

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—

森尻 宏*, 柳 勇次*

概 要

微少熱量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速度を加速させる等によって行われている。しかしながら、実際には個々の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16年度の研究において等温微少熱量計(等温マイクロカロリメーター)によりナノワットレベルでの熱量計測を行うことで、活性化エネルギーを求めることが可能であることが2種類の金属粉について確認された。本報告では、金属粉の粒径の差による発熱量の変化と、油脂における発熱量の計測例及び、活性炭に吸着した物質の酸化発熱量を直接計測することで、火災への移行を解明する新しい計測手法を確立した事例について報告する。

1 はじめに

金属の酸化、油脂の酸化、分解、化学物質の分解、微生物に起因する発熱等、反応熱量の蓄積に起因すると考えられる火災は、東京消防庁管内で2004年には31件に達している。(表1)

表1 自然発火件数の推移

火災原因	2001年	2002年	2003年	2004年
油布・揚げかす・揚げ玉	6	17	14	19
活性白土・活性炭		2		1
金属粉		2	1	1
過塩素酸系		2		2
硝化綿・セルロイド・りん	1	3	1	2
石灰	2			1
塗料かす	1		2	
有機過酸化物	2		1	2
野積みのごみ	1			2
その他		1	1	1
合計	13	27	20	31

これらの危険性を確認する手法としては、消防法に基づく危険物確認試験、国連勧告に基づく自己発熱性試験等の各種試験の他、火災鑑定を行うための成分分析、示差熱分析、熱重量変化測定、再現実験等、様々な手法が用いられている。前報^{1) 2)}において、等温マイクロカロリメーター(TAM2277)を用い、極めて微少な熱量を計

測することで、従来は測定できなかった物質の危険性について測定が可能であることを証明した。

本報告ではマグネシウム金属粉末の測定により金属粉末の反応性を詳細に確認することができることを実証し、油脂の反応性についても、リアルタイムに酸化による微少熱量を計測できることを実証した。

また、微少熱量の測定を火災鑑定に実用した結果、原因を特定することが可能となった事案について報告する。

2 測定理論

すべての化学反応、物理反応、生物学的反応は熱の出入りが伴う。また自然発火にいたる反応であれば、発熱現象が生じる。

反応により発生する総熱量 Q は

$$Q = \int \frac{\partial q}{\partial t} dt \quad (1)$$

となり、観測値である $\partial q / \partial t$ の時間積分となる。ナノワット程度の極めて微少な反応熱量を計測することができれば、実大実験で、反応測定を行い、一定単位以上の熱量として計測を行ったことと同等の性状を短時間で決定することが可能である。

測定は図1のような測定ユニットを精密に恒温化された水槽($\pm 0.0001^\circ\text{C}/24\text{hour}$)の内部に装填し、そこで発生した微少熱量が外部へ熱伝達する量を熱素子で検出し、電気信号で出力することにより行う。

*第二研究室

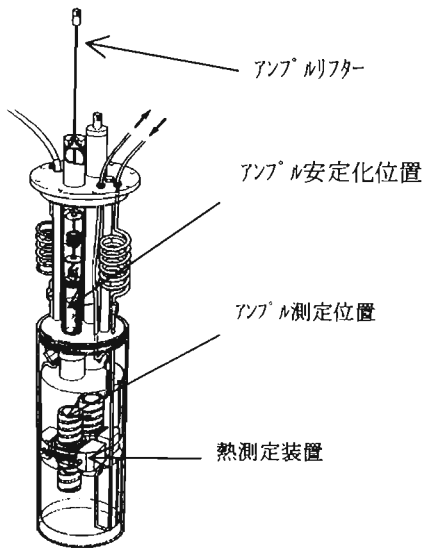


図1 伝導式微量熱量計の測定ユニット

熱量計から得られる熱出力 $P(=\partial q/\partial t)$ は(2)式により、あらゆる物質の変化過程を明らかにする事が出来る。

$$\begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial t} = P &= \frac{d(\Delta n \cdot \Delta H)}{dt} \\ &= \frac{d\Delta n}{dt} \Delta H = k[S] \Delta H \quad (2) \end{aligned}$$

ここで Δn , ΔH , k , S はそれぞれ変化量, 反応エンタルピー, 反応速度定数, 濃度である。熱量測定は試料の形態, 状態, 濃度, 光の透過性などに依存しなく, 測定対象としている系から生じる熱出力の時間変化から反応速度と反応メカニズムが決定できる。さらに, その温度変化からアレニウス式(3)によって反応の活性化エネルギーが決定できるので, 試料の安定性や反応の解明も可能となる。

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Ea}{RT^2} \quad (3)$$

ここで Ea , R , T はそれぞれ活性化エネルギー, 気体定数, 絶対温度をあらわす。

3 実験結果

3.1 マグネシウム粉末の発熱量

マグネシウム粉末は平均粒径が 1.5mm, 1mm, 0.2mm の 3 種類の試料 1g を, それぞれステンレスボトルに封入し, 測定した。恒温槽の温度は 40, 60, 70, 80℃ とした。測定結果を図 2～図 4 に示した。

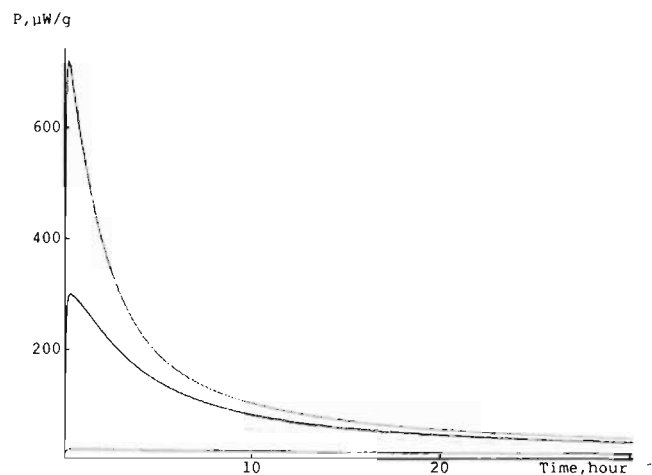


図2 試料1 (平均粒径 1.5mm) のサーモグラム

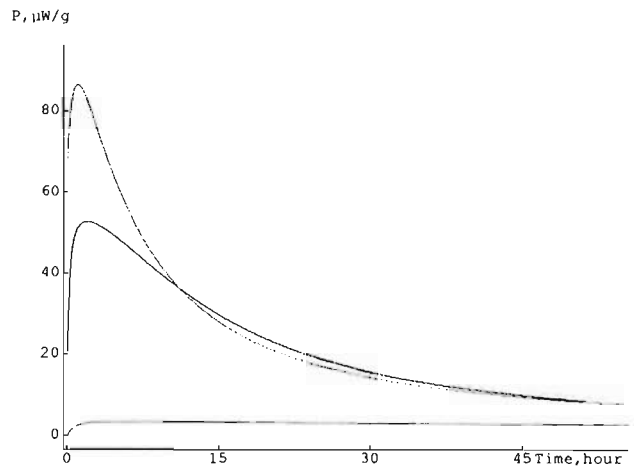


図3 試料2 (平均粒径 1mm) のサーモグラム

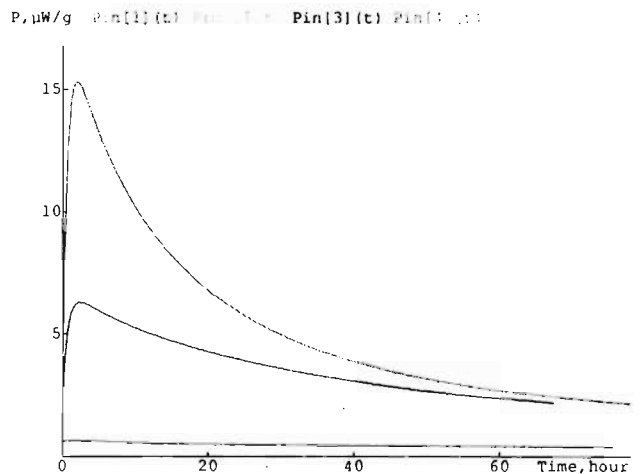


図4 試料3 (平均粒径 0.2mm) のサーモグラム

反応を一次とした場合の反応速度定数 k の値について測定値から計算し、各試料の温度と反応速度定数の関係を図5に示した。また、各雰囲気温度における試料の総表面積と反応速度定数の関係を図6に示した。

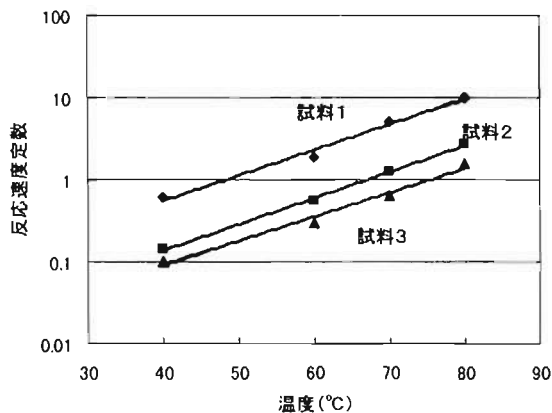


図5 雰囲気温度と反応速度定数の関係

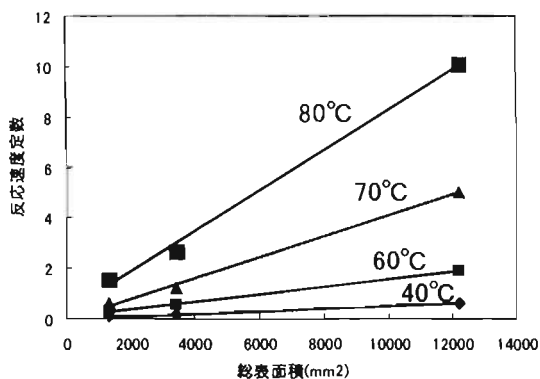


図6 総表面積と反応速度定数の関係

3. 2 油脂

油脂の成分であり、不飽和結合を有することから、自然発火を引き起こす可能性がある代表的な物質であるリノレン酸、約0.1グラムをステンレスボトル内に入れ、25°C、50°C、80°Cの恒温水槽内で保持し、発熱量を測定した。サーモグラムを図7に、 $\partial q/\partial t$ の最大値のアレキスプロットを図8に示した。

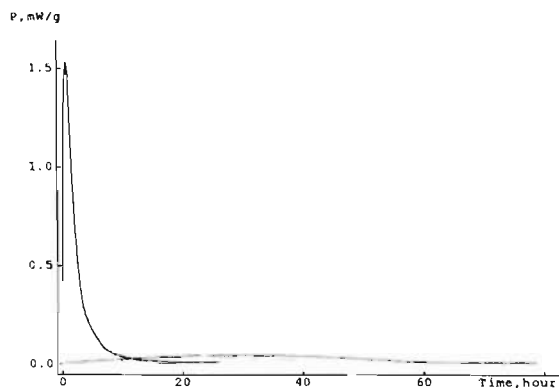


図7 リノレン酸のサーモグラム

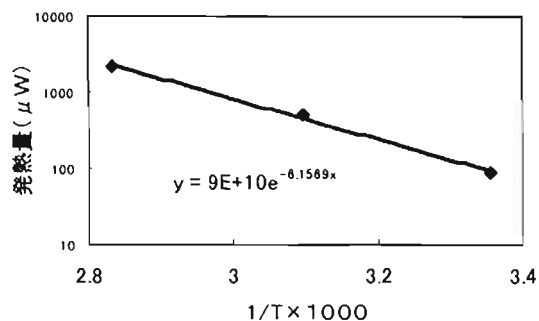


図8 リノレン酸の最大発熱量のアレキスプロット

4 火災調査への応用

4. 1 火災の概要

平成16年7月1日に東京消防庁管内の工場において、脱臭装置が焼損する火災が発生した。本脱臭装置は、内部の活性炭層に、気化した有機溶媒を含んだ空気を送風機で送りこむことにより、活性炭へ溶媒を吸着させるものである。活性炭は微細な穴を有し(写真1)、その吸着能力の高さから、様々な物質への吸着材として用いられるが、吸着する物質によっては、発熱することが知られている。火災が発生したのは、シクロヘキサノン系を活性炭に吸着させる行程であった。本火災は出火原因となる電気設備もなく、自然発火の可能性しかなかったため、等温マイクロカロリメータで計測することで火災原因の鑑定を実施したものである。

4. 2 試料中の物質の分析結果

脱臭装置から回収したとされる活性炭試料をジエチルエーテルで抽出(試料溶液1という)した結果、図9上段中の試料成分中に下段の対照試料のシクロヘキサノンと一致する成分が測定開始2分45秒付近に検出された。このことから活性炭にはシクロヘキサノンが含まれていることが確認された。

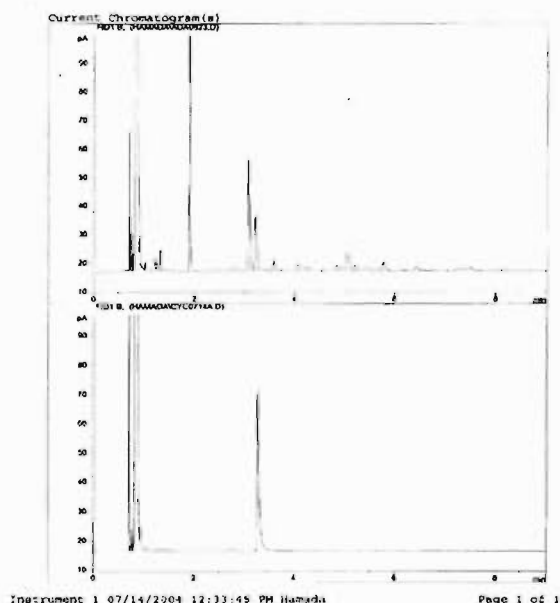


図9 試料溶液1中のシクロヘキサノンの成分

また、試料をジエチルエーテルで洗浄して、濃縮後、エタノールで洗浄してアジピン酸（シクロヘキサノンの酸化物）を抽出。この洗浄液に濃硫酸を加え加熱還流し、ヘキサン、蒸留水を加え、アジピン酸をエタノールによりエチルエステル化して得られたヘキサン溶液（以下、「試料溶液2」とする。）をGC測定したクロマトグラムを図10に示した。試料溶液2のGC測定結果を上段に、下段に対照のアジピン酸エチルエステルのGC測定結果を下段に示す。試料溶液2にもいくつかの信号が見られるが、下段のアジピン酸エチルエステルの信号と一致する信号が測定開始1.6分に現れていることから、試料溶液2にはアジピン酸エチルエステルが含まれている。

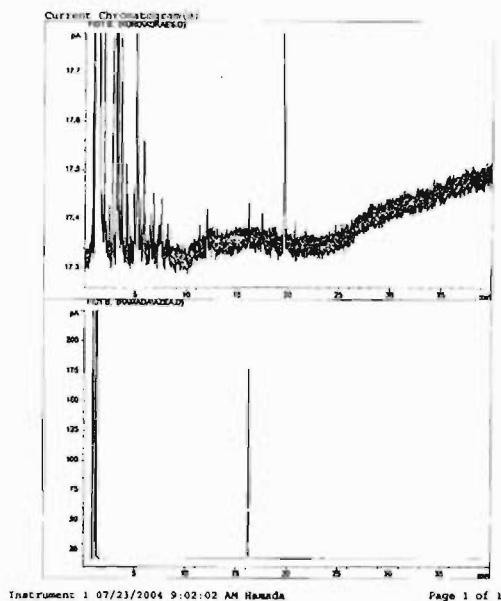


図10 試料溶液2中のアジピン酸の成分

以上のことから、試料にはシクロヘキサノン及びシクロヘキサノンの酸化生成物であるアジピン酸が含まれることから、シクロヘキサノンの酸化反応が起きたと考えられる。

4.3 発熱量の測定

発熱量の測定は、未使用活性炭、シクロヘキサノン（試薬）、及び未使用活性炭にシクロヘキサノンを吸着させた吸着試験品について行った。等温マイクロカロリメータによる最大発熱量の測定結果を表2に示した。吸着試験品は、シャーレ内に未使用活性炭とシクロヘキサノン（試薬）を24時間放置し、気化によりガス吸着させた（写真2）。

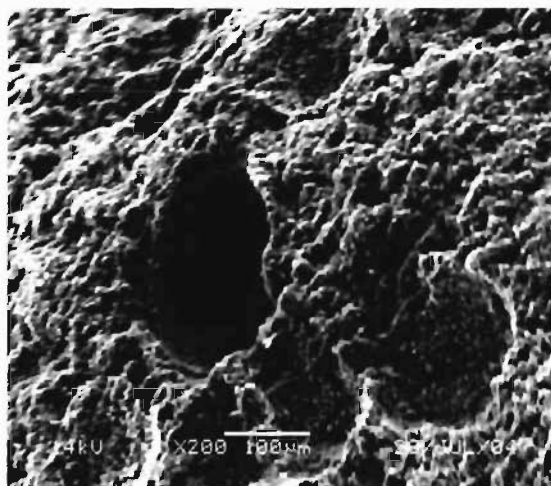


写真1 活性炭の顕微鏡写真(200倍)



写真2 吸着試験

表2 等温マイクロカロリメータによる
微少熱量測定結果

各試料	最大発熱量(μ w/g)
未使用活性炭	16.2
シクロヘキサノン	0.05
吸着試験品	1340

未使用活性炭、シクロヘキサノンの単品はそれぞれ大量の発熱はみられなかったが、吸着試験品は、最大発熱量が 1000 $\mu\text{W/g}$ を超え、著しく高い発熱を行うことが確認された。

また、ケトン、アルコール等について、同様に活性炭に吸着を行い、発熱量を測定した結果を表 3 に記した。

表 3 活性炭が各溶剤を吸着した場合の
最大発熱量 ($\mu\text{W/g}$)

	活性炭吸着試験品	有機溶剤のみ
アセトン	264	0.67
メチルエチルケトン	365	0.15
エタノール	58.2	0.34
シクロヘキサノン	1304	0.05

これらの結果から、本活性炭は、ケトン類の吸着により多量の発熱が観られ、特にシクロヘキサノンを吸着すると著しく発熱することが確認された。

5 まとめ

(1) 微少熱量を計測することでマグネシウム金属粉はその粒径の差により発熱量に差が生じることを直接計測することが可能となり、反応速度定数を求めることができた。

また、アレニウスプロットの結果からマグネシウム粉末は粒径が異なり、発熱量が異なろうとも活性化エネルギーに差は認められず、表面積と反応速度定数の間に直線性があることが、それぞれ確認された。これらのことから、金属粉末の反応性を判別するには、微少熱量の計測を行うことで可能となることが確認された。

(2) 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あることが確認できた。また、熱出力

$\partial q / \partial t$ 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。

(3) 火災鑑定に、微少熱量の計測を用いることで、活性炭にケトン類が吸着したことによる出火原因を科学的に究明することが可能となった。

6 おわりに

本実験により、従来の手法では特定できなかった火災原因についても、等温マイクロカロリメータを用いることにより、鑑定が可能となることが確認された。また、油脂の自然発火性の確認等、様々な物質の反応性を調べることが可能であることや、従来の手法では確認が難しかった自然発火の出火原因の特定を短時間でできることなど、危険物判定、火災鑑定等へ活用できることを実証することができた。

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くことにより、このような成果を得ることができました。改めて御礼申し上げます。

参考文献

- * 1 微少熱量の蓄積による発火機構に関する調査研究 (その 1) -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 2004
- * 2 森尻宏、苫米地守：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
- * 3 渡辺勝志、沿道伊勢吉：油脂の発熱性について、東京消防庁消防科学研究所報第 3 号、1966
- * 4 火災便覧第 3 版：日本火災学会編
- * 5 J.C.Jones : Thermometric Application Note 22023

Calorimetric Study on Hazardous and Unstable Materials (Second Report)

Hiroshi Morijiri*, Yuji Yanagi*

Abstract

A material which is liable to undergo a highly exothermic runaway reaction at normal or elevated temperatures during only storage or transport must be known their thermal properties. Because of the reason with the fire caused by a runaway reaction occur 31 in 2004 in Tokyo prefecture.

Many materials were laboratory tested at temperature of 140°C. From such tests and application of self ignition test, kinetic parameters of hazardous material are deduced. But measurement method for most of the material is still unknown for the real self-accelerating decomposition or oxidation temperature.

With microcalorimetry, heat release rates at the room temperature can be directly measured. In the last report we proved how kinetic parameters for oxidation of metals can be determined in the range 25 to 80°C. It is very useful because this range is close to room temperature.

In this report, we proved the new method on how to know the hazardous for metal powder by using TAM. Oxidation process for oil can be detected and Activation Energy can be calculated too.