

反応危険に関する参考情報を利用したリスクアセスメント等 実施事例†

佐藤 嘉彦*1 島田 行恭*2 板垣 晴彦*3

化学物質の危険性に係るリスクアセスメント (RA) 等を的確に実施するためには、災害につながるような異常反応を理解した上で、設備・装置の不具合や不適切な作業・操作を考慮できるようにすることが望まれる。そこで、安衛研手法に沿って RA 等を実施することを前提として、バッチ/セミバッチプロセスを対象として、暴走反応及び混合危険に関する検討を行う際に参考となる情報をまとめた。その整備した参考情報を利用して、過去の災害事例等を参考にして設定したバッチ/セミバッチプロセスの RA 等に適用した。暴走反応を対象とした事例と混合危険を対象とした事例について検討を行い、RA 及びリスク低減措置の検討ができることを確認した。

キーワード: 化学物質, リスクアセスメント, 異常反応, 暴走反応, 混合危険。

1. はじめに

化学物質の危険性に対するリスクアセスメント (Risk Assessment; 以下 RA) を実施する際には、爆発性の物、発火性の物、引火性の物等の化学物質単独だけではなく、化学物質同士の反応を伴う相互作用も考慮する必要がある。化学物質同士の反応を伴う相互作用によって火災・爆発を引き起こす危険があるかを特定するには、反応によって発生する熱量や発生ガス量等の放出されるエネルギーを把握する必要があるが、化学反応による熱やガスの発生挙動等についての情報は、実測が必要になることが多い等から入手が困難であることがある。また、取り扱う設備・装置、作業・操作に関する知識・経験が不足している結果、的確な RA 等を実施できないおそれがある。RA 等を的確に実施するためには、災害につながるような異常な反応を理解した上で、設備・装置の不具合や不適切な作業・操作を考慮できるようにすることが望まれる。

これまでに、労働安全衛生総合研究所では、化学物質による火災・爆発事故を防止するための RA 等の進め方 (以下、安衛研手法) を技術資料としてまとめた¹⁾。安衛研手法では、RA 等の対象とする設備・装置の異常状態や作業・操作のミスなどを網羅的に解析するとともに、既存及び追加のリスク低減措置の効果を確認することができる。そこで、医薬を含むファインケミカルプラントで多く採用されているバッチ/セミバッチプロセスを対象として、安衛研手法に沿って、反応危険を考慮した RA 等を検討する際に参考になる情報を提供することで的確な RA 等実施の支援ができると考え、参考情報を整備し、技術資料としてまとめた²⁾。本稿では、バッチ/セミバ

ッチプロセスでの暴走反応及び混合危険を考慮し、技術資料に整備した参考情報を利用して RA 等を実施した解析事例を示す。

2. 暴走反応を対象とした RA 事例

2.1. 事例プロセス・反応の概要

RA 実施対象事例として、トルエンから *p*-トルエンスルホン酸を製造するセミバッチプロセスを想定した。プロセスの概要を図 1 に示す。硫酸を反応器に仕込み、反応器内の温度を所定温度にした後に、攪拌しながらトルエンを滴下することにより、*p*-トルエンスルホン酸を製造する。

2.2. RA 等実施に必要な情報収集及び取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握

当該反応はセミバッチ反応であり、意図的に反応を起こしているプロセスであるため、暴走反応などを考慮した詳細な RA を実施する必要がある。既往の研究³⁾において、トルエンの硫酸によるスルホン化反応の発熱量は 100 °C において約 40 kJ/mol・トルエン (約 440 J/g・トル

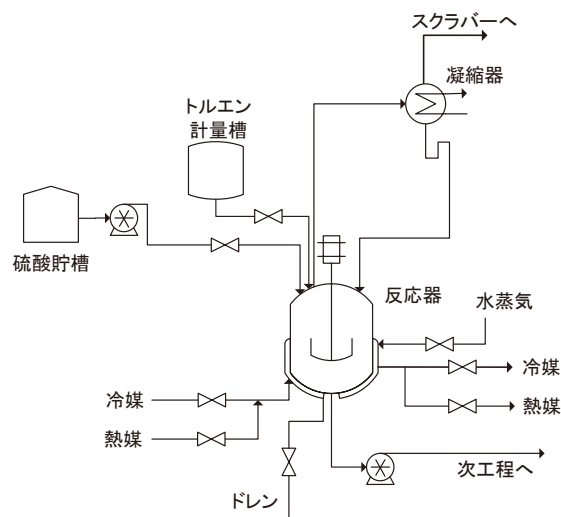


図 1 暴走反応を対象とした RA で想定したプロセスの概要

† 本報の一部は、化学工学会第 52 回秋季大会講演要旨, VM108, 第 54 回安全工学研究発表会講演予稿集, pp. 193-196 の記述の一部を加筆修正し、まとめ直したものである。

*1 労働安全衛生総合研究所化学安全研究グループ

*2 労働安全衛生総合研究所リスク管理研究グループ

*3 労働安全衛生総合研究所化学物質情報管理研究センター

連絡先: 〒204-0024 東京都清瀬市梅園 1-4-6

労働安全衛生総合研究所 化学安全研究グループ 佐藤 嘉彦

E-mail: sato-yoshihiko@s.jniosh.johas.go.jp

エン)、最大発熱速度は約 130 W (約 100 W/kg-反応液)であった。これらの値からプロセスの状態によっては暴走反応を引き起こす恐れがあることがわかるので、それを念頭に置いて RA を実施する。

2.3. RA 等の実施

公表している技術資料 2)にある暴走反応に関する典型的な複数のシナリオをまとめたシナリオ図の中から、攪拌不良が生じて発熱速度と冷却速度の不均衡が起こり、熱平衡破綻に至り、その後爆発・火災等に至るまでのシナリオを抜粋したシナリオ図を図 2 に示す。攪拌機の故障・誤作動・誤操作等による内容物の攪拌不良は、内容物の混合不良となり、それによって引き起こされる反応原料の蓄積、ホットスポットの生成、二相分離及びその後の攪拌機の復旧による発熱速度の増加及び冷却速度の

低下の要因となり、その結果反応器内の熱平衡が破綻する可能性がある。

また、反応の発熱と反応系からの放熱のバランスが崩れることにより、反応の進行とともに系内の温度やガス発生速度(反応液の蒸気圧上昇、反応によるガス発生)が上昇することによって反応器の圧力が上昇し、反応器の破損に至る可能性がある。また、温度上昇による内容物の発火に至ることもある。さらに、反応器の破損により、衝撃波・飛散物の発生、内容物が可燃性物質である場合は可燃性物質が漏洩し、着火することによる火災・爆発、毒性物質である場合は、健康や環境への被害が発生する恐れがある。

トルエンの硫酸によるスルホン化反応の最大発熱速度は約 100 W/kg-反応液である一方、反応器の代表的な冷却能力は 20, 45W/kg とされており 4)、図 2 のシナリオ図に示されているシナリオで熱平衡破綻が生じる可能性

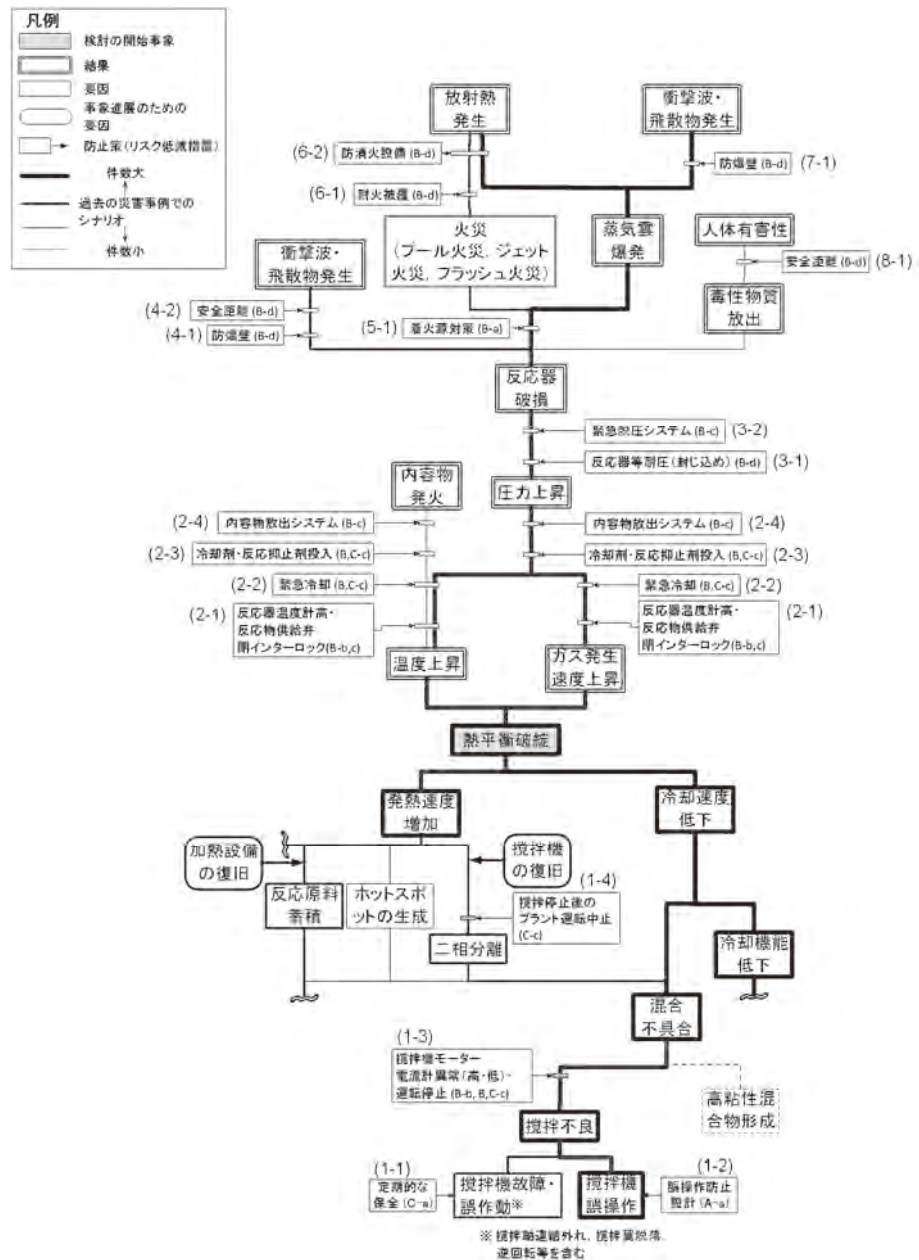


図2 攪拌不良の要因から災害に至る過程を示すシナリオ図及びリスク低減措置の例

表 1 同定されたシナリオと見積もられたリスク及びリスク低減措置の例（抜粋）

シナリオ	リスクレベル	リスク低減措置の例
<p>攪拌機の故障・誤作動により反応液の混合が不十分となり、冷却速度が低下することにより熱平衡が破綻する。その後反応器内の温度・圧力が上昇し、反応器が破損する。破損した箇所から可燃性物質が漏えいし、蒸気雲を形成する前に可燃性物質が着火し、火災となる</p>	III	<p>(1-1) 攪拌機の定期的な保全を行う (1-2) 誤操作を防止する設計とする (1-3) 攪拌機モーターの電流値に異常が検知されたら運転を停止するインターロックを設置する (1-4) 攪拌停止後にはプラントの運転を中止する (2-1) 反応器内の温度・圧力値に異常が検知されたら反応原料供給弁を閉止するインターロックを設置する (2-2) 緊急冷却設備を設置する (2-3) 冷却剤・反応抑止剤を投入する (2-4) 反応器からの抜液システムを設置する (3-1) 反応器の耐圧を確保する (3-2) 緊急脱圧システムを設置する (4-1, 7-1) 防爆壁を設置する (4-2, 8-1) 安全距離を確保する (5-1) 漏えいが想定される箇所に着火源対策を行う (6-1) 火災時の放射熱に耐え得るように耐火被覆を施す (6-2) 火災に対処する消防火設備を設置する</p>

がある。また、発熱量（約 440 J/g・トルエン）は 400 J/g³⁾ を超えており、暴走反応による設備破壊等の可能性は高い。設備が破壊されると、圧力開放による衝撃波・飛散物発生、内容物の漏えいによる人体影響（毒性物質の場合）、火災・爆発の発生（可燃性物質の場合）の可能性があるため、危害の重篤度は重大である。これを安衛研手法²⁾に示すリスク見積りのための基準例に当てはめると、いずれのシナリオもリスクレベルⅢとなり、重大なリスクがあると判定される。

図 2 から、以下に示すリスク低減措置が考えられる。リスク低減措置の例に記した番号は、図 2 に示したリスク低減措置の例に記した番号と同じものである。

- (1) 熱平衡破綻を防止するためのリスク低減措置の例
 - (1-1) 攪拌機の定期的な保全
 - (1-2) 誤操作防止設計
 - (1-3) 攪拌機のモーター電流計による異常検知及び異常を検知した際のプラントの運転停止
 - (1-4) 攪拌停止後のプラント運転中止
- (2) 熱平衡破綻後に温度・圧力上昇を防止するためのリスク低減措置の例
 - (2-1) 反応器の温度計・圧力計による異常検知及び異常を検知した際のインターロック
 - (2-2) 緊急冷却
 - (2-3) 冷却剤・反応抑止剤の投入
 - (2-4) 反応器からの抜液システム
- (3) 圧力上昇による反応器の破損を防止するためのリスク低減措置の例
 - (3-1) 反応器の耐圧による封じ込め
 - (3-2) 緊急脱圧システム
- (4) 反応器破損による衝撃波・飛散物発生に対するリスク低減措置
 - (4-1) 防爆壁

- (4-2) 安全距離の確保
- (5) 内容物漏洩による着火を防止するためのリスク低減措置の例
 - (5-1) 着火源対策
- (6) 着火後に火災が生じた場合、その放射熱による影響を減らすためのリスク低減措置の例
 - (6-1) 耐火被覆
 - (6-2) 消防火設備
- (7) 着火後に蒸気雲爆発が生じたことによる衝撃波・飛散物発生に対するリスク低減措置の例
 - (7-1) 防爆壁
- (8) 内容物が毒性物質であり、漏洩により放出された際のリスク低減措置の例
 - (8-1) 安全距離の確保

以上の検討により同定されたシナリオと見積もられたリスク及びリスク低減措置の例の 1 組を抜粋して表 1 に示す。表 1 に示したリスク低減措置の例に記した番号も図 2 に示したリスク低減措置の番号と同じものである。

3. 混合危険を対象とした RA 事例

3.1. 事例プロセスの概要

RA 実施対象事例として、ドデシルベンゼンスルホン酸、アルキルアミン、過酸化水素から成る界面活性剤を製造するセミバッチプロセスを想定した。図 3 にプロセスの概要を示す。反応槽にドデシルベンゼンスルホン酸及びアルキルアミンを仕込み、攪拌しながら 60%過酸化水素水を連続的に投入することにより、界面活性剤を製造する。それぞれ原料は、ドラム缶から直接反応器に投入する。仕込み・投入にはポンプを使用する。

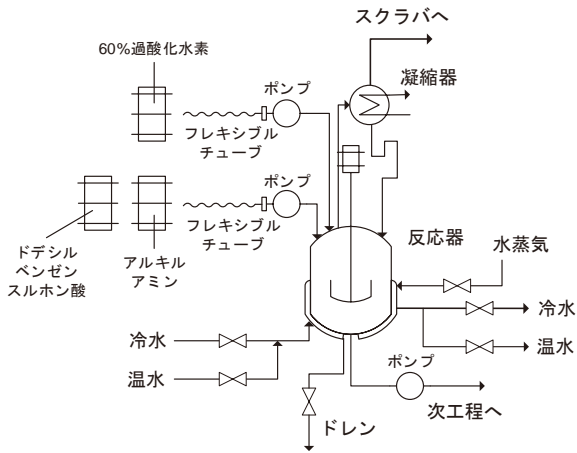


図3 混合危険を対象としたRAで想定したプロセスの概要

3.2. RA等実施に必要な情報収集及び取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握

対象プロセスでの物質の混合で、温度が上昇する等の異常な現象を引き起こす可能性を検討するために、混合危険マトリクス作成ソフトウェア CRW (Chemical Reactivity Worksheet)⁵⁾により混合マトリクスを得た。なお、反応槽に投入する物質の他に、プロセス内で一般的に存在する物質として、水及び鉱油を対象に含めた。多くの組み合わせで混合危険の可能性が示されたが、過剰に危険性が高いとされる予測結果となっている組み合わせも見られたため、追加の文献調査を行った。それによると、過酸化水素と有機化合物との混合危険が存在するとともに、鉄等の金属またはその塩類、若しくは錆等

を含むごみとの接触による過酸化水素自身の分解の可能性がある⁶⁾。また、ドデシルベンゼンスルホン酸の類似物質のドデシルベンゼンと過酸化水素、アルキルアミンの一つであるトリブチルアミンと過酸化水素の組み合わせはともに発火危険性のランクは最悪とされている⁷⁾。CRWで作成された混合危険マトリクスに以上の情報を組み込み、まとめたものを図4に示す。特に過酸化水素水と各種物質との組み合わせで火災・爆発等を引き起こす恐れがあることがわかるので、それを念頭に置いてRAを実施する。

3.3. RA等の実施

(1) シナリオの同定

公表している技術資料²⁾にある、化学物質混合時の異常反応のシナリオを検討する際の着眼点の中から、(b)機器構成・レイアウト及び(f)運転作業(監視を含む)の中の(f-4)手段の実行段階に関する着眼点のリストを表2に示す。(f)運転作業(監視を含む)の着眼点については、「うっかりミス」の発生過程の人の情報処理段階ごとに整理しており、(f-4)手段の実行段階は、手順を実行する際のうっかりミスの段階を示している。以下に、(b)及び(f-4)のリストを用いたシナリオの同定方法を示す。

(b)に示した着眼点は、プロセス異常の途中過程もしくはプロセス異常の原因となる事象に該当する内容を記載しているため、記載された着眼点から、「その現象はどのような不具合等により生じるか」「その現象により、どのような影響が生じ得るか」を検討する。例えば、(b)の中の「共用の機器(配管、ポンプ、スクラバ等)で混合危険物質同士が接触する」の着眼点から、「その現象はどのような不具合等により起こるか」を検討し、「操作を間違

アルキルアミン						
ドデシルベンゼンスルホン酸	発熱, ガス発生, 急激な反応の可能性, 可燃性物質・毒性物質生成の可能性					
過酸化水素水	発熱, ガス発生, 急激な反応の可能性, 可燃性物質・毒性物質・腐食性物質生成の可能性	発熱, ガス発生, 急激な反応の可能性, 爆発性物質・毒性物質・腐食性物質生成の可能性				
水	腐食性物質生成の可能性	発熱, ガス発生, 急激な反応の可能性, 毒性物質・腐食性物質生成の可能性	発熱, ガス発生, 毒性物質・腐食性物質生成の可能性			
鉱油	—	発熱, ガス発生, 毒性物質生成の可能性	発熱, ガス発生, 急激な反応の可能性, 可燃性物質・毒性物質生成の可能性	—		
錆	—	—	過酸化水素の分解	—	—	
	アルキルアミン	ドデシルベンゼンスルホン酸	過酸化水素	水	鉱油	錆

図4 混合危険マトリクス

表2 混合反応に関するシナリオを検討する際の
着眼点の例（抜粋）

(b) 機器構成・レイアウトについて

共用のペントラインで混合危険物質同士が接触する
共用のユーティリティ供給系で、ユーティリティ系の汚染により混合危険物質がプロセス側に侵入する
共用の機器（配管、ポンプ、スクラバ等）で混合危険物質同士が接触する
共用の移送系で混合危険物質同士が接触する
液体が漏えいし、排水溝、堰で混合危険物質同士が接触する
異なるプロセスに供給する化学物質が近接していることで、誤ったプロセスに当該物質を供給する

(f) 運転作業（監視を含む）について
(f-4) 手段の実行段階について

交替勤務引継時のコミュニケーションエラーにより、タンク内等の物質が把握されていない
同じ機器での複数の操作の実行、又は複数の機器で同じ操作を実行することで、正常な操作と異なる操作を行う
運転員が操作手順を間違える、又は必要な操作をし忘れる

え、ドデシルベンゼンスルホン酸の投入に使用したポンプを過酸化水素水の投入に使用する」といった不適切な作業・操作や、「ポンプ内の錆の蓄積」等の設備・装置に関する不具合（着眼点の原因となる事象）を特定する。また、「その現象により、どのような影響が生じ得るか」を検討し、「ポンプの内部爆発」等のプロセス災害を想定する。以上の原因となる事象からプロセス災害に至るまでの経路をシナリオとして同定する。

(f)に示した着眼点は、「不適切な作業・操作」、「設備・装置に関する不具合」の要因となるものを記載しているため、記載されている着眼点からそれらの不具合等を想定し、その後「その不具合等によりどのような現象が生じるか」「その現象により、どのような影響が生じ得るか」を検討する。例えば、「同じ機器での複数の操作の実行、又は複数の機器で同じ操作を実行することで、正常な操作と異なる操作を行う」の着眼点から、「本来異なるポンプによりそれぞれの原料を投入する操作となっているが、同じポンプにより原料を投入する」といった不具合等を特定する。次に、事前に調べた、物質を混合した際に生じる現象を参考にして、「その現象により、どのような影響が生じ得るか」を検討する。例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸、アルキルアミン、過酸化水素水と同じポンプにより投入することで、「ポンプ内でドデシルベンゼンスルホン酸・アルキルアミンが過酸化水素と接触」し、その結果「ポンプの内部爆発」等のプロセス災害を想定する。

(2) リスクの見積りとリスク評価

65%過酸化水素の接触分解で生じるエネルギーは、この系に存在する水及び生成する水の全てを蒸発させるのに十分な量であり、かつ引き続いて可燃物をも発火させる傾向があるとされている⁶⁾。また、ドデシルベンゼン

スルホン酸の類似物質のドデシルベンゼンと過酸化水素との最大反応熱は6.69 kJ/g、アルキルアミンの一つであるトリブチルアミンと過酸化水素との最大反応熱は5.73 kJ/gとされており⁷⁾、爆発的燃焼の可能性がある。このことより、ポンプの内部爆発によりポンプが破壊するとともに、破壊によって生じた衝撃波及び飛散物により二次被害が生じる可能性があり、危害の重篤度は安衛研手法で示された基準の例では「中程度」と考えられる。また、プロセスが共有装置の使用を回避する設計となっていないことは明らかであるため、危害発生の頻度は、安衛研手法で示された基準の例では「可能性がある」と考えられる。これを組み合わせてリスクレベルを判定すると、安衛研手法で示された基準の例でリスクレベルⅡとなり、中程度のリスクがあると判定される。

(3) リスク低減措置の検討

公表している技術資料²⁾にある、混合危険に関するリスク低減措置の例を、シナリオを検討する際の着眼点に関連付けてリスト化したものを抜粋して表3に示す。表3の(1)「共用の機器（配管、ポンプ、スクラバ等）で混合危険物質同士が接触する」に係るシナリオに対するリスク低減措置の例としては、共有装置の使用を回避又は最小限に抑える設計、相互汚染を防ぐための適切な洗浄等が挙げられる。また、(2)「同じ機器での複数の操

表3 混合反応に関するリスク低減措置の例（抜粋）

(1) 着眼点「共用の機器（配管、ポンプ、スクラバ等）で混合危険物質同士が接触する」に係るシナリオに対するリスク低減措置の例

リスク低減措置	種類・目的*
混合危険物質を保有する共有装置の使用を回避又は最小限に抑えるよう設計する	A)-a)
相互汚染を防ぐための混合危険物質間での適切な洗浄手順を実施する	C)-a)
共用機器へ移送する前に、配管を事前に洗浄又は前処理する	C)-a)

(2) 着眼点「同じ機器での複数の操作の実行、又は複数の機器で同じ操作を実行することで、正常な操作と異なる操作を行う」に係るシナリオに対するリスク低減措置の例

リスク低減措置	種類・目的*
混合危険物質を保有する共有装置の使用を回避又は最小限に抑えるよう設計する	A)-a)
相互汚染を防ぐための混合危険物質間での適切な洗浄手順を実施する	C)-a)
共用機器へ移送する前に、配管を事前に洗浄又は前処理する	C)-a)
表示灯を設置する	B)-a)

* リスク低減措置の種類：A) 本質安全対策、B) 工学的対策、C) 管理的対策、D) 保護具の着用
リスク低減措置の目的：a) 異常発生防止対策、b) 異常発生検知手段、c) 事故発生防止対策、d) 被害の局限化対策

表4 同定されたシナリオと見積もられたリスク及びリスク低減措置の例

シナリオ	リスクレベル	リスク低減措置の例
操作を間違え、ドデシルベンゼンスルホン酸の投入に使用したポンプを過酸化水素水の投入に使用することで、ポンプ内で物質が接触し、反応することでポンプが爆発する	II	・共有装置の使用を回避または最小限に抑える設計とする ・適切に洗浄する
ポンプ内に錆が蓄積しており、過酸化水素水をポンプで移送した際に、過酸化水素と錆が接触することで過酸化水素が爆発的に分解し、ポンプが爆発する	II	・共有装置の使用を回避または最小限に抑える設計とする ・適切に洗浄する
本来異なるポンプによりそれぞれの原料を投入する操作となっているが、同じポンプにより原料を投入することで、ポンプ内で物質が接触し、反応することでポンプが爆発する	II	・共有装置の使用を回避または最小限に抑える設計とする ・実行中の操作を明確に表示する

作の実行,又は複数の機器で同じ操作を実行することで、正常な操作と異なる操作を行う」に関するシナリオに対するリスク低減措置の例としては、共有装置の使用を回避又は最小限に抑える設計、実行中の操作の明確な表示等が挙げられる。

以上の検討により同定されたシナリオと見積もられたリスク及びリスク低減措置の例を表4にまとめた。

4. おわりに

安衛研手法に沿って、医薬を含むファインケミカルプラントで多く採用されているバッチ/セミバッチプロセスを対象として、暴走反応及び混合危険を考慮したRA等を実施する際に参考になる情報を整備し、技術資料として公表している。その整備した参考情報を利用して、過去の災害事例等を参考にして設定したバッチ/セミバッチプロセスのRA等に適用し、暴走反応や混合危険を考慮したRA及びリスク低減措置の検討ができることを確認した。異常反応を考慮したRA等の既存の事例は少なく、今後も継続してRA等実施の事例を積み重ね、安衛研手法の理解と活用を促進していく必要がある。

参 考 文 献

- 1) 労働安全衛生総合研究所技術資料, プロセスプラントのプロセス災害防止のためのリスクアセスメント等の進め方. JNIOOSH-TD-No.5. 2016.
- 2) 労働安全衛生総合研究所技術資料, 化学物質の危険性に対するリスクアセスメント等実施のための参考資料 - 異常反応による火災・爆発を防止するために-. JNIOOSH-TD-No.8. 2022.
- 3) 宮田, 三宅, 小川, 上原. 芳香族化合物のスルホン化反応の熱的危険性解析. 安全工学. 1998; 37 3: 164-171.
- 4) F. Stoessel 著, 三宅監訳. 化学プロセスの熱的リスク評価. 丸善出版. 2011; 46.
- 5) CCPS/AIChE. Chemical Reactivity Worksheet. <https://www.aiche.org/ccps/resources/chemical-reactivity-worksheet> (最終アクセス日 2022年6月15日).
- 6) L. Bretherick and P.G. Urben 著, 田村監訳. プレスリッ

- ク危険物ハンドブック第5版. 1998; 573-583.
- 7) 東京消防庁編, 吉田, 田村監修. 化学薬品の混触危険ハンドブック第2版. 1997; 398-412.