

# 危険物施設の保守・点検時の事故防止に係る検討報告書

平成26年7月

危険物保安技術協会

## 目 次

<b>第1章 検討の概要</b> . . . . .	<b>1</b>
1. 1 検討の目的 . . . . .	1
1. 2 検討事項及び検討フロー . . . . .	1
1. 2. 1 検討事項 . . . . .	1
1. 2. 2 検討フロー . . . . .	1
1. 3 検討体制 . . . . .	2
1. 4 検討経過 . . . . .	2
<b>第2章 多結晶シリコン製造工場に関する調査</b> . . . . .	<b>3</b>
2. 1 三菱マテリアル株式会社四日市工場爆発火災事故概要 . . . . .	3
2. 1. 1 事故の概要 . . . . .	3
2. 1. 2 製造工程の概要 . . . . .	4
2. 1. 3 水冷熱交換器の開放洗浄前に実施された準備作業 . . . . .	7
2. 1. 4 事故の発生状況 . . . . .	8
2. 1. 5 事故の原因 . . . . .	9
2. 1. 6 再発防止対策 . . . . .	10
2. 2 同様のプロセスを有する製造工場へのヒアリング等調査 . . . . .	13
2. 2. 1 ヒアリング等調査の実施について . . . . .	13
2. 2. 2 ヒアリング等調査の実施結果について . . . . .	13
2. 3 安全対策等の整理 . . . . .	20
<b>第3章 他業種における類似する事故事例の調査</b> . . . . .	<b>21</b>
3. 1 文献等調査 . . . . .	21
3. 2 安全対策等の整理 . . . . .	24
<b>第4章 事故事例を踏まえた危険物施設の保守・点検時の安全対策等に関するガイドライン</b> . . . . .	<b>26</b>
4. 1 クロロシランポリマー類等が堆積する可能性がある危険物施設等における保守・点検時の安全対策等 . . . . .	26
4. 2 類似の危険性のある物質を取り扱う危険物施設等における保守・点検時の安全対策等 . . . . .	27
参考資料 三菱マテリアル株式会社四日市工場高純度多結晶シリコン製造施設爆発火災事故調査報告書 . . . . .	28

## 第1章 検討の概要

### 1. 1 検討の目的

三菱マテリアル株式会社四日市工場において、危険物施設に用いられていた熱交換器に付着した物質の除去・洗浄作業中に、爆発火災事故が発生したことを踏まえ、同種の危険性を有する業態を抽出及び検討し、講ずべき安全方策について取りまとめることを目的とする。

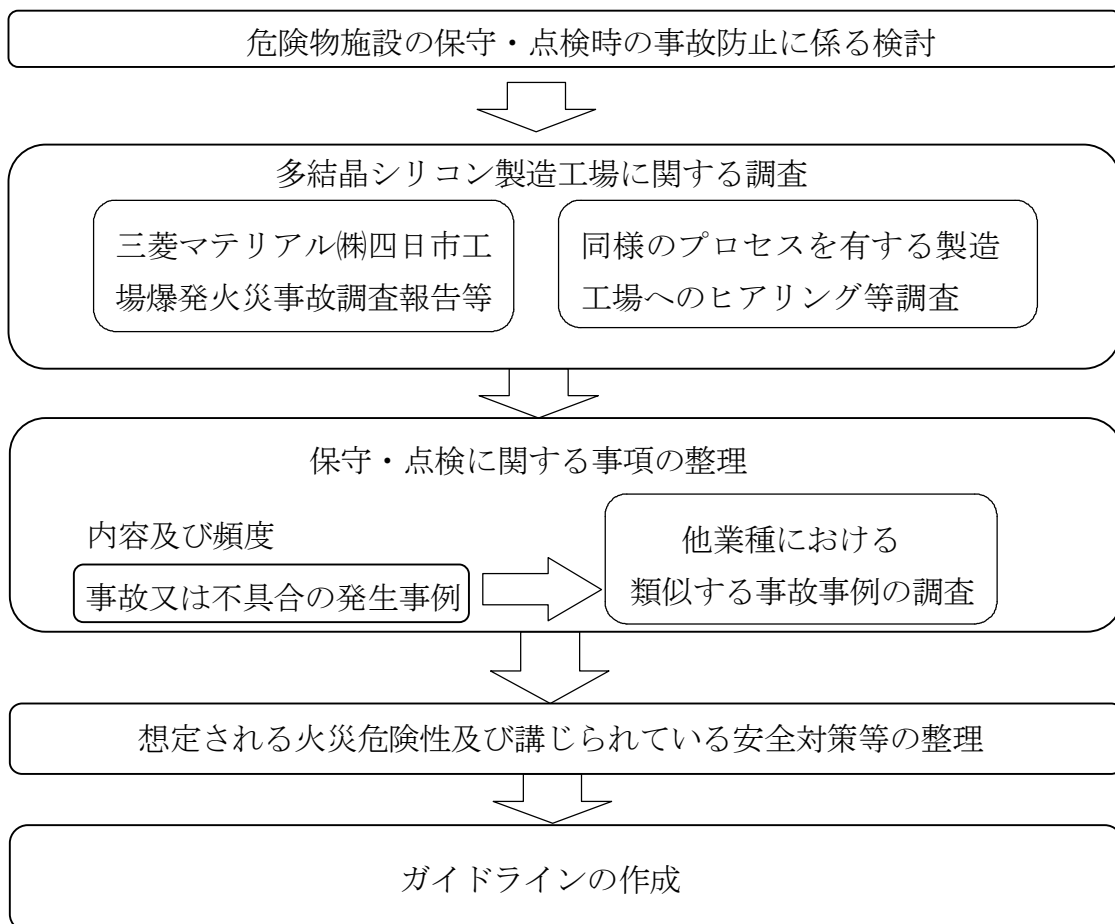
### 1. 2 検討事項及び検討フロー

#### 1. 2. 1 検討事項

- (1) 熱交換器等の保守・点検の実態の整理
- (2) 熱交換器等に火災危険を有する不純物が付着する業態の抽出
- (3) (2)の業態で想定される火災危険性及び講じられている安全対策等の整理
- (4) (1)から(3)までを踏まえたガイドラインの作成

#### 1. 2. 2 検討フロー

次に示す検討フローに基づき、調査検討を実施した。



### 1. 3 検討体制

危険物保安技術協会内に「危険物施設の保守・点検時の事故防止に係る検討会」を設置して、検討を行った。検討会の構成は以下のとおりである。（順不同、敬称略）

委員長	田村 昌三	東京大学名誉教授
委員	大谷 英雄	横浜国立大学大学院環境情報研究院教授
委員	塚目 孝裕	消防庁消防大学校消防研究センター技術研究部特殊災害研究室長
委員	鈴木 康幸	消防庁危険物保安室長
委員	白石 暢彦	消防庁特殊災害室長
委員	高橋 俊勝	川崎市消防局予防部危険物課長
委員	市川 芳隆	四日市市消防本部予防保安課長
委員	井澤 淳二	周南市消防本部危険物保安課長
委員	春山 豊	一般社団法人日本化学工業協会常務理事
委員	織山 純	一般社団法人新金属協会専務理事
委員	佐藤 信義	公益社団法人日本プラントメンテナンス協会技術委員会委員・装置産業設備管理研究委員長
委員	宮原 弘法	三菱マテリアル株式会社電子材料事業カンパニープレジデント補佐
委員	長島 悦朗	株式会社トクヤマCSR推進室RC推進グループリーダー
委員	西川 恒明	株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ常務取締役
委員	西藤 正明	エム・セテック株式会社製造本部相馬工場環境安全部環境安全課長
委員	川田 等	危険物保安技術協会企画部長
委員	伊藤 英男	危険物保安技術協会事故防止調査研修センター長
事務局	和田 正彦	危険物保安技術協会企画部
	時岡 宏彰	危険物保安技術協会事故防止調査研修センター
	大澤 啓之	危険物保安技術協会企画部
	平野 修弘	危険物保安技術協会企画部（H26. 4. 1～）
	（秋元 学	危険物保安技術協会企画部（～H26. 3. 31））

### 1. 4 検討経過

本検討会の開催過程は、次のとおりである。

- 第1回 平成26年1月28日
- 第2回 平成26年3月27日
- 第3回 平成26年6月20日

## 第2章 多結晶シリコン製造工場に関する調査

### 2. 1 三菱マテリアル株式会社四日市工場爆発火災事故概要

本節では、本年1月に発生した三菱マテリアル株式会社四日市工場爆発火災事故の内容について、本検討会での基礎資料となるよう報道発表資料等をもとに、その概要について取りまとめたものを示す。

なお、事故の詳細及び検証データ等については、当該事故に関する事故調査委員会が平成26年6月12日に公表した「三菱マテリアル株式会社四日市工場高純度多結晶シリコン製造施設爆発火災事故調査報告書」を参考資料として添付しているのので、そちらを参照されたい。

#### 2. 1. 1 事故の概要

平成26年1月9日14時5分頃、三菱マテリアル株式会社四日市工場において、高純度多結晶シリコン製造施設の工程内にある第6水素精製設備から取り外した水冷熱交換器の内部洗浄作業のため、当該熱交換器の上部チャンネルカバーを開放したところ爆発火災が発生し、死傷者を伴う事故に至った。

##### (1) 発生場所及び発災設備

###### ア 発生場所

三重県四日市市三田町5番地 三菱マテリアル株式会社四日市工場第1プラント

###### イ 発災設備

高純度多結晶シリコン製造施設第6水素精製設備水冷熱交換器

##### (2) 発生日時

平成26年1月9日（木）14時05分頃

##### (3) 被害状況

発災時の爆発火災の影響による人的及び物的被害は、爆発時の水冷熱交換器上部チャンネルカバーの飛翔衝突、爆発時の爆風、火球及び火炎、並びに熱風等によるものである。人的被害状況及び物的被害状況を表2. 1. 1及び表2. 1. 2に示す。

表2. 1. 1 人的被害状況

	三菱マテリアル従業員	協力会社従業員	合計
死者	3名	2名	5名
負傷者	10名	3名	13名
重症	1名	0名	1名
中等症	2名	0名	2名
軽症	7名	3名	10名
合計			18名

表 2. 1. 2 物的被害状況

被害機器等	被害箇所（要因）
水冷熱交換器	本体外筒下部側の変形（要因不特定）
	上部チャンネルカバーの変形（爆発時の飛翔による衝突）
投光機	損壊（上部チャンネルカバー飛翔時の衝突）
洗浄作業場周辺	配管ラック柱の変形（上部チャンネルカバー飛翔時の衝突）
	蒸留設備配管類及び配管保温カバーの変形（投光機の衝突）
	建屋、窓ガラス及びスレート壁の破損（爆風）
その他	水冷熱交換器開放作業中のクレーン車の窓ガラス破損（爆風）
	洗浄作業場囲い用樹脂製シートの燃焼

## 2. 1. 2 製造工程の概要

### (1) 高純度多結晶シリコン製造工程の概要

高純度多結晶シリコンは、半導体ウェハの素材として使用されている。シリコン以外の不純物が少なく、超高純度（99.999999999%）であることが最大の特徴である。高純度多結晶シリコン製造工程は、以下の工程からなる。また、製造工程概略図を図2.1.1に示す。

#### ア 塩化工程

金属シリコンと塩化水素を塩化炉で反応させ、トリクロロシラン（ $\text{SiHCl}_3$ ）を主成分とするクロロシラン類を生成する工程。

#### イ 蒸留工程

蒸留設備により、塩化工程で生成されたトリクロロシランを主成分とするクロロシラン類及び水素精製工程で回収されたクロロシラン類から、トリクロロシラン以外のクロロシラン類及び不純物を分離し、高純度のトリクロロシランを反応工程に送る工程。

#### ウ 反応工程

高純度のトリクロロシランと水素を反応炉に導入し、高温下で多結晶シリコンを析出する工程。

#### エ 加工・仕上工程

反応炉から取り出した多結晶シリコンを、客先仕様に合わせた製品に加工する工程。

#### オ 水素精製工程

反応炉から排出されるプロセスガスには、未反応のトリクロロシランや水素、副生成物であるクロロシラン類等が含まれる。これら水素及びクロロシラン類を分離、回収の上、水素を精製して再び反応工程に供給し、また、クロロシラン類を蒸留工程に供給するための工程。

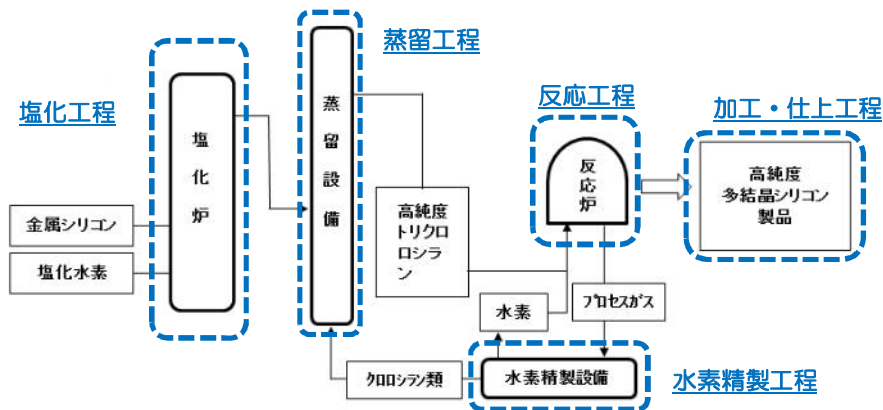


図 2. 1. 1 高純度多結晶シリコン製造工程概略図

(2) 水素精製工程の概要

水素精製工程は、(1)で述べたとおり、反応炉から排出されるプロセスガスを処理する工程で、凝縮系と精製系の2段階のプロセスに分けられる。

ア 凝縮系

反応炉から排出されるプロセスガスに含まれるクロロシラン類（トリクロロシラン、四塩化ケイ素等）を、複数の熱交換器を使用して段階的に冷却し、凝縮（液化）する。この凝縮液は、タンクに回収された後、さらに蒸留工程で精製され再利用される。水素精製工程凝縮系を主体とした概略図を図 2. 1. 2 に示す。

今回事故が発生した水冷熱交換器は、この凝縮系の装置であり、洗浄整備のため工程から完全に切り離された状態であった。水冷熱交換器のラインは複数あり、その取り外し時には他のラインに切り替えており、操業は継続していた。

イ 精製系

凝縮系で処理されたプロセスガスから、塩化水素などを分離・回収し、水素は高純度に精製され、反応工程で再利用される。

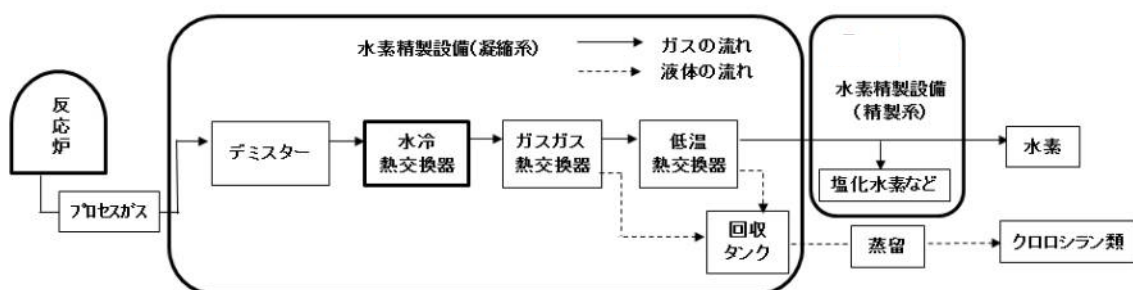


図 2. 1. 2 水素精製工程凝縮系を主体とした概略図

(3) 水冷熱交換器の構造

事故が発生した水冷熱交換器は、多管式熱交換器と呼ばれる設備で、円筒直管の胴体の内部に、多数の伝熱管を配置した構造である。反応炉から排出されたプロセスガスは伝熱管内を通過し、冷媒となる冷却水は伝熱管の外側をプロセスガスの流れに逆行する方向に流される。これらの伝熱管を介して、反応炉から排出されたプロセスガスが冷却される。水冷熱交換器の仕様等を表 2. 1. 3 に、水冷熱交換器の構造概略図を図 2. 1. 3 にそれぞれ示す。

表 2. 1. 3 水冷熱交換器の仕様等

名称	第 6 水素精製設備 水冷熱交換器	
機器番号	BH-HE-611	
形式	円筒縦型多管式	
伝熱面積	101 m <sup>2</sup> (内径基準)	
重量	4,800 kg (空)、6,300 kg (運転)	
材質	胴	ステンレス鋼 (SUS304)
	チャンネルカバー	ステンレス鋼 (SUS304)
	伝熱管	ステンレス鋼 (SUS316L TB-S)
	管板	ステンレス鋼 (SUS316L)
外形寸法	全長	5,996 mm (ノズル含まず)
	直径	912 mm (ノズル含まず)
伝熱管	外径	34 mm
	内径	28.2 mm
	長さ	4,000 mm
	本数	293 本

水冷熱交換器は、操業時には高純度多結晶シリコン製造工程の水素精製工程ラインに組み込まれ、反応炉から排出されたプロセスガスを冷却する設備である。稼働中に伝熱管内壁にクロロシランポリマー類が付着し、流路が縮小することにより機能低下を招くことがある。そのため、予備となる熱交換器を配置しており、流路縮小による流量低下を監視し、機能が低下した場合、予備熱交換器に切り替え、製造ラインから取り外し、洗浄を行うこととしていた。

ここで、クロロシランポリマー類とは、シリコン原子 2 個以上が結合しているクロロシランポリマー及びそれらの混合物を称している。多結晶シリコンの原料であるトリクロロシランは、高温条件下で 2 価のシリレン (SiCl<sub>2</sub> 又は SiHCl) を生成し、この化学種が自身または原料と重合してクロロシランポリマー類が生成される。



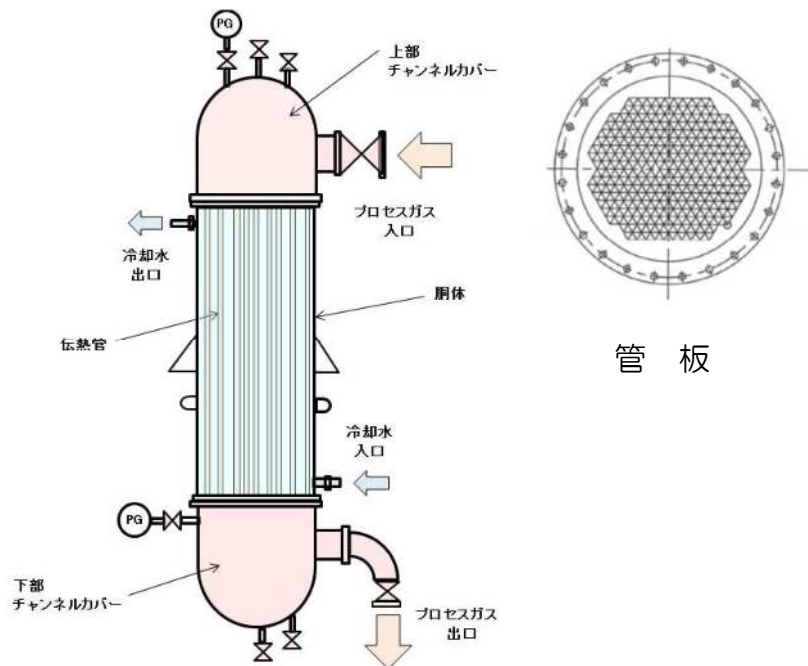


図2. 1. 3 水冷熱交換器の構造概略図

### 2. 1. 3 水冷熱交換器の開放洗浄前に実施された準備作業

当該水冷熱交換器は整備を行うため、平成25年11月26日に使用を停止した。その後、冷却水が抜かれ、プロセスガスを除去するためのドライ窒素置換作業を実施した後、11月27日に製造ラインから切り離され、搬出された。

取り外した水冷熱交換器は、工場内の所定の洗浄作業場に持っていく前段階の仮置き場に据え置き、表2. 1. 4に示すとおり開放洗浄前の準備作業が実施された。

表2. 1. 4 開放洗浄前の準備作業

処理内容	内容
1. ドライ窒素ブロー処理	平成25年11月28日、29日及び12月2日、水冷熱交換器のプロセスガス側にドライ窒素を流した。水冷熱交換器から排出されるガスは、水槽に張った水中を通過し、ガス除害設備（以下「スクラバー」という。）で水酸化ナトリウムによる中和処理を行い、無害化して大気に放出した。
2. 加湿窒素ブロー処理	平成25年12月3日から27日までの休日を除く20日間、それぞれ9時頃から17時頃までの約8時間、水冷熱交換器のプロセスガス側に加湿窒素を流した。排出されるガスは、ドライ窒素ブロー処理と同様に、

	スクラバーで水酸化ナトリウムによる中和処理を行い、無害化して大気に放出した。
3. ドライ窒素ブロー処理	平成26年1月6日から8日までの3日間、水冷熱交換器のプロセスガス側にドライ窒素を流した。水冷熱交換器から排出されるガスは、水槽に張った水中を通過し、スクラバーで水酸化ナトリウムによる中和処理を行い、無害化して大気に放出した。

## 2. 1. 4 事故の発生状況

爆発火災事故に至る経緯については表2. 1. 5に示すとおりである。

表2. 1. 5 爆発火災事故に至る経緯

日時	作業内容等
平成25年 11月27日	当該熱交換器を水素精製設備から切り離し、所定の仮置き場へ据え置いた。
平成25年 11月28日から12月2日まで	延べ3日間にわたりドライ窒素ブロー処理を実施した。
平成25年 12月3日から27日まで	20日間（休日を除く。）にわたり加湿窒素ブロー処理を実施した。
平成26年 1月6日から8日まで	3日間にわたりドライ窒素ブロー処理を実施した。
平成26年 1月9日 7時30分から11時まで	当該熱交換器を洗浄作業場へ移動し、ドライ窒素ブローを実施した。
平成26年 1月9日 11時から12時40分まで	下部チャンネルカバーを開放して洗浄を実施した。
平成26年 1月9日 13時40分から	上部チャンネルカバーの開放作業を開始した。
平成26年 1月9日 14時05分	上部チャンネルカバーを開放して数秒後に爆発火災が発生した。

## 2. 1. 5 事故の原因

### (1) 事故の直接原因

熱交換器の爆発火災の直接原因は次のとおり特定された。

ア クロロシランポリマー類の低温での加水分解により、爆発威力が大きく爆発感度が高い物質が生成された。

イ クロロシランポリマー類の加水分解生成物が、乾燥状態で爆発威力及び爆発感度が増し、熱交換器のチャンネルカバー開放時に、何らかの衝撃が発火源となり発火・爆発に至った。

ウ クロロシランポリマー類の加水分解生成物の発火・爆発危険性や、その生成過程及びクロロシランポリマー類の適正な加湿処理条件について、十分、かつ、正確な公知の科学的情報が無いこともあり、適切な安全対策について十分検討することができなかった。

また、人的被害の直接原因として、発火・爆発に伴うチャンネルカバーの飛翔、爆風、並びに火災等により、作業者に被害が及び、また、作業の見学、実習を目的とした非作業者が存在したことが被害規模を拡大させた。

### (2) 間接要因

#### ア リスクアセスメント

直接原因物質であるクロロシランポリマー類の加水分解生成物の、発火・爆発危険性に関する知見が不足していたことから、管理上の問題点として、クロロシランポリマー類に関するリスクアセスメントが不十分であったことが挙げられる。

#### イ 熱交換器の安全管理

当該熱交換器内には、クロロシランポリマー類の堆積による閉塞は無かったことを確認しているため、事故との因果関係は認められないが、熱交換器の管理方法について改善が必要である。

#### ウ 作業標準類

直接原因物質に関する知見が不足していたことの結果として、作業標準類にその発火・爆発危険性が十分に反映されていなかった。また、記載内容について、「客観性・具体性が欠ける。」並びに「作業者の経験則に依存するものがある。」といった不備が認められた。

#### エ 教育等

直接原因物質に関する知見が不足していたことの結果として、教育等においてもその発火・爆発危険性が十分に反映されていなかった。また、作業者への教育やルール順守状況の確認等に不十分な点があった。

## 2. 1. 6 再発防止対策

### (1) 熱交換器整備作業における発災に対する再発防止対策

#### ア 熱交換器の開放及び洗浄方法

具体的な熱交換器の開放及び洗浄方法は表 2. 1. 6 に示すとおりである。

表 2. 1. 6 熱交換器の開放及び洗浄方法

順番	内容
1	クロロシランポリマー類の量を計量し、加水分解処理時間や発生ガス量を算定する。不活性ガス封入による安全な状態で整備場へ搬送し、据え置き、必要な配管等の接続を行う。
2	熱交換器内を満水状態にしながらか加水分解を進める。満水後、加水分解時の水温は約 40℃に保ち、適切なデータを計測・監視し、pH測定値及び水素濃度から加水分解の終了点を判断する。
3	チャンネルカバーの開放は遠隔操作により行う。
4	熱交換器内のクロロシランポリマー類の加水分解生成物を、高圧水で洗い流し、湿潤状態のまま排水ピットに排出する。
5	排水ピットでは、上澄み部分は既設の排水処理設備で中和処理し、外部へ排出する。残渣については、酸性を維持した状態で、粉碎・微細化した上で中和処理し、安全化された状態で産業廃棄物として排出する。

#### イ 熱交換器の開放及び洗浄施設

開放・洗浄作業の安全性を確保するため、次の機能を有した専用施設を新たに設置する。

- (ア) 万が一の爆発に備えて防護壁を設置する。
- (イ) チャンネルカバーの開放は遠隔で行えるようにする。
- (ウ) 安全に排ガス処理が出来るようにする。
- (エ) 加水分解の温度制御及び監視が出来るようにする。

### (2) 安全管理の強化

工場の安全性を高めるためのリスク低減対策として、安全管理の強化に関する提言を行った。

#### ア ハザード抽出とリスクアセスメントによるリスクの低減化

- (ア) フォルトツリー解析（以下「FTA解析」という。）によるハザード要因のチェックリスト作成と対応

FTA解析で洗い出したすべてのハザード要因について、具体的な実施項目、実施時期及び進捗状況を記載したチェックリストを作成し、適切な対策が講じられていることを確認する。

(イ) 物質、設備及び作業のリスクアセスメントの実施

物質に関する新たな知見が得られた場合や、設備に変更等があった場合には、リスクアセスメントを実施し、作業の安全性が確保できるよう反映する。また、これらリスクアセスメントは協力会社とも連携して行う。

(ウ) 類似危険物質の取り扱いに関わる残存リスクの低減

過去の災害やヒヤリハット等の事例を解析し、原因物質であるクロロシランポリマー類を取り扱う工程を抽出する。今回の調査により得られた新たな知見を基にリスクアセスメントを再度実施し、そのリスク低減策を今後とも継続的に実施していく。なお、製造ラインには、直接原因物質が今回の事故と同じ条件・状態となる工程は存在しないことを確認した。

イ 安全衛生マニュアル体系、作業標準類の改善

(ア) 作業標準類の必須記載事項

明確な判断基準の記載がない、経験則等に依存する等の不備を改善するため、作業標準類への記載事項及び留意点等を定めた規程を新たに制定する。

(イ) 危険の大きさ（影響度）による作業標準類のレベル分け及びリスクアセスメント手順の見直し

危険の大きさ（影響度）が大きい作業については、リスク対応の優先度を低く判定したものであっても、リスクアセスメントを再度実施し、現状の設備、作業、管理の面から安全性を再確認する。具体的には、危険の大きさ（影響度）により作業標準類のレベル分けを行い、これに応じて審査・承認権限者に重みづけをする。

(ウ) 作業標準類の総点検

危険の大きさ（影響度）のレベルが高い順から、順次、作業標準類の総点検を実施し、作業者に教育の上、遵守徹底させる。また、作業標準類の見直しについては、第三者による確認を受け、必要に応じて再度見直しを行う。

(エ) 安全管理者の職務

危険作業時等における安全管理者の職務内容や選解任日を明確化し、責任を明確にする。

(オ) ヒヤリハット等のフォローアップ

ヒヤリハット報告活動の活性化を推進するとともに、安全衛生委員会ではヒヤリハット事例等の報告だけでなく、対策の実施状況のフォローアップも実施する。

(カ) 是正措置のフォローアップ体制

今後、重大な事故災害については、是正措置内容の実施状況等を継続的にフォローアップする。

ウ 再教育

安全管理に係る諸対策を周知徹底し、安全作業の確実な実施を担保するため、社

員だけでなく協力会社社員への安全教育を継続的に実施する。

エ PDCAによる継続的安全管理の強化

三菱マテリアル株式会社本社が積極的に関与した安全衛生マネジメントシステムを構築し、図2. 1. 4に示すとおり、PDCAサイクルを回すことにより継続的な改善につなげる。

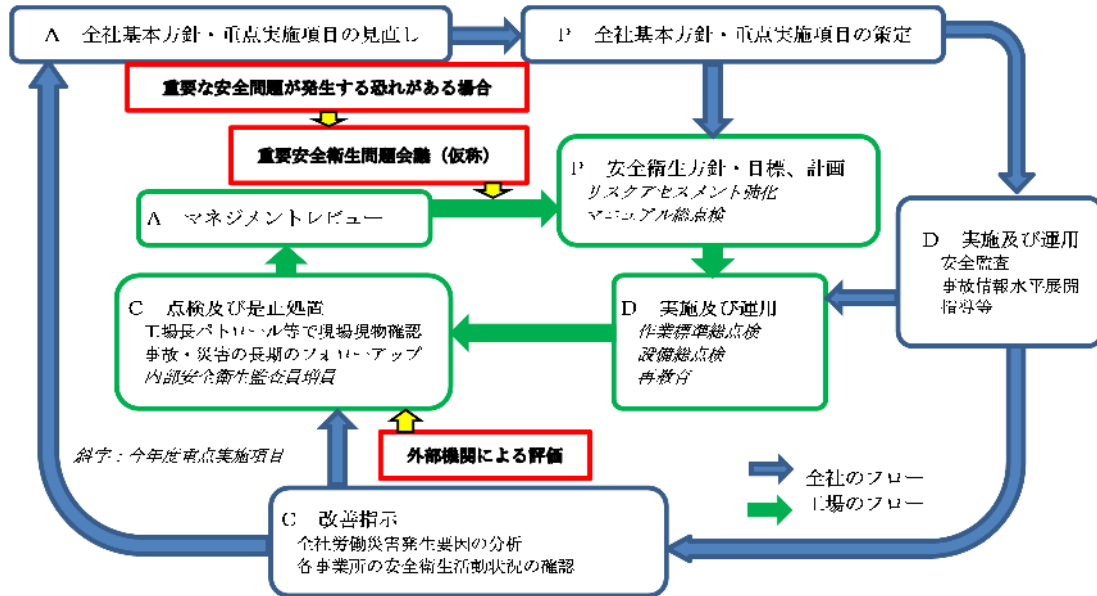


図2. 1. 4 安全衛生マネジメントシステムによる継続的改善

## 2. 2 同様のプロセスを有する製造工場へのヒアリング等調査

### 2. 2. 1 ヒアリング等調査の実施について

国内の多結晶シリコン製造3事業所（事故又は不具合の発生事例については、三菱マテリアル株式会社四日市工場を含む4事業所。）に対して、製造施設の保守・点検に関する内容についてヒアリング等の実態調査を実施した。調査内容を、表2. 2. 1に示す。

表2. 2. 1 ヒアリング等調査内容

調査内容
プロセスフローについて
構成機器について
反応に関係のある物質について
保守・点検の内容及び頻度について
事故又は不具合の発生事例について
その他の機器の保守・点検に関する事項について

### 2. 2. 2 ヒアリング等調査の実施結果について

#### (1) プロセスフローについて

トリクロロシランから多結晶シリコンを製造するプロセスについては、図2. 2. 1に示すとおりであるが、クロロシランを他社から購入するケースなどもあり、各工程において反応に使用する化学物質についても事業所ごとに若干の違いがみられた。

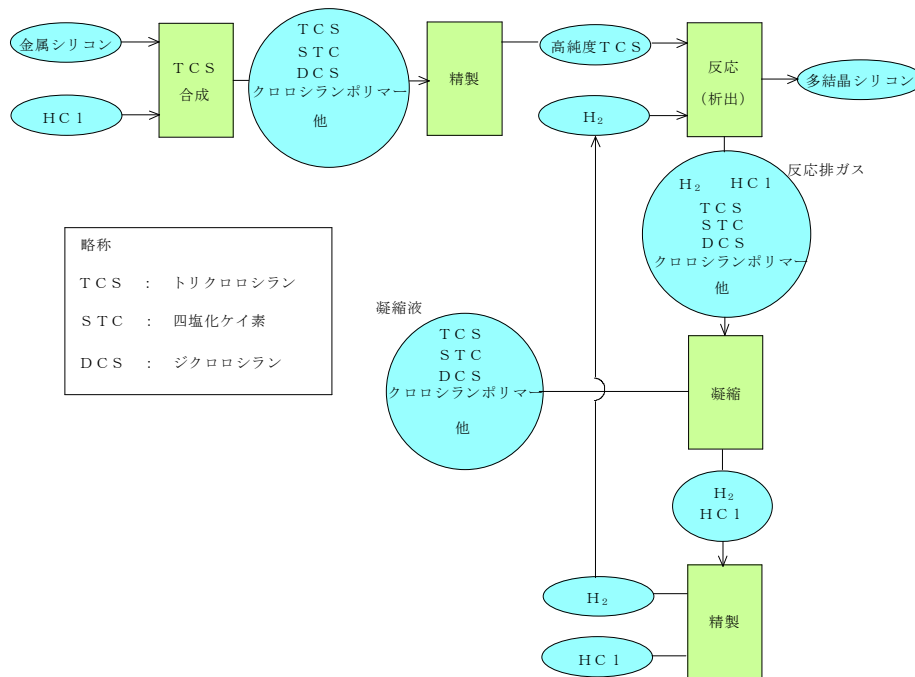


図2. 2. 1 多結晶シリコン製造のプロセスフロー（例）

(2) 構成機器について

多結晶シリコンの製造に使用される主要な機器については、製造工程に応じて各事業所とも概ね類似した構成内容であった。代表的な機器は以下のとおりである。

ア 塩化（転化）炉

金属シリコンに塩素系ガスなどを反応させることにより、トリクロロシランを合成するための機器。トリクロロシランの合成には、金属シリコンに塩化水素と水素を反応させる方法や、四塩化ケイ素と水素を反応させる方法などがある。

イ 蒸留設備

合成したトリクロロシランや回収したガスを、精密蒸留し、高純度化するための機器。分離された他の成分は、製品として出荷される。

ウ 反応炉

高温下（芯線で約1,000℃）で、高純度トリクロロシランを水素ガスにより還元し、半導体等の材料となる多結晶シリコン（ロッド）を析出するための機器である。

エ 回収設備

多結晶シリコン析出の過程において発生した中間副生物（化学反応により生成する物質）や、未反応のトリクロロシランガスを回収し、熱交換器で冷却するなどの工程により分離した成分を各設備で循環・再利用するための機器。回収工程は、前半の未反応トリクロロシランガスを凝縮して液化する工程（凝縮系）と、後半の液化しない成分から不純物を取り除き、水素や塩化水素を回収する工程（精製系）に分けることができる。

オ 貯留設備

原料や製造の過程で生成された化学物質等を、一時貯蔵するための機器である。

(3) 反応に関係のある物質について

金属シリコンから多結晶シリコンを製造する過程において、使用する原料（事業所により一部異なる。）及び確認できる中間副生物については、以下のとおりであり、事業所により若干の差異があった。

ア 原料関係

(ア) トリクロロシラン（別名：三塩化シラン、化学式： $\text{SiHCl}_3$ ）

無色の液体で、消防法上の危険物（第三類）に該当する。高温で熱分解を起こして単体ケイ素に変わる性質から、半導体工業において高純度ケイ素の主原料として利用される。水と触れると激しく反応して、シリコンのポリマー及び塩化水素となる。反応性が高く入手が容易であることから、有機ケイ素化合物の原料ともされる。工業的には、塩化水素のガスを300℃でケイ素の粉末に吹き付けて製造し、トリクロロシランとともに水素が生じる。適切に設計された反応装置では、80%から90%の収率でトリクロロシランが得られる。主な副生物は四塩化ケイ素（ $\text{SiCl}_4$ ）、六塩化二ケイ素（ $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ）、ジクロロシラン（ $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ）であり、トリクロロシランは蒸留により取り出される。この逆反応により高純度の単体ケイ素が得られる。トリクロロシランの性質及び反応式を表2.2に示す。



表 2. 2. 2 トリクロロシランの性質及び反応式

性質	沸点 (大気圧下)	31. 8℃
	融点	-126. 6℃
	比重 (液体)	1. 34
反応式	還元反応	$\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 3\text{HCl}$
	熱分解反応	$4\text{SiHCl}_3 \rightarrow \text{Si} + 3\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2$

(イ) 四塩化ケイ素 (別名：テトラクロロシラン、化学式： $\text{SiCl}_4$ )

無色、刺激臭のある液体で、水と激しく反応するが、消防法上の危険物には該当しない。ケイ素と塩素、又は塩化水素を加熱するか、ケイ化カルシウムなどを塩素化することによって製造される。高純度の金属ケイ素の製造にも使われる。多結晶シリコンの反応で生成する副生成物である。四塩化ケイ素の性質及び反応式を表 2. 2. 3 に示す。

表 2. 2. 3 四塩化ケイ素の性質及び反応式

性質	沸点 (大気圧下)	57. 6℃
	融点	-70℃
反応式	熱分解反応	$4\text{SiHCl}_3 \rightarrow \text{Si} + 3\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2$

(ウ) 水素 (化学式： $\text{H}_2$ )

無色、無臭の気体。最も軽い気体であり、拡散速度が大きく、燃焼時の伝搬速度も大きい。光がある状態では塩素と激しい反応を起こす。水素の性質及び爆発範囲を表 2. 2. 4 に示す。

表 2. 2. 4 水素の性質及び爆発範囲

性質	沸点 (大気圧下)	-252. 7℃
	融点	-259. 1℃
	比重 (気体)	0. 069
爆発範囲		4. 0～75. 0vol%

(エ) 塩化水素 (化学式： $\text{HCl}$ )

常温常圧で無色、刺激臭のある気体で、有毒である。水によく溶け、水溶液は強酸性の塩酸である。塩酸は塩化水素酸ともよばれている。水溶液中では、ほぼ完全に正負のイオンに電離しており、水素よりもイオン化傾向の大きい金属と反応して水素を発生する。塩化水素の性質を表 2. 2. 5 に示す。

表 2. 2. 5 塩化水素の性質

性質	沸点	-85℃
	融点	-114℃

## イ 中間副生物

### (7) ジクロロシラン (別名：二塩化シラン、化学式：SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

無色、無臭の気体で、水と激しく反応し、塩化水素を発生し塩酸となる。多結晶シリコンの反応で生成する副生成物である。ジクロロシランの性質及び爆発範囲を表2.2.6に示す。

表2.2.6 ジクロロシランの性質及び爆発範囲

性質	沸点 (大気圧下)	8.2℃
	融点	-122.0℃
	比重 (気体)	3.52
爆発範囲		4.1～98.8vol%

### (イ) クロロシランポリマー類

トリクロロシラン合成又は多結晶シリコンの析出の際に生成される副生成物であり、シリコン原子2個以上が結合している分子の化合物、又は、これらが何種類か混在したものの総称である。その組成は、回収される工程によって大きく異なり、性状を特定することは難しい。

## (4) 保守・点検の内容及び頻度について

主にプロセスフロー中の反応排ガスの凝縮又は冷却のために設置されている熱交換器を対象として、保守・点検の内容及び頻度について調査した。

### ア 熱交換器の構造

3事業所ともに多管式熱交換器であり、形状としては縦置型と横置型の2つに大別される。

冷却方式としては、「シェル内に冷媒を流して、チューブ内にシランガス類を流すことにより熱エネルギーを交換するタイプ」と、「チューブ内に冷媒を流して、シェル内にシランガス類を流すタイプ」の2種類が存在する。

## イ 開放・洗浄周期

熱交換器の開放・洗浄作業を行う目安についてはそれぞれ異なっていた。各事業所における機器開放に関する判断要素については、以下のとおりである。

(7) 過去の経過を踏まえて、機器の冷却能力 (総括伝熱係数) を測定し、2年から3年までの周期で開放する。

(イ) 配管の自浄作用により固着物は生成しにくい構造であるが、高圧ガス保安法の設備に該当するため、3年に1回の周期で開放する。

(ウ) 過去の経過などから、内部に固着物が生成しにくい構造であるため、定期的に開放する対象としては捉えていないが、機器の温度や圧力等は常時監視しており、状況によっては開放する。

## ウ 熱交換器と配管との縁切り

実際に熱交換器と配管の縁切り作業を実施している事業所については、概ね同様の方法により作業を実施していた。

作業の流れとしては、「液抜き→系内窒素置換→脱圧→バルブ閉止→切り離し→

閉止板取り付け」という一連の工程が一般的な方法である。窒素置換作業の一例としては、100kPaの圧力で窒素置換し、水素濃度を爆発下限界の20%以下まで繰り返し（10回程度）置換を行う方法などが挙げられる。

また、定期的に熱交換器を取り外さない事業所についても、熱交換器や反応炉の排気側配管部などの、生成物が固着しやすい部位については、定期的に四塩化ケイ素やアルカリ性薬品による洗浄を行っている。

エ 開放作業前における付着物の安定化（失活）対策

付着物を安定化させる方法については、事業所によりそれぞれ対処法が異なり、その対策は以下のとおりであった。

- (ア) 窒素パージ→機器内充水（約3回）→温水充水（約2回）→充水（約1回）  
（※各工程は、水素ガス濃度及びpH測定の値が、基準値以下になるまで繰り返し実施する。）
- (イ) ドライ窒素置換→加湿窒素置換→水分滴下→機器内充水  
（※各工程は、水素ガス濃度及びpH測定の値が、基準値以下になるまで繰り返し実施する。）
- (ウ) ドライ窒素置換→ジェット洗浄又はドライ窒素置換→アルカリ性薬品により少量ずつ中和  
（※水素ガス濃度及びpH測定の値が、基準値以下になるまで実施する。）

オ 開放・洗浄場所

開放・洗浄作業を実施する場所については、各事業所ともに化学物質を洗浄するための専用の洗浄作業場を設けているが、なかには熱交換器を取り外さずにプラント上で洗浄作業を実施して、付着物の安定化後に開放する方法を採用する事業所もみられた。

(5) 事故又は不具合の発生事例について

各事業所で発生したクロロシランポリマー等に起因する過去の事故や不具合については、表2.2.7に示すとおりであった。

表2.2.7 クロロシランポリマー等に起因する事故事例

事例1	事故内容	反応炉内に残っていたクロロシランポリマー類の加水分解生成物が、洗浄作業時に発熱又は衝撃で発火した。
	改善対策	高温にて加水分解を行う。また、炉内作業前に十分に湿潤させ、湿潤させた状態のまま作業を行う。
事例2	事故内容	反応炉内の堆積物がダクトホース内等で発火した。
	改善対策	堆積物を頻繁に洗浄若しくは清掃する。

事例 3	事故内容	小型炉でのサンプル取り出し時に、チャンバー内のクロロシランポリマーが発火した。
	改善対策	チャンバー内の洗浄は頻度を定めて行う。
事例 4	事故内容	サンプリング作業後、ノズル及び床に付着していた残渣物が発火した。
	改善対策	サンプリングノズルは、水を入れた容器に入れ、こぼれたクロロシランポリマー類は、濡れたウエスで拭き取る。
事例 5	事故内容	解体作業に伴い、フランジ面及びバルブを清掃していたところ、発火した。
	改善対策	湿潤状態にした上で、濡れたウエスで堆積物を除去する。
事例 6	事故内容	ダクトホース及び接続配管内部の堆積物が発火した。
	改善対策	ダクトホース等の洗浄は頻度を定めて行う。
事例 7	事故内容	取り外し作業時に、ドレンの出口側バルブを誤って開放したところ、液体が漏えいして水と反応し、有毒ガスが発生した。
	改善対策	作業ごとにおける職員教育を実施する。
事例 8	事故内容	点検作業時に、ポンプ吐出フランジと第 1 バルブを接続する配管の接続部分が緩んでいたため、配管が振動で回転して外れ、液体が漏えいした。
	改善対策	基本設計及び点検方法等の見直しを行う。
事例 9	事故内容	系統の切り替え作業時に、作業手順のミス等により配管が閉塞した。
	改善対策	設計変更等の検討及び作業人員の適正な割り振り等を実施する。

事例10	事故内容	開放洗浄作業時に、機器内の残渣物が作業の摩擦によって発火した。
	改善対策	開放作業前に高温蒸気で十分に処理し、ガス検知器とドレン水のpH測定値で開放を判断する。
事例11	事故内容	配管内のトリクロロシランを取り除く作業中に、吸引ホース内に固着していたシリカ類にトリクロロシランが吸着し、静電気で着火した。さらに、吸引ダクト内に残留していた水素が発火して、ダクトが破裂した。
	改善対策	以下の対策を講じた。 1 静電気の発生しにくい材質の機材を使用する。 2 吸引ホースは使用前に洗浄し、固着物を除去する。 3 装置内の水素を窒素に置換する手順を改善する。

(6) その他の機器の保守・点検に関する事項

機器の保守・点検時に行われている、主にソフト面での安全管理について、各事業所から以下のような回答が得られた。

- ア 設備全般に関する作業計画書があり、その他に各機器に関する作業手順書を作成している。
- イ 非定常作業については、作業時ごとに作業手順書を予め作成して管理者からの承諾を得るなど、管理者と従業者が連携を密にして、保守・点検作業に取り組んでいる。
- ウ 保守・点検作業時間等について詳細に記録をし、次回の作業等に活用している。
- エ 過去の作業内容について、一部の記録が不十分であったことから、確実に記録を残すとともに、危険予知シートに内容を記載するなどの改善を行った。
- オ 同様の設備の保守作業を概ね毎年行っていることから、従業者は作業工程について熟知している。
- カ 機器内の付着物を完全に安定化させて、機器を開放するまでは事業所の従業者が行い、作業の安全が確認できた段階で委託業者に洗浄を依頼している。また、当該化学物質の性状を熟知した従業者の立会いのもとで、洗浄作業を実施している。

### 2. 3 安全対策等の整理

事故調査委員会における具体的な再発防止対策については2. 1. 6に示すとおりであるが、これらの整備作業時における基本の方針を表2. 2. 8に示し、熱交換器の洗浄等に伴う安全対策等を整理した。

表2. 2. 8 熱交換器の洗浄等に伴う安全対策等

- クロロシランポリマー類は、大気中の水分や洗浄水に触れることにより多量の塩化水素及び水素が発生するため、前処理を行う必要があること。
- クロロシランポリマー類の加水分解生成物は、乾燥状態で発火・爆発の感度及び威力が高まるため、水により湿潤状態を適切に保つ必要があること。
- クロロシランポリマー類の加水分解生成物は、中和処理により安全化し、最終処理物は産業廃棄物として取り扱う必要があること。
- 洗浄作業時における取り扱い物質、使用設備及び作業手順等については、常にリスクアセスメントを実施し、一定以上のリスクを有する場合には内容等の見直し又は是正等を図る必要があること。
- 作業内容におけるヒヤリハット事例等については、従業者に広く周知し、災害の再発防止を図るとともに、従業者の危険に対する意識の向上を図る必要があること。

### 第3章 他業種における類似する事故事例の調査

三菱マテリアル株式会社四日市工場における熱交換器の爆発火災のように、保守・点検時に不測の物質が反応することにより、発火・爆発に至った事例について調査を実施した。

#### 3. 1 文献等調査

- (1) 消防庁が作成している「危険物に係る事故事例」及び文献（田村昌三：化学物質・プラント事故事例ハンドブック、丸善、2006）を用いて、保守・点検時に不測の物質の反応により、発火・爆発に至った事例について調査した結果、3件の事故事例が確認できた。表3. 1. 1から表3. 1. 3に事故事例の内容を示す。

表3. 1. 1 ブタジエン精留塔の定期修理工事準備中の塔内爆発・火災

1. 発生年月日	昭和63年10月10日
2. 発生場所	化学工場（一般取扱所）
3. 発生状況	エチレン製造装置から副生するC <sub>4</sub> 留分からブタジエンを抽出精製する装置の精製部門の第2精留塔で、装置の開放点検に備えて塔内部の炭化水素をスチーミング後、窒素に置換した。更に作業者が塔内に入るため、窒素を空気に置換する作業を行っているときに、塔内で小爆発が起こった。
4. 発生原因	高濃度のブタジエンは、しばしばポリマーを生成し蓄積するが、発災した精留塔にもポリマーが蓄積していた。塔内のスチーミングでは、ポリマー内部から発散するガスを完全に抜くことができず、進入用に開放したマンホールからも空気が流入したため、ポリマーが酸化発熱反応を起こして蓄熱した。この発熱により、ポリマーの熱分解が起こり、可燃性ガスが発生した。このため、塔内に可燃性混合気が形成され、この混合気に酸化発熱反応により蓄熱したポリマーの高温が着火源となって、爆発したものと推定された。
5. 対策	<ol style="list-style-type: none"> <li>1 定期修理工事時に開放点検を行う場合のパージ方法を、旧に戻した。また、窒素ガス置換後のエアパージを中止した。</li> <li>2 ポリマーの付着が考えられる機器は注水をし、ポリマーが発火しないようにする。</li> <li>3 ポリマーの清掃作業は、ポリマーが十分水を含んだ状態であることを確認し、清掃作業の進行に合わせて、徐々に水を抜きながら行う。</li> <li>4 ポリマーの発生をできるだけ抑制するため、発生の引き金となる酸素を、スタート時にできるだけ除去する。そのために、従来から行われていた、亜硝酸ソーダとジエチルヒドロキシルアミンによる洗浄を徹底し、酸化防止剤のターシャリーブチルカテコールの添加を強化する。</li> </ol>

表 3. 1. 2 エチレン製造装置におけるガソリン塔内充填物の更新作業時の塔内火災

1. 発生年月日	平成 3 年 5 月 1 6 日
2. 発生場所	化学工場（製造所）
3. 発生状況	エチレン製造装置の定期修理で火災があった。 定期修理に合わせて、ガソリン塔の塔内充填物の交換を計画し、ガソリン塔の開放作業中に、内部の重合物から発火した。
4. 発生原因	エチレン装置のガソリン塔上部にある充填層部分に、スチレン及びインデンなどの重合物が多量に付着していた。この付着物の中の不飽和重合物が、酸化発熱して出火したものと推定される。なお、停止時のパージ及び冷却等も、重合物の影響で均一にできず、部分的に高熱になっていたところも存在したと考えられる。
5. 事故の背景	還流量が減りすぎたか、充填層への液分配板の不具合かで、充填物表面の一部が濡れなかった。そのため、充填物表面で易重合性のスチレン及びインデン等が重合し、それを洗い流すことができずに重合が促進されて、自己発熱性の重合物が蓄積した。重合触媒として、前回の定修時に充填層表面に発生した鉄さびが働いていたと推定される。
6. 対策	塔内の温度計を増設し、温度監視を強化する。

表 3. 1. 3 ポリブタジエン製造装置の反応器における清掃中の残存ゴムの発火

1. 発生年月日	平成 9 年 7 月 6 日
2. 発生場所	化学工場（一般取扱所）
3. 発生状況	ポリブタジエン製造設備を停止中、重合反応槽を開放して内部を清掃した。その際、残存・堆積していたブタジエンゴムが発火して火災となった。
4. 発生原因	堆積残存していたポリブタジエンが、空気により酸化発熱して発火したもの。過去にも、仕上げ工程にあった堆積ゴムが発火を起こしている。
5. 対策	1 重合反応槽を停止する場合には、酸化防止剤を予め注入する。 2 重合反応槽内のゴム除去作業時には、散水を実施する。



(2) 業界団体から提供された事故事例

一般社団法人日本化学工業協会に、保守・点検時に不測の物質の反応により発火・爆発に至った事例について調査を依頼した結果、2件の事故事例が確認できた。表3.1.4から表3.1.5に事故事例の内容を示す。

表3.1.4 溶剤除去設備（活性炭吸着塔）の発火

1. 事故内容	屋上に設置されている排ガス除外設備の活性炭吸着塔が発火した。発火の直接原因は、活性炭の吸着物質であるアセトン又はその誘導体（以下「アセトン等」という。）の酸化による発熱と判断される。
2. 改善対策	過去の事故事例を調査した結果、活性炭の被吸着物質として、ケトン類は特異的に発火するリスクが高いことが判明したため、基本的には、アセトン等を活性炭吸着塔で処理しないこととした。

表3.1.5 触媒回収作業時における発火

1. 事故内容	フィルターに捕捉された、銅／クロム触媒を回収するために、フィルターを窒素で逆押しして、シュート下部のドラム缶に落とす作業を、1日当たり2回実施している事業所で、回収作業実施後に、オープンライン（ドラム缶の加圧状態を防止する設備）から白煙が発生した。 従事者が、オープンライン内を水で洗浄し、スチーム通気することで白煙が収まった。
2. 改善対策	白煙発生の原因は、オープンライン内に活性の残った触媒が、同伴・蓄積し、更に乾燥・発熱したためである。 事故発生後の改善対策として、触媒回収作業後には必ず手動でオープンライン内のスチーム通気を行うこととした。

### 3. 2 安全対策等の整理

3. 1で示した事故事例の安全対策等について事例毎に分類して整理した。

#### (1) ブタジエン等の重合しやすい物質

ブタジエン等の重合しやすい物質を取り扱う機器等の保守・点検における安全対策等は、表3. 2. 1に示すとおりであり、ポリマーを発生させないこと及びポリマーを発熱させない措置を講じることが必要である。

表3. 2. 1 ブタジエン等の重合しやすい物質の安全対策等

表3. 1. 1 ブタジエン精留塔の定期修理工事準備中の塔内爆発・火災	
安全対策等	蓄積していたポリブタジエンが、機器の開放時に発火したことから、ポリマーの付着が考えられる機器は注水し、ポリマーの発生をできるだけ抑制すること、及びポリマーが発火しないようにすることとされている。
表3. 1. 2 エチレン製造装置におけるガソリン塔内充填物の更新作業時の塔内火災	
安全対策等	運転中の塔内の状態の把握が十分にできていなかったことから、塔内の充填物表面の一部が濡れずに、易重合性の物質が重合してしまったので、塔内の温度計を増設して温度監視を強化することとされている。
表3. 1. 3 ポリブタジエン製造装置の反応器における清掃中の残存ゴムの発火	
安全対策等	残存・堆積していたポリブタジエンゴムが、空気により酸化発熱して発火したことから、重合反応槽内のゴム除去作業時には、散水をするものとされている。

#### (2) 活性炭の被吸着物質

活性炭にアセトン等が吸着した場合には、特異的に発火するリスクが高まることがある。このような場合には表3. 2. 2に示すように、活性炭に吸収される前に除去することが必要である。

表3. 2. 2 活性炭の被吸着物質の安全対策等

表3. 1. 4 溶剤除去設備（活性炭吸着塔）の発火	
安全対策等	活性炭にアセトン等が吸着して発火したことから、アセトン等を排出する場合には、活性炭吸着塔の前にスクラバーを設置し、アセトン等を除去できる設備仕様とした。

(3) 触媒

活性の残った触媒は危険であり、表3. 2. 3に示すように、反応が進行しない環境を維持することが必要である。

表3. 2. 3 触媒回収作業時における安全対策等

表3. 1. 5 触媒回収作業時における発火	
安全対策等	オープンライン内に活性の残った触媒が蓄積し、触媒が乾燥されて発熱後に発火したことから、自動弁等を設置して自動的にスチーム通気する仕様とし、安全性を向上させた。

保守・点検時における不測の物質の反応に起因する5つの事故事例を示したが、表3. 1. 1から表3. 1. 3に示す事故事例は、物質の物性として広く認識されている、又は過去に事故事例があったものである。

すなわち、適宜、リスクアセスメントを実施していれば回避できた、又は被害を低減できた可能性が高いと考えられる事故事例である。

一方、表3. 1. 5に示す事故事例のように、被害が軽微であった事例は、以降の安全対策に有効に活用することができる事例と考えられる。

このように、被害程度の軽微な事故事例やヒヤリハット事例を活用して得られた安全対策を、事業所内のみならず、業界全体に水平展開していくことが重要であると思慮される。

## 第4章 事故事例を踏まえた危険物施設の保守・点検時の安全対策等に関するガイドライン

第2章において記した多結晶シリコン製造工場に関する調査により得られた所見及び第3章において記した他業種における類似する事故事例の調査により得られた所見に基づき、安全対策等に関するガイドラインを取りまとめた。

### 4. 1 クロロシランポリマー類等が堆積する可能性がある危険物施設等における保守・点検時の安全対策等

クロロシランポリマー類（シリコン原子2個以上が結合している分子の化合物、又は、これらが何種類か混在したものの総称。）は、可燃性ではあるが、打撃、摩擦及び静電気火花感度は低く、爆発威力は小さい。一方、低温での加水分解により生成していたクロロシランポリマー類の加水分解生成物は、クロロシランポリマー類と比較して、摩擦感度及び静電気火花感度は低いが、熱感度や打撃感度が高く、爆発威力は極めて大きいという性状を有していることが明らかになった。このため、これらの取扱いに当たっては、以下の措置を講ずることが必要である。

#### (1) 十分なリスクアセスメントによる安全対策

クロロシランポリマー類及びクロロシランポリマー類の加水分解生成物（以下「クロロシランポリマー類等」という。）については、発火・爆発等の危険性が高いため、その取扱いにあたっては、物質、構成機器、作業内容、保守・点検の内容等を総合的に勘案し、三菱マテリアル株式会社四日市工場の爆発火災事故や2. 2. 2、(5)に示す事故事例やその他不具合の発生した事例等を参考とした上で、適切に危険を洗い出すことにより十分にリスクアセスメントを行い、実態に合った適切な安全対策を講じること。

なお、三菱マテリアル株式会社四日市工場の爆発火災事故のトリガーとなった物質は、熱交換器内に堆積したクロロシランポリマー類を、非常作業である洗浄作業の前処理として加水分解した結果、生成した物質であることから、リスクアセスメントの実施に当たっては、非常作業を対象とすることはもとより、当該作業で生じる物質やその後の反応過程をも含むものとする必要があること。

#### (2) 設計段階における安全対策

設計段階における同種事故の防止対策としては、以下の対策が考えられる。

ア クロロシランポリマー類が装置や配管に堆積しにくい構造とする。

イ クロロシランポリマー類が装置や配管に堆積した場合であっても容易かつ安全に堆積物が除去できる設計とすること。

ウ クロロシランポリマー類の堆積状況を計測装置等により客観的に判断できるようにしておくこと。

#### (3) 安全対策の周知・教育

クロロシランポリマー類等の危険性、リスクアセスメントの結果、得られた安全対策の内容については、作業標準書に反映させるとともに、当該事業所の作業従事者及び関係協力会社の作業従事者（以下「作業従事者」という。）に周知し、理解をさせるための教育を徹底すること。

(4) ヒヤリハット事例等の共有

クロロシランポリマー類等の事故及びヒヤリハット事例については、「なぜ事故に至ったのか」、又は「なぜヒヤリハットで済んだのか」について、フォローアップを行うとともに、事業者間で積極的に情報共有を行い、リスクアセスメントの実施や作業従事者の教育等に活用すること。

4. 2 類似の危険性のある物質を取り扱う危険物施設等における保守・点検時の安全対策等

(1) 反応、精製過程において未反応物や不純物等が残渣として装置や配管内等に付着している状況での作業における災害の防止

残渣を洗浄するための機器の解体・取り外し作業、開放作業等の非定常作業や活性が残った物質が触媒に付着している状況での廃棄までの保管作業等では、安全対策が不十分な場合には、思わぬ災害が発生するおそれがある。そのため、具体的には、以下のような安全対策や安全管理が有効であること。

ア 適切な危険予知やリスクアセスメントに基づく安全対策の実施。

イ 統括的に現場の安全を管理する者による安全管理体制の確保。

ウ 十分な教育を受けた作業従事者による作業の実施。

エ 作業前ミーティング等における当日の作業計画に関する作業従事者間での情報共有。

(2) ヒヤリハット事例等の分析、共有による災害の防止

ヒヤリハット事例等を継続的に分析し、火災・爆発等の災害につながる未知の危険性がないかを確認し、対策を講じていくことが必要であること。その際、火災・爆発等に関する性状が明確でない物質については、分析を行う、又は専門家の判断を仰ぐ等により確認すること。その危険性及び対策の内容については、作業従事者に周知徹底し、情報共有を図ることが必要であり、社外に提供できる情報については、関係業界、同様の物質を取り扱う他社等に適切かつ積極的に情報提供を行う必要があること。

参考資料 三菱マテリアル株式会社四日市工場高  
純度多結晶シリコン製造施設爆発火災  
事故調査報告書

三菱マテリアル株式会社四日市工場  
高純度多結晶シリコン製造施設  
爆発火災事故調査報告書

2014年6月12日

三菱マテリアル株式会社四日市工場  
爆発火災事故調査委員会





## 目次

1.序	
1.1.はじめに.....	1
1.2.事故調査委員会.....	1
1.2.1.事故調査委員会の目的および構成.....	1
1.2.2.事故調査委員会の経緯.....	2
2.事故の概要	
2.1.発災事業所および発災設備.....	4
2.2.発災日時.....	4
2.3.気象状況.....	4
2.4.被害状況.....	4
2.5.環境への影響.....	5
2.6.発災時の作業の実施体制.....	5
3.発災事業所および発災設備の概要	
3.1.発災事業所の概要.....	6
3.2.高純度多結晶シリコン製造工程の概要.....	8
3.3.水素精製工程の概要.....	10
3.4.水冷熱交換器の概要.....	11
4.事故の発生状況	
4.1.爆発火災事故に至る過程.....	13
4.1.1.水冷熱交換器の開放洗浄準備作業.....	13
4.1.2.水冷熱交換器の開放洗浄作業.....	14
4.1.3.爆発火災事故の発生と対応.....	16
4.2.爆発火災事故の発生に関する解析.....	22
4.2.1.爆発状況の解析による爆発威力.....	22
4.2.2.発火・爆発原因物質.....	22
4.2.3.爆発火災の発生過程.....	29
5.FTA解析による事故要因分析	
5.1.直接原因.....	31
5.1.1.熱交換器の爆発火災の直接原因.....	31
5.1.2.人的被害の直接原因.....	31
5.2.間接要因.....	33

6. 再発防止対策の提言	
6.1.熱交換器整備作業における発災に対する再発防止対策の検討	37
6.1.1.熱交換器の開放および洗浄方法の検討	37
6.1.2.熱交換器の開放および洗浄施設の検討	40
6.2.安全管理の強化	42
6.2.1.ハザード抽出とリスクアセスメントによるリスクの低減化	42
6.2.2.安全衛生マニュアル体系、作業標準類の改善	43
6.2.3.再教育	45
6.2.4.PDCAによる継続的安全管理の強化	45
【三菱マテリアル(株)の安全管理強化】	46
6.3.背景要因の検討と安全文化の醸成	48
6.3.1.背景要因の検討	48
6.3.2.背景要因への対策	50
6.3.3.背景要因対策の実施体制	51
6.3.4.本社と一体化した対策の実施	51
7.おわりに	52
別添資料 1 用語集	
別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等	
別添資料 3 フォルトツリー図(FT 図)	
別添資料 4 熱交換器の開放・洗浄作業手順(計画)、機器整備場の基本計画条件	
別添資料 5 安全管理の強化に係る実施項目および進捗状況	

## 1.序

### 1.1.はじめに

2014年(平成26年)1月9日(木)14時5分頃、三菱マテリアル株式会社(以下、「三菱マテリアル(株)」)四日市工場(三重県四日市市)において、高純度多結晶シリコン製造施設の工程内にある第6水素精製設備から取り外した水冷熱交換器の開放洗浄作業中に爆発火災事故が発生し、死者5名、負傷者13名の人的被害が発生した。

本事故の発生を受けて、同年1月17日、本事故の原因究明と再発防止対策の策定を目的として、三菱マテリアル(株)四日市工場爆発火災事故調査委員会(以下、「事故調査委員会」という)が設置された。

当委員会は、約5ヶ月間にわたり、計7回の事故調査委員会を開催し、事故現場の検証をはじめ、三菱マテリアル(株)から提供された各種実験データや解析結果、並びに記録類を含む関係書類や証言、専門家の意見等について検証を行い、事故原因の解明と再発防止対策についての検討を進めてきた。

その結果、今般、当委員会は、本事故の発生に至る原因等を解明し、また、再発防止対策の提言をまとめるに至ったことから、本調査報告書をもって最終報告を行うものとする。

### 1.2.事故調査委員会

#### 1.2.1.事故調査委員会の目的および構成

事故調査委員会は、公正な立場から事故に至った事実を明らかにし、事故原因を究明し、その結果に基づき、事故の再発防止対策を提言することを目的として、社外の学識経験者4人および三菱マテリアル(株)の専門家2人をメンバーとして構成された。

委員長	田村 昌三	東京大学 名誉教授
委員	赤塚 広隆	高圧ガス保安協会 高圧ガス部審議役
	鈴木 泰之	三重大学大学院 工学研究科教授
	持田 邦夫	学習院大学理学部教授 理学部長
	飯田 修	三菱マテリアル(株)常務取締役 生産技術関係担当
	斎木 渉	三菱マテリアル(株)中央研究所 電子材料研究部長

また、オブザーバーとして、中部近畿産業保安監督部、三重県防災対策部、四日市市消防本部、危険物保安技術協会、高圧ガス保安協会および独立行政法人労働安全衛生総合研究所より事故調査委員会への同席があった。

### 1.2.2.事故調査委員会の経緯

事故調査委員会の開催日および主な審議内容は以下のとおりである。事故調査委員会および中間報告は、いずれも三菱マテリアル(株)四日市工場で開催された。

- |                             |               |
|-----------------------------|---------------|
| (1)第1回事故調査委員会               | 2014年1月22日(水) |
| ①委員長の選出                     |               |
| ②事故調査委員会の運営について             |               |
| ③事故の概要について                  |               |
| ④爆発発生メカニズム解明に向けたアプローチ方法について |               |
| (2)第2回事故調査委員会               | 2014年2月12日(水) |
| ①原因究明課題について                 |               |
| ②安全管理について                   |               |
| (3)第3回事故調査委員会               | 2014年3月8日(土)  |
| ①直接原因の推定について                |               |
| ②再発防止対策の方向性について             |               |
| (4)第4回事故調査委員会               | 2014年3月28日(金) |
| ①直接原因の推定と対策について             |               |
| ②中間報告書(案)の審議                |               |
| ③背景要因の検討の方向性について            |               |
| (5)中間報告                     | 2014年4月3日(木)  |
| (6)第5回事故調査委員会               | 2014年4月19日(土) |
| ①再発防止対策について                 |               |
| ②安全管理の強化について                |               |
| ③背景要因の検討について                |               |
| (7)第6回事故調査委員会               | 2014年5月14日(水) |
| ①直接原因とその対策について              |               |
| ②再発防止対策について                 |               |
| ③最終報告書の内容について               |               |

(8)第7回事故調査委員会

2014年6月6日(金)

- ①第6回委員会資料の修正・追加について
- ②最終報告書(案)の審議

## 2.事故の概要

### 2.1.発災事業所および発災設備

#### (1)発災事業所

三重県四日市市三田町 5 番地  
三菱マテリアル(株)四日市工場第1プラント

#### (2)発災設備

高純度多結晶シリコン製造施設第 6 水素精製設備  
水冷熱交換器(機器番号 BH-HE-611)

### 2.2.発災日時

2014 年 1 月 9 日(木) 14 時 5 分頃

### 2.3.気象状況

天候:晴 気温:8°C 湿度:60% 風向:北北西 風速:4m/sec

### 2.4.被害状況

発災時の爆発火災の影響による人的および物的被害は、爆発時の水冷熱交換器上部チャンネルカバーの飛翔衝突、爆発時の爆風、火球および火炎、並びに熱風等によるものである。人的および物的被害の状況は概略以下のとおりである。(詳細は第4章を参照)

#### (1) 人的被害

- ・死者 5 名 (三菱マテリアル(株)従業員 3 名、協力会社従業員 2 名)
- ・重症 1 名 (三菱マテリアル(株)従業員 1 名)
- ・中等症 2 名 (三菱マテリアル(株)従業員 2 名)
- ・軽症 10 名 (三菱マテリアル(株)従業員 7 名、協力会社従業員 3 名)

合計 18 名

#### (2) 物的被害

- ・水冷熱交換器本体: 外筒下部側の変形(要因不特定)
- ・水冷熱交換器上部チャンネルカバー: 変形(爆発時の飛翔による衝突)
- ・投光機: 損壊(上部チャンネルカバー飛翔時の衝突)
- ・洗い場周辺の配管ラック柱: 変形(上部チャンネルカバー飛翔時の衝突)
- ・洗い場周辺の蒸留設備配管類、配管保温カバー: 変形(投光機の衝突)
- ・洗い場周辺の建屋、窓ガラス、スレート壁: 破損(爆風)
- ・水冷熱交換器開放作業中のクレーン車の窓ガラス: 破損(爆風)

・洗い場囲い用樹脂製シート： 燃焼

## 2.5 環境への影響

発災時において、洗浄水など水を使用していなかったため、排水系への影響はなかった。また、発災時の爆発火災に伴う発煙や火炎等は発災設備周辺に留まり、火災は約 5 分間で鎮火したことから、大気系への影響はごく軽微なものである。

## 2.6 発災時の作業の実施体制

発災当日の水冷熱交換器開放作業の実施体制は、三菱マテリアル(株)四日市工場製造部の安全管理者の指示のもと、同製造部員 7 名が実作業を行った。また、同設備管理部工事担当者の指示により、同設備管理部員 3 名が、協力会社の現場監督者に作業の状況を伝え、同現場監督者の指示のもと、協力会社作業員 6 名が作業の助勢にあたり、協力会社作業員 1 名がクレーン車を操作した。

### 3. 発災事業所および発災設備の概要

#### 3.1. 発災事業所の概要

三菱マテリアル(株)四日市工場は、三重県四日市市の南東部に位置する第1プラントおよび第2プラント(敷地面積約13.2万 $\text{m}^2$ )と、三重県鈴鹿市の南東部に位置する鈴鹿分室(敷地面積約1.7万 $\text{m}^2$ )からなり、高純度多結晶シリコン、四塩化珪素、トリクロロシラン、並びにジクロロシラン等の製造を行っている。四日市工場の所在地を図3-1に示す。

四日市工場は、多結晶シリコンを製造する過程で生成される四塩化珪素の多くを隣接する日本アエロジル(株)へ供給している。一方、日本アエロジル(株)はフェームドシリカ(AEROSIL®)を製造する過程で生成される塩化水素を四日市工場に供給しており、四日市工場はそれを多結晶シリコンの原料であるトリクロロシランの生成に使用している。両社はこうした原料授受の関係によりコンビナート(Chemical Complex)を構成している。

四日市工場第1プラントの設備配置概略は図3-2のとおりである。爆発した水冷熱交換器(機器番号BH-HE-611)は、第1プラントにある高純度多結晶シリコン製造施設の第6水素精製設備で使用していた熱交換器の1つで、発災当時は、第6水素精製設備から取り外され、開放前処理を実施した後に、図3-2に示す洗い場に移動されていた。



(図 3-1-1) 四日市工場所在地





(図 3-1-2) 四日市工場所在地



(図 3-2) 四日市工場第 1 プラントの概略

### 3.2.高純度多結晶シリコン製造工程の概要

半導体デバイスの基板などに使用されるシリコンウエハーや太陽光発電用のソーラーパネルの原料となる多結晶シリコンは、珪石をアーク炉中でカーボンあるいはグラファイトにより還元して作られる純度約 98%の冶金級シリコンが原料となる。冶金級シリコンは、トリクロロシランやモノシランなどの化合物として蒸留精製により不純物を極限まで低減することにより高純度化される。高純度化された原料を、高温で熱分解または還元などの反応を行うことにより多結晶シリコンが析出される。工業用多結晶シリコンの主な製造方法は以下のとおりである。四日市工場では「(1)トリクロロシラン法」を採用している。

#### (1) トリクロロシラン法

シリコンから作られた細い芯線を加熱して、トリクロロシランの熱分解または還元反応により、棒状の多結晶シリコンを製造する。

#### (2) モノシラン法

シリコンから作られた細い芯線を加熱して、モノシランの熱分解反応により、棒状の多結晶シリコンを製造する。

#### (3) モノシランを用いる粒状シリコン製造法

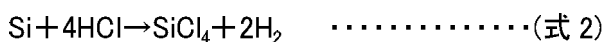
モノシランの流動層の熱分解反応により、粒状の多結晶シリコンを製造する。

四日市工場で製造される多結晶シリコンはシリコン以外の不純物が極めて少ない超高純度(不純物レベルが ppb オーダー)であることが最大の特長であり、主に半導体向けシリコンウエハーの原料として使用されている。

高純度多結晶シリコン製造工程は以下の工程からなり、その概略を図 3-3 に示す。

#### ①塩化工程

塩化工程は冶金級シリコンを粉砕して粉末状になった金属シリコン(Si)と塩化水素(HCl)を塩化炉(流動層反応器)で反応させ、トリクロロシラン(SiHCl<sub>3</sub>)を主成分とするクロロシラン類を生成する工程である。クロロシラン類が生成される過程で水素(H<sub>2</sub>)も生成される。塩化炉の内部では以下のような反応が生じているが、式 1 の反応が主反応となっている(SiCl<sub>4</sub>は、四塩化珪素を表す)。

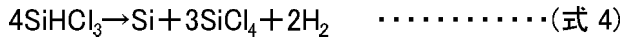


#### ②蒸留工程

蒸留工程は塩化工程で生成されたトリクロロシランを主成分とするクロロシラン類および水素精製工程で回収されたクロロシラン類を蒸留設備(複数段の蒸留塔)で蒸留を行い、不純物を分離し、留出された高純度のトリクロロシランを反応工程に送る工程である。

### ③反応工程

反応工程は蒸留工程で留出された高純度のトリクロロシランをガス化し、水素と混合して反応炉に導入し、高温下でトリクロロシランの還元・熱分解反応により多結晶シリコンを析出する工程である。主な反応式を以下に示す。

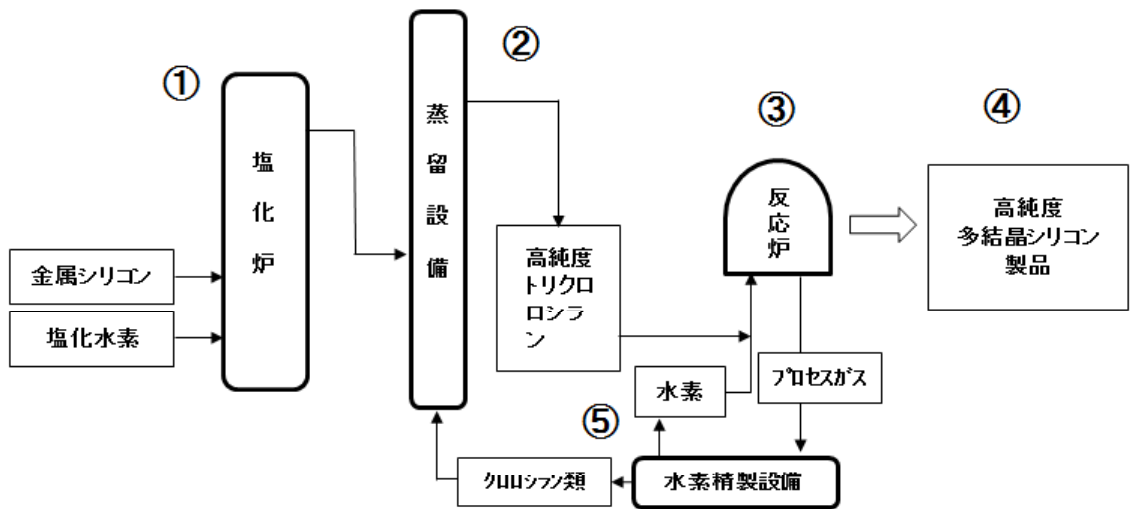


### ④加工・仕上工程

加工・仕上工程は反応炉で析出され、ロッド状になった多結晶シリコンを、客先仕様に合わせて切断、破砕などの加工を行う工程である。加工された多結晶シリコンは、表面に付着している不純物を除去するため、エッチング、洗浄および乾燥後、外観上の検査が行われ、高純度多結晶シリコン製品として包装および梱包後、出荷される。

### ⑤水素精製工程

反応炉で多結晶シリコンが析出する過程で排出されるプロセスガスには、未反応のトリクロロシランや水素とともに、反応時に副生する四塩化珪素や塩化水素などが含まれる。水素精製工程では、このプロセスガスを冷却してトリクロロシランや四塩化珪素などを液化回収し、水素は精製されて再度反応炉へ供給される。



(図 3-3) 高純度多結晶シリコン製造工程概略図

### 3.3.水素精製工程の概要

水素精製工程は、3.2 項で述べたように、反応炉から排出されるプロセスガスを処理する工程で、凝縮系と精製系の 2 段階のプロセス(⑤-1、⑤-2)に分けられる。

水素精製工程の概略図を図 3-4 に示す。

#### ⑤-1 水素精製設備(凝縮系)

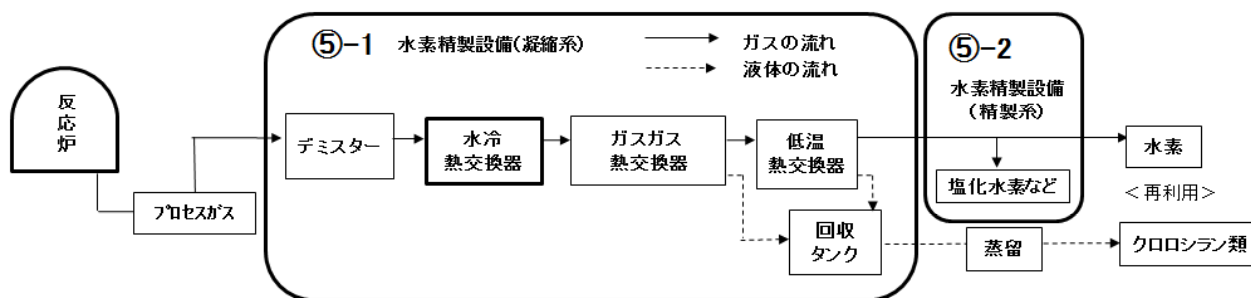
発災した水冷熱交換器が使用されている第 6 水素精製設備では、反応炉から排出されるプロセスガス中に含まれる固形分を取り除くためのデミスタを経由し、「水冷熱交換器→ガスガス熱交換器→低温熱交換器」の順でプロセスガスの温度を下げる構成になっている。なお、ガスガス熱交換器とは高温のプロセスガスを後段から戻る低温のプロセスガスで熱交換する方式の熱交換器である。

この段階的な冷却により、プロセスガスに含まれるクロロシラン類(トリクロロシラン、四塩化珪素など)は凝縮(液化)される。この凝縮液は、所定のタンクに回収された後、再び蒸留工程において蒸留精製される。

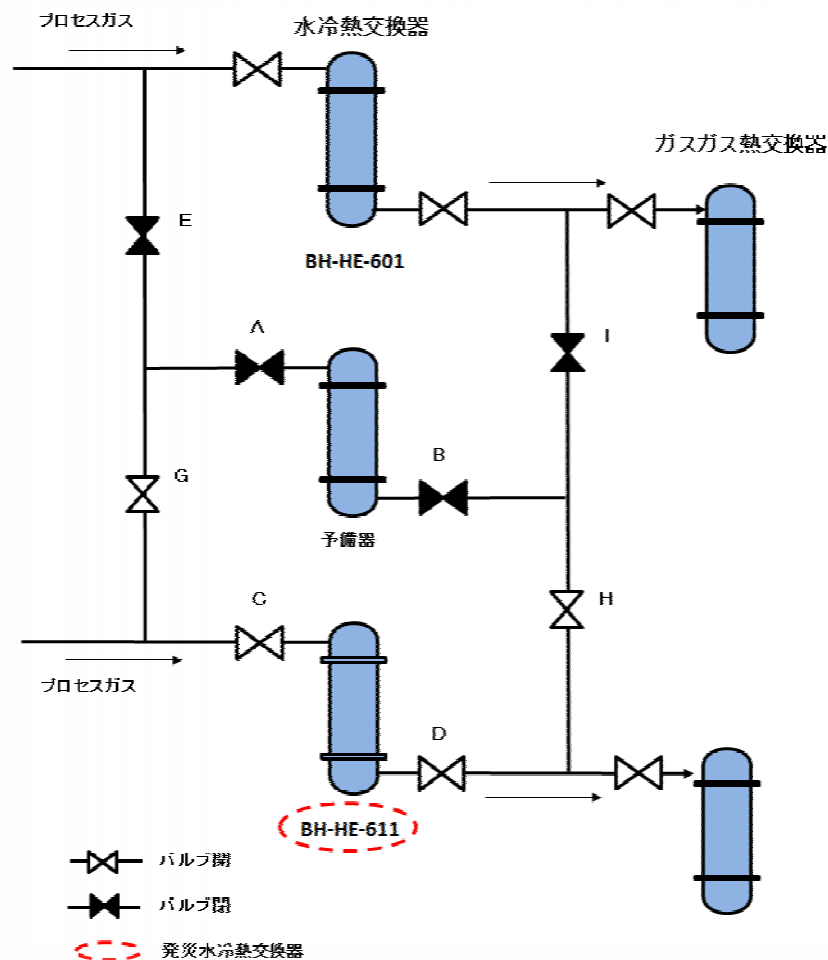
水冷熱交換器の系の構成としては、図 3-5 に示すように、予備器を含めて 3 系統あり、水素精製設備稼働時はこの内 2 系統が使用され、予備の 1 系統は待機中の状態としている(図 3-5 における例として、バルブ A、B、E、F を閉とした状態)。発災した水冷熱交換器(BE-HE-611)は、稼働時に使用していた 2 系統の内の 1 系統であり、洗浄整備の準備として、予備器の系に切り替え(図 3-5 における例として、バルブ A、B、E、F を開とした後、バルブ C、D、G を閉とする)、工程から切り離すために系内のプロセスガスの排出処理を行った後、精製設備から完全に取り外した。なお、当該水冷熱交換器の取り外し時には、予備の系統に切り替えた上で操業は継続していた。

#### ⑤-2 水素精製設備(精製系)

凝縮系で処理されたプロセスガスから、塩化水素などが分離・回収され、プロセスガス中の水素は最終的に高純度な水素に精製され、反応工程において再利用される。



(図 3-4) 水素精製工程凝縮系を主体とした水素精製工程概略図



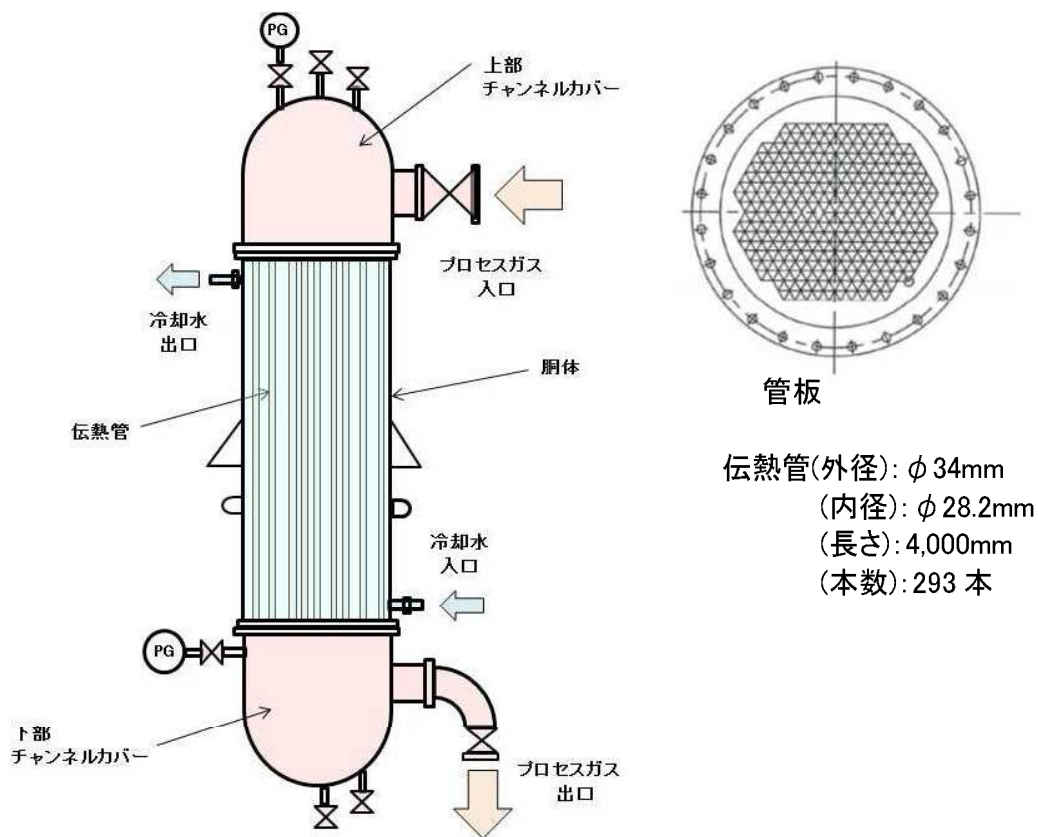
(図 3-5) 水冷却熱交換器の系統

### 3.4.水冷却熱交換器の概要

今回発災した水冷却熱交換器は、多管式熱交換器と呼ばれる型式で、円筒直管の胴体の内部に多数の伝熱管(金属製細管)を配置した構造である。当該水冷却熱交換器は、図 3-6 に示すように、胴体が直立するように立てた状態で使用しており、反応炉から排出されたプロセスガスは、上部側のチャンネルカバー部より導入され、胴体内部の伝熱管内を通過し、下部側のチャンネルカバー部より導出される。一方、冷媒となる冷却水は、胴体下部側より導入され、伝熱管の外側をプロセスガスの流れに逆行する方向に流され、反対側の胴体上部側より導出される。反応炉から排出されたプロセスガスは、伝熱管を介して、冷却水と熱交換され冷却される。

第 6 水素精製設備で使用している水冷却熱交換器(機器番号 BH-HE-611)の仕様も図 3-6 に示す。

水冷熱交換器は、稼働中に伝熱管内壁にクロロシランポリマー類が付着し、流路が縮小することにより機能低下を招くことがある。そのため、流路縮小による流量低下を監視し、機能が低下した場合、予備の水冷熱交換器に切り替え、製造ラインから取り外し、洗浄を行うこととしていた。



名称/機器番号	形式	伝熱面積	重量
6B水冷熱交	円筒縦型	101m <sup>2</sup>	(空)4800kg
BH-HE-611	多管式	(内径基準)	(運転)6300kg

外形寸法	材質			
$\phi 912 \times L5996\text{mm}$	胴	チャンネルカバー	伝熱管	管板
(ノズル含まず)	SUS304	SUS304	SUS316L TB-S	SUS316L

(図 3-6) 水冷熱交換器(BH-HE-611)の構造の概略図および仕様

## 4. 事故の発生状況

### 4.1. 爆発火災事故に至る過程

#### 4.1.1. 水冷熱交換器の開放洗浄準備作業

当該水冷熱交換器は整備を行うため、2013年11月26日に使用を停止した。その後、当該水冷熱交換器内の冷却水が抜かれ、内部のプロセスガスを除去するために、ドライ窒素によるガス置換作業を実施した。翌11月27日に製造ラインから切り離され、搬出された。取り外された水冷熱交換器は、工場内の所定の場所(洗い場に持っていく前段階の仮置き場)に据え置き、以下の開放洗浄前の準備作業が実施された。

##### (1)ドライ窒素ブロー処理

2013年11月28日、29日および12月2日、水冷熱交換器のプロセスガス側にドライ窒素(流量 20Nm<sup>3</sup>/hr、圧力 0.018MPa)を流した(ドライ窒素を流した時間帯については、昼夜継続して流していたか、昼間のみであったかは明確ではない)。目的は水冷熱交換器内部に残留するクロロシラン類、塩化水素、水素の排出である。

水冷熱交換器から排出されるガス(クロロシラン類、塩化水素、水素)は、水槽に張った水中を通過し、ガス除害設備(スクラバー)で水酸化ナトリウムによる中和処理を行い、無害化して大気に放出した。

##### (2)加湿窒素ブロー処理

2013年12月3日から27日までの休日を除く20日間、それぞれ9時頃から17時頃までの約8時間、水冷熱交換器のプロセスガス側に加湿窒素を流した。加湿窒素とは、水を入れた密閉容器内の水中にドライ窒素を吹き込み、バブリングによって0.8vol%程度の水分を含ませた窒素ガスである。本処理の目的は、熱交換器内部に残留するクロロシランポリマー類の表面を加水分解し、チャンネルカバー開放および洗浄時に塩化水素および水素の発生を抑制することにある。

加湿窒素ブローによる加水分解により発生する塩化水素および水素は、そのブロー処理により水冷熱交換器内部から排出される。排出されるガスは、ドライ窒素ブロー処理と同様に、ガス除害設備(スクラバー)で水酸化ナトリウムによる中和処理を行い、無害化して大気に放出した。

##### (3)ドライ窒素ブロー処理

2014年1月6日から8日までの3日間、水冷熱交換器のプロセスガス側にドライ窒素を流した(ドライ窒素を流した時間帯については、昼夜継続して流していたか、昼間のみであったかは明確ではない)。目的は、開放洗浄作業前に水冷熱交換器内部に残留する加水分解反応で生じた塩化水素および水素の排出を確実にを行うためである。

水冷熱交換器から排出されるガスは、水槽に張った水中を通過し、ガス除害設備(スクラバー)で水酸化ナトリウムによる中和処理を行い、無害化して大気に放出した。

#### 4.1.2.水冷熱交換器の開放洗浄作業

当該水冷熱交換器は、4.1.1.項の事前処置を終えた後、2014年1月9日に、今回の発災場所である洗い場に運ばれた。その後、水冷熱交換器の開放洗浄作業に着手した。開放作業準備から発災までの事故当日の状況を時系列順に示す。

##### (1)開放作業準備(7時30分頃～11時00分頃)

- ①7時30分頃 水冷熱交換器のプロセスガス側にドライ窒素を充填し、内部をわずかに陽圧としてバルブを閉止状態とした。
- ②9時00分頃 水冷熱交換器を洗い場へ移動し、据え置いた。この際、内部の水素が排出するようにプロセスガス出入口を上部に向けて据え置いた(前日のドライ窒素ブロー後、水素が発生し、残留していた場合に備え、その水素が内部に滞留せず、排出しやすいように配慮した)。  
その後、下部チャンネルカバーフランジのボルトおよび上部チャンネルカバーフランジのボルトを交換した。このボルト交換は、チャンネルカバーフランジの開放を行う際に、固着したボルトがあると作業が滞る場合があるため、事前に実施するものである。
- ③9時30分頃 開放作業準備として、水冷熱交換器の上部および下部チャンネルカバーの両方向からドライ窒素ブロー用のホースをつなぎ、ドライ窒素ブロー(流量 20Nm<sup>3</sup>/hr、圧力 0.018MPa)を実施した。排出ガスは下部チャンネルカバーの下側から抜いてガス除害設備(スクラバー)で水酸化ナトリウムによる中和処理を行い、無害化し大気に放出した。

##### (2)下部チャンネルカバー開放洗浄作業(11時00分頃～13時00分頃)

- ①11時00分頃  
ドライ窒素ブローを行った状態で開放洗浄作業を実施した。まず、下部チャンネルカバーのガス出口L字管を取り外した。(図4-1①参照)  
L字管を取り外した後は、ビニール製シートでL字管開放部を覆い、クレーン車を使用して所定の位置に移動した。



②11時30分～12時40分頃

下部チャンネルカバーの開放を行い、常圧水および高圧水を用いて下部チャンネルカバーの洗浄作業を実施した。(図4-1②参照)水冷熱交換器本体については、開放部をビニール製シートで覆い、シートに切り込みを入れて熱交換器下部からもドライ窒素ブローを実施した。

③13時00分頃 洗浄が終了した下部チャンネルカバーは、洗い場近くのトラックに積載した。

(3)上部チャンネルカバー開放作業(13時40分頃～)

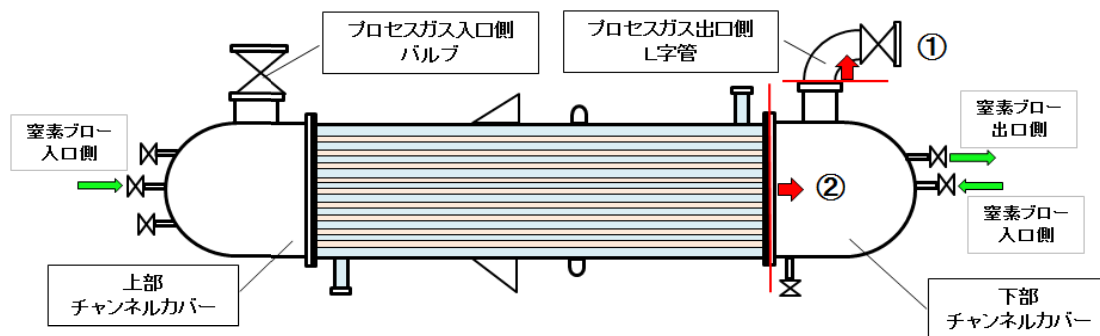
①13時40分頃 上部チャンネルカバーのガス入口バルブを取り外した。(図4-2③参照。)

取り外し作業は、ドライ窒素ブローを行った状態で実施した。

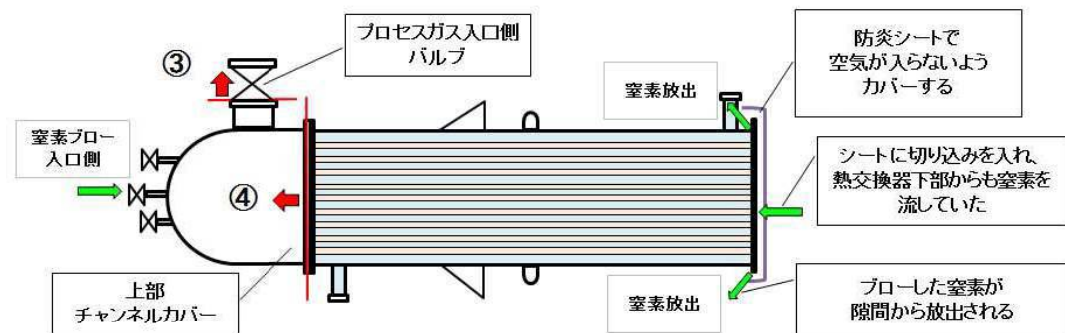
②14時00分頃 上部チャンネルカバーの開放作業を開始した。(図4-2④参照。)

③14時05分頃 上部チャンネルカバーを開放して数秒後に水冷熱交換器内で爆発火災が発生し、死者5名、負傷者13名の人的被害および物的被害を伴う事故に至った。

なお、上記(2)、(3)における、下部および上部チャンネルカバー開放作業は、各チャンネルカバーをクレーン車で吊った状態で実施された。



(図4-1) 水冷熱交換器開放時の概略図(下部チャンネルカバー開放)



(図 4-2) 水冷熱交換器開放時の概略図(上部チャンネルカバー開放)

#### 4.1.3.爆発火災事故の発生と対応

##### (1)事故の発生時刻、鎮火措置終了時刻

爆発火災発生	14時05分頃(第1プラント内で爆発音、白煙等の確認)
爆発火災覚知	14時07分頃
火災鎮火	14時21分頃

##### (2)事故後の主な対応

- ①14時07分 119番通報、爆発および負傷者の連絡
- ②14時08分 119番通報、救急車(5台ほど)の要請
- ③14時10分 119番通報、負傷者確認および火災が収まった旨の連絡  
(火災は出火後、短時間で消えたため、共同防災昭四隊による普通消防自動車の出動はなかった)
- ④14時19分 近隣自治会への連絡
- ⑤14時21分 救急車到着  
四日市市消防本部よりジクロロシラン蒸留設備の停止命令  
(16時35分ジクロロシラン製造プラント停止)
- ⑥14時31分 四日市労働基準監督署へ連絡
- ⑦14時34分 四日市南警察署(生活保安課)へ連絡
- ⑧15時05分 共同防災昭四隊、昭和四日市石油(株)、日本アエロジル(株)に連絡  
以降、各官庁への連絡により、三重県警察本部、四日市市保健所、四日市市環境保全課、四日市労働基準監督署、四日市南警察署および四日市市危機管理室が到着

四日市工場は、事故発生直後に防災本部を立ち上げ、防災本部長である工場長が指揮にあたった。火災は出火後5分程度で消えたため、社内防災隊による消火活動は行われな

かった。負傷者の救護活動は公設消防隊により行われ、共同防災組織の出動は要請しなかった。なお、三菱マテリアル(株)本社に対しては、同社規定に基づき、事故後直ちに第一報を入れ、本社では直ちに社長を長とする事故対策本部が設置された。

### (3) 被害状況

爆発火災の現象および被害をまとめたものを表 4-1 に、発災後の水冷熱交換器の状況を図 4-3 に、発災現場における被害の状況を図 4-4 にそれぞれ示す。

#### ① 人的被害

人的被害は、発災時の爆発火災により発生したものである。

- a) 水冷熱交換器の上部チャンネルカバー(約 300kg)が、クレーン車のワイヤーで吊られた状態で水冷熱交換器本体から開放された直後、爆発により約 10m 南側へ飛翔した(図 4-3①)。その際、クレーン車のワイヤーが切断された。
- b) 爆発時の水冷熱交換器上部チャンネルカバーの飛翔方向にいた作業員 4 名(同社従業員 2 名、協力会社従業員 2 名)が、上部チャンネルカバーの衝突により被災した。
- c) 爆発時の爆風により、水冷熱交換器上部チャンネルカバー周辺で開放作業を行っていた作業員(同社従業員および協力会社従業員)が爆風により飛ばされ被災した。
- d) 複数名の作業員は、爆発に伴う火球および火炎の発生により、火傷および熱傷による被災や、爆発時の熱風や爆発時に発生したと思われる塩化水素を含む蒸気により被災した。
- e) 上部チャンネルカバーを吊っていたクレーン車の運転手(協力会社従業員 1 名)が爆発時の衝撃により被災した。

#### ② 物的被害

物的被害は、発災時の爆発火災により発生したものである。

発災現場における被害の状況は図 4-4 のとおりである。

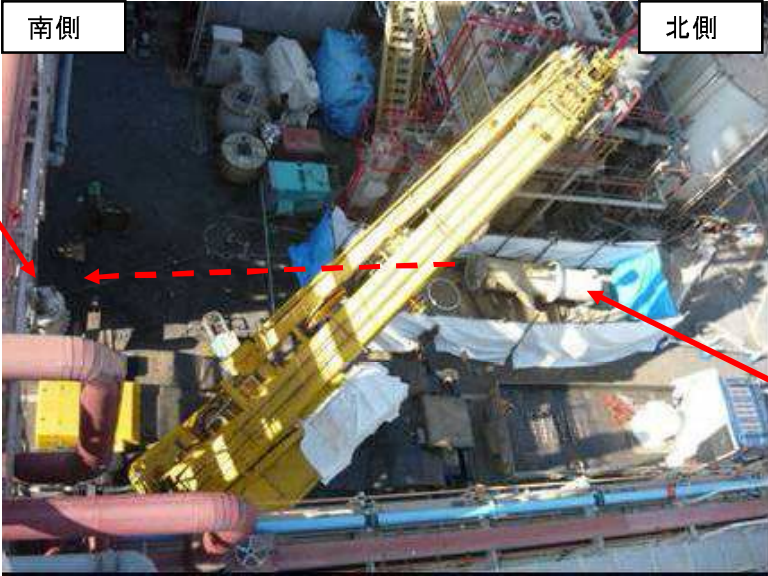
- a) 爆発により水冷熱交換器上部チャンネルカバーが飛翔し、飛翔した方向に置いてあった仮設投光機Aが衝突により損傷・変形したと推定される。
- b) 上部チャンネルカバーは、仮設高圧ジェット水槽およびポンプにも衝突し、破損・飛散したと推定される。
- c) 上部チャンネルカバー飛翔方向である、発災現場南側に位置する蒸留設備(第 2 粗蒸留塔)の北側配管ラック鉄骨および配管類が、衝突により変形したと推定される。
- d) 上記 a)～c)の衝突に際し、上部チャンネルカバー自体が変形したと推定される。
- e) 発災時の爆発に伴う爆風により、水冷熱交換器の本体が北西方向に移動し、水冷熱交換器を下部で支えていた枕木が崩れて傾いた。

- f) 爆発時の爆風により、水冷熱交換器が設置されていた洗い場の西側に隣接する設備(活性炭吸着設備)の樹脂製配管類の破損、同設備のスレート壁の破損およびスレート壁鉄骨の変形が生じた。
- g) 爆発が発生した地点を中心とした半径約 30m の範囲内で、東側・南東側に位置する周辺製造建屋のガラスやスレート、水処理槽樹脂溶接部に破損などが生じていることが確認された。
- h) 水冷熱交換器開放作業時に上部チャンネルカバーを吊っていたクレーン運転室の後部ガラスが爆発時の爆風で破損に至った。
- i) 発災時の爆発により、水冷熱交換器内の内容物(クロロシランポリマー類と推察される)が下部チャンネルカバー側から飛散し、水冷熱交換器の周りの仮設防災シートおよび北側周辺の芝生の一部が延焼した。
- j) 要因は不特定であるが、水冷熱交換器本体の外部の変形が生じた。

(表 4-1) 爆発火災の現象および被害

現象	人的被害	物的被害
(1) 爆発時の水冷熱交換器上部チャネルカバーの飛翔	①上部チャネルカバー飛翔方向作業者への衝突による被災(4名死亡)	④水冷熱交換器上部チャネルカバーを吊っていたワイヤ切断 ⑤仮設投光機Aへの衝突による損傷・変形、分解飛散 ⑥周辺の蒸留塔(第2粗蒸留塔)北側配管ラック鉄骨への衝突による変形 ⑦周辺の蒸留塔(第2粗蒸留塔)への衝突による配管類の変形 ⑧ ⑥による、上部チャネルカバー自体の変形 ⑨仮設高圧ジェット水槽への衝突による破損、飛散 ⑩仮設高圧ジェット水槽への衝突による破損、飛散 ⑪水冷熱交換器洗い場に隣接する設備(活性炭吸着設備)の樹脂製配管類破損 ⑫水冷熱交換器洗い場に隣接する設備(活性炭吸着設備)のスレート壁破損 ⑬水冷熱交換器洗い場に隣接する設備(活性炭吸着設備)のスレート壁鉄骨変形 ⑭水冷熱交換器上部チャネルカバーを吊っていたクレーン後部ガラス破損 ⑮周辺製造建屋(塩化第一棟)東側のガラス、スレート破損 ⑯周辺の工程(塩化工程)の水処理槽の樹脂溶接部の破損 ⑰仮設防災シート骨組みの移動
(2) 爆発時の爆風	②水冷熱交換器の開放作業周辺の作業者が爆風により飛ばされ被災(1名死亡、8名打撲・捻挫)	—
(3) 爆発時の火球/火炎、蒸気	③水冷熱交換器開放部周辺にいた作業者の被災(複数名 火傷、薬傷)	—
(4) 水冷熱交換器内容物の飛散	—	⑩水冷熱交換器洗い場の囲い用シートの燃焼 ⑰周辺の芝生の一部延焼
(5) その他(要因不特定)	—	⑳水冷熱交換器本体外部の変形

上部チャンネルカバーは点線矢印に沿って飛翔したと推定

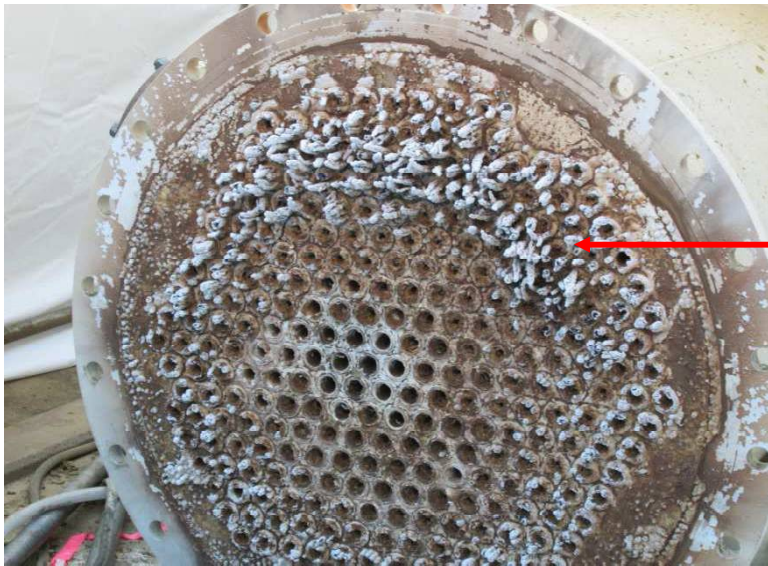


①発災後の現場の様子

水冷熱交換器本体



②水冷熱交換器本体南側  
上部チャンネルカバー側  
(爆発側)



③水冷熱交換器北側  
下部チャンネルカバー側  
(爆発側と反対側)

水冷熱交換器本体内の伝熱管内部に付着していたと推定される内容物(クロロシランポリマー類)が爆発時の衝撃により伝熱管の外部に、放出された。

(図 4-3) 発災後の水冷熱交換器の状況



## 4.2.爆発火災事故の発生に関する解析

### 4.2.1.爆発状況の解析による爆発威力 [別添資料 2.1]

次の二種類の独立した事象から推定した爆発威力は、TNT(トリニトロトルエン)の重量に換算した値(以下「TNT 当量」という)でほぼ同等の範囲となった。なお、爆発威力の推定方法の妥当性については、外部の専門家による確認を得ている。

#### (1)周辺設備の破損状況からの爆発威力の推定

爆発が起こった地点から半径 20～30m の範囲で窓ガラスの破損が発生した。窓ガラスが破損する爆風圧は 3～10kPa とされており、これを基に爆発威力を推計したところ、TNT 当量で 0.2～7kg という値が得られた。

#### (2)熱交換器の移動状態からの爆発威力の推定

爆発のエネルギーにより熱交換器本体は北側へ移動し、チャンネルカバーは吊り下げていたワイヤーを破断させて南側へ飛翔した。ワイヤーの破断荷重(カタログ値:71kN)、ワイヤーの本数、ワイヤーの長さ、機器の重量および移動距離からこれらの運動に必要なエネルギーを算出した。計算の結果、移動に使われたエネルギーは、91～611kJ と推定された。また、外部機関で爆発流体解析を行い、チャンネルカバー内の圧力エネルギーが飛翔のエネルギーに変換される効率を求めたところ、1.9～3.4%という値が得られた。計算で得られた運動エネルギーとエネルギー変換効率から爆発威力を推計したところ、TNT 当量で 0.7～5kg という値が得られた。

### 4.2.2.発火・爆発原因物質

#### (1)熱交換器内部に存在した可能性がある物質

事故時の熱交換器内部には、「①反応炉からのプロセスガスに含まれる物質」および「②加湿窒素ブロー処理により生成する物質」が存在した可能性がある。

##### ①反応炉からのプロセスガスに含まれる物質

反応炉からのプロセスガスには、クロロシラン類(DCS、TCS、STC)、水素、塩化水素およびクロロシランポリマー類が含まれる。

クロロシランポリマー類は、反応炉内で原料の TCS( $\text{SiHCl}_3$ )が熱分解して生成される  $\text{SiCl}_2$  がクロロシラン類と反応して生成した物質であり、Si 原子が 2 個以上結合した主鎖を持ち、Si 原子上の置換基が塩素または水素となっている分子の混合物である[別添資料 2.2]。

##### ②加湿窒素ブロー処理により生成する物質

加湿窒素ブロー処理により生成する物質は、クロロシランポリマー類の加水分解生成物、水素、塩化水素である。



作業状況および各物質の拡散速度ならびに蒸発速度の解析から、熱交換器内部に存在した可能性のある物質のうち、事故発生時点の熱交換器内部に低沸点のクロロシラン類(DCS、TCS)、水素および塩化水素が存在した可能性は低い[別添資料 2.3]。

熱交換器内部に存在した可能性のある物質としては、クロロシランポリマー類およびクロロシランポリマー類の加水分解生成物であると推定された。

## (2)クロロシランポリマー類およびその加水分解生成物の化学構造

クロロシランポリマー類およびその加水分解生成物の化学構造についてはあまりよく知られていない。そこで、事故直前に熱交換器から取り外された配管およびバルブ内に残留するクロロシランポリマー類を採取し、また、それを実験的に加水分解したものについて組成や化学構造を調査した。

組成や化学構造の調査には、NMR、Py-GC/MS、XPS、FT-IR、ラマン分光、元素分析(ICP-AES、イオンクロマトグラフィー、不活性ガス溶融法)を用いた。

### ①クロロシランポリマー類の化学構造[別添資料 2.4]

調査に使用したクロロシランポリマー類は、熱交換器から取り外された下部配管のL字管内および上部バルブから採取したものをを用いた。

下部配管のL字管内から採取したサンプルと上部バルブから採取したサンプルを比較すると、後者は目視観察で白く変色している部分が認められ、FT-IRでも Si-OH 結合が検出されたので若干の加水分解を受けているものと推定される。特に注記のない場合、本報告で各種の試験に使用したサンプルは、加水分解の影響が少ない下部配管のL字管内から採取したクロロシランポリマー類である。

熱交換器に堆積していたクロロシランポリマー類は、複数の Si 原子を骨格にした水素、塩素、酸素を含有する数種類のクロロシランポリマーの混合物であり、化学分析による元素の構成比は、 $\text{SiH}_{0.6\sim 0.7}\text{Cl}_{1.2\sim 1.6}\text{O}_{0.7\sim 1.0}$  となった。なお、酸素の測定値は FT-IR および NMR から予想される数値よりも大きな値を示した。クロロシランポリマーの組成分析法は確立された手法が無く、ここに記載した組成は現時点での推定値である。

FT-IR およびラマン分光では、熱交換器に堆積していたクロロシランポリマー類からは、Si-Cl 結合の他に Si-H および Si-O 結合が検出されたが、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ 、 $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  の純ポリクロロシランからは、Si-Cl 結合のみが検出された。

また、NMR スペクトルでは、上記の純ポリクロロシランから 0、-4、-6、-8ppm にピークが観察されたが、熱交換器に堆積していたクロロシランポリマー類か

らは、Si 数 3~6 の分子が検出され、また、純ポリクロロシランに見られるピークに加えて 4, 11ppm にもピークが観察され、熱交換器に堆積していたクロロシランポリマー類には直鎖だけではなく、側鎖構造や環状構造の分子も含まれると考えられる。

## ②クロロシランポリマー類の加水分解生成物の化学構造[別添資料 2.5]

クロロシランポリマー類を実験的に加水分解した物質について前項①と同様の分析を行った。

化学分析による元素の構成比は、 $\text{SiH}_{1.1}\text{Cl}_{0.1\sim 0.2}\text{O}_{1.5\sim 1.6}$  となった。加水分解前と比較すると塩素が大幅に少なくなり、酸素が増加している。FT-IR では Si-Cl 結合が減少し、Si-OH、Si-O 結合が増加していることが示された。また、ラマン分光では Si-H 結合の存在も確認された。加水分解前後での NMR スペクトルの比較から、加水分解によりシラノールやシロキサンが生成しており、分子の運動性が低下(高分子化)していることが分かった。

一方、クロロシランポリマー類の加水分解反応に関して、熱力学計算により反応の妥当性を検討した。計算に必要な化合物の熱力学定数は、文献値等が存在しないものが多いため、本解析では量子化学計算による熱力学定数の推定を外部専門家に依頼した。なお、量子化学計算で求めた熱力学定数は、単一の気相分子に対する計算値である。Si 原子 1~4 個から成るクロロシラン(水素化物を含む)をモデル化合物として、クロロシランの加水分解で起こる可能性のある下記の化学反応について、反応エンタルピーおよび自由エネルギーの計算を行った。

- 1)クロロシランの加水分解 ( $\text{Si-Cl/Si-H} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Si-OH} + \text{HCl/H}_2$ )
- 2)シラノールの脱水縮合 ( $\text{Si-OH} + \text{HO-Si} \Rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$ )
- 3)Si-Si 結合への酸素挿入(分解・縮合) ( $\text{Si-Si} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2$ )
- 4)シラノールの分子内酸素転位 ( $\text{Si(OH)}_2\text{-Si} \Rightarrow \text{SiH(OH)-O-Si}$ )
- 5)シラノールの分子内脱水 ( $\text{Si(OH)}_3 \Rightarrow \text{Si(O)OH} + \text{H}_2\text{O}$ )。

その結果、5)シラノールの分子内脱水」のみが大きな吸熱反応であり、残る 4 種類の反応は発熱反応となった。特に、Si-H が Si-OH になる反応と Si-Si が Si-O-Si になる反応で大きな発熱が予想された。反応前後の自由エネルギー変化からは 1)~4)の反応が起こる可能性があると言えよう。

以上から、クロロシランポリマー類の加水分解生成物は、複数の Si 原子を骨格にしたシラノール/シロキサンのポリマーであり、クロロシランポリマー類の

Si-Cl 結合および Si-H 結合が水によりシラノール基(Si-OH)に変化し、さらにシラノール基同士が脱水縮合してシロキサン結合(-Si-O-Si-)を形成しながら高分子化したものと考えられる。

### (3)クロロシランポリマー類およびその加水分解生成物の発火・爆発危険性

クロロシランポリマー類およびその加水分解生成物の発火・爆発危険性を調べるため、熱交換器から採取したクロロシランポリマー類およびそれを実験的に加水分解したものについて、三菱マテリアル(株)および外部専門機関により発火・爆発危険性評価が行われた。

発火・爆発危険性評価には、TG-DTA、DSC、落つい感度試験、摩擦感度試験、MkⅢ弾動臼砲試験、簡易燃焼性確認試験(小ガス炎、ホットプレート)に加えて、消防法危険物判定試験である第2類のための小ガス炎着火試験、セタ密閉式引火点試験、第3類のための自然発火性試験、水との反応性試験、第5類のための圧力容器試験、熱分析試験が用いられた。

#### ①クロロシランポリマー類の発火・爆発危険性

不活性雰囲気(窒素あるいはアルゴン中)では、300°C前後で分解し[別添資料 2.6.1]、大気中では120~170°Cで発火した[別添資料 2.6.2]。大気中での燃焼状態は穏やかで爆発的な反応は起こさなかった[別添資料 2.12]。DSCでは、153°Cで発熱を開始した[別添資料 2.7]。

純ポリクロロシランの大気中での発火点は、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ が300°C、 $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ と $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ は184~197°Cであった。公表されている $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ の発火点は320°Cである。今回の測定の結果は、大気中の水分による加水分解の影響で計測値が低目に出ている可能性がある。

熱交換器に堆積していたクロロシランポリマー類は、分子鎖上のSi数2~4のポリクロロシランよりもかなり低い温度で発火が認められた。クロロシランポリマー類の分子中にはSi-Hが存在する他、分子を構成するSi鎖も長いいため、比較的高い熱感度を示すと推定される。

また、クロロシランポリマー類の打撃感度、摩擦感度および静電気火花感度は低かった。

一方、クロロシランポリマー類のMkⅢ弾動臼砲値はTNT比1.3~4.9%であった[別添資料 2.6.2]。

以上から、クロロシランポリマー類は、可燃性であるが、打撃、摩擦および静電気火花感度も低く、また、爆発威力は小さいことが確認された。

## ②クロロシランポリマー類の加水分解生成物の発火・爆発危険性

事故発災時のクロロシランポリマー類の加水分解生成物の発火・爆発危険性に関する知見を得るため、熱交換器から採取したクロロシランポリマー類を概ね10°C以下の低温で加水分解し、十分乾燥したものについて発火・爆発危険性を評価した。また、比較のため、STC、TCS、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ 、 $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ の純クロロシランについても同様に5~15°Cで加水分解し、十分乾燥したものについて発火・爆発危険性を評価した。加水分解生成物は、乾燥が進むと爆発威力が大きくなり、打撃感度も高くなった[別添資料 2.8.1]。

クロロシランポリマー類の加水分解生成物は、窒素中のような無酸素状態でも80~200°Cの温度で発火・爆発し、DSCでは73~225°Cで発熱開始を示した[別添資料 2.7]。

一方、純クロロシランの加水分解生成物については、窒素雰囲気下での加熱では、300°Cまで発火は見られなかった。大気中では、STCの加水分解生成物是不燃性であったが、その他の純クロロシランの加水分解生成物は発火性を示し、大気中のTG-DTA分析で $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ 、 $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ の加水分解生成物はそれぞれ345°C、255°C、190°Cで発熱が認められた[別添資料 2.9]。分子中のSi鎖が長いほど発火温度は低下した。

また、クロロシランポリマー類の加水分解生成物は、落つい試験で2級の極めて高い打撃感度を示したが、摩擦感度および静電気火花感度は低かった。

さらに、クロロシランポリマー類の加水分解生成物は、MkⅢ弾動臼砲試験でTNT比30%程度の大きな爆発威力を示すことが確認された[別添資料 2.8.2]。

一方、純クロロシランの加水分解生成物のMkⅢ弾動臼砲値については、STCの場合はゼロで全く爆発性が認められなかったが、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ 、 $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ の場合はそれぞれ37.3%、27.5%、44.1%と極めて大きな値を示した。分子鎖が長くなるほど爆発威力が大きくなる傾向がみられた。

クロロシランポリマーの加水分解生成物について、量子化学計算で推算した熱力学定数を用いて最大分解熱および燃焼熱を算出した[別添資料 2.13]。最大分解熱は、化合物が爆発した場合の爆発威力に関連する数値である。

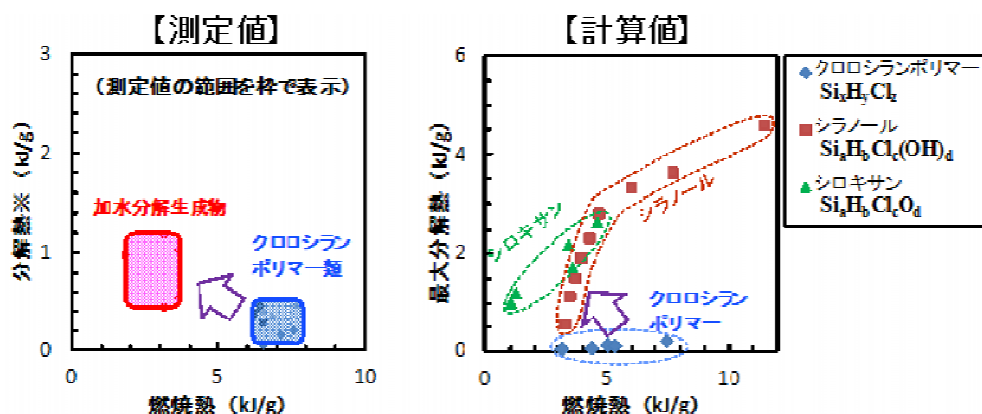
クロロシランの加水分解( $\text{Si-Cl} / \text{Si-H} \Rightarrow \text{Si-OH}$ )が進行すると、加水分解生成物の最大分解熱は増加した。また、クロロシラン分子中のSi原子数およびSi-H結合が増加するに従い、加水分解生成物の最大分解熱は増加した。

一方、シラノールが脱水縮合してシロキサンを生成する反応は、生成物の最大分解熱がやや減少した。しかしながら、分子内にSi-Si結合を持つ化合物は、

最大分解熱が大きいため、クロロシランの加水分解と脱水縮合のみでは、生成物の最大分解熱は比較的大きな値を維持した。

複数の Si 原子を骨格とするシラノールの Si-Si 結合に酸素が挿入され、シロキサン型の Si-O-Si 結合に変化した場合、Si-Si 結合が減ることで、最大分解熱や燃焼熱が大幅に減少した。加水分解生成物の安定化のためには、Si-Si 結合への酸素挿入が有効と考えられる。Si-Si 結合への酸素挿入には、アルカリ性での加水分解のような求核的反応が適用できる。

図 4-5 にクロロシランポリマー類およびクロロシランポリマー類の加水分解生成物の最大分解熱および燃焼熱の測定値および計算値を示す。クロロシランポリマー類の加水分解では、加水分解反応により分解熱の増加、燃焼熱の減少が観察された。この結果は、熱力学計算で予測された加水分解や脱水縮合反応による生成物の熱量変化の傾向と一致する。ただし、熱力学計算は気相の純物質を対象にしているのに対し、測定値は固体の混合物であるため、絶対値は一致していない。



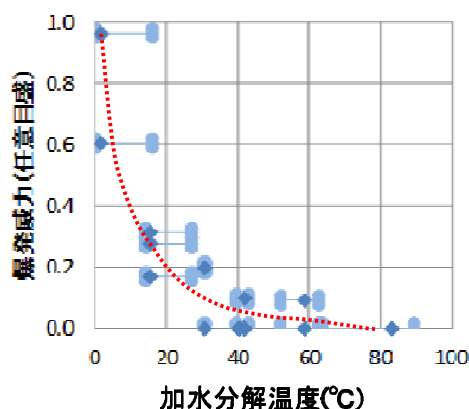
(図 4-5)各種化合物の分解熱と燃焼熱の関係(測定値および計算値)

クロロシランポリマー類の加水分解生成物の発火・爆発危険性は、クロロシランポリマー類と比較すると、熱感度が高く、打撃感度が極めて高くなるが、摩擦感度および静電気火花感度は両者ともに低いという結果が得られた。一方、爆発威力は、クロロシランポリマー類に比べて極めて大きかった。

クロロシランポリマー類の加水分解生成物の高い熱感度および大きな爆発威力は、分子を構成する Si 鎖が長く、Si-OH および Si-H 結合を持つことと関連している可能性がある。

次に、クロロシランポリマー類の加水分解時の温度が加水分解生成物の発火・爆発感度と威力に及ぼす影響について検討した。

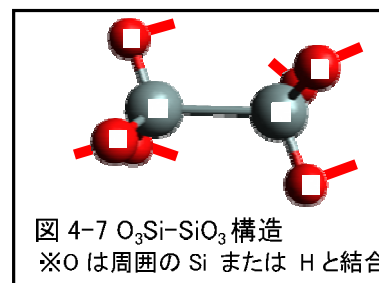
打撃感度は加水分解温度が 20℃以上で大幅に低下した。また、爆発威力も加水分解温度が 40℃以上で大幅に低下し、熱線着火試験では爆発威力は、40℃の場合、4℃の場合の 1/10 となり、また、60℃での MkⅢ 弾動臼砲値は TNT 比 9.9% だった。しかしながら、高温での加水分解で爆発威力が低下したサンプルを大気中で加熱すると 150～250℃で発火した。



(図 4-6)加水分解温度と爆発威力

また、クロロシランポリマー類の加水分解後の乾燥状態が爆発感度に及ぼす影響を調べたところ、水で湿潤な状態では加水分解時の温度によらず打撃感度が消失することが確認された。

FT-IR 測定により、複数の Si 原子を含有するクロロシランポリマー類の加水分解生成物には、Si-Si 結合を構成する各シリコン原子がそれぞれ酸素と結合している  $O_3Si-SiO_3$  構造(図 4-7)が存在することが確認された。この構造に対応する IR スペクトルの  $875cm^{-1}$  のピーク強度は、加水分解温度が上がるに従って低下し、Si-Si 結合が切断される NaOH 水溶液中では IR ピークが消失した。IR スペクトルで  $875cm^{-1}$  のピークを示す  $O_3Si-SiO_3$  構造と爆発威力には関連性があると考えられる[別添資料 2.10]。



以上から、事故発災時には、クロロシランポリマー類の加水分解は、低温で行われ、また、窒素により乾燥したため、爆発感度が増大し、威力が極めて大きくなったと言える。

加水分解生成物は、加水分解温度を高くし、水で湿潤な状態をつくることにより、爆発感度および爆発威力を大幅に低下させることができる。しかしながら、この状態でも Si-Si 結合は残留しており、発火・爆発性は消失していない。完全に安定化するためには、アルカリ水溶液処理等により Si-Si 結合を Si-O-Si 結合に変える必要がある。

#### (4)発火・爆発に関与した物質の検討

当該熱交換器の開放作業過程で投入された水分量からチャンネルカバー内の

加水分解生成物の量を算出し、爆発威力をMkⅢ弾動臼砲値で測定されたTNT比30%としてTNT当量を求めると3.0～6.5kgとなった。この量は「4.2.1.爆発状況の解析による爆発威力」にあるTNT当量の推定範囲にほぼ一致しており、爆発威力の面からもクロロシランポリマー類の加水分解生成物が爆発原因物質と推定される。

当該熱交換器内に投入された水分量(11kg [別添資料 2.11])は、内部に堆積していたクロロシランポリマー類の量(数百 kg)に対して少量であり、大部分のクロロシランポリマー類は加水分解されずに残留していたと考えられる。加湿窒素ブロー処理の下流側である下部チャンネルカバー部分のクロロシランポリマー類には加水分解された形跡が無く、投入された水分は下部チャンネルカバーに到達していないと考えられる。事故当日の午前中に行われた下部チャンネルカバー開放時には、加水分解生成物が存在していなかったため、爆発現象は起こらなかったものと考えられる。

事故発生の直前に熱交換器から取り外されたバルブに付着していた堆積物の採取を2014年1月16日に試みた際にも発火が起こった。堆積物は、爆発原因物質と同一のクロロシランポリマーの加水分解生成物であり、樹脂製のさじで採取する際の衝撃により発火したものと推定される。

クロロシランポリマー類は、爆発威力は小さいが、可燃性である。クロロシランポリマー類の加水分解生成物の爆発によってクロロシランポリマー類の熱分解が起こり、それにより生成した可燃性物質が大気中に噴出して燃焼し、ファイアボールを形成したものと推定される。

#### 4.2.3.爆発火災の発生過程

##### (1)発火源

熱交換器のチャンネルカバーを開放する作業では、フランジを切り離す際にフランジ同士が擦れる、あるいは衝突することがありえる。実機を使用したフランジ衝突実験の結果、発生する打撃力は、クロロシランポリマーの加水分解生成物を発火させる大きさであることが確認された[別添資料 2.14]。

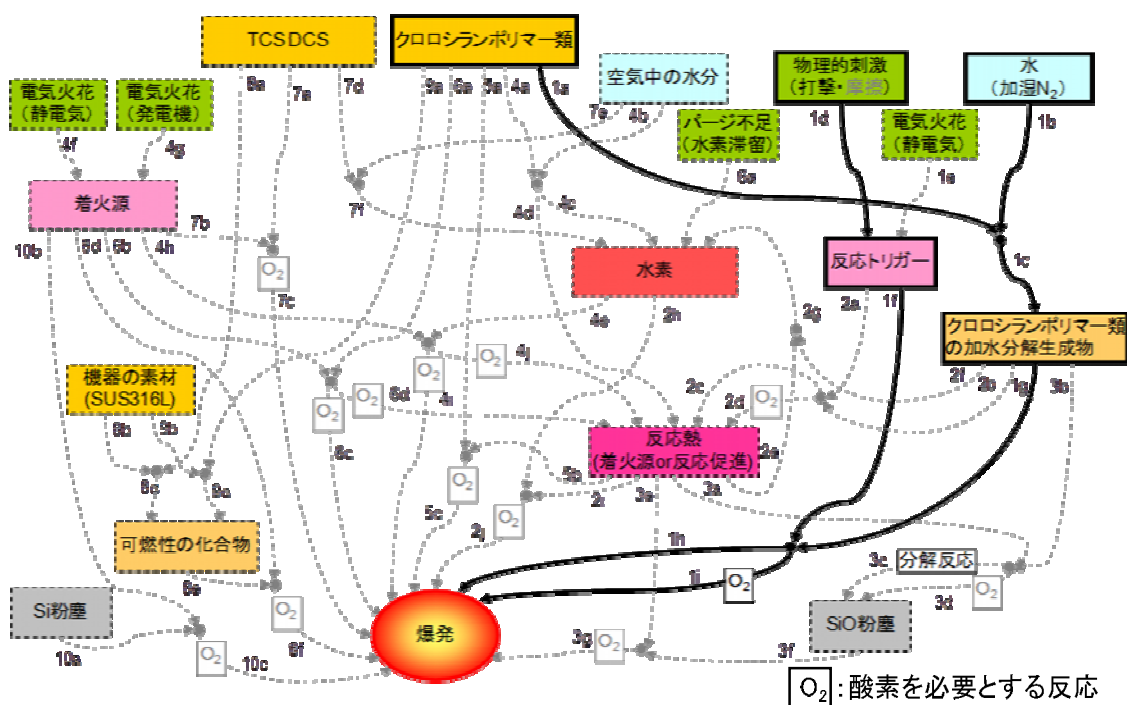
クロロシランポリマー類の加水分解生成物は、乾燥状態で高い打撃感度を示す。開放作業時に発生したフランジ面での打撃がクロロシランポリマー類の加水分解生成物を発火・爆発させた可能性が最も高いと考えられる。

##### (2)発火・爆発に関与した物質

発火・爆発した物質は、クロロシランポリマー類の加水分解生成物である可能性が高い。加水分解生成物の爆発時に生成した高温の水素および爆発熱で分解したクロロシランポリマー類は、可燃性物質として燃焼に関与したと考えられる。

### (3)発生シナリオ

フランジ面で発生した打撃でクロロシランポリマー類の加水分解生成物が発火・爆発した。この爆発によりチャンネルカバーが飛翔した。爆風により周辺設備の窓ガラスが破損し、伝熱管内に残留していたクロロシランポリマー類が爆発と反対側の管板面から飛散した。また、大気中に噴出した可燃性物質が燃焼してファイアボールを形成した。図4-8に爆発に至る反応過程を示す。この図では可能性のある反応過程を網羅的に抽出し現象面や実験的に得られた知見から、可能性の低い過程を点線に表わし、最も可能性の高い過程を太線で表わした。



(図 4-8)爆発に至る反応過程 ※太線は最も可能性の高い過程



## 5.FTA解析による事故要因分析

今回の事故要因の分析にあたっては、FTA解析(\*)を用いて、「熱交換器の爆発」および「人的被害」を上位事象に置き、これらが発生させる要因事象をそれぞれ展開することにより、事故につながった可能性のある要因を網羅的に洗い出した。(今回事故のフォルトツリー図(FT図)については別添資料3を参照)

さらにこれらの要因事象を分析し、今回事故の直接原因および間接要因を明らかにした。

(\*) FTA(Fault Tree Analysis)解析とは、事故を引き起こした事象について、フォルトツリー図と呼ばれる樹形図を用いて、この事象の要因となる事象というように展開を繰り返し、要因を明らかにする手法である。

### 5.1 直接原因

今回事故に係る「熱交換器の爆発」および「人的被害」の直接原因として、それぞれ以下のものが挙げられる。図5-1に今回事故の直接原因をFT図から抽出した事故要因系統図を示す。

#### 5.1.1.熱交換器の爆発火災の直接原因

水冷熱交換器開放時の爆発火災に至った直接原因について、これまでの事故調査および4.2項における解析に基づき次のとおり特定した。

- (1)クロロシランポリマー類の低温での加水分解により、爆発威力が大きく爆発感度が高い物質が生成された。
- (2)クロロシランポリマー類の加水分解生成物が、乾燥状態で爆発威力および爆発感度が増し、熱交換器チャンネルカバー開放時になんらかの衝撃が発火源となり爆発に至った。
- (3)こうしたクロロシランポリマー類加水分解生成物の発火・爆発危険性や、その生成過程およびクロロシランポリマー類の適正な加湿処理条件について、十分、かつ、正確な公知の科学的情報がないこともあり、適切な安全対策について十分検討することができなかった。

#### 5.1.2.人的被害の直接原因

18名の死傷者を伴う人的被害に至った直接原因としては、次のものが挙げられる。

##### (1)熱交換器の爆発と火災の発生

熱交換器内のクロロシランポリマー類の加水分解生成物の発火・爆発とそれにより、高温のクロロシランポリマー類の飛散やクロロシランポリマー類の分解により生成した可燃性物質の大気中への噴出による火災現象が発生した。これに伴う人的被害の

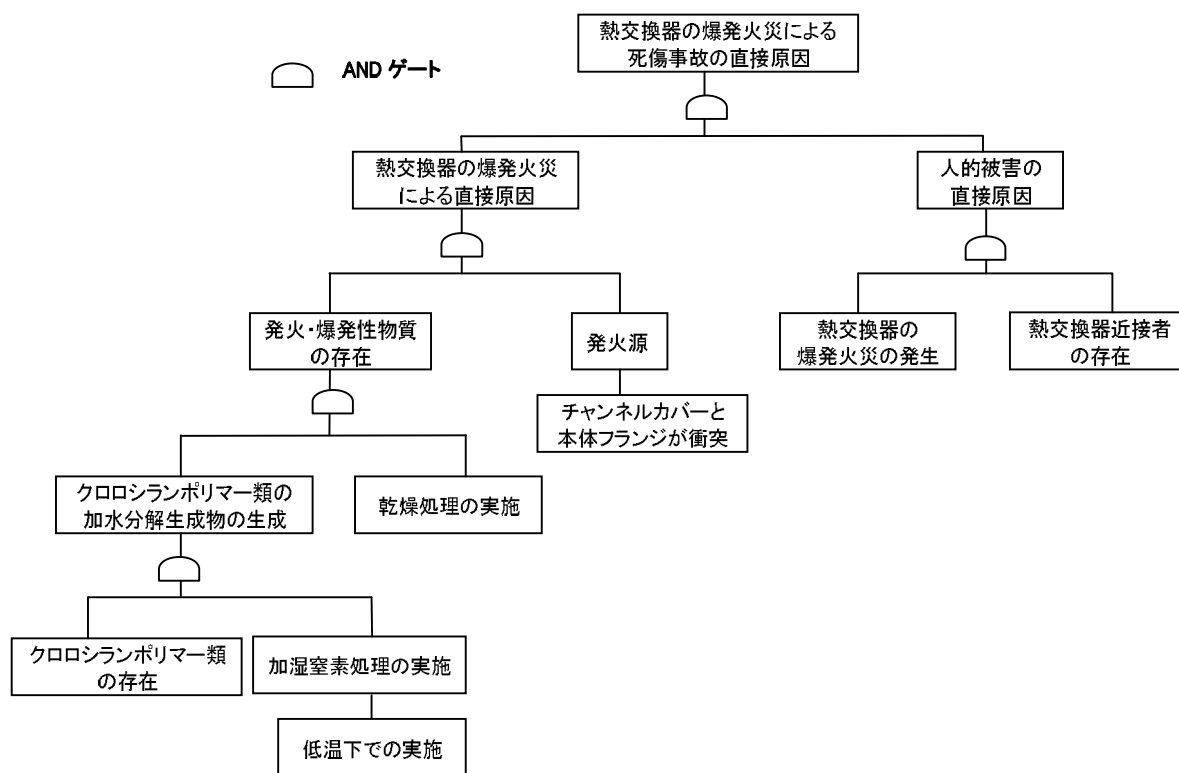
状況は表 5-1 のとおりである。

(表 5-1) 人的被害の状況

現象	作業者の被害
上部チャンネルカバーの飛翔	上部チャンネルカバーが衝突
爆風、爆風圧の発生	切傷・打撲
可燃性物質の噴出による火災の発生	火傷、熱傷
クロロシランポリマー類等の飛散	薬傷

(2) 近接者の存在

複数の作業者が混在していたことに加え、作業の見学・実習を目的とした非作業者が当該熱交換器の周囲に多数存在していたことが被害規模を拡大させた。



(図 5-1) 事故要因系統図 (直接原因)

## 5.2. 間接要因

今回事故のFT図において、直接原因以外は管理に係る要因事象に分類される。よって、管理上の問題点を間接要因として抽出した。図5-2に今回事故のFT図から間接要因を抽出した事故要因系統図を示す。

### (1) リスクアセスメント

直接原因として挙げたとおり、クロロシランポリマー類の加水分解生成物の発火・爆発危険性に関する知見が不足していたことを踏まえ、管理上の問題点としてクロロシランポリマー類に関するリスクアセスメントが不十分であったことが挙げられる。

#### ① 爆発火災事故の未想定

- a) クロロシランポリマー類の発火の可能性については認識されており、クロロシランポリマー類を取り扱う作業においては、安全対策として保護具を着用することが定められていた。また、2012年2月に発生した熱交換器洗浄作業終了後の残渣に水酸化ナトリウムが混入して爆発が発生したが、この原因について、クロロシランポリマー類がアルカリと接触、反応し、急激に水素が発生したことによるものと判断しており、アルカリの混入がなければ爆発は発生しないと考えていた。クロロシランポリマー類の加水分解生成物の爆発威力については、作業標準および安全対策上の想定危険性を大幅に超えるものであり、今回の爆発を想定した適切な安全対策は講じられていなかった。
- b) 今回の事故が発生した開放洗浄作業前の準備作業として、加湿窒素ブロー処理による加水分解処理の後、年末年始休暇の9日間経過後に、熱交換器内部の塩化水素および水素の排出を行うためドライ窒素ブロー処理を行った。今回の事故調査においてクロロシランポリマー類の加水分解生成物が、乾燥状態で爆発威力が大きくなり、爆発感度が高まることが明らかになったが、事故当時においては、爆発威力および爆発感度に関するリスク低減策が講じられていなかった。

#### ② クロロシランポリマー類の加水分解生成物の解析未実施

過去に発生したクロロシランポリマー類に関する爆発事例の原因究明において、さらに踏み込んだ発火・爆発危険性に関する解析をしていなかった。クロロシランポリマー類の加水分解生成物の発火・爆発危険性や、その生成過程およびクロロシランポリマー類の適正な加湿処理条件について、十分、かつ、正確に記載された公知の科学的情報がなかったことも、想定すべきリスクおよび講じるべきであったリスク低減策の水準に対し、リスクアセスメントが不十分であったことの要因であるといえる。

### (2) 熱交換器の安全管理

熱交換器の整備作業にあたり、稼働中の閉塞状況や開放前処理の状況を管理する必要がある。今回の事故調査において当該熱交換器内にはクロロシランポリマー類の

堆積による閉塞はなかったことを確認しているため、事故との因果関係は認められないが、熱交換器の管理方法について改善が必要である。

#### ①熱交換器の稼働中の管理

これまでの閉塞状況の管理については、操業管理データである出口温度や圧損により熱交換器の切替えの要否を判断していた。今回の事故調査において、水冷熱交換器と後段のガスガス熱交換器の圧損データを検証したところ、堆積の進行と圧損の増加とは相関関係のない場合があることが確認され、閉塞状況の管理指標として、圧損データが有効であるとはいえないことが判明した。

また、2011年3月に発生した熱交換器解体作業時の火傷事故の対策として、クロロシランポリマー類の堆積量を減らすために使用期間を限定することを規定した。しかし、今回の事故調査でクロロシランポリマー類の堆積量の増加の程度は熱交換器毎に差があることが判明したため、一律的に使用期間を定める管理手法には改善の余地があると考えられる。なお、2012年2月のガスガス熱交換器の解体・洗浄作業後の残渣物とアルカリとの混触による排水槽液設備での爆発事故が発生したことで、切り替え用の熱交換器の整備ができず、整備時期の遅れに至ったという事実も確認された。

#### ②熱交換器の開放前の安全管理

加水分解の終了点判断について、作業標準類に定量的な管理方法に関する記載がなかった。(次項(3)①参照)

### (3)作業標準類

直接原因として挙げたとおり、クロロシランポリマー類およびその加水分解生成物の発火・爆発危険性に関する知見が不足していたことの結果として、作業標準類にその発火・爆発危険性が十分に反映されていなかった。また、このほか、作業標準類に関する不備事項等について以下のものが挙げられる。

#### ①作業標準類の記載事項や内容、非定常作業指導書

一部の作業標準類においては、判断基準の記載に客観性および具体性を欠いており、作業者の経験則に依存するものがあつた。また、作業に潜む危険やその回避方法が記載されていないものが見られた。また、非定常作業指導書に盛り込むべき項目についても十分でなかった。

#### ②危険作業

危険のレベルを規定したものは存在せず、個人の判断に任せていた。

#### ③審査・承認者、手順の変更管理

作業標準類および非定常作業指導書は作業に係る危険の大きさに関わらず課長承認であつた。作業標準類の審査・承認者が、危険の大きさ(影響度)に関係なく、文書レベルで一律に決められていたため、危険性の高い作業の作業標準類を環境安

全部等の当該部署以外のチェックなしに課内で容易に変更することが可能であった。

④是正対策のフォローアップ

事故発生後に定めた是正対策のフォローアップがルール化されていなかった。2011年3月の熱交換器解体時の不休業災害の是正対策の実施状況がフォローアップされていなかった事実も確認された。

(4)教育等

前項の作業標準類と同様に、直接原因として挙げたとおり、クロロシランポリマー類およびその加水分解生成物の発火・爆発危険性に関する知見が不足していたことの結果として、教育等においてもその発火・爆発危険性が十分に反映されていなかった。また、このほか、教育等に関し不十分であったと考えられる事項について以下のものが挙げられる。

①作業者・工事担当者・協力会社への教育

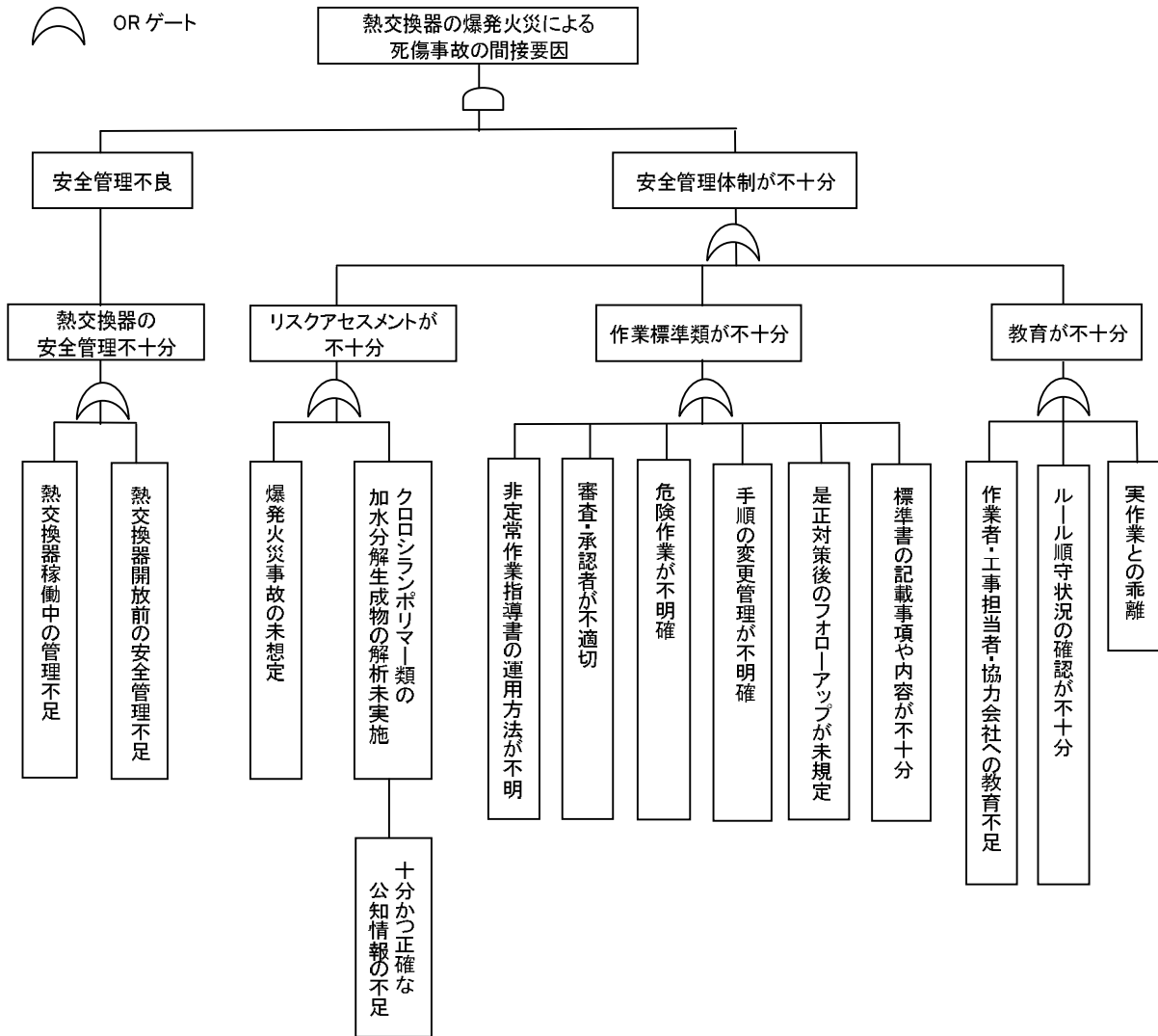
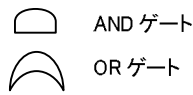
クロロシランポリマー類の発火・爆発危険性について、これまで薬傷・火傷等の災害が複数発生している事実を鑑みると、危険への注意、感性および意識などが十分であったとは言えず、教育不足であった可能性がある。

②ルール順守状況の確認

各種パトロール等は実施されていたが、決められたルールがきちんと関係者に教育され順守されていることの記録等による客観的な確認が不十分であった。

③実作業との整合

現場での実際の作業が作業標準類の記載内容どおりに実施されていない場合があった。また、これら実施状況の把握およびその是正が不十分であった。



(図 5-2) 事故要因系統図 (間接要因)

## 6.再発防止対策の提言

当委員会は、これまで開催された事故調査委員会の中で、第5章で述べた事故要因に関する再発防止対策として、次の事項について検討を行ってきた。

- ・今回事故が発生した熱交換器整備作業における再発防止対策
- ・安全性を高めるためのリスク低減対策としての安全管理の強化
- ・背景要因の検討と安全文化の醸成

本章では、これらの再発防止対策等に関する提言を述べることとする。

また、三菱マテリアル(株)は、当委員会からの提言に基づき具体的な実施方法や取り組み方針等を立案し、当委員会がそれらの妥当性を確認したので、それらの内容についても併せて述べることとする。

### 6.1.熱交換器整備作業における発災に対する再発防止対策の検討

今回の事故は熱交換器内部に堆積したクロロシランポリマー類が、低温下で加水分解され、それにより形成された爆発性物質が乾燥状態に置かれたことにより、発火・爆発の感度および威力が高まったことが直接の事故原因であったと特定された。この点を踏まえ、今回事故が発生した熱交換器整備作業の安全性を確保するため、開放洗浄作業の方法(ソフト)および開放整備設備(ハード)のそれぞれについて、以下のとおり再発防止対策を提言する。

#### 6.1.1.熱交換器の開放および洗浄方法の検討

開放方法については、湿潤状態を確保、具体的には熱交換器内を満水状態にしながから加水分解を進め、同時に反応熱の制御並びに塩化水素および水素を安全に処理する方法を検討した。

洗浄方法については、内部に堆積しているクロロシランポリマー類の加水分解生成物を除去する方法および除去したクロロシランポリマー類の加水分解生成物を最終的に安全に処理する方法を検討した。

熱交換器の開放および洗浄の基本方針は以下のとおりとした。

- 1) クロロシランポリマー類は、大気中の水分や洗浄水に触れることにより、多量の塩化水素および水素が発生するため前処理を行う。
- 2) クロロシランポリマー類の加水分解生成物は乾燥状態で発火・爆発の感度および威力が高まるため、水により湿潤状態を適切に保つ方法とする。
- 3) クロロシランポリマー類の加水分解生成物は中和処理により安全化し、最終処理物は産業廃棄物として取り扱う。

これらの方針を踏まえ、熱交換器開放および洗浄方法は以下の手順で実施する。

### ①クロロシランポリマー類の堆積量の推定

熱交換器内部に堆積しているクロロシランポリマー類の量を計量し、注水による加水分解処理に必要な処理時間および発生する塩化水素ガス量などを算定する。

なお、今回事故の熱交換器伝熱管内部の堆積厚さは6mm程度であり、三菱マテリアル(株)の運転データを用いて総括熱伝達係数から計算した堆積量がほぼこれに一致したことから、今後、総括熱伝達係数により、熱交換器の開放および洗浄のタイミングの予測および適正頻度を推定する。

### ②熱交換器の据置きと配管類の接続

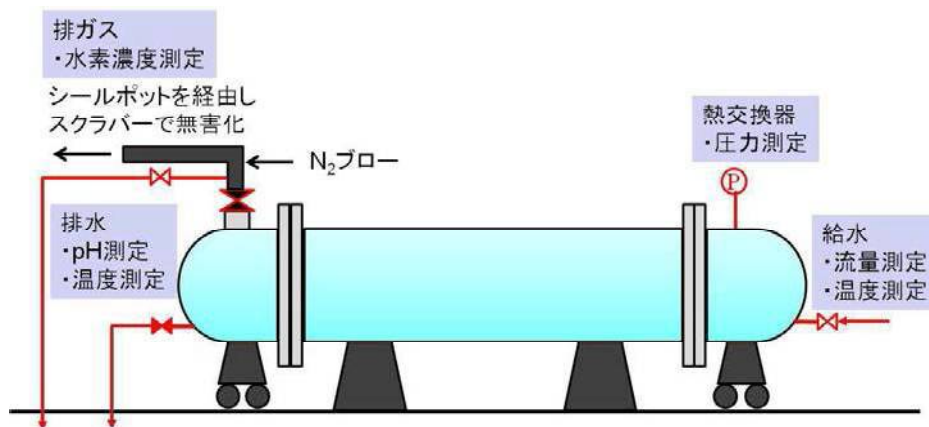
熱交換器は不活性ガス封入による安全な状態で搬送して、整備場所に据え置き、加水分解処理を行うために必要な給排水配管およびガス排出配管を接続し、また、熱交換器内の圧力を測定できるように圧力計を設置する。

### ③初期注水から熱交換器内の満水

注水温度、排水温度およびそのpHを計測することにより、熱交換器内のクロロシランポリマー類の加水分解反応の状況を把握する。なお、加水分解処理の温度は、クロロシランポリマー類の加水分解反応速度、クロロシランポリマー類の加水分解生成物の爆発威力および熱交換器の製作材料であるステンレス鋼の応力腐食割れの3つの要素と関係することに留意し設定する。

### ④熱交換器内満水後の加水分解処理

熱交換器内部に堆積しているクロロシランポリマー類は、加水分解生成物に変化する。満水後の加水分解処理時の水温は約40°Cに保つため、給水および胴側に温水を投入できるようにする。図6-1に満水後の主要配管と監視測定項目を示す。



(図 6-1) 熱交換器満水後の主要配管および監視測定項目



#### ⑤加水分解反応の終点確認

クロロシランポリマー類のほとんどが加水分解生成物に変化すると、水と反応して発生する塩化水素ガスと水素ガスが減少する。加水分解反応の終点は、排出水の pH が酸性から中性方向へ変化し、排出ガス中の水素濃度が減少することで判断する。

#### ⑥配管類の取り外しと熱交換器内の水抜き

クロロシランポリマー類の加水分解反応終点を確認した後に、熱交換器から配管類を取り外す。次の工程で、熱交換器のチャンネルカバー開放を遠隔操作で行うため、油圧クランプを取り付け、締め付けていたボルトとナットは全て取り外し、熱交換器内部の水を抜き出す。

#### ⑦熱交換器本体とチャンネルカバーの開放

熱交換器本体からチャンネルカバーを取り外して開放する作業については、人的被害を防止するため、遠隔操作により行う。また、万が一爆発が発生した場合でも、人的および物的被害の発生しないよう熱交換器の周囲に防護壁を設置する。

#### ⑧チャンネルカバー内の洗浄

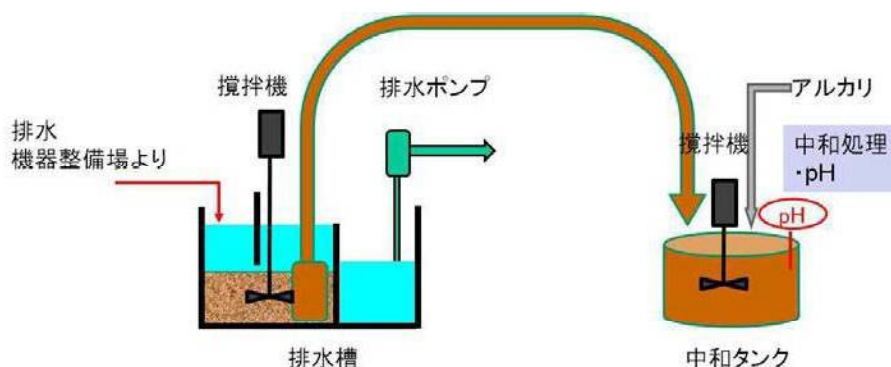
チャンネルカバー内に付着したクロロシランポリマー類の加水分解生成物は、高圧水を噴射して洗い流し、湿潤状態を保ったままで排水ピットに排出する。

#### ⑨伝熱管内の洗浄

熱交換器の伝熱管内部に付着したクロロシランポリマー類の加水分解生成物は、高圧水を噴射して洗い流し、湿潤状態を保ったままで排水ピットに排出する。

#### ⑩排水および残渣処理

洗浄作業で排出されたクロロシランポリマー類の加水分解生成物は排水ピット中に一時的に溜め置き、上澄みの酸性水のみを既設の排水処理設備に送液する。上澄み水は排水処理設備で中和処理し無害化した上で、工場外部に排水する。図 6-2 に排水および残渣処理工程の主要機器および監視測定項目を示す。



(図 6-2) 排水および残渣処理工程の主要機器および監視測定項目

また、ピット内のクロロシランポリマー類の加水分解生成物は、アルカリ性の状態で機械的衝撃を受けると発火するため、酸性を維持した状態で粉碎・微細化した上で、アルカリ性の薬液により中和する。中和処理により安全化された物質は、発火・爆発の感度や威力もない状態であるため、産業廃棄物汚泥として管理型の埋立処分場に搬送される。

上記に示した提言に基づき、三菱マテリアル(株)は熱交換器の開放洗浄作業の手順について、別添資料 4 のとおり取りまとめ、当委員会はその内容を確認した。

## 6.1.2 熱交換器の開放および洗浄施設の検討

### (1) 熱交換器開放・洗浄施設の設計方針

熱交換器開放・洗浄作業を安全に行うため、クロロシランポリマー類が堆積した熱交換器の開放・洗浄のための専用施設(以下、「機器整備場」)を新たに設置する。設計にあたっての基本方針は以下のとおりとした。

- 1) クロロシランポリマー類の加水分解処理で発生する塩化水素ガスと水素ガスを、環境面にも配慮し安全に排出できる設備とする。
- 2) クロロシランポリマー類およびその加水分解生成物を安全化する設備とする。
- 3) 万が一の爆発に備えて、人的および物的被害を防止するため防護壁を備え、危険の予想される操作は遠隔で行えるようにする。

### (2) 機器整備場の基本仕様

前項の設計方針を踏まえ、機器整備場の基本仕様は以下のとおりとする。

#### ① 機器整備場の大きさ

整備対象となる熱交換器の大きさと重さを考慮する。

②排ガス処理(塩化水素ガス、水素ガス)

塩化水素ガスと水素ガスの混合気体が発生するが、それぞれのガス成分は以下のように処理する。

塩化水素ガスはスクラバーにより除害した後に大気に放出する。

水素ガスは水封式のシールポットを経て、スクラバーで吸引するが、大気と混合する際に水素の爆発下限界の 1/4 以下の濃度となるようにする。

③加水分解時の温度のコントロール

外気温の低下時には、給水および胴側に温水を投入できるようにする。

④加水分解処理の監視方法

熱交換器内部のクロロシランポリマー類を加水分解処理する際には、温度、圧力および流量をモニタリングし、監視カメラにより安全な場所から状態監視を行う。

⑤防護壁

万が一の爆発に備えて、熱交換器の周囲には防護壁を設置する。

⑥チャンネルカバー開放時の遠隔操作

防護壁の外側から遠隔操作する機構を備える。

⑦熱交換器本体とチャンネルカバーの洗浄

作業者が安全な方向から短時間で洗浄できる方法として、高圧水洗浄装置と自走式ノズルを複数本備えた、多段式洗浄機を備える。

⑧排水および残渣処理

排水槽及び中和タンクは水素の滞留を防止する。

加水分解生成物の微細化には攪拌機などの装置を備える。

上記に示した設計方針および基本仕様に基づき、三菱マテリアル(株)は、機器整備場の基本計画条件および主要フロー図を別添資料 4 のとおり策定し、当委員会はその内容が妥当であることを確認した。

## 6.2.安全管理の強化

当委員会は、三菱マテリアル(株)および四日市工場の安全性を高めるためのリスク低減対策としての安全管理の強化について、以下のとおりの提言を行った。

### 6.2.1.ハザード抽出とリスクアセスメントによるリスクの低減化

#### (1)FTA 解析によるハザード要因のチェックリスト作成と対応

第5章で述べた直接原因および間接要因を含むFTA解析で洗い出したすべてのハザード要因について、必要な対策を計画的に実施するため、具体的な実施項目、実施時期および進捗状況を記載したチェックリストを作成し、適切な対策が講じられていることを確認する。

#### (2)物質、設備および作業のリスクアセスメントの実施

##### ①物質のリスクアセスメント

クロロシランポリマー類およびその加水分解生成物の物性、発火・爆発危険性、有害性および環境汚染性を調査し、新たな知見が得られた場合にはリスクアセスメントを実施し、熱交換器整備作業および類似危険物質の取り扱いに関する作業条件および手順に反映する。また、他の化学物質で新たな知見が得られた場合にも、同様にその物性、発火・爆発危険性、有害性および環境汚染性を調査してリスクアセスメントを実施する。

##### ②設備のリスクアセスメント

各種設備の新設および変更の都度、設備に係るリスクアセスメントを実施し、安全性を確認する。また、このリスクアセスメントの実施にあたっては、緊急シャットダウン時、非定常作業時、並びに異常反応や事故等の緊急時も想定し、安全、かつ、適切な対応を定めることとする。これまでも各種設備の新設および変更にあたっては、変更内容等の確認や順法性確認を書面で審査、承認していたが、これにリスクアセスメントの実施結果を添付することにより、安全性評価の強化を図る。

##### ③作業のリスクアセスメント

今回の事故に関連した部署に限らず全ての部署で、作業の安全に関するリスクアセスメントを実施し、作業標準類の総点検を実施する。

なお、これらリスクアセスメントの実施にあたっては、協力会社の意見も積極的に取り入れることとし、また、四日市工場としても、協力会社が実施するリスクアセスメントに対して、支援、協力、並びに必要な情報の提供等を行うことにより、協力会社との間の強固な連携を構築する。

### (3)類似危険物質の取り扱いに関わる残存リスクの低減

過去の災害やヒヤリハット等の事例を解析し、原因物質であるクロロシランポリマー類を取り扱う工程を抽出したハザードマップを作成する。なお、当委員会は、今回の事故の直接原因である発火・爆発性物質の生成過程、すなわち、クロロシランポリマー類が低温下で加水分解されて発火・爆発性物質が生成し、その加水分解生成物が乾燥状態に置かれることにより爆発の感度および威力が高まるような条件・状態となる工程は製造ラインには存在しないことを確認した。

今回の事故調査により得られた新たな知見を基にリスクアセスメントを再度実施し、そのリスク低減策を今後とも継続的に実施していく。具体的には、以下の視点により改善すべき工程を抽出し、必要な対策事項を作業標準類に記載する。

- 1) クロロシランポリマー類の堆積量を適正管理する。
- 2) クロロシランポリマー類を高温で加水分解する。
- 3) 加水分解生成物の湿潤化を行う。

なお、この残存リスクの低減については、第三者による確認を受け、必要に応じ見直しを行う。

### 6.2.2.安全衛生マニュアル体系、作業標準類の改善

今回の事故の原因調査を行う中で判明した安全衛生マニュアル体系および作業標準類の課題について、以下のとおり改善する。

#### (1)作業標準類の必須記載事項

一部の作業標準類については明確な判断基準の記載がなく、経験則等に依存する内容が含まれていた。また、作業標準類に記載すべき項目が工場全体として統一されていなかった。これらの点を踏まえ、作業標準類への記載事項および留意点等を定めた規程を新たに制定する。

具体的な内容は次のとおりである。

- 1) 安全に係る判断基準については、可能な限り客観的、かつ、具体的に記載する。
- 2) 作業に潜む危険、その危険への対策およびその効果、作業手順を守らないことによる危険性、安全対策の原理、並びに作業のノウハウを記載する。
- 3) フローシート、図、写真等を用い、作業者に分かりやすい記述とする。
- 4) 過去の事故事例等を記載する。

#### (2)危険の大きさ(影響度)による作業標準類のレベル分け、リスクアセスメント手順の見直し

危険の大きさ(影響度)は大きいものの発生頻度が低い作業は、リスク対応の優先度が低くなり適切な対策が講じられない可能性がある。危険の大きさ(影響度)が大きい作業については、リスク対応の優先度を低く判定したものであっても、リスクアセス

メントを再度実施し、現状の設備、作業、管理の面から安全性を再確認する。

具体的な実施手順として、危険の大きさ(影響度)により作業標準類(作業標準書および非定常作業指導書)のレベル分けを行う。また、従来は危険の大きさ(影響度)の大小にかかわらず作業標準類の制定および変更に係る承認権限者が課長レベルであったものを、危険の大きさ(影響度)のレベル分けに応じて、上位職の承認を必要とするなど審査・承認権限者に重みづけをするよう関連規程を改訂する。なお、当該レベル分けには複数の関係部局が参画することにより、属人性の排除に配慮する。

また、作業のリスクアセスメント結果についても、同様に審査・承認権限者の重みづけをするとともに、安全衛生に係るリスク判定表を見直して、リスクアセスメント手順を改訂する。

### (3)作業標準類の総点検

上記の(1)および(2)を踏まえ、作業標準類の総点検を実施する。

まず、危険の大きさ(影響度)がレベル A(発火・爆発の危険性がある作業、操作等を誤ると作業者が重篤な状態になる危険性がある作業およびクロロシランポリマー類等が入っていた機器等を開放する作業等)のうち、定常作業および定期修理前に行う非定常作業に係る作業標準類の総点検を優先して実施する。次に、レベル A のうち定期修理中の非定常作業に係る作業標準類の総点検を定期修理開始までに実施する。以降、危険の大きさ(影響度)のレベルが高い順から、順次実施する。

総点検で見直した作業標準類について、当該作業の実施前に当該作業従事者に教育を実施し、遵守、徹底させる。

なお、今後、手順や管理値を外れる場合の措置を含め、継続的に作業標準類の見直しを行い、必要に応じ第三者による確認を受ける。

### (4)安全管理者の職務

作業者の安全を確保するための措置として、危険作業時等における立ち入り禁止措置や作業者の立ち位置の設定等を安全管理者の職務として明確化する。また、安全管理者は当該製造ラインの長が選任されることになっているが、ラインの長の人事異動日と安全管理者の選解任日を必ず一致させることにより、安全に関する責任を明確にする。

### (5)ヒヤリハット等のフォローアップ

社員や協力会社社員の危険の感受性を向上させるため、ヒヤリハット報告活動の活性化を推進する。

ヒヤリハットや赤チン災害が発生した場合、毎月開催される安全衛生委員会において報告されることとなっているが、安全衛生委員会が必要と判断した場合は、当該災

害の再発防止対策の実施状況を確認するなどフォローアップを実施する。必要と判断した結果およびフォローアップ結果は安全衛生委員会で報告し、社員に周知する。

#### (6)是正措置のフォローアップ体制

従来は是正措置が完了するとその後のフォローアップがなされていなかった。今後、重大な事故災害については是正措置内容が順守され、機能していることを確認するため、継続的にフォローアップを実施する。

#### 6.2.3.再教育

安全管理に係る諸対策を周知徹底し、安全作業の確実な実施を担保するため、社員だけでなく協力会社社員への安全教育を継続的に実施する。

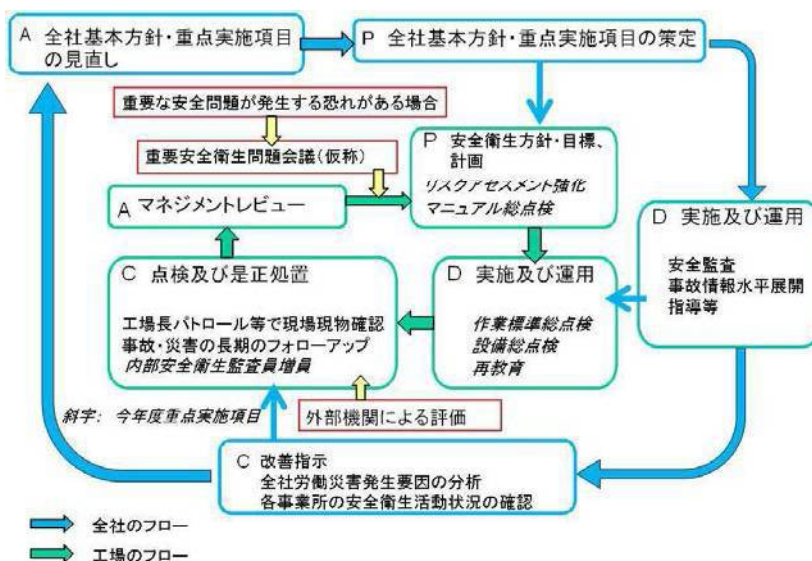
前述の作業標準類に関する教育だけでなく、当委員会の中間報告および最終報告書の内容を社員および協力会社社員に教育するとともに、四日市工場の教育計画を見直して安全教育を強化する。

また、今回の事故発生直後の緊急時対応が適切であったかどうか確認し、改善が必要な事項については今後の防災体制や訓練に活かしていく。

#### 6.2.4.PDCA による継続的安全管理の強化

三菱マテリアル(株)では、四日市工場を含む全ての製造事業所において安全衛生マネジメントシステムを構築し運用してきた。

今後、四日市工場の安全管理をさらに強化するため、図 6-3 に示すとおり、三菱マテリアル(株)本社が積極的に関与した安全衛生マネジメントシステムを構築し、PDCA サイクルを回すことにより継続的な改善につなげる。



(図 6-3) 安全衛生マネジメントシステムによる継続的改善

この PDCA サイクルによる安全管理の有効性を高めるため、次の対策を実施する。

- 1) 工場長パトロール等をさらに活用して、「現場・現物・現象」による確認で発見された課題を改善する。
- 2) 内部安全衛生監査員を増員する等、内部安全衛生監査を強化する。
- 3) 外部機関等による評価を受けて改善につなげる。
- 4) 重要な安全衛生問題が発生するおそれがある場合、迅速、かつ、適切な対策を決定・推進するための意思決定機関を設ける。この機関は工場長および製造・保全・設計・環境安全の各部門の代表者によって構成し、各部門が連携して決定事項を円滑に遂行できるよう、計画立案や部門間の調整等を行う。

#### 【三菱マテリアル(株)の安全管理強化】

安全管理の強化に関し、三菱マテリアル(株)の安全活動および当委員会からの提言に対する実施状況について、当委員会は以下のとおり確認した。

##### (1)三菱マテリアル(株)の安全活動について

###### ①全社的な労働安全衛生活動

三菱マテリアル(株)は、平成 19 年 11 月より平成 22 年 3 月の間、社内の労働災害撲滅を目的とした「全社ゼロ災プロジェクト」を実施してきた。そのプロジェクト活動の中で、事業所毎に労働安全衛生マネジメントシステムを構築し、リスクアセスメントの実施、作業手順書の整備、計画的な安全教育、KY活動、内部監査の実施等、安全管理活動の強化を図ってきた。また、本社に安全担当役員を委員長としたゼロ災推進委員会を設置し、プロジェクト活動の進捗管理、毎年の全社安全方針、重点実施事項の審議等、全社的な安全管理を担わせた。同時に、同委員会の事務局として安全衛生室を設置し、各種安全施策の立案に加え、全社的な安全教育の実施、社内労働災害発生時および安全月報、安全年表による災害情報の社内への発信、再発防止対策の妥当性評価等を行った。プロジェクト終了後も、組織、仕組み等は維持され現状に至っている。

###### ②事故後の三菱マテリアル(株)本社の対応

事故後、三菱マテリアル(株)本社が取った対応については以下のとおりである。

- a) 緊急対策として、経営トップが災害発生の翌日に全事業所、グループ会社に対して緊急安全パトロールを指示し、特に爆発火災等の危険性のある設備、作業について点検を実施させ不備のある場合は是正を実施した。
- b) 重篤な災害につながる可能性のある作業について、経営トップが作業手順書の総



点検を指示し、全事業所、グループ会社において特に安全性を判断する基準の客観性、定量性を確認させ、不備のあるものについては改訂を実施した。今後、その有効性、妥当性について後述の安全衛生部にてフォローアップしていくこととした。

- c) 各事業所の安全管理体制の確認のため、経営トップによる安全視察を社内の全製造場所と一部のグループ会社に対して実施した。
- d) 今回の重大災害の教訓を風化させることなく、二度と同様の悲惨な事故を起こさないために、1月9日を「安全誓いの日」と制定し、亡くなられた方々のご冥福をお祈りすると共に、三菱マテリアルグループで働く者全員が安全を誓う日とした。
- e) 3月1日付をもって、三菱マテリアルグループ全体の安全管理機能の強化および拡充を図ることを目的に、本社における労働安全衛生、防災保安それぞれの所管部署を統合の上、組織格上げし、「安全衛生部」として新設した。
- f) 安全強化策の柱として、グループ全体を活動対象とした、「新たなゼロ災プロジェクト」を発足させ、作業手順書の点検結果のフォローアップ、安全教育の充実等の諸施策を推進することとしている。
- g) 各事業所、グループ会社の安全管理活動の有効性評価の手段としては、従来は各事業所等による内部監査が主であったが、今年度より本社経営監査部の監査項目に安全管理の項目を加え、より客観的な評価を行うこととしている。さらに、第三者からの評価、指導、監査を目的に安全コンサルタントも起用する。

### ③上記活動に関する四日市工場の取り組み

三菱マテリアル(株)が上記の活動によりグループ全体の安全レベルの底上げを図る中、四日市工場としては、三菱マテリアルグループ全体の共通的な取り組みだけでなく、本章で記載された取り組みを確実に実行するとともに、外部機関等による評価を取り入れ継続的に改善を行うなど独自の取組みを加えることにより、さらなる安全管理の強化を図っていく。

### (2)実施項目の進捗状況について

本項「6.2.安全管理の強化」に記載された実施項目について、三菱マテリアル(株)は直ちに着手し、実施を進めてきた。本項実施項目の進捗状況について、別添資料5に示す。

### 6.3.背景要因の検討と安全文化の醸成

三菱マテリアルグループでは、「安全と健康の確保はすべてに優先する」を基本理念に掲げ、全社的な安全活動への取り組みを推進してきた。三菱マテリアル(株)四日市工場においては、この全社的な安全活動への取り組みに加え、四日市工場固有の課題を行動計画に盛り込み安全活動を展開してきた。

しかしながら、今回爆発火災事故が発生したことを重く受け止め、直接原因や間接要因に対する再発防止対策の実施にとどまらず、安全に影響を与える可能性のある業務環境や組織上の課題、問題点などを背景要因として抽出し、これらの改善策を立案し実行していく必要がある。

当委員会は四日市工場における背景要因を検討し、改善策の方向性について提言するとともに、これらに対する三菱マテリアル(株)の取り組み方針について確認した。四日市工場においては、本社との連携により本提言に基づく改善策を実行し、継続的な改善を実施することにより、安全文化の醸成を進めていくことを期待する。

#### 6.3.1.背景要因の検討

背景要因の検討に当たっては、四日市工場の沿革、事業内容の特徴、組織体制、並びに業務内容などを対象に、幅広く工場内関係者へのヒヤリング調査を行うことにより、背景要因として本質的な問題点を抽出することとした。

なお、本ヒヤリング調査については、特定非営利活動法人安全工学会保安力向上センターに実施を委託した。

ヒヤリング調査によって抽出された要因を類型的に整理した結果、以下のとおり背景要因が導き出された。

##### (1)安全基盤に関わる背景要因

- ①体系的な教育が不足している。
- ②技術伝承が十分行われていない。

##### (2)安全文化に関わる背景要因

- ①危険への感性が低い。
- ②外の風が入らず「井の中の蛙」状態である。
- ③権限と責任のバランスが悪く、マイクロマネジメントに陥っている。
- ④物事が徹底されず、なし崩し的である。
- ⑤安全最優先の価値観が共有されていない。

さらに、これら背景要因を解析し、根幹にある特徴的な要因として以下の3点を抽出した。

### (1)歴史的要因

四日市工場は 1967 年に高純度シリコン(株)として設立され、その後、三菱マテリアル(株)の出資比率変更や他の株主の異動を経て、1987 年に三菱マテリアル(株)の 100%子会社となり、2007 年に三菱マテリアル(株)に吸収合併され、現在の三菱マテリアル(株)四日市工場となった。こうした経緯から、従来から同工場に在籍している従業員と、主として合併後に配属された従業員とが混在している。また、外部から技術を導入していた時期もあったことから、自社のプロセス設計部門を継続的に有しておらず、技術的な面での掘り下げが弱いという側面がある。

### (2)特殊性要因

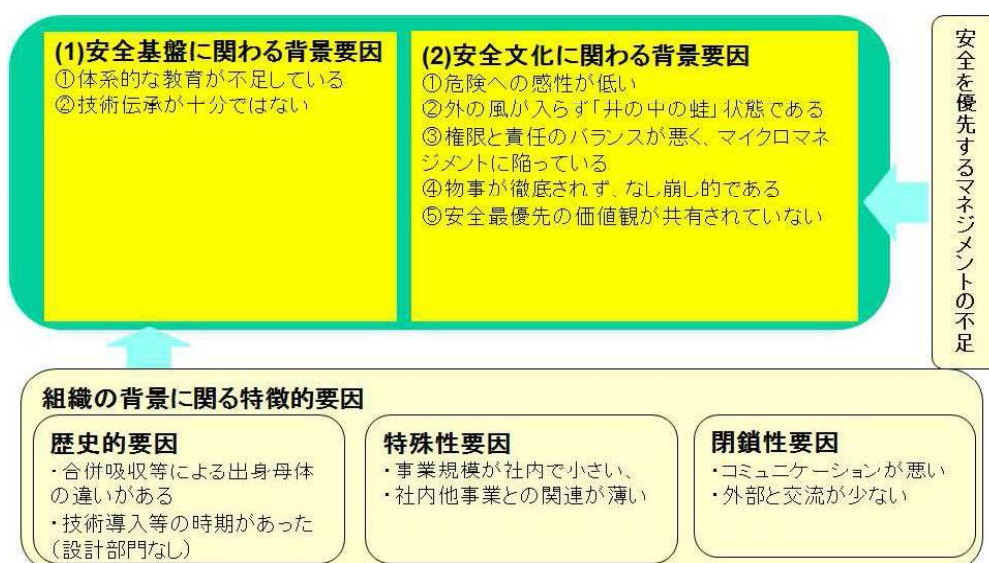
クロロシラン類のような反応性の高い物質を取り扱うのは三菱マテリアル(株)内で四日市工場しかない。また、同社の中で主に化学プラントで構成される生産場所が四日市工場だけであることなどの特殊性があることから、事業内容やこの事業特有のリスクが同社内で十分に共有されにくい状態になっている。

### (3)閉鎖性要因

これらの歴史的要因、特殊性要因から、外の世界から必要な情報を得るという意識が乏しくなり、その結果として視野が狭くなり、潜在するリスク認識に対する感性が鈍くなっている。

また、多結晶シリコン事業を取り巻く事業環境が、ここ数年厳しい状態にあったことから、安全を優先するマネジメントが不足する状況となっている。

これら背景要因の構造を図 6-4 に示す。



(図 6-4) 背景要因の構造

### 6.3.2.背景要因への対策

事故を起こすことなく高いレベルで安全を保っていくためには、直接原因および間接要因への対策に終始するだけでなく、背景要因の検討の結果を踏まえ、さらに踏み込んで長期的な時間軸で根源的な改善策を講じていくことが不可欠である。このような考え方にに基づき、当委員会は、以下のとおり、講ずべき改善策の方向性を示すとともに、これらに対する三菱マテリアル(株)の取組み方針を確認した。

#### (1)体系的な教育の仕組みやカリキュラムの整備

安全確保のベースとなる取り扱い物質に関する化学的な知識やプロセス、作業標準類等を計画的に教育するための仕組みやカリキュラムの整備を行う。さらに、過去に発生した事故事例や他社で発生した事故事例をも踏まえた教育、熟練作業者の経験の伝承、並びに体験教育などを継続的に実施することで、危険に対する感性を向上させ、緊急時対応能力の強化も行う。これらの教育では対象者への教育効果を評価する仕組みを盛り込み、効果的な教育につなげる。こうした取組みを通じて計画的な人材育成を図っていく。

#### (2)プロセス技術専門部署の設置、本社と工場との連携、外部機関等との連携による安全基盤の強化

プロセス技術に係る専門部署を設置し、プロセス技術の継続的な向上および情報を集約することにより、安全基盤の強化および技術伝承の基になる情報共有を行う。また、保全技術についても、最新の検査・診断技術の活用を図るなど、定期的に見直しを行う。

この部署を中心として、製造、設備管理、安全などの各部門や本社との連携を強化し、また、こうした取組みを通じて、事業所全体のプロセスを掌握し、講ずべき安全対策について各部門に適切に指示を行うことができる人材を育成する。

さらに、これらの取組みを社内だけでなく、業界団体や外部学術機関との交流により、安全や技術に関する最新の情報を入手し、継続的な安全基盤の強化を図る。

#### (3)工場内組織の見直しによる安全管理機能の強化

工場内人員配置の見直し、並びに組織、責任および権限を見直すことにより、工場を安全に運営するための組織体制の再構築を行うとともに、安全に対しての責任と権限を明確にする。

#### (4)継続的改善を行う体制の確立

提言された改善事項を実施するだけでなく、継続的に改善を行う体制を確立する。具体的には、定期的に外部機関の評価を受けること等により、“外の風”を取り入れ

る仕組みを構築し、安全が従業員の意識に着実に根付き、安全文化として醸成するよう継続的に改善を進める。

#### 6.3.3. 背景要因対策の実施体制

当事故調査委員会は、背景要因への対策の実施体制として、三菱マテリアル(株)が「四工安全文化再構築プロジェクト」を組織し、以下の活動方針により取り組むことを確認した。

- (1)「四工安全文化再構築プロジェクト」は、三菱マテリアル(株)本社の安全衛生部が主導的な役割を担うこととし、四日市工場を所管する電子材料事業カンパニーや四日市工場各部署からもメンバーを得て、具体的な改善策の検討および改善への取り組みを推進する。
- (2)本プロジェクトの具体的な活動にあたっては、PDCA サイクルにより、改善策の検討、活動計画の立案およびその実行に取り組むこととし、計画の進捗状況については半年ごとに報告を行うとともに、内部だけでなく外部機関による評価を取り入れ、さらなる改善へつなげる。
- (3)なお、本プロジェクトは、改善策の実施により四日市工場内に継続的な改善を行う体制が構築された段階で工場組織へ移行する。

#### 6.3.4. 本社と一体化した対策の実施

今後、本事故の背景要因への対策を進めていく上で、三菱マテリアル(株)本社と四日市工場との連携はこれまで以上に重要となってくる。三菱マテリアル(株)本社はあらゆる場面で四日市工場との対話を重視し、「四工安全文化再構築プロジェクト」における対策の立案、実施、フォローアップを継続的に行うことにより、四日市工場の安全について継続的な向上を図ることが必要である。

## 7. おわりに

三菱マテリアル(株)は「安全と健康の確保はすべてに優先する」を基本理念に掲げ、安全を確保する様々な活動を展開してきた。そうした中で、四日市工場は三菱マテリアル(株)における高純度多結晶シリコン事業の基幹工場として、操業開始以来四十年余にわたり、日本並びに世界の半導体産業の成長とともに生産能力の増強を行ってきた。しかしながら、今回、操業ラインから切り離された熱交換器の開放洗浄作業時に爆発火災事故が発生し、5名の方々の尊い人命が失われ、13名の方々が負傷するという甚大な被害をもたらした。

本事故の原因については前述のとおりであるが、事故を起こす要因は特定の組織や設備等に限定され、局所的に存在するものと矮小化することなく、三菱マテリアル(株)が、本事故発災日を「安全誓いの日」と定めたように、同社全体で安全面の強化を図っていくきっかけとすべきであり、本事故を重く受け止め、今一度、基本理念の意味するところを社員全員が深く考えるとともに、今後、これを実現させなければならない。

そのためには、安全は他者から与えられるものではなく、自ら考え、勝ち取るものであるということを改めて自覚し、今後の組織および個人の行動へと反映させることが必須である。安全を勝ち取るということは、安全を確保するためのルールを「守る」こと、また、安全を損なう可能性がある事柄に「気づく」ことから始まり、より安全な企業へと「変わる」ことによりなし得る。いずれも組織および個人に知識、知恵がなければ実現は困難であるため、再発防止対策の実施を進める中で、人財育成についても全社的な課題として取り組むべきである。

また、本事故から得られた教訓を風化させず、再発防止対策の実効性を担保するには、三菱マテリアル(株)および四日市工場自身による検証も必要であるが、安全確保に関して幅広い視点からの新たな気づきを得る上でも、第三者による検証を併せて計画していくことも必要である。当面の間、本事故調査委員会による定期的なフォローアップも有意義であろう。

企業の安全文化は、これら様々な取り組みを通じて、時間をかけて醸成していくものである。したがって、事故調査を通じて導出された再発防止対策の実施に際しては、短期的対応のみならず、中長期的な視点から計画を立案し、その着実な実施をもって、三菱マテリアル(株)全体の安全文化の醸成に繋げていくことが重要である。

また、今回の事故調査で得られたクロロシラン化合物の物性や反応性並びに安全な取

扱に関する知見は貴重なものであり、この分野における科学技術の進展や産業安全の確保のためにも、情報の共有化に努められ、社会貢献に寄与されることを期待したい。

最後に、本事故の調査を進めるに当たり、貴重なご意見をいただいた事故調査委員会の委員諸氏、精力的な調査を実施していただいた関係者の方々、また、爆発火災影響を調査するにあたり、調査および解析結果の妥当性を確認いただいた独立行政法人産業技術総合研究所 中山良男博士、クロロシラン化合物やその加水分解生成物の物性に関し熱力学計算に基づく貴重な示唆を頂いた東京大学越光男名誉教授に心から感謝申し上げます。

また、事故調査並びに事故調査報告書のまとめに際し、大所高所からご指導いただいた関係機関、諸団体の多くの方々に厚く御礼申し上げます。

2014年6月

委員長 田村昌三

別添資料 1 用語集

用語集

用語	意味／説明
クロロシラン類	<p>ジクロロシラン、トリクロロシラン、四塩化ケイ素など、ケイ素の塩化物を総称したもの。</p> <p>●<u>二塩化シラン(ジクロロシラン(DCS):<math>\text{SiH}_2\text{Cl}_2</math>)</u>                      沸点(大気圧下) 8.2°C、比重 1.22                      水と激しく反応する(危険物には該当しない)                      多結晶シリコンの反応で生成する副生成物である。</p> <p>●<u>三塩化シラン(トリクロロシラン(TCS):<math>\text{SiHCl}_3</math>)</u>                      沸点(大気圧下) 31.8°C、比重 1.34                      水と激しく反応する(危険物第3類禁水性物質)                      反応で多結晶シリコンを生成するための主原料である。</p> <p>●<u>四塩化珪素(シリコンテトラクロライド/テトラクロロシラン(STC):<math>\text{SiCl}_4</math>)</u>                      沸点(大気圧下) 57.6°C                      水と激しく反応する(危険物には該当しない)                      多結晶シリコンの反応で生成する副生成物である。</p> <p>●<u>六塩化二珪素(ヘキサクロロジシラン(6CDS):<math>\text{Si}_2\text{Cl}_6</math>)</u>                      沸点(大気圧下)144°C 引火点78°C                      危険物第4類第3石油類(引火性液体)                      多結晶シリコンの還元反応で生成する副生成物である。</p> <p>●<u>八塩化三珪素(オクタクロロトリシラン(8CTS):<math>\text{Si}_3\text{Cl}_8</math>)</u>                      沸点(大気圧下) 216.0°C</p> <p>●<u>十塩化四珪素(デカクロロテトラシラン(10CTS):<math>\text{Si}_4\text{Cl}_{10}</math>)</u>                      沸点(0.2kPa) 149°C</p>
クロロシランポリマー類	<p>主鎖にシリコン原子が2個以上結合し、シリコン原子上の置換基が塩素または水素となっている分子の化合物。または、それらが何種類か混在したもの。</p> <p>多結晶シリコンの原料となるトリクロロシラン(<math>\text{SiHCl}_3</math>)は、反応炉内の高温雰囲気の下で2価のシリレン(<math>\text{SiCl}_2</math>あるいは、<math>\text{SiHCl}</math>)を生成し、この化学種が自身または原料と重合してクロロシランポリマー類が生成される。</p> <p>六塩化二珪素は、分離・同定できているクロロシランポリマーのひとつである。</p>



## 別添資料 1 用語集

## 用語集

用語	意味／説明
(塩化)洗い場	機器や配管などをメンテナンス／水洗浄するための施設 塩化洗い場は、旧塩化課事務所の東側に位置する。四日市工場内には、同様の洗い場が他に2か所ある。(精製洗い場、2プラント洗い場) 配管内部に蓄積したポリマー(加水分解処理後のもの)などを水で粗洗浄する目的で使用される。洗浄排水は、排水処理設備に送られ、処理される。
加水分解	反応物に水が反応し、分解生成物が得られる反応を加水分解(hydrolysis)という。ハロゲン化物など求電子性の高い無機化合物には、加水分解を受けてハロゲン化水素とともに水酸化物などを与えるものがある。反応により水分子(H <sub>2</sub> O)は、生成物の上でH(プロトン成分)とOH(水酸化物成分)とに分割して取り込まれる。
ガスガス熱交換器	熱移動により、物質の温度を効率的に変化させる機能を持った設備。 円筒直管の胴体の内部に多数の細管を配置した構造。 温度の異なるプロセスガスのエネルギーを有効に使うために冷却する目的のガスと温めたい目的のガスを逆行する方向に流し、それぞれの熱エネルギーが交換される仕組みである。
熱交換器チャンネルカバー	容器装置を構成する、直管の端部に取り付けられる半球形状の部品。 鏡／蓋／カバー／シェルともいう。 今回、事故の原因となった縦型熱交換器では、ガス入口配管またはガス出口配管が設けられた形状であり、上下にカバーが取り付けられている。
非定常作業指導書	定常的にルーチンとして高い頻度で実施される作業は、作業標準書が作成され、使用されている。頻度が低い(年毎程度)作業に対しては、作業実施前に非定常作業指導書が都度作成され、使用される。そこでは、準備品、作業内容、安全性の確認事項、必要な保護具などを明確化した上で、確実に作業を行うことを目的としている。
ppb	「parts per billion」の頭文字をとったもので、10億分の1の意味。10億分のいくらかであるかという割合を示す数値。主に濃度を表すために用いられる。
TNT	トリニトロトルエン(Trinitrotoluene 略称 TNT)は、トルエンのフェニル基の水素3つをニトロ基で置換した化学物質。化学式は、C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> 。火薬の主成分となり、日本では、消防法で危険物第5類の自己反応性物質ニトロ化合物に指定されている。

## 別添資料 1 用語集

## 用語集 組成および化学構造の調査方法

用語	意味／説明
圧力容器試験	<p>消防法危険物(第5類)熱分解の激しさ</p> <p>圧力容器装置に試料を入れ、フタの内側に「破裂板」をセットする。容器の別の位置に「オリフィス板」をセットする。オリフィス板はガスを逃がす働きをする。熱電対で温度を制御しながら、電気炉で容器を加熱し、試料が熱分解して発生するガスの圧力で破裂板が破裂するオリフィス径から熱分解の激しさを評価する試験。</p>
自然発火性試験	<p>消防法危険物(第3類)自然発火の危険性</p> <p>磁製カップの上にもろ紙を置き、試料 1cc をのせて、10分以内に自然発火するか観察する(n= 5回)。1回でも発火すれば「ランク1」。自然発火しない場合は「危険性なし」。</p>
小ガス炎着火性試験	<p>消防法危険物(第2類) 火炎による着火の危険性</p> <p>試料に規定のガスの炎をあて、着火するまでの時間を調べる。</p> <p>・小ガス炎着火性試験</p> <p>3秒 以内 着火 : 第1種可燃性固体</p> <p>3～10秒 着火 : 第2種可燃性固体</p> <p>10秒以上 着火しない : 危険性なし</p>
セタ密閉式 引火点測定試験	<p>消防法:危険物(第4類) 引火の危険性</p> <p>アルミニウムブロックで試料を一定温度に保持し、引火点の測定を行う。室温前後からの引火点の測定が可能。</p>
水との反応性試験	<p>消防法危険物(第3類) 水との反応危険性</p> <p>試料を水に浮かべたろ紙に載せ、10分以内に発火するか、ガスの炎を当てて着火するかどうか調べる。</p>
落つい感度試験	<p>爆発性物質や自己反応性物質の打撃感度を調べる試験</p> <p>爆発性物質や自己反応性物質の機械的刺激(打撃)に対する感度を測定する試験。12mmΦ×12mmの「円筒ころ(鉄製)」の間に0.1ccの試料をはさんでセットし、5kgの鉄ついを 5～50cmの高さから落とし、1/6爆点(6回に1回爆発する高さ)により、評価する。</p>
ラマン分光分析	<p>試料に強い単色可視光線、紫外光線をあて、分子の振動のうち、分子の分極率の変化を起こすものに起因して入射光が受ける波数変化(ラマン散乱)を測定する。波数位置より定性分析、散乱強度より定量分析ができる。</p>

## 別添資料 1 用語集

## 用語集 組成および化学構造の調査方法

用語	意味／説明
量子化学計算	量子力学の原理に基づいて、原子、分子、分子集合体の構造から物性・反応に至る解析を行うための計算。反応機構や爆発熱の推定を行う。
FT-IR	赤外吸収スペクトルを利用する分光分析をいう。分子の赤外吸収スペクトルは主としてその分子の固有振動数に基づくので、分子が異なればその赤外吸収スペクトルも異なることを利用して物質の同定、定性分析などを行うことができる。また、赤外吸収体の強度(吸光度)は原則としてベールの法則に従うので、定量分析にも利用できる。FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)は、試料からの赤外領域の光を光干渉計に入れて、出てくる光の強度を可視鏡の移動距離の関数として測定し、そのフーリエ変換によってスペクトルを得る方法で、高感度、高分解能測定に用いられる。
MkⅢ弾動臼砲試験	爆発性物質や自己反応性物質の爆発威力を調べる試験。 試験物質を臼砲の中に入れ、電気雷管で起爆し、同様に標準物質(TNT)も起爆する。臼砲が振れる幅を計り、標準物質との比較で判定する。
NMR	核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance) 自転運動による磁気モーメント( $\mu$ )をもつ原子核を静磁場( $H_0$ )に置いて、 $H_0$ に垂直の振動磁場 $H_1$ を核にかけたとき、 $H_1$ の周波数 $\nu$ が以下の式を満たすと核のスピンに遷移が起こり、電磁エネルギーの吸収が観測される。この現象を、核磁気共鳴という。 式： $\nu = \gamma H_0 / 2\pi$
Py-GC/MS	熱分解ガスクロマトグラフ/質量分析装置(Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry)。試料を予め所定の温度に加熱された電気炉中に落下させ、熱分解により発生したガスを質量分析計で測定することにより、試料を定性分析する。モノマーレベルの、より詳細な分析ができる。熱分解のパターンにより、判定が難しい場合があるが、通常のGCMSでは測定できないポリマーや異物をしらべることができ、また、FT-IRでは判定できないモノマーレベルの定性分析ができる(例:縮合系ポリマーの定性分析、一部炭化した異物の定性分析)。

## 別添資料 1 用語集

## 用語集 組成および化学構造の調査方法

用語	意味／説明
TG-DTA	示差熱分析(Differential Thermal Analysis : DTA)とは、試料及び基準物質の温度を一定のプログラムによって変化させながら、その試料と基準物質との温度差を温度の関数として測定する方法。示差熱分析で検出するのは試料の温度(正確には基準物質との温度差)であり、転移、融解、反応等の吸発熱を伴う現象が測定対象となる。試料の温度を変化させると、融解、ガラス転移、結晶化といった転移現象や、分解、酸化、硬化といった反応が起こり、このとき試料には吸発熱などの熱変化が生じる。DTAでは、加熱炉内に置かれた試料と基準物質の温度をそれぞれ計測し、両者の温度差から試料側に生じた上述の熱物性変化を捉える。
SC-DSC	密封セルを用いた示差走査熱量測定(Sealed Cell Differential Scanning Calorimetry)。加熱によって熱変化を起こさないもの(アルミナ、石英など)を基準物質とし、試料とともに電気炉中で一定速度で加熱しながら、両者間の熱量差を計測する方法。反応速度の解析など、定量的扱いはDTAに比べて優れている。また、ピーク面積はそのまま熱量表示でき、試料の熱変化量を直接に求めることも利点となる。
XPS	X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy)。原子にX線や波長の短い紫外線などを照射すると、軌道電子は原子核の束縛を離れて放出される(光電効果)、放出された電子(光電子)は、その運動エネルギー( $E_k$ )とあてた電磁波のエネルギー( $h\nu$ )、電子の結合エネルギー( $E_b$ )の間にはエネルギー保存則が成り立ち、試料原子から放出される光電子の運動エネルギーを測定記録すれば光電子スペクトル、結合エネルギーがわかり、結合エネルギーは各元素の軌道電子に特有な値をもっているため、これを解析することで構成元素を知ることができる。このような、光電子スペクトルを測定して、元素の種類、結合の状態などを調べる方法を光電子分光法といい、構造推定や固体表面の分析などに用いられ、励起源にX線を用いる場合を、X線光電子分光法という。

別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

[別添資料 2.1] 爆発状況の解析による爆発威力の推定

2.1.1 最大爆風圧と換算距離の関係

窓ガラスが割れる圧力: 3~10kPa、距離: 20~30m を下記の式に代入して計算した結果、爆発威力は TNT 当量で 0.2~7kg となった。

$$P_{SO} = 476.2Z^{-1.40}$$

$$Z = R/W_{TNT}^{1/3}$$

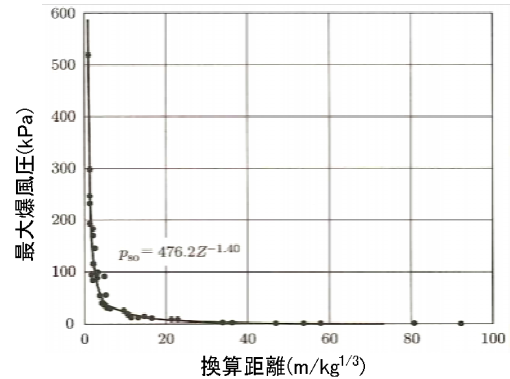
$P_{SO}$ : 最大爆風圧(kPa)

$Z$ : 換算距離(m/kg<sup>1/3</sup>)

$R$ : 爆発中心からの距離(m)

$W_{TNT}$ : TNT 当量(kg)

$$\therefore W_{TNT} = [R(P_{SO}/476.2)^{1/1.4}]^3$$



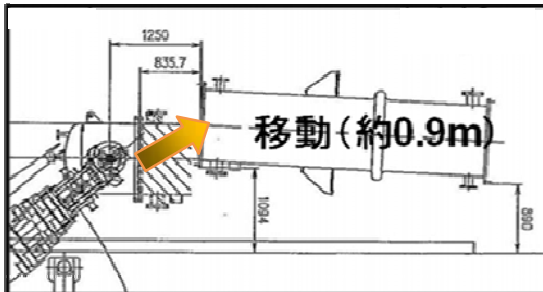
(図 別添 2-1a)

最大爆風圧  $P_{SO}$  と換算距離  $Z$  の関係

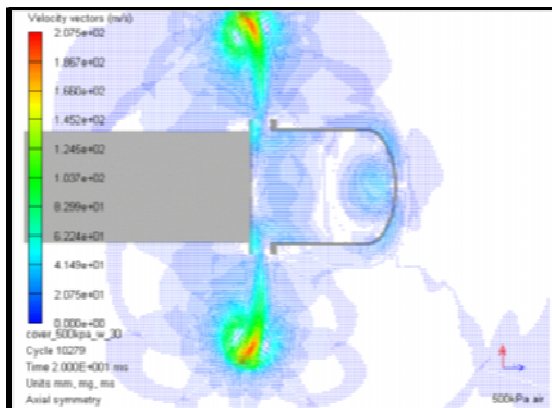
大野友則 他、「基礎からの爆発安全工学」、森北出版、2011

2.1.2 爆発による機器移動と爆発威力

熱交換器本体を移動させるエネルギーとチャンネルカバーの運動がワイヤーを破断させるエネルギーの合計は、91~611kJと推定された。爆発流体解析によるチャンネルカバー内の圧力エネルギーが飛翔のエネルギーに変換される効率は、1.9~3.4%となった。これらのデータから求めた爆発威力は、TNT 当量で 0.7~5kg となった。

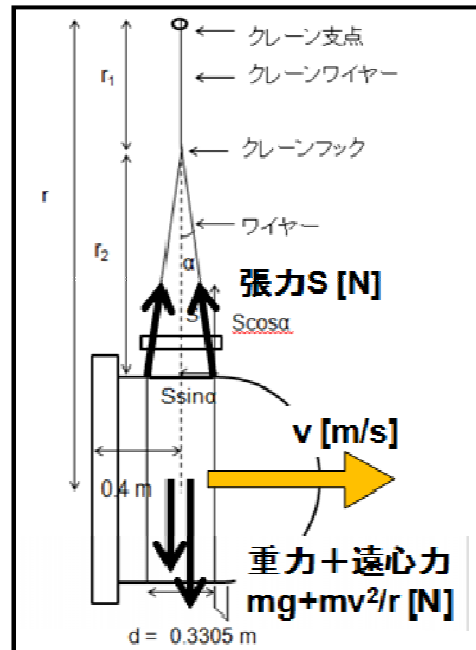


(図 別添 2-1b) 熱交換器本体の移動距離



(図 別添 2-1c) 爆発流体解析

フランジ開放後 20ms 経過時の噴出空気の流れ速度ベクトル(初期内圧 500kPa)

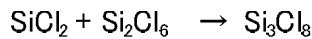
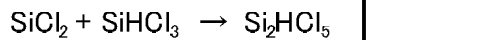
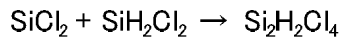
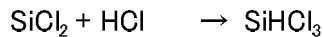
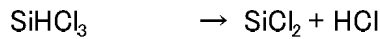


(図 別添 2-1d) チャンネルカバーの運動がワイヤーに付与する荷重

## 別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

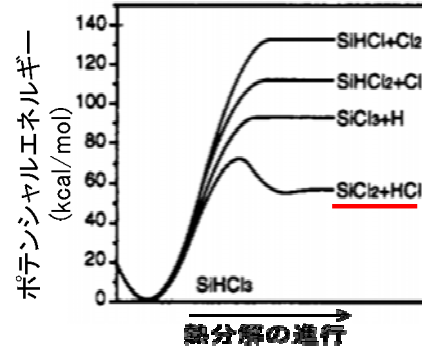
## [別添資料 2.2] クロロシランポリマー類の生成機構

反応炉内では、原料の  $\text{SiHCl}_3$  が熱分解して生成される  $\text{SiCl}_2$  を経由して、さまざまな反応が起きている。



⋮

クロロシランポリマー  
一般式  $\text{Si}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$



(図 別添 2-2a)  $\text{SiHCl}_3$  の熱分解のポテンシャルエネルギー  
M-D Su et al., J.Chem.Phys., 97, 9981(1993)

## [別添資料 2.3] 事故発生時点における熱交換器内部に低沸点クロロシラン類、水素および塩化水素が存在した可能性の検討

下記 1)～4)に示す通り、事故発生時点の熱交換器内部には低沸点のクロロシラン類(DCS、TCS)、水素および塩化水素が存在した可能性は低い。

## 1)水素、塩化水素および低沸点のクロロシラン類(DCS、TCS)の残留

加湿窒素ブロー処理ではクロロシラン(ポリマー)類の加水分解により水素および塩化水素が発生する。

流れの無いチャンネルカバー内で窒素と水素が相互拡散するとして計算した結果、内部は 80 分以内に均質化した。また、低沸点のクロロシラン類の蒸発速度の推定では、TCS:  $53\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ 、DCS:  $27\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{s}$  という値が得られた。これらの結果から、開放作業前のドライ窒素パージにより熱交換器内部の水素、塩化水素および低沸点のクロロシラン類は全量が機器外部へ排出されたと考えられる。

## 2)ガス入口バルブ(300A)の取り外し作業の効果

上部チャンネルカバー開放の直前に、上部チャンネルカバーに取り付けられていた上向きのガス入口バルブが取り外された。取り外し後、開口部は直ちにビニール製シートで覆われたが、一時的には上向きの開口部ができており、残留水素があったとしても大気中に散逸したと考えられる。

## 3)残留水分による水素の発生

熱交換器の加湿窒素ブロー処理が終了した 2013 年 12 月 28 日から 2014 年 1

## 別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

月 6 日までの 9 日間は、年末年始休暇のため熱交換器を密閉状態としていた。加湿窒素ブロー処理で投入された水の量は、熱交換器内部に存在したクロロシランポリマー類の全量を反応させるには過少であり、かつ、水とクロロシランポリマー類は速やかに反応することから、この間に内部の水分は全て消費されてしまったと考えられる。水分の消費に伴い水素が発生するが、ここで発生した水素は 1) で説明した通り全量が機器外部へ排出されたと考えられる。したがって、2014 年 1 月 9 日の開放作業時点では、残留水分による水素の発生は起こらないと考えられる。

## 4) チャンネルカバー開放時の外気流入による水素の発生

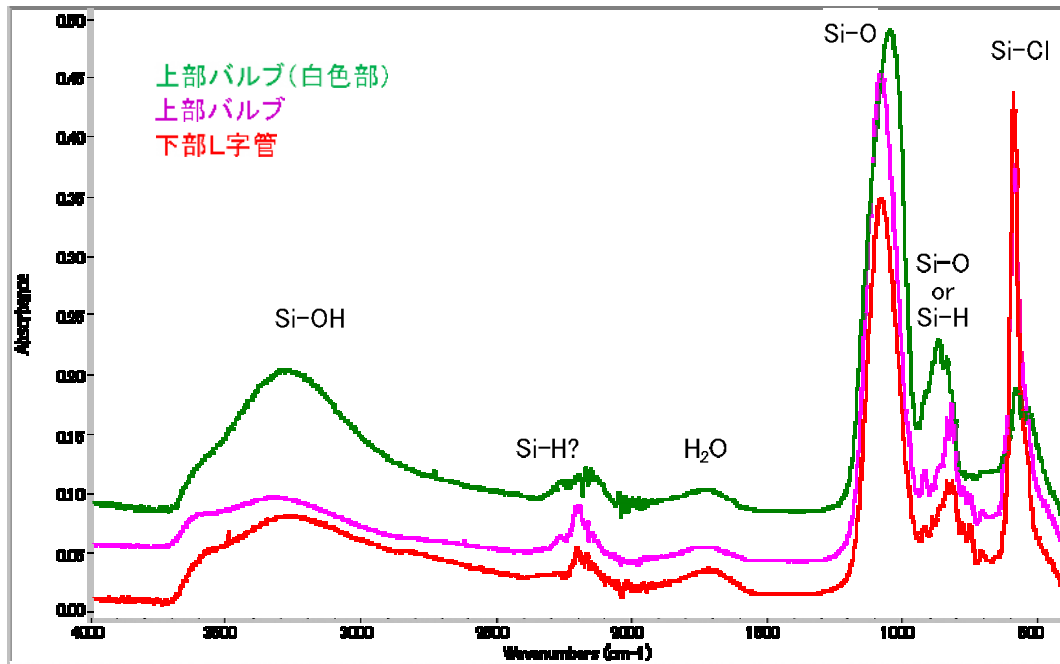
チャンネルカバー開放から爆発までのごく短時間に大気が流入し、内部空間が全て大気に入れ替わったと仮定すると、当時の気温 8°C、湿度 60% からチャンネルカバー容積 590L 中に 3g の水分が存在することになる。この水分量の 5% (チャンネルカバーの表面積/体積比) が反応したとすると、発生する水素量は約 400ml である。400ml の水素は、爆発威力で TNT 0.04g に相当し、爆発状況から推定した TNT 当量の最小値 0.2kg の 0.02% に過ぎない。ここで仮定したプロセスで水素が発生しても爆発威力には影響しないと考えられる。

## 別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

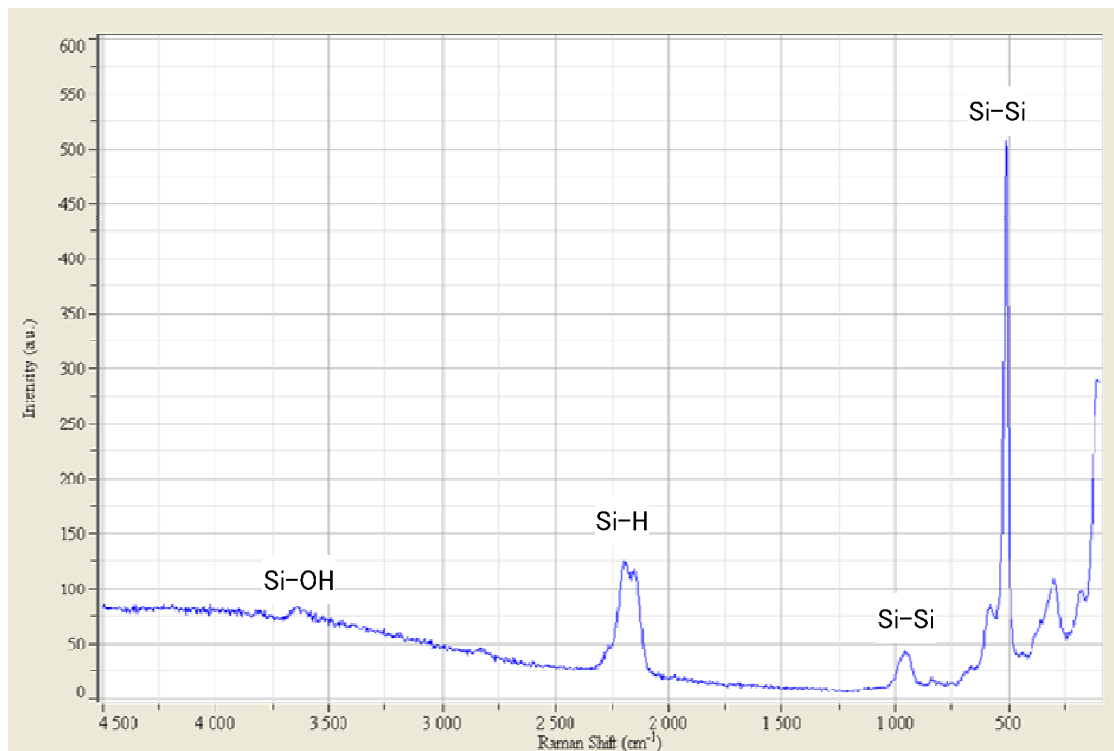
[別添資料 2.4] クロロシランポリマー類およびその加水分解生成物の化学構造

## 2.4.1 クロロシランポリマー類の FT-IR およびラマン分光スペクトル

FT-IR では、Si-OH、Si-O、Si-Cl を検出。Si-H はノイズや他のピークと重なって判別困難。ラマン分光では Si-Si、Si-H を検出。



(図 別添 2-4a) クロロシランポリマー類の FT-IR スペクトル



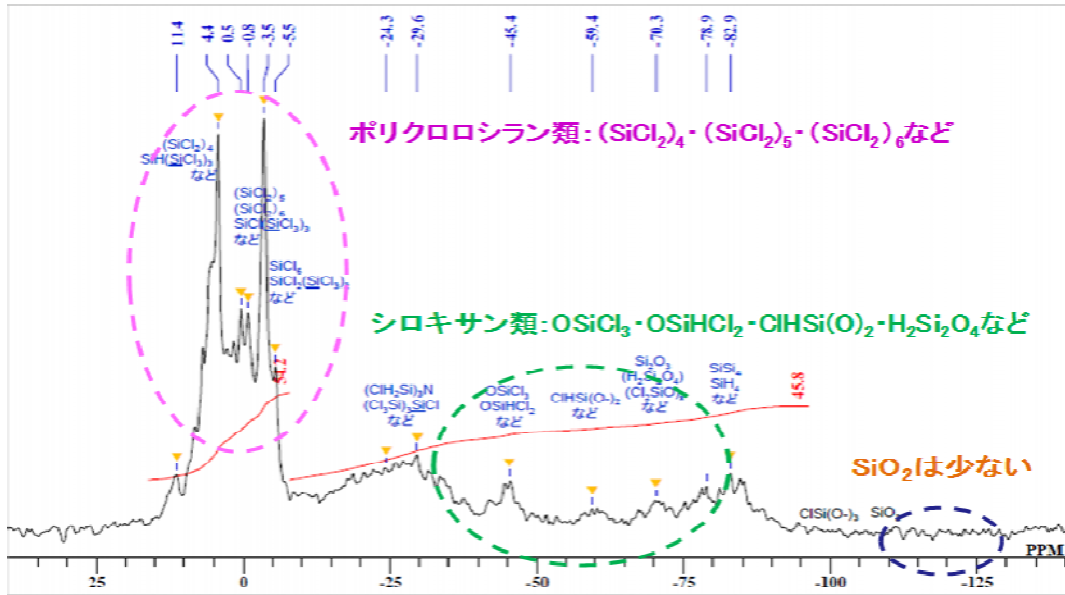
(図 別添 2-4b) クロロシランポリマー類のラマン分光スペクトル



別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

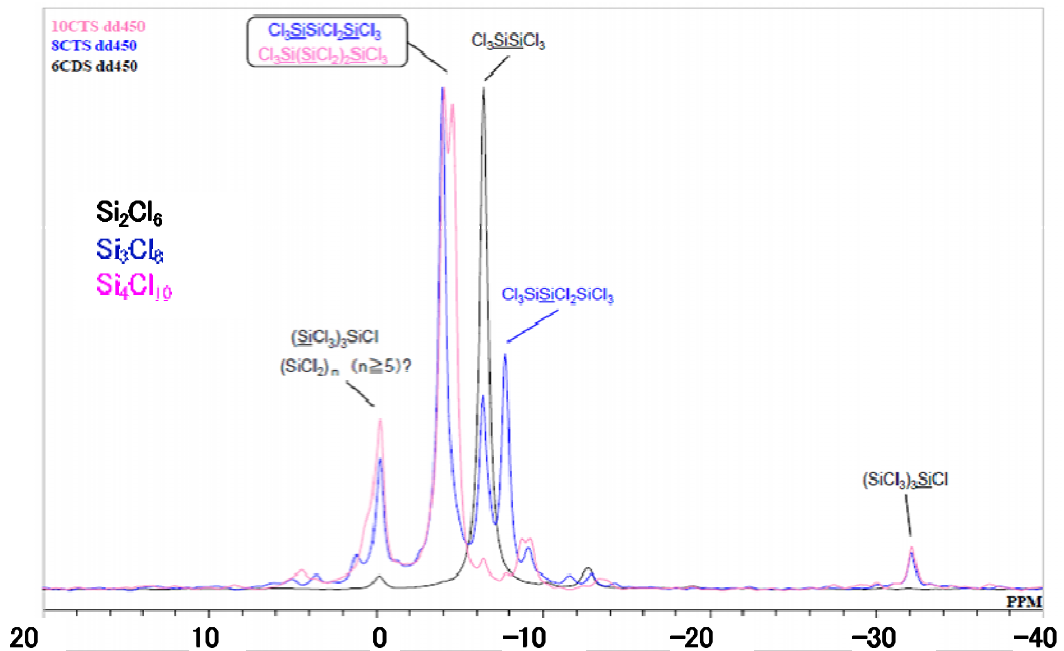
2.4.2 クロロシランポリマー類の NMR スペクトル

NMR スペクトルでは Si 数 3~6 のクロロシランポリマーが検出されている。4ppm 付近に分子鎖が枝分かれした構造が認められる。



(図 別添 2-4c) クロロシランポリマー類の  $^{29}\text{Si}$  DD/MAS NMR スペクトル(パルス  $45^\circ$ 、pd: 450sec)

2.4.3 Si 数 2~4 の塩化物の NMR スペクトル



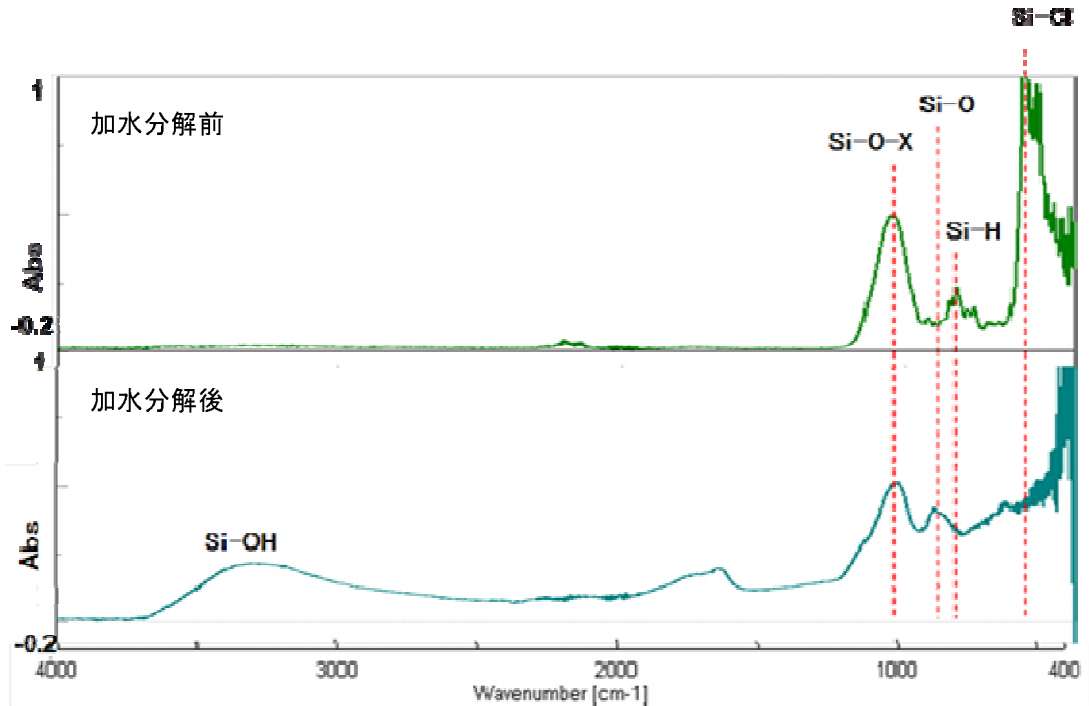
(図 別添 2-4d)

Si 数 2~4 の塩化物の  $^{29}\text{Si}$  DD/MAS NMR スペクトル(パルス  $90^\circ$ 、pd: 450sec)

## 別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

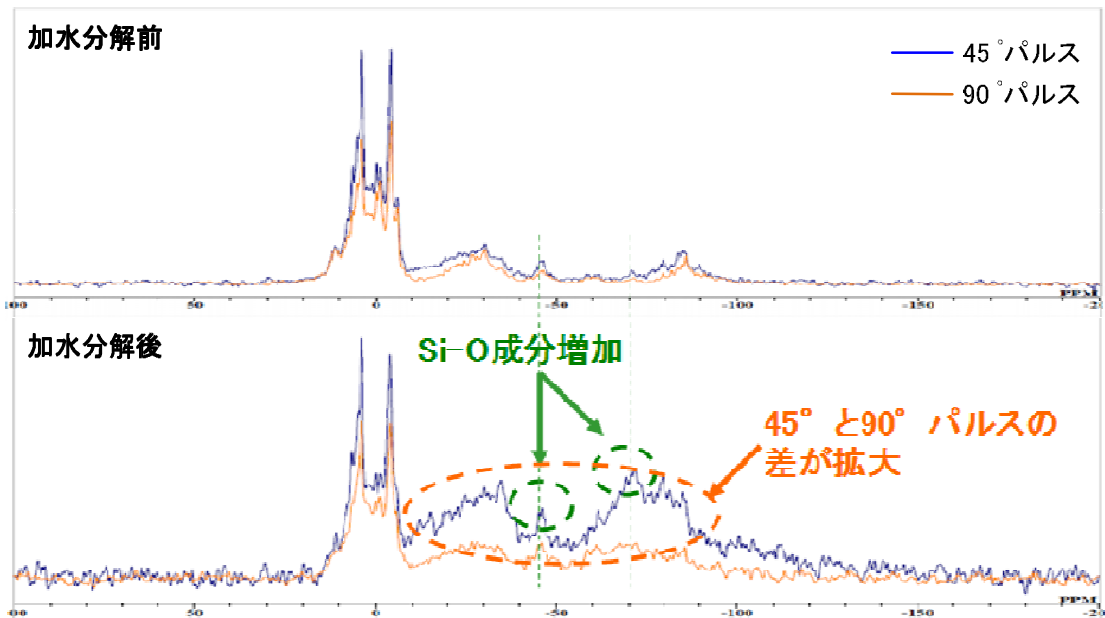
## [別添資料 2.5] クロロシランポリマー類の加水分解生成物の化学構造

## 2.5.1 クロロシランポリマー類の加水分解前後の FT-IR スペクトル



(図 別添 2-5a) クロロシランポリマー類の加水分解前後の FT-IR スペクトル

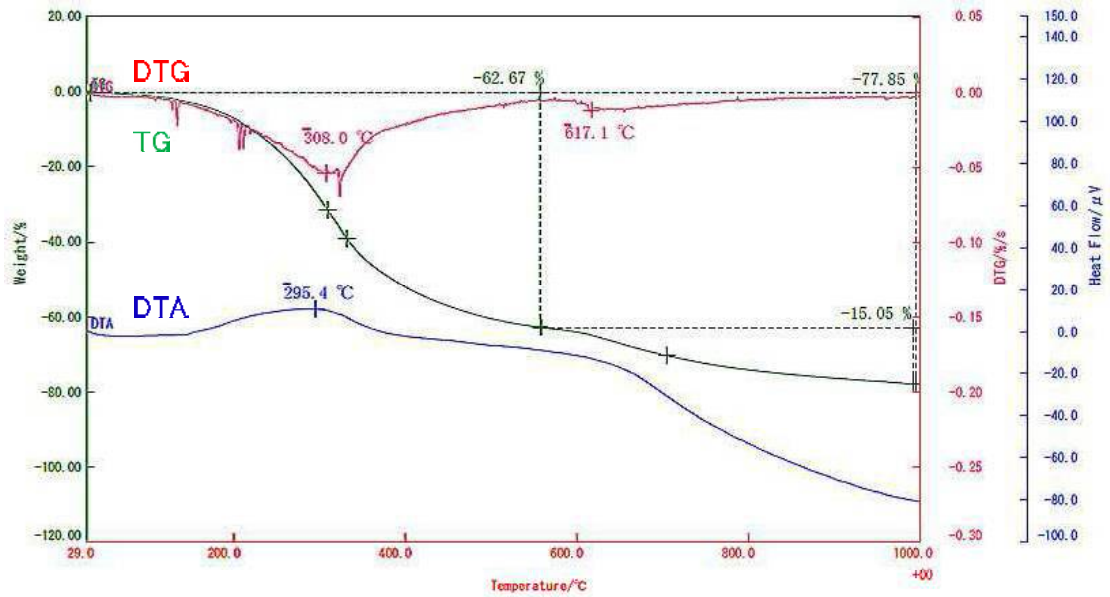
## 2.5.2 クロロシランポリマー類の加水分解生成物の NMR スペクトル

(図 別添 2-5b) クロロシランポリマー類加水分解生成物の <sup>29</sup>Si NMRDD/MAS スペクトル (パルス 45°, pd: 450sec パルス 90°, pd: 60sec)

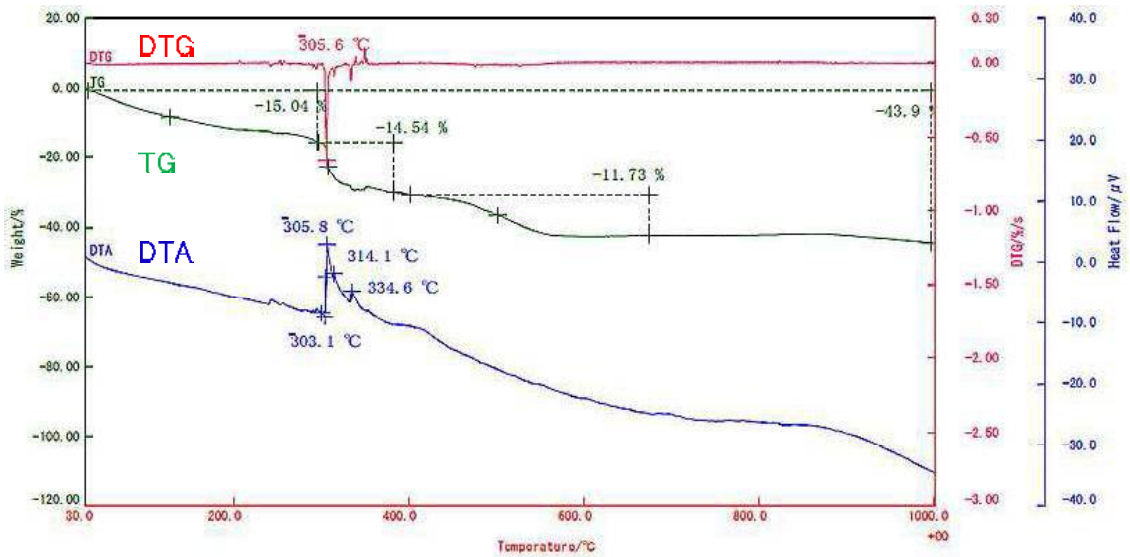
別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

[別添資料 2.6] クロロシランポリマー類の発火・爆発危険性

2.6.1 クロロシランポリマー類の TG-DTA 分析



(図 別添 2-6a)クロロシランポリマー類の TG-DTA(Ar 中)



(図 別添 2-6b)クロロシランポリマー類の TG-DTA(大気中)

## 別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

## 2.6.2 クロロシランポリマー類の発火・爆発危険性

(表 別添 2-6a)クロロシランポリマー類の発火・爆発危険性評価試験

試験項目	クロロシランポリマー類 (下部L字管内)	クロロシランポリマー類 (上部バルブ内)
静電気火花試験(30kV/67.5mJ)	不着火	不着火
落つい感度試験	7級	3級
摩擦感度試験	7級	7級
MkⅢ弾動臼砲試験	3.4%(1.3~4.9%)	9.0%(6.9~10.8%)

※上部バルブ内のクロロシランポリマー類は部分的に加水分解された形跡あり

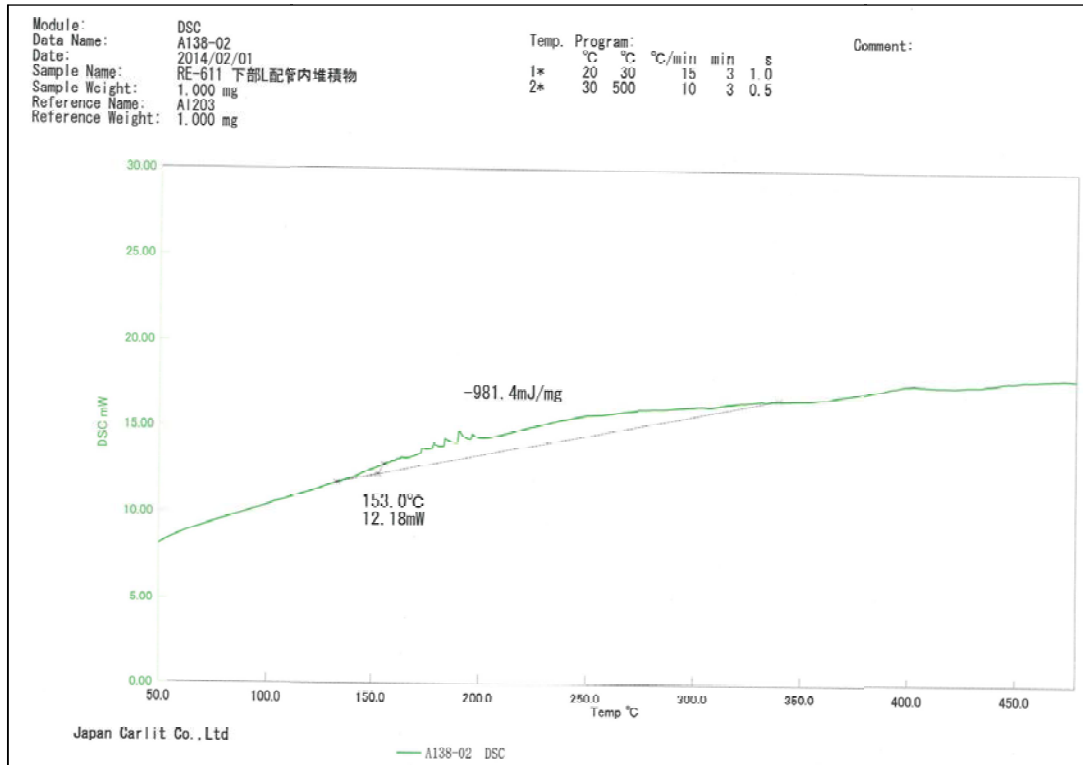
(表 別添 2-6b)クロロシランポリマー類の消防法危険物評価試験

試験項目		クロロシランポリマー類 (下部L字管内)	クロロシランポリマー類 (上部バルブ内)
第2類 可燃性固体	小ガス炎着火	易着火性	易着火性
	セタ密閉式 引火点	測定不能 120℃で発火	測定不能 170℃で発火
第3類 自然発火性・ 禁水性物質	自然発火性	発火しない	発火しない
	水との反応性	危険性無	危険性無
第5類 自己反応性物質	圧力容器	破裂せず/ランク3	破裂せず/ランク3
	熱分析	判定線未満/危険性無	発熱無し

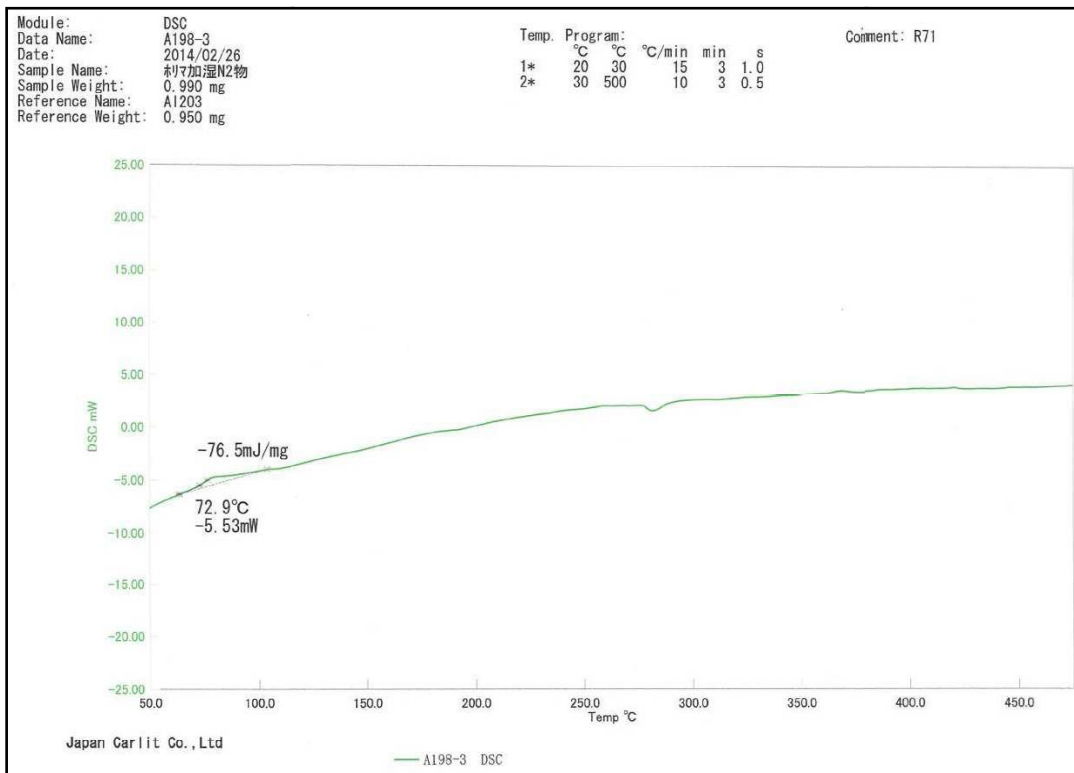
※上部バルブ内のクロロシランポリマー類は部分的に加水分解された形跡あり

別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

[別添資料 2.7] クロロシランポリマー類およびその加水分解生成物の DSC 分析



(図 別添 2-7a)クロロシランポリマー類の DSC 分析結果



(図 別添 2-7b)クロロシランポリマー類の加水分解生成物の DSC 分析結果

## 別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

## [別添資料 2.8] クロロシランポリマー類の加水分解生成物の発火・爆発危険性

## 2.8.1 水分量と発火・爆発危険性の関係

加水分解後に乾燥が進むと爆発威力、打撃感度が増大する。

(表 別添 2-8a)クロロシランポリマー類の加水分解生成物の水分量と爆発性

乾燥時間(h)	熱線着火試験	落つい感度試験	重量減少率(%)
0	不爆	不爆	0%
0	不爆	不爆	0%
0	不爆	不爆	0%
3	不爆	不爆	22%
3	不爆	不爆	8%
3	不爆	不爆	10%
6	燃	不爆	15%
6	10	不爆	24%
6	10	不爆	31%
12	燃	不爆	26%
12	不爆	不爆	28%
12	不爆	不爆	28%
24	燃	不爆	33%
24	200	爆	41%
24	500	爆	31%

[実験条件]

試料: 2g  
 水浸漬: 10°C、16h  
 真空乾燥: 10°C  
 落つい感度試験: 大気中  
 熱線着火試験: 窒素中

重量減少率の定義

$$\frac{\text{加水分解・乾燥後の重量}}{\text{加水分解前の重量}} \times 100$$

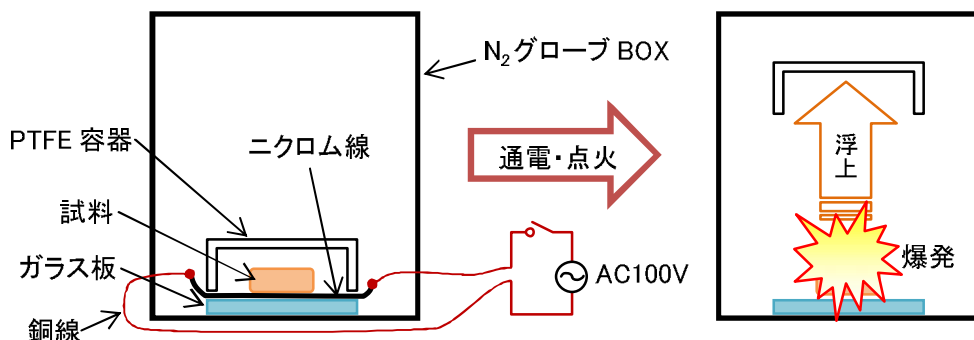
※値が大きいほど乾燥が進行

※落つい感度試験: 荷重 5kg、高さ 600mm

※熱線着火試験の数値は容器が浮上した高さ(mm)を表す

## 【熱線着火試験】熱感度および爆発威力を測定する試験

- ・ガラス板にニクロム線を置いて両端を耐熱テープで固定
- ・ニクロム線上にφ20mm、1~2gの試料を置いて PTFE 製容器で覆う
- ・ニクロム線に通電(AC100Vを印加すると試料直下でニクロム線が焼き切れる)
- ・発火・爆発の有無および爆発時の PTFE 製容器の浮上高さから爆発威力を計測



(図 別添 2-8a)熱線着火試験装置

- ・PTFE 製容器: φ90×100mm、肉厚 5mm、重量 120g
- ・ニクロム線: φ0.2mm、ニッケルクロム I 種、34.4Ω/m

## 別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

## 2.8.2 クロロシランポリマー類の加水分解生成物の発火・爆発危険性

(表 別添 2-8b)クロロシランポリマー類の加水分解生成物の発火・爆発危険性評価試験

試験項目	加水分解生成物 (下部L字管内+加湿)	加水分解生成物 (熱交洗浄残渣)
静電気火花試験(30kV/67.5mJ)	不着火	-
落つい感度試験	2級	4級
摩擦感度試験	6級	6級
MkⅢ弾動臼砲試験	21.8%(13~28%)	9.0%(11.8~17.9%)

※熱交洗浄残渣:熱交換器本体を洗浄した際に発生した加水分解生成物  
(加水分解時の水温約20°C、常温の窒素気流中で133h乾燥)

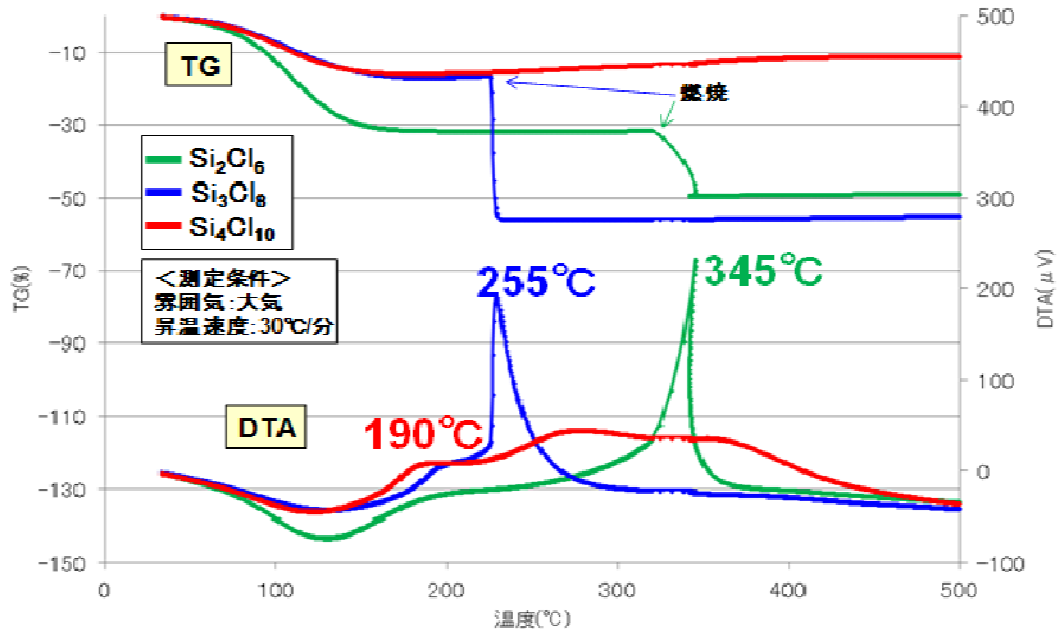
(表 別添 2-8c)クロロシランポリマー類の加水分解生成物の消防法危険物評価試験

試験項目		加水分解生成物 (下部L字管内+加湿)	加水分解生成物 (熱交洗浄残渣)
第2類 可燃性固体	小ガス炎着火	-	不着火
	セタ密閉式 引火点	-	40°Cまで引火せず
第3類 自然発火性・ 禁水性物質	自然発火性	-	危険性無
	水との反応性	-	危険性無
第5類 自己反応性物質	圧力容器	-	ランク2
	熱分析	危険性無	危険性無

※熱交洗浄残渣:熱交換器本体を洗浄した際に発生した加水分解生成物(水温約20°C)  
(加水分解時の水温約20°C、常温の窒素気流中で133h乾燥)

別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

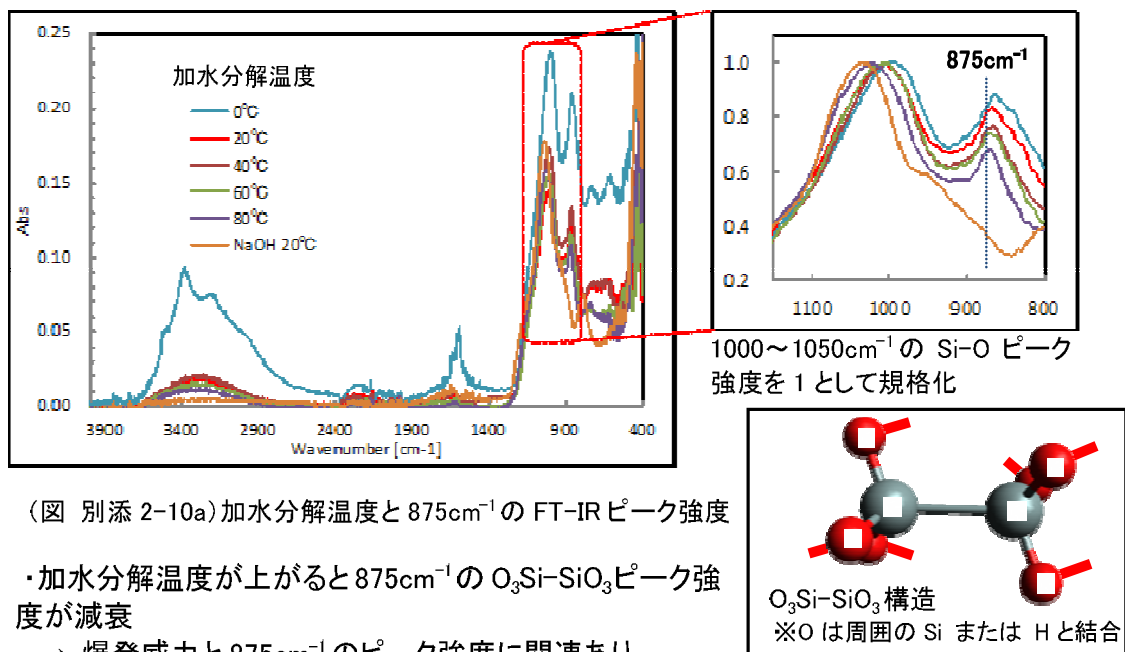
[別添資料 2.9]  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ 、 $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  の加水分解生成物の熱に対する発火・爆発危険性



(図 別添 2-9a)  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ 、 $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  の加水分解生成物の TG-DTA(大気中)

[別添資料 2.10]

クロロシランポリマー類の加水分解生成物の加水分解温度と赤外吸収スペクトル



(図 別添 2-10a) 加水分解温度と  $875\text{cm}^{-1}$  の FT-IR ピーク強度

- ・加水分解温度が上がると  $875\text{cm}^{-1}$  の  $\text{O}_3\text{Si-SiO}_3$  ピーク強度が減衰  
→ 爆発威力と  $875\text{cm}^{-1}$  のピーク強度に関連あり
- ・加水分解温度が上がると  $1000\sim 1050\text{cm}^{-1}$  の Si-O ピークが高波数側へシフト



## 別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

## [別添資料 2.11]

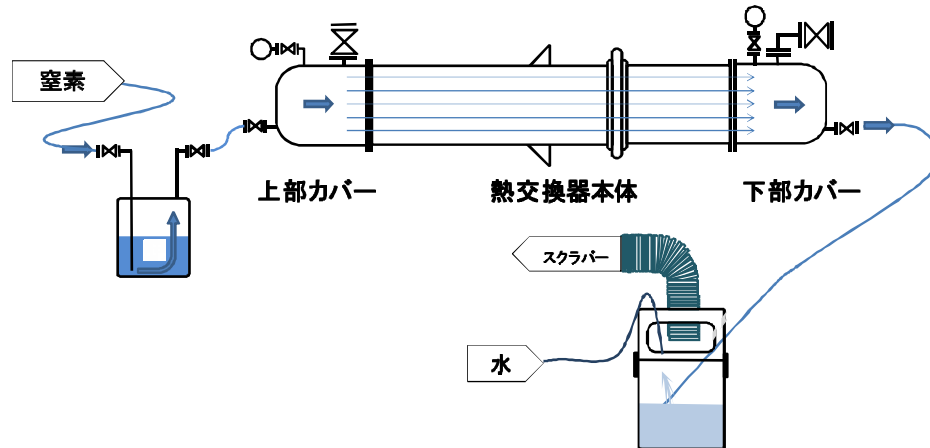
投入された水分量と生成したクロロシランポリマー類の加水分解生成物の量の推定

## (1)投入水分量

熱交換器開放に先立って、「加湿窒素ブロー」が行われた。この操作では、窒素を水中でバブリングすることにより、水が水蒸気の形で機器内へ投入される。(図 別添 2-11a)

投入された窒素の流量と湿度から投入された水の量を 11kg と推定した。

- ・窒素投入量： $1,800\text{Nm}^3 \div 11.4\text{Nm}^3/\text{h} \times 160\text{h}$
- 期間：2013/11/28～2013/12/27    時間：160h(8h/日×20日間)
- 流量： $11.4\text{Nm}^3/\text{h}$ (実機で再現した値)
- ・窒素の湿度：7800vol-ppm(7.5℃の実機で再現した値)
- 2013/11/28～2013/12/27の平均気温7.4℃
- ・投入水分量： $11\text{kg} \div 7800\text{vol-ppm} \times 1,800\text{Nm}^3 \div 22.4\text{Nm}^3/\text{kmol} \times 18\text{kg}/\text{kmol}$



(図 別添 2-11a)加湿窒素ブロー

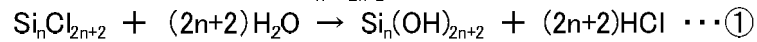
当該熱交換器内に投入された水分量(11kg)は、内部に堆積していたクロロシランポリマー類の量(数百 kg)に対して少量であり、大部分のクロロシランポリマー類は加水分解されずに残留していたと考えられる。加湿窒素ブロー処理の下流側である下部チャンネルカバー部分のクロロシランポリマー類には加水分解された形跡が無く、投入された水分は下部チャンネルカバーに到達していない。事故当日の午前中に行われた下部チャンネルカバー開放時においては、加水分解生成物が存在していなかったため、爆発現象は起こらなかったものと考えられる。

## 別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

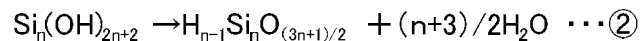
## (2)加水分解したクロロシランポリマー類および加水分解生成物の量

投入された水の量 11kg と当量のクロロシランポリマー類は 40.3～45.0kg、このクロロシランポリマーから生成する加水分解生成物は 20.3kg～21.6kg と推定される。

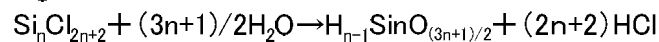
クロロシランポリマー類を  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$  ( $n>2$ ) と仮定するとシラノールへの反応式は



シラノールの再配置・脱水の反応式は



①と②を合わせて全体の反応式は



水 11kg と当量のポリマーは、 $n=3$  のとき 45.0kg、 $n=\infty$  のとき 40.3kg

※ $n=\infty$  は分子が環状構造の場合に相当する

## (3)チャンネルカバー内のクロロシランポリマー類の堆積量

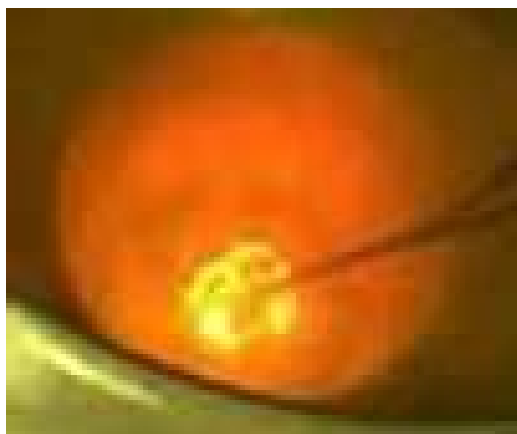
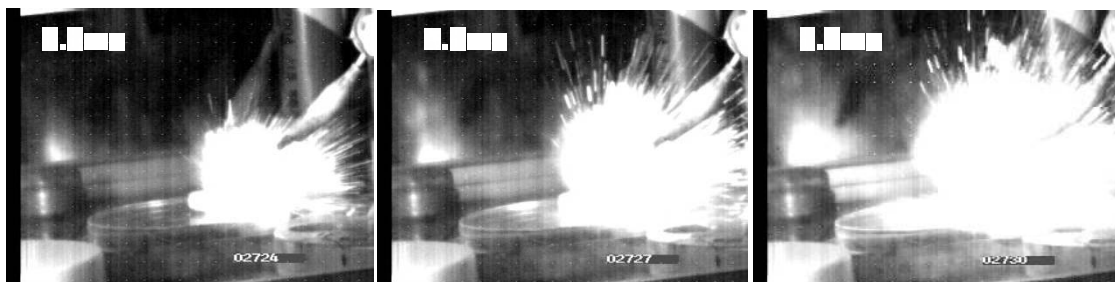
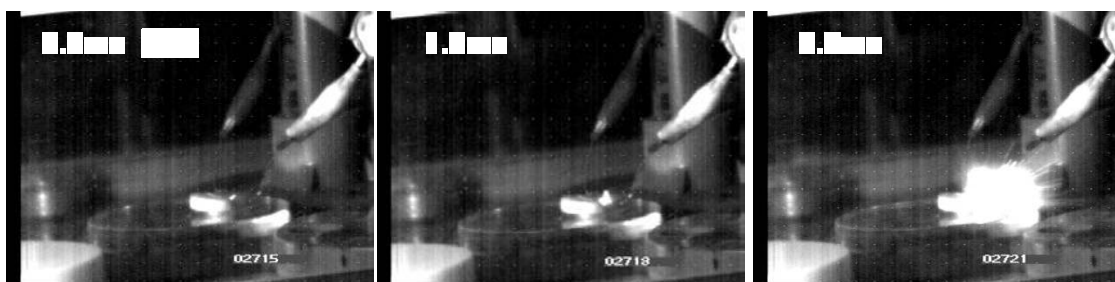
チューブシートを含むチャンネルカバー内表面積、上部バルブ内の堆積厚さ、および  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  の密度から推定されるクロロシランポリマー類の堆積量は 33.3kg。加水分解生成物に換算すると 15～18kg。

※クロロシランポリマー類の堆積量

内表面積  $3.51\text{m}^2 \times$  堆積厚さ  $6\text{mm} \times \text{Si}_2\text{Cl}_6$  の密度 ( $0^\circ\text{C}$ )  $1,580\text{kg}/\text{m}^3 \doteq 33.3\text{kg}$

## 別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

## [別添資料 2.12] クロロシランポリマー類およびその加水分解生成物の燃焼・爆発

(図 別添 2-12a) 燃焼するクロロシランポリマー類  
発火温度 137°C(大気中)(図 別添 2-12b) 爆発する加水分解生成物  
発火温度 98°C(大気中)(図 別添 2-12c) 爆発する加水分解生成物  
発火温度 83°C(窒素中)(図 別添 2-12d) 爆発する加水分解生成物(燃焼速度 6.8m/s)  
φ20mm の試料端部に電熱線で点火 (窒素中、2500コマ/秒で撮影)

## 別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

## [別添資料 2.13] 熱力学計算

熱力学計算に用いる熱力学定数は、Chemkin 等のデータベースの値および既報告例のない化合物については量子化学計算から得られた値を使用した。

## ①本計算結果に関する注意点

本計算で対象としたシラン化合物の多くは熱力学定数が報告されておらず、量子化学計算から得られた値を使用した。量子化学計算の性質上、単一の気相分子に対する計算となる。

熱力学定数の計算結果の妥当性は、一部のシラン化合物(モノマー)について、Chemkin、Burcat での報告値(測定値)と計算値との比較を行い、数 kJ/mol 以内の差であることで確認した。

ただし、クロロシランポリマー類については測定値が無く、計算結果の検証は行っていない。本解析では、クロロシラン類の反応に関する知見を深めることを目的としており、反応の挙動(傾向)に注視した検討を行った。

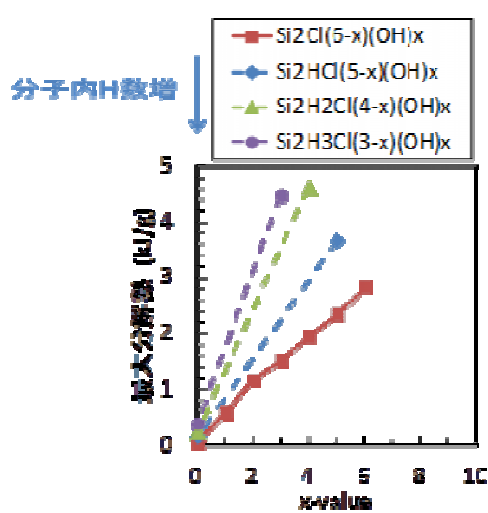
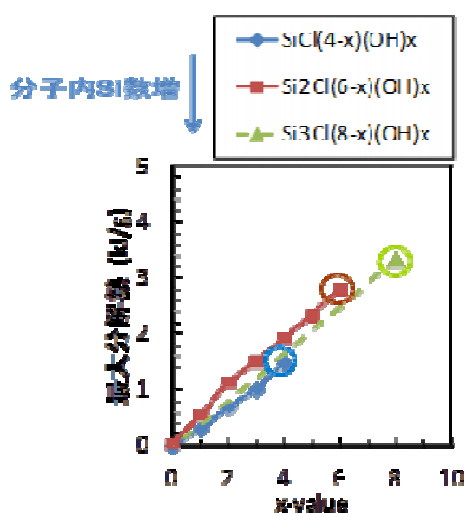
## ②結果

加水分解の進行(OH 基の増加)に伴い、最大分解熱が増大

分子内の Si 数が増加するとシラノールの最大分解熱が増大

分子内の Si-H が増加するとシラノールの最大分解熱が増大

⇒化合物が爆発性を有する場合、加水分解により威力が増大し、分子内 Si 数が多いと威力は大きくなる傾向



(図 別添 2-13a) 加水分解の進行と分解熱

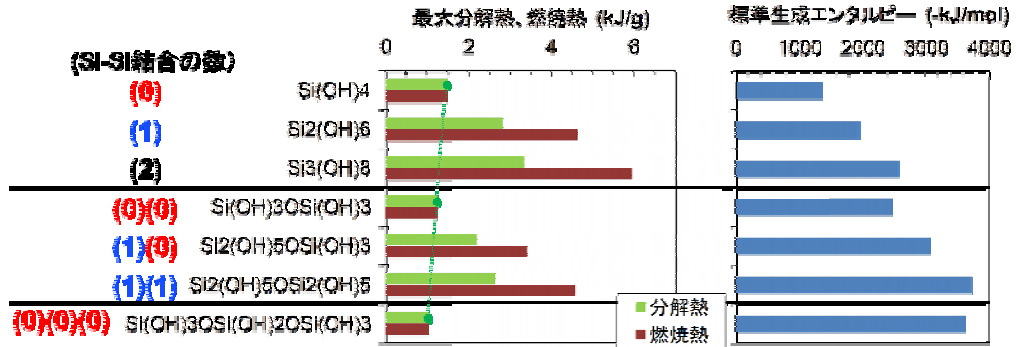
(図 別添 2-13b) Si-H を含む分子の分解熱

別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

脱水縮合により最大分解熱はやや低下する傾向

分子内に Si-Si 結合を有するシロキサンは、最大分解熱が大きい

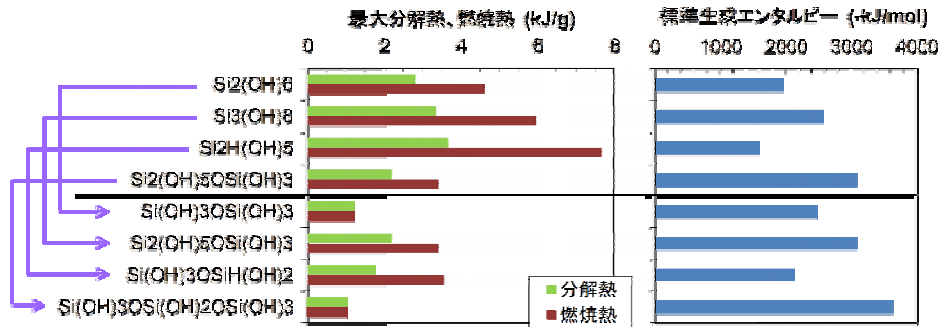
⇒ Si-H、Si-Cl の加水分解と脱水縮合だけでは、分解熱が十分に低下しない



(図 別添 2-13c) シロキサンの生成と分解熱および燃焼熱の変化

Si-Si 結合を減らすことで、最大分解熱や燃焼熱が大幅に低下

⇒安定化のためには、Si-Si 結合への酸素挿入が有効と考えられる



(図 別添 2-13d) Si-Si 結合への酸素挿入と最大分解熱および燃焼熱の変化

## 別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

## [別添資料 2.14] チャンネルカバーの衝突による衝撃力

熱交換器の開放作業が行われた際にチャンネルカバーと熱交換器本体のフランジが衝突した可能性がある。この衝突で発生する衝撃力がクロロシランポリマー類の加水分解生成物を発火させうるかを検証した。

## 2.6.2 フランジ衝突実験

## ①実験機器

計測器: CLG 型圧縮薄型荷重計(東京測器研究所)

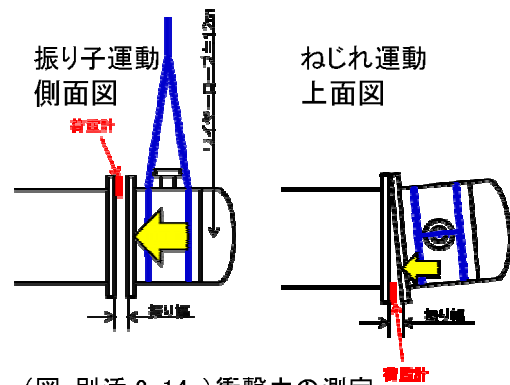
使用機器: 水冷熱交(HE-611B)本体およびチャンネルカバー

ワイヤーロープ: 6×24 A 種  $\phi$  12mm

## ②測定条件

荷重無しでフランジが密着する位置を原点として設定した振り幅の距離だけチャンネルカバーを移動させる。自重で原点へ戻る際の衝撃荷重を荷重径で計測した。

地面に垂直な面を動く「振り子運動」と水平な面で動く「ねじれ運動」の 2 種類の運動を計測した。

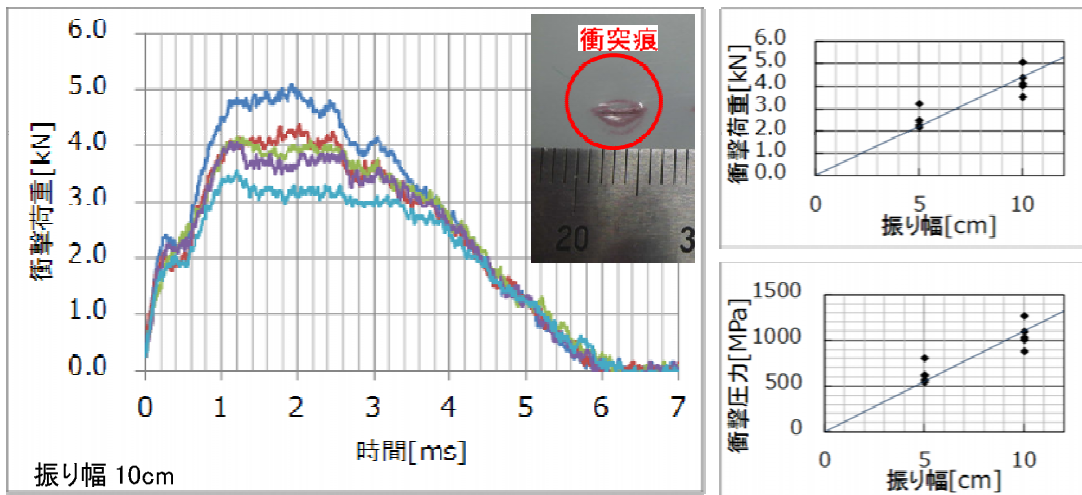


(図 別添 2-14a) 衝撃力の測定

## ③結果

振り子運動の場合、感圧フィルムの衝突痕で計測した衝突面積 $\approx 4\text{mm}^2$ で最大荷重を圧力に換算すると振り幅 5cm で 1060MPa、10cm で 2300MPa となった。

ねじれ運動を同様に換算すると、振り幅 5cm で 810MPa、10cm で 1100MPa となった。



(図 別添 2-14b) ねじれ運動時の衝撃力

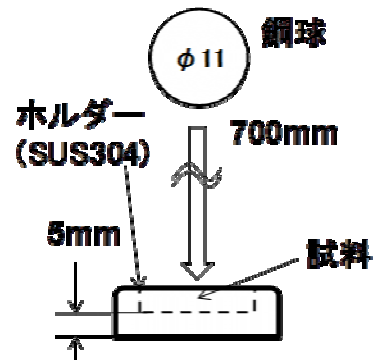
## 別添資料 2 クロロシランポリマー類の物性等

## 2.6.3 鋼球落下試験

SUS304 製ホルダーにクロロシランポリマー類の加水分解生成物を充填し、鋼球(φ11mm、5.45g)を高さ 700mm から落下させると発火が観察された。

弾性衝突、衝撃時間 0.2ms と仮定すると衝撃力は 317N、衝突時のひずみを SUS304 の弾性限界 0.11%とすると接触面積は 0.61mm<sup>2</sup>である。

これらの数値を衝撃圧力に換算すると 520MPa となり、JIS K 4810 落つい感度試験における 1 級と 2 級の境界付近に相当する衝撃が発生したことになる。



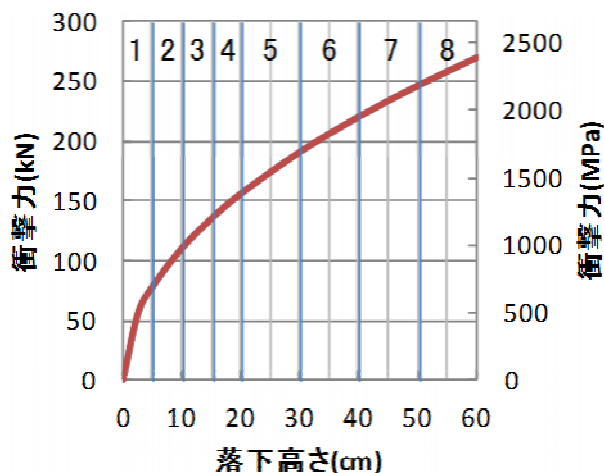
(図 別添 2-14c) 鋼球落下試験

## 2.6.3 落つい感度試験 (JIS K 4810) との比較

図 別添 2-14d に JIS K 4810 で規定される落つい感度試験の等級(グラフ上部の数値)と衝撃力の関係を示す。落つい感度試験機の実測データが無いため、荷重 5kg、受圧面積 φ12mm、衝撃時間 0.2ms として衝撃力を算出した。

クロロシランポリマー類の加水分解生成物の落つい感度は 2 級という結果が得られている。2 級の衝撃力は 78~110kN(690~970MPa)であり、フランジ衝突実験におけるねじれ運動の振幅 5cm 付近に相当する。

フランジ開放の際は、重心のずれやワイヤーのねじり戻りがあるため、圧力換算で 500MPa 程度の衝撃が発生することは十分にありえると思われる。



(図 別添 2-14d) 落つい感度試験の等級と衝撃力  
JIS K 4810 で規定される装置の計算値





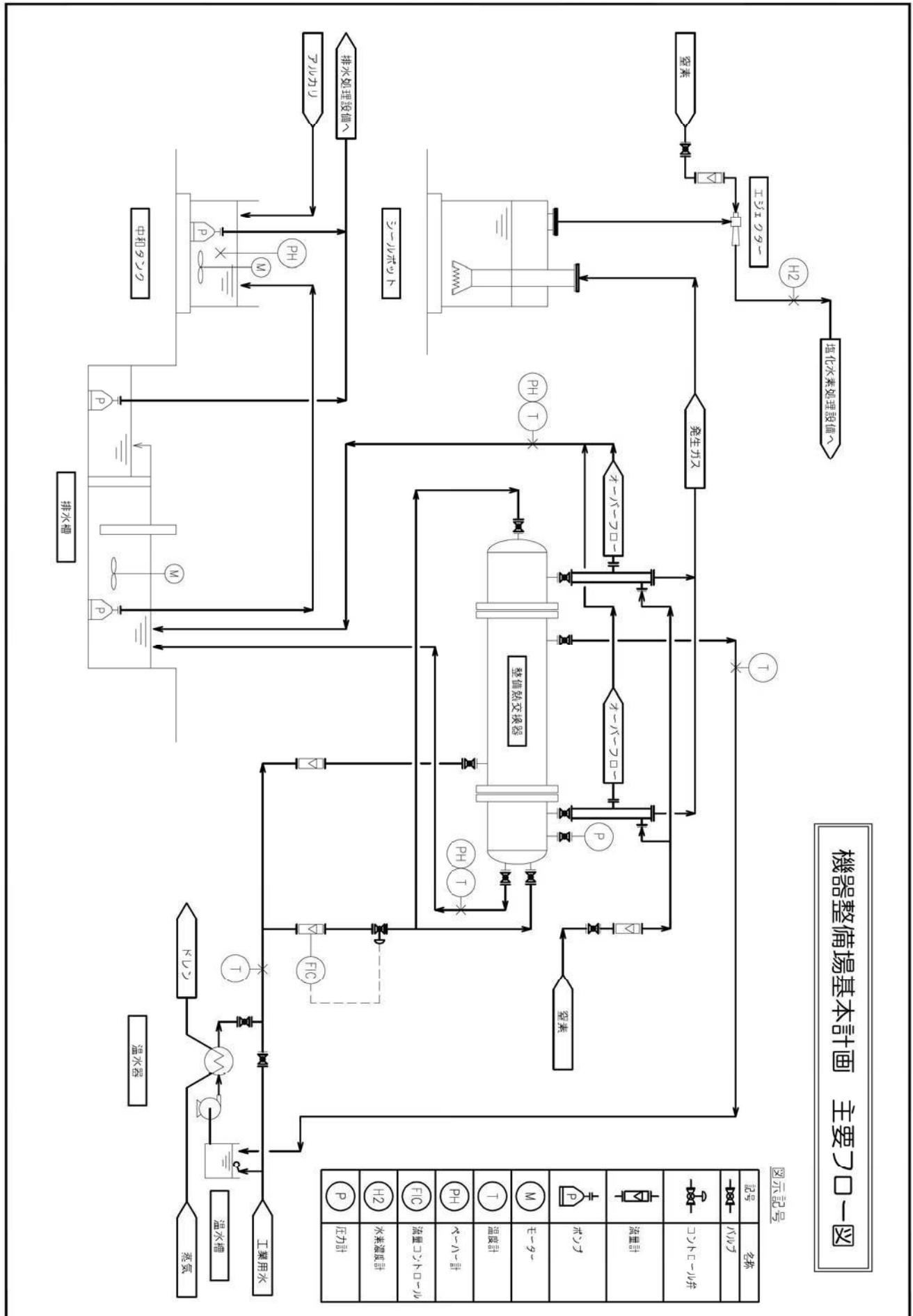


別添資料 4 熱交換器の開放・洗浄作業手順(計画)、機器整備場の基本計画条件

熱交換器の開放・洗浄作業手順 (計画)		
手順	内容	計測・確認
計量と予測	クレーン計量と終点予測	クロロシランポリマー堆積重量
機器整備場への据付け	機器整備場に据付け、ボルト交換	上部メインバルブを上向き
排ガス・排水配管取り付け	排ガス配管窒素ブロー	
給水開始	1 L/min から開始	熱交内部圧力 (大気圧)
給水調整・排ガス処理	10~30 L/min まで給水量増量	排ガス水素濃度 [ $<0.5\text{vol}\%$ ]
満水	胴側から温度調整	加水分解温度 [ $40^{\circ}\text{C}$ 程度] 排ガス水素濃度 [ $<0.5\text{vol}\%$ ] 排水温度、排水 pH
終点確認	pH 変化確認	排水 pH [pH 変化点/pH3 以上] 排ガス水素濃度減少 バルブ閉での圧力上昇なし
排ガス・給水配管取り外し		配管内残留水素
水抜き	メインバルブ開で大気開放	排水が止まること
チャンネルカバー開放	油圧クランプ操作	
チャンネルカバー洗浄	高圧水で洗浄	
伝熱管洗浄	連装 (5~10) ノズル洗浄	
排水処理	上澄み酸性排水を処理	
残渣処理	微細化後、中和処理	中和タンク pH

機器整備場 基本計画条件						
整備場の大きさ	機器 最大直径		機器 最大長さ		機器 最大重量	
	2,000mm		9,500mm		25t	
排ガス処理	必要最大風量		最大塩酸濃度		水素濃度	
	111,000 L/min		3,000ppm 以下		0.5vol%	
排水処理	最大排水量		最大塩酸量		無害化処理液	
	300 L/min		300kg/回		アルカリ	
加水分解温度 コントロール	最大機器必要熱量 (外気温 $-5^{\circ}\text{C}$ )			温度監視		
	107.2kWh			0~100 $^{\circ}\text{C}$ 4点 (伝熱管/胴の出入口)		
加水分解 監視方法	排水 pH 計	排水温度計	伝熱管側 圧力計	加水流量計	加水温度	パージ 窒素流量
	2点	0~100 $^{\circ}\text{C}$ 2点	0~0.1MPa 1点	0.5~50L/min 1点	0~100 $^{\circ}\text{C}$ 1点	3~30 L/min 1点
	シールポット 窒素流量	排ガス 水素濃度計	スクラパー 運転監視	温水器 運転監視	監視カメラ	
	100~1000L/min 1点	1点	1式	1式	2台	
開放時の 遠隔操作	最大チャンネル カバー重量		油圧クランプ		圧力容器のフランジ強度計算より、機 器設計圧力に耐えられる荷重とした。 最大機器: 設定圧力 0.19MPa に対して 0.22MPa	
	1t		4点/1フランジ 荷重 10t/1点			
洗浄	高圧洗浄水		自走式ノズル	連装 (5~10) ノズル洗浄		
防護壁	TNT 当量		35kg	加水分解物湿潤最大 550kg の TNT 比 (6.3%)		

別添資料4 熱交換器の開放・洗浄作業手順（計画）、  
機器整備場の基本計画条件



## 別添資料5 安全管理の強化に係る実施項目および進捗状況

項目	具体的な実施項目・進捗状況	実施時期
6.2.1.ハザード抽出とリスクアセスメントによるリスクの低減化		
(2) 物質、設備、作業のリスクアセスメントの実施		
①物質のリスクアセスメント	<ul style="list-style-type: none"> <li>・クロロシランポリマーとその加水分解生成物の発火・爆発危険性等の新たな知見によるリスクアセスメント実施と熱交換器整備作業・類似危険物質の取り扱い作業条件・手順への反映。</li> <li>・他の化学物質で新たな知見が得られた際に発火・爆発危険性等の調査とリスクアセスメントを実施する旨をリスクアセスメント手順の規程に盛り込む。(規程の改訂)</li> </ul>	実施済 6月末
②設備のリスクアセスメント	<ul style="list-style-type: none"> <li>・各種設備の新設、変更の際に安全性確認を確実にするため、社内申請時のリスクアセスメント結果確認の社内規程化。</li> </ul>	6月末
③作業のリスクアセスメント	<ul style="list-style-type: none"> <li>・工場全ての部署での作業の安全に関するリスクアセスメントと作業標準類総点検の実施。</li> </ul>	6.2.2(3)に記載
(3) 類似危険物質の取り扱いに関わる残存リスクの低減	<ul style="list-style-type: none"> <li>・過去の災害・ヒヤリハット等の事例解析によるハザードマップ作成(爆発に起因した物質であるクロロシランポリマー類を取り扱う工程)</li> <li>・爆発性物質が生成する条件・状態(クロロシランポリマー類の低温下での加水分解とその後の乾燥)となる工程が製造ラインにないことの確認。</li> <li>・今回の事故からの新たな知見によるリスクアセスメントを再実施とその低減策の継続的実施(クロロシランポリマー類の高温での加水分解、加水分解物の湿潤化、クロロシランポリマー類堆積量の適正管理)</li> <li>・残存リスクの低減状況について第三者による確認。</li> </ul>	実施済 事故調査委員会で確認済 継続実施中 実施済
6.2.2.安全衛生マニュアル体系、作業標準類の改善		
(1) 作業標準類の必須記載事項	<ul style="list-style-type: none"> <li>・作業標準類への記載事項、留意点等を定めた規程の制定(客観的・具体的な判断基準、作業に潜む危険、危険の対策とその効果、作業手順を守らないことによる危険性、安全対策の原理、作業のノウハウ、作業者に分かりやすい記述(フローシート、図、写真等)および過去の事故事例等)</li> </ul>	規程制定済
(2) 危険の大きさ(影響度)による作業標準類のレベル分け、リスクアセスメント手順の見直し	<ul style="list-style-type: none"> <li>・危険の大きさ(影響度)により作業標準類(作業標準書及び非定常作業指導書)をレベル分けし、審査・承認権限者の重みづけをする。</li> <li>・作業のリスクアセスメント結果の審査・承認権限者の重みづけをする。</li> <li>・安全衛生に係るリスク判定表の見直し。</li> </ul>	規程制定済 規程改訂済 規程改訂済
(3) 作業標準類の総点検	<ul style="list-style-type: none"> <li>・発生頻度に関わらず危険の大きさ(影響度)の大きい作業から優先的に作業標準類の総点検を実施する。</li> <li>・レベルA(発火・引火・爆発の危険性がある作業、操作等を誤ると作業者が重篤な状態になる危険性がある作業及びクロロシランポリマー類等が入っていた機器等を開放する作業等)のうち定常作業及び定修前非定常作業</li> <li>・レベルAのうち定期修理中の非定常作業に係る作業</li> <li>・レベルA以外の作業</li> </ul>	継続的に実施する 実施済(5月末) 定期修理開始までレベルA終了後順次実施する
(4) 安全管理者の職務	<ul style="list-style-type: none"> <li>・総点検で見直した作業標準類を当該作業従事者に教育し、遵守、徹底させる。</li> <li>・作業標準類の見直し状況につき、第三者による確認を受ける。</li> <li>・危険作業時等における立ち入り禁止措置や作業者の立ち位置の設定等を安全管理者の職務として明確化する。</li> <li>・ラインの長の人事異動と安全管理者の選解任を同一時期と規定する。</li> </ul>	作業前に教育する 実施済 規程改訂済 規程改訂済
(5) ヒヤリハットのフォローアップ	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ヒヤリハットや赤チン報告のうち安全衛生委員会で必要と判断したものは、再発防止対策の実施状況を確認するなどフォローアップすることを社内規程化。</li> </ul>	規程改訂済
(6) 是正措置のフォローアップ体制	<ul style="list-style-type: none"> <li>・重大な事故災害については是正処置後の継続的なフォローアップを実施することを社内規程に盛り込んだ。</li> </ul>	規程改訂済
6.2.3.再教育	<ul style="list-style-type: none"> <li>・社員・協力会社社員への安全教育の継続的実施。</li> <li>・社員に対する事故調査委員会中間報告及び爆発・火災危険性に関する教育実施</li> <li>・協力会社に対する事故調査委員会中間報告に関する教育実施。</li> <li>・社員及び協力会社に対する事故調査委員会最終報告に関する教育実施。</li> <li>・平成26年度の工場の安全教育計画を見直しと安全教育強化。</li> <li>・共同防災組織への通報の迅速化のための副防災管理者等への教育訓練実施。</li> </ul>	継続的に実施する 4月実施済 4月実施済 6月末 教育計画見直し済 7月末
6.2.4.PDCAによる継続的安全管理の強化	<ul style="list-style-type: none"> <li>・三菱マテリアル(株)本社を含めた安全衛生マネジメントシステムによるPDCAのサイクルを回すことにより、四日市工場の安全管理を継続的に改善する。</li> <li>・工場長/パトロール等をさらに活用して、「現場・現物」による確認で発見された課題を改善する。</li> <li>・内部安全衛生監査員を増員する等による内部安全衛生監査の強化。</li> <li>・外部機関等による評価を受けて改善につなげるための「四工安全文化再構築プロジェクト」の設置。</li> <li>・重要な安全衛生問題が発生するおそれのある場合に、迅速かつ適切な対策を決定・推進するための意思決定機関の設置。</li> </ul>	継続運用する 再稼働後 再稼働後 設置済(5月末) 6月末