

<p>PSB (Process Safety Beacon) 2021年4月号 の内容に対応</p>	<p>SCE・Net の <b>安全談話室</b> (No.178) <a href="http://sce-net.jp/main/group/anzen/">http://sce-net.jp/main/group/anzen/</a></p>	<p>化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当: 今出善久)</p>
--	--	---

最近の窒素死亡事故は明確な注意喚起になっている

(PSB 翻訳担当: 塩谷 寛、竹内 亮)

- 司会 : 今月は窒素による死亡事件事例ですが、記事の内容についての感想をお聞かせください。
- 金原 : ネット情報を見ても、本年1月29日に発生した事故で、内容は本文の通りであって、原因究明中としか書いておりません。運転開始から間がないということですが、一つは窒素漏洩に対する警報システムがどのように設置されていたのかということと、多くの方が亡くなっているの、所謂ミイラ取りがミイラになった可能性があるの、異常時の対応への基準書類や教育がどのようにされていたかが疑問となるようです。
- 山岡 : 確かに原因究明中とはいえ疑問が多いです。多数の作業者がどのような場所(空間)でどのような作業をして窒素の漏洩とどう関わっていたのか、酸素濃度の測定や換気はなされていたのかなど、状況がわからないので何を教訓としたらよいかつかめません。我々が密閉空間で作業する時は、作業直前と作業中定期的に酸素濃度の測定、換気、他の設備からの流入を防ぐための仕切り板の挿入などの安全対策をしなければいけませんが、この工場ではどうだったのでしょうか。
- 山本 : Beacon の記述から判断すると、屋外にある液体窒素タンクから屋内のプロセス設備に液体窒素を供給していたようですね。屋内の液体窒素のホールド量と漏洩速度の想定により対策は異なると思いますが、考えられる多重の安全対策の一つとして、建屋内の作業場所に酸素濃度計を複数設置して、酸素濃度が少しでも低下したら警報を発して液体窒素の供給を自動の緊急遮断弁で止めるようなシステムが必要かと思います。
- 竹内 : この事故については調査中の様ですが、CSB のニュースが2月7日付で出されています。事故は Foundation Food Group の鶏肉加工のライン4で発生しました。このシステムは Messer 社により2020年の12月頃に設置されたばかりで、その前はアンモニアを利用した冷凍システムを用いていたようです。鶏肉のコンペアでトラブルが発生していて瞬間冷凍槽に液体窒素が誤って放出されたようだ、とのこと。尚、GCE のニュースによれば FFG は Messer 社に対して訴訟を起こしたとのこと。
- 三平 : 液体窒素の冷熱を使って鶏肉の極低温でのプロセス加工(冷凍操作)をやっていたようですが、気化した窒素は大気中に放出していたのでしょうか。想像するに食品加工工場ではイナートとしての窒素を大量に使うプロセスはないのではないかと思います。窒素であれば大量に放出しても特に支障はありません。このような極低温の冷熱の使用例として、日本では LNG の冷熱を使ってマグロなどの冷凍をしています。この事故についてプロセス設備の詳細はわかりませんが、日本では実施例のまねな特殊なプロセスではないかと思いました。
- 金原 : 冷却手法という意味で、事例を探してみましたが、1992年に北海道で低温実験室の冷凍機が故障したというので、温度を下げようとして液体窒素を床にばらまいた結果、窒息して2名が死亡したという事故が発生しています。実験室ということから何らかの形で科学に携わった方と考えますが、温度を極端に下げる目的に頭が行ってしまいその危険性まで考えなかったようです。
- 塩谷 : 竹内さんからの資料によると液体窒素から蒸発した窒素は全量か一部かはわかりませんが、回収して後工程で使っているようです。
- 三平 : そうだとすると密閉状態で使っているところもあるのかもしれませんが。気化した窒素は極低温なので、前工程で予冷に使える他に、食品の酸化防止の効果も期待できます。人が直接介在しない完全な密閉式の自動搬送が必要だと思います。
- 塩谷 : 回収しているので完全な開放系というよりは密閉系もあったと想像できますね。
- 金原 : 昨今は、研究開発や半導体の開発、畜産関係、調理で液体窒素の需要が高まったことと、PSA<sup>(※)</sup>と冷却装置を組み合わせることによる小型液体窒素発生器ができて汎用化されています。したがって液体窒素が身近な存在になってきており、それだけに窒素の漏洩に対する警報システムや取り扱いに関する基準化、教育が大切になってきています。(※)PSA: Pressure Swing Adsorption. 分子篩炭を用い、酸素と窒素の吸着速度の差によって分離する装置。分子の小さい酸素が吸着されて、純度の高い窒素を得る。

- 司会 : 工場での液体窒素や窒素ガスの使われ方や管理についての事例がありましたらお願いします。
- 三平 : 私が関わった化学プラントでは窒素をガスで受け入れ、目的によってそのまま使うか、圧縮・貯留して使っていました。定修時にスケジュールの関係で一回だけ可搬式の液体窒素エバポレーターを設置して使用しました。酸素会社支給の屋外型のもので、ローリーで受け入れた液体窒素を気化させて使いましたが、装置のコントロールがしっかりしていて特に問題はありませんでした。
- 金原 : 液体窒素を工場内で使っているという意味では、通常はガスで受け入れているのですが、バックアップとして液体窒素を使っていました。
- 今出 : 私のいた工場では窒素を液体で受け入れ蒸発させてガスとして使用していましたが、PSA を使用するようになり、液体窒素ラインは主にバックアップとして使うようになりました。
- 金原 : コンビナートでは窒素を製造しているからパイプラインで供給されているのですが、トラブルがあった場合などのバックアップになります。
- 飯濱 : 今出さんと同じ事業所の別工場で働いていましたが、液体窒素を主にガスとして使っていました。実際は液体窒素を蒸発器で気化させてガスで使う一方、一部を液体のまま低温を利用して合成ゴムの整形後のバリを取るために使っていました。酸欠の問題は会社の安全管理規程があり工場建設当時から部屋には酸素濃度計の設置、使用場所はシャッターを開け外気に逃げていくようにするような対策をしていました。窒素は非常に便利な媒体ですが、一方で窒息の危険性があることは毎年従業員に教育していました。
- 三平 : PVC の製造ではバッチ式の反応器を使い、製品の品質問題から 1 バッチ終わると開放して内部をクリーニングしていました。汎用樹脂で反応器が大きく、器内に短時間で足場を組んで、器壁のポリマーをそぎ落とすのです。次のバッチでは先ず器内を真空掛けして空気を極力追い出し、窒素を吹き込みながら VC モノマーの分散媒となる水を仕込むようにしていました。残存酸素は重合に悪影響を与えるからです。協力会社員による器内作業の安全対策として弁(窒素、VCM)の閉止や攪拌機スイッチ切での鎖錠を行い、キーを作業リーダーに持たせていました。その後高圧水洗浄による器壁ポリマーの剥離法の採用で器内作業を無くし、さらに長年に渡る研究により器壁での重合防止技術が確立され、現在は定修などで点検以外に器内に入ることはなくなりました。
- 金原 : 昨今は、化学製品の高付加価値化が進み、設備の小型化および環境面でも無塵、無菌が必要となり、従来のようなストリップではなく室内に設備が設置されるケースが増えています。防災上あるいは品質維持の為に窒素が使われることが多く、漏洩に対する配慮が必要です。室内はもとより、出入り口上部に酸素濃度が低下した場合に警報が鳴るようにしてあります。設備面ではフランジレスによる接続部極小化なども行っていました。
- 司会 : 今回のような窒素による酸欠などの事故に関連してご経験や知見をお話し頂ければと思います。
- 金原 : 子会社で酸欠による死亡災害が発生したことがあります。可燃性有機溶媒と結晶を分離するための遠心分離機で発生しました。内径が約1mの分離機のハンドホールに頭を突っ込むようにしてぐったりとして倒れており、直ちに救助して病院に搬送し治療にあたりましたが、残念な結果となりました。分離終了後に定例的に行っている分離機内のバスケットに付着したケーキを掻き取る作業を行っているときに窒素を吸ったものです。原因はバルブの操作ミスで、分離機に直結している窒素配管のバルブは閉めてあったのですが、濾液ラインのサイフォンブレーカーなどに繋がる窒素配管のバルブが閉め忘れていたのです。この運転は、事故まで 20 年以上されており、被災者も酸欠主任者の資格を保有していました。マニュアル整備と重要バルブのキーロックをすること、また酸素濃度チェックを行うと共に、この作業を行う時にはエアラインマスクを装着するように致しました。
- 春山 : 私が入社 2 年目に経験した酸欠ヒヤリの例を紹介します。場所は排水処理系油水分離槽です。プラントの定期修理が終了し検査担当として槽内最終確認すべく朝一で入槽することになっていました。入槽前酸素濃度確認のため立ち合い者が事前に酸素計センサーを長い棒の先に取り付け、入口付近から槽内の奥まで酸素測定を実施し、OK の記録が入口の記録用紙に記載してありましたのでエアラインマスク無しで入槽しようとしたしました。その直前で再度立ち合い者が念のために酸素濃度を測定したところ酸素濃度の低下がみられ入槽を中止し周囲点検を実施しました。この排水系油水分離槽は様々な系の小口径配管が集合管に接続されており、その小口径配管の縁切りバルブの一つに閉止板が抜けており、バルブからスタートアップ準備のためのパージ用窒素がリークし槽内に漏れこんでいたことが判明しました。立ち合い者の最終確認の機転はスタートアップ準備と入槽が重なっていることに気を遣っての念には念を入れてのチェックが活きた身につまされる事例です。
- 山岡 : 経験ではありませんが、高圧ガス保安協会の資料より事故事例を2件紹介します。1つ目は、2013 年 7 月、LNG

運搬船で発生した窒素漏洩による死亡事故の事例です。タンクローリーから船に供給している液体窒素でLNG船内の配管を冷却中に、開いていた配管の安全弁から窒素が漏洩し、ドームハウス内に充満して作業員1人が死亡した事故です。原因の分類で「ヒューマンファクター」と表示されていますので、作業前の安全弁の開/閉の確認を怠ったと思われます。2つ目は、1990年に発生した死亡事故で、研究室で液体窒素タンクから配管でデュワー瓶に液体窒素を充填作業中、研究者が現場を離れ、用件を済ませて研究室に入ったところ窒息死した事例で、現場を離れている間にデュワー瓶からオーバーフローした液体窒素が気化して研究室に充満していたことによるものです。この事例もやってはいけないヒューマンエラーですね。

木村 : 関連する事例で昨年5月にある事業所の認定の予定があってウェブで審査をしたのですが、その直前に事故が起き、協会の社員が酸欠によって死亡されました。PPタンクの上部マンホールを開放後、被災者は窒素パーズされていた入槽許可の出ていないタンク(数日後に入槽予定)に縄梯子で入槽して倒れたようです。

竹内 : 人から聞いた話ですが、関西の人がタンク内に入って、ホースステーションからの空気で清掃をしていました。タンクの外では新人のおそらく関東の人がバルブの調整をしていたようです。タンク内の人が空気の勢いが強すぎるので、「ちいそうして」と言ったが、タンクの外にいた人には「ちっそにして」と聞こえたため、ホースコネクタを差替えて窒素を供給してしまいタンク内の人が被災したそうです。一命は取り留めたが、その工場では空気と窒素のホースコネクタを違う形の物に変えたとのことでした。

司会 : 品質管理や研究室などでも窒素ガスや液体窒素を使用されているところも多いかと思いますが、工場との違いなどどのような管理をされているのでしょうか？

金原 : ポンペを使用するのですが、ポンペ置き場は①風通しの良い所、②直射日光があたらないこと、③転倒防止の為にチェーン掛け、が基本であるように思います。あと液体窒素を寒剤として使う場合は、保護具として、軍手では液体が染み込んで液体が滞留するので危険であり、皮手袋の使用が望ましいと考えます。

竹内 : ポンペは直射日光にあたらないこと、という件について、ラボ工事の時の経験があります。普通は陽があたらないのですが、たまたま西陽が差すような場所にポンペを置くように計画していたことがありました。工事現場を確認中にこれに気付き、日よけを追加設置したことがありました。

山本 : 私が関係する会社の研究棟の設備室に窒素ポンペが置いてあって、室内の酸素濃度が低下すると入口上部の警報ランプが点滅するようにしてありました。一度、警報を発したことがありましたが、酸素濃度計の誤作動でした。酸素濃度計は定期的に点検と校正が必要です。

竹内 : 酸素濃度計を部屋内に取付けるとき、業者に指示しておかないと何処に付けて良いかのかわからず、付けやすいところ、窒素源のないところに付けてしまうことがあります。設計時にちゃんと検討して決めておく必要がありますね。

金原 : 窒素は空気と比重があまり変わらないので、拡散も少ないので設置場所は大事ですね。

竹内 : 実際、ラボでの工事で設置場所を変えてもらったことがあります。

飯濱 : 酸素濃度が19.5%や18%に下がったときに正しく警報がでるかどうかを校正ガスを使って定期的に点検しておくことが必要です。点検頻度が1年に1度では少ないように思われます。私が勤務していた工場では検定された酸素ガスで週に1度点検していました。表示や警報が正しく作動することを確認してから運転をはじめないようにしていました。

牛山 : OSHA(アメリカ合衆国、労働安全衛生局)の基準では酸素の最低濃度は19.5%となっています。19%以下になると健康に影響が出るからなのでしょうね。

飯濱 : そうですね。私のいた会社では基本はOSHAと同じ管理基準値でした。19.5%で軽警報、日本の基準の18%で重警報が出るという2段階の警報計を使用していました。また、点検は現場のオペレーターに輪番で全員に行わせていました。そのこと自体が、彼らの身を守るための重要な知識や経験になります。

金原 : 毎週点検することは素晴らしいことですが、事業所のどの部分でされているのでしょうか。

飯濱 : 事業所内の合成ゴムの工場で行っていました。会社として全世界共通の安全基準があると同時に、各工場ではプロセスや設備特有の危険源があるので、それに適した点検、記録、作業標準書、教育などの安全管理規定を作る事が各工場に義務付けられています。

金原 : ネット情報で千葉大学理学部低温実験室の「液体窒素利用の手引き」を拝見しました。良く纏まっています。その中に、「エレベーターでの容器運搬」について、というのがあります。階段を使うことが基本ですが、落下による危

険性もあるのでエレベーター使用は止むなし、としてあります。同乗厳禁であり、容器だけを乗せて出発させ、目的階でもう一人の人が受け取ることになっています。また、途中から乗り込むことがないように、容器の前に「乗り込み禁止」の看板を立てることになっています。

司会 : その他関連する話題があればお願いいたします。

金原 : 液体窒素の事故事例と注意事項の中に、液体窒素を入れた容器を放置しておく、空気中の酸素が凝縮して、酸素濃度の高い液体がとなり、これに可燃性物質があれば、反応により爆発の可能性が出てくると、あります。実際例として、1991年にベンゼンを含んだファインセラミック製造用原料を、液体窒素で凍結して搬送していたところ、激しい爆発が起きたとのこと。液体窒素中の酸素とベンゼンが接触したことが原因とされています。

塩谷 : 最近、地下駐車場に設置された二酸化炭素消火設備の点検作業中に誤って、二酸化炭素を放出させ、酸欠にて2名が死亡する事故が報道されました。過去にも類似の災害が発生しているようです。二酸化炭素消火設備は化学業界でもクリーンルームや電気室等に設置されるケースが増えてきました。この点検作業はリスクの高い作業に分類して慎重に実施すべきです。誤操作による二酸化炭素の放出を防ぐために、二酸化炭素の元弁は確実に閉止する必要があると思います。

竹内 : 私も二酸化炭素消火設備で点検作業中の事故が相次いで発生していることが気になっていました。2020年12月に名古屋市のホテルの機械式立体駐車場でCO<sub>2</sub>が放出されて1名が死亡、10名が負傷しています。2021年1月には東京都港区のビルの地下駐車場で2名が死亡しています。おそらく誤操作などでCO<sub>2</sub>が大量放出されて酸欠になったものと思われますが、私は点検作業といえども大量放出の可能性を考慮して保護具を準備した上で作業が必要だと思えます。

飯濱 : 30年前までは電気設備等向けの消火設備の消火剤としてハロン系を使っていましたが、ハロンの使用禁止で使えなくなり、泡消火設備になりました。その後、泡消火剤の主原料であるPFOS(Per Fluoro Octane Sulfonic Acid, パーフルオロオクタンスルホン酸)が2010年に化審法の特化物に指定され使えなくなり、今は二酸化炭素になっています。

竹内 : 今回は窒素が主な話題ですが、二酸化炭素のように、それ自体はたいした毒性はないけれども、重いガスがあって窒息の原因になることがあります。SDSの液体だけ気にしていて毒性が低いから大丈夫なつもりで扱っていたけれども実はある程度の蒸気圧があって、低いところに溜まってしまい、そこに顔を近づけて気絶したと言う話を聞いたことがあります。

金原 : 最近は「分子料理法」という調理法をレストランなどで見かけます。様々な形で冷却することによって今までと違った料理ができるというものです。ただし、窒素に対する取り扱いが理解不十分なために、ともに海外の話ですが、急蒸発による爆発によって両腕を失った料理人や、液体窒素のカクテルを飲んだ人が胃に穴が開き、胃を切除した事故も発生しています。極端な例かもしれませんが、今回のBeaconの図2に記載されている通り、液体窒素は危険な物質であるということをよく認識させる必要があります。

山本 : 種々の化学物質が化学プロセス以外の食品分野、学術研究分野、レストランや一般家庭(洗浄剤として)などに利用されますが、基本はSDSやメーカー、業界から化学物質の危険性や取り扱いの情報を入手して、使用者が理解して注意と対策をすることが重要ですね。日本では安衛法の「酸素欠乏症等防止規則」が参考になります。厚生労働省の「職場のあんぜんサイト」にも、注意が必要な液体窒素の事故事例が記載されています。

司会 : 本日は主に窒素に関する危険性や取扱いについての多くの事例や知見をご紹介いただきました。利用機会の多い窒素に対する安全管理の重要性を再認識いたしました。ありがとうございました。

キーワード: 窒素ガス、液体窒素、PSA、酸欠、酸素濃度計、酸素濃度、OSHA、二酸化炭素消火設備、SDS、酸素欠乏症等防止規則

#### 【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

以上