

ヒドロキシルアミン爆発火災 【2000年6月10日 群馬県尾島町】

古積博（独立行政法人 消防研究所）

小林光夫（東京大学大学院 新領域創成科学研究科）

田村昌三（東京大学大学院 新領域創成科学研究科）

群馬県の南西部の埼玉県と隣接する尾島町で、国道17号線と354号線に接する日進化工株式会社群馬工場で、有名な爆薬 TNT とほぼ同等の爆発威力のあるヒドロキシルアミンという薬品の大爆発があった。

2000年6月10日(土) 18時過ぎに、何の前触れもなく再蒸留塔で爆発が起こり、火災が発生した。爆発の瞬間、爆心地から閃光のような火柱が吹き上げた。被害は工場に隣接する住宅地も巻き込んだ。被災者は死者4名、負傷者58名に達した。負傷者のうち54名が工場付近の住民であった。発災した再蒸留塔は跡形もなく吹っ飛び、工場は壊滅的な大被害を受けた。工場周辺では、建物2棟が全壊し、建物5棟が半壊し、建物285棟の一部が損壊するなどの大きな被害を受けた。



図1 工場見取図

発災した装置は近年半導体の剥離剤や金属表面処理剤などに使われる鉄イオン等の不純物を殆ど“0”にしたヒドロキシルアミンの50%水溶液を製造していた。発災した再蒸留塔では鉄イオン40～50ppb程度の原料の50%ヒドロキシルアミン水溶液を塔底循環線に導入し、50%ヒドロキシルアミン水溶液を蒸発させて、鉄イオン濃度1ppb以下の製品として得

ていた。この時塔底循環液は 50%ヒドロキシルアミン水溶液が濃縮された 80~85%濃度のヒドロキシルアミン水溶液になっていた。塔底循環線の鉄イオン濃度が危険領域に入らないように循環線から一部の溶液が系外に抜出されていた。

この事故は、再蒸留塔下部から塔底循環線にかけて 80~85%の高濃度のヒドロキシルアミン水溶液が何らかの原因で爆発し、それが拡大したものと推測される。高濃度のヒドロキシルアミンは高温になると爆発的に分解する危険性を有し、とくに鉄イオンの濃度が増すと室温付近でも爆発を起こす危険性を持っている。再蒸留塔周辺は完全に破壊され、運転員も死亡したので、爆発原因の完全な解明はできなかった。塔底循環線から緊急抜出し線が分岐しており、バルブで閉止されているためバルブまでの部分が行止り配管となっており、そこでの鉄イオンの濃縮が一つの可能性として示唆されている。

ヒドロキシルアミンによる事故は過去 20 年間に少なくとも 11 件が報告されている。発災社もその危険性は十分に承知しており、それなりの対策を取っていたようであるが、事故に至った。事故後同社は生産を中止した。

前記したように原因は完全には解明されていないし、事故当時は消防法の危険物にも指定されていなかった。しかし、事故後、ヒドロキシルアミン水溶液および塩は消防法危険物である第 5 類自己反応性物質に掲名されている。また、その爆発威力や取扱い数量を考えると、高濃度品の生産施設や取扱い施設は安全対策を講じる必要がある。

1. 事象

発災社は古くから医薬、農薬などに使われるヒドロキシルアミン類を生産販売していた。1982 年からはさらに半導体剥離剤や金属表面処理材に使われる不純物をほぼ“0”にした 50%濃度の水溶液フリーヒドロキシルアミン(商品名)を製造・販売してきた。フリーヒドロキシルアミンは 2 種類の製法で作られる低濃度のヒドロキシルアミン水溶液を 50%濃度に濃縮させ、さらに 50%品に含まれる 40~60ppb の鉄イオンを再蒸留塔にて除去し、鉄イオン 1ppb 以下の製品として出荷される。

再蒸留の方法は塔底に 80~85%濃度のヒドロキシルアミン水溶液を大量に循環させ、原料の 50%品をその循環液に導入させた後に加熱し、部分的に蒸発させて再蒸留塔に張込む。再蒸留塔は真空度 20~30 トールで運転され、供給された 50%濃度品とほぼ同じ濃度の蒸気組成になるように温度制御される。鉄イオンは蒸気圧が殆どないので、飛沫同伴分以外はボトム側に、言換えれば蒸発しない液側に落ち、塔底循環線に蓄積する。塔上部へ上がった蒸気は凝縮器で凝縮され、濃度を調整された後に、フリーヒドロキシルアミンとして出荷される。再蒸留塔回りのフローを図 2 に示す。

塔底循環液はその鉄イオン濃度が危険な濃度まで上がらないように一部分が連続的に抜出されている。管理濃度は 3ppm 以下でほぼ供給液の 4%程度が抜き出されていた。塔底循環線からは温度上昇を検知した場合に、塔底循環液を地下水槽に排出して冷却、希釈させるために循環線下部に排出管が取り付けられている。バルブまで僅か 70~80mm ほどで

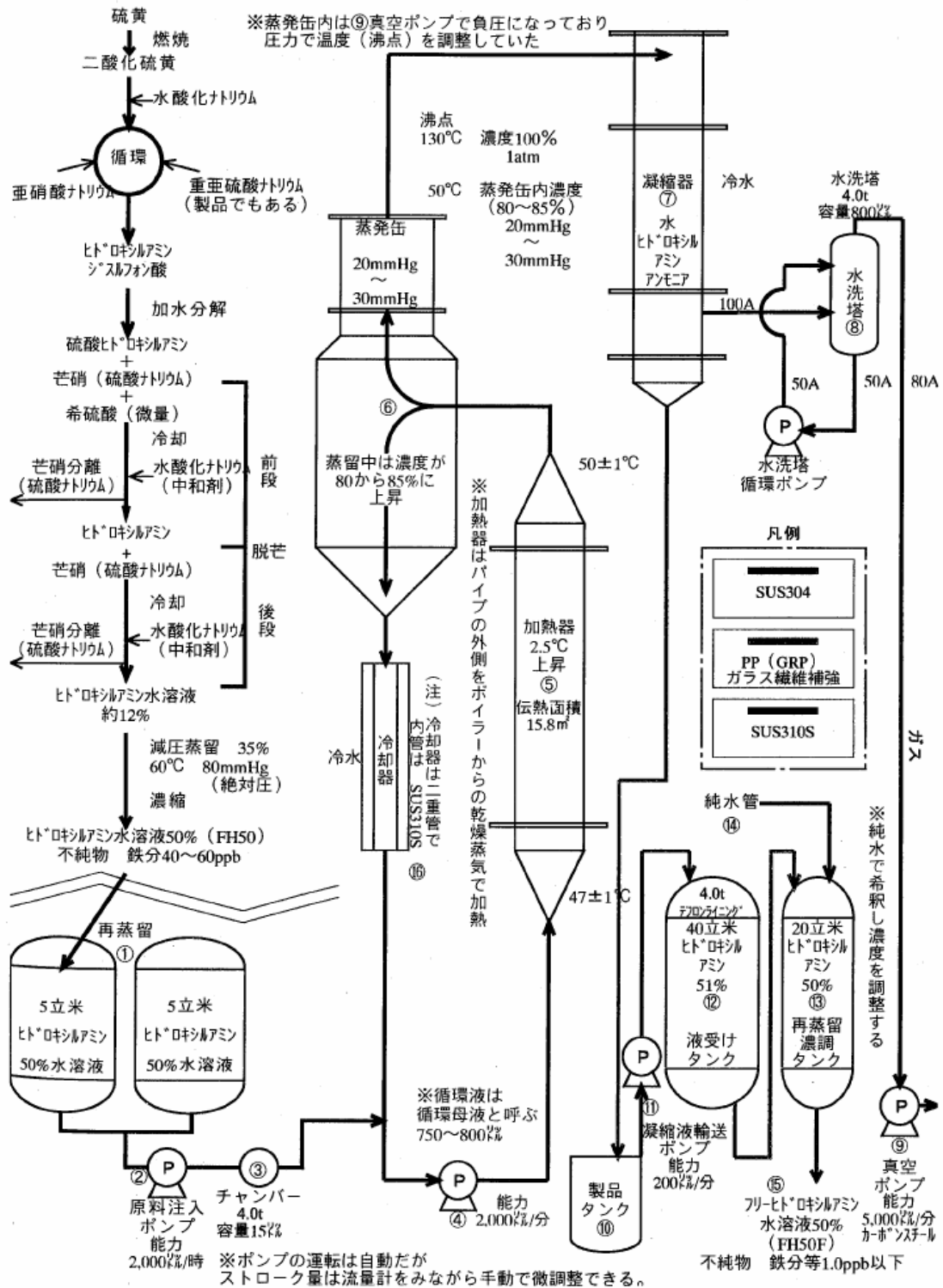


図2 再蒸留塔回りフロー図

ではあるが行き止まり配管でデッドスペースになっていた。そのバルブは創業以来一度も開けられたことはなかった。

事故当日は、再蒸留塔の真空ポンプのオイルが汚れ、再蒸留塔の運転を停止してオイルを交換して17時30分ごろ、運転を再開した。運転再開の手順は80～85wt%の塔底液の循環を開始し、ついで50%溶液の供給ポンプをスタート、真空ポンプをスタートさせた後に、加熱器の水蒸気の供給を開始した。運転再開後約30～40分経過した18時08分に爆発が起こった。

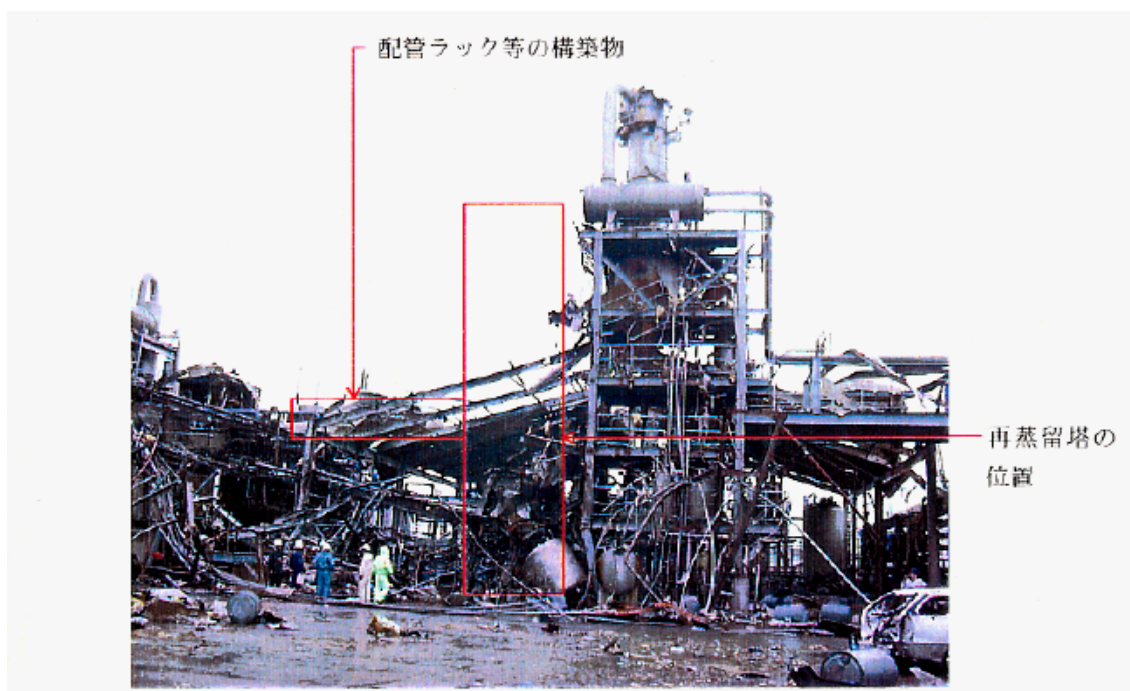


図3 被災後の再蒸留塔近傍

2. 経過

2.1. 当日の経過

13時30分に再蒸留塔の運転停止作業を開始し、14時に運転停止作業を終了した。停止の原因となった真空ポンプの油交換を行った。

15時45分に、運転再開準備を開始し、17時20分から17時30分にかけて運転を再開した。

18時8分に爆発が起こり、真空ポンプのある冷却器付近から大きな音がした。

18時11分に消防が出動し、同じ頃国道の交通が規制された。

23時10分に鎮火が確認された。

2.2. 発災社の歴史

1953年に会社を設立し、塩酸ヒドロキシルアミンの生産販売を行った。

1960年に発災地に新工場を設立した。

1977年に硫酸ヒドロキシルアミン製造設備を新設し、1980年には塩酸ヒドロキシルアミン製造装置を新設した。

1982年にフリーヒドロキシルアミンの販売を開始し、1988年にフリーヒドロキシルアミンの製造能力を8000t/年に増強した。

3. 原因

運転員4名が死亡し、運転記録が残っていない。また、最初に発災した再蒸留塔もほぼ完全に破壊されて原因調査は難航した。現地の状況調査、生産品、関係者の聞き取り、ヒドロキシルアミンの特性などから原因を追及した。完全究明には到らなかったが次のように推定された。

爆発した原因物質は塔底部および塔底循環線の80～85%ヒドロキシルアミン水溶液である。これは爆ごう箇所が再蒸留塔で、しかも、状況から循環線や加熱器付近で起こり、関連する物質が80～85%水溶液しかなかったことから推定された。さらに爆発特性等に関する実験や計算結果から爆ごうすることが確認された。

(爆ごうとは音速以上の速度で燃焼する現象で、衝撃波を伴う。)

爆発原因は鉄イオン濃度の上昇、水溶液の温度の上昇と水溶液濃度の上昇の3つが爆発に影響を与える要因と考えられ、可能性が検討された。各要素ともいくつかの可能性が論じられた結果、以下に示すことが可能性のある原因として残った。

“緊急時に再蒸留塔系の液を全て安全な場所に抜き出すブローダウン配管の最初のバルブまでの僅かな長さの行き止まり状態の配管に蓄積した局所的な鉄イオン濃度の上昇”

4. 原因解明のプロセス

最初に爆発が起こった場所と物質が推定された。聞き取りや爆発後の現場の状況から、蒸発缶の下部、あるいは塔底液の循環系統で起こったと推測された。そこには80～85%ヒドロキシルアミン水溶液のみが存在すること、それが爆ごうを起こすことが確かめられたので、80～85%濃度ヒドロキシルアミン水溶液が原因物質とされた。

爆発原因として前記したように3つの可能性が上げられた。まず温度上昇の可能性は温度制御方式や温度上昇アラームが出ていないことなどから否定された。真空系の破壊による温度上昇も、破壊の大きいところが下部だけであることから、可能性は低いと否定された。塔底循環液の濃度上昇は、もしそれが原因なら再蒸留塔全体が破壊すると考えられるし、下部だけが激しい破壊をしていることと、濃度上昇しても130程度といわれる分解開始温度は低下しないし蒸発器出口温度は約50であることから、可能性は低いと否定された。最後に鉄イオンの上昇が残るが、全体的に鉄イオン濃度が上昇した、あるいはインヒビターのキレート量が不足したことは、前日のサンプル試験結果が正常であったこと、同じロットの原料が使われていたことから否定された。材質もステンレス鋼が使われているので、急激に鉄イオンが溶出する可能性もない。唯一残った下向きの行き止まり配管に長

期間の運転中に、塔底循環液中の鉄イオンが僅かずつ沈殿して高濃度になったことは否定できないとされた。

5．対処

何らかの対処をした記録はない。急激で大きな爆発事故のため消防活動まで何も対処できなかったと推定する。

6．対策

フリーヒドロキシルアミンはその後製造されていないので具体的な対策は分からない。先行する海外の爆発事故も具体的な対策など示されていない。

7．教訓（知識化）

- 1) 海外で先行事故があっても、詳細な事故原因や対策が分からなければ、そして受け手にそれを理解する能力がなければ、その情報は役に立たない。
- 2) 危険な物質を扱う工場の立地は民家の密集地や大規模に人が集まるところから離すことが望ましい。
- 3) 行き止まり配管(dead end pipe)での事故例は多い。Dead end pipe の事故は事故毎に見かけの形態は違うが、流れがない部分と流れのある部分との接点で起こる現象と流れがない故に起こる現象に分けて整理すると形が見えるだろう。

8．失敗の影響

工場は国道 17 号線バイパスの通称上武国道と国道 354 号線の交差点近くで両国道に面している。交通の要衝でもあり、また多くの店舗や民家が国道を挟んで多数あった。近くには石田川が流れていた。工場を中心に半径 1500m で被害があった。

人的被害は死亡者 4 名、負傷者 58 名であり、内 54 名は工場外であった。

物的被害としては工場内では発災した再蒸留塔は完全に損壊し、工場建物の多くは被災した。工場外では全壊建物は 2 棟、半壊した建物は 5 棟、部分損壊は 285 棟にのぼり、車両、工作物の損壊は 47 件であった。

社会的被害としては、交通規制が行われ、停電 249 世帯、電話不通 47 回線、そして近くの石田川で魚の大量死のため県東部地区の水道取水禁止があった。

9．よもやま話

現在でもあまりに危険なため国内でのメーカーはないようだ。原因欄で書かれているように、唯一残った可能性がブローダウン配管とされている。それが正しいのなら、万が一の場合を想定して設置された配管が事故の原因というのではやりきれない思いがする。報告書等に明記されていないが、多分その配管は主配管の下側から取られているに違いない。

もし上側から配管を取っていたならば、この可能性もなくなっていたであろう。枝配管の取り出し方向の間違いで起こった失敗は他の事象にもあり、単純な配管設計一つでも十分な注意と運転に対する洞察力が必要なことを痛感する。

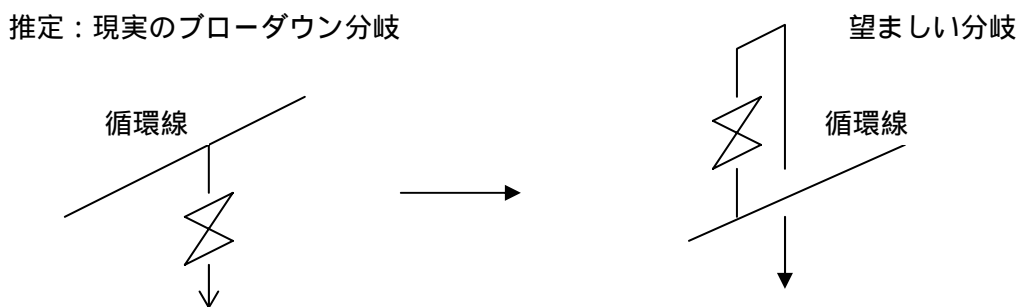


図4 分岐管の取り出しについて

参考文献

- ・危険物保安技術協会、群馬県の化学工場において発生したヒドロキシルアミン爆発火災事故調査報告書（2001）
- ・田村昌三、最近の化学工場の事故から学ぶ安全対策、危険物事故事例セミナー、PAGE1-17(2001)
- ・太田地区消防組合消防本部 加島 栄、日進化工爆発火災事故の状況と困難をきわめた消火・救助活動、危険物事故事例セミナー、PAGE19 - 39(2001)
- ・小川輝繁他、ヒドロキシルアミン爆発、災害の研究第 32 巻、Page233 - 242