

プロセス安全のポイント

－エンジニアの役割－

元化学会社安全技術者

白井 修 *Osamu Usui*

1. はじめに

最近化学プラントなどの反応に関係する事故が連続して発生している。このような事故防止を図るのは、現場技術者（エンジニア）の役割であり、その重要性の自覚を促すとともに、現場技術者がプロセス安全を実践するための各段階（危険性情報収集、事故の想定、リスクに見合った安全対策、検証、まとめと伝承、見直し）のポイントについて、過去の事例から得られた教訓などを含め私見を述べたい。

2. 最近の事故事例とその要因

表1に示すように、最近連続して反応が関

表1 事故の概要

発生日	事故の概要
2011.11.12	塩化ビニルモノマー製造設備の爆発事故 塔底のVCMが炊き上がり蒸留塔頂の塩化水素と混合し付加反応により異常発熱し爆発
2012.4.22	レゾルシンプラントの爆発・火災事故 攪拌用窒素ガス停止による反応器温度上昇による過酸化物の異常分解による爆発
2012.9.29	アクリル酸タンクの爆発事故 アクリル酸タンクの攪拌不足による温度上昇によるアクリル酸の異常重合による爆発
2014.1.9	シリコン製造設備の爆発事故 熱交換器に付着したポリシリコンの加水分解物（爆発性物質）による洗浄作業中の爆発

係した爆発事故が発生した。化学会社では、特に異常反応に対しては十分に検討され万全の安全対策がとられており、このような反応が関係した大規模な爆発事故が発生することは、筆者を含め誰も想定していなかったことで、衝撃の出来事であった。

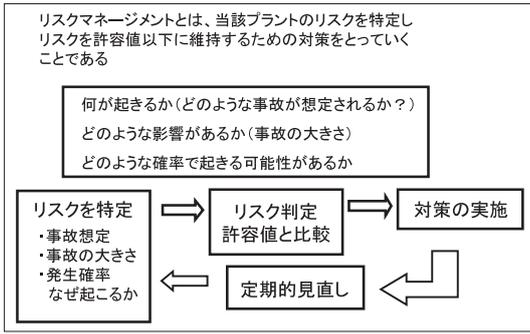
各社の事故報告書^{1)、2)、3)、4)}、日化協の「保安事故防止ガイドライン」、総務省消防庁、厚生労働省、経済産業省「石油コンビナート等における災害防止」報告書などで直接原因、間接原因として、危険性情報、安全設備の信頼性、安全文化、変更管理、リスクアセスメント、組織などの問題点が種々紹介されている。主原因としては東ソー（株）、（株）日触および三菱マテリアル（株）の場合は技術的予見不足、三井化学（株）の場合は誤操作・誤判断とされているが、筆者としては、反応が関係した爆発事故に関しては、最も大きな責任は現場管理者を含めた現場技術者（エンジニア）にあると考えている。

3. 現場技術者（エンジニア）の役割

実際にプロセスの危険性を一番よく理解しており、種々の判断を行っているのは現場技術者（現場管理者を含む、以下同じ）であり、事故を防げる可能性が最も高いのは、現場技術者である。

現場技術者は担当プラントの安全に関する大きな責任があることを十分に自覚し、リス

図1 リスクマネジメントとは



クマネジメント（プラントのリスクを明確にし、要求される許容値以下に維持改善する）を実践することが必要である。リスクマネジメントの方法を図1に示す。

4. プロセス安全のポイント

プロセスの安全性を見直す場合の各段階（危険性情報収集、事故の想定、リスクに見合った安全対策、検証、まとめと伝承、見直し）のポイントについて、過去の事故事例から得られた教訓などを含めまとめてみた。

(1) 危険性情報収集

リスクアセスメントを行う場合、第一に必要なものが物質の危険性情報である。文献や情報検索などでデータが取得できない場合は、図2に示す反応に関する事故防止のため

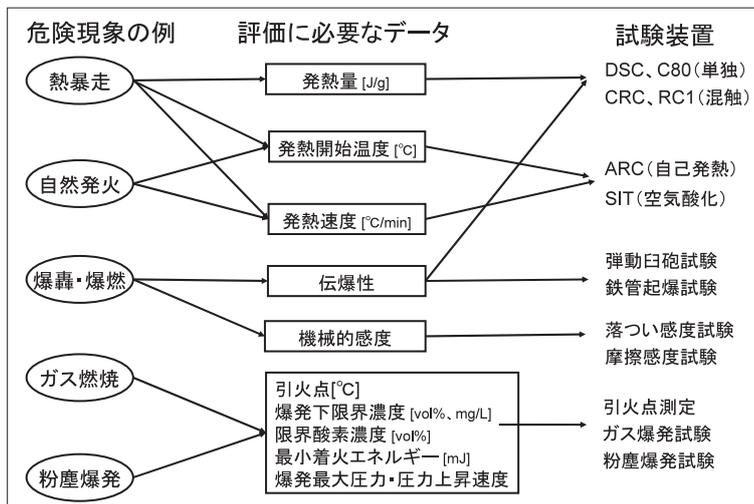
の発熱量、発熱開始温度、発熱速度、爆発感度、爆発範囲などのデータを種々の試験装置を使用して取得する必要がある。

東ソー（株）の事故の場合、塩化ビニルモノマー（Vinyl Chloride Monomer、以下VCMと略す）と塩化水素との異常反応に関して技術的予見不足が原因といわれているが、VCMと塩化水素が反応することは研究開発段階では研究者はわかっていたのではないかと、開発後の時間経過とともに危険性情報がプラントサイドに伝承されなくなったのではないかと考える。また、VCM中の微量成分の分析を行えば、VCMと塩化水素が反応し生成する1,1-ジクロロエタンを確認でき、反応の発熱挙動のデータの取得も行われたのではないかと考えられる。

三菱マテリアル（株）の事故に関してモノクロロシランポリマー類の加水分解物が爆発感度の高い物質であることが知られていなかったとのことであるが、米国のヘキサクロロジシランのSDS（Safety Data Sheet：安全データシート）では加水分解で爆発感度の高い物質ができることの情報⁵⁾が取得でき、積極的に危険性情報を収集しようとするれば簡単に取得できたものとする。

プロセス開発時に、必要な危険データを情報検索、業界情報、文献、事故事例、実験な

図2 危険性評価に必要なデータと対応する試験装置



どあらゆる手段を使用し、落ちなく取得することが不可欠である。

三井化学（株）の有機過酸化物の分解爆発に関する発熱挙動のデータは、約40年前の開発時は温度を変えての恒温槽での分解率から出されたものと考えられ、現在の暴走反応測定装置（Accelerating Rate Calorimeter、以下 ARC と略す）などの断熱状態でのデータと比べれば誤差も大きく発熱速度は小さいものであったと思われる。

また、（株）日触のアクリル酸の反応暴走を大型のデュワー瓶を使用した断熱反応装置を使用し再現できたと報告されているが、発熱量の小さい2量化反応についてはサンプル量の少ない ARC 装置では、再現できなかったのではないかと考える。

最近では DARC（Differential Accelerating Rate Calorimeter：示差型断熱熱量計）と呼ばれる試験容器の影響を受けない試験装置も開発されており、発熱量が少ない反応に関してのデータの信頼性の向上が期待されている。

必要な危険性データを、落ちなく取得するとともに、最新の試験設備、大型試験設備などでデータを取得し、データの最新性、信頼性の向上を図ることも重要なポイントと考える。

(2) 事故の想定

取扱い物質の危険性情報とプロセスの基本情報から対象プラントで想定される事故（漏洩、火災、爆発、破裂、毒性ガスの拡散など）を落ちなく特定しておくことが重要である。どのような時に事故となるのかを HAZOP（Hazard and Operability Studies）などの手法により解析し、どのような防止対策をとるかを考えることがリスクアセスメントである。

過去の事故事例から普遍的な教訓を導き活用する。図3に爆発火災データベース⁶⁾の1990年から2004年の化学工業での爆発火災事故事例の筆者による原因分析結果（頻度上位16位を対象）を示す。事故の多くは再発型の事故と言われており、再発型の事故事例を活用することも事故想定などの検討の信頼性を向上させるポイントである。

再発型の中で最も件数の多い異常反応が起こる主な原因を参考のため図4にまとめてみた。

なお、HAZOP を実施すれば事故を防止できるという誤った考えを持たれている方が多い。HAZOP では想定される事故を特定することはできず、想定事故は取扱い物質の危険性情報とプロセスの基本情報のみから特定できることを明確にしておきたい。

図3 再発型事故事例

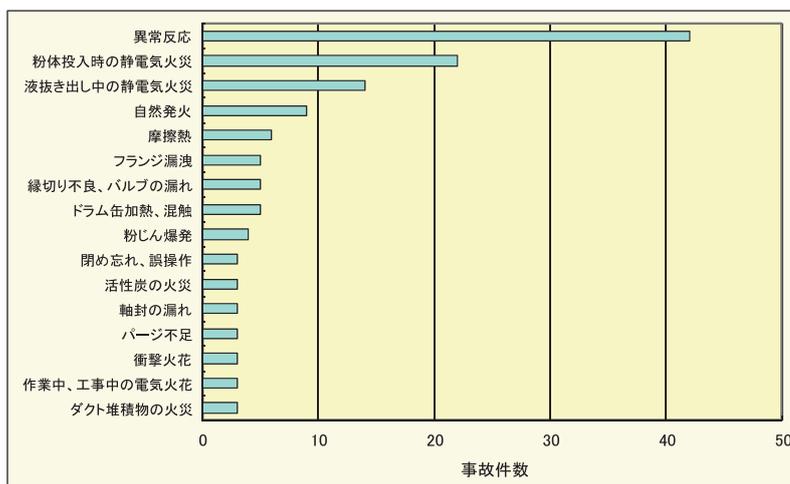


図4 異常反応の起こる主な原因

- ・ 攪拌停止による局部加熱による反応暴走
- ・ 投入量増加(誤操作、計測器の故障など)による反応熱などの増加
- ・ 触媒の誤投入
- ・ 反応器の冷却能力の不足(停電、計器故障、設計ミスなど)
- ・ 粘度増加による冷却能力の低下
- ・ 過酸化結晶などの摩擦による異常分解
- ・ 爆発性物質の生成
- ・ 鉄サビなどの触媒作用により反応暴走
- ・ 逆流、冷却水の漏れ込み、洗浄不良などによる混触による異常反応
- ・ 微量成分の蓄積により、または蓄積物が反応暴走
- ・ 2液層の境界での暴走反応
- ・ 反応の熱暴走、爆発範囲、混触などに関するデータの取得不足
- ・ 不適切な反応条件の設定
- ・ 異常時のインターロックなどの故障・不動作(計器故障、冷却水が流れない、反応停止剤が入らない、ブローダウン出来ないなど)
- ・ その他

(3) リスク見合った安全対策

福島原子力発電所での事故の後、想定外の事故に対しても対策をとるべきであると、社会的な安全性の要求レベルがよりシビアなものとなっている。プラントの安全設備、安全対策がリスクに見合ったものとなっているか、冗長化など強化すべき点がないか見直す必要があると考える。

三井化学(株)の事故の場合、判断ミスにより反応器の攪拌用の窒素ガスが停止し冷却が不足となり温度上昇し、分解暴走し爆発に至った。一つのミスで爆発に至ることは絶対避けなければならない。冗長化を行えば爆発に至る確率は許容されるレベルに下げること

ができると考える(図5)。

HAZOP 検討では、安全対策としてインターロックがあれば十分として検討が終了しているケースが多い。インターロック、緊急停止ボタンが作動しても、その作動要素(遮断弁の開放、閉止、機器の運転停止など)がうまく作動せず、反応停止剤が入らない、緊急冷却剤が入らない、緊急ブローダウンができない、バックアップ機器が作動しないなどの場合にも、異常反応を起こすなど問題がないかをチェックし、対策を実施することも重要なポイントである。

(4) 検証

リスクアセスメントの前提条件、検討内容に間違いがなかったかを検証することも重要である。三井化学(株)の有機過酸化物の発熱速度のデータは、実際に爆発した反応器の温度の上昇速度から得られたものに比べ ARC の結果は1桁ほど小さな値となった。この差の原因は明確ではないが、スケール差や反応器内の活性化の差、攪拌の差などが考えられ試験設備と実際の反応器のデータには誤差があることは十分に考えられる(図6)。

図5 冗長化の効果の例

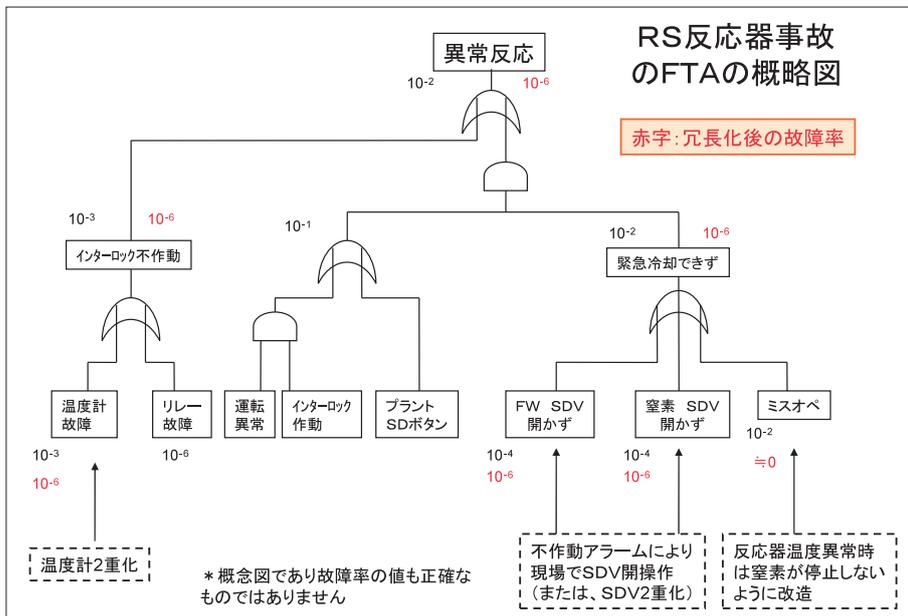
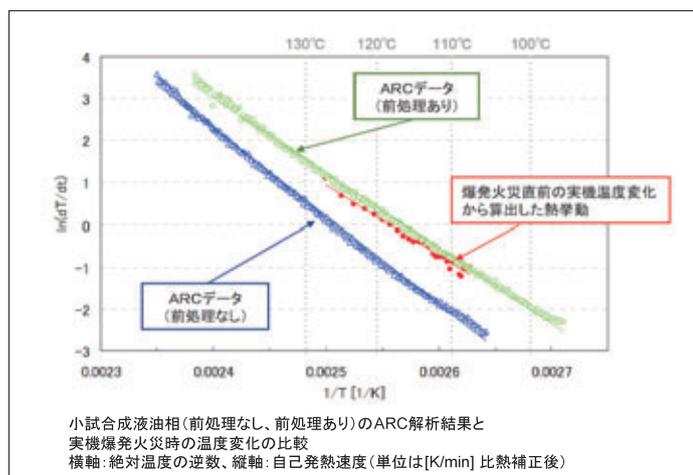


図6 処理前の ARC データと事故時の熱挙動データ²⁾



実際の反応器の通常時の酸化反応停止時の運転データの解析結果から反応器内の過酸化物の分解反応の発熱速度を算出し検証していれば、処理前の ARC データより発熱速度が大きいことを想定できたと考える。(株)日本触媒の事故の場合も、タンクに温度計を設置し貯蔵時の実際の温度上昇のテストを実施し発熱挙動を解析し検証していれば、反応暴走を予測できたかもしれない。

1991年6月に PH 計の故障により、酸性となり過酸化水素が分解されずメタノールと反応して過酸化メタノールが生成し、メタノールと脂肪酸を分離するための蒸留塔内に蓄積し爆発した事例が報告⁷⁾されている。事前に設計時に蒸留塔の加工計算により得られている塔内の温度分布のパターンと事故時の蒸留塔の温度分布を解析、チェックしていれば塔中間部の温度が設計時の温度パターンと異なり高い温度を示していることから、何かはわからなくても不明な物質が蓄積していることが認識でき、不明物質の危険性(構造、沸点、爆発危険性など)の解明のきっかけとなり、事故を防止できたかもしれない。

現場技術者は、小規模な試験設備、加工計算、シミュレーションによるデータには誤差がある可能性を認識し、実プラントの運転データを解析し、設計時の安全性のデータ、

前提条件に問題ないか検証し、改善を図ることが必要である。

(5) まとめと伝承

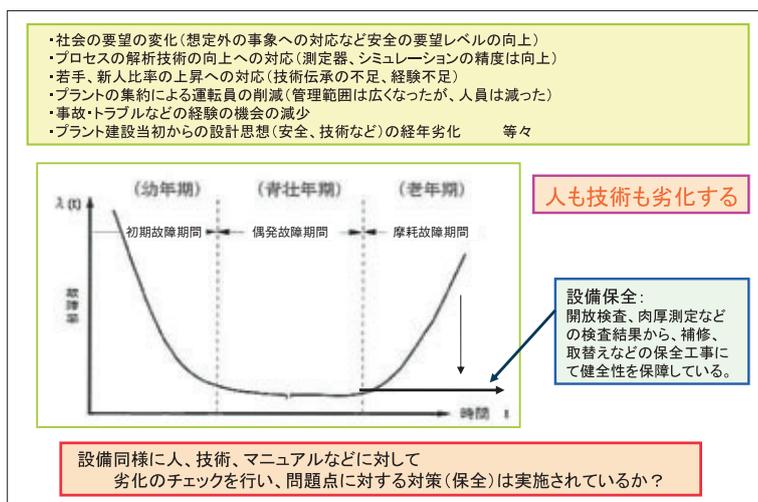
安全性の基本方針(取扱い物質の危険性、想定される事故、安全対策の思想)を明確にし、経年の変化に対し常に見直しを行い、必要な改善を行うとともに最新の安全性の基本方針を技術資料としてまとめ、異動など人が変わった場合にも確実に伝承できるようにしていくことが重要である。特に、管理者はプラントの安全の責任者であり異動した場合ただちに種々の判断をする立場にあり、判断の基本となる安全性の基本方針を優先して確実に申し送られるべきと考える。

(6) 見直し

事故を起こしたプロセスは、約30年から40年前に自社開発されたプロセスであるが事故を起こした蒸留設備、反応器、タンクなどでは、開発以来大きな事故はなく長年安全に運転されてきたため、**図7**に示すような経時変化に対する見直しが十分に行われていなかったと考えられる。

改造、変更などが行われた場合には、安全審査会議などで安全性のチェックが行われるが、何も変更がない場合でも、定期的に経時

図7 経時変化への対応



変化への見直しを実施することが重要と考える。

設備に関しては、経年劣化に対して開放点検、肉厚測定などの結果から補修、取り換えなどの保全工事により健全性を確保し、保証しているが、設備同様に技術、人、マニュアルなどに対しても、経時的な劣化のチェックを行い、対策(保全)を行っていくことが必要である。特にプロセス開発、建設当初の安全に関する安全設計方針(物質・反応の危険性、事故の想定、安全対策、その信頼性などの基本思想)の経年変化に対する見直しの不足が、今回の一連の事故に大きく関与したものと考えている。

5. まとめ

現場技術者(管理者を含む)は、担当するプラントの危険性を見直しを行う責任があることを十分自覚し、リスクマネジメントを実践し事故防止を図っていただきたい。見直しの際、今回の事故事例からの見直しのポイントが、少しでもお役に立てるならば幸いである。

参考文献

- 1) 東ソー株式会社南陽事業所第二塩化ビニルモノマー製造施設爆発火災事故調査対策委員会：南陽事業所第二塩化ビニルモノマー製造施設爆発火災事故調査対策委員会報告書，2012。
<http://www.tosoh.co.jp/news/assets/20120613001.pdf>
- 2) 三井化学株式会社岩国大竹工場レゾルシン製造施設事故調査委員会：三井化学株式会社 岩国大竹工場レゾルシン製造施設事故調査委員会報告書，2013。
http://jp.mitsuiichem.com/release/2013/pdf/130123_02.pdf
- 3) 株式会社日本触媒事故調査委員会：株式会社日本触媒姫路製造所アクリル酸製造施設 爆発・火災事故調査報告書，2013。
http://www.shokubai.co.jp/ja/news/file.cgi?file=file1_0111.pdf
- 4) 三菱マテリアル株式会社四日市工場爆発火災事故調査委員会：三菱マテリアル株式会社 四日市工場高純度多結晶シリコン製造施設爆発火災事故調査報告書，2014。
<http://www.mmc.co.jp/corporate/ja/01/01/14-0612a.pdf>
- 5) Safety Data Sheet of Hexachlorodisilane, NOVA-KEM, LLC, 2014。
http://www.nova-kem.com/_literature_135835/Hexachlorodisilane_EG_MSDS
- 6) 労働安全衛生総合研究所爆発火災データベース，2013。
<http://www.jniosh.go.jp/results/2013/0528/index.html>
- 7) 「事故・災害一事例とその対策」安全工学会編，養賢社，2005。

うすいおさむ

東京都大田区出身。1971年横浜国立大学安全工学科卒、三井石油化学(株)入社、2009年三井化学(株)定年退職、現在に至る。