

# 災害調査報告書

三フッ化窒素をガスタンク充填中に  
発生した爆発火災災害

(要約版)

労働安全衛生総合研究所

## 概要

化学工場の充填場において、三フッ化窒素を高圧ガスボンベ（以下ガスタンクと称する）へ充填中、火災爆発事故が発生した。この事故によって充填作業を行っていた労働者1名が負傷し、別の労働者1名が避難中に負傷した。また、引き続いて発生した爆発により工場及び近隣家屋が破損した。

調査の結果、爆発の機序は以下のように推定された。急激なバルブ操作により配管内で高圧三フッ化窒素の断熱圧縮や微粒子の摩擦が発生し、高温三フッ化窒素と配管が反応（着火、燃焼）した。配管が燃焼することにより、配管の耐圧が低下し、高圧三フッ化窒素が噴出（小爆発）した。噴出した燃焼ガス等によりタイヤ、パーティション等に火が着き火災となった。火災によって高温となった高圧ガスタンクの一部分が破裂（爆発）した。

再発防止策としては、高圧可燃性ガス（三フッ化窒素）用のバルブを緩やかに開閉出来る物に変更する、微粒子を除去するためのフィルタを配管内に設置する、高圧可燃性ガス内で燃焼してしまう難燃性素材（ステンレス配管等）の使用を控え、作業場所近傍からも可能な限り排除する、作業場所の換気量を確保する、作業場所の建物に大きな開口部や脆弱部を作る、などが挙げられる。

## 1. 災害に至る経過

当該充填場では、事前に生産した液化三フッ化窒素を気化しガスタンクに充填していた。本災害は出荷前の品質管理のため、分析室へガスを抜き取る作業を行っている時に発生した。この作業では、分析室へ繋がる配管内の洗浄を行った後、高圧ガスタンクからガスを抜き取るため、充填終了した高圧ガスタンク全て（17個）の口に接続されたバルブを同時に開いた。この際に災害が発生した。表1に調査の結果から推定された発災前後の経緯をまとめた。

表 1 発災前後の経緯

時刻	経緯
発災 1 時間前 ～発災 2 分前	高圧ガスタンクの充填作業終了。
発災 2 分前	バルブの操作のため、労働者 1 名が充填場に移動。 全ての高圧ガスタンクの同時抜き取り検査作業開始。
発災時刻	全ての高圧ガスタンクに直結したバルブを同時に開くため、バルブ駆動用圧縮空気を供給したところ、爆発が発生し、労働者 1 名が負傷した。
発災 3 分後	別棟にある総合計器室でガス検知器が発報。別の労働者が監視カメラで火災を確認したため充填場に移動し、被災者と火災を確認し、屋外まで被災者を避難させた。
発災 10 分後	大きな爆発が発生。

## 2. 災害発生メカニズムの考察

### 2. 1 急激なバルブ操作から高温三フッ化窒素噴出まで

安全データシート(SDS)によると、三フッ化窒素は支燃性及び毒性を有する、常温常圧で無色無臭のガスである(表 2)。支燃性とは酸素同様、可燃物を酸化する性質のことである。支燃性の強さは、そのガスの中で可燃物片がどの程度燃え広がるかによって計測され、JIS、ISO 等で酸素指数として定められている。一般に使用されているステンレスの中で最も耐食性が高い 316L 鋼でも圧力 0.154MPa 以上の純三フッ化窒素下で持続的に燃焼した報告がある<sup>1)</sup>。また、腐食性ガスを取扱うための非金属系の配管材や気密シール材として良く用いられる、ポリテトラフルオロエチレン(商品名テフロン等)、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ素化ゴム(商品名バイトン等)でも、25%以上の三フッ化窒素があれば大気圧でも燃焼する<sup>1)</sup>。従って、被災当日 9.5MPa で充填されていた高圧三フッ化窒素下では、適当な着火源があれば金属配管などの難燃性の物質も含めた可燃物が発火、燃焼する。また配管等の燃焼により、高温の三フッ化窒素が漏洩すると、空気中では難燃性の物質も含め、付近の可燃物を燃焼させる。

表 2 三フッ化窒素の物性

危険性	支燃性、毒性、温室効果ガス
化学式	NF <sub>3</sub>
分子量	71.01
気体密度	2.98kg/m <sup>3</sup> (25℃, 0.1MPaのとき)
液体密度	1.533kg/L (-129.01℃のとき)
融点	-206.79℃
沸点	-129.01℃
蒸気圧	1.33kPa (-171℃のとき)
臨界温度	-39.2℃
臨界圧力	4.53MPa
引火点	なし
発火点	なし
蒸発潜熱	11.6kJ/mol (-129℃のとき)
比熱	53.39J/mol·K (25℃, 0.1MPaのとき)

本災害の最初の異常は、高圧ガスタンク内の三フッ化窒素の抜き取り検査のため、バルブを操作した時に発生した。このバルブは空気圧作動型で、通常はバネがバルブを閉鎖しているが、駆動用の圧縮空気を導入すると圧縮空気がバネを押し戻して、バルブが開く製品である。このバルブは、自動開閉が可能な、非電気機器（可燃性ガス等の漏洩が危惧される危険場所で使用可能）であり、所定の作動圧力を超えると俊敏に応答し、全開になるという特性がある。

高圧酸素等の支燃性ガスでは、バルブを急激に開く事により、発火、被災する災害が多数発生している。この様な災害では、発火のメカニズムを1つに特定することは困難であるが、主に、下記のメカニズムによって発火することが分かっている。

- ・ 断熱圧縮

急激に低圧側のガスが圧縮されることにより、低圧側ガスの温度が上がり、発火する。三フッ化窒素の比熱比から計算すると、常温、常圧の三フッ化窒素が 9.5MPa に断熱的に圧縮されると 600℃程度に昇温する。

- ・ 衝撃波

急激な圧力上昇により発生する衝撃波が屈折、反射することにより局所的に高温になり、発火する。衝撃波による昇温は瞬間的であり、本災害では主な要因であるとは考えにくい。

- ・ 粒子摩擦

混入したゴミ等が配管内壁に擦り付けられることにより、高温になり、発火する。錆び、ガスシール材の破片等、プラント内でのゴミを完全に除去することは困難であり、粒子摩擦による発火の可能性は否定できない。なお、発火の可能性は粒子の形状等と流速によって決まる。

- ・ 静電気

摩擦により帯電がおきる。この帯電により溜まった静電気が放電することにより、発火する。静電気による発火は、十分な量の固体粒子や液滴と絶縁された配管が存在しない場合には、発火に至るほどの放電は発生しないことが知られている。このため、静電気による発火の可能性は低い。

- ・ ガス摩擦

ガスが細孔を通過する摩擦により高温になり、発火する。ガス摩擦による発火は、その存在が予想されるものの、現実的な条件下での再現実験でガス摩擦だけで発火したという報告は未だ無い。

ここまでの調査結果から爆発原因は「急激なバルブ操作により、断熱圧縮や粒子の摩擦によって高圧三フッ化窒素内で配管が燃焼し、高温三フッ化窒素が噴出（小爆発）した。」と推定された。

## 2. 2 火災と爆発

被災場所の屋根が全損している（写真 1）ことが、建物内で大きな爆発があったことを示している。被災場所には可燃性ガスは無かったが、燃えにくい可燃物が燃えると、煤などの分解生成物が発生し、空気と適当な割合で混合すると、爆発性混合ガスを形成する。最初に三フッ化窒素による発火が起きたと想定される場所のそばのタイヤやカーテンが全焼していることから、「噴出した高温三フッ化窒素によるタイヤの不完全燃焼（火災）」および「不完全燃焼による生成ガスと漏洩三フッ化窒素による爆発、火災等」が発生したと推定される。

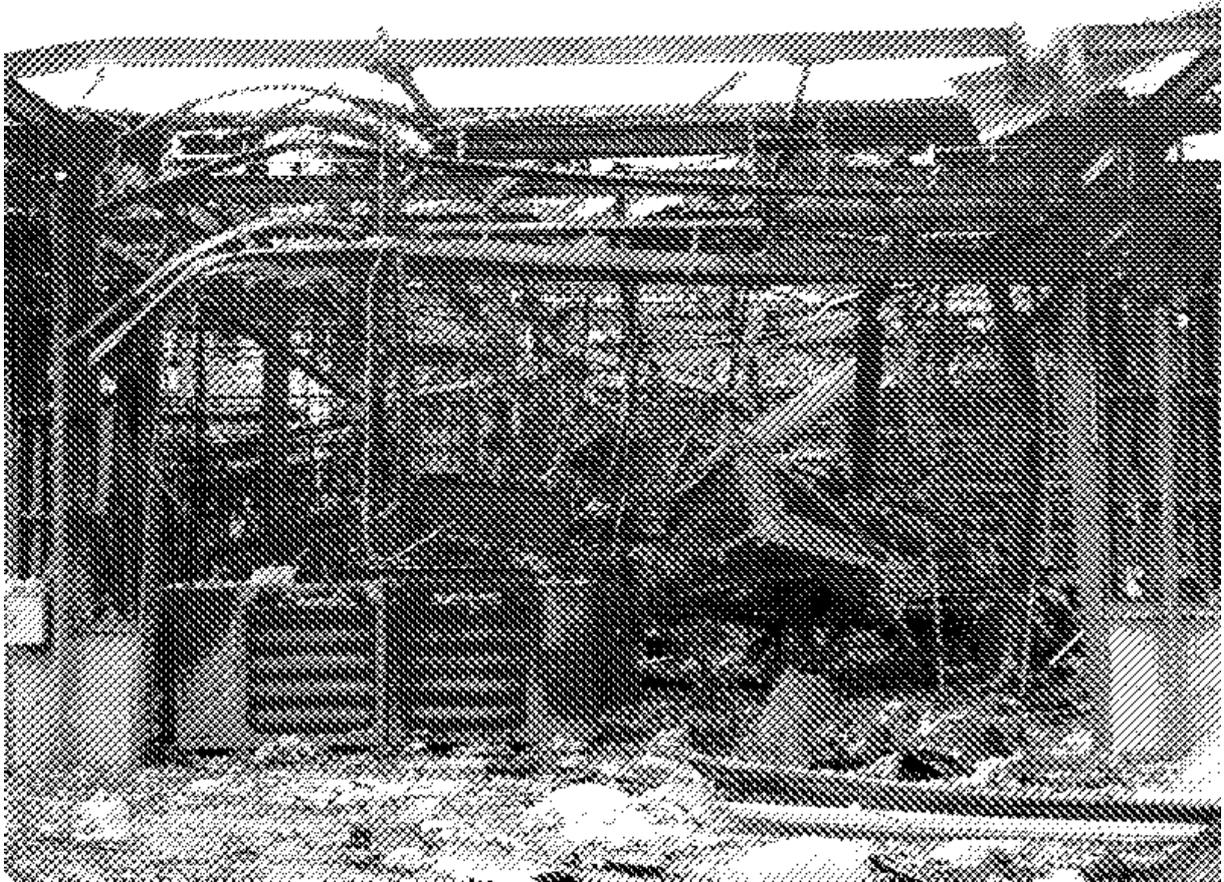


写真 1 被災直後の充填場

### 2. 3 高圧ガスタンクの破裂

前項で示した爆発との前後関係は不明であるが、高圧ガスタンク破裂の状況から、爆ごと同等の力がタンクにかかったと推定される。タンクの充填温度(常温)、圧力(9.5MPa)は、三フッ化窒素の臨界温度(-39.2℃)、圧力(4.53MPa)より高いため、超臨界の状態(気体と液体の両方の特徴を持った状態)にある。超臨界下での燃焼、爆発は未だ研究途中の分野であり、明確なメカニズムは分からない。火災等によりタンクが加熱され、タンクの強度が低下したことも原因の一つと推定される。また、高圧ガスタンクの小破壊により、タンク内の相平衡が破綻してタンク内の圧力が急上昇したため、タンクが破裂したとみられる。そして、破裂に伴いガスが大量かつ急激に開放され、いわゆる爆発による爆風と同様の物理的効果により、周辺設備が損傷したことが考えられる。

### 3. 再発防止対策

本災害は「高圧支燃性ガスの安全対策不足による発火」によって発生し、「支燃性の高いガスによる火災」、「可燃性混合ガスの形成による爆発」、「高圧ガスタンクの破裂」により被害が拡大した。これらの現象を防止すれば、災害は発生しないか、被害が小さかったはずである。そこで、下記の改善対策を提案する。

#### ア 高圧支燃性ガス中での発火の抑止

高圧支燃性ガスは急激に圧力が変化する操作をしてはならない。バルブにはニードルバルブ等の微開可能なバルブ使用し、ゆっくり操作する。流量の小さいバルブを用いて大型バルブ前後の圧力を合わせる作業も有効である。

また、混入した微粒子による摩擦、静電気による発火を防ぐため、フィルタを設置する。

#### イ 支燃性の高いガスによる火災の抑止

三フッ化窒素の様な支燃性の高いガスでは、一般に難燃性とされている物質も燃焼する。三フッ化窒素が漏洩する危険性がある場所では、コンクリート、セラミック等の不燃物を用いる。難燃性有機物の使用を避けるだけでなく、延焼の危険性がある金属も使用を最小限に留める。また、スプリンクラー等の設置により延焼を抑止する。

#### ウ 可燃性混合ガスの形成の抑止と爆発被害の低減

可燃性ガスの貯蔵場所と同様に、発生したガスの濃度が上がらない様に、換気を良くする。

また、万が一爆発した場合に備えて、建物に「屋根を脆弱に作る」、「大きな開口部を作る」等の対策をすることにより、爆発圧力を放散出来る構造にする。

#### 参考文献

- 1) David B. Hirsch, "Flammability and sensitivity of materials in oxygen-enriched atmospheres", ASTM International, pp.334-363(2006)