

PSB (Process Safety Beacon) 2023年5月号 の内容に対応	SCE・Net の 安全談話室 (No. 203) http://sce-net.jp/main/group/anzen/	化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当：木村雄二)
--	--	--

間違った物質＋間違ったタンク＝トラブル

(PSB 翻訳担当：松井悦郎)

司会： 今月号は、カンザス州アチソンにある MGPI Processing, Inc. (MGPI) の施設において、誤って硫酸を危険な相互作用の可能性のある物質に混入させてしまった事例です。KHK の視聴覚資料の整備委員会にて、CSB の許諾を受けて、日本語字幕および日本語ナレーションを作成した動画がありますのでご参照ください。

日本語字幕：https://youtu.be/BWGHQ_9mVYE

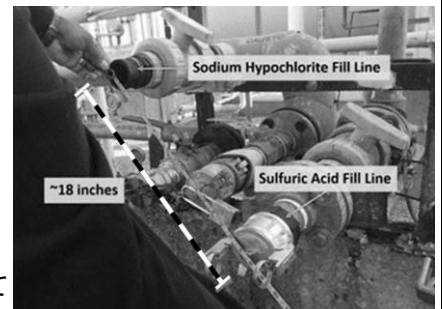
日本語ナレーション：<https://www.youtube.com/watch?v=xoUqbTvOznc>

この事故は、硫酸供給会社から MGPI 施設のタンクファームへの硫酸の定期的な化学配送中に発生しました。トラック運転手は、次亜塩素酸ナトリウム(漂白剤)のタンクへの接続口に配送用ホースを誤って取り付けてしまったため、塩素やその他の化合物を含む雲が発生しています。これに関して、本文の参考文献も紹介されていますが、まず、それらを含めて補足説明をお願いいたします。

竹内： この事故は CSB ビデオでも紹介されています。それによると、事故は MGPI の小麦でんぷんの工場で発生しました。プラントのオペレータは硫酸ラインの施錠を外してトラックの運転手に接続先を伝えたと言っているのに、運転手は聞いていないと言っており、オペレータは運転手がホースを接続する前に現場を離れていました。18 インチしか離れていないところにあった次亜塩素酸の接続口も同じ形状で、施錠されておらず、運転手はそちらに硫酸ホースを接続してしまいました。次亜塩素酸ナトリウムタンクに硫酸が供給されて塩素ガスが大量に発生し、運転手では手に負えない状況になりました。制御室にいたオペレータ達にも塩素ガスが迫り、彼らはレスピレータを使用して対応しようとしたのですが、レスピレータの入っているロッカーに鍵が掛かっていて開けられず、避難せざるを得ませんでした。なお、2014 年からこの 2016 年の事故までに、類似の事故が 8 件も発生していることが報告されています。 <https://www.csb.gov/videos/mgpi-processing-inc-toxic-chemical-release/>

司会： おかげで理解が深まりました。今月号の事故について皆様からご感想や意見をお聞かせください。

金原： 添付にある事故報告書を読みました。CSB(米国化学安全委員会)の調査によると、一つは右図にある通り、次亜塩素酸と硫酸の受入れ口の間が 18 インチ(約 45cm)しか開いていなかったこと、そして硫酸の受入れ口にあるダストキャップに鍵があるのですが、それをオペレータが外してしまったこと(Beacon 図1の丸枠内にある)で、容易にダストキャップを外すことができ、誤って硫酸のホースを繋げたとのことです。Beacon の図1および右図を見るとお分かりの通り、次亜塩素酸ナトリウムはダストキャップもついておらず、そちらからも受入れ可能な状態になっていました。今回はオペレータが鍵を外した段階で運転手に作業を任せ中央操作室に戻ってしまい、運転手がダストキャップを外すことになったのです。なお、次亜塩素酸ナトリウムのダストキャップは、1つのレバーにストッピングがなかったため、ロックできなかったのですが、なぜストッピングがなかったのかは追究できなかったようです。Beacon の図1の無水酢酸受入配管のストッピングもなかったとのことであり、この辺は杜撰な管理であったと考えます。 https://www.csb.gov/assets/1/20 mgpi_case_study.pdf (csb.gov)



頼： 被害が拡大した原因は、異常事態発生後ガスの拡散が早く、運転手も計器室のオペレータも、次亜塩素酸ナトリウムタンクへの硫酸の供給を止める事が出来ず、逃げざるを得なかった所にあると思います。約 50 分後にレスキュー隊員がバルブを閉めた様ですが、有害物質を取り扱うプラントでは“混合防止”と“誤って混合した場合の対応方法”の両方の教育が重要であることを示した事例だと思えます。今月号は“混合防止”に焦点を絞って議論されていると思いますが“誤って混合した場合の対応方法”も議論が必要だと思います。

金原： 配管識別における表示についても、ラベルが遠く離れていたり、運転手から見て逆方向で読めなかったり、挙句の果てには硫酸ラインにかすれた文字で「塩酸」と書いてあるなどの問題点も指摘されています。ただ何といても2つの問題があり、一つはオペレータがホースの接続が正しいか確認しなかったこと、もう一つはオペレータが

受入れバルブを操作し、ラインの最終確認をするという手順を守らなかったことと考えます。

司会 : 手作業による薬液の移送(化学物質の定期的な配送)中に発生する事故あるいは事故になりそうになった経験や事例についてご存知の方はお話をお聞かせください。

頼 : 被害の大きな事例の経験としては①充填中のホースから有害物の漏洩事故②ホース誤接続に伴う異常反応事故③輸送中の交通事故に伴う危険物の漏洩事故等がありました。

①充填中のホースからの漏洩では、客先で液体アンモニアをローリーから充填中にホースが破断し大量の液体アンモニアを大気に放出させてしまった事例があります。ローリーの接続口に緊急遮断弁を付けていましたが運転手が風下にいて近付けませんでした。対策として緊急遮断弁を遠隔操作で遮断できる様にしました。今回の事例でも参考になると思います。②のホースの誤接続では、ローリーからの受入れだけでなく、多目的プラント(医薬や農薬の原体製造等の有機ファインプラント)で原料・助剤をホースで反応器や分離器に仕込む際に間違った原料・助剤を入れない様に非常に気を使いました(同じ反応器・分離機に対し製品毎に異なる原料、溶剤、助剤仕込みの組み合わせがある為)。間違った助剤を入れて暴走反応を起こした事例を経験して居ります。誤接続防止対策として目的製品毎にホースのサイズ・色を変え又嵌合部の形状を変える(キー溝付きジョイント)等の工夫をしておりました。又ホースの寿命管理にも大変気を使い専用のホース格納棚に個別に使用期限を書いて管理しておりました。③の輸送中の交通事故等に伴う、有害物質の漏洩に際しては消防等の行政機関が対応する事になりますが(運転手がイエローカードに従い助言する)、日常的にその物質を取り扱っているスタッフ・運転員の様にその危険物の取扱には慣れていない為、被害の拡大を抑えるのに苦労しました。工場のスタッフと現地の指揮官とのホットラインが上手く繋がった時には、被害拡大防止が比較的上手くいきました。工場外での危険物漏洩事故に関する事業者の関与の在り方が未だ不明確だと思います。

牛山 : 化学物質の受け入れの際、装入タンクを間違え事故となった事例が Beacon の 2009 年 3 月号、2012 年 4 月号で報告されています。前者は水硫化ソーダを硫酸第Ⅱ鉄と間違え、後者は硝酸ニッケル+リン酸溶液を亜硝酸ナトリウム溶液と間違えて、いずれも混合禁忌物質タンクに誤装入し有毒ガスを発生させた事例ですが、共に受け入れの担当者の確認が杜撰で、装入を輸送業者任せにするなど管理上の問題がありました。米国ではこのように輸送業者にタンク受け入れを任せるのが通常かもしれませんが、それであれば間違っても混合禁忌物質が入らないような専用受け入れ口の取り付けなど設備上の対策が必須であると思われれます。

金原 : 化学会社の場合には酸とアルカリの受け入れ口を各々専用の受け入れ形態とするあるいは相互の距離を離すなどの対策をとることが当たり前ですが、かつて社内(繊維工場)の相互査察を行った時に酸とアルカリが近い距離で、しかも同じ型のフランジで受けて入れていることを発見しました。また、同じことが別の工場の動力課でも行われていることがあったので本当に驚きました。我々の常識が世間の非常識になっていることを痛切に感じました。今回のようなことが意外とあり得ると思われるので、しっかりと徹底することが必要であると考えます。

木村 : 厚生労働省の労働災害事例にも「タンクローリーの硝酸をトリエタノールアミン(TEA)のタンクに誤って注入、タンクが破裂」なる事故(https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/SAI_DET.aspx?joho_no=000789)が紹介されています。原因としては、以下の項目が指摘されています。

1. TEA タンク注入口に誤って硝酸のホースを接続し、TEA タンク内に硝酸を注入したことについて、
 - イ 特定化学物質等作業主任者が、硝酸の受入れ作業に立ち会わず、直接の作業指揮をしていなかったこと。
 - ロ 工場側受け入れ担当者の薬品受入れ時の業務は、納品伝票の確認、電磁弁の確認、タンク内薬品の残量確認であり、ホースの注入口の接続の確認については、搬入業者に任せていたこと。
 - ハ 硝酸搬入業者のタンクローリー運転手は、当該工場に来るのが初めてであり、また、誤った注入口を教えられていたこと。
 - ニ 4カ所の薬品注入口について、いずれも形状が同じであり、区別がつかないこと。また、薬品名の表示は、小さく消えかけており、不明であったこと。搬入の時間が夕刻で暗かったにもかかわらず、照明設備がなかったこと。
 - ホ 混合により激しい中和反応を起こす酸とアルカリの注入口を並べて設置していたこと。

また、誤ったホースの接続が事故を引き起こしたのは、TEA タンクの電磁弁は開けていなかったが、TEA タンク配管の清掃作業により、バイパス配管の手動バルブを開けたままとなっており、先の誤った注入作業により相当量の硝酸が TEA タンクに混入し、TEA タンク(直径 50cm、高さ 90cm、ステンレス製円筒形)が破裂したものです。

2. TEA タンクのバイパス配管の手動バルブが開けられていたことについて、

イ 手動バルブを開けた作業者と、薬品受け入れ担当者との連携が図られていなかったこと。

ロ 薬品注入口からは、手動バルブの開閉状況を確認できる状況となっていなかったこと。

そして、対策として、下記が記述されています。

(1) 特定化学物質等作業主任者に、硝酸の受入れ作業に立ち合わせ、直接作業指揮をさせること。

(2) 工場側受入れ担当者および硝酸等搬入業者のタンクローリー運転手に対して、薬品の性状、危険性、取扱い上の注意、安全作業方法、緊急時の措置等について、十分な安全衛生教育を実施すること。

(3) 誤った注入を避けるために、

イ 薬品ごとにフランジの形状を変え、かつ、注入口に薬品名を明確に表示すること。

ロ 注入口付近に照明を取り付け、夜間でも表示が確認できるようにすること。

ハ 混入すると急激な反応を起こす酸とアルカリ等の注入口は、近接した位置に設置しないこと。

ニ 手動バルブを開けているときは、表示札等により表示すること。

(4) 誤った注入が行われた場合の対処方法について具体的に定め、当該訓練を実施すること。

上田 : 国内の類似事故として、「誤接続」に関する高圧ガスの事故事例を共有します。

https://www.khk.or.jp/Portals/0/khk/hpg/accident/2022/12_2021-425.pdf

2021年10月、LNGタンク基地において、タンクローリーから貯槽にLNGを受入れるとき、タンクローリーの乗務員が受入れ先の貯槽を誤認し、誤ったバルブ操作をしたため、配管の一部が液封となり、外気温で圧力が上昇して、安全弁が作動し、LNGが漏えいした事故です。

頼 : ローリーからの受入れには時間が掛かる為、充填中の監視は運転手に依頼するのが普通だと思います(接続は運転員と運転手の共同作業)。慣れてくると運転員が運転手に依頼する範囲が増えてくるので、受入事業所と輸送業者の間で各々の役割を定めた、[荷役協定書]を締結し齟齬が生じない様に注意して居りました。定年後商社に再就職した時に最初にした仕事も「荷役協定書」の整備(船、ローリー)でした。品目毎、工場毎に作成するので結構面倒ですが、荷役事故防止にはこれが一番効果があったと思って居ります。

司会 : 手作業による薬液の移送(化学物質の定期的な配送)作業に関して、どのような教育あるいは安全対策を実施されているか、ご経験、知見がありましたらお聞かせください。

山本 : 人は本来、錯覚や思い込み、早とちりをする特性があるので、人が操作する設備を設計するときは、ヒューマンエラーを誘引しないような配慮と物理的にヒューマンエラーを起こさせない工夫をすることが重要だと思います。今回の事故では、ヒューマンエラーを誘引しないように充填口や配管への化学物質のラベル表示をすることや配管の色分け、各化学物質の充填口の距離を大きく離すことなどの対策と、物理的には、大変危険な混合禁忌物質が混合される可能性がある場合は接続口径を変えるなどして、混合禁忌物質の相互接続を防止するコネクタの使用などの対策が必要だったのではないかと思います。

金原 : 報告書によれば適切なトレーニングを提供していれば、ドライバーはトレーラーの後部にあるバルブを閉じようとするのではなく、緊急シャットオフスイッチを操作したかもしれず、事故がもう少し軽微になった可能性があります。一方で、プロセスには緊急停止機能があれば安全対策になったと言っています。

竹内 : そうですね。報告書から察するにドライバーの会社も適切なトレーニングをしていなかったと思われます。異なる会社の従業員が共同で行う作業では、個別の操作について誰が何をして、それが確認されたら次の操作を誰が行うか、と言った共同作業手順書を双方の会社が合意し、確実に実行させることが重要だと思います。

金原 : 事故報告書によると、米国運輸省は、今回のような危険物を取り扱う従業員には3年に一度トレーニングを行うことを義務付けていますが、CSBが調査すると、あるべき操作手順と実態がかけ離れており、プログラムに欠陥があることを見出しています。ダストキャップのロックについてもトレーニングの対象から外れており、抜け落ちたものと考えます。私のいた工場では、「接点作業分科会」のメンバーに物流担当者、薬液を取り扱う操業課の担当者がおり、彼らが各薬液に対して運送業者との間で標準書を作り、双方で確認の上で作業を行うようにしていました。また数年に一度は、管理監督者立会いの上で作業を監査し、標準書通りに行われていることを確認していました。さらに、米国のある工場では制御室は加圧になっており、外部からの有毒ガスを含んだ空気が侵入することを防いでおり、換気システムの吸気口には、有毒ガス警報器や自動遮断装置が装備されていませんが、手動遮断装置が装備されているとのことでした。

竹内 : プロセス安全教育でその考え方は聞いていました。使用している化学物質の漏洩により有害なガスや蒸気が放出されて逃げ場なくなる危険性がある場合はその様に設計します。この MGPI 社の Mod B 制御室も隣の屋内プロセスから有毒ガスが入らない様に加圧していましたが、外気の取り入れ口がタンクエリアに隣接していた為にこの有毒ガスを制御室内に吸い込んでしまったようです。

金原 : 今回の Beacon の事例に対して実行された対策は次のような項目です。

- 1.安全なドアを備え、各荷下ろしのノズルの間隔を 3 フィート取る(下図右)
- 2.各々に特別なカップリングを使用する(下図左)
- 3.受け入れラインの近くまたはエルボ近くに表示をする。また色分けする。
- 4.制御室の加圧化と緊急停止のシステムを設置
- 5.ダストキャップのチェックを含めた荷下ろし基準の制定とチェックリスト。
- 6.保護具管理の見直し
- 7.大規模スプリンクラーの設置



司会 : その他、関連するお話があればお願いします。

山本 : Beacon の「あなたにできること」に CRW4 などの化学適合性ツールを使用すべきとあります。CRW4 については、2016 年 7 月 Beacon の『化学的適合性を理解すること』で詳しく説明されていますが、化学物質のデータベースを使ったソフトです。混合禁忌物質かどうかを調べたい複数の化学物質を入力すると、化学物質の組み合わせごとに、危険な相互作用の可能性を判定する化学物質適合性チャートが得られます。今回の事故を起こした充填ラインの化学物質について作成すると右表のようになります。すべての化学物質の組み合わせで危険な相互作用の可能性があることが分かります。CRW4 は無償でダウンロードできますので大いに活用したらと思います。

Mod B 充填ラインの化学物質適合性チャート (CRW4を用いて作成)

NFPA		Chemical Pairs		無水酢酸	酸化プロピレン	水酸化ナトリウム	次亜塩素酸ナトリウム	硫酸
Health	Flammability	Instability	Special	Mod B Compatibility Chart				
3	2	1		無水酢酸				
3	4	2		酸化プロピレン	N	SR		
3	0	1		水酸化ナトリウム	N	N		
				次亜塩素酸ナトリウム	N	N	N	
3	0	2		硫酸	N	N	N	N

N : 不適合 (危険な相互作用の可能性あり)
SR: 自己反応性の可能性あり

竹内 : 今回はタンクローリーからタンクへの移送時の事故の例が取り上げられていますが、他にはバッチプラントの場合も、一つの装置で種々の化学品を製造する為に、混触の危険性があります。失敗学会の事故事例に、ジケテンのタンクに誤ってトルイジンを入れてしまったためにタンクが爆発した事故が報告されています。この様に混触による事故のリスクはプラント内の様々な場所に存在します。漏洩した時にその様なリスクが発生しないかを確認して、対策を講ずることが大切だと思います。 <https://www.shippai.org/fkd/cf/CC0000177.html>

頼 : 前段で多目的プラントの反応器へ原料助剤等の供給をホースで供給する場合の誤投入防止について述べましたが、粉体原料等はマンホールから直接、少量の助剤等は反応器の上部に設置されているポット等を経由して投入されるケースが多かったです。投入量の計測も含め殆ど運転員に頼って居る為、投入品目と投入量につき、投入前にパソコン等でチェックをして OK が出ないとプロセスが前に進めない様にした記憶があります。

司会 : 手作業による薬液の移送(化学物質の定期的な配送)作業の危険性と安全対策について、ご意見、知見をいただきましてありがとうございます。現場で化学物質の定期的配送を行う作業関係者の皆さんに大いに参考になるとと思います。

キーワード: 化学物質の配送、誤混入、混合禁忌物質、CRW4、多目的プラント、配管ジョイント、教育・安全対策、特別なカップリング、色分け、荷下ろし基準、チェックリスト、トレーニング、緊急停止機能

【談話室メンバー】

今出善久、上田 健夫、牛山 啓、金原 聖、木村雄二、塩谷 寛、澁谷 徹、竹内 亮、永嶋良一、春山 豊、林 和弘、松井悦郎、三平忠宏、山岡龍介、山本一己、頼昭一郎