

審査の結果の要旨

氏名 岩 田 雄 策

本論文は、「化学物質等の発熱・発火による熱的危険性に関する研究」と題し、化学物質等の発熱・発火に起因する火災・爆発事故防止をめざし、化学物質等の熱的危険性を適正に評価するための手法を提案することを目的として行なった研究の成果をまとめたもので、7章からなる。

第1章は序論であり、最近の危険物施設等における火災・爆発事故の動向について解説し、化学物質等による火災・爆発事故を予防するための、物質の熱的危険性評価の重要性とその現状の問題点について述べている。

第2章では、自己反応性物質の熱的危険性（熱安定性、自然発火性および熱分解の激しさ）の試験法について検討している。ここでは、新規発熱挙動測定手法である圧力追従式断熱型熱量計 (APTAC) により、既知の自己反応性物質であるジ-tert-ブチルパーオキサイドに適用した結果の妥当性や最適な測定条件について検討した。その結果、圧力追従式の利点を確認された他、熱量測定に於いても、測定された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、従来法である加速速度熱量計 (ARC) および示差走査熱量計 (DSC) による測定値と整合する値が得られることが確認された。

第3章では第2章で得られた知見を基に、消防法危険物で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ている。ヒドロキシルアミン水溶液は、ヒドロキシルアミン濃度の増大と共に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が急激に増大することを見出した。また、APTACによるガラス容器を用いた測定から、ヒドロキシルアミンは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。更に、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) 添加すると発熱分解開始温度が急激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、酸化性物質と可燃物の混合物である、アスファルトと硝酸塩等の混合物の自然発火の危険性について熱的危険性評価を行っている。アスファルト-硝酸塩混合物の微少発熱から燃焼までの熱的挙動の把握に等温蓄熱貯蔵試験を適用したほか、燃焼性状を調べる手法としてコーンカロリメータの適用を試みている。等温蓄熱貯蔵試験においては、発火開始の前兆である容器中央底部の温度上昇 (約10K) が、発火の1時間前から観測された。これは、硝酸塩粒子の沈降により試料容器の底部に硝酸塩の高濃度域が形成されたことにより開始された反応の蓄熱によるもので、この蓄熱から発火に至ったことが推定された。コーンカロリメータの適用に当たっては、ガス分析を併せて行

うことによって、アスファルト-硝酸塩混合物が酸素不存在下で発熱・発火することも見いだしている。

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的危険性評価を行っている。肉骨粉の熱的挙動としては、脱水、有機化合物の燃焼および炭化物の分解の3段階の過程があることを、示差熱天秤 (TG-DTA) による評価から明らかにした。また、自然発火測定装置 (SIT) の測定結果からは、肉骨粉の酸化による最低自然発火温度が 185°C であることが得られた。

第6章では、第2章から第5章までの研究結果をまとめ、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の混合物についての熱的危険性評価システムを提案している。このシステムは、示差操作熱量測定、消防法圧力容器試験、示差熱天秤および小ガス炎着火試験による、熱的危険性に関するスクリーニング、重量減少速度試験および小型密閉式圧力容器試験を用いた、加熱下における分解の激しさの評価、および断熱熱量測定 (APTAC, ARC, SIT)、デュワー瓶試験、ワイヤーバスケット試験および等温蓄熱貯蔵試験による、自己加速分解温度 (SADT) および自然発火温度測定等により構成される。

第7章は総括であり、本論文の成果をまとめている。

以上、要するに本論文は、最近の重大な火災・爆発事故の原因物質について熱的危険性評価を行った結果を踏まえて、従来法では十分に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の混合物について、これらによる火災・爆発事故を予防するための新たな熱的危険性評価システムを提案したもので化学システム工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。