

産業安全研究所技術資料

TECHNICAL NOTE OF
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

1974

異常反応に基づく一災害事例の研究

琴 寄 崇

労働省産業安全研究所

異常反応に基づく一災害事例の研究

琴 寄 崇*

1. はじめに

昭和48年12月4日午前9時39分、茨城県鹿島コンビナートに所在するA化学工場で、塩素化芳香族アミンの一種である4-クロル-2-メチルアニリン (mp 30°C, bp 240°C, 以下 CMA と略称) の減圧蒸留による精製工程の際、蒸留装置の一部である残渣処理槽 (以下処理槽) において予期せぬガス発生を伴う異常反応が生じ、同槽が圧破裂して死者3名重傷2名の災害を惹起するに至った。

この事故については、原因に多々究明すべき点があるとのことで、茨城労働基準局に災害調査団が編成され著者も加わって原因究明に当たったが、その手によって既に調査報告書が公刊されている¹⁾。

この事故の経過は2段階に分けて考えることができるが、調査団報告では第一段階である“空気漏入による蒸留残渣の酸化発熱過程”の究明に重点がおかれ、第二段階である“予期せざるガス発生過程”については、昭和49年2月に産安研清瀬実験場にて行なわれた事故再現実験等を引用するに留まり、その詳細な検討は後日に譲らざるを得なかった。

そこで本報告では、まず事故概況、初期段階の原因究明等につき簡単に触れた後、ガス発生をもたらした予期せざる異常反応につき、ガス発生原因物質、反応におよぼす温度・量的効果、反応機構等に関し、その後得られた実験的知見を述べ、この事故の進行経過に対し首尾一貫した説明を与えんとするものである。

なお、この特殊ともいべき本事例について、その原因を更に詳細に究明することにしたのは、筆者が本件の調査団に参加し異常反応に関する実験を担当したことのほか次のような理由に基づくものである。

従来化学工業の爆発災害事例の中には異常反応に基

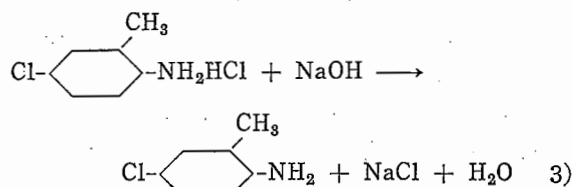
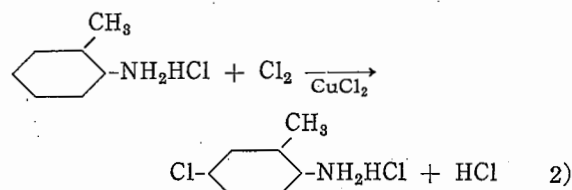
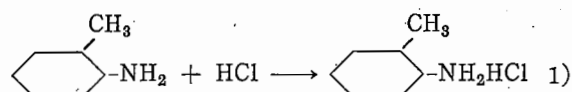
づく場合が少なくないが、それが化学的原因により生じたことは察知し得ても、その原因を明確に把握し得ないまま単に異常反応によるという形で調査が終ってしまう場合が少なからずあったことと関連する。

元来異常反応に基づく事故なるものは異常な反応をもたらした前提条件と関係物質の反応性が相互にからみあって、いわば必然的に発生するものであり、これらの解明が十分に行なわれなければ真の原因解明とはいえず、またそれに基づく根本的認識なしに適切な安全対策を樹立することは不可能となるからである。

2. 事故の概況

2.1 合成工程

事故原因に関係するので、まず合成工程につき説明する。CMA は下に示す工程により *o*-トルイジンを出



発物質として合成される。得られた粗 CMA は減圧蒸留により精製される。塩素化触媒は CuCl_2 であり、これは最終工程のアルカリ処理により、還元剤の存在の許で、 Cu_2O の形で回収され、後再び CuCl_2 に戻されて再使用される。しかしながら、 Cu_2O は完全に回収

* 化学研究部

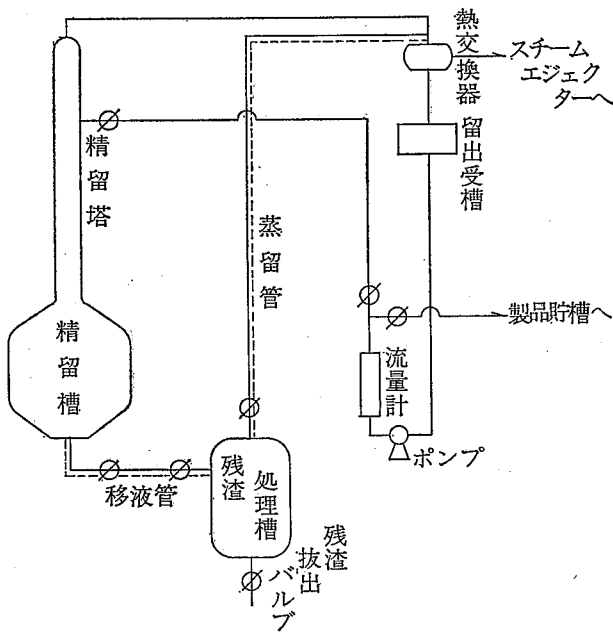


図1 蒸留装置の概略

されず一部は蒸留工程まで CMA に随伴して行く。

2.2 蒸留操作の概略

図1に減圧蒸留装置の略図を示す。粗 CMA は精留槽に装填されスチーム加熱により精留塔、熱交換器を経て蒸留されるが、残量が減少すると処理槽に移液され、さらに加熱攪拌しつつ残渣の粘度が或る限度に達するまで蒸留される。蒸留温度は 150~60°C、真空度は 60~80mmHg 程度である。終了後、槽直上のバルブを閉じ窒素ガス封入により槽内を大気圧に戻した後、残渣を槽底部バルブより抜き出す。

2.3 事故経過

前夜より順調に蒸留工程を進め、午前4時40分(事故の5時間前)に精留槽より処理槽へ移液を済ませ、蒸留操作を再開した。6時40分(同3時間前)作業員は流量計を見て、本来無色であるべき CMA 留分が次第に黒ずんで来たのを知り、不純物混入とみて製品貯槽への送液を中止し、再蒸留のため CMA が精留槽へ戻るようバルブを切換えた。この蒸留作業は8時30分(同70分前)頃終了したものと推定される。直ちに残渣抜き出しにかかったが、抜き出し用バルブには前回蒸留時の残渣が詰まった儘固結しており、残渣の取り出しは不可能であった。そ

こで作業員は、以前にもこのような場合に行なったように、蒸留を再開し CMA を完全に蒸留しつくした後、槽内に入って固化残渣の取り出しを行なおうとしたように推定される。

9時10分頃(同30分前)残渣の粘性が強くなり処理槽の攪拌機が停止した。この時作業員は槽内温度が通常の蒸留終了時の約 160°C より遙かに高く上がっていることに気が付いた。異常事態の発生である。9時30分頃(同約10分前)この蒸留装置の責任者が呼ばれて来てみると蒸留管のバルブは開放してあるにも拘らず、槽の圧力計の指示は約 700mmHg、一方温度指示は 220°C 位であった。そこで真空ラインを確保すべく移液管バルブの開放を行なったり、槽外部から放水冷却を試みたりしたが、これらの処置もはかばかしい効果はもたらさなかった(後述するように、この時にはすでに精留槽の CMA は流下シタルに変性して吹き上っており、移液管も閉塞していた可能性が強いので、あらためてバルブを開けても何の効果もみられなかったであろう)。

9時39分、処理槽は盖板フランジの部分で破裂し、盖板は上方に吹き上った後落下し、前記の災害を惹起した。破裂の際、ズシーンという重い感じの音がし、処理槽からは黒い煙が、直上の蒸留管の辺からは白い煙が出ていた。炎は見られなかった。破裂直後、現場付近ではツンとした刺激臭が感じられた。この時の破裂圧は事故後の強度計算によれば約 18 kg/cm²G であった。

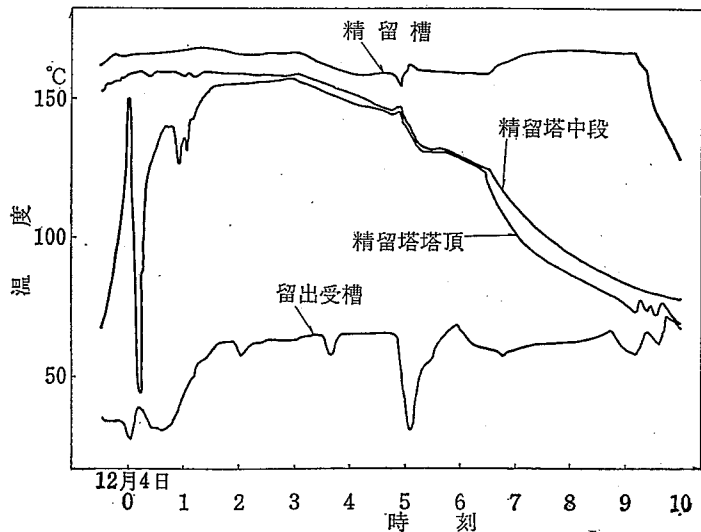


図2 操作温度記録

2.4 事故後の所見

調査団の検分により次の諸事実が明らかになった。

2.4.1 爆発原因は圧破裂である

燃焼または熱の加わった証拠は残された装置のどの部位にも見られず、この事故はいわゆる発火爆発によるものでないことは明瞭であった。

2.4.2 精留槽の CMA は既に移液されていた

操作温度記録(図2)により、この CMA は9時15分頃処理槽に流入していたことが判明した。このことは作業員等が9時10分頃に槽内の発熱(および多分後述のように圧力計の指示も高いこと)に気づき、それから約5分後、精留槽方面からも真空に引こうとして移液管のバルブを開放したのだと考えれば辻褄が合う。

2.4.3 破裂前、処理槽は密閉状態にあった

処理槽に移った CMA が変性して生じたとみられる黒色軽石状のタール(以下 A 型タール)が移液管および処理槽から熱交入口までの蒸留管(図1の点線部分)に詰まっていた。A 型タールは何らかのガス発生を伴いながら吹き上がり、同時に真空吸引によっても助長されつつ、配管全長にわたり詰まっていたのであろう。ただし、移液管のタールは未だ若干 CMA を含んだ時間的に早いものであり、一方蒸留管のそれは CMA を全く含まない完全に変質したものであった。そこで A 型タールは、当然のことながら、まず移液管から詰まっていたものと推定された。なお責任者の指示に基づく事故直前の真空度点検により、当時精留塔、精留槽方面は熱交付近のタールのためエジェクタとは遮断されていたものの尚相当な真空状態にあったこと、熱交以遠は完全に吸引されていたこと等が判明した。従って責任者が到着した時には、既にタールは吹き上がってしまっていた可能性が強い。

2.4.4 A 型タルの性状

A 型タール中の H と Cl の含有量は、そのタルの位置が処理槽から遠くなる程、多くなる。即ち早期に吹き上がったもの程、反応は未完である。分子量分布をみると、CMA の 2-3 量体が圧倒的に多い。共存金属元素は Na, Cu, Fe のみ。ただし X 線分析では結晶性銅化合物は検出されず、従ってこれらは少なくとも単結晶としてではなく、単分子的に、または無定形状にタール中に分散しているらしいことが推定された。事故後処理槽内に残留したタルの表面には銅粉らしい赤色物質が観察された。この事実はガス発生反応機

構に関連して後節で考察する。

2.4.5 事故前、圧力計は作動していなかった

処理槽蓋板の内面およびこれに付いている圧力計への導管等、さらに槽直上ボールバルブのケーシングとボールとの空隙には A 型タールとは異なり光沢ある緻密な黒色タール(以下 B 型タール)が付着ないし詰まっていた。従って、この圧力計は常圧近い圧を指示した儘早期に詰まり、以後作動していなかったことが明確となった。付着層の上下関係から、B 型タールは A 型タールより早期に、恐らく CMA の移液以前に、生成していたことが読み取れた。

3. 第一段階の原因究明

以上の状況に基づき、調査団は本災害の進行経過を 2 段階に分けて考えることにした。

第一段階 残渣が何らかの原因により発熱した過程

第二段階 高温残渣に CMA が注加された後、何らかの原因により未知気体の発生が始まり、槽内容物が A 型タールとなって吹き上がり、処理槽が密閉された後、さらに圧力上昇が続いて圧破裂に至った過程。

残渣の発熱原因には 2 つの可能性が存在し得る。

イ) 蒸留工程において残渣中に存在することが予想される諸物質間、それらを蒸留温度に長く保持すると、発熱反応が生起する可能性。

ロ) 減圧下において常に生じ得る空気漏入による CMA または残渣の酸化発熱の可能性。

結論を述べると、CMA 製造工程において共存する可能性ある諸物質につき、考えられる殆んど全ゆる組合せに対し、主として DTA の手法を用いて調べたところ、空気以外に顕著な発熱反応をもたらすものは見出されなかった。一方酸化による発熱挙動については、幾つかの重要な示唆をもたらす知見が得られた。

3.1 流量計で認めた留出 CMA 液の黒化現象

CMA の減圧蒸留中、系内に空気を漏入させると留出液は黒褐色となる。上述の黒化現象はこれにより説明され得る。飛沫同伴による黒化説については、現在に至ってもなお、明白な証明はなされていない。留出液の黒化はその後も続いたので、この空気漏入は蒸留終了時まで継続していたと考えられる。



写真1 蒸留管ボールバルブ (左側-熱交へ、右側-処理槽へ)



写真2 蒸留管ボールバルブの下部フランジパッキングの亀裂状況

3.2 完全蒸留残渣のみ酸化発熱し得ること

空気酸化による CMA の単なる黒化反応では顕著な発熱現象はみられない。正常な蒸留残渣も、CMA が残存する限り、時々発熱挙動は示さない。だが完全蒸留後の残渣は熱時空気に触れることにより鋭敏に発熱することが認められた。これは事故前の状況に適合する。

従って調査団としては漏入空気による残渣の酸化発熱説を採らざるを得なくなった。

3.3 有力な空気漏入箇所は槽直上のバルブ

このバルブ (写真1) の下部フランジのテフロン被覆パッキング (写真2) には明らかな劣化亀裂がみられ、さらに中身のアスベスト板も欠損していた。これらの事実から、この部分が事故前からの継続的な空気漏入の主要部とみなされた。これ以外の箇所、例えば槽下部タール抜出バルブ等からの空気漏入については、調査の結果可能性はうすかった。

3.4 漏入空気は減圧系内でも拡散可能

真空吸引下にある減圧蒸留系に継続的な空気漏入がある場合、果して空気は系内に一様に拡散到達し得るや否やとの疑問が一応生ずるが、その可能性は茨城県警本部の益子氏の実験により十分実証された²⁾。赤色インキ石けん液を減圧系に少量導入すると、生ずる泡は吸引方向ばかりでなく系内全体に拡散することが観察されたのである。

4. 第二段階を想定した事故再現実験

第一段階に次いで、高温タール (恐らく B 型) に CMA が注加された際に起こり得る状況を再現すべく、大容量のフラスコを用いる実験を試みた。

4.1 供試試料

タール： 蒸留管最先端部のタール。先述のようにこのタールは比較の変性の度合が少なく、事実、ガス発生能が各部タール中最も大である。この実験を企画した時期には、CMA 流下直前に処理槽内に生成していたと思われる B 型タールに関する認識は明確でなくこのものは CMA と混合して A 型タールに変化してしまい事故後においては入手不能と考えられたので、A 型タールの一部では

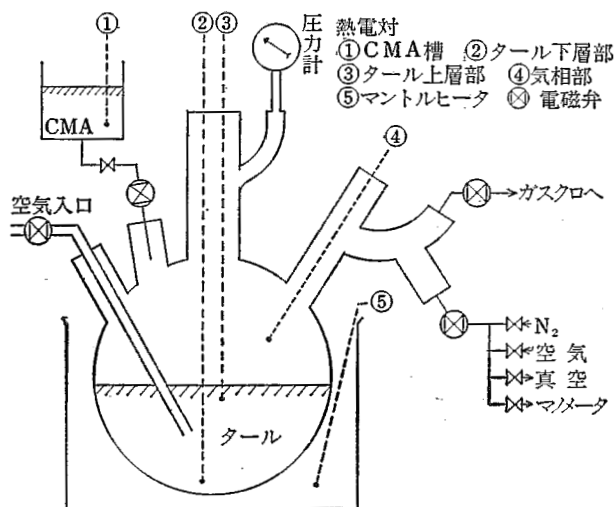


図3 第二段階を想定した事故再現実験装置

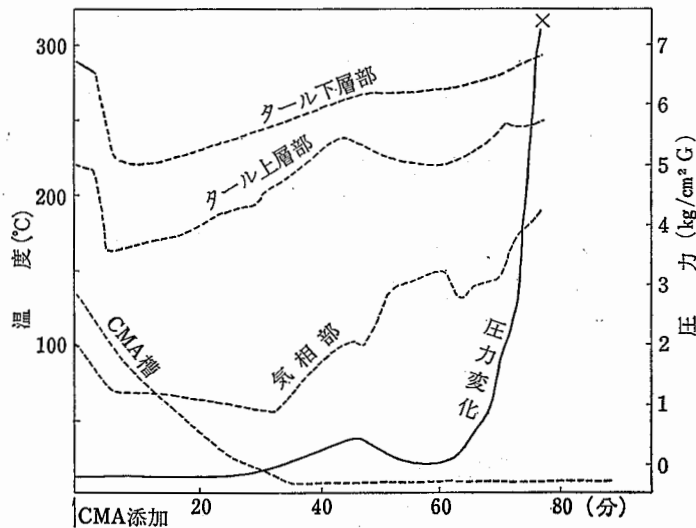


図4 再現実験における圧力・温度の時間変化

あるが比較的反応未完のものという意味で、蒸留管最先端部のタールをもってB型タールに代用したのである。

CMA： 精留槽底部に少量存在していた黒色粘稠のCMA（以下実験の日付に従い、2/9CMAという）

4.2 実験装置およびタールの調整

A型タールの組成をB型タールのそれに近付けるべく、2lのフラスコ(図3)に最先端部タール500g 2/9 CMA 250gを装入し、180°Cにおいて30分間空気吹込みを行なった後、未反応のCMAを減圧留去しておく。このタールを以下2/9タールという。

4.3 実験結果

タール下層の温度が約290°Cに達した時、2/9 CMA 550gを添加し、常圧にて系を密閉した後、圧力および温度の時間変化を観測した。その結果図4にみるように、この条件においてフラスコは1kg以上の内容物と共に75分後に破裂した。なお圧力変化の前段ピークに寄与する因子はCMA・HClの発生である(5.2.1参照)。

5. 気体発生反応に関する実験的研究

かくして、この種のタールにCMAが加わると何らかのガス発生反応を惹き起こすことが明らかになったので、その詳細な検討を試みるべく以下の諸実験を行

ない、ほぼ所期の成果を収めることができた。

5.1 実験方法

5.1.1 実験装置(図5)

反応容器として耐圧パイレックスガラス管(系内全容積約160cc)を用いた。圧力計はフルスケール5kg/cm²Gの連成式であって、分銅式圧力計による校正後使用した。最少読取精度は0.01kg/cm²である。反応温度は事故当時の状況、CMAの沸点等を勘案し239°Cを標準とした。温度計はフルスケール360°Cの水銀封入式であって、水のmpおよびbpにおいて校正後使用した。加熱浴として塩浴を用いた。温度制御精度は±0.5°C以下である。試料量はCMA 3gを標準とし、これに対する添加物質の量はA型タール中の銅含有量(6~8%)に倣い、各物質とも3.3ミリモルを標準量とした。CMAは会社提供品を3回減圧精留して用い、各添加物質は市販の試薬特級品を約80°Cにて乾燥後使用した。

5.1.2 実験操作

添加物質を反応容器に入れ、暫時真空吸引し、窒素ガスで大気圧に戻してから、CMA液を加え、3分間

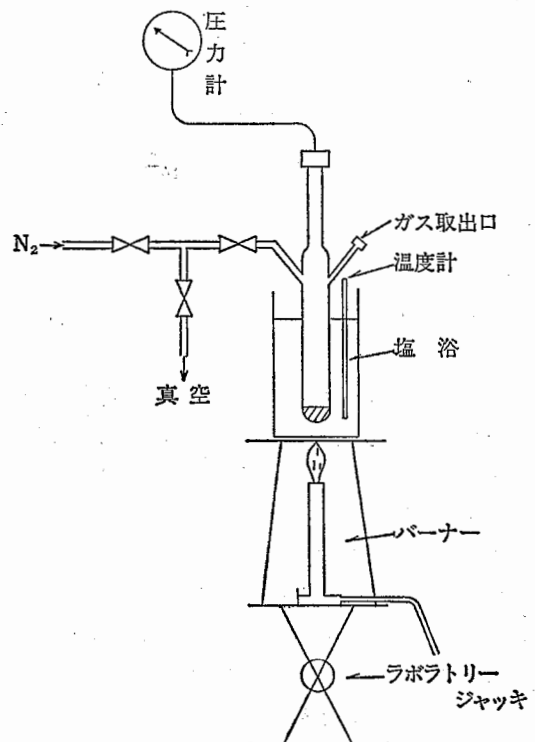


図5 ガス発生実験に用いた反応容器

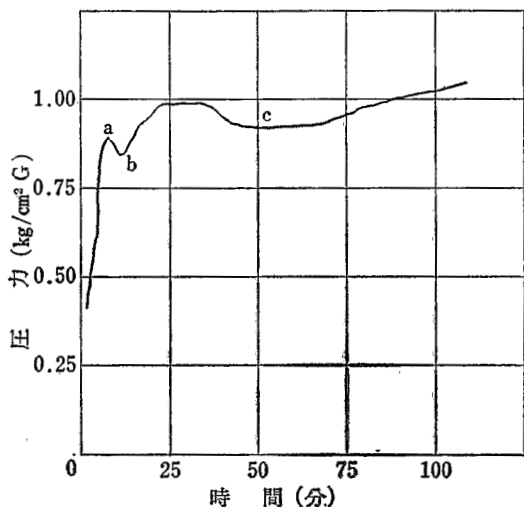


図 6 2/9 タール-2/9 CMA 系の圧力軌跡

- a. CMA・HCl 塩発生開始
- b. CMA・HCl 塩発生終了
- b～c. リフラックス物質が固化して行く
- c. HCl ガス発生開始

真空吸引後、密閉して1時間放置し漏れのないことを確認する。その後窒素ガスで $0 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ に調整し、系内を密閉した後、所定温度に設定済の浴に漬け反応を開始する。その後は圧力-時間変化を1分おきに記録する。反応終了後、室温にて1夜放置し、残ガス圧から発生ガス量を求め、次いで MS, GC 等によりガス分析を行なう。一方反応容器上部内壁につく CMA 塩酸塩 (元素分析にて同定) は別に秤量し、管底に残る反応残渣は必要に応じ適当な分析に供する。

5.2 実験結果

5.2.1 第二段階の実験室的再現

2/9 タール 3g および 2/9 CMA 3g を用いた場合に得られる圧力-時間曲線を図6に示す。反応経過、ガス発生状況については図中のコメントを参照のこと。生成するガスは質量分析により HCl であることが確認された。

5.2.2 HCl 発生原因物質はタール中にあり

事故当時の不純な 2/9 CMA の代りに純粋な CMA と 2/9 タールとを反応させても殆んど同一の反応経過を示すので、反応の一方の当事者として CMA は必要ではあるが、HCl 発生をもたらす原因物質はタール中にあることになる。なお、2/9 CMA または 2/9 タール単独を密閉加熱しても、いずれも HCl を発生することはない。両者共存して初めて反応する。



写真 3 反応前の 2/9 タール-2/9 CMA 系の体積



写真 4 反応後の 2/9 タール-2/9 CMA 系の体積

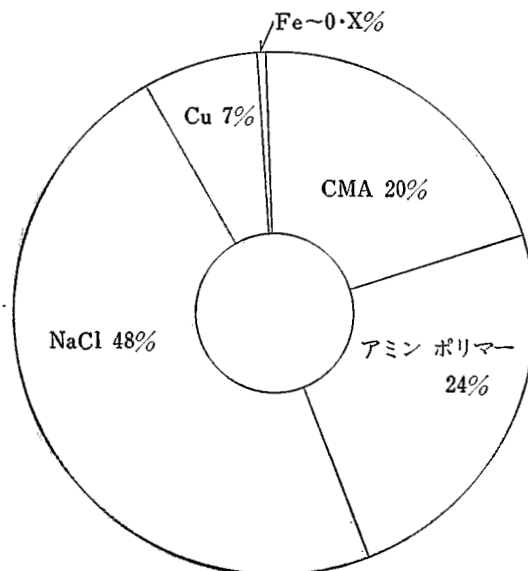


図 7 正常な蒸留残渣の代表的組成

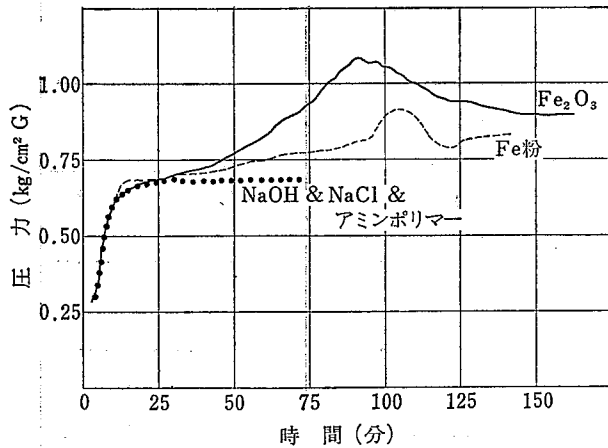


図 8 共存物質の効果 (その I)

この際、重要な事実は反応残渣 (即ち A 型タールに相当する物質) は HCl 発生に伴い多孔質的に膨張することである。写真 3 および写真 4 において、反応前後の見掛けの膨張率は 10 倍以上に達する。この現象により、事故当時、CMA 流入後、脱 HCl 反応が始まり、槽内容物が膨れ上って、その一部が蒸留管に吸い上げられ、槽内を密閉し、さらに圧破裂に至らした事実が説明できる。

5.2.3 HCl 発生 の 直接 の 原因 物質 は CuCl_2

正常な蒸留残渣の代表的組成を図 7 に示す。これらのうち、甲グループとして、NaCl, NaOH, アミンポリマー, Fe 粉, Fe_2O_3 の 5 種の物質の CMA との反応性を調べた結果 (図 8), いずれも反応しない (NaCl, NaOH, アミンポリマー) か、してもガスは出さない (Fe 化合物) ことがわかった。Fe 粉の場合、未確認の白色物質が一時つくことによって若干の圧力上昇がみられるが、最終的なガス発生量はゼロに近い。 Fe_2O_3 の場合、当然 H_2O ができるが、その生成速度は CuO の場合より遙るかに遅い。

一方、乙グループとして、Cu 粉, Cu_2O , CuO, CuCl, CuCl_2 (市販の $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を 100°C にて脱水して得た) の 5 種の化合物について同様に調べた結果 (図 9), 甲グループとの違いはいずれも CMA·HCl 塩を発生することであるが、一夜放置後の残圧として HCl ガスを発生するのは CuCl_2 のみであることがわかった。 CuCl_2 -CMA 系の圧力軌跡は 2/9 タール-2/9 CMA 系のそれに酷似している (図 10)。後者の場合、反応に直接あずからない不純物が存在し、いったん発生した HCl を吸収して塩となって内壁に付着し、一たん圧力が低下する等複雑な圧力軌跡を示すが、前者の場合は

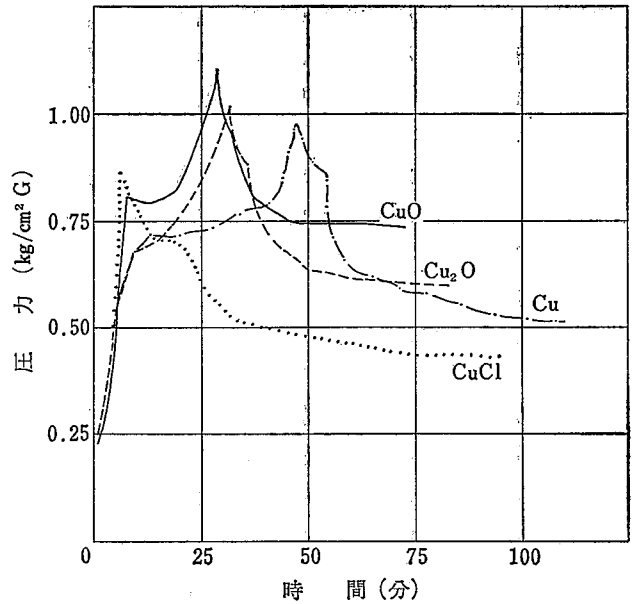


図 9 共存物質の効果 (その II)

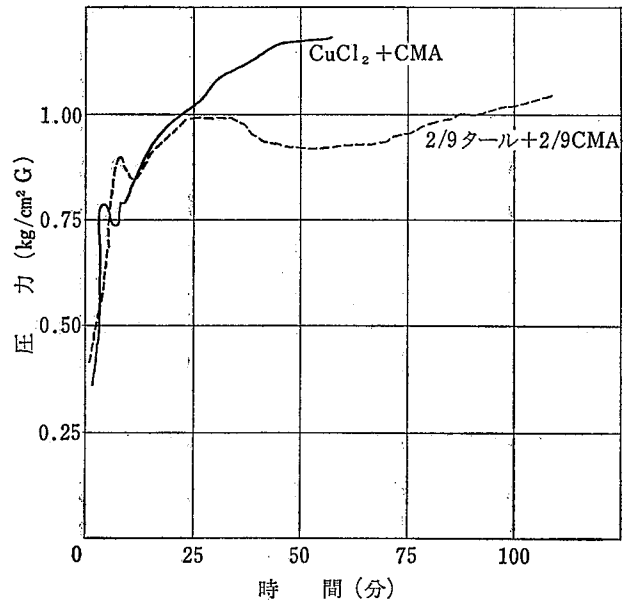


図 10 HCl 発生をもたらし直接の原因物質は CuCl_2

それに比してかなり単純化された反応の様相を示している。

かくして CuCl_2 が最も有力な HCl 発生原因物質と考えられるに至った。なお、この際 CMA·HCl 塩の発生機構と HCl ガスのそれとの間に本質的な差がある訳ではない。HCl は反応中継続して発生するのであるが、系に CMA が存在する限り、CMA·HCl 塩となって現われるのである。 CuCl_2 と他の Cu 化合物との

相違は、前者が、単体の CMA がなくなっても、HCl ガスを発生し続けるのに対し、後者の場合、系がタール化した後では、もはや HCl の発生はみられないという点にある。

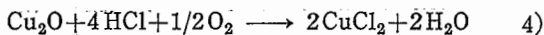
なお、あらかじめアミンポリマーを含む 2/9 タール-CMA 系の場合、系が粘稠なため、前述のように残渣は膨張するが、CuCl₂-CMA 系の反応残渣は膨張することはない。

その他、図 9 において、Cu₂O、CuO、Cu 粉等の場合、HCl 塩の発生開始（圧力最高点）以降の圧力軌跡はいずれも CuCl-CMA 系のそれに極めて類似していることがみられる。このことは、これらの Cu 化合物が、酸素不在の場合、CMA との前段反応により CuCl に変化した後、あらためて CMA と反応して HCl を発生し始めることを示すものと考えられる。これに関連した事実を 5.2.7 で考察する。

5.2.4 B型タールの試製

いかにして CuCl₂ が処理槽内に存在し得たか？ 一つの可能性として、合成工程に用いられた CuCl₂ が蒸留工程まで随伴して来ることが考えられるが、合成後アルカリ処理がなされ、蒸留開始時にも粗 CMA 液は pH=12 に調整されるので、事故時のパッチに限りなお CuCl₂ が残存していたことはまず有り得ない。

もう一つの可能性に対するヒントは合成工程後における Cu 触媒の再生法から得られる。通常、アルカリ処理により Cu₂O として回収された Cu 分は以下の反応式により、温度 100~110°C にて CuCl₂ に再生される。



そこで、もしも処理槽内に空気が漏入して居り、かつ槽内が HCl 酸性であるならば、さらに高温である程より速やかに、この反応は可能である筈である。

ところで、実験によると、CMA を Cu 化合物の存在するタールと共に百数十度（常圧）に保ち空気吹込みを行なうと、CMA の大部分は黒色タール化し、一部は CMA·HCl に変化する、ことがみられる。従って、空気の存在下 HCl の発生に伴いアルカリの中和が進み系内が酸性になった後には、処理槽内において上述の 3 条件は備わっていたことになる。

そこで、CMA を 6g、Cu₂O を Cu につき 6.6 ミリアトム取り、上端開放のバイレックスガラス管（径 3 cm、長さ 42 cm）に入れ、239°C において空気を液中に適度に吹き込みつつ反応させたところ、30~40 分の

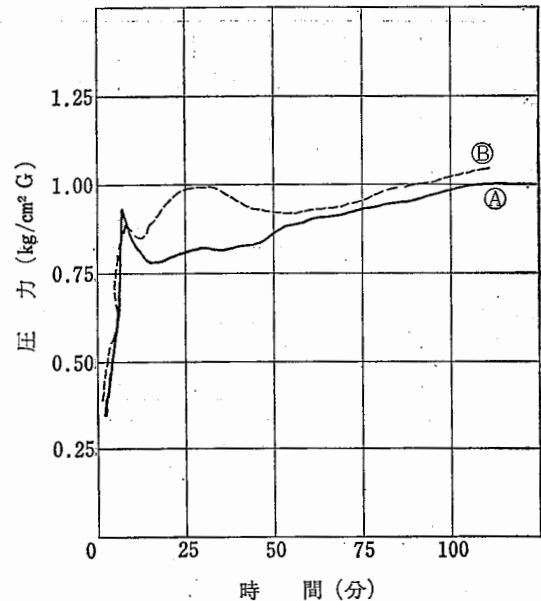


図 11 B型タールの再製を目指した試製タールの圧力軌跡
(A) 試製タール-CMA 系
(B) 2/9 タール-2/9 CMA 系

うちに CMA·HCl を発生しつつ、内容物は黒光りする緻密なタールとなり、容器の壁面を這い上りながら固化するのがみられた。即ち B 型タールに非常によく似たタールが得られたのである。

この試製タールを 3g 取り、新たに CMA を 3g 加えて、標準方法により窒素封入下 239°C にて反応させたところ、図 11 にみるように 2/9 タールのそれと殆んど同様な圧力軌跡が得られた。かくして、この試製タール中には 2/9 タール中のそれと同様なガス発生原因物質が含まれていることが実証でき、以上の推論を裏付けることができたのである。

その他、事故当時 CMA の移液以前に、処理槽において空気漏入による B 型タール生成と共に、蓋板下面あるいは直上バルブ付近までも、このタールが這い上り同時に圧力計をメクラにしたこともほぼ裏付けられた訳である。

5.2.5 HCl は CuCl₂ の触媒作用により生成

HCl 発生原因物質として CuCl₂ を確定した後、次の課題として、この反応の機構ともからみ、一体 CuCl₂ は CMA と一定のモル比において反応するのか、それとも触媒として作用するのかを確かめねばならない。このことは処理槽の推定破裂圧約 18 kg/cm² G をもたらした槽内ガスのモル数（約 350 モルと算定され

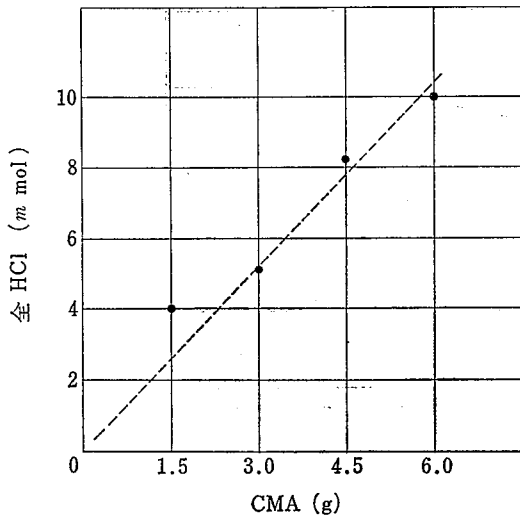


図 12 HCl 発生量におよぼす CMA の量的効果

ている)に見合う、またはそれを凌駕するガス量が事故当時実際に発生した可能性が存在したか否かを検する上にも重要なポイントとなる。

CuCl₂ を標準量とり、CMA 量を1.5から 6g まで変えて反応させた場合に発生する CMA・HCl および HCl ガスの合計モル数を CMA 量に対しプロットしたところ、図12にみるように HCl は CMA の量にほぼ比例して生成することがわかる。

即ち、この反応は共存銅分(特に Cu⁺⁺)による CMA の HCl 発生を伴う、触媒的分解反応であることが明白となった(図13)。

A型タール中の CMA : Cu の量的割合は図 12 において CMA 3g の場合にほぼ相当する。このとき HCl / Cu⁺⁺ のモル比は約 1.5 であることが読みとれる。一方、当時槽内に存在した銅分は約 45 kg (=700モル) であることが知られている。従ってこれらがすべて Cu⁺⁺ であったとすると、発生可能な HCl のモル数は破裂に必要なその約 3 倍であったことになる。

5.2.6 事故時の処理槽内温度は 260°C 以上

正常蒸留温度である 160°C において、他の条件は一定とし、CuCl₂ が CMA と反応する可能性如何を調べたところ(図 14)、僅かに反応するもののその速度は極めて緩やかであることがわかった。一方、会社側の実験により、CuCl は、同様条件下において、やはり緩やかに脱塩酸および重合反応をおこすこと、Cu₂O は殆んど反応しないこと、などがわかっている。

かくして、空気漏入がない限り、特にアルカリ存在下であれば、正常蒸留条件において HCl (塩) を発生

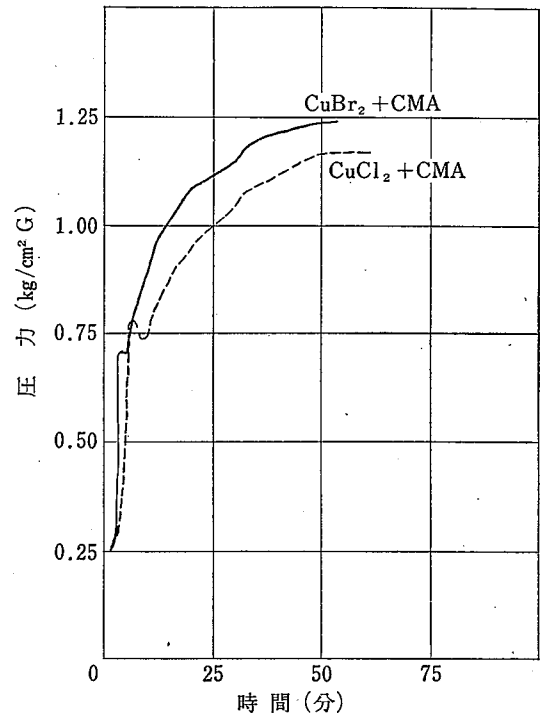


図 13 CuCl₂ のそれと比較した CuBr₂ の反応

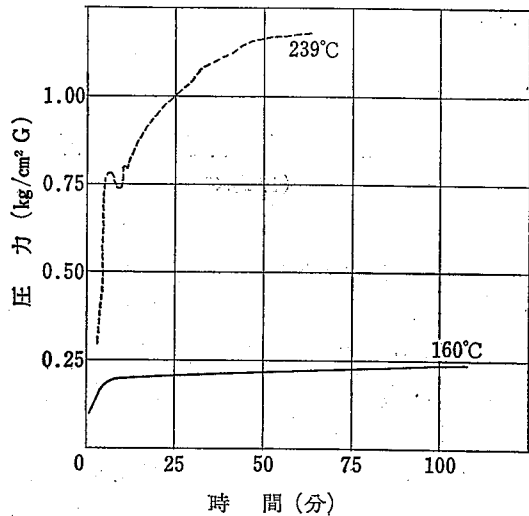


図 14 CuCl₂-CMA 系の反応におよぼす温度効果

する可能性は殆んどないこと、および事故前空気が入って初めて十分な反応温度が得られたことや Cu₂O の CuCl₂ への変性条件が調べられたこと等が裏付けられたのである。

一方、2/9 タール-2/9 CMA 系において、225~243°C の範囲内で反応におよぼす温度効果をみたところ、このように狭い温度範囲においても著しい反応速度の変化がみられた(図15)。

この際、HCl 生成速度を表わす一つの指標として、反

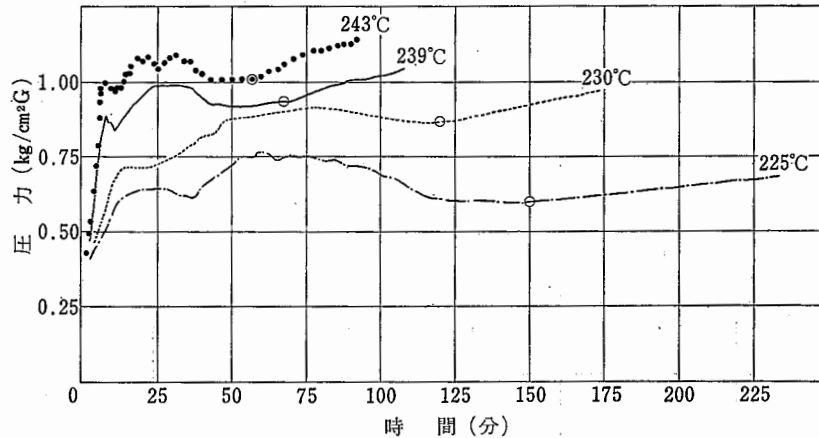


図 15 2/9 タール-2/9 CMA 系の反応におよぼす温度効果
○ ガス発生開始点

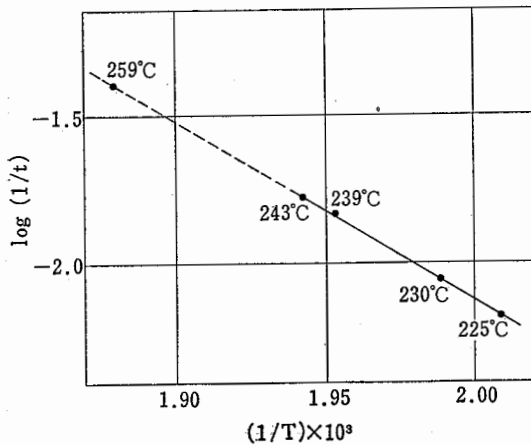


図 16 事故当時の処理槽内の温度の推定

応開始より HCl ガス発生開始までの所要時間の逆数を取り、これらの対数値と各々に対応する絶対温度の逆数とをプロットすると、ほぼ直線が得られた(図16)。これに基づいて、事故時の CMA 添加(反応開始)から破裂までの時間(約25分)に対応する温度を求めると、259°C となる。破裂は相当程度ガスが発生した後に生じた筈であるから、実際の槽内温度はこれより高かったことになる。

これに関連して、事故直前槽の温度計の指示は 200~230°C であったが、当時槽内に存在していたと推定される物質(約600 kg)に相当するレベルはこの温度計の位置とほぼ同一水準にあったことがわかっている。しかしながら、プラント責任者らが到着した時には既にタールの蒸留管への吹き上りは終了していた公算が強いので、もしそうなら、吹き上った分だけ槽内レベルは低下していて温度計は空間に浮いていた状態であった筈である。実際、図 15 にみるように、200~

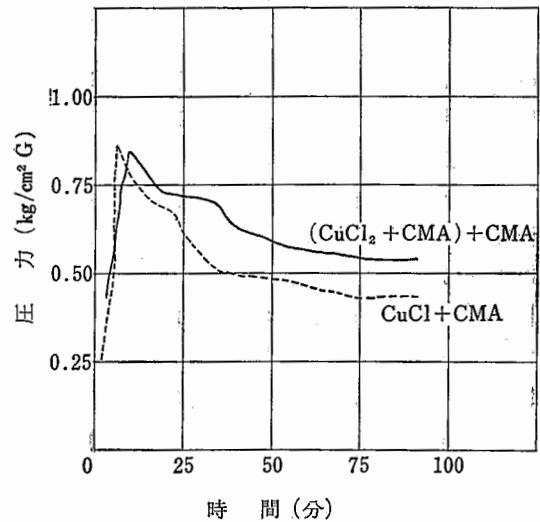


図 17 CMA との反応後 CuCl₂ は CuCl に還元されるらしいことを示すグラフ

230°C 程度ではその反応速度は極度に遅くて、とても事故当時の時間経過に適合しないので、事故直前の槽内温度は二百数十度あるいはもっと高かったし、移液前にはさらにずっと高かったであろうことは相当な確度をもっていえることではないだろうか。

5.2.7 CMA と反応後 CuCl₂ は何になるか

CuCl₂-CMA 系を標準方法により十分反応させた後の残渣(この中には CuCl₂ の変化後の物質が含まれている筈である)を 3g とり新たに CMA を 3g 加え同一条件にて再度反応させてみた。この時の圧力軌跡は図17にみるように CuCl-CMA 系のそれによく類似している。

かくして、恐らく CuCl₂ は CMA により CuCl に還元されるらしいことがわかった。もっと温度が高け

れば金属銅まで還元される可能性がある筈であり、事実 2/9 タールを用いる実験においては、反応後残渣中に時々銅の析出がみられた。以上の事実により事故後槽内に銅の析出がみられたことが説明されるであろう。

なお、5.2.3において言及した、 CuO 、 Cu_2O 、 Cu 等が一たん CuCl に変化してから HCl 塩を出すらしい知見に関し、これらの場合の残渣についても同様に新たに CMA を加えて反応させたところ、やはり CuCl-CMA 系のそれに極めて類似した圧力軌跡を得ている。

6. 本災害の進行経過に関する総括

6.1 6時40分より8時30分頃迄

飛沫同伴なら留出液は初めから黒、リークならピンクから褐色を経て黒色へと変化するとの証言がある。後者が正に目撃された状況であった。その上、半月程前に行なわれた直上バルブを含む配管取り換え工事後、留出液の汚れがひどくなったとの証言もある。関係技術者らはこれを真空の引き具合の問題としているが、配管の長さに見るべきほどの短縮はないし、かつ事故前汚れた留出液が得られる場合と清浄なものが得られる場合と二通りの場合があったので6.2節で述べる状況の許に漏れが事故以前からあったと考えるのが最も自然であろう。

6.2 8時30分頃より9時15分迄

この間、完全蒸留を行っていたのか、直上バルブを閉めた儘攪拌機を回していたのか、は直接には解明できない。しかし、完全蒸留残渣の発熱性状からみれば、前者が実際の状況でなければならない。後者の場合でも、バルブ下部フランジのパッキングからの漏入により槽内に空気が充満（し発熱）する事態は勿論生じ得る。ただ、実験的知見に従えば、空気漏入と真空吸引操作が同時に行なわれない限り、残渣の固化（B型タール生成）は、少なくとも速やかには、生じ難い。

B型タールを目指して作られた試製タールはタール化しながら容器内壁を這い上る特性を有することを既にみた。なお、空気共存下で生成するタールは決して多孔質にならないことは特記すべき事実である。従っ

て、 CMA の移液前9時10分頃（攪拌機の停止時期）このB型タールは槽内壁を這い上って、蓋板内面一面にわたり覆い、圧力計への導管をつまらせ、常圧付近の圧力指示の儘これを盲にし、さらには直上バルブあたりまで達して、そのケーシングとボール間にその跡を印したと考えられる。

但し、直上バルブ辺にあった緻密なタールはB型タールとは関係なく、以前からの漏入空気と CMA 蒸気との接触により生じており、場合によっては漏れ止めの役目を果しながら、時間の経過と共に着脱を繰り返していたとの可能性も強い。事故前“バルブ半開”が通常操業条件として指定されていたが、この状況はタール付着による漏れ止めには有利であったろう。

この際、バルブ付近で軽い閉塞をおこしたか否かについては、 CMA 流下直後、9時15分頃、処理槽からの CMA の一時的留出を物語る温度上昇が留出受槽において記録されているので、 CMA の移行までは、槽の圧力計の指示とは無関係に、蒸留管は閉塞していなかったとするのが一応妥当であろう。

蒸留残渣がB型タール化すると同時に酸化発熱が始まったと考えられる。この時のB型タールの温度は二百数十度またはそれ以上であった可能性が強いが、温度計は、B型タールの量が少なかったため、間違いなく空中に浮いており、その指示は実際のタール温度よりずっと低かったであろう。

6.3 9時15分より9時39分迄

作業員は温度計の指示もさることながら圧力計の常圧近くの指示をみて驚き、圧力を抜こうとして移液管をも開けたのではないだろうか。実際には、上にみたように、処理槽は真空に引かれていた。かくして CMA は CuCl_2 を含む高温のB型タールに混ざり、間もなく HCl 発生を開始し、多孔質のA型タールとなって膨れ上って行き、蓋板に達した時、その一部が蒸留管に吸い上げられて熱交までつまり、そのまま固化（A型タールの軟化点 $160\sim 180^\circ\text{C}$ ）し槽を密閉したのである。

流下後約15分して責任者が到着したときには、槽は既に破裂直前であって、彼が到着直後にみた圧力計の軽度の上昇は槽内の圧力上昇に伴ない圧力計の導管内のタールが幾らか押し上げられたことによるとも考えられる。いずれにせよ、推定圧 $18\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ で槽は破裂したのに、この圧力計は $0.3\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 位にしか

指示していなかったのである。

7. 得られる教訓と事故防止対策

今後改善を必要とする事項については事故調査報告書¹⁾においてもかなり詳細に触れられているので、必要に応じ随時そちらを参照されることをおすすめしておくことにし、ここでは本研究を行なった過程において特に感じられたことを簡単に付記するに留める。

イ. このプロセスのような新技術の開発に際しては、あらかじめ、予期せぬ工程条件の変動があった場合に関係物質がどのような反応性を示すかという問題につき、可能な限り十分につきつめておく姿勢がまず基本的に望まれる。

ロ. しかしながら、事故を未然に防止するため事前に十分潜在的危険性を摘出しておかねばならぬとされてはいても、それにはおのづと限界があるというものである。

そこで、実際操業に移った後、事故に至らないまでも何らかの前駆的異常現象が認められたならば、機を逸せず徹底的な原因の究明と根本的対策を講ずることが極めて重要になってくる。本事故においても過去に異常事態（残渣の発熱、CMA 留分の汚れ現象等）を経験した際、その原因究明と対策が速やかに且つ十分に行なわれていたならば、あるいは本災害の発生は防止することが出来たかも知れない。

ハ. 以上のような観点に立って本災害をかえりみる時自然に幾つかの問題点が浮び上ってくる：

合成後粗製品中に随伴する触媒量を抑える問題；減圧系において基本的に重要な気密保持面に手抜きがあってはならないこと；残渣の発熱性状の解明とそれに伴う残渣の取り出し方の改善；軟化点が常温以上の物質を処理する際の配管類の閉塞防止；等である。

謝 辞

本研究は会社側の全面的な御支援なしには到底遂行され得なかった。特に中央研究所有機化学研究室の西原主任研究員、ならびに分析関係を全て処理して下さいった同じく中央研の上野氏に深く御礼を申し述べたい。本事故の原因究明は、茨城労働基準局の松村安全衛生課長始め課員の方々による地道な基礎資料の蒐集が既に存在していたことによって初めて可能になっ

た。ここに特記して感謝の意を表する次第である。調査団の先生方からも貴重な御示唆を戴いたことは忘れ難い。茨城県警本部科捜研化学担当の益子氏からは、事故現場の早期検分者として、終始貴重な御教示を賜わった。この機会に厚く感謝する。

当所化学部の田口部長には、この非常に特異な事故の発生に際し、調査の機会をお与え下さったこと、および調査初期に貴重な御示唆を賜わったことに対し感謝する。再現実験の際化学反応実験室の使用に關し便宜御取計らい下さいました化学部駒宮主任研究官、圧力計を御供与下さった林技官、機械工作について御助力賜わった機械部屯所主任研究官にそれぞれ御礼申し上げる。

(昭和50年2月10日受理)

引用文献

- 1) 労働省安全衛生部安全課編，“4-クロロ-2-メチルアニリン製造装置爆発事故調査報告書”，中央労働災害防止協会（1974）
- 2) 茨城県警察本部刑事部科学捜査研究所鑑定官，益子賢蔵氏よりの私信

産業安全研究所技術資料

RIIS-TN-74-5

昭和50年3月31日 発行

発行所 労働省産業安全研究所

〒108 東京都港区芝5丁目35番1号

電話 (03) 453-8441 (代)

印刷所 新日本印刷株式会社
