

災害調査報告書

化学工場における 攪拌停止に伴う 反応暴走による爆発災害



JNIOSH

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

図 1、表 1 ～ 5 略

3. 5 発生概要

3. 5. 1 災害状況

スチーム供給設備(高純度テレフタル酸製造プラント)が電気設備の異常により緊急停止したため、工場内の全プラントの緊急停止作業を開始した。

約 2 時間 45 分後、レゾルシン(接着剤原料製造)プラントにおいて爆発火災が発生、続いてサイメンプラント及び動力プラント配管ラックに延焼、さらに約 6 時間後レゾルシンプラントのタンクが爆発した。結果、事業所内の労働者が 1 名死亡、7 名負傷 (うち 2 名重傷 2 名)し、事業所外の労働者 2 名および近隣住民 14 名も負傷した。

3. 5. 2 ～ 3. 5. 3 負傷状況

事業所内の労働者 死亡 1 名、負傷 7 名(うち重傷 2 名)

事業所外の労働者 負傷 2 名

近隣住民 負傷 14 名略

3. 5. 4 災害が発生したレゾルシン製造プロセス全体の概要

レゾルシン製造プロセス全体の概要を図 2 に示す。

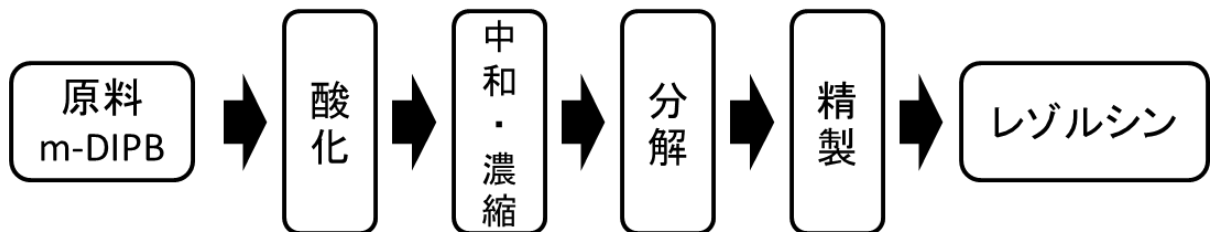


図 2 レゾルシン製造プロセス全体の概要

3. 5. 5 災害が発生した酸化工程の概要

レゾルシン製造プロセスでは、メタジイソプロピルベンゼンを原料として、メタ位に配位した二つのプロピル基を酸素により過酸化物化させ、酸分解によってヒドロキシル基に変化させる(図 3)。この反応は、工業的に広く普及しているクメン法を応用したものであり、酸性度によって過酸化物の分解反応が高い選択性を示すことを利用したものである(図 4)。³⁾⁴⁾

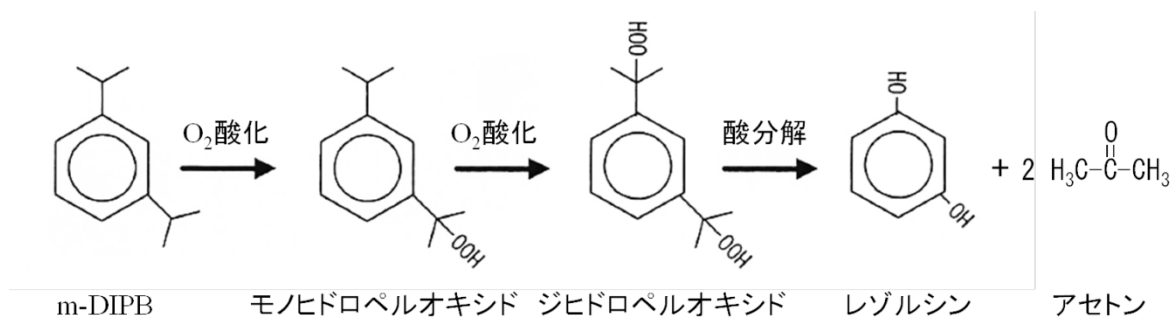


図 3 m-DIPB 酸化反応

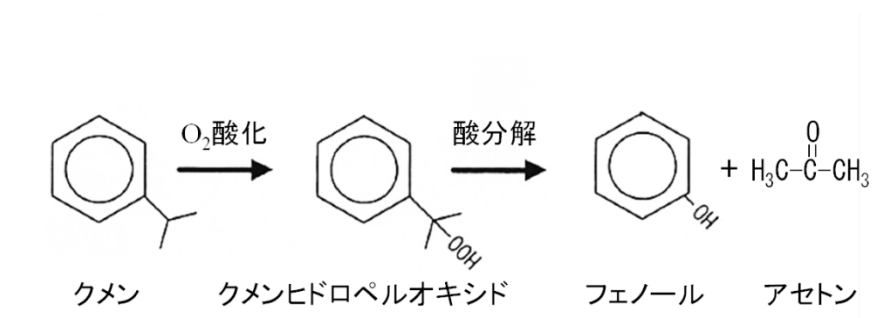


図 4 クメン法(フェノール、アセトン生成)反応機構

酸化工程は図 5 のような塔型の反応器で行われる。

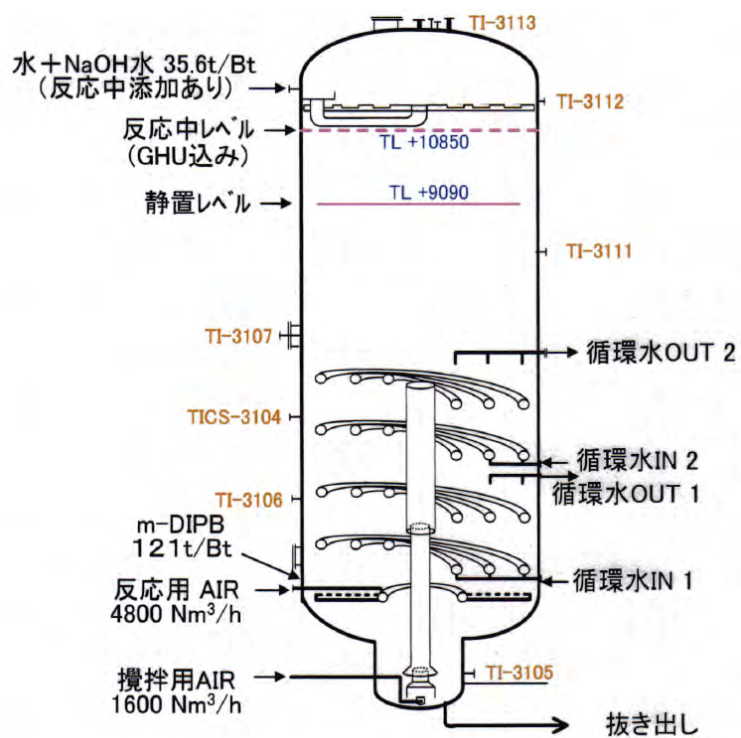


図 5 酸化塔の概要

運転は、原料の m-DIPB 121t、水酸化ナトリウム水溶液 10.2t、工程水 25.4t を酸化塔に導入し、温度を 96℃ まで昇温したのち 0.52MPa の圧力で空気を 4800Nm³/h で導入し酸化反応を行う。高圧化での反応であるためモーターなどの機械的な攪拌は行うことができない。したがって、1600Nm³/h の空気を酸化塔底部より導入し、エアリフト式によって内部が攪拌される。

空気酸化は弱アルカリ性で行うため、反応の進行に伴って生成する有機酸を中和するために水酸化ナトリウム水溶液を追加投入し、効率よく酸化反応させる。(表 6)

表 6 プログラム投入される物質

水酸化ナトリウム水溶液		工程水	
T-HPO(%)※	投入量(t/h)	T-HPO(%)※	投入量(t/h)
45～65	0.78	122～終わりまで	0.44
65～100	0.92		
100～115	0.65		
115～122	0.36		
122～終わりまで	0.19		

※T-HPO 過酸化物濃度をヒドロペルオキシド濃度に換算した値

図 6 略

3. 5. 6 災害発生までの経緯(事業者側資料より抜粋)

災害発生までの時系列を表 7 に示した。また、プラントデータの時間推移を図 8 に示した。

表 7 災害発生までの時系列

時刻	作業・現象
23:20	他プラントのトラブルにより同じスチームを共用している工場内の 7 割のプラントで緊急停止の指令
23:32～	レゾルシンプラントにて ESD(Emergency Shut Down)(一次操作) 遠隔操作・ESD スイッチ操作により自動作動 酸化塔インターロック 反応停止 内部コイル冷媒切り替え(循環水→緊急冷却水) 空気圧縮機停止(酸化塔への空気供給停止)、窒素通気開始(窒素による攪拌開始)
23:32	ESD(二次操作(現場)) 各所を安全に停止するための操作(熱源ブロック、受入弁閉止など) ※酸化塔に関する二次操作は無し
0:40	インターロックを解除して、冷却コイルの冷媒切り替え(緊急冷却水→循環水) インターロックを解除したことにより、自動的に窒素通気停止(攪拌停止)
	(酸化塔の温度が上昇)
1:39	酸化塔上部より冷却水投入
2:11	空気圧縮機起動、ただし流量指示出ず
2:15	爆発発生

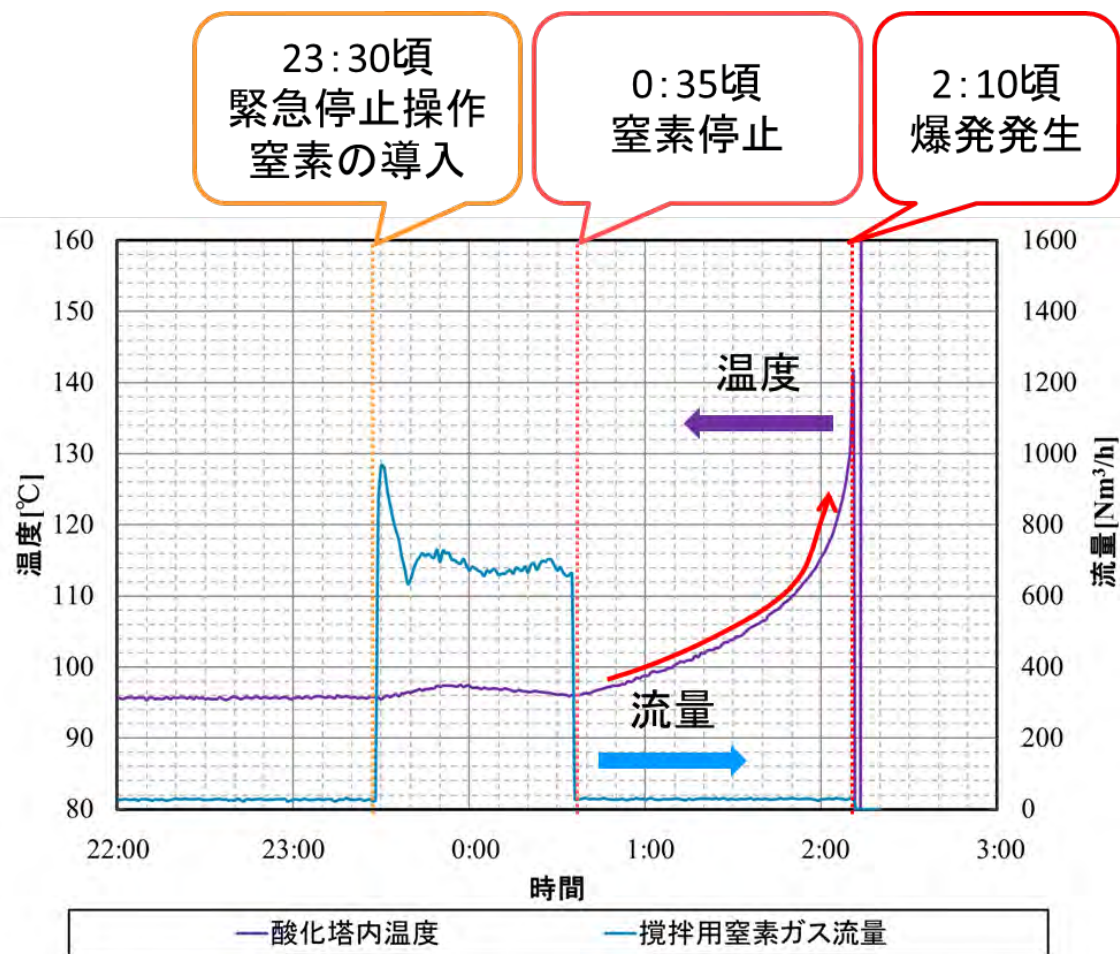


図 8 プラントデータと災害の時系列

4 災害発生要因の検討

本災害では、攪拌停止によって、分解反応による熱が系内に蓄積し温度が上昇した結果、分解反応が加速し、反応暴走に至ったものであると分かった。以下に、結論に至った分析結果を示す。

4. 1 酸化塔内で起きた化学反応の特定

有機過酸化物は、労働安全衛生法の爆発性の物に該当する。酸化塔内では、m-DIPB を空気によって酸化させ m-DIPB 過酸化物を製造していた。したがって、本災害の爆発原因として m-DIPB 過酸化物の爆発が考えられる。そこで、提供された m-DIPB 過酸化物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) 熱分析試験

2) 断熱下の熱挙動測定

4. 1. 1 m-DIPB 過酸化物の示差走査熱量計を用いた熱分析試験

提供された試料の外観を図 9 に示した。



図 9 試料外観

METTLER 社製示差走査熱量計(DSC-1)を用いて m-DIPB 過酸化物の熱分析試験を行った。試料容器は SUS303 密封容器を用い、試料約 1mg を空気雰囲気下で封入した。昇温速度は 10K/min、測定温度は 25～500℃の範囲とした。

図 10 に得られた発熱挙動の結果を示した。110℃付近から発熱を開始し、150℃付近から発熱速度が急激に上昇し、約 200℃までに約 1.46kJ/g の発熱を示した。

発熱量(Q_{DSC})から爆発危険性を推定する下記の目安⁵⁾がある。

- | | |
|-------------------|--|
| i) 威力：爆ごう | 基準： $2.1\text{kJ/g} \leq Q_{DSC}$ |
| ii) 威力：爆燃または爆ごう | 基準： $1.3\text{kJ/g} \leq Q_{DSC} < 2.1\text{kJ/g}$ |
| iii) 威力：持続分解または燃焼 | 基準： $0.4\text{kJ/g} \leq Q_{DSC} < 1.3\text{kJ/g}$ |
| iv) 威力：非持続分解 | 基準： $Q_{DSC} < 0.4\text{kJ/g}$ |

この目安より、m-DIPB は爆燃または爆ごうを起こす危険性があると推定される。

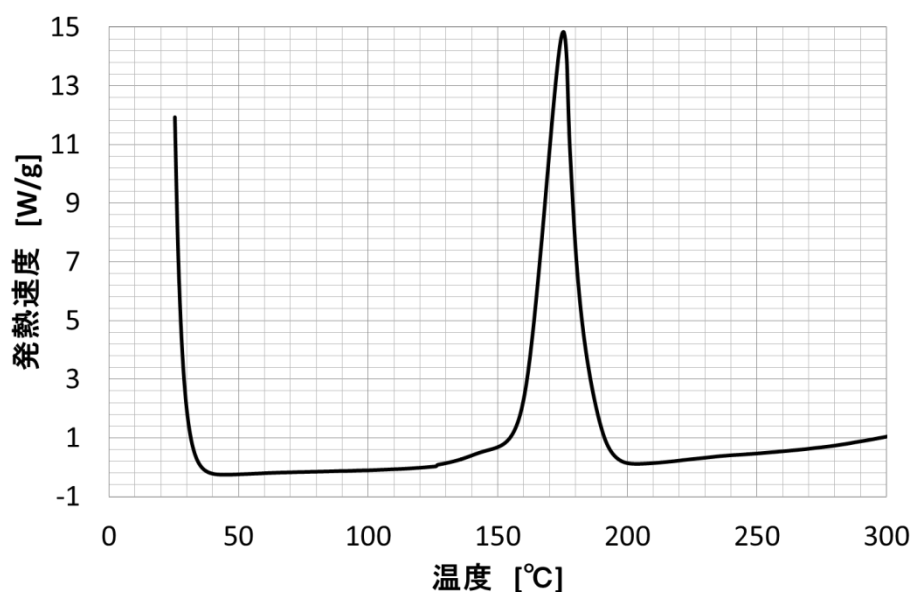


図 10 m-DIPB 過酸化物の熱分析曲線

4. 1. 2 断熱熱量計を用いた反応暴走試験

酸化塔内の化学物質は、攪拌停止によって分解発熱が系内に蓄積し、温度が上昇するとともに分解が加速し反応暴走に至ったものと推定される。このような現象の解析において、断熱下における発熱挙動を測定することが有効である。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。

そこで、OmniCal 社製断熱熱量計(d-ARC)を用いて、m-DIPB 過酸化物の断熱下における熱挙動の測定を行った。試料量は約 5g とした。

図 11 に得られた発熱挙動の全体と、図 12 に発熱開始後(95℃以上)の部分を示す。m-DIPB 過酸化物は 95℃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、最大到達圧力は装置の安全限界の約 12MPa 以上を示した。

図 13 に、DCS (デジタル表示式操作盤) の温度データと断熱試験の結果の比較を示した。今回提供された試料は、m-DIPB 過酸化物のヒドロペルオキシド換算濃度(T-HPO)が 114%のものであった。60 分程度暴走までの時間に差があるが、実際に災害に至った酸化塔内の T-HPO は約 134%と高濃度であるため、今回のサンプルより分解反応速度が大きく短時間で反応暴走に至ったものと考えられる。

また、これらの結果より酸化塔内の m-DIPB 過酸化物が災害の原因となったことが明らかとなった。

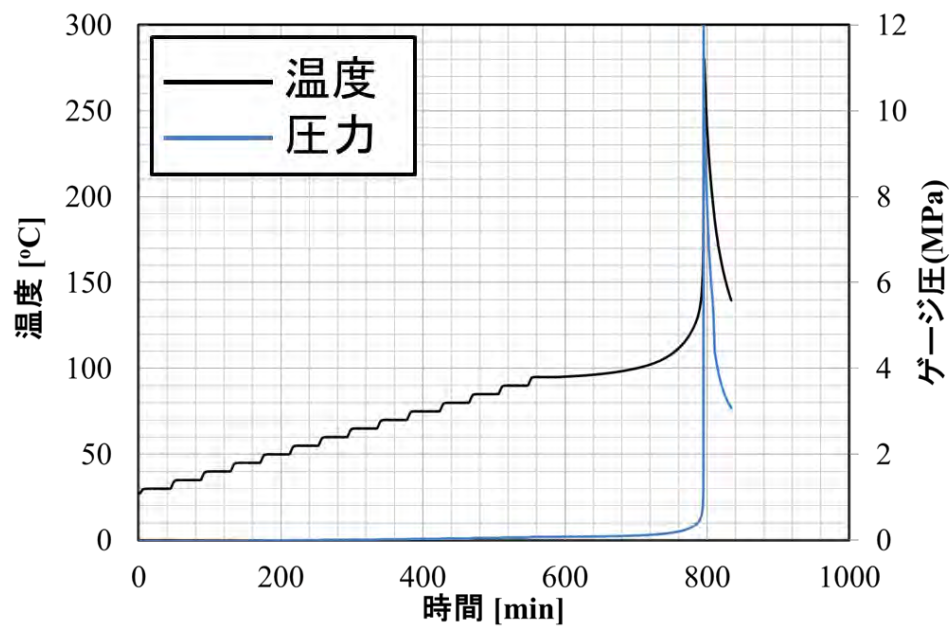


図 11 断熱熱量計による温度、圧力測定結果(測定結果全体)

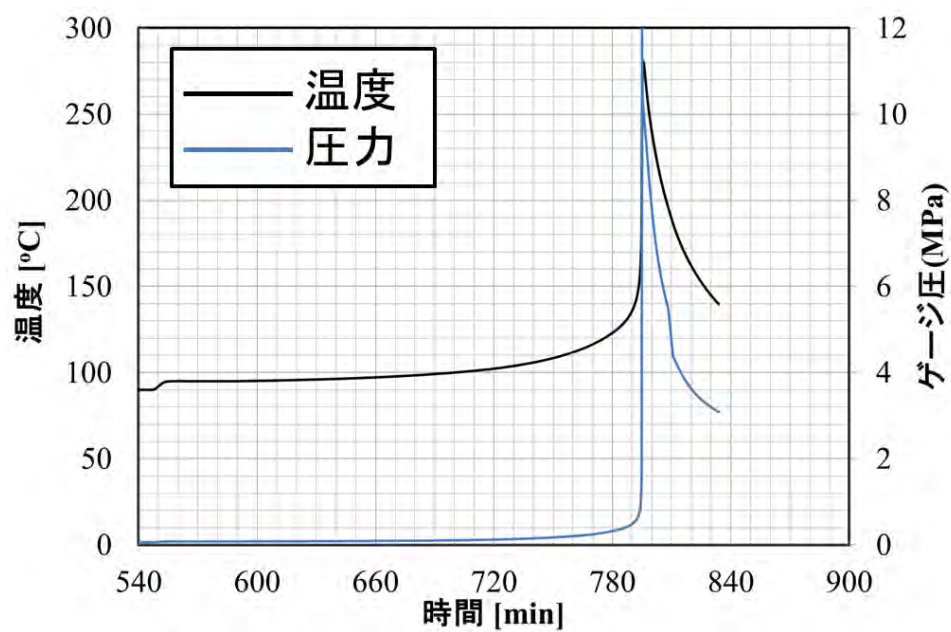


図 12 断熱熱量計による温度、圧力測定結果(温度 95℃付近から)

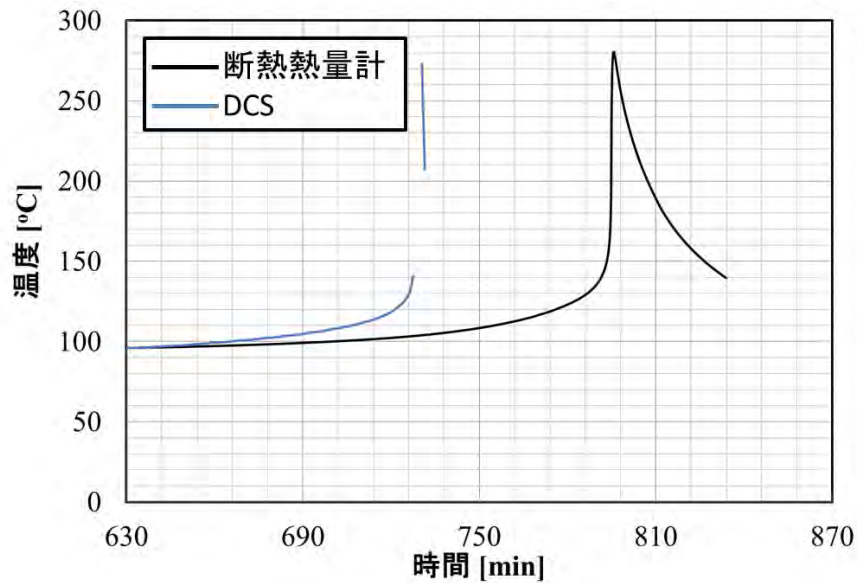


図 13 断熱熱量計の測定結果と DCS のデータとの比較

5 再発防止

5.1 酸化塔の爆発対策

5.1.1 物質安全対策

m-DIPB 過酸化物は、熱分解すると 1.5kJ/g のエネルギーを発生し、爆燃または爆ごうを起こす可能性がある。さらに、95℃から自己発熱分解によって反応暴走するため、実プロセスの酸化条件(反応温度 96℃)において酸化反応と同時に分解反応も進行していることが考えられる。したがって、攪拌停止によって冷却されなければ分解熱によって反応暴走に至る危険性が極めて高いプロセスである。

- ・ m-DIPB 過酸化物は、常温において安定して取り扱うことができる物質であることから m-DIPB 過酸化物の自己分解反応を抑制させるためには、速やかに温度を下げる 것이重要である。

- ・ 酸化反応温度を現在の条件より低い温度に設定することで、万が一攪拌停止に陥っても m-DIPB 過酸化物の自己分解速度が緩やかになるため、反応暴走に至るまでの時間が長くなり、対応までの時間に余裕を持たせることができる。

5.1.2 設備的対策

事業者側の事故報告書より、過去の緊急停止時の条件でも、急速に温度が下がっておらず、いち早く安全な状態を確保する緊急停止と呼べるものになっていない。さらに、本件では T-HPO 濃度が 134%と上記の緊急停止時よりも濃度が高く、発熱が激しく冷却はより困難な状態にあったものと推察される。

加えて、冷却コイルが酸化塔底部にあることから、攪拌等によって強制的に流動させない限り、自然対流による酸化塔内容液の流動は起こらず、底部は低温、上部は高温の状態に分かれることとなる。また、本件のような状況を考慮し緊急停止がうまく機能しなかったときも考慮しなければならない。

m-DIPB 過酸化物の分解を防ぎ、速やかに安全な状態を確保するために以下のような対策の検討が必要である。

- ・酸化反応時は $1600\text{Nm}^3/\text{h-Air}$ であるのに対して、緊急冷却時は $700\text{Nm}^3/\text{h-N}_2$ と攪拌用ガスの流量が少なく、酸化反応時と比較して攪拌能力が低い。過酸化物化することで m-DIPB は粘性が上昇するためより多量の窒素ガスを流し、積極的に攪拌・冷却できるようにすることが必要である。

- ・緊急停止を解除するときは、プラントが安全な状態を確保した場合に限らず、誤った判断や操作ミスによって緊急停止を解除することも考えられるため、緊急停止を解除しても窒素は止まらず、手動で停止する設計にする必要がある。

- ・通常時の停止操作では空気で速やかに冷却が行われる。したがって、窒素による冷却が不能となっても、通常時の停止操作と同様に空気によって冷却できるような緊急停止設計で多重化を図る。

- ・上記の対策によっても酸化塔の冷却に失敗した場合を想定し、酸化塔の爆発を防ぐため冷却設備を備えた緊急抜き出しタンクなどの設備を設置する。

5. 1. 3 人的対策

本件では、現場の作業員の判断によって緊急停止を解除したことが事故に至った直接の原因である。そこで、以下のような対策が必要である。

- ・緊急停止を行った場合、何分で何度温度低下するか設計値などの想定どおりに緊急停止が行われているかどうかを判断する基準を提示し、作業員は遵守する。

- ・現場の判断で何とかしようとせず、緊急停止を解除する際に定められた手続きを無視しないよう徹底する。

- ・緊急停止がうまく機能しなかったときに、手動で停止するための手順を作成する。

参考文献

[1]～[2] 略

[3] 神谷佳男，有機酸化反応－自動酸化の理論と応用－，技報道，224-231，(1973)

[4] 有機過酸化物研究グループ編，有機過酸化物 その化学と工業的利用，化学工業社，193-202，(1972)

[5] 吉田忠雄，丁大玉，化学物質の安全技術，(株)東京プログレスシステム，p14-15，94-96(1996)