解 説

爆発性物質の熱分析および爆発事故の再現実験

岡田 賢

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 安全科学研究部門

(受取日:2018年8月2日,受理日:2018年9月4日)

Thermal Analysis of Explosive Compounds and Reproducible Test on Explosion

Ken Okada

Research Institute of Science for Safety and Sustainability National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

(Received Aug. 2, 2018; Accepted Sep. 4, 2018)

Two topics of explosive accidents were mentioned in this paper. One is ion exchange resin, the other is silver compounds. An explosion occurred while ion exchange resin (IER) was being used in the analytical pretreatment. To clarify the cause of the accident and go/no-go criteria of the explosion, elemental analysis of the IER, DSC analysis, SIKAREX analysis (a screening tool for runaway reactions), and Raman spectroscopy were performed. Finally, experiments on the same scale as the accident were conducted in an explosion chamber. When HClO₄ was added to IER-NO₃, the IER violently exploded without any heating nor metal ions such as uranium. It was confirmed that the accident was caused by an incorrect procedure in the chemical process. From the standpoint of explosion safety, IER-NO₃ in particular should be kept away from perchloric acid in the laboratory. In the silver mirror reaction using ammoniacal silver solution, silver nitride (Ag₃N) is generated, when the solution is allowed to stand. This compound is highly explosive. Thus, for a recycling process of silver compounds from ammoniacal silver solution, it is required to establish safety treatment of the solution. In the present study, various conditions for the safety treatment have been investigated on a laboratory scale. When an aqueous solution of Ag_2O/NH_3 was allowed to stand in the open air at ambient temperature, Ag_3N was finally generated, as expected.

Keywords: explosion accident, explosive compound, thermal analysis

1. はじめに

爆発事故が発生すると、甚大な被害が発生し、さらに、 原因物質が特定できない場合が多い。作業者自身の誤操作 によるものか、施設の経年劣化によるものか、そもそも、 危ないプロセスで、たまたま条件が重なり事故が起こる場 合などもあり、事故の原因究明が難しい。事故当事者の記 憶が曖昧で、温度・圧力などの記録もなく、爆発性物質を 始めとした証拠が無くなり、爆発事故の原因究明が困難な 場合もある。事故原因については、原因不明のままで再稼 働をしてしまうと、再度、爆発事故を起こす可能性が高い。 実際に爆発の再現を行わないと、爆・不爆の閾値の目処が 立たないし、机上の空論だけでは、説得力に乏しく、事故 の解明は大変難しいのが現状である。2001年以降、産総研 では、民間企業、公的研究機関、大学等で発生した多くの 爆発事故の解明を行ってきた。その中で、爆発事故の原因 究明を行った事例の一部について紹介を行う。

事故原因の解明実験の手法としては、主に以下の手順で 進めることが多い。①類似事故の文献調査、②事故の原 因予測、③熱分析、④グラムスケール熱分析、⑤事故 再現実験。 熱分析は、事故原因のあたりをつける点で非常に重要で ある。すなわち、国連が勧告する爆発性評価試験が利用さ れている。DSCを使用して、発熱分解エネルギーを測定し、 その値が 800 Jg⁻¹以上¹⁾であれば、スケールアップした 試料による爆発実験によって爆発性の判定が必要である。 熱分析による検討はスクリーニング試験と呼ばれている。 闇雲に再現実験を行っても爆発現象を再現できないことも 多い。また、熱分析で非常に大きな発熱などが確認できて も、それが爆発事故の原因となるかどうかはスケールアッ プして再現実験を行わないと絵に描いた餅や妄想となって しまう。ミリグラムスケールからグラムスケールの一連の 実験を行なって、爆発事故の原因を明らかにするのが定石 の手法となっている。

2. イオン交換樹脂の爆発事故の原因究明

2.1 イオン交換樹脂の爆発事故について

平成15年1月21日に核燃料サイクル開発機構(現国立 研究開発法人日本原子力研究開発機構) 人形峠環境技術 センター(当時)で使用済み核燃料の分析作業中にイオン 交換樹脂カラムの破裂事故が発生した。破片により,作業

© 2018 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis 155

員が負傷した。事故現場の写真より、5本のイオン交換樹 脂カラムのうち、2本が上部固定部にも残っていないため、 2本が自ら破裂し、3本が飛散した破片で破壊されたことが 予測できる。(Fig.1)この工程は、質量分析装置等で劣化 ウランの同位体比および不純物を精密測定する前処理とし て、イオン交換樹脂を使用して、ウラン溶液から不純物を 除去する作業を実験室で行っているところであった。原子 力の再処理のプロセスは使用済み燃料を硝酸で溶解させる ため、基本的には、硝酸系でプロセスが成り立っている。 本プロセスでは、ウランを硝酸イオンで錯形成させ、陰イ オン交換樹脂に吸着させている(Fig.2)。



Fig.1 Explosion accident of ion exchange resin at Ningyo-toge Environmental Engineering Center of Japan Atomic Energy Agency (JAEA).

イオン交換プロセスの後に、溶出液に 12N (70%) 過塩素 酸(HCIO₄)を加え、有機物を分解する工程であった。こ の事故は、化学プロセスにおける誤った操作が原因とされ ていて、溶出液ではなくて、イオン交換樹脂カラムに過塩 素酸を加えてしまった。硝酸とイオン交換樹脂の爆発的な 反応が起こったことが推察される。この事故は作業員の操 作ミスにより発生したものであるが、硝酸/イオン交換樹 脂の爆発事故の発生は、世界的に発生が知られている。²⁴⁾ 広い意味で、硝酸/有機物の反応は核燃料サイクルを行う 上で避けては通れない問題で、この事故をきっかけとした 反応解析は必要不可欠である。本研究では、イオン交換樹 脂/硝酸/過塩素酸の混合状態で、熱分析 (DSC)、グラム スケール熱分析 (SIKAREX 熱分析)、加熱状況下でのラマ ン分光分析、爆発再現実験を行った。

本研究の興味の対象となるのが、イオン交換樹脂に過塩 素酸を加えただけで、爆発性物質が生成し、それが爆発に 至るのかという点である。現場には、付近にサンドバス(発 熱源)があり、放射熱による加熱の影響や放射性物質を処 理しているので、放射線の影響が危惧された。すなわち、 これらが爆発と関与があったかどうかの確認が必要である。 爆発性物質は一般的に、摩擦や衝撃や熱といった刺激がな いと爆発が起こらない。



Fig.2 Ion exchange process to remove impurities using IER: (a) normal process, (b) process at time of accident.

2.2 イオン交換樹脂の基礎物性

使用したイオン交換樹脂は,陰イオン交換樹脂:スチレ ンジビニルベンゼン架橋共重合体の誘導体 AG1-X8 Resin (BIO-RAD 社製) Cl 型陰イオン交換樹脂 (Ion Exchange Resin: IER) である。まず, Cl 型のイオン交換樹脂に,4 ~5倍の充填容量の IN-NaOH を添加し,OH 型の IER に転 換する。次に,同様に4~5倍の充填容量の IN-HNO₃を添 加し,NO₃型の IER に転換する。同様にして,過塩素酸や 塩酸を用いて, IER-ClO₄や IER-Cl を準備した。



Fig.3 Chemical structure of IER-Cl (AG1-X8, Bio-rad).

Fig.3 にはスチレン・ジビニルベンゼン系イオン交換樹脂 の基本構造を示す。実際には複雑な立体構造をしており、 伸縮性のあるスチレン鎖がジビニルベンゼンで架橋されな がら不規則に入り乱れた構造をしている。重合の際にジビ ニルベンゼンの量を増加すると鎖の分岐が多く密な構造に、 少ないと網目の大きな樹脂となる。ここでのイオン交換基 は N⁺(CH₃)₃CFであり、スチルベンゼンのベンゼン環に導 入されている。

Table 1Fundamental analysis of ion exchange resin,C/H/N/O/Cl ratio and oxygen balance.

	C(mol)	H(mol)	N(mol)	O(mol)	CI (mol)	ОВ	Heat of combustion (kJ/g)
IER-CI	4.66	8.71	0.21	1.42	0.27	-194	-
IER-NO3	5.42	7.78	0.51	1.19	0.02	-217	29.7
IER-CIO4	5.04	8.24	0.36	1.31	0.15	- 193	-

次にイオン交換樹脂単体の危険性を把握するために, CHNO 元素分析を実施した。また,含有する Cl については, AgCl の沈殿により計測した。これら, C/H/N/O/Cl から酸 素バランスの算出を行った。酸素バランスは,火薬の組成 が完全に酸化するために必要な酸素のバランスのことであ る。後ガスなどを考えない場合は,酸素バランスがゼロと なる方が威力が強くなる。硝酸型イオン交換樹脂の酸素バ ランスの計算式は式(1)のとおりである。

$\begin{array}{rl} C_{5.42}H_{7.78}N_{0.5}O_{1.19}Cl_{0.02} \clubsuit 5.42CO_2 + 3.89H_2O \\ + 0.25N_2 + 0.01Cl_2 - 6.77O_2 \end{array} (1)$

過塩素酸型 IER, 塩素型 IER は共に-200 程度を示してい る。酸素バランスがマイナスという意味は、イオン交換樹 脂の反応には、大量の酸素が必要である。Table 1 に塩素型、 硝酸型、過塩素酸型のイオン交換樹脂の元素比と酸素バラ ンスについてまとめた。すなわち、IER 単体では、深刻な 発火・爆発のリスクは低いことがわかった。

2.3 イオン交換樹脂の熱物性評価

(DSC およびグラムスケール熱分析)

ミリグラムスケール熱分析として, TA Instruments 社製 DSC2920 を用い, 試料量は 1~2 mg, 昇温速度は 5 K min⁻¹ としてステンレス製の耐圧セルを用いて測定を行った。



Fig.4 DSC profiles of (a) IER-NO₃ (b) IER-NO₃ + 8N-HClO₄ (c) IER-NO₃ + 12N-HClO₄.

Fig.4には, IER(1N-HNO₃) に対して, 過塩素酸濃度を変 化させた混合系での DSC 測定結果を示した。

また、**Table 2**には、その際の発熱の開始温度とピーク発 熱量をまとめている。過塩素酸を加えると発熱開始温度の 低下と発熱量の増加が確認された。100 ℃以下に小さく緩 やかな発熱ピークがあらわれ、その後 2 段階に分かれた大 きな発熱ピークが確認される。過塩素酸の添加により、第 一発熱ピークの開始温度は 224 ℃から 78 ℃、44 ℃へと低 下している。過塩素酸と樹脂との間に酸化還元反応が起こ っていると推測される。また、添加する過塩素酸の濃度を 増加すると、~180 ℃からの第二発熱ピークの発熱開始温 度も低下し、発熱量も増加している。高濃度の過塩素酸を 硝酸型のイオン交換樹脂加えると、発熱の蓄積により、暴 走反応にいたる可能性があることが確認できた。

Table 2 DSC results of (a) IER-NO₃, (b) IER-NO₃ + 8N-HClO₄, (c) IER-NO₃ + 8N-HClO₄.

Sample	第1発熱	ピーク	第2発熱ピーク		
	開始温度	発熱量	開始温度	発熱量	
	(°C)	$(J \cdot g^{-1})$	(°C)	$(J \cdot g^{-1})$	
(a) IER-NO ₃	224	593	—	-	
(b) IER-NO ₃	78	315	206	2100	
+8N-HClO ₄					
(c) IER-NO ₃	44	371	183	2930	
+12N-HClO ₄					

グラムスケールの熱的反応を観測するために、SIKAREX (SYSTAG社)を使用した。SIKAREXは、実規模に似た比 較的大量の試料量で、スクリーニング試験が可能である。 断熱状況下で、ARCでは1g試料量での試験が可能であるが、 SIKAREXでは8~10gの試料量の試験が可能である。試料 容器は、二重構造になっており15 MPaの破裂弁が備え付け られ、内側容器はガラス製で容量は、50 mL (内径20 mm, 長さ120 mm)である。外側容器は、ステンレス製で、強い 爆発 (爆燃) にも耐えられる構造になっている。熱電対は、 試料温度 (T_{Sample}) と容器温度 ($T_{Furnace}$) の2箇所の温度を 測定している。試料温度の熱電対にもガラスカバーがつけ られており、試料はガラス容器内に充填されているため金 属の腐食とそれに伴う発熱が防止できる。加熱速度は、 0.5 ℃ min⁻¹である。



Fig.5 SIKAREX vessel, (a) top cover and rupture disk, (b) thermocouple glass cover, (c) inner glass vessel, (d) outer stainless vessel.

試料は, (a) IER-NO₃ 5 g + 8N-HClO₄ 1 mL (b) IER-NO₃ 5 g + 8N-HClO₄ 5 mL である。Fig.6 に SIKAREX における温 度測定結果を示している。100 ℃付近で発熱があり,167 ℃ で激しい爆発していることがわかる。この急激に温度上昇 するポイントを自己発熱温度 (SIT) と定義する。Fig.6b-1 および Fig.6b-2 で SIT は,それぞれ 215 ℃および 167 ℃で あった。DSC では観測されない急激な発熱暴走反応がグラ ムスケール熱分析では観測された。グラムスケール熱分析 では、DSC の 1000 倍以上の試料量であるため、蓄熱効果 等の規模効果を加味した熱的挙動が確認でき、実規模の熱 的挙動と近い結果が得られる。



Fig.6 SIKAREX profiles of (a) $\text{IER-NO}_3 + 8\text{N-HCIO}_4$ (5 mL), (b)-1 $\text{IER-NO}_3 + 8\text{N-HCIO}_4$ (1 mL), (b)-2 $\text{IER-NO}_3 + 8\text{N-HCIO}_4$ (5 mL).

Fig.7 に実験後のガラス容器の写真を示す。Fig.7(1)は, IER-NO₃のみで,ガラス容器は破損せず,イオン交換樹脂 の残渣が確認された。Fig.7(2)では,8N-HClO₄が1ml添加 されていると,ガラス容器は破損せず,イオン交換樹脂の 残渣が確認できなかった。イオン交換樹脂が,過塩素酸で 概ね酸化されたと予想される。Fig.7(3)では,破裂弁とガラ ス容器は破損し、さらに、イオン交換樹脂の残渣が確認で きなかった。さらに、外側のステンレス容器も爆発により 膨張し、実験の継続は困難となった。爆燃にも耐えうると される金属容器が変形してしまい、爆発の強さが非常に強 いことがわかった。



Fig.7 Glass vessel after SIKAREX analysis (1) IER-NO₃, (2) IER-NO₃ + 8N-HClO₄ 1 ml, (3) IER-NO₃ + 8N-HClO₄ 5 ml

SIKAREX の結果より SIT と爆発の威力は添加する過塩 素酸の量に多く依存することがわかった。IER-NO₃ では, 酸素バランスがマイナスのため,試料は炭化するだけであ ったが,強力な酸化剤である過塩素酸を加えることにより, 残渣もなくなり,さらに過塩素酸を加えると激しい爆発を 起こすことがわかった。

2.4 イオン交換樹脂の爆発再現実験

イオン交換樹脂の基礎物性および DSC およびグラムス ケール熱分析から,混合させると暴走するような条件設定 に目処がたった。しかしながら,実際,爆発に至るかどう か確認を進める必要があるため爆発再現実験を行なった。 爆発を伴う実験は,爆発ピット内で行なった。(Fig.8)爆 発ピットは,茨城県つくば市の産総研つくば中央第五の施 設で,直径 2.9 m高さ 3.45 mの大きさであり,TNT 500 g の爆発にも耐える構造となっており,スクラバーにも接続 されていて,燃焼・爆発後の後ガスの無害化も可能である。 実験における爆発の様子は,ビデオ撮影を行った。ピット に付設の計測室に設置したデータロガーにより温度の記録 を行った。試料の添加はトングを使い遠方から実施し,安 全には十分配慮しながら実験を行なっている。



Fig.8 Explosion chamber for gram scale explosion test, inner diameter 2.9 m, height 3.45 m.

事故が発生したイオン交換カラムは、内径 20 mm 外径 30 mm であった。予備実験として、内径 27 mm 外径 30 mm 長さ 20 cm の試験管を用いた。IER-NO₃ 10 g を試験管に充 填し、12N-HClO₄ 20 g を添加する実験を行なった。反応熱

により, 試料温度は室温から 68~76 ℃まで徐々に上昇した。温度曲線を Fig.9 に示した。その結果, 急激な爆発に 至った。過塩素酸の添加により, イオン交換樹脂は白色から暗赤色に変色した。



Fig.9 Temperature profile of gram-scale test (IER-NO₃ 10 g + 12N-HClO₄ 20 g).

実験の際の外観写真を Fig.10 に示す。Fig.10(a)は, 過塩 素酸添加前の硝酸型イオン交換樹脂である。Fig.10(b)では, 添加から 120 秒後に赤褐色のガスが発生し, 温度が 70 ℃ にまで達している。この気体は, 過塩素酸および硝酸が分 解し,塩素および窒素酸化物が生成している可能性が高い。 Fig.10(c)は, 130 秒後に試験管が爆発する瞬間を示している。 熱電対の温度は 85 ℃を示していた。爆発によってガラス 試験管は完全に破壊され,破片となった。イオン交換プロ セスにおいて爆発が起きたイオン交換カラムには、樹脂の 舞い上がり防止のため、グラスウールが乗せられていた。

次に,事故が起きたカラムと同じカラム(内径 20 mm 外径 30 mm)を使用して4回の実験を行なった。硝酸型イオン交換樹脂 20 gに 12N-HClO₄を5g, 10g, 20gを添加する実験を行なった。10gの時のみ2回で他は1回の計4回の実験を行なった。その結果,12N-HClO₄が20g, 10g添加の場合は,爆,10g,5g添加の場合は不爆となった。強制加熱は実施しなかった。本系では,過塩素酸の添加量が爆・不爆の閾値となるようである。



Fig.10 Photographs of gram-scale explosion test (IER-NO₃ 10 g + 12N-HClO₄ 20 g): (a) t = 0 s, 20 °C; (b) t = 120 s, 70 °C; (c) t = 130 s, 85 °C.

過塩素酸を添加した際の硝酸型イオン交換樹脂の化学反応について検討するために、ラマン分光分析を実施した。 分光器は、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 顕微レーザーラマン分光装置アルメガを使用した。顕微レ ーザーラマン分光装置の優れた点は、ピンポイントで測定 が行える点、水分が残っていても前処理が不要な点、ニト ロ化合物の検知が比較的容易な点である。Fig.11 にラマン 分光分析の結果を示す。Fig.11(1)は硝酸型イオン交換樹脂 のスペクトルである。これに過塩素酸を添加し、10 ℃で保 持した試料の結果は、Fig.11(2)である。1595 cm⁻¹の NO₂の 非対称伸縮と 1344 cm⁻¹の NO₂の対称伸縮が観測されてい る。硝酸型イオン交換樹脂のピークが消え、過塩素酸型イ オン交換樹脂のピークも出現している。Fig.11(3)に 50 ℃で 一定時間保持したスペクトルを示している。これら 2 つの ピークは強度を増していることがわかる。



Fig.11 Raman spectrum (1) IER-NO₃, (2) IER-NO₃, +12N-HClO₄ 10 $^{\circ}$ C, (3) IER-NO₃+12N-HClO₄ 50 $^{\circ}$ C.

硝酸型のイオン交換樹脂に過塩素酸を加えることにより, 置換していた硝酸が遊離し,イオン交換樹脂の芳香族と化 合して,ニトロ化合物が生成した。硝酸と過塩素酸が存在 すると過塩素酸ニトロニウム (NP, NO2 CIO4) が生成し, ほとんど全ての有機物と反応することが知られている。水 が少ない状態で過塩素酸は酸化剤であり,脱水剤として作 用する。硝酸,過塩素酸,イオン交換樹脂が存在するとイ オン交換樹脂のスチレンジビニルベンゼンから芳香族ニト ロ化合物が生成する。

以上のような実験から今回の事故は、作業員の手順ミス により事故が発生したことがわかった。近くにあったサン ドバスや使用している放射性物質の影響はないことがわか った。硝酸型イオン交換樹脂の取り扱い時には、過塩素酸 と誤って混合しないように注意が必要である。

3. 銀化合物の熱分析と爆発実験

近年、スマートフォン用の透明配線や太陽光発電に使用 する銀ペーストなど銀化合物の使用が急増している。銀鏡 反応、銀粉の製造、銀のリサイクル工程(銀/チタン薄膜 の硝酸処理)等では、爆発事故が多く発生している。^{5.0} 銀化合物には爆発性の物質が多いからである。爆発性物質 の生成メカニズムの解明が待たれる。我々の研究グループ で合成と単離した様々な銀化合物の熱分析の結果(DSC) を Fig.12に示す。縦軸に発熱量、横軸に温度を示している。 雷銀(Ag₃N),雷酸銀(AgONC),ギ酸銀(HCOOAg), シュウ酸銀(Ag(COO)₂), アジ化銀(AgN₃),塩化銀(AgCl) の6種類の銀化合物の測定を実施した。



Fig.12 DSC results of a) silver nitride, b) silver fulminate, c) silver formate, d) silver oxalate, e) silver azide, f) silver chloride.

熱分析結果から,この化合物の中で一番危険(すなわち, 容易に爆発)な物質はどれか分かるであろうか。発熱開始 温度が274 ℃で発熱量のピークが鋭く、熱量が高い、アジ 化銀と考える方が多いであろう。アジ化銀は起爆薬として 使用され,火薬類であり感度も高いため,取り扱いには, 注意を要する。この中で全く、爆発性がないのは、塩化銀 である。455 ℃が融点で、塩化物が DSC の金属セルと反応 し発熱が観測されており、塩化銀自体の爆発性はないと考 えられる。銀化合物は、発熱開始温度や発熱量から、物質 の危険性を把握するのは非常難しく,スケールアップして, 色々な側面から確認実験を行う必要がある。実はこの中で, アジ化銀より格段に取り扱いが難しく、雷銀が一番危ない ことが知られている。摩擦感度とは爆薬の機械的刺激の中 で、摩擦に対する感度を示す値である。雷銀は摩擦感度が 格段に高い。摩擦感度は、熱分析の結果とある程度の相関 がある場合が多いが、雷銀の場合は、熱分析から予測する のは困難である。雷銀は合成の際に、アンモニア水を使用 して合成する方法があるが、乾燥放置した際に、アンモニ アに虫(蚊)が寄ってきて、雷銀に止まった瞬間に爆発し て、蚊が気絶するような現象が確認できるほどである。雷 銀においては、通常の摩擦感度試験や落つい感度試験です ら、準備段階で爆発してしまうので、実施は困難である。 火薬類としては、危険であるため利用することはできない。

民間企業において、ラボレベルの実験で、銀粉を製造す るプロセスの開発中に誤って雷銀が生成してしまい、爆発 事故が起きた。そこで、爆発の原因を突き止めるとともに、 雷銀が生成しないような領域を見極める研究を行なっ た。⁷⁾ 雷銀はアンモニア水に酸化銀を溶かしアンモニアを 枯渇するだけで生成する。スケールアップして行くと、触 れただけでも爆発し、危険で手に負えない。そこで、我々 はミリグラムスケールで、混合比を変えて、乾燥させた。 アンモニア水は1g酸化銀は、10~38 mgの範囲で4点の実 験を行なった(Fig.13)。



Fig.13 Air drying experiment $(#121101-1 \sim 4)$ aqueous ammonia (1 g) was mixed with Ag₂O of 38 mg (-1), 30 mg (-2), 20 mg (-3), 10 mg (-4).

雷銀の有無については,赤外線レーザーを照射して,爆・ 不爆の確認を行い、生成の有無を確認した。赤外線レーザ ー (古川電工製, HPU60102) は, 波長 930±10 nm で, パ ルス強度 5 W, パルス幅 2-10 ms, 10 Hz 発振であり, コア 径 400 nm の光ファイバー (GC500/400) を使用し、レンズ を用いて集光して使用した。まず、黒色火薬を着火できる ことを確認してから、実験に使用した。光ファイバーを表 面に生成した雷銀に近づけると瞬時に爆発し、容器が跳ね 上がり, 爆発後は, 溶液のみが残った (Fig.14)。その結果, 雷銀を発生する領域を見極めることができた。さらに,塩 化物イオンを入れることにより、銀を安定化させ、雷銀が 発生しないような領域を見極めることが可能である。 Fig.15 に2gの雷銀に水の滴下の刺激で起爆させた際の高 速度カメラ写真を示す。ガラス容器は、一瞬で破壊され、 破片速度は 220 km h⁻¹,に到達している。グラムスケールの 実験は非常に危険なため、完全防護の上、爆発ピット内で 合成を完了させ,慎重に準備を進め,遠隔で起爆を行った。



Fig.14 Laser ignition of Ag_3N , left: before explosion, center: under explosion, right: after explosion.



Fig.15 Explosion photograph of 2 g Ag₃N (1) 0 ms, (2) 0.1 ms, (3) 0.6 ms, (4) 7.8 ms, with water drop stimulation.

4. まとめ

イオン交換樹脂の爆発事故および銀化合物の爆発性物質 についての研究紹介を行なった。原因物質の究明には、熱 分析関係のツールが非常に有用であることを示した。グラ ムスケール熱分析では、実際の爆発も確認することが可能 で、現実に近い現象を確認することができる。しかしなが ら,威力が大きすぎる場合は装置が破損する恐れもあるの で注意が必要である。熱分析は、爆発性物質の確認試験と しては必要不可欠である。しかしながら,熱分析だけでは, 爆発性物質の真の危険性については、把握できないことが 多いため、スケールアップして、実際に爆発を起こして、 テストをする必要がある。爆発性物質の取り扱いは、特殊 な施設と経験者でないと危険であるため、爆発事故の原因 究明が必要な場合には,専門家に相談することが望ましい。 たとえ、論文や書籍に従って合成作業を行っても、数量や プロセスが間違っている場合があり,爆発性物質が意図せ ずできてしまう場合がある。どうしても、合成する必要が ある場合は、完全防護の上、ガラスなどの飛散物を避け、 なるべく少量(0.1g以下)で行うことが望ましい。近年で は、製品の製造のさらなる安全性が求められている。当然、 危険なプロセスは避けるべきであり,「君子危うきに近寄ら ず」である。しかしながら、いつも、いつも逃げ腰では、 現代の競争社会では生きていけない。「虎穴に入らずんば虎 子を得ず」であり、リスクとベネフィットを検討し、リス クトレードオフをしながら,危険物質をコントロールして, 賢く取扱うことが必要である。爆発性物質の生成のメカニ ズムを把握して、爆発の閾値を把握すれば、安全に取り扱 える領域を把握することが可能である。今後も爆発性物質 をコントロールしながら,安全に取り扱って,産業の発展 に協力したいと考えている。

謝 辞

本研究は、産総研安全科学研究部門の松永猛裕氏、秋吉 美也子氏、ABE Rene Yo 氏らと共に進めたものである。こ こに感謝の意を評する。

文 献

- United Nations, *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria*, 6th Rev. E (New York and Geneva, 2015).
- K. Okada, M. Akiyoshi, A. Miyake, T. Ogawa, M. Nomura, and T. Matsunaga, J. Therm. Anal. Calorim. 97, 769–774 (2009).
- 古藤信義, Japan Energy Technol. Intell. 43, 141–146 (1995).
- 4) C. Calmon, Chem. Eng. 87, 271-274 (1980).

岡田 賢

- 5) E. A. MacWilliam and M. J. Hazard, *Photogr. Sci. Eng.* 21, 221–224 (1977).
- 6) J. L. Ennis and E. S. Shanley, J. Chem. Educ. 68, A6 (1991).
- 7) K. Okada, R. Y. Abe, M. Akiyoshi, and T. Matsunaga, in *Asia Pacific Saf. Symp.* (Singapore, 2013).



Ken Okada E-mail: ken.okada@aist.go.jp