

危険物等の混触に関する検証

黒田 裕司*, 森尻 宏**

概要

化学物質の混触危険性を検討した結果を記述した書籍や資料はこれまでも示されているが、いずれも純粋な物質の反応を想定して述べており、出火・爆発の危険性や火災時に発生する気体についての記述となっている。化学製品の混触による実際の災害では、これらの情報では十分ではない場合も生じていることから実際の事故事例をもとに、身近にある化学物質の混触による有毒ガス発生危険性を具体的に把握し、事故事例の検証結果をデータベース化した。

1 はじめに

現代社会においては様々な化学製品が出回っている。家庭内で酸性洗浄剤と塩素系漂白剤が混ざって有害なガスが発生した事例や、屋内プールのポンプ室で殺菌剤のタンクに誤って凝集剤を投入して塩素ガスが発生し、消防隊が危険排除で出場した事例など思わぬところで化学物質の混触による災害が発生している。

昭和54年東京消防庁防災部により取りまとめられた「化学薬品等の混触危険ハンドブック」¹⁾は、化学薬品の混触発火危険に限定して取り扱い、その危険性を最大反応熱量等の要素から判断したものである。この化学薬品等の混触危険ハンドブックは、地震などによる薬品保管庫などの混触発火防止対策を検討するうえで活用されている。混触発火危険性の評価には、混合危険予測プログラム(EITP)を用いており、これは、化学薬品が混合した場合、混合物からどのような生成物ができるかを予想し、反応熱を求めることにより、混合危険性を予測しようとする計算プログラムである。そのため、混触発火を起こす可能性があるかどうかについてある程度の予測は可能であるが、活性化エネルギー等を考慮していないことから、実際には実験により確かめる必要があるとされている。

また、現場指揮本部の指揮資料として活用されている「毒・劇物・危険物等災害対応カード」²⁾は、その性状、消火方法等が記載されているが、純粋な化学物質についてのみであり、混合物については記載されていない。

このように化学物質の混触危険性を示した文献の多くは、純粋な物質について述べており、市場に出回っている化学製品には複数の成分が含まれているため、文献の

情報のみでは不十分で、異なる結果が生じる場合もあり、詳細な検証が求められている。

そこで、実際の事故事例をもとに、身近にある化学物質の混触による有毒ガス発生危険性を具体的に把握し、都民生活の安全や消防隊員の安全管理に活用するものである。

2 検証方法

(1) 実態調査

東京消防庁管内の災害のうち、各課により取りまとめられている資料を調査した。

ア 過去5年間の危険排除における、混触に関する災害事例の調査

危険排除の活動報告のうち、特殊災害課において特異な事例として取りまとめられている事案について調査した。

イ 都民生活事故分析管理システムの活用

都民生活事故分析管理システムとは、都民生活において生ずる事故を予防するため、一般負傷等を中心とした事故の発生状況などに関する情報を蓄積管理し、放置した場合に重大な事案が繰り返されると予測される事故及び重大事故の発生危険が潜在していると考えられる事案を効率的に抽出することを目的として、平成17年4月に運用を開始されたシステムである。

このシステムを利用し、化学薬品等が混触したことにより受傷した事案を調査した。

ウ 過去3年間の危険物施設における混触に関する災害事例の調査

給油取扱所や製造所等において、混触によりガスが発

生し災害となった事例を調査した。

エ 過去3年間の火災における、経過コードに「混触する」となっている事例の調査

火災調査統計資料システムにおいて、経過分類が大分類「化学的な原因で発熱する」小分類「薬品類が互いに混触する」で登録されている火災について調査した。

(2) 事故事例の解析

実態調査の結果から、関係する化学物質を実際に混触させ、発生するガスを検知管等で確認するとともに、反応過程について検証した。そこから混触危険の要因をキーワードとして抽出し、データベース化を行った。

災害現場より収去等した試料については、その液性及び含有する成分等を分析し、また、試料がない場合については、混触に関係した物質を推定した結果をもとにデータの整理を行った。

なお、このデータベースについては、今後も情報の蓄積を継続する。

3 検証結果

(1) 実態調査

ア 混触に関する危険排除

特殊災害課が取りまとめている危険排除の活動報告のうち、特異な事例として抽出されているものを調査したところ、過去5年間で160件あった。そのうち、混触に関する災害件数は9件であった。この内訳を表1に示す。

表1 混触に関する災害の内訳

年	件数	災害概要
13	1	スポーツクラブにおいて、ポリ塩化アルミニウムのタンクに次亜塩素酸ナトリウムを誤って注入し、発生したガスにより27名が受傷したものの。
14	2	交通事故により、車両のコンテナ内に積載されていた次亜塩素酸ナトリウムと硫酸第二セリウムが反応し、ガスが発生したものの。
		空地に亜塩素酸ナトリウムと過酸化水素を投棄したところ、白煙が発生したものの。
15	1	プール消毒用機械室において、硫酸水素ナトリウムのタンクに次亜塩素酸ナトリウムを誤って注入し、発生したガスにより1名が受傷したものの。
16	1	メチルバイオレットの製造過程において、水酸化ナトリウムと濃硫酸を染料とフェノールの入っているところに混合したところ、フェノールがあふれ受傷したものの。

17	4	廃酸の入った容器を破損させたため、トリクロロエチレンの入った金属容器に移し替え密閉したところ、容器が破裂し、周囲に刺激臭が発生したものの。
		フッ化水素酸と硝酸の混合物が廃棄されており、清掃車により回収したところ、黄色い煙が発生し2名が受傷したものの。
		汚水槽の改修工事中に、塩素系洗浄剤でスケールを除去の際に発生したガスにより4名が受傷したものの。
		産業廃棄物から水銀の抽出作業中に、硝酸と過塩素酸と硫酸の混合液を加えたところ、急激な化学反応でフラスコが破裂し2名が受傷したものの。

次に、これら9件の災害に関係した化学物質を表2に示す。

表2より、洗浄剤等として一般にも使用されている次亜塩素酸塩に起因するものと、酸に起因するもののみであることが分かる。廃棄物として処理された場合に、内容物が不明となっていたため災害に発展した事例もあった。関係した化学物質については、災害現場における関係者からの情報、化学機動中隊等の分析や、消防技術安全所における分析で判明したものである。

表2 混触に関係した化学物質

関係した化学物質	件数 (件)
次亜塩素酸ナトリウム 亜塩素酸ナトリウム	5
硝酸	2
酸 (硝酸を除く)	2

イ 都民生活事故分析管理システム

システムに登録されている事案を調査したところ、住宅のトイレ内において、洗剤を使用して清掃作業中に気分が悪くなり、救急搬送された事案が1件あった。しかし、この事案については、薬品の使用についての記載のみであり、混触であるか明確でなかったため事例の検証は行わなかった。

このシステムは、登録該当の救急事案等が発生した場合に、各消防署等において入力しているため、引き続き調査を行うことで、混触に関する情報の収集が可能である。

ウ 危険物施設における混触

給油取扱所で誤給油等する事例はあったが、混触によ

りガスが発生するような災害はなかった。

エ 混触に関する火災

過去3年間(平成15年～17年)で3件発生しており、これらは全て鑑定依頼されていた。内容については、表3に示す。

なお、混触で発生したガスによる受傷事例はなく、化学反応により爆発・燃焼等した事例であった。

表3 混触により火災となった事例

火災発生年月	火災概要
平成16年7月	メンテナンス工場敷地内の廃品置場に置かれた廃品収納用のドラム缶から出火し、ウエス及び油脂各若干が焼損した建物ぼや火災である。ドラム缶内には、シーリング剤、潤滑剤、コンパウンド剤、コーキング剤等があり、ニクロム酸塩が付着したウエスとの混触により出火したものと推定される。
平成16年8月	高・低温で使用する炉等を製造・修理する作業所において、アルミダイキャスト製品の検査を行う炉の修理を行っていた。作業中、炉内に溜まっていたアルミニウムくずが加熱されて融点に達し、軽金属加熱剤(主成分：硝酸ナトリウム)との反応により爆発して、作業員1名と付近を走行中の車両内の運転手1名が受傷、作業所内のダンボール等を焼損した建物ぼや火災である。
平成17年3月	金属焼入れ作業等を行っていた作業所内で、建物解体の準備作業を行っていた。作業所の床面に付着した薬品等を含んだ土を剥離し、水で濡らした袋に入れ、一斗缶に密閉する作業をしていたところ、土に含まれていた炭酸バリウム、塩化物、硝酸塩等の混触により爆発したものと推定される。これにより、布切れ及び古新聞各若干が焼損した建物ぼや火災である。

(2) 事故事例の解析³⁾

実態調査の結果をふまえ、実際の事故事例について、混触反応で発生するガスに着目して解析した。また、各事故事例の解析結果の一部を紹介する。

ア 事故事例の解析

本検証の解析では、化学物質を混合することで化学反

応が起こり、ガスが発生した場合について検証した。それぞれの解析において、混触に至った経緯を探り、その対策を挙げた。対策の種類としては、「廃棄処理方法」、「適切な表示方法」、「適切な作業手順」及び「交通事故等」が考えられ、全て人的過失が原因となっている。また、事故が発生した場所は、事業所や工事現場等の事業活動を行っている場所であった。

次に、事故事例に潜む混触危険の要因をキーワードとして最大5個挙げ、データベースに入力した。入力されたキーワードを検索することにより、同種災害の概要、発生ガス等についての情報を得ることができるようになる。キーワードの選択については、災害活動時に得られる情報内容を考慮して、混触に関与した化学物質名、その化学物質を含む一般的な製品名等とした。

また、検証を行った事故事例のうち、洗剤に着目したところ、「まぜるな危険」と表記されている洗剤に関係したものが全体の約4割を占めていた。

イ 事例検証1

災害概要は、熱気浴場の従業員が洗い場の清掃をする際、タイル洗剤の入ったプラスチック製容器内にカビ取り用洗剤を誤って注入し、周囲に刺激臭が発生したものである。

災害現場から収去したタイル洗剤(pH1)とカビ取り用洗剤(pH13)を同量混合させ、発生したガスを検知管を用いて測定した結果、塩素が検出された。(写真1)

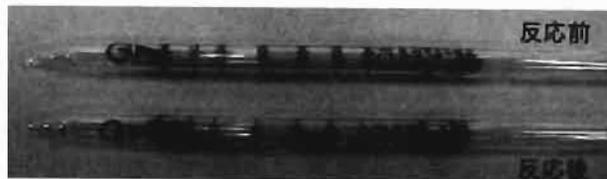


写真1 検知管による測定(塩素)

この事例は、洗剤の取り扱いが不適であったため化学反応によりガスが発生したものであり、「適切な作業手順」の検討が対策として考えられる。

ウ 事例検証2

災害概要は、建物解体工事現場において、従業員が廃酸(硝酸)の入った容器を破損したため、廃棄物(トリクロロエチレン)の入った金属容器に移し替えたところ、化学反応により密閉された金属容器が破裂し、周囲に刺激臭が発生したものである。(写真2)

災害現場から収去した金属容器内の液体を分析した結果、硝酸イオン、塩素イオン、鉄、銅及び亜鉛が含まれていた。(図1及び図2)



写真2 災害現場

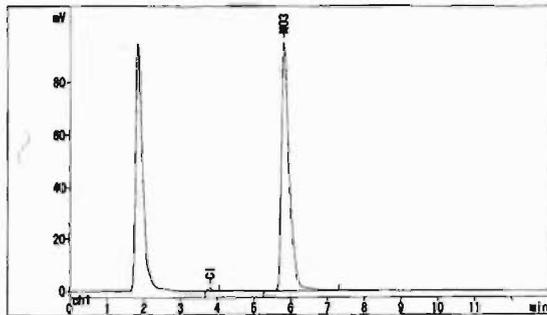


図1 イオンクロマトグラフ分析結果
(金属容器内の液体)

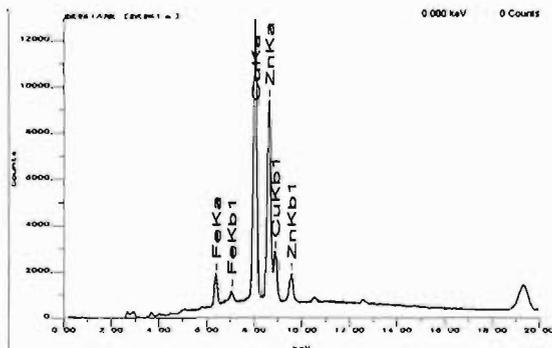


図2 蛍光X線分析結果(金属容器内の液体)

分析結果をもとに、硝酸に鉄、銅及び亜鉛を加えると発熱し、窒素酸化物ガスが発生した。(写真3)また、硝酸とトリクロロエチレンを混合し加熱すると、130℃付近から塩化水素が発生した。これらのガスの発生により密閉された容器内の圧力が上がり破裂し、刺激臭が発生したと考えられる。



写真3 検知管による測定(窒素酸化物)

この事例は、内容物が不明な廃棄物を混合させ、化学反応によりガスが発生したものであり、「適切な廃棄処理方法」の検討が対策として考えられる。

4 考察

これまで、危険排除活動に関する調査・検証は実施されておらず、火災に関する火災原因調査と同様に災害事例を検証する必要があった。一般に普及している化学製品の混触で発生するガスにより受傷した事故事例を検証することで、純物質の混触による発生ガスの情報だけでなく、混合物として様々な要因から有害ガスの発生に至った経緯を把握できた。

検証した事故事例では、人的過失が原因となっているものが多く、約9割を占めており、その対策を実施することで、同種災害の発生を抑制できると考えられる。対策の種類のうち「廃棄処理方法」、「適切な表示方法」及び「適切な作業手順」については、事業所等においてマニュアル等を作成して作業員にその内容が徹底されていることで注意を促し、事故を防ぐことができる事例であった。

また、身近な化学製品として洗剤に着目し、混触した際に塩素ガスが発生する洗剤の組み合わせを一般的な製品名で把握した。これにより塩素ガスが発生する洗剤の組み合わせが明確化されたため、都民生活の安全管理に活用することができる。

5 今後の課題

危険排除活動に関するデータベースはこれまで特に存在していなかった。今回の検証により、混触により発生したガスに関する危険排除活動のデータベースの基準を提案することができた。同種事故発生時の対策として、今回の検証のみではデータ量が十分とは言えず、データの蓄積を継続することが必要となる。

[参考文献]

- 1) 東京消防庁防災部防災課：化学薬品等の混触危険ハンドブック、昭和54年3月
- 2) 東京消防庁：毒・劇物・危険物等災害対応カード
- 3) 化学大辞典編集委員会：化学大辞典(縮刷版)

Experiment on Mixing Hazardous Materials

Yuji KURODA*, Hiroshi MORIJIRI**

Abstract

In the chemical substance incompatible hazard handbooks and poisonous/deleterious substance disaster release cards, risks of fire/explosion and gases that may generate during fire are described on the assumption that pure chemical reactions will occur between the substances. For an actual disaster caused by mixing chemical agents, however, the information may be insufficient. For this reason, we examined, based on actual accident cases, the specific risks of toxic gas generation caused by mixing accessible chemical substances and compiled a database of the case examination results.