

<p>PSB (Process Safety Beacon) 2020年12月号 の内容に対応</p>	<p>SCE・Net の 安全談話室(No.174) 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:松井 悦郎)</p>
---	---	---

化学反応による事故はどこでも起こりうる！

(PSB 翻訳担当:山本 一己)

司会: 本日の事故事例は、レストランにおける洗浄剤の不適切な混合による化学反応による 2 件の事故例です。化学工場、あるいは、その他の場所で類似の経験やご意見をお話ください。

金原: 国内にある、酸性洗浄剤ではトイレ洗浄剤がありますが、9.5%の塩酸とのことです。それに対して約 40%の酸といふかなりの高濃度です。国内では「まぜるな危険」と大きく書かれていますが、製品安全に対してシビアな米国ですと当然、そのあたりの記載はあったものと考えます。気がつかないのか、なれてしまって意識が薄いのかと思います。また、そのような高濃度の洗浄液を床に零したというのなら、すぐにふき取りそして大量の水で洗い流す必要があると思いますが、そのあたりの管理というか教育の不十分さにも問題があると思います。

松井: 今回の事故を起こした従業員は、洗浄液を取り扱う専門の教育を受けていない可能性があるでしょう。

木村: 金原さんが「教育の不十分さに問題がある」とご指摘されましたが、新人教育などで、洗浄液の混合の危険性は含まれて居るのでしょうか。

竹内: さすがに、ファミレスでどの様な教育がなされているかは存じませんが、今回の事例では、最初に洗浄剤を零した人とは別の人が掃除を始めたため、別の洗浄剤を混合してしまったと思われます。零した人が何を零したか掃除をする人に伝えなかったのが事故の大きな原因と考えられます。

金原: 洗浄剤としてはかなりの強酸であることから私が管理者なら、その洗浄剤を使う時にはエプロン、塩ビ手袋、保護面かゴーグルなどの保護具を身に付けるように指導します。また家庭で食器などの漂白剤を使う機会が多く、排水中に混合した時に塩素ガス発生危険性があるので、酸性洗浄剤を使用した後に廃棄する時、量が多い時には専用のポリタンクに入れる、量が少ない時にも流す時にはごく少量ずつ流し、そして大量の水で流しだすようにルール化すると考えます。家庭でも次亜塩素酸と酸性洗浄剤を同時に使用する可能性があるため、混合による危険性を良く教育する必要があると思われます。

松井: 今回の事例で、最初に零した人と後で掃除をした人がどのような教育を受けていたかは明確では無いようです。

三平: 金原さんが指摘されたように、高濃度の塩酸がそのまま使用されていることが問題だと思いました。しかも十分な化学の知識のないと思われる人が当たり前のように取り扱っています。日本では 1987 年と 1989 年に家庭で同様な洗剤の混合による死亡事故が起きて世を騒がせました。酸性洗剤と硫黄含有入浴剤との混合で発生する硫化水素による自殺行為もあり、その後洗浄剤中の薬剤の濃度や使用法について関係当局から厳しい行政指導がメーカーと販売店に行われ、現在は大きな問題はないと思われます。

飯濱: 三平さんの話に付け加えると、化学工場とファミレス/一般家庭は、分けて考えるべきでしょう。化学工場の従業員は日頃から使用している化学物質の危険性や安全対策を教育されていますし、法令上の資格を持っている従業員も多く居ます。しかし、一般家庭では、化学の知識は中学・高校の授業以外は無理の人が大部分だろうと思います。日本では、ホームセンターや薬局で購入できる洗浄用の薬品は規制されていると思います。米国では、州ごとに法律も異なるので各自が責任をもって使用する必要があるでしょう。

松井: 日本では濃塩酸の様な毒劇物の輸入・製造・販売には法規制がありますが、使用に対しては、特に法規制は無いと思います。

金原: 製品に対する安全責任の観点からは如何でしょうか。米国では厳しいと思われませんが。

竹内: 米国では製造物責任が厳しく問われますので、おそらくボトルには細かい注意書きが書かれていたと思われませんが、その注意書きを読んだか、理解できたかは疑問です。

牛山: 洗剤には家庭用と業務用の区別がありますね。今回の事例のようなレストランでは、特定の従業員が業務用の洗剤を使用していると思われれます。その意味では特定の従業員は安全教育を受けているのではないのでしょうか。但し、今回の 2 名が安全教育を受けていたかどうかは不明です。

三平: 牛山さんから業務用洗剤は家庭用と違うとの指摘がありましたが、業務用洗剤について思い出したことがあります。

す。昔出身会社のプロセス開発で、苛性ソーダを水溶液ではなく無水で使いたいというので、顆粒状のものを扱っている会社を訪れて情報収集をしました。そこは米国の会社からノーハウを入れてホテルや大手のチェーンレストランの厨房向けの洗浄剤を製造していました。顆粒の苛性ソーダの他に何種かの粉粒体の原料を混ぜ合わせていたようで、家庭用の液状のものとは違う形態のものでした。塩酸を使う酸性のものを扱っていたかなど詳しいことは忘れましたが、やはり業務用のは洗浄効果を上げるように内容が厳しくなっています。

松井 : レストランの様に食品の残渣が多量に発生し、排水に流される店舗では、残渣を処理するための処理設備を有し、定期的に高濃度の塩酸を使用している可能性はあります。この作業に係る従業員は、設備業者や薬品業者から適切な指示を受けているのが一般的でしょう。

竹内 : 今回の事故例は、レストランでの事故ですが、化学工場の立場からも何を学べるかが重要です。

松井 : 一般家庭でも、同様の事故は起こりうるので、その点でも重要でしょう。

飯濱 : 家庭用の洗剤では「混ぜるな」と表記されていますが、これで一般の人は十分なのか疑問です。

牛山 : ラベルはともかく、レストランが従業員に洗浄剤の危険性を教育しておくべきであったということでしょう。

竹内 : 台所用漂白剤に使用されている次亜塩素酸ナトリウムは、調理に使用される食酢の様な酸性物質と混合すると塩素を発生しますので、間違っで混ぜることが無いように注意が必要ですね。

牛山 : 台所では比較的マイルドな洗剤が使用されますが、トイレ用には割合高濃度の塩素系が有効です。気を付けなくてはならないのは、台所排水もトイレなどの排水も先は同じ排水管だということです。それぞれが気を付けて異なる洗剤を混ぜないようにしても、別な場所で同時に異なる洗剤を使用すると危険になる可能性があります。塩素系の洗剤を使用する場合は、他所で洗剤を使用していないことを確認すると同時に少し排水量を増やし十分希釈するなど注意することが大切ですね。

司会 : それでは、次の話題として「あなたにできること」へのご意見をお願い致します。新規プラント導入時、全ての反応危険性について確認することが必要ですが、混合の危険性も含まれます。

金原 : これは非常に大切ですが、チェックに抜けが出ることがあります。また、化学の経験の少ない技術者たちがプロセスを作成する時があり、考えが及ばないことがある。そこで前の会社では、防災チェックリストを作成し、その中に混合危険のチェック項目を入れておき、それを活用するようにしていました。活用を徹底するために、各工場にキーマン・サブキーマンを設定し、その人達に対してチェックリストを集合教育しました。そして、その人達が各工場で広く教育するようにしました。キーマン・サブキーマンは本社の環境部で管理し、人事異動があるときは新たに設定し、教育していました。また、新規プロセス開発時のみならず年に二度、春と秋の火災予防週間に全部署を対象にチェックを行うようにし、馴染みによる定着化を図りました。

竹内 : 化学を知らない人が化学工場のプロセスを設計することはあるのでしょうか。

金原 : 有ります。例えば、フィルムや糸の製造工程などです。ただ、これらの工程でも想定外の事は起こり得ます。蒸着機で水素が発生するとはだれも思いつかなかったことです。ところがそれがあったのです。るつぽに入れて加熱・蒸発したアルミが空気中の水分と接触して水素を発生するのです。蒸着機は高真空下で操作を行うので、僅かですが空気が漏洩してきます。その為に水分が補給され、水素源になるのです。したがって、水素発生を抑えることは不可能です。発生した水素を希釈して爆発下限以下に抑えるようにする方法しかありません。

竹内 : 私の居た会社では、建設プロジェクトを行う場合には FEL(Front End Loading)と言って事前に確認しなければならないことが沢山決まっています、PHA で混合の危険性を確認することもそのうちの一つでしたから必ず行っていました。OSHA PSM では PHA は5年以内に繰り返して実施することを求めています。それは運転員や保守要員のトレーニングとして重要です。

金原 : HAZOP でも、高度の経験者が参加しなければ有効ではないでしょう。

飯濱 : 現実のプロセス設計では、プロセス・ハザード分析は重要でしょう。ケミストだけでなく、電気・機械の専門家及び経験豊富な保守や運転の責任者の参加も重要です。多くの会社で分析のツールとして HAZOP を使っていますが、HAZOP は網羅的な分析ができる優れた手法ですが、対象のプロセスは基本的に妥当であるという暗黙の前提に基づいたものです。世の中には時々とんでもない事が起こるもので、HAZOP だけでは、カバーしきれない事態もあります。私の居た会社では What-If と HAZOP を組み合わせて、不測の事態を含む、広範囲な分析を行うよう規定されていました。

金原 : What-If のアプローチは、どの様な場合に有効でしょうか。

飯濱 : 既存のプロセスを改造して運転するような場合は、What-If の検証が有効でしょう。実際に役に立った事例としては、あるプロセスの冷却機能について分析をしていて、ベテランの課長さんが「設備トラブルも無いのに、冷却用工業用水が急激に減り始めて困ったことがあった」という発言をしてくださいました。その工場では工業用水を遠く離れた水源から長い地下配管で取水していたのですが、10年以上前のある夏に管内に貝が大量発生して流量が激減したそうです。このようなケースでは、HAZOP を表面的にやっているだけでは不具合事象の真の原因に到達できません。

金原 : 混合危険については、定常の運転条件範囲だけで調査するのですが、化学プロセスは様々な原因によって条件を逸脱することがあります。どこまで外れるのかを想定するのは難しいところではありますが、考えられる範囲で逸脱範囲を想定し、その条件でも混合危険がないかを確認しておく必要があります。例えば、通常の運転温度の範囲では起きない異常反応が、管理温度を少し外れた場合に起こることを経験しました。

竹内 : 今の話は非常に重要です。イタリアのセブソの事故では暴走反応によって製品とはかけ離れたダイオキシンの大量に放出されて被害が大きくなったと記憶しています。温度・圧力条件が変われば起こる反応は変わる可能性があり、ケミストに確認すべきでしょう。

金原 : 現実の解決策としては、実験によって確認することが重要でしょう。ケミストの経験や知識には限界があります。

春山 : 金原さんのご意見は大変重要かと思えます。化学物質のプロ集団でラボからパイロットスケールまでの研究開発現場でもたびたび痛い目に合っています。廃棄する化学物質は研究室によって異なりますが廃棄用の流し台から集合する廃棄用タンクや中間槽、連絡配管内等等量は少ないのですが事故は起きています。安全担当者はそうした混合危険について施設全体を見て各研究室への注意喚起が必要です。

松井 : 設備の保守管理で、洗浄手順を厳密に守り、洗浄剤が完全に取り除かれていることを、設備の再稼働前に確認する必要があるでしょう。

金原 : これは以前から何度も申し上げている例ですが、様々な化学反応を行った後の廃液を、一つのタンクを經由して個別の廃液貯槽に入れるプロセスで、タンクの構造上、前の廃液が少しずつ残り、それが積もり積もって異常反応を起こしたことがあります。廃液には未反応の物質、不純化反応でできた物質、溶媒など色々な物質が含まれます。タンクだけでなく、配管も含めて完全排除する対策を考えておく必要があります。実際に起きている例としては、廃液処理業者での事故があります。

竹内 : 廃液処理業者は、処理前に、廃液の確認をしていないのでしょうか。

松井 : 通常は、事前に廃液のサンプルを送って安全性・経済性などの確認をします。但し、製品と違って廃液は成分などの振れが大きいので注意が必要です。できれば、毎ロットごとに検査をして、想定範囲内であることを確認しておくのが賢明でしょう。

春山 : その通りですね。最近の廃棄物処理工場での火災事故については安全談話室 No.165 でも触れましたが、混触反応による事故は事前の確認が極めて重要です。特に現場での配管の配置やバルブの位置など注意深く指差し呼称し確認することも重要です。

竹内 : 今回の事例は化学反応についてですが、それ以外でも身近に化学品の危険性はあると思います。例えば自動車の不凍液です。不凍液は、通常、エチレングリコールですが、人体に有害です。現場などでは少量の液体を飲み物のボトルに入れて持ってくる人がいることがあります。これは誤飲する可能性があり、危険です。

牛山 : たしか、ジエチレングリコールを甘味料として飲料に添加した例がありましたね。

松井 : だいぶ前に、イタリアでジエチレングリコールを甘味不足のワインに添加して販売していた例がありました。ジエチレングリコールは発がん性なので、発覚後直ちに禁止されました。

山本 : 最近ですが、有名なコーヒー店で、業務用の洗剤による事故が起きています。店員が新型コロナ対策用の消毒液に、間違えて業務用の食洗器の洗剤の原液を入れて、使用したお客さんの手が薬傷したという事故がありました。業務用の洗剤は濃度が高いので注意しなければいけませんね。職場で使用する危険な化学物質を特定し、取扱いについてはしっかりと社員に教育する必要があると思います。

司会 : 今の山本さんの話はユーザーにして見れば想定外のことだったと思います。何か想定外の事象で読者の方に役立つお話があればお願いできますか。

牛山 : 予想外の反応という事例を2件話させて頂きます。第一は、原料の海上輸送中に海水が混入し触媒毒となった例です。第二は、購入した SBR 中に触媒として添加したカリウムの除去が不完全であったため、自社での反応が

起こらなかったという例です。原料管理において、規定されていない項目の管理はかなり難しい例です。

金原 : 原料を購入した際の類似の品質事故例として、船で混載されてきた原料に隣の船室の原料が混じった例があります。一方で、既存のタンクを設備費削減の為に仕切りで分割したことによって隣の分割槽から漏洩したこともあります。仕切り板を設置する際の溶接が不十分であったためです。

澁谷 : フッ素樹脂が高熱で分解されて、そのガスを吸うと「一過性の高熱を発生する(Polymer Fever)」ことは、フッ素樹脂関係者ではよく知られています。私の経験した事例としては、ポリマー設備増強のため一部機器更新を行うことになり、外した機器の据付架台・床など改造のため溶断したときの事です。勿論、床その他関連する箇所は十分に清掃して工業者に渡したつもりなのですが、夜中に熱が出たと後で聞きました。架台の隙間などにスケール掃除した後のフッ素樹脂粉末などが残っていて、ガス溶断の炎で分解して作業者が吸引してしまったのだと思います。外部の業者にフッ素樹脂の全てを説明してはいませんでしたし、架台の溶断に防毒マスクの着用が必要だとは思っていませんでした。知識と現場での作業を安全に遂行するギャップを実感しました。

司会 : 最後に、事故発生時の対応について伺いたいと思います。技術専門家にはどのようなことを尋ねると良いのでしょうか。

金原 : 原因究明や事前確認には大切なことです。発生した事故に対し事故報告書が提出されていたのですが、原因の説明が理解できなかったため、事故調査委員会の方に来ていただき、質疑応答したことがあります。インターロック解除や変更管理など伺いましたが、おかげで理解が進み、私たちにとって勉強になりました。その他では、アルミ蒸着層による水素発生トラブルの時には、かつて取引のあった軽金属会社の技術者を紹介してもらって訪ねたり、乾電池事故では電池工業会を訪ねたり、その他のトラブルでも公的専門機関を訪ねて教えを請いました。やはり餅屋は餅屋で、専門家の意見を聞くことによって多くの知識を得て、解決へのヒントをいただきました。いずれも忙しい中でも真摯に対応していただいたこともあり、今もってお世話になった方々には感謝しています。

牛山 : 事故調査委員会の方は、調査報告後にも、対応して頂くことは可能なのでしょうか。

金原 : この場合は可能でした。防災管理に関して良く説明して頂きました。純粋に防災技術に関する事項に絞り、要素技術については一切触れなかったのが良かったのではないかと思います。

竹内 : 米国では、CSBに話した内容を裁判の証拠としては使用できないというルールがありますので、事故について、日本よりは、オープンに話し易いでしょう。しかし、CSBの報告書ですらもFTA(Fault Tree Analysis)を行って見ると欠落している情報があることに気付くことがありますね。

司会 : 本日の話題はレストランでの化学反応の事故ということで、安全組織・教育などの状況が幾分把握し難い点があったのですが、参加者のご経験・ご意見をまとめることにより、化学工場などでも役に立つ議論が十分になされたと思います。活発な議論をありがとうございました、

キーワード: 洗浄剤、混合、化学反応、フィルム、水素、HAZOP、What-if、廃液、エチレングリコール、ジエチレングリコール、事故調査、FTA

【談話室メンバー】

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

以上