

最近の特異火災から 硝火綿による火災

東京消防庁予防部調査課

はじめに

今年の夏は、連日記録的な猛暑が続いたためもあって、硝火綿が自然発火し火災に至った事例が相次ぎ、その中から2件の概要を紹介する。

1 大学の薬品器材置場兼休憩室から出火した火災

(1) 火災概要

出火日時	平成2年7月 9時40分ごろ
建物概要	耐火造 6/0 建築面積 572m ² 延面積 2,764m ² T大学農学部研究棟
焼損状況	ぼや 壁体及び薬品棚各若干
気象状況	天気 晴れ 気温 28.2℃ 湿度 70%

(2) 原因概要

出火した箇所は、薬品器材置場室内の壁体に沿って設けられている、2段の鉄製アングル棚の端の部分で、この場所には、実験用のガラス器具やコンピューターのプリンターと共に、18ℓブリキ缶に入れられた硝化綿が置かれていた。

このブリキ缶の底の周囲には、腐食によるひび割れ状の穴が開き、上蓋ははずれ、内部には網目状の炭化物が見られる(写真1)。

出火原因は、ブリキ缶内の硝化綿から発した硝酸や亜硝酸等により、長期間の間に腐食し穴が開いたため、安定剤として含まれているアルコールが徐々に蒸発し、硝化綿が乾燥状態となり、自然発火したものである。

この室は、通常冷房されているが、夏休みで朝夕は冷房が切られ、1週間前から最高気温がほぼ連続して30℃以上となり、通風も悪いところだったため、急激に分解が進んで、分解熱により自然発火したものである。

なおこの硝化綿は、十数年前に実験に数回使用され、その後放置され続けたもののことであった。

(3) 発見、通報及び初期消火の状況

別の部屋で仮眠中の研究員A及びBが自動火災報知機のベルの音で目を覚まし各部屋を見て回ると、薬品器材置場の部屋のドアの隙間から煙が出ているのに気づき、この建物に設置されている消火器3本を使って消そうとしたが、消えないので119番通報した。

(4) 出火前の状況

出火した薬品器材置場室は、研究員の休憩場所としても使用され、当日も研究員Aが休憩し、部屋を出てから約60分後に火災が発生している。

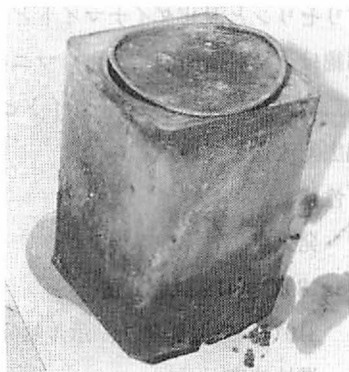


写真1 硝化綿収納容器の腐食状況

2 研究開発実験室の火災

(1) 火災概要

出火日時	平成2年7月 3時00分ごろ
建物概要	防火造 2/0 1階328㎡ 2階111㎡ 延面積 439㎡ A電化工業(株)
焼損状況	1階10㎡ 部分焼
気象状況	天気 曇り 気温 23.7℃ 湿度 76%

(2) 原因概要

出火箇所は1階実験室の実験台下に設けてある2段の棚付近で、この棚にはエポキシ樹脂の入った大小様々なブリキ缶や有機溶剤の入った試薬ビンが、所狭しと収納されている。その中の一つ、直径11cm、高さ16.5cmの円筒状のブリキ缶の蓋に腐食で穴があいている。

出火原因は、安定剤として硝化綿に入られているアルコールが、腐食で開いた穴から蒸発し、乾燥状態となって自然発火したものと推定された(写真2)。

なお、この硝化綿は5、6年前に塗料の原料として使用され、その後放置されていたものである。

(3) 発見、通報及び初期消火の状況

別棟の警備員室で待機中の警備員Aが自動火災報知機のパルの音で火災に気づき、発信機をみると研究室1階と表示されていたので、駆けつけてみると、研究所のガラス窓越しに炎が見えたので、警備員室に戻り、119番通報した。なお、初期消火は行われていない。

(4) 出火前の状況

この研究所では、界面活性剤の合成、製造等多種多様な研究開発を行っている。

出火した実験台は、合成樹脂を金属板に電着させる研究を行うところで、担当研究員は出火前日は実験をせず、実験装置の電源を分電盤で切って、前日の21時頃施錠し、帰宅している。

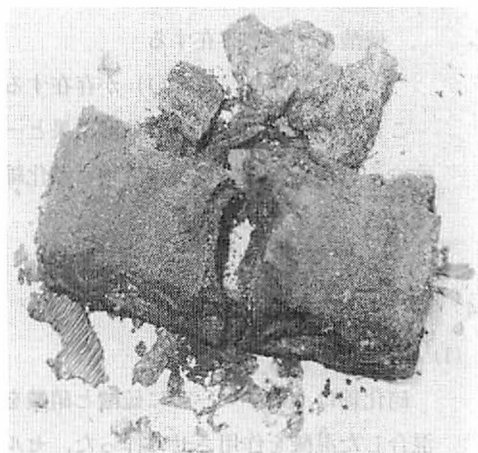


写真2 硝化綿の焼き状況

3 硝化綿に関する鑑識等の結果

これらの事例をもとに、硝化綿からの自然発火の危険性を把握するため、鑑識実験を行うと共に、出火箇所付近の金属缶内部から採取した残渣物から硝化綿を同定するため、東京消防庁消防科学研究所で鑑定を行った。

(1) 鑑識実験結果

購入した硝化綿を160℃で保温し、観察した結果は以下の通り

表1 硝化綿の設定温度と燃焼状況

設定温度	燃焼状況
160℃	保温開始後、約60分で爆発的に燃焼し、何らの残渣物も残さない

これらの事から、発火直前にも顕著な温度上昇は示さない事、及び湿潤剤が蒸発すると、160℃でわずか60分で自然発火する事が判明した。

(2) 鑑定結果

金属缶内の残渣物を、化学分析、赤外線分光分析、及び液体クロマトグラフ分析で分析した結果、次の事が判明した。

残渣物中には、

硫酸イオンが存在する

カルボニル基 (C=O) が存在する

これらの事は、硝化綿の分解結果と一致する事から、この燃焼残渣物は硝化綿であると鑑定された。

4 硝化綿関連事項

(1) 用途

硝化綿は、セルロースに硫酸と硝酸を混合した混酸を作用させて作った、セルロースの硝酸エステルである。

硝化度の違いによって、強硝化綿（通称強綿、窒素含有率13.2%-13.4%）と弱硝化綿（通称弱綿、窒素含有率10.6%-11.2%）に分類される。

強綿は、無煙火薬として、またニトログリセリンと混ぜダイナマイトとして、弱綿は、塗料、印刷インキ、マニキュアに、また樟脳と混ぜてセルロイドとして、幅広く流通している。

(2) 性状

ア 発火点

180℃（JIS 試験方法）

210℃（定温加熱法、示差熱分析）

イ 燃焼速度

40cm/秒

ウ 直射日光による影響

今までの報告によれば、強い直射日光に暴露すると、硝化綿の分解を促進する事が分っている。（文献1）。

エ 硝化綿の緩和時間

硝化綿を長時間一定温度に保ち、分解に伴う減量等を追跡し、その結果から各温度に於ける緩和時間（3%減量＝発火点試験からの推定）を求めた文献の結果を次表に示す（文献2）。

表2 各温度における硝化綿の緩和時間

温度 [℃]	緩和時間
0	10700 年
30	79 年
60	1.37年
160	60 分
200	3.69分
240	28 秒

この結果から、硝化綿の分解は温度に依存する事がわかる。

オ 消防法上の規制

消防法では、危険物第5類「自己反応性物質」の硝酸エステル類（第1種自己反応性物質）に該当する。

カ 硝化綿関連の火災統計

前に述べたように、硝化綿は幅広く日常生活に使われている為、全国での出火事例が報告されている。

表3 硝化綿等関連火災（全国統計）

年 度	硝 化 綿	セルロイド等
昭和63	0件	38件
62	4	39
61	4	32
60	3	26
59	0	14

5 硝化綿の分解のメカニズム

硝化綿は二酸化窒素（ NO_2 ）で容易に酸化、分解するが、この時一酸化窒素（ NO ）を発生する。この一酸化窒素が空气中で酸化され、二酸化窒素となり、また硝化綿を攻撃する。いわば、硝化綿そのものが自触媒的に働き、分解を促進していく。

硝化綿が自然発火するための条件は次のように考えられている。

- (1) 硝化綿そのものが、空気と直に接しており、相当の分解速度を有していること。
- (2) 硝化綿の分解に不可欠な二酸化窒素が大量にあり、しかもこの二酸化窒素が拡散しない環境を継続すること。
- (3) 酸化、分解は発熱反応であるが、その反応熱が蓄積し、硝化綿を発火に至らし

める温度にまで高める環境であること。

6 市販の硝化綿について

以上のことから、硝化綿そのもの（乾綿）としては、商品として流通することは無く、必ず湿潤剤として水やイソプロピルアルコールを30%以上含む湿硝化綿（湿綿）として商品化されている。

7 最後に

湿硝化綿は出火危険性が低いとされているが、今回2つの事例から見られるように、いずれも放置され続けた硝化綿の分解により金属缶が腐食し、そこから湿潤剤が蒸発、硝化綿が直に空気と接触して、酸化、分解を繰り返し、自然発火に至ったことからみて、湿硝化綿と言えども危険性がない訳ではない。

特に、大学等の研究施設の倉庫や棚の隅等、人目につかない所に放置され続けている硝化綿は、今年（平成2年）の夏のように猛暑の日々が続くと自然発火する危険性が著しく高くなる。寒い冬の間に、そのような硝化綿が事業所等にないか、今一度の点検をお願いして終りとしたい。

参 考 文 献

- (1) 「工業用硝化綿の事故事例と考察」
硝化綿工業会 昭和58年10月
- (2) 「硝化綿の安定性」
セルロイド硝化綿工業会、昭和49年5月