

メチルエチルケトンパーオキシド の燃焼性状について

高 見 治 樹*
菅 原 正 子*
川 茂 隆**

1. はじめに

昭和39年7月に発生した勝島倉庫爆発火災は、我々消防職員にとってたましい記憶として今でも語りつがれている。そして、19人という尊い人命を奪った爆発は、有機過酸化物の1つであるメチルエチルケトンパーオキシド(以下「MEKPO」という)であるといわれている。このMEKPOは、不飽和ポリエステル樹脂の硬化剤として使われており、硬化促進剤としてナフテン酸コバルトと共に使用されている。これらのものが、製品化されたものとして、ガラス繊維が入ったものをFRPと呼び、浴槽、浄化槽などに、ガラス繊維が入らないものにボタンなどがある。

有機過酸化物は、現在東京消防庁管内で約25,000kg貯蔵あるいは使用され、このうちMEKPOは1割以上の約2,800kgが貯蔵あるいは使用されている。

MEKPOの純粋なものは、衝撃に対して非常に敏感で爆発の危険があるため、通常ジメチルフタレートという可塑剤で希釈されており、勝島倉庫爆発火災の時は、60wt%であった。この事故を契機に、濃度を低くしかつ、硬化剤としても使用できる濃度ということで、55wt%とし現在に至っている。60wt%以上のものは、危省令第16条の3により、指定過酸化物として指定され、消防法別表の第1類過酸化物よりも規制が強化されている。

そこで今回は、現在最も多く市販されている55wt%のものを使用し、その燃焼性状について実験

を行ったので報告する。

なお、実験に使用したMEKPOは、次の三社製造のものである。

日本油脂製 : ハーメックN
化薬ヌーリー製 : カヤメックM
川口薬品製 : メボックス

2. 実験目的

MEKPOを製造、貯蔵あるいは取り扱っている場所若しくは、その付近で火災が発生して、MEKPOが加熱され燃焼した場合、消防隊員の活動時に及ぼす障害等、消防活動基準の基礎資料を得ることを目的とする。

3. 実験場所

東京消防庁消防科学研究所及び東京湾埋立地東京消防庁有明訓練場

4. 実験日時

昭和55年6月19日(木)から昭和56年3月13日(金)までの間

5. 実験内容

(1) 引火点等の基礎実験

- ア. JIS-K-2274 クリーブランド引火点試験方法による引火点及び燃焼点の測定
- イ. ASTM法及びアルミ並びに鉄板を加熱してMEKPOを注射器で点滴する方法での発火点の測定
- ウ. YM燃研式デジタル熱量計による燃焼熱量の測定

* 第二研究室 ** 消防技術試験講習場

エ. MEKPO 20 μ lをアルミ製容器に採取し、理学電機製示差熱天秤による吸・発熱及び重量変化測定

(2) 燃焼実験

砂浴上又は、直火で容器を加熱してMEKPOの量(50~900ml)及び容器の種類並びに大きさ(ガラスビーカー、ステンレスビーカー、鉄製ホーロービーカー及びアルミの各種容器、大きさは、100~4,500ml)を変えて、その燃焼状況を見た。

加熱方法を図1及び図2に示す。

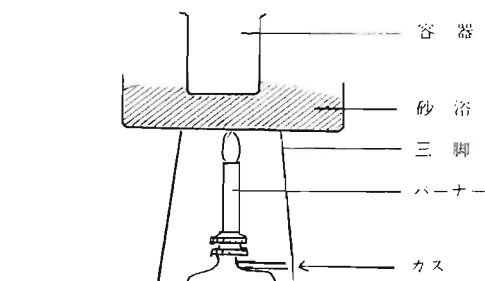


図1 砂浴上で加熱

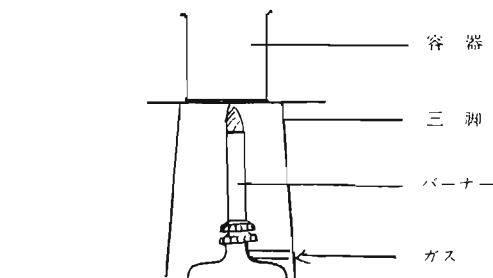


図2 直火で加熱

(3) その他の実験

ア. 混触実験

実験室規模(薬品1~2g, MEKPO最大2ml)と屋外規模(薬品300~500g, MEKPO 300~500g)の2種類

イ. ガソリン、灯油及びMEKPOの燃焼比較

6. 実験結果

(1) 引火点等の基礎実験

ア. 引火点及び燃焼点

JIS規格によれば、容器は真ちゅう製を使用しなければならないが、MEKPOと真ちゅうとは反応するため、JIS規格の寸法と同一のアルミ製容器を作製し、真ちゅう製容器と比較する。

その結果を表1に示す。

表1 引火点・燃焼点

項目 容器 資料	引火点(°C)	燃焼点(°C)	急激な燃焼点(°C)	
アルミ製容器	A	46	51	146
	B	53	63	
	C	85		
真ちゅう製容器	A	39	47	116

参考として、文献値を下に示す。

55wt% : 72°C

60wt% : 58°C以上, 59°C, 73°C

イ. 発火点

(ア) ASTM法 : 230°C

(イ) アルミ及び鉄板を加熱しMEKPOを注射器で点滴 : 225°C

参考値

60wt% : 177°C, 205°C

純粋 : 135°C

ウ. 燃焼熱量

5,290cal/g

比較のため、他の物質の燃焼熱量を表2に示す。

表2 燃焼熱量

物質	燃焼熱量(cal/g)
ガソリン	10,000~12,000
灯油	11,035
重油	10,587
ポリエチレン	11,068
ポリスチレン	9,920
発泡スチロール	9,748
TNT	3,560
ピクリン酸	2,702
ナイロン	7,393
テトロン	5,494
バター	7,599
砂糖	3,953
チーズ	3,809

エ. 吸・発熱及び重量変化測定

昇温速度を4つに変化させて行った。その結果を表3に示す。

1°C/min及び4°C/minの昇温では、急激な分解はなく、徐々に蒸発していく。

表3 吸・発熱及び重量変化

項目 昇温速度	吸熱しはじめた温度 (°C)	発熱しはじめた温度 (°C)	減量しはじめた温度 (°C)	急激な減量をした温度 (°C)	A ~ B 間の減量 (%)	B での減量 (%)
1 °C/min	25	48	27	認められない	—	—
4 °C/min	21	48	24	認められない	—	—
14 °C/min	22	75	22	120	20	40
24 °C/min	27	100	40	120	14	42

14°C/minの昇温では、120°Cで急激な分解が起こり、この時点で合計60wt%の減量が認められた。

24°C/minの昇温では、120°Cで急激な分解が起こり、この時点で合計56wt%の減量が認められた。

(2) 燃焼実験

燃焼実験の結果を表4に示す。

表4 燃焼実験

現象	項目	回数(回)	割合(%)
爆発		21	25.3
燃焼		58	69.9
分解		4	4.8

表中、爆発とは、爆発音を伴う燃焼形態で、一瞬のうちに燃焼したものをいう。21回中、4回は器具等の破損が認められた。

燃焼とは、爆発音を伴わない、僅かな音の燃焼形態をいう。炎の立ち上がりは急激でかつ高さは3mぐらいのものもあった。

分解とは、白煙を発生するだけで、爆発・燃焼形態のないものをいう。

爆発状況を写真1に示す。使用した同形のバーナー並びに鉄製ホロービーカー及びその破損状況を写真2に示す。

写真2に示すように、バーナー及び鉄製ホロービーカーの破損は激しい。また、厚さ13mmのベニヤ板は、ビーカーの破片がつきさったままあるいは、破片が貫通して穴があいて6~7m飛んだものもあった。

(3) その他の実験

ア. 混触実験

アミン類、金属石けん、アルカリ性物質及び金属酸化物のような分解を促進する薬品及



写真1 爆発状況



写真2 鉄製ホロービーカー及びバーナーとその破損状況

び可燃物とMEKPOとの組合せは、危険であるといわれている。これらの組合せのうち効種類及び危険物等の類別で手持ちのもの数種類について行った。

その結果を表5に示す。

イ. ガソリン、灯油及びMEKPOの燃焼比較
(ア) ガソリン

3ℓの鉄製ホロービーカーにガソリン700mlを入れ、下からバーナーで加熱する。

点火後1分(液温60°C)で引火し、以後5分30秒(液温150°C)まで加熱して終了する。炎の高さは、常時60cm前後で一定で

あり、急激な立ち上がりは見られなかった。

(イ) 灯油

30×30cmの鉄製オイルパンに灯油 500 ml を入れ、助燃材としてガソリンを加え、上部から点火棒により点火。

ガソリンが燃焼し終り、灯油の燃焼に移行しても、炎の高さは、常時60cm前後で一定であり、急激な立ち上がりは見られなかった。

表5 混触実験

物		質	結 果
ア ミ ン 類		ア ニ リ ン	液 が 均 一
		トリエチルアミン	"
		ジフェニルアミン	"
		塩酸ヒドロキシル ア ミ ン	しばらくして僅かな音と共に白煙を発生
ア ル カ リ 性 物 質		コ ン ク リ ー ト	変 化 な し
		28%アンモニア水	"
		重炭酸カリウム	"
		重炭酸ナトリウム	"
		水酸化カリウム	"
		水酸化ナトリウム	"
金 属 酸 化 物		酸化アルミニウム	"
		酸化第二鉄	僅かに発泡
石 け ん 類		中 性 洗 剤	変 化 な し
		粉 石 け ん	"
		固 形 石 け ん	"
そ の 他		ナフテン酸コバルト	しばらくして激しく白煙発生
		紙	変 化 な し
		リ ン 酸	"
		濃 塩 酸	"
		クロム酸カリウム	発 泡
		塩化コバルト	変 化 な し
準 危 険 物	第 一 類	重クロム酸カリウム	発 泡
		臭素酸カリウム	変 化 な し
		沃素酸カリウム	"
		亜塩素酸ナトリウム	"
危 険 物	第 一 類	塩素酸カリウム	"
		塩素酸ナトリウム	"
		硝酸コバルト	"
		硝 酸 鉛	"
		硝 酸 銀	"
		硝酸アンモニウム	"

危 険 物	第 一 類	硝酸カリウム	変 化 な し
		硝 酸 第 二 鉄	"
		35%過酸化水素水	"
		過マンガン酸カリウム	しばらくして白煙発生
第 二 類		赤 リ ン	しばらくして音と共に白煙発生
		黄 硫	変 化 な し
		アルミニウム粉	"
		マグネシウム粉	"
第 四 類		生 石 灰	僅かに発泡
第 六 類		酢 酸	液 が 均 一
		メチルエチルケトン	"
		無水クロム酸	瞬時に発火
		濃 硫 酸	"
		発 煙 硝 酸	"

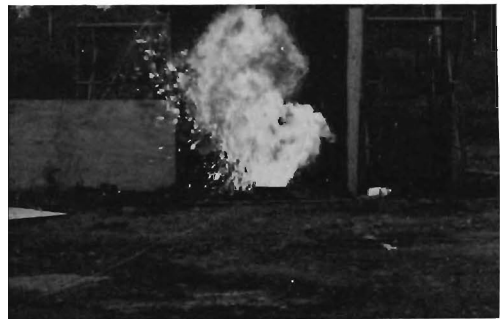


写真3 発煙硝酸との混触

7. 考 察

(1) 引火点等の基礎実験

ア. 引火点及び燃焼点

真ちゅう製容器の場合、加熱前から発泡が見られ、MEKPOの分解を促す物質であることがわかり、アルミ製容器に比較して引火点、燃焼点及び急激な燃焼点ともに低い。また、引火点は文献値に比較してもかなり低い値が得られた。そして、製薬会社によってもかなりの差が見られた。

イ. 発火点

文献値では、55wt%のものがないが、60wt%のものよりも高いことが考えられ、225～230℃ぐらいと思われる。

ウ. 燃焼熱量

爆薬として使用されているTNT、ピクリン酸と比較すると、燃焼熱量は多いが、燃料や合成樹脂と比較するとかなり少ない。

エ. 吸・発熱及び重量変化測定

ゆっくりした昇温速度では、吸・発熱反応は僅かしか起こらず、MEKPOは除々に蒸発していく。ある程度の速い昇温速度では、100℃ぐらいまでは吸熱反応で、それ以後の温度では、発熱反応に移行し、120℃で急激な分解が起こり、56～60wt%の減量が認められた。

従って、MEKPOはある程度の速い昇温速度のもとでは、120℃前後で急激な分解を起こしていることがわかる。

(2) 燃焼実験

爆発する場合は、現在までの結果では、容器の全容量のほぼ20分の1から4分の1ぐらいまでのMEKPOなら爆発の可能性はあるが、半分以上の量では認められなかった。また爆発する時の条件は今のところ不明であるが、MEKPOの量が微量では爆発は起こらず分解だけであり、ある量以上では爆発するときがあるが、その限界量の確認は行っていない。また破壊力は、実験を行った中では100、500及び700mlとの差は、さほど認められなかった。

今回の実験で使用した容器は、ガラス・ステンレス・鉄製ホーロー及びアルミ製の不燃性であったため、通常の容器であるポリエチレンについてはまだ行っていないので不明である。

また、砂浴上で行う間接的な加熱法であっても、直接ビーカーを加熱する方法であっても、爆発あるいは燃焼することが認められたが、砂浴の場合のみ爆発も燃焼もせず、ただ白煙を上げる分解のみで終ることが数回認められた。

燃焼する場合、MEKPOの量を多くするに従い炎の立ち上がりは高くなり、かつ、激しく燃焼する。

爆発あるいは、燃焼した時の温度は125～195℃と幅がある。この温度は、着火した時に熱電対が飛んでしまうのが約8割、その他の場合も瞬時にスケールオーバーするため、着火温度としては正確ではないが、記録された温度では、70℃という幅があるということは、MEKPOが熱的に不安定な物質であることを示している。

なお、実験を行った三社とも爆発することが認められた。

(3) その他の実験

ア. 混触実験

従来から危険とされているアミン類、金属石けん、アルカリ性物質及び金属酸化物と、MEKPOとでは、反応を起こし発泡あるいは、発煙に至るものもあるが、発火に至るものはなかった。また反応が認められなかったものもかなり多かった。特に、最も火災事例として多い金属石けんのナフテン酸コバルトとは分解し猛烈な白煙を発生したが、発火には至らなかった。これは、火災事例では、異物の混入、すなわちナフテン酸コバルトが微量であったために発火したのか、その点ははっきりしないが、とにかく各300mlぐらいでは発火に至らなかった。

準危険物は、第1類との混触しか行っていないが、実験室規模では、さほど危険はないものと思われた。

危険物は、同じ第一類で行った中では、過マンガン酸カリウムとだけははっきりした反応があったが、他はほとんど変化はなかった。第2～4類も同様に変化はほとんど認められなかった。しかし、文献によると、第4類第1石油類のアセトンとは、パーオキシド溶液中の過酸化水素と反応して、ショックに非常に敏感なアセトンパーオキシドの結晶を生成するというのである。

第6類になると、かなり激しい反応が認められた。無水クロム酸、濃硫酸、発煙硝酸とは、瞬時に爆発的発火が認められた。

表中、「変化なし」あるいは「液が均一」というものは、実験室規模で行った結果であって、もっと多量に反応させた場合あるいは量的に極端な差がある場合は、今のところ不明である。

イ. ガソリン、灯油及びMEKPOの燃焼比較

MEKPOは、爆発あるいは、急激な炎の立ち上がりが認められる燃焼形態であるが、ガソリン及び灯油には、これらの現象は認められず、炎の高さは、着火から鎮火までほぼ一定で、MEKPOと比較して緩慢な燃焼であった。

8. おわりに

今回の実験を通して、まず爆発の可能性はないといわれてきた55wt%濃度のMEKPOは約4分の1という高率で爆発音を伴う燃焼形態が確認され

たこと。また、パーナー及び鉄製ホーローピーカー等の爆発破損状態を見るに、その破壊エネルギーの強烈な様態が伺われたこと。しかもこの物質は熱的に非常に不安定な物質であることが認められた。

当研究所としては、今後どのような熱的条件下で爆発するのかについて研究し説明する必要が認められる。

最後に、今回の実験について協力をいただいた

当庁警防部警防課の皆様は紙面を借りて深く感謝の意を表します。

9. 参考文献

- (1) 日本油脂, 化薬ヌーリー, 川口薬品, ルシドール吉富及び三建化工の各社MEKPOのカタログ
- (2) 日本化学会編, “防災指針”, 丸善株式会社
- (3) 日本火災学会化学火災委員編, “化学火災” (1972年), 株式会社 工業調査会