

第8回 講義内容例

第8回は、化学物質のリスク評価と管理(1)として、環境基準設定の考え方や、不確実性について説明し、基準値の意味を理解してもらおう。

- 環境基準とは？
- 摂取量と悪影響との関係
慢性毒性と発がん性の環境基準設定の考え方、閾値の有無
- 環境基準の設定方法
不確実係数とは？
- 閾値がある場合の環境基準の設定方法(水質、大気)
- 閾値がない場合の環境基準の設定方法(水質、大気)
- 環境基準等の設定事例
ジクロロメタン、ベンゼン、塩化ビニルモノマー、ダイオキシン等
- 環境基準と作業環境基準との違い
- 演習 毒性情報等を与えて、実際に環境基準を算出してもらおう。

第9回 講義内容例

第9回は、化学物質のリスク評価と管理(2)として、情報発信とリスクコミュニケーションについて説明し、リスクの正しい理解と必要性について理解してもらおう。

- リスク認知とは？
- リスク認知のバイアスの例
- 化学物質のリスクコミュニケーションとは？(リスクコミュニケーションの定義)
- 化学物質のリスクコミュニケーションにおける10の誤解
- 行政・企業等のための7つの基本原則(米国 EPA)

- 市民団体等のための7つの基本原則
- リスクとリスク認知を整合させるためのリスクコミュニケーション
- クライシスコミュニケーションとは
- 演習 不適切なリスクコミュニケーションにより社会問題となった事例を取りあげ、どのようにすべきであったかを議論する。

第10回 講義内容例

第10回は、環境影響評価とLCAについて説明し、各評価方法の理解を深めてもらおう。

- 環境アセスメントとは
- 環境アセスメントとライフサイクルアセスメントの定義
- 環境アセスメントの概要
- 環境アセスメント、スクリーニングの手順
- 環境アセスメントの調査、予測、評価の項目(環境要素)
- 戦略的環境アセスメント
- ライフサイクルアセスメントとは(環境アセスメントとの違い)
- LCAの構成(ISO14040/44による)
- LCA関連のISO規格
- 製品のライフサイクルとライフサイクル的な視点の意義と今後
- 演習 事業者が環境アセスメント/LCAを行うことのメリット、デメリットをまとめなさい。

第11回 講義内容例

第11回は、資源とバイオマス利活用について説明し、循環型社会構築のためのバイオマスの有用性について考えてもらう。

- バイオマス利活用における効果と課題
- バイオマスの有効利用の例～稲作(麦作)におけるバイオマスの有効利用
- なぜ、農山村で脱バイオマスが進んだのか？
- 国内でのバイオマス利活用の状況
- わが国における国内総生産とエネルギー供給の変化
- ラグーンにおける温室効果ガス排出量実測
- 食用油とバイオ燃料
収量、生産におけるエネルギー資源の消費量
- 自立型地域社会の実現
排水に流出する有機炭素量の比較
プランテーション周りの炭素、窒素および無機肥効成分等の収支
既往研究との GHG 排出量の比較
ラグーンからのバイオガスを回収例
- バイオマスを利用した地域エネルギー自立システム
- バイオマス利活用に関する国家戦略・政策
- バイオマス生産におけるライフサイクルの視点
- バイオマス利活用の先に、どのような社会をめざす？
- バイオマス利活用の要点
- 演習 国内でバイオマス利活用の促進のための方策について、考えてもらい議論する。

第12回 講義内容例

第12回は、環境管理と対応技術(1)として、排ガス処理技術について説明し、処理の原理や特徴を理解してもらう。

- 大気汚染の主な対策技術
- 燃料の定義、種類および特徴
- 燃料中の窒素及び硫黄含有量
- 排煙脱硫装置
- 脱硫プロセスと代表的な脱硫装置の例
- 排煙脱硝装置
- 脱硝技術と代表的な脱硫装置の例
- ダストの性状
- 集塵技術と代表的な集塵装置の例
- 有害ガスの吸収技術と代表的な装置の例
- 有害ガスの吸着技術と代表的な装置の例
吸着剤の種類と特徴、吸着等温線
- 演習 ガス吸収やガス吸着の工学的な計算演習

第13回 講義内容例

第13回は、環境管理と対応技術(2)として、水処理技術について説明し、処理の原理や特徴を理解してもらう。

- 水処理の除去目的物質
- 単位操作の分類
- 除去目的物質と処理方式の組み合わせ、各処理技術の原理
- 基本的なプロセスの流れ
- 代表的な水処理システム(浄水処理)
- 代表的な水処理システム(下水処理)
- 代表的な水処理システム(事例:横浜国立大学での水処理と再利用)

- ・ 演習 様々な水中汚濁物質①溶解性易分解性有機物、②溶解性難分解性有機物、③粘土粒子などの懸濁物質、④油が含まれている排水に対して、それぞれをどのような順序で組み合わせたら良いか。除去対象となる水中汚濁物質との関係性を考慮しながら説明せよ。

単位操作：活性汚泥、浮上分離、液液抽出、凝集沈殿、活性炭処理、電気透析、

塩素消毒、スクリーニング、蒸留、自然沈殿

第14回 講義内容例

第14回は、環境管理と対応技術(3)として、土壌汚染対策技術について説明し、処理の原理や特徴を理解してもらおう。

- ・ 土壌汚染調査方法：土壌汚染対策法での調査
- ・ 土壌汚染の浄化技術：汚染拡散防止対策
- ・ 土壌汚染の浄化技術：汚染物質除去対策
- ・ 除去対策技術の特徴
- ・ 代表的な除去対策技術の原理と概要
- ・ 自然浄化・自然減衰
- ・ 土壌環境基準の意味と浄化目標値
- ・ 土壌汚染対策の今後の課題
- ・ 実習 検知管を用いた効率的な調査技術である、気化検知管法を体感してみる。

第15回 講義内容例

第15回は環境管理と対応技術(4)として、廃棄物処理、リサイクル技術について説明し、処理の原理や特徴を理解してもらおう。

- ・ 廃棄物の定義と種類
- ・ 焼却の歴史と目的
- ・ 廃棄物処理・処分の流れ
- ・ 廃棄物の焼却技術
- ・ 発生抑制の技術
- ・ 中間処理の技術
- ・ 廃棄物の最終処分技術
- ・ 最終処分場の種類
- ・ 埋立処分場の中での化学や工学
- ・ 埋立処分場による環境問題
- ・ 循環・適正処分の各プロセス
- ・ 循環資源のリサイクル
- ・ 環境への排出管理技術と汚染修復技術
- ・ 有害化学物質の環境保全技術
- ・ 持続可能社会を目指した環境問題への対処
- ・ 全体を通じた感想・意見
適切に化学物質が管理され、持続可能社会を実現するための自身の考えや意見をまとめてもらう。

6.2.4 材料・機械安全工学分野

材料・機械安全工学分野に関して本プロジェクトで提案する講義内容の参考例を示す。時間配分や講義内容については参考例であり、実際に講義を実施する者の専門性により、当然異なるものとなる。本プロジェクトでは、引き続き加除修正してバージョンアップを図る。

第1回 講義内容例

第1回は材料・機械安全工学に関する事故統計や過去や最近起きた事故事例を紹介し、この分野の位置付けとこの科目の見通しを明確にする。

- き裂、腐食等に起因する事故の統計
- 材料安全に関する事故事例の紹介と科学的考察
たとえば、
 - リバティ船の事故の概要及び原因・教訓
 - コメット機の事故の概要及び原因・教訓
 - JAL123 便の事故の概要及び原因・教訓
 - 温度サイクルはんだ疲労破壊について
 - チップ実装構造のばらつき評価について
 - スペースシャトルにおける錫のウイスカーのリスクについて
 - 石油貯蔵タンクの腐食による危険物の漏えい事故について
 - 土壌埋設水道管の破裂事故について

演習問題例

材料損傷に起因する事故例を1つ調べ、事故の経緯と科学的側面から感想を書きなさい。事故の経緯については順番に箇条書きでまとめなさい

第2-5回 講義内容例

第2-5回にかけて材料の主要な損傷モードである疲労破壊の概要と基礎知識を説明する。

- き裂の有害性について
- 応力集中について
- 疲労について
- 高サイクル、低サイクル疲労について
- パリス則、マイナー則等について
- 実際の事例について
- 演習

第6-9回 講義内容例腐食の定義について

- 腐食反応について
- 腐食反応を構成する電気化学反応について
- 湿食、乾食、腐食形態の例について
- ボルタ電池について
- 実際の事例について
- 演習
例えば、電位-pH 図の解釈

第10-12回にかけて信頼性設計についての概要と基礎知識を説明する。

- 鋼材の強度
- 強度データの種類
- 破壊確率について
- 安全率について
- 演習内容

第 13-15 回にかけて信頼性についての概要と
基礎知識を説明する。

- 信頼性について
- ETA について
- FTA について
- カットセット、パスセットについて
- 構造重要度について
- 演習

6.2.5 教育コンテンツの一例

教育プログラムに従って、教育コンテンツを整備することができたので、その一部分を以下に示す。

6.2.5.1 化学安全工学における教育コンテンツの一例

1

化学安全工学

- ▶ **安全工学の歴史**
- レスポンスブル・ケア
- 化学物質の性質と管理
- 燃焼の定義とその形態
- 気体燃焼
- 液体燃焼
- 固体燃焼

2

安全工学の歴史 ～ 安全の3E

Engineering・・・技術的対策

施設、設備、操作などに潜んでいる危険性を予知し、この危険性の発現を防止する対策。

原料、中間製品、最終製品の物性をはじめ、化学反応を伴う場合には、反応機構、反応速度、反応平衡、反応熱などの各種の特性値だけでなく、反応容器の材質や加工法なども吟味検討する。⇒ 事故の未然防止を最優先に考え事故によってもたらされる被害の低減化ないしは局限化対策を付加する

Education・・・教育的対策

家庭教育、学校教育および社会教育を通じて、安全についての態度(考え方)、知識(安全技術)、動作などを教え訓練することで身につけさせ、かつ実践できる能力を付与する。

Enforcement・・・規制対策

官公庁、学協会その他で規制されている種々の基準にあった対策のこと。

- 命令基準: 強制力を持つ基準であるが事故の未然防止と被害の局限化と低減化のために遵守すべき最低要求事項、労働安全衛生法、高圧ガス取締法、消防法など。
- 防衛基準: 自主的に定めた安全指針や工業規格など。

3

安全工学の歴史 ～ 安全対策の発展(1)

第一段階
70年代以前

事故

事故とは個人の不注意や未熟さによって起こるものだから、それに対する再発防止対策というのは個人責任主義、つまり個人を処罰することによって解決されるという思想。

システムを作るという最も重大な意思決定を下したのは自分なのだということが朝上げになって、現場でハルブ操作を間違えた作業員とか、現場のチームの判断ミスというレベルで思考が止まっている。

事故が起こると、社長が「誰だ、事故を起こした奴は」という発想。

経営者が現場の人間だけに責任を押しつけて、巧みに逃れた上で、現場作業員などのモラルの向上とか意識を高めるということを取り続けた。

4

安全工学の歴史 ～ 安全対策の発展(2)

第二段階
70年代・80年代

事故

事故というものは、個人のミスが絡んだにしてもそれだけでは起こらない。ミスが起こらないようにしていたか、あるいはミスがあっても大事故に繋がらないように防ぐシステムがあったかどうかという大きな枠組みこそ重要。

所注は……
 ・管理者の勤務管理が杜撰であったり、強制的に長時間労働をさせていた。
 ・タクシーや長距離トラックが交通事故を起こした場合、責任者が処罰の対象。
 ・ホテル・ニュージャパンの火災では、防火対策手抜きが経営責任が問われた。

組織の上層部の責任を重視する方向に変化してきた。

同時に現場では、事故調査をきちんとして
 ・教訓を生かしていこう
 ・組織に反映していこう
 ・事前に安全性のアセスメントを行い、落とし穴がないようにしよう
 という取り組みが進む。

5

安全工学の歴史 ～ 安全対策の発展(3)

第三段階
現代

事故

マネジメントのモラルが問われるようになってきた

To err is human, to forgive divine
 【過ちは人の常、許すは神の業】
 「人はミスを犯す」という前提に対して、予測できるミスに対してフル・フルーフの対策を講じていなかった際に何か問題が起こった。それはミスを犯した人間の責任ではなく、対策を立てなかったマネジメントの責任という認識。

これからの時代は……
 予測できなかったインシデント・アクシデントを、徹底的に調査をした上で、実際に何をすべきかを考えて実行しようとするのが管理者の責任。
 この責任をとることが、マネジメントに立つ人の最低限のモラル

事故防止と安全対策は、組織やシステムの問題として
 取り組まないと確保できない

安全工学の歴史 ～安全対策とは

すべての安全に到達する一義的な方法はない。

安全文化の主体は「人」

1995年 科学技術基本法

包括的な議論を除いて、すべて個別な対象を取り扱いことになる。個々の安全対象分野は、それぞれ固有の技術によって構成されることから、安全を達成するには、人文・社会学を含むあらゆる分野の学問を動員して、工学的手法を用いて、問題解決にあたるべき。

安全文化の主体は「人」であり、「人」を大事にしながら「技術」と調和を図るのが安全に対する知識体系

1995年に制定された科学技術基本法により、グローバル化した経済活動と技術の急速な進歩の中で、さらなる科学技術水準の向上を図ることが取り決められた。これにより、

1 科学技術を担う技術者の責任の増大
2 高い専門性を有するより多くの技術者を養成し、確保することが必要

とされた。そこで、技術者の養成・確保のために、継続的な教育を適じ資質と能力の向上を図るシステムの構築が求められている。

レスポンスブル・ケア～化学物質とは

化学的な観点から定義される「化学物質」

法律で対象となる「化学物質」

私たちの身のまわりにある総ての物質は、化学物質の集まりであり、自然に存在するもの、人為的に作られたもの、非意図的に出来たものもすべて含まれる。

したがって、石油から得られるベンゼンやトルエン等だけでなく、自然界に存在する水や窒素、酸素、食塩、あるいは酒類に含まれるエチルアルコール、人体を構成しているタンパク質や脂肪、ペットボトルの素材であるポリエチレンテレフタレート(PET)等もすべて化学物質。

化学物質を対象とした法律は多くあるが、それぞれの法律の目的の違いや「同じ内容を複数の法律で規制しない」という原則から、化学物質の定義も異なる。

例えば、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(略称:化審法)では「元素又は化合物に化学反応を起こさせることにより得られる化合物」と定義しており、労働安全衛生法(略称:安衛法)では「元素又は化合物」と定義している。

※現在、世界全体では、化学物質として実態性由来のものを合わせて数千万種類を数える物質が発見または研究・開発されている。その中で工業的に製造されて世の中で流通している化学物質は、10万種類ともいわれている。

安全工学の歴史 ～技術者の継続教育・資格の必要性

1 経済のグローバル化や情報化による社会の変化により、個人の専門性が一層優先され、個人の能力や権限とそれに伴う責任が明確になる。つまり自己責任で国際化、情報化社会を生き抜くことが求められる時代となったこと。

2 今後雇用の流動性が高まることから、生涯にわたり自己の専門能力を継続的に向上させ、雇用し得る価値を客観的に証明する機関による資格や、継続教育記録を用意しておくことも必要。

3 化学物質を取り扱う分野では、国際競争を生き抜くための機能化、ファイン化製品への移行により技術の高度化、多様化、複雑化が進んだこと。

人材の面では少子化や安全な環境で育ったがゆえに、危険に対する感性の低下への懸念。技術の分化・専門化・コンピュータ化による技術のブラックボックス化

自己の技術的専門性・倫理観を明確にしておく必要性
国際的に通用する高い専門性を有する優れた技術者という社会からの要請

レスポンスブル・ケア～時代背景

時代背景

地球環境問題や工業化地域の拡大などによる「環境・安全・健康」に関する問題の広がり、また、技術の進歩により発生する新たな問題等に対して、化学物質に関する環境・安全・健康を規制だけで確保していくことは難しい。

化学製品を扱う事業者が、環境・安全・健康を確保していくために責任ある自主的な行動をとることが今まで以上に求められる時代。

1984年～1985年
1984年インド・ボパールで発生した農薬の製造工場における毒ガスの流出事故が契機となり、1985年カナダ化学工業協会が社会に対して責任ある行動が必要と判断し、自発的にレスポンスブル・ケア運動を開始

1992年
1992年国連環境開発会議(UNCED)で採択された「アジェンダ21」(行動計画)のひとつとして奨励されている

1995年～2012年
1995年4月日本化学工業協会の中に、化学物質を製造し、または取り扱う企業74社が中心となり、日本レスポンスブル・ケア協議会(Japan Responsible Care Council)が設立され、それまで各企業が独自に行っていた環境・安全関連の活動を統一・活発化し、社会の理解を深めていくこととした。
2012年4月会員企業93社

化学安全工学

安全工学の歴史

・ **レスポンスブル・ケア**
化学物質の性質と管理
燃焼の定義とその形態
気体燃焼
液体燃焼
固体燃焼

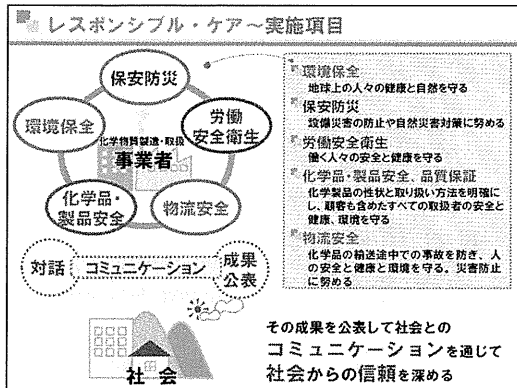
レスポンスブル・ケア～レスポンスブル・ケアとは

レスポンスブル・ケアとは

世界の化学工業界は、化学物質を製造し、または取り扱う事業者が自己決定・自己責任に基づき、化学物質の開発から製造、流通、使用、最終消費を経て廃棄に至る全ライフサイクルにわたって、自主的に「環境・安全・健康」を確保し、活動の成果を公表し社会との対話・コミュニケーションを行い改善を図っていく自主管理活動をしている。

この活動を「レスポンスブル・ケア(Responsible Care)」と呼んでいる。

開発 製造 物流 使用 最終消費 廃棄

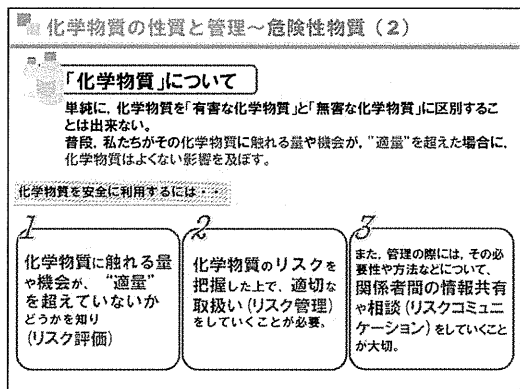
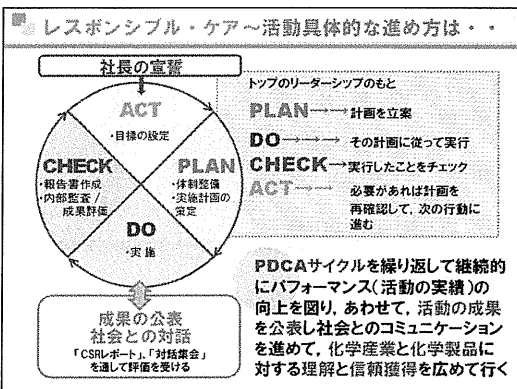
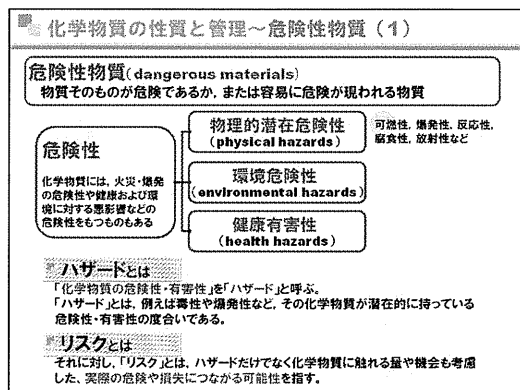
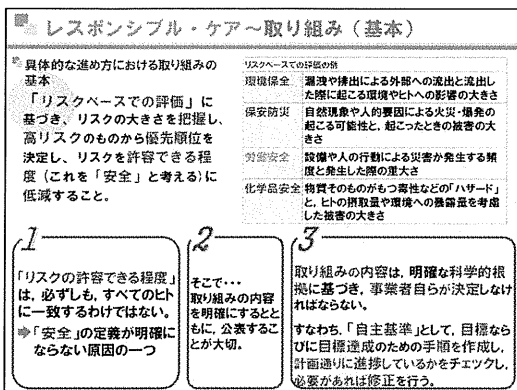


化学安全工学

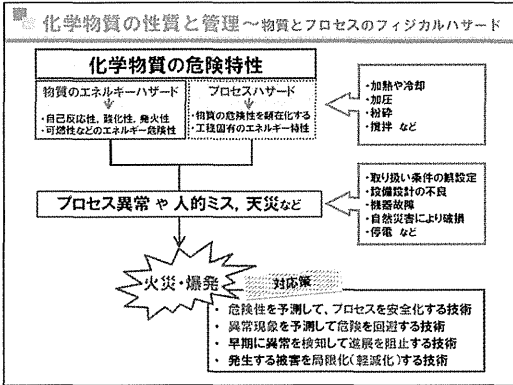
安全工学の概説

レスポンスブル・ケア

- ▶ **化学物質の性質と管理**
- 燃焼の定義とその形態
- 気体燃焼
- 液体燃焼
- 固体燃焼



18



21

化学物質の性質と管理～酸化性物質の危険性と事故例2

酸化性固体の一般的特性

- 常温、常圧下で固体比重は1より大きく、一般に水に溶けない
- 不燃物質である
- 水と作用すると発熱する
- 強酸剤で反応性に富み、強酸性に触れると分解して酸素を放出する
- 各種塩類のナトリウム塩は潮解性が強いものが多い

酸化性液体の一般的特性

- 比重は1より大きく、水によく溶けるがその際の溶解熱で発熱する
- 無機化合物で、自身は不燃性物質である
- 強酸化剤であり、他の物質を酸化させ、可燃性有機物の燃焼を促進する
- 人体に有害で、分解して有害ガスを発生する可能性がある
- 腐食性があり、皮膚を灼く可能性がある

19

化学物質の性質と管理～物質のエネルギー危険性分類

分類	危険内容	物質名
酸化性	可燃物と接触して火災や爆発を引き起こす	酸化性気体・液体・固体
可燃性	点火源があると、空気などの酸化性物質と接触して燃焼・爆発する	可燃性気体・蒸気、液体、固体、可燃性粉じん
発火性	点火源がなくとも空気と接触して燃焼する	自然発火性気体、液体、固体、自己発熱性物質
禁水性	水と接触して発火したり可燃性ガスを発生する	禁水性物質
自己反応性	単独で分解したりおきな反応熱を発生する	爆発性物質、分解性物質、発熱性物質、有機過酸化物質
混触危険性	2種類以上の物質を混合した時、発熱・発火したり、有害物を発生する危険性	-
混触危険性	大きな熱を発生したり、危険な化学物質が生成する反応の危険性	-

22

化学物質の性質と管理～酸化性物質の取り扱い上の注意

酸化性物質の取り扱い上の注意

- 日光の直さを避け、換気の良い乾燥した冷暗所に保管、貯蔵する
- 過熱、衝撃、摩擦を避け、容器は耐酸化性材料で破壊しないものを使用し、危険物の漏出を避けるため容器を密閉する
- 水、有機物、可燃性、還元性物質、強酸類と接触しないようにする
- 潮解性物質や水と作用して発熱する物質は温度にも注意する

事故例 硝酸アンモニウムの爆発事故

4500トンの硝酸アンモニウムが爆発
死者・行方不明者: 66人
負傷者約2000人
直径165m、長さ99m、深さ18.5mのクレーク

20

化学物質の性質と管理～酸化性物質の危険性と事故例1

「化学物質について」

他の物質に酸化を起こさせる物質で、可燃物と接触したり混合して燃焼や爆発を起こす性質をもっている。

- 酸化性気体 : 空気、酸素、塩素、フッ素、重酸化窒素など
- 酸化性液体 : 過酸化水素、硝酸、過塩素酸など
- 酸化性固体 : 塩素酸塩、過塩素酸塩、硝酸アンモニウム(硝安)など

事故例

- 過酸化水素 + 加熱 + 不純物 → 分解
- 硝酸アンモニウム・塩素酸カリウム → 熱・摩擦・衝撃 → 爆発
- 200t 混合物 (硝酸ナトリウム+アスファルト) → 酸化性物質+可燃性物質 → 火災発生

23

化学物質の性質と管理～可燃性気体・蒸気による危険性と事故例1

可燃性気体・蒸気の爆発限界	物質名	爆発下限界 (vol%)	爆発上限界 (vol%)	可燃性
特に危険性が高い物質	メタン	5.3	15.0	
爆発下限界が低い物質	エチレン	3.1	32.0	
	アセチレン	2.5	100.0	
	水素	4.0	75.0	
	一酸化炭素	12.5	74.0	
	ガolin	1.4	7.4	
	エタノール	3.3	19.0	

高压ガス保安法での可燃性気体の定義

「空気との混合気の爆発下限界が10vol.%以下または爆発上限界と下限界の差が20vol.%以上のもの」

労働安全衛生法での定義

労働安全衛生法施行令の別表第一に提示されており、この中に「可燃性のガス(水素、アセチレン、エチレン、メタン、エタン、プロパン、ブタンその他の温度15℃、1気圧において気体である可燃性のもの)」

GHSでの可燃性/引火性ガスの定義

標準気圧101.3kPa、20℃において、空気との混合気が爆発範囲を有するガス

化学物質の性質と管理～可燃性気体・蒸気による危険性と事故例2

事故例 **水素の爆発事故** 可燃性

1949年、アンモニア合成用の水素が噴出
工場内の蓄積火花が放出時に発生した静電気によって、爆発
17名死亡

事故を契機として、ガスの検知装置や静電気の
発生防止など、可燃性ガス取扱の安全化が進められた

ガス爆発災害の未然防止対策および防衛の対策

防止するガス爆発の種類 経路が通る所

ガス爆発の 未然防止	混合気の形成	ガスセンサー、ガス供給遮断装置、 不活性ガスによるバージ
	着火源の存在	防爆型電気機器、静電気抑制対策（アースなど）

ガス爆発
発生後の防衛

火災伝播	フレイムアレスタ、suppression system
圧力上昇	圧力放出装置 (ラプチャーディスク、エクスポージョン・ベント)

化学物質の性質と管理～発火性物質による危険性と事故例

発火性物質

- 空気中で自然に発火 → **自然発火性物質** (炭素)
- 空気中で酸化され発熱 → **自己発熱性物質** (ジアルキルペルオキシド)

事故例 **自己発熱性物質により蓄熱火災例**

- 揚げかす中の天ぷら油の予熱発火
- 酸化重合型塗料かすの発火
- 機械工場などでぼろ布に染み付いた機械油の発火

事故例 **特殊材料ガスといわれる、半導体製造用ガス**

半導体製造工場のプラズマCVD装置で、モノシランガスの流量制御装置が不調のため、大量のシランガスが排気ダクトに流れ、空気と接触して発火。排気ダクトに可燃性のプラスチックを使っていたことも、事故を拡大させた。

発火性
消防法
危険物第3類
閃点
ケラス 4.2

リノール酸、
リノレン酸等

化学物質の性質と管理～可燃性液体による危険性と事故例

可燃性液体の引火点 可燃性

物質名	引火温度 (°C)	燃焼限界 (vol%)	発火温度 (°C)
アセトン	17.8	2.6~13	538
エチルアルコール	12.8	3.3~19	392
メチルアルコール	11.1	7.3~36	343
エチルエーテル	45.0	1.9~48	180
トルエン	4.4	1.4~6.7	538
アクリロニトリル	0.0	3.0~17	481
灯油	30~60	1.1~6	342
二硫化炭素	-30.0	1.3~44	97

引火性液体とは
消防法
昭和として引火点が250°C未満の物質
閃点
引火点が60.5°C以下の物質(密閉式)
GHS:
引火点93°C以下の物質

● 引火点:
物質から生じる可燃性蒸気が空気と混合し、口火によって火炎を形成する最低温度

● 発火温度:
物質を空気中で加熱するとき、火源がなくとも発火する最低温度

引火点の低い可燃性物質 → 気化した蒸気に着火 → 大爆発

引火点の高い可燃性物質 → ぼろ布に含浸 → 容易に引火 → 火災

※火源により含浸材料が加熱され、可燃性液体の引火点以上になるため

化学物質の性質と管理～禁水性物質による危険性と事故例

金属ナトリウムの発火機構 禁水性

Na → Na → Na

発熱して水蒸気発生 → 燃焼

金属炭化物は、水と反応して可燃性の炭化水素を発生
金属硫化物は、水と反応して硫化水素を発生

事故例 **金属ナトリウムの発火事故**

金属ナトリウム入りのガラスビンを運んでいる途中で落下し、床が水でぬれていたためナトリウムが水と発熱的に反応して、エーテルの蒸気に着火

※インドホールの惨事は代表的な事例

禁水性物質
● カリウム
● ナトリウム
● カーバイド
● アルキルアルミニウム
● アルキルリチウム
● リン化カルシウム
● 水素化ナトリウム
● 水素化リチウム

消防法
危険物第3類

化学物質の性質と管理～液体酸素の危険性

液体酸素の危険性 液体酸素

- 液体酸素は-183°Cと低温なため、発火とは無縁と考えられがちであるが、海外では、液体酸素と木炭との混合物を『産業用爆薬』として使用している例もあり、**可燃性物質との混合**には細心の注意が必要である。
- 液体空気は使用中あるいは貯蔵中に、沸点の低い窒素が先に蒸発して酸素濃度が高くなる可能性があり、**液体酸素と同等の扱い**が必要である。
- 液体酸素を開放して長時間放置していると、**空気中の酸素が溶解し、ついで窒素の蒸発により酸素が濃縮される可能性**もあるといわれており、**液体酸素、液体空気**と同様な注意が必要とされる

化学物質の性質と管理～自己反応性物質による危険性と事故例

自己反応性物質 自己反応性

分解して熱・圧力を発生(熱、衝撃、光により分解が誘発)
ニトロ化合物やシアノ化合物、過酸化化合物など特殊な官能基あり

重合により熱を発生(熱、不純物、光によって重合開始)
塩化ビニルやアクリロニトリルなど低分子の不飽和化合物が代表例

自己反応性物質の代表的な官能基の例 (※特殊な官能基をもつ)

- ニトロ化合物: -NO₂ トリクロロエチレン
- シアノ化合物: ≡N₂ シアノニウム塩類
- 過酸化化合物: -O-O- 過酸化水素
- アジド: -N₃ アジ化ナトリウム
- アセチレン化合物: -C≡C- 酢アセチド

代表的な重合性物質 (※低分子の不飽和化合物)

- 塩化ビニル(CH₂=CHCl)
- アクリロニトリル(CH₂=CHCN)
- アセチレン(CH≡CH)
- エチレン(CH₂=CH₂)
- テトラフルオロエチレン(CF₂=CF₂)
- 酸化エチレン(CH₂O)

● 固体過酸化化合物……少量でも摩擦などの刺激で爆発
● 液体過酸化化合物……濃縮、過熱、不純物の混入で爆発

化学物質の性質と管理～混合危険性

混合危険性

「エネルギーの発生」と「有害物の発生」に分類される

混合危険性とは
2種類以上の化学物質が混合された際に、混合前のそれぞれの状態より危険な状態になること

安全工学分野の混合危険性
混合による発火・爆発危険性

混合危険の中でも、特に2種類以上の化学物質が接触するあるいは混合直後に発火・爆発を起こす場合、「混触危険」あるいは「混触発火」と呼ぶ場合がある

化学物質の性質と管理～有害物の生成危険

混合危険性

① 混混合による有害物の発生はポータル事故のように水との反応以外に、中和による事故が多い。特に廃液処理中の事故が多い。

② 廃液中に硝酸が含まれていると、他の強酸と反応して処理中の有害な窒素酸化物が発生。塩酸を含む廃液では、塩素が発生する危険性がある。

アルカリ廃液では、

- 1 硫化ソーダ、硫化カルシウムなどの硫化物を含む廃アルカリは、硫酸などの強酸との混合により、猛毒の硫化水素が発生する。
- 2 亜硝酸塩を含む廃アルカリを酸で処理すると毒性の高い窒素酸化物が発生する。
- 3 写真現像液などの亜硫酸塩を含む廃アルカリを酸で中和すると、有毒な亜硫酸ガスが発生する。
- 4 メソキ廃液などのシアン化合物を含有する廃アルカリを酸で処理すると、猛毒のシアン化水素が発生する。
- 5 次亜塩素酸塩を含む廃アルカリを酸で中和すると、毒性の高い塩素ガスが発生する。

化学物質の性質と管理～危険物の混載

混合危険性

危険物の類別に混載を禁止する組み合わせ(消防法)

	第1類	第2類	第3類	第4類	第5類	第6類
第1類	—	×	×	×	×	○
第2類	×	—	×	×	×	×
第3類	×	×	—	○	×	×
第4類	×	○	○	—	—	×
第5類	×	○	×	○	—	×
第6類	○	×	×	×	×	—

×：混載禁止
○：混載可

第1類：酸化性固体
第2類：可燃性固体
第3類：自然発火性および禁水性物質
第4類：引火性液体
第5類：反応性化学物質
第6類：酸化性液体

化学物質の性質と管理～混合危険性評価法

混合危険性

混合危険性評価法

薬品Aと薬品Bの混合を計画しているとき、

- 1 それらを混ぜると、『発火・爆発』が起きるか否か
- 2 発火・爆発が起きるとしたら『どのくらいの規模か』『どのくらいの威力か』

が事前に分かれば、十分な安全対策を準備して扱うことが可能

反応熱計算では、最大反応熱を与える反応生成物を予測することで、反応熱の最大値を求めることが可能

反応熱の最大値の計算

薬品A + 薬品B → 最大反応熱 1,390cal/g 発火? 爆発?

あくまで反応が起こった場合に発生する可能性のある熱量であり、実際に反応が起きるか否かを計算結果だけから予測することは不可能

混合により、発火・爆発反応が起きるか否か、あるいは、混合によってできたと思われる発火・爆発性物質が、どの程度の刺激が与えられると反応するかを知るために!

実験的手法が不可欠

化学物質の性質と管理～エネルギーの発生危険

混合危険性

エネルギーによる危険性は、発火・爆発や熱的に不安定な物質の生成で、殆どは、酸化性物質と可燃性物質の組み合わせ

① 混触により発火の可能性:
過酸化ナトリウム、無水クロム酸、過マンガン酸カリウム、高度さらし粉、グリセリン、エチレンジオキソール、エタノール

② 混触により爆発の可能性:
過酸化水素とアミン類、液体酸素と可燃性物質

△ 感度の高い発火・爆発危険性混合物を生成:
ヨウ素酸、クロム酸、ニクロム酸アンモニウム、可燃性物質、オキソハロゲン酸塩、可溶性物質

△ 混触により爆発性有機過酸化物を生成:
窒素、エーテル、オレフィン

△ ハロゲンとアジ化合物、アンモニアと金属、アジ化ナトリウムと金属、アセチレンと金属は爆発性化合物をつくる組み合わせで特に危険性が高い

化学物質の性質と管理～化学物質のエネルギー危険性に関する法規

化学物質のエネルギー危険性に関する法規

保安法規	対象物質	概要
消防法(総務省)	一般的には、20℃で液体または固体	第1類(酸化性固体)、第2類(可燃性固体)、第3類(自然発火性及び禁水性物質)、第4類(可燃性液体)、第5類(自己反応性物質)、第6類(酸化性液体)に分類。それぞれの危険性を判定する試験法と、判定基準が定められている。
高圧ガス保安法(経済産業省)	圧縮ガス、液化ガス	一般高圧ガス(35℃で1MPa以上の気体) 液化アセチレン、液化ガス、特殊材料ガスコンテナの石油化学工場や、タンクローリー等の高圧ガスによる災害を防止するため高圧ガスの製造、貯蔵、移動等を規制する法律。
労働安全衛生法(厚生労働省)	労働者の危険を防止するための措置をとるべき物質	労働災害防止のための種々の安全基準や責任体制を規定。労働災害を生ずる恐れのある物質を規定。消防法とはことなり、物質規定で試験法や取扱規程はない。
火薬類取締法(経済産業省)	法令で定める火薬類	火薬(推進的効果)、爆薬(破壊的効果)、火工品(爆竹、煙火等)に分類される。これらの火薬種の製造、販売、貯蔵、運搬、消費その他の取り扱いを規制する。

化学物質の性質と管理～消防法の危険物分類

消防法の危険物分類

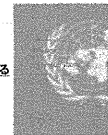
類別	性質	性質の概要	危険性
第一類	酸化性固体	可燃物と混合され、発熱によって発熱することにより極めて激しい燃焼状態をさせる危険性を有する固体。	強い酸化性、潜在的酸化力
第二類	可燃性固体	火気により着火しやすい固体又は比較的極端で着火しにくい固体。	火災着火性、引火性
第三類	自然発火性物質及び融水性物質固体又は液体	空気中に露されることにより自然に発火する危険性を有するもの又は水と接触して発火し、おしほり可燃性のガスを発生するもの。	自然発火性、水との反応性
第四類	引火性液体	引火性を有する液体(第三石油類、第四石油類、軽油、軽油類)は1気圧30℃で液状であるものに限る。	引火性
第五類	自己反応性物質固体又は液体	加熱等による分解等の自己反応により、多量の熱を発生し、または爆発的に反応が進行するもの。	爆発性、分解の激しさ
第六類	酸化性液体	そのもの自体は常圧・常温で安定するが、混在するほかの可燃性の物質と反応する危険性を有する液体。	潜在的酸化力

「引火性」と「可燃性」の違い
引火点が常温より高いか低いかで区別されている。

化学物質の性質と管理～化学物質の危険性と分類

化学物質の危険性と分類

国際間で危険物を輸送する際には「**国際運合危険物輸送勧告書**」が基準。
国際的な危険物の安全輸送の観点から、**国際的に整合性のある危険物の分類と輸送基準**が国際危険物輸送専門家委員会にて規定している。
国内では「**危険物輸送及び貯蔵規則(規規則)**」で規制されています。



class	物質	危険性
class 1	爆発性物質	Explosive
class 2	ガス	Gas
class 3	引火性液体	Flammable liquid
class 4	可燃性固体・自然発火性物質および水反応性物質	Flammable solid, Spontaneously flammable, Water reactive
class 5	酸化性物質および有機過酸化物	Oxidizing, Organic peroxide
class 6	毒物および伝染性物質	Toxic, Infectious
class 7	放射性物質	Radioactive
class 8	腐食性物質	Corrosive
class 9	その他の物質	Other

化学物質の性質と管理～危険物の指定数量の制定

指定数量とは
化学物質には、危険性の高い危険物もあれば低い危険物もある。
危険物の量(危険性)の基準として、「指定数量」が決まられています。
この値は、各類ごとの試験により、「その危険性の程度に応じた危険性のランク付け」を行い、危険性の高い危険物は少なく(少なくとも危険が高い)、危険性の低い危険物は多くなっている。

指定数量(単位はリットルやkg)の何倍の量の危険物があるのか(倍数:指定数量の3倍というように表される)によって、設備の基準が変化する。
各危険物質の倍数の和が1以下でないと、法的規制を受ける。

$$\text{倍数} = \sum \frac{\text{取扱量}}{\text{指定数量}} \leq 1$$

大学の危険物倉庫は倍数が20として許可されている。
この値は設置場所(市街地、住宅地)によって異なる。

Class 1 爆発性物質 (explosive substances)	Division 1.1 大規模な爆発性のある爆発物 Division 1.2 小規模な爆発性のある爆発物 Division 1.3 有機過酸化物 Division 1.4 2.1及び2.2の少量の爆発物 Division 1.5 爆発性の液体 Division 1.6 爆発性の固体
Class 2 ガス(gases)	Division 2.1 毒性ガス Division 2.2 刺激性ガス Division 2.3 窒息性ガス
Class 3 引火性液体 (flammable liquids)	Division 3.1 引火性液体 Division 3.2 引火性液体
Class 4 可燃性固体 (flammable solids)	Division 4.1 引火性固体 Division 4.2 引火性固体 Division 4.3 引火性固体 Division 4.4 引火性固体
Class 5 酸化性物質および有機過酸化物 (oxidizing substances and organic peroxides)	Division 5.1 酸化性物質 Division 5.2 有機過酸化物
Class 6 毒物および伝染性物質 (toxic and infectious substances)	Division 6.1 毒物 Division 6.2 伝染性物質
Class 7 放射性物質 (radioactive substances)	Division 7.1 放射性物質
Class 8 腐食性物質 (corrosive substances)	Division 8.1 腐食性物質
Class 9 その他の危険性のある物質 (miscellaneous dangerous substances and articles)	Division 9.1 腐食性物質 Division 9.2 引火性物質 Division 9.3 窒息性物質 Division 9.4 刺激性物質 Division 9.5 毒性物質 Division 9.6 腐食性物質

放射性加工・処理されていない物品(article)は物質を、加工または処理したものを指す。

化学物質の性質と管理～第4類：引火性液体

第4類：引火性液体とは
空气中で引火(pilot ignition:外部着火源による発火)する液体



引火点	持種引火物	指定数量	シエトルズール、二酸化炭素
≧ -20℃ 沸点≦40℃ 引火点 着火点≦100℃で沸点≦40℃	600		
<21℃	第一石油類 アルコール類	非水溶性200ℓ/水溶性400ℓ 400ℓ	アセトン、カドリン、ナフリン等
21℃ ≦ 70℃	第二石油類	非水溶性1000ℓ/水溶性2000ℓ	灯油、軽油等
70℃ ≦ 200℃	第三石油類	非水溶性2000ℓ/水溶性4000ℓ	重油、クレンザー油等
200℃ ≦	第四石油類 軽油類	6000ℓ 10000ℓ	軽油、ディーゼル油等 軽油の燃焼、軽油の種子(果実)から抽出したもの

化学安全工学

安全工学の歴史
シエトルズール・ケア
化学物質の性質と管理

燃焼の定義とその形態

- 気体燃焼
- 液体燃焼
- 固体燃焼

燃焼の定義とその形態～燃焼の定義

ものが燃える現象は・・・
 「強い発熱反応が高速で起きる現象であり、
 一般に発光を伴う化学反応」

化学反応は温度が高いほど促進される性質を持っており、
 燃焼反応では、強い発熱作用が生み出す高い温度と大きな反応速度は
 養蚕の関係にある

燃焼は、燃焼反応に伴う素反応の過程のほか、様々な過程を伴う。

たとえば、木材や灯油の燃焼では・・・

火炎からの熱を受けて木材が熱分解を起こして可燃性気体を発生する過程	発生した可燃性気体の火炎に向かって拡散過程	空気中の酸素の火炎に向かっての拡散
可燃性気体と酸素の燃焼反応	発生した熱の移動	火炎の挙動や燃焼生成物の挙動

① 燃焼過程が多様であるため、燃焼現象も多様

燃焼の定義とその形態～予混合火炎の構造

予混合火炎での火炎は、
 予熱帯と、反応帯よりなる。
 →予熱帯・・・化学反応が始まっていない
 →反応帯・・・反応が盛んに起っている

●主として反応帯からの熱により温度上昇し、反応帯に達すると活発な反応を起こし、
 反応がほぼ終了したときに、温度 T_1 の燃焼ガスとなり、火炎から離れていく。
 ●反応が完了したその過程で熱損失が無ければ、 T_1 は断熱火炎温度に等しい。

混合気中の可燃性気体と酸化剤の濃度は、反応帯に達する前に反応帯への拡散により減少し始め、
 反応帯において、可燃性気体と酸化剤は消費していくが、発生した中間生成物はこの反応帯の中でその温度が最大となる。

中間生成物は、その一部が高温の燃焼ガス中に残留し、下流側に流れていくほか、
 上流の予熱帯へも拡散する。中間生成物は、燃焼ガス温度が低下するにつれて減少してゆく。
 予熱帯へ拡散する中間生成物中の活性基が、燃焼反応を促進する。

新たな未燃焼の予混合気体が次々に供給されるため燃焼反応は継続し、火炎は維持される。

燃焼の定義とその形態～燃焼に必要な要素

燃焼に必要な要素：燃焼が起こることや燃焼が継続するためには必要な要素がある。

- ① **可燃物**：一般に酸化されるものであり、かつ発熱反応するもの。常温・常圧において可燃物は、気体・液体・固体に大別される。
- ② **酸化剤**：一般に酸素そのもの。ただし塩素と水素のように酸素の存在しない燃焼もある。空気中の酸素だけで燃えにくい場合には、酸素供給源として、硝酸、過酸化水素、塩素酸カリウムなどの酸化剤を使う場合もある。
- ③ **熱エネルギー**：混合気を反応させるエネルギー。通常は、炎、高温物体、摩擦熱などの熱。
- ④ **ラジカル**の存在：反応を促進させるH、OHその他の活性な連鎖伝達体。

反応の3要素：可燃物、酸化剤、熱エネルギー

反応の4要素：可燃物、酸化剤、熱エネルギー、連鎖反応

燃焼の定義とその形態～予混合火炎の構造

円筒型バーナー上に形成した層流予混合火炎の場合。
 流線は火炎面に達するまで垂直に上昇し、そこで火炎面に直角に曲がり、
 外炎形状にしたがって上昇する。
 つまり、
 未燃ガスはどのような場合でも火炎面に直角に入り込むことを意味する。

⑤ **燃焼速度**（層流燃焼速度）
 予混合火炎は可燃性混合気中のある速度で伝播するが、火炎面を固定して考えれば、
 火炎面に向かって可燃性混合気が流れ込んでくることになるので、可燃性混合気が
 火炎面に流れ込む速度の逆方向の速度成分

燃焼の定義とその形態～燃焼形態

予混合火炎 (premixed flames)
 予め燃料と酸素（空気）が混合した可燃混合気に点火したときに生ずる制御された燃焼形態
 （エンジン内の燃焼、バーナー火炎、ガス燃焼など）

拡散火炎 (diffusion flames)
 最も頻繁に見られる燃焼形態
 建物火災、森林火災における燃焼は殆どすべてがこの形態

燻燃 (smoldering)
 赤熱した炭の燃焼や、布目の綿がくすぶるときの無炎燃焼のように、
 火炎を伴わない燃焼形態。
 拡散火炎の最初と最後に見られる燃焼形態（燃え残りなど）

自然発火 (spontaneous combustion)
 化学反応により系内に放出された熱と系外へ逃げる熱とのバランスにより、
 最終的に燃焼あるいは有炎燃焼にいたる燃焼形態
 （油がしみこんだ布、積み上げられた干草や木材チップなど）

燃焼の定義とその形態～予混合火炎の特徴

予混合火炎 (premixed flames)の特徴

- ① **伝播性を有すること。**
 管内伝播火炎のように未燃焼混合気を管内に満たして静止させた状態で一端で点火すると、反応速度に見合った速さで火炎は管内を伝播する。平面状火炎のように反応速度に見合った速さで混合気をバーナーから噴出すると静止した火炎が形成される。
- ② **実用的には拡散火炎に比べ煤が生成しにくい。** 燃料と空気の混合比を変化させることで燃焼ガスの温度を変化させられることから、NOxの排出を制御できるという利点がある。
- ③ **可燃性混合気を十分な速度で噴き出さないで逆火**（火炎がバーナーに逆戻りする現象）が起き、爆発事故にいたる危険性がある。
- ④ **ガソリン機関における燃焼場での局所当量比はほぼ均一であり、** プンゼンバーナーでは全領域の局所当量比がノズルから噴出される混合気の当量比（1以下）より小さい。

燃焼の定義とその形態～燃焼速度の測定方法

面積法

$$S_u = (A_b / A_f) U_f$$

U_f : ハーナー口における未燃混合気の高速
 A_b : ハーナー口面積
 A_f : 火炎面積 $A_f = \pi R \sqrt{R^2 - H^2}$ R : 火炎底面の半径 H : 火炎高さ

角度法

燃焼速度は火炎面に直角に進むことを考慮して

$$S_u = U_f \cdot (dy_o / dy_i) \sin \theta$$

流管の面積比 (dy_o / dy_i) は多くの火炎でほぼ 1 に近いので、近似して

$$S_u = U_f \cdot \sin \theta$$

角度を測定する位置として

(1) ハーナー口における未燃焼ガスの流速分布を放物線とみなして平均流速が得られる位置 $r = R \sqrt{2} = 0.707R$

(2) 直接写真と影写真による結果が良く合う位置 $r = 0.4R$

燃焼の定義とその形態～理論混合気と当量比

予混合火炎が酸化剤と燃料との混合気中を伝播しうるためには、混合気の混合比、圧力、温度などについてある条件が存在し、その限界を超えることが経験的に知られている。この限界を可燃限界と呼ぶ。

可燃性気体の濃度が理論混合気での濃度より

- 小さい側 (希薄側、空気過剰側) で限界範囲 → 可燃下限
- 大きい側 (過剰側、空気不足側) で限界範囲 → 可燃上限

炭化水素系の可燃性気体が空気中で燃えるときの可燃性気体濃度

- 下限界 → 理論混合気での濃度の約半分
- 上限界 → 理論混合気での濃度の1.5～3倍程度

① 断熱火炎温度や燃焼速度は、理論混合気よりも過剰側で最大値をとる

炎の色

空気過剰側 → やや紫がかった青色	いずれも透過した不輝炎
燃料過剰側 → 緑を帯びた青色	

燃焼の定義とその形態～燃焼速度の測定方法

図 2.46 混合強度と燃焼速度

混合強度	混合比	最高燃焼速度 (cm/sec)
メタン	1.09	44.8
エタン	1.14	47.6
プロパン	1.06	46.4
アセチレン	1.25	155
メチレン	1.13	73.5
ブチレン	1.14	72.5
ペンゼン	1.00	47.6
シクロヘキサン	1.08	44.0
酸化メチレン	1.07	53.5
酸化プロピレン	1.56	61.0
水素	1.80	325
一酸化炭素	2.40	52.0

燃焼速度は常温、常圧では可燃性混合気の組成の影響を強く受けるが、混合強度 (当量比) が 1 付近 (多くの場合、1 より少し上回る) で最大となる。これは、高温の火炎内で熱分解反応 (吸熱反応が多い) が生じているためと考えられている。

燃焼の定義とその形態～火炎の伝播速度

火炎の伝播速度 (V) は、可燃性混合気の燃焼速度 (S_L) と膨張比 ($E = \rho_u / \rho_b$) の積により

$$V = S_L \cdot E = S_L \cdot (\rho_u / \rho_b)$$

ρ_u : 未燃焼の混合気密度
 ρ_b : 燃焼ガスの混合の密度

なお、予混合雰囲気と乱れなく燃焼する際の速度に相当。火炎温度が 2000[K] になるため、火炎からの放射熱の影響も大きい。

例題

炭化水素の化学量論組成混合気の燃焼速度 (S_L) を 0.4m/s とし、膨張比を右表から推定すると、閉空間における火炎の伝播速度はおおよそいくらになるか。

可燃性ガス	膨張比
水素	2382
一酸化炭素	2384
アンモニア	2674
メタン	2326
エタン	2258
プロパン	2267
ブタン	2278
エチレン	2378
アセチレン	2528

$$V = 0.4 \times 8 = 3.2 \text{ [m/s]}$$

燃焼の定義とその形態～理論混合気と当量比

理論混合気: 未燃混合気の組成が可燃性気体と酸化剤とが過不足なく反応し完全燃焼する組成の混合気

理論酸素量 (量論酸素): 燃料を完全燃焼させるのに必要な酸素の量

当量比: 燃料の過不足を示す変数

$$\phi = \frac{[F/A]}{[F/A]_{st}}$$

添え字 st は理論混合気を意味する

$\phi < 1$	希薄混合気 (lean mixture)
$\phi = 1$	理論混合気 (stoichiometric mixture)
$\phi > 1$	過濃混合気 (rich mixture)

例題: メタン/空気混合気の場合……

理論混合気におけるメタンと空気の容積比 → メタン: 空気 = 1: 20.2

$$[F/A]_{st} = 1 / (2 / 0.21) = 0.105 \quad CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

燃料濃度が 5% (燃料 5%, 空気 95%) の場合、当量比は

$$\phi = \frac{[F/A]}{[F/A]_{st}} = \frac{0.05 / 0.95}{0.105} = 0.50$$

燃焼の定義とその形態～燃焼速度に対する可燃性混合気の温度の影響

図 2.47 C_2H_4 , C_2H_6 の燃焼速度と温度の関係

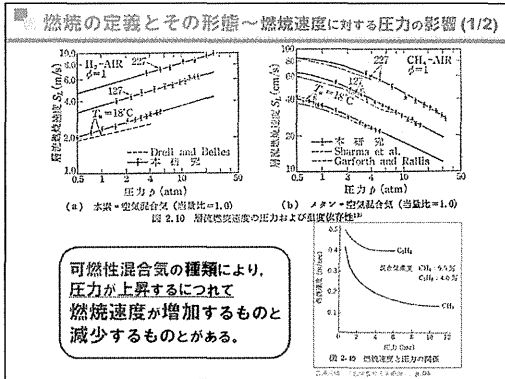
図 2.48 CH_4 の燃焼速度と温度の関係

$$S_L = B + CT_i^n$$

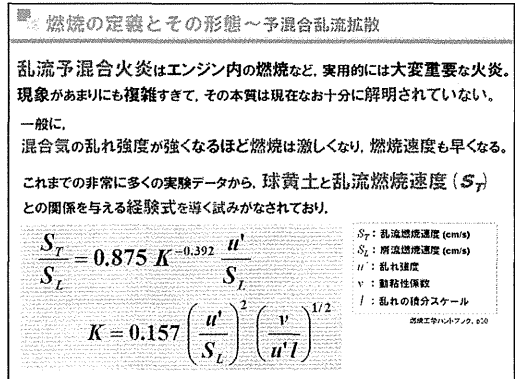
S_L : 燃焼速度 (m/s)
 T_i : 可燃性気体の初期温度 (K)
 一般に n は 2 ~ 3 の間にある

	B	C	n	適用範囲 (K)	文献
CH_4	0.1	3.71×10^{-4}	2.0	150~700	124
	0.08	1.6×10^{-4}	2.11	141~615	123
C_2H_6	0.1	3.42×10^{-4}	2.0	200~616	124
C_2H_4	0.1	2.59×10^{-4}	1.74	200~617	124

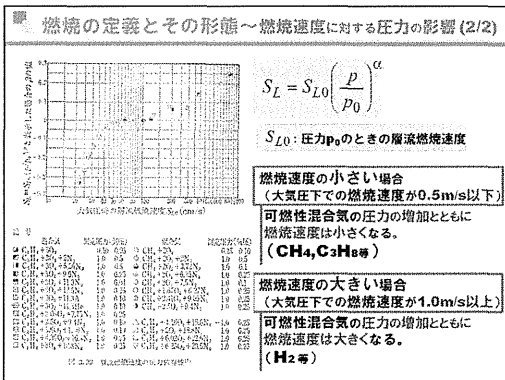
54



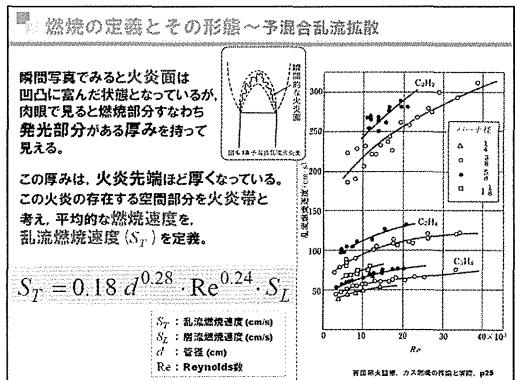
57



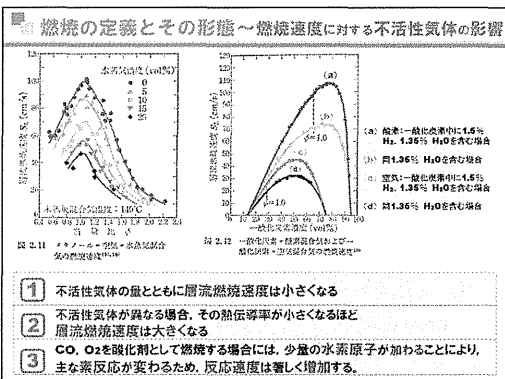
55



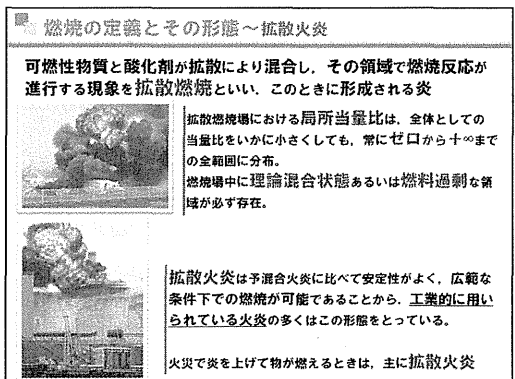
58



56



59



燃焼の定義とその形態～拡散火炎

可燃性気体と酸化剤が反応する速度は、それらが反応帯に向かって拡散する速度に依存。また分子の拡散速度はその濃度勾配には比例。

$$J = \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dC}{dx} \right)$$

→ 火炎付近の可燃性気体あるいは酸化剤の濃度分布によって火炎の様子が異なる。

化学種の濃度分布が流れ場に依存することから、可燃性気体と酸化剤の濃度分布に依存する拡散火炎の様子は、流れ場と密接な関係にある。

拡散火炎自体には、予混合火炎の時のような未燃側、既燃側といった区別が無く、かわりに、空気層(酸化剤側)、可燃性気体側として区別する。

消費される酸素と可燃性気体が、個々の反応帯の部分で過不足なく化学量論関係で供給される性質を持つため、火炎形状はその条件を満足するような位置を連ねるように定まる。

乱流火炎は、層流拡散火炎と乱流拡散火炎に大別される

燃焼の定義とその形態～予混合火炎と拡散火炎の比較

	予混合火炎	拡散火炎
形態	燃料と酸化剤は火炎に到達する前に混合している	燃料、酸化剤が火炎の両側から別々に供給される
律速段階	反応速度、熱移動速度	拡散速度
伝播性	伝播性がある 燃焼速度が定義される	伝播性はない 燃焼部分の拡大がある(燃え拡がり)
例	ブンゼンバーナーの炎 ガソリン機関	ろうそくの炎 ディーゼル機関

燃焼の定義とその形態～層流拡散火炎

可燃性気体と酸化剤(空気)が、出会った境界に火炎が形成される

濃度分布をとると、火炎の両側それぞれに可燃性気体と酸素が存在し、火炎でこれらが反応して消費されるため火炎に向かって濃度が低下し、火炎で濃度がほぼゼロ。

温度分布も、火炎で高くなり火炎から離れるにしたがって低くなる。

可燃性気体と酸化剤が反応する速度は、それらが反応帯に向かって拡散する速度に依存する。

→ 火炎付近の可燃性気体あるいは酸化剤の濃度分布によって火炎の様子が異なる。

反応物(燃料、酸化剤)は火炎に向かって濃度勾配が存在し、その濃度勾配に応じた分子拡散が起こり、反応物が火炎に供給され、火炎が維持される。

互いに平行に流れる燃料ガスと酸化剤ガスの間に形成された層流拡散火炎

化学安全工学

安全工学の歴史
レスポンス・システム
化学物質の性質と管理
燃焼の定義とその形態

- ▶ 気体燃焼
- 液体燃焼
- 固体燃焼

燃焼の定義とその形態～層流拡散火炎

拡散火炎の場合には、燃料と空気の拡散による混合域中で反応が進むため、その速度は混合過程に支配される。このため、厳密な意味での燃焼速度は定義できない。

燃料は火炎に沿って単調に上昇し、外側に存在するもののみが燃焼に関与する。

外側に近い燃料は炎からの加熱を受けながら気相中で熱分解を起こす(酸素と反応しない)。

このとき、炭素分が遊離し、炭素分に富む小さな微粒子(煤粒子)が生成され成長する。これが高温で発光して大きな発光域をつくる。

拡散火炎が予混合火炎に比べ輝炎を作りやすいのはこのため生じた炭素粒子の粒子径が大きい場合や、温度や酸素が不十分な場合などに、反応しきれないまま流れに乗って炎の外に飛び出すと、定温の周囲気体で冷やされ放射も弱まり、黒い微粒子になって黒煙のもととなる。いわゆる煤が生じる。

気体燃焼～爆発

爆発 (explosion) とは
破裂や化学反応により、大きな音を出して、物質(主として気体)が急速に膨張する現象

化学爆発
Chemical explosion: 化学反応に原因して起こる化学的変化

- ガス爆発
- 火薬類の爆発
- ミスト爆発
- 分解、重合、酸化などの急激な発熱反応による爆発
- 粉塵爆発

物理爆発
physical explosion: 相変化などによる物理的変化

熱移動型蒸気爆発
vapor explosion due to heat transfer
溶融煤または溶融金属が液と接触したときなどに生じる

平衡破壊型蒸気爆発
vapor explosion due to collapse of thermal equilibrium
ホイラーや圧縮空気ガスの容器に孔があいたときに生じる

相転移爆発
explosion due to phase transition
導線に大電流が流れたときに導線が切れて生じる電磁爆発
無定形アンチモンから単晶アンチモンへ相転移

気体燃焼～爆発

爆発災害防止の観点からは

- ① 高速の化学反応や相変化などにより瞬時の温度上昇やガス化が起こり、気体が高速で膨張する。
- ② 容器内の圧力が何らかの原因で上昇したり、容器の破損が起こり、容器が大破して高圧の内容物が高速で膨張する。
- ③ 密閉容器内で高速の化学反応が起こり、容器内圧力が急上昇する。
- ④ 大きな荷重を受け、大きなひずみが生じている材料が破壊し、破断片が飛散する。
- ⑤ 核分裂や核融合エネルギーにより瞬時に温度上昇や気化が起こって気体が急激に膨張する。

気体燃焼～ガス爆発

ガス爆発とは
可燃性気体と支燃性気体（酸化剤、空気中の酸素など）が混合した可燃性混合気中を火炎が速い速度で伝播していく現象

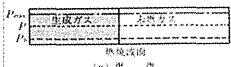
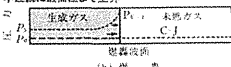
その被害として……

- ・空間内の圧力上昇：構造物の損傷、破損した破片の飛散
- ・圧力波の伝播：周囲での損傷（窓ガラス破損など）
- ・熱的損傷：高温の燃焼生成気体による損傷。周囲の可燃物に燃え移り火災となる場合もある
- ・燃焼生成気体による被害：有害燃焼生成気体による人体への傷害

気体燃焼～爆発

爆燃(deflagration)：
燃焼速度や分解速度が $10^1 \sim 10^2$ m/sのオーダーの激しい燃焼反応
燃焼反応炭化水素—空気系の密閉空間内での圧力上昇は、初期圧の8倍程度

爆轟(detonation)：
爆発反応面と衝撃波面とがほぼ一体となって伝播する現象
・ガス爆発の燃焼速度：2,000～3,000 m/s程度
・液体や固体の燃焼速度：3,000～8,000 m/s程度
炭化水素—空気系の密閉空間内での圧力上昇は、初期圧の20倍程度

爆燃	爆轟
反応が進むと密閉容器内の圧力は一様上昇	爆轟波面が超音速で伝播するため未反応部分はまったく元のままの状態、波面のところで不連続に最高圧まで上昇
	
(a) 爆燃	(b) 爆轟

気体燃焼～閉空間でのガス爆発

完全に解放された空間での爆発では、殆ど圧力上昇は起こらない

→ 爆燃による発熱反応や分解反応によるガス化や気体分子数の増加によって圧力上昇があっても、直ちに音速で伝播する圧力波により、圧力解放が行われるため。

密閉球形容器の中心で点火し、燃焼波面が球状に拡がると仮定したときの、圧力上昇は

$$P_f = P_i \frac{n_f T_f}{n_i T_i} = P_i \frac{M_f T_f}{M_i T_i}$$

$$P_{(r)} = k P_i \frac{S_u^3 \cdot t^3}{V} + P_i \quad k = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{P_f}{P_i} \right)^2 \left(\frac{P_f}{P_i} - 1 \right) \gamma$$

P：圧力、P_f：最大圧力、P_i：初期圧力、n：モル数、T：絶対温度、V：容器内容積、S_u：燃焼速度、M：分子量、t：時間、k：未燃ガス状態、f：燃焼後のガス状態

気体燃焼～ガス爆発

ガス爆発
可燃性気体 (flammable gases) および可燃性液体 (flammable liquids) の蒸気は、支燃性気体（空気、酸素、塩素、二酸化炭素など）と一定の割合で混合すると、**可燃性混合気 (flammable gas-mixture)** を形成する。これに何らかの発火源が与えられれば、ガス爆発に至る。

可燃性気体として……

水素(H₂)、メタン(CH₄)、エタン(C₂H₆)、プロパン(C₃H₈)、アセチレン(C₂H₂)、硫化水素(H₂S)、都市ガス など

可燃性液体として……

ベンゼン(C₆H₆)、エチルアルコール(C₂H₅OH)、アセトン(CH₃COCH₃)、エーテル(C₂H₅OC₂H₅)、ガソリン、灯油 など

単一成分であっても爆発を起こす物質として……

アセチレン(C₂H₂)、エチレン(C₂H₄)、メチルアセチレン(CH₃C≡CH)、モノヒニルアセチレン(CH₂=CHC≡CH)、二酸化塩素(ClO₂)、ヒドラジン(N₂H₄)、ヒドロキシルアミン(NH₂OH)、ホスフィン(PH₃)、アジ化水素(HN₃) など

気体燃焼～閉空間でのガス爆発

P_{max} を計算するには、未燃焼ガスのモル数(n_i)と燃焼後のガス温度(T_f)の値が必要

通常、化学平衡計算にて爆発時の平均分子量と最高火炎温度を算出

計算結果は、容器壁への熱損失を考慮しない断熱火炎温度となるため、実際の火炎温度よりも1割程度高い値となると言われている。

いずれにしろ、ガス爆発(定容燃焼)の最大爆発圧力は、

- ・ ガスの種類
- ・ ガス濃度
- ・ 初期圧力
- ・ 初期温度
- ・ 容器容積
- ・ 発火源

に依存！

気体燃焼～閉空間でのガス爆発

混合気は定圧下で燃えると、体積が6～7倍前後に膨張するが、周囲が壁で囲まれ膨張が抑えこまれると圧力上昇となって現れる。

圧力が1気圧上昇すると壁面には1㎡の床には**10 ton**の物が乗ったのと同じ大きさの力が内外圧の差となって作用する。

通常の建築物ではそれよりもはるかに小さな圧力上昇で窓ガラスや壁面の破壊が起こる。

ΔP (kgf/cm ²)	爆風圧の効果(被害)
0.003	ジェット機の衝撃音(約150ホン)
0.01	窓ガラスが割れる
0.15	屋根破壊、樹木が30%程度倒れる、鼓膜が破れる
0.5	家屋全壊、肺に障害を受ける
1.0	油タンク圧壊

$\Delta P = 0.01 \text{ kgf/cm}^2 = 9.68 \times 10^{-3} \text{ atm} = 0.01 \text{ atm}$
 $1 \text{ kgf/cm}^2 = 9.80665 \times 10^4 \text{ Pa} = 735.559 \text{ mmHg} = 0.9678 \text{ atm}$

気体燃焼～ガス爆発の危険性の評価

K_G 値は化学装置や容器内で生じる万一の爆発に対して、安全装置として用いられる爆発圧力放散口の開口面積を決定する際に極めて有用な値

可燃性ガス・蒸気の爆発圧力特性

可燃物	最大爆発圧力[bar]		K_G [bar·m/s]	
	静止下	運動下	静止下	運動下
メタン	7.3	8.7	55	460
プロパン	7.3	8.7	75	500
都市ガス(6B)	7.3	8.5	140	650
水素	7.0	7.7	590	1270
酢酸アセチル	7.5		40	
メチルエチル	8.3		56	
トルエン	7.2		56	
メタノール	7.0		66	
酢酸エチル	8.5		67	

(1bar=100kPa)

- 水素はメタンに比べて10倍の爆発威力がある。
- 可燃性混合気がじょう乱状態にあると、静止している場合に比べて**1桁程度爆発の威力が増大する**。
- 一般の有機溶媒蒸気は、**プロパンと同程度の爆発威力をもつ**。

気体燃焼～ガス爆発の危険性の評価

可燃性のガス・蒸気の爆発危険性を評価するには……

- 爆発範囲
- 爆発の起こりやすさ(感度)の指標となる、**最小着火エネルギー**や**発火温度**
- 爆発の激しさ(威力)の指標となる、**最大爆発圧力**、**最高火炎速度**、**燃焼速度**、 K_G 値

K_G 値は、密閉容器内における爆発圧力特性の測定によって得られる、ガス・蒸気に固有の値

$$K_G = \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max} V^{1/3} \quad (\text{bar} \cdot \text{m}/\text{sec})$$

(dP/dt)_{max}: 最大圧力上昇速度
 V : 爆発容器の容積
 1 bar = 100 kPa

気体燃焼～ガス爆発災害の未然防止対策および防御の対策

ガス爆発災害の未然防止対策および防御の対策

	阻止するガス爆発の過程	防護対策の例
ガス爆発の未然防止	混合気形成	ガスセンサー、ガス供給遮断装置、不活性ガスによるバーン
	着火源の存在	防爆型電気機器、静電気抑制対策(アースなど)
ガス爆発発生後の防御	火炎伝播	フレイムアレスター、suppression system
	圧力上昇	圧力放出装置(ラプチャーディスク、エクスプロージョン・バント)

気体燃焼～ガス爆発の危険性の評価

先程の関係式は、圧力と火炎速度の要素から成り立っており、 $K_G = f(\text{圧力}, \text{火炎速度})$ (bar·m/sec)

以下の事項を意味する。

容積の異なる爆発容器でも、

- 同一圧力、同一混合ガス
- 同じ形の爆発容器
- 同程度のじょう乱状態
- 同一の着火源と発火位置

という同じ条件下で発生した爆発の場合には、同じ K_G 値が得られる。

例えば、容積64 m³の球形容器の圧力最大上昇速度は、1 m³の球形容器の値の1/4

$$r_m \cdot V^{1/3} = \text{const} = \frac{K_G}{10} \Rightarrow \left(\frac{1}{64} \right)^{1/3} = \frac{1}{4}$$

気体燃焼～初期温度、初期圧力の影響

図 4-1 最大爆発圧力に及ぼす初期圧力の影響 (対空気濃度5 vol.%のプロパン)¹⁾

初期圧力 (P ₀) kPa (絶対圧)	最大爆発圧力 (P _m) kPa (絶対圧)	P _m /P ₀
300	1620	8.10
400	3309	8.27
600	4893	8.16

① 最大爆発圧力は初期圧力に比例
 爆発圧力最大上昇速度(r_m)は以下の初気圧の範囲では直線的に増大

② 最大爆発圧力は初期温度の上昇とともに減少

対空気5 vol.%のプロパン
 $r_{m, C_3H_8} = 0.63 P_0 + 17.2$ $P_0 = 0 \sim 310$
 対空気40 vol.%の水素
 $r_{m, H_2} = P_0 + 68.9$ $P_0 = 0 \sim 310$

※ただし32リットル容器中

気体燃焼～容器容積の影響

容器の容積が大きくなると、単位容積あたりの容器壁面積が小さくなる。
 → 壁面からの熱損失が小さくなる。
 このため最大爆発圧力は少し高くなるが、その差はわずか。

容器容積の増大とともに、最大爆発圧力に達するまでの時間が長くなるため、圧力上昇速度は遅くなる。

1 bar
 = 100000 Pa
 = 750.060 mmHg
 = 1.0197162kgf/cm²
 = 0.98692313 atm

図5.14 異なる容積の容器内爆発圧力変動の比較 (プロパン/空気 化学量論組成混合ガス)

気体燃焼～圧力重積 (pressure piling)

圧力重積とは
 複数の容器や部屋がパイプで連結されている、密閉容器や部屋が小さな穴を持つ隔壁で仕切られてると、最大圧力が一般の密閉容器内の爆発圧力の理論式で求められるよりもはるかに大きくなる現象

第1室で爆燃が始まると、ガスの膨張によりその部屋の未燃ガスが急速に第2室へ進入
 第2室で爆燃するときには未燃ガスが高くなっているとともに、じょう乱が生じるために起こる現象

第2室が爆燃し圧力が上昇すると、生成ガスが第1室に流れるが、パイプや小孔での抵抗が大きく流量が十分でない場合、第2室の最大圧力は大きくなる

気体燃焼～じょう乱の影響

最大爆発圧力は、対空気化学量論濃度では、初期のかく乱による増加はわずか(約6%)であるが、燃焼上限と下限とは著しくなる。燃焼下限界にあるメタン-空気混合気による試験では、かく乱により最大爆発圧力が30%大きくなったと報告されている。

爆発圧力上昇速度は送風速度とともに直線的に上昇し、かく乱を加えなかった場合の約5倍に達している
 容器内の可燃性混合気が
 ● じょう乱状態にある場合
 ● 容器の空気が複雑な形状を有しているような場合
 には、未燃混合気の乱れによる火炎面積の増大によって火炎速度が速くなるため、圧力上昇も増大する。

Cst=2.56vol%

1.7m³密閉容器 対空気濃度3vol%のメタン

図5.15 かく乱による最大爆発圧力の上昇 (メタン/空気 化学量論組成混合ガス)

気体燃焼～圧力上昇

完全密閉でなく、開口部分のある容器や部屋の中での爆燃による圧力上昇

- 圧力上昇速度を支配する因子 (燃焼・分解速度、反応面の面積、発熱量など)
- 開口からの気体の流出速度 に依存

開放口のある閉空間での爆発現象は、閉空間構造物内で爆発が生じたときに内圧の上昇を抑えて構造物の破損を回避するために開放口から圧力を逃がすなどの事象と一致するので実用的な意味がある。

しかし・・・
 その挙動については、規模効果、開放口と構造の関係、閉空間内での流体の流れなど未解明の部分も多い。

気体燃焼～発火源の影響

爆発圧力の上昇に及ぼす発火源の影響 容器20リットル、対空気濃度9.4vol%のメタン (圧力10.2kPaに燃焼)

発火源	mg	MPa/s	MPa/s	200kPaを越えるに達するまでの時間,ms
スパーク		11.8	4.65	53
燐火薬	100mg	11.8	4.65	51
燐火薬	250mg	11.8	6.32	28
フラッシュ粉末	400mg	29.2	14.0	12

● 平均的dP/dtは250mgの燐火薬と400mgのフラッシュ粉末を使用した場合に、著しく増加。

理由: 圧力の上昇速度が大きいのは、強い発火源の使用によって火炎面積が拡大するためと報告されている

フラッシュ粉末: (マグネシウムと過塩素酸ナトリウム)

図5.16 異なる発火源による最大爆発圧力の上昇 (メタン/空気 化学量論組成混合ガス)

気体燃焼～開放下での蒸気雲爆発

開放系蒸気雲爆発(unconfined vapour cloud explosion)とは
 大量の可燃性ガスや蒸気が大気中に漏洩し、空気と混合して着火爆発する現象。

石油化学の発達で大量の可燃性気体・液化ガス、過熱液体や引火性液体を取り扱うプラントの増加とともに発生するようになった災害。

化学産業災害の中で蒸気雲爆発の占める割合は高い。

開放系蒸気雲爆発の激しさは、漏洩して気体になった可燃物の

- 量
- 種類
- 漏洩速度
- 漏洩から着火までの遅れ時間
- 蒸気雲が滞留している場所の施設
- 設備などの構造物の影響

などに左右される。

気体燃焼～蒸気爆発およびBLEVE

蒸気爆発とは
液体が過熱状態となり、爆発的に沸騰する現象

例
 溶融金属と水の接触、
 溶融塩と水の接触、
 高温油と水の接触、
 低温液化ガスと水の接触など

BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion)とは
 液体の貯槽が周囲の火災で加熱され、容器内部圧力が上昇するとともに容器材料の強度が低下して破損したとき、内部の液体は過熱状態となっているため爆発的に蒸発する現象

内部の液体が可燃物である場合は蒸発した蒸気が空気と混合して燃焼し、ファイヤーボールとなり、量が多いと二次的な爆発が起こる。

気体燃焼～粉塵爆発への安全対策(2/2)

⑤ 着火源除去：
電気的火花、機械的火花、静電気放電などの着火源を設備的に排除しておく。

⑥ 不活性ガスシール：
着火源の除去が完全でない場合は、窒素などの不活性ガスシール下で取り扱う。

⑦ 放散口設置：
万一粉塵爆発を起こした場合、設備の破壊を防止するため、爆発放散口を設置する。

⑧ 伝播防止：
爆発が起こった場合、爆発が伝播するのを防止するため、断面積の小さい部分を設置したり、緊急爆発抑制装置や遮断装置などの伝播防止設備を設置する。

⑨ 被害拡大防止対策：
爆発が起こった際の被害の拡大を防止するため、防火設備の設置、管理、緊急処置訓練を日頃から行っておく。

気体燃焼～粉塵爆発

粉塵爆発とは
可燃性粉体が空気中に浮遊した状態で爆発する災害

粉塵爆発を起こす粉塵
 金属粉、食品、試料、化学薬品、染料、繊維類、プラスチック粉、石炭など多岐にわたる。

特徴
 ① ガス爆発に比べて、燃焼速度は小さいが、燃焼時間が長く、単位容積あたりの発熱量が大きい。破壊力が大きい。
 ② 最初の部分的な爆発により、堆積している可燃性粉塵が舞い上がり、次々に爆発的な燃焼が伝播し、被害が大きくなる。
 ③ 一般に、最小着火エネルギーはガス爆発に比べて大きい。
 ④ 爆発性粉塵雲は可燃性固体粒子と酸化性ガスの混合体であるため、分子レベルでの均一な混合は不可能。このため、不燃化燃焼となりやすいため、一酸化中毒を起こし易い。
 ⑤ 爆発の際、粒子が燃えながら飛散するので、これを受ける可燃物は局所的にひどく炭化したり発火する可能性がある。特に人体に降りかかった場合には火傷がひどい。

気体燃焼～凝相の反応性化学物質の爆発

化学物質の中には、ある温度より高い環境下に置くとその温度で発熱分解したり、あるいは衝撃、摩擦、加熱などのエネルギーを加えると激しい発熱反応を起こす物質がある。

「不安定物質」あるいは「反応性化学物質」と呼ばれており、代表的なのは

- ・火薬
- ・有機過酸化化合物
- ・発泡剤
- ・過酸化水素
- ・ニトロセルロース製品
- ・反応中間体や医薬品原料など

付加価値を高めるため、反応性の強い物質と合成することが多いが、この種の物質は不安定物質が多い。

気体燃焼～粉塵爆発への安全対策(1/2)

① 粉塵の性質を知る：
取り扱う粉塵の爆発特性(爆発下限界濃度、最小着火エネルギーなど)を知っておくこと、静電気特性(体積抵抗率、帯電電荷量など)も必要。

② 粉塵の爆発下限界濃度以下で取り扱う：
粉塵雲をつくらないこと。
局所排気設備を設けることで、粉塵濃度を爆発下限界濃度で管理する。また、粉体を水や高引火点液体で湿体化して発塵を抑制する。

③ 粒径の大きいもので取り扱う：
プロセス上支障がなければ、顆粒状、ペレットなど粒径の大きい粉体で扱う。

④ 静電気対策：
湿体をアースして、非接地導体をつくらない。
粉塵雲が存在する箇所には樹脂などの帯電性物質を使用しない。
粉体の投入、充填などに携わる人は静電服、静電靴を着用し、人体を除電する。
床などに散水して湿度を上げることも帯電防止に役立つ。

気体燃焼～燃焼範囲

燃焼範囲は可燃性ガスの物理化学的定数であるが、その実測値については測定法、測定装置(容器の形、大きさ)および測定条件(着火方法)の影響を受ける。

測定法:「火炎伝播法」と「バーナー法」に大別される。

バーナー法: 燃焼範囲の測定よりも燃焼速度の測定に適している

火炎伝播法: アメリカ鉱山局で開発された装置が標準的なものとされ広く用いられている