

金属粉の火災・爆発で生成する粒子状物質の大きさ[†]

八 島 正 明^{*1} 小 野 真理子^{*2} 鷹 屋 光 俊^{*2} 芹 田 富美雄^{*3}

実験室レベルで火災実験と粉じん爆発実験を行い、基本的な火災の性状、発生する粒子状物質の粉じん濃度、粒径などを調べた。実験では、マグネシウム、アルミニウム、チタン、鉄などの粉を用いた。実験の結果、燃焼により生成する一次粒子は0.1 μmよりも小さく、燃焼前の未燃焼粒子の径よりもはるかに小さいこと、一次粒子の凝集や成長によって粒径が増加するが、浮遊する粒子については概ね5 μm以下であり、吸入性粉じんが顕著であること、生成する粒子は針状ではなく球状であり、溶接ヒュームの様であることがわかった。

キーワード: 金属火災, 粉じん爆発, 燃焼生成物, ヒューム, 金属粉

1 はじめに

近年わが国では、粉体技術の進展に伴い、原料や製品を粉体・微粒子状態で取り扱う工程が増えている。最近ではモバイル機器等の電子部品や高性能二次電池の材料として金属系の粉体・微粒子の使用が増加していることもあり、粉じん爆発において、金属粉が原因物質である割合が高くなっている。また、廃棄物のリサイクルの促進により、破碎を伴うリサイクル工場における爆発・火災や金属スクラップコンテナによる火災も顕著となっている¹⁾。

産業現場での火災では、金属粉のほかに周囲にある有機物や機械油などの化学物質を含んだものも一緒に燃焼することが多いため、燃焼生成物としては、ガス状物質については二酸化炭素、水蒸気、一酸化炭素、窒素酸化物そのほかの有害性ガスが、粒子状物質については酸化物、すす、多環芳香族炭化水素 (PAH) などが発生する。くすぶりなどの無炎燃焼においては有害物が発生しやすい²⁾。PAHは発がん性があることが知られているが、燃焼で発生する燃焼生成物の粒子は (サブミクロン以下の) 微粒子であることが知られており³⁾、肺深部まで進入して健康影響を及ぼすことが懸念されている。粒子状物質は、微粒子になればガスに挙動が近づくため、かなり広範囲に飛散し、長時間にわたって気中に浮遊、拡散を続ける。また、粉じん粒子が有害ガスを吸着し、それが二次的な被害をもたらす可能性も指摘されている。東京消防庁の火災後の有害物に関する現場調査⁴⁾によると、鎮火の後、翌日の残火処理と火災原因調査の段階でも粒子径については1~10 μmの粉じんが存在すること、粉じん濃度については管理濃度を超える場合があること、許容濃度以上の有毒ガス (CO) が存在することなどを明らかにしている。

金属材料の微粒化とともに火災や爆発の危険性が高まり、主に微細化に伴う燃焼危険性の観点から研究が行わ

れることが多いが、燃焼後に発生する燃焼生成物についても有害物であることから関心が払われるべきである。粉じんの危険・有害性については、物理化学的な危険性ととも健康に対する有害性を評価する必要があるが、工学的な立場での有害性の評価では粒子の種類、大きさ、気中濃度、ばく露時間などの項目が調べられる。本研究では、実験室レベルで火災実験と粉じん爆発実験を行い、基本的な火災の性状、発生する粒子状物質の粉じん濃度、大きさなどを調べた。

2 実験

1) 実験の概要

(1) 実験装置

実験の項目を表1に示す。実験は換気扇と局所排気装置の備わった室内開放空間で行った。また、火災で発生した粒子状物質を採取しやすいようにJIS K 7228 (プラスチックの煙濃度及び燃焼ガスの測定方法) を参考に、容積0.5 m³ (=幅708×奥行708×高さ1,000 mm) の燃焼箱の中での実験も行った (燃焼箱を使った閉空間実験)。ただし、爆発実験では爆発筒を取り付けるため、燃焼箱の鉛直方向は1,400 mmと高くし、容積を0.7 m³とした。写真1と2にそれぞれ火災実験と爆発実験における燃焼箱内部の様子を示す。

火災実験では、試料粉を断熱板上に円形に薄く堆積させ、中心で点火し、小規模な火災を模擬した (図1)。ただし、本実験における標準条件としては、堆積する高さを5 mm、直径 D を30あるいは100 mmとした。

爆発実験では、吹き上げ式爆発試験装置 (ハートマン型、燃焼容積1.2リットル) を使用した。この実験も室内開放空間で行い、爆発後、天井付近に煙のように漂っている燃焼生成物を採取した。爆発筒の試料皿に載せる未燃焼粉じんの量を多くすると、燃えなかった粉じんも一緒に吹き出し、周囲に拡散するので、未燃焼分が多くならないように、爆発筒内の未燃焼粉じんの濃度400 g/m³を標準に、最大600 g/m³までとした。爆発の実験手順はJIS Z 8818 (可燃性粉じんの爆発下限濃度測定方法) に従った。ただし、この規格試験の手順によると、紙フィルター (ティッシュペーパー) を爆発筒上部のフランジで挟むようになっているが、爆発の際に紙フィル

[†] 安全工学シンポジウム 2010 (2010年7月9日、東京) で内容の一部を発表

*1 化学安全研究グループ

*2 環境計測管理研究グループ

*3 社団法人日本作業環境測定協会 (元 当研究所研究員)

表1 実験の項目

火災実験	室内開放空間	a) 火災の様相 (火炎の有無のほか、火炎高さ、気流速度、気相温度の測定) b) 火炎近傍の粒子状物質の形状測定 c) 浮遊する粒子状物質の粉じん濃度、形状測定
	燃焼箱を使った閉空間	粉じんの量、浮遊する粒子状物質の比表面積測定
爆発実験	室内開放空間	浮遊する粒子状物質の粉じん濃度、形状測定
	燃焼箱を使った閉空間	浮遊する粒子状物質の比表面積測定

ターが細かくちぎれて浮遊したり、一緒に燃えてさすが発生したりして本来の生成粒子の採取に支障をきたす可能性がある。そこで、細かくちぎれにくく粉になりにくい厚めのろ紙、または、アルミニウム薄板を使用した。爆発筒内部の流れの不均一性を低減させるため、アルミニウム薄板の中央には小孔を開けた。

(2) 金属試料粉

試料粉として、Mg (平均粒径 29, 65, 720 μm), Mg-Al 合金 (質量比 5 : 5) (26 μm), Al (32 μm), Ti (15 μm), Fe (37 μm) を用いた。ただし、平均粒径は中位径 $D(v, 0.5)$ で代表する。選んだ試料粉のうち、Mg と Al は粉じん爆発災害で原因物質になりやすいもので、また、粒子状物質が生成しやすいものである。

本研究では金属粉の燃焼特性の違いによって生じる粒子状物質の違いを比較した。試料の燃焼特性でみると Mg, Al, それらの合金は可燃性液体と同じように気化して燃える、すなわち、気相で燃焼反応が生じるが、Fe は気化せず固体表面で燃焼反応 (表面反応) が生じる違いがある⁵⁾。Ti の燃焼は固体の表面で生じるが気相反応も生じる⁶⁾。いずれの金属粉も常温常圧の空気中における燃焼生成物は酸化物あるいは窒化物であり、浮遊する粒子はほとんどが酸化物と考えられ、すす (炭素) の発生はない。

2) 測定方法

(1) 燃焼場の測定

火炎の観察には ND フィルター付きのビデオカメラ (30 fps) を用いた。気流の速度は 2 次元 LDV (レーザー Doppler 流速計; 2 D -FLV: System 8835, 日本カノマックス製) を使用した。トレーサー粒子は燃焼で発生する粒子 (5 μm 以下) そのものであり、あえて外部からは加えていない。温度測定は素線径 100 μm の R 型熱電対を使用した。ただし、ふく射に対する素線のコーティングは行っていない。

(2) 粒子の採取と測定

室内開放空間における実験では、室内に滞留する粉じんの採取を容易にするため、局所排気装置の入口の一部に板で遮へいを施すことで吸い込み量を抑制し、室内に粉じんが拡散するようにした。ただし、毎回の燃焼実験終了後は室内換気扇と局所排気装置を使って短時間に室

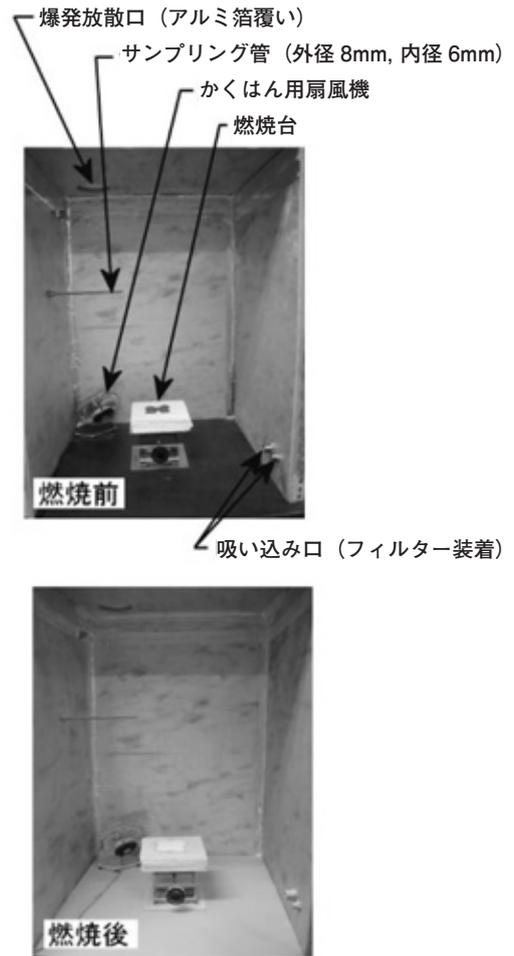


写真1 閉空間火災実験用の燃焼箱 0.5m³ (正面板を開いたところ)

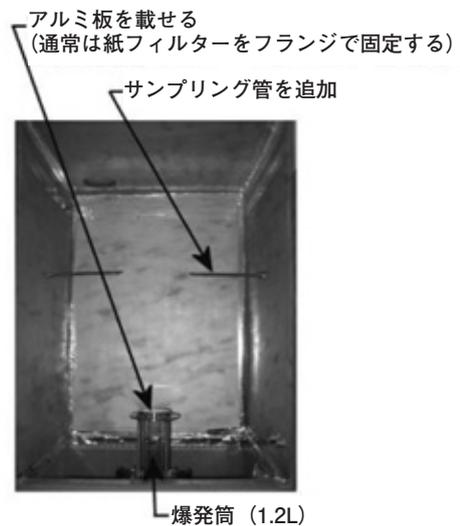


写真2 閉空間爆発実験用の燃焼箱 0.7m³ (正面板を開いたところ)

内換気を行った。

粉じん濃度と粒度分布測定にはパーティクルカウンター、デジタル粉じん計などを、試料採取と粒度分布測定には Sioutas カスケードインパクター (SKC 製) を使

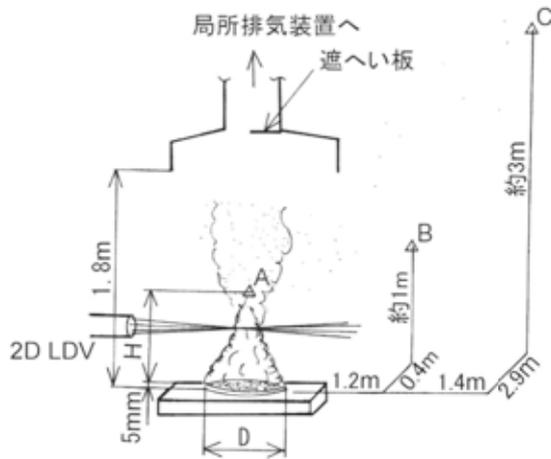


図1 室内開放空間における火災実験

用した。カスケードインパクターは4層の分級ノズル（分級粒子径 2.5, 1.0, 0.5, 0.25 μm ）と捕集板（直径 25 mm, 孔径 0.5 μm PTFE）、そして出口フィルター（直径 37 mm, 孔径 2 μm PTFE）からなるものである。

3 実験の結果

1) 開放空間の火災実験における燃焼性状

(1) 火炎の形成状況

写真3にMg粉とMg-Al合金粉の燃焼の様子を示す。Mg粉の29 μm の燃焼では火炎が大きく形成し、煙状に見える粒子状物質の生成は多い。これに対して65 μm のものは火炎が小さく、堆積層の表面付近に形成する。粒子状物質の生成は少ない。いずれの粉の燃焼でも層の内部が燃焼することで盛り上がるようになるが、65 μm のものが顕著である。720 μm のものは燃焼が進むと白色の火炎が形成する。粒子状物質の生成は多い。65 μm の粉のみがほかと異なる燃焼性状を示したが、この違いは粉の製造方法、形状と堆積したときの充てん層の特性（空隙、熱伝達性⁷⁾など）にも依るものと考えられる。Mg-Al合金粉の場合は、火炎は小さいが粒子状物質の発生が見られる。

火災実験の結果、五つの試料粉のうち、Mg、Mg-Al合金、Tiのみがよく燃えることがわかった。Alは堆積状態では燃えにくい。浮遊性の粒子状物質について、Mgとその合金では煙状のものが大量に発生したが、Tiでは少なかった。

(2) 燃焼場の気流速度と温度

図2に高さ方向の速度分布を示す。試料表面からの高さ $H=20\text{ mm}$ では鉛直上方への気流速度 U は 0.5 m/s 程度であるが、40 ~ 60 mm では 1 m/s を超えることがわかる。 $U=0.5\text{ m/s}$ は微細な粒子が浮遊するには十分な速度である。

図3に高さ方向の温度分布を示す。Mg-Al合金の場合、火炎がない $H=50\text{ mm}$ 回りでも、温度は 200 $^{\circ}\text{C}$ を超えていることがわかった。Mg (29 μm) については、 $H=80\text{ mm}$ で 1,700 $^{\circ}\text{C}$ を超えていたため、熱電対の性能上、

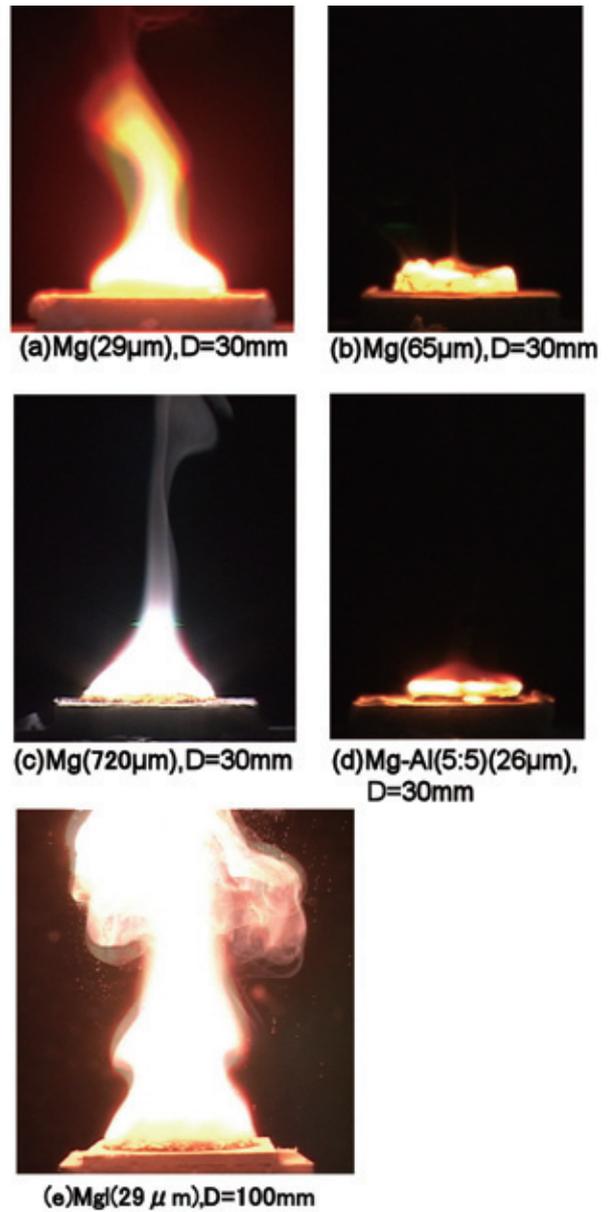


写真3 火炎の様子

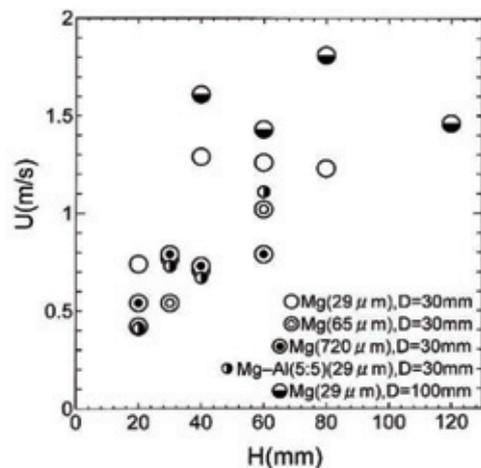


図2 火災実験における速度分布

測定ができなかった。それを除いた粉について、1,700 $^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲で測定した。しかし、火炎が存在するところではR型熱電対が損傷し、測定できなかった。

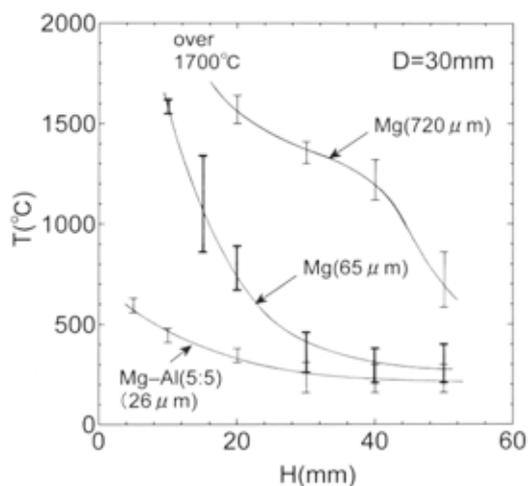


図3 火災実験における温度分布

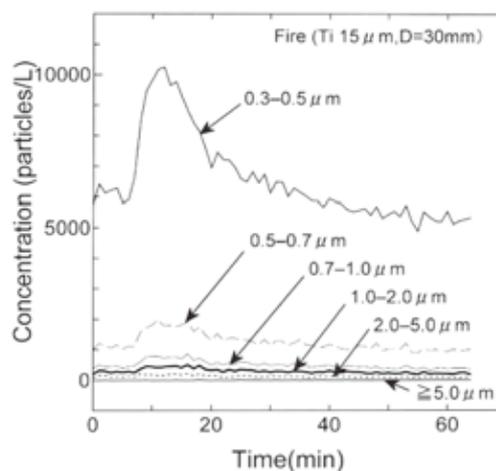


図5 燃焼箱を使った火災実験における粒子区分ごとの粉じん濃度の時間変化 (Ti 15 μ m, D=30mm)

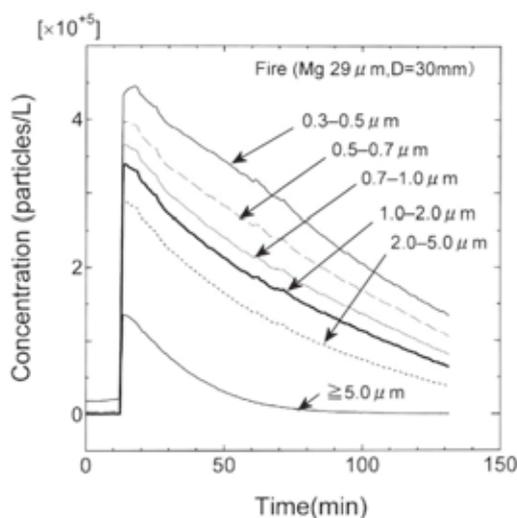


図4 燃焼箱を使った火災実験における粒子区分ごとの粉じん濃度の時間変化 (Mg 29 μ m, D=30mm)

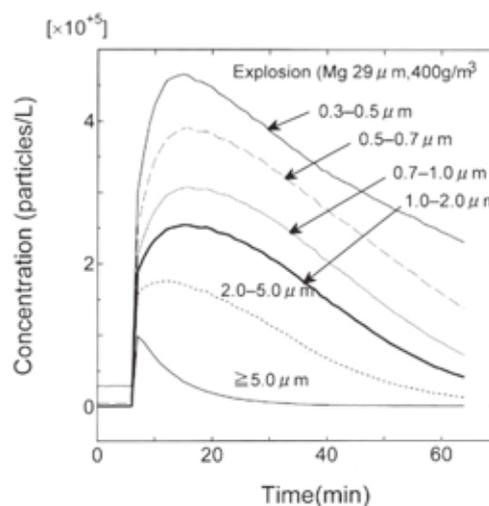


図6 燃焼箱を使った爆発実験における粒子区分ごとの粉じん濃度の時間変化 (Mg 29 μ m, 爆発筒内の未燃焼粉じんの濃度 400 g/m³)

2) 燃焼で発生した浮遊性の粒子状物質の粉じん濃度の時間変化

(1) 燃焼箱を使った火災実験と爆発実験

燃焼で発生した粒子を経時的に採取しやすい燃焼箱を使った火災と爆発実験を行い、発生した粒子状物質の粉じん濃度の時間変化を調べた。粉じん濃度の測定には、6段階の粒径別に同時に測定できるパーティクルカウンターを用いた。ただし、測定上の粒径は0.3, 0.5, 0.7, 1, 2, 5 μ m以上である。燃焼箱内では、燃焼後も小型扇風機でかくはんを続けるようにした。

図4に燃焼箱を使ったMg (29 μ m, D=30mm)の火災実験における粒径ごとの粉じん濃度の結果を示す。図で13分に点火、燃焼後2時間経過しても5 μ m以下の粒子が浮遊を続けていることがわかる。同様にTi (15 μ m)の結果を図5に示す。Tiの場合は、2 μ mよりも小さい粒子の浮遊が認められる。本実験によると、堆積

した状態でのTiの燃焼(火災実験による)では、目視によると煙状のもの発生は顕著ではないが、パーティクルカウンター(あるいは粉じん濃度計)を使用した結果、粒子の数は少ないもののその発生が明らかとなった。このことから、目視では燃焼によって粒子状物質が発生しないと思われても、測定器を使って発生を定量化することが重要であることがわかった。

図6に燃焼箱を使ったMg粉の粉じん爆発実験結果を示す。図で7分に点火、爆発直後、5 μ mよりも大きな粒子の濃度は時間とともに指数的に減少するが、逆に2 μ mよりも小さい粒子の濃度は時間とともに上昇し、10分後にピークをもち、その後減少していくことがわかる。1時間経過後も1 μ m程度よりも小さいサブミクロン粒子は浮遊を続けている。0.3 μ m以上0.5 μ m未満の粒子については、1時間を経過しても燃焼前の8倍以上の粉

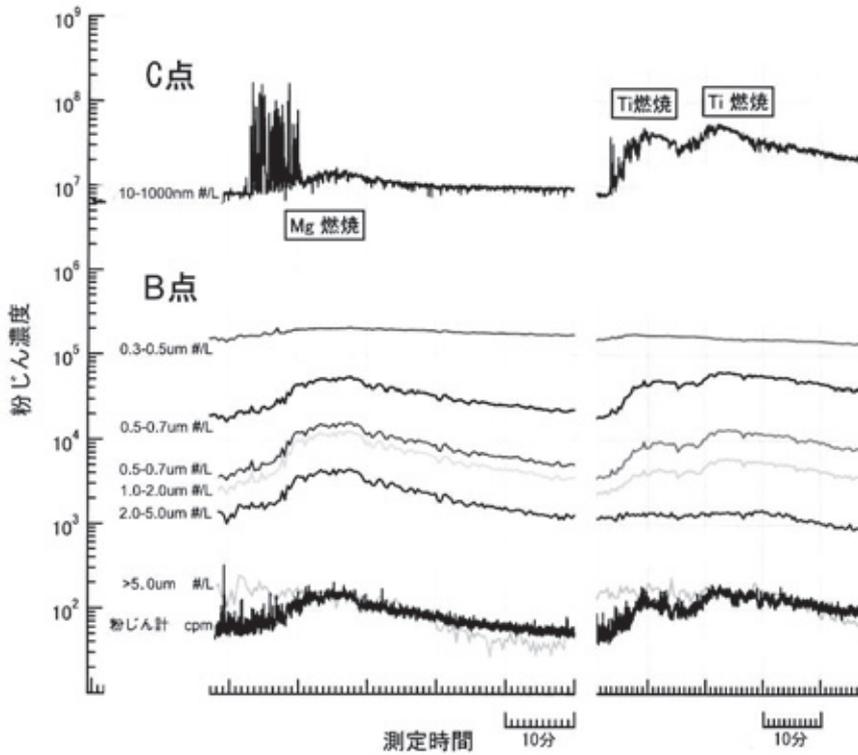


図7 開放空間の火災実験における粒子区分ごとの粉じん濃度の時間変化

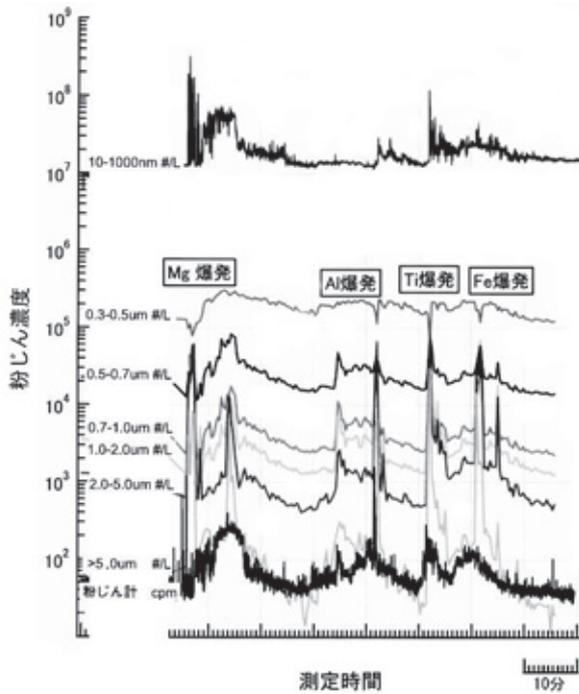


図8 開放空間の爆発実験における粒子区分ごとの粉じん濃度の時間変化

じん濃度にある。

以上の結果より、火災、粉じん爆発の実験ともに燃焼後、数10分経過しても5 μ mを超える粒子の存在が見られることがわかった。

(2) 開放空間における火災実験

図7に開放空間で行ったMg (29 μ m)とTi (15 μ m)の火災実験での粉じん濃度の変化を示す。ただし、燃焼

量を多くし、 $D=100$ mmとした。測定点は図1に示したBとC点である。Mgの場合、5 μ m以上のもの、0.3以上0.5 μ m未満の範囲の粒子の存在が少ないことがわかる。Tiは粒子状物質の発生量が少ないため、2回連続して燃焼させた。Tiの粉じん濃度の傾向はMgのそれと似ているが、2 μ m以上の粒子がほとんど見られないという違いがある。

図8に爆発実験での粉じん濃度の変化を示す。爆発とともに未燃焼の粉じんも一緒に周囲に吹き出すため、5 μ m以上の粒子が瞬間的に多く検出される。爆発実験と火災実験との顕著な違いは、爆発実験のほうで相対的に微細な粒子が多く浮遊していることである。

3) 火災実験によって発生する粒子状物質の量

燃焼箱を使った閉空間火災実験において、Mg 6.32 g ($D=30$ mmを五つ、十字に並べた)を燃やした結果、かくはんを止めて12時間後に箱内に堆積した生成物(酸化物)を集めて計量したところ1.84 gであった。ただし、円形に堆積させた燃焼場所に残ったもの、壁面に付着したもの、かくはん機(扇風機)に堆積したものは計量から除いた。かなりおおざっぱな見積もりではあるが、この量は仮に6畳の部屋の容積(22~24 m^3)に換算すると、燃焼生成物粉じんの濃度は80 mg/m^3 であり、Mgが燃えると高い濃度の粒子状物質が発生することがわかった。

4) 浮遊粉じんの粒子形状

(1) 共焦点レーザー顕微鏡による観察

図9に火災実験で発生した粒子状物質のレーザー顕微

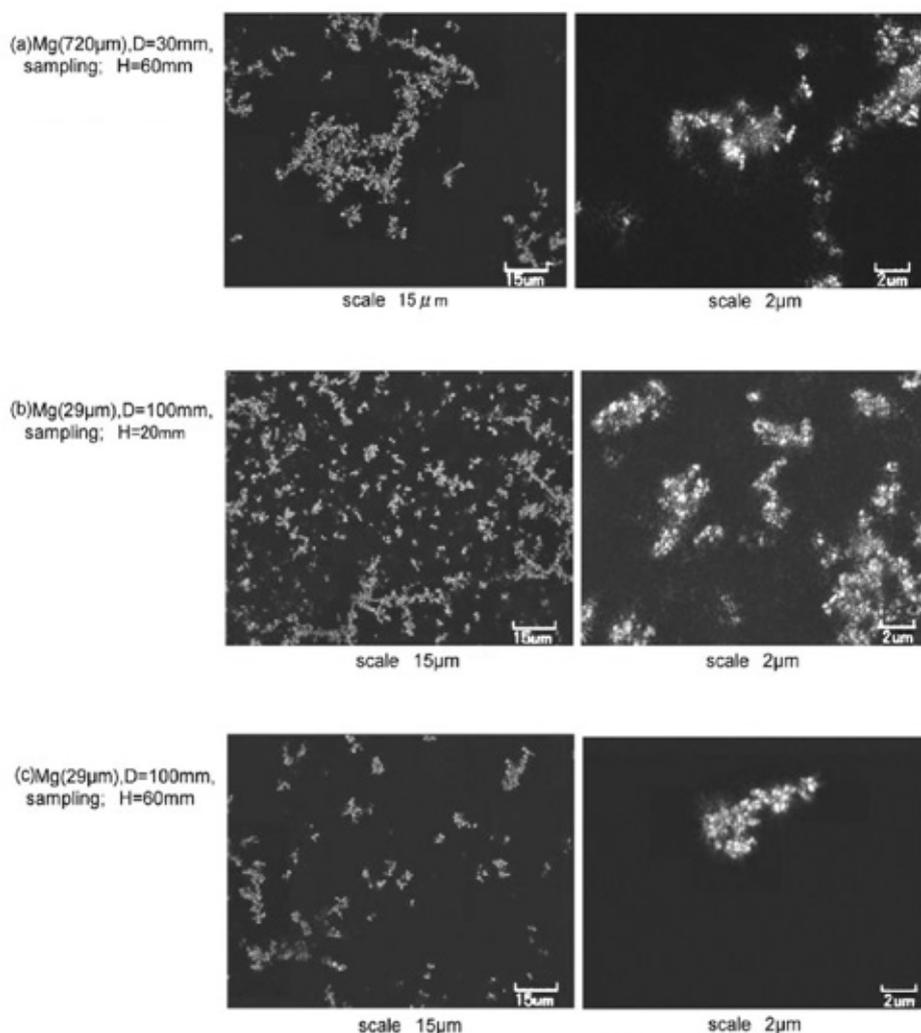


図9 Mgの火災実験で発生した粒子状物質（共焦点レーザー顕微鏡による暗視野画像）

鏡の暗視野画像を示す。Mgの火災実験で採取した粒子（MgO）については、最初に生成する単一粒子（一次粒子）は大きさが0.1～0.2 μmの球形であり、これが数10、100個以上凝集した鎖状のものとなって浮遊していることがわかる。凝集した粒子の大きさは概ねおおむね5 μm以下であり、生成する粒子は針状ではなく球状である。

(2) 電子顕微鏡による観察

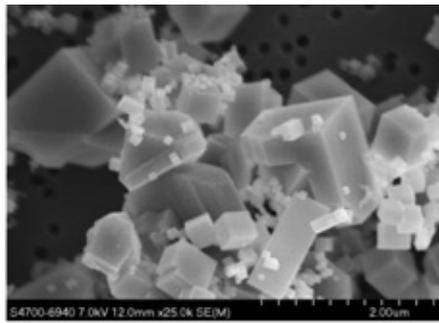
一次粒子は小さく、共焦点レーザー顕微鏡では詳細な形状観察ができないため、走査型電子顕微鏡（SEM）を使って調べた。火災実験で採取した粉じんのSEM画像を写真4に示す。写真の撮影倍率は、画面中で、例えば25.0K（25,000倍）と示され、10目盛分の数字が示されている。すなわち、写真4（a）の2.00 μmと示されたものの1目盛は0.2 μm、それ以外の1.00 μmと示されたものの1目盛は0.1 μmである。

（a）のMg（29 μm）については、一次粒子は60 nm以下であり、粒子は食塩型（面心立方）の結晶状態となることがわかる。一次粒子は凝集するが、焼結による粒子の成長には至っていないことから、高温での滞留時間が短いことと、個数濃度が低いことが推測される⁸⁾。（b）

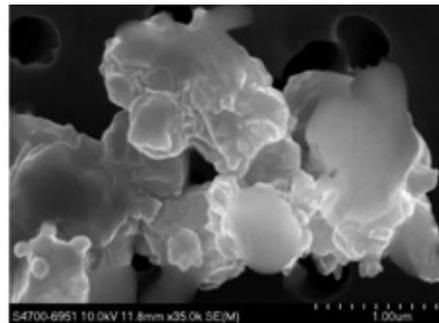
のTi（15 μm）については、粒子が合体後焼結し、成長している。Tiの燃焼は主に固体の表面反応によってTi₂O₃やTi₃O₅になり、粒子が大きく成長する。酸化物のほか窒化物も生成する。粉じん濃度の測定から明らかになった2 μmよりも小さい粉じんの存在は気相反応によるもので、TiOが気相に放出し、気相中でTiO₂が生成したものと考えられる⁶⁾。

写真5に爆発実験で採取した粉じんのSEM画像を示す。（a）のAl（32 μm）については、球形であることから生成物（酸化物）の温度が融点以上となり、液滴の様になったことが推測される。（b）のMg（29 μm）については、火災実験におけるものと類似している。（c）のTi（15 μm）については、火災実験でのそれに比べて生成物が球形であり、合体せずに凝集粒子が成長している。これは雰囲気温度がすぐに低下したためと推測される。（d）のFe（37 μm）については、球に近い形状で微小であり、温度が沸点以上になったことが推測される。画面右下に大きな粒子が見られるが、これは未燃の粒子である。

以上より、燃焼により生成する一次粒子は0.1 μmよりも小さく、それは燃焼前の粒子よりもはるかに小さい

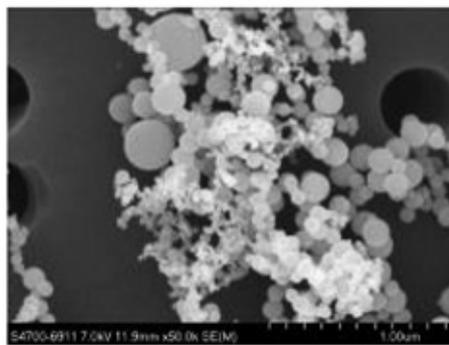


(a)Mg (29 μ m) の燃焼生成物

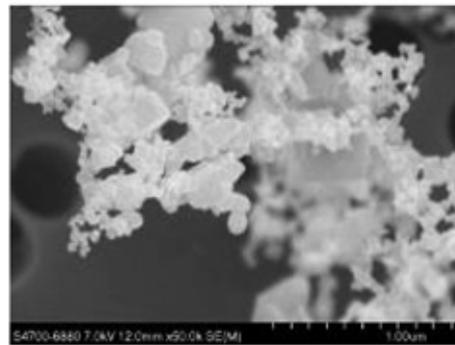


(b)Ti (15 μ m) の燃焼生成物

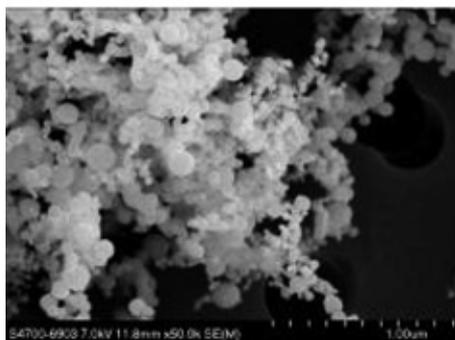
写真4 開放空間の火災実験で発生した粒子状物質 (SEMによる撮影)



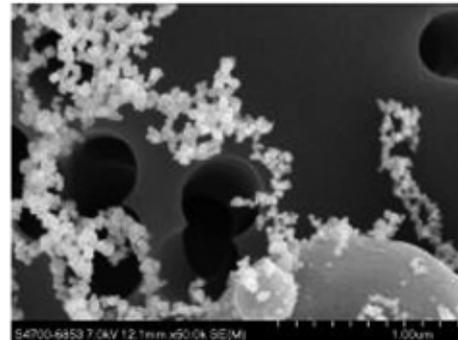
(a)Al (32 μ m) の燃焼生成物



(b)Mg (29 μ m) の燃焼生成物



(c)Ti (15 μ m) の燃焼生成物



(d)Fe (37 μ m) の燃焼生成物

写真5 開放空間の爆発実験で発生した粒子状物質 (SEMによる撮影)

ことがわかった。火災で発生する粒子と爆発で発生する粒子の大きさを比較すると、後者のほうがより小さい。これは2) (2) で述べた粉じん濃度の結果と一致する。本実験における一次粒子の大きさは溶接における金属ヒューム⁹⁻¹⁰⁾と同程度であるが、燃焼場所とその背後の高温ガス中で凝集が進むためか、粒子が大きくなる傾向が見られる。

4 まとめ

実験室レベルでMg, Al, Ti, Feなどの金属粉の火災実験と爆発実験を行い、発生する粒子状物質の大きさを調べ、以下の結果を得た。

- ① 燃焼により生成する一次粒子は0.1 μ mよりも小さく、燃焼前の未燃焼粒子の径よりもはるかに小さいことがわかった。
- ② 一次粒子の凝集や成長によって粒径が増加するが、浮遊しているのは5 μ m以下のものが多い。しかし、爆発による高速流によってそれよりも大きい粒子が運ばれ、短い間浮遊する。
- ③ 0.1 μ mよりも小さい一次粒子が凝集し、浮遊する粒子については概ね5 μ m以下であり、吸入性粉じんが顕著であることがわかった。また、生成する粒子は針状ではなく球状であり、溶接ヒュームの様であった。

- ④火災で発生する粒子と爆発で発生する粒子の大きさを比較すると、後者のほうがより小さいことがわかった。
- ⑤粉じんの危険・有害性については、物理化学的な危険性と健康に対する有害性を評価する必要があるが、粉じんを扱う際には、仮に燃焼した場合を想定し、吸入性粉じんが発生することを明示すべきである。産業現場での金属火災や爆発で発生する粒子状物質には金属のほか、構造物や周囲にある有機物等の可燃物の燃焼も同時に起こることが多く、金属の燃焼では生じないすや一酸化炭素(CO)の発生と合わせて有害性を議論すべきである。

参 考 文 献

- 1) 若倉正英. 防げ! 爆発, 火災 事故事例に見る爆発, 火災の原因と対策-金属による爆発, 火災-. 安全と健康. 2009; 60-8: 759-762.
- 2) 日本火災学会編. 火災便覧 第3版. 共立出版. 1997; 84.
- 3) Ono-Ogasawara, M., Myojo, T., et al. A nanoparticle sampler incorporating DMA and its application at a road-side near heavy traffic in Kawasaki, Japan. AAQR. 2009; 9-2: 290-304.
- 4) 東京消防庁消防技術安全所. 残火処理活動現場等に存在する粉塵等の検証と防護対策. 火災. 2010; 60-2: 52-58.
- 5) Glassman, I. Combustion, Third Ed. Academic Press, 1996: Chap 9.
- 6) 牧野敦, 村上宣仁, 駒田秀樹, 西川健一, 荒木信幸. チタニウム粒子および粒子群の燃焼挙動に及ぼす粒径および酸素濃度の影響. 燃焼の科学と技術. 1996; 4:11-23.
- 7) Kudo, Yuji., Kudo, Yudai, Torikai, H., and Ito A. Effects of particle size on flame spread over magnesium powder layer. Fire Safety J. 2010; 45-2: 122-128.
- 8) 粉体工学会編, 粉体の生成, 日刊工業新聞社;2005:第2章.
- 9) 全紅軍, 中田一博, 田中学, 三田常夫, 牛尾誠夫. 交流パルスミグ溶接法によるAl-Mg合金の溶接ヒューム抑制機構に関する研究. 溶接学会論文集. 2004; 22: 375-388.
- 10) 芹田富美雄, 菅野誠一郎, 鷹屋光俊, 内山巖雄, 松井康人, 早川義久, 奥田浩司. DMAによる溶接ヒュームの中の微小凝集体の分離と観察. 日本労働衛生工学会・作業環境測定研究発表会抄録集. 2007; 47th-28th:154-155.

(平成22年10月19日受理)