

3. 過酸化水素の反応における誘導期の検討*

熊崎美枝子**

3. The investigation of induction periods in the reaction of hydrogen peroxide

by Mieko KUMASAKI*

Abstract; Chemical industries and laboratories have utilized various kinds of chemicals. In disposal process, they are gathered into a waste disposal tank for following disposal treatment such as incineration. The gathering involves risk of unexpected reactions; the waste processes generally proceed without enough care while development and production process require for careful quantitative hazard estimation.

Hazard increases in waste disposal tank when induction period exists prior to exothermic reactions. In a disposal process, a tank is left unobserved after disposal since chemicals appear not to start a reaction until induction period completes. Then unexpected runaway reaction or explosion cause severe damage. Even if personnel know necessity of screening test with small amount, the hazard is not obvious during a short period. The test result allows for mixing of large amount of chemicals and causes runaway reaction consequently.

This research focuses on induction period in the reaction between hydrogen peroxide and copper chloride by which a tank car exploded during transporting waste disposal chemicals. This report describes the experimental investigation of the effect of CuCl_2 on hydrogen peroxide and comparing it with two other copper(II) compounds (nitrate: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; and copper sulfate: CuSO_4) and three iron(III) compounds (chloride: FeCl_3 ; nitrate: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; and sulfate: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).

The experiments were performed using a reaction calorimeter. During the experiments at 35°C , 2×10^{-5} mol of copper compounds slowly reacted with H_2O_2 and generated a precipitate. The iron compounds allowed the hydrogen peroxide to violently decompose. A 1×10^{-4} mol solution of CuCl_2 , however, produced a violent decomposition at 35°C . At 15°C , a moderate heat release occurred.

Based on these results, the concentration and temperature dependence of the catalytic ability of CuCl_2 were postulated to contribute to the induction period observed in the accident.

Keywords; Induction Period, Hydrogen peroxide, Copper Chloride,

*本研究の内容はJournal of Loss Prevention in the Process Industries19(2006)307-311に発表したものを一部修正してとりまとめたものである。

**化学安全研究グループ Chemical Safety Research Group

1. はじめに

化学産業では多種多様な化学物質が使用されている。その結果廃棄段階において、実験終了後の混合物や未使用の化学物質が廃液タンクなどに集められる際に、多種類の化学物質が混合されることとなる。製造あるいは開発フェーズでは、あらかじめ安全性についても考慮してデザインされた反応が行われる一方、廃棄段階における混合では、それに伴う化学反応について定量的な安全性評価を行うためのコストをかけることはない。そのため、廃棄過程では常に意図しない反応による危険性が存在する¹⁾。

中でも混合による反応において誘導期が存在する場合に危険性が高まる。誘導期とは反応物を接触させてもある期間反応が殆ど進行しない期間である²⁾。廃棄過程においては混合に伴った変化を注意深く追跡することはないため、混合時には見かけ上変化がないことから適切な措置を講じず、放置している間に反応が進行して爆発に至る。たとえば、小スケールでの実験終了後の物質や未使用の物質は、通常廃棄化学物質用タンク等に溜められる。タンク内の物質は廃棄物処理業者によるさらなる焼却処理などによって無害化されることとなるが、実際に一回の廃棄でタンクに投棄される物質はそれぞれが少量であることが多く、タンク内の物質が一定量に達するまで放置される。その結果、タンク内で様々な物質が複雑に反応を行うが、見かけ上変化がないため危険性は放置され、予期せぬ時機に反応暴走あるいは爆発を起こす。

仮に作業者が多少の安全に関する知見があり、これから混合しようとする廃棄物質をそれぞれ少量取り出して簡単なスクリーニング試験を行ったとしても、誘導期のために混合による危険性を見逃してしまい、結局は大量の物質を混合して大事故を引き起こしてしまう。

そこで本研究では誘導期について知見を得るために、近年誘導期を呈することにより爆発事故を引き起こした過酸化水素 H_2O_2 と塩化銅 $CuCl_2$ の反応機構について検討を行った。

これは、普段 $CuCl_2$ 水溶液と塩化鉄 $FeCl_3$ 水溶液をそれぞれ別のコンパートメントで運搬していたタンク車による事故である。当該タンク車が臨時に過酸化水素水溶液を積載する際、 $CuCl_2$ が入っていたタンクのコンパートメントを洗浄せずに H_2O_2 を積み込んだ結果、爆発を起こしたというものである。積載の際、タンク車の運転手が少量の $CuCl_2$ および $FeCl_3$ と H_2O_2 を混合させて様子を見たが、 $FeCl_3$ とは激し

い反応をするものの、 $CuCl_2$ とは反応しているようには見えなかったため、混合による危険性はないと考え積み込みを行った。その結果、タンク車は首都高速道路を走行中に爆発した。

H_2O_2 は反応環境によって酸化剤あるいは還元剤として働き、その結果、無害な水や水素あるいは酸素を生成することから広く用いられている物質である。特に遷移金属との反応性においては金属が触媒として作用して分解を促進するため、取扱いの際には金属との接触を避けるようにしなければならない。その反応性は古くから検討されてきており³⁾、速度論的な要因や接触する金属の酸化状態、あるいは配位子の酸性度などに左右される⁴⁾。本研究では、誘導期を呈する $CuCl_2$ のほか、対照実験としてアニオンが異なる2種の銅化合物と、対応するアニオンを有する鉄化合物を用いた混触危険性の評価実験を行い、発熱挙動について比較を行うとともに、反応機構について検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

実験には H_2O_2 は安定剤を含有していない濃度30%のものを1ml用いた。銅水溶液は0.2, 0.5, 1.0mmol/gになるよう精製水を加えて濃度調整した水溶液を0.1g用いた。鉄水溶液は0.2mmol/gに濃度調整した。用いた金属イオンは $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n=6,7$), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ である。そのほか塩化物イオン源として塩化カリウム水 KCl を2.0mmol/g水溶液に濃度調整したものを用いた。 KCl は関東化学製、そのほかは和光純薬製を用いた。

2.2 小型反応熱量計

混触危険性の評価は小型反応熱量計SuperCRC (Omnical, Inc.製)を用いた。SuperCRCはRC1同様に、攪拌や混合、試料添加によって発生する熱流束を測定する反応熱量計である。さらに、試料量が最大16mlと少量であるため、RC1では行うことができなかった不安定物質の反応プロセスのスクリーニングに有用である⁵⁾。

実験試料側に1mlの H_2O_2 、参照側に等量の水の入ったバイアルを静置し、熱流束が安定後に金属イオン水溶液を試料側参照側ともに投入する。投入の際にはテフロンチューブを用いた。試料は常に攪拌し、

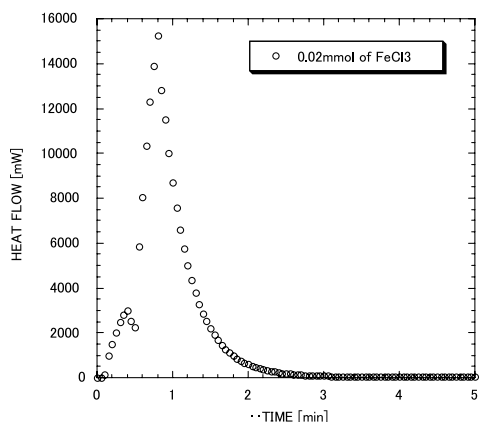


Fig. 1 Reaction heat flow at 35°C as a function of time for the reaction of 0.02mmol of FeCl₃ with H₂O₂ (by injection of 0.2mmol/g of the metal solution)
35°CにおけるFeCl₃とH₂O₂の反応の発熱挙動

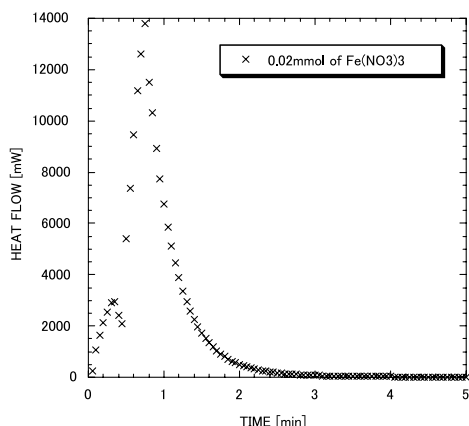


Fig. 2 Reaction heat flow at 35°C as a function of time for the reaction of 0.02mmol of Fe(NO₃)₃ with H₂O₂ (by injection of 0.2mmol/g of the metal solution)
35°CにおけるFe(NO₃)₃とH₂O₂の反応の発熱挙動

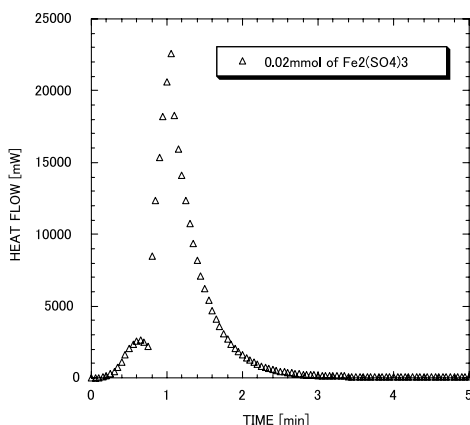


Fig. 3 Reaction heat flow at 35°C as a function of time for the reaction of 0.02mmol of Fe₂(SO₄)₃ with H₂O₂ (by injection of 0.2mmol/g of the metal solution)
35°CにおけるFe₂(SO₄)₃とH₂O₂の反応の発熱挙動

熱挙動を観察した。

2.3 軟X線光電子分光

反応後に得られた少量の沈殿の元素分析にはPHI 5600 ESCA System (ULVAC-PHI, Inc.製)を用いた。X線源用ターゲットにはMg (K α)を用い真空度およそ 10^{-10} 下で測定を行った。帯電による結合エネルギーのシフトはC1sピークを基準として補正した。

3. 結果と考察

35°Cにおける鉄化合物とH₂O₂の混合に伴った発熱挙動を示したのがFig.1~3である。反応溶液中の鉄イオンFe³⁺は 2×10^{-5} mol, H₂O₂は約 9.7×10^{-3} molであり、H₂O₂が完全に反応したことからFe³⁺は触媒的に反応に関与していることが示される。また塩化物、硝酸塩、硫酸塩ともに混合に伴って激しい発熱が検出された。反応後にはいずれもFe³⁺が含まれる橙黄色溶液が得られた。同じく35°Cにおける銅化合物とH₂O₂の混合に伴った発熱挙動を示したのがFig.4である。Fe³⁺の反応と比較して緩慢な発熱を示し、この傾向は測定終了まで続いた。この結果は、塩化鉄とH₂O₂が簡易スクリーニング試験において明らかな反応を示した一方で、塩化銅が見かけ上反応せずに誘導期を示した事実と一致する。

しかし、H₂O₂とFe³⁺およびCu²⁺の反応を酸化還元反応という観点から考えれば、異なる結果が予想される。遷移金属によるH₂O₂の分解反応は酸化還元反応として説明され、例えば既往の研究において酸化ジルコニウムに担持させた金属イオンとの反応では、酸化還元電位と一致する反応性を示している⁶⁾。Fe³⁺と銅イオンCu²⁺とでは、Fe³⁺の方が酸化還元電位が低い。反応の駆動力が酸化還元電位のみで表されるのであれば、Fig.4では逆の結果が示されていることとなる。Cu²⁺が酸化還元電位から期待されるような反応性を示さない原因として、反応によって生じた沈殿による反応確率の低下があげられる。X線光電子分光によりH₂O₂とCuSO₄, Cu(NO₃)₂から得られた沈殿の元素分析を行ったところ、いずれの沈殿からも銅が検出されたがイオウと窒素は検出されなかった。反応の系内に存在する元素を勘案すると沈殿は酸化銅と考えられる。CuCl₂との反応においても沈殿が生成したが、単離作業中に溶解してしまい沈殿の回収はできなかった。これは、沈殿がCuSO₄, Cu(NO₃)₂から生成する酸化銅と同一物質ではなく、塩化物イオンを含む準安定状態化合物である

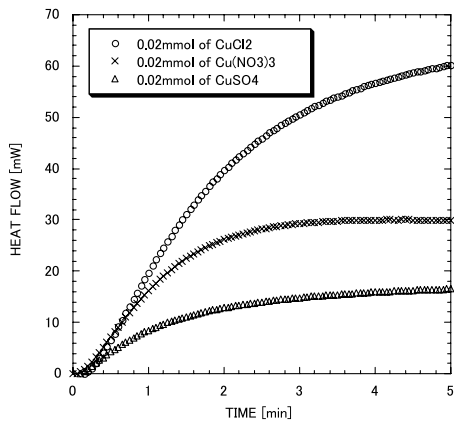


Fig. 4 Reaction heat flow at 35°C as a function of time for the reaction of H₂O₂ with 0.02mmol of copper(II) compounds (by injection of 0.2mmol/g of metal solutions): (1) CuCl₂ (circle), (2) Cu(NO₃)₂ (cross), (3) CuSO₄ (triangle)
 35°Cにおける銅化合物と H₂O₂の反応の発熱挙動：(1) CuCl₂ (○), (2) Cu(NO₃)₂ (×), (3) CuSO₄ (△)

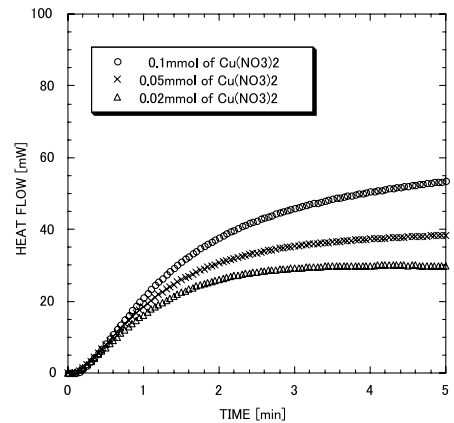


Fig. 6 Reaction heat flow at 35°C as a function of time for the reaction of H₂O₂ with Cu(NO₃)₂ (by injection of 1.0, 0.5, 0.2mmol/g of metal solutions): (1) 0.1mmol (circle), (2) 0.05mmol (cross), (3) 0.02mmol (triangle)
 35°CにおけるCu(NO₃)₂と H₂O₂の反応の発熱挙動：(1) 0.1mmol (○), (2) 0.05mmol (×), (3) 0.02mmol (△)

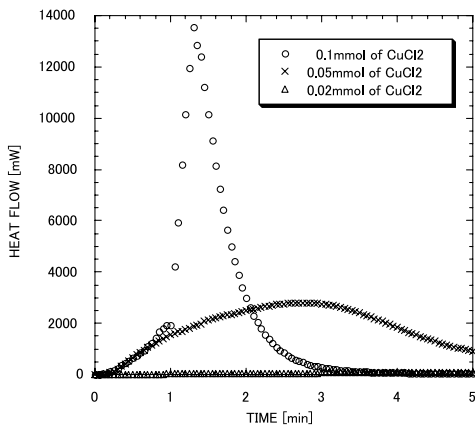


Fig. 5 Reaction heat flow at 35°C as a function of time for the reaction of H₂O₂ with CuCl₂ (by injection of 1.0, 0.5, 0.2mmol/g of metal solutions): (1) 0.1mmol (circle), (2) 0.05mmol (cross), (3) 0.02mmol (triangle)
 35°CにおけるCuCl₂と H₂O₂の反応の発熱挙動：(1) 0.1mmol (○), (2) 0.05mmol (×), (3) 0.02mmol (△)

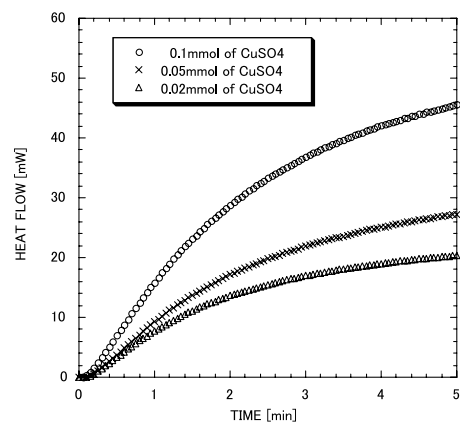


Fig. 7 Reaction heat flow at 35°C as a function of time for the reaction of H₂O₂ with CuSO₄ (by injection of 1.0, 0.5, 0.2mmol/g of metal solutions): (1) 0.1mmol (circle), (2) 0.05mmol (cross), (3) 0.02mmol (triangle)
 35°CにおけるCuSO₄と H₂O₂の反応の発熱挙動：(1) 0.1mmol (○), (2) 0.05mmol (×), (3) 0.02mmol (△)

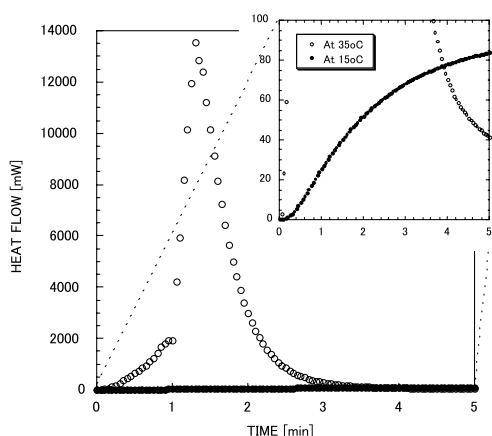


Fig. 8 Reaction heat flows as a function of time for the reaction of H_2O_2 with 0.1mmol of CuCl_2 (by injection of 0.1mmol/g of metal solutions): (1) at 35°C (white circle), (2) at 15°C (black circle). Inset: enlarged figure.

0.1mmol/g の CuCl_2 と H_2O_2 の反応の発熱挙動：(1) 35°C (○), (2) 15°C (●)

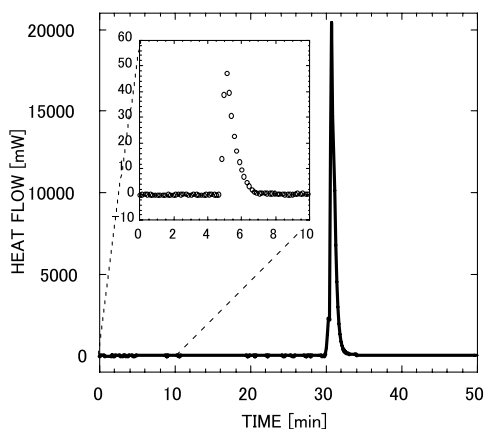


Fig. 9 Reaction heat flow at 35°C as a function of time for the reaction of H_2O_2 with 0.1mmol of CuSO_4 in presence of 0.2mmol of KCl . At 30min after the beginning of the experiment, CuSO_4 was added to the reaction mixture (by injection of 0.1g of 1.0mmol/g of metal solution). Inset: heat release caused by the injection of KCl .

35°Cにおける KCl 共存下での CuSO_4 と H_2O_2 の反応の発熱挙動. KCl の注入して30分後に CuSO_4 を加えた.

ためと考えられる.

さらに Cu^{2+} の投入量による反応性について検討した結果を Fig.5~7 に示す. アニオンにかかわらず 0.02mmol, 0.05mmol, 0.1mmol と投入量の増大に伴って反応速度も増大するが, 0.1mmol の CuCl_2 を投入した場合激しい発熱を示した. 反応後の混合物は $\text{CuSO}_4, \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ からは酸化銅と考えられる沈殿が生成したが, 0.1mmol の CuCl_2 を投入した反応混合物は均一溶液となった. 0.1mmol の CuCl_2 と H_2O_2 の反応の温度依存性について検討したところ 15°C では緩慢な発熱を呈して沈殿が生成していたため, 準安定状態の沈殿の生成は CuCl_2 濃度と温度に強く依存しているといえる. (Fig.8)

これまでの結果から, $\text{CuSO}_4, \text{Cu}(\text{NO}_3)_2, \text{CuCl}_2$ のいずれの銅化合物も H_2O_2 を触媒的に分解させることが示されたが, なかでも CuCl_2 との反応で特異な挙動を示したことから塩化物イオン Cl^- が反応に何らかの影響を与えていると考えられる. Cl^- の効果を検討するために行った, KCl 由来の Cl^- 共存下における CuSO_4 と H_2O_2 の反応を示したのが Fig.9 である. KCl 投入時の熱挙動は図中に拡大されているが, Cl^- 自体は H_2O_2 の発熱分解を促進することは殆どない. しかし, その後 CuSO_4 を加えたところ激しい発熱を示した. また沈殿は検出されなかった. CuSO_4 単独での H_2O_2 との反応では酸化銅の沈殿が生成し, 緩慢な発熱のみが検出されたことから, Cl^- は沈殿生成を抑制し, 反応確率を上げて発熱反応を促進することがわかる. 既往の研究によれば, Cu^{2+} 共存下において Cl^- は H_2O_2 により強酸化剤である HOCl/ClO^- を生成する⁷⁾. 本研究における実験においても, HOCl/ClO^- は生成していると考えられるが, この HOCl/ClO^- は Cu^{2+} と H_2O_2 から生成するはずの酸化銅の生成を阻害したと考えられる. 酸化銅生成と HOCl/ClO^- による酸化銅分解は拮抗しており, CuCl_2 低濃度では酸化銅の沈殿生成が優勢で反応速度低下を招き, 高濃度では, 酸化銅が破壊され急激な反応速度上昇に至ると考えられる.

4. 結論

本研究における実験では, Cu^{2+} は酸化還元電位の高さとは逆に Fe^{3+} よりも H_2O_2 との反応速度が低いことが分かった. また, とくに CuCl_2 による反応では反応速度について濃度および温度依存性が見られ, 硫酸塩, 硝酸塩では緩慢な発熱が見られる反応条件においても大きな発熱速度を示した. Cl^- の効果について検討したところ, 他のアニオンとは異なり, 強

酸化性の化学種が生成することにより、反応速度を低下させる酸化銅沈殿の生成を抑制し、 H_2O_2 の発熱反応を促進する効果があることが分かった。

本研究が参考にした事故では、 H_2O_2 と $FeCl_3$ および $CuCl_2$ を少量ずつ混ぜて様子を見るという簡便なスクリーニング試験を行っている。その結果、誘導期により危険性を見逃したうえ、安全であると確信を得て大量の廃棄 H_2O_2 を混合させることとなった。廃棄物に関しては時間的・金銭的コストを掛けることはなされずに、簡便なスクリーニングテストで済ませる場合があるが、そのスクリーニングテストについても十分な注意を持って行う必要がある。

参考文献

- 1) <http://www.ilpi.com/safety/explosion.html>
- 2) 東京化学同人，化学辞典（1994）
- 3) P.Wardman and L.P.Candeias, Radiation Research, 145, 523-531(1996)
- 4) I.A.Salem, M.Y.El-Sheikh, A.A.A.Younes and A.B.Zaki, International Journal of Chemical Kinetics, 32, 667-675(2000)
- 5) M.Kumasaki, Y.Fujimoto and T.Ando, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 16, 507-512(2003)
- 6) I.A.Salem, R.I.Elhag and K.M.S.Khalil, Transition Metal Chemistry, 25, 260-264(2000)
- 7) K.Frankel, F.Blum and W.Troll, Journal of Cellular Biochemistry, 30, 181-193(1986)

(平成18年12月29日受理)