



過炭酸ナトリウムの製造・貯蔵中における火災危険性に関する研究

消防庁消防大学校消防研究センター 岩田 雄策

1. はじめに

化学物質等の中には火源が無くても蓄熱によって微少発熱し、蓄熱によって自然発火により火災になることがある。過炭酸ナトリウム（炭酸ナトリウム過酸化水素付加物）は、洗浄剤および漂白剤等に広く使用されているが、製造および貯蔵中に水分の混入によって温度条件に依っては自然発火し、火災に至ることがある。過炭酸ナトリウムの火災事例として過炭酸ナトリウムを含む洗浄剤が貯蔵中に自然発火したことが報告されている¹⁾。なお、消防法において過炭酸ナトリウムは危険物第1類（酸化性固体）の危険性を有する可能性のあるものとして規定されている。

本報告では熱重量－示差熱同時測定装置（TG-DTA, thermogravimetry-differential thermal analysis）、圧力同時測定示差走査熱量計（pDSC）および圧力追従式断熱型熱量計（APTAC, automatic pressure tracking adiabatic calorimeter）の熱量計を用いて、過炭酸ナトリウムの発熱挙動および圧力挙動を調べ、測定結果を基に火災危険性について考察を行った^{2), 3)}。

2. 試料および測定条件

過炭酸ナトリウムの発熱挙動に関する測定に、熱重量－示差熱同時測定装置および圧力追従式断熱型熱量計を使用した。試料とした過炭酸ナトリウムおよび各熱量計の測定条件および特徴について以下に記した。

2.1 試料

過炭酸ナトリウムとして、炭酸ナトリウムに過酸化水素が付加した構造（ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ ）を持つ化合物が一般的でAlfa Aesar社製のものを実験に用いた。

2.2 TG-DTAの測定条件

TG-DTA（リガク社製Thermo Plus EVO2）は、試料を加熱した時の試料の重量変化と基準物質と試料の温度差を同時に測定できる装置である。化学物質の熱的性質を評価するために広く使用されている。

試料（1）：過炭酸ナトリウム15.29mg

基準試料：酸化アルミニウム

試料容器：アルミニウム開放、約0.02mL（容量）

昇温速度：2.0K/min

空気流量：150mL/min

2.3 pDSCの測定条件

pDSC（Omnicall社製）は、圧力と同時に熱流束を測定できる示差走査熱量計である。pDSCを使用して昇温条件において過炭酸ナトリウムおよび過炭酸ナトリウムに水を添加した時の発熱量を測定した。ただし、今回の測定では圧力の測定は実施せずに発熱挙動を調べた。

試料（2）：過炭酸ナトリウム0.25g

試料（3）：過炭酸ナトリウム0.25g+水0.023g

試料容器：ステンレス製、1.0mL（容量）

基準試料：アルミナ

昇温速度：0.8K/min

2.4 APTACの測定条件

APTAC (TIAX社製) は、反応容器内の温度および圧力に容器外の温度および圧力を追従させ、それらを等しく保ちながら熱分解等に関する火災危険性評価を行う断熱型熱量計である。ここで断熱型熱量計とは、断熱制御(反応容器の温度と容器外の温度が等しくなるように温度制御して、熱の損失が無い状態とする制御方法)によって発熱速度等の測定を行う熱量計である。一般的に、断熱型熱量計として、暴走反応熱量計(ARC、accelerating rate calorimeter)が広く用いられている。APTACは試料内部の温度を測定できるため、ARCよりも発熱を検知するまでの時間遅れが小さいことが長所である。APTACによって発熱挙動および発生した分解ガスによる圧力挙動を調べた。

温度制御方法として、heat-wait-searchモードによって測定を実施した。heat-wait-searchモードとは、試料を設定温度に加熱(heat)し、試料温度が一定温度に安定した状態(wait)で、試料の温度上昇を検出(search)する方法である。発熱が検知されれば断熱制御に入り、発熱が検知されなければ段階的に昇温して試料からの発熱を検知する方法である。

APTACの測定条件は次のとおりである。なお、 ϕ 値とは $\phi=1+[\text{試料容器の熱容量}]/[\text{試料の熱容量}]$ で計算される値である。

試料(4): 過炭酸ナトリウム3.0g ($\phi=4.4$)

試料(5): 過炭酸ナトリウム3.0g+水0.30g ($\phi=3.5$)

試料容器: チタン製容器、直径2インチ、22.1g(重量)、70mL(容量)、0.53J/g/K(比熱、100℃)

過炭酸ナトリウムの比熱: 1.15J/g/K (42℃)

測定雰囲気: 空気

発熱検知の限界温度: 0.05K/min

温度制御方法: heat-wait-search

昇温間隔: 10K

圧力制御: 大気圧の状態(101kPa)から測定を開始

加熱停止条件(発熱速度): 400K/min以上

試料調整方法: 試料(4)について試料容器に過炭酸ナトリウムを詰めた。試料(5)について試料容器に過炭酸ナトリウムを詰めた後、所定量の水をピペットで添加した。

3. 結果および考察

3.1 TG-DTA

TG-DTAの結果を図1に示す。横軸は温度(℃)。左縦軸は重量減少率(wt.%)、右縦軸は電位差(μ V)である。電位差は基準物質と試料との温度差によって生じた値である。試料は水を添加していない過炭酸ナトリウムである。加熱していくと117℃付近から重量減少と発熱が検知され、145℃でシャープな発熱ピークが観測された。重量減少率は30wt%であった。このことは過炭酸ナトリウムの30wt%が発熱に寄与して消耗することを示している。また、過炭酸ナトリウム中の過酸化水素が32.5wt%であることから、TG-DTAの結果から、過炭酸ナトリウム中の全ての過酸化水素が消耗したと考えられる。

3.2 pDSC

pDSCの結果を図2に示す。横軸は温度(℃)、縦軸は熱流(mW/g)である。水の添加により発熱検知温度が97.5℃(水添加無)から、56.4℃(水添加有)に低下し、発熱し易くなったことを示している。また、水添加無と水添加した試料の場合、発熱ピークが最大値となる温度はそれぞれ145℃と114℃であった。ここで発熱検知温度とは、測定装置が試料からの発熱の開始を検知した温度のことである。一方、水添加無の試料の方が水を添加した場合よりもシャープなピークが観測され、より激しい反応が起こったことを示している。pDSCの結果から、水添加なしの過炭酸ナトリウム反応熱は、428.3J/gで、水添加した過炭酸ナトリウム反応熱は、372.6J/gであった。なお、pDSCの発熱量について、硝酸カリウムを用いて補正した値は、それぞれ529.3J/g、455.3J/gであった。補正值は1.24である。

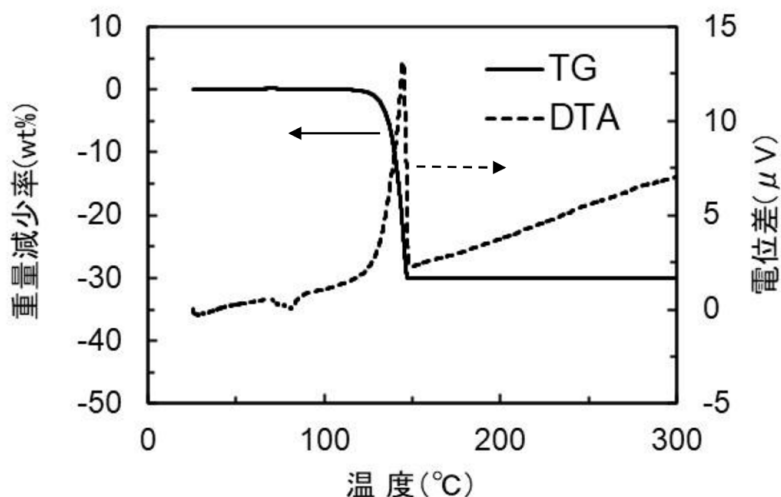


図1 過炭酸ナトリウムの温度に対するTGおよびDTA曲線
(測定装置: TG-DTA、試料 (1): 過炭酸ナトリウム15.29mg、試料容器: アルミニウム開放容器)

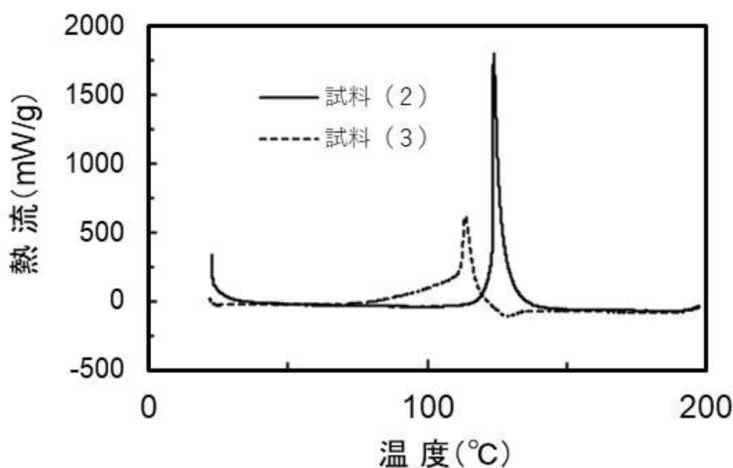


図2 水添加の有無による過炭酸ナトリウムの熱流束の経時変化
(測定装置: pDSC、試料容器: ステンレス製、1.0mL (容量)、
試料 (2): 過炭酸ナトリウム0.25g、試料 (3): 過炭酸ナトリウム0.25g+水0.023g)

3.3 APTAC

APTACによって得られた試料 (4) と試料 (5) の経過時間に対する温度の測定結果を図3に、温度に対する発熱速度の測定結果を図4に示す。また、試料 (4) と試料 (5) の経過時間に対する圧力の測定結果を図5に、温度に対する圧力上昇速度の測定結果を図6に示す。なお、図4と図6の横軸目盛は温度の逆数 ($1/K$) となっている。0次反応を仮定して、温度の逆数に対する発熱速度の傾きから活性化エネルギー (E) を計算した^{3), 4)}。

発熱検知温度 ($T_o[K]$)、最高到達温度 ($T_{max}[K]$)、温度上昇幅 ($\Delta T[K]$)、最大発熱速度 ($HR_{max}[K/min]$)、最大圧力 ($P_{max}[kPa]$) および最大圧力上昇速度 ($PR_{max}[kPa/min]$) 等の測定結果を表1にまとめた。なお、最大圧力は最高到達温度を示すまでの圧力の最大値とした。水添加無の試料においてAPTACによる断熱条件を保つための加熱能力範囲内 ($400K/min$) で測定が実施できた。また、APTAC測定後の過炭酸ナトリウム試料をDSCで測定すると発熱が見られなかったことから、全ての試料が反応したと推定される。測定結果から以下のことがわかった。

- (1) 水を添加していない試料(4)の発熱検知温度は110.5℃で、水の添加により発熱検知温度は、50.6℃まで低下した。発熱検知温度について、水を含む試料(5)は水を含まない試料(4)よりも、約60℃低下することがわかった(表1参照)。発熱検知温度の低下に対する水の作用について明確でないが、過酸化水素が過炭酸ナトリウムから脱離し易くなることから、過酸化水素の分解が促進されることが考えられる。

表1 APTACの測定結果

	T ₀ ℃	T _{max} ℃	ΔT K	HR _{max} K/min	P _{max} kPa	PR _{max} kPa/min
試料(1) (水無)	110.5	189.2	78.7	228.8	1441.0	6016.0
試料(2) (水有)	50.6	148.0	97.3	49.5	1074.0	930.8

	E kJ/mol	TMR min	TMR (φ補正) min	ADT ₂₄ ℃	ADT ₂₄ (φ補正) ℃
試料(1) (水無)	240.2	34.6	7.9	91.5	84.6
試料(2) (水有)	92.1	269.5	77.4	34.6	23.7

- (2) 発熱検知付近の温度と発熱速度の関係から、活性化エネルギーを求めた。発熱検知付近では試料の消耗が小さく、0次反応を仮定した。言い換えると、反応速度が反応中の試料重量に依存しないで、一定であることを仮定することになる。活性化エネルギーについて、水を含まない試料(4)と水を含む試料(5)でそれぞれ、240.2kJ/mol、92.1kJ/molとなった。活性化エネルギーが小さいほど反応が進行しやすいことから、水の添加によって大幅に反応が促進されたことがわかった。
- (3) TMR (Time to Maximum Rate、最大発熱速度までの到達時間) はある任意の温度から最大の発熱速度を示す温度に達するまでの時間で、熱的危険性評価を行う上で重要な値である。発熱検知温度におけるTMRを発熱検知付近(反応初期)の活性化エネルギーを基に計算した^{3), 4)}。また、24時間で最大発熱速度に到達する温度であるADT₂₄ (adiabatic decomposition temperature) が、熱的危険性評価に使用される。言い換えると、ADT₂₄はTMRが24時間となる温度である。ADT₂₄が低い物質ほどより熱的に危険である。φ補正を行ったADT₂₄ (φ補正) について試料(4)の値と試料(5)の値を比較すると、水の添加によってADT₂₄が約61℃低下し、室温でも24時間で最大発熱速度に至ることがわかる。ADT₂₄ (φ補正) が低下した理由として水を添加した場合、活性化エネルギーが大幅に低下し、分解反応が促進されたためと考えられる。ここでφ補正とはARCおよびAPTACのような断熱型熱量計による測定結果に対して、試料容器の熱容量を考慮した補正で、試料からの発熱が全て、試料の加熱に使用されたことを仮定している。言い換えると、φ補正はARCおよびAPTAC等の断熱型熱量計の測定値を大量にある実規模の試料に適用するための補正である。
- (4) 圧力について、水添加しない試料の最大圧力および最大圧力上昇速度が、水添加した場合の値よりも大きくなった。水を添加しない試料の方が、圧力上昇が大きく、激しいことがわかった。水添加しない試料の反応後の圧力から、発生した気体量について考察してみる。全ての過炭酸ナトリウムが反応すると次の化学式で水と酸素が発生すると考えられる。



計算によると反応後の酸素分圧は786kPaである。一方、測定された圧力上昇は1,340kPaであった（大気圧：101.3kPaとして計算）。このことから、APTAC測定後の試料容器には、過炭酸ナトリウムの熱分解によって発生した水蒸気（気体）が存在することが考えられる。補足であるが、TG-DTA測定では空気を流通させながら行われるため、反応後の水および酸素が全て外部に放出されたと考えられる。

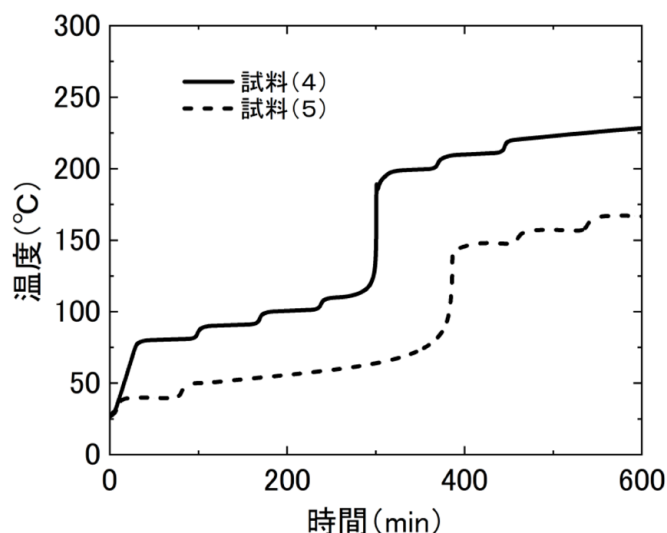


図3 水添加の有無による過炭酸ナトリウムの温度の経時変化

（測定装置：APTAC、試料容器：チタン製2インチAPTAC用容器、

試料（4）：過炭酸ナトリウム3.0g（ $\phi=4.4$ ）、試料（5）：過炭酸ナトリウム3.0g+水0.30g（ $\phi=3.5$ ））

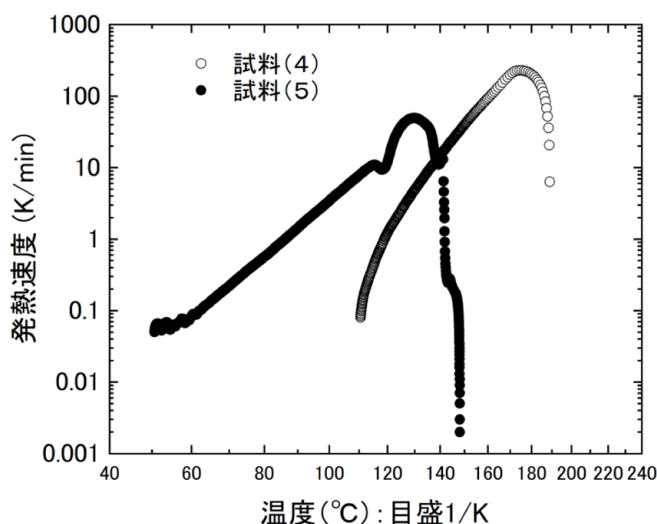


図4 水添加の有無による過炭酸ナトリウムの温度と発熱速度の関係

（測定装置：APTAC、試料容器：チタン製2インチAPTAC用容器、

試料（4）：過炭酸ナトリウム3.0g（ $\phi=4.4$ ）、試料（5）：過炭酸ナトリウム3.0g+水0.30g（ $\phi=3.5$ ））

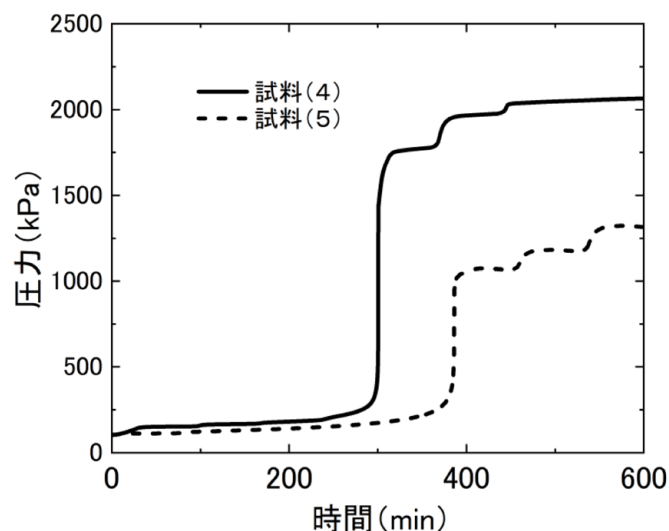


図5 水添加の有無による過炭酸ナトリウムの圧力の経時変化 (測定装置: APTAC)

(測定装置: APTAC、試料容器: チタン製2インチAPTAC用容器、

試料(4): 過炭酸ナトリウム3.0g ($\phi=4.4$)、試料(5): 過炭酸ナトリウム3.0g+水0.30g ($\phi=3.5$))

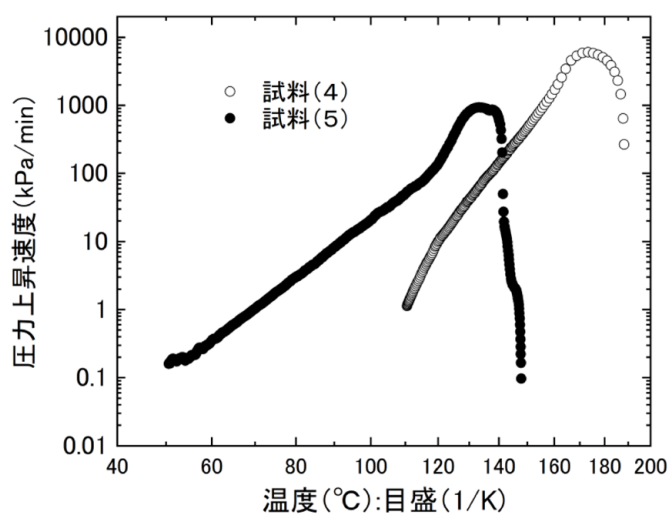


図6 水添加の有無による過炭酸ナトリウムの温度と圧力上昇速度変化の関係 (測定装置: APTAC)

(測定装置: APTAC、試料容器: チタン製2インチAPTAC用容器、

試料(4): 過炭酸ナトリウム3.0g ($\phi=4.4$)、試料(5): 過炭酸ナトリウム3.0g+水0.30g ($\phi=3.5$))

4. まとめ

過炭酸ナトリウム(炭酸ナトリウム過酸化水素付加物)の火災危険性評価として、TG-DTA、pDSCおよびAPTACを用いて、製造および貯蔵工程において水が混入した場合の発熱挙動を調べた。次のことが明らかとなった。

- (1) TG-DTAの測定結果から、過炭酸ナトリウムの30wt%が発熱によって消耗することがわかった。
- (2) pDSCの結果から、過炭酸ナトリウムの反応熱について、過炭酸ナトリウムの反応熱は529.3J/gであり、水を添加した場合は455.3J/gとなり、両者とも反応危険性が高いことがわかった。
- (3) APTACの結果から、水を添加した場合の方が添加しない場合よりも発熱検知温度が低下した。水の混入によって過炭酸ナトリウムは発熱し易くなることがわかった。一方、過炭酸ナトリウムの分解の激しさについて、水を添加しない場合の方が水を添加した場合よりも激しいことがわかった。

参考文献

- 1) 永松拓也、平井大敬、辻田達矢、星直人、秋山和輝、第70回全国消防技術者会議資料(2022)
- 2) 岩田雄策、2022年度日本火災学会研究発表会概要集(2022)
- 3) 岩田雄策、消防研究所報告133号(2024)
- 4) 菊池武史、住友化学、1989-I(1989)