

**ダイセル化学工業(株)堺工場
樹脂製造工場爆発火災事故調査報告書**

昭和58年8月

堺市高石市消防組合

**ダイセル化学工業(株)堺工場
爆発火災事故特別調査団**

正 誤 表

No.	頁 一 行 数	誤	正
1	31- 図-3.7	安全増防爆発型モーター	安全増防爆型モーター
2	同 上	N ₂ 吸込口	N ₂ 吹込口
3	47- 上から 6行目	構内に滞留	槽内に滞留
4	74- 図-6.3	コンクリート槽	コンクリート梁
5	77- 図-6.4	スラリー混合槽	スリラー受槽
6	84- 図-6.4	ユニコン蓋	ユニコン盤
7	109- 下から 6行目	天災	天災
8	111- 下から 13行目	情況把握	状況把握
9	135- 下から 1行目	これが混合槽へ入いと 1.	これが混合槽へ入いと
10	143- 上から 4行目	2 2 3 7 kg	2 2 7 3 kg
11	146- 下から 6行目	$P_{av} = (1.033 + 1.685) \underline{12} = 1.36 \text{ kg/cm}^2$	$P_{av} = (1.033 + 1.685) \underline{/2} = 1.36 \text{ kg/cm}^2$
12	201- 上から 12行目	流失ガス量 = 4 1. <u>1</u> , (kg/min)	流失ガス量 = 4 1.1 (kg/min)

は　　じ　　め　　に

昭和57年8月21日に発生した、ダイセル化学工業堺工場樹脂製造工場の爆発火災事故について、その原因究明と、事後の保安対策に関し、堺市高石市消防組合より調査研究の依頼があり、当該消防組合の技術顧問という立場もあってお引き受けした次第であります。

特別調査団の構成については、重合反応という特殊性から化学対策部門と爆発防災対策部門を主柱として編成致しました。

消防本部の調査資料を基にして、各分野において、権威者である先生方にそれぞれの専門的立場から可能な限り、実験、分析、モデル計算等を行って頂きあらゆる角度から調査研究を重ねてまいりました。災害現場の実施調査をはじめ類似施設の視察等を行うとともに委員会7回、各部会7回の会議を開催し、ここに本調査書として結論をまとめた次第であります。

何分にも資料は膨大な量となり、報告書はその要点を伝えるものとなりました。ただ、原因究明に当たり可能な限り科学的実証検討を行うことができたことはこの種の事故としては異例であり、これが本報告の特色であろうかと存じます。

諸先生方が公職御多端のなか献身的な御尽力を賜わったことに心より敬意を表するものであります。近年我国の化学工業の目ざましい発展は、国民生活に多大な利便をもたらしましたが、反面一步誤れば、この種の災害のように予想以上の大災害発生の可能性を秘めていることも事実であります。

特に石油類、高圧ガス、毒劇物等の各種危険物質の保安管理対策については、行政企業共々幾多の問題をかかえており、その解決に官民を問わず鋭意努力されていることと信じます。

ここに“ノーモア　ダイセル”の祈りもこめ、この報告書が今後の防災に対する一つの指針となれば幸甚に存ずる次第であります。

終りに本報告書をまとめるに当たり、膨大な資料の作成を担当して下さいった
堺市高石市消防本部職員の方々の献身的な努力に御礼申上げるとともに調査に便
宜を与えられた関係官公庁、大学、関係事業所に対し深甚の謝意を表します。

昭和58年8月

ダイセル化学工業(株)堺工場爆発火災事故特別調査団

団 長 湯 川 泰 秀



ダイセル化学工業(株)堺工場の全景写真

目 次

1 序

(1) 事故特別調査団の構成	1
(2) 調査団会議等開催経過及び現地調査	1
(3) 現地調査	2

2 事故の概要

(1) 事故の種類	3
(2) 発生日時等	3
(3) 発生場所	3
(4) 事業所の概要	3
(5) 被害状況	4
(6) 焼損施設及び損害額	12

3 発災施設の概要

(1) 樹脂製造工場の概要	15
(2) A S 樹脂製造工程の概要	18
(3) 装置の概要	20
(4) 原料等の概要	33
(5) 危険物許可等の状況	34
(6) 開発経過及び施設・設備の経歴	34

4 事故の発生経過

(1) 1次爆発前後の経過	37
(2) 1次爆発から2次爆発までの経過	38
(3) 運転員の勤務状況	42
(4) 施設・設備の運転状況	45
(5) 消防用設備等の作動及び活用状況	48
(6) 爆発前後における各重合缶等の内容物の状況	48

5 爆発火災の状況

(1) 損壊状況	61
----------------	----

(2) 焼き状況	64
(3) 爆発・火災発生の経過	66
6 事故原因の推定	
(1) モノマーガスの噴出の原因	69
(2) モノマーガスの噴出状況	70
(3) モノマーガスの漏えい量	71
(4) モノマーガスの滞留拡散状況	72
(5) 爆発中心箇所（爆心）の推定	76
(6) 着火源	78
7 爆発威力	
(1) 飛散状況	85
(2) 飛翔初速度	91
(3) 爆発圧力	91
(4) 爆風威力	91
(5) 爆発及び爆風の挙動	93
8 防災活動状況	
(1) 消防機関	95
(2) 自衛消防	97
9 今後の対策	
(1) 防災対策	99
(2) 設備関係	101
(3) 化学反応関係	103
(4) 爆発関係	105
(5) 電気関係	107
(6) 保安管理関係	108
(7) 防災活動	111
(8) その他	112

＜附属書＞

I	G重合缶及びモノマー混合槽での重合反応についての研究について	
	(大津団員)	118
II	モノマー混合槽における液温その他の経時変化及びモノマー蒸気漏えい量	
	(疋田団員)	134
III	爆発威力の推算について	
	(長谷川団員)	156

＜添付資料＞

I	脱臭ダクト爆発火災事故報告書	(抜粋)	179
II	重合反応とその特徴について	(大津団員)	193
III	漏えいガス拡散濃度範囲の考察	(消防研究所 佐藤公雄)	200

1. 序

昭和57年8月21日、ダイセル化学工業堺工場において発生した、A S、A B S樹脂製造工場の爆発火災事故について、昭和57年9月20日、堺市高石市消防組合にダイセル化学工業堺工場爆発火災事故特別調査団が設けられ、事故の原因究明及び今後の事故防止対策の研究を行うこととなった。

特別調査団は、次により構成し、以下の調査を行った結果、本報告書で述べる結論を得た。

(1) 特別調査団の構成（順不同）

団 長	湯 川 泰 秀	大阪大学名誉教授
団 員 (事故原因調査部会長)	大 津 隆 行	大阪市立大学教授
団 員	川 西 政 治	大阪大学教授
同	足 田 晴 夫	大阪府立大学教授
団 員 (爆発防災対策部会長)	上 原 陽 一	横浜国立大学教授
団 員	中 川 登	消防庁消防研究所研究企画官
同	長谷川 和 俊	消防庁消防研究所施設安全研究室長
同	飯 山 章 夫	大阪府生活環境部部長
同	岩 井 正 道	消 防 長
同	中 森 正 和	消 防 次 長
同	谷 義 夫	総 務 部 長
同	長谷川 三 郎	警 備 部 長
同	田 中 正 治	予 防 部 長
同	長 辻 正 明	予防部指導査察課長
事 務 局	総務部企画課	

(2) 調査団会議等開催経過

- 特別調査団設置要綱制定 昭和57年 9月20日 消防本部要綱第8号
- 調査団結団式及び第1回調査団会議 昭和57年10月16日 於堺商工会議所

第 1 回爆発防災対策部会	昭和57年11月30日	於	㈱蔵前工業会館
第 1 回事故原因調査部会	昭和57年12月 2日	於	堺交通会館
◦第 2 回調査団会議	昭和57年12月 4日	於	堺商工会議所
第 2 回事故原因調査部会	昭和58年 1月19日	於	堺交通会館
第 2 回爆発防災対策部会	昭和58年 1月28日	於	㈱蔵前工業会館
◦第 3 回調査団会議	昭和58年 2月 5日	於	堺商工会議所
◦第 4 回調査団会議	昭和58年 3月 5日	於	堺労働セツルメント
第 3 回事故原因調査部会	昭和58年 4月25日	於	堺労働セツルメント
第 4 回事故原因調査部会	昭和58年 5月18日		
		於	三井東圧化学㈱大阪工業所視察
第 3 回爆発防災対策部会	昭和58年 5月23日	於	㈱蔵前工業会館
◦第 5 回調査団会議	昭和58年 6月 4日	於	堺労働セツルメント
◦第 6 回調査団会議	昭和58年 7月 2日	於	堺労働セツルメント
◦第 7 回調査団会議	昭和58年 8月11日	於	堺労働セツルメント

(3) 現 地 調 査

昭和 57 年 8 月 25 日	上原団員
昭和 57 年 8 月 26 日	湯川団長 川西団員
昭和 57 年 8 月 30 - 31 日	長谷川団員
昭和 57 年 9 月 7 日	足田団員
昭和 57 年 9 月 16 日	湯川団長 大津団員
昭和 57 年 10 月 16 日	上原団員
昭和 57 年 10 月 17 日	中川団員 長谷川団員
昭和 57 年 12 月 2 日	川西団員

2. 事故の概要

2 事 故 の 概 要

昭和57年8月20日・0時25分頃樹脂製造工場において、電気トラブル等から重合缶が異常発熱をおこしたため、大量のモノマーガスが集風箱を通じて燃焼脱臭炉に流れ出したことから、脱臭ダクト爆発火災（1次爆発火災）が発生した。その後樹脂製造工場では、必要な措置を行いつつ一部の作業を実施していたが、翌21日・17時25分頃当該工場内のポリマー工室において暴走反応がおこりモノマーガス等が工室内に充満して爆発火災（2次爆発火災）が発生したもので、工場内は勿論のこと、工場外の周辺地域にまで多大の被害を及ぼした。

(1) 事故の種類

爆発火災事故

(2) 発生日時等

- 発生日時 昭和57年8月21日（土）・17時25分頃
- 覚知日時 昭和57年8月21日（土）・17時27分
- 鎮圧日時 昭和57年8月22日（日）・1時05分
- 鎮火日時 昭和57年8月22日（日）・5時50分
- 気象状況 天気 くもり 気温 30℃ 湿度 67%
気圧 1009mb 風向 南西 風速 $2 \frac{m}{s}$

(3) 発 生 場 所¹⁾

所在地 堺市鉄砲町1番地

名 称 ダイセル化学工業(株)堺工場

A S ・ A B S 樹脂製造工場（危険物一般取扱所）

代表者 工場長 町 田 弘 行（53才）

(4) 事業所の概要

ア 敷地面積

99,287 m^2

イ 従業員数及び勤務体制

(ア) ダイセル化学工業(株)堺工場

全従業員 217名（男子193名・女子24名）

勤務体制 日 勤 者 117名(8時20分～16時30分)

交替勤務者 100名(4直3交替制)

(イ) 常駐協力会社 2社61名

ウ 事業内容

(ア) 創業年月日 大正8年9月8日

(イ) 主な生産品目及び生産量

○ AS・ABS樹脂の製造 1,100^t/月

注1) 注2)

ANとSTの懸濁重合により電気機器部品等の成形用樹脂材料として

昭和36年4月(ABS樹脂は43年8月)頃から製造が開始された。

○ フィルタートウの製造 1,300^t/月

酢酸綿をアセトンで溶解したアセテートドープにより煙草のフィルタ

ー材料(アセテート繊維)として昭和33年頃から製造が開始された。

エ 危険物許可施設数²⁾

製 造 所	1	} 計 27 施設
一 般 取 扱 所	9	
屋 内 貯 蔵 所	3	
屋外タンク貯蔵所	14	

(5) 被害状況

ア 人的被害³⁾

爆発火災による死傷者は、表-2.1のとおり死者6名・重傷者6名・軽傷者198名計210名の多数に被害が及び、その内178名(85%)が周辺地域住民であった。

表-2.1 死傷者の発生状況

地 域 \ 程 度	死 者	重 傷 者	軽 傷 者	計
事 業 所 側	6	6	20	32 名
周 辺 地 域 住 民	0	0	178	178 名
計	6 名	6 名	198 名	210 名

(死者のうち2名は発災から48時間以後に死亡)

注1) AN アクリロニトリル

注2) ST スチレン

(ア) 死傷者の死傷原因等

死者及び重傷者のほとんどは、ポリマー工室^{注)}北側消火栓付近にて、放水又は放水準備作業中に爆発火災が発生し、受傷したものである。救急隊到着時は、負傷者の上に爆発で飛散したトタンや鉄骨アングル等が散乱し、何名負傷者がいるのか確認できない状態であった。

死者の4名は、主に頭蓋骨骨折から脳挫滅又は、脳挫傷等により爆発後短時間で死亡しており、発災から数日後に死亡した2名は、熱傷から敗血症又は自家中毒症に至り亡くなっている。

重傷者は爆風で飛ばされ、熱傷・打撲傷及び鼓膜等に異常をきたしており、軽傷者もその大半の者は、爆発で飛散したガラス及び落下物等により頭部・上下肢部への切創・打撲傷・爆発音による難聴及び流出ガスによる急性咽とう炎等の被害を受けている。

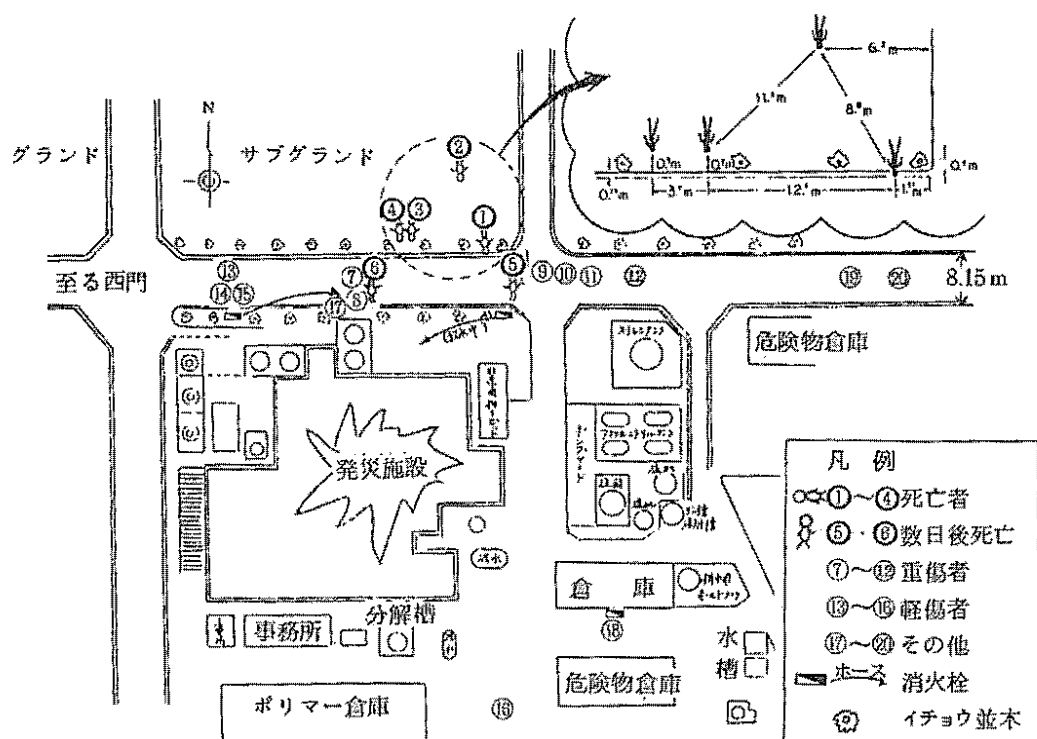
(イ) 地域別発生状況

爆発時に事業所敷地内にいた従業員の位置及び負傷程度は表－2.2のとおりで、32名の死傷者のうち、死者及び重傷者の12名を含め計16名が発災施設付近にいた者である。なお、発災施設付近における死傷者等の位置は図－2.1に示すとおりである。

表－2.2 爆発時における従業員の位置及び負傷程度

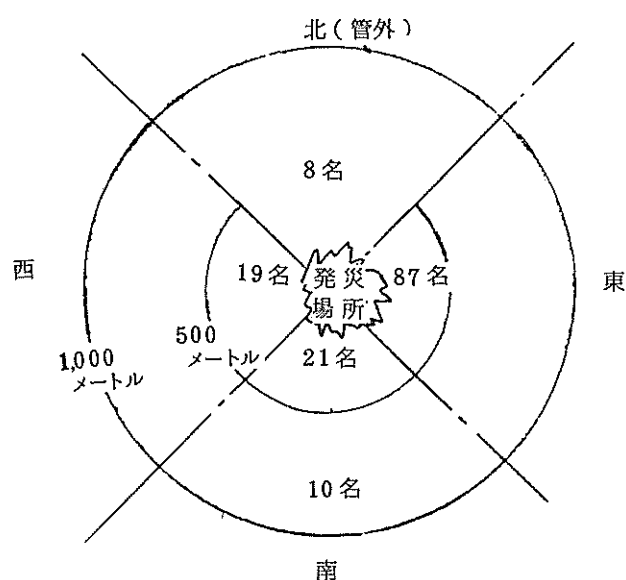
状況 従業員別	爆 発 時 の 位 置 等		負 傷 程 度 別			
	位 置	人 数	死 者	重傷者	軽傷者	計
事業所の従業員	発 災 施 設 付 近	20 名	6	6	4	16 名
	上記以外の工場敷地内	27 名	—	—	5	16 名
協力会社の従業員	同 上	23 名	—	—	11	

注) ポリマー工室 主として重合工程を行う室



図－2.1 爆発時の発災施設付近における死傷者等の位置

また、事業所周辺地域住民の被害状況は、発災施設から半径500 m以内の地域で、約90%発生しており、そのうち特に東側住宅地域は高層住宅地で人口密度が高いこと等から図－2.2のとおり約50%を占めている。なお、北側は、大和川を境にして管外の大阪市と近接していたことから他市にまで被害が及んでいる。



図－2.2 周辺地域住民の地域別負傷者数

(負傷者のうち負傷位置が判明している145名を対象)

4)

イ 物的被害

(ア) 一般民家

爆発火災による一般住宅地域への物的被害状況については、表－2.3及び図－2.3に示すとおりである。又、堺市内の詳細な被害状況については表－2.4に示すとおりである。

表－2.3 一般民家の物的被害

市別 損壊程度	罹災棟数	罹災世帯数	罹災人員	半壊(棟)	小壊(棟)
堺市	1,248	2,148	6,709	17	1,281
大阪市	485	669	2,166	—	—
合計	1,733	2,812	8,875	17	1,281

爆発火災は堺市北部の住宅密集地域で発生していることから被害が堺市北部の20町と大阪市南部の2区にまたがり、発災施設を中心に半径約

1,400 mの広範囲に窓ガラス破損、壁の亀裂落下、天井・屋根瓦のずれ及び、ドア・シャッターの変形損壊等の被害を1,783棟、2,812世帯、8,875人に与えた。特に半径500 m以内の地域は、ほとんど被害を受けている。中でも、東から南方向の並松町、鉄砲町、七道東町、北旅籠町及び北半町は、人口密度が高く、住宅が密集し木造家屋の多い地域であるため50 %以上の棟が被害を受けた。

周辺地域へ与えた被害の方向性は、各方向における被害の最遠方まで及ぶ距離からみると北で約1,350 m、東で約1,300 m、南で約1,400 m、及び西で約1,000 mであり、この結果、特に顕著な方向性は認められなかったが、南から西にかけての南西方向が、距離的にも範囲的にも他の3方向に比べて被害が少なかった。この原因については、爆発した樹脂製造工場の破壊状況、周辺地域の建物密集度及び建物構造等に起因したと考えられる。



写真－1 発災施設北側の中央道路付近飛散物等の状況

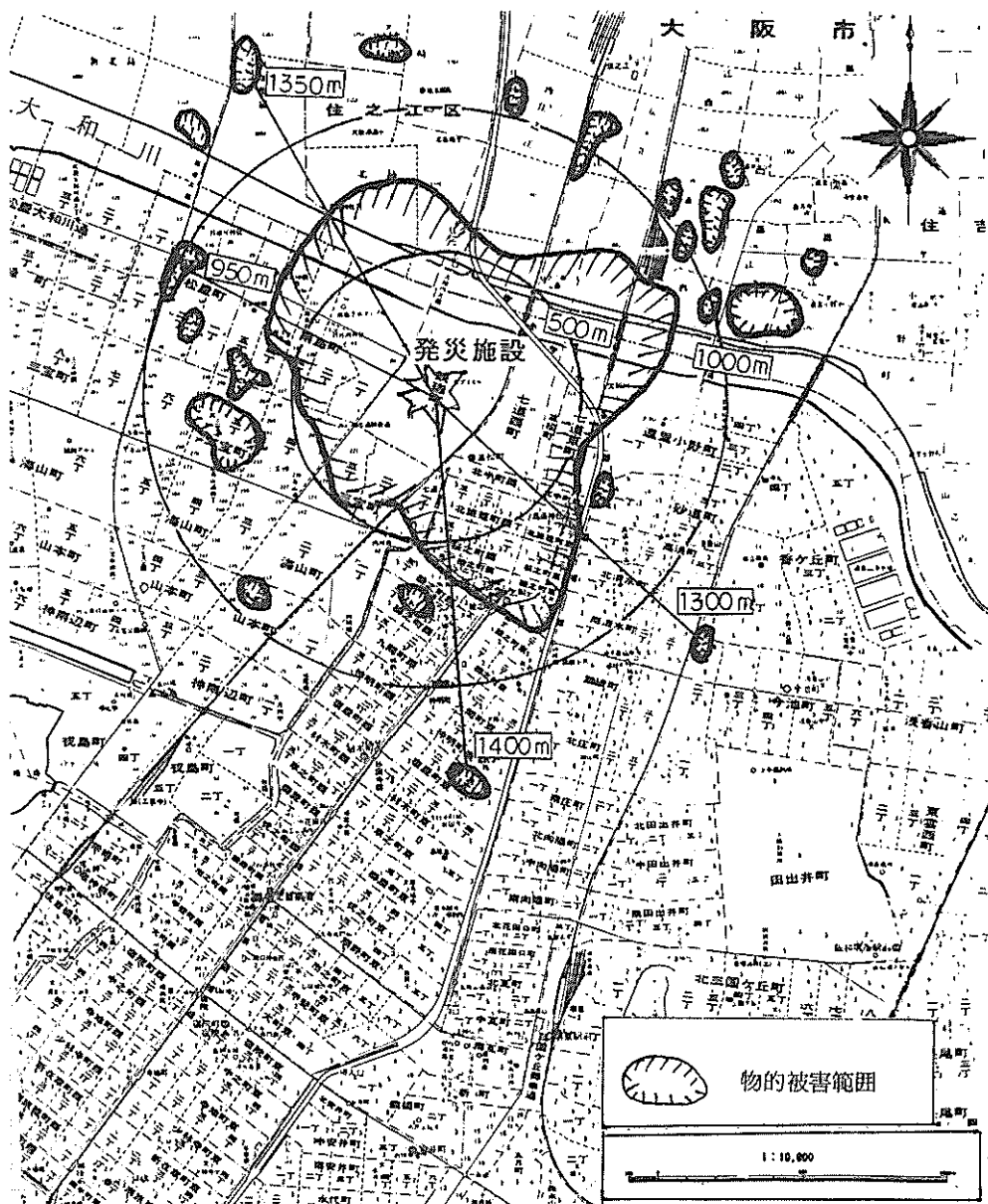


図-2.3 構外物の被害範囲図

表 2.4 堺市内の詳細被害状況

(昭和57年9月20日調べ)

町 名		面 積 (㎡)	爆発点か らの方向	爆発点か らの距離 (m)	罹 災 棟 数			用 途 別		罹 災 戸 数	罹 災 世帯数	罹 災 人 員
					半 壊	部分壊	計	住 家	非住家			
堺	鉄 砲 町	83,000	南	200~300 250	9	67	76	58	18	125	121	322
	三 宝 町	488,000	南 西	450~1700 1,075	1	264	265	242	23	368	368	1,141
	南 島 町	319,000	西	150~850 500	4	161	165	129	36	217	206	655
	桜 之 町	65,000	南 東	450~850 650	0	143	143	134	9	139	137	464
	並 松 町	14,000	東	350~550 450	0	79	79	55	24	70	68	249
	北 半 町	25,000	南 東	250~650 450	0	48	48	41	7	46	45	142
	北旅籠町	63,000	南 東	250~750 500	0	208	208	202	6	233	221	659
	七道東町	69,000	東	400~600 500	1	112	113	109	4	132	132	445
	七道西町	118,000	東	200~450 825	2	41	43	39	4	694	690	2,084
市	緩 之 町	55,000	南 東	600~1,000 800	0	15	15	15	0	16	16	47
	砂 道 町	111,000	南 東	600~1,150 875	0	26	26	24	2	23	23	81
	遠 里 小 野 町	262,000	東	550~1,200 875	0	38	38	25	13	38	38	310
	山 本 町	312,000	南 西	800~1,650 1,225	0	1	1	1	0	1	1	3
	柳 之 町	87,000	南	600~1,150 875	0	2	2	2	0	2	2	6
	今 池 町	291,000	南 東	1,200~1,950 1,575	0	1	1	1	0	1	1	2
	宿 屋 町	94,000	南	1,000~1,500 1,250	0	1	1	1	0	1	1	3
	錦 之 町	76,000	南	500~1,050 775	0	2	2	2	0	2	2	8
	緑 町	179,000	西	1,000~1,800 1,400	0	1	1	1	0	1	1	2
	松 屋 町	160,000	西	800~1,050 925	0	21	21	20	1	44	20	86
合 計		2,871,000	—	—	17	1,231	1,248	1,101	147	2,203	2,143	6,709

(イ) 工場内建物

工場敷地内の一般建築物、危険物施設等の被害状況については、表－2.5 に示すとおりである。

表－2.5 工場内建物被害

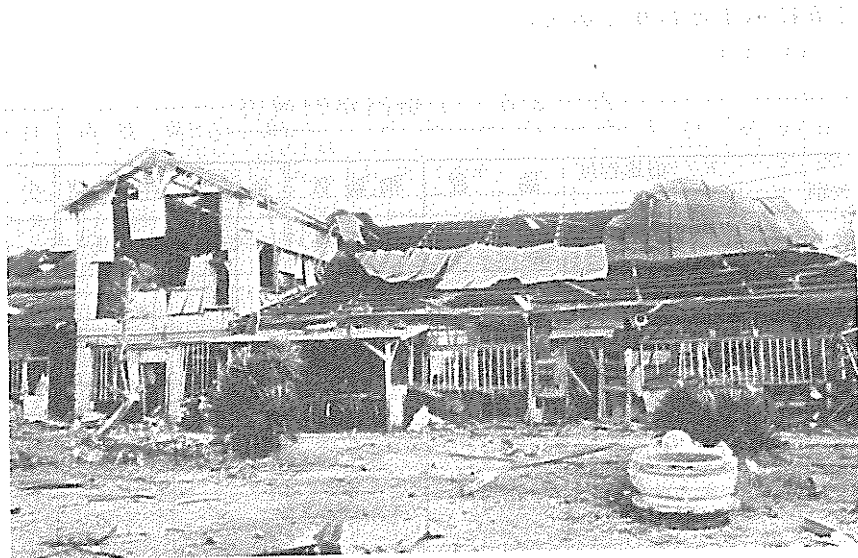
対象物別		損壊程度	総 数	損 壊 数	全 壊	半 壊	小 壊
一 般 建 築 物 (棟 数)			61	58(95%)	19	20	19
危 険 物 施 設 (施設数)	製 造 所		1	1	0	0	1
	一 般 取 扱 所		9	9	1	4	4
	屋 内 貯 蔵 所		3	3	0	2	1
	屋外タンク貯蔵所		14	5	2	3	0
	計		27	18(67%)	3	9	6
車 両 (台 数)				18			

() は総数に対する損壊率

工場内には、一般建築物が61棟、危険物施設が27施設あったが、爆発による飛散物と爆風圧により、一般建築物は、58棟(95%)、危険物施設は、18施設(67%)が損壊した。特に爆発したポリマー工室を中心に半径約100m範囲内の建物は、被害が大きく半壊以上の被害を受けていた。

当該工場内にある一般建築物の構造は、主に軽量鉄骨スレート造、レンガ造であった。

レンガ造の建物については、主要構造部の損壊はなく、爆風圧による窓ガラスの破損のみであり、軽量鉄骨スレート造の建物については、ほとんどの建物が飛散物と爆風圧によってスレート部分及び窓ガラスが破損していた。又、ポリマー工室東側(約90m)にある木造倉庫は爆風により倒壊していた。



写真－２ 樹脂製造工場北側の保全室被害状況

(6) 焼損施設及び損害額

ア 焼損施設⁵⁾

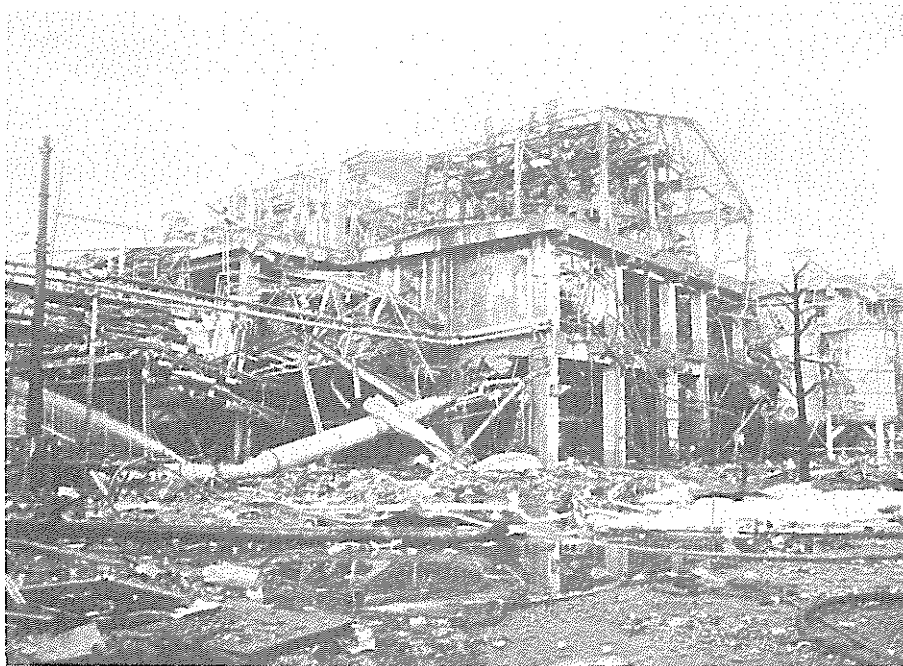
○ 樹脂製造工場

鉄筋コンクリート造一部鉄骨大波石綿スレート及び一部長尺鉄板瓦棒葺
5階建工場延面積 $2,828\text{m}^2$ のうち 217m^2 焼損、 $1,015\text{m}^2$ 損壊（熱損、煙損、
水損を含む）

○ アクリロニトリルタンク 1基焼損

イ 損害見積額⁶⁾

1,004,000（千円）



写真－3 樹脂製造工場の被害状況



写真－4 AN及びSTタンクの被害状況

3. 発災施設の概要

3 発災施設の概要

(1) 樹脂製造工場の概要⁷⁾

樹脂製造工場は、AN及びSTを原料として、成形用樹脂原料であるAS、ABS樹脂を製造する工場で、これらの各製品の年間生産量等は、表－3.1のとおりである。

表－3.1 AS、ABS樹脂の生産状況

生産	製品	AS樹脂	ABS樹脂
年間生産量 (トン/年)		11,500	2,250
月間平均バッチ数		200	47
1バッチ当たりの製造量 (kg)		4,700～4,800	4,000

ア 構造・面積等

樹脂製造工場は、樹脂を製造するポリマー工室及び脱水乾燥室並びに製品を梱包するための袋づめ室から構成されており、建物構造等は、鉄筋コンクリート造一部鉄骨大波石綿スレート及び一部長尺鉄板瓦棒葺5階建の建築面積1,237㎡延べ2,828㎡の建物で、柱及び梁は、鉄筋コンクリート造(一部鉄骨)又、外壁は鉄筋コンクリート造(一部スレート、コンクリートブロック及び軽量気泡コンクリート)となっている。

イ 反応設備の設置状況

事故当時におけるポリマー工室内に設置されていた主要反応設備(重合缶、槽類等)は、表－3.2に示すとおりである。

ウ 消防用設備等の設置状況⁸⁾

樹脂製造工場には、各階(1～5階)に消火器、屋内消火栓設備、自動火災報知設備及びガス検知器又、1階、2階部分には、非常ベルが設置されている。更に危険物取扱所区域内には、泡消火設備が設置されている。

一方、樹脂製造工場周辺には、樹脂製造工場を包含する形で、屋外消火栓及び泡消火栓が設置され、更に非常ベル、自動火災報知設備の発信機も設置

されていた。

これらの設置状況は、表－3.3及び図－3.1に示すとおりである。

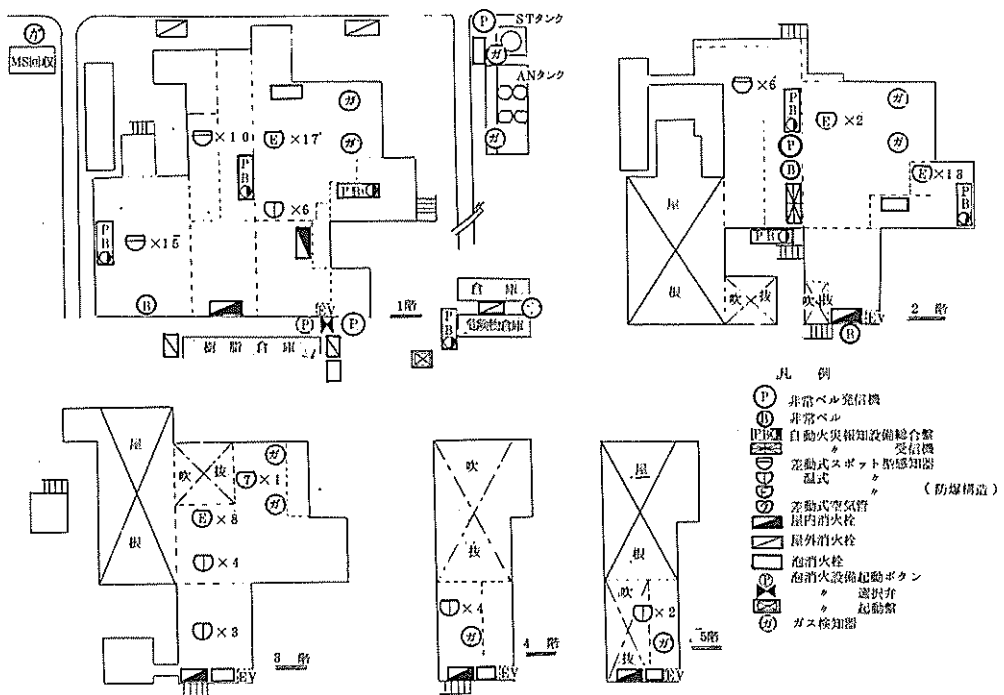
表－3.2 ポリマー工室内の主要反応設備、設置状況

設備名 \ 系列	A S 系	A B S 系	計
分散剤合成槽	1	1	2
追加（又は洗浄）スチレン槽	5	2	7
ゴム溶解槽	—	3	3
触媒溶解槽	1	4	5
モノマー混合槽	2	—	2
重合缶	5	4	9
分解槽	2	1	3
スラリー受槽	2	—	2
精製缶	1	1	2
受槽	3	1	4
可塑剤中間タンク	—	2	2
コンデンサー	7	2	9
計	29	21	50

表－3.3 消防用設備等の設置状況

設備 \ 区分	樹脂製造工場内	樹脂製造工場周辺
消火器	A B C 10 型 39 20 〃 4 50 〃 2 100 〃 1 } 計 46	—
屋内消火栓（箇所）	1階 2 2～5階 各1 } 計 6	—
屋外消火栓（箇所）	—	5

設備	区分	樹脂製造工場内	樹脂製造工場周辺
泡消火設備（箇所）		・泡ヘッド（4防護区画） 計38 ・消火栓 各階1 計5	選択弁 1 消火栓 3 起動盤 1
自動火災報知設備（箇所）		・感知部 差動式空気管 1 〃 スポット型 31 定温式スポット型 60 ・発信機及び地区音響装置（ベル） 1.2階 3 3.4階 3 } 計8	・発信機及び地区音響装置（ベル） 1
非常ベル（箇所）		・ベル 1.2階 各1 計2 ・発信機 2階 1	・発信機 1
ガス検知器（箇所）		1～3階 各2 計8 4.5階 各1	4
消防用水（箇所）		—	40m ³ ・43m ³ 各1 75m ³ 2 150m ³ ・250m ³ ・300m ³ ・1200m ³ 各1 計8



図－3.1 樹脂製造工場及びその周辺の消防用設備等設置状況

○ 屋内及び屋外消火栓設備は、同一ポンプ系列となっており、ポンプ設備の吐水能力は毎分 2,000 ℓ (7 Kg/cm^2) であり、構内北端に設置され、1,200 m³ の水槽を有している。又、ポンプの起動装置は、当該ポンプ設備場所直近及びボイラー室に設置されており、ボイラー係員 (24 時間体制の交代勤務) が非常ベルを覚知すれば、直ちに起動できる機構となっている。

○ 泡消火栓設備のポンプ (900 ℓ/min)、水源 (75 m³) 及び泡原液タンク (6 % アルコフォーム 500 ℓ) は、ベレット工場北東に設置され、プレッシャープロポショナー方式による樹脂製造工場関係 (樹脂製造工場及び ST、AN の各屋外タンク貯蔵所) 専用の設備となっている。

又、起動は、各消火栓等に設置されている起動ボタン及び起動盤 10 箇所から起動することができ、起動と同時に警報装置が鳴動し、自動的に泡水溶液が送液され、更に、選択弁 (5 系統) の開放により室内の泡ヘッドから放出される。

○ 自動火災報知設備は、感知器 (92 箇所)、発信機 (8 箇所) 及び地区音響装置 (8 箇所) が設置されている。又、受信機は、2 階計器操作室に設置され、10 警戒区域を包含している。

○ 非常ベルは、構内 (28 箇所) に設置されており、2 階計器操作室及び樹脂製造工場周辺の発信機 (21 箇所) を作動させることにより、ベルが一斉鳴動し、かつ、西門守衛室、本事務所、消防車庫及び工務室の 4 箇所の表示盤に表示される。又、非常電源が付置されている。

○ ガス検知器は、ポリマー工室内及びその周辺 (12 箇所) に設置されており、一定の設定濃度以上を感知した場合、2 階計器操作室のガス濃度表示盤にて、表示場所の表示及びブザーが鳴動する。

(2) A S 樹脂製造工程の概要⁹⁾

A S 樹脂の製造は、製品規格により、A・O の各重合缶を主体とする A O 系と、B・D・G の各重合缶を主体とする B D G 系の 2 系列があり、これらの製造工程は図一 3.2 に示すように、大別すると、モノマー等の仕込み工程、重合 (ポリマー製造) 工程、分解工程及び脱水乾燥工程に区別され、B D G 系の各

設備における作業手順は、次に示すとおりである。

① ST屋外タンク貯蔵所（縦置円筒型 容量150kl）

タンク内は、冷却配管により、約10℃に保冷されている。

当該タンクからSTは、自動制御により、ポンプで危険物取扱所内の各槽に送液する。

送液順序は、1 ③ 触媒溶解槽
 2 ⑦ 追加スチレン槽
 3 ④ モノマー混合槽

② AN屋外タンク貯蔵所（横置円筒型 容量15kl×4基）

①ST屋外タンク貯蔵所と同様、約10℃に保冷されている。送液方法も同じで、1基のタンクの中に長期にわたって貯蔵されないよう交互に使用される。

④モノマー混合槽へSTと同時に送液する。

③ 触媒溶解槽（縦置円筒型 容量0.45kl）

ST及び触媒が、約0.3kl仕込まれ、約10分間攪拌後④モノマー混合槽に送液する。

④ モノマー混合槽（縦置円筒型 容量9kl）

①ST及び②ANの各屋外タンク貯蔵所並びに③触媒溶解槽より、仕込まれた約3.8klのモノマー等は、仕込み完了後、10分間攪拌され、混合完了となる。（所要時間約1時間）その後⑥重合缶へ送液する。

⑤ 分散剤合成槽（縦置円筒型 容量6kl）

各分散剤は、ポンプで計量槽から仕込まれ、70℃に維持、攪拌され、PH等の各性能確認後、⑥重合缶へ送液する。（所要時間2時間）

なお、この作業は④モノマー混合槽に各原料タンクより、モノマーを送液する前（約1時間）に行っている。

⑥ 重合缶（縦置円筒型 容量12kl×3基）

⑤分散剤合成槽から、分散剤が仕込まれ70℃に調節した後、④モノマー混合槽からモノマー等が仕込まれ、再度缶内を約70℃に調整し、攪拌、バブリング、昇温等の操作を行って重合反応が終了する。（所要時間10時間）

その後⑨スラリー受槽へスラリー^{注)}を払い出す。

⑦ 追加スチレン槽（縦置円筒型 容量 1.2 kl、1.5 kl、1.7 kl 各1基）

①ST屋外タンク貯蔵所よりSTが仕込まれ、重合開始10分後より⑥の重合缶に5時間かけて滴下される。

⑧ 溜出モノマー槽（縦置円筒型 容量 0.4 kl、0.5 kl、0.7 kl 各1基）

⑥重合缶のバブリング中に、コンデンサーで凝縮したAN及び水を反応中溜めておき、次バッチの重合開始時、⑥重合缶に混合液を仕込む。

⑨ スラリー受槽（縦置円筒型 容量 30 kl×2基）

重合が終了し、生成したスラリーを数バッチ分溜めておき、⑩精製缶に処理可能分だけ順次払い出す。

⑩ 精製缶（縦置円筒型 容量 25 kl）

⑨スラリー受槽からスラリーが仕込まれ、生蒸気によりポリマーに含まれている、微量のモノマーを処理し、その後スラリーは⑪の分解槽へ払い出す。

なお、処方により、精製缶を経由しない場合もある。

⑪ 分解槽（縦置円筒型 容量 15 kl）

⑩精製缶より仕込まれたスラリーは、分散剤を分解するため、塩酸が加えられた後デカンタ^{注)}を行い、その後⑫受槽に払い出す。

⑫ 受槽（縦置円筒型 容量 30 kl）

⑪分解槽から仕込まれた、スラリーを貯蔵しておき、ポンプで循環させながら、一部を脱水工程に払い出す。

○ 脱水工程では、スラリーはポリマー粒子と水に分離され、ポリマーは、ブローアーによって、ダクト内を通る間に乾燥される（気流乾燥）。そして、製品サイロに貯蔵され、ペレット工場で熱加工、着色されて製品となる。

(3) 装置の概要

今回の爆発火災事故に関連の深い装置の構造及び配管系統は、次に示すとおりである。

注) スラリー 粒状ポリマーと分散剤の混合物

注) デカンタ 水洗滌を繰り返し、分散剤を除去する処理

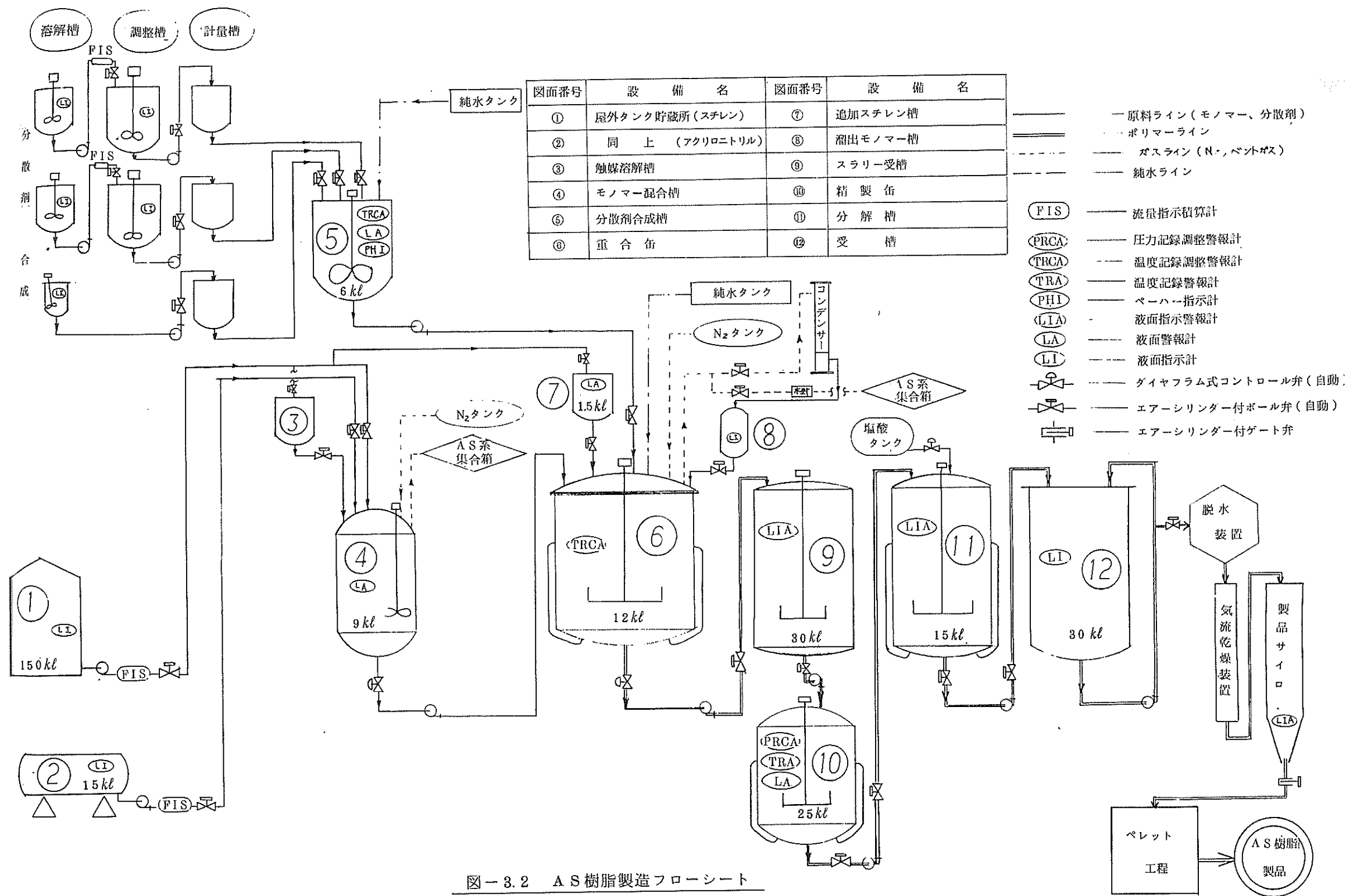
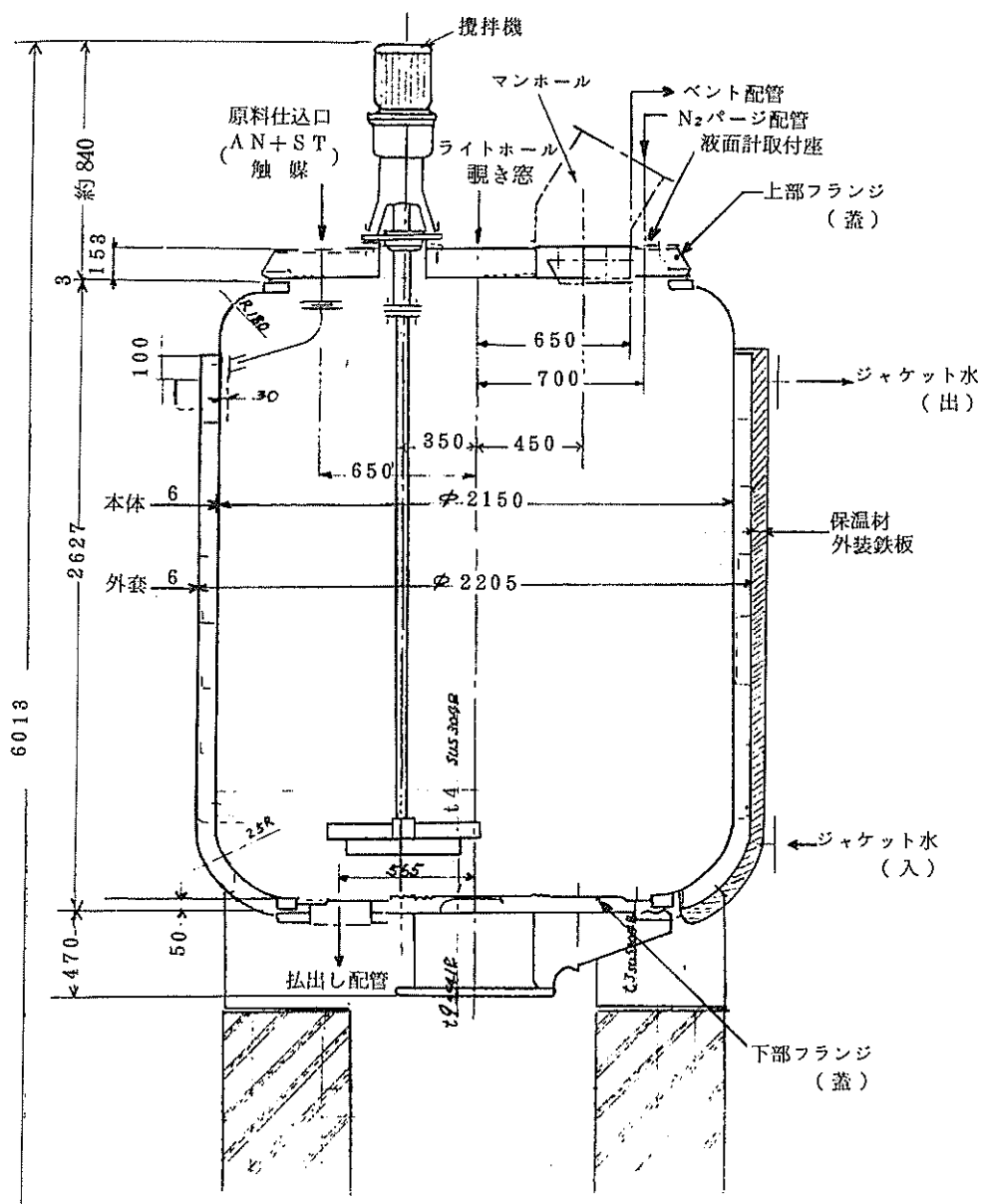


図-3.2 AS樹脂製造フローシート

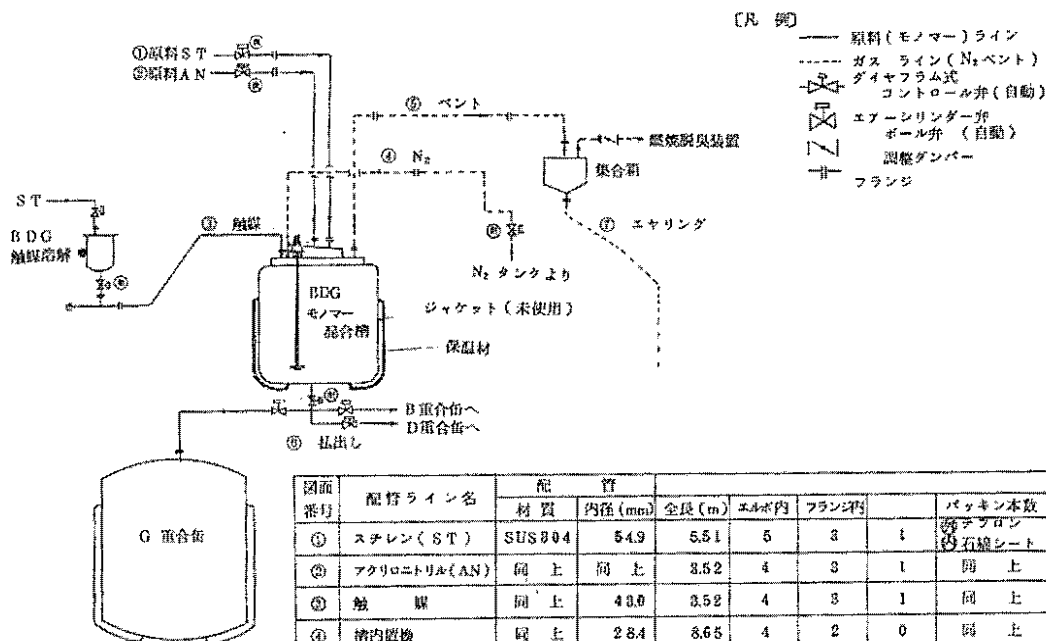
ア モノマー混合槽の構造等

モノマー混合槽の構造及び配管系統は、図－3.3及び図－3.4に示す状況であり、これらの取付等は次のとおりである。



図－3.3 モノマー混合槽の構造

注] モノマー混合槽 BDG各種重合缶用のモノマー混合槽



図一 3.4 モノマー混合槽廻りの配管系統

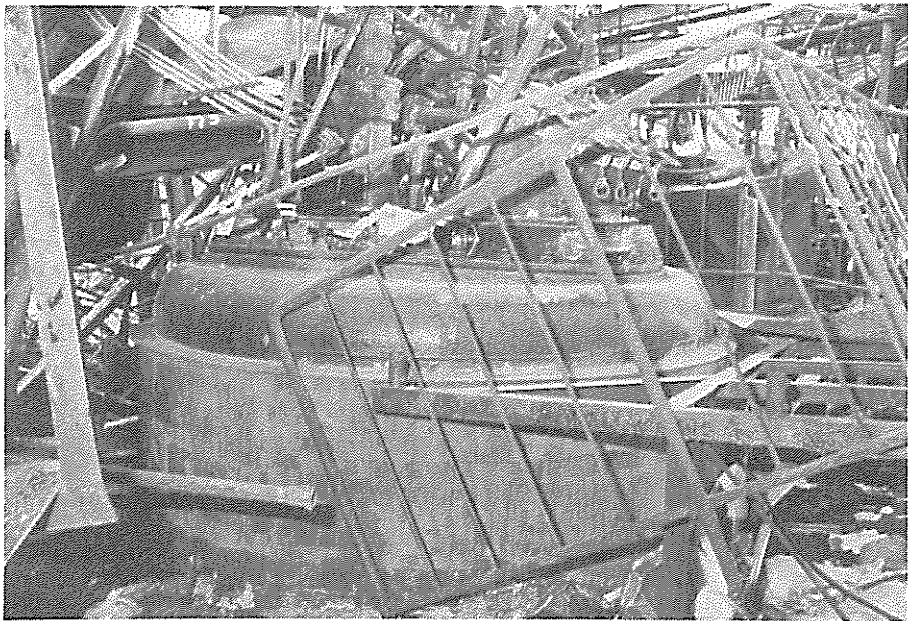
(ア) 槽 本 体

槽本体は、過去 2 年間、A B S 樹脂製造用第 1 重合缶として使用され、昭和 4 4 年に、モノマー混合槽に転用されたものである。

構造は写真－4 に示すように、内径 2,150 mm、全高 2,780 mm の縦置円筒型で、実容量は 9.08 kl (使用容量約 3.8 kl) である。

胴板及び上蓋 (上部鏡板) は板厚 6 mm 又下部鏡板は 8 mm の sus-304 材質で、槽本体の外側には未使用のジャケット (板厚 6 mm、材質 sus-304 空気層巾 66.5 mm) が取付けられ、更に、その外側を保温材 (材料ロックウール厚さ 50 mm) 及び外装鉄板 (板厚 0.3 mm 材質 ss-41) が設けられている。

槽直胴部と上蓋とは、厚さ 3 mm のパッキング (材質外装テフロン、中央部石綿シート) を入れ、3'6 本のボルト (28 mm ϕ) で固定されている。



写真－5 モノマー混合槽

槽上部には、マンホール、攪拌機、覗き窓、槽内透視灯の附属品取付ノズル及び接続配管として、各原料 (S T、A N、触媒) の受入配管、槽内置換用窒素配管及び槽内の可燃性蒸気を排出するためのベント配管が設けられて

一方、槽下部には B・D・G の各重合缶に原料を仕込むための払い出し配管が接続されている。

○ マンホール

マンホール本体は、厚さ 3 mm (材質 sus-304) で造られ、上蓋面に対し、角度 60° で立ち上り、上部高さ 490 mm、下部高さ 225 mm で厚さ 3 mm のパッキング (材質外装テフロン、中央部石綿シート) を入れ、30 本のボルト (12 mm φ) で、槽上蓋に取り付けられている。

- 26 -

厚さ 3 mm のパッキング（材質外装テフロン、中央部石綿シート）を入れ、周囲を 14 本の止めフック（16 mm ϕ ）により、締める構造となっている。

○ 覗 き 窓

覗き窓は、槽上部に設けられており、内径 80 mm のボルト（16 mm ϕ ）で、厚さ 3 mm のパッキング（材質外装テフロン、中央部ゴムシート）を入れ、厚さ 14 mm の強化ガラスを取り付け、上蓋に固定されている。

○ 槽内透視灯取付口

透視灯取付口は、槽上部に設けられており、取り付け方法等は、覗き窓箇所と同様である。

なお、ノズルの上部には、透視灯（100W、防爆型構造）が設置されている。

○ 攪拌機取付口

攪拌機取付口は、槽上部に設けられており、内径 50 mm のノズルにボルト（16 mm ϕ ）4 本で、厚さ 3 mm のパッキング（材質外装テフロン、中央部石綿シート）を入れ、上蓋に取り付けられている。又攪拌機（防爆型 1.5 KW $\times$ 4 P）の軸部はグランドパッキングにより、シールされた状態で設置されている。

○ 液面計取付口

液面計取付口は、槽上部に設けられており、内径 50 mm のノズルにボルト（16 mm ϕ ）4 本で厚さ 3 mm のパッキング（材質外装テフロン、中央部石綿シート）を入れ、上蓋に取り付けられている。

なお、ノズルの上部に液面計（静電容量式）が設置されている。

(ウ) 接 続 配 管

○ ベント配管

ベント配管は、槽上部に設けられており、屋外に設置の集合箱に至っている。

配管は、内径 50 mm（材質 sus-304）全長 6 m で、途中で 3 箇所のエルボ及び 4 箇所のフランジが設けられ、フランジには、厚さ 3 mm のパッキング（材質外装テフロン、中央部石綿シート）が入れられた状態で接続さ

れている。

- 原料受入配管

- S T 配管

S T 配管は、槽上部から A N 配管との集合配管（内径 65 mm、材質 sus-304）で槽内に入っている。

集合配管に至る配管は、第 1 バルブ^{注]}より、内径 50 mm（材質 sus-304）全長 5.51 m の配管で接続され、配管の途中には、6 箇所のエルボ、3 箇所のフランジが設けられ、フランジには厚さ 3 mm のパッキング（材質外装テフロン、中央部石綿シート）が入れられている。

- A N 配管

A N 配管は、S T 配管と同様の構造で槽内に入っている。集合配管に至る配管は、第 1 バルブから、内径 50 mm（材質 sus-304）、全長 3.52 m の配管で接続され、配管の途中には 5 箇所のエルボ及び 3 箇所のフランジが設けられ、フランジには、厚さ 3 mm のパッキング（材質外装テフロン、中央部石綿シート）が入れられている。

- 触媒配管

触媒配管は、槽上部から槽内に入っており、触媒溶解槽（公称容量 0.45 kl）から、内径 40 mm（材質 sus-304）、全長 3.32 m の配管で接続され、配管途中には、5 箇所のエルボ及び 3 箇所のフランジが設けられ、フランジは、厚さ 3 mm のパッキング（材質外装テフロン、中央部石綿シート）が入れられている。

- 槽内置換用窒素配管

窒素配管は、槽上部より槽内に入っており、第 1 バルブから内径 25 mm（材質 sus-304）、全長 8.65 m の配管で接続され、配管の途中には、4 箇所のエルボ及び 2 箇所のフランジが設けられ、フランジには、厚さ 3 mm のパッキング（材質外装テフロン、中央部石綿シート）が入れられている。

注] 第 1 バルブ 事故後の現場調査結果「閉」状態であったモノマー混合槽の直近バルブ

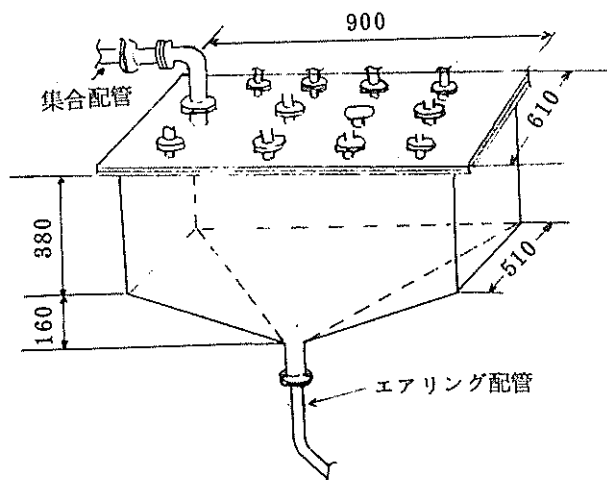
。 各重合缶への払出し配管

B、D、Gの各重合缶への払出し配管は、槽下部に設けられ、内径250mmノズルに払出し元バルブ（ダイヤフラム式コントロール弁）を入れ、接続配管（内径100mm、材質sus-304）で、各重合缶に払出しする構造となっている。

(エ) 集 合 箱

集合箱は、ポリマー工室（新館）^{注)}東側屋上に設置されており、モノマー混合槽からのベント配管を含め、10本のポリマー工室内のベント配管を集合させている。更に、集合箱からは、1本の集合配管（内径100mm、材質SGP）により、集風箱を経由し、燃焼脱臭炉に至っている。

集合箱は、図－3.6に示す構造であり、板厚3.2mm（材質SS-41）、容量0.18klである。



図－3.6 集合同の構造

集合箱上部には、11本（1本は盲板）のベントが入り、受入れ配管（内径25mm及び50mm）と1本の排出用集合配管（内径100mm）が設置され、

注) ポリマー工室（新館） 昭和42年以降に増築された、ポリマー工室北側部分

又集合箱下部には、中央部より内径 50 mm (材質SGP)、全長 3.5 m のエアリング配管が接続され、配管の途中に、3箇所のエルボ及び1箇所のフランジが設けられ、フランジ部には厚さ 3 mm のパッキング (材質外装テフロン、中央部石綿シート) が入れられている。

イ G 重合缶の構造等

G 重合缶の構造及び配管系統は、図-3.7 及び図-3.8 に示す状況であり、取付け等は、次のとおりである。

(ア) 缶 本 体

缶の構造は、内径 2,250 mm、全高 4,384 mm の縦置円筒型で、容量は 12 kl (使用容量 10 kl) である。

胴板、上蓋及び下部鏡板は、板厚 25 mm (SS-41 鋼板) であり、缶本体の外側には缶内温度を調整するためのジャケット (板厚 12 mm、材質SS-41、巾 50 mm) が取り付けられ、更に、その外側を保温材 (材料ロックウール、厚さ 50 mm) 及び外装鉄板 (板厚 0.3 mm、材質SS-41) が設けられている。缶内は、厚さ 1.5 mm のガラスライニングが施工されており、中央部に攪拌機 (安全増防爆型モーター付、 $N = 34 \text{ rpm}$)、缶両側にパッフル管 (じゃま棒) が設置されている。

又、上部温度計は、缶上面より下部 3 m の位置に、下部温度計は缶底部より上部 125 mm の位置に、それぞれ設置されている。

(イ) 附属品及び接続配管

缶直胴部と上蓋とは、厚さ 9 mm のパッキング (材質外装テフロン、中央部石綿シート) を入れ、98本のボルト (22 mm ϕ) で固定されており、缶上部には、マンホール、覗き窓、缶内透視灯及び上部温度計等の各取付けノズル又缶下部には、サンプリング用及び下部温度計等の各取付けノズルが設置されている。

一方、接続配管は、缶上部に仕込み配管として4本、計装用配管4本及び缶内の可燃性蒸気を排出するベント配管の合計9本の各配管が接続され、缶下部にはスラリーを分解槽等に排出するための払出し配管及びジャケット水 (入) 配管が接続されている。

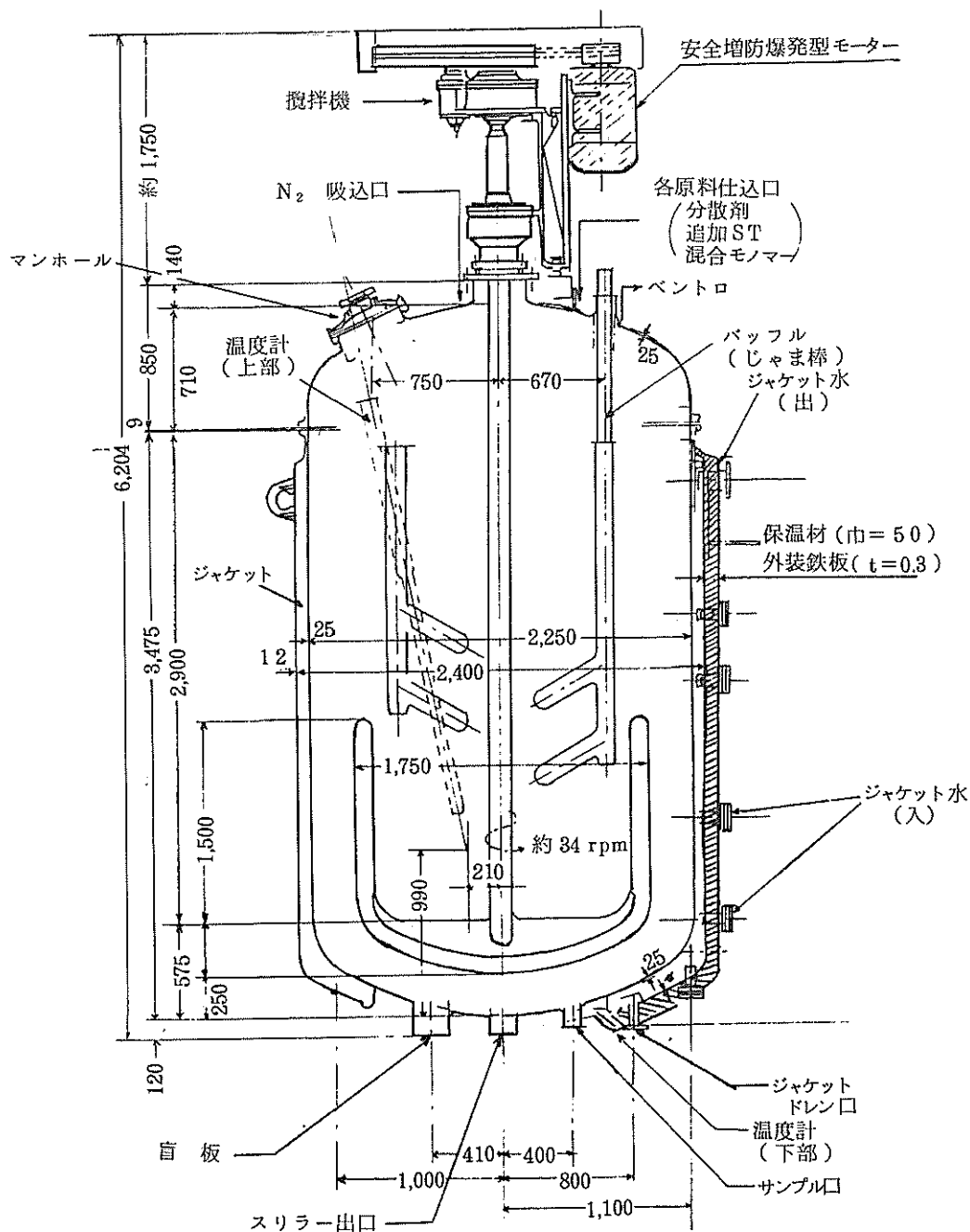


図-3.7 G重合缶の構造

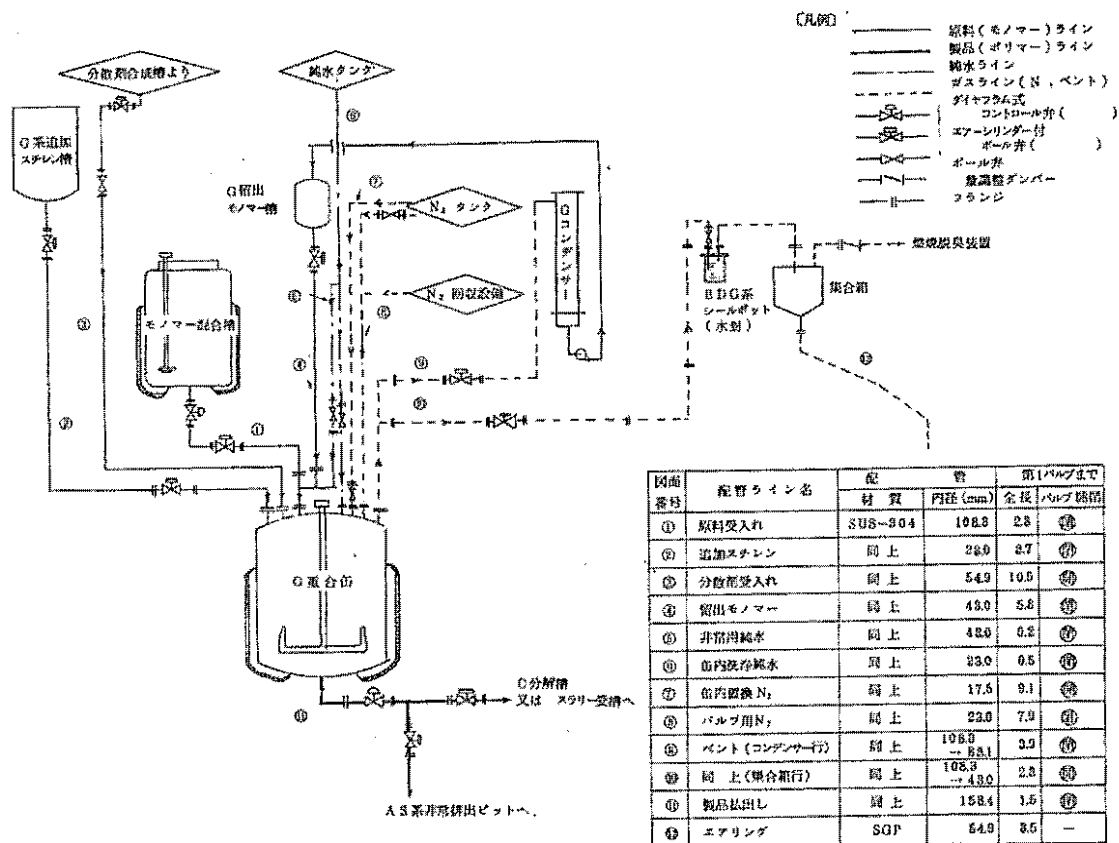


図-3.8 G重合缶廻りの配管系統

(4) 原料等の概要¹⁰⁾

各樹脂の製造に使用している原料等の性状は、次のとおりである。

○ アクリロニトリル (AN)

〔第4類第1石油類〕	分子式	$\text{CH}_2 = \text{CHCN}$
	分子量	53.06
	沸 点	77.3℃
	比 重	0.8004 (25℃)
	引火点	0℃

○ スチレン (ST)

〔第4類第2石油類〕	分子式	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}_2$
	分子量	104.14
	沸 点	145.2℃
	比 重	0.9019 (25℃)
	引火点	31℃

○ 触 媒 (LPO・CPO・BPO)

〔いずれの触媒も、危険物第1類に該当する。〕

- 過酸化ラウロイル (LPO) 分子式 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O}]_2$
分子量 398
- ジクミルペルオキシド (CPO) 分子式 $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{O}]_2$
分子量 270
- 過酸化ベンゾイル (BPO) 分子式 $[\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O}]_2$
分子量 242.23

○ 分 散 剤

- 第3リン酸ナトリウム 分子式 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- 塩化カルシウム 分子式 CaCl_2
- 水酸化マグネシウム 分子式 $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- 界面活性剤 (ノニオン系) 懸濁重合における分散剤の1要素

○ 調 整 剤

○ ターシャリードデシル メルカプタン (TDM)

〔第4類第3石油類〕 分子式 $C_{12}H_{26}SH$

分子量 202

(5) 危険物許可等の状況

○ 許可施設区分	一 般 取 扱 所	
○ 許可年月日・番号	昭和35年11月 4日	第115号
○ 検査年月日・番号	昭和36年 3月15日	第708号
○ 許可品名・数量	第4類第1石油類	AN 25,000ℓ
	第4類第2石油類	ST 50,000ℓ
	第4類第3石油類	BBP(可塑剤)500ℓ
	同	TDM 200ℓ
	第1類過酸化物	250Kg

(6) 開発経過及び施設・設備の経歴

ア AS、ABS樹脂の開発経過

樹脂製造工場で製造していた、AS、ABSの各樹脂の開発は、昭和30年頃より、堺工場内研究所において、プラスチック技術を基盤として、特異な機能を有する材料を開発するため、基礎研究が開始され昭和32年よりAS樹脂に関する共重合の基礎研究、製品組成の均一化研究及び製造工程の検討を行い、懸濁重合法によるAS樹脂の製造法を開発し、昭和36年研究所の移転により、研究所従業員を製造要員として、堺工場における企業化を具体的に確立し、同年2月のAS樹脂製造工場の完成で4月から製造を開始した。

その後、AS樹脂の販売量の増加に伴い、技術開発による品質改善並びに工場建物の増築及び関係設備の増設等を逐次行い、現在に至っている。

一方、ABS樹脂は、昭和39年頃から、中央研究所において、塊状一懸濁2段重合法の基礎研究を検討し、独自の技術を確認するとともに、堺工場において、パイロット試験による再現性、スケールアップ効果及び物性評価等の応用開発をすすめ、昭和43年8月からABS樹脂の製造を開始し、

現在に至った経歴を有している。

イ 施設及び設備の経歴¹¹⁾

樹脂製造工場は、昭和35年11月4日付、A S樹脂を製造する目的で、鉄筋コンクリート造、5階建、延612㎡の工場として建設に着手し、その内3～5階の部分延157㎡を危険物一般取扱所施設として設置許可を受け、昭和36年4月から製造を開始し、それ以降発災日までの間、製品の需要増加による製造能力の増大及び新製品の開発等の理由により表－3.4に示すとおり延べ12回にわたり、施設の増築及び設備の増設を行っている。

表－3.4 施設及び設備の主な変更経歴

許可年月日	区分	変 更 理 由	変 更 内 容		
			工場全面積 (㎡)	一般取扱所 面積(㎡)	主 要 設 備 の 増 設
35・11・4	設置	A S樹脂製造のため 工場新設	612	157	A系 重合缶 受 槽 } 各1基新設 計量槽
39・6・10	変更	工場の増築及び設備 の増設	1,060	323	B系(旧) 重合缶・受槽・計 量槽 各1基新設 モノマー混合槽
41・11・19	変更	同 上	1,212	349	C系 重合缶等各1基設置 モノマー混合槽1基増設
42・7・21	変更	A B S樹脂製造のため、工場の増築及び 設備増設	1,944	601	D系 重合缶・第1重合缶 等 各1基設置
43・7・4	変更	同 上	2,703	968	E F系 重合缶・第1重合缶 等 各1基設置
45・3・24	変更	A S樹脂製造のため 設備の増設	同 上	同 上	G系 重合缶・追加槽 各1基設置
46 ～ 57・7	変更 7件	同 上	2,828	同 上	A B各重合缶の更新 B D Gモノマー混合槽の改造 受 槽 の 新 設 等

4. 事故の発生経過

4 事故の発生経過¹²⁾

(1) 1次爆発前後の経過

8月19日

23時25分頃 №9電源系^{注1)}の電圧降下により、樹脂製造工場の計器操作室内パネル（E・F重合缶関係）の停電アラームが鳴り、E・F系の各第1重合缶の攪拌機及び温水（冷却）ポンプが停止した。

23時27分頃 ユニコン室^{注2)}において電圧測定の結果220Vから180V・100Vとアンバランスであり、攪拌等に支障をきたしつつあった。なお、屋外変電設備の配電盤及び400KVA変圧器の2次側も点検の結果、電圧はアンバランスであった。

23時50分頃 ユニコン室のE・F重合缶系統のモーター用電磁開閉器が焼損し、発煙が激しくなったため400KVA変圧器の電源を遮断した。したがってC・G重合缶用の電源も停電状態となり、攪拌機及び温水（冷却）ポンプは停止した。

23時50分頃 C・G重合缶のジャケットを温水から冷水に切りかえジャケット冷却を手動で行うとともに、各重合缶に純水約1m³を投入し除熱を行う。

8月20日

0時10分頃 C重合缶付近のガス検知器が作動し、重合缶マンホールパッキングのすき間より白煙状のガスが噴出した。

C重合缶の内圧を下げるため、ベントラインのコンデンサー入口部フランジをはずし、大気へ開放しようとしたが、臭気が激しいため行えず再度冷却水約1m³を投入する。

後にG重合缶内にも同量の冷却水を投入する。

0時15分頃 原動室の操作室内で燃焼脱臭炉の警報が鳴り、当該脱臭炉の安

注1) №9電源系 樹脂製造工場のC、G、E、F重合缶系の電源系統

注2) ユニコン室 電動機等の起動、停止を行う電磁開閉器等のユニットコントロール盤が集中配置されている室

全弁が自動的に作動して、樹脂製造工場側からの排ガスはバイパスラインを通じて直接煙突上に排出された。その時、ガス濃度計はLELの約35%を示しており、炉内温度は830℃を超え異常高温ランプが点灯していた。

（ 燃焼脱臭炉のガス濃度と温度の安全装置は、ガス濃度^{注1)}LELの50%、温度830℃にそれぞれ設定されており各々単独で作動する。

0時20分頃 樹脂製造工場の計器操作室内で、ブレンド槽^{注2)}西側排水路に設置のガス検知器の警報が鳴り500PPM(設定値200PPM)を示していた。

25分頃 原動室の操作室内で、燃焼脱臭炉のガス濃度計はLELの約80%を示していた。

0時25分頃 樹脂製造工場のポリマー工室担当者が、ブレンド槽西側排水路に設置のガス検知器設置場所を確認に行き、モノマー臭を若干感じたため、排水溝をのぞき込もうとしたとき爆発音を聞いた。

(爆発火災(1次爆発火災)が発生したものと推定される。)

当時ポリマー工室内で作業を行っていた者は、爆発音を聞き、かつ、集風箱で火災が発生しているのを発見、直ちに非常ベルを押すとともに屋外消火栓による消火及び関係者への非常連絡を行った。

0時28分 付近住民の119通報により、消防本部が爆発火災発生を受信し、消防車13台延47名が出場した。

0時31分 鎮火

(?) 1次爆発から2次爆発までの経過

8月20日

0時30分頃 ポリマー工室担当者が、集風箱・ダクト・スチレンタンク・アクリロニトリルタンク周辺を点検し、タンクに異常のないことを

注1) LEL 爆発下限界濃度

注2) ブレンド槽 排水処理槽

確認するとともに、集風箱から中央道路付近に至るダクトが数箇所破裂していることを確認する。（後に原動室側まで被害が及んでいることを知る。）

1時00分頃 C・G重合缶の仮設電気配線工事が完了し、攪拌を再開した。

1時15分頃 G重合缶の攪拌機が滑りはじめ、内容物がモチ状（ポリマーの凝集）となりつつあるので、塊化防止のため分散剤を投入したが、攪拌機は回転せず停止した。

後にC重合缶にも分散剤を投入し塊化防止を行った。

2時00分頃 G重合缶の非常排出弁を開いたが排出できずに塊化する。

（ C重合缶も0時50分頃に非常排出を試みているが排出はできていない。）

3時00分頃 C・G重合缶の、コンデンサー入口のフランジを緩め、排ガスの切り離しを行う。

C・G重合缶の缶内及びジャケット温度は、次のとおりであった。

C缶 — 缶内55℃・ジャケット37℃

G缶 — 缶内48℃・ジャケット36℃

（ G重合缶には、缶内の上下2箇所に温度計が設置されており、通常時は下部温度計により運転していた。）

4時00分頃 樹脂製造工場屋外変電設備の柱上油入開閉器（POS）2次側ボルトコネクター部において、電気系トラブルの原因とみられる溶融断線を発見した。

6時15分頃 排ガスの切り離し箇所を結合した。

10時00分頃モチ状となったG重合缶の内容物は、表面がかたい状態となり、缶内上部温度計による温度は78℃で、やや上昇傾向にあった。

10時40分頃関係者から消防・警察等の関係機関に対し、ポリマー工室内各重合缶の状況及び電気系統・燃焼脱臭装置の各トラブル発生以後の状況等について説明を行った。

各重合缶の説明状況

重合缶別	重合開始	1次爆発時の状況	攪拌機	安全措置
A S 系	A (重合終了 23:58)	———	異常なし	———
	B 8月19日 17:52	重合後期で約7時間経過	異常なし	70℃で低温重合
	C 8月19日 23:13	缶内温度上昇中	停止	缶内注水約2m ³
	D 仕込待	———	異常なし	———
	G 8月19日 20:40	缶内温度上昇中	停止	缶内注水約2m ³
A B S 系	E 仕込待	第1重合缶にて溶解中	停止	密閉式のためモノマーガスの缶外へのもれなし
	F (重合終了予定 0:40)	重合終了直前	停止	

15時30分 発災施設の担当課長等から、工場内幹部に対し1次爆発に至った経過及び各重合缶の説明を行った。

17時00分頃 G重合缶上部温度計による温度は、92℃～93℃と上昇中で攪拌は停止状態のため、ジャケットによる通水冷却を行っていた。

G重合缶の内容物は、表面が体温以上の温度で棒で突いても穴はあかず、かつ、動かない状態となっていた。後に、純水をモチ状となっている内容物の上部に20cm程度投入したが、約30分後に当該水はモチ状内容物の下部に逆転していた。

18時00分頃 堺工場関係者から本社上級幹部に対し、各重合缶の状況及び作業状況について報告を行うとともに、引き続き樹脂製造工場における残存危険物の具体的な処理方法について、これから検討する旨の報告を行った。

19時00分頃 G重合缶の水を入れかえて冷却効果を図るため、缶底部から排出を試みたが排出はできなかった。

21時00分頃 G重合缶上部温度計による温度は96℃～98℃に上昇中であつた。

8月21日

8時00分頃 G重合缶上部温度計による温度は98℃で高温状態が継続して

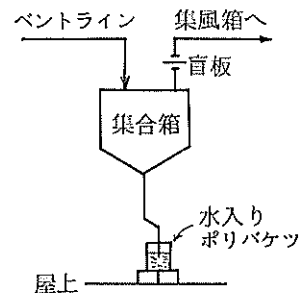
いた。

11時30分 本社及び堺工場関係者による1次爆発の事故原因究明委員会を
12時30分 発足した。

13時00分 事故原因究明委員会の発足に当たり、堺工場関係者で正確な事故発生経過を掌握するため会議を開催した。

15時30分頃 ポリマー工室担当者が集合箱のエアリングラインに水入りポリバケツを設置した。

10時30分 頃にBDG系ベントラインの通水テストを行った後、集合箱から集風箱に至るラインに盲板を入れたため、シール効果の目的で水入りポリバケツが置かれた。



16時30分頃 G重合缶上下温度計の指示は、上部9.5℃～9.6℃、下部3.6℃であった。

ポリマー工室担当者が、モノマー混合槽を点検したところ、内容物は透明で静置状態であった。

17時12分頃 樹脂製造工場内にいた4名の作業者のうち、2名が、計器操作室にて勤務体制等について検討中、ポリマー工室の方から「ピー」という音が聞こえ確認に行くと2階G重合缶付近に霧状の白いガスが出ている状況であった。その直後に、巡回より計器操作室に戻ってきた作業者も「シュー」という音を聞き2名のあとを追って工室内の確認に行った。

工室内の状況を事務所で会議中の関係者に電話連絡するとともに、1名は3階より東側屋上に出て集合箱のエアリングラインに設けた水入りポリバケツを確認に行くと、モノマー状の液体がポリバケツよりあふれ出ていた。

他の1名は、屋外に出て、北側1階出入口より工室内に入ろう

としたが臭いが激しくかつ、視野が悪いため中へ入れる状態ではなかった。

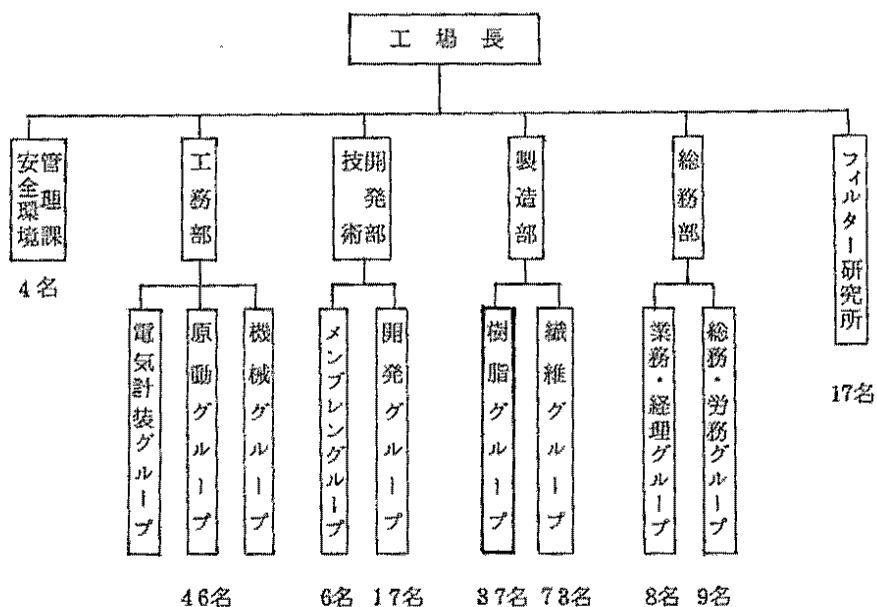
その後4名が、工室から退避して、ポリマー工室北側消火栓付近に来たとき、事務所の会議関係者が、消火栓付近に駆けつけてきており、当該工室から北側中央道路の方へ白いガスが漏えいしている状態であった。

17時25分頃 ポリマー工室北側消火栓2箇所それぞれ関係者が集まり、放水及び放水準備作業中に爆発が起った。

(3) 運転員の勤務状況

ア 組織及び通常の勤務体制

当工場の組織は、図－4.1 のとおり4部1課とフィルター研究所から成り、全従業員数は217名である。



図－4.1 堺工場組織

また、休日・夜間等については、表－4.1 のとおり製造部門である樹脂グループ及び繊維グループ等の4直3交替制に基づく従業員である直25名と協力会社従業員（守衛業務）1名により操業している。

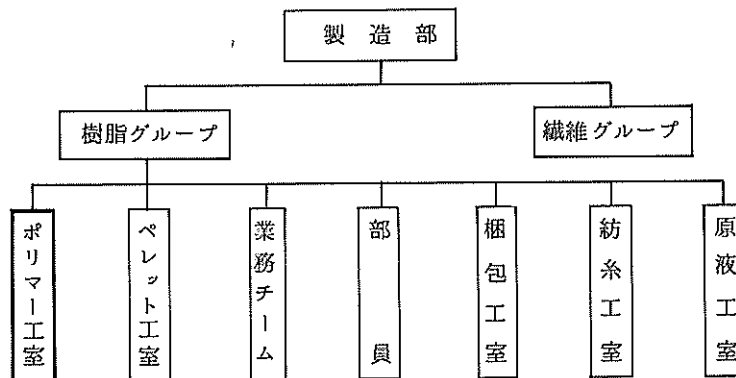
表－4.1 従業時間の状況（協力会社は除く）

時間別人員数	勤務別	交 替 勤 務 者				
	日 勤 者	8:20～16:30	6:30～14:00	14:00～21:30	21:30～6:30	休 日
従 業 人 員	117 名	25 名	25 名	25 名	25 名	25 名

イ 製造部の組織及び勤務体制

(ア) 通常時の場合

製造部は、樹脂グループと繊維グループの2課に区分され、それぞれの組織は、図－4.2 に示すとおりである。



図－4.2 製造部の組織

また、樹脂グループにおける通常時の勤務体制は、表－4.2 のとおり昼間は日勤者16名と直の交替勤務者5名及び協力会社（2社）従業者29

表－4.2 樹脂グループの勤務体制

作業別	勤務別	交 替 勤 務 者				
	時間	8:20～16:30	6:30～14:00	14:00～21:30	21:30～6:30	休 日
作業担当別	ポリマー工室	2 名	3 名	3 名	4 名	3 名
	ペレット工室	—	2 名	2 名	2 名	2 名
	業務チーム	9 名	—	—	—	—
	部 員	5 名	—	—	—	—
協 力 会 社	A 社	16 名（8:00～17:00）→出荷業務等				
	B 社	13 名（8:10～16:30）→構内運搬作業				

名の計50名従業しているが、夜間の16時30分から翌8時20分までは、直の交替勤務者5名のみが従業している。

(イ) 1次爆発前後から2次爆発までの勤務体制¹⁸⁾

樹脂グループ等の勤務体制は、1次爆発の約60分前に発生した停電トラブルによる非常呼び出し以後、若干変更された。

停電トラブルによる非常呼び出しでは、樹脂グループ員及び電気計装グループ課長が出社し、1次爆発後は非常時の連絡体制に基づき連絡を行い、樹脂グループでは課長以下ポリマー工室の室長及び当直外の組長2名が出社し、同様に工場長以下関係各部長、課長にも連絡を行い関係者10数名が出社した。

従って、2次爆発までの間は、ポリマー工室の勤務体制は変更され、日勤者等も安全対策会議その他の作業により従業時間は延長された。又、樹脂グループ以外の電気計装グループ及び技術開発部でも関係者が残勤しており、かつ、協力会社の従業者も1次爆発による飛散物整理作業等のため通常の従業時間を延長して構内で作業を行っていた。

以上の状況から、通常であれば2次爆発の発生した時間帯における堺工

表一4.3 2次爆発前における従業者の勤務場所等

ダイセル側		協力会社側	
ポリマー工室	4名	A社 繊維現場他	2名
事務所棟2階	4	守衛室	1
〃 3階	12	B社 酢綿仕込	3
〃 前屋外	1	グラウンド	2
業務管理室	1	C社 保安室	5
宿直室	1	その他	3
電気計装室	1	D社 705作業場	1
配電盤室	1	E社 工事々務所	2
ボイラー室	3	フィルタープレス室	3
煙突下付近	1	F社 工事々務所	1
工務室	3	G社 工務室	1
原液室	3		
紡糸室	5		
梱包室	7		
小計	47名	小計	25名

場内の従業者は、交替勤務者の25名と宿直者及び守衛業務者の計27名であるが、発災時には、当社の従業者47名と協力会社の従業者25名の計72名の従業者がいたもので、その内訳は表－4.3に示すとおりである。

(4) 施設設備の運転状況¹⁴⁾

樹脂製造工場の2次爆発前における主な機器の運転状況は、表－4.4に示すとおり停電トラブル等により攪拌に異常をきたしたG重合缶及びE第1重合缶が攪拌停止の状態でジャケット冷却を行っており、C重合缶は、攪拌及びジャケット冷却を継続中であった。又、D重合缶用のモノマー混合槽には、モノマーが仕込まれた状態で滞留しており、他の重合缶は、すでに重合が終了しているため後処理工程の分解槽に送られ脱水等の処理が行われていた。

表－4.4 発災までの各重合缶の運転状況

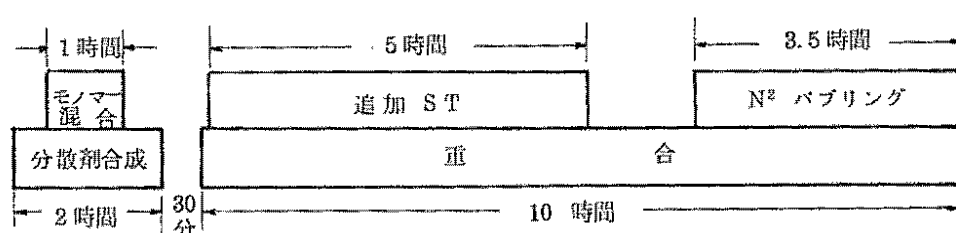
缶別 状況		1次爆発時	経 過	2次爆発時
A S 系	A	重合終了	スラリーは重合缶に滞留 攪拌継続	分解・脱水を終 えサイロ送り
	B	重合後期	低温(70℃)で重合終了 攪拌継続	分 解 中
	C	重合初期	ジャケット冷却 攪拌継続	→
	D	仕 込 前	モノマー混合槽に モノマー滞留	→
	G	重合初期	塊化状態 攪拌停止・ジャケット冷却	→
A B S 系	E	第1重合缶に てゴム溶解中	ジャケット冷却 攪拌停止	→
	F	重合終了直前	ポリマー沈降 攪拌停止	分解・脱水を終 えサイロ送信中

ア モノマー混合槽の運転管理状況

(ア) 通常時の運転管理

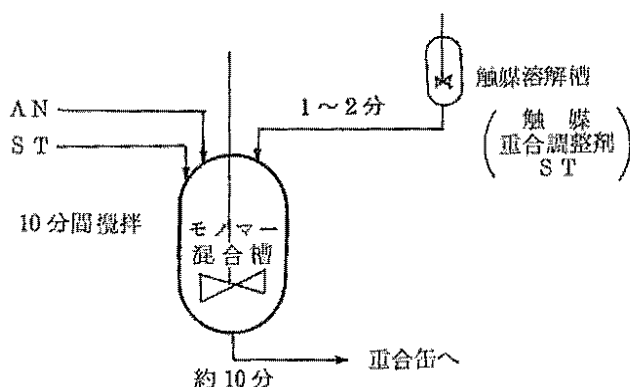
A S 重合系の製造工程は、一般的に図－4.3のとおりであり、モノマー

混合槽におけるモノマー等の混合は、重合開始の約2時間前から混合作業が開始され、約1時間で混合した後重合開始までさらに約1時間静置して重合缶の準備完了次第、重合缶に仕込まれる。



図一 4.3 A S 重合系時系列

また、混合槽における仕込手順は、図一 4.4 に示すように AN と ST を仕込み、攪拌を行いながら触媒溶解槽で溶解された触媒等を 1～2 分で投入し、約 10 分間攪拌ののち重合開始まで静置される。



図一 4.4 モノマー混合槽の仕込手順

従って、通常のモノマー混合槽仕込作業は、触媒投入（手作業）を除き、計器操作室において自動制御が行われており、槽内における原料の停滞時間も混合開始から重合開始までの約2時間で、重合缶へ仕込後は、次のバッチ作業まで空状態となることから、特に温度監視等の計器類は設置されておらず、重合缶に投入後残液確認を行う程度のものであった。

(イ) 1次爆発前後から2次爆発までの運転管理

モノマー混合槽は、3～4時間に1回程度の割合で混合作業が行われているが、1次爆発以前から2次爆発までの稼動状況等は、表－4.5に示すとおり、混合槽における作業は8月19日の23時10分頃に開始され、8月20日0時10分頃混合が終了し、1時00分～1時30分頃重合開始予定であるD重合缶用として仕込み待ちの状態であったが、1次爆発が発生し、かつ、その前後に電気系統のトラブルが発生したため構内に滞留された状態で2次爆発の発生まで約42時間存置されていたものである。

しかしながらその間の管理は、C・G重合缶に集中された形となり、モノマー混合槽の管理は、特に行われておらず、関係者の供述等から8月20日の22時30分頃と8月21日の16時30分頃の2回のみ混合槽の覗き窓から槽内を確認した程度であった。

表－4.5 モノマー混合槽の移動及び管理状況

8月19日(木)	
15時45分	} B重合缶用のモノマー混合
16時45分	
18時35分	} G重合缶用のモノマー混合
19時35分	
23時10分頃	} D重合缶用のモノマー混合
0時10分頃	
8月20日(金)	
0時25分頃	1次爆発
	D重合缶に仕込待の状態であった。
	以後2次爆発までモノマー混合槽内には、モノマー等は滞留した状態で静置されていた。
14時00分頃	混合槽の攪拌はOFFになっていた。
22時30分頃	上部覗き窓から内部を見たところ、無色透明でモノマー等は静止状態であった。
	以後、樹脂製造工場の特別パトロール表を作成して、2時間毎のパトロールを行っているが点検項目にはモノマー混合槽が含まれていなかった。
8月21日(土)	
10時00分頃	樹脂製造工場における残存危険物の処理方法について検討した結果、D重合缶での重合は、8月23日(月)に低温重合で処理することになった。
16時30分頃	覗き窓から透視灯を使い内部を確認したが静置状態であった。なお、マンホールの蝶ネジはかかっていた。
17時25分頃	2次爆発

イ O重合缶及びG重合缶の運転管理状況

停電トラブル以後攪拌に支障をきたしたG重合缶及びモノマー等の漏えいがあったO重合缶は、1次爆発前後から2次爆発までの間に、攪拌停止・温度上昇及びモノマーの塊化等運転に支障が多く、そのため、ポリマー工室内の作業は、冷却作業・分散剤の投入・非常排出の試み及びベントラインの切り離し作業等O重合缶とG重合缶に集中されていた。

(5) 消防用設備等の作動及び活用状況¹⁵⁾

ア 消火設備

樹脂製造工場及びその周辺には、屋内消火栓設備、屋外消火栓設備及び泡消火栓設備等が設置されていたが、屋内消火栓と泡消火設備は、発災前後とも使用されておらず、又、屋外消火栓は、爆発前に自衛消防隊がガスの充満しているポリマー工室へ向けて放水のため、樹脂製造工場北東角の一箇所が使用されていた。さらに、爆発後においては、ポリマー工室及び原料タンクヤード等への冷却放水のため8箇所の屋外消火栓が使用されている。

樹脂製造工場には、自動火災報知設備、非常ベル及びガス検知器が設置されていたが、自動火災報知設備は作動しておらず、非常ベルは、従業者が発信機を操作している。

又、ガス検知器については、爆発の約7分前にポリマー工室の従業者が計器操作室においてガス濃度表示盤の設置場所を表示したランプが点灯し、ブザーが鳴っているのを確認していることから、ポリマー工室（新館）の1階から3階に設置されている5箇所のガス検知器が作動していたと推定できる。

(6) 爆発前後における各重合缶等の内容物の状況¹⁶⁾

爆発時、樹脂製造工場の各重合缶には、表－4.6及び図－4.5に示すように15基の重合缶等にAN、ST等が仕入れ存在していた。爆発後の重合缶等の調査の結果、重合缶についてはC重合缶、G重合缶、及びE第1重合缶の3基が重合反応中であった。又、槽については、図－4.6及び図－4.7に示すようにD及びG追加スチレン槽、E洗浄スチレン槽及びモノマー混合槽の4基について内容物が消失していた。それらの重合缶及び槽の爆発前後の状況と缶内の状態は次のとおりである。

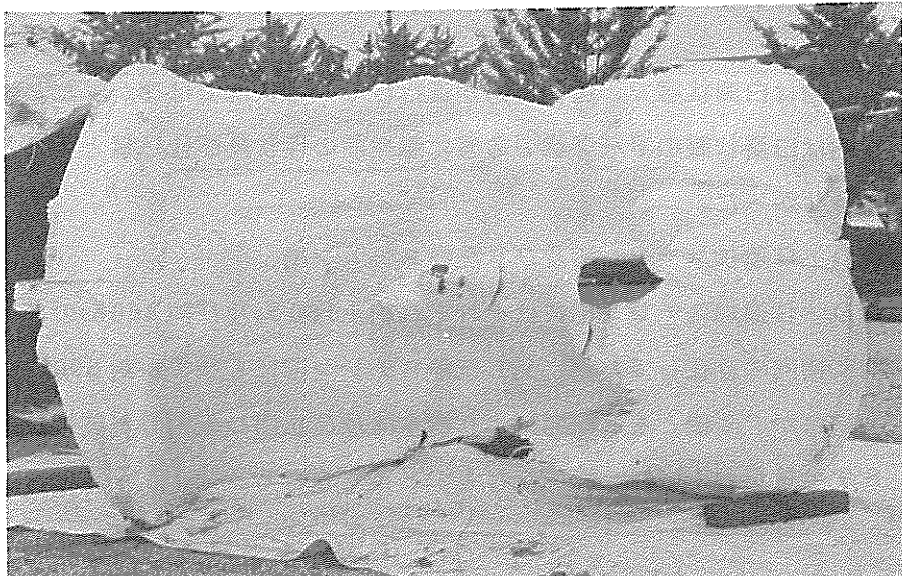
ア C重合缶

C重合缶には、ANとST及び触媒等約4,250 Kgと分散剤が仕込まれ重合開始直後に攪拌及び冷却が電源遮断により停止した。そのため缶内の温度が上昇し、モノマーガスが排ガスダクト内に漏えいして、一次爆発の発生源となったと推定される。その後分散剤を投入、かつ、電源の復旧による攪拌及び冷却が再開されたため缶内においてドープ状で反応が進行し、それ以後40数時間の状況においても異常な温度上昇及びモノマーガスの発生は認められていない。

爆発後缶内を確認したところ、内部はドープ状であり仕込量と比較して約3,300 Kg減少しているが、これは爆発の影響により、缶底部の払出し配管のフランジ部から漏えい、又は缶内冷却の目的でマンホールから注水作業したため、ドープ状のモノマーがオーバーフローして缶外へ流出したものと考えられる。

イ G重合缶

G重合缶にはANとST及び触媒等約4,500 Kgと分散剤が仕込まれて、重合開始から約3時間後の電源遮断により攪拌及び冷却が停止した。この時点



写真ー 6 G重合缶内部ポリマー

で内部はモチ状となり相分離が起こり、塊状重合が進行したため、缶内の温度が上昇し、モノマーガスが発生して一次爆発の原因となったと推定される。その後約42時間経過しており、重合反応は、ほとんど終了し、モチ状物は塊化したと考えられる。

爆発後、缶内のモチ状物は写真一六のとおりであり、全体的に瓢箪形で、上部は内部に気泡穴があり、色はやや青味かかった乳白色を示し、中央部はくびれを生じて白濁状で内部に気泡が多く認められる。底部は白色で塊化して固く、小さな気泡があり、モチ状物は完全に塊化したポリマー状態であった。

そのポリマーを重量測定した結果は約5,470 Kgで内部に水分を多く含有されているため、約1,000 Kg増加しているが、含水率の測定を行い全乾燥重量を測定すると仕込量とほぼ一致する。又ポリマーの各部分の元素分析及び粘度測定の結果は各部分とも、成分変化がなく、多量のモノマーガスが缶外部へ漏えいした形跡は認められなかった。

※
〈附属書1〉

ウ E第1重合缶

E第1重合缶にはAN、ST、 α Me ST、合成ゴム及び触媒が約4,500 Kg仕込まれ、合成ゴム再溶解中に、電源遮断となり、攪拌は停止したが、ジャケット冷却を続行したため、缶内温度の上昇もなく、その後の内部点検でも、内容物は白濁状態で、重合反応が進行している状況ではなかった。爆発後の缶内は白濁状態のドープ状であり、爆発前の性状及び仕込量ともほとんど変化はなかった。

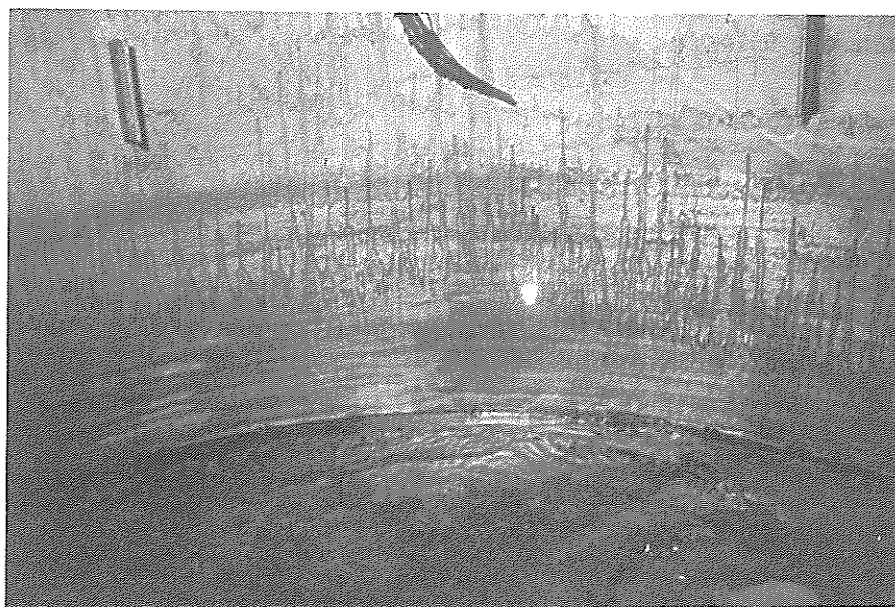
エ D・G追加スチレン槽及びE洗浄スチレン槽

D・G追加スチレン槽にはそれぞれ約1,160 Kg及び約460 KgのSTが爆発前に槽内に存在しており、又E洗浄スチレン槽にもSTが約590 Kgが存在していたが、3槽とも、爆発により槽本体及び払出し配管等が破損したため、ST全量が漏えいし、焼失したものと考えられる。

※) 附属書1 「G重合缶及びモノマー混合槽での重合反応についての研究について」
(大津団員)

オ モノマー混合槽

モノマー混合槽には、AN、ST及び触媒が約 3,780 Kg仕込まれていたが爆発後の槽内の調査の結果は写真－7に示すように、槽側板にモノマーが沸騰して、3～4回突沸した^{注]}こん跡があり、モノマーガス等が槽外へ噴出したと考えられる。又槽内には約 1,370 Kgの塊状のポリマーが残存しており、仕込量と比較して約 2,400 Kgのモノマーが消失していた。



写真－7 モノマー混合槽内の状況

注] モノマーガス等 ガス状モノマーとポリマーを溶融した液状モノマーのミスト

表－4.6 爆発前後における各重合缶等の内容物の状況

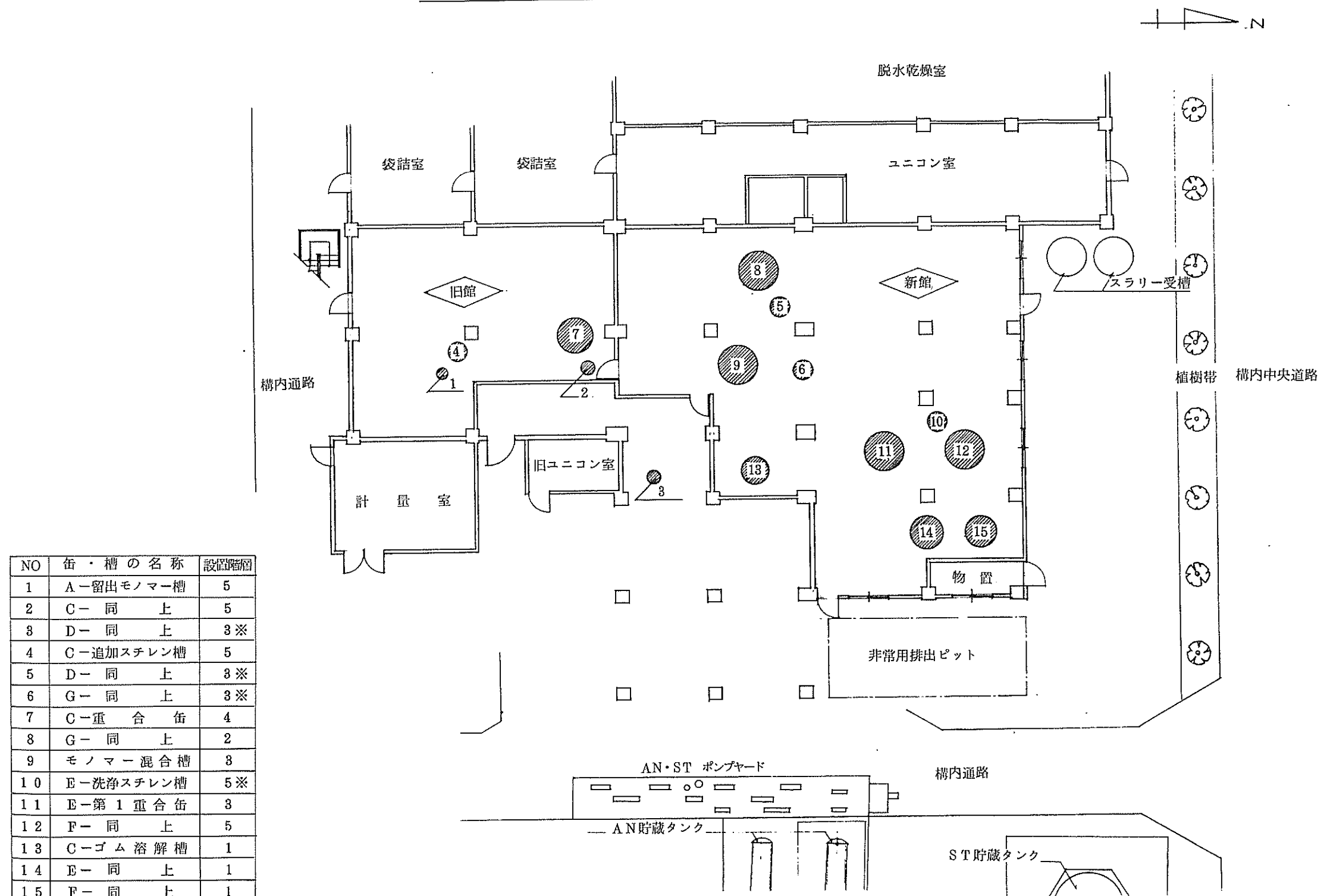
№	缶槽の名称	爆発前の内容物及び数量（Kg）	爆発後の状態及び回収量（Kg）	消失量等（Kg）	備 考
1	A 留出モノマー槽	水とAN（1：1）のもの 120（ℓ）	同 左	0	
2	C 留出モノマー槽	〃 50（ℓ）	〃	0	
3	D 留出モノマー槽	〃 100（ℓ）	〃	0	
4	C 追加スチレン槽	ST 670	〃	0	
5	D 追加スチレン槽	〃 1,160	0	約 1,160	爆発により槽本体及び払出し配管が破損し漏えいしたと思われる。
6	G 追加スチレン槽	〃 460	0	約 460	同 上
7	C 重 合 缶	AN、ST、触媒等 4,246	缶内の内容物はドープ状 ^注 であり約 900Kgを回収	約 3,346	冷却注水によるオーバーフロー及び底部払出し配管フランジ部より漏えいしたと思われる。
8	G 重 合 缶	〃 4,477	白色固形ポリマー（内部に多量の水を含有）約 5,472 Kgが存在。	約 995（増）	
9	モノマー混合槽	〃 3,783	白色で不透明なポリマー 1,373Kgが槽底部に存在。	約 2,410	
10	E 洗浄スチレン槽	ST 590	0	約 590	爆発により槽本体及び払出し配管が破損し漏えいしたと思われる。
11	E 第 1 重 合 缶	AN、ST、αMeST（アルファメチルスチレン） 合成ゴム、触媒等 4,481	缶内の内容物はドープ状であり、仕込量の全量を回収。	0	
12	F 第 1 重 合 缶	ST 600	同 左	0	
13	C ゴム溶解槽	ST、αMeST、合成ゴム 2,530	槽内の内容物は薄茶色の粘性液体で仕込量の全量を回収。	0	
14	E ゴム溶解槽	ST 50	同 左	0	
15	F ゴム溶解槽	ST、αMeST 2,040	〃	0	

備考 1 C及びG重合缶には、爆発前、表に示すモノマー等の他に分散剤及び純水約 5,000 ℓ仕込み済

2 樹脂製造工場には、表に掲げた以外に 11 基の危険物、モノマー等が仕込まれる缶、槽があるが、爆発前において空の状態であったので、表への掲載は省略した。

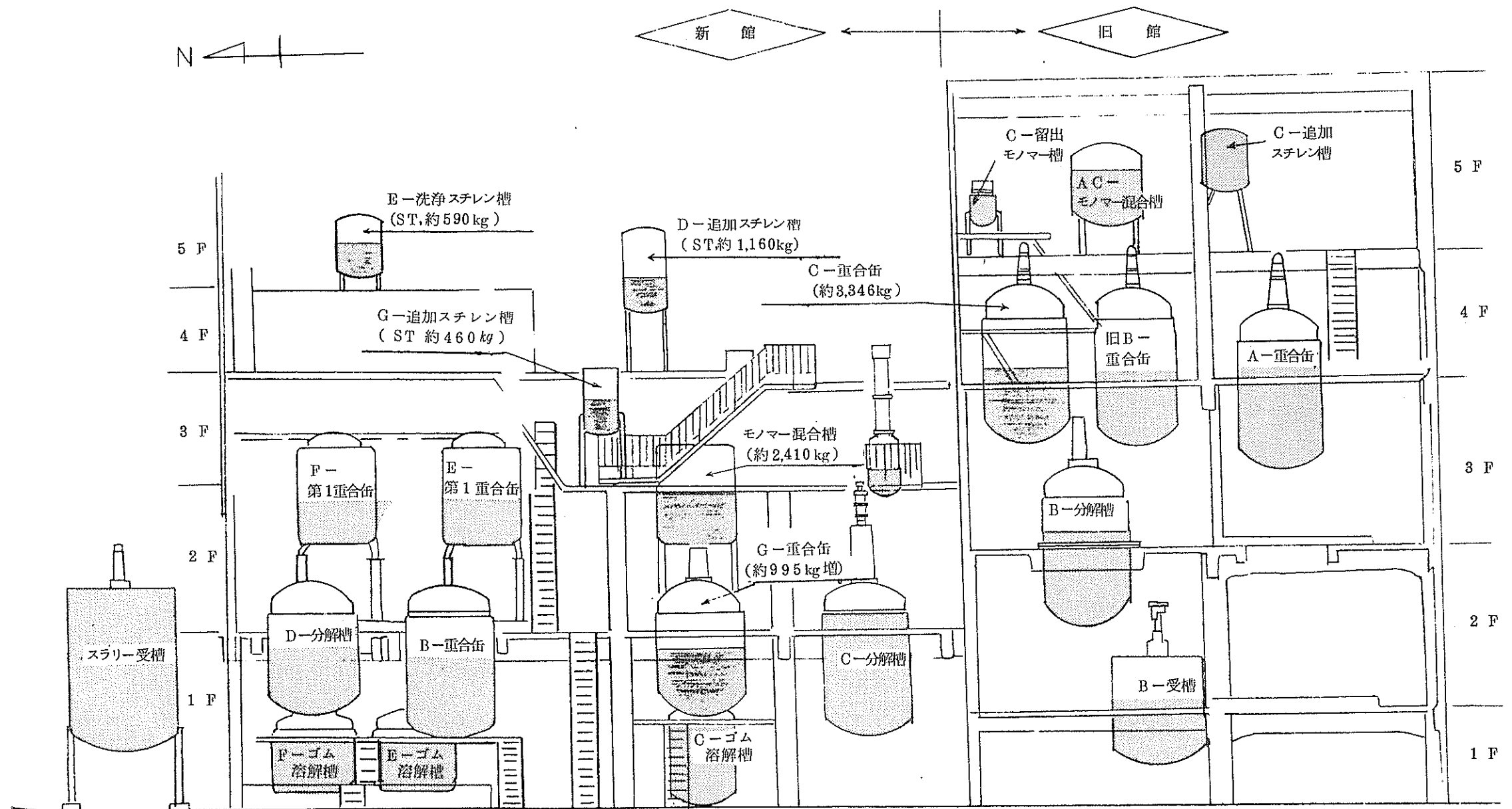
注） ドープ状 重合率が 20%～50%ぐらいの水あめ状の重合物をいう。

図－4.5 樹脂製造工場の各缶・槽設置状況平面図（S $\frac{1}{200}$ ）



※ ——— 架台付を示す。

図一 4.6 爆発後における各缶・槽の内容物消失状況（西側立面図）



〔注〕 () —— 各数値は、消失量等を示す。

5. 爆発火災の状況

5 爆発火災の状況

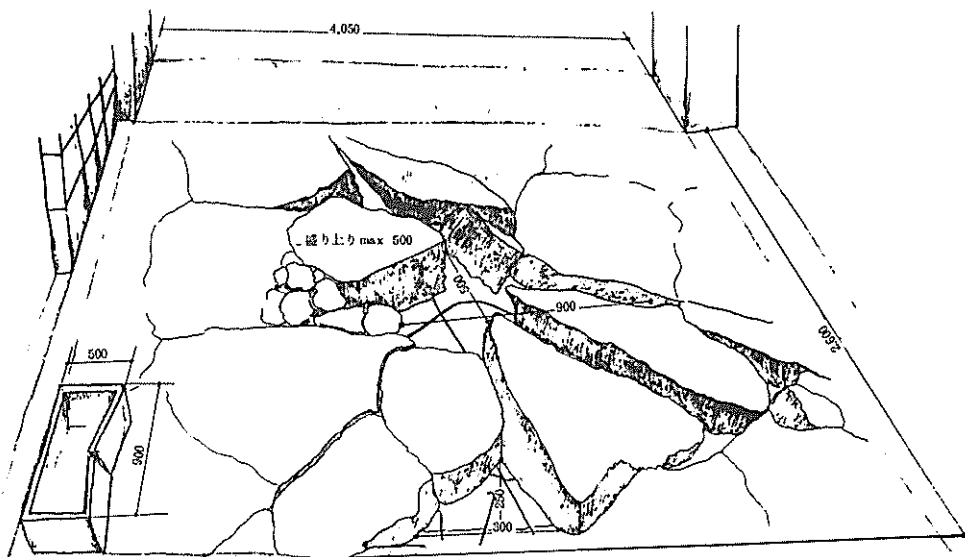
(1) 損壊状況

ア 樹脂製造工場

樹脂製造工場の損壊状況は、工場全域にわたっているが、工場内は、ポリマー工室（新館、旧館）、脱水乾燥室、袋づめ室等に区画されており、特に損壊の著しい区域は、ポリマー工室の新館であり、さらに新館内でも、ユニコン室、計器操作室付近において最も激しく損壊している。

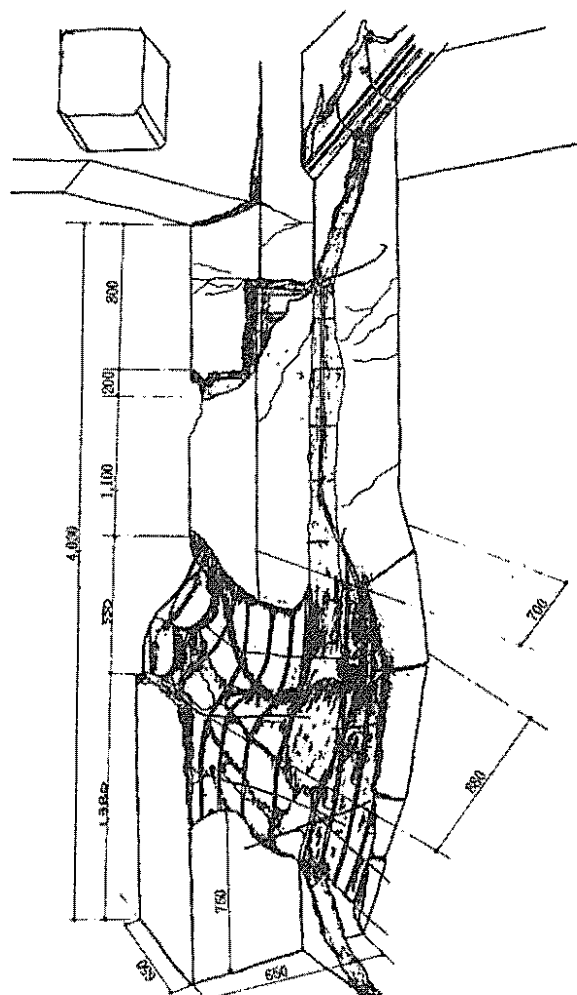
新館の外壁は、鉄筋コンクリート、ブロック、スレート及び軽量気泡コンクリートで造られていたが、ユニコン室及び計器操作室の壁体（鉄筋コンクリート）の一部を残し、ほとんどすべて損壊、飛散している。一方、旧館の外壁は、新館との境界壁のみが損壊しているが、他はすべて残存し、一部膨らみ等がみられる程度で原形をとどめている。

さらに、新館屋根のスレートは、全面にわたって原形をとどめず飛散している。



図－5.1 床スラブ破損状況（モノマー混合槽脚部付近）

新館内の床（鉄筋コンクリート）は、図－5.1に示すように主に2箇所、亀裂を生じ、盛り上がっており、さらに、支柱は図－5.2に示すように8箇所において亀裂、切損しており爆発威力の大きさを示している。



図－5.2 支柱破損状況（ユニコン室東側）

イ 重合缶、槽等

ポリマー工室内の重合缶、槽等の損壊状況は、新館内に集中しており、全体的にみると、缶、槽等の保温材は、ほとんどはく離されており、G重合缶、及びC分解槽を除き、すべて浮き上がり移動している。

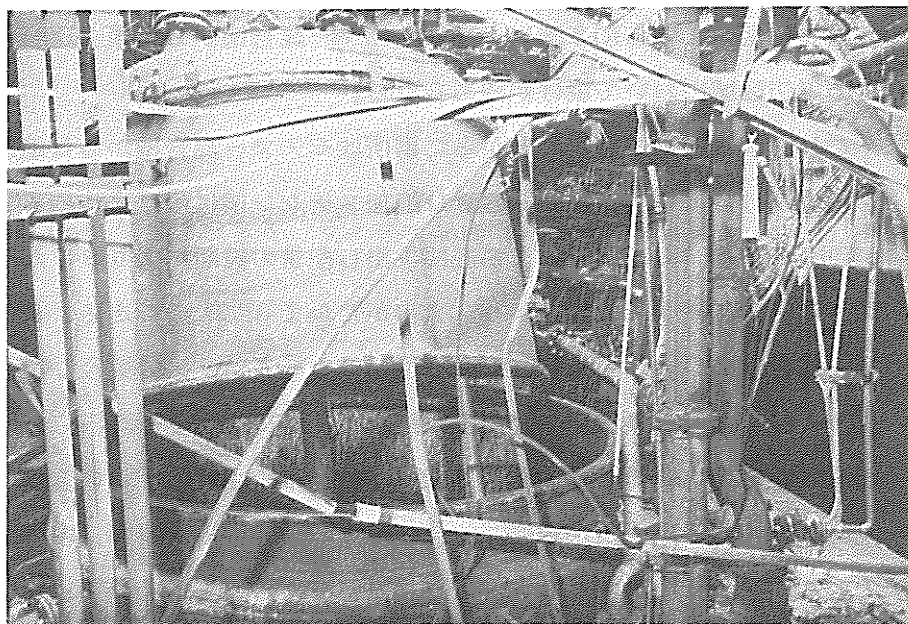
損壊の特に著しいものは、C分解槽、G追加ステレン槽、E・F洗浄ステ

レン槽、及びE・F用非常排出箱等で、C分解槽は、胴フランジから上部の部分がはずれ、倒れた状態となっており、またG・D追加スチレン槽、E・F洗浄スチレン槽等は、周囲からの圧力を受け、にぎりつぶされたような状態でへこみを生じている。

モノマー混合槽については、台座は、アンカーボルトがすべて浮き上がり、全体に北へ移動し、槽本体は、若干南側へ傾いている。

槽の保温材は、ほとんどはく離されており、槽本体は、蓋部（東・西側）にへこみが見られ、又、マンホールは、胴部がへこみ、蓋は若干膨らんでいる。

更に、配管、階段等の損壊も著しく、配管は折損、亀裂また湾曲し、移動しており、缶、槽廻りの足場（鉄板）等も、はね上がった状態となっている。



写真－8　C分解槽の損壊

(2) 焼き状況

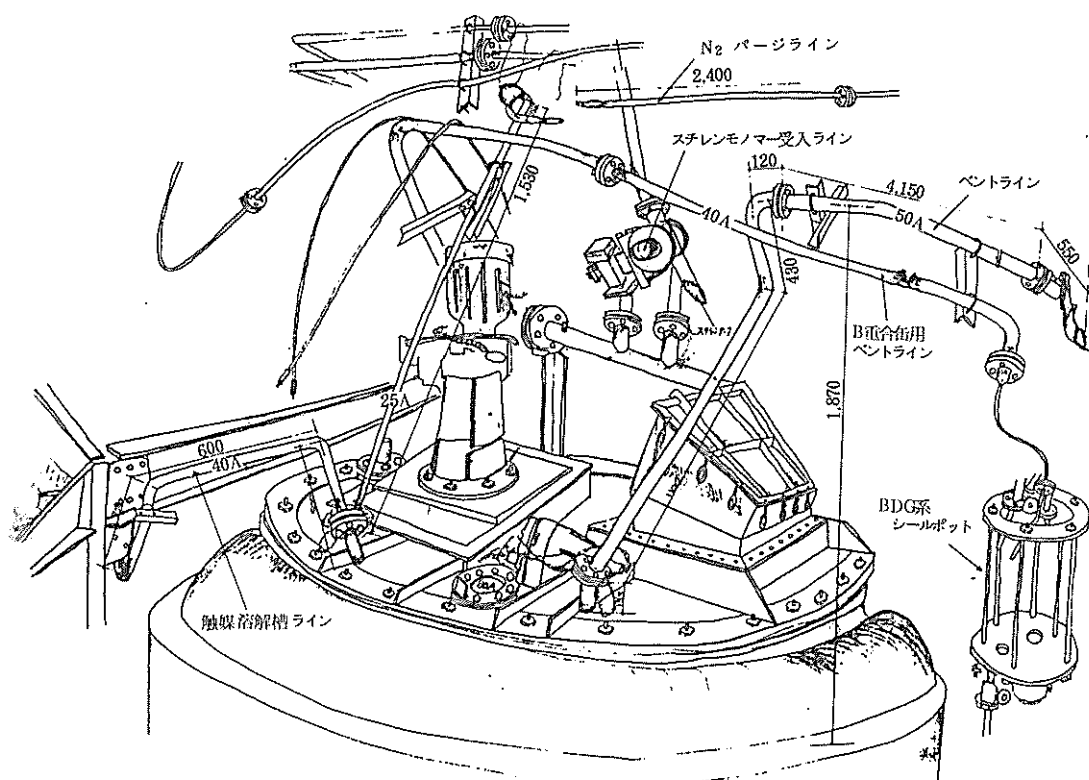
ア 樹脂製造工場

焼き状況を全体的にみると、建物火災のように一つの出火点から発生し、延焼していったというような状態ではなく、焼き場所は点在しており、数箇所ですでに火災が発生したことを示している。又、建物構造は、耐火及び簡易耐火建築物であり、燃焼物として考えられるものは限られており、その主なものは各重合缶、槽、配管内の原料等の危険物及び電気配線被覆等である。このことから長時間燃焼が継続していたと考えられる箇所は、爆発時危険物が仕込まれた重合缶、槽及び配管等で爆発による破壊によって損傷し、危険物が流出及び噴出した箇所に限られ、他の部分は、比較的短時間又は瞬間的な燃焼にとどまり、焼き状況の見分結果と整合している。

ポリマー工室内各階における焼き場所は、新館1階においてはO・Fゴム溶解槽及び水酸化マグネシウム溶解槽を結ぶ範囲で、これは原料仕込配管の損傷に伴い危険物が流出し、燃焼したことによる。新館2階ではモノマー混合槽周辺区域、さらに3階以上ではモノマー混合槽からF第1重合缶にかけての周辺区域において焼けが認められる。

これらから特に燃焼が激しかった場所はモノマー混合槽からG追加スチレン槽にかけての周辺区域である。G追加スチレン槽には爆発時約460kgのSTが仕込まれており、爆発による底部拔出し配管の破断によりSTが流出し、階下（主に2階）床面に拡がり、火勢がたかまったものである。また、モノマー混合槽は、上部の配管、攪拌機、マンホール蓋、鉄骨梁及び足場手摺等付近で最も強い焼けを示し、表面が溶融し、熱による変形がみられ、この周辺温度は約1,300℃～1,500℃であったと推定される。この変形、溶融は、マンホール蓋の隙間及びスチレン仕込配管の破断口（配管が途中で破断されていた）等から噴出したモノマーガスの火災によるものであり、これらの箇所において激しく燃焼を続け火勢も最も強かった箇所である。

さらに4階のE・F洗浄スチレン槽及び付近の足場鉄板等に焼けがみられこれは爆発により周囲からの圧力を受け、槽がへこみ、危険物があふれ、燃焼したためである。また、E第1重合缶内においてもマンホール胴部内面等



図－5.3 モノマー混合槽上部の損壊状況

にすすの付着がみられるが、これはすすの付着量も少量であり、マンホールパッキング等での焼き、及び損傷もなく、爆発後缶内において瞬時的に燃焼したためであり、継続燃焼していないと推定できる。

イ 樹脂製造工場周辺（屋外）

樹脂製造工場周辺での焼き状況をみると、原料タンクヤード内に設置されているアクリロニトリルタンクの窒素配管、液面計保護枠点検用架台及び配管等の周辺区域約 12 m^2 の範囲に焼けが認められる。また、ブレンド槽直近の排水溝に設置されているガス検知器及び付近の塩化ビニール製水配管

(100A)が焼損している。

(3) 爆発火災発生の経過

工場内作業者の供述による爆発の状況は、最初は横向きの爆風で直後上向きに大きく爆発し、ポリマー工室中央部から火炎が上がり、その後黒煙が上昇していったようである。

モノマーガス等が噴出、飛散、拡散後の17時25分頃、最初にポリマー工室(新館)1階において発生した爆発は、時同じくして多量にガスが滞留していたと考えられる2階以上の部分に至り、新館全体で激しく爆発した。ポリマー工室は、屋根と壁とで部分的に弱く密閉されていた構造であったので、爆発による直接的な破壊は、旧館、ユニコン室、計器操作室等の樹脂製造工場全体に及び、更に爆風効果による破壊は、工場敷地内はもちろん、周辺地域にまで波及した。

爆発に伴う火災は、ポリマー工室内の数箇所と工室外において発生している。ポリマー工室内においては、爆発による破壊により、槽、配管等が損傷したためモノマーが流出及び噴出し、ポリマー工室内の数箇所において火災が発生した。G追加スチレン槽及び配管等から流出したモノマーは、床面に拡がり、流出区域内で燃焼し、周辺の電気配線被覆、配管断熱材等を通じ一部延焼していった。更にモノマー混合槽のマンホール隙間や原料仕込配管の破断口からモノマーガスが噴出し、火炎を放射していた。

このようにポリマー工室内の数箇所において、爆発後に発生した火災は、それぞれ独立であり、各燃焼はほとんど合流していない状況にあり、モノマー混合槽周辺において継続して燃焼していた。そして、ポリマー工室火災の火勢は、爆発後約2時間後の19時頃に弱まった。

一方、ポリマー工室外においては爆発直後、原料タンクヤード内に設置されているアクリロニトリル屋外タンク(横置円筒型15kl)及びブレンド槽付近の排水溝において火災が発生している。これは、ポリマー工室内の爆発後、工室外へ波及してきた爆風あるいは飛散物により、アクリロニトリルタンクの液面計が離脱、破損し、タンク本体との接続ノズル部(20A)よりANが漏えいし、ポリマー工室から出て来た火炎によって引火し、タンク火災が発生した。

と考えられる。

また、時同じくして（爆発直後）、ブレンダー槽付近の排水溝に設置されていたガス検知器付近においても火災が発生している。これは、新館２階東側屋上に設置されていた集合箱のエアリング配管から流出したモノマー等が排水溝へ流れたものと考えられ、爆発前にはブレンダー槽手前まで到達していたものであり、爆発後の火災が排水溝を伝播し、引火したものと推定される。

このように、排水溝付近の火災は、公設消防隊によって消火されるまでの約１０分間継続しており、アクリロニトリルタンク火災は、公設及び自衛消防隊によって消火、措置されるまでの約９時間燃焼を続け、約３.５ｔ焼失したものである。

6. 事故原因の推定

6 事故原因の推定

今回の爆発火災事故の経過、事故現場の調査及び実験解析の結果、この事故は、まずモノマー混合槽での塊状重合による発熱のため、モノマーガスが噴出して、ポリマー工室内に拡散し、ついでこれに着火して爆発をひき起こしたものと考えられる。この間の経過は、次に示すような状況であったと推定される。

(1) モノマーガスの噴出の原因

モノマー混合槽は、8月19日23時10分頃に、触媒、調整剤とST及びANが仕込まれ、約1時間後混合を完了、外気温27℃の下に静置状態で置かれていた。

モノマー混合槽は、外部をジャケット及び保温材に囲まれ、大気中への放熱も不良状態であったため、実験により得られた重合速度式

$$\log R_p = 12.346 - 4.476.50 / (273 + T)$$

R_p : 重合速度 (l/hr) T : モノマー温度 ($^{\circ}C$)

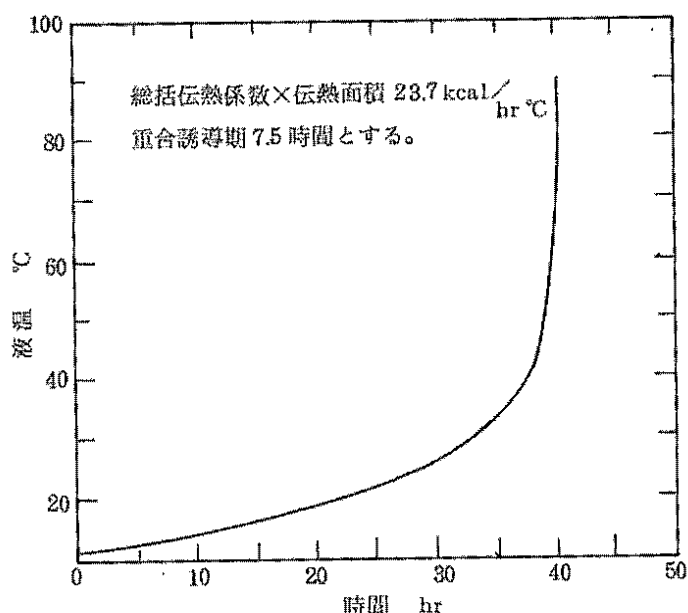
＜附属書2＞※

に従って、低温下でも塊状重合が除々に進行し、重合熱が蓄積されていった。その結果、モノマー混合槽の温度が上昇し、触媒の分解を早めるとともに、重合速度も早くなり、それはさらに蓄熱を大きくする結果となった。そして、触媒の分解とモノマーの重合が、加速度的に進み約42時間後の8月21日17時過ぎ、暴走反応域に到達したため、槽内は沸騰状態となり、多量のモノマーガスが噴出及び流出したと推定される。

重合速度式による槽内モノマー内の温度、反応解析の結果、沸騰する液温度 ($89.6^{\circ}C$) に達した時の重合系の成分は、AN 1,236 Kg、ST 1,803 Kg、ポリマー 712 Kg であると考えられ、仕込まれてからこの温度に達するまでの時間－温度変化は、図－6.1 に示すような状態であり、沸騰まで約40時間前後要すると考えられる。

※ 附属書2「モノマー混合槽における液温その他の経時変化及びモノマー蒸気漏えい量」

(疋田団員)



図－ 6. 1 槽内液温の経時変化

(2) モノマーガスの噴出状況

沸騰開始直後のモノマーガスの蒸発速度は、得られた重合速度式より表－ 6. 1 に示すとおりであり、蒸発初期では A N 主体のモノマーガスがほぼ一定の速さ (70 Kg/min) で発生し後期では蒸発量は急増する。

モノマー混合槽に残存していた 1,373 kg のポリマーを生成するのに必要な時間及びその時のモノマーガスの蒸発量は、解析の結果 12.8 分であり、発生するモノマーガス量は、900 Kgであった。

そして、最終的には 20.6 分で蒸発するモノマーがなくなり、反応が完了すると考えられる。

＜附属書 2＞

表－ 6. 1 モノマー混合槽における初期蒸発速度及びモノマーガスの成分

モノマーガスの初期蒸発速度		
A N	S T	合計
60.5Kg/min	9.5Kg/min	70Kg/min
86.46 wt %	13.54 wt %	100 wt %

モノマーガスの噴出箇所については、ベントラインとそのほかモノマー混合槽の上部マンホール部がある。マンホールは、14個の蝶ネジのうち4個しか固定されていなかったため、蓋との間に若干の隙間があったと考えられる。

このマンホールからのモノマーガス等の噴出は、ポリマー工室内各部へのポリマーの付着から裏付けられており、他の部分からの噴出は、調査等の結果認められていない。また、槽内残存ポリマーと周囲の付着ポリマーを分析した結果、後者より前者の方がS T分の多いA S樹脂であり、噴出初期にA N主体のモノマーガスが噴出し、S Tに富むモノマーが残って重合が進んだと推定できる。

＜附属書1＞

(3) モノマーガスの漏えい量¹⁸⁾

ア モノマー混合槽内の沸騰液から発生したモノマーガスの一部はベントラインを流れて東側2階屋上の集合箱から排出されるが、残りは、モノマー混合槽のマンホール蓋の間隙からポリマー工室内へ噴出する。

槽内液の沸騰開始直後におけるモノマーガスの初期蒸発速度 70 Kg/min のうちベントラインへ流れるモノマーガスの流量と、マンホール部から噴出するモノマーガスを推算すると、各流量は、 41.1 Kg/min （ベントライン）及び 28.9 Kg/min （マンホール部）で、その時の槽内圧力は 1.69 Kg/cm^2 であったと考えられる。

以上の解析結果及び調査結果からポリマー工室においては、

- 「ピー」という音を聞いてから爆発する迄の7分間にモノマーガスが噴出・漏えいする量は、

$$28.9\text{ Kg/min} \times 7\text{ min} = 202\text{ Kg} \text{ である。}$$

- モノマー混合槽内に残存していたポリマーを生成するのに要する時間は12.8分であり、この間に発生するモノマーガス 900 Kg のうち、マンホールから噴出・漏えいする量は、

$$28.9\text{ Kg/min} \times 12.8\text{ min} = 370\text{ Kg} \text{ である。}$$

イ 上記の結果、ポリマー工室内へ噴出及び流出するモノマーガスは、7分間で 202 Kg 、12.8分で 370 Kg となり、ポリマー工室（新館）内の容積から求められた爆発限界内ガス量約 230 Kg ～約 $1,250\text{ Kg}$ の範囲内にはば入る。

＜附属書 2＞

各推定計算は、蒸発するモノマーガスの成分、温度等、実際のポリマー工室での状況と異なる点が多いと思われ、6(1)の項で図－6.1中に示した重合誘導期についても、重合系に溶存する酸素の影響（モノマー混合槽の構造、空間容積、窒素置換の程度等）により大きく変化すると考えられる。

実験では、重合反応の誘導期は7時間45分で重合速度式から暴走時間を求める場合には、誘導期7.5時間としたが、実際には仕込みから約42時間後に暴走反応域に入っており、時間的なずれがある。これは誘導期が、さきに述べたように溶存酸素量などによって大きく変化するためである。

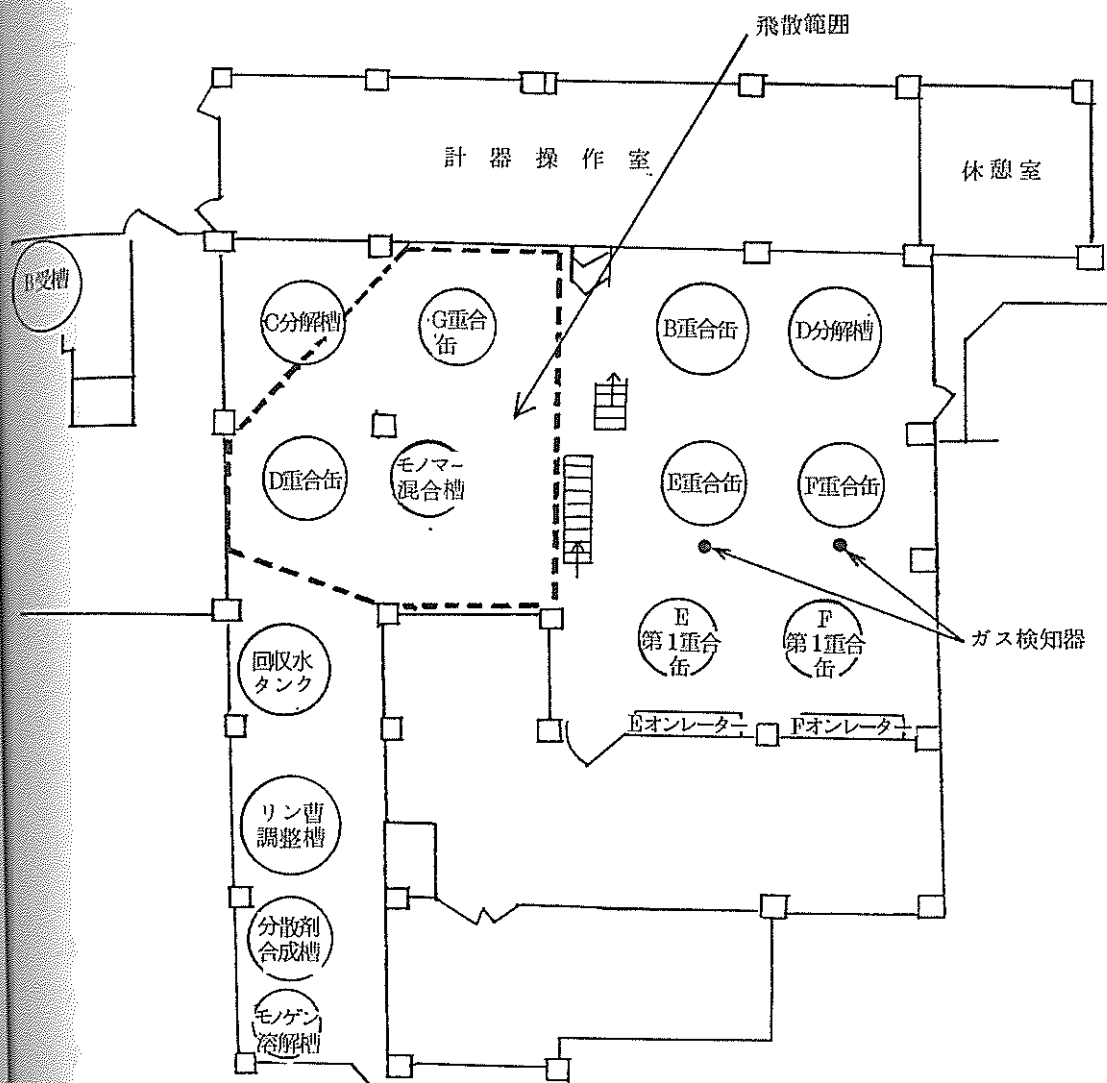
＜附属書 1＞

最後に、ラジカル重合法（塊状、溶液、懸濁、乳化）のうち塊状重合は、最も蓄熱の起こりやすい系であり、もしモノマー混合槽で、重合に伴う蓄熱（温度の上昇）が起こったならば、触媒の分解、モノマーの重合の速度は加速度的に大となり、暴走反応域に達し、爆発に起因したモノマーガスを発生する可能性は充分と考えられる。

(4) モノマーガスの滞留拡散状況¹⁹⁾

モノマー混合槽のマンホール蓋の隙間から噴出したモノマーガス等の飛散状況は、周囲のポリマーの付着から図－6.2及び図－6.3のようにモノマー混合槽のマンホールを中心とした半径約5mの扇形の範囲でポリマー工室（新館）2階から3階におよんでいる。そして、噴出したモノマーガスが広範囲に拡散していったものである。

噴出したと推定される時間は、「作業者の目撃状況及び行動時間測定結果」より爆発約7～8分前の17時18分～19分頃と考えられる。



図一 6. 2 モノマーガス等の飛散範囲（2 階）

頃（爆発約1分前）新館北側1・2階の窓、扉等の開口部及び隙間から白いガス（白霧）がモクモクと漏えいしており、その範囲は樹脂製造工場と中央道路との間まで拡散しており、東側では非常用排水ピット付近にもモノマーガスが漂っていた。

一方、17時19分から20分頃、2階東側屋上に設置されていた集合箱のエアリングラインからモノマーガス等が漏えいし、拡散していた。

イ ガス拡散の考察

これらの状況において、モノマー混合槽から噴出飛散したモノマーガスの拡散状況は、「漏えいガス拡散濃度範囲の考察[※]」及び「G重合缶付近でのガス拡散実験」から考察すると2階以上の階においては、①モノマーガスが多量に噴出、飛散したこと。②3階の床がエキスパンドメタルで吹き抜け状態となっていたこと。③2階の窓等が一部開いていたため室内の空気が乱れたこと。等からモノマーガスは、一様に拡散し短時間のうちに充満したと考えられる。

そして、1階においては、このモノマーガスは空気比重が重く2階床面上をはうようにして拡がり最初に排水管を通じ、更に階段等の開口部より1階へ拡散していったものと推定される。この時の1階のガス濃度は、モノマーガスが上部からゆっくりと降下してくるので上階のように多量に噴出、飛散し拡散した場合より垂直分布の濃度差が大きく、更にその濃度は、上階よりも低かったと考えられる。このような状況からポリマー工室（新館）内は、爆発限界濃度範囲内のモノマーガスが充満したと推定される。

このようにしてモノマーガスは、新館内を充満し、窓、扉等の隙間から屋外へ、又、工場内排水溝を通じて一部はユニコン室等へ拡散していったものと考えられる。また、屋外へ拡散したモノマーガスは、白くもやっており、その境界部分の濃度は爆発下限界濃度よりわずかに高く、白霧が消えた近傍に爆発下限界濃度が存在する。

それゆえに白霧が見えた付近までが爆発限界濃度範囲と考えられる。更に

※ 添付資料3 「漏えいガス拡散濃度範囲の考察」（消防研究所 佐藤公雄）

爆発時に樹脂製造工場北東側消火栓付近にて数名の作業者が放水、又は放水準備をしていた。このことより屋外へ拡散したモノマーガスは、AN主体のものであり消火栓付近に爆発下限界(2.66%)以上の濃度のガスが拡散していたとすれば、ANの作業許容濃度は、20PPMであり高濃度中においては、頭痛、目まい等の症状があらわれるので、数分間も継続して作業ができるような状況ではないと考えられる。また、爆発1分前頃に樹脂製造工場北側中央道路及び非常排出ピットと原料タンクヤードとの間の通路を数名の作業者が走っており強い臭いを感じているが爆発後においても継続して作業を行っている。

このような状況から爆発限界範囲のモノマーガスは、爆発時には、中央道路及び原料タンクヤード西側通路までは、拡散していなかったものと考えられる。

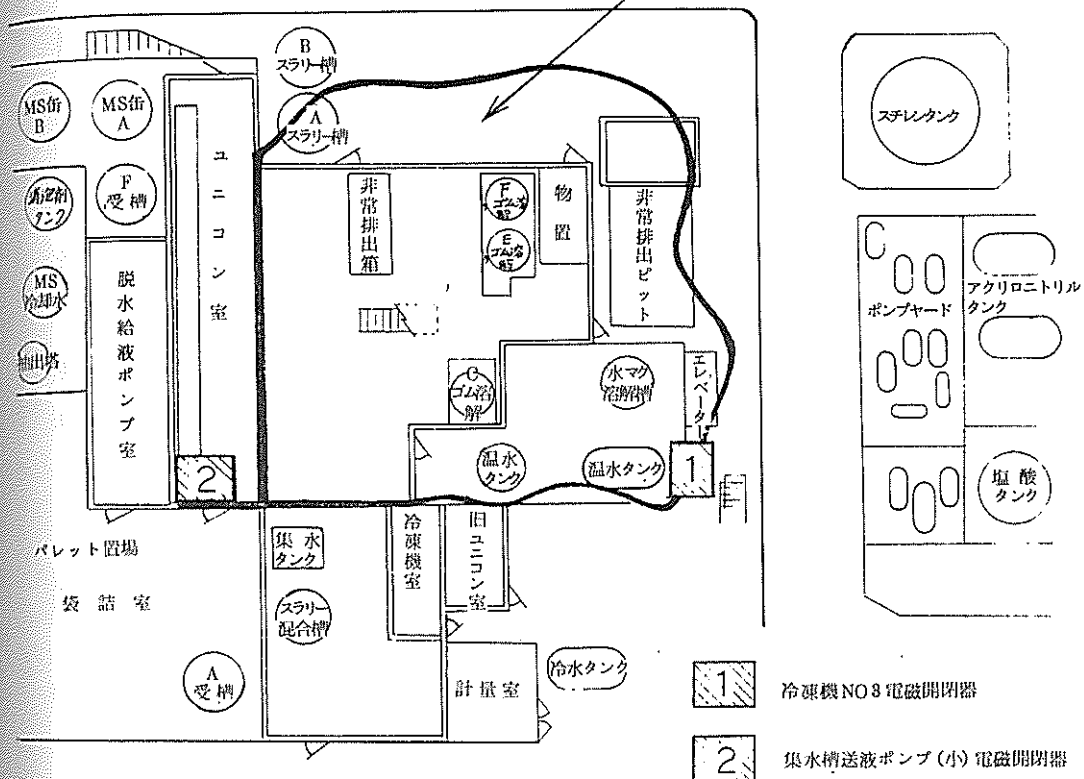
一方、新館2階東側屋上に設置されていた集合箱のエアリングラインから漏えいしたモノマーガスは、17時13分頃から41.1Kg/minの流量で漏えいし、屋上へ拡散していった。2階東側屋上の状況は、東西13.25m、南北9.0mの広さで周囲には、高さ30cmの胸壁(パラペット)が設置されていた。このような状況におけるガス拡散濃度は、エアリングライン流出口を中心に半径約7.3m以内が、爆発限界範囲内に入る。しかし、胸壁が設置されていたので屋上外下方へのガス拡散濃度は、爆発下限界濃度以下であったと考えられる。

以上の結果、爆発限界濃度範囲内のモノマーガスの滞留拡散範囲は、爆発直前には図-6.4に示すとおりであったと推定される。

(5) 爆発中心箇所(爆心)の推定²⁰⁾

損壊状況から垂直方向における爆風の方向性をみると、ポリマー工室(新館)2階の床スラブの盛り上がり、3階4階の通路(鉄板)及びエキスパンドメタル床の上方への捲り上がりは、それぞれ下方からの外力によるものと考えられる。更に計器操作室床(2階)の点検口に敷かれていた鉄板の上に計器操作室と新館との境界壁である鉄筋コンクリート及びブロックが倒壊しており、これは、新館1階からの爆風により点検口に敷かれていた鉄板が先に飛ばされ、その後2階での爆風により境界壁が倒れたものと推定される。

このように爆風の方向性は、下方から上方へ、つまり1階から2階、3階へ



図一6.4 モノマーガス滞留拡散範囲

と伝播していったものであり、また爆発圧力の解析の結果、1階の方が2階よりも高い爆発圧力を呈していたことから爆発中心箇所は新館1階と推定できる。

また、水平方向における爆風の方向性をみると、新館と旧館との境界壁（ブロック）は全面にわたって旧館内へ、新館とユニコン室との境界壁（鉄筋コンクリート・ブロック）は、ユニコン室内へ倒壊、飛散しており、更にE・F重合缶の非常排出箱が北方向へ移動し、この付近に設置されている重合缶、槽、配管及びエアラック等の移動及び損傷はほとんど北方向を示している。

このようにG重合缶、C分解槽付近を中心として、これに近いほど重合缶、槽、配管等の移動は少なく、更に方向性には一定性がみられず、反対に距離が遠のく程、移動が大きく、一定方向を示している傾向がみられる。また爆発圧力の解析結果からG重合缶北西部壁体の爆発圧力がもっとも高い値を示していた。更に作業者の目撃状況からも最初は新館1階において爆発したものと推察でき、爆発中心箇所として考えられる可能性の強い箇所は、新館1階内で特にG重合缶の周辺区域と考えられる。

(6) 着 火 源

着火源として考えられる因子は、今回の爆発火災事故における周囲の環境等から検討すると、表一6.2に示すとおりである。

表一6.2の検討結果より、着火源として可能性の高いものは、電気火花と考えられ、主に電気設備について検討を試みた。

表一 6.2 着火源として考えられる因子

	因 子	検 討
1	電 気 火 花	電気設備は、数多くのものが稼働状態にあったことにより起動及び停止時の接点火花による着火の可能性は高いと考えられる。
2	静 電 気 火 花	高圧噴出モノマーの帯電現象は、モノマー混合槽のマンホールより1.69 Kg/cm^2 の圧力で噴出していたと考えられるので「高圧で噴出する蒸気の帯電現象」による、噴出圧力50 Kg/cm^2 とは格段に差があり、その帯電密度はあまり大きくないと考えられる。また噴出後、約12.8分の経過時間を経て爆発が起きていることより、この噴出による着火の可能性は低いと考えられる。
3	裸 火	樹脂製造工場は、火気使用禁止区域となっていることより、着火の可能性は低いと考えられる。

4	高 温 熱 源	重合工程に用いられているスチームは、約 170℃で使用されており、その管壁等は、モノマーガスの発火温度に至っていないことより、着火の可能性は、低いと考えられる。
5	自 然 発 火	モノマーガスの発火温度に至る温度上昇が考えられないことより、着火の可能性は低いと考えられる。
6	光 線 及 び 熱 線	樹脂製造工場の構造より、熱輻射の温度上昇による着火の可能性は低いと考えられる。
7	衝 撃 及 び 摩 擦	爆発が発生した時間には、樹脂製造工場内では作業は行っていなかったことより着火の可能性は低いと考えられる。
8	断 熱 圧 縮	モノマーガスが急速に圧縮され、温度が上昇したようなことが考えられないことより、着火の可能性は低いと考えられる。

ア 電気設備の作業状況

(ア) 電 動 機²¹⁾

電動機は、ポリマー工室及びその周辺に約 150 台が設置されており、主に攪拌機及びポンプ等の駆動源として使用されていた。

危険物取扱所区域内は、一部のものを除き安全増防爆型、区域外は、安全増防爆型及び非防爆型（全閉外扇型）が設置されていた。

爆発当時、ポリマー工室及びその周辺で 23 台運転されていたが、運転中の電動機の構造は、安全増防爆型及び全閉外扇型であり、それらは、電源端子の短絡、過負荷等の異常がなければ、発火又は温度が異常上昇することは、考えられない。更に調査した結果、特に短絡及び異常発熱等のこゝん跡は、確認できなかった。

(イ) 電磁開閉器

電磁開閉器は、外部からの制御信号によって電動機の起動停止を行うことを目的とし、危険物取扱所区域外のユニコン室及び旧ユニコン室に集中しており、一部は、機器制御盤に組み込まれて、個々に設置されていた。

なお、危険物取扱所区域外の電磁開閉器は、全て密閉構造でない金属箱に収納して設置されていた。

爆発当時の状況は、一次爆発火災の、後処理のためすべて手動制御となっ

注) 高圧で噴出する蒸気の帯電現象 川崎正士（消防研究所報告通巻 36 号）

ていた。また、爆発当時に作業者はいなかったため、手動によって操作されることもなく電磁開閉器の多くのものが定常作動状態を保持していたものと考えられる。

しかし、空調機、排水ポンプ等は、一定の温度、水量を確保するため自動的に制御されていた。また、冷凍機は、NO1、NO2及びNO3の3基が設置されていたが、NO1 冷凍機は休止中であり、NO2 冷凍機は爆発後の調査の結果から爆発時には稼動していなかったことが確認され、自動的に制御されていたのはNO3 冷凍機のみであった。従って、これら自動的に制御されていた機器に取り付けられている電磁開閉器は、爆発当時平常稼動状態にあった。

(ウ) 警報ベル

樹脂製造工場には、非常ベル設備、自動火災報知設備及び泡消火設備用の各警報ベルが設置されていた。

非常ベル設備及び泡消火設備用の警報ベルは、爆発当時鳴動していたが、交流作動方式であり、接点は有しない構造であった。

また、自動火災報知用警報ベルは、直流作動方式で接点は有していたが、鳴動していなかった。

(エ) 制御用リレー等

制御用リレー等は、樹脂製造工程をプログラムした通りに運転制御できるように多種多様なものが設置されていたが、大半は危険物取扱所区域外である2階計器操作室に設置されていた。残りの制御用リレーは、危険物取扱所区域外にあり、各金属箱に分散して設置されていた。

その他、冷凍機クーラーの内部にも制御用リレーが取り付けられていた。

制御用リレー等は、接点を有し、信号の開閉を行うものであるが、一般的には信号の発信が目的であるので、大きな電流をしゃ断又は投入するためのものではない。また、完全密閉構造となっていないものが多い。

爆発当時の状況は、プログラムによるシーケンス制御がなされておらず、大部分のものは、作動していなかった。

しかし、一部の制御用リレー（後述）は、電磁開閉器と連動で作動して

いた。

(オ) 照明器具

危険物取扱所区域内は、防爆構造の照明器具が設置されており、危険物取扱所区域外は、防爆構造及び非防爆構造の照明器具が混在して設置されていた。

爆発当時、ポリマー工室に作業者はいなかったため、照明器具が点灯又は消灯されることはない。また、これらの照明機具は、点灯又は消灯時に火花を発するような接点を有する構造ではない。

(カ) ブレーカー

ブレーカーは、電動機の過負荷運転時や回路の短絡時に作動し、機器の保護を行う目的で設置されていた。

ブレーカーは、危険物取扱所区域内には設置されておらず、危険物取扱所区域外の電動機、照明器具の配電盤内に組み込まれて設置されていた。

爆発当時、作業者がいなかったため、ブレーカーが操作されることはなかった。また、爆発当時に過負荷又は回路が短絡したようなこともなかった。

(キ) リミットスイッチ

リミットスイッチは、主に各缶槽関係のバルブの開閉確認を目的として、設けられており、危険物取扱所区域内は、すべて防爆構造、危険物取扱所区域外は、防爆構造及び非防爆構造のものが設けられていた。

防爆構造及び非防爆構造のリミットスイッチは、共に電気接点を有していたが、いずれも密閉型構造であり、内部スイッチは、外的衝撃から保護されていた。また、爆発当時には作動していたものはなかった。

(ク) スイッチ類

危険物取扱所区域内の照明器具及び電動機のスイッチ類は、全て防爆構造であり、いずれも爆発当時に操作されていなかった。

(ケ) センサー類

センサーは、ガス検知器の受感部及び自動火災報知設備の感知器内に組み込まれていた。

- ガス検知器の受感部は、熱線式接触燃焼方式でポリマー工室内8箇所、屋外4箇所の計12箇所に設置され、すべて防爆構造となっていた。ガス感知は、アルミ製円筒の中に金網及び焼結金属のフレイムアレスターを通してセンサーがガスに反応する構造となっていたため、逆火は考えられない。
- 自動火災報知設備の感知器は、すべて防爆構造のものが設置されていた。

イ 着火源の推定²²⁾

以上検討した9項目の電気設備は、すべて着火源としての可能性は、一応考えられるが、爆発の着火源となりうるには、次のことが必要となる。電気接点から発生した火花によって着火するための要件としては、①接点を有する機器であること。②作動していたこと。③非防爆構造であること。等が考えられる。更に着火に至るには、④モノマーガスの滞留拡散範囲内であること。⑤接点で発生した火花のエネルギーが最小着火エネルギー以上であること。の2つの要件が必要となる。

①から⑤までの要件にすべて該当するものを抽出すると、表－6.3及び図－6.4に示すとおりである。

表－6.3 接点火花による着火の可能性のあるもの

機器分類	NO	機 器 名 称	設 置 場 所		負 荷 電 流		開 閉 頻 度
			電 磁 開閉器	リレー	電 磁 開閉器 (A)	リレー (mA)	
電磁開閉器 リレー等	1	冷 凍 機 NO3 (1 0.8 KW)	冷 凍 機 NO3 制御盤内		43	170	1.2 時間運転 2.7 時間停止
	2	集水槽送液ポンプ(小) (2.2 KW)	ユ ニ コ ン 室		9.5	50	1.5 分 運 転 4.0 分 停 止

一般に炭化水素系の最小着火エネルギーは、 0.1mJ ^{注)}オーダーであるとされている。表－6.3の制御用リレーの接点で発生するエネルギーは、1～10

注) 静電気学会編：“静電気、ハンドブック”。P944 オーム社

mJ オーダーであるため、着火させるに十分であるが、制御用リレーは、ほぼ密閉構造となっていたため、内部へのガスの侵入はないものと考えられる。

一方、電磁開閉器は、密閉構造でない金属箱に収納して設置されていたため、内部へのガスの侵入は考えられ、接点で発生するエネルギーは、0.1 ～ 1 J オーダーであるため、着火させるに十分なエネルギーであった。

以上のことより表-6.3の2基について着火に至る経過を推定すると、

(ア) 冷凍機NO3の機器は、コンデンサー及びモノマータンクの冷却等を使用されるもので、接点火花が発生する開閉器は、同機器の制御盤内に設置されていた。同機器は、コンデンサー及びモノマータンクの冷却水の水温を感知して、1.2時間運転、2.7時間停止というくり返し運転を続けていた。

ポリマー工室の排水溝等へ拡散していったモノマーガスが危険物取扱所区域外に設置されている同機器付近に到達した状況が考えられる。

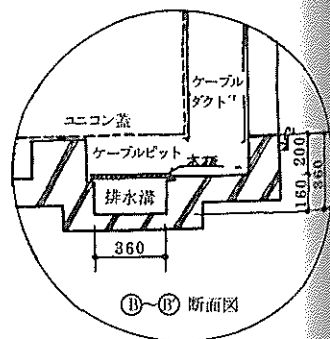
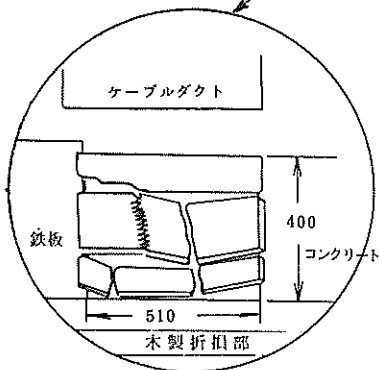
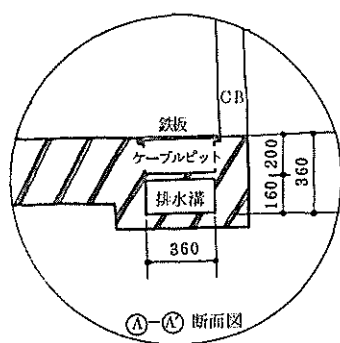
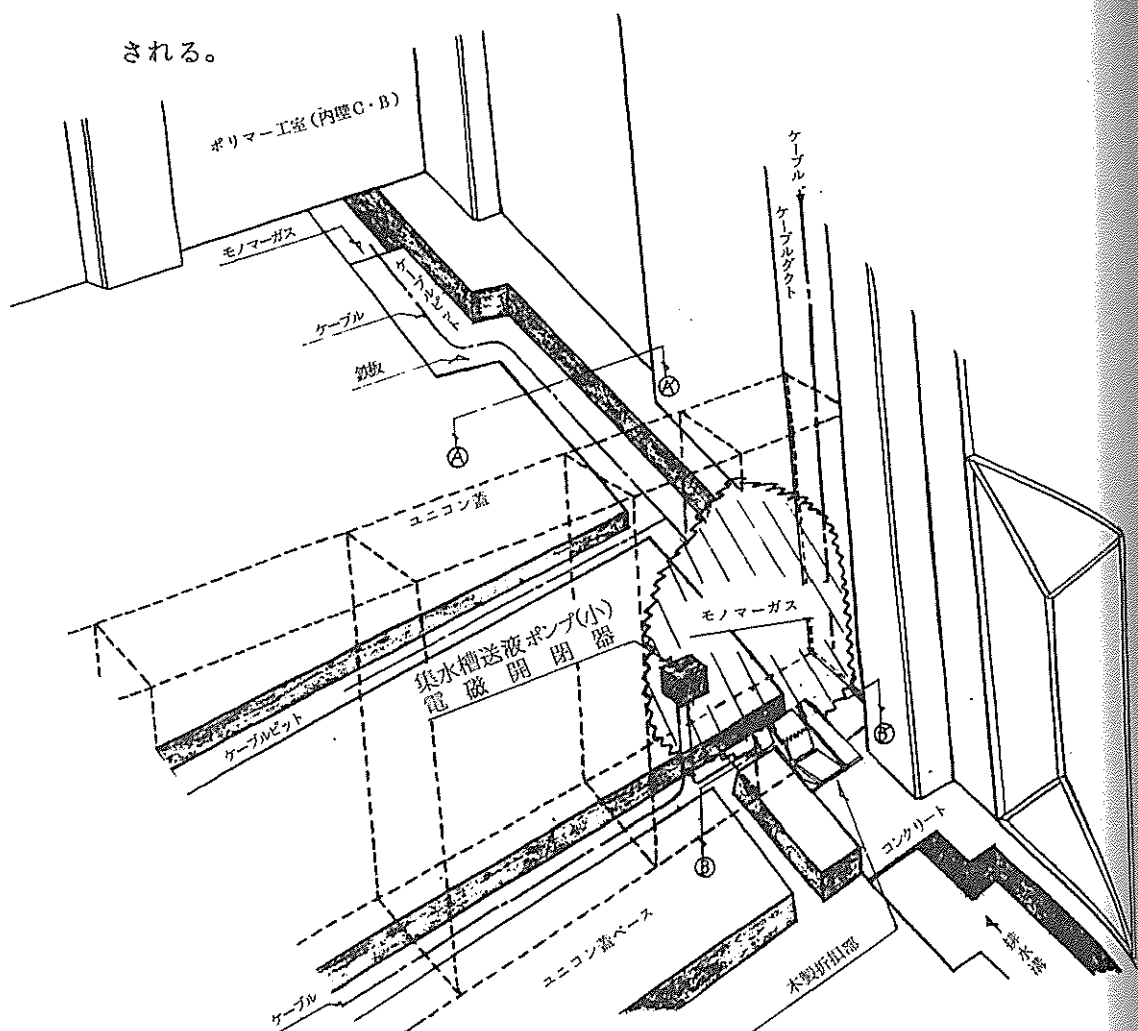
その時のモノマーガス濃度が爆発範囲内にあり、かつ、電磁開閉器が作動したため、爆発に至る可能性があるものと推定される。

(イ) 集水槽送液ポンプ(小)は、脱水工程で集水槽に集められた酸排水を、ブレンダー槽に送るための送液ポンプで集水槽の容量が約2 m³と小さくその液面を常時一定に保つため、1.5分運転、4.0分停止するという頻度で運転をくり返していた。

モノマー混合槽より噴出したモノマーガスが3階より2階、1階と充満し、図-6.5で示すユニコン室床面のケーブルダクト下の排水溝を通してユニコン室にモノマーガスが侵入したものと考えられる。ケーブルダクト下面の一部木製であったところが、折損していたため、この部分より同上部に設置されていたユニコン盤内にモノマーガスが侵入し、この場所で開閉をくり返していた集水槽送液ポンプ(小)電磁開閉器の接点火花により着火爆発に至る可能性があるものと推定される。

(ア)と(イ)の電気接点の作動にも着火エネルギー相当のアーク放電が見られるが、作動頻度を比べれば、(イ)の集水槽送液ポンプ(小)の運転用電磁開閉器の作動頻度の方が多く、爆発着火源となる可能性は大きいものと推定

される。



図— 6.5 ユニコン室内排水溝

7. 爆 発 威 力

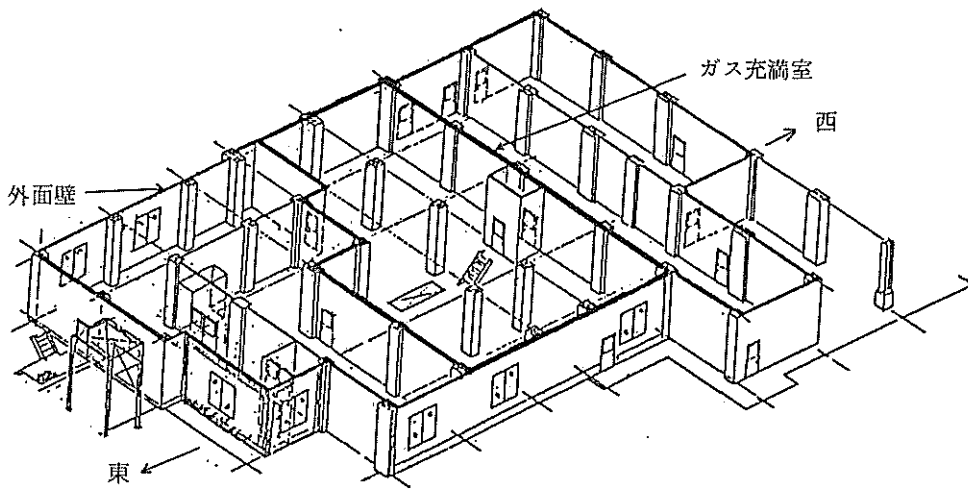
7 爆 発 威 力

爆発のあった工室（新館）は、全壊しており、その破壊状況及び周辺地域へ与えた被害の大きさから爆発がいかにすさまじかったかがうかがえる。このことより、新館外面の飛散状況、飛散物の飛翔初速度、爆発圧力、周辺地域への爆風威力などから爆発威力を推算した。

(1) 飛散状況²³⁾

ア ポリマー工室（新館）外面飛散状況

新館は図－7.1 に示されるように1、2階の東西方向が区画されており、区画内にモノマーガスが充満し爆発に至ったことから、爆発威力を推察するためガス充満壁の飛散状況及び周辺地域への爆風効果等を推察するため外面壁の飛散状況を調査した。その結果は次のとおりであった。



図－7.1 ポリマー工室（新館）2F区画図

(ア) ガス充満外面壁の飛散状況

新館内にモノマーガスが充満したと考えられる外面壁はスレート、鉄筋コンクリート、軽量気泡コンクリート、ブロックの材質であったが表－7.1 に示すとおり全表面積の97%が破壊され飛散していた。

表－7.1 全面積に対する飛散率（ガス充満壁）

全表面積（㎡）	飛散面積（㎡）	飛散率（％）
1,335	1,294	97

材質別、階層別、方向別にかかわらずほとんどのガス充満壁は飛散しており、わずかに東側1階2階の鉄筋コンクリート壁が残存していただけであった。表－7.2に示すとおり全面積のうち15％占めている一番強度の強い鉄筋コンクリートであっても約80％飛散していることから、今回の爆発威力は建物を破壊するのに十分な威力であったと考えられる。

表－7.2 材質別飛散状況（ガス充満壁）

材 質	表面積（㎡）	飛散面積（㎡）	飛散率（％）
ス レ ー ト	524 (全面積に対し39%)	524	100
鉄 筋 コ ン ク リ ー ト	194 (" 15%)	154	79
軽量気泡コンクリート	242 (" 18%)	242	100
ブ ロ ッ ク	374 (" 28%)	374	100

(イ) 建物外面壁飛散状況

新館の外面壁はスレート、鉄筋コンクリート、軽量気泡コンクリート、ブロック及び鉄板の材質からなっており、北面は主にスレート、南面はブロック、東及び西面は1、2階が鉄筋コンクリートとブロック、3階は軽量気泡コンクリート、屋根面はスレートと鉄筋コンクリートであった。

表－7.3に示すとおり全表面積の63％が破壊され飛散していた。

表一 7.3 全面積に対する飛散率（外面壁）

全表面積（㎡）	飛散面積（㎡）	飛 散 率（％）
2,087	1,815	63

表一 7.4 に示される材質別については、やはり鉄筋コンクリートの強度が強く 9 % しか飛散していなかった。スレート、軽量気泡コンクリート、ブロック及び鉄板についてはほぼ 100 % 飛散していた。

新館外面壁の全表面積のうち鉄筋コンクリートが占めている割合は 3.3 % とガス充満壁に比べると高く飛散率が 9 % とほとんど飛散していなかった。特に西側 1 階、2 階の外面壁及び屋根面の鉄筋コンクリート部分は全く飛散していなかった。

階層別については 1 階、2 階の壁面と屋根面は約 50 % 飛散であるのに 3 階の壁面は 100 % 飛散していた。また、方向別には北、東及び南面は約 80 % 飛散していたが西面は 3.3 % と少ない飛散であった。

表一 7.4 材質別飛散状況（外面壁）

材 質	表面積（㎡）	飛散面積（㎡）	飛 散 率（％）
ス レ ー ト	598 (全面積に対し 29%)	598	100
鉄 筋 コ ン ク リ ー ト	695 (" 33%)	61	9
軽 量 気 泡 コ ン ク リ ー ト	242 (" 12%)	242	100
ブ ロ ッ ク	473 (" 23%)	335	71
鉄 板 (瓦 棒)	78 (" 4%)	78	100

上記の結果、周辺地域へ与える爆風効果及び飛散物を新館の飛散状況からみると、南面がほとんど飛散していたが隣接して 5 階建てのポリマー工

室（旧館）があったこと、また、西面の１、２階が全く飛散しておらず、更に、隣接してMS処理設備があったことにより南から西方向が、爆風の影響及び飛散物が少なかったと考えられる。

イ 飛 散 物

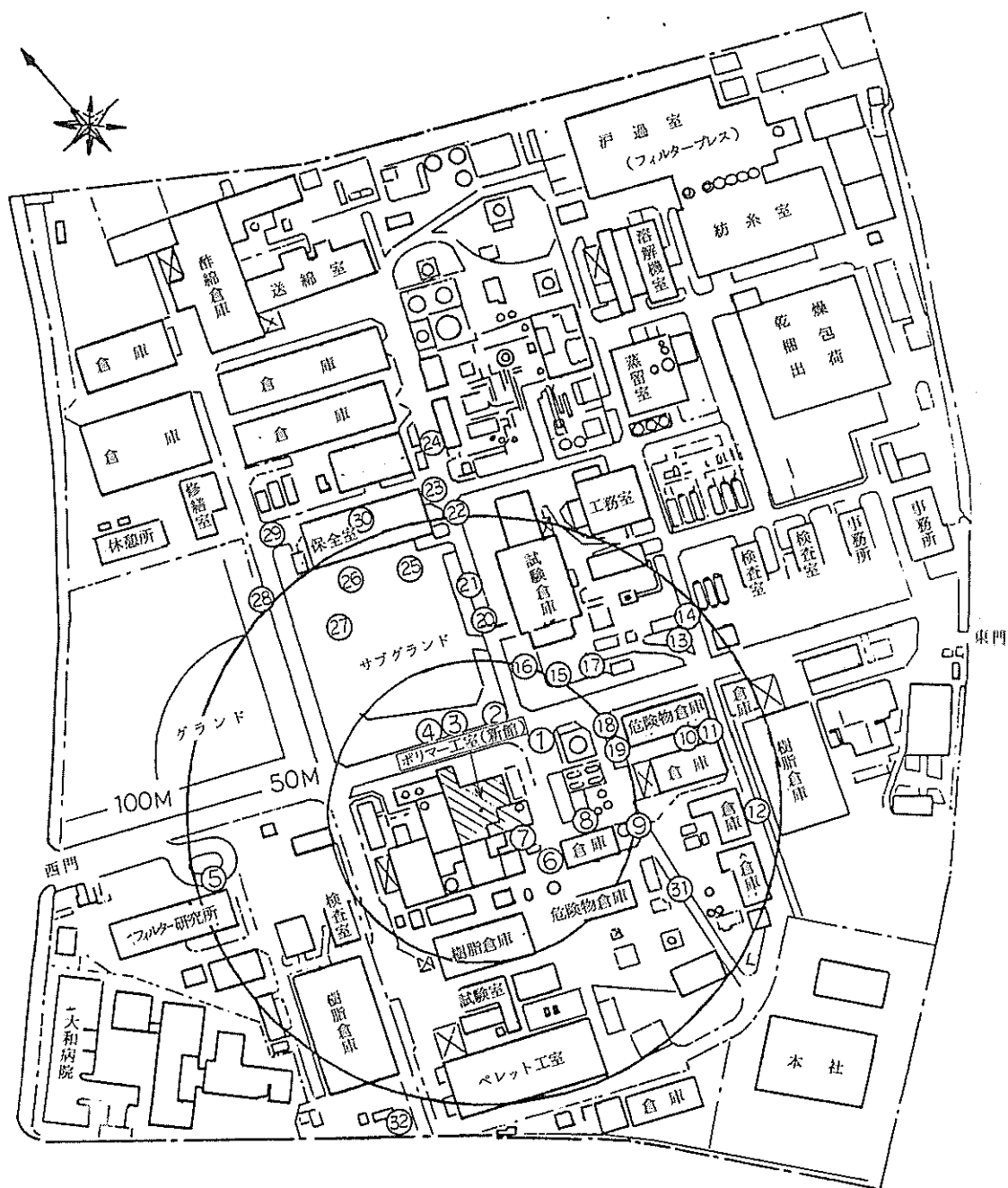
ポリマー工室の破壊に伴う建物破片や建物内設備破片等の主な飛散物は表－7.5に示すとおりであった。

飛散物は、ポリマー工室を中心に百数十m範囲内に飛散しており、最も遠くへ飛んでいたのは北方向で新館３階の壁の一部である鉄板㊟が128mも飛んでいた。また、大きなものでは、新館３階北壁面のC型鋼㊟が110m、鉄扉㊟が102m及びMSスラリー受槽の足場つき梯子㊟が70mも飛んでいた。

各方向における主な飛散状況は図－7.2に示すように北方向は多数の破片が遠くへ、東西方向は新館３階の外壁である軽量気泡コンクリートの破片が約100mにわたって飛散していた。南方向は旧館が隣接していたため飛散物は少なかった。

表一 7. 5 飛散物状況

番号	名 称	飛 散 距 離 (m)	飛 散 方 向	形 ・ 質 ・ 大 き さ	設 置 場 所
①	モノマー排ガス管	32	北 東	鋼管 長さ6.6m 外径22cm 厚7mm	新館2F屋上
②	消火栓ボックス	13	北	床鋼板5mm 外形 平トタン1mm (110×130×70cm)	〃 北東屋外設置
③	モーターカバー	28	北	鋼板4mm 外径72cm 奥行28cm	〃 2F.FDS 攪拌 モーター
④	蒸気流量計	29	北	鋳物長さ58cm 外径13cm 厚10mm	新館内不明
⑤	気泡コンクリート の鉄筋	92	北 西	鋼線7mmφ 長さ4.3m 10本つなぎ	〃 3F西外壁
⑥	デ ッ キ	30	南 東	足場網鉄板 手摺パイプ35mmφ (350×60cm) (356×83cm)	新館南面
⑦	モノマー排ガス管	16	南	鋼管長さ9m 外径22cm 厚7mm	新館2F屋上
⑧	気泡コンクリート の鉄筋	37	東南東	⑤と同じ 気泡コンクリート (50×97×14cm) (61×37×14cm) (61×57×14cm)	新館3F東外壁
⑨	〃	51	〃	同 上 (61×54×14cm)	〃
⑩	〃	80	東	同 上 気泡コンクリートなし	〃
⑪	〃	81	〃	同 上 (157×60×14cm)	〃
⑫	〃	96	東南東	同 上 気泡コンクリートなし	〃
⑬	C 型 鋼	89	東北東	鋼材 長さ4.7m 厚3mm	新館不明
⑭	〃	94	〃	同 上	〃 〃
⑮	ベンチレーター	50	北 東	鋼板4mm トタン1mm	〃 屋根
⑯	〃	52	北北東	同 上	〃 〃
⑰	定温式スポット	54	北 東	(10×13×3cm) 約150φ	不 明
⑱	屋 根 材	53	東	トタン (4m×1m) 厚1mm	新館2F屋根
⑲	ベンチレーター	52	〃	⑮と同じ	新館屋根
⑳	〃	64	北北東	一 部	〃
㉑	梯 子	70	〃	足場鋼板 手摺パイプ35mmφ (220×50cm) (底辺150cm 高さ70cm 厚4mm 三角形)	MSスラリー受槽横
㉒	鉄 扉	102	〃	鋼板2mm (54×200cm)	新館北西不明
㉓	C 型 鋼	110	〃	鋼材 長さ4.7m 厚3mm	〃 〃 外壁
㉔	鉄 板	128	〃	鋼板 (160×100) 厚2mm	〃 3F北面外壁
㉕	C 型 鋼	85	北	⑳と同じ	新館北面外壁
㉖	鉄 板	87	〃	㉔と同じ	〃 3F北壁面一部
㉗	〃	72	〃	〃	〃
㉘	〃	98	北北西	〃	〃
㉙	〃	118	〃	〃	〃
㉚	〃	107	北	〃	〃
㉛	ベンチレーター	73	南南東	円筒部のみ	新館3F屋根
㉜	気泡コンクリート	110	南 西	重さ507φ	新館3F西外壁



図一 7.2 飛散物位置図

(2) 飛翔初速度

ポリマー工室（新館）内での爆発は、建物内の重合缶、配管等の構造物、建物の外壁等を破壊し、建物等に大きな被害を与え、その破片は、周囲百数十mに飛散し、多数の死傷者を出した。

新館の外壁等が破壊され、飛散した破片の初速度は、その重量にかかわらずほぼ一定の初速度を有し、その値は約 40 m/sec （約 150 Km/hr ）という速いものであった。このことから、爆発したエネルギーは、ポリマー工室を破壊するには十分な大きさであり、大部分のエネルギーはポリマー工室外周辺地域へ爆風効果として波及したものと推定される。

〈附属書 3〉※

(3) 爆発圧力

ポリマー工室（新館）建家を構成する鉄筋コンクリート造壁、床の損傷及び破壊状況から爆発圧力を解析的に推算評価して次の結論をえた。①爆発圧力の最高値は、1階で 1.19 Kg/cm^2 、2階で 0.6 Kg/cm^2 程度であり、1階の方が2階よりも高い爆発圧力を呈した。②壁及び床に対する爆発圧力の作用は、衝撃荷重というよりはむしろ準静的荷重であった。③鉄筋コンクリート造壁及び床が破壊して飛散した速度は約 5.5 m/sec であったのと比べて、破壊した鉄筋コンクリートの飛散距離が小さかったことと対応している。④今回の爆発圧力に対して、鉄筋コンクリート造壁が損傷を受けても破壊して飛散するまでには至らないためには被害鉄筋コンクリート造壁の2.5倍以上の耐力を要する耐爆壁が必要であることが判明した。

〈附属書 3〉

(4) 爆風威力²⁴⁾

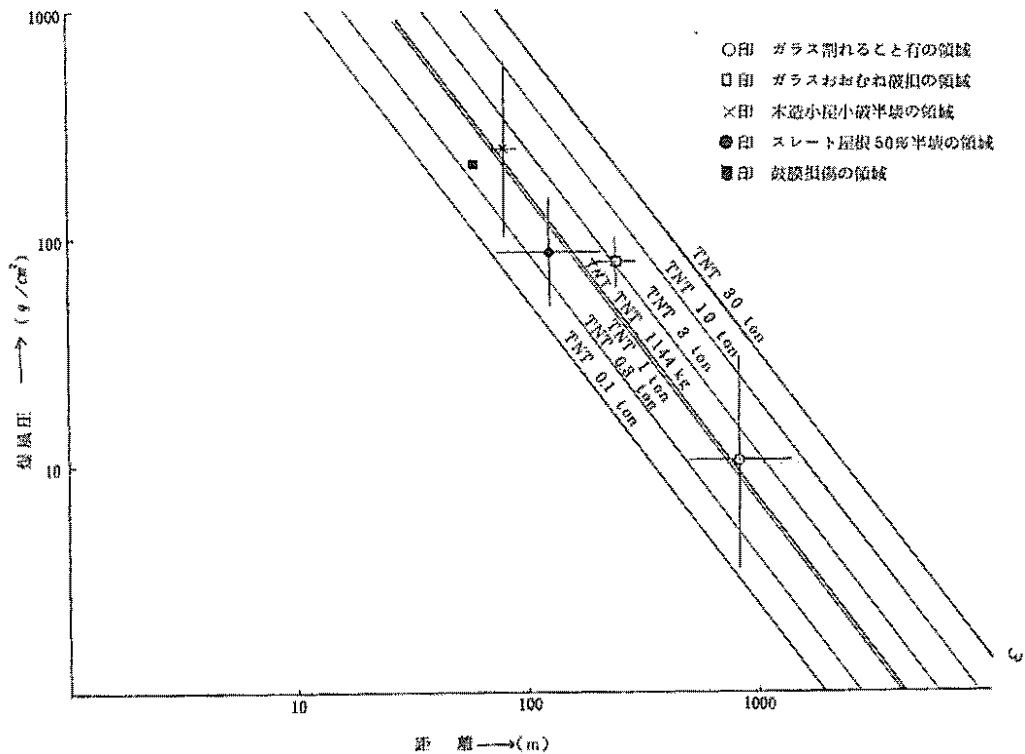
ア 爆風圧による被害状況

樹脂製造工場外周辺地域の爆風による被害状況をまとめると表－7.6に示すとおりである。それぞれの被害に対する爆風圧と距離との関係を図－7.3に示し、TNT当量値の等高線も併せて示した。

※ 附属書 3 爆発威力の推算について（長谷川団員）

表一 7. 6 爆風圧による被害状況

被害の種類	爆風圧 (g/cm^2)	被害が及んだ距離 (m)
窓ガラス割れることあり	3.5 ~ 30	500 ~ 1400
窓ガラスおおむね破損	60 ~ 100	200 ~ 300
木造小屋小破半壊	100 ~ 600	70 ~ 92
スレート屋根50%半壊	50 ~ 150	75 ~ 210
鼓膜損傷	210	59



図一 7. 3 被害に対する爆風圧と距離の関係

イ TNT評価

図－7.3よりそれぞれの被害状況に対するTNT爆薬相当量を求め対数平均した結果、今回のガス爆発はTNT爆薬が約1,144 Kg爆発したときに相当する爆風圧の被害を与えたことが判明した。また、TNT収率については、6.(3)のモノマー混合槽から求めた漏えい量（約202～約370Kg）の場合には12～100%、新館内の容積から求めた漏えい量（約230～1,250Kg）の場合には3～100%であった。

一般のガス爆発事例では、TNT収率0.01～100%であることから比較すると今回の爆発事故のTNT収率は比較的高かったといえる。

＜附属書3＞

(5) 爆発及び爆風の挙動

今回の爆発事故は、その被害状況からみて、爆発威力が漏えいしたモノマーガス量に比較して大きかった。その理由として、①密閉度の良い建物内にガスが漏えいし充満したことにより大部分の漏えいガスが爆発威力に寄与したこと。②ポリマー工室内に様々な反応容器や配管が複雑に入り組んでいたため爆発したときの火炎伝播速度は乱れの状態が形成されることにより加速され、爆発圧力を強力にしたこと。③建物の外壁のほとんどが、小さい荷重でも容易に破壊されうる軽量気泡コンクリートとスレートであったため爆発エネルギーは、建物の外壁等を破壊するには充分大きなエネルギーであり、このため破片を非常に速い初速度で飛散させ、飛散物による被害を大きくしたこと。又、④爆発エネルギーは建物を破壊するのに多少消耗されたが、その大部分のエネルギーは周辺地域へ爆風効果として波及したため、遠方まで被害を及ぼしたことなどが考えられる。

＜附属書3＞

8. 防 災 活 動 状 況

8 防災活動状況

(1) 消防機関

ア 出場指令

17時25分頃、管内北西部全域に爆発音が発生し、消防本部通信指令室では、爆発音を覚知するとともに、付近住民より「ダイセル化学工業(株)堺工場で、爆発、火災が発生」との内容の119通報を十数回にわたり受信した。

指令室は、負傷者多数発生等の状況を把握し、即時、第2出場及び特殊車の出場を指令し、ポンプ車、タンク車、大型化学消防車、粉末化学車、ブレークスクアート車及び空気充填車等の消防車両21台と救急車7台を出場させた。

その後、現場指揮者の判断により、17時37分に、第3出場及び特命出場を指令し、消防車両延52台、167名が出場した。

イ 現場到着時の状況

現場到着時の状況は、樹脂製造工場全体に黒煙が上がり、火炎は工場中央部より上がっていた。爆発による飛散物により樹脂製造工場周辺の道路は、車両が進入できない状態であり、負傷者も多数倒れており、爆発の激しさを示していた。また、工場東側は、熱気と黒煙のため、視認できるような状態ではなく、誘爆等のおそれがあった。

ウ 救助救急活動

救助隊及び救急隊は、現場到着と同時に、樹脂製造工場周辺において、倒れている負傷者の救出、救護を行い、延40名(工場敷地内17名、付近住民23名)の負傷者を、救急隊7隊、人員搬送隊1隊の計8隊により、5箇所の医療機関へ搬送した。また、医療機関とは、調整を密にし、早期に災害情報連絡体制を確立した。

エ 火災防ぎょ活動

樹脂製造工場の爆発により、燃焼しているポリマー工室部分へは、ブレークスクアート車及び高圧化学車のモニター砲により泡放射を行い、ポリマー工室と隣接する原料タンクヤード(AN、ST)及びその他の部分には、モニ

ター砲2基、ポンプ隊等により冷却注水を行った。

オ 広報活動

二次爆発のおそれがあるため、17時37分に、工場周辺地域（半径約500m）の住民に対し、避難命令を発令し、救助隊員及び広報車6台をもって、避難誘導、避難命令の伝達等の広報活動を実施し、更に、20時00分に避難命令対象地域を、半径約1Kmの範囲に拡大した。最終的には、可燃性ガスの発生のおそれがほとんどなくなった22日3時30分に避難命令を解除し、解除広報を実施した。

カ 被害状況調査等

○ 被害状況調査

被害調査班を編成し、事業所構内外の負傷者の発生状況及び構内すべての危険物貯蔵取扱い施設並びに事業所周辺区域の被害状況等の調査を実施した。

○ ガス濃度測定

ガス濃度測定班を編成し、消防隊員の危害防止を図るため、樹脂製造工場周辺及び工場内の可燃性ガス及び有毒性ガスの濃度測定を定期的の実施した。

キ 鎮火後の活動状況

22日5時50分の鎮火後も、ポリマー工室内は、可燃性ガスが滞留し、依然として危険な状態であった。また、AN、STの屋外タンク貯蔵所においても真夏の高温によるガスの発生するおそれがあったので、これら危険を排除するため大型化学消防車等の車両延38台（人員210名）をもって3日間冷却注水を続行した。

また、台風等の接近に伴い、損傷をうけた危険物施設に更に被害が及び危険な状態となることが予測されたので、これら危険物屋内貯蔵所の建屋等の修復等の応急措置を図り、万全を期すよう指示した。

更に、鎮火後に、安全確保のため危険物が残存していた原料タンク（AN、ST）、各重合缶及び槽等に重合禁止剤を投入した後、5日間にわたり残存危険物等の抜き取り作業の指導を行い、ほとんど抜き取り作業が完了した25

日 17 時をもって消防現地指揮本部を閉鎖した。引き続きポリマー工室内における危険物等の残存の確認を行い、28 日から警察及び労働基準監督署との合同による現場調査を開始した。

(2) 自衛消防

17 時 20 分頃に本事務所において会議中、ST の異常臭気を感じ、ポリマー工室へ駆け付けたが、ポリマー工室の北側の扉、窓等から、屋外へ霧状のガスが漏えいしてきていたので、自衛消防組織の消防ポンプ自動車を出場させるとともに、樹脂製造工場周辺の屋外消火栓 3 箇所（樹脂製造工場北東消火栓）においては、放水作業中、他の 2 箇所では放水準備作業中に爆発が発生した。

爆発後、負傷者が多数発生したため、直ちに消防機関へ、爆発、火災発生の通報及び救助、救急についての要請を行うとともに、二次爆発のおそれがあったため、周辺地域住民への被害拡大の防止を図ることから、周辺地域住民に対する避難について、消防機関へ要請した。そして公設消防隊現場到着時には、発災施設への誘導及び現場状況等の報告を行い、公設消防隊の指揮下に入り、負傷者の救助、救護活動を行い、その後、アクリロニトリルタンク火災が発生していたので、公設消防隊に協力し、屋外消火栓 8 箇所より冷却注水を行うとともに、防油堤内を泡消火剤でシールし、消火後 AN 漏えい箇所に木栓を打ち込み、処置した。

ポリマー工室及びアクリロニトリルタンク火災の鎮火後も、原料タンクヤード（AN、ST）へは、冷却注水を 3 日間継続し、その間、原料タンクヤードの上部に冷却用固定散水配管を設置、冷却散水を行った。

更に、安全確保を図るため、公設消防機関の指導のもとに、原料タンクヤード、重合缶及び槽内等の残存危険物の抜き取り作業等を 5 日間にわたり実施し、その後、消防現地指揮本部閉鎖以降も、自衛消防隊を配備し、警戒体制をとった。

9. 今後の対策

9 今後の対策

(1) 防災対策

発災事業所の周辺地域は、住宅等が密集し、更に鉄道、国道及び高速道路等が隣接して走っている環境にあったため、爆発による人的・物的被害は多大となった。爆発による被害の状況は、事業所内にとどまらず、半径1kmの広範囲におよび従業員、周辺地域住民210名が負傷し、工場、住宅等の建物1,791棟損壊した。

このような環境において、一旦災害が発生すれば、態様は複雑、かつ、大規模なものとなり、被害が広範囲に及ぶことが予測されるので、環境問題、安全距離の確保等について総合的な防災対策を講ずる必要がある。

ア 環境問題

著しい発熱反応等により爆発等の災害が発生する可能性が大きい化学反応設備を有する危険物施設（特殊危険物施設）、又は一定規模以上の危険物、高圧ガス及び毒劇物質等を取り扱う施設（大規模危険物施設）で事故が発生すれば、その態様は複雑、特殊で大規模な災害へと拡大する危険性が高く周辺地域にまでも大きな被害を与える事業所については、災害の局限化を図るための施策が肝要であると考えられる。

イ 安全距離の確保等

○ 安全距離の確保

保安距離の規制は、製造所等の事故が保安対象物等に波及するのを防止するためのものであり、火災の延焼防止、避難確保が基本となっている。

特殊危険物施設及び大規模危険物施設を有する事業所で、かつ、住工隣接の環境にある事業所（特殊事業所）については、爆発事故を想定した考え方を取り入れ、爆風及び飛散物による危険を周辺地域に及ぼさないために、製造所等の区分、規模及び化学反応の種類等により十分な保安距離及び保有空地等を確保することが望まれる。

○ 道路等の確保

特殊事業所については、各施設地区（製造、貯蔵及び用役等の用途に

応じた地区の区分)の配置及び各施設地区の区画面積、高さ等の規模に応じた保安道路等を確保し、事業所内の配置等を面的に整備することが望まれる。

ウ 建築物の高さ、階数等の制限

発災建物は3階建(一部5階建)で、爆心が1階部分であったため、屋根部への放爆効果が十分でなく、側面破壊が著しかった。従って、爆風による被害は全周辺地域に及んだ。更に消防活動及び日常管理面からみて建物の高さ、階数等を制限することが望まれる。このことは上階での危険物流出等による災害拡大を防止することになる。

エ 危険物の分類

危険物については、危険物の性状、消火方法のみではなく、化学反応性、有毒性及び気化に伴う火災や爆発の危険性等を加味して総合危険度評価を行い分類することが望まれる。

オ 異常時における措置についての規制

特殊事業所の特殊危険物施設において暴走反応等の異常現象が発生し、又は発生するおそれのある場合に、消防機関等への通報について規制強化を図る必要がある。

更に冷却、攪拌等の物理的手段による化学反応の制御にとどまらず化学反応を停止させるために必要な禁止剤等の保有の規制化が望まれる。

カ プラントの安全設計

- 。プラントの安全システムは、装置の小事故、故障及び不調等の緊急事態になった時に、その影響を最小限にとどめ事故を未然に防止するために重要であり、プラントの設計に当っては、フルブーフ、フェイルセーフを基本として制御システムの多重化、インターロック及び緊急放出機構等を取り入れ、更に危険作業単調作業等については、機械化、自動化をも検討する必要がある。
- 。装置・設備の変更・改修・移設等に際しては、事前に設計当初の思想に基づいて設備等の能力、機能等を十分に検討し安全管理の充実強化を図る必要がある。

キ 防災設備の強化

○ 消火設備の増強

爆発により工場内の水噴霧・泡ヘッド等の消火設備は破壊され、更に飛散物等により構内道路及び消防活動用の空地等の使用が妨げられたため、消防活動に困難をきたした。従って特殊危険物施設の周辺には、固定放水銃等の消火設備に自動化方式等をもとり入れ適正に設置する必要がある。

○ 可燃性ガス検知器の整備

特殊危険物施設において、危険物等が漏えいした場合に、可燃性ガスが爆発下限界に達するまでに、より早く確実に検知するため、適切な種類・機能のガス検知器の設置について規制強化が望まれる。

ク 新・増設時における危険度評価

特殊事業所における特殊危険物施設の新・増設時には、事業所において各施設ごとに危険物等の量、並びに引火性、爆発性、有毒性、反応性等の性状及び温度・圧力等の取扱状況等により、総合危険度評価を行い、事故の発生そのものを防止するための安全対策を講ずる必要がある。更に万が一事故が発生した場合の種々のモード（放射熱、爆風圧、飛翔破片及び有毒物質の影響等）における影響範囲を予め検討し有効な対策（水幕、耐爆壁等）を講じておく必要がある。

（2）設備関係

モノマー混合槽は、重合缶より転用したため、ジャケット及び保温材が取付けられたままであり、これらが今回槽内温度の急激な上昇に大きく寄与した。併せて、槽内温度の変化を監視するための温度計及び警報設備が設けられていなかったことから、異常時の早期発見ができない状況であった。

また、施設内の設備は、過去の工場の増築及び設備の増設により、缶槽類の配置や配管類が複雑化し、設備管理するうえでも、好ましい状態でなかったことから、今後次の対策を検討することが必要である。

ア 設備の配置

施設内の各設備は、日常の点検管理、異常時の措置、緊急避難等を考慮

し、使用目的及び用途に応じて、缶槽類の同一階層への集約化や配管類の機能的整備を検討するとともに、各設備の周辺は、空間的余裕をもって配置することが望ましい。

イ 設備の構造

- 通常、常圧で使用されている缶槽類でも、異常時に内圧が上昇する可能性のある缶槽類については、特に荷重強度、熱応力強度、防食性、材料の選定、耐用年数等を設計段階で配慮するとともに製作、施工時には、溶接部、材料等の検査、耐圧、気密テスト等を実施し、操業時において漏えいしないよう配慮すべきである。
- 各設備又は機器の転用に際しては、転用後の使用状況を考慮し、使用条件及び目的に適した構造の設備又は機器に改造して使用する必要がある。

ウ 設備の充実

- 危険物等の取扱いミス等によるトラブル防止のため危険物等を取扱う設備には、誤操作の防止及び異常時の他設備への影響を極力少なくするため、操作の多重化（手動、自動の併用）を図ることが望ましい。
- 缶槽内の異常時における可燃性蒸気の発生を抑制するため、十分に抑制作用のある物質の自動投入化を図る必要がある。
- 化学反応のおこる重合缶又は化学薬液の貯槽で長時間の貯蔵によって、化学反応をおこすおそれのある槽類には、内温の変化を十分に監視、チェックするため、温度計等の適正な設置、又、内温上昇に伴う警報装置の設置が必要である。
- 化学反応設備を有する施設では、計器操作室等で設備の異常を早期に発見することができるよう、缶槽内の温度、圧力及び反応度が常に監視できるシステムを採用し、又、施設内の重要箇所には、監視用のテレビモニター等を設置することが望ましい。
- 各配管、弁類の複雑化による誤操作を防止するため、極力、簡素化及び短小化を図るとともに、配管の設置に際しては、屈曲部、高低差を少なくし、異物等が配管中に滞留しないよう設計することが必要である。

- 缶槽類の蒸気排出設備には、その使用条件に適した処理設備を付設するとともに、例えば、異常時用として、直接フレイヤー等に緊急排出できるような構造にするなど適切な対策をたてておくことが望ましい。
- 非常排出設備としては、未反応物質などの内容物の排出が容易に行える構造のものとし、かつ、排出物の処理設備は、その位置、構造及び処理能力等を十分検討のうえ、設備する必要がある。

また、これらの機能を常に保持しておくため、管理の徹底を図り、併せて、事後処理の安全についても検討しておく必要がある。

(3) 化学反応関係

モノマー混合槽において、モノマーと触媒を混合し気温の高い時期に長時間放置したため、暴走反応に至っているので、重合反応の実施に当たっては反応の特徴を十分に理解し、次の点に留意する必要がある。

ア 重合反応の理解と反応安全性の向上

- モノマーを重合して高分子を合成する反応は、用いたモノマー、触媒重合方法、並びに条件などにより異った特徴を持っている。（添付資料2参照）※

従って、緊急時における安全防災対策も反応により差異があり、実施している重合反応の特徴をよく理解し、それに応じた十分な安全、防災対策をたてて実施することが必要である。

- 同一の製品（高分子）を合成するにも、複数の重合方法があり、年とともに進歩しているから、防災面をも考慮して常に検討を行い、より安全な重合方法の採用とそれへの切替えを可及的速やかに実施することが望ましい。

イ 重合反応の触媒、重合禁止剤等

重合反応はその速度を促進するために触媒がよく用いられ、特に危険物である過酸化物（LPO等）のラジカル触媒がしばしば用いられる。

- モノマーは元来、不安定な物質で重合等の反応を起こしやすく、その貯蔵、輸送時には、少量の安定剤が添加されている。この安定剤は重合

※ 添付資料2 「重合反応とその特徴について」（大津団員）

禁止の役割を持つから、重合反応の実施に当ってはモノマー中の安定剤の種類、使用量に応じて触媒の選択、使用量が決められねばならない。また、反応の暴走を防ぐため、実施する重合反応に適した重合禁止剤の種類、重合禁止に必要な量をあらかじめ確認し、用意しておき、担当者はこれらを熟知していなければならない。

- 生成する高分子の重合度調整のために重合度調整剤（TDM等）が用いられるが、TDMは還元性を有しておりLPOのような過酸化物をレドックス的に分解してラジカルとして重合を促進するなど重合反応の進行にも重大な効果を及ぼす。（添付資料2参照）

このため、TDMの添加量、またLPOとの混合方法にも十分留意が必要である。

ウ 重合反応の異常とその対策

ビニルモノマーの重合反応に共通していることはいずれも発熱反応であり実施には通常冷却を行うが、一方、重合の進行とともに生成物の融点は高くなり、室温付近に冷却すると反応生成物は一般に流動性を失い、ついで固化に至る。

従って、反応は発熱量の放熱のため攪拌、冷却を行いつつも、室温より高い温度で進行させねばならない。このことから以下の対策が必要となる。

- モノマーと触媒を、たとえ低温で混合したとしても、その時から重合反応はスタートしたという認識が必要である。この場合は、塊状重合系であるために一度重合が始まると最も重合熱の除去がむづかしい。重合速度は、温度が上がると大となるので、モノマー混合槽でも攪拌機のほか、十分な冷却装置など蓄熱を避けるための備えが必要である。
- 重合反応は、発熱を伴って進むため、攪拌などによって放熱がスムーズに行われることが肝要である。もし、停電などで攪拌機が停止した場合には直ちに他の攪拌機に切替えられるなど装置面での工夫が必要である。万一、攪拌機が一時的に停止した場合には、攪拌の再開時にモノマーガスの吹き出しなどに注意することが必要である。
- 懸濁重合などでは、攪拌停止によって重合混合物がモチ化する場合があ

る。モチ化がおこると、それまでの懸濁重合から塊状重合へ変化するため、攪拌が再開されても、もはやモチ状物は再分散せず、しかも有効な攪拌は不可能となる。従って、重合熱の除去が困難となり、その蓄熱（温度上昇）により暴走反応に導く可能性がある。また、モチ化した場合には重合混合物のぬき出しも不可能となる。このような場合には、内温の急冷及び重合停止処理等、あらかじめ決められた適切な安全対策指針に従って迅速に行うことが重要である。

- 重合混合物の冷却は、重合缶内への注水によっても可能であるが、逆にモチ化を起こす原因となるおそれがある。モチ化したものへの注水では、その表面は冷却されるが、内部の冷却にはあまり効果的でない。むしろこれと併行して、あらかじめ実験的に確められた過剰の重合禁止剤を溶解した難～不燃性の高沸点溶媒を加えるのも一方法であろう。

（４）爆発関係

モノマー混合槽より噴出したモノマーガスは、短時間のうちに建物（３階建）内ほぼ全容積に充満し、漏えいガスの大部分が爆発に寄与し、爆発に至った。建物内には設備機器や配管等が複雑に入り組んでいたため、これらが火炎伝播速度の増大を促進し、激しい爆発となり建物を全破壊し、その飛散物により人的及び物的被害を与えた。また、建物破壊後の爆発エネルギーは、周辺地域へ爆風効果を呈し、TNT約１tonの爆発に相当する爆風被害を約１.４km範囲へ与えたことから、今後次の対策を検討することが必要である。

ア ガス漏えい検知の完備及びシステム化

可燃性物質等が漏えいした場合に漏えい箇所の早期発見を図るため検知器の適正配備が必要である。さらに漏えい継続時間、漏えいガスの拡散方向及び対応措置等が明示されるシステム化を導入することが望まれる。

イ 漏えいガスの縮減化及び局限化

漏えいが発生した場合には、漏えい箇所の状況を把握して、緊急遮断装置、ブローダウン装置等を活用し、緊急措置を取ることができるよう配慮されているべきである。更に漏えい箇所の閉止、又は、漏えい量の縮少を計り、漏えい物質の拡大を防止し、出来るだけ漏えい量を少なくすると

同時に局所的に止める措置を取らなければならない。

ウ 建築物の規模及び区画制限

漏えいした可燃性ガスは、ほぼ建物内全容積に充満し、更に、非防爆エリアに侵入したと考えられることから、可燃性ガス拡散範囲の局限化及び着火源となりうる非防爆エリア内への可燃性ガス侵入防止のため、適当な面積ごとの防火区画、特に排水溝、ダクト等の完全区画の確保及び水又は水蒸気幕による隔離等を考慮することが望まれる。

エ 漏えいガスの稀釈及び不燃化

漏えいが発生した場合には、水又は水蒸気の噴霧、ガス系消火剤等の放出による稀釈及び不燃化を促進する措置を取ることができる設備にしておくことが望まれる。

オ 着火源の管理

異常事態において、可燃性ガスが充満しうると考えられる区域内においては、着火源となりうるものを全て排除しておく必要がある。

カ 設備機器、配管等の建家内整備化

建家内は、設備機器や配管等が複雑に入り組んでいたため、爆発したときの火炎伝播速度が、これら障害物により乱され、加速されて、爆発威力を増したことから建物内の設備機器や配管等は、出来るだけ整備することが必要である。

キ 建家の構造制限

建物内で爆発が起こった場合においても周辺地域へ、爆風及び破壊した飛翔破片による被害が波及しないような建物である耐爆構造、又は、放爆構造を検討する必要がある。また、計器操作室及び制御室は、二重壁、耐爆壁の構造とし、非常時においては、緊急退避場所としても使用出来るようにし、特に安全性の確保を図ることが望ましい。

ク 建築物の材料制限

爆発によって破壊した建家材料の飛散範囲は、百数十mに及び、人的及び物的被害も大きくした。このことから、爆発が発生した場合にも、破壊して飛散することのない材料、又は、破損しても飛散することのない材料

の選定が必要である。特に軽量気泡コンクリートについては、今回、破壊して遠方まで飛散し、被害を大にしたとみられることから避けるほうが望ましい。

ケ 保安距離及び空地

爆風及び飛散物による危険を周辺地域に及ぼさないための保安距離等については、(1)イでも前述したが、防護壁、防護堤が設置されれば、周辺地域への危険性は、更に軽減されるのでこのことをも併せて考慮することが望ましい。

(5) 電気関係

樹脂製造工場屋外変電設備において、電気トラブルが発生し重合中の攪拌機が停止した。攪拌の停止した重合缶内は、異常反応を起こし、ガス噴出したことが爆発事故の背景となった。このことより電気系に対し、次のような対策が必要である。

ア 電力の確保

工場敷地内に敷設されていた特別高圧送電線が、爆発による飛散物により切断されたため、周辺地域へも影響を与えた。従って、特別高圧送電線等は、特殊危険物施設等より十分な距離を保つか、地下埋設ケーブルとすることが望ましい。

イ 自家発電設備の必要性

常用電源設備及び非常用電源設備の2系統の買電設備が設置されていたが、今回の事故においては、その機能が果されなかった。

従って、必要最小限の機器等に対し、十分に電力を供給しうる自家発電設備等を設置し、かつ、緊急時に即時切替えの出来る機能とする必要がある。

ウ 電気設備の保守管理

屋外変電設備の柱上油入開閉器（POS）2次側において、ボルトコネクタ一部の銅線の締め付け及び接触部の取り付け不良による接触部銅線が溶融断線した事実から、これら機器の機械的並びに電氣的構造部の保守管理を図る必要がある。

エ 主要機器動力源の予備化

重合工程の電源遮断により重合缶の攪拌停止が、事故の背景となったことに鑑み、重合缶へ、予備動力線の設置又は、攪拌系の二重化（予備モーター、不活性ガス注入による攪拌等）を図る必要がある。

オ 電気施設の配置

特別高圧受電設備及び変電設備の配置は、樹脂製造工場から離れ、かつ、分散配置していたため爆発による影響がなかったことは、幸いであった。

このことより、特別高圧受電設備及び主変電設備の配置は、特殊危険物施設等から離れた位置に設置することが望ましい。

カ 静電気対策

静電気による爆発事故は、電荷の発生と、その蓄積、放電の過程を経て発生する。可燃性ガス等の流入が予測される排ガスダクト等で、静電気の発生するおそれのある場合には、ダクトを出来るだけ短かくし、静電気除去装置等を設置すると共に、更に静電気監視装置等の開発が望まれる。

(6) 保安管理関係

保安を確保するためには、ハード面における対策のみならずソフト面における保安管理が大切なことは、いうまでもないが、法規制に基づく保安管理担当者に関する問題点や保安管理機構と運営、異常時における措置基準、教育訓練等、保安管理の徹底を期するため次の事項について検討する必要がある。

ア 保安管理機構と運営

○ 保安管理組織

ラインの保安管理能力の向上と責任体制の確立強化を図り、ラインとスタッフが一体となって活動できるよう緊密でバランスのとれた組織が必要である。

更に本社及び工場の保安管理スタッフの充実を図り指示、助言等が行える権限及び責任範囲の明確化と強化が必要である。

○ 保安管理委員会等

保安管理組織に基づく保安管理委員会等は、防災対策の効果的推進を図るため、過去に発生したニアミスヒヤリ事故、トラブル等のデータ収集を行い、あらゆる角度から審議、検討を重ね審議事項の充実はもとよりその運営について連けいを図り取扱い作業に反映させていく必要がある。

- 危険物保安統括管理者

事業所全般にわたる危険物の保安業務を統括管理する者として、工場長がその任に当たっていたが保安管理範囲が広範囲なため事実上無理な面が見受けられるので、専門知識を有し経験豊かな保安担当部長等が補助機関として、その任にあたることのできるよう責任及び権限の範囲を明確にしておく必要がある。

- 危険物保安監督者等

危険物保安監督者は、施設の態様と規模により甲種又は乙種危険物取扱者から選任されているが特殊な反応設備を有する施設においては、法令に定める業務遂行上、高度な知識と指揮命令等の権限が必要となるため甲種危険物取扱者で、かつ、管理監督的立場にある者から選任するよう義務づける必要がある。更に現在の甲種危険物取扱者資格取得試験内容を厳しくする等の検討及び危険物施設保安員に対する資格、経験等についても検討する必要がある。

- イ 防災関係基準、規程等

- 異常時の措置基準の整備

異常時の措置基準は、各種の異常事態ごとに操作手順及び判断基準を整備するとともに、作成の担当者及び運用の責任者を明確にしておく必要がある。又、異常事態については天災をはじめ、あらゆる角度から想定し、それらの措置基準により対処できる体制が必要である。

- 作業標準書等の整備

最初にプラントを設計開発した者の意思や考え方が、以後の担当者に十分伝承されるとともに研究段階から現在に至るトラブル等の諸問題、新たな安全技術及び運転上の技術改良等に伴って作業標準の内容をたえ

ず整備し成文化する必要がある。

- 各法令に基づく規程類の整備

大規模な事業所に対する各種保安関係法令の規制に基づいて数種類の防災関係規程類が定められているが、従業者へこれら規程類の周知徹底と運用が不十分であるので、法令により規定されたそれぞれの自主規程の上において常にその関連を明確にし、保安業務、運転操作及び非常時の措置基準等が一体のものとして運用され防災対策が効果的に行えるよう整備する必要がある。

- ウ 教育・訓練

- 化学反応に関する知識の習熟

化学反応の知識を習熟し、更に発生したトラブル等の分析を行い、起こり得るあらゆる異常事態の災害想定と、それらの対応策を検討し、「異常」の判断できる反応知識の習熟と迅速、かつ、有効な対応を行うための教育訓練が必要である。

- 緊急時の判断

現場と直接関係のない者が状況確認もなしに危険な現場へ直行し、駆けつけるにあたって何らの指示等もなく災害に巻き込まれているので運転部門の管理者及び責任者は、設備等が異常な状態に陥った場合、緊急措置によって異常事態を克服できるか否かを短時間のうちに判断し、必要があるときには、当該設備等の周辺にいる者に避難を命じられるよう判断力を涵養しておく必要がある。

- 教育訓練内容の向上

保安に関する教育訓練内容は、産業、技術の進歩にともない常に新たな対応の必要があり、災害事例等の情報掌握を積極的に行い教材の変更、教育内容の追加、教育方法の改善等を行う必要がある。

- マニュアルの周知徹底

制定あるいは改訂を行った各種マニュアルは守られなければならない。特に緊急時のマニュアル等は、その意味が理解できる判断力、応用力がつくように教育訓練を行い周知徹底を図る必要がある。

(7) 防災活動

広報活動等に関する関係機関相互の連絡調整及び事業所における情報提供の不徹底が一部見うけられたので、今後防災活動の円滑化を図るため、次の対策について強化徹底を図る必要がある。

ア 防災計画の運用

災害発生時の関係機関相互の情報連絡体制等の連携を密にし、防災計画の運用について整備・充実を図り、防災活動の円滑化を図る必要がある。

イ 特殊火災における情報提供の重要性

- 化学工場等の特殊火災においては、二次爆発の防止及び災害の局限化等を図るためには、速やかに消防活動方針（人命救助、火災防ぎよ、避難勧告等）を決定することが肝要であり、これには事業所から公設消防隊への的確な情報の提供が必要である。

従って消防活動のための公設消防隊への情報の提供は、他の関係行政機関よりも優先すべきであり、関係機関は相互の連携を密にし連絡調整の徹底を図る必要がある。

- 化学工場等の爆発火災においては、反応槽の状態残存危険物等の状況、二次爆発の恐れ等不明な場合が多く幅輻している火災現場での状況把握には困難性が伴う。事業所の責任者は出動した公設消防隊に対し、事故の状況、危険物等の状態及び爆発の危険性等についての的確な情報を速やかに報告する必要がある。

ウ 広報活動

- 周辺地域へ避難勧告等の広報に際しては、関係機関相互の不徹底が認められたので、今後広報については、関係機関相互の連絡を密にし、避難勧告内容等に一貫性をもたせ円滑化を図る必要がある。
- 事業所周辺地域及び避難場所への広報は、事故の状況爆発危険性の有無及び避難の必要性等について必要に応じて逐次実施し、地域住民の不安の早期解消を図る必要がある。

エ 防災資器材の整備

事業所の実態に応じ携帯式ガス検知器（可燃性・有毒性）、酸素呼吸器、

耐熱服及び土のう等の防災資器材の整備・強化を図る必要がある。

(8) その他

ア 事業所の事故後の安全処理の確立

事業所の責任者が事故後、事故の措置が不十分な状態であるにもかかわらず、複数の関係機関等へ事故説明のため現場を離れることは望ましいことではない。従ってあらかじめ分担を定めておき直接の責任者は、状況の把握及び適切な指示を行い事故後の安全処理を最優先とする必要がある。

イ 行政機関の今後の課題

○ 防災意識の高揚

危険物施設の安全確保、管理体制の確立を図り事故の根絶を期するため特に事故の多発する夏期には、危険物施設を保有する事業所及び危険物取扱者等の防災意識の高揚を図る必要がある。

○ 消防職員の専門知識の向上

化学工場等の化学反応装置を有する危険物施設における複雑化した製造工程等、高度な技術を理解できるよう研修に努め、専門知識の向上を図るとともに科学技術の進歩に対応できる専門消防職員の養成充実を図る必要がある。

○ 消防技術研究機関等の設置

特異な危険物災害が発生した場合、災害の原因等を科学的に調査研究する必要がある。従って、このために、関係市町村に対し災害原因の調査解明及び災害の防止に技術的な援助を行う機関の設置が望まれる。

< 附 属 書 >

附 属 書 一 覧 表

番 号	内 容
I	G 重合缶及びモノマー混合槽での重合反応についての研究について (大津団員) 1 はじめに 2 G 重合缶における重合反応について 3 モノマー混合槽における重合反応について
II	モノマー混合槽における液温、その他の経時変化、及びモノマー蒸気漏えい量 (足田団員) 1 はじめに 2 モノマー混合槽における液温の経時変化 3 槽内液の沸騰開始後における液温、ポリマー生成量、モノマー蒸発量の経時変化 4 マンホールからのモノマー蒸気漏えい量 5 付 録
III	爆風威力の推算について (長谷川団員) 1 爆風威力の推算 2 飛散物の飛翔初速度 3 爆風圧力

I G重合缶及びモノマー混合槽での重合反応についての研究について

(大津団員)

1 はじめに

今回の第1次、第2次爆発事故の状況から、G重合缶とモノマー混合槽での異常重合反応が最も高い事故原因の可能性をもつとみられる。正常な重合では、前者はラジカル懸濁重合系、後者は、ラジカル塊状重合系である。両者の大きなちがいは、塊状重合では、重合熱の除去が困難であるが、^{1,2)} 後処理が簡単である等これからの省エネルギープロセスと考えられている。これに対し、懸濁重合では重合熱は、まわりの大量の水によって取り除かれるために蓄熱は少なく、^{1,2)} その意味で安全なプロセスといわれている。しかし、懸濁重合で、もし何らかの原因で重合缶のもち化現象が起こると塊状重合系にかわり、重合熱除去のむづかしい系となる。

以上に述べたようなことは、今回の事故と密接に関係すると思われるので、G重合缶とモノマー混合槽条件で実験を行い、得られた結果と考える原因について述べる。

2 G重合缶における重合反応について

2-1 事故後にG重合缶内に残存した樹脂の重量測定と分析について

(1) 目的と実験

上記の実験を行うことによって、G重合缶での重合反応に吹出し等の異常があったかどうかを推定する。樹脂の乾燥重量の測定は次の如く行う。G重合缶内部ポリマーを図1の如く4ブロック(12分割)とし、それぞれのブロックの試料(a, b2検体)を減圧(5~10 mmHg) 80℃で12時間乾燥後1回目の重量測定を更に36時間後に2回目の重量測定を行い、含水率を求める。得られた各2検体についての含水率の値から各ブロックの乾燥重量を求め、更にG重合缶全体の乾燥樹脂重量を推算する。

また、上記の試料について、C, H, N分析並びに粘度測定を行う。

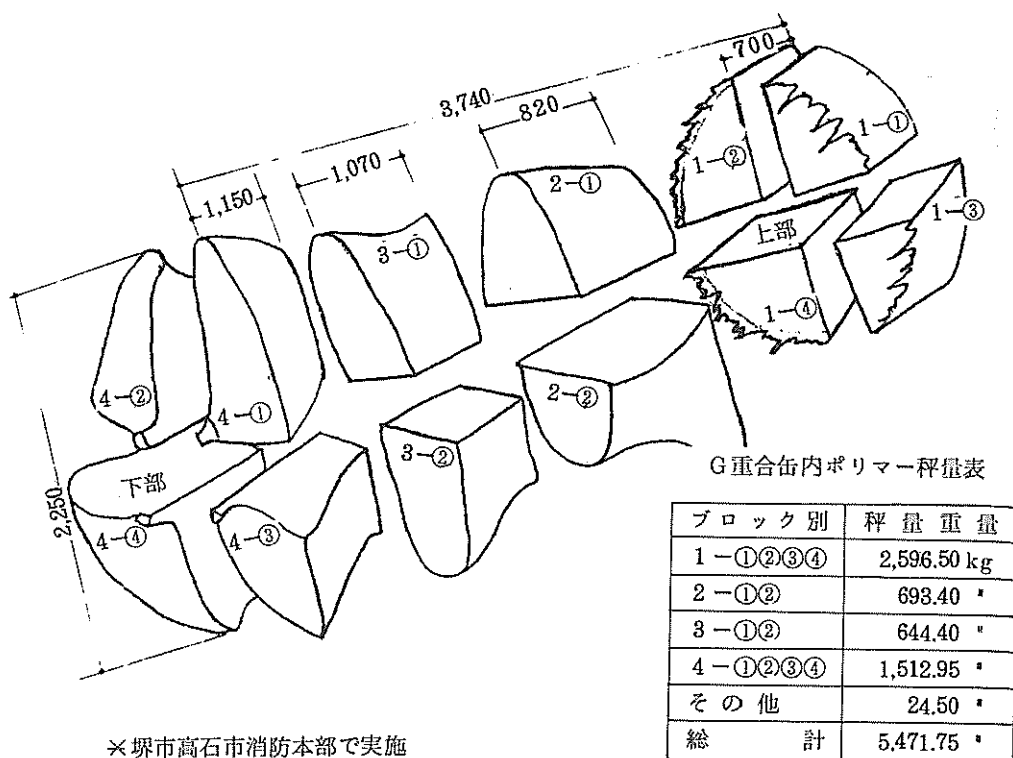


図1 G 重合缶内ポリマーサンプリングカット図

(2) 実験の結果と考察

含水率の測定結果と G 重合缶内残存樹脂の実重量を、それぞれ表 1 及び 2 に示す。

表 1 含水率の測定結果

試料		使用量(g)	※ 1 回乾燥(g)	※ 2 回乾燥(g)	変化量(g)	※※ 含水量(g)
1～2	a	0.228	0.210 (0.018)	0.210 (0)	0.018	7.89 (8)
	b	0.251	0.227 (0.024)	0.220 (0.007)	0.031	12.35 (12)
2～2	a	0.384	0.334 (0.050)	0.329 (0.005)	0.055	14.32 (14)
	b	1.023	0.951 (0.072)	0.916 (0.035)	0.107	10.46 (10)
3～2	a	0.610	0.518 (0.092)	0.512 (0.006)	0.098	16.07 (16)
	b	0.810	0.681 (0.129)	0.674 (0.007)	0.136	16.79 (17)
4～2	a	0.618	0.583 (0.035)	0.552 (0.031)	0.066	10.68 (11)
	b	0.486	0.455 (0.031)	0.454 (0.001)	0.032	6.58 (7)

※ ()内は減少量 (g)

※※ ()内は四捨五入の値

表2 G 缶残存樹脂の実重量の算定

ブロック別	10/8日 秤量重量 (Kg)	含水率 (大なる場合%) 重 量 (Kg)	含水率 (小なる場合%) 重 量 (Kg)	仕込み量 (Kg)
1	2,576.5	12 ----- 2,284.92	8 ----- 2,388.78	S T 3,002 A N 1,442 L P O T D M 等 32.5
2	673.4	14 ----- 596.32	10 ----- 624.1	
3	644.4	17 ----- 534.85	16 ----- 541.29	
4	1,512.95	11 ----- 1,346.53	7 ----- 1,407.04	
合 計	5,447.25	14.35(平均) ----- 4,762.62	10.26(平均) ----- 4,961.21	4,476.5

表1で2検体の含水率に差があるため、高い値と低い値について、各ブロックの含水率を求め、更にそれぞれの値からG重合缶残存樹脂の全乾燥重量を推算して表2に示す。仕込み重量4,476.5 Kg に比して実験による推定値は 4,763 ~ 4,961 Kg と 300 ~ 500 Kg 高い値である。これは、全体の6.7 ~ 11.2% に相当し、サンプリングの量(0.2 ~ 1.0 g と少量用いた。)と場所(表面の比較的乾燥した部分から採取した)を考慮するとこの程度の値は、実験誤差といえるかもしれない。従って、G重合缶の仕込みモノマーの殆んどは留出していないとみれる。

このことは、表3に示した各ブロック試料の分析及び粘度測定結果からも支持される。

表3 各ブロック試料の分析・粘度測定結果

試 料	$[\eta]_{DMF}^{30}$ ※	C (%)	H (%)	N (%)
1 ~ 2	0.672	85.24	7.16	6.31
2 ~ 2	0.610	84.08	7.19	6.40
3 ~ 2	0.648	85.69	7.33	6.85
4 ~ 2	0.704	85.28	7.26	7.05

※ ジメチルホルムアミド(DMF)中、ウベローデ粘度計を用いて、30℃で測定した極限粘度の値(dl/g)。

すなわち、何れの試料も粘度、分析値に大きな差は認められない。もし、沸点の低いANが大量に留出したならば、試料1では、ST リッチの樹脂が生成しなければならない。〔表3で、N%のみからみると、フラクション4→3→2→1の順に樹脂中のAN含量が幾分低下しているように見えるが、C%では、ほとんど変化はない。〕もちろん、この結果から少量のANが留出した可能性までは、否定できない。

(3) 結 論

以上の結果からG重合缶における重合で大量のモノマーが留出した可能性は否定できる。従って、2次爆発の原因とはなりえない。しかし、かなりの(1次爆発に必要な)AN(及びST)が気液体として留出し、1次爆発の原因をつくったことは、十分に考えられる。

2-2 G重合缶重合条件LD処方下での重合実験

(1) 目的と実験

G重合缶での重合(LPO/TDM系開始剤によるAN/STのラジカル共重合)について、(i)塊状共重合系の特徴、並びに(ii)攪拌停止(停電)の効果等について検討する。(i)の実験は、G重合缶の異常重合で重合系のもち化が起こったことを想定し、塊状重合を採用し、重合用アンプルを用い、モノマー・触媒等を仕込んだのち脱気し、減圧下に熔封して重合を行った。(ii)の実験は、もち化までの過程を知るため、四つ口フラスコを用いて攪拌下、懸濁共重合で行った。このときの仕込み組成は、AN(1,500 kg)、ST(2,333 kgと追加ST 699 kg)、LPO、TDM、水、 Na_3PO_4 、 CaCl_2 及び3.3%モノゲン水溶液の1/30000のスケールである。

(2) 実験の結果と考察

ア STとANの塊状共重合系の特徴(i)

STとANはそれぞれ電子供与性と電子受容性のモノマー(e 値はそれぞれ -0.8 と $+1.2$)³⁾であるため、触媒を加えなくとも共重合(熱共重合)⁴⁾の進むことが期待される。そこで、この点を調べるために、STの熱重合に及ぼすANの添加効果、種々の温度でのSTとANの熱

共重合、並びにその系に対する水の添加効果について実験を行った。得られた結果をそれぞれ表4、5及び6に示す。表4と5の結果から、70℃以上の温度ではSTとANの熱共重合は、比較的容易に起こることがわかる。また、表6より水の添加はいくらか重合を抑制する効果のあることが認められた。

表7に、LPOによるSTとANの塊状共重合に及ぼすTDMの添加効果を示す。この表より、TDMを添加すると、この共重合が加速されることがわかる。一般に、TDMは重合度調整剤として用いられるが、上の結果からこのほかにLPOの分解と重合開始を早めているとみられる。このことは、おそらくLPOがTDMによりレドックス的に分解し、その結果重合が促進されると考えられる。

表4 STの熱重合に及ぼすANの添加効果※

ST (ml)	AN (ml)	時間 (hr)	収 量 (g)	収 率 (%)
10	0	1	0.047	0.52
10	0	2	0.085	0.94
10	0	4	0.221	2.5

7	3	1	0.088	1.0
7	3	2	0.195	2.2
7	3	4	0.411	4.7

※ 80℃で塊状重合を行った。

表5 STとANの熱塊状共重合の結果※

温 度 (℃)	時 間 (hr)	収 率 (%) ※※	R _p (%/hr) ※※※
70	4.0	2.3 , 2.3	0.58 , 0.58
80	2.0	2.3 , 2.0	1.15 , 1.0
90	2.0	4.3 , 4.2	2.15 , 2.1
100	2.1	10.0 , 8.2	4.76 , 4.1

※ AN (2.2 g) と ST (6.56 g) の混合物を封管中で加熱して共重合した。

※※ 2名のそれぞれ2,3回の実験の結果を平均値で示した。

※※※ 1時間当たりの重合収率である。

表6 ST-ANの熱共重合に及ぼす水の添加効果〔Rpは重合速度〕※

温 度 (°C)	時 間 (hr)	収 率 (%)	※※	Rp(%/hr)	※※
70	4.0	1.3	, 0	0.33	, 0
80	2.0	1.5	, 0.8	0.75	, 0.4
90	2.0	2.0	, 3.2	1.00	, 1.6
100	2.1	4.3	, 7.0	1.95	, 3.5

※ 表5と同じ条件で、ただし水 8.0 g を添加して行った。

※※ 表5の脚注参照のこと。

表7 LPOによるSTとANの塊状共重合に及ぼすTDMの添加効果

重合混合物 (ml) ※	重合時間 (hr)	重合収量 (g) ※※	重合収率 (%)
5 } TDM無添加	24	0.356	8.2
5 }	48	0.854	19.6

5 } TDM 添加	24	0.473	10.9
8 }	48	1.620	23.3
5 }	72	1.314	30.2
8 }	96	3.990	57.3

※重合混合物は、ST 30 g、AN 12.7 g、LPO 0.230 g の組成よりなる。TDM添加系はこれに 0.163 g のTDMを添加した。

※※共重合は、30℃封管中で行った。

証言によると、重合開始から1次爆発に至る約4時間は、70℃に保たれていたが、その後は注水にもかかわらず内温は上昇し続け、2次爆発の頃は、98℃に保たれていた。このことは、重合開始から2次爆発に至る44.75 hrの間、何らかの熱源があったと考えねばならない。もし、重合熱がそれであるとすると、LPOの半減期〔文献によると、34.8℃で38.94 day、49.4℃で85.59 hr、61.0℃で13.56 hr、74.8℃で1.93 hr、100℃で8.83 minである。〕⁵⁾ からして、10時間後には無視できる程度の濃度となる。しかも、表7の結果からTDMはLPOの分解を促進するので半減期は更に短かいはずであり、仮りにモノマーが残って原因となるなら、熱重合で進行すると考えねばならない。表4、

5の結果から70℃以上では、この系の熱重合は容易に起こり、水があれば幾分低下(表6)するが、90℃以上になると、水の不在下とほとんど差はなくなる。しかしながら、水の効果を見捨てる、80℃で1%/hr、90℃で2%/hr、100℃で4~5%/hrで進むことになり、2日後の24時間以上も90℃以上にG重合缶を維持できる熱源となり得るとは常識的には考えにくい。しかし、塊状重合系で重合が80~90%まで進んだときには、それだけモノマー濃度も低くなり、その上重合系が固化するため、重合速度が極端に遅くなる(拡散律速反応⁶⁾)のために、結果として長時間にわたって熱源(重合熱)が維持されたと考えるよりほかあるまい。

イ 重合過程に及ぼす攪拌停止(停電)の効果(ii)

上述〔2-2の(1)〕した重合混合物を500mlの四つ口フラスコ(攪拌機、冷却機、滴下ロート、N₂導入管付)に入れ攪拌しながら、懸濁重合を70℃で行うと、始めの2時間は懸濁重合系で進行するが、次第にモノマー/ポリマーの油滴が大きくなり、懸濁系が破壊され始める。3時間後には明らかに相分離が起こり、上層に柔らかいもち状物が分離してくる。これは次第に粘性を増して行く。4時間後に攪拌を止めると、もち状物は上に浮ぶ。外浴温を71~2℃の一定に保ち、もち状物の内温の経時変化を調べた結果を表8に示す。この表からわかるように、速やかにもち状物内部の温度の上昇がみられる(20分で7.4℃上昇)とともに、もち状物がふくれあがってくる。その後、23mlの水を注入すると、もち状物は、一時的に縮まり、温度も約1℃低下するが、5分後もとの温度に戻る。

表8 攪拌停止後のもち状物の内温と外観の経時変化

攪拌停止 からの時間(分)	外浴 温度(℃)	もち状物 の温度(℃)	観 察
0	72	70 →	もち状物は上層に浮ぶ
10	72	74.5 →	もち状物はふくらむ(沸騰のため)。還流もやや増す。
15	72	76.2 →	
20	72	77.4 →	23mlの水を添加する。水はもち状物の表面をおおい、

徐々に下層へ移行、もち状物は少しちぢまるが5分後にはもとに戻る。

25	72	76.1	
30	72	77.5	→ このとき攪拌するも素廻りする。もち状物がやや硬くなっている。
31	72	76.8	
33	72	75.0	
35	71	75.1	→ もち状物は次第にふくらむ(粘性が高くなるためガスが出にくく気泡が大となる。)
40	71	77.6	
41	71	78.0	
45	71	79.0	→ フラスコ一杯にふくらむ
50	71	80.0	→ 注水(フラスコ内にドーナツ状の白色ポリマーが生成)

更に5分後に攪拌を始めると、攪拌機は素廻りするが、内温は約2℃低下し、10分後にもとの温度に戻る。もち状物は、ふくらみ始め、更に10分後にはフラスコの首のところ迄一杯にふくらむ。この間、内温も80℃まで上昇する。ここで反応を中止し、冷却して水を除去すると、ドーナツ状の白色ポリマーが得られる。

(3) 考察と結論

上記の実験結果から、70℃での重合開始から3時間で攪拌を継続しているにもかかわらず、相分離が起こり、もち状物が生成した。この実験は2回行っても同じ結果が得られ、懸濁状態はあまり安定でないように思われる。従って、G重合缶で攪拌停止時か注水時かの何れでもち化したかは、明らかにできなかったが観察の結果からは攪拌異常時の可能性が高いように思われる。もち状物が生成すると、この中にモノマー、ポリマー、開始剤が存在するため、重合はこの中で塊状系として起こることになる。このようになると、重合熱の逸散は、極めて困難となり、著しい蓄熱が起こり、温度が上昇するため、開始剤の分解速度は増大し、重合速度も増大する結果となり、一種の爆発反応の様相を呈することとなる。

また、結果としてもち状物の中でポリマー量が増大(モノマー量が減少)するため、粘性を増し、結果的にふくれあがることになる。これに注水しても、もち表面を冷却するのみで、もち全体に対する冷却効果は

極めて小さい。また、もちの中にモノマーが存在する限り、もちは液の上部に浮んでおり、注水によって上部に移動することとなり、却って冷却空間を小さくし、更にコンデンサーにまでふくれ上って行くことになる。

しかし、この時には、モノマーはかなり重合で消費されているとみられ、一方でたびたび試みられた注水、冷却も徐々に効果を現わし、鎮静化に向かったと思われる。

2-3 G重合缶についての全体のまとめと事故原因の推定

G重合缶では、重合開始より 2.78 時間は正常に攪拌され、懸濁系で重合が進行したが、その直後に攪拌異常が起こり、23 分後（開始から約 3 時間後）に注水、停電を経て、その 35 分後（開始から 3.78 時間後）に 1 次爆発が起きている。この間 G 重合缶内温は 70℃に保たれていたが、電源の異常のために攪拌異常が発生し、この時点で重合系はもち化し、懸濁系から上層に浮んだもちの中で塊状重合系に変化したと推定される。このため、上述したように重合熱が蓄積されるため、もち内部の温度が上昇し、注水に至る 23 分間（ないしは、その後も）は、激しい沸騰状態となり、発生気液体がダクトに流出したとみられる。おそらくこのために注水を必要としたと思われるが、実験で示したように、攪拌が不能なため、冷却効果が十分発揮できなかったことは明らかである。

また、一般に塊状重合では特に攪拌しないときには、蓄熱が著しく、そのために著しい重合の加速現象がみられる。

この場合もそれに相当し、ダクト内に流れ込んだモノマーの気液体が 1 次爆発の原因となったと思われる。

また、70℃での塊状重合系では、約 20%/hr の速度で重合すると考えられ、内温が 80℃に上昇したときには、約 43%/hr の速度で重合することになる。従って、1 次爆発後 1～2 時間ではもはや大部分のモノマーはなくなり、しかも LPO もその半減期からみてもなくなっているとみれる。また、その後約 40 時間にわたって観察された G 重合缶内温度の上昇（70→98℃）は、もし大量のモノマーが残存しておれば熱重合に

よる重合熱が熱源とみられるが、上述したように大部分のモノマーが消失しているため、これが熱源となっているときは、到底考えられない。

更にG重合缶に残存した樹脂重量は、仕込みモノマー重量と最大、8%程度の誤差で一致する。しかし、短時間でのモノマーの急激な吹出しは否定できない。

結論として、G重合缶で起った異常重合反応は、1次爆発の原因となった可能性は極めて高いが、2次爆発とは全く関係ないといえる。

3 モノマー混合槽における重合反応について※

3-1 一定温度での重合過程

(1) 目的と実験

モノマーにラジカル重合の開始剤(LPO)が混合されたモノマー混合槽では、混合した時点から重合がスタートしたとみるべきである。

ただし、LPOの分解速度は室温付近では極めて小さいため通常の間条件(6~8時間)では、見かけ上、重合の進行を認め難いのが通例である。しかし、LPOの分解及びモノマーの重合の速度は、温度の上昇と共に増大する。一方、重合速度は、大きな発熱を伴う反応であるので、通常は重合熱の蓄熱を避けるよう重合条件を設定して行われる。ラジカル重合(塊状、溶液、懸濁、乳化重合)のうち塊状重合は最も蓄熱の起こりやすい系であり、もし蓄熱が起こったならば、LPOの分解、モノマーの重合速度は大となり、結果として暴走反応に導く可能性が大きい。また、前項2で述べたように、懸濁重合においてももち化現象が起こると塊状重合系に変化するので、モノマー混合槽での反応は、G重合缶での異常反応と密接に関係することになる。

このような点を明らかにするため、まずモノマー混合槽条件下での一定温度でのANとSTのLPO/TDM系開始剤による重合反応を解析する。実験は、脱気操作を行って封じたガラス封管中、静置下で行った。経時的に封管を取り出し、内量を大量のメタノール中に注いでポリマーを沈澱させ、減圧デシケーター中で乾燥して重量を測定し、収率を決定した。

※ 8月19日23時頃LD処方で混合開始した条件で行った。

(2) 結果と考察

ST (6.06 g) , AN (4.27 g) , LPO 及び TDM の仕込み条件で、30. 40. 50. 60. 70℃ の各温度で重合を行った。重合の結果を表 9 及び図 2 に示す。

表 9 ST と AN の塊状共重合の結果 ※

Run No	Temp (°C)	Time (hr)	Yield (g)	Conversion (%)	速 度 (%/hr)	
301	30	3	0.123	1.18	0.38 ※※ (0.49)	※※ [0.25]
302	30	6	0.241	2.32		
303	30	9	0.357	3.43		
304	30	12	0.472	4.53		
401	40	3	0.308	2.96	1.08 (1.26)	[0.237]
402	40	6	0.665	6.39		
403	40	9	0.999	9.60		
404	40	12	1.361	13.07		
501	50	2	0.617	5.93	2.87 (3.30)	[2.19]
502	50	4	1.219	11.71		
503	50	6	1.772	17.02		
504	50	8	2.678	25.72		
601	60	1	0.854	8.20	8.36 (8.3)	[8.4]
602	60	2	1.739	16.70		
603	60	3	2.618	25.14		
604	60	4	3.784	36.34		
701	70	1	2.078	19.96	19.83 (19.9)	[19.2]
702	70	2	4.210	39.65		
703	70	3	6.242	59.95		
704	70	3.5	7.177	68.94		

※ 重合条件は図 2 と同様、LPO は LD 処方と同じ容量。

※※ () の値は ST/AN : 70.6/29.4 で LPO は LD 処方の 0.09% 増で封管中で行った。[] は LD 処方で開放系で行われたダイセル側の値である。

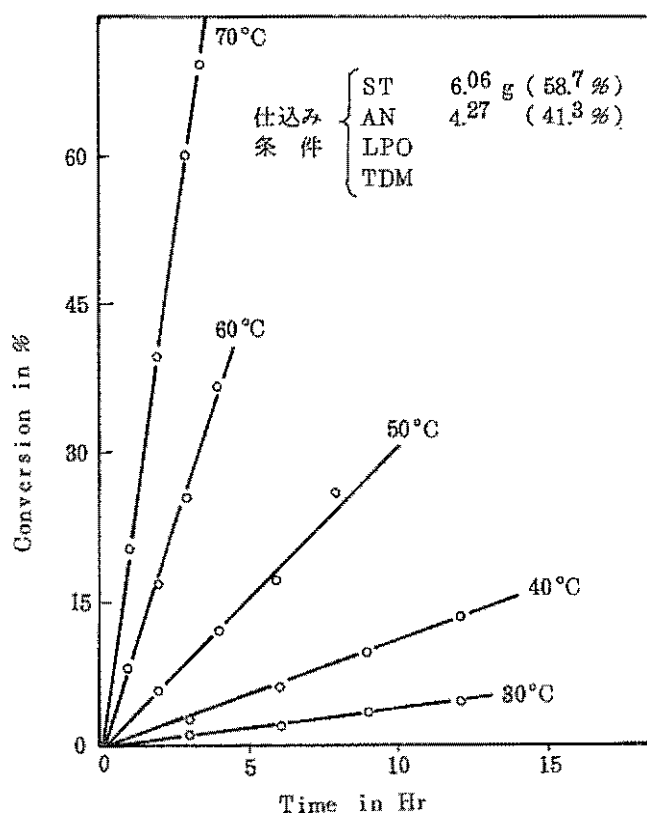


図2 STとANの塊状共重合における時間—重合率関係

これらからわかるように、脱気（酸素を除く）条件下での共重合では誘導期なしに直線的に重合が進行する。

また、脱気せず開放下で行われた結果と比較すると、比較的低い温度（ $< 50^{\circ}\text{C}$ ）では、本実験（脱気下）の方が重合速度は大であるが、高温（ $> 60^{\circ}\text{C}$ ）では、両者のデータは一致し、酸素の効果（誘導期を生成する）が、低温で著しく現われることがわかる。この結果は、これまでに知られている結果と一致する。⁷⁾

表9の重合速度（ R_p ）の対数と重合温度の逆数でプロットした結果を図3に示す。これから重合速度と重合温度は次式のごとく示される。

$$\log R_p = 14.55 - 4,545.38 / (273 + T)$$

また、これからこの重合の活性化エネルギーを計算すると、 20.8 kcal

／mol と求められる。

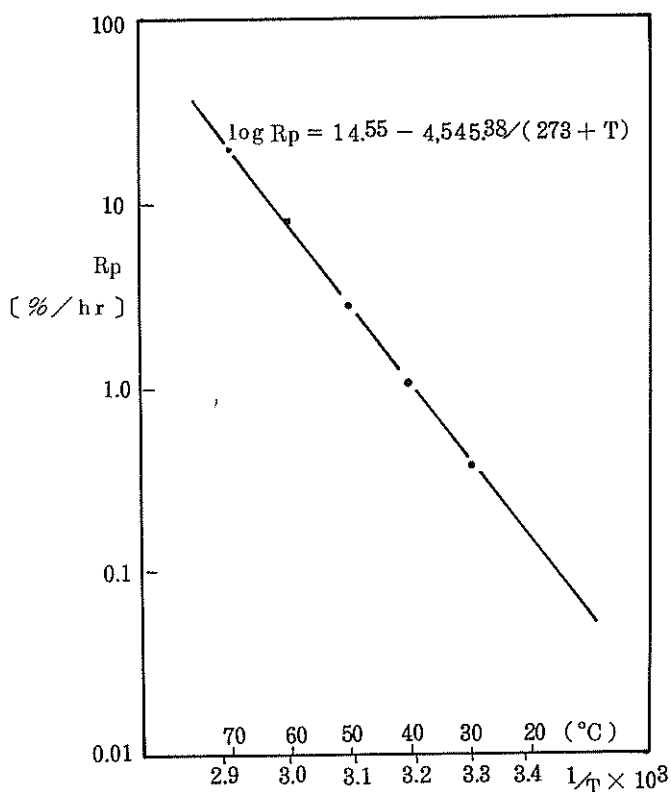


図3 $\log R_p$ と $1/T$ の関係

(3) 結 論

上記の結果により、この系の重合は脱気下で 0.38／hr（10 時間で 3.8％収率）の速度で、また、開放系では、0.253％／hr（10 時間で 2.5％収率）の速度で重合の起こることがわかる。本実験では、直経約 10 mm の封管中、脱気下で所定温度の恒温槽中に浸して重合しているため、モノマー混合槽での重合に比べて放熱が容易であるため、各温度における時間一重合率関係は、良好な直線関係が成立する。モノマー混合槽でも窒素置換を行って仕込み、混合を行っているので、重合初期では本実験に近い結果が期待できる。

しかし、大容量でしかも放熱し難い槽構造であることを考えると、時

間の経過と共に蓄熱が徐々に進み、重合速度も増大して行ったものと思われる。

3-2 断熱下での重合過程

(1) 目的と実験

モノマー混合槽での重合で暴走反応が起こるかどうかを知るために、断熱下（放熱の起こらない系）での重合を試みた。厳密にモノマー混合槽で起こり得る重合過程を再現することは不可能であるが、できる限り近い条件として、外温と内温の差を約 2°C に保つようにして重合を行った。

仕込み条件としてはST 61 g, AN 39 g、LPO及びTDMの5倍量を用いた。これを図4に示した2 lの四つ口のセパラブルフラスコ（この図で冷却器は省略

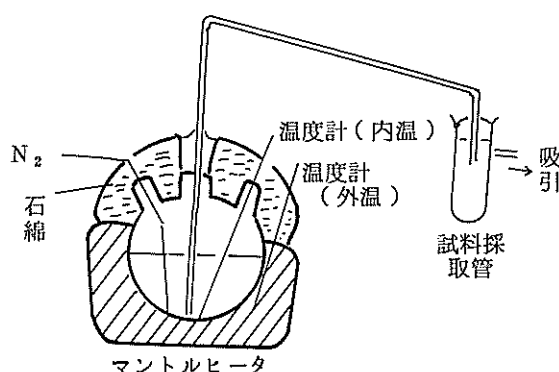


図4 重合装置

してある。)に入れ、冷却器、温度計、 N_2 導入口、試料取出管を取りつける。フラスコを大型マントルヒータに入れ、隙間とフラスコの上部を熱が逃げないように石綿で十分に覆っておく。窒素ガスを60泡/分程度で送りながら（実際にはサンプリングを経時的に行うので、開放系と同じ条件である。）、スライダックを用いて外温を 42°C に保つ。このとき内温は 40°C となる。重合の進行は内温の上昇と、重合混合物を試料採取管を通して一定量とり出し、これを大量のメタノール中に注いで生成ポリマーを沈澱させ、乾燥後のポリマーの重量測定より収率を求めた。

(2) 結果と考察

この実験を 20°C から始めると、暴走反応を観察するまでに長時間を要するので、 40°C から始めることとした。遮熱条件を設定するために

外温を内温より 2℃ 高く保つように留意した。重合時間と内温、外温の変化、並びに適当な時間にサンプリングして重合収率を求めた結果を表 10 に示す。

表 10 断熱下での重合過程

重合時間 (hr)	外 温 (℃)	内 温 (℃)	収 率 (%)	備 考
0	(42.0)	40.	0	
1.0	(42.0)	39.5	0	→ ポリマーの沈澱なし(白濁もせず)
1.58	42.0	39.5		
2.17	42.1	39.9		
2.67	42.2	40.5		
2.92	42.0	40.5		
3.75	42.5	41.0		
4.0	42.8	41.2	0	→ ポリマー沈澱なし(白濁もせず)
4.58	42.9	41.5		
5.34	43.1	41.8		
5.92	43.0	42.0	0.9	→ メタノールで少し白濁
6.36	43.2	42.4		
6.75	43.2	42.6		
7.08 [10]	43.5	43.0		
7.48 [28]	43.9	43.5		
7.75 [45]	44.1	45.0		→ 内温の上昇始まる(重合スタート)
7.83 [50]	44.5	45.6		
7.92 [55]	45.0	46.3	2.2	
8.0 [0]	45.1	47.1		
8.08 [05]	45.6	47.8		
8.17 [10]	46.0	48.6		
8.25 [15]	46.2	49.5		
8.42 [25]	47.0	51.3	4.8	
8.58 [35]	47.8	53.2		
8.75 [45]	48.8	55.6		
8.92 [55]	51.0	58.6		
9.08 [05]	52.6	63.1		
9.25 [15]	55.1	70.7	9.4	→ 電源を切る
9.33 [20]	58.0	76	12.3	
9.36 [22.5]	58.5	85	16.2	→ 冷却器に液滴がつく
9.39 [24]	(58.5)	90		→ 還流はげしくなる
9.41 [25]	(58.5)	96	32.6	→ 冷却器に液が上り沸騰 1 ℓの水を注ぐ
9.43 [26]	(58.5)	97		

また、これを図示すると、図5のごとくなる。

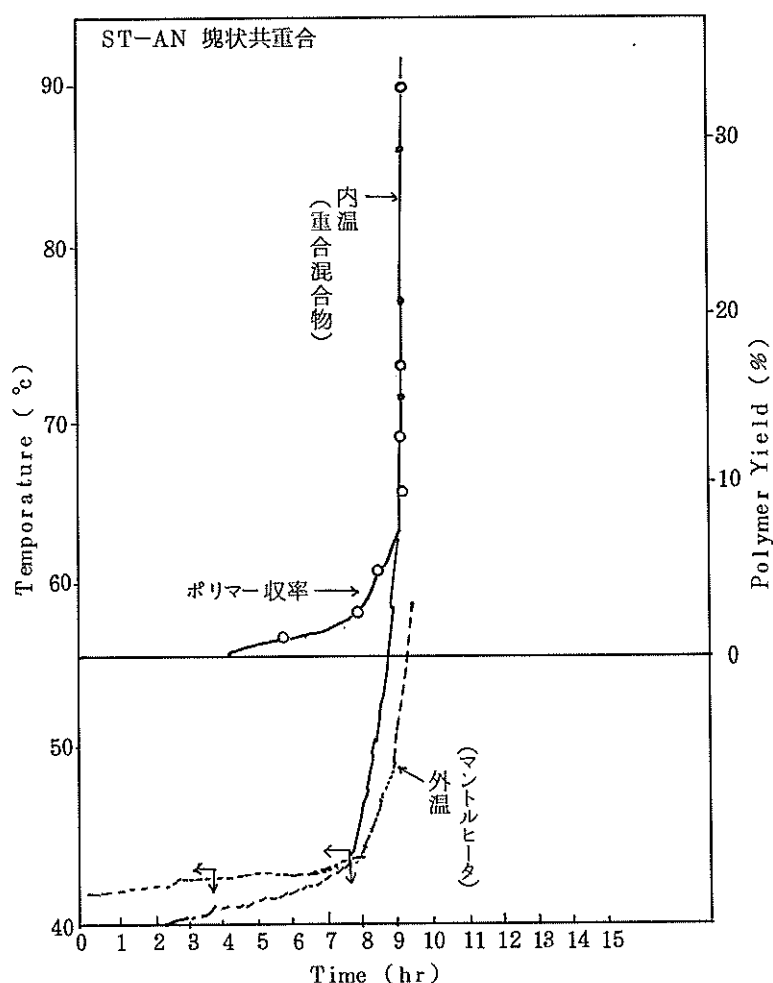


図5 40℃から出発した断熱条件下でのSTとANの塊状共重合の重合時間と重合混合物の温度およびポリマー収率の関係

これら結果をさきの脱気下で封管を用いて行った結果と比較すると、誘導期の生じる点で大きく異なる。すなわち、本実験では重合の開始から約7時間45分までは重合はほとんど進行しない。これは、本実験でサンプリングを行う必要性から脱気操作を行わなかったためである。このことは表9のところで述べたと同様に低温では酸素が重合の禁止剤と

して作用するためである。一般にラジカル重合を比較的低い温度で行うときには、窒素で置換して行うか、窒素を吹き込みながら行われるのはこのためである。⁸⁾ 従って、この場合にも重合系に溶存した酸素によるためと結論できる。

7時間45分を過ぎると、外温より内温が高くなり、重合が始まったことがわかる。そして、サンプリングを行っても明らかにポリマーの生成が確認される。このあとも内温の上昇が続き、外温との差が大きくなる。

重合開始から8時間45分で、内温55.6℃、外温48.8℃となり、10分後には内温58.6℃、外温51.0℃となる。更に20分後内温は70℃（外温は55.1℃）となる。この時点で暴走が予測されたため電源を切る。冷却器に液滴が付き、還流が激しくなる。1分間に3～5℃と内温が上昇し、スタートから9時間25分で冷却器に液が上がり、激しく沸騰し、内温は96℃となる。この時点で危険を感じたため1ℓの注水を行い反応を打ち切る。このときの重合率は32.6%である。

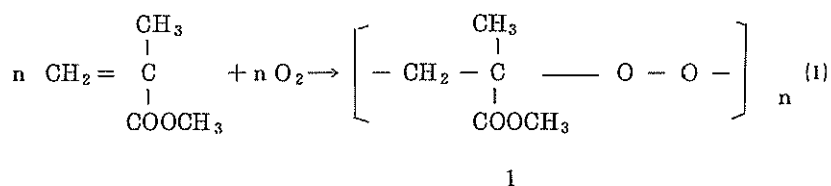
以上のように、本重合条件下では、7時間45分の誘導期が有り、これを過ぎると重合が始まり、その後1時間40分後に暴走（吹き出す）することがわかる。本実験は40℃からスタートしているので、もっと低い温度からスタートしたときには、もっと長い誘導期が生じると思われる。しかし、誘導期は重合系に溶存した酸素によって起こると考えられるので、重合槽の構造、空間と重合混合物の容積、窒素置換の程度等によって大きく変化すると思われる。〔後述〕

(3) 結 論

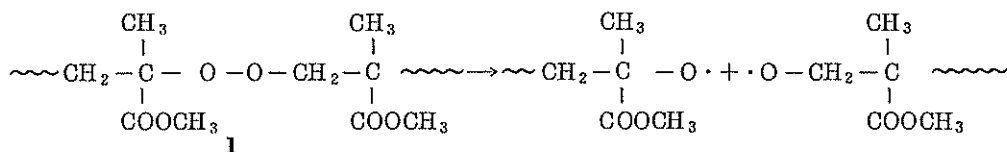
図4に示した装置を用い、断熱条件下で重合混合物の脱気を行わずに40℃から重合を始めたとき、9時間25分後に重合反応の暴走することが実験的に観察された。しかし、脱気を行っていないために重合が起こらない期間、すなわち誘導期が7時間45分も観察されたが、誘導期以後は、わずか1時間40分で暴走したことになる。従って、もし脱気が十分に行われた場合には図2の結果と同様に誘導期は生じないはずで

あり、本実験と同じ条件では約2時間以内で暴走することになる。

しかし、誘導期の長さの予測は、大変むづかしい。おそらく、誘導期は、溶存酸素によって起こると考えられているが、その量は、上部空間にある酸素量や酸素の重合混合物への溶解速度によって決まる。また、これらは温度並びに空間及び重合混合物の容積にも支配される。更に重要なことは、溶存酸素と重合混合物との反応生成物（おそらく過酸化物であろう）が温度が高くなると、重合触媒として機能することである。一例を示すと、メタクリル酸メチルの溶液に酸素を室温で吹き込むと、分子量3000以下のポリマー過酸化物(1)が生成する〔式(1)〕⁷⁾



1は、80～100℃以上の温度ではメタクリル酸メチルの重合の勝れた重合開始剤として働く（1の—O—O—結合でラジカル分解する〔式(2)〕⁷⁾）。しかし、60℃以下ではラジカル分解〔式(2)〕の速度は極めて遅い（おそらく分解の活性化エネルギーは過酸化ジ—t—ブチルと同程度の35 Kcal/molと推定される。）



このような反応はST及びAN、並びに両者の共重合系でも起こる。低温ではモノマー及びそのラジカルと酸素との反応によって1と同様の過酸化物の生成反応が優先して起こるため重合は、進行しない（誘導期の生成）が、溶存酸素がなくなると、重合が始まって、温度が上昇し、高温となると1のような過酸化物が触媒作用を示す（加速効果）ことになる。⁷⁾

さきに述べたように、誘導期の長さを見積る（予測する）ことは大変むづかしい。ダイセル化学工業㈱の事故のモノマー混合槽は10℃で仕

込みを行っているため、本実験より 30℃低い温度から反応がスタートしているので誘導期は本実験よりかなり長いことが予測される。しかし、仕込み後、窒素置換が一部行われているので、これは誘導期を短かくする効果が予測される。このかね合いで誘導期の長さが決まると思われる。

3-3 事故後の残存したポリマーと飛散して焼けたポリマーの分析

(1) 実験結果と考察

事故後にモノマー混合槽の中に残存したポリマーは白色の硬い樹脂で、燃焼した形跡はない。この樹脂を表 1 に示した G 重合缶残存ポリマーと同様の方法で含水率を測定すると、0.5%と求められ、ほとんど水を含んでいない。G 重合缶で生成した樹脂は、6.7～11.2%も含水しており、このちがいは、モノマー混合槽では塊状共重合が、G 重合缶では懸濁（または水系）共重合が起こったためである。

このモノマー混合槽で生成した樹脂の分析結果を表 11 に示す。

表 11 モノマー混合槽で生成した樹脂の分析

試料※	$[\eta]^{30\text{※※}}_{\text{DMF}}$	C (%)	H (%)	N (%)
1	0.391	87.55	7.54	5.20
2	0.201	87.39	7.36	5.55
G-1~2	0.672	85.24	7.16	6.31
G-4~2	0.704	85.28	7.26	7.05

※ 試 1 と 2 は同じ試料でサンプリングの場所が異なる。G-1~2 と G-4~2 は、重合缶残存樹脂についての結果（表 3 参照）。

※※ 30℃、ジメチルホルムアミド（DMF）中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ ）の値である。

表 11 には、G 重合缶の上部及び下部で生成した樹脂の分析結果（表 3）を比較して示してある。両者の粘度及び分析結果はかなり異なっている。極限粘度はモノマー混合槽樹脂の方が小さく、このことは、塊状重合であるためか、あるいは G 重合缶より早い速度で重合したためと思われる。また、分析の結果は、明らかにモノマー混合槽で生成した共重合体の方が AN が少なく、ST が多い。試料 2 で計算すると、ST:AN のモル比は 2.0 : 1（C%より）、1.9 : 1（N%より）である。この

ことは重合温度が上昇すると共に沸点の低いANがSTよりも容易に留出した結果と思われる。

また、事故と共にモノマー混合槽から飛散したモノマー／ポリマー混合物が上部配管に付着し、あとで一部焼けた樹脂の分析結果を表12に示す。

表12 モノマー混合槽から飛散して焼けた樹脂[※]の分析

C %	H %	N %	ST : AN (モル比)
85.58	7.24	7.45	1.36 : 1 (1.28 : 1) ^{※※}

※ この樹脂は濃褐色で、これをDMF-メタノール中で再沈澱精製して用いた。

※※ C%より計算した値、ただし()の値はN%より計算した値である。

表12に示した樹脂の分析結果を、表11に示したモノマー混合槽内で生成した樹脂の値と比較すると、明らかにANを多く含んでいる。このことは暴走反応が起こる直前のころ、沸点の低いANの濃度が、ミクロにモノマー混合槽上部で高まり、重合し、これが暴走反応と共に飛散したためと推定される。この結果は、モノマー混合槽に残存した樹脂の組成がSTに富むという上の結果と一致する。

(2) 結 論

モノマー混合槽に残存した樹脂はG重合缶で生成した樹脂と粘度及び分析値が異なり、粘度は低く、ST含量に富む。このことは、これまでに考慮してきたように、モノマー混合槽では急速な温度上昇と重合が起こり、沸点の低いANがより容易に留出した結果と考える方が妥当のように思われる。また、この結果は、上部配管に付着して一部焼けた樹脂の分析の結果とも一致する。これらの結果も2次爆発がモノマー混合槽に起因することを示唆すると思われる。

3-4 モノマー混合槽について全体のまとめと事故原因の推定

上述した3-2の実験の結果より、モノマー混合槽を放置した場合、暴走反応の起こることが実験的に確かめられ、また実際に事故後にモノマー混合槽の内容物が大量に損失していることから支持された。

また、時間的に1次爆発にモノマー混合槽は関係なく、2次爆発の原因となったことは間違いない。

= 参 考 文 献 =

- 1) D. Braun, H. Cherdron, W. Kern 著、岩倉義男監訳
"高分子化学実験法", P 37 (1968) 朝倉書店
- 2) 大津隆行、"改訂高分子合成の化学"、P 38 (1978) 化学同人
- 3) 文献2) のP 117
- 4) 米沢貞次郎、大津隆行、"ラジカル共重合(Ⅱ)、共重合とモノマー反応性"
P 89 (1978) 化学同人
- 5) J. Brandrup, E. H. Immergut 編、"Polymer Handbook"、P. II
- 27 (1974) Interscience より計算した値
- 6) 文献2) のP 89
- 7) G. V. Schulz, G. H. Olive, Makromol. Chem. 18, 437 (1956)
- 8) 大津隆行、木下雅悦、"高分子合成の化学"、(1972)、化学同人

Ⅱ モノマー混合槽における液温その他の経時変化 及びモノマー蒸気漏洩量

(疋田団員)

1 はじめに

8月19日23時頃、約10℃に冷却されたD重合缶用モノマーが、モノマー混合槽に投入されて約1時間混合攪拌され、24時頃攪拌停止されたのちは、静置のままD重合缶への仕込待ちの状態にあった。この混合槽が長時間放置されたままであったため、槽内で塊状重合反応が始まり、混合槽から大気中への放熱も不良であったので、重合反応によって発生した重合熱が蓄熱されて槽内液温が上昇し、やがて沸騰が始まった。以後は槽内液の沸騰が続行してモノマー蒸気が大量に発生し、その一部が混合槽のマンホール蓋部の隙間から樹脂製造工場ポリマー工室内へ噴出して室内を拡散し、室内のモノマー蒸気濃度が爆発限界に達して8月21日17時25分爆発が起こった。

以下では、この推論が妥当か否かを定量的に検討する。なお、各種の計算を行うに当たり、次のような諸仮定をおいた。

- (1) 外気温度は爆発事故当日の平均気温27℃に一定である。
- (2) 混合槽内の液と外気との間の熱交換は槽内液に接する容器壁だけを通じて行われる。
- (3) 槽内では十分な自然対流のために、液温、液組成ともに均一である。
- (4) 槽内液が沸騰を開始するまではモノマー蒸気の蒸発は起こらない。
- (5) 槽内液が沸騰を開始してからはモノマー蒸気の蒸発が始まるが、その組成は槽内のモノマー液組成に平衡なモノマー蒸気組成に等しい。

2 モノマー混合槽における液温の経時変化

槽内液温の経時変化は次式を用いて計算した

$$\begin{aligned} & (W_m C_{pm} + W_p C_{pp} + W_v C_{pv}) \frac{dt}{d\theta} \\ & = W_m R_p (\Delta H_r) + UA (t_s - t) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで

W_m : モノマー量 [kg]

W_p : ポリマー量 [kg]
 W_v : 容器重量 = 1,170 Kg (付録(1)参照)
 C_{pm} : モノマー比熱 [kcal / Kg · °C]
 C_{pp} : ポリマー比熱 = 0.3 kcal / Kg · °C
 C_{pv} : 容器比熱 = 0.11 kcal / Kg · °C
 t : 混合槽内液温 [°C]
 t_s : 外気温度 = 27 °C
 R_p : 重合反応速度 [1 / hr]
 ΔH_r : 重合熱 = 210 kcal / Kg (付録(2)参照)
 U : 総括伝熱係数 [kcal / m² · hr · °C]
 A : 伝熱面積 [m²]
 θ : 時間 [hr]

(1)式を用いて槽内液温の経時変化を計算するに当たり、重合反応速度 R_p 及び総括伝熱係数 U と伝熱面積 A の積 UA の値として、それぞれ後述する合理的な推算値を用いた。この際、槽内の液組成 (モノマー及びポリマー) 及びモノマー蒸気圧の経時変化も同時に計算したが、関連する各種の物性値 (混合モノマーの比熱や蒸気圧など) も温度や組成によって変化するので、これらの値としては信頼できる推算式による計算値を使用した。混合モノマーの蒸気圧の計算値が大気圧 760 mm Hg に等しくなったとき、槽内液温が沸点に達したものとして、上述の液温その他の経時変化に関する諸計算を打ち切った。なお、計算には大阪府立大学計算センターの電子計算機 (ACOS-700) を使用した。

(1) (1)式に対する初期条件

混合槽への仕込みモノマー量

$W_m = 3,751 \text{ Kg}$ (AN : 1,443 Kg、ST : 2,308 Kg) (混合槽へは AN, ST 以外に触媒など 32.5 Kg も投入されたが、以下の計算ではこれらの量は無視する。)

初期液温

$t_o = 11.3 \text{ °C}$ (付録(3)参照)

(モノマーの仕込み温度は 10 °C であるが、これが混合槽へ入ると 1.

1.3℃温度上昇する。)

(2) 重合反応速度 R_p の実験式

重合反応速度 R_p [1/hr] の値は、 N_2 置換の条件下で得られた大津団員の実測値に基づいて作成された次の実験式から推算した。(付録(4)参照)

$$\log R_p = 12.346 - 4.476.5 / (273 + t) \quad (2)$$

大津団員は、別の実験で、 N_2 置換を行わない場合には反応初期に溶存酸素の禁止効果によると考えられる5～8 hr の誘導期が現われることを認めている。以下では誘導期を7.5 hr と仮定して計算を行った。(付属書1参照)

(3) 総括伝熱係数と伝熱面積の積 UA の推算値

槽内液と大気間の伝熱は液と接触する槽周壁部及び槽底部を通じて行われるものとして、 UA の値を推算すると16.4～31.0 kcal/hr・℃となる。以下の計算では UA として16.4と31.0の算術平均値23.7 kcal/hr・℃を採用する。(付録(5)参照)

(4) モノマーの比熱 C_{pm} の推算

AN と ST の混合モノマー液の比熱 C_{pm} [kcal/Kg・℃] の値は次式を用いて推算した。

$$C_{pm} = C_{PAN} x' + C_{PST} (1 - x') \quad (3)$$

ここで C_{PAN} : 純 AN の比熱 [kcal/Kg・℃]

C_{PST} : 純 ST の比熱 [kcal/Kg・℃]

x' : 液相中の AN の重量分率

C_{PAN} 、 C_{PST} の値は次式から推算できる。

$$C_{PAN} = 0.4221 + 3.818 \times 10^{-3} t - 1.037 \times 10^{-5} t^2 \quad (4) \quad 1)$$

$$C_{PST} = 0.3937 + 3.954 \times 10^{-4} t + 4.420 \times 10^{-6} t^2 \quad (5) \quad 2)$$

(5) 生成ポリマー組成の推算

AN と ST の混合モノマーから生成されるポリマーの組成は一般にモノマーの組成とは異なり、ポリマー中の AN の比率は常にモノマー中の AN の比率よりも低くなる。このポリマー組成とモノマー組成の間には一定の関係があり、次の共重合組成平衡の式³⁾を用いて推算できる。

$$\frac{z}{1-z} = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{r_1 x + (1-x)}{r_2 (1-x) + x} \quad (6)$$

ここで z : ポリマー中のANのモル分率

x : モノマー中のANのモル分率

r_1, r_2 : AN, STのモノマー反応性比

であり、 r_1, r_2 の値は次式から求められる。

$$\ln r_1 = -10.3181 + 2303.97 / (273.15 + t) \quad (7)^4)$$

$$\ln r_2 = 0.73104 - 534.47 / (273.15 + t) \quad (8)^4)$$

(6) モノマー蒸気の呈する蒸気圧の推算

ANとSTの混合モノマーから発生するモノマー蒸気の呈する蒸気圧は気液平衡関係から求めることができる。ANとSTの混合液が理想溶液であると仮定すると、気液平衡関係としてラウールの法則⁵⁾が適用でき、モノマー蒸気の蒸気圧は次式で与えられる。

$$P = P_{AN} x + P_{ST} (1 - x) \quad (9)$$

ここで P : モノマー混合蒸気の蒸気圧 [mm Hg]

P_{AN}, P_{ST} : 純AN、純STの蒸気圧 [mm Hg]

x : 液相中のANのモル分率

であり、 P_{AN}, P_{ST} は次式から計算できる。

$$\log P_{AN} = 7.03855 - 1232.53 / (222.47 + t) \quad (10)^6)$$

$$\log P_{ST} = 6.92409 - 1420 / (206 + t) \quad (11)^6)$$

(7) 計算結果

Fig. 1 は混合槽内の液が沸騰し始めるまでの液温の経時変化を示したものである。槽内液温は最初は徐々にあがっていくが、約39時間過ぎると急激に上昇し、40.3 時間たつと槽内液は沸点 89.6℃ に達する。

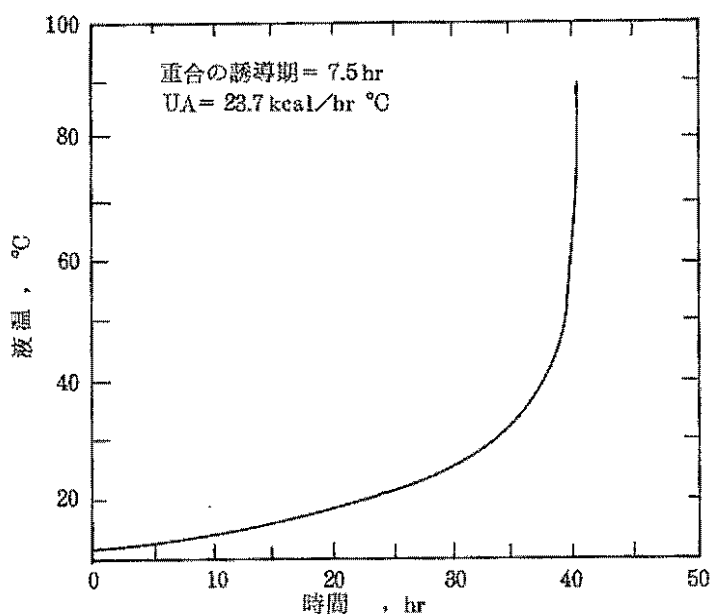


Fig. 1 槽内液温の経時変化

Fig.2 は混合槽内で生成したポリマーの重合率を経過時間に対して示したもので、液温が沸点89.6℃に達したときで、重合率は19.0%程度である。なお、槽内の液温が沸点に達した直後の槽内液の組成及び発生蒸気の組成をそれぞれTable 1 及びTable 2に示す。

Table 1 沸騰開始直後の槽内液組成

沸 点	A N 量	S T 量	ポリマー量	合 計 量
89.6 °C	1,236 Kg 40.67 wt%	1,803 Kg 59.33 wt%	712 Kg —————	3,751 Kg —————

Table 2 沸騰開始直後の発生蒸気組成

蒸気温度	A N	S T
89.6 °C	86.46 wt%	13.54 wt%

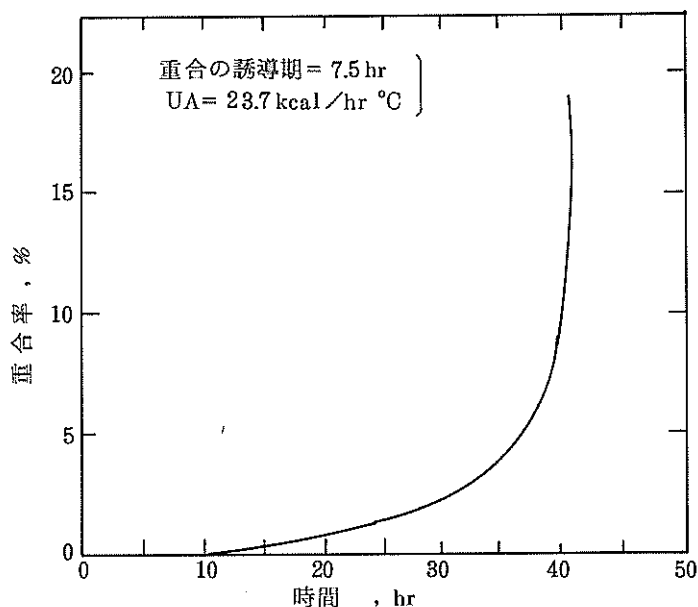


Fig.2 ポリマー重合率の経時変化

以上は重合反応の誘導期を 7.5 hr, UA の値を $23.7 \text{ kcal/hr} \cdot ^\circ\text{C}$ として計算した場合の結果であるが、 $UA = 23.7$ で誘導期を 5 hr と 10 hr に変えた場合、及び誘導期を 7.5 hr 一定にして UA を 16.4 と 31.0 に変えた場合についても計算した。Table 3 は誘導期や UA の値の変化が、槽内液が沸騰を開始するまでの時間にどの程度の影響を与えるかを示したものである。沸騰開始までの経過時間はそれ程大きくは変化せず、38.0 ~ 43.3 hr の範囲内におさまっている。なお、沸騰開始直後の槽内液組成及び発生蒸気組成はほとんど変化せず、Table 1 及び Table 2 に示したものと大差なかった。

Table 3 沸騰開始までの経過時間に及ぼす誘導期及び UA の値の影響

誘導期 \ UA	16.4	23.7	31.0
5 hr	—	39.0	—
7.5 hr	43.3	40.3	38.0
10 hr	—	41.7	—

3 槽内液の沸騰開始後における液温、ポリマー生成量、モノマー蒸発量の経時変化

重合反応によってモノマーからポリマーを生成する場合には、上述のように、モノマーの組成に比べてS T分の多い組成のポリマーを生成するので、槽内の残存モノマー中のA Nの割合は反応が進むにつれて次第に増大してゆく。しかしながら、槽内の液が沸騰し始めてからは、前述のように、槽内液よりも低沸点成分A Nに富んだモノマー蒸気が大量に蒸発するようになるので、沸騰が続行するにつれて、槽内モノマー中のA Nの割合が減少し、S Tの割合が増大して、液温（沸点）は時間の経過とともに上昇する。

以下では、重合反応の進行によって発生する反応熱量と、槽外へ逃散する熱量の差が、槽内液の温度上昇とモノマー蒸気の蒸発に費消されるとして、槽内液温、ポリマー生成量、モノマー蒸発量を計算した。ただし計算は重合の誘導期が7.5 hr、UAの値が23.7 kcal/hr・℃の場合に限った。

なお、モノマー蒸気の蒸気量を計算するに当って必要なモノマー混合液の蒸発潜熱は次式を用いて推算した。

$$\Delta H_v = \Delta H_{vAN} y' + \Delta H_{vST} (1 - y') \quad (12)$$

ここで ΔH_v : モノマー混合液の蒸発潜熱 [kcal/Kg]

ΔH_{vAN} , ΔH_{vST} : 純A N, 純S Tの蒸発潜熱 [kcal/Kg]

y' : 気相中のA Nの重量分率

であり、 ΔH_{vAN} および ΔH_{vST} は次式を用いて推算できる。

$$\Delta H_{vAN} = 20.98 (245.85 - t)^{0.3798} \quad (13)^7$$

$$\Delta H_{vST} = 10.30 (363.05 - t)^{0.3913} \quad (14)^8$$

(1) 槽内液温の経時変化

Fig.3 は沸騰開始後の槽内液温の経時変化を示したものである。液温は沸騰開始後しばらくの間は徐々に上がるが、約15 min経過すると急激に上昇し、18.4 min経過後は槽内液中のA Nが消失してS Tだけになるため、純S Tの沸点145.2℃に一定となり、この状態がS Tが消失（沸騰開始後20.6 min経過）するまで続く。

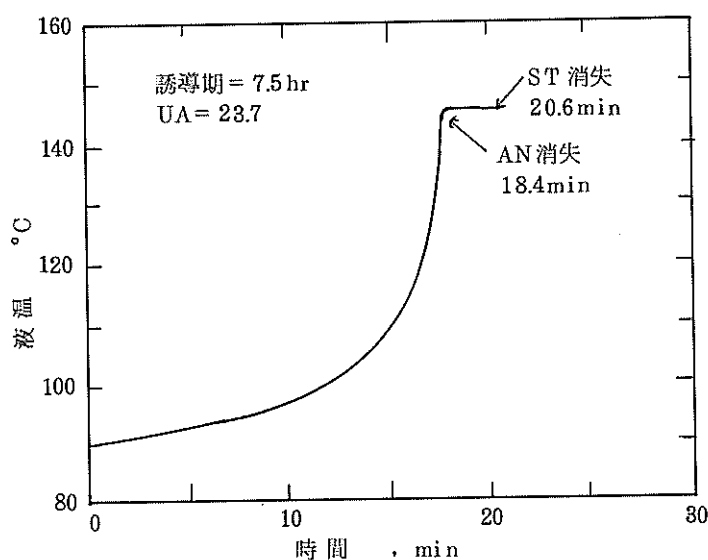


Fig.3 沸騰開始後の槽内液温の経時変化

(2) 槽内ポリマー生成量の経時変化

Fig.4 は沸騰開始後のポリマー生成量の経時変化を示したものである。
ポリマー生成量は沸騰開始後しばらくの間は経過時間に対して直線的に増大

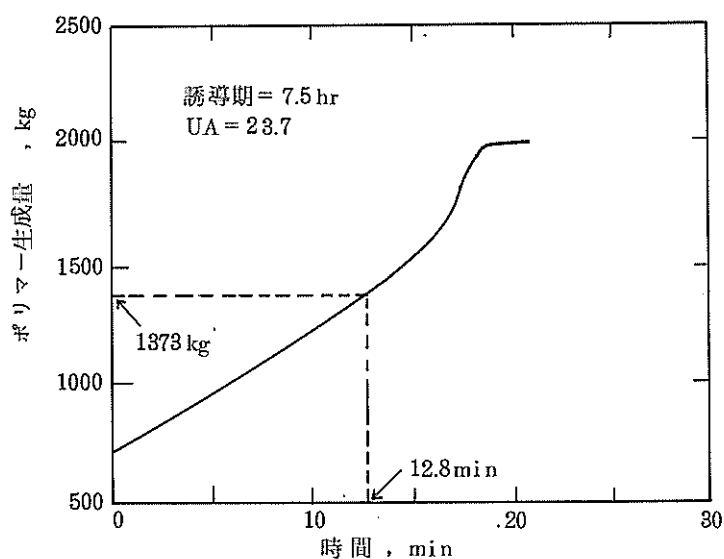


Fig.4 沸騰開始後のポリマー生成量の経時変化

する。モノマー混合槽内の残存ポリマー量 1,373 Kg に等しい量のポリマーが生成されるのに要する時間を図上で求めてみると沸騰開始後 12.8 min となる。

(3) モノマー蒸発量の経時変化

Fig.5 は沸騰開始後のモノマー蒸発量の経時変化を示したものである。曲線の傾向は Fig.4 に示したポリマー生成量の経時変化に対するものと相似であり、沸騰開始後 12.8 min 経過するまでに発生したモノマー蒸気の蒸発量を求めると 900 Kg になる。モノマー蒸気の蒸発速度は図中の曲線の勾配に等しく、蒸発の末期では急増するが、蒸発初期ではほとんど一定値を示し、70.0 Kg/min になる。

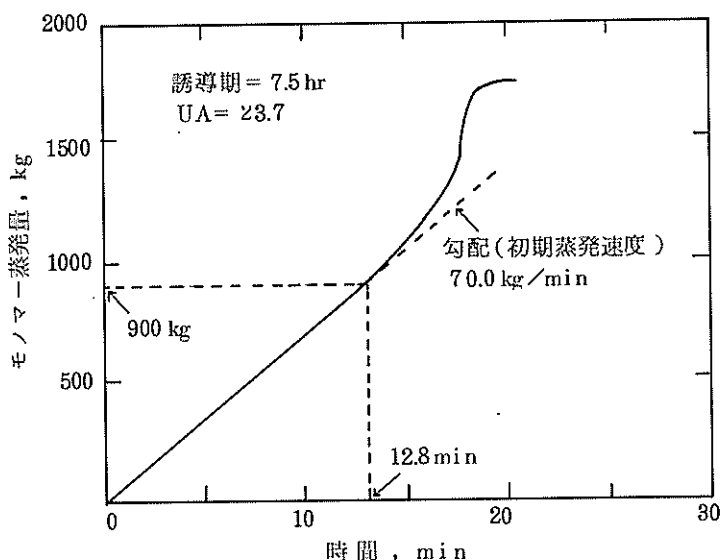


Fig.5 沸騰開始後のモノマー蒸発量の経時変化

(4) 考 察

沸騰状態のモノマー混合槽から発生する蒸気がモノマー蒸気だけであれば、上述のように、2次爆発後混合槽内に残存していたポリマー量 1,373 Kg と等量のポリマーを生成した時点（沸騰開始後 12.8 min）で爆発が起こったことになる。しかし、実際には混合槽からはモノマー蒸気だけでなく、ポリマーの溶けている液状モノマーもモノマー蒸気に同伴されて槽外に噴出してい

たことが認められており、従って爆発が起こったのは12.8 min よりももっとあとであったと想像されるが、どの程度あとかは推定困難なので、ここでは槽内液が沸騰を開始してから12.8 min 後に爆発が起こったものとしておく。このように考えると、残存ポリマー量と蒸発モノマー量の和は2,237 Kg となるが、混合槽への投入モノマー量は3,751 Kgであるから、その差1,478 Kgのモノマーが爆発後の火災のために燃焼又は蒸発して消失したことになる。

なお、モノマーが混合槽へ投入されてから爆発が起こるまでの時間は、槽内液が沸騰を開始するまでの経過時間40.3 hr と上述の12.8 min の和で、40.5 hr ということになるが、この値は実際の値42.4 hr と大体一致している。

4 マンホールからのモノマー蒸気漏えい量

混合槽内の沸騰液から発生したモノマー蒸気の一部はベント配管を流れて樹脂工場外へ排出されるが、一部は混合槽のマンホール蓋部の間隙からポリマー工室内へ漏えいする。以下では槽内液の沸騰開始直後におけるモノマー蒸気の初期蒸発速度70.0 Kg/min のうち、ベント配管内を流れるモノマー蒸気の流量と、マンホール蓋部から漏えいするモノマー蒸気流出量とを試算法によってそれぞれ推算した。すなわち、まずベント配管内を流れるモノマー蒸気の流量を仮定し、管内圧力損失を計算してこれから槽内圧力を推算する。続いてこの槽内圧力に基づいてマンホール蓋部からの漏えい量を計算し、この量と最初仮定したベント配管内へのモノマー蒸気の流量の和がちょうど70.0 Kg/min に一致するかどうかを確かめる。一致しなければベント配管内へのモノマー蒸気の流量を仮定しなおし、満足すべき一致が得られるまで上述の計算を繰返す。

(1) 管内圧力損失の計算

管内圧力損失は次のファニングの式⁹⁾を用いて計算する。

$$\Delta P = 4 f (\rho u^2 / 2 g_c) (\ell / D) \quad (15)$$

ここで ΔP : 圧力損失 [Kg / m²]

ρ : 蒸気密度 [Kg / m³]

u : 管内平均流速 [m / sec]

g_c : 重力換算係数 = 9.80 Kg · m / Kg · sec²

ℓ : ベント配管の長さ [m]

D : ベント配管内径 [m]

f : 摩擦係数

である。摩擦係数 f の値は平滑管に対しては次のニコラツェの式¹⁰⁾を用いて計算できる。

$$f = 0.0008 + 0.0553 Re^{-0.237} \quad (16)$$
$$(10^5 < Re < 10^8)$$

ただし Re は管内流れのレイノルズ数で、次式で定義される無次元数である。

$$Re = Du\rho / \mu \quad (17)$$

ここで μ : 蒸気粘度 [Kg / m · sec]

である。

ベント配管の管内径及び管長はそれぞれ

$$D = 54.9 \text{ mm} = 0.0549 \text{ m}$$

$$\ell = 20.1 \text{ m}$$

である。管長の 20.1 m は、配管途中に挿入されている 6 個の 90 ° エルボアの相当長さ¹¹⁾ (エルボア 1 個当り管内径の 32 倍の長さ) 10.6 m を実際の管長 9.5 m に加えたものである。

(2) 開口部からの蒸気流出速度の計算

タンク、塔槽類などの開口部から流出する気体の流出速度は次式¹²⁾を用いて計算できる。

$$W = \frac{1.3 a P}{60} \sqrt{\frac{M}{273 + t}} \quad (18)$$

ここで W : 気体の流出速度 [Kg / min]

a : 開口部の面積 [mm²]

P : 気体の絶対圧力 [Kg / cm²]

M : 気体の分子量

t : 気体の温度 [°C]

以下ではマンホール蓋部の間隙から漏えいするモノマー蒸気の流出速度に対しても(18)式が適用できるものと仮定する。マンホール蓋部 (40 cm × 60 cm)

の隙間の大きさは不明であるが、14本の止めフックのうち4本だけが軽くなっている程度であったことから、0.5～1.5 mmぐらいと推測される。以下では隙間の大きさの平均値として1.0 mmを採用する。よってマンホール蓋部の開口部面積は

$$a = (400 + 600)(2)(1.0) = 2000 \text{ mm}^2$$

となる。

(3) モノマー蒸気の物性値の推算

マンホールからの漏えい速度などの推算は、上述のように混合槽からの初期蒸発速度に基づいて行うので、モノマー蒸気の各種物性値としては、すべて沸騰開始直後の槽内液から発生するモノマー蒸気に対する値を採用する。

沸騰開始直後発生するモノマー蒸気の組成はANが86.46 wt%、STが13.54 wt%であるが、これらをモル%に換算すると、ANが92.61%、STが7.39%になる。これらの値に基づいてモノマー蒸気の平均分子量を計算すると

$$M = (53.06)(0.9261) + (104.15)(0.0739) = 56.84$$

となる。

混合蒸気の密度は理想気体の法則を仮定した次式から推算できる。

$$\rho = \left(\frac{M}{22.4} \right) \left(\frac{273}{273 + t} \right) \left(\frac{P}{1.033} \right) \quad (19)$$

ここで ρ : 蒸気の密度 [Kg/m³]

M : 蒸気の平均分子量

t : 蒸気の温度 [°C]

P : 蒸気の絶対圧力 [Kg/cm²]

である。沸騰開始直後の発生蒸気の密度は(19)式にM = 56.84, t = 89.6 °Cを代入して

$$\rho = (56.84 / 22.4)(273 / 362.6)(P / 1.033) = 1.849 P$$

となり、絶対圧力Pが与えられれば直ちに計算できる。

モノマー混合蒸気の粘度は次のウィルキーの式¹³⁾を用いて推算できる。

$$\mu = \frac{y \mu_{AN}}{y + (1-y) \phi} + \frac{(1-y) \mu_{ST}}{(1-y) + y \phi'} \quad (20)$$

$$\phi = \frac{[1 + (\mu_{AN}/\mu_{ST})^{1/2} (M_{ST}/M_{AN})^{1/4}]^2}{[8(1 + M_{AN}/M_{ST})]^{1/2}} \quad (21)$$

$$\phi' = (\mu_{ST}/\mu_{AN}) (M_{AN}/M_{ST}) \phi \quad (22)$$

ここで μ : モノマー混合蒸気の粘度 [cP]

μ_{AN} 、 μ_{ST} : 純粋のAN、ST蒸気の粘度 [cP]

y : 気相中のANのモル分率

M_{AN} 、 M_{ST} : AN、STの分子量

である。 μ_{AN} 、 μ_{ST} の値はそれぞれ次式

$$\begin{aligned} \mu_{AN} = & -6.9848 + 0.2903(273 + t) \\ & - 5.0000 \times 10^{-5} (273 + t)^2 \end{aligned} \quad (23)^{14)}$$

$$\begin{aligned} \mu_{ST} = & 3.580 + 0.2042(273 + t) \\ & + 1.353 \times 10^{-6} (273 + t)^2 \end{aligned} \quad (24)^{15)}$$

を用いて計算でき、89.6℃では $\mu_{AN} = 9.170 \times 10^{-3}$ cP、 $\mu_{ST} = 7.779 \times 10^{-3}$ cPとなる。これらの値及び $M_{AN} = 53.06$ 、 $M_{ST} = 104.15$ を(21)、(22)式に代入して ϕ 、 ϕ' を求めると $\phi = 1.503$ 、 $\phi' = 0.649$ となるから、これらの値、 μ_{AN} 、 μ_{ST} の値、及び $y = 0.9261$ の各値を(20)式に代入してモノマー蒸気の粘度を求めると $\mu = 9.04 \times 10^{-3}$ cP = 9.04×10^{-6} Kg/m・secとなる。

(4) モノマー蒸気漏えい量の推算

ベント配管内へのモノマー蒸気の流量を41.1 Kg/min、槽内圧力を1.685 Kg/cm²と仮定する、ベント配管内の平均圧力は

$$P_{av} = (1.033 + 1.685) / 2 = 1.36 \text{ Kg/cm}^2$$

となるから、この値にもとづいて蒸気密度を求めると

$$\rho = (1.849)(1.36) = 2.51 \text{ Kg/m}^3$$

が得られる。この値を用いて管内平均流速を計算すると

$$u = (41.1/60)(1/2.51)/(\pi/4)(0.0549)^2 = 115 \text{ m/sec}$$

となり、Reの値は

$$Re = (0.0549)(115)(2.51) / 9.04 \times 10^{-6} = 1.75 \times 10^6$$

となる。よって摩擦係数 f の値は (16) 式を用いて

$$f = 0.0008 + 0.0553 (1.75 \times 10^6)^{-0.237} = 0.00263$$

となるから、管内圧力損失はファニングの式、(15) 式を用いて

$$\begin{aligned} \Delta P &= (4) (0.00263) \left[\frac{(2.51)(115)^2}{(2)(9.8)} \right] \left(\frac{20.1}{0.0549} \right) \\ &= 6520 \text{ Kg/m}^2 = 0.652 \text{ Kg/cm}^2 \end{aligned}$$

と求まる。よって槽内圧力は

$$P = 1.033 + 0.652 = 1.685 \text{ Kg/cm}^2$$

となり、仮定値と一致する。

次にマンホール蓋部からの漏えい速度は $M = 56.84$, $t = 89.6^\circ\text{C}$, $P = 1.685 \text{ Kg/cm}^2$ を (18) 式に代入して

$$W = \frac{(1.3)(2000)(1.685)}{60} \sqrt{\frac{56.84}{273 + 89.6}} = 28.9 \text{ Kg/min}$$

と求まる。従って、モノマー蒸気的全流量は

$$41.1 + 28.9 = 70.0 \text{ Kg/min}$$

となり、初期蒸発速度の値に一致する。すなわち、初期蒸発速度 70.0 Kg/min のうち、 28.9 Kg/min がマンホール蓋部の間隙からポリマーエ室内へ流出するモノマー蒸気の漏えい速度を与えることになる。

(5) 考 察

混合槽内の液が沸騰を開始してから、槽内の残存ポリマー量 1.373 Kg に等しい量のポリマーが生成されるまでに要する時間は 12.8 min であるから、この時間内にマンホール蓋部からポリマーエ室内へ漏えいしたモノマー蒸気量を計算してみると 370 Kg となり、この量はモノマー蒸気の爆発限界濃度下限値 2.66% (付録(6)参照) から算出した蒸気 234 Kg よりも十分に多い。なお、マンホール蓋部からのモノマー蒸気の噴出を目撃した人々の証言にもとづき、モノマー蒸気の漏えい時間をピーッという音がしていた 7 min 間だけと考えて、漏えい量を推算してみると 202 Kg となり、爆発限界量の 234 Kg よりも少ないが、これに近い量になる。

5 付 録

(1) 容器重量の概算

モノマー混合槽の形状を図のように簡略化して容器重量を概算する。

槽本体の周壁及びジャケット外壁の板厚みは 6 mm、槽底部の板厚みは 8 mm で、材質はすべて SUS-304 (密度 7,900 Kg/m³) であり、またジャケットの間隙は 66.5 mm である。槽内の液と接触する部分だけの容量重量を計算すると、

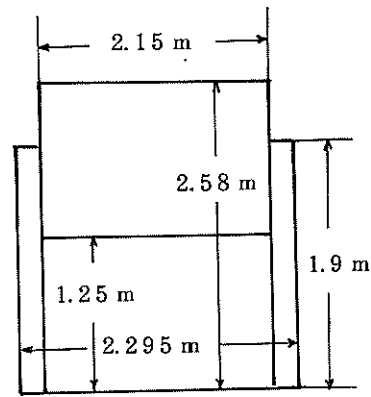


Fig. A1 混合槽略図

液と接する槽周壁の重量は

$$(3.14)(2.15)(1.25)(0.006)(7,900) = 400 \text{ Kg}$$

槽底部の重量は

$$(0.785)(2.15)^2(0.008)(7,900) = 229 \text{ Kg}$$

ジャケット外壁部の重量は

$$(3.14)(2.295)(1.25)(0.006)(7,900) = 427 \text{ kg}$$

となるから、全重量は

$$400 + 229 + 427 = 1,056 \text{ Kg}$$

となる。実際のモノマー混合槽には若干の付属物がついているので、それらの重量を約 10 % 程度と仮定すると、容器重量の概算値は 1,170 Kg となる。

(2) 重合熱の推算

AN と ST の混合モノマーからポリマーが生成する場合の重合熱は次式から推算できる。

$$\Delta H_r = \Delta H_{rAN} Z' + \Delta H_{rST} (1 - Z') \quad (A1)$$

ここで ΔH_r : AN-ST ポリマーの重合熱 [kcal/Kg]

ΔH_{rAN} 、 ΔH_{rST} : AN, ST の重合熱 [kcal/Kg]

Z' : ポリマー中の AN の重量分率

であり、 Z' の値は液温と混合モノマーの組成が与えられれば、共重合組成平衡の式、(6)式、及び(7)、(8)式を用いて計算することができる。純 AN、純

S Tの重合熱は文献^{16,17)}によればいずれも 17.3 cal/mol であり、この値を kcal/Kg に換算すると

$$\Delta H_{r_{AN}} = 17.3 / 53.06 = 326 \text{ kcal/Kg}$$

$$\Delta H_{r_{ST}} = 17.3 / 104.15 = 166 \text{ kcal/Kg}$$

となる。ポリマーの重合熱 ΔH_r の値は生成ポリマーの組成に依存するが、それ程大きくは変化しないので、以下の計算ではポリマー組成に無関係に一定と仮定し、その一定値として最初混合槽に投入されたモノマー及び沸騰開始直後の槽内モノマーからそれぞれ生成されるポリマーに対する重合熱の算術平均値を採用する。

最初混合槽に投入された温度 11.3°C のモノマー (AN : 38.47 wt %, S T : 61.53 wt %) から生成されるポリマーの組成を(6)~(8)式を用い(計算すると、AN 31.46 wt %, S T 68.54 wt %)となるから、(A1)式から ΔH_r を求めると

$$\Delta H_r = (326)(0.3146) + (166)(0.6854) = 216 \text{ kcal/Kg}$$

となる。一方、沸騰開始直後の槽内モノマー (AN : 40.67 wt %, S T : 59.33 wt %, 液温 : 89.6°C) から生成されるポリマー組成を計算してみると、AN 27.84 wt %, S T 72.16 wt % となるから、この場合の ΔH_r は

$$\Delta H_r = (326)(0.2784) + (166)(0.7216) = 211 \text{ kcal/Kg}$$

となる。よって重合熱の一定値としては216と211 kcal/Kg の算術平均値 $(216 + 211)/2 \approx 210 \text{ kcal/Kg}$ を採用する。

沸騰開始直後の槽内液の温度や液組成は重合熱 ΔH_r の一定値として210 kcal/Kg を採用して算出されたものであり、このモノマーから生成されるポリマーに対する重合熱の計算値が、上述のように211 kcal/Kg になったということは、重合熱の一定値として210 kcal/Kg を採用することが妥当であることを意味する。

(3) 槽内液の初期温度

材質 SUS-304 の鋼板の比熱は $0.11 \text{ kcal/Kg} \cdot ^\circ\text{C}$ であるから、外気温 27°C のもとに長時間置かれていたモノマー混合槽の有するエンタルピーは、液と接している部分だけを考えたと

$$(0.11)(1,170)(27) = 3,475 \text{ kcal}$$

である。一方、10℃におけるモノマー中のANとSTの比熱を(4),(5)式を用いて推算すると $C_{pAN} = 0.459 \text{ kcal/Kg} \cdot ^\circ\text{C}$, $C_{pST} = 0.398 \text{ kcal/Kg} \cdot ^\circ\text{C}$ となり、またモノマーの混合槽への仕込み量はANが1,443 Kg, TSが2,308 Kgであるから、10℃のモノマーの有するエンタルピーは

$$[(1,443)(0.459) + (2,308)(0.398)](10) = 15,810 \text{ kcal}$$

である。よって槽とモノマーの有する全エンタルピーは、

$$3,475 + 15,810 = 19,285 \text{ kcal}$$

となるから、モノマーを槽に仕込んで槽、液ともに $t_0^\circ\text{C}$ となったとすると

$$[(0.11)(1,170) + 1,581]t_0 = 19,285$$

$$\therefore t_0 = 19,285 / 1,710 = 11.3^\circ\text{C}$$

すなわち、モノマーは混合槽へ入いると1.3℃温度上昇して11.3℃になる。

(4) 重合反応速度の推算式

モノマー混合槽へ仕込むモノマー液の組成は、Table A1 に示したように、実際には標準処方とは若干異なっている。大津団員は主としてSTとANの比率、すなわちST/ANの値がある程度異なった2種のモノマー液(Table A1) について、N₂ 置換の条件下で重合反応速度の測定実験を種々の温度下で行ってそれぞれ重合反応速度の実験式を作成している。(付属書1 参照)

Table A1 仕込みモノマー液組成

	ST/AN	LPO/(ST+AN)	TDM/(ST+AN)
標準処方	1.555	0.00470	0.00352
実際処方	1.599	0.00506	0.00360
大津団員(1)	2.404	0.00522	0.00379
大津団員(2)	1.419	0.00455	0.00329

大津団員の実験式は次式

$$\log R_p = A - B / (273 + t) \quad (A2)$$

のように表わすことができ、モノマー液(1)に対しては $A = 11.428$ 及び $B = 4,166.09$, モノマー液(2)に対しては $A = 12.550$ 及び $B = 4,545.38$ が得られている。この2種の液に対するA、Bの値の相違がST/ANの値の差の

みによって生じたものと考えて、実際処方の液に対する A、B の値を補間法によって求めると $A = 12.346$ 、 $B = 4.476.50$ となる。

(5) 槽内液と大気間の熱交換における伝熱面積と伝熱係数

槽内液と大気間の伝熱は、液と接する槽周壁部分（液深 1.25 m ）及び槽底部分を通じて行われるものとする。

いま、槽周壁部分及び槽底部分の槽内面基準の伝熱面積をそれぞれ A_1, A_2 とすると

$$A_1 = (3.14)(2.15)(1.25) = 8.44\text{ m}^2$$

$$A_2 = (0.785)(2.15)^2 = 3.63\text{ m}^2$$

となる。

槽周壁部を通じての伝導伝熱の場合、槽内壁、ジャケット外壁及び保温材の外装鉄板の部分はいずれも鋼鉄で厚みも薄いため、伝熱抵抗はすべて無視小であるが、ジャケット内の空気層及びジャケット外側の保温材（ロックウール）層は大きい伝熱抵抗を示す。空気の熱伝導度の $15 \sim 65^\circ\text{C}$ の温度範囲での平均値は $0.023\text{ kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ ¹⁸⁾ であり、ジャケット内の空気層の厚さは 66.5 mm であるから、この部分の伝熱抵抗は

$$R = 0.0665 / 0.023 = 2.89\text{ m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C} / \text{kcal}$$

となり、またロックウールの熱伝導度は $0.039\text{ Kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ ¹⁹⁾ で、その厚さは 5 cm であるから、この部分の伝熱抵抗は

$$R' = 0.05 / 0.039 = 1.28\text{ m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C} / \text{kcal}$$

となる。したがって槽周壁部における全伝熱抵抗は

$$\Sigma R = 2.89 + 1.28 = 4.17\text{ m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C} / \text{kcal}$$

と求まる。一方、槽底部を通じての伝導伝熱による伝熱抵抗は無視小と考えてよい。

モノマー混合槽の外壁と大気間の伝熱、及び槽内壁と槽内液間の伝熱はいずれも自然対流によって行われるものと考えられ、各々の場合の境膜伝熱係数 h_o 及び h_i の値はそれぞれ $5 \sim 10$ 及び $20 \sim 40\text{ kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ の範囲内にあるものと推測される。

ここで、 h_o, h_i の値としてそれぞれ下限値 $5, 20\text{ kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$

を採用して槽内液と大気間の伝熱に対する総括伝熱係数を計算すると、槽周壁部における総括伝熱係数 U_1 の値は

$$\begin{aligned} U_1 &= 1 / [\Sigma R + (1/h_o) + (1/h_i)] \\ &= 1 / [4.17 + (1/5) + (1/20)] \\ &= 1 / (4.17 + 0.25) = 0.226 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

となり、また槽底部における総括伝熱係数 U_2 の値は

$$\begin{aligned} U_2 &= 1 / [(1/h_o) + (1/h_i)] = 1 / 0.25 \\ &= 4.00 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

と求まる。一方、 h_o, h_i の値としてそれぞれ上限値 $10.40 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ を採用して総括伝熱係数を計算すると、 U_1 の値として

$$U_1 = 1 / [4.17 + (1/10) + (1/40)] = 0.233 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$$

U_2 の値として

$$U_2 = 1 / [(1/10) + (1/40)] = 8.00 \text{ kcal} / \text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$$

が得られる。

以上の計算結果に基づき、総括伝熱係数 U と伝熱面積 A の積 UA の値を計算すると、 U_1, U_2 の下限値を用いた場合には

$$\begin{aligned} UA &= U_1 A_1 + U_2 A_2 = (0.226)(8.44) + (4.00)(3.63) \\ &= 16.4 \text{ kcal} / \text{hr} \cdot ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

が得られ、 U_1, U_2 の上限値を用いた場合には

$$\begin{aligned} UA &= (0.233)(8.44) + (8.00)(3.63) \\ &= 31.0 \text{ kcal} / \text{hr} \cdot ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

となる。槽内液温の経時変化を計算するに際しては UA の値として、16.4と31.0の算術平均値 $23.7 \text{ kcal} / \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ を採用した。

(6) モノマー蒸気の爆発限界濃度

空気中のモノマー混合蒸気の爆発限界濃度は次のルシャトリエの式²⁰⁾を用いて推算できる。

$$L = \frac{1}{\frac{y}{L_{AN}} + \frac{1-y}{L_{ST}}} \quad (\text{A3})$$

ここで L : 空気中のモノマー混合蒸気の爆発限界 [vol %]

L_{AN} , L_{ST} : 空気中の AN, ST の爆発限界 [vol %]

y : モノマー蒸気中の AN のモル分率

である。文献²¹⁾によれば L_{AN} の下限値、上限値はそれぞれ 3.0 %、17.0 %、 L_{ST} の下限値、上限値はそれぞれ 1.10 %、6.10 %であり、また $y = 0.9261$ であるから、これらの数値を (A3) 式に代入してモノマー混合蒸気の爆発限界 L を求めると、下限値が 2.66 vol %、上限値が 15.0 vol %となる。

ポリマー工室内が爆発気で充満されたのち爆発が起こったものと考え、ポリマー工室内の内容積が $1 \cdot 2 \cdot 3$ 階全部で $3,854 \text{ m}^3$ あるから、室内へ漏えいしたモノマー蒸気量 $G \text{ kg}$ は、爆発気の温度を $t^\circ\text{C}$ とすると

$$\begin{aligned} G &= (3,854/22.4) (L/100) (56.84) [273/(273+t)] \\ &= 26,700 L / (273+t) \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

で与えられ、またこのときのポリマー工室内の空気の質量 $W \text{ kg}$ は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} W &= (3,854/22.4) [(100-L)/100] (28.97) [273/(273+t)] \\ &= 13,610 (100-L) / (273+t) \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

したがって 89.6°C のモノマー蒸気が気温 27°C のポリマー工室内へ爆発気を形成するまで漏えいするものとして熱収支をとると次式

$$0.24 W (t - 27.0) = C_{pm'} G (89.6 - t) \quad (\text{A6})$$

が得られる。ここで 0.24 は空気の定圧比熱 [kcal / kg · °C] で $0 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度範囲内での平均値であり、 $C_{pm'}$ はモノマー蒸気の定圧比熱で 89.6°C と $t^\circ\text{C}$ における値の算術平均値である。任意の温度における $C_{pm'}$ の値は次式から推算できる。

$$C_{pm'} = C_{PAN'} y + C_{PST'} (1 - y) \quad (\text{A7})$$

ここで $C_{PAN'}$ および $C_{PST'}$ はそれぞれ AN 蒸気及び ST 蒸気の定圧比熱を表わし、 y は AN 蒸気の気相モル分率である。 $C_{PAN'}$ 、 $C_{PST'}$ として文献値²²⁾を採用し、 $y = 0.9261$ として、試行法により (A4) ~ (A6) 式を解けば、爆発気の温度 t 及び爆発気を形成するまでに漏えいしたモノマー蒸気量 G の値を求めることができ、 L の値として爆発限界の下限値 2.66 %

を用いた場合には $t = 31.1^{\circ}\text{C}$ 、 $G = 234 \text{ Kg}$ が得られ、また L の値として爆発限界の上限値 15.0 %を用いた場合には $t = 46.5^{\circ}\text{C}$ 、 $G = 1,254 \text{ Kg}$ が得られる。

= 引用文献 =

- 1) "Physical Properties of Chemicals", Celanese Co. (1965).
- 2) Gallant, R. W., Hydrocarbon Process., 49(2), 112 (1970)
- 3) 日本化学会編「化学便覧応用編」、改訂2版、P. 812、丸善(1973)
- 4) ダイセル未発表研究結果
- 5) 化学工学協会編「化学工学便覧」、改訂4版、P. 571、丸善(1978)
- 6) 化学工学協会編「化学工学便覧」、改訂4版、P. 27、P. 31、丸善(1978)
- 7) "Physical Properties of Chemicals", Celanese Co. (1965).
- 8) Yaws, C. L. and others, Chem. Eng., 83 (Aug. 16), 79 (1976).
- 9) 化学工学協会編「化学工学便覧」、改訂4版、P. 119、丸善(1978)
- 10) 亀井三郎「化学機械の理論と計算」、第2版、P. 41、産業図書(1975)
- 11) 化学工学協会編「化学工学便覧」、改訂4版、P. 124、丸善(1978)
- 12) 大阪府生活環境部消防防災課複製「石油コンビナート災害想定の手法」、P. 9.
- 13) 化学工学協会編「化学工学便覧」、改訂4版、P. 124、丸善(1978)
- 14) Bromley, L. A. and C. R. Wilke, Ind. Eng. Chem., 43, 1641 (1951).
- 15) Gallant, R. W., Hydrocarbon Process., 49(2) 112 (1970).
- 16) 村橋、井本、谷編「合成高分子Ⅳ」、P. 4、朝倉書店(1975)
- 17) 高分子学会編「高分子実験学2、単量体Ⅰ」、P. 111、共立出版(1976)
- 18) 亀井三郎「化学機械の理論と計算」、第2版、P. 582、産業図書(1975)
- 19) 化学工学協会編「化学工学便覧」、改訂4版、P. 370、丸善(1978)

- 20) 安全工学協会編「安全工学便覧」、P. 437, コロナ社(1973).
- 21) 同上、P. 220, P. 216.
- 22) 化学工学協会編「化学工学便覧」、改訂4版、P. 73, P. 74、
丸善(1978).

Ⅲ 爆発威力の推算について

(長谷川団員)

1 爆風威力の推算

(1) 目的

樹脂製造工場の爆発によって周辺地域に及ぼした爆風の被害状況から爆風威力について推論する。窓ガラスは、同工場近隣では大抵が破壊しており、最遠方では 1.4 Km まで破損している。その他、木造小屋、スレート屋根などの破損がみられた。これら被害状況の詳細な調査結果をもとにして TNT 当量及び TNT 収率を推算し、爆風威力について評価、議論する。

(2) 被害状況

表 1 被害に対する爆風圧と距離

被害状況	爆風圧 $\times 1$ (g/cm^2)	距離 $\times 2$ (m)	参考文献
窓ガラスこわれることあり	3.5 ~ 3.0	500 ~ 1400	1), 2), 3), 4)
窓ガラスおおむね破損	60 ~ 100	200 ~ 300	1), 2), 3), 4)
木造小屋小破半壊	100 ~ 600	70 ~ 92	1), 2), 5)
スレート屋根 50% 半壊	50 ~ 150	75 ~ 210	4)
鼓膜損傷	210	59	5)

※1 被害状況に対する爆風圧はそれぞれの参考文献に依った。

※2 調査結果(添付資料)にもとづき算出した。

TNT 爆風圧 ($\Delta P / g \cdot cm^{-2}$) と換算距離 ($\lambda / m \cdot Kg^{-\frac{1}{3}}$) との間には、経験的に次式が成立する。⁶⁾

$$\log \Delta P = -1.346 \log \lambda + 0.5521 \text{ ————— ①}$$

ここで、 $\lambda = \frac{L}{\sqrt[3]{W}}$ であり、 L/m は爆心からの距離 W/Kg は TNT

爆薬の質量である。

表 1 に示した爆風圧と距離からそれぞれの被害状況に対する TNT 爆薬相当量 (TNT 当量) が求まり、図 - 7.3 に示した。それぞれの被害状況に対する TNT 当量値の対数平均値 1,144 Kg を本件の TNT 当量値と定めた。図 7.3 には①式で表示される TNT 当量値の等高線も併せて示した。

(3) TNT 評価

図-7.3より爆風被害から TNT 爆薬相当量 (TNT 当量) は誤差範囲を考慮して

$$\left(\begin{array}{c} 1,144 \\ +2,280 \\ -709 \end{array} \right) \text{Kg}$$

となる。

この総発熱量 Q_1 は

$$\begin{aligned} Q_1 &= \left(\begin{array}{c} 1,144 \\ +2,280 \\ -709 \end{array} \right) \times 1,000 \text{ kcal} \\ &= \left(\begin{array}{c} 1.144 \\ +2.280 \\ -0.709 \end{array} \right) \times 10^6 \text{ kcal} \end{aligned}$$

となる。

一方、建物内に充満したと考えられる可燃性ガスの重量は、

$$\left(\begin{array}{c} 0.43 \\ +0.820 \\ -0.196 \end{array} \right) \times 1,000 \text{ Kg}$$

であり、0.43、(0.43 + 0.820) 及び (0.43 - 0.196) ton は、それぞれ化学当量濃度、上限界濃度、下限界濃度の場合の可燃性ガスの重量である。

この総発熱量 Q_2 は

$$\begin{aligned} Q_2 &= \left(\begin{array}{c} 0.43 \\ +0.820 \\ -0.196 \end{array} \right) \times 10^3 \times 10,000 \text{ kcal} \\ &= \left(\begin{array}{c} 0.43 \\ +0.820 \\ -0.196 \end{array} \right) \times 10^7 \text{ kcal} \end{aligned}$$

となる。

従って、TNT 収率を求めると

$$\begin{aligned} \text{TNT 収率} &= \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\left(\begin{array}{c} 1.144 \\ +2.280 \\ -0.709 \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{c} 4.3 \\ +8.20 \\ -1.96 \end{array} \right)} = \left(\begin{array}{c} 0.27 \\ +0.73 \\ -0.24 \end{array} \right) \\ &= \left(\begin{array}{c} 27 \\ +73 \\ -24 \end{array} \right) \% \end{aligned}$$

となる。

(4) 考 察

爆発の状況は、ポリマー工室 (新館) 建物内にモノマーガスが充満して、この建物内で着火爆発が起こり、建物の外壁、屋根等を破壊し、その後、爆

風は同建物を中心にして外周辺へ、及び周辺地域にまで破壊効果を呈したものである。

ア 上記の推算結果において、爆風被害から求められる TNT 当量は、

$1.144 \pm \frac{2.280}{0.709}$ ton であり、周辺地域に与えた爆発の威力は、新館において約 1.144 ton の TNT 爆薬が爆発したときに相当することが判明した。一方、新館内に充満したとみられるモノマーガスの量は、 $0.43 \pm \frac{0.820}{0.196}$ ton であり、これらの値からガス爆発の TNT 収率 $27 \pm \frac{73}{24}$ % が算出された。Gugan⁷⁾ は、種々のガス爆発事故例について、TNT 収率を求めており、それによると TNT 収率は 0.01 ~ 100 % の 4 桁の範囲に分散することを示している。そして Strehlow⁶⁾ は、高い TNT 収率を呈することは、爆発の燃焼形態が激しいものであることを示唆すると述べている。従って本件において算出された TNT 収率は、一般のガス爆発事例と比較して、高い値であることから、爆発の燃焼形態は相当激しいものであったことが推察される。

イ 爆発の状況から爆発は、建物内で起こっており、建物の壁、屋根等を破壊することによって、爆発のエネルギーは、ある程度減衰したと考えるべきであるにもかかわらず、周辺地域における爆風被害から見積られた TNT 当量に対する TNT 収率がこのような高い値を示したことの理由として、次のことが考えられる。i) 密閉度の良い建物内にガスが充満したため、建物外へのガスの拡散が少なく、漏出した可燃性ガスの大部分が燃焼にあずかり、爆発威力に寄与したこと、ii) 建物内には様々な反応容器、種々の系統からなる配管系などが複雑に入り組んで存在していたため、これらが火炎伝播速度の加速に対し、有効に作用し、極めて激しい爆発が新館内で起きたこと、さらに、iii) 建物を破壊することにより消耗される爆発エネルギーは、爆発エネルギー全体に比べ、比較的小さいことなどである。なお、iii) に関しては「飛散物の飛翔初速度」の項で詳しく述べる。

火炎が障害物の存在する空間を伝播するときの加速の問題に関しては、充分解明されていない現状にある。しかし、Roberts⁸⁾ らは、英国フリクスボーローのナイプロ社の化学工場での爆発事故(1974)の解析にお

いて、火炎の加速を促進する要因として、建造物の床面は部分的な制限空間を形成する役割をなすこと、及び反応容器、配管系などからなる化学製造装置は火炎が伝播するときに乱れを引き起こすことをあげている。そして、このときの火炎伝播速度は 100m/sec 以上であったことが推定されている。^{7), 8)} 一方、Moen⁹⁾らは、火炎の伝播は、障害物によって乱れが引き起こされ、加速して 130m/sec にも発達することを実験的に観測している。従って、本件の場合、新館内には、大小様々な反応容器、配管系統などが複雑な形状で多数存在していたことから、新館建物内での火炎の伝播は、充分加速され、爆発の燃焼状態は激しいものであったと推定できる。

(5) 参考文献

- 1) 山本、工火協誌 22. 42 (1961)
- 2) Frank, P. Lees, Loss Prevention in the Process Industries Volume 1
- 3) 化学工学協会編、1 化学プラントの安全対策
- 4) J. P. Zeeuwen, J. Schippers, SIMPLIFIED BLAST HAZARD ANALYSTS. prins maurits laboratorium TNO PML 1980-180
- 5) 鷲尾健三、高橋慶夫、五十嵐定義、建築の構造：その事故と災害
- 6) R. A. Strehlow & W. E. Baker : The Characterization and Evaluation of Accidental Explosions ; NASA CR 134779 (1975)
- 7) K. Gulan : Unconfined Vapour Cloud Explosions, Institution of Chemical Engineers, George Godwin Ltd. London (1979)
- 8) A. F. Roberts, et al : Blast Effect from Unconfined Vapour Cloud Explosions, J. of Occupational Accidents, 3、231-247 (1982)
- 9) Moen, I. O, et al : Flame Acceleration Due to turbulence produced by obstacles Comb and Flame,

2 飛散物の飛翔初速度

(1) 目 的

樹脂製造工場の周辺 100 m ~ 200 m の範囲内に、ポリマー工室（新館）内での爆発によって、ポリマー工室の外壁材料である軽量気泡コンクリート破片、窓ガラス破片、化学プラント構造物の破損破片などが多数飛散した。樹脂製造工場近傍で死傷した人達は、これら飛散物の直撃を受け、更に爆風により吹き飛ばされている。以下にこれら飛散物の飛翔初速度を推算する。

(2) 推算方法

ア 飛散物の採取

散乱した飛散物のうち、形状が扁平でなく、塊状のものは、飛翔時にいて向きによる空気抵抗の違いが少ないと考えられるので、その様な形状のものを選んで採取した。また、飛翔初速度の推算方法における仮定との関連から、できるだけ最遠方に飛んでいるものを選んだ。

これら採取した飛散物個々について、飛翔時における空気抵抗係数を求めるため、大きさ及び重量については手頃なものとした。採取した飛散物については、表 2 及び図 1 にまとめて示した。

イ 空気抵抗係数

採取した飛散物個々について、まず飛翔時における空気抵抗係数を以下の実験により求めた。高さ 33.15 m の塔から、これらの物体を自由落下させ、着地点付近において、落下状況を 16 m/m 撮影機によって撮影し、画像を解析することによって、着地点における落下速度を求めた。

物体の落下距離と着地点の落下速度から、下に示す基礎式によって空気抵抗係数を算出した。個々の飛散物について 3 ~ 4 回の落下実験を行い、空気抵抗係数はそれぞれの値の平均値とした。なお、これらの実験で、着地点における落下速度は 18 ~ 24 m/sec の値を得た。算出された空気抵抗係数を表 3 に示した。

表 2 飛散物試料採集表

試料 番号	飛 散 物	飛 散 初 点 (推 定)	飛 散 位 置 (終 点)	飛散距離 (m)	飛散物重量 (g)
①	軽量気泡コンクリートの破片	ポリマー工室(新館)3階東側の壁から	ポリマー工室より東方向919倉庫屋外消火栓ボックス前	約 85	207
②	〃	〃	ポリマー工室より南東方向排水処理タンク東側	〃 73	105
③	〃	〃	ポリマー工室より南方向テント張倉庫前	〃 89	272.5
④	重合缶排気ダクトフランジの一部	ポリマー工室(新館)内 (詳細不明)	ポリマー工室より東方向807倉庫屋根の上	〃 76	307
⑤	軽量気泡コンクリートの破片	ポリマー工室(新館)3階西側の壁から	ポリマー工室より南西方向旧プラスチック研究所南側	〃 110	507
⑥	網入ガラスの破片	ポリマー工室西か南側の窓から	ポリマー工室より南西方向変電所の前	〃 106	52
⑦	軽量気泡コンクリートの破片	ポリマー工室(新館)3階西側の壁から	ポリマー工室より西方向フィルター研究所3階屋上	〃 80	93
⑧	網入ガラスの破片	ポリマー工室西側の窓から	ポリマー工室より西方向フィルター研究所2階屋上	〃 105	31
⑨	軽量気泡コンクリートの破片	ポリマー工室(新館)3階西側の壁から	〃	〃 109	67
⑩	〃	〃	ポリマー工室より北西方向グラウンド南側フェンス前	〃 60	238
⑪	〃	ポリマー工室(新館)3階東側の壁から	ポリマー工室より北方向サブグラウンド東側	〃 67	11
⑫	〃	〃	ポリマー工室より東方向807倉庫屋根の上	〃 78	780

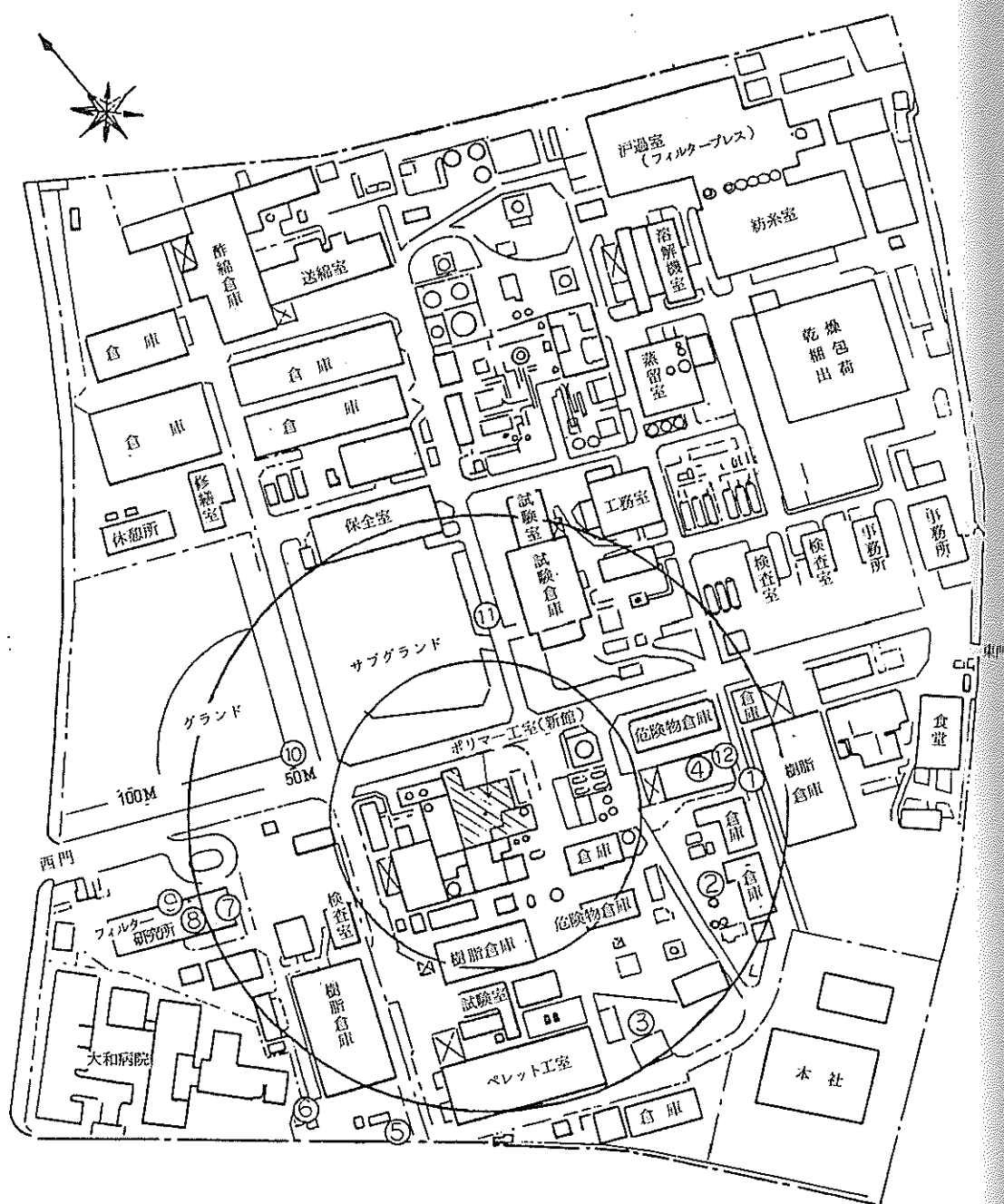
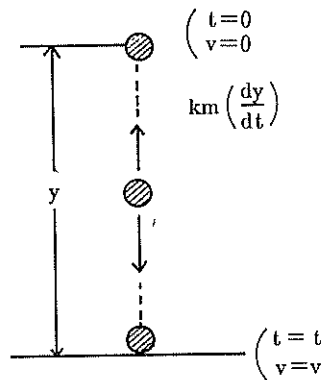


図1 飛散物位置図

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = -k \frac{dy}{dt} + g \quad \text{より} \quad ①$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y = \frac{g}{k} \left\{ t + \frac{1}{k} \exp(-kt) \right\} - \frac{g}{k^2} \end{array} \right. \quad ②$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v = \frac{g}{k} \{ 1 - \exp(-kt) \} \end{array} \right. \quad ③$$



y …… 落下距離
 t …… 時間
 g …… 重力加速度
 k …… 空気抵抗係数
 v …… 着地下での速度
 m …… 質量

ウ 飛翔初速度の算出

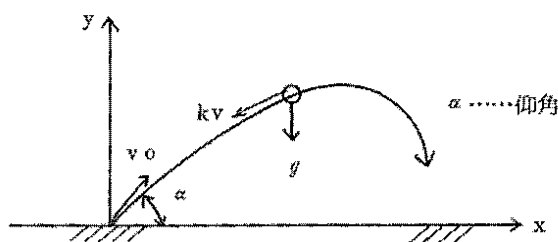
物体が、その速度に比例する抵抗を受けながら飛翔するときの物体の運動については、以下に示した方程式により記述される。これらの方程式を解く上で、次の仮定を設ける。

- (i) 物体の最大飛翔距離を示す仰角で飛び出したものとする。
- (ii) 発射点と着地点は同一水平面上にあるものとする。

仮定(i)に関しては、飛散物を採取するとき、最遠方に飛んでいる飛散物を選んでることによって許される。(ii)に関しては、採取された飛散物の飛翔距離が60～110 mであり、発射位置と着地点の高低差は、たかだか10 m程度と考えられ、誤差のうちとした。

$$\text{基礎方程式} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 x}{dt^2} = -k \frac{dx}{dt} \\ \frac{d^2 y}{dt^2} = -g - k \frac{dy}{dt} \end{array} \right. \quad ④$$

⑤



④、⑤より飛行時間 T 及び水平到達距離 X について

$$\begin{cases} gT = (v_0 \sin \alpha + \frac{g}{k}) \{ 1 - \exp(-kT) \} & \text{⑥} \end{cases}$$

$$\begin{cases} X = \frac{1}{k} v_0 \cos \alpha \{ 1 - \exp(-kT) \} & \text{⑦} \end{cases}$$

となる。さらに仮定(i)により

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial \alpha} = -\frac{1}{k} v_0 \sin \alpha \{ 1 - \exp(-kT) \} \\ + \cos \alpha \exp(-kT) \frac{\partial T}{\partial \alpha} = 0 \end{aligned} \quad \text{⑧}$$

が成立するので、連立方程式⑥⑦⑧を T 、 α 及び v_0 を未知数 X 、 k 及び g を既知数として解くことができる。求められた飛翔初速度及び仰角を表 3 に示した。

表 3 から採取された飛散物は、平均初速度 39.4 m/sec (標準偏差 6.09) で平均仰角 36.3 度 (標準偏差 3.03) で発射されたことが判明した。

(3) 結果のまとめ

表 3 に示すとおりであった。

表 3 結果のまとめ

飛散物 試料番号	空気抵抗係数 $k(\text{sec}^{-1})$	飛翔距離 $X(\text{m})$	飛翔時間 $T(\text{sec})$	仰 角 $\alpha(^{\circ})$	初速度 $v_0(\text{m/sec})$
①	0.2078	85.0	4.12	36.9	38.4
②	0.2479	73.0	3.81	36.1	36.6
③	0.3231	89.0	4.16	32.5	46.1
④	0.0949	76.0	3.93	41.5	30.9

⑤	0.1430	110.0	4.71	38.6	41.1
⑦	0.8129	80.0	3.96	33.5	42.3
⑨	0.2912	109.0	4.60	32.6	51.0
⑩	0.3242	60.0	3.44	34.6	35.1
⑫	0.1265	78.0	3.98	40.2	32.7

試料番号⑥⑧⑪については、試料が小さいため抵抗係数を求める実験で撮影フィルムの解析が不可能であった。

(4) 考 察

ア 採取された試料の多くは軽量気泡コンクリートであり、軽量気泡コンクリートは、ポリマー工室（新館）の外壁材料として使用されていた。新館の被害状況の調査結果において明らかなように、これら外壁等はほとんど完全に吹き飛んでいた。そして、そのとき破片が吹き飛んだ速度は 40 m/sec にもおよぶ大きな初速度を有していたことが明らかとなった。これらのことは、新館内で起きた爆発エネルギーは、軽量気泡コンクリート製の外壁等を破壊するには十分な大きさであり、これら外壁等破壊のために爆発エネルギーの幾分かは消耗されたとしてもその多くは樹脂製造工場外の周域へ爆風効果として及ぼしたものと考えることができる。

イ 樹脂製造工場近傍で幾人かの人が飛散物の直撃を受けて死傷した。このときの飛散物の多くは軽量気泡コンクリートとみられる。それらは、おおむね 40 m/sec の初速度で飛来したものであると考えることができる。

ウ 新館側壁の破壊状況（7(1)飛散状況参照）からみて、これら側壁を破壊するに要したエネルギーは爆発全体のエネルギーに比べて小さかった。また、波型スレートの屋根は、更に小さいエネルギーの消耗によって容易に破壊されたことが理解できる。従って、建物の側壁、屋根等の外周囲構造物を破壊することによる爆発エネルギーの消耗は小さく、樹脂製造工場外の周辺地域へそのほとんどが爆風効果として消滅したことになる。このことは本件の場合、新館建物内での爆発であり、閉空間での爆発ではあるが、周辺への爆風効果の面から見て自由空間における爆発 (Unconfined Vapour Cloud Explosion) に近い現象が現われたと見るべきである。

3 爆発圧力

(1) 目的

ポリマー工室（新館）建家内で発生したガス爆発の爆発圧力を建家の建築構造的損傷あるいは破壊状況より解析的に推算し、評価する。

(2) 解析方法及び結果

ア 個々の壁及び床に作用した圧力

評価対象構造部位は、鉄筋コンクリート（RC）造の壁及び床に限定した。ブロック造、スレート造及び軽量気泡コンクリート造については、それらの耐力がRC造のそれに比較して非常に小さく、¹⁾ 今回の激しい爆発圧力を評価することは不可能であるため無視した。RC造の柱及び梁については、壁及び床へ作用した荷重が伝達されて間接的な複雑な力として作用するため、評価することはできなかった。RC造の壁及び床のうちから扉が設けられていて構造上複雑なもの、著しく破壊しているもの、残留変形量の測定が困難なものなどは除外した。

基本的な解析手法は、爆発により損傷を受けた部位を等価1質点系振動モデルに変換して、仮定した爆発衝撃荷重プロファイルを、この振動モデルに作用させたとき生じる最大変形量が損傷部位の最大残留変形量に一致するように、最大衝撃荷重の大きさを求めるものである。各部位について実測した最大残留変形量（ δ_{max} ）を表4に示した。鉄筋の材料強度は、現場から採取した29本の鉄筋について引張試験を実施し、それらの平均値として、鉄筋の降伏応力（ $\sigma_y = 3650.0 \pm 406.9 \text{ Kg/cm}^2$ ）及び破断応力（ $\sigma_{max} = 4959.0 \pm 575.4 \text{ Kg/cm}^2$ ）を決定した。コンクリートの材料強度は、本件のような大きな残留変形を呈する場合、RC造の構造強度への寄与率が小さいため、本建家の設計値（圧縮強度 $\sigma_{dc} = 240 \text{ Kg/cm}^2$ ）を用いた。

等価1質点系振動モデルによる解析を行うため、次の仮定条件を設定した。ⅰ) 作用する荷重は全面等分布荷重とする。ⅱ) 周囲境界条件は周囲固定とする。ⅲ) 降伏線モードは、仕事量が最小となる屋根型を採用する²⁾（図2参照）。ⅳ) 構造体は完全弾塑性体とする（図3参照）。ⅴ) 爆発

衝撃荷重のプロファイルは、三角波とし、最大荷重 ($F_{\max}$) 及び継続時間 (t_d) で表示されるものとする。vi) 1 質点系振動方程式は、減衰項を無視して荷重 $F(t)$ に対する変形量 δ は次式で表わされるものとする。

$$Me \ddot{\delta} + ke \delta = F(t) \quad \text{①}$$

ここで

$$\begin{cases} Me = M_t \times K_M \\ ke = k_E \times K_L \\ T = 2\pi \sqrt{Me/ke} \end{cases}$$

であり、ただし、 Me : 等価質量、 M_t : 全質量、 K_M : 質量補正係数、 ke : 等価バネ定数、 k_E : 固有のバネ定数、 K_L : 荷重補正係数、 T : 等価固有周期である。vii) 部位番号 S-7 については、辺長比が $0.37 (L_x/L_y)$ と小さく、また二辺に隣接する床が無いことから、周辺固定のスラブと見なすことには無理があり、梁モデルとして扱うものとする。ただし、両端半固定梁モデルとするが、梁端部の回転バネ定数を評価することができないため、最大耐力 (R_m) 及び等価剛性 (ke) については、両端固定梁と両端ピン支持梁の中間値とする。

解析結果を表 4、表 5 及び図 4 (a)~(c) に示した。ここで、 D : 部位の厚味、 δ_y : 弾性限界変形量、 P : 最大衝撃圧力である。ただし、前述の振動方程式の解は $R_m/F_{\max}$ をパラメータとする塑性率 (μ) と t_d/T の関係図表³⁾により求めた。

イ 2 重障壁としての解析

部位番号 W-1, 2, 4, 5 の壁への荷重は、それぞれ部位番号 W-1', 2', 4', 5' の壁へ最初に爆発の衝撃圧力が働き、その後、2 次的に作用したとみなすことができる。すなわち、後者の壁を 1 次障壁、前者の壁を 2 次壁とする。このことは、ポリマー工室 (新館) 内にモノマーガスが漏えいして形成された可燃性混合気体の拡散状況の推察結果、建家内でのこれらの壁の位置関係及びそれぞれの壁の損傷あるいは破壊状況から見て妥当である。1 次障壁は大部分が崩壊飛散していたが、2 次障壁は変形して残存していた。ここで、爆発圧力は、これらの両者の壁によって消費される全エネルギーから算定することを試みた。算定の方法及び仮定事項を以下

に述べる。

i) 爆発衝撃圧力の総エネルギー (TE) は、1 次障壁が飛散する直前までに消費した 1 次障壁の歪エネルギー (SE_1)、1 次障壁が飛散する運動エネルギー (KE) 及び 2 次障壁が変形終了するまでに消費した 2 次障壁の歪エネルギー (SE_2) の和で次のように表示される。

$$TE = SE_1 + KE + SE_2 \quad (2)$$

$$\text{ここで} \quad \begin{cases} SE_1 = {}_1R_m \left({}_1\delta_{\max} - \frac{1}{2} {}_1\delta_y \right) \\ KE = \frac{1}{2} M_e v^2 \\ SE_2 = {}_2R_m \left({}_2\delta_{\max} - \frac{1}{2} {}_2\delta_y \right) \end{cases}$$

であり、ただし v : 飛散速度、添字 1 は 1 次障壁、添字 2 は 2 次障壁である。ii) 1 次障壁における飛散直前の最大残留変化量 ${}_1\delta_{\max}$ は、同一階に残存していた壁の最大塑性率 ($\mu_{\max}$) から、算出するものとする (表 4 脚注参照)。iii) 1 次障壁は、崩壊することなくすべての衝撃荷重によるエネルギーを歪エネルギーによって吸収して、或る仮想変形量 (${}_1\delta'_{\max}$) で停止するものとする、その挙重は上記振動方程式①によって表現される。すなわち同方程式の解としてえられる。 R_m/F をパラメータとする t_m/t_d と t_d/T の関係図表³⁾ により衝撃荷重が附与された時間 (t_m) が求められる。iv) さらに、1 次障壁の変形量 (${}_1\delta'_{\max}$) はこの時間 (t_m) の間に直線的に増大するものとし、飛散速度 (v) は次式により求める。

$$v = {}_1\delta'_{\max} / t_m$$

v) 以上の仮定によって②式が算出できる。次に爆発衝撃圧力の総エネルギー (TE) を吸収して崩壊しない仮想上の障壁の最大耐力 (R'_m) を求めるためにこの仮想障壁は、1 次障壁と同じ塑性率 ($\mu_{\max}$) を有するものと仮定する。このとき仮想障壁の等価バネ定数 (k'_e) が求められ、以下前項「個々の壁及び床に作用した圧力」に述べたと同じ方法によって衝撃圧力 (P) が求められる。

解析結果を表 6 に示した。1 次障壁と 2 次障壁の面積が著しく異なる W

－1、W－1'及びW－4、W－4'の壁についての解析は除外し、1階についてはW－2、W－2'壁、2階についてはW－5、W－5'壁についてのみ解析を行った。

(3) 評価及び考察

ア 爆発衝撃圧力の最高値は、1階で 1.19 Kg/cm^2 2階で 0.6 Kg/cm^2 程度であり、1階の方が2階よりも高い爆発圧力を呈している。

イ 1階W－2'壁に作用した爆発圧力が最も高い値を呈しており、この場所から離れるに伴い爆発圧力は小さくなっている。このことから、1階W－2'壁南東部分が爆心点とみられる。

ウ 2階床スラブに関する解析から得れた爆発圧力は、1階壁に関する爆発圧力よりも一般的に低い値を示している。このことは、1階と2階の両空間で爆発が起こり、それらの爆発には時間差があり、残留変形が戻されたため、爆発圧力は低く評価されたためと解釈できる。

エ 衝撃圧力の継続時間 ($t_d = 0.1$ 、 0.2 、 0.4 、 0.6 sec)を変化させて、算出された衝撃圧力最大値の変化は比較的小さかった(表5参照)。これは、仮定した継続時間と構造物の固有周期(T)との比率(t_d/T)が大きく、本現象が衝撃荷重というよりもむしろ準静的荷重であることを意味している。

オ 表6のCase-2で計算された爆発衝撃圧力($P = 0.56 \text{ Kg/cm}^2$)は、表5の部位番号W－7の壁へ作用した爆発衝撃圧力($P = 0.39 \sim 0.72 \text{ Kg/cm}^2$)と良い一致を示している。従って、このことは両者の計算手法の合理性を裏付けるものである。

カ 今回の爆発に対して、RC造が飛散することなく残存するための障壁は、最大爆発圧力を呈した1階についての仮想障壁の計算結果(表6)から、最大耐圧： $R'_m = 119.6 \text{ ton}$ を必要とし、既存の壁(W－2')の耐力： $R_m = 56.0 \text{ ton}$ の約2.5倍を必要とする。

キ 爆発圧力によってRC造が破壊して飛散する速度は、表6から約 5.5 m/sec であった。軽量気泡コンクリートのそれが約 40 m/sec であったのと比べると、RC造はたとえ爆発によって破壊しても、それが飛散して周

辺に及ぼす加害効果としては、軽量気泡コンクリートに比べれば極めて小さいものであると言える。

(4) 附 記

本附属書の本項「3.爆発圧力」は、堺市高石市消防組合より鹿島建設㈱技術研究所へ委託し、報告された「ダイセル化学工業㈱樹脂製造工場内の爆発威力の解析調査業務報告書」より長谷川団員によってまとめられたものである。

(5) 参考文献

- 1) 鹿島建設㈱技術研究所：報告書添付資料－1「非構造部材の取付方法及び耐力について」
- 2) 東洋一：鉄筋コンクリートスラブの降伏線理論と終局耐力、コンクリートジャーナル、16、(10)、40－49、(1968)
- 3) J. M. BIGGS；“Introduction to Structural Dynamics”，McGRAW-HILL，(1964)

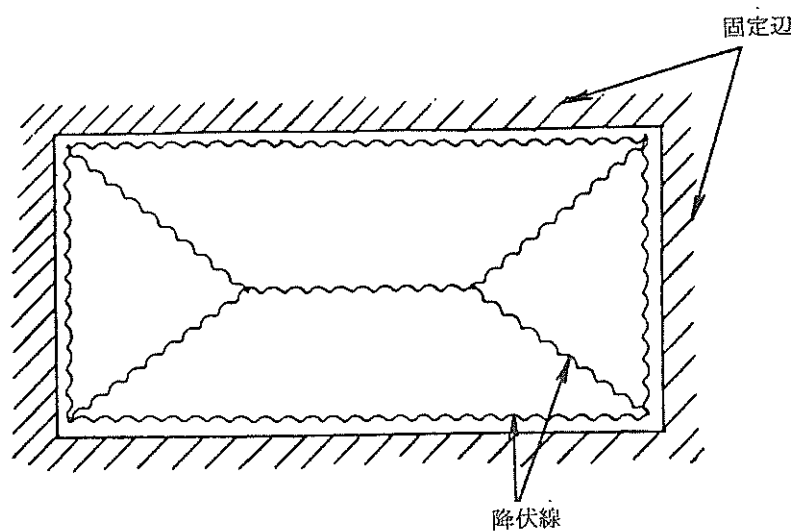


図2 壁及び床の破壊モード

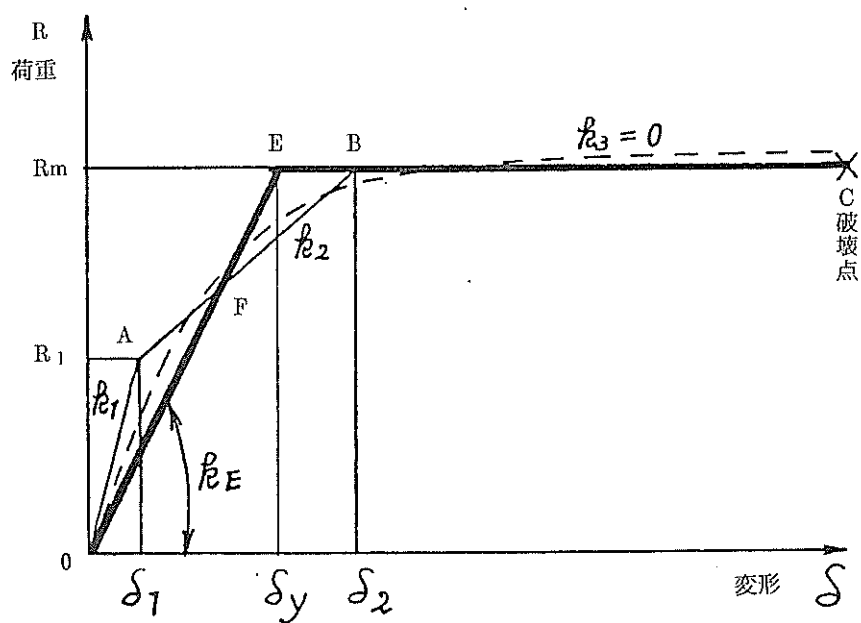


図3 完全弾塑性体近似の荷重—変形線図

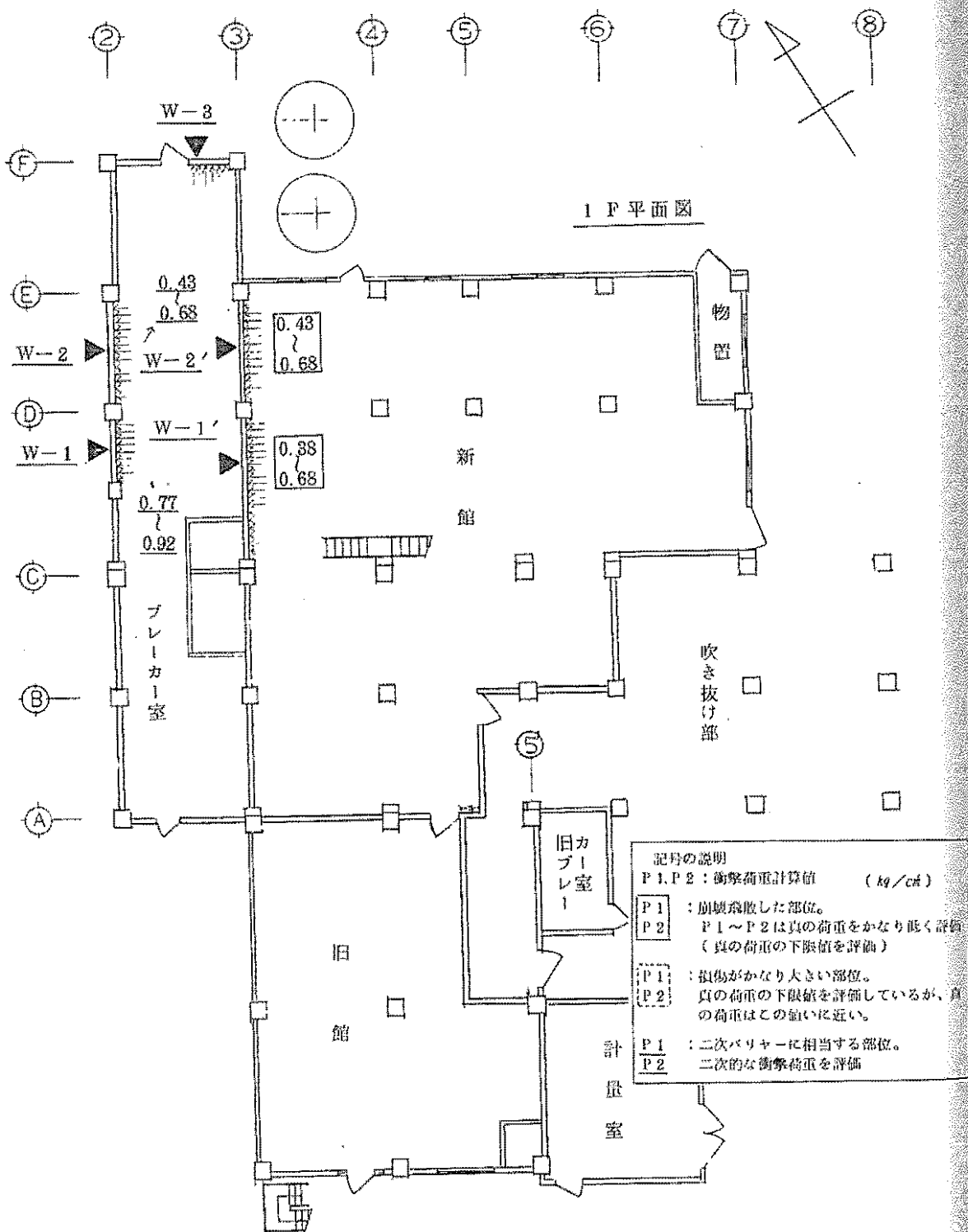


図 4 (a) 衝撃圧力計算結果 (1 階)

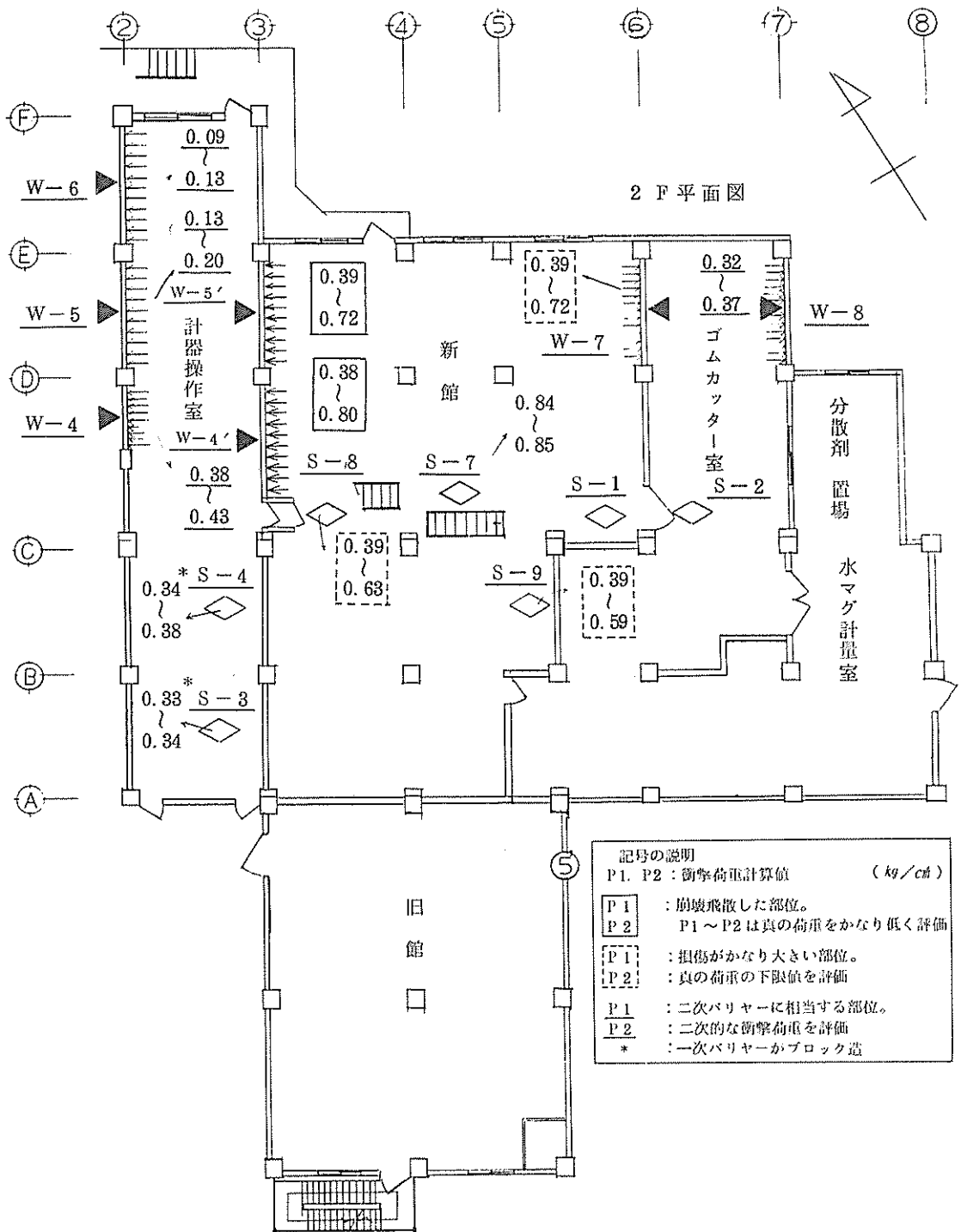


図 4 (b) 衝撃圧力計算結果 (2 階)

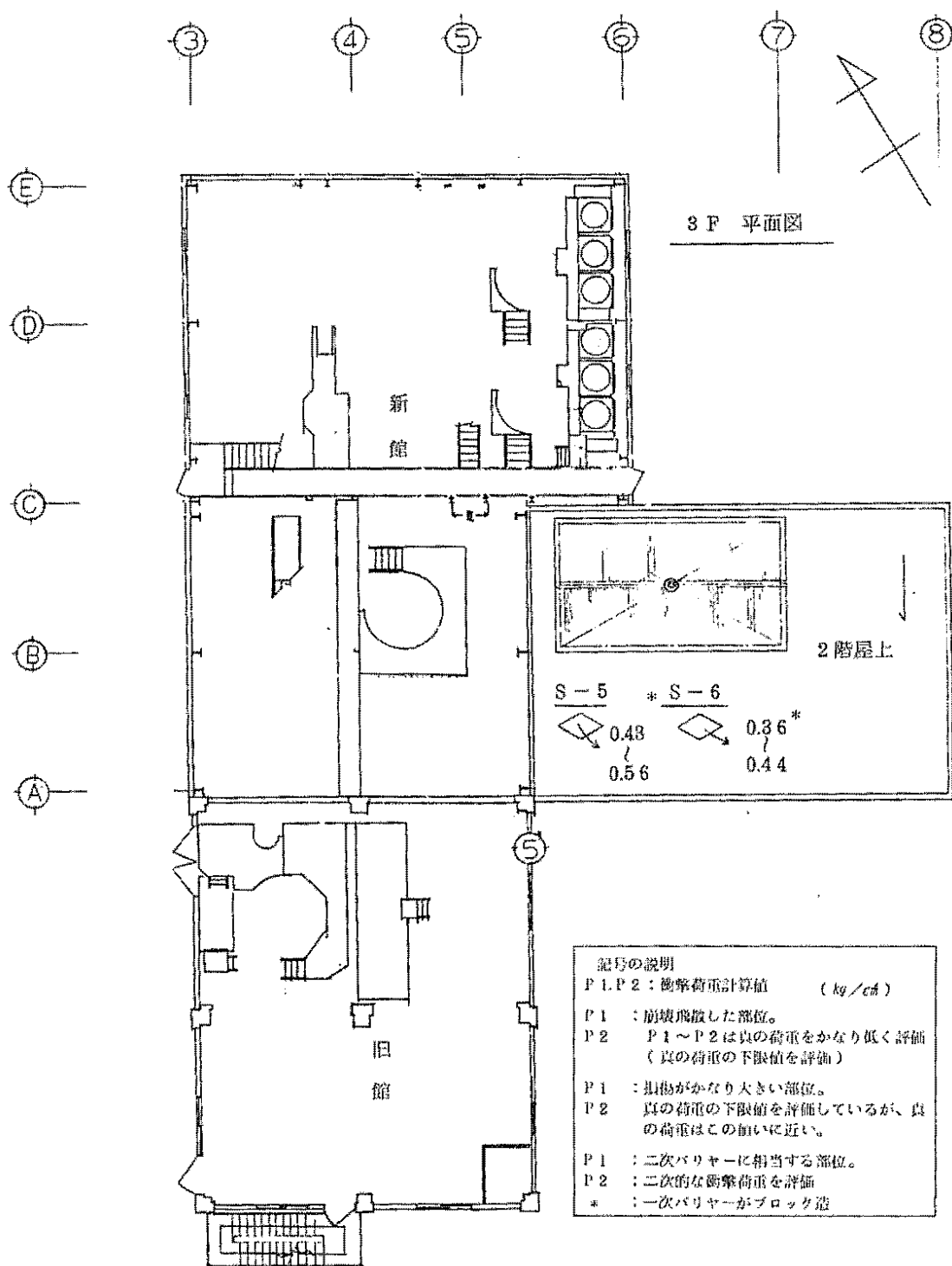


図 4 (c) 衝撃圧力計算結果 (3 階)

表 4 壁及び床についての構造特性・塑性率・固有周期一覧

部 位 号	L _x (cm)	L _y (cm)	D (cm)	K _c (t/cm)	δy (cm)	R _m (ton)	δ_{max} (cm)	μ	T (sec)
W-1	257.8	420.0	15.0	89.2	0.87	77.5	4.10	4.7	0.032
W-2	385.0	420.0	15.0	54.9	1.02	56.0	28.80	28.2	0.047
W-3 ^{*1}									
W-4	267.8	330.0	12.0	14.7	2.52	37.1	3.00	1.2	0.061
W-5	395.0	330.0	12.0	9.6	3.77	36.2	2.60	0.7	0.092
W-6	445.0	330.0	12.0	8.7	4.57	39.8	2.30	0.5	0.120
W-7	395.0	330.0	12.0	9.6	3.77	36.2	85.00	22.5	0.106
W-8	395.0	330.0	12.0	9.6	3.77	36.2	13.60	3.6	0.092
W-1'	537.5	420.0	15.0	38.9	1.64	63.8		28.2 ^{*2}	0.067
W-2'	385.0	420.0	15.0	54.9	1.02	56.0		28.2 ^{*2}	0.047
W-4'	542.5	330.0	12.0	8.1	5.84	47.3		22.5 ^{*3}	0.122
W-5'	395.0	330.0	12.0	9.6	3.77	36.2		22.5 ^{*3}	0.092
S-1 ^{*1}									
S-2 ^{*1}									
S-3	218.0	415.0	12.0	23.2	1.23	28.6	1.6	1.3	0.052
S-4	218.0	415.0	12.0	23.2	1.23	28.6	3.0	2.4	0.052
S-5	295.0	420.0	13.5	36.0	1.30	46.8	10.4	8.0	0.051
S-6	325.0	420.0	13.5	31.3	1.38	43.2	7.2	5.2	0.055
S-7	118.0	320.0	12.0	0.39	0.241	0.094	0.4	1.7	0.015
S-8	250.0	476.0	12.0	32.0	1.08	34.7	38.0	35.2	0.050
S-9	260.0	405.0	12.0	12.8	1.84	23.6	50.0	27.2	0.074

× 1. 部位の構造が複雑だったり、残留変形量の計測が困難なため除外した。

× 2. これらの部位は崩壊飛散しているが、同一階の最大塑性率 ($\mu_{max} = 28.2$) まで変形して、その後飛散したものと仮定した。

× 3. // ($\mu_{max} = 22.5$) //

表5 壁及び床についての最大衝撃荷重一覧

部位番号	μ	td^* (sec)	td/T	Rm/F_{max}	F_{max} (ton)	P (Kg/cm ²)
W-1	4.7	0.1	3.13	0.79	99.4	0.92
		0.2	6.25	0.85	91.2	0.84
		0.4	12.50	0.90	86.1	0.80
		0.6	18.75	0.93	83.3	0.77
W-2	28.2	0.1	2.13	0.51	109.8	0.68
		0.2	4.26	0.65	86.2	0.58
		0.4	8.51	0.75	74.7	0.46
		0.6	12.77	0.80	70.0	0.43
W-3						
W-4	1.2	0.1	1.64	1.10	33.7	0.38
		0.2	3.28	1.03	36.0	0.41
		0.4	6.56	0.98	37.9	0.43
		0.6	9.84	0.97	38.2	0.43
W-5	0.7	0.1	1.09	2.20	16.5	0.13
		0.2	2.17	1.40	25.9	0.20
		0.4	4.35	1.50	24.1	0.18
		0.6	6.52	1.45	25.0	0.19
W-6	0.5	0.1	0.84	3.00	13.3	0.09
		0.2	1.67	2.20	18.1	0.12
		0.4	3.33	2.20	18.1	0.12
		0.6	5.00	2.15	18.5	0.13
W-7	22.5	0.1	0.95	0.86	100.6	0.72
		0.2	1.89	0.51	71.0	0.54
		0.4	3.77	0.62	58.4	0.45
		0.6	5.66	0.71	51.0	0.39
W-8	3.6	0.1	1.09	0.77	47.0	0.37
		0.2	2.17	0.76	47.6	0.37
		0.4	4.35	0.85	42.6	0.33
		0.6	6.52	0.87	41.6	0.32
W-1'	28.2	0.1	1.50	0.42	151.9	0.67
		0.2	2.99	0.56	113.9	0.50
		0.4	5.97	0.70	91.1	0.40
		0.6	8.96	0.75	85.1	0.38
W-2'	28.2	0.1	2.13	0.51	109.8	0.68
		0.2	4.26	0.65	86.1	0.58
		0.4	8.51	0.75	74.7	0.46
		0.6	12.77	0.80	70.0	0.43

部位番号	μ	t_d^* (sec)	t_d/T	R_m/F_{max}	F_{max} (ton)	P (Kg/cm ²)
W-4'	22.5	0.1	0.82	0.32	147.8	0.80
		0.2	1.64	0.47	100.6	0.56
		0.4	3.28	0.60	78.8	0.44
		0.6	4.92	0.69	68.6	0.38
W-5'	22.5	0.1	1.09	0.38	95.3	0.72
		0.2	2.17	0.55	65.8	0.50
		0.4	4.35	0.66	54.8	0.42
		0.6	6.52	0.72	50.3	0.39
S-1						
S-2						
S-3	1.3	0.1	1.92	0.95	30.1	0.34
		0.2	3.84	0.96	29.8	0.33
		0.4	7.68	0.97	29.5	0.33
		0.6	11.52	0.97	29.5	0.33
S-4	2.4	0.1	1.92	0.84	34.0	0.38
		0.2	3.84	0.88	32.5	0.36
		0.4	7.68	0.92	31.0	0.34
		0.6	11.52	0.93	30.8	0.34
S-5	8.0	0.1	1.96	0.67	69.9	0.56
		0.2	3.92	0.76	61.6	0.50
		0.4	7.84	0.84	55.7	0.45
		0.6	11.76	0.87	53.8	0.43
S-6	5.2	0.1	1.82	0.72	60.0	0.44
		0.2	3.64	0.81	53.3	0.39
		0.4	7.28	0.87	49.7	0.36
		0.6	10.92	0.88	49.1	0.36
S-7	2.2	0.1	6.5	0.94	0.100	0.85
		0.2	13.1	0.95	0.099	0.84
		0.4	26.2	0.95	0.099	0.84
		0.6	39.2	0.95	0.099	0.84
S-8	35.2	0.1	1.98	0.46	75.4	0.63
		0.2	3.97	0.60	57.8	0.49
		0.4	7.94	0.72	48.2	0.41
		0.6	11.88	0.75	46.3	0.39
S-9	27.2	0.1	1.34	0.38	62.1	0.59
		0.2	2.68	0.54	43.7	0.41
		0.4	5.36	0.68	34.7	0.33
		0.6	8.04	0.74	31.9	0.30

※：爆発衝撃荷重の継続時間を $t_d = 0.1, 0.2, 0.4$ 及び 0.6 と仮定した。

表 6 全消費エネルギーより算出した爆発圧力

	CASE-1 (1階)	CASE-2 (2階)
$F_{max} (ton)$	189.5	77.0
R_m / F_{max}	0.30	0.47
t_d / T^*	4.26	2.17
$t_m (sec)$	0.36	0.24
$\delta'_{max} (cm)$	204.0	132.0
$v (cm/sec)$	566.7	527.8
$KE (t \cdot cm)$	219.3	112.6
$SE1 (t \cdot cm)$	1,584.2	3,001.5
$SE2 (t \cdot cm)$	1,584.2	47.8
$TE (t \cdot cm)$	3,383.7	3,171.9
R'_m / F'_{max}	0.62	0.53
$F'_{max} (ton)$	192.9	72.2
$P (Kg/cm^2)$	1.19	0.56

※ $t_d = 0.2$ と仮定した。

<添 付 資 料>

添 付 資 料 一 覧 表

番 号	内 容
I	脱臭ダクト爆発火災事故報告書 （抜粋） 1 事故の概要 2 発災施設の概要 3 事故の発生経過及び運転状況 4 消防隊の活動状況 5 事故原因の推定
II	重合反応とその特徴について （大津団員）
III	漏えいガス拡散濃度範囲の考察 （消防研究所、佐藤公雄） 1 集合箱エアリングラインからの拡散濃度範囲 2 ポリマー工室内の拡散濃度範囲 3 ポリマー工室北側屋外の拡散濃度範囲

I 脱臭ダクト爆発火災事故報告書（抜粋）

1. 事故の概要

昭和 57 年 8 月 20 日 0 時 25 分頃、樹脂製造工場において、電気トラブル等から重合缶内で反応中のモノマーが急激に温度上昇したため、大量のモノマーガスが発生し、集風箱及び排ガスダクトを通じ燃焼脱臭炉へ流れたことから脱臭ダクト爆発火災が発生した。

(1) 発生日時等

- 発生日時 昭和 57 年 8 月 20 日 0 時 25 分頃
- 覚知日時 昭和 57 年 8 月 20 日 0 時 28 分
- 鎮火日時 昭和 57 年 8 月 20 日 0 時 31 分
- 気象状況 天気 晴、 気温 25℃、 湿度 87%
気圧 1010mb、 風向平穏、 風速平穏

(2) 被害状況

ア 人的被害 な し

イ 物的被害

○ 設 備

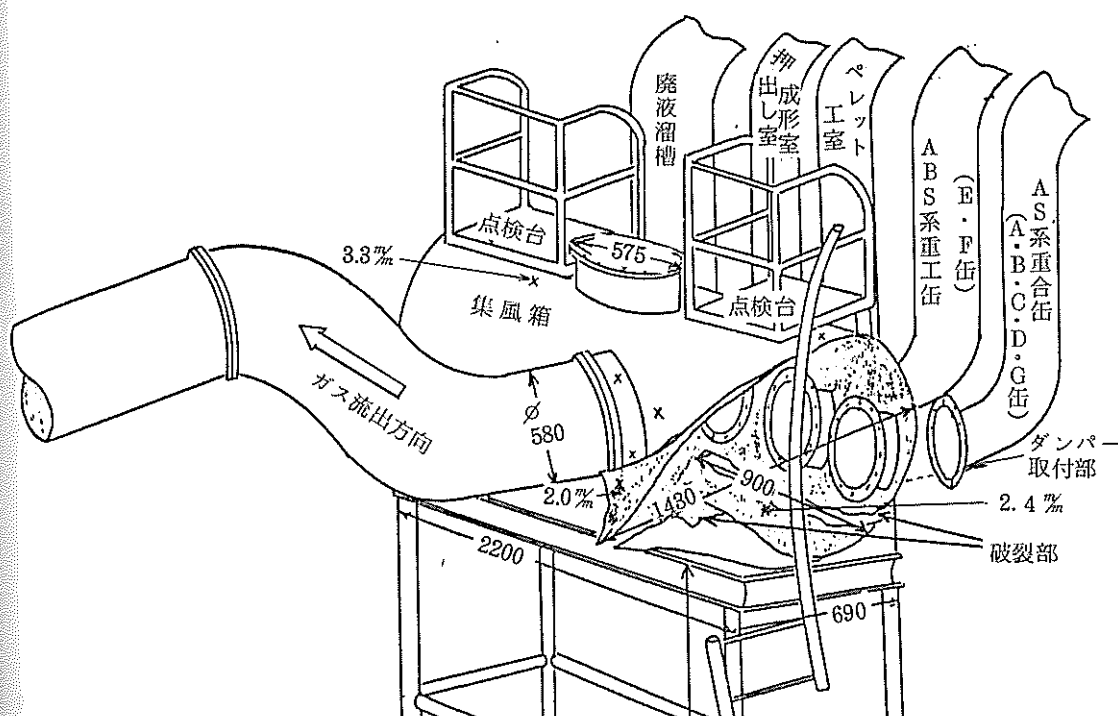
排ガスダクトは、集風箱から燃焼脱臭炉までの延長約 200 m（内径 480mm ϕ 、 580mm ϕ ）にわたり設置されていたが、全長の 50% に当たる 10 数箇所にて破裂し、ブロワー 2 基、クーリングタワー、回収タワー及び、他の配管の一部が破損した。

○ 建築物

排ガスダクト近接の倉庫等 10 棟のスレート屋根、側壁及び窓ガラス等の一部が破損した。

○ 損害見積額

211（万円）



集風箱は横置円筒型(960mm ϕ ×2200mm、材質SS41、厚さ3.2mm)であつたが、両側面は、爆風により溶接部から破断されている。胴部は、数箇所にて破裂し、特に西側面が大きく開口している。

図-2 集風箱の破裂状況

2 発災施設の概要

燃焼脱臭装置は、昭和51年6月、直火式燃焼脱臭装置としてボイラー設備の施設内に設置され、AS、ABS樹脂製造工場等から発生する悪臭成分を含む排ガスを灯油を補助燃料として燃焼酸化分解し、大気に放出させるものである。

(1) 燃焼脱臭装置の主な仕様

ア 捕集ブロー

型 式	吸引式ターボファン
吸引能力	4000Nm ³ /hr

イ 燃焼脱臭炉

型 式	直火式燃焼脱臭炉
処理（反応）温度	750℃±100℃
処 理 能 力	70 Nm ³ /min
燃料消費量・灯油	64 ℓ/hr

（サービスタンク、縦置円筒型、内径 870mm、容量 490ℓ）

ウ ダクト配管

材 質	SS41（厚さ 3.2mm）
内 径	480mm ϕ 、580mm ϕ
長 さ	約 200m
地上高さ	約 5m

エ 保安設備

○ 緊急安全弁

電磁式三方弁

表－1に掲げる9項目のうち1項目の作動条件が発生すれば緊急安全弁が作動し、燃焼脱臭炉への排ガス流入を閉鎖する。

表－1 緊急安全弁作動項目

項目 条件	ガス濃度	炉内温度	炉内圧	バーナー 送油圧	バーナー 静 圧	灯油タン クレベル	ブロー 風 圧	ブロー モーター 過負荷	失 火
作動条件	LELの 50% 以上	880℃ 以上	120mmAq 以上	12kg/cm ² 以下	0mmAq 以下	100mm 以下	10mmAq 以下	80A 以下	光電管に て検知

○ 逆火防止装置

噴霧水封式

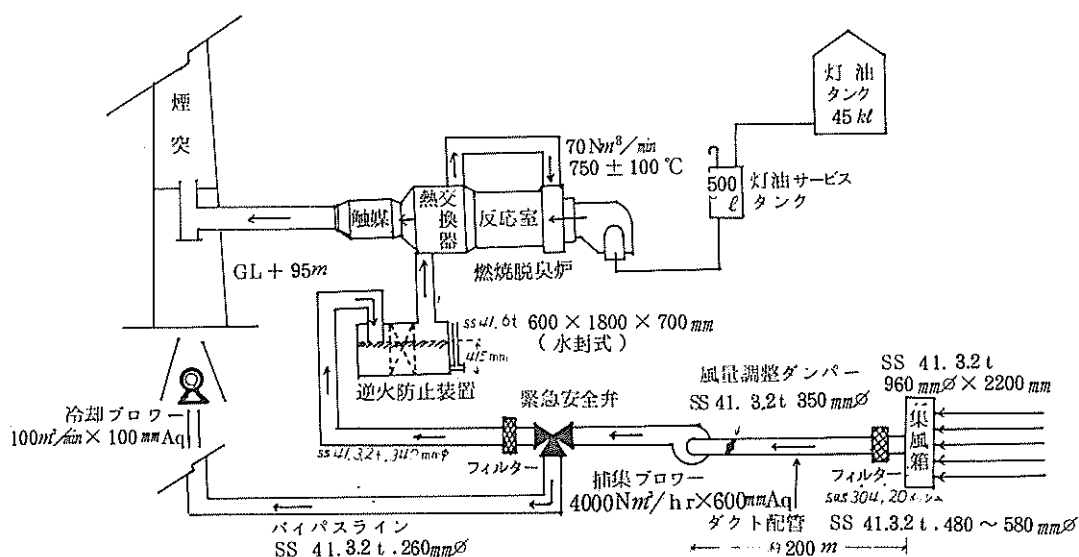
水封圧 50mmAq

(2) 燃焼脱臭装置のフローシート

燃焼脱臭装置のフローシートは、図－3に示すとおりであり、AS、ABS樹脂製造工場等から発生した排ガスは、集風箱で集合され、約 200mの

ダクト配管を通して捕集ブローで吸引、逆火防止装置を経由し、燃焼脱臭炉で処理された後、煙突より放出される。

なお、ガス濃度、炉内温度等の異常時には、燃焼脱臭炉の燃焼停止及び、緊急安全弁が作動し、バイパスラインにて煙突から直接放出される。



図－３ 燃焼脱臭装置のフローシート

３ 事故の発生経過及び運転状況

(1) 発災前後の状況

- 原動室にて、２名が通常勤務していたところ、８月２０日、０時１５分頃原動室パネル盤にて「脱臭炉異常」のランプが点灯し、警報ブザーが鳴ったため、１名が各計器の点検を行うとともに、他の１名は、燃焼脱臭装置の状況確認のため現場へ急行した。
- ０時１６分頃、燃焼脱臭炉直近のパネル盤にて「主燃焼」のランプ消灯、「炉内温度高」のランプ点灯及び、温度チャートによる炉内温度の上昇を確認した。更に燃焼脱臭炉の覗き窓からの燃焼停止、捕集ブロー及び冷却ブローの作動をも確認し、０時２１分頃、原動室へ戻った。
- ０時２５分頃、１名が、再度燃焼脱臭装置の状況確認のため煙突付近に

来た時、爆発が起こった。

- 0時30分頃、爆発によるダクトの破裂を確認したため、捕集ブローを停止した。

(2) 設備・機器の稼働状況

燃焼脱臭炉は、8月20日0時12分頃まで炉内温度720℃にて定常運転していたが、0時12分に炉内温度が上昇し始め、0時15分には、830℃まで上昇していた。

この時点で燃焼脱臭炉は、非常停止機構の作動条件の1つである炉内温度が設定値（830℃）以上となったため、緊急安全弁が作動するとともに、燃焼が自動停止した。

燃焼停止後、燃焼用バーナーブローは、炉内冷却のため稼働されており、0時25分の炉内温度は、420℃まで低下していた。

また、捕集ブローは、風量8,200 N^m / hr にて稼働中であったが、緊急安全弁の作動により風量は、8,700 N^m / hr に増加し、0時30分に停止するまでの間、稼働していた。

4 消防隊の活動状況

自衛消防隊は、爆発と同時に集風箱から火炎が上がったため、樹脂製造工場の4名にて、非常ベル及び構内電話による非常時の連絡を行うとともに、付近の屋外消火栓に部署し、放水作業を行い、消火した。

また、消防ポンプ自動車1台（6名）が出場してホースを延長し、樹脂製造工場前に待機し警戒体制をとった。

公設消防隊は、0時28分に付近住民からの119通報により、消防車13台（延47名）が出場した。現場到着時の状況は、すでに鎮火しており、関係者から事情聴取のうえ現場調査を行い、1時24分現場を引き揚げた。

5 事故原因の推定

(1) モノマーガスの発生要因

ア モノマーガスの発生状況

脱臭ダクト爆発火災発生時のポリマー工室内各重合缶の稼働状況は、5

基が反応中であつたが、このうち、電気トラブルに伴い攪拌機及び温(冷)水ポンプが停止し、モノマーガスの発生要因となつたC、G重合缶については、次のとおりであつた。

○ C重合缶

C重合缶の稼働状況及び缶内液温の経時変化は、図-4に示すように、8月19日23時13分に重合を開始し、23時25分頃No.9電源系の電圧降下のため攪拌機の電圧がアンバランスとなり、23時52分の電源遮断による温(冷)水ポンプ及び攪拌機が停止したため、缶内温度は、上昇した。このため缶内温度上昇防止措置として、缶内へ冷却水約1 m^3 を投入するも、温度上昇は継続し、8月20日0時10分頃マンホールパッキング部より大量の白煙状モノマーガスが漏えいした。よつて、缶内圧を下げるため、再度、缶内へ冷却水約1 m^3 を投入すると、缶内温度は、約72℃となつた。

以上の状況から判断すると、缶内の反応状態は、反応開始から攪拌停止まで約39分間であつたため、反応は、初期の状態であり、また、攪拌停止に伴い、缶内状態は、懸濁系が崩れ2相分離し、投入水が缶下部の温度計センサー付近に移行し、見かけ上缶内温度が降下するとともに、上層部では、モノマーの発熱反応による蓄熱のため、温度上昇が継続したと考えられる。

その時の反応解析の結果、モノマーが沸騰温度(90.4℃)に達した時間は、8月20日0時01分頃であり、沸騰開始直後のモノマーガスの蒸発速度は、表-1に示すとおり、蒸発初期では、AN主体のモノマーガスがほぼ一定の速さ100.79 Kg/minで発生したものと推定される。

表 - 1 モノマーガスの組成及び蒸発速度

項 目 \ 成 分	A N	S T	合 計
モノマーガスの組成 (Wt%)	85.64	14.36	100.00
蒸 発 速 度 (Kg/min)	86.32	14.47	100.79

○ G重合缶

G重合缶の稼動状況及び缶内温度の経時変化は、図 - 5 に示すように 8 月 19 日 20 時 40 分に重合を開始し、23 時 25 分頃には、攪拌機が不調となり 23 時 52 分の電源遮断時には、缶内温度が上昇したため、缶内へ冷却水約 1 m³投入し、8 月 20 日 0 時 10 分頃、再度、缶内温度上昇防止のため、冷却水約 1 m³を投入すると、缶内温度は 65℃に下った。

以上の状況から判断すると、缶内の反応状態は、反応開始から攪拌停止まで約 3 時間 12 分経過し、約 37%重合していた。また、攪拌停止に伴い内部は、モチ状となり、2 相分離が起り、投入水が缶下部の温度計センサー付近に移行し、見かけ上缶内温度が降下するとともに、上層部では、塊状重合が進行したため、缶内の温度が上昇したと考えられる。

その時の反応解析の結果、モノマーが沸騰温度 (90.4℃) に達した時間は、8 月 20 日 0 時 05 分頃であり、沸騰開始直後のモノマーガスの蒸発速度は、表 - 2 に示すとおり、蒸発初期では、AN 主体のモノマーガスがほぼ一定の速さ 80.44 Kg/min で発生したものと推定される。

表 - 2 モノマーガスの組成及び蒸発速度

項 目 \ 成 分	A N	S T	合 計
モノマーガスの組成 (Wt%)	88.80	16.20	100.00
蒸 発 速 度 (Kg/min)	67.42	13.02	80.44

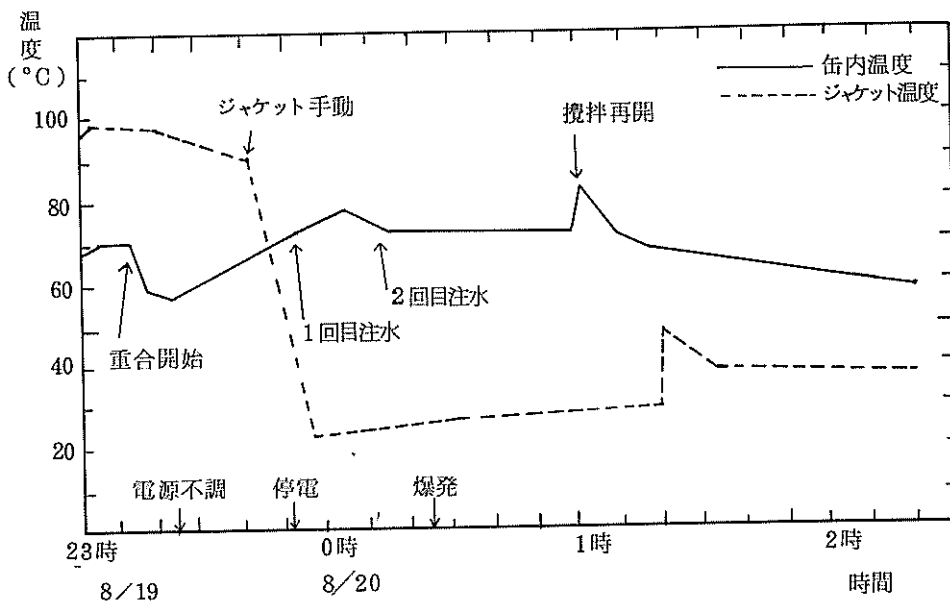


図 - 4 C 重合缶の缶内温度の経時変化

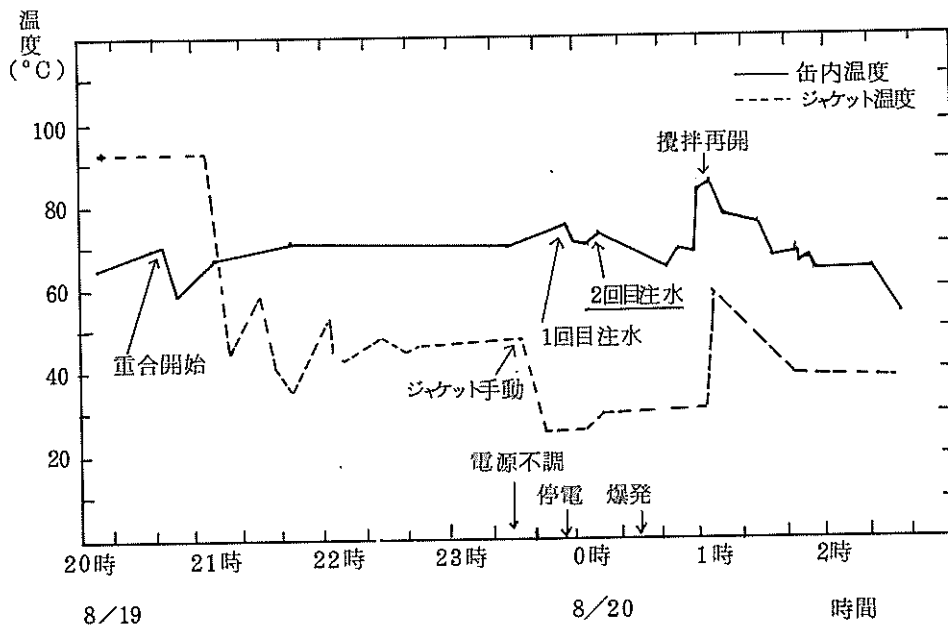


図 - 5 G 重合缶の缶内温度の経時変化

イ、モノマーガスの流出量

C,G 重合缶で発生したモノマーガスの流出状況は、図-6に示すとおりであり、C重合缶から約88.3 Kg/min、G重合缶から約67.5 Kg/minでベントラインへ流出し、各シールポット、集合箱、集風箱を経由し、捕集ブローに至る。この時の捕集ブローでの流出量は、約24.8 Kg/minと推算できる。

また、ベントラインへ流出したモノマーガスは、凝縮しながら約15分後の0時25分頃、捕集ブローに到着したと考えられ、その時のガス濃度は、推算結果ではANで22.6%となっている。

このガス濃度は、ANの爆発範囲(3.0~17.0%)を超えているが、現実には、0時10分頃に各重合缶への水の投入が行われ、併せてシールポットにおける凝縮等の効果があり、これらの要因を計算上考慮していないので、実際のガスの流出量は、推算値よりも小さくなる。したがって捕集ブロー付近のガス濃度は、ANの爆発範囲内になったものと推定できる。

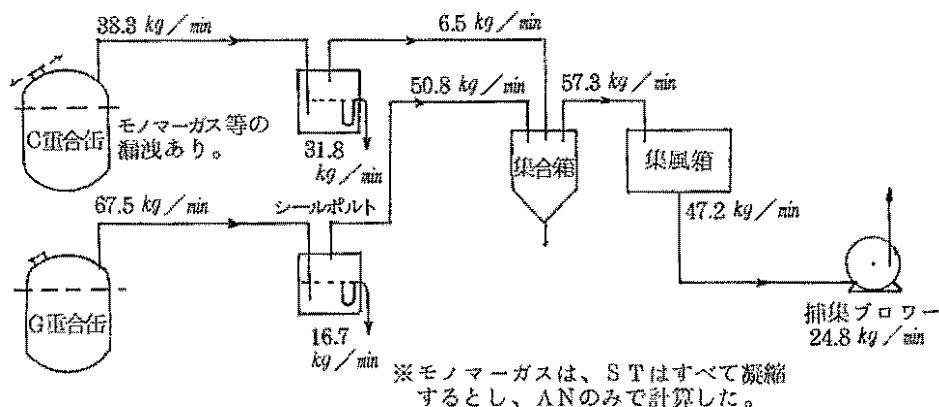


図-6 C、G重合缶からのモノマーガスの流出状況

(2) 爆発中心箇所(爆心)の推定

第1フィルターの金網は、爆風により支持棒から引きちぎられ、集風箱手前の排ガスダクト内へ飛ばされており、冷却ブローは、基礎架台よりはずれていた。

又、クーリングタワー水配管(150mm ϕ)の塗装面が長さ70cm、幅10

cmにわたり捕集ブロワー側から集風箱側に向って損傷し、更に、タール状物質が約 1.5 m にわたり配管表面に付着していた。これは、爆発により、捕集ブロワー付近の排ガスダクト内に付着していたタール状物質がダクト破裂口から飛び散り、付着したものと考えられる。

これら爆風の方向性の検討から、爆発中心箇所（爆心）の範囲は、図－7 に示すとおり、爆風の方向性が反対になっている捕集ブロワーと静圧計設置付近の排ガスダクト破裂箇所までの間（約 23 m）と考えられる。

(3) 着火源の推定

着火源は、設備の状況、稼動状況及び、周囲の環境等から次の 6 項目が考えられる。

- ① 静電気火花
- ② 燃焼脱臭炉からの逆火
- ③ ガス検知器からの逆火
- ④ 鉄粉の摩擦熱
- ⑤ 捕集ブロワー内の衝撃摩擦
- ⑥ 自然発火

前記 6 項目について、現場調査（発生までの経緯、稼動状況及び損壊状況等）、実験、分析及び、解析等より詳細に検討した結果、着火源として比較的可能性の高いものは、「静電気火花」とであると推定される。

ア、静電気火花

燃焼脱臭装置にて静電気が発生する可能性のある場所としては、垂直ダクト内、風量調整ダンパー、捕集ブロワー内が考えられ、又、静電気火花が着火源になりうるには、①電荷が発生すること。②電荷が一定時間、特定の箇所に蓄積すること③放電箇所に可燃性ガスが存在すること。④蓄積電荷のエネルギーが最小着火エネルギー以上であること。の 4 つの要件が必要となり、これらの要件のもとに静電気が発生する可能性のある場所について

○ 垂直ダクト内での分極帯電

垂直ダクト上方から凝縮した液滴が落下してくる際、細長い液滴（ス

ラグ)は、分極現象を起し、ダクト底部へ落下する。その際、スラグの数量、容量ともに不明であるため、底部における蓄積電荷量の推定は困難である。

○ 風量調整ダンパーでの液滴帯電

風量調整ダンパーの表面は、タール状物質で覆われていたため、電荷蓄積の可能性は、あると考えられる。

○ 捕集ブロワー内での液滴帯電

液滴は、ブロワー羽根の末端から噴出初速度 100 m/sec にて円周方向に飛ばされる際、電荷分離が起るが、ブロワー羽根及び、ケーシングが電氣的にアースされているため、電荷蓄積の可能性は少いと考えられる。

これら静電気発生機構と、前述の 4 要件及び(2)の爆発中心箇所等を合せ考察した結果、静電気蓄積量とその最大箇所の断定は、困難であるが、アースされたダンパー面に絶縁性タール状物質が付着し、この面の蓄積電荷は大きいと考えられる。従ってこの蓄積電荷が、火花放電を誘起し、爆発着火源になったものと推定される。

イ 今後の課題

今回の脱臭ダクト爆発火災の着火源として、比較的可能性の高いものは「静電気火花」と推定されている。

静電気火花の原因の究明に当っては、7分の1規模の排ガスダクト実験装置を作り、ミスト(スチレン、水等)の電流電圧測定、液滴による電荷量測定等の予備実験を実施した。

電荷の発生は、一応確認できたが、電荷の蓄積及び放電の過程は、実証することができなかった。

これは、事故当時と同一条件を作るのが困難であったものであり、静電気の発生、蓄積は、気象条件、装置及び運転状況等によって大きく左右され、今だ解明されていない部分が多い。今後、更に専門的分野において研究されることが望まれる。

Ⅱ 重合反応とその特徴について

(大津団員)

高分子物質は、今日我々の生活のあらゆる分野で用いられ、日常の生活に不可欠なものとなっている。それは衣・食・住はもとより自動車、エレクトロニクス、ライフサイエンス、土木、建築、宇宙、及び航空などの基本的な材料として、更にスポーツ、レジャーの分野でも、さまざまな形で使われている。このような高分子物質は、モノマーとよばれる低分子物質の重合反応により合成される。それは次のように分類される。

1 付加重合

炭素-炭素二重結合をもつオレフィン、又はビニルモノマーが付加して起こる重合、及び環状モノマーが開環して起こる重合。

1.1 ラジカル重合

上記ビニルモノマーにラジカル重合開始剤を加え加熱して重合する。

(高圧法ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂など)

1.2 イオン重合

ビニル及び環状モノマーに適当な酸、あるいは塩基を触媒として加え重合する。(それぞれカチオン重合あるいはアニオン重合とよばれる。ブテン樹脂など)

1.3 配位重合

遷移金属化合物($TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ など)と有機アルミニウム化合物[$(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ など]を触媒として重合する。(低圧法ポリエチレン、ポリプロピレンなど)

2 重付加

ジイソシアナートなどとジオールなどを付加反応を繰り返して重合させる。(ウレタン樹脂など)

3 重縮合

ジカルボン酸とジアミン又はジオールとの反応で簡単な分子を脱離して縮合させる。[ポリアミド(ナイロン)ポリエステル(テロン、PET)不飽和

ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂など]

4 付加縮合

ホルムアルデヒドとフェノール、尿素、及びメラミンなどを反応させる。

(フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂など)

このうちで付加重合(全プラスチックの約70%がこの方法で生産されている)は連鎖反応機構で進行し、他は逐次反応機構で進行する。両反応では、本質的に異なった特徴を示めす。

○ 連鎖反応

モノマーに熱、光あるいは触媒の作用で、まず不安定中間体(連鎖てい伝体)ができ、これが速やかに多くのモノマーと反応したのち停止するような機構で高分子が生成する。反応の始めから、高分子量の高分子が生成し、分子量は重合時間に関係しない。

○ 逐次反応

モノマーが順次お互いに反応して高分子となる。反応の途中には、不安定中間体は生成せず、反応時間と共に生成高分子の分子量は大となる。

重合反応は何れも発熱反応で進行するが、機構上からは前者の場合には特に、重合温度の管理を十分に行うことが異常重合反応を防ぐ上で重要である。(後述)

工業的製造においては、これら反応の特徴を踏まえ、連続方式あるいは、回分方式で重合が行われる。前者は大量生産に適し品質管理も容易に行われる。後者は比較的少量規模で多品種製品の生産に適している。

付加重合は、通常次の四種類の方法で行われる。ただし、イオン重合、配位重合では、懸濁重合法及び、乳化重合法は用いられない。

a、塊状重合

モノマーだけをそのまま、あるいは少量の増感剤と共に加熱するか、光あるいは放射線を照射しながら重合させる方法である。この方法では比較的純粋な高分子量のポリマーが得られるが、重合中に発生する重合熱を取り除くことが困難であるので、局部加熱になる欠点がある。また生成ポリマーが重合容器に付着したりして、あとの取扱いが面倒である。しかし、メタクリル酸メチルから有機ガラスをつくる場合や、スチレンを重合して押出機から直

接ペレットをつくる場合などに用いられている。実験が手軽に行え、副反応が起りにくいので、実験室ではしばしばビニル重合の研究に採用されている。

b、溶液重合

モノマーをそのポリマーの溶媒に溶かして塊状重合と同様に行う方法である。この場合には重合熱の蓄積を避けることができ、生成ポリマーの取出しなども容易である。しかし、重合速度並びに生成ポリマーの平均分子量は塊状重合に比して小さくなり、固体ポリマーを得るために、溶媒を除去したり、回収したりするのが大変面倒である。重合が終了したポリマー溶液をそのまま塗料や接着剤に使用する場合や、イオン重合以外は、工業的にはあまり行われない。

c、懸濁重合

モノマーを水中で強くかきまぜて分散（懸濁）させ、モノマーに可溶の開始剤（たとえば過酸化ベンゾイルなど）を加えて加熱しつつ重合する方法である。イオン重合や光重合には用いられない。通常分散したモノマー粒子（0.1～0.5 mm程度）を安定化させるために、分散剤としてポリビニルアルコールのような水溶性高分子が使用される。開始剤はモノマー油滴中に存在するので、重合は本質的に塊状重合と同じである。ただし重合熱はまわりの水によって除かれるので、温度の調節が容易である。生成ポリマーの平均分子量は大きくまた汙過などの簡単な操作によって、微粒子状にポリマーの得られることが特徴である。

d、乳化重合

セッケンのような乳化剤を水に溶かし、これに水に不溶または難溶性のモノマーを加えてかき混ぜながら、水溶性の開始剤を用いて重合させる方法である。この方法は、イオン重合や光重合には応用できない。

セッケンの水溶液はある濃度以上でミセルを形成しており、これにモノマーが加わるとミセル内部に可溶化してミセルはふくれあがる。いま、水相に溶解している開始剤が分解してラジカルを生成すると、これがミセル中のモノマー相に飛び込んで始めて重合が始まる。従って、上記 a - c の重合方法とは機構的にまったく異なる。重加熱はもちろん、まわりの水によって取

り除かれるので、重合速度や生成ポリマーの平均分子量は他の方法に比して最も大きくなる。

生成ポリマーは乳濁液（エマルジョン）またはラテックスとして得られるので、そのまま塗料あるいは接着剤として利用される場合が多い。これから固体の高分子を得るためには、塩析あるいは冷凍などの方法で乳濁を破壊して濾過により取り出される。このようにして得られた高分子は微粉状のものであるが、乳化剤や塩析剤などの不純物が含まれる欠点がある。

なお、それぞれの重合方法の比較を表-1にまとめる。付加重合の速度及び生成ポリマーの分子量並びに構造の規則性は、用いる重合条件によって表-2のごとく変化する。このような効果が目的の重合条件などを決める1つの要素となる。

表-1 塊状、溶液、乳化及び懸濁重合の比較

項目 \ 重合方法	塊 状 重 合	溶 液 重 合	乳 化 重 合	懸 濁 重 合
モノマー	制 限 な し	溶媒に可溶なモノマー	モノマーおよびそのポリマーが共に水に不溶	モノマーおよびそのポリマーが共に水に不溶
開始剤	モノマーに可溶	モノマーおよび溶媒に可溶	モノマーに不溶で水に可溶	モノマーに可溶で水に不溶
モノマー、開始剤以外の添加物	な し	モノマーおよびそのポリマーを溶かす溶媒	大量の水と乳化剤	大量の水と分散剤
重合系の攪拌	静置でも可能	静置でも可能	必 要 容 易	必 要 容 易
重合温度の調節	大	小	きわめて大	大
重合速度	大	小	きわめて大	大
生成ポリマーの分子量				
重合終了時のポリマーの形状	塊 状	高 粘 度 溶 液	ラ テ ッ ク ス 状	パール状、または微小粒子状に分散
ポリマーの単離	そのまま粉砕、または沈殿剤を添加して沈殿させて濾過	溶媒の留去、または沈殿剤を添加して沈殿させて濾過	塩析または凍結	加圧または減圧濾過
単離後のポリマー	塊 状	塊 状 ～ 粉 末	微 粉 状	微 粒 状

（大津、木下、“高分子合成の実験法”より）

表－２ 重合条件と重合過程に及ぼす効果の関係[※]

条 件	重 合 速 度	数平均分子量	ポリマーの規則性
重 合 温 度 { 上げる	大 き く な る	小 さ く な る	低 下 す る
{ 下げる	小 さ く な る	大 き く な る	増 大 す る
開 始 剤 濃 度 { 上げる	大 き く な る	小 さ く な る	むしろ低下する
{ 下げる	小 さ く な る	大 き く な る	むしろ増大する
モノマー濃度 { 上げる	大 き く な る	大 き く な る	むしろ増大する
{ 下げる	小 さ く な る	小 さ く な る	むしろ低下する
溶 媒 濃 度 { 上げる	小 さ く な る	小 さ く な る	むしろ低下する
{ 下げる	大 き く な る	大 き く な る	むしろ増大する
架橋モノマー、または 架橋剤を加える	大 き く な る 場 合 が多い	増大し、ついには ゲル化する	枝分れや橋かけ 構造となる

※ 定性的な関係を示すものと理解されたい

付加重合で生産されている高分子のうちの約 75 % はラジカル重合によって行われている。これは、ラジカル重合を行うモノマーの種類が多いこと、水を媒体に使用できること、比較的簡単な装置で再現性よく行えること、及び、重合反応性の予測や重合速度、分子量の調節が容易であることなどの理由のためである。

ラジカル重合は、表－３に示すような開始剤を加えて行われる。開始剤はそれぞれの重合を開始させるためのラジカルを発生させる能力（活性）によって最適使用温度範囲が決まっており、これを超える温度での使用は許されない。

一般に、開始剤は過酸化物質及びアゾ系化合物が主体で、これらは分解爆発物質であるので、貯蔵取扱いや重合開始剤としての使用に際しては、特に注意することは言うまでもない。

表－3 開始剤の最適使用温度

開始剤の分類	最適使用 温度範囲 (℃)	開始剤の分 解の活性化 エネルギー (kcal/mol)	開 始 剤 の 例
高温開始剤	> 100	33 ～ 45	クメンヒドロペルオキシド、 <i>m</i> -ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ <i>m</i> -ブチルペルオキシドなど
通常開始剤	30～100	26 ～ 33	過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリルなど
低温開始剤 (レドック) (ス開始剤)	－10～30	15 ～ 26	過酸化水素・第一鉄塩、過硫酸塩・酸性亜硫酸ナトリウム、クメンヒドロペルオキシド・第一鉄塩、過酸化ベンゾイル・ジメチルアニリンなど
極低温開始剤	< －10	< 15	過酸化物(過酸化水素、ヒドロペルオキシドなど)、有機金属アルキル(トリエチルアルミニウム、トリエチルホウ素、ジエチル亜鉛など) 酸素－有機金属アルキルなど

表－3に示した開始剤をその使用適正温度範囲を超えた温度で重合に使用することは暴走重合反応を引き起こす可能性が極めて大きい。また、このことは重合中に重合熱、又は、何らかの理由で温度が上昇したとき(表－2参照)にも起こり得ることに留意する必要がある。

先きに述べたように重合反応は発熱反応で進行するため、塊状重合では重合熱の放出が困難で、温度上昇(すなわち重合速度の増大)の原因となりやすい。

また、懸濁重合や乳化重合においても何らかの異常原因で実質的に塊状重合となる可能性がある。更に塊状及び溶液ラジカル重合においては重合の進行とともに重合系の粘度が増大し、そのため重合の停止反応が起こりにくくなり(拡散律速停止)、結果として重合速度が増大することになる。このような効果は、生成ポリマーが沈殿するような塊状重合で起こりやすい。

結論として、実施している重合反応とその特徴を十分に理解し、以上の

べた点に留意して行われるならば異常重合反応は起こりえない。しかし、何らかの原因でそれが崩れたときには、異常重合反応の起こる可能性が十分にあり、このような場合を想定して十二分の安全、防災対策指針をたてて行うべきであることは言うまでもない。また、同じ高分子製品も種々の反応条件で製造できるので、より安全な防災を考慮された重合方法への転換あるいは切替えも検討されるべきである。

Ⅲ 漏えいガス拡散濃度範囲の考察

(消防研究所 佐藤公雄)

1 集合箱エアリングラインからの拡散濃度範囲

空気より重いガスが、ノズルより鉛直下向きに放出されるとそのガスは、周囲の空気を巻き込み希釈され円錐状に拡がり下降する。そして固体表面に到達するとそこで、はねかえるようにわずかに上昇した後、その周囲を徐々に表面をはうように下降し、放射状に広がる。そして、衝突点近くから徐々に定常状態になる、この衝突点の周囲を放射状に広がる時もその流れに接している空気を巻き込み徐々にうすくなる。

ノズルから噴出したガスが地表面に衝突するまでの濃度分布を求める式はいくつかある。その代表的なものは、次に示す。

$$\frac{C_{xr}}{C_0} = k_1 \frac{D}{x} \left(\frac{\rho_{xo}}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[- \left(\frac{k_2 r}{x} \right)^2 \right] \dots\dots\dots ①$$

C_{xr} = 放出口から軸上の距離が x 、半径方向の距離が r の点における平均濃度

C_0 = 放出ガスの初濃度

D = 放出口の直径

x = 放出口からの下流方向の距離

ρ_{xo} = x における中心線上の平均ガス密度

ρ_0 = 放出ガスの密度

r = 中心軸からの半径方向の距離

k_1 = 放出口でのレイノルズ数に依存する係数でこの場合 5.3

k_2 = 放出流体と周囲流体の密度比に依存する係数でこの場合 9.0

地表に衝突した後のガスの濃度を推定する研究は、ほとんど行われていないため、水模型を用いた実験より求めた実験式を次に示す。

$$\frac{C(x,y)}{C_0} = 2.5 \frac{D}{x+H/4} \left(\frac{\rho_a}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ -1.1 \times 10^5 \left(\frac{y}{x+H/2} \right)^5 \right\} \dots\dots\dots ②$$

$C(x,y)$ = 放出軸から x 、地表面からの高さ y の点の定常状態でのガス濃度

H = 地表面からのノズルの高さ

y = 衝突点からの放射状方向の距離

なお、風のある場合は、風によりガスが希釈され、無風時よりも早く希釈拡散し安全側になるのでここでは、特に危険な無風と仮定し検討を行う。

2階屋上集合箱エアリングラインより噴出したガスの流出性状は、次のとおりとする。

流出ノズルの $D = 54.9$ (mm)

ガスの種類 = アクリロニトリルとスチレンの混合ガス

アクリロニトリル 92.61 (モル%)

スチレン 7.39 (モル%)

平均分子量 = 56.84 (g)

爆発限界濃度 = 2.66 ~ 15.0 (%)

流出ガス量 = 41.1, (Kg/min)

流出速度 = 148 (m/sec) ($T = 80^\circ\text{C}$ と仮定)

このポリマー工室2階屋上の状況は、図1に示すとおりであり、西側に軽量気泡コンクリートの壁があり、屋上面に衝突した後のガスは西側に広がることはできない。このため屋上面に衝突したガスは、その壁により反射すると仮定し、①、②式より求めた濃度分布図を図2に示す。

図2に示されるように、このエアリングラインより放出されたガスの爆発限界濃度範囲は、放出口より半径約1~7.3 (m)となる。この範囲は、屋上の広さからみると南北方向で屋上外となるが、屋上の周囲には高さ30 cmの胸壁(パラペット)があるため、拡散してきたガスが胸壁を越えるときには、空気の乱れにより濃度が薄められ、およそ $\frac{1}{2}$ の濃度になる。この結果、エアリングラインより放出されたガスの濃度は屋上外では爆発下限濃度値以下となり屋上以外で着火することはない。

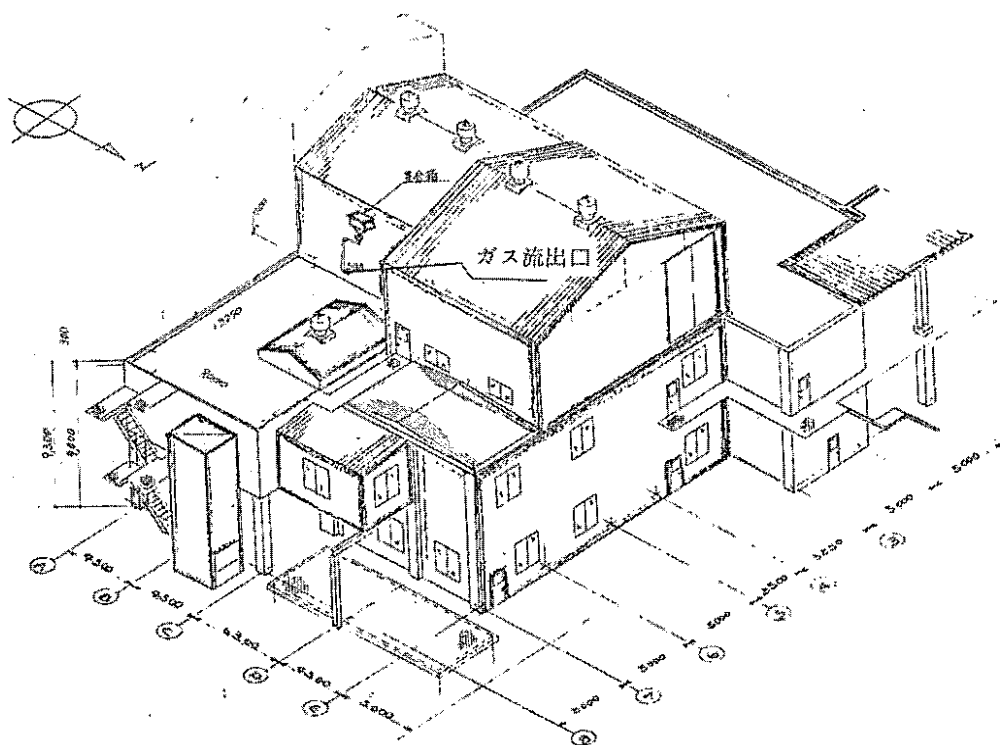


図 1 2階屋上漏えい箇所位置図

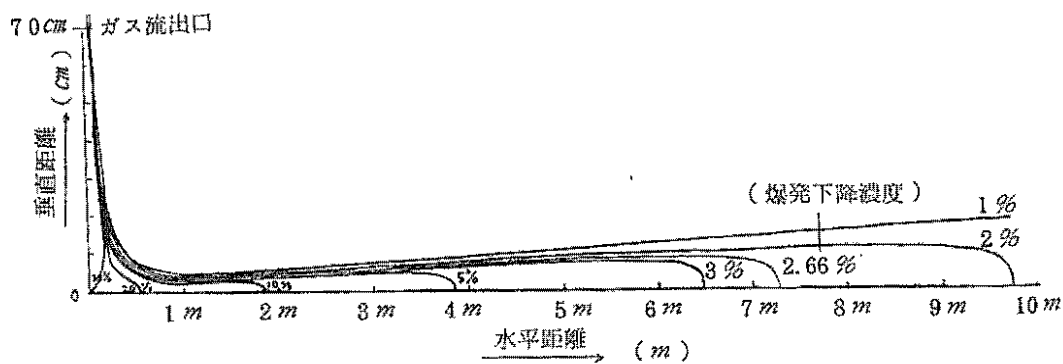


図2 ガス濃度分布予想図（定常時：約3分後以降）

参考文献

1. Long, V. D., Second Symposium on Chemical Hazards with Special Reference to Plant Design, 6, 1963 (日本語訳 難波桂芳他訳) 化学プロセスの災害防止 2、P 14, 1971 共立出版)
 2. 佐藤公雄、消防研究所報告 第43号, P 13, 1977
- ### 2 ポリマー工室内の拡散濃度範囲

密閉室内で空気より重いガスが漏えいすると、ガスは床上をはうように広がり、床面の濃度は、非常に高くなるが天井付近へはほとんどガスは拡散しない。このため水平方向に比べ鉛直方向の濃度勾配がはるかに大きくなる。この事故例のように上階で空気より重いガスが漏えいした場合、ガスは上階床面上をはうように広がり、もし階段部のような開口部があれば、そこより下階へ降下し、下階の床面上を広がる。

室内の鉛直方向の濃度分布は下階のように天井部からゆっくりとガスが降下してきた場合の方が、上階のように大量に噴出した場合より上下差が大きい。

またこの建物は一部窓等が開いていたことから空気の影響も考慮に入れねばならない。(これは北側の窓から白煙が出ていたことから明らかである。)

一般に窓等の開口部があれば室内の空気は乱され、鉛直方向の濃度勾配は小さくなる。特に2～3階は i) モノマーガスが多量に噴出・飛散したこと。

ii) 3階の床がエキスパンドメタルで吹き抜け状態となっていたこと。iii) 窓等が1部開口していたため室内の空気が乱れたこと。等から鉛直方向の濃度勾配が小さいスチレンとアクリロニトリルの混合気が充満していたと仮定しても大きな誤りはないであろう。また、1階北側のスレート隙間より白いガス(白霧)がでていたことから1階部分についてもガスが充満していたと考えられる。しかし、その鉛直方向の濃度勾配は上階よりも大きく濃度は小さいであろう。

次に目撃されている室内の白霧については、漏えいした高温蒸気が室内の空気と混じり合い、温度が降下し凝縮したものと考えられる。この凝縮したガスはアクリロニトリルと比べ蒸気圧の低いスチレンであろう。もし蒸発開始時アクリロニトリルが全量(1,236 Kg)蒸発したと仮定すると27℃で574 m³となりその半分以上が室外に流出しているので室内濃度は10%以下となりその

蒸気圧よりアクリロニトリルが凝縮するとは考えられない。

3 ポリマー工室北側屋外の拡散濃度範囲

ポリマー工室北側屋外に拡散していた白霧は前述のようにスチレンの液滴であると考えられる。

スチレンの蒸気圧は、27℃では約8.0 mmHg であるので白霧の境界のスチレン蒸気濃度は1.1%である。また、スチレンの爆発下限濃度は1.1%であり、アクリロニトリルのガスも存在することから白霧の境界のガス濃度は爆発下限濃度よりわずかに高い濃度であると考えられる。

それ故に、屋外に拡散したガスは、白霧の見えた付近よりわずかに広い範囲までが着火可能であったろうと推定される。

ダイセル化学工業(株) 堺工場

樹脂製造工場爆発火災事故調査報告書

昭和 58 年 8 月発行 (無断転載を禁ず)

編 集 堺市高石市消防組合 消防本部
総務部 企画課

発 行 堺市高石市消防組合 消防本部
堺市市之町西 1 丁 1 番 27 号
電 話 0722(38)6001(代)

