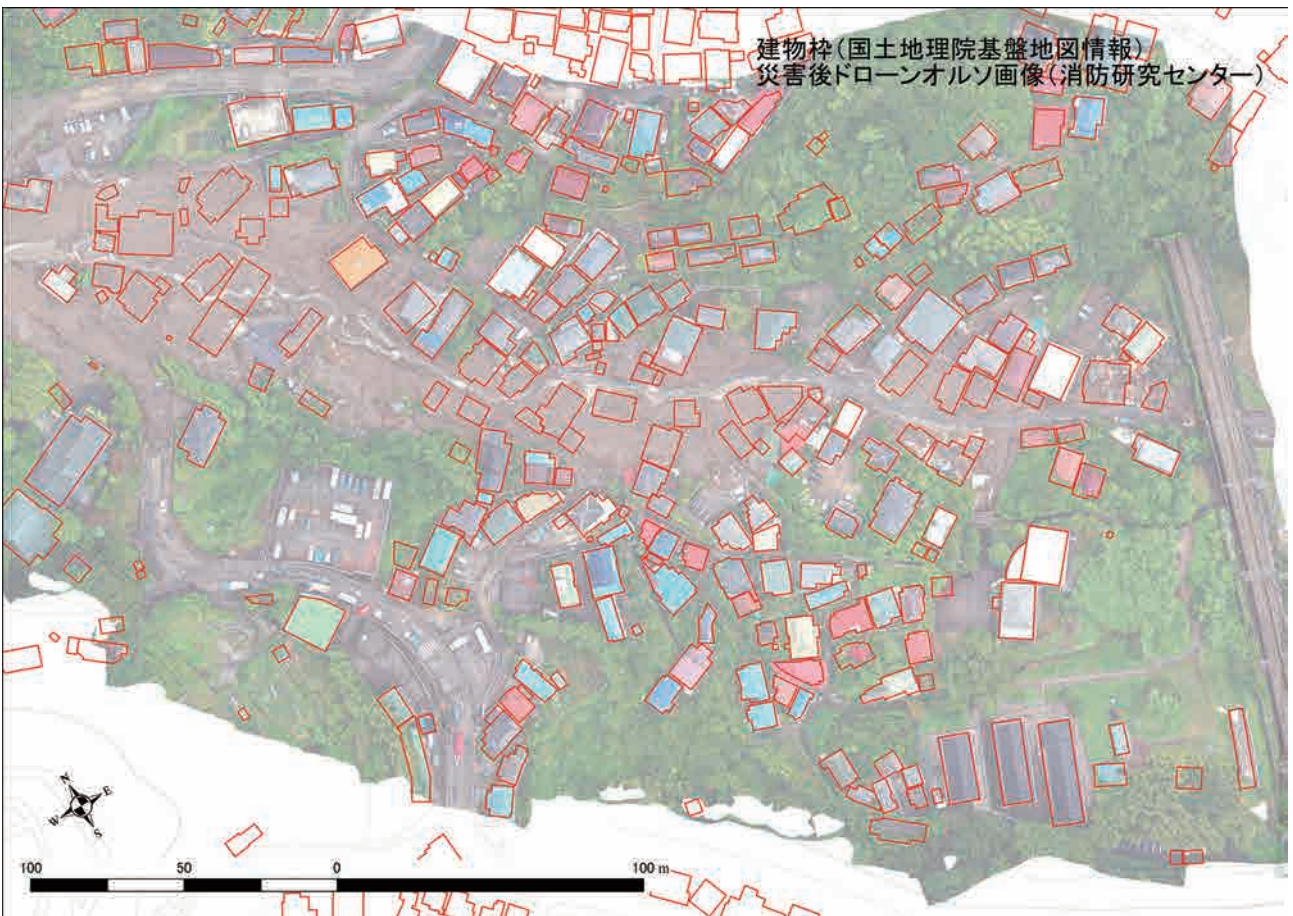
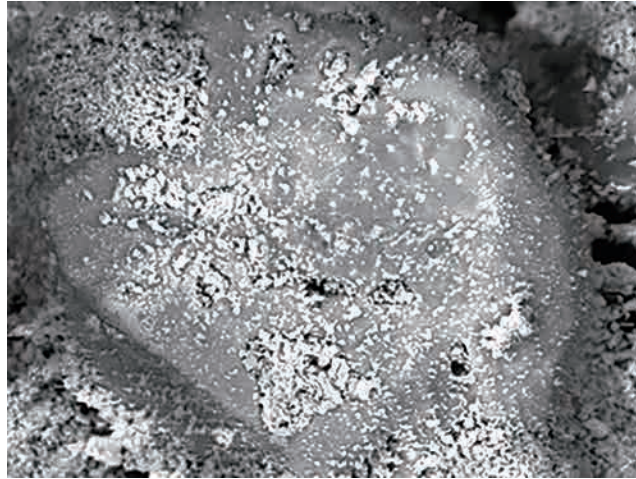




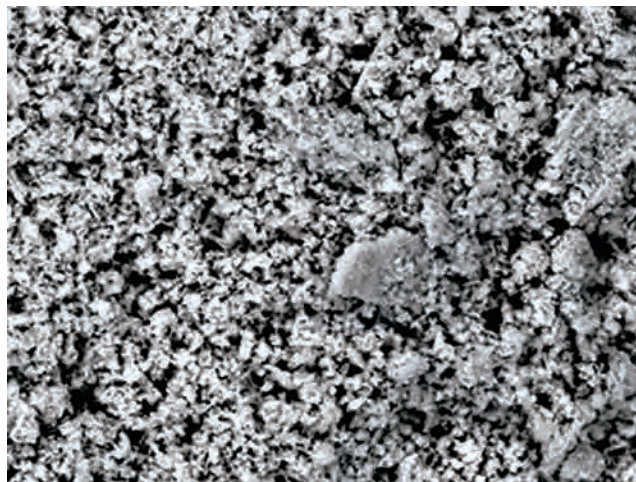
熱海市土石流災害被災地域のドローン空撮画像（空撮日：7月4日） 本文2ページ参照
The drone aerial image of the large debris flow on Atami city (Date taken: 4th, July, 2021).
See also page 2.



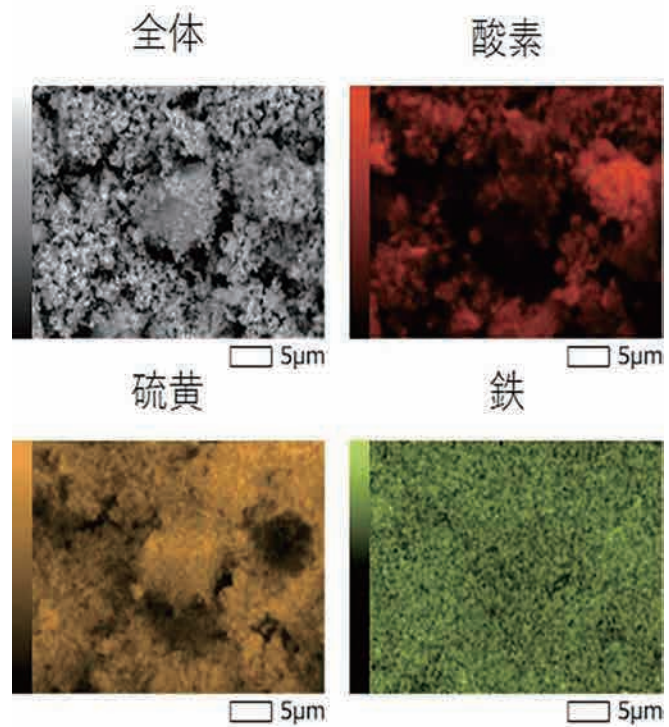
災害後のオルソ画像と災害前の建物ポリゴン（国土地理院）との重ね合わせ 本文8ページ参照
Overlay with the ortho image after the disaster and building polygons before the disaster (Geospatial Information Authority of Japan). See also page 8.



SEM-EDS により得られた大気中に保管した発熱性硫化鉄の画像 本文 24 ページ参照
 Image of exothermic iron sulfide under air with SEM. See also page 24.



SEM-EDS により得られた窒素中に保管した発熱性硫化鉄の画像 本文 25 ページ参照
 Image of exothermic iron sulfide under nitrogen atmosphere with SEM. See also page 25.



窒素中に保管した発熱性硫化鉄の元素マッピング分析 本文 25 ページ参照
 Elemental mapping analysis of exothermic iron sulfide under nitrogen atmosphere with SEM.
 See also page 25.

目 次

技術報告

2021年7月熱海市土石流災害における捜索救助活動の技術支援と課題

土志田 正二、新井場 公德 …………… (1)

各種分析機器を活用した硫化鉄の発熱危険性評価に関する研究

高原 翼、岩田 雄策 …………… (17)

所外発表論文

…………… (31)

— Contents —

[Technical Report]

Report of Technical Assistance to Rescue Activity in a Large Debris Flow on Atami City, July, 2021
Shoji Doshida and Kiminori Araiba ····· 1

Study on Thermal Behavior of Iron Sulfide with Various Calorimeters
Tsubasa Takahara and Yusaku Iwata ····· 17

[Research Papers Presented in Other Journals of Proceedings] ····· 31

技術報告

2021年7月熱海市土石流災害における捜索救助活動の技術支援と課題

土志田 正二・新井場 公德

(令和4年8月16日 受理)

2021年7月に豪雨によって発生した熱海市土石流災害では27名の方が亡くなった。この土石流災害の捜索救助活動において消防研究センターが実施した技術支援について報告する。我々は災害発生当日晩より、現場での捜索救助活動を技術的に支援するため、地上踏査ならびにドローンを用いた空撮を行い、二次災害危険性の評価、監視場所および着目点の提案、ドローンによるオルソ画像の作成、異常発生時の安全確認、活動停止雨量基準の提案などの技術支援活動を行った。本稿ではこれらの技術支援の内容を報告するとともに、捜索救助活動で必要とされる技術や課題についての考察も行う。

1. はじめに

2021年7月3日10時30頃、熱海市伊豆山地区において豪雨による土石流が発生し、死者27名（うち災害関連死者1名）、行方不明者1名、住宅被害98棟（非住家38棟を含めると136棟）の甚大な被害を及ぼした^{1), 2), 3)}。消防研究センターは、捜索救助活動の安全管理に係る技術支援を災害発生当日晩から7日までの5日間実施した。

本稿では本災害の災害概要のほか、消防研究センターが行った技術支援の内容の報告及び現場対応を踏まえた今後必要と思われる技術や課題についての考察を行う。

消防研究センターでは、土砂災害地において過去8回、安全管理にかかる技術支援を実施してきた^{4)~9)}。本稿はその事例の一つとして、今回の災害対応を報告するものである。今回の技術支援の時系列は、本稿末尾にまとめた。

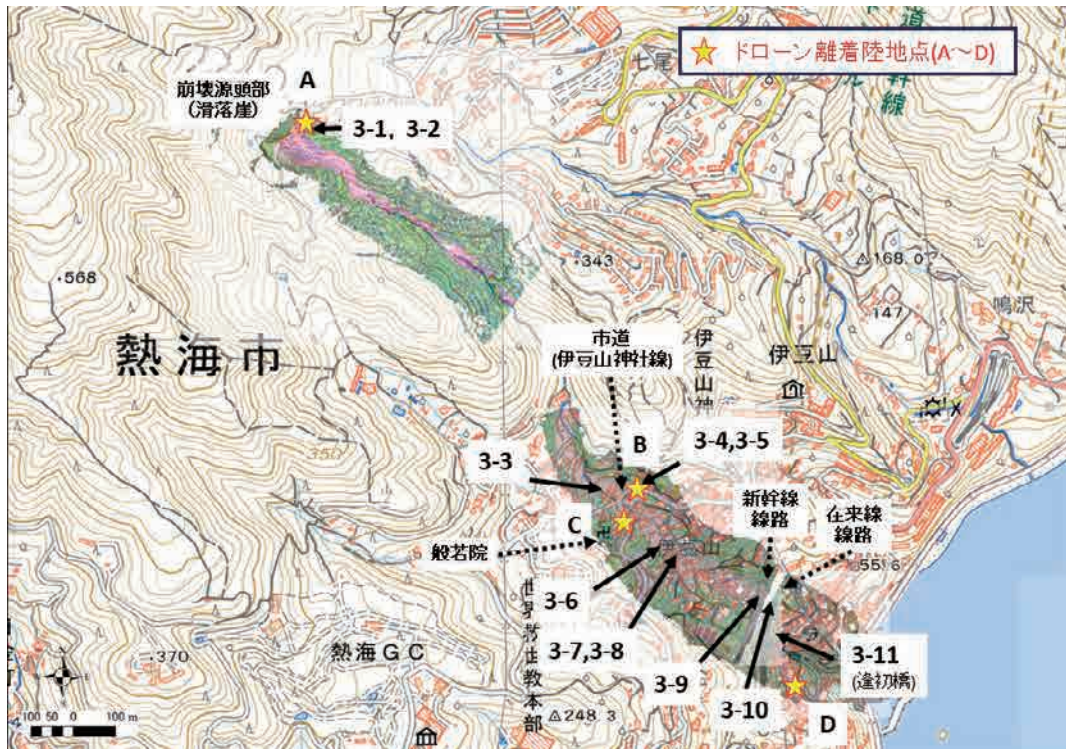


図1. 熱海市土石流災害の災害概要とドローン離着陸地点
(基図：地理院地図と災害後のオルソ画像)



図 2-1 離着陸場所 A から運用、崩壊源頭部 (滑落崖) を撮影 (空撮日: 7 月 5 日)



図 2-2 離着陸場所 B から運用、下流を望む (空撮日: 7 月 4 日)



図 2-3 離着陸場所 D から運用、上流を望む (空撮日: 7 月 5 日)



図 3-1 崩壊源頭部（滑落崖）〔撮影日時〕7/6 12:13]



図 3-2 崩壊源頭部の監視カメラ [7/5, 15:00]



図 3-3 市道上流の土砂たまり [7/4 6:37]



図 3-4 左岸側の現地指揮所周辺。市道脇。[7/4 11:06]



図 3-5 市道脇に堆積した土砂 [7/4 6:31]



図 3-6 被災地中流部の土砂たまり [7/4 8:14]

2. 災害の概要

2021年7月3日、熱海市伊豆山地区において発生した土石流は、逢初川（あいぞめがわ）の源頭部（海岸から約2km上流、標高約390m地点）に造成された盛土が豪雨

により崩壊したことで発生し、大量の土砂が逢初川に沿って流下した^{1), 2)}。この土石流により被災した範囲は、延長約1km、最大幅約120mにわたり、甚大な被害を及ぼした。崩壊源頭部では、2019年航空レーザー測量による標



図 3-7 被災地中流部の住宅跡 [7/4 16:12]



図 3-8 被災地中流部の道路 [7/4 16:14]



図 3-9 新幹線線路下 [7/4 16:04]



図 3-10 在来線線路下 [7/4 16:05]



図 3-11 逢初橋周辺 [7/4 7:33]



図 3-12 合同調整所 (活動調整会議) [7/3 22:33]

高と 2021 年 7 月 6 日に実施した UAV レーザ計測による標高を用いて、約 58,000 m³ (※植生等の影響を簡易的に取り除いて算出) の変化量が算出されている¹⁰⁾。この崩壊源頭部から流出した土砂は、溪流内の砂防堰堤に一部せ

き止められたものの、そのほとんどは下流の住宅地を襲い堆積するとともに、その一部は海まで流下している。

図 1 は被災地周辺の地理院地図 (国土地理院) に、消防研究センターがドローン空撮画像を用いて作成した災害

後のオルソ画像（※写真上の像の位置ズレを地形情報などを用いて修正し、地図と同じく真上から見たような傾きの無い、正しい大きさと位置に表示される画像）を重ね合わせたものである。図1にはドローン離着陸地点A～Dと、地上踏査で撮影した写真の位置（3-1～3-11）も示す。

図2はドローン空撮画像を示したものである。図2-1は離着陸地点Aから運用し、土石流の源頭部（滑落崖）を撮影したものである。図2-1では、崩壊の分布や規模、土砂が谷に沿って流下していることがわかる。図2-2はドローン離着陸地点Bからドローンを運用し空撮したものであり、土石流の中流部から下流部に向けて撮影している。図2-2から土石流により被災した家屋の様子がわかる。地点AとBの間は約1kmの距離があり、その区間の一部ではドローンの飛行ができずオルソ画像の作成ができなかった。図2-3は離着陸地点Dから運用し、土石流の最下流部付近から上流部に向けて撮影したものである。図2-3より、土石流が上流よりどのような経路で流下してきたかを一望できる。図2-1～3のように、土砂災害現場におけるドローン空撮画像は災害状況の把握に有用であるが、斜め写真は角度によって大きさや形状が実際とは異なって見える場合も多いため注意が必要である。

次に、地上でおこなった現地踏査の写真を図3に示す。（撮影場所は、図1に記載）。図3-1は、崩壊源頭部（滑落崖）の写真である。今回の土石流災害では、崩壊源頭部への移動は道路が通じていたため容易であった。図3-2は、静岡県が設置した崩壊源頭部を対象とした監視カメラである。この監視カメラを用いて24時間動画配信が行われており、再崩壊の監視が行われていた。図3-3は市道（伊豆山神社線）上流の土砂たまり（1箇所目・後述）であり、周囲は土砂が厚く堆積しているため、遠方から目視するしかできなかった。図3-4、3-5は市道にある左岸側におかれた消防の現地指揮所（東京都隊）周辺である。写真ではわからないが、泥が厚く堆積し簡単に腰まではまる状態であった。図3-5は土砂の堆積部末端で長靴が深く泥にはまった写真である。図3-6は、被災地中流部の土砂たまり（2箇所目・後述）である。平らに見える場所は、元は住宅があった場所であり、泥が厚く堆積しているため歩行は困難である。

図3-7、3-8は、被災地中流部の住宅地ならびに道路である。水が流れて川のように見えるのが元の道路である。本来、この地域では上流からの水は地下の暗渠に流れていたが、暗渠が土砂により塞がれたことにより水が地表を流下していた。図3-9は新幹線線路下の写真である。泥の付き方を見る限り、ほぼ線路の高さまで土石流が流れていたことがわかる。また、土砂が堆積しておらず、線路も破壊されていなかったことから、今回発生した土石流は水分量の多い土石流であったことが推測される。図3-10は新幹線の下流に位置する在来線線路下である。地表の水の

ほか暗渠からの水も合流し、水量が多く流れていた。図3-11は逢初橋周辺の捜索救助活動現場の写真である。この地域は図3-10の在来線線路下の道路から大きく南に屈曲しており、土石流によって流されてきた土砂や倒壊家屋が多く堆積していた。

熱海市土石流災害の概要は以上に示した通りであるが、次章で紹介する技術支援活動は、これらの災害概要が十分に把握できていない状況で行う必要があった。災害の全体像の把握は、より安全で効率的な捜索救助活動を行うためには必要不可欠であるため、如何にして迅速にこのような情報収集を行うかが重要である。

3. 技術支援活動の内容

消防研究センターでは、7月3～7日の技術支援として以下の活動を行った。これらの活動は、前述したドローン空撮及び現地踏査を同時進行で行い、その時々状況下における最善と思われる行動を行っている。それぞれの技術支援内容について時系列と共に紹介する。

3-1. 二次災害危険性の評価・監視場所および着目点の提案

7月3日晩に熱海市消防本部庁舎内に設置された活動機関（消防・警察・自衛隊・海上保安庁、県ほか）の合同調整所で行われた活動調整会議（図3-12）において、2箇所目の土砂たまりの安全性確認の依頼があった。翌朝、左岸側の現地指揮所（東京都隊）上流の土砂たまり（図3-3）を調査したところ、土砂たまり周辺で溜水している（土砂ダムを形成している）様子はなく、RC造の建物で支持されており、上流からの水も水路が確保され問題無く流れている状態であったため、この土砂たまりが突然大きく崩れて下流を襲うといった切迫した危険はないと判断し、緊急的な懸念が無いことを伝えた。ただし、今後の雨や川の水位変化などには注意が必要で、監視員を配置するべきこと、川の流量と濁りに注意することを提案した。また、2箇所目の土砂たまり（図3-6）も同様であり、右岸側の現地指揮所（神奈川県隊・静岡県隊）に緊急的な懸念が無いことを伝え、これらの情報を警視庁隊長、自衛隊指揮官にも現場で直接提供した。

今回の土石流災害においては、崩壊源頭部へのアプローチが容易であった。土砂災害の二次災害の危険性を考える上で、崩壊発生場所の再崩壊は最も注意すべき現象の一つであるが、今回の災害では静岡県危機管理部が7月4日早朝より崩壊源頭部の目視確認ならびに設置型カメラによる24時間監視し、下流の捜索救助活動の安全の確保を行った。我々が活動していた期間では、早朝（朝6時を目途）に崩壊源頭部での安全確認がとられてから、捜索救助活動を開始するという方針が立てられていた。

以上のように二次災害の危険性が高いと思われる地域の現地踏査を行った結果、土砂がたまっているものの、土砂

表1 オルソ画像作成作成用ドローン飛行の一覧

撮影日	空撮開始時刻	離発着地点	成果	備考
7月4日	10:30	B	図4	地点B周辺を空撮。有人機が多く飛行、天候も悪くなってきたため広域での空撮はできず。
7月5日	8:00	D	図5	最下流部から在来線周辺まで空撮。
	14:30	A	後日作成(図1)	崩壊源頭部から下流側を空撮。電波状況が厳しくなったあたりで引き返す。
	15:40	B	図4の更新	上流側を空撮。下流側は他機関のドローンが飛行していたため空撮はできず。
7月6日	5:00	C	図6(新幹線上流)	下流側を新幹線線路まで空撮。上流側も空撮。



図4 7月4日に合同調整所に提供したオルソ画像(被災地中流部の一部地域)
(左・Google Earth 画像, 右・オルソ画像を Google Earth 画像に重ね合わせ)

ダムが形成していないこと、水路が確保されていること及び減水が進んでいることを踏まえて、全体として切迫した状況にはないと判断した。ただし、今回の土石流災害では崩壊の源頭部から搜索救助活動地域までの約1kmの区間において現地踏査や目視が難しい溪流地域があり、この地域における堆積土砂の再移動や溪岸の崩壊による危険性をどう監視するかが課題であった。災害最初期における対応策として、搜索救助活動場所より上流側を監視すること、上流から流れてくる水の状態の確認(水位や濁度の変化)の監視を提案した。

3-2. ドローン空撮画像を用いたオルソ画像と土砂層厚分布図の作成¹¹⁾

今回の技術支援で消防研究センターが使用したドローンはMavic2ProとMavic2Zoom [DJI]の2台である。どちらも総重量2kg以下で可搬性に優れている(小型・軽量)ことから、災害最初期における利活用に適している。今回の技術支援の期間中、天候はほぼ曇りまたは小雨であり、有人機や他機関のドローンが多く飛行していたことから、場所とタイミングを見計らってドローンによる空撮を実施

した。ドローンの飛行ルールに関しては、国土交通省の飛行ルール¹²⁾のほか、消防研究センターにおける運用体制¹³⁾を基本とし、安全性の確保に配慮した運用を行った。

ドローンによる空撮画像の例を図2に示したが、ドローン空撮画像は解析処理を行うことで更なる利活用ができる。消防研究センターでは、ドローン空撮画像を用いて既存の地図と重ね合わせることができるオルソ画像の作成を行うことが多い¹⁴⁾。今回の技術支援においても、オルソ画像の作成を行い合同調整所へ提供した。前述の通り、天候や有人機及び他機関のドローンなどが理由で、飛行の条件が良くなかったため、飛行可能なタイミングで複数回の飛行を実施し、適宜オルソ画像を更新して、合同調整所へ提供した。オルソ画像作成用に行ったドローン空撮飛行は表1に示す(上流部に土砂ダムが形成されていないかの確認のために緊急で行ったドローン動画撮影飛行などは除く)。

作成したオルソ画像に国土地理院基盤地図情報¹⁵⁾の建物形状(建物ポリゴン)を重ね合わせたもの(一部抜粋)を図7に示す。災害発生前の建物ポリゴンと重ね合わせる



図5 7月5日に合同調整所に提供したオルソ画像（在来線下流地域）
 (左・Google Earth 画像, 右・オルソ画像を Google Earth 画像に重ね合わせ)

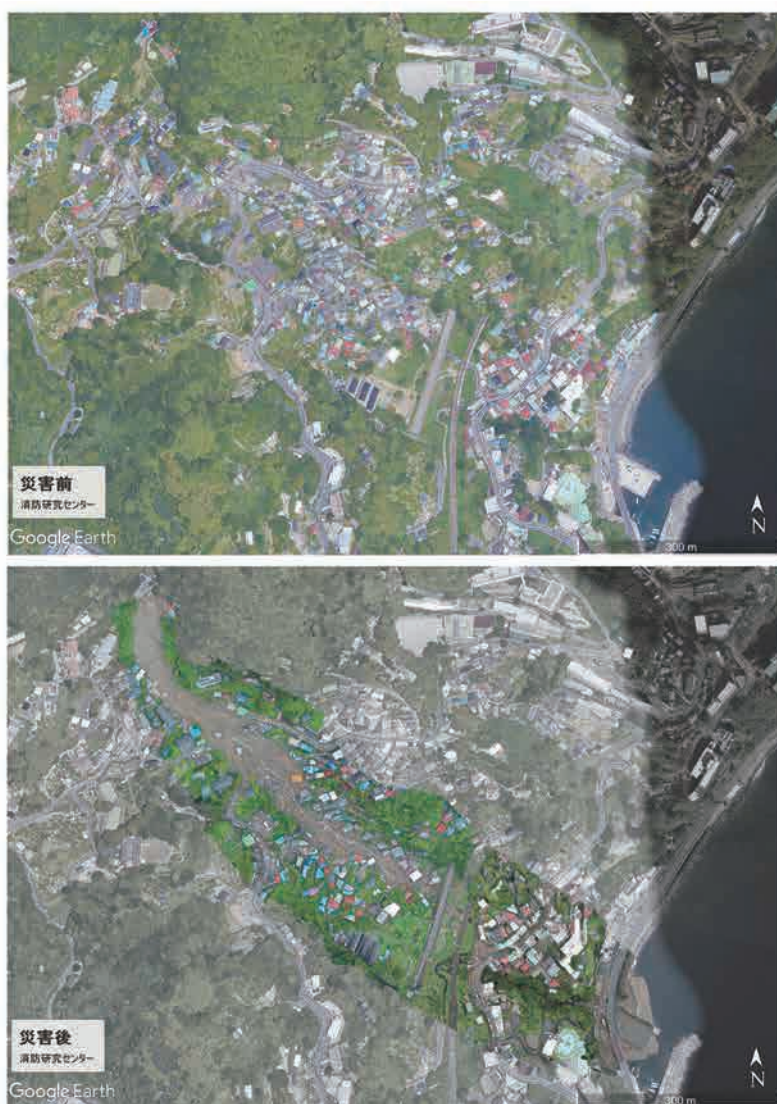


図6 7月6日に合同調整所に提供したオルソ画像（捜索救活動範囲全域）
 (上・Google Earth 画像, 下・オルソ画像を Google Earth 画像に重ね合わせ)

ことで、被害範囲や流出家屋の状況を把握することができる（7月6日に合同調整所へ提供）。また、7月7日には現場に派遣されていた消防庁職員と熱海市消防本部の職員により、この地図に安否不明者の住所等の情報（安否不明者がいたと想定される家屋）が追記された（図8）。

また、ドローン空撮情報から数値標高モデル（DEM：Digital Elevation Model）と既存の災害前の数値標高モデルを比較し、その差分値を算出した（図9）。この作業は技術支援から消防研究センターに戻った後に研究室で行い、合同調整所に7月8日に提供した。崩壊前から崩壊



図7 オルソ画像と建物ポリゴン（国土地理院）との重ね合わせ（7月6日合同調整所提供）

後の値の差分を算出しているため、正の値が侵食、負の値が堆積を示す。比較に用いた災害前の数値標高モデルは国土地理院基盤地図情報5mメッシュデータである。今回ドローン空撮画像から作成した数値標高モデルは、位置合わせの精度に問題があるため、数十cm単位の議論を行うことは難しいが、全体的な土砂の堆積傾向を把握することができる。ただし、国土地理院の数値標高モデルは植生・建物下の地形を示した数値地形モデル(DTM: Digital Terrain Model)である一方、ドローン空撮画像から作成された数値標高モデルは植生・建物の地形を示した数値表層モデル(DSM: Digital Surface Model)のため、両者を比較した場合には植生・建物がある地域ではその差、つまり実際に土砂が堆積していない地域でも災害前から植生・建物があり変化のない地域では土砂が堆積しているように見えることに注意しなければならない。今回は特に重機が必要となると思われる堆積土砂が層厚2mを超える場所を表示するように作図し、合同調整所に提供した。

3-3. 異常発生時の安全確認

7月5日、上流で活動する自衛隊の部隊より、川の濁度と水位が上がっているという情報が入り、捜索救助活動が

一時停止された。依頼をうけて現地確認に向かい、報告のあった活動場所付近(般若院周辺、市道上流部)での水の流れの様子を確認したところ、にごりはあったがさほどひどくなく、水の流量もそれほど多いとは感じられなかった。ドローンによる上流偵察を行った結果、ドローン離陸地点から上流500m程度の区間で懸念される流路の変化はなく、土砂ダムの形成も見られず、流水は流路内であった。以上のことから切迫した危険はないと判断し、捜索救助活動は再開された。念のため、崩壊源頭部からも空撮を実施して、砂防堰堤付近までの流路の確認を行ったが懸念される状況はなかった。この川の濁度と水位上昇は、上流側にあった小規模な土砂ダムの決壊、もしくは溪岸の小規模な破壊によるものであった可能性が考えられるため、地上からは目視が難しい上流地域を、日1回程度でドローンによる空撮調査などができないかを中部地方整備局TEC-FORCEへ打診した。TEC-FORCEでの対応は難しいが、遠隔カメラを用いた上流の溪流監視は行えるとの回答であった。消防本部の県派遣者に相談したところ、土木部と検討するとの回答があった。

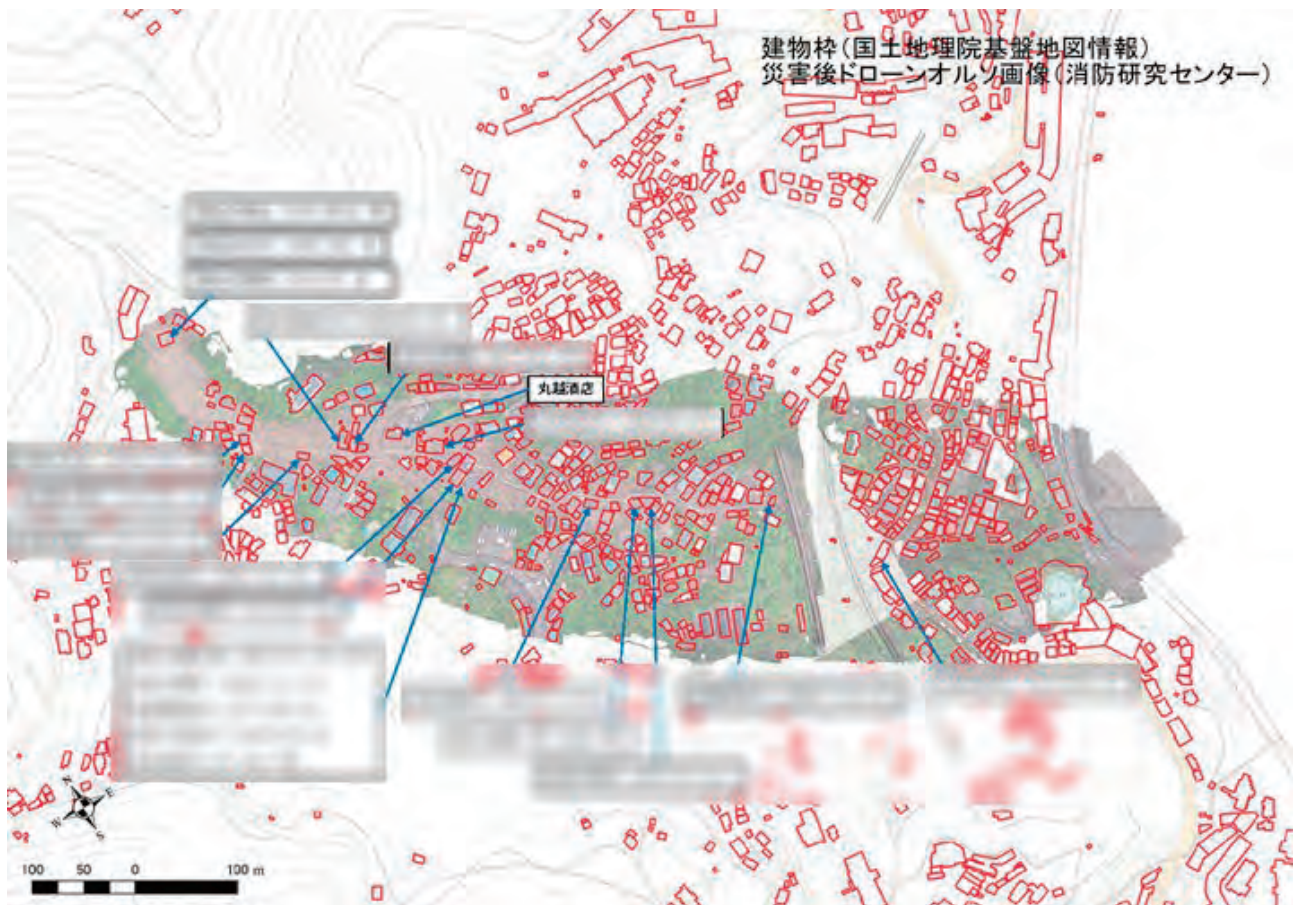


図8 オルソ画像に安否不明者の住所等を追記した図(7月7日合同調整所提供)

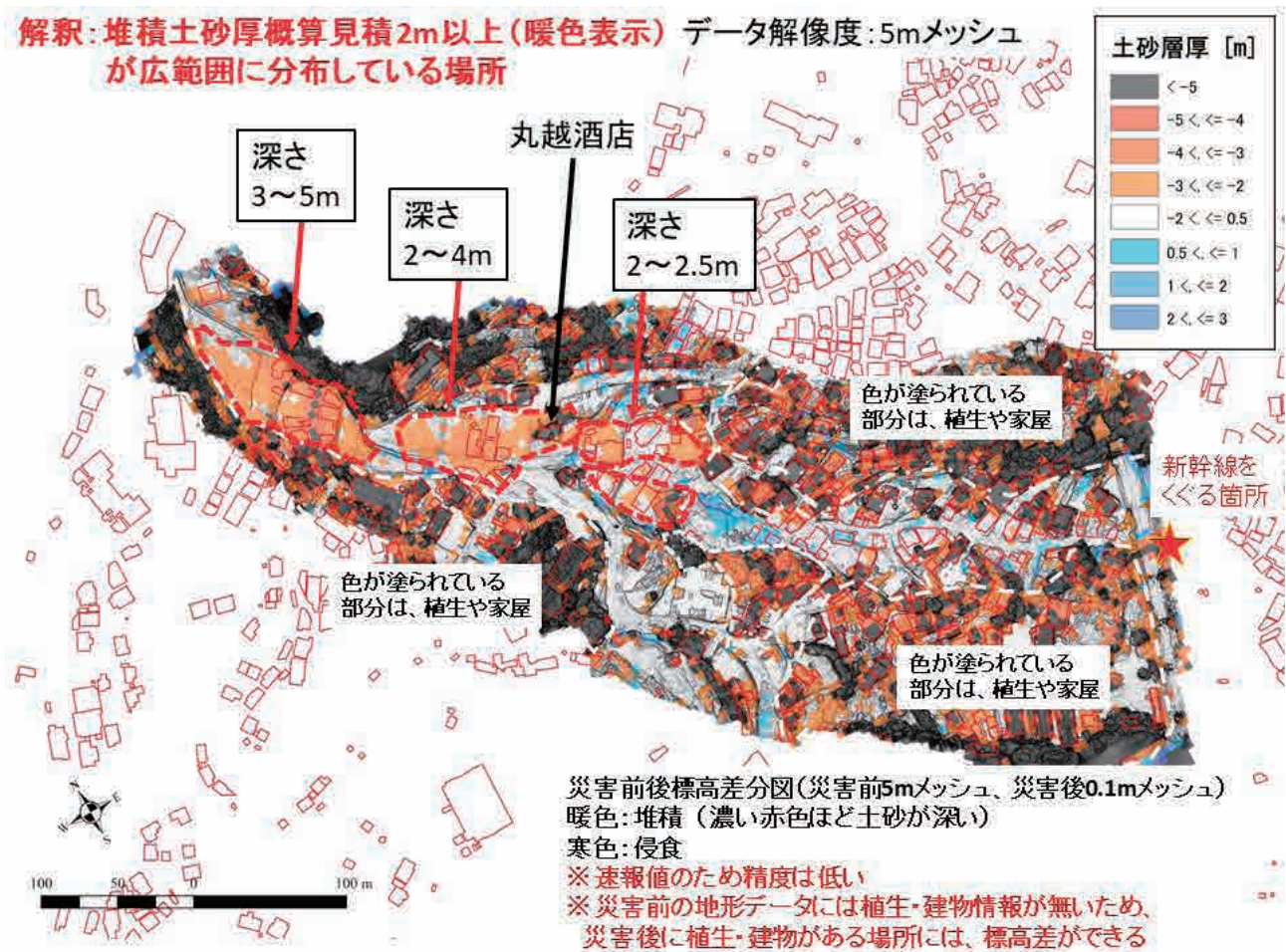


図9 土砂層厚分布図（速報）（7月8日合同調整所提供・一部後日修正）

3-4. 活動停止雨量基準の提案

「緊急消防援助隊の二次災害防止のための活動中止の判断基準等について（消防広第215号令和2年8月12日）」に記されている活動停止雨量基準の提案を行った。

活動停止の雨量の基準の決め方は定式化されたものはない。これまで筆者らは、災害発生時の雨量の特徴を踏まえて提案してきた。この災害では次のように考えた。図10は、現場に最も近いアメダス網代の各時刻の降雨データをグラフ化したものである。横軸は長期的な雨量の指数（半減期72時間の実効雨量）で地下の深い場所の水量の指標である。縦軸は短期的な雨量の指数（半減期1.5時間の実効雨量）で地表近くの水量を表している。当初は原点にあったが、雨の強まり／弱まりとともに波打ちながら徐々に右方向（地下深くに水が蓄積される）に移動し、また徐々に雨が強まったことにより、上方向にも移動していく（これは災害が発生するときの典型的な雨量パターンである）。災害発生時の雨量は右上の点であった。その後も数時間地下深くの水量は増加したものの、降雨の停止とともに、地下深くの水量及び地表付近の水量ともに減少を始めた。災害

発生時の雨量条件を見ると、縦軸の値が、過去に全国で発生した集中豪雨による崩壊・土石流に比べて低いことが特徴的で、地下深いところの水量の蓄積の効果が高い現象であると理解できた。

7月4日早朝の活動開始の時点の雨量の条件は図右下の矢印のあたりであった。このとき、地下深くの水が主要な災害誘因であるという先の理解に基づき、図の横軸に対する警戒が重要であると考えた。ただし、短期的な強い雨により、現状水が流れている場所が崩れて小規模な土石流が発生することも考慮する必要があるとも考えた。そこで、災害発生時と検討時の横軸の差の40ミリを一つの基準と考え、むき出しになった地盤に雨が全て深くに浸透するという危険側の仮定及び退避時にぬかるみを離脱する困難さを考慮し、10倍の安全を見て時間雨量4ミリと設定した。また、長い雨による地下水の累積に対する備えとして、連続雨量10ミリと設定した。

その後、データ上の地下水の順調な減衰に対応した地表を流れる水の減水があったため、図に示したとおり、徐々に活動停止基準雨量を緩和した。すなわち、7月5日には、

アメダス網代 6月30日0時～7月9日20時

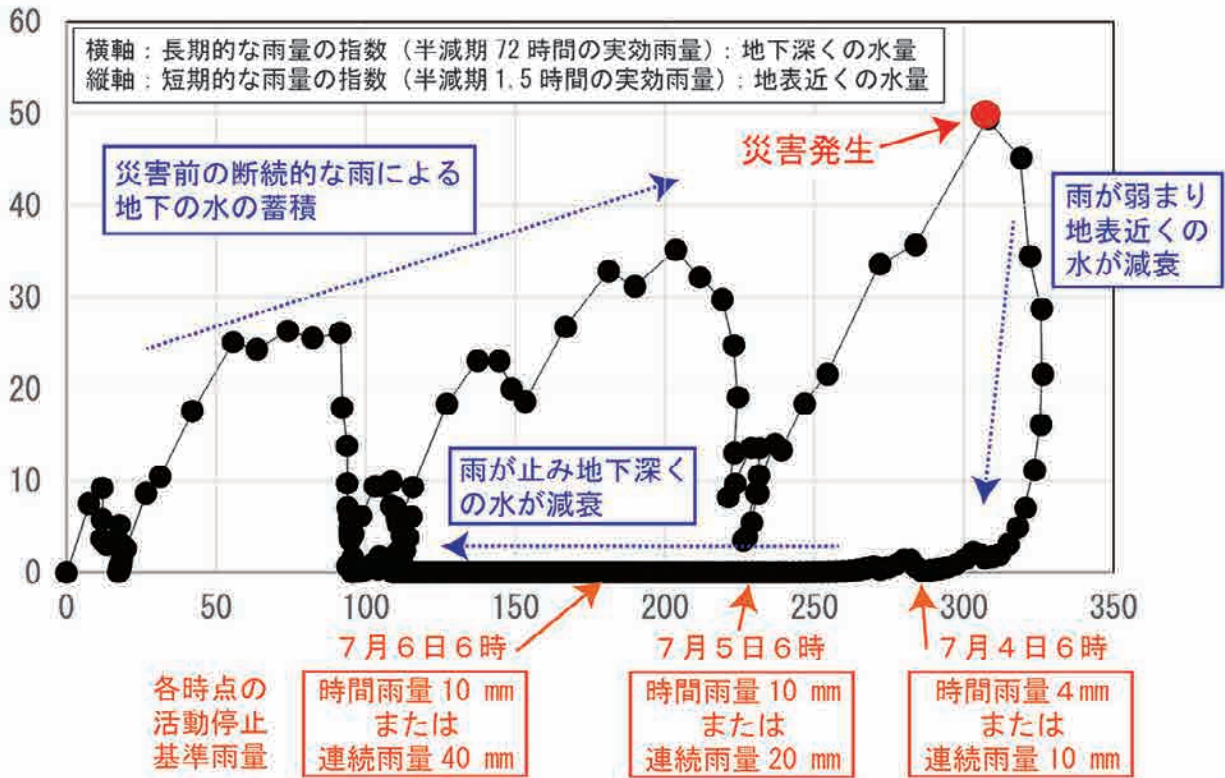


図10 降雨による活動停止基準の提案

長期降雨の影響の減衰を踏まえて、時間雨量を10ミリ・連続雨量を20ミリとした。7月6日には、さらに、今回の災害が特殊な盛土の長期降雨による崩壊であるということが明らかになってきたため、再崩壊の可能性は低いと判断し、渓流内の二次的な土砂移動だけに注意を要すると考えて連続雨量40ミリまで活動停止基準を拡大した。

4. 土砂災害での捜索救助活動に係る技術と課題の考察

消防ならびに捜索救助活動を行う組織において、土砂災害現場に関する経験を十分には蓄積することが難しく技術的な知見が未成熟なことが多い。土砂災害の研究者・技術者の基礎的な知見を現場に適用し、その時々状況を観察して、発生した及び発生しつつある現象を把握し、将来を予測することで、安全かつ効率的な捜索救助活動が可能となると考えられる。今回報告した技術支援の内容も研究者・技術者の基礎的な知見を現場に適用したものであるが、いくつか現場で必要と思われる技術や課題が見つかったため考察を行う。

4-1. 安全管理に関すること

土砂災害の二次災害の危険を考える際に、発生しうる事象として①斜面の再崩壊、②堆積土砂の再移動、溪岸の崩壊、③掘削場所の崩壊、④アプローチの危険（上流の湛水）

が挙げられる⁹⁾。今回の災害では、崩壊源頭部から捜索救助活動現場まで約1kmの目視ならびに現地踏査が難しい区間があり、この区間での「②堆積土砂の再移動、溪岸の崩壊」をどのように監視するかが、今後必要な技術と考えられる。

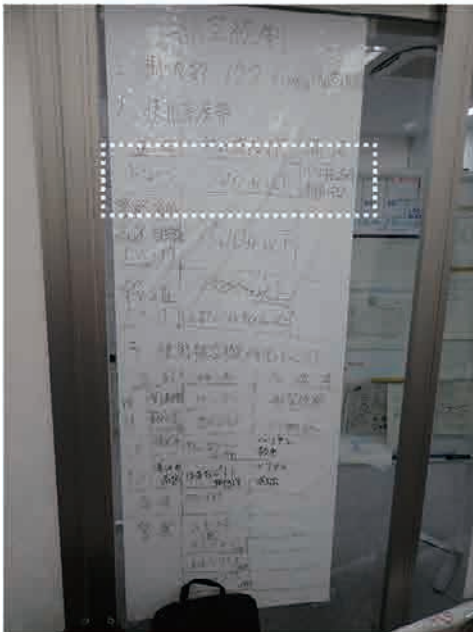
また、今回の捜索救助活動では安全上の問題で夜間活動は基本行うことができなかった。夜間時の安全管理をどうするのかについても、今後考える必要がある。

4-2. 活動能力の向上に関すること

今回の技術支援においては、ドローンによる空撮ならびにその解析（地図化）が、現場活動に役立った。ただし、今回の災害では様々な機種のドローンが飛行し、有人機も飛んでいたことから、どの場所でもどのタイミングでドローンを飛ばして良いかが悩ましかった。図11は現地調整所に張り出された有人機・ドローンに関する航空統制の情報と、各機種のドローンの写真である。今回の災害における合同調整所でのドローンの航空統制は、対地高度のみが記載されていた。今後の災害では、時間や場所などのさらに詳細なドローンの航空統制が必要になると思われる。ここで紹介した各組織・団体のドローンのほか、警察・学会調査団・工事関係者・動画配信者などのドローンを現場で確認できた。今後、大規模な災害現場におけるドローンの利

航空統制（合同調整所）

各組織・団体のドローン（一部）



東京消防庁

自衛隊



国土交通省国土地理院

国土交通省地方整備局
（委託業者）

ドローン
対地高度：100 ft（約 30 m）以下
へり接近時運航中止

図11 合同調整所における航空統制と各組織・団体のドローン（一部）

用は一般的になると考えられることから、ドローンを含めた空域管理をどうするかが今後の課題と思われる。

4-3. 情報共有・活用に関すること

情報共有方法についても考える必要がある。今回の技術支援では、ドローンから作成したオルソ画像などは紙に出力し各機関に提供した。紙への印刷については、熱海市消防本部にご協力頂くとともに、消防研究センターから持参した小型プリンタや、周辺のコンビニも利用した。現場対応の場合、追加情報の書き込みや持ち運びの容易さから、デジタル情報よりも紙での提供が一番好まれる。印刷機材の整備をより簡単にするか、デジタル情報をより簡易に扱えるようにすることなどが、情報共有に関する今後の課題である。

5. おわりに

2021年7月に発生した熱海市土石流災害における消防研究センターの技術支援について報告した。また、今回の技術支援内容を踏まえて、今後必要となると思われる技術や課題についての考察も行った。今後より安全で効率的な捜索救助活動が災害対応の初期から実施できるようにするため、新しい技術の開発とともにそれらの普及のための取り組みを進めていきたい。

謝辞

現場では熱海市消防本部の皆様、消防庁派遣者の皆様にお世話になりました。国土地理院には熱海市周辺の建物ポリゴンのGISデータを技術支援活動中にご提供頂きました。（株）パスコ、中日本航空（株）には現場の有人機から撮影された航空写真やレーザー測量データをご提供頂きました。連携・協力に関する協定を結んでいる産業技術総合研究所の斎藤真氏には現地の地質情報を共有して頂きました。そのほか、様々な方に技術支援活動を補助して頂きましたこと、記して感謝申し上げます。

文献

- 1) 静岡県：＜総括情報＞熱海市伊豆山地区土砂災害の被害と対応について【令和4年6月24日時点】、熱海市伊豆山地区土砂災害関連情報 [https://www.pref.shizuoka.jp/kinkyu/r3_atami_dosyasaigai.html]（参照日：2022年7月3日）
- 2) 静岡県：逢初川土石流に係る行政対応検証委員会最終報告書【令和4年5月13日公表】、逢初川土石流に係る行政対応検証委員会関係 [https://www.pref.shizuoka.jp/soumu/atami_disekiryu_kenshoinkai.html]（参照日：2022年7月3日）
- 3) 消防庁：令和3年7月1日からの大雨による被害及び

- 消防機関等の対応状況(第36報)【令和4年3月25日】、消防庁令和3年災害情報一覧 [<https://www.fdma.go.jp/disaster/info/2021/>] (参照日:2022年7月3日)
- 4) 消防研究所: 斜面崩壊現場の二次崩壊危険度予測手法に関する研究報告書、消防研究所研究資料、第70号、平成18年3月。
 - 5) 新井場公德・田村裕之・杉井完治・喜多洋樹: 岩手・宮城内陸地震における斜面災害地での技術支援について、消防研究所報告、第106号、pp.6-16 (2009)
 - 6) 新井場公德・土志田正二・佐伯一夢: 2014年8月広島市においては制した降雨停止後の土砂災害の要因と土砂災害時の活動の安全確保に関する考察、消防研究所報告、第121号、pp.1-8 (2016)
 - 7) 新井場公德・土志田正二、尾川義雄: 2016年熊本地震時の土砂災害現場における技術支援、相貌研究所報告、第121号、pp.9-22.
 - 8) 新井場公德・土志田正二・佐伯一夢・清水幸平: 平成30年北海道胆振東部地震による土砂災害地における捜索救助活動に係る技術支援、消防研究所報告、第128号、pp.1-18 (2020)
 - 9) 新井場公德・土志田正二: 神奈川県相模原市緑区牧野(まぎの)地区の斜面崩壊における捜索救助活動にかかる技術支援、消防研究所報告、第129号、pp.1-10 (2020)
 - 10) 国土地理院: 航空レーザ測量による二次期および三時期の標高値変化量抽出(7月9日更新)、令和3年(2021年)7月1日からの大雨に関する情報 [https://www.gsi.go.jp/BOUSAI/R3_0701_heavyrain.html#5] (参照日:2022年7月3日)
 - 11) 土志田正二: 土砂災害現場の特徴と情報の利活用、第24回消防防災研究講演会資料、pp.75-84. [http://nrifd.fdma.go.jp/publication/kouenkai_gaiyou/files/koenkai_24th.pdf] (参照日:2022年7月3日)
 - 12) 国土交通省: 無人航空機(ドローン・ラジコン機等)の飛行ルール、国土交通省 [https://www.mlit.go.jp/koku/koku_tk10_000003.html] (参照日:2022年7月3日)
 - 13) 土志田正二・新井場公德・佐伯一夢: 消防救助活動における無人航空機(UAV)の利活用方法について、消防研究所報告、第124号、pp.1-9、2018.
 - 14) 土志田正二・新井場公德: 土砂災害による救助活動現場における無人航空機(ドローン)の利活用、消防研究所報告、第129号、pp.11-20、2020.
 - 15) 国土交通省国土地理院: 基盤地図情報ダウンロードサービス、国土交通省 <https://fgd.gsi.go.jp/download/menu.php> (参照日 2021年9月28日)

技術支援の時系列

7 月 3 日

- 10:30 頃 土砂災害発生。消防庁より技術支援要請。
- 19:00 熱海市消防本部着。
- 19:30 被災地へ移動。
- 21:00 活動調整会議（消防本部）。2 箇所の土砂たまりの安全性評価の依頼あり。明朝実施。

7 月 4 日

- 05:40 現地指揮所（左岸側・東京都隊）着。
- 06:00 静岡県土木より源頭部の安全確認完了の連絡有。1 箇所目の土砂たまりを調査し、懸念なしを伝達。
- 07:00 市災害対策本部会議。
- 08:00 現地指揮所（右岸側・神奈川県隊・静岡県隊）着。2 箇所目の土砂たまりを調査し、懸念なしを伝達。
- 09:00 警視庁隊長、自衛隊指揮官に情報提供。
- 10:00 現地指揮所（左岸側）にて、土砂流送部のドローン偵察実施。視察中の土木研究所と意見交換。
- 10:40 現地指揮所（左岸側）発。消防本部へ移動。
- 12:00 活動調整会議。
- 14:30 ドローン画像の解析完了。災害前後の比較図を熱海市消防本部及び緊急消防援助隊へ提供。
- 14:45 消防本部発。新幹線ガード付近の堆積状況調査。
- 17:20 消防本部着。
- 18:00 活動隊の会議。
- 19:00 市災害対策本部会議。
- 21:00 活動調整会議。

7 月 5 日

- 05:30 消防本部着。
- 06:00 静岡県土木より源頭部の安全確認完了の連絡有。
- 06:30 災害前後図について、静岡県指揮支援隊長及び警察の指揮隊に提供・説明。国道 135 号の土砂たまり及び新幹線上流の土砂たまりの空撮及び新幹線より上流側の空撮について要請を受ける。
- 07:20 国道 135 号の搜索地点着。ドローンによる空撮。
- 08:30 ドローン空撮画像を指揮本部へ提供、説明。
- 10:30 新幹線上流の土砂たまり調査。他機関のドローン、有人ヘリが多数飛行のため、ドローン空撮せず。
- 11:00 消防本部にて画像解析・結果の提供（消防・警察）
- 14:00 崩壊源頭部周辺をドローン空撮。
- 15:00 東京都隊活動地点。屋内から排出した土の捨場の相談あり。
- 17:00 消防本部。ドローン画像解析結果を消防本部へ提供。明朝活動前のドローン空撮を計画。
- 21:00 活動部隊調整会議。

7 月 6 日

- 05:00 2 箇所から外部研究協力者と共にドローン空撮を実施（～ 6:00）
- 06:00 研究協力者と打ち合わせ
- 07:00 消防本部にてドローン空撮画像を地図化。
- 10:30 市道（伊豆山神社線）付近で自衛隊より「水位が上がっている。濁りもましている」→現地確認へ。
- 11:00 上記活動場所付近（般若院）で流れの様子を確認、にぎりあり（ひどくない）、流量はそれほど多いとは思わない。ドローンによる上流偵察。500 m 程度の区間で懸念される流路の変化はない。切迫した危険なしと情報共有。
- 12:00 崩壊源頭部から上記区間の間の確認のため、源頭部でドローン空撮を計画。地理院のフライト終了を待つ。
- 13:00 崩壊源頭部からドローン空撮。懸念される状況は特に確認できず。
- 14:00 消防本部で報告。「県による日 1 回のドローン調査などできないか」を提案。画像解析の続きを実施。
- 15:00 上記提案の調整のため中部地方整備局 TEC-FORCE へ打診。TEC-FORCE ではできないので、県でどうか。
- 15:30 本部の県派遣者に相談。土木部と検討とのこと。
- 16:00 地図画像の作成（土志田）、東京都隊エリアへ移動（新井場）。
- 17:30 活動部隊報告会議。空撮画像から作成した地図を提供：熱海市消防、指揮支援隊、統括指揮支援隊、神奈川県隊、静岡県隊、東京都隊、自衛隊各隊、警察、県土木）
- 21:00 活動調整会議。

7 月 7 日

- 06:00 消防本部着。
- 09:00 ドローン地図に安否不明者の住所等を付与した地図（消防庁リエゾンが作成）を作成・共有。
- 12:00 消防本部発。帰路へ。

7 月 8 日

- 消防研究センター研究室にてドローン地図より作成した数値標高モデルを用いて土砂堆積量（概算）図を作成。現地調整所へ提供。

7 月 9 日

- 航測会社より航空レーザー測量データを用いた土砂堆積量図の提供有。現地調整所へ提供。

Report of Technical Assistance to Rescue Activity in a Large Debris Flow on Atami City, July, 2021

(Abstract)

Shoji Doshida and Kiminori Araiba

(Accepted August, 16, 2022)

A large debris flow was occurred by a heavy rain claimed 27 lives in Atami city, July, 2021. This report describes our technical advises given to rescuers in the field.

We carried out ground survey and aerial photographing using a drone in order to support safe and efficient search and rescue operations. The technical supports which we carried out are a valuation of secondary landslide danger, a proposal of the target and place which should be supervised, the create maps after the disaster by using the drone, the confirming safe conditions at the time of unusual, and a setup of the standard value of a quantity of rain which stops rescue activity. In this paper, we introduce the details of technical supports, and we also consider about the techniques and tasks required of a rescue activity in the future.

技術報告

各種分析機器を活用した硫化鉄の発熱危険性評価に関する研究

高原 翼、岩田 雄策

(令和4年9月21日受理)

危険物は、火災や爆発の危険性が高い物質のため、貯蔵や取扱いに関しては消防法で規制されている。しかしながら、危険物に該当しない物質の中でも環境や条件によっては火災が発生するものがある。本研究では、平成25年からほぼ毎年のように危険物施設において発生している硫化鉄の酸化・発熱が原因とされる火災事故に着目した。硫化鉄は市販や理科の実験で用いられているが火災の報告はほとんどなく、対して危険物施設では発生した硫化鉄が原因で火災が発生したと報告が多数ある。そこで、様々な条件で硫化鉄を合成し、各種分析機器を用いて発熱危険性について検討した。

1 はじめに

平成29年6月16日付で総務省消防庁から「硫化鉄に係る火災事故防止対策の徹底について」という通知が発出された¹⁾。概要は、同年1月に、和歌山県有田市の製油所において屋外貯蔵タンクの底板上に堆積したスラッジのクリーニング作業時に、スラッジ内の硫化鉄の酸化・発熱による自然発火が原因と考えられる火災事故が発生したというものである。原因は、タンク内で生成されたスラッジ(危険物タンク内の油分、さびなどの沈殿物)内に含まれる硫化鉄が乾燥により発火しやすい状態となり、この状態で大気と接触すると酸化発熱が進み自然発火に至るというものである。表1のように平成25年以降、硫化鉄の酸化・発熱が原因とされる火災が毎年のように発生しており、直近では令和2年に大分県の製油所においても発生した。一般に硫化鉄は、硫化水素発生用途として市販され、また中学校の理科の実験で合成されるが、火災に至ったという報告はない。そこで本研究では、様々な条件で硫化鉄を合成し、各種分析機器を用いて火災危険性について検討した。

2 実験

2.1 分析用試料の準備

硫化鉄とは鉄と硫黄の化合物で、大きく分けて3種類(FeS 、 Fe_2S_3 、 FeS_2)ある。(1)硫化鉄(II)(FeS)は、磁鉄鉱として天然に存在している。人工的には鉄に硫黄を加えて熱する、酸化鉄(III)を加熱し硫化水素と過剰の水素の混合気体を通す、鉄(II)塩の水溶液にアルカリ金属硫化物を加えることで得られる。水に不溶だが、酸には可溶で硫化水素を発生する。(2)硫化鉄(III)(Fe_2S_3)は、天然には硫化銅(I)と結合して黄銅鉱やハン銅鉱として産出される。人工的には鉄(III)塩水溶液に硫化アンモニウムを加えるこ

とで得られる。硫化鉄(III)は水には不溶だが、湿った空気中で硫化鉄中の硫黄が酸化されて、酸化鉄(III)と硫黄を生じる。(3)二硫化鉄(II)(FeS_2)は、黄鉄鉱や白鉄鉱として存在している。人工的には鉄を亜硫酸アルカリと封管中で加熱して得られる。水および希塩酸には不要だが、硝酸および硫酸には可溶である²⁾。このように様々な硫化鉄が存在しているが、発熱危険性を有する硫化鉄の種類などは明らかになっていない。本研究では、市販及び合成硫化鉄により実験を行った。

(1) 市販

使用した硫化鉄を表2に示す。塊となっていたものは粉碎後メノウ鉢ですりつぶし、粉末状にした。

(2) 理科の実験

本研究では、中学校の化学実験の教材²⁾を元に理科の実験で用いられる以下の2つの方法で硫化鉄を合成した。

・実験① 試験管で硫黄と鉄粉を混合し、ガスバーナーで加熱する

・実験② シャーレで硫黄と鉄粉を混合し、水を添加する

(3) 沈殿

化学辞典³⁾に掲載されている鉄(III)塩水溶液に硫化アンモニウムを加えて硫化鉄を合成する方法を参考に、ピーカーに鉄化合物と硫化アンモニウム溶液(和光純薬)を混合させ合成した。使用した鉄化合物は表3に示す。

(4) 硫化

酸化鉄(III)(赤さび)と硫化水素を酸素がない条件下で反応させると硫化鉄が生成される報告⁴⁾がある。それを参照し、キップの装置(固体と液体を混ぜ、気体を発生させる装置)で塩酸と硫化鉄(硫化水素発生用)を混合し硫化水素を発生させ、ねじ口ガス洗淨瓶の中に入れた鉄さびと発生した硫化水素を反応させて硫化鉄を合成した。使用した還元

表 1 硫化鉄の酸化・発熱が原因とされる火災事故

覚知年月	都道府県	製造所等の別 (装置名)	出火場所において 貯蔵・取扱いして いた危険物	概要および原因
平成 25 年 10 月	愛知県	製造所 (水添脱硫装置)	第 4 類第 1 石油類 ナフサ	ナフサ水添脱硫装置の定期補修工事にて熱交換器のチューブハンドル清掃点検のため、クレーンでチューブハンドルを吊りながら抜き出した際に、チューブハンドルに付着していた硫化鉄スケールが空気に触れたことで酸化、発熱し、発火したものの。
平成 26 年 8 月	神奈川県	一般取扱所 (精製装置)	第 4 類第 1 石油類 ナフサ	定期修理のため停止中の精留塔のマンホール解放後、散水を行ったが散水ノズルの劣化により散水量、範囲が不足し、塔内に残存していた硫化鉄が空気と接触し発熱、周囲に堆積していた有機化合物に着火したものの。
平成 27 年 9 月	宮城県	製造所 (接触分解装置)	第 4 類第 1 石油類 ガソリン	残油流動接触分解装置群の危機の点検作業中、職員が残油流動接触分解装置の精留塔、塔頂系エアーフインクラーの水注入配管の清掃を行っていたところ、払い落した硫化鉄が粉末状となり自然発火し、周囲の可燃性蒸気に接触し発火したものの。
平成 27 年 9 月	大阪府	製造所 (改質装置)	第 4 類第 4 石油類 潤滑油	工場内で、機器の潤滑油をループ状に調整弁等を用いて循環させているが、調整弁が作動不良を起こし、全開状態になり、潤滑油の過度の送り込みが発生し潤滑油保管タンクの液面レベルの低下が生じた。これに伴い保管タンクの通気管から大気が逆流し、大気とフレアライン内の硫化鉄が反応し、系内の LGP に着火したものの。
平成 27 年 12 月	千葉県	屋外タンク貯蔵所 (固定屋根式タンク)	第 2 類可燃性固体 硫黄	屋外貯蔵タンクの内部開放点検中、屋外タンク内部に集められた硫黄（硫化鉄含む）に十分な散水がされなかったため乾燥し、硫化鉄が発熱。その後、硫黄が発火し、燃焼したものの。
平成 28 年 6 月	神奈川県	屋外タンク貯蔵所 (浮き屋根式タンク)	第 4 類第 1 石油類 原油	屋外貯蔵タンクを開放点検するための準備作業として、浮き屋根上の採光用マンホールの蓋交換作業を実施していたところ、マンホール内側気相部壁面に付着していた硫化鉄が大気と接触し、発熱したスケールが落下し可燃性ガスに着火したものの。
平成 29 年 1 月	和歌山県	屋外タンク貯蔵所 (浮き屋根式タンク)	第 4 類第 1 石油類 原油	クリーニングのために開放された原油タンク底板上に堆積していたスラッジに含まれる硫化鉄が自然発火し、スラッジ中の軽油成分等に着火し、火災となったものの。

表 2 市販の硫化鉄

略名	試薬名	化学式	製造元	備考	発熱開始温度 (TG-DTA)
市販①	硫化鉄 (II) (99%-Fe)	FeS	STREM	黒、粉末	×
市販②	硫化鉄 (II)	FeS	和光純薬	暗灰色～灰黒色、塊	×
市販③	硫化鉄 (II) (硫化水素発生用)	FeS	和光純薬	薄い褐色～灰黒色、塊	×

表 3 硫化アンモニウム水溶液に加えた鉄化合物

略名	試薬名	化学式	製造元	備考	発熱開始温度 (TG-DTA)
沈殿①	還元鉄	Fe	関東化学	灰黒色～黒色の粉末	90℃～
沈殿②	四三酸化鉄	Fe ₃ O ₄	和光純薬	黒色の粉末、黒さび	50℃～
沈殿③	酸化鉄 (Ⅲ)	Fe ₂ O ₃	和光純薬	暗赤褐色の粉末、赤さび	50℃～
沈殿④	塩化鉄 (Ⅲ) (無水)	FeCl ₃	和光純薬	黒色の粉末、下水処理	50℃～
沈殿⑤	硫酸鉄 (Ⅱ) 七水和物	FeSO ₄ · 7H ₂ O	和光純薬	青緑の結晶、下水処理	50℃～
沈殿⑥	水酸化第二鉄	Fe(OH) ₃	添川理化学	褐黄色～褐色の粉末、茶さび	50℃～

表 4 硫化水素と反応させた鉄さびの成分

略名	試薬名	化学式	製造元	備考	発熱開始温度 (TG-DTA)
硫化①	還元鉄	Fe	関東化学	灰黒色～黒色の粉末	×
硫化②	四三酸化鉄	Fe ₃ O ₄	和光純薬	黒色の粉末、黒さび	100℃～
硫化③	酸化鉄 (Ⅲ)	Fe ₂ O ₃	和光純薬	暗赤褐色の粉末、赤さび	40℃～
硫化④	水酸化第二鉄	Fe(OH) ₃	添川理化学	褐黄色～褐色の粘土状、茶さび	90℃～

鉄および鉄さびは表 4 に示す。

2.2 測定方法

2.1 で合成した分析用試料を使用し、図 1 のフローチャートに沿って実験を行った。使用した測定装置について以下に示す。

(1) TG-DTA (熱重量 - 示差熱同時測定装置)

本装置では、試料を一定の速度で加熱することで、その酸化や分解等に起因した重量変化および試料と基準物質の温度差を測定できる。また、操作が容易、かつ、短時間で測定ができ、初期段階でのスクリーニングに優れている。合

成した硫化鉄の TG-DTA を用いた測定により、発熱挙動を確認した。試料容器はアルミ製オープンセル、試料量 0.01g、基準物質 (α -Al₂O₃、0.01g)、測定雰囲気は空気 (150mL/min)、温度は室温から昇温速度 2K/min で 300℃まで昇温した。

(2) C80 (双子型高感度熱量計)

容器底部での温度感知で測定する TG-DTA に対して、容器側面等、測定部位が広がることにより、高感度で発熱挙動を測定できる熱量計である。TG-DTA 測定で発熱を確認できた試料について、所定の昇温速度・密閉条件下で酸素の有無による発熱 (酸化発熱) の確認をするために用いた。試料容器は高圧密閉容器、試料量は 0.50g、測定雰囲気は空気または窒素、温度は室温から昇温速度 0.1K/min で 200℃まで昇温した。

(3) TAM III (等温型高感度熱量計)

周囲温度を一定温度に保持した等温条件で試料容器からの熱流束を検知する等温型熱量計で、湿度調整法により湿度調整や空気や窒素の導入が可能となる⁵⁾。等温条件下での空気と湿度による発熱の変化を確認した。試料容器はステンレス製密閉容器、試料量は 0.1g、測定雰囲気は空気または窒素、湿度は 0 または 70%、温度は 50℃で等温、測定時間は 48 時間とした。窒素 (湿度 0%) を試料容器に流通させた後に、所定の測定雰囲気に切り替えて測定を行った。

(4) SEM-EDS (元素分析付走査型電子顕微鏡)

電子線を当てたときに試料表面から放出される電子の信号量の違いを基に、拡大像を得ることで観察でき、搭載されたエネルギー分散型 X 線分析装置により、電子線で励起された特性 X 線 (試料に含まれる元素によって決まる特定のエネ

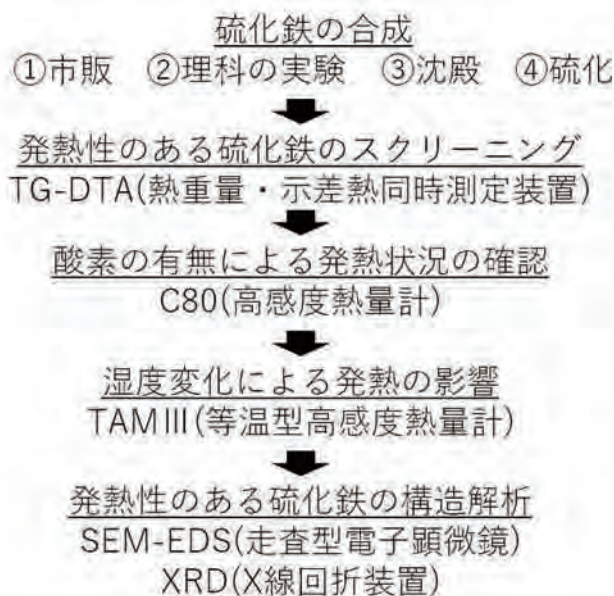


図 1 フローチャート

ルギーの X 線) を検出することで含有元素や組成比を測定できる。硫化鉄の発熱の有無による構造や組成の違いを比較するために用いた。撮影倍率は 900 ~ 8000 倍、加速電圧は 15kV とした。

(5) XRD (X 線回折装置)

X 線を試料に照射し、物質の結晶状態(原子・分子の配列状態)によって回折パターンを測定する装置である。発熱の有無による結晶構造の違いを比較するために用いた。試料フォルダーとして無反射 Si 板を使用した。

3 結果および考察

3.1 TG-DTA を用いたスクリーニング

市販の硫化鉄の結果を図 2 から図 4 に示す。図は縦軸が重量減少と熱流束、横軸が温度を示している。すべての試薬において重量変化はなかった。発熱挙動に関しては、市販①および市販③は 150℃付近に吸熱ピークが出現し、市販②は、約 130℃から吸熱反応が開始し、約 140℃で吸熱ピークを迎えた。しかしながら、全ての試料において室温付近での発熱反応は確認できなかった。

理科の実験より合成した硫化鉄の結果を図 5 および図 6

に示す。実験①について、重量は、約 150℃から減少し、発熱挙動は約 120℃で吸熱ピークが現れ、約 230℃から発熱し、約 240℃に発熱ピークが確認された。実験②について、重量は約 150℃から減少し、発熱挙動は約 120℃付近に吸熱ピークが現れ、約 180℃から発熱し、約 240℃で発熱ピークを迎えた。しかしながら、いずれの試料も室温付近での発熱反応は確認できなかった。

沈殿により合成した硫化鉄の結果を図 7 から図 12 に示す。沈殿①については、重量にほとんど変化はないが、発

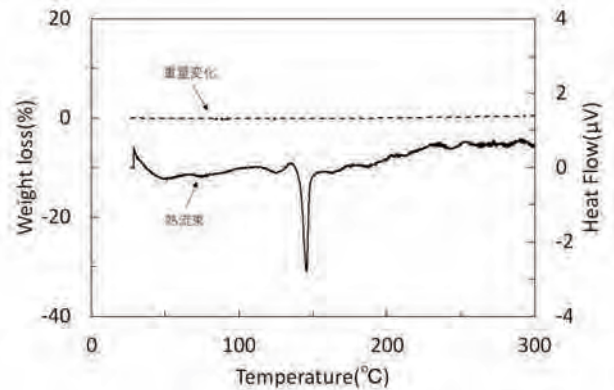


図 4 市販③の TG-DTA 測定結果

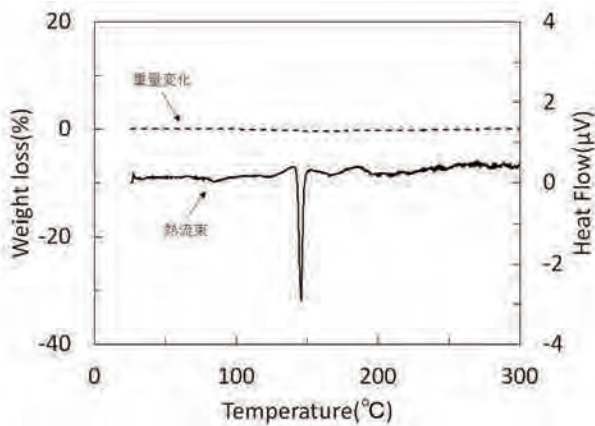


図 2 市販①の TG-DTA 測定結果

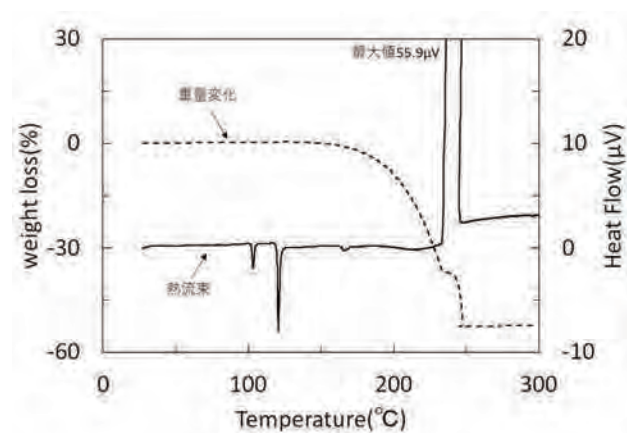


図 5 実験①の TG-DTA 測定結果

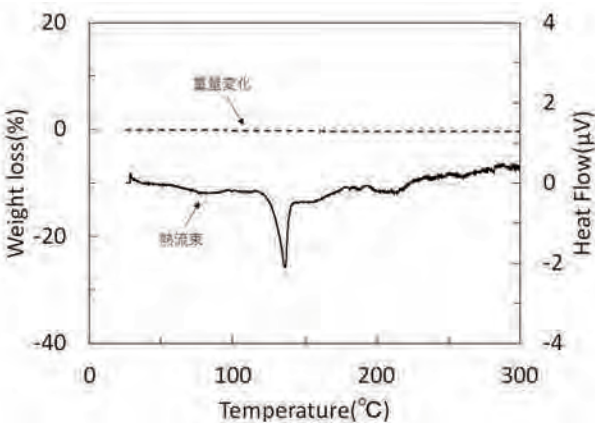


図 3 市販②の TG-DTA 測定結果

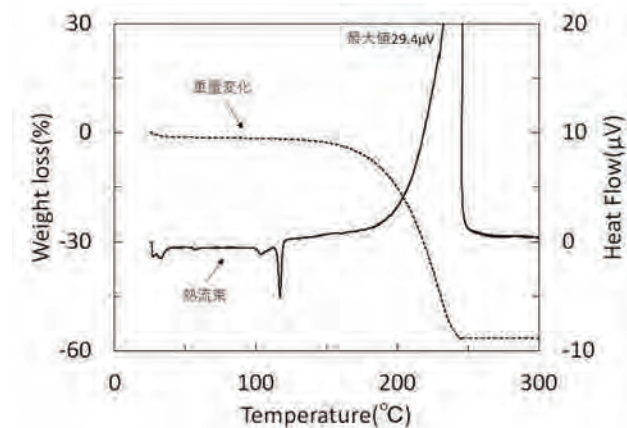


図 6 実験②の TG-DTA 測定結果

熱挙動については約90℃から徐々に発熱し、約100℃および180℃で発熱ピークが確認できた。沈殿②については、約130℃から190℃にかけて重量が約7%減少、約50℃から徐々に発熱し、約100℃および190℃で発熱ピークを確認した。沈殿③については120℃付近から約5%重量が減少、約50℃から発熱し、約100℃および約180℃で発熱ピークが確認できた。沈殿④については約140℃から大きく重量減少、約50℃から発熱し、約90℃および200℃は、発熱を確認した。

特に200℃付近では非常に大きな発熱であった。沈殿⑤については50℃付近で約5%重量が増加したのち約30%減少、50℃付近から発熱し、90℃付近および170℃付近で発熱ピークを確認した。特に170℃付近では非常に大きな発熱であった。沈殿⑥については室温から重量が約17%減少し、7%増加したのち最終的に30%以上減少した。発熱については50℃付近から発熱し50℃、100℃、180℃で発熱ピークを確認できた。特に180℃付近では大きな発熱であった。

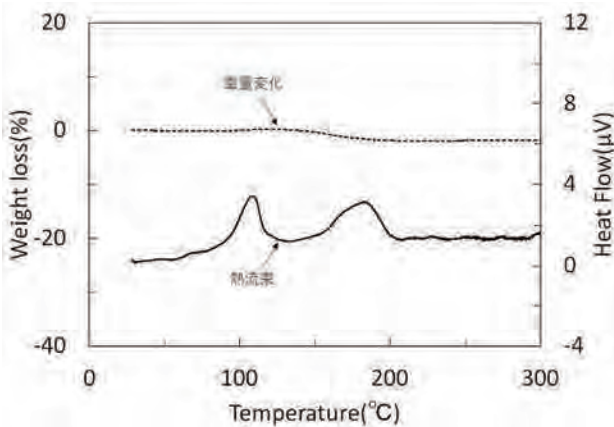


図7 沈殿①のTG-DTA測定結果

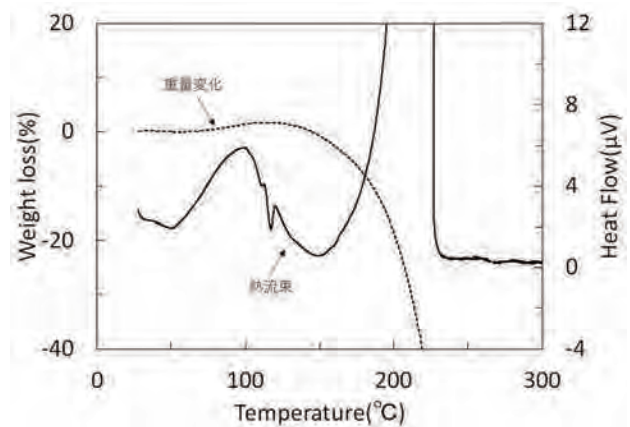


図10 沈殿④のTG-DTA測定結果

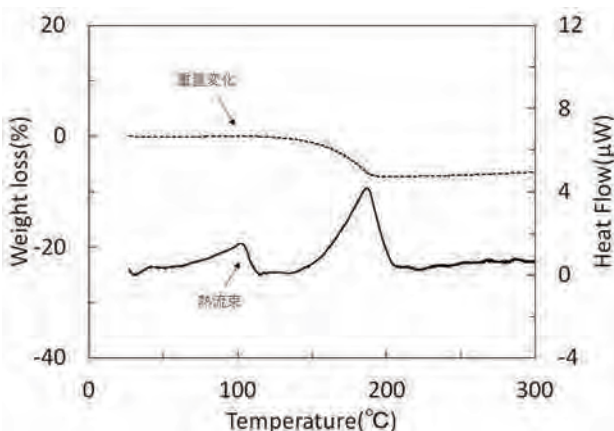


図8 沈殿②のTG-DTA測定結果

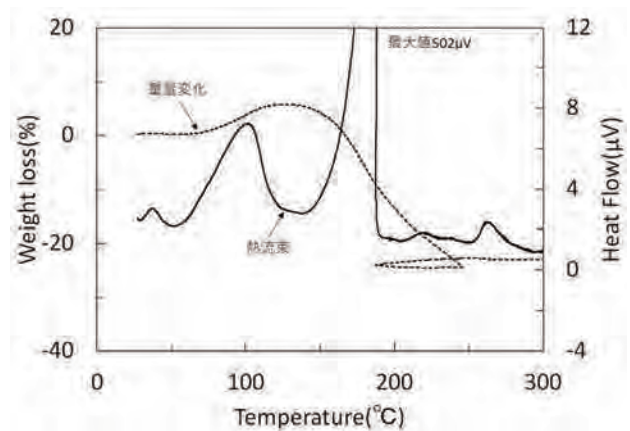


図11 沈殿⑤のTG-DTA測定結果

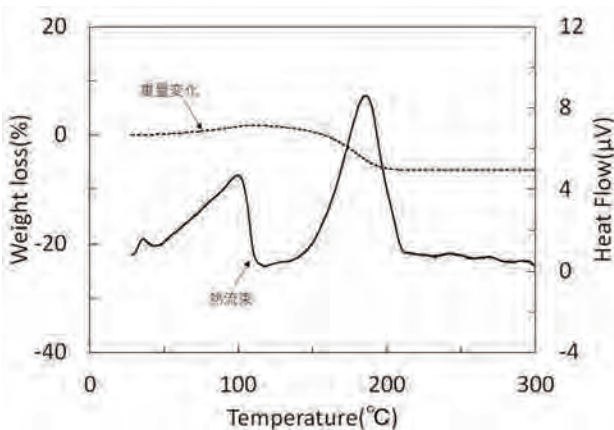


図9 沈殿③のTG-DTA測定結果

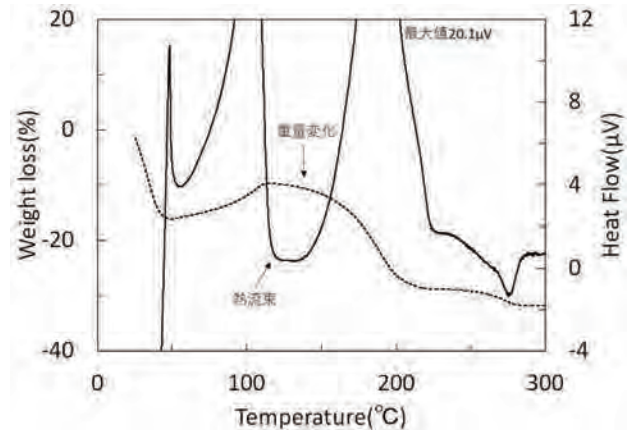


図12 沈殿⑥のTG-DTA測定結果

硫化により合成した硫化鉄の結果を図 13 から図 16 に示す。硫化①については重量に変化はなく、150℃付近に吸熱ピークを確認したが、発熱は確認できなかった。硫化②については重量変化にほとんど変化はなく、100℃付近から発熱しはじめ 150℃付近で発熱ピークを確認した。硫化③については重量に変化はなく、40℃付近から発熱し始め 120℃付近および 180℃付近に発熱ピークを確認した。硫化④については室温から急激に約 23%重量が減少し、その後は徐々に減少が続いた。室温から吸熱反応が起こったのちに 180℃付近から発熱開始し、発熱ピークが確認できた。

以上の TG-DTA の結果から、沈殿により合成した多くの硫化鉄および硫化により作成した硫化鉄 (硫化③) で室温付近からの発熱を確認した。特に硫化③である酸化鉄(Ⅲ) (赤さび) と硫化水素で合成した硫化鉄は 40℃付近から発熱があったことや実際の石油タンク等では硫化水素と酸化鉄(Ⅲ)の反応が起こる可能性が高いため、本研究では硫化③に着目して詳細に分析を行った。

3.2 C80 を用いた酸化発熱測定

試料として、TG-DTA において 40℃付近から発熱を確認した硫化③ (以下、発熱性硫化鉄) に加え、比較のため、硫化①、硫化②および硫化④を用いた。

空気雰囲気における C80 による温度上昇に伴う熱流束の測定結果を図 17 から図 20 に示す。硫化①については室温付近での発熱はなく、70℃付近から発熱し、120℃付近に幅が広い発熱ピーク、150℃付近に吸熱ピークが確認できた。硫化②については室温付近での発熱はなく、80℃付近から発熱し、90℃付近に発熱ピークが確認できた。TG-DTA と比較すると発熱ピークが低温側にシフトしていた。発熱性硫化鉄については室温から発熱があり、130℃付近に発熱ピークが確認できた。TG-DTA と同様に室温から発熱していた。硫化④については室温からの発熱はなく、110℃付近から発熱し、120℃付近に発熱ピーク、その後 140℃付近に吸熱ピークを確認できた。TG-DTA と発熱挙動が異なる点については、合成試料の組成差によるものと推測される。

次に、発熱性硫化鉄を容器内窒素雰囲気で測定後、室温まで自然冷却し、容器を空気置換して測定する操作を 2 回繰り返した。窒素雰囲気での測定したところ、室温での発熱はなく、125℃付近で発熱ピークを確認した。その後、同試料を空気に入れかえて再度測定したところ、2 回の測定において室温より少し高い温度での発熱を確認した (図 21)。この結果から、室温より少し高い温度で確認した発熱は酸化発熱であることが示唆される。また、C80 で室温より少し高い

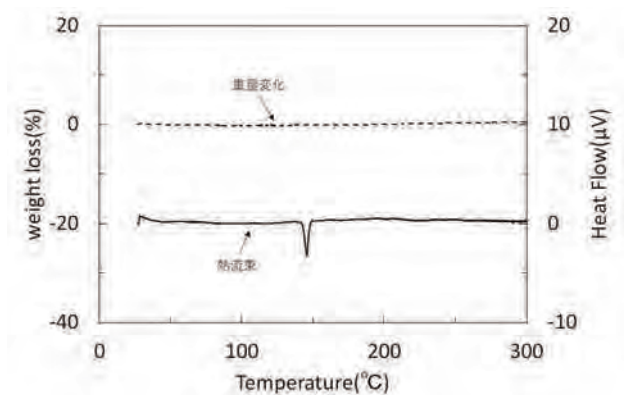


図 13 硫化①の TG-DTA 測定結果

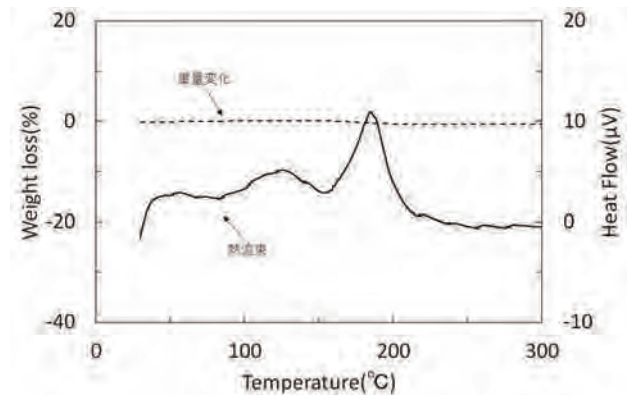


図 15 硫化③の TG-DTA 測定結果

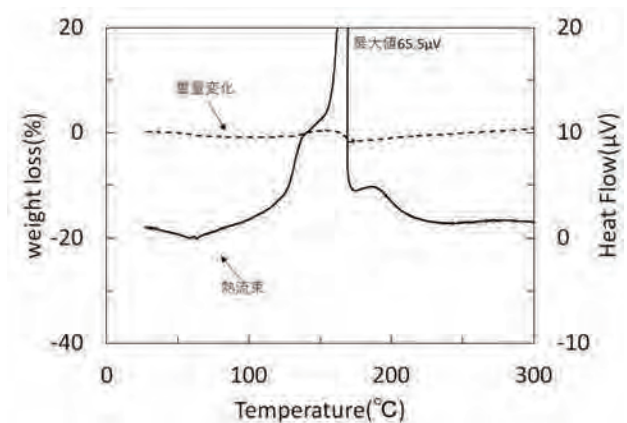


図 14 硫化②の TG-DTA 測定結果

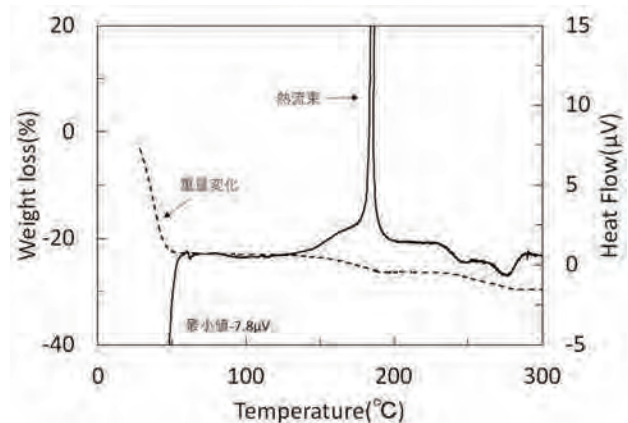


図 16 硫化④の TG-DTA 測定結果

温度のみで発熱が終了した原因は、密閉容器での測定であったため、空気(酸素)の量が限られており、早い段階で酸化反応が終了してしまったことが考えられる。

以上のC80の結果から、TG-DTA測定で室温より少し高い温度から測定終了まで発熱していた発熱性硫化鉄は、空気(酸素)の存在により、室温から酸化により発熱することがわかった。

3.3 TAMⅢを用いた湿度による発熱の影響

試料として、酸素による発熱が確認された発熱性硫化鉄を用いた。窒素雰囲気(湿度0%)における発熱性硫化鉄に発熱が見られなかったことから、TAM測定の基本ラインとした。湿度の条件は、空気雰囲気湿度0%、空気雰囲気湿度70%、窒素雰囲気湿度70%で設定した。いずれの条件においても発熱が確認され、特に空気雰囲気湿度70%の時に大きく発熱した(図22)。また、発熱ピークの

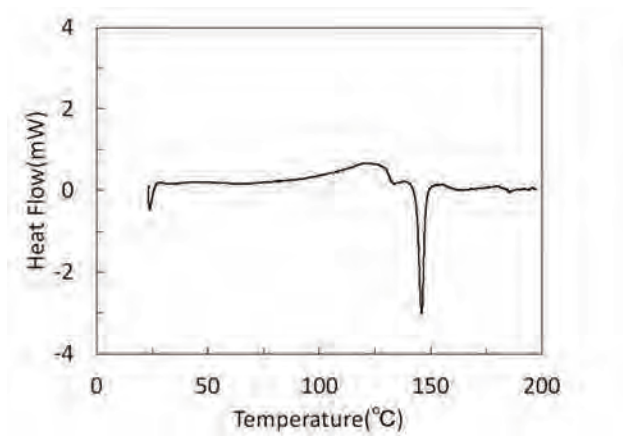


図17 空気条件下における硫化①のC80測定

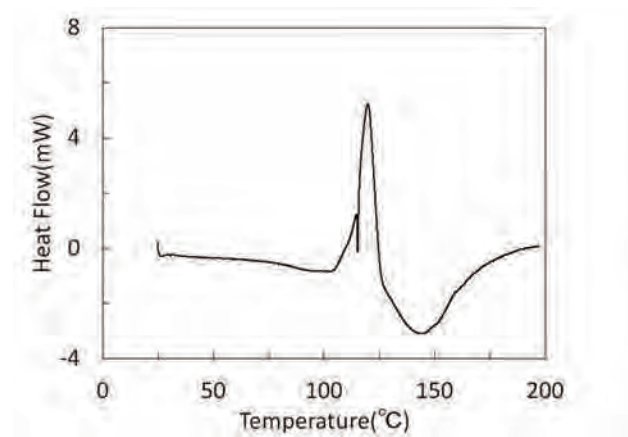


図20 空気条件下における硫化④のC80測定

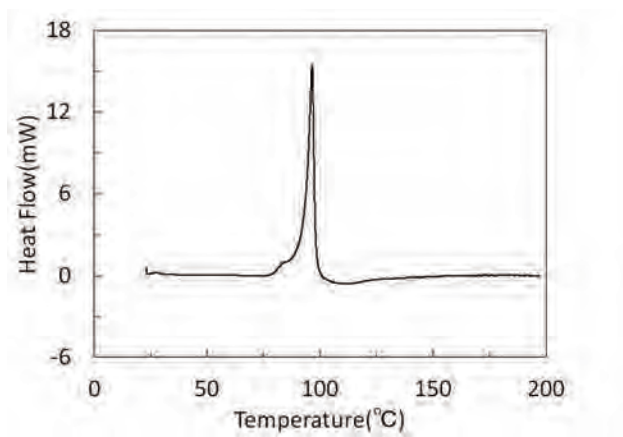


図18 空気条件下における硫化②のC80測定

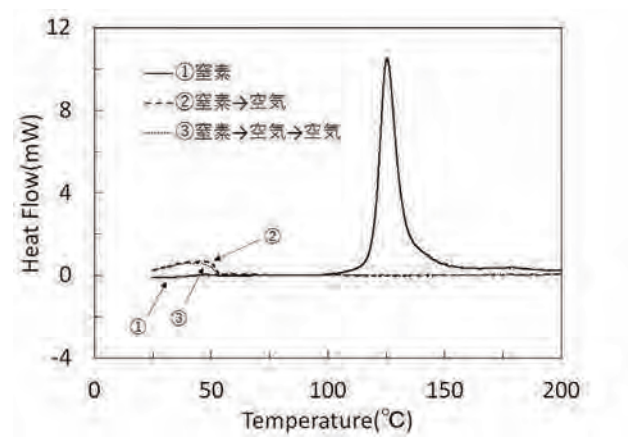


図21 窒素条件下における硫化③のC80測定

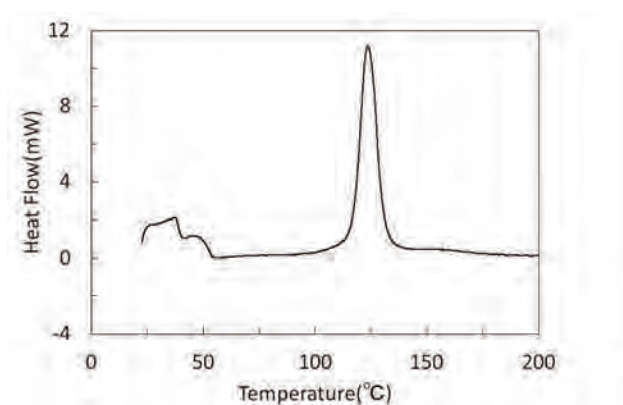


図19 空気条件下における硫化③のC80測定

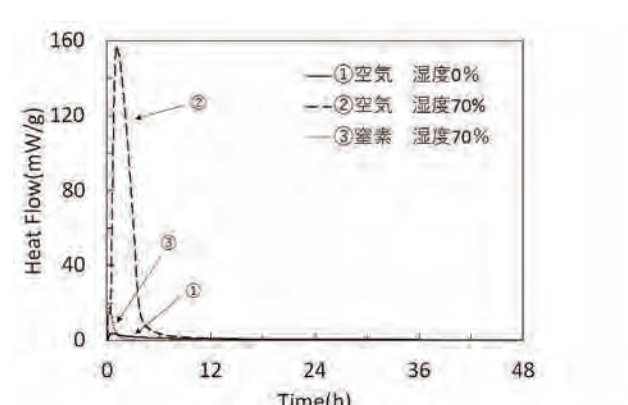


図22 湿度70%における硫化③のTAMⅢ測定

発熱量を図23にまとめたところ、空気雰囲気湿度0%に対して空気雰囲気湿度70%においては10倍以上の発熱量があることがわかった。酸素がない窒素雰囲気湿度0%については発熱が見られなかった一方、窒素雰囲気湿度70%の条件でも発熱が確認されたのは発熱性硫化鉄と水の吸着熱によるものだと考えられる。以上の結果から、湿度の高低が発熱性硫化鉄の発熱量に大きく影響を及ぼすことがわかった。

3.4 SEM-EDS および XRD を用いた観察および元素分析

試料として発熱がない市販①、発熱性硫化鉄(窒素保管、大気保管)、基準物質として酸化鉄(Ⅲ)の4種類を用いた。市販①は結晶構造をしており、元素分析したところが鉄(約57%)と硫黄(約33%)が多くを占めていた。(図24)。酸化鉄(Ⅲ)は結晶構造が確認でき、元素分析したところが鉄(約68%)と酸素(約29%)が多くを占めていた。(図25)。ここで% (パーセント) は質量%とした。大気中で保管した発熱性硫化鉄は一部結晶が確認でき、結晶部分を元素分析したところ硫黄(約92%)であった。また、結晶に付着している粒子を分析したところ、酸素と鉄が混在しており、酸素と鉄を巻き込んだ硫黄の結晶となっていた(図

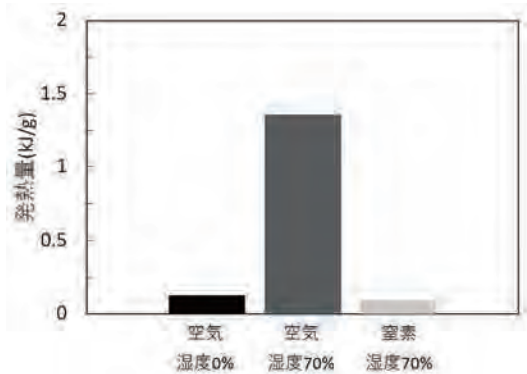


図23 TAM III測定結果のピーク積分による発熱量比較

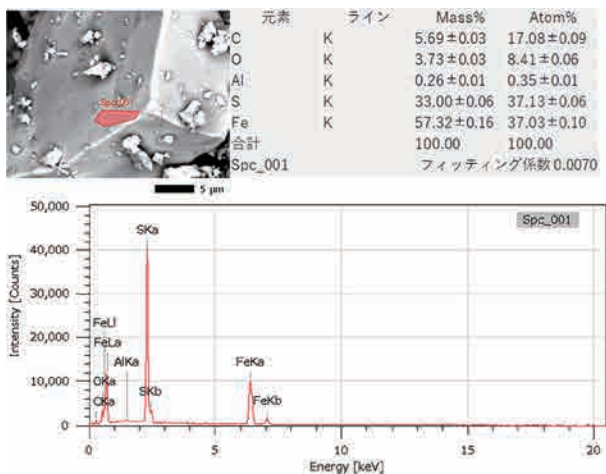


図24 SEM-EDSによる市販①の画像および元素分析

26)。窒素中に保管した発熱性硫化鉄には細かい粒子(5μm程度)が点在しており、そのうちの1つを元素分析したところ鉄(約68%)、酸素(約18%)および硫黄(約8%)であった(図27)。しかしながら、他のさらに細かい粒子(1μm程度)は、それぞれの粒子によって成分が異なっており、全体傾向を把握するため、元素マッピング分析を実施した。その結果は、鉄(緑色)が細かい粒子およびさらに細かい粒子にかかわらずまんべんなく分布していた一方、細かい粒子に関しては鉄と酸素または鉄と硫黄が複合(緑色と重なる部分)して存在していた(図28)。以上の結果から、発熱性硫化鉄は窒素下では鉄と酸素と硫黄が不均一に存在しているが、空気(酸素)下では硫黄の結晶が生成されることが明らかとなった。また、XRD測定試料として、先に測定したSEM-EDSと同様に発熱がない市販①、酸化鉄(Ⅲ)、発熱性硫化鉄(窒素保管、大気保管)の4種類を用いた。測定の結果、市販①は六方硫化鉄のピーク⁶⁾と一致し、他の3種類においては

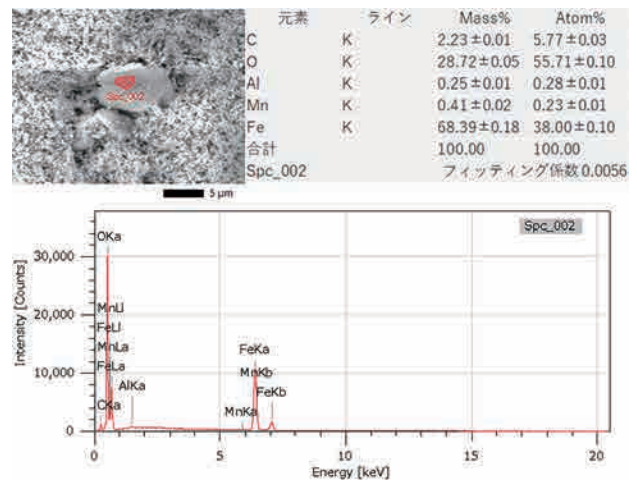


図25 SEM-EDSによる酸化鉄(Ⅲ)の画像および元素分析

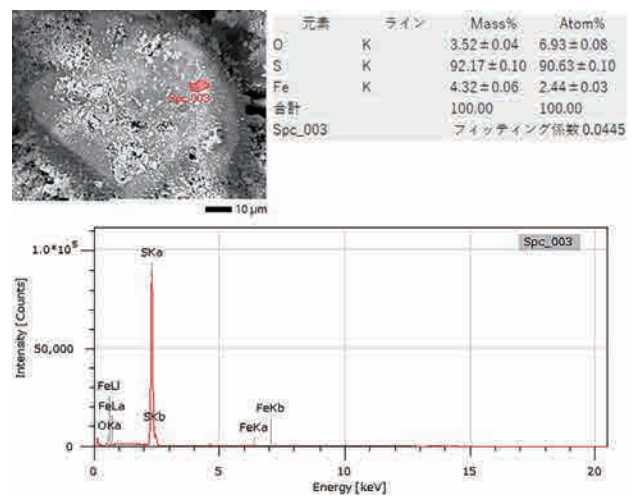


図26 SEM-EDSによる大気中に保管した発熱性硫化鉄の画像および元素分析

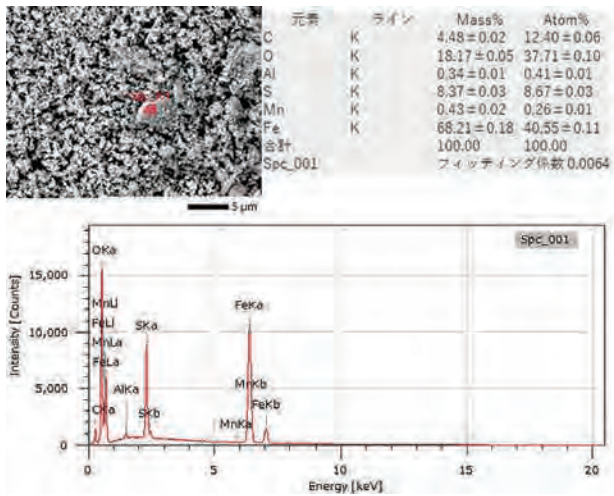


図27 SEM-EDSによる窒素中に保管した発熱性硫化鉄の画像および元素分析

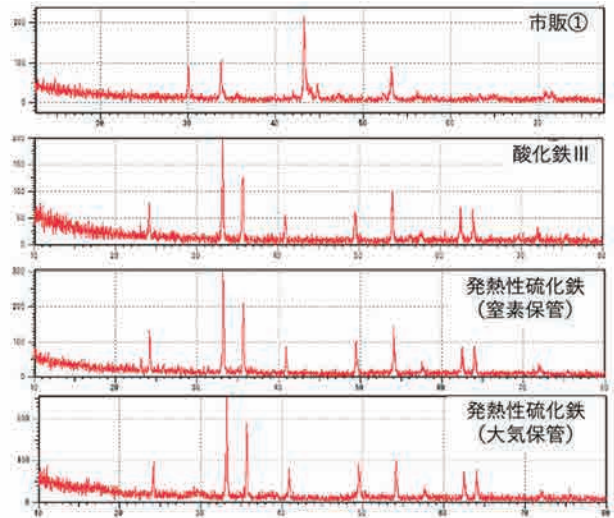


図29 XRD測定におけるピークの比較

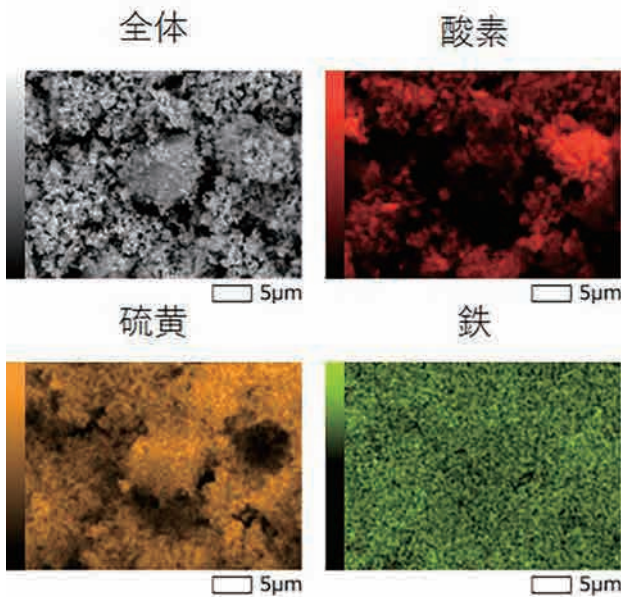


図28 窒素中に保管した発熱性硫化鉄の元素マッピング分析 (着色部の色が濃い箇所ほど成分濃度が高い)

同様のピークを検出し、 α -酸化鉄のピーク⁷⁾と一致した(図29)。XRD測定結果から、発熱性硫化鉄(窒素保管、大気保管には)結晶性の硫化鉄は含まれていなかった。このことから、発熱性硫化鉄はいずれの保管方法においても発熱しない市販の硫化鉄とは異なる構造であり、また、 α -酸化鉄の結晶も存在することがわかった。

3.5 考察

硫化水素が反応し生成される硫化鉄(発熱性硫化鉄)を対象にC80による高感度熱分析を行なった結果、室温からの発熱は酸素がある条件下のみで起こったことから、室温からの発熱は、発熱性硫化鉄と酸素との酸化反応によるもの

だと推定された。TAMⅢによる高湿度(湿度70%)測定において、さらに発熱量が増加したことから、酸素と硫化鉄の発熱には、水分も影響していることがわかった。また、市販の硫化鉄と発熱性硫化鉄をSEM-EDSで観察し元素分析を行ったところ、市販の硫化鉄は、硫化鉄の結晶が確認された一方で発熱性硫化鉄は、酸化反応前は鉄と硫黄と酸素が複合して存在しており、大気条件下に晒すと硫黄の結晶が確認された。このことから発熱性硫化鉄の発熱のメカニズムは、鉄と硫黄と酸素が複合した微細な粒子から硫黄の結晶が析出するときに起こることが推定された。

実験結果から石油精製の各種装置および石油タンク内で、硫化水素と酸化鉄(Ⅲ)(赤さび)が無酸素状態で反応して生成した硫化鉄が自然発火の原因物質となる可能性が推定された。危険物タンク内で発熱性硫化鉄が生成している可能性がある場合は、自然発火の危険性を低減させる方策として、空気(酸素)の量を制限し、緩慢酸化させることが考えられる。

4 まとめ

本研究では、硫化鉄の自然発火について、様々な条件下で硫化鉄を合成し、発熱危険性のある硫化鉄について熱量計等を用いて測定を行った。無酸素雰囲気下で酸化鉄(Ⅲ)(赤さび)と硫化水素が反応し生成した硫化鉄は、空気中において室温から発熱した。また、高湿度(湿度70%)測定において、さらに発熱量が増加したことから、硫化鉄の発熱には水分も影響していることがわかった。実験結果から、石油精製の各種装置および石油タンク内において無酸素状態で生成した硫化鉄が自然発火の原因物質となる可能性が推定された。

参考文献

- 1) 総務省消防庁, 硫化鉄に係る火災事故防止対策の徹底について, 平成29年6月16日消防危第135号, 2017
- 2) 山口舞子, 「物質の成り立ち」(中学校第2学年) 鉄と硫黄の化合, 定番! 化学実験(小学校・中学校版) 21, 52巻, 11号, 2004
- 3) 共立出版, 化学大辞典9(縮刷版), 1964
- 4) Ping Li et al., Research on the danger of fires in tanks with sulfur, Fire Safety Journal 40, 331-338, 2005
- 5) 岩田雄策, 金属粉の微少発熱挙動に与える湿度の影響, 消防研究所報告第112号, 13-19, 2012
- 6) S.J Kuhn et al., FeS:Structure and Composition Relations to Superconductivity and Magnetism, Physica C:Superconductivity and its Applications 534, 29-36, 2017
- 7) M.S.Islam et al.,Hydrothermal Novel Synthesis of Neck-structured Hyperthermia-suitable Magnetic (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Nanoparticles, Journal of scientific reseach 4,99-107, 2012

Study on Thermal Behavior of Iron Sulfide with Various Calorimeters

(Abstract)

Tsubasa Takahara and Yusaku Iwata

(Accepted September, 21, 2022)

Iron sulfide causes fires in hazardous material facilities due to its oxidation heat. However, there are few reports regarding to hazardous properties of the iron sulfide. Several types of iron sulfide samples are synthesized in different ways in this research. Some types of calorimeters (TG-DTA and C80 calorimeter) were used in order to grasp their exothermic behavior in various experimental conditions. Furthermore, the observation and analysis of their samples were conducted with a scanning electron microscope and an X-ray diffractometer.

The experimental results revealed that the exothermic iron sulfide was formed by the chemical reaction of iron oxide and iron sulfide under an anaerobic condition. The heat generation began at room temperature generating crystalline sulfur by the oxidation reaction when the exothermic iron sulfide was exposed to air. In addition, it was found out that its exothermic property increased by moisture.

所外発表論文

目 次

Investigation of Accelerated Degradation Methods to Cause Blisters for Non-Defective Vinyl Ester Resin Glass Flake Organic Coatings	Koya Tokutake, Shinji Okazaki and Shintaro Kodama ……31
--	--

- おことわり -

ここに掲載されている論文は、他機関の発行する雑誌等から転載されたものであるためインターネット上では公開しておりません。

これらの論文の閲覧を希望される方は消防研究センターまでお問い合わせください。

Articles of Staff of NRIFD Published by Outside Organizations

Contents

Investigation of Accelerated Degradation Methods to Cause Blisters for Non-Defective Vinyl Ester
Resin Glass Flake Organic Coatings Koya Tokutake, Shinji Okazaki and Shintaro Kodama ……31

NOTICE

The papers listed here are unavailable in this cite because their copyrights belong to other organizations.

Contact us if you are interested in a paper in the list.

消防研究所報告

通 卷 131 号

令和 4 年 11 月 30 日発行

禁無断転載

編 集
発 行

消防庁 消防研究センター

〒 182-8508 東京都調布市深大寺東町 4 - 35 - 3

電話 (0422) 44 - 8331 (代表)

<http://nrifd.fdma.go.jp>

印 刷

(株)三州社

〒 105-0012 東京都港区芝大門 1 丁目 1 番 21 号



消防庁 消防研究センター
〒182-8508 東京都調布市深大寺東町4-35-3

<http://nrifd.fdma.go.jp>

National Research Institute of Fire and Disaster
35-3, Jindaiji Higashimachi 4-chome,
Chofu Tokyo 182-8508 Japan