

自然発火試験装置(SIT)とグレーバ炉による有機物の粉粒体の発火温度測定†

八 島 正 明*1

本研究では、可燃性粉体・粒体の貯蔵における蓄熱発火の危険性試験に用いられることがある SIT (自然発火試験装置) と熱気流中の発熱・発火の危険性試験に用いられるグレーバ炉を用い、発熱開始・発火温度を測定した。試料として、石松子、木粉(ベイツガ)、セルロース粉、大豆粉、石炭粉・粒、コークス粉・粒などを用いた。SIT の測定では、発火までの誘導時間から活性化エネルギーを求めた。このほか、IEC や ASTM で定められた熱面発火試験と一般的な熱分析の一つである DTA 測定を行った。海外で使われることが多いグレーバ炉については、その特性に不明な点があるため、発火温度に及ぼす試料量や昇温速度などの測定因子の影響を調べた。測定の結果、グレーバ炉における発火温度が SIT のそれよりもはるかに高いことがわかった。一例として、ベイツガ粉<250 μm (中位径 158 μm) について、発火温度は SIT では 175-185 °C、グレーバ炉では 282-288 °C であった。SIT での発火温度が低いことから、可燃物を貯蔵する場合には SIT で測定された温度を参考とすべきであることを提案した。

キーワード: 粉体火災, 粉じん爆発, 蓄熱, SIT, グレーバ炉。

1. はじめに

ごみ処理施設など廃棄物を貯蔵する施設や製品製造の貯蔵タンク・貯槽においては、何らかの原因で爆発や火災が発生している¹⁻³⁾。一般に可燃物を大量に貯蔵した場合には、貯蔵した内部で酸化や解重合、水分などとの混触などの発熱を伴う反応が継続し、蓄熱して発火に至ることがある。爆発や火災の防止のためには、蓄熱発火に関する理論と試験による危険性評価手法が求められている⁴⁻⁶⁾。蓄熱発火の危険性評価試験の一つとして、断熱型の反応熱量計である SIT (Spontaneous Ignition Tester)⁷⁻⁸⁾が知られ、その最新型である SIT 特型 (以下、「SIT」とする。) を 2020 年度に導入した⁹⁾。このほかの評価試験として、熱気流中の発熱・発火性に関してはグレーバ炉による測定が知られている¹⁰⁾。この装置は昇温あるいは等温過程での空気の供給による自己発熱性や自然発火性を調べることができるもので、産業現場では粉体のスプレードライヤや熱風乾燥設備での発熱・発火性の試験や自己発熱性化学品のスクリーニング試験に使われている。安衛研ではこの装置を 2021 年度に導入した。本研究ではこれらの装置を使って粉じん爆発や火災にかかわる有機物の粉粒体の発火温度を測定し、これまで調べてきた SIT, DTA の測定結果と比較した。さらに、粉じん爆発・粉体火災で知られる IEC や ASTM 規格の熱面発火試験を行ったので報告する。

2. 測定装置および測定方法

1) 測定装置の特徴

SIT は、一定温度の疑似断熱環境下で時間経過に伴う発熱・発火性を調べるものである。これに対して、グレーバ炉は、強制対流中で、一定温度あるいは一定昇温の下での発熱・発火性を調べるものである。SIT 測定は時間を要することが欠点で、設定温度 (初期温度) に対する 1 回の測定には 1~3 日程度を要する。装置には一つの試料容器しか装着できないため、同一の初期温度で複数回、さらに初期温度を変えて測定を繰り返す必要があり、1 試料の発火温度を求めるのに 1 か月程度を要する。初期温度に対して発火に至る誘導時間が測定されるので、アレニウスプロットによる傾きから活性化エネルギーを求めることができる。ただし、SIT とグレーバ炉ともに、PMMA などの熱可塑性のプラスチック試料は発熱・発火前に溶融するので測定できない。

グレーバ炉は 1 回の測定で同時に 5 個の試料を容器に装着できるので、非常に効率が良い。しかし、構造上冷却装置がなく、測定後は自然冷却に依るため、1 回あたりの測定には約 1 日を要する。欧州では 1970 年代から使われているが、公表された文献が少ないため、得られた結果の解釈に注意が必要と思われる。

2) SIT

(1) 装置の概要

SIT は、本体部 (恒温槽と試料室)、制御部、インターフェース、PC から構成されている (図 1, 2)。本体部の基本構造は以前の SIT⁷⁾と同じである。恒温槽と試料の温度が熱的平衡にあり、温度差が十分に小さい状況で空気の流通下で疑似的に断熱状態を作り、試料の発熱挙動を見るものである。試料容器は石英ガラス製の円筒容器で、寸法は外径 22 mm、全長 38 mm、充てん部高さ 27 mm で、試料充てん部の容量は 10 mL である。SIT では液体試料の測定も可能で、ガラスウールに試料を浸潤さ

† 本報の一部は、第 53 回安全工学研究発表会講演予稿集, pp.47-50, 2020, 火薬学会 2021 年度春季研究発表会講演要旨集, pp.141-144, 2021, 第 54 回安全工学研究発表会講演予稿集, pp.181-184, 2021 の記述の一部を加筆修正し、まとめ直したものである。

*1 労働安全衛生総合研究所化学安全研究グループ。
連絡先: 〒204-0024 東京都清瀬市梅園 1-4-6
労働安全衛生総合研究所 化学安全研究グループ 八島正明
E-mail: yashima@s.jniosh.johas.go.jp



図1 SIT 特型の外観

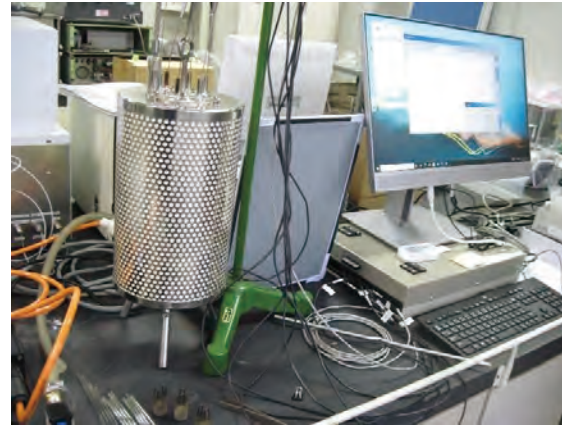


図4 グレーバ炉の外観

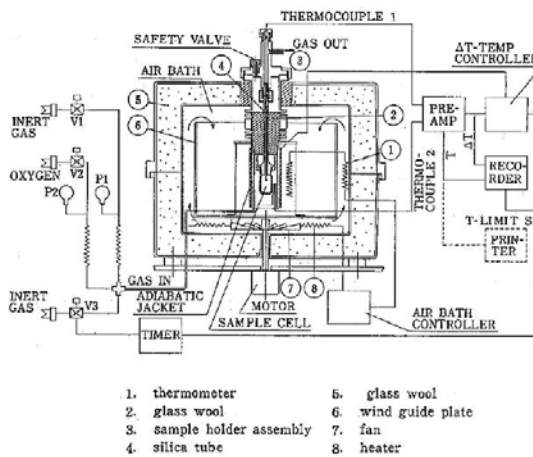


図2 SIT の装置構成⁷⁾

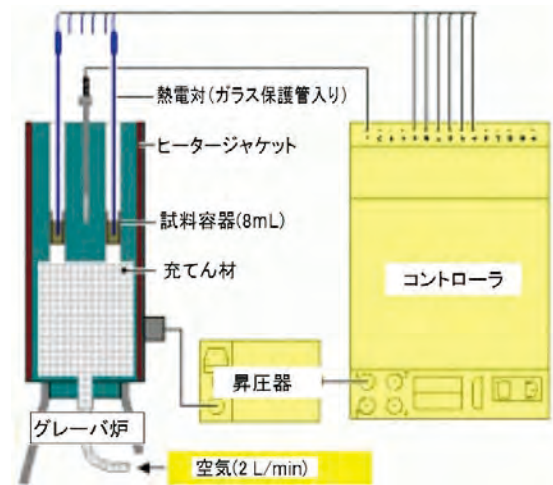


図5 グレーバ炉の装置構成¹¹⁾



図3 試料容器(大)

せる。

(2) 測定の方法

図3に試料容器(大)の外観を示す。試料容器内の下部に金網を敷き、ガラスウール(0.15~0.2g)を棒状のもので叩いて薄く平らにし、その上に一定量の試料を充てんする。さらにガラスウール(0.2~0.3g)を載せて、試料をはさむようにし、上部から細い熱電対を充てん試料の中央に差し込むようにする。試料量は1.0gを標準

とするが、試料の種類ごとのかさ密度を考慮して、試料量を増減する。

液体試料については、粉体試料と同様に試料容器下側に平らにしたガラスウール(0.15~0.2g)を敷き、その上に液体試料を所定の量を浸潤させたガラスウール(0.2~0.3g)をほぐしてつめる。粉体試料とは異なり、上側にはガラスウールを充てんしない。このとき、浸潤したガラスウールの中をガスが通りやすいように、先がとがったピンセットでガラスウールをつつき、均一になるようにほぐした。

測定は熱的平衡状態に達した後、窒素から空気に切り替えて行う。装置の測定上限は300℃で、昇温速度が一定値を超えた場合に反応抑制のため不活性ガス(窒素)に切り替える。本測定では5℃/minとした。測定は標準で48時間(2,880分)とし、必要に応じて時間を延長し、初期温度ごとに2~5回測定を行った。

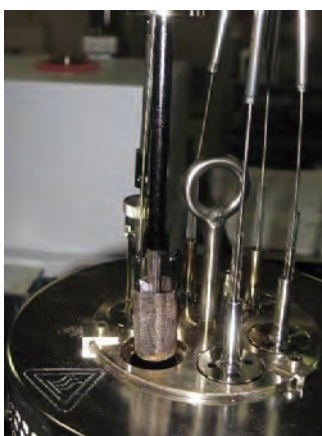
3) グレーバ炉

(1) 装置の概要

図4と5にそれぞれにグレーバ炉の外観と装置構成を示す。装置はTÜV SÜD(テュフズード, スイス)社製



(a) 試料容器を吊った様子



(b) 試料容器の試料ポートへの挿入

図 6 試料容器の様子

で、主に本体部（電気炉と同心円上の試料ポート 6 個）と制御部（PC を含む）で構成される。フローメーターを通して本体下部から流入した常温の空気は、銅製の充てん材層を通過中に予熱され、ヒータージャケットの制御温度に近い温度となって各試料ポート（試料室）に導入される。試料容器はステンレス金網製で、寸法は外径 18 mm、長さ 32 mm、容積 8 mL である（図 6）。試料容器はヒータージャケット内に同心円状に 6 個取り付けることができる。試料容器 6 個のうち 1 つは基準試料用（参照試料）である。試料の温度測定用の熱電対（直径 1.50 mm）はガラス保護管（外径 4.3 mm×内径 2.4 mm×長さ 200 mm）に入れ、試料容器上方から底部のほうに垂直に差し込む。装置の最高温度は 500 °C である。実測によると、空気流 2 L/min における各試料ポートでの流速はすべて 10 cm/s（13 °C にて）であった。

(2) 測定の方法

グレーバ炉での測定は文献¹¹⁾と VDI 2263 part 1¹²⁾に準拠し、空気 2 L/min の下、1.2 °C/min の昇温速度で行った。本測定ではジャケットの試料ポートの一つおきに試料容器（同じ試料）を取り付け、1 回の測定での試料数を 3（N 数=3）とした。充てん量は 1.0 g を標準とした。この量は、石松子の場合には、試料容器の高さに対して約 6 割程度の高さとなる。試料の種類によらず試料量を 1.0 g で統一すると、試料容器からあふれるもの

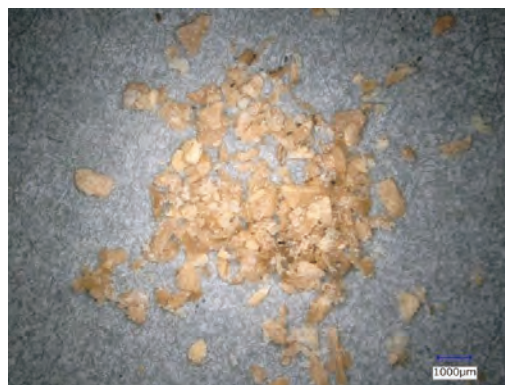


図 7 小麦フスマの様子

がある。そこで、試料の充てん高さが試料容器高さの 6 割程度になるように、0.6~1.0 g の範囲で試料各々統一して充てんした。

本測定では、参照試料として標準に定められたグラファイト粉を用いた。

4) 熱面発火試験装置

(1) 装置の概要

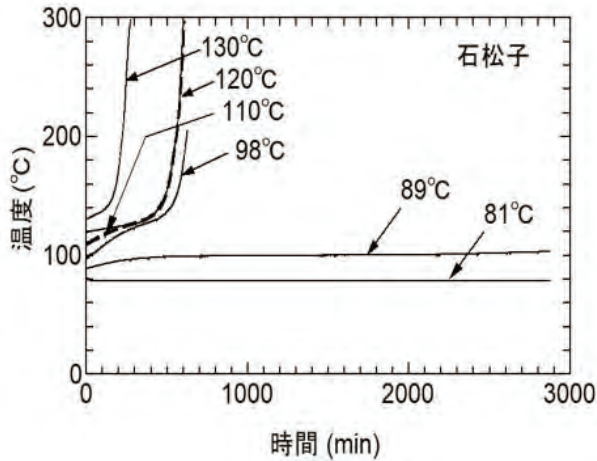
熱面発火試験では、市販のホットプレート（最高 500 °C, ±4 °C）に熱面保護用に鋼製の円板（厚さ 5 mm、直径 200 mm）を載せて使用した。この種の規格試験としては ASTM E2021¹³⁾と ISO/IEC 80079-20-2¹⁴⁾が知られている。試料の堆積高さを変えるため、直径 100 mm で幅（高さ）が 5, 12, 25 mm の 3 種類の金属リングを型枠として使用した。規格試験において、堆積層内の温度測定は被覆なしの熱電対細線を用いるが、本測定では試験の効率化のため被覆ありの熱電対（K 型、直径 1.6 mm）で代用した。

(2) 測定の方法

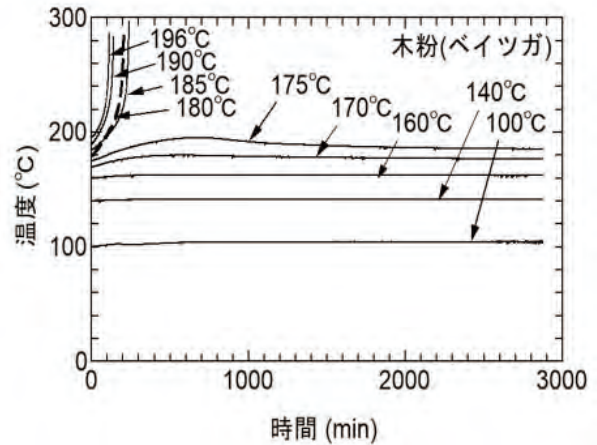
試験方法の詳細は前述の ASTM と IEC に示されたとおりで割愛するが、手順の要点を述べると、次の通りである。a) 設定する熱面温度に達した後、試料堆積用の金属リングを熱面に載せる。b) 金属リング内に試料を充てんする際にリング外周にこぼれた試料を速やかに取り除くため、約 20 cm×約 10 cm の大きさで、20 cm の一辺を半円状に、直径は 10 cm よりやや大きく切り取った受け紙を 2 枚、リングの外周、熱面に敷く。c) リング側面に開けた小さい穴から熱電対を水平に差し込み、熱電対の先端が堆積層の中心になるようにする。d) さじで試料をリング内に充てんし、熱電対が埋まるようにして堆積層の上面をへらで平滑に仕上げる。e) リングの周りにこぼれた試料を受け紙ごと取り去り、さらにへらを使って余分な試料を取り除く。a) から e) の作業手順を 2 分以内に行う必要があり、習熟しておく必要がある。試験では堆積層の中心温度が熱面温度より 20 °C 以上高い場合を発火したと判定する。

5) 試料

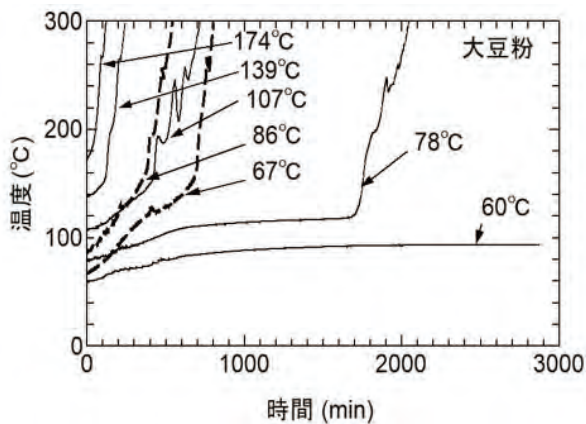
本測定で用いた試料粉は、粉じん爆発の標準粉体として知られる石松子、木粉としてペイツガ、セルロース粉、



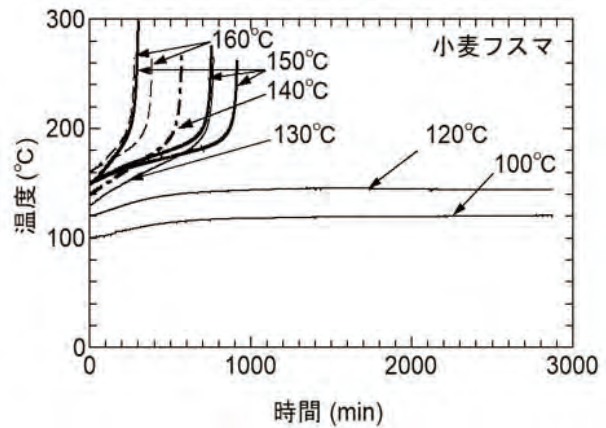
(a)石松子



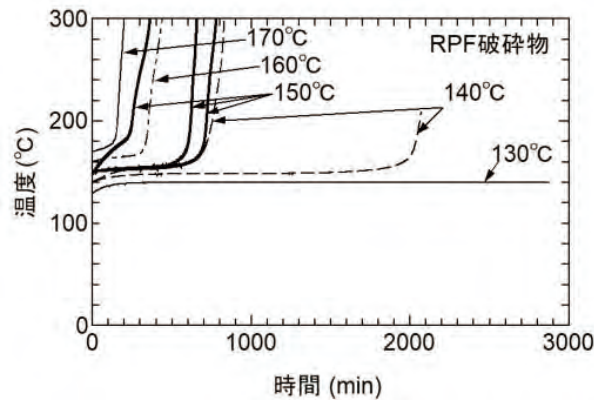
(b)木材 (ベイツガ) <250 μm



(c)大豆粉<250 μm



(d)小麦フスマ



(e) RPF 破砕物

図 8 SIT による温度変化

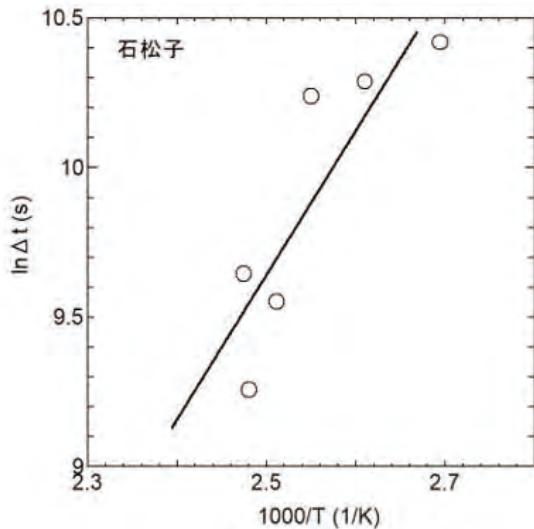
大豆粉, 小麦全粒粉, 小麦フスマ, ゴム粉, 紙・プラスチック廃棄物固化燃料 (RPF) 破砕物, 石炭粉と粒, コークス粉と粒である. このほか, 液体試料としてリノール酸, 軽油 (石油製品試験用) を用いた. ここで, 小麦フスマとは小麦の表皮で, ブランとも呼ばれるもので, 胚乳 (主となる部分) と胚芽を除いたものである. 小麦フスマは図 7 に示すように, 茶色で薄片状のものである. RPF は直径 15 mm 程度のもので, 本測定では石炭代替の 6,000 kcal/kg 級のものを常温粉碎して使用した. ふるい分けを行った試料については粒度分布を測定し, 中

位径 $D_{v,50}$ を求めた.

3. 測定結果および考察

1) SIT による温度変化

図 8 に SIT による試料の初期温度に対する温度変化の測定結果を示す. ただし, 図中に示した温度は試料の初期温度である. 測定を開始して一定時間 (誘導時間) が経過すると試料が発熱し, その後急激に温度が上昇し, 発火に至ることがわかる. 発火しない場合は, 熱的な平



(a)石松子

図9 測定データの $1/T$ と Δt の関係 (石松子)

衡状態を継続する。発火する場合は、いずれの試料でも初期温度が高いと誘導時間が短い傾向が見られる。石松子については、初期温度が 89~98 °C の間で発火し、発火温度がこの間に存在すると推測される。ベイツガについては細かく初期温度を設定して調べた結果、175~185 °C の間で発火することが推測された。大豆粉については、60 °C では発火しないが、67 °C と 78 °C で発火することから、60~70 °C の間で発火することが推測された。また、大豆粉については発火に至るまでの途中経過で、200 °C を超えると温度曲線に振幅が見られることがわかった。これは、後述の熱面発火試験 (6) で明らかになったことであるが、昇温に伴い試料がある温度になると堆積層が収縮し、亀裂が生じ、熱電対付近の温度場が変化するためと考えられる。小麦フスマについては、同じ初期温度でも誘導時間に違いが見られることがわかった。これは、おそらく、試料が薄片状であるため、試料の堆積状況によって通気と熱伝達がわずかに異なるためと考えられる。このような発熱挙動は、温度と誘導時間から活性化エネルギーを求める際のばらつきの原因となる。図示していないが、RPF 破砕物も薄片状であるためか、小麦フスマと同様の温度曲線が得られた。

2) 活性化エネルギー

初期温度と誘導時間の測定結果より活性化エネルギーを求めた。ここで初期温度を T 、誘導時間を Δt とする。 Δt については、測定開始から、昇温速度が小さく緩やかな温度変化を示す直線部分と昇温速度が最大となる傾きを通る線との交点 (接線交点) までの時間とした。図 9 に石松子の測定データの $1/T$ と Δt の片対数の関係を示す。この直線の傾きより求めた活性化エネルギーを発火温度 (発火した場合の初期温度) とともに、表 1 に示す。いずれの試料についても、活性化エネルギーの小さいものの発火温度が低いことがわかる。琴寄⁸⁾は同型の SIT 装置を使って 15 種の木粉 (おがくず状) を測定し、活性化

表 1 SIT の測定結果

試料	中位径 (μm)	発火温度 (°C)	活性化エネルギー (kJ/mol)
石松子	32	89 - 98	40.1
木粉 (ベイツガ) <75μm	56	175-180	—
木粉 (ベイツガ) <250μm	148	175 - 185	113.4
大豆粉<250μm	41	60 - 70	39.0
小麦全粒粉	—	150-160	122.0
小麦フスマ	—	120 - 130	50.8
ゴム粉<250μm	113	110-120	113.0
RPF 破砕物	—	130 - 140	98.5
石炭 (瀝青炭) 粉 <250μm	164	50 - 60	55.9
石炭 (瀝青炭) 粒 1-2.8mm	—	50 - 60	23.4
セルロース粉 <38 μ m	—	180-190	285.0
リノール酸	—	39°C未満	63.0
軽油	—	110 - 130	105.1

エネルギーが 99~142 kJ/mol の範囲にあることを明らかにしている。ベイツガの活性化エネルギーは 137 kJ/mol であった。その値と比較すると、本測定結果はやや小さい値であることがわかった。しかし、木粉類の値の範囲にあることからすると、SIT 測定手法に関しては、SIT 特型が以前の SIT 装置と本質的な違いはないと考えられる。

3) グレーバ炉による昇温測定の結果

(1) 温度変化

図 10 に昇温過程での温度変化を示す。ここでは 3 つの試料容器の温度変化を重ねて示してある。破線は参照試料の温度変化である。いずれの試料も 200 °C から 300°C の範囲に発熱ピークを有し、発火の様子が見られる。石松子については、発熱による温度ピークの山が 2 つあり、その接線交点が 1 回目は 180 °C 付近、2 回目は 245 °C 付近にあることがわかる。別途測定した DTA でも発熱のピークが 2 つ見られた。1 回目は発火しておらず、2 回目で発火し、550 °C 付近まで昇温する。燃焼温度が低いのは、この試料の燃焼に対する空気流量が少ないためで、不完全燃焼・くん焼のためと推測される。木質ペレットと石炭 1-2.8 mm では燃焼時間が長いことがわかった。

(2) 試料の発熱開始・発火箇所

試料容器内での発熱開始箇所を確認するため、試料容器の内側底部 ($H=0$ mm) と内側底部から上方 12 mm ($H=12$ mm) の試料層の中央付近に熱電対 (素線径 0.3 mm, 接合部径 1.2 mm) を設置した。石松子について温度変化を調べた結果、底部での温度上昇の開始が早いことが

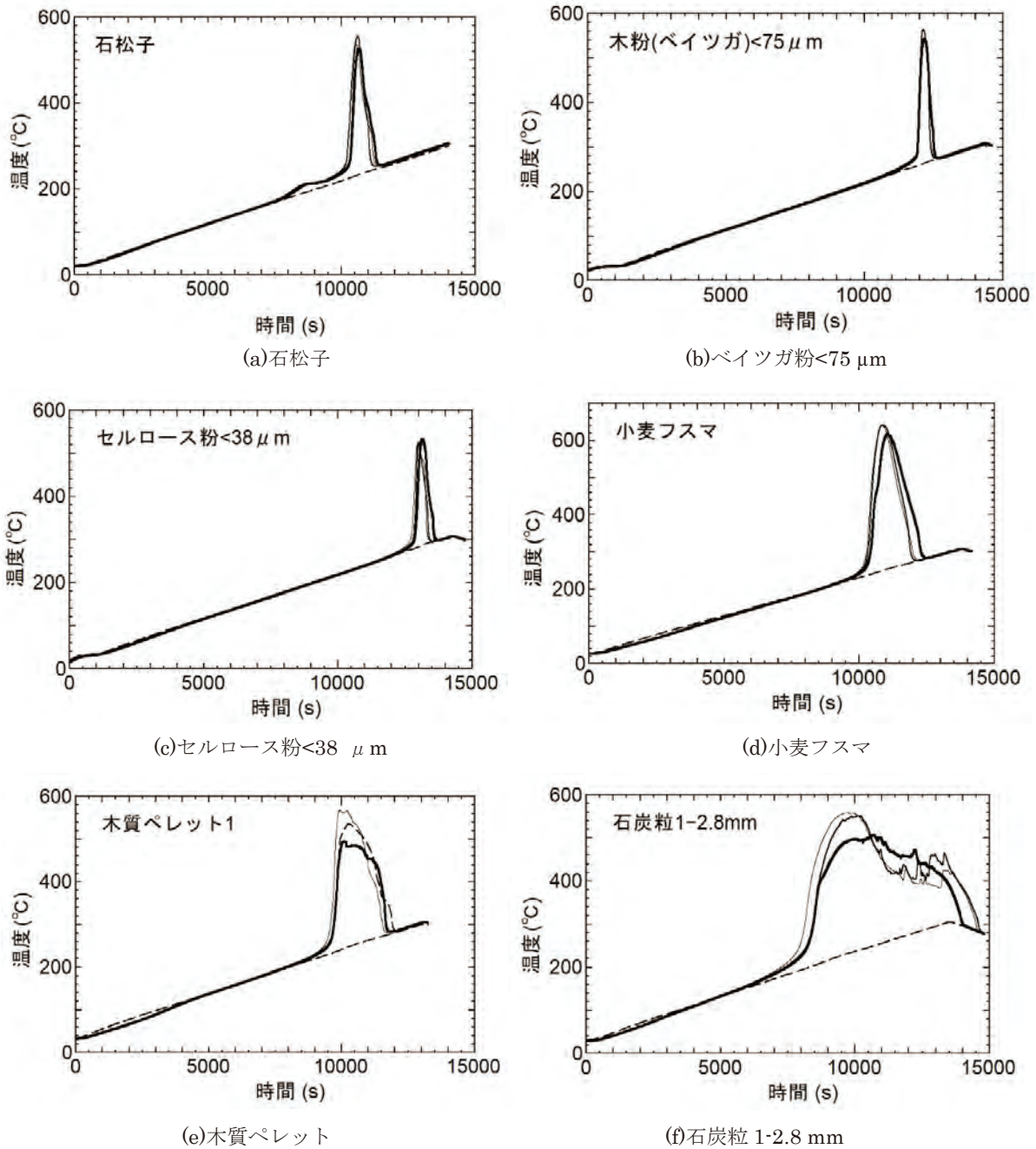


図 10 グレーバ炉による昇温過程での温度変化

わかった (図 11)。発熱は試料層の中央ではなく、熱気流にさらされる底部であると考えられる。すなわち、試料を含む試料容器全体は断熱的ではなく、試料容器の側壁は断熱的ではあるが、強制対流のある試料容器上下には温度勾配があり、断熱的ではないということである。SITでの空気流量はグレーバ炉の1ポート分の流量よりも少なく、5 mL/minである。この流量は、試料量に対して燃焼(酸化反応)を維持できる最低限の量に近いもので強制対流の効果は小さく、系全体では断熱環境(疑似断熱環境)にあるといえる。

(3) 参照試料と試料の交点温度

図 10(a)において、1回目の発火前の一部の時間を拡大したものを図 12 に示す。温度変化を見ると、昇温初め

の低い温度では試料の温度が参照試料のそれよりも若干低く、ヒータージャケットの制御温度の上昇につれて試料の温度は参照試料のそれよりも高くなる傾向が見られる。すなわち、試料の温度と参照試料の温度の変化において交点がある。このときの温度を「交点温度」と定義する。Wuら¹⁵⁾はこの温度を発熱開始温度とした。Wuらの石炭粉に対する測定結果の比較は7)で述べる。

4) グレーバ炉での発火に及ぼす因子

(1) 試料量

図 13 に試料高さや発熱開始・発火温度の関係を石松子とセルローズ粉について調べた結果を示す。ここで、本測定での標準試料量は石松子が1.0g、セルローズ粉が

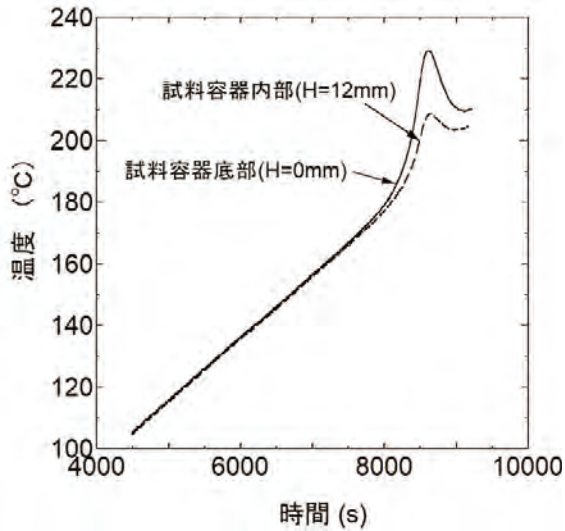


図 11 試料容器の温度変化

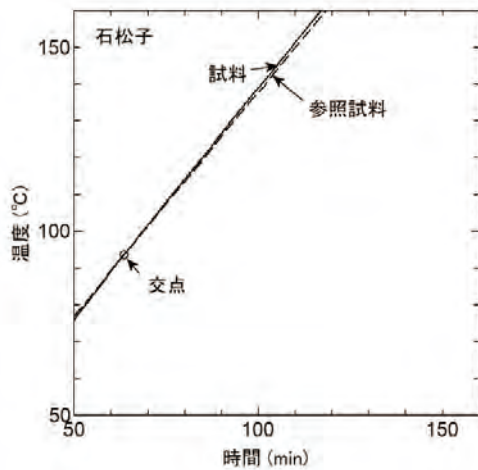
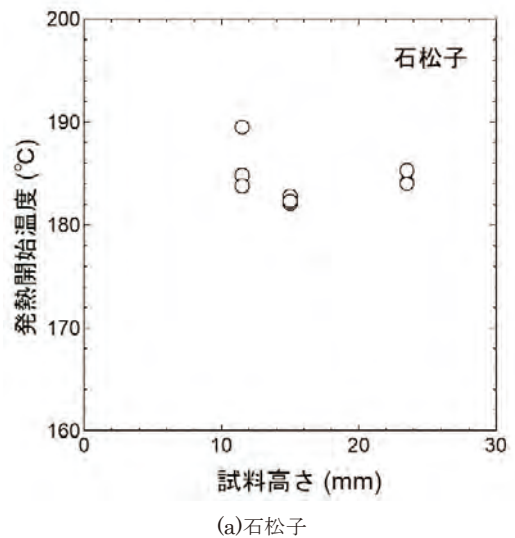
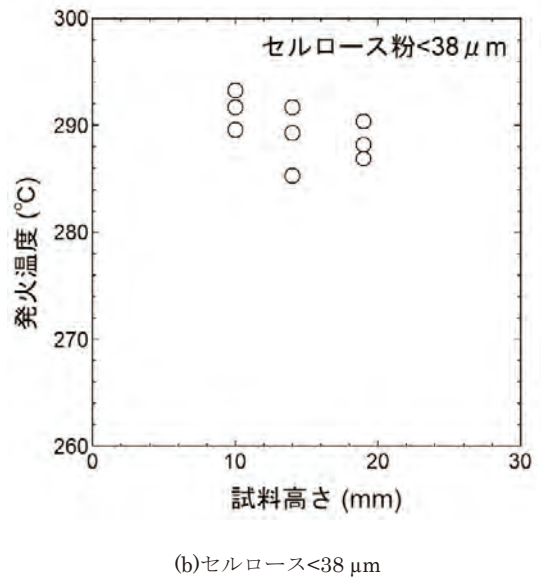


図 12 昇温過程での基準試料との試料(石松子)の温度変化



(a)石松子



(b)セルロース<math><38\mu\text{m}</math>

図 13 グレーバ炉における試料高さ と発熱開始・発火温度の関係

0.8 g である。測定は各試料に高さについて 3 回測定した。石松子については、1 回目の発熱開始の接点交点に基づいた。ここで、試料高さ と試料量の関係は以下のとおりである。

石松子：試料高さ 11.5, 15.0, 23.5 mm に対して、
質量はそれぞれ、0.6, 1.0 g, 1.5 g.

セルロース粉：試料高さ 10, 14, 19 mm に対して、
試料量はそれぞれ 0.6, 0.8, 1.2 g.

測定の結果、測定データのばらつきがあるものの、試料高さとともに発熱開始温度・発火温度がやや低下することがわかった。標準試料量に対して試料量が少ない(試料高さが低い)場合、石松子では 3.6 °C、セルロース粉では 2.7 °C 高く、逆に試料量が多い場合、それぞれ 2.1 °C 高く、0.3 °C 低い。これらのことから、本測定での試料量の範囲では、標準試料量に対する試料量の増減の影響は小さいといえる。

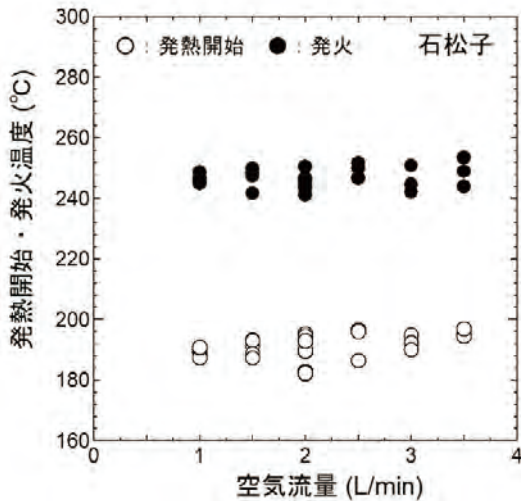
(2) 空気流量

図 14 に石松子とセルロース粉についての空気流量と発熱開始・発火温度の関係を示す。ここで、本測定での標準空気量は 2.0 L/min である。石松子については、二つの発熱：発熱開始温度と発火温度をプロットした。本測定での空気流量の範囲では、両試料とも発火温度に及ぼす空気流量の影響が小さいことがわかった。

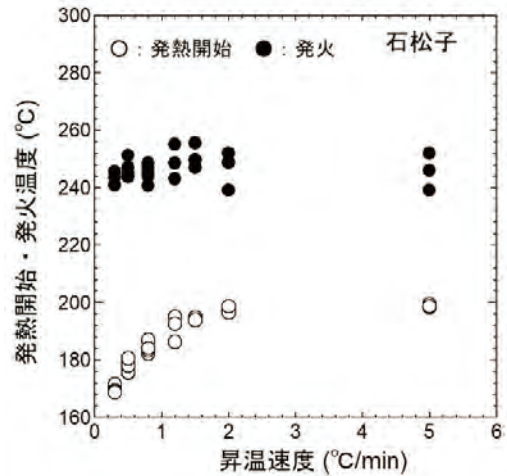
(3) 昇温速度

図 15 に 3 種類の試料についての昇温速度と発熱開始・発火温度の関係を示す。ここで、本測定での標準昇温速度は 1.2 °C/min である。予備測定によると、10 °C/min に設定した場合には電気炉の温度が温度制御プログラムに追従して昇温しないことが判明している。そこで、最大昇温速度を 5 °C/min とし、ここでは昇温速度を 0.3 から 5 °C/min まで変化させた。

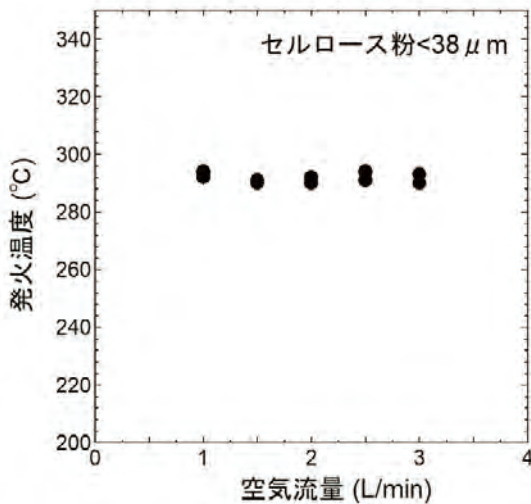
測定の結果、石松子については、昇温速度が小さいと発熱開始温度は低い、昇温速度とともに発熱開始温度



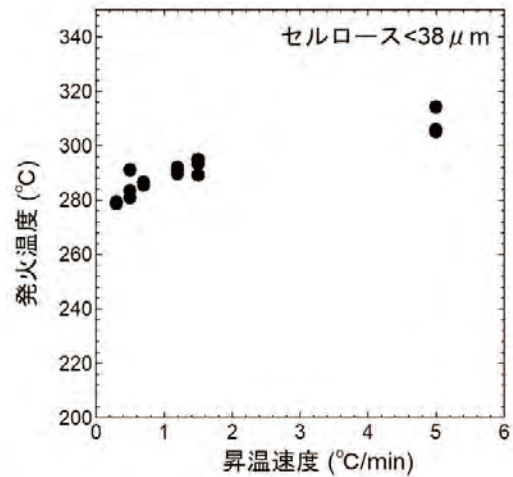
(a)石松子



(a)石松子



(b)セルロース粉<math><38 \mu\text{m}</math>



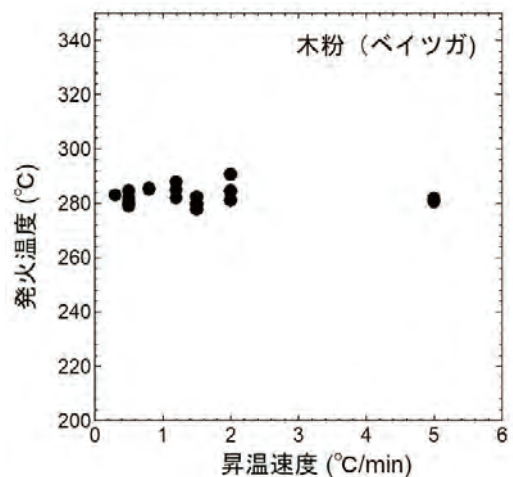
(b)セルロース粉<math><38 \mu\text{m}</math>

図 14 グレーバ炉における空気流量と発熱開始・発火温度の関係

が高くなり、 $2.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 以降は一定になることがわかった。セルロース粉については、昇温速度とともに発火温度が高くなることがわかった。ベイツガ粉については昇温速度に対して発火温度があまり変化しないことがわかった。これらのことから、試料によって昇温速度の発火温度への影響に違いが見られることがわかった。測定コスト・測定時間の短縮という点においては、規格で定められた標準的な昇温速度 $1.2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ は妥当と考えられる。

(4) 試料粒径

試料粒径の発火温度に及ぼす影響を調べるため、ベイツガを試料とし、目開きの異なるふるいを使い、異なる粒子径のベイツガ粉を作製し、図 16 に粒子径と発火温度の測定結果を示す。ここで中位径は、湿式レーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-2300, 島津製作所製) を使って測定した。測定の結果、粒子径とともに発火温度が高くなることがわかった。中位径とは発火温度は、 56



(c)木粉 (ベイツガ) <math><250 \mu\text{m}</math>

図 15 グレーバ炉における昇温速度と発熱開始・発火温度の関係

$\mu\text{m} : 277 \text{ }^\circ\text{C}$, $148 \mu\text{m} : 280 \text{ }^\circ\text{C}$, $390 \mu\text{m} : 297 \text{ }^\circ\text{C}$, $631 \mu\text{m} : 306 \text{ }^\circ\text{C}$ である。

次に、セルロース粉<math><38 \mu\text{m}</math>とは別のメーカーの粒度

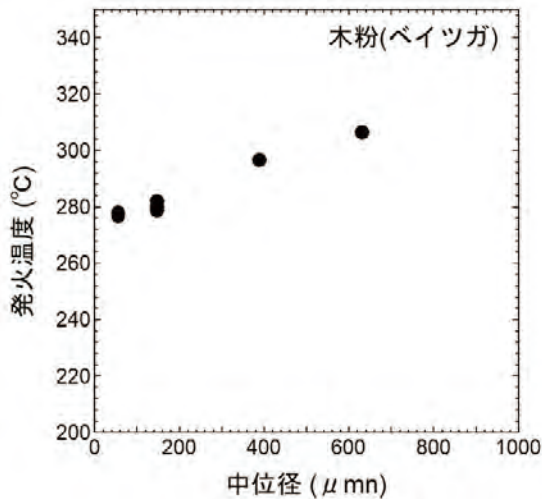


図 16 グレーバ炉における試料径と発火温度の関係

表 2 グレーバ炉におけるセルロース粉の試料径と交点温度・発火温度の関係

試料	交点温度* (°C)	発火温度 (°C)
セルロース粉 <38 μm	106-256	290 - 292
セルロース粉 C <45 μm	97-280	303 - 307
セルロース粉 B 45<75 μm	94-279	301 - 308
セルロース粉 A 75<150 μm	112-275	302 - 305
セルロース粉 D 150<420 μm	100-286	302 - 306

*昇温過程で試料と参照試料が等しくなる温度と定義した。

の異なるセルロース粉を用い、発火温度を調べてみた。表 2 に測定結果を示す。セルロース粉は繊維状のもので、湿式レーザー回折式粒度分布測定装置では測定が難しいため、メーカーによるふるいの目開きで粒子径を区分した。発火温度のほかにはここでは 3) で述べた交点温度も求めた。測定によると、セルロース粉 A~D については、発火温度は粒子径に依らないことがわかった。ただし、セルロース粉<38 μm がセルロース C<45 μm に比べて発火温度が 10 °C 程度低いのは、繊維の寸法の影響が影響し、繊維が細いためかもしれない。交点温度については、100~300 °C のばらつきがあることから、ここでの交点温度が発熱開始を代表していないと考えられる。

5) グレーバ炉による等温過程での発火温度

(1) 窒素置換なしの場合の温度変化

図 17 に昇温過程から等温過程の全体で、空気を流した場合の温度変化を示す。昇温速度はいずれも 1.2 °C/min である。装置の温度制御上、目標の温度に達する前に、オーバーシュートが見られる。200 °C のときはオーバーシュートの後、一定温度となり発火しないが、220 °C のと

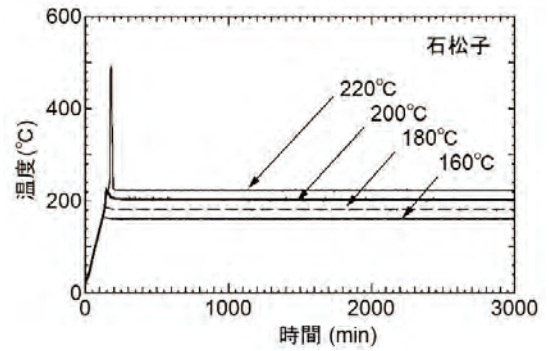
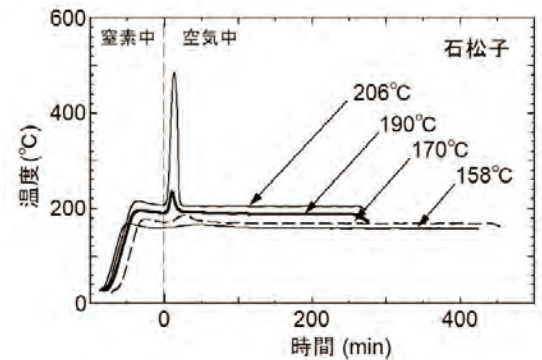
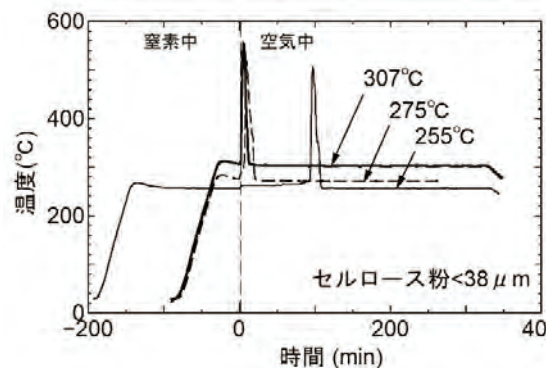


図 17 グレーバ炉による等温条件による温度変化 (窒素の置換なし)



(a)石松子



(b)セルロース粉<38 μm

図 18 グレーバ炉による等温条件による温度変化 (窒素の置換あり)

きはオーバーシュートの後、発火に至ることわかる。石松子の昇温過程での発火温度は 245-246 °C であったが、等温過程では低い温度の 220 °C で発火しているの、昇温と等温過程での発火の挙動に違いが見られる。

(2) 窒素置換ありの場合の温度変化

図 18 に昇温過程で窒素を流し、所定の温度に達してから空気に置換した場合の等温過程における温度変化を示す。図(a)の石松子について見ると、158 °C のときでも空気に置換するとわずかに試料温度が上昇し、190 °C (太い実線) のときは試料温度がさらに上昇し、最高温度が 235 °C に達するが、発火に至らない。しかし、206 °C のときには試料温度が 500 °C 近くに達し、発火することがわかる。図(b)のセルロース粉<38 μm については、

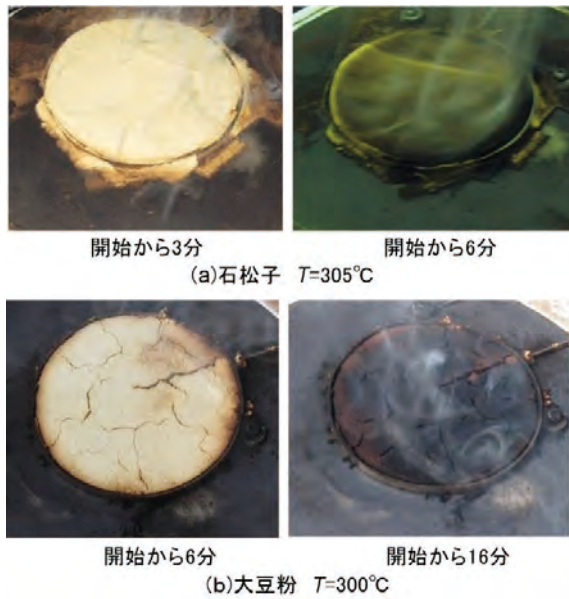


図 19 熱面発火試験における堆積層表面の変化

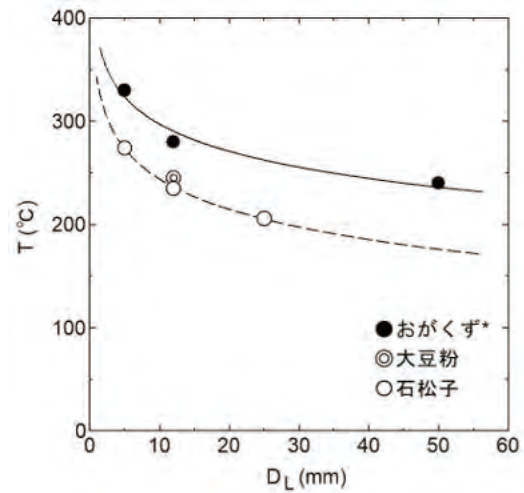


図 20 堆積高さ と 発火温度 の 関係

255 °C のときには空気に置換後にわずかに温度が高くなり、100 min 程度 の誘導時間の後に発火に至る。等温過程では 255 °C と 275 °C において発火が見られるが、昇温条件で発火が見られるのは 290–292 °C である。先の窒素置換なしの温度変化と併せて検討すると、空気雰囲気での昇温過程では酸化などで試料成分が変化したが、窒素雰囲気での昇温過程ではそれが抑制されることがその後の発火挙動に影響していると推測される。セルロース粉の場合は試料の変化により、より低い温度での発火が可能になったと考えられる。このような性質については別途調べていきたい。

6) 熱面発火試験

図 19 には熱面温度 T に設定し、試料を 2 分以内に載せてからの堆積表面の変化を示す。ここで堆積高さ D_L は 5 mm で、石松子と大豆粉について調べた。熱面の温度が高いため、石松子については堆積させて短時間に炭化し、発火している。発火しても火炎は堆積面上に形成せず、くん焼の様式で燃焼する。そのため、この試験で測定される発火温度をくすぶり温度と称されることが多い。大豆粉については堆積面に亀裂が生じ、熱電対が露出すると温度が上昇しなくなり、発熱の温度変化を正しく測定できなくなることがわかった。 D_L が 12 mm の場合は亀裂が生じても熱電対が露出することが少ないため、発熱の温度変化を測定できた。このように、昇温時の試料の物理的・化学的特性によってはこの種の試験では正しく測定できない場合があることがわかった。

図 20 に D_L と発火温度(くすぶり温度)の関係を示す。ここでは石松子、大豆粉 ($D_L=12$ mm のみ) に加え、以前筆者らが収集したおがくず(木種は不詳)のデータも併せてプロットした。石松子の場合の発火温度は、 $D_L=5$ mm で 260~285 °C (平均 273 °C)、 $D_L=12$ mm で 223~235 °C (平均 229 °C)、 $D_L=25$ mm で 196~215 °C

(平均 206 °C) であった。発火温度は、 D_L が増加するとともに測定値に併せて記載した実線と破線で示すように低くなるのがわかる⁵⁾。発火が堆積層内の発熱と堆積層外への放熱のバランスによるため、層内で蓄熱する断熱的な環境においては大気温度程度で発火する可能性がある。しかし、熱面発火試験では放熱の効果があるため、その発火温度は断熱的な環境で調べる SIT で測定した発火温度まで下がらないことが推測できる。

7) 発火温度の整理

以上の測定を整理し、表 3 に測定結果をまとめる。全体として見ると、グレーバ炉における発火温度が SIT のそれよりもはるかに高いことがわかった。本測定から、粉体・粒体の発熱開始温度や発火温度は測定装置、測定条件によって異なることは明らかである。グレーバ炉での交点温度と SIT の発火温度を比較すると、試料によっては SIT での発火温度に近い温度になることがわかった。DTA による熱開始温度は SIT やグレーバ炉での発火温度よりも高い試料がほとんどであった。

石松子、小麦全粒粉、小麦フスマについては、グレーバ炉の交点温度と SIT の発火温度に関連が見られる。しかし、木粉、大豆粉、ゴム粉、石炭粉、石炭粒については、一見するとそれらの温度に関連が無いように思える。グレーバ炉による発火温度を SIT による発火温度と比較すると、概ね 100 °C 以上高いことがわかった。

木粉とセルロース粉について、SIT 特型とグレーバ炉のそれぞれの測定で発火温度が近いことから、両試料の成分とともに熱的な特性が類似していることが確認できた。

グレーバ炉で公表された結果は少ないが、最近 3 種類の石炭粉について調べた Wu ら¹⁵⁾の結果と比較すると、本研究と炭種と大きさが異なるものの交点温度が 127 から 130 °C にあり、本測定の温度に近いことがわかった。

表 3 粉体・粒体試料の測定結果の整理

試料	SIT 特型による発火温度(°C)	グレーバ炉の昇温条件による測定		DTA による発熱開始温度(°C)
		交点温度(°C)	発火温度(°C)	
石松子	89 - 98	63 - 93	発熱開始 182 - 183 発火 245 - 246	290, 446
木粉 (ベイツガ) <250 μm	175 - 185	81 - 100	282 - 288	274, 446
セルロース粉<38 μm	180-190	106 - 256	290 - 292	310
大豆粉<250 μm	60 - 70	110 - 135	188	434
小麦全粒粉	150 - 160	127 - 170	259 - 261	279
小麦フスマ	120 - 130	105 -139	239 - 243	265, 461
ゴム(天然)粉<250 μm	110 - 120	40 - 56	199 - 201	495
石炭(瀝青炭)粉<250 μm	50 - 60	90 - 105	222 - 229	264, 399
石炭(瀝青炭)粒 1-2.8 mm	50 - 60	132 - 164	403	—
コークス粉<250 μm	—	—	480 超	626
コークス粒 1-2.8 m	—	—	480 超	—

— : 未測定

しかし、セルロース粉のような試料によって交点温度にばらつきが見られ、交点温度を発火温度と同様にみなすことには検討の余地がある。

4. まとめ

本研究では、可燃性粉体・粒体の貯蔵における蓄熱発火の危険性試験に用いられることがある SIT (自然発火試験装置) と熱気流中の発熱・発火の危険性試験に用いられるグレーバ炉を用い、発熱開始・発火温度を測定した。SIT の発火までの誘導時間から活性化エネルギーを求めた。このほか、IEC や ASTM で定められた熱面発火試験と一般的な熱分析の一つである DTA 測定を行った。海外で使われることが多いグレーバ炉については、その特性に不明な点があるため、発火温度に及ぼす試料量や昇温速度などの測定因子の影響を調べてみた。測定の結果、グレーバ炉における発火温度が SIT のそれよりもはるかに高いことがわかった。一例として、ベイツガ粉 <250 μm (中位径 158 μm) の発火温度は、SIT では 175-185 °C、グレーバ炉では 282-288 °C であった。SIT での発火温度が低いことから、可燃物を貯蔵する場合には SIT で測定された温度を参考とすべきである。ただし、実規模での貯蔵を考慮すると、発火防止のための管理温度は発火温度よりも十分に低く設定すべである。

参 考 文 献

- 1) 古積 博. 廃棄物の蓄熱火災事例と危険性評価. 安全工学. 2004; 43 6: 385-391.
- 2) 鈴木 健. RDF が関係した火災について. 安全工学. 2014; 53 6: 418-424.
- 3) (一社) 日本粉体工業技術協会 粉じん爆発委員会編. 粉じ

ん爆発・火災の安全対策. オーム社. 2019.

- 4) 清水芳忠, 内田剛史, 新井 充. 廃棄物の蓄熱発火危険性と危険性予測(1). 神奈川県産業技術センター研究報告. 2010; 16: 34-38.
- 5) 村沢直治. 災害廃棄物・再生資源部品等の熱危険性評価および安全対策に関する研究. 千葉科学大学 博士論文 (平成 25 年 9 月). 2013.
- 6) 岩田雄策. 熱量計を用いた蓄熱発火の危険性評価方法. 平成 25 年日本火災学会研究発表会概要集. 2013; 306-309.
- 7) 琴寄 崇, 内藤道夫. 自然発火試験装置の構造と性能. 産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-27-2. 1979; 1-12.
- 8) 琴寄 崇. おがくず堆積層の熱発火限界温度. 産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-85. 1985; 33-44.
- 9) 八島正明, 佐藤嘉彦. 自然発火試験装置等による可燃性粉体の発火温度測定. 第 53 回安全工学研究発表会講演概要集. 2020; 47-50.
- 10) Bartknecht, W. Dust Explosions -Course, Prevention, Protection-. Springer-Verlag. 1989; 37-38.
- 11) Grewer 炉 (グレーバ炉) による発火点温度の判定. テクニカルノート Grewer 01 '12-10-07.株式会社パルメトリクス.
- 12) VDI 2263 Part 1 Test Methods for the Determination of the Safety Characteristic of Dusts. 1990.
- 13) ASTM E2021-01 Standard Test Method for Hot-Surface Ignition Temperature of Dust Layers. 2001.
- 14) ISO/IEC 80079-20-2:2016 Explosive atmospheres - Part 20-2: Material characteristics - Combustible dusts test methods. 8.2 Test for MIT of dust layer.
- 15) Wu, D., Norman, F., Vanierschot, M., Verplaetsen, F., and Berghmans, J. Self-heating characteristics of coal dust deposits by a hot gas flow in oxy-fuel atmospheres. Applied Thermal Engineering. 2018; 131: 947-957.