

## 12. 新素材物質などによる主な爆発・火災災害事例（昭和61年～平成3年）

### (1) 特殊材料ガス

発生年月	ガスの種類	事故の種類	発 生 概 要
昭和 61 年 9 月 —	モノシラン	爆発火災	モノシランを原料とするプラズマ蒸着装置において、実験員が操作を誤って反応器に空気を導入したために爆発が起こり、排ガス処理用のアルカリ洗浄塔に設けてあった破裂板が作動した。排気筒がポリ塩化ビニル製であったために、排出ガス中のモノシランの発火によって燃え、火災となった。
昭和 62 年 4 月 死傷 0	三フッ化ホウ素	漏洩	半導体実験室において、イオン注入用三フッ化ホウ素の小型ポンベ（70g入り、50 kg/cm <sup>2</sup> ）のバルブから白煙がでているのが発見された。
平成元年 6 月 死傷 0	モノシラン	漏洩火災	輸入した CVD（化学蒸着）装置の性能試験のためモノシランのポンベのバルブを開いたところ、除害装置に至る排気用配管の途中のバルブが「開」になっていたため、モノシランが配管中に入り込み、配管内に残っていた空気と接触して発火、さらに配管のフランジ部分からモノシランが漏洩して火災となった。
平成元年 10 月 死傷 0	ゲルマン	ガス貯槽の破裂	四塩化ゲルマニウムとジエチルアルミニウムハイドライドからゲルマンを製造する設備において、生成したゲルマンを液体窒素により液化させて粗ガス貯槽に貯蔵したのち、これを精製するために加温・気化させていたところ、ゲルマンが分解したためか、貯槽が破裂した。
平成元年 12 月 死 1 傷 2	モノシラン	漏洩爆発	シリンダーキャビネット及び制御盤の付近でガス漏洩の警報を発したので、作業員が点検を行っていたところ、制御盤内で爆発が生じ、爆風と飛散物により作業員が死傷した。
平成 2 年 3 月 傷 1	モノシラン	漏洩発火	ポンベの交換に際し、ポンベの保護キャップと、バルブをシールしていた収縮チューブをはずしたあと、ガス取り出し口のキャップをゆるめたところ、モノシランが噴出して発火、火災となった。保護キャップ内面と収縮チューブの間に隙間がなかったために、保護キャップをゆるめた際に収納チューブとバルブのハンドルが共回りしてバルブが開いた状態になっていたものとみられる。
平成 2 年 6 月 傷 1	モノシラン	漏洩発火	ガス充填室においてモノシランをポンベからプラントへ移す作業をしていたが、バルブをゆるめたときにバルブからモノシランが噴出して発火、作業員は顔と腕に火傷を負った。ガスは数日間燃え続けた。
平成 3 年 10 月 死 2 傷 3	モノシラン	爆発	大学の実験室でプラズマ CVD 装置を用いて実験中、亜酸化窒素流路の逆流防止弁が作動しなかったためか、高圧の亜酸化窒素がモノシランのポンベに逆流し、混合ガスが形成されて爆発、モノシランのポンベが破裂した。

(2) 金属

発生年月	金属の種類	事故の種類	発生概要
昭和 61 年 2 月 傷 1	チタン	発火	ウラン濃縮用のパイロットプラントの運転準備に際して、失活した酸化剤液を活性化するため、あらかじめ 25 kg/cm <sup>2</sup> に酸素で加圧した酸化塔に失活液を送りこんだ。酸化塔の圧力が 30 kg/cm <sup>2</sup> に達したので、酸素放出バルブにより酸素を放出して、バルブ操作をしたとき、バルブから発火した。チタン製バルブのディスクと弁棒の隙間が小さかったために、酸素の流動によりディスクが弁座と弁棒の間で激しく振動・衝突を繰り返し、チタンが発火したものと推定された。
昭和 61 年 4 月 死傷 0	コバルト・ニッケル合金	水蒸気爆発	アーク式電気炉において、コバルト・ニッケル粗合金を 1500 ~ 1600°C に溶融し、酸素を吹き込んで脱炭素を行っていたところ、炉内溶湯が泡立つとともに黒煙を発生し、しばらくして炉の上蓋が炉内に落下したため、飛び散った溶湯が炉前の冷却水槽に入って水蒸気爆発を起こした。炉内が泡立った理由は、炉体が冷えきっていたところへ、炭素分の多いスクラップを炉床に置いて溶融させ、そこへ酸素を吹き込んだため、急激に脱炭反応がすすんで CO 及び CO <sub>2</sub> を発生したことによると考えられた。
昭和 61 年 12 月 死 1 傷 1	アルミニウム・マグネシウム合金	粉じん爆発	アルミニウム (67%) とマグネシウム (33%) からなる合金の粗粉を微粉末にする工場において、粉砕機付近に溜まっていた粉じんを電気掃除機により吸引したところ、掃除機が爆発し、その火炎がホース内を逆火して粉砕機に入ったため、粉砕機ホッパーが爆発した。掃除機内での爆発の原因としては、吸引ホース (ポリ塩化ビニル製、内径 3.8 cm) の帯電も考えられたが、帯電しやすい材質とはいえ流速が速いことから着火源とはなりにくいとみられ、フィルタに付着した粉じんの剝離帯電による放電が有力であると推定された。
昭和 62 年 10 月 傷 3	ネオジム	水蒸気爆発	ネオジム—鉄合金の試作工程において、ネオジム中に含まれるカルシウム分を除去するために、真空炉中で 1500°C 付近の温度で加熱・溶融処理した。その後、水冷ターンテーブルに溶融ネオジムを鑄込み中に、同テーブルの一部が破損したために冷却水が噴出し、ネオジムと接触して真空炉内の圧力が上昇して炉の扉が破損した。
昭和 62 年 11 月 死傷 0	金属ケイ素	粉じん爆発	金属ケイ素の微粉碎工程において、ブローの回転軸のオイルシールが破損したため、スプリングが回転軸に接触し、粉砕機内で粉じん爆発が発生した。この粉砕機は密閉構造で、窒素を封入して低酸素濃度雰囲気中で運転するものであったが、酸素濃度の測定が行われていなかったことが災害発生の一因となった。
平成元年 12 月 死傷 0	金属ケイ素	粉じん爆発	金属ケイ素の微粉碎加工設備において、通常運転中に、ブロー内部で爆発が生じた。原因は、ブローの羽根車と吸い込み管の隙間が 3 mm と小さかったため、なんらかの理由で両者が接触し、金属ケイ素粉が発火・爆発したものと考えられた。

(3) 有機物

発生日月	化学物質名	事故の種類	発 生 概 要
昭和 61 年 5 月 傷 1	アントラキノン スルホン化物	爆発	アントラキノン系の色素原を合成するため、1,4-ジ（4-ヒドロキシフェニルアミノ）アントラキノンスルホン化物（DHANS）を過ヨウ素酸ソーダで酸化し、DHANS の酸化物（数 g）を得た。これを乾燥したのちスパーテルで粉碎していたところ、突然爆発した。
昭和 61 年 7 月 死傷 0	ジアゾニウム塩	爆発	パラニトロアニリン- $\alpha$ -スルホン酸（ $C_6H_3NO_2NH_2SO_3H$ ）を塩酸性下で水冷しつつ、亜硝酸ナトリウム水溶液を滴下してジアゾ化したのち、遠心分離してジアゾニウム塩のウエットケーキを得た。次に、このウエットケーキをサリチル酸溶液中に滴下してカップリングさせていたところ、反応容器内で発火した。
昭和 61 年 7 月 死傷 0	パラオキシ安息 香酸	粉じん爆発	合成繊維の原料であるパラオキシ安息香酸の製造ラインの乾燥工程において、パラオキシ安息香酸を気流乾燥していたところ（乾燥機入口温度は $148^{\circ}C$ ）、粉じん爆発を生じた。この乾燥機は、粉碎部（ハンマーミル）と分級機を備えたものであったが、原料の湿体品を供給する際に金属の異物が混入したとみられ、ハンマーミルの衝撃火花によりパラオキシ安息香酸の微粉が発火したものと推定された。
昭和 62 年 7 月 傷 1	1,2-ナフトキノン -ジアジド-5-スル ホニルクロライド （NAC）	発火	NAC の製造が完了し、製品をファイバドラムに詰め終わったのち、ふるい機のダマ（かたまり）出口を掃除しようとして指で出口を掻いていたとき、ふるい機内部で発火・燃焼した。このため、高温の分解ガスが噴出し、ファイバドラムに詰めてあった製品も分解した。発火の原因としては、ふるい機の出口を指で掻いていたときに静電気が発生し、その放電により微粉状の NAC が発火したと推定された。
昭和 62 年 8 月 傷 1	過酸化物 その他	爆発	活性炭にロジウムを付着させた触媒をトリフェニルホスフィン-エタノール溶媒で処理してロジウムを抽出する作業において、抽出を終えた後、25 ミリリットルの抽出液に 60% 過塩素酸液を少し加えて $130^{\circ}C$ で酸化分解し、内容物をシロップ状にまで煮つめた。これに 61% 硝酸を 2 ミリリットル添加したとき、コニカルピーカが爆発した。爆発原因としては、過塩素酸エステルまたは爆発性無水物の生成、過酸化物と添加した硝酸との爆発的反応などが考えられた。
昭和 63 年 2 月 死 1 傷 5	n-ヘキサン	爆発	タングステンカーバイド粉、コバルト粉及びその他の金属粉とパラフィン、n-ヘキサンを混ぜたスラリーを熱風乾燥させ、顆粒メタルを製造する工程において、顆粒製造機の 1 台を改造のために開放中、機内に残留していた n-ヘキサンの蒸気が工場内に漏洩した。n-ヘキサンは、ピット、オイルヒータ室などに流れ込み、なんらかの着火源により爆発した。
昭和 63 年 6 月 傷 1	過酸化物	爆発	ジクミルパーオキシサイドを製造するため、循環式反応装置を用いてクメンヒドロパーオキシサイドと $\alpha$ -クミルアルコールを反応中、反応液の循環が不安定になったので、作業員が確認のため近づいたところ、熱交換器が突然爆発し、反応液が噴出・発火した。原因は、反応促進剤として添加した水酸化カリウムが、反応に使用した過塩素酸と反応して過塩素酸カリウムが生成し、これが熱交換器内に付着して、ジクミルパーオキシサイドと爆発的に反応したものと推定された。

発生年月	化学物質名	事故の種類	発生概要
昭和 63 年 7 月 死傷 0	ジケテン	異常反応	農薬の原料である 2-オキシ-6-クロロキノサリンを製造するため、4-クロロ-2-ニトロアニリンとジケテンを反応させる工程において、事故の前日に 48% の KOH を吸い上げ管で反応缶に仕込んだ。当日、同じ吸い上げ管を用いてジケテンを計量タンクに仕込んだところ、数時間して計量タンクからジケテンが噴出し始め、しばらくして同タンクが破裂した。事故原因は、吸い上げ管に残存していた KOH が計量タンクに入り、ジケテンと発熱的に反応したものと思われる。
平成元年 1 月 死傷 0	4-ニトロソ- <i>o</i> -クレゾール	異常反応	重合禁止剤として製造した 4-ニトロソ- <i>o</i> -クレゾール 600 kg をコニカル回転式乾燥機で乾燥するため、乾燥機ジャケットに 50°C の温水を 15 時間通水したのち、窒素を充填して静置しておいたところ、突然マンホールの蓋が吹き飛び、噴出した内容物に着火、爆発した。原因は、前回のバッチの乾燥に用いたアルカリが乾燥機内に残存しており、このため乾燥物（重合禁止剤）の分解温度（SADT 値 75°C）が低下して急速に分解がすすんだためと思われる。
平成 2 年 6 月 傷 2	オキシ塩化リン その他	異常反応	医薬品である塩酸ニカルジピンの試験製造工程において、 <i>N</i> -ベンゾイル- <i>N</i> -メチルアミンとオキシ塩化リン（POCl <sub>3</sub> ）を反応させた後、冷却しながらテトラヒドロフラン（THF）とジメトキシエタン（DME）の混合溶剤を滴下していたところ、突然反応器が破裂して火災が発生した。残留物の分析結果から、反応後の冷却が十分でなく、THF と DME の混合液の温度も高すぎたため、THF と POCl <sub>3</sub> との異常反応が生じたことが原因と推定された。
平成 3 年 1 月 死 2 傷 1	液体酸素＋ 有機物	爆ごう	IC に使用するセラミックスの基盤原料の製造工程において、窒化アルミニウム、酸化イットリウムなどとバインダー及びベンゼンを混合したスラリー状のものを液体窒素中に噴霧・凍結させたあと、乾燥器で乾燥するためにステンレス製スコップでトレー上に移していたとき、空気中の酸素が凍結した有機物質に凝縮したためか、衝撃等が着火源となって突然爆ごうを生じた。
平成 3 年 6 月 死 2 傷 13	過酸化物	爆ごう	脂肪酸メチルエステルスルホン酸の漂白に使用したメタノールを精留塔で回収中、残存していた過酸化水素とメタノールが反応して過酸化物が生成したためか、精留塔内で爆ごうが生じた。