力容器試験に関する研究(第1報)

— 圧力発生挙動の再現性 —

青木憲治*, 阿久津好明*, 新井 充*, 田村昌三*

密閉型圧力容器を用い、自己反応性物質の加熱分解の激しさをその圧力発生挙動を測定することにより定量的に評価することを試みた。代表的自己反応性物質としては有機過酸化物およびアゾ化合物を用いた。電気炉を用いた均一加熱方式を用いることにより、圧力容器内部の試料の温度分布は比較的良好で、再現性の良い時間-圧力プロファイルが得られた。したがって、これらの方法は加熱分解による自己反応性物質のエネルギー危険性の定量的評価法として有効であるといえる。また、反応計算プログラムSENKINを用いて自己反応性物質の圧力発生挙動のシミュレーションを試みた。その結果、熱分解機構を理解することにより、自己反応性物質の加熱分解による圧力発生挙動のシミュレーションを行うことの可能性が示唆された。

1. はじめに

圧力容器試験は自己反応性物質等の密閉条件下での加熱による分解の激しさを評価するもの¹⁾で、容器構造、加熱方式等が異なるオランダ式、アメリカ式が関連のオレンジブックに採用されており²⁾、一方、日本式も日本の消防法危険物第5類の判定、区分に用いられている。これらの試験法は、種々の孔径のオリフィスを用い、自己反応性物質を半密閉条件下で加熱分解させ、約6気圧耐圧の破裂板が破裂するオリフィス孔径からそれらの加熱分解の激しさを評価するものである。これらの試験法はこれまで広く用いられてきたが、半密閉型圧力容器試験の問題点として、必ずしも物質自身の熱分解の激しさに関する定量的な知見が得られないこと、揮発性物質を含む混合物の場合は熱分解が起こる前に揮発性物質の蒸発が起こり、混合物の状態での熱分解の激しさについての評価ができないこと等が挙げられる。また、試験結果の再現性についても、これらの試験法の加熱方式では、必ずしも十分な均一加熱を行うことができず、一様な試料の熱分解が起こらないこと³⁾、破裂板の特性⁴⁾および破裂板の固定法⁵⁾に起因するデータのバラツキが大きい等の問題があった。

そこで、本研究においては、これらの問題点を解決するため、密閉型圧力容器を用い、電気加熱方式により密閉条件下で自己反応性物質の加熱分解による圧力発生挙動から、自己反応性物質の加熱分解の激しさに関する危険性の定量的評価を試みるとともに、反応計算により熱分解時の圧力発生挙動解析を行うことの可能性等について検討を行ったのでそれらの結果を報告する。

2. 実験

2.1 試料

加熱昇温の均一性を調べるための加熱試験では、固体試料として酸化アルミニウム(Aldrich Chemical Company, Inc.製、純度99.999wt%, 粒度100mesh)および液体試料としてシリコンオイル(信越化学(株)製、KF54)を用いた。また、自己反応性物質としては、加熱分解による圧力発生挙動が異なる有機過酸化物およびアゾ化合物を用いた。有機過酸化物としては、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート(TCP)(日本油脂(株)製、純度90wt%, 工業純品)および*t*-ブチルペルオキシベンゾエート(BPZ)(日本油脂(株)製、純度98wt%, 工業純品)を、また、アゾ化合物としては、アゾジカルボンアミド(ADCA)(大塚化学(株)製、純度98%wt以上)およびアゾビスイソプロピロニトリル(AIBN)(大塚化学(株)製、純度98wt%以上)を用いた。

2.2 実験装置

圧力容器試験は本来物質の加熱による分解の激しさ

1998年4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
 〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1
 TEL 03-3812-2111(内線7293)
 FAX 03-5684-3299

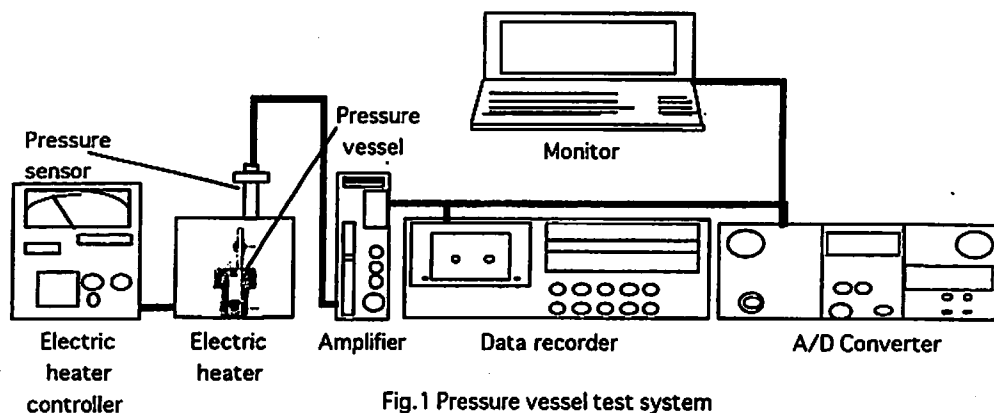


Fig. 1 Pressure vessel test system
Fig. 1 Pressure vessel test system

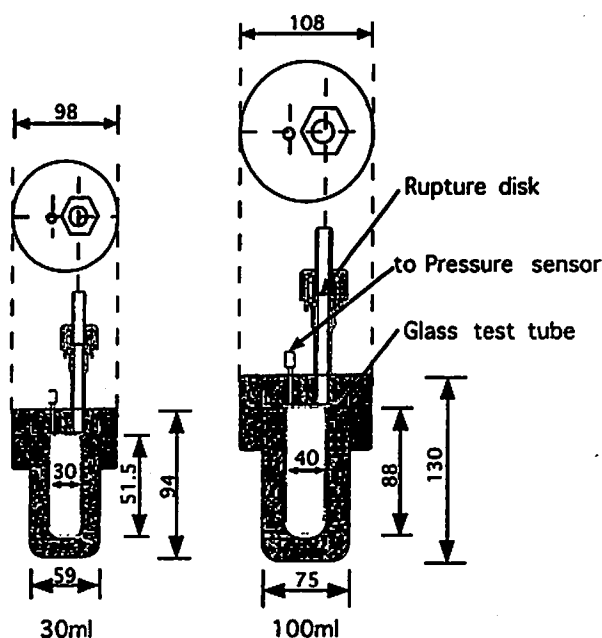


Fig. 2 Schematic diagram of pressure vessel

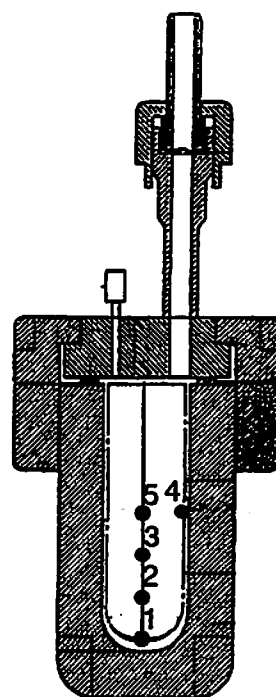


Fig. 3 Location of thermocouples

を再現性よく調べるものであることから、密閉下で、電気加熱を用いた均一加熱により圧力発生挙動を計測できる圧力容器試験装置を作製した。

圧力容器試験装置はFig. 1に示すように圧力容器、加熱装置および計測装置からなる。圧力容器は内容積の影響について調べるため、内容積が30mlおよび100mlのものを作製した。また、圧力発生挙動測定のため、圧力センサーが設置できるように設計した。試料用容器としては、その材質等が加熱分解に影響をおよぼさず、また、試料容器に付着した不純物の圧力発生挙動に及ぼす影響を取り除くため、洗浄が容易なガラス製容器を用いた。また、安全上の点から、安全弁を設置した。Fig. 2に内容積が30mlおよび100mlの圧力容器の概略図を示す。

加熱装置は電気炉および制御装置からなる。電気炉

Standard substance	Location of thermocouples
Al ₂ O ₃	1, 2, 3, 4
Silicone oil	1, 2, 3, 5

(昭和電気(株)製)は側部、底部にヒーター(200V, 1.5KW)を設置したもので、圧力容器をできるだけ均一に加熱昇温できる構造のものを用いた。制御装置(多摩精器(株)製)は内蔵するプログラムに昇温時間、初期温度および最終温度等を入力することで適当な昇温速度を得られるものを用いた。発生圧力は圧力センサー(KYOWA(株)製, PH-100KA)で電気信号に変換し、DCアンプ(San-ei製, DC strain amplifier 6M72)で増幅した。増幅した電気信号は2方向に分岐させ、一方はデータレコーダー(SONY製, PC-

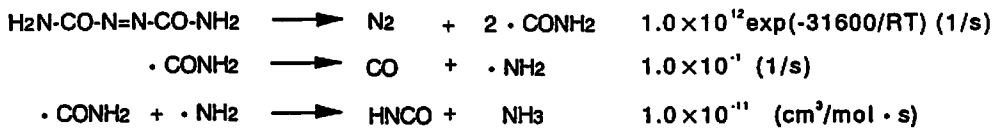


Fig. 4 Mechanism for thermal decomposition of ADCA

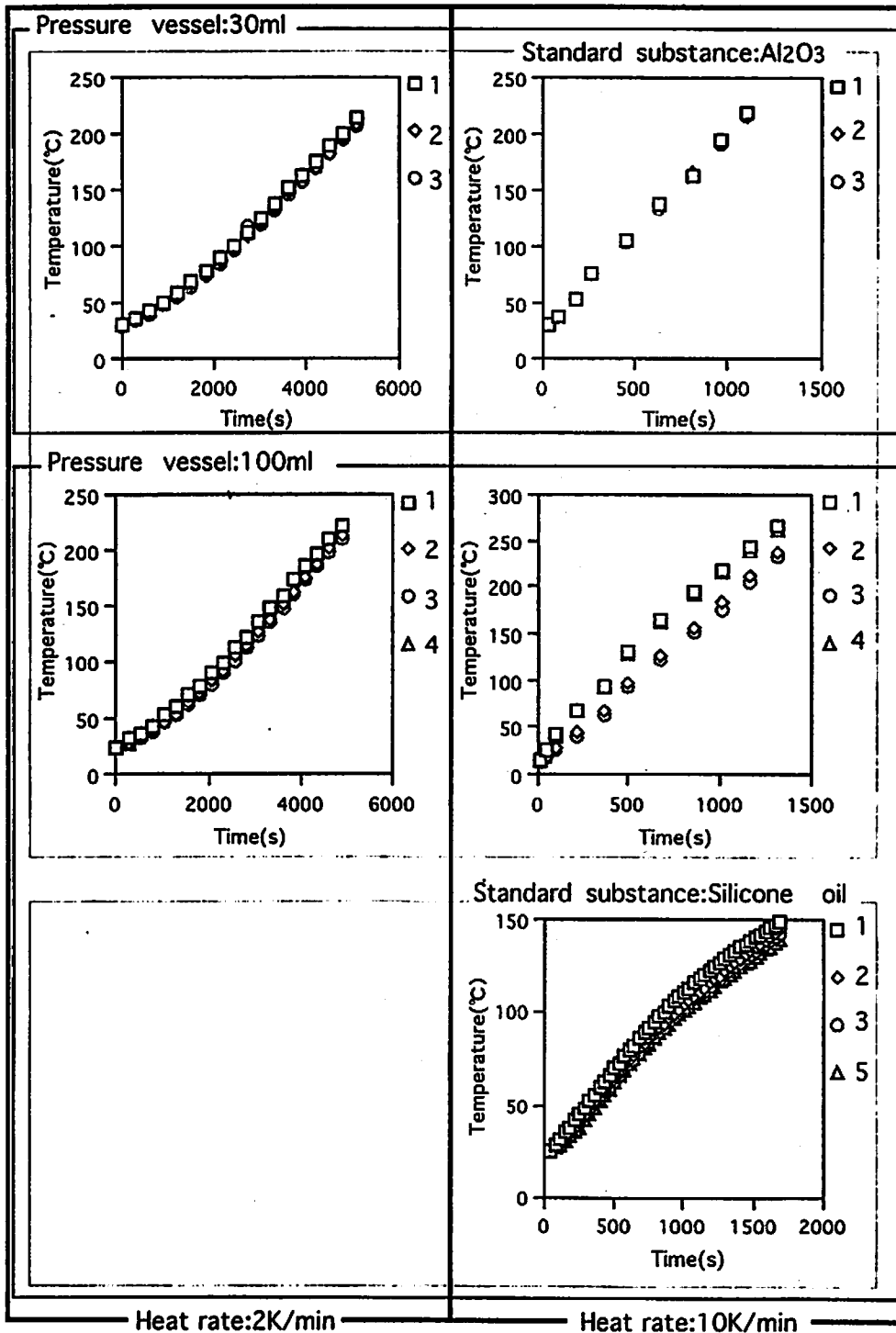


Fig. 5 Time-temperature profiles

108M)で保存し、他方はA/D変換器(AUTNICS製、AUTO DIGITIZER S210)でデジタル変換し、パソコン(EPSON製、PC-286LS)に出力させた。

2.3 実験方法

2.3.1 加熱の均一性

固体試料として酸化アルミニウムおよび液体試料と

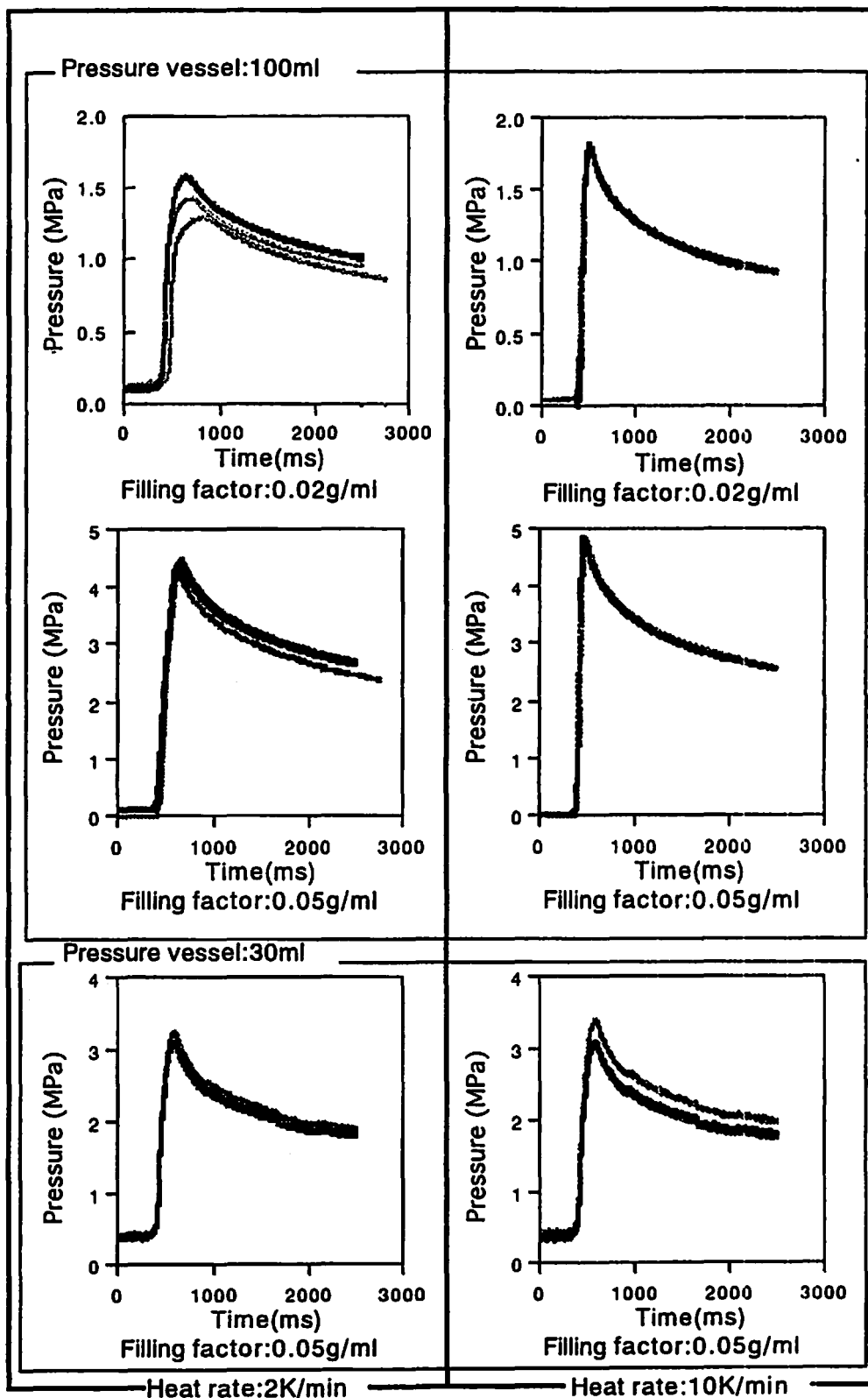


Fig. 6 Time-pressure profiles due to thermal decomposition of BPZ in closed pressure vessel

してシリコンオイルを用い、これらの試料を各試料容器内容積の80 vol%充填し、電気炉に圧力容器を入れ、試料内部が2K/minまたは10K/minとなるような加熱速度で加熱し、熱電対(SHIMADEN製、

φ3.2CA, TD-11S)を用いて、Fig. 3に示す各試料測定点における温度上昇挙動を調べた。

2.3.2 圧力発生挙動

有機過酸化物としてTCPおよびBPZの2種、アゾ

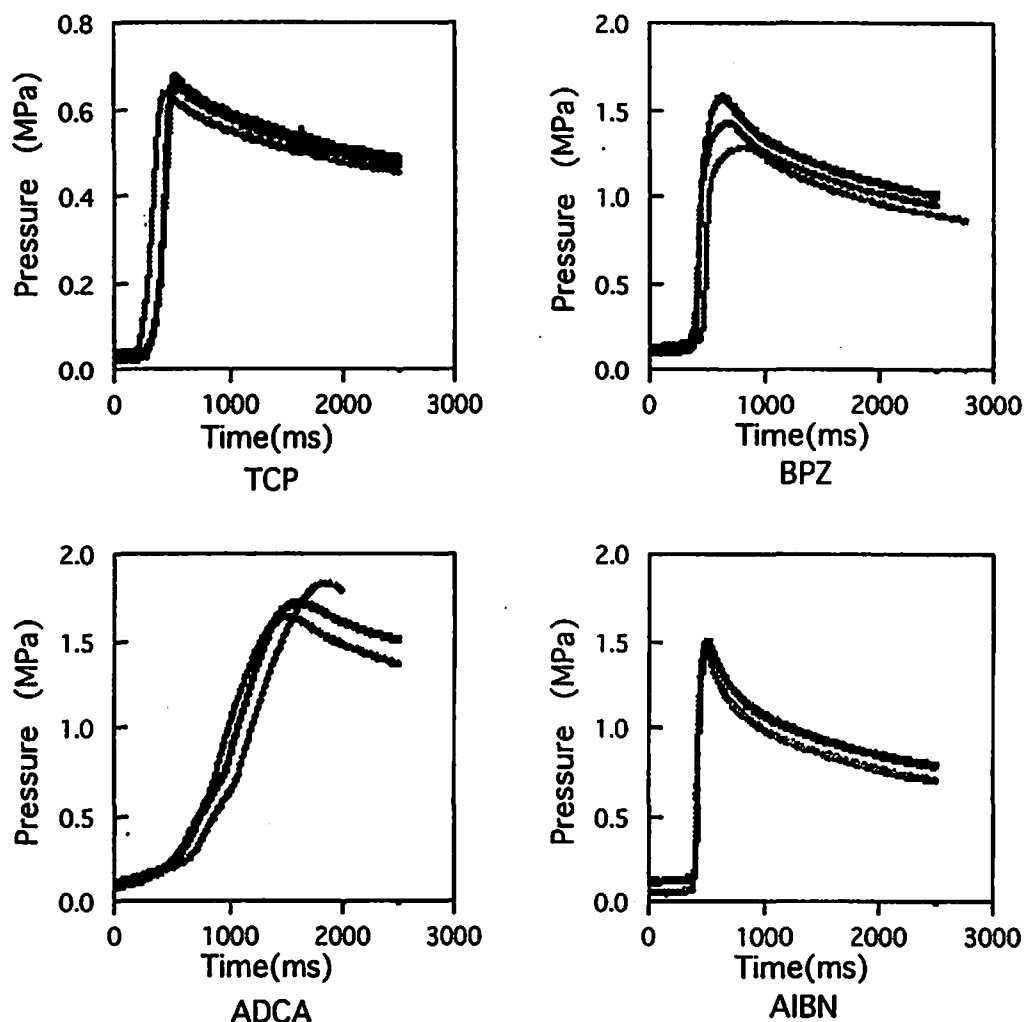


Fig. 7 Time-pressure profiles due to thermal decomposition of self-reactive materials in closed pressure vessel
 Pressure vessel: 100ml, Sample weight: 2g, Heat rate: 2K/min

化合物としてAIBNおよびADCAの2種の計4種類の自己反応性物質について内容積30 mlまたは100 mlの密閉型圧力容器を用い、充填率0.02g/mlまたは0.05g/ml、加熱速度2K/minまたは10K/minの各種条件下で、密閉下での自己反応性物質の加熱分解に伴う圧力発生挙動を各3回ずつ繰り返し測定して再現性を評価した。

2.4 反応計算方法

代表的な自己反応性物質の一つであるADCAについて加熱分解による圧力発生挙動を解析するため、反応計算プログラムSENKINを用いて反応計算による圧力発生挙動のシミュレーションを試みた。ADCAの熱分解機構をFig. 4に示す。各反応の反応速度定数は文献値⁶⁾を用いた。ADCAおよびその分解生成物の熱力学データは、SENKINの熱力学データベースの値およびデータがないものについては半経験的分子軌道法計算プログラムMOPAC93⁷⁾のPM3法とグループ加性性則を用いた計算プログラムTHERM⁸⁾により算出

した値を用いた。初期条件としては体積一定、1気圧、断熱系とし、初期温度を変化させて発生圧力についての計算を行った。

3. 結果と考察

3.1 加熱の均一性

Fig. 5に密閉型圧力容器内試料の各測定点での温度分布を示した。Fig. 5より、試料位置についてはヒーター部に接している底部および側部に近い試料の温度が中心部に比べて若干高く、特に加熱速度が大きい場合に顕著となったことがわかった。また、加熱速度2K/minと10K/minの場合では、2K/minの場合の方が試料の各測定点における温度差が小さく、容器サイズについては、100ml容器に比べて30ml容器の方が試料がより均一に加熱されているといえる。しかしながら、この電気加熱による方法は、各試料測定点での温度分布は比較的均一であるといえる。

3.2 圧力発生挙動の再現性

Fig. 6にBPZを試料として各種条件下で加熱分解さ

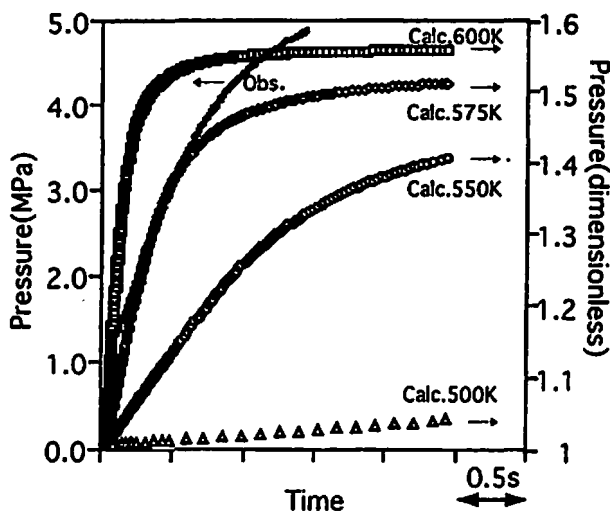


Fig. 8 Observed and calculated time-pressure profiles

Experiment	Calculation
Pressure vessel: 100ml	Constant volume
ADCA: 5g	Adiabatic conditions
Heat rate: 2K/min	Pressure: 1 atm

せた時の圧力発生挙動を示す。また、Fig. 7に内容積100mlの圧力容器を用いて加熱速度2K/min、試料量2gの条件下で4種類の試料について加熱分解させた時の圧力発生挙動を示す。

Fig. 6より、加熱速度、圧力容器サイズ、試料量によらず、BPZの密閉下での加熱分解による圧力発生挙動はすぐれた再現性を示しているといえる。次に、試料量一定、圧力容器の内容積一定の場合は、加熱速度を変化させても圧力発生挙動に顕著な変化は認められなかった。また、加熱速度一定、圧力容器の内容積一定の場合は、試料量を変化させると、最大到達圧力 P_{max} は充填率に比例して増大し、平均圧力上昇速度 dP/dt も増大した。さらに、加熱速度一定、試料充填率一定で圧力容器の内容積として30mlおよび100mlのものを用いて加熱分解させると、 P_{max} および dP/dt ともに内容積100mlを用いた場合の方が大きくなった。

また、Fig. 7より、各種試料の圧力発生挙動を示す。各種試料の圧力発生挙動の再現性は試料により若干異なるが、比較的良好であるといえる。以上から、密閉型圧力容器試験は試料の種類、加熱速度、圧力容器サイズ、試料量によらず、再現性のある圧力発生挙動を示す方法といえる。物質の種類として P_{max} はADCA>AIBN>BPZ>TCP、 dP/dt はAIBN>BPZ>TCP>ADCAの順に減少を示し、密閉型圧力容器試験により圧力発生の激しさに関する評価が可能であるといえる。

3.3 反応計算による圧力発生挙動解析

Fig. 8に密閉型圧力容器試験によるADCAの加熱分解時の圧力発生挙動と反応計算プログラムSENKINを用いて行った計算結果を示す。計算結果は実験結果と類似の挙動を示し、反応温度が高くなるにしたがって圧力発生速度が増大する傾向を示す。ADCAの圧力発生挙動は、575Kでの計算結果と比較的類似した挙動を示しているが、この温度はADCAの分解開始温度480-490Kより約100K高い値である。反応計算の際に反応温度をいかに設定するかについては、今後さらに検討を行う必要があるが、自己反応性物質の熱分解機構に関する知見が得られれば、その熱分解による圧力発生挙動は反応計算プログラムSENKINを用いて、予測できる可能性があることが示された。

4. まとめ

密閉型圧力容器を用い、電気加熱方式を用いた均一加熱により、自己反応性物質の密閉下での加熱分解による圧力発生挙動から、自己反応性物質の加熱分解の激しさに関する危険性評価を試みた。

その結果、この方法は、圧力容器内の試料の温度が比較的均一で、各種条件で試料の種類によらず、再現性の良い熱分解挙動に関する結果が得られることがわかった。また、自己反応性物質の加熱分解による圧力発生挙動は熱分解機構に関する知見を得ることによって反応計算プログラムSENKINを用いて、予測できる可能性があることが示された。

謝 辞

本研究を行うにあたり、御指導、御助言を頂いた危険物輸送国連対応委員会圧力容器試験部会、三菱化学(株)飯塚義明氏、自治省消防研究所長谷川和俊氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 吉田忠雄・田村昌三編著、「反応性化学物質と火工品の安全」, p205-215, 大成出版社(1988)
- 2) United Nations, "Recommendations on the transport of dangerous goods. Test and Criteria", 1ST/SG/AC.10/11/Add.1(1988)
- 3) 田中則章, 劉栄海, 和田有司, 矢橋英郎, 伊藤葵, 田村昌三, 吉田忠雄, 第21回安全工学研究会発表会要旨, p129-132(1988)
- 4) 香沢俊雄, 和田有司, 田村昌三, 吉田忠雄, 安全工学, 29(4), p257-265(1990)
- 5) 松永猛裕, 飯田光明, 渡辺正俊, 第22回安全工学研究発表会要旨, p153-156(1989)
- 6) 脇国男, 山下忠孝, 日本化学会誌, p2359-2363(1972)



A Study on closed pressure vessel test(1)

—Reproducibility of time-pressure profile due to thermal decomposition—

by Kenji AOKI*, Yoshiaki AKUTSU*, Mitsuru ARAI*
and Masamitsu TAMURA*

We have attempted to devise a closed pressure vessel test apparatus to evaluate the violence of decomposition to heat for self-reactive materials.

By uniformly heating a sample placed in a glass cup in the closed pressure vessel using an electric heating system, we could obtain more reproducible and reliable data on time-pressure curves due to their thermal decomposition in the closed vessel for various self-reactive materials under various testing conditions.

We have also attempted to simulate the time-pressure profile due to thermal decomposition of ADCA using the reaction calculation program "SENKIN". As a result, it was shown that the time-pressure profile simulated was similar to that observed. We can say that if we understand its thermal decomposition mechanism, we may predict the time-pressure profile due to its thermal decomposition.

(*Department of Chemical System Engineering, School of Engineering,
The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656,
Japan)

