

デンカ株式会社青海工場
クロロレンモノマー製造設備
事故調査 中間報告書

2023年11月22日

デンカ株式会社青海工場 クロロレンモノマー製造設備
事故調査委員会

目 次

1. 目的	1
2. 事故原因調査	
2-1. 本委員会の体制	1
2-2. 事故原因調査の体制	2
3. 事故概要	
3-1. 事故の発生状況	3
3-2. 5MC プラントの設備及び事故の発生場所の状況	4
3-3. 事故の発生状況の詳細	5
3-4. 配管の破裂状況	6
3-5. 配管内壁のスケール（事故調査で爆発物質と特定）付着状況	7
4. 事故原因	
4-1. 調査結果のポイント	9
4-2. 爆発物質の特定	9
4-3. 爆発物質の危険性評価結果	13
4-4. 爆発物質の生成メカニズム	15
4-5. 窒素流入による爆発物質の乾燥化	16
4-6. 爆発物質の結論	16
4-7. 着火源の特定と爆発のメカニズム	17
4-8. 事故に至るシナリオ等	22
5. 再発防止策	
5-1. 再発防止のための基本的な考え方	24
5-2. 第一段階	24
5-3. 第二段階	24
5-4. 協力会社への安全管理	24
6. 全社的な安全管理の強化	26

1. 目的

デンカ株式会社（以下「デンカ」という。）の新潟県糸魚川市内にある青海工場（以下「青海工場」という。）において、2023年6月14日にクロロプレンモノマー¹製造設備の配管破裂事故（以下「事故」という。）が発生した。この事故を受けて、デンカは、関係当局の調査に全面的に協力するとともに、社内での事故原因等の調査検討を行ってきたところ、より専門的な調査による徹底した事故原因の究明及び再発防止策の策定を目的として、同年7月11日、社外の有識者及び専門家を招聘して、事故調査委員会（以下「本委員会」という。）を設置した。これまで本委員会では7回にわたり会議を開催し、事故原因の究明を行ってきたが、今般、事故の直接原因を特定するとともに、その原因に対する再発防止対策の概略がまとまってきたことから、中間報告として、その概略を報告するものである。

なお、本委員会では、事故に至ったその他の要因についても引き続き議論を行い、最終報告を行う予定としている。

2. 事故原因調査

2-1. 本委員会の体制

(1) 体制

本委員会は、社外有識者及び専門家として社外委員4名、並びに社内委員4名の8名を事故調査委員として事故の調査に当たった。なお、本委員会の事務局は4名とした。

本委員会の体制は、以下のとおりである。

【社外委員】

- ・中村 昌允委員長 一般社団法人京葉人材育成会 代表理事・会長
東京大学 工学系研究科 非常勤講師
- ・鈴木 和彦 岡山大学 名誉教授
- ・竹中 克彦 長岡技術科学大学 技学研究院 物質生物系 教授
- ・藤田 政次 藤田技術安全コンサルタント事務所 代表

【社内委員】

- ・高橋 和男 代表取締役 専務執行役員 技術統括、コンプライアンス担当
- ・石田 郁雄 取締役 常務執行役員 経営企画部、人財戦略部、
コーポレートコミュニケーション部 担当
- ・渡辺 健 執行役員 総務部、法務部、内部統制部、秘書部 担当
- ・渡邊 祥二郎 常勤顧問 事故災害対応

【事務局】

- ・持田 宗春 技術統括補佐
- ・山本 広記 環境保安部長
- ・湯舟 和之 生産・技術部長
- ・渡邊 道明 法務部長

¹ クロロプレンモノマーとは、クロロプレンゴムの原料となる化学物質である。

(2) 本委員会の開催状況

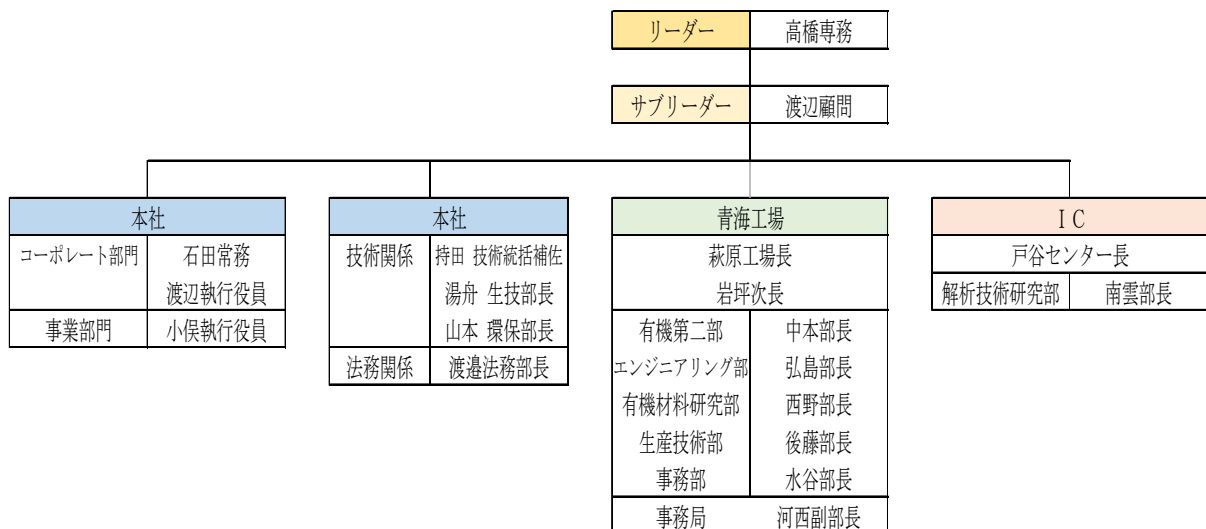
本委員会の開催状況は、現地視察（第1回委員会）を含めて、以下のとおりである。

	開催日	開催場所
第1回委員会	2023年7月17日	青海工場（Web併用）
第2回委員会	2023年8月17日	本社（Web併用）
臨時委員会	2023年8月23日	本社（Web併用）
第3回委員会	2023年9月22日	本社（Web併用）
第4回委員会	2023年10月8日	本社（Web併用）
臨時委員会	2023年11月2日	本社（Web併用）
第5回委員会	2023年11月18日	本社（Web併用）

2-2. 事故原因調査の体制

デンカは、事故の原因調査のため、各種の調査・検証や実験等を行うべく、社内において、以下の事故原因究明チームを設置し、本委員会の指示・指導の下で事故の調査を進めている。

【事故原因究明チーム】



3. 事故概要

3-1. 事故の発生状況

事故は、2023年6月14日、デンカの青海工場田海地区工場クロロブレンモノマー製造設備において、クロロブレンモノマー移送配管の一部更新(新規製作・取替)工事に際し、工事業者がセーバーソー(電動のこぎり)で対象配管を切断中にその数メートル先の配管が破裂し、作業していた工事業者3名が被災して、1名が死亡し、2名が負傷したものである。

工事は、クロロブレンモノマーの合成プラント(設備)内のタンクから別の場所にあるタンクヤードへの移送配管において、一部の配管内壁に付着しているスケール(付着物)を洗浄しやすくするために、デンカが配管の更新工事を建設会社(以下「工事元請会社」という。)に発注したものである。工事の実際の作業は、工事元請会社からさらに発注を受けた施工会社(以下「工事施工会社」という。)が行っており、事故は、工事施工会社従業員が、工事における既設配管の取替作業を実施した際に発生した。

事故及びその発生の経緯の詳細は、以下のとおりである。

- ① 日時 : 2023年6月14日(水) 午前9時5分頃
- ② 場所 : 有機第二部クロロブレン第一課
クロロブレンモノマー製造設備 5MCプラント(危険物製造所)²(以下「5MCプラント」という。)
- ③ 被災状況 : 工事施工会社従業員 1名死亡、2名負傷

<事故発生の経緯>

・デンカにおいて、2023年6月13日から同月16日までの4日間、5MCプラントを計画停止し、整備とクリーニング作業を計画した。

・6月13日
(午前)

9:00 5MCプラント内の5C工程³の精製系を停止

10:00頃 5C工程内タンクから精CP⁴集約タンクへの移送配管の液抜き処置開始

14:00頃 移送配管のクロロブレンモノマーの液切れを確認し、窒素にて配管の置換を実施

15:00頃 配管の水洗開始(5C 精CP輸送ポンプ⁵吐出～4C タンクヤード⁶ヘッダー)

・6月14日
(午前)

4:00頃 配管解体前準備の為、水洗を停止し、ドライ窒素にて水切置換開始

6:30頃 配管水切り終了し、窒素置換を停止

8:40頃 デンカから工事元請会社へ配管交換作業許可証を発行

9:00頃 工事元請会社・工事施工会社が現地の作業前ミーティング実施

² 5MC とは、デンカにおいて、5 番目に建設された最も新しいクロロブレンモノマー合成プラント(2009 年に操業開始)である。なお、MC とは、M 工程及び C 工程を指し、M 工程とは、アセチレンの 2 量化によりモノビニルアセチレン(MVA)を合成する工程である。C 工程については、以下の脚注 3 を参照。

³ C 工程とは、モノビニルアセチレンへの塩酸の付加反応によりクロロブレンモノマー(CP)を合成する工程。逐次反応により副生するジクロロブテン(DCB)を、後工程で除去している。

⁴ CP とは、クロロブレンモノマーのことをいう。以下同じ。

その後、工事施工会社従業員が5C工程内タンクヤード内にて更新する配管の取り外し作業を開始した。

配管の両端のフランジを開放した。

配管をラックから取り出すために、配管の中央付近で切断に着手した。

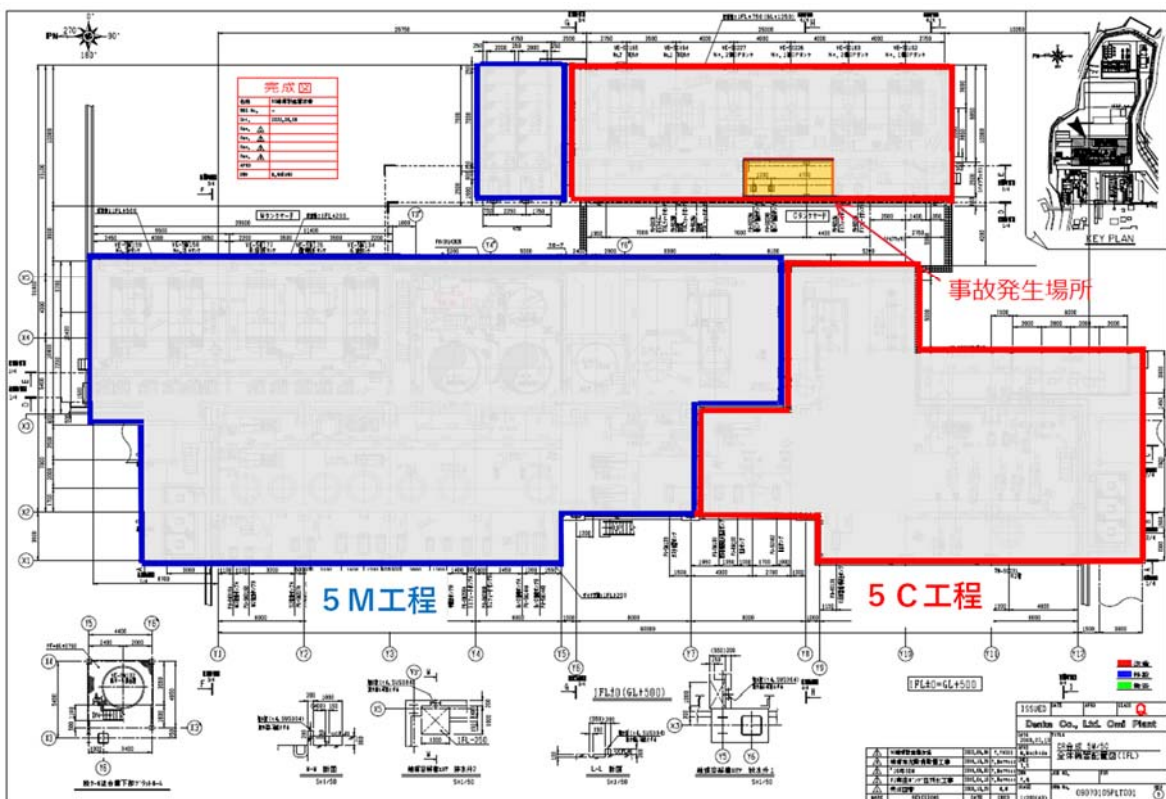
工事施工会社従業員のうち、1名が脚立上で配管を支え、1名がラック上でセーバーソー（電動のこぎり）を使用、1名が歩廊上で監督

9:05頃 配管破裂（爆発）が発生（事故の発生）

3-2. 5MCプラントの設備及び事故の発生場所の状況

事故が発生した5MCプラントの平面配置図は、以下の図1のとおりである。

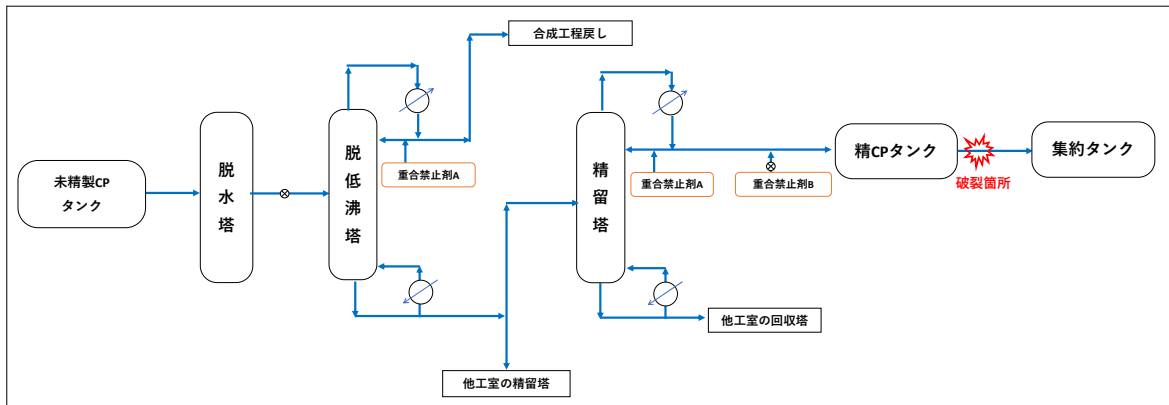
【図1. 5MCプラント1階 平面配置図】



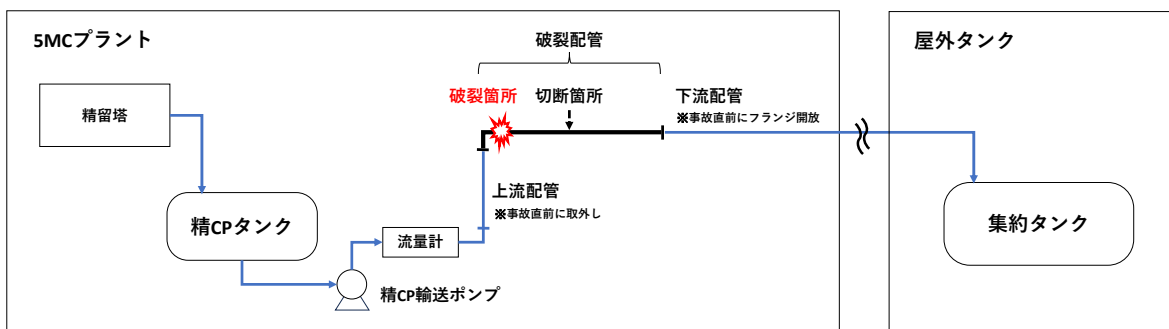
事故が発生した場所周辺の精製系のフロー図は、図2、3のとおりである。

5C合成系で得られた未精製CPを脱水、脱低沸した後、さらに精留塔で高沸分を除去することで精CPが得られる。この得られた精CPは、5MCプラント内にある精CPタンクで受け、その後、集約タンクへ移液し、後工程(重合プラント)へ供給される。

【図 2. 5C 工程 精製系のフロー図】



【図 3. 破裂箇所周辺の詳細なフロー図】



3-3. 事故の発生状況の詳細

事故の発生状況の詳細は、以下のとおりである。

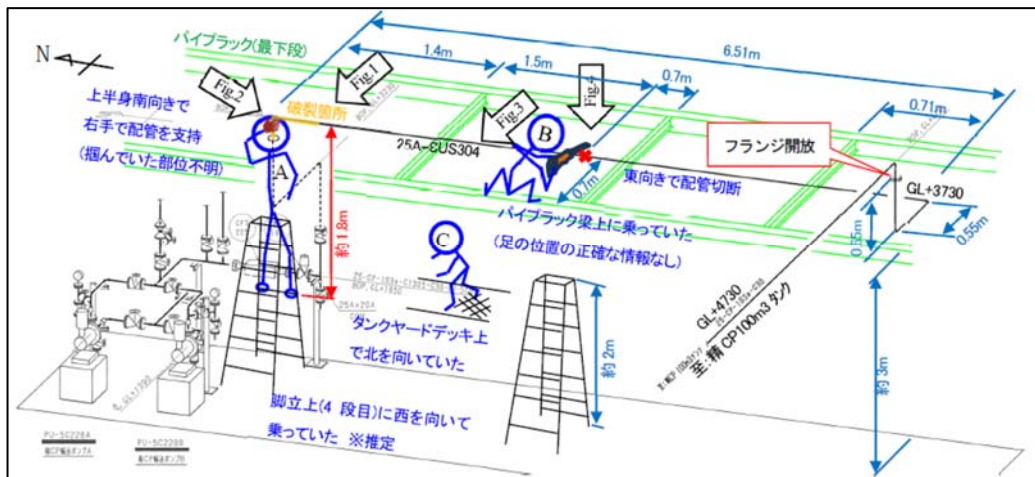
まず、工事において取り替える配管は約 8m あり、これを取り外すために、工事施工会社従業員が、両側のフランジを外した。

次いで、配管の直管部分の中心辺りを同社 B 従業員がセーバーソーで切断を開始した。同社 A 従業員は、配管のうち、切断箇所から約 3m 離れた位置で、エルボ部手前を手で支えていた。同社 C 従業員は A・B 従業員の監督を奥のタンクヤードデッキ上で行っていた。

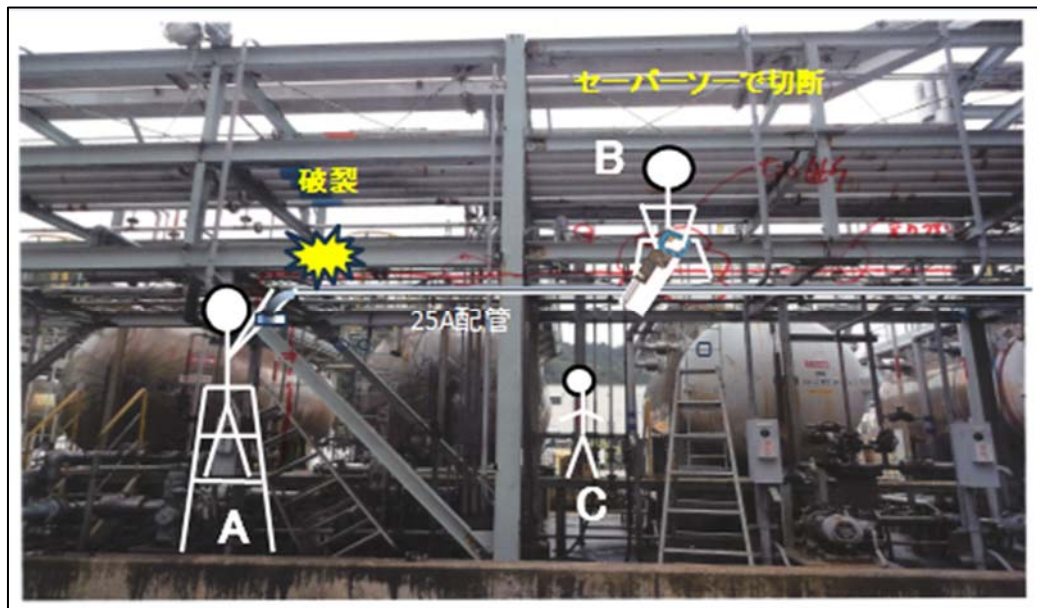
そして、B 従業員がセーバーソーで配管の切断を開始して間もなく、A 従業員が手で支えていたエルボ部手前付近で配管破裂が発生し、A 従業員死亡、B、C 従業員が負傷した。

事故発生時における被災した上記従業員 3 名の位置状況は、図 4 及び添付写真のとおりである。

【図 4. 事故発生時における被災した従業員 3 名の位置状況】



【添付写真. 事故発生時における被災した従業員 3 名の位置状況】



3-4. 配管の破裂状況

事故で破裂した配管の材質・製品は、SUS304TP-A、sch10S、25A であり、長さ約 8m のものである。事故後、配管の材質は正常であることを確認した。

図 5 は破裂（爆発）後の配管の写真であり、破裂の際の爆発力により配管が曲がっている事が分かる。

図 6 は配管のうちセーバーソーの切断箇所の写真である。切込みが配管の内面に達した辺りで、エルボ部手前での配管破裂（爆発）が発生したと推定される。図 5 の緑色の網がかかっているところが配管破裂箇所である。図 6 にみられるように、切断箇所は配管が破裂していなかった。

【図 5. 破裂配管】

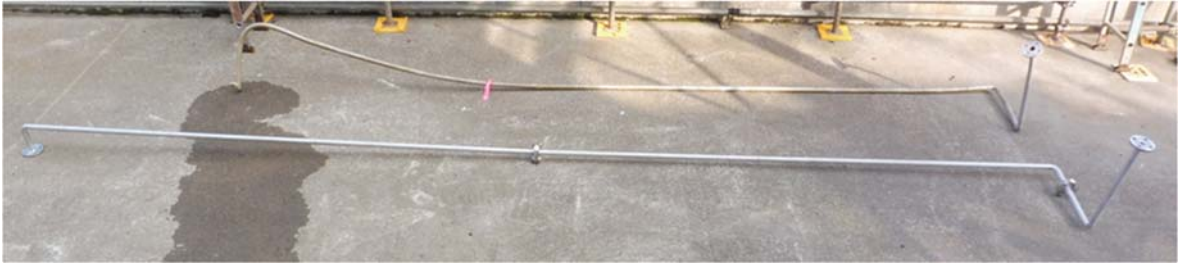


【図 6. セーバーソーでの切断箇所】



図 7 は、配管（図 7 のうち上の配管）及び工事で更新予定だった配管（図 7 のうち下の配管）の写真である。なお、図 7 のうち、配管におけるピンクテープの箇所がセーバーソーでの切断箇所である。

【図 7. 配管及び工事で更新予定だった配管】



事故における配管の破裂は、セーバーソーによる切り込み箇所から約 2.9m 上流側にあるエルボ部付近で発生し、破裂した破片は半径最大約 25m の範囲に飛散した。

図 8 には事故後に回収できた破裂配管の破片の写真を示す。事故の配管破裂は、配管のうち、写真の右にあるフランジ付きエルボ部からセーバーソー切断箇所に向かって約 65cm の直管配管が破裂したこと（損失）が判明した。

配管の損失（破裂）長さは実測の結果 64.5cm、回収した破片の合計重量は 878.5g、健全な配管重量は 64.5cm で 1,406g のため、回収できた破片は全体の 62.5% であり、全体の 37.5% の破片が回収できなかった。

【図 8. 破裂した配管の破片】



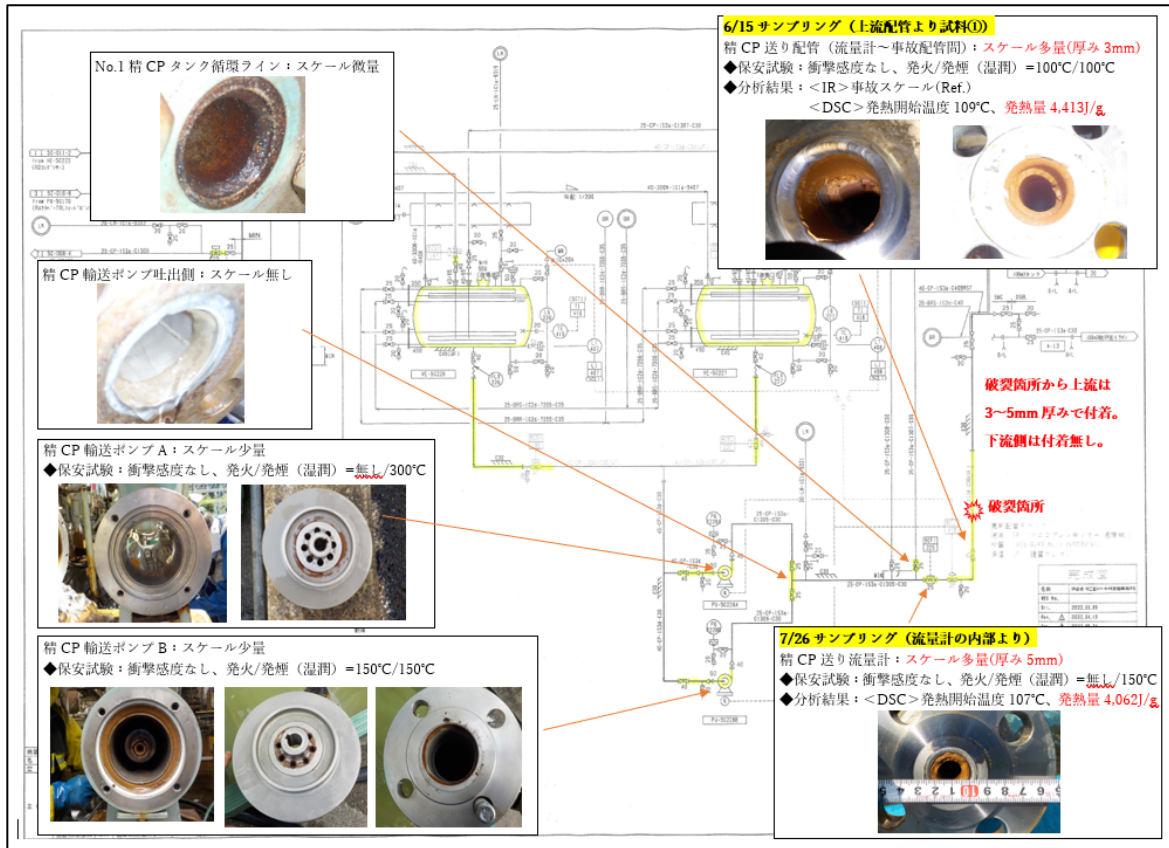
3-5. 配管内壁のスケール（事故調査で爆発物質と特定）付着状況

下記 4-2 のとおり、事故の原因調査の結果、配管の破裂を惹起した爆発物質として、配管内壁に付着していたスケール（以下「スケール」という。）が特定されているところ、そのスケールの付着状況は以下のとおりである。

5MC プラントの精留塔のコンデンサーからスケールの付着が認められ、精 CP タンク抽出配管から事故が発生した場所の上流部までの間で配管内壁にスケールが薄く付着していることが確認された。スケールは黄土色をしており、配管内面にほぼ均一な厚みに付着していた。一方で、事故が発生した場所から下流部では配管内壁には、スケールの付着は認められなかった。

精 CP タンクから配管付近における各箇所のスケールの付着状況は、図 9 のとおりである。

【図 9. 精 CP タンクから配管付近におけるスケールの付着状況】



事故の爆発後の配管の内部写真は、図 10 のとおりである。配管の中央部（セーバーソーの切断部を含む）から上流部（破裂したエルボ部付近）に向かっては、燃焼によって黒く変色した付着物が認められる。一方で、配管の中央部より下流部では、付着物が認められず、ステンレスの表面であった。

【図 10. 配管の内部観察】

<配管の上流部>



<配管の下流部>



4. 事故原因

4-1. 調査結果のポイント

事故の原因調査により判明したポイントは以下のとおりであり、これらを 4-2 以降で詳述する。このうち、なぜ、爆発が、セーバーソー切断箇所ではなく、約 2.9m 離れたエルボ部で起きたのか、セーバーソー切断時の発熱がどのようにしてエルボ部の爆発につながったのかを解明することが調査において重要なポイントである。

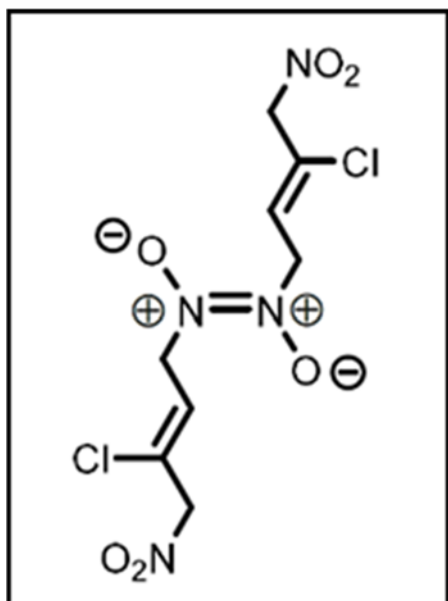
- ① スケール（付着物）は、CP-NO_x ダイマーと特定された。（下記 4-2 参照。）
- ② 配管のセーバーソーによる切断箇所は爆発しておらず、爆発箇所は、当該切断箇所から約 2.9m 離れたエルボ部付近で起きた（このエルボ部を支えていたと推察される工事施工会社従業員 A が被災）。
- ③ 当該爆発の着火源は、セーバーソーによる配管の切断時に発生した熱と推定する。
 - ・切断時にその刃先は 150℃以上に発熱した。
 - ・スケール（付着物）は、約 100℃になれば発火する。
- ④ 当該切断箇所から爆発箇所にかけての配管内にスケールが付着しており、爆発箇所において多く付着していたと推定されることから、約 2.9m 離れたエルボ部で配管破裂事故が発生した。

4-2. 爆発物質の特定

デンカの事故原因究明チームは、配管の破裂箇所より上流側にある配管の両端から 2023 年 6 月 15 日に採取したスケールを使用し、構造分析及び危険性評価を実施した。

スケールに対する核磁気共鳴分析（¹H-NMR）（図 13）、赤外分光分析（IR）（図 14）、元素分析（下記表 1）の測定結果より、スケールの主成分は、「2-クロロ-1-ニトロ-4-ニトロソ-2-ブテン、ダイマー」（以下「CP-NO_x ダイマー」という。）と特定した。CP-NO_x ダイマーの構造式は、図 11 のとおりである。

【図 11. CP-NO_x ダイマーの構造式】



従来より、5MC プラントにおいて、事故のあった配管以外でスケールが生成する箇所はあり、そのスケールは、デンカ内ではクロロプレンモノマーに NOx が付加した物質と推定していたが、今回の事故調査で初めて、そのスケールが CP-NOx ダイマーであることが判った。

項目	事故前の認識	事故後、判明したこと
物質	・スケールが何かは認識していなかった。	・CP-NOx ダイマー (2-クロロ-1-ニトロ-4-ニトロソ-2-ブテン、ダイマー)

以下の検討により、スケールを CP-NOx ダイマーと特定した。

まず、スケールの試料を 2023 年 6 月 15 日に配管の破裂箇所の上流部より採取し（以下「試料①」という。）、また、破裂した配管より採取した（以下「試料②」という。）。試料①は、爆発の影響を受けていないサンプルであり、試料②は、爆発の影響を受けたサンプルである。試料①②の外観は、図 12 のとおりである。

試料①を使用して、核磁気共鳴分析（¹H-NMR）（図 13）、赤外分光分析（IR）（図 14）、元素分析（下記表 1）を行った。なお、試料②は、爆発により燃焼して黒変（炭化）しているので、分析対象としなかった。

【図 12. スケールの試料①②の外観】

<試料①>



<試料②>



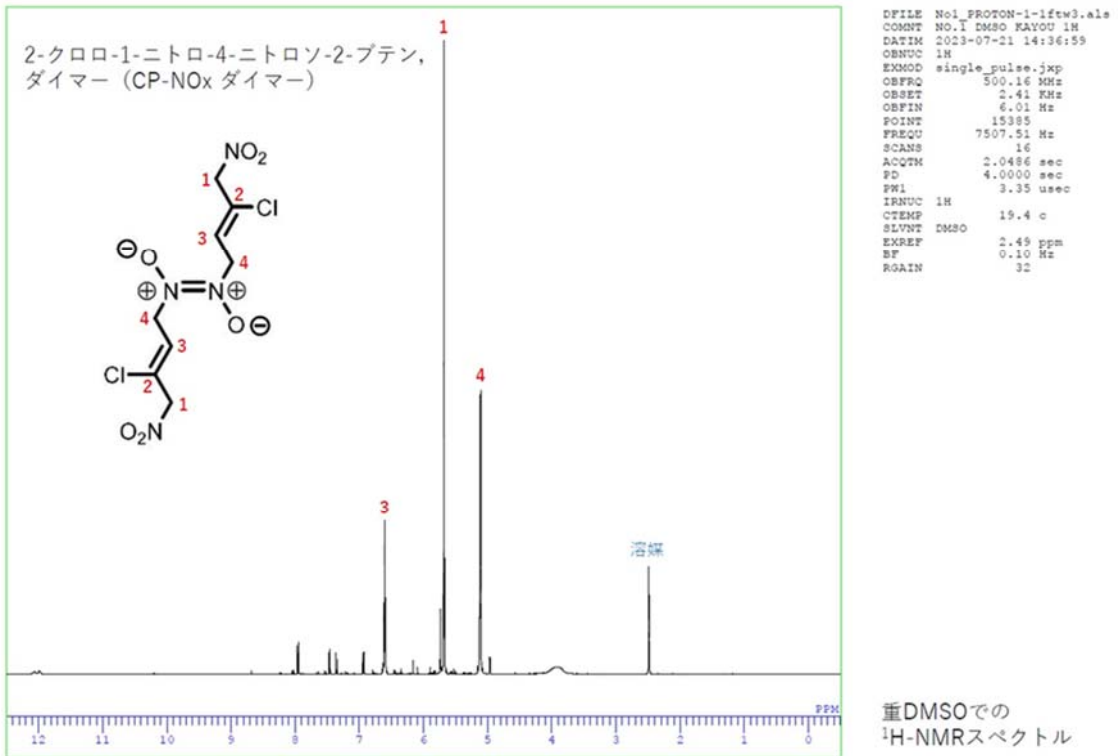
試料①につき、核磁気共鳴分析（¹H-NMR）及び赤外分光分析（IR）を行い、その結果得られた¹H-NMR スペクトルを図 13 に、IR スペクトルを図 14 に示す。

¹H-NMR 分析によって、スケールには図 13 のピーク 1, 3, 4 が確認できたこと、IR スペクトルによって-NO₂ 基を含んでいることを確認できことより、スケールは CP-NOx ダイマーの可能性が高いことが判った。

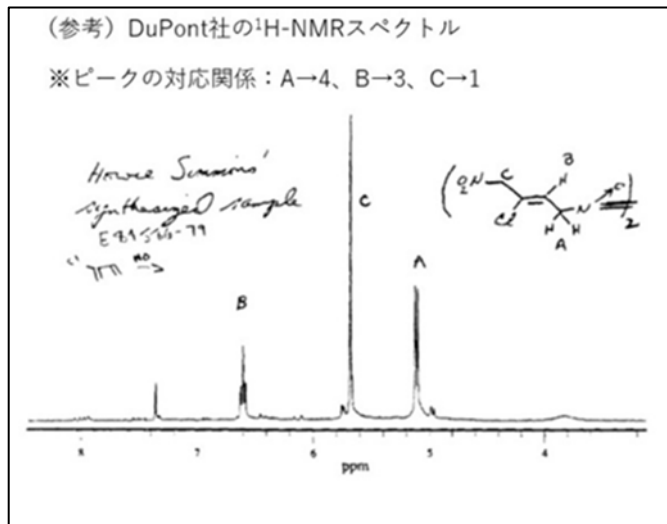
更に、スケール（試料①）の元素分析結果を行った結果、表 1 に示すように、CP-NOx ダイマーの化学構造式から計算される値とほぼ一致したので、爆発物質は、CP-NOx ダイマーと特定された。

なお、今回の配管に付着していたスケールの¹H-NMR スペクトル、IR スペクトルは、事故後入手した DuPont 社の事故の原因物質である CP-NOx ダイマーの¹H-NMR スペクトル、IR スペクトルと概略一致しており、事故の原因物質は、DuPont 社事故の原因物質と同様であったと考える。

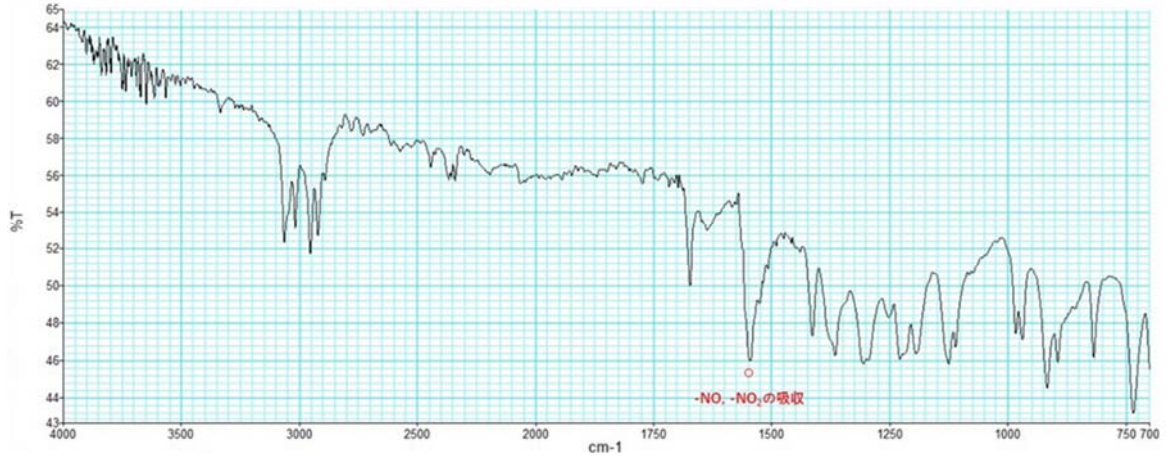
【図 13. 試料①の核磁気共鳴分析 ($^1\text{H-NMR}$) スペクトル】



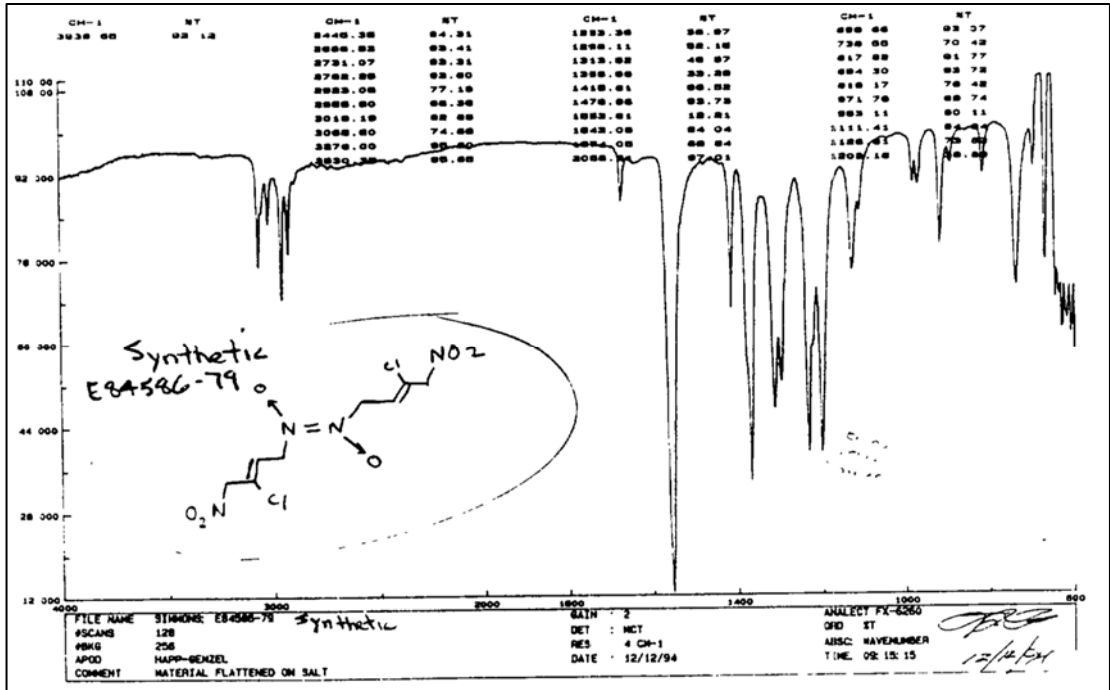
(参考 : DuPont 社の核磁気共鳴分析 ($^1\text{H-NMR}$) スペクトル)



【図 14. 試料①の赤外分光分析 (IR) スペクトル】



(参考 : DuPont 社の赤外分光分析 (IR) スペクトル)



【表 1. スケール試料①の元素分析の結果】

元素	単位	測定結果	CP-NOxダイマー 計算値
炭素 (C)	wt%	30.01	29.20
水素 (H)	wt%	3.01	3.06
窒素 (N)	wt%	16.37	17.02
硫黄 (S)	wt%	<0.1	—

4-3. 爆発物質の危険性評価結果

2023年7月26日に配管破裂の上流部にある流量計の出口部より採取した試料を用いて、危険性評価として落つい感度試験及び摩擦感度試験を行った。それぞれの試験方法は、次のとおりである。

落つい感度試験：試料に重量5kgの落ついを落として、爆発の有無を調べる。

JIS5級 20～30cmの高さから落下させて、6回のうち1回以上爆発

JIS8級 50cm以上の高さから落下させて、6回のうち1回以上爆発

摩擦感度試験：試料に加重を加えて摩擦し、加重と摩擦の状態から感度を調べる。

JIS6級 156.9～353.0kgfの加重で6回のうち1回以上爆発

JIS8級 353.0kgf以上の加重で6回のうち1回以上爆発

その結果、スケールは、湿潤状態と乾燥状態では危険性が異なることが判明した。

スケールの危険性評価結果は、乾燥状態⁵では落つい感度のJIS等級は5級(意識的に強く叩くと爆発)、摩擦感度のJIS等級は6級(注意すれば取扱い可)であったが、湿潤状態⁶では落つい感度のJIS等級は8級、摩擦感度は7級であった(スケールの落つい感度試験結果は表2、摩擦感度試験結果は表3のとおりである。)

よって、スケールを湿潤状態とすることで、衝撃及び摩擦に対する感度は低下し、いずれも最も危険性が低い等級であることが確認された。

【表2. スケールの落つい感度試験結果】

サンプル状態	湿潤 (水分約30%)	乾燥 (水分1%未満)
試験実施日	2023年8月28日	2023年8月7日
試験条件	温度19℃、湿度53%	温度20℃、湿度60%
試験結果	落高50cmで0/6	落高30cmで5/6、落高20cmで0/6
1/6爆点	50cm以上	20cm以上30cm未満
JIS等級(備考)	8級	5級 (爆痕が認められた)

【表3. スケールの摩擦感度試験結果】

サンプル状態	湿潤 (水分約30%)	乾燥 (水分1%未満)
試験実施日	2023年8月28日	2023年8月7日
試験条件	温度19℃、湿度51%	温度20℃、湿度50%
試験結果	荷重36kgfで0/6	荷重36kgfで3/6、荷重16kgfで0/6
1/6爆点	36kgf以上	16kgf以上36kgf未満
JIS等級	7級	6級 (煙が認められた)

⁵ 乾燥状態とは、回収した事故スケールを窒素気流下で一昼夜静置して、乾燥後の水分1%未満の状態

⁶ 湿潤状態とは、乾燥した事故スケール/蒸留水=1/1(重量比)で混合し、葉さじにてかき混ぜ、30分程度静置し、含水量は約30%の状態。葉さじにてすくい取り、落つい・摩擦感度試験を実施。

<スケールの危険性に対する認識>

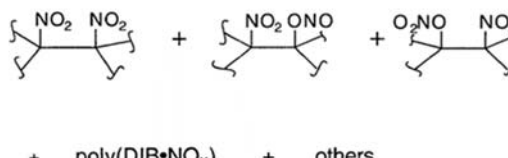
事故前の認識	事故後の認識
湿潤状態を保てば安全に取扱い出来る	<p>湿潤状態と乾燥状態では危険性が異なり、湿潤状態では感度は最低位で安全であるが、乾燥状態では危険性が増す。</p> <p><JISの落つい感度と摩擦感度を定量評価></p> <p>【乾燥状態】 落つい 5級（意識的に強く叩くと爆発） 摩 擦 6級（注意すれば、取り扱い可）</p> <p>【湿潤状態】 落つい 8級（最も低位：安全） 摩 擦 7級（最も低位：安全）</p>

<過去の事故情報>

過去の事故情報を調べた結果、DuPont社のクロロブレンゴム（CR）工場（米国ケンタッキー州ルイビルに所在。ただし、現存せず。）においても1994年に類似の事故が起きていた。事故後、同社の事故情報（レポート）を、2015年に同社のCR事業を譲り受けたデンカパフォーマンスエラストマー社から取り寄せ、事故と比較した結果、爆発物質はCP-NO_xダイマーと同様であると判断する。（図13、図14）

DuPont社は1995年8月発行のChemical and Engineering Newsに研究者からの速報の形でCP-NO_xダイマーの危険性について警告していたが、CP-NO_xダイマーの生成メカニズムは公表されておらず、デンカがこの情報でCP-NO_xダイマーの危険性を把握することは困難であった。表4にDuPont社の事故とデンカ事故の比較を示す。なお、DuPont社の事故の詳細は、上記のとおり、デンカがDuPont社から事故後に取り寄せた事故レポートから初めて得たものである。

【表4. DuPont社の事故とデンカ事故の比較】

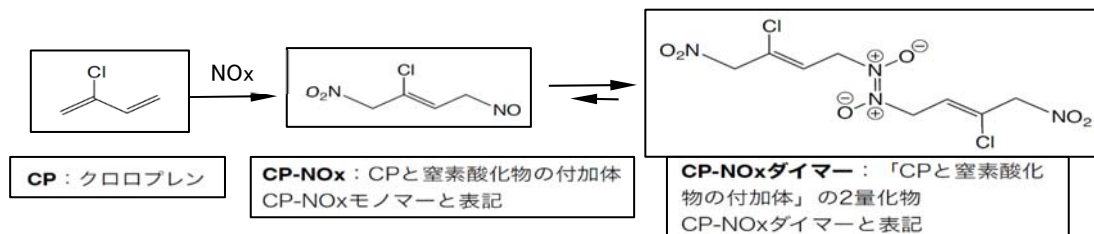
	1994年 DuPont社のルイビル工場 精製モノマー移送タンク循環配管事故	2023年 デンカの青海工場 クロロブレンモノマー移送配管事故
日時	1994年11月14日	2023年6月14日
場所	クロロブレンモノマータンクからの循環ライン	クロロブレンモノマータンクからの移送ライン
発生状況	1インチのステンレス配管（Sch10, 316L）からのフランジ切断作業（ポータブルのバンドソー使用）において配管が破裂した。	配管（SUS304TP-A sch10S 25A×約8m）をラックから出すため、セーバーソーにて配管を切断していたところ破裂した。
原因物質	2-クロロ-1-ニトロ-4-ニトロソ-2-ブテン、ダイマー	同左であることを特定。
DSC測定	80℃ 急な立ち上がり、100℃ 強い発熱 発熱量 2,550J/g	発熱開始温度 108.5～109.2℃ 発熱量 4,413J/g (0.9TNT当量)
重合禁止剤の構造	<p>DIBN</p>  <p>+ poly(DIB•NO_x) + others</p>	<p>重合禁止剤A 重合禁止剤B (R-NO) (R'-NO)</p> <p>注)重合禁止剤A、Bともに、分子内に-NO基を有する。</p>

- TNT換算で得られる質量をTNT当量というが、1 TNT換算トン=4.918×10⁹ J
DuPont社とデンカのスケールの発熱量が異なっているのは、SC-DSCチャートにおけるベースラインの引き方の違いによるものと考えられる。
- 表4にみるように、DuPont社とデンカは異なる種類の重合禁止剤を使用している。

4-4. 爆発物質の生成メカニズム

CP-NO_x ダイマーは、図 15 に示すように、クロロブレンモノマーと NO_x との反応によって生成した CP-NO_x モノマーを経由して生成する。

【図 15. CP-NO_x ダイマーの生成メカニズム】



DuPont 社が使用していた重合禁止剤 DIBN(diisobutylene nitrosoate)は、NO 及び NO₂ を発生するが、デンカが使用している重合禁止剤 A、B は NO は発生するものの NO₂ を発生しない。

そこで、デンカが使用している重合禁止剤 A、B によっても、CP-NO_x ダイマーが生成するかを実証実験した。表 5 に実証実験結果、図 15 に得られたスケールを示す。

重合禁止剤 A 及び B からは NO のみを発生するので、実証実験では重合禁止剤の代わりに所定量の NO ガスを吹き込んで実験を行った。条件①は重合禁止剤のみ、条件②は重合禁止剤に酸素（空気）を吹き込んだ条件である。

(現在、実験で生成されたスケールを分析中であるが、着色状態等から CP-NO_x ダイマーと考えられる。)

表 5 に示すように、デンカ使用の重合禁止剤 A、B⁷ でも、酸素（空気）が存在すれば、CP-NO_x ダイマーが生成することを確認できた。

【表 5. プラント情報及び実証実験結果】

	DuPont 社	実証実験	
		条件①	条件②
重合禁止剤	DIBN	NO ガス	NO ガス
重合禁止剤 起因 NO _x	NO、NO ₂	同上	同上
空気(酸素)	—	無し	添加
実験結果	—	スケール生成なし	タール状の スケール生成

⁷ 重合禁止剤 A、B は市販の重合禁止剤である。加熱あるいは酸によって NO を発生させ、この NO が気相中での重合防止に寄与する。一方、DuPont 社の重合禁止剤 DIBN は自製品。

【図 15. 条件①、②の写真】



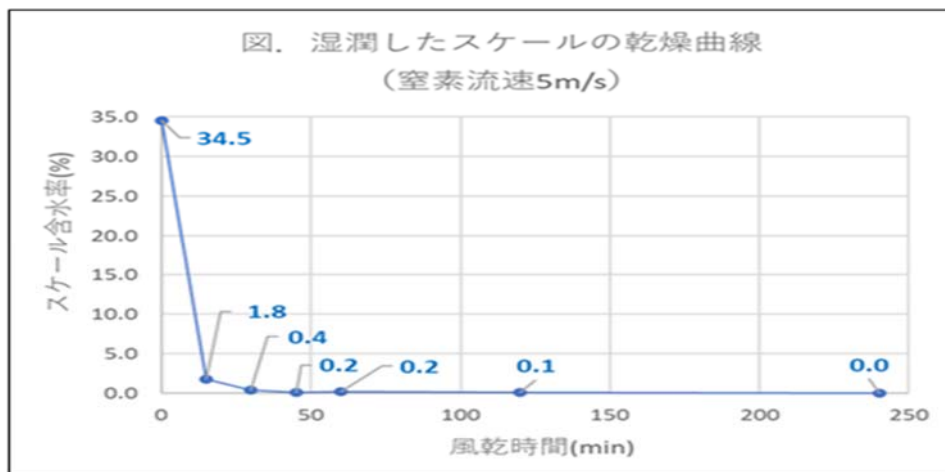
4-5. 窒素流入による爆発物質の乾燥化

配管において、当日未明までに、配管水洗によりスケール（CP-NO_x ダイマー）を湿潤状態にした上、湿潤下における有機物の液だれによる薬傷を防止するため、ドライ窒素を流入させていた。事故以前は、スケールは、一旦湿潤状態にすれば、湿潤状態が維持できていると考えられていた。

事故当日のドライ窒素ブロー条件（窒素流速 5m/s）に合わせた実証実験の結果、湿潤状態にしたスケールにドライ窒素を流入すると、短時間で乾燥することが判明した。実証実験の結果は、図 16 のとおりである。図中の青字は、水分含有量を示す。

5MC プラントの配管内壁に付着していた CP-NO_x ダイマーは、当日未明までのドライ窒素流入によって乾燥され、その危険性が増したと考えられる。

【図 16. 窒素ガス流入によるスケールの乾燥】



4-6. 爆発物質の結論

以上の爆発物質に対する調査から、当該爆発物質につき判明した内容は以下の通りである。

- ① 爆発物質は、CP-NO_x ダイマーと特定された。

爆発物質（スケール）は、クロロブレンモノマーと NO_x の付加物である CP-NO_x ダイマーと特定された。

② CP-NO_x ダイマーの危険性

CP-NO_x ダイマーは乾燥することによって、著しく危険性が増加する。

<乾燥状態での危険性>

落つい感度 JIS 等級 5 級(意識的に強く叩くと爆発)

摩擦感度 JIS 等級 6 級(注意すれば取扱い可)

ただし、事故当時、5MC プラントの配管に付着していたスケールを湿潤状態にしておけば安全に取り扱えることは認識されており、協力会社にも情報共有されていた。スケールが CP-NO_x ダイマーであること及びその危険性は、事故原因調査で初めて判明した。

③ CP-NO_x ダイマーの生成メカニズム

デンカが使用していた重合禁止剤は、DuPont 社と異なっているが、NO 存在下でも酸素が共存すると、CP-NO_x ダイマーが生成することが確認できた。

④ 湿潤した CP-NO_x ダイマーの乾燥

水洗による液だれ(薬傷)を防止するために、湿潤したスケールに対し、ドライ窒素を流入すると、短時間で乾燥状態になる(事故以前の認識は、スケールにつき、一旦湿潤状態にすれば、湿潤状態が維持できると認識されていた)。

5MC プラントの配管内壁に付着していた CP-NO_x ダイマーが、このドライ窒素流入によって乾燥され、危険性が増した。

4-7. 着火源の特定と爆発のメカニズム

燃焼には、①可燃物、②着火源、③酸素が必要である。事故において、可燃物である CP-NO_x ダイマーの着火原因について検討し、爆発のメカニズムを明らかにする。

(1) セーバーソー切断時の刃先の温度(実証実験結果)

実証実験の結果、セーバーソー切断時に刃先が発熱し、CP-NO_x ダイマーの発火温度である 100℃以上の温度に達することが判明した。(図 17、表 7 参照) 事故時と同じセーバーソーを用いた実証試験結果のうち、表 6 は、表記載の条件下でのセーバーソーの刃先の温度等を示し、図 17 は、そのセーバーソーの刃先温度の推移を示す。

【表 6. セーバーソーの刃先温度の実証試験結果】

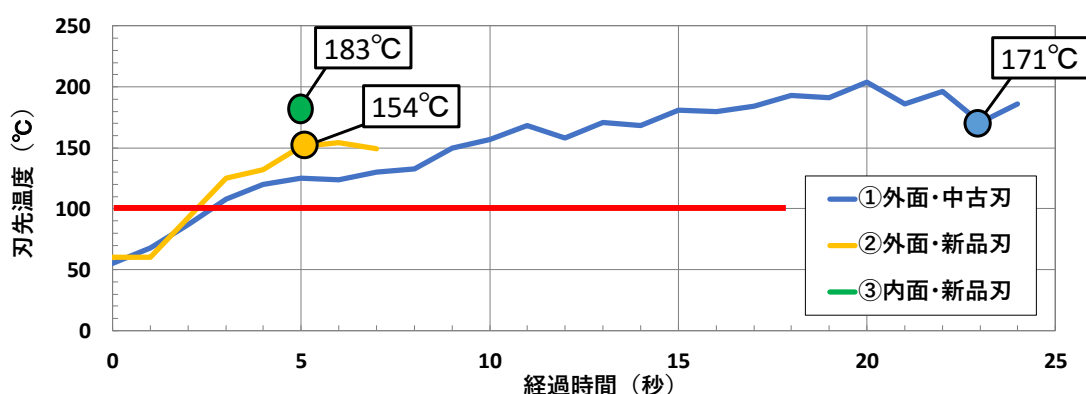
No.	刃先測温箇所	替刃	22mm 切込長さ(※1)まで切断に要した時間	22mm 切込長さ(※1)到達時の刃先温度
1	外面(※2)	中古	23 秒	171℃
2	外面(※2)	新品	5.1 秒	154℃
3	内面(※3)	新品	4.7 秒	183℃

※1 22 mm : 配管破裂時の配管切込み長さ

※2 外面 : 配管の外から刃先の温度を測定

※3 内面 : 貫通した刃先の温度を配管内部から測定

【図 17. セーバーソーの刃先温度の推移】



※上図中①は、中古刃で切断能力が低いため、所定の切り込み長さに達するまで時間が掛かった。

※上図中③は、切断によって配管内面に刃先が直接出てきたため、高温を示した。

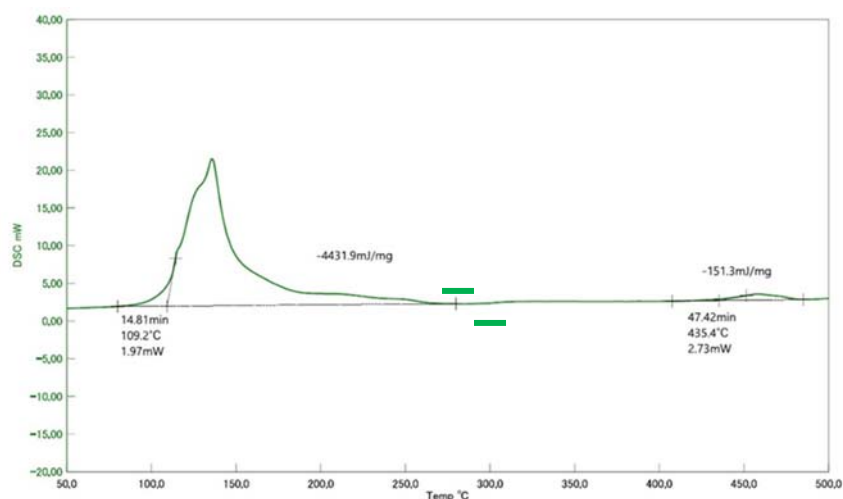
スケールの試料①につき、熱分析試験（発火テスト）を行ったところ、社内法による危険性の評価では、衝撃感度は低いが約 100°C で発火する事を確認した。一方で、社外の熱分析試験（SC-DSC）測定では約 109°C が発熱速度のピークであるが、SC-DSC の測定チャートにみられるように、100°C 以下から発熱が開始しているため、発火温度は約 100°C とした。全発熱量は TNT⁸ に匹敵する結果であった。

この社外の熱分析試験結果は表 7 のとおりである。

【表 7. スケール（試料①）の熱分析試験結果（発火テスト）】

試料 No.	発熱開始温度 (°C)	発熱量 (J/g)	参考/発熱量 (J/g)
N=1	109.2	4,432	TNT : 4,918 (化学物質の爆発安全情報データ)
N=2	108.7	4,078	
N=3	108.5	4,728	

(試料 N=1 の SC-DSC 測定チャート)



⁸ TNT とは、トリニトロトルエンのことである。

(2) 切断部の発熱がエルボ部付近での爆発の着火源となり得ること

配管破裂は、セーバーソー切断部で火炎が発生し、それがエルボ部付近（破裂箇所）まで伝播したものと考えられる。

- ① セーバーソー切断箇所は配管破裂の中心部（エルボ部付近）と 2.9m 離れている。
- ② 切断部で配管の破裂は起きていない。
- ③ エルボ部付近は激しく破裂している。

そこで、配管切断時に生じた発熱がエルボ部付近（破裂箇所）に伝播したメカニズムを明らかにするため、株式会社爆発研究所⁹に燃焼伝播作用のシミュレーションを依頼した。

(2) -1. シミュレーションの結果

シミュレーションの結果、表 8 に示すように、スケールの厚みが 0.37mm 以下では配管は破裂しないことと、0.75 mm では破裂することが判った。

（なお、0.37～0.75mm の間に破裂しない限界厚みがあると考えられる。）

そこで、実際の配管内部でのスケールの付着状態と比較すると、切断箇所の付着厚みは、図 18 に示すように 0.4 mm と推定され、配管破裂に至らなかったものと考えられる。

エルボ部分の付着量は 1.2～1.6mm と推定され、配管破裂に至ったと考える。

セーバーソーによる切断によって生じた熱によって火炎が発生し、急速な燃焼（爆燃現象）が起き、それがエルボ部に到達して配管破裂に至ったと推定する。

【表 8. シミュレーションの結果】

スケールの厚み (mm)	エルボ部での発生圧力 (MPa)	破裂の有無
3.40	2,000～10,000	破裂した
0.75	450～500	破裂した
0.37	250～300	破裂せず
0.14	100～110	破裂せず
0.12	100～110	破裂せず

※配管材料 (SUS304TP-A、Sch10S、25A) の引張強度は 520MPa である。

(2) -2. 配管のスケール付着状況とシミュレーションの結果の対比

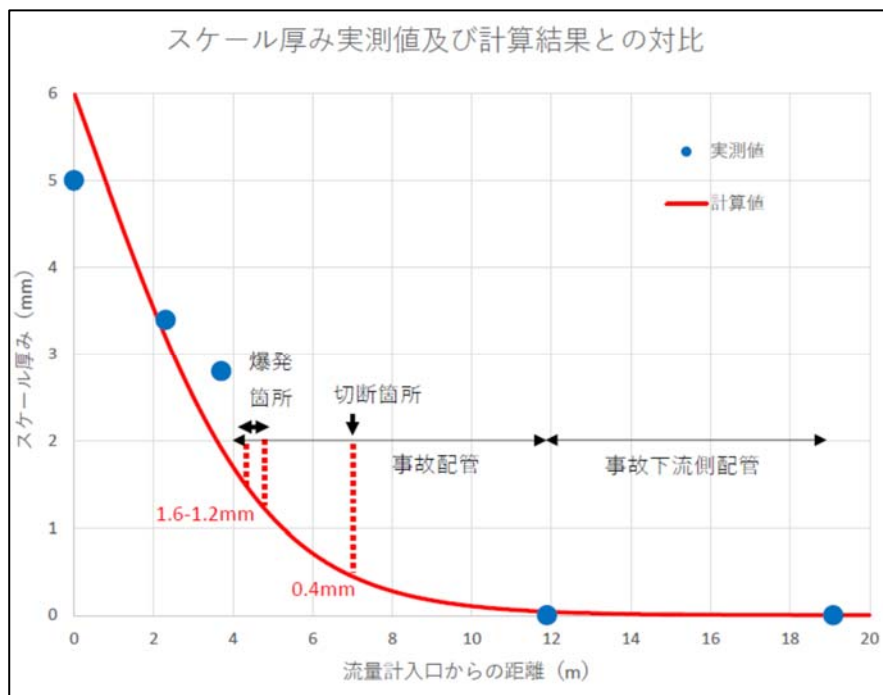
配管の内部を観察した結果、切断部を含む中央部とエルボ部との間は燃焼による黒変した付着物があり、エルボ部に近づくほど黒変した付着物が増加している。（図 10）

一方で、配管の切断部より下流側は、事故後も内壁はきれいなステンレスであった。セーバーソーによる配管切断部で、爆轟に至らず爆燃にとどまったのは、その付近でのスケールの付着量が少量であったためと推定される。

図 18 では、配管におけるスケールの厚みの実測値と実測値を基に算出した計算値の対比を示す。配管の切断箇所のスケールの厚みは薄く、爆轟には至らなかったと推定される。一方、切断箇所から上流の配管ほどスケールの厚みが増し、破裂箇所（図 18 中 4m 付近、スケール厚み約 1～2mm）では破裂の可能性が十分あったと推定される。

⁹ 株式会社爆発研究所は、爆発衝撃解析に関する豊富な知識と経験を基に数値解析、可視化シミュレーションを行っており、荒川化学工業(株)の富士工場の粉じん爆発事故のシミュレーションを行った実績がある。

【図 18. 配管におけるスケール厚みの実測値及び計算値】



計算式は、化工便覧改訂六版の
総括結晶速度式を使用

<結論>

- ① セーバーソーによる配管の切断時に発生した熱によって切断部付近の付着スケールが発火して、火炎が生じ、切断部付近に付着していたスケールが燃えて爆燃現象が生じた。
- ② 配管の切断部からエルボ部までは黒変したスケールが付着していた。
(事故後の配管観察によって確認された。)
- ③ 爆燃現象によって発生した火炎・圧力が、配管内で次々と伝播して、スケール量が増えるに伴って、火炎は大きくなり、エルボ部まで達した。
- ④ 配管の上流側 (図 9、図 16) はスケールが多く堆積していたので、配管のエルボ部付近において爆発・配管破裂が起きた。なお、エルボ部は流速が遅くなるため特異的に堆積・偏析する可能性もあると考えられるので、流体解析ソフトを用いてシミュレーションしたがその様な傾向は認められなかった。また、配管の上流部の別の配管のエルボ部を確認したが同様に特異的な堆積・偏析はなかった。この流体シミュレーション結果は、配管内部の付着状況の観察結果 (ほぼ均一に付着している) と合致している。

<爆発形態>

爆発形態は、配管破裂によって生じた破片の大きさ、破損距離からみて、「爆轟」であったと推定される。

【p.7 図 8. 破裂した配管の破片 を参照】

なお、事故により飛散した各破片で肉厚の減少が認められたが、その減少程度が均一であることから、腐食による減肉ではなく、爆発圧力による配管の薄肉化と推定された。

また、配管の溶接部には割れは認められず、直管部とエルボ部の溶接線にキズがあるものの、それに起因した割れは認められなかった。

(3) その他の着火源の可能性

事故の着火源につき、セーバーソーの熱以外の可能性を検討した結果、着火源は、セーバーソーによる切断時の発熱と考える。

① 他的高温物体の不在

セーバーソーの熱の他に、着火源となるような高温物体は事故の現場付近になかった。

② 配管の振動が着火源となる可能性

セーバーソー切断時に、エルボ部付近の配管がラックに固定されていなかったことから、その配管の振動から、スケール（CP-N0x ダイマー）が発火した可能性を検討した。

セーバーソーによって切断する際のエルボ部付近の振動がどの程度の振動エネルギーであるかを確認するための実証実験を行った。

実証試験にて配管の破裂した部分の振動値を測定し、振動エネルギーと CP-N0x ダイマーが有する落つい感度相当のエネルギー¹⁰を比較した結果、振動エネルギーは落つい感度相当のエネルギーより十分に低く、振動が着火源となった可能性は極めて低いと考えられる。

この実証実験におけるセーバーソー切断時の振動試験結果は表 9 のとおりである。

【表 9. セーバーソー切断振動試験結果】

切断時の振動エネルギー [J]	落つい感度相当のエネルギー [J]
5.62×10^{-2}	9.81

③ 静電気が着火源となる可能性が低いこと

配管は、まだサポートが残してあり配管に接触していたこと、片側のフランジはガスケットを外した状態で1本のボルトとナットで緩い状態で下流配管のフランジに接続してあったことにより、通電状態が維持されており、静電気の可能性は低い。仮に静電気が発生しても、配管における静電気防止のための接地（アースボンド）はきちんと施されており、着火源となる可能性は低い。

(4) 着火源の特定及び爆発メカニズムの推定

以上の検討結果から、事故の着火源は、セーバーソーによる切断時の熱であると特定でき、その爆発メカニズムは、セーバーソーの切断時の熱により、配管の切断箇所付近の CP-N0x ダイマー（スケール）が燃えて、その火炎がエルボ部まで伝播して爆発（爆轟現象）を引き起こしたと推定される。

¹⁰ 配管の破裂箇所の上流側の配管から採取されたスケールの落つい感度は5級相当である（4-3 参照）。

4-8. 事故に至るシナリオ等

(1) 5C 工程の運転状況

5C 工程の配管内部でのスケールの付着状況について調査した結果、2022 年 10 月の定期修繕工事（いわゆる定修）以降で、精留塔コンデンサー以降の配管で付着が発生し増えていることが判明した。そこで、デンカは、その配管のスケールをより洗浄し易くするために、配管取替えを計画した。事故は、工事施工会社はその取替えのために従来配管を切断しようとした際に起きた。

2022 年 10 月の定修以降、5C 工程では重合禁止剤 A、B の添加量、並びに精留塔周りへの空気の漏れ込みが、基準内であるも多い傾向にあった。これら 2 因子によって、CP-N₀x ダイマーの生成が促進されたと推定される。

表 10 に、同じ 5C 工程の同一時期（季節）の運転状況の比較を示した。

【表 10. 5C 工程運転状況】

			5C工程	
			21年度定修後 (21年11月~22年6月)	22年度定修後 (22年11月~23年6月)
	精留塔フィード流量(t/h)		3.7	3.3
NO源	重合禁止剤A	添加条件(L/h)	100	
		濃度(ppm/精CP)	267	309
	重合禁止剤B	添加量(L/h)	5.1	5.8
		濃度 (ppm/精CP)	26	33
酸素源	精留塔気密テスト (初期圧80kPa)	基準(kPa/30分)	圧力低下 0.67kPa以下	
		実績(kPa/30分)	0.00~0.48kPa低下	0.085~0.55kPa低下
	真空コントロールバルブMV(%)	34	40	

表 10 を見ると、CP-N₀x の生成要因である NO 源の重合禁止剤添加量は事故前の期間は増加しており、精留塔（減圧蒸留塔）の運転前の気密テスト時の圧力低下幅は今回の事故前が大きいこと（つまり、減圧蒸留系への空気の漏れ込みが多かったこと）が分かる。

実証実験にて、所定量のクロロブレンモノマーに重合禁止剤量（NO ガス）及び酸素（空気）を投入した際の CP-N₀x ダイマー生成を検討した結果、重合禁止剤の増量、及び酸素混入が重なると CP-N₀x ダイマーの生成が増えることが判った。（表 5 参照）

2022 年度定修後、重合禁止剤の添加量が増加し、精留塔への空気の漏れ込みが多かったことにより、5C 工程において、CP-N₀x ダイマーが 2021 年 11 月～2022 年 6 月より多く生成され、配管の内壁にも、より多く付着していたと考えられる。

(2) 事故に至るシナリオ

事故に至るシナリオは、下記のように考えられる。（表 11）。

まず、5C 工程において、製造されているクロロブレンモノマーに加え、重合禁止剤である重合禁止剤 A 及び重合禁止剤 B 等により、配管内壁に CP-N₀x ダイマー（スケール）が発生し付着した。

この配管内壁に付着する CP-N₀x ダイマー（スケール）を洗浄し易くするために、配管取替え工事が行われることとなった。

工事に先立ち、配管の液抜きや水洗を行い、CP-NOx ダイマー（スケール）を湿潤化したものの、水洗による液だれを防止するために、ドライ窒素で配管をブローした結果、CP-NOx ダイマー（スケール）が乾燥化し、落つい感度や摩擦感度が向上して危険性が増すことになった。

そして、工事が工事施工会社により行われ、同社従業員が配管をセーバーソーで切断を開始し、その切断時のセーバーソーの刃先の熱で、その切断箇所付近に付着していたCP-NOx ダイマー（スケール）が発火し、火炎が生じた。

この火炎は、配管内壁の上流側により厚く付着していたCP-NOx ダイマー（スケール）に順々に伝播し、エルボ部付近まで達した。このエルボ部付近においては、CP-NOx ダイマー（スケール）の付着量が多かったことから、その箇所で配管破裂に至り、事故が発生した。

【表 11. 事故に至るシナリオ】

項目	内容
1. 配管取替え工事	・配管内壁に付着したスケールを洗浄しやすくするために、配管取替えを計画。
2. 除害措置	・配管の液抜き、水洗を行った（湿潤化）。 ・水洗による液だれを防止（有機物による薬傷防止）するために、配管をドライ窒素でブローした。これにより配管内壁が湿潤状態から乾燥状態となった。
3. 切断作業開始	・セーバーソーによる配管切断を開始。
4. 火炎の伝播	・セーバーソーの切断の熱によって、CP-NOx ダイマー（スケール）に着火して火炎が生じた。 ・火炎は、配管内壁に付着しているCP-NOx ダイマー（スケール）に順々に伝播し、エルボ部付近まで達した。
5. 爆発破裂	・エルボ部付近はCP-NOx ダイマー（スケール）の付着量が多かったため、配管破裂に至った（事故の発生）。

(3) 工事開始にあたっての関係者の認識

事故以前において、スケールがどのような物質であるか、また、その危険性については判っていなかった。CP-NOx ダイマーの危険性は、事故原因調査で初めて分かった。デシカは湿潤状態を保てば安全に作業できると認識しており、協力会社(工事元請会社)には保安教育を通じて情報を共有していた。

5. 再発防止策

本報告書における再発防止策は、最終的なものではなく、中間報告としての概略であり今後さらに更新が必要であるが、現時点で検討しているものは、以下のとおりである。

5-1. 再発防止のための考え方

今回の事故調査によりCP-NO_xダイマーの発生メカニズム、危険性が把握されたことから、発生するCP-NO_xダイマーの安全な取り扱い方法を確実に実施し、事故の再発防止を図る。特に工事に際しては、CP-NO_xダイマーを湿潤状態に保つことにより、安全に取り扱えることが判明したので、湿潤状態を保つための操作条件を徹底する。(第一段階)

第一段階の措置で安全に操業できるが、さらに安全を期すために、CP-NO_xダイマーの生成を抑制する運転条件・運転管理の確立を図る。(第二段階)

5-2. 第一段階

(1) 配管及び機器の点検・整備時の湿潤徹底

・配管等の機器が湿潤状態にない時は作業を実施しないことを徹底する。

①液・ガス抜きをドライ窒素を使用して実施し、可燃性ガスを除去する。

②その後、水洗・水没処理を行い、湿潤状態を維持して作業する。

(②以降は、ドライ窒素ブローは行わない)

(2) 配管等設備内のスケールの付着状況の定期的確認と定期除去

・スケール生成懸念設備（減圧蒸留系のコンデンサー、タンク、移送配管）について、定期的に開放点検し、スケールの堆積・付着状況を確認する。

・スケールが認められた際は、上記手順により付着物を取り除く。

・先ず3ヶ月周期で行い、スケールの堆積・付着状況を確認する。

その状況に基づき、点検頻度を適正化していく。

5-3. 第二段階（2024年の定修後からの実施）

(1) 運転条件・運転管理の見直し（CP-NO_xダイマーの生成抑制）

・重合禁止剤の添加基準、設備の気密管理基準を適正化し、CP-NO_xダイマーの生成抑制を図る。

・計測機器による空気漏れ込みの早期検知を図る。

5-4. 協力会社への安全管理（(2)は実施開始済み）

事故は、協力会社に依頼した工事で起きた。

発注者であるデンカから協力会社への危険源情報等の伝達と施工方法の情報交換をより徹底することと、安全管理体制をより強固にするために、下記の施策を実施する。

(1) 取り扱い物質の危険性・有害性に関する教育の強化

事故の調査にて判明したCP-NO_xダイマーに関する情報（発生懸念箇所、性状、危険性・有害性）について部門教育資料として取りまとめ、2023年11月中旬に協力会社従業員へ教育する。それ以降は部門教育の基準¹³に従い、継続的に協力会社従業員へ教育して

¹³ 3年毎、あるいは当該部門での作業が6か月以上の間隔が空いた時に受講する。

いく。

更にデンカ社員に対しても教育を徹底する。

(2) 協力会社持ち込み機器に関する管理の強化

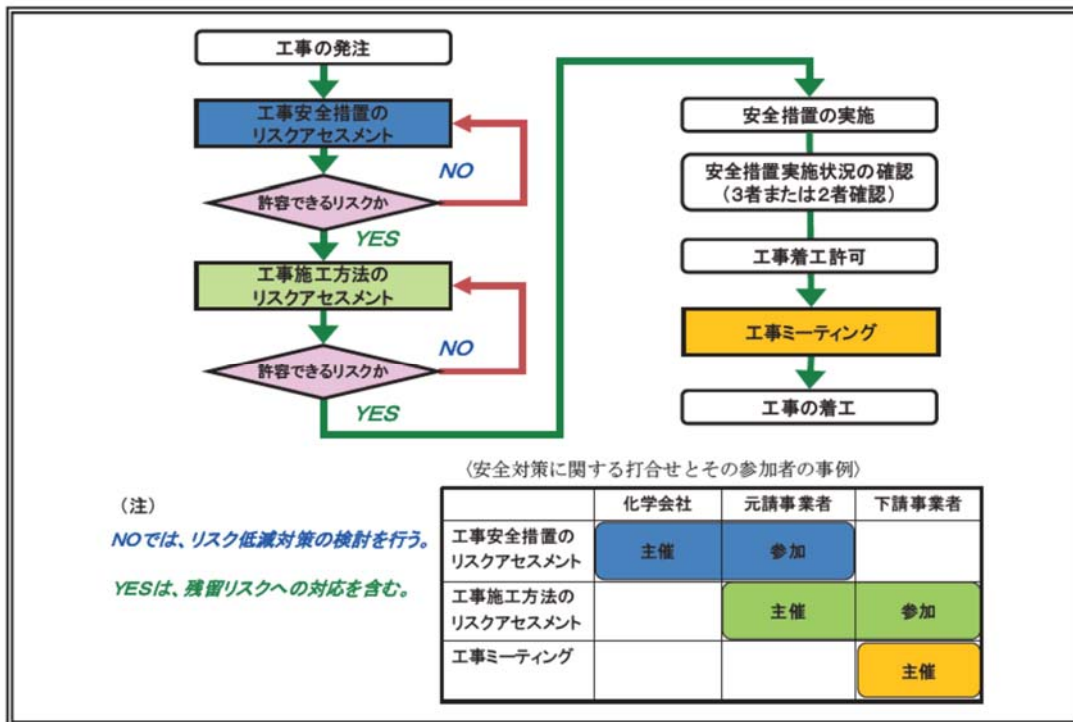
工事作業に際して使用する持ち込み機器（火気工具等）は全て作業許可書に明記することとし、施工部門は使用する持ち込み機器の最終確認を行うとともに、使用の可否を判断する。また、安全措置後の残留リスクに応じて立会い方法を基準に定め、確実に立会いを実施する。

(3) 工事開始にあたってのリスク評価並びに工事方法についての事前確認の徹底

以下項目を確実に実施するよう、2023年11月中にガイドラインを策定し、運用する。

- ・工事安全措置のリスクアセスメント（デンカ設備部門）
- ・工事施工方法のリスクアセスメント（工事の元請会社）
- ・工事ミーティング（工事の施工会社）

以下に、平成23年2月発行の厚生労働省・中央労働災害防止協会の「化学工業における元方事業者と関係請負人との安全衛生管理マニュアル」に記載されている、工事の発注から着工までの参考例を示す。これに準じて上記ガイドラインを策定する。



(4) 協力会社の安全管理体制の監査実施

監査メンバー（デンカメンバーに第三者を加える）、頻度（年に1回）、監査内容（安全実績、設備管理実績、事故トラブルへの対応状況、教育等）等を検討の上、実施する。

6. 全社的な安全管理の強化

デンカは、製品ゴム等の原料となるクロロプレンモノマーについて、1962年の操業開始以来、大きな事故なく製造してきた。

この結果、「長年取り扱ってきて、事故がなかったので大丈夫」という認識の甘さがあったと考えられる。

今回の配管破裂事故では尊い命が失われてしまった。このような痛ましい事故を二度と起こさないために、デンカにおいて全社を挙げて、以下の安全管理の強化の水平展開を図ることを提言する。

- ① 全社の取り扱い物質に関する危険性評価を再点検する。
(本社で、各工場の危険物質を指定する)
- ② 化学物質の危険性と取り扱いに関する安全教育を実施する。(対象 ライン管理職、技術スタッフ、運転員)
- ③ 事故は、工事請負業者の作業下で起きたことを踏まえて、工事实施に当たってのリスク評価方法を全社に展開する。
- ④ 事故の記憶を風化させないために、「全社安全の日」を設ける。この日に、なぜ事故が起きたのかを、全社員が振り返り、安全意識を向上させる。
- ⑤ ヒヤリハット報告活動を強化する。

事故は小さな異常を見逃すところで起きている。

これまでもヒヤリハット報告活動を実施してきたが、ヒヤリハット報告があった際の重大性評価を行い、対策を実施する。

これまで問題がなかったプロセスにおいても、ヒヤリハット報告活動を強化し、潜在リスクを掘り出していく。

以 上