

反応性物質の燃焼危険性に及ぼす粒子径の影響

渡辺正俊*, 石田英史**, 伊藤 葵**, 田村昌三**, 吉田忠雄**,
村永浩太郎***, 安部隆幸***, 森崎 繁****

改良型タイム-プレッシャー法により、反応性物質の着火時の爆燃による圧力上昇速度の点からの燃焼危険性に及ぼす粒子径の影響について検討した。

その結果、BPO、AIBN等の単一化合物の爆燃時の圧力上昇速度は、粒子径が大きくなるに従い大きくなるが、酸化剤-可燃剤系組成物の場合、 KClO_3 -セルロース系組成物、 KClO_3 -ソルビトール系組成物、 KNO_3 -セルロース系組成物、 KNO_3 -ソルビトール系組成物のような爆燃時の圧力上昇速度の大きい系では、酸化剤および可燃剤の粒子系が小さくなるに従いその圧力上昇速度が顕著に大きくなるが、炭酸ナトリウム過酸化水素付加物-セルロース系組成物、炭酸ナトリウム過酸化水素付加物-ソルビトール系組成物のように圧力上昇速度の小さな系では酸化剤および可燃剤の圧力上昇速度に及ぼす粒子径の影響は顕著には見られなかった。

1. 緒 言

反応性物質に着火エネルギーが与えられた場合の密閉係での爆燃挙動を少試料量で定量的に調べる方法として、筆者等は改良型タイム-プレッシャー(T-P)試験装置¹⁾を試作し、これまでその標準的試験条件¹⁾や酸化剤-可燃剤系組成物²⁾³⁾⁴⁾、火薬類⁵⁾、有機過酸化物⁶⁾、および無機過酸化物-可燃剤系組成物の燃焼危険性評価への適用⁷⁾について検討した結果を報告してきた。

その結果、T-R法は密閉下での反応性物質の着火時の爆燃による圧力上昇の速さから爆燃の激しさを少試料量で定量的に評価できる有効な試験法であることが明らかとなった。

しかし、固体試料の場合、その燃焼危険性は粒子径の影響を受けることが考えられ、粒子径がどの程度燃焼危険性に影響を及ぼすかを明らかにすることは極めて重要と考えられる。

本報告においては、T-P法を用いて、反応性物質の燃焼危険性に及ぼす粒子径の影響について検討した結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 試 料

試料としては、市販の試薬特級である過酸化ベンゾイル(BPO)、 α 、 α' -アゾビスイソプロピロニトリル(AIBN)、酸化剤としての硝酸カリウム、塩素酸カリウムおよび炭酸ナトリウム過酸化水素付加物($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、略称PC)、また、可燃剤としてのセルロースおよびソルビトールをそれぞれふるいにより粒子径をそろえ、シリカゲルを乾燥剤に用いたデシケーター中に保存したものをを用いた。

酸化剤-可燃剤系組成物は遠隔操作が可能な小型V型混合機を用いて3分間混合することにより調製した。

また、着火剤は第1報¹⁾の場合同様、鉛丹とケイ素を重量比7:3の割合で混合したものを1gを用いた。

2.2 試験方法

第1報¹⁾で述べたように改良型T-P試験装置を用いてニクロム線加熱法により1gの着火剤を点火させ、5gの試料の爆燃による圧力が100psi(6.9bar)から300psi(20.7bar)および300psiから500psi(34.5bar)に到達するのに要する時間を測定し、そのときの平均の圧力上昇速度から爆燃の激しさを評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 単一化合物の爆燃の激しさに及ぼす粒子径の影響

単一化合物として、爆燃の激しさが異なるBPOと

昭和62年11月18日受理

*日本パーオキサイド開発部東京研究室
〒123 東京都足立区新田 1-22-6
TEL 03-911-5138

**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)

***日本カーリット保土ヶ谷工場管理部
〒240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区仏向町 1625
TEL 045-331-3042

****労働省産業安全研究所
〒108 東京都港区芝 5-35-1
TEL 03-453-8441

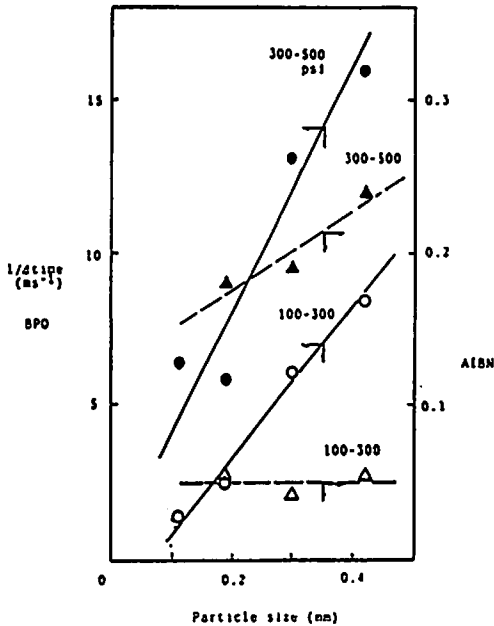


Fig. 1 Effects of particle size on the deflagration properties of BPO and AIBN by the revised time-pressure test
 Sample : 5g
 Igniter : Pb_3O_4 (70wt.%)–Si (30wt.%),
 1g
 Firing method : nichrome wire method
 Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness

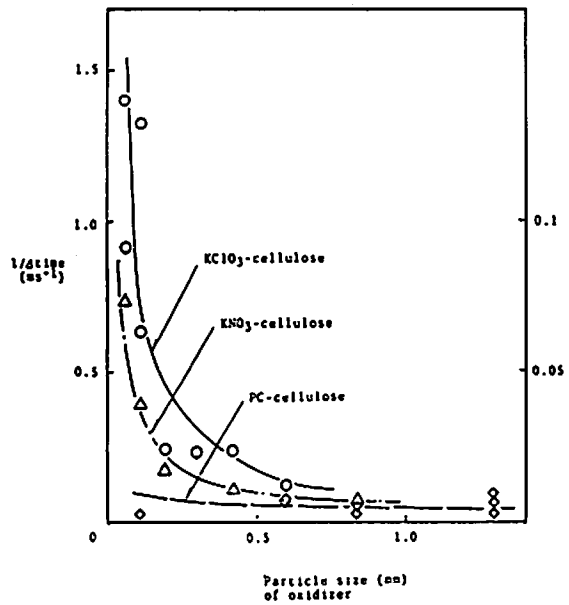


Fig. 2 Effects of particle size of oxidizer on the deflagration properties of the oxidizer-cellulose A mixtures by the revised time-pressure test
 Sample : 5g
 Igniter : Pb_3O_4 (70wt.%)–Si (30wt.%),
 1g
 Firing method : nichrome wire method
 Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness

AIBNを選び、爆燃による平均の圧力上昇速度に及ぼす粒子径の影響について調べた結果をFig. 1に示す。ここで、横軸の粒子径はふるいを用いて粒子径をそろえたときの上下のふるいの目開きの幾何平均値で示した。これより、BPOおよびAIBNについては、粒子径が大きくなるにつれて平均の圧力上昇速度は大きくなり、燃焼危険性が大きくなる傾向があることがわかる。

3.2 酸化剤-可燃剤系組成物の爆燃の激しさに及ぼす粒子径の影響

酸化剤-可燃剤系組成物の爆燃の激しさに及ぼす粒子径の影響を明らかにするため、酸化剤および可燃剤の粒子径を変えた組成物について、その爆燃による平均の圧力上昇速度を調べた。

酸化剤としては、酸化性能の異なる KClO_3 、 KNO_3 およびPCを選び、また可燃剤としては還元性能の異なるソルビトールおよびセルロースを用いた。

可燃剤としてセルロース(幾何平均粒子径0.11mm)を用い、酸化剤として粒子径の異なる KClO_3 、 KNO_3

またはPCを用いた組成物についてT-P試験を行った結果をFig. 2に示す。また、可燃剤としてソルビトール(幾何平均粒子径0.11mm)を用いた場合の同様な組成物についての結果をFig. 3に示す。Fig. 2およびFig. 3より、酸化剤-可燃剤系組成物の爆燃による平均の圧力上昇速度は単一化合物の場合とは逆にいずれの場合も粒子径が小さくなるにつれて増大する傾向を示すといえる。また、その程度は、酸化剤として KClO_3 、 KNO_3 を用いた組成物のように爆燃による平均の圧力上昇速度の大きな系ほど大きい。酸化剤としてPCを用いた組成物のように爆燃による平均の圧力上昇速度の小さな系では、PCの粒子径の影響は顕著には見られない。

一方、 KNO_3 およびPCの幾何平均粒子径を0.11mmと固定し、ソルビトールおよびセルロースの粒子径を変えた組成物についてT-P試験を行った結果をFig. 4に示す。この場合においても、可燃剤の粒子径が小さくなるに従って組成物の平均の圧力上昇速度は大きくなる傾向を示し、その程度は KNO_3 組成物では顕著

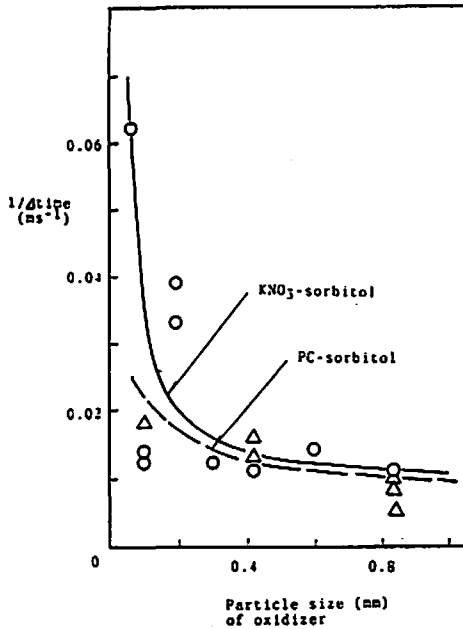


Fig. 3 Effects of particle size of oxidizer on the deflagration properties of the oxidizer-sorbitol mixtures by the revised time-pressure test
 Sample : 5g
 Igniter : Pb_3O_4 (70wt.%) - Si (30wt.%), 1g
 Firing method : nichrome wire method
 Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness

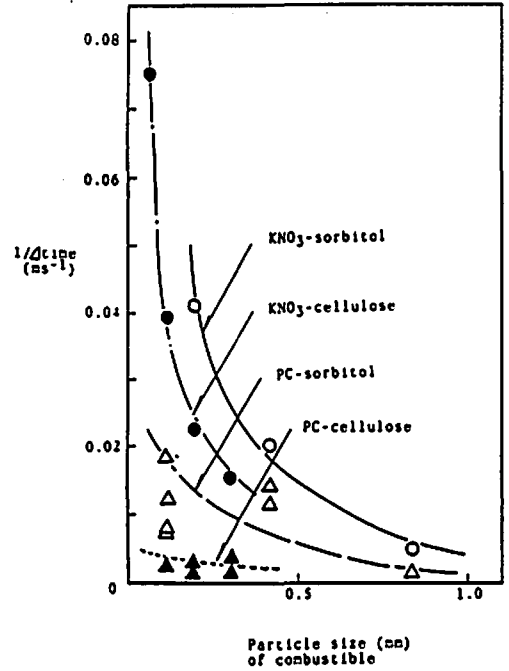


Fig. 4 Effects of particle size of combustible on the deflagration properties of the oxidizer combustible mixtures by the revised time-pressure test
 Sample : 5g
 Igniter : Pb_3O_4 (70wt.%) - Si (30wt.%), 1g
 Firing method : nichrome wire method
 Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness

であるが、PC組成物のように爆燃による平均の圧力上昇速度が小さな系では可燃剤の粒子径の影響は小さいことがわかる。

次に、 KNO_3 およびソルビトールの幾何平均粒子径をそれぞれおよび両者共0.11mm, 0.42mmおよび0.84mmに固定した KNO_3 -ソルビトール系組成物のT-P試験の結果をそれぞれFig. 5, Fig. 6およびFig. 7に示す。Fig. 5~Fig. 7よりいずれの場合も KNO_3 またはソルビトールおよび両者の粒子径が小さくなるに従って爆燃による平均の圧力上昇速度は大きくなる傾向を示し、その程度は KNO_3 またはソルビトールおよび両者の粒子径が小さい方が大きいことがわかる。

3.3 単一化合物および組成物の爆燃の激しさに及ぼす粒子径効果に関する一考察

爆燃による平均の圧力上昇速度は単一化合物の場合は、粒子径が大きくなると増大するのに対して、酸化剤-可燃剤系組成物の場合は逆に粒子径が小さくなる

と増大する傾向を示す。

T-P法のような密閉系での単一化合物の爆燃速度に及ぼす粒子径の影響としては、粒子自体の爆燃速度、粒子の表面積および空隙率等が考えられる。単一化合物の場合は粒子径が大きくなると、粒子内の爆燃の伝播は起こりやすくなるが、一方、粒子の表面積は小さくなり、また、空隙率は大きくなるため粒子間の爆燃の伝播は起こりにくくなると推定される。また、このような密閉系では系内に存在する空気量は少なく、空隙率が大きくても空気存在による爆燃速度の増大は期待できない。したがって、単一化合物の場合、爆燃により平均の圧力上昇速度が粒子径が大きくなると増大するのは、着火剤により着火した粒子内での爆燃の寄与が大きいのかも知れない。

一方、酸化剤-可燃剤系組成物の場合は、二成分からなるため、その爆燃による圧力上昇に及ぼす粒子径の影響はさらに複雑となる。

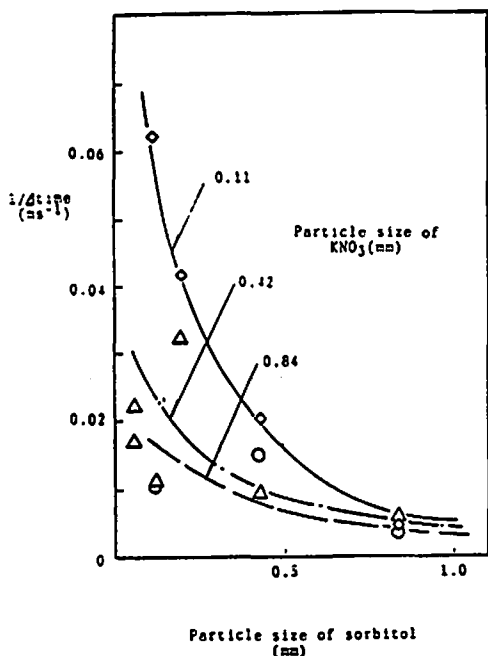


Fig. 5 Effects of particle size of sorbitol on the KNO_3 -sorbitol mixtures by the revised time-pressure test
 Sample : 5g
 Igniter : Pb_3O_4 (70wt.%)–Si(30wt.%)
 1g
 Firing method : nichrome wire method
 Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness

これらの実験から爆燃現象に及ぼす粒子径効果について議論することはできないが、組成物の場合、粒子径が小さくなると、爆燃による圧力上昇が顕著となるのは一つの仮説として、酸化剤または可燃剤の粒子の表面積が大きくなるため、酸化剤粒子の熱分解による酸素成分の可燃剤粒子への供給がよくなるか、または、可燃剤粒子の燃焼熱による酸化剤粒子の熱分解がよくなるためと考えられる。

また、粒子径が小さくなることによる空隙率の減少も上記の酸化剤の熱分解あるいは可燃剤への酸素成分の供給時における熱伝達に寄与するのかもしれない。

いずれにしても、単一化合物および酸化剤-可燃剤系組成物の爆燃による圧力上昇に及ぼす粒子径効果の機構は今後の研究課題であろう。

4. まとめ

T-P法により燃焼危険性に及ぼす反応性物質の粒子径の影響について検討した結果、次の知見を得た。

- (1) 単一化合物については、試験した範囲では、物質の粒子径が大きい方が燃焼危険性が高くなることがわかった。

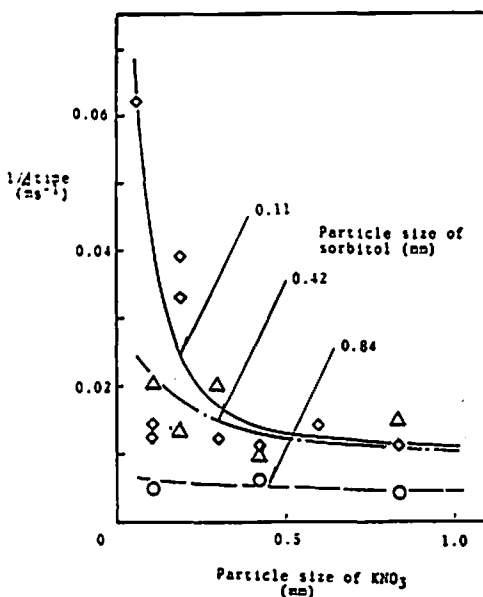


Fig. 6 Effects of particle size of KNO_3 on the deflagration properties of the KNO_3 -sorbitol mixtures by the revised time-pressure test
 Sample : 5g
 Igniter : Pb_3O_4 (70wt.%)–Si(30wt.%)
 1g
 Firing method : nichrome wire method
 Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness

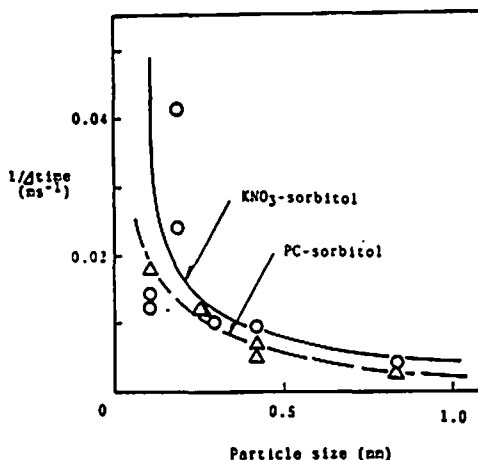


Fig. 7 Effects of particle size on the deflagration properties of the oxidizer-sorbitol mixtures by the revised time-pressure test
 Sample : 5g
 Igniter : Pb_3O_4 (70wt.%)–Si(30wt.%)
 1g
 Firing method : nichrome wire method
 Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness

- (2) 酸化剤-可燃剤系組成物の爆燃による平均の圧力上昇速度は酸化剤および可燃剤の粒子径が小さくなるに従い大きくなる傾向を示し、その程度は KClO_3 および KNO_3 -可燃剤系組成物のように爆燃の激しい系では大きい、PC-可燃剤系組成物のように平均の圧力上昇速度が小さな系では小さい。
- (3) 単一化合物と酸化剤-可燃剤系組成物とで爆燃による圧力上昇速度に及ぼす粒子径効果が異なることについては、その理由は複雑で、機構解明のための研究が今後必要と思われる。

謝 辞

本研究は財火薬工業技術奨励会からの研究助成により行った。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) 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, 47(1), 46(1986)
- 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, 47(1), 17(1986)
- 3) 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, 47(4), 206(1986)
- 4) 吉田忠雄, 田村昌三, 伊藤 葵, 森崎 繁 : 災害の研究, 17, 245(1986)
- 5) 村永浩太郎, 三浦真一, 石田英史, 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, 47(4), 211(1986)
- 6) M. Tamura, H. Ishida, M. Itoh, T. Yoshida, M. Watanabe, K. Muranaga, T. Abe and S. Morisaki : Evaluation of the Deflagration Hazards of Organic Peroxides by the Revised Time-Pressure Test, (1986), Journal of Hazardous Materials in press.
- 7) 渡辺正俊, 石田英史, 伊藤 葵, 田村昌三, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎 繁, 安全工学協会誌, 印刷中

A Study on the Particle Size Effects of Reactive Materials on
Their Deflagration Hazards Using the Revised Time-Pressure Test

by Masatoshi WATANABE*, Hidefumi ISHIDA**, Mamoru ITOH**,
Masamitsu TAMURA**, Tadao YOSHIDA**, Kohtaro MURANAGA***,
Takayuki ABE*** and Shigeru MORISAKI****

We have attempted to examine the particle size effects of reactive materials on their deflagration hazards using the revised time-pressure test.

As the results, it is shown that the apparent rates of pressure rise by deflagration increase with increasing their particle size for such single compounds as BPO and AIBN, but increase with decreasing the particle size of their component for the oxidizer-combustible mixtures.

It is also found that the degree of increase in the rates of pressure rise with decreasing the particle size of oxidizer, and/or combustible should become larger for the mixtures having higher rates of pressure rise.

(*Development Section, Nippon Peroxide Co., Ltd.

1-22-6 Shinden, Adachi-ku, Tokyo 123 (Japan)

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

***Hodogaya Factory, The Japan Carlit Co., Ltd., 1625 Bukko-cho,
Hodogaya-ku, Yokohama 240 (Japan)

****Research Institute of Industrial Safety, Ministry of Labour 1-4-6 Shiba,
Minato-ku, Tokyo 108 (Japan))

寄贈図書紹介

「1988—1989ケミカルスガイド」

化学工業時報社 電話 03-866-8497

A5版 1376頁 18,200円

約6万(メーカー名入り品名は4万余)の化学薬品

名を記載したデータブック・化学薬品の製造メーカー、既存化学物質の番号、商品名は対する化学名などを探すのに便利・在工業火薬編集部(東大)