化学物質の安全

【安全に関する本学部での研究とその将来】

# 反応性物質の危険性評価手法の検討

日大生産工 〇吉野 悟

#### 1. はじめに

近年の化学産業では、多様化するニーズとそ れらの用途に適した性質を有する新規物質の 開発, 製造による少量多品種の時代となり, 化 学物質の自主管理が重要となっている。一方で, 2009年に発行されたISO31000は組織におけ るリスクマネジメントが規格化され,化学物質 の人体,環境への影響を詳細に検討することが 求められ,同時に非定常で起こる火災や爆発な どの事故による人体,環境,構造物に影響を与 えるリスクを考慮した管理が必要である。化学 物質管理において適切で合理的な安全管理を 行うため、物質の潜在危険性の把握のみならず プロセスにおける環境条件を抽出・考慮した危 険性評価が求められ,これにより予防安全対策 および危機管理対策の優先順位を決定するこ とが可能となる。

我が国において反応性の高い化学物質の火 災、爆発危険性の評価はJISなどに従い、物質 の熱や打撃,摩擦などの感度試験および製品の 落下試験や加熱試験,火災試験などにより評価 され,消防法や火薬類取締法によって分類され 管理される。実験による物質の熱的危険性評価 は示差走査熱量計(DSC),カルベ式熱量計 (C-80), 断熱型暴走反応熱量計(ARC), RADEX, 高感度熱量計(TAM),反応熱量計(RC),超小型 反応熱量計(Super-CRC)などがあり、対象とす る化学物質の潜在エネルギー危険性を評価す る。一方で, 化学プロセスにおける危険性評価 では,不純物などの混合およびそれらの濃度, 温度, 圧力, 湿度などの条件の変化により, 反 応は異なり災害シナリオが変化すると考えら れるが、これらの因子を考慮し、 簡便・低コス トである安全技術は確立していない。

本研究では化学プロセスの環境条件を考慮 した危険性評価手法の検討として,混合物の熱 分析による熱的特性,発生圧力測定および小ス ケールデュワー瓶試験について検討した。

## 2. 実験

### 2.1 DSCによる混合物の熱的特性

DSCはPerkin Elmer製のDSC4000を用い, ステンレス密閉セルに試料約1 mg秤量し,昇 温速度 5 K min<sup>-1</sup>,測定範囲を30-400 °Cとし た。試料は1,2,4-トリアゾール-3-オン(TO)に金 属硝酸塩(Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub>(以下, BCN), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>· 3H<sub>2</sub>O)およびCu, CuOをそれぞれ等質量比で 混合し,分析に供した。

## 2.2 圧力発生特性

発生圧力試験はFig. 1のように組み立て, 試料量約500 mgをステンレス製球形耐圧容器(8 mL)に秤量し, アルゴン雰囲気で置換密閉し, 環状炉を用いて30-400 ℃まで1, 2, 5, 7 K min<sup>-1</sup>で加熱し, 圧力センサーおよび熱電対を用いて発生圧力および試料温度を測定した。試料は硝酸グアニジン(東京化成工業製, 純度 98%; GN)をそのまま測定に用いた。



Fig. 1 Pressure vessel test

2.3 小スケールデュワー瓶試験
小スケールデュワー瓶試験は高さ190 mm,
内径17 mm,
内容量 40 mLのデュワー瓶にK
型熱電対を用いて試料温度を測定した。

The chemical hazard assessment method

## Satoru YOSHINO

**0.5 MのNaOH**水溶液と**0.5 MのHCl**(和光純薬 工業製)をそのまま用いた。

結果および考察

3.1 DSCによる混合物の熱的特性

TO/金属硝酸塩混合物のDSCによる発熱量 をFig. 2に示した。混合物により発熱量(Jg<sup>1</sup>) が異なり, TO>AgNO<sub>3</sub>>NaNO<sub>3</sub>>BCN> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O>KNO<sub>3</sub>>Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>>Cu>CuO の順になったが, TOの発熱量がもっとも大き く, TOと混合物の反応性の検討は難しい。そ こで,金属硝酸塩は等質量比で混合されている ため物質量は異なる。混合した金属硝酸塩単位 物質量当たりの発熱量(Jmmol<sup>-1</sup>)として整理 すると, BCN>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O>AgNO<sub>3</sub> >Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>>(TO)>NaNO<sub>3</sub>>KNO<sub>3</sub>となり, TO と混合物の反応性はBCN, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, AgNO<sub>3</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>が高いことが示された。

#### 3.2 発力発生特性

GNの各昇温速度における圧力発生挙動と 試料温度の関係をFig. 3に示した。GN圧力 上昇開始温度は250-260℃となり,DSCによ る発熱開始温度と良好な一致を示した。動的圧 力は昇温速度による影響が小さく3.7-3.9 MPa g<sup>1</sup>となり,熱分解による静的圧力は3.5 MPa g<sup>1</sup>となった。

昇温速度1,2 K min<sup>-1</sup>と5,7 K min<sup>-1</sup>で圧力 上昇挙動に違いが確認されたことから,昇温速 度により分解反応の経路が変わることが示唆 された。

#### 3.3 小スケールデュワー瓶試験

HCl水溶液とNaOH水溶液の温度時間曲線 をFig. 4に示した。HCl水溶液とNaOH水溶液 の中和熱は48.2 - 55.1 kJ mol<sup>-1</sup>となり,文献値 (56.5 kJ mol<sup>-1</sup>)と同等の値を示した。また,撹 拌の有無により温度上昇挙動が変化すること が確認された。これは拡散速度と放熱速度の関 係に由来すると考えられ,小スケールであるた め安全面およびコストは改善される一方で測 定物質の物性と測定環境に依存することが確 認された。

【参考文献】

- S. Yoshino and A. Miyake, J. Therm. Anal. & Cal., 102(2), (2010) pp513-516.
- 2) S. Yoshino, K. Sakamoto, J. Therm. Anal. & Cal., 113(3), (2013), pp1521-1525



Fig. 2 Heat of reaction for TO/metal nitrate mixtures.



Fig. 3 Generated pressure profiles of Guanidine nitrate.



Fig. 4 Temperature time curves of HCl aq. and NaOH aq..