

<p>PSB (Process Safety Beacon) 2013年12月号 の内容に対応</p>	<p>SCE・Net の <b>安全談話室</b> (No.90) <a href="http://www.sce-net.jp/anzen.html">http://www.sce-net.jp/anzen.html</a></p>	<p>化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当: 牛山 啓)</p>
---	---	---

今月のテーマ: 強酸化剤の危険

(PSB 翻訳担当: 小林浩之、牛山 啓、小谷卓也(纏め))

司会: 今月のテーマは「強酸化剤の危険」ですが、この種の事故は PSB でも何度も取り上げられています。今回の事故についてご意見を頂けますか。

小谷: この事故は、2000年8月に Piketon, Ohioにある DOE の Portsmouth Gaseous Diffusion Plant で起ったもので、DOE の報告書\*では“防げた事故”としています。特に、現場が広々とした屋外で被害者も一般労務者(laborer)で化学プラントの従業員ではなかったことなど、今までの事故例とは少々違ってきますね。

注) \* US DOE, Type B Accident Investigation: Injury Resulting from Violent Exothermic Chemical Reaction At X-701B

竹内: 今回の事故は、米国エネルギー省(DOE)の環境改善の実験現場で起ったもので、地下水中のトリクロロエタン(TCE)を40%過マンガン酸ナトリウム注入で酸化分解し、その効果を見る実験でしたが、過剰な酸化剤をペール缶に集め、中和施設に移送する際に起った事故です。

澁谷: 文を読んだだけでは事故がどうして起ったのか良く分からないのですが、別々な容器があつて還元剤のペール缶に酸化剤を入れてしまったのかと思っていたのですが、どうでしょうか。

山岡: 前に運んだ還元剤がペール缶に残っていて、作業者はそのことを知らずに酸化剤を入れてしまったため、酸化・還元反応を起し、発熱して事故に至ったのでしょうか。

竹内: 酸化剤を入れた際は還元剤表面に保護膜ができて反応が進まなかったが、持ち上げて振動を与えたために、保護膜が破れ急激に反応して、噴出したものと考えられます。いわゆる遅延反応です。

長安: 酸化剤と還元剤は急激な反応を起しますから、少しずつ反応させて穏やかに進行させる必要があります。また、ちゃんと反応が終了したという確認も必要です。そのようなこともしないでやっているのもおかしな話と思いますね。

澁谷: 酸化剤と還元剤を扱う現場で、同じペール缶で両方を入れて使っていることが大きな問題です。本来は使用後ペール缶を洗っておくものでしょう。なぜそうしていないか分かりませんね。

竹内: この現場では当初は還元剤としてチオ硫酸ナトリウム(STS)を使用していたが、溶けにくいのでピロ亜硫酸ナトリウム(SMS)に変更したようです。STSは岩塩みたくて、SMSはグラニュー糖のようで溶けやすさに違いがあります。ペール缶に使い残しのチオ硫酸ナトリウムが残っていて、そこに過マンガン酸ナトリウム溶液を入れてしまったもののようです。

渡辺: この事故の前に全くヒヤリハットのようなことは起らなかったのでしょうか。

竹内: DOE の報告書によれば一月程前に2名の保守要員が過マンガン酸ナトリウム40%溶液の噴霧を浴びたことがあったようです。このため保守要員にも保護具の着用を義務付けたという記述があります。問題は決めたことを守っていなかったということです。元々、過マンガン酸ナトリウムの移動作業にはタイベックのつなぎを着るようになっていたのに、ジープンで作業をしていました。マネージメントの安全管理、作業員の安全意識、いずれもお粗末だったと言えます。

山岡： 酸化還元反応とか中和反応は化学の理論で知っていても、実際に作業するときは、混合すると反応熱を伴うことや新しい物質が生成するので、混ぜるとどういう現象が起こるか、何が危険かなどを事前に検討し、その結果を作業者に伝え、注意喚起させることが重要です。少なくとも作業時には保護メガネ、手袋をつけることを習慣にしていました。

司会： 遅延反応はあまり知られていませんがこれについてはいかがでしょうか。

竹内： Ogle & Morrison のレポート\*<sup>2</sup>には再現実験の後片付けの過程で遅延反応に遭遇したと記述されています。遅延反応については誰にも知見がなかった訳ですが、再現実験では危険な薬品の使用に備えて適切な保護具を着用しており、事故にならずに済んでいます。一方、報告された事故の現場では保護具は使用されていませんでした。

注) \*<sup>2</sup> R. A. Ogle and D. Morrison, Process Safety Progress 30 (2), pp. 148-153, June 2011

中村： 技術的なポイントの説明として、PSB の本文の最後に紹介されている事故の文献をネットでの調査より、キーワードと抄録を見ることが出来ます。キーワードは反応性化学物質の危険、混合禁忌物質、強酸化剤と物質移動阻害の4つです。物質移動阻害で遅延反応がおきます。物質移動阻害は、固形還元剤の過マンガン酸ナトリウム水溶液への溶解に関連します。尚、過マンガン酸ナトリウム水溶液は、還元剤と反応して、良く起る例は二酸化マンガンです。

齋藤： 有機合成を行う場合各種の酸化剤や還元剤および有機金属化合物を使用しますが、しばしば反応の遅延が起こります。グリニャール試薬による反応では最初粉末表面に酸化物によると思われる不活性の膜ができていますが、その加減で少し遅れて急激な反応が起こります。この種の有機合成の反応は反応開始時に非常に気を付けておかないといけません。

山岡： 遅延反応と言っているかどうか分かりませんが、相互に可溶性液体どうしても密度の差や低温などで溶け合うのが遅れたり、固体物質が溶媒に溶ける時間がかかって反応が遅い場合がありますが、反応熱により液温が上がって急激に反応が進むことがあり、やはり化学物質の反応には注意が必要です。

司会： 工場ではこのような禁忌物質を取り扱いますが、皆さんは似たようなご経験はありますか。

齋藤： ラネーNi は水に入っている状態では問題ありませんが、大気中に放置してしばらくしてから発火したことがあります。廃棄物の場合は特に注意する必要があります。

山岡： ナトリウムなどのアルカリ金属、有機金属化合物は水分だけでなく、空気中の水蒸気とも反応して、発火するので危険ですね。昔、大学で金属 Na を乾燥用に使っていて発火し怖い思いをしました。

長安： 私もずっと前に勤務した工場で、更に昔の話として経験者から聞いたことですが、金属ソーダを小容器に入れて出荷しており、使用先から返ってきた空容器を中味確認せずにうっかり水洗浄したところ、一瞬に天井まで火炎が上がったそうです。幸い怪我はなかったとのことですが。

渡辺： Li 触媒やツィーグラーナツタ触媒でも、良く火がついたことがありますね。

齋藤： 私のいた工場で聞いた話ですが、納入先で次亜塩素酸ソーダを間違えて塩酸の貯槽に入れて塩素を発生させる事故が昔は時々あったということです。

渡辺： 普段からしつけをすることが大切ですね。薬品を運ぶ時、缶は空を確認し、洗浄をすること、極力蓋をつけて運ぶなどパイロット設備でも徹底していました。

竹内： ラボでは薬品庫の扉に鍵をかけておくのですが、あるラボで上の段に酸、下の段にアルカリが置いてあり、

大きな地震の際には落下して混ざる危険があったので、保管場所を分けるようにしました。

牛山： 日本では消防法で危険物を第1類から第6類まで分類していますので、それに基づき、危険物の規制に関する省令で類ごとに同時保管や混載できるものを規定しています。たとえば1類の酸化性固体物質は6類の酸化性液体以外はすべて混合禁忌となっていて、この点は工場では徹底されています。

司会： PSB では良く上司やスーパーバイザーに聞きなさいという表現が出てきますが、今回はケミストやエンジニアに聞くようにという表現ができました。米国ではこういう方たちが現場にいるのでしょうか。

竹内： 私の知っている工場ではテクニカルアシスタントという人がいて、何か分からないことがあれば、その人に聞くことになっていました。

今回の現場は DOE が実験的にやっている現場ですので、作業者を雇ってきて、作業の指示を出していたと思います。官庁の指揮する現場でありながら、しっかり安全管理ができず、やるべきことをやらずに事故を起こしたのが問題ですね。

司会： MSDS で物質の危険情報を示すことになっていますが、それについてはどうでしょうか。

齋藤： 最近の MSDS は GHS に適合するよう標準化されつつあり、記載する項目が増え非常に厳しくなっています。

長安： MSDS は現場の人が理解することは勿論重要ですが、まず管理者が定期的に及びある物質を新規に取り入れる場合に MSDS 教育をすべきです。最近現場で MSDS はよく読むのでしょうか。

渡辺： 現場では職場安全会議などで定期的に教育しており、よく読むようになっています。

牛山： MSDS は最近でこそ、日本でも良く読まれそれに従った管理をするようになってきましたが、1980 年代くらいまではあまり使っていませんでした。米国ではすでに厳しく要求されていて、MSDS がないとハンドリングもしない状況でした。日本から送った薬品が米国の会社に届かないというクレームがあり、調べてみると MSDS が付いてないとの理由で税関で放置されていたことがありました。

長安： 現場からいえば MSDS の教育を受けていないものは取り扱わないで、まず教育を要求すべきですね。

澁谷： 日本でも、廃棄物処理の際 MSDS を渡してどのように処理する必要があると教育することが重要ですね。

山崎： シンボルマークはどのように使われていますか。

齋藤 日本においても最近では国連のシンボルマークも含めて GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) 対応の MSDS を使うことが浸透してきています。2003 年に国連が GHS システム文書を公表し、それを受けて日本でも JIS を制定しました。大きく変わったのは、定められた16項目について必ず記載せねばならず、空欄を作ってはいけないことです。MSDS は SDS と呼ぶようになりましたが、米国は頑として MSDS といっています。この(M)SDS には「2.危険有害性の要約」において、物理化学的危険性16項目、健康に関する有害性16項目、環境に関する有害性2項目をすべて記載する必要があります。特に貿易上では情報提供が厳しくなり、輸送に関する規制事項を記載する必要があります。これは製造したり、販売するところが出ることになりますが会社ごとの名前で作成されることになります。

小谷： ある米国の知人は、「米国で MSDS を SDS と皆が言うようになるにはかなりの年数が要るだろう」と言っています。何しろ未だにメートル法をなかなか受け入れない国ですから…

平木： これを作成するには多くの労力と資金が必要ですね。しかもわからない点を調べるだけでも時間がかかります。国などで共通に作成できないものかと思いますね。

小林： マニュアルや MSDS などの整備やその教育は極めて重要だとは思いますが、事故の再発防止という意味で

は、より本質的な防止対策を考えるべきです。事故の状況や要因がここではよくは把握できませんが。

1)たとえば、この作業自身は無くせないのか？少なくとも頻度は下げるなどの検討をする。

2)もし、この作業が定常的な非定常作業なら、専用のドラフトのような場所と設備を工夫できないか。

少なくとも、作業者を保護するような盾つきの容器を使うなどは考えるべきです。オープンなペール缶の使用はやめたらよい。

3)もし誤操作であれば、移送容器を色や形で識別するなどできます。

司会：一つの事故がいろいろな問題につながっていることが良く分かります。今日はいろいろご意見を頂き、どうもありがとうございました。

【キーワード】 強酸化剤、混合禁忌物質、遅延反応、MSDS(SDS)、シンボルマーク

【談話室メンバー】

井内謙輔、 牛山 啓、 加治久継、 小谷卓也、 小林浩之、 齋藤興司、 澁谷 徹、  
竹内 亮、 中村喜久男、 長安敏夫、 日置 敬、 平木一郎、 山岡龍介、 山崎 博、  
渡辺紘一

以 上