

高度さらし粉の出火危険性について

内 用 稔*

1. はじめに

昭和40年10月、中央区日本橋のある公衆浴場において高度さらし粉に基因すると思われる火災が発生し、他にも数件同様の事例が見られるので、火災原因の究明および火災予防の見地から高度さらし粉について調べ、また種々の薬品を添加混触せしめたときの火災危険について実験を行なったので、その結果を報告する。

2. 高度さらし粉の性状

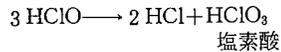
さらし粉には3種類があり、その有効塩素量はそれぞれ普通さらし粉30~35%、高度さらし粉60~70%、さらし液10%程度で、高度さらし粉は他のさらし粉に比較して特に高濃度であるので、高度さらし粉について調べた。

高度さらし粉は次亜塩素酸のカルシウム塩Ca(ClO)₂を主成分とし、他に塩化カルシウムCaCl₂、水酸化カ

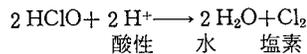
ルシウムCa(OH)₂等の不純物を含む物質で、次亜塩素酸については次に示すとおり分解過程が知られている。



この反応は光や熱によって進行し、酸素を放出する。



これは次亜塩素酸が高濃度で自動的に自己酸化が行なわれる反応で、塩素酸を生成する。



この反応は次亜塩素酸が酸の存在において塩素を発生する反応である。

次亜塩素酸は塩素の酸化物で、一般に塩素の酸化物は不安定で分解しやすく、分解の結果は酸素を放出するため、いずれも酸化剤として作用する。

塩素の酸化物および酸素酸を表1に示す。

表1 塩素の酸化物及び酸素酸

酸化物の安定度の順序	塩素の原子価	塩素の酸化物	酸 素 酸	酸の安定度の順序	酸の酸化力の順序	カリウム塩
3	$\text{Cl}-\overset{+1}{\text{O}}-\text{Cl}$	Cl_2O 一酸化塩素 無水次亜塩素酸	HClO $\text{H}-\overset{+1}{\text{O}}-\text{Cl}$ 次亜塩素酸	4	1	KClO 次亜塩素酸カリウム
5	$\text{O}=\text{Cl}-\overset{+3}{\text{O}}-\text{Cl}=\text{O}$	$[\text{Cl}_2\text{O}_3]$	HClO_2 $\text{H}-\overset{+3}{\text{O}}-\text{Cl}=\text{O}$ 亜塩素酸	3	2	KClO_2 亜塩素酸カリウム
2	$\text{O}=\text{Cl}=\overset{+3}{\text{O}}$	ClO_2 二酸化塩素				
4	$\text{O}=\overset{+5}{\text{O}}\text{Cl}-\overset{+5}{\text{O}}-\text{Cl}=\overset{+5}{\text{O}}$	$[\text{Cl}_2\text{O}_5]$	HClO_3 $\text{H}-\overset{+5}{\text{O}}-\text{Cl}=\overset{+5}{\text{O}}$ 塩素酸	2	3	KClO_3 塩素酸カリウム
1	$\text{O}=\overset{+7}{\text{O}}\text{Cl}-\overset{+7}{\text{O}}-\text{Cl}=\overset{+7}{\text{O}}$	Cl_2O_7 七酸化塩素 無水過塩素酸	HClO_4 $\text{H}-\overset{+7}{\text{O}}-\text{Cl}=\overset{+7}{\text{O}}$ 過塩素酸	1	4	KClO_4 過塩素酸カリウム

[注意] 表中 $[\text{Cl}_2\text{O}_3]$ 、 $[\text{Cl}_2\text{O}_5]$ なる酸化物は不安定で実際には得られないが酸素酸の化学式から其無水物を想像したものである。

* 第二研究室

表1よりわかるように、次亜塩素酸は塩素の酸化物中最も不安定で、酸化力も強い物質なので、還元剤や有機物の接触は爆発を伴って分解する性質を有している。

次亜塩素酸の塩はいずれも強力な酸化作用を持っており、したがってその水溶液は漂白作用が強い物質である。

高度さらし粉は次亜塩素酸の塩であるので、酸化力の強い不安定な物質であり、またこのものは強塩基と弱酸との塩であるのでアルカリ性を示し、アンモニア塩との混触はアンモニアを遊離する性質を有しているので、混触危険反応として文献に記載されている。

また高度さらし粉は150°C以上に熱し、またはそれ以下の温度でも日光にさらされたり、有機物や重金属

との混触により爆発的に分解する性質があるとされている。

3. 高度さらし粉と他薬品との混触実験

高度さらし粉に基因すると思われる火災事例に高度さらし粉と他薬品の混触のために出火したものと思われる事例があり、このことを究明するため実験を行った。

1. 供試薬品

高度さらし粉はアルカリ性で強い酸化剤であるので、酸および還元剤として硫黄化合物を選んだ。

文献に高度さらし粉との混触危険反応として記載されているアンモニア塩ならびにアンモニアの同類のアミノ基を含む薬品等を選んだ。これらを表2に示す。

表2 混 合 薬 品

種 別	品 名	種 別	品 名	種 別	品 名
鉍 酸	塩 酸	硫 化 物	チオ硫酸ナトリウム	有機アンモニア塩	尿酸アンモン
	硝 酸	ロダン塩	ロダンカリ	尿 素 類	尿 素
	硫 酸		ロダンアンモン		チ オ 尿 素
アンモニア塩	アンモニア水	有 機 酸	ギ 酸	農 薬	A
	塩化アンモン		酢 酸		B
	硝酸アンモン		酒 石 酸		C
	硫酸アンモン		ク エ ン 酸		D
	燐酸アンモン		安 息 香 酸		E
硫 化 物	硫化ナトリウム2種	有機アンモニア塩	酢酸アンモン)))

2. 実験方法

混触させる薬品が液体の場合は磁製皿に高度サラシ粉10gを取り、中心部にスポイトで薬品を滴下し、反応を観察した。

薬品が固体の場合は高さらし粉と混触させる薬品を等量(10g)づつを磁製皿に分取し、ステンレス製サ

ジにて均一になるよう混合し、見かけ上の変化を観察した。反応がすぐに認められないときはスポイトで水を滴下し、変化を観察した。

3. 実験結果

混触実験の結果は表3のとおりである。

表3 高度さらし粉と混合薬品の反応結果

	品 名	化 学 式	発火の有無	備 考
1	アンモニア水	NH ₄ OH	反応大 発熱大	有機物の存在で発火
2	塩化アンモン	NH ₄ Cl	+H ₂ O 反応大 発熱大	白煙多し 発泡大 有機物を黒焦
3	硝酸アンモン	NH ₄ NO ₃	反応大 発 火	wet 発泡 白煙多し
4	硫酸アンモン	(NH ₄) ₂ SO ₄	+H ₂ O 反応緩 慢	発泡 白煙少し

	品名	化学式	発火の有無	備考
5	燐酸アンモン	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	+H ₂ O 反応緩慢	発泡 白煙少し
6	酢酸アンモン	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	+H ₂ O 反応大 発熱大	発泡大 白煙多し
7	蓚酸アンモン	$\begin{array}{c} \text{COONH}_4 \\ \\ \text{COONH}_4 \end{array}$	+H ₂ O 反応微 発熱小	白煙微
8	ロダンカリ	KSCN	反応大 発熱大	wet S遊離
9	ロダンアンモン	NH_4SCN	発火	wet S遊離
10	尿素	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	+H ₂ O 反応大 発熱大	発泡大 白煙多し 有機物黒焦
11	チオ尿素	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	+H ₂ O 発火	S遊離
12	硫化ナトリウム (フレーク)	Na_2S	+H ₂ O 反応大 発熱大	フレークがとける S遊離 有機物黒焦
13	硫化ナトリウム (水分を含む)	Na_2S	反応大 発熱大	wet 発泡 S遊離
14	チオ硫酸ナトリウム	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	+H ₂ O 反応大 発熱大	発泡 S遊離
15	農薬 A	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}-\text{CS}-\text{S} \\ \\ \text{CH}_2-\text{NH}-\text{CS}-\text{S} \end{array} \text{Zn}$	+H ₂ O 発火	1~3分で水を加えずに 発火
16	" B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}-\text{CS}-\text{S} \\ \\ \text{CH}_2-\text{NH}-\text{CS}-\text{S} \end{array} \text{Mn}$	+H ₂ O 発火	同 上
17	" C	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CS}-\text{S}-\text{S}-\text{CS}-\text{NH}-\text{CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CS}-\text{S}-\text{S}-\text{CS}-\text{NH}-\text{CH}_2 \end{array}$	+H ₂ O 発火	同 上
18	" D	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2-\text{N}-\text{CS}-\text{S} \\ \\ (\text{CH}_3)_2-\text{N}-\text{CS}-\text{S} \end{array}$	+H ₂ O 発火	同 上
19	" E	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_3\text{Fe}$	+H ₂ O 発火	同 上

酸との反応は塩素を発生するも、反応による熱で添加した有機物を発火ないしは黒焦せしめるにはいたらなかった。特に有機酸は反応が弱く、反応が全く認められないものもあった。

アンモニアおよびアンモニア塩は活発に反応し、特に硝酸アンモニアは反応が激しく、発火にいたることが認められた。硫酸・燐酸・蓚酸塩は反応が緩慢で発熱も少なかった。

硫黄化合物との混触は活発に反応し、フレーク状の硫化ナトリウムは特に激しく反応し添加有機物を黒焦することが認められた。

ロダン塩・尿素類と高度さらし粉との反応は活発で、ロダンアンモン・チオ尿素は発火にいたった。

農薬はすべて激しく反応し、発火にいたることが認められた。

すべての実験をとおして、反応の多くは水の存在が

反応を促進することが認められた。

4. 考 察

高度さらし粉と混合する薬品との反応の多くは、反応の初期において水を必要とし、接触のみで反応を起こしたものは分子内に結晶水を持つか、湿った状態のものであった。このように反応において水を必要とするのは水が反応の初期において触媒の役目をするためであると考えられる。

一般に多くの化学反応は完全な乾燥状態では行なわれがたく、これに対し微量の水分の存在は試料間の化学抵抗を減じ、電子の受授が比較的容易に行なわれるため、反応が容易に進むものと考えられる。

高度さらし粉と混合した薬品との反応において最も反応が激しく発火にいたるものが多い薬品の構造は、アンモニア基またはアミノ基と硫黄基をともに持つものであった。このことはアンモニア基またはアミノ基

が次亜塩素酸とまづ反応し、硫黄基が二次的に反応して発火にいたるのではないかと考えられた。

硫黄化合物中でフレーク状の硫化ナトリウムが特に激しく反応したのは反応熱が水に奪われず、熱の蓄積が容易なためであると考えられた。

アンモニア塩中で硝酸塩が特に激しく反応したのは硝酸基が分解して反応に寄与するためであると考えられた。

4. 高度さらし粉と尿素・チオ尿素との混触実験

前項の実験の結果より、高度さらし粉に混触せしめた薬品で発火にいたったほとんどはアンモニア基、またはアミノ基に硫黄基をともに持つ物質であったので、その構造の最も簡単なものとしてチオ尿素を、比較試料としてチオ尿素と同じ構造を持ち硫黄が酸素にかわった形の尿素の2試料をえらび、高度さらし粉と試料の混合比を変えて混触させ、反応による発熱の変化およびチオ尿素の混触発火の限界を求めるために行なった。

また高度さらし粉・チオ尿素・尿素の加熱による変化を熱天秤により測定した。

1. 供試試験

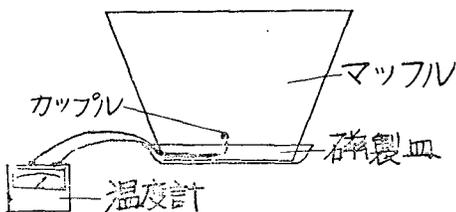
高度さらし粉 有効塩素量 60%
チオ尿素 試薬1級
尿素 試薬1級

2. 実験方法

(1) 混触実験

混触させる試料の全量を20gとし、混触させたものを図1に示す容器に入れ、反応による発熱をサーモカップルにより温度を測定した。

図1



(2) 加熱変化

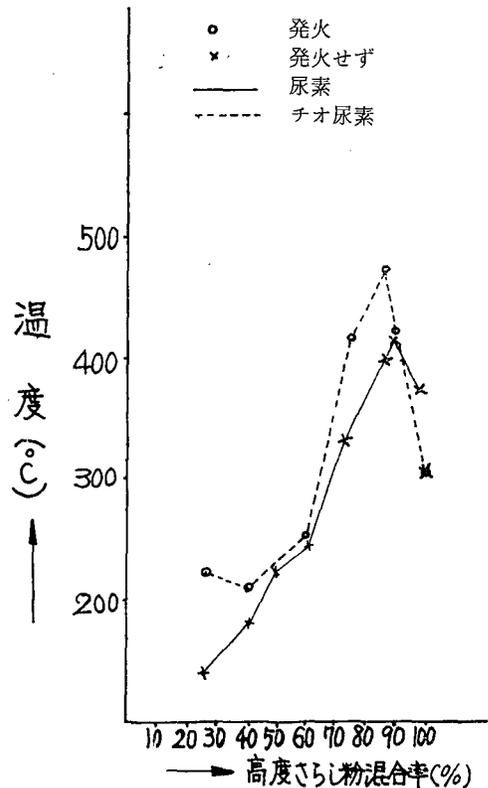
試料を0.2~0.35g精秤し、熱天秤により加熱による重量変化を測定した。

3. 実験結果

(1) 混触実験結果

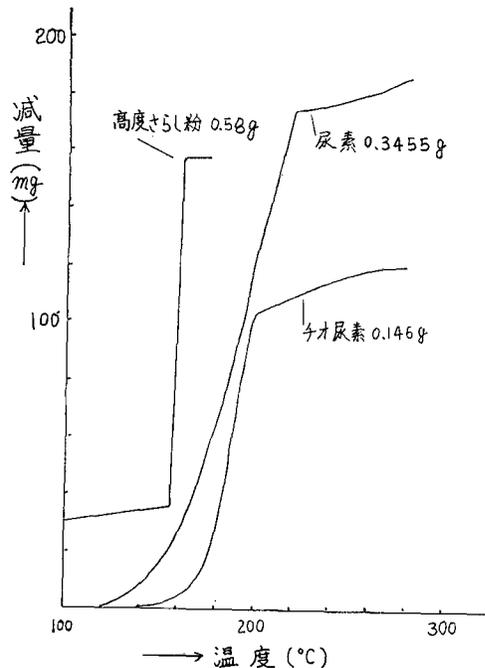
結果は図2に示すとおりであった。

図2 高度さらし粉と尿素・チオ尿素との混触による跳熱性



チオ尿素を混触させた反応では、チオ尿素混合率10%以上では確実に発火にいたり、5%では発火にいた

図3 熱天秤による加熱試験



る割合が半々で、2.5%では発火にいたらなかった。チオ尿素の混合率を高めると反応後の状態は粘性のある液状となった。

尿素を混触させた反応ではすべてが発火にいたらず、尿素混合率を高めると反応後の状態はチオ尿素と同じように粘性のある液状となった。

チオ尿素の反応における最高温度はチオ尿素混合率10%の時であり、尿素の反応では尿素混合率5%の時であった。これはチオ尿素の反応が発火いたったためであと考えられ、温度曲線はほとんど同じである。

(2) 加熱結果

結果は図3に示すとおりであった。

3試料はともに150°C以上で分解し、室温では安定であることがわかった。

4. 考 察

チオ尿素と尿素は構造的に硫黄と酸素の違いだけであり、チオ尿素は発火にいたり尿素は発火せず、しかも発熱の記録はほぼ同じ曲線を示している。このことは硫黄が発火にいたるために大きな役割をはたしているものと考えられた。また単体の場合は150°C以上で分解し、室温では安定であるものが混触することにより室温で反応が行なわれるのは高度さらし粉の酸化性がきわめて強く、反応性も活発なためであると考えられた。

5. ま と め

高度さらし粉は日光や熱・水の存在で分解し、また強い酸化剤であるので還元剤等の接触は避けなければならない。

アンモニア塩や有機物中にアミン基・硫黄基をともに持っている物質は高度さらし粉との接触で発火にい

たることが多いので特に危険である。文献によれば重金属塩は高度さらし粉と反応しやすく、鉛塩は直ちに発火するといわれているので、これらの物質との接触も避けなければならない。

高度さらし粉を貯蔵し、また取扱う作業場等では前記のことを充分考慮した扱いが望ましい。

有効塩素量

さらし粉、漂白液、高度さらし粉において、漂白などの使用目的に有効に働く塩素の全重量に対する百分率をいう。

表示法として二つの形式がある。さらし粉を例にとると、これは塩酸酸性では次式のように反応する。



$[\text{Cl}_2]/[\text{CaCl} \cdot \text{OCl}]$ をもつて有効塩素量とするものと、 $[\text{OCl}]/[\text{CaCl} \cdot \text{OCl}]$ をとるものがある。前者のほうが理論的に正しいと考えられるが、業界やJISでは後者を採用し、したがって、しだいにこのほうが広くとられるようになってきている。

東京消防庁消防科学研究所報

3号 37 1966

災害科学研究会 爆発部会

思いがけぬ爆発について

日本化学会

学校実験の安全指針

森 元七

新無機化学綱要

千谷 利三

無機化学(全)

共立出版社

化学大辞典