

過酸化水素の反応性に関する実証実験

岩澤 昭一*, 塩川 芳徳**, 町井 雄一郎***

概要

過酸化水素の各種物質に対する反応性について検証した結果、次のことが判明した。

- 1 過酸化水素と塩化第二銅水溶液との反応性について
 - (1) 8重量%過酸化水素は著しい温度上昇はなかったが、35、50重量%の過酸化水素では沸点付近まで達した。
 - (2) 塩化第二銅水溶液の濃度が薄いほど、最高温度に達する時間が遅くなった。
 - (3) 室温下で温度上昇しなかった反応系であっても、雰囲気温度が高くなると溶液温度が沸点付近まで上昇した。
- 2 過酸化水素の天然ゴム、鋼板に対する反応性では、表面に気泡が発生するものの、急激な反応はなかった。

1 目的

平成11年10月首都高速2号線において発生した過酸化水素を含む工業廃液を運搬中の産業廃棄物運搬車のタンクが破裂するという事故が発生し、周囲の建物などに大きな被害を与えたことは記憶に新しいところである。本研究は、一般に使用される過酸化水素について塩化第二銅及び天然ゴムや鋼板との反応性を検証し、潜在的危険性を把握するとともに、そこから得た知見を基に安全対策へ反映させるために行った。

2 使用薬品等

実験に使用した薬品等は以下のとおりである。

- (1) 過酸化水素
8、35、50重量%濃度に調製された過酸化水素（三菱ガス化学社製）を使用した。
- (2) 塩化第二銅水溶液
塩化第二銅・四水和物（JIS特級）を純水にて0.1、5、10、20、40mmol/lに調製した。
- (3) 天然ゴム
市販品で厚さ2mmの黒色に着色されたものを1cm×3cmの大きさに加工し、エタノール及び純水で洗浄後乾燥し使用した。
- (4) 鋼板
厚さ2mmのものを1cm×3cmの大きさに加工し、塩酸で表面を処理し、アセトン及び純水で洗浄後乾燥して使用し

*調査課 **第二研究室 ***人事課

た。

3 実験装置

実験容器は硬質ガラス製200ml三角フラスコを使用し、脱脂綿及び発泡スチロール(30cm×30cm×20cm)で覆って保温し、内部温度をテフロンコーティングされたアロメル・クロメルK熱電対により測定した。

(写真1参照)。

4 実験方法

過酸化水素と以下の物質を前3実験装置を用いて反応させ、温度測定を実施した。

- (1) 塩化第二銅水溶液との反応性



写真1 実験装置外観

ア 塩化第二銅水溶液の濃度による影響

8.35及び50重量%の過酸化水素各50mlと、5、10、20及び40mmol/l塩化第二銅水溶液各50mlとの混合溶液を反応させ、室温下で溶液温度の経時変化を計測した。

イ 雰囲気温度の影響

濃度が35重量%、50重量%の過酸化水素各50mlに対し、0.1mmol/l塩化第二銅水溶液を50ml混合して、溶液温度の経時変化を測定した。雰囲気温度は25℃及び60℃とし、雰囲気温度の反応への影響を観察した。

(2) 天然ゴム及び鋼板との反応性

35.50重量%の過酸化水素50mlに対し、前2の鋼板及び天然ゴムの小片をそれぞれ3枚投入して、恒温槽内で雰囲気を一固定に保ちながら溶液温度の経時変化を、前3実験装置を使用して測定した。雰囲気温度は25℃及び60℃とし、温度による反応への影響を同時に観察した。

5 実験結果

(1) 塩化第二銅水溶液との反応性

ア 塩化第二銅水溶液の濃度による影響

過酸化水素及び塩化第二銅水溶液の各濃度に対して行った反応の温度測定結果を過酸化水素濃度ごとに図1-1から図1-3に示した。

イ 雰囲気温度の影響

雰囲気温度25℃及び60℃における反応の温度測定結果を図2-1及び図2-2に示した。

(2) 過酸化水素と天然ゴム・鋼板との反応性

各雰囲気温度下で過酸化水素の濃度に対する天然ゴムの反応性実験結果は、雰囲気温度25、60℃とも、過酸化水素35、50重量%のいずれの場合でも1000分間行ったが、発熱は認められなかった。

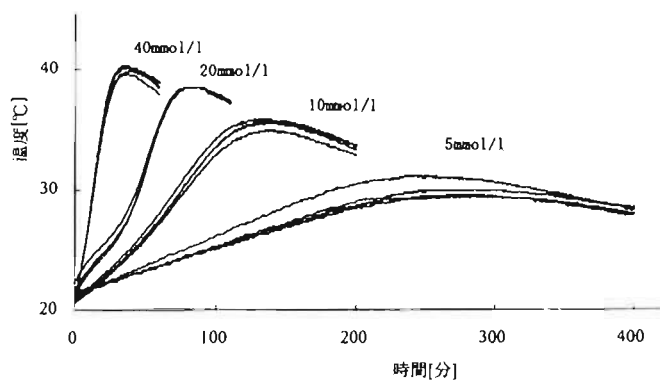


図1-1 8重量%過酸化水素と塩化第二銅水溶液の温度変化

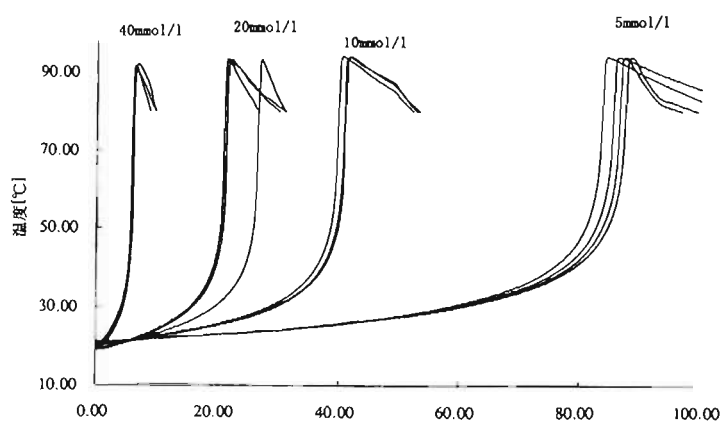


図1-2 35重量%過酸化水素と塩化第二銅水溶液の温度変化

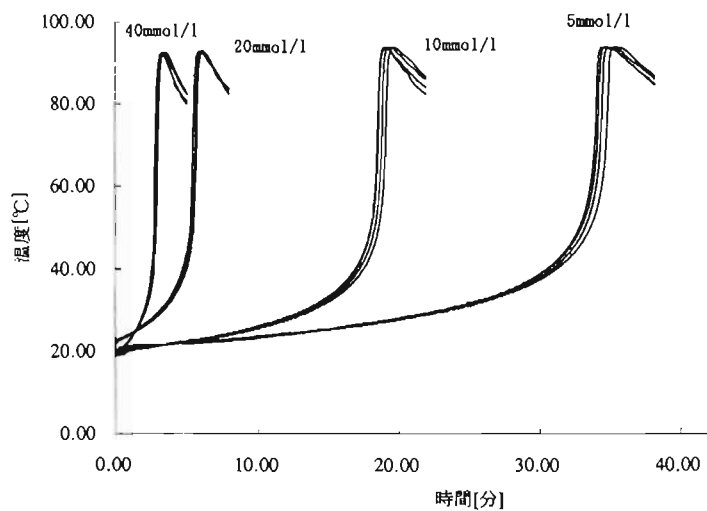


図 1 - 3 50重量%過酸化水素と塩化第二銅水溶液の温度変化

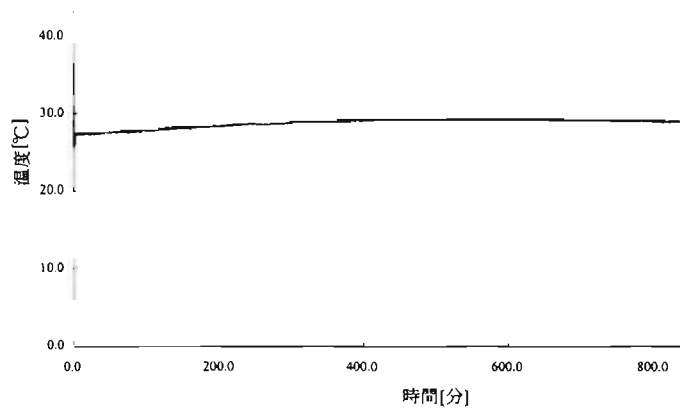


図 2 - 1 25°C雰囲気下における50重量%過酸化水素と0.1mmol/l塩化第二銅水溶液の温度変化

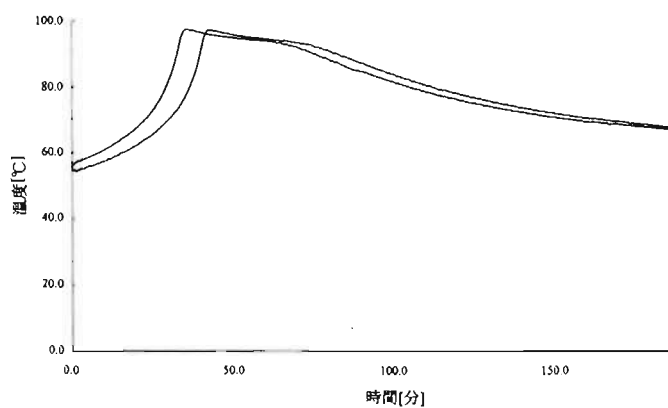


図 2 - 2 60°C雰囲気下における50重量%過酸化水素と0.1mmol/l塩化第二銅水溶液の温度変化

6 結果考察

(1) 塩化第二銅水溶液との反応性について

ア 過酸化水素及び塩化第二銅水溶液の濃度の反応

図1-1から反応系における最高温度を表1-1から表1-3にまとめた。8重量%過酸化水素と塩化第二銅水溶液の混合液の反応最高温度は、表1-3に示すような低い温度となった。

過酸化水素は以下のような反応で、1mol当り23.45kcalの熱を発生させることが知られている。

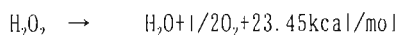


表1-1：8重量%過酸化水素と塩化第二銅水溶液の
反応溶液最高温度

塩化第二銅水溶液濃度 [× 10 ⁻³ mol/l]	反応溶液最高温度[°C]				
	実験1	実験2	実験3	実験4	平均
5	31.2	30.0	29.6	29.5	30.1
10	35.9	35.7	35.0	35.6	35.6
20	38.5	38.5	38.5	38.5	38.5
40	39.8	40.1	40.3	39.6	39.9

表1-2：35重量%過酸化水素と塩化第二銅水溶液の
反応溶液最高温度

塩化第二銅水溶液濃度 [× 10 ⁻³ mol/l]	反応溶液最高温度[°C]				
	実験1	実験2	実験3	実験4	平均
5	94.0	94.0	93.9	94.1	94.0
10	94.0	94.2	94.1	94.1	94.1
20	93.4	93.5	93.3	93.3	93.4
40	91.7	91.6	91.2	92.1	91.7

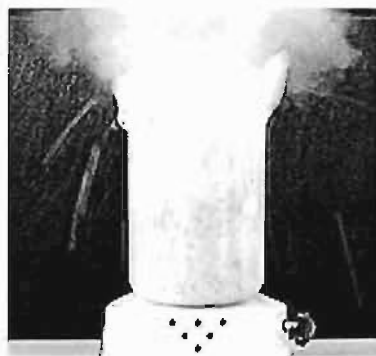
表1-3：50重量%過酸化水素と塩化第二銅水溶液の
反応溶液最高温度

塩化第二銅水溶液濃度 [×10 ⁻³ mol/l]	反応溶液最高温度[°C]				
	実験1	実験2	実験3	実験4	平均
5	94.1	94.1	94.0	94.1	94.1
10	94.2	94.1	93.9	94.2	94.1
20	93.1	93.0	93.0	93.0	93.0
40	92.7	92.3	92.4	92.7	92.5

従って、8重量%過酸化水素50ml中に含まれている過酸化水素の量は理論値で0.12molとなり、分解反応が漸熱状態で行われた場合、その総発熱量は2814calとなる。よって、反応溶液の体積が100mlのまま変化しないと仮定すると、溶液温度は28.14°C上昇したところで反応が終了することになる。本実験においては外部への放熱という条件が加わったため、さらに低い温度で反応が終了する結果となったと考えられる。また、40mmol/l塩化第二銅水溶液との反応における最高温度が最も高く、塩化第二銅水溶液の濃度が低下するとともに、その系の最高温度も低下する傾向が観察された。これは8重量%過酸化水素による反応系では、図1-1に示すとおりそれぞれの反応温度勾配が塩化第二銅水溶液濃度の低下にしたがって緩やかになっている。

よって、塩化第二銅水溶液濃度が低いものほど、反応が長時間継続することを表している。しかし、過酸化水素の分解による発熱量が一定であるのに対し、外部への放熱量が反応時間の長さによって大きくなっていく。よって、塩化第二銅水溶液濃度が低いものほど、系からの放熱量が大きくなり、結果として反応最高温度が低くなったと考えられる。

これに対して、35,50重量%の過酸化水素と塩化第二銅水溶液の反応溶液温度は、全ての塩化第二銅水溶液の反応溶液温度は塩化第二銅水溶液の濃度に係わらず、反応溶液の沸点である94.0°Cに達した。その後、過酸化水素濃度に応じて沸騰が持続し、50重量%の過酸化水素については激しい水蒸気の発生が確認され(写真2参照)、条件によっては突沸現象が確認された。反応容器の開口部が細い筒状などの場合はこの傾向が著しく、過酸化水素の量によっては容器の破裂に至ることも推測できる。



活性化状態

写真2 過酸化水素の反応活性状況

続いて35,50重量%最高温度到達時間を表2にまとめた。最高温度到達時間は、系の最高温度に達する時間を採用した。

表2-1 35重量%過酸化水素と塩化第二銅水溶液の
反応における最高温度到達時間

塩化第二銅水溶液濃度 [× 10 ⁻³ mol/l]	最高温度到達時間[分]				
	実験1	実験2	実験3	実験4	平均
5	87.3	86.2	88.2	84.4	86.5
10	41.3	40.3	41.2	41.7	41.3
20	27.0	21.5	21.8	21.5	23.0
40	6.17	6.17	6.33	6.58	6.31

表2-2 50重量%過酸化水素と塩化第二銅水溶液の
反応における最高温度到達時間

塩化第二銅水溶液濃度 [× 10 ⁻³ mol/l]	最高温度到達時間[分]				
	実験1	実験2	実験3	実験4	平均
5	34.7	35.2	34.4	34.9	34.8
10	19.1	19.4	19.1	19.7	19.3
20	6.83	7.17	8.33	7.83	7.54
40	3.47	3.30	3.20	3.37	3.34

反応系が最高温度に達する時間と塩化第二銅水溶液濃度の逆数は比例の関係にあることがわかった。また、本実験では、35重量%過酸化水素と5mmol/l塩化第二銅水溶液との反応における最高温度到達時間が平均86.5分で最長となっているが、塩化第二銅水溶液濃度がより薄く過酸化水素濃度が十分にある場合、さらに長時間かかって反応が暴走に至ることを示している。

続いて各反応系の単位時間当りの初期温度上昇勾配をグラフから算出したものをそれぞれ表3にまとめた。

これより、塩化第二銅水溶液濃度と反応溶液の単位時間当りの温度上昇率は比例の関係にあることが確認された。

表3-1 8重量%過酸化水素と塩化第二銅水溶液の
反応における初期温度勾配

塩化第二銅水溶液濃度 [× 10 ⁻³ mol/l]	初期温度勾配[℃/分]				
	実験1	実験2	実験3	実験4	平均
5	0.0480	0.0403	0.0387	0.0364	0.0385
10	0.114	0.111	0.108	0.111	0.111
20	0.141	0.144	0.148	0.147	0.145
40	0.662	0.700	0.707	0.689	0.689

表3-2 35重量%過酸化水素と塩化第二銅水溶液の
反応における初期温度勾配

塩化第二銅水溶液濃度 [× 10 ⁻³ mol/l]	初期温度勾配[℃/分]				
	実験1	実験2	実験3	実験4	平均
5	0.125	0.127	0.124	0.129	0.126
10	0.268	0.280	0.274	0.272	0.273
20	0.473	0.631	0.620	0.592	0.579
40	2.06	1.95	2.18	2.28	2.14

表3-3 50重量%過酸化水素と塩化第二銅水溶液の
反応における初期温度勾配

塩化第二銅水溶液濃度 [× 10 ⁻³ mol/l]	初期温度勾配[℃/分]				
	実験1	実験2	実験3	実験4	平均
5	0.333	0.331	0.344	0.346	0.339
10	0.647	0.635	0.635	0.633	0.638
20	2.07	2.11	1.97	2.07	2.05
40	4.44	4.54	4.54	4.68	4.59

イ 雰囲気温度の反応性に対する影響

図2-1の結果より、25℃雰囲気下では100分間放置しても、各過酸化水素濃度において著しい温度の上昇は観察されなかった。これは25℃雰囲気下では、単位時間当りの分解による発熱量よりも外部への放熱量が大きいため

め、溶液温度の上昇及び反応の活性に至らなかったと考えられる。

しかし、図2-2の結果より、60℃雰囲気下では外部への放熱量の低下と同時に、反応を活性化させるために必要な熱量の減少が起こり、少ない発生熱量でも反応活性に至ったものと考えられる。

このことから、室温下では溶液温度上昇が観察されない程度の不純物濃度であっても、反応系の雰囲気温度が上昇することで、容易に分解反応が活性化し暴走に至ることが推測できる。

(2) 天然ゴムや鋼板との反応性

過酸化水素濃度及び雰囲気温度に影響を受けることなく、反応溶液の温度変化は観察されなかった。しかし、反応中の各投入物表面から気泡が発生し（写真3、4参照）、特に天然ゴムにあっては60℃雰囲気下で反応させた場合、表面に凹凸が発生するといった変化が観察された（写真5参照）。

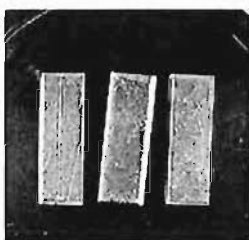


投入直後の状態

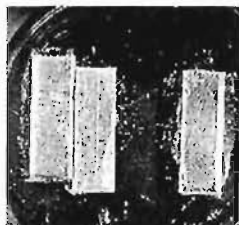


気泡発生状況

写真3 天然ゴムの反応状況



投入直後



気泡発生状況

写真4 鋼板の反応状況

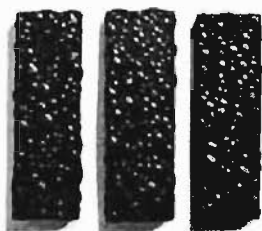


写真5 反応終了後の天然ゴム外観

これらのことから、投入物との反応により過酸化水素の分解は進行しているが、その単位時間当りの過酸化水素の分解による発熱量が、反応系外部への放熱量や溶液の蒸発熱量に比べ大幅に下回っており、分解反応の活性化への影響は極めて小さいと考えられる。また、前(1)アの結果と比較してみても、分解反応への影響は金属イオンの方が著しい。

7 まとめ

以上の結果から、過酸化水素の反応性に関して以下の知見が得られた。

(1) 塩化第二銅水溶液との反応性

ア 過酸化水素の濃度による影響

(7) 8重量%過酸化水素では著しい溶液温度の上昇は観察されなかった。

(4) 反応溶液温度は35, 50重量%過酸化水素ではいずれの濃度の塩化第二銅水溶液との反応において溶液沸点である94℃付近まで達した。また、その時点で激しい水蒸気等の発生が観察された。

イ 塩化第二銅水溶液濃度による影響

(7) 反応溶液温度が最高に達する時間と塩化第二銅水溶液濃度の逆数は比例の関係にあり、塩化第二銅水溶液濃度が薄いほど最高温度に達する時間が遅くなることが確認された。本実験では35重量%過酸化水素と5mmol/l塩化第二銅水溶液との反応で、最高温度に達するまでの時分が約86.5分という結果となり、不純物の混入から分解反応の活性化に至る時間が非常に長く、濃度が更に薄くなれば活性化に至る時間もそれに従って長くなることが予想される。

(4) 反応溶液温度の上昇率は単位時間当りの過酸化水素の分解による発熱量に依存しており、その発熱量は過酸化水素濃度及び塩化第二銅水溶液濃度に対して比例の関係にあり、各成分の濃度の高低によって、溶液の温度上昇率が変化することが確認された。

ウ 雰囲気温度の影響

室温下で温度上昇が観察されない塩化第二銅水溶液濃度の反応系であっても、反応系の雰囲気温度が高ければ反応が活性化し、溶液温度が沸点付近まで上昇した。

よって、過酸化水素の不純物による分解反応は雰囲気温度の影響を受けることが確認された。

(2) 過酸化水素と天然ゴム・鋼板との反応性

天然ゴム及び鋼板は表面に気泡が発生するものの、分解反応に対する影響は極めて微小であり、急激な反応は生じなかった。

STUDY OF HYDROGEN PEROXIDE' S REACTIVITY

Syouti IASAWA*,Yoshinori SHIOKAWA**, Yuuitirou MATHII***

Abstract

We practiced tests to measure the reactivity of hydrogen peroxide with copper (II) chloride and tank material.

The result is as follows :

- 1 Concentration of hydrogen peroxide
8w/w% hydrogen peroxide aq. solution didn't react.
35 and 50w/w% hydrogen peroxide aq. solution reacted exothermically.
- 2 When concentration of copper (II) chloride is low, it took longer to reach the maximum temperature.
- 3 Tank material didn't react exothermically with hydrogen peroxide aq.solution.