反応副生成物等に係る反応暴走の事故の注意事項

高圧ガス保安協会

1. 目的

高圧ガス事故の類型化調査報告書（平成 28 年 3 月　高圧ガス保安協会）では、最近の 4 年間で死者 1 人以上、重傷者 2 人以上、または負傷者 6 人以上の人身被害を出した爆発、火災事故の実例が事故区分ごとに報告されている。

このうちコンビナートで発生した、爆発、火災事故の 3 件は、多数の死傷者（爆発事故の合計で、死者 2 人、重傷者 3 人、軽傷者 24 人）と広域被害を伴う大災害であった。

これらの事故では、反応暴走が生じた結果、急激な圧力上昇に伴って、最終的に塔、貯槽が破裂し、爆発、火災に至っている。

一方、過去の反応暴走の事故事例を見ると、原因の半数は反応副生成物等が反応器内に存在し、想定しなかった反応が起きて反応暴走に至っている。

そこで、本年度は、高圧ガス事故（喪失、盗難を除く災害。）のうち、反応副生成物等に係る反応暴走の事故を解析し、事故の未然防止、再発防止のための注意事項を示すことを目的とする。

2.　反応暴走の解説

2.1　反応暴走の定義[1),2)]

反応暴走とは、以下のような回帰不能な反応事象を経て、反応容器の破壊、反応容器内の物質の噴出などに至る結果をいう。なお、反応暴走は反応工程だけではなく、貯蔵中にも、時にはタンクローリーなどの輸送中にも発生する。

(1)　反応熱の除熱不足により、非定常な分解、重合などの発熱反応が生じる。

(2)　予期せぬ不安定な物質が生成して蓄積し、急激な分解反応が生じる。

(3)　非定常な触媒反応により、系内の温度と圧力が急上昇する。

反応は物質の温度、圧力、組成などを制御して運転しているが、この制御を逸脱すると反応暴走を起こすことがある。反応暴走は、急激な温度上昇または熱分解を伴う。

暴走の危険性のある反応は、分解、重合などの発熱反応である。発熱を伴う反応は、冷却、原料物質の供給速度の制御、反応抑制剤の供給などの制御システムで、所定の反応温度が維持されている。しかし、制御不能または制御条件からの逸脱で温度が上昇すると、反応速度が増大する。その結果、単位時間の発熱量が増大して、温度が急上昇する。さらに、温度上昇に伴う液相の蒸発により、気相の圧力上昇を伴う。この温度上昇と圧力上昇の相乗作用によって反応が加速され、さらに急激な温度と圧力の上昇がある。また、反応容器内の物質の温度がある温度以上に上昇すると、熱分解が起こり、圧力の上昇は極めて大きくなる。

温度と圧力が急上昇すると、反応容器が破裂したり、反応容器の弱い部分が破損して、内部の物質が噴出する。それが可燃物であれば、火災、爆発事故になるケースが多い。また、有毒物質が噴出すれば、広範囲にわたって健康被害が発生する。

反応暴走の原因には、次のようなものがある。

1) 原材料，生成物などの取扱い物質の異常
   - 原材料の配合比率の不適正
   - 装置内への空気の混入
   - 物質の異常混合（混合危険）
   - 微量不純物の混入
2) 装置、機器の異常
   - プラント用役の不調または停止
   - 機器の故障、破損
   - 計装システムの故障
   - 計装システムの誤作動
3) 運転と操作のミス
   - 誤操作
   - バルブの粗暴な開閉操作
4) 保全、工事の不良

反応暴走に至るすべてのシナリオを把握し、その現象をシミュレートして、事故を防止する対策を講じなげればならない。そのためには、まず反応器内に存在するすべての物質についての熱物性、分解生成物、高温での反応、生成物との反応、混入する可能性のある物質による異常反応などの情報を把握しなければならない。

2.2 反応暴走の事故[(1)]

HSE（Health and Safety Executive；イギリス環境安全庁）の Barton らは、1962 年から 1982 年にかけてバッチプロセスで発生した 236 件の反応暴走事故の解析を試みている。それらの事例はいずれもイギリス国内で発生し、HSE に報告されている。

Barton らがまとめた反応暴走の事故の反応別の発生比率を表 1 に示す。その後、反応の危険性に関する研究が進み、重合、ニトロ化などに対する安全対策により事故は減少した。しかし、反応の潜在危険性が低下した訳ではなく、研究開発時または運転条件変更時に事故が起きることもある。また、事故の発生要因に、その後も大きな変動はないことが認められている。

表 1　反応暴走の事故の発生比率[(1)]

反応名	事故件数	発生比率（%）
重　　合	45	35
ニトロ化	33	24
スルホン化	12	9
ハロゲン化	9	7
水　素　化	7	5
加水分解	6	4
酸　　化	4	3
そ　の　他	18	13

3. 反応暴走に係る主な化学反応[(2),(3)]

2.2 で示した様に、反応暴走に係る主な化学反応として、重合反応などがある。以下に、反応暴走に係る主な化学反応と、製造される物質の例を示す。

表 2.　反応暴走に係る化学反応と物質の例

反応名	概要	物質の例
重　　合	重合は、単位化合物の分子が 2 つ以上結合して単位化合物の整数倍の分子量を有する物質を生成する化学反応である。重合反応は発熱反応であり、化学反応プロセスの異常反応に伴う事故のうち、およそ半数が重合反応に関連するものと報告されている。	ポリエチレン ポリプロピレン ポリスチレン
ニトロ化	ニトロ化は、有機化合物の分子にニトロ基（$-NO_2$）を導入する反応である。この反応は発熱反応であり、反応の制御ができなくなると、爆燃さらには爆轟に至るまで加速されることがある。	ニトログリセリン ニトロベンゼン ニトロセルロース
スルホン化	スルホン化は有機化合物の分子にスルホン酸基（$-SO_3H$)を導入して、スルホン酸を生成する反応である。一般にスルホン化は高温で行う発熱反応であり、冷却や原料の添加速度などによる反応の制御が必要である。	スルホン酸メチル
ハロゲン化	ハロゲン化は、l つ以上のハロゲンを有機化合物中に付加または置換により導入する反応で、ハロゲンの種類により、フッ素化、塩素化、臭素化およびヨウ素化に区別される。この反応は発熱反応である。	ジクロロエタン クロロベンゼン
水　素　化	触媒を用いた不飽和結合への水素添加反応、水素化脱硫反応、水素化分解反応などがある。 反応の発熱自体は大きくないが、大量の水素と活性な触媒の使用、高温と高圧の条件で行われるため、反応暴走が起こる危険性が高い。	エチレン シクロヘキサン
加水分解	水が作用して起こる分解反応。	アクリルアミド ポリビニルアルコール
酸　　化	酸化は一般には電子を奪われる変化をいうが、本来はある物質と酸素との結合、あるいはある物質から水素を奪う反応をいう。酸化反応は発熱反応であるため、反応速度を適切に制御しないと燃焼に至る危険性が高い。	エチレンオキサイド プロピレンオキサイド

4. 反応副生成物等に係る反応暴走の事故の抽出

4.1 反応暴走の事故

まず、高圧ガス事故事例データベース（1965 年～2015 年）から、反応暴走に係る事故を抽出した。

高圧ガス事故事例データベースの事故概要の欄を「反応」で検索した事故について、さらにそれを「暴走」、「急激」、「高温」、「高圧」、「上昇」、「異常」、「重合」のいずれかに該当する事故で絞り込み、個別に事故概要を確認して抽出を行った。その結果、35 件の反応暴走の事故が抽出された（別添 1）。反応暴走の判断は、2.1 に示した反応暴走の定義及び石災法の反応暴走の定義を参考として、事故概要の内容より個別に行った。

> （石災法の反応暴走の定義）
> 製造等施設設備に係る温度、圧力、流量等の異常状態で通常の制御装置の作動又は操作によっても制御不能なもの等であって、「爆発」、「火災」、「噴出・漏えい」及び「破裂・破損等」の事象の発生を防止するために、直ちに緊急の保安上の措置を必要とするもの。

4.2 反応副生成物等に係る反応暴走の事故

抽出した 35 件の反応暴走の事故について、さらに、反応副生成物等に係る反応暴走の事故に関する抽出を行った。反応副生成物等については、リスクアセスメント・ガイドライン（Ver.2）説明会資料、「高圧ガス事故におけるハザードの抽出」（平成 28 年 2 月　高圧ガス保安協会）のハザードリストを参考とし、表 3 のように分類した。

表 3　反応副生成物等の分類

①	反応副生成物
②	腐食生成物
③	触媒（残留触媒）
④	金属片
⑤	シール材料
⑥	その他（コンタミ）

その結果、反応副生成物等に係る反応暴走の事故は 12 件抽出された（別添 2）。その概要を表 4 に示す。反応副生成物等の分類の結果、反応副生成物が最も多く（5 件）、次に触媒（残留触媒）（3 件）、それ以外に金属片、シール材料、薬剤、腐食生成物がそれぞれ 1 件ずつある。

5 章以降では、反応暴走の事故として抽出された 35 件のデータと、そのうちの反応副生成物等に係る反応暴走の事故 12 件のデータを分析し、反応副生成物等に係る反応暴走の事故に関する注意事項について検討していく。

表 4　反応副生成物等に係る反応暴走の事故

	事故名称	反応副生成物等の分類	具体的な反応副生成物等
1	エチレン漏えい着火	反応副生成物	エチレンの分解反応に伴う高温カーボンの生成
2	反応器内での分解反応によるエチレンガス漏えい・火災		デッドスペースへのポリマーの付着と堆積
3	反応器の破裂板作動によるエチレンガス漏えい		付着ポリマーの剥離に伴う反応開始剤の吸着
4	熱暴走反応による容器の爆発		夏期の高温によるポリマーの生成
5	触媒再生器の酸素吹込み配管の溶融・火災		バルブの有機物付着に伴う過酸化物の生成
6	ポリエチレン反応器分解反応	触媒	触媒（残留触媒）
7	重合器火災		触媒（残留触媒）
8	重合樹脂製造装置の破裂板作動		触媒（残留触媒）
9	ＰＥ重合器デコンポジション	金属片	軸受けの破損に伴う金属破片の発熱
10	反応器火災	シール材料	パッキン交換に伴うパッキン材料の残留
11	異常反応による破裂板の作動	薬剤	高濃度薬剤と四フッ化エチレンの重合反応
12	塩化ビニルモノマー製造施設の爆発	腐食生成物	タンクの腐食生成物

5.　反応副生成物等に係る反応暴走の事故の分析

5.1　反応暴走の事故におけるガス種

反応暴走の事故について、ガス種ごとに分類した結果を図 1 及び図 2 に示す。図 1 に示すように、反応暴走の事故 35 件において、炭化水素が最も多く、24 件［エチレン（14 件)、酸化エチレン（2 件)、四フッ化エチレン（2 件)、プロピレンなど（4 件)、炭化水素（2 件)］となっている。

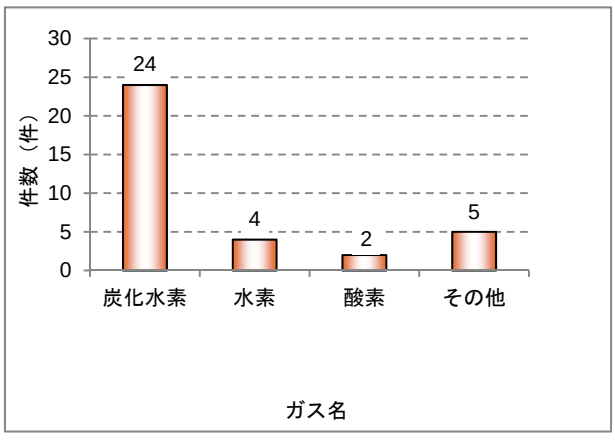


図 1　反応暴走の事故におけるガス種（35 件）

反応副生成物等に係る反応暴走の事故 12 件においても同様に、炭化水素が最も多く、9 件［エチレン（7 件）、四フッ化エチレン（2 件）、その他（3 件）］となっている。エチレンに係る 7 件は、いずれも反応器内のエチレンが、デコンポジション（急激な分解反応）したことに起因している。

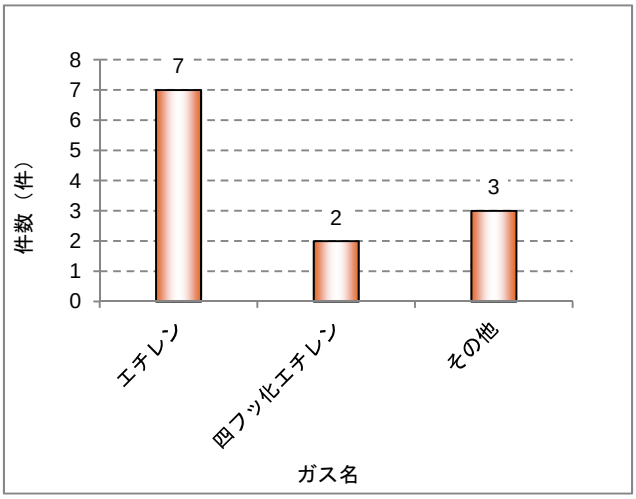


図 2　反応副生成物等に係る反応暴走の事故におけるガス種（12 件）

5.2　反応暴走の事故における設備

反応暴走の事故について、設備の内訳を図 3 及び図 4 に示す。図 3 に示すように、反応暴走の事故 35 件において、反応器などの事故が最も多く 28 件あり、80%を占める。反応器などは、反応器、重合器、塔、槽、釜、オートクレーブである。また、その他は、中間タンク、回収タンク、コールドボックスである。

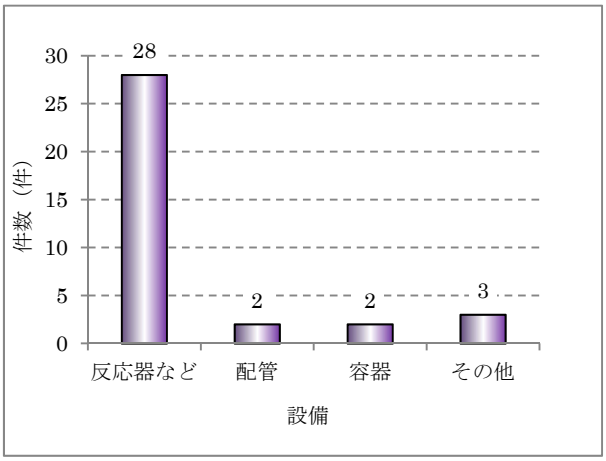


図 3　反応暴走の事故における設備（35 件）

反応副生成物等に係る反応暴走の事故 12 件においても同様に、反応器が最も多く 11 件で、容器が 1 件となっている。反応器 11 件の内訳は、ポリエチレンの反応器が 6 件と最も多く、次いで四フッ化エチレンの重合槽が 2 件、その他が 3 件となっている。

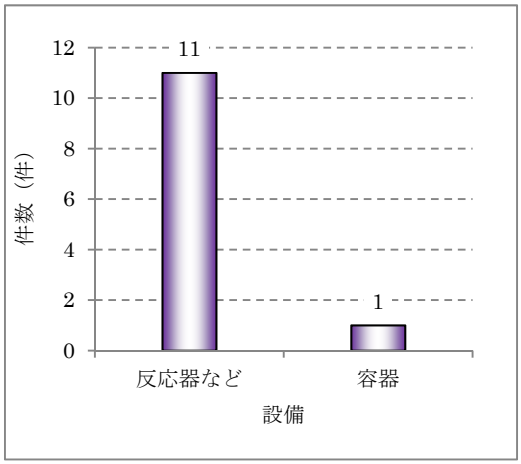


図 4　反応副生成物等に係る反応暴走の事故における設備（12 件）

5.3　反応暴走の事故における取扱状態

反応暴走の事故について、取扱状態の内訳を表 5 に示す。反応暴走の事故 35 件において、運転中が 21 件（60%）、その他が 14 件（40%）となっている。運転中は定常、その他は非定常とみなせる。その他 14 件は具体的に、スタートアップ 7 件、停止中 4 件、緊急シャットダウン 2 件、残液回収中 1 件である。反応暴走の事故は、運転中により多く発生している。

一方、反応副生成物等に係る反応暴走の事故 12 件において、運転中が 5 件、その他が 7 件となっており、反応副生成物等に係る反応暴走の事故はその他でより多く発生している。

表 5　反応暴走の事故に係る取扱状態（35 件）

	反応暴走（35 件）		反応副生成物等に係る反応暴走（12 件）	
運転中（定常）	21	60%	5	42%
その他（非定常）	14	40%	7	58%
合計	35	100%	12	100%

5.4　反応暴走の事故における事故原因

反応暴走の事故について、事故原因の内訳を図 5 及び図 6 に示す。図 5 に示すように、反応暴走の事故 35 件において、操作基準等の不備、誤操作など、点検不良が上位の事故原因を占めている。反応副生成物等に係る反応暴走の事故 12 件においても、同様の傾向となっている。

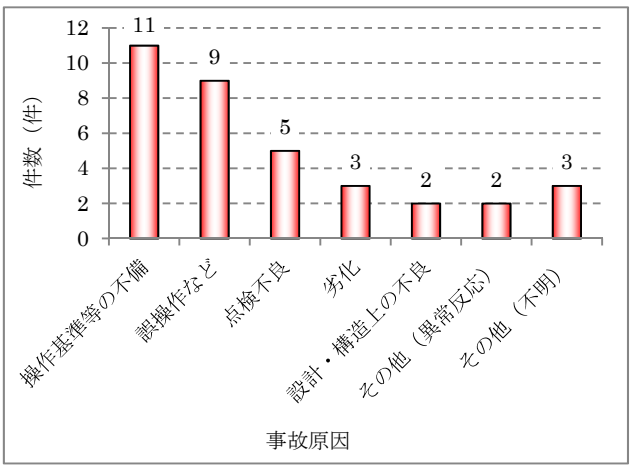


図 5　反応暴走の事故における事故原因（35 件）

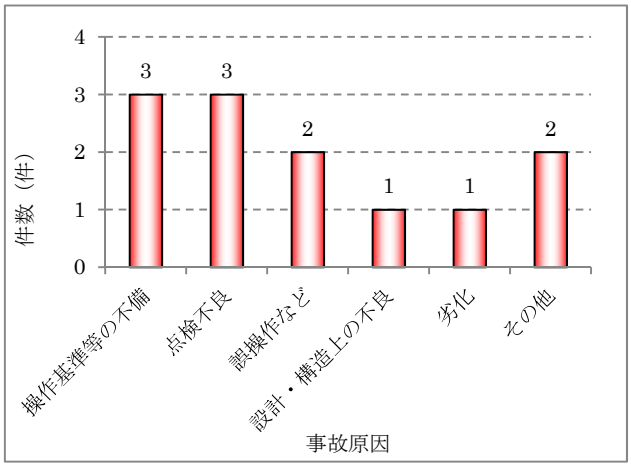


図 6　反応副生成物等に係る反応暴走の事故における事故原因（12 件）

5.5　反応暴走の事故における反応

反応暴走の事故について、反応の内訳を図 7 及び図 8 に示す。反応暴走の事故 35 件において、分解反応が 17 件であり、約半数を占めている。

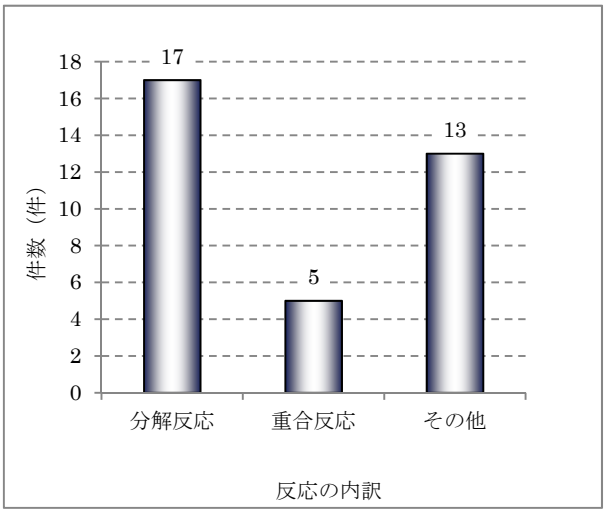


図 7　反応暴走の事故における反応（35 件）

反応副生成物等に係る反応暴走の事故 12 件においても、分解反応が 7 件であり、過半数を占めている。分解反応 7 件はすべて、ガス種がエチレンである（図 2 参照）。

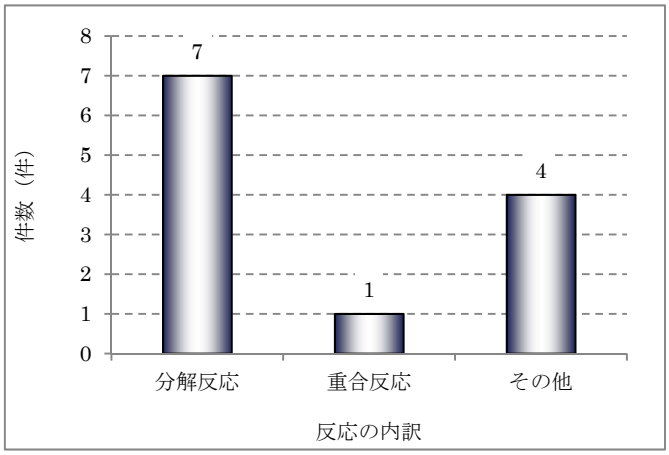


図 8　反応副生成物等に係る反応暴走の事故における反応（12 件）

6. 高圧ガス事故事例データベース以外の反応暴走の事故

高圧ガス保安法以外の事故データベースでも、反応暴走の事故は報告されている。ここでは、データベースの掲載ホームページと事故名称を、表 6 で紹介する。

表 6　高圧ガス事故事例データベース以外の反応暴走の事故

	データベースの掲載ホームページ	反応暴走の事故の事例
1	厚生労働省　職場の安全サイト　労働災害事例 http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/SAI_FND.aspx	・黄りんの精製作業中、硝酸液で反応暴走が起きて、反応器が爆発 ・医薬品中間物を製造中、異常反応により反応容器の内圧が急上昇し、容器が破裂 ・爆薬の精製工程において、異常反応で爆発
2	総務省　消防庁　災害情報一覧 https://www.fdma.go.jp/bn/2017/	・株式会社日本触媒姫路製造所爆発火災（第１２報）（2014/9/29）
3	国立研究開発法人　産業技術総合研究所 RISCAD https://riscad.aist-riss.jp/	・製油所の脱硫装置で爆発（2004/4/21）
4	危険物保安技術協会　危険物総合情報システム http://www.khk-syoubou.or.jp/hazardinfo/guide.html	事例は省略
5	European Commission JOINT REASEARCH CENTER　EMARS https://emars.jrc.ec.europa.eu/?id=4	・Runaway Accident（2006/6/2）
6	高圧ガス保安協会 http://www.khk.or.jp/activities/incident_investigation/hpg_incident/other.html	・高純度多結晶シリコン製造施設における熱交換器チャンネルカバーの開放作業中の爆発火災（2014/1/9）

7. 反応副生成物等に係る反応暴走の事故の注意事項

4 章では、反応暴走の事故と反応副生成物等に係る反応暴走の事故について、ガス種、設備、取扱状態、事故原因、反応に注目して分析を行った。反応暴走の事故は、エチレンを取り扱う反応器において、エチレンの分解反応に伴い起こることが多い。そして、エチレンの分解反応が起こる原因が、反応副生性物等である場合が多い。

反応副生成物等に係る反応暴走の事故を未然に防ぐためには、表 4 に示した具体的な反応副生性物等が、事業所の設備で発生する可能性を事前に把握し、発生防止に努める必要がある。以下に、注意事項を示す。

7.1 反応副生成物（5 件）

プロセスガス（物質）の反応操作は目的とする物質を生成する手段であるが、目的とする物質（反応主生成物）以外に、目的としない反応副生成物ができる。反応副生成物が、すべてわかっている訳ではない。不明の反応副生成物ができることを前提として、反応操作が行われているのが、実状である。反応副生成物の実体の多くは、ポリマー（有機化合物）である。ポリマー以外の反応副生成物としては、エチレンの分解反応に伴う高温カーボンがある。

ポリマーは固体であり、プロセスガスから遊離して、機器に付着し、堆積する。不明のポリマーは構造が不明であるから、特性も不明である。高温で発熱、乾燥すると発熱などの特性が、予期せぬプロセスガスとの異常反応を引き起こし、制御不能な反応暴走に至る。高温カーボンも、同様である。

ポリマーへの注意事項を、以下に示す。

(1) 反応操作における温度制御、攪拌、触媒の投入などを適切に行い、ポリマーの生成を制御する。
(2) ポリマーは、反応器、タンクなどのデッドスペースに残留、付着、堆積する。反応器、タンクなどに、デッドスペースを設けない。
(3) 除去運転を行い、プロセスガスでポリマーを流し、除去する。
(4) ポリマーの除去作業を、定期的に行う。
(5) 残留したポリマーは、乾燥すれば発熱する。除去作業時と再運転時に、予期せぬプロセスガスとの異常反応を引き起こす。
(6) ポリマーの物性が不明な場合、爆発危険性が懸念される場合などは、機器を水没させて除去作業を行う。

7.2 反応副生成物以外（7 件）

反応副生成物等の「等」は、反応副生成物以外の「物」である。これらは、下記の（1）～（6）で具体的に示す。これらへの注意事項は、上記の反応副生成物への注意事項において、（1）を除き、（2）～（6）と同じである。以下、（1）の代替としての注意事項を、項目（1）～（6）に示す。

(1) 触媒（残留物）（3 件）

プロセスガス、触媒、反応生成物は、反応操作の終了時に、反応器から完全に除去されるべきである。しかし、特に固体の触媒が、触媒投入口などに局所的に残留し、再運転時に予期せぬプロセスガスとの異常反応を引き起こす。残留物としての触媒を除去し、洗浄する手順を定め、確実に実行する必要がある。

(2) 薬剤（1 件）

重合槽に設置した管（チューブ）による温水洗浄の際に、通常より高濃度の薬剤を使用し、管の

閉塞部分が局所的な高温になり、四フッ化エチレンが重合反応した特異な事故である。温水中の薬剤も高濃度になれば、反応に寄与するとういう当然の知見を、再認識する必要がある。

(3) 金属片（1 件）

金属片とは、部品の破片と摩耗粉である。反応器内に攪拌機などの回転体を設置している場合は、破壊と摩耗を予測し、定期的な点検と交換を行う必要がある。金属片はプロセスガスによる流動と、金属部品との衝突によって発熱し、プロセスガスとの異常反応を引き起こす。

(4) シール材料（1 件）

ガスケット、パッキンなどのシール材料（またはその破片）が取り替え後に残存する。取り替え後は、完全な除去と洗浄が必要である。パッキン材料は、プロセスガスと異常反応し、発火する。

(5) 腐食生成物（1 件）

腐食生成物は、鉄錆、酸化鉄、硫化鉄、スケール、スラッジなどである。タンクのスペース、行き止まり配管、予備管台などで、腐食は優先的に進行し、腐食生成物が堆積する。腐食生成物は、乾燥すると発熱し、プロセス流体との異常反応を引き起こす。また、腐食生成物は、プロセス流体の反応触媒となる場合がある。根本的な対策は、デッドスペースを設けないことである。

(6) その他（コンタミ）

上記の(1)～(5)は固体であり、実体が把握されている。正体不明の「物」が、プロセス流体との異常反応を引き起こす場合がある。これをコンタミネーション（contamination）、略してコンタメという。和訳は、汚濁物である。

8. おわりに

高圧ガス保安法に係る反応暴走の事故のうちで、反応副生成物等に係る反応暴走の事故 12 件に着目した結果、反応副生成物のほかに、触媒などの残留物、破損した軸受などの金属片、シール材などが抽出され、それらに係る事故の注意事項について述べた。

しかしながら、反応副生成物等に起因していない（または特定されていない）反応暴走の事故も 23 件あり、ここでは調査と解析の対象としていない。今後は、これらの反応暴走の事故についても調査と解析を行い、反応暴走の事故の防止に努めることが望まれる。

＜参考文献＞

(1) 安全工学会　監修、新井　充、佐藤吉信、高木伸夫、野口和彦、若倉正英　編、“実践・安全工学シリーズ 1「物質安全の基礎」”（化学工業日報社）、2012 年

(2) 田村昌三、化学プロセス安全ハンドブック（普及版）、（朝倉書店）、2012 年

(3) （初心者のための）化学物質による爆発・火災等のリスクアセスメント入門ガイドブック（厚生労働省）、2016 年

反応暴走に係る事故（35件）（1964～2015年）

	code	事故区分	事故名称	年月日	県名	死者	重傷	軽傷	計	物質名	1次事象	2次事象	業種	設備区分	取扱状態	事故原因（主因）	事故原因（副因）	事故概要
1	1964-003	製造事業所(コ)	中間タンク粗酸化プロピレン液の異常反応による爆発火災	1964/6/11	神奈川県	18	45	34	97	酸化プロピレン	爆発		石油化学	中間タンク	＜スタートアップ中＞	＜点検不良＞、＜誤判断＞		酸化プロピレン製造装置は2系列あり、事故当日1系はスタートアップ作業中、2系は通常運転中であった。また、3系の増設工事を2系の北側敷地で行っていた。1系スタートアップ作業中に第1精留塔の圧力計取付部において、漏えいが発見されたため、通常運転中であった2系の粗酸化プロピレン中間タンクA及びBに精留塔内の液を移送した。(移送した液粗性：不明、液温度：85℃、移送量：各1kL、中間タンク温度：20℃、移送前中間タンク液量：6.9m3)移送完了後、パトロール中の運転員が2系第2反応塔付近において、白煙を発見したため、計器室へと連絡を行った後、再度現場に戻った。プロピレン蒸発器付近における溶接作業の中断を指示した後、計器室入口に退避したときに、中間タンクAにおいて爆発が発生した。この爆発により、死者18名、重傷者45名、軽傷者34名の人的被害が発生する大惨事となった。この事故については、2つの原因が推定されている。1つは、中間タンクの液面計ガラスの損傷により液漏れがあり、液移送の際、中間タンクが負圧となった。そのため、当該漏えい部から、空気を吸い込み、タンク内が爆発性雰囲気となり、爆発に至ったもの。もう1つは、液移送によって、中間タンク内の温度が局部的に上昇し、粗酸化プロピレンが重合反応を開始し、重合熱によって暴走反応が起こった。内圧の上昇によってタンクが破裂、加熱状態の液が外部に漏えいしたことにより、蒸気爆発を起こすとともに、空気と反応し爆発が起きたものとみられる。対策として、物質混合の反応、重合等の危険性を調査、負圧防止措置、安全装置の設置、計装及び警報装置の設置などを実施した。
2	1965-041	製造事業所(コ)	高圧セパレーターの火災	1965/10/9	神奈川県	0	0	0	0	エチレン	火災		石油化学	温度計、高圧セパレーター	＜通常運転中＞	＜その他＞(異常反応)		運転中のポリエチレン重合反応器内において異常反応が起ったが、温度上昇を自動的に検出しインタロックにて重合工場の緊急停止が行われた。高圧セパレーター内でも異常反応が起り、圧力が急上昇して500kg/cm²に達した。圧力調節装置および安全弁の作動により圧力は降下したが、この際高圧セパレーターガス出口温度計の破損によりガスが噴出着火を起し火災に至った。火災発見後セパレーター内のエチレンガスをベントスタックから放出すると共に窒素ガスを送入して置換を行い約30分後に鎮火した。
3	1967-063	製造事業所(一般)	イソブチレンガス漏えい爆発	1967/8/21	大阪府	0	0	0	0	イソブチレン	爆発		一般化学		＜原料投入中＞	＜誤操作＞		当工場はイソブチレン、トルエン、硫酸を原料としてアルキット樹脂の原料を製造しているが事故当日、作業員が反応槽に硫酸を入れ、これを忘れ先にイソブチレンを導入したため、反応が進まなかったので作業の順序の間違いに気付きあわてて硫酸をその反応槽の中に入れたため内のイソブチレン及び反応熱の為急激に膨張し槽外に流れ出し、その洩れたガスが約7m離れたところの重油バーナーに引火し爆発したものと推定される。なお、発火は爆発後2分程度で鎮火している。尚、工場は約70m²程度の小規模のものである。
4	1968-045	製造事業所(コ)	エチレン漏えい着火	1968/8/3	神奈川県	0	0	0	0	エチレン	破裂等		石油化学	配管	＜通常運転中＞		＜その他＞(不明)	ガス精製工場廃熱ボイラー入口管ベンドが破裂し、噴出エチレンガスに着火、ガス圧縮機工場並びに機器の一部を損傷し約5分間燃え鎮火した。(原因)反応器におけるエチレンガスのデコンポジションによる灼熱カーボンが未反応ガスリターンに流れ、これが何らかの形でエチレンガスと作用し、異常反応を起こし事故となったものと推定される。
5	1969-051	製造事業所(コ)	エチレン配管火災	1969/8/24	千葉県	0	0	0	0	エチレン	破裂等		石油化学	反応器、安全装置、破裂板	＜スタートアップ中＞	＜誤判断＞		酸化エチレン製造プラント循環圧縮機の潤滑油ポンプのベアリングが破損し、プラントが停止した。やがてプラントの点検を終り、運転準備に入り、窒素で循環ガス系を昇圧し、反応器に循環ガスを通す準備中、突然ラプチャーディスクが破裂した。(原因)事故発生時は、反応開始前で窒素で置換昇圧中であったが、空気配管バルブより漏れがあったため残存ガスと混合され燃焼を起こし、圧力上昇したもの。
6	1973-026	製造事業所(コ)	ポリエチ反応器分解反応	1973/4/23	岡山県	0	0	0	0	エチレン	火災		石油化学	安全装置(破裂板)、低密度ポリエチレン	＜停止中＞	＜誤操作＞		常用運転中、ポリマー押出機の点検・修理のため運転休止をした。休止の圧力維持状態は、反応器周り300kg/cm²、高圧分離器周り100kg/cm²であった。修理の時間を利用して各部分の点検を行っていたが、反応器出口のコントロールバルブの作動テスト中、分離が起こりコントロールバルブ以降にあるブロック弁から反応器入口のコントロールバルブ間の圧力が異常に上昇し、反応器に取付けてある破裂板(設定圧力1800kg/cm²)が作動し、分解ガスが放出口から噴出し、大音響を発するとともに着火燃焼した。なお、当該反応器はベッセルタイプである。(原因)運転休止をする場合、残留触媒の除去を行いエチレンが重合あるいは分解しないように措置するようSOPに定めており、今回の休止もSOP通りに実施されたが、微量の触媒が残っていたのがコントロールバルブ作動テストによる何らかの原因によりエチレンが分解(デコンポ)したものと推定される。
7	1974-003	製造事業所(コ)	PE重合器デコンポ	1974/1/15	岡山県	0	0	0	0	エチレン	破裂等		石油化学	安全装置、低密度ポリエチレン重合器	＜通常運転中＞	＜劣化＞(摩耗)、＜誤判断＞		当日、同装置を正常な状態で運転中、突然エチレンガスの分解反応が起こり自動停止装置が作動するとともに、反応器に取付けてある安全装置の一つである破裂板2個のうち、1個が作動したもので、その破裂音とともに黒煙(エチレンカーボン、水素、ポリマー等の混合物)を大気中に放出した。なお、放出時に着火、爆発はしなかった。(原因)反応器には、撹拌機が内蔵されているが、この撹拌機を支える反応機底部の複合軸受のラジアル軸受保持器(ベアリング)の一部が破損し、これがローラー回転部に接触し発熱し部分的に温度が上昇したため、分解反応が起こったものと推定される。
8	1974-011	製造事業所(コ)	触媒再生器の酸素吹込み配管の溶融・火災	1974/2/14	千葉県	0	0	1	1	酸素	火災		石油化学	アセトアルデヒド装置、触媒再生器、調整弁、配管	＜スタートアップ中＞	＜点検不良＞		アセトアルデヒド製造設備の触媒再生塔に吹き込む酸素配管に附属するバルブを作業員が開いた瞬間、バルブと配管が破裂し、火災が発生したが、約30秒後に消火した。(原因)触媒再生塔への酸素吹込みラインに逆上弁を通して再生触媒液が逆流した結果、バルブに有機物質が付着し、これに高圧酸素が反応し、不安定な過酸化物が生成、摩擦により着火破裂したもの。
9	1975-011	製造事業所(コ)	重合器火災	1975/3/6	千葉県	0	0	0	0	エチレン	火災		石油化学	重合、安全弁	＜通常運転中＞	＜その他＞(異常反応)		ポリエチレン工場において3月6日19時20分頃より反応をスタートさせたが後、処理工場の装置の不調のためこれを調整後再度スタートした。19時45分頃、異常反応により反応器の圧力が規定以上に上昇、安全弁が作動しエチレンガスがスタックより放出、着火し、約8分後に鎮火した。反応器の温度、圧力の記録結果から異常反応が起こり安全弁の設定圧力を超えたものと推定される。分解反応の原因としては、第1回の反応の時に注入した触媒の一部が触媒の注入口附近に付着し、再スタートのときの圧力上昇時に反応を開始し、分解反応につながったものと推定される。
10	1976-088	製造事業所(コ)	高圧ポリエチレン製造装置の安全弁作動	1976/2/29	三重県	0	0	0	0	エチレン	漏洩等		石油化学			＜誤操作＞		ポリエチレン製造プラントの重合反応器内で異常反応が起こり、破裂板が作動、付近の住民に聞こえる程度の音が出た。何らかの原因で急激な重合反応が発生したために、エチレン供給による冷却とのバランスが崩れ逆に分解反応が促進され、ガスの発生に伴って圧力上昇がおこったものと思われる。

	code	事故区分	事故名称	年月日	県名	死者	重傷	軽傷	計	物質名	1次事象	2次事象	業種	設備区分	取扱状態	事故原因（主因）	事故原因（副因）	事故概要
11	1977-058	製造事業所(コ)	反応器火災	1977/6/12	神奈川県	0	0	0	0	エチレン	火災		石油化学	ポリエチレン装置、反応器、パージ管	＜スタートアップ中＞	＜点検不良＞		高圧法ポリエチレン工場の反応器内で、原料エチレンガスの分解反応が起こったため、非常用ガス放出管よりエチレンをパージしたところ着火し炎が上がった。反応器付属コンプレッサーのグランドパッキンが故障のため取り替えてスタートアップした。その際パッキン層が系内に残り、エチレンの分解反応を誘発したと思われる。なお、着火源は放出時の管壁との摩擦による静電気と考えられる。
12	1977-059	製造事業所(コ)	重合器火災	1977/9/10	岡山県	0	0	0	0	エチレン	火災		石油化学	ポリエチレン製造装置、重合器、安全弁	＜通常運転中＞	＜誤操作＞		高圧ポリエチレン製造設備の重合器において、負荷上げ運転中、安全弁が作動し炭素の黒煙を上げたが、すぐ鎮火し、緊急停止措置をとった。次の2点が考えられる。①触媒とエチレンガスのバランスがくずれ、一時的に触媒過剰となった。②反応器内の部分が不調となり、局部的過熱となった。
13	1979-058	製造事業所(コ)	酸化エチレン製造装置の熱交換器破裂	1979/11/29	千葉県	0	0	0	0	塩素、酸化エチレン	破裂等		石油化学	酸化エチレン製造装置、熱交換器	＜通常運転中＞	＜劣化＞（腐食）		酸化エチレン誘導体の生成反応中、反応器の外部冷却器（熱交換器）が破裂し内容物約130㎏が噴出した。熱交換器管板部からの漏えいにより反応流体がブライン側へ流れ圧力が降下したため、反応器の塩素ガスが熱交換器側へ流れ過剰の塩素と酸化エチレンとの反応により圧力が急上昇したもの。
14	1982-030	製造事業所(コ)	重合樹脂製造装置の破裂板作動	1982/6/18	千葉県	0	0	0	0	四フッ化エチレン	破裂等		石油化学	重合樹脂製造装置、破裂板	＜反応中＞	＜点検不良＞（清掃）		四フッ化エチレン・エチレン共重合樹脂を製造していたところ、突然重合槽の圧力が上昇し破裂板の作動に伴って黒煙が噴出した。触媒投入溝の洗浄が不十分であったため不均化反応を起こし、急激な発熱によって内部の圧力が急激に上昇したものと推定される。
15	1982-056	製造事業所(コ)	水素化脱硫反応器の異常反応	1982/12/21	北海道	0	0	0	0	水素、オフガ	火災		石油精製	水素製造装	＜反応中＞	自然発火	＜操作基準の不備＞	水素化脱硫装置の運転をしていたところ反応器に異常発熱反応が起こり、装置の一部が変形するとともに小火災が発生した。触媒の活性が高く、また原料の硫黄分が少なかったため水素分解反応が起こったもの。
16	1985-021	製造事業所(一般)	化粧品原料製造装置の反応釜爆発	1985/11/26	群馬県	0	0	0	0	水素	爆発		一般化学	化粧品原料製造装置、反応器	＜通常運転中＞	＜操作基準の不備＞（熱暴走反応）		化粧品の原料を製造する工場で新製品の開発のために高圧反応釜にフッ化ニトロベンゼンと液体薬品を混合させ水素ガスを吹き込んで反応釜の周りに冷却水を流して反応中、反応開始から約12時間経った頃、異常反応が起こり急激な圧力上昇によって反応釜が爆発した。
17	1986-007	製造事業所(コ)	ポリプロピレングリコール製造装置の重合釜火災	1986/4/29	愛知県	0	0	0	0	プロピレンオキサイド、エチレンオキサイド	火災		一般化学	ポリプロピレングリコール製造装置、重合釜、ガス	＜通常運転中＞	＜操作基準の不備＞（熱暴走反応）		ウレタンフォーム等の原料となるポリプロピレングリコールを重合釜で製造していたところ、突然攪拌機の取り付いた重合釜ふた板のガスケット部からガスが噴出し静電気によって着火し火災となった。エチレンオキサイドの分解反応によって圧力が急激に上昇したもの。重合釜のふた板はクランプボルトで締め付ける構造で、ガスケットは振動、熱及び繰返し圧力変動によって劣化傾向にあった。
18	1989-063	製造事業所(コ)	粗モノゲルマンガス容器の爆発	1989/10/21	大阪府	0	0	0	0	モノゲルマン	爆発		石油化学	容器本体、モノゲルマン製造装置	＜通常運転中＞	＜その他＞（原因不明）		中間貯槽に貯蔵された液化粗ゲルマンを精製するため常温まで徐々に昇温しガス状態にして粗ガス容器に貯蔵し次工程の低温吸着筒で不純物の吸着除去をしていた。保有中に異常のないことを確認し作業を継続していたところ、突然粗ガス容器が破裂し建屋スレート及び機器の一部が破損した。容器の破断面は45度のせん断破面を呈しており、周辺機器に黒褐色のゲルマニウム粉が付着していた。容器内でゲルマンが分解爆発を起こし安全装置の放出能力をはるかに越えるスピードで圧力が上昇し破壊に至ったもの。分解反応の引金としては①粗ガス容器の出口弁又はフレキホースにピンホールが発生し空気の漏れ込みによる部分酸化②破裂板の疲労亀裂によりガスが噴出し着火③触媒作用のある金属粉等の不純物の混入　といった諸説があるが特定されていない。
19	1991-025	製造事業所(コ)	農薬、医薬品原料製造装置の反応釜爆発	1991/3/17	三重県	0	2	0	2	アクリロニトリル	爆発		石油化学	医薬品原料製造装置、反応器	＜通常運転中＞	＜操作基準の不備＞（発熱反応･･･原料の過剰投入）		農薬、医薬品原料製造装置で反応釜にジシクロペンタジェン、アクリロニトリル及びハイドロキノンを仕込み、窒素ガスで置換した後蒸気により加熱昇温し保持していたところ、反応釜が突然破裂し噴出した反応液が静電気によって着火し爆発した。調査の結果①反応原料を過大に仕込んだこと。②反応液の上層部と下層部が十分に撹拌しなかったこと。③温度計が下層部にしかなかった為、上層部の温度変化を検知できなかったこと。等が直接・間接原因となり、上層部温度の上昇によって発熱反応が起き破壊に至ったもの。
20	1992-068	製造事業所(一般)	モノメチルヒドラジン製造装置の反応槽爆発	1992/10/2	新潟県	0	0	0	0	メチルクロライド、水加ヒドラジン	爆発		一般化学	モノメチルヒドラジン製造装置、反応器	＜スタートアップ中＞	＜操作基準の不備＞（熱暴走反応）、＜点検不良＞（清掃）		モノメチルヒドラジン製造装置は生産調整のため運転を停止していた。事故当日、スタートアップをしていたところ大音響とともに反応槽が突然爆発し、上部鏡板が管制室の脇に落下し溶液が大気中に飛散した。調査の結果、ポンプを起動させ循環運転に入ったが、反応槽行きの弁は閉となっていたが、若干の漏れがあり、そのため反応槽内で徐々に反応熱が蓄積し、ヒドラジンが急激に熱分解を起こし熱暴走反応に至ったもの。
21	1994-042	製造事業所(コ)	熱暴走反応による容器の爆発	1994/8/14	三重県	0	0	0	0	ブタジエン	爆発		石油化学	合成ゴム製造装置、容器本体	＜その他＞（保管中）	＜操作基準の不備＞（熱暴走反応）		容器置場に置かれていたブタジエン容器が突然爆発し、ガスが噴出、静電気により着火し火災となった。爆風により工場内の建屋、その他の装置が破損しまた周辺民家に被害を与えた。当該プラントはブタジエンを主原料として重合剤を添加しブタジエンゴムを合成する。容器内にポップコーン状のポリマーが生成し夏場の高温下に置かれていたことから、反応熱の蓄積によって熱暴走反応に至り、容器が爆発したもの。
22	1996-013	製造事業所(コ)	有機金属化合物製造装置の水素化反応器爆発	1996/7/17	大阪府	0	1	12	13	水素、NAH、SAH、グリコソルブ、ナトリウム、アルミニウ	爆発		一般化学	有機金属化合物製造装置、反応器	＜反応中＞	＜点検不良＞、＜操作基準の不備＞（熱暴走反応）		水素化反応器で還元剤を製造中、突然反応器が爆発し、火災が発生した。反応器内部に撹拌機が設置されており反応中の温度制御はジャケットに熱媒、冷媒を循環する方式となっている。発災時刻は10時00分であるが、直前の9時59分を過ぎても所定の温度、圧力は維持されていたが、急激な熱暴走反応によって反応器が破壊したもの。調査の結果、SAH製造時に本来存在しないはずの溶媒及びNAHが存在するという2つの条件が重なり、熱暴走反応が生じた。
23	1997-001	製造事業所(コ)	高圧ポリエチレン製造装置のラプチャーディスク破裂	1997/4/4	広島県	0	0	0	0	エチレン、アクリル酸	破裂等		一般化学	ポリエチレン製造装置、反応器、破裂板	＜運転切替中＞	＜操作基準の不備＞（触媒の過剰投入）		高圧法ポリエチレン製造装置を運転していたところ、反応器の破裂板が破裂し放出管からエチレンガスが噴出・着火し数十メートルの火柱をあげた。この時の爆風によって近接工場の窓ガラスが破損したほか、民家の玄関が開かない等の被害が出た。反応器内の温度と触媒のバランスが崩れ分解反応が進み急激な圧力上昇が起こりラプチャーディスクが破裂したもの。

	code	事故区分	事故名称	年月日	県名	死者	重傷	軽傷	計	物質名	1次事象	2次事象	業種	設備区分	取扱状態	事故原因（主因）	事故原因（副因）	事故概要
24	2002-001	製造事業所(コ)	反応器内での分解反応によるエチレンガス漏えい・火災	2002/1/10	岡山県	0	0	0	0	エチレン	火災		石油化学	高圧分離器、反応器、高圧ポリエチレン製造装置	＜通常運転中＞	＜設計・構造上の不良＞		高圧ポリエチレン製造装置を運転していたところ、反応器のアラームが鳴動すると同時に自動緊急システムが作動し、装置が自動停止した。運転員が確認したところ、反応器周りの防護壁から火炎が上っているのを発見し、無線で計器室に連絡すると共に放水銃により冷却した。この火災で高圧分離器周りの配管及び保温材を焼損したが人的被害はなかった。製造工程は反応器内でエチレンを重合させポリエチレンを生成し、高圧分離器で未反応ガスをポリエチレンから分離し、低圧分離器から押出機に送られる。調査の結果、反応器の破裂板が作動し圧力が0になっていること。高圧分離器の破裂板は作動していないが出口側配管のフランジから火が噴き出したこと。反応器に取り付けた予備ノズル3箇所にデッドスペースがあり、その中に炭化物が付着していることから、この箇所で徐々にポリマーが付着・堆積しやすい環境になっていたため、デコンポ（分解反応）が発生した。その衝撃波が高圧分離器側にも伝播し、その圧力が配管にかかりフランジ部が開口しガスが漏えい・着火に至ったもの。
25	2002-158	製造事業所(コ)	モノマー回収配管の腐食による三フッ化塩素エチレン噴出・火災	2002/8/22	大阪府	0	0	0	0	三フッ化塩化エチレン	火災		一般化学	配管、回収タンク、三フッ化塩化エチレン製造装置	＜残液回収中＞	＜劣化＞（腐食）		フッ素樹脂製造工場で重合槽での重合操作が終了したので、未反応の三フッ化塩化エチレンモノマーをコンプレッサーで吸引しモノマー回収タンクへの回収作業を行っていた。作業終了後、しばらくしてタンク内の圧力が異常に上昇し、タンクの上部安全弁よりガスが噴出・着火し大量の黒煙が出ているのを従業員が発見した。直ちに放水を開始すると共に関係機関に通報した。また広報車で地域住民へ窓を閉めるよう呼びかけ、近隣の小・中学校児童約700人が避難した。調査の結果、コンプレッサー手前の回収ライン配管の水平部に若干の傾斜があり、保温材の継ぎ目より潮風混じりの雨水が浸入し、末端のエルボ部が腐食によって開口した。コンプレッサーの運転時に開口部から空気が混入し、回収タンク内でモノマーと酸素が反応し過酸化物等が生成したもの。この生成熱や発熱反応によりタンクの圧力が上昇したものと思われる。
26	2004-019	製造事業所(コ)	高圧ポリエチレン製造施設における配管の破裂	2004/1/31	神奈川県	0	0	0	0	エチレン	破裂等		石油化学	配管	＜通常運転中＞	＜操作基準の不備＞（発熱反応）		定常運転を行っていた当該施設が、重合反応後の高圧分離器およびその出口配管の圧力が低下したためインターロックが作動した。そのため緊急停止に伴う点検作業を行ったところ、配管の一部が長手方向約200㎜に渡って開孔しており、周辺に黒いすすの付着また当該配管のサポート部分が破損しているのを発見した。これは未反応エチレン回収工程の前段における高温冷却器でデコンポ（急激な発熱を伴うエチレンの分解反応）が発生し、約2分間デコンポが継続したため、下流側のガス温度が 700℃以上まで上昇した。インターロックが作動する2分前に、当該部のガス温度の配管が加熱されたため強度が低下し、通常運転圧力で配管が開孔した。当事業所では分解反応が発生したエチレン回収系の温度監視を強化することにし、当該熱交換器の温度異常に対するインターロック機能を設けた。
27	2004-224	製造事業所(コ)	異常反応による破裂板の作動	2004/6/30	大阪府	0	0	0	0	四フッ化エチレン	漏洩等		一般化学	破裂板	＜通常運転中＞	＜操作基準の不備＞（発熱反応）		四フッ化エチレン重合施設において、反応の準備段階で重合槽の圧力が低下しているのを作業員が確認したため、漏れ検査を実施した。しかし漏れ箇所の特定が出来ず、窒素ガスにて5分間圧力保持の後、圧力降下が無かったため、漏れ無しと判断した。その後、重合反応を開始したところ、約4時間後、突然破裂板が作動。黒煙が発生して設備は緊急停止した。品種替えを実施する際に、重合槽に設置されているフッ素樹脂製のチューブを使い薬剤による温水洗浄を実施していた。このチューブ先端が詰まり気味であり通常より高濃度の薬剤を使用したため重合反応が進行。チューブの閉塞部分で局部的に高温となり、自己分解性の強い四フッ化エチレンが異常反応したものと推定される。
28	2006-231	製造事業所(コ)	常圧蒸留／接触改質装置安全弁放出配管の火災	2006/4/10	大阪府	0	0	0	0	炭化水素、水素	火災		石油精製	放出配管	＜通常運転中＞	＜認知確認ミス＞		接触改質装置の反応塔において、温度及び圧力が不安定になり安全弁が作動した。高温の炭化水素ガスが安全弁放出配管に流入したが、放出配管が錆により途中で閉塞していたため破損して外部にガスが漏えいし、当該ガスの自然着火により火災が発生した。事故の原因は、運転最高温度付近において急激な分解反応が発生するという情報は社内にあったが、運転管理者にその情報が伝わっていなかったこと、高温の可燃性ガスが大気放出される設計になっていたこと及び大気放出管の検査がなされず閉塞していたことである。今後は、運転面の対策として運転温度を下げて管理を強化し、運転員の教育を徹底することとした。設備面の対策としては、異常が発生した場合当該装置への原料を遮断するシステムを導入し、高温のガスが大気へ放出されないよう配管及び安全弁の配置を変更することとした。さらに、運転がより安定化する触媒へ変更し、放出配管の検査を徹底することとした。
29	2006-369	製造事業所(コ)	ポリマー樹脂製造設備の火災	2006/9/7	福島県	0	0	0	0	混合ガス（パラジクロロベンゼン、PPS樹脂オリゴマー）	火災		一般化学	ポリマー樹脂製造設備、安全弁、反応器	＜消費中＞（停止）	＜誤判断＞		PPS樹脂の製造工程での反応釜における化学反応処理において、反応発熱により圧力が上昇し、安全弁から内容物が放出され、放出されたガスに着火して火災が発生した。この火炎により、他の反応釜（1器）の電気系統が損傷して制御不能となり、釜内の圧力が上がったため、こちらも安全弁からNMPその他の内容物が吹き出して引火炎上し火災が拡大した。原因は、当該反応釜は冷却及び加熱処理により温度調節を行っていたが、加熱のための炉の火が消えた際、係員の勘違いにより加熱・冷却用の熱媒バルブを全閉したこととみられる。このため反応釜が冷却されなくなり、釜内の温度及び圧力が上昇し、安全弁からの吹き出しに至ったと推定される。また、内容物のうち、反応処理の溶媒であるNMP（N-メチル-2-ピロリドン）が発火点346℃を超える温度に達していたため、内容物は自然発火したと思われる。さらに、安全弁から放出出口に至る配管が曲がりくねっており、内容物には樹脂に近いものも含まれていたため、配管が詰まり、さらに昇圧（加熱）された可能性もある。今後は、施設を調査し、問題がある箇所には適切な再発防止策を講じる等により安全対策を強化する。また、熱媒加熱炉の失火防止及び運転員の再教育を実施することとした。
30	2008-682	製造事業所(コ)	高圧法ポリエチレン製造設備の破裂板作動による反応器内からの内容物噴出	2008/11/27	広島県	0	0	0	0	エチレン	破裂等		石油化学	ポリエチレン製造設備、反応器、破裂板	＜通常運転中＞	＜設計・構造上の不良＞、＜操作基準の不備＞		定修後の11月26日、高圧法ポリエチレン製造設備において触媒を投入し、製品の生産を開始した。翌27日の朝、銘柄変更のため圧力及び温度の設定をそれぞれ高くする操作を実施した。その2時間後、破裂音が響き、自動緊急停止装置が作動したため、手動により施設の緊急停止操作を実施した。現場では、ベントスタックからガスの放出が確認され、風下側にススが飛散していた。また、ベントスタック内に設置されていたサイレンサー（減音器）は、周囲に飛散しており、その落下の衝撃により高圧ガス施設の配管・弁の変形破損、その他蒸気配管・階段等ストラクチャー類の変形破損が発生した。原因は、反応器内における異常反応（エチレン分解反応）が発生したためと推定されている。このため、安全装置である破裂板が、反応器内の4基中2基及び反応器出口配管の1基の計3基において作動した。今後、事故調査委員会を設置して原因の究明を行い、その結果を事故防止対策へ反映することとした。
31	2010-002	製造事業所(一般)	オートクレーブの爆発による高圧ガス容器の破損	2010/1/7	神奈川県	0	0	0	0	水素、窒素、アルゴン	破裂等		一般化学	容器本体	＜停止中＞	＜その他＞（外部衝撃）		1500Lのオートクレーブが何らかの原因で爆発し、この影響で有機製造室内にあった水素、窒素、アルゴン容器が損傷し、充てんされていたガスが漏えいした。原因は、オートクレーブ内の未反応の原料が余熱により反応を続け、暴走反応となり圧力が上昇したためと推定される。

	code	事故区分	事故名称	年月日	県名	死者	重傷	軽傷	計	物質名	1次事象	2次事象	業種	設備区分	取扱状態	事故原因（主因）	事故原因（副因）	事故概要
32	2011-386	製造事業所(コ)	塩化ビニルモノマー製造施設の爆発	2011/11/13	山口県	1	0	0	1	酸素、窒素、炭化水素、塩化ビニルモノマー、二塩化エタン	漏洩	爆発	一般化学	塩化ビニルモノマー製造施設	＜停止中＞（液抜き処理）	＜誤操作、誤判断＞	＜操作基準の不備＞	事業所内の設備トラブルにより、第二塩化ビニルモノマー製造施設を明け方に緊急停止させた。その後の液処理作業を実施していたところ、15時15分頃に急激な圧力上昇に伴うガスの漏えい、また、15時24分頃、爆発が2回起こり、火災が発生した。消火するよりも、ガスを燃焼させる方が安全と消防等の判断により、燃焼を継続させ、14日15時30分に鎮火を確認した。なお、緊急停止後にプラントの復旧作業にあたっていた作業員1名が死亡した。原因は、①アラーム表示方法に問題があったこと。②塩酸塔の塔頂温度が適正に管理できなかったこと。③塩酸塔還流槽内でHCLとVCMの混合状態を作ったこと。④1,1-EDC生成の異常反応の知識がなかったこと。⑤還流槽と塩酸塔を切り離して閉鎖系にしたこと。⑥冷却源を停止したことで急激な圧力上昇の要因を作ったこと。⑦塩酸塔還流槽及び塩酸バッファータンク内に反応触媒となる塩化第二鉄が存在したこと。と推定される。
33	2012-075	製造事業所(コ)	コールドボックス内の水素、メタン漏えい	2012/3/18	大分県	0	0	0	0	水素、炭化水素	破裂破損	漏洩	石油化学	コールドボックス	＜停止中＞	＜操作基準の不備＞		事業所内のエチレンプラントで、原料供給停止中、炭化水素類を残存した状態で停止させていた水素/メタンの深冷分離系を格納するCold Box内において、内圧上昇により配管、機器が破損するとともに、Cold Boxが破損し、可燃性ガスが漏えいした。直ちに炭化水素類の窒素置換の対応等を取り、二次災害防止を図った。原因は、炭化水素類を残存させて停止中であった深冷分離系には、微量のNOxが存在していた。また深冷分離系の縁切は、本系を含む脱メタン系として広範囲に縁切りしており、系内に存在する不飽和炭化水素とNOxが反応してNOx化合物を生成し、設備停止による温度上昇で自己分解したためと推定される。
34	2012-106	製造事業所(コ)	レゾルシン製造装置の爆発、火災	2012/4/22	山口県	1	2	19	22	プロピレン	爆発	火災	石油化学	酸化反応器、プロピレン附属冷凍設備	＜製造中＞（エマージェンシーシャットダウン）	＜誤操作、誤判断＞	＜設計不良＞、＜組織運営不良＞、＜操作基準等の不備＞	23時30分に蒸気発生プラントの設備トラブルにより、蒸気の供給を受けているプラントを順次緊急停止していたところ、翌日2時15分、レゾルシン製造装置において、酸化塔内部のハイドロパーオキサイドが暴走反応し、酸化塔が破裂し、爆発・火災が生じ、8時5分頃、2回目の爆発が発生した。1回目の爆発により、酸化塔付近で作業を行っていた従業員1名が死亡した。周辺住民を含め、22名の死傷者を出した。また、工場周辺建屋999軒に被害を与えた。原因は、蒸気発生プラントの緊急停止に伴い、蒸気を受けているレゾルシン製造装置において、ALL ESDスイッチ（インターロック）を作動させプラントを緊急停止させたためである。レゾルシン製造装置の緊急停止後、酸化反応器が温度上昇した。このため、運転員は、酸化反応器冷却コイル内の冷却水量を増加した。若干の温度低下を確認したが、運転員は、酸化反応器の冷却速度が遅いと認識した。このため、より水量の多い、通常運転時の循環水の方が冷却速度が速いと判断し、水の切替操作をするために、インターロックを解除した。インターロック解除により、撹拌用窒素が停止し、内部の液循環が停止した。これに伴い、冷却コイルの範囲外の酸化反応器上部で過酸化物の分解が進行した。発熱・圧力上昇が生じ、爆発に至った。（操作員は、窒素が停止することに気付かなかった。）これら一連の事象については、以下の要因が複合して発生した。①インターロックの解除と連動して撹拌用の窒素が停止したこと。②インターロックが作動する温度計が酸化反応器上部になかったこと。③緊急停止時にDCS画面で酸化反応器の状況を把握し難かったこと。④インターロック解除に係る判断基準がなかったこと。⑤過酸化物の熱挙動に対する技術的知見が不足していたこと。⑥インターロック解除基準及び最新の技術的知見がマニュアル及び教育資料に記載されていなかったこと。
35	2014-312	製造事業所(コ)	反応器の破裂板作動によるエチレンガス漏えい	2014/11/17	広島県	0	0	0	0	エチレン、メタクリル酸	漏洩		一般化学	破裂板	＜製造中＞（スタートアップ）	＜操作基準の不備＞		高圧法ポリエチレンおよびアイオノマー樹脂製造装置の定期補修を終え、生産を開始し、反応器内の温度･圧力を定常状態まで上げたところ、温度･圧力が急激に上昇した。圧力上昇に対する緊急安全装置である破裂板が作動し、系内のガスが大気放出された。大気放出に伴い、一時的に高音が発生し、すすが工場内外に飛散した。なお、自動緊急停止装置によりプラントは緊急停止した。原因は、局所的な高温発生によりエチレン分解反応が開始し、反応器内の温度･圧力が急上昇し、安全装置である破裂板の破裂に至ったものと推定される。局所的な高温発生原因としては、定期補修により反応器内を大気圧にしたことにより、反応器内壁付着ポリマーが剥離し易くなっており、剥離したポリマーに反応開始剤が吸着すると、このポリマー上で重合反応が集中し、温度が上昇することが考えられる。また、生産開始時は原料ガス量を抑えるため、反応器内の温度拡散力が低く、また、高温、高圧の重合反応条件であったため、ポリマー周辺温度がエチレン分解温度まで上昇し易い条件が整っていたものと推測される。今後は、事故再発防止策を検討し、反応器大気開放後の重合反応開始条件を見直すこととする。

別添 2

反応副生成物等に係る反応暴走の事故

	日付 都道府県 Code （別添 1 の行番号）	【事故名称】 事故概要	反応副生成物等の分類	ガス種	設備	取扱状態	事故原因	反応	反応副生成物等
1	1968/8/3 神奈川県 1968-045 (4)	【エチレン漏えい着火】 ガス精製工場廃熱ボイラー入口管ベンドが破裂し、噴出エチレンガスに着火、ガス圧縮機工場並びに機器の一部を損傷し約 5 分間燃え鎮火した。 原因は、反応器におけるエチレンガスのデコンポジション（急激な分解反応）による灼熱カーボンが未反応ガスのリターンに流れ、これが何らかの形でエチレンガスと作用し、異常反応を起こし事故となったものと推定される。	反応副生成物	エチレン	反応器	運転中（定常）	その他（不明）	分解反応	エチレンの分解反応 →高温カーボンの生成
2	2002/1/10 岡山県 2002-001 (24)	【反応器内での分解反応によるエチレンガス漏えい・火災】 高圧ポリエチレン製造装置を運転していたところ､反応器のアラームが鳴動すると同時に自動緊急システムが作動し、装置が自動停止した。運転員が確認したところ、反応器周りの防護壁から火炎が上っているのを発見し、無線で計器室に連絡すると共に放水銃により冷却した。この火災で高圧分離器周りの配管及び保温材を焼損したが人的被害はなかった｡製造工程は反応器内でエチレンを重合させポリエチレンを生成し､高圧分離器で未反応ガスをポリエチレンから分離し、低圧分離器から押出機に送られる。調査の結果、以下のことが分かった。 ・ 反応器の破裂板が作動し圧力が 0 になっていること。 ・ 高圧分離器の破裂板は作動していないが出口側配管のフランジから火が噴き出したこと。 ・ 反応器に取り付けた予備ノズル 3 箇所にデッドスペースがあり、その中に炭化物が付着していること 以上のことから、原因は、この箇所で徐々にポリマーが付着・堆積しやすい環境になっていたため、デコンポ（分解反応）が発生した。その衝撃波が高圧分離器側にも伝播し、その圧力が配管にかかりフランジ部が開口しガスが漏えい・着火に至ったもの。	反応副生成物	エチレン	反応器	運転中（定常）	設計・構造上の不良	分解反応	予備管台のデッドスペース →炭化物、ポリマーの付着と堆積

	日付 都道府県 Code （別添 1 の行番号）	【事故名称】 事故概要	反応副生成物等の分類	ガス種	設備	取扱状態	事故原因	反応	反応副生成物等
3	2014/11/17 広島県 2014-312 (35)	【反応器の破裂板作動によるエチレンガス漏えい】 高圧法ポリエチレンおよびアイオノマー樹脂製造装置の定期補修を終え、生産を開始し、反応器内の温度･圧力を定常状態まで上げたところ、温度･圧力が急激に上昇した。圧力上昇に対する緊急安全装置である破裂板が作動し、系内のガスが大気放出された。大気放出に伴い、一時的に高音が発生し、すすが工場内外に飛散した。なお、自動緊急停止装置によりプラントは緊急停止した。 原因は、局所的な高温発生によりエチレン分解反応が開始し、反応器内の温度・圧力が急上昇し、安全装置である破裂板の破裂に至ったものと推定される。 局所的な高温発生原因としては、定期補修により反応器内を大気圧にしたことにより、反応器内壁付着ポリマーが剥離し易くなっており、剥離したポリマーに反応開始剤が吸着すると、このポリマー上で重合反応が集中し、温度が上昇することが考えられる。また、生産開始時は原料ガス量を抑えるため、反応器内の温度拡散力が低く、また、高温、高圧の重合反応条件であったため､ポリマー周辺温度がエチレン分解温度まで上昇し易い条件が整っていたものと推測される。今後は、事故再発防止策を検討し、反応器大気開放後の重合反応開始条件を見直すこととする。	反応副生成物	エチレン	反応器	その他（非定常）	操作基準等の不備	分解反応	付着ポリマーの剥離 →反応開始剤の吸着（重合反応）
4	1994/8/14 三重県 1994-042 (21)	【熱暴走反応による容器の爆発】 容器置場に置かれていたブタジエン容器が突然爆発し、ガスが噴出、静電気により着火し火災となった。爆風により工場内の建屋、その他の装置が破損しまた周辺民家に被害を与えた。当該プラントはブタジエンを主原料として重合剤を添加しブタジエンゴムを合成する。 容器内にポップコーン状のポリマーが生成し夏場の高温下に置かれていたことから､反応熱の蓄積によって熱暴走反応に至り、容器が爆発したもの。	反応副生成物	ブタジエン	容器	その他（非定常）	操作基準等の不備	その他の反応	保管中の容器 →ポリマーの生成→夏期の高温
5	1974/2/14 千葉県 1974-011 (8)	【触媒再生器の酸素吹込み配管の溶融・火災】 アセトアルデヒド製造設備の触媒再生塔に吹き込む酸素配管に附属するバルブを作業員が開いた瞬間、バルブと配管が破裂し、火災が発生したが、約 30 秒後に消火した。 原因は、触媒再生塔への酸素吹込みラインに逆上弁を通して再生触媒液が逆流した結果、バルブに有機物質が付着し、これに高圧酸素が反応し、不安定な過酸化物が生成、摩擦により着火破裂したもの。	反応副生成物	酸素	触媒再生塔	その他（非定常）	点検不良	その他の反応	バルブの有機物付着 →過酸化物の生成

	日付 都道府県 Code （別添 1 の行番号）	【事故名称】 事故概要	反応副生成物等の分類	ガス種	設備	取扱状態	事故原因	反応	反応副生成物等
6	1973/4/23 岡山県 1973-026 (6)	【ポリエチ反応器分解反応】 常用運転中、ポリマー押出機の点検・修理のため運転休止をした。休止の圧力維持状態は、反応器周り 300 kg/c ㎡、高圧分離器周り 100 kg/c ㎡であった。修理の時間を利用して各部分の点検を行っていたが、反応器出口のコントロールバルブの作動テスト中、分離が起こりコントロールバルブ以降にあるブロック弁から反応器入口のコントロールバルブ間の圧力が異常に上昇し、反応器に取付けてある破裂板（設定圧力 1,800kg/cm^2）が作動し、分解ガスが放出口から噴出し、大音響を発するとともに着火燃焼した。なお、当該反応器はベッセルタイプである。 原因は、運転休止をする場合、残留触媒の除去を行いエチレンが重合あるいは分解しないように措置するよう SOP（Standard Operating Procedure）に定めており、今回の休止も SOP 通りに実施されたが､微量の触媒が残っていたのがコントロールバルブ作動テストによる何らかの原因によりエチレンが分解（デコンポ）したものと推定される。	触媒	エチレン	反応器	運転中（定常）	誤操作など	分解反応	触媒の残留 →停止中のバルブ操作
7	1975/3/6 千葉県 1975-011 (9)	【重合器火災】 ポリエチレン工場において 3 月 6 日 19 時 20 分頃より反応をスタートさせたが後､処理工場の装置の不調のためこれを調整後再度スタートした。19 時 45 分頃、異常反応により反応器の圧力が規定以上に上昇、安全弁が作動しエチレンガスがスタックより放出、着火し、約 8 分後に鎮火した。 反応器の温度､圧力の記録結果から異常反応が起こり安全弁の設定圧力を超えたものと推定される。分解反応の原因としては、第 1 回の反応の時に注入した触媒の一部が触媒の注入口附近に付着し、再スタートのときの圧力上昇時に反応を開始し、分解反応につながったものと推定される。	触媒	エチレン	反応器	その他（非定常）	その他（異常反応）	分解反応	注入口の触媒付着 →再運転
8	1982/6/18 千葉県 1982-030 (14)	【重合樹脂製造装置の破裂板作動】 四フッ化エチレン・エチレン共重合樹脂を製造していたところ、突然重合槽の圧力が上昇し破裂板の作動に伴って黒煙が噴出した。 原因は、触媒投入口の洗浄が不十分であったため不均化反応を起こし、急激な発熱によって内部の圧力が急激に上昇したものと推定される。	触媒	四フッ化エチレン	重合槽	運転中（定常）	点検不良	その他の反応	触媒投入口の洗浄不十分 →不均化反応

	日付 都道府県 Code （別添 1 の行番号）	【事故名称】 事故概要	反応副生成物等の分類	ガス種	設備	取扱状態	事故原因	反応	反応副生成物等
9	1974/1/15 岡山県 1974-003 (7)	【ＰＥ重合器デコンポ】 当日、同装置を正常な状態で運転中、突然エチレンガスの分解反応が起こり自動停止装置が作動するとともに、反応器に取付けてある安全装置の一つである破裂板 2 個のうち、1 個が作動したもので、その破裂音とともに黒煙（エチレンカーボン、水素、ポリマー等の混合物）を大気中に放出した。なお、放出時に着火、爆発はしなかった。 原因は、反応器には、撹拌機が内蔵されているが、この撹拌機を支える反応機底部の複合軸受のラジアル軸受保持器（ペアリング）の一部が破損し、これがローラー回転部に接触し発熱し部分的に温度が上昇したため、分解反応が起こったものと推定される。	金属片	エチレン	反応器	運転中（定常）	劣化	分解反応	軸受の破損 →破片の発熱
10	1977/6/12 神奈川県 1977-058 (11)	【反応器火災】 高圧法ポリエチレン工場の反応器内で、原料エチレンガスの分解反応が起こったため、非常用ガス放出管よりエチレンをパージしたところ着火し炎が上がった。反応器付属コンプレッサーのグランドパッキンが故障のため取り替えてスタートアップした。その際パッキン層が系内に残り、エチレンの分解反応を誘発したと思われる。なお、着火源は放出時の管壁との摩擦による静電気と考えられる。	シール材料	エチレン	反応器	その他（非定常）	点検不良	分解反応	パッキン交換 →パッキン材料の残留
11	2004/6/30 大阪府 2004-224 (27)	【異常反応による破裂板の作動】 四フッ化エチレン重合施設において、反応の準備段階で重合槽の圧力が低下しているのを作業員が確認したため、漏れ検査を実施した。しかし漏れ箇所の特定が出来ず、窒素ガスにて５分間圧力保持の後、圧力降下が無かったため、漏れ無しと判断した。その後、重合反応を開始したところ、約４時間後、突然破裂板が作動。黒煙が発生して設備は緊急停止した。 原因は、品種替えを実施する際に、重合槽に設置されているフッ素樹脂製のチューブを使い薬剤による温水洗浄を実施していた。このチューブ先端が詰まり気味であり通常より高濃度の薬剤を使用したため重合反応が進行。チューブの閉塞部分で局部的に高温となり、自己分解性の強い四フッ化エチレンが異常反応したものと推定される。	薬剤	四フッ化エチレン	重合槽	その他（非定常）	操作基準等の不備	重合反応	温水洗浄用フッ素樹脂チューブの閉塞 →高濃度薬剤と四フッ化エチレンの重合反応

	日付 都道府県 Code （別添 1 の行番号）	【事故名称】 事故概要	反応副生成物等の分類	ガス種	設備	取扱状態	事故原因	反応	反応副生成物等
12	2011/11/13 山口県 2011-386 (32)	【塩化ビニルモノマー製造施設の爆発】 事業所内の設備トラブルにより、第二塩化ビニルモノマー製造施設を明け方に緊急停止させた。その後の液処理作業を実施していたところ、15 時 15 分頃に急激な圧力上昇に伴うガスの漏えい、また、15 時 24 分頃、爆発が 2 回起こり、火災が発生した。消火するよりも、ガスを燃焼させる方が安全と消防等の判断により、燃焼を継続させ、14 日 15 時 30 分に鎮火を確認した。なお、緊急停止後にプラントの復旧作業にあたっていた作業員 1 名が死亡した。 原因は、以下の通りと推定される。 ①アラーム表示方法に問題があったこと。 ②塩酸塔の塔頂温度が適正に管理できなかったこと。 ③塩酸塔還流槽内で HCL と VCM の混合状態を作ったこと。 ④1,1-EDC 生成の異常反応の知識がなかったこと。 ⑤還流槽と塩酸塔を切り離して閉鎖系にしたこと。 ⑥冷却源を停止したことで急激な圧力上昇の要因を作ったこと。 ⑦塩酸塔還流槽及び塩酸バッファータンク内に反応触媒となる塩化第二鉄が存在したこと。	腐食生成物	塩化ビニルモノマー	塩酸塔還流槽	その他（非定常）	誤操作など	その他の反応	タンクの腐食生成物 →反応触媒

反応暴走の事故事例１（厚生労働省　職場の安全サイト　労働災害事例より）

黄りんの精製作業中、硝酸液で暴走反応が起きて、反応器が爆発

発生状況

この災害は、無機化学工業製品製造工場において、黄りんを精製するため、濃硝酸溶液中で黄りんを溶かして反応させる作業中、黄りんと硝酸とが異常反応を起こして処理槽が爆発し、作業者2名が死傷したものである。

この企業では、黄りん中に含まれている微量の油分、ヒ素および硫黄を除去するため、濃硫酸および濃硝酸で処理するプロセスを新たに開発し、2年程前から開発研究を行っていた。これらのデータに基づき、事故発生の3箇月前から35リットルの硫酸および硝酸処理用のパイロットプラントによる実験を開始し、ほぼ所定の結果を得ることができた。そこで事故発生の1ヶ月前から800リットルの処理槽を用いて試運転を開始することとなった。

事故発生日の2週間前に1回目の硫酸／硝酸処理を無事終了した。

続いて、2回目の試運転を行うこととなり、事故発生3日前から黄りん230kgを硫酸槽で処理し、油分を除去した。

事故発生当日、この黄りんを硝酸処理のため、約27%濃度の硝酸約300kgが入っている処理槽に入れ、攪拌しながら約60℃まで加熱をしたところ、約10分後に硝酸処理槽が爆発し工場が破壊して、作業者が死傷した。

原　因

この災害は、黄りん中に含まれる不純物を除去するため、濃硝酸溶液中に黄りんを溶かして反応させる作業中、黄りんと硝酸とが暴走反応を起こし、処理槽が爆発したものであるが、その原因としては、次のようなことが考えられる。

1　硝酸槽の初期設定温度が第1回目より13℃ほど高かったため、反応速度すなわち熱の発生速度が予想より大きくなったこと

2　硝酸処理槽の攪拌速度が第1回目の約2倍で回転させたため、黄りんが槽内に細かく分散し、反応速度が非常に大きくなったこと

3　硝酸処理槽をスケールアップしたときに、ジャケットから

の熱の放出速度が大きく減少することを認識していなかったこと
4　硝酸槽内で異常な反応が生じたときの緊急冷却方法および緊急放出方法について検討がなされていなかったこと
5　自動制御を過信し、温度・圧力を作業員が直接監視していなかったこと
6　危険な化学反応を行うときの監視・連絡体制、警報体制など安全管理体制が不十分であったこと

対　策

この災害は、黄りん中に含まれる不純物を除去するため、濃硝酸溶液中に黄りんを溶かして処理槽内で反応させる作業中、黄りんと硝酸とが暴走反応を起こし、処理槽が爆発したものであるが、化学反応工程における同種の暴走反応を防止するためには次のような対策の徹底が必要である。
1　化学反応の速度に影響を与える因子、たとえば、温度、濃度、攪拌機の回転速度など反応速度(発熱速度)に影響を与える因子について十分に検討しておくこと
2　危険な化学反応を行わせる場合は、その反応系が暴走状態になる危険性があるかどうか事前に把握しておくこと
3　スケールアップした時に安全に反応できる温度範囲を把握しておくこと
4　反応容器の冷却方式および緊急放出設備の妥当性について検討しておくこと
5　自動制御プロセスを採用した場合でも、作業員が反応温度、発生圧力の時間的な変化を確認する方法を明確にしておくこと
6　危険な反応を行わせるときには、暴走反応など緊急時の操作方法、他の作業員への連絡体制、避難方法について事前に定めておくこと。

業種	無機・有機化学工業製品製造業
事業場規模	100～299人
機械設備・有害物質の種類(起因物)	危険物、有害物等
災害の種類(事故の型)	爆発
被害者数	死亡者数:1人　休業者数:1人 不休者数:0人　行方不明者数:0人
発生要因(物)	設計不良
発生要因(人)	省略行為
発生要因(管理)	その他

反応暴走の事故事例２（厚生労働省　職場の安全サイト　労働災害事例より）

医薬品中間物を製造中、異常反応により反応容器の内圧が急上昇し、容器が破裂

発生状況

この災害は、医薬品中間体等の製造工場で発生したものである。

その製造作業は、反応、熟成、分析及び脱ガスに大別され、災害は脱ガス作業中に発生した。脱ガス作業は、反応容器である6kl缶での副生成ガス、ホスゲンガス等を取り除くものである。

災害発生当日は、製造責任者のもとで製造課員2名が、前日から行なわれていた脱ガス作業を引き続き行っていた。

前日の作業の一部である6kl缶ジャケット内の冷却用エチレングリーン水溶液の拓取りが不十分であったので、これを除去するためスチームで洗浄する作業を、午前中から行なっていた。

これが一つの原因となり、本体缶内の温度が上がり、また攪拌を行なったことなどで、異常化学反応を引き起こし、午後5時過ぎ頃、液面の泡立ちが通常より激しくなった。

そのとき、製造責任者は現場から離れていたため、製造課員は減圧バルブの操作などをして対応していたが、17時35分頃に6kl缶の内圧がいっそう上昇し出し、危険を感じ避難した。

その後間もなく6kl缶のふた板がクランプから外され破裂し、飛散した生成物等により、5名が被災し、うち1名が死亡した。

原　因

この災害の発生原因としては、まずベンジルクロロホーメートの生成過程において異常化学反応の発生を予期していなかったことがあげられるが、これに関連で次の事項等を指摘することができる。

1　異常化学反応により、6kl缶内の圧力が急激に上昇し、缶の耐圧能力をこえたこと

このさいに、缶の破裂に至る前に缶内部の圧力を外部に

逃がすための安全弁、破裂板等の←安全装置の措置を講じていなかった
2　異常化学反応が発生したさいの対処方法についての適切な作業マニュアルが作成されていなかったこと
　即ち、製造に携わる作業者は、十分な知識を有していなかったので、適切な対応ができていなかった
3　間接的な原因としては、関係作業者に対するきめ細やかな安全衛生教育の実施ならびに生産設備の安全確保のための指揮系列、責任分野の明確化等について組織的な取組みがなされていなかったこと。

対　策

この災害は、化学物質の異常反応発生が直接原因となったものであるが、同種災害の再発防止のためには本質安全の究明から総合的な安全衛生管理体制の整備が必要となる。
　そのためには次の事項についての対策の徹底が望まれる。
(1)　原材料となる化学物質の種々の環境条件のもとにおける状況について安全確保をしたうえで、作業標準(マニュアル)を作ること。
(2)　異常化学反応時等反応缶の圧力が上昇するおそれのある場合には、安全弁またはこれに代わる安全装置を備えること。
(3)　定期的な安全点検を実施すること。
(4)　(1)に述べた異常化学反応の発生時の作業標準が確実に実施されるように安全衛生教育を徹底すること。
(5)　安全衛生管理を組織的かつ積極的に推進するための体制を確立すること。

業種	医薬品製造業
事業場規模	16～29人
機械設備・有害物質の種類(起因物)	その他の圧力容器
災害の種類(事故の型)	破裂
被害者数	死亡者数:1人　　休業者数:4人 不休者数:0人　　行方不明者数:0人
発生要因(物)	設計不良
発生要因(人)	場面行動
発生要因(管理)	機械装置を不安定な状態にして放置する

反応暴走の事故事例３（厚生労働省　職場の安全サイト　労働災害事例より）

爆薬の精製工程において異常反応で爆発

発生状況

この災害は、火薬工場において爆薬の精製作業中にプラントが爆発し、多数の者が被害を受けたものである。

爆薬(TNT)の製造ラインは、硝化反応を行う硝化工程、TNTを結晶化し精製する精製工程に大別されるが、災害は精製工程のうち結晶工程で発生した。

災害発生当日の朝、製造作業を開始してまもなく、結晶工程における炭酸ソーダ槽の配管が詰まりバルブが開かなくなったため、配管を蒸気で過熱後、バルブを開いたところ炭酸ソーダが1リットル程度結晶槽内に溜まった。

この後、硝化機のオイルを結晶槽に取り出し、酸を分離後、昇温してTNTオイルの受け入れを始めたが、TNTオイルの出方が通常より悪かったため、結晶槽のドレンを抜いたところ、小爆発とともに茶褐色の煙が噴き出し、そのうち煙は炎を伴った黒煙に変わり、まもなくプラント全体の爆発が起こった。

原　因

この災害の原因としては、次のことが考えられる。

1　結晶槽内で急激な分解が行われたこと
2　配管の詰まり解消を蒸気加熱で行ったこと
3　異常事態への対応マニュアルが定められていなかったこと
4　安全管理体制が不十分であったこと

対　策

この災害は、火薬工場において爆薬の精製作業中にプラントが爆発し、多数の者が被害を受けたものであるが、同種災害の防止のためには次のような対策の徹底が必要である。1　安全衛生活動の活性化を図ること
2　異常反応についての事前調査を十分に行うこと
3　異常事態発生時の対応マニュアルを整備すること
4　作業マニュアルの見直しを行うこと
5　定期自主検査を的確に実施すること
6　関係作業者に対する安全教育を十分に行うこと

業種	無機・有機化学工業製品製造業
事業場規模	100～299人
機械設備・有害物質の種類（起因物）	爆発性の物等
災害の種類(事故の型)	爆発
被害者数	死亡者数:0人　休業者数:2人 不休者数:8人　行方不明者数:0人
発生要因(物)	整備不良
発生要因(人)	無意識行動
発生要因(管理)	組合せては危険なものを混ぜる

反応暴走の事故事例４（総務省消防庁　災害情報一覧より）

株式会社日本触媒姫路製造所爆発火災（第１２報）

消　　防　　庁
平成２４年１０月１０日
１９時００分現在

１　発生日時等
発生時刻：平成２４年９月２９日　（調査中）
覚知時刻：平成２４年９月２９日　１４時０５分
鎮圧時刻：平成２４年９月２９日　２２時３６分
鎮火時刻：平成２４年９月３０日　１５時３０分

２　発生場所
特別防災区域名：姫路臨海
住　　所：兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２－１
特定事業所名：株式会社日本触媒姫路製造所（第１種特定事業所　レイアウト）

３　施設概要等
施設名称：　アクリル酸製造施設（３ＡＡ精製施設）
（プロピレンを酸化反応させてアクリル酸（おむつ等の吸水性樹脂）を製造する施設）
施設区分：　危険物施設
危険物施設区分：　製造所

４　火災の概要
アクリル酸混じりの廃液(第４類第２石油類)を一時貯蔵するタンク(許可容量７０㎥)の異常な温度上昇により爆発炎上、隣接しているアクリル酸タンクとトルエンタンクに延焼したもの。また、爆発警戒中の消防車両にも延焼（台数等調査中）。

５　死傷者等
（１）人的被害
死者　　１名（消防吏員）
重症　　５名（消防吏員２、従業員３）
中等症　１３名（消防吏員８、警察１、従業員４）
軽症　　１８名（消防吏員１４、警察１、従業員３）
（２）物的被害
焼損面積：　確認中

６　消防機関等の活動状況
（１）姫路市消防局　４４台（消防車２５台、救急車８台、その他１１台）、１６０人
（２）姫路市消防団　　３台、　４５人

（３）その他車両２５台（周辺消防本部からの応援２２台、ドクターカー３台）
・周辺消防本部からの応援車両の内訳については以下のとおり
神戸市消防局　　：消防車７台、救急車４台
相生市消防本部　：救急車１台
尼崎市消防局　　：輸送車１台
加古川市消防本部：消防車１台
赤穂市消防本部　：消防車１台、救急車２台
高砂市消防本部　：救急車１台
たつの市消防本部：消防車１台、救急車２台
西宮市消防局　　：消防車１台
・ドクターカーの内訳については以下のとおり
災害医療センター　：１台
加古川医療センター：１台
姫路医療センター　：１台
（４）ヘリ２機
兵庫県消防防災航空隊　ヘリ（偵察、負傷者の救急搬送）
（５）自衛防災組織　　１台　　６人
（６）近隣事業所による応援　６台　２２人

７　火災原因等
調査中

８　その他
姫路市にて事業所内全ての危険物施設の使用停止命令（２９日（土）１５時５０分）

９　消防庁の対応
２９日（土）１６時１０分　消防庁で災害対策室を設置（特殊災害室長）
２０時２０分　消火活動に関する支援とともに、姫路市消防局からの要請を受けた火災原因調査のため、消防庁職員の現地への派遣を決定。
２３時３０分　消防庁危険物保安室課長補佐他計４名が出発。
２３時５０分　消防庁消防研究センター特殊災害研究室長他計５名が出発。
３０日（日）０８時００分　消防庁危険物保安室課長補佐他計４名が姫路市消防局に到着。
０９時１０分　消防庁消防研究センター特殊災害研究室長他計５名が姫路市消防局に到着。
１０時３０分　消防庁現地派遣職員が日本触媒姫路製造所に到着。
１３時３０分　消防庁現地派遣職員が調査を開始。

１０月１日（月）　消防庁から地方公共団体宛に通知を発出
（「化学プラントにおける事故防止等の徹底について」、「消防活動時等における消防職団員の安全管理の再徹底について」）

＜連絡先＞消防庁特殊災害室　古澤・渡邊
Tel　(03)5253-7528　内線42731　　Fax　(03)5253-7538

反応暴走の事故事例４（国立研究開発法人　産業技術総合研究所　RISCAD より）

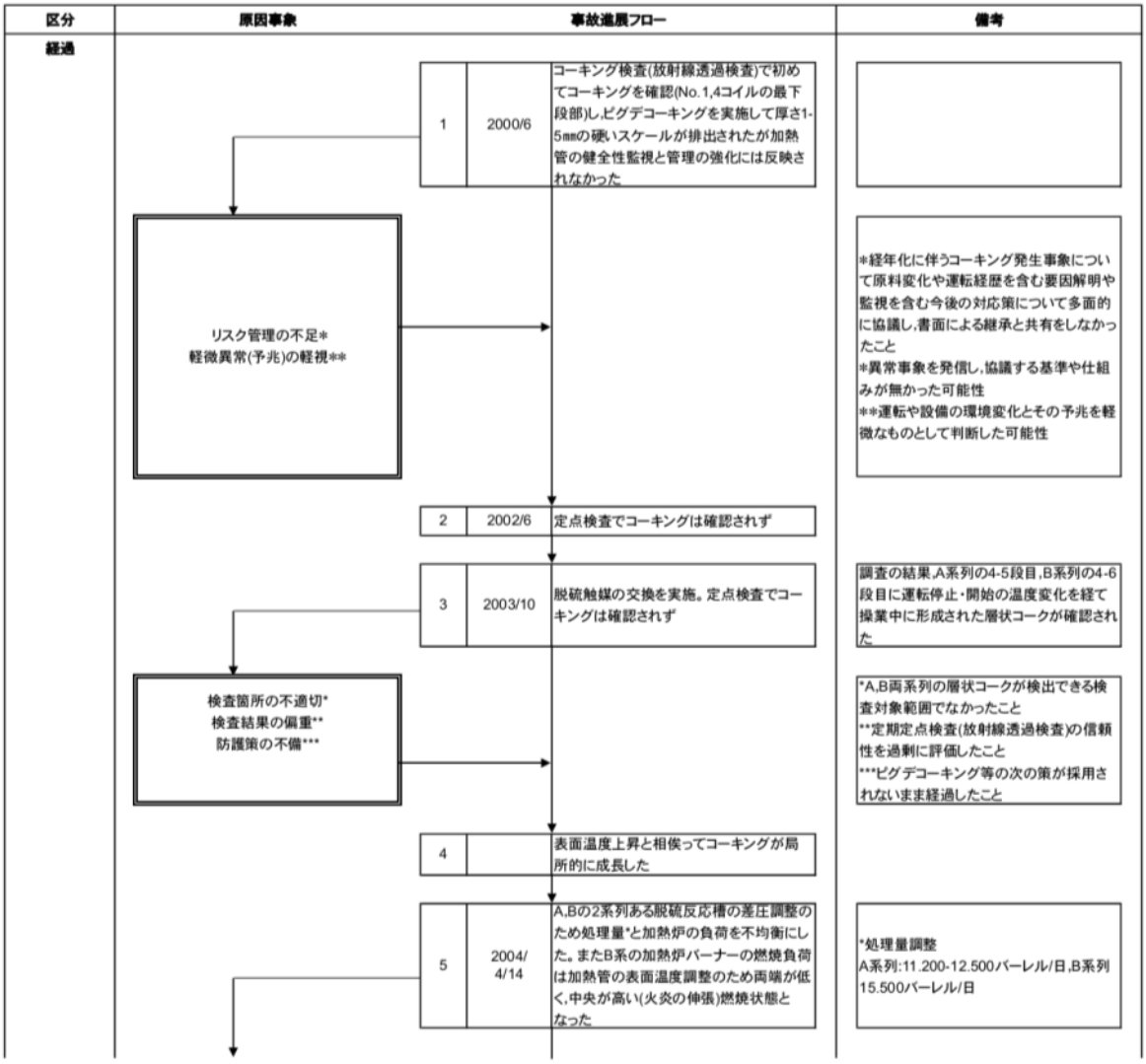
PFA, RISCAD, AIST

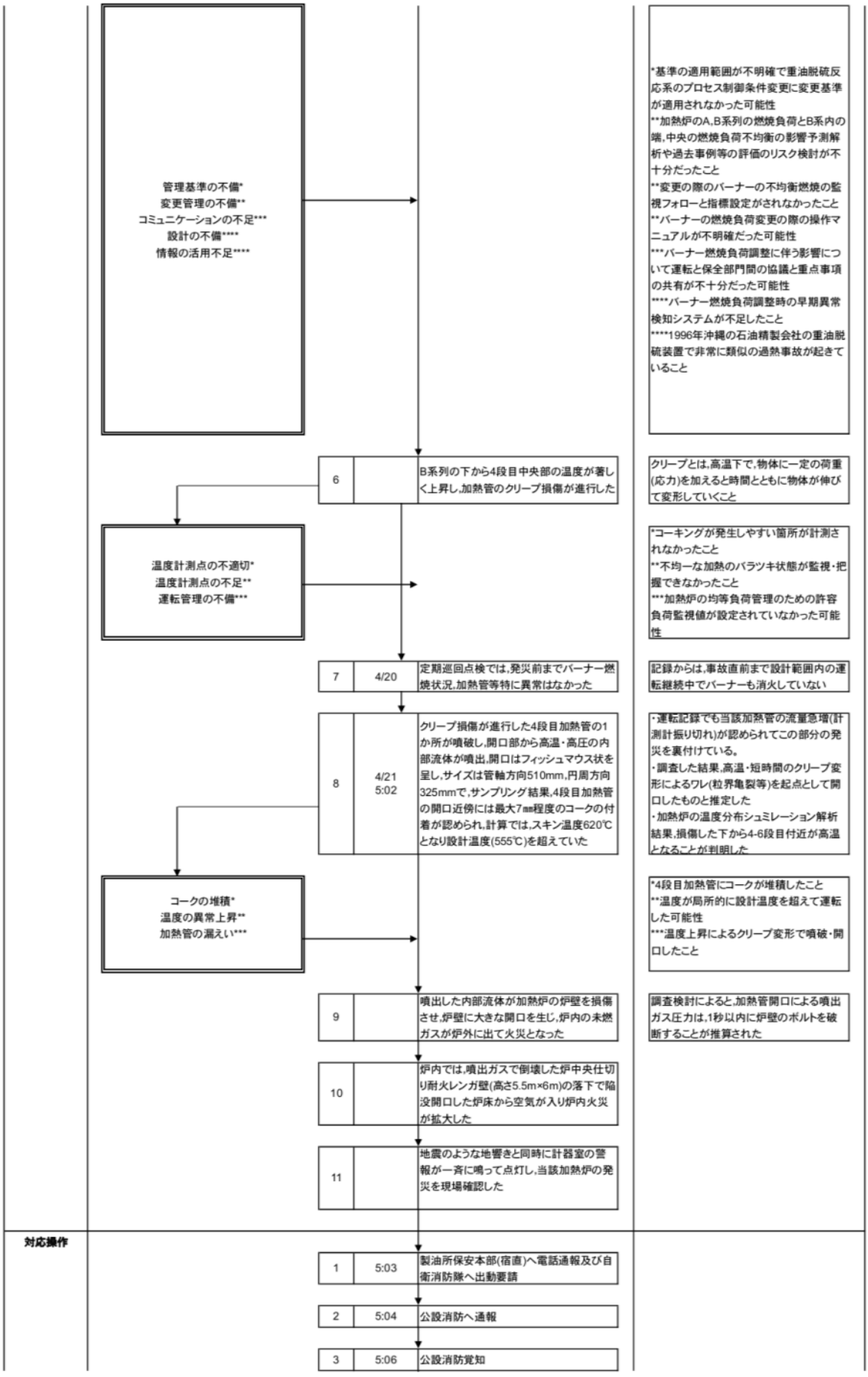
事故概要	発生日時(曜日) 発生場所

2004年4月21日(水)5:02頃,茨城県鹿島郡神栖町
重油脱硫装置の通常運転中,地響きと同時に計器室操作パネルの警報が一斉に鳴った。計器室を出たところ加熱炉東側に火柱が見えたため、プラントの緊急運転停止を実施した。火災は加熱炉内加熱管から漏えいした重油及び水素の混合物に着火したもので,当初,加熱炉の開口したエンドパネルから火炎が外部へ出ていたが,その後炉内での火災となったため周囲への延焼の危険性は少ないと判断して,可燃物を燃え尽きさせることとし,冷却散水を継続しつつ発災から約53時間後に鎮火確認をした。

背景

・当該重油脱硫装置は1984年4月に操業開始した低硫黄重油製造装置で処理能力は4,770kL/日である。
・重油脱硫装置反応系の概略フロー:
重油は,予熱後に水素が加えられて当該加熱炉に入り,約385℃に加熱され,反応塔(4基)に入り,触媒により脱硫反応が行われる。加熱炉にはNo.1-No.4の4本の加熱管があり,出口で2系列に合流して反応塔のA系列(No.1,2加熱管),B系列(No.3,4加熱管)に送られる。反応塔を出た流体は高温分離槽でガス分と液分に分離される。液は精留系でナフサ,軽油,重油に分離される。ガス分は冷却され低温分離槽でガス分(水素)と液分に分離される。ガス分は硫化水素を除去した後に補給される水素と一緒になって加熱炉の入口に戻され,リサイクルされる。
・加熱炉の構造:加熱炉は,縦約6m,横約20m,高さ約14mのボックス型の管式加熱炉。内部中央の高さ約5.5mの耐火レンガ製の間仕切り壁で左右にA系列,B系列と仕切られている。内壁に沿って各加熱管14段が敷設されている(片側計28段)。下部にはA,B系列それぞれ10本のバーナーがあり,中央間仕切り壁に向けガスを燃焼させて,その輻射熱で加熱している。
・加熱炉設計仕様:
常用(設計)圧力, 常用(設計)温度, チューブ材質と寸法
15.4(16.2)MPA　405(555)℃　SUS321 TF, Do 165.2 ×t14.3 ×L18,300
・従来,水素を混合した重油直接脱硫装置の加熱炉ではコーキングは起きにくいとの思い込みがあった。コーキングは,部分的に生じ,それが成長して6-8㎜程度付着すれば加速度的にコーク層の厚さが増加し,10㎜を超えると表面温度が異常上昇し損傷する可能性がある。




管理基準の不備*
変更管理の不備**
コミュニケーションの不足***
設計の不備****
情報の活用不足****
*基準の適用範囲が不明確で重油脱硫反応系のプロセス制御条件変更に変更基準が適用されなかった可能性
**加熱炉のA,B系列の燃焼負荷とB系内の端,中央の燃焼負荷不均衡の影響予測解析や過去事例等の評価のリスク検討が不十分だったこと
**変更の際のバーナーの不均衡燃焼の監視フォローと指標設定がされなかったこと
**バーナーの燃焼負荷変更の際の操作マニュアルが不明確だった可能性
***バーナー燃焼負荷調整に伴う影響について運転と保全部門間の協議と重点事項の共有が不十分だった可能性
****バーナー燃焼負荷調整時の早期異常検知システムが不足したこと
*****1996年沖縄の石油精製会社の重油脱硫装置で非常に類似の過熱事故が起きていること
6
B系列の下から4段目中央部の温度が著しく上昇し,加熱管のクリープ損傷が進行した
クリープとは,高温下で,物体に一定の荷重(応力)を加えると時間とともに物体が伸びて変形していくこと
温度計測点の不適切*
温度計測点の不足**
運転管理の不備***
*コーキングが発生しやすい箇所が計測されなかったこと
**不均一な加熱のバラツキ状態が監視・把握できなかったこと
***加熱炉の均等負荷管理のための許容負荷監視値が設定されていなかった可能性
7
4/20
定期巡回点検では,発災前までバーナー燃焼状況,加熱管等特に異常はなかった
記録からは,事故直前まで設計範囲内の運転継続中でバーナーも消火していない
8
4/21
5:02
クリープ損傷が進行した4段目加熱管の1か所が噴破し,開口部から高温・高圧の内部流体が噴出,開口はフィッシュマウス状を呈し,サイズは管軸方向510mm,円周方向325mmで,サンプリング結果,4段目加熱管の開口近傍には最大7㎜程度のコークの付着が認められ,計算では,スキン温度620℃となり設計温度(555℃)を超えていた
・運転記録でも当該加熱管の流量急増(計測計振り切れ)が認められてこの部分の発災を裏付けている。
・調査した結果,高温・短時間のクリープ変形によるワレ(粒界亀裂等)を起点として開口したものと推定した
・加熱炉の温度分布シュミレーション解析結果,損傷した下から4-6段目付近が高温となることが判明した
コークの堆積*
温度の異常上昇**
加熱管の漏えい***
*4段目加熱管にコークが堆積したこと
**温度が局所的に設計温度を超えて運転した可能性
***温度上昇によるクリープ変形で噴破・開口したこと
9
噴出した内部流体が加熱炉の炉壁を損傷させ,炉壁に大きな開口を生じ,炉内の未燃ガスが炉外に出て火災となった
調査検討によると,加熱管開口による噴出ガス圧力は,1秒以内に炉壁のボルトを破断することが推算された
10
炉内では,噴出ガスで倒壊した炉中央仕切り耐火レンガ壁(高さ5.5m×6m)の落下で陥没開口した炉床から空気が入り炉内火災が拡大した
11
地震のような地響きと同時に計器室の警報が一斉に鳴って点灯し,当該加熱炉の発災を現場確認した
対応操作
1
5:03
製油所保安本部(宿直)へ電話通報及び自衛消防隊へ出動要請
2
5:04
公設消防へ通報
3
5:06
公設消防覚知

	4	5:07	全装置運転停止操作開始
	5	5:18	公設消防隊到着
	6	5:22-27	コンビナート共同各隊到着,待機
	7	5:25	加熱炉へ窒素投入開始
	8	6:43-7:26	各消火隊が分散配置と銃座にて冷却散水開始
	9	10:00	加熱炉外の火災が消え加熱炉内燃焼となったことを確認し,炉内火災が消火すると未燃ガス放出の危険性があるので,周囲散水冷却の下で自然鎮火戦術を採用した
	10	13:00	火災が衰え,煙と散水で見えなくなった
	11		反応塔(B系列)より当該加熱炉に窒素投入開始
	12	4/22 0:53	炎が息をつき消えそうなので投入窒素を絞る
	13	1:16	火炎が息つき状況となる
	14	22:33	消火
	15	4/23 10:10	鎮火確認
	16	5/14	使用停止命令部分解除にともない運転開始準備
	17	5/17	17日 常圧蒸留装置運転開始
	18	5/23	第1重油脱硫装置を除く全装置が再稼動完了
	19	12月頃	重油脱硫装置の復旧見込み

二次災害回避

直接散水による水蒸気爆発の二次災害の懸念回避のため系内窒素送入と周囲からの冷却散水を実施したこと

総合指揮の実施

炉内継続燃焼の検証のため事故時の温度条件で脱硫塔の模擬実験を実施した結果,軽質炭化水素を主生成物とする分解ガス生成が確認されたので事故の際も重油の分解反応で分解ガスが加熱炉に流入・放出燃焼したものと結論付けた。

長時間延焼

・遮断され,温度保持された脱硫反応器内の重油分解生成物が加熱炉に流入したこと
・遮断縁切りが無い高温・高圧系の配管だったこと
・未燃ガス放出の危険性を回避した自然鎮火戦術を採用したこと

発災から約53時間後

恒久的対応策	1	設備管理	加熱管内のコーク付着状況把握のため,燃焼解析結果とコーキング調査結果を反映し,コーキングの発生可能性が高いと想定される部位へ検査測定範囲を変更する
	2	設備管理	加熱管内の付着コーク除去のため,一定周期でデコーキングを実施し,その結果を検査部位の妥当性評価や周期に反映させる
	3	運転管理	加熱管表面温度計をコーキングの発生可能性が高いと想定される部位と欠けていた上部加熱管の中央部にも増設し監視する

4	運転管理	定期巡回目視確認に加えて,炉内監視テレビを設置して計器室で連続監視を可能とし,監視を補完強化する		
5	運転管理	A,B系列の炉内条件均等化するため,処理量差の上限管理を行い,設定値にコーキング実績を反映させる		
6	運転管理	加熱炉の全バーナーに圧力計を設置してバーナー倍の燃料使用状況を把握して均等使用を可能にする		
7	変更管理	プロセス条件の重要な変更事項を製油所各組織が多面的に共有する仕組みを整備する	RISCAD提案	
8	設備管理	静機器類の緩やかな経年不具合や健全性低下は,数値解析予測や設備検査と運転実績情報の収集と統合した技術力を念頭にして判断する	RISCAD提案	
9	情報活用	他の製油所事故内容を調査・検討して自部門に水平展開を図る	RISCAD提案	

教訓

- **・安全の次の手記を思考する**: 石油精製事業は,世界各所の長年の事故事例の収集がなされている。類似事象の事前調査・検討と現象予測技術が保安担保を重層にする
- **・分業化,複雑化が装置情報の分散も加速する**: 設備の健全性維持管理は,運転や保全の経年変化に関連する多面的な要因で評価する必要がある。運転・保全・検査・他の情報の分散情報を一体評価してこそ維持管理が強化される

反応暴走の事故事例 6（European Commission Joint Research Center EMARS より）

Accident Profile

Date/Time of Major Occurence

Start date	*Start time*	*Finish date*	*Finish time*
02/06/2006	00:00	02/06/2006	00:00

Accident Title

not given

Accident Type
Major Accident

Reported under
EU Seveso II Directive

Seveso II status
Art. 9 (Safety Report)

Industrial Activity

General chemicals manufacture (not included above)

Reason for Reporting

- ☒ *Substances involved: greater than 5% of quantity in Column 3 of Annex I*
- ☑ **Injury to persons: >= 1 fatalities, >= 6 hospitalizing injuries etc.**
- ☒ *Immediate damage to the environment (according to Annex VI)*
- ☒ *Damage to property: on-site >2M €, off-site > 0.5M €*
- ☒ *Cross-border damage: transboundary accidents*
- ☒ *Interesting for lessons learned.*

Accident Report

Accident description

The accident, its development and consequences

On the 2nd of June 2006, an operator was killed by an explosion in a batch reactor. At the time of the accident, he was closing the manhole of the reactor after loading solid raw materials through the manhole. The manhole lid was blown off by the explosion in the reactor and hit the operator in the face. The operator died instantaneous. The manhole was found several meters from the reactor. The sprinklers in the production building were automatically activated by the fire in the reactor. Neighbouring equipment was slightly damaged due to projectiles from the explosion. The accident had no consequences for the environment or for the surroundings.

Process description

The reactor is the first step in the batch production of polyesteracrylates. In the reactor polyols are esterificated with acrylic acid. This endothermic reaction is operated at ambient pressure and at a temperature between 80°C and 120°C.
The process exists of different consecutive steps in different equipment (reaction, washing, filtration, stripping and concentration) and needs many manual interventions by the operator. The installations are located in a closed building.
The accident happened in the loading phase of the reactor, which consists of:
- loading of liquid catalyst from an isobulkcontainer (IBC). It is sucked in the reactor by putting the reactor under vacuum. This is done manually at the reactor.
- manual loading of small quantities of solid raw materials (prepared in buckets) through the manhole
- loading of solvent (toluene) from the bulk tank (controlled by DCS)
- loading of acrylic acid from a bulk storage tank (controlled by DCS).
The reaction is controlled by the process computer (DCS) through the flow rate of acrylic acid and the temperature. The operator checks the pH of a sample of the reaction product to determine whether the reaction is completed. If so, the product is transferred to the wash vessel and the reactor is rinced with the solvent toluene, which is afterwards also added to the wash vessel. The reaction product and the wash toluene are transferred to the wash vessel using compressed air.

Accidents involving

☒ Domino effects ☒ Natech events ☒ Transboundary effects ☒ Contractors

☒ Release

Major Occurences	***Initiating Events***
☒ *fluid release to ground*	☒ *fluid release to ground*
☒ *fluid release to water*	☒ *fluid release to water*
☒ *gas/vapour/mist/etc release to air*	☒ *gas/vapour/mist/etc release to air*
☒ *not known / not applicable*	☒ *not known / not applicable*
☒ *solid release to air*	☒ *solid release to air*
☒ *solid release to ground*	☒ *solid release to ground*
☒ *solid release to water*	☒ *solid release to water*

☒ Fire

Major Occurences	***Initiating Events***
☒ *conflagration (a general engulfment fire)*	☒ *conflagration (a general engulfment fire)*
☒ *fireball (burning mass rising in air, often after BLEVE)*	☒ *fireball (burning mass rising in air, often after BLEVE)*
☒ *flash fire (burning vapour cloud, subsonic flame front)*	☒ *flash fire (burning vapour cloud, subsonic flame front)*
☒ *jet flame (burning jet of fluid from orifice)*	☒ *jet flame (burning jet of fluid from orifice)*
☒ *not known / not applicable*	☒ *not known / not applicable*
☒ *pool fire (burning pool of liquid, contained or uncontained)*	☒ *pool fire (burning pool of liquid, contained or uncontained)*

☑ Explosion

Major Occurences	***Initiating Events***
☒ *BLEVE (boiling liquid expanding vapour explosion)*	☒ *BLEVE (boiling liquid expanding vapour explosion)*

✗	dust explosion
✗	explosive decomposition (of unstable material)
✗	not known / not applicable
✗	pressure burst (rupture of pressure system)
✗	rapid phase-transition explosion (rapid change of state)
✗	runaway reaction explosion (usually exothermic)
☑	**VCE (vapour cloud explosion; supersonic wave front)**

✗	dust explosion
✗	explosive decomposition (of unstable material)
✗	not known / not applicable
✗	pressure burst (rupture of pressure system)
✗	rapid phase-transition explosion (rapid change of state)
☑	**runaway reaction explosion (usually exothermic)**
✗	VCE (vapour cloud explosion; supersonic wave front)

✗ **Transport**

Major Occurences

✗	air
✗	rail
✗	road
✗	water (sea, river, etc)

Initiating Events

✗	air
✗	rail
✗	road
✗	water (sea, river, etc)

✗ **Other**

Site description

Installation/Unit description

✗ **Storage**

	Major Occurences	***Equipment Type***
✗	distribution-associated (not on-site of manufacture)	
✗	not known / not applicable	
✗	other	
✗	process-associated (stockholding, etc. on-site of manufacture)	

	Initiating Events	***Equipment Type***
✗	distribution-associated (not on-site of manufacture)	
✗	not known / not applicable	
✗	other	
✗	process-associated (stockholding, etc. on-site of manufacture)	

☑ **Process**

	Major Occurences	***Equipment Type***
☑	**chemical batch reaction**	reaction vessel; non-pressurised
✗	chemical continuous reaction	
✗	disposal activities (incinerating, burying, etc.)	
✗	electrochemical operation	
✗	heat exchanger (boiler, refrigerator, heating coils, etc.	
✗	not known / not applicable	
✗	other	
✗	physical operations (mixing, melting crystallizing, etc.)	
✗	power generation (burning fuel, etc.)	
✗	treating/use for treatment (stenching, preserving, etc.)	

	Initiating Events	***Equipment Type***
✗	loading/unloading activities (transfer interfaces)	
✗	mechanical transfer (conveyors, etc.)	
✗	not known / not applicable	
✗	other	
✗	pipeline/pipework transfer	
✗	vehicular transport	

✗ **Transfer**

	Major Occurences	***Equipment Type***
✗	loading/unloading activities (transfer interfaces)	
✗	mechanical transfer (conveyors, etc.)	
✗	not known / not applicable	
✗	other	
✗	pipeline/pipework transfer	

✗ vehicular transport	

	Initiating Events	Equipment Type
✗	chemical batch reaction	
✗	chemical continuous reaction	
✗	disposal activities (incinerating, burying, etc.)	
✗	electrochemical operation	
✗	heat exchanger (boiler, refrigerator, heating coils, etc.	
✗	not known / not applicable	
✗	other	
✗	physical operations (mixing, melting crystallizing, etc.)	
✗	power generation (burning fuel, etc.)	
✗	treating/use for treatment (stenching, preserving, etc.)	

✗ **Transport**

	Major Occurences	Equipment Type
✗	not known / not applicable	
✗	other	
✗	packaging (bagging, cylinder filling, drum filling, etc.)	

	Initiating Events	Equipment Type
✗	not known / not applicable	
✗	other	
✗	packaging (bagging, cylinder filling, drum filling, etc.)	

✗ **Other**

Substances Involved

Toluene (vapour): CAS n° 108-88-3 - R11, R20 - Seveso category 7b
Phosphine (formed during undesired reaction) : CAS n° 7803-51-2 - R12, R17, R26, R34, R50 - Seveso named substance
Three solid reaction products (chemical identification confidential).
One of the substances is classified as R21/22 (label Xn), the two others do not present any hazard at all. Unwanted reaction between these three substances lead to the formation of phosphine.

Substance Classification

☑	**00. NAMED SUBSTANCE**
✗	01. VERY TOXIC
✗	02. TOXIC
✗	03. OXIDIZING
✗	04. EXPLOSIVE - note 2(a)
✗	05. EXPLOSIVE - note 2(b)
✗	06. FLAMMABLE - note 3(a)
✗	07 a. HIGHLY FLAMMABLE - note 3(b)(1)
☑	**07 b. HIGHLY FLAMMABLE - note 3(b)(2)**
✗	08. EXTREMELY FLAMMABLE - note 3(c)
✗	09 i. DANGEROUS FOR THE ENVIRONMENT - R50
✗	09 ii. DANGEROUS FOR THE ENVIRONMENT - R51,R53
✗	10 i. ANY CLASSIFICATION - R14
✗	10 ii. ANY CLASSIFICATION - R29

Substance Involved

Substance	CAS Number	Directly Involved (tonnes)	Potential Quantity (tonnes)
phosphine	7803-51-2		
toluene	108-88-3		

Causes of the accident

Accident scenario & causes

Two of the three components of the fire triangle were with certainty present at the time of the explosion:
- Oxygen
The process was operated in oxygen containing atmophere (ambient air). According to the company, in the initial design this was judged to be necessary to assure the acrylic acid inhibitor to inhibit the undesired autopolymerisation of the acid.
- Flammable substance
The reactor is washed with toluene between two batches. After the washing, there are still toluene vapours present in the reactor. Calculations performed by the company before the accident estimate the concentration of the toluene/air mixture at approx. 5 vol%.

Given the explosion limits of toluene of 1,2 vol% and 7 vol% at ambient temperature, the reactor contained an explosive toluene/air mixture in the gas phase when the operator was manually loading raw materials through the open manhole.
The ignition of the toluene/air mixture is most likely due to an unwanted chemical reaction between the raw materials that were loaded manually through the manhole of the reactor. Laboratorium tests performed during the accident investigation identified a reaction between three of the five manually loaded solids. The heat production rate is low at ambient temperature but raises rapidly from 70°C on. At 90-100°C, a violent exothermic reaction occurs with the production of carbon oxide, carbon dioxide and phosphine. Phosphine autoignites at 100°C. The explosion was most likely an explosion of the toluene/air mixture in the reactor, ignited by the auto-ignition of phosphine.
Because the solid materials are added to a nearly empty reactor (contained only 100 liter of liquid catalyst), they could accumulate at the reactor wall below the manhole. This wall is supposed to have been at a temperature around 80°C, since the previous batch was stopped at 80°C and based on evidence that the cooling was not turned on before the operator started the loading of the next batch. This means that the reactor wall was at a temperature very close to the start of the runaway reaction between the solids.
The company claims that the normal operation was to load one third of the solvent before the manual addition of the additives. This would have avoided the accumulation of the solids to the reactor wall and hence the runaway reaction igniting the toluene vapour. However the loading sequence was not clearly defined in the batch cards and instructions. Furthermore, the process computer software was not in accordance with the sequence supposed to be followed by the operators. During the last 15 years, several modifications were introduced (E.g. loading the solvent in two steps to avoid splashing when adding solid catalyst and raw materials, change from solid to liquid catalyst). As a consequence, operators often only launched the new batch on the process computer after having loaded the catalyst and the solid raw materials. Since the cooling of the reactor is only automatically activated by the DCS once the start of a new batch is launched on the process computer, this deviation in the loading procedure implied that the reactor was not cooled during manual loading unless the operator started the cooling manually.
The normal sequence implies an exposure to toluene vapours when loading the raw materials during the manhole. This exposure issue was formally identified by the company in risk and work place studies since 2001. Operators were supposed to wear breathing protection masks, but this was not formally and strictly imposed nor supervised.
Due to the lack of clear batch cards and instructions and the lack of supervision by management, the loading sequence differed from shift to shift and even between operators of the same shift. As for the sequence followed by the victim, some of the operators intended to avoid toluene exposure - and thus the need of wearing a breathing mask - by adding the toluene after all the manual loading via the manhole.
The risk study on the process was incomplete:
- not all process steps were addressed (E.g. toluene washing of the reactor between two batches)
- the explosion risk was not adequatly evaluated (only measures to avoid ignition source, no question whether oxygen was really needed during the loading phase)
- the loading sequence was not investigated (was supposed to be correct and followed in practice)
- not all risks were identified (dangerous reactions between raw materials, use of compressed air for the transfer of solvents between vessels).
An incident in July 2003 on a similar reactor indicated possible dangerous reactions between the solid raw materials. The follow up of the conclusions of the incident investigation was insufficient.
A project aiming addition of all raw materials with closed systems (hoppers) and working in lean air conditions was planned for implementation later in 2006.
The organisational changes within the company over the last years significant influenced the delay in taking technical improvement measures. The establishment changed of legal entity mid 2004 with a view of being taken over by a worldwide group, with a freezing of investments as a consequence. The take over in 2005 lead to significant changes on management level and staffing. The safety management system, which was in process of being adapted to the SMS guidelines of the new group who took over the company, did not assure an evaluation of the impact on safety of this kind of organisational changes.

Organizational

	Causative Factor	Type
✗	blockage	
✗	component/machinery failure/malfunction	
✗	corrosion/fatigue	
✗	electrostatic accumulation	
✗	instrument/control/monitoring-device failure	
✗	loss of process control	
✗	not identified	
✗	not known / not applicable	
✗	other	
☑	**runaway reaction**	
✗	unexpected reaction/phase-transition	
✗	vessel/container/containment-equipment failure	

Plant/Equipment

	Causative Factor	Type
✗	malicious intervention	
✗	not identified	
✗	not known / not applicable	
✗	operator error	
✗	operator health (includes ailments, intoxication, death, etc.)	
✗	other	
✗	wilful disobedience/failure to carry out duties	

Human

	Causative Factor	Type
☑	**design of plant/equipment/system**	
✗	installation	
✗	isolation of equipment/system	
✗	maintenance/repair	
✗	management attitude problem	
☑	**management organization inadequate**	

manufacture/construction	
not identified	
not known / not applicable	
organized procedures	
other	
process analysis	
staffing	
supervision	
testing/inspecting/recording	
training/instruction	
user-unfriendliness (apparatus, system, etc.)	

External

Causative Factor	Type
domino-effect from other accident	
establishment safeguarding/security deficiency	
natural event (weather, temperature, earthquake, etc.)	
not identified	
not known / not applicable	
other	
struck by object	
transport accident	
utilities failure (electricity, gas, water, steam air, etc.)	

Other

Consequences

1 dead

Affected Area: Affected Area: installation

Human

On site	Quantity	Quantity/Effect
At risk		
Fatalities		Establishment Population: 1
Injuries		
Other		

Off site	Quantity	Quantity/Effect
At risk		
Fatalities		
Injuries		
Other		

Environmental

On site	Quantity	Quantity/Effect
freshwater: freshwater reservoir		
freshwater: pond/lake		
freshwater: river		
freshwater: stream/tributary		
inland: arable land/crops/vineyards/orchards		
inland: grassland/pasture/meadow		
inland: marsh/reedbeds		
inland: metropolitan development		
inland: moor/heathland/upland vegetation		
inland: parkland/commonland		
inland: rural development		
inland: urban development		
inland: woodland; predominantly or totally natural		
inland: woodland; predominantly or totally plantation		
offshore: estuary		
offshore: saline lagoon		
offshore: sea/seabed		
Other		
shore: rocky shore		

✕	shore: salt-marsh/mud-flats		
✕	shore: sand/dunes/dune slacks		
✕	shore: shingle beach		

	Off site	Quantity	Quantity/Effect
✕	freshwater: freshwater reservoir		
✕	freshwater: pond/lake		
✕	freshwater: river		
✕	freshwater: stream/tributary		
✕	inland: arable land/crops/vineyards/orchards		
✕	inland: grassland/pasture/meadow		
✕	inland: marsh/reedbeds		
✕	inland: metropolitan development		
✕	inland: moor/heathland/upland vegetation		
✕	inland: parkland/commonland		
✕	inland: rural development		
✕	inland: urban development		
✕	inland: woodland; predominantly or totally natural		
✕	inland: woodland; predominantly or totally plantation		
✕	offshore: estuary		
✕	offshore: saline lagoon		
✕	offshore: sea/seabed		
✕	Other		
✕	shore: rocky shore		
✕	shore: salt-marsh/mud-flats		
✕	shore: sand/dunes/dune slacks		
✕	shore: shingle beach		

✕ Cost

	On site	Cost in euro	Quantity/Effect
✕	material losses		
✕	Other		
✕	response, cleanup, restoration costs		

	Off site	Cost in euro	Quantity/Effect
✕	material losses		
✕	Other		
✕	response, cleanup, restoration costs		

✕ Disruption

	On site	Quantity	Quantity/Effect
✕	infrastructure (telecommunication, roads, railways, waterways, air transport etc		
✕	nearby factories, officies, small shops		
✕	nearby residences, hotels		
✕	other		
✕	other places of public assembly		
✕	schools, hospitals, institutions		
✕	utilities (gas, water, electricity etc.)		

	Off site	Quantity	Quantity/Effect
✕	infrastructure (telecommunication, roads, railways, waterways, air transport etc		
✕	nearby factories, officies, small shops		
✕	nearby residences, hotels		
✕	other		
✕	other places of public assembly		
✕	schools, hospitals, institutions		
✕	utilities (gas, water, electricity etc.)		

Emergency Response

	Emergency Response	Quantity	Quantity/Effect

☒	*Evacuation*		
☒	*Off-site external services*		
☑	**On-site systems**		drenching systems (water sprays, monitors, etc.); internal emergency teams (fire, ambulance, etc.)
☒	*Other*		
☒	*Sheltering*		

	Remedial Measure	***Quantity***	***Quantity/Effect***
☒	*Decontamination*		
☒	*Other*		
☒	*Restoration*		

Theme of the Lessons Learned

☒	*Causes - External*
☒	*Causes - Human*
☑	**Causes - Organisational**
☒	*Causes - Plant/Equipment*
☑	**Emergency Response**
☒	*Other*

Lessons Learned

Lessons learned:
All process hazards, including all possible dangerous interactions between chemicals, should be identified. Risk studies on batch processes should consider all process steps and conditions. Measures eliminating the existence of an explosive atmosphere should always have priority to measures preventing the ignition of that atmosphere. Loading of products through an open manhole into flammable atmosphere is not good practice. Recommendations of risk studies and incident investigations need to be followed up systematically. The safety responsibilities and duties of management should be clearly identified. Work instructions should be clear and periodically reviewed and actualised. The process control system should correspond to the intended process method. All changes to the process and process working methods should be evaluated as to their impact on safety (management of change procedure). The management of change procedure should also address changes in organisational structure or in staff.

Actions taken/imposed:
The lean air project was implemented before restartup of the production lines. Other processes involving opening of manholes where identified and were only accepted to start up again if no flammable substances were involved.
Raw materials are added via closed systems. Buckets are replaced by closed recipients.
All process risk studies will be revised and completed within a short time period. Priorities for the risk analysis program were made based on hazard potential of the processes involved.
The adaption process of the safety management system to the guidelines of the new group is accelerated and expected to be complete before the end of 2006, correcting at the same time the shortcomings identified in the accident investigation.
Management will be instructed on safety responsibilities and duties.

Attachment Section

File Name	***Description***
BE ONG016-F.pdf	Explosion dans un rÃ©acteur batch
BE ONG016-N.pdf	Explosie in een batchreactor

反応暴走の事故事例 7（高圧ガス保安協会）

高圧ガス事故概要報告

<table>
<tr><td>整理番号
－</td><td colspan="4">事故名称
2.8 高純度多結晶シリコン製造施設における熱交換器チャンネルカバーの開放作業中の爆発火災</td></tr>
<tr><td>事故発生日時
2014-1-9 14 時 05 分頃</td><td>事故発生場所
三重県四日市市</td><td>事故発生現象
爆発</td><td colspan="2">原因</td></tr>
<tr><td>施設名称
高純度多結晶シリコン製造施設 第 6 水素精製設備</td><td>機器名
水冷熱交換器
(BH-HE-611)</td><td>主な材料
SUS304（胴、ﾁｬﾝﾈﾙｶﾊﾞｰ）,SUS316L
TB-S（伝熱管）,
SUS316L（管板）</td><td colspan="2">概略の寸法等
本体：Do912mm × L5996mm
伝熱管：Do34mm × L4000mm × 293 本</td></tr>
<tr><td colspan="2">内容物
管側：非高圧ガス（プロセスガス：H_2、HCl、$SiCl_4$、トリクロロシラン等）
胴側：水</td><td>高圧ガス製造能力
非高圧ガス設備</td><td>常用圧力
管側：
0.08MPa</td><td>常用温度
管側：
40℃～70℃</td></tr>
<tr><td colspan="5">被害状況
工場における多結晶シリコンの製造経験は 40 年以上であった。事故が発生した水冷熱交換器（当該熱交換器は新設後約 8 年経過。第 6 水素精製設備には、予備を含め 3 つの水冷熱交換器が設置されている（図 3 参照）。以下「熱交換器」という）は初めての開放洗浄を行うため、水素精製設備から切り離され、熱交換器内部に堆積したクロロシランポリマー類を加水分解するため、ドライ窒素ブロー、加湿窒素ブローなどを実施した。
平成 26 年 1 月 9 日、熱交換器の下部チャンネルカバーを開放洗浄した後、上部チャンネルカバーを開放したところ、爆発、火災が発生した。
この事故で、死者 5 名（協力会社 2 名）、重症1名、中等症 2 名、軽症 10 名（協力会社 3 名）、合計 18 名が死傷し、熱交換器および周辺の設備が破損した。</td></tr>
<tr><td colspan="5">事故概要
平成 25 年 11 月 26 日
熱交換器（図 4 参照）を使用停止し、熱交換器内の冷却水を抜き、プロセスガスを除去するための窒素によるガス置換を実施
平成 25 年 11 月 27 日
熱交換器を製造ラインから切り離し、所定の仮置き場に置く。
平成 25 年 11 月 28 日、29 日および 12 月 2 日
熱交換器内部に残留するクロロシラン類、塩化水素、水素を排出するため、管側にドライ窒素を流す。
平成 25 年 12 月 3 日から 27 日（休日を除く 20 日間）
9 時頃から 17 時頃まで、熱交換器内部に残留するクロロシランポリマー類の表面を加水分解し、開放時および洗浄時の塩化水素、水素の発生を抑制するため、管側に加湿窒素（0.8vol%程度の水分が含まれた窒素）を流す。
平成 26 年1月 6 日から 8 日
加水分解反応で生じた熱交器内部の塩化水素および水素を排出するため、管側にドライ窒素を流す。
平成 26 年 1 月 9 日
7：30 頃 熱交換器の管側にドライ窒素を充てんしバルブを閉止
9：00 頃 熱交換器を洗い場へ移動し、固着ボルトによる作業遅延の未然防止のため、上部および下部チャンネルカバーフランジのボルトを交換
9：30 頃 上部および下部チャンネルカバーの両方向からドライ窒素ブローを実施
11：00 頃 ドライ窒素ブローを実施しながら、下部チャンネルカバーのガス出口 L 字管を取り外しビニール製シートで本体側 L 字管開放部を覆った（図 5①参照）。</td></tr>
</table>

11:30 頃～12:40 頃
ドライ窒素ブローを実施しながら、クレーン車で吊った状態で下部チャンネルカバーの開放を行い（図 5②参照）、常圧水および高圧水で洗浄
13:40 頃　本体側は開放部をビニール製シートで覆いドライ窒素ブローを実施しながら、上部チャンネルカバーのガス入口バルブを取り外した（図 6③参照）。
14:00 頃　クレーン車で吊った状態で上部チャンネルカバーの開放を開始（図 6④参照）
14:05 頃　ドライ窒素ブローを実施しながら、上部チャンネルカバーを開放したところ、数秒後に熱交換器内で爆発火災が発生し、上部チャンネルカバーの飛翔衝突、爆発時の爆風、火球、火炎および熱風などにより 18 名が死傷し、熱交換器および周辺施設が破損した。
14:07　119 番通報、爆発および負傷者の連絡
14:08　119 番通報、救急車の要請
14:10　119 番通報、負傷者確認および火災が収まった旨の連絡
14:19　近隣自治会への連絡
14:21 頃　火災鎮火

事故原因
（直接原因）
① クロロシランポリマー類の低温での加水分解により、爆発威力が大きく爆発感度が高い物質が生成された。
② クロロシランポリマー類の加水分解生成物が、乾燥状態で爆発威力および爆発感度が増し、熱交換器チャンネルカバー開放時に何らかの衝撃が発火源となり爆発に至った。
③ こうしたクロロシランポリマー類の加水分解生成物の発火、爆発危険性や、その生成過程およびクロロシランポリマー類の適正な加湿処理条件について、十分、かつ、正確な公知の化学的情報がなかったこともあり、適切な安全対策について十分検討することができなかった。
（人的被害の原因）
④ 複数の作業者が混在していたことに加え、作業の見学、実習を目的とした非作業者が当該熱交換器の周囲に多数存在していたことが被害規模を拡大させた。

再発防止対策
熱交換器の整備作業における発災に対する再発防止対策の検討
① クロロシランポリマー類の量を計算し、加水分解処理時間や発生ガス量を算定。不活性ガス封入による安全な状態で整備場へ搬送し据え置き、必要な配管等の接続を行う。
② 熱交換器内を満水状態にしながら加水分解を進める。満水後の加水分解時の水温は約 40℃に保ち、適切なデータを計測、監視し、pH と水素濃度から加水分解の終了点を判断する。
③ チャンネルカバーの開放は遠隔操作により行う。
④ 熱交換器内のクロロシランポリマー類の加水分解生成物を高圧水で洗い出し、湿潤状態のまま排水ピットに排出する。
安全管理の強化
① FTA 解析で洗い出したすべてのハザード要因について、具体的な実施項目、実施時期および進捗状況を記載したチェックリストを作成し、適切な対策が講じられていることを確認する。
② 物質に関する新たな知見が得られた場合や設備に変更があった場合にはリスクアセスメントを実施し、作業の安全性が確保できるよう反映する。また、これらのリスクアセスメントは協力会社とも連携して行う。

③ 過去の災害やヒヤリハット等の事例を解析し、原因物資であるクロロシランポリマー類を取り扱う工程を抽出する。今回調査により得られた新たな知見を基にリスクアセスメントを再度実施し、そのリスク低減策を今後とも継続的に実施していく。

安全衛生マニュアル体系、作業標準類の改善

作業者の安全を確保するための措置として、危険作業時等における立ち入り禁止措置や作業者の立ち位置の設定等を安全管理者の職務として明確化する。

教訓

① 化学物質は、性状、反応性などに関する公知の化学的情報がない場合が多い。しかし、種々の化学反応が引き起こす事象については、自事業所あるいは他事業所の製造プロセスなどにおいて実際に経験している場合が多いので、これらの経験をハザードの特定に活用することが必要である。

② 原材料、最終生成物も含め、中間生成物、副生成物などの取り扱っている化学物質についてリスクアセスメントを行い、運転管理、保安管理、設備管理でリスクを軽減することが重要である。

③ 危険作業時における作業者の安全確保のため、作業者の人数、配置についても安全配慮が必要である。

備考

事業所の事故調査委員会

発災事業所において、有識者による 7 回の事故調査委員会が開催され、事故調査報告書がとりまとめられた。その後も、事故対策のフォローアップとして、平成 26 年 12 月 25 日に第 1 回のフォローアップが行われ、今後も実施される予定である。

参考文献

三菱マテリアル株式会社四日市工場　高純度多結晶シリコン製造施設　爆発火災事故調査報告書、2014 年 6 月 12 日、三菱マテリアル株式会社四日市工場　事故調査委員会

関係図面（特記以外は事業所提供）

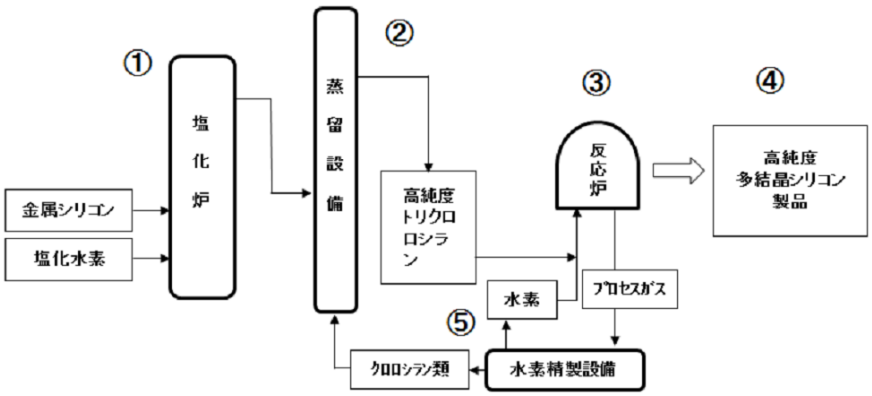
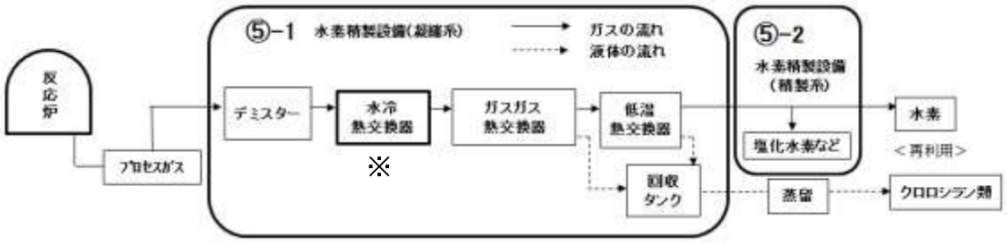
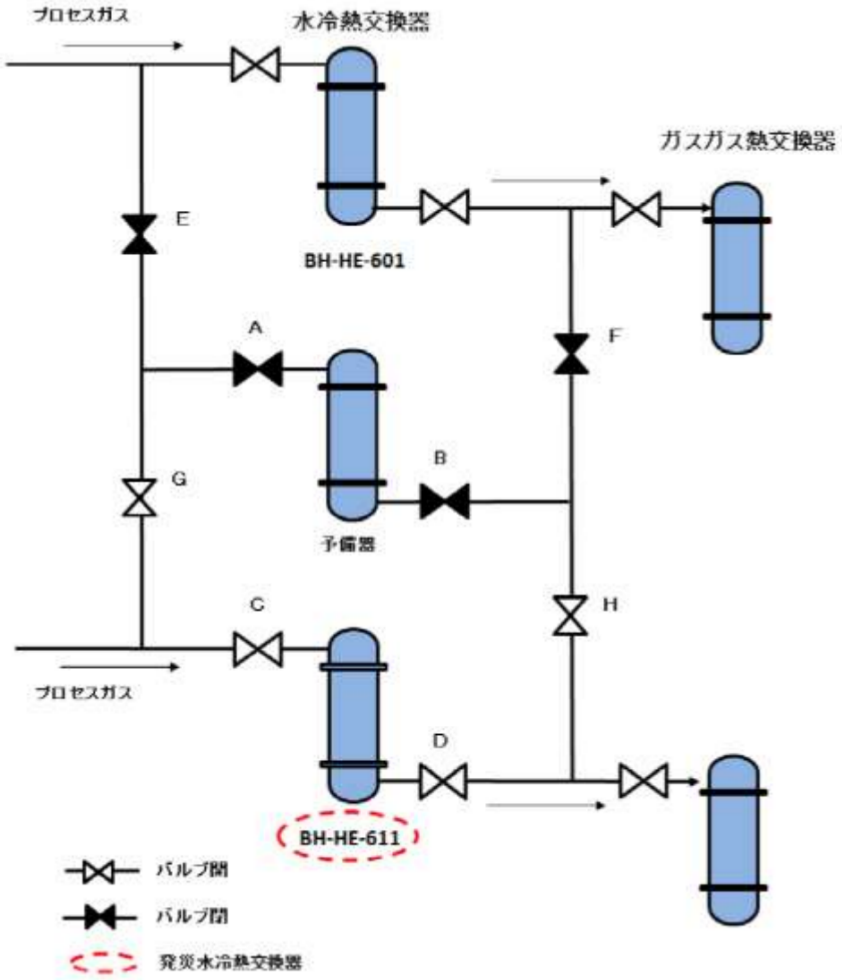


図 1　高純度多結晶シリコン製造工程概略図



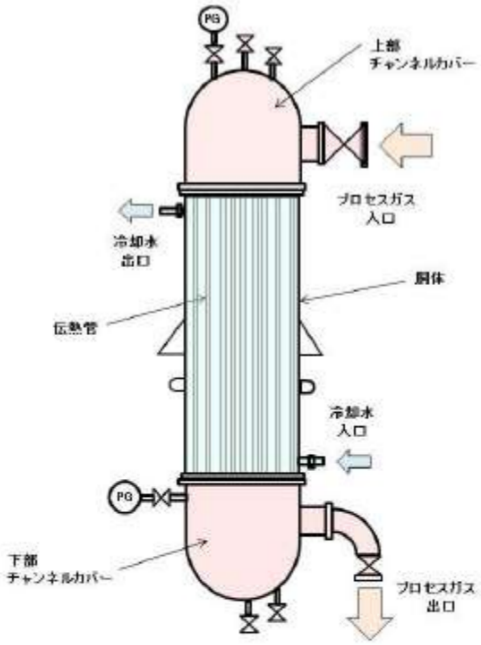
※発災した熱交換器

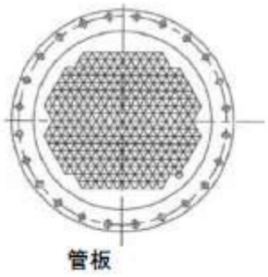
図 2　水素精製工程凝縮系を主体とした水素精製工程概略図
【一部加筆】



発災した熱交換器（BE−HE−611）は、稼働時に使用していた 2 系統の内の 1 系統であり、洗浄整備の準備として、予備器の系に切り替え、プロセスガスの排出処理を行った後、製造ラインから完全に取り外した。

図 3　水冷熱交換器の系統（稼働時）
【一部加筆】





伝熱管(外径): φ34mm
(内径): φ28.2mm
(長さ): 4,000mm
(本数): 293 本

名称/機器番号	形 式	伝熱面積	重 量
6B水冷熱交	円筒縦型	101m^2	(空)4800kg
BH-HE-611	多管式	(内径基準)	(運転)6300kg

外形寸法	材質			
φ912×L5996mm	胴	チャンネルカバー	伝熱管	管板
(ノズル含まず)	SUS304	SUS304	SUS316L TB-S	SUS316L

図 4　水冷熱交換器の構造の概略図および仕様

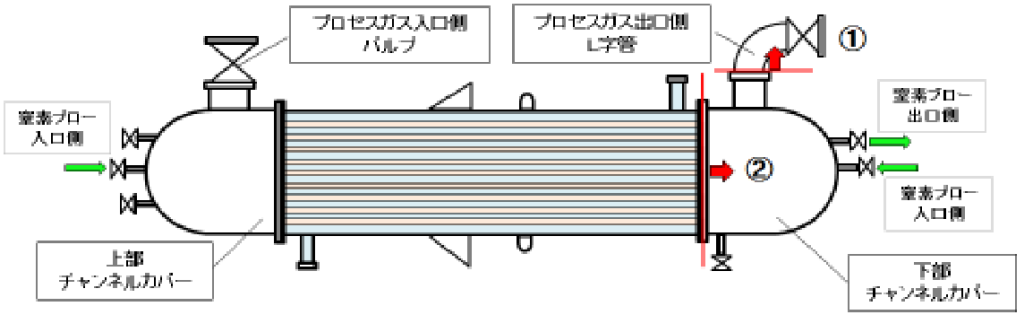


図 5　水冷熱交換器開放時の概略図
（下部チャンネルカバー開放時）

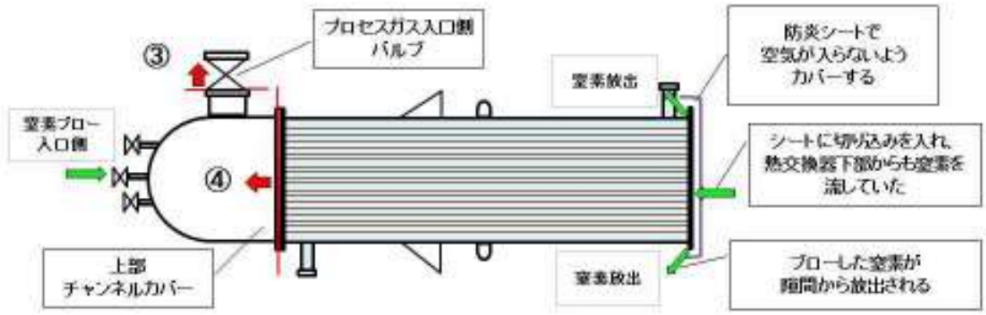


図 6　水冷熱交換器開放時の概略図
（上部チャンネルカバー開放時）

図 7　発災後の水冷熱交換器の状況

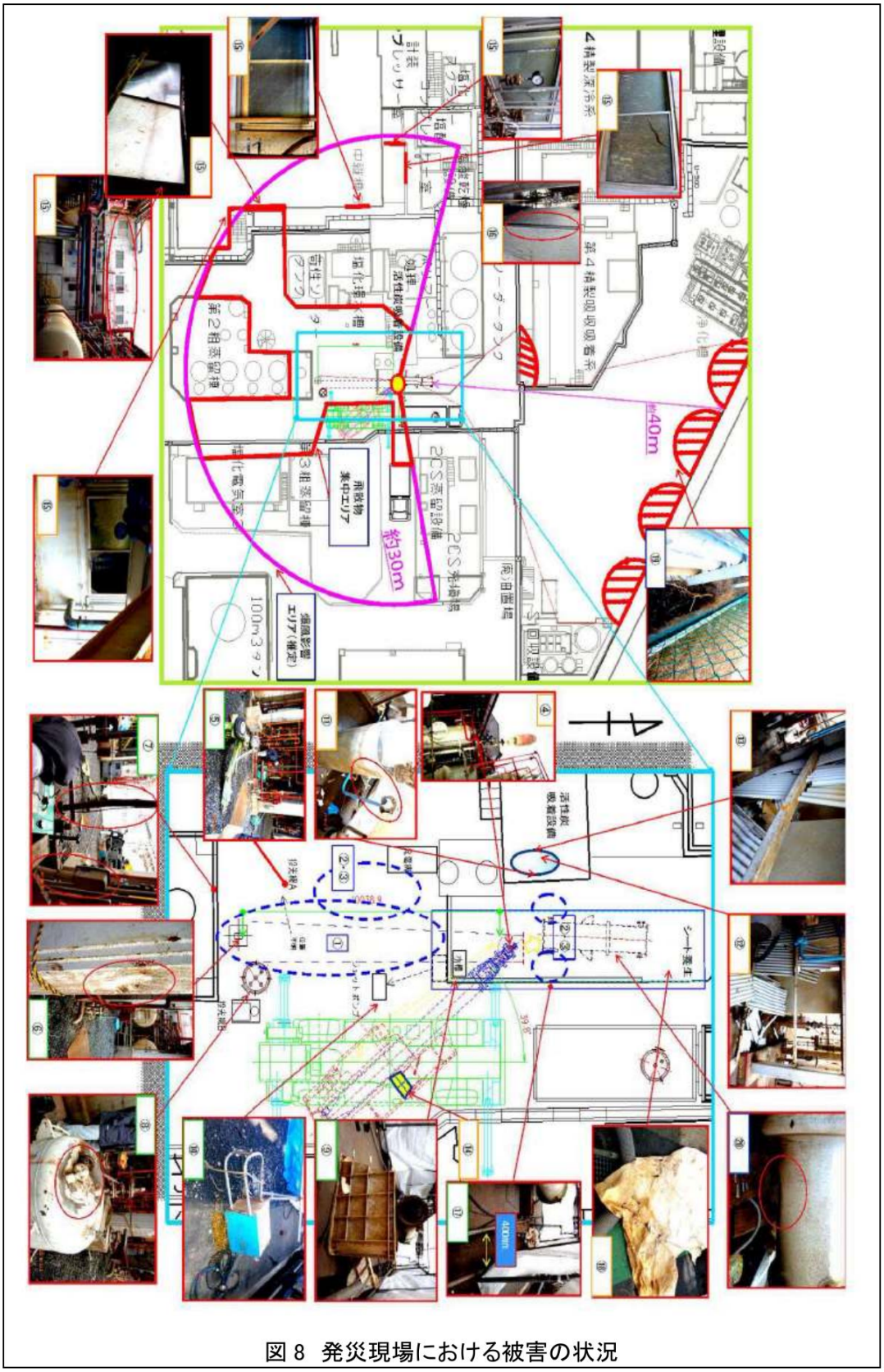


図 8　発災現場における被害の状況