

<p>PSB (Process Safety Beacon) 2020年10月号 の内容に対応</p>	<p>SCE・Net の 安全談話室(No.172) http://sce-net.jp/main/group/anzen/</p>	<p>化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当:塩谷 寛)</p>
---	---	--

見慣れた風景に潜む危険な化学物質

(PSB 翻訳担当:飯濱 慶)

司会: 今月は、レバノンで発生した硝酸アンモニウム(硝安)の爆発事故を取り上げて、Beaconでは長期間放置されている化学物質の危険性について警告しています。今月は化学物質の適切な保管について皆さんの知見をお伺いしたいと思います。まず、レバノンでの爆発事故についての感想、そして硝安の危険性についてコメントをお願いします。

金原: この事故があって、硝安についての危険性について様々な形でPRされています。硝安の危険性を示すためにチューブで実験していますが、ハンマーで叩いても爆発しませんし、蒸発皿で加熱しても発火しません。このことから硝安は安全な物質であると勘違いされているかもしれません。

ところが、古い話ですが1952年に名古屋市のある化学工場で硝安に絡む爆発事故がありました。カプロラクタム(ナイロン6原料)生産過程で副生する硫酸アンモニウム水溶液から硫酸アンモニウム結晶として回収する真空蒸発装置で、操業中突然大爆発が起こりました。濃縮された硫酸アンモニウムが取出されたあとの廃液には、硝安が濃縮されますが、硝安は、125℃および84℃の転移点前後において著しく爆発危険性の高い鋭敏な硝安が生成することが知られており、また、わずかの起爆エネルギーで爆轟を起こすことが報告されています。硝安の過剰濃縮による蒸発管の閉塞による爆発と推定されています。蒸発管の詰りは蒸発缶塔底液の異常などにより生じますが、蒸発管あるいはその出口配管を塞ぐような密閉状態が生ずると、硝安の濃度や温度条件によって爆発することが実験で確かめられています。基本的に硝安は、酸素と窒素に分解されますが、最初に言った実験では開放系なので爆発は起きませんが、密閉系になると危険性が増すようです。

三平: 硝酸アンモニウムの火災爆発事故については、Beacon2016年5月号の「事故は何度も繰り返す！」で取り上げられています。1947年に米国のテキサスシティで起きた硝安積載の貨物船の大爆発は、規模や死傷者数をもっと大きかったようです。米国では昔農場の隅に硝安を野積みしていたので、大小の火災・爆発事故がしばしば起きていたようです。ドイツのBASFでは野積みの硝安を、ダイナマイトを使用して粉碎しようとして大爆発を起こしています。このように硝安の危険性は世界的にも周知されているはずとと思っていましたので、今回の爆発事故には驚いています。過去にこのような大きな事故があったのに、その内容と安全対策が世界に周知されていないことは問題です。日本は雨が多くて硝酸分が溶解・流出しやすいために硝安は最初から使われず、硫酸が使われていました。戦後はアンモニア、カリウムを燐酸と反応させた複合肥料が使われています。

塩谷: 同じBeaconによると硝安による爆発事故は過去100年間で30件以上繰り返し発生しています。硝安は肥料にも使用されるバルク製品ですが、危険物第1類に分類される酸化性固体でもあります。酸化性固体としての管理が行われず大量保管されるケースが多く、ひとたび事故が発生すると大規模災害となる場合が多いようです。

金原: 事故の情報の中に、この硝安はモルドバ国籍の貨物船に積載されていたもので、2014年にエンジントラブルによりベイルート港で立ち往生しましたが、同船の運航が不法に行われていたと判明した為、積載されていた硝安を含む貨物は没収されベイルート港付近の陸地で保管されていました。しかし、この硝安は6年もの間、適切な安全対策がなされることなく保管されていたとのこと。さらに、爆発は倉庫の外壁に生じた穴の溶接作業中に発生したという情報もあります。これらが事実なら、相当杜撰な管理であったと言えます。

山本: 『若い技術者のためのプロセス安全入門(丸善出版)』の中の事故事例として、アイオワ州ポートニールの肥料プラントでの硝安爆発事故が詳しく紹介されています。硝安の分解・爆燃・爆轟の条件として、低いpH(強酸性)、高温、低密度領域、物理的密閉状態、塩化物や金属などの不純物、大量の硝安によってそれ自身が作る密閉状態(大量の硝安の中心部分)が挙げられています。

金原: 私がいた工場ではカプロラクタムを製造していました。先に言った事故は他社で起きた事故でしたが、硝安の怖さはい言い伝えとなっていました。アンモニアを酸化して硝酸を作る工程がありましたが、スタートアップ時は未反応のアンモニアと酸化された窒素酸化物が混在します。その為、反応器の後にスクラバーを設置し、水で吸収する操

作を行っていました。スタート後は硝安の濃度を測定し、基準濃度以下になるように管理していました。

司会： 今月号は長期間の保管や不適切な条件での保管により化学物質が変質するリスクを警告しています。変質した原材料の使用によるプロセスへの影響や分解のような意図しない反応による事故などの経験がありましたらお聞かせください。

飯濱： 最終製品としては自動車のタイミングベルト等に用いられる合成ゴム原料を取り扱っていました。この原料は加硫反応前の完全に反応が完結していないもので、ある意味不安定な物質です。不安定とはいえ爆発性を有するようなことはありませんが、経時的に活性を失い、最終的には加硫反応を起こさなくなってしまう。従い、製造後のある期間内に消費してもらう必要があり、製造バッチごとに商品寿命を管理して、顧客には品質証明書と合わせて消費期限を報告していました。また、毎月残存寿命ごとの在庫量を把握して、残存寿命の短い商品については納入実績のある顧客と協議し売価を考慮するなどして商品寿命が切れる前に販売できるように管理していました。

金原： 昨今はいずれの会社も「在庫は悪」という考え方が浸透しているので、原材料であれ、製品であれ、長期の在庫を持つと厳しくフォローされること、また ISO9000 もあり、先入先出しの管理は徹底されており、最近では、在庫の長期化によるトラブル、即ち劣化や異常反応は少なくなったものと考えます。問題は、中間在庫であると考えます。生産調整や実験などで通常と異なる持ち方をする場合に問題を発生します。その一つの例が、2012 年に姫路で起きた事故です。これは以前、Beacon でも紹介されているので詳細は割愛いたします。また、自分自身も生産調整で中間タンクに在液状態で1カ月半経過した後、低重合反応が起きて、タンク内に固まりが生じ、皆さんが交互にスコップで取り出した経験があります。それ以外でも、この場で何度か紹介している、モノマー滞留による重合発生トラブルがあります。工場管理は、至る所に事故、トラブルの可能性があります。他社事例や過去の事故などを教訓にして類似事故を防止する必要があります。

竹内： 在庫というインドのボパール事故が思い浮かびます。生産活動をしていない工場でメチルイソシアネート(MIC)を大量保管していたことがきっかけで、保管していたタンク内に水が混入したことによりガス化し、大量の漏洩となってしまいました。MIC のような危険性の高い物質を大量に保管することは危険であることから、デュポンでは、MIC を取り扱う工場は、必要な時に必要な量の MIC を製造するようにプロセスを変更したと聞いています。これはある意味、本質安全につながることであると思います。

今出： デュポンでは物質ごとにその危険度に応じて最大保管量を定めるようにしていました。そしてその保管量を用いてリスクアセスメントを実施し、リスクを最小限に抑える管理策を実施するという考え方を採用していました。

春山： 今回のテーマである化学物質の保管管理の不具合からの事故事例は皆様が述べられている点はまさに重要で、最近では皆さんも記憶に新しいかと思いますが中国天津の爆発事故です。これは保管されていたニトロセルロースの管理が不適切で保湿剤がなくなったため乾燥し、気温の上昇で自然発火して近くのコンテナヤードに保管されていた硝酸アンモニウムなど他の化学物質が爆発した例です。

又若干視点は変わりますが、竹内さんが述べられている水の混入による事故事例からの気づきです。姫路のアクリル酸中間タンク爆発火災事故ですが、化学物質の混触反応も関係する事故です。倉庫、タンクヤードや廃棄物処理などで思いもよらない爆発事故が発生する事例では、鉄さび、水などが関与する事故事例です。工場では保管の安全に対して細心の注意を払っていますが、こうした混触の見落としがあったり誤操作があったりすると事故につながるケースがあります。ペイルートのような事例は日本では考えにくいと油断していると危険です。

竹内： 日本では地価が高く、大量の保管は大きな経費増となりますが、地価の安い海外では安易に大量に保管しているケースも見られます。アメリカから在庫削減指示が出され、アメリカではこれだけの実績が挙げられているとの情報を得たため、日本でも活動を実施しましたが、ほとんど在庫は削減できなかったという経験があります。日本では本社からの指示以前から、在庫をミニマムで回すことが実践できていたということでしょう。

金原： 日本では流動資産の中の仕掛品や製品が如何に少ないかが企業の価値として評価されるため、トヨタを筆頭に在庫が少ないのは当たり前ということが経営の風土となっていると思います。プロセス開発でも、いかに設備をコンパクトにするか。それによって大きく設備費が変わってきます。土地の価格もありますが、建屋・架台の建設費が大きいです。これは倉庫や貯蔵所にも共通して言えるのではないかと考えます。化学物質の貯蔵に関して例を紹介いたします。

ニッケル系水添触媒は使用済み触媒であっても空気中では発火するほどの活性を有しているため、使用済み触媒はドラム缶に入れて水で浸し、水は常時流したままとして保管していました。

司会： Beacon では安定剤や禁止剤等の話題がありましたが、保管中の化学物質中の安定剤等の濃度管理については如何でしょうか。

金原： 重合禁止剤は温度や攪拌の有無によってその効能が違ふことがあるので、単に入れておけば安心というわけではありません。定期的に濃度を測り、効能があることを確認することが大事ですし、重合禁止剤を入れたタンクは必ず攪拌をしておくことが必要です。

三平： PVCの重合開始剤に使われている有機過酸化物は、PVCの製造量が多いためにかなりの量を使用しています。生産性の向上のために低温で活性の高い過酸化物を重合開始剤に使うようになり、その取扱いと保管には大変気を使っていました。以前と比べると格段に厳しい安全管理が要求され、冷蔵の在庫は出来るだけ少なくしていました。生産計画に合わせてメーカーからは月に数回に分けて納入してもらい、計画通りに消費するように周到に管理していました。定期修理に入る前は、開始剤の在庫を極力減らすように生産管理を行い、在庫が多くなった時はメーカーに引き取ってもらう(一時的にあずける)こともしていました。

竹内： インヒビターのように通常時は使用せず、緊急時だけに使用するような化学物質は長期間保管することになってしまふと思いますが、その管理はどのようにしていただでしょうか。

三平： ラジカル重合の場合はインヒビターとしてフェノール類が使われ、比較的安定な化学物質です。これを溶剤に溶かして容器に充填し、緊急時にリアクターに投入する方法をとっていました。

竹内： 反応器の上で常にスタンバイして、いざという時に遅滞なく投入するシステムと思いますが、スタンバイ中のインヒビターの有効性の確認はどのように行っていたのでしょうか。

山本： スタンバイしているインヒビターは年数回程度の頻度でサンプリングを行い、実際にフラスコで重合してみ、インヒビターとしての効果があるかを確認していました。

金原： 先ほど最小限の在庫にて生産活動を行っているとお話ししましたが、それで支障が出たのは阪神大震災と東日本大震災の時でした。原材料の調達が苦しくなり生産を停止せざるを得なくなりました。それに対して在庫を積み増したかというのではなく、調達のセカンドソース、サードソースを見つけ出し、いわゆる BCP(Business Continuity Planning)でしっかりと管理することとしました。在庫を増やすことは最後の手段であり、その前にやるべきことがあるということです。

司会： ドラム缶からの漏洩、保管中の分解反応等による缶の膨れや破裂のような事故が報告されています。ドラム缶やコンテナ保管に関する注意点など皆さんの知見をお話してください。

金原： 水と有機溶剤を含む廃液を抜くのに、従来はドラム缶で使っていたものを運搬の効率性の良い立方体の樹脂製の容器に変えてしまったので、タンクからその容器に抜き出す過程で静電気が発生し、小火災が発生しました。水と混合しているという油断があった為です。

山岡： プロセス廃水や廃液の保管で、期限を決めずにタンクや容器が「一杯になるまで」という決め方をして事故になった例があります。私が勤務した事業所とは別の工場(同じ会社)の事例ですが、プロセス廃水をタンクに保管中、廃水に溶解していた可燃性物質が分離して上層部に蓄積し、そのガスがベントガス用の活性炭を処理しているときの熱で発火して火災となった事例です。やはり、期限を決めて、内部の状況を定期的にチェックすることが大切です。

竹内： かつて可燃物が充てんされていた空のドラム缶も危険です。10 数年前に京都付近の工場で、バーナーを用いてドラム缶を切断しようとした際、ドラム缶が爆発し新幹線の線路を飛び越えて飛散した事故がありました。空のドラム缶であってもこの事例のように注意が必要です。

塩谷： ドラム缶で納入される原料で、常温にて固化してしまうものがありました。電気ヒーターを用いたドラム缶溶解作業で事故事例が報告されていたことから、ドラム缶専用のウォーターバスを設置し、局部過熱とならないよう十分な時間かけて溶解を行い、熱による変質を防いでいました。

金原： 30 年位前、中国から原料を受け入れていた際、常温で固体のため溶解する必要がありました。温水を用いると作業効率が悪いので、廃コンテナ車を利用してその中にドラム缶を置いて蒸気にて加熱を行いました。効率は大幅に改善したのですが、当時の中国のドラム缶の品質は悪く、溶解した原料が漏洩することが多く、コンテナ底部にホースを繋ぎ、ASM(活性汚泥処理設備)送り専用の排水ピットに入れて凌ぎました。

司会： 原材料の先入れ先出し管理、長期滞留在庫品の管理等を含む在庫管理について知見をお聞かせください。

竹内： 社内で原料や製品の在庫を減らすことになったことがあり、社内コンサルタントとして社員に説明をする立場にな

ったことがあります。その時、安全在庫の考え方で本社の専門家と議論になりました。月次生産品のオーダー一件数に対して何パーセント欠品を起こすかが欠品率だとの説明でしたが、それは間違いで欠品が発生する月が年に何パーセントあるかです。月に100件ほどのオーダーを受けるとしても、正規分布の場合、安全在庫ゼロでも1年の内6か月は欠品ゼロで、残りの6ヶ月も欠品は各月数件程度であることを説得するのに苦労しました。

司会： 次に SDS の活用について話を進めたいと思います。化学物質に対して SDS の交付とリスクアセスメントの実施が義務化され、SDS の活用は高まっていると思われます。従業員に対する SDS の活用事例をお聞かせください。また、消防署員が化学物質の危険性を知らないまま、消火活動にあたり被災するケースが多くあります。消防署員に対する化学物質の危険性情報の伝達をどのように行うべきかについてもお願いします。

飯濱： 火災爆発が起こり得る原材料を多量に取り扱う場合は、その物質の性状や危険情報を始めとしてどのような物質であるかを記載した資料を準備して地元消防署に届けています。また、年2回実施する防災演習の際に視察に来られる消防署員の方にはチャート一式をお渡しし、このエリアには放水しないこと、このタンクからは例えば 100m 以上離れること等の基本的な安全情報を毎年繰り返しお知らせするようにしていました。またデュポンの場合は、必ずプロセスハザード分析を実施し最悪シナリオを作成します。これは、一番大きなタンクに多量の危険物質が入っている時に、最悪どのような爆破や火災が発生するかをシミュレーションするもので、消防隊員が装備するような防火服を着用していたとしても 100m 以上離れなくてはならないというような情報を地元消防署には伝えていました。どの程度の距離を保って消火活動をしなければならないかなどの SDS に記載されていない情報も消防士に伝達する必要があります。2012 年に発生した姫路での事故のように、責任感の強い消防士の方が発災場所に近づきすぎて消火活動を行ったため被災したケースが多いため、事前に伝達しておくことが重要です。

金原： 事故の際に SDS をいちいち説明する訳にはいかないので、工場のレイアウトやどのような物質がどこに貯蔵されているか、消火活動上の注意事項は何か等を記載した簡略化した資料を作成しています。これをパステケースに入れておき、公設消防が来た際は、この資料を用いて注意事項を説明しています。このことは毎年実施する公設消防隊との共同訓練においても実施していました。

牛山： SDS の活用に関する 30 年以上前の経験の話です。日本からアメリカへサンプルを送付しましたが、相手の会社から 1 か月以上たってもサンプルが届かないとの連絡が入りました。調査したところ、サンプルに SDS を添付していなかったことにより、通関で止まっていたことが原因でした。日本では当時そのような規制がなく、物さえ送ればよいと思っていましたが、アメリカでは SDS がないとどのような危険性があるのかわからないため、取り扱わないことになっており、そのまま放置されていたのです。そこで慌てて必要な書類をそろえて先方に届けてもらいました。日本においては、SDS が整備され、このような活用が徹底されたのは割と最近のこのように思われます。

金原： SDS に書いてあることの怖さを知らせるには実験をして、目で、場合により耳で確認させることです。水素や石油を使って火災実験や爆発実験を行う教育は古くからやっていましたが、自分の部署で使っていない物質となるとどうしても他人事になります。そこで、各工場に実験教育関係の専門家を作り、その人たちに火災・爆発実験の教育を行ったうえで、各工場で使っている危険物による火災・爆発実験を行うようにしました。

山本： 反応危険性について、SDS では一般的な情報しか記述されていない場合もありますね。危険と思われる物質については、文献や事故事例などを充分調査して、会社で情報を共有する必要があります。

司会： 今回は化学物質の適切な保管をテーマにして、関連する事故事例や注意すべき管理ポイント等に関して情報を提供していただきました。管理がおろそかになりがちな化学物質の保管に対しても、安全管理を徹底することの重要性を再確認できました。ありがとうございました。

キーワード： 硝酸アンモニウム、危険物第 1 類(酸化性物質)、変質、残存寿命、先入れ先出し、中間在庫、ボパール事故、安定剤、重合禁止剤、過酸化物、保管条件、インヒビター、リスクアセスメント、ドラム缶、樹脂製コンテナ、廃液、安全査察、防災訓練、SDS、危険情報の伝達、プロセスハザード分析、通関

【談話室メンバー】

飯濱 慶、今出善久、牛山 啓、金原 聖、木村雄二、小谷卓也、齋藤興司、澤 寛、塩谷 寛、澁谷 徹、竹内 亮、中村喜久男、春山 豊、松井悦郎、三平忠宏、山岡龍介、山本一己

以上