

災害調査報告書

化学工場で発生した
貯蔵タンク覗き窓の破損災害



独立行政法人
労働安全衛生総合研究所

1 ～ 2 . 略

3 . 災害の概要

3 . 1 ～ 3 . 4 略

3 . 5 発生概要

3 . 5 . 1 災害状況

不純物約 30%を含む 2-イソシアナトエチルメタクリレートを真空蒸留設備で精製した際の残渣が、残渣貯蔵タンク(以下「タンク」という。)(200L)に 8 割程度貯まったので蒸留塔とタンクとの間の弁を閉止し、残渣を加熱した後、N₂ ガスで加圧(減圧弁 2 次側圧 0.15MPa、通常の加圧 0.02MPa)し、ドラム缶に移す作業を行っていたところ、タンクの覗き窓が破裂し、覗き窓のガラス片、タンク内部の残渣が飛散して労働者 1 名が負傷(左手首骨折)し、救助に駆け付けた労働者 6 名が目、のど等に異常を訴えた。

なお、残渣の加熱は、災害発生の約 3 時間前に、約 130℃の蒸気をタンク外部のジャケットに供給する方法で 20 分程度行った。

3 . 5 . 2 ～ 3 . 5 . 3 略

3 . 5 . 4 災害が発生した施設の概要

< 薄膜蒸留装置 >

- ・ 回転するワイパーで装置内壁に原料の薄膜を形成し、高真空状態で短時間の加熱で蒸発させる装置である。
- ・ 本体ジャケットに一定の温度に加熱した熱媒体油を通して内壁を加熱し、この温度で蒸発するものと、しないものとに分離する。蒸発したものは凝縮器で凝縮し、留出受器にて回収する。内壁で加熱されても蒸発しないものはそのまま壁伝いに流下し、残渣タンクに回収する。
- ・ 溶解槽へ入れた原料を減圧した原料槽に吸い上げ、そこから薄膜蒸留器へ供給する。供給量は流量計を見ながらフィードバルブを操作してコントロールする。加熱時間が非常に短いため、熱によって分解や反応する物質の蒸留に適した装置である。

図 1 ～ 3 略

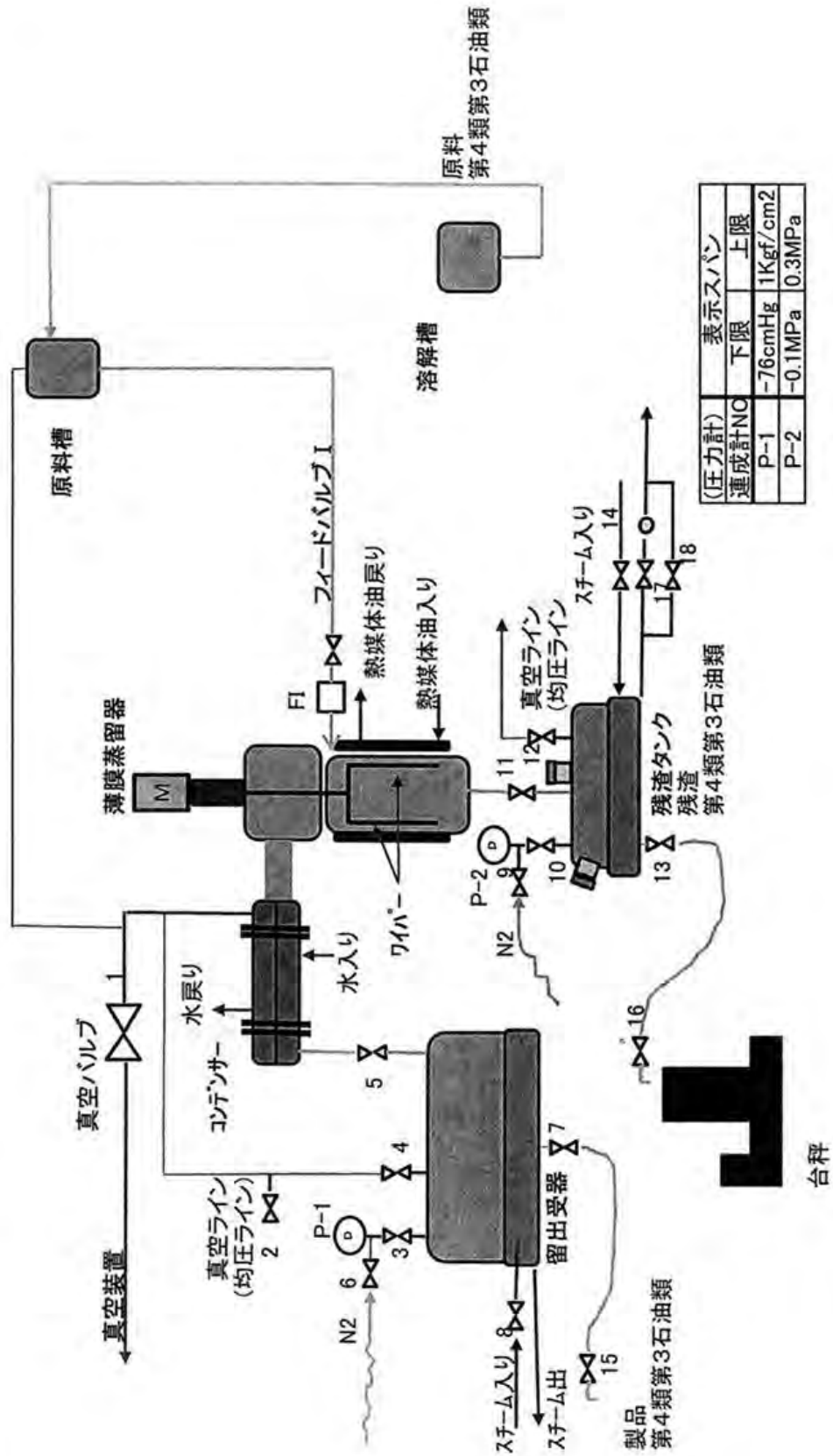


図 4 蒸留装置全体の概略図

※ 図中 10 番が破裂したのぞき窓

3. 5. 5 災害発生の原因物質の名称と性質

化学名：2-イソシアナトエチルメタクリレート

化学名別名：2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート

CAS No.：30674-80-7

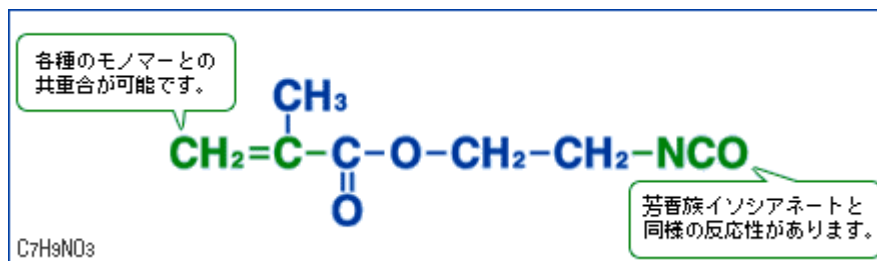


図5 2-イソシアナトエチルメタクリレートの構造と特徴

【2-イソシアナトエチルメタクリレートの化学的特徴】

分子設計の自由度が高くイソシアネート基を持つポリマー（オリゴマー）あるいは、メタクリル基を持つポリマー（オリゴマー）を容易に合成することができる機能性モノマーです。

【イソシアネート基の反応性特徴】

芳香族イソシアネートと同等の反応性があるイソシアネートモノマーです。

【二重結合の特性】

光硬化性はウレタン誘導体でアクリレート並の反応性があるUV硬化性モノマーです。

【性状】

色相：無色または微黄色澄明液体

臭気：刺激臭

純度：97%以上

【物性値】

沸点：211℃

比重：1.096(25℃)

融点：-45℃

引火点：97℃(TCC) or 99℃(COC)

比熱：1.80J/g・K

熱伝導度：1.59×10W/m・K

粘度：1.44mPa・sec

蒸気圧：27Pa(25℃)

蒸気熱 : 55.6KJ/mol

ガラス転移温度 : 60℃ (homopolymer)

【有害危険性】

皮膚腐食性 : 強い腐食性を有する

刺激性 (皮膚、目) : 強い刺激性があり、薬傷を起こし、失明に至ることがある

【適用法規】

消防法 : 第2条危険物 第4類 第3石油類 非水溶性液体

国際連合危険物輸送基準 : 国連分類 : クラス 6.1 (毒物)

【安定・反応性】

酸、アルカリ、酸化剤の接触により引火性の水素ガスを発生

【用途情報】

- ・電子材料 (液状レジスト、フィルムレジスト、カラーフィルターレジスト、半導体用テープ、粘着剤、接着剤)
- ・印刷 (刷版、カラー校正)
- ・医療 (ソフトコンタクトレンズ、歯科材料)
- ・繊維・紙・木材 (表面処理剤)
- ・自動車 (トップコート、補修用塗料、部品塗料)
- ・家電 (基板、絶縁材料)
- ・建築用材料 (セメントプライマー、塗料、接着剤)

3. 5. 6 災害発生までの経緯

表 4 災害発生までの時系列

時間	作業内容
10 時 30 分頃	製品取得量の間中付近になったので、製品充填を一時中断してガスクロマトグラフ(以下「GC」という)分析用のサンプリングを実施した。 作業員 A と B とともに GC 分析のために試験室に行った。 このとき現場を離れる前に、作業員 A が B に指示してスチームのバルブ(図 4 の 14 番)を開いて残渣タンクジャケットにスチームを通した。
10 時 45 分頃	試験室にて作業員 A が B に指導しながら(OJT 教育)試料注入まで指導した。GC 分析の試料注入作業に要する時間は通常 10 分程度であるが、指導しながらであったため、少し時間がかかった。GC チャートの記録より試料を注入した時刻は 10 時 45 分と判明している。
10 時 50 分頃	GC 注入後現場に戻り、作業員 A がスチームのバルブ(図 4 の 14 番)を閉め、製品充填を再開した。
12 時 00 分頃	作業員 B は昼休みを取るために現場を離れた。 作業員 A は製品充填を継続した。
12 時 50 分頃	作業員 A は製品充填を終了した。
13 時 00 分頃	作業員 B が現場へ戻り、製品充填が終了したため残渣の充填準備に入った。 計量用の秤を残渣タンクの近くまで移動させたところで、作業員 A はサイトグラス(視き窓)にヒビが入っているのを発見した(図 6)。サイトグラスは、朝にはヒビは無かったことを確認している。 ヒビのところから刺激性のガスが出ていたので連成計を確認したところ、このときは常圧付近を指していた。 (この連成計は後日の検査の結果、故障はしていないことが判明している。) 作業員 A は、付近にいた FE 精製グループのサブリーダーに報告した。サブリーダーは刺激性のガスを確認し、自分の防毒マスクを取りに戻った。作業員 A は B を屋外に退避させた。 通常、残渣はタンクに窒素で圧力をかけて抜いている。しかし、この時はサイトグラスにヒビが入っていたため、作業員 A はタンク内を加圧して抜き出すことができないと思い、ガスが収まったらガラスを交換しようと思っていた。 そして、サイトグラスから噴き出しているガスを処理するために、排気ダクトの口をサイトグラスに近付け、固定場所を探していた。

13 時 25 分頃	サイトグラスが破損し、そばにいた作業員 A は左手首内側に飛散したサイトグラスの破片により被災した。白煙で何も見えなかったが、試験室側より屋外へ脱出した。この時、作業員 A は作業員 B の無事を確認した。ガラスが破損した瞬間、パーンという乾いた音がした。異変に気付いたリムグループ員と蒸留グループ員が救出のために駆け付けてきた。 作業員 A は、左手より出血していたので現場に隣接している試験室の流し台で手を洗った。 以後、蒸留グループの 1 班の班長が付き添った。現場建屋の外で、急行した副工場長に怪我の状況を説明した。
13 時 26 分	副工場長は、作業員 A の傷の深さ、出血量および本人から骨折したとの情報を受け、駆け付けた環境・防災担当者に 119 通報、救急車要請を指示した。 環境・防災担当者が携帯電話にて通報(第一報)した。
13 時 30 分頃	環境・防災担当者は付添いの蒸留グループ班長に対し救急車の到着する中門付近へ連れて行くように指示すると同時に、出血がみられたので応急処置を指示した。 作業員 A は食堂前付近で応急手当を受けた。 建屋外にいた作業員 B と駆け付けた自衛消防隊員 4 名、付近で作業していた 1 名の計 6 名がタンクのサイトグラス部より出た刺激性の白煙による目、喉の痛みを訴え病院に行くために食堂前に集合した。
13 時 32 分	119 番へ第 2 通報
13 時 36 分	119 番へ第 3 通報
13 時 42 分	公設救助工作車・救急車到着
13 時 44 分	公設化学車到着
13 時 46 分頃	119 番へ第 4 通報
13 時 55 分	公設指揮車到着
13 時 58 分	公設消防現地本部設置、消防現地本部長の指揮下に入る
13 時 59 分～ 14 時 17 分	公設救急車 3 台到着
14 時 00 分	火災警戒区域設定、随時ガス検知活動継続 直近で微量のガスを検知するが、周辺では検知されず
14 時 26 分～ 14 時 33 分	重傷者 1 名、軽症者 6 名搬送
17 時 00 分	処理完了(残渣タンクへの窒素封入開始(自然冷却開始)) 警戒態勢解除、火災警戒区域解除(現場保存継続)の指示を受ける(これ以上有害なガスが多く発生するおそれなくなったため)

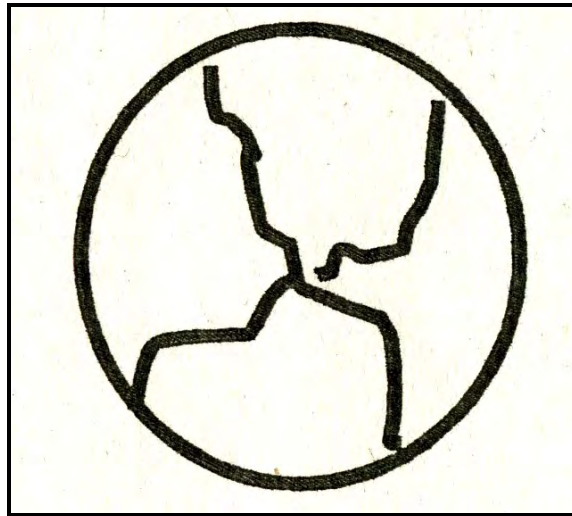
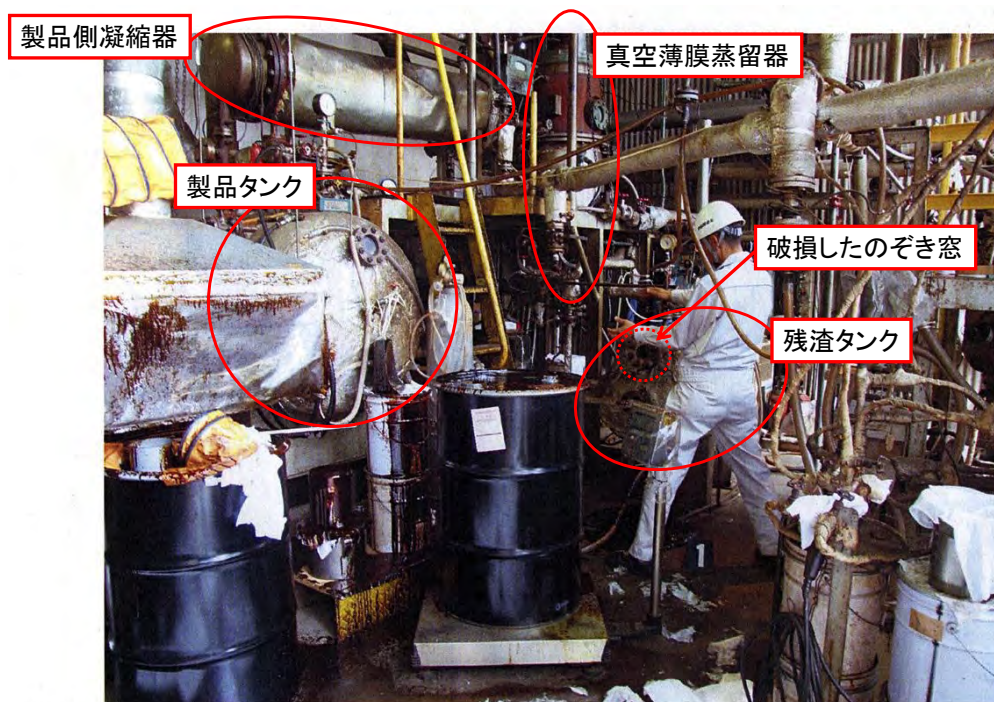


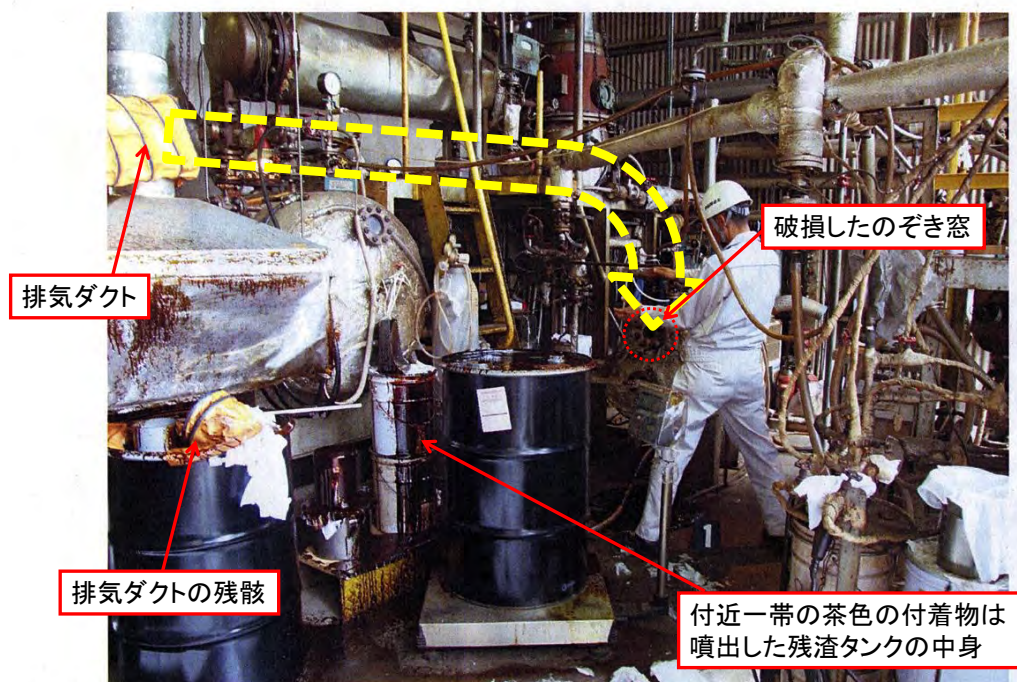
図 6 のぞき窓のひび割れの様子

災害の状況について図 7～10 にそれぞれ蒸留装置の外観、被災時の作業状況、残渣タンクの外観、破損したのぞき窓を示した。



災害発生時の被災者の状況を再現
排気ダクトを覗き窓の付近へ持って行っていた。

図 7 蒸留設備全体の外観、位置関係



災害発生時の被災者の状況を再現
排気ダクトを覗き窓の付近へ持って行っていた。

図 8 被災時の作業の様子

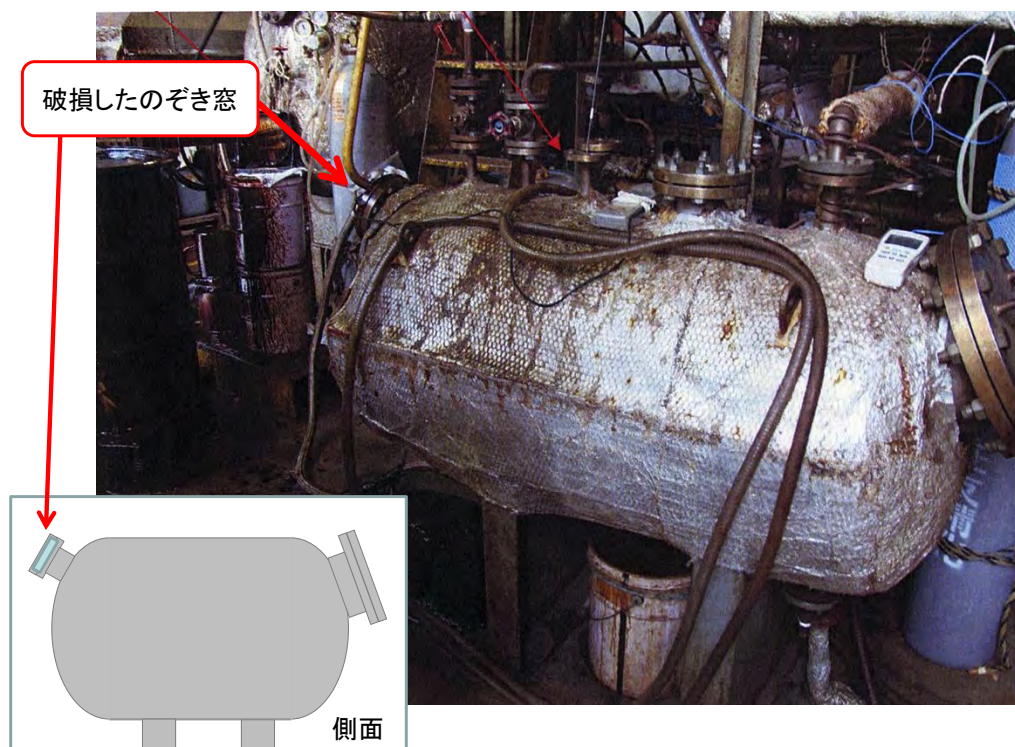


図 9 残渣貯蔵タンクの外観



破損した覗き窓のガラス板

（覗き窓から内部に挿入しているケーブルは温度センサーで、容器内部の温度を測定するため災害発生後に設置したもの。）

図 10 破損したのぞき窓の外観

3. 5. 7 作業マニュアルの手順と当日の作業の比較

表 4 作業マニュアルで定められた手順(表中の数字は図 4 の数字)

通常時の操作	
①	台秤、残渣充填用ドラムを準備する
②	排気用ホースをドラムの口付近に伸ばしておく
③	バルブ 11、12 を閉め、窒素バルブ 9 を開け、圧力計 P-2 を監視しながら、タンク内が大気圧になるまで窒素を挿入する
④	均圧バルブ 2、12 を開け大気開放とし、スチームトラップバイパスバルブ 18 を開け、あまり温度が上がらない状態で、14 を開け加熱する。(5-10 分程度)
⑤	蒸気排出ラインより蒸気が噴き出せばスチームバルブ 14 を閉とする
⑥	均圧バルブ 2、12 を閉め、窒素バルブ 9 を開け圧力計 P-2 0.02MPa まで加圧する
⑦	バルブ 13、16 を開け、窒素圧にてドラム缶へ残渣を充填する。(加熱開始から 10-15 分程度)
(①-⑦は連続した作業。特に、④で加熱後は⑦までを続けて行う。)	
⑧	充填が終了すれば速やかに危険物倉庫へ移動させる

表 5 作業マニュアルと当日作業との比較

【通常作業】	【災害当日の作業】
①5～10 分程度温める (粘性を下げるための加熱)	①20 分程度温める (別作業指導のため 2 時間放置)
②窒素 0.02MPa 加圧によって押し出しドラム缶に充てんする	②のぞき窓にヒビ、刺激性のガスが発生していたので、排気ダクトを設置しガスの発生が収まるのを待って抜出しを行うことにした
①～②を速やかに行う	(25 分後)
(加熱後 10 分程度で作業完了)	③のぞき窓が破損、作業員が飛散したガラスにより負傷

4 災害発生要因の検討

4. 1 貯蔵タンク内で起きた化学反応および発生ガスの特定

貯蔵タンクの覗き窓の破損、すなわち容器内の圧力上昇の原因を調査するため、提供された蒸留残渣のうち過去のロットの残渣を調査対象試料として、以下の項目の危険性評価を行った。

- 1) 熱的危険性および圧力発生挙動
- 2) 残渣の熱重量測定
- 3) 発生ガスの分析
- 4) 断熱下の熱挙動測定

4. 1. 1 蒸留残渣サンプルの熱的危険性および圧力発生挙動の測定

蒸留残渣の組成は表 6 のとおりである。また、提供された試料の外観を図 11 に示した。

表 6 蒸留残渣の組成

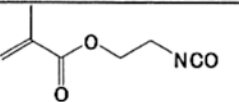
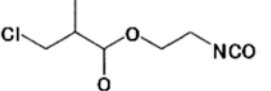
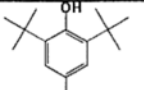
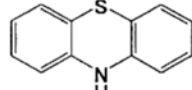
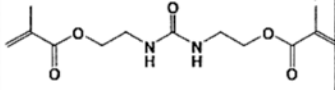
名称	構造	含量
2-メタクリロイルオキシ エチルイソシアネート		16wt%
3-クロロ-2-メチルプロ ピオン酸=2-イソシア ナトエチル		10wt%
2,6-ジ-tert-ブチル-ブ チル-4-メチルフェノー ル		0.3wt%
フェノチアジン		2wt%
N,N'-ビス(2-アクリロイ ルオキシエチル)ウレ ア		2wt%
-	-	70wt%

図 11 略

4. 1. 1. 1 反応熱量計を用いた熱的危険性および圧力発生挙動測定

SETARAM 社製反応熱量計 (C-80) を用いて残渣の熱分析試験を行った。試料容器に 1/8 インチの配管を取り付け、そこに KYOWA 製の圧力センサーを取り付けて発熱挙動と同時に圧力挙動の計測を行った。試料量は 1.40g、3.57g の 2 条件で行い、昇温速度は 1K/min、測定温度は 30～300℃ の範囲とした。

図 12-1、12-2 に得られた発熱挙動の結果を示した。112℃ 付近から発熱を開始し、150℃ 付近から急激な発熱を示し、試料量 3.57g (図 12-2) の条件では 300℃ までに 520J/g の発熱を示した。

図 13 に圧力測定結果を示した。圧力挙動は、100℃ 付近からゆるやかに上昇しはじめ、150℃ 付近から急激に上昇し、200℃ を超えたところで落ち着く。しかし、250℃ 付近から再び加速的に上昇し、最終的に試料量 1.40g では 1.54MPa、試料量 3.57g では、2.94MPa に到達した。

容器内の圧力は、単に試料量にのみ依存するのではなく、容器内の試料量と空隙の比率によって大きく変化する。残渣の密度は、事業者側の報告より $\rho = 1.17\text{g/cm}^3$ (温度 51℃) であったことから、貯蔵タンク内の残渣 140.5kg は 216L の容積に対して 119.6L に相当し、充填率は 55% となる。

一方、熱分析の条件では 3.57g で容器の約 30% 程度であったことから、実際の残渣タンクは熱分析試験より高い圧力上昇を示すことが容易に推定される。

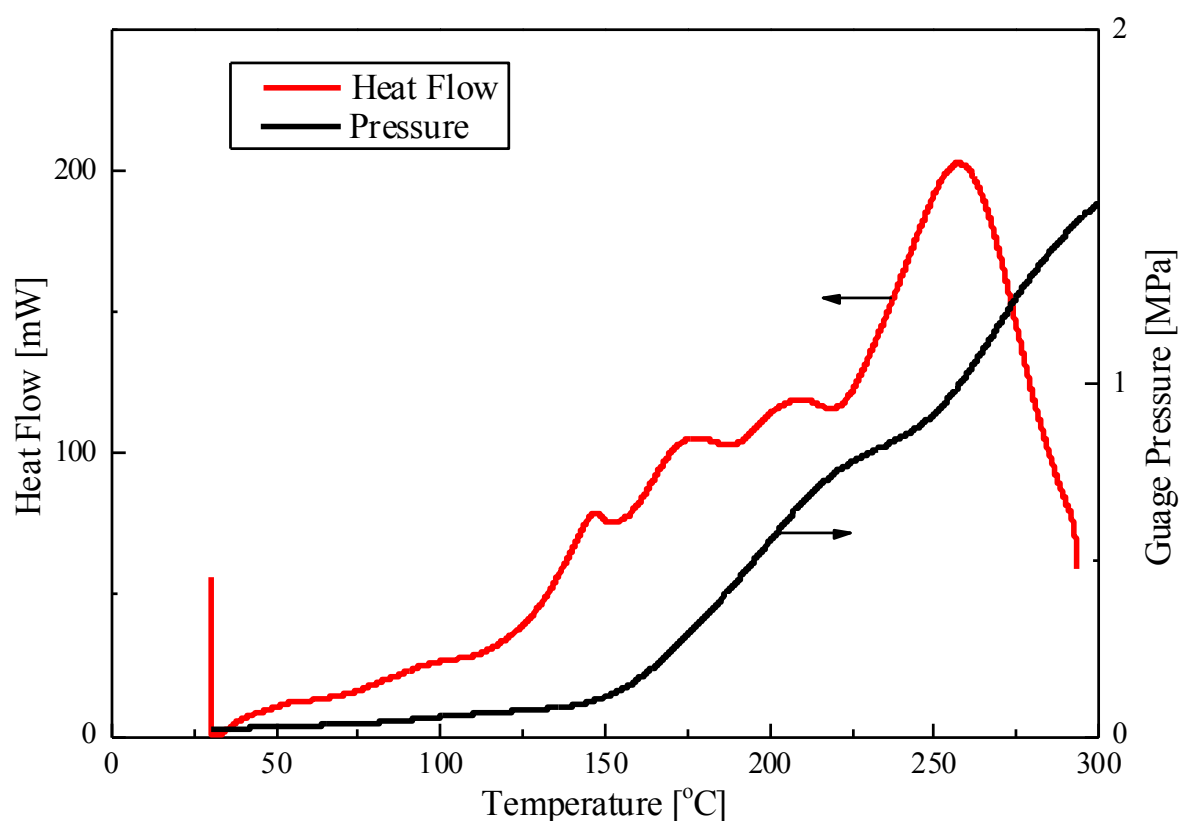


図 12-1 熱分析曲線および圧力発生挙動 (試料量 1.40g)

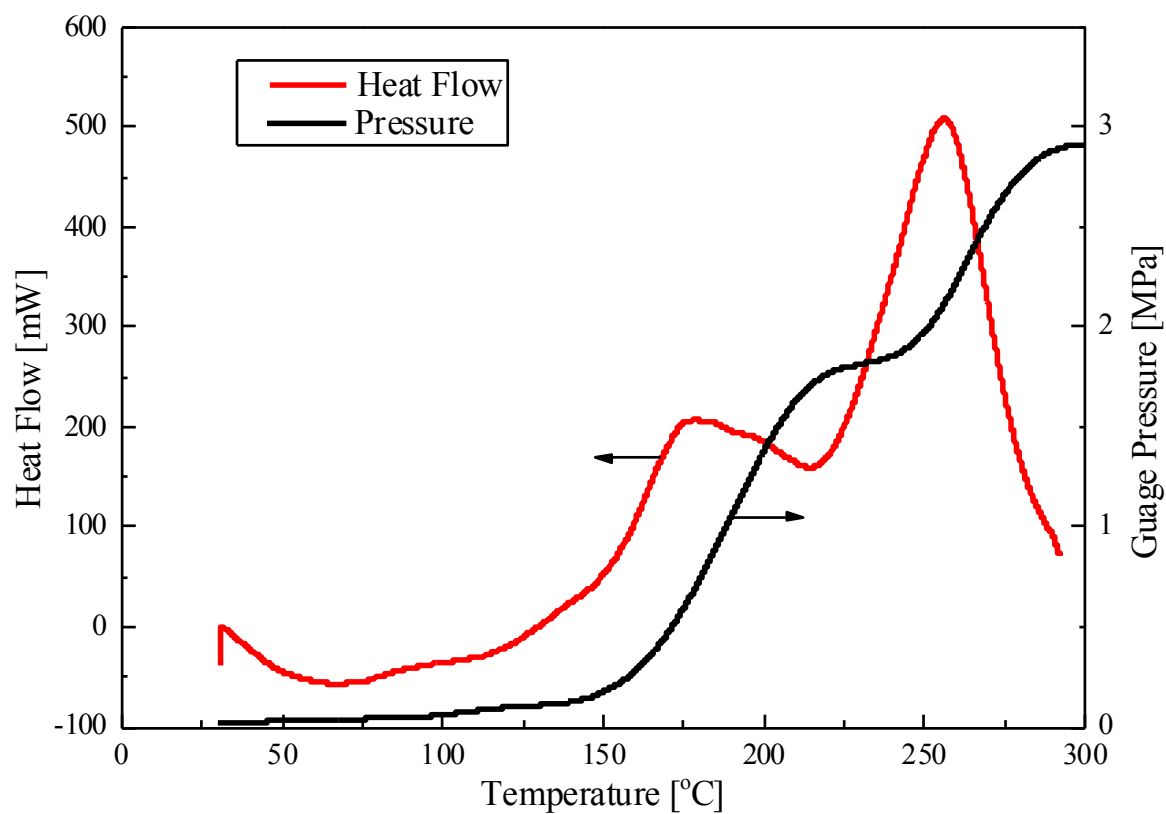


図 12-2 熱分析曲線および圧力発生挙動 (試料量 3.57g)

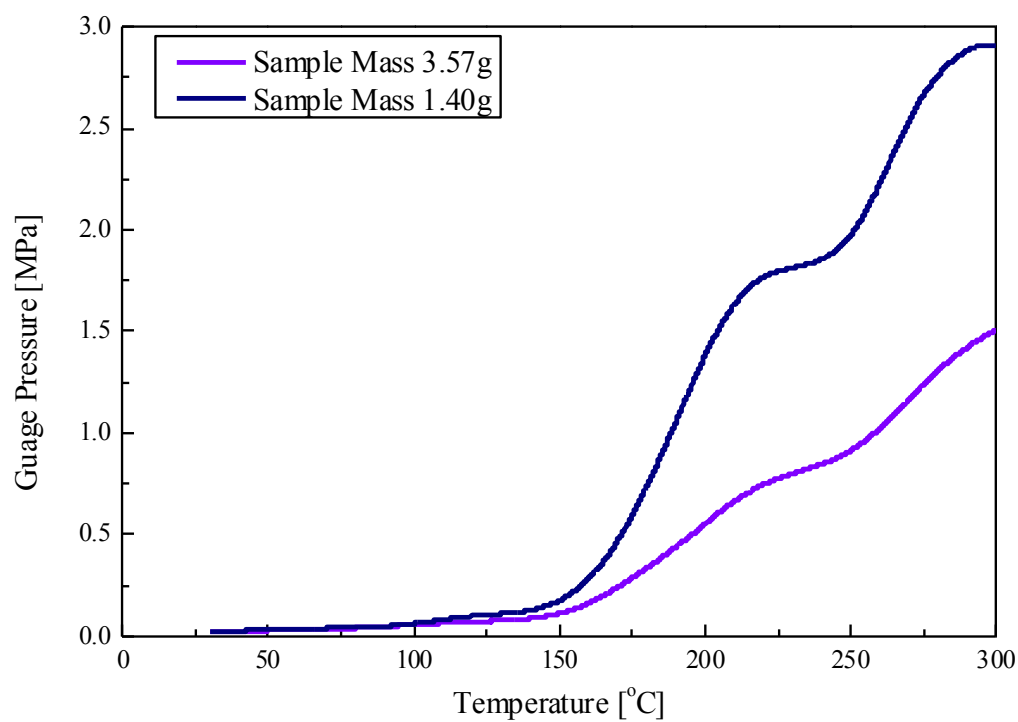


図 13 圧力発生挙動の比較

4. 1. 2 提供試料の熱重量測定 (TGA)

島津製作所製熱重量分析計 (TGA-51) を用いて、試料を加熱したときの重量減少挙動の測定を行った。これは、未加熱の残渣の重量減少挙動を参照することで、残渣タンクから噴出した液体残渣、残渣タンク内の固体残渣の熱履歴を明らかにすることが目的である。

測定条件は、30～500℃、1K/min の昇温速度、空気雰囲気下で測定を行った。

図 14 に測定結果 (30～400℃までの範囲) を示した。蒸留残渣は、400℃までに大まかに 100℃付近、200℃付近、350℃付近で大きな重量減少がみられた。

災害時に、タンク外へ噴出した褐色液体残渣は、150℃付近から重量減少が開始していることから、貯蔵タンク内では 150℃近い温度まで温度が上昇していたものと推定される。

一方、タンク内にあったスポンジ状の固体残渣は 300℃程度まで加熱しなければ重量減少しないことから、タンク内残渣の一部は 150℃以上かつ 300℃未満の温度まで上昇していたことが示唆された。

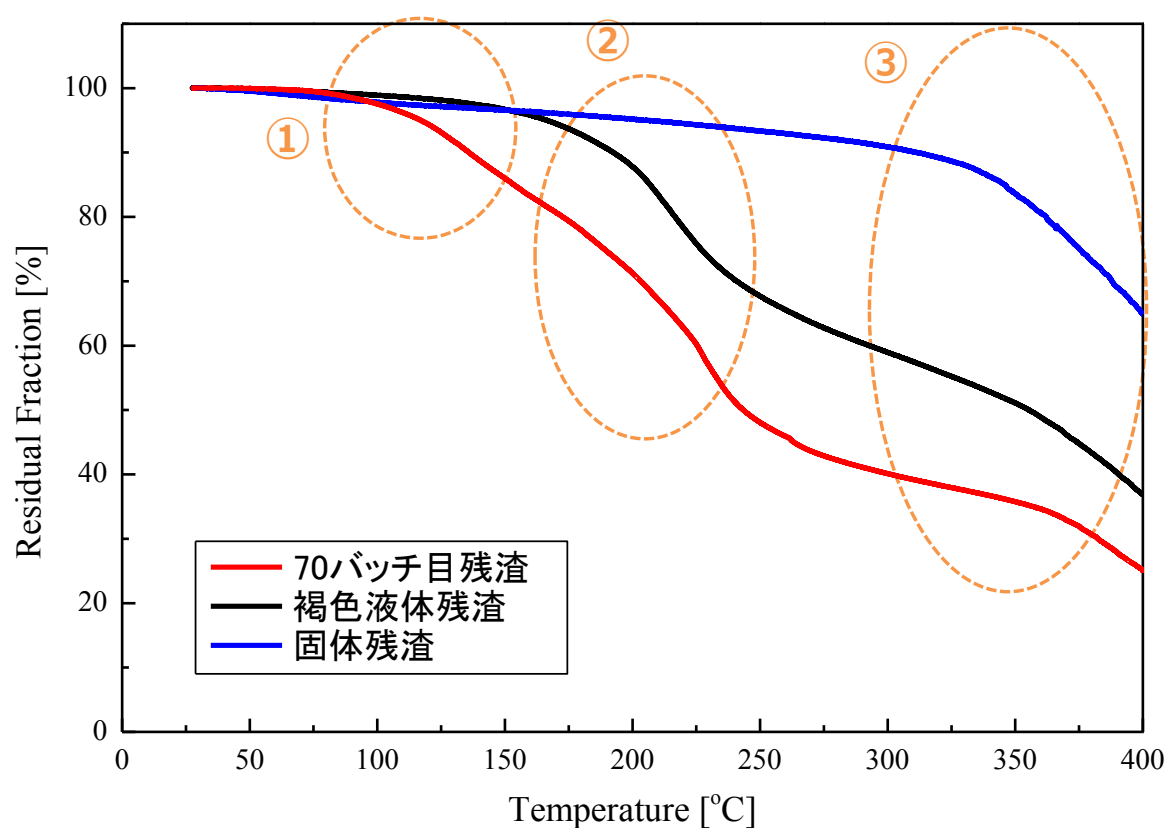


図 14 重量減少曲線の比較

4. 1. 3 残渣の分解による発生ガス分析

島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計(GCMS-2014)を用いて、残渣を加熱した際に発生するガスの分析を行った。試験条件は、残渣タンク内が 120℃に加熱されることを想定し、ステンレス製密閉容器に残渣を 4.223g 封入し、120℃で 3 時間加熱した後のガスを採取し分析を行った。

図 15 に空気および発生ガスのピーク面積の比較を示す。本来、検量線を作成してピーク面積と組成との相関を確認する必要があるが、今回は、はじめに空気をサンプルとして計測を行ったところ、窒素と酸素のピーク面積比がおおよそ 79:21 となったことから検量線がなくてもピーク面積は組成と等価と見ることが可能であると判断した。

加熱後に採取したガスを分析した結果、 $m/z=44$ の CO_2 のピーク面積が大きく、120℃に加熱することで二酸化炭素が発生しているものと判断した。これより、加熱によってタンク内の圧力が上昇した原因として、タンク内の揮発成分のほか、発熱反応によって発生した二酸化炭素も原因と考えられることがわかった。

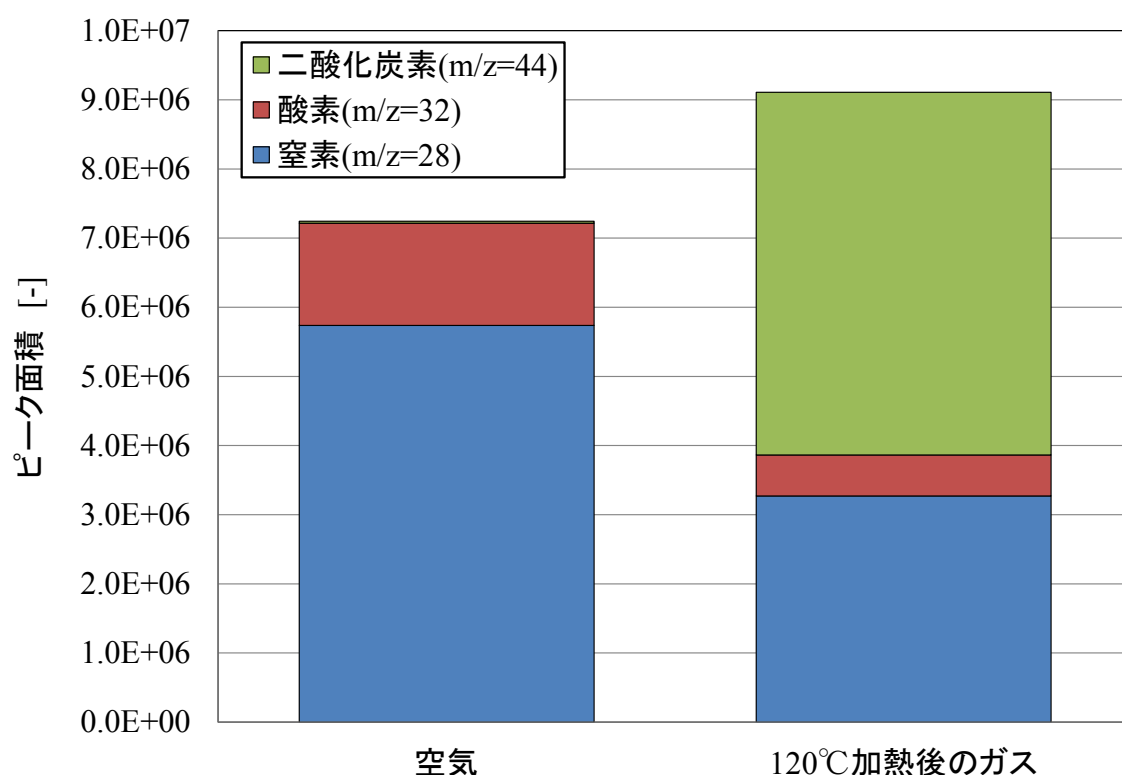


図 15 GC/MS 分析結果(ピーク面積の比較)

4. 1. 4 断熱熱量計を用いた残渣の反応暴走試験

貯槽タンク内の化学物質は、対流や攪拌等による混合が不十分な場合、温度分布を生じる。このとき、発熱していれば外気や熱媒と熱交換が行われる外側に対して中心部は温度が高くなり、反応が加速しやすい状態に陥る(最悪の場合中心部は断熱状態となる)。断熱熱量計は、この状況を模擬し、反応が加速して暴走する挙動を測定することが可能である。

今回の残渣についても、加熱された残渣が長い間高温の状態に放置されていたことから、内部で発熱反応が加速的に進行したことが推定された。そこで、OmniCal 社製断熱熱量計(d-ARC)を用いて、残渣の断熱下における熱挙動の測定を行った。試料量は 5.37g とした。

図 16-1 および 16-2 にそれぞれ得られた発熱挙動の全体と、120℃付近からの一部を示す。残渣は 90℃から発熱を開始し、圧力上昇を伴いながら加速的に温度上昇していき、反応暴走に至ることが明らかとなった。また、最大到達圧力は約 12MPa であった。

今回の測定では、試料容器の容積に対する試料が占める割合は約 57%(5.372g=4.57mL、試料容器内容積=8mL)となっており、実際の 55%と同程度である。したがって、実際のタンク内の温度、圧力挙動に近い結果が得られていると考えられる。

また、これらの結果より災害の原因となった残渣は加熱されることでガスの発生を伴いながら発熱反応し、加速的な温度上昇および圧力上昇を示すことが明らかとなった。

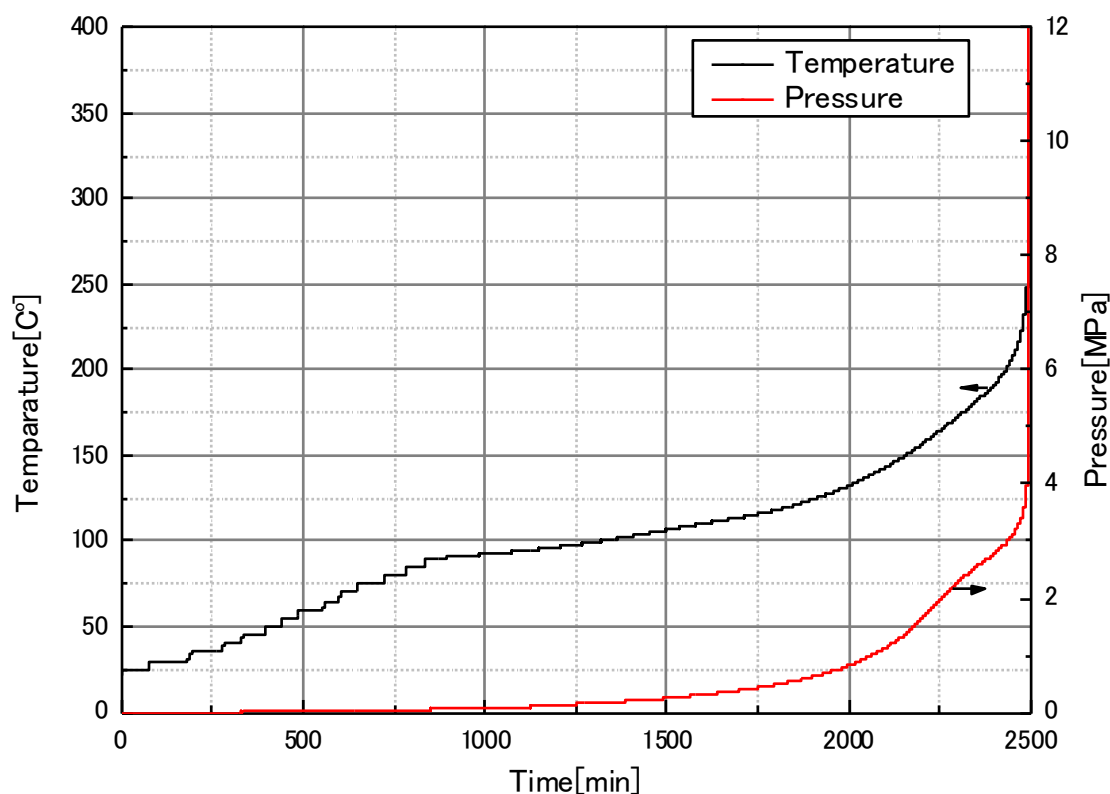


図 16-1 断熱熱量計による温度、圧力測定結果(測定結果全体)

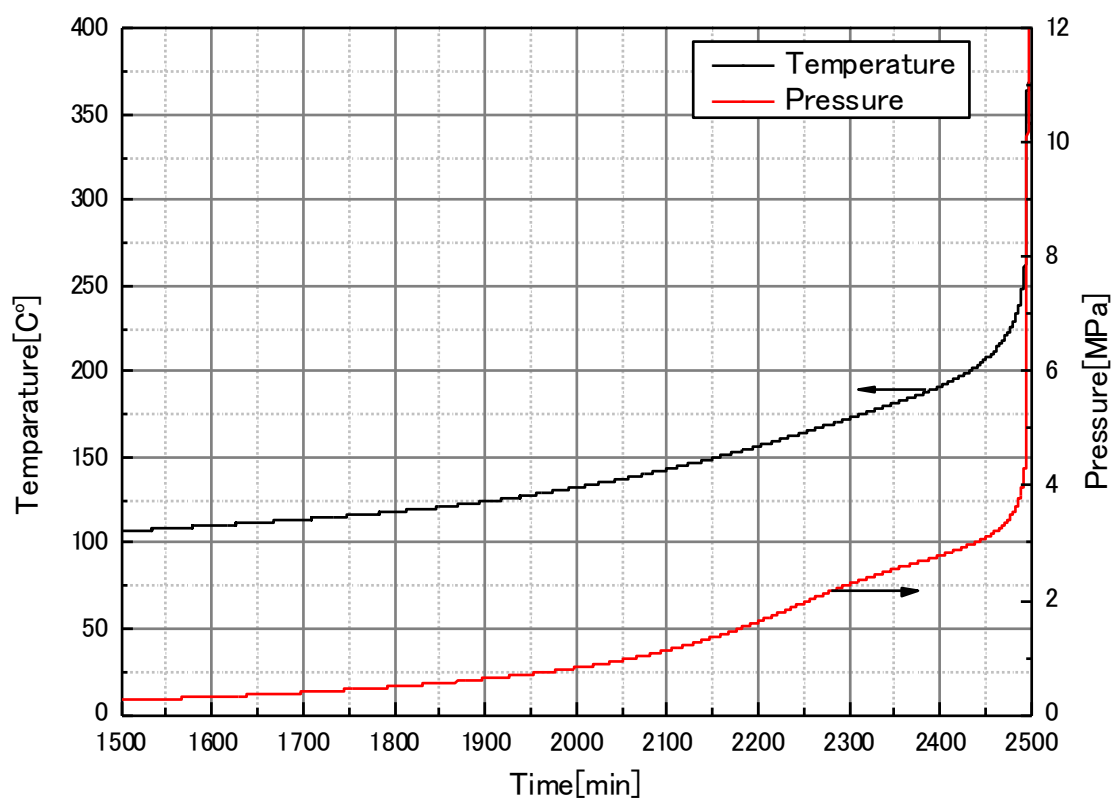


図 16-2 断熱熱量計による温度、圧力測定結果の一部(温度 120℃付近から)

4. 2 2-イソシアナトエチルメタクリレート残渣の発熱反応の推定

2-イソシアナトエチルメタクリレート残渣中に 2-イソシアナトエチルメタクリレートは 16%含まれる。また、それ以外の物質は 2-イソシアナトエチルメタクリレートの蒸留残渣であることから 2-イソシアナトエチルメタクリレートよりも分子量が大きく類似の官能基を有した物質であると考えられる。したがって、官能基に由来する反応性(=危険性)も同様にあるものと考えなければならない。

2-イソシアナトエチルメタクリレートは以下の構造となっている。

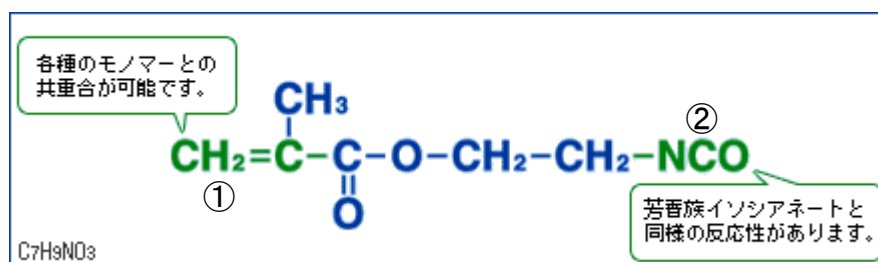


図 18 2-イソシアナトエチルメタクリレートの構造と反応性

① 二重結合を先に反応させた場合、処方例

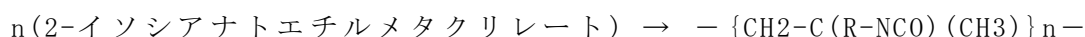
- ・イソシアネート基を持つポリマー(オリゴマー)を容易につくることができる

② イソシアネートを先に反応させた場合、処方例

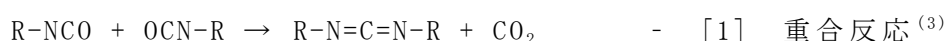
- ・(メタ)アクリル基を持つポリマー(オリゴマー)およびモノマーを容易につくることができる

したがって、二重結合側の重合危険性と、イソシアネート側の反応性による危険性の両方を考えなければならない。以下に想定される危険性を示す。

① 二重結合側の場合：重合による反応暴走



② イソシアネート側：重合による反応暴走、活性水酸基(水、ポリエチレングリコールなど)との反応危険性 (※CO₂の発生を伴う)



今回、二酸化炭素の発生があったことから②の反応危険性が考えられ、さらに貯蔵タンク自体に漏れはなく、水の混入が無かったことから[1]の重合反応が発生したものと推定した。

4. 3 貯蔵タンク内で起きた化学反応および発生ガスの推定

4. 1 によって得られた結果をまとめると、

- ・ 残渣は 112℃ から二酸化炭素の発生を伴いながら発熱を開始する
- ・ 残渣は発熱による熱を除去できない場合、反応の暴走を起こす危険性がある
- ・ 熱重量分析結果より、タンク内は 150～300℃ の温度に達していたことが示唆された
- ・ 断熱熱量計の結果より、150～300℃ の温度に達すると 4.5～9MPa の圧力になった。この値は残渣タンクの覗き窓の設計圧力 (0.94MPa) を大きく上回っている

4. 2 の調査より、イソシアネート基の反応による二酸化炭素の発生が起こっているものと推定した。

これらの結果を合わせるとタンク内の圧力上昇の原因は以下のようなになる。

スチームの加熱によってタンク内は 120℃ に達し、タンク内の残渣は MOI の構造特有の反応性から二酸化炭素の発生を伴いながら発熱反応を起こした。残渣はすぐに除去されることが無く放置されたため、内部で徐々に発熱反応が進行し、それに伴って残渣自身の温度も加速的に上昇し、ついには反応暴走に至った。

5 再発防止

5.1 容器の爆発対策

5.1.1 物質安全対策

- ・熱分析等を用いて残渣の発熱危険性を事前に把握し、取扱い条件を決定する。
- ・残渣の加熱を必要とする場合(粘度を下げるための加熱など)、発熱危険性を考慮して加熱温度、加熱時間、抜き取り作業条件を決定する。
- ・加熱が好ましくないと判断された場合、溶剤を混合するなど加熱以外の方法を検討する。
- ・溶剤等の他の物質を混合する場合、混合の影響(発熱開始温度の低下、発熱量の増大、発熱速度の増大、圧力発生挙動の変化など)を調査したうえで、混合する物質を選定し、作業条件を決定する。
- ・混合する物質が引火性である場合、それによる火災や爆発の可能性を考慮し、必要に応じて対策を検討する。

5.1.2 設備的対策

- ・のぞき窓の破損を防止するために、安全弁を設置し、ガラスが破損する前に圧力が放散されるようにする。
- ・タンク内に温度計を設置し、残渣の発熱が起こっていないかモニタリングし、発熱がある場合にはどう対処するか検討し、そのための設備を設置する(緊急冷却設備や、タンク内容物を一気に排出させる設備などが考えられる)。
- ・タンク内の物質の漏えいによる二次災害を防止するために、静電気や電気設備に対して着火源とならないよう対策を行う。

5.1.3 人的対策

- ・手順書には、タンク内の除去作業における注意点の記述が一切ない。目的の物質を製造することだけでなく、そこから発生する廃液や残渣をどのようにして処理するか、その際の注意点を物質の危険性・有害性の事前評価結果に基づいて作成する。
- ・作業手順を遵守するためにも、記載されている手順がなぜそうなっているか、手順や注意点を守らないとどうなるかを含めて理解させる必要がある。
- ・可燃性および有害性のある物質の漏えいを想定し、被災者の救助やプラントの操作をどのように行うか(火災爆発対策だけでなく、救助に向かう者の暴露対策も)検討し、緊急対応のマニュアルを作成する。
- ・策定した緊急対応の訓練を行う。

参考文献

[1]～[2] 略

[3] Y. Sato, et al., Diphenyl methane diisocyanate self-polymerization: thermal hazards evaluation and proof of runaway reaction in gram scale, Loss. Prev. Safe. Ind., 558-562, (2010)

[4] H. Hart, 基礎有機化学, (1998)