

災害調査報告書

石灰工場における粉体の テルミット反応による 爆発災害



独立行政法人
労働安全衛生総合研究所

1. はじめに

電撃破砕薬の試作品を製造するため、アルミニウム粉と過酸化カルシウム粉を混合した後、粉体原料の固形化のために型に入れてプレス圧縮をする工程中に実験棟内で爆発が発生した。この爆発により、建物の天井や外壁が吹き飛ばされるとともに、当該作業をしていた1名が爆発により熱傷を負った。

2～3 略

図1 略

4. 取り扱っていた製品について

4. 1 電撃破砕薬とは

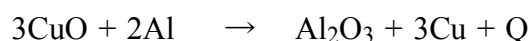
電撃破砕薬はアルミニウムと過酸化カルシウムの混合物に電撃を加えることによってテルミット反応を起こさせ、その反応の際に発生する熱によって樹脂成分を気化させて瞬間的に体積を膨張させ、この膨張のエネルギーにより対象物を破砕する物である。破砕作業においては、火薬類を使用すること多いが、電撃破砕薬は火薬類に該当しないため、保管や使用時の制約が少ない。また、火薬類に比べるとエネルギーの発生速度が遅いため、騒音や飛散物の発生を著しく軽減できるという特長がある。

当該事業場では研究開発を進めており、過酸化カルシウムではなく酸化銅とアルミニウムを組み合わせたものを商品化して製造してきたが、事業場内で製造が可能な過酸化カルシウムを使用した製品の商品化に向けて、研究開発と試作を行っていた。

4. 2 テルミット反応

テルミット反応とは、アルミニウムで金属酸化物と還元反応するもので、空気を必要とせず多量の熱と光を発する反応である。相手の金属酸化物は還元されて純粋な熔融金属となる。また、複雑な設備や電気を必要としないので、鉄道線路の溶接などに利用されており、テルミット溶接と呼ばれることもある。

従来から多く使用されているテルミット反応式は、次のとおりである。



反応が開始すると自身の反応熱で反応速度が速くなり、最高到達温度は 2000℃以上であり 3000℃に達するとも言われている。

当該事業場では過酸化カルシウムを使用し、下記のように反応させることを考案し、破砕薬として使用することについて特許（後述）を取得している。



4. 3 試作品の内容

過酸化カルシウムを用いた電撃破砕薬は建設工事や人工雪崩の際の破砕剤などに試用されていたが、顧客側よりもう少し破砕威力のあるものをとの要望を受けて、薬剤充填筒の直径を 50 mm から 60 mm に拡大して薬量を 44 %増加させることが試作の目的であった。このため、充填する紙筒を入手して、その加工作業を

事故前日までに実施していた。

4. 4 電撃破碎薬の製造方法

4. 4. 1 原料粉の混合

アルミニウム粉と過酸化カルシウムをそれぞれ計量してビニール袋に入れ、袋を上下に振ることによって、色が均等になるまで混合する。混合する量にもよるが、その作業には 10 分を要しない。

4. 4. 2 プレス作業

混合粉は比重が軽く粉じんとして舞いやすく、運搬や計量・混合の際の取り扱いがしにくいため、いったんキューブ状に固めてから取り扱う。そのプレス作業の工程は図 2 の手順で次のように行う。

- (1) プレス機の上に円盤状のスペーサーを 3 または 4 枚重ねる。
- (2) スペーサーの上にとろ紙を置く。
- (3) 円筒状のモールドをスペーサーにかぶせる。
- (4) とろ紙の上に混合粉を 200 g 程度載せる。載せる際に粉じんが発生するのでバキュームで吸引する。
- (5) 混合粉の上にとろ紙を置き、その上にスペーサーを重ねる。
- (6) プレス機の台を上昇させ、混合粉をとろ紙の間でプレスする。
- (7) プレス機の台を下降させ、モールドを抜く。抜く際に粉じんが発生するのでバキュームで吸引する。
- (8) スペーサー 1 枚とろ紙を外し、プレスされた混合粉を取り出す。
- (9) 目開き 3 mm の金網を通過させ、次工程の原料とする。
- (10) 10 kg の混合粉をプレスするのに必要な時間は約 1 時間。

注．現場調査によって、事故時にはスペーサーの代わりに別の治具を用いていたとみられている。6. 6 節に後述する。

4. 4. 3 容器への充填・包装

- (1) 原料と気体発生剤のプラスチック粒を計量する。
- (2) 両者を混合した後、紙筒に充填する。
- (3) 着火用の電熱ユニットをセットする。
- (4) 包装後、サイズに応じた一定数を箱詰めし、出荷する。

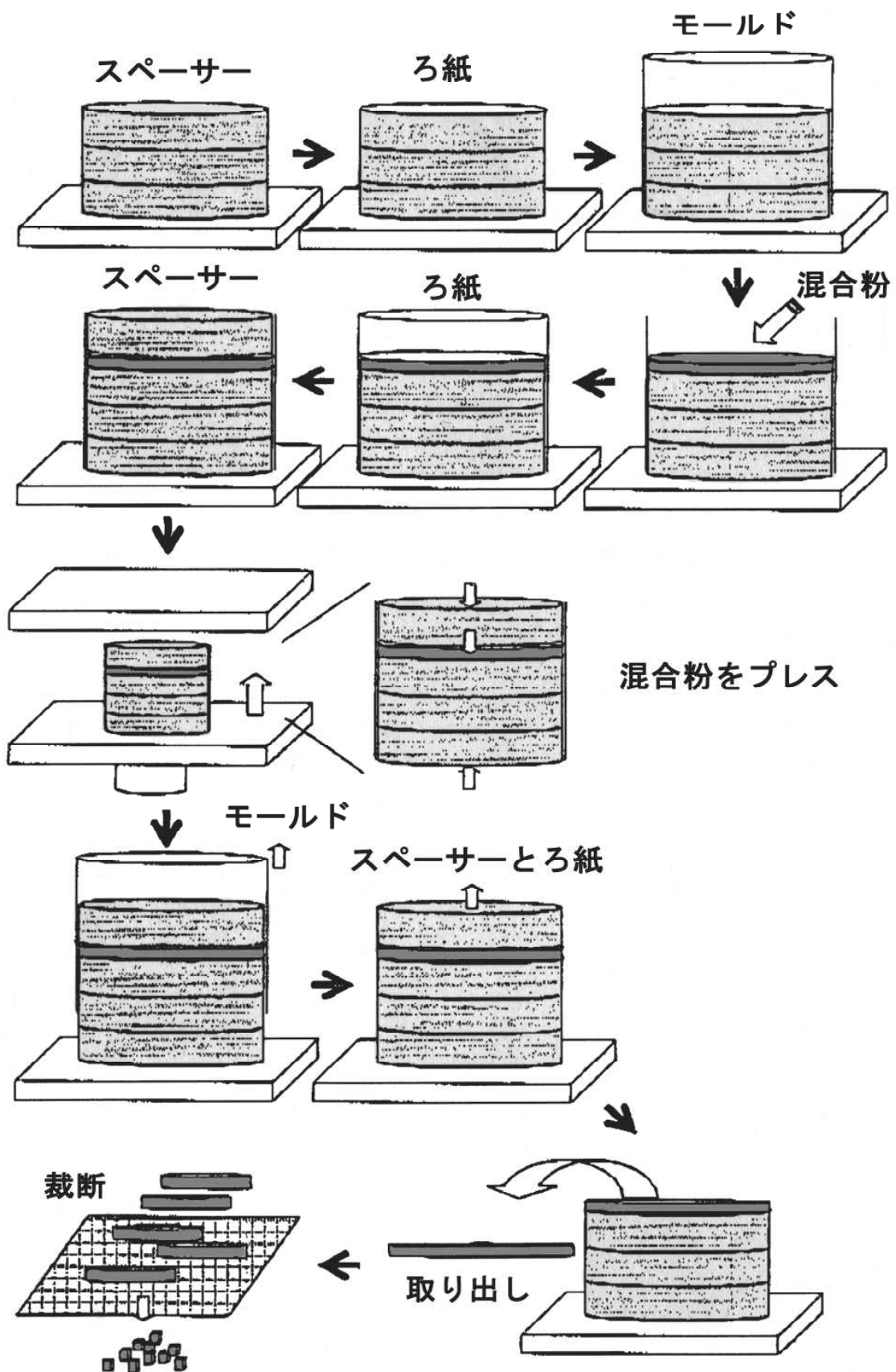


図2 プレス作業の手順

4. 5 略

4. 6 原材料について

4. 6. 1 アルミニウム粉

アルミニウム粉は、表面が脂肪酸（ステアリン酸）でコーティングされている。製品の添付資料によれば、表 1 のような性状を有している。また、添付されている MSDS の抜粋を表 2 に示す。

表 1 アルミニウム粉の試験成績書（製造メーカー作成）

		規格値	実測値
水面被覆面積		4500 cm ² /g 以上	5550 cm ² /g
粒度 分布	～ 149 μm	95.0 % 以上	98.1 %
	～ 88 μm	80.0 % 以上	88.4 %
	～ 44 μm	44.0 ～ 66.0 %	53.8 %
脂肪酸		3 % 以下	

（注）粒度分布はレーザー回折式粒度分布測定器による

表 2 アルミニウム粉の MSDS（抜粋）

成分	アルミニウム 97 % 以上 脂肪酸 3 % 以下
消火方法	水を使用せず、窒息消火を行う
物理化学的危険性	可燃性固体の区分 2
沸点	2450 °C
融点	660 °C
比重	2.7
引火点	約 190 °C（表面脂肪酸の値）
発火点	約 320 °C（表面脂肪酸の値）
爆発下限界濃度	35 g/m ³
反応可能性	水、酸、アルカリ、塩素系炭化水素溶液、酸化剤等との接触により発熱反応をし、水素を発生する。

（製造メーカー作成）

4. 6. 2 過酸化カルシウム

事業所で取り扱っているカルシウムから製造している。添付されている MSDS の抜粋を表 3 に示す。

表 3 過酸化カルシウムのMSDS（抜粋）

純度	75 ～ 85 %
物理化学的危険性	酸化性固体の区分 2
物理性状	白色から淡黄色。無臭。 強アルカリ性の固体。
沸点	285 °C
融点	257 °C
比重	2.92
反応可能性	湿った空気で分解。
混触危険物質	水、可燃物

（製造メーカー作成）

5. 事故の概要

5. 1 事故の経過

発災日午前 同僚が試作作業に使用する過酸化カルシウムを実験棟に運搬した。

被災者とその同僚の 2 名で過酸化カルシウムとアルミニウム粉の計量を行い、袋に入れて上下に振ることによって粉体原料を均一に混合し、2 袋のビニール袋にそれぞれ過酸化カルシウム 4 kg とアルミニウム粉 1 kg 分の混合粉を得た。

午後 1 時 30 分頃 被災者はプレス機のある部屋に移動し、室内の清掃をしていたところを目撃されている。

午後 2 時 30 分頃 同僚が実験棟に立ち寄ったところ、プレス機の前で作業している被災者の姿を見かけた。

午後 2 時 55 分 爆発・火災が発生。消火作業を行うとともに、救急搬送を要請した。

救急搬送中 消防の問いに対して、被災者は「アルミの粉と過酸化カルシウムを混ぜ合わせたものを固めていたところプレス機械が動かなくなり、修理をしていたら爆発した」と返答した。

5. 2 被害状況

5. 2. 1 人的被害

単独作業であったので、人的被害は 1 名であった。被災者は顔、両手、両足、下半身に熱傷を負った。

5. 2. 2 物的被害

- ・ 木造平屋建ての実験棟において、西面の出入り口の引き戸が大破。
- ・ 西面の木枠の窓ガラスが破損。
- ・ 作業をしていたプレス機近傍の天井の一部が破損して落下。
- ・ 集じん用のフレキシブルホースの一部が焼損と溶損。
- ・ 近くの棚にあったビニール袋が溶損。
- ・ 近くにあった可燃物において小火災。
- ・ プレス機の裏側や、作業場所から離れている窓ガラスに破損はなかった。



西側から見た実験棟



2の付近で作業していたもよう



出入り口と窓ガラスが大破



天井の一部が落下



下方が焼損したプレス機



プレス機裏の窓ガラスは無事



溶損した集じんホース



実験棟の東側

6. 事故原因の調査

6. 1 粉じん爆発の爆発下限界濃度

6. 1. 1 測定方法

爆発下限界濃度は図3に示す JIS Z 8818 : 2002 に準拠した吹上げ式爆発試験装置により測定した。装置は、粉じん雲を形成させる爆発筒、試料皿に載せた試料を吹き上げる圧縮空気用のエアタンク、着火のための電気火花を発する放電極、それらの動作タイミングを規定するタイマーなどからなる。

測定手順は次の通りである。

- (1) 試料を秤量し、分散皿に均等に載せる。
- (2) 爆発筒、電極、筒の上部に紙フィルターをセットする。
- (3) エアタンク内の圧縮空気の圧力をセットする。
- (4) スイッチで電磁弁を開いて試料を爆発筒内に吹き上げ、タイマーによって一定時間後に放電極間に電気火花を起こさせる。
- (5) 電極から火炎が 100 mm 以上伝ばしたら爆発と判定する。
- (6) 試料濃度は試料量を爆発筒内の容積 1200 cm³ で除した値を濃度とする。
- (7) 測定後、爆発筒内に付着した試料を含めて清掃する。

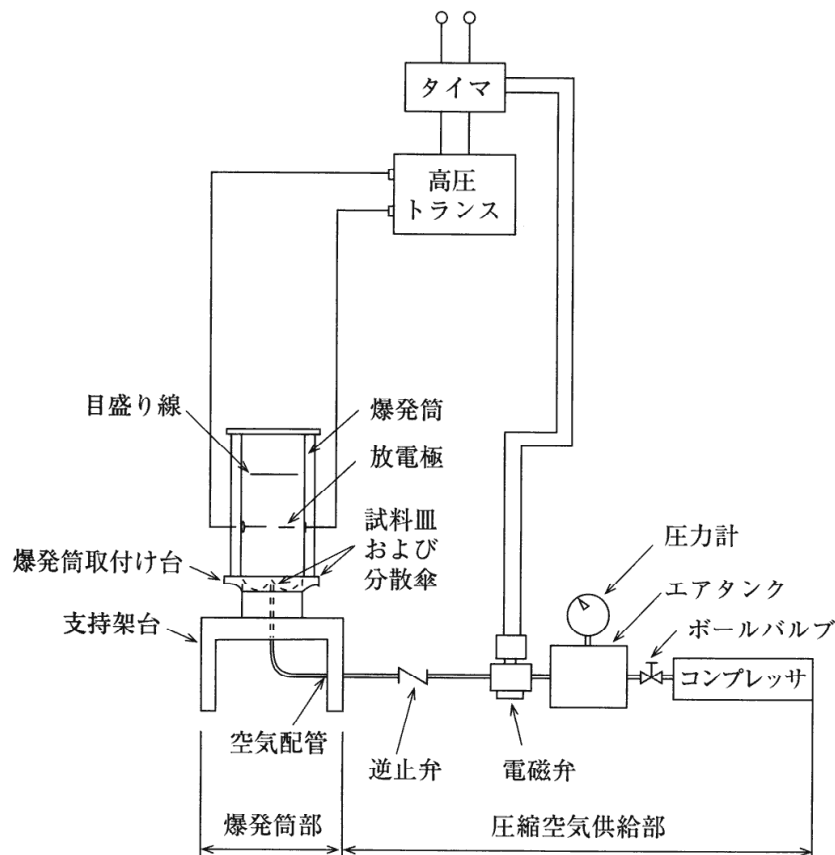


図3 吹上げ式爆発試験装置

6. 1. 2 測定試料

測定した試料は、次の通りである。混合比は重量比である。

(1) アルミニウム粉

(2-1) アルミニウム粉と過酸化カルシウムの 1 対 1 の混合粉

(2-2) アルミニウム粉と過酸化カルシウムの 1 対 2 の混合粉

(2-3) アルミニウム粉と過酸化カルシウムの 1 対 3 の混合粉

(2-4) アルミニウム粉と過酸化カルシウムの 1 対 4 の混合粉

(3-1) アルミニウム粉と酸化銅の 1 対 2. 2 の混合粉

(3-2) アルミニウム粉と酸化銅の 1 対 4. 4 の混合粉

6. 1. 3 測定結果

測定結果を表 4～6 に示す。表を見てわかるとおり、アルミニウム粉単独であれば、100 g/m³ と低いですが、過酸化カルシウムや酸化銅を混合すると下限界濃度は上昇する。過酸化カルシウムの場合、1 対 1 ではアルミニウム粉単独の 2.4 倍、1 対 2 では同 3.8 倍、1 対 3 では同 7.2 倍、1 対 4 では同 10 倍に上昇した。過酸化カルシウムは酸化性物質であって自身は燃焼しないので、希釈の効果に加えて、冷却の効果が現れたものと考えられる。実際、混合することによって爆発の威力が増大する傾向は見られなかった。

なお、アルミニウム粉の値 100 g/m³ は文献に記載されている数値よりも若干高い。その原因としては、粒度分布の差や脂肪酸による表面加工の影響が考えられる。

表 4 アルミニウム粉の粉じん爆発下限界濃度の測定結果

試料 濃度 (g/m ³)	爆発の有無 ○有 ×無	試料 濃度 (g/m ³)	爆発の有無
90	×××××	150	××○
100	○×○	160	××○
120	○○	170	×××○
125	××○×××	180	○
130	××××××	190	○
135	×○××	200	○
140	××○	220	○
判定 100 g/m ³			

表5 アルミニウム粉と過酸化カルシウムの粉じん爆発下限界濃度の測定結果

混合比	試料 濃度 (g/m ³)	爆発の有無 ○有 ×無	混合比	試料 濃度 (g/m ³)	爆発の有無
1 対 1	230	×××××××	1 対 3	600	××
	240	××××○×		650	××
	250	○○×		700	×××××
	300	○		710	×××××
	判定	240 g/m ³		720	×○○
1 対 2	300	×		730	○○
	350	××××		750	○○×○○
	360	××		800	○○○
	380	××○		判定	720 g/m ³
	400	×××○○	1 対 4	900	×××
	450	×○		950	×××××
	470	×		970	×
	500	×××		1000	××○×××
	600	××		1050	×○××
	700	○		1100	○○
	判定	380 g/m ³		判定	1000 g/m ³

表6 アルミニウム粉と酸化銅の粉じん爆発下限界濃度の測定結果

混合比	試料 濃度 (g/m ³)	爆発の有無 ○有 ×無	混合比	試料 濃度 (g/m ³)	爆発の有無
1 対 2.2	300	×	1 対 4.4	1000	×××××
	350	×		1050	××××××
	400	×××		1100	×○××○
	420	×××		1200	×○×○
	440	×××××		1250	××○
	450	×××○×		1300	××××○
	500	××××○		1400	××○
	550	×××○		1500	××○
	600	○		1600	○
	判定	450 g/m ³		2000	○
				判定	1100 g/m ³

6. 2 小ガス炎試験

6. 2. 1 試験方法

小ガス炎試験とは、火炎の接触した際の危険性を試験する方法のひとつであり、その試験は、不燃材料の上に載せた試料に、ガスライターのように小さな炎を接触させ、燃焼の有無や燃焼の様子を観察する試験であるものである。

6. 2. 1 試験結果

(1) アルミニウム粉と過酸化カルシウムの混合粉

火炎を接触すると、直ちに着火してジュッという音とともに強い光を発して一瞬で燃え尽きる。花火の主要な原料である黒色火薬の燃え方と類似している。

(2) アルミニウム粉と酸化銅の混合粉

100 mg 程度と試料量が少ない場合は、5 秒程度炎を接触させても変化が確認できなかった。そこで、試料量を増やして高さを増したところ、火炎を接触して 1 ～ 2 秒後に、パチッという大きな音とともに強い光を発して一瞬で燃え尽き、赤熱した粒子が飛散した。

試料量を増した効果もあるが、アルミニウム粉と過酸化カルシウムの混合粉よりも短い時間で大きなエネルギーを発するように感じられた。

試料量が少ない場合に着火しないのは、周囲に反応が伝ばするにはある程度まとまった部分の温度を反応開始温度まで上昇させる必要があるが、不燃材料にその熱を奪われているためと思われる。そして、反応の伝ばが開始すると自身で生じた発熱により温度が上昇し、反応が加速するので、短時間で大きなエネルギーを発するとみられる。

6. 3 熱分析

6. 3. 1 測定方法

示差走査熱量計(DSC)を用いて発熱挙動の把握を行った。窒素雰囲気中で試料をステンレス容器に封入し、密閉後、測定を行った。試料量は 1 ～ 2 mg で行った。昇温速度は 10 K/min とし、測定範囲を 25 °C ～ 700 °C とした。試料はアルミニウム粉と過酸化カルシウムの 1 対 4 の混合粉とアルミニウム粉と酸化銅の 1 対 4. 4 の混合粉の 2 種類である。

6. 3. 2 測定結果

(1) アルミニウム粉と過酸化カルシウムの混合粉

図 4 の下側に計測された波形の例を示す。300 °C 付近から大きな吸熱があった後、520 °C 以降にいくつか発熱ピークがあるようである。ベースラインが不明瞭であるために数値の算出は難しいが、いずれにしてもその発熱量はわずかである。

(2) アルミニウム粉と酸化銅の混合粉

図 4 の上側に計測された波形の例を示す。過酸化カルシウムのような吸熱はな

く、550 °C 以降に発熱ピークがある。こちらもその発熱ピークは小さく、発熱量はわずかであった。

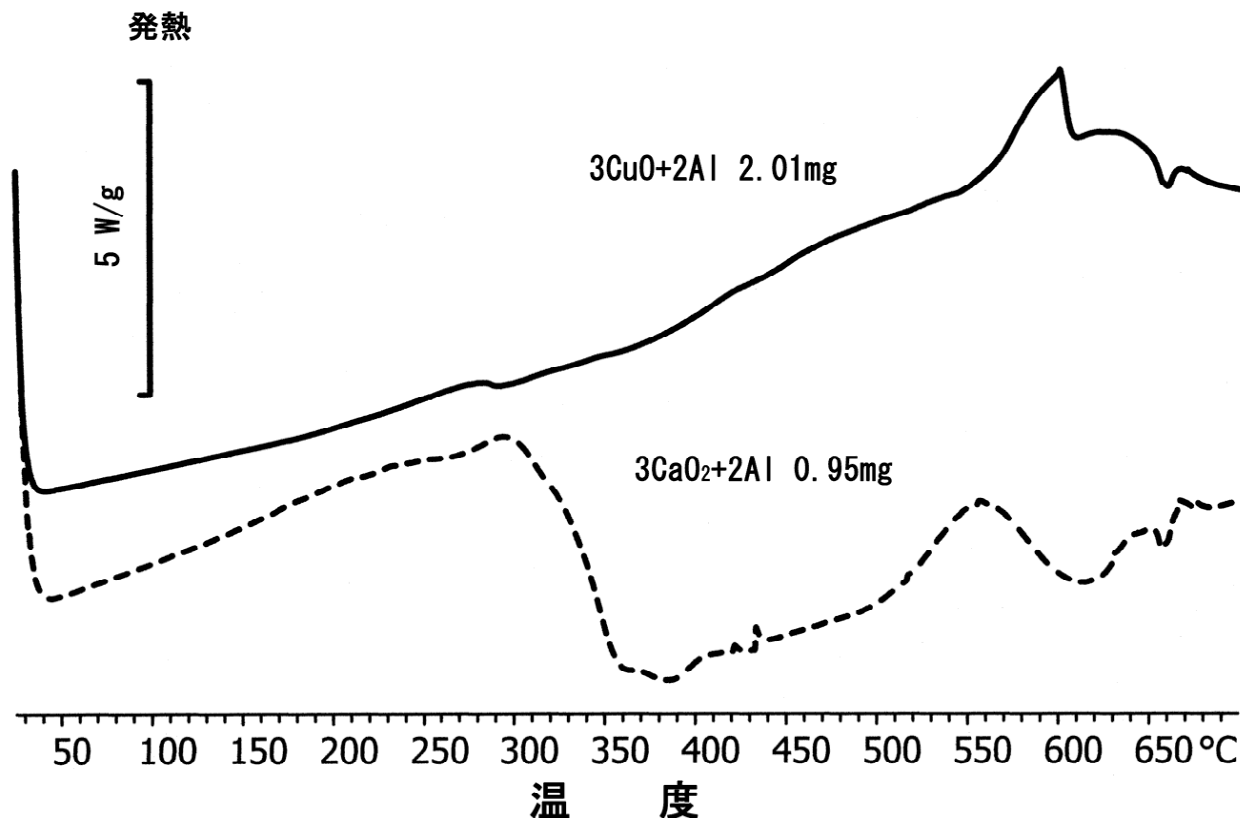


図4 2試料の熱分析結果

6. 3. 3 まとめ

2つの試料に対してDSCを用いて熱分析を行ったところ、いずれの試料にも明確な熱的不安定性は確認されなかった。これは、熱分析では徐々に温度を上昇させていくので、過酸化カルシウムが先に熱分解してしまったり、酸化還元反応が局所的に進んだりしたためではないかと思われる。

6. 4 バキュームクリーナーの調査

プレス作業時に発生する粉じんはバキュームクリーナーで集じんしていた。バキュームクリーナーは表7に示すように整流子電動機を用いた乾湿両用の物である。

現地調査時にバキュームクリーナーのプラグをコンセントを差し込んだところ運転をしたので、事故当時にはバキュームクリーナーは稼働していたと判断される。クリーナーの内部を確認したところ、集じん部に焼損はなく、クリーナー内

での粉じん爆発は起きていないと思われる。ただし、集じんホースの接続部付近のフィルターが焼け焦げていた。これは爆発時に高温物を吸い込んで衝突した部分のみが焼損したと思われる。

また当機は防爆仕様ではなく、マニュアルには次の警告文が記載されている。

- 整流子モーターを使用しているので内部から火花が発生し見えることがあります。ガソリン・ガス・塗料・接着剤などの引火性・爆発の恐れがある場所では使用しないでください。
- 引火性のものや、消火が完全でなく熱をもった燃えかすやタバコの吸いがらは危険なので吸わないでください。

表 7 略



クリーナー内部



フィルターの一部が焼損

6. 5 油圧プレス機の調査

汎用の小型の油圧プレス機。下部の台がせり上がる方式で、機械の始動は両手押しボタン式。事故時はプレスを終えていると思われ、停止状態またはアイドル状態であったとみられる。

表 8 略

6. 6 スペーサー代用の治具

今回の事故が起きたプレス工程では4. 4節でスペーサーを3ないし4枚を使用すると述べたが、事故現場には下記の写真のように内部がくりぬかれた円盤と円柱を組み合わせた逆T字の治具が使われていた。警察の現場検証によれば、円盤と円柱は噛み込んで外れない状態であり、またそれがモールドから抜けない状態であったという。そのため無理やり外すこととなったが、その際に円盤の一部が破損したという。

このスペーサー代用の治具を用いると重いスペーサーの使用枚数を減らすことができるが、プレス時にかかる力が円柱を通してかかるので、その力が円盤の中心部に集中し、円盤の変形や混合粉にかかる圧力の不均一が生じると考えられる。

その結果、円盤と円柱が噛み込んで外れなくなると推定される。



スペーサーの代わりの治具



モールドと組み上がった治具（再現）

7. 推定される発生原因

7. 1 災害発生のメカニズム

本災害は、次のようにして発生したと推定される。

- (1) 混合粉のプレス作業中にプレス機が動かなくなるトラブルが生じた。
- (2) トラブルを調べたところ、スパーサーの代わりの治具が噛み込んで歪み、プレス機の動きを妨げていた。
- (3) 歪みを直すか、こじることによって、モールドごとプレス機から外した。
- (4) モールドからスパーサーやスパーサー代わりの治具が外れないので、プレス機の前において、工具を使い、外す作業をしていた。
- (5) その際、何らかの原因で一部の混合粉がテルミット反応を開始し、それが周囲の混合粉にも広がった。
- (6) 発生した熱によって周辺空気が膨張し、爆風圧が発生するとともに、周囲の可燃物が着火し、火災となった。

なお、テルミット反応を開始した原因としては、衝撃、加熱、電気火花が想定されたが、少量の試料では着火危険性が発現しない模様であり、実験による確認には至らず、特定することが出来なかった。

7. 2 災害の発生要因

以下の項目が発生要因としてあげられる。

- (1) 混合粉は、テルミット反応を開始すると多量の熱を発生する性質があるにもかかわらず、その混合粉を大量（計 10 kg）に取り扱っていた。
- (2) プレス作業時のスパーサーに変形を起こす可能性がある治具を代用した。
- (3) 治具の噛み込みの修理の際に、結果的にテルミット反応を開始させた。
- (4) 粉じん用の防護具としてマスクと眼鏡を着用していたとみられるが、高熱に対する防護具を着用していなかった。

7. 3 混合危険性

7. 3. 1 単独物質の危険性

アルミニウム粉とプラスチック粉については、単独の場合に粉じん爆発を起こす危険性を有するが、過酸化カルシウム粉と酸化銅粉は可燃性物質ではないため、粉じん爆発の危険性はない。

7. 3. 2 混合粉の危険性

アルミニウム粉と過酸化カルシウムまたは酸化銅を混合した場合、多量の熱と光を発するテルミット反応を起こす物質となるが、そのテルミット反応を開始するには、急速な加熱や火炎の接近など比較的大きなエネルギーが必要である。そのため、混合する際の摩擦や衝撃、帯電した静電気の放電程度に対しては、テル

ミット反応を開始する可能性は低いと思われる。

ちなみに、テルミット反応のデモンストレーション実験では、きわめて激しく燃焼するマグネシウムリボンを着火剤として使うことが多い。

小ガス炎試験においては、過酸化カルシウムとの混合粉の方が酸化銅との混合粉よりも容易に着火した。

混合粉の粉じん爆発の危険性は、過酸化カルシウムまたは酸化銅が希釈剤として作用するため、アルミニウム粉単独の場合よりも、著しく爆発危険性は低下する。例えば、アルミニウム粉と過酸化カルシウム粉の1対4の混合粉では 1000 g/m^3 という数値であった。この濃度は 10 cm 先も見えなくなるくらいの高濃度である。

8. 再発防止対策について

- (1) 混合粉はテルミット反応を開始すると大量の熱と光を発生するので、火薬類に準じて1回に使用する薬量を少なくし、慎重に取り扱う。
- (2) プレス工程においては、別の作業に使用していたモールドを流用するのではなく、適切な高さや外径の専用の型を使用する。代用品を使用してはならない。
- (3) 混合粉は、わずかな衝撃や摩擦などでテルミット反応を開始することはないと思われるが、できるかぎり衝撃や摩擦などを与えないこと。静電気放電についても同様に注意する。裸火や電気火花はテルミット反応を引き起こすので近づけてはいけない。
- (4) 粉じん用の保護具のほかに、高熱用の保護具を着用することが望ましい。
- (5) 単独での試作作業は、危険な状態を引き起こしやすいので、複数の作業員で安全面を留意しながら、作業を実施する。