

災害調査報告書

フッ化水素回収ライン修理中に
発生した爆発災害

(要約版)

労働安全衛生総合研究所

要旨

フッ素化工場のフッ化水素回収ラインの修理作業中に、爆発災害が発生し 4 名が死傷した。原因物質は有機物をフッ素化する際に発生する水素である。フッ化水素（フッ酸とも呼ばれる）が回収ラインに残った状態で、ラインを停止したため、フッ化水素が回収ラインの水に溶解込み、発生した負圧によって、ラインに穴が開いたことから空気が流れ込み爆発性混合気を形成した。修理にバーナーを利用したことから水素に着火し、爆発に至った。再発防止対策としては、水素濃度の低減を十分に行い、作業者に水素が存在している可能性を確実に伝え、バーナー等の裸火を用いないことが挙げられる。

1. 災害の概要

事故の形態:爆発災害

爆発起因物質:水素(推定)

爆発した装置:フッ化水素回収塔

物的被害:ポリプロピレン(以下 PP と略記)タンク 5 基(図 1, 図 2)破損

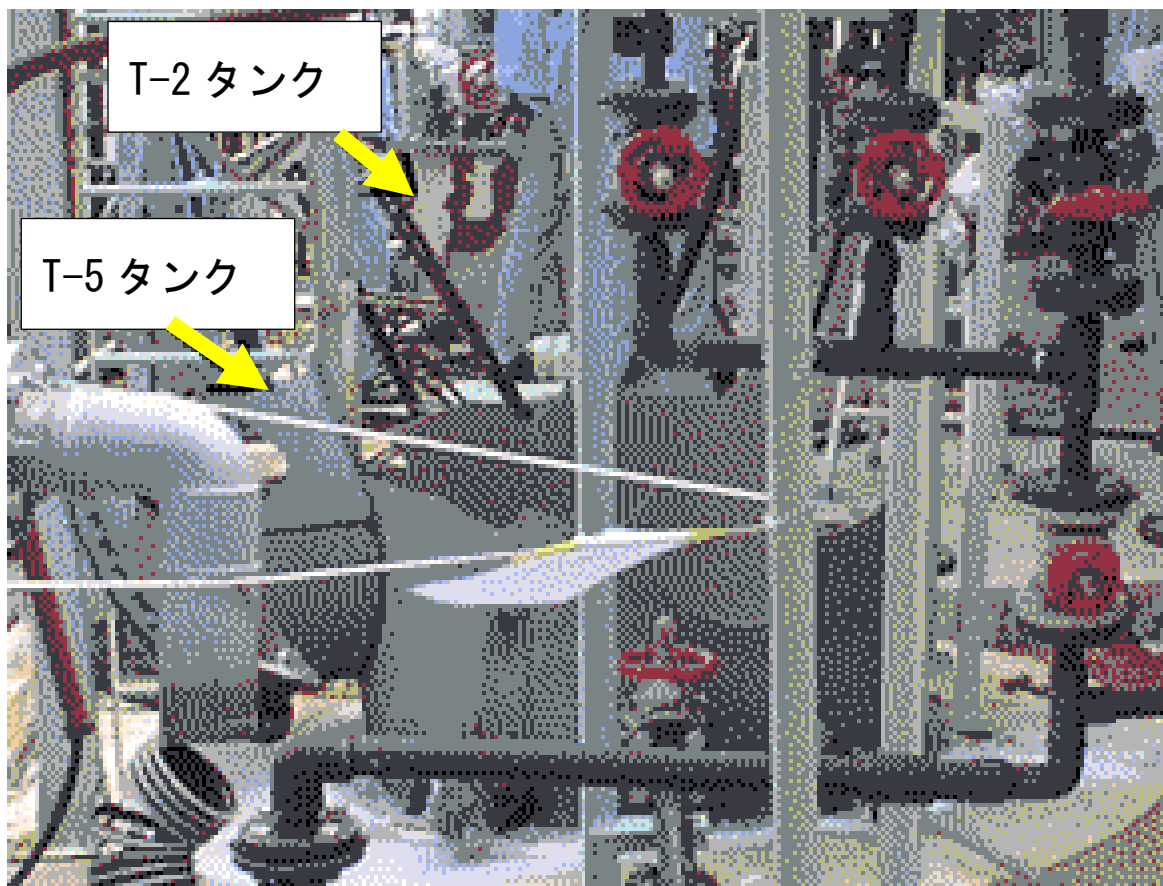


図 1 T-5 タンクから T-2B タンク方向

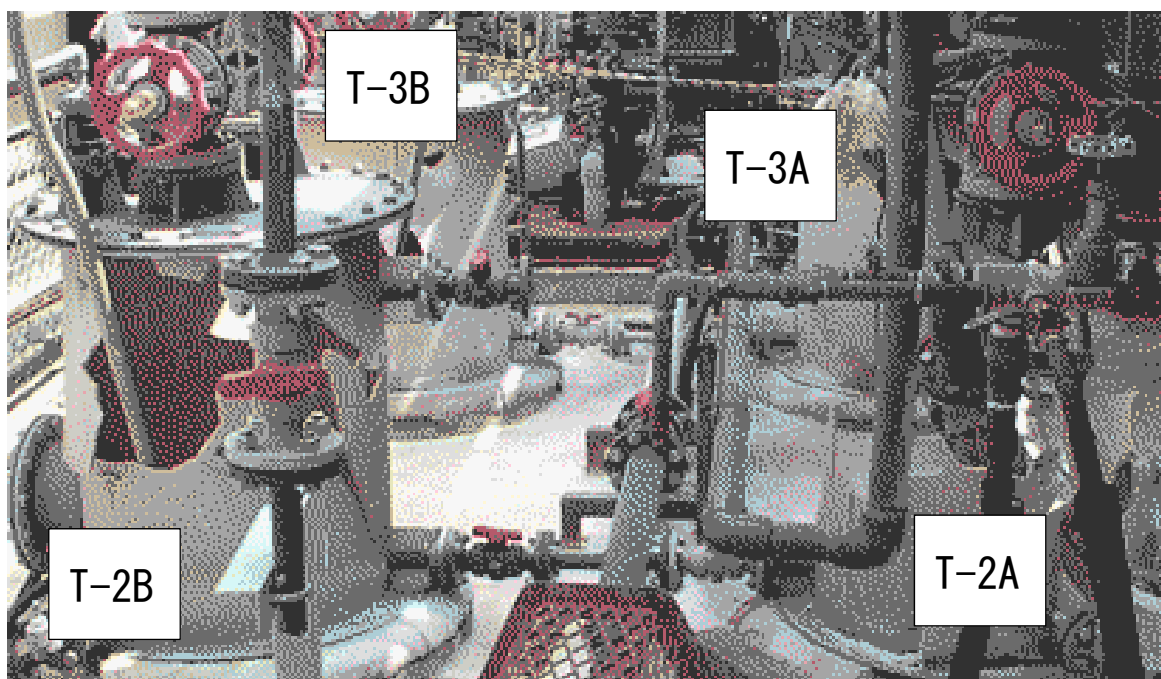


図 2 タンク(手前右 T-2A, 手前左 T-2B, 奥右 T-3A, 奥左 T-3B)

2. 災害発生前の作業状況

当該プラントは、アルキル・スルホニル・クロライドから水素原子と塩素原子を無水フッ化水素によって、電気化学的にフッ素置換するためのものである。反応容器である電解槽からは、原料フッ化水素の蒸気、副生成物の水素、及び電極端子周辺からフッ化水素を除くために吹き入れる窒素が、ガスとして排出される。災害が発生した設備は、その排出ガスに含まれるフッ化水素を水に溶かすことにより回収し再利用するための回収塔の下部にある、T-5と呼ばれているPP製タンクとその周辺である。プラント内は2つの系統に分かれており、電解槽を2つ持つ1系と、3つ持つ2系とがあり、通常は別々の製品を作っている。2つの系統からの排出ガスはT-5タンク前で合流し、以降回収塔、排気処理ラインを共有している。

当該設備は災害発生10日前から休止し、災害発生当日に2系の稼動を再開したものであるが、稼動直後(午前9時半頃)、T-5に排出ガスを導入するPP配管のフランジ近くから白煙が漏れ出しているのを担当者が発見した。白煙の原因は、以前ひび割れを修理したPP配管の部分のピンホールであった。このため午前10時頃、同工場内にある関連会社に修理の依頼が行われた。依頼を受けた関連会社では、午前10時5分頃担当者が工事下請けの社長と作業員1名とを同行し現場に到着、現場にいたプラントの所有会社の担当者2名と合わ

せ計 5 名で状況の検討を行った。

その結果、ピンホールの箇所は、以前補修を行った部分であり再度補修することは出来ないため、当該部分をフランジも含めて交換することになった。

すぐさま、工事下請け会社社長と同社作業員は、交換するフランジと配管の部分を作成するため、構内の自社加工場へ向かった。

その後製作した部品により修理作業をしていたところ、11時25分頃 T-5 タンクが爆発し、爆風及びタンク内のフッ化水素等を浴びて作業員 4 名が化学火傷を負って被災した。

事故の原因は、新たに製作したフランジを配管部分に取り付けるとき、T-5 タンクの側配管及び新たに作成したフランジの配管部分を加熱して柔らかくしようとして使用した、携帯型ガスバーナ(内容積 200g の LPG ガスカートリッジ式)の火がタンク内の水素ガスに引火したものと考えられた。

3. 災害状況及び推定される災害原因

3. 1 容器の強度と推定爆発圧力

爆発した容器を材料力学でいう円筒容器とみなして、容器の強度を推定する。いま、爆発圧力を P 、円筒容器半径を r 、円筒容器外壁の肉厚を d とした場合、円周方向に rP/d の応力が働く。この応力が材質から決まる引張強さを超えたとき、破壊が起きる。したがって、破壊が起きる最低圧力は、引張強さ σ として $P > d\sigma/r$ となる。

ポリプロピレンの代表的な引張強さとして 35MPa を使い、T-5 タンクの寸法(厚さ 6mm、半径 469mm)で計算すると、容器が破裂する最低圧力は 0.45MPa となる。

同様に T-2A タンク(厚さ 6mm、半径 315mm)について計算すると、0.67MPa、T-5 から T-2A の配管に用いられている、破壊されなかった内径 3 インチの配管(厚さ 6mm、半径 38mm)の場合は 5.5MPa となる。

したがって破壊の状況から、少なくとも 0.45MPa 程度の爆発が T-5 タンクに発生し、配管を伝ばして T-2A 内で 0.67MPa を発生する爆発が起きた可能性がある。

3. 2 爆発の起因物質

当日用いていた原料のオクタン・スルホニル・クロライド($C_8H_{17}SO_2Cl$)の沸点は約 140℃、引火点は 139℃で、運転温度(-15℃)に比して高い。したがって不純物濃度も低いため気化して T-5 タンク内へ流れる量は極めて少なく、爆発の大きさを評価する上で無視して良い。生成物のペルフルオロ・オクタン・スルホニル・フロライド($C_8F_{17}SO_2F$)は、沸点が 154℃であり、フッ化物であり可燃性はない。

爆発したと考えられる T-5 タンク内には、他のプロセスからの混入や操作ミスなどの異常は確認されておらず、電解槽からの排出ガスと水以外のものは存在していないと考えられる。そして、修理前に窒素による T-5 タンク内のガスの入れ替えが行われなかったため、電解槽から排出されたガスが残留していた可能性が高い。したがって爆発の主たる原因物質

は、排出ガス中に含まれている水素であると考えられる。

水素が爆発するためには、支燃性ガス(空気)が必要である。排出ガスに含まれていたフッ化水素は水に非常に良く溶けるため、その減少分により PP 配管の開口部を通じて T-5 タンク外の空気が吸引され続けていたと考えられる。

また、災害発生時における T-5 タンク周辺のバルブ開閉状況から、T-5 の上流側のバルブは閉鎖されていたが、T-5 下流側のバルブは閉鎖されていなかったことが確認できる。プラントは、電解槽内では大気圧から+150mmAq(=約 1.5kPa)の正圧で、F-1A, B の排気ファンの寸前では若干の負圧で運転されており、そのため T-5 周辺は若干の負圧になっていた可能性もある。

以上二つの原因から、空気が T-5 タンクに流入し得た可能性があり、水素と空気の混合気が形成されていたと考えられる。

T-5 から T-2A への配管は T-2A 内部で 100mm 水面下に沈めて設置されていたが、約 1kPa の圧力差があれば T-5 からの流入は可能である。1kPa は 1vol%相当のフッ化水素が溶解することで得られる負圧であるため、やはり T-5 経由で空気が流入した可能性がある。

3. 3 最大爆発圧力の推算

プラント所有会社の資料による排出ガスの成分内訳は、表 1 の通りである。理想気体の式に基づいて温度圧力をそろえて補正を行った排出ガスの成分濃度も、表 1 に示した。

表 1 製品開発段階の排出ガス流量組成とその濃度補正值

成分	水素	窒素	フッ化水素
流量組成	5.4 m ³ /h (0°C 1atm 換算)	1 m ³ /h (15~25°Cの実測)	9.19 kg/h(推定量)
補正した成分濃度 (vol%)	32	6	62

図 3 は、フッ化水素の水への溶解量と空気の流入量が不明であるため、その二つをパラメータとして定容断熱燃焼の計算を行った結果である。計算には、初期値として平均気圧 1005.5hPa と回収塔運転温度 45°C を用い、表 1 の濃度を基にフッ化水素は表 1 の補正值を最大値として、全量溶解したと仮定した場合までを行った。図中の太い二点鎖線は、T-5 を破壊しうる最低爆発圧力を示す。空気濃度が低い場合フッ化水素の濃度にほとんど関係なく、空気濃度が上昇するにつれて爆発圧力が増大する。空気が 27vol%以上流入した時点で T-5 を破壊できる爆発圧力を示している。T-5 タンク容積 700 リットルの内、気相は 400 リットル程度であったと考えられ、その 27vol%は 108 リットルに相当する。

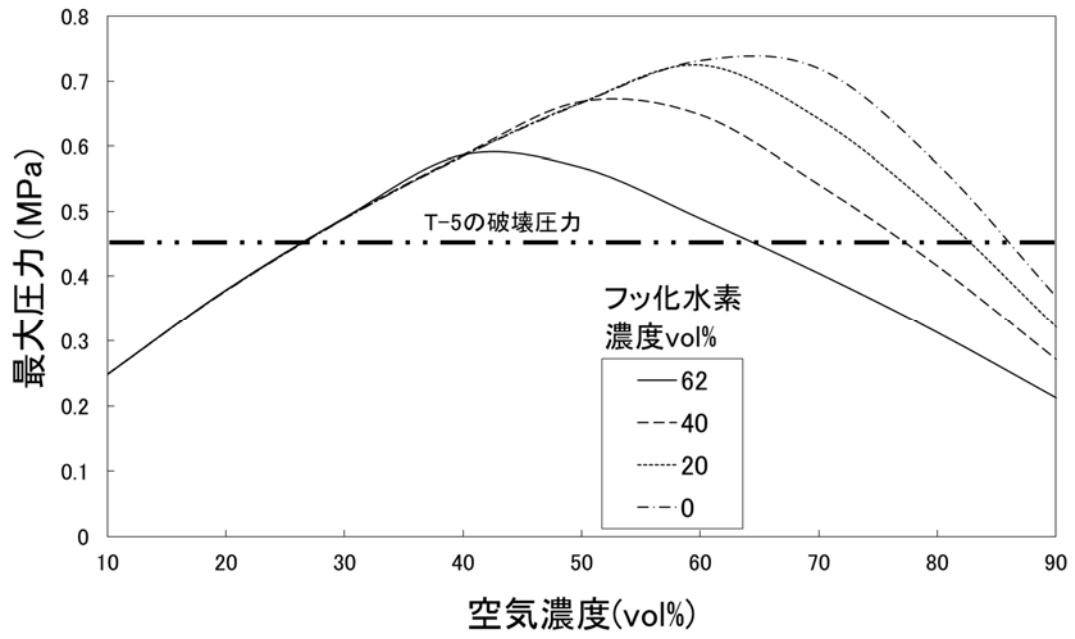


図3 フッ化水素と空気の量の違いによる定容断熱燃焼時の爆発圧力

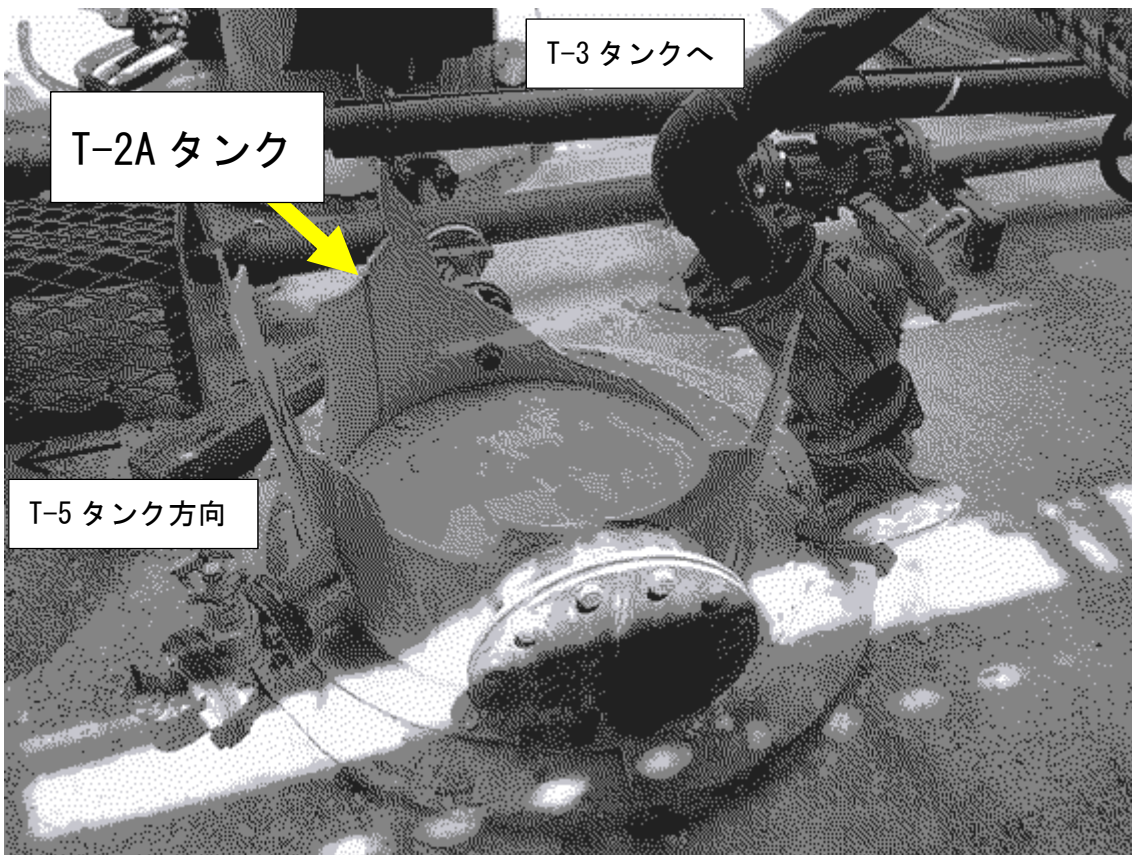


図4 T-2A タンク

T-2A に関してはかなり低い位置で T-5 と反対側の面が失われており(図 4), T-5 と T-2A の中間にあるパイプに損傷がないため(図 2)飛散物による破壊とは考えにくいものの、否定はしきれない。他に空気の流入口がないため T-5 よりも空気濃度が低かったと考えられるが、それでも 50vol%程度が流入していれば、爆発によって破壊される範囲に入りうる。

もう一つの可能性として、爆ごうも考慮すべきである。回収塔には循環する水(フッ化水素)と流れる気体との接触面積を増やすために、指先大のポリプロピレン製の充填材が入っていた。このような障害物があると、燃焼の伝ば面は乱されて未燃物と高温で反応しているガスとが混ざりやすくなるため、燃焼の伝ばが加速される。その場合、燃焼とそれに伴う衝撃波とが一体化した爆ごうと呼ばれる現象が起こり、その爆発圧力は増大する。図 5 にその圧力を示した。初期条件は図 3 と同じである。図中の太い二点鎖線は、T-2A を破壊しうる最低爆発圧力を示す。この濃度で確実に爆ごうが起きるかどうかは定かではないが、起きたとすれば先ほど示した T-5 を破壊しうる爆発圧力を与える空気濃度よりも低い 19vol%程度でも、T-2A を破壊できる圧力を生じる。

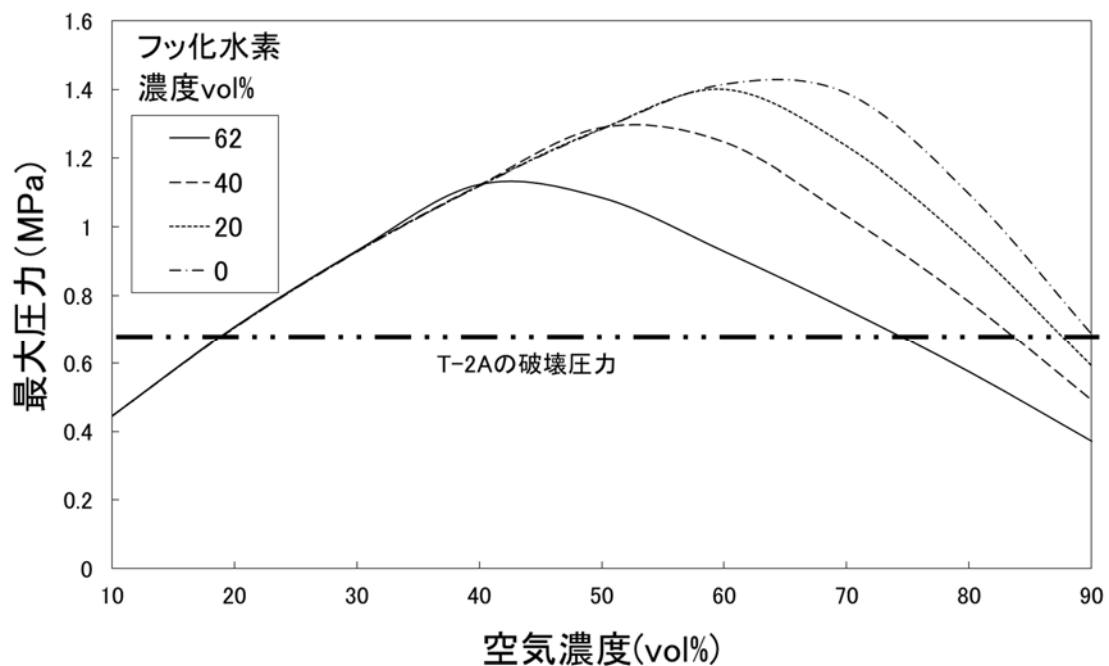


図 5 フッ化水素と空気の量の違いによる爆ごう時の圧力

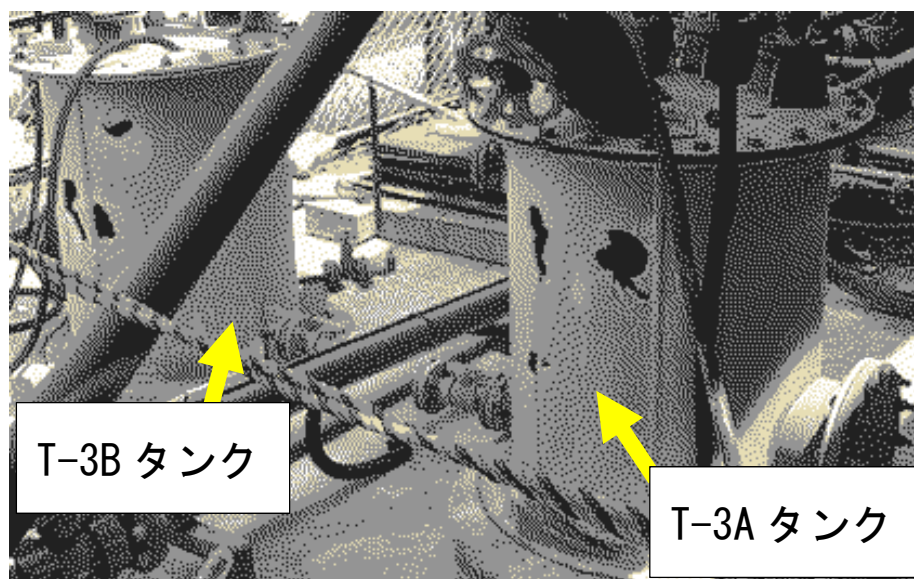


図6 T-3A タンク(右), T-3B タンク (左)

T-2B, T-3B は当日使われておらず、中身のガスも不明であるが、図1 から T-2B の穴がちょうど T-5 方向に貫通しているのが確認できるので、飛散物による損傷と考えられる。T-3B, T-3A のいずれもが、T-5 あるいは T-2A 方向に穴が空いているに過ぎないので、同様に飛散物による損傷と考えられる (図6)。

4. 着火源について

本災害では被災した作業員から、ガスバーナを T-5 タンクへ向けた際に爆発したという証言を得ている。PP 配管の修理に市販のガスバーナを用いていたため、その火が引火した可能性が非常に高い。

5. 災害の発生原因について

まとめとして、以下のシナリオが爆発にいたる状況を説明できる。

- 1) 修理の前に、窒素による T-5 タンク内の気体の入れ替えを行わなかったため、内部に水素を含むガスが残留していた。
- 2) PP 配管切断後、T-5 タンク内のフッ化水素が水分に溶けて気体体積が減少し負圧になったか、T-5 タンクの下流側のバルブが開いていたため排気ファンの負圧に吸引されたかの理由で、空気がタンク内に流入し、爆発可能な混合気を形成した。
- 3) 爆発可能な混合気が形成された状態で、被災者が作業中にバーナーの火を PP 配管回収タンク方向に向けたため、着火し爆発に至った。
- 4) T-2A タンクは T-5 タンクで生じた爆発が配管を火炎あるいは爆ごう波として伝ばし破壊された、もしくは T-5 タンクからの飛散物によって破壊された。

5) T-5 タンクあるいは T2-A タンクからの飛散物により, T-2B, T-3A, T-3B のタンクは破損した。

6) T-5 タンクまたは T-2A に入っていたフッ化水素が周囲に飛散して 4 名が被災した。

6. 再発防止対策について

以下の 3 点が再発防止の観点から徹底される必要がある。

- ・修理前に, 水素濃度が爆発範囲(空気中で 4vol%)未満になるよう窒素での入れ替えを十分行うこと。

- ・水素があり, 爆発などの恐れがある箇所で火気等を使用する場合には, 作業前に水素の有無を検知し, 水素がなくなったことが確認された後で作業させること。

- ・修理にはバーナーを用いないこと。