

<p>PSB (Process Safety Beacon) 2021年3月号 の内容に対応</p>	<p>SCE・Net の 安全談話室(No.177) 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:飯濱 慶)</p>
--	---	--

圧力開放装置のベントを危険源としてはならない

(PSB 翻訳担当: 澁谷 徹、飯濱 慶、竹内 亮)

司会 : まず初めに、今月号の事故事例について、事前に調査をして頂いた金原様からお話し頂きたいと思います。

金原 : 最終報告書を読みました。以下の反応を約 15m³のグラスライニング製の反応器で第1バッチの反応を行ったときに発生した事故です。(アリルアルコール+塩化シアヌル酸+触媒→シアヌル酸トリアリル+塩化水素+触媒)

事故の経過は、原料と触媒を同時に入れた為に急激に反応が進み、内圧が上昇して、安全装置などから噴き出したとのことです。どうして一挙に入れるようなバカな事をしたのだらうと報告書を読んでいると、事前に行った約 100 ㍓の反応器の実験で判断ミスをしていることが分かりました。最初のバッチと2バッチ目は発熱反応を恐れて温度制御しながらゆっくりやったのですが、何故かしら、3バッチ目では一挙に入れるようにして 10℃以下の温度を保ちながら反応を行いました。その結果スムーズに完結しました。それでこの手法が独り歩きして現場適用したようです。事故後の調査で分かったことですが、アリルアルコールは過剰に加えて反応するために、反応終了後、余ったアリルアルコールは蒸留して回収します。3バッチ目はそのリサイクルしたアリルアルコールを使い、しかもその中に不純化反応でできた反応阻害成分があり、それが反応を緩和させ、結果的に一挙に原料などを入れても低温で温度が保たれたとのことです。

竹内 : CSB の報告書の図面を見ますとラプチャーディスクの放出先が大気開放になっています。マンホールの隙間からの漏洩も問題ですが、この様な危険な物質の放出が予想されるラプチャーディスクの放出先は安全に封じ込める場所が必要だと思います。そもその設計に問題があります。しかし、この例では放出量が多すぎます。やはり、発熱量を考慮して原料を少しずつ加えるべきでしたが、固体原料の塩化シアヌル酸を徐々に投入することが設備的に準備できていなかったらしく、難しかったかも知れません。想像なのですが、ラボでまとめて投入してたまたま上手く行ったので、そのままスケールアップした設備で同じように大量に投入して暴走反応を招いてしまったのではないのでしょうか？

金原 : 委託生産に先立つ 2003 年の夏から秋にかけて、委託元と委託先の話し合いが行われており、その中でこの反応が大きな発熱を伴うので、冷却設備を強化する事と、原料の添加を調節して反応速度をコントロールする事については合意がたと報告書には書いてあります。しかも委託元が開発した 3 ㍓の実験装置で得た知見を基に作成した手順法も開示しています。本反応の留意点を文書に残さず口頭で確認した事と、初バッチに委託元が立会いしていなかったことでミスが発見できなかった事が原因かと思います。一方、上で説明した実験については、委託先の有機化学者によって 2003 年初頭に行われております。既に切れた特許を基に実験を行っていますが、防災面よりは品質確保ができるかとか、コストダウンの手法探索が主であったとのことです。委託先での社内のコミュニケーション不足によってポタンの掛け違いが生じたのかもしれない。

司会 : 金原様、竹内様、ありがとうございました。皆さん、今月の PSB 記事について、まず感想を伺いたいのですが？

澁谷 : 翻訳担当として感想を一言、危険性のあるプロセスを扱う化学品製造会社にも拘わらず、21世紀のアメリカに、これほど安全管理が杜撰な会社があるものかと、本当に驚きました。

山本 : 図の出典の CSB ビデオ“Reactive Hazard”を見ましたが、図1のマンホールからの漏れの原因は圧力でガスケットが破裂したためです。マンホールが 4 個のクランプで絞められていますが、設計ではもっとクランプが必要なはずで、正しくセットされていれば漏れなかったかもしれません。また、原料投入時の粉じんや蒸気から作業を守るため、マンホールの周囲には局所排気(局排)のフードも必要かと思いますが、この事例では付いていないようです。今回は放出する場所にだけ焦点を当てていますが、毒性の物質は放出後の処理についても考えないといけないと思いますね。いずれにしても、化学物質の毒性の危険認識が足りないと思います。

澁谷 : 合成反応について経験が無いのですが、固体原料(塩化シアヌル酸)を最初に水などにまとめて溶かしたうえで、

反応速度のコントロールはアリルアルコールの添加量で行うのか、触媒の添加量で行うのか、どのような方法が合理的ですか？ 事故事例の会社では、アリルアルコールの添加量でコントロールしていたようです。

金原 : 化学反応式によれば、塩化水素が生じますので、中和の為に苛性ソーダも添加しています。アリルアルコール+苛性ソーダ+触媒の中に塩化シアヌル酸を入れて行き、反応が進むと塩化水素が発生して、食塩が生成してきます。

澁谷 : そこでの反応速度コントロールはどのように？

金原 : 報告書によりますと、水溶性のアリルアルコールに苛性ソーダを徐々に加え、固体の塩化シアヌル酸を加え、添加速度でコントロールするとのことでした。

三平 : アリルアルコールが3モル付く構造なので、アリルアルコールを過剰にして反応させる必要があります。トリアリルシアヌレートは架橋用モノマーとして各種のビニルポリマーや合成ゴムの強度や耐熱性向上に使われる汎用材料で、調べてみると製法には多くの特許が出ていて、一般的な方法は確立されているはずですが。この事故はそれほど昔のことではなく、情報が十分あるはずなのに過去の製造方法を十分に調べないで製造をしたという印象を持ちました。委託する側も詳しく知らないし、請け負う側もしっかりと調査せずにいきなり150倍もスケールアップして製造していたことになりました。

最初から全部一緒に投入した経緯については金原さんのコメントで理解出来ましたが、スケールアップでの考察と安全対策をおろそかにしていたのだと思います。また委託元は受託した会社にほとんど丸投げで製造させていたように見えます。日本の委託製造ではこのようなことをしないのではないのでしょうか。

金原 : 報告書によりますと、両社の間には秘密保持契約や委託契約は文書で行われましたが、そこ止まりのようです。触媒の精製法や最初のバッチ前には委託元の最終の手順書をレビューすることになっていたようですが、実際にはやられなかったのかもしれませんが。両社の関心は、拡大する需要にどのように応えようかということであったと書いています。ところで、このような危険な物質を扱うのだから、事前に気密テストをしておくことが必要かと思えます。ベントの排出については、これほど大量に漏れた場合は、排出の向きがどうのこうのという以前の問題で、そもそも発生させないことが大切だと思います。とはいえ、設計段階での配慮としては、アリルアルコールが水溶性であることと塩化水素が副生し、反応液中に存在するアルカリと未反応状態のまま排出する可能性があるのも、水スクラバーを通して排出させるのが良いと思えます。

牛山 : 化学反応を請け負う会社であれば、暴走反応が起こった際にダンプする設備を持っていて当然なのですが、この事例の会社は持っていなかったようです。そういう意味で、化学反応を伴う製造を請け負うには設備と体制が不十分ですね。

金原 : この会社は、“特別に冷却装置を付けたのだから大丈夫”と思ったのかもしれませんがね。

飯濱 : 竹内さん、三平さんが指摘されたスケールアップの問題点は、CSB の報告書にも根本原因の一つとして「委託先の会社が最初の製造運転を開始する前に、実験結果をフル生産に移す際の包括的なプロセス設計ならびにハザード分析を実施しなかった」と書いてありますね。これ以外にも、委託先の会社では、化学反応の危険性について既知の文献等を調査していなかったとか、緊急時対応計画に不備があった等、プロセス安全管理の重要な活動が幾つか欠落または不足していたことがその報告書で明らかになっています。

司会 : それでは次に、緊急時のベント排出に関連して、トラブル対応等での経験をお話し頂ければと思います。

金原 : 私が入社して半年強の時、新プロセスのスタートアップ時に怖い経験をしました。スタート後、私は 20 メートルくらいの高さの塔の上にあるルッキンググラスでオーバーフロー開始を確認していました。落液が始まったのですが、その時にルッキンググラスの締め付けが悪く、隙間から硫酸が噴出しました。増し締めをしていた時に下部にあるブリーザーから塩化水素ガスが大量に噴出しました。噴き出し口の横にモンキータラップがあったので、降りることができず塩化水素ガスと硫酸の雨の中を右往左往しましたが、配管を伝って降りていきました。それ以来、ベントの拭き出し口と階段類の設置には注意を払うようになりました。

竹内 : 私の場合は、実害は無かったのですが、プラントを建設して PSSR(スタート前の安全審査)に参加した時のことです。機器保護のための安全弁の吹き出し口が人の通路に向いていました。たまたま人が通り掛かった時に安全弁が吹いたら危険だということで、直ぐに吹き出し口の方向を変えさせました。図面には吹き出し口の方向まで指定されていませんでした。経験豊富な工事業者なら吹き出し口を通路側にはしないだろうと思いますが、経験が浅いとこのような施工になってしまうという事例です。

春山 : 私の経験も竹内さんのお話の様な吹き出し口の位置による事故事例です。プラントスタートアップ中に反応器内圧力が調整遅れにより上昇し安全弁が作動、内容物が大気中に放出されたために起きた事故事例です。当該プラントは、事業所の末端に位置し特定通路と緑地帯があり境界線までは10m以上の距離がありました。しかし、放出された内容物蒸気が風に流され境界外の他社建物空気取り入れ口から建物内に入り建物内におられた方々の気分が悪くなり救急搬送されたという事故です。この教訓は当該プラント建設時には境界線外隣接地は空地で建屋は後から建設されたものでした。自プラントの安全弁大気放出の位置関係について周囲の建設物、プラントの新設や増強によりプロットプラン変更などを常に確認し、変更管理として迅速な対応検討の必要性を痛感いたしました。

金原 : 竹内さんのお話にも関連する内容で、排出ガスにもよりますが、私のところでは、水溶性であれば水を常時通したスクラバーかインターロック作動に合わせて通液させるアルカリスクラバーを通して高い所で大気放出するか、水素のように単に高いところで放出するかでした。いずれにしても「人の通らない所に排出する」ということを基本設計としていました。

三平 : PVCプラントではポリマーのFE対策のためにバッチ式反応を採用し、大型の反応器で大量生産をしています。バッチ式は器内に大量の反応液を抱えているために、反応の異常や停電による攪拌停止で起こる冷却能力激減で器内圧力が上昇して危険な状態になり、緊急の脱圧が必要になります。反応異常では攪拌が効いているので、モノマーの一部をガス化して未反応モノマーガス回収装置へ抜くことで収めることができますが、停電では稼働中の全ての反応器が停止するので、回収装置の規模では対応できません。私がオペレータの頃は反応器毎に設けた高所のベントからモノマーをガス化して放出し、器内を潜熱で冷却していました。放出弁を開き過ぎるとPVCスラリーも来て配管を閉塞させるので慎重にやっていました。ポリオレフィンや有機合成品プラントでは異常時の脱圧はフレアスタックへ送って放出ガスを燃焼させます。PVCプラントではモノマーを燃やすと塩素や各種の塩化物を放散させるのでフレアスタックはありませんでした。その後攪拌停止時にはポイズンを投入して反応を瞬時に止めるようになって、大気放出はなくなりました。

金原 : 攪拌を停止した状態でポイズンを投入しても混ざらないのではありませんか。非常用電源を準備する必要がありますがそうです。

三平 : 強力なポイズンを投入するので、きわめて短時間で反応を止められます。エア駆動のモーターを付けてゆっくり攪拌する程度でよいのです。

金原 : 攪拌装置にバックアップ装置を準備なさっていたという事ですね。

三平 : さらに反応器から回収装置へガスを抜き出すと、内部が減圧して反応液が沸騰して攪拌状態になり、そこにポイズンを投入する方法だけでもかなり混ざります。

山本 : CSB ビデオ”Reactive Hazard”で最初に出てくるのは有名なインドのポパールでの事故です。一説では3000人以上の方が亡くなったようです。操作上のミスにより、毒性のイソシアン酸メチル(MIC)がタンクの安全弁から放出しましたが、下流の安全装置(スクラバー、フレアスタック)が停止中で、世界史上最悪になった事故です。安全弁から放出したときの防護システムは常に機能させておく必要がありますね。(参考文献:“若い技術者のためのプロセス安全入門”、丸善出版、3、15節)

竹内 : 仮にスクラバーが稼働していたとしても、大量のMICが漏洩したので、間に合わなかったらしいです。

飯濱 : ポパールの事故についていろいろ調べたことがありますが、たまたま下流側の安全装置に問題があったという単純な出来事ではなく、ユニオンカーバイド・インド会社が不採算の工場を操業停止していて、あらゆるコストダウンのために冷却装置の冷媒もほとんど抜いたり、メンテナンスコストを大きく削減したりして、設備をコントロールしていない状態で放置していました。もはやプロセス安全活動のどの要素が足りなかったというレベルの問題ではなく、企業倫理の問題ですね。これをきっかけにプロセス安全の活動が世界的に活発になった訳です。

牛山 : CCPSが出来たのも、これがきっかけでしたね。

澁谷 : トラブルではないのですが、フッ素樹脂(PTFE)を重合するプロセスを担当していて、技術提供先から「ラプチャーディスク」、「ベント配管のサポート」、「ラプチャーの後ろのベント配管は極力短くしろ」、「ベント配管を曲げる場合には最大角度指定」等々の指示が多くあり、一方で他の設備を避けながらベント配管を配置する必要があり、随分と苦勞しました。「ラプチャーが吹いた時にベント配管が外れてしまい、配管サポートの周りを体操の鉄棒競技の大車輪のようにくりと回って、周辺機器を破損させた」のような話も知人から聞いたことがあるので、皆さんはベント配管設計について基準のようなものをご存知ありませんか？

- 金原 : ベント配管サイズについては、圧力損失を考慮して、設計していました。むしろ排ガスを安全に排出するためにどのように処理するか、または何の信号を利用して処理装置を動かすか、等に主に注意を払っていました。
- 竹内 : 問題は、想定していた量より多く排出した場合ですね。ガスが想定より圧倒的に大量に排出されたら、流速が音速になって、衝撃波が発生し、そこに配管のエルボがあったとしたらひとたまりもなく破壊されるかもしれません。既存の設備の場合は、最悪でもこの程度の排出量にするという制限があって、その範囲内になる様に反応プロセスを計画しなくてはなりません。
- 牛山 : 昔ラプチャーディスクを設計した時には、ラプチャーの背圧は持たせないようにするというのが基本で、昔は安全への配慮があまりなくて、ラプチャーの後には何も付けなかったです。最近では、ラプチャーの背後も危ないという理由でベント配管を付けるようになって、配管サイズはノズルのサイズと同じか、1サイズ大きくするようにしました。ラプチャーの基本的考え方は、一旦ラプチャーが吹いたらその設備は何日間か止めるというものです。極端に言うと、絶対にラプチャーが作動しない条件で運転する、というのが建前だったです。ですから、ラプチャーが吹く前に必ず安全弁が作動するという事で運転していたんですね。
- 竹内 : 安全弁を設計する時にどこまで考慮しているか、という事ですね。例えば、米国の T2 ラボ事故の場合には、冷却装置が働くはずだったのですが、運転開始したところ冷却装置が作動しないで暴走反応になってしまい、ラプチャーが吹いたんですが、十秒もしない内に反応器自体が破裂して大事故になりました。最悪の事態に何が起こるのかを検討せずにラプチャーを設計していたのだと思います。
- 牛山 : 液体の沸点以上で運転する反応器の場合、安全弁が作動する状態ではガスだけでなく液体も排出される訳です。従って、安全弁は二相流体を前提とした設計にする必要があるという事です。昔はガスだけ逃がせば良いという考え方だったのですが、最近ではそれでは不十分であり、安全弁のサイズが一回り大きくなっています。
- 澁谷 : 安全弁等の後ろのベント配管も適当に配置するのではダメで、安全面からも検討が必要だということですね。
- 飯濱 : ベント配管自体の設計も重要ですが、ラプチャーや安全弁から放出する物質によって、放出後の処理が異なりますね。水蒸気とか空気を放出するなら大きな問題は無いと思いますが、有害物の場合にはいきなり大気中や排水溝に排出する訳には行かず、必ず除外設備とか二次タンクに一旦受けて処理する必要があります。皆さんの居られた会社ではどのような決め事にしておられたのでしょうか？
- 竹内 : これからその方向に向かうべき課題だろうと思います。例えば1976年に起きたイタリア・セヴェソのダイオキシン汚染事故のように、もともと在った物質でもなく、中間体でもなく、作ろうとしていた製品でもない物質が暴走反応によって出来てしまい、大きな汚染事故になった訳ですね。自分達の製造プロセスで万が一暴走反応が起きた場合に、どのような物質が生成される可能性があるか、どのような影響が周囲に及ぶのか等を詳細に分析できている会社はまだ少ないのではないのでしょうか。
- 金原 : 過去に多くの事故もあり、現在では法も整備されてきているので、各社で安全対策は進んできていると思います。想定外の事態を考えるというのは実際にはなかなか難しいことで、自社の経験や同業他社の過去の事故とかを十分に考慮して検討することが大事です。先ほどのボパール事例にもあるとおり、特に安全装置が適正に作動するかを定期的にチェックするのは必要なことだと思います。
- 司会 : 今回の事故事例の一つの側面として委託加工がありますが、委託加工に伴う安全管理面での難しさという面では如何でしょうか？
- 牛山 : これはもともとアメリカのサイアナミドのプロセスですね。それをベースにして、委託元の GP ケミカル社が手順書等を作って、MFG ケミカルが受託製造したのですが、反応条件などの手順書は簡単なものだけで、実際は現場で確認しながら進めていたようです。ただ温度条件だけは決まっていたようで、冷却能力を上げる為に臨時的冷却装置を取り付けたようです。問題は温度コントロールを具体的にどうするかが明確に決まっていなかったようです。触媒を添加しなければ、たぶん温度が低い状態ではあまり反応は進まず、最初にシアヌル酸やアリルアルコールを添加しても、触媒を少しずつ添加していけば温度コントロールできたのではないかと思います。専門ではないので何とも言えません。
- 金原 : いずれにしても、発熱の条件などを実験段階で探索していた訳なので、スケールアップ生産でも忠実に守っていれば良かったですね。
- 牛山 : 実験設備では冷却設備は小さいもので済みますが、スケールアップする場合に備えて、反応速度をコントロールするためのデータをきちんと取っていなかったのではないかと、と思います。

- 金原 : 事故を起こした受託会社は従業員50人程度の規模ですが、Ph-D を持つ人が3人居て、開発に関わって高度な配慮もできたと考えますが。
- 牛山 : 本来委託製造を行う場合には、どちらの会社がプロセスに責任を持つかを明確に決めておく必要がありますね。委託元のGPケミカル社がきちんと製造条件を出して、手順書も作成した上で業務を委託し、委託先がそれら情報に基づいて製造していれば事故は避けられたはずですね。今回の事例の場合、責任体制がとても不明確だったということです。
- 三平 : 日本の場合ですと、普通は自社で行っている製造プロセスを外部の会社に委託すると思うので、今回の事例のケースは信じられないです。
- 牛山 : 委託元の会社は社員3名くらいで、恐らく特許切れの技術を集めてきて、外部委託で製品を生産するような会社という印象ですね。
- 竹内 : 我々は「委託元が大きい会社で、委託先が小規模の会社」というイメージを持ちがちですが、例えば委託先会社の方がある分野で専門性を持っている場合もありますので、委託元・委託先の線引きは難しいですね。
- 金原 : 私自身の経験としては、専門性のある会社に委託したこともありましたが、自分達の技術を委託先に渡すこともあって、様々なケースはあると思います。基本的には、当社の製品を、相手の会社が得意とする技術を用いて加工をしてもらうことが多かったです。一年に一度立ち入りし、文書確認を行っていましたが、あくまでもISO9000の目的でした。もう一つの事例では、一部初期の少量生産の段階で、子会社で生産してもらうことがありましたが、安全管理上の注意事項を含めたマニュアルを渡した上で契約を結び、発注元の技術者立会いの下で運転を開始していました。
- 塩谷 : 委託先の工場で溶剤に溶解している合成化学物質をドラム缶に充填する際、静電気着火した事故が在りました。原因は先月号の事例と同様で、テフロンチューブを使用し、ディップノズルは使わずに上からジャバジャバ注ぐという状態でした。合成については何バッチか立ち会ってレシピを固め、ある程度安定して合成できる手法は確立できたのですが、どのような方法でドラム充填を行うかは全くノーチェックでした。反応条件だけでなく、充填作業をはじめすべての化学物質のハンドリングの方法にも注意を払う必要があったと大いに反省しました。
- 山本 : 製造を外注する場合は、委託先は取扱う原料、中間物質、製品についての化学物質の知識が不十分な場合が多いのではないかと思います。取扱う化学物質の性質、毒性や反応危険性について良く説明して理解してもらうことと、委託先の製造設備を調査して、危険なところは指摘して、改善してもらうことも必要かと思えます。委託先で製造するときは、正常に安定して生産できるまで、委託元が立ち会うことも必要だと思えます。
- 金原 : 委託先という点では、今から15年位前に中国の委託先に査察に行ったことがあります。そこでは、遠心脱水機の上に跨いで乗り、丸太で無理やり回転を停止させるとか、5階建て架台の3階以上はガス漏れしていて危険だから行くなとか、排水口を見たらさまざまな色の排水が流れているとか、酷い状況でした。しかし、その5年後位に再度訪問したら、見違えるほど改善されていて驚きました。とは言え、最近でも報道を見ると中国で時々化学工場の大きな事故が起きており、中には安全管理が杜撰な会社があるかもしれないので、委託先の安全管理を十分見極めることが大切だと思います。
- :
- 司会 : 皆様、今日は貴重なご意見や経験談をありがとうございました。

キーワード: 圧力開放装置、ベント(ベント配管)、アリルアルコール、塩化シアヌル酸、発熱反応、暴走反応、反応速度、ラプチャーディスク、安全弁、下流の安全装置(スクラパー、フレアスタック、二次タンク)、スケールアップ、委託加工、責任体制

【談話室メンバー】

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