

PSB (Process Safety Beacon) 2024年12月号 の内容に対応	<div style="text-align: center;"> SCE・Net の  (No.222) </div> <div style="text-align: center;"> https://sce-net.jp/main/group/anzen/ </div>	化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当:山本 一己)
貯蔵中の化学物質も危険 (PSB 翻訳担当:今出 善久)		
司会	: 今月の Beacon はボパールの大惨事から40周年にあたっていることから、貯蔵された化学物質の危険性と、その対応をテーマにしています。また、貯蔵された化学物質の事故事例として、硝酸アンモニウム(工業的略称: 硝安)の爆発事故を取りあげています。この関係の主な事故は、CCPS の報告書では、製造工場で2016年までに22件発生しており、輸送中では10件発生しています。まず始めに、これらの事故について概要を説明して頂けますか。	
山本	: ボパールの大惨事については、過去の Beacon で何度か取り上げられていますが、概略について説明します。これは、1984年12月3日夜半にインドのボパールの殺虫剤工場から、約40トンの毒性が極めて強いメチルイソシアネート(MIC)が大気中に放出された事故です。少なくとも死者が3000人とされ、負傷者は数万人から数十万人とされています。事故の原因はMIC貯蔵タンクに水が混入して、非常に高い発熱反応が起こったためですが、なぜタンクに水が入ったかは判明していないようです。この事故を軽減できた可能性のある、次のようなシステムが備わっていましたが、いずれも不具合あったり、停止していたりして機能しませんでした。①反応を警告する圧力計と高温での温度警報器の不具合、②MIC液を冷却する冷凍システムの停止、③MICタンクのリリーフ弁に接続されていたベントスクラバーの停止、④ベントスクラバーの下流のフレアスタックへの接続が工事中。これらの背景には、工場は厳しいコスト圧力の下で運転されていたことがあり、そのため経費削減のために安全設備を停止するだけでなく、プラントの保全も省かれ、スタッフの数や訓練も減らされていました。	
塩谷	: ボパールの事故についてですが、この事故は「失敗百選」でも取り上げられています。それによりますと、ボパールの工場のMICの使用量は一日に5tonだったそうです。それに対して、MICの貯蔵量は55tonであったということです。極めて毒性の高いMICを、使用量に対して過大に大量に貯蔵してあったということで、本質安全の観点から、非常に問題のあるような運転管理が行われていたということです。このような極めて危険性の高い、毒性の強い物質については、貯蔵量は適切かどうかを常に意識して、管理をしていく必要があると思いました。	
飯濱	: 私が安全コンサルタントとして働いていた10数年前に、ASEANのインド系化学会社にプロセスハザード分析の技術移転をしたことがあります。その時、実際にボパールの事故処理に参加していた技術者2名と何度か話す機会がありました。事故を起こした工場の近くにスラム街があり、貧しい人たちが多く住んでいて、そもそも人口が正確に判らない状況だったとか、上下水道施設がほとんど無いとか、MICのガスにさらされた場合に水で濡らした布で鼻と口を覆えばかなり毒性を軽減できる事を住民が全く知らされていなかったとか、現在の日本から考えれば信じられない程、当時のボパールは社会インフラが無く、また会社と近隣社会とのコミュニケーションも無かったそうです。プロセス安全管理の思想も技術も無かった時代ですが、この工場は大事故の前にも2度ほどMIC漏洩による死亡災害を起こしていたにも関わらず十分な再発防止対策を取らず、高危険性物質を大量に扱う会社の社会的責任の大きさを思い知らされました。	
司会	: それでは次に、硝酸アンモニウム(または、硝安)の事故についてはいかがですか。どなたか、概略説明をお願いします。	
竹内	: 今回の Beacon で紹介されているテキサス州ウエストの事故はCSBの報告書に詳しく解説されており、CSBのビデオでアニメーションを見ることが出来ます。この事故は2013年4月17日に発生した事故で、CSBが調査した中でも最悪の被害をもたらしたものです。West Fertilizer社は農薬の調合・販売・配給を行う会社で、事故が発生したのは硝酸アンモニウムを含む幾つかの農薬を貯蔵していた木造の倉庫でした。出火原因は不明とのことです。硝酸アンモニウムの爆発の危険性を知らされていなかった消防隊員などが犠牲になっています。硝酸アンモニウムは、それまでも何度も爆発事故を繰り返していました。古くは、1947年にテキサス州テキサスシティでの貨物船グランドキャンプ号の事故があります。その時は野次馬が集まっていたために約600人が死亡したとされています。1994年にはアイオワ州ポートニールの硝酸アンモニウムプラントで爆発事故が発生しています。これらの事故があつたにも関わらず、OSHA PSMの危険な化学物質のリストには硝酸アンモニウムは記載されていません。このウエストの事故でCSBはOSHAに勧告を出しており、OSHAは翌年、2014年に1910.109(i) - Guidance on the Ammonium Nitrate Storage Requirementsを発行しています。	
頼	: 天津の事故(2015年8月)とベイルートの事故(2020年8月)について概略を説明します。天津の事故では、爆発後に直径94m、深さ2.7mのクレーターができました。ベイルートの事故では、爆発後に直径125m、深さ4.3mの大きなクレーターができました。硝安は爆薬の主要原料である言う認識が欠けていたと思います。市街地の物流倉庫でこれだけの大きな爆発事故を起こした教訓を我々はしっかりと受け止める必要があると思います。2件とも、硝安に隣接した場所に保管されていた可燃物の火災に伴う爆発ですが、貯蔵に際しては他の可燃物とは切り離して保管すべきです。各国の規制はよくわかりませんが、私共は完全に独立した倉庫へ硝安を貯蔵していました。事例の事故では他の可燃物の取扱い不備が着火原因の様ですが、いずれも他の可燃物の指定数量違反	

や、取扱作業の乱雑さが指摘されています。特に、ペイルート事故では、所有者(責任者)不明の硝安を約 2200 トンもフレコンで6年間保管しており、この間、当局から取り扱い方法につき注意もあったようですが、フレコン内の硝安は相当危険な状態になっていたと思います。教訓は「知っていますか」にある通り、硝安の所有者が物流業者任せにせず、保管の状態をしっかりチェックするということだと思います。

- 司会 : 事件事例から硝安の危険性はよくわかりました。取扱いで特に注意することは何でしょうか。
- 頼 : 純粋な硝安は通常状態では安定な物質ですが、密閉状態で高温に曝露、または激しい衝撃を与えると爆発する危険性がある事が知られて居ます(爆薬原料)。硝安の爆発危険性はメーカーでは既知の事項ですが、爆発に至るメカニズムが未だ必ずしも明確でなく、不純物の混入防止と容器密閉防止と火気の取り扱いに細心の注意を払って保管しているのが現状です。日本でもメーカーは細心の注意を払って保管していますが、流通段階ではこの様な認識が未だ少なく、不注意な取扱いによる悲惨な事故が心配されます。欧州では以前は肥料用硝安を倉庫にバラ積みし、固結して固まった物をダイナマイトで崩して使用していた様です(極めて杜撰な取扱いでした)。1921年の倉庫爆発事故(ドイツ)、1947年の船舶火災事故(テキサス)等から硝安の危険性が注目されていますが、杜撰な管理でも事故が起きないケースも多く、物流業者でのリスク管理教育が課題になっています。
- 司会 : Beacon では、貯蔵されている化学物質の危険性や量、状態を理解することが重要とあります。それらに関連して、皆さんの会社では、製造所内で使用される化学物質の管理と把握についてはどのようされていたか、お話をお願いします。
- 竹内 : どの会社もプラント内の化学物質は資産ですので、棚卸の対象として適切に数量管理されていると思います。私が管理していたジョイントベンチャーの工場では、ショップフロアシステムを導入して工場内の全ての原材料・中間製品・製品をリアルタイムで管理していました。全ての製品は原料のロット番号までトレースすることが可能となっていました。原料が輸入品で、一部を輸出していたので保税も行っていました。ショップフロアシステムから取り出したデータを元に保税管理もパソコンで自動計算させて、保税報告書も作成していました。
- 頼 : 私の入社した当時は、危険物でも工場内のタンクヤードや保管倉庫の管理は事務部門の仕事でしたが、事務的な数量管理は出来ても、保安環境安全管理には不適という事で段々製造部門が管理する様になりました。その後、レスポンシブルケア(RC)の導入に伴い、客先納入までの保安・安全・品質管理も会社の責務になりましたので管理対象が広がり(工場外の物流実態管理)、製造部門の管理能力を超えているのが実態ではないかと思えます。現状はイエローカード等に取扱い物質の危険性と取り扱い上の注意点を記載し(内容を製造課がチェック)、運転手及び営業倉庫管理者に注意点の遵守を指示していますが、余り守られていないのが実情です。工場外でも、事故が起きればテキサス、天津、ペイルートと同様大きな被害を社会に与える事になりますので、製造業者としての責任を自覚する必要があると思います。今後は流通段階も PSM の範疇に含める事が重要と、今月の Beacon を見て感じました。
- 三平 : プラントのバッテリー内にあるタンクや倉庫に貯蔵されている化学物質は、所管する製造部門の担当課や係が管理していました。現場で自分たちが使って製品化するので、当然のことです。原料購買部門と製品出荷部門とは密接なやり取りをしていました。原料や副原料はパイプラインやトラック便で直接製造部門が受け入れ、製品(液体、粉粒体)はパイプラインで製品出荷部門のタンクへ送っていました。製品出荷は事務部門に所属し、設備の管理者や作業長は現場知識が必須なので、製造部門から知識と経験の十分な社員をローテーションをしていました。
- 司会 : ところで、労働安全衛生法では化学物質のリスクアセスメントを義務付けておりますが、これについてコメントをお願いします。
- 今出 : 2016年に安衛法の改正があり、特化則、有機則などの個別規則対象物質を含みSDS交付が義務になっている物質についてリスクアセスメントが義務化されています。この背景には印刷工場において1,2ジクロロプロパンによる胆管がんの集団発症という災害があったようです。ただ、その後も暴露、爆発、火災など化学物質に関連のある労働災害が年間500件程度発生しています。製造業のみではなく、建設業や第3次産業においても多く発生しています。このうち休業4日以上労働災害のうち個別規制対象外の物質によるものが約8割あるようです。このような状況や国際的な動向から、2022年の安衛法の改正により、化学物質管理を従来の限られた化学物質を個別規則で規制する法令遵守型から危険性・有害性が確認された全ての物質を対象としてリスクアセスメントの結果に基づいて事業者自らが管理していく自律的管理型が求められています。化学プラントなどで推進されているプロセス安全マネジメント(PSM)の考え方が全業種に求められるようになってきているのではないのでしょうか。
- 山本 : 厚労省のホームページ(職場の安全サイト-化学物質-)には、化学物質のリスクアセスメントの実施方法について丁寧に解説していますね。爆発や火災について、リスクアセスメント支援ツールとして、「(初心者のための)化学物質による爆発・火災等のリスクアセスメント入門ガイドブック(同検討委員会座長:田村 昌三)」が発行されていますので参加になります。化学物質の危険性や有害性の特定とリスクの見積りなどに役立ちます。
- 司会 : 化学物質の種類や性質によって異なると思いますが、皆様の会社で、化学物質を貯蔵しているタンクや建屋について、実施していた設備的、または運用的な安全対策がありましたら、お話をお願いします。

頼 :メーカーの保管倉庫の爆発事故として事例に上がったテキサスの事故以外に 2001 年のフランスの肥料工場倉庫の爆発事故等ありますが、何れも火災が引き金となっています。硝安倉庫の耐火性能、硝安倉庫内への可燃物の持込み禁止、防消火体制&訓練が重要と思います。先に述べました様に製造所内では硝安の保管リスクは周知されていますので保管量を出来るだけ少なくすることが最善ですが、流通段階のリスクを考えると、営業倉庫での保管を減らし、工場内である程度保管せざるを得ないのが実情でした。この為、万一の非常事態(地震等で工場防消火ラインが破損し、且つ硝安倉庫隣接設備で火災が発生、消火用水が無いケース)を想定して、保安対策を実施していました。具体例を挙げると、他社のタンクヤード火災の教訓を受け、海水汲上ポンプと付属消火装置一式を、硝安倉庫用に特別購入し、毎年防災訓練を実施していました。これは関係者に硝安火災の怖さを認識させるのにも役に立っていました。当然の事ながら硝安倉庫には可燃物及び火気の持ち込みは厳禁でした。

三平 :私が経験した危険性の高い化学物質には、PVC の重合開始剤に使う低温活性の有機過酸化物があります。消防法の危険物第五類に属する過酸化物の中でも、貯蔵温度を -20°C 以下に保たねばならない危険度の高い物質でした。ブロック積みの壁とスレート屋根、鉄製ドアの専用倉庫内に冷凍庫を設けて貯蔵していました。重合反応器側で使用するために、小容量の容器に小分けして重合建屋内に設けた冷凍庫に保管し、反応に使う際にオペレータが取り出していました。冷凍庫外に長い時間晒せないで、小分けや移動等の作業を迅速に行っていました。メーカーからはドライアイスで保冷されて来て、荷降ろしの際は係長以下総動員で行っていました。ドライアイスもらい受けて冷凍庫内に置き、停電対策にしていました。定修による長期間のプラント停止では、メーカー側に残量全てを預かってもらい、設備内には無しの状態にしていました。

山本 :研究所では、それらは防爆用の冷蔵庫に貯蔵しておりました。停電になると大変なので、そのときは自家発電機に手動で切り替えるようにしました。年に数回、防災訓練がありました。その時に自家発電の起動訓練と切り替え訓練を行っていました。

司会 :貯蔵された化学物質の事故事例は、硝酸アンモニウム(AN)以外にも過去に多くあると思います。ご存じなら、お話をお願いします。

頼 :液体アンモニアの常圧貯槽(大気圧・ -32°C)では低温・低圧(2, 3KG, $2, 3^{\circ}\text{C}$)の液体アンモニアを中型タンカーやローリーから受入、蒸発したアンモニアガスは冷凍機で液化してタンクに戻すこともやられていました。低温・低圧アンモニアをタンク上部より投入・気化させる事が原則でしたが、運用上時々、タンクボトムに直接投入し、下部でガス化させることをやっていました。20 年程前に同様の事を行っていた、海外のアンモニアタンクヤードで、タンクボトムで低温・低圧アンモニアがすぐに気化せず過飽和状態で滞留し(液荷重による加圧か?)、ある時それが瞬時に沸騰した為、タンク本体が破損、2 万トンの液体アンモニアが大気に流出する大事故が発生しています。これを機にタンクボトムへの投入は厳禁としました。設計上は低温・低圧アンモニアはタンクの上部に投入する事になっていましたが運用上、下部投入も許可されていたので、全てのタンクにつき設計条件と異なる運用が無いかの見直しをしました。今後脱 CO_2 対策としてアンモニアの利用、流通が増えると思いますが、貯蔵に当り注意してもらいたい事項です。以前この安全談話室で液化アンモニアの輸送ローリーが破裂・大破し大量のアンモニアが市街地に流出した悲惨な事故事例が紹介されましたが、海外では流通段階でのアンモニア取扱いが相当杜撰な国もある様ですので特に今後増加が予想される、液体アンモニアの貯蔵・輸送には注意が必要と考えます。

山本 :過飽和状態の液化アンモニアが突沸してタンクを破壊してしまったのですね。

頼 :そうです。水をビーカーで加熱実験した時に下部で泡を出すようにしないと $102\sim 103^{\circ}\text{C}$ までは沸騰しないで、いきなり突沸しますね。それと同じ現象が液化アンモニアタンクでも起こりました。ポコポコ蒸発するから大丈夫だと思っていました。とんでもないことだったのです。少量ずつトップから充填するときは、ガスを冷凍機に引いて行いますが、この事故の場合は一気にガス化して圧力が上昇し、タンクの天板を押し上げ、破損しました。

三平 :前述の PVC 重合用の低温活性の有機過酸化物では、自社内で事故はありませんでしたが、メーカーによるトラック輸送時にドライアイスが無くなって庫内温度が上がり、噴出事故が起きたと聞きました。今は車の電源で稼働させる冷凍庫を使うので大丈夫です。

竹内 :三平さんのお話と同様の事例として、2017 年8月に米国テキサス州 Crosby の Arkema 社のプラントがハリケーン・ハーベイで洪水の被害にあった時、低温で貯蔵しなければならない有機過酸化物の冷蔵倉庫が水害にあって機能停止となり、火災になった事例があります。この事故は、CSB ビデオに” Caught in the Storm: Extreme Weather Hazards”として紹介されています。この時は、冷蔵倉庫が危ないことが事前に判明したので冷蔵機能を持つトラック6台に載せてプラント内の高台に移動したのですが、そこも水没してしまい、トラックの冷蔵機能が失われたことで有機過酸化物の分解が始まり、炎上しました。

司会 :化学物質には保管期限(安全に保管できる期間)を持つものがあります。皆様の会社では、そのような物質を扱った経験があればお願いします。また、経験が無くても、そのような物質についての知見などがあれば、お話をお願いいたします。

山本 :過去の Beacon(2006 年 1 月)に、「時間経過に敏感な化学物質」のタイトルで、化学物質の保管期限の記事がありました。一部のモノマーは重合を防止するための抑制剤が添加されており、一定の期間を経過すると抑制剤を消費し切るの、それを消費する期限前に使用するか、または適切に処分することが必要だとしています。他の化学物質の例として、経時的に不純物(過酸化物など)を蓄積して、不安定になる可能性などを述べています。

安喜 : 化学物質の保管条件を決めるにあたり、熱分析(SC-DSC)のデータから反応速度論解析ソフト(AKTS 社 Termokinetics Software(TK))を使用して、反応暴走誘導時間(TMR)や自己促進分解温度(SADT)を予測することが出来ます。少量サンプルで比較的簡単に解析できるので、反応液など文献値が無い物質の危険性を予測するには有効な手段と思います。

山本 : 役に立つ便利なものがあるのですね。その方法で、温度を高くして反応の加速試験をすれば、保管温度での反応速度を知ることができ、保管期限を予測できますね。

頼 : 化学物質の保管では物質の保管期限及び保管条件の厳守は当然ですが、容器の使用期限の管理も必要でした。設備の期限管理、製品・原料の期限は良く守られていますが、工場を出た後のドラム・ボンベ等の移送容器の使用期限及び内容物の保管期限の管理には大変気を使いました(品質 & 保安両面から)。以前は製造後の製品管理(含む容器管理)は事務部門に委ねていましたが、RC(レスポンシブルケア)導入前後から内容物の品質及び安全性を考え、製造部門で管理する様に指導しました。特に高圧ガス製品や危険物 & 高純度薬品等のドラム・ボンベの管理では工場内充填所だけでなく、場外の営業倉庫の管理まで定期的検査を含め抜けが出ない様に気を配りました。

司会 : Beacon の「あなたにできること」には、化学物質貯蔵場所での許可作業(火気作業など)では、その場所にある物質についての危険性を確認して、理解する必要があると言っています。皆様の会社では、化学物質貯蔵場所で許可作業を行う場合は、どのような事前の準備や管理をされていたか、お話をお願いします。

塩谷 : 火気使用作業では安全確認のため、作業場所のガス検知を行うことは必須のアクションとなっていますが、どの範囲までガス検知を行うべきかとなると、あいまいとなっているケースも多いと思います。この点に関して、2020年8月号のBeacon「火気使用工事前の燃焼下限界(LFL)チェック場所は何処?」は参考になると思います。ここには「35フィート(10.7m)」内にある可燃性物質や引火性蒸気存在をチェックし、さらには排除すること。」と記載されています。この距離は米国 OSHA および全米防火協会(NFPA)が推奨しているもので、溶接やグラインダー掛けの火花は思った以上に遠くに飛び散ることがあるために、この距離(10.7m)内のガス検知を要求しているようです。したがって、火気使用作業場所近辺だけでなく、この距離内にあるプロセス機器や配管の開口部の内部や側溝などもチェックする必要があるとしています。ぜひ、もう一度2020年8月号のBeacon及び安全談話室(https://sce-net.jp/main/group/anzen/anzen_danwa/)の内容を確認し、火気使用作業前、作業中に実施するガス検知の留意点及び火気使用作業の安全対策について再認識してもらいたいと思います。

司会 : その他のご意見がありましたらお願いします。

頼 : 今回のBeaconは貯蔵がテーマになっていますが、非常に危険な物質として、製造工程では現場の運転員がピリピリしながら扱っているものを、工場外の貯蔵や輸送では今回の事故事例が示す様にびっくりするほど、杜撰な管理がされている事例が多くみられます。複雑な製造工程の運転に比べると、物流保管作業そのものは、非常にシンプルです。しかし、輸送の管理体系が非常に複雑で、多くの会社が管理に絡んで来ています(物流会社、商社、船主 & 複数の運航会社等)。ペイルートで爆発した硝安も入港した時点の所有者が特定できないということでした。船側と港湾当局の対立で没収された商品で、製造したメーカーは分かっている、最後に船が納入するメーカーも分かっているが、輸送段階の所有責任者が不明確で港湾当局も管理方法の相談相手が明確でなかったケースでした。製造者責任として運行管理体制を明確にさせるということが大事ではないかと思っています。

飯濱 : 危険な物質の輸送で思い出しました。最近火力発電におけるCO₂排出量を減らす目的でアンモニアを燃料にする技術が目立っていて、ぜひとも推進していくべきと考えていますが、アンモニア製造工場のすぐ隣に発電所が必ずしも在る訳ではないので、大量のアンモニアを製造所から発電所まで安全に輸送する設備上と管理上の手順を確立することが必要だと思います。アンモニアはラボレベルではこぼすと臭いが酷い程度の話ですが、多量漏洩すると広範囲に被害が及びます。アンモニアの燃料としての利用技術が成功すると流通量が飛躍的に増加するので、関係法令も見直しが必要でしょう。

司会 : プロセス安全の基本は、取り扱う化学物質の危険性を熟知して、それを安全に管理することだと思います。化学物質の危険性は本質的なものですので、どんな状態であろうと危険性は変わりません。今回は貯蔵をテーマに、過去の事故事例や、皆様のご経験や知見による貴重なお話をいただきました。ありがとうございました。

キーワード: ボパールの大惨事、ベントスクラパー、メチルイソシアネート(MIC)、硝酸アンモニウム、硝安、ショップフロアシステム、レスポンシブルケア(RC)、労働安全衛生法、化学物質のリスクアセスメント、有機過酸化化物、液化アンモニア、火気使用作業、許可作業

【談話室メンバー】

安喜 稔、飯濱 慶、今出 善久、上田 健夫、牛山 啓、木村 雄二、塩谷 寛、澁谷 徹、竹内 亮、中田 吉彦、林 和弘、春山 豊、松井 悦郎、三平 忠宏、山岡 龍介、山本 一己、頼 昭一郎