REPORT OF FIRE RESEARCH INSTITUTE OF JAPAN
Serial No. 22 March 1962

消防研究所報告

通巻 22号 1962年3月

目　次

研　究

臭化メチルの熱塩素化による
クロルブロムメタンの合成……山 鹿 修 蔵……(1)

火災実験による放射性物質容器の耐火試験……守 屋 忠 雄
堀 内 純 夫……(17)

消 防 研 究 所
東 京 都 三 鷹 市

REPORT OF FIRE RESEARCH INSTITUTE OF JAPAN

Serial No. 22 March 1962

Contents

MEMOIR

Synthesis of chlorobromomethane based on thermal chlorination of methyl bromide ……S. YAMASHIKA……(1)

Experiment on Fire resistive Properties of Radio-isotope Containers……T. MORIYA, S. HORIUCHI……(17)

Published by

Fire Research Institute of Japan

700 Shinkawa, Mitaka, Tokyo, Japan.

臭化メチルの熱塩素化によるクロルブロムメタンの合成

山 鹿 修 蔵

(昭和37年1月12日受理)

1 緒 言

ハロゲン化メタンは，消火剤として効力のあることが認められてきている[1)2)]。クロルブロムメタンもまた四塩化炭素より効力があり[3)4)]需要がましてきている。しかしながら，日本ではその価格が比較的高いために，四塩化炭素に比べその普及がはるかにおくれている。そこで筆者は価格の低下をはかることを目的として，従来の方法と異なる方法で合成するための基礎研究を行った。

すなわち，1892年Bemsson[5)]はクロルブロムメタンを塩化メチルと臭素とから合成し，またこのものはクロルヨードメタンと臭素とからも作られたが[6)]，最近は塩化メチレンと臭素をアルミニウムの存在下に反応させて作られている[7)8)9)]。筆者は臭化メチルを気相で熱塩素化することによりクロルブロムメタンを好収量で得たので，以下その結果について報告する。

2 実 験 方 法

2.1 実 験 装 置

実験に用いた装置の略図を **Figure 1.** に示した。すなわち，原料ガスをガラス製のガスだめ中に貯えて，ここから水圧により流れ出させ混合して反応管に送りこみ，次いでガス捕集部に至るものである。以下各部の詳細について記した。

2.2. 使用した物質の純度

実験に用いた臭化メチルは市販の農薬用4.5kg入りのもので，これからガスだめの中に一度移して使用した。その純度は塩化メチルに準じて[10)]* 氷酢酸に吸収させて測定したところ98.5容積%であった。また，ガスクロマトグラフ装置で測定したところ99.1重量%であった。

塩素は塩酸と過マンガン酸カリウムから[11)12)]発生させたものを過マンガン酸カリウム水溶液を通じて洗滌したのち，別のガスだめ中に貯えた。その純度は，一定量のガスをヨウ化カリウム溶液に吸収させて生じたヨウ素を濃度既知のチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して塩素の量を，続いて濃度既知の水酸化ナトリウム溶液で滴定することにより塩化水素の量を測定した結果塩素の含有量は95容積%以上で，塩化水素をわずかに含んでいた。残りは空気と推定した。

ガスだめの封液には飽和食塩水を用いたが，なお原料ガスがいくらか溶け込むのを防ぎ得なかった。おのおののガスだめから流出させたガスは濃硫酸で洗滌乾燥させたのち，毛細管流量計を経て混合され反応管に送られた。流量の調節は流量計の前後にあるコックの操作によった。

2.3 流量と混合比の計算

それぞれのガスの流量は，あらかじめ測られたガスだめ中の封液の表面の読みとその時の時間とを，1つの実験につき6回づつ読み，その測定値の平均から水蒸気圧，ガスだめの加圧，気温を考りよして計算した。そしてこれから，総流量 F (mol/hr) と混合比 R (臭化メチルのモル数/塩素のモル数) とを計算し** た。**Figure 1.** ⑤ の毛細管流量計は実験中のガス流量を一定に保つためにのみ用い，流量の決定には参考にするにとどめた。

* 臭化メチルは氷酢酸に無限大に溶ける。

** $F_1=0.002678\times v_1\times f_t$
$F_2=0.002678\times v_2\times f_t$
$F=F_1+F_2$
$R=F_1/F_2$

v_1, v_2 : 表面の読みと時間より計算された流量 (ml/min)
f_t : ホルダーの加圧と水蒸気圧気温に関する補正係数
F_1, F_2 : 原料ガスの標準状態に換算した流量 (mol/hr)
添字1，2はそれぞれ臭化メチル，塩素を現す。

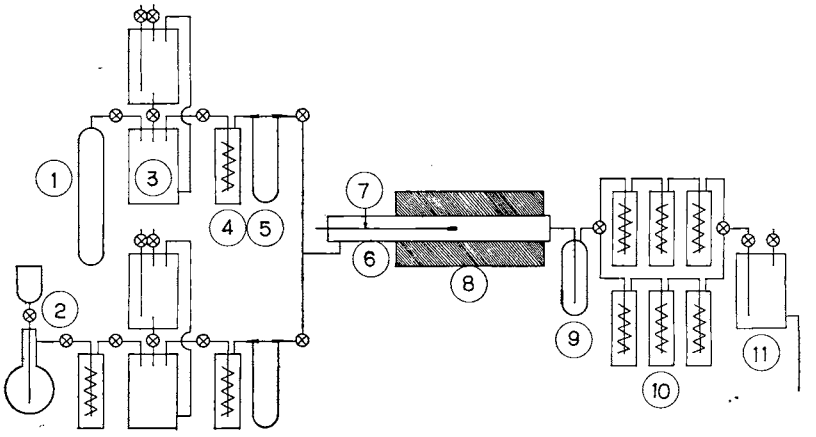

Figure 1. 実 験 装 置 略 図
(Schematic diagram of apparatus)

① 臭化メチル容器 (Gas cylinder of methyl bromide)
② 塩素ガス発生器 (Generator of chlorine)
③ ガスだめ (Gas holder)
④ 濃硫酸入り洗滌びん (Washing bottle with concentrated sulfuric acid)
⑤ 毛細管流量計 (Orifice flowmeter)
⑥ 反応管 (Reaction tube)
⑦ 温度計 (Thermometer)
⑧ 電気炉 (Electrical furnace)
⑨ トラップ (Air cooled trap)
⑩ ガス吸収びん (Gas absorber)
⑪ マリオネットびん (Marionette bottle)

反応の時間的な係数としては，V_r/F(ml.hr/mol) と $1/S_v$(sec) の値を **Table 3**，**4**，**5** には同時にあげておいた。前者は **2.4** で述べる内容積 V_r(ml) を総流量 F で割った値，後者は空間速度 S_v(1/sec)[13]* の逆数である。

2．4 反応容器と反応温度

反応容器は内径 18mm 長さ約 50cm のテレックス硝子製で，これを全長 30cm の横型管状の電気炉中に挿入して用いたので，加熱される部分の内容積 V_r は 75ml と計算された。

反応温度は電気炉の抵抗線にかかる電圧をスライダックで調節する事により変化させた。通常反応ガスを流す前に約 2 時間予熱し，また流してからも温度測定箇所の温度が一定となり，反応管内の空気が全部流出し終ったのち，反応ガスを捕集し始めた。反応ガスは 30分間集め，これを **2.5** に述べる方法で分析した。

温度の測定は反応管の中心線に沿って，石英管にいれたアルメル・クロメル熱電対，または水銀温度計によって測定した。反応管内の温度分布は **3.1.3** に述べるように一様ではないので，電気炉の入口から 10cm のところの温度をもって標準反応温度として結果を表わすことにした。

実験を行った温度範囲は，予備実験の結果 300°C附近で相当の反応が認められたので，主としてその前後 50deg の間について行ったが，正常の反応の起る最高温度も検討した。

2．5 転化率の測定

定常状態になったのち反応管から流出するガスを，水およびヨウ化カリウム水溶液を満たしたガス吸収びん 3 個に通して吸収させて集めた。これを 1 l のメスフラスコに移し，その 25ml づつをでんぷん溶液を指示薬として力価既知の0.02規定チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定したのち，引き続いて同じ液でブロムチモールブルーを指示薬として力価既知の0.05規定水酸化ナトリウム溶液で滴定した。そしてその結果を（1）式によって計算し，転化率 X とした。

* 空間速度とは単位時間に単位反応器容積を通過する反応流体の規定の温度圧力下の容積と定義されている。この場合は次式で計算した。

$$S_v=\frac{F}{V_r}\times 6.224\times\left(\frac{273+t}{273}\right)$$

$$X=\frac{b\times\frac{1}{20}}{a\times\frac{1}{50}\times\frac{1}{2}+b\times\frac{1}{20}} \qquad (1)$$

a：滴定に要した0.02規定チオ硫酸ナトリウム溶液の ml 数

b：滴定に要した0.05規定水酸化ナトリウム溶液のml 数

したがって，この実験でいう転化率とは，混合ガス中の塩素のうち，どれだけが反応したか* その割合を表すわけで，のちに出て来る $1-X$ はどれだけ反応せずに残っているかを表わすことになる。

3 結果と考察

3.1 予備実験

3.1.1 塩化水素の生成量とクロルブロムメタンの生成量

転化率の測定に先だって塩化水素の生成量とクロルブロムメタンの生成量との関係を調べて見た。そのために **Figure 1** のガス捕集部分⑨⑩を **Figure 2** のようにして実験して見た。すなわち，反応管から出たガスを，冷却トラップ3個とガス吸収びん3個を直列にいれて，凝縮物をトラップ**に，非凝縮物中の塩化水素と塩素はヨウ化カリウム溶液をいれたガス吸収びん中に捕集した。

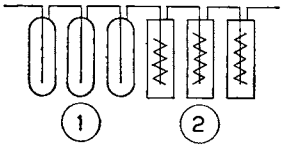

Figure 2. 塩化水素とクロルブロムメタンの生成量比較のための凝縮部装置略図
(Apparatus used for comparing yielis of hydrogen chloride and chlorobromomethane)

① 凝縮トラップ (Ice cooled trap)
② ガス吸収びん (Gas absorber)

捕集した塩化水素と塩素は **2.5** に記したと同じ方法で転化率を計算し，またこの時生成した塩化水素の全量からそのモル数を求め，（2）の化学反応式を基礎とし，

$$CH_3Br+Cl_2\rightarrow CH_2ClBr+HCl \qquad (2)$$

クロルブロムメタンは塩化水素と等モル生じると仮定して，クロルブロムメタンの理論収量 w gr を算出した。

実収量 Wgr は3個のトラップの反応前後の重量差を合計したもので，収率 Y の計算には空試験の実収量 W_0 gr*** を考慮にいれて，（3）式により計算した。

Table 1. 塩化水素の生成量とクロルブロムメタンの生成量の比較
(Ratio of hydrogen chloride and chlorobromomethane in the condensed products of chlorine-methyl bromide reaction)

実験番号 Run No.	流量 Total flow F(mol/hr)	混合比 Mixture ratio R	反応温度 Temperature t(°C)	転化率 Rate of consumption of chlorine X	理論収量 Theoretical yield w(gr)	実収量 Experimental yield W(gr)	収率 Ratio of yields Y(%)	凝縮条件 Condition of condensation
1−1	0.428	2.58	321	0.997	6.22	7.3	112.6	氷—食塩 (NaCl-[H_2O])
1−2	0.457	4.37	287	0.983	4.55	15.5	334.1	〃
1−3	0.471	3.74	296	0.994	8.33	21.4	253.3	〃
1−4	0.575	6.19	280	0.965	3.48	4.9	132.3	4°C
1−5	0.654	4.51	312	0.991	6.05	7.5	119.1	〃
1−6	0.793	3.21	345	0.998	10.76	10.9	98.5	5°C
1−7	0.729	5.85	270	0.766	4.06	4.3	98.6	〃
1−8	0.657	5.85	288	0.985	6.22	6.5	99.6	〃
1−9	0.517	6.12	305	0.982	3.86	4.1	98.5	〃
1−10	0.417	8.01	309	0.979	2.48	2.7	96.9	〃
1−11	0.414		310			0.3		5°C
1−12	0.213		294			0.3		〃

* **3.1.1**に記すように1モルの塩素が反応すれば1モルの塩化水素が生成すると考える。
** トラップの温度は **Table 1** の凝縮条件に示した。
*** W_0 はトラップ中に始め空気がはいり，実験終了時には主として空気より重い臭化メチルがはいっているために生じたものと考える。(W_0=0.3)

$$Y=\frac{W-W_0}{w}\times 00 \qquad (3)$$

結果は **Table 1** の通りであって，これから次の事がいえる。

臭化メチルの沸点は 4.5°C である[14] から，番号1から5までの収率が 100 をこえるのは当然であるが，非常に沸点に近いため未反応の臭化メチル全部が凝縮していない。しかしながら，6から10においては，5°C では臭化メチルはほとんど凝縮せずクロルブロムメタンはほとんど全部凝縮したと見なしてクロルブロムメタンの実収量 W としたのであるが **Table 1** に見られるように

$$Y=98.4\pm0.9 \qquad (4)$$

と比較的良い一致を示している。しかも W の測定には上皿天秤を用いているので0.1gr 程度の誤差はさけ難い事を考えると，この結果はほぼ満足するべきものと思う。したがって今後はクロルブロムメタンを定量せずに塩化水素を定量して，いいかえれば転化率をもって結果を表わして行く事にする。

3. 1. 2 凝縮物の成分

3.1.1 で集められた凝縮物を蒸留したところ始めに若干のガス* が発生し，その後大部分は 66～69°C の間で留出し，留出物の比重は 17.5°C で 1.907，屈折率は 11.5°C で 1.4862を示した。このものを更に2回分留して沸点 68°C のものを集め，これをガスクロマトグラフ装置で分析したところ，**Table 2** に示すような成分をもつことがわかった。またこのものは同じく **Table 2** に示すような物理定数をもっていた。これは文献値[15]〔沸点 66.5～68.5 (760mmHg)，比重 1.930$\left(\frac{25}{25}\right)$，屈折率1,480 (25°C)〕に近い値である。したがってこの反応によって生成する主な成分はクロルブロムメタンである。

3. 1. 3 温度分布

反応管の中の温度分布については，管の中心線に沿

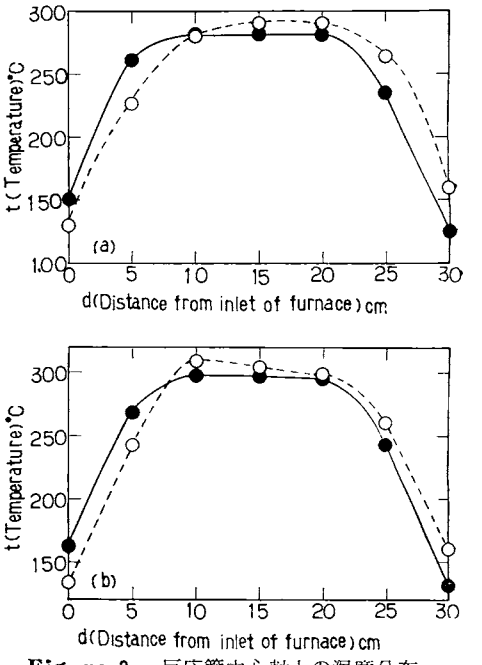

Figure 3. 反応管中心軸上の温度分布
(Temperature profile along the axis of reaction tube : Total flow=0.4, Mixture ratio=5)
—●— 反応ガスを流す前の温度分布 (before the reaction starts)
…○… 反応ガスを流している時の温度分布 (after the reaction starts)
(a) temperature=280°C
(b) temperature=308°C

Table 2. 分溜生成物の成分
(Complete analysis of main products obtained by thermal chlorination of methyl bromide)

物質 Material	化学式 Chemical formula	組成 Composition
Methyl bromide	CH_3Br	0.3%
Carbon tetrachloride	CCl_4	0.6%
Methylene chloride	CH_2Cl_2	1.0%
Chloroform	$CHCl_3$	0.0%
Chlorobromomethane	CH_2ClBr	95.2%
Trichlornbromomethane	CCl_3Br	0.0%
Dichlorobromomethane	$CHCl_2Br$	2.9%
物理定数	$B.P.$	68.0°C
Physical constant of distillate	d_{20}^{20}	1.948
	n_0^{20}	1.4820

* 臭化メチルと思う。

っていれられた直径7 mmの石英管中を，アルメル・クロメル熱電対を移動する事により測定し，その結果の一例を **Figure 3** の（a)(b）に示した。図の実線は反応ガスを流す前の，点線は反応ガスを流してのち定常状態になった時の各部分の温度を示している。

これによると，反応ガスを予熱しなかったため，入口附近に温度の低下が見られ，全体として出口方向にずれていることが見受けられる。また，中央部附近は反応熱のため初期の温度より10deg程度の上昇があることが見受けられるが，この実験では **2.4** に述べたように電気炉の入口より10cmのところすなわち初期の最高温度に近い値を標準の反応温度として用い，それぞれの結果を表わすことにした。

3.2 転　化　率

3.2.1 転化率に影響を与える因子

（2)式の反応を臭化メチルについて一次，塩素について一次，全体として二次反応と仮定* すると，その反応速度定数は（5）式で表わされる。

$$k=\frac{1}{V_r/F}\cdot\frac{1}{P^2}\cdot\frac{R+1}{R-1}\ln\frac{1-X/R}{1-X} \qquad (5)$$

ここで k は反応速度定数を，P は系の全圧を表わす。したがって転化率は（6）式の形で表わされる。

$$X=f_1(R,\ P,\ F,\ V_r,\ k) \qquad (6)$$

一方，反応速度定数は（7）式で表わされる。

$$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{E}{RT^2},\quad k=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (7)$$

ここで A は頻度因子，R はガス定数，E は活性化エネルギーを表わす。（6）式（7）式をまとめることにより（8）式が得られる。

$$X=f_2(R,P,F,V_r,T,A,E,R) \qquad (8)$$

このうち，A，E はこの反応に特有の定数，R も定数であるので，これから常圧の場合（$P=1$）について，R, F, V_r, T が X に与える影響を調べて行く事にする。

3.2.2 流量と転化率

転化率に対する流量の影響を調べるために $R=5$ および3の条件下に，$F=0.6$，0.4，0.2の3つの場合について，温度を種々かえてその転化率との関係を調べた実験結果を **Table 3** および **Figure 4** に示す。ただし反応温度は **3.1.3** に述べたように，入口から10 cm（加熱部全長の $\frac{1}{3}$）のところの温度を用いて表わしてある。

この結果，この程度の流量の範囲では（すなわち，$V_r=75$ について $F<0.6$）流量は転化率にあまり大きな影響を与えないことがわかる。また温度の高い部分では $R=5$ の場合よりも $R=3$ の場合の方が転化率が良くなる傾向が見受けられるが，これは次の **3.2.3** で検討することにする。

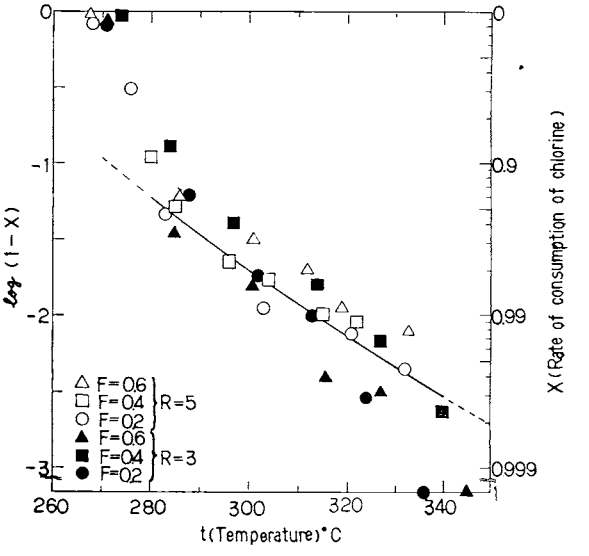

Figure 4. 塩素の転化率に対する流量の影響
(Influence of total flow on the rate of consumption of chlorine)

F：流量（Total flow）　R：混合比（Mixture ratio）

Table 3. 塩素の転化率に対する流量の影響
(Influence of total flow on the rate of consumption of chlorine)

実験番号 Run No.	流量 Total flow F(mol/hr)	混合比 Mixture ratio R	反応温度 Temperature t(°C)	$1/T\times10^3$ (1/°K)	時間係数 Time factor V_r/F (ml.hr/mol)	時間係数 Time factor $1/S_v$(sec)*	転化率 Rate of consumption of chlorine X	速度定数 Rate constant k(mol/ml.hr.atm²)
3−1	0.671	5.62	333	1,650	112	8.1	0.992	6.00×10^{-2}
3−2	0.636	5.15	301	1,742	118	9.0	0.968	4.08×10^{-2}
3−3	0.598	5.25	268	1,848	125	10.2	0.048	4.71×10^{-4}
3−4	0.618	4.71	312	1,709	121	9.1	0.980	4.65×10^{-2}
3−5	0.613	4.73	286	1,789	122	9.6	0.941	3.27×10^{-2}

* この実験では反応次数の検討は行わなかったので，この仮定が正しいかどうかは，後日，別に検討する必要がある。

3−6	0.603	4.59	319	1,689	124	9.2	0.989	5.32×10^{-2}
mean	0.623	5.01			121			
3−7	0.411	4.59	280	1,803	182	14.5	0.892	1.72×10^{-2}
3−8	0.419	5.86	304	1,733	179	13.6	0.983	3.07×10^{-2}
3−9	0.398	4.29	296	1,757	188	14.5	0.977	3.00×10^{-2}
3−10	0.438	4.40	322	1.680	171	12.6	0.991	4.12×10^{-2}
3−11	0.421	4.34	315	1,700	178	13.3	0.991	3.95×10^{-2}
3−12	0.402	4.21	285	1,792	187	14.7	0.948	2.35×10^{-2}
mean	0.415	4.62			180			
3−13	0.233	6.15	268	1.848	322	26.1	0.177	7.12×10^{-4}
3−14	0.256	4.54	276	1,821	310	24.0	0.693	5.18×10^{-3}
3−15	0.236	5.03	303	1,736	318	24.2	0.989	2.01×10^{-2}
3−16	0.237	3.91	283	1,798	317	25.0	0.954	1.50×10^{-2}
3−17	0.245	4.24	332	1,653	306	22.2	0.996	2.73×10^{-2}
3−18	0.249	4.36	321	1.683	301	22.2	0.993	2.46×10^{-2}
mean	0.243	4.71			310			
		4.77						
4−1	0.555	3.14	301	1,742	135	10.3	0.985	5.44×10^{-2}
4−2	0.598	3.17	316	1,698	125	9.3	0.996	7.92×10^{-2}
4−3	0.589	3.01	345	1,618	127	9.0	1,000	
4−4	0.603	3.23	327	1,666	124	9.1	0.997	8.19×10^{-2}
4−5	0.608	3.34	271	1,838	123	8.9	0.161	1.90×10^{-3}
4−6	0.607	3.52	285	1,792	124	9.7	0.965	4.42×10^{-2}
mean	0.593	3.24			126			
4−7	0.454	3.76	274	1,828	165	13.3	0.086	6.97×10^{-4}
4−8	0.417	3.29	284	1,795	180	14.2	0.869	1.80×10^{-2}
4−9	0.427	3.21	297	1,754	175	13.5	0.959	3.08×10^{-2}
4−10	0.406	2.75	314	1,703	185	13.8	0.984	4.27×10^{-2}
4−11	0.422	3.44	327	1,666	178	13.0	0.993	4.75×10^{-2}
4−12	0.418	3.41	340	1,631	179	12.8	0.998	5.82×10^{-2}
mean	0.424	3.31			177			
4−13	0.254	3.13	271	1,838	295	23.8	0.198	1.02×10^{-3}
4−14	0.258	3.48	288	1,782	291	22.8	0.938	1.53×10^{-2}
4−15	0.223	3.19	302	1.739	336	25.6	0.981	2.06×10^{-2}
4−16	0.227	3.05	313	1,706	331	24.8	0.990	2.51×10^{-2}
4−17	0.253	3.92	324	1,675	297	21.8	0.997	3.15×10^{-2}
4−18	0.224	3.00	336	1,642	334	24.1	1,000	
mean	0.240	3.30			314			
		3.28						

* S_v : 空間速度 (S_v : space velocity)

3. 2. 3 混合比と転化率

転化率に対する混合比の影響を調べるために，$F=0.4$ で，$R=5$，4，3，2* と変化させた場合について実験を行った結果を，**Table 4** および **Figure 5** に示す。

この結果から混合比は塩素の転化率にほとんど影響

Table 4. 塩素の転化率に対する混合比の影響
(Influence of mixture ratio [CH_3Br Mole/Cl_2Mole] on the rate of consumption of chlorine)

実験番号 Run No.	流量 Total flow F(mol/hr)	混合比 Mixture ratio R	反応温度 Temperature t°C	$1/T\times10^3$ (1/°K)	時間係数 Time factor V_r/F (ml.hr/mol)	時間係数 Time factor $1/S_v$(sec)	転化率 Rate of consumption of chlorine X	速度定数 Rate constant k(mol/ml.hr.atm^2)
5−1	0.466	4.12	269	1,845	161	13.0	0.078	6.36×10^{-4}
5−2	0.420	4.27	309	1,718	179	13.5	0.991	3.96×10^{-2}
5−3	0,411	4,10	281	1,805	183	14.5	0.971	2.96×10^{-2}
5−4	0.417	4.25	296	1.757	180	13.9	0.988	3.72×10^{-2}
5−5	0.403	4.44	342	1,626	186	13.3	0.998	5.18×10^{-2}
5−6	0.402	4.40	326	1,669	186	13.7	0.997	4.61×10^{-2}
mean	0.420	4.27			179			
5−7	0.398	3.62	312	1,709	188	14.1	0.993	4.36×10^{-2}
5−8	0.398	3.52	272	1,835	188	15.2	0.955	2.64×10^{-2}
5−9	0.394	3.67	282	1,801	190	15.1	0.977	3.19×10^{-2}
5−10	0.408	3.52	294	1,763	184	14.2	0.988	4.00×10^{-2}
5−11	0.405	3.34	323	1,678	185	13.6	0.997	5.33×10^{-2}
5−12	0.420	3.68	341	1,628	178	12.8	0.998	6.03×10^{-2}
mean	0.406	3.56			186			
5−13	0.365	2.56	328	1,604	206	15.0	0,997	5.87×10^{-2}
5−14	0.368	2.48	339	1,634	204	14.6	0.997	6.28×10^{-2}
5−15	0.407	3.33	308	1,721	184	13.9	0.992	4.49×10^{-2}
5−16	0.376	2.58	297	1,754	199	15.3	0.986	4.29×10^{-2}
5−17	0.375	2.69	283	1,798	200	15.8	0.974	3.49×10^{-2}
5−18	0.397	2.90	272	1,835	189	15.2	0.961	3.10×10^{-2}
mean	0.381	2.76			197			
5−19	0.426	2.20	288	1,782	176	13.8	0.979	4.94×10^{-2}
5−20	0.389	2.00	303	1,736	193	14.7	0.993	6.59×10^{-2}
5−21	0.386	1.92	344	1,620	194	13.8	1,000	
5−22	0.406	2.21	312	1,709	185	13.9	0.997	7.49×10^{-2}
5−23	0.409	2.05	326	1,669	183	13.4	0.999	9.47×10^{-2}
5−24	0.415	2.17	271	1,838	181	14.6	0.938	3.32×10^{-2}
mean	0.408	2.09			185			
	0.420				187			

を与えないことがわかる。$R=2$の場合にずれが現われるのは，他の場合に比べて塩素濃度が大なので良く反応するためか，または，臭化メチルに塩素原子が1個以上はいる可能性が増して**,*** 来るためであろう。さきの**3.2.2**で$R=5$と$R=3$の場合に見受けられたものも同様な原因であろう。そしてこのような現象が高い温度の部分で目立つのも高温になるほど熱塩素化が良く進む一般的な現象と解釈したい。

実験3，4および5の結果から得られた値を，(2)式の反応が二次反応であると仮定して，(5)式にしたがって反応速度定数を計算した結果を，**Table 3**および**4**のkの欄に示すとともに**Figure 6**に示した。

これによると280～350°Cの間における速度定数は次の(9)式で表わされる。

$$k=75\exp\left(-\frac{8500}{RT}\right)(\mathrm{mol/hr.ml.atm^2}) \quad (9)$$

* Rが1.5附近より小さいところでは燃焼が起り正常な反応は起らない。
** この場合臭化メチル1モルに対し，塩化水素1モル以上発生する。したがって**3.1.1**での仮定が成立たない。
*** のちに成分の分析でこの考えが正しいことがわかった。

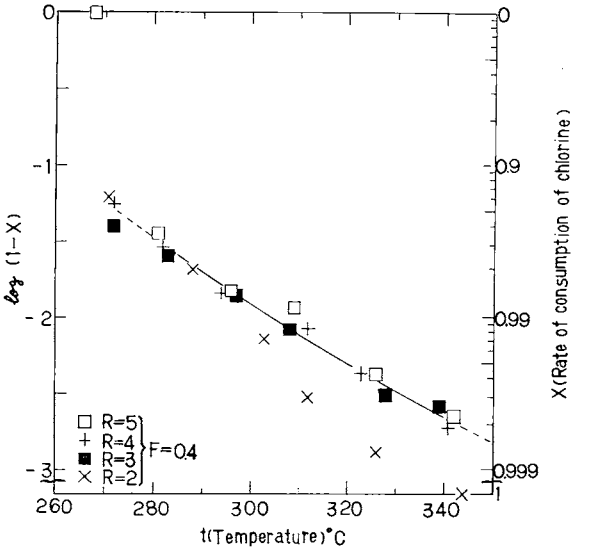

Figure 5. 塩素の転化率に対する混合比の影響
(Influence of mixture ratio [$CH_3BrMole/Cl_2Mole$] on the rate of consumption of chlorine)
F : 流　量 (Total flow)　　R : 混合比 (Mixture ratio)

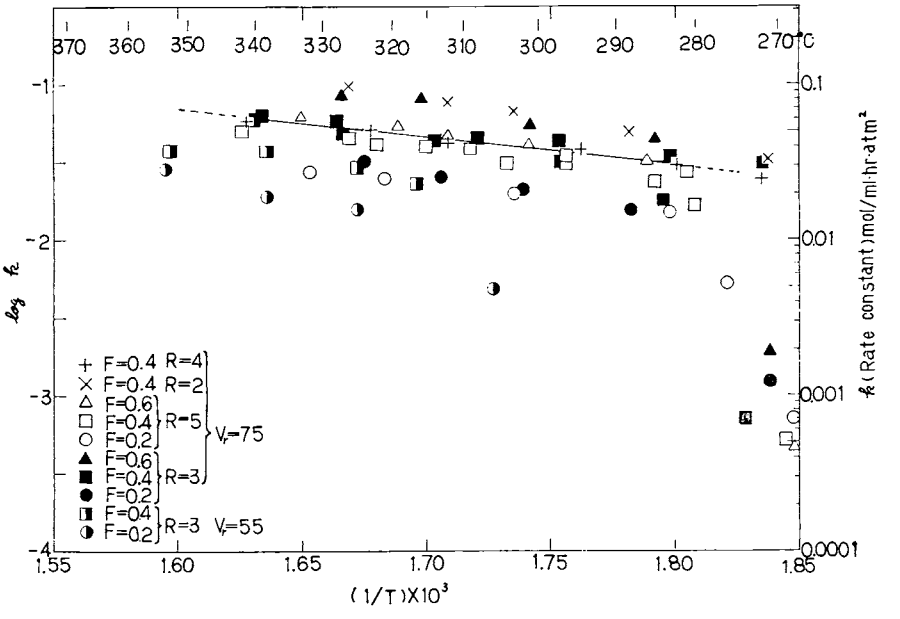

Figure 6. 反　応　速　度　定　数
(Arrhenius Plot of CH_3Br-Cl_2 reaction)
F : 流　量 (Total flow)　R : 混合比 (Mixture ratio)
V_r : 反応管の容積 (Volume of reaction tube)

3. 2. 4　反応管の壁の影響

二次反応を仮定して求めた反応速度定数から計算された活性化エネルギーは通常の二次反応に比べて非常に小さく，また，速度定数や転化率の図で 270～280 °C の附近に急な変化が見られることから，管壁の接触作用の影響が考えられた。そこで反応管を良く洗滌してのち使用し，さらにこれをそのまま続けて使用して見てその影響を調べて見た。その結果は **Figure 7** の (a)(b) に示した通りである。ただし一回の実験時間は30分で，次の回までの間に約30分の間をおいて

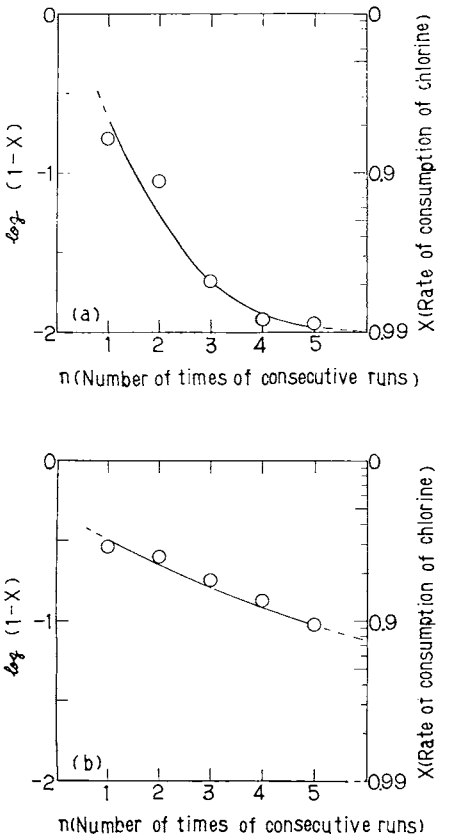

Figure 7. 反応管の使用回数（使用時間）と転化率
(Effect of times of coneecutive runs of reaction tube)
F：流量 (Total flow)
R：混合比 (Mixture ratio)
V_r：反応管の容積 (Volume of reaction tube)
(a) temperature=310°C, V_r=75, F=0.4, R=5
(b) temperature=322°C, V_r=55, F=0.4, R=3

行なった。

この結果から管の使用回数が増すほど転化率が良くなる現象が見られ，大略5回あまりで一定の状態に達し，また高温ほど早くこの状態に達するようである。今までの結果は，数回の予備実験を行なったあとの管をそのまま使用しているのでこの点問題ないと思う。

3. 2. 5 反応管の容積と表面積

反応管の壁の影響が問題となってきたので，反応管の容積と壁の表面積を変化させて見た。すなわち，前記の反応管中に外径5mm，内径3.5mm，長さ5cmの同質のガラス管を40本挿入して実験を行なった。その結果を **Table 5** に示すとともに **Figure 8** には反応管容積が75mlの場合も共に示した。この場合，管の表面積は V_r=75mlの場合の165cm²に比べ600cm²となり約4倍となっているが，反応管の容積は V_r=55mlとなって減少している。その結果同じ転化率を得るのに約40degという差が生じている。これは**3.2.4**に推定した壁の影響は余り大きくない事を意味するのではないだろうか。それよりもむしろ反応管の容積の方が，いいかえれば反応時間の方が大きく効いているということだろうと思う。そして V_r=55mlの場合の反応速度定数が75mlのものに比べて下まわっているのは，詰められた細管に邪魔されて有効に使用されなかった部分が半分位あると推定される。

Table 5. 反応管の容積55mlの場合の塩素の転化率
(Rate of consumption of chlorine for a small reaction tube [55ml])

実験番号 Run No.	流量 Total flow F(mol/hr)	混合比 Mixture ratio R	反応温度 Temperature t(°C)	$1/T\times10^3$ (1/°K)	時間因数 Time factor V_r/F (ml.hr/mol)	時間因数 Time factor $1/S_v$(sec)	転化率 Rate of consumption of chlorins X	速度定数 Rate constant k(mol/ml.hr.atm²)
8−1	0.374	2.74	353	1,597	147	9.5	0.951	3.77×10^{-2}
8−2	0.362	2.75	338	1,636	152	9.8	0.952	3.69×10^{-2}
8−3	0.367	2.85	325	1,672	150	10.0	0.920	2.96×10^{-2}
8−4	0.373	2.92	316	1,696	147	10.1	0.866	2.20×10^{-2}
	0.369	2.82			149			
8−5	0.227	3.43	306	1,727	242	25.0	0.555	4.78×10^{-3}
8−6	0.210	3.02	325	1,672	262	26.2	0.909	1.54×10^{-2}
8−7	0.208	3.58	354	1,595	264	25.2	0.990	2.88×10^{-2}
8−8	0.206	4.64	338	1,636	267	26.1	0.970	1.90×10^{-2}
	0.213	3.67			259			
		3.24						

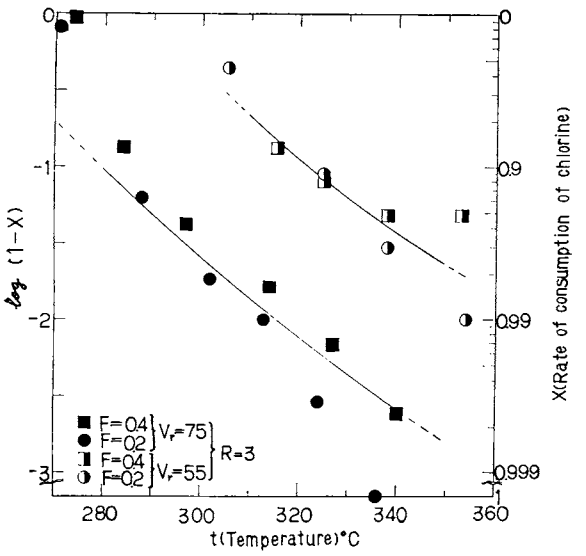

Figure 8. 塩素の転化率に対する反応管容積の影響 (Influence of volume of reaction tube on the rate of consumption of chlorine)
F: 流量 (Total flow)　R: 混合比 (Mixture ratio)
V_r: 反応管の容積 (Volume of reaction tube)

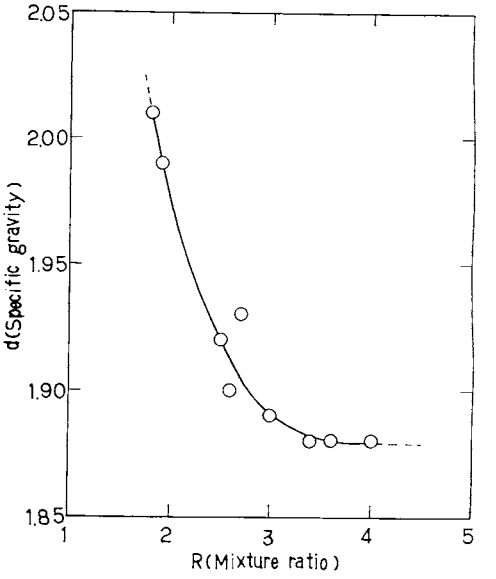

Figure 9. 原料ガスの混合比と凝縮物の比重 (Mixture ratio [CH_3Br Mole/Cl_2Mole] and specific gravity of condensed products)

3.3 凝縮物の成分

3.3.1 原料ガスの混合比と凝縮物の比重

反応の結果得られた凝縮物の分留前の比重と原料ガスの混合比（臭化メチルのモル数/塩素のモル数）との関係を **Figure 9** に示す。これによると，混合比が大なるところでは生成したクロルブロムメタンに臭化メチルが溶ける* ためか通常の比重よりも小さく，また混合比が小なるところでは塩素濃度が大なるために，生じたクロルブロムメタンにさらに (10) 式の反応により

$$CH_2ClBr+Cl_2 \rightarrow CHCl_2Br+HCl \qquad (10)$$

塩素原子が2個またはそれ以上はいったものが生じて混在してくるため** か比重が大きくなっている。そこで，ここに生じた凝縮物を，後に述べるような方法でガスクロマトグラフ装置にかけてその成分を分析した。

3.3.2 ガスクロマトグラフによる分析の方法

生成した凝縮物の成分をガスクロマトグラフ装置にかけて分析した。すなわち，直径6mmのステンレス製U字カラム3mに市販のポリエチレングリコール (P.E.G.−1000) を固定相液体としてケイ藻土担体に浸みこませたもの*** を充填し，キャリヤーガスとしてはHeを入口圧0.2kg/cm²で50ml/minの割に流した。カラム温度，デイテクター温度は共に110°Cに保った。予想される成分の保持時間および保持時間の比を **Table 6** に示す。同定に用いた試薬は次のようなものである。すなわち，塩化メチレン，クロロホルム，四塩化炭素，トリクロルブロムメタンは市販のものを，臭化メチルはこの実験に用いたものを，クロルブロムメタンは市販の消火器用のものをそれぞれ用いた。しかしジクロルブロムメタンは入手できなかったので，塩化メチレンを熱臭素化して得た[16]塩化メチレンとジクロルブメタンの混合物のクロマトグラムからジクロルブロムメタンの保持時間を決定した。したがって，ジクロルブロムメタンの純品がなかった結果，全物質について検量線を作成できなかったので**3.3.3**，**3.3.4** で表わした結果は得られたクロマトグラムのピーク下の面積の百分率そのままをもって表わされている。したがってこの百分率は重量%とモル%の中間の値[17]である。

* 臭化メチルが溶けていることは，凝縮物を分留した時，初期に臭化メチルのガスが出て来るのでわかる。
** 参考にこれらのものの比重をあげるとジクロルブロムメタンは1.925，トリクロルブロムメタンは2.055である。
*** ハロゲン化メタンにはトリクレジルホスフエイト (T.C.P) が良いとされているがT.C.Pではクロルブロムメタンとクロロホルムの分離が良くなかった。

Table 6. ガスクロマトグラフにおけるハロゲン化メタンの保持時間
(Retention time for the halogenated methanes in the gas chromatogram)

物質 Material	化学式 Chemical formula	保持時間 Retention time R_t (min)	保持時間比 Retention time ratio (CH_2ClBr=1)
Methyl bromide	CH_3Br	1.34	0.12
Carbon tetrachloride	CCl_4	4.81	0.45
Methylene chloride	CH_2Cl_2	5.64	0.53
Chloroform	$CHCl_3$	9.71	0.90
Chlorobromomethane	CH_2ClBr	10.70	1.00
Trichlorobromomethane	CCl_3Br	13.65	1.27
Dichlorobromomethane	$CHCl_2Br$	21.81	2.03
Column		Polyethyleneglycol−1000 6mmφ×3m	
Carrier gas		Helinm 50ml/min	
Column temperature		110°C	

3. 3. 3 原料ガスの混合比と成分

3.3.1 で述べたように原料ガスの混合比の生成物の組成に対する影響が考えられたので，**3.3.2** で述べた方法で，各混合比により生ぜしめた凝縮物を分離定量したところ，**Figure 10** のような結果が得られた。

このようにRが増すにしたがってクロルブロムメタンの部分が増し，ジクロルブロムメタンの量が減っているのは，メタンの塩素化の場合[18)19)]に見られる現象と全く同じ傾向である。この実験の場合に若干の相異があるのは，塩化メチレン，クロロホルム，四塩化炭素などが一部分ではあるが生成していることである。

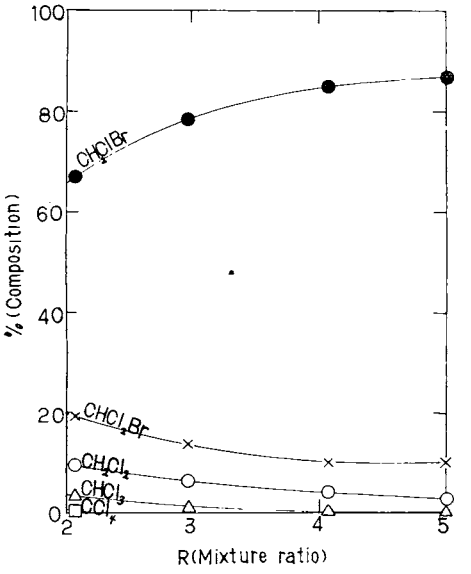

Figure 10. 原料ガスの混合比と凝縮物の成分 (Mixture ratio [CH_3Br Mole/Cl_2Mole] and composition of condensate) temperature=338°C

$R=2$の場合に塩化メチレンが10%も混在していることは，原料ガス中に塩化メチルがほとんど存在しないことから原料から由来するものとは思われない。まず塩化メチレンは，(11) 式によって一部生成して来ると考えねばならない。

$$CH_3Br+Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2+HBr \qquad (11)$$

したがって，クロルブロムメタンの収量を良くするためには，Rを大きく（すくなくとも$R>4$が望ましい）して副産物であるジクロルブロムメタンや塩化メチレンの生成をおさえねばならない。

3. 3. 4 高温における反応生成物の成分

転化率と温度との関係で述べたように，Xは温度の

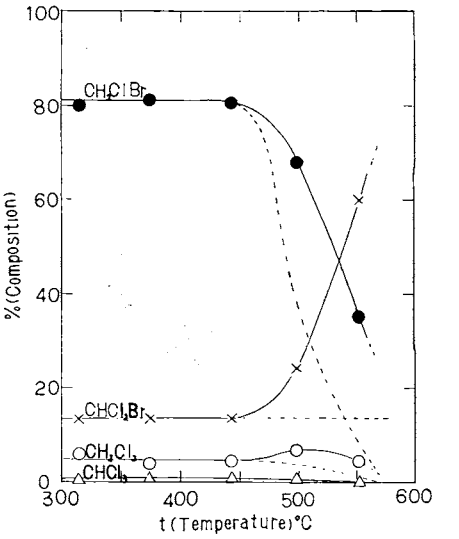

Figure 11. 高温における反応生成物の成分 (Variation of composition of product with reaction temperature) Mixture ratio $R=4$

Table 7. 高温における反応生成物の分析
(Analysis of condensates obtained by high temperature chlorination)

実験番号 Run No.	流量 Total flow F(mol/hr)	混合比 Mixture ratio R	反応温度 Temperature t(°C)	組成 Composition (%)				
				CH_2ClBr	$CHCl_2Br$	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	Carbon formed
10−1	0.407	4.30	315	79.9	13.3	6.1	0.8	*none*
10−2	0.381	3.81	374	81.2	13.6	4.2	1.0	*none*
10−3	0.393	4.25	443	80.9	13.8	4.6	0.9	*none*
10−4	0.381	4.27	498	68.2	24.3	6.9	0.7	*little*
10−5	0.302	3.10	552	35.3	60.3	4.5	0.1	*large*
mean	0.373	3.95						
10−4*				38.1	(13.5)	3.8	0.4	44.2
10−5*				8.0	(13.5)	1.0	0.0	77.5

* $CHCl_2Br$ の生成量は変らぬ (13.5%) として補正して見た値，残りを炭素とした。

上昇とともに増大して，350°C 附近で 1 になる。したがって温度は高いほど良好な収量が期待される。一方温度が余り高くなると生成物であるクロルブロムメタンや原料の臭化メチルの熱分解が予想される。そこで反応温度を上昇させて生成するガスを肉眼で観察するとともに，生成物のうち 5 °C に冷却して凝縮するものを，ガスクロマトグラフ装置で分析した。その結果を **Table 7** にかかげるとともに **Figure 11** に示した。実験番号 4，5 の分解を起したものについてはクロルブロムメタンの量が減少しているので相対的にジクロルブロムメタンの量が増加したように見える。そこでジクロルブロムメタンは分解せず，かつまた同一混合比ゆえ分解しなかった番号 1，2，3 の場合と生成量は等しいとして他の生成量を修正したものを表中に＊印をつけ，図中に点線で示した。

このように，この反応においては 450°C 近辺以上では，生成物の熱分解が起って不利になることがわかる。

4 結　び

今まで述べてきたことを要約すると次のようになる。

臭化メチルの熱塩素化においては，温度 280°C 以上で，流量 0.6mol/hr 以下（反応管容積 75ml につき），混合比 2 ～ 5 の範囲内において，

イ　原料ガスの混合比が大なるところでは，生成した塩化水素とクロルブロムメタンのモル数は実験誤差の範囲内で良く一致する。

ロ　塩素の転化率は温度と反応容器の容積によって比較的大きな影響を受けるが，流量や混合比にはあまり関係がない。温度がある程度より低くなると（約 270°C 以下）転化率は急速に悪くなる。また同一の流量では反応管の容積が小さくなると転化率は悪くなる。

ハ　管の新旧が転化率に影響を及ぼすが，数回使用後（時間に直して連続約 5 ～ 6 時間）に一定になる。一度一定になった管は洗滌しない限りもとのままである。しかし，管壁の表面積を大きくする事は必ずしも有利な結果を与えない。

ニ　原料ガスの混合比は，生成物の組成に影響を与える。混合比が大なるところでは，生成物の大部分はクロルブロムメタンと塩化水素および過剰に加えられた臭化メチルであるが，小なるところでは，クロルブロムメタンの他にジクロルブロムメタンや塩化メチレンなどが多く混在してくる。

ホ　ロで述べたように転化率は温度が上昇するほど良くなり，350°C 辺で 1 となるが，余り上昇しすぎて 450°C 附近を越えると熱分解が起ってクロルブロムメタンの収量は逆に低下する。

大略以上のようなものであるが，筆者はこの結果がもとになって，始めにあげたクロルブロムメタンの価格低下に寄与できることを願うものである。

おわりに，この報告を結ぶにあたって，この研究の機会を与え，絶えず激励と御指導を戴いた鈴木茂哉所長始め，研野作一研究部長，秋田一雄室長らに深く感謝するとともに，実験装置の製作などにいろいろ御協力を戴いた荒井春之助技官始め研究所のかたがたに厚く感謝するものである。

文　献

1) R.C. Downing, B.J. Eiseman and J.E. Malcolm ; *Quart. of the National Fire Protection*

Association **45** 110 (1951)

2) H.L. Hansberry, H.A. Klein, J.E. Malcolm, A.V. Stamm and E.G. Young ; *Quart. of the National Fire Protection Association* **48** 143 (1954)

3) E.H. Coleman ; *Fuel* **30** 114 (1951)

4) E.H. Coleman and G.W.V. Stark ; *Chemistry and Industry* **1955** No. 20 563 (1955) ; C.A. 1955-12005 *f*

5) Bemssom ; *Ber.* **25** Ref. 15 (1892) ; Beilsteins "Handbuch der Organischen Chemie" Band 1. p. 67

6) Henry ; *J. Prakt. Chem.* **2.32** 431 (1885) ; Beisteins "Handbuch der Organischen Chemie" Band 1. p. 67

7) O. Scherer, F. Dostal and K. Dachlauer ; U. S. Patent 2,347,000 (Apr. 18, 1944)

8) Z.J. Lobis ; U.S. Patent 2,594,094 (Nov. 9, 1954)

9) P.H. Groggins ; "Unit Processes in Organic Synthesis" (1958) p. 296 McGraw-hill

10) 荒井，吉田，篠田；工業化学雑誌 **61** 1231 (1958)

11) L.F. Fieser ; "Experiments in Organic Chemistry 3rd Ed." (1956) p. 296 Maruzene

12) 大橋；「実験化学講座 9 」(昭和33年) p. 628 丸善

13) 大竹，佐藤，松山；「化学工学便覧」(昭和34年) p. 87 丸善

14) 左右田，高木；「化合物辞典」(昭和31年) p. 263 共立出版

15) A. Rose and E. Rose ; "The Condensed Chemical Dictionary 5th Ed." (1958) p.718 Maruzene

16) Arnhold ; *Ann.* **240** 207 (1887) ; Beilsteins "Handbuch der Organischen Chemie" Band 1. p. 67

17) 竹内，高山；「入門ガスクロマトグラフィー」(昭和35年) p. 166 南江堂

18) P.R. Johnson, J.L. Parsons, and J.B. Roberts ; *Ind. Eng. Chem.* **51** 499 (1959)

19) 荒井，吉田，篠田；工業化学雑誌 **61** 1233 (1958)

Synthesis of chlorobromomethane based on thermal chlorination of methyl bromide

by S. Yamashika

(Received January 12, 1962)

As is well known, halogenated methanes sueh as chlorombromomethane are useful for the fire extinguishing agents. The author developed a new method to synthesize the chlorobromomethane from methyl bromide and chlorine. The method proposed by the author is different from the usual known method in which chlorobromomethane has been produced from methylene chloride and bromine in the presence of aluminium in that the reaction in the latter is caused to occur in liquid phase on batch operation basis, whereas in the former it is carried out by a continuous gaseous flow method.

The apparatus employed is shown in **Figure 1**. The reactants stored in the gas holders were passed through a "Terex" reaction tube, 18mm in diameter and 30cm in effective length, after the metering and mixing. The reaction products were bubbled in the absorbers with potassium iodide solution, and then analyzed chemically for the sake of determination of chlorine and hydrogen chloride.

Methyl bromide was supplied by a cylinder of commercial grade, and its purity was about 98.5% by volume. Chlorine was prepared by the reaction between hydrochloric acid and potassium permanganate.

Flow rates of the gases were determined by the displacement of surface of salt solution filled in the gas holer and also by means of capillary type flow meters simultaneously. Total flow F (mol/hr) and mixture ratio R (CH_3Br mol/Cl_2 mol) were calculated from the flow rates. Thus, if Vr (ml) is defined as the volume of reaction tube, Vr/F (ml-hr/mol) will become a time factor of reaction.

The reaction tube was heated by an electrical furnace, and the reaction temperature was measured by a thermocouple or a thermometer placed at a distance of 10cm from the inlet of furnace.

The rate of consumption of chlorine was calculated from the equation (1), where in a was the volume of 0.02N $Na_2S_2O_3$ solution required for titration and b was that of 0.05N NaOH solution.

For the purpose of comparing the yields of hydrogen chloride and chlorobromomethane produced as a result of the reaction, a part of the apparatus shown in **Figure 1** was replaced by that in **Figure 2**. From the results shown **Table 1**, it has been found that the yield of hydrogen chloride was nearly equal to that of chlorobromomethane. In this experiment, therefore, the volume of hydrogen chloride was measured for the purpose of determining the extent of reaction. The products collected were distilled and analyzed, whereby the results given in **Table 2** was obtained. In **Figure 3**, a typical example of temperature profile measured along the axis of the tube is shown. The temperature in the reaction tube was observed to be about 10 deg. higher than furnace temperature on account of the heat of reaction.

Mixture ratio, total flow, volume of reaction tube and reaction temperature were selected as those factors which have influence on the rate of consumption of chlorine in view of the equatfon (8). The influence of total flow on the rate of consumption of chlorine is shown both in **Table 3** and **Figure 4**. and the influence of mixture ratio on the same rate is shown both in **Table 4** and **Figure 5**. These results suggested that total flow and mixture ratio had no appreciable influence on the rate of consumption of chlorine. The rate constant of this reaction was calculated, assuming a second order reaction, and the Arrhnius plot thus obtained is shown in **Figure 6**. The effect of consecutive use of reaction

tube was also examined. The results are given in **Figure 7**. A few experiments were carried out in a tube, which has a smaller volume and larger surface area than those of the reaction tube previously mentioned. From the results of these experiments shown in **Figure 8**, we can understand that the tube volume has rather a larger effect upon the rate of consumption of chlorine in comparison with the tube wall.

A relation between the mixtsre ratio of reactant and the specific gravity of condensed product is shown in **Figure 9**. I think, the fluctuation of apecific gravity would be due to the impure components such as methyl bromide, dichloromomethane and trichlorobromomethane.

For the purpose of analyzing products, a gas-chromatography was used. The retention times of main substances produced in this experiment are shown in **Table 6**. As shown in **Figure 10**, the composition of product was varied by the mixture ratio as expected. Products of high temperature chlorination was also analyzed gas-chromatographically. As shown in **Figure 11**, the amount of chlorobromomethane in products is rather decreased as a result of decomposition occuring approximately at a temperature not less than 450°C.

In summary, production of chlorobromomethane by means of the thermal chlorination of methyl bromide can be carried out with good yield at a temperature with in a range between 280°C and 450°C, preferably at a temperature higher than 350 °C, if the ratio of the reaction tube-volume to the total flow and the mixture ratio are adequate.

火災実験による放射性物質容器の耐火試験

守屋忠雄・堀内純夫*

(昭和37年2月22日受理)

1 まえがき

昭和36年6月20，21日の両日に耐火建築物火災実験が東京消防庁主催，建設省建築研究所，自治省消防研究所，国立衛生試験所，東京都衛生試験所及び東京都建築材料検査所共催で千代田区丸の内の旧三菱仲10号館で行われた。消防研究所ラジオ・アイソトープ研究室は20日の半地下室火災実験に参加し，現在アイソトープ施設火災事故対策の上から問題となりつつある放射性物質用鉛容器の耐火性を調べてみたので，ここにその結果を報告する。

2 試験目的

近来放射性物質を取り扱う施設が増大していることは衆知の通りである。これらの施設は法律によってその主要構造部が耐火構造であることを規定されているので，一見火災等は大して問題にならないように思われる。ところが事実はこれに反し内部に種々の可燃物があるため，火災が起ることがあるのである。しかもそのような火災現場は放射能汚染，放射線被曝等という特殊な事態がおこりうるために速かに消防活動ができず，火災を長引かせたり，燃えるがままに放置してしまうこともありうる。放射性物質用鉛容器がそのような場所にある場合，かなりの熱を受けることになる。そのような点も考慮して法律では貯蔵庫及び貯蔵箱は耐火性でなければならないとされているが，その耐火性の基準は示されておらず，又一般に貯蔵箱のように使用されている放射性物質用鉛容器の耐火性については何等普及されていない。そこで当研究室では，この火災実験が耐火構造の建物で行われることから，その火災性状が放射性物質取扱施設における火災に似た性状を呈するであろうと考え，この機会を利用して二，三の放射性物質用鉛容器の耐火性を試験すると共に，その中の一つについては火災経過に伴う内部の温度変化も測定し，この種の問題の解決に対する参考資料を得ようとした。

3 実験概要

3.1 実験場

20日の実験は半地下室で行われた。実験に供された室は **Fig. 1** に示すように北側は道路に面し，0.5m² の窓が4ケ所にあり，南側は廊下で木製の廊下をもつ2m² の出入口が2ケ所にある。東側及び西側は厚さ40cm のコンクリート壁である。

3.2 試験に供した放射性物質用鉛容器

試験に供した放射性物質用鉛容器は放射性同位元素協会の御好意により提供していただいた140φ×180の全面鉄被覆付鉛容器(容器Ⅰ. **Fig. 2**)，69φ×95の側面鉄被覆付鉛容器（容器Ⅱ. **Fig. 3**）及び66φ×96の鉛容器（容器Ⅲ. **Fig. 4**）の三種類である。（**Photo. 1** および **1a** 参照）

3.3 試験方法

容器Ⅰには **Fig. 2** に示すように底に直径7mm深さ70mmの孔を4ケ所あけ，火災の経過に伴う内部の温度変化を測定するためのアルメルクロメル熱電対を挿入した。容器の外部の3点についても温度を測定するために熱電対を設置した。

これら7本の熱電対の冷接点には東側の隣室に置いたアイスボックスを用いた。容器Ⅰは **Photo. 1** に示すように内部に挿入した熱電対をはさんだ二個の耐火煉瓦の上に置き隙間にはアスベスト板をつめこんで床に置かれている状態に近くした。実験場には燃料とし

* 現在，科学技術庁原子力局放射線安全課

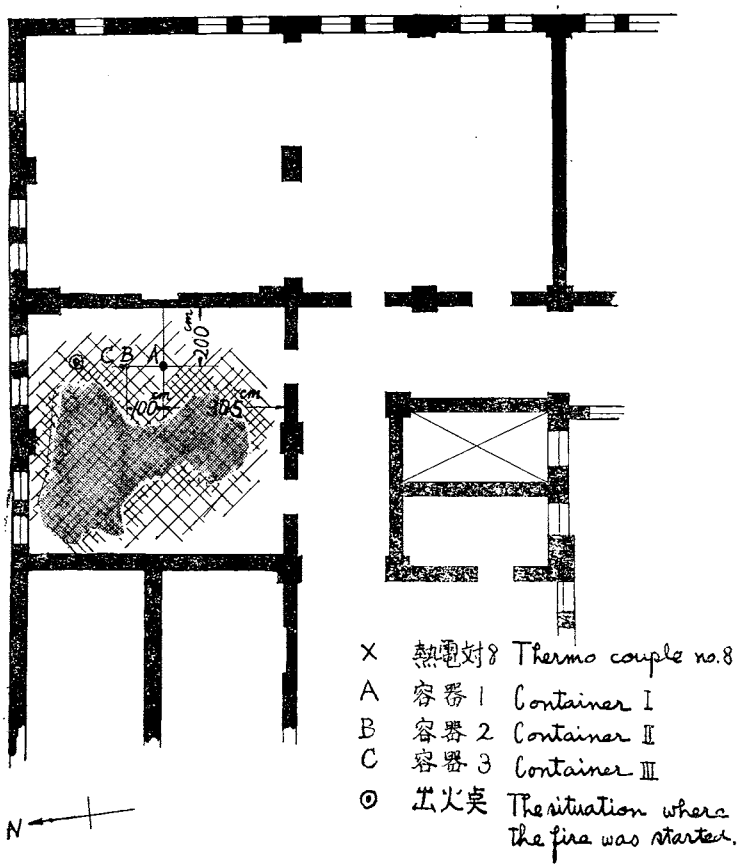

Fig. 1 Plan of the building where an experiment was carried out on a fire

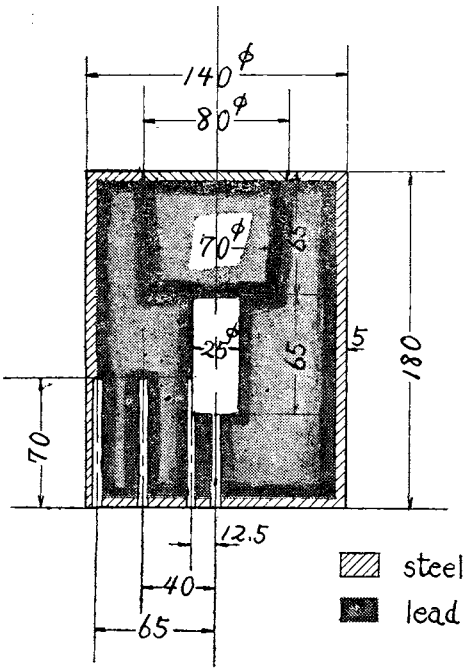

Fig. 2 Container I

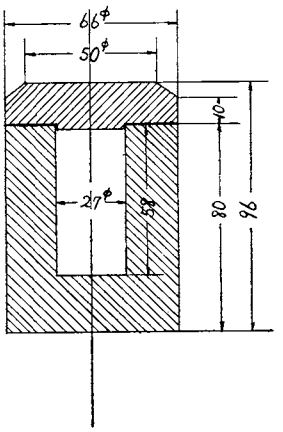

Fig. 3 Container II

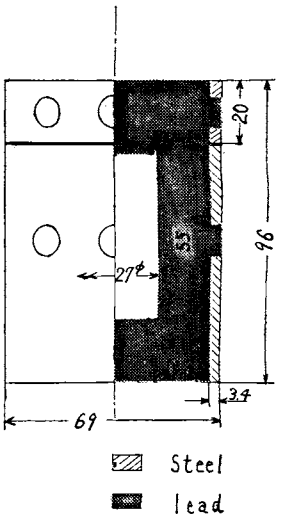

Fig 4. Container III

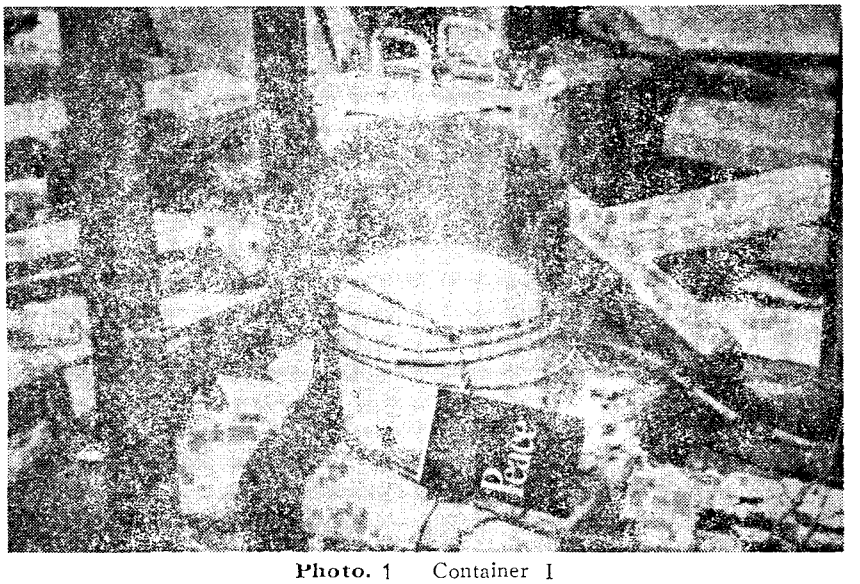

Photo. 1　Container I

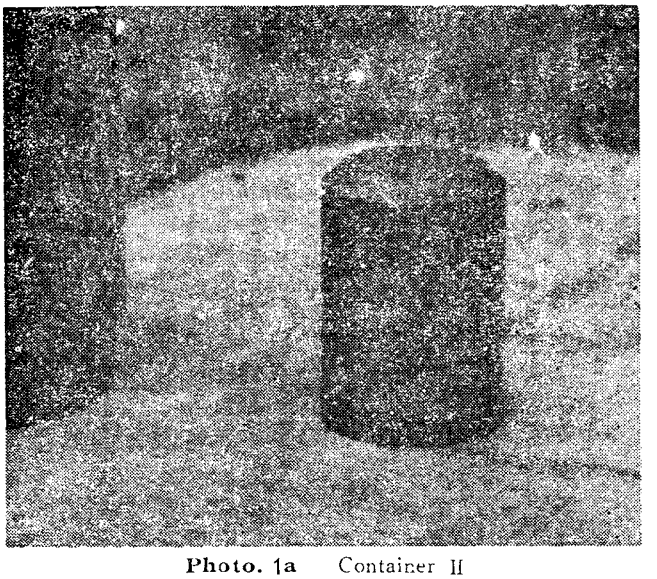

Photo. 1a　Container II

て古木材約 700kg を **Fig. 1** 及び **Photo. 2** のように積み上げた。木材の積み上げに際しては熱電対の破損を防止するためと，その使用状況からみて大きな容器は比較的もえくさの中に埋ずまることは少ないであろうと考えて，容器 I には木材が覆いかぶさらぬように留意した。これに反し小さな容器はもえくさに埋まることが多いであろうと考えて全体を木材で覆った。しかし放射性物質取扱施設内のもえくさの量は一般に少ない（約10kg/m²）ので試験に際しても，それにほぼ近いと思われる場所を選んだ。

4 火　災　経　過**

実験に際し，廊下側の２ケ所の出入口は他の実験のために，又道路に面した東側の窓の中の一つは火災状況を観察するために開放された。

点火は20日午前５時39分20秒に容器 I の北側約２m の点（**Fig. 1** ◎印）に行われた。火災経過は火災温度については **Fig. 5** 8の曲線に示される通りである。

** 消研輯報13号に本実験の写真記録あり

観察の結果を以下に示す。

経過時間 分 秒	火災状況詳細
0. 00	点火
3. 00	廊下の方へ煙が流れ出す。焔の高さ約2m
4. 00	火の粉が飛び始め天井に達する
4. 30	容器Iの北側約1m位のところまで燃え移る。(**Photo. 2**)
5. 30	火勢はげしくなる
6. 30	焔が天井に達しはじめる
7. 30	室内の1/4が火面になる
8. 30	焔が天井を這いはじめる
10. 00	東側の窓より焔が出はじめる
11. 30	容器Iの熱電対のおおい板に火が付く，煙が激しく外に出る
13. 30	全天井を焔がおおう
14. 00	東側窓より噴霧注水（約5秒）西側窓より煙がはげしく噴き出す
14. 30	焔が消え煙がひどくなる
15. 00	煙が全室に充満する。西側の窓ガラスが割れる
16. 00	容器Iの周囲に焔は認められない
16. 30	再燃しはじめ中央部では焔が天井に達する
17. 00	火勢は西側に移る
17. 30	西側の火勢がはげしくなり焔は天井を這う
19. 00	窓の外への焔が盛んに出て窓枠が燃える (**Photo. 3**)
19. 30	窓の外への焔がおさまり，内部が見える 西側の木材が周囲から燃えている
20. 00	火勢は再び西側から東側へ移る
22. 30	東側窓より噴霧注水（約15秒）
23. 00	焔が消え青白色の煙のみとなる
23. 30	再燃焼しはじめる
24. 00	西側に焔が立ち上る高さ約2m
24. 30	焔は再び天井に達する
25. 00	熱気流は西から東側へ流れる。容器Iの周囲の火勢が強くなる
25. 30	容器Iの周囲の焔が天井に達する
26. 00	容器Iの周囲の木材がしきりに燃える
26. 30	再び全室火面となる
27. 30	中央の火勢が衰え周囲の火勢が強まる
29. 00	容器Iの周囲に熱電対を固定するために使用した銅線によるCuの焔色反応を認める
29. 30	容器Iの周囲に東側窓より噴霧注水
30. 00	焔が衰える。注水停止，一面煙となる
31. 30	再び容器Iの周囲が燃えはじめる
32. 00	西側の焔が盛んになる
32. 30	容器Iの周囲の燃焼がはげしくなり焔は天井に達する
33. 00	焔が東側の壁をなめる。火勢はますますはげしくなり全室火面となる
33. 30	東側窓より噴霧注水をはじめる
34. 00	廊下側からも噴霧注水をはじめる棒状注水に切り換える
34. 30	窓の外に大量の青白色の煙が出る
35. 30	東及び西側の両方の窓より注水
36. 00	煙の色は白色になる
37. 00	道路側よりの注水は再び噴霧注水に切り換え
38. 30	鎮火

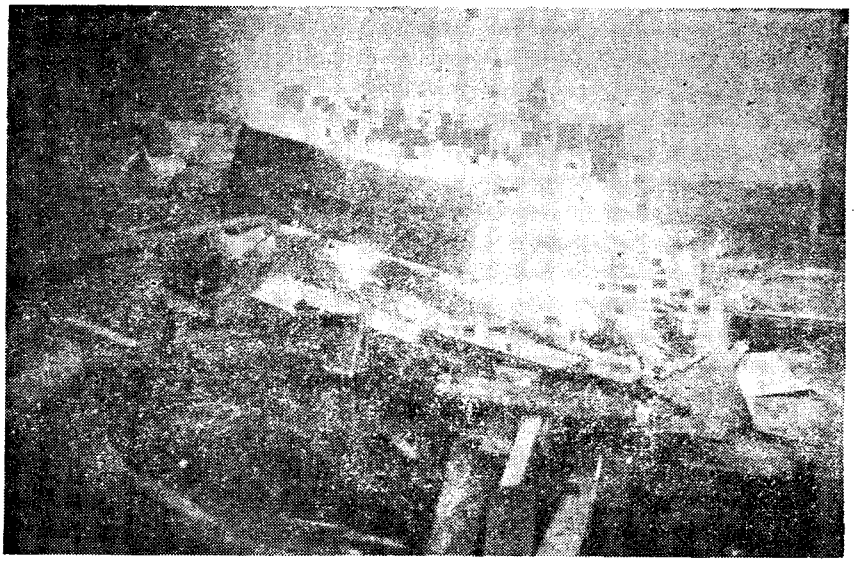

Photo 2 Scene of the burning-room, ten minutes after from the beginning of the fire. Wood-pieces as fuel, piled up in the room can also be seen.

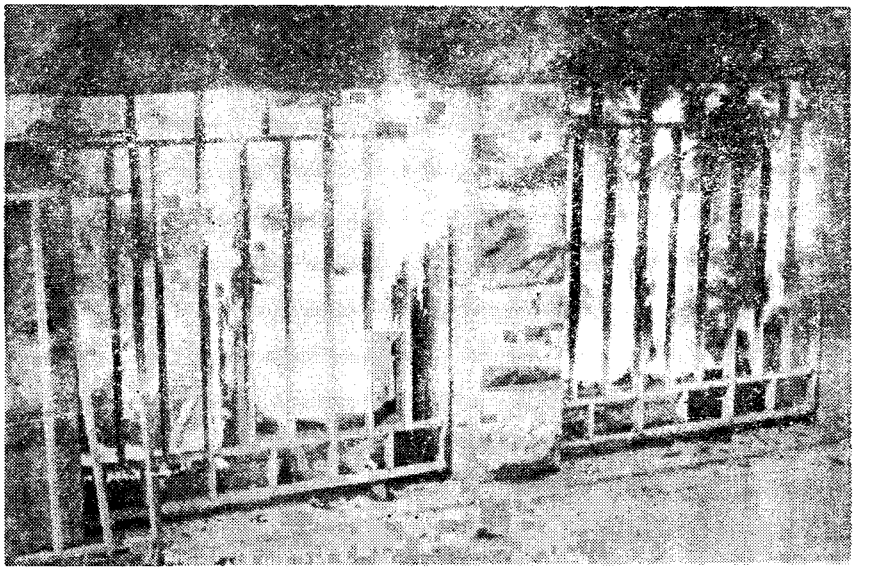

Photo. 3 Scene of the burning room from outside of the building amidst the fire.

5 試　験　結　果

火災実験の終る後に回収した容器Ⅰ，Ⅱ及びⅢの状態を **Photo. 4** に示す。容器Ⅰは熱のために外側の塗装が焼けて黒くなっており，又蓋が少々きつくなっていたが著しく変化や変形を認められなかった。容器Ⅱは内部の鉛が融出してしまい側面の鉄の部分を残すのみであった。容器Ⅲは完全に融けてしまい原形を認めることはできなかった。

火災経過に伴う容器Ⅰの周囲及び内部各点の温度変化の測定結果を **Fig. 5** に示す。図中1から8までの番号は熱電対の位置を示す。即ち，1，2，3及び4はそれぞれ容器の中心，中心より 12.5mm（内部空間と鉛の部分の境界），40mm（鉛の部分の中心）及び65 mm（鉛の部分と鉄の部分の境界）である。5は容器の表面，6及び7はそれぞれ容器の西側50mm及び東側 100mm の点の熱電対を表わす。8は西側の壁より約2m，廊下側より約2m，天井下約30cm の点に設けられた熱電対である（**Fig. 1** ×印）。

この **Fig. 5** からわかるように容器Ⅰが鉛の融点（327.4°C）以上に熱せられた時間は割合に短かく（約6分），しかも体積が大きいのでその熱容量は大きい。それで容器は融点までは達しなかったのであろう。一方容器2及び3は燃料に埋められていたので融点以上の加熱時間が容器1よりも長く，しかも体積が小さいのでその熱容量も小さく全体が融点以上に達したのであろう。

6 結　　び

このわずか一回の特定の試験の結果だけから放射性物質用鉛容器の耐火性について結論を出すことはできないが，少なくとも現在の小型容器は耐火性の点で多分に問題を含んでいるといえる。又大型鉄板張りの容器も消防活動がおくれて長時間加熱されたり，或は木造建築物で使用されて高い火災温度に熱せられる場合（容器は少し異なるがそのような例が現にある）には安全かどうか分からない。この試験では先にも述べた通り小型容器は完全に溶解した。したがってラジオ・アイソトープが入っている場合にはこれが外に出て周辺汚染の原因となったであろう。このような容器溶融による放射能汚染発生の問題は容器構造が線源の性質上薄く出きている，β線源容器の場合には特に問題になるであろう。今後当ラジオ・アイソトープ研究室はより一般的な方法で種々の放射性物質用容器について一連の耐火試験を行い結果を解析する予定である。

最後に実験の機会を与えられた三菱地所，東京消防庁，容器を提供して下さった放射性同位元素協会の御厚意に対し感謝の意を表する。又，実験は研究所の細野，中島，江成の諸君の協力の下に行われた。併せて感謝します。

Photo. 4 Aspect of containers picked up from the place in flame after the fire.

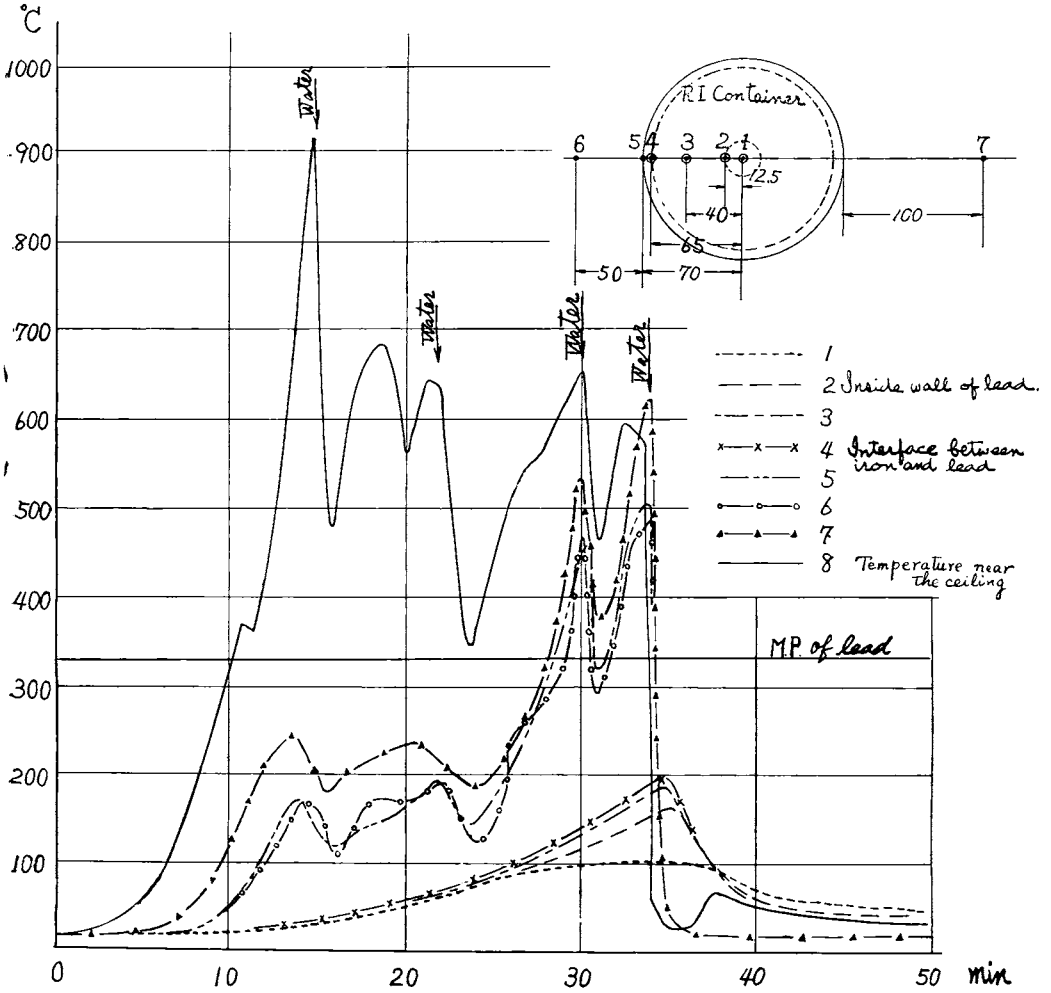

Fig. 5 Temperature-time curve of a radioisotope-container used in a fire experiment.

Experiment on Fire resistive Properties of Radio-isotope Containers

by
T. MORIYA and S. HORIUCHI

A number of tests for the evaluation of performances of radio-isotope containers were concurrently performed by us when an experiment on an fire set up in one of rooms of a fire resistive building in Tokyo on the twentieth, July, 1961. This article gives some particulars of these tests.

The plan view of the room wherein the tests for evaluating fire resistive properties of radio-isotope containers were conducted is shown in Fig. 1.

Containers tested are shown in Figs. 2, 3, 4 and also in Photos. 1 and 1a.

Two scenes of the fire utilized in these tests can be seen in Photos. 2 and 3.

The rise of temperature in the room used for the purpose of these tests, and produced by the fire therein is shown in Fig. 5. The rise of temperature produced in the container No. 1 (shown both in Fig. 2 and Photo. 1) is also shown in this figure.

Outside views of the containers removed, after the fire had been extinguished, from the place in which they were positioned, are shown in Photo. 4.

We could not distinguish the appearances before and after the fire of the container No. 1, which was made of lead for the most part and coated with iron plate on its whole surface, from each other.

On the other hand, the container No. 2 which was wholly made of lead melted completely during the fire.

消防研究所報告　通巻22号

昭和37年3月印刷

編集
発行　自治省 消防庁 消防研究所
東京都三鷹市新川700
電話(0422)-3-6188,5213,9823

印刷所　株式会社 温故堂
甲府市二十人町44—45番地