

微少熱量の蓄積による発火機構に関する調査検証 (第3報)

-火災鑑定への活用-

森尻 宏, 黒田 裕司, 今井 孝祐

概 要

微少熱量の蓄積に起因する熱暴走反応から火災への移行を検証する方法は、原因物質を多量に集積し、発熱量を増大させるか、又は加熱により反応を加速させる等によって行われている。しかしながら、個々の熱反応について検証を行ってはいないため、新たな検証手法の確立と、より詳細な熱量測定が必要となっていた。平成15年度から16年度の検証において、等温微少熱量計(等温マイクロカロリーメーター)により金属粉の酸化について活性化エネルギーを求められることと、油脂による自然発火性を直接測定できることを実証した。また、火災鑑定への応用として、活性炭に吸着した物質の酸化発熱量を直接計測し、火災原因の究明をおこなった事例について報告した。17年度は、火災鑑定への活用事例として塗料かすから発火した火災、脱色剤が発火した火災、無洗米を製造する装置内部にたまった米ぬかから発火した火災について、微少熱量を計測することで、火災原因を自然発火と特定することができた事案について報告する。

1 はじめに

すべての化学反応、物理反応、生物学的反応には熱の出入りが伴う。自然発火にいたる反応であれば、必ず発熱現象を伴うが、自然発火は極めて小さな発熱量の蓄積に起因する。火災原因を自然発火と特定するには雰囲気温度を上昇させる等により反応加速を行う他、成分分析を行い、自然発火性成分の有無を確認することで反応の可能性を論じる等、間接的な測定により自然発火の検証を行ってきた。

近年の科学技術の発展に伴い、薬品等の安定性を評価する手法としてナノワットレベルの極微量な発熱を測れる機器が開発された。^{*1}これを物質の反応性を用いる手段として火災鑑定及び危険性の評価に用いることにより、大量の物質から生じた熱量が蓄積し、自然発火に至る長時間の過程を、比較的短時間で直接確認できる他、新たな危険性の評価手法としても実用化が可能となり得る。

本検証では、極めて微少な発熱量を測定することで、従来は不明とされていた物質の反応性を調べられることを実証し、火災鑑定に応用することを目的として検証を行ってきた。

平成15年度の検証により、等温微少熱量計により、ステンレスのような極めて酸化しにくいといわれていた物質でも直接、酸化発熱量を計測できることを確認し、危険物の検証方法に対する新たな測定手法となりうることを実証した。^{*2}金属粉末の反応性評価については、金属火災に関する研究として、測定理論とともに本所報で別に報告する。^{*3}

平成16年度の検証では、油脂の酸化発熱についても、

発生熱量を直接計測することが可能で、熱出力と雰囲気温度間のアレニウスプロットにおいて、直線性が得られ、みかけの活性化エネルギーを求めることが可能であることが確認された。^{*4}

また、火災鑑定への応用事例として、微少熱量を計測することで、活性炭にケトン類が吸着したことによる出火原因を究明した。^{*5}

本報告では、塗装ブースで発生した火災、脱色剤が発火した火災、無洗米の製造機から発火した火災について、それぞれ微少熱量の計測により、鑑定を行った事例としてまとめた。

2 鑑定事例

(1) 塗装ブースからの出火

平成17年3月の朝7時頃に火の気のない金属塗装ブースが焼損した火災が発生した。この塗装ブースで用いられていた金属皮膜用塗料の鑑定を行った。

依頼物件は火災現場から採取されたとされる、塗料の燃えカス、床面から採取した塗料カス及び収去した塗料の計3点である(以下、「試料1」「試料2」及び「試料3」という)。試料をソックスレー抽出管に入れ、加熱還流することにより、ドデカン中に試料の油分を抽出した。その後、油分のケン化、メチルエステル化を行い、ガスクロマトグラフ測定結果と比較することによって不飽和性の油分の有無について判定した。図1にクロマトグラムを記した。これらの結果から、現場では、不飽和脂肪酸を有する塗料が用いられ、塗料カス中にも不飽和脂肪酸が含有されていたことが確認され、油脂による自然発火の可能性が火災原因として考えられた。

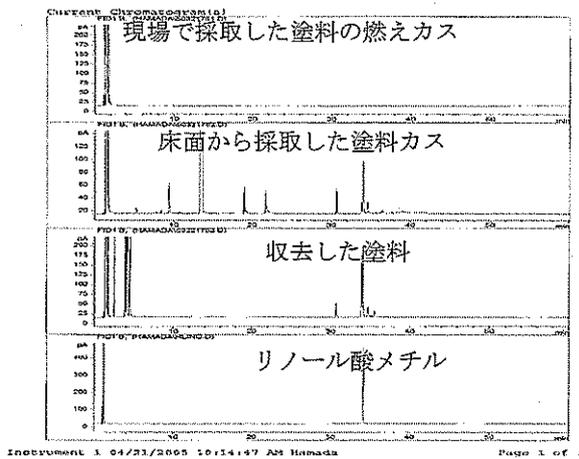


図1 試料のガスクロマトグラム

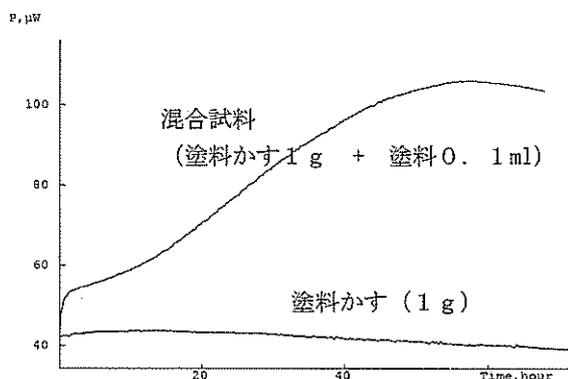


図2 微少熱量測定結果

等温微少熱量計で試料2 (1.0g) について測定した結果と、試料2 (1.0g) に試料3 (0.1ml) を滴下した試料 (以下、「混合試料」という) を測定した結果を図2に示した。恒温槽の温度は25℃とし、ステンレス製4ml容器にそれぞれ試料1.0gを入れ、アンプル容器密閉15分後に測定を開始した。この結果、試料2のみの最大発熱量は42μWであるのに対して、混合試料は106μWに達している。このことから、試料2に試料3が混合すると発熱量が増大することが分かった。

これらのことから、塗装ブース内にたまっていた塗料かすに、塗料が吹き付けられたことにより発火に至ったと確認された。

(2) 髪用脱色剤の反応による火災

平成17年8月の朝7時頃、美容室で用いられていた髪用脱色剤が、何らかの原因で容器の蓋を破損させ、ビニール等が熱変形するという事象が発生した。

この薬剤の示差熱分析結果を図3に示す。これによると、30℃から60℃で吸熱を示し、182℃で重量減少を伴う急激な発熱の信号が現れていることが確認された。

この結果から、この試料は常温状態においても吸熱反応により、何らかの変化が生じ、示差熱分析の結果から

測定することはできないものの、60℃を超えた領域において何らかの反応をしている可能性があると考え、等温微少熱量計で各温度の発熱量を測定した。この測定結果を表3に記した。この試料は30℃においても210μWの発熱が確認され、50℃では1グラムあたり1mW程度の反応熱を生じており、低温で保存する必要がある不安定な物質であることが確認された。また、示差熱分析結果では、反応性を観測できない80℃において、13mWと極めて大きな発熱が観測されていることから、この試料が何らかの反応により発火に至ったことが確認された。

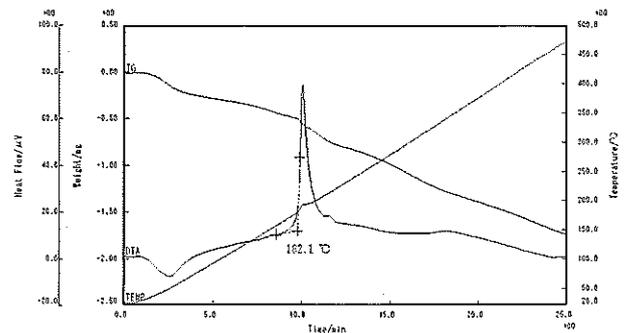


図3 脱色剤の示差熱分析結果

表1 髪用脱色剤の最大発熱量

| 恒温槽温度 [°C] | 最大発熱量 [μW/0.1g] |
|------------|--------------------|
| 30.00 | 21 |
| 50.00 | 91 |
| 80.00 | 1300 |

(3) 無洗米製造機からの発火

平成17年12月、無洗米を作る機器の内部から出火した。出火場所は精米に用いたタピオカと米ぬかを乾燥させる部分で、120℃以上に加熱され、米ぬか等がたまっている状態であった。他に火源はみあたらず、自然発火の可能性について検証を行った。

米ぬかの発火性を確認するため、米ぬか中に含まれる油脂の酸化による可能性を確認した。米ぬか中に含まれていると考えられる油脂を、グリセリンと脂肪酸に分解し、その成分を分析する。この結果、米ぬか中には、パクセン酸、エイコ酸等の不飽和脂肪酸が検出された。不飽和脂肪酸は酸化により発熱することが知られており、米ぬか中には自然発火性の成分が存在することが確認された。

この結果を発熱量から評価するため、25℃、湿度35%の空气中に放置した米ぬかと、85℃の真空乾燥機中で24時間乾燥させた米ぬかについて等温微少熱量

計で発熱量を計測したところ、図4のような発熱が観測された。このことから、米ぬかは乾燥し、高い温度になると、著しく発熱する傾向があることが確認された。実際の機器は120℃の温度で乾燥をしていたことから、消防研究センターが所有する高温型の等温微少熱量計で120℃における発熱量を計測した結果、1グラムあたり、2010 μ Wという極めて高い発熱が観測された。表2に最大発熱量の測定結果を記した。

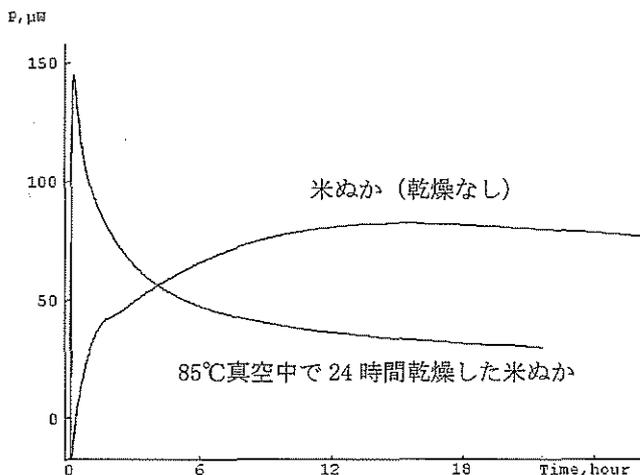


図4 85℃における米ぬか0.5gのサーモグラム

表2 最大発熱速度の比較

| 恒温槽温度 | 85℃ 乾燥なし | 85℃ 乾燥品 | 120℃ 乾燥なし |
|---------------------------|-------------|------------|--------------|
| 試料量 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.507 |
| 最大発熱速度の 測定値 (μ W) | 82.14 | 144.9 | 1020 |
| 最大発熱速度 (μ W/g) | 164 | 289 | 2010 |

これらの結果から、乾燥した米ぬかは自然発火する可能性があることが確認された。この鑑定結果は、署の調査担当を通じ、無洗米製造機を製造販売しているメーカーに伝えられ、乾燥温度管理を精密に行うための装置の増設と、内部に米ぬかが残存しないよう、毎日1回清掃を行わなければ、運転ができないようにするための安全装置の新設、さらに、異常過熱発生時の自動電源遮断装置が、全国74台の機器全てに付加され、同種災害の未然防止に役立った。

3 まとめ

(1) 油脂の自然発火は、成分分析により不飽和脂肪酸の有無を確認することで実施してきたが、等温微少熱量計を用いて、極めて微少な熱量を計測することにより、危

険性を確認することが可能となる。

(2) 物質の熱安定性を評価する場合、主に示差熱分析を用いてきたが、熱分析結果では安定としているとみなされていた温度領域においても、反応が進行している可能性があることが確認できた。この場合、等温微少熱量計を用いることで、極めて高精度に危険性の評価を行えることが確認された。

(3) 同じ物質でも乾燥することにより、発熱挙動は極めて異なることが確認された。

4 おわりに

平成16年度からの検証により、等温微少熱量計を用いてナノワット単位の発熱量を計測することにより、金属の酸化を直接測定することが可能で、雰囲気温度を変えて発熱量を測定することにより活性化エネルギーを求めることで、新たな危険性評価手法となりうることを証明した。

また、油脂について、最大発熱量をアレニウスプロットした結果、直線性が得られたことから、自然発火の原因を究明するには、温度走査等の加温を行う必要性がないことを証明した。

さらに、さまざまな自然発火の検証にこの手法を用いることで、科学的に原因究明を行えることを証明した。

今後は、自然発火の湿度による影響について検証を行うことで、自然発火が原因とされる火災について詳細に原因を究明し、火災の減少に役立てていきたい。

謝辞：本研究は、近畿大学木村隆良教授にご指導ご助言をいただきました。また、高温領域での発熱量測定では消防研究センターの古積博氏他多くの方に大変お世話になりました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- *1 J.C.Jones: Thermometric Application Note 22023
- *2 微少熱量の蓄積による発火機構に関する調査研究 (第1報) -等温微少熱量計を用いた測定手法について- 消防科学研究所報 41号2004
- *3 金属粉末の危険性評価について 消防技術安全所報 43号2006
- *4 微少熱量の蓄積による発火機構に関する調査研究 (第2報) -等温微少熱量計を用いた測定手法について- 消防科学研究所報 42号2005
- *5 森尻宏、苔米地守：危険物自然発火性物質の新たな判定手法について、日本火災学会研究発表会概要集、P398、2004