

産業現場における火災・爆発災害と GHS 分類

－引火性液体と可燃性固体の場合－

八 島 正 明^{*1}

引火性液体と可燃性固体（粉体）を取り上げ、わが国の災害の発生状況を調べ、それら危険性評価の項目を整理し、GHS 分類基準と合わせて検討を加えた。液体については、災害発生件数の 1/5 は引火点が 100℃を超える物による。引火性液体を常温で貯蔵、輸送される場合、GHS 分類基準の引火点 93℃以下は安全管理上、問題は少ないと考えられる。産業現場では、93℃を超えた状態で運用される化学装置は多く、蒸発しやすい状態に置かれる場合もある。そのため、GHS の分類表示のみで判断しないように注意が必要である。GHS における可燃性固体は主に粉末状、顆粒状のものが対象である。その危険性については、試料が堆積した状態での燃焼性のみを判定して分類しているにすぎず、危険性の一部のみしか評価していないことに注意すべきである。

キーワード：GHS、引火点、有機溶剤、粉じん爆発、金属粉

1 はじめに

GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals: 化学品の分類および表示に関する世界調和システム) 改訂第 3 版が 2009 年に発行¹⁾され、GHS の普及が進んでいるが、産業現場における近年の火災・爆発災害の発生状況からすると GHS の判定と分類区分が必ずしもその物質の危険性を正當に評価していない事例が散見される。ここでは、引火性液体と可燃性固体（粉体）を取り上げ、わが国の災害の発生状況、それら危険性評価試験の項目を整理し、GHS 分類基準と合わせて検討を加えた。なお、引火性液体と可燃性固体に関する 2007 年の GHS 改訂第 2 版からの変更点は、引火性液体の分類試験の実施免除条件 (2.6.4.2.2 項) のみである。

2 引火性液体

1) 引火性液体の火災・爆発災害の発生

(1) 発生状況

労働災害における引火性液体の引火点の範囲別の爆発・火災の発生状況を図 1 に示す²⁾。1989 (平成元) 年から 1999 (平成 11) 年までの発生件数によると、爆発・火災は 245 件発生し、そのうち、引火点が 100℃超のものが 52 件あることがわかる。引火点の範囲別の代表的な物質は、0℃以下はガソリン、0℃を超えて 30℃以下はノルマルヘキサン、アセトン、ベンゼン、メタトル、エタノール、キシレンなど、30℃を超えて 100℃以下の物は、灯油、軽油など、100℃を超える主な物は重油や潤滑油などである。

塗料用の有機溶剤の一つのシンナーは、キシレンが主成分の混合物であるが、引火点は 30℃付近にあり、表中の $0^{\circ}\text{C} < T \leq 30^{\circ}\text{C}$ の範囲に分類される物が多い。

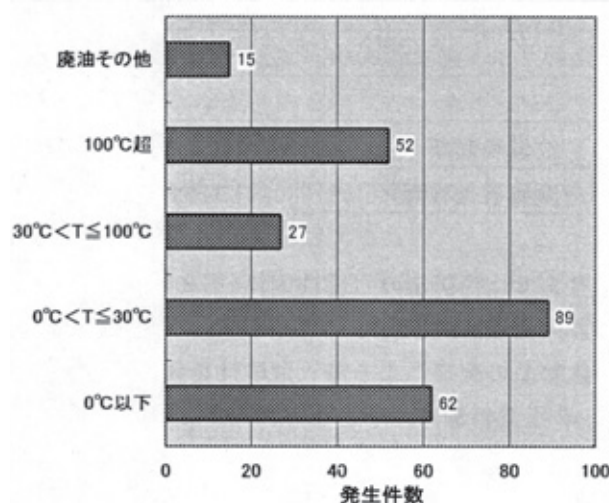


図 1 引火点の範囲別の爆発・火災発生件数²⁾

(2) 法令における引火性物質の分類

引火性液体のうち、GHS では引火点 93℃以下の物が表示の対象となる。消防法では、危険物第二類 (引火性固体; 固形アルコールなど) と第四類 (引火性液体) が試験対象であり、第四類に該当する引火点 250℃未満の物が規制対象である。ただし、それ以上の温度の物でも法令上の指定可燃物に該当する動植物油などの可燃性液体がある。安衛法施行令の別表第一の危険物に示された引火性の物は、引火点 65℃未満の物が対象である。

(3) 災害の事例

引火性液体については、有機溶剤を使用した塗装作業中、滞留に気がつかずにアセチレンバーナーやアーク溶接を使った作業が行われて爆発した事例が典型である。ほかに乾燥設備での爆発・火災の事例も多い。有機溶剤臭は溶剤缶周囲では顕著であるが、離れた場所ではその臭いは感じられなくなるものである。作業現場では諸々の臭い、異臭がするので、溶剤臭であることに気がつかない可能性もある。

*1 化学安全研究グループ

100℃を超える物の災害としては、ボイラー炉内での爆発、重油精製プラントの減圧軽油脱硫装置における漏えい火災などが典型である。油の粘性は、常温では大きく、高温で低下する。装置内は高温のため、漏えい時には外気にミスト状（噴霧液滴状）で噴出し、何らかの原因で着火し火災となりやすい。その後は、火災のふく射熱で加熱された装置内の油が気化して圧力が上昇し、大規模な爆発や火災に至ることもある。熱媒油に関わる事例では、新規に購入した恒温油槽を160℃に設定して無人運転中、突然爆発したものがあつた。この事例では新規に購入したシリコンオイルに揮発性と引火性があることを知らずに使用し、試験室内と室内にあつた乾燥設備内に蒸気が滞留、乾燥設備の電気ヒーターが着火源となつた。

リサイクル工程とともに廃油が扱われることが増えているが、廃油の多くは混合物であり、成分中で引火点の低い物を含んでいて、タンクの上面が開いていたため蒸気が工場内に滞留して爆発した事例がある。化学装置の保守や解体工事の現場では、タンク内にあつた残留廃油が気化してガス溶断の炎で爆発した事例などがある。タンク内に残つたスラッジ（沈殿物や固着物など）が周囲状況によっては酸化、発熱によって可燃性ガスが発生したり、スラッジが自然発火したりする事例もある。

粉末などの固体において、それを溶かした液、水溶液、常温よりも高い温度に置かれ融解した液状の物が引火性を持つ場合があるが、これは思わぬ落とし穴になりえる。常温では固体であっても液体となり引火性を持つ物は、物性情報（あるいは安全情報）での物理化学的な性質のほか、発火・爆発危険性の項目に引火点が記載されていることで把握できる。2000年6月、ヒドロキシルアミンの再蒸留設備で大きな爆発災害が発生している。この爆発は引火によるものではなかつたが、事後、ヒドロキシルアミンとその水溶液、その塩類の物性が良く知られるようになった³⁾。ヒドロキシルアミンは常温（ただし、融点33.05℃）では白色の結晶であるが、その水溶液（市販品は50%が多い）は引火性があり、引火点は129℃である⁴⁾。

2) 引火性液体の危険性評価⁵⁾

(1) 評価項目

表1に可燃性液体の危険性評価項目を示す。ここでは、液体の引火性と着火性、そして爆発性が評価される。着火性では発火温度を測定する必要があるが、蒸発する液体では発火点よりも引火点が高いため、通常は引火点だけを評価することが多い。ただし、SDS（安全データシート）あるいはMSDS（製品安全データシート）に示す安全情報には発火点も示すべきである。引火性液体の燃焼範囲（爆発範囲）、爆発性は必要に応じて加熱槽で気化させてガス・蒸気の状態に測定する。引火性液体を噴霧液滴（ミスト）の状態に測定することもあるが、その場合は、液滴径、空間密度（数密度）、液滴と周囲気流の速度などに依存することに注意する。

(2) 引火点試験の種類

国内では、引火点試験の規格はJIS、消防法、危険物

表1 可燃性液体の危険性評価試験⁵⁾

評価項目		主な試験方法、適用規格等
爆発特性、燃焼範囲はガス・蒸気の状態に測定される。容器を熱媒槽に入れて測定するか、気化した蒸気を使用する。		
引火性	引火点	タグ密閉法 JIS K 2265-1 : 2007 迅速平衡法（通称：セタ法） JIS K 2265-2 ペンスキーマルテンス密閉法 JISK2265-3 クリーブランド開放法 JIS K 2265-4 注）ここでの「法」は「式」と同じように使われる。
	下部引火点、 上部引火点	ASTM E 1232-07（下部引火点のみ） 産業安全研究所（現・労働安全衛生総合研究所）による方法（柳生による方法よるほか）
	粘度	
	初留点	石油製品－蒸留方法 JIS K 2254
	沸点	
	燃焼点	クリーブランド開放法 JIS K 2265-4
着火性	最小着火エネルギー	ガス・蒸気の測定に準ずる。 産業安全研究所（現・労働安全衛生総合研究所）による方法（柳生による方法ほか）
	発火温度（発火点）	ASTM E 659 - 78（Reapproved 2005）

の試験及び性状に関する省令で定められている。JIS規格試験には密閉型と開放型があり、密閉型の試験器にはタグ（Tag）式、迅速平衡（通称：セタ、Seta）式、ペンスキー・マルテンス（Pensky - Martens）式が、開放型の試験器にはクリーブランド（Cleveland）式がある。

GHSの判定では密閉型の試験を基本とする。従って、タグ式、ペンスキー・マルテンス式、セタ式の引火点試験器を用いる。GHSでは分類上、引火点が93℃以下であるかどうか重要であるので、一般にタグ式あるいはセタ式が用いられる。ペンスキー・マルテンス試験器はタグ式が使えない温度範囲で用いられる。

(3) 引火点に及ぼす影響

引火点は、空気中で測定された標準気圧での値が一般に文献に示されている。引火点は圧力に依存し、蒸気圧線からわかるように、雰囲気圧力が下がると引火点は低くなり、逆に雰囲気圧力が高くなると引火点も高くなる。身近な例を挙げると、高地では大気圧が低く、それとともに引火点も低くなるので引火の危険性が高まる。化学装置では物質が高圧下、減圧下で取り扱われることは珍しくないため、規格試験だけのデータによると、爆発危険性を過小評価する可能性がある。

引火点試験では普通、爆発範囲の下側、すなわち下部引火点だけが測定されることが多い。上部引火点は密閉空間での爆発範囲（燃焼上限濃度）に対して求められるもので、開放空間では可燃性蒸気が周囲に拡散するため、燃焼上限濃度に相当する温度は求められない。上部引火

点を測定するためには、昇温型ではなく定温型の加熱による試験器を用いる必要があり、GHS 判定におけるタグ式、ペンスキー・マルテンス式、クリーブランド式の試験器を用いることはできない。法的に物質の分類、MSDS の作成を行うのであれば JIS 規格試験を行う必要があるが、さらにタンクや反応器などの化学装置などにおいて実際に引火点データを活用しようとする場合は、圧力依存も含め下部引火点と上部引火点を測定する必要がある。

産業界で使われているハロゲン化合物や水を含む引火性液体などは難引火性液体の性状を呈するが、引火性があつたとしても試験方法によっては引火性なしと判定されたり、引火点が測定されたとしてもその値に差が生じたりすることが知られている。従って、液体の特性に応じて複数の試験器を用いてダブルチェックしたり、下部引火点・上部引火点測定装置^{6,8)}を用いたりすることで、慎重に測定する必要がある。爆発事故災害の後、原因究明のため改めて測定したところ、取扱物質が引火性液体であることが判明した事例もある。

(4) 引火点の推算

産業界で用いられる物質は、単一物質（純物質）よりも混合物や化合物など複数の成分からなるものが多いため、信頼できる確からしい引火点を推算することは困難なことが多い。したがって、実際に試験を行って求めることが望ましい。ところが、すべての取扱物質を試験で求めることはコストがかかりすぎる。一般に化学構造が類似した物質には法則性があり、基本的な物性が推算できるので、引火点の推算は可能である⁹⁻¹⁵⁾。

3) 引火点試験の国内法と GHS の分類

GHS による分類は国際間の化学製品の輸送、貯蔵の観点から定められているものであり、使用者が化学装置で取り扱う場合には、その使用温度が引火点を超えている場合もありえるので、その物質に引火性がないと判断するのは早計である。産業現場では、93℃を超えた状態で運用される化学装置は多く、蒸発しやすい状態に置かれる場合もある。そのため、GHS の分類表示のみで判断しないように注意が必要である。

4) まとめ

液体について火災・爆発災害の発生件数の 1/5 が 100℃を超える液体で発生している事情からすると、GHS 分類における引火点 93℃超の物を引火性液体に分類しないとすれば、GHS の対象者（消費者、使用者、輸送担当者、緊急時対応者など）が当該液体の危険性を的確に把握できない可能性がある。

引火液体については試験規格が確立しており、その通り行えば分類化は可能である。試験法の問題点はここでは議論しない。規格試験で測定された値は標準気圧で代表される。

引火性液体を常温で貯蔵、輸送される場合は、GHS 分類基準の引火点 93℃以下は安全管理上、問題は少ないと考えられる。しかし、産業現場の化学装置では常温

以上で扱われることがほとんどであるため、その使用する温度ですでに引火点に達していることもあり、GHS が常温・標準大気圧をもとにした「引火性液体」の分類基準であることに留意する必要がある。

3 可燃性固体

1) 可燃性粉じんの火災・爆発災害の発生

表 2 に研究所が把握している可燃性粉体に関する爆発災害と火災について示す。ただし、1987（昭和 62）年から 2003（平成 15）年まで、一件の事故で複数の粉体が原因となつたりしたものは重複で数えているため、必ずしも災害件数ではないことをお断わりしておく。たとえば、水素などの可燃性ガスが発生し原因の一つになったものも含んでいる。表より、金属粉じんが関係した事故が多いことは一目瞭然である。しかし、統計上少ないからといっても、有機物が金属よりも相対的に安全であるとそのまま理解することは危険である。また、ケイ素粉が原因となつた事例が予想外に多いことに注意を要する。1987 年よりも以前の期間にはネオジムの粉碎中に爆発が発生している。ネオジム粉およびその合金粉は現在、レアメタルの一つとして良く知られている物である。

表 2 火災、爆発の原因となつた可燃性粉体の種類と件数
(1987-2003：安衛研の調べ)

粉 体	件数	粉 体	件数
アルミニウム粉及びその合金粉（アルミニウムカルシウム合金を含む）	16	ゴム粉	2
マグネシウム粉及びその合金粉	15	ビスフェノール A 粉	2
ケイ素粉	5	ポリエチレン粉	1
タンタル粉	2	ポリスチレン粉	1
亜鉛粉	1	粉体塗料	1
クロム粉	1	ポリビニルアルコール粉	1
ジルコニウム粉	1	樹脂粉（不明）	1
フェロマンガン粉	1		
金属粉（不明）	2	ステアリン酸亜鉛粉	1
		ステアリン酸鉛粉	1
木粉、おがくず	12	テレフタル酸粉	1
紙粉	3	パラニトロフェノキシアセトン粉	1
		ベンゾグアナミン粉	1
石炭粉	2		
活性炭	2	硫黄粉	2
		トナー粉	1
小麦粉	2		
とうもろこし粉	1		
穀物粉（不明）	1		
ショ糖エステル	1		
おから乾燥粉	1		
松脂（ガムロジン）粉	1		
件数の合計			87

金属粉の中には、粒子の大きさや温度によっては水との接触で反応し、発熱したり、水素が発生したりすることがある¹⁶⁾。従来の文献では常温では水素が発生しないとされているが、粒径が小さくなることで反応しやすくなり、室温でも水素が発生する例もある。実際、事前評価で当該粉じんの最小着火エネルギーが大きく静電気では着火しないと思われても、水素の存在で予想以上に小さなエネルギーで着火、爆発に至ることは多い。これに関して、GHSでは水との相互作用により「自然発火性固体」となるか、引火性/可燃性ガスを危険な量発生する固体もしくは液体、または混合物を「水反応可燃性化学品」に分類する。

2) 可燃性粉じんの危険性評価

(1) 燃焼性試験と爆発性試験

粉じん爆発と火災の評価試験については、ドイツ技術者協会 VDI のガイドライン 2263 が良く知られている¹⁷⁾。このガイドラインでは、粉じんの燃焼性と爆発性の評価体系が示されている。危険性の評価では、浮遊粉じん状態と堆積状態について着火・爆発性を調べ、さらにくん焼により発生するガスの着火性を調べる。GHS の可燃性固体の分類試験に類似した発火性試験も示されている。ただし、燃焼速度(燃え拡がり速度)は求めない。着火には 1,000℃ に加熱した白金線を用いるが、この温度で着火しない金属粉もあるので、より高温となる着火器具を用いる必要がある。

表 3 には VDI 2263 の評価方法などを参考に、わが国で用いられている可燃性の固体、主に粉体状の物に対する爆発と火災に関する危険性評価試験の項目をまとめた。ただし、自己反応性物質や火薬類において主に実施する発熱性や衝撃感度などの試験のいくつかをも示した。これは、自己反応性物質や火薬に該当しない粉体であっても、大量に貯蔵した状態で自然発火を起こしたり、強く摩擦することで発火したりする災害事例があるためである。さらに、粉体では帯電による静電気発生の危険性があるため、電気的な試験も併せて示す。

固体の場合、燃えやすさはその寸法に依存し、塊状では燃えなくても粉状にすると燃焼性を有するものは多い。特に最近では粉の微細化が進んでいるため、予想以上に燃焼しやすい物がある。特に金属の場合は、その傾向が顕著である。

(2) GHS における分類試験

GHS における可燃性固体の試験について、予備スクリーニング試験の後、分類判定の試験として、堆積状態での燃焼性試験のみが規定されている(表 4)。試験方法は危険物輸送に関する国連勧告の試験の 33.2.1 項の Method N.1 によって行う¹⁸⁾(表 4, 図 2)。燃焼速度試験として、スクリーニング試験と同じような試験を 6 回行う。実際に試験を行ってみると、金属粉では燃焼速度が大きい例が多く、マグネシウム合金粉では燃焼粒子(燃焼生成物)を舞い上げて激しく燃える。金属粉の場合は湿潤させた試験は行わないが、試しに調べてみると、

水から水素が発生し、爆発的に燃えるので試験中での危険性が格段に高くなる。一般に、燃焼速度試験を実施する際には試験者の保護対策が必要である。着火器具としては 1,000℃ 程度のバーナーとされるが、この温度で着火しない金属粉もあるので、GHS における着火方法を改良すべきかもしれない。

ここに示した可燃性固体の評価試験以外に水等の液体との接触で可燃性ガスの発生が懸念されるとすれば、「水反応可燃性化学品」の分類試験を行う必要がある。この試験の判定基準では、大気温度で水と穏やかに反応し、発生する引火性/可燃性ガスの最大発生速度が 1 時間当たり、物質 1 kg につき 1 L 未満は分類しないことになっている。この種の試験は粒径、温度に依存するので、この分類に該当しなくとも、水との反応で水素の発生がわずかでも予想される場合は注意が必要である。

3) 可燃性固体(粉体)の GHS 分類の問題点

表 5 に爆発や火災を起こしうる金属粉をいくつか挙げ、市販の試薬について GHS 分類でどのように区分されているのかを示した。表には安全衛生情報センターの GHS 対応モデルラベル¹⁹⁾の他、研究所の技術指針(静電気安全指針 2007)付録²⁰⁾に示した粉じんの着火性と IFA(旧・BGIA; ドイツ職業保険組合・労働安全衛生研究所)のデータベース²¹⁾に示された粉じんの爆発性を併せて示した。これは、その粉体の種類において、一般に爆発性があるのか、ないのかの目安になるものである。化学品の製造者、販売者、供給者が公表している SDS あるいは MSDS、GHS 分類には実際に試験を行わず参考文献によって判定している例も見受けられる。ただし、粉体の燃焼性は粒径に強く依存するので、当該試料が GHS 試験で区分外と判定されることはありえるため、技術指針付録やデータベースに示されたものと同様になるとは限らない。

アルミニウム粉は GHS の試験によると燃え拡がらないことが多く「可燃性固体」の区分外となるが、「水反応可燃性化学品」の分類で区分されることが多いようである。マグネシウム粉は GHS の試験に沿って判定試験を行うと通常は容易に燃え拡がり燃焼性を有すが、今回の調査例ではアルミニウム粉と同様に「水反応可燃性化学品」の分類で区分されるようである。これは意外であった。またタンタルや亜鉛の粉は現に産業現場で爆発や火災が発生し、上述のデータベースや文献にも爆発性が示されていないが、市販品では可燃性固体の区分外に分類されている例もある。さらに他の金属粉についても燃焼性や爆発性が推定されながらそれが示されていないことも見受けられる。もちろん、製品の性状によって可燃性固体に該当しないという判定が出ることも自体はおかしくない。しかし、当該試料が「水反応可燃性化学品」にあたり「可燃性固体」にあたらぬという情報だけが独り歩きすると、その危険性を正しく評価できない可能性がある。市販品の GHS 分類には疑問が残るが、GHS の対象者に的確な危険性を伝えるように、化学品の製造者、

表3 固体（粉体、ただし自己反応性物質、火薬類を除く）の危険性評価試験

評価項目	主な試験方法、適用規格等	
燃焼性、着火性の有無（簡易試験）	小ガス炎着火試験（消防法危険物の試験）	
燃焼範囲（爆発範囲）	爆発限界（爆発下限濃度）	JIS Z 8818:2002 ASTM E 1515-07 EN 14034-3：2006
	爆発限界酸素濃度	密閉球形容器法又は円筒を使った方法 EN 14034-4：2004
燃焼性	燃焼速度（燃え拡がり速度）	国連危険物輸送に定める試験（Section 33.2.1） GHS に定める試験（Chapter.2.7：Flammable solids）
	発炎性	IFA（旧・BGIA；ドイツ，同業者労災保険組合労働安全衛生研究所）による方法
くん焼で発生した熱分解ガス等の燃焼性	試験管加熱により発生したガスの着火・燃焼性による方法	
着火性	最小着火エネルギー	IEC 61241-2-3（1994）Section 3 ASTM E 2019-03（2007） APPIE SAP-12-10-2010（APPIE：（社）日本粉体工業技術協会）
	浮遊状態の発火温度	IEC 61241-2-1（1994）Section 1：（Method B） ASTM E1491-06
	堆積状態の発火温度（くすぶり温度）	IEC 61241-2-1（1994）Section 1：（Method A） ASTM E 2021-01
	通気による発火温度	Grewer 炉による方法
	貯蔵状態の発熱開始温度、自然発火温度	示差熱分析（DTA） 示差走査熱量測定（DSC） 加速速度熱量計（ARC） 米国 SADT 試験 BAM 蓄熱貯蔵試験 産業安全研究所（現・労働安全総合研究所）による方法（琴寄による方法）
	機械的感度試験（注）主に自己反応性物質や火薬類について行われる。	落つい感度試験 落球式感度試験 BAM 摩擦感度試験
爆発威力	最大爆発圧力、爆発圧力上昇速度及び K_{St} 値（球形容器法使用） JIS Z 8817:2002 ASTM E1226-05（20L とそれ以上のほぼ球形容器による） ISO 6184-1：1985（爆発抑制に関する 1m ³ 容器を使った方法） EN 14034-1:2004（最大爆発圧力について） EN 14034-4：2006（最大爆発圧力速度について） VDI 3673 ASTM E 789-95（2001）（1.2L 円筒容器による）は 2007 年取り止めとなった。	
電気的特性	体積抵抗率（液体、粉体、シート状）	IEC 61241-2-2 Section 2：堆積粉じんの電気抵抗の測定法 EN 1149-2:1997 prEN 1149-2:2001 労働安全衛生総合研究所による方法（静電気安全指針 2007）
	表面抵抗率（粉体、シート状） 液体・固体・粉体の導電性能（導電率）	EN 1149-1:1995 労働安全衛生総合研究所による方法（静電気安全指針 2007）

供給者には安全情報の更新、充実を願うものである。

4) 堆積した粉体の燃え拡がり試験と浮遊粉じんの爆発試験

粉体が堆積した層表面に沿った燃え拡がりでは、木粉を例に挙げると、燃焼生成物（炭化物）が堆積層表面を覆い燃焼を抑制するため、途中で消炎することが多い。しかし、空気が堆積層に流入できる条件になると燃焼が継続する。サイロ内の火災などでは長時間くすぶり続けることが可能である。この場合のくん焼による燃焼速度は判定区分 2 の 2.2 mm/秒よりも小さいため、GHS の可燃性固体の対象外である。しかし、木粉は産業現場で

は爆発や火災の原因物質になりえる。粉体の火災においてはくすぶり燃焼（無炎燃焼）を呈しやすく、空気の通気性によっては堆積層の内部をごく小さな速度で燃え拡がるものである²²⁾。

GHS 分類での可燃性固体は、爆発性ではなく火災の拡大、発生性にに基づき評価される。そのため、粉体状の物は浮遊しやすく爆発の危険性があるにもかかわらず、現状 GHS の分類基準では粉じん爆発性を評価しない。粉体については爆発性を評価する必要があるが、これは堆積状態での燃焼速度と爆発威力に関係する火災の伝ば速度とは異なるので、燃焼速度（燃え拡がり速度）の小さいものが爆発威力が小さいと解釈してはならない。

表4 GHSにおける可燃性固体の分類試験の概略(文献18より抜粋)

1. スクリーニング試験	(危険物の輸送に関する国連勧告, 試験および判定基準 33.2.1 項の Test N.1 より) ・ 試料を不浸透性の断熱板に 10 mm 高さ, 20 mm 幅, 長さ 250 mm の帯状に堆積させる。 ・ 火炎(口径最小 5 mm, 最低 1,000 ℃)を堆積物の一端に接触させる。 ・ 火炎あるいは(くん焼の)燃焼帯が長さ 200 mm を 2 分以内(金属粉の場合は 20 分以内)で燃え広がる場合は, 次の燃焼速度試験を行う。
2. 燃焼速度試験	(危険物の輸送に関する国連勧告, 試験および判定基準 33.2.1 項の Test N.1 より) ・ 高さ 10 mm, 底辺 20 mm の直角二等辺三角形型枠に粉体試料を充てんする。ただし, 充てんの程度は 20 mm の高さから 3 回落とした硬さとする。型枠に(室温と同じ温度の)断熱板を載せて, 逆さにして型枠を取り除き三角柱状の堆積物とする。 ・ 堆積物の一端 80 から 180 mm を燃焼時間の測定部(100 mm), そこから 30 - 40 mm の範囲を浸潤部分(10 mm)とする。 ・ 金属粉以外の場合は, 水 1 cc を浸潤部分に滴下する。 ・ 小炎あるいは熱線(最低 1,000 ℃)を堆積物の一端に接触させる。 ・ 燃え広がりが浸潤部分を超えるかどうか, 燃焼時間などを測定する。 ・ 試験は 6 回行う。45 秒未満で浸潤区間を超えた場合は, その後を省略してよい。 (GHS の判定基準) [区分 1] 金属粉以外の場合: (a) 燃え広がりが浸潤部分を超える, および (b) 燃焼時間が 45 秒未満, または 2.2 m/秒を超える。 金属粉の場合: 燃焼時間が 5 分以内。 [区分 2] 金属粉以外の場合: (a) 燃え広がりが浸潤部分で 4 分間以上止まる, および (b) 燃焼時間が 45 秒未満, または 2.2 mm/秒を超える。 金属粉の場合: 燃焼時間が 5 分間を超える, および燃焼時間が 10 分間以内。

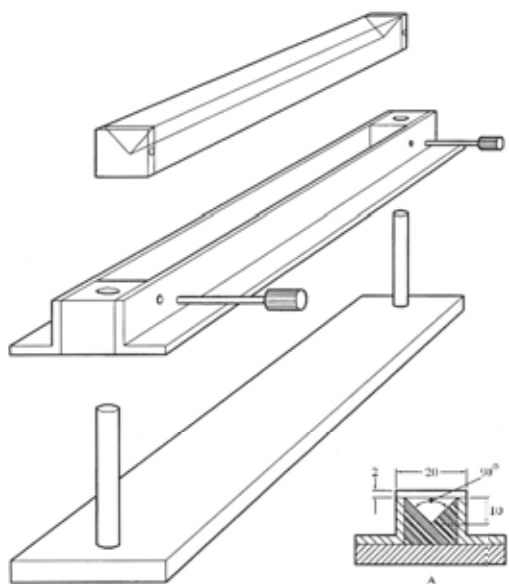


図2 危険物の輸送に関する国連勧告, 試験および判定基準の 33.2.1 項に用いる可燃性固体の燃焼速度試験用の型枠(文献18の p.355より)

5) まとめ

現状の GHS 分類では可燃性固体の危険性を正しく示しているとは言い難く, 危険性の一部のみしか評価していないことに注意すべきである。また, 粉じん爆発や粉体火災では摩擦が着火源となることもあるが, GHS では試験法が確立していない。可燃性固体については適切な試験, 分類, 評価方法が望まれる。

4 全体のまとめ

以上, 引火性液体と可燃性固体に関して産業現場での火災・爆発災害の発生状況と事例を概説し, 危険性の評価項目を整理し, GHS 分類と合わせて検討した。GHS の実施によって, 人の健康と環境の保護の強化, 化学品の国際取引の促進, 試験および評価判定の低減などの利点が期待される。GHS の分類では危険性評価を取捨選択している側面もあり, GHS の絵表示による記号化によって危険情報を把握しやすくなったが, 逆に, 産業現場での作業員自体の危険性を発見する目が失われないうるを危惧する。本稿では労働災害防止の観点から, GHS 分類の問題点を指摘したが, 化学品の製造者, 供給者には SDS あるいは MSDS の充実とともに的確な GHS 分類をお願いしたい。

参考文献

- 1) 藤本康弘, 宮川宗之. GHS の動向 - 改訂第 3 版における主な修正点 -. 安全工学. 2009 ; 48-6 : 358-367.
- 2) 松井英憲. 化学物質の危険性評価試験法. ケミカルエンジニアリング. 2004 ; 34 : 31-35.
- 3) ヒドロキシルアミン等の爆発危険性と安全な取扱いについて, 産業安全研究所安全ガイド NIIS-SG-No.1 (2001), 独立行政法人産業安全研究所(現・労働安全衛生総合研究所). 2001.
- 4) 田村昌三総編集. 危険物の事典. 朝倉書店. 2004 ; 363-364.
- 5) 八島正明. 爆発・火災を起こさないための基礎知識(第 10 回) - 化学物質の危険性評価試験(その 2). 化学装置. Vol.52. No.1. 2010 ; 85-95.
- 6) 柳生昭三. 引火温度と爆発限界の関係線図(第 1 集). 産業安全研究所安全資料 RIIS-SD-86. 1986.
- 7) 柳生昭三. 引火温度と爆発限界の関係線図(第 2 集). 産

表 5 市販の金属粉の可燃性固体の GHS 分類の状況

粉体の種類, CAS 番号		静電気安全指針 2007 付録, ドイツ IFA のデータベースにおける爆発性(○: 可燃性粉じん該当, △: 不明, ×: 該当せず)	可燃性固体の GHS の分類・区分 (×: 表記なしあるいは GHS 区分外, 1: 区分 1, 2: 区分 2)			
			安全衛生情報センターの GHS モデル分類	A 社	B 社	C 社
アルミニウム粉	7429-90-5	○	× 炎の絵表示(水反応可燃性化学品: 区分 2 あるいは 3)	× 炎の絵表示(自然発火性固体)	× 炎の絵表示(水反応可燃性化学品: 区分 2)	× 炎の絵表示(水反応可燃性化学品: 区分 2)
マグネシウム粉	7439-95-4	○	× 炎の絵表示(水反応可燃性化学品: 区分 1,2,3 のいずれか)	× 炎の絵表示(自然発火性固体)	× 炎の絵表示(水反応可燃性化学品: 区分 1)	×
チタン粉	7440-32-6	○	1	×	2	1
ジルコニウム粉	7440-67-7	○ フェロシリコン-ジルコニウム合金粉も爆発性あり	1	× MSDS には水との反応で可燃性ガス発生と表記	製品なし	1
ケイ素粉	7440-21-3	○ ケイ素合金粉も爆発性あり	2	2	表記なし, 炎の絵表示なし, しかし, MSDS には可燃性固体と表記	表記なし, 炎の絵表示なし, しかし, MSDS には可燃性固体と表記
タンタル粉	7440-25-7	○	×	2	×	× 表記なし
銅粉	7440-50-8	△ 銅ケイ素合金粉に爆発性あり	×	1	× 表記なし	× 表記なし
フェロクロム粉	—	○	なし	製品なし	製品なし	製品なし
フェロシリコン粉	8049-17-0	○	×	製品なし	製品なし	製品なし
フェロセリウム粉	69523-06-4	× 記載なし	1	製品なし	製品なし	製品なし
フェロマンガン粉	12604-53-4	○	なし	製品なし	製品なし	製品なし
亜鉛粉	7440-66-6	○	×	× 炎の絵表示(自然発火性固体)	表記なし 炎の絵表示	表記なし, 炎の絵表示なし, しかし, MSDS には粉じん爆発ありと表記
マンガン粉	7439-96-5	○	×	× 水との反応で可燃性ガス発生とある	×	×
クロム粉	7440-47-3	△ 鉄クロム化合物粉に爆発性あり	×	×	×	×
ホウ素粉	7440-42-8	△ ホウ素炭化物粉, ネオジムとの合金粉に爆発性あり	×	×	×	製品なし
モリブデン粉	7439-98-7	○	×	1	2	×
ネオジム粉	7440-00-8	△ ネオジム合金粉に爆発性あり	なし	× 炎の絵表示(水反応可燃性化学品: 区分 1)	製品なし	× 可燃性ありと表記

業安全研究所安全資料 RIIS-SD-87-2. 1987.

- 8) 松井英憲, 大塚輝人, 高木 優. 可燃性液体の引火温度範囲. 災害の研究. 第 28 巻. 1997; 297-309.
- 9) 鈴木孝弘, 太田口和久, 小出耕造. 主成分分析法による有機化合物の引火点と化学構造との相関. 化学工学論文集, 1990; 16-6: 1224-1233.
- 10) Affens, W. A. Flammability properties of hydrocarbon fuels. J. Chem. Eng. Data. 1966; 11: 197-202.
- 11) Zabetakis, G. M. Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors. Bulletin 627. US Bureau of Mines, 1965 (橋口幸雄訳. 可燃性ガスおよ

び蒸気の爆発危険性. 高压ガス保安協会. 昭和 46 年).

- 12) Gmehling, J. and Rasmussen, P. Flash points of flammable liquid mixtures using UNIFAC. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1982; 186-188.
- 13) 中野康英. エマルション燃料の引火点の推算－相平衡関係に活量係数を考慮して－. 安全工学. 1990; 29-2: 77-82.
- 14) Green, W. D. and Perry, H. R. Perry's chemical engineers' handbook 8th Ed. McGraw-Hill. 2007; Chap2-515.
- 15) Poling, B. E., Prausnitz, J. M. and O'connell, J. P. The Properties of Gases and Liquids (5th Ed.). McGraw- Hill. 2001.

- 16) ユージン・メーヤー著, 崎川範行訳. 危険物の化学. 海文堂. 1979; 第7章.
- 17) VDI 2263. Dust Fires and Dust Explosions, Hazards -Assessment -Protective Measures. 1992.
- 18) Recommendations on the TRANSPORT OF DANGEROUS GOODS, Manual of Test and Criteria, 4th Revised Ed. UN 2003.
- 19) 安全衛生情報センター. <http://www.jaish.gr.jp/> (2010年10月8日アクセス).
- 20) 静電気安全指針 2007. JNOSH-TR-NO.42. 労働安全衛生総合研究所. 2007.
- 21) IFA (Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance). 粉じん爆発データベース GESTIS-DUST-EX. <http://www.dguv.de/ifa/en/gestis/expl/index.jsp> (2010年10月8日アクセス).
- 22) 八島正明. 爆発・火災を起こさないための基礎知識 (第6回) - 粉体の爆発と火災 (その2) -. 化学装置. Vol.51. No.3. 2009; 90-97.

(平成 22 年 10 月 14 日受理)