

<p>PSB (Process Safety Beacon) 2016年10月号 の内容に対応</p>	<p>SCE・Net の 安全談話室 (No.124) http://www.sce-net.jp/anzen.html</p>	<p>化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当:三平忠宏)</p>
---	--	--

今月のテーマ:実験室でのプロセス安全

(PSB 翻訳担当:澤 寛、三平忠宏、竹内 亮、小谷卓也(纏め))

司会: 今月号の記事では、大学の実験室で起きた爆発事故を取り上げ、実験設備におけるプロセス安全管理の基本を議論するようにしています。まずこの記事を読んだ感想や意見をお聞かせください。

竹内: 我々の学生時代の実験室での経験はずいぶん昔のことで、今の大学がどうなっているのかはよくわかりません。大学教授をしている友人から聞いた話ですが、最近は理系でも大学入学試験の際に化学をとらないで入学した学生がいて、常識では考えられないことを平気でやるとのことです。化学の実験の際には化学の常識的から指導しなければならないという話です。

牛山: 学生の頃を考えれば、例えば安全を考慮して装置を設計しなければならないとかの認識はあまりなかったです。それと実験室では通常使うポリウムが少なかったのではないですか。この事故では圧縮機を使って大量のガスを使っているから規模も大きかったと思います。

竹内: 卒論実験の装置を組み立てる時、確かに安全設計という感覚は持っていなかったと思います。しかし、大学の実験室でも絶対にしてはならないことが何かは知っていたと思います。例えば、実験器具の洗浄に使用した重クロム酸液は絶対流してはいけないことなどは、当時でも確実に守っていました。

山岡: この実験室では、実験を行う際の安全や危険について無関心の印象を受けましたが、実験者の意識や教官の指導はどうだったのでしょうか。

竹内: バイオ系の実験室というと主反応が生体反応なので一見安全そうな印象を持つ人が多いと思いますが、危険源はリアクター以外にもあるので油断できないですね。この事故ではけがをしたのが研究助手になっています。研究で一時的な単純作業をやってもらう場合でも、安全教育は大事ですが、実際は十分な教育を受けていなかったのかもしれない。ラボで単純な作業の為にテンポラリーオペレーターを雇う場合、化学の知識のない人が来ることもあります。安全教育は該当者のレベルに合わせて適切に行う必要があります。

司会: この大学の事故では、爆発限界の幅が広い水素に酸素と二酸化炭素を加えた混合ガスを使用していました。日本でも水素を使用中の事故は多く、取り扱いに充分注意していると思います。この爆発事故の記載内容を読むと細部で分からないことが多くあり、また着火原因とされている静電気についてもしっかり検証されていないので、ご自身の知識・経験から爆発の原因、同種事故の防止策、また静電気について意見をお聞かせください。

山岡: 実験に使用した容器は乾燥圧縮空気用に限定されたものとありますが、事故との関係では、この容器は乾燥圧縮空気用なので接地の必要はないが、この接地されていない容器を使用したためということでしょうか。そうであれば、この実験者は、水素と酸素の混合ガスのような強い爆発性のガスの危険性やそれを扱う容器の危険性の認識がなかったと思わざるを得ませんね。

澤: 多分この混合ガスを容器の中に入れていたなら、着火源がないから大丈夫だと思っていたのではないのでしょうか。

渡辺: 目詰り除去のため溶剤に浸けて置いたストレーナを大気に引き出した時、静電気により着火したと思われる事故がありました。その後、原因究明のため同じ操作を何回もテスト的に行いましたが、再現出来ませんでした。静電気については、たまたまある条件が重なって起きたということが多いのではないのでしょうか。

飯濱: 静電気は必ずしもプロセスの物質から発生するのではなくて、従事している人がどういう服や靴を身に着けているか、その部屋の湿度などはどうだったかなど総合的にかかわってきます。ハワイ大学の場合はそのラボで静電気対策はおそらく何もしていなかったのではないのでしょうか。していなければある確率で起こり得ますね。特に最小着火エネルギーの小さい物質についてはわずかな火花で着火します。

小谷: ネットで調べた結果では、大学独自の調査を含めて静電気が原因であるとの意見が大勢を占めています。

澤: このようなカーボンスチールの容器では、中の錆が配管との間で動いた時に静電気で火花を散らすことがあ

ると聞きました。多分そういうことなのかと思いました。自身の経験ではピュアな(精製)ブタジエンの移送設備で起きた事故があります。窒素パージをするために窒素を頼んだら純酸素が来て、配管内部で火災が起きたらしくフランジ部で爆発みたいなことが起こり、漏れてそこが火災になりました。そういう雰囲気下の中でガスが移動したりすると静電気の原因になるように思います。

井内： このハワイ大学の事故では、プロセス安全上の対応法としてどんな分析法を使えばよいでしょうか。

澤： このようなラボの場合、HAZOP のようなスタディをしっかりと行うべきです。これは安全ですよと皆で確認してから進めることが大事です。原料ガスを別々にフィードすればよいのに、なぜ混ぜてフィードするように混合したのでしょうか。この混合ガスは多分バクテリアの餌になるのだと思います。多分石油蛋白か何かを研究していたのではないのでしょうか。

齋藤： このハワイ大学の事故例では水素の入っているガスは爆発範囲に入っていますが、そういう状況で実験するのにそれだけの神経を使っていたとは思えませんね。私のいた会社ではあるフッ素化合物の酸化反応で酸素を入れて爆発範囲ぎりぎりの反応を行っていました。爆発が起きる可能性がありますので、運転する設備はそれを考慮して設計されており、実際に何度か“安全に”爆発を起こしました。製品によってはこのようにせざるを得ないプロセスがあります。それでも危険性を認識してそれに対処する設備面での対策を組み込めば、実プラントでも安全運転は可能です。

澤： 爆発上限界が曲者なのです。爆発上限界にあるガスは空気中に漏れたり、あるいは空気を吸い込んだりすれば濃度が下がるので必ず燃焼範囲に入ります。ガスは漏れやすい物質だから爆発上限界にあるから燃焼しないので取り扱い上大丈夫だとは通常言えません。したがって爆発上限界にあるので安心という考えは非常に危険な考え方です。

齋藤： 私が入社したころ、研究棟の一角でメタンの部分燃焼でエチレンを作るプロセスの試験をやっていました。酸素を入れて爆発限界ぎりぎりで行っていましたので、実験設備は鉄のシェルターを設けて安全に操作できるようにしていました。それでも時々ドンツという大きな音がして驚いた記憶があります。やはりいざという時は抜けるようにラプチャーを付けており、人身事故は全く起きませんでした。研究開発に携わった人は、どこの会社でも同じだと思いますが、時には危険性を承知の上で好ましくない条件を設定した経験があると思います。今では事前のリスクアセスメントをしますから、そう無茶なことはしないとしますが。

長安： 昔勤めた工場で多数の水素を発生する電解槽について、上部空間は大量の吸引空気でも爆発限界以下に希釈しておりましたが、一括して吸引処理するので不均一が生じ、吸引不足による高水素濃度の電解槽が小爆発することもありました。ある時に新設された電解槽群は、完全密閉型として上部空間は空気の入らない爆発上限界以上の水素濃度とし、出口で大量の空気を吸引希釈して爆発下限界以下にする方式としました。この方が電解槽間のアンバランスを無くせる構造で、各出口配管の希釈後水素濃度の測定値も均一でした。以前よりずっと安全と評価されておりましたが、数年稼働したある日にひとつの電解槽が爆発して蓋が吹飛びました。事故調査委員会を作って調査したところ、塩ビ板の蓋が経年劣化で変形してわずかな隙間を生じ、ここから空気が侵入していたことが分かりました。着火源は不明でしたが他の槽も上部空間は爆発範囲濃度になっていたということです。その後は蓋の材質を変え、更に空間部の酸素濃度を定期チェックするようにしました。設備変更時の変更管理委員会でもっと厳密なケーススタディをすべきだったかと思えます。

牛山： 無水フタル酸や無水マレイン酸のような空気酸化の反応では、燃焼下限界から爆発範囲を越えて上限を超えたところで実際の反応をさせます。移行途中のところでの事故が昔から結構あります。やはり必ず爆発範囲内を通るので、静電気の問題があり、また滞留部分があると微量でも徐々に爆発性の物質が蓄積します。設備のボンディング接地、デッドスペースなど滞留部をなくすことで、現在は事故が起こらなくなりました。

司会： 実験室における事故・災害、あるいはヒヤリ・ハットについて、ご自身の経験や社内等での見聞がありましたらお聞かせください。日本でも大学等の研究室で事故や災害がかなり発生していますので、それらについてもご意見をお聞かせください。

牛山： そういえば昔実験室でアルコール等の危険物の溶剤を一緒に流してしまって、それに火が付いたという事故がありました。

三平： 有機液中の微量の水分を除去するのに今は優れた脱水剤がありますが、昔は反応しないものではナトリウ

ムを使用しました。使用後に小さなナトリウム塊を流しに捨てたら発火して驚きました。ネットで調べると大学実験室での事故にナトリウム処理時の発火が数件上がっています。

牛山： ナトリウムの事故では最近 Beacon に取り上げられた米国の大学の事故がありましたね。結構分かっていることで意外に抜けている部分があるのではないのでしょうか。

長安： 実験室では取り扱い物質がすごく多く、化学物質の取り扱いでは安全管理にかなり気を使っていました。例えば試薬棚では混合しないように掃除し、同じ箱に入れないなどしっかり管理していました。私の務めていた会社では、1990 年頃レスポンシブル・ケアの管理を取り入れたことで、研究所も本社からの定期審査などもあり、安全と環境の管理が進んだように思います。

澤： セーフティーディレクターをしていたので、工場のラボをよく回っていました。テトラヒドロフランやエーテル類を長いこと試薬棚に入れておくと、空気によりパーオキサイドに変化するので危険です。従ってそのような溶剤類の保存をしっかりとやれと言っていました。実際に過酸化物ができて、ガラスを割ったということも聞きました。

渋谷： 入社して中央研究所に配属され、最初のテーマでのヒヤリ事例です。フロン 22 の熱分解により四フッ化エチレンモノマーを作る担当になりました。微量のパーフロロエチレン副生成物が強い毒性を持っていて、苦しんだことがあります。熱分解原液には微量しか含まれていないので、問題ありませんでしたが、バッチのモノマー精製が終わり、ガラスの蒸留塔の解体整備をするとき、残液に顔を近付け過ぎてガスを吸い込んでしまい、ひどく苦しみました。後で調べてみたらパーフロロイソブチレンはシアンは何倍も強い毒性を持っていることが分かりました。何が生成しているか判らない新しい物質を扱う場合には、微量でも有害物に特に注意する必要があると、痛感しました。

竹内： 意図しない副生物の発生にも注意が必要ですね。

山岡： 私の経験ではありませんが、シランガスの製造設備でモノシランガスが漏れて火災が発生したことがあります。シランガスは半導体製造用として急激に需要が伸びていたのですが、当時は物性、特に危険性の情報が乏しく、安全性の検討が十分にできていなかったようです。今では高圧ガス保安法で特殊高圧ガスに指定されていて、いろいろと規制があります。モノシランガスについては他でも事故がありますね。

澤： モノシランガスの事故では、大阪大学の基礎工学部の学生によるものがありますね。ボンベで使用していたモノシランガスが逆流により他のガス(亜酸化窒素)と混合して爆発が起きました。あれ以来大学の先生方は実験での安全に注意するようになりました。

三平： 私は半導体関連に従事しましたので、この事故に関心を持って調べたことがあります。原料の複数のボンベをまとめて管理し、各ガスは CVD 装置への専用フィードラインの他に、パージするラインを共通化して一本にまとめていました。そのパージラインを通して高圧の亜酸化窒素がモノシランガスのボンベに入って爆発性物質ができたのです。パージ流路にはボール弁(パージ側)と逆止弁(ボンベ側)を付けていましたが、亜酸化窒素の逆止弁の O リングが酸化破損してパージラインに加圧・流入し、より低圧のモノシランガスボンベに入り込んだのです。逆止弁ではなくボール弁をダブルで使用し、それぞれのガス毎にパージラインを設けていれば防げた事故でした。

井内： 研究所を査察で回ったことがあります。工場の安全担当者が研究所は現場に比べて安全面でひどいと言っていました。耐圧ガラス容器を使っていて、実験で爆発(破裂)することもありました。人身事故はありませんでしたが、安全管理部署からは相当厳しい目で見られ、あそこはどうしたらよいかと言われていました。

その後画期的によくなったのは、安全衛生委員会が効力を発揮したことによります。研究所と工場との距離が非常に近く 1km もないので、工場の人による査察を始めたところ、危ない箇所が多く見付き、その後大きく改善されました。その後法改正が進んで研究所にも厳しくなってきたので、安全管理のレベルも上がりました。このように会社内の体制整備と法規制の厳格化により安全面が改善されました。

澤： ラボで一番危ないのは、通常一人で作業しているので、隣の人が何をしているか、どんな実験をしているか知らないことです。特に大学などは隣で危険な実験をやっていることがあります。このような場合は話し合いを行って、お互いに自分のやっている内容を周りの人に知らしめる必要があると感じました。

長安： 研究所で 2 件の事故とヒヤリを経験しました。ひとつは実験用ボンベの爆発破損です。ある混合物質の入ったボンベをもう一つの真空ボンベと金属チューブで繋ぎ、混合物質の入ったボンベを加熱蒸発させ、受けボンベで冷却凝縮する実験ですが、確か冷媒としてドライアイスを使用していたと思います。かなりの時間が経つ

でも目標の蒸発・凝縮量に達しないので、実験担当者が加熱を上げたところ加熱側ポンペが爆発したものです。幸い破片は窓ガラスを破っただけですが、非常に危ない経験でした。冷却凝縮側のポンペをドライアイス浸けにしたために、入口配管で物質が凝固して詰まりを生じたためです。もうひとつのヒヤリ体験は、ある液体物質を満充填した実験ポンペを実験担当者が早く冷やしたいという思いで液体窒素に付けてしばらく放置し、それをたまたま私が見つけた時にはポンペが膨張変形していたものです。中は空気中に放散されると大変危険な物質で、慎重に温度を常温に戻しながら他のポンペに移充填しました。

いずれも実験室では極端な低温冷媒が簡単に使用可能であり、取引量も1kg以下であり、冷やし過ぎても差支えないという考えで、その危険性に気が付かなかった例です。

澤：液体窒素と液体酸素の混合物の使用では、窒素が先に蒸発するので酸素のリッチな液ができて、綿などの有機物にかかった時硝化綿の様に爆発的に燃えるような事故を起こしたことがあります。また液体窒素の使用では、酸欠の事故がありますね。南極の氷の保存で停電時に液体窒素を使用して酸欠状態になって亡くなった研究者がいました。

山本：研究所で使う実験設備は非防爆なので、溶剤とか可燃物を扱う場合はそのことを認識して実験を組み立てないといけません。工場の方では着火源を認識して防爆機器を使っているのですが、研究者は意外と着火源を知らないことがあります。昔のことですが、極端な例として家庭用電気製品を使って実験をしていて、溶剤に着火したことがあります。家庭用電気製品のモーターブラシでは分解して見ればすぐにわかりますが、常に火花が出ています。溶剤とか可燃物に近づく状況になる実験はしてはいけません。試薬を冷蔵保存する冷蔵庫については防爆タイプの冷蔵庫を使用しています。

澤：Beaconにも事故例が出ていますが、実験室で使用する冷蔵庫については安全防爆タイプかどうか確認することが大事です。

井内：たまたま訪れていた某大学で、実験室の窓ガラスが爆発で吹き飛んだのを目の前で見ました。実験中に爆発が起き、学生は軽い火傷で済んだとのこと。後で聞いたところでは教授がこの実験の安全性をよく分かっていなかったとのことで、教授が実験の前に内容をよく把握し、安全教育をしっかりとやるのが大事と思います。

齋藤：最近では大学でも安全管理がとても厳しくなったと聞いています。特に国立大学では2005年ごろから大学の法人化に伴ってコンプライアンスが重視されるようになり、研究実験でも労安法や消防法、高圧ガス保安法等の遵守が求められるようになったとのことです。組織面でも安全環境センターのような全学横断的な部署が設置され、一部の大学では企業出身の専門家を特任教授として招聘するなどしています。今は私学も含めてほとんどの大学で安全管理体制は整えられていると思いますが、遵法よりも研究優先の風潮、研究室の自治の尊重、学生の多様化や留学生の増加など大学特有の事情により、安全管理は各研究室の教授や教官に委ねられているのが実情のようです。

中村：私の場合、専攻した化学工学のある実験で、あまり危険な物質を扱っていませんでした。単位操作の晶析や蒸留などでは、無機物質や有機液体を使いましたが、危険なことはありませんでした。水銀、液体窒素、アルコールなども使用しましたが、注意を払いました。

竹内：私がアメリカの大学にいた時に実験室は地下にありました。そこでは一酸化炭素を固定床のリアクターに通して暴走反応のシミュレーションと実験とを比較していました。一酸化炭素のポンペが地下室にあり、隣に反応器があって200°Cから800°Cくらいまで上がるような条件で実験していたのに、地下室にはガス検もなかったと思います。そういうことを考えると当時の学校のラボは、安全を十分考えていなかった可能性がありますね。

井内：私も大学時代に一酸化炭素の反応をやっていました。触媒の性能をチェック中に漏れが起きて危なかったのですが、ファンが一晩中回っていたので助かりました。やはり大学の実験室では学生への安全教育が大事です。

長安：昔のことですがいくつかの大学を訪問した経験があり、ポンペの扱いが昔はずさんで、廊下にポンとただ置いてあるような状態も見ました。

井内：それは現在改善されています。

司会：実験室での危険要因を知るための分析手法や実験計画段階での安全面の審査について、ご自身の経験や

社内等での見聞がありましたらお聞かせください。

渡辺： 私は研究所も製造部も両方を経験しました。研究所では実験室での仕事が主で、一人作業が多かったですし、現場とまったく同じようにヒヤリ・ハットが多くありました。そこでできるだけ一人 KY(危険予知)をやろうとグループ各人が実験前に危険と思われる事項をあげ注意して作業することで、事故を防止しようと努めていました。ヒヤリ・ハットも月当たりの提出件数の目標を立て活動しておりました。

澤： 研究所の部署単位で研究者が新たな実験を計画する際に、安全にかかわるレビューを上司や同僚に受けているのでしょうか。

渡辺： 中央研究所の場合、計画自体はしっかり作られて進められていましたが、安全に限定してのレビューはあまりやられていませんでした。工場の研究室の場合は、工場の安全目標、活動も各職場とも同じで、安全会議や労使安全パトロールなどにより、研究室の設備・作業も現場と同様にチェックされ評価されていましたね。

井内： 研究所でも高圧実験設備など法規制にかかるものは、独立した部屋の中で許可を受けて行うなど、厳しくチェックされています。

山本： 製造設備の導入または変更などは当然安全審査を行います。研究所の実験設備についても、計画から導入まで段階的に安全審査を実施するようにしています。審査の中では、担当者にはリスクアセスメントをやってもらっています。また、その設備で取り扱える物質も決めています。

司会： 今月は「実験室のプロセス安全」の PSB 記事から、皆様の多くのコメントをいただき、また活発な議論ができました。実験室でもプロセス安全管理が大事なことがよくわかる内容ですので、研究や品質管理など実験室で作業されている方々の参考になることを期待します。長時間のご討議をありがとうございました。

(キーワード) 実験室、プロセス安全、水素混合ガス、爆発範囲、爆発限界、静電気、安全管理体制、ヒヤリ・ハット

【談話室メンバー】

飯濱 慶、井内謙輔、牛山啓、小谷卓也、齋藤興司、澤 寛、澁谷徹、竹内亮、
中村喜久男、長安敏夫、日置 敬、松井悦郎、三平忠宏、山岡龍介、山本一己、渡辺紘一

以 上