

PSB (Process Safety Beacon) 2017年2月号 の内容に対応	SCE・Net の 安全談話室 (No.128)	化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当: 竹内 亮)
	http://www.sce-net.jp/anzen.html	

貯蔵タンク内の混合禁忌物質！

(PSB 翻訳担当: 井内 謙輔、竹内 亮、小谷卓也(纏め))

司会: 今月のテーマは、貯蔵タンク内の混合禁忌物質となっていて、事例も数多く挙げられています。混合禁忌物質については過去の PSB でもよく取り上げられており、2016 年の 6 月号でも家庭での化学物質の混合危険性が話題となり、7 月号には化学的適合性チャートと CRW(Chemical Reactivity Worksheet)というコンピュータプログラムも紹介されました。今回は、これらを踏まえてプラントにおける混合禁忌物質の危険性について皆さんのお話を伺いたと思います。まず、PSB で話題としている酸と次亜塩素酸ナトリウムの反応ですが、何か PSB に補足することがあればお願いします。

澤: 事例の次亜塩素酸ナトリウムと塩酸についてネットで調べてみたのですが、細菌やノロウイルスの殺菌などでよく使用されている次亜塩素酸ナトリウムの消毒効果は次亜塩素酸イオンの酸化力による消毒、殺菌作用によるものだそうです。この液に希塩酸を加えて pH を 6 程度に調整することで、より殺菌力の強い次亜塩素酸を増やして殺菌力を数倍にあげることが可能とされています。ただし、この調整は塩素の発生を伴うため、危険なので推奨できません。

竹内: なるほど、水泳プールなどでは次亜塩素酸ナトリウムで殺菌・消毒をする場合に、酸で pH 調整していたのかもしれないね。塩化第二鉄と次亜塩素酸ナトリウムは水処理などで凝集沈殿を行うために使用しているようです。また、凝集剤として使用されるポリ塩化アルミニウム溶液も酸性で、次亜塩素酸ナトリウムとの混触事故も報告されていますね。

山岡: 次亜塩素酸ナトリウム水溶液は一般家庭でも漂白剤などに使われていますが、塩酸のみならず、硫酸やクエン酸など酸と混合させると塩素が発生して危険なので、酸性の薬品と一緒に使ってはいけません。

齋藤: 厚生労働省の「職場のあんぜんサイト」というサイトがあるのはご存知だと思います。そのサイトの労働災害事例のページで「有害物質との接触」という事故の型で検索するといろいろな中毒の事例が出ています。全体で 354 件の事例がでていますが、そのうち 20 件が次亜塩素酸と酸性物質を混ぜることによる塩素発生にかかわる事例です。

竹内: 昨年 6 月号の PSB の話題は次亜塩素酸ナトリウムとアンモニアでクロラミンという有毒ガスを発生するという家庭での事故でしたが、次亜塩素酸と酸性物質の混合による事故も結構ありますね。

齋藤: このサイトは統計のサイトではありませんので事故の件数はわかりませんが、工場だけでなく、スイミングプール、食品会社、公衆浴場、学校のトイレや厨房、ホテルの清掃現場等多くの職場で起きており、いずれもタンクや容器に誤って次亜塩素酸ソーダ溶液と酸性物質の溶液を入れたことによるものです。酸性物質の例としては塩酸や硫酸だけでなく硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の水溶液があります。次亜塩素酸ソーダ以外にも、液を混ぜることで硫化水素が発生した事例や二酸化塩素ガスが発生した事例も出ています。CCPS の主対象は比較的大きな化学関連工場と思われませんが、これらの事例のような中小の事業所では物質混合の危険性を理解してもらうのはなかなか難しい問題です。

牛山: 今月の PSB で取り上げられた次亜塩素酸ナトリウムはかなり事故が起きているようで、日本ソーダ工業会から取り扱いに関する注意事項などのほかに 10 件の事故事例が報告されています。この中で混合による事例は 6 件ほどありました。(以下の 6 事例)

- (1) ローリーから硫酸受入れ時、配管接続間違いにより次亜塩素酸ナトリウムタンクに混入。発生した塩素ガスで作業員 21 名、住民 115 名が被災し、内 5 名死亡。
- (2) 汚水処理装置で硫酸アルミタンクに誤って次亜塩素酸ナトリウムを受け入れ、発生した塩素ガスにより地域住民 10 数名が被災。
- (3) トイレ洗浄薬剤に 12% 次亜塩素酸ナトリウムと塩酸を使用していたビルで、作業簡略化して混合使用した女性が発生した塩素ガスを吸い死亡。

- (4) 廃液処理装置でタンクからポリバケツに硫酸を受けた際、バケツに残存していた次亜塩素酸ナトリウムと反応、発生した塩素ガスにより被災。
- (5) メッキ廃液中の過剰次亜塩素酸ナトリウムの存在を知らずに、廃液に硫酸を添加し、発生した塩素ガスによる被災。
- (6) 染色工場で希硫酸タンクを次亜塩素酸ナトリウムタンクに切り替えのため、洗浄後注入開始した際、洗浄不十分で塩素ガス発生により、作業員 20 名被災。

山本： Beacon(2016 年 7 月)で紹介された CRW を使用すると、容易に混合禁忌物質を見つけることができます。CRW は CCPS のサイトから無償でダウンロードすることができます。

(<http://www.aiche.org/ccps/resources/chemical-reactivity-worksheet-40>)

使用方法は簡単で、まず混合物の名前を作成しておき、化学物質を検索します。化学物質名で検索しても良いですが、正確に入力しなければならないので、CAS 番号で検索した方が良いでしょう。検索ができたなら、作成した混合物名に検索した化学物質を追加していき、混合物を作成します。次にチャート作成ボタンを押せば、それぞれの化学物質の組み合わせについて、危険性の情報が出てきます。

司会： 実際に PSB で挙げられたと同様な事故やヒヤリハットを経験された方はおられますか。

澤： 事例の様な液体の混合ではなくガスでの経験ですが、1992 年ころのタイのプラントで、ブタジエンの出荷時のベーパーラインのパージ用イナートガスとして窒素のシリンダーを注文したつもりが、購買担当者とガス配送場のミスで酸素のシリンダーを出荷した為、酸素でブタジエンをパージしてしまいました。配管内で爆発が発生して、フランジからブタジエンが洩れて火災となる事故を経験しました。

三平： 酸、アルカリのような無機薬品、あるいは反応性の高い有機化学品のような混合禁忌の可能性のある物質の取り扱い作業や管理の経験がなく、工場でのトラブル・事故の見聞もありません。バッチ操作のプラントでよくあることですが、送り先のタンクを間違えてポリマーの異品種混合を何回か経験しました。混ざるだけで危険はありませんが、製品として出荷できないので、特別な処理が必要になってロスが出ました。この種の切り替え作業は人が行うので、錯誤の可能性を極力減らすきめ細かい取り組みが必要と思います。

司会： 今回の PSB で紹介された事例以外にも貯蔵タンクに混合禁忌物質を入れてしまい事故になったケースがあるかと思いますが、どの様な事例があるでしょうか。

長安： 過去の PSB の事例として 2009 年 3 月号と 2012 年 4 月号の Beacon が参考記事として読むことを勧められており、大変参考になります。いずれも荷卸し時に運転手ではなく、荷受け側のヒューマンエラー例です。2009 年 3 月号では水酸化ソーダ運搬の運転手が初めて訪れたプラントのシフト責任者に指示を求めたところ、シフト責任者は積み荷書類の表示も見ないまま、自分のプラントの荷受け物は硫化第一鉄と思い込んで、その荷卸し場を運転手に指示したために起きた事故です。

2012 年 4 月号では、荷受け時にプラントより派遣された作業者が荷受け接続配管を間違えたものです。荷受け物は"Chemfos 700"と命名された液体で、荷受け場に正しく表示された荷受け配管があるにも拘わらず、隣の"Chemfos Liq Add"と表示した配管に接続してしまいました。記事に示された両配管の写真を見ますと、それぞれの文字の方向が逆(上から下、と下から上)であり、表示の一部にテープが巻かれて、見間違いやすいなと思います。ヒューマンエラーを起こしにくくする配慮やダブルチェックの重要性を認識させられる事例です。

井内： 畑村創造工学研究所の失敗知識データベースに掲載されている熱が発生する場合の混合事故について、二つ事例を紹介します。1 つは、1999 年の事故で、廃液タンクの中和処理をするために、他の洗浄に使用して引火性物質を含む苛性ソーダを投入したところ、中和熱で引火性物質が気化し、静電気で着火して爆発事故となりました。もう 1 つは、1998 年の事故で、濃度の異なる廃酸を投入したところ、希釈熱で高温になり溶解していた過酸化物が自己分解して爆発したというものです。発熱を伴う混合は、起こりうる反応の危険を見極めることが必要ということです。

牛山： 海上輸送してきた原料油を使用して反応を行ったところ、海水が大量に混入していたらしく、塩素による触媒トラブルが起こってしまったことがあります。

澤： 原料の船が入ってきた場合、いつまでも荷を乗せたままではどうしようもないので、何らかのアクションをとる

必要がありますが、受けて良いかどうかの判断が難しいことがありますね。

渡辺： 調達業務の最初は発注ですが、これは生産計画と実績、タンク貯蔵量などから、メーカーに注文します。これらの事務手続きはコンピューターでの情報交換で書類や連絡ミスは防がれていると思います。ついで、メーカーでの出荷作業と発注側での受け入れ作業ですが、人が実施する部分が問題で、ここでのミスをいかに減らして行くかです。出荷したもの、受け入れるものは現物で分析し確認する、バルブ操作は専門の熟知した人が実施するのが理想ですが、少なくとも、積み荷に付いてくる内容記載の書類の確認、配管の表示の確認は必ず実施してほしいですね。

澁谷： 最近はローリーの運転手も MSDS を持ち歩くようになってきているから間違いは防げるのではないかと思っていましたが、日本でも事例の様な事故は今でも発生しているのでしょうか。

三平： 少し古い話ですが、1972 年 9 月に東京都板橋区の化学工場で、ジメチルアセトアニリドの合成反応開始時に作業員が手順を間違えたために、急激な反応により内容物が噴出して着火・爆発しました。作業所は大破・全焼し、周辺の住民 300 名が避難したということです。トルイジンのトルエン溶液を反応器で冷却し、高反応性のジケテンのトルエン溶液を慎重に滴下するのが本来の手順ですが、バルブ操作を誤ってジケテンの滴下タンクにトルイジンの溶液を直接投入したために異常反応が起きたのです。バッチ式反応装置を使って多品種の化学品を製造していたようで、誤操作を起こしやすい状況だったと思います。

澤： 1993 年 7 月に愛媛県新居浜市の工場で、エポキシ樹脂製造装置の溶剤ジメチルスルホキシド(DMSO)の回収槽からガスが漏れ出して爆発し、さらに回収槽内でも爆発する事故が発生しました。原因は、DMSO 回収槽に異物としてエピクロロヒドリンが混入し、DMSO との混触反応による暴走的な分解反応が起こったためで、死者 1 名、負傷者 3 名という大事故になっています。異物が混入したのは、この回収槽がエピクロロヒドリンの貯槽タンクと配管で連絡しており、その配管中の仕切バルブの内漏れによるものと推定されています。バルブの内漏れはありうるという認識をもつことと、潜在的に反応性の高い物質を取り扱う場合、様々な可能性を考慮した上で十分な危険性の予測を行うことが重要ですね。またこの工場は製造設備がコントロールルームを含む建屋の中に含まれている構造で、人的被害が大きくなったことでもよく知られた事故です。

山岡： エピクロロヒドリンと言えば、1998 年 8 月に愛知県岩倉市の化学工場で、エピクロロヒドリンの計量タンクが破裂し火災となる事故が発生しています。この状況は、エピクロロヒドリンをドラム缶からポンプで計量タンクに仕込む際、担当者が現場を離れている時、善意の第三者が、ドラム缶の概観からその内容物をエピクロロヒドリンと推測して、エピクロロヒドリンの計量タンクに送入したが、それは混合禁忌であるジエチレントリアミンだったため、すでに計量タンク内に入っていたエピクロロヒドリンと反応が起こり、反応熱で内圧が上昇し破裂に至ったものです。この事故では、善意とはいえ第三者が担当者に連絡をせず作業をしたこと、薬品の確認をせず、概観だけで判断してしまったことが問題点として挙げられています。

竹内： 京都府宇治市の電子部品工場でトリエタノールアミン(TEA)のタンクに硝酸を受け入れてしまい、タンクが破裂したという事故が 1996 年 1 月に発生しています。硝酸を搬入にきたローリーの運転手が注入口の材質が塩化ビニル製だったため、勝手な判断で隣のステンレス製の注入口にホースを接続して供給してしまいました。そのステンレス製の注入口は TEA のタンク用であったために、発熱反応が起こり、TEA タンクが破裂して飛散物で隣接タンクも被害を受けたとの報告があります。TEA と硝酸を CRW で確認したところ、常温で激しく発熱反応を起こすとありました。(添付図を参照)

渡辺： 事故ではありませんが、重合工場で反応コントロールが出来ず 2 週間ほど運転を停止したことがありました。阻害物質の同定、重合実験など重ね、ようやく原料の阻害物質のコンタミ(十数 ppm)が原因と解りました。原料は船から球形タンク経由でプラントに入りますが、船側に問題があり、当該原料の前に運んだ物質が微量混入したためでした。船の洗浄は手順通り実施されていましたが、このケースでは不十分でした。それ以後、専用船のみの輸送とすることにしました。ものをタンクに受け入れる際には、過酸化物質などのような触媒として反応を促進させる物質が入ることはないか、重合防止剤などが添加されているか注意が必要です。

井内： 先程触れました失敗知識データベースに掲載されている禁忌物質の混合による事故について、もう 2 事例を紹介しておきたいと思います。1つは、1996 年の無水マレイン酸の重合缶の爆発事故で、前のロットの真空蒸留時に、配管のバルブを閉め忘れたため、重合缶が減圧になって排ガスの中和処理用の苛性ソーダを重合缶に引き込み、無水マレイン酸が苛性ソーダと反応して爆発に至った事故です。運転を開始する前に必ずバルブ開閉のチェックを行うことはもちろんですが、無水マレイン酸のような酸の無水物とアルカリの混合は

分解爆発の危険があることを認識して対応しておく必要があります。もう1つは、先程澤さんのお話にもありました 1993 年の事故で、ジメチルスルホキシド(DMSO)の回収槽とジオキサンタンクとエピクロロヒドリンタンクが連絡されていて配管中の仕切りバルブの内漏れにより DMSO 回収槽に混入して混合爆発したわけですが、禁忌物質どうしが配管で結合されている場合、隔離の徹底が重要ということです。

竹内: 混合禁忌物質のタンクを配管でつなぐことは極力避けている筈ですが、エンジニアリングではどうでしたか。

中村: 数多くのプラントの新設、試運転、補修工事などを経験しましたが、貯蔵タンクなどで禁忌物質が混合されるという事態には出会ったことが無いので、禁忌物質の混合による危険なガスの発生は経験ありません。事例の様な事故を防止するには、混合禁忌のおそれが生じないように貯蔵タンクのレイアウト、配管設計、表示方法などを工夫する設備面の対策が必要です。更に、ヒューマンエラー防止の観点から考えて、納入業者に対して、どの貯蔵にいれるかも含めて禁忌物質の説明をすることが大切だと思います。

司会: 間違ったタンクに投入したことがきっかけとなった事故や、その他混合物にまつわる事故もあると思いますが、何か事例をご存知でしょうか。

竹内: PSB2016 年の 1 月号でも取り上げられたデュポンのラポルテ工場で発生したメチルメルカプタンの事故ですが、アセトアルデヒドオキシム(AAO) の受け入れ時に間違っって水希釈装置を稼働させてしまい、プロセスに水が混入して水和物が発生したことが事故の始まりでした。AAO のタンクに大量の水を投入しなければ起きなかった事故だと思います。

澤 : 1974 年頃の事故ですが、酸化エチレンの球形タンクのメンテナンスでタンクの洗淨水約 10トン(30%酸化エチレン含有)が発生して、貨車に積んで工場内で処理することになっていたものを約 30 日そのまま放置してあったそうです。これが酸化エチレンと水でエチレングリコールとなる発熱反応の結果、徐々に温度が上がっていったがついに沸点を超え蒸気が発生して安全弁から水蒸気が漏れはじめ、さらに急激な温度上昇で内圧が上がり貨車が爆発破裂しました。緊急避難して人身事故はなかったが大きな物損が発生したと聞いています。

竹内: なるほど、混合した時点では危険と思われなかった混合物が、緩やかな反応で徐々に発熱して、最終的に暴走反応をしたということですね。反応の可能性のある混合物を長時間保管するのは危険だという例として貴重なお話だと思います。

小谷: 今日は主として装置内で受入れの際の不手際に起因する混触反応の例が紹介されましたが、2002 年に起きた Georgia Pacific 社の事故に関する CSB の報告書に拠ると、水硫化ソーダに関わる事故は 1971 年以降 45 件あったそうです。その中には、タンク車からこぼれた水硫化ソーダと排水中の硫酸を含んだ水が排水溝内で反応して硫化水素を発生、それがマンホールから漏れ出して死者を出した、つまり「排水系も場合によっては危険な反応器になり得る」という例もあります。受入れだけでなく設備にも注意が要りますね。

司会: 今回は滅多にある様な事例では無かったので、皆さん事前に色々と調査をしてきてくださいました。この様な事故は日本では起こらないと思う方も多いでしょうが、調べてみると日本でも起きていたことが分かり、油断は禁物だと知らされました。体験談は少なかったのですが、読者の皆様に参考になる話が多かったと思います。ありがとうございました。

(キーワード) 貯蔵タンク、混合禁忌、混触反応、化学的適合性チャート、混ぜ合わせの危険、次亜塩素酸ナトリウム、塩酸、硝酸、リン酸、塩化第二鉄、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、水硫化ソーダ、硫化第一鉄、亜硝酸ナトリウム、苛性ソーダ、トルイジン、ジケテン、エピクロロヒドリン、ジメチルスルホキシド、ジエチレントリアミン、トリエタノールアミン、マレイン酸

【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、松井悦郎、三平忠宏、山岡 龍介、山本一己、渡辺紘一

CRW4.0 Compatibility Chart の出力例

上からエピクロロヒドリン、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、ジエチレントリアミン、ジケテン、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、塩化第二鉄、硫化第一鉄、塩酸、マレイン酸、硝酸、トルイジン、リン酸、苛性ソーダ、次亜塩素酸ナトリウム、トリエタノールアミンを登録

トリエタノールアミン(TEA)と硝酸の交差する「N」をクリックして、下部にコメントを表示

The screenshot shows the CRW4.0 software interface. The main window displays a compatibility chart for a mixture named 'Feb2017JP'. The chart is a grid where rows and columns represent different chemicals. The intersection of Nitric Acid (row 4, column 10) and Triethanolamine (row 2, column 10) is highlighted with a red circle and labeled 'この[N]をクリック' (Click this [N]). Other labels include '硝酸' (Nitric Acid) and 'TEA'. The interface includes a menu bar, a toolbar, and a legend at the bottom right.

Reaction products may be explosive or sensitive to shock or friction (爆発性、衝撃や摩擦に敏感)
 Reaction products may be flammable (引火性)
 Reaction liberates gaseous products and may cause pressurization (ガスを発し、圧力増加)
 Exothermic reaction at ambient temperatures (releases heat) (常温で発熱反応)
 Reaction may be particularly intense, violent, or explosive (過激な反応または、爆発)
 Reaction products may be toxic (毒性)

以上