

災害調査報告書

化学工場で発生した ガラス製蒸留釜の爆発災害



独立行政法人
労働安全衛生総合研究所

1. はじめに

実験室において有機化合物の蒸留精製作業の完了後、ガラス製蒸留器具の洗浄準備及び蒸留釜内の残存物の回収のために、釜のキャップを外そうとしていたところ、突然、釜が爆発した。本爆発事故に関して、事故調査を行ったので、その結果について報告する。

2. 調査の概要

2. 1 調査項目

(1)爆発の原因

(2)また、爆発後、警察と消防が来た時に出火しているがその原因の究明

2. 2 略

3. 災害の概要

3. 1 ～ 3. 3 略

図 1 略

3. 4 発災事業所の事業

3. 4. 1 ～ 3. 4. 2 略

3. 4. 3 事業

表 1 に示すとおり、主に、蒸留操作によって成分分離、目的成分の高純度化を請け負っている。自社で独自に化学物質を反応・合成・製造しているわけではなく、蒸留精製業務の受託・高純度品の納入を行っている。

表 1 事業概要

精密蒸留
高純度の分離・精製(沸点差 1℃前後までの化合物を 99.9%に分離・精製)
特定不純物の分離(一般化成品において不純物を ppm、ppb のオーダーまで対応)
異性体の分離(例:オルト:パラ、イソ:ノルマル、シス:トランス)
モノマーの蒸留精製、エステル交換反応
残留溶媒除去、反応溶媒中の不純物除去、水分除去
24 時間稼働による連続 1000 時間以上の精製
医薬・農薬・香料・液晶・電子・光学材料など年間約 100 品目を受託蒸留
低沸点から高沸点、高融点化合物の精製
常圧～10Pa の真空度、30～300℃の加熱温度(SUSバッチ式蒸留塔)

常圧～1Paの真空度、20～500℃の加熱温度(ラボスケール蒸留塔)
100℃程度の高融点化合物まで対応
以下略

3. 5 発生概要

3. 5. 1 事故状況

実験室において有機化合物の蒸留精製作業の完了後、ガラス製蒸留器具の洗浄準備及び蒸留釜内の残存物の回収のために、釜(ガラス製)のキャップ(ガラス製)を外そうとしていたところ、突然、釜が爆発した。

3. 5. 2 負傷状況

爆発事故時に実験室にて作業に当たっていた2名

- 左目の強膜および角膜の裂傷（1名）
- 左ほほと左額の裂傷（1名）

3. 5. 3 破損装置

蒸留釜および加温用マントルヒーター

3. 5. 4 災害が発生した蒸留装置の概要

概要を図2～5に示した。

- ・20L蒸留釜、分離塔、還流器等すべてガラス製(図2全体図、図3概略図)
- ・20Lマントルヒーター
- ・キャピラリー式攪拌器
- ・熱電対
- ・圧力計測装置(マノメータ)(図4)
- ・分離充填材 φ50×高さ55mm (図5)

3. 5. 5 略



図 2 発災したものと同型の蒸留装置全体

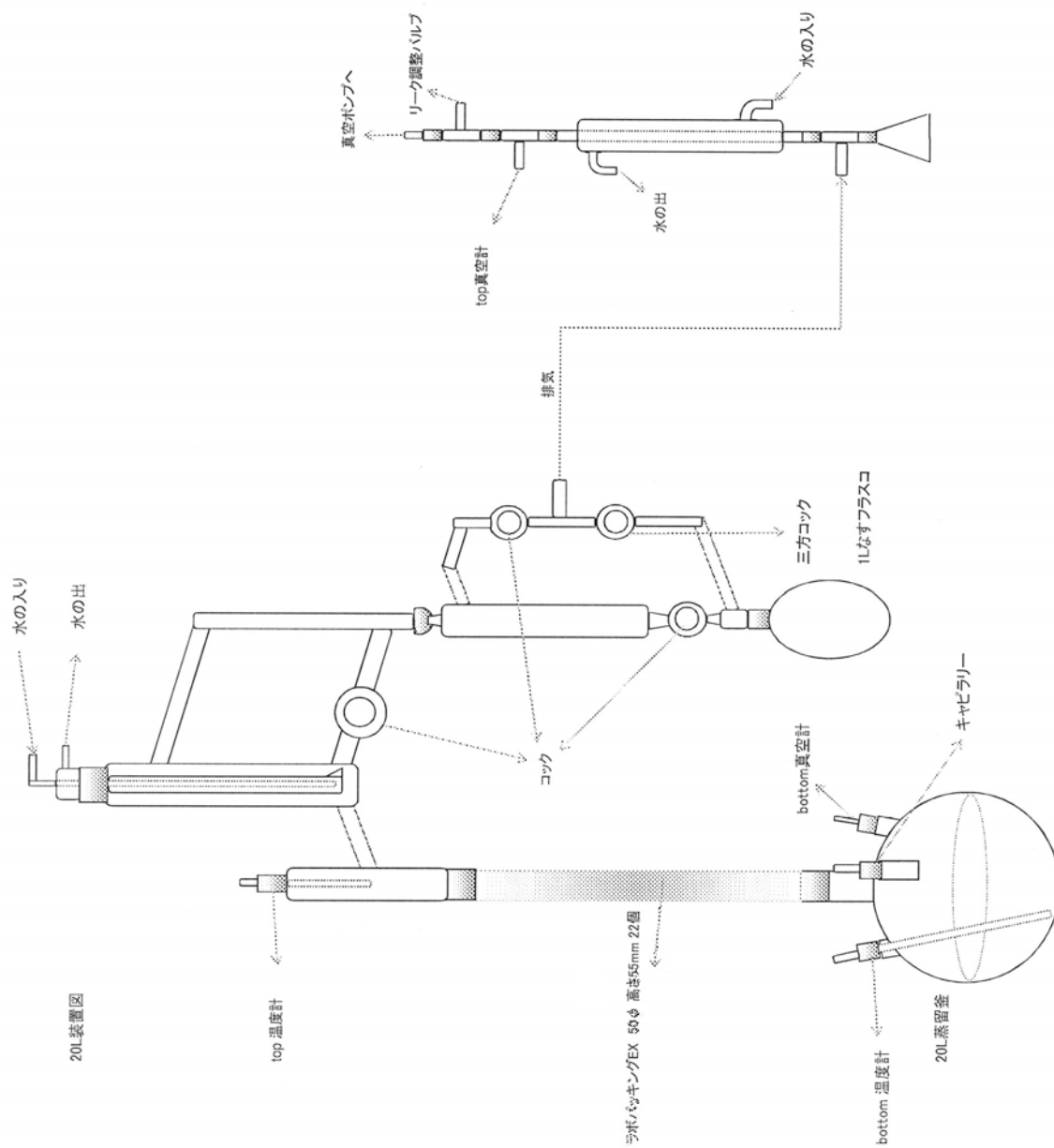


図 3 蒸留装置全体の概略図



図 4 圧力計測用マノメータ



図 5 充填剤

3. 5. 6 災害発生の原因物質の名称と性質(信越化学の MSDS より抜粋)

名称：1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン

CAS 番号：2370-88-9

外観：無色透明、液体(常温)

沸点：135℃

蒸気圧：1.3 kPa 以下 / 25℃

比重：0.99 (25℃)

引火点：24℃ (密閉式)

発火点：200℃以上

危険有害性の分類：引火性液体

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：SiO₂ 薄膜半導体デバイスを化学蒸着(CVD)する際の原料

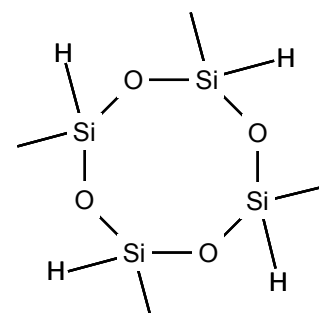


図 6 化学構造

3. 5. 7 災害発生までの経緯

表 2 災害発生までの時系列

11 日前	月	発注会社より 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの精製作業の技術上の可否につき(純度 99%程度の原料を蒸留精製し純度を 99.4%以上にする)、問い合わせがある。
10 日前	火	発注会社より、作業条件が伝達される。
9 日前	水	発注会社より、原料が支給される。蒸留精製作業を開始する。
7 日前	金	発注会社担当者(A 氏)が、蒸留精製装置および作業状況を確認するため来社。「装置の使用状況および作業手順に問題ないため蒸留精製を継続」との指示がある。
前日	木	製品 10kg を発注会社へ納品。(作業は継続)
発災日	金	午前 10 時ごろ 蒸留釜内の原料がゲル状に変化してきているため(開始時の原料は水のような流動性のある状態)、発注会社に被災会社(B 氏)が問い合わせる。A 氏が不在のため、納品先部署の担当者(製造 1 課：C 氏)が電話対応。「原料がゲル状に変化することについての情報は知らされていない。作業を継続して安全上の問題は無いか」との問い合わせに対し、「現状のまま蒸留精製を継続するように」との指示あり。

	午前 11 時ごろ 発注会社 C 氏より電話が入る。「発注会社の親会社の研究所に確認したところ、『蒸留釜内の原料が重合反応を起こしてゲル化していると思われる』との連絡を受けた。このまま蒸留精製を継続すると蒸留釜内の原料がシリコン化して固くなり、装置洗浄が難しくなるため、作業を完了するように」との指示がある。安全上の注意点については、何も触れられなかった。
	午前 11 時 10 分 蒸留精製作業を完了する。
	午後 1 時 ガラス製の蒸留釜内の残存物(ゲル化した原料)の回収および蒸留器具洗浄準備のために、真空状態であった蒸留器具を窒素置換し、釜のキャップ(ガラス製)を外す作業に入る。
	午後 1 時～1 時 10 分ごろ 釜のキャップが固くなっており外れないため、業務用ドライヤー(169℃のサーモスタット付き)でキャップ部分を数回に分けて加温する。蒸留釜本体とキャップ部分の結合部に塗布した高真空用グリスを溶かす目的及び、結合部の外側を加温により膨張させる目的(瓶詰めのフタが開けにくいときに加温することにより開けやすくなる事と同じ原理)で実施。上記はガラス製の器具においては通常行われる標準的な作業。キャップが外れないため作業を一時中断する。
	午後 1 時 10 分～12 分ごろ 蒸留釜の状況を確認するために作業者が近づいたときに、蒸留釜本体が突然爆発し、飛散した蒸留釜のガラスの破片により実験室内にいた 2 名が負傷する。
	午後 1 時 13 分ごろ 119 番通報を行い、救急車を呼ぶ。負傷者 2 名は救急車により病院に搬送される。蒸留釜のあった部分より、出火があったため、消火器により鎮火する。消防車の到着時点では火は消えていた。実験室内のほかの生産装置はすぐに熱源を落とし冷却した。
	警察および消防の現場検証中、爆発後の残存物を確認しようとしたときに、残存物より突然の発火があった。砂をかけて鎮火し、周りに可燃物の無い環境に残存物を移動させた。
	警察および消防の現場検証の結果、外的な要因は考えにくく、原料が重合反応を起こしたことにより、原料から引火爆発しやすいガスが発生した、及び原料が引火爆発しやすい物質に変化した可能性が高いと判断された。
	発注会社に事故状況説明の連絡を入れたが、具体的な指示及び対応は行わ

		れなかった。
4日後	月	発注会社担当者(A氏)に重合反応を起こした原料の物性および安全対策について問い合わせたが、「発注会社の親会社では、この物質に対してこれまでも安全調査を行っておらず、今後行う計画は立てていない」との回答があった。
5日後	火	発注会社より残存物の廃棄処分の指示があった。

4 略

表 2 略



図 7 蒸留釜を覆う断熱材(グラスウール)



図 8 マントルヒーターの仕様

(電熱容量 1800W、電源 100V、用量 20000mL、耐熱温度 450℃)

5 災害発生要因の検討

5. 1 爆発原因の推定

容器の爆発、すなわち容器内の圧力上昇の可能性について以下の項目に着目して調査を行った。

- ・ 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの熱分解
- ・ 可燃性ガスの爆発
- ・ 置換室素圧の上昇

5. 1. 1 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの熱分解

1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(以下シロキサンと略す)は、無機系のモノマーであり、酸、塩基や活性基の導入により重合させると難燃性の熱媒や撥水剤として広く利用されるシリコーンになる。一般的に、有機化合物のモノマーは、加熱や活性基の導入により発熱を伴いながら重合反応を起こす。

通常は、冷却設備により反応熱の蓄積を防ぎ、温度を制御することで反応をコントロールしている。しかし、冷却設備等の故障によって、反応が制御不能な暴走状態に陥ると、温度上昇に伴って重合生成物が分解し、発生した分解ガスにより反応容器内が高圧になる恐れがあることが、重合反応性をもつ化学物質の危険性として知られている。

無機系のモノマーであるシロキサンにも有機系モノマーと同様の反応性が考えられる。そこで、熱分析装置を用いてシロキサンの発熱挙動(発熱開始温度、発熱速度、発熱量など)の把握を行った。

5. 1. 1. 1 雰囲気ガスの発熱挙動への影響

示差走査熱量計(DSC)を用いて発熱挙動の把握を行った。空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気の 3 種類で試料をステンレス容器に封入し、密閉後、測定を行った。試料量は約 1mg で行った。昇温速度は 10K/min とした。

図 9 および、表 3 に測定結果をまとめた。図 9 より、窒素雰囲気下において他の雰囲気下の場合と比較して鋭い発熱ピークを示した。また、表 3 より、雰囲気ガスの種類によらずいずれのケースでも発熱量は 200mJ 程度となった。有機溶媒等を加熱した場合、酸化反応が起これば空気雰囲気の場合のみ発熱する結果が得られるが、本試料では、いずれの雰囲気においても発熱していることから、気相中に存在する酸素による酸化発熱でないことが示唆された。

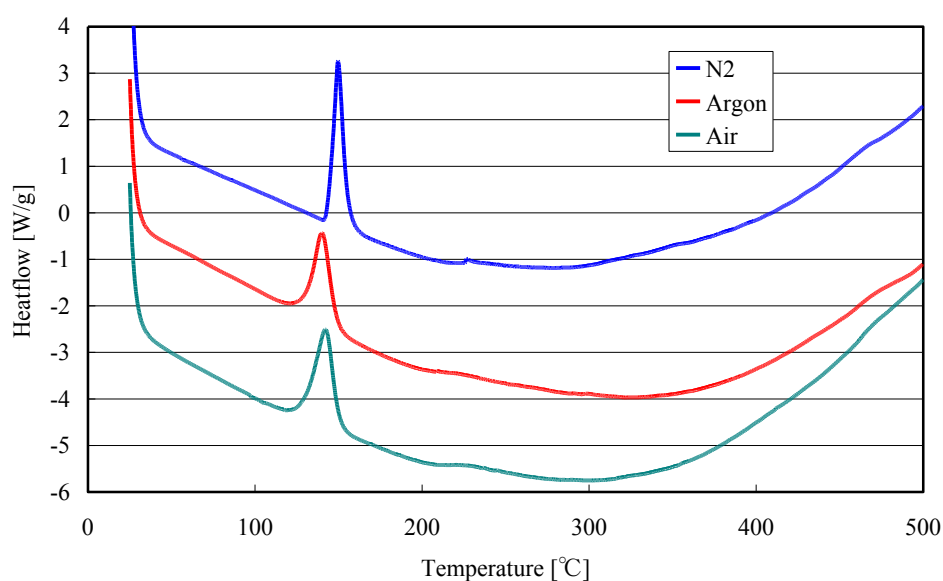


図 9 シロキサン高純度品の発熱挙動(雰囲気ガスの影響)

表 3 雰囲気ガスの発熱挙動への影響

試料	シロキサン高純度		
	窒素	アルゴン	空気
測定雰囲気			
試料量(mg)	1.32	1.23	1.19
発熱量(mJ)	209	190	208
試料量当たりの発熱量(J/g)	158	155	175

5. 1. 1. 2 試料量の発熱挙動への影響

気相の影響を調べるため、試料量を変化させ示差走査熱量計(DSC)を用いて発熱挙動の把握を行った。試料量を変化させたとき、試料体積に対して気相容積の変化は小さいため、発熱反応が気相中で起これば試料量に関わらず発熱量(J)はほとんど変化せず、試料量当たりには換算した発熱量(J/g)が大きく変化する。逆に、凝縮相で反応が起こっていれば発熱量(J)は試料量に比例して変化し、試料量当たりの発熱量(J/g)は変化しない。このことを利用し、反応が気相中で起きているかどうか判定を行った。

図 10 および表 4 に結果をまとめた。この結果より、1.3~0.3mg の範囲で試料量の変化によって、単純な発熱量は変わらず、試料量当たりの発熱量が大きく変化していることから気相中で発熱反応が起こっているものと考えられる。

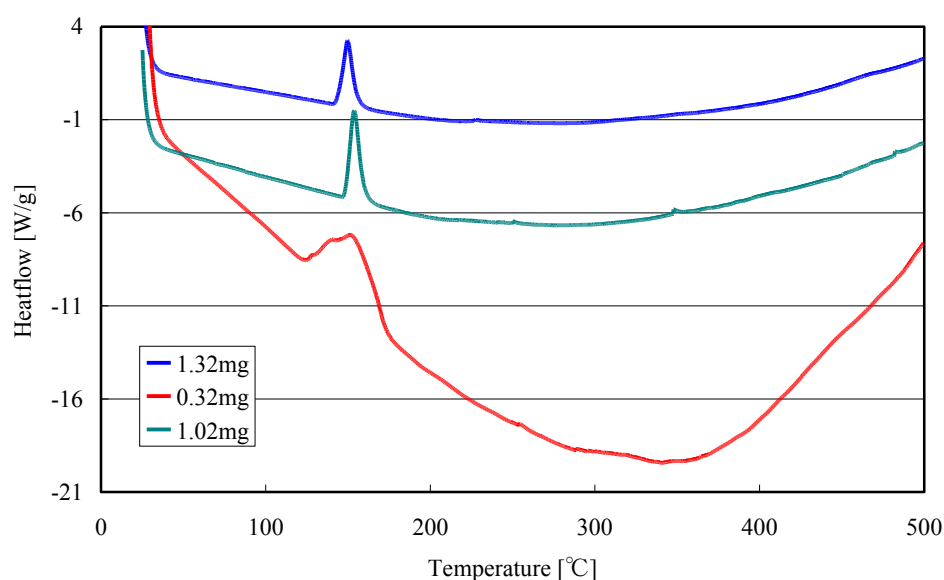


図 10 高純度シロキサンの発熱挙動(試料量の影響)

表 4 高純度シロキサンの発熱量(試料量の影響)

試料	シロキサン高純度		
測定雰囲気	空気		
試料量(mg)	1.32	1.02	0.32
発熱量(mJ)	209	211	197
試料量当たりの発熱量(J/g)	158	207	658

5. 1. 1. 3 試料純度の発熱挙動への影響

発災した作業では、純度を高める精留操作を行っていた。したがって、不純物が蒸留釜に蓄積していく。今回、提供された精留前の不純物を含むサンプルと純度が高いサンプルの発熱挙動の比較を行い、不純物の発熱挙動への影響について調査を行った。

図 11 より、純度の違いによって大きな差異は見られなかった。発災時は、反応釜にゲル状のものが蓄積するまで精留操作を繰り返している。今回のサンプルは、3. 5. 6 より 99%程度の純度のものを 99.4%以上にすることが操作内容であるため、不純物含有量の差は 0.4%と非常に量が少なく、発熱挙動について大きな違いが無かったものと考えられる。

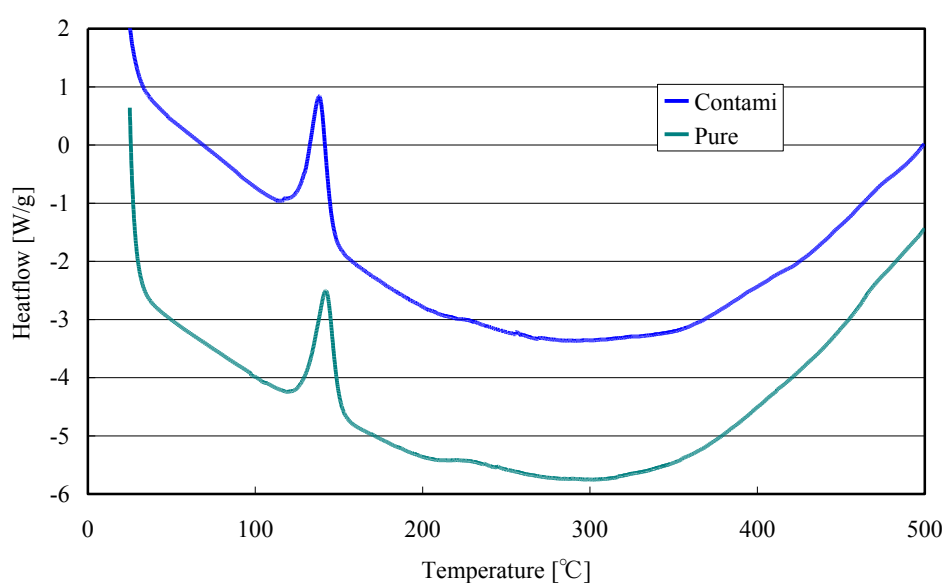


図 11 シロキサンの発熱挙動(純度の影響)
(不純物含有:Contami、高純度シロキサン:Pure)

表 5 シロキサンの発熱量(純度の影響)

試料	シロキサン	
	精留後(>99.4%)	精留前(≒99%)
測定雰囲気	空気	
試料量(mg)	1.09	1.19
発熱量(mJ)	218	208
試料量当たりの発熱量(J/g)	200	174

5. 1. 1. 4 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの圧力発生挙動

本件では、精留操作後蒸留釜のふたが開かなくなり蒸留釜は密閉状態にあったものと推定される。そこで、SETARAM 社製反応熱量計 C-80 を用いて密閉条件下で精留前および精留後のシロキサンの加熱試験を行い圧力発生挙動の調査を行った。昇温速度は 1K/min、空気雰囲気中で密閉し 300℃まで昇温した。

図 12 および図 13 に得られた熱分析曲線および圧力曲線を示した。シロキサンの沸点は 134.5℃である^[1]。本来、液体の試料を熱分析すると気化とともに吸熱側になだらかな熱分析曲線を描き、試料の気化が終了した点でベースラインの延長線上に急激に戻るピークとなる。しかし、シロキサンの熱分析曲線では試料がすべて気化する前にベースライン上に戻っており、それに対応して蒸気圧曲線上から逸脱して緩やかな圧力曲線を描いている。図 14 に 300℃加熱後の試料、および 200℃加熱後の試料を示した。300℃ではゲル状の物質が生成し、200℃では生成しない。このことから、200℃付近から試料に変化が起こっているものと考えられる。

また、逆に蒸気圧曲線を逸脱して高い圧力を示すことも無かった。このことから、300℃までの温度領域ではシロキサンやその重合物が分解して圧力上昇を生じることはいない。なお、シロキサンの蒸気圧曲線は Clausius-Clapeyron の式と文献^[1]の物性値をもちいて以下の過程により求めた。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{H_{vap}P}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{H_{vap}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\log P = \frac{H_{vap}}{R} \frac{-1}{T} + C(\text{積分定数})$$

$$P = P_{vap} \text{ のとき } T = T_{vap}$$

$$\log P_{vap} = \frac{H_{vap}}{R} \frac{-1}{T_{vap}} + C(\text{積分定数})$$

よって積分定数Cを消去して

$$\log \frac{P}{P_{vap}} = \frac{H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_{vap}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$T_{vap} = 407.65[K], \quad P_{vap} = 1[atm], \quad H_{vap} = 35087[J/mol], \quad R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$P[atm] = \exp \left\{ \frac{35087}{8.314} \left(\frac{1}{407.65} - \frac{1}{T[K]} \right) \right\}$$

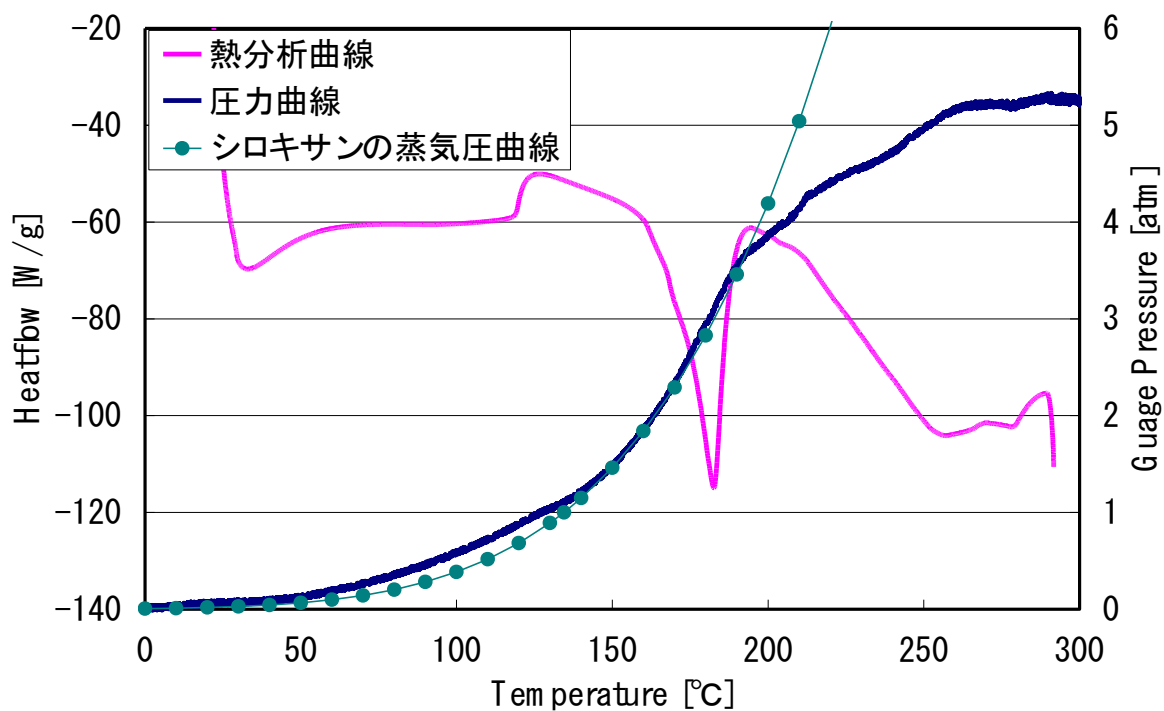


図 12 精留後シロキサンの熱分析曲線と圧力曲線

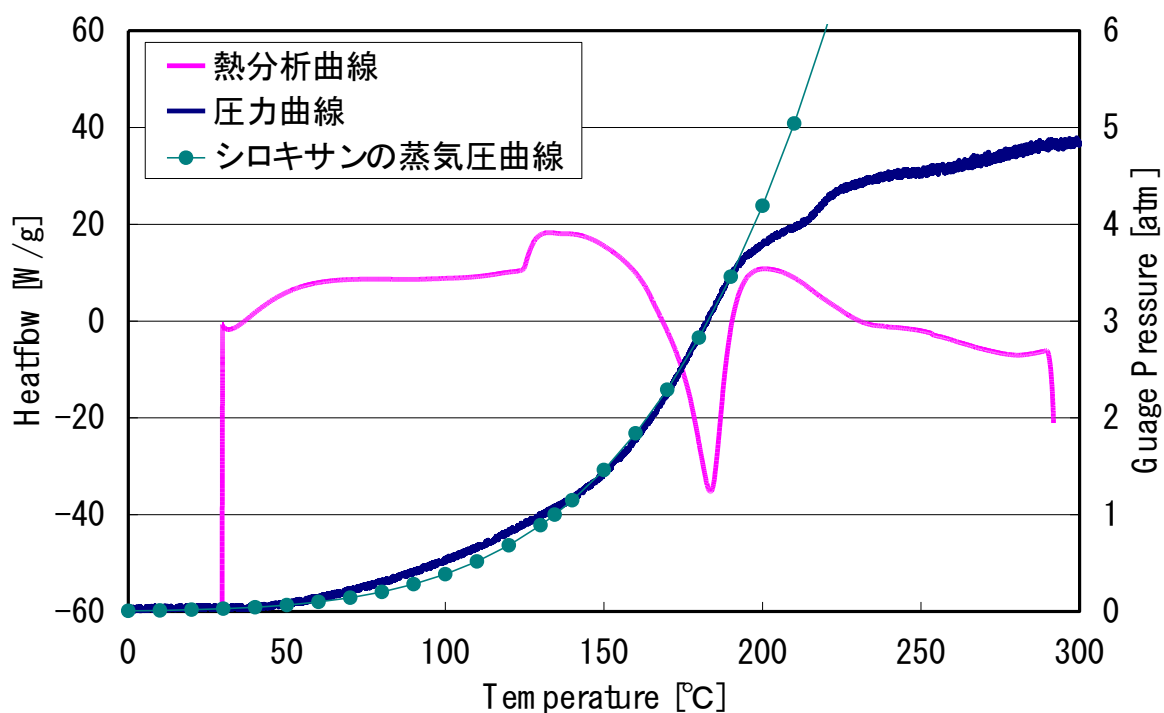
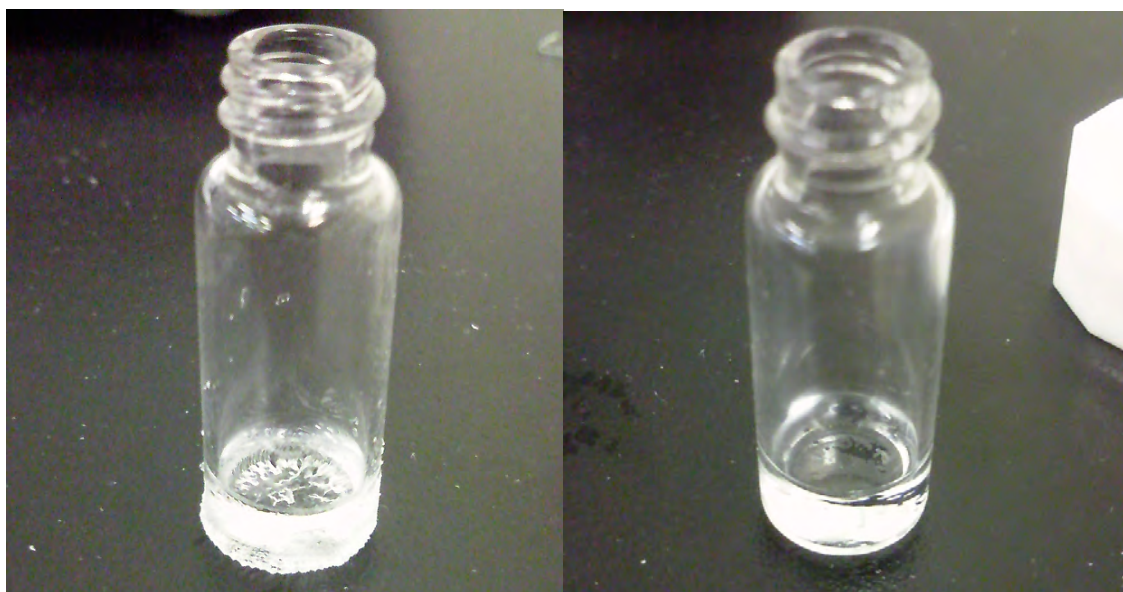


図 13 精留前シロキサンの熱分析曲線と圧力曲線



(a)300℃に加熱後の残渣

(b)200℃まで加熱後の残渣

図 14 初期常圧下における加熱後のサンプル残渣

5. 1. 1. 5 ゲル状シロキサン熱的挙動

SETARAM 社製反応熱量計 C-80 を用いて加熱後、ゲル状の物質が生成する。この残渣がもとのシロキサンよりも不安定な物質であるかどうか調査することを目的として、示差走査熱量計(DSC)を用いて発熱挙動の把握を行った。約 1mg の試料をステンレス製の試料容器に注入し、大気雰囲気下で密閉後、昇温速度 10K/min で測定を行った。

図 15 に得られた熱分析曲線を示す。純粋なシロキサンと比較して穏やかな発熱挙動を示した。また、発熱ピークの位置は純粋なシロキサンと変わらず、ゲル状のもの特有のピークは現れなかった。

一般的に、モノマーとポリマーは親和性が高いことが知られており、ゲル状シロキサンは、一部のシロキサンが加熱によって重合して鎖状のポリマーになり、その鎖状のポリマーが親和性のあるシロキサンモノマーによって膨潤した状態となっているものであると考えられる。このため、加熱によってゲル中のシロキサンモノマーが発熱し、熱分析試験結果では純粋なシロキサンと同じ位置に発熱ピークが発生したものと考えられる。よって、ゲル状のシロキサンは不安定な物質ではないといえる。

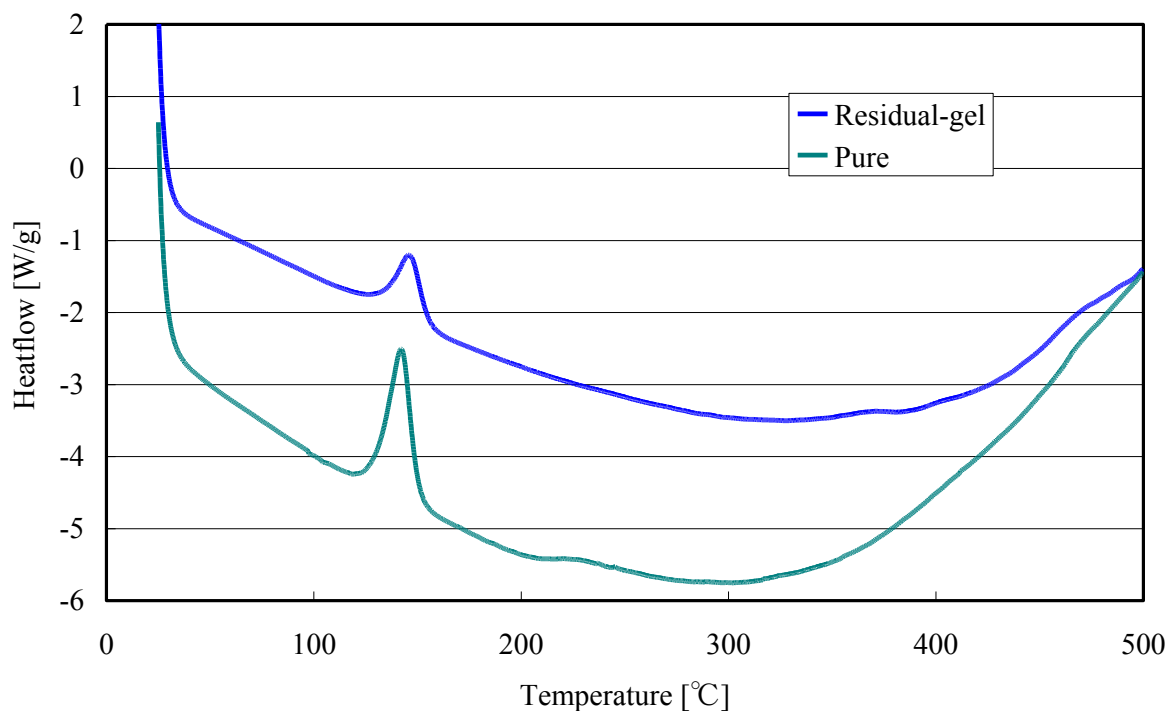


図 15 残渣ゲルとシロキサンが発熱挙動の比較
(残渣ゲル:Residual-gel、純粋なシロキサン:Pure)

5. 1. 1. 6 シロキサンの熱分解による危険性の調査のまとめ

シロキサンは、120℃付近から発熱するものの発熱量は 200J/g と他の爆発性物質と比較して小さく、また発熱反応に伴う圧力上昇もみられなかった。以上より、シロキサンの熱分解による危険性および圧力発生の危険性は低いと考えられる。

5. 1. 2 可燃性ガスの爆発

1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンは、引火点が 24 度であり、引火性液体に分類される。従って、着火源、支燃剤が容器内に存在すれば容器内爆発を起こす可能性がある。これらについて、検討を行った。

5. 1. 2. 1 可燃物

・1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの蒸気

減圧・加熱して、蒸留操作を行っているため、蒸留釜内には常に可燃物が充満している状態にあると推定される。

5. 1. 2. 2 支燃剤

・酸素の流入の可能性

蒸留釜内の圧力は、マノメータで確認している。配管等の継ぎ目からの漏れで

酸素が流入する場合、真空度が上がらなくなるため、異常として発見されるが、本件では、特に真空度の低下はなく、異常はみられていない。

また、常圧に戻す際の操作として窒素ポンペを接続して常圧に戻している。窒素ポンペと空気ポンペのつなぎ間違いが考えられるが、空気ポンペが周りになく、つなぎ間違い等を起こした可能性は低い。

5. 1. 2. 3 着火源

着火源として、内部には火種の元になるものは存在しない。着火源となりうる加熱器具として、マントルヒーターおよびヒートガンが考えられる。

本件では、マントルヒーターの加熱を切り、常温まで冷却後、窒素ガスで常圧に戻し、栓を抜くためにまわりをヒートガンで外部から加熱したものの、栓が抜けなかったため、蒸留釜内をのぞきこんだ際に爆発が発生した。爆発が発生したときには、ヒートガンの加熱を終えているため、ヒートガンが着火源になったことは考えにくい。

5. 1. 2. 4 可燃性ガスの爆発のまとめ

上記検討より、容器内に可燃性ガスは存在するものの、着火源や支燃ガスが存在しないため、可燃性ガスが容器内で爆発して破裂した可能性は低い。

5. 1. 3 置換窒素圧力の上昇

1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンは引火性液体であるため、減圧蒸留操作の後、蒸留釜内を不活性な窒素で常圧に戻している。その際、窒素の圧力が高い場合、ガラス製の蒸留釜にストレスがかかり、破裂する可能性がある。この点に関して、聞き取り調査等の結果から以下の点に着目した。

- ・ 蒸留釜は、ガラス製で減圧して用いるため、特別に耐圧をもたせた特注のものではない。
- ・ 蒸留釜は、使用開始して3年が経過している。
- ・ 蒸留釜の洗浄には、溶剤で内部の有機物を溶かして洗浄するほか、こすり洗いも行っている。
- ・ 蒸留操作の終了手順は、加熱ヒーターを切って常温まで冷えた後、窒素ガスで常圧に戻すものである。内部が真空状態にもかかわらず、全体が冷えることで、容器のガラスが収縮し、接合部が抜けにくくなる可能性がある。
- ・ ガスポンペの調圧器の指示は、すべてゲージ圧である。ゲージ圧は絶対圧に1気圧を足したもので表され、指示が0のとき、絶対圧は1気圧になり、ポンペ内が1気圧より小さくなることはない。従って、このポンペから供給されるガスの圧力は必ず1気圧より高い圧力をもっており、常圧に戻す操作によってゴ

ムチューブで直接接続された蒸留装置内は常圧よりも高い圧力になる可能性がある。

- ・ 図 16 のとおり、現在稼働中である蒸留塔のそばにあったボンベも、ガスの圧力が 0.2MPa を示しており、常圧に戻す操作であるにもかかわらず、常圧より高いガスを充填する作業が日常的に行われていた可能性が高い。



(a)蒸留塔そばの窒素ボンベ



(b)メーター部の拡大画像

図 16 蒸留塔そばの調圧弁(二次圧は 0.24MPa 程度を指示)

- ・ 現場作業員へ聞き取りによると、蒸留器具へと接続されたゴムチューブの膨らみ具合から常圧に戻っていることを判断していたが、この方法では実際にどの程度の圧力がかかっているか不明であり信頼性に欠ける。

5. 1. 4 置換窒素圧力の上昇のまとめ

上記検討を総合して、容器の経年劣化、常圧より高い圧力のガス充填によるストレスによって、ガラス製の蒸留釜が破裂した可能性が高い。

5. 2 蒸発釜破裂後の火災発生原因について

表 1 の災害発生の時系列より、蒸発釜破裂後、火災が発生している。容器破裂によって可燃性のある 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンが容器の外へ漏れ、加熱器具のマントルヒーターによって着火したものと推定される。

その後、消火器で鎮火した後、消火剤を被った断熱材をはがしたとたん、再度発火している。これは、一度鎮火したものの断熱材で覆われた箇所の内部は発火点以下まで温度が冷えておらず、断熱材をはがすことによって空気と遮断されていた可燃物の表面に空気が供給されることで、再び発火したものと推定される。

6 再発防止

6. 1 容器の爆発対策

6. 1. 1 人的対策

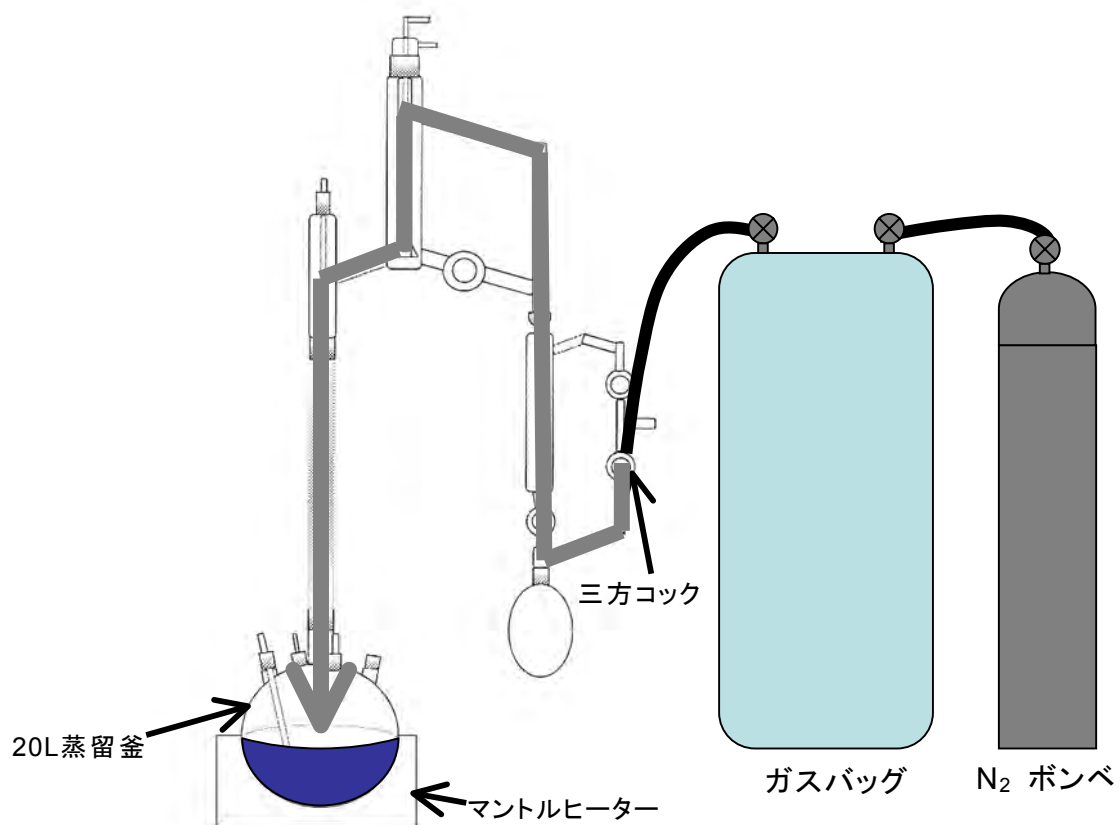
- ・安全対策の検討を行い、それらを反映させた作業マニュアルの作成を行う。
- ・作業マニュアルに基づく作業手順を遵守する
- ・ガラス器具を取り扱う際の保護メガネ装着の徹底する

6. 1. 2 設備的対策

- ・ガラス栓の間に噛みこみ防止のテフロンパッキンを使用する
- ・可燃性物質を加熱する操作において内容物が漏えいした際、マントルヒーターは着火源となりうる可能性がある。従って、マントルヒーターではなくオイルバスなど着火源となりにくい器具を使用する。
- ・窒素置換時に蒸留器具の内圧が1気圧を超えないよう、たとえば図17のように、一度、ガスバッグに適量の窒素を充填しておき、ガスバッグから蒸留器具にガスを充填する仕組みにする。この場合、ガスバッグ内は常圧と等しく、蒸留器具内が常圧より高くなることはないため、内部の圧力上昇による破裂は起こらない。

6. 2 可燃物残渣の再出火対策

- ・可燃物は鎮火して見た目では火炎が確認できなくても、一時的に鎮火しただけで実際には高温の状態にある場合があり、温度が常温まで下がるまでは不用意に触らず静置することが必要である。



【 対策手順】

一度、N₂ ガスをバッグに充填し、バッグから蒸留器具へガスを充填する

図 17 窒素圧力上昇対策(ガスバッグを用いる方法)

参考文献

- [1] Carl L. Yaws, Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons, p425, William Andrew(2008)