

反応性物質の危険性評価試験における問題点

板垣晴彦*, 藤本康弘*, 安藤隆之*
松田東栄*, 琴寄 崇*

Consideration of Hazard Test Methods for Reactive Chemicals

by Haruhiko ITAGAKI*, Yasuhiro FUJIMOTO*, Takayuki ANDO*
Toei MATSUDA* and Takashi KOTOYORI*

Abstract; In chemical industries, various tests have been carried out to evaluate potential hazard of the reactive chemicals which easily decompose or ignite by heat or mechanical shock. Usually, those testing methods have been used pure chemicals. These reactive chemicals, however, are often contaminated with residual reactants or impurities such as rust in manufacturing processes. Therefore, the evaluation for the contaminated reactive chemicals may be different from those for the pure chemicals.

In this report, the following three items were investigated to evaluate the hazards of reactive chemicals with a view of handling in the manufacturing processes, using for an example benzoyl peroxide(BPO).

- (a) Influence of thermal stability by contamination.
- (b) Hazard of dust explosion.
- (c) Decomposition hazard resulting from ignition of contaminated flammable liquid.

The results showed that some of the impurities in BPO such as residual reactant of benzoyl chloride or contaminated substances of sodium hydroxide, ferric chloride or ferric oxide decreased the thermal stability.

From the result of BPO dust explosion test, the minimum ignition energy was around 10 mJ and the concentration of explosion lower limit was presumed to be less than 15 g/m³.

The residual methanol in BPO gave a great effect in the explosion hazard, showing that the ignition of methanol vapour easily propagated to the ignition and explosion of the BPO powder clung on the wall of vessel. The accumulated BPO on the bottom of the vessel, however, would not ignite by the methanol flame if fine BPO were not existent.

Keywords; Hazards tests, Reactive chemicals, Impurities, Dust explosion, Decomposition by Methanol flame, Benzoyl peroxide

1. はじめに

反応性物質は、通常、比較的低い温度であっても熱や衝撃などによって容易に分解や発火、燃焼を起

こす物質である。この反応性物質には、それ自身のみで分解などを始める自己分解性の物質、及び、他の化学物質との混合で分解、発火などを始める物質がある。

このような反応性物質は、危険性を潜在的に有し

*化学研究部 Chemical Safety Research Division

ているため、これまでさまざまな面から危険性の試験がなされ、評価が行われてきた¹⁾。

ところで、実際の反応性物質の製造や取り扱いの工程においては、不純物が混入したり、製造原料が残留していたりすることがある。また、反応性物質に対する熱、衝撃などのエネルギーが、一般の危険性評価試験とは別の形態で与えられたりすることがある。このような場合に、従来の試験では見られない危険性が現れてくる可能性があるが、それらについて論じた報告はあまり見あたらない。

本報告は、反応性物質の取扱い時における危険性を評価することを目的として、(1) 不純物の混入による危険性、(2) 粉じん爆発の危険性、(3) ガス爆発を着火源とする爆発危険性、の3項目について検討している。

なお、今回の試験の対象試料には、有機過酸化物のうち工業的に利用されており、かつ、衝撃・摩擦・電気火花に対して比較的鋭感で、爆発性物質に格付けされている過酸化ベンゾイル（以後 BPO と表記）の乾燥品を選んだ。

BPO は、重合開始剤や硬化剤、架橋剤などとして工業的にも重要な化合物で、優れた反応性を持っている反面、低い温度で分解を始める危険性を持っている。特に BPO の乾燥品は爆発しやすく、製造・貯蔵中の爆発事故が多数報告されている²⁾³⁾。

2. 不純物の混入による危険性

反応性物質の製造や利用においては、さまざまな物質の混入や残留の恐れがある。そこで、いくつかの不純物を混入させて各種の危険性評価試験を行った。

2.1 混入させる不純物

混入不純物には、BPO の製造や乾燥などの取扱い時に混入が予想される物質として、製造原料の塩化ベンゾイルと苛性ソーダ、設備からの混入物質として酸化鉄と塩化鉄、また、酸性物質として塩酸を選んだ。

2.2 70°C 加熱試験

加熱試験は、試料をある一定温度に保持した際に、試料が発熱するか否かで、熱に対する安定度を試験する方法である。試験方法は、Fig. 1 のとおり、あらかじめ一定温度に保持しておいたアルミブロック恒温槽の中へ、外径 15 mm の試験管に入れた供試試

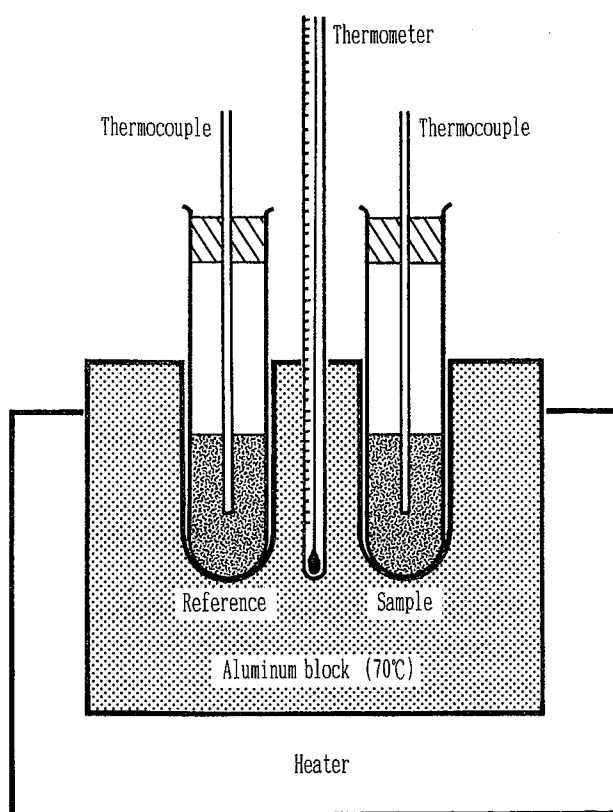


Fig. 1 Heat test apparatus
70°C 加熱試験装置

料と何も混入しない対照試料を挿入する。そして、2つの試料の中心部の温度を熱電対で測定し、供試試料の発熱の有無を調べた。

供試試料は、BPO を 2.3g とし、不純物は BPO の 1wt.% とした。不純物の BPO への混入は、あまりかき混ぜずに不均一状態とした。なお、恒温槽の保持温度は、対照試料の不純物を混入しない BPO が発熱しない温度の 70°C に設定した。

Fig. 2 は発熱が認められた供試試料の温度変化である。苛性ソーダ、塩化ベンゾイル、または塩酸を添加した場合は、恒温槽に挿入後、10 ~ 17 分で試料中心部の温度が 75°C を越えた。塩化鉄を混入した試料では、恒温槽に挿入して約 1 分後で壁面近傍は 70°C 近くになったと思われるが、中心温度はまだ 30°C ほどの時点で大音響を発して爆発した。

Fig. 2 のほかに、酸化鉄、鉄粉、アルミ粉、銅粉、安息香酸メチル、または安息香酸を BPO に混入して加熱試験を行ってみたが、これらには BPO に対する発熱の効果が認められなかった。

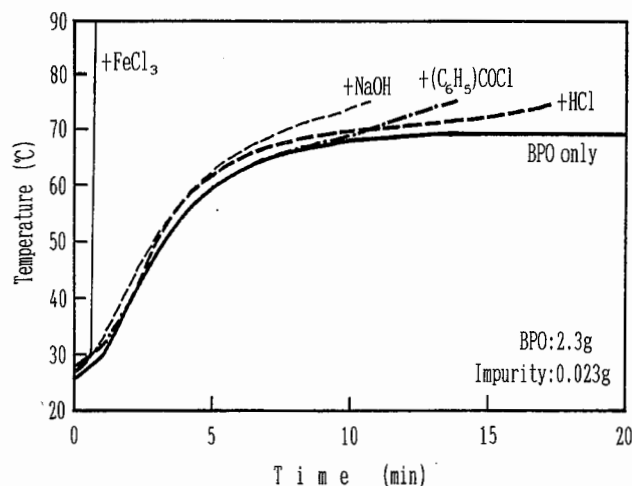


Fig. 2 Results of 70°C heat test of BPO with impurity
BPO に不純物を混入したときの 70°C 加熱試験の結果

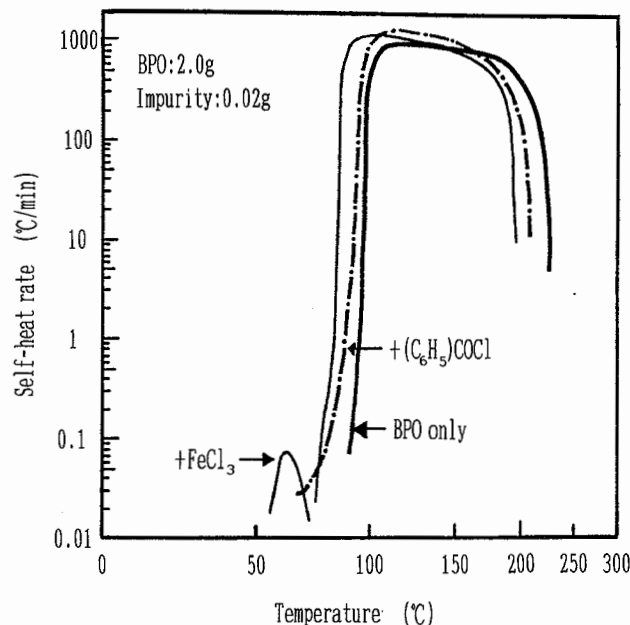


Fig. 4 Variation of self-heat rate with temperature for BPO with impurity
不純物を混入したときの BPO の自己発熱速度

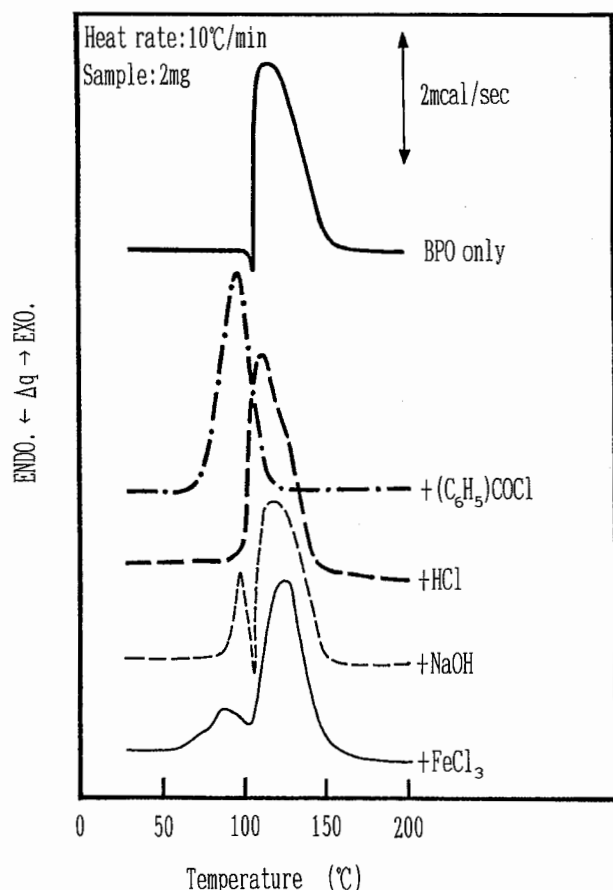


Fig. 3 DSC curve for BPO with impurity in air using sealed cell
BPO に不純物を混入したときの密封セル DSC 曲線

2.3 DSC と ARC による発熱開始温度の測定

混入不純物による BPO の発熱への影響について DSC (示差走査熱量測定) と ARC (暴走反応測定装置) を用いて測定した。

DSC 測定には、熱流束型 DSC (Du pont 910 型) を使用した。ステンレス容器に BPO 約 2mg と BPO の約 10wt.% の不純物をいれて密封し、昇温速度 10°C/min で加熱した。

Fig. 3 はそれらで得られた DSC 曲線で、塩化ベンゾイル、塩酸、苛性ソーダ、または塩化鉄を混入した場合に、BPO の発熱開始温度が低下した。最も低かったのは塩化鉄の 55°C で、塩化ベンゾイルの 64°C がこれに続く。

塩化鉄と塩化ベンゾイルについては、さらに断熱測定を ARC を用いて行った。測定は常圧空気中で行い、試料は、BPO 約 2g と BPO の約 1wt.% の不純物の混合物とした。

自己発熱速度と発生圧力の測定結果を Fig. 4, 5 に示す。ARC においても自己発熱開始温度は低下し、何も混入しない BPO は 91°C であったが、塩化鉄や塩化ベンゾイルを混入した BPO は、それぞれ 57°C, 67°C, となった。一方、発生圧力の最大値は不純物

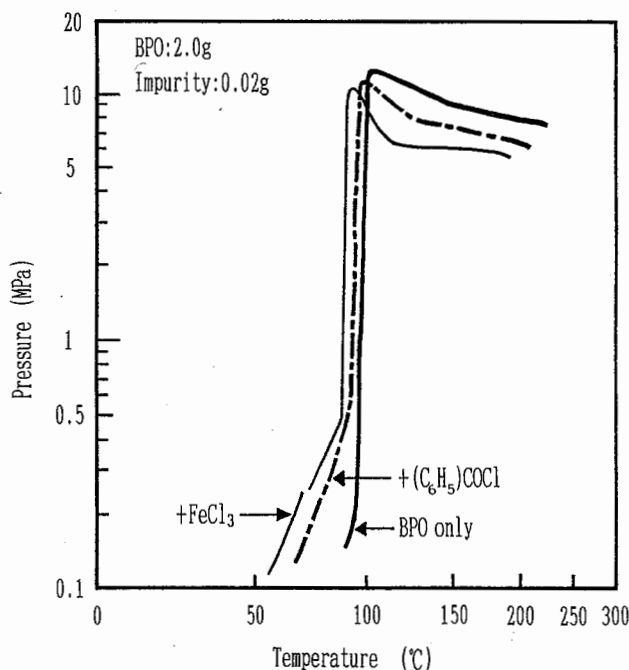


Fig. 5 Pressure increase with temperature for BPO with impurity
不純物を混入したときのBPOの発生圧力

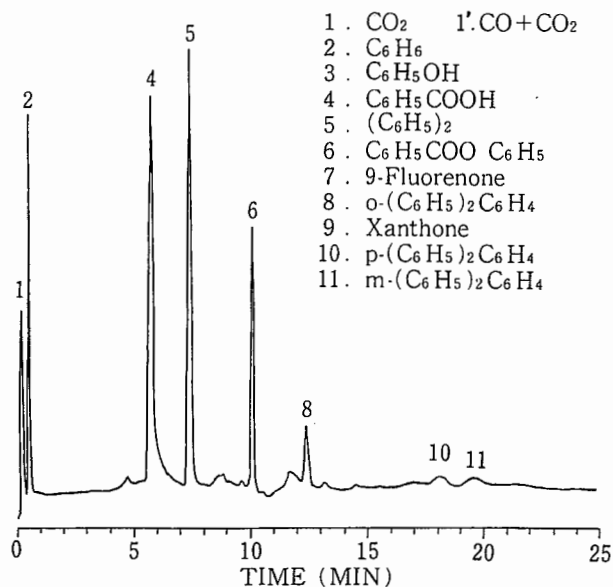


Fig. 6 TIC of evolution products from BPO decomposed at 255°C
BPOの255°Cでの熱分解生成物のTIC

が存在すると若干減少するようであるが、それでも10MPaを越えており、大きな爆発威力を有する点に変わりはない。

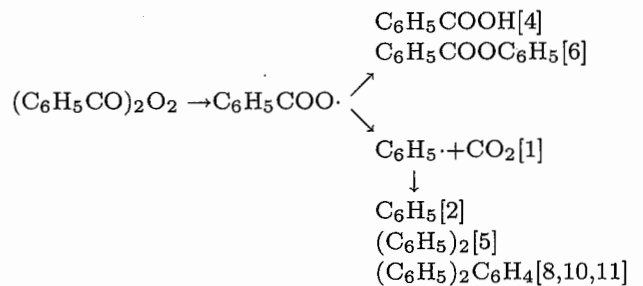


Fig. 7 Process of thermal decomposition of BPO
BPOの熱分解経路

2.4 熱分解時の不安定中間生成物

不純物の混入により発熱開始温度が低下するのは、BPOの熱分解機構になんらかの作用が働くためと思われる。そこで、純粋なBPOの熱分解機構の解明のため、熱分解反応過程における中間生成物の分析を行った。分析にはGC-MS装置を用い、キューリーポイントパイロライザーを用いて熱分解させたBPOの分解生成物をオンカラムでGC-MS装置に導入した。

Fig. 6は、パイロヒル温度を255°CとしたときのTIC(トータルイオンクロマトグラム)である。255°Cでの主生成物はピフェニル、安息香酸、安息香酸フェニル(PHB)及びベンゼンであり、そのほかに二酸化炭素やテルフェニルの α -, m -, p -各異性体が認められる。この結果から、BPOの熱分解経路はFig. 7のようであると推定される。

Fig. 8は、熱分解温度による熱分解経路の差異をみるため、パイロヒル温度を1040°Cと高とした際のTICである。255°Cでの生成物に加えて、一酸化炭素、フェノール、9-フルオレノン、キサントンが新たに生成している。これらは、PHBの生成割合が255°Cの時よりも減少していることから、一旦生成したPHBがFig. 9の経路によって、さらに分解したためと推定され、温度による熱分解経路に大きな差異はないと思われる。

以上で推定されたBPOの熱分解経路から、発熱開始温度が塩化ベンゾイルや塩化鉄の混入で大幅に低下したのは、塩素が $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$ ラジカルの生起、または消失になんらかの作用を及ぼしたためと推定される。

2.5 落球感度試験

衝撃に対する爆発危険性は、落球感度試験装置で

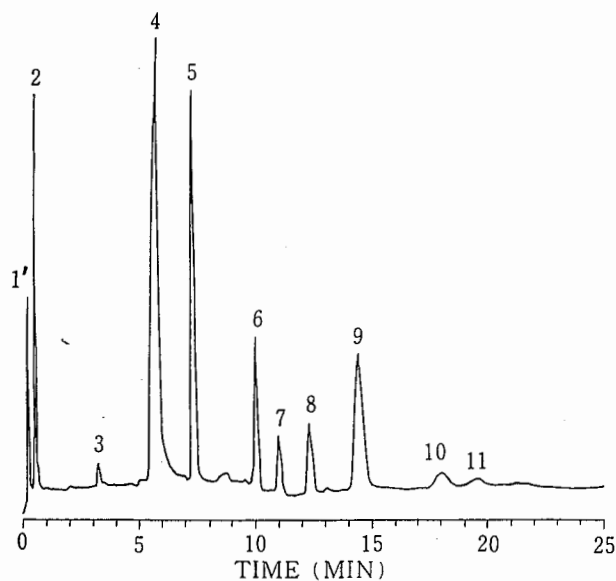


Fig. 8 TIC of evolution products from BPO decomposed at 1040°C
BPO の 1040°C での熱分解生成物の TIC

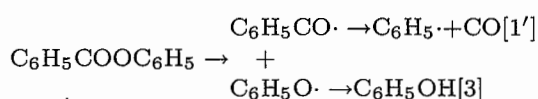


Fig. 9 Process of thermal decomposition of PHB
PHB の熱分解経路

測定した。この試験においては、鋼柱（直径 12 mm、高さ 12 mm）の間に試料をはさみ、その上に 261g の鋼球を落下させ、試料の爆発の有無を観察した。乾燥 BPO は、落高 40cm の場合、半爆であったが、乾

燥 BPO に酸化鉄を混入すると落高 20cm でも完爆した。一方、塩化鉄は、乾燥状態では落高 20cm で半爆となるが、潮解性がありしばらくして潮解した後では 40cm に高くしても爆発しなくなった。

2.6 摩擦感度試験

摩擦感度は、BAM 式摩擦感度試験により行った。その結果、荷重が 4kgf の場合は、乾燥 BPO 及び塩化ベンゾイル、塩酸、塩化鉄、または酸化鉄を混入した BPO のいずれも部分的分解を示す条痕が残るのみで明確な差は認められなかった。

2.7 不純物による BPO の分解・爆発の危険性

反応性物質の 1 つである BPO の製造や取扱いの過程で、不純物が混入した時の危険性を評価するため、BPO にいくつかの不純物を混入して各種の試験を行った。その結果、不純物の種類によっては、熱安定性や衝撃感度に対して影響を与え、爆発危険性を増大させることがあることが確認された。

つまり、製造工程にある BPO は、反応終了後の洗浄が不十分であったり、乾燥工程などにおいて鉄さびや塩化鉄などが混入したりすると、純粋な BPO よりも分解や爆発の危険性が大きくなることが考えられる。

3. 粉じん爆発の危険性

反応性物質は、しばしば粉体の形で取り扱われている。粉体の反応性物質が、袋詰めや投入などの作業の際に空気中に浮遊すると、粉じん爆発を引き起こすことが考えられるので、その危険性について検

Table 1 Effect of the impurities on BPO explosion
BPO の爆発危険性に対する混入不純物の影響

Hazard test	Impurity	None	(C ₆ H ₅) -COCl	HCl	NaOH	FeCl ₃	Fe ₂ O ₃
Heat test at 70°C		No-exo.	Exo.	Exo.	Exo.	Expl.	No-exo.
Exothermic onset temperature. (°C)	DSC	108	64	84	76	55	108
	ARC	91	67	--	--	57	--
Drop ball test (261g 40cm)		△	--	--	--	△*	○
Friction sensitivity test	(4kgf)	△	△	△	--	△	△

Exo: Exotherm, Expl: Explosion, ○: Explosion △: Partially explosion * No explosion after deliquescence

Table 2 Minimum ignition energy for BPO
最小着火エネルギーの測定結果

E (mJ)	50	25	15	7.5	5
Result *1	Expl. 1/1	Expl. 1/1	Expl. 1/2	Comb. 1/5	No-expl. 0/5

*1: (No. of explosion/No. of tests)

討した。

3.1 最小着火エネルギー

粉体状の反応性物質は容易に粉じん爆発を起こすと考えられるが、その最小着火エネルギーの値は、あまり多くは報告されていない。そこで、400メッシュパスの乾燥 BPO について、容積 8ℓ のハルトマン式粉じん爆発試験装置を用いて最小着火エネルギーを測定した。着火源はコンデンサーの充電電荷の放電火花を用い、その時の電極は直径 6 mm の鋼球とし、間隔を 2 mm に設定した。

まず、着火エネルギーを一定にし、試料量を 2, 4, 6g と変化させて測定した結果から、再現性の良い試料量 6g (平均濃度 750g/m³) について、最小着火エネルギーの測定を行うことにした。

測定は、放電電圧を 10kV で一定とし、コンデンサ容量を 1000pF から 500, 300, 150, 100pF まで順次減じていき、試料の爆発の有無を観察した。

Table 2 の結果から、乾燥 BPO の最小着火エネルギーは 10mJ 内外と判定される。しかし、Table 2 に示したエネルギー値は、コンデンサーへの充電電荷量であり、回路での損失や残留、または電極への熱エネルギーの損失のため、実際の着火に要する電気火花エネルギーはこの値よりも小さい。なお、この値は爆発性の粉じんの中では低い部類に属する。

3.2 爆発下限界濃度

BPO の粉じん爆発における爆発下限界濃度は報告されていないが、反応性物質の 1 つであるヘキサメチレンテトラミンの粉じん爆発における下限界濃度が、15g/m³ と報告されている⁴⁾。BPO はヘキサメチレンテトラミンよりも発熱開始温度が低く、かつ、発熱量が多いことから、爆発下限界濃度は 15g/m³ よりも小さく、数 g/m³ であると予想される。一般的な有機粉じんの爆発下限界濃度が 100 から 300g/m³ 程度であることを考えると、BPO の場合は、軽く舞い

上がった程度で爆発する可能性があると言える。

3.3 BPO の粉じん爆発の危険性

乾燥 BPO の粉じん爆発について爆発下限界濃度と最小着火エネルギーを検討した結果、いずれも低い値であった。従って、袋詰めや投入などといった空気中に BPO が浮遊する可能性がある作業においては粉じん爆発を起こす危険性があると言え、その対策を立てておく必要があろう。

4. ガス爆発を着火源とする爆発危険性

反応性物質の製造や利用においては、反応性物質単独ではなく、有機溶剤などの可燃性液体や可燃性ガスが共存したり混入したりする場合がある。これらにはガス爆発の危険性があるため、このガス爆発に伴って生じる反応性物質の爆発危険性を試験した。

4.1 ガス爆発を着火源とする反応性物質の爆発

ガス爆発の際に必要な着火エネルギーは、固体や粉じんの爆発よりも少ないエネルギーで充分である。従って、もし反応性物質がガス爆発を着火源にして爆発するのならば、反応性物質を直接爆発させることができない弱い着火源でも、ガス爆発を介して反応性物質の爆発を引き起こすことが想定される。

本試験は、ガス爆発のような瞬間的な火炎が反応性物質の分解や発火などを起こすか否かを調べるものである。なお、実験操作の容易さから、可燃性ガスの代わりに可燃性液体であるメタノールの蒸気を利用した。

4.2 メタノール蒸気のガス爆発による爆発試験

試験方法は、まず、呼び容量 500 ml のピーカーに試料の BPO とピーカー内で爆発範囲に入るように計算した量のメタノールを入れたのち、上部をポリエチレンフィルムで密封した。しばらく放置してメタノールを蒸発させ、ピーカーの上部空間に爆発性の

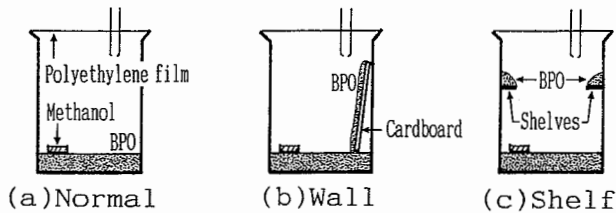


Fig. 10 Explosion vessels
実験に用いた容器

メタノール蒸気を形成させた。次に、電気火花を利用してガス爆発を起こさせ、ビーカー底部の試料が爆発するかを観察した。なお、試験は、Fig. 10のように試料の容器壁への付着や舞い上がりの影響をみるため、壁面や棚の細工をした試験も合わせて行った。

何も細工しない容器の場合、メタノール蒸気が着火爆発するだけで、BPOには誘爆しなかった。ガス爆発の様子をビデオで観察したところ、Fig. 11-(a)のように、オレンジ色の火炎が容器の高さの半分程まで一瞬認められ、実験後のBPOの表面にも部分的な黒い変色があった。これは、BPOの分解反応が一部分に留まったことを表している。

容器壁への付着がある場合、メタノールのガス爆発に続いてBPOの爆発が起こった。爆発の伝播の過程は、Fig. 11-(b)のとおり、メタノールの青白い火炎の後をBPOのオレンジ色の火炎が追いかけて行き、オレンジ色の火炎が底部のBPOに達して一瞬の後、大きな爆発が起こった。つまり、可燃性蒸気が燃焼して伝播する火炎が容器壁面に付着した少量のBPOを燃焼させ、そのBPOの燃焼が容器底部のBPOの爆発を引き起こしている。

棚に少量のBPOを載せておく場合、そのBPOに粒状品を用いるとBPOの爆発は起こらないが、粉状のBPOの場合は底部のBPOが爆発した。

粒状BPOを載せておく場合、Fig. 11-(c)のようにオレンジ色の火炎が容器の上端から容器の高さの半分弱の部分まで成長するのが認められた。この火炎の大きさは、何も細工しない容器での火炎よりも大きく、容器壁への付着がある容器での火炎より小さかった。棚に載せておいたBPO試料が実験後でもほぼそのまま残っていたことを考慮すると、浮遊したBPOの量がかなり少なく、燃焼が弱く、底部のBPOに伝爆しなかったと思われる。実際、浮遊しやすい粉状BPOを用いた場合には、毎回底部のBPOにまで誘爆した。

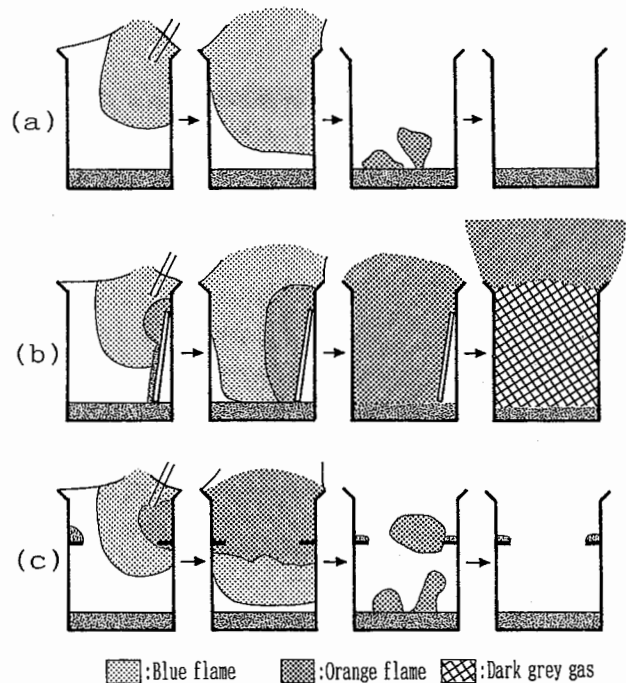


Fig. 11 Development of explosion
爆発の様子

4.3 メタノール蒸気の爆発によるBPOの爆発危険性

BPOが容器底部に堆積している場合には、メタノール蒸気による爆発火炎が直接にBPOの爆発を引き起こすことはできなかった。しかし、BPOが容器壁に付着していたり、容器中に粉じん雲として存在したりすれば、まずそれらのBPOが燃焼し、次にその燃焼が堆積しているBPOの爆発を引き起こすことが確かめられた。

5. おわりに

本報告では、反応性物質の取り扱い時における危険性を評価するため、BPOを例に取り、爆発危険性に関する各種の試験法について検討を加えた。

反応性物質の製造や利用においては、さまざまな物質の混入や残留の恐れがある。そこで、BPOの製造時や取扱いの際に、混入が予想される不純物をBPOに混入して各種の危険性評価試験を行った。その結果、製造原料の塩化ベンゾイルや苛性ソーダのほか塩化鉄や酸化鉄が混入した場合に、BPOの熱安定性や衝撃感度に対する影響が確認された。すなわち、実際に取り扱われるBPOは、製造時の原料の残留や取扱い設備からの鉄さびや塩化鉄の混入があった場合

に、熱や衝撃による爆発危険性が高くなることが考えられる。

粉体の反応性物質には、袋詰めや投入などの作業の際に空气中に浮遊して粉じん爆発を起こす危険性が考えられる。そこで、BPO の粉じん爆発における最小着火エネルギーと爆発下限界濃度を測定した。その値は、それぞれ、10mJ 内外、15g/m³以下といずれも低い値であり、粉じん爆発の危険性は高いと考えられる。よって、BPO を扱う作業に対しては粉じん爆発の対策を立てておく必要があるだろう。

反応性物質の近傍でガス爆発が起きた時には、爆発が反応性物質の爆発にまで拡大する恐れがある。BPO の近傍でメタノール蒸気を爆発させる試験を行った結果、メタノール蒸気の爆発がBPOの爆発にまで拡大する場合があることを確認した。従って、反応性物質を取り扱っている場所に可燃性のガスや蒸気が存在する可能性があるならば、ガス爆発を着火源とする反応性物質の爆発についての対策も考慮する必要があるだろう。

このように反応性物質の製造や取り扱いにおける安全を確保するためには、メーカーや文献の危険性データを参照するのみでなく、実際に行われている取り扱い状況、あるいは、なんらかの異常を想定した状況での危険性についての試験を行っていく必要がある。そして、危険性が見い出されたならば、純品に対する以上に慎重な取り扱いを行うと同時に、危険性を回避する対策を立てる必要があるだろう。

(平成4年3月31日受理)

参考文献

- 1) 例えば、吉田忠雄編著、化学薬品の安全、(1982), 92, 大成出版.
- 2) 日本化学会編、化学防災指針 6, (1980), pp. 123-124, 丸善.
- 3) 過酸化ベンゾイルの爆発, 安全, 41-8 (1990), p. 41.
- 4) 産業安全研究所技術指針, RIIS-TR-87-1(1988), 154.