

# 災害調査報告書

機械製造工場における  
リチウムイオン電池の破砕試験中の爆発災害



独立行政法人

労働安全衛生総合研究所

## 1.災害の概要

午後4時ごろ、高速一軸破砕機（以下、破砕機という。）を使用して使用済みリチウムイオン電池（以下、電池という。）の破砕作業を実施中であつたところ、破砕機内部で爆発が発生してその圧力で投入口のふたが開き、近傍で作業に当たっていた同社員の頭部を直撃した。同人は、直ちに病院へ運ばれたが、翌日、硬膜下出血および脳挫傷で死亡した。

図1は、爆発直前の作業状況を描いたものである。破砕機は、回転軸に取り付けられたカッターチップで廃棄物を剪断破壊するものであり、上部にホッパー、下部にはダストシューターが取り付けられている。ホッパーには投入口（幅115cm、高さ65cm）があり、ふたのほかに、図2に示すようなゴムシートが取り付けられており、破砕後の破片等が外へ飛び出さないようにしていた。さらに、ホッパー後部とダストシューター出口付近には集じん機へ浮遊粉じん等を送るためのフレキシブルホースが取り付けられていた。

作業員は、フォークリフトで所定の高さに揚高されたパレット上に立って作業を行っていた。このとき、作業員の頭頂部はホッパーの上端とほぼ同じ高さであつた。片手で電池収納箱から電池をつかみ取って投入口から放り込むが、ゴムシートの隙間から破砕によって生じた微細な破片の吹き返しがあつたため、直ちにもう片手で掴んでいたふたを閉じていた。作業開始から約4分後、都合180個の電池を放り込み、ふたを閉じた直後に爆発が発生した。爆風によってゴムシートは大部分が吹き飛ばされ、爆発後は、図3に示すように、極一部が残っていただけであつた。

本件で考慮すべきその他の事実として、次のものが挙げられる。

(1)通常の破砕作業では、粉じん等浮遊物の漏洩を防止するため集じん機を稼働させるが、災害発生当日は電池のリサイクル効率を向上させる目的で、あえて集じん機を稼働しなかった。

(2)ゴムシートは10年以上前に取り付けられたものであり、ゴムシート材料のイソプレンゴムは現在入手が困難なものである。

(3)電池の破砕作業は、本格的な処理に向けた性能試験の目的で行われていた。

災害発生時は3回目の性能試験であつた。破砕試験には、爆発を起こした破砕機他に、低速の破砕機も使用されていた。爆発を起こした破砕機での電池の処理実績は次のとおりである。なお、いずれの日も集じん機は稼働していなかった。

- ①災害発生日 20 日前 50 個
  - ②災害発生 13 日前 100 個
  - ③災害発生日 180 個
- (4)被災した作業員の服装は、上下作業服、安全靴、安全帽、軍手であった。
- (5)災害発生日の気象条件は、直近のアメダスのデータによれば、最低気温 9.4℃、最高 17.9℃、平均 12.8℃であり、前回(最低 3.4℃、最高 15.6℃、平均 8.1℃)および前々回(最低-0.5℃、最高 12.2℃、平均 5.7℃)よりもやや高い気温であった。

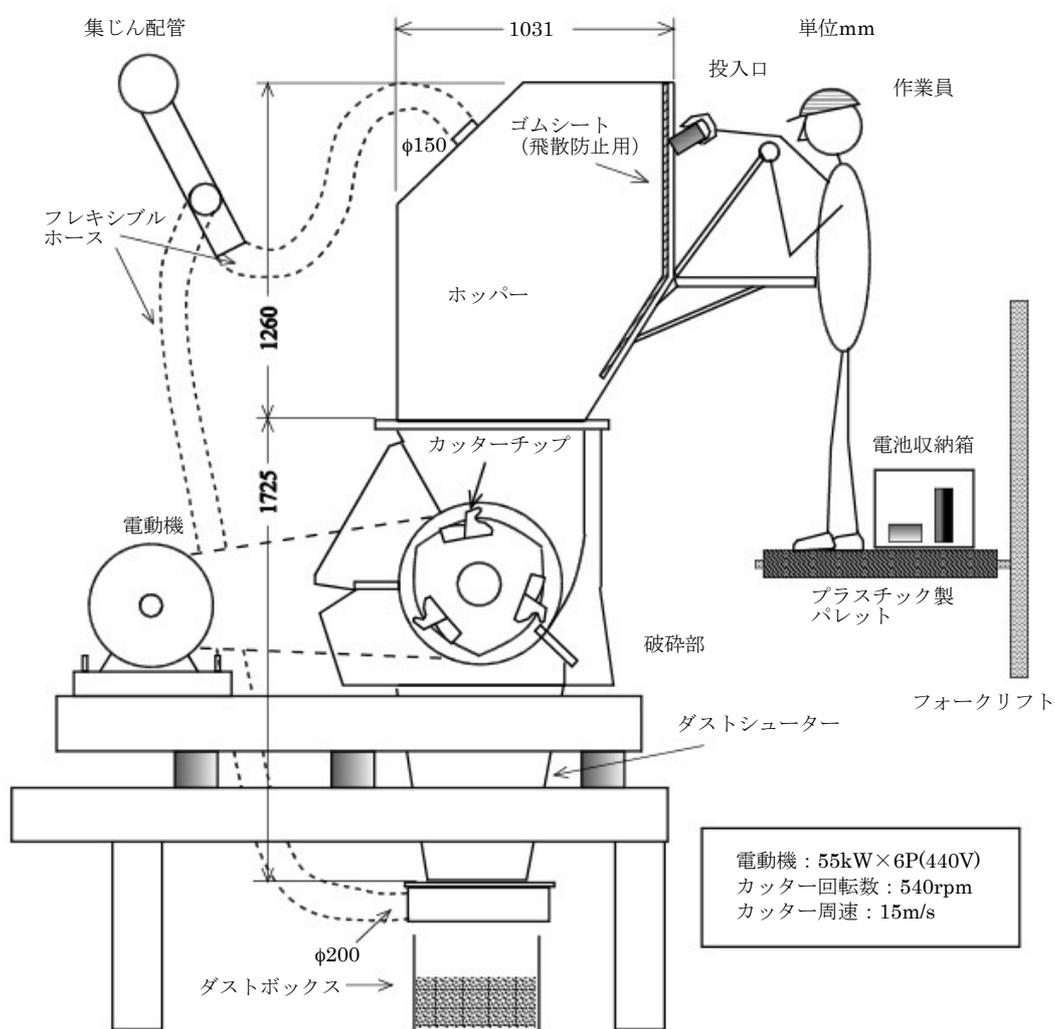


図1 災害発生直前の破砕作業の状況

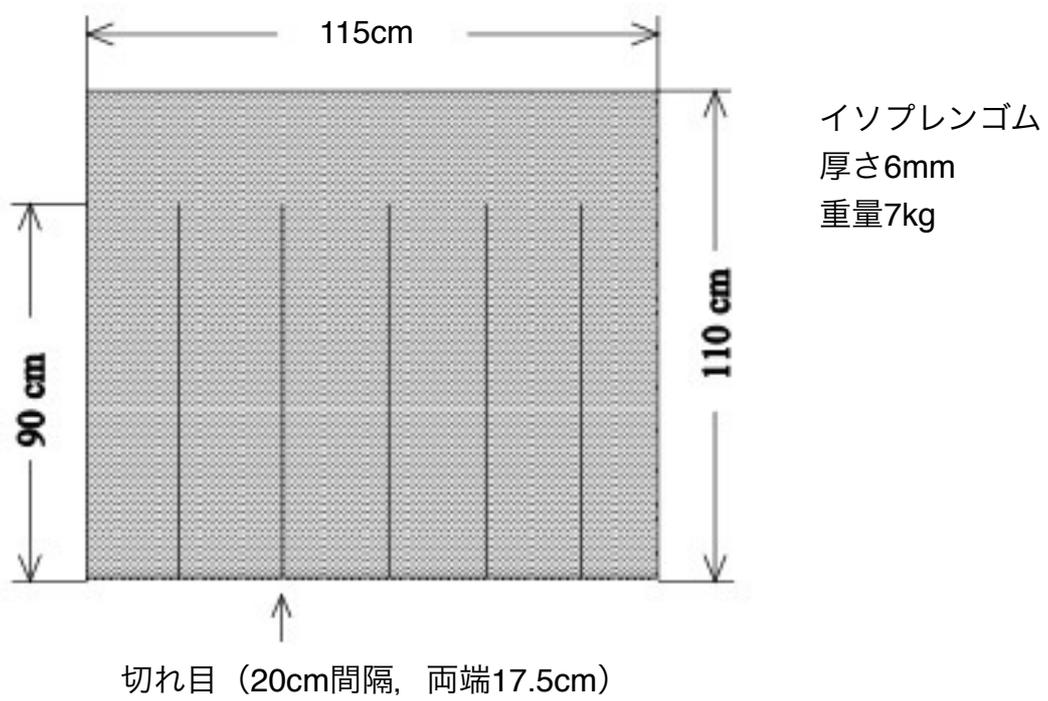


図 2 投入口に取り付けられていたゴムシートの構造



図 3 爆発後の投入口の状況

## 2.着火源の絞り込みと調査の方法

本件は、リチウムイオン電池の含有物（電解液または粉体）が破砕機内部で気化または浮遊して爆発性混合気を形成し、何らかの着火源によって着火・爆発したことは明らかである。

当初、現場の状況から、着火源の候補として、次の六つが挙げられた。

### (1)電気火花

破砕機を駆動する電動機の電気火花

### (2)高温物体

フォークリフトのエンジン

### (3)リチウムイオン電池の短絡火花

電池が破砕機内で短絡（ショート）することによる火花の発生

### (4)破砕時の摩擦熱

カッターチップと電池が強く接触する際の摩擦熱

### (5)破砕時の摩擦火花

剪断・破砕時のこすり摩擦による摩擦火花

### (6)静電気

破砕機内部での静電気の発生または外部から帯電物体の侵入

これらの着火源について、絞り込みを行うために次のような検討を行った。

まず、(1)については、電動機（55kW×6P,440V）は破砕機本体の外にあり、電解液の蒸気または粉じんが電動機内部に侵入する可能性は低いこと、また、爆発・燃焼による損傷もないことから、着火源ではないと判定した。また、(2)についても、爆発発生時はエンジンは停止しており、かつ、破砕機から 2m 以上離れているので、電解液の蒸気または粉じんが到達することはなかったと考えられ、着火源の候補から除外した。さらに、(3)については、電池は、破砕を委託した業者によってあらかじめ端子間電圧 0.5V 以下まで放電されたものであり、この電圧では仮にショートしても着火性火花を発生しないことから、これも除外した\*1。

次に、(4)および(5)については、再現見分の結果、電池を破砕する際に火花が発生することが確認されており、火花は高温であることから着火源となった可能性があると判定した。

最後に、(6)については、電池の筐体とカッターチップはともに金属であるこ

とから、金属同士の摩擦による静電気の発生はなかったが、作業員はプラスチック（不導体）のパレット上に立ち、静電気帯電防止のための措置も何ら行っていなかったことから、人体の帯電の可能性があり、さらに、投入口に取り付けられていたゴムシートが不導体であることから、電池との摩擦等で帯電する可能性があるかと判断した。

以上の事前検討をもとに、次の調査を実施することとした。

#### (1)爆発に関係した物質の特定

電池には、電解液、電極材料等多種の物質が含まれており、これらの中には可燃性のもがあることから、これらの着火性を調査し、爆発に関連したものを特定する。

#### (2)着火源の特定と着火機構の推定

次の二つについて、着火源となった可能性を調査し、当時の状況からみて最も確からしい着火機構を考察する。

- ①電池を破砕する際の摩擦熱または摩擦火花
- ②静電気

\*1 国際規格 IEC60079-11 では、電圧 1.5V、電流 100mA および電力 25mW の電気回路から発生する火花は着火性が無いとされている。

### 3.爆発に関係した物質の特定

電池含有物の着火性について調査したところ、電解液中のジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよび酢酸メチルの蒸気が爆発した可能性が高い。粉じん爆発も発生した可能性はゼロではないが、その場合、最初に蒸気が爆発した後、誘爆したものと考えられる。以下、その根拠となった調査結果を記す。

#### 3.1 電池の含有成分

電池には大小2種類のものがあり、順不同で破砕機に投入されていた。外観および寸法は図4に示すとおりである。本報告書では、以下、大きい方をPC2、小さい方をPC3と呼ぶ。爆発発生直前までに投入した電池の総数は180個であり、PC2とPC3の内訳はそれぞれ134個および46個である。電池の外装、含

有物の成分は多種にわたるが、主な物質については次のとおりである。

(1)外装（電池缶）

ニッケルメッキスチール

(2)固体成分

略

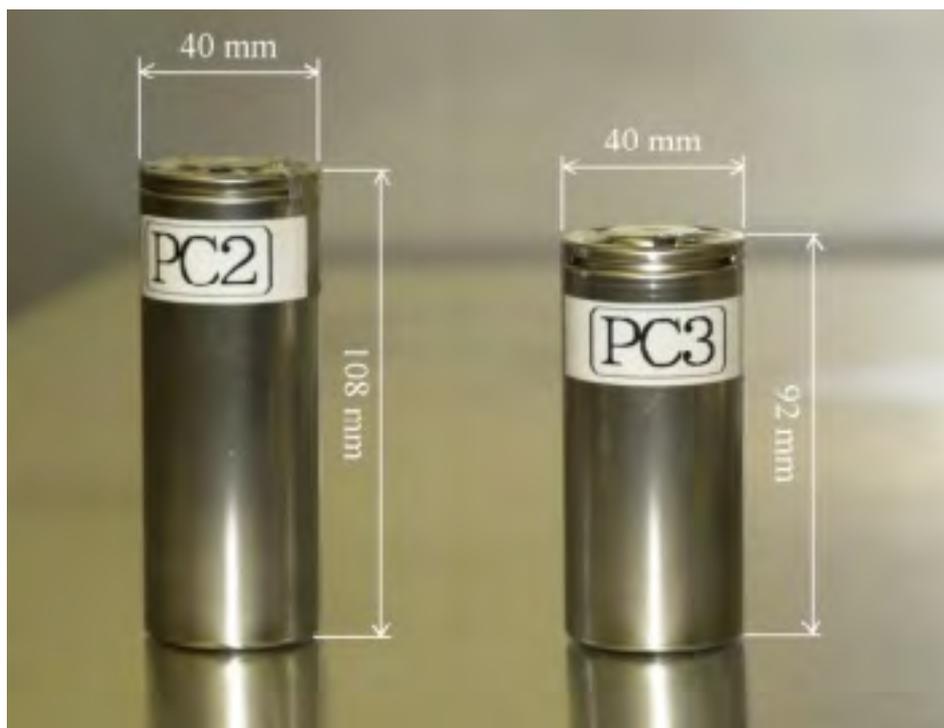


図4 リチウムイオン電池（災害時と同型品）の外観と寸法

### (3)液体（電解液）成分

各電池の電解液（水溶性）には、表 1 に示す物質が含まれる。

表 1 電池に含有される電解液の種類と主な物性

電池 (重量/個)	成分	分子式	分子量	引火点 (°C)	発火点 (°C)
PC2 (300g)	成分 A	-	-	152	470
	ジメチルカーボネート	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	90	17	465
	エチルメチルカーボネート	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	104	23	446
	酢酸メチル	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74	-20	454
	成分 B	-	-	72	情報なし
PC3 (254g)	成分 A	-	-	152	470
	ジメチルカーボネート	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	90	17	465
	エチルメチルカーボネート	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	104	23	446
	成分 B	-	-	72	情報なし

注：引火点および発火点は、それぞれの MSDS による。

## 3.2 電池に含まれる可燃性物質とその燃焼に関する特性

### 3.2.1 電解液

電解液には、表 1 に示すとおり、可燃性物質として成分 A、エチルメチルカーボネート、酢酸メチル、成分 B の 5 種類があるが、このうち、当時の気温(約 16°C)および破砕機内の温度（最高約 70°C\*2）を考慮すると、成分 A および成分 B は引火点がこれらより高いので除外することができる。残りの物質について、その総量（PC2 および PC3 それぞれ 134 個および 46 個）が気化したと仮定して、破砕機内（有効容積はホッパー1.21m<sup>3</sup>、破砕部 0.33m<sup>3</sup>、合計 1.54m<sup>3</sup>）で達成しうる濃度を計算すると表 2 のようになり、爆発性混合気を形成するために必要かつ十分な量が存在していたと判定できる。この濃度計算では、次式で蒸気が気化したときの容積  $V(\text{m}^3)$  を求め、これを破砕機の内容容積 1.54m<sup>3</sup> で除することにより、平均濃度を求めた。

$$V = \frac{R \times T \times w}{P \times M} \quad \text{①}$$

ここで、 $R(\text{m}^3\text{Pa} \cdot \text{K}^{-1}\text{mol}^{-1})$  は気体定数(= 8.31442)、 $T(\text{K})$  は温度、 $P(\text{Pa})$  は圧力、 $M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$  は分子量、 $w(\text{g})$  は電解液の質量である。

表 2 可燃性成分が気化したときの破砕機内での最大濃度

成分	質量(g)	容積(m <sup>3</sup> )	濃度(vol%)
ジメチルカーボネート	2309	0.575	37
エチルメチルカーボネート	2182	0.470	31
酢酸メチル	482	0.146	9.5

注：容積および濃度は、理想気体と仮定して標準状態（0℃，1気圧）における値を求めたものであり，実際の条件（16℃以上）では濃度はこれよりも若干増加する。

これらの物質を個別に，および混合液にして，温度を変化させて気化した蒸気と空気の混合気の着火エネルギーおよび爆発限界の測定を行った。ここで，混合液の重量比は表 2 に従い，ジメチルカーボネート 46.4%，エチルメチルカーボネート 43.9%，酢酸メチル 9.7%としたが，現実にはこの成分比で気化するとは限らないため，データの扱いには注意を要する。着火エネルギーの測定結果を図 5(a)～(d)に，また，各測定温度における最小着火エネルギーおよび爆発限界（下限界および上限界）を表 3 に示す。

なお，各温度における着火エネルギーのうち最小のものを最小着火エネルギーという。なお，六フッ化リン酸リチウムは，MSDS によれば 200℃で分解を始めるが，それ以下ではほとんど気化しないものであるから，破砕機内の想定最高温度（70℃）においても可燃性物質の蒸気の爆発特性に影響を与えるものではないと考えられる。

表3 可燃性成分の最小着火エネルギーと爆発限界

測定温度 (°C)	ジメチルカーボネート			エチルメチルカーボネート			酢酸メチル			混合液		
	MIE (mJ)	LEL (vol%)	UEL (vol%)	MIE (mJ)	LEL (vol%)	UEL (vol%)	MIE (mJ)	LEL (vol%)	UEL (vol%)	MIE (mJ)	LEL (vol%)	UEL (vol%)
16	測定不可	4.0	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	0.39	3.3	13.9	未測定	未測定	未測定
25	(0.32)	3.7	測定不可	(1.0)	2.4	測定不可	未測定	未測定	未測定	(0.28)	3.1	測定不可
40	0.23	3.6	測定不可	0.20	2.3	測定不可	0.29	3.2	14.2	0.22	2.9	測定不可
70	0.19	3.4	17.5	0.16	2.2	測定不可	0.27	3.0	14.3	0.19	2.8	測定不可

MIE:最小着火エネルギー, LEL:爆発下限界, UEL:爆発上限界

注: ()内の数値は, 最小の着火エネルギーではあるが極値ではないので, MIEとはみなさない。また, 「測定不可」は, 蒸気濃度が小さすぎて測定に適さないことを意味する。

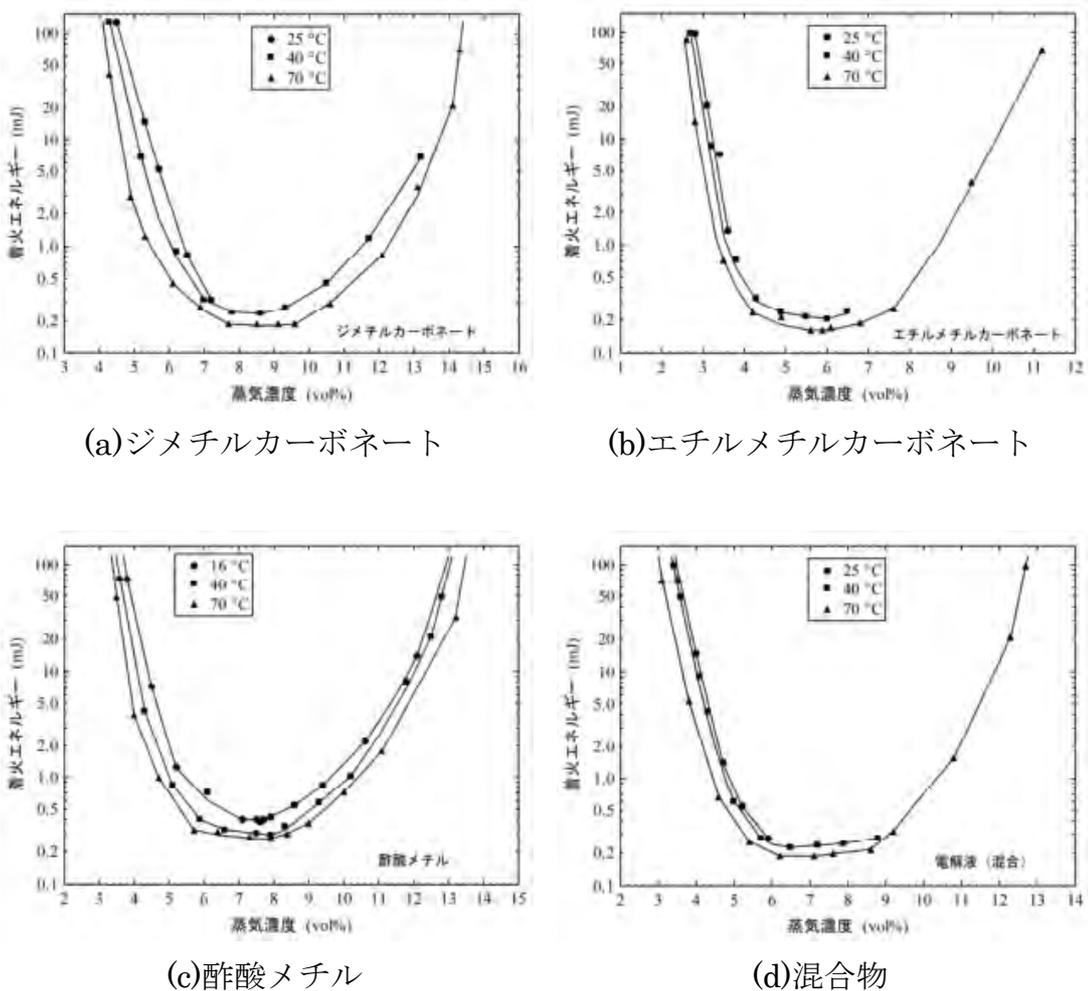


図5 可燃性成分の着火特性 (着火エネルギー)

これらの結果から得られた重要な性質は次のとおりである。

- (a)温度 16°Cでは、酢酸メチルだけが爆発性混合気を形成し、0.39mJ 以下で着火する可能性がある。
- (b)温度 25°Cでは、どれもが爆発性混合気を形成する可能性があるが、1mJ 未満の放電エネルギーで着火するものはジメチルカーボネート(0.32mJ)と酢酸メチル(0.39mJ 以下)だけである。混合液の蒸気は 0.28mJ 以下で着火する可能性がある。
- (c)温度 40°Cでは、どれもが爆発性混合気を形成する可能性がある。特に、エチルメチルカーボネートは、最小着火エネルギーが 0.20mJ 以下であり、静電気感度が最も高い。混合液の場合でも 0.22mJ 以下で着火する可能性がある。
- (d)温度 70°Cでは、ジメチルカーボネートおよびメチルエチルカーボネートの最小着火エネルギーはそれぞれ 0.19mJ および 0.16mJ 以下となり、静電気感度が更に高くなる。混合液の場合でも 0.19mJ 以下で着火する可能性がある。

### 3.2.2 ダスト

電池を破碎後のダストの全体、粉粒体（目開き 250 $\mu$ m の網を通過したもの）およびセパレータの写真を図 6(a)～(c)に示す。

ダストには様々なものが含まれているが、このうち可燃性を有するものは図 6(b)に示す粉粒体である。成分表からみて、黒鉛およびアセチレンブラックが主体と考えられる。

これについて、最小着火エネルギー、爆発下限界および爆発特性を測定した。なお、通常、この種の測定においては 200 メッシュ（目開き 75 $\mu$ m）の網を通過したものを試料として用いるが、本件では 200 メッシュを通過した量が僅かで試験に供することができなかつたため、目開き 250 $\mu$ m の網を通過したものをそのまま使用することとした。

#### (1)最小着火エネルギー

最大 1J までの放電エネルギーで着火しなかつた。したがって、静電気が着火源となった可能性はない。

#### (2)爆発下限界

10J の交流火花を用いた爆発下限界は 210g/m<sup>3</sup>であった。

#### (3)爆発の強さ

爆発の強さに関する特性は、表 4 に示すとおりであった。

表 4 粉粒体の粉じん爆発の強さ

測定項目	測定値
最大爆発圧力 $P_{\max}$ ( $\times 10^2$ kPa,Gauge) (平均値)	7.7
最大圧力上昇速度 (最大値) $(dP/dt)_{\max}$ [ $\times 10^2$ kPa/s] (平均値)	454
爆発指数 $K_{St}$ [ $\times 10$ kPa $\cdot$ m/s] (平均値)	141
爆発クラス	St 1

(注) 爆発クラス St は、 $K_{St}$ によって次のように分類される。St0:  $K_{St}=0$  (爆発せず), St1:  $1 \leq K_{St} \leq 200$  (弱い爆発), St2:  $201 \leq K_{St} \leq 300$  (強い爆発), St3:  $K_{St} \geq 301$  (激しい爆発)

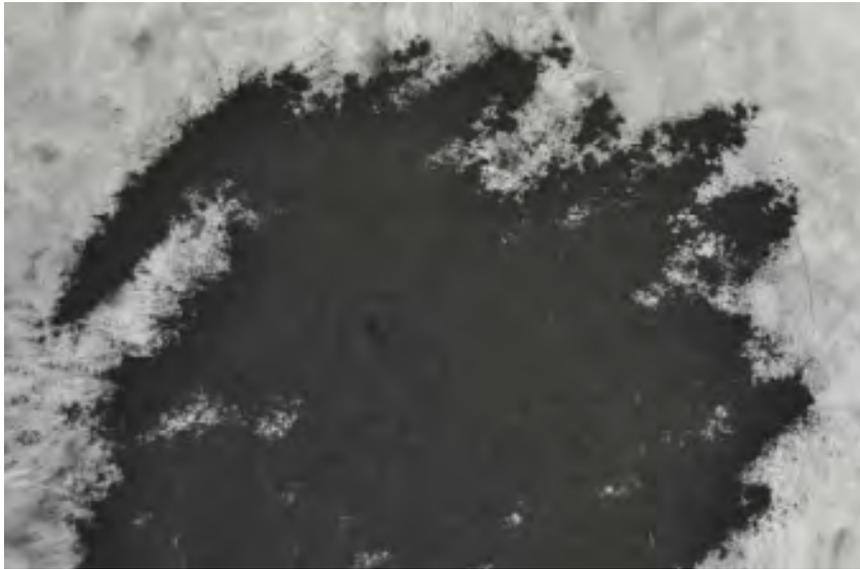
ここで、爆発指数  $K_{St}$  は次式で計算される数値であり、爆発の強さの判定指標としてよく用いられる。 $K_{St}=141$  は「弱い爆発」(爆発クラス 1) に分類される。

$$K_{St} = (dP / dt)_{\max} \times V^{1/3} \quad \text{②}$$

ここで、 $V(\text{m}^3)$ は爆発試験容器の内容積である。以上の結果から、粉粒体は比較的着火しにくく、爆発力も弱いものであることがわかる。



(a)ダスト全体



(b)粉粒体



(c)セパレータ

図6 破碎後のダストに含まれる固形成分

\*2 破碎機内の温度は実測結果ではなく、現場技術者から聴取したものである。  
災害発生時の温度は不明である。

## **4.着火源の特定と着火機構の推定**

破碎時に発生する摩擦火花または投入時にゴムシートからの静電誘導で帯電した電池からの静電気放電のどちらかが着火源となった可能性があるが、当時の作業状況を考慮すると後者である可能性が高いと推定される。以下、その根拠となった実験事実を述べる。

### **4.1 破碎時の摩擦熱・摩擦火花**

#### **4.1.1 摩擦熱・摩擦火花の発生状況**

再現見分で撮影されたビデオ映像\*3では、図 7 に示すように、破碎時にカッターチップと電池との摩擦・せん断の際に火花が発生することが確認されている。この火花は破壊時のエネルギーによって高温となった微細な破片によるものである。同時に、カッターチップまたは電池本体も摩擦熱を生じているはずであるが、ビデオでは赤熱を生じている場所は見つからなかった。摩擦火花の発生状況からみて、カッターチップと電池の接触はランダムとみなせるので、カッターチップの同一箇所が長時間加熱される可能性は低いと考えられた。そこで、摩擦火花による着火だけを検討対象とすることとした。

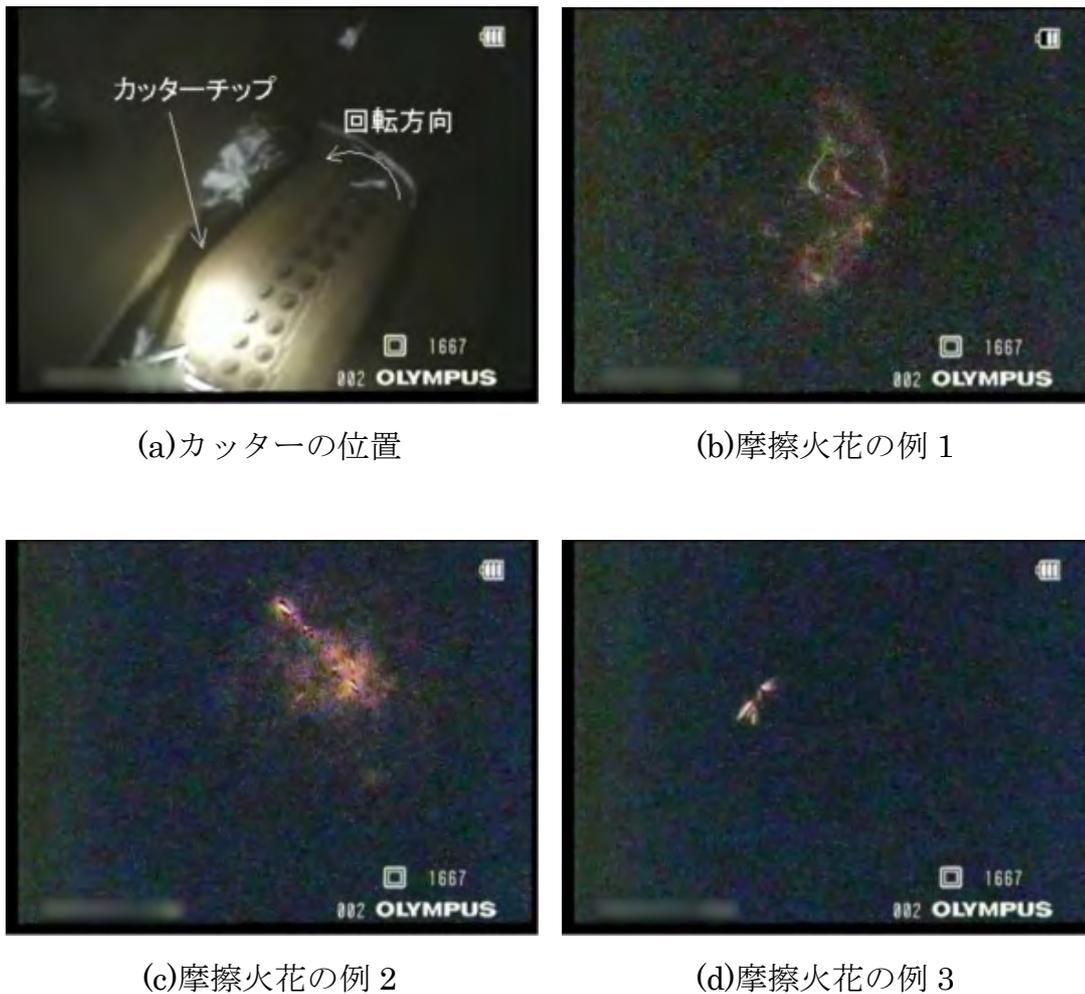


図 7 電池を破碎中の摩擦火花の例

#### 4.1.2 実験方法

一般に、摩擦火花は、(1)可燃性ガス・粉じんに投射されて着火、または、(2)摩擦表面が高温化し、可燃性ガス等の発火温度に達して着火のいずれかの機構で着火する。火花による電解液への着火性を実機で再現実験することは困難であるので、グラインダを用いて摩擦火花を発生させ、着火実験を行うこととした。

実験装置の構成を図 8 に示す。回転中のグラインダに電池を強く押しつけて火花を発生させ、金属皿に入れた電解液に着火を試みた。グラインダの回転に誘引されて発生した気流が金属皿に向かって吹くため、防風用として火花が通る必要最小限の大きさにスリットを開けたアクリル板を設置した。気流の影響

が十分に小さいことは、圧電素子を使用した火花発生器（通称、チャッカマン）を用いて金属皿の電解液を着火させて確認した。また、気化を促進させるため、ヒータを用いて液温を最高 70℃まで上昇させた。実験試料には酢酸メチルを選じた。これは、酢酸メチルが三種類の電解液（ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよび酢酸メチル）のなかで最も揮発性が高いので液面上方に爆発性混合気を容易に形成すると見込まれること、および、各電解液の発火点がほぼ等しい（約 450℃）ので、電解液を代表するものとして相応しいと判断したためである。さらに、比較用として石油ベンジン（引火点-26℃以下、発火点 223℃）も使用した。

摩擦物として、電池(PC2)および鉄の棒を使用した。実験室内の気温は 15℃であった。

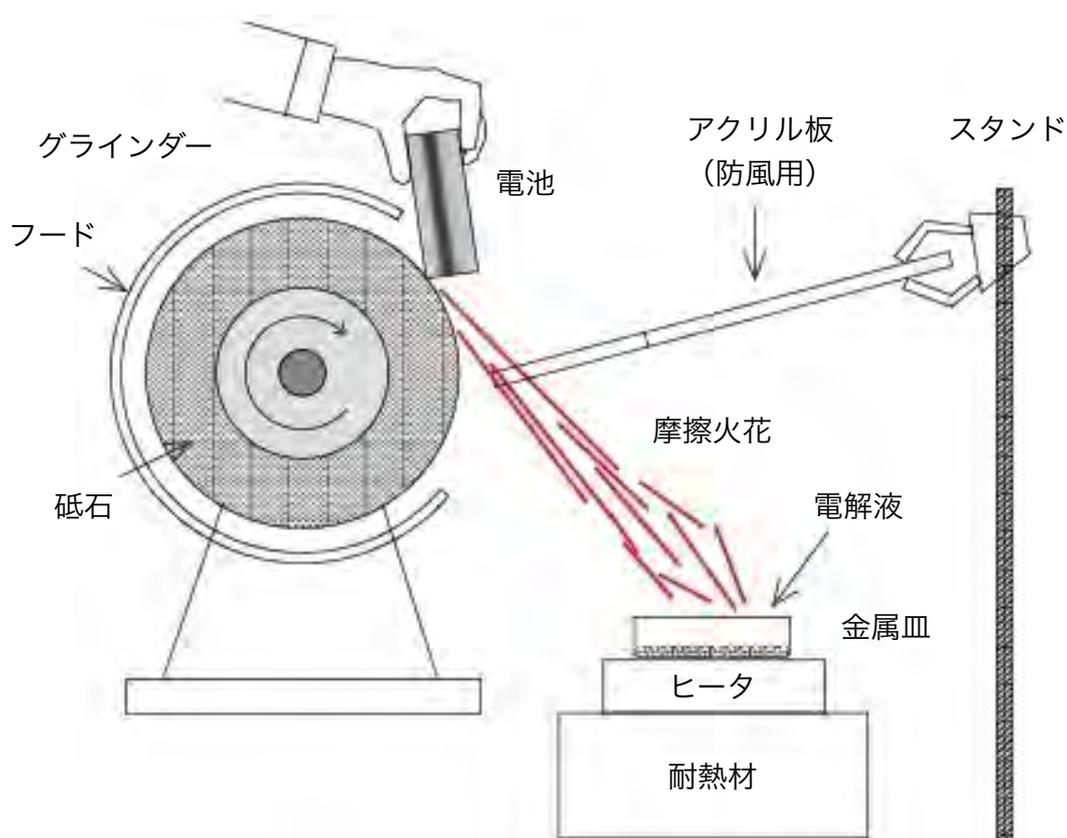


図 8 グラインダとの摩擦火花による電解液着火実験

#### 4.1.3 実験結果と考察

着火実験の結果、図 9 に示すように、石油ベンジンは液温 15℃において電池

および鉄の棒の火花で着火したが、酢酸メチルは、液温 15～70℃において、延べ 5 時間以上にわたって実験を行ったが、電池または鉄の棒のいずれの火花でも着火することはなかった。石油ベンジンに着火しながらも、酢酸メチルには着火しなかったことは、両者の発火点の違いに起因するものと考えられる。この実験結果から、破碎機内での摩擦火花では電解液蒸気に着火不能と結論することはできないが、摩擦火花で容易に着火するものではないことが示唆される。



(a)石油ベンジン（比較用）－着火



(b)電解液（酢酸メチル）－着火せず

図 9 摩擦火花による電解液着火実験のようす (30FPS)

## 4.2 静電気と放電・着火

一般に、静電気放電は極めて効率のよい着火源である。実験結果（表 3）からもわかるように、電解液の蒸気は、条件によっては 0.2mJ 以下の静電気放電のエネルギーで着火する。この値は、手作業においても容易に発生するものであるので、本災害において、着火性のある静電気放電が発生するか、様々な観点から検討を行った。

### 4.2.1 人体帯電の可能性

前述のように、被災者は何ら静電気の帯電防止対策を行っていなかったため、人体帯電の可能性について検討する。一般に、人体の帯電は、次の機構で生じる。

#### (1)歩行

靴または床が不導体である場合、歩行、すなわち靴と床の摩擦によって静電気が発生し、その電荷が人体へ移動して帯電する。

#### (2)着衣の摩擦

着衣が外部の物体と摩擦したとき（例えば、椅子に座った場合）、または、脱衣したときに静電気が発生し帯電する。

#### (3)静電誘導

人体が帯電した物体に接近したとき、静電誘導を受けて帯電する。

以上の機構について逐次検討する。まず、(1)については、被災者はプラスチック製のパレット上に安全靴を履いて立っていた。パレット、靴ともに不導体であるが、作業内容および場所の狭隘さから判断して、被災者は作業中は頻繁に足を動かすことはなかったと考えられるので、静電気の発生はほとんどなかったと推定される。次に、(2)については、着衣が他の物体と接触・摩擦することはほとんどなく、また、脱衣もしなかったため、これも可能性は低いと判定される。最後に、(3)については、もし、ゴムシートが帯電していれば、これによる静電誘導によって帯電する可能性はあるが、後述の実験結果からみて、誘導電荷による電位上昇は極めて小さいと考えられること、および、電池の投入作業中、被災者は片手でふた（金属製）を掴んでいたためボンディング（電気導通すること）された状態にあり、仮に帯電しても瞬時に電荷は消滅すると考えられる。したがって、これもまた可能性は小さい。

以上のように、人体が帯電した可能性は極めて小さいと考えられ、また、万一、強く帯電したとしても破砕機の外では電解液蒸気の濃度および粉じんの濃度は、ゴムシートとふたによって遮られるので爆発下限界以下であったと推定され、人体からの静電気放電が着火源となった可能性は極めて低いと判定される。

#### 4.2.2 セパレータの帯電の可能性

セパレータは、ポリプロピレンまたはポリエチレンのシート状（厚さ 0.1mm）の物体であり、電池内に含まれるなかでは唯一の不導体である。再現見分において、電池が破砕されるとセパレータは、図 6(c)のように、幅 1cm 以下、長さ 4cm 以下の短冊状に引きちぎられ、破砕機内部でカッターの回転で生じた気流で長時間舞上げられることが確認されている。

しかしながら、セパレータは不導体であるので、帯電の可能性はあるものの、その表面積が小さいため、多くの電荷を蓄積することはできない。通常、50cm<sup>2</sup>未満の不導体は、水素等のごく一部の物質を除いて、ガス・蒸気の着火源とはならないことがわかっており（静電気安全指針 2007）、本件においては、セパレータが仮に強く帯電したとしても、着火性放電を生じることはなかったと判定される。

#### 4.2.3 ゴムシートの帯電と電池の誘導帯電の可能性

構造上、被災者が破砕機へ電池を投入する際には、必然的にゴムシートに接触する。災害発生前は、ゴムシートの重量は約 7kg であったことから、これを押し広げるため、電池とゴムシートは強く摩擦したと考えられる。ゴムシート（図 3）の表面を観察すると、図 10 に示すように、無数の擦過痕が残されていた。これは、必ずしも電池との衝突・摩擦だけで形成されたことを意味するものではないが、投入物とゴムシートが激しく擦れ合ったことを示唆している。

以上の作業状況を考慮して、ゴムシートと電池が摩擦したときのゴムシート表面電位、および、帯電したゴムシートからの静電誘導で電池に生じる電荷を測定し、着火源となった可能性を検証することとした。

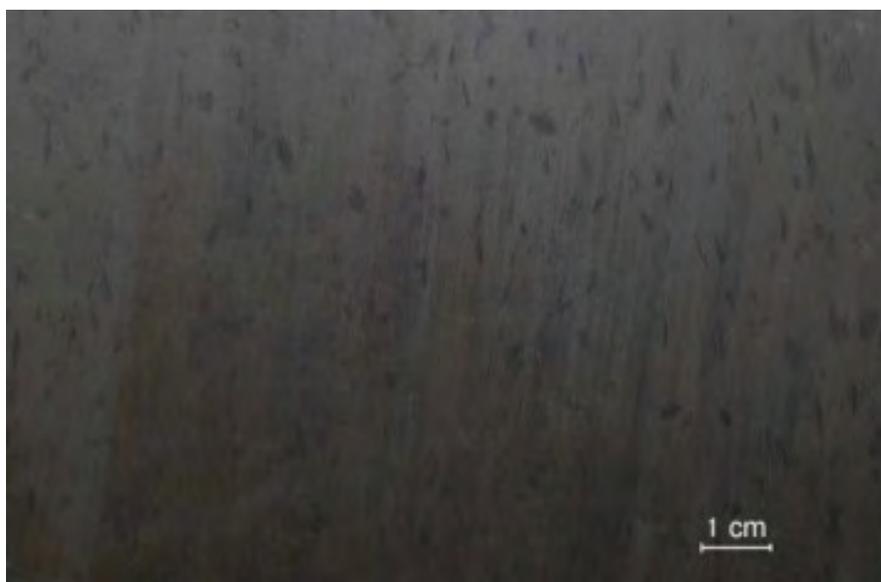


図 10 ゴムシート表面の擦過痕

#### 4.2.4 実験方法

実機の投入口を模擬して、図 11 に示すように、門形のスタンドにゴムシートを取り付け、これと電池（PC2 および PC3）の摩擦によるゴムシートの電位測定および帯電したゴムシートによる電池の誘導帯電の測定を行った。まず、ゴムシートと電池の摩擦は、図 12(a)に示すように、電池で約 20cm×20cm の領域を数回擦り、その後、図 12(b)に示すように、表面電位計（春日電機 KSD-0103、測定距離 5cm で校正済み）で電位を測定した。当時の作業状況を考慮して、3～5 分程度連続的に行った。また、ゴムシートは、被災したゴムシート（イソpreneゴム製。以下、IR という。）の他に、比較用として天然ゴム（以下、NR という。）およびクロロpreneゴム（以下、CR という。）を使用した。

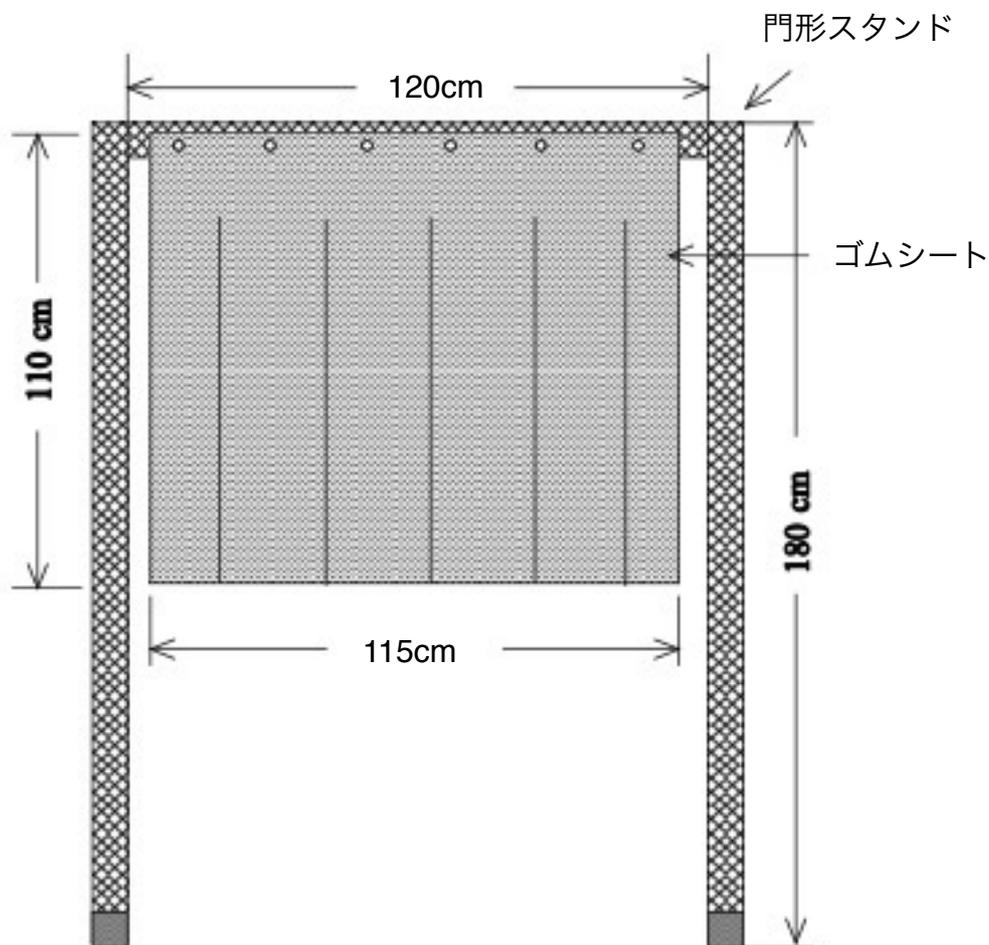


図 11 破砕機投入口の模擬実験装置

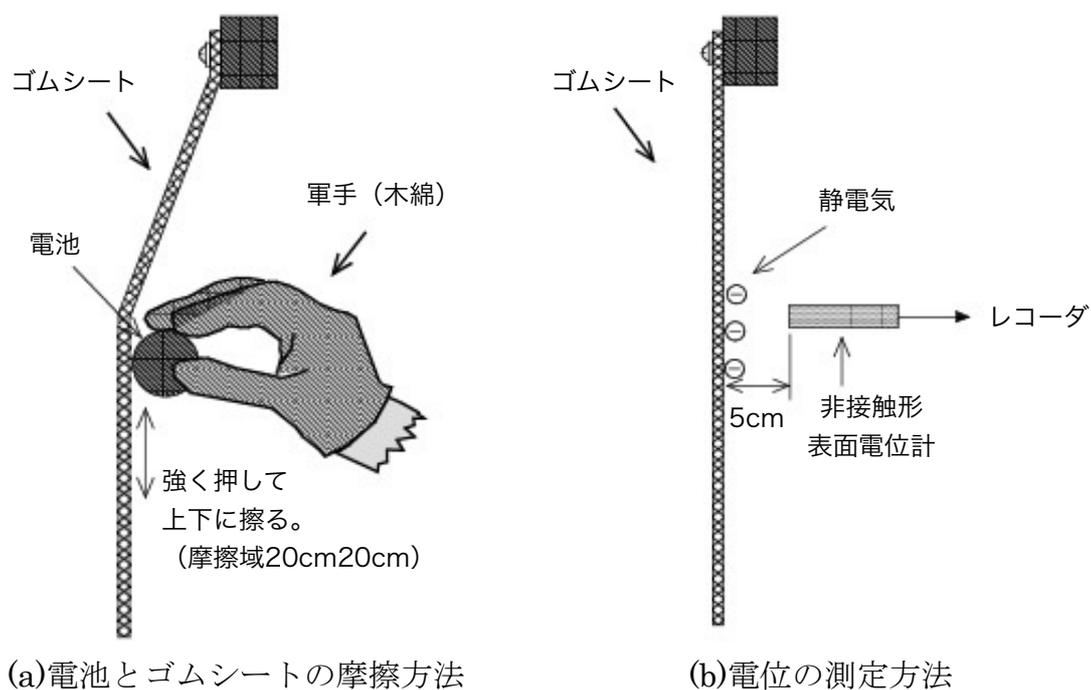


図 12 ゴムシートの摩擦帯電実験

次に、図 13 に示すように、ゴムシートをコロナ放電装置（春日電機 JKP-3）を用いて帯電させ、これに向かって手で持った電池を軽く接触させ、直後に、電池を放してファラデケージ<sup>4</sup>に落下させて電荷を測定した。この実験では、IR シートは爆風によって大部分が欠損しているため、NR シートを用いた。

最後に、帯電した電池から発生する火花放電によって、電解液蒸気が着火するか否かを確認するため、図 14 に示すように、金属皿に酢酸メチルを入れ、直流電源を用いて帯電させた電池を金属皿に接触させて火花放電を発生させ、酢酸メチル蒸気に着火を試みた。

#### 4.2.4 実験結果と考察

##### (1) ゴムシートの表面電位

図 15 は、IR シートを電池で摩擦したときの電位のうち、各温湿度条件で最も高い値となったものをプロットしたものである。低温であるほど到達電位も高くなることからわかる。すべてのゴムシートについて、その最高電位をまとめたものが表 5 である。IR, NR, CR の順に、また、同湿度(50%RH)では温度が高くなるほど最高電位は低くなっていく。ただし、IR と NR は、成分が似ているためほぼ同じような電位を示す。温度による電位の変化は表 6 および表 7 に

示すように、体積抵抗率および表面抵抗率の温度依存性（温度が高くなるにつれて抵抗率は小さくなる）に基づくものと考えられる。この実験結果で重要なのは、災害発生時の気象条件とほぼ同じ 16℃において、電池との摩擦によってゴムシートの表面が-18kV 以上の高い電位になるということである。

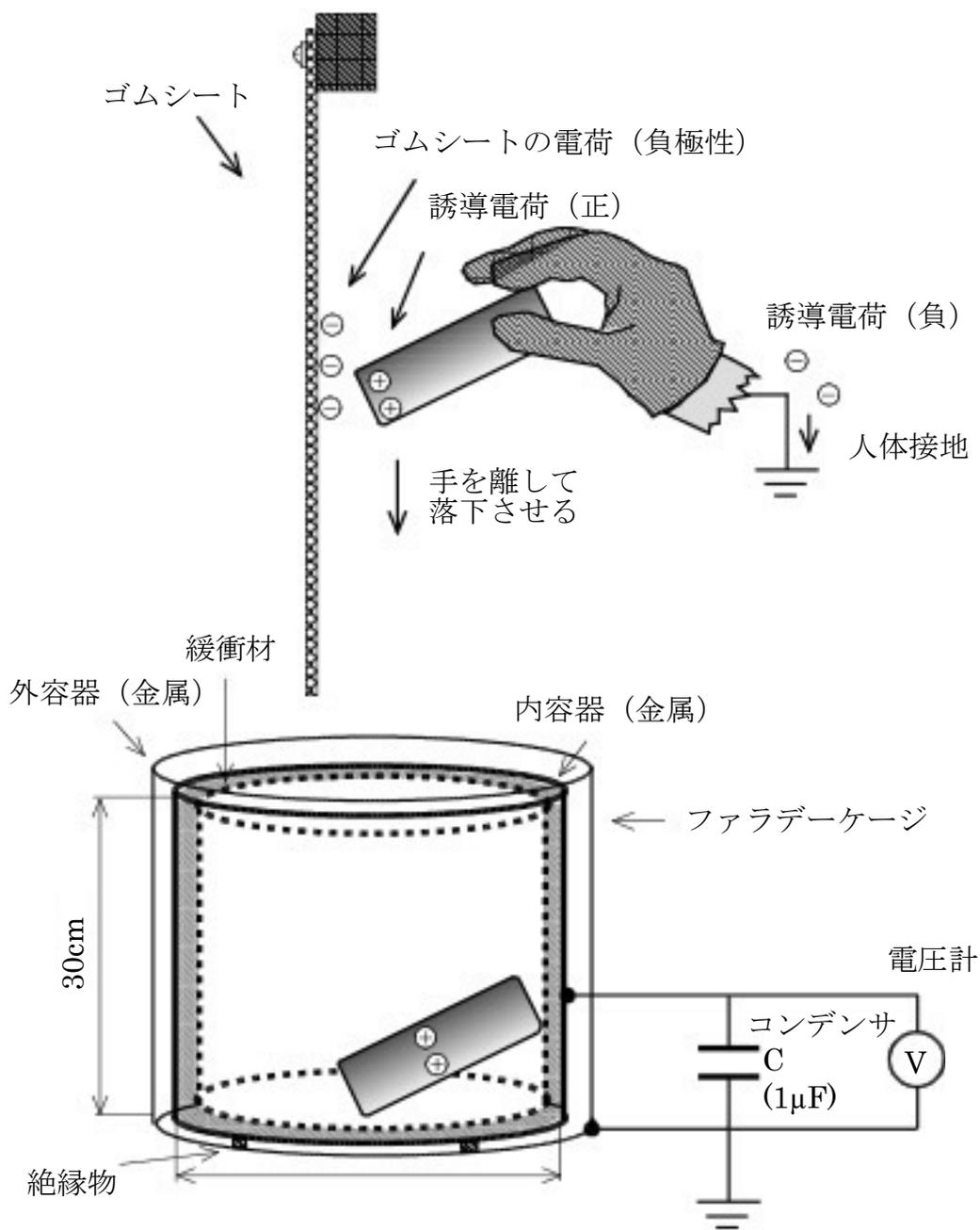


図 13 帯電したゴムシートによる電池の静電誘導電荷測定

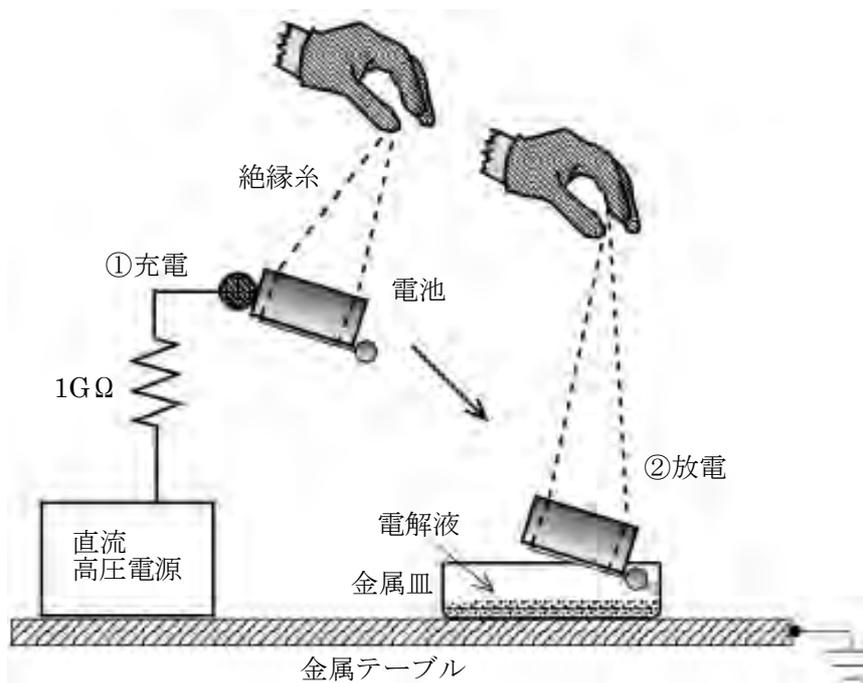


図 14 帯電した電池による電解液蒸気の着火検証実験  
(注：放電を確実に起こすために、球電極を取り付けている。)

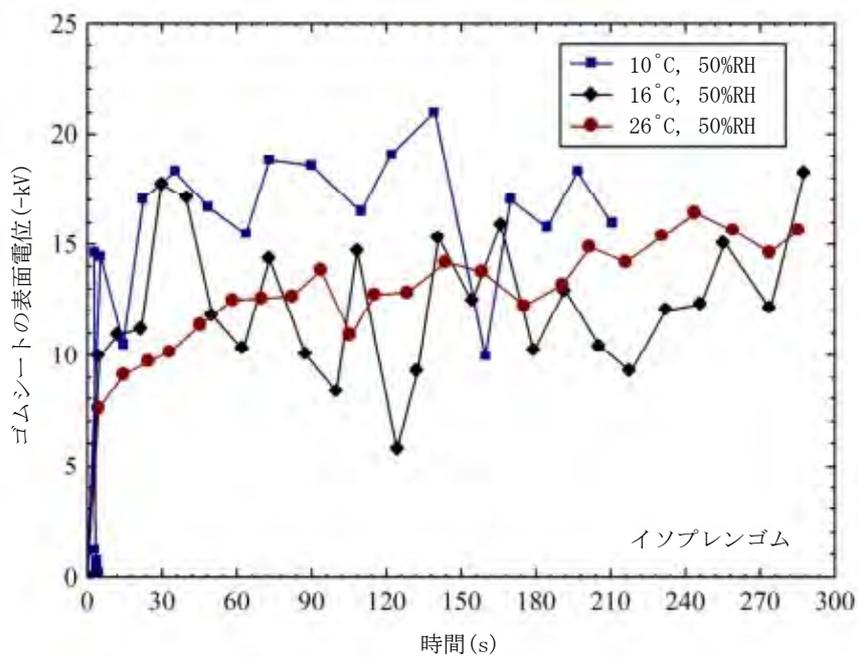


図 15 イソプレングムシート（災害時のもの）と電池の摩擦によって発生した静電気

表5 電池との摩擦で発生したゴムシートの表面電位

ゴムシート	電位 (最大値)		
	10°C, 50%RH	16°C, 50%RH	26°C, 50%RH
イソプレンゴム	-21.0	-18.2	-14.4
天然ゴム	-17.4	-15.4	-13.4
クロロプレンゴム	+2.8	+2.0	+1.5

表6 ゴムシートの体積抵抗率

ゴムシート	体積抵抗率( $\Omega \cdot m$ )		
	10°C, 50%RH	16°C, 50%RH	26°C, 50%RH
イソプレンゴム	$8.3 \times 10^{11}$	$5.8 \times 10^{11}$	$1.4 \times 10^{11}$
天然ゴム	$1.5 \times 10^{12}$	$4.8 \times 10^{11}$	$1.4 \times 10^{11}$
クロロプレンゴム	$1.6 \times 10^{11}$	$1.6 \times 10^{11}$	$1.5 \times 10^{11}$

表7 ゴムシートの表面抵抗率

ゴムシート	表面抵抗率( $\Omega$ )		
	10°C, 50%RH	16°C, 50%RH	26°C, 50%RH
イソプレンゴム	$9.1 \times 10^{12}$	$7.3 \times 10^{12}$	$5.1 \times 10^{12}$
天然ゴム	$1.9 \times 10^{13}$	$7.7 \times 10^{12}$	$7.5 \times 10^{12}$
クロロプレンゴム	$1.2 \times 10^{13}$	$8.9 \times 10^{12}$	$6.9 \times 10^{12}$

## (2)誘導電荷と着火性の検討

帯電したゴムシートから電池 (PC2 および PC3) へ誘導する電荷量に関する実験結果を図 16 に示す。同図には、所定の表面電位 (10kV, 12kV, 16kV および 20kV) ごとに 5 回以上の測定を行い、その最大値、最小値および平均値を示している。当然、表面電位が高いほど電荷量も大きくなる。また、サイズの大きな PC2 の方が PC3 よりも電荷量が大きい。

ここで、電解液の蒸気を着火するために必要な電荷  $Q$  を検討する。3.2.1 の測定結果から、破砕機の内部の温度によって着火する電解液の種類および着火エネルギーは異なる。爆発発生時の温度に関する正確な情報はないが、現場技術者の証言によれば、平常運転時には最高 70°C に達するとのことであり、すべての電解液が静電気放電で着火するほどの蒸気濃度となる温度は約 40°C であるの

で、爆発発生時の温度を 40°C と仮定しても差し支えないであろう。すると、電解液のうち最も小さい最小着火エネルギーを示すのはエチルメチルカーボネートであり、その値は、表 3 からわかるように 0.20mJ である。したがって、0.20mJ 以上の静電エネルギーが電池に蓄積するための電荷を求めればよい。なお、前述の警察の再現見分においても、数分の稼働後に破砕機内部の温度が 40°C 以上となることが確認されているので、この事実からもこの仮定は妥当と考えられる。

電池(PC2)の静電容量は、空間にあるときは 3.2pF であるが、落下して他の金属物体（破砕機のカッター、筐体等）に接近するとそれとの間にも静電容量が発生するため、その分だけ増加する。この増加分は、電池と他の金属物体との位置関係（距離、角度等）によって異なるが、放電直前には 1.8pF としても大差はないであろう。そこで、放電直前の電池の静電容量  $C$  を  $3.2 + 1.8 = 5\text{pF}$  と仮定する。

したがって、着火の条件は、

$$W = \frac{Q^2}{2C} \geq 0.2 \times 10^{-3} \text{ J} \quad \text{③}$$

であり、これから  $Q \geq \sqrt{2 \times 5 \times 10^{-12} \times 0.2 \times 10^{-3}} = 45\text{nC}$  となる。

すなわち、電池が 45nC 以上に帯電していれば、それからの火花放電によって電解液の蒸気が着火する可能性がある。図 16 によれば、ゴムシートが約 16kV 以上に帯電すれば 45nC 以上が得られることがわかる。

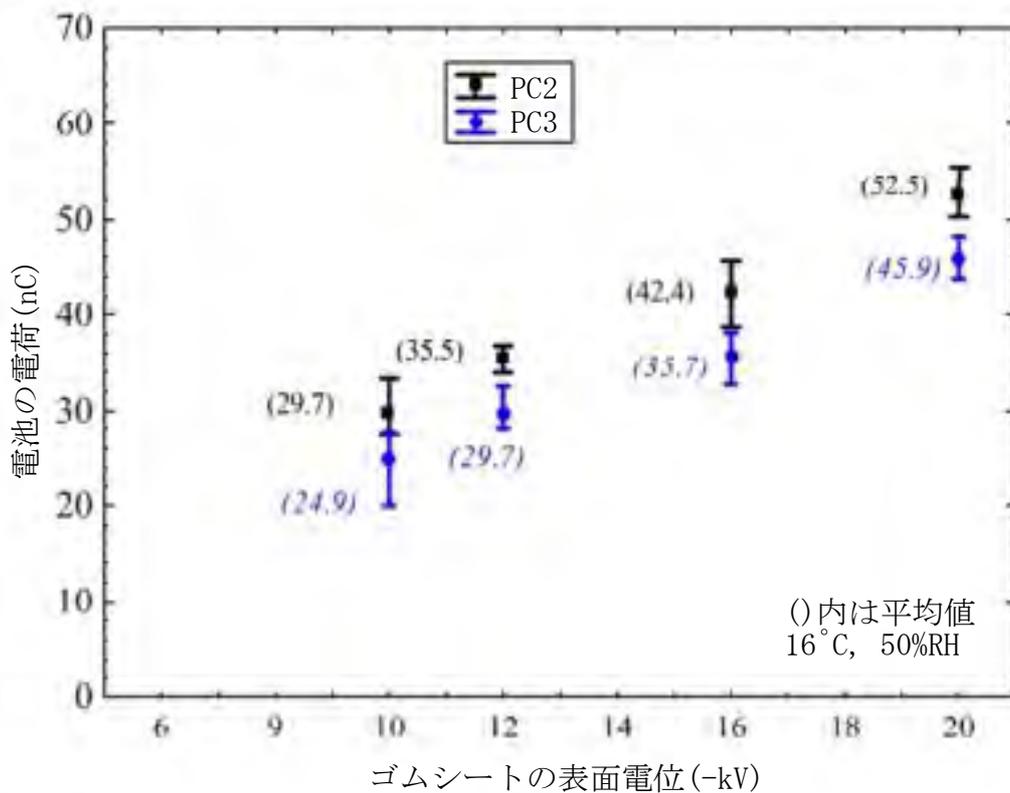


図 16 帯電したゴムシートからの静電誘導による電池の電荷

### (3)着火実験

実際に電池(PC2)を 20kV に帯電させて石油ベンジンおよび酢酸メチル蒸気に着火させたようすを図 17(a)および(b)に示す。この方法は、開放容器を用いるので液面上方の蒸気濃度は安定していない。したがって、定量的な測定には向かないが、帯電した電池からの火花放電で可燃性蒸気が着火することを証明するには十分である。



(a)石油ベンジン（比較用）



(b)電解液（酢酸メチル）

図 17 帯電した電池からの火花放電による蒸気の着火（室温 20℃）（30FPS）

\*3 再現見分では，ホッパー側面に穴を開け，ファイバースコープを挿入し，暗視モードで観測した。

\*4 電荷  $Q(C)$ は，コンデンサの静電容量  $C(F)$ および電圧  $V(V)$ を用いて， $Q=C \times V$ で計算される。

## 5.災害発生機構の推定（結論）

実験結果をもとに，最も確からしいと考えられる着火・爆発の発生機構は次のとおりである。

破砕機により破壊された電池から内容物である電解液が漏出し，破砕機内部温度の上昇に伴い気化したが，集じん機を稼働していなかったため滞留し，爆発性混合気を形成した(1)。集じん機のゴムシートと電池の摩擦によりゴムシートが帯電し，この帯電により電池に静電誘導による帯電を生じた(2)。電池に帯電した電荷が上記爆発性混合気内で火花放電し，爆発が発生，作業員が被災した(3)。

以下に(1)～(3)の経緯について詳細に論じる。

### (1)電池の投入と爆発性混合気の形成

図 18 に示すように，作業員が電池を投入すると，破砕機のカッターによって

電池が破壊され、内容物である電解液が漏出する。作業開始直後は、内部の温度が 16°C以下であったため、酢酸メチルだけが活発に気化したが、やがて内部の温度が上昇し、40°C以上になると、電解液の主要成分であるジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートも急速に気化し、爆発性混合気が内部に形成された。後述のように、三種類の電解液がすべて気化すると、蒸気の発生量は  $5.67 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{s}$  であるので、破砕機内部の蒸気濃度が最も着火しやすい 8vol%に達するために要する時間は約 22 秒である。破砕中はカッターの回転に伴って気流が発生するので、場所によって濃度は異なるが、なかには 0.20mJ 程度で着火する濃度もあったと推定される。また、粉じんも大量に発生し、爆発下限界を超える粉じん濃度となった可能性はあるが、その場合でも蒸気と比較すると着火感度はかなり低いものであった。電池の破砕時に摩擦火花の発生はあったが、この火花では電解液および粉じんを発火温度（約 450°C）以上とすることは困難であり、これによる着火はなかったと考えられる。

一方、作業員は投入中にはふたの縁を掴んでいたため、破砕機と導通状態にあり、静電気帯電はしなかった。

なお、爆発性混合気形成の重要な要因として、たまたま集じん機を稼働していなかったため、破砕機内部の換気がほとんど行われなかったことが挙げられる。そこで、集じん機を稼働していた場合の爆発混合気形成の可能性について、以下に検討する。

破砕機内部の容積を  $V_c(\text{m}^3)$ 、集じん機の吸引流量（換気流量）を  $Q_d(\text{m}^3/\text{s})$ 、電解液蒸気の発生量を  $q(\text{m}^3/\text{s})$  とする。電解液は漏出後直ちに気化して破砕機内部に均等に分布し、かつ、集じん機による換気が一様である仮定すると、破砕機内部の電解液蒸気の濃度  $C_c(\text{vol}\%)$  は次式で表すことができる（微分方程式を  $t=0$  で  $C_c=0$  の初期条件で解いた結果である。）。

$$C_c = \frac{q}{Q_d} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{Q_d}{V_c} t\right) \right\} \times 100 \quad \text{④}$$

集じん機の最大風量は、性能表から 100m/min=1.67m/s であるが、吸気ホースは二分され、図 1 に示すように、一方はホッパー（直径 150mm）に、もう一

方はダストシューター下部（直径 200mm）に接続されていた。したがって、両ホース内の流速が等しいと仮定すると、ホッパーに接続されたホースの流量  $Q$  は  $1.67\text{m/s} \times (9/25) = 0.6\text{m/s}$  となる。一方、破碎機内部温度を  $40^\circ\text{C}$  とすると、表 2 および式①から、180 個の電池に含まれる三種類の電解液がすべて気化したときの容積は  $1.36\text{m}^3$  であるから、180 個を 4 分間 =  $240\text{s}$  で処理したとすると、平均として  $q = 1.36\text{m}^3 / 240\text{s} = 5.67 \times 10^{-3}\text{m}^3/\text{s}$  となる。したがって、上式から、 $t = 240\text{s}$  のときの濃度は、 $C = 0.95\text{vol}\%$  であり、これは爆発下限界（混合液の場合  $2.9\text{vol}\%$ ）の約  $1/3$  である。したがって、集じん機が稼働しておれば、破碎機内部が換気されて爆発性混合気は形成されなかったと考えられる。

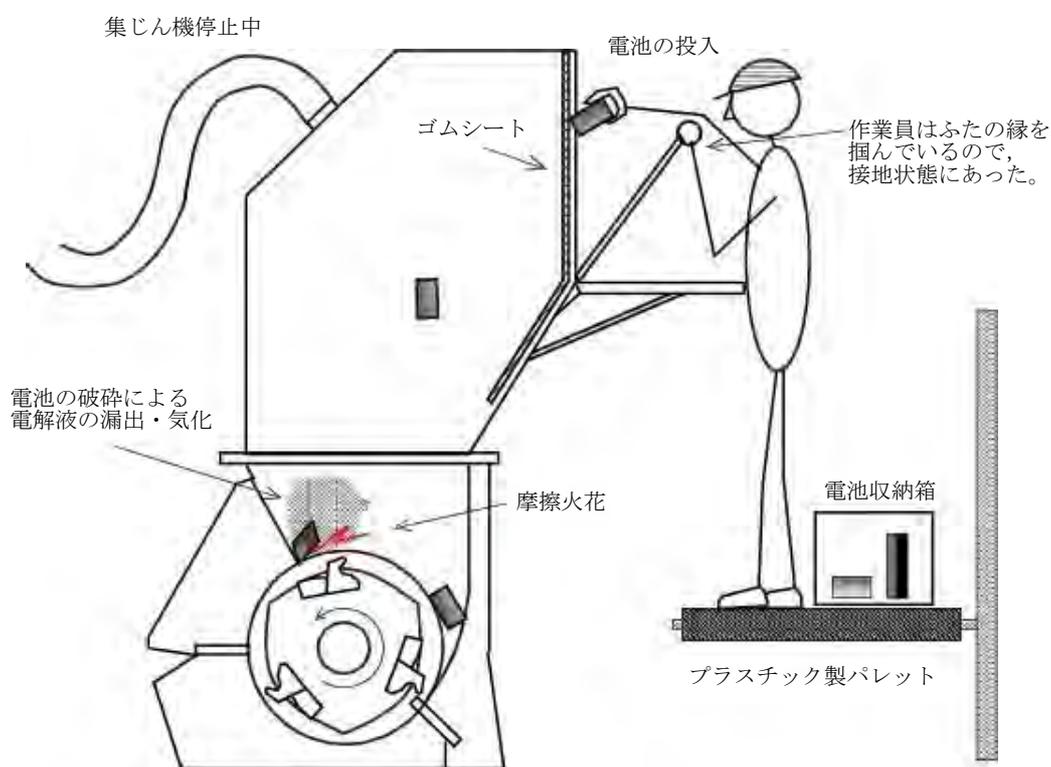


図 18 電池の投入と破碎機内部での爆発性混合気の形成

## (2) 静電気の発生と電池の帯電

ゴムシートはイソプレンゴム製であり、図 19(a)に示すように、電池（筐体はニッケルメッキスチール）との摩擦によって負極性（マイナス）に帯電する。電池を投入するたびに摩擦が繰り返し起こるので、ゴムシートの電位は次第に大きくなり、ついには  $-18\text{kV}$  以上に達したと考えられる。一方、電池も摩擦の

際に正極性（プラス）の静電気が発生するが、作業員の手が触れている間は、作業員の体を経由して漏洩するので、この電荷は電池には蓄積されなかった。

しかし、図 19(b)に示すように、摩擦静電気の外に、ゴムシートからの静電誘導による電荷（プラス）は発生しており、作業員の手から放たれると、その電荷を保持したまま落下する。電池一個が有する電荷および放電エネルギーの最大値はそれぞれ 50nC 以上および 0.25mJ 以上であったと推定される。

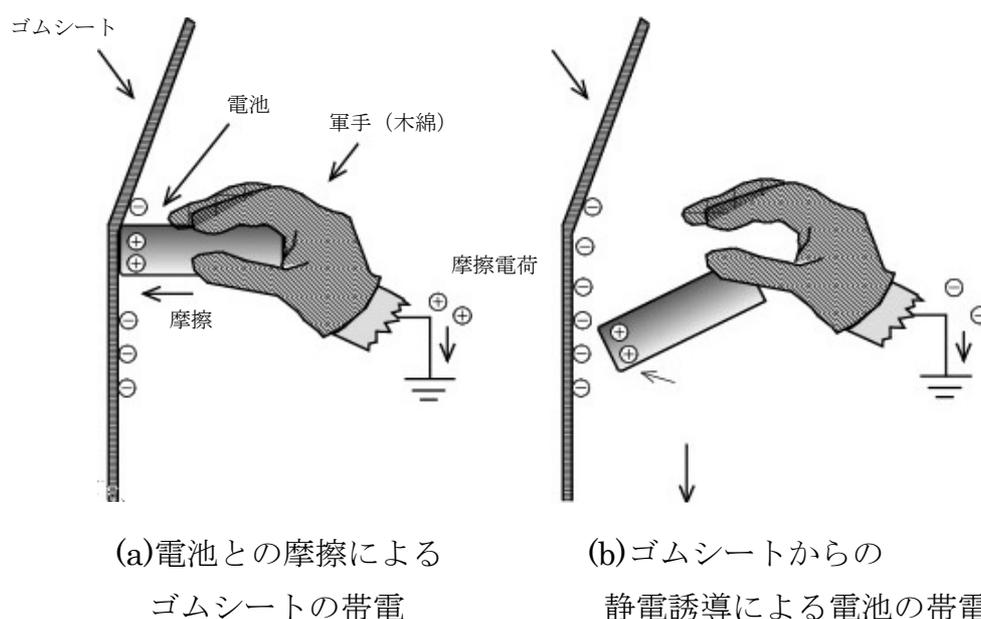


図 19 電池の帯電機構（静電誘導）

### (3)電池からの放電による爆発

作業開始から約 4 分後、180 個目の電池を投入し、ふたを閉めた直後に爆発が発生した。図 20 に示すように、落下した電池が、たまたま最小着火エネルギー程度の蒸気濃度となっていた場所に落下し、内部導体に接触直前に火花放電が発生したためと考えられる。爆風圧によってふたが開いて作業員の頭部を直撃し致命傷となった（図 21）。着用していた安全帽も破壊された。このときのふたに作用した力は定かではないが、爆風圧を  $1\text{kgf/cm}^2$  と仮定すると、ふたの面積が  $65\text{cm} \times 115\text{cm} = 7,475\text{cm}^2$  であるから、 $7,475\text{kgf}$ （7 トン超）となる。すなわち、瞬間的に数トンの力がふたに作用したため、作業員の腕力では当然支えきれずに頭部を直撃し、その全運動エネルギーが被災者の頭部の一点に集中する結果となった。このときの爆風によってゴムシートも引きちぎられ、図 3 の

ように、極く一部しか残らなかった。なお、投入口から爆風が放出して圧力の上昇が抑制されたため、破碎機他の部分は変形もなくほぼ無傷であった。

ここで、電池が落下に要した時間を推算する。

空気の抵抗を無視すると、初速度ゼロでの自由落下する物体の  $t$ (s)後の速度  $v$ (m/s)および落下距離  $d$ (m)は次のように表される。

$$v = gt \quad (5)$$

$$d = 1/2gt^2 \quad (6)$$

ただし、 $g$ は重力加速度である。

したがって、落下距離を  $H$ (m)とすると、それに要する時間  $T$ (s)およびそのときの落下速度  $V_f$ (m/s)は次のようになる。

$$T = \sqrt{\frac{2H}{g}} \quad (7)$$

$$V_f = gT \quad (8)$$

$H=1.5\text{m}, g=9.8\text{m/s}^2$ として計算すると  $T=0.55\text{s}, V=5.4\text{m/s}$ となる。すなわち、電池は投入から約 0.5 秒後にカッターに到達する。電池からの静電気放電が着火源と仮定すると、投入後にふたを閉めた直後に爆発したという時間的順序関係も首肯できるものとなる。

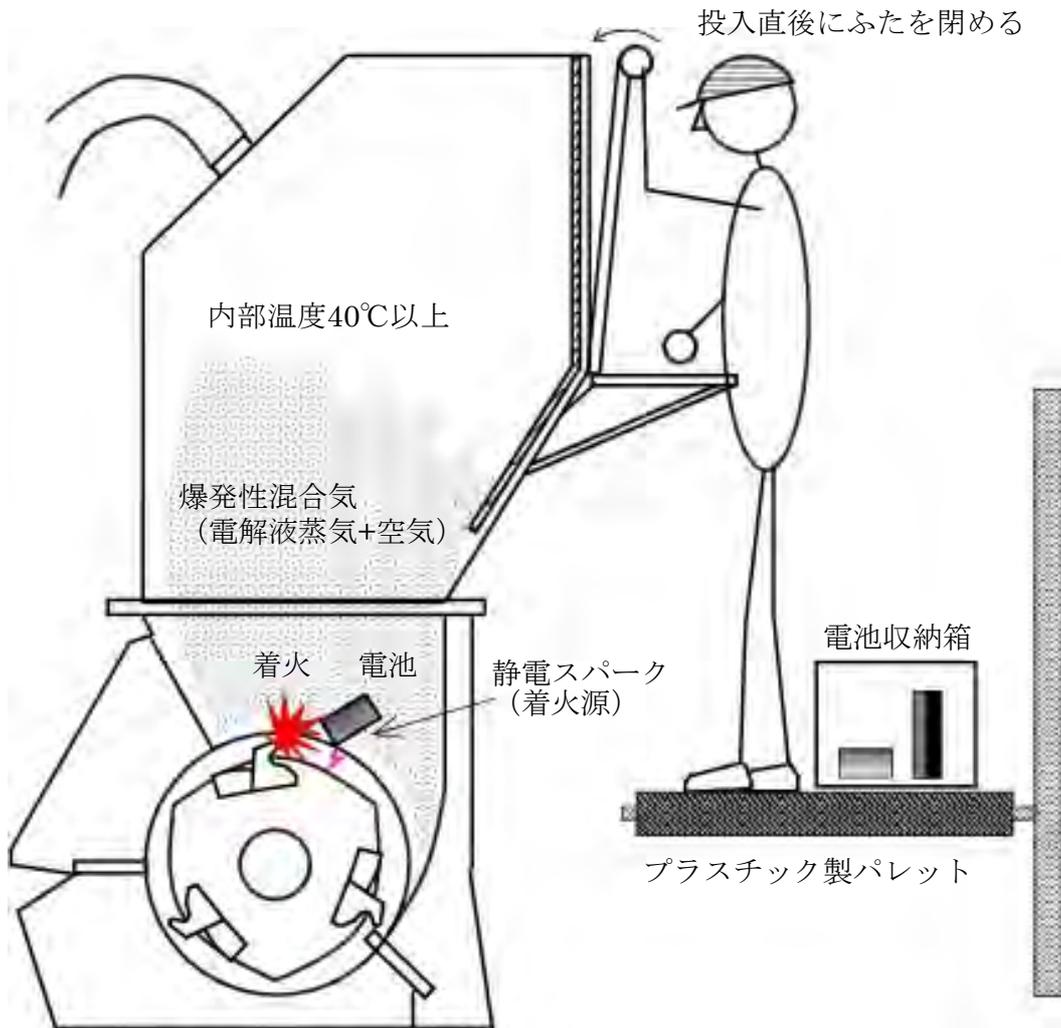


図 20 電池からの静電スパークの発生と着火

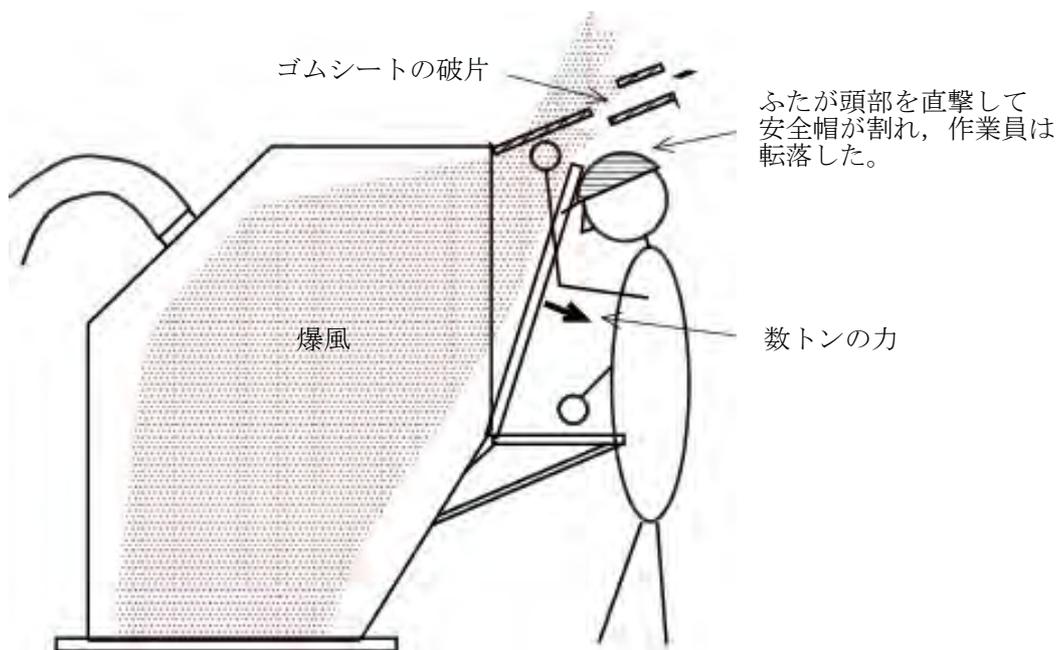


図 21 爆発による受傷

## 6.再発防止対策

爆発・火災対策の基本は、(1)可燃性雰囲気形成防止（爆発性混合気、発火物等）、(2)着火源の排除、および(3)被害軽減対策の三つである。以下、これらの対策について具体的に述べる。なお、これらの対策をどのように組み合わせるかについては、専門家を交えたリスクアセスメントが必要である。末尾にリスクアセスメントの参考となる資料を記す。

### (1)可燃性雰囲気形成防止

MSDS または実測によって破砕品の含有物の着火特性（爆発限界、最小着火エネルギー、爆発限界酸素濃度等）を調査し、含有物に可燃性物質がある場合は、破砕前に安全な方法で除去しておく。

可燃性物質を事前に除去することが困難である場合は、破砕機内で爆発性混合気が形成されないよう、十分な換気（局所排気装置、集じん機等の使用）を行う。この他に、水散布も浮遊粉じんの防止に有効であり、さらに本件のように電解液が水溶性である場合には水に溶解させてすばやく機外へ排出できるので、爆発性混合気の抑制にも有効である。蒸気および粉じんの濃度の管理目標値は、爆発下限界の 1/4 以下である。

もし、濃度の管理が困難である場合には、窒素などの不活性ガスを用いて爆

発限界酸素濃度以下（望ましくは、爆発限界酸素濃度の 1/2 以下）とする。ただし、作業員が酸欠とならないような措置が必要である。

## (2)着火源の排除

### ①摩擦火花

摩擦火花の防止対策としては、カッターへの水散布が有効である。ただし、水との反応によって可燃性物質を生成する物質（例：アルミニウム粉と水の反応による水素の発生）もあるので、適用可能な物であるか、事前の調査が必要である。

### ②静電気

摩擦等で静電気を発生しないよう、不導体（プラスチック、ゴム等）の使用を避けるか、帯電防止加工を行ったもの（体積抵抗率  $10^3 \sim 10^8 \Omega \cdot m$  または表面抵抗率  $10^6 \sim 10^{10} \Omega$ ）とする。また、人体帯電を防止するため、作業床、履き物、衣服、手袋は帯電防止品とする。また、導体類はすべて確実に接地する。

### ③その他

電気火花による着火を防止するため、可燃性雰囲気内で使用する電気機械器具（電動機等）は防爆構造とする。

## (3)被害軽減対策

①爆発による人体への危害を防止するため、人手による直接投入ではなく他の方法（例えば、ベルトコンベア）による供給方式とする。

②爆発圧力放散孔と破裂板を設けることにより、爆発が発生しても爆風圧で装置が破壊されないようにする。この場合、爆発圧力放散を行う方向に人、可燃物等がないようにする。また、有害な物質が放散される可能性がある場合は、環境汚染が生じないよう措置しなければならない。

## 【補足】

1回目および2回目の破砕作業において、爆発が発生しなかった理由として、次の事項が挙げられる。

### (1)気温

災害発生日（平均気温  $12.8^\circ\text{C}$ ）と比較して、1回目および2回目は、それぞれ  $5.7^\circ\text{C}$  および  $8.1^\circ\text{C}$  とかなり低いものであった。そのため、破砕機内部の温度も十分上昇せず、電解液の蒸発量が抑制されたものと考えられる。

### (2)処理量

1回目および2回目の処理量は、それぞれ50個および100個であったが、いずれの日でもPC2、PC3の両方が含まれておりその比率は不明である。破碎に要した時間は、それぞれ170秒および220秒であった。仮にPC2とPC3の比率を1:1とした場合、これらに含まれる電解液の量は次表の通りであり、いずれの日でも、電解液全量が気化すれば、爆発性混合気を形成する量ではあった。しかし、破碎機内部の温度が十分に上昇せず、爆発に必要な濃度になりにくかったものと推測される。

電池100個(PC2、PC3各50個)に含まれる電解液の量と濃度

成分	質量(g)	容積(m <sup>3</sup> )	濃度(vol%)
ジメチルカーボネート	1315	0.327	21.3
エチルメチルカーボネート	1245	0.268	17.4
酢酸メチル	180	0.054	3.54

注：容積および濃度は、理想気体と仮定して標準状態（0℃，1気圧）

なお、ゴムシートと電池の摩擦で発生する静電気は、むしろ災害発生日よりも大きかった（低温のため）と考えられるので、電池からの着火性静電気放電はあったものと考えられる。

#### 【リスクアセスメントのための参考資料】

##### (1)静電気対策

①労働安全衛生総合研究所技術指針，静電気安全指針 2007,TR-No42

##### (2)爆発圧力放散

①爆発圧力放散設備技術指針 TR-No34

##### (3)防爆電気機械器具

①労働安全衛生総合研究所技術指針，工場電気設備防爆指針－国際規格に整合した技術指針 2008，TR-No43

②労働安全衛生総合研究所技術指針，工場電気設備防爆指針－ガス蒸気防爆 2006，TR-No39

③田中隆二著，防爆電気設備の基礎知識，オーム社

##### (4)粉じん爆発対策

①(社)日本粉体工業技術協会粉じん爆発委員会編，実務者のための粉じん爆

発・火災安全対策，オーム社

【本調査で使用した測定器・測定方法】

(1)粉じんの最小着火エネルギー

Adolf-KühnerAG.製，MIKE-3(IEC61241-2-3:1994 準拠)

(2)粉じんの爆発下限界

ハートマン形吹き上げ式試験装置(JISZ8818:2002 準拠)

(3)粉じんの最大爆発圧力，最大圧力上昇速度

30L 球形粉じん爆発試験装置(JISZ8817:2002 準拠)

(4)電解液蒸気の最小着火エネルギーおよび爆発限界

独自方式（参考文献：有機溶剤蒸気の着火エネルギーおよび爆発範囲測定，安全工学，Vol.42,No.2(2007)

(5)ゴムシートの抵抗率

PROSTAT 製，抵抗測定システム（ESD-STM11.11-2001（表面抵抗率）および ESD-STM11.12-2000（体積抵抗率）準拠）