Netsu Sokutei **35**（5）220-226

解　説

化学プロセス安全における熱測定技術

三宅淳巳

（受取日：2008年9月13日，受理日：2008年10月22日）

Thermal Analysis and Calorimetry for Chemical Process Safety

Atsumi Miyake

(Received September 13, 2008; Accepted October 22, 2008)

Thermal analysis and calorimetry are indispensable for the safer process development. In this paper application of thermal analysis and calorimetry technique for evaluation of potential hazard of chemical substances and thermal risk assessment of chemical process are introduced. Based on the results of thermal analyses, heat flow calorimetry and highly sensitive isothermal calorimetry hazard criteria of heat of reaction for chemical substances and risk criteria of adiabatic temperature rise and time to maximum rate for chemical processes are indicated.

Keywords: Process safety; Thermal risk; Thermal analysis; Calorimetry

1．はじめに

産業は新たな価値を創造し，その還元によって社会全体に奉仕することが目的である。そこでは従来存在しない物質やシステム，手法等によって新たな価値を求めることになり，挑戦が不可欠である。挑戦には必ずリスクを伴うため，事業活動の推進には事前の準備や評価によってシステムの信頼性を担保し，顕在化するリスクを予防，抑制し，トラブルや事故を未然に防止するよう努めるとともに，万一に備え，事故の影響を局限化して被害を小さくするよう検討する必要がある。

近年，産業施設においては，化学工場のみならず花火工場や廃棄物施設，製鉄所での爆発事故や石油タンク，タイヤ工場での火災などが相次ぎ，危機感を強めた関係各省庁は事故原因の分析を行い，報告書を発表した。[1] 一方，原子力施設や高圧ガス関連の認定事業所で自主検査に関する虚偽報告が続き，大企業の信用の失墜につながっている。これら個々の事故，事件の原因解明は容易ではないが，主にハード的側面である設備の老朽化や維持管理における技術の問題とソフト的側面である人材養成や安全意識の問題に加え，内在してきた組織的原因による構造的な問題が背景にあったと考えられる。そこではコスト削減を求められる現場環境とともに，産業界と一般社会における科学技術に対する理解に関する乖離と，種々の要因によってもたらされる組織の合理化に伴う変更管理の失敗があり，広義でのリスクマネジメントの失敗といわざるを得ない。[2]

安全工学とは人為的な災害を未然に防止し，災害発生時にはそれによる影響，被害を局限化するための技術および方法論であり，そのうち，化学物質や化学反応の適切な管理や化学プロセスの危険性を評価することは重要な課題の一つである。

近年，ISO/IEC Guide51および同Guide73により，安全（Safety）およびリスク（Risk）という語句は以下のように定義がなされている。[3,4]

■ 安全（Safety）：許容されないリスクから解放された状態（freedom from unacceptable risk）

© 2008 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis.

■ リスク（Risk）：ある事象の発生確率とそれによる影響の組み合わせ（combination of the probability of an event and its consequence）

これらの定義に基づき，リスクの解析，アセスメントおよびマネジメントの位置づけが明確化された。**Fig.1** にリスクマネジメントの手順を示す。

2. 化学物質リスク管理と熱測定技術

近年の化学産業では高付加価値化が進み，特殊化学品（specialty chemicals）と呼ばれる物質が高度に複雑化したプロセス内で用いられるために，従来型の法規制や基準では安全の担保が困難になり，規制緩和の社会的トレンドも相まってリスク概念に基づく自発的な自主管理を実施せざるを得ない時代となった。そしてここでは，個々の化学物質の特性に応じた適正な管理が必要となっている。一方，危険物などの化学物質に起因する災害も増加傾向にあり，火災，爆発，漏洩などの災害は事業所内だけでなく周辺地域へも被害を及ぼす危険性があるため，企業にとって大きな損失となることも少なくない。1974年のイギリス・フリックスボロウの蒸気雲爆発，1976年のイタリア・セベソでの反応暴走によるダイオキシン大量放出，1984年のインド・ボパールでの有毒ガス，イソシアン酸メチル放出などは大きな社会問題となった。また，1986年，スイス・バーゼルで発生した化学工場倉庫火災の消火水によるライン川の汚染や2005年に中国東北部で発生した化学工場の爆発事故による松花江流域汚染のように，爆発や火災をきっかけとして生態系へも大きな被害を与える大規模な環境災害へ発展するケースもあり，国際問題としても注目を集め，喫緊の対応が求められている。さらに，化学物質管理のための国際的戦略アプローチ（SICAM）の一環として，廃電子機器（WEEE）指令や電化製品への有害物質使用制限（RoHS）指令，EUによる1996年のセベソII指令発効後の各種事故を踏まえた改正セベソII指令（2003年），「化学物質の登録，評価，認可及び制限に関する規制」（REACH：Registration, Evaluation, Authorization of Chemicals）が2007年6月より発効され，各国が対応した。[5,6] このように，化学物質の有するハザードならびにリスクについて適切に評価を行い，予防原則に基づいて管理を行う体制が整ってきたが，一連の事故原因調査や対策策定においても，ケミカルリスクとしての［ハザード × 曝露］，フィジカルリスクとしての［発生確率 × 影響度］を評価するためのツールとして，熱分析や熱測定技術が大きな役割を果たしている。

一般に，化学物質の有するリスクは，**S**（Safety），**H**（Health），**E**（Environment）に大別されるが，後二者が主に定常放出（ordinary release）を対象としているのに対し，Safetyは化学物質やエネルギーの非意図的放出（accidental release）を対象としており，不慮の事故や爆発火災等の災害に関する事項はここに含まれ，物理的効果によるリスクを意味するフィジカルリスク（physical risk）として認知されている。化学物質の多くは，大なり小なり上記のいずれのリスクをも有しているため，まずリスク顕在化のシナリオを想定し，それに応じたリスクの推定，評価を行うことになる。フィジカルリスクとしての化学物質の挙動は，爆発，火災，非着火漏えいによる急性毒性に大別され，いずれの場合も想定するシナリオによってリスク要因である発生確率と影響度は異なるものとなるが，化学物質を伴うトラブル，事故，災害時には通常，大きなエネルギーの発生を伴う場合が多く，その際のエネルギー発生量やエネルギー発生速度の測定に熱測定技術は極めて有効である。

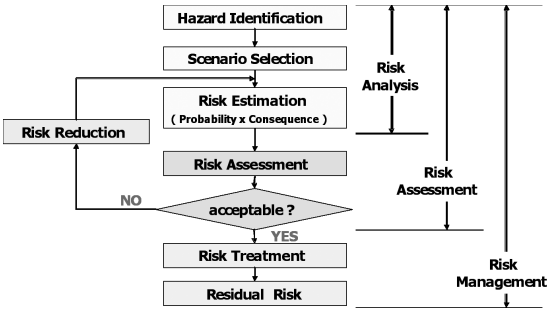

Fig.1 Outline of risk management procedure.

3. 化学物質のハザード評価

2008年10月現在，アメリカ化学会CASに登録された化学物質の数は3900万種類を超え，[7] その管理には膨大な時間とコストが費やされている。そこでは反応性，安定性を迅速に精度よく評価するツールとしての熱分析の有効性が指摘されている．危険物輸送に関する国連勧告においては，反応性化学物質の分類試験として等温貯蔵試験や断熱貯蔵試験が採用され，[8] 我が国においては，消防法危険物第5類自己反応性物質の試験法として熱分析試験法が採用されている。[9] 自己反応性物質とは，加熱等による分解等の自己反応により多量のエネルギーを発生し，または爆発的に反応が進行するものであり，その判定のための試験法として熱分析試験と圧力容器試験が規定されている。

消防法危険物の規制に関する政令によれば，「爆発の危険性に係る政令で定める性状は，熱分析試験結果に基づき，発熱開始温度から25 ℃を減じた温度（以下この項において「補正温度」という。）の値の常用対数を横軸とし，発熱量の値の常用対数を縦軸とする平面直交座標系に熱分析試験の結果を表示した場合において，試験物品の発熱量の値の常用対数を当該試験物品の補正温度の値の常用対数に対し

Table 1 Hazard level of heat of reaction of chemical substances.

Hazard level	Heat of reaction
Detonable	1,500 J g^{-1} < Q_{DSC}
Very high	1,000 J g^{-1} < Q_{DSC}
High	500 J g^{-1} < Q_{DSC} < 1,000 J g^{-1}
Medium	100 J g^{-1} < Q_{DSC} < 500 J g^{-1}
Low (Preferable)	Q_{DSC} < 100 J g^{-1}

て表示した点が，標準物質の2.4-ジニトロトルエンの発熱量の値に0.7を乗じて得た値の常用対数及び標準物質の過酸化ベンゾイルの発熱量の値に0.8を乗じて得た値の常用対数をそれぞれの標準物質に係る補正温度の値の常用対数に対して表示した点を結ぶ直線上又はこれより上にあることとする」とされている。具体的な試験方法としては，2 mg程度の標準物質および試験物質を耐圧性のセルに密封して10 K min^{-1}で加熱し，発熱開始温度（T_{DSC}）および単位質量あたりの発熱量（Q_{DSC}）を求め，5回の試験結果の平均値を用いて判定を行う。log（T_{DSC}-25）をx軸に，log Q_{DSC}をy軸に取った座標において，標準物質である2,4-ジニトロトルエン（DNT）および過酸化ベンゾイル（BPO）について行った同様の試験結果をプロットした点を結んだ直線上またはこの線より上にある場合に危険性を有すると判定する。ただし，発熱量についてはDNTの70 %の値とBPOの80 %の値を用いることとしている。[10]

また，熱分析に関するEUの基準によれば，化学物質の分解や反応に伴う発熱量によるハザードレベルは**Table 1**のように示されている。すなわち，反応や分解に伴う発熱量が100 J g^{-1}未満ではハザード小，一方500 J g^{-1}を越えるとハザード大となり，1,500 J g^{-1}を超えると爆轟，すなわち衝撃波を伴う激しい爆発を生じる恐れがあり，甚大な被害に発展する可能性がある。したがって，用いる化学物質のポテンシャルハザードに応じた予防ならびに防護対策を策定しておく必要がある。

物質やプロセスの安全検討を行う場合，スケール効果の検討は不可欠である。数mgオーダーの試料量を用いたDTA，DSCなどの熱分析機器から数gの試験にスケールアップして，より精密な測定を行う場合には，カルベ式熱量計などが便利である。**Fig.2**に，Setaram社製カルベ式反応熱量計（C80）を用いて窒素雰囲気中で測定した，自己反応性物質に区分される有機過酸化物クメンヒドロペルオキシド（CHP）／クメンの体積比（0.8/0.2）混合物の熱流曲線に及ぼす昇温速度の影響を示す。試料は約200 mgであり，通常の熱分析装置の100倍程度である。昇温速度が小さい場合には発熱開始温度が低温側にシフトすることが確認できる。

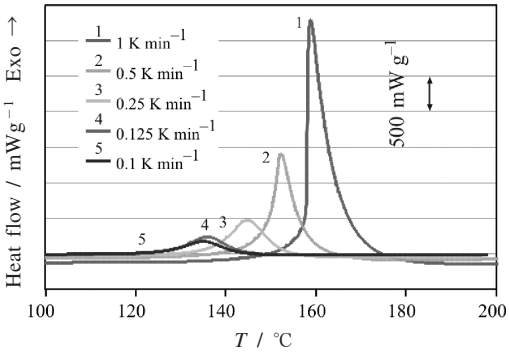

Fig.2 Heat flow profiles of CHP 80 with C80 during constant heating in nitrogen.

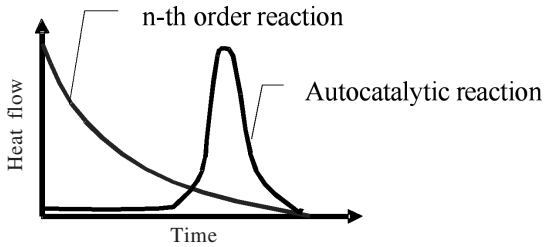

Fig.3 Classification of reaction type by isothermal storage test.

一方，熱分解反応の安全性評価を行う際，その反応がn次反応か，あるいは自己触媒反応を示すかによって解析や管理方法が異なる。**Fig.3**に示すように，化学物質を等温貯蔵した場合，n次反応により分解が進行する場合には時間経過と共に熱流が減少を示すのに対し，自己触媒反応の場合にはある時間経過後に熱流が上昇を示すことが知られている。[11] 分解反応のタイプによって反応速度式の決定に必要なパラメータを測定する必要がある。**Fig.4**にC80で測定した体積比0.8/0.2のCHP／クメン混合物の等温試験結果を示す。熱流はある時間をおいて上昇するという自己触媒反応の特徴を示しており，熱流が最大を示すまでの時間は設定温度によって変化することがわかる。

また，TA Instruments社製高感度等温熱量計（TAM-III）により測定した体積比0.8/0.2のCHP／クメン混合物の等温試験結果を**Fig.5**に示す。TAM-IIIでの試料量は500 mg程度であり，C80による測定結果より低温において発熱現象が検出された。化学物質の熱分解に伴う発熱現象は温度と時間の関数で表されるので，異なる機器で測定されたデータであるが，下記の式を導入し，熱転化率50 %の点を結

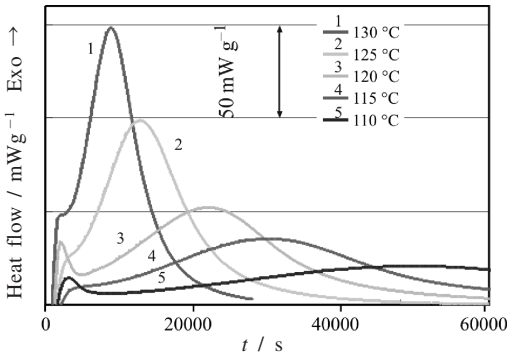

Fig.4 Heat flow profiles of CHP 80 with C80 during isothermal condition in nitrogen.

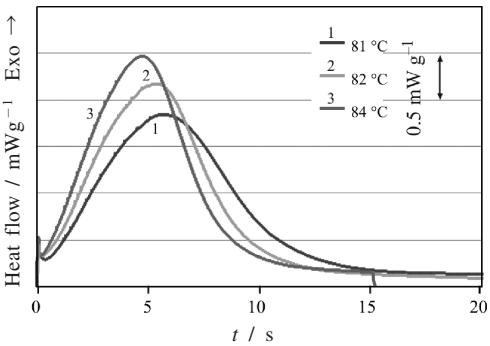

Fig.5 Isothermal measurement of CHP 80 with TAM-III under 0.1 MPa air.

んだものが**Fig.6**である。これより，温度によらず反応機構は同じであると仮定した場合，測定機器によらず同等の反応を表現でき，C80による高温域での測定値を用いてTAM-IIIによる低温域での発熱挙動を予測可能であることがわかる。[12)]

$$q = -\Delta H \frac{dC}{dt} = \Delta H \cdot A \cdot f(C) \cdot \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\} \quad (1)$$

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{t_1}{t_2} = \exp\left\{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right\} \quad (2)$$

ここで，qは発熱速度，ΔHは反応エンタルピー，Cは反応物濃度，tは時間，Eは活性化エネルギー，Rは気体定数，Tは絶対温度である。ここで，添字1は反応開始時の状態を，添字2は反応開始後任意の時間での状態を表す。

このように，化学物質の熱分解特性の調査は，昇温速度や雰囲気などの試験条件，用いる試料量によるスケール効

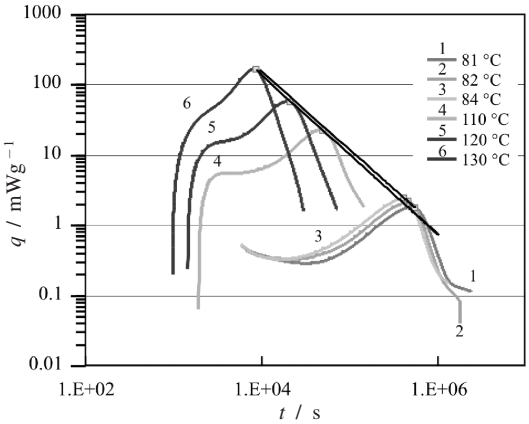

Fig.6 Comparison of reaction rate between C80 and TAM-III at a conversion of 0.5.

果，さらには測定試料と試料容器の反応性，分解反応のタイプなどを検討し，適切な手法を用いることが重要である。

化学物質の分解，発熱による自然発火危険性を実験的に解明するための機器としては断熱型の熱量計が用いられる。国連の危険物輸送の際の判定試験の試験として断熱貯蔵試験，等温貯蔵試験，蓄熱貯蔵試験，SADT試験などがあるが，[8)] いずれも試験法の規定により100 g以上の試料量を必要とするため，実験上の安全性確保や経済性の面から，同等の検知性能を有する機器の開発が望まれている。また，実験データを基にして発熱現象や自然発火挙動を再現する数値解析技術やシミュレーションソフトも開発が進んでおり，熱測定機器に赤外やラマンなどの分光分析装置を接続して得られる詳細な反応機構解析とあわせて総合的な安全研究に役立てられている。[13-15)]

4. 化学反応プロセスのリスク解析

化学物質の有するフィジカルハザードを評価する手法はおおむね確立されたとされるが，化学反応のリスクは一般化することが容易でない。3900万種類を超える化学物質同士の反応ではその組み合わせの数は膨大な数となり，すべてのケースについて実験的に解析することは現実的でない。化学プロセスでは，多くの場合，化学反応を伴い，化学物質を別の物質や形状に変化させ，その付加価値を高めており，化学物質や化学反応を取り扱う以上，そこから発生する種々のリスクから完全に逃れることは出来ない。また，物質の分解や反応に伴うエネルギーが大きいこと，スタートアップやシャットダウンといった非定常での昇温や昇圧操作が多いこと，原料の組成変化や異物の混入による予期せぬ反応の可能性があり，さらにプロセスのブラックボックス化によってプロセスの危険性が増大しているため，取

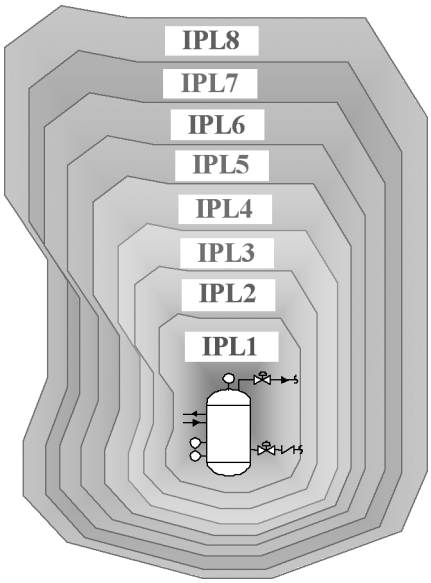

Fig.7　Concept of independent protection layer of chemical plant.

り扱う化学物質自身の有するリスク，反応生成物質や予期せぬ反応に伴うリスク，周辺地域の環境に影響を及ぼすリスクなどの他，騒音，振動，物流による交通の混雑など，化学物質を介在しない環境負荷のリスク，など多種のリスクが想定される。

上記のリスク評価を行った上で，リスク低減の為の安全対策の検討が必要であるが，最近の化学プロセスでは，従業員及び地域住民の安全，健康および地域環境の保全を目的として，本質安全に基づく基本設計，万一異常が発生した場合でもトラブルを事故に至らせないための物理的防護，事故に発展してしまった場合でも被害を拡大させないための物理的防護，緊急対応計画，地域防災計画などからなる多重防護層（Independent Protection Layer）による安全設計が進められている。多重防護設計の基本的考え方を**Fig.7**に示す。[16]

Fig.7の例では，化学反応器の本質安全設計（IPL-1），基本プロセス制御システム（IPL-2），クリティカルアラームや人の介入（IPL-3），自動安全計装システム（IPL-4），圧力開放弁など事故に至らせないための物理的防御（IPL-5），防液堤など被害を拡大させないための物理的防御（IPL-6），プラント内緊急対応計画（IPL-7），地域防災計画（IPL-8）よりなる安全システムを示している。

一方，化学反応プロセスの熱危険性評価における最悪シナリオとして，バッチ反応の反応暴走について検討したプロセス温度の経時変化による熱的リスクモデルを**Fig.8**に

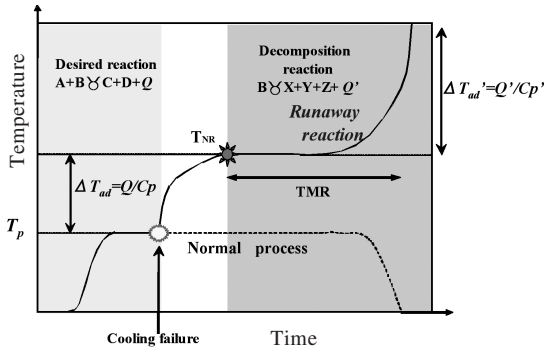

Fig.8　Concept of thermal risk model of reaction process.

示す。[17] 反応暴走（Runaway Reaction）とは，一般に，何らかの原因で反応や貯蔵，蒸留などの工程で熱的な制御が不能となり，① 反応温度の過熱による反応内容物の蒸気圧上昇，② 過熱による原料や製品の急激な分解，③ 不安定物質の生成・蓄積とその急激な分解，等を経て，装置の破壊や反応内容物の噴出等に至る現象をいう。著しい発熱を伴う反応で，発熱反応の速度が除熱速度を上回って加速する場合，安全という観点から検討する際の最も厳しい状態として断熱状態を想定する必要がある。

ここでは，バッチ式反応プロセスのある時点で冷却機能が喪失し，目的とする反応系から逸脱して望ましくない反応が生起し，やがて反応暴走にいたるというシナリオを検討対象とする。目的とする反応系では，設定されたプロセス温度（T_p）と，反応熱と内容物の比熱容量から求められる断熱温度上昇（$\Delta T_{ad} = Q/C_p$）の和が，反応系の復帰不能温度，すなわち内容物のいずれかが分解反応を生じる温度（T_{NR}）を下回る場合には暴走の起こらない本質的に安全なプロセスと考えられる。この場合には各パラメータを事前評価して適切なプロセス温度を設定することが必要である。

一方，$T_p + \Delta T_{ad} \geqq T_{NR}$となる場合には反応暴走のリスクがあると考えられ，温度管理等の検討が必要である。この場合，いずれかの物質が分解した際の断熱温度上昇と復帰不能温度に達してから暴走（熱爆発）に至るまでの時間（*TMR*：Time to Maximum Rate）によりプロセスのリスクを検討する。断熱状態における暴走反応到達時間TMR_{ad}は次式によって求められる。

$$TMR_{ad} = \frac{C_p R T_0^2}{q_0 E} \tag{3}$$

ここで，C_pは反応系の熱容量，Rは気体定数，T_0は初期温度，q_0はT_0における発熱速度，Eは活性化エネルギーであり，R以外を実験データより求めれば，TMR_{ad}を算出することができる。

Table 2 Risk criteria of thermal process safety.

Risk level	Probability	Consequence
High	$TMR_{ad} < 8$ hrs	$200\ K < \Delta T_{ad}$
Medium	$8\ hrs < TMR_{ad} < 24\ hrs$	$50\ K < \Delta T_{ad} < 200\ K$
Low	$24\ hrs < TMR_{ad}$	$\Delta T_{ad} < 50\ K$

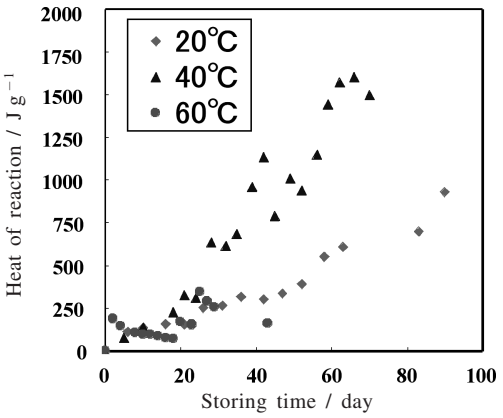

Fig.9 Influence of storing temperature on heat of reaction of tetrahydrofuran as a function of storing time.

Table 1 に示したように，通常の化学反応の反応熱が100 J g^{-1}程度であるのに対し，分解時の発熱量は2,000 J g^{-1}以上になることもある。一般的な有機物や溶媒の熱容量を2.0 J g^{-1} K^{-1}程度とすると，規程のプロセス条件から逸脱して反応系に存在する化学物質が分解を開始し，きわめて大きなエネルギーを放出した場合，それに伴う断熱温度上昇は1,000 Kにも達する。反応プロセスリスクに関するスイス化学工業会の推奨値として，**Table 2** の値が示されている。暴走反応の起こりやすさは，反応系の暴走反応到達時間と当該物質の滞留時間のバランスで決まる。その場合，三交代勤務の1シフトとしての8時間および24時間がリスク検討の目安となる。

反応系の溶媒にも注意が必要である。合成反応の溶媒として有用なテトラヒドロフラン（THF）は酸化によって過酸化物を生成，蓄積することが知られており，通常は酸化防止剤が添加されている。しかし，長期間の使用で添加剤が失活したり，医薬品製造時のように不純物としての添加剤を極力避けようとして酸化防止剤を添加しないで使用すると，生成した過酸化物の自己分解により熱を発生し，系全体が暴走に至る可能性がある。**Fig.9** に添加剤を混合しないTHFを密閉容器中に1 MPaの酸素雰囲気にて各温度で所定の期間保存した後のDSCにおける発熱量の変化を示す。20 ℃で保存した場合には，保存期間の経過とともに発熱量が増加し，3ヶ月後には900 J g^{-1}を示すに至った。保存温度が40 ℃の場合には過酸化物の生成蓄積によると想定される発熱量増加がより顕著に確認された。一方，保存温度が60 ℃の場合には，過酸化物の生成は40 ℃の場合よりも大きいはずであるが，生成した過酸化物が蓄積することなく順次分解していくために，発熱量は小さくなったものと考えられる。同時に実施した赤外分光分析結果も上記を支持する結果であった。[18)]

5. おわりに

化学物質及び化学物質を取り扱うプロセスの安全は，系から発生するエネルギーをいかに制御するかに尽きる。反応エネルギーの制御は一般に，化学物質の分解や反応に伴う発熱と反応系からの除熱能力のバランスにより実行されるが，高付加価値化や生産性の向上を求めるあまりリスク管理をおろそかにすると大きな事故，災害に発展する。特に製品寿命の短縮化により研究開発における安全検討が不十分な場合には要注意である。研究開発段階とプロセス検討，工業化の間に，物質や反応溶媒の発熱開始温度，発熱量，断熱温度上昇，暴走反応到達時間等，安全検討に必要なパラメータや物性値を熱測定技術で獲得し，熱力学や反応速度論に基づいて定量的なリスク解析を行うことが安全を含めたプロセス全体の最適化に大いに役立つ。高品質な物質を安全に製造する技術こそが製品の付加価値を高め，組織の競争力を高めることに貢献するものと考えられる。

文　献

1) 経済産業省，産業事故調査結果の中間取りまとめ，http://www.meti.go.jp/kohosys/press/0004791/0/031216sangyojiko.pdf (2003).
2) 三宅淳巳，化学プロセスの安全性と信頼性，信頼性学会誌 **30**, 90 (2008).
3) ISO/IEC Guide 51, Safety aspects - Guidelines for their inclusion in standards (1999).
4) ISO/IEC Guide 73, Risk management - Vocabulary - Guidelines for use in standards (2002).
5) Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS) (2003).
6) Regulation (EC) No. 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemical Agency, *Official Journal of the European Union* **49** (2006).

7) http://www.cas.org/cgi-bin/cas/regreport.pl
8) United Nations, Recommendation on transport of dangerous goods - Manual of tests and criteria, Geneva (1996).
9) 消防法, 別表第一備考第十八号 (1990).
10) 吉田忠雄, 消防法第5類危険物の判定試験法としての熱分析, 熱測定 **16**, 90 (1989).
11) T. Grewer, *Thermal hazards of chemical reaction*, Elsevier (1994).
12) 田村昌三監修, 化学プロセス安全ハンドブック, 朝倉書店 (2000).
13) B. Roduit, Ch. Borgeat, B. Berger, P. Folly, B. Alonso, and J. N. Aebischer, *J. Therm. Anal. Cal.* **85**, 195 (2006).
14) A. Miyake, K. Nomura, Y. Mizuta, and M. Sumino, *J. Therm. Anal. Cal.* **92**, 407 (2008).
15) A. Miyake and Y. O'hama, *J. Therm. Anal. Cal.* **93**, 53 (2008).
16) Center for Chemical Process Safety, Layer of Protection Analysis, AIChE (2001).
17) F. Stoessel, *Thermal Safety of Chemical Processes: Risk Assessment and Process Design*, Wiley-VCH (2008).
18) A. Kimura, H. Kitoh, A. Miyake, T. Ogawa, and K. Watanabe, *Proc. 1st Int'l Symposium on Process Chemistry* 2P-57, Kyoto (2008).

要　旨

熱分析および熱量測定は化学プロセスの安全化に不可欠な技術である。本稿では，化学物質の有するポテンシャルハザードおよび化学プロセスのリスクを評価するための熱分析および熱測定技術について紹介した。さらに，熱分析，反応熱量計および高感度等温熱量計による実験結果を基に，化学物質の反応熱に関するハザード判定基準や化学プロセス安全のための断熱温度上昇および暴走反応到達時間に関する判定基準について概説した。

三宅淳巳　Atsumi Miyake
横浜国立大学大学院環境情報研究院，Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National Univ., TEL. 045-339-3993, FAX. 045-339-4011, e-mail: atsumi@ynu.ac.jp
研究テーマ：安全工学，爆発工学，化学災害リスク論
趣味：草サッカー，旅行，芸術鑑賞