

化学反応の関与する事故を中心に 畑啓之（化学部門）

自己紹介

化学の歴史

爆発のいろいろ

粉塵爆発 ガス爆発

炭鉱爆発 爆薬・火薬（含花火）の爆発

静電気による爆発 混触反応

化学反応の暴走（非定常作業時）

危険性評価試験

労働安全衛生法とHAZOP

硝酸アンモニウムの性質と用途・そして事故

NPO兵庫県技術士会からの依頼事項
化学設備の爆発事故防止、リスク
アセスメントなどに関する講演

畑 啓之（はた ひろゆき）

HP <http://www.alchemist.jp>

昭和 2 7 年 加古川に生まれる

昭和 5 1 年 大阪府立大学工学部応用化学科修士課程修了

昭和 5 1 年 住友精化入社 平成 2 9 年退社

所有資格：技術士（化学）、中小企業診断士、農学博士

専門分野：経営診断及び戦略構築 化学全般 微生物利用
研究開発 特許性構築 問題発見及び問題解決

経験した業務：企画部にて研究開発戦略の策定及びその運用
研究所にて新製品・新反応、新触媒反応開発
高純度ガスの経済的製造法の開発
技術室にて合理的プロセスと起業化案の策定
工場にて品質安定、製法改善、トラブル解決
その他として研究へのシミュレーション利用

化学の歴史 1

B.C.600頃 **タレス** 「万物の根源は水である」と主張。

ギリシャ, B.C.625頃～B.C.547頃

B.C.400頃 **デモクリトス** 古代原子説(世界は原子と空虚からなる)を完成。

ギリシャ, B.C.460頃～B.C.370頃

B.C.4世紀 **アリストテレス** 四元素説(水, 土, 空気, 火を基本要素)を研究。

ギリシャ, B.C.384～B.C.322

錬金術の時代

卑金属(貴金属[金, 銀, 白金]以外の金属)から貴金属をつくり出すことや, 不老薬・万能薬をつくり出すことをめざした。神秘的, 魔術的な傾向が強かったが, 技術の進歩と, 多くの実験結果を残し, その後の化学に寄与した面もある。

1661 **ボイル** 元素を再定義し, 多数の元素発見の可能性を示す。

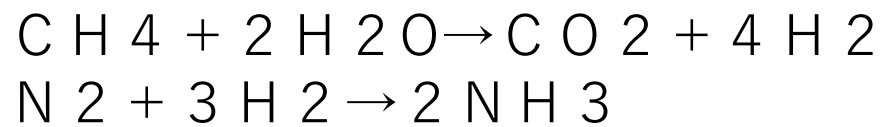
イギリス, 1627～1691

(参考) 黒色火薬(硝石+炭素+硫黄)は中国の唐代(618-907)に発明された
1820年ごろ、チリで硝石の鉱床が発見され、大量供給が可能となった

化学の歴史 2

1 7 7 4	ラボアジエ	質量保存の法則の発見
1 8 0 3	ドルトン	倍数比例の法則発見 原子説
1 8 1 1	アボガドロ	分子説の提唱
1 8 2 8	ウェーラー	有機化合物・尿素の合成
1 8 6 3	ソルベー	アンモニアソーダ法の発明
1 8 6 9	メンデレーエフ	元素の周期律の発見
1 8 8 4	ルシャトリエ	平衡移動の原理の発見
1 8 8 6	モアッサン	フッ素の発見
1 8 8 6	ホール	アルミニウムの製法の発明
1 8 9 4	レイリー	アルゴンの発見
1 9 1 3	ハーバー	アンモニアの製法の発明
1 9 3 1	カロザース	合成ゴムを発明

ハーバー・ボッシュ法



NH₃を1トン製造必要エネルギー

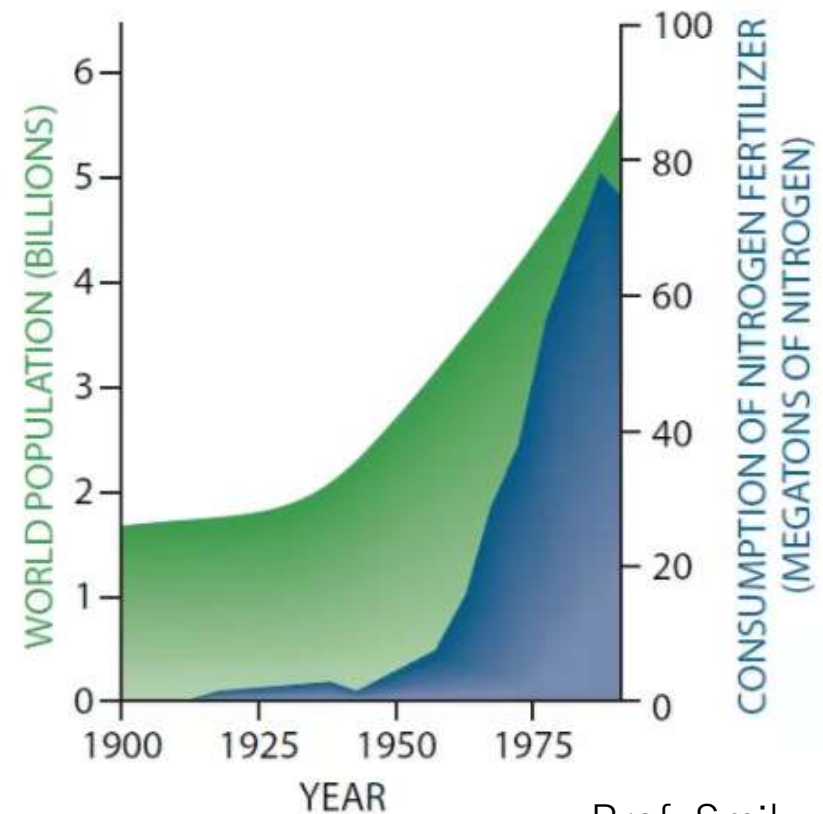
	33	GJ
H ₂ に	31	GJ
N ₂ に	0.5	GJ
NH ₃ に	1.5	GJ

全人類の消費エネルギーの1%強。

原子力発電所が約200基分

製品NH₃とほぼ同量のCO₂がこの反応で発生する。

33GJがLNG発電によるとすると4.3トンのCO₂が発生する。



Prof. Smil

爆燃と爆轟（Wikipediaより）

燃焼による爆発の内、炎の伝播速度が音速に達しないものを爆燃、膨張速度が音速を超える激しい爆発を爆轟と呼んで区別する。

高速爆轟とは、3～9km/s 以上で爆轟が起きる現象である。一般に爆轟と言う場合はこの**高速爆轟**のことを指す。**低速爆轟**とは、2km/s程度の低速度で伝播する準安定な爆轟状態のことである。

爆轟特徴数の簡易推定法は、爆速・爆轟圧力などの爆轟特徴数を組成と化学構造から理論的に推定する方法である。
実在する爆薬64種類の推定値と実測値との比較では、95%が誤差5%以内に収まる

爆轟特徴数の簡易推定法 Wikipedia

最大密度で爆発したときの爆速D(m/s)と爆轟圧力P(GPa)は、次式で推定できる。

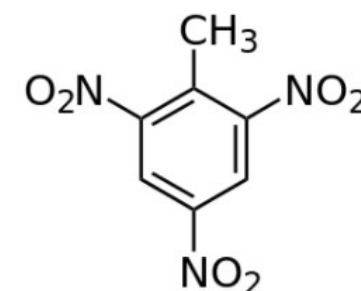
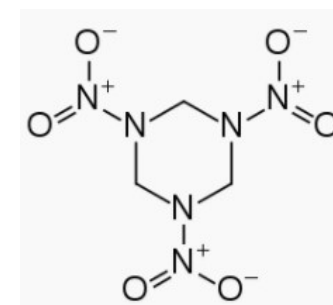
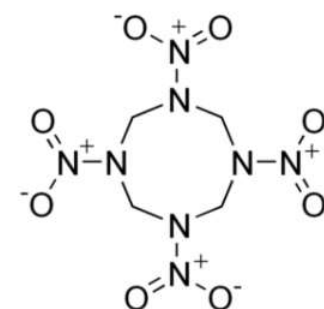
$$D = \frac{F - 260}{550}$$

$$P = 9.33D - 45.6$$

$$F = \left[100 \times \frac{n(O) + n(N) - \frac{n(H)}{2n(O)} + \frac{A}{3} - \frac{n(B)}{1.75} - \frac{n(C)}{2.5} - \frac{n(D)}{4} - \frac{n(E)}{5}}{M_w} \right] - G$$

- M_w =分子量
- G =液体爆薬の場合は0.4、固体爆薬の場合は0。
- A =化合物が芳香族の場合は1、それ以外は0。
- $n(O)$ =酸素原子数
- $n(N)$ =窒素原子数
- $n(H)$ =水素原子数
- $n(B)$ =爆発反応の後に余った酸素の原子数、酸素不足の場合は0とする。
- $n(C)$ =炭素に直接二重結合している酸素原子の数
- $n(D)$ =炭素に直接単結合している酸素原子の数
- $n(E)$ =硝酸エステル基の数、あるいは硝酸塩の数

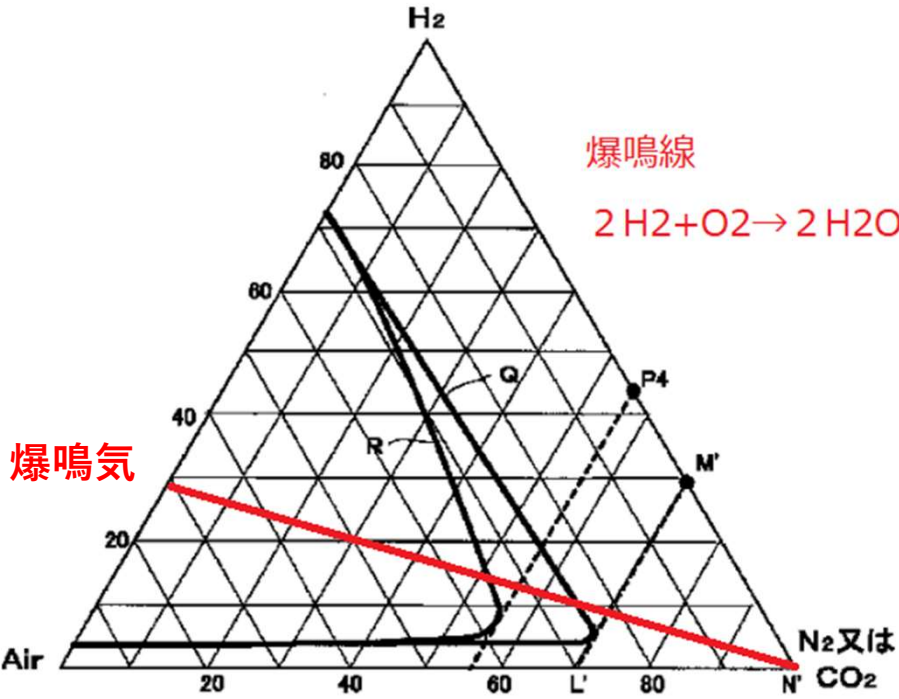
爆薬	実測爆速	推定爆速
HMX	9140	9050
RDX	8850	8950
TNT	6960	6670



爆発限界 可燃性ガス

表 1 可燃性ガス・蒸気・粉体の爆発限界

	可燃性物質	爆発限界濃度		
		下限界		上限界
		vol.%	g/m ³	vol.%
可燃性 ガス	水素	4.0	3.3	75
	都市ガス(13A)	4.0	35	14
	メタン	5.0	33	15
	エタン	3.0	37	12.5
	プロパン	2.1	39	9.5
	ブタン	1.9	39	8.5
	エチレン	2.7	31	36
	アセチレン	2.5	27	100



ガスの爆発・爆轟範囲と最少着火エネルギー

空気中 1 a t m 常温				酸素中
ガス	爆発範囲 下限—上限(%)	爆轟範囲 下限—上限(%)	最少着火 エネルギー(mJ)	爆発範囲 下限—上限(%)
水素	4.0— 75	18.3—59	0.019	4.0—94
メタン	5.0— 15	6.2—11.9	0.28	5.1—59
エタン	3.0— 12.4		0.25	3.0—66
プロパン	2.1— 9.5	2.6— 7.4	0.26	
ブタン	1.8— 8.4	2.0— 6.2	0.25	
エチレン	2.7— 36	3.3—14.7	0.19	2.7—80
アセチレン	2.5—100	4.2—50		2.5—93
硫化水素	4.0— 44			
アンモニア	15.0— 28			15.0—79
ガソリン	1.4— 7			

(mJ=0.00024cal)



混合ガスの爆発限界～ルシャトリエの式

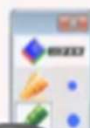
http://elearning.co.jp/?page_id=14362

気体1、気体2・・・気体Nの混合ガスの爆発限界
を求めるルシャトリエの式



$$N \text{の爆発限界} = 100 / (n_1/N_1 + n_2/N_2 + \dots + n_n/N_n)$$

n_n : 各成分のVOL% N_N : 各成分の爆発限界%



爆発限界 引火性液体および可燃性粉体

表1 可燃性ガス・蒸気・粉体の爆発限界

	可燃性物質	爆発限界濃度		
		下限界		上限界
		vol.%	g/m ³	vol.%
引 火 性 液 体	アセトン	2.1	60	13
	メタノール	5.5	73	36
	エタノール	3.5	67	19
	ベンゼン	1.2	39	8.0
	トルエン	1.2	46	7.0
	p-キシレン	1.1	48	7.0
	酢酸エチル	2.1	75	11.5
	酢酸n-ブチル	1.2	58	7.5
	エチルエーテル	1.7	50	48

表1 可燃性ガス・蒸気・粉体の爆発限界

	可燃性物質	爆発限界濃度		
		下限界		上限界
		vol.%	g/m ³	vol.%
可 燃 性 粉 塵	アルミニウム		30	
	マグネシウム		30	
	エポキシ樹脂		20	
	合成ゴム		30	
	ポリエチレン		20	
	ポリプロピレン		20	
	小麦		40	
	砂糖		35	
	木粉		20	

目安として、
有機物粒径＜0.5mm、金属粒径＜0.1mm

粉塵爆発

ハンガリー ペンテコステの大爆発（1578年）

ブダ城の倉庫に落雷、保管していた粉類が粉塵爆発。2,000人が死亡。

アメリカ 製粉所が粉塵爆発（1878年）

ミシシッピ州の製粉所で粉塵爆発。18人が死亡。

台湾 八仙水上樂園爆発事故（2015年）

「八仙樂園」で、粉塵爆発。400人以上が負傷。

爆発発生時、現場ではカラーパウダー（コーンスターチ）を多用したイベントが行われていた。参加者に向けて緑色のパウダーを圧縮ガスで噴射中に爆発が発生した。会場では、多量のタバコの吸殻が確認された。

炭鉱重大災害一覧

国内炭鉱重大災害一覧(死者数50人以上)

年号	西暦	炭鉱名	地域名	原因	死者数
明治32	1899	豊国炭鉱	福 岡	ガス炭塵爆発	215
//	//	藤棚炭鉱	//	坑内火災・ガス中毒	109
明治34	1901	三井田川本坑	//	ガス中毒	237
//	//	岩崎炭鉱	//	坑内水没	69
36	1903	日鉄二瀬潤野炭鉱	//	坑内火災	64
//	//	大任炭鉱	//	坑内火災	65
39	1906	三菱高島嶮瀬坑	長 崎	ガス爆発	307
40	1907	豊国炭鉱	福 岡	ガス爆発	365
41	1908	新夕張炭鉱第一坑	北海道	ガス爆発	91
42	1909	貝島大之浦第二坑	福 岡	ガス爆発	259
45	1912	北炭夕張第一坑、第二斜坑	北海道	ガス爆発	267
大正 2	1913	北炭夕張第一坑、第二斜坑	//	坑内火災	53
//	//	日鉄二瀬中央竪坑	福 岡	ガス爆発	101
3	1914	金田炭鉱	//	ガス爆発	63
//	//	金谷炭鉱	//	土地陥落による浸水	63
//	//	北炭若菜辺炭鉱	北海道	ガス炭塵爆発	423
//	//	三菱方城炭鉱	福 岡	ガス爆発	667
4	1915	東見初炭鉱	山 口	坑内陥没による海水浸入	236
6	1917	貝島桐野第二坑	福 岡	ガス爆発	369
9	1920	北炭夕張北上坑	北海道	ガス炭塵爆発	209
//	//	松島炭鉱第四坑	長 崎	坑内出水	54
13	1924	上歌志内炭鉱	北海道	ガス炭塵爆発	77
//	//	入山炭鉱第五坑	福 島	ガス炭塵爆発	75
昭和 2	1927	磐城炭鉱町田坑	//	坑内火災	134
4	1929	上歌志内炭鉱	北海道	ガス炭塵爆発	70

ガス爆発と粉塵爆発

年号	西暦	炭鉱名	地域名	原因	死者数
昭和 7	1932	北炭空知炭鉱	//	ガス炭塵爆発	57
9	1934	松島炭鉱	長 崎	坑内出水	54
10	1935	茂尻炭鉱	北海道	ガス炭塵爆発	95
//	//	三井田川第三坑	福 岡	ガス突出	67
//	//	明治赤池炭鉱	//	ガス炭塵爆発	83
11	1936	住友忠隈第七坑	福 岡	人車逸走	57
13	1938	新原海軍炭鉱	//	ガス炭塵爆発	50
//	//	北炭夕張炭鉱	北海道	ガス炭塵爆発	161
14	1939	貝島大之浦東三坑	福 岡	ガス爆発	92
15	1940	北炭真谷地榊坑	北海道	ガス炭塵爆発	51
16	1941	三菱美唄炭鉱	//	ガス炭塵爆発	177
18	1943	白鳥沢炭鉱	樺 太	ガス爆発	60
19	1944	三菱美唄炭鉱	北海道	ガス爆発	109
//	//	三井三池三川鉱	福 岡	坑内火災	57
20	1945	小田炭鉱	福 島	坑内火災	65
30	1955	安部鉱業佐世保炭鉱	長 崎	豪雨によるボタ山崩落	73
//	//	雄別炭鉱茂尻桂本坑	北海道	ガス爆発	60
35	1960	豊洲炭鉱	福 岡	豪雨・川底からの坑内浸水	67
36	1961	上清炭鉱	//	坑内火災	71
38	1963	三井三池三川鉱	//	ガス爆発	458
40	1965	北炭夕張炭鉱	//	ガス爆発・落盤	62
//	//	山野鉱業山野炭鉱	//	ガス爆発	237
56	1981	北炭夕張炭鉱	北海道	ガス突出	93
59	1984	三井三池有明鉱	福 岡	坑内火災・ガス中毒	83
60	1985	三菱南大夕張炭鉱	北海道	ガス爆発	62

福島第一原子力発電所の水素爆発（爆轟）

$\text{Zr(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{ZrO}_2\text{(s)} + 4\text{H}_2\text{(g)} + 347\text{kcal}$
この反応は800～1000℃付近より進む。

非常に大きな発熱。

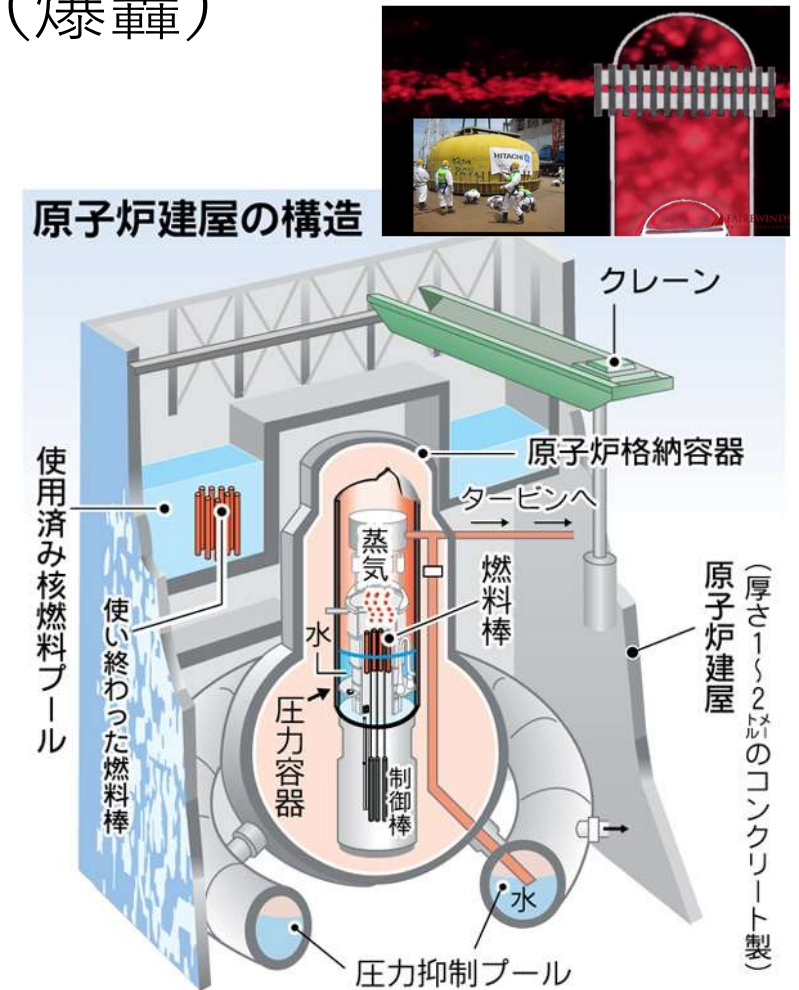
Zrの融点 1855℃、ZrO₂の融点 2715℃

水素－空気混合気の限界着火エネルギーは
10ナノジュール程度

右図の蓋部分重量 600トン

事故時の内圧 8 気圧 設計圧力 4 気圧
（内圧0.5気圧で600トンの押上力が発生）

（参考）目から鱗の福島発電所事故の真実
亀山雅司 技術士 2015.6



<http://kobajun.chips.jp/?p=18565>

静電気が原因の爆発事故

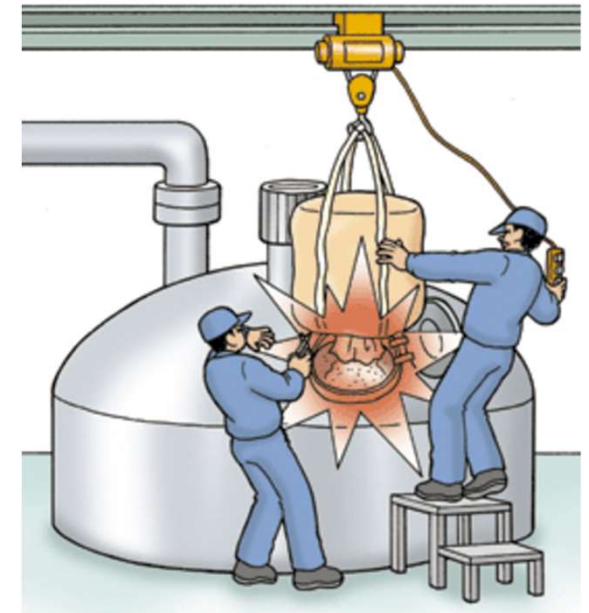
有機溶媒の入った反応器に粉状の中間体を投入時に溶媒が爆発

発生状況

クレーンでフレコンバッグを吊り、反応容器のマンホール口まで運搬し、フレコンバッグ下部の排出口から中間体を投入していたとき、突然マンホール付近で爆発が起こり、火炎が噴出し、投入作業を行っていた2人の作業員が火傷を負った。

原因

1. 反応容器内に爆発性の混合気体を形成
2. バッグ内面に帯電した静電気が放電し着火爆発
3. 非定常作業であったため、作業手順が不明確
4. 作業方法を変更したときのリスクアセスメント不十分



http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/SAI_DET.aspx?joho_no=100830

混触危険

表1 消防法による危険物の混載

	第1類	第2類	第3類	第4類	第5類	第6類	
第1類		×	×	×	×	○	酸化性固体
第2類	×		×	○	○	×	可燃性固体
第3類	×	×		○	×	×	自然発火性及び 禁水性物質
第4類	×	○	○		○	×	引火性液体
第5類	×	○	×	○		×	自己反応性物質
第6類	○	×	×	×	×		酸化性液体

注) ×印は、混載することを禁止する印である。

○印は、混載に差し支えない印である。

※ テルミット Fe₂O₃は酸化性固体ではないが、Al粉末は可燃性固体

ヒンデンブルク号爆発事故

1937年発生

硬式飛行船。アルミニウム合金の多角形横材と縦通材で骨格をつくり、張線で補強し、その上へ羽布（麻または綿布）を張って流線形の船体を構成し、ガス袋を横材間に収めた。

事故原因は船体外皮に塗布された酸化鉄・アルミニウム混合塗料

テルミット



失敗事例

化学

1943～2003年（199件）

- [煙火工場の大爆発 \(2003年\)](#)
- [経年劣化と思われる原因による起爆薬工場の爆発 \(2002年\)](#)
- [カードル容器に三フッ化ホウ素充填中の配管破裂 \(2001年\)](#)
- [薬品の取扱いミスで肥料工場が爆発し29名が死亡 \(2001年\)](#)
- [蒸留塔コンデンサー下部配管の応力腐食割れによる漏洩・火災 \(2001年\)](#)
- [三フッ化窒素製造装置の圧縮機爆発 \(2001年\)](#)
- [内圧増加で廃棄物用タンクの蓋が噴発 \(2001年\)](#)

- [合成ゴム汎用系仕上げ工程の排気ダクト内にあった堆積物の火災 \(2000年\)](#)
- [振動によりフランジがゆるんで漏洩したことによる合成ゴムプラントの火災 \(2000年\)](#)
- [火薬類の保管の不適切による一時置場の爆発 \(2000年\)](#)
- [高濃度のヒドロキシルアミンの再蒸留中の爆発・火災 \(2000年\)](#)
- [タンクローリー充填所における炭化水素蒸気回収配管からのヘキセン-1の火災 \(2000年\)](#)
- [想定外物質の混入による廃液タンクの中和処理中の爆発 \(1999年\)](#)
- [粗フタロシアニンブルー製造装置の熱交換器が腐食減肉のため亀裂を生じて漏洩 \(1999年\)](#)
- [アクロレイン製造プラントの反応器の腐食により熱媒と原料が接触し異常反応による漏洩、火災 \(1998年\)](#)
- [トリメチルインジウムの小分け作業中の空気の混入による爆発 \(1998年\)](#)
- [濃度の異なる廃酸を混合したことによる廃酸タンクの爆発・火災 \(1998年\)](#)
- [すでに受け入れてあった薬品と異なる薬品を移送して混触反応による計量槽の破裂、火災 \(1998年\)](#)
- [洗浄用トルエンの抜き取り作業中誤ったカップリングの取外しによるトルエンの漏洩 \(1998年\)](#)

- 製薬工場においてビタミン剤を乾燥中に気化したエタノールの排気不全による爆発 (1998年)
- コハク酸製造装置における反応缶の安全弁取付フランジからの水素の噴出と火災 (1998年)
- コークス炉ガス精製装置の脱硫再生塔の清掃作業中のコークス炉ガスの爆発 (1998年)
- ピペラジンの遠心分離機により分離された固体中に残存するキシレンによる火災 (1998年)
- 界面活性剤製造装置の処理槽における空気の吸い込みによる変性エタノールの火災 (1998年)
- ナフタリン酸化反応設備の可燃性混合気生成による爆発 (1998年)
- 融解のため温蔵庫で加熱中のドラム缶に入ったアクリル酸の爆発 (1998年)
- ブリーザー弁の固着による製造原料移送中のタンク天板の破損 (1998年)
- 化学肥料工場で火災が発生し建物を全焼 (1998年)
- 小分け作業中の含有有機溶剤の爆発 (1997年)
- 塩化ベンジルの重縮合反応による爆発 (1997年)
- 安全管理不備による化学工場での有毒物質流出 (1997年)

- [ポリブタジエン製造装置の反応器における清掃中の残存ゴムの発火 \(1997年\)](#)
- [A社の施設でのエチレンオキシドによる爆発 \(1997年\)](#)
- [発泡ポリスチレンの溶融減容機の爆発 \(1997年\)](#)
- [化学製品包装工場爆発、3人の消防士死去 \(1997年\)](#)
- [発火性ガスの流出で化学薬品工場の建物が爆発 \(1997年\)](#)
- [エタノールプラントにおける高圧エチレン配管からのガスの漏洩による爆発・火災 \(1997年\)](#)
- [ジオキサンが張り込まれた反応缶の粉体原料の投入中の爆発 \(1997年\)](#)
- [注入中にタンクが破裂し塩化水素が流出 \(1997年\)](#)
- [農薬製造装置で付帯ボイラーのエアヒーターの爆発 \(1997年\)](#)
- [殺虫剤製造装置における中間物質濃縮液タンクの爆発 \(1996年\)](#)
- [混蝕反応が引き金となってTNT硝化工室で爆発 \(1996年\)](#)
- [アルキルアルミニウム製造装置における残存物どうしの混触に起因する爆発・火災 \(1996年\)](#)

- [グリセリン濃縮設備の熱交換器の応力腐食割れによる漏洩と焼損 \(1996年\)](#)
- [廃水中和処理槽の改修工事における電動グラインダの火花による爆発 \(1996年\)](#)
- [樹脂中間原料製造装置の反応缶において混入物が触媒となって内容物の爆発 \(1996年\)](#)
- [大学における高圧示差熱天秤からの火災 \(1996年\)](#)
- [RIM原液製造装置の爆発・火災 \(1996年\)](#)
- [爆薬圧填工室での爆発 \(1996年\)](#)
- [溶剤プラントにおいてガスケット誤使用により漏洩した水素の火災 \(1996年\)](#)
- [重油タンク洗浄中の洗浄用ベンゼンの爆発 \(1996年\)](#)
- [重合反応用の触媒の分解反応による貯蔵タンク内での爆発 \(1995年\)](#)
- [スラリーバッファタンク清掃中の負圧による破損 \(1995年\)](#)
- [有機過酸化化物製造プラントにおけるメタノール回収残液の爆発 \(1995年\)](#)
- [空気加圧によりドラム缶からタンクに移送中のテトラヒドロフランの爆発 \(1995年\)](#)

- 発泡ポリスチレン製造装置において停電のため反応が暴走して噴出物が着火 (1995年)
- 医薬品中間体製造において反応缶ジャケットの冷媒抜きをスチーム加圧で行い爆発 (1995年)
- 反応器から洗浄塔への放出配管を工事中的ジメチルアミンの逆流による火災 (1995年)
- 化学工場の火災を伴う爆発で5人の従業員が死亡 (1995年)
- ドラム缶から使用済み乾燥剤の汲出し中の爆発 (1995年)
- 蒸留釜洗浄中に圧力が上昇して破裂、爆発・火災 (1995年)
- ペンキ製造用タンクの洗浄時ブラシでこすっている間の爆発 (1995年)
- 有機窒素化合物焼鈍炉における炭素鋼の硝酸塩応力腐食割れ (1995年)
- 定期修理中における誤操作で電気ヒーターの過熱による火災 (1994年)
- 日向に置いたブタジエンボンベの爆発・火災 (1994年)
- 満杯表示ランプの点灯のあるタンクへの移送によるインク用ワニスの漏洩 (1994年)
- 有機過酸化物触媒の分解反応による爆発・火災 (1993年)

- スチレン回収塔廃液タンクにおける高温の留出液の異常反応による火災 (1993年)
- 化学薬品の水との反応によるドラム缶の破裂 (1993年)
- エポキシ樹脂製造装置における異物混入によるDMSO回収槽の爆発 (1993年)
- メチルアミン製造装置の原料系配管の破損・漏洩 (1993年)
- 不適切な自動制御による屋上タンクからの重油の噴出と運河への流出 (1993年)
- 立上げ時の誤判断、誤操作によるワニス製造装置からの熱媒油の漏洩 (1992年)
- 詰まり点検で開放中のアクリルアミド精製塔における残圧による洗浄液の噴出 (1992年)
- 廃水貯槽の脱臭用吸着塔からの火災 (1992年)
- 化学原料貯蔵庫の火災 (1992年)
- 煙火製造所の爆発 (1992年)
- 水素化還元装置においてSUS304材の使用と施工不良による水素ガスの漏洩、爆発・火災 (1992年)
- 有機過酸化物反応缶の反応の進行状態を間違えて作業したことによる暴走反応による爆発 (1992年)

- 誤って取り外した配管から噴出したメタノールの溶接火花による火災 (1991年)
- 炭化カルシウムのドラム缶からの取り出し時に内部に溜まっていたアセチレンガスの爆発 (1991年)
- アクリル樹脂接着剤製造で仕込み量の間違いからの反応暴走による噴出 (1991年)
- 炭化水素類で閉塞した弁の加熱溶融作業中の火災 (1991年)
- エアバッグガス発生剤の製造作業中の摩擦熱による爆発 (1991年)
- 界面活性剤製造装置のメタノール精留塔の過酸化メタノールの蓄積による爆発・火災 (1991年)
- アンモニア製造設備におけるスタートアップ用加熱炉下部配管でのガスの漏洩、火災 (1991年)
- 多目的医薬品製造装置で委託生産時の反応槽への仕込量過剰による爆発・火災 (1991年)
- 架橋ポリエチレン製造装置で使用開始に先行して系内循環していた有機過酸化物触媒の爆発 (1990年)
- 無水フタル酸化成器の蒸気発生細管の開孔により高圧蒸気が溶融塩側に入り溶融塩の飛散、火災 (1990年)
- ジメチルスルホキシドを含むエピクロルヒドリン廃液の減圧蒸留中の暴走反応 (1990年)
- ビスフェノールAの溶解槽への投入中の粉じんによる爆発・火災 (1990年)
- ジメチルホルムアミド製造装置の定期修理中の中間タンクでの爆発 (1990年)

- 医薬中間体製造中に反応器の冷却能力が不足し異常反応を起こし破裂 (1990年)
- フェノール樹脂製造中の反応液を抜き取ったドラム缶の破裂 (1990年)
- 過酸化ベンゾイルの爆発・火災 (1990年)
- 炭素繊維製造用の電気黒鉛化炉の火災 (1990年)
- 界面活性剤製造装置において勝手に投入位置を変えたことによる過酸化水素の爆発 (1989年)
- 付帯装置の完成前に貯蔵開始した屋外タンクの爆発・火災 (1989年)
- 乾燥機のアルカリ洗浄の残存アルカリによる異常反応での乾燥機の爆発 (1989年)
- 燃料用重油タンク配管フレキシブルホースの破損による重油の漏洩 (1989年)
- 過酢酸製造装置における過酸化水素水のオーバーフローによる爆発 (1988年)
- クロロスルホン酸屋外タンクの加圧による破裂 (1988年)
- 有機過酸化物製造用薬品の一部をナトリウム系からカリウム系に替えて爆発 (1988年)
- 地震による排ガス除害塔からの塩化水素ガスの一部漏洩 (1987年)

- 手違いによる停止中の酸化エチレン付加物製造装置の火災 (1987年)
- 運転温度を上げたために異常反応を起こしたシュガーエステル製造装置の溶剤回収缶の破裂 (1987年)
- 塩化ビニルモノマー製造装置の配管の落雷で火災 (1987年)
- ナフタレン酸化反応装置の反応器のデッドスペースでの爆発 (1987年)
- 還流パイプ詰まりに起因する温度上昇によるo-ニトロクロロベンゼン溶解槽の爆発 (1986年)
- 水分の混入によるトリレンジイソシアネートの転用タンクから白煙発生 (1986年)
- 精製粉末アントラセンの計量ホッパー内での爆発 (1986年)
- 医薬中間体ろ過工程で静電気帯電による火災 (1985年)
- エポキシ樹脂製造におけるエピクロルヒドリンとジメチルスルホキシド共存系の爆発 (1985年)
- インド・ボパール工場で有毒ガス流出、4000人以上が死亡。(1984年)
- インド、ボパールの化学工場でタンクに貯蔵していた毒性のイソシアン酸メチルが漏出し、世界史上最悪の化学災害となった。(1984年)

- ゲルマンガス充填容器の爆発 (1984年)
- ドラム缶入りの殺虫剤（クロロピリホスメチル）の不均一な加熱による爆発 (1984年)
- 空気液化分離装置で液体酸素中の炭化水素除去用フィルター切替時の内部液拔出用配管の爆発 (1984年)
- ABS樹脂製造の効率化目的の工事の結果、粉末発生量が増えたことによる粉末樹脂の火災 (1984年)
- ヒドロキノン製造装置の窒素シールされたトルエン排水タンク気相部の爆発・火災 (1984年)
- 空気圧縮機吐出の高圧空気配管の爆発 (1983年)
- クロロホルム製造装置の反応塔内における異常反応による塩化水素ガスの漏洩 (1983年)
- 倉庫に保管中の発泡性ポリスチレンビーズより放出された可燃性ガスの爆発と倉庫火災 (1982年)
- A S 樹脂製造工場において停電に伴う小爆発後、放置されていた原料の暴走反応による大爆発 (1982年)
- ドラム缶に直接スチーム吹きかけて加熱中のアクリル酸モノマーの爆発 (1981年)
- シアン化ナトリウムなどの毒劇物貯蔵倉庫の溶接の不始末による火災 (1980年)
- 調節弁の緊急時開閉方向の設定ミスで冷却水が停止したことによる農薬製造中の爆発 (1980年)

- 5-クロロ-1,2,3-チアジアゾール(5CT)の爆発 (1980年)
- 5-クロロ-1,2,3-チアジアゾールの反応中の原料アンモニアの逆流による配管内での爆発 (1980年)
- コンベアで移送中のp-ニトロフェノールナトリウム塩の摩擦による爆発 (1979年)
- 接着剤製造開始時の暴走反応による爆発・火災 (1978年)
- 尿素合成塔の破裂 (1977年)
- 農薬中間体製造工程における不適切な温度管理によるDMTPの爆発 (1977年)
- イタリア、セブソのダイオキシンの放出による大規模な環境汚染と人的被害 (1976年)
- アクリル酸メチルタンクの悪臭防止用吸着塔の吸着熱などによる爆発 (1976年)
- 医薬品製造装置の硫酸ヒドロキシルアミンの回収工程において温度上昇による反応槽の爆発 (1974年)
- フリックスボローの化学プラント爆発 (1974年)
- 攪拌機の停止で発生したホットスポットによる反応槽からの高温液の噴出 (1974年)
- 4-クロロ-2-メチルアニリンの真空蒸留中の空気漏れと誤判断による破裂 (1973年)

- 塩化ビニルモノマー製造装置事故 (1973年)
- 塩化ビニルモノマー製造装置におけるバルブの破損による塩化ビニルモノマーの漏洩、爆発 (1973年)
- エチリデンノルボルネン装置の停止作業中に液封型反応槽の攪拌を止めて火災 (1973年)
- 釜残として放置されていた2-クロロピリジン-N-オキシドの爆発 (1973年)
- o-ニトロクロロベンゼンの反応開始時の攪拌開始の遅れによる爆発 (1973年)
- タール状廃棄物の分解反応による暴走 (1973年)
- ジケテンのタンクに誤ってトリイジンを入れ縮合反応を起こし爆発 (1972年)
- DPTの計量用ロータリーバルブの不調時での運転継続による摩擦で爆発 (1972年)
- 長期保管をした酢酸ビニルの自然重合による発火、火災 (1971年)
- カルボキシメチルセルロース製造中に計器誤作動により大過剰の酸化剤が供給されて爆発 (1971年)
- トルエンのスルホン化反応の攪拌再開で爆発 (1970年)
- 自動化直後の硝酸グアニジン製造用反応槽の爆発 (1970年)

- 塩化ベンジルの放置中の縮合反応による爆発 (1970年)
- 5- t -ブチルメタキシレンのニトロ化反応中の攪拌機の再起動による爆発 (1970年)
- p-トルエンスルホニルジメチルヒドラゾンの仮保管中の自然発火 (1970年)
- 不適切な温度測定で反応を放置したことによるオゾニドの爆発 (1969年)
- 加圧空気で移送中のジオキサンの爆発 (1969年)
- ドラム缶に入ったアクリル酸の小分け後の保管中の爆発 (1969年)
- 原料仕込み量の誤りによるニトロアニリン製造装置の爆発 (1969年)
- 緊急停止時の圧縮機回りのバルブ誤操作による塩化ビニルプラントの爆発 (1968年)
- ニトロセルロース製造で硝化工程終了作業中の発火、爆発 (1968年)
- デヒドロ酢酸の不適切な原料組成による合成中の爆発・火災 (1967年)
- 過酸化ラウロイル製造プラント洗浄槽の突然の爆発 (1967年)
- 乾燥機のグランドパッキンの締付け過ぎの過熱によるアゾビスイソブチロニトリルの爆発 (1967年)

- 無水フタル酸製造プラントにおける蒸留缶の熱媒のナイターの漏れによる爆発 (1966年)
- 保全工事後の運転再開時、軟質ウレタンフォームの集積場での自然発火 (1966年)
- フェノール樹脂反応釜の異常反応による破裂 (1965年)
- p-ニトロトルエンスルホン酸反応槽内への水の混入による反応槽の破裂 (1965年)
- 2,2'-ジニトロジフェニルアミンの同伴不純物との異常反応による蒸留槽の破裂 (1964年)
- 倉庫火災による有機過酸化物の爆発 (1964年)
- プロピレンオキシド製造装置の中間タンクにおいて混触危険物質の共存によるタンクの爆発 (1964年)
- ピクラミン酸ナトリウム取扱い中のわずかな刺激による爆発 (1964年)
- ニトロベンゼンのスルホン化反応中の冷却水の漏れによる反応器の破裂 (1963年)
- ニトロソ化反応中における不注意による温度上昇で爆発 (1962年)
- 燃焼ガス低温液化分離装置の運転中の爆発 (1959年)
- 亀裂による熱媒体（硝酸塩）の漏洩のための無水フタル酸製造の化成器の爆発 (1954年)

- 無水フタル酸製造プラントにおける蒸留缶の熱媒のナイターの漏れによる爆発 (1966年)
- 保全工事後の運転再開時、軟質ウレタンフォームの集積場での自然発火 (1966年)
- フェノール樹脂反応釜の異常反応による破裂 (1965年)
- p-ニトロトルエンスルホン酸反応槽内への水の混入による反応槽の破裂 (1965年)
- 2,2'-ジニトロジフェニルアミンの同伴不純物との異常反応による蒸留槽の破裂 (1964年)
- 倉庫火災による有機過酸化物の爆発 (1964年)
- プロピレンオキシド製造装置の中間タンクにおいて混触危険物質の共存によるタンクの爆発 (1964年)
- ピクラミン酸ナトリウム取扱い中のわずかな刺激による爆発 (1964年)
- ニトロベンゼンのスルホン化反応中の冷却水の漏れによる反応器の破裂 (1963年)
- ニトロソ化反応中における不注意による温度上昇で爆発 (1962年)
- 燃焼ガス低温液化分離装置の運転中の爆発 (1959年)
- 亀裂による熱媒体（硝酸塩）の漏洩のための無水フタル酸製造の化成器の爆発 (1954年)

- 反応缶の加熱水蒸気を完全閉止できないで缶内圧力が上昇したことによる漏洩、爆発 (1956年)
- 酢酸ビニルモノマーの再蒸留で添加剤を全量一気に加えたことによる爆発・火災 (1954年)
- 硫酸アンモニウム回収中の過剰濃縮による硝酸アンモニウムの爆発 (1952年)
- 異常反応時の安全設備の不作動によるフェネチジン製造中の爆発 (1952年)
- 電気トラブルに起因する真空度の低下によるニトロベンゼン蒸留塔の爆発 (1951年)
- 還元反応器の修理工事中、近くに放置した危険物の爆発 (1949年)
- 塩素酸カリウムを含む煙火の自然発火 (1943年)
- 蒸留装置配管系の局部腐食 (－)
- SUS304縦型熱交換器の鋭敏化と粒界腐食割れ (－)
- アンモニア酸化器の応力腐食割れ (－)
- 熱炭酸カリによる炭素鋼装置の応力腐食割れ (－)
- 製塩装置ステンレス鋼製圧縮機、蒸発缶等の応力腐食割れ (－)

- チタンの水素脆化による割れ (－)
- チタン製蒸発蒸気再圧縮型濃縮缶の酸腐食 (－)
- FRP製回収ドレンタンクの接着剤の熱劣化による破裂 (－)
- 水蒸気改質管の応力腐食割れ (－)
- タンタル板のガラスライニング補修部での水素脆化割れ (－)
- Moを含有するNi基合金の微生物腐食 (－)
- カーボンセメントの塩酸による劣化腐食漏洩 (－)
- 熱炭酸カリ溶液によるCO2除去系の炭素鋼製塔の壁面開口・漏洩 (－)
- デカンターボールシェルの熱処理ミスによる脆性破壊 (－)
- 貯槽底板の敷砂による応力腐食割れ (－)
- 水蒸気改質炉触媒反応管のクリープ損傷 (－)

化学反応器の爆発原因と死傷者数

1943年～2003年（199件）

タイプ	原因	発生年				死傷者数
A	冷却不良	1952	1965	1990	1995	1+5
B	反応温度高	1962	1977	1978	1987	4+32
C	過剰仕込	1969	1991			0+7
D	攪拌再開時	1970	1970	1973		1+75
E	蓄熱の進行	1973	1974	1982		8+210

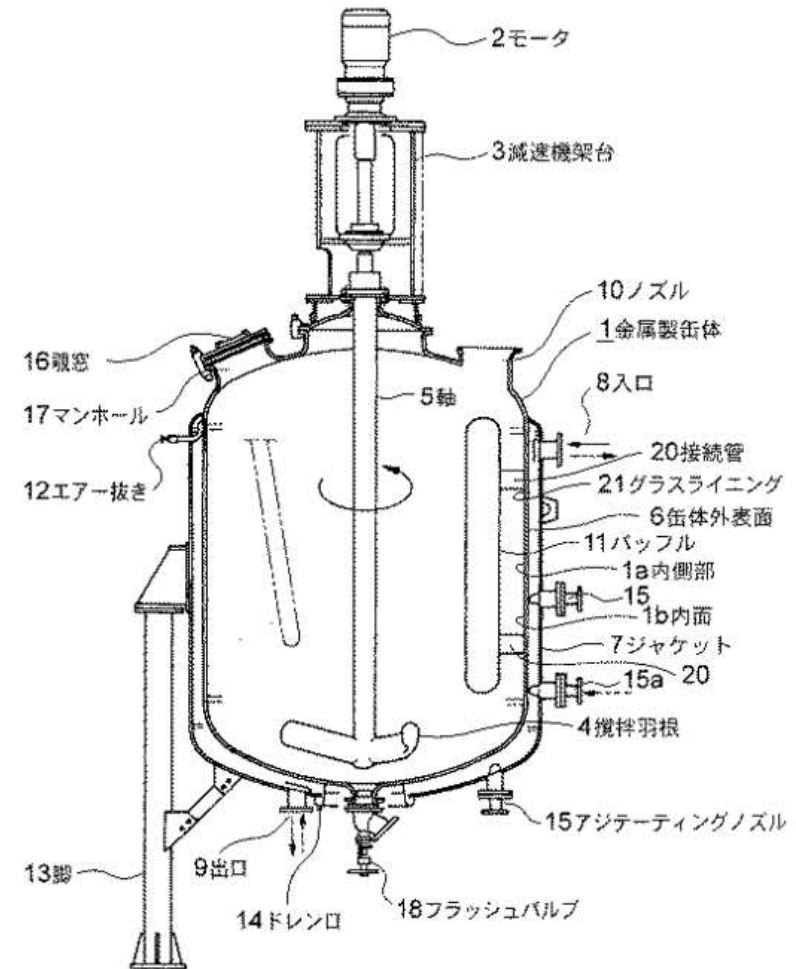
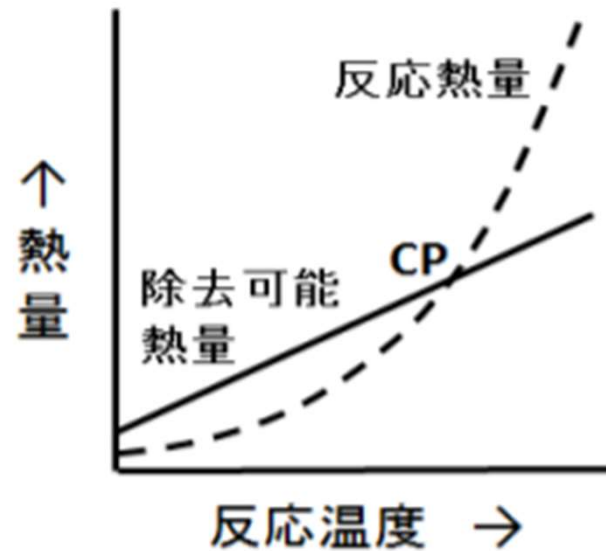
※ 死傷者数は死者数合計＋負傷者数合計で示している。

出典：失敗知識データベース（畑村創造工学研究所）

（<http://www.sozogaku.com/fkd/>）より作成

反応温度と除熱能力

反応速度 = 定数 $\times \exp(-E_a / (RT))$
 E_a は反応の活性化エネルギー

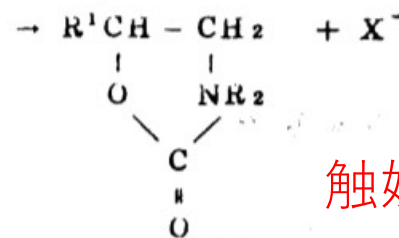
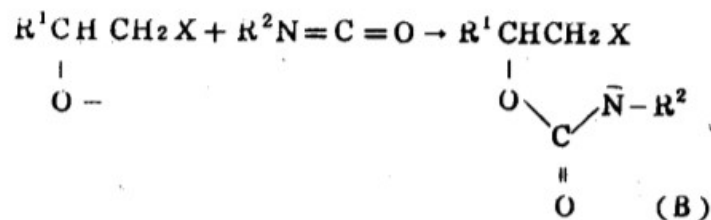
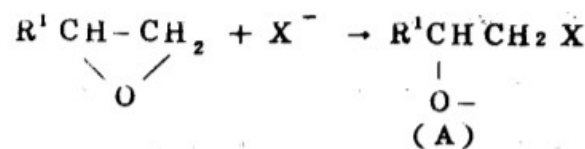


<http://astamuse.com/ja/published/JP/No/2010089008>

特許 2-オキサゾリドン-3, 5-ジ置換体の製法 特開昭56-73077、 特許第1317488号

比較例 - 1

エピクロルヒドリン 69.5 g (0.75 モル) に塩化リチウム 2.5 g (0.06 モル) を混合し、80℃ に昇温した後、イソプロピルイソシアネート 63.9 g (0.75 モル) を1時間にわたって滴下した。この間は発熱はほとんどしないが、滴下終了後、同温度でさらに攪拌をつづけると、2～3時間後に急激に反応が進み、10分間ではほとんど反応は終結し、反応液の温度が 155 ～ 165℃ まで上昇した。その後さらに1～2時間攪拌をつづけた後冷却して、反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ生成した5-クロロメチル-3-イソプロピルオキサゾリドン-2の収率は64.5%と低く、高沸点の不明物が 18 ～ 20 % 生成していた。

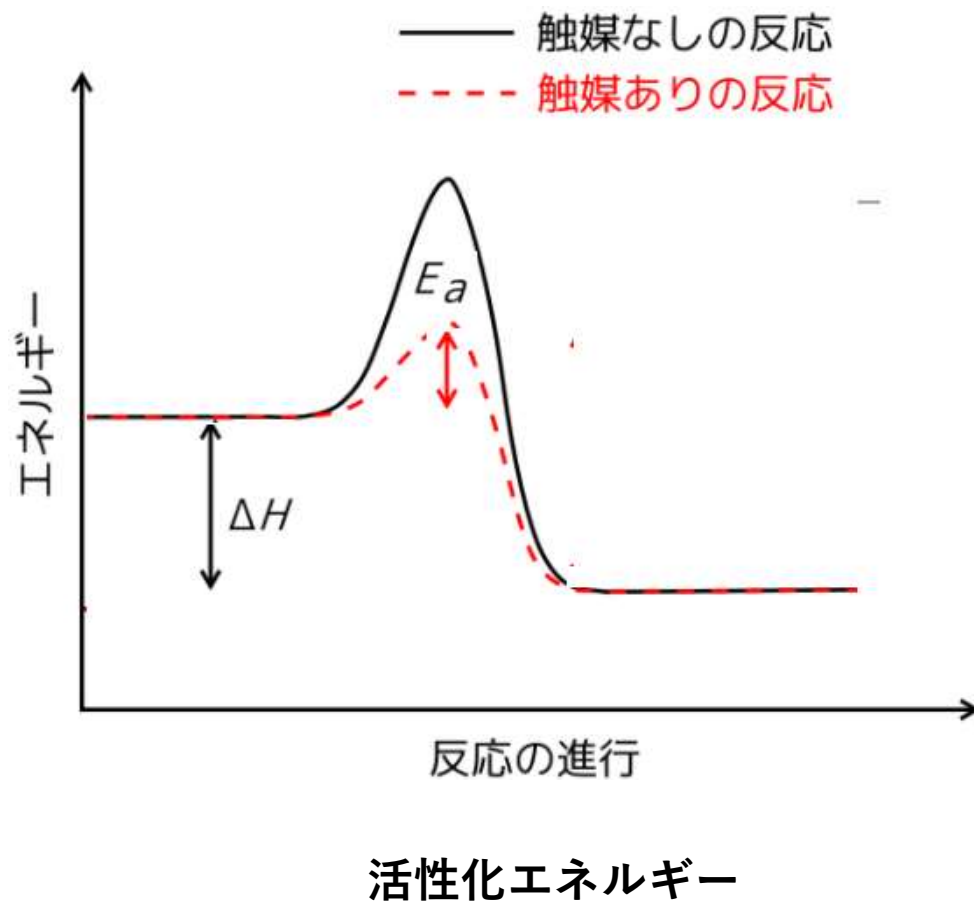


2～3時後
温度急上昇
副反応多し

触媒：粉体LiCl

収率 比較例65% → 実施例91%→97%

触媒の効果



触媒種

オキサゾリドンの製造
LiCl(塩化リチウム)

アンモニアの製造
Fe₃O₄

塩化ビニル工場での
暴走反応（後述）
FeCl₃

塩素による塩素化反応
鉄さび

化学プラント事故は人災？

最近の化学プラント事故事例に目を移すと、まず2012年のX社でのレゾルシン製造設備爆発火災事故（死者1名、負傷者33名）がある。この事故は設備の緊急停止時に起こった反応暴走事故で、原因は反応仕込量を増やしていたこと（タイプC）と攪拌停止による冷却不良（タイプA）、および蓄熱の進行（タイプE）とされる。同じ2012年のY社のアクリル酸中間タンク爆発火災事故（死者1名、負傷者36名）は設備能力向上試験中に起こったもので、状況はX社の事故と酷似している。

この2つの事故は、近年の化学反応の高度化と化学設備の複雑化に加え、非定常作業時に起こったものであり、いままで想像し得なかった原因に由来すると思われがちだが、上で見てきたように表1中の複数のタイプが関与した事故である。タイプが1つでもあると事故に至る可能性が大きいのに、複数個ものタイプが事故発生に関与しているのは、非定常時のリスクを認識していなかったことが主な理由であると考えられる。ヒューマンエラーといわれても仕方がないであろう。

化学工場における最近の爆発事故 (いずれも非定常作業時に発生)

東ソー 塩ビモノマー製造設備爆発事故 (2011年)
混入 FeCl_3 の触媒作用による異常反応

三井化学岩国大竹工場の爆発事故 (2012年)
反応熱の除去失敗による暴走反応

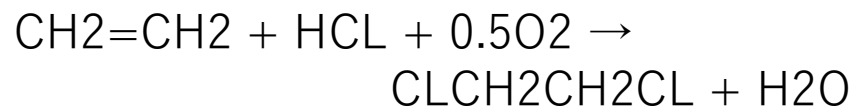
日本触媒でアクリル酸タンク爆発 (2012年)
反応熱の除去失敗による暴走反応

三菱マテリアル シリコン製造施設 爆発事故 (2014年)
未知不安定生成物の突然の分解

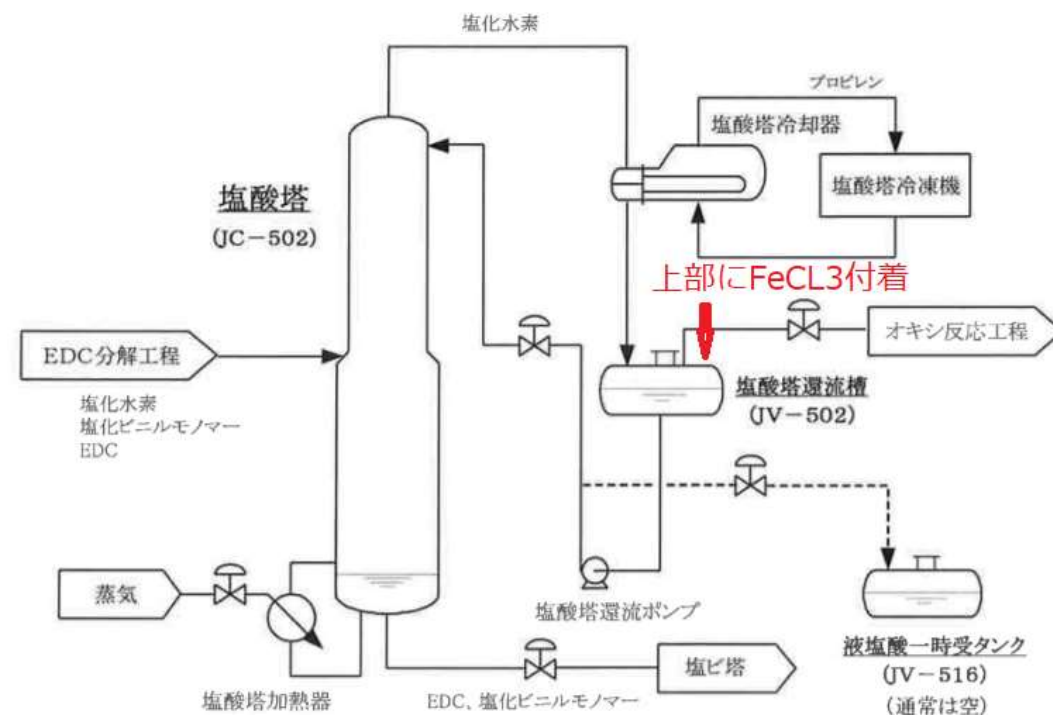
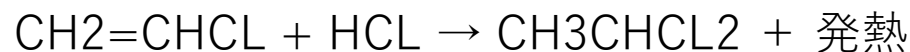
東ソー 塩ビモノマー製造設備爆発事故（2011年）

関連プラントの緊急停止に伴い緊急停止
塩酸塔還流槽の液量が増える
槽上部に付着していたFeCl₃を溶かし込む
これを触媒として発熱副反応が進行
6時間後に槽が爆発・炎上 死者1名

主反応



副反応

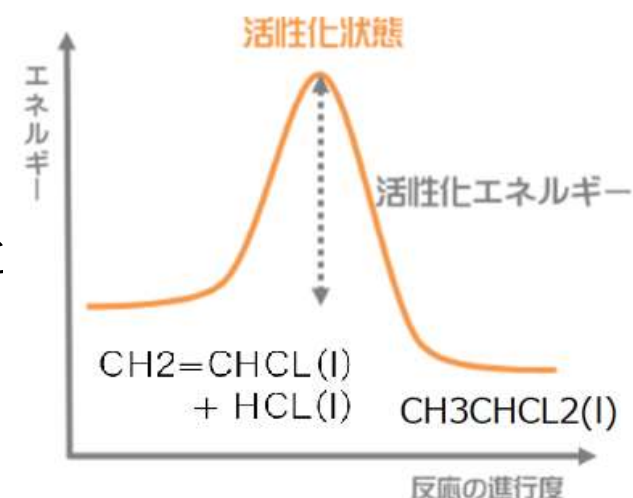


東ソー 南陽事業所 第二塩化ビニルモノマー製造設備 爆発火災事故について（第7報）

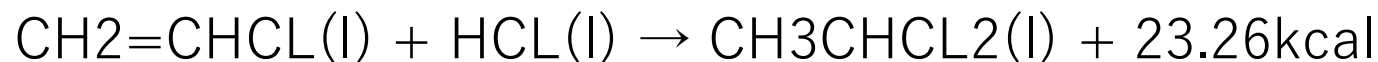
生成熱および反応熱

25°Cにおける元素の生成熱をゼロとする。以下、単位はkcal/mol
 グラファイト = 0、水素ガス = 0、塩素ガス = 0

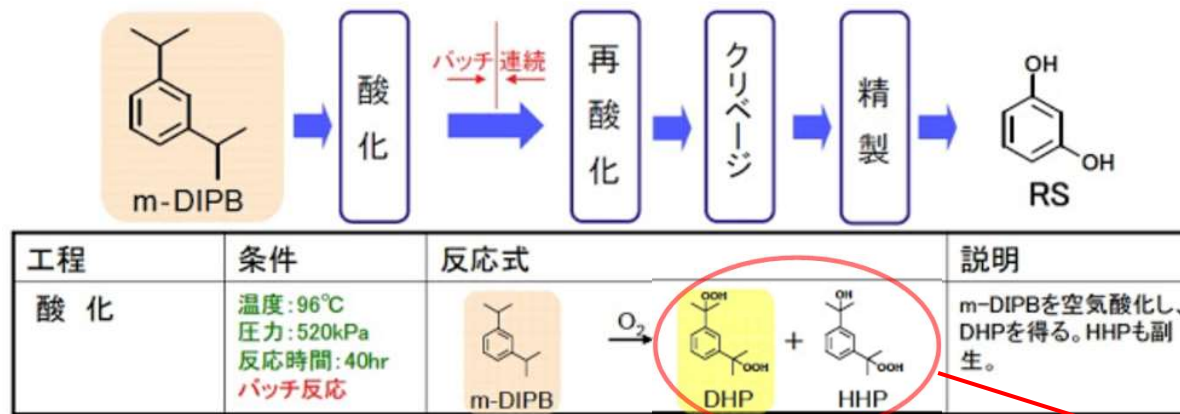
	CH ₂ =CHCl	HCl	CH ₃ CHCl ₂
文献値	(g)8.40	(g)-22.06	(l)-38.42
ΔH _v 蒸発潜熱 (kcal/mol)			
ΔH _v / T ≒ 21	(l)2.95	(l)-18.11	(l)-38.42



従って、25°Cでの液相反応では



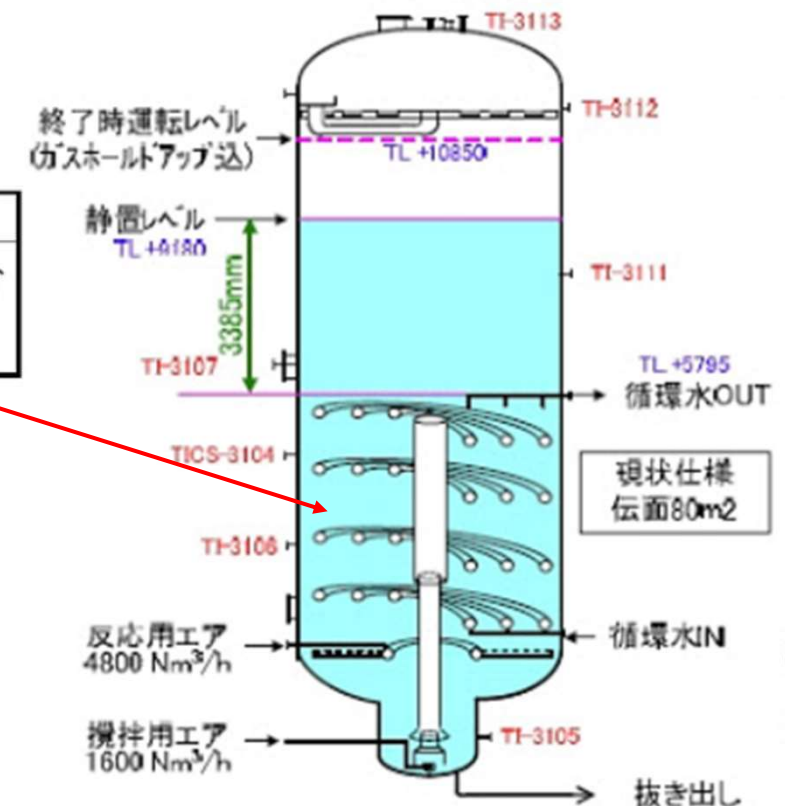
三井化学岩国大竹工場の爆発事故（2012年）



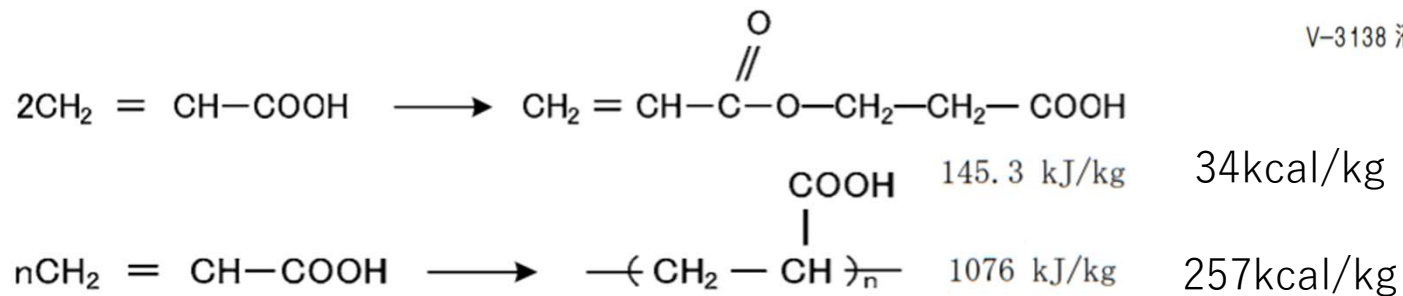
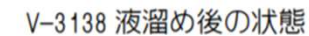
- 0分 供給蒸気停止、空気→窒素（反応停止）
- 80分 運転員がインターロック解除、N2→0
- 170分 容器内上部温度が急上昇
- 175分 酸化反応器が破裂 1人死亡、9人負傷
- ※ 過酸化物の分解は発熱反応
- ※ 温度計は下部にしかなかった

世界の貯蔵タンク事故情報

<http://tank-accident.blogspot.jp/2013/01/2012.html>

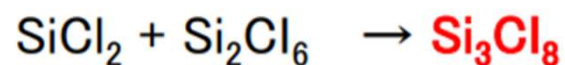
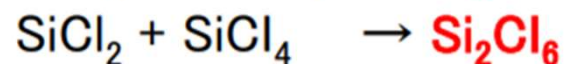
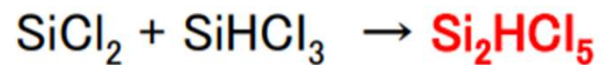
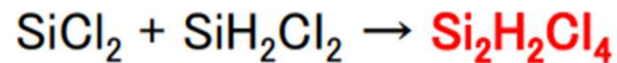


4 日かけタンクに液を満たす
天板リサイクルは実施されず
満タンから24時間後に急激温度上昇
タンク爆発・火災
最高部分温度は240°Cに達したと推定
死者1名、負傷者36名



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

三菱マテリアル シリコン製造施設 爆発事故（2014年）

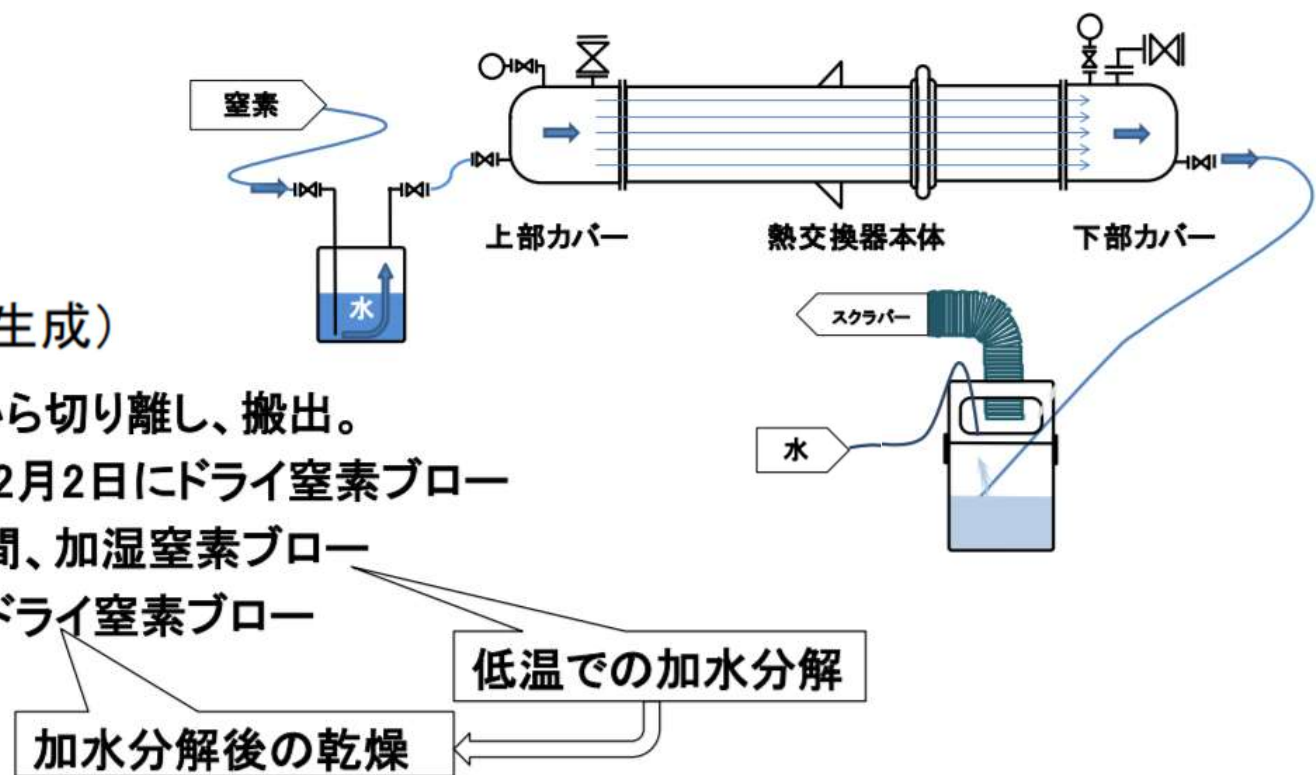


（さらに高分子のポリマーも生成）

- 2013年11月27日 製造ラインから切り離し、搬出。
- 2013年11月28日、11月29日、12月2日にドライ窒素ブロー
- 2013年12月3日～27日の20日間、加湿窒素ブロー
- 2014年1月6日～8日の3日間、ドライ窒素ブロー

1月9日爆発火災

死者5名、負傷者13名



クロロシランポリマー類およびその加水分解生成物の発火・爆発危険性

		①クロロシラン ポリマー類	②クロロシランポリマー 類の加水分解生成物	①と② の比較
熱感度		高い	高い	①<②
打撃感度		低い(7級)	高い(2級)	①<<②
摩擦感度		低い(7級)	低い(6級)	①≒②
静電気火花感度		無し	無し	①=②
爆発威力(TNTに対する比率)		小さい(1.3~4.9%)	大きい(13~28%)	①<<②
第2類 可燃性固体	小ガス炎着火	易着火性	不着火	
	セタ密閉式引火点	測定不能120℃で発火	40℃まで引火せず	
第3類 自然発火性・禁水性物質	自然発火性	発火しない	危険性無	
	水との反応性	危険性無	危険性無	
第5類 自己反応性物質	圧力容器	破裂せず/ランク3	ランク2	
	熱分析	判定線未満/危険性無	危険性無	

②の危険物判定試験は熱交洗浄残渣、その他の試験は下部L字管内サンプルを加水分解処理

爆発性物質

- 硝酸エステルおよびニトロ化合物
- 火薬, 花火, マッチなどの爆発
- 銀の窒素化合物
- アジ化物
- 有機過酸化化物

化学物質の潜在エネルギー危険

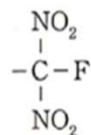
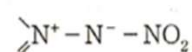
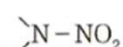
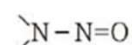
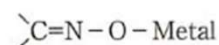
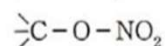
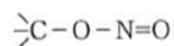
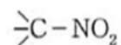
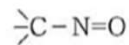
1. 化学物質に与えられるエネルギーの種類

2. 発火・爆発の起こりやすさ : 感度

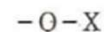
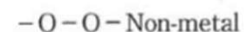
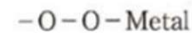
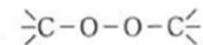
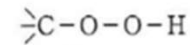
3. エネルギー発生量 : 威力
エネルギー発生速度

化学安全ノート (日本化学会)

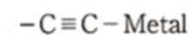
窒素と酸素



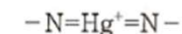
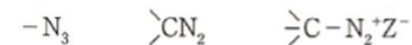
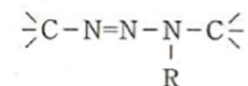
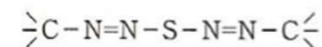
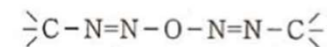
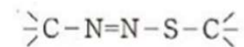
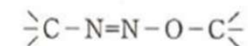
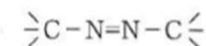
酸素



炭素

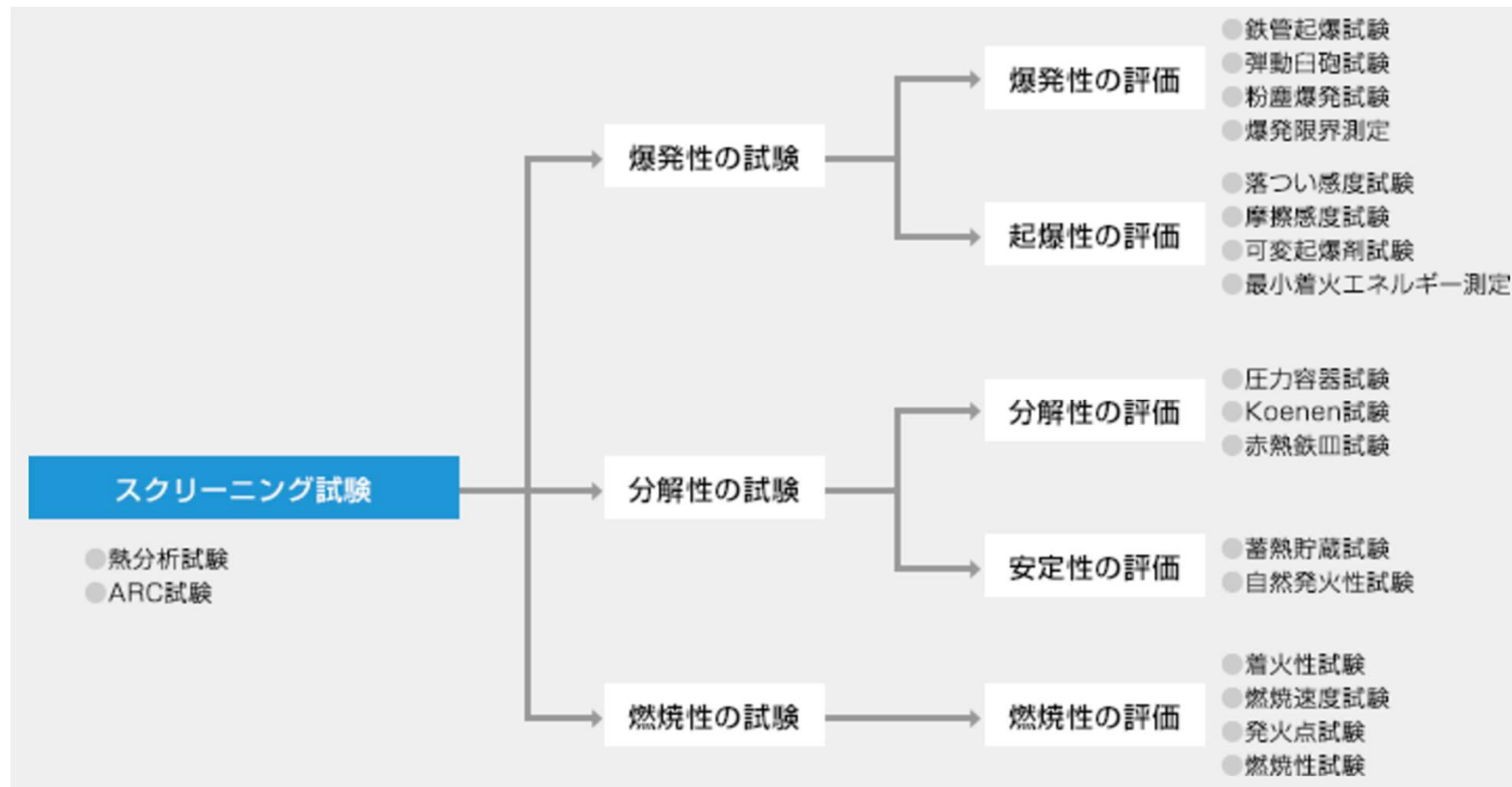


窒素



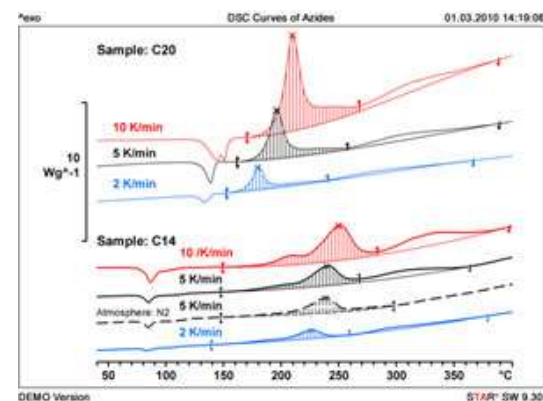
火薬の話 松本猛裕 ブルーボックス 2014年

危険性評価試験（日本カーリット）



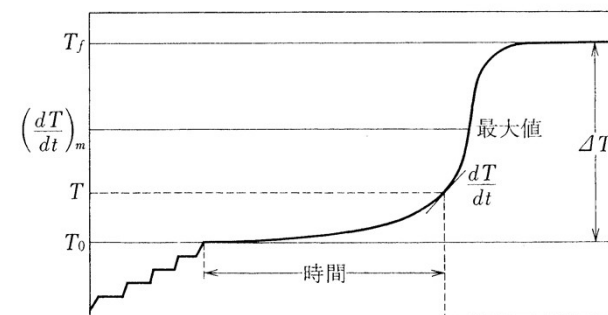
示差走査熱量測定 (DSC)

試料と熱的に安定な基準物質を同一条件で加熱すると、試料が発熱または吸熱したときに、熱を外部に放熱または外部から吸収します。その時の熱流を単位時間当りの熱量として測定する方法です。ポリマーや低分子有機物などの転移、融解、結晶化などの発熱量または吸熱量を定量的に測定することができます。（住化分析センター）



暴走反応測定試験 (ARC)

ARCは、反応性化学物質の熱安定性を評価する試験法のうちで、現在世界中で最も信頼性のあるものとして定評を得ている、Accelerating Rate Calorimeterの略で、暴走反応測定装置と訳されています。コンピューターで制御された精密な断熱熱量計で、反応性化学物質が断熱条件下で自己発熱分解する際の、熱的挙動および発生圧力を定量的に測定できる装置です。（住化分析センター）



労働安全衛生法が改正されます

～平成26年中から平成28年6月までの間に順次施行～

1

化学物質について リスクアセスメントの実施が義務となります

■施行日 **平成28年6月まで**に施行される予定（今後政令で規定）

- 一定の危険性・有害性が確認されている化学物質※¹による危険性又は有害性等の調査（リスクアセスメント）の実施※²が事業者の義務となります。
- 事業者には、リスクアセスメントの結果に基づき、労働安全衛生法令の措置を講じる義務※³があるほか、労働者の危険又は健康障害を防止するために必要な措置を講じることが努力義務※⁴となります。

HAZOP 基礎知識

HAZOP (Hazard and Operability Studies) 手法は、1960年代、英国ICI社が、自社開発の**新規化学プロセスを対象として、潜在危険性をもれなく洗い出し、それらの影響・結果を評価し、必要な安全対策を講ずることを目的**として開発されたプロセス危険性の特定手法です。1970年代に英国の化学産業協会 (CIA) からHAZOPガイドラインが発行されたことにより1980年代以降世界的に普及しはじめました。1990年代にはいると、欧米はもとより中南米、アフリカ、中近東、東南アジア、極東、さらにはわが国でも、化学プラントの設計・建設段階における安全性評価の代表的な方法として採用されるとともに、**プラントの安全管理システムにおける安全性評価の一手法として法制化**されるようになりました。

「HAZOP&プラント安全促進会」のホームページより

1. 安全の基本	上原陽一	1
2. 事故例と教訓	大谷英雄	9
化学物質の性質によるもの 実験器具によるもの 実験環境によるもの		
3. 化学物質の潜在エネルギー危険と安全な取扱い(1)	田村昌三	29
化学物質と潜在危険 化学物質の安全化の考え方 化学物質の段階的潜在エネルギー危険性評価		
4. 化学物質の潜在エネルギー危険と安全な取扱い(2)	新井 充	45
危険物の分離例 化学物質の潜在危険性 計算による潜在危険性評価および例 化学物質の潜在危険性の評価手法		
5. 実験環境・器具・装置と操作の安全	土橋 律	63
安全な実験環境 実験装置の安全 実験操作の安全 そのほかの危険		

6. 化学物質の毒性と予防・救急	佐宗祐子・内藤裕史	73
化学物質の毒性とその評価 化学物質の環境影響 衛生管理 救急		
7. 廃棄物の安全処理	大島義人	97
大学における環境問題 廃棄物の区分・回収・監視		
環境安全講習会と「講習修了証」制度		
8. 学部・研究科の安全管理体制	玉浦裕・田村昌三・土橋律	117
安全管理体制と組織 安全管理活動 関連法規への対応 安全点検		
安全パトロール 防災訓練 地震対策		
9. 緊急時の措置	土橋 律	131
事故発生時の措置 火災発生時の措置 爆発発生時の措置 地震発生時の措置		
警戒宣言時の措置		

図表 2 代表的な危険性解析手法

手法名	概要
HAZOP	HAZOP (Hazard and Operability Study) は、3-5名のグループ討議で実査され、プラントの設計段階や運転段階での危険性を、手引き用語を使用することによって、系統的かつ網羅的に検討する手法。
What-if	「もし〇〇であるならば」という質問を繰り返すことにより、設備面、運転面での危険性を特定し、それに対する安全対策を検討することによりシステムの安全化をはかる手法。
FTA	FTA (Fault Tree analysis) は、対象とするシステムに起こってはならない事象を頂上事象として設定し、頂上事象の発生原因を機器・部品レベルまで次々に掘り下げ、その原因・結果を論理記号 (AND、OR など) で結びつけツリー状に表現する。つぎに、頂上事象の発生原因となる機器・部品の組合せを解析したのち、機器・部品の故障確率を与えることにより頂上事象の発生確率を解析する手法。

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 (Web、厚生労働省)

ETA	ETA (Event Tree Analysis) は、可燃性液体の流出といった引金事故が、どのように拡大していくかを、安全・防災設備あるいは緊急対応の成功・失敗を考慮して事故拡大過程を解析し、最終的に到達する災害事象をツリー状に表現する。
FMEA	FMEA (Failure Mode Effect Analysis) は、システムを構成する機器に着目し、その機器に考えられる故障モード（例えばバルブでは、故障全開、故障全閉、操作不可など）をとりあげその故障がシステムに及ぼす影響と安全対策を解析する手法。
Dow 方式	取り扱う物質の危険性、温度、圧力といった操作条件の危険性、装置固有の危険性等により機器ごとの評価点をつけ危険指数を算出する。危険指数の大小により機器の相対的な危険度を評価する手法。
チェックリスト	あらかじめ用意された質問リストに従い、安全面での配慮がなされているかをチェックしていく方式。

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（Web、厚生労働省）

図表 3 リスクの見積もり方法の例⁴

手法名	概要
マトリクス法	発生可能性と重篤度を相対的に尺度化し、それらを縦軸と横軸とし、あらかじめ発生可能性と重篤度に応じてリスクが割り付けられた表を使用してリスクを見積もる方法
数値化法	発生可能性と重篤度を一定の尺度によりそれぞれ数値化し、それらを加算または乗算などしてリスクを見積もる方法
枝分かれ図を用いた方法	発生可能性と重篤度を段階的に分岐していくことによりリスクを見積もる方法
災害のシナリオから見積もる方法	化学プラントなどの化学反応のプロセスなどによる災害のシナリオを仮定して、その事象の発生可能性と重篤度を考慮する方法
労働安全衛生法関係法令の各条項の規定を確認する方法	特別則の対象物質（特定化学物質、有機溶剤など）については、特別則に定める具体的な措置の状況を確認する方法
	安衛令別表1に定める危険物および同等のGHS分類による危険性のある物質について、安衛則第2編第4章などの規定を確認する方法

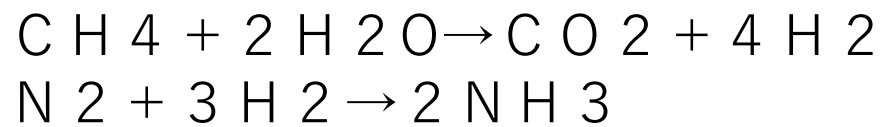
化学物質による爆発・火災等のリスクアセスメント入門ガイドブック（Web、厚生労働省）

図表 H 爆発・火災事故等に関連するデータベース

	データベース名	URL
厚生労働省	職場のあんぜんサイト	http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/SAI_FND.aspx
労働安全衛生総合研究所	爆発火災データベース	http://www.jniosh.go.jp/publication/houkoku/houkoku_2013_03.html
中央労働災害防止協会	化学物質による災害事例	http://www.jaish.gr.jp/user/anzen/kag/kagsai_index.html
高圧ガス保安協会	事故事例データベース	https://www.khk.or.jp/activities/incident_investigation/hpg_incident/incident_db.html
危険物保安技術協会	危険物総合情報システム	https://www.khk-syoubou.info/sougou/
畑村創造工学研究所	失敗知識データベース	http://www.sozogaku.com/fkd/
RISCAD	リレーショナル化学災害データベース	http://riscad.db.aist.go.jp/
災害情報センター(ADIC)	災害情報データベース	http://www.adic.waseda.ac.jp/adic/

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（Web、厚生労働省）

ハーバー・ボッシュ法



NH₃を1トン製造必要エネルギー

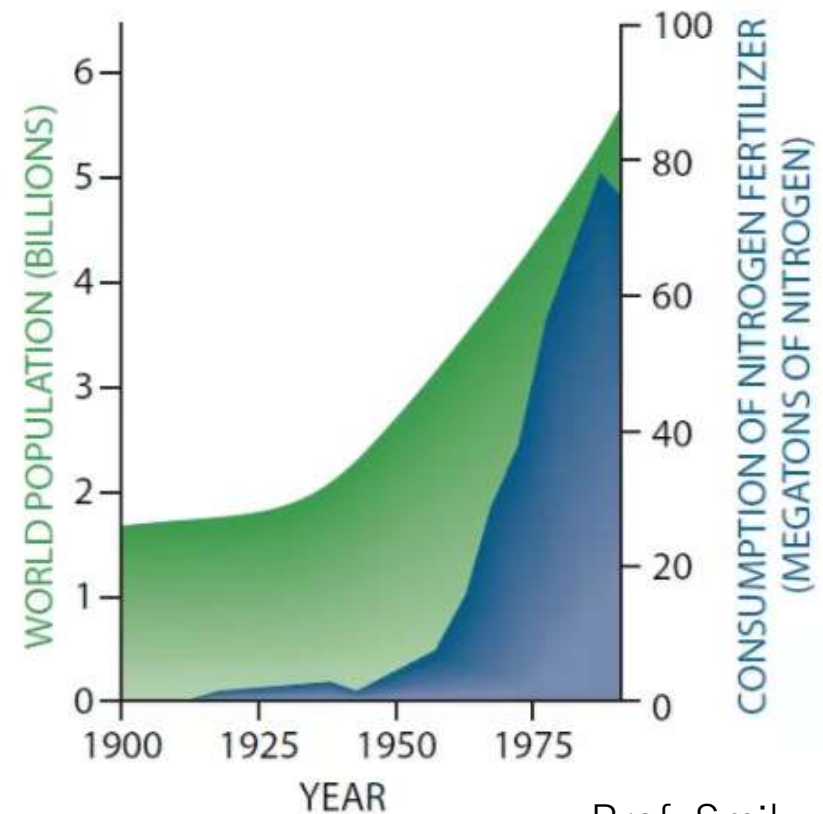
	33	GJ
H ₂ に	31	GJ
N ₂ に	0.5	GJ
NH ₃ に	1.5	GJ

全人類の消費エネルギーの1%強。

原子力発電所が約200基分

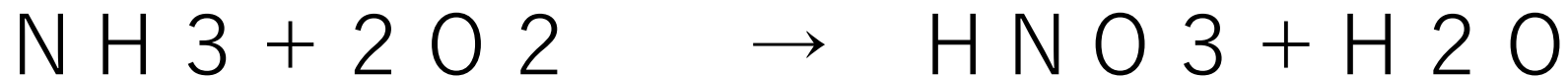
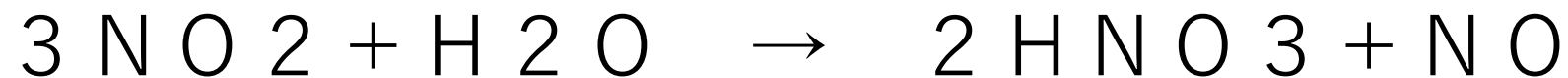
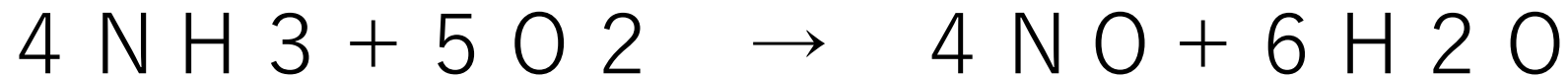
製品NH₃とほぼ同量のCO₂がこの反応で発生する。

33GJがLNG発電によるとすると4.3トンのCO₂が発生する。



Prof. Smil

硝酸の製造



硝酸アンモニウムの製造



硝酸アンモニウムの物性

吸湿性が強い。

32.5℃を挟んで温度が上下すると、粉化が起こる。

硝安の溶解度

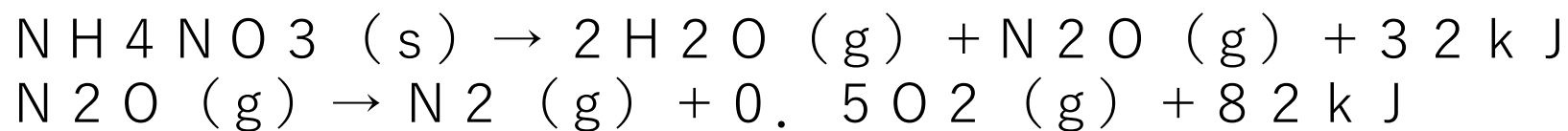
温 度 (°C)	0	20	40	60	80	100
溶解度 (g/100 g 水)	118.3	192.0	297.0	421.0	580.0	871.0

硝安の結晶系

相	V	IV	III	II	I	(熔融)
結晶系	六方晶系	斜方晶系	単斜晶系	正方晶系	等軸晶系	
転移点 (°C)	−18	32.5	84.5	125	169	
比重	1.75	1.70	1.57	1.60	1.55	
容積変化 (cc/g)	−0.016	+0.0221	−0.008	+0.013		

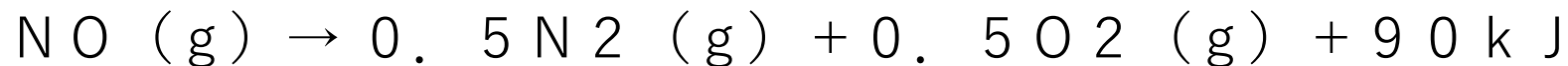
硝酸アンモニウムの発熱分解

標準状態（25℃、1気圧） s は固体、g はガス



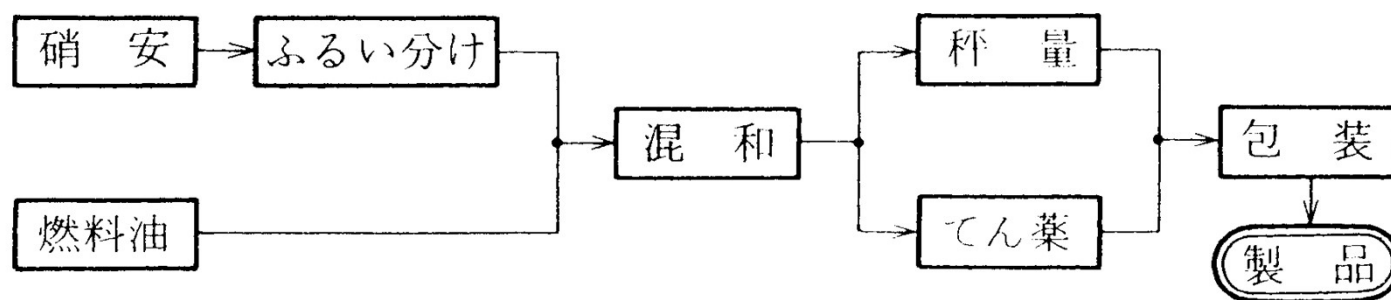
$$1\text{kcal}=4.184\text{kJ}$$

（参考）一酸化窒素の発熱分解



液体および固体NOは爆轟する

硝安油材爆薬（アンホ爆薬）の製法



燃料油 引火点50°C以上の油類硝安

- (1) 外 観：白色または淡褐色の多孔性粒状
- (2) 粒 度：6 メッシュ全通, 35 メッシュ止まり
- (3) 水 分：0.5 % 以下
- (4) 純 度：99.5 % 以上
- (5) 反 応：メチルオレンジ中性

産業用爆薬の70%以上を占める。
500kg程度の燃焼試験では爆発は起こらない。

含水爆薬（スラリー爆薬）の性能と組成

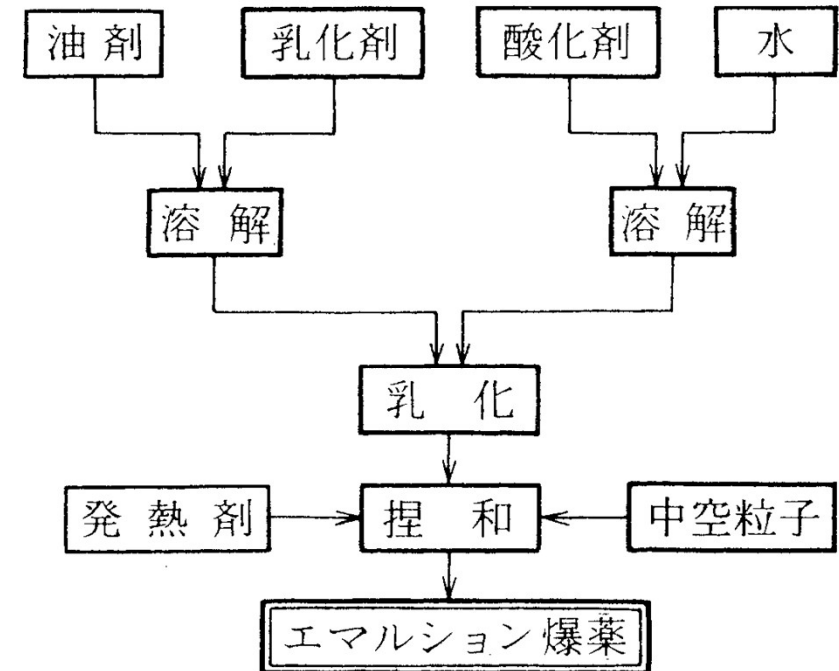
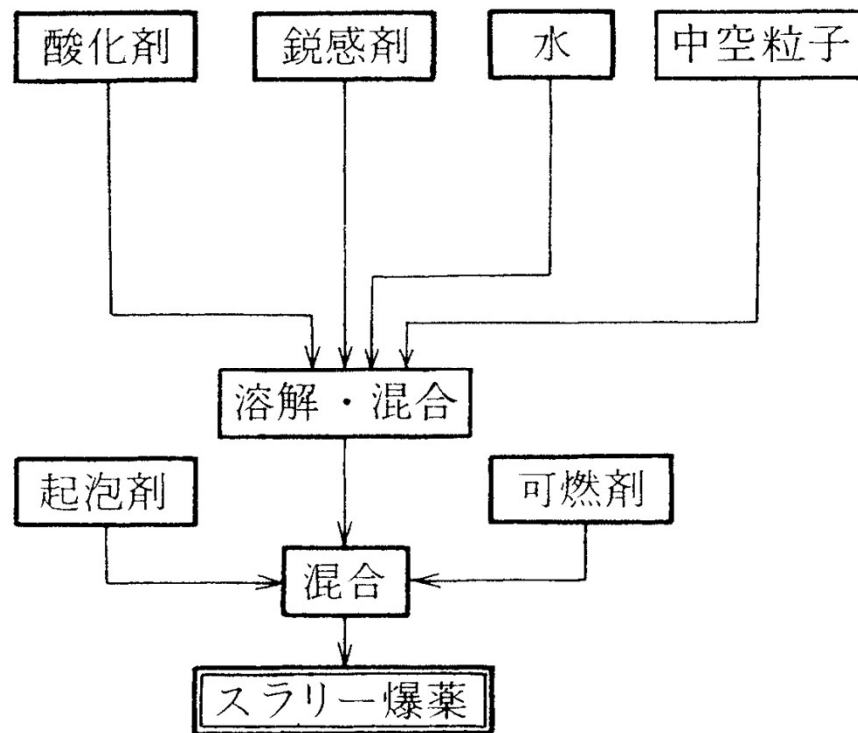
含水爆薬の性能例

	スラリー爆薬	エマルション爆薬	ダイナマイト
耐水・耐湿性	最優良	最優良	優 良
殉爆（倍）	2～6	2～6	4～7

含水爆薬の配合組成例（％）

スラリー爆薬		エマルション爆薬	
水	11.5	水	10.0
硝酸アンモニウム	55.0	硝酸アンモニウム	75.7
硝酸カルシウム	7.0	グリシノニトリルナイトレート	5.0
硝酸	10.0	ソルビタンセスキオレート	1.3
アルミニウム粉末	4.0	マイクロクリスタリンワックス	3.0
水加ヒドラジン	4.5	ガラスマイクロバルーン	5.0
糖類	8.0		

含水爆薬の製法

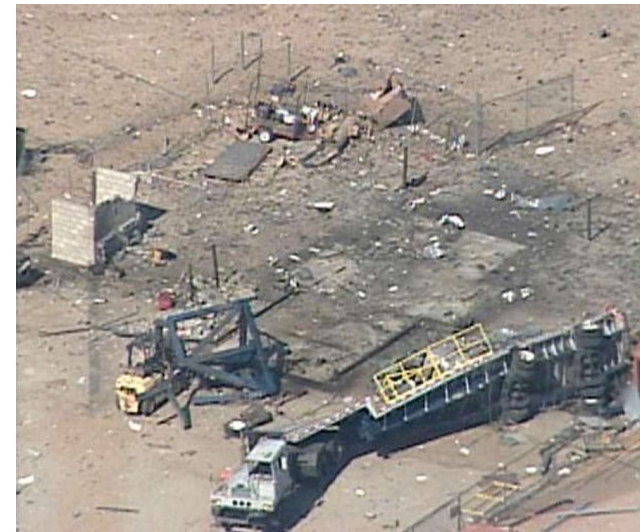
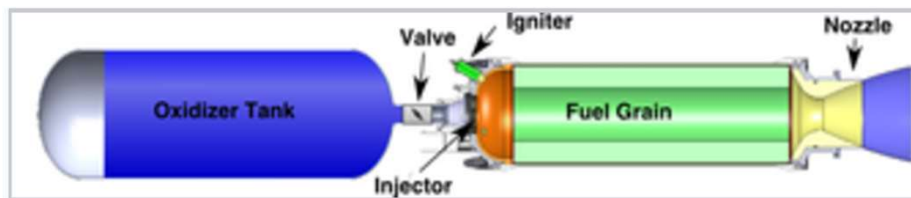


N2Oの爆発事故

2007 test explosion

On 26 July 2007, an explosion occurred during an oxidizer flow test at the Mojave Air and Space Port, where early-stage tests were being conducted on SpaceShipTwo's systems. The oxidizer test included filling the oxidizer tank with 4,500 kilograms (10,000 lb) of nitrous oxide, followed by a 15-second cold-flow injector test. Although the tests did not ignite the gas, three employees were killed and three injured by flying shrapnel.

Spaceship Two(Wikipedia)



<http://www.knightsarrow.com/rockets/scaled-composites-accident/>

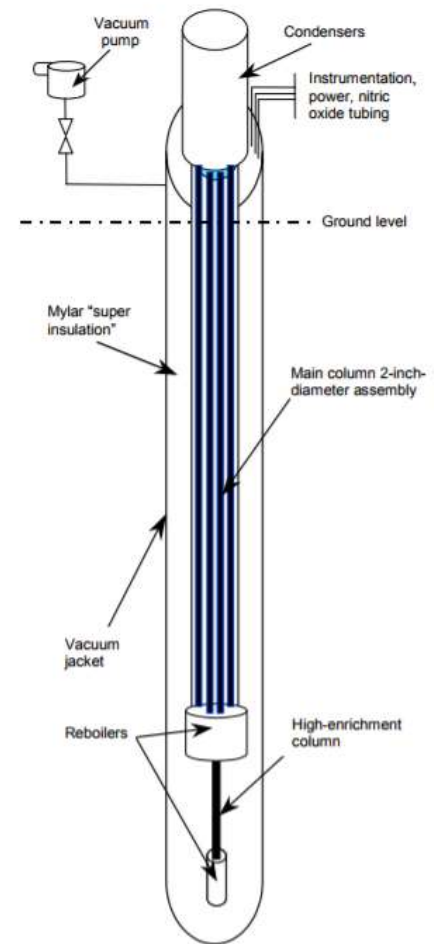
一酸化窒素 (NO)の爆轟事故

2003 Detonation of NO

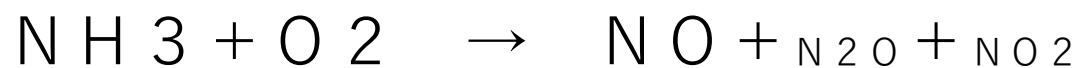
<http://www.csb.gov/isotec/sigma-aldrich-nitric-oxide-explosion/>

On September 21, 2003, a violent explosion destroyed an underground distillation tower at the Isotec chemical manufacturing plant in Miami Township, Ohio, injuring one worker. The explosion ruptured a nitric oxide gas pipe and led to a precautionary evacuation of about 2000 residents.

http://www.csb.gov/assets/1/19/isotec_report.pdf#search=%27nitric+monoxide+distillation+explosion+isotech+2003+csb.gov%27



一酸化窒素（NO）の製造



NO

N₂O

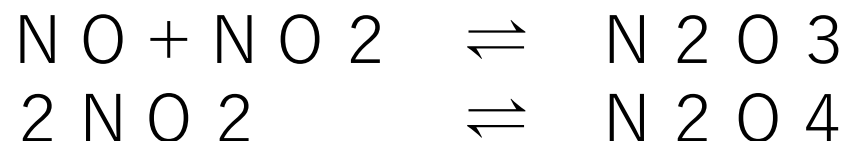
−89°C

NO 液体、固体で爆轟性
蒸留精製できるか？

N₂O

NO

−152°C



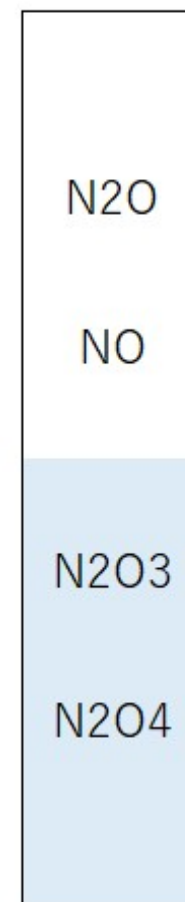
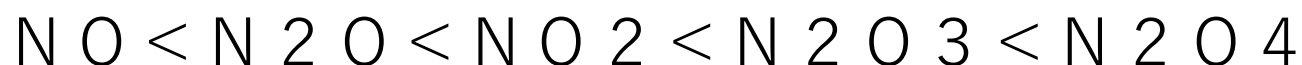
N₂O₃

4°C

N₂O₄

21°C

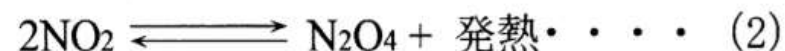
沸点



特許 窒素酸化物精製方法および窒素酸化物精製装置
WO2007-020968、 特許第5108520号

【請求項 1】一酸化窒素および二酸化窒素を含む原料ガスを降温および／または昇圧させて凝縮三酸化二窒素および／または凝縮四酸化二窒素を生じさせるための凝縮分離工程を含む、窒素酸化物精製方法。

【化 1】



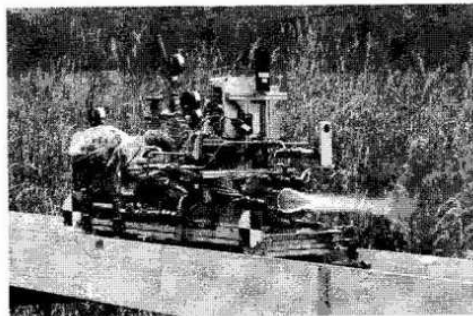
【表 1】

一酸化窒素 (NO) を
蒸留で精製する方法
を開発した。

	分子式	融点 (°C)	沸点 (°C)
一酸化窒素	NO	−164	−152
亜酸化窒素	N ₂ O	−91	−89
三酸化二窒素	N ₂ O ₃	−102	4
四酸化二窒素	N ₂ O ₄	−9	21

デトネーション・ロケットエンジン

日本経済新聞 2016年12月19日



名古屋大学の笠原次郎教授や慶応義塾大学などは、強い爆発によって生じた衝撃波を利用する新しい原理のロケットエンジン＝写真は室蘭工業大学での試験の様子＝を開発した。エチレンなど反応の速い燃料を燃やし、爆発を連続して起こすことで推進力を得

爆発で飛ぶロケット

名古屋大など、衝撃波利用

る。宇宙航空研究開発機構（JAXA）の観測ロケットに搭載し、早ければ2018年夏にも打ち上げる。

新型エンジンは燃料が燃え広がる速さが音速を超す「爆轟（ばくごう）」と呼ばれる激しい爆発を利用する。衝撃波が定常的に生じるように燃料を噴出して爆発させる技術を開発。燃料と酸素を混ぜて燃やす燃焼室の構造を工夫して衝撃波が減衰せずに伝わるようにした。従来のエンジンにある燃焼室の圧力を高める装置が不要になり、小型化する。効率は10%向上するという。

JAXAは宇宙観測などに使うロケット「S-520」で、固体燃料エンジンと新型エンジンを組み合わせる。

特開2009-114998

(22) 出願日 平成19年11月7日 (2007. 11. 7)

(54) 【発明の名称】 パルスデトネーションエンジン

(57) 【要約】

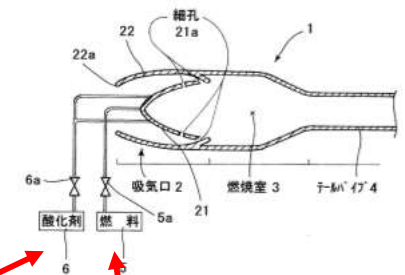
【課題】 空気吸い込み式のジェットモードと、酸化剤噴射によるロケットモードの2つのモードに切り替えできるパルスデトネーションエンジンを提供する。

【解決手段】 吸気口2と燃焼室3とテールパイプ4を連ねた流路を備えるとともに、燃焼室3へ燃料を供給する燃料供給装置5、5aを備えたパルスデトネーションエンジン1において、燃焼室3へ酸化剤を供給する酸化剤供給装置6、6aを付設して構成する。

(71) 出願人 507368951

PDエアロスペース株式会社

愛知県名古屋市緑区有松町大字有松字橋東南26番第4番地



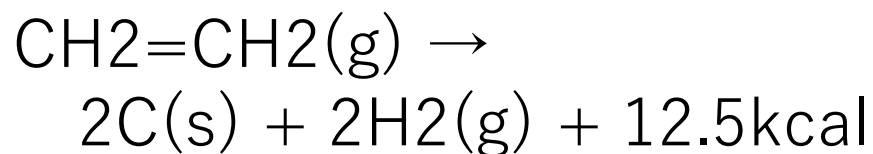
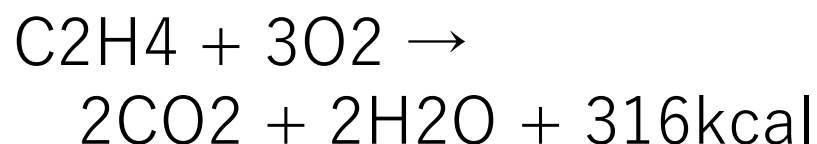
例えば、酸化剤に酸素、燃料にエチレン

利点

燃料供給に押し込み圧力がいら
ない
エンジンにスロート部分がいら
ない

エチレン-酸素-窒素系の爆発範囲

爆鳴点



爆鳴点？

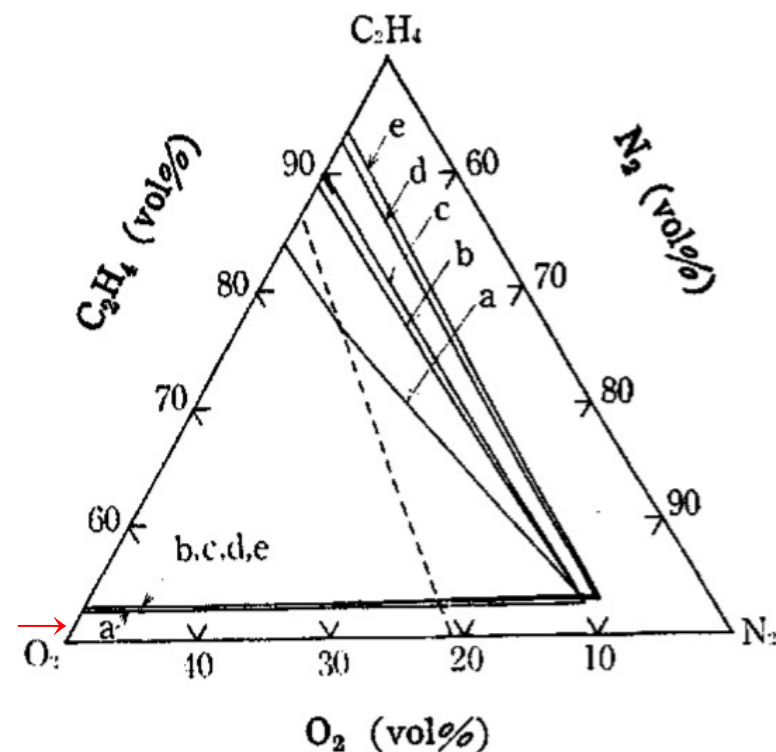


図9 エチレン-酸素-窒素3成分系爆発限界図(2)

a : 1 kg/cm², b : 5 kg/cm², c : 10 kg/cm², d : 30 kg/cm²,
e : 50 kg/cm²

エチレンの爆発限界に及ぼす圧力の影響
工業化学雑誌 69巻第4号 (1966)

爆発性化合物の性質

化合物	発火点 ℃	生成熱 kcal/mol	爆発熱 kcal/kg	爆速 m/s	落槌感度 Nm	合成年 西暦
ニトログリセリン	222	-88.4	1580	7700	0.2	1846
ニトロセルロース	230	-200	1030	7300	3	1832
ピクリン酸	322	-52.1	810	7260	7.4	1742
トリニトロトルエン	475	-15.1	1020	6930	15	1863
硝酸アンモニウム	-	-87.3	630	1100-2700	>50	
雷こう(雷酸水銀(II))	210	63.0	410	5400	1-2	

※ 硝酸アンモニウム NH_4NO_3 融点170℃、210℃で分解

爆発性化合物の分解反応式

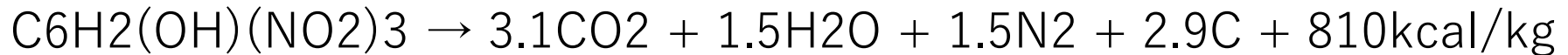
黒色火薬



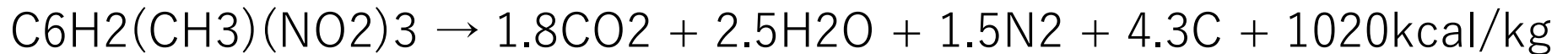
ニトログリセリン



ピクリン酸



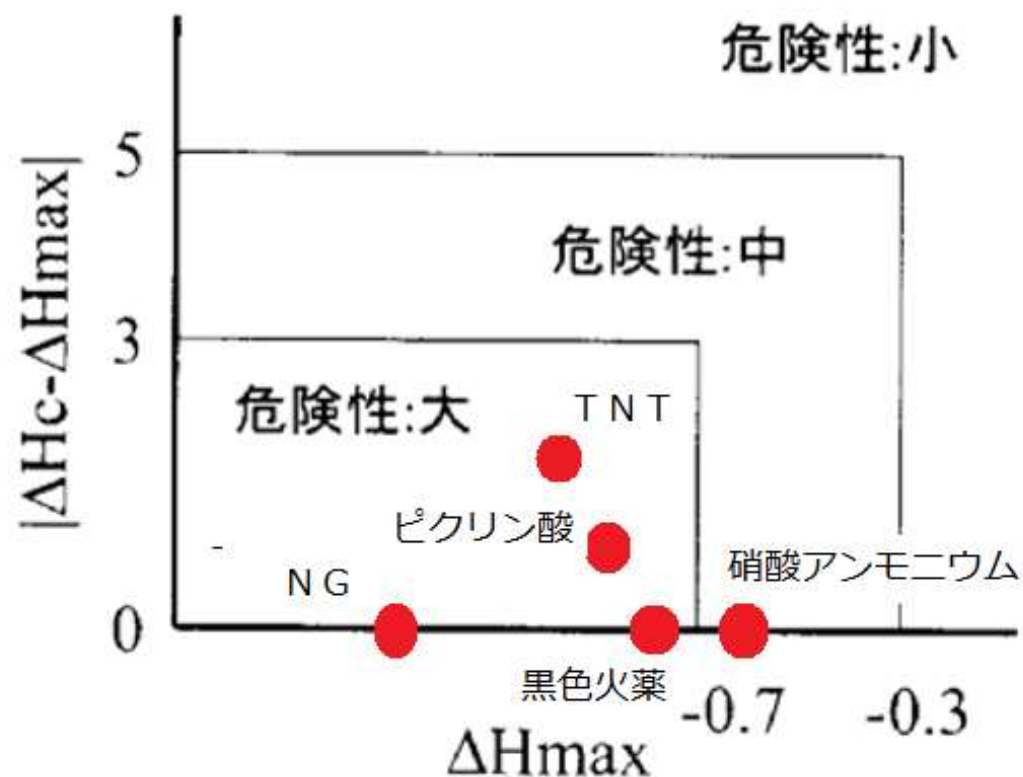
トリニトロトルエン (TNT)



硝酸アンモニウム



爆発危険性の推定方法



物 質	ΔH_{max}	$ \Delta H_c - \Delta H_{max} $
黒色火薬	-0.75	0
ニトログリセリン	-1.58	0
ピクリン酸	-0.81	1.19
トリニトロトルエン	-1.02	1.78
硝酸アンモニウム	-0.63	0

※ 黒色火薬は混合物

ΔH_{max} 最大分解熱 kcal/g ΔH_c 燃焼熱 kcal/g

火薬に関する事故例（初期のもの）

オランダ デルフト大爆発（1654年）

火薬庫に蓄えられていた40tの火薬が爆発、市街の大部分が破壊され、約1,200人が死亡し、1,000人以上の負傷者が出た。

大阪城大爆発（1660年）

焰硝蔵（火薬庫）に落雷、火薬82tが爆発し天守や御殿などが損壊、家屋千数百棟が倒壊、32人が死亡。

イタリア ブレシア・聖ナザロ教会爆発事故（1769年）

聖ナザロ教会に落雷、通廊に保管されていた80トンの火薬に引火して爆発、都市の1/6が破壊され、3,000人の死者を出す大事故となった。

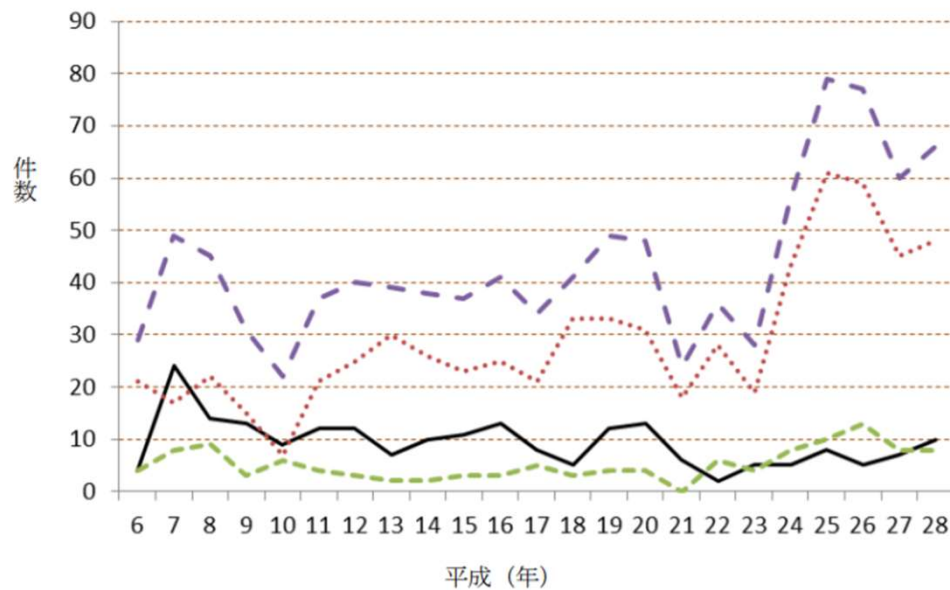
ギリシャ ロドス島騎士の宮殿爆発事故（1856年）

騎士団長の居城とされた宮殿に落雷、地下火薬庫が爆発し4,000人が死亡。

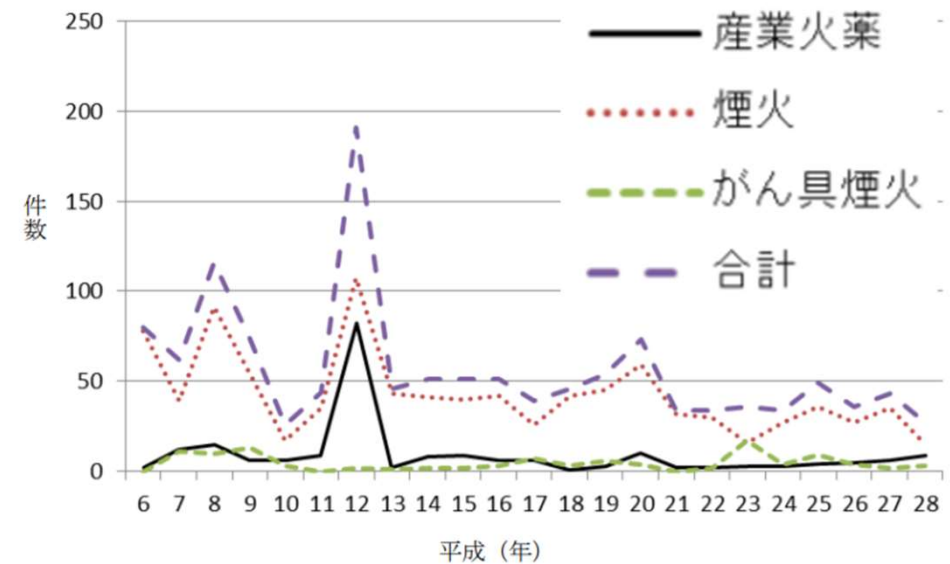
人によって引き起こされた核爆発以外の大爆発一覧（Wikipedia）

火薬類による最近の事故（日本）

煙火 = 花火



事故件数の推移



死者数の推移

平成28年度火薬類事故防止対策事業報告書（全国火薬類保安協会）

硝酸アンモニウムのかかわる事故

ドイツ　オッパウ大爆発（1921年）

4,500tの化学肥料を貯蔵していたサイロが爆発し、560名が死亡、160名が行方不明、2,000名以上が負傷した。爆発の規模はTNT火薬で1-2kt程度と推定され、被害は周囲30kmに及んだ。

吸湿して固化した約4500トンの硫硝安混成肥料（硫酸アンモニウムと硝酸アンモニウムの1:2（モル比）複塩）の一部をダイナマイトで発破して崩す作業をした際、爆発が起きた。発破作業は大爆発が起こるまでに約3万回、事故なく行われてきた。

硝酸アンモニウムのかかわる事故

ベルギー テッセンデルロー肥料工場爆発事故（1942年）

肥料工場で、野積みされていた塩化カリウムの山をダイナマイトで崩そうとして誤って硝酸アンモニウムの山を爆発させてしまった事故。**硝酸アンモニウム150トン**が爆発し、工員と市民合わせて189人が死亡した。

テキサスシティ大災害（1947年）

港で汽船が爆発した。この船には**8,500tの硝酸アンモニウム**が積まれており、爆発により581名の死者と5,000名以上の負傷者が出た。

硝酸アンモニウムのかかわる事故

北朝鮮 龍川駅列車爆発事故（2004年）

龍川駅で石油と硝酸アンモニウムを積んだ貨物列車同士が衝突し、大爆発（TNT換算で推定800t相当）が起こり、龍川駅を中心に半径約2kmが被害を受けた。死者150名以上、負傷者1,200名以上（3,000名以上との説もあり）となった。

テキサス州肥料工場爆発事故（2013年）

テキサス州で発生した大規模爆発。死者15人、負傷者300人以上。工場は270tの硝酸アンモニウムを保管していた。爆発によってマグニチュード2.1の地震が発生し、事故現場には30メートルにも及ぶ巨大なクレーターが形成された。

硝酸アンモニウムのかかわる事故

天津滨海新区倉庫爆発事故（2015年8月）

国際物流センター内にある危険物倉庫で発生した大規模爆発。死者165人、行方不明者8人、負傷者798人の惨事となった。

天津爆発事故の調査報告書（「化学業界の話題」より）

爆発の原因については、不適切に保管された可燃性の強いニトロセルロースの保湿剤（エタノール）がなくなったため乾燥し、気温の上昇で自然発火し、近くのコンテナの硝酸アンモニウムなど他の物質の爆発を引き起こしたとしている。コンテナヤードには合計111種 11,384トン、うち硝酸アンモニウム 800トン、シアン化ナトリウム 681トン、ニトロセルロース類229トンを保管していた。

硝酸アンモニウムのかかわる事故 関連

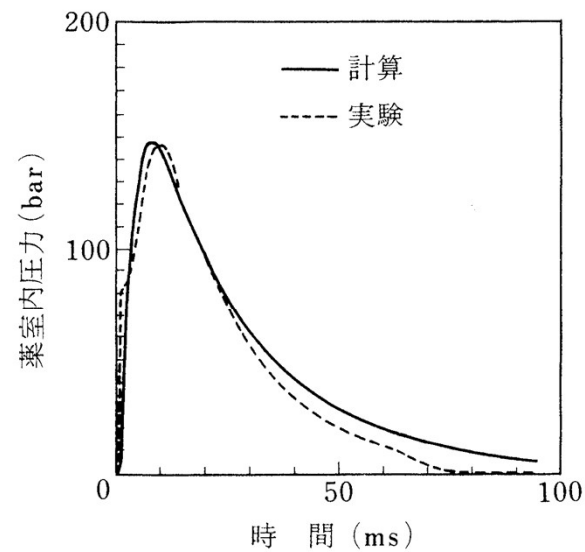
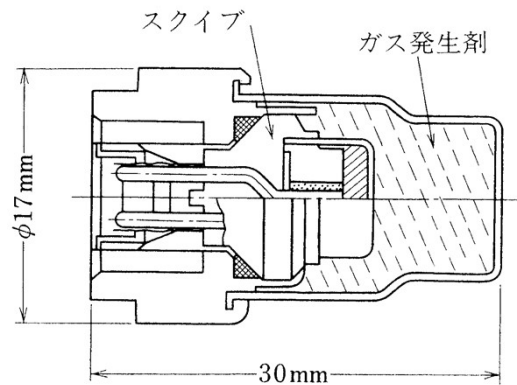
アメリカ ペプコン大爆発（1988年）

ロケット燃料工場で火災が発生。チャレンジャー事故によるスペースシャトル計画凍結のため、出荷されずに工場建物内に保管されていた過塩素酸アンモニウム3,900トンが乾燥過程において炎上爆発し死者2名、負傷者372人の被害を出した。マグニチュード3.0～3.5の規模と観測され、工場から16km離れたラスベガス市街地にも被害を及ぼした。

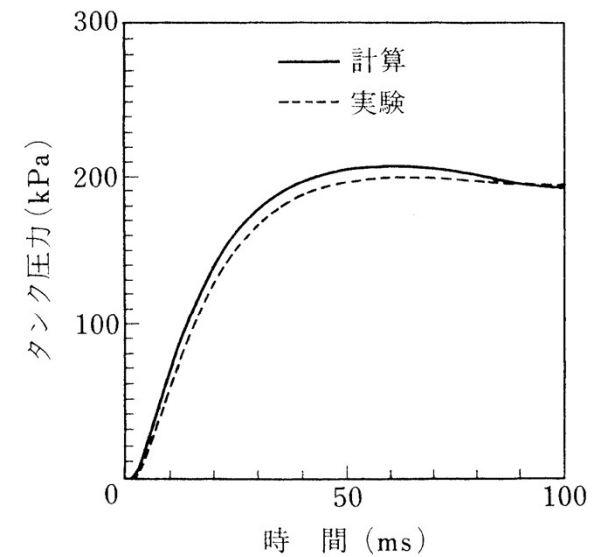
150℃で分解開始、400℃で発火



エアバッグの構造と圧力



薬室内の圧力展開



60 l タンク内の圧力展開

エネルギー物質ハンドブック 第2版 p 327

日本特許調査 (特許庁ホームページ)

タカタ×エアバッグ 1391件、タカタ×PSAN 0件

タカタ×(エアバッグ+インフレーション)×(硝酸アンモニウム+硝安) 0件

タカタ エアバッグとリコール (Wikipedia)

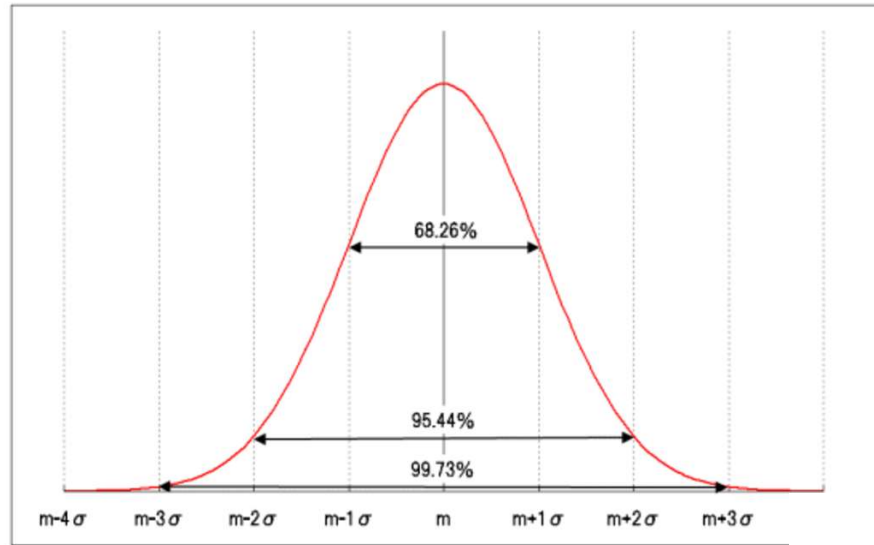
2008年頃より重要部品である、膨張ガスを発生させるインフレーター関連の不具合が相次いで判明、米国とマレーシアでは破裂したインフレーターの金属片により死亡事故も起きている。

ロイター 2014年10月22日

メキシコに北米市場向けインフレーターのほぼ全量を生産する自社工場がある。この工場では2001年以降、**溶接やさびなどの欠陥**も含め、製品の不良につながる危険がある様々な問題が記録されていた。

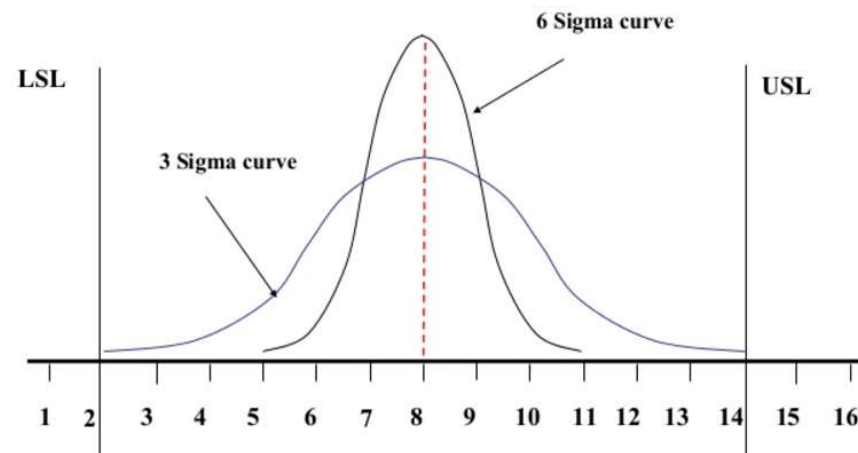
2001年から2003年の間に少なくとも45件のインフレーター製造上の問題が起きている。2002年には、出荷したインフレーター**100万個の中に60から80ほどの欠陥品**がみつかった。それはタカタが品質管理上の上限としている数量の6倍から8倍にもなる水準だった。

2005年には、米国のエンジニアリングコンサルティング会社が溶接の不良があったことを見つけた。さらに、**溶接が不十分なインフレーターが誤って出荷**されたことも明らかになった。



- $\pm \sigma$ 68.27%
- $\pm 2\sigma$ 95.45%
- $\pm 3\sigma$ 99.73%
- $\pm 4\sigma$ 99.99%
- $\pm 5\sigma$ 99.9999%
- $\pm 6\sigma$ 99.999999%

3 Sigma Vs 6 Sigma



タカタ製エアバッグ・インフレーターに係るリコールの更なる改修促進について

～リコール対象車をご使用の皆様へ、国土交通省からのお知らせ～

タカタ製エアバッグ・インフレーターに係るリコールについては、平成21年以降に届出され、その対象台数は 1, 260万台に達しており、現在のリコールの改修状況は3月末時点で54%となっています。

米国等においては、これまで関連する事故で少なくとも8人が死亡しています。日本国内においても、6件の事故が確認されており、昨年10月には、リコールの改修が終わっていなかった車両において負傷事故が発生しています。

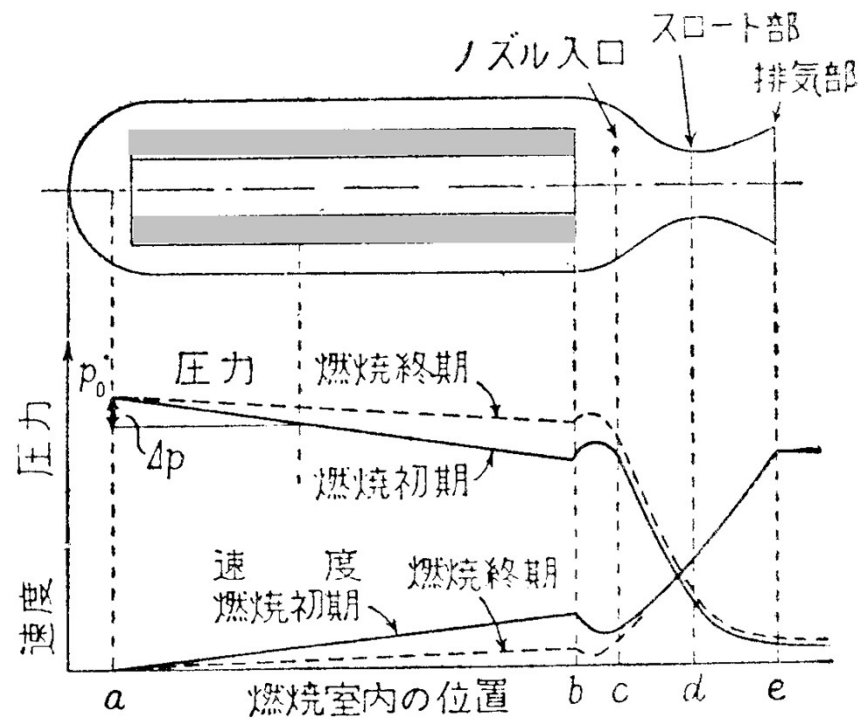
※ 2015年5月 米運輸省に対して全米で約3,400万台のリコール（回収・無償修理）を行うと合意。

吸湿後の破裂は「分からなかった」 硝安“悪玉論”にタカタ技術者が語る
Automotive 2015年12月10日

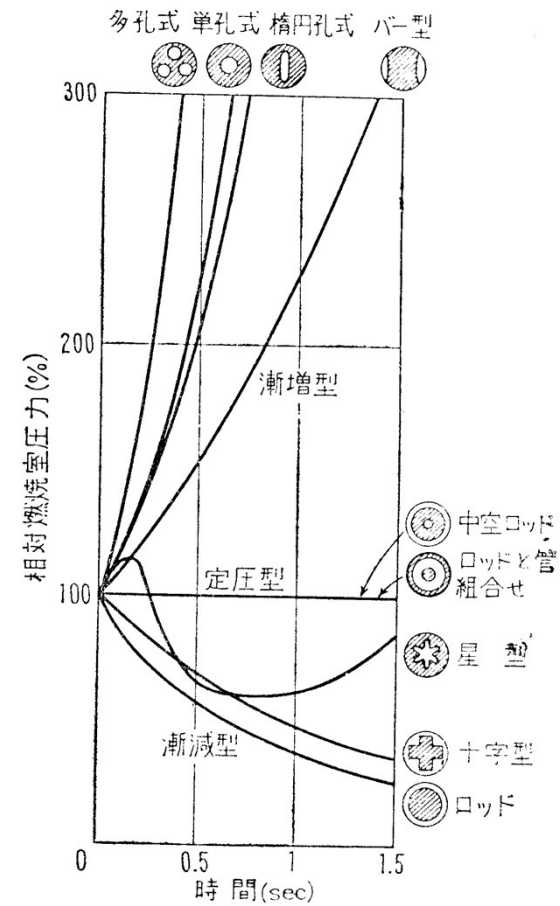
硝安は温度で体積が変わる相転移。エアバッグが異常破裂する可能性は高。
タカタが開発したPSANは、相転移を抑えた「相安定化」を実現。

化合物	硝酸アンモニウム	相安定化硝酸アンモニウム (PSAN)
主な用途	硝酸油剤爆薬 (ANFO)、ロケット用固体推進剤の酸化剤、窒素肥料	インフレーターのカス発生剤
製造法	硝酸とアンモニアの化学反応	硝酸アンモニウムと硝酸カリウムの混合液から造る共晶体を再結晶
相転移	−18、32、84、125℃で相転移し、結晶構造が変わる	119℃以下では結晶相が安定する
吸湿性	高い	高い

燃烧面積変化と圧力



管状グレインの燃焼における圧力，速度の変化

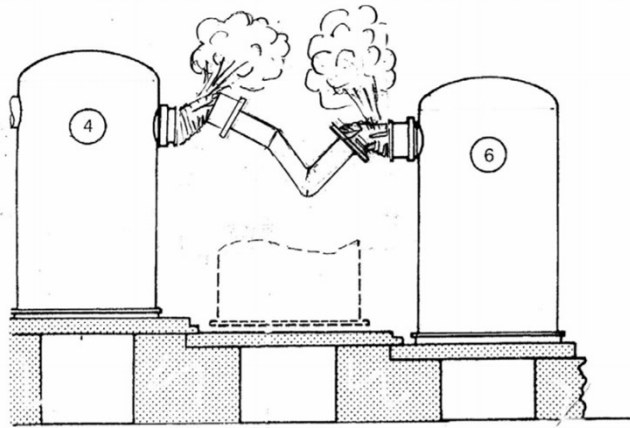


各種グレインの形状による圧力-時間曲線 (計算値)

世界三大化学事故を思い起す年 西川康二
安全工学 Vol.53 No.3 (2014)

1) イギリス フリックスボローの事故 1974年

6基直列の反応器の1つを修理中に、その反応器をバイパスする仮の配管を取り付けて操業を再開したところ、その太さ50 cmもある応急の仮配管が破損し、大量の可燃性気液混合物が噴出して巨大な蒸気雲となり、それが着火して大爆発（TNT爆薬15トン相当）となった。工場内で死者28人と負傷者89人、工場外での負傷者も多数。



ナイロン6の原料であるカプロラクタム製造工程。第5反応器側板に応力腐食による亀裂（2m）が生じ、シクロヘキサンが漏洩しているのを発見。プラントを停止した。

工場再開を急ぐため、第5反応器を撤去し、第4と第6反応器を、段差のため2ヵ所で折れ曲げたバイパス管で短絡させて接続した。

本来28インチ管とすべきところを、工場で折れ曲げ製作可能な20インチ管で、各反応器に付いているベローズに接続し仮設の足場で支持した。

プラントを再稼動した。このバイパス管が破壊、シクロヘキサン蒸気約40～50トン（8.8kg/平方cm、155℃）が漏洩した。

50秒後、近くの水素プラント付近で（推定）着火、大規模蒸気雲爆発が発生した。直径約160mにもおよぶ巨大なファイアボールが見られた。

～フリックスボローのナイロン原料工場での爆発(1974)～ 失敗百選

（２） イタリア セベソ（農薬工場）の事故 1976年

化学反応後加熱蒸留して製品を抜き出した。残った残留物を水で薄めて冷やす手順を作業員が怠ったまま帰宅した。無人のプラントで、温度が高いままの残留物が異常反応を起こし、温度圧力の上昇によって安全板が破れ内容物が上空に噴出した。この放出物には、分解しにくく生物の体内に蓄積しやすい猛毒のダイオキシン類が含まれており、広い範囲に拡散して地上に降り注いだ毒物が、畑や牧草地を汚染した。



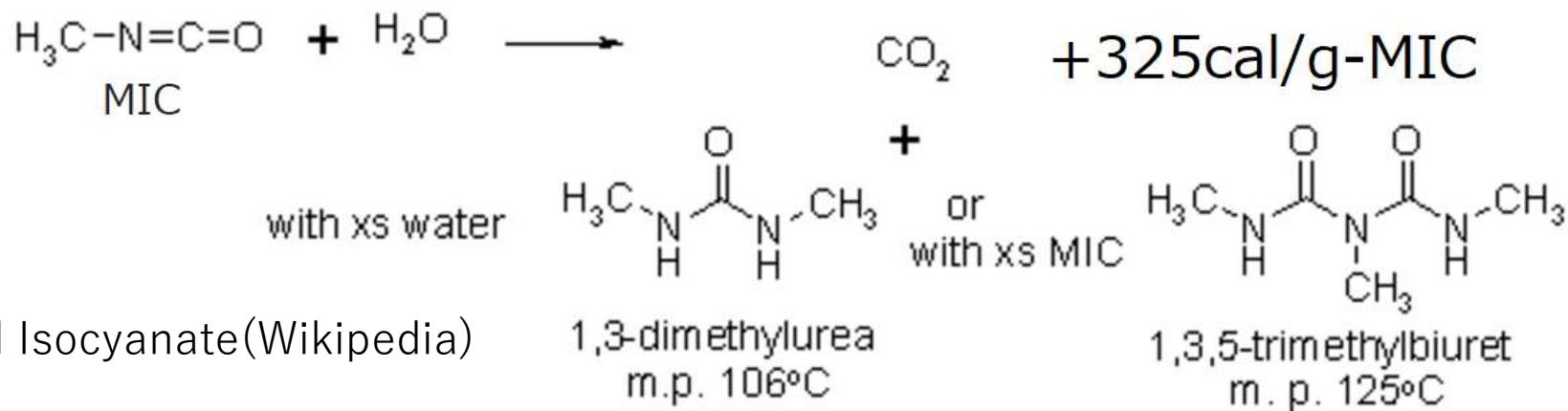
ダイオキシン LD50
モルモット 0.0006 mg/kg
青酸カリの1万倍、サリンの17倍
イヌ 3 mg/kg
ハムスター 5 mg/kg
人間は、イヌやハムスターより強い

推定30～130 kgものダイオキシンが周辺数kmの範囲の住宅地区に飛散しました。事故の当日中に、家禽やウサギなど3,300羽の動物が死亡した。17,000人の住民の血中ダイオキシン濃度は、通常の2,000～5,000倍にも跳ね上がりました。最大22億人分(モルモットでの数値)のダイオキシンが、狭い範囲に降り注いだこの事故で、事故直後の死者は1人も出ていません。198人の住民の出生例のうち、ヒトの奇形児は0人であったそうです。

ダイオキシンの科学 <http://sekatsu-kagaku.sub.jp/dioxin-science.htm>

（３） インド ボパールの事故 1984年

設備の整備不良とルールが守られぬことが重なって、液化毒性ガス貯槽に水が混入して反応し、分解発熱反応による温度・圧力上昇を招き、猛毒のガスが逃し弁と機能を停止していた除害装置を通して空中に放出され市中に拡散した。それを吸い込んだ多数の市民（3787人、2週間以内に8000人の数字もある）が急性中毒で亡くなった。またそれ以上に後遺症に悩む被害者も数多い（推定10万人以上）という。



Methyl Isocyanate(Wikipedia)



非常に毒性が高く、0.4 ppm 程度を吸引、経口摂取、または接触した場合、咳、胸部疾患、呼吸困難、喘息などの症状があらわれ、あるいは眼、鼻、喉、皮膚に損傷を受ける。21 ppm 以上の高濃度にさらされた場合、数時間後に肺水腫、肺気腫、肺出血、気管支炎などが起こる可能性があり、死に至る場合もある。

イソシアン酸メチル (Wikipedia)

化学の歴史

爆発のいろいろ

粉塵爆発 ガス爆発 炭鉱爆発

爆薬・火薬（含花火）の爆発

静電気による爆発 混触反応

化学反応の暴走（非定常作業時）

危険性評価試験

労働安全衛生法とHAZOP

硝酸アンモニウムの性質と用途・そして事故