

気体燃焼～燃焼範囲

都市ガスが漏れたからといって直ちに爆発する訳ではない。

燃焼し得る組成範囲を

“可燃範囲 (flammable region)”

“爆発範囲 (flammability limits)”

“燃焼範囲 (combustible region)”

濃度範囲の限界を“燃焼限界”といい

下限界 (Upper Explosion Limit)

上限界 (Lower Explosion Limit)

などと呼ぶ。

燃焼範囲の測定は、常に火炎の伝播という現象の観察によって行われることから、「可燃性ガスの燃焼範囲を燃焼が起こる濃度範囲と考えるよりも、火炎の伝播が可能な濃度範囲」を解釈できる

燃焼下限界は火炎が伝播しえる最低の可燃性ガスの空気中の濃度であることから、このときの可燃性混合気の燃焼による発熱量は最低になり、その結果、火炎温度も最低になる。

気体燃焼～火炎伝播方向と燃焼範囲

	爆発限界 [vol%]	H	F
塩化メチレン	14.1 ~ 20.8	0.48	0.18
アンモニア	15.0 ~ 28.0	0.87	0.27
塩化メチル	8.2 ~ 20.2	1.46	0.36
メタン	4.6 ~ 15.9	2.46	0.46
プロピレン	2.0 ~ 11.1	4.6	0.58
一酸化炭素	12.5 ~ 74.0	4.9	0.59
塩化ビニル	3.6 ~ 33.0	8.2	0.67
エチレン	2.7 ~ 36.0	12.3	0.73
水素	4.0 ~ 75.0	17.8	0.77
アセチレン	2.5 ~ 100	39.6	0.84
シラン	1.37 ~ (100)	72.0	0.88

爆発危険性のデータ集として……

・化学実験の安全指針、丸善、1999

・化学防災指針集成、丸善、1996

・「爆発危険性」可燃性ガスおよび蒸気の爆発危険性、高圧ガス保安協会、1974、

・厚生省三、“ガスおよび蒸気の爆発限界”、安全工学協会、1974、

性質が大きく異なる物質を比較するには……

$$F = 1 - \left(\frac{\text{爆発下限界}}{\text{爆発上限界}} \right)^{0.5}$$
$$H = \frac{\text{爆発上限界} - \text{爆発下限界}}{\text{爆発下限界}}$$

$0 < F < 1$ $0 < H < \infty$

気体燃焼～燃焼範囲

多くの場合、可燃性液体は気化して発生した蒸気と空気とで火炎を形成して燃える。

可燃性液体の蒸気が気相でとりうる最大蒸気圧は、温度で決まる飽和蒸気圧であり、温度に対し指数関数的に変化する。

このため、空気／蒸気混合気の可燃範囲は温度によって変化する。

① 雰囲気温度が上昇すると、下限界濃度は減少し上限界濃度は増加 → 可燃範囲は広がる

② 十分濃度が高くなると、発火領域が現われる。

③ 温度が低下し、飽和蒸気圧曲線以下の温度では、可燃性蒸気の凝縮が始まり、蒸気と空気の混合物の中に小さな液滴（ミスト）が形成され、ミストが浮遊した状態の可燃性混合気体となり、噴霧爆発 (spray explosion, mist explosion) を起こす領域が存在する（多くの可燃性物質はこのような性状を示す）。

気体燃焼～Fナンバー

Fナンバーとは

Fナンバーは、爆発上下限界に対する分子構造や大きさの影響を加味するための規格で、異なる可燃性ガスの危険性の比較に特に有用であり、例えば、

塩化メチレン	F=0.18	微燃性	0.0～0.2
アンモニア	F=0.27	弱燃性	0.2～0.4
塩化メチル	F=0.36	常燃性	0.4～0.6
メタン、プロパン	F=0.5前後		
水素、エチレン	F=0.8前後	強燃性	0.6～0.8
アセチレン、シラン、ゲルマンなど	F=0.8前後	超燃性	0.8～1.0

→ Fナンバーを用いて可燃性ガスのクラス分け（分級）が可能

単独のガスで微燃性に属するものは非常に少ないが、どのようなガスであれ不活性ガスで希釈すれば容易にこのような状態になる。

気体燃焼～火炎伝播方向と燃焼範囲

下限界

上方伝播

下方伝播

上限界

上方伝播

下方伝播

燃焼範囲

メタン濃度 (%)

図 2-2 火炎伝播方向と燃焼範囲

表 2-2 火炎伝播方向と燃焼範囲^(*)

可燃性ガスの名称	燃焼限界 (%)		燃焼範囲の大きさ (vol%)	
	下限界	上限界		
メタン	上	5.35	15.8	75%×1,000 (L/100L空気)
	下	9.66	14.0	
メタン	上	5.35	15.8	75%×1,000 (L/100L空気)
	下	9.66	14.0	
プロパン	上	3.15	13.3	31%×1,000 (L/100L空気)
	下	3.15	13.3	
プロパン	上	3.15	13.3	31%×1,000 (L/100L空気)
	下	3.15	13.3	
プロパン	上	3.15	13.3	31%×1,000 (L/100L空気)
	下	3.15	13.3	
プロパン	上	3.15	13.3	31%×1,000 (L/100L空気)
	下	3.15	13.3	

下方伝播による測定:

測定管の下部で点火した火炎が上方に伝わる“上方伝播”に比べ、炭い燃焼範囲を与える（下限界の測定値は大きく、上限界の値は小さくなる。特に、上限界に対する影響が大きい）。

上方伝播による測定:

火炎と高温の燃焼性生物の浮力による影響により未燃焼の混合気への熱移動が促進され、未燃焼の混合気の温度が上昇する。この温度上昇による燃焼反応の促進により、上方伝播は下方伝播に比べて下限界の測定値は小さくなり、上限界の測定値は大きくなる。燃焼範囲は広がる。

ちなみに燃焼管を水平にして測定すると、上方伝播と下方伝播の中間的な値が得られる。

95

気体燃焼～Fナンバーの特徴

① 爆発限界値から簡単に計算できる。

② ガスの性質を危険性の順に単調に増加する一つの数値で表現できる。

③ 数値の範囲は0～1であり、相対的な性質を表現するのに適切である。

④ 定量的に優れており物理的な議論の対象になりうる。

⑤ 可燃性ガスを爆発危険性により自動的にクラス分けすることができる。

⑥ 支燃性ガスの危険性を可燃性ガスの危険性と同一物差しで議論できる。

⑦ 高圧下の危険性を常圧下の危険性と直接比較できる。

表 2-3 可燃性ガスのFナンバーと燃焼危険性

ガス名	燃焼限界 (%)	Fナンバー	燃焼危険性
塩化メチレン	14.1 ~ 20.8	0.18	微燃性
アンモニア	15.0 ~ 28.0	0.27	弱燃性
塩化メチル	8.2 ~ 20.2	0.36	常燃性
メタン	4.6 ~ 15.9	0.46	常燃性
プロピレン	2.0 ~ 11.1	0.58	常燃性
一酸化炭素	12.5 ~ 74.0	0.59	常燃性
塩化ビニル	3.6 ~ 33.0	0.67	常燃性
エチレン	2.7 ~ 36.0	0.73	常燃性
水素	4.0 ~ 75.0	0.77	強燃性
アセチレン	2.5 ~ 100	0.84	強燃性
シラン	1.37 ~ (100)	0.88	超燃性

爆発危険性

$$H = (U - L) / L$$

378

気体燃焼～燃焼限界の基本式

燃焼限界の基本式

燃焼限界を十分な大きさの容器で測定すれば、断熱近似が成立し、燃焼によって発生した熱はすべて未燃ガスの加熱に使用されると考えられる。

このとき、爆発下限界濃度 L (vol%) の混合ガスについて、単位火炎面あたりの熱収支を考えると

$$L = \frac{100}{\Delta H_c} \{ h_b(T_L) - h_u(T) \}$$

ΔH_c : 燃料ガスのモル燃焼熱
 $h_b(T)$: 燃焼ガスが燃焼温度から温度 T に加熱するのに必要なエンタルピー
 $h_u(T)$: 未燃ガスが燃焼温度から温度 T に加熱するのに必要なエンタルピー

燃焼下限界は、燃焼熱 (ΔH_c)、ガスの比熱、実験温度 (T)、および火炎維持限界温度 (T_L) の関数となる。

下限界ではガスの比熱は定常の比熱にほぼ等しくなるので、種々のガスの爆発下限界は、 ΔH_c 、 T 、 T_L の関数となる。

気体燃焼～問題

問題: 20℃におけるプロパンの燃焼下限界濃度は 2.1vol% である。200℃における燃焼下限界濃度を推察せよ。

解答

断熱状態では、放出された熱量はすべて燃焼生成物の温度上昇に使用されるので

$$\left(\frac{LFL}{100} \right) \Delta H_c = \int_{T_0}^{T_{f,LFL}} n C_p dT$$

ΔH_c : 燃料の燃焼熱
 LFL : 燃料のモル分率
 n : 燃料/空気混合気1モルあたりの燃焼生成物のモル数
 C_p : 燃焼生成物の比熱
 T_0 : 燃料/空気混合気の初期温度
 $T_{f,LFL}$: 燃焼下限界における混合気の断熱火炎温度

燃焼生成物の比熱は、燃焼生成物の比熱の平均値に等しいと仮定すると

$$\left(\frac{LFL}{100} \right) \Delta H_c = n C_p (T_{f,LFL} - T_0)$$

気体燃焼～バーヂェス・ホイラー(Burgess-Wheeler)則

燃焼下限界濃度の温度依存性を示したものの飽和炭化水素およびその誘導体では、燃焼下限界の値とその燃焼熱との積は、ほぼ一定になる

$$L \cdot \Delta H_c \approx K$$
$$K = 4600(\text{vol}\%)(\text{kJ/mol})$$

先程の関係式と比較すると

$$K = 100 \{ h_b(T_L) - h_u(T) \}$$

飽和炭化水素についてBurgess-Wheelerの法則に示される関係と、燃焼下限界での火炎温度が最低になるという関係とを考慮すると、燃焼下限界における火炎温度はほぼ一定ということになり、これより低い温度の火炎は存在しないことになる。

1cal=4.186J
二硫化炭素をはじめとする可燃性の硫黄化合物および水素を除く

気体燃焼～問題

問題: 20℃におけるプロパンの燃焼下限界濃度は 2.1vol% である。200℃における燃焼下限界濃度を推察せよ。

解答

$T_{f,LFL} = 1,600\text{K}$ 、 $T_0 = 20^\circ\text{C}$ 、 $LFL = 2.1\text{vol}\%$ であることから、

$$\frac{\Delta H_c}{n C_p} = \frac{(T_{f,LFL} - T_0)}{(LFL/100)} = \frac{1600\text{K} - 293\text{K}}{2.1/100} = 6.22 \times 10^4 \text{ K}$$

燃焼熱、比熱ともに温度の関数であるが、温度の依存性が小さいと仮定し、この効果を無視することで、200℃における下限界濃度を予測できる。

$$\frac{\Delta H_c}{n C_p} = \frac{(T_{f,LFL} - T_0)}{(LFL/100)} = \frac{1600\text{K} - 493\text{K}}{LFL/100} = 6.22 \times 10^4 \text{ K}$$

$\therefore LFL \approx 1.8\text{vol}\%$

気体燃焼～バーヂェス・ホイラー(Burgess-Wheeler)則

温度によって下限界濃度は直線的に低下し、1,100～1,300℃では下限界濃度はゼロ(火炎伝播に必要な最低火炎温度は1,100～1,300℃である)

燃焼下限界における断熱火炎温度は、その燃料の反応性の程度を示す指標であり、断熱火炎温度が低い燃料ほど、反応性が高い。

燃焼によって混合気単位体積あたりに発生する熱がほぼ一定であり、混合気の一部が窒素であることから、可燃性気体が異なっても燃焼ガスの比熱が殆ど変化しない。

表2.3 下限界付近の火炎温度(空気炎による)

燃料	濃度 (%)	火炎温度 (°C)
メタン	5.10	1,222
プロパン	2.01	1,200
n-ブタン	1.60	1,233
n-ペンタン	1.19	1,158
n-ヘプタン	0.94	1,228

① C,H,O-containing fuels:
LFL付近での断熱火炎温度:
1600K (±150K)
空気を298K、CO:1300K、
オキシゲン:1200K

気体燃焼～燃焼限界の予測式 (1/3)

多くの可燃性ガス(ハロゲン化炭化水素および消炎直径、消炎距離の大きい可燃性ガスを除く)の燃焼範囲の測定値と化学量論濃度(C_{st})の間には以下の関係がある。

$$LFL = A \times C_{st}$$
$$UFL = B \times C_{st}$$

表2.4 A、Bの仮算値⁽¹⁾

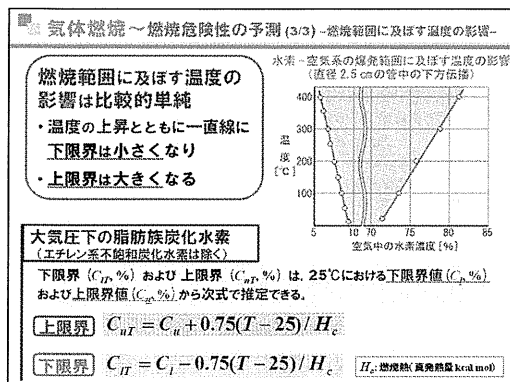
	Aの値
飽和脂肪炭化水素	0.555±0.004
不飽和	0.482±0.053
芳香族炭化水素	0.531±0.034
脂肪族アルコール	0.476±0.068
・エステル	0.682±0.035
・エーテル	0.571±0.093
・アルデヒド	0.507±0.071
・ケトン	0.620±0.085

① Bの値 (nは炭素数)

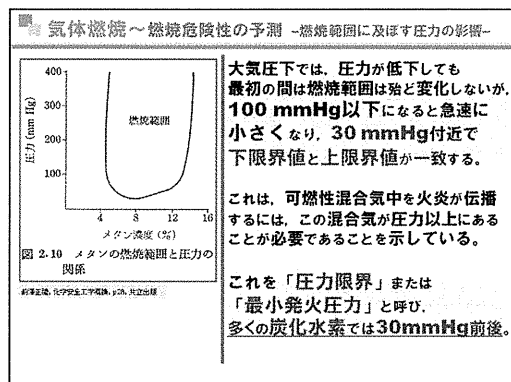
	Bの値 (nは炭素数)
脂肪族炭化水素	1.80±0.27 n
・エステル	2.40±0.27 n
・1級アルコール (n<9)	3.16
脂肪族ケトン (n<9)	2.83

② 下限界は実測値と比較的良く一致するが、上限界については精度は良くない。

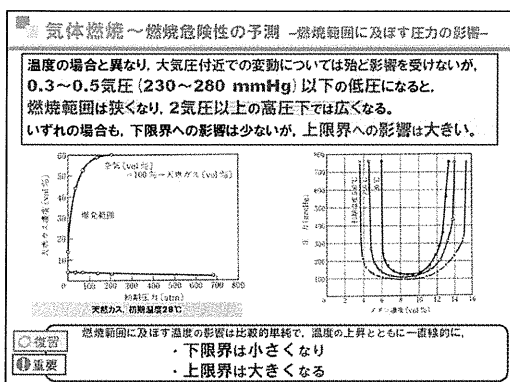
108



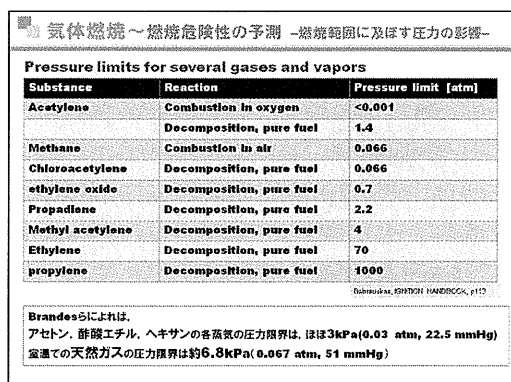
111



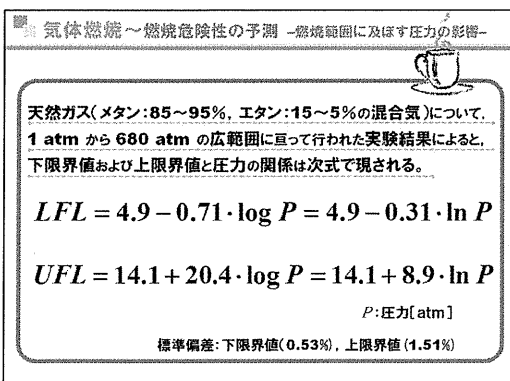
109



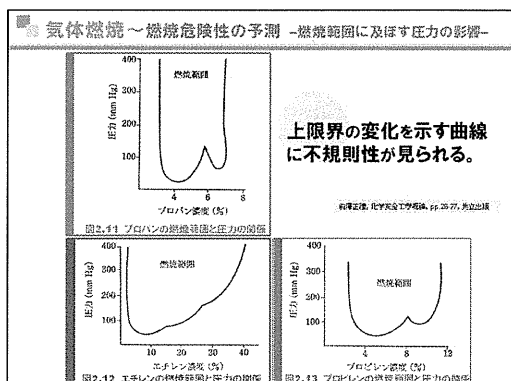
112



110



113



気体燃焼～燃焼危険性の予測 -燃焼範囲に及ぼす圧力の影響-

LFLは酸素濃度の増大に対して殆ど変化せず、空気中と純酸素中でもほぼ等しい値となる。しかし酸素濃度が21%よりも、徐々に低くなると最小酸素濃度(minimum oxygen concentration)に到達する。

UFL は、酸素濃度の増加とともに増大し、この関係は次式で与えられる。

$$UFL(oxygen) = 120 - \frac{216}{\sqrt{UFL(air)}}$$

なお、空気中と純酸素中でのUFLの測定値があれば、任意の酸素濃度中のUFLが次式により算出できる

$$UFL = 0.12(UFL(oxygen) - UFL(air))\sqrt{x - 21} + UFL(air)$$

x: 算出した酸素濃度 [vol.%]

気体燃焼～Le Chatelier 式の限界 (1/2)

通常は、互いに反応しない四成分混合までだが、産業界で取り扱われている殆どの可燃性ガスの混合気は、この範囲内であるのでこの関係式は広く使われている

表2.5 混合ガスの燃焼範囲の実測値と計算値 **

混合気組成 (%)			下限界 (%)		上限界 (%)	
水素	一酸化炭素	メタン	実測値	計算値	実測値	計算値
100	0	0	4.1	—	71.5	—
50	50	0	6.1	6.1	71.8	72.5
0	100	0	12.5	—	73.0	—
0	50	50	7.7	7.1	22.8	24.9
0	0	100	5.0	—	15.0	—
33.3	33.3	33.3	5.7	5.7	26.9	31.8

下限界においては計算値と実測値の対応は良好
上限界については精度が劣る (数成分以上の可燃性気体の混合気については、その傾向が強いので実測することが望ましい)

気体燃焼～燃焼危険性の予測 -燃焼範囲に及ぼす圧力の影響-

高温高圧下での燃焼範囲の測定

表 2-8 Anbratz の式の定数

	定 数 値		
	a	b	c
メタン	56.0	0.9	0.040
エタン	52.5	0.9	0.045
プロパン	47.5	0.9	0.042
ブタン	41.5	0.9	0.045
ニチレン	64.0	0.2	0.033
プロピレン	43.5	0.2	0.035
ブチレン	32.0	0.2	0.037

脂肪族炭化水素類の燃焼上限界値の変動

$$C_{up} = a(P - b)^c$$

C_{up} : 圧力Pでの燃焼上限界(%)
a, b, c: 定数

① 吹き出し用ファン
② 点火銃
③ 燃焼室
④ 圧力計装置部

気体燃焼～Le Chatelier 式の限界 (2/2)

同系あるいは同族化合物からなる可燃性物質では実値値と良い一致が見られるが、そうでない場合および冷炎が生じるような領域では適用できない。

以下の混合ガスへの適用は無理がある

水素	—	硫化水素
メタン	—	硫化水素
エチルエーテル	—	二硫化炭素
ベンゼン	—	二硫化炭素
アセトン	—	二硫化炭素
アセトアルデヒド	—	二硫化炭素
塩化メチル	—	塩化エチル
塩化エチル	—	臭化メチル
塩化メチル	—	臭化メチル
エタノール	—	フルフラール

気体燃焼～多成分系の可燃下限界濃度

性質のさほど異なる可燃性気体であれば、いくつかの可燃性気体を混合しても、それと空気の混合気において、単位体積の発熱量がある値に達していれば、燃焼可能なはずであると推定できる。

$$L_m = \frac{100}{\sum (C_i / L_i)}$$

L_m : 混合した可燃性気体の限界濃度 [vol.%]
 C_i : 混合した可燃性気体中の成分 i の濃度 [vol.%]
 L_i : 成分 i の下限界濃度 [vol.%]

→ 同系あるいは同族化合物からなる可燃性物質では実値値と良い一致が見られるが、そうでない場合および冷炎が生じるような領域では適用できない。

問題

CH₄: 50%, H₂: 25%, CO: 25% からなる混合ガスの空気中での燃焼範囲を求めよ。
但し、CH₄: 5~15vol%, H₂: 4~75.6vol%, CO: 12.5~74.2vol% とする。

気体燃焼～Le Chatelier 式の適用方法

混合気中に炭酸ガス、窒素などの不活性ガスが含まれている場合のLe Chatelier式の適用方法

混合気中に含まれているそれぞれの可燃性ガスと不活性ガスを適当に配分し、この配分された複数の混合気のそれぞれの燃焼範囲をあらかじめ作成された既存の燃焼範囲図から読み取り、Le Chatelier式に適用し、燃焼範囲を算出する。

例えば・・

右表のような混合気の場合
[水素 + 炭酸ガス]、[一酸化炭素 + 窒素]、[メタン] の混合気と考える

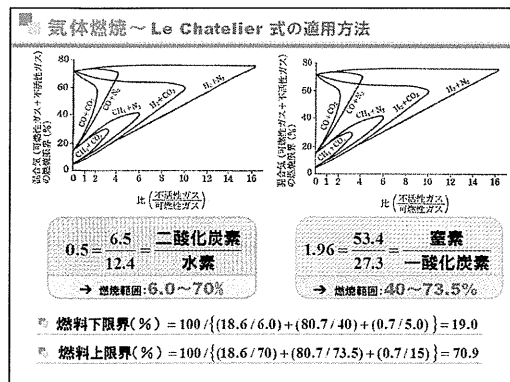
それぞれの含有率

[水素 + 炭酸ガス]	19.6 (= 12.4 + 6.2) vol%
[一酸化炭素 + 窒素]	80.7 (= 27.3 + 53.4) vol%
[メタン]	0.7 vol%

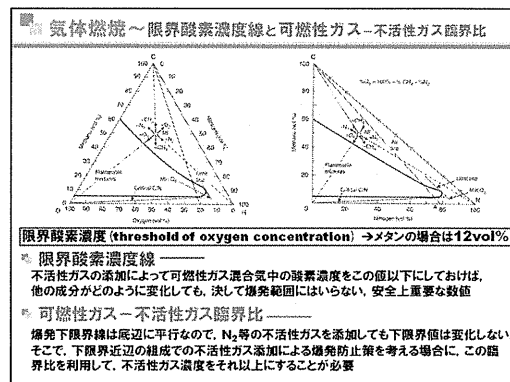
表 混合気の割合

	含有 (vol%)
水素	12.4
メタン	0.7
一酸化炭素	27.3
炭酸ガス	6.2
窒素	53.4

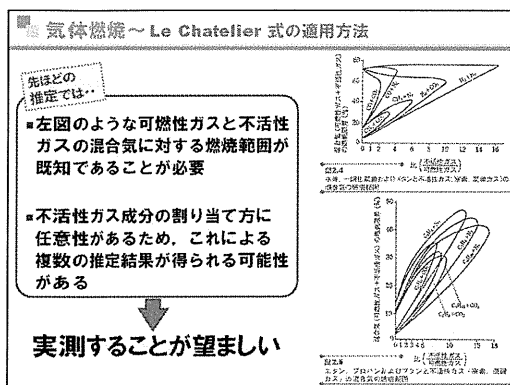
120



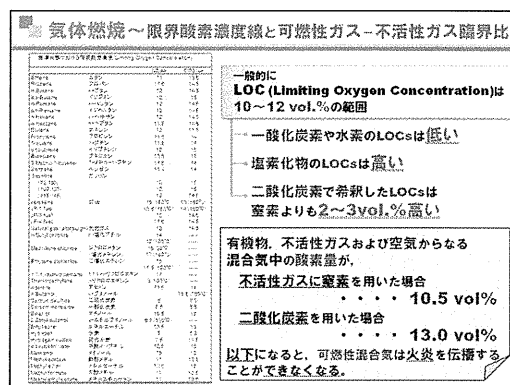
123



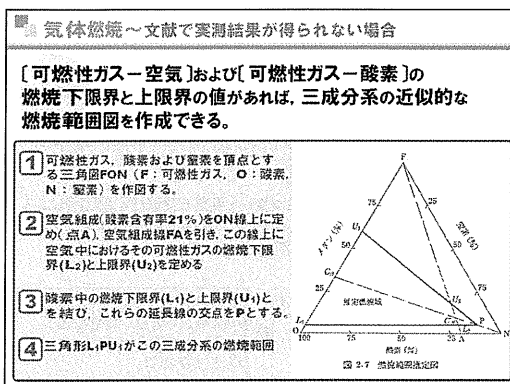
121



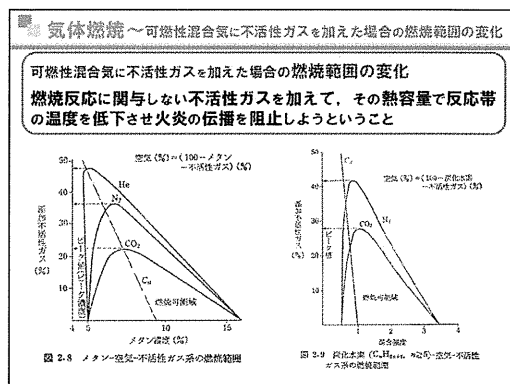
124



122



125



■ 気体燃焼～希釈による爆発危険性防止の基本的考え方

下限界の場合不活性ガスを少量添加しても、燃焼下限界は殆ど変化しない

① 下限界付近では元々燃料が不足して、酸素が余っている状態なので不活性ガスを少量添加しても酸素濃度が多少変化しても燃焼下限界に殆ど影響がない。

上限界の場合

① 燃料過剰で酸素不足の状態であるので、不活性ガスの添加により燃焼上限界に大きな影響を及ぼす。

■ 液体燃焼～可燃性液体の燃焼

可燃性液体は多くの場合、気化して発生した蒸気と空気とで火炎を形成して燃える。
可燃性液体の蒸気が気相でとりうる最大蒸気圧は、温度で決まる飽和蒸気圧であり、温度に対し指数関数的に変化する。このため、空気／蒸気混合気の可燃範囲は温度によって変化する。

アルコールランプのように芯燃焼する場合や火炎などで液面の一部が局所的に加熱される場合などに燃焼が継続されることがある

液体には流動性、表面張力などの固有の物理的性質があるため、その燃え方には

① 液面上で燃える場合
② 多孔質固体にしみこんだ状態で燃える場合
③ 液滴群(スプレー、ミスト)として空気中で燃える場合
等さまざま

■ 気体燃焼～不活性ガス添加による爆発防止の基本的考え方

不活性ガス添加による爆発防止の基本的考え方

1. 燃焼反応に関与しないガスを加えてその熱容量で反応熱の温度を低下させ、火炎の伝播を阻止することであるから、分解爆発にも有効。

2. 分解爆発危険性は圧力に太い依存するため、希釈により安全性を確保するには分解爆発の圧力依存性を測定することが重要。

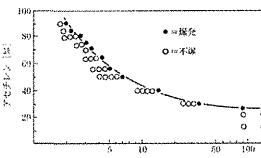
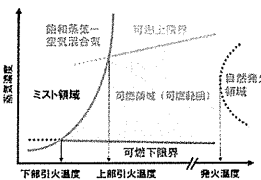


図 2-6 アセチレン分解爆発に及ぼす不活性ガス効果

① 不活性ガスとして、窒素やアルゴンなどの他、メタン、プロパンなども可燃性ガスも有効。

① メタンやプロパンの比熱は窒素やアルゴンよりも大きいので、分解爆発を抑制する効果は大きい。

■ 液体燃焼～単一成分の可燃性液体に対する温度と可燃範囲、引火点の関係



飽和蒸気-空気混合気
可燃上限界
可燃下限界
自然発火温度
下界引火温度 上界引火温度 発火温度

多くの可燃性液体は危険物第4類に指定されている

その特徴は、

- ・可燃性固体よりも低い温度で気化が起きやすい
- ・燃焼が始まると拡大しやすい

一般に常温大気圧下で沸騰しない種類の液体の蒸気は、空気より重い

火炎に覆われた部分は、火炎からの熱を受けて液温が沸点近くまで上昇し盛んに蒸発しながら燃える。
火炎の温度は、可燃性気体や可燃性固体とほぼ同じ。
なお通常の液体では、気液界面での燃焼反応により表面燃焼は起こらないと考えてよい

化学安全工学

液体燃焼
固体燃焼

■ 液体燃焼～可燃性液体の引火点 (Flash point) とは...

可燃性液体の引火点(Flash point)とは
空気中で、可燃性液体の液面付近に火炎伝播が起るのに十分な濃度の蒸気を生じる最低温度

このような性状を示す液体 可燃性液体 (flammable liquids)

液体が引火するということは、①
その表面付近には可燃性液体から発生した蒸気と空気との可燃範囲にある可燃性混合気体(flammable mixture)が形成されていることを意味し②
混合ガスの爆発限界と密接な関係がある

雰囲気より低い引火点を有する可燃性液体は、常時、表面に可燃性混合気体を形成しており、引火・爆発の危険性が高い。

可燃性液体の温度がその物質の引火点よりも高い場合には、火源との接触により引火する危険性がある。

液体燃焼～可燃性液体の引火点 (Flash point) とは・・・

下部引火点 (下部引火温度, lower flash point)とは
蒸気濃度が燃焼下限界にあるときの、
可燃性液体または固体の温度。
➡ 可燃性液体または固体の温度が、
下部引火点以下に保たれている場合には、
発火は起こらない。

上部引火点 (上部引火温度, upper flash point)とは
燃焼上限界の濃度に達したときの液体または
固体の温度

図 9.5.1 上部引火点と下部引火点の関係
資料: 物質安全データシート, 資料, 引火点, 1999

可燃性液体の蒸気圧線図が存在するとき・・・

可燃限界値が求められていれば → **引火点** → **空気中における可燃範囲**
(flammable range, flammable limit)

下部および上部引火点がかつていれば →
をそれぞれ算定することが可能

各種の液体の蒸気圧は Clausius-Clapeyron の式
から得られる Cox 線図で表される

液体燃焼～有機性水溶液

有機性水溶液
低級アルコール類, ケトン類, アミン類, 有機酸などの中には
親水性があるため、その水溶液の引火性が問題となることがある。

水の添加量が増すに従って、下部引火点、
上部引火点ともに上昇し、ある量以上添加す
ると引火性を示さなくなる。

水の蒸気が可燃性混合気に対して
不活性効果を示すため

引火点の低い物質は水蒸気濃度が低い
ため水の添加効果は小さく、
引火点の高い物質では少量の添加量で
も引火性を示さなくなる。

メチルアルコールの場合:
95%の水を加えても77℃で引火するが
96%の水を加えれば引火しない。

※この突端の点は、可燃範囲図のピーク値に対応し、安全対策を考える上で重要なデータとなる

液体燃焼～可燃性液体の引火点 (Flash point) とは・・・

温度と蒸気圧の関係は、Clausius-Clapeyronの関係がよく知られているが、
先程の関係式は、さまざまな仮定を含んでいるため実在物質の蒸気圧を表現するには
不十分

蒸気圧を表すさまざまな半理論式が提案されており実用上はアントワン (Antoine)
の式が広く用いられている。(1888年に提案された蒸気圧に関する実験式)

$$\ln p^* = A - \frac{B}{C + T}$$

p^* : 純液体の温度 T における飽和蒸気圧 [Pa]
 T : 温度 [K]
 A, B, C : 実測値をもとに決められた成分数の数値

他にも
ヒズン・ニコルの場合
 $A=22.1088, B=2137.02, C=-94.43,$
温度範囲: 288~404 [K]

液体燃焼～有機性水溶液の引火点の推算 (1/2)

メチルアルコールの下限界濃度: 6.7 vol%

75 wt% のメチルアルコール水溶液の場合
密閉式容器の引火点における蒸気空間の圧力:
 $101325 \times 0.067 = 6.79 \text{ kPa}$
 $6.79 / 0.628 = 10.8 \text{ kPa}$

75 wt% のメチルアルコール
のモル分率は 0.628

$$\ln p^* = A - \frac{B}{C + T} \Rightarrow T = \frac{B}{A + \ln p^*} - C$$

メチルアルコールの場合
 $A=16.59214, B=3643.314, C=-33.424$
温度範囲: 288~404 [K]
 $p^*=10.8 \text{ kPa}$

$T=289.8 \text{ K}=16.6^\circ\text{C}$

液体燃焼～圧力の影響

圧力が上昇すると引火点は高くなり、
圧力が低下すると引火点は低くなる。

全圧 (kPa)	下限界でのトルエンの 飽和蒸気圧 (kPa)	トルエンの密閉式コップ 引火点 (°C) 計算値
101,325	1.22	4.2
200	2.43	16.0
75	0.912	-0.5

可燃性液体の引火点は、山岳地帯では海面と
同じ高度の地域より低くなる。

液体燃焼～有機性水溶液の引火点の推算 (2/2)

引火点が高い場合は、水蒸気の影響を考慮しなければならない。

引火点の計算は、Raoultの法則に水溶液に適用される。
いかなる混合物であっても、ある成分が100%に近ければRaoultの法則が成り立つ。
このためには水溶液が理想溶液であるかどうかをチェックしておく必要があるが、
水溶液中のモル分率が0.8以上有れば、誤差7%以下で成り立つと言われている。

引火点の高い化合物中に極少量の揮発性物質が混入すると
引火点の低い混合物を生じることがある。

例えば
引火点111.1℃のエチレングリコール中に2 wt%のアセトアルデヒド
が含まれている(空気中のアセトアルデヒドの燃焼下限界は4 vol%)
理想状態を仮定すると、水溶液中のアセトアルデヒドのモル百分率: 2.8%

$0.028p = 0.04 \times 101325$
アセトアルデヒドの蒸気圧は145 kPa → 29℃

液体燃焼～有機性水溶液の引火点の推算 (2/2)

四塩化炭素、クロロホルムなどのハロゲン化合物を可燃性液体に添加した場合にも、通常、引火点は上昇し、引火温度範囲は狭くなる。

→ これはハロゲン化合物の化学的燃焼抑制効果
ハロゲン化合物の種類および添加量に対する引火点の上昇傾向、引火温度範囲の機相に関しては難解。

△ 可燃限界や引火点の数値を利用するときの注意：

- ・ 実測される可燃限界と引火点は（本質的に同じ現象であっても）、その値が測定装置および方法によって変動する場合があるため、可燃限界と引火点の対応が必ずしも一致しない。
- ・ 引火点および可燃限界値にはその測定条件を明記すべき。
- ・ 引火点および可燃限界値を安全対策に適用する場合、厳密にきまつた物性値と考えるべきではなく、幅を認め、余裕を持たせなければならない。

液体燃焼～予混合形伝播

可燃性液体の液温が引火点より高い場合～予混合形伝播～

- ・ 引火点以上の温度に保持されている可燃性液体の液面の上部には、可燃性混合気が形成されている
- ・ この一部に発火エネルギーが与えられれば、その部分で発火が起こり、生じた火炎（予混合火炎）は、この可燃性混合気中を加速されながら伝播する
- ・ 火炎は液面に沿って急激に燃え拡がり、全液面を覆う

この液面上の燃え拡がり速度は、

- ・ 可燃性液体の組成、温度による固有のもの
- ・ 液温の上昇とともに増加するが、最大値（ V_m ）が存在。

液面近傍の気相中の可燃性混合気組成が化学量論組成になる液温で最大炭化水素やアルコール：2m/s弱、ガソリン：3m/s

$$V_m = K \cdot S_u \sqrt{\rho_u / \rho_g}$$

K ：定数（※2～3）
 S_u ：燃焼伝播速度
 ρ_u ：液面における蒸気の密度
 ρ_g ：火炎高度における蒸気の密度

液体燃焼～有機性水溶液の引火点の推算 (2/2)

表 2-25 可燃性液体の下部および上部引火点

	下部引火点 (°C)	上部引火点 (°C)	沸点 (°C)	沸点 (°C)
ジエチルエーテル	-45	16	-116	34.6
アセトアルデヒド	-38	7	-123.3	20.2 (分解)
二酸化炭素	-20	23	-111.5	46.3
メタノール	-26	5	-65.3	65.7
アセトン	-18	5	-94.8	56.2
ベンゼン	-11	14	-5	80
酢酸エチル	-4	21	-83.6	77.2
メタノール	11	43	-97.8	64.6
エタノール	13	42	-114.5	78.3

出典：化学工業、化学安全工学概論、p.9、片岡忠雄、1986。

● 引火点および可燃範囲のデータ

- ・ National Fire Protection Association, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquids, Gases and Volatile Solids", NFPA 325, 1994.
- ・ MSDS (Material Safety Data Sheet)

① 可燃性液体または固体の燃焼、爆発の発生危険性を考えるときには、上部引火点よりも下部引火点が重要であるので、単に引火点といえは下部引火点を指す。

液体燃焼～予熱形伝播

可燃性液体の液温が引火点より低い場合～予熱形伝播～

着火が起こらないのが普通。

しかし、強い熱エネルギーがこの可燃性液体に与えられれば、

- ① 表面に近い可燃性液体の一部の温度が上昇
- ② 引火点以上になるため、その部位で発火が起こり、発火燃焼が始まる。しかし、燃え拡がるようなことはなく、その状態が燃え続ける。
- ③ 少し時間が経過すると、燃え拡がり観測されるようになるが、やがてこの燃え拡がり一旦停止し、また燃え拡がる。

① このように火炎は進行と停止を繰り返しながら伝播し

可燃性液体は燃え拡がってゆく（この現象を脈動火炎伝播という）。

火炎伝播速度は数十cm/s以下。
この場合の火炎は拡散火炎

液体燃焼～液面に沿った火炎の燃え拡がり

産業界で広く用いられている可燃性液体の火災は、特殊な場合を除き、大気圧下での液面上で起こる拡散燃焼が主体。

高温の火炎から供給される熱により液体が気化（蒸発または熱分解）することで可燃性気体が発生し、空気（酸素）と出会ったところで火炎を形成。

液面上の蒸気濃度は、液面から上方に向かって指数関数的に減少するため、可燃性混合気は液面に沿って層状に存在する。

可燃性液体の表面に沿った火炎の燃え拡がりは、可燃性液体の性質と空気の流れの影響を受ける。

液面上の火炎伝播速度は、液温が引火温度より高いか低いかに大きく変化する。

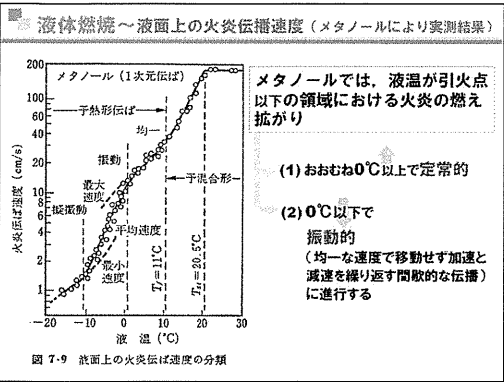
液体燃焼～進行と停止を繰り返す現象

このような進行と停止を繰り返す現象が起こる原因は、……

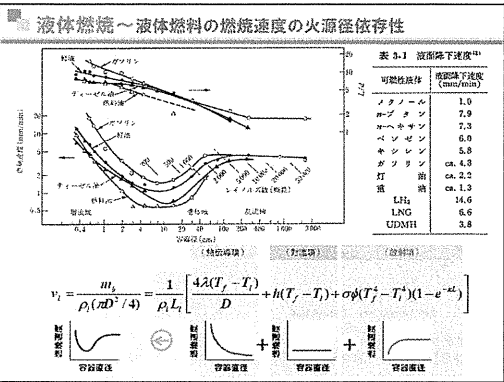
- ① 最初に発生した発火燃焼で燃焼している液面周辺の限られた部分の未燃の液面は、その火炎によって加熱される。
- ② 火炎先端付近で加熱された液体と前方の冷たい液体との温度差による表面張力差が引き起こす表面流（マランゴニ対流）で高温液体が前方へ流れる。
- ③ この温度の高い表面流により火炎から前方へ熱が移動し、この部分の表面に新しく可燃性混合気形成される。
- ④ この新たに形成された可燃性混合気の中を火炎は、表面流の先端まで予混合型で伝播する。しかし、その範囲は表面流が存在する狭い範囲内に限られるため、その範囲内でのみ燃焼する。
- ⑤ やがてこの火炎の熱によって再び表面流が新たに形成され、その温度が引火点以上になるとその部分に火炎伝播が起こる。

図 2-27 可燃性液体の燃焼（液面上に形成される火炎）
出典：化学工業、化学安全工学概論、p.10、片岡忠雄、1986

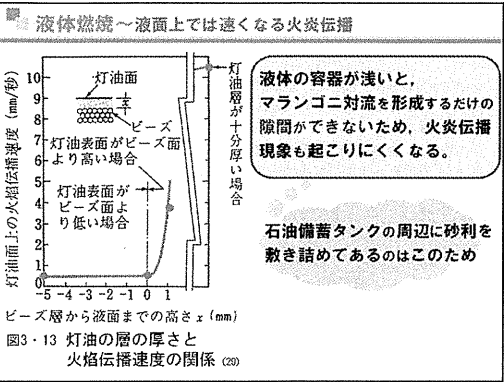
144



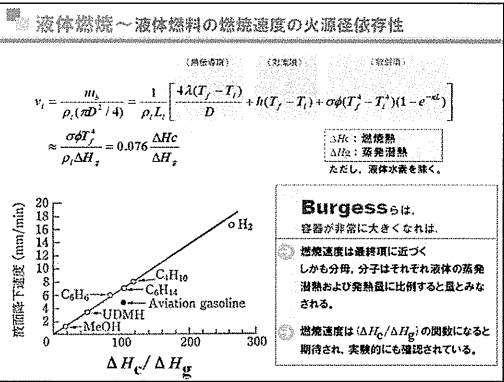
147



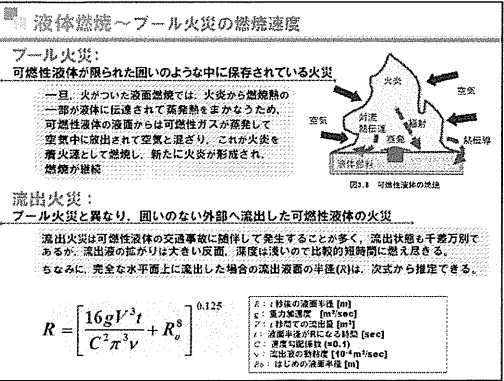
145



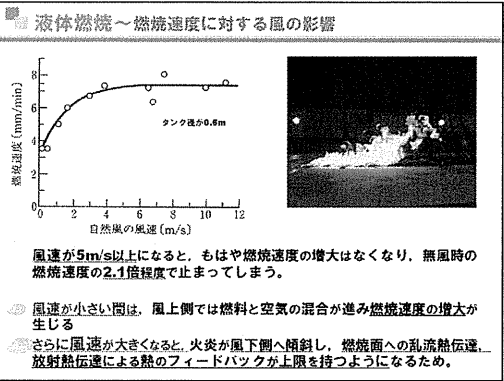
148



146



149



液体燃焼～燃焼中の液面下の温度（単一成分）

燃焼中の液面下の温度（単一成分）とは
深さの十分大きい液体燃料が定常的に燃焼し、液面が一定速度で降下している場合、液面からの距離に対応する温度分

温度(℃)
0 25 50 75 100
液面からの距離(mm)
0 10 20 30 40 50
フタノールを直径36mmの容器中で燃焼した場合
実験は計算値

液体燃料のエネルギー方程式
$$\frac{DT}{Dt} = -w \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

 α : 熱伝達係数
 D/Dt : ラグランジュ微分演算子
 $z=0$ $T=T_s$ (液体表面温度、沸点)
 $z=\infty$ $T=T_0$ (液体初期温度)

$$T(z) = T_0 + (T_s - T_0) \cdot \exp\left(-\frac{w}{\alpha} z\right)$$

液面下の温度分布の実験と予測値

火炎が液面より上にあるために液内部での対流伝熱域が狭く、その影響が大きく関与しないため、液面から下がるにしたがって指数関数的に低くなる

液体燃焼～ボイルオーバー(Boil Over)

ボイルオーバー(Boil Over)
実際の石油貯槽の底部には、長時間の使用中に分離した水が存在していることが多い。
① 燃焼が長時間に及んで高温層が水層またはエマルジョン層に到達すると、水を過熱状態まで熱し、一種の水蒸気爆発を起こす。
(水は100℃で沸騰して水蒸気となり、容積は1,700倍にも膨張する)
② この水蒸気爆発により、液層が大きく攪拌され、燃焼中の表面部を含む高温油とガスが貯槽直径の10倍程度まで吹き上げられるため、火災が一挙に拡大

過去の事例
直径28mの原油タンク火災で、約27m離れた高さ1.8mの防油堤を飛び越え、高温油が飛散。
1982年12月ベネスエラで起きたC重油のボイルオーバーで、死者150名

表 高温層燃焼速度

油の種類	高温層燃焼速度 (cm/hr)	燃焼速度 (cm/hr)
原油	乾留(水分3%以下) 選質(水分3%以上)	38~89 43~127
重油	乾留(水分3%以下) 選質(水分3%以上)	8~50 30~127

液体燃焼～燃焼中の液面下の温度（軽油）

軽油のような沸点範囲が狭い場合
沸点が170～360℃。灯油と重油との間の留分、各種ディーゼル燃料として使用されている
容器内の可燃性液体が定常的に燃焼しているときの液面の温度は、その液体の引火点以上、沸点以下に保たれるが、液面から下がるにつれて指数関数的に液温は低下。
これは液内部での対流伝熱域が狭く、その影響が大きく関与しないため。
したがって、.....
液面から多少深さ方向に下がった部分での液温は、火災が発生する前の状態(常温)近くに保たれている。

容器直径 53 cm
若火後 45 分経過

図 軽油プール火災の液面下の温度

液体燃焼～スロップオーバー(Slop Over)

スロップオーバー(Slop Over)
油中に水分が多少でもあるいと高温層との接触により、この水分が急激に蒸発して油泡となり、さらに膨張して、ついにはタンク上部から油が溢れ出る現象。
この現象は、原油タンクや高引火点油(水の沸点よりも高いもの)の消火作業で水または泡を注入したときにも起こる。

フロスオーバー:
原油や重油タンクの火災中に起こるボイルオーバー現象と関連して、原油・重油など高粘度の油の内に水蒸気を含んだボール状の液滴が生成し、オーバーフィルする現象

液体燃焼～燃焼中の液面下の温度（重油）

重油のような沸点範囲が広い可燃性液体の場合
燃焼している液面から少し下がった位置に、比較的均一な温度分布を示す層が存在するという、特殊な温度分布が見られる。

容器直径 53 cm
若火後 45 分経過

液面下の温度

蒸気圧が高い比重の小さい液体成分から順次燃えていくために、蒸留(distillation)と同様の現象が起こることになる。

液面付近の未燃の液体の組成変化による比重の増加が温度上昇による比重の低下を上回る。

結果的に
→ 比重の大きい成分を含む液体が、比重の小さい液体の上に存在するという不安定状態が形成される。

未燃焼の液体は
→ 上部の下降する高温の液体との混合によって、それより下層の液体の温度より高くなり比重が小さくなるので、混合物の下降は停止し、一種の疑似平衡状態になり、高温層が形成される。

化学安全工学

安全工学の発展
リスクの低減
化学事故の防止、安全
燃焼の原理と危険性
燃焼の基礎
燃焼の危険性
燃焼の制御
燃焼の応用

・ 固体燃焼

固体燃焼～可燃性固体の燃焼

建物の火災と最も関係が深いのが
固体の燃焼。

液体の燃焼と同様に、高温の火災から供給される熱により蒸発・昇華・熱分解などにより可燃性蒸気が発生し、気相に火炎が形成される。

特徴

可燃性液体とほぼ同様の
・火災先燃焼前方の固体への熱移動
・固体の気化過程
が現象を支配する拡散火災の燃焼の拡がり現象が生じる。
ただし、固体は液体のように流動しない。ここが液体との違い。
また、固体の揮発性が低く、可燃性蒸気が殆ど発生しない場合には、
気相の火炎は形成されない。

例えば

鉄や炭素などは固体表面で燃焼が進行する表面燃焼が起こる。
この場合の反応帯は気相には存在しないので、火災と呼べず
燃焼反応帯と呼んでいる。

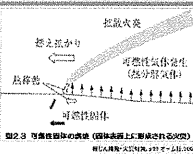


図2-3 可燃性固体の燃焼（固体表面上に形成される火炎）
耐火実験室にて行われ、約1000℃

固体燃焼～有炎燃焼と無炎燃焼

有炎燃焼：一般の可燃性固体

(1) 熱分解などにより発生した可燃性蒸気が、空気中の酸素と反応し、拡散火炎の形で発熱反応を起こす

(2) このとき炎によって発生した熱が気化を開始していない可燃性固体部分に伝えられ、その部分の温度が上昇して熱分解が始まる。

(3) その結果として可燃性蒸気が発生し、燃焼が継続して炎が伝播する。

(4) これと平行に熱分解により固体残留物（炭素・灰分）が表面で反応し、熱エネルギーを放出する。

無炎燃焼：タバコや蚊取り線香

赤熱した炭の燃焼や、布団の褥がくすぶるときの燃焼（くん焼）のように、火炎を伴わない燃焼形態。→ 高温となった可燃物の部分に空気中の酸素が衝突して、そこで燃焼反応を起こしていると考えればよい。

(1) 燃焼帯からの熱により、熱分解して発生する可燃性蒸気の発生速度が小さい。

(2) このため、空気中では火炎を維持できないが、固体表面の燃焼反応が維持できる場合に発生する。

固体燃焼～可燃性固体の燃焼

火災と関係の深い可燃性固体の大半は……

天然高分子 木材（セルロース、ヘミセルロース、リグニンなどが主体）

有機高分子材料 人工の有機高分子材料の種類は多いが、燃焼に関連する性質で分類すると「熱可塑性高分子」、「熱硬化性高分子」に分類される

熱可塑性高分子とは
加熱すると軟化溶解し液体となるが、冷えると固まって元の高分子に戻るもの
① ポリエチレン樹脂（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、ポリアミド（ナイロン）樹脂、ポリカーボネート（PC）、アクリルなど
→ 高温で溶解するため、時には火災を伴いながら起きる流動や滴下などが燃え拡がり影響を与える。

熱硬化性高分子とは
加熱により分子構造に変化が起こり硬化し、冷却しても元の高分子に戻らないもの
① フェノール樹脂、ウリア樹脂、ポリエステル樹脂
→ 可燃性固体は分子量の大きな高分子であるため、このままでは酸素と反応できない。
燃焼するためには何らかの熱を受けて分解し、小さな分子となる必要がある

固体燃焼～無炎燃焼の特徴

無炎燃焼の特徴

(1) 小さな熱流入（加熱）でも発生しやすい。

(2) 酸化発熱反応の速度が小さく、その結果、最高温度が低く伝播速度が小さい。

(3) 反応帯の厚さは、有炎燃焼の場合と比べると大きい。

(4) 低い酸素濃度の雰囲気中でも伝播する場合がある。

(5) 伝播によって燃焼帯が拡大したときなどに有炎燃焼に拡大する場合がある。

(6) 熱損失には弱く、熱が蓄積しやすい状況下で発生、伝播しやすい。

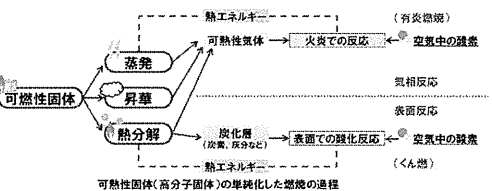
(7) 単位質量あたりの煙、有害気体の発生量が多い。表面酸化反応による生成物中にも可燃性蒸気が多く含まれる。

無炎燃焼は、その性質を生かして蚊取り線香のように有効に活用されることも多いが、一方で、火災の初期現象となつて、火災件数を増加させる原因ともなっている。

しかも、火災の成長期や火盛期においても発生し、多量の有害ガスや煙を発生するなど、火災被害を大きくする原因ともなっている。

「タバコ」は火災源別火災件数で全体の10%を超えている

固体燃焼～可燃性固体の燃焼過程



可燃性固体（高分子固体）の単純化した燃焼の過程

・熱可塑性高分子は溶解して液化し、液化後は液体燃料と同様の経過をたどる。

・木材や熱硬化性高分子は加熱により熱分解し、可燃性蒸気を発生すると同時に固体の炭素残渣を残す。

・可燃性蒸気は空気と混合して火炎を生じて燃焼するが、炭素残渣は空気中から拡散で運ばれる酸素と反応し表面で燃焼する。すすの燃焼がこれに当たる。

固体燃焼～燃焼（smoldering combustion）

燃焼（smoldering combustion）とは
熱分解による炭化層の形成と炭化層・空気間の表面反応が繰り返しで同時に進みながら炎を出さずに燃える現象

可燃性蒸気成分はほとんど反応せずそのまま外部に流出する → 不完全燃焼

・常温では粉末、多孔質物体などの表面積が大きく熱が逃げにくいもので発生

・有炎燃焼が始まるにはやや足りない加熱を受けた場合に発生

・酸素が不足している状態で発生

・可燃性蒸気の発生が不十分な場合に発生

熱分解反応：300℃
高沸点の気体成分（タール分） → 冷却・凝縮
→ 粒子径の小さい白煙を発生
表面反応：600～800℃
灰分：カルシウムなどの結核作用をもつものもある
一酸化炭素が熱分解領域と表面反応の双方から発生しはしは近傍で数%の濃度に至るときがある
→ 中流の発生と有炎燃焼への遷移の要因

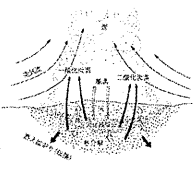
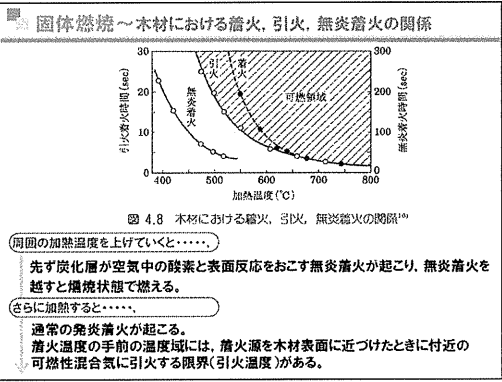
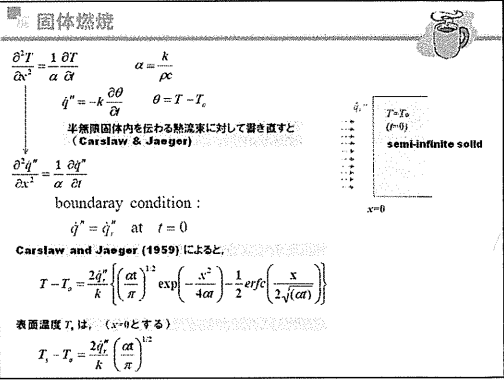


図 4-12 燃焼の伝播のメカニズム

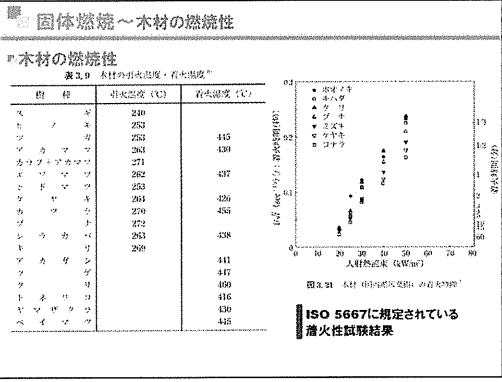
162



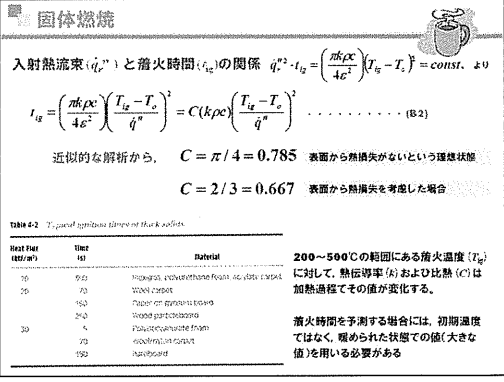
165



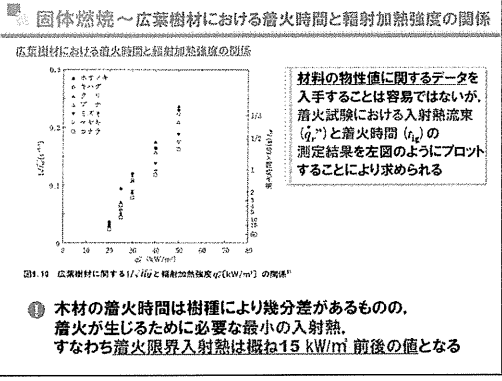
163



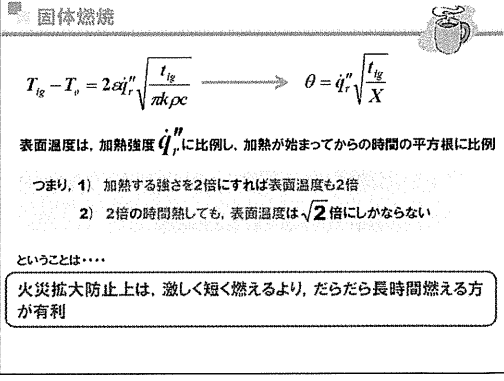
166



164



167



● 固体燃焼～燃焼によって生成する有害ガス		
※ 燃焼によって生成する有害ガス		
	材料	燃焼生成ガス
天然材料	木質系材料	CO、CO ₂
	絹	CO、CO ₂ 、シアン化水素、アンモニア
	羊毛	CO、CO ₂ 、硫化水素、アンモニア、シアン化水素
高分子材料	新聞紙	CO、CO ₂ 、塩化水素、ホスゲン
	塩化ビニル樹脂	CO、CO ₂
	ポリアミド樹脂(ナイロン)	CO、CO ₂ 、硫化水素、アンモニア、シアン化水素、アルデヒド
	ポリスチレン樹脂	トルエン、ベンゼン
	メラミン樹脂	CO、シアン化水素、アンモニア

● 固体燃焼～有害ガスの中毒症状		
有害ガス	中毒症状	
CO (CO-Hb飽和度)	30%以下	頭痛、皮膚・血管の拡張
	30～50%	めまい、視力低下、虚脱
	50～70%	昏睡、けいれん、仮死
	70%以上	死亡
CO ₂	5%以上	中毒症状
シアン化水素	生體の酸化酵素の数を減らし、酸化作用を阻害し、呼吸困難	
アンモニア、NO ₂ 、SO ₂ 、アルデヒド	粘膜を刺激、肺気腫障害	
トルエン、ベンゼン	麻酔作用を呈し、皮膚・粘膜を刺激	
塩素、塩化水素、ホスゲン	眼・鼻などが発赤・充血・流涙・肺水腫を起こし呼吸困難	
酸素の欠乏	15～17%	視力低下、めまい、判断低下
	14%	意識の混濁
	10%以下	意識の喪失

● 固体燃焼～自己発熱による堆積粉体の発火	
乾燥設備で多量の可燃性粉体を乾燥中、あるいはサイロや貯槽に食品用粉体を長期間貯蔵した場合などに、粉体物質が酸化反応を開始し火災に至る場合がある。	
堆積粉体の火災は火災災害だけでなく、火災が着火源となり、粉塵爆発を起こすこともある。	
貯蔵粉体は粉体量が多く、内部で発熱を伴う化学反応(酸化反応、分解反応、高分子化反応など)、微生物による発酵反応、物理現象(熱発生を伴う吸着など)が発生した場合、蓄熱しやすい。	
例えは	亜麻仁油を含む粉体、不飽和油を含む魚粉、植物性油を含む食品や穀物、木粉などの農産加工物、活性炭、石炭、ごみ固形燃料(RDF)など
粉体量と保存温度の両方の管理が、この種の火災を防止する上で重要	

6.2.5.2 安全工学概論における教育コンテンツの一例

1

平成23年度（生産・建設・知能物理）

安全工学概論（Section 3）

▼ 環境問題と化学物質との係わり／環境安全管理の基本手順

化学物質の有害性とばく露

環境保全技術／まとめと総合演習

2

1.環境問題と化学物質との係わり

(1) 環境問題の多くは「化学物質」や「エネルギー(資源)」の問題が多い。

「環境管理」は「化学物質管理」「資源管理」

例外

■ 騒音、振動、光害、放射線

■ ヒートアイランド

■ 砂漠化、生態系破壊

音、波、光

熱

人の増加・移動、開発

3

1.環境問題と化学物質との係わり	
※ 表：さまざまな環境問題と化学物質の係わり	
地球温暖化	CO ₂ 、CH ₄ 、CFC、N ₂ O
オゾン層破壊	O ₃ 、CFC、HCFC、HFC、PFC、ハロン
大気汚染	O ₃ 、NOx、SPM、SOx、CO、C ₆ H ₆ 、TCE、PCE、DCM
水質汚濁	SOx、NOx
水質汚濁	NH ₃ 、H ₂ S、CH ₃ SH
水質汚濁	重金属類、BOD、有機塩素化合物、農薬、N、P、F
水質汚濁	PCE、TCE、Cr、Cd、As、Cu
水質汚濁	N、P
水質汚濁	重金属類、重油成分、POPs
水質汚濁	異臭物質、トリハロメタン
水質汚濁	PCE、TCE、Cr、Cd、As、Cu
水質汚濁	埋立溶出物(α,β-フルタル酸エステル、重金属類)、感染性廃棄物
水質汚濁	埋立
水質汚濁	焼却排ガス
水質汚濁	ダイオキシン類、低沸点重金属類(α,β-Hg、Cd)
水質汚濁	事業所の排ガス・排気、ベンゼン
水質汚濁	農薬、自動車排ガス、塗料、接着剤、界面活性剤、殺虫剤、殺菌剤、たばこ
水質汚濁	残留性物質
水質汚濁	POPs(α,β-PCBs)
水質汚濁	農薬問題
水質汚濁	肥料(N、P)、発がん作用、環境ホルモン作用

4

■ 1.環境問題と化学物質との係わり

(2)化学物質いろいろ

生成過程の違い

天然化学物質……フグ毒、蛇毒、カビ毒
合成化学物質……農薬、PCB、フロン
副生成物……ダイオキシン、NOx、ベンツピレン、
(=非意図的生成物) トリハロメタン

化学構造の違い

無機化合物……KCN、NaN₃、H₂S、Pb、As、
Cr、NO₃、…
有機化合物……溶剤、界面活性剤、農薬、…
高分子化合物……PVC、PE、PS、…

7

■ 2.化学物質の環境リスクと環境安全管理の基本手順

(1)環境リスク： 不特定多数の善意の第三者が日常行動の環境（大気、水、食物、飲料水）中から陽露されることで深刻な悪影響を被る可能性。

化学物質の環境リスクは生涯危険率 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ レベルで政策決定される。

△ 10^{-4} 直ちに施策を施す必要あり
▲ 10^{-5} 可能な限り施策を施す
▲ 10^{-6} 注意を要する
※ 10^{-5} 確率では1年間で 17人が死亡。

5

■ 1.環境問題と化学物質との係わり

(3)化学物質の利用と排出

社会の側	環境の側
薬効	医薬品、サプリメント
毒性	農薬、殺虫剤、除草剤
爆発性・燃焼性	ガソリン、軽油、重油、灯油、石油ガス、天然ガス、火薬、…
難燃性	難燃樹脂(筐体、電子基板、絶縁体)、難燃繊維、…
粘着性	接着剤(ボンド、のり、ガムテープ、…)
界面活性	洗剤、有機溶剤、分散剤
耐久性	各種の耐久性材料(防錆、防水、耐光、耐湿、耐力、…)
伸縮性・延展性	ゴム、金属
色・デザイン性	塗料(塗装、印刷、…)、インク(印刷、表示、…)

化学物質の排出ポイント

開発 → 生産 → 販売 → 使用 → 破棄 → 処理 → 処分

生産工程での揮発・飛散、排ガス
積替・保管時の揮発
排水・施工時の揮発・飛散
製品や廃棄物等からの揮発・飛散、溶出

8

■ 2.化学物質の環境リスクと環境安全管理の基本手順

(2)化学物質によるリスクの考え方

リスク = f(有害性 × 曝露量)
Risk Hazard Exposure

リスク：化学物質の種類(質)と量に依存する
→ ハザード and/or 曝露量を最小化する！

ハザード：化学物質に固有の性質(≠0)。
→ 物質の代替

曝露量：化学物質の使用量、使用場所、環境中挙動、対策等によって異なる。
→ 取扱い方法、対策方法

例 食塩 (短期) 食塩を一気に200g程度体内に摂取すると、半数の人が死ぬ。
(長期) 長期間に亘り塩分を摂り過ぎると高血圧症になる。
例 お酒 (短期) 日本酒を4.5L程度一気飲みすると、半数の人が死ぬ。
(長期) 長期間に亘りお酒を飲み過ぎるとアルコール依存症や肝炎になる。

6

■ 1.環境問題と化学物質との係わり

(4)化学物質の(危険)有害性と悪影響

(危険) 有害性とは
人や動植物の健全な生育や生息あるいは豊かな地球環境の保全と未来への継承に悪影響を及ぼす物質固有の性質
英語では Hazard。

有害化学物質

人の健康 → 健康被害(負傷、発病、死亡)
生物・生態系 → 絶滅、生態系破壊
地球環境 → 温暖化、オゾン層破壊、砂漠化、資源枯渇
次世代 → 負の遺産、生殖影響

有害化学物質による悪影響の特徴

1 特定の施設、現場での人為的活動の結果、不特定の範囲や対象に悪影響が及ぶ。
2 排出先とする一般の大気や水などの環境媒体を通して悪影響が広く拡散する。
3 原因の解明や被害の復旧・救済に多大な時間と負担を必要とする。

9

■ 2.化学物質の環境リスクと環境安全管理の基本手順

(3)環境安全管理の基本手順

1 安全性評価 → 2 汚染実態把握 → 3 低減対策 → 4 検証・再評価

1.安全性評価……背景や基礎知識、理念と定義、定量化と目標設定
●安全性と有害性の概念、有害性の種類と大きさを正しく理解する

2.汚染物質の実態把握……物理測定、化学分析、生物検定、情報調査・推算
●簡易迅速、日常管理、高効率、安全・無害、データ蓄積、信頼性、情報開示
●化学物質の種類/物性/存在形態/濃度/共存物などを極めて多様。

3.有害性の低減対策
●STEP1 発生源対策……使用削減、代替、歩留り向上
●STEP2 排出源対策……回収、再生、破壊
●STEP1 汚染修復対策……分離濃縮、破壊発生抑制

4.検証・再評価……影響削減度、新規目標

10

平成23年度（生産・建設・知能物理）

安全工学概論（Section 3）

環境問題と化学物質との係わり／
環境安全管理の基本手順

▶ 化学物質の有害性とばく露

環境保全技術／まとめと総合演習

13

3.化学物質の有害性(毒性)～（1）有害性の分類

(3)化学物質排出把握管理促進法(PRTR法)

環境汚染の未然防止を目的とする「化学物質排出把握管理促進法(PRTR法)」で対象とする有害性

① 発がん性：動物の正常細胞における発がん

② 変異原性：細菌の突然変異、ほ乳類培養細胞の染色体異常

③ 経口慢性毒性：長期間に亘る飲食が原因で生じる臓器疾患等

④ 吸入慢性毒性：長期間に亘る呼吸が原因で生じる臓器疾患等

⑤ 生殖／発生毒性：交尾や受精、妊娠、分娩、発育、生殖細胞の形成の異常

⑥ 感作性：アレルギー様症状、気道感作性(呼吸)と皮膚感作性(接触)

⑦ 生態毒性：動植物の生息及び生育に対する障害

⑧ オゾン層破壊物質

※ PRTR：Pollutant Release and Transfer Register（汚染物質排出移動登録）
事業所から環境排出する化学物質の種類と量を把握し国へ報告。
※ MSDS：Material Safety Data Sheet（製品安全性データシート）
有害物質を含む製品の性状伝達を義務付ける。

11

3.化学物質の有害性(毒性)～（1）有害性の分類

(1)毒性の分類

一般毒性

- 急性毒性：多量の化学物質を短時間に摂取した際の健康障害
- 慢性毒性：微量の化学物質を長期間に継続摂取した際の健康障害

特殊毒性

- 発がん性：がん腫瘍発生率増大／発生時期短縮／異なる腫瘍発生
- 生殖毒性：胎児の器官形成期の形態異常や機能低下・損失
- 変異原性：遺伝子突然変異誘発性、染色体異常誘発性、DNA損傷性
- 刺激性：皮膚や眼への一次刺激性
- 感作性：アレルギー様症状(皮膚感作性、気道感作性)

※ 急性毒性を短期毒性、慢性毒性を長期毒性ともいう。

14

3.化学物質の有害性(毒性)～（1）有害性の分類

(4)主な国際的な化学物質管理制度

- ① **Agenda21**
- ② **GHS**
Global Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals
- ③ **SAICM**
Strategic Approach to International Chemicals Management
- ④ **REACH**
Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals
- ⑤ **ELV指令**
End-of-Life Vehicles Directive
- ⑥ **WEEE**
Waste Electrical and Electronic Equipment
- ⑦ **RoHS**
Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment

12

3.化学物質の有害性(毒性)～（1）有害性の分類

(2)薬事法での分類：「薬」と「毒」

医薬品(毒薬・劇薬・普通薬)：薬事法（医師、薬剤師、処方箋）

- 医薬部外品(人体に対する作用が緩和なもの)

医薬用外化学物質

- 特定毒物・毒物・劇物：毒物及び劇物取締法（薬剤師、毒劇物取扱者）
- 普通物

15

3.化学物質の有害性(毒性)～（2）有害性の指標

(1)毒性値とは

- 過去の事故事例における測定値等から求めた情報
- 動植物を使った毒性試験の結果が学術論文等に公表されたもの
- 専門機関で行った毒性試験や専門家の評価を受けて行政等が示したもの

(2)毒性の確度を表す指標

毒性の発現が長々期にわたる場合や非常に小さい確率の場合は、影響度の量的な依存の程度を評価することが困難であるため、毒性が「発現する／しない」を動物実験の結果の確からしさから評価する。

発がん性：人に対する発がん性 ☐あり ☐あるとみなすべき ☐可能性あり

生殖毒性：人に対する生殖毒性 ☐あり ☐あるとみなすべき ☐可能性あり

変異原性： ☐あり ☐なし

刺激性：スコア ① ～ ④

感作性： ☐あり ☐なし

3.化学物質の有害性(毒性)～(2) 有害性の指標

(3)毒性の強度を表す指標

毒性試験の結果、影響度が化学物質の量に依存することが
明らかな場合、一定の影響度を与えるか化学物質の量で毒性の
強弱を表す。数値が小さいほど毒性が強い。

(3-1)毒性の強度を表す指標

① LD₅₀
半数致死量
(50% Lethal Dose :mg/kg)

動物試験で試験生物数の
50%を死亡させる曝露量。

c.f. 毒物劇物取扱法(経口投与)では
急性毒性の強度に応じて分類。
● 毒 物
● LD₅₀<30mg/kg
● 劇 物:
● 30mg/kg<LD₅₀<300mg/kg
● 普通物:
● 300mg/kg<LD₅₀

3.化学物質の有害性(毒性)～(2) 有害性の指標

(3-2)慢性毒性(長期毒性)の強度を表す指標(つづき)

⑤発がんユニットリスク

単位濃度での生涯発がん危険率

※定量的なデータが得られている一部の物質のみ

ベンゼン

経口曝露 8.3×10^{-7} (飲料水濃度 1 μ g/L のときの危険率)

吸入曝露 8.3×10^{-6} (大気濃度 1mg/m³ のときの危険率)

3.化学物質の有害性(毒性)～(2) 有害性の指標

(3-1)毒性の強度を表す指標(つづき)

② LC₅₀
半数致死濃度(50% Lethal Concentration :mg/L)

吸入や水生生物の動物試験で試験生物数の50%を死亡させる
曝露濃度。

主な化学物質の LD ₅₀ (mg/kg)	LD ₅₀ (mg/kg)	体重60kgあたり	用途等
ダイオキシン	0.00006	0.00012mg	赤痢菌毒素
テトロトキシン	0.0005	0.51 mg	フグ毒
コブラ毒	0.5	30 mg	毒蛇
青酸カリ	2.9	174 mg	工業用
ニコチン	50	3 g	嗜好品(煙草)
カフェイン	200	12 g	食品・医薬品
アスピリン	400	24 g	医薬品(風邪薬)
アトラジン	1,750	110 g	水田除草剤
NaCl	3,250	200 g	食塩

→ 毒性値が何桁も異なる化学物質の管理が必要!

3.化学物質の有害性(毒性)～(2) 有害性の指標

(4)「安全係数」(安全率、不確定係数 UF、修正係数 MF)

動物実験の毒性発現の閾値をそのまま人の健康や環境管理に
用いることはできないので、毒性値を「安全係数」で除した
小さい安全側の数値で管理する。

許容値(管理参考値) = 動物実験で得られた毒性値など
安全係数

安全係数は、詳細な毒性発現メカニズムやリスクを評価して設定されるが、
人の健康保護を目的とする場合の例として、水生生物の保護を目的とする場合の例として、
生態系の食物連鎖を考慮した「藻類」「ミジンコ類」
「魚類」を使用した毒性試験結果

1 動物とヒトの感受性の差 (種差)	10倍	掛け 合わせる	1 毒性情報が存在する生物群 が3種類以上ある場合	10倍
2 ヒトの年齢、性別、 健康状態などの個体差	10倍		2 毒性情報が存在する生物群 が2種類の場合	100倍
3 無影響が確認されていない LOAELを用いる場合	10倍		3 毒性情報が存在する生物群 が1種類の場合	1,000倍

3.化学物質の有害性(毒性)～(2) 有害性の指標

(3-2)慢性毒性(長期毒性)の強度を表す指標

③ NOAEL
無有害影響量(No Observed Adverse Effect Level: mg/kg/d)

毒性学上の影響を受けないことが確認された最大曝露量
(=無毒性量)

④ LOAEL
最小有害影響量(Lowest Observed Adverse Effect Level: mg/kg/d)

毒性学上の影響を受けることが確認された最小曝露量(濃度)

3.化学物質の有害性(毒性)～(2) 有害性の指標

(4)許容値/参考値

科学的知見と専門家の評価をもとに行政等が設定したもの。

環境基準値や食品・製品に関する基準等の設定などに利用する。

長期間に亘って継続的に摂取することによる悪影響を考慮している。

① TDI
一日許容摂取量(Tolerable Daily Intake: mg/kg/d) WHO

TDI=NOAEL or LOAEL / (種差と個体差を考慮した安全係数)

② RfD
参考曝露量(Reference Dose :mg/kg/d) USEPA

RfD=NOAEL or LOAEL / (不確定係数UF×修正係数MF)

③ ADI
一日許容摂取量(Acceptable Daily Intake: mg/d) JAPAN

ADI=NOEL×体重/安全係数

4.化学物質の曝露～(1)化学物質の曝露経路

(1)環境から人と生物への曝露

① 直接人間曝露 **DHE** (Direct Human Exposure)
② 直接環境曝露 **DEE** (Direct Environment Exposure)
③ 一般環境曝露 **GEE** (General Environment Exposure)

直接利用 → 化学物質 → 廃棄
↓ ↓ ↓
食品、飲料水(薬) 環境 人間 生物
① DHE ③ GEE ② DEE

4.化学物質の曝露～(2)化学物質の曝露に係わる性質

(3)揮発性 ※大気への移行のし易さ、吸入経路

- 揮発性物質 (Volatile: **VOC**) ex. 溶剤
- 半揮発性物質 (Semi-volatile: **SNVOC**) ex. 多環芳香族炭化水素類(PAHs)
- 難揮発性物質 (Non-volatile: **NVOC**) ex. ダイオキシン類(DXNs)

b.p. : boiling point (沸点)

(4)水溶解度

- 易溶(解)性 ex. 砂糖、塩、アルコール
- 微溶(解)性 ex. 有機溶剤
- 難溶(解)性 ex. 油

H : Henry's constant (Henry定数) = 蒸気圧 / 水溶解度

4.化学物質の曝露～(1)化学物質の曝露経路

(2)体内への曝露経路

① 経口曝露 : 口から入り、胃および腸で吸収される。
② 経皮曝露 : 細胞膜から吸収されたり、毛髪や皮脂腺から血液中に吸収される。
③ 吸入曝露 : 鼻や口から入るガスや微粒子、ミストが肺から血液へ吸収される。

合計曝露量 = 経口曝露量 + 吸入曝露量 + 経皮曝露量
食品、水、土 大気、室内空気 ガス、液

③ 吸入曝露
① 経口曝露
② 経皮曝露

4.化学物質の曝露～(3)曝露量の表わし方

(1)ヒトの場合

急性影響
$$\text{曝露量(mg/kg)} = \frac{\text{摂取量(mg)}}{\text{体重(kg)}}$$

長期影響
$$\text{一日曝露量(mg/kg/d)} = \frac{\text{一日摂取量(mg/d)}}{\text{体重(kg)}}$$

●化学物質による悪影響の受け方は体重差によって異なる、
との考え方から、体重あたりの摂取量で表わす。
→ 同じ摂取量でも体重が小さい場合(子供、老人等)は曝露量は増大する。

●長期影響では、継続的に繰り返し摂取することが悪影響を引き起こす、
との考え方から、1日あたり体重あたりの摂取量で表わす。

4.化学物質の曝露～(2)化学物質の曝露に係わる性質

(1)環境中での生分解性 Biodegradability

- 光分解や加水分解を含め、環境中での一次的な挙動として重要。
- 特に水環境では、微生物の生分解作用による浄化能力に期待している。
- 易分解性 (低残留性)
- 難分解性 (高残留性) (=残留性 Persistent)

(2)生体内での蓄積性 (濃縮性)
Bioconcentration, Bioaccumulation

- 曝露が徐々に蓄積するだけでなく、食物連鎖を通じてさらに高濃度化する。
- 曝露された化学物質が蓄積して高濃度になり、悪影響の発生確率が增大する。
- BCF : Bioconcentration Factor (生物濃縮係数)
- POW : オクタノール-水分配係数

●環境中での残留性や蓄積性が高く、強い毒性を示す高懸念物質
PBT : Persistent, Bioaccumulative, Toxic = 残留性・蓄積性・毒性
vPvB : very Persistent, very Bioaccumulative = 高残留性・高蓄積性

4.化学物質の曝露～(3)曝露量の表わし方

(2)生物の場合

大気
$$\text{曝露量(mg/m}^3\text{)} = \text{大気中濃度(mg/m}^3\text{)}$$

水
$$\text{曝露量(mg/L)} = \text{水中濃度(mg/L)}$$

●摂取量が不明なので、生息する場での化学物質の濃度で表わす。

大気・水経由での曝露量の計算における前提条件

	大人	子供	乳幼児
体重	WHO: 60kg 日本: 50kg USEPA: 70kg	WHO: 10kg 日本: 20kg USEPA: 10kg	WHO: 5kg
飲料水量	2L/d	1L/d	0.75L/d
水の吞与率	不明の場合は10%	不明の場合は10%	不明の場合は10%
呼吸量	20m ³		

●子供や乳幼児は産前産後や哺乳期のように特に影響のめられる物質の例。

4.化学物質の曝露～（４）環境分析

(1)単位系

① 水質

ppm: parts per million = 百万分の1 = 10^{-6} = mg/kg ≒ mg/L

ppb: parts per billion = 10億分の1 = 10^{-9} = μg/kg ≒ μg/L

ppt: parts per trillion = 1兆分の1 = 10^{-12} = ng/kg ≒ ng/L

② 大気

ppm: $= 10^{-6}$ = 1mL/1m³

4.化学物質の曝露～（４）環境分析

(2)水質分析（つづき）

項目	測定方法の概要	利用目的など	注意点
生物化学的酸素消費量（BOD ₅ ）	水中の好気性微生物の増殖呼吸作用により消費される溶存酸素量で、接種するか検水中の微生物で20℃、5日間生物分解させ、消費した溶存酸素量を測定する	微生物による自然浄化に対する負荷の指標として利用；排水の生物学的処理の設計運転指標として利用	測定時間が長く、操作が煩雑；微生物の活性にばらつきがある
化学的酸素要求量（COD _{mn} ）	水中の酸化性物質を化学酸化したときに消費される酸素量で、KMnO ₄ 添加液中で30分過熱後のKMnO ₄ 消費量を測定し、酸素消費量を計算する	水中の有機汚濁物質濃度の簡易指標として利用；閉鎖性水域の酸素規制項目として利用	試薬に有害重金属を使用；検出率が全体的に低く、検出物質の内容や意味までは不明；無機物の影響の考慮要
化学的酸素要求量（COD _{Cr} ）	K ₂ Cr ₂ O ₇ 添加後2時間直火で遠沸煮沸して酸化した後のK ₂ Cr ₂ O ₇ 消費量を測定し、酸素消費量を計算する	水中の有機汚濁物質濃度の指標として利用；COD _{mn} に比べて検出率が高く、TODに近い値を示す	試薬に有害重金属を使用；測定時間が長い
塩化酸素消費量（ThOD）	※完全酸化の燃焼反応式から計算する	酸素消費量の理論的解釈に利用；	含まれる物質が不明な場合には計算不能

4.化学物質の曝露～（４）環境分析

(2)水質分析

1. 溶存酸素（Dissolved Oxygen: DO）

→ 魚など水生生物の生存の可否を決める。

→ 水中の微生物が溶存酸素DOを利用して有機物を分解し、水を浄化する。

→ 最終的にCO₂、H₂Oへ無機化、無害化

DO = max 6.8mg/L (飽和、at 20℃、1atm)

2. 水素イオン濃度 : pH

3. 有害重金属類 : Hg, Pb, Cd, Cr, As, Se, Sb, U, Ni

4. 有害陰イオン : F, B, NO₂⁻, NO₃⁻, CN⁻,

4.化学物質の曝露～（４）環境分析

(2)水質分析（つづき）

燃焼酸化

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$

±0 ±0 +4 -2
C: (+4) × 6 O: (-2) × 12

化学酸化

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 32\text{H}^+ \rightarrow 6\text{CO}_2 + 8\text{Cr}^{3+} + 22\text{H}_2\text{O}$$

±0 +6 +4 +3
C: (+4) × 6 Cr: (-3) × 8

$$5\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 24\text{MnO}_4^- + 72\text{H}^+ \rightarrow 30\text{CO}_2 + 24\text{Mn}^{2+} + 66\text{H}_2\text{O}$$

±0 +7 +4 +2
C: (+4) × 30 Mn: (-5) × 24

どの反応も酸化数変化は等しい 酸化剤＝酸素基準に換算して考える！

4.化学物質の曝露～（４）環境分析

(2)水質分析（つづき）

5. 栄養塩 : Total-N, Total-P,

6. 硬度 : (Ca, Mg)

7. 味覚、色 : Zn, Al, Fe, Cu, Na, Mn, Cl-

8. 残留塩素(有機物もあり)

9. 個別有害有機物 : 溶剤、農薬、・・・
(有害健康項目)

10. 酸素消費物質 : BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}
(生活環境項目)

水中で酸化分解される有機物やアンモニアなどの全体を、その酸化に要する電子の移動量から必要酸素量へ換算したもの、数値が大きいは環境への負荷が大きい。

4.化学物質の曝露～（４）環境分析

(3)大気分析

1. 環境基準項目

SO₂, CO, SPM, NO₂, 光化学オキシダント, TCE, PCE, ジクロロメタン, ベンゼン, ダイオキシン類 (有害大気汚染物質)

2. ばい塵

珪酸塩化合物、ばいじん(スス)、有害物質(下記5物質(群))

1) Cd及びその化合物、2) Cr及びCr₆、3) Pb、4) Hg及びその化合物、5) Ni及びその化合物

3. 粉じん

特定粉じん(アスベスト)、一般粉じん

4. 有害大気汚染物質

(1) 健康リスクがある程度高いと考えられるもの

(2) 人への発がん性のある物質で大気中へ放出されるもの

5. 臭気物質 (悪臭物質)

6. 室内空気中化学物質：厚生労働省指針値 14物質(群)

1) ホルムアルデヒド、2) トルエン、3) キシレン、4) パラジクロロベンゼン、5) エチルベンゼン、6) スチレン、7) クロルホルム、8) フタル酸ジエチル、9) テトラヒドロカン、10) フタル酸ジメチル、11) ダイアジノン、12) アセトアルデヒド、13) フェノール、14) 塩素化有機化合物