

高圧ガス事故概要報告

整理番号 -	事故名称 アクリル酸製造施設の爆発、火災事故		
事故発生日時 2012-9-29(土) 14時35分頃		事故発生場所 兵庫県姫路市	
施設名称 アクリル酸製造施設	機器名 中間タンク (V-3138)	主な材料 側板 SUS304(t3mm) 底板 SUS316(t4mm)	概略の寸法 I.D4.2m×H5.6m (保温施工)
内容物 アクリル酸、安定剤等	高圧ガス製造能力 (危険物施設)	常用圧力 (大気圧)	常用温度 (未設定)
<p>被害状況</p> <p>アクリル酸製造施設にある高純度アクリル酸精製塔のボトム液を貯蔵していた中間タンク(図1参照)が破裂、爆発し、周辺火災が発生して、隣接しているアクリル酸タンク、トルエンタンク、ラック、配管などが破損した。</p> <p>この事故で、死者1名(消防吏員)、重症5名(消防吏員2、従業員3)、中症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)、合計37名が死傷した。</p>			
<p>事故概要</p> <p>9月18日～9月20日 事業所の全面停電による電気、計装保全工事(全面停電工事)を実施</p> <p>9月20日 21:00頃 全面停電工事後、中間タンク(V-3138)を復旧(冷却水コイル通水開始、ミックスガス(M-Gas)でシール開始、送液ポンプ(P-3138C)稼働)</p> <p>9月21日 11:00頃～14:00頃 中間タンク(V-3138)から回収塔(T-6701)へ液張り、T-6701をスタートする。その後、精製塔(T-6108)をスタートし、T-6701へ精製塔ボトム液を直接供給する(液張り後、V-3138の液量は約14m³から約10m³に減少)(図2参照)</p> <p>9月24日 10:00頃～ 精製塔(T-5108)スタート 14:10頃～ T-5108のボトム液抜き出し開始(中間タンク(V-3138)経由で回収塔(T-6701)へ供給)</p> <p>9月25日 9:30頃～ 中間タンク(V-3138)液溜め開始(V-3138から回収塔(T-6701)への供給停止)(図3参照)</p> <p>9月28日 14:00頃～ 中間タンク(V-3138)の液量が60m³到達後、V-3138への供給停止(精製塔(T-5108)ボトム液を回収塔(T-6701)へ直接供給に切替え)(図4参照)</p> <p>9月29日 13:17頃 中間タンク(V-3138)の液面計が、高位液面異常アラーム発報 13:20頃 V-3138 ベントからの白煙を確認 13:25頃～ 運転員によりV-3138へ消火栓を使った放水を開始 13:40頃 運転シフト責任者が自衛防災隊出動要請の一斉放送を実施 V-3138 液面計指示値が計器指示限界値(84.8m³)を超過 13:48頃～13:49頃 防災管理課員がホットラインにて消防へ通報 14:00頃～ 自衛防災隊によるV-3138への放水開始 14:02頃 公設消防隊が現場に到着、警戒線を設定 14:35頃 V-3138 液面計指示値が降下、低位液面異常アラーム発報</p>			

V-3138 破裂、爆発、V-3138 内容物に着火、火災発生

22:36 火勢鎮圧

9月30日

15:30 鎮火

<中間タンクの特記事項>

中間タンク(V-3138)は、1985年11月に設置し、公称容量70m³の保温(厚さ75mm)を施したコーンルーフ型タンクである。精製塔の停止時等に精製塔からの抜き出し液(精製塔ボトム液)を一時貯蔵する中間タンクである(図5参照)。

通常、精製塔ボトム液はV-3138を経由せず回収塔へ直接供給されるため、V-3138への液の出入りはない。

V-3138内部には、アクリル酸の凍結防止と液の冷却を兼ねて、冷却水コイルが設置されている。コイル上面までの液容量は約25m³である。

アクリル酸は引火性液体であるが、その蒸気は酸素濃度が8vol%以下では燃焼しないため、V-3138空間部には7vol%の酸素と93vol%の窒素からなるミックスガス(M-Gas)を供給し、シールしている。

V-3138の貯蔵液は送液ポンプ(P-3138C)を介して、同じV-3138へ循環されている。循環先はタンク側板下部に設置された液面計ノズル部(液面計リサイクル)およびタンク天板(天板リサイクル)の2箇所がある。

1985年、V-3138設置当初は天板リサイクルラインのみであったが、液面計誤指示の原因となる検出部での析出物の堆積を防止する目的で、2009年、液面計リサイクルラインを設置した。

1994年4月、他のアクリル酸中間タンクにおいて重合トラブルが発生した際、そのタンク以外の類似タンクにも温度常時監視や外部冷却熱交換器設置等の対策が実施された。しかし、V-3138はこの時の調査により温度計が設置されていないことが確認されたが、水平展開の実施対象外となった。水平展開の対象設備は80~100℃の蒸留塔ボトム液の受液タンクとされたが、当時、T-108系のボトム液の温度は65~70℃であったことが理由と推定される。なお、この時点ではT-5108は建設されていない。

これら一連のトラブル原因、対策検討はその部署内で完結しており、技術系の他部門が参画した形で幅広く類似トラブルを防止するための仕組みが整っていなかった。

[中間タンクの破裂状況]

- ① 中間タンク(V-3138)は、天板(屋根板)と側板との接合部近傍が破断して分離し、さらに二つに分裂して、ともに約50m程度飛散していた(図6参照)。
- ② 側板(胴板)270°方向で縦方向にほぼ直線的に裂け、観音開きになるまで変形し、1枚の板に近い状態で発災現場の防液堤内に残った。さらに、底板と側板との接合部近傍で破断していた。一部破断せずに側板とつながった状態で、側板と共に防液堤内に残っていた。
- ③ 冷却水コイル出口ノズル周辺部で発生したき裂は、タンク側板270°の上下二方向に分裂して進展し、上方に進展したき裂は天板側へ侵入して135°位置付近で天板を貫通した。天板および底板は概ね側板の接合部付近で周方向にき裂が進展した(図7、表1参照)。

事故原因

1. 中間タンク(V-3138)へ高温(約100度と推定)の精製塔(T-5108)ボトム液を受け入れ、また、タンクの貯蔵液量を増加したにもかかわらず天板リサイクルを実施しなかったために、タンクの上部において、アクリル酸を高温で長時間滞留させた

(図 8 参照)。

2. タンク貯蔵液の高温部において、アクリル酸の二量体生成反応が加速的に進行し、その反応熱によりタンクの貯蔵液温度が上昇した。その結果、アクリル酸の重合反応が進行し、更なる温度上昇を招いた。
3. タンク貯蔵液の温度検知および温度監視の不備があったことにより、アクリル酸の重合反応が進行するまで異常な状況を把握できなかった。その結果、V-3138 は破裂、爆発し、さらに火災発生に至り、甚大な人的、物的被害を引き起こした(図 9、写真 1 参照)。
4. 事故に至る FTA を図 10 に示す。
5. 事故要因の背景(事故調査報告書 5.1.3. 事故要因の背景から項目のみ抜粋。要因 a)～h)は図 10 中に示す。)
 - (1) 要因 a) タンク流入液の過剰な加熱
 - ① 設備経緯
 - ② 設計、建設段階
 - ③ 試運転段階
 - ④ 商業運転開始後
 - (2) 要因 b)-1) 天板リサイクルバルブ閉(V-3138 基本管理方法)
 - ① 経緯 : 1985～2009 年
 - ② 経緯 : 2009～2010 年
 - ③ 経緯 : 2010～2012 年
 - (3) 要因 b)-2) 天板リサイクルバルブ閉(T-6701 能力アップテスト)
 - ① 作業管理および指示書に関する背景
 - ② 変更に伴うリスク管理
 - ③ 2009 年度テスト実施時
 - ④ 2012 年度テスト実施時
 - (4) 要因 c) タンク管理温度設定不備、要因 d) タンク温度検知不備
 - ① V-3138 の温度管理
 - ② 計器設置の要否
 - ③ V-3138 の温度計 : 設計、建設段階
 - ④ V-3138 温度計に関して : トラブル水平展開との関係
 - (5) 要因 e) 正常温度域へ制御不可、要因 f) 温度上限以下へ制御不可、要因 g) 異常進行を回避不可
 - ① アクリル酸の安全対策全般
 - ② V-3138 の温度監視
 - (6) 要因 h) 危機的状況を回避不可
 - ① 過去のトラブル
 - ② 異常現象への対応に関する活動
 - ③ 規則等の整備状況
 - ④ 今回の事故時の対応

再発防止対策

1. 発災設備の再発防止対策

(1) 精製塔(T-5108)ボトム液移送配管の仕様変更

タンク流入液の過剰な加熱を防止するために、以下の事項を実施する。

- ① 液性状等の再確認および設計条件の設定
- ② 配管仕様変更に伴うリスク検討および妥当性評価の実施
- ③ 試運転における配管使用条件および状態等の確認

(2) 中間タンク(V-3138)および付帯設備仕様検討(新設)

V-3138の貯蔵液を適切な温度に管理し、また、逸脱した場合の判断基準および対応手段を明確にするために、以下の事項を実施する。

- ① 液性状等の再確認および管理温度の設定
- ② 温度管理手段の設定(温度計の設置およびタンク天板リサイクルの常時実施を含む)
- ③ 異常判断基準温度および対応手段の設定(緊急安定剤投入等の検討)
- ④ V-3138 および付帯設備設置に伴うリスク検討および妥当性評価の実施
- ⑤ 試運転におけるV-3138 および付帯設備の使用条件、状態等の確認

(3)マニュアル等の整備

復旧した設備の安全、かつ、安定な使用に必要な事柄を明確にするために、以下の事項を実施する。

- ① T-5108 および V-3138 マニュアル類の整備
- ② T-5108、V-3138 周辺のP&I等の図面更新
- ③ T-5108、V-3138 周辺の現場表示作成

(4)教育、訓練

復旧した設備をマニュアルに沿って、安全、かつ、安定に使用するために、以下の事項を実施する。

- ① T-5108、V-3138 マニュアル等に基づく運転員の教育
- ② アクリル酸二量体の生成挙動詳細の把握およびアクリル酸の危険性の再教育

2.類似災害防止のための対策

(1) 運転、作業管理

非定常作業および手順、方法、設備等の変更時において、リスクの検討を確実に、作業内容等を周知徹底するために、以下の事項を実施する。

- ① 作業管理に係る基本規則の制定
作業管理に係る基本規則を制定し、各作業の定義および作業管理の仕組みを標準化する。また、本規則の運用教育を行うとともに、作業実施前の注意事項の確認励行および危険予知実施の徹底を図る。
- ② 変更管理規則の見直し
変更に伴うリスクの評価対象、チェックシート運用等を見直し、リスク評価対象からの抜け漏れを防ぐ。また、変更管理の対象事例等を用いた運用教育を実施するとともに、セーフティマネージャー等の育成によるリスク管理体制の強化を図る。
- ③ 指示書の運用方法の見直し
作業管理および変更管理に係る規則の制改定に際してリスク評価を踏まえた指示書の発行、承認ルート等を規定する。また、事前のリスク検討、作業前の危険予知実施の他、作業実施後の結果の確認を確実にを行う。

(2) 危機管理

異常現象発生時における対応能力を強化するために、以下の事項を実施する。

- ① 危機管理マニュアルの整備
危機管理に対する基本方針、危機管理体制等を明確にし、異常現象に対する平常時の実施事項を設定する。また、異常現象発生時における安全確保、二次災害防止および被害最小化に関する措置を確立し、もって、公設消防への提供情報を明確にする。
- ② 自衛防災マニュアルの見直し
公設消防への情報提供等の連絡体制の観点から、自衛防災隊組織における役割分担および定義の見直しを、休日、夜間時の体制も含めて実施する。また、通報を含む異常現象に対する初動対応の改善を図るとともに、防災資機

材、備品類の見直しを行う。

③ マニュアルに基づく教育、訓練の実施

教育、訓練の計画的な実施により、公設消防とのより効果的な連携を可能とする自衛防災体制を確立する。

(3) その他

① 取扱い物質の危険性等に関する再教育

② タンク付帯設備設計基準の見直し

③ トラブル水平展開の仕組みの見直し

トラブル検討への技術部門等の複数の関連部門の参画により、水平展開対策の実施漏れを防ぐ。

④ 社外の事故事例、技術情報等の収集および活用

前項の対策と併せて、社外の各種情報も活用することにより技術者の育成や技術力の向上を図る。

3.アクリル酸使用設備の災害防止対策

① タンク温度監視(温度計設置)統一基準の整備

② タンク管理温度および温度管理手段の見直し

アクリル酸を貯蔵する各タンクの管理温度を再度整理するとともに、所定の管理温度内にタンクの温度を制御するための基本的な管理手段および温度管理補完策を設定する。

③ 異常予兆に係る判断基準および対応方法についての基本思想の設定異常もしくはその予兆を判断するための基準温度および基準逸脱時の対応方法、手段についての基本思想を設定する。

④ 異常予兆に係る判断基準に基づく各設備の基準温度の設定

⑤ 想定される異常事態や危機的状況に対する各設備の対応方法の設定

異常事態等への対応方法としては、供給遮断、異常進行遅延、拔出、放出、隔離があり、設備の特徴に応じて適切な方法を採用し、従来からの対応方法を補強することにより、異常事態における被害の最小化を図る。

⑥ 上記①～⑤についてのリスク検討および妥当性評価の実施

⑦ 上記①～⑥に基づくアクリル酸使用設備の改良

⑧ 各アクリル酸使用設備のマニュアル類更新および教育、訓練の実施

4.災害防止対策の水平展開

他事業所においても現状の対策と照らし合わせて、見直しを図る。

5.安全な製造所、企業に向けての安全文化の醸成

安全は他者から与えられるものではなく、自ら考え、勝ち取るものであるということをも改めて自覚し、今後の組織および個人の行動へと反映させる。

教訓

①取扱っている化学物質(原材料、中間生成物、添加物、反応物質など)の性状、反応性、危険性などについて、最新のデータを確認し、運転管理、保安管理、設備管理に反映させる。

②設備、プロセスのリスクアセスメントとともに、非定常時、変更時、異常時におけるリスクアセスメントを実施し、保安の向上に努める。

③重合反応、分解反応、暴走反応の危険を有する反応器、貯槽、中間タンクなどで内部に冷却コイル、Uチューブなどを設置し、定温に保って反応を制御している設備では、一時的に冷却部以上に貯液量が増加した場合でも、温度上昇および壁面の不純物などによる異常反応を起こすことなく、安全が確保されていることを確認する。

④異常時、災害発生時、緊急時の操作基準、取扱い標準などをあらかじめ定めておくとともに、基準などで対応できない事象が発生した場合、反応停止、緊急停止な

- ど安全重視の対応を明確に定め、教育、訓練で徹底する。
- ⑤過去のトラブル、異常経験は発生部署のみならず、全社、全部署に共有し、類似災害の発生防止、再発防止を図る。他事業所、他部署で発生した事故、トラブルについても、情報を共有して自職場に生かすことが重要である。
 - ⑥トップ企業、先進企業として、安全操業を図る上では、第3者による安全監査、安全評価の導入を検討する。
 - ⑦安定生産、安定運転の継続が、安全意識の緩み、危険に対する感性の低下などを招かぬよう、経営トップから全職員まで、安全意識の共有を図り、社是、保安管理方針を理解し、組織および個人の行動へ反映させる。
 - ⑧この事故では、大気開放のタンクが重合反応により破裂、爆発し大きな被害が発生した。高圧ガスの反応器、貯槽のほか、大気開放タンクなどの破裂、爆発による災害防止、安全対策の徹底が重要である。
 - ⑨災害時、異常時などにおける事業所と緊急入構する関係機関(消防、警察、関係官庁など)との間で、施設、設備、化学物質、影響範囲など必要情報を提供するなど、関係者間の情報共有が重要である。

備考

アクリル酸(CH₂=CHCOOH)は、刺激臭のある無色透明な引火性液体であり、消防法第4類第2石油類に分類されている。

二重結合に係る反応として、下図に示す二量体(DAA)生成反応、重合反応などを起こす。

DAA生成反応は、安定剤及び雰囲気の影響を受けない。通常、重合反応を抑制する目的で酸素濃度を5vol%以上の雰囲気管理し、安定剤を添加している。

$$2\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$$

アクリル酸の二量体(DAA)生成反応式(反応熱: 145.3kJ/kg)

$$n\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOH} \longrightarrow \text{---}\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}}\right)_n\text{---}$$

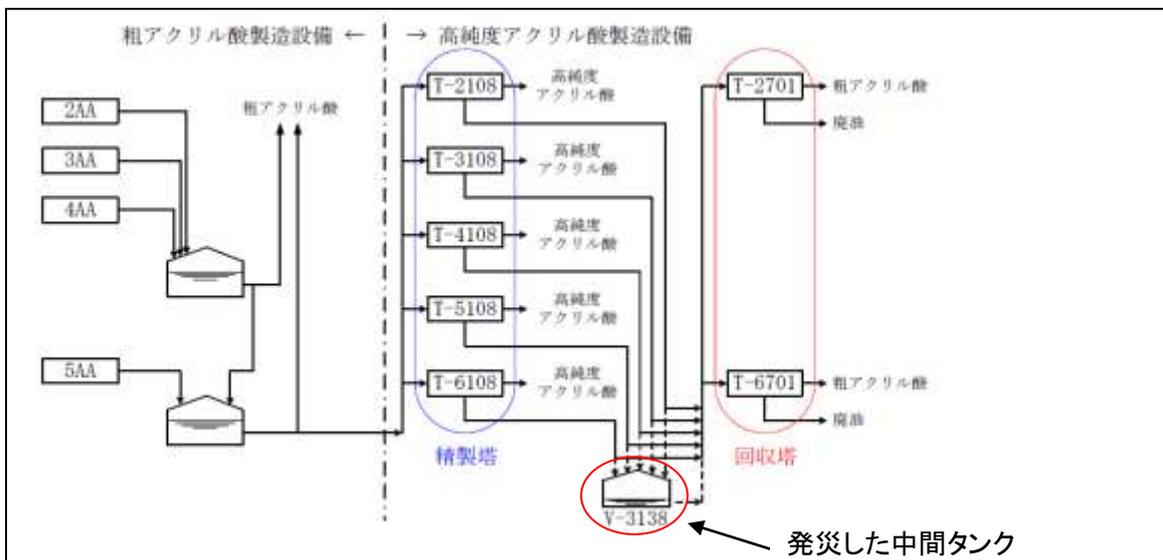
アクリル酸の重合反応式(反応熱: 1076kJ/kg)

参考文献

株式会社日本触媒 姫路製造所 アクリル酸製造施設 爆発、火災事故調査報告書、2013-3、株式会社日本触媒 事故調査委員会

なお、同報告書に記載されていない事項に関しては、KHK事故調査解析委員会において審議し、作成した。

関係図面



設備の建設(完工)時期。

<粗アクリル酸製造設備>

2AA:1973年、3AA:1985年、4AA:1990年、5AA:1995年

<精製塔> T-2108:1985年、T-3108:1985年、T-4108:1990年、T-5108:1994年、T-6108:1998年

<回収塔> T-2701:1985年、T-6701:1998年

図1 アクリル酸製造プロセスの概要

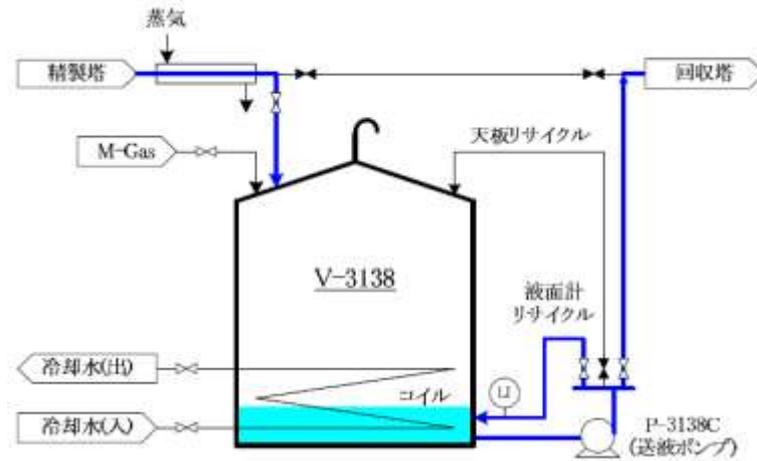


図2 中間タンクの液溜め前の状態

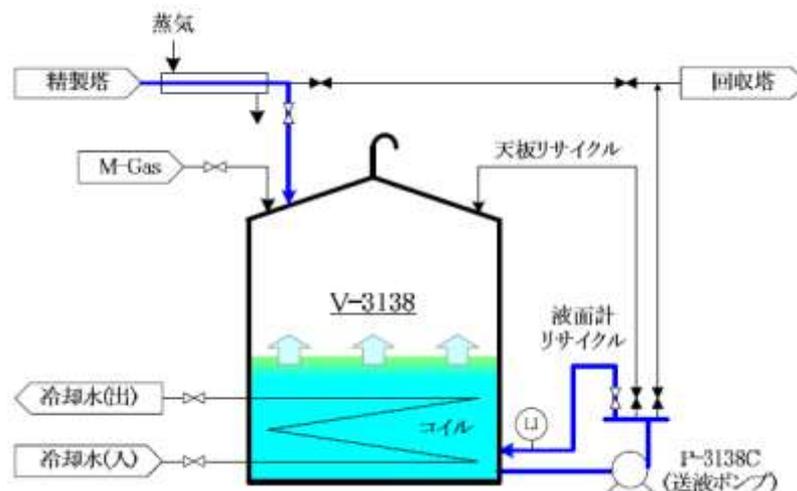


図3 中間タンクへ液溜め中の状態

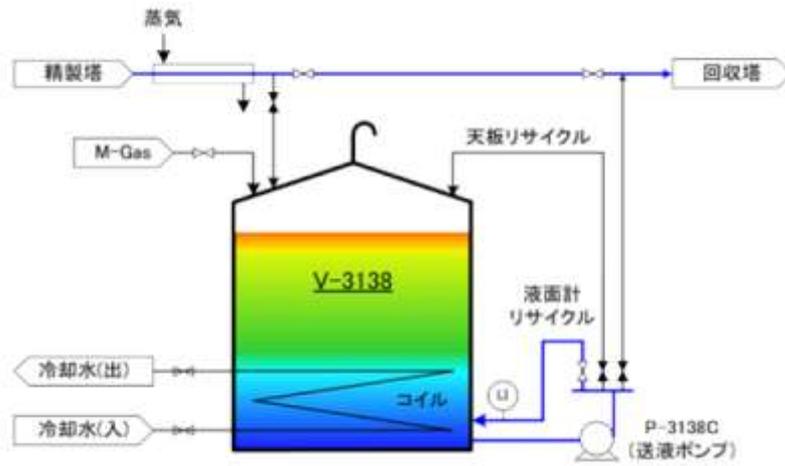


図4 中間タンクの液溜め後の状態

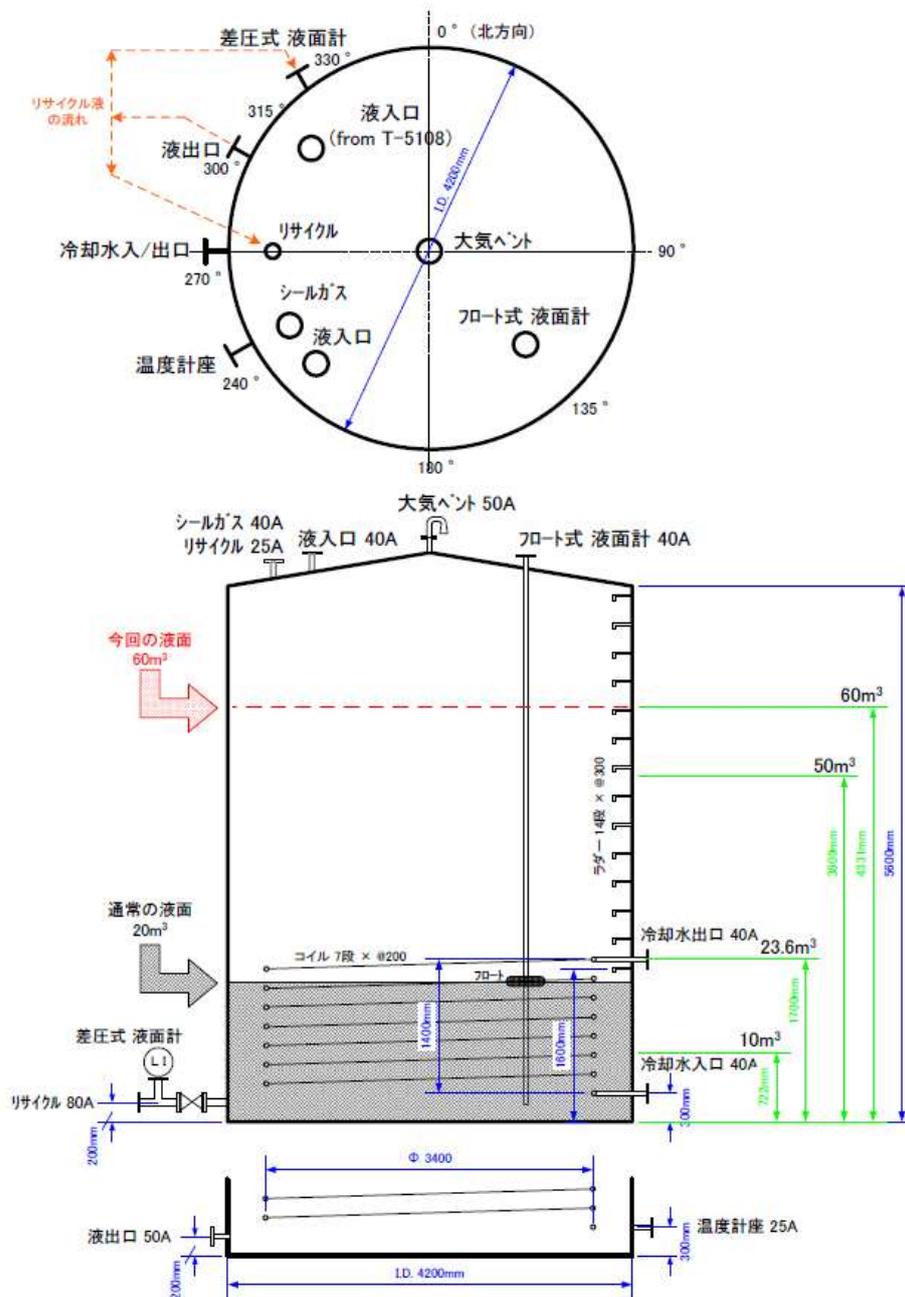


図5 中間タンクの概要

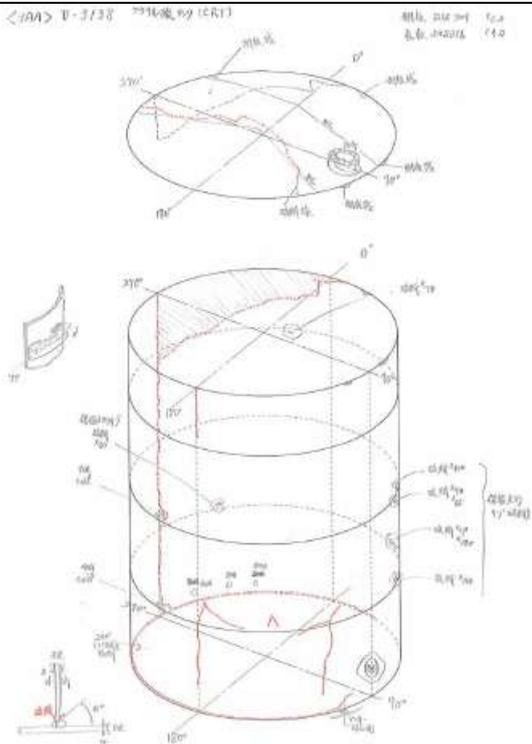


図6 中間タンクの復元図（スケッチ図）

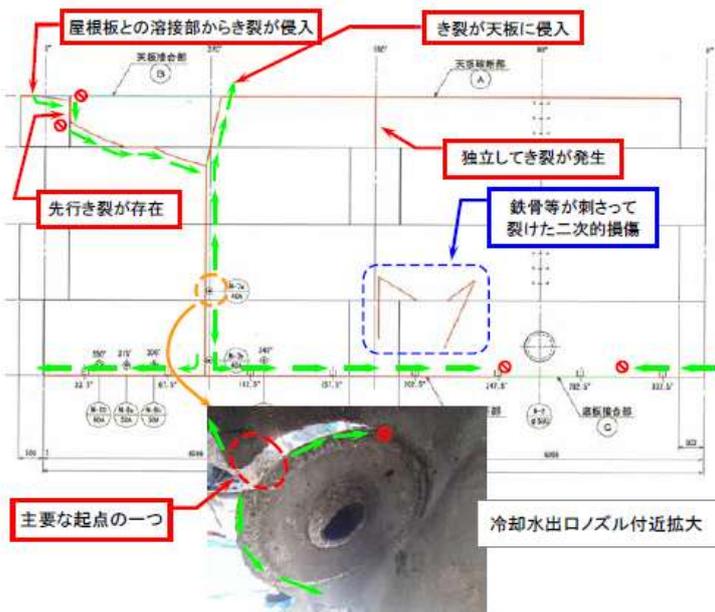


図7 中間タンクのき裂の進展経路図（推定）

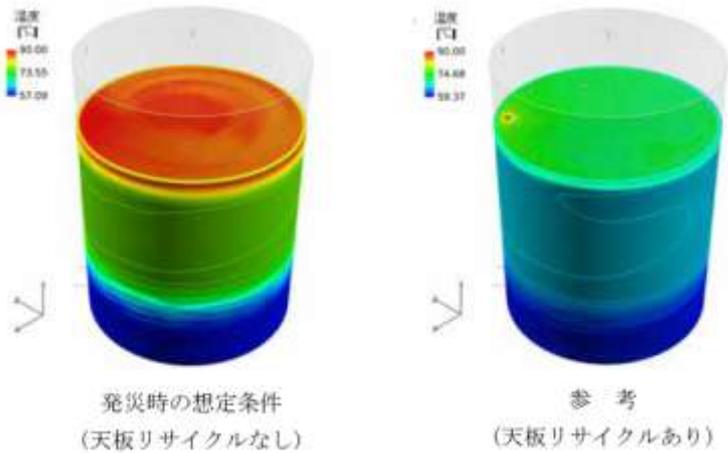


図 8 中間タンクの流動解析 (60m³貯蔵時)

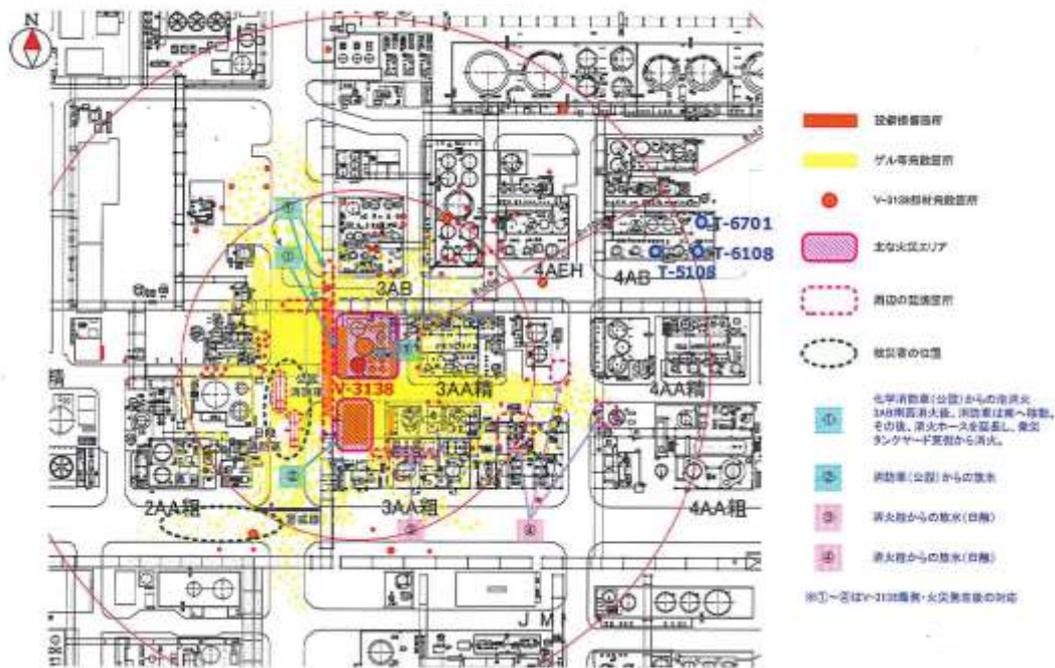


図 9 火災の発生状況

表 1 中間タンク (V-3138) 破裂、爆発、火災の進展事象

※内部圧力・温度はいずれも推定値

事象の進展	発生時刻	V-3138内部 圧力 [MPaG]	V-3138内部 温度 [°C]
・ V-3138 内部圧力上昇開始	13:20頃	大気圧	(160～170)
・ 液面計指示値振り切り	13:40頃	(0.025)	(175)
・ 自衛防災隊消防自動車による放水開始 (3,100L/min)	14:00頃	-	-
・ V-3138 アンカーボルト破断	-	(0.1)	
・ 冷却水コイル出口ノズルにき裂発生 (ノズル向き: 270°)	14:35頃まで	(0.24～0.29)	(234)
・ き裂進展し、内容物流出 (270° 上下縦方向)	14:35頃まで	(0.24～0.29)	(234)
・ 気相部にき裂到達、一気に内部圧力低下	14:35頃	(大気圧)	(234)
・ 蒸気爆発 (平衡破綻型)	14:35頃	(0.45～0.64)	(234)
・ 火災 (アクリル酸: 約66m ³ 、トルエン: 約28m ³ が燃焼)	14:35頃	-	-
・ 火勢鎮圧	22:36頃	-	-



写真1 中間タンクの事故後の状況（南西より撮影）

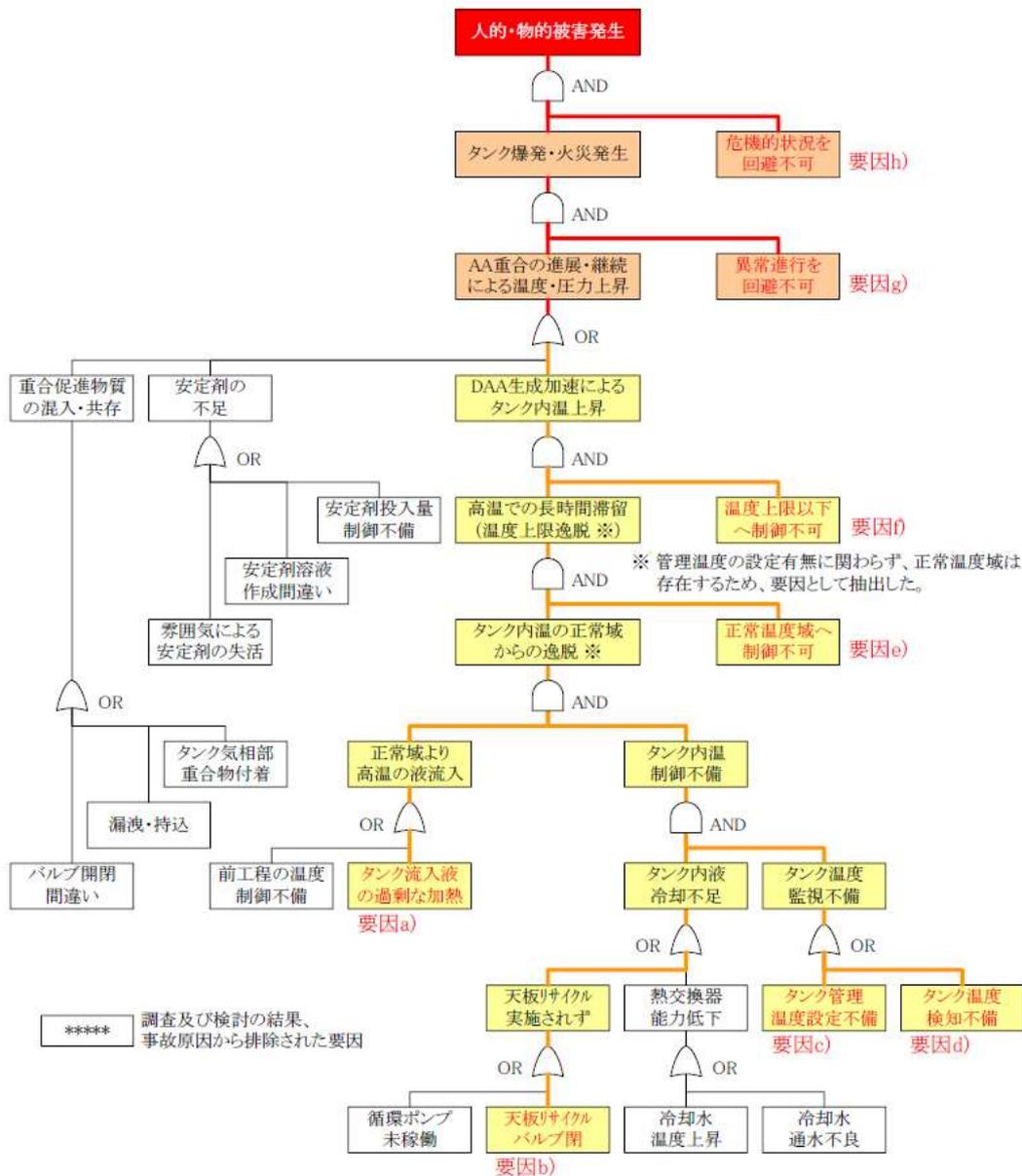


図10 FTA