

PSB (Process Safety Beacon) 2023年12月号 の内容に対応	<b>SCE・Net の</b> <b>安全談話室 (No.210)</b> <a href="https://sce-net.jp/main/group/anzen/">https://sce-net.jp/main/group/anzen/</a>	化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当: 塩谷 寛)
<b>史上最悪のアンモニア事故 - 何を学べるか?</b> (PSB 翻訳担当: 上田 健夫)		
司会	: 今月号は、1992年にセネガルのピーナッツオイル加工工場で発生しアンモニア放出事故としては史上最悪と言われる事故を取り上げています。タンクローリーのタンクに液体アンモニアを過充填した結果、液封による異常高圧によりタンクが大破し、22トンものアンモニアが大量に放出されました。アンモニア蒸気は当該工場のみならず、周辺地域まで広範囲に拡散し、死者129名、負傷者1150名が発生する大惨事となりました。このタンクローリーはその使用開始年から事故発生時まで規定容量を大幅に超える充填を頻りに繰り返していました。この事故は30年前に発生したもので、得られる情報は限られますが、補足の情報などがありましたら聞かせ下さい。	
竹内	: この事故はタンクローリーの事故なので、米国の定義ではPSMから外れる様に思われる人もいるかもしれませんが、この工場には無水アンモニアの供給タンクが設置されておらず、タンクローリーからプロセスに直接供給していました。この様な使い方をした場合は、タンクローリーはプロセスの一部と見なされます。従って、このBeaconはこの事故をプロセス事故として取り扱っています。	
頼	: アンモニアはセネガルのダカール港近くの肥料工場が欧州から輸入し肥料工場内の球形タンク(3000T×3基)に貯蔵して自社消費し、その一部をピーナッツオイル加工工場に出荷していた様です。今回事故を起こした液安タンクローリーは1983年のフランス製(当時のフランス規格に合格)で約8年間ピーナッツオイル加工工場への輸送に使われており事故の1年前(1991年)に今回の事故の部分で溶接補修した様です。問題となった積込方法ですが、私の経験では積込時には球形タンク側のポンプにより加圧された液安をローリーに入れ、ローリー内の加圧されたガス安は球形タンクに戻す事が一般的です。これによりローリー内の圧力はほぼ球形タンク圧力と同等になります。積込量はローリーの液面計及びトラックスケール等で確認し過剰充填が無い様に積込側が管理するのが一般的です。ローリーからの荷揚時にはローリー積載ポンプで加圧してユーザーの貯槽に送り出し、ユーザー貯槽からのガス安をローリーに戻しローリー内の圧を保つ事が基本ですが、ユーザーの貯蔵方式によりガスラインは接続できない事もあり、その時は状況に応じた対策を実施していました。上述の通り、加工工場には受入れタンクが無く製造工程にタンクローリーから直接液安を供給する仕組みでガス安のリターンは接続しない方式だった様です。タンクローリーの所管会社は分かりませんが(肥料会社か、物流会社か、ピーナッツオイル加工会社か?)充填したのは肥料会社ですので肥料工場側に液安輸送に伴うリスクの認識がどれ程あったか、又ローリー保有会社の保安管理体制及び行政の指導が如何になされていたかも本事故では気になります。	
澁谷	: 液体アンモニアのタンクローリーには低温を維持するような装置は設置されているのでしょうか。	
頼	: 受け入れる液体アンモニアは通常-2~-5℃程度であり、断熱材で保冷されているだけです。よって、長時間貯蔵したままにしておくと外気温の影響を受けてタンク圧力が上昇することがあります。	
澁谷	: 液体アンモニアをタンクローリーにそれ程の高圧ポンプで充填するとは考えられないので、低温度の液体アンモニアで満液状態にあったタンクローリーが温度の上昇による液膨張によって異常高圧となりタンクの破壊に至ったとのことではないでしょうか。	
頼	: 先程説明した通り、通常は球形タンクのガス層と均圧を取りますのでローリーのガス層は2~5kg程度です。今回の様に満液にしてガス接続弁を閉めると送液ポンプの圧力がそのままかかる可能性があり非常に危険です。又、事故を起こしたタンクローリーは前のローリーが使用中であったため、プロセスとは接続されず待機中でした。受入側のプロセスに繋がればローリーの内圧も少しは下がったと思います。	
竹内	: 前のタンクローリーが常設の貯槽に払い出し中のため、タンクローリーが待機しているような場合、このタンクローリーは輸送中と見なされます。しかし、前のタンクローリー自体がプロセスの一部として使われていて、プロセスとの接続を待っている状態にある次のタンクローリーはプロセスの一部と見なされプロセス事故となります。	
司会	: この事故ではタンクローリーから直接、プロセスに接続し消費していたようですが、日本ではこのような使用法は許可されるのでしょうか。	

頼 :私の経験ではタンクローリーからの受け入れ配管の所で液体アンモニアと水を直接混合してアンモニア水とし、アンモニア水タンクに受け入れるケースがありましたので、行政によって許可されるケースもあるようです。

司会 :この事故について皆様の感想、ご意見等ありましたお願いします。

竹内 :Beacon に記された CEP (Chemical Engineering Progress ) 2023 年 7 月号の記事によると、1983 年から 1991 年にかけて頻りに過充填されていたとのことです。破損したタンクの容量は 33.5m<sup>3</sup> で無水アンモニアの最大充填率は 53%であったので、タンクの最大充填量が 17.7トンでしたが 22トンが漏洩したとありますので、今回も 24%程も過充填していたこととなります。最大充填率が僅か 53%だということを知らなければ、オペレーターが過充填してしまうのは仕方のないことであったかもしれません。(最大充填率は m<sup>3</sup> に対してトン数で表されているように見えますが、容器に満杯に充填される 15°C の水の質量に対する液化ガスの質量の比率と定義されています。)

[https://unece.org/sites/default/files/2023-01/ADR2023\\_Vol1e.pdf](https://unece.org/sites/default/files/2023-01/ADR2023_Vol1e.pdf)

塩谷 :日本の容器保安規則では、液化ガスの最大充填質量は容器の内容積を充填定数で除した数値としています。液体アンモニアの充填定数は 1.86 と定められており、この逆数は 0.538 です。竹内さんご指摘の最大充填率 53%と一致し、日本も同じような規制が行われています。尚、この充填定数は液の比体積(比重の逆数)より 10%大きい値とすると定められています。よって、規定される許容充填量は最大でも容器の 90%以下となります。

頼 :圧力容器への過充填は非常に危険であると認識すべきです。事故当日はたまたまラマダンの休息日で、近隣の学校も休みで日中(1:30pm)でもレストランは空いていたそうです。そうでなければもっと悲惨な事故になっていた可能性があります。発展途上国では可燃性ガス、劇毒物等を取り締まる法規が何処まで整備されているか分かりませんが、今回の事故は原因から見て一般公道を走行中に起きてもおかしくない内容です。

三平 :液体アンモニアの充填と使用で、タンクの充填率がチェックされていなかったようで、送り出し側も受け入れ側もあまりにずさんな操業管理に驚かされました。日本では法による規制がしっかりしているので、このような事故は起こり難いとは思いますが、過充填防止についてはしっかり対応する必要があります。

司会 :このタンクローリーはフランスの規格で製作されているので、当然安全弁等が設置されているはずではないでしょうか。なぜタンクの破壊事故に至ったが非常に疑問です。

頼 :安全弁がどうなっていたかは疑問点です。フランス当局が作成した事故報告書では安全弁はあるべきもので、加えてラプチャーディスクで保護すべきと書かれています。私の経験でも安全弁が設置されていることは当たり前であり、事故を起こしたタンクローリーの状況は理解できません。タンクが満液状態であれば一般公道を走行中でも安全弁が作動する恐れがあります。

司会 :タンクローリーの走行中の危険性について教えてください。

頼 :一般にローリーやコンテナ輸送では走行中にタンク内の液が波打ち、ウォーターハンマーのような現象が起きることがあります。ブレーキを踏むとタンク内の液の移動により非常に大きな圧変動が生じます。したがって、満液に近い状態で一般公道を走行することは非常に危険であり、規定容量以上の充填を行うことは絶対に許されない行為です。

司会 :今回の事故の原因の一つは液化ガスの容器への過充填と考えられます。過充填や液封に関するご経験、トラブル情報及び過充填や液封対策の知見がありましたらお聞かせください。

山岡 :現場での経験から、過充填を防止するにはなんといっても監視を怠らないことです。液面計やルッキンググラスでの液位のチェック、流入量のチェックはもちろんですが、特にプラントや貯槽から貯槽への移送、船からの荷揚げなど大量の場合には、予め受入れ量と時間の関係を算出しておき、払出し側と受入れ側相互で終了時間、途中の払い出し・受入れ量をチェックすることが大事です。船から貯槽等へ荷役する場合は、事前に船側と貯槽側とで荷役要領や異常が生じた場合の対応などの打ち合わせ、荷役中の荷役量の相互確認を行うことが大事です。

三平 :PVC の製造ではバッチ式の反応器を使用し、水中に VC モノマーを懸濁、分散して重合を進めます。反応温度の 50~70°C と常温での水の密度があまり変わらないのに対して、VC モノマーの膨張率は大きいので、反応初期に仕込みの総容積が反応器容量を絶対超えないように、水とモノマーを確実に計量して仕込む方法で、厳しく管理していました。空間率を大きくすると仕込み量が減って生産量が落ちるので、反応温度で算出される総容積と反応器容量からの仕込み率を 90%にしていました。

- 竹内 : 消火水の大きなタンクから小さなタンクに重力で水を移動させるときに溢れさせてしまったことがあります。バルブを少し開けても小さいタンクの液面計が上がってこないの、大きく開けたら一気に流れ出して、慌てて閉めたのに間に合いませんでした。今考えると、計画が甘かったと思います。
- 三平 : PVC の製造で過充填のトラブルを経験しました。仕込み量の確認に VC モノマーは容積式流量計と計量タンクによるダブルチェックを行っていましたが、水は容積式流量計のみでした。ある時水の流量計が故障して反応器に水が過剰に仕込まれ、定量のモノマー仕込み後の反応器の昇温で圧力が急激に上がって、安全弁が作動しました。容積式流量計による計量を過信して、故障を考慮していませんでした。水の流量計をダブル化して対応しました。酸素は重合反応を阻害するので、仕込み前に真空ポンプで器内の脱気を行い、窒素置換を行います。モノマーを仕込む前に真空掛けを行っても窒素が残留します。過充填の状態になってもこの窒素がクッションになって、急激な液圧が掛かることを防いでくれることが分かりました。
- 塩谷 : 高圧ガス保安協会のサイトに液化アンモニアの液封事故が紹介されていました。アンモニア冷凍機を停止したところ、ポンプ吐出ラインにある逆止弁とその先にある電磁弁間の配管が液封となり温度上昇に伴って配管内が高圧となり、吐出弁本体が破損しアンモニアガスが大量に漏洩したトラブルです。発災場所が液封になることを誰も理解していなかったため、リリーフ弁設置等の液封防止対策が実施されず、以前から冷凍機の停止のたびにこの配管は液封状態になっていたようです。今までは弁の内部漏れによってたまたま破損に至らなかっただけのようです。この事例では液封のリスクを見逃していたため、ハザップ等でハザードレビューを実施する際は、キーワードの中に液封も入れてプロセスを見直すことも大事なことと思いました。
- 頼 : 液封で注意しなければならないのは配管ですね。特に部門間にまたがる配管の両端を弁で締め切ると液封となり、内部の温度上昇によって弁から漏洩が起こることがあります。工場ではこのようなケースは多いので液封については注意して対応していたと思います。
- 司会 : 今回、30 年前のアンモニア放出事故を取り上げたことは、脱炭素の切り札として今後、アンモニアの取り扱い量が拡大すると予想されることが背景にあると考えられます。アンモニアに関連する事故情報やアンモニアの取り扱いで留意すべき点など、ご経験や知見がありましたらご紹介ください。
- 頼 : 今後アンモニアが世界各地で大量に流通する可能性を考えるとメーカー、流通業者、ユーザー間の役割分担の明確化及び関係法整備が重要テーマになると思います。特にアンモニアは本事故が示す様に可燃性・有害性を持った危険物 & 劇毒物です。私の元いた会社では荷役協定書を作成し、供給会社、物流会社、受入会社間の役割分担を明確にして抜けが無い様に配慮しておりましたが海外では対応できないケースもありました。それぞれの国により価値判断が異なる事はウクライナ、イスラエルの事例を見ても明らかですが、地球温暖化防止はそれを超えた大きな価値観だと思っています。本事故事例はそれに対する準備不足への警鐘と思います。灯油等の石油類は世界各地で様々な容器に入れて使用していますが、アンモニアはこのような自由な使い方をすると危険です。アンモニアと水素については、今後燃料としての利用が拡大するので、その取り扱いに関する統一のルールを作る必要があると思います。この事故でも、フランスでは基準に基づいた設計でローリーを製作しているはずであるのに、輸出先のセネガルではそれらの基準は無視されています。アンモニアの取り扱いの拡大に当たってはこの点が今後大きな問題になると思います。この事故を通じて、アンモニアの統一した取り扱いルールを今の段階から考えていく必要があると感じました。
- 塩谷 : 高圧ガス保安協会のサイトに掲載されている事故情報の中で 2005 年以降アンモニアに関係する事故は 20 件発生しており、かなりの件数です。これはアンモニアが化学産業だけでなく、食品の冷凍や空調などの幅広い産業にその利用が拡大しているためでしょう。特徴的な事故事例として、空調機器の定期点検中の事故が 2 件(1 件は死亡事故)、腐食によるアンモニアの漏洩が 4 件、液封によるものが 3 件でした。半面、アンモニアを原因とする爆発火災事故はありませんでした。これはアンモニアの爆発範囲が 15~33%と高濃度域にあり密閉空間でないと爆鳴気を形成しにくいこと、引火点が 132℃、発火点が 651℃と比較的高温度であるためと考えられます。
- 頼 : アンモニアは漏れると臭気が強いので低濃度でも漏洩に気がつきます。私の経験でもアンモニアで火がついたことはありません。アンモニアプラントで怖いのはむしろ高圧水素であり、私は今までアンモニアに長く携わってきましたが、アンモニアよりむしろ水素のことに多く注意を払ってきました。この事故に接して、液体アンモニアそのもののリスクに目が向いていなかったことを反省しているところです。

林 : 今回の事故の原因は過充填ですが、液体アンモニアの取り扱いでは、炭素鋼や低合金鋼、高張力鋼などの材料に発生する SCC(応力腐食割れ)があります。1950 年代から欧米の球形タンクや貨車貯槽で多く見られ、空気(O<sub>2</sub> が 1~数 10ppm で悪影響)と CO<sub>2</sub>(50ppm 以上で発生)が有害で、水を 0.1%以上入れるとインヒビタとして作用し、0.2%以上の水の添加(0.2%まで抑制効果あり)、空気の除去、および高張力鋼の使用を避け、直径 36inch(910 mm)以上のタンクは応力除去焼なまし(SR)を実施し、硬さを HV200 以下とすることなどが周知されています。特に調質材(焼き入れ、焼き戻し)、高張力鋼の貯槽使用が制限されています。

まずは液体アンモニアの貯槽に対して、MT(磁粉探傷試験)、PT(浸透探傷試験)、RT(放射線透過試験)などの非破壊検査が要求されます。検査で発見された割れは、必ず補修し、補修不可能な場合は使用条件を変更するか、最悪廃棄とします。その他、SCC の防止に効果のある方法として樹脂コーティングでの環境遮断があります。

頼 : 液安の輸送・保管には現在圧力基準で大きく分けて、①極低温(-33℃)・大気圧、②低温(-3~-5℃程度)・中圧、③大気圧・高圧の三通りの形態が有り、それぞれ適切な充填方法・保管方法、充填容量、設備管理方法が定められていますが、今後アンモニアの用途の多様化に伴い新たな枠組み及び問題が発生してくると思います。現状は用途に応じ、①は長距離大量輸送用(例えば国際間輸送の大型冷凍タンカーとその受け入れ基地)に、②は中規模輸送用(例えば近距離輸送タンカー、貨車、ローリー、大型コンテナ輸送及びその受け入れ基地)に、③は末端ユーザー向け(小型ポンプ等)に分類されます。今迄は主にアンモニアメーカー又はアンモニア取扱い専門業者が①②③間の液安の移し替え・輸送及び設備の管理、ユーザーの教育を実施しておりましたが、今後アンモニアの用途が拡大するに従いアンモニア取扱いの専門業者以外が①②③間の液安の移し替えを実施する可能性が増えてくると思います(今回の事例も肥料メーカーが移し替えを実施)。その際一番注意を要するのは①②③間の液安の移し替え作業です。過去の事例では専門家でも①の低温貯槽に②の中圧液安を送入する際の手順を誤り 2 万トンの常圧タンクが破損、中身が全て流出すると言う事故が海外で発生しています。又国内でも②の中圧液安をローリーで客先に納入時にローリーのホースが破断し、中の液安及び受入れ先の貯蔵タンクの液安が全量流出すると言う事故が起きています。又、取扱い業者が多様化するに従い予知せぬトラブルも沢山出てくると思いますので、アンモニアに特化したトラブル事例収集・教育の機構の構築も必要になると思います。その際アンモニア以外の危険物・劇毒物の過去のトラブル事例・知見も沢山集め参考にする必要が有ると思います。

司会 : 今回取り上げた事故で破壊したタンクは、タンクに発生したクラックを事故の一年前に溶接補修した履歴があったそうです。このような圧力容器の溶接補修に関して、注意事項等がありましたらご紹介ください。

林 : 経験した補修の例ですが、グラインダで被研磨部に局部的に加熱を与えないようにして、割れがなくなるまで除去します。削りとった部分が設計肉厚を割らない程度に浅かった場合は、滑らかでほぼ正円に仕上げ、非破壊検査で割れないことを確認します。設計肉厚より深いものについては、供用適正評価(FFS: Fitness For Service)での良評価を除いて、局部的な溶接補修をしますが、局部溶接肉盛りはその周辺部の残留応力を高め、SCC や割れを新たに発生させる危険性があります。防ぐために製作メーカーにも最適な補修要領を確認し、溶接棒の選定や予熱、後熱の必要性を検討し、温度管理を十分に行い溶接部の硬度上昇を抑える必要があります。溶接完了後ただちに溶接部とその周辺について、なだらかな温度勾配がつくように局部加熱を行うと割れ防止の効果があります。また溶接部は開先勾配を 1/3 以上となるように仕上げ、溶接のビード長は 50 mm 以上とし安定させます。溶接部の引張残留応力の軽減対策としてはピーニング法もあります。

補修後は、溶接部と母材の間に段差がつかないように、また隣接区域より低くせず、かつ余盛が 1.5 mm 以下になるようグラインダで滑らかに仕上げ、非破壊検査により割れの無いことを確認した後、耐圧試験を行います。その後、溶接線全線について MT、PT、RT などの検査で割れないことを確認し、溶接補修をした次年度には開放検査を行います。

司会 : Beacon では溶接士の資格について言及しています。日本では溶接士の資格はどのように規定されていますか。

林 : 日本では、溶接作業における安全と品質の確保のために溶接士の資格が重要視されています。そのため、補修作業の際には、溶接士の資格や適性に応じた技術を持つ人材を選択し、補修を行うことが一般的です。特に補修設備の適用法規を遵守することが重要で、ボイラーや第一種圧力容器の溶接補修では、国家資格のボイラー溶接士(普通・特別)が必須です。また高圧ガス保安法では、溶接補修の際に官庁に変更申請しますが、溶接工程や溶接材料、溶接条件、熱処理方法、検査方法などを記載した溶接手順仕様書(WPS)が求められ、適切な技能

を持った溶接士が必須です。

日本溶接協会が認定する溶接技能者資格は、溶接の種類、材料の種類や厚さ、鋼板・管、溶接姿勢(下・横・立・上)、レベル(基本・専門)などで「資格の種類記号」が細分化されており、JIS・WES(JPI)やISO9606に基づく民間資格として認められています。ただ補修の際には、製造メーカーや関係者と使用する溶接材料(溶接棒)、熱処理方法など補修要領について、十分な相談をして進めることが重要です。

司会 : その他ご意見などありましたらお願いします。

山岡 : 可燃性の液化ガスで過充填になった容器を不用意に開けるとガスが噴出して火災、爆発を起こす危険性があります。「失敗百選」によれば、過充填容器から過充填ガスを処理する方法として、次の3つの方法があります。

○過充填容器から気化したガスを、ガスコンプレッサーを用いてストレージタンクに回収する。

○他の容器に移充填して回収する。

○少量ずつ大気中に放出し廃棄する。(火気を取扱う場所または引火性・発火性のものを貯蔵した場所から8m以上離れた通風のよい場所で放出する)

なお、高圧ガス保安法・液化ガス保安規則第 60 条第2項に、「廃棄は、火気を取扱う場所または引火性若しくは発火性のものをたい積した場所及びその周囲から8メートル以内を避け、かつ通風のよい場所で少量ずつすること」という条文があります。

頼 : 先に議論した様に今回この事故が取り上げられたのは地球温暖化問題の切り札として今後アンモニアの取扱いが増える事を予想して事故の怖さ及び未然防止に何を学ぶかですが、対象が危険物・劇毒物取扱いのプロだけでなく素人も含まれる事を考えたルール作り及び教育システムが必要になると思っております。今回の事故はアンモニアの取扱いの専門家でない(危険物・劇毒物の取扱いの専門家でない)肥料メーカーが不十分な知識・経験でアンモニアの物流に手を出した事が原因の一つと思われるのですが、このような事は今後世界各地で頻繁に行われる可能性があります。地球環境問題解決の為に取り組むアンモニアへの燃料転換が、良かれと思ってやった経済行為が、新たな被害をもたらさない様にしなければなりません。全世界統一のルール作りは簡単ではない事は今の世界情勢を見ても明らかであり、我々に出来ることは各国でこのような民間の被害を心配する仲間「猶興の士」の発言を期待し、アンモニアの危険物・劇毒物の事故を良く知っている仲間が積極的に参画する場所を持つ事ではないかと思っております。その事にこの“Beacon”及び“安全談話室”が役に立てば幸いです。

司会 : 本日は液体アンモニアの過充填より発生した事故について、皆様より多くのご意見、知見をいただきました。アンモニアの取扱い量は今後ますます拡大していくことが予想されています。アンモニアに関係する事故を防止するためには、保有する危険性を正しく理解し、規定・基準を順守して取り扱うことの重要性を改めて認識させられました。

キーワード: 液体アンモニア、タンクローリー、過充填、液膨張、最大充填率、充填定数、容器保安規則、液封、荷役要領(荷役協定書)、高圧ガス保安協会、冷凍、空調、SCC、供用適用評価、溶接補修、溶接手順仕様書、溶接技能資格、過充填ガスの処理

#### 【談話室メンバー】

今出善久、上田 健夫、牛山 啓、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、頼 昭一郎、