

# エネルギー物質の圧力発生挙動評価方法に関する研究

環境システムコース・環境安全システム工学

36657 宮 裕

## 1. 緒言

化学物質には「発火・爆発の危険性」や健康を脅かす「有害危険性」、環境破壊を引き起こす「環境汚染の危険性」を潜在的に保有しており、適切な取り扱いが必要とされている。その中でエネルギー物質はエネルギーを含有し、反応により発生するエネルギーを有効に利用することを目的とする物質である。しかし、エネルギー物質は貯蔵時や輸送時などに発火や爆発といった事故を起こし、人的・物的被害だけでなく、周辺環境への有害物質の漏洩による健康被害や環境汚染を引き起こすことが問題となっている。

このように潜在的エネルギー危険性を有するエネルギー物質を安全かつ有効に利用するためには、エネルギー物質の危険性評価・分類及び取り扱い方法についての規定が必要不可欠である。その規定のための評価試験として、国連の「危険物の輸送に関する勧告(Orange Book)」や日本の消防法では、自己反応性物質及び有機過酸化物の熱爆発の激しさを評価する方法として圧力容器試験が定められている。しかしこれらの試験法には以下の問題点が指摘されている。

- ・ 加熱の均一性・安定性に欠け、結果の再現性に問題がある
- ・ オリフィスの目詰まりにより誤った判定をすることがある
- ・ 判定基準が定性的である
- ・ 多量の試料が必要である

そこで密閉型圧力容器である MCPVT (Modified Closed Pressure Vessel Test) を用いて、試料を電氣的に均一加熱し、熱分解時の圧力を測定することによって、少ない試料で定量的に評価する方法が提案されている。

ところが MCPVT は、個々の装置での再現性は良いと言われているが、試験実施施設間での整合性が必ずしも十分ではない。この問題を解決するためには再現性に影響を及ぼす要因を見つけ解決する必要がある。それにより、MCPVT を再現性と信頼性に優れた試験法として確立させることができると考えられる。

## 2. 目的及び研究方針

そこで本研究は、MCPVT を用いて試験結果に影響を及ぼす要因を解明し、MCPVT の従来の試験法に替わる新たな評価試験法としての適用可能性について検討することを目的とする。

研究方針としては、最初に数種類の試薬を用いた測定を行い、MCPVT の再現性についての検討を行う。また、得られたデータの解析方法についても検討を行う。

次に圧力発生挙動に影響を及ぼす最も大きな要因と考えられる、容器の容積に着目した。そこで容積の異なる圧力容器を用いた測定を行うことによって、容器の容積の影響について検討を行う。そして、容積の補正及び許容範囲について検討することで、MCPVT の評価試験法としての適用可能性を検討する。

## 3. 実験装置

実験装置は圧力容器、電気炉、電気炉制御盤、アンプ、

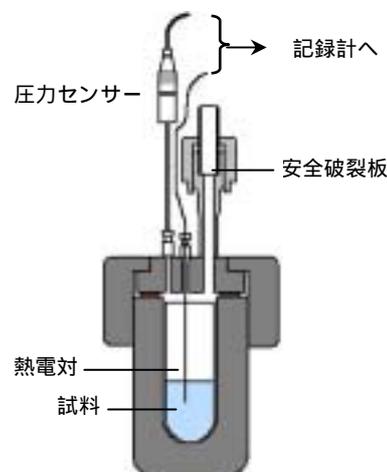


Fig.1 MCPVT 圧力容器

計測記録計、熱電対、圧力変換器より構成される密閉式加熱装置である。付属器具として圧力容器を密閉させるための銅パッキン、圧力容器及び熱電対等の金属類の熱分解に与える影響をなくすために、試料充填用ガラス容器及び熱電対を保護するためのガラス管を用いた。圧力容器に関しては、容積の影響を調べるために3種類の容器を用意した(容器A: 圧力容器下部容積約7.4ml、容器B: 約7.2ml、容器C: 約9.5ml)。Fig.1にMCPVT圧力容器を示す。

#### 4. 解析方法

既往の研究より試験結果の評価項目として、最大圧力( $P_{max}$ )及び圧力上昇速度が提案されている。圧力上昇速度は以下の式により計算した。

- 測定値を各ポイント間隔(0,2,5,10ポイント)でスムージングし、以下の式を用いて計算し、最大値を読み取った(以下、 $dP/dt_{max}$ )

$$\frac{dP}{dt} \Big|_{t_2} = \frac{\Delta P}{\Delta t} \Big|_{\Delta t \rightarrow 0} = \frac{P_3 - P_1}{t_3 - t_1}$$

#### 5. 実験

##### 5.1 MCPVTの再現性及び解析法についての検討

###### 5.1.1 試料

試料として自己反応性物質及び有機過酸化物の中から、従来の試験法の結果が記載されている物質のうち7種類を選定した。Table1に試薬の物性等を示す。

Table1 試薬

略称	名称	分子式	性状
BPB	t-Butyl peroxy benzoate	$C_{11}H_{14}O_3$	液体
BPEH	t-Butyl peroxy-2-ethyl-hexanoate	$C_{12}H_{24}O_3$	液体
AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitrile)	$C_8H_{12}N_4$	固体
AMBN	2,2'-Azobis(2-methylbutyronitrile)	$C_{10}H_{16}N_4$	固体
LPO	Lauroyl peroxide	$C_{24}H_{46}O_4$	固体
DCP	Di-Cumyl peroxide	$C_{18}H_{22}O_2$	固体
BPO	Benzoyl peroxide (75% in Water)	$C_{14}H_{10}O_4$	固体

###### 5.1.2 実験条件

容器Aを用いてデータのサンプリング間隔とスムージングポイント数を変化させて行った。Table2に実験条件を示す。

Table2 実験条件

試料量	1.0g
昇温速度	2.5K/min
データサンプリング間隔	0.5, 1.0, 5.0, 10 ms
スムージングポイント数	0, 2, 5, 10 ポイント

###### 5.2 容積の影響

容器の容積の影響についての検討を行うため、容積の異なる圧力容器(A,B,C)を用いて測定を行った。用いた試薬は5.1と同様である。

#### 6. 結果及び考察

##### 6.1 MCPVTの再現性及び解析法の検討

Table3に容器Aでの測定結果を示す。結果はデータサンプリング間隔1.0ms、スムージングポイント数2ポイントのもので、4回の測定の平均と標準偏差を示す。 $dP/dt_{max}$ ,  $P_{max}$ , 及び最高到達温度( $T_{max}$ )においても再現性の良い結果が得られ、これは既往の研究を支持する結果となった。また、これは他のサンプリング間隔及びスムージングポイント数での解析においても同様であった。

続いてサンプリング間隔及びスムージングポイント数を変化させたときの  $dP/dt_{max}$  の変化を Fig.2、Fig.3 に示す。Fig.2、3 より、データサンプリング間隔やスムージングポイント数を大きくすると値が小さくなるのがわか

Table3 サンプリング間隔 1.0ms、スムージングポイント数 2 ポイントでの測定結果

	$dP/dt_{max}$ (MPa/s)		$P_{max}$ (MPa)		$T_{max}$ ( )	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
BPB	130	8.77	7.18	0.01	218	5.46
BPEH	38.2	1.03	4.62	0.12	187	3.05
AIBN	248	6.44	7.17	0.00	242	2.39
AMBN	91.8	3.16	4.18	0.09	247	1.20
LPO	10.2	0.54	1.84	0.11	202	3.07
DCP	11.2	0.00	1.71	0.06	259	2.33
BPO	971	93.5	7.17	0.01	187	6.17

る。これは  $P_{max}$  や  $T_{max}$  に関しても同様の傾向が見られた。特に BPO では  $dP/dt_{max}$  が極端に低くなった。BPO は熱分解が激しく、非常に短時間で急激な圧力上昇を起こすため、これらの値を大きくすると、熱分解時の圧力発生挙動を適切に捉えることができなくなるためである。一方で、スムージングポイント数を小さくしすぎると今度は測定誤差が大きくなってしま

う。従って、熱分解時の圧力発生挙動を適切に捉え、より安定したデータを得るためには、サンプリング間隔は 0.5 ~ 1.0ms、スムージングポイント数は 2 ~ 5 ポイントが良いと考えられる。

## 6.2 容積の影響

### 6.2.1 容積の差異による影響

Fig.4 に容器 A,B,C での  $dP/dt_{max}$  の測定結果を示す。BPO の値は非常に大きく、他の物質の比較が困難になるため、BPO を除いた図を示す。解析方法はサンプリング間隔 1.0ms、スムージングポイント数 2 ポイントで行った。容器 B,C ともに再現性の良い結果が得られた。

Fig.4 より、容器の容積がほぼ等しい容器 A と B では値がほぼ等しくなり、測定誤差範囲内であると言える。容積が大きい容器 C では値が小さくなり、これは容器 A,B の測定誤差範囲から明らかに外れる結果となった。これは BPO に関しても同様であった。

### 6.2.2 容積の補正についての検討

既往の研究で用いられた圧力容器は同様の設計図で製作されているにも関わらず、容積が明らかに異なってしまっている。そしてそのことが装置間の整合性に影響を及ぼしていると考えられる。しかし、容器の容積が大きく異なる場合でも値を補正することができれば、MCPVT は適用できる可能性がある。そして容器の容積が異なるとき、その差分に応じて試料量を変

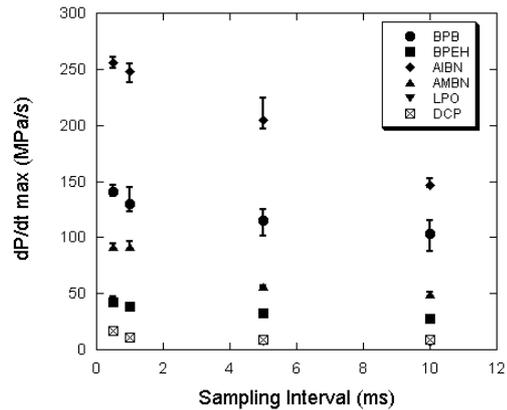


Fig.2 サンプリング間隔の比較 (スムージングポイント 2)

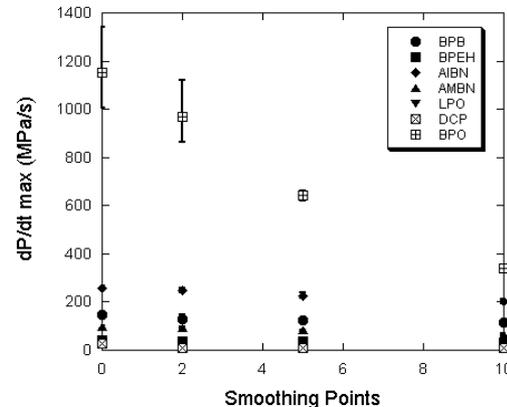


Fig.3 スムージングポイントの比較 (サンプリング間隔 1.0ms)

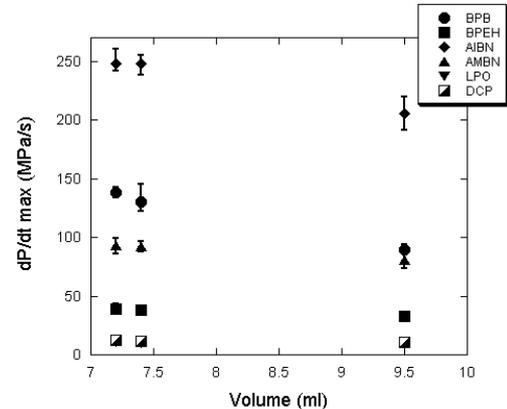


Fig.4 容積の影響

させれば容積に関して補正できると考えた。

そこで、容器 A と C を用いて試料量を変化させたときの測定を行った。Fig.5 に AMBN での測定結果を示す。Fig.5 より、 $P_{max}$  に関しては試料量に対して比例の関係があり、容積との相関もあるため、補正できる可能性がある。しかし、 $dP/dt_{max}$  に関しては、試料量を増やしたときに値が収束する傾向があり、容積との関係は明確ではないため、容易に補正ができないことがわかった。

### 6.2.3 容積の許容範囲についての検討

容積に関しての補正が難しいため、容積が大きく異なる場合には MCPVT は適用できない可能性がある。しかしある程度の範囲であれば適用できる可能性がある。そこで容積の許容範囲についての検討を行った (Fig.6)。

$dP/dt_{max}$  には測定誤差があるため、その測定誤差内に収まるような容積の範囲であれば MCPVT は適用可能であると言える。そこでまずは、容器の容積と  $dP/dt_{max}$  の関係について 1 次関数の場合と容積の指数関数になる場合を仮定し、それぞれの試料について容積との関係を求めた。

次に容器 A の誤差を 7 種類の平均誤差である 7.1% とし、それぞれの試料において許容容積範囲を求め、最も狭くなる範囲を求めた。Table4 に結果を示す。容器 A に対して許容できる範囲は、1 次関数による近似では約 7% で、指数関数による近似では約 5% となった。従って容器 B のように約 3% 程度の違いであれば、MCPVT は適用できるが、容器 C のように 20% 以上差があるようでは MCPVT を適用することはできないと考えられる。

## 7. まとめ

MCPVT の新たな試験法としての適用可能性の検討を行うために、MCPVT の再現性及び容積の影響についての検討を行った。

- ・ 7 種類の試薬を用いて測定したところ、非常に再現性の良いデータが得られ、評価値としてサンプリング間隔は 0.5 ~ 1.0ms、スムージングポイント数は 2 ~ 5 ポイントが適切であると考えられる。
- ・ 容器の容積が大きくなると  $dP/dt_{max}$  及び  $P_{max}$  は小さくなり、それは容器 A での誤差範囲を超える結果となった。そしてその補正を行うことは困難であるため、容積を揃えることが、MCPVT を新たな評価試験法として確立するための必要条件であることがわかった。

## 参考文献

- 1) 海上貨物運送調査会・危険性評価部会「物質の危険性評価のための試験方法及び判定基準に関する調査研究(3)」(2003)
- 2) 大木理恵、東京大学大学院新領域創成科学研究科修士論文(2003)

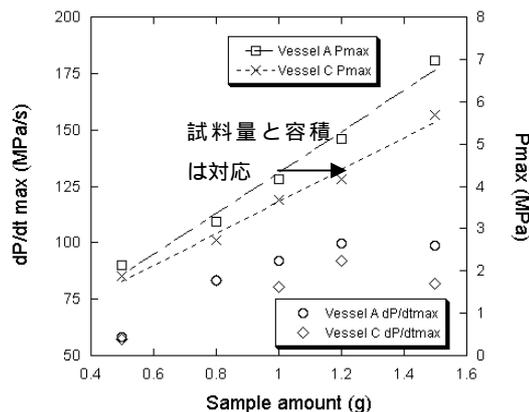


Fig.5 試料量の変化に伴う  $dP/dt_{max}$  及び  $P_{max}$  の変化 (AMBN)

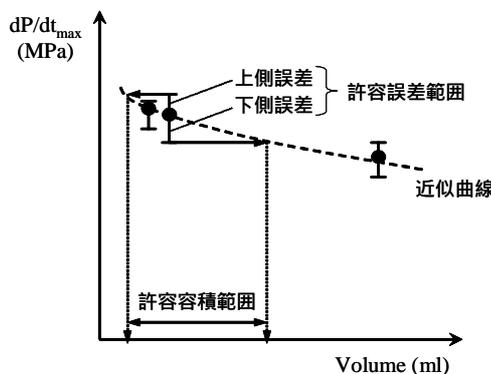


Fig.6 許容誤差範囲と許容容積範囲について

Table4 許容容積範囲

近似方法	許容容積範囲
1次関数	7.0ml ~ 7.9ml
指数関数	7.1ml ~ 7.8ml