

炭酸ナトリウム過酸化水素付加物 (過炭酸ナトリウム) の熱危険性

労働安全衛生総合研究所 研究員

西脇 洋佑 *Yosuke Nishiwaki*

1. はじめに

過炭酸ナトリウムと呼称されることもある炭酸ナトリウム過酸化水素付加物は漂白剤や洗剤、酸化剤、ガス発生剤などとして広く利用される化学物質であり、近年の国内年間製造量は1~1.5万トン、輸入量は5千トン程度と推測¹⁾されていることから流通量も多いことが分かる。分解時に発熱と酸素発生を伴う炭酸ナトリウム過酸化水素付加物は無機過酸化物である過酸化水素を含み、表1のように労働安全衛生関係法令における酸化性の物として、3. その他の無機過酸化物に指定された危険物にあたる。

また消防法上でも2012年から、その他のもので政令で定めるものとして表2の危険物第1類酸化性固体に追加されており、大量に取り扱う際は注意が必要である。消防法では、3. 無機過酸化物に指定された品名には炭酸

ナトリウム過酸化水素付加物は含まれず、炭酸ナトリウム過酸化水素付加物は10. その他のもので政令で定めるものの中で指定されている。

本稿では炭酸ナトリウム過酸化水素付加物について熱危険性を中心に解説を行う。

2. 一般的な性質

炭酸ナトリウム過酸化水素付加物は2つの炭酸ナトリウムに対して3つの過酸化水素が付加された状態で常温では固体となっており²⁾、 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ や $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ な

表2 消防法における危険物 (第1類酸化性固体)

第1類酸化性固体	
1	塩素酸塩類
2	過塩素酸塩類
3	無機過酸化物
4	亜塩素酸塩類
5	臭素酸塩類
6	硝酸塩類
7	よう素酸塩類
8	過マンガン酸塩類
9	重クロム酸塩類
10	その他のもので政令で定めるもの
11	前各号に掲げるもののいずれかを含有するもの

表1 労働安全衛生関係法令における危険物 (酸化性の物)

酸化性の物	
1	塩素酸カリウム、塩素酸ナトリウム、塩素酸アンモニウムその他の塩素酸塩類
2	過塩素酸カリウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸アンモニウムその他の過塩素酸塩類
3	過酸化カリウム、過酸化ナトリウム、過酸化バリウム その他の無機過酸化物
4	硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウムその他の硝酸塩類
5	亜塩素酸ナトリウムその他の亜塩素酸塩類
6	次亜塩素酸カルシウムその他の次亜塩素酸塩類

どと表記される。製品としては一般には**図1**のように粒状で取り扱われる。炭酸ナトリウム過酸化水素付加物の過酸化水素の重量比は $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ の場合、約32 wt%と**図2**に整理したように、試薬用の過酸化水素水（35 wt%）に近い比率となっており、消毒剤などに利用されるオキシドールに対して高い比率の過酸化水素を含んでいるといえる。炭酸ナトリウム過酸化水素付加物は過炭酸ナトリウムと呼称されることがあるが、あくまで過酸化水素を含む炭酸塩であるため Na_2CO_4 のような構造ではなく、また過酸化ナトリウムとも異なる物質であることに注意する必要がある。類似の過酸化水素付加物としては尿素過酸化水素付加物やリン酸塩過酸化水素付加物などが知られている。

炭酸ナトリウム過酸化水素付加物の水への溶解度³⁾は12 g/水100 g (5℃)、14 g/水100 g (20℃)、18.5 g/水100 g (40℃)と高く、水溶性の化学物質である。加熱や溶解によって放出された過酸化水素の分解後は、炭酸ナトリウムと水、酸素のみを

残し、環境への影響が小さいといえる。また、炭酸ナトリウムと同様に炭酸ナトリウム過酸化水素付加物も吸湿性を示し、常温に近い条件においても、高湿度では湿気を吸収して水溶液となる潮解性を示す。**図3**は30℃で炭酸ナトリウム過酸化水素付加物200 mgを相対湿度約75%RH及び約97%RHの条件下で72時間貯蔵した際の重量増加を、**図4**は貯蔵後の外観を示すが、少量の試料でかつ高湿度(約97%RH)に晒すことで、潮解により炭酸ナ

図1 炭酸ナトリウム過酸化水素付加物（試薬 A）

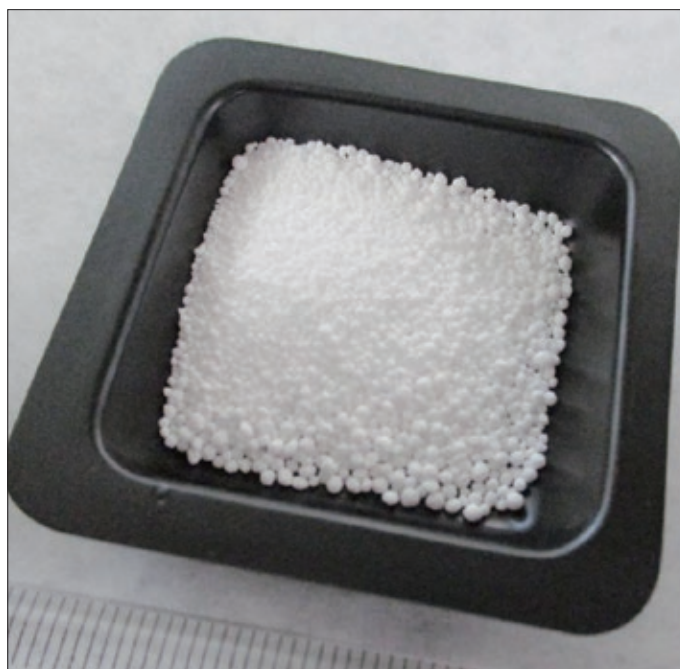
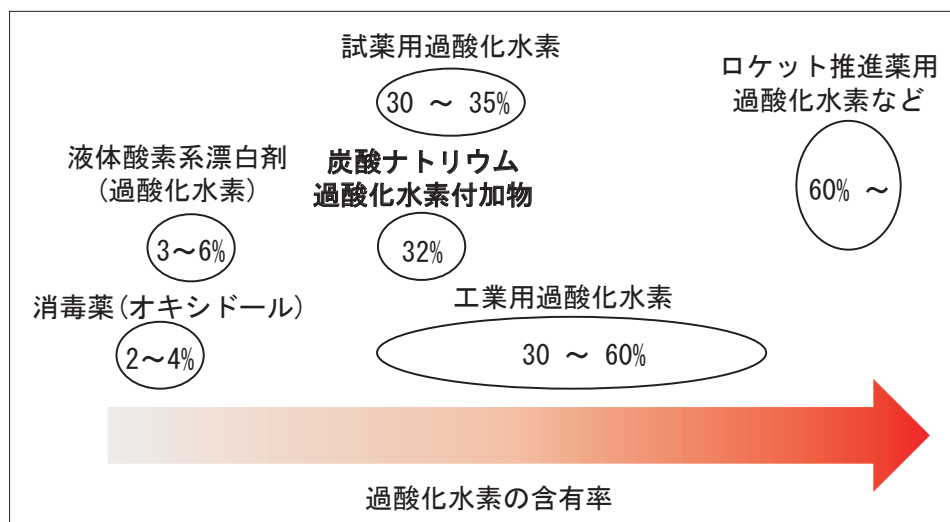


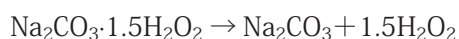
図2 炭酸ナトリウム過酸化水素付加物と他の過酸化水素製品の含有率比較



トリウム過酸化水素付加物が水溶液になった様子が確認できる。

3. 熱危険性

炭酸ナトリウム過酸化水素付加物が加熱された際の分解反応は次のように表すことができる。



酸素を放出しながら発熱することから、炭酸ナトリウム過酸化水素付加物と可燃性の物

質とが接触した状態では危険性が上昇する。実際に加熱した際の発熱挙動を示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) で測定し、発熱量 Q 及び発熱開始温度 T_{onset} を求めた。 T_{onset} は解析に STARe Software を用いて得た値を示した。結果を図5に示す。DSC では DSC3 (Mettler Toledo) を用い、金メッキ25 μL 高圧パンに炭酸ナトリウム過酸化水素付加物試薬 A をそのまま、試薬 A を粉碎して篩分けにより48 mesh 以下としたもの、市販されていた漂白剤 B (炭酸ナトリウム過酸化水素付加物) をそのまま1 mg ずつ入れ、昇温速度10 K/min で加熱し、発熱速度を測定した。図5では130~160°C から明確な発熱が見られるが、製品の種類や粉碎の有無で挙動が大きく異なることが分かる。一般に、炭酸ナトリウム過酸化水素付加物の分解速度は粉碎などにより粉末が細くなることで上昇するとされており⁴⁾、図5でも実際に粉碎により発熱開始温度の低下が見られている。製品ごとに形状や添加物などが異なることから、未粉碎の製品 (試薬 A、市販漂白剤 B) であっても図5のように異なる発熱の挙動を示し、製品やその管理状態によって危険性が大きく変化することが分かる。このような問題から炭酸ナトリウム過酸化水素付加物では粉末特性や添加物、純度な

図3 72時間貯蔵後の炭酸ナトリウム過酸化水素付加物 (200mg) の重量増加

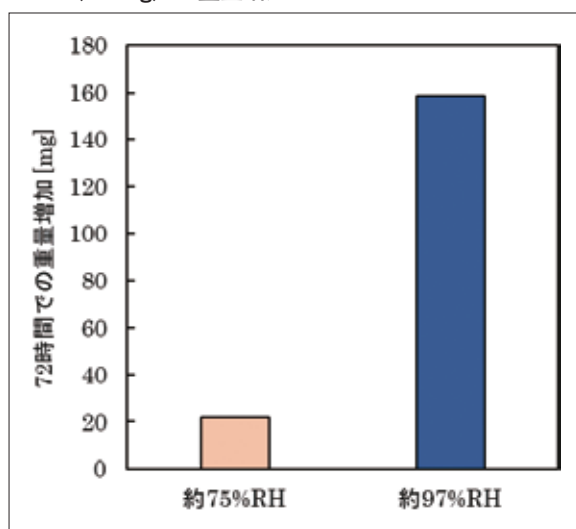


図4 72時間貯蔵後の炭酸ナトリウム過酸化水素付加物 (200 mg) の潮解 (約 97%RH) の様子

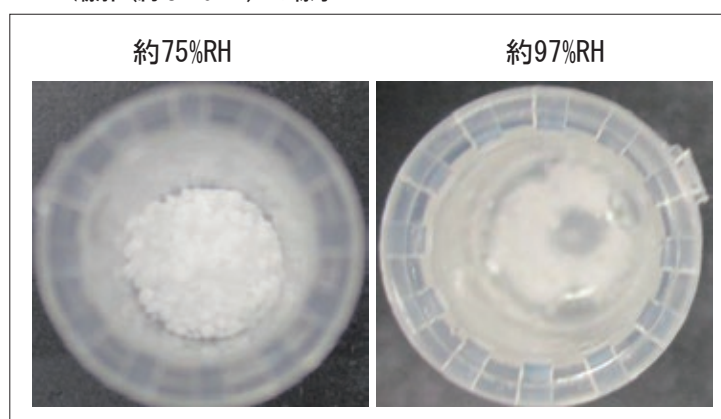
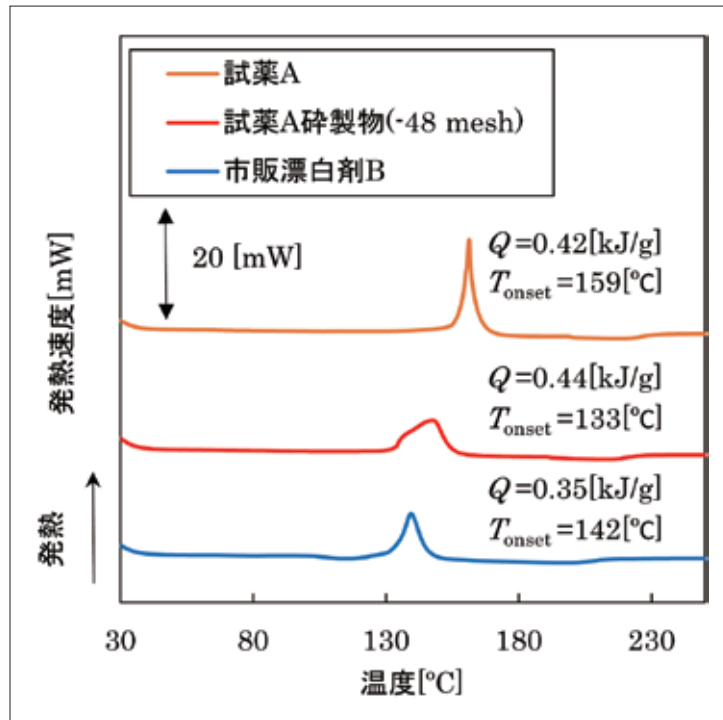


図5 炭酸ナトリウム過酸化水素付加物の DSC 測定結果例と発熱量 Q および発熱開始温度 T_{onset} の平均値



どに注目し、製品ごとに危険性の調査を行うことが求められる。

炭酸ナトリウム過酸化水素付加物が水に溶けた状態では分解はより速やかに進むことが知られている⁴⁾。酸素発生が目的の漂白剤などの炭酸ナトリウム過酸化水素付加物を含む製品では、この性質を利用して主に水に溶かすことで消費されているが、製造や輸送、貯蔵、廃棄等の各過程での意図しない水との接触は発熱と酸素発生から熱危険性の上昇につながるといえる。特に炭酸ナトリウム過酸化水素付加物では発生した酸素が蓄積し、密閉空間では内部圧力の上昇から容器等の破裂といった危険性が顕在化する恐れがある。また、水への溶解時に塩化鉄(Ⅲ)などの過酸化水素の分解を促進する物質との接触が生じた場合、過酸化水素水同様に激しい発熱反応が進行する恐れがある。加えて、炭酸ナトリウム過酸化水素付加物は過酸化合物合成の原料として用いられることがあり、接触する物質によっては意図せず爆発の危険性が非常に高い

過酸化物の生成反応が進行する可能性がある。

4. 取り扱いの注意点

まず、炭酸ナトリウム過酸化水素付加物は酸化性の物であり、可燃性の物質との混合時は爆発・火災の危険性が上昇することに留意して取り扱う必要がある。ただし、炭酸ナトリウム過酸化水素付加物は単独であっても分解時の発熱によって自身の温度を上昇させ、さらに分解速度を上昇させることで指数関数的な温度上昇が進行する恐れがある。この際、分解時に発生した酸素と水蒸気による圧力上昇も伴うことで容器の破裂や爆発の危険性があるため密閉空間に貯蔵する場合は注意が必要である。また、可燃性の物質と炭酸ナトリウム過酸化水素付加物が接触していない状態であっても、分解で生じた酸素ガスが空間に蓄積し、酸素濃度が上昇することで可燃性の物質の発火や爆発・火災を促進する恐れがある。

水との接触は炭酸ナトリウム過酸化水素付加物の分解反応を引き起こすため、意図しない段階で水と接触することは避ける必要がある。この時、空気中の湿気との接触についても、潮解により炭酸ナトリウム過酸化水素付加物を水溶液に変化させる可能性があるため注意すべきである。水との接触によって乾燥状態に対して、より低温で、より早く発熱分解が進行するため、前述の容器の破裂や爆発・火災といった危険性が起こりやすくなる恐れがある。炭酸ナトリウム過酸化水素付加物は水との接触により可燃性/引火性ガスではなく支燃性ガス（酸素）を放出する物質であるため、化学品の危険有害性ごとの分類基準である GHS（Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals）分類の水反応可燃性物質の判定試験などの、水との接触により可燃性/引火性ガスを出す物質の危険性を確認する従来の試験では危険性を把握できないものの、それらで評価される物質と同様に水との接触で熱危険性が上昇する物質であることについて留意する必要がある。

加えて、過酸化水素の分解を促進する化学物質との接触時に激しく分解が進行する恐れがあり、炭酸ナトリウム過酸化水素付加物の取り扱い時にも過酸化水素の混触危険^{※1}の情報を参照することが求められる。また、化学物質の組み合わせ次第では爆発の危険性が非常に高い過酸化物の生成と蓄積に繋がる可能性があることから混触危険に関しては特に注意が必要である。

5. まとめ

本稿のように、炭酸ナトリウム過酸化水素付加物は爆発・火災の原因になる物質として注意が必要であり、特に水との接触や粉碎による粒径の低下時に可燃性の物質と接触した

際、危険性が上昇することについて理解しておく必要がある。炭酸ナトリウム過酸化水素付加物の熱危険性は自身の分解による発熱と支燃性ガス（酸素）の発生に分けられ、特に密閉された空間での酸素の発生は、直接触れていない化学物質の爆発・火災の危険性を上昇させる恐れがあるため注意が必要である。一方、乾燥した常温の環境において炭酸ナトリウム過酸化水素付加物は過酸化水素水などと比較して、固体で過酸化水素を安定して取り扱うことができる化学物質であるといえ、適切な熱危険性の理解により、安全な利用が可能であると考えられる。

参考文献

- 1) 独立行政法人環境再生保全機構：環境研究総合推進費 終了研究成果報告書 過酸化水素の時空間分布予測のための多媒体モデル構築に関する研究，2020. https://www.erca.go.jp/suishinhi/seika/db/pdf/end_houkoku/5-1707.pdf（参照日：2023年10月27日）。
- 2) M. Adams and R. G. Pritchard: The Crystal Structure of Sodium Percarbonate: An Unusual Layered Solid, Acta Cryst. B33, 3650-3653, 1977.
- 3) 化学工業日報社：16313の化学商品，化学工業日報社，2013.
- 4) A. K. Galwey and W. J. Hood: Thermal Decomposition of Sodium Carbonate Perhydrate in the Solid State, J. Phys. Chem., 83, 1810-1815, 1979.

※1
混触危険
2種以上の化学物質が混合又は接触することによって、発火又は爆発等を引き起こす危険性のこと。

にしわざ●ようすず

横浜国立大学大学院環境情報学府環境リスクマネジメント専攻博士（工学）修了。独立行政法人労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所に入所。主に化学物質の爆発・火災の危険性に関する研究、災害の原因調査・分析などに従事。