

## 論文の内容の要旨

論文題目 化学物質等の発熱・発火による熱的危険性に関する研究

氏名 岩田雄策

化学物質等の爆発事故は一度発災すると人的被害および物的被害に加えて、環境に対しても大きな被害を及ぼす可能性が大きい。このことから、化学物質等を工業的に使用する前に、適正な熱的危険性評価を実施して、それらの物質の熱的危険性を十分に把握し、事故の防止に役立てることは、社会の安全を確保するとともに自然および社会環境を保全するためにも不可欠である。しかし、現実には熱的危険性評価が必ずしも十分でないために、火災・爆発事故が発生し、経済的にも環境的にも重大な被害が発生しているケースが見受けられる。そこで、本研究では、従来からの熱的危険性評価手法では、その熱的危険性を十分に評価できていなかったと考えられる物質を中心に、それらの反応性状および燃焼性状等について化学的な面から詳細に検討を行い、それらの熱的危険性評価に適した評価方法を提案するとともに、汎用性のある体系的な熱的危険性評価手法を提案することを目的とした。

第2章では、自己反応性物質の試験法について検討を行った。ここでは、新規の熱的危険性評価手法である圧力追従式断熱型熱量計(APTAC)を使用し、試料として「ジ-tert-ブチルパーオキサイド」を用いて、APTACの測定結果の妥当性や最適な測定条件について検討を行った。その結果、圧力追従式の利点を確認された他、求められる反応熱は、従来法である加速速度熱量測定(ARC)や示差走査熱量測定(DSC)によるものよりも大きくなる傾向にあるが、同時に測定される発熱開始温度と最高温度に対して補正を適用することにより、ARCおよびDSCによる反応熱と整合する値が得られることを示した。

第3章では第2章で得られた知見を基に、(本研究開始時には)消防法危険物ではないにもかかわらず火災原因物質となったヒドロキシルアミンについて熱的危険性評価を行った。ヒドロキシルアミン水溶液の熱分解の激しさを、小型密閉式圧力容器試験(MCPVT)および消防法圧力容器試験によって調べた結果、ヒドロキシルアミン濃度の増大と共にヒドロキシルアミン水溶液の熱分解が激しくなり、特に濃度が80%を超えると、熱分解時の圧力上昇速度の最大値は、急激に増大することを明らかにした。また、APTACによるガラス容器を用いた測定によって、微量の鉄イオンの添加によって、発熱速度および圧力上昇速度が同時に劇的に増大することを明らかにした。また、ヒドロキシルアミン水溶液の熱安定性に関しても、鉄イオンの存在が大きく関与し、鉄イオンを微量(4.9ppm程度)添加すると活性化エネルギーが急激に低下し、発熱分

解開始温度も同様に低下することから、自然発火の危険性も高まることを示した。

第4章では、酸化性固体であるアスファルトと硝酸塩等の混合物の微少発熱から燃焼までの熱的危険性評価を行う試験法として等温蓄熱貯蔵試験を行った。アスファルト-塩混合物の燃焼性状を調べる試験方法としては、コーンカロリメータを用いた方法を実施した。等温蓄熱貯蔵試験において容器中央底部の温度上昇（約 10K）が発火の約 1 時間前から観測された。また、炭酸ナトリウムと磷酸二水素ナトリウムの混合塩を含むアスファルト-塩混合物および局所的に塩濃度を高くしたアスファルト-塩混合物では発火限界温度の低下が観測された。一方、コーンカロリメータを用いた燃焼性状試験においては、ガス分析を併せて行うことによって、アスファルト固化体が酸素不存在下でも発熱・発火することも見いだした。

第5章では、油脂類と可燃物の混合物である肉骨粉の自然発火の危険性について熱量計および熱的危険性評価試験の測定結果を基に議論した。肉骨粉に示差熱天秤（TG-DTA）を適用した結果からは、肉骨粉の熱分解には、脱水、有機化合物の燃焼および炭化物の熱分解の 3 段階の過程があること、発熱開始温度が約 180°Cであることを明らかにした他、自然発火測定装置（SIT）の適用により肉骨粉の最低自然発火温度が 185°Cであることも得ている。

第2章から第5章までの研究結果より、従来法では十分な熱的危険性評価ができなかった、自己反応性物質、酸化性物質または油脂類と可燃物との混合物についてもこれらの危険性評価を行うことによって、火災・爆発事故を予防するために有効な知見である化学物質等の反応性、燃焼性状および自然発火性を把握することができることを確認した。

第6章では、従来法および今回適用を試みた物質の熱的危険性評価方法を組み合わせて、系統的な熱的危険性を評価する方法について検討した。熱的危険性評価の対象とする試料は、その組成から「自己反応性物質」と「酸化性物質または油脂類と可燃物の混合物」にある程度分類し、適用する試験法群も2つのグループに分けた。「自己反応性物質」の場合は、スクリーニングとして DSC と消防法圧力容器試験を行う。ここでの判定基準は消防法危険物の判定基準を準用することが妥当と考えられ、この段階で「熱的危険性が高い」という判定が一つでも出た場合には、取扱を中止することが、先ず推奨される。これに対して、DSC、消防法圧力容器試験双方で「熱的危険性が低い」と判定された場合には、これらの試験法では把握できていない熱的危険性が存在する可能性があるため、さらに精密な評価を実施する必要がある。また、熱的危険性が高くてもその物質を取扱いたいニーズが高ければ、それを安全に取り扱うためには、さらに評価を行う必要がある。より詳細な評価が必要となった時には、重量減少速度試験および MCPVT を実施することにより分解の激しさを把握する。重量減少速度の判定は、2.6g/s(単位重量あたり 0.26[1/s])、以上を「激しい熱分解」と、また MCPVT の判定は、100MPa/s 以上を「激しい熱分解」とした。これらは、共に、ヒドロキシルアミンを基準にした暫定値である。尚、MCPVT による評価は、当該試料への APTAC の適用性可否の評価も含んでいる。MCPVT の結果、「激しい熱分解」では無かった時には、APTAC およびを用いた、更に精密な評価が可能となる。APTAC を用いた「熱分解の激しさ」の判定は、ガス発生速度が 0.05mol/s 以上とした。精密な評価のもう一方は、双子型高感度熱量計(MS80)によって活性化エネルギーを求め、「熱的安定性」を評価する方法

である。ここでは MS80 を使用したが、双子型熱量計(C80)も、感度的には低いが熱的危険性評価を実施するには十分な感度であるため代替使用可能と考えられる。ここでは、活性化エネルギーは 60kJ/mol 以下を「熱安定性が低い」とした。「熱分解が激しい」または「熱安定性が低い」と判定された場合には、試料の温度管理が重要となるが、貯蔵・輸送時の管理温度を得るためには、その物質の自然発火性を知る必要がある。自然発火の危険性を評価し、最低自然発火温度を求めるためにはデュワー瓶試験が適しているが、十分な試料量(5L 程度)を調達できない場合は、自然発火温度測定装置(SIT)を用いる。なお、温度管理に関連して、不純物が触媒として働き発熱開始温度を低下させるおれもあるため、その混入にも十分注意を払うべきである。

酸化性物質および油脂類の混合物の場合には、最初に TG-DTA を行う。この試験において 50-200°C の範囲で発熱が検出された場合には自己反応性が疑われるので、前述の「自己反応性物質」の評価に進む、一方、200°C よりも高い温度領域での発熱が検知された場合には、この発熱は燃焼によることを示しており、小ガス炎着火試験で着火性を確認する。

酸化性物質と可燃物の混合物の燃焼の激しさは、コーンカロリメータで定量的に把握する。ここでは、アスファルト固化体の測定結果から、1,300kW/m<sup>2</sup> 以上の発熱速度を「激しい燃焼」とした。

酸化性物質または油脂類と可燃物との混合物については、固体試料についてワイヤーバスケット試験(WBT)、液体試料に対して蓄熱貯蔵試験にて、自然発火危険性を調べる。両試験法は等温の蓄熱試験で、試料を安全に貯蔵するための管理温度を求めるために実施する。試料の管理温度は、WBT および蓄熱貯蔵試験によって測定される自然発火の限界温度よりも 10K 低い温度とする。

本研究では、今回新たに採用に至った評価方法の判定値に、事故を起こした化学物質の測定値から得られたものを暫定値として例示した。今後、種々の自己反応性物質および酸化性物質あるいは油脂類と可燃物の混合物等々を評価してゆく中で、データが蓄積され、より実用的で信頼性の高い判定値および判定区分が得られることが期待される。