

災害実態の分析・把握に関する 技術改良・検証

濃度等の異なる危険物の性質に関する検証

宮尾 賢*, 鈴木 克之*, 谷 悠太**, 角熊 祐司***, 水田 亮*,
中山 隆裕****, 関口 恒平*****, 望月 真*, 海和 晋史*, 鳥谷 淳*****

概要

消防法で定める危険物は、消防法別表の品名欄に掲げる物品であって、類ごとに性状が定められている。原則として、危険物であるかどうかの判断は、その性状を確認する試験の結果により行っているが、物品の濃度や純度によっては、性質が異なるため、危険物としての取扱いには注意する必要がある。

現在、濃度が判明又は推測できる物品については、公表されているデータを参照し、危険物であるかどうか等を推定している。しかしながら、当該データは、濃度の値が不連続であったり、100%のもののみのものであり、十分に活用し難いのが現状である。

本検証では、今後、危険物であるかどうか等を推定する際の目安として活用するため、市場に流通する主要な危険物の一部を用いて、濃度等を変化させ、危険物確認試験を行い、その性質の評価を行った。その結果、各濃度における危険物第4類引火性液体の一部の性質が明らかになった。

1 はじめに

消防法で定める危険物は、消防法別表の品名欄に掲げる物品であって、類ごとに性状が定められている。原則として、危険物であるかどうかの判断は、その性状を確認する試験の結果により行っているが、物品の濃度や純度によっては、性質が異なるため、危険物としての取扱いには注意する必要がある。

現在、濃度が判明又は推測できる物品については、公表されているデータ¹⁾を参照し、危険物であるかどうか等を推定している。しかしながら、当該データは、濃度の値が不連続であったり、100%のもののみのものであり、十分に活用し難いのが現状である。

2 検証目的

危険物であるかどうか等を推定する際の目安として活用するため、市場に流通する主要な危険物の一部を用いて、濃度等を変化させ、危険物確認試験を行い、その性質の評価を行うことを目的とする。

3 検証内容及び検証方法

(1) 試料

危険物第4類引火性液体として、表1に示す物品を用いた。

(2) 試験器具

危険物の規制に関する政令（昭和34年政令第306号）

並びに危険物の試験及び性状に関する省令（平成元年2月17日自治省令第1号）に基づく危険物の試験を行うため、同政令及び同省令に規定又は準拠する試験器具を用いた。

ア タグ密閉式引火点測定器

ATG-7（田中科学機器製作株式会社）

イ クリーブランド開放式引火点測定器

ACO-7（田中科学機器製作株式会社）

表1 第4類の試料

物品	製造者、等級・規格等
アセトン	和光純薬工業株式会社 試薬特級
メタノール	和光純薬工業株式会社 試薬特級
エタノール	和光純薬工業株式会社 試薬特級
2-プロパノール	関東化学株式会社 特級
酢酸	和光純薬工業株式会社 試薬特級
エチレングリコール	和光純薬工業株式会社 試薬特級
グリセリン	和光純薬工業株式会社 試薬特級
ガソリン	平成28年11月都内給油取扱所で購入したもの
灯油	平成28年11月都内給油取扱所で購入したもの
A重油	平成28年8月都内給油取扱所で購入したもの

*危険物質検証課 **芝消防署 ***深川消防署 ****三鷹消防署 *****福生消防署
***** 蒲田消防署

(3) 試験方法

各試料を水などに混合し、重量分率で濃度を変化させ、変化させた濃度ごとに危険物確認試験を行った。

試験を行った混合の組合せについては、表2のとおりである。

表2 混合の組合せ

No	混合系	No	混合系
1	アセトン／水	6	エチレングリコール／水
2	メタノール／水	7	グリセリン／水
3	エタノール／水	8	メタノール／グリセリン
4	2-プロパノール／水	9	重油／水／界面活性剤
5	酢酸／水	10	灯油／ガソリン

4 検証結果及び考察

(1) アセトン／水

アセトンは、各種の低沸点溶剤として用いられており、水、エタノール、エーテルなどの溶媒に可溶で、危険物第4類第1石油類水溶性液体に該当する。

アセトン含有する身近な製品として、マニキュアの除光液が挙げられる。アセトン含有の除光液は、アセトン以外に水や香料などが含まれているが、本検証では、除光液をアセトン／水の混合物とみなし、その引火危険性を評価した。

なお、除光液の成分を調査した結果、アセトンを主成分とするもの以外に、炭酸プロピレンや酢酸エチルを主成分とするものが市販されている。

アセトン／水の引火点測定試験をタグ密閉式引火点測定器により行った。測定試験結果を図1に示す。

図1より、アセトン濃度約100%では、引火点は-18.8℃であったが、濃度が下がるとともに、引火点は

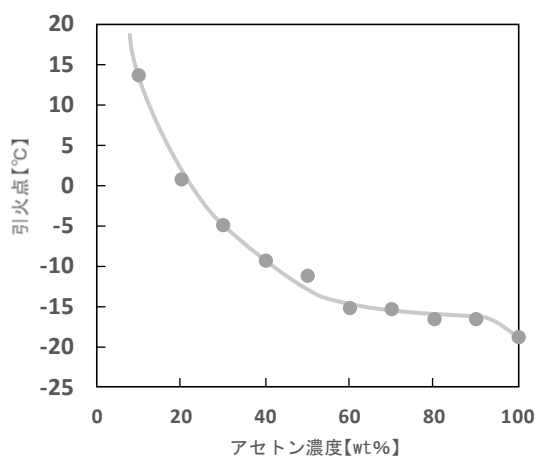


図1 アセトン／水の引火点測定試験結果

徐々に上昇することがわかる。アセトン濃度約60%を起点に、引火点の上昇度はさらに高まり、アセトン濃度約10%では13.7℃となった。これより、第1石油類水溶性に該当するアセトンは、10%の濃度に薄めた製品でも、引火点21度未満の第1石油類に該当するおそれがあり、常温(15~25℃)付近で引火する危険性がある。

(2) アルコール類

メタノール、エタノール及び2-プロパノールは、燃料や消毒用に使用され、危険物第4類アルコール類に該当する。

ア メタノール／水

メタノール／水の引火点測定試験をタグ密閉式引火点測定器により行った。測定試験結果を図2に示す。

図2より、メタノール濃度約100%の引火点は9.8℃であったが、濃度が下がるとともに、引火点は徐々に上昇し、濃度約60%を起点に引火点の上昇度はさらに高まり、メタノール濃度約10%では55.6℃となった。

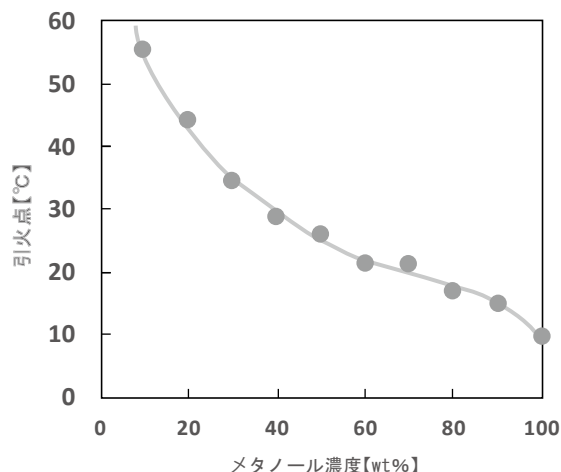


図2 メタノール／水の引火点測定試験結果

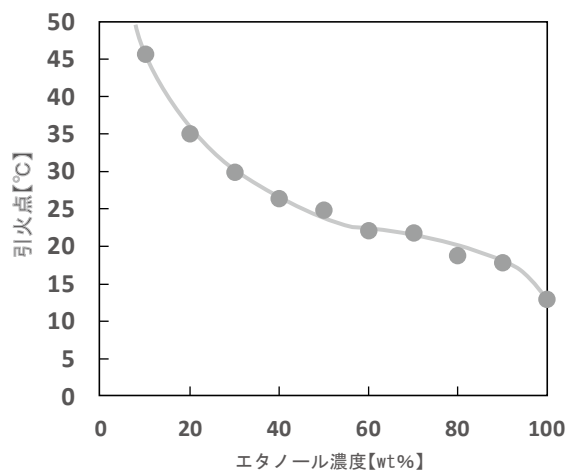


図3 エタノール／水の引火点測定試験結果

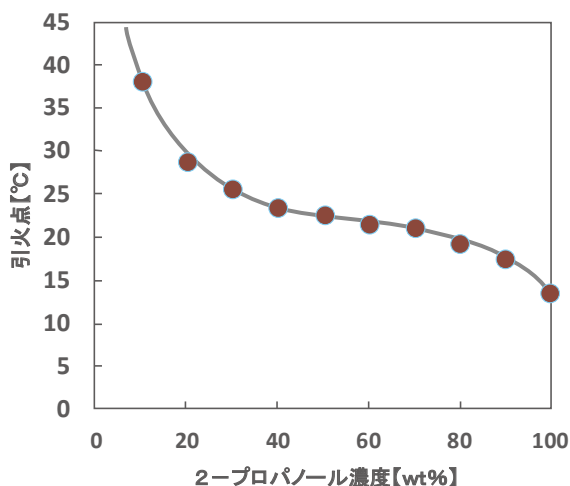


図4 2-プロパノール／水の引火点測定試験結果

メタノール濃度約 50%の水溶液の引火点は 26.1°Cであり、濃度 50%以上のメタノールは、常温 (15°C~25°C) 付近で引火する危険性がある。

イ エタノール／水

エタノール／水の引火点測定試験をタグ密閉式引火点測定器により行った。測定試験結果を図3に示す。

図2より、エタノール濃度約 100%の引火点は 13.1°Cであったが、濃度が下がるとともに、引火点は徐々に上昇し、濃度約 60%を起点に引火点の上昇度はさらに高まり、エタノール濃度約 10%では 45.7°Cとなった。

エタノール濃度約 40%の水溶液の引火点は 26.4°Cであり、濃度 40%以上のエタノールは、常温 (15°C~25°C) 付近で引火する危険性がある。

ウ 2-プロパノール／水

2-プロパノール／水の引火点測定試験をタグ密閉式引火点測定器により行った。測定試験結果を図4に示す。

図4より、2-プロパノール濃度約 100%の引火点は 15°Cであったが、濃度が下がるとともに、引火点は徐々に上昇し、濃度約 60%を起点に引火点の上昇度はさらに高まり、2-プロパノール濃度約 10%では 38.1°Cとなった。

2-プロパノール濃度約 30%の水溶液の引火点は 25.6°Cであり、濃度 30%以上の2-プロパノールは、常温 (15°C~25°C) 付近で引火する危険性がある。

(3) 酢酸／水

酢酸は、食用や洗浄剤に使用されており、腐食性の強い有機酸で、危険物第4類第2石油類水溶性液体に該当する。

酢酸／水の引火点測定試験をタグ密閉式引火点測定器により行った。測定試験結果を図5に示す。

図5より、酢酸約 100%の引火点は 40.6°Cであった。酢酸濃度約 90%、80%と低くなるにつれて、引火点は上昇したが、酢酸濃度約 70%以下では、発生する水蒸気により試験炎が吹き消され、引火点は測定できなかった。

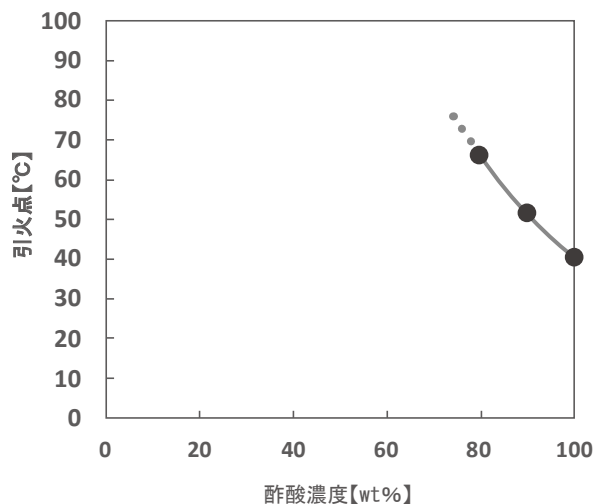


図5 酢酸／水の引火点測定試験結果

酢酸約 100%の場合、高温環境条件下 (約 40°C) で引火するおそれがあるが、市販されている食酢や洗浄剤に含まれる酢酸の濃度は 5%以下であることから、これらの製品については、常温では容易に引火しないと考えられる。

(4) エチレングリコール／水

エチレングリコールは、不凍液等に使用されており、危険物第4類第3石油類水溶性液体に該当する。

エチレングリコール／水の混合比を 20%単位で変化させ、クリーブランド開放式引火点測定器により引火点測定を行った。測定試験結果を図6に示す。

図6より、エチレングリコール濃度約 100%の引火点は 121°Cであった。エチレングリコール濃度 80%では、試料から発生した水蒸気により、120°C付近で試験炎が吹き消された。125°C付近になると沸騰が強まり、130°Cでピークに達した後、沸騰は収まり、146°Cで引火した。

エチレングリコール 80%以下でも同様の現象が見られ、60%では 145°C、40%では 138°C、20%では 126°Cで、それぞれ引火した。

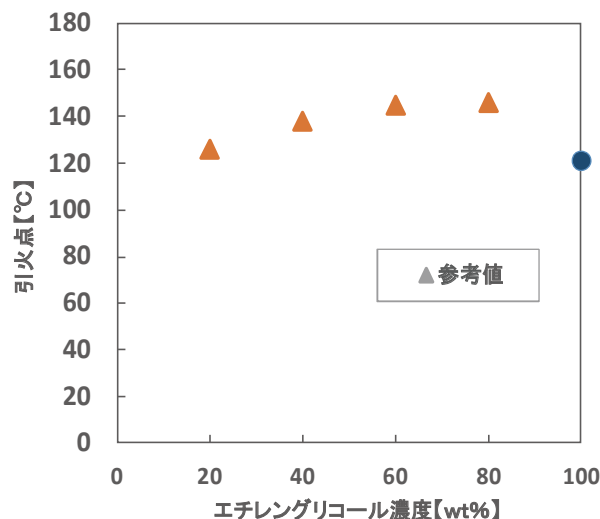


図6 エチレングリコール／水の引火点試験測定結果

なお、これらの測定では、水が沸騰し、気化した後に引火現象が確認されたので、測定された「引火点」はすべて参考値とした。

(5) グリセリン/水

グリセリンは、各種化粧品、医薬品、食品添加物の用途として用いられており、水やアルコールに可溶で、危険物第4類第3石油類水溶性液体に該当する。石けん製造の廃液中に含まれるほか、バイオディーゼル燃料をアルカリ触媒で生産する際の副生成物にも含まれる。

グリセリン/水の混合比を20%単位で変化させ、クリーブランド開放式引火点測定器により引火点測定を行った。測定試験結果を図7に示す。

図7より、グリセリン濃度約100%の引火点は199℃であった。グリセリン濃度80%では、120℃付近から沸騰が激しくなり、試験容器から液体が飛散するとともに、170℃付近で沸騰が収束した後、約195℃で引火した。

グリセリン濃度約60%、約40%でも同様の現象が見られ、60%では198℃、40%では193℃でそれぞれ引火した。グリセリン濃度約20%では、約100℃で突沸が生じ、それ以降の上昇温度が安定しなかったため、測定値の誤差が大きく、引火点が定まらなかった。

なお、(4)と同様、これらの測定では、水が沸騰し、気化した後に引火現象が確認されたので、測定された「引火点」はすべて参考値とした。

(6) メタノール/グリセリン

(5)で示したバイオディーゼル燃料製造の副生成物には、グリセリンのほか、引火危険性が高いメタノールも含まれている。これらの混合物の引火危険性を調査するため、タグ密閉式引火点測定器でメタノール/グリセリンの引火点測定試験を行った。測定試験結果を、図8に示す。

図8より、メタノール/グリセリンの引火点曲線は、参考値に示したメタノール/水の引火点曲線よりも下方側に描かれ、メタノールの引火特性が強く表れる結果となった。メタノール濃度約100%の引火点は10℃であるが、

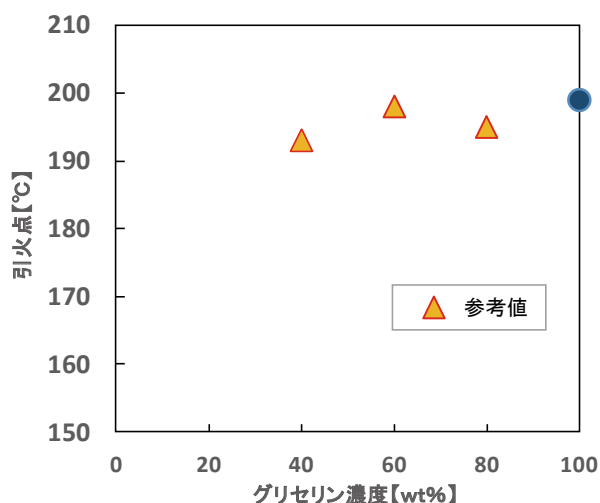


図7 グリセリン/水の引火点測定試験結果

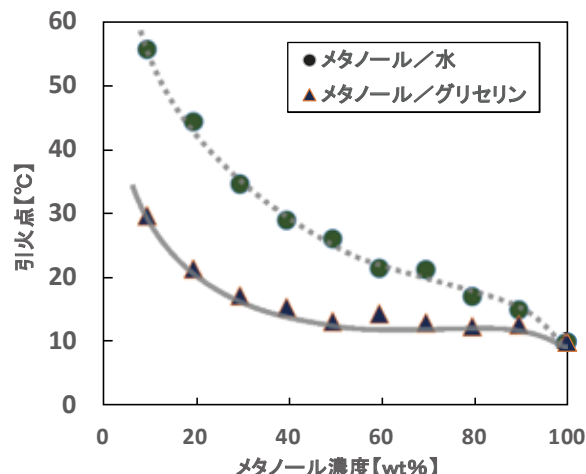


図8 メタノール/グリセリンの引火点測定試験結果

メタノールの濃度が20% (グリセリン濃度80%) であっても、それに近い引火点 (21℃) を示すことがわかった。

これより、第3石油類水溶性液体に該当するグリセリンは、引火点が約199℃と高い値を示すため、常温で引火する危険性は低いが、アルコール類であるメタノールを混合すると、引火の危険性が高まることがわかった。

(7) A重油/水

第4類第3石油類非水溶性に該当するA重油と水を混合させるために、界面活性剤であるラウリル硫酸ナトリウム (以下「界面活性剤」という。) を用いた。A重油、水及び界面活性剤の混合比を変化させ、タグ密閉式引火点測定器で引火点測定試験を行った。測定試験結果を表3に示す。

表3 A重油/水/界面活性剤の引火点 (タグ密閉式引火点測定器による)

A重油濃度	タグ密閉式引火点測定器による引火点*
100%	70.0℃
80%	81.0℃*
70%	95.0℃以上*

*タグ密閉式引火点測定器による引火性液体の引火点が80℃を超えた場合、クリーブランド開放式引火点測定器で測定することになる。本表の引火点は参考値である¹⁾。

表3より、A重油の引火点は日本工業規格 (JIS) では『約60℃以上』と示されている。本検証で用いたA重油の引火点は70.0℃であった。また、タグ密閉式引火点測定器による、A重油80%/水18%/界面活性剤2%の混合試料の引火点は81.0℃であった。重油70%/水25%/界面活性剤5%の混合試料については、使用したタグ密閉式引火点測定器の上限である95.0℃でも引火しなかった。

なお、これらA重油80%及び70%の引火点は、タグ密閉式引火点測定器による試験条件の上限温度である

80℃より高いため、参考値とした。

A重油 80%及び70%の混合試料については、タグ密閉式引火点測定器による引火点が80℃を上回ったため、クリーブランド開放式引火点測定器を用いても引火点測定試験を行った。

A重油 80%/水 18%/界面活性剤 2%の混合試料は、60℃後半から液面に泡状の膜を形成し、約70℃で試料容器の内周に沿って沸騰が起こった。その後、約90℃まで泡の生成量は増加し、試料容器面以上に増えた後、試験炎に接触したため、測定試験を中止した。A重油 70%/水 25%/界面活性剤 5%の混合試料は、約90℃から液面に泡状の膜が形成し始め、約100℃まで泡の生成量は増加し、試料容器面以上に増えた後、試験炎に接触したため、測定試験を中止した。

なお、A重油 90%の混合試料の作製も試みたが、試料の外観が均一となるような、水と界面活性剤の濃度比の条件が定まらなかったため、測定を行わなかった。

(8) 灯油/ガソリン

第4類第2石油類非水溶性に該当する灯油と第4類第1石油類非水溶性に該当するガソリンを、2.5%ごとに混合比を変化させ、タグ密閉式引火点測定器で引火点測定試験を行った。測定試験結果を図9に示す。

図9より、本検証で用いた灯油の引火点は44.5℃であった。灯油に対するガソリンの割合を2.5%ずつ増加させると、引火点は低下していき、ガソリン5.0%含有の混合試料は1.0℃に、ガソリン12.5%の混合試料では-19.0℃にまで低下した。

なお、ガソリン濃度が12.5%よりも高い場合の引火点については、当該引火点測定に必要な液温条件を満たすことができなかったため、測定を行わなかった。

本結果より、灯油にガソリンが少量でも混合すると引火点は急激に低下することが確認された。誤って混合し、使用した場合、引火し火災になる危険性が高まるといえる。

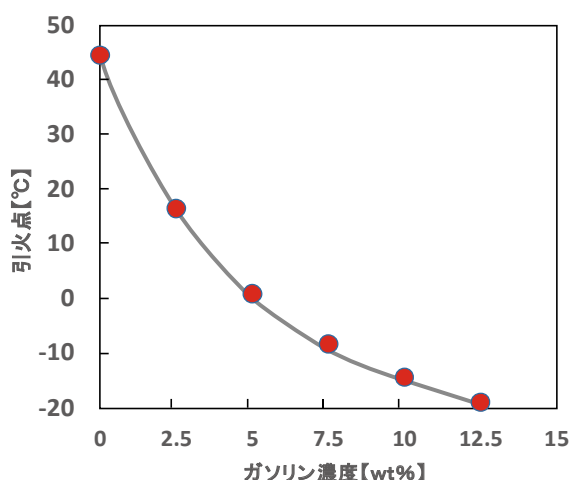


図9 灯油/ガソリンの引火点試験測定結果

5 まとめ

(1) アセトン/水の引火点を測定した結果、アセトン濃度の減少にしたがって、引火点は緩やかな上昇傾向を示し、濃度60%を境に加速度的に上昇した。アセトン濃度約10%の水溶液の引火点は21℃未満であり、当該水溶液は、常温で引火する危険性がある。

(2) 各種アルコール（メタノール、エタノール、2-プロパノール）/水の引火点を測定した結果、アルコール濃度の減少にしたがって、引火点は緩やかな上昇を示し、各アルコールの濃度60%を境に加速度的に上昇した。メタノール濃度約50%、エタノール濃度約40%、2-プロパノール濃度約30%の各水溶液は、いずれも消防法上の危険物には該当しない²⁾が、引火点はいずれも27℃を下回るため、常温で引火する危険性がある。

(3) 酢酸/水の引火点を測定した結果、酢酸濃度約90%及び約80%の水溶液は引火することがわかった。酢酸濃度70%を下回る試料は、測定途中で発生する蒸気により、試験炎が消されてしまうため、タグ密閉式引火点試験器による引火点測定は不能となった。

(4) エチレングリコール/水の引火点を測定した結果、エチレングリコール濃度約80%、60%、40%、20%の各水溶液では、引火点測定試験の途中で沸騰現象が生じ、試料から発生する蒸気により、試験炎が吹き消され、沸騰現象が収束した後に引火した。

エチレングリコール濃度約20%の水溶液は消防法上の危険物に該当しない³⁾が、引火点測定試験では、水が蒸発した後に、エチレングリコール約100%の引火点(121℃)とほぼ同じ「引火点」(参考値)を示すことがわかった。

これより、非危険物のエチレングリコール水溶液であっても、水が蒸発した後は、危険物に該当するエチレングリコールと同じ引火危険性を有することが示された。エチレングリコールの水溶液に係る消火活動においても、火炎の輻射熱や対流熱などによって、水が蒸発し、同様の引火危険性があることに留意する必要がある。

(5) グリセリン/水

グリセリン/水の引火点を測定した結果、エチレングリコール/水と同様の現象が見られ、グリセリン80%、60%、40%の「引火点」(参考値)は、グリセリン100%の引火点(199℃)とほぼ同じであることがわかった。

(6) メタノール/グリセリンの引火点を測定した結果、メタノール濃度約20%の引火点は、21℃と低い値を示した。常温では引火の危険性が著しく低いグリセリンに対し、アルコール類のメタノールが少量混合するだけで、引火の危険性が急激に高まることがわかった。

(7) A重油/水/界面活性剤の引火点を測定した結果、A重油80%/水18%/界面活性剤2%及びA重油70%/水25%/界面活性剤5%の各試料におけるクリーブランド開放式引火点測定器による引火点測定は、測定途中で泡が発生し、試験炎に接触して消滅したため、測定

不能となった。

(8) 灯油／ガソリンの引火点を測定した結果、ガソリン 5%の引火点は1.0℃で、ガソリン 12.5%の引火点では-19.0℃まで低下した。誤って灯油にガソリンを混入させてしまった場合、少量でも引火の危険性が急激に高まることがわかった。

6 おわりに

本検証で用いた試料は、試薬や給油取扱所から購入したものを用いて調製した。同じ名称の物質であったとしても、各メーカーで添加物が異なったり、混合物であった場合の混合比が異なったり、又は、製品が受けた熱や光などの履歴の違いにより、その性質は変わり得るものである。よって、同じ名称の物質を試験したときでも、危険物確認試験の測定結果は、異なる可能性がある。

したがって、本検証の測定結果は、あくまでも危険物かどうかを判定する際の目安として使用されることを想定している。危険物かどうかの判定が必要な物品については、危険物の規制に関する政令及び危険物の試験及び性状に関する省令に基づく危険物確認試験を必ず行う必要がある。

[参考文献]

- 1) 危険物保安技術協会内保安管理研究会：危険物ガイド、東京法令出版、1993
- 2) 危険物の規制に関する規制（昭和 34 年 9 月 29 日総務府令第 55 号）第 1 条の 3 第 4 号
- 3) 危険物規制事務に関する執務資料（給油取扱所を除く）の送付について（平成元年 7 月 4 日消防庁危険物規制課長通知）

Study on the Properties of Hazardous Materials of Differing Concentration, etc.

Satoshi MIYAO*, Katsuyuki SUZUKI*, Yuuta TANI**, Yuuji TUNOKUMA***,

Ryo MIZUTA*, Takahiro NAKAYAMA****, Kouhei SEKIGUCHI*****,

Makoto MOCHIZUKI*, Shinji KAIWA*, Sunao TORIYA*****

Abstract

The hazardous materials specified under the Fire Service Act are listed in the items columns of the Act's appended table, and their characteristics are specified according to category. In principle, the decisions regarding whether the substances are hazardous depend on the results of the tests to check their properties. Hazardous materials must be handled with extreme care because their characteristics differ according to their concentration levels and purity.

We use published data sheets as the criteria for the inferences regarding whether the given substance is hazardous for the substances whose concentrations have been ascertained or can be accurately estimated. However, it is difficult to utilize these data sufficiently because concentration values are discrete and some are only listed in 100 percent form.

For this study, we used some of the principal hazardous materials that circulate in the marketplace, assessing their properties by changing their concentrations and then conducting tests to confirm that they were indeed hazardous materials so that we make it possible to use the resulting data as a yardstick for extrapolations. This study ascertained the properties of some of the flammable liquids in the 4th Group hazardous materials in various concentrations.

*Hazardous Materials Identification Section **Shiba Fire Station ***Fukagawa Fire Station
****Mitaka Fire Station *****Fussa Fire Station *****Kamata Fire Station