

物質の発火危険性の試験法とその評価

三宅淳巳*, 小川輝繁*, 福山郁生*

化学物質の自然発火危険性評価のための試験法について検討した。

熱安定性試験として TNO 式断熱貯蔵試験装置 (AST), 島津製作所製自然発火試験装置 (SIT) 及び暴走反応測定装置 (ARC) を用いて, 窒素含有量 12.2wt. % のニトロセルロースの断熱昇温曲線から, 熱発火理論における反応パラメータを算出した。その結果, 後二者に比べ大量の試料を用いる断熱貯蔵試験において, 最も低い温度で発熱・昇温が観察された。これは, 供試試料量の相違によって, 試料の蓄熱状態に差異が現われたものと考えられる。

1. 緒言

爆発性物質の危険性評価には, 理論と試験の両面から検討する必要があるが, 純粋理論に基づいた予測・推定法が確立されていない現在, 最も信頼性のある評価法は実際に試験を行うことである。

しかし実際の試験を行う場合でも, 試験装置, 試験方法, 試料の量や状態などのさまざまな条件によって測定値は異なる値を示し, 得られた値が絶対的な値を示すというよりは相対的な危険性を示していると考えられる。従って, 評価に際しては, 問題としている条件に適する試験装置, 方法を用いて測定することが必要となる。

自然発火とは, 「物質が空气中で発火温度よりはるかに低い温度で自然に発熱し, その熱が長時間蓄積されて発火点に達し, ついに燃焼に至る現象」¹⁾ と定義されている。故に反応熱の蓄積による系内の温度上昇速度を知ることは, 自然発火性物質の危険性を把握する上で意義のあるものと考えられる。

自然発火の研究に使用される実験装置は数多くあるが, 断熱条件下で分解温度, 時間等を測定する方法として, 古くは銀塊試験²⁾, H. J. Pasman (TNO) の断熱貯蔵試験³⁾, 小林・井上の自然発火試験装置⁴⁾, D. Lemke (BAM) の自己加熱断熱貯蔵試験⁵⁾等がある。これらはいずれもかなりの試料量を必要とするため, 最近では琴寄等が開発した自然発火装置試験 (SIT)⁶⁾, J. C. Tou の断熱型暴走反応測定装置 (ARC)⁷⁾等, 比較的少量で行える装置が開発されている。

そこで, ここでは, オランダ国立応用科学研究所

(TNO) の安定性試験の1つである断熱貯蔵試験を基本的に採用して独自に装置を製作し, 実験を行った。また, 断熱貯蔵試験と同様な構想のもとに製作された自然発火試験装置 (SIT) 及び暴走反応測定装置 (ARC) についても実験を行い, これら装置の比較, 検討を行った。

2. TNO 式断熱貯蔵試験 (Adiabatic storage test)

2.1 試験装置⁸⁾

断熱貯蔵試験とは, 試料温度と雰囲気温度を同一に保って疑似的な断熱状態を作ることにより, 試料の自己分解による発生熱量がすべて系内に蓄積される操設計された試験である。試験装置概略図を Fig. 1 に示す。構造は, 内側から内容量 1.5 l のデュワー瓶, デュワ

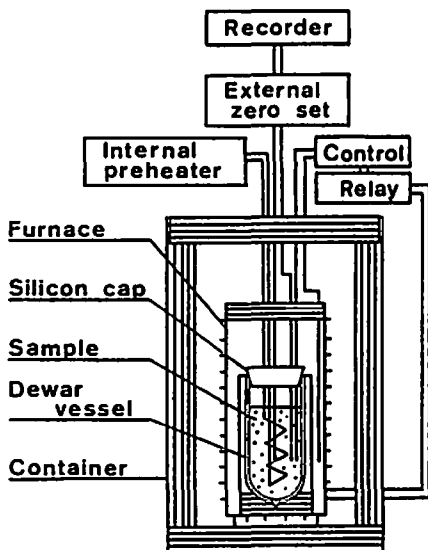


Fig. 1 Arrangement for adiabatic storage test (AST).

昭和59年12月26日受理

*横浜国立大学工学部安全工学科
〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156
TEL 045-335-1451 (内線 2878)

一瓶内外を断熱状態に保つためのコントロールヒータが設置してある炉、そして系内の熱を外部に逃がさないためのステンレス製断熱容器から成る三重構造となっている。デュワー瓶の蓋には 180℃まで耐熱のシリコン栓を用いている。また、試料を希望の初期温度まで加熱、昇温するのに用いる内部ヒータには抵抗 69.5Ω のスパイラルヒータを使用した。尚、デュワー瓶の内外は内径 2mm のテフロンチューブでつながっており、これにより揮発成分の蒸発を防ぐと同時に内部に発生した圧力を外に逃がす様にしている。

温度制御に関しては、デュワー瓶の内外に設置した 2本のシース型 IC (鉄-コンスタンタン) 熱電対、示差熱検出型 SCR 温度制御装置及び ON-OFF 式リレー回路によって、デュワー瓶内外の温度差が 0.3℃以内かつ雰囲気温度が試料温度を上回ることのない様に制御する。試料が自己分解によって発熱・昇温した場合には、検出した温度差を補償する様コントロールヒータに相当電力を供与して雰囲気温度も上昇させ、試料温度に追従させることにより系の断熱状態を維持する様になっている。尚、2本の IC 熱電対は、熱起電力が同等なものを特に選択して用いた。

試料温度は、試料中央部及びデュワー瓶器壁内部に設置したシース型 CA (クロメル-アルメル) 熱電対により、零接点を介してレコーダに接続し、系内の温度分布を確認しながら記録させる。

2.2 試験方法

先ず試料 1.0l をデュワー瓶に入れ、内部ヒータにより一定電力を与えて希望の初期温度まで昇温させる。この際、試料内部に温度分布ができない様注意する必要がある、本試験では予備実験の結果、供与電力は最大で 2W と定めた。

初期温度に達したならば内部ヒータを切り、断熱制御に切り替える。温度制御装置により系の断熱状態を保ちながら、試料の断熱昇温曲線を描かせる。

試料の反応暴走による装置の破壊を防ぐため、初期温度より 20℃上昇するか、あるいは発熱量が 10W を越えたならば、系全体を急冷して反応を停止させる。

また、断熱制御に切り替えて 16時間経過しても自己分解による発熱・昇温が確認されない場合には、初期温度を 10℃上げて再度試験を行う。

上記の操作により、初期温度を変えて種々の断熱昇温曲線を描かせたならば、後述の方法を用いてデュワー瓶の熱容量補正を行い、試料の真の自己発熱断熱昇温曲線を求める。

2.3 解析方法

2.3.1 デュワー瓶の熱容量補正⁹⁾

試料の自己分解による発熱量はすべてが試料中に蓄

積されるわけではなく、試料容器となるデュワー瓶を昇温させるための損失熱量を補正する必要がある。

内容量 1.5l のデュワー瓶に、比熱が既知である不活性物質を 1.0l 入れ、本試験と同じ要領で炉内に設置する。次に、内部ヒータにより一定電力を供与すると共にコントロールヒータも作動させて疑似発熱状態を作り、雰囲気温度を試料温度に追従させて断熱状態に保つ。この時の昇温曲線から、各温度における熱容量を求める。デュワー瓶の熱容量は次式で得られる。尚、本試験では、不活性物質として珪藻土を用いた。

$$H = \frac{3600 \cdot E_1}{A+B} - m_1 \cdot C_{p1} \quad (1)$$

ここで、 H :デュワー瓶の熱容量 ($J/^\circ C$)、 E_1 :内部ヒータの供与電力 (W)、 A :熱損失曲線の傾き ($^\circ C/ Hr$)、 B :昇温曲線の傾き ($^\circ C/ Hr$)、 m_1 :補正用試料の質量 (kg)、 C_{p1} :補正用試料の比熱 ($J/kg \cdot ^\circ C$) である。また、熱損失: K ($^\circ C/ Hr$) は、次式で求められる。

$$K = \frac{A}{3600} (H + m_1 \cdot C_{p1}) \quad (2)$$

一方、試料の比熱は、その昇温曲線より以下の式で求められる。

$$C_{p2} = \frac{3600 (E_2 + K)}{C \cdot m_2} - \frac{H}{m_2} \quad (3)$$

但し、 C_{p2} :試料の比熱 ($J/kg \cdot ^\circ C$)、 E_2 :内部ヒータの電力 (W)、 C :昇温曲線の傾き ($^\circ C/ Hr$)、 m_2 :試料の質量 (kg) である。

さて、試験の実測値から得られる試料の発熱量: q_a 及びデュワー瓶が ΔT ($^\circ C$) 上昇するのに要する熱量: q_b は、次式で表わされる。

$$q_a = \frac{m_2 \cdot C_{p2} \cdot \Delta T}{\Delta t} \quad (4)$$

$$q_b = \frac{H \cdot \Delta T}{\Delta t} \quad (5)$$

また、デュワー瓶の熱容量を補正した上での試料の発熱量: q は、次式で表わされる。

$$q = \frac{m_2 \cdot C_{p2} \cdot \Delta T'}{\Delta t} \quad (6)$$

但し、 Δt : ΔT 上昇するのに要する時間 (Hr)、 $\Delta T'$:デュワー瓶の熱容量補正をした上での Δt における昇温幅 ($^\circ C$) である。ここで、

$$q_a + q_b = q \quad (7)$$

なる関係から成立することから

$$\Delta T' = \frac{m_2 \cdot C_{p2} + H}{m_2 \cdot C_{p2}} \cdot \Delta T \quad (8)$$

となる。これにより、試料の質量、比熱、デュワー瓶

の熱容量及び実測値より、実際の昇温幅が求められることになる。

2.3.2 試験結果の解析

試料温度 T (K) において断熱状態にある物質が、零次反応速度式に従って発熱する場合、エネルギー保存則に基づき、一般に次式が成り立つ。

$$C_p \frac{dT}{dt} = Q \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (9)$$

ここに、 C : 比熱 (cal/g $^{\circ}$ C), ρ : 密度 (g/cm 3), Q : 反応熱 (cal/mole), A : 頻度因子 (mole/cm 3 , min), E_A : みかけの活性化エネルギー (cal/mole), R : 気体定数 (cal/mole $^{\circ}$ C) である。この式は、本試験によって得られる断熱昇温曲線について適用し得るものである。

ここで、 T 付近の微小な温度範囲において、 dT/dt は実際上一定値をとると仮定すると、(9)式を積分することができ、次式が得られる¹⁰⁾。

$$\log dt = \frac{E_A}{2.303RT} + \log \frac{\Delta T \cdot C \cdot \rho}{Q \cdot A} \quad (10)$$

これにより、 $1/T$ に対し、 $\log dt$ をプロットすることにより、 E_A や A を求めることが可能となる。

また、誘導期における発熱反応を零次と仮定できる場合、Frank-Kamenetskii (以下 F-K と略す) の断熱発火限界条件を適用することにより、非断熱条件下にて堆積貯蔵状態にある物質の断熱発火限界温度 (局部的な発火をもたらす最低の雰囲気温度): T_c を求めることができる。F-K によると、断熱発火限界に関するパラメータ δ_c は、次式で表わされる¹¹⁾。

$$\frac{\delta_c \cdot \lambda \cdot R \cdot T_c^2}{Q \cdot E_A \cdot r^2 \cdot A} = \exp\left(-\frac{E}{RT_c}\right) \quad (11)$$

但し、 r : 物質の形状因子 (無限円筒の場合は半径) (cm), λ : 熱伝導率 (cal/cm \cdot ^{\circ}C \cdot min) である。

さて、F-K 条件式に現われる E_A , A あるいは Q は (10)式においてそれらが表わしているものと全く同一の物理量を表わしていると考えられるので (10)式における直線の傾きと切片から導かれる、

$$E_A/2.303 \cdot R = a \quad (12)$$

$$\log(Q \cdot A) = \log(\Delta T \cdot C_p) - b \quad (13)$$

を用いて、 E_A , A 及び Q を消去すると次式が得られる。

$$\log T_c + \frac{a}{2 \cdot T_c} = \log r + \frac{1}{2} \left\{ \log \left(\frac{2.303 \cdot a \cdot \Delta T \cdot C_p}{\delta_c \cdot \lambda} \right) - b \right\} \quad (14)$$

この式によれば、 T_c の算出のためには、得られる実験データの他、熱伝導率 (λ) の値のみわかっているだけで良いことになる。

尚、 T_c の値は堆積量 (r) の増大と共に低下して行くが、初期試料温度 (即ち T_c) を指定することにより、断熱発火限界半径 (物質の自然発火をもたらす最小の堆積量: r_c) を決定することも可能である。

2.4 試験結果

2.4.1 デュワー瓶の熱容量

不活性物質として珪藻土を用いて、デュワー瓶の熱容量を測定したところ、80 $^{\circ}$ Cにおいて $E_1=2.0$ (W), $A=1.0$ (C/Hr), $B=9.6$ (C/Hr), $m_1=0.400$ (kg), $Cp_1=0.20$ (cal/g $^{\circ}$ C) なる値が得られたので、これらの値を (1)式に代入し、 $H=345$ (J/C) を得た。尚、40~120 (C) の温度範囲において同様の値が得られている。

次に、試料の発熱昇温が起こらない温度範囲での昇温曲線より、試料 (窒素含有量 12.2 wt. % のニトロセルロース) の比熱を求めると、(3)式より、 $Cp_2=890$ (J/kg \cdot ^{\circ}C) となる。

これにより、(8)式から、ニトロセルロースを 0.200 (kg) 用いて試験を行なった場合の、デュワー瓶の熱容量を補正した上での昇温幅は、

$$\Delta T' = 2.94 \Delta T \quad (15)$$

と求められる。

2.4.2 ニトロセルロースの試験結果

窒素含有量 12.2 wt. % の綿状ニトロセルロースの、断熱貯蔵試験結果を Fig. 2 に示す。また 2.4.1 の要領でデュワー瓶の熱容量補正を行った後の断熱昇温曲線を、後述の SIT の断熱昇温曲線と同一スケールで描いた

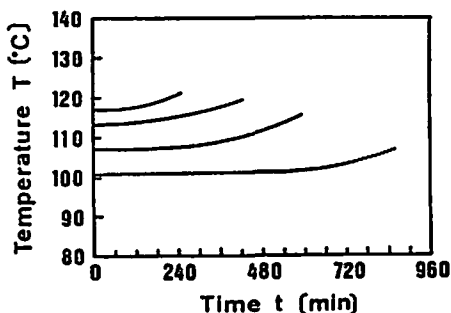


Fig. 2 Self-heating curves of Nitrocellulose measured by AST.

ものが Fig. 3 である。これらの図を見ると、いずれの曲線も誘導期を経た後、急激な温度上昇をみせており、この後速やかに反応が進み、やがて断熱発火に至るであろうことが予想される。

また、(10)式に従い、 $\Delta T=2.5$ (C) だけ上昇するのに要する時間 dt (min) の対数をプロットし、得られる実験式の係数 a , b を最小二乗法により

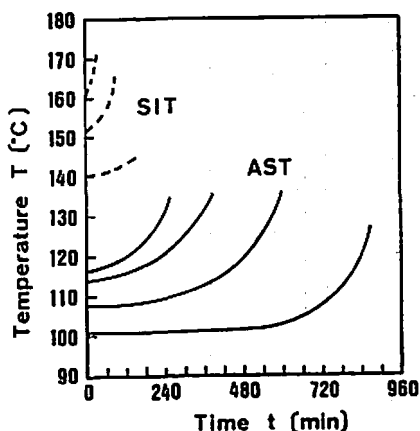


Fig. 3 Self-heating curves of Nitrocellulose by AST and SIT. (the heat capacity of Dewar vessel is corrected in AST data.)

$$a = 7.317 \times 10^8 \quad b = -16.736$$

と決定した。(Fig. 4)

この a の値を(4)式に代入することにより、

$$E_{A(AST)} = 33.5 \text{ (kcal/mole)}$$

を得る。

次に熱伝導率の文献値¹³⁾ $\lambda = 0.05 \text{ (W/m} \cdot \text{°C)}$ を用いて、試料容器であるデュワー瓶を半径 5.25 (cm) の無限円筒 ($\delta_c = 2.00$) と近似した場合の熱発火限界温度を求めると、(4)式より

$$T_{c(AST)} = 132 \text{ (°C)}$$

となる。

さらに、このような温度の雰囲気中におかれた試料が、誘導期を経て発火に要する限界温度上昇幅 ΔT_c は F-K によれば次の関係式で表わされる。

$$\Delta T_c = 1.39 \frac{R \cdot T_c^2}{E} \quad (4)$$

この式に $E_{A(AST)} = 33.5 \text{ (kcal/mole)}$, $T_c = 405.2 \text{ (K)}$ を代入すると

$$\Delta T_{c(AST)} = 13.5 \text{ (°C)}$$

と求めることができる。即ち、前述の条件においてニトロセルロースは、132 (°C) 以上の雰囲気中に置かれるならば、145.5 (°C) 以上に自然に昇温して行き、その後速やかに発火に至るであろうと予想される。

3. 自然発火試験装置 (SIT)

3.1 試験装置

本装置も、断熱貯蔵試験と同様、試料の雰囲気温度を試料温度に常に追従させて試料からの放熱を防ぎ、断熱状態を保つことにより、熱的に不安定な物質の自然発火に至る挙動を観察するものである。本装置に関しては数多くの報告が為されているので⁹⁾、試験装置、

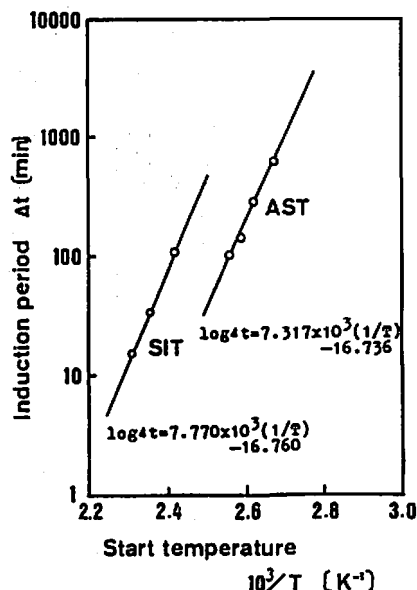


Fig. 4 Arrhenius plots for Nitrocellulose by AST and SIT

試験方法及び解析方法についてはここでは省略する。

3.2 ニトロセルロースの試験結果

窒素含有量 12.2 wt % のニトロセルロースについて、自然発火試験 (SIT) を行った場合の断熱昇温曲線を Fig. 3 に示す。試験時の試料重量は 0.35 (g)、装填密度は 0.20 (g/cm³) である。また、 $\Delta T = 2.5 \text{ (°C)}$ 上昇するのに要する時間から、(4)式によりみかけの活性化エネルギーを求めると、

$$E_{A(SIT)} = 35.6 \text{ (kcal/mole)}$$

となる。

次に、この装置で得られた値と、TNO 式断熱貯蔵試験による値とを比較するために、ニトロセルロースを断熱貯蔵試験用のデュワー瓶に貯蔵したと仮定した場合の熱発火限界温度を算出すると、(4)式より

$$T_{c(SIT)} = 157 \text{ (°C)}$$

となる。また、発火に要する限界昇温幅 ΔT_c は、

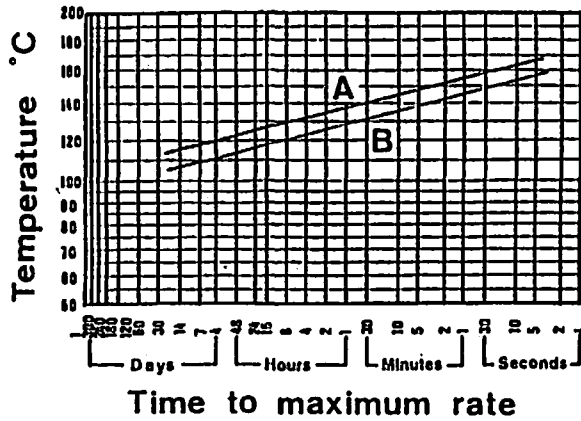
$$\Delta T_{c(SIT)} = 14.0 \text{ (°C)}$$

となる。従って、SIT による値を用いて、断熱貯蔵試験用のデュワー瓶にニトロセルロースを入れ、157 (°C) 以上の雰囲気中に置いた場合を考えると、171 (°C) 以上に自然に昇温して行き、やがて発火に至ると予想される。

4. 暴走反応測定装置 (ARC)

4.1 試験装置

本装置は、断熱条件下における反応熱や分解開始温度、温度上昇速度、発生圧力、最大反応速度に至るま



A : the heat capacity of the sample cell is not corrected
 B : the heat capacity of the sample cell is corrected

Fig. 5 The time to maximum decomposition rate at various temperatures for Nitrocellulose when heated adiabatically from 50°C by ARC

での時間等の定量的なデータを得るための装置であり、ダウ・ケミカル社で開発されたものである。本装置に関しても、多くの報告があるので¹³⁾、装置の詳細、試験方法及び解析方法については省略する。

4.2 ニトロセルロースの試験結果

ニトロセルロース 0.50 (g) を試料容器に入れ、初期温度を 50 (°C) に設定した。待ち時間及び探索時間は各 20 分間、発熱検出感度を 0.02 (°C/min) として試験を行った。尚、試料容器は Hastelloy C (耐圧 40 MPa)、雰囲気はアルゴン 1 気圧である。

試験の結果、136.5 (°C) において発熱が記録され、その後徐々に断熱的に昇温し、155 (°C) 付近で爆発的な暴走反応に移行した。その時の圧力は 140 (kg/cm²)、温度は 230 (°C) 程度に達した。最大速度待時間と温度の関係を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、試料容器の熱容量を補正した場合の SADT (1 週間後に自己加速分解の起こる雰囲気温度) 推定値は、108 (°C) と得られた。

5. 考察

ここでは先ず、試料を 1 l 用いる TNO 式断熱貯蔵試験装置と、試料量 1~2 ml で行う自然発火試験装置 (SIT) を比較することにより、試料量の相違が試験結果に及ぼす影響について考えてみる。

両装置によって得られた断熱昇温曲線を同一スケールで描いたものが Fig. 3 である。これを見ると明らかな様に、断熱貯蔵試験の方がはるかに低温で発熱が確認されている。また、断熱昇温曲線の解析によって得られる値を比較すると、活性化エネルギーはほぼ同程度の値を示しているのに対し、熱発火限界温度は断熱

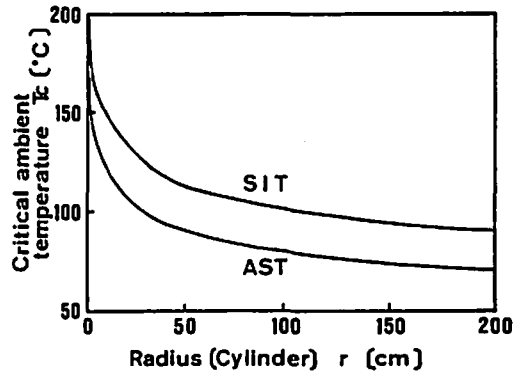


Fig. 6 Comparison of $T_c - r$ curves between AST and SIT.

貯蔵試験の方がかなり低い値を示している。両装置から求められた、試料容器を無限円筒と仮定した場合の、試料容器半径と熱発火限界温度の関係を Fig. 6 に示す。同じ断熱条件下の測定でありながら、両者には 20 (°C) 以上もの差がある。これは主に、試料量の相違によって、試料の蓄熱状態に差異が生じたものと考えられる。特にニトロセルロースの様に自触媒反応を呈する試料の場合には試料量の相違による影響は大きいと考えられ、小容器の装置による測定からの解析では、単純にスケールアップして評価することには、多少危険が伴うものと考えられる。

一方、Fig. 5 より、ARC において最大反応速度に至る時間を 16 時間と設定した場合の自己加速分解 (自然発火) に至る雰囲気温度は、試料容器の熱容量補正をした場合、118 (°C) と得られる。即ち、ARC 試験

において、118 (°C) 未満で断熱貯蔵した場合、16時間では発熱反応は検出されないことになる。これに対し断熱貯蔵試験では、初期温度 101 (°C) においても12時間後には急激な分解が認められ、試験方法、解析方法に違いはあるものの、試料量の影響は顕著であると考えられる。

6. 結 言

化学物質の発熱危険性評価において実施される試験法について検討し、特に試験方法、試験条件が測定結果に及ぼす影響について考察した。

窒素含有量 12.2 wt.% のニトロセルロースを用いた自然発火試験において、TNO 式断熱貯蔵試験装置では自然発火試験装置 (SIT) や暴走反応測定装置 (ARC) に比べ、はるかに低い温度で発熱昇温が認められた。これにより、自然発火危険性評価のための試験では、試料量の相違による蓄熱状態が大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

この様に、試験装置、試験方法あるいは解析方法の差異により、得られる測定値には大きく差が現われる。従って危険性評価のためには、対象となっている問題に最も近い条件で測定された値を採用することが必要である。

謝 辞

本研究を行うにあたり、暴走反応測定装置 (ARC) の使用に際して御協力と御助言を賜った、労働省産業安全研究所森崎繁氏及び自然発火試験装置 (SIT) の使用に御協力頂いた旭化成工業㈱の関係の方々へ感謝致します。

また、本研究は、財団法人火薬技術奨励会の援助により行うことができました。厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 日本火災学会, 日本火災学会常置委員会報告, 2, (1956)
- 2) 山本祐徳, 「火薬学実験法」, p.26 (1940) 共立社
- 3) H. J. Pasman, The First Symposium on Chemical Problems connected with the Stability of Explosives, Stockholm, p. 114, (1968)
- 4) 小林直樹, 井上勇, 安全工学, 10, p. 271, (1971)
- 5) D. Lemke, International Symposium on the Prevention of Occupational Risks in the Chemical Industry, Frankfurt, am Main, 21, (1976)
- 6) 琴寄崇, 内藤道夫, 労働省産業安全研究所研究報告, RIIR-RR-27-2, (1979)
- 7) J. C. Tou, Proceeding of 6th International Conference on Thermal Analysis, p. 177, (1980)
- 8) 三宅淳巳, 福山郁生, 小川輝繁, 滝田賢路, 工業火薬協会昭和58年度年会講演要旨集, p. 89, (1983)
- 9) UNITED NATIONS Economic and Social Council, "TRANSPORT OF DANGEROUS GOODS", Recommendations prepared by the United Nations Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, Second Revised Edition, p. 278, INTERREG.
- 10) 琴寄崇, 内藤道夫, 労働省産業安全研究所研究報告, RIIR-RR-28-2, (1980)
- 11) D. A. Frank-Kamenetskii, "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics", translated from Russian by J. P. Appleton, p. 379, (1969), Plenum Press, New York.
- 12) Th. M. Groothuizen, J. W. Lindeijer, H. J. Pasman, T. van de Putte, TNO-nieuws, 26, p. 620, (1971)
- 13) 森崎繁, 駒宮功頼, 内藤道夫, 労働省産業安全研究所研究報告, RIIR-SRR-83-1, (1983)

**The Testing Method and Evaluation of
Ignition Hazardous Nature of Chemical Substances**

by Atsumi MIYAKE*, Terushige OGAWA* and Ikuo FUKUYAMA*

The testing method for the evaluation of hazardous nature of explosive chemical substances was studied.

To conduct a thermal stability test, a TNO-system adiabatic storage test apparatus (AST), a spontaneous ignition test apparatus (SIT) and an accelerating rate calorimeter (ARC) were used. And the reaction parameters in the thermal explosion theory were calculated from the adiabatic self-heating curves of Nitrocellulose with a nitrogen content 12.2 wt. %.

As the result, the adiabatic storage test can show exothermic reaction and temperature rise at the lowest temperature.

This fact is thought to be attributed to the difference in heat accumulation resulting from the difference in the quantity of the test material.

(*Department of Safety Engineering, Yokohama National University :
156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Japan)