

## 混合危険およびエネルギー放出の一次予測

吉田 忠雄\*, 飯塚 栄作\*\*, 牧 葉子\*\*\*  
 竹山 象三\*, 高野 絳彰\*\*\*\*, 植竹 和也\*\*

二物質の混合危険の可能性を予測する計算機プログラム EITP を開発した。混合危険の判定基準のパラメタとして  $Q/C$  の最大値 ( $T_{max}$ ) を試験的に選んだ。ここに、 $Q$  は反応熱の計算値、 $C$  は 25℃ おける生成物の熱容量である。

この方法の有効性は空気中の燃焼下限界における反応、および火薬類の爆轟熱および分解熱を用いて検討した。酸化剤と有機化合物、金属と四塩化炭素の混合物および文献に現われた幾つかの混合危険事例についての計算結果を示した。

### 1. はじめに

物質が混合して発火したり、あるいは新しい危険な物質を生成したりすることのあることは一般に知られている。特に大震災時に容器が転倒・破損し、流出した薬品の混合・接触によって起る発火の危険性は事前に考慮すべき重要問題である<sup>1)</sup>。混合危険は薬品の運搬や取扱い中にも起り得る。そのために危険な物質の組合わせの事例が集められ<sup>2)</sup>、あるいは混合危険を予測する実験が行なわれている<sup>3)</sup>。

混合危険の問題点はその危険性が2種以上の物質の混合によって発生することである。したがって、個々の物質から混合危険の程度を予測することは困難な場合があり、2種以上の物質の組合せは非常に多くなるので実験のみによって混合危険を予測することは実際上不可能である。

物質の化学反応によってエネルギーが放出され、それが災害につながる場合に、粗く分類して3つの要素を考慮することができよう。反応熱、反応速度および周囲への熱移動である。

反応熱の尺度は標準状態での反応熱やある仮定の下での断熱反応温度などで表わすことができよう。これらの尺度は経験的なデータを用いて計算可能であり、電子計算機を用いて多数の組合わせを検討することが可能である。

しかし、このように求められた指標は幾つかの仮定の下に計算されたものであり、また、速度や熱移動を考慮していないので、一次的な予測にすぎない。具体的な物質の混合危険の検討には実験を伴った二次的な検討が必要である。

単独の化合物のエネルギー危険予測システムには ASTM の CHETAH<sup>4)</sup> がある。この方法は化合物の生成熱等の計算とそれらを用いた危険性指標の計算から成立っている。指標の選択のために落穂感度試験、銃撃感度試験および雷管起爆試験結果との比較が行なわれた。

CHETAH の中では、大量のデータを安価に処理でき、性能も危険ポテンシャルの予測という目的に関しては劣らないという理由で非平衡法が採用されている。

筆者らは混合危険の一次予測に適した方法を開発してきたが、一応の結果が得られるようになったので報告する。この方法は、新しい火薬類組成物の一次スクリーニングのための一方法として使える可能性がある。

### 2. 予測の方法

#### 2.1 混合危険の指標

混合危険の指標として、次のような仮想的な断熱反応温度 ( $T_{ar}$ ) を試験的に採用した。

$$T_{ar} = \frac{Q}{C} + 25.0 \quad (1)$$

ここに、 $Q$  は標準状態での反応熱、 $C$  は反応生成物の 25℃ での熱容量である。ただし、反応生成物は Table 1 の順序で生成すると仮定した。この仮定は一時的な

昭和51年4月1日受理

\* 京大工学部反応化学科 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

\*\* 日本大学工学部工業化学科 〒101 東京都千代田区神田歌利台 1-8-14

\*\*\* 京大工学部都市工学科 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

\*\*\*\* 東京消防庁防災部防災課 〒100 東京都千代田区永田町 1-11-39

Table 1 Important products for EITP

No.	Halide	$C_p$ , cal mol <sup>-1</sup> deg <sup>-1</sup>	$-ΔH_f$ , kcal mol <sup>-1</sup>
1	LiF	19.7	144.7
2	LiCl	12.1	98.7
3	LiBr	12.3	87.1
4	NaF	11.2	136.6
5	NaCl	11.9	97.5
6	NaBr	12.4	85.5
7	KF	11.6	134.5
8	KCl	12.0	105.6
9	KBr	12.5	95.3
10	CaF <sub>2</sub>	15.7	289.4
11	CaCl <sub>2</sub>	19.9	191.0
12	CaBr <sub>2</sub>	2.10	162.2
13	SrF <sub>2</sub>	18.0	289.3
14	SrCl <sub>2</sub>	18.9	197.7
15	SrBr <sub>2</sub>	19.0	171.1
16	BaF <sub>2</sub>	17.0	286.2
17	BaCl <sub>2</sub>	17.9	205.0
18	BaBr <sub>2</sub>	18.0	180.4
19	BeF <sub>2</sub>	18.0	227.0
20	BeCl <sub>2</sub>	18.0	112.0
21	BeBr <sub>2</sub>	18.0	88.4
22	MgF <sub>2</sub>	18.0	264.3
23	MgCl <sub>2</sub>	18.3	151.0
24	MgBr <sub>2</sub>	19.0	121.0
25	ZnF <sub>2</sub>	15.7	172.7
26	ZnCl <sub>2</sub>	18.3	98.4
27	ZnBr <sub>2</sub>	18.0	78.2
28	BF <sub>3</sub>	12.0	265.4
29	BCl <sub>3</sub>	15.0	100.0
30	BBr <sub>3</sub>	16.2	52.8
31	AlF <sub>3</sub>	19.3	331.5
32	AlCl <sub>3</sub>	21.3	167.9
33	AlBr <sub>3</sub>	19.4	121.9
34	AgF	12.0	46.7
35	AgCl	12.4	30.1
36	AgBr	12.7	23.7

No.	Oxide	$C_p$ , cal mol <sup>-1</sup> deg <sup>-1</sup>	$-H_f$ , kcal mol <sup>-1</sup>
1	Li <sub>2</sub> O	12.9	142.8
2	Na <sub>2</sub> O	17.1	100.7
3	K <sub>2</sub> O	18.0	86.8
4	CaO	11.4	152.1
5	SrO	10.6	142.2
6	BaO	11.9	133.4
7	BeO	6.1	146.0
8	MgO	7.5	145.8
9	ZnO	9.8	83.8
10	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.8	282.1
11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.2	380.8
12	SiO <sub>2</sub>	10.2	205.6
13	SO <sub>2</sub>	10.0	70.7
14	H <sub>2</sub> O	8.0	68.3
15	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18.0	370.0
16	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.0	269.7
17	MnO	10.7	92.0
18	CO <sub>2</sub>	8.9	94.4

No.	HX	$C_p$ , cal mol <sup>-1</sup> deg <sup>-1</sup>	$-H_f$ , kcal mol <sup>-1</sup>
1	HF	7.0	64.2
2	HCl	7.0	22.1
3	HBr	7.0	8.7

ものであり、将来変更される可能性がある。

可燃物空気の爆発下限界付近における燃焼では、生成ガスは完全燃焼生成物、すなわち、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>などを主として与えるものと思われる。ここで採用した方法では、たとえば炭化水素と酸素との反応では、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>、C、O<sub>2</sub>を生成物として与えるようになっている。爆発下限界付近では酸素過剰のため計算でもCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>を与える。したがって、生成物に関してはここで用いた方法は爆発下限界付近の反応をよく描写するものと思われる。

爆発下限界の組成物の燃焼における(1)式による  $T_{ar}$  は1500℃付近となる。したがって、この計算法による反応温度1500℃は空気との混合危険の1つの判定の尺度と考えられる。 $T_{ar}=1500℃$ を用い、(1)の関係から逆算して可燃物の爆発下限界を求めるとかなりの精度で実測値に近い値が得られる。

この方法で得られる仮想的断熱反応温度  $T_{ar}$  は実際の燃焼温度よりかなり高い。これは、(1)採用した熱容量値が25℃のものであり、実際の値はもっと大きいこと、(2)系外に移動する熱を考慮していないこと、(3)反応生成物に高温での解離生成物等を考慮していないこと、(4)生成物の融解熱、気化熱を考慮していないことなどのためである。

## 2.2 生成物の推定

計算による燃焼あるいは爆発反応の生成物の予測法としては平衡計算法と非平衡計算法が知られている。前者には CEC 71<sup>9)</sup>、TIGER<sup>9)</sup>、BKW<sup>9)</sup>、KH コード<sup>9)</sup>、BUBY<sup>9)</sup> などがあり、ある種の計算には信頼性の高い結果を与える。しかしながら、これらの精密な方法も、これらの方法の中で予想した生成物以外の生成物が実際に重要な役割を果たす場合や反応速度が遅く

平衡状態が達せられない場合にはその威力を発揮できない。ここでは CHETH と同様に非平衡計算法を採用した。

ここで採用した方法は次のような方法である。物質 A と物質 B との混合によって反応が起り、生成物を与えるとする。先づ A と B とはその構成元素に分離される。それから、それらの元素の組合わせで Table 1 | の順序で生成物を与えられていく。

最後に、それ以上組合せの相手のない元素はそのまま元素状態で残され、生成物とされる。たとえば、酸素との反応では、含炭素化合物中の炭素からは炭酸ガス ( $\text{CO}_2$ )、炭素 (C) のみが生成し、含硫黄化合物中の硫黄からは亜硫酸ガス ( $\text{SO}_2$ )、元素硫黄 (S) のみが生成するような仕組みになっている。

有機物の分解で中間的な生成物高や分子状物質などができる場合には当然精度の落ちることが予想される。また、濃硫酸の稀釈熱などは予測できない。このような場合については別のプログラムを用意する必要がある。

### 2.3 最高断熱反応温度の推定

混合危険の推定に当たっての 1 つの問題点は混合比によって単位重量当りのエネルギー放出量、あるいは断熱反応温度が変化することである。ここではまず最高の  $T_{ar}$  を与えるような混合比を見出す方法を探った。これによって、反応生成物は完全燃焼組成に相当するような組成を与え、予測の精度が向上しているものと思われる。

実際の計算では、まづ、A、B の二成分比が 1:1 (モル比) の場合と 1:0.99 の場合の  $T_{ar}$  を計算する。混合比 1:0.99 の場合の方が高い  $T_{ar}$  を与える時に混合比が 1:1~1:0 の範囲で最高の  $T_{ar}$  を与える混合比を探る。逆の場合は A と B とを入れかえて同じように最高  $T_{ar}$  を与える混合比を探る。このようにして得られた最高断熱反応温度を混合危険の比較のための尺度とした。

### 2.4 計算機プログラム EITP

上に示した方法による混合危険の一次予測のための計算機プログラム EITP (Evaluation of Incompatibility from Thermochemical Properties) をつくった。

#### 2.4.1 必要なデータ

ここで用いた方法では、その混合危険を調べようとする物質の生成熱と元素組成が必要である。今までの段階では生成熱は文献記載の実験値を用いた。実験値の見当たらないものについてはグループ加成性原理から計算される値を使うことができる。この種の計算には CHETAH<sup>9)</sup>、THEDIC<sup>10)</sup>、TGAPI<sup>11)</sup> などを用いるこ

とができる。以上の経験的な計算法による生成熱は気相での値である。実際に取り扱う物質は固体や液体の場合が多い。厳密には気化熱の補正が必要であるが、混合危険の一次推定のためには問題にしくなくても差しつかえないと思われる。ある範囲内の物質については、Shaw ら<sup>12)13)</sup>の求めたパラメタを使って液相での生成熱を計算で求めることもできる。

エネルギー危険に関連して重要な物質にニトロ化合物、ニトロソアミン、亜硝酸エステルなどがある。これらの物質の生成熱の実験値は見当らず、またパラメタがないために経験的な計算も不可能である。これらの値を得ることも今後の課題の一つである。

物質の組成は必ずしも分子式で示す必要はなく、たとえば、空気は  $\text{N}_2\text{O}$  と近似的に表わすこともできる。

実際に混合危険を調べる場合に、その都度生成熱データを探したり、計算したりするのは厄介である。したがって、できるだけ多くのデータをプログラム内に用意しておくことが望ましい。そのために東京消防庁で作成した「危険物コード表」記載の物質から選んでデータ・バンクを作成した。危険物に分類されていなくても混合危険性を示す物質もあるのでそれらは別にデータバンクに組入れた。火薬類はこの方法の有効性を確めるのに有用な物質なのでデータバンクに組入れた。

カード一枚 (物質カード) に物質名、原子組成、生成熱、索引番号をパンチした。数百の物質がこのカードでデータバンクとして入力されている。

二種類の物質を示す索引番号を入力することによって計算は自動的に進行し、二物質の名称、組成、生成熱、索引番号、酸素バランス、 $T_{max}$ 、 $T_{max}$  を与える二物質のモル比、生成物組成などが出力される。

#### 2.4.2 元素記号、原子量と比熱

分子量を計算したり、生成物の熱容量を計算したりするために元素の原子量や比熱が必要である。これらは便覧類に記載された値を採用した。原子量が不明のものは計算が停止するようにした。比熱の不明のものは 25 joule mole<sup>-1</sup> deg<sup>-1</sup> の値で計算させるようにした。炭素(黒鉛)の比熱は 8.6 joule mole<sup>-1</sup> deg<sup>-1</sup> であるが、これは実情に合わないので無定形炭素の値 21.0 joule mole<sup>-1</sup> deg<sup>-1</sup> を用いた。

#### 2.4.3 重要生成物

混合危険の予測の中で生成物の予測が最も問題の多いところである。CHETAH では可能性の高い生成物を用意しておいて、線形計画法を用いて、最大分解熱を与えるような生成物の組合わせを求めている。EITP では、可能性の高い生成物 (重要生成物) を用

意し、しかも、これらの生成のし易さが定まっているものと仮定している。重要生成物およびその順序は Table 1 に示した。

最初の試みではハロゲン化金属、酸化物、ハロゲン化水素の順に生成することとした。弗素を含んだものの反応では Table 1 の順序では正しい予測ができなかった。実際には HF の生成順序を H<sub>2</sub>O の前にもっていくと良いことがわかった。

重金属の重要生成物の順序をどうするかは今後に残された重要な課題である。Cr や Mn は混合危険に関して重要な金属なので現在の EITP の中には考慮してある。

### 3. 方法の妥当性

EITP によって計算された  $T_{max}$  は幾つかの仮定の下に計算されたものである。この方法が有効かどうかの判定には実験データとの対比が必要である。

### 3. DSC データとの対比

$T_{max}$  を与えるような混合物について密封セルを用

いた DSC<sup>(4)</sup> による測定を行なった。用いた系は、ナフタリン-KNO<sub>3</sub>, Al-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Al-KMnO<sub>4</sub>, Al-KNO<sub>3</sub>, 軽油-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> である。

検討した範囲では、混合物は少量で緩やかに升温していった場合には二成分の中の一方が先に分解を始める。DSC で混合物の反応熱を求めるのは困難なことがわかった。

一方、ある種の化合火薬類は DSC によって再現性ある分解熱を与える。これらの火薬類の DSC 中での熱分解熱の測定値と EITP による単独物質の熱分解熱との比較を行なった。

竹山ら<sup>(4)</sup>によって測定された TNT, ピクリン酸, PETN および DNT の DSC による分解熱を EITP による分解熱で割った値をそれらの物質の酸素バランスに対してプロットすると Fig. 1 A(●) のようになった。DSC 実測値と EITP 計算値は Table 2 に示した。計算値は実測値より大きい。

しかし、実測値と計算値の比は下に示すように酸素

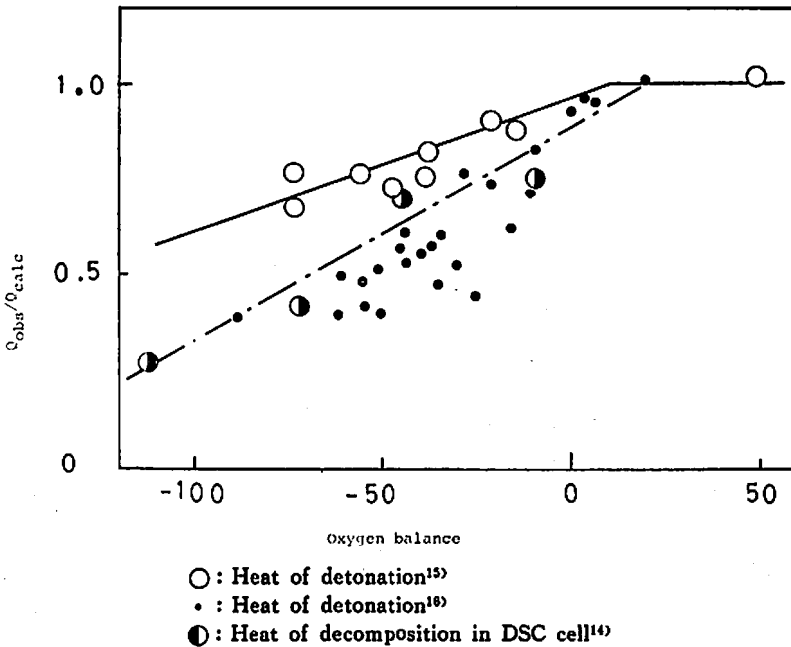


Fig. 1 Plots of  $Q_{obs}/Q_{calc}$  vs. the oxygen balance of explosives

Table 2 Heats of decomposition of explosives by DSC and EITP (kcal/g)

Explosive	Q(DSC)	Q(EITP)	Q(DSC)/Q(EITP)	Oxygen balance
TNT	0.60	1.41	0.43	-74.0
Picric acid	0.94	1.33	0.71	-45.4
PETN	1.25	1.67	0.75	-10.1
DNT	0.50	1.29	0.39	-114.2

バランスと相関づけられる。

$$Q_{DSC} = Q_{EITP}(0.88 + 0.0058 OB) \quad OB \leq 20 \quad (2)$$

$$Q_{DSC} = Q_{EITP} \quad OB \geq 20 \quad (3)$$

ここに、 $Q_{DSC}$ 、 $Q_{EITP}$  はそれぞれ DSC による分解熱測定値および EITP による分解熱計算値である。 $OB$  は酸素バランスを示す。

### 3.2 爆発熱との比較

測定される爆発熱は比重、大きさ、装薬の密閉度、爆発熱量の形によって変化するといわれる。Dobratz<sup>9)</sup> によって集められた爆発熱データは比較的最近測定されたものであり、測定条件もはっきりしている。

Dobratz は反応熱から計算された最大爆発熱を併記しているが、この値と EITP による計算値は一致している。(Table 3)

DSC データについて行なったのと同じプロットを Dobratz の爆発熱について行なうと、Fig. 1 B(O) のプロットが得られた。Dobratz の実測爆発熱 ( $Q_{det}$ ) は次の関係式で近似的に示される。

$$Q_{det} = Q_{EITP}(0.96 + 0.0033 OB) \quad OB \leq 10 \quad (4)$$

$$Q_{det} = Q_{EITP} \quad OB \geq 10 \quad (5)$$

やや古い爆発熱のデータは「工業火薬ハンドブック」<sup>10)</sup>に記載されているが、これらを Fig. 1 の C(●) にプロットした。これらは Dobratz の値より小さく、測定条件の違いを暗示している。

### 3.3 DSC および爆発熱データについての考察

#### 3.3.1 酸素バランスの影響

DSC データおよび爆発熱データと酸素バランスとの関係から次のような事情が考えられる。(1)酸素バランスが正の物質は Dobratz によって集められた範囲ではその分解熱の計算値と爆発熱の測定値がほぼ一致する。これは予想した反応生成物と実際の反応生成物が似ているためであろう。(2)混合物の DSC セル中での分解のように成分の一方のみが先に分解する場合には酸素バランスが正であっても実験値と計算値が一致するとは限らない。(3)酸素バランスが負の場合には実測値は一般に計算値より小さくなる。これは反応生成物が中間的段階に止まり、予想した生成物にまで分解が進まないことが主要な原因であろう。

#### 3.3.2 分解条件の影響

分解条件の差異によって実測分解熱と計算値との差が異なる。ここで比較した三種の実測値から次のような推測が可能であろう。

酸素バランスの負の絶対値が大きくなると(実測分解熱/計算分解熱)の分解条件(二種の爆発熱、DSC による分解熱)による差が大きくなる。爆発熱データの差は、完全爆発の差が酸素バランスの負の絶対値が増すと共に拡大されたことで説明される。酸素バランスが負になっていくと爆発威力が一般に減少し、不完全な起爆による不完全爆の程度がより大きくなる。

DSC データと爆発熱データ(Dobratz)との差は低温反応(DSC)と高温反応(爆発)での生成物の違いによるものであろう。前者では不完全反応生成物(RCHO, NO など)の生成割合が多い。

Table 3 Observed and calculated heats of detonation (kal/g)

Explosive	$Q_{obs}^{Dob}$	$Q_{calc}^{Dob}$	$Q_{calc}^{EITP}$	$Q_{obs}/Q_{calc}$	oxygen balance
Nitromethane	1.23	1.62	1.62	0.76	-39.3
TNT	1.09	1.41	1.41	0.77	-74.0
RDX	1.51	1.62	1.65	0.91	-21.6
Tetryl	1.14	1.51	1.53	0.74	-47.4
DATB	0.98	1.26	1.26	0.78	-55.9
FEFO	1.28	1.45	1.45	0.88	-15.0
HMX	1.48	1.62	1.62	0.91	-21.6
TACOT	0.98	1.41	1.41	0.70	-74.2
TNM	0.55	0.55	0.54	1.01	49.0
BTF	1.41	1.69	1.70	0.83	-38.1

DATB: 1, 3-diamino-2, 4, 6,-trinitrobenzene

FEFO: bis (2-fluoro-2, 2-dinitroethyl)-formal

TNM: tetranitromethane

TACOT: tetranitro-1, 2, 5, 6-tetrazadibenzocyclooctatetraene

BTF: Benzotris (1, 2, 5)-oxadiazole-(4, 4, 7)-trioxide

### 3.3.3 $T_{max}$ を与える混合比の妥当性

$T_{max}$  を与える混合比の妥当性は、現在までのところ実験結果との対比によっては検討されていない。DSC による検討を行なったが、前述のように混合物は一般に DSC 中で完全な反応を行わず、試みは不成功であった。ボンカロリメーターなどによる燃焼熱測定が1つの方法となろう。

ここで用いた計算法で、ほぼ酸素バランス零の組成が与えられた。これは、先の燃焼熱データと計算値との比較から示されたように、この方法で実測値に近い反応熱を計算し得ることを暗示している。

## 4. 幾つかの試算と考察

### 4.1 酸化剤と有機化合物との組み合わせ

酸化剤として酸素、二酸化窒素、塩素酸カリウム、硝酸、過塩素酸アンモニウム、無水クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム、空気を選び、有機化合物として代表的なパラフィン炭化水素、アミノ化合物、アルコール類、芳香族化合物、カルボニル化合物、ハロゲン化合物を選び、その混合危険の程度を EITP で予測した。結果は Table 4 に示した。

検討した酸化剤と有機化合物との組合せの範囲では次のような事が言えよう。

- i) 有機物の違いによる  $T_{max}$  の変動は比較的少ない。
- ii) 酸化剤の違いによる  $T_{max}$  の変動は大きい。有機化合物と酸化剤との組み合わせでは検討した範囲では酸素が最高の  $T_{max}$  を与えた。これはおそらく単位混合物重量当りの発熱量の大きいことに対応しよう。

$T_{max}$  の大きい酸素や二酸化窒素が液体ロケット用の優れた酸化剤として用いられている。それらについて塩素酸カリウムおよび硝酸が大きな  $T_{max}$  を示す。

塩素酸カリウムはエネルギー的には高いポテンシャルをもつが、その感度が鋭敏すぎるために火薬類としては実用されにくい。硝酸はその腐食性および高反応性からその利用が制限されている。過塩素酸アンモニウムおよび硝酸アンモニウムは比較的感度が鋭く、生成物のガス発生量が多いため工業火薬の主要な成分として用いられてきた。

重クロム酸カリウムや過マンガン酸カリウムの酸化剤としてのポテンシャルは上記の酸化剤より低い。しかし、有機ハロゲン化物との反応ではハロゲン化カリウム生成による反応熱増大によってポテンシャルが増大する。

ここで検討した酸化剤を有機化合物との組合せはその  $T_{max}$  が 1500℃ より高く、いづれも発火の危険性のあることを示している。

これらの組合せについては一応危険の可能性が示されたが、具体的にこれらの組合せが用いられた場合には、組合せ割合、構成物質の反応性、混合物の反応性、混合物の置かれる環境条件などの二次的な検討が必要となる。

### 4.2 ハロゲン化水素およびアンモニアと酸化剤との反応

アンモニアは空気中での燃焼範囲は狭いが空気中で燃焼することが知られている。EITP による  $T_{max}$  は酸素 5935℃、空気 2546℃、硝酸 4390℃、過マンガン酸カリ 2077℃、硝酸アンモニウム 3342℃、過塩素酸アンモニウム 4326℃、重クロム酸カリウム 2849℃、塩素酸カリウム 4565℃で上記酸化剤と十分に激しい反応をすることが予想される。

塩化水素は空気中では燃えない。EITP による  $T_{max}$  は酸素 1544℃、空気 840℃、硝酸 1155℃、過マンガン酸カリウム 1170℃、重クロム酸カリウム 1915

Table 4  $T_{max}$  by EITP for the mixture of oxidant and organic compound ( $^{\circ}\text{C} \times 10^{-3}$ )

Oxidant	Saturated hydrocarbons	Amines	Alcohols	Carbonyl compounds	Aromatic compounds
Oxygen	9.20—8.62	8.86—8.04	9.52—7.01	9.82—8.48	10.23—7.42
Nitrogen dioxide	7.62—7.13	7.45—6.94	7.82—6.21	8.01—7.23	8.25—6.21
Potassium chlorate	5.87—5.74	5.83—5.54	6.00—4.91	5.90—5.67	6.21—4.74
Nitric acid	5.71—5.52	5.73—5.41	5.86—4.91	5.97—5.53	6.13—4.52
Ammonium perchlorate	4.99—4.82	4.98—4.76	4.99—4.59	5.06—4.87	5.12—4.33
Ammonium nitrate	3.63—3.57	3.60—3.51	3.62—3.46	3.63—3.50	3.66—3.19
Chromic anhydride	3.16—3.10	2.27—2.97	3.19—2.98	3.23—3.10	3.28—2.24
Potassium bichromate	3.16—3.04	3.17—2.98	3.32—2.97	3.15—3.05	3.60—3.09
Air	3.71—2.70	2.78—2.62	2.79—2.63	2.80—2.64	2.79—2.13
Potassium permanganate	2.31—2.14	2.33—2.03	2.51—2.09	2.32—2.14	2.93—2.17

塩素酸カリウム 1443℃, 硝酸アンモニウム 1915℃, NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 2218℃, 二酸化窒素 1624℃, 無水クロム酸 671℃ で多くの酸化剤と激しい反応の起ることが予想される。

#### 4.3 四塩化炭素と金属との反応

四塩化炭素は一般には安定で他の物質との反応性も少ないと考えられている。しかし、軽金属, 還元剤,

塩基性物質とは発熱反応をする可能性がある。軽金属と四塩化炭素との組合せでは Table 5 のような結果が得られた。これらは爆薬と同等の発熱のポテンシャルをもっている。

#### 4.4 幾つかの混合危険事例の計算

多くの混合危険例が文献<sup>2)</sup>に挙げられている。それらの中で EIPT で予測可能なものの数例について試

Table 5  $T_{max}$  for the mixture of some chemical elements (A) and carbon tetrachloride (B)

A	$T_{max}$ (°C × 10 <sup>-3</sup> )	B/A (mol/mol)	Reaction heat (kcal/g. of mixture)
Calcium	7.96	0.50	1.28
Kalium	7.50	0.25	1.28
Natrium	6.95	0.25	1.48
Lithium	6.92	0.25	2.03
Magnesium	6.65	0.50	1.14
Aluminium	5.94	0.75	1.04
Beryllium	4.85	0.50	0.97
Boron	4.30	0.75	0.63
Hydrogen	1.91	0.50	0.33

Table 6  $T_{max}$  and the reaction heat by EITP for the accidental cases of incompatibility

Compound A	compound B	B/A	$T_{max} \times 10^{-3}$	Heat of reaction
Chromic anhydride	acetone	0.20	3.12	0.35
Ammonium nitrate	sodium cyanide	0.40	3.16	0.89
Zinc	ammonium nitrate	1.0	4.09	0.85
Hydroxyl amine	zinc	0.00	3.09	1.39
Oxalic acid	sodium hypochlorate	1.00	1.98	0.42
Bleaching powder	methanol	0.33	2.52	0.51
Bleaching powder	sulphur	0.50	1.94	0.29
Trichloroethylene	sodium hydroxide	1.12	1.54	0.64
Sodium	dichloroethylene	0.50	4.66	1.11
Sodium	chloroform	0.33	5.94	1.38
Sodium	carbon dioxide	0.25	2.76	0.79
Methanol	silver nitrate	1.00	4.77	0.76
Aluminium	sodium sulphate	0.50	3.62	0.65
Potassium nitrate	ammonium sulphate	1.12	1.21	0.31
Hydroxyl amine	potassium bichromate	0.17	3.75	1.02
Nitrogen dioxide	propylene	0.22	8.01	2.12
Nitrogen dioxide	acetic anhydride	0.25	6.53	1.67
Trinitromethane	isopropyl alcohol	0.40	6.63	1.57
Magnesium	zinc oxide	1.00	4.66	0.55
Magnesium	chloroform	0.67	5.44	1.24
Sodium hypochlorite	urea	0.33	2.93	0.69
Tetryl	hydrazine	0.00	5.32	1.53

算した。結果は Table 6 に示した。

試算した事例の中では  $T_{max}$  は  $1.21 \times 10^3$  °C が最低で、反応熱は 0.29 kcal/g が最低で、それ以上の値の場合には混合危険のあり得ることを示している。 $B/A=0$  の組合せは  $A$  自身が発熱分解性で、 $B$  物質は触媒的な働きをもつことを示している。強い還元剤に対しては硫酸ナトリウムのような安定と考えられる物質も酸化剤のはたらきをすることが示されている。一方、硫酸アンモニウムは硝酸ナトリウムに対して還元剤として働くことが示されている。

#### 5. おわりに

非平衡計算プログラム EITP によって混合危険の一次予測が効率的に行ない得ることをした。しかし、この方法は現時点ではある程度の化学常識を持って使わないと正しい結論に至らない可能性もある。取り扱える物質の範囲を増すこと、取り扱える反応の種類を増すこと、この方法の正しさを示す実験的裏付けをすることが今後の課題である。

本研究の一部は東京消防庁の研究助成によった。謝意を表します。また、DSC に関する研究の一部は火薬工業技術奨励会の助成によった。謝意を表します。計算機は東京大学大型計算機センターの HITAC 8800/8700 を使用した。

#### 文 献

- 1) 越智主一郎, “薬品と火災” 丸善, 東京 (1924)
- 2)a) National Fire Protection Association, “Manual of Hazardous Chemical Reactions”, No. 491-1971
- d) L. Bretherick, “Handbook of Reactive Chemical Hazard”, Butterworths, London (1975)
- c) 金坂武雄, “危険薬品の混合危険”, 予防時報, No. 54, 40 (1963)
- d) 鐘波桂芳, 安全工学, 3, 175 (1964)
- 3)a) J. P. Flym, “Classification of Reactive Chemical Hazards”, a paper presented at U. S. Coast Guard Academy, New London, Conn., p. 42 (1970)
- b) R. D. Coffee, “Evaluation of Chemical Stability”, *ibid.*, p. 62 (1970)
- c) 東京消防庁科学研究所 “地震による危険物の混合危険に関する実験報告書” (1969)
- d) 金坂武雄, “化学薬品の危険性と災害防止対策 (卓上実験)”, 日刊工業新聞危険物講習会テキスト (1965)
- 4)a) W. H. Seaton, E. Freedman, and D. N. Treweek, “CHETAH The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program”, ASTM Data Service Publication DS51 (1974)
- b) D. N. Treweek, C. A. Alexander, W. A. Seaton, E. Freedman, J. R. Hoyland, W. M. Pardue, “The Estimation of Explosive Hazards by Computer”, a paper presented at IV-th International Symposium on Combustion Process, in Czestochowa, Poland (1975)
- 5) S. Gordon and B. J. Macbride, NASA SP-273 (1971)
- 6) W. E. Wiebenson, W. H. Zwisler, L. B. Seeley, and S. R. Brinkley, TIGER Computer Program Documentation Vol. I, II, III, and IV
- 7) C. L. Mader, Los Alamos Scientific Laboratory Report, LA 3704 (1967)
- 8) 田中克巳, 疋田強, 工業火薬, 36, 210 (1975)
- 9) H. B. Levine and R. E. Sharples, “Operator’s Manual for RUBY”, Laurence Radiation Laboratory Rept., UCRL-6715 (1962)
- 10) 米田幸夫, “ケモグラム 計算機工業化学”, 丸善 (1972)
- 11) M. R. Martinez, “Estimation of Gas-Phase Thermkinetic Parameters”, QCPE Program 244 (1974)
- 12) R. Show, J. Chem. Eng. Data, 14, 461 (1969)
- 13) R. Show, R. Woolfolk, and D. Ross, “Sensitivity Fundamentals”, SRI Project PRU 8525 (1971)
- 14) 竹山象三, 吉田忠雄, 工業火薬, 37, 37 (1975)
- 15) B. M. Dobratz, “Properties of Chemical Explosives and Explosives Simulants”, UCRL-51319 (1972)
- 16) 工業火薬協会編, “工業火薬ハンドブック”, 共立出版, p. 508 (1966)



## A primary evaluation of incompatibility and energy release

by

T. Yoshida\*, E. Iizuka\*\*, Y. Maki\*\*\*, S. Takeyama\*,  
H. Takano\*\*\*\* and K. Uetake\*\*

A computer program EITP for the evaluation of the incompatibility potential of two substances was developed. The maximum of  $Q/C$  ( $T_{max}$ ) was chosen tentatively. Here,  $Q$  is a calculated heat of the reaction,  $C$  being the heat capacity of the products at 25°C.

The validation of the method was made using the reaction in air at the lower limit of inflammability, and heat of detonation and decomposition of explosives. Several examples of the incompatibility potential were calculated for mixtures of oxidants and organic compounds, and metals and carbon tetrachloride, and for the some accidental cases of incompatibility cited in literatures.

(\*Department of Reaction Chemistry, University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan. \*\*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University, Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101. \*\*\*Department of Urban Engineering, University of Tokyo. \*\*\*\*Disaster Division, Tokyo Fire Department, Nagata-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 100.)

### ニュース

#### 爆薬の基礎工学，応用国際年次会議

前題の会議が西独，カールスルーへの推業爆薬化学研究所で6月23—25日開催されます。種々の液体爆薬，スラリー爆薬の最近の進歩，均一高エネルギー安全爆薬，グリコール系新爆薬，ポリマー入爆薬の作業取扱性，ポリウレタン入りの爆薬，1000～9000m/sの固体爆薬，多孔性爆薬，大エネルギー砲弾用爆薬，Al入り装薬，りゅう散弾における装薬の形状，爆発メッキの基礎研究，爆発メッキの基材の性質，英国爆薬研究開発公社における感度安全度試験法，推業爆薬危険試験法，テトラセンの熱分解，起爆点火剤のDTA，爆薬の電気火花感度，TNT装薬の凝固，衝撃波の継続時間・圧力と種々の爆薬の衝撃波起爆感度，爆薬中の爆薬の熱力学的性質と爆薬生成ガス，液体爆薬の低速爆轟，電気点火火工品，新型導爆線とその応用，用遅延付，また無しの電気点火剤の項目で新しい興味をそそるようなテーマもあり，軍事研究も見られます。保安にはやはり重点があるようです。この稿ができる頃には出席申込期限が過ぎているかどうか，判りませんが，たと

え過ぎていても，出席不能ではないでしょう。見学コース，夫人用観光コースも用意されています。照会先は7507 Pfingstal-Berghausen bei Karlsruhe, の同研究所です。(水島)

#### 遅延接続器

Austinの遅延接続器は丈夫で安価であり，振動を減少し，すぐれた段発々破のコントロールができる。

電気点火ではなく，安全性も高く，潮波電流や静電気，摩擦等により発火することはない。

使用は簡単に両端に短い導爆線が取り付けられてあり，導爆線の中継となるように結び，接続器を結んだとき導爆線で短絡が起こらないように気を付ける。

5種類の遅延時間，9，17，25ミリ秒のもの，MS-35，MS-45の特別品もある。

遅延時間はそれぞれの接続器に記入されているし，カラー・コードによって現場でも分るようになっている。

E/MJ February 1976

(岩武)