

独立行政法人労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所

TECHNICAL DOCUMENT
OF
THE NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH

JNIOOSH-TD-NO.11 (2026)

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
ー暴走反応に関するシナリオモデルの活用事例及び
混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストの活用事例ー



目 次

概要	1
本資料の想定読者	3
本資料作成のための検討委員会	3
資料の取り扱い，引用等について	4
注記	4
第1章 緒言	5
1.1 背景及び目的	5
1.2 本資料の位置づけ及び構成	6
1.3 安衛研手法の概要	8
第1章の参考文献	12
第2章 暴走反応に関するシナリオモデルの活用事例	13
2.1 暴走反応に関するシナリオモデルの概要	13
2.2 暴走反応に関するシナリオモデルの活用方法	23
2.3 暴走反応に関するシナリオモデルの活用事例の説明	26
2.3.1 例題プロセスの紹介	26
2.3.2 暴走反応に関するシナリオモデルの活用方法	28
2.4 シナリオモデルを活用して検討した追加のリスク低減措置のまとめ	38
第2章の参考文献	40
第2章の添付資料1 反応器等における発熱速度や冷却速度の推定方法の概要	41
第2章の添付資料2 オルトニトロアニリン製造プロセスの 全操作手順についてのリスクアセスメント等実施結果シート	46
第2章の添付資料3 オルトニトロアニリン製造プロセスにおける 発熱速度と冷却速度の推定方法	66
第3章 混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストの活用事例	71
3.1 混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストの概要	71

3.2	混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストの活用方法 -----	88
3.3	混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストの活用事例の説明 -----	89
3.3.1	例題プロセスの紹介-----	89
3.3.2	混合危険マトリクス作成事例-----	92
3.3.3	混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストの活用方法 -----	96
3.4	追加のリスク低減措置のまとめ-----	104
第3章の参考文献-----		106
第3章の添付資料1 混合危険の調査方法の概要-----		107
第3章の添付資料2 オキシ塩化リン処理プロセスの 全操作手順についてのリスクアセスメント等実施結果シート -----		112
第3章の添付資料3 処理槽内でのオキシ塩化リンと水との反応による 発熱速度と冷却速度の推定方法 -----		132
第3章の添付資料4 発生した蒸気により処理槽が過圧する可能性がある 発熱速度の推定方法 -----		138
第4章	結言 -----	140

図表目次

図 1.1	関連する技術資料と本資料の関係	6
図 1.2	本技術資料の構成	7
図 1.3	安衛研手法の概要	8
図 2.1	シナリオモデルをまとめるために想定したプロセス及び操作手順の概要	14
図 2.2(1/14)	暴走反応に関するシナリオモデル（結果系：反応器破損による影響）	16
図 2.2(2/14)	暴走反応に関するシナリオモデル（結果系：熱平衡破綻から反応器破損）	16
図 2.2(3/14)	暴走反応に関するシナリオモデル （原因系：熱平衡破綻に至る原因，反応液等の組成異常に至る原因）	17
図 2.2(4/14)	暴走反応に関するシナリオモデル（原因系：触媒異常に至る原因）	17
図 2.2(5/14)	暴走反応に関するシナリオモデル（原因系：反応液温度高に至る原因）	18
図 2.2(6/14)	暴走反応に関するシナリオモデル（原因系：原料 A 濃度高に至る原因）	18
図 2.2(7/14)	暴走反応に関するシナリオモデル（原因系：原料 B 流量高に至る原因）	19
図 2.2(8/14)	暴走反応に関するシナリオモデル（原因系：反応原料蓄積に至る原因）	19
図 2.2(9/14)	暴走反応に関するシナリオモデル（原因系：混合不具合に至る原因）	20
図 2.2(10/14)	暴走反応に関するシナリオモデル（原因系：冷却機能低下に至る原因(1)）	20
図 2.2(11/14)	暴走反応に関するシナリオモデル（原因系：冷却機能低下に至る原因(2)）	21
図 2.2(12/14)	暴走反応に関するシナリオモデル（原因系：還流不具合に至る原因）	21
図 2.2(13/14)	暴走反応に関するシナリオモデル（原因系：凝縮器不具合に至る原因）	22
図 2.2(14/14)	暴走反応に関するシナリオモデル（原因系：冷水停止等に至る原因）	22
図 2.3	オルトニトロアニリン製造プロセスの概要	26
図 2.4	「原料 A 総量大」から始まるシナリオの部分抜粋したシナリオモデル	29
図 2.5	「冷水供給弁固着」から始まるシナリオの部分抜粋したシナリオモデル	34
図 2.6	立案された追加のリスク低減措置を反映した オルトニトロアニリン製造プロセスの概要	39
図 A2.1.1	反応器の壁面近傍の熱移動モデル	43
図 3.1	混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストを まとめる際に想定したプロセスの概要	72
図 3.2	3.3 節で示す活用事例での解析の流れ	88
図 3.3	オキシ塩化リン処理プロセスの概要	89
図 3.4	水による反応液処理後の溶液の発熱挙動（カルベ式熱量計 C80 による測定結果. 試料容器：SUS (ガラス内筒)，測定範囲：30～220 °C，昇温速度：2 °C/min）	93
図 3.5	リスクアセスメントで立案された 追加のリスク低減措置を反映したオキシ塩化リン処理プロセスの概要	105
図 A3.1.1	小型反応熱量計 SuperCRC の概略図	109

図 A3.1.2	カルベ式熱量計 C80 の概略図-----	110
図 A3.1.3	膜隔離型混合容器の外観-----	110
図 A3.3.1	1/8 スケール試験でのオキシ塩化リン滴下時の温度測定結果-----	133
図 A3.3.2	反応熱量計でのオキシ塩化リン滴下時の発熱挙動測定結果-----	133
表 1.1	プロセス災害防止のためのリスクアセスメント等実施シート（様式）-----	10
表 1.2	プロセス災害防止のためのリスクアセスメント等実施結果シート（様式）-----	11
表 2.1	リスクアセスメント等の実施に必要な情報（関連資料）-----	23
表 2.2	発熱速度と除熱速度のバランスを検討する上での基本的な観点，必要なデータ 及びデータの入手方法-----	25
表 2.3	暴走反応に関するシナリオモデルを活用したシナリオ同定等の例を示した リスクアセスメント等実施シート（操作手順 1)における発熱速度が 上昇したことによる熱平衡破綻についての活用事例）-----	32
表 2.4	暴走反応に関するシナリオモデルを活用したシナリオ同定等の例を示した リスクアセスメント等実施シート（操作手順 10)における冷却速度が 低下したことによる熱平衡破綻についての活用事例）-----	37
表 2.5	立案された追加のリスク低減措置-----	38
表 3.1	混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リスト-----	75
表 3.2	混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点に関連付けたリスク低減措置のリスト-----	78
表 3.3	オキシ塩化リン処理プロセスにおける混合危険マトリクス-----	94
表 3.4	プロセス災害防止のための リスクアセスメント等実施結果シート（操作手順 1)についての結果）-----	100
表 3.5	処理槽，反応器及び調整槽に付属する装置，機器に対する追加のリスク低減措置-----	104

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
－暴走反応に関するシナリオモデルの活用事例及び
混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストの活用事例－
(概要)

佐藤嘉彦^{*}，島田行恭^{**}，西脇洋佑^{***}

厚生労働省では、化学物質による災害を防止するために、平成 28 年 6 月から通知対象物質について、リスクアセスメント等の実施の義務化を行い、化学物質の適正な管理を推進した。また、いわゆる「自律的な管理」を導入する政省令改正を行い、令和 6 年 4 月より完全施行された。自律的な管理においては、リスクアセスメントの結果に基づき、災害防止のために講ずべき措置を事業者が検討し、実施する必要がある、リスクアセスメント等の重要性が増している。

労働安全衛生総合研究所では、化学物質のリスクアセスメント指針の進め方に沿った火災・爆発等防止のためのリスクアセスメント及びリスク低減措置の検討・実施の進め方(安衛研手法)を取りまとめ、公開している。また、安衛研手法の実施に参考にする情報として、暴走反応により火災・爆発に至るシナリオ等をまとめたシナリオモデルを作成するとともに、混合危険に関するシナリオを検討する際の着眼点、及びその着眼点に関連付けたリスク低減措置例のリストを作成し、公開している。作成したシナリオモデルや着眼点リストをリスクアセスメント等の実施に活用してもらうためには、これらを活用したシナリオ同定等の事例を示して、理解を深めてもらうことが必要である。

そこで、暴走反応に関するシナリオモデルを活用して、暴走反応についてのシナリオ同定及びリスク低減措置の検討を実施した事例を示す。また、混合危険に関するシナリオを検討する際の着眼点リストを活用して、安衛研手法によるシナリオ同定及びリスク低減措置の検討結果を見直した事例を示す。

キーワード：危険性に対するリスクアセスメント，火災・爆発災害シナリオ同定，リスク低減措置，リスクアセスメントの実施事例

^{*} リスク管理研究グループ

^{**} 研究推進・国際センター

^{***} 化学安全研究グループ

Reference Material for Carrying out Risk Assessment on the Hazards of Chemicals
– Application Examples of the Scenario Diagram Summarizing Scenarios Leading to Fire and
Explosion due to Runaway Reactions
and Application Examples of the List of Key Considerations for Identifying Scenarios Involving
Reactive Chemical Hazards –
(Abstract)

Yoshihiko Sato*, Yukiyasu Shimada**, Yosuke Nishiwaki***

In order to prevent occupational accidents caused by chemicals, the Ministry of Health, Labour and Welfare (MHLW) has mandated that enterprises implement risk assessments and risk reduction measures for substances subject to preparation and implementation of safety data sheet since June 2016. Furthermore, the MHLW amended the order for enforcement and ordinances to introduce so-called “autonomous management,” and these amendments were fully implemented in April 2024. Under autonomous management, enterprises must consider and implement measures necessary for occupational accidents prevention based on the results of their risk assessments. Consequently, the importance of risk assessments and related measures has increased.

The National Institute of Occupational Safety and Health, Japan has published the methodology for implementing risk assessment and risk reduction measures to prevent process accidents (JNIOOSH method) following the approach outlined in the Guideline of Investigation of Danger or Harmful Effects of Chemical Substances of MHLW. Additionally, as reference information for implementing the JNIOOSH method, the scenario diagram summarizing scenarios leading to fire and explosion due to runaway reactions and examples of risk reduction measures, and a list of key considerations for identifying scenarios involving reactive chemical hazards and examples of risk reduction measures associated with those key considerations has been created and published. To effectively utilize the developed scenario diagram and the list of key considerations in implementing risk assessments to prevent fire and explosion accidents, it is necessary to provide application examples that utilize the scenario diagram and the list of key considerations in order to deepen understanding of them.

Therefore, we show an application example demonstrating the application of the scenario diagram to identify scenarios and consider risk reduction measures. Moreover, we show an application example using the list of key considerations to review the results of scenario identification and risk reduction measure consideration using the JNIOOSH method.

Keywords: Risk Assessment to Prevent Fire and Explosion Accidents, Identification of Fire and Explosion Accident Scenarios, Risk Reduction Measures, Examples of Risk Assessment

* Risk Management Research Group

** Center for Research Promotion and International Affairs

*** Chemical Safety Research Group

本資料の想定読者

本資料は、主にバッチ／セミバッチプロセスにより製品の製造を行っている中小規模事業場で、安衛研手法により、暴走反応や混合危険を考慮した火災・爆発等の災害防止のためのリスクアセスメント等を実施する者を読者として想定している。

また、労働安全衛生総合研究所技術資料 JNIOH-TD-No.5 及び JNIOH-TD-No.8 と合わせて、バッチ／セミバッチプロセスにより製品の製造を行っている事業場に配属された新規従業員等の、製造プロセスの運転やリスクアセスメント等の未経験者に、化学物質の危険性に対するリスクアセスメント等の教育を行う際の参考資料として活用することも可能である。

本資料作成のための検討委員会

本資料作成にあたり、以下の委員会を設置して討議検討が行われた。

異常反応を考慮したリスクアセスメント等事例作成検討委員会 (令和5年度～令和7年度)

	氏名	所属
委員長	武田和宏	静岡大学学術院 工学領域
委員	安喜 稔	大塚化学株式会社 生産本部
	大久保洋一	UBE 株式会社 製造技術開発部
	篠原 誉	AGC 株式会社 信頼性保証部
	角田 浩	レジリエント安全研究所
	高橋和成	三菱ケミカル株式会社 岡山事業所
	山上高史	田辺ファーマ株式会社 創薬本部 CMC 研究所
	渡辺智明	クミアイ化学工業株式会社 生産資材本部
事務局	佐藤嘉彦	独立行政法人労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所 リスク管理研究グループ
	西脇洋佑	独立行政法人労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所 化学安全研究グループ
	島田行恭	独立行政法人労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所 研究推進・国際センター

資料の取り扱い、引用等について

本資料で使われる用語については、法規制等で用いられている用語とは一致しない場合がある。

本資料で示した事例はあくまで一例であり、各事業場特有の作業・操作、設備・装置等がある場合には、これに合わせて各事業場で必要に応じて読み替えること。

本資料の内容は、事業場におけるリスクアセスメント等の教育などに利用して良い。なお、利用する際には出典を明記すること。

(出典記載例)

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－暴走反応に関するシナリオモデルの活用事例及び混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストの活用事例－」, JNIOOSH-TD-No.11 (2026), pp.@-@より引用

注記

本資料は、労働安全衛生総合研究所技術資料 JNIOOSH-TD-No.5 (安衛研手法) 及び JNIOOSH-TD-No.8 の参考資料の位置づけであり、両技術資料と合わせてご覧いただきたい。

安衛研手法は、火災・爆発などのプロセス災害の防止を目的としたリスクアセスメントの進め方を示したものであり、本資料では有害性物質の漏えいによる人体への影響まで評価していない。人体に対する健康障害を評価する場合は、別途健康障害のリスクを検討されたい。

本資料に掲載している活用事例はあくまで事例であり、各事業場特有の作業・操作、設備・装置等に応じて、これらの不具合要因を特定し、起こり得る事象等について評価することが重要である。

本資料でのリスクの見積り及びリスク評価は、JNIOOSH-TD-No.5 に提示された基準の例に従って行っている。一方、作業の種類や内容、作業条件などは、業種や事業場・作業内容等により異なり、公開されているリスク見積りの基準をそのまま適用するのは適切でない、あるいは事業場におけるリスク管理方針とは合致しない場合がある。この場合は、事業者の考えに従って、リスク見積り及びリスクレベル決定のための基準を設定すべきである。

第1章 緒言

1.1 背景及び目的

厚生労働省は、化学物質による労働災害を防止するために、事業場における化学物質管理を広範な物質に拡大し、合理的に管理を実施するための法令改正を行った^[1.1]。当該改正においては、国が化学物質の危険性・有害性に関する情報伝達の仕組みの整備や拡充を行うことを前提として、事業者がリスクアセスメントを行い、災害防止のためのリスク低減措置を実施することとなった。一方、化学物質による火災・爆発防止のためのリスクアセスメントでは、化学に関する専門的知見などが必要になるため、そのような知見を得ることが難しい事業所では、火災・爆発に至るシナリオを同定することが困難となり、的確なリスクアセスメント及びリスク低減措置の検討に支障をきたす可能性がある。

労働安全衛生総合研究所では、化学物質のリスクアセスメント指針^[1.2]の進め方に沿った火災・爆発防止のためのリスクアセスメント等（リスクアセスメント及びリスク低減措置の検討・実施）の進め方（安衛研手法）を取りまとめ、公開している^[1.3]。また、中小規模事業所等で安衛研手法によるリスクアセスメント等を実施する際の参考情報として、開放系作業を対象とした「化学物質の危険性に対するリスクアセスメント等」を実施する際の考え方等を取りまとめている^[1.4]。さらに、異常反応（暴走反応及び混合危険¹）を考慮した安衛研手法によるリスクアセスメント等を実施する際の参考情報として、暴走反応により火災・爆発に至る典型的なシナリオ及びそのシナリオの進展を防止するためのリスク低減措置の例をまとめたシナリオモデル、及び混合危険に関するシナリオを検討する際の着眼点やこれらの着眼点に関連付けたリスク低減措置例のリストを取りまとめ、公開している^[1.5]。

一方、暴走反応に関するシナリオモデルや、混合危険に関するシナリオを検討する際の着眼点リストについては、これらを活用したシナリオ同定等の事例が公開されていない。作成したシナリオモデルや着眼点リストをリスクアセスメント等の実施に活用してもらうためには、これらを活用したシナリオ同定等の事例を示して、理解を深めてもらうことが必要である。

そこで、暴走反応に関するシナリオモデルを活用して、暴走反応についてのシナリオ同定及びリスク低減措置の検討を実施した事例を示す。また、混合危険に関するシナリオを検討する際の着眼点リストを活用して、安衛研手法によるシナリオ同定及びリスク低減措置の検討結果を見直した事例を示す。

¹ ここでは「混合危険」を、「化学物質が意図せずに他の化学物質等と混合、又は接触した時に発生する反応で、制御不能となることや、人に危害を及ぼすこと」とする。混合・接触直後の発火等の現象に限らず、爆発性の化学物質や混合物の生成等も含んでいる。

1.2 本資料の位置づけ及び構成

上述した安衛研手法を提案した技術資料（JNIOOSH-TD-No.5）、リスクアセスメント等を実施する際の参考情報を提案した技術資料（JNIOOSH-TD-No.7,8）、及び本資料の関係を図 1.1 に示す。図 1.1 に示すように、本資料は、技術資料 JNIOOSH-TD-No.8 の参考資料の位置づけである。

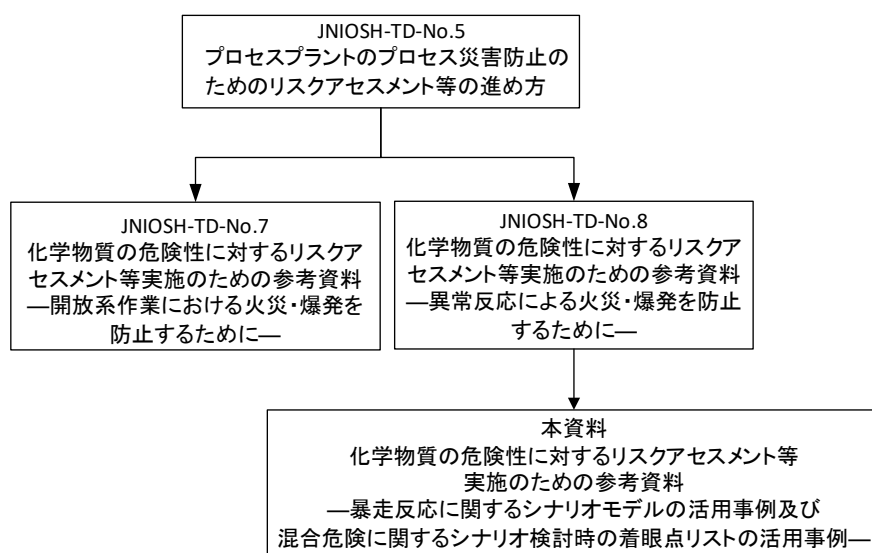


図 1.1 関連する技術資料と本資料の関係

本資料の構成を図 1.2 に示す。以下、各章の概略を示す。

第 1 章では、本資料の作成に至った背景と目的、関連する技術資料との位置づけ、本資料の構成を示すとともに、安衛研手法の概要を示す。

第 2 章では、暴走反応に関するシナリオモデルの概要を示すとともに、これを活用して暴走反応についてのシナリオ同定及びリスク低減措置の検討を実施した事例を示す。

第 3 章では、混合危険に関するシナリオを検討する際の着眼点リストの概要を示すとともに、これを活用して、安衛研手法によるシナリオ同定及びリスク低減措置の検討結果の見落としの有無を確認した事例を示す。

第 4 章では、本資料の結言を示す。

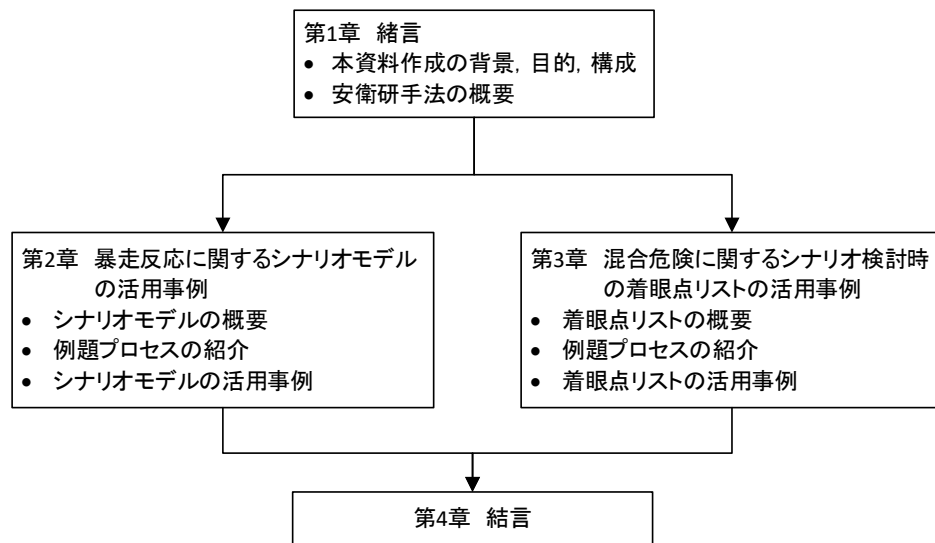


図 1.2 本技術資料の構成

1.3 安衛研手法の概要

安衛研手法でのリスクアセスメント等の進め方の概要を図 1.3 に示す。

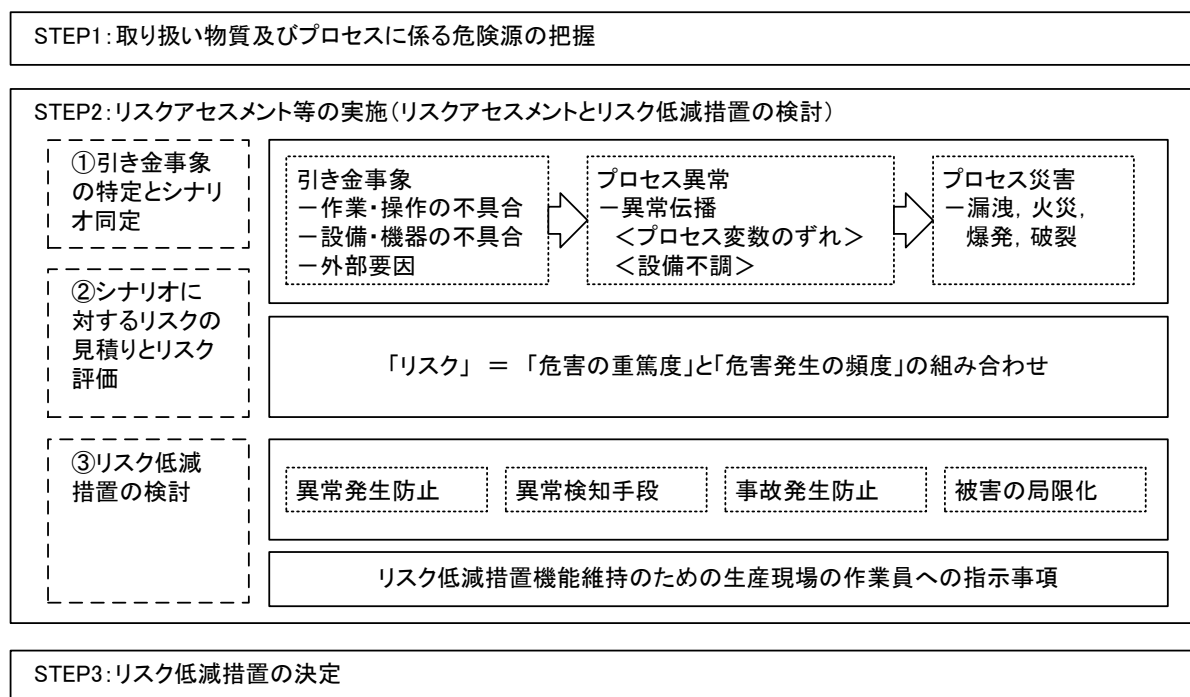


図 1.3 安衛研手法の概要^[1.3]

- STEP 1: 化学プラント・設備で取り扱われる物質及びプロセスに係る危険源と、想定されるプロセス災害を質問票により把握する。その結果を基に、STEP 2 以下のリスクアセスメント等を実施する。
- STEP 2: 以下の①～③を繰り返し、様々なシナリオを同定するとともに、リスクの見積り及びリスク評価を行い、必要なリスク低減措置の検討等を行う。
 - ① 対象プロセスに潜在する危険を顕在化させる事象（引き金事象）を特定するとともに、STEP 1 での把握結果等を参考にして、引き金事象からプロセス災害発生に至るシナリオを同定する。
 - ② シナリオに対するリスクを見積り（リスクレベルを求め）、許容可能なリスクレベルを超えているかを判定する。既存のリスク低減措置が実施されている場合には、その有効性を確認するために、リスク低減措置が存在しないと仮定した場合（その 1）とそのリスク低減措置が機能する場合（その 2）についてリスクを見積る。
 - ③ リスクレベルが高い（許容レベルを超えている）シナリオについては、追加のリスク低減措置を検討し、再度リスクレベルを見積る（その 3）。提案された追加のリスク低減措置の実施可否を判断する。リスク低減措置の機能を維持するための現場作業員への注意事項や、リスクアセスメント等の結果について現場作業員に特に伝えておく事項なども明確にし

ておく。また、許容可能なリスクレベルに収まるまで、複数のリスク低減措置の検討を繰り返す。

- ・ **STEP3**: シナリオごとの検討結果をまとめ、実施すべきリスク低減措置を検討するための優先順位付けを行う。優先順位に従って、技術面・コスト面等を踏まえ、リスク低減措置を決定する。

以上のリスクアセスメント等を実施する際には、以下の2種類の記録シートを用意し、結果を記録する。

- ・ プロセス災害防止のためのリスクアセスメント等実施シート（表 1.1）

この実施シートには、引き金事象の特定からシナリオ同定、リスク見積り及びリスク評価、リスク低減措置の立案とリスク低減措置を実施した場合に現場の作業者に伝え、共有しておくべき情報等を順番に記載する。すなわち、本シートには 1 つのシナリオに対するリスクアセスメント等の結果が記録される。

- ・ プロセス災害防止のためのリスクアセスメント等実施結果シート（表 1.2）

シナリオごとの検討結果が記載されたリスクアセスメント等実施シートを集め、表 1.2 に示す 1 つの実施結果シートにまとめる。この実施結果シートを基に、技術面、コスト面等を考慮して、実施するリスク低減措置を決定する。

本資料で活用事例を示す暴走反応に関するシナリオモデルは、安衛研手法の **STEP2**（リスクアセスメント等の実施）における、以下の項目を検討する際に参考とするものである。

- ・ ①「引き金事象特定とシナリオ同定」の中の「プロセス異常（中間事象）」及び「プロセス災害（結果事象）」（表 1.1 の赤枠の部分）
- ・ ③「追加のリスク低減措置の検討&③リスク見積りと評価（その3）追加のリスク低減措置の有効性確認」（表 1.1 の青枠の部分）

また、混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストは、安衛研手法によってシナリオ同定及びリスク低減措置の検討を行い、その結果について見落としの有無を確認する際に参考とするものである。

表 1.1 プロセス災害防止のためのリスクアセスメント等実施シート（様式）[1.3]

実施日	○年○月○日
実施者（記載者）	○○○○

STEP 1 取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果	質問票で「はい」に○が付いた項目
-------------------------	------------------

STEP 2 リスクアセスメント等の実施

作業・操作、設備・装置とその目的		(作業・操作、設備・装置) (目的)															
① 引き金事象特定とシナリオ同定	引き金事象 (初期事象)																
	プロセス異常 (中間事象)																
	プロセス災害 (結果事象)																
② 既存のリスク低減措置の確認		・ ○○○ <目的><種類>			●リスク低減措置実施(実装)の種類 A) 本質的安全対策 B) 工学的対策 C) 管理的対策 D) 保護具着用 ●リスク低減措置の目的 a) 異常発生防止 b) 異常発生検知 c) 事故発生防止 d) 被害の局限化												
② リスク見積りと評価 (その1) 既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合		重篤度	頻度	リスクレベル													
		○△×	○△×	I II III													
② リスク見積りと評価 (その2) 既存のリスク低減措置の有効性確認		重篤度	頻度	リスクレベル													
		○△×	○△×	I II III													
③ 追加のリスク低減措置の検討 & ③ リスク見積りと評価 (その3) 追加のリスク低減措置の有効性確認		イ) ○○○ <目的><種類> ・ 追加リスク低減措置ごとにリスクを見積り, 評価する ロ) ハ) ニ)			<table border="1"> <tr> <th>重</th> <th>頻</th> <th>リ</th> </tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> </table>	重	頻	リ									
重	頻	リ															
③ 追加のリスク低減措置の実装可否		イ) ~ ニ)															
③ リスク低減措置の機能を維持するための現場作業員への注意事項等		イ) ~ ニ)															
③ その他, 生産開始後の現場作業員に特に伝えておくべき事項		残留リスクの有無の確認: 残留リスクへの対応方法:															
備考																	

表 1.2 プロセス災害防止のためのリスクアセスメント等実施結果シート（様式） [1.3]

No.	取り扱い、物質及びプロセスに係る危険源の把握結果			作業・操作、設備・装置とその目的			実施担当者の実施日			実施担当者の実施日			
							〇〇 〇年〇月〇日						
	①引き金事象特定とシナリオ同定		②既存のリスク低減措置の確認	②リスク見積りと評価 (その1) 既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合		②リスク見積りと評価 (その2) 既存のリスク低減措置の有効性確認		③追加のリスク低減措置の検討	③リスク見積りと評価 (その3) 追加のリスク低減措置の有効性確認		③追加のリスク低減措置の実装可否	③リスク低減措置の機能を維持するための現場作業者への注意事項等	④その他、生産開始後の現場作業者に特に伝えておくべき事項
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)		プロセス災害 (結果事象)	重篤度	頻度	リスクレベル		重篤度	頻度			

第 1 章の参考文献

- [1.1] 厚生労働省，化学物質による労働災害防止のための新たな規制について～労働安全衛生規則等の一部を改正する省令（令和 4 年厚生労働省令第 91 号（令和 4 年 5 月 31 日公布））等の内容～，
https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000099121_00005.html（最終閲覧 2026 年 2 月 1 日）.
- [1.2] 厚生労働省，化学物質等による危険性又は有害性等の調査等に関する指針，平成 27 年 9 月 18 日
危険性又は有害性等の調査等に関する指針公示第 3 号 改正 令和 5 年 4 月 27 日 危険性又は
有害性等の調査等に関する指針公示第 4 号.
- [1.3] 島田行恭，佐藤嘉彦，板垣晴彦，プロセスプラントのプロセス災害のためのリスクアセスメント
等の進め方，労働安全衛生総合研究所技術資料，JNIOH-TD-No.5 (2016).
- [1.4] 島田行恭，佐藤嘉彦，高橋明子，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－開放系作業における火災・爆発を防止するために－，労働安全衛生総合研究所技術資
料，JNIOH-TD-No.7 (2021).
- [1.5] 佐藤嘉彦，島田行恭，板垣晴彦，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－，労働安全衛生総合研究所技術資料，
JNIOH-TD-No.8 (2022).

第2章 暴走反応に関するシナリオモデルの活用事例

本章では、暴走反応に関するシナリオモデルの概要を示すとともに、当該シナリオモデルを活用して、シナリオ同定及びリスク低減措置の検討を実施した事例を示す。暴走反応に関するシナリオモデルの活用方法としては、例えば以下に示す方法が考えられる。

- ・ シナリオモデルにより、プロセス異常（中間事象）からプロセス災害（結果事象）に至るまでのシナリオを同定するとともに、リスク低減措置を検討する方法
- ・ 安衛研手法によりシナリオ同定及びリスク低減措置の検討を行い、その結果に抜けがないかをシナリオモデルにより確認する方法

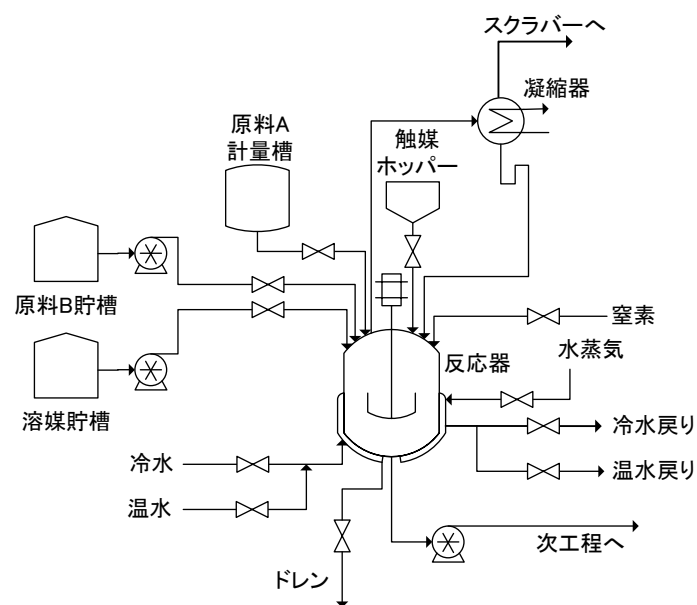
本章では、プロセス異常（中間事象）からプロセス災害（結果事象）に至るまでのシナリオを同定するとともに、リスク低減措置を検討する方法による活用事例を示す。

2.1 暴走反応に関するシナリオモデルの概要

プロセス災害防止のためのリスクアセスメント等を実施するにあたって、特定した引き金事象から、どのようなプロセス異常を経てプロセス災害に至るか、そのシナリオを同定することは、対象とするプロセスや作業・操作等に関する豊富な知見がないと困難な作業となる。

そこで、プロセスにおける火災・爆発等に至るシナリオの検討を支援することを目的として、重大な災害を引き起こすおそれがある暴走反応によって火災・爆発等に至るシナリオの過去の解析例等を参考にして、暴走反応が関与する火災・爆発等の典型的なシナリオをシナリオモデルとしてまとめている^[2-1]。また、シナリオに対応するリスク低減措置の例をシナリオモデルに併せて示している。

以上で示したシナリオモデルをまとめるために想定したプロセス及び操作手順の概要を図 2.1 に示す。図 2.1 に想定したプロセス及び操作手順におけるシナリオモデルを図 2.2 に示す。図 2.2 は、(1/14)～(14/14)の 14 枚で構成されている。当該シナリオモデルを参照することによって、暴走反応が関与する火災・爆発等の典型的なシナリオを同定することができるとともに、同定したシナリオに対するリスク低減措置の例を確認することができる。



※ 原料 A に対して原料 B を連続的に添加するセミバッチ反応プロセス
想定したプロセスの概要

想定した操作の概要

- ・ 反応器内を窒素で置換する
- ・ 溶媒貯槽から溶媒を反応器に仕込む
- ・ 攪拌機を起動し、攪拌する
- ・ 原料 A 計量槽で原料 A を計量し、反応器に仕込む
- ・ 触媒ホッパーから触媒を仕込む
- ・ ジャケットを温水で加熱し、所定の温度に昇温する
- ・ 原料 B 貯槽から所定の量の原料 B を所定の流量で添加し、反応させる
- ・ 反応終了後、反応液を次工程に移送する

図 2.1 シナリオモデルをまとめるために想定したプロセス及び操作手順の概要^[2.1]

Point

- 本シナリオモデルは、図 2.1 に想定したプロセスに対する典型的なシナリオを示したものであり、全てのシナリオを網羅するものではない。対象とするプロセスと異なる箇所があれば、それぞれのプロセス等に応じて修正していくべきものである。例えば、本章に示す活用事例では、事前に原料を一括して反応器に仕込むバッチプロセスを設定しており、本シナリオモデルにおける「原料 B 流量高」に関するシナリオは考慮する必要がない。また、冷媒として冷却油を使用しており、本シナリオモデルにおける「冷水」は「冷却油」に修正する必要がある。
- 暴走反応以外の原因による災害シナリオ（例えば作業・操作の不具合によるオーバーフロー等）は、本シナリオモデルによらずに同定しなければならない。
- シナリオは、1 つ同定すれば終わりではなく、設備・装置、作業・操作に関する不具合を網羅的に特定し、これらの不具合から災害に至るできる限り多くのシナリオを同定することが重要である。

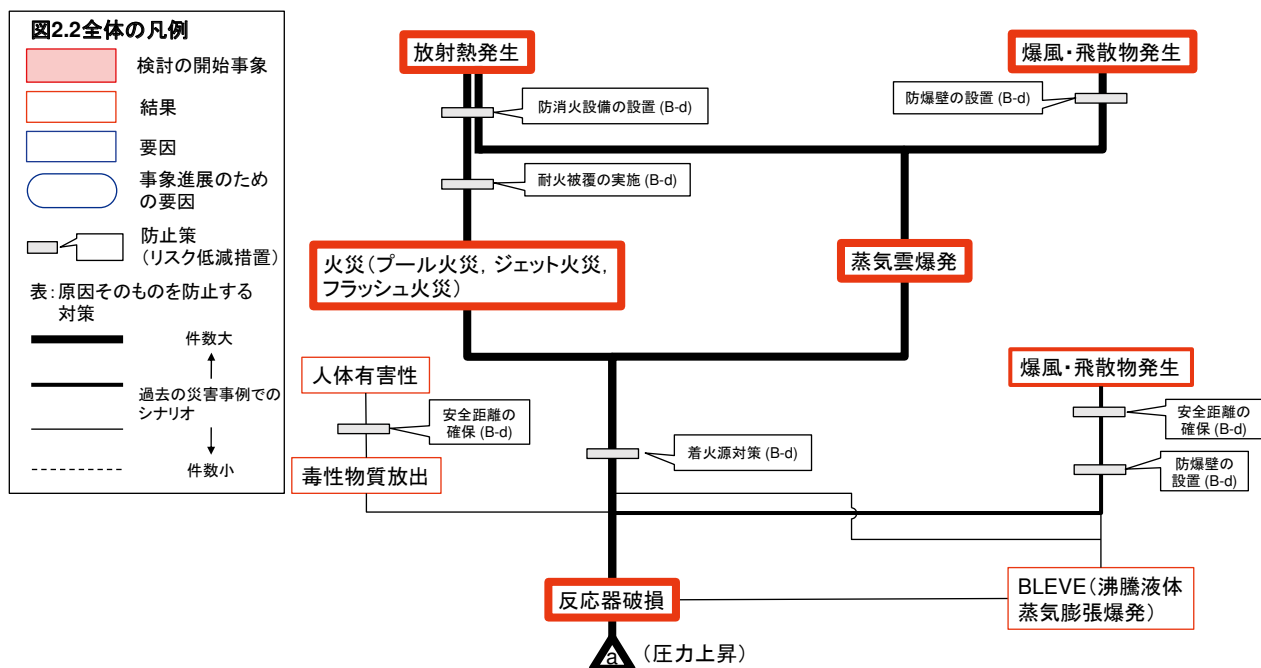


図 2.2(1/14) 暴走反応に関するシナリオモデル^[2.1] (結果系²: 反応器破損による影響)

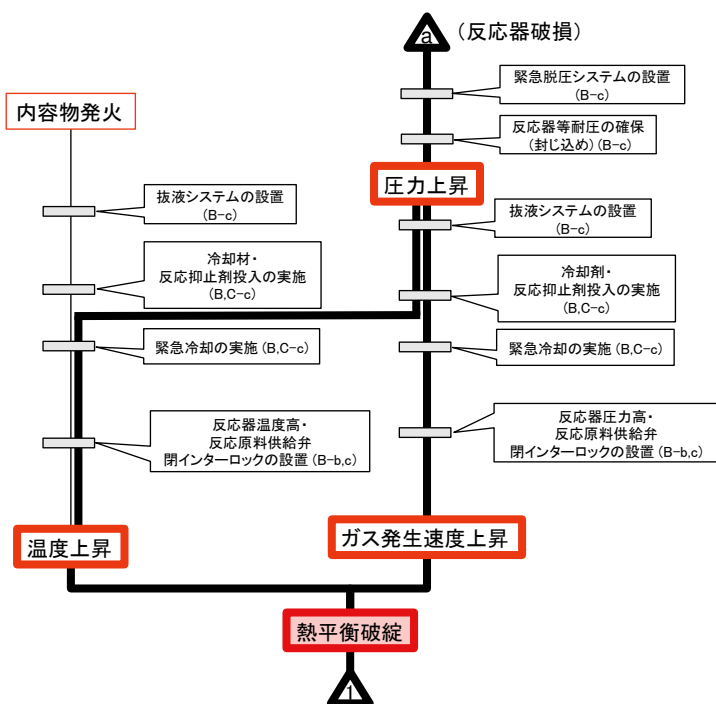


図 2.2(2/14) 暴走反応に関するシナリオモデル^[2.1] (結果系: 熱平衡破綻から反応器破損)

※ リスク低減措置の種類: A) 本質的安全対策, 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

² 本資料では, 熱平衡破綻により生じる一連の事象を「結果系」と示す。

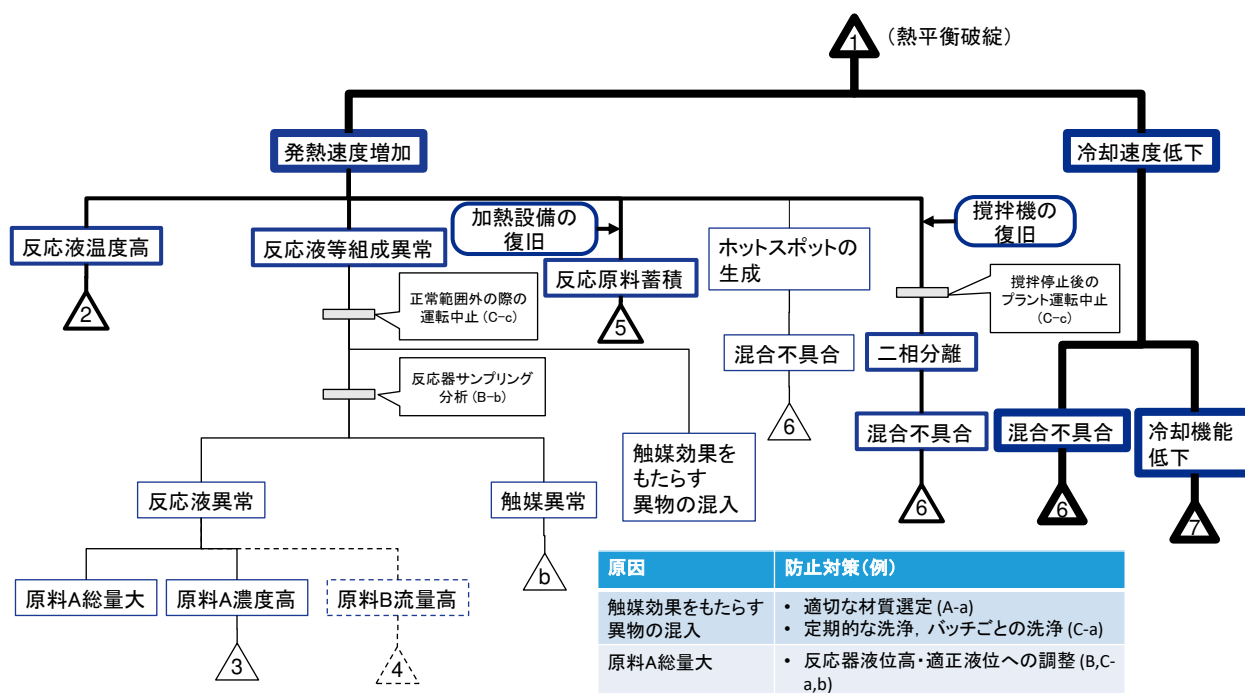


図 2.2(3/14) 暴走反応に関するシナリオモデル^[2.1] (原因系³: 熱平衡破綻に至る原因, 反応液等の組成異常に至る原因)

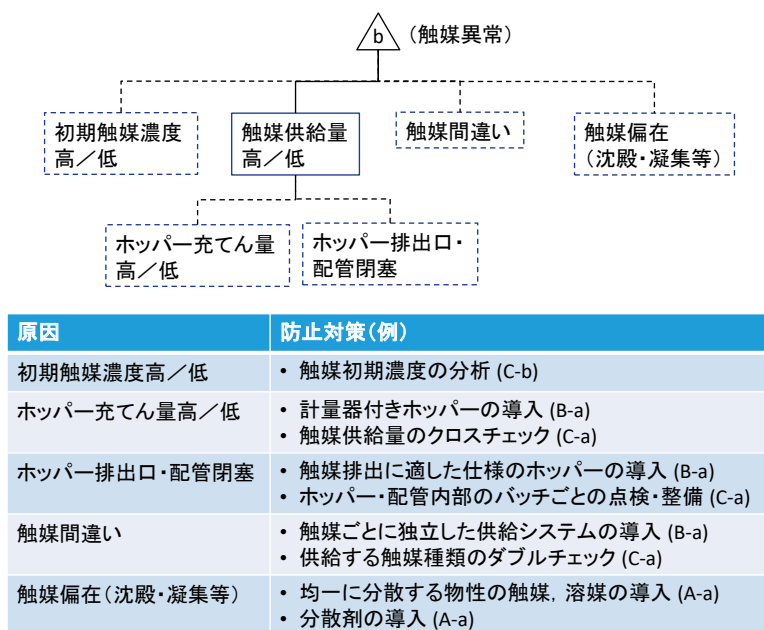


図 2.2(4/14) 暴走反応に関するシナリオモデル^[2.1] (原因系: 触媒異常に至る原因)

※ リスク低減措置の種類: A) 本質的安全対策, 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

³ 本資料では, 熱平衡破綻の原因となる一連の事象を「原因系」と示す。

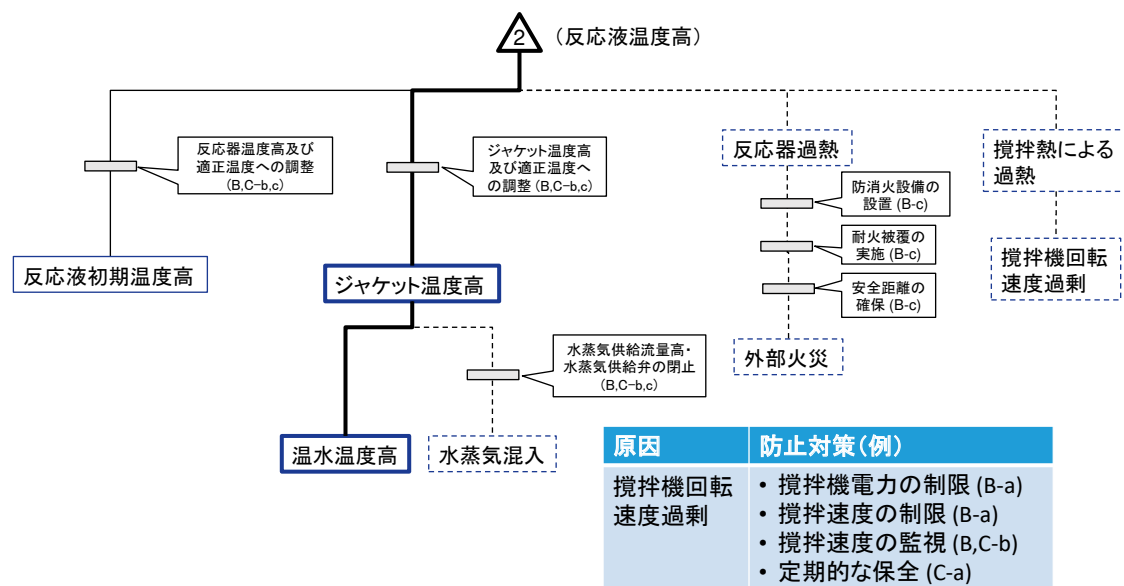


図 2.2(5/14) 暴走反応に関するシナリオモデル^[2.1] (原因系：反応液温度高に至る原因)

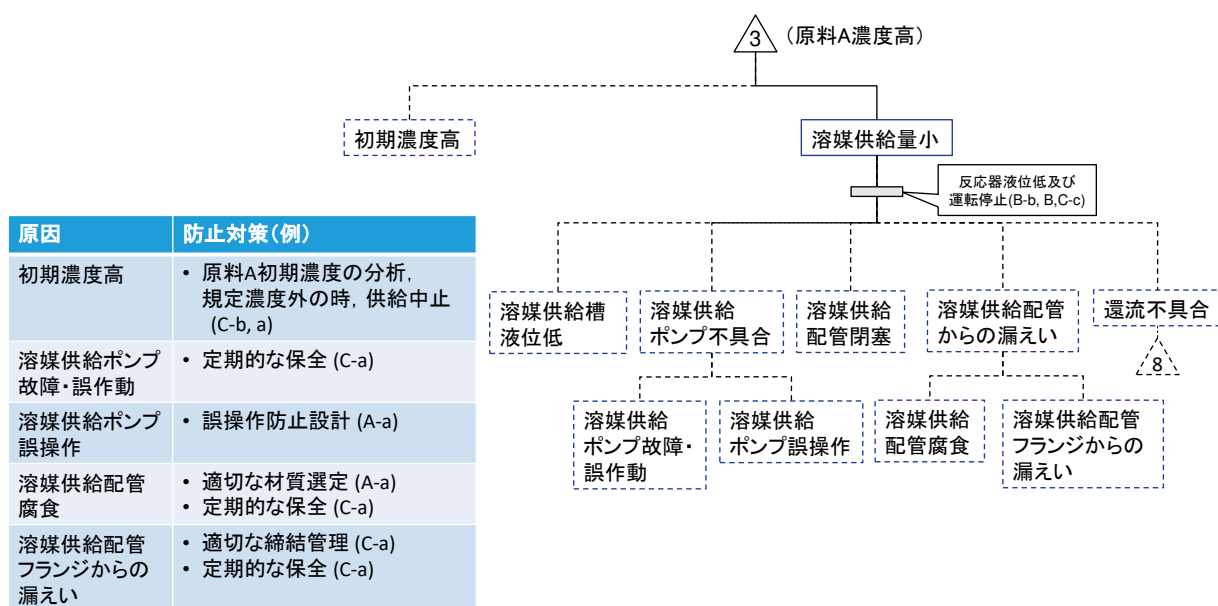


図 2.2(6/14) 暴走反応に関するシナリオモデル^[2.1] (原因系：原料 A 濃度高に至る原因)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策, 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

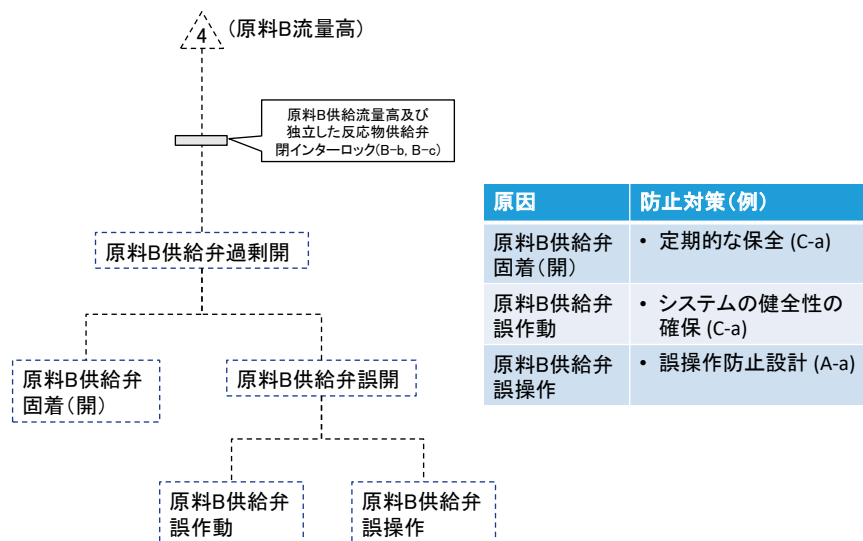


図 2.2(7/14) 暴走反応に関するシナリオモデル^[2.1] (原因系：原料 B 流量高に至る原因)

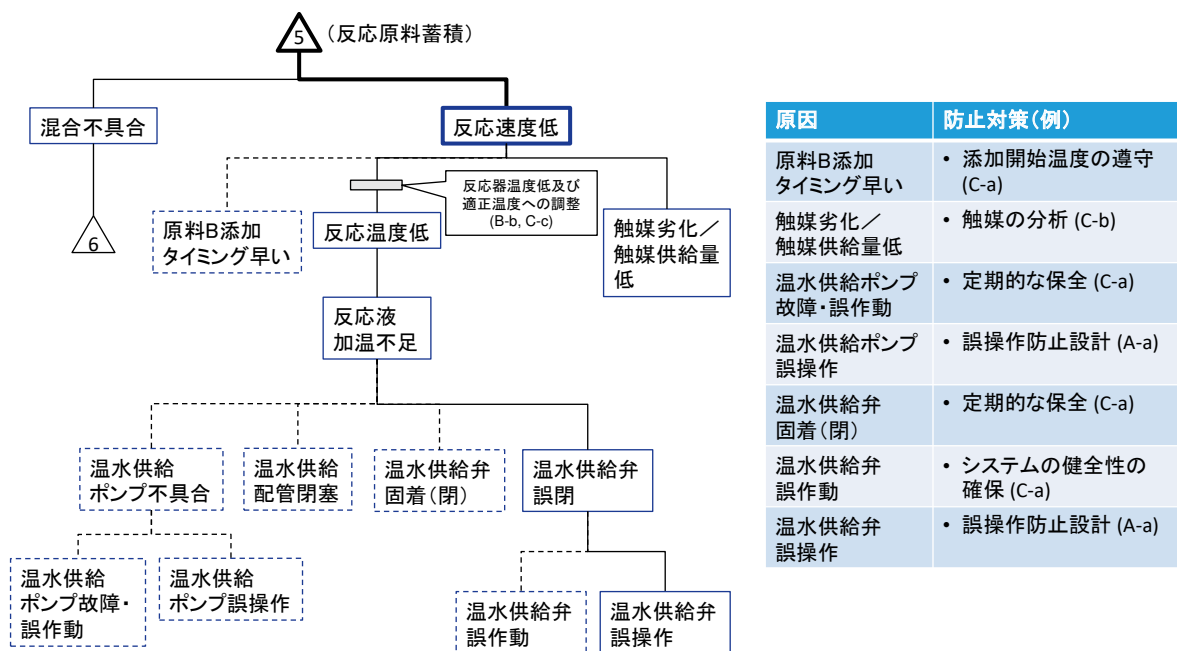


図 2.2(8/14) 暴走反応に関するシナリオモデル^[2.1] (原因系：反応原料蓄積に至る原因)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策，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

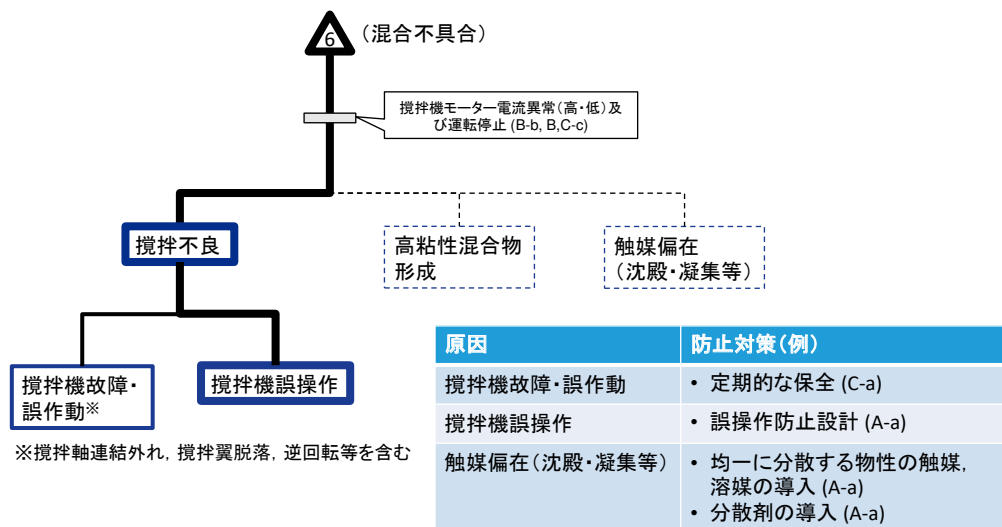


図 2.2(9/14) 暴走反応に関するシナリオモデル^[2.1] (原因系：混合不具合に至る原因)

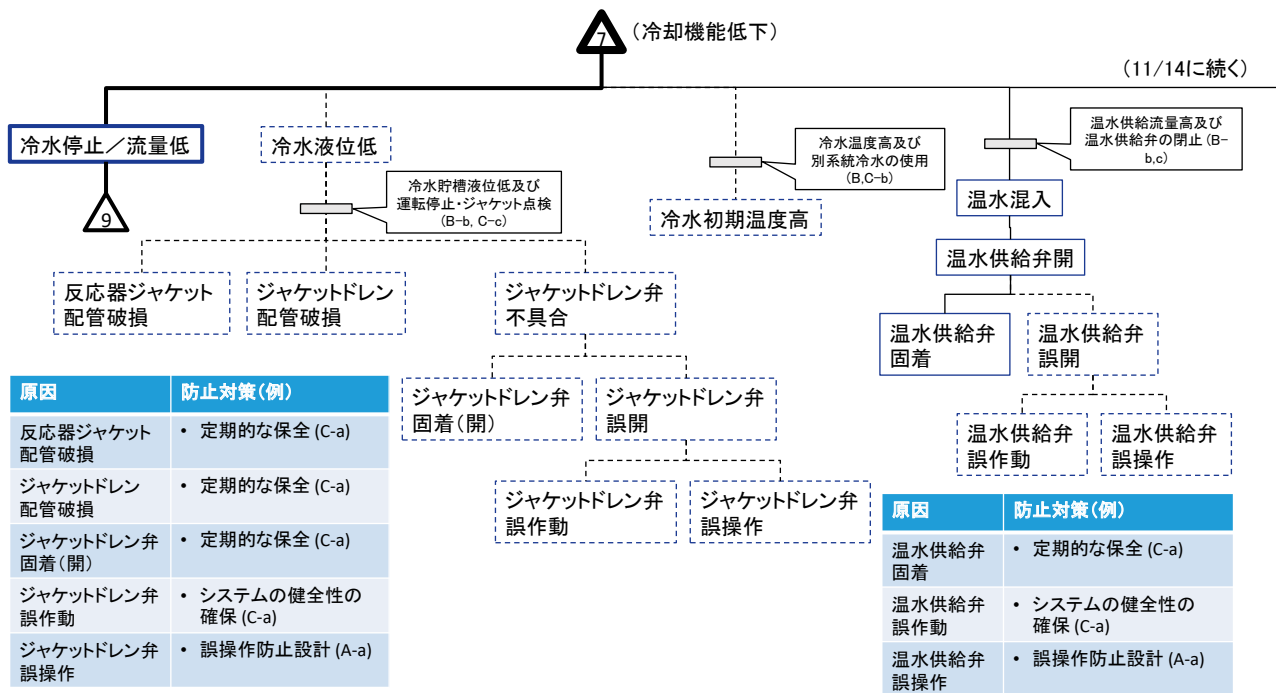


図 2.2(10/14) 暴走反応に関するシナリオモデル^[2.1] (原因系：冷却機能低下に至る原因(1))

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策, 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

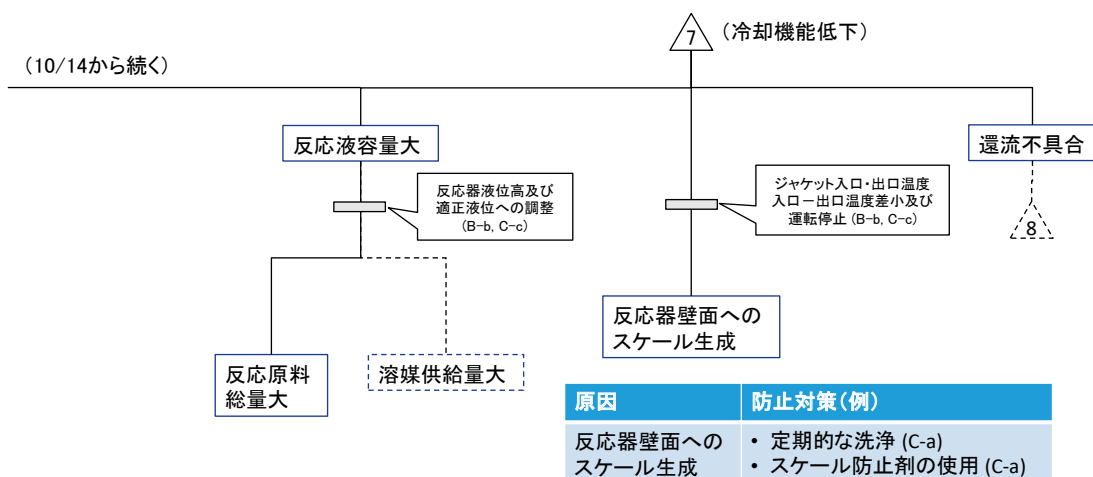


図 2.2(11/14) 暴走反応に関するシナリオモデル^[2.1] (原因系：冷却機能低下に至る原因(2))

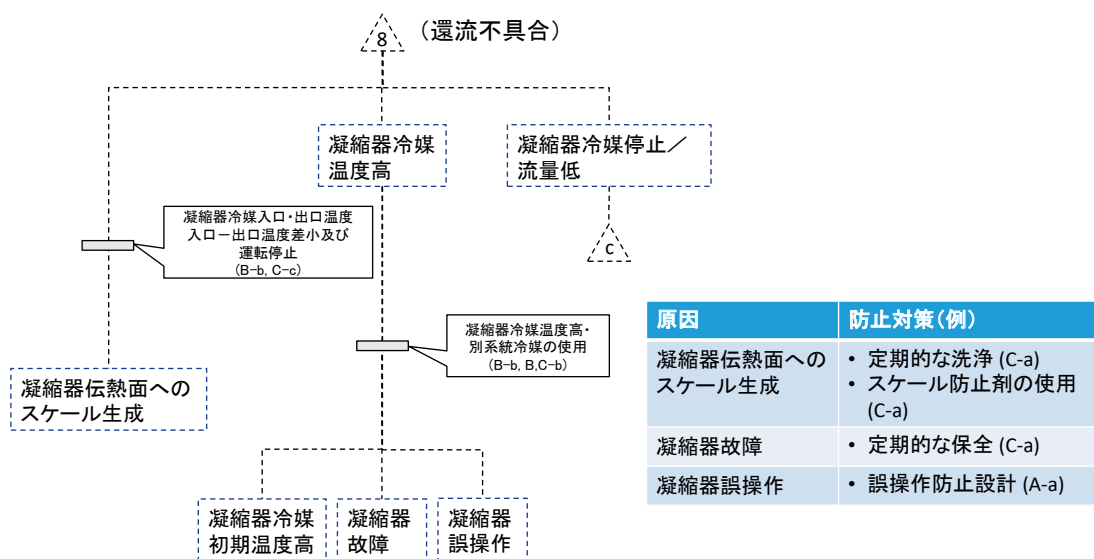


図 2.2(12/14) 暴走反応に関するシナリオモデル^[2.1] (原因系：還流不具合に至る原因)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策，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

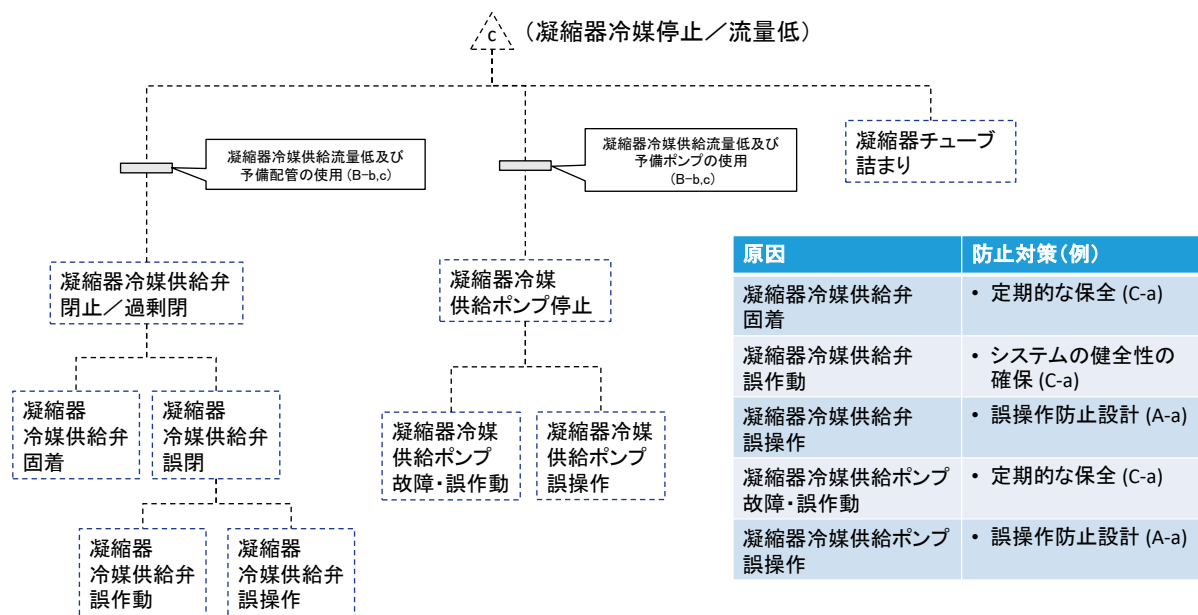


図 2.2(13/14) 暴走反応に関するシナリオモデル^[2.1] (原因系：凝縮器不具合に至る原因)

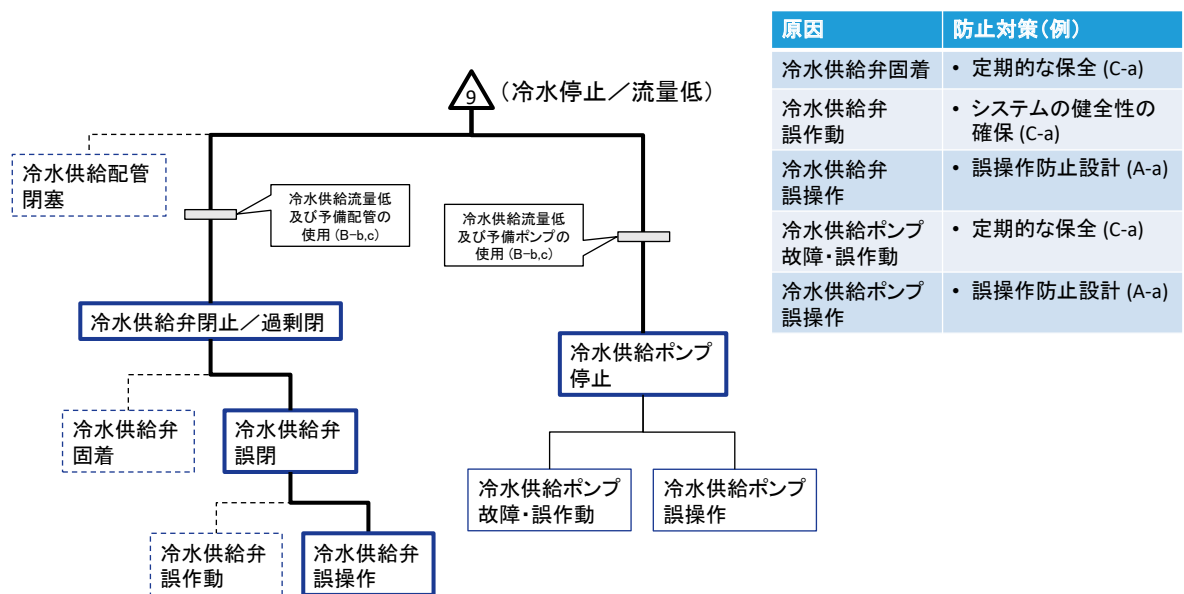


図 2.2(14/14) 暴走反応に関するシナリオモデル^[2.1] (原因系：冷水停止等に至る原因)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策，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

2.2 暴走反応に関するシナリオモデルの活用方法

本節では、図 2.2 の暴走反応に関するシナリオモデルを活用した、シナリオ同定及びリスク低減措置の検討の概要を示す。

安衛研手法では、リスクアセスメント等を実施するための情報として、表 2.1 に示す資料などを入手し、活用することとしている^[2.2]。これらの情報は、最初から用意できることが望ましいが、リスクアセスメント等を実施していく中で揃えてもよい。

表 2.1 リスクアセスメント等の実施に必要となる情報（関連資料）^[2.2]

種類	具体例	必要とする理由
物質の情報	☐ 安全データシート（SDS）	・ 取り扱う化学物質の特性（引火点、毒性など）、GHS 分類を確認する。
プロセスの情報	☐ 反応条件 ☐ 運転条件 ☐ 物質の取扱量	・ 流量、温度、圧力、濃度などの正常なプロセス挙動、運転条件などを把握する。
機器の情報	☐ 機器・装置リスト	・ 対象内に存在する設備・装置などを確認し、これらの不具合要因を抽出する。 ・ 設備・装置のつながりを確認し、異常伝播の構造を把握する。 ・ 既存のリスク低減措置を確認する。
マニュアル類	☐ 作業標準 ☐ 作業手順書（工程表） ☐ 操作手順書	・ 作業方法・操作手順などの基本を確認し、それぞれに対する作業・操作ミスなどを抽出する。
図面類	☐ プロセスフロー図 ☐ 配管計装図 ☐ 機械設備などのレイアウトなど、作業の周辺の環境に関する情報	・ 設備・機器のつながりを確認し、異常伝播の構造を把握する。
その他	☐ 類似事故事例データベース ☐ 災害統計（データ） ☐ リスクアセスメント等の実施にあたり参考となる資料など	・ 過去に発生した類似のプロセス災害に関する情報を得る。

引き金事象を特定した後に、中間事象以降の検討の際に、引き金事象に関係する要因を選択して、シナリオモデルによってシナリオを同定する。

Point

以下の場合については、シナリオを別途検討する必要がある。

- ・ 特定した引き金事象と関係する要因がシナリオモデルに存在しない場合
- ・ 熱平衡破綻に関係のない火災・爆発に至るシナリオを同定する場合

リスクの見積り及びリスク評価は、安衛研手法に従って行う。まず、リスク低減措置は機能しない（存在しない）場合を想定してリスク見積りとリスク評価（その 1）を行い、その後、既存のリスク低減措置が機能した場合のリスク見積りとリスク評価（その 2）を行う。

さらに、追加するリスク低減措置を実施する場合は、実施した場合を想定した場合のリスク見積りとリスク評価（その 3）を行う。追加するリスク低減措置の例をシナリオモデルに示しており、これを参照し、追加するリスク低減措置を検討する。

Point

シナリオモデルで表されるシナリオは、反応の発熱速度と反応器及びその付属設備（還流設備等）による除熱速度のバランスが崩れること（熱平衡破綻）により発生する暴走反応を想定している。ここで、熱平衡が破綻すると反応器の温度が上昇するが、どの程度の時間で最大でどこまで温度が上昇するのか、あるいは、どの程度の温度で、冷却を復帰できれば暴走反応を静定できるのかなどの情報があれば、最終的な事象に至るまでの合理的なシナリオを想定することができる。

対象とするプロセスでの発熱速度と除熱速度のバランスを調べることにより、合理的なシナリオに対して追加のリスク低減措置を検討・実施することになるため、追加のリスク低減措置を合理化でき、結果としてコストの低減につながる。そのため、コストも含めて、より適切な資源投入を検討するためにも、対象とするプロセスでの発熱速度と除熱速度のバランスを調べるのが望ましい。また、発熱速度は、安全弁や緊急放出弁などの圧力放出設備のサイジングに必要な情報である。

対象とするプロセスでの発熱速度と除熱速度のバランスを検討するには、表 2.2 に示すような情報を入手し、活用することが必要である。反応器等における発熱速度や除熱速度の推定方法の概要を第 2 章の添付資料 1 に示す。

表 2.2 発熱速度と除熱速度のバランスを検討する上での基本的な観点、必要なデータ及びデータの入手方法^[2,1]

	観点	必要なデータ	データの入手方法
1	・ 望ましい反応（合成反応）によってどれだけ温度が上昇する可能性があるか. ・ 温度の上昇速度はどの程度か. ・ その結果どうなるか. ・ 最大圧力はどれだけか.	☐ 合成反応の反応エンタルピー ☐ 合成反応の反応速度 ☐ 反応液の比熱 ☐ 溶媒の蒸発熱 ☐ ガス発生量	・ 文献 ・ 熱力学データ ・ 計算による推定 ・ 熱分析 ・ デュワー瓶試験 ・ 反応熱量計（耐圧反応容器を使用） ・ 温度・圧力測定 ・ 断熱熱量計，ベントサイジング熱量計 ・ 流量計によるガス量測定
2	・ 望ましくない反応（副反応，二次的反応（熱分解等））によってどれだけ温度が上昇する可能性があるか. ・ 温度の上昇速度はどの程度か. ・ その結果どうなるか. ・ 最大圧力はどれだけか.	☐ 1 のデータ ☐ 望ましくない反応の反応エンタルピー ☐ 望ましくない反応の反応速度	1 の方法
3	・ 反応原料が蓄積する可能性があるか. ・ その結果どうなるか.	☐ 1 のデータ ☐ 通常状態での濃度 ☐ 反応速度	・ 反応熱量計と機器分析の同時測定 ・ 蓄積の結果生じ得るエネルギーは熱分析で測定 ・ ベントサイジング熱量計
4	・ 設備・装置等の物理的状態に起因してどれだけ温度が上昇するか.	☐ 伝熱データ（除熱能力，還流能力等） ☐ 攪拌機による入力 ☐ ポンプによる入力 ☐ 熱放射	・ 設計データ

2.3.1 例題プロセスの紹介

O=[N+]([O-])c1ccccc1Cl.N>>O=[N+]([O-])c1ccccc1N.[NH4+].[Cl-]

凡例
LG: レベルゲージ
TC: 温度調節
PI: 圧力指示
FIA: 流量指示警報

プラグ弁
仕切弁
調節弁
破裂板

窒素 V101
温水 V103
oNCB 加熱槽 2 m³
LG1
V102
スクラバへ
V104
温水戻り
V107
専用除害設備へ
破裂板 4.8 MPaA
窒素 V110
TC
FIA
冷却油 V111
冷却器
冷却油戻り
アンモニア吸収塔へ
V105
V108
LG2
NH₃aq槽 10 m³
V106
窒素
V109
PI
反応器 11 m³
加熱器
加熱油 V112
加熱油戻り
V113
V114
V115
次工程へ

窒素 V101
温水 V103
oNCB 加熱槽 2 m³
LG1
V102
スクラバへ
V104
温水戻り
V107
専用除害設備へ
破裂板 4.8 MPaA
窒素 V110
TC
FIA
冷却油 V111
冷却器
冷却油戻り
アンモニア吸収塔へ
V105
V108
LG2
NH₃aq槽 10 m³
V106
窒素
V109
PI
反応器 11 m³
加熱器
加熱油 V112
加熱油戻り
V113
V114
V115
次工程へ

図 2.3 オルトニトロアニリン製造プロセスの概要

(1) 工程の概要の説明

反応器に 23wt%アンモニア水溶液及び加熱して溶融させた oNCB の純品を仕込み、均一にするためによく攪拌しながら所定の温度に加熱し、反応を進行させて oNA を得る。

加熱には、加熱器で加熱した 230 °C の加熱油をジャケットに供給する。所定の温度に近づいたら、加熱油の供給を止め、冷却器で温度を 25 °C で一定にした冷却油をジャケットに供給する。進行する反応は発熱反応であるので、反応液の温度が上昇することを防止するため、反応中は反応器の温度が 175 °C になるようにコントローラーで冷却油流量を調節する。加熱時に冷却油の気化はないものとする。

反応器を密閉した状態で oNCB とアンモニアを反応させる。反応中の反応器の圧力は約 4 MPaA となる。反応器には過圧による破損を防止するための安全装置として 4.8 MPaA の破裂板を設置している。

全ての槽、配管等の材質は SUS304 である。槽内の雰囲気は窒素で置換している。今回の解析では、暴走反応の直接の原因とならないため、窒素置換の操作手順は検討から外している。

また、操作開始前に、各弁が所定の開閉位置になっていることが確認されているものとする (V108 は開、その他の弁は全て閉)。

(2) 操作手順の概要

- 1) 溶解させた oNCB を oNCB 加熱槽に充填する。oNCB 加熱槽の液位が所定の位置に達したら充填を止める。
- 2) V103, V104 を開け、温水で oNCB を加熱する。
- 3) アンモニア水を NH₃aq 槽に充填する。NH₃aq 槽の液位が所定の位置に達したら充填を止める。
- 4) V109 を開け、アンモニア水を反応器に仕込み、V109 を閉じる。
- 5) 反応器の攪拌機を起動する。
- 6) V107 を開け、oNCB を反応器に仕込み、V107 を閉じる。
- 7) V108 を閉じ、反応器を密閉する。
- 8) V112, V114 を開け、加熱油で反応器を加熱する。
- 9) 反応器の温度が 175 °C に近づいたら、V112, V114 を閉じる。
- 10) 冷却油を供給するために、V113 を開ける。V111 は、反応器の温度が 175 °C を保つように開度を制御される。(発熱反応であるため、反応器の温度を上昇させるが、V111 を開け、冷却油を供給することで温度を一定に保つ。)
- 11) 冷却油の循環が停止していることを確認し、反応器の攪拌機を停止する。
- 12) V108 を開け、反応器の圧力を 2 MPaA に下げ、2 MPaA に到達したら V108 を閉じる。
- 13) V115 を開け、反応器内の物質を次工程に移送する⁴。

⁴ 図 2.1 では反応液はポンプで移送することとなっているが、オルトニトロアニリン製造プロセスでは反応器の内圧で圧送している。

2.3.2 暴走反応に関するシナリオモデルの活用方法

暴走反応に関するシナリオモデルで表されるシナリオは、反応の発熱速度と反応器等による除熱速度のバランスが崩れることによる暴走反応を想定している。そこで、暴走反応に関するシナリオモデルの活用方法を説明するため、オルトニトロアニリン製造プロセスにおいて、(1) 発熱速度が上昇したことによる熱平衡破綻と、(2) 除熱速度が低下したことによる熱平衡破綻についてのシナリオモデルの活用事例をそれぞれ1つずつ選定して、以下に活用方法を示す。

表 2.3 に「(1) 発熱速度が上昇したことによる熱平衡破綻についての活用事例」として、シナリオ同定等の例を示したリスクアセスメント等実施シート、表 2.4 に「(2) 冷却速度が低下したことによる熱平衡破綻についての活用事例」として、シナリオ同定等の例を示したリスクアセスメント等実施シートを示す⁵。

(1) 発熱速度が上昇したことによる熱平衡破綻についての活用事例

1) シナリオモデルを活用したシナリオの同定方法

発熱速度が上昇したことによる熱平衡破綻については、操作手順 1)「溶解させた oNCB を oNCB 加熱槽に充填する。oNCB 加熱槽の液位が所定の位置に達したら充填を止める」について検討を行い、そのうちの1つのシナリオを表 2.3 のリスクアセスメント等実施シートに示している。以下に、表 2.3 に基づいて、シナリオモデルを活用したシナリオの同定と、シナリオに対するリスク低減措置の検討の実施例を示す。

まず、安衛研手法に従って、以下の3種類の不具合を想定して、引き金事象を特定する。

- ・ 作業・操作に関する不具合
- ・ 設備・装置に関する不具合
- ・ 外部要因

ここでは、作業・操作に関する不具合として、「充填を止めるタイミングが遅れる」を引き金事象として特定する（表 2.3 の STEP 2, ①引き金事象の特定とシナリオ同定, 「引き金事象（初期事象）」）。

oNCB の充填を止めるタイミングが遅れると、oNCB が規定の量よりも多く仕込まれる。

「oNCB が規定の量よりも多く仕込まれる」は、反応器内の反応液の組成異常をもたらす。そこで、図 2.2(3/13) 暴走反応に関するシナリオモデル（原因系：熱平衡破綻に至る原因、反応液等の組成異常に至る原因）を確認すると、その中の要因「**原料 A 総量大**」が「oNCB が規定の量よりも多く仕込まれる」と解釈することができる。シナリオモデルでは、要因から結果へ（シナリオモデルの下から上へ）事象が進展する表現となっている。「原料 A 総量大」から始まるシナリオの部分抜粋したシナリオモデルを図 2.4 に示す。図 2.4 に示すシナリオモデルを下から上にトレースすることで、生じる可能性があるシナリオを同定することができる。

⁵ 第 2 章の添付資料 2 に、全操作手順においての、シナリオモデルを活用したプロセス災害防止のためのリスクアセスメント等を実施した結果をまとめたリスクアセスメント等実施結果シートを示す

なお、ここで示した事例では、文献から入手した熱収支式により、熱平衡破綻の有無の推定を行った上でのシナリオ同定の結果を示している。当該事例における発熱速度と冷却速度を考慮した熱収支の推定の解析方法を第 2 章の添付資料 3 に示す。

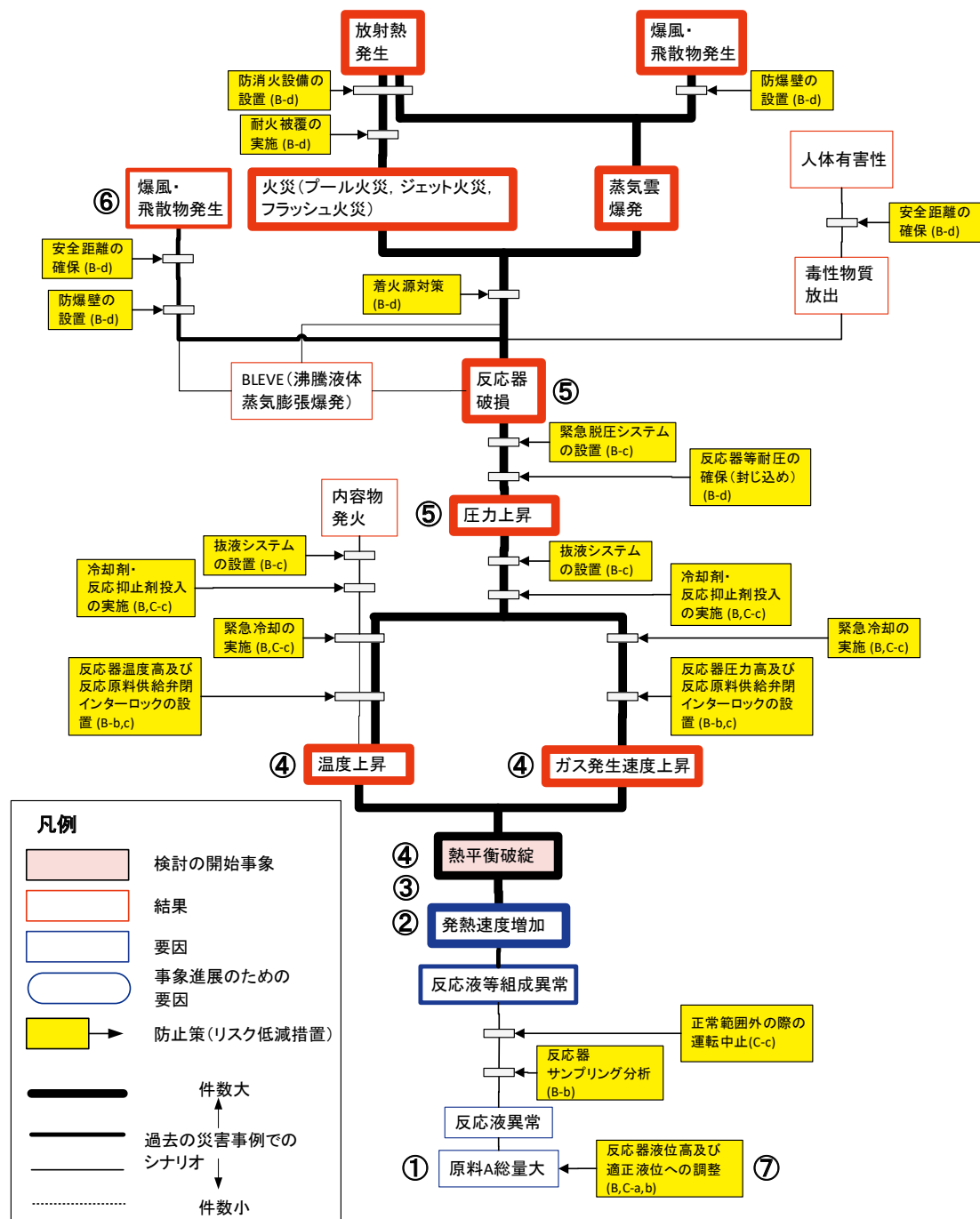


図 2.4 「原料 A 総量大」 から始まるシナリオの部分抜粋したシナリオモデル

要因①「原料 A 総量大」から結果「爆風・飛散物発生」までの事象の進展は、シナリオモデルをトレースすることにより、以下の①～⑥のシナリオとして表現される。①～⑤を表 2.3 の「STEP 2 引き金事象の特定とシナリオ同定」の「プロセス異常（中間事象）」に、⑥を表 2.3 の「STEP 2 引き金事象の特定とシナリオ同定」の「プロセス災害（結果事象）」に記載している。

- ① oNCB の充填量が多すぎるにより、反応物の総量が多くなる
- ② 反応器における発熱速度が増大する
- ③ 反応による発熱速度が、反応器の設計上の冷却速度を上回る
- ④ 反応器の熱平衡が破綻し、反応器内溶液の温度が上昇するとともに、ガス発生速度が上昇する
- ⑤ 反応によるガス発生によって反応器内圧力が上昇し、反応器が破裂し、破損に至る
- ⑥ 反応器の破損により圧力が急激に解放されることによる爆風や、破損時に発生した飛散物が発生する

2) 既存のリスク低減措置の確認&リスクの見積りと評価（その1）、（その2）

既存のリスク低減措置の確認及びリスクの見積りと評価は、安衛研手法に従って行う。

既存のリスク低減措置として、反応器には過圧に対する安全装置である 4.8 MPaA で作動する破裂板が設置されている。このリスク低減措置は B) 工学的対策かつ c) 事故発生防止対策である。

既存のリスク低減措置がないと仮定した場合、リスクレベルはⅢ（危害の重篤度が×、危害発生の頻度が△）と評価されるが、既存のリスク低減措置があると、反応器内の圧力が上昇した際に破裂板が作動し、これ以上の事象の進展を防止するため、危害発生の頻度が低下する。そのため、危害発生の頻度を○、リスクレベルをⅡと評価している⁶。

3) シナリオに対するリスク低減措置の検討（表 2.3 中の追加のリスク低減措置の検討&リスク見積と評価（その3）追加のリスク低減措置の有効性確認）

リスク低減措置は、多重防護の考え方にに基づき、表 2.3 に示す 3 種類のリスク低減措置を順番に検討する。

- a) 異常発生防止対策：特定された引き金事象を除去する（異常発生を防ぐ）又は正常状態に戻す
- c) 事故発生防止対策：同定されたシナリオにおけるプロセス災害発生（異常伝播）を防ぐ
- d) 被害の局限化対策：プロセス災害が発生した場合の被害をなるべく小さくする

以上のリスク低減措置を機能させるには、プロセス内でどのような異常が発生しているかを検知するセンサー（温度、圧力、流量など）や異常発生を知らせる警報システムなどが必要になる。そのため、

b) 異常発生検知手段を合わせて検討する。

なお、それぞれのシナリオについて、目標とするリスクレベルを達成しているなら、必ずしも 3 種類（a), c), d)）のリスク低減措置全てを実装する必要はない。ただし、熱平衡破綻による暴走反応に対するリスク低減措置を検討する際には、熱平衡破綻を引き起こす要因（原因系）に対する対策と熱平衡破綻の結果生じる事象（結果系）に対する対策を組み合わせる必要がある。

また、リスク低減措置には以下の種類があり、A), B), C), D)の順番にリスク低減措置を検討する。この優先順位が高いほど、リスク低減措置の機能として信頼性が高い。

⁶ ここでのリスクの見積りと評価は、安衛研手法に示されたリスク見積りのための基準に従って行っている。危害の重篤度及び危害発生の頻度を表す記号（×, △, ○）及びリスクレベルを表す記号（Ⅲ, Ⅱ, Ⅰ）は、安衛研手法でのリスク見積りのための基準で用いられている記号を用いている。

- A) 本質的安全対策：危険性・有害性が高い化学物質等の使用の中止や危険性・有害性がより低い化学物質への代替，化学反応のプロセス等の運転条件の変更等
- B) 工学的対策：化学物質等に係る機械設備等の防爆構造化，安全装置の二重化等の工学的対策
- C) 管理的対策：作業手順の改善，マニュアルの整備，教育訓練・作業管理等の管理的対策
- D) 保護具の着用：安全靴，保護手袋等の個人用保護具の使用

シナリオモデルでは，シナリオに対するリスク低減措置の例を示している．既存のリスク低減措置として「破裂板の設置⁷ (B-c)」がある．このリスク低減措置は，熱平衡破綻が起こった結果生じる事象（結果系）への対策である．ここでは，追加のリスク低減措置として，以下の対策を検討している．

- ・ 熱平衡破綻を引き起こす要因（原因系）に対する対策
- ・ A)本質的安全対策もしくはB)工学的対策

Point

- ・ 火災・爆発防止のためのリスク低減措置は，多重防護の考え方に基づき，「異常発生防止対策」「事故発生防止対策」「被害の局限化対策」の目的を満足するリスク低減措置を検討する．これらをバランスよく実施することが望ましい．
- ・ 既存のリスク低減措置があるから，結果系に対する追加のリスク低減措置が不要であるという意味ではない．あくまで，許容可能なリスクレベルを達成することを目標にすることが重要である．

シナリオモデルには，「反応器液位高及び適正液位への調整」（図 2.4 の⑦）が例として記載されている．この措置は，原因系に対する対策である．また，適正液位に調整する前に，反応器液位計で高となった際に，供給ラインを閉止するための遮断弁を設ける（B）工学的対策）．

以上から，ここでは，「反応器液位高及び適正液位への調整」（図 2.4 の⑦）を参考に，「反応器への液位計及び警報システムの設置，反応器液位高の際の警報発報（B-b），反応器液位高の際の oNCB 供給配管への遮断弁の設置（B-c），反応器液位高の際に適正な液位に調整する操作手順の策定（C-c）」とした結果を記載している（表 2.3 の「STEP 2 追加のリスク低減措置の検討&リスク見積りと評価（その 3）追加のリスク低減措置の有効性確認」）．

Point

本解析で用いた，リスクマトリクス法等による定性的なリスク評価手法の場合，リスク低減措置をどれだけ実施すべきかの判断が難しい．そのような課題があることを認識した上で，リスクアセスメント等を実施する必要がある．

⁷ オルトニトロアニリン製造プロセスでは，過圧に対する安全装置として破裂板が設置されており（p.27 参照），これはシナリオモデルに示したリスク低減措置の「緊急脱圧システムの設置（B-c）」（図 2.2(2/13) 暴走反応に関するシナリオモデル（結果系：熱平衡破綻から反応器破損）を参照）に相当する．

表 2.3 暴走反応に関するシナリオモデルを活用したシナリオ同定等の例を示したリスクアセスメント等実施シート（操作手順 1）における発熱速度が上昇したことによる熱平衡破綻についての活用事例）

実施日	○年○月○日
実施者（記載者）	○○○○

STEP 1 取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果	1 リスクアセスメント対象物, 2 GHS 分類, 3 可燃性・引火性, 4 爆発性・自己反応性, 10 反応, 12 混合, 13 高圧・繰り返し昇圧・降圧	質問票で「はい」に○が付いた項目
-------------------------	---	------------------

STEP 2 リスクアセスメント等の実施

作業・操作、設備・装置とその目的		（操作手順） 1) 溶解させた oNCB を oNCB 加熱槽に充填する。oNCB 加熱槽の液位が所定の位置に達したら充填を止める。 （目的） 反応物の oNCB を仕込むために小分けする。									
① 引き金事象の特定とシナリオ同定	引き金事象（初期事象）	充填を止めるタイミングが遅れる。									
	プロセス異常（中間事象）	oNCB の充填量が多くなりすぎる。 反応物の総量が多くなることで、反応器における発熱速度が増大する。 oNCB の充填量が約 10 kmol を超えると、反応による発熱速度が増大する ⁸ 。 反応による発熱速度が、反応器の冷却速度を上回る。 反応器の熱平衡が破綻し、反応器内溶液の温度が上昇するとともに、ガス発生速度が上昇する。 反応によるガス発生によって反応器内圧力が上昇し、反応器の破損に至る。									
	プロセス災害（結果事象）	反応器が破裂し、爆風や飛散物が発生する。									
② 既存のリスク低減措置の確認		破裂板の設置 (B-c)			●リスク低減措置実施（実装）の種類 A) 本質的安全対策 B) 工学的対策 C) 管理的対策性 D) 保護具着用 ●リスク低減措置の目的 a) 異常発生防止 b) 異常発生検知 c) 事故発生防止 d) 被害の局限化						
② リスク見積りと評価 ⁹ （その1） 既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合		重篤度	頻度	リスクレベル							
		×	△	Ⅲ							
② リスク見積りと評価 ⁹ （その2） 既存のリスク低減措置の有効性確認		重篤度	頻度	リスクレベル							
		×	○	Ⅱ ¹⁰							
③ 追加のリスク低減措置の検討 & ③ リスク見積りと評価（その3） 追加のリスク低減措置の有効性確認		反応器への液位計及び警報システムの設置、反応器の液位高の際の警報発報 (B-b) 反応器液位高の際の oNCB 供給配管への遮断弁の設置 (B-c) 反応器液位高の際に適正な液位に調整する操作手順の策定 (C-c)			<table><tr><td>重</td><td>頻</td><td>リ</td></tr><tr><td>×</td><td>○</td><td>Ⅱ¹⁰</td></tr></table>	重	頻	リ	×	○	Ⅱ ¹⁰
重	頻	リ									
×	○	Ⅱ ¹⁰									
③ 追加のリスク低減措置の実装可否		定期修理時に更新工事を行うこと、設置と合わせて操作手順の改訂を行うことで可能である。									
③ リスク低減措置の機能を維持するための現場作業員への注意事項等		センサー、遮断弁の動作点検を行う。また、定期的に警報システム、遮断弁の動作確認、手順の訓練を行う。									
③ その他、生産開始後の現場作業員に特に伝えておくべき事項		残留リスクの有無の確認： <table><tr><td>有</td><td>・</td><td>無</td></tr></table> 残留リスクへの対応方法：本作業においては反応暴走のおそれがあることと、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業員への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。				有	・	無			
有	・	無									
備考											

⁸ 「約 10 kmol」という値は、第 2 章の添付資料 3 に示した熱収支式により、熱平衡破綻を起こす充填量として推定した結果である。

⁹ 本事例でのリスク見積りと評価は、技術資料 JNOSH-TD-No.5 に例示されているリスク見積りのための基準に基づき行った。本来は、事業者によって判断基準が異なるため、事業者が定めたリスク見積りのための基準に基づき評価すべきである。

¹⁰ 「② リスク見積りと評価（その2）」と「③ リスク見積りと評価（その3）」のリスクレベルは、同じ II であった。しかし、追加のリスク低減措置が機能すれば、危害発生の頻度はより小さくなり、現実のリスクレベルは低下するはずである。そのように表記上は同じリスクレベルではあるが、意味は異なる。

(2) 冷却速度が低下したことによる熱平衡破綻についての活用事例

1) シナリオモデルを活用したシナリオの同定方法

冷却速度が低下したことによる熱平衡破綻については、操作手順 10)「冷却油を供給するために、V113 を開ける。V111 は、反応器の温度が 175 °Cを保つように開度を制御される。」について検討を行い、そのうちの 1 つのシナリオを表 2.4 の「暴走反応に関するシナリオモデルを活用したシナリオ同定等の例を示したリスクアセスメント等実施シート」に示している。

以下に、表 2.4 に基づいて、シナリオモデルを活用したシナリオの同定と、シナリオに対するリスク低減措置の検討の実施例を示す。

安衛研手法に従って、以下の 3 種類の不具合を想定して、引き金事象を特定する。

- ・ 作業・操作に関する不具合
- ・ 設備・装置に関する不具合
- ・ 外部要因

ここでは、設備・装置に関する不具合として、「V111 が開かない」を引き金事象として特定する（表 2.4 の「STEP 2 ①引き金事象の特定とシナリオ同定 引き金事象（初期事象）」）。

V111 が開かないと、冷却油が流通できなくなり、反応器が冷却できなくなる。そこで、図 2.2(13/13) 暴走反応に関するシナリオモデル（原因系：冷水¹¹停止等に至る原因）を確認すると、その中の要因「冷水供給弁固着」が「V111 が開かない」と解釈することができる。シナリオモデルでは、要因から結果へ（シナリオモデルの下から上へ）事象が進展する表現となっている。「冷水供給弁固着」から始まるシナリオの部分抜粋したシナリオモデルを図 2.5 に示す。図 2.5 に示すシナリオモデルを下から上にトレースすることで、生じる可能性があるシナリオを同定することができる。

¹¹ シナリオモデルで想定しているプロセスでは冷媒として冷水を使用しているが、本事例のプロセスでは冷媒として冷却油を使用しているため、シナリオモデルの「冷水」を「冷却油」と解釈する。

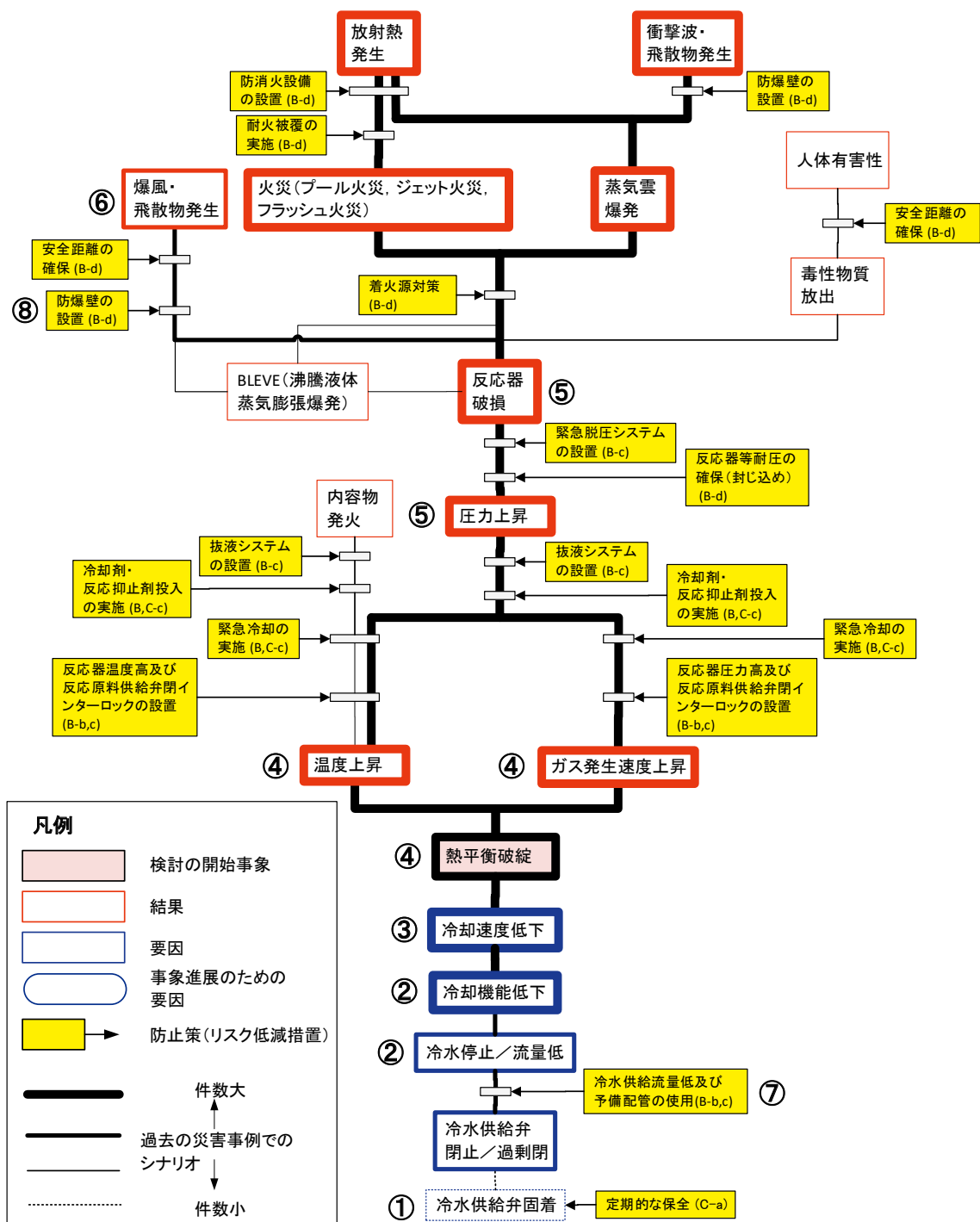


図 2.5 「冷水供給弁固着」から始まるシナリオの部分抜粋したシナリオモデル

要因「冷水供給弁固着」から結果「爆風・飛散物発生」までの事象の進展は、シナリオモデルをトレースすることにより、以下の①～⑥のシナリオとして表現される。①～⑤を表 2.4 の「STEP 2 引き金事象の特定とシナリオ同定 プロセス異常 (中間事象)」に、⑥を表 2.4 の「STEP 2 引き金事象の特定とシナリオ同定 プロセス災害 (結果事象)」に記載している。

- ① V111 が開かない
- ② 冷却油の供給が停止し、反応器の冷却機能が低下する
- ③ 発熱速度は正常であるが、反応器の冷却速度が低下し、相対的に発熱速度が冷却速度を上回る
- ④ 反応器の熱平衡が破綻し、反応器内溶液の温度が上昇するとともに、ガス発生速度が上昇する
- ⑤ 反応によるガス発生によって反応器内圧力が上昇し、反応器が破裂し、破損に至る
- ⑥ 反応器の破損により圧力が急激に解放されることによる爆風や、破損時に発生した飛散物が発生する

2) 既存のリスク低減措置の確認&リスクの見積りと評価（その1）、（その2）

既存のリスク低減措置の確認及びリスクの見積りと評価は、安衛研手法に従って行う。

既存のリスク低減措置として、以下の2つの対策がある。

- ・ 冷却油配管への流量検知警報システムの設置 (B-b)
- ・ 破裂板の設置 (B-c)

冷却油配管には、冷却油の流量を確認するための流量検知警報システムが設置されている。このリスク低減措置は、B) 工学的対策かつ b) 異常発生検知手段である。

また、反応器には過圧に対する安全装置として 4.8 MPaA で作動する破裂板が設置されている。このリスク低減措置は B) 工学的対策かつ c) 事故発生防止対策である。

既存のリスク低減措置がないと仮定した場合、リスクレベルはⅢ（危害の重篤度が×、危害発生の頻度が△）と評価されるが、既存のリスク低減措置があると、反応器内の圧力が上昇した際に破裂板が作動し、これ以上の事象の進展を防止するため、危害発生の頻度が低下する。そのため、危害発生の頻度を○、リスクレベルをⅡと評価している¹²。

3) シナリオに対するリスク低減措置の検討（表 2.4 中の追加のリスク低減措置の検討&リスク見積りと評価（その3）追加のリスク低減措置の有効性確認）

リスク低減措置は、多重防護の考え方に基づき、表 2.4 に示す3種類のリスク低減措置を順番に検討する。

- a) 異常発生防止対策：特定された引き金事象を除去する（異常発生を防ぐ）又は正常状態に戻す
- c) 事故発生防止対策：同定されたシナリオにおけるプロセス災害発生（異常伝播）を防ぐ
- d) 被害の局限化対策：プロセス災害が発生した場合の被害をなるべく小さくする

以上のリスク低減措置を機能させるには、プロセス内でどのような異常が発生しているかを検知するセンサー（温度、圧力、流量など）や異常発生を知らせる警報システムなどが必要になる。そのため、b) 異常発生検知手段を合わせて検討する。

なお、それぞれのシナリオについて、目標とするリスクレベルを達成しているなら、必ずしも3種類

¹² ここでのリスクの見積りと評価は、安衛研手法に示されたリスク見積りのための基準に従って行っている。危害の重篤度及び危害発生の頻度を表す記号（×，△，○）及びリスクレベルを表す記号（Ⅲ，Ⅱ，Ⅰ）は、安衛研手法でのリスク見積りのための基準で用いられている記号を用いている。

(a), c), d)) のリスク低減措置全てを実装する必要はない。ただし、熱平衡破綻による暴走反応に対するリスク低減措置を検討する際には、熱平衡破綻を引き起こす要因（原因系）に対する対策と熱平衡破綻の結果生じる事象（結果系）に対する対策を組み合わせる必要がある。

また、リスク低減措置には以下の種類があり、A), B), C), D)の順番にリスク低減措置を検討する。この優先順位が高いほど、リスク低減措置の機能として信頼性が高い。

- A) 本質的安全対策：危険性・有害性が高い化学物質等の使用の中止や危険性・有害性がより低い化学物質への代替、化学反応のプロセス等の運転条件の変更等
- B) 工学的対策：化学物質等に係る機械設備等の防爆構造化、安全装置の二重化等の工学的対策等
- C) 管理的対策：作業手順の改善、マニュアルの整備、教育訓練・作業管理等の管理的対策
- D) 保護具の着用：安全靴、保護手袋等の個人用保護具の使用

シナリオモデルでは、シナリオに対するリスク低減措置の例を示している。既存のリスク低減措置として「冷却油配管への流量検知警報システムの設置 (B-b)」及び「破裂板の設置 (B-c)」がある。このリスク低減措置は、熱平衡破綻を引き起こす要因（冷却速度の低下）に対する対策及び熱平衡破綻が起こった結果生じる事象（結果系）への対策である。ただし、「冷却油配管への流量検知警報システムの設置 (B-b)」については、a)異常発生防止対策や c)事故発生防止対策を合わせて検討する必要がある。そこで、上記のリスク低減措置の検討の考え方に従い、追加のリスク低減措置として、以下の対策を検討している。

- ・ a)異常発生防止対策もしくは c)事故発生防止対策
- ・ A)本質的安全対策もしくは B)工学的対策

なお、既存のリスク低減措置があるから、結果系に対する追加のリスク低減措置が不要であるという意味ではない。あくまで、許容可能なリスクレベルを達成することを目標にすることが重要である。

シナリオモデル中の該当するシナリオに記載されている原因系のリスク低減措置は、「冷水供給流量低及び予備配管の使用 (B-b, c)」(図 2.5 の⑦) がある。「冷水供給流量低」は、既存のリスク低減措置の「冷却油配管への流量検知警報システムの設置」に相当すると解釈できる。これと合わせた B)工学的対策及び c)事故発生防止対策として、「予備配管の使用」が提示されている。シナリオモデルで想定しているプロセスでは冷媒として冷水を使用しているが、本事例のプロセスでは冷媒として冷却油を使用しているため、「予備配管の使用」は「予備冷却器の使用」と考えるのが自然である。

以上のことから、当事例では、追加のリスク低減措置として、「冷水供給流量低及び予備配管の使用」(図 2.5 の⑦) を参考にして、「予備冷却器の設置 (B-c) 及び冷水供給流量低の際に予備冷却器に切り替える操作手順の策定 (C-a)」とした結果を記載している(表 2.4 の「STEP 2 追加のリスク低減措置の検討&リスク見積りと評価(その3) 追加のリスク低減措置の有効性確認」)。

表 2.4 暴走反応に関するシナリオモデルを活用したシナリオ同定等の例を示したリスクアセスメント等実施シート（操作手順 10）における冷却速度が低下したことによる熱平衡破綻についての活用事例）

実施日	○年○月○日
実施者（記載者）	○○○○

STEP 1 取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果	1 リスクアセスメント対象物, 2 GHS 分類, 3 可燃性・引火性, 4 爆発性・自己反応性, 10 反応, 12 混合, 13 高圧・繰り返し昇圧・降圧	質問票で「はい」に○が付いた項目
-------------------------	---	------------------

STEP 2 リスクアセスメント等の実施

作業・操作、設備・装置とその目的		（操作手順） 10) 冷却油を供給するために、V113を開ける。V111は、反応器の温度が 175℃を保つように開度を制御される。 （目的） 発熱反応による温度上昇を冷却油で冷却し、温度を一定に保つ。		
①引き金事象の特定とシナリオ同定	引き金事象（初期事象）	V111 が開かない。		
	プロセス異常（中間事象）	冷却油の供給が停止し、反応器の冷却機能が低下する。 反応器内の温度が 175℃以上の状態で、ジャケット温度が定常的に約 120℃を超えると、反応器の冷却速度が反応の発熱速度を下回る ¹³ 。 反応器の熱平衡が破綻し、反応器内溶液の温度が上昇するとともに、ガス発生速度が上昇する。 反応によるガス発生によって反応器内圧力が上昇し、反応器の破損に至る。		
	プロセス災害（結果事象）	反応器が破裂し、爆風や飛散物が発生する。		
②既存のリスク低減措置の確認		・冷却油配管への流量検知警報システムの設置 (B-b) ・破裂板の設置 (B-c)		
②リスク見積りと評価 ¹⁴ （その1） 既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合		重篤度	頻度	リスクレベル
		×	△	Ⅲ
②リスク見積りと評価 ¹⁴ （その2） 既存のリスク低減措置の有効性確認		重篤度	頻度	リスクレベル
		×	○	Ⅱ ¹⁵
③追加のリスク低減措置の検討 & ③リスク見積りと評価（その3） 追加のリスク低減措置の有効性確認		・予備冷却器の設置 (B-c) ・冷水供給流量低の際に予備冷却器に切り替える操作手順の策定 (C-c)		
		重	頻	リ
		×	○	Ⅱ ¹⁵
③追加のリスク低減措置の実装可否		定期修理時に更新工事を行うこと、設置と合わせて操作手順の改訂を行うことで可能である。		
③リスク低減措置の機能を維持するための現場作業への注意事項等		定期的に予備冷却器の健全性を確認する。また、定期的に操作手順の訓練を行う。		
③その他、生産開始後の現場作業者に特に伝えておくべき事項		残留リスクの有無の確認： ☒ 有 ・ 無 残留リスクへの対応方法：本作業においては反応暴走のおそれがあることと、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業員への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。		
備考				

¹³ 「約 120℃」という値は、第 2 章の添付資料 3 に示した熱収支式により、熱平衡破綻を起こすジャケット温度として推定した結果である。

¹⁴ 本事例でのリスク見積りと評価は、技術資料 JNIOH-TD-No.5 に例示されているリスク見積りのための基準に基づき行った。本来は、事業者によって判断基準が異なるため、事業者が定めたリスク見積りのための基準に基づき評価すべきである。

¹⁵ 「②リスク見積りと評価（その2）」と「③リスク見積りと評価（その3）」のリスクレベルは、同じⅡであった。しかし、追加のリスク低減措置が機能すれば、危害発生の頻度はより小さくなり、現実のリスクレベルは低下するはずである。そのように表記上は同じリスクレベルではあるが、意味は異なる。

2.4 シナリオモデルを活用して検討した追加のリスク低減措置のまとめ

第2章の添付資料2に示すとおり、全操作手順において、上記に示したリスクアセスメントの実施及び追加のリスク低減措置を行い、立案された追加のリスク低減措置のまとめを表2.5に示す。なお、表2.3及び表2.4で示した追加のリスク低減措置を太字で示す。

表 2.5 立案された追加のリスク低減措置

(工学的対策)

- ・ **反応器への液位計及び警報システムの設置、反応器の液位高の際の警報発報 (B-b)**
- ・ 攪拌機モーター電流計及び警報システムの設置、正常範囲外の際の警報発報 (B-b)
- ・ 冷却油供給配管への温度計及び警報システムの設置、冷却油温度高の際の警報発報 (B-b)
- ・ 反応器内複数箇所の温度計及び警報システムの設置、複数地点の反応器内温度高の際の警報発報 (B-b)
- ・ 冷却油供給配管及び戻り配管への温度計及び警報システムの設置、供給側と戻り側の冷却油温度差小の際の警報発報 (B-b)
- ・ **反応器液位高の際の oNCB 供給配管への遮断弁の設置 (B-c)**
- ・ 停電の際の oNCB 供給配管への遮断弁の設置 (B-c)
- ・ 攪拌機モーター電流異常の際の oNCB 供給配管への遮断弁の設置 (B-c)
- ・ 加熱油供給配管に反応器内温度が 175 °C に到達した際に閉じる遮断弁の設置 (B-c)
- ・ 加熱油戻り配管に反応器内温度が 175 °C に到達した際に閉じる遮断弁の設置 (B-c)
- ・ **予備冷却器の設置 (B-c)**
- ・ 反応器付近への防消火設備の設置 (B-c)

(管理的対策)

- ・ **反応器液位高の際に適正な液位に調整する操作手順の策定 (C-c)**
- ・ **冷水供給流量低の際に予備冷却器に切り替える操作手順の策定 (C-c)**
- ・ 冷却油温度高の際に予備冷却器に切り替える操作手順の策定 (C-c)
- ・ 反応器内複数箇所温度高の際に予備冷却器に切り替える操作手順の策定 (C-c)
- ・ 温度計 TC 信号途絶の際に予備冷却器に切り替える操作手順の策定 (C-c)
- ・ 供給側と戻り側の冷却油温度差小の際に予備冷却器に切り替える操作手順の策定 (C-c)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策，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

また，立案したリスク低減措置を反映した例題プロセスの概要を図 2.6 に示す．赤色で示した箇所が追加のリスク低減措置となる．

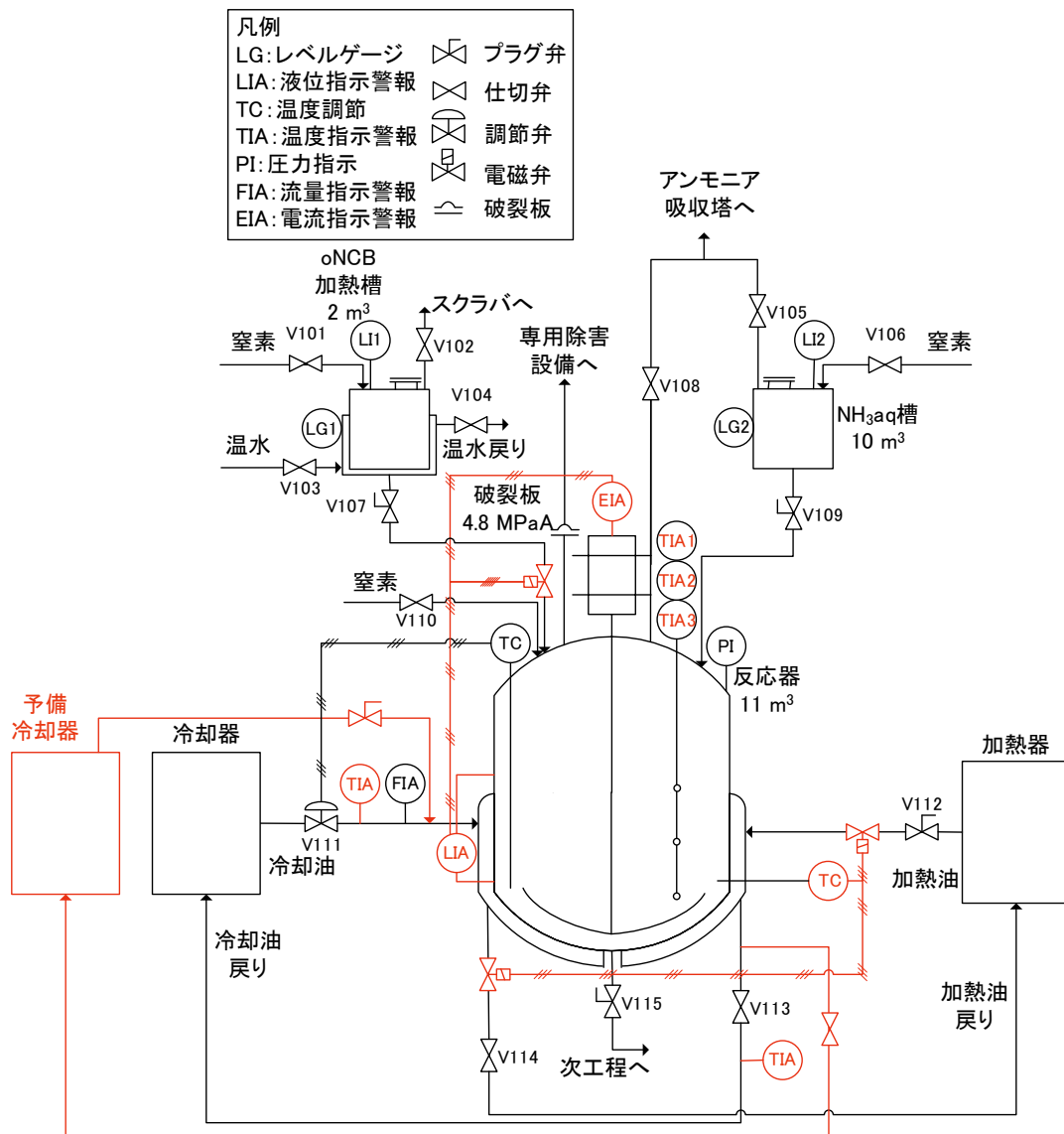


図 2.6 立案された追加のリスク低減措置を反映したオルトニトロアニリン製造プロセスの概要

以上に挙げられた追加のリスク低減措置は，災害に至るシナリオについて，本検討の際に取り上げた対策である．リスクレベルの高いシナリオから順番に，これらの対策について技術面，コスト面などを総合的に検討し，最終的に実施するリスク低減措置を決定する．

第2章の参考文献

- [2.1] 佐藤嘉彦, 島田行恭, 板垣晴彦, 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―, 労働安全衛生総合研究所技術資料, JNIOSH-TD-No.8 (2022).
- [2.2] 島田行恭, 佐藤嘉彦, 板垣晴彦, プロセスプラントのプロセス災害のためのリスクアセスメント等の進め方, 労働安全衛生総合研究所技術資料, JNIOSH-TD-No.5 (2016).
- [2.3] H. S. Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering Sixth Edition, pp. 693-700, Pearson, Boston (2020).

第2章の添付資料1 反応器等における発熱速度や冷却速度の推定方法の概要

反応器等における発熱速度や冷却速度の推定方法は、各種文献^[A2.1.1-A2.1.4]に詳しいが、以下にその概要を示す。

1. 反応器における熱収支

反応器における熱収支は、以下のように表される。

$$q_{ac} = q_{rx} + q_{ex} + q_{fd} + q_s + q_{loss}$$

q_{ac} : 反応器への熱の蓄積速度 [J/s]

q_{rx} : 反応による発熱速度 [J/s]

q_{ex} : 反応器からの除熱速度 [J/s]

q_{fd} : 反応物等の供給／排出による蓄熱／除熱速度 [J/s]

q_s : 攪拌による発熱速度 [J/s]

q_{loss} : 反応器からの放熱速度 [J/s]

ほとんどの場合、反応器への熱の蓄積は、反応による発熱と反応器からの除熱が支配的である。

2. 反応による発熱の推定方法

発熱速度は、反応の反応エンタルピー ΔH_r [J/mol]と反応速度 r [mol/(m³·s)]に比例するため、反応溶液の体積 V を用いて、以下のように表される。

$$q_{rx} = (-r) \times V \times (-\Delta H_r)$$

反応速度 r は、単一の n 次反応であれば、以下のように表される。

$$-r = k_0 \times e^{-E/RT} \times C_0^n \times (1-X)^n$$

k_0 : 反応速度定数 [m³⁽ⁿ⁻¹⁾/(mol⁽ⁿ⁻¹⁾·s)]

E : 活性化エネルギー [J/(mol·K)]

R : 気体定数 [J/(mol·K)]

T : 温度 [K]

C_0 : 反応物初期濃度 [mol/m³]

X : 反応率 [-]

発熱反応の詳細が判明しているようであれば、発熱速度を上式により推定する。一方、発熱反応の詳細がわからない場合は、発熱挙動を実験的に測定し、着目する反応（合成反応、副反応、二次的反応）の発熱速度を推定する。推定にはいくつかの方法があり、以下にその概要を示す。

- ・ **着目する温度での発熱速度を実測する方法**

現実の反応器と同様な温度制御や単位操作を行うことができる反応熱量計等によって、着目する反応溶液温度における発熱速度を実測する。ただし、装置の制約によって実際の運転条件に近づけた条件で操作できないこともあることに留意する。

上述したとおり、反応速度は温度によって変化するため、本来発熱速度も温度によって変化する。そのため、定常運転時の温度だけでなく、様々な温度条件で発熱速度を測定し、その実測値を基に任意の時間・温度での発熱速度を推定するモデルを作ることが望ましい。

- ・ **断熱条件での発熱速度を実測する方法**

上述したように、反応速度は温度の上昇に伴い指数関数的に上昇する。もし、反応により発生した熱が周囲に放出されずに反応物に蓄熱すると、その温度上昇に伴い発熱速度がさらに上昇する状態（いわゆる熱暴走）となり、莫大なエネルギーが解放され、大きな被害をもたらす。そのため、外界との熱移動が実質ない断熱状態での反応の進行がプロセスの最悪の条件として、その条件での発熱速度を実測する。

大量の物質をデュワー瓶に充填して、反応を開始してから終了するまでの温度を計測する方法や、疑似的な断熱状態を作り出す市販の断熱熱量計を用いて、反応開始から終了までの温度や圧力を計測する方法がある。

いずれの場合も、試料からの発熱の一部が試料容器を加熱することに消費されるため、実測された値は、完全な断熱状態での値とは異なるため、試料容器の熱容量の補正を行う必要がある[A2.1.5-A2.1.7]。一方で、試料そのものの温度を測定することや、試料容器による熱の消費を補償することで、試料そのものの発熱挙動を測定する断熱熱量計[A2.1.8, A2.1.9]も複数流通している。

- ・ **各種発熱速度測定結果から、反応速度解析を行い、各反応率での発熱速度を推定する方法**

特に熱分解等の二次的反応においては、生成物を把握することが困難であるため、反応経路を決定すること自体が困難であり、実測された発熱挙動から反応速度解析を行い、各反応率での発熱速度を推定することが行われている。

DSC やカルベ式熱量計等による昇温条件で測定された複数の発熱曲線から、反応率と絶対温度との相関を求めることで、発熱挙動に対する活性化エネルギーと前指数因子を求めることができる。昇温測定により得られたデータの反応速度論的解析については、発熱反応全体を総括した反応率を用いた Friedman の微分等変換法等を用いた手法[A2.1.10-A2.1.12]や、反応のモデル関数や反応段階を仮定して得られる関数を実測値にフィッティングする手法[A2.1.10, A2.1.11, A2.1.13, A2.1.14]などが知られており、これらの手法を用いた反応速度論的解析を実行するソフトウェア[A2.1.15-A2.1.17]も流通している。

3. 反応器による除熱の推定方法

反応器による除熱速度 q_{ex} は，反応溶液と冷媒との熱交換で行われる．交換される熱量は，伝熱面積 A と，反応溶液と熱媒の温度差に比例し，以下のように表される．

$$q_{ex} = U \times A \times (T_c - T_r)$$

U : 総括熱伝達係数 $[\text{J}/(\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K})]$, $[\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})]$

T_c : 冷媒温度 $[\text{K}]$

T_r : 反応溶液温度 $[\text{K}]$

反応溶液と冷媒がよく混合されている場合，どちらの流体も対流伝熱が支配的となっている．しかし，それぞれの流体と冷媒が接している反応器の壁面近傍では，液の流速が小さい境膜が形成され，その部分での伝熱抵抗が大きくなり，当該部分では伝導伝熱が支配的となる．図 A2.1.1 にその状態を模式的に示す．

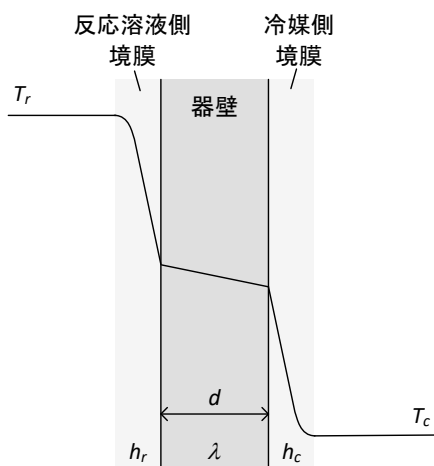


図 A2.1.1 反応器の壁面近傍の熱移動モデル

したがって，反応溶液から冷媒への総括の伝熱抵抗は，以下のように，壁面の両側に形成される境膜の伝熱抵抗と，器壁自体の伝熱抵抗の和で表される．

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_r} + r_r + \frac{d}{\lambda} + r_c + \frac{1}{h_c} = \frac{1}{h_r} + r_r + \frac{1}{\phi}$$

U : 総括熱伝達係数 $[\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})]$

h_r, h_c : 反応溶液側，冷媒側境膜の伝熱係数 $[\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})]$

d : 器壁厚さ $[\text{m}]$

λ : 器壁の熱伝導度 $[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$

r_r, r_c : 反応溶液側，冷媒側の汚れ係数¹⁶ $[(\text{m}^2 \cdot \text{K})/\text{W}]$

¹⁶ 伝熱面の内外表面に付着する汚れによる伝熱に対する抵抗を汚れ係数と称する．代表的な汚れ係数の経験値は，各種文献（例：化学工学会，改訂七版 化学工学便覧，pp. 261-263，丸善出版（2011））に示されている．

上記の $d/\lambda + r_c + 1/h_c$ は、反応器の構造等に依存するため、よく一つの項 ($1/\varphi$) とまとめて、装置側の熱伝達係数として扱われる。

h_r は、反応溶液のヌッセルト数、レイノルズ数、プラントル数、粘度で表される関係に基づき、大きくは反応器の装置定数 z と反応液の熱伝達係数 γ で表される。

$$h_r = C^{te} \frac{n^{2/3} d_s^{4/3}}{d_r g^{1/3}} \times \sqrt[3]{\frac{\rho^2 \lambda^2 C_p g}{\mu}} = z \times \gamma$$

C^{te} : 攪拌定数 [-]

n : 攪拌翼の回転速度 [rpm]

d_s : 攪拌翼の直径 [m]

d_r : 反応器の直径 [m]

g : 重力加速度 [m/s²]

ρ : 反応溶液の密度 [kg/m³]

C_p : 反応溶液の比熱 [kJ/(kg·K)]

μ : 反応溶液の粘度 [Pa·s]

上式により、反応器の設計データや反応溶液の既知の物性から h_r を求めることが可能である。また、反応溶液の物性が未知である場合は、反応溶液について、攪拌翼の回転速度と総括熱伝達係数との関係を実測することにより、 γ を求めることができる (Wilson プロット法^[A2.1.2, A2.1.4])。この測定には、反応熱量計が有用である。

一方、装置側の熱伝達係数 φ は、物性既知の液体で満たされた反応器の冷却速度から得られた総括熱伝達係数から、上述の h_r を差し引くことにより、求めることができる。

以上で得られた h_r 及び φ から、反応溶液で満たされた反応器の総括熱伝達係数を推定することができる。

なお、ジャケットタイプがよく攪拌された均一溶液が満たされた反応器の一般的な総括熱伝達係数は、冷却時に 100～600 W/(m²·K)、加熱時に 200～1000 W/(m²·K) と言われている^[A2.1.3]。また、コイルタイプのものであれば、冷却時に 200～800 W/(m²·K)、加熱時に 600～1500 W/(m²·K) と言われている^[A2.1.3]。

第2章の添付資料1の参考文献

- [A2.1.1] F. Stoessel, Thermal Safety of Chemical Processes, Risk Assessment and Process Design, Second, Completely Revised and Extended Edition, Wiley-VCH, Weinheim (2020).
- [A2.1.2] 三宅淳己監訳, 化学プロセスの熱的リスク評価, 丸善 (2011).
- [A2.1.3] CCPS/AIChE, Guidelines for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design, AIChE, New York (1995).
- [A2.1.4] 日本プロセス化学会編, プロセスケミストのための化学工学(基礎編), 化学工業日報社 (2015).
- [A2.1.5] 菊池武史, ARCによる反応性化学物質の熱暴走危険性の評価, 住友化学, Vol. 1989-I, pp. 61-81 (1989).
- [A2.1.6] 菊池武史, ARC測定データの実装置への適用方法, 安全工学, Vol. 40, pp. 100-107 (2001).
- [A2.1.7] 菊池武史, ARC[®] 測定データの実装置への適用方法, 住友化学, Vol. 2001-I, pp. 62-70 (2001).
- [A2.1.8] Omnical Inc., Differential Accelerating Rate Calorimeter, https://www.omnicaltech.com/accelerating_rate_calorimeter.html
- [A2.1.9] NETZSCH Analyzing & Testing, Accelerating Rate Calorimeter with VariPhi, <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/products/accelerating-rate-calorimetry/accelerating-rate-calorimeter-305-arc>
- [A2.1.10] S. Vyazovkin et al., ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics, Thermochimica Acta, Vol. 689, 178597 (2020).
- [A2.1.11] 松永猛裕編, 化学物質の爆発・危険性ハンドブック 評価と対策, 丸善出版 (2020).
- [A2.1.12] B. Roduit, et al, Evaluating SADT by Advanced Kinetics-based Simulation Approach, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 93, pp. 153-161 (2008).
- [A2.1.13] A. Kossoy and Yu. Akhmetshin, Identification of Kinetic Models for the Assessment of Reaction Hazards, Process Safety Progress, Vol. 26, pp. 209-221 (2007).
- [A2.1.14] J. Opfermann and W. Hädrich, Prediction of the Thermal Response of Hazardous Materials during Storage using an Improved Technique, Thermochimica Acta, Vol. 263, pp. 29-50 (1995).
- [A2.1.15] AKTS SA, Thermokinetics Software (TK), <https://www.akts.com/thermokinetics-tk/>
- [A2.1.16] CISP Ltd., Thermal Safety Series-Advanced Reaction Kinetics Simulation (TSS-ARKS) software, <https://www.cisp.spb.ru/tss-arks>
- [A2.1.17] NETZSCH Analyzing & Testing, Kinetics Neo software, <https://kinetics.netzsch.com/en/>

第2章の添付資料 2 オルトニトロアニリン製造プロセスの全操作手順についてのリスクアセスメント等実施結果シート

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果										作業・操作・設備・装置とその目的											
1 リスクアセスメント対象物、2 GHS 分類、3 可燃性・引火性、4 爆発性・自己反応性、10 反応、12 混合、13 高圧・繰り返し昇圧・降圧										(操作手順)1) 溶解させた oNCB を oNCB 加熱槽に充填する。oNCB 加熱槽の液位が所定の位置に達したら充填を止める。										(目的) 反応物の oNCB を仕込むために小分けする。	
No.	①引き金事象の特定とシナリオ同定			②既存のリスク低減措置の確認		②リスク見積りと評価 (その1) 既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合			②リスク見積りと評価 (その2) 既存のリスク低減措置の有効性確認			③追加のリスク低減措置の検討			③リスク見積りと評価 (その3) 追加のリスク低減措置の有効性確認		③追加のリスク低減措置の実行可能性	③リスク低減措置の機能を維持するための現場作業員への注意事項等	③その他、生産開始後の現場作業員に特に伝えておくべき事項	備考	
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル						
1	oNCB を oNCB 加熱槽に充填しない。	oNCB が反応器に供給されない。	生成物が生成しないが、プロセス災害には至らない。																		
2	充填を止めるタイミングが早すぎる。	oNCB の充填量が少なすぎる。得られる oNA の量が少なくなる。	oNA の製造効率に影響が及ぶが、プロセス災害には至らない。																		
3	充填を止めるタイミングが遅れる。	oNCB の充填量が多くなりすぎる。	oNCB が oNCB 加熱槽からオーバーフローする。																	oNCB がオーバーフローすることによる影響を確認すること。	
4 ¹⁷		oNCB の充填量が多くなりすぎる。反応物の総量が多くなることで、反応器における発熱速度が増大する。 oNCB の充填量が約 10 kmol を超えると、反応による発熱速度が、反応器の冷却速度を上回る。反応器の熱平衡が破綻し、反応器内溶液の温度が上昇するとともに、ガス発生速度が増大する。反応によるガス発生によって反応器内圧力が上昇し、反応器の破損に至る。	反応器が破裂し、爆風や飛散物が発生する。	破裂板の設置 (B-c)	×	△	Ⅲ	×	○	Ⅱ		・反応器への液位計及び警報システムの設置、液位高の際の警報発報 (B-b) ・反応器液位高の際の oNCB 供給配管への遮断弁の設置 (B-c) ・反応器液位高の際に適正な液位に調整する操作手順の策定 (O-c)	×	○	Ⅱ	定期修理時に更新工事を行うこと、設置と合わせて操作手順の改訂を行うことで可能である。	センサ、遮断弁の動作点検を行う。また、定期的に警報システム、遮断弁の動作確認、操作手順の訓練を行う。	本作業においては反応器のおそれがあることと、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業員への教育を行う。点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。			
5		反応器が破裂し、未反応の oNCB や生成物の oNA 等に着火して火災が起る。	反応器が破裂し、未反応の oNCB や生成物の oNA 等に着火して火災が起る。	破裂板の設置 (B-c)	×	△	Ⅲ	×	○	Ⅱ		・反応器への液位計及び警報システムの設置、液位高の際の警報発報 (B-b) ・反応器液位高の際の oNCB 供給配管への遮断弁の設置 (B-c) ・反応器液位高の際に適正な液位に調整する操作手順の策定 (O-c)	×	○	Ⅱ	定期修理時に更新工事を行うこと、設置と合わせて操作手順の改訂を行うことで可能である。	センサ、遮断弁の動作点検を行う。また、定期的に警報システム、遮断弁の動作確認、操作手順の訓練を行う。	本作業においては反応器のおそれがあることと、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業員への教育を行う。点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。			

¹⁷ 本シナリオは、表 2.3 に示したシナリオである。

6			反応器が破 裂し、未反応 のアンモニア ガスが放出さ れる。																				人体に対する 健康障害につ いては、別途検 討すること。
7	LGI が故障し て過大な値を 表示する。	充填を止めるタイミングが早すぎ、 oNCB の充填量が少なすぎる。得 られる oNA の量が少なくなる。	oNA の製造 効率に影響 が及ぶが、プ ロセス災害に は至らない。																				
8	LGI が故障し て過少な値を 表示する。	充填を止めるタイミングが遅れ、 oNCB の充填量が多くなりすぎる。	oNCB が oNCB 加熱槽 からオーバーハ ーフローする。																				oNCB がオーバ ーフローするこ とによる影響を とによる影響を 確認すること。
9		充填を止めるタイミングが遅れ、 oNCB の充填量が多くなりすぎる。 反応物の総量が多くなり、反応器 における発熱速度が増大する。 oNCB の充填量が約 10 kmol を 超えると、反応による発熱速度が、 反応器の冷却速度を上回る。 反応器の熱平衡が破綻し、反応器 内溶液の温度が上昇するととも に、ガス発生速度が上昇する。 反応によるガス発生によって反応 器内圧力が上昇し、反応器の破損 に至る。	反応器が破 裂し、爆風や 飛散物が発 生する。	破裂板の設 置 (B-c)	×	△	III	×	○	II			×	○	II				定期修理時に 更新工事を行 うこと、設置と 合わせて操作 手順の改訂を 行うことで可能 である。	センサー、遮断弁 の動作点検を行う。 また、定期的に警 報システム、遮断弁 の動作確認、操作 手順の訓練を行う。	本作業においては反応 最速のおそれがあること と、実装されているリスク 理由をマニュアル等に明 示し、定期的に作業者へ の教育を行う。 点検記録などのルール 及び管理規則や記録を 確認する。		
10			反応器が破 裂し、未反応 の oNCB や 生成物の oNA 等に着 火して火災が 起こる。	破裂板の設 置 (B-c)	×	△	III	×	○	II			×	○	II				定期修理時に 更新工事を行 うこと、設置と 合わせて操作 手順の改訂を 行うことで可能 である。	センサー、遮断弁 の動作点検を行う。 また、定期的に警 報システム、遮断弁 の動作確認、操作 手順の訓練を行う。	本作業においては反応 最速のおそれがあること と、実装されているリスク 理由をマニュアル等に明 示し、定期的に作業者へ の教育を行う。 点検記録などのルール 及び管理規則や記録を 確認する。		
11			反応器が破 裂し、未反応 のアンモニア ガスが放出さ れる。																				人体に対する 健康障害につ いては、別途検 討すること。

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果			作業・操作・設備・装置とその目的		
1 リスクアセスメント対象物 2 GHS 分類, 3 可燃性・引火性, 4 爆発性・自己反応性, 10 反応, 12 混合, 13 高圧・繰り返し昇圧・降圧			(目的) 反応物の oNCB が面化しないように加熱する。		
(操作手順) 2) V103, V104 を開け、温水で oNCB を加熱する。					

No.	①引き金事象の特定とシナリオ同定			②既存のリスク低減措置の確認			③追加のリスク低減措置の検討			③リスク見積りと評価(その3)追加のリスク低減措置の有効性確認			③追加のリスク低減措置の実装可否	③リスク低減措置の機能を持てるための現場作業への注意事項等	③その他、生産開始後の現場作業中に特に伝えておくべき事項	備考
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)	②リスク見積りと評価(その1)既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合	重篤度	頻度	リスクレベル	②リスク見積りと評価(その2)既存のリスク低減措置の有効性確認	重篤度	頻度	リスクレベル					
1	V103 を開け忘れる。(作業・操作に関する不具合)。V103 が開かない。(設備・装置に関する不具合)	温水がジャケットに供給されず、加熱されない。 oNCB が溶けず、反応器に投入できない。	生成物が生成しないが、プロセス災害にはつながらない。													
2	V104 を開け忘れる。(作業・操作に関する不具合)。V104 が開かない。(設備・装置に関する不具合)	温水が流通せず、oNCB が十分に加熱されない。 oNCB が十分に溶けず、反応器に投入しきれない。	生成物が少なくなるが、プロセス災害にはつながらない。													

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果			作業・操作・設備・装置とその目的		
1 リスクアセスメント対象物 2 GHS 分類, 3 可燃性・引火性, 4 爆発性・自己反応性, 10 反応, 12 混合, 13 高圧・繰り返し昇圧・降圧			(操作手順) 3) アンモニア水を NH ₄ aq 槽に充填する。NH ₄ aq 槽の液位が所定の位置に達したら充填を止める。		

No.	①引き金事象の特定とシナリオ同定			②既存のリスク低減措置の確認	③追加のリスク低減措置の検討						③リスク見積りと評価(その3)追加のリスク低減措置の有効性確認			③追加のリスク低減措置の実装可否	③リスク低減措置の機能を持続するための現場作業者への注意事項等	③その他、生産開始後の現場作業中に特に伝えておくべき事項	備考
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)		②リスク見積りと評価(その1)既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合			②リスク見積りと評価(その2)既存のリスク低減措置の有効性確認			③リスク見積りと評価(その3)追加のリスク低減措置の有効性確認						
					重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル				
1	アンモニア水を NH ₄ aq 槽に充填しない。	アンモニア水が反応器に供給されない。	生成物が生成しないが、プロセス災害にはつながらない。														
2	LG2 による NH ₄ aq 槽の液位の確認を怠る。	充填を止めるタイミングが遅すぎ、アンモニア水の充填量が多くなりすぎる。	NH ₄ aq 槽からアンモニア水がオーバーフローするおそれがある。														アンモニア水がオーバーフローすることによる影響を確認すること。

[illegible]

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果	作業・操作、設備・装置とその目的
1 リスクアセスメント対象物、2 GHS分類、3 可燃性・引火性、4 爆発性、自己反応性、10 反応、12 混合、13 高圧・繰り返し昇圧・降圧	(操作手順)4) V109を開け、アンモニア水を反応器に仕込み、V109を閉じる。 (目的) 反応物のアンモニアを反応器に投入する。

No.	①引き金事象の特定とシナリオ同定			②既存のリスク低減措置の確認	③追加のリスク低減措置の有効性確認			③追加のリスク低減措置の実施可否	③リスク低減措置の継続を維持するための現場作業への注意事項等	③その他、生産開始後の現場作業者に特に伝えておくべき事項	備考
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)		②リスク見積りと評価 (その1)既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合	②リスク見積りと評価 (その2)既存のリスク低減措置の有効性確認					
						重篤度	頻度				
1	V108を開け忘れる。(作業・操作)に関する不具合)・V109が開かない。(設備・装置に関する不具合)	操作手順5)の時に空運転となり、反応器内で攪拌機破損のおそれがある。	操作を進めることができず、生産に支障が生じるが、プロセス災害には至らない。	重篤度 頻度 リスクレベル	重篤度 頻度 リスクレベル	重篤度 頻度 リスクレベル					

⁸ アンモニアが過剰とならない条件でどのような反応式、反応熱、反応速度になるかを、第2章の添付資料3と同じレベルで決定する。

5			反応器が破裂し、未反応のαNCBや生成物のαNA等に着火して火災が起きる。	・反応器内温度計の設置 (B-b) ・V111 の反応器内温度によるコントローラ (B-e) ・破裂板の設置 (B-e)	×	△	Ⅲ	×	○	Ⅱ	加熱油供給配管に反応器内温度が 175 °C に到達した際に閉じる遮断弁の設置 (B-e)	×	○	Ⅱ	定期修理時に更新工事を行うことで可能である。	遮断弁の動作点検を行う。また、定期的に遮断弁の動作確認を行う。	本作業においては反応暴走のおそれがあること、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。		人体に対する健康障害については、別途検討すること。
6			反応器が破裂し、未反応のアモンニアガスが放出される。																

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果										作業・操作・設備・装置とその目的				
1 リスクアセスメント対象物、2 GHS 分類、3 可燃性・引火性、4 爆発性・自己反応性、10 反応、12 混合、13 高圧・繰り返し昇圧・降圧										(操作手順7) V108 を閉じ、反応器を密閉する。				
										(目的) 反応物のアンモニアを反応器内に閉じ込める。				

No.	①引き金事象の特定とシナリオ特定			②既存のリスク低減措置の確認		②リスク見積りと評価 (その1)既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合			②リスク見積りと評価 (その2)既存のリスク低減措置の有効性確認			③追加のリスク低減措置の検討			③リスク見積りと評価 (その3)追加のリスク低減措置の有効性確認			③追加のリスク低減措置の実装可否	③リスク低減措置の機能を維持するための現場作業員への注意事項等	③その他、生産開始後の現場作業員に特に伝えておくべき事項	備考
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル						

1	V108 を閉じ忘れる。(作業・操作に関する不具合)。V108 が閉じない。(設備・装置に関する不具合)	アンモニアがアンモニア吸収塔に移行し、反応するアンモニアが少なくなる恐れがある。 反応物のアンモニアが少なくなるため反応速度が小さくなるとともに、反応熱は小さくなると考えられる。	反応時間が長くなり、生成物が少なくなるが、プロセス災害にはつながらない。															アンモニアが過剰でない場合の反応挙動を調べておくこと ¹⁹⁾
2	V112 を誤って開ける。(作業・操作に関する不具合)	加熱油がジャケットに流入し、ジャケット温度が上昇し、反応器が意図せずに加熱される。 反応器内温度が 224℃以上では、反応による発熱が既存の冷却能力を超える。 反応器の熱平衡が破綻し、反応器内溶液の温度が上昇するとともに、ガス発生速度が上昇する。 反応によるガス発生によって反応器内圧力が上昇し、反応器の破損に至る。	反応器が破裂し、爆風や飛散物が発生する。	・反応器内温度計の設置 (B-b) ・V111 の反応器内温度によるコントローラ (B-e) ・破裂板の設置 (B-e)	×	△	Ⅲ	×	○	Ⅱ	×	○	Ⅱ		定期修理時に更新工事を行うことで可能である。	遮断弁の動作点検を行う。また、定期的に遮断弁の動作確認を行う。	本作業においては反応暴走のおそれがあること、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業員への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	

¹⁹⁾ アンモニアが過剰とならない条件でどのような反応式、反応熱、反応速度になるかを、第 2 章の添付資料 3 と同じレベルで決定する。

3		反応器が破裂し、未反応のαNCBや生成物のαNA等に着火して火災が起こる。	・反応器内温度計の設置(B-b) ・弁 V111 の反応器内温度によるコントローラ(B-o) ・破裂板の設置(B-o)	×	△	Ⅲ	×	○	Ⅱ	加熱油供給配管に反応器内温度が175℃に到達した際に閉じる遮断弁の設置(B-o)	×	○	Ⅱ	遮断弁の動作点検を行う。また、定期的に遮断弁の動作確認を行う。	本作業においては反応暴走のおそれがあること、実装ひその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。		
4		反応器が破裂し、未反応のアンモニアガスが放出される。													人体に対する健康障害については、別途検討すること。		
5	反応器付近で火災が発生する。	反応器が外部から加熱され、反応液温度及びジャケット温度がともに上昇する。 反応器内の温度が175℃以上の状態で、ジャケット温度が定常的に約120℃を超えると、反応による発熱速度が冷却系による冷却速度を上回る。 反応器の熱平衡が破綻し、反応器内溶液の温度が上昇するとともに、ガス発生速度が上昇する。 反応によるガス発生によって反応器内圧力が上昇し、反応器の破損に至る。	反応器が破裂し、爆風や飛散物が発生する。	破裂板の設置(B-o)	×	△	Ⅲ	×	○	Ⅱ	反応器付近への防消火設備の設置(B-o)	×	○	Ⅱ	定期的に防消火設備の動作確認を行う。	本作業においては反応暴走のおそれがあること、実装ひその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	
6		反応器が破裂し、未反応のαNCBや生成物のαNA等に着火して火災が起こる。	反応器が破裂し、未反応のαNCBや生成物のαNA等に着火して火災が起こる。	破裂板の設置(B-o)	×	△	Ⅲ	×	○	Ⅱ	反応器付近への防消火設備の設置(B-o)	×	○	Ⅱ	定期的に防消火設備の動作確認を行う。	本作業においては反応暴走のおそれがあること、実装ひその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	
7		反応器が破裂し、未反応のアンモニアガスが放出される。													人体に対する健康障害については、別途検討すること。		

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果				作業・操作・設備・装置とその目的																
1 リスクアセスメント対象物、2 GHS分類、3 可燃性・引火性、4 爆発性・自己反応性、10 反応、12 混合、13 高圧・繰り返し昇圧・降圧				(操作手順)8 V112、V114を開け、加熱油で反応器を加熱する。 (目的)反応物を加熱し、反応を開始させる。																
No.	①引き金事象の特定とシナリオ同定			②既存のリスク低減措置の確認		②リスク見直しと評価(その1)既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合		②リスク見直しと評価(その2)既存のリスク低減措置の有効性確認		③追加のリスク低減措置の検討		③リスク見直しと評価(その3)追加のリスク低減措置の有効性確認		③追加のリスク低減措置の実施可否		③リスク低減措置の機能を維持するための現場作業者への注意事項等		③その他、生産開始後の現場作業者に特に伝えておくべき事項		備考
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)	重 篤 度	頻 度	リ ス ク レ ベ ル	重 篤 度	頻 度	リ ス ク レ ベ ル	重 篤 度	頻 度	リ ス ク レ ベ ル	重 篤 度	頻 度	リ ス ク レ ベ ル					
1	V112を開け忘れる。 (作業・操作に関する不具合) V112が開かない。(設備・装置に関する不具合)	加熱油がジャケットに供給されず、加熱されない。	生成物が生成しないが、プロセス災害にはつながらない。																	
2	V114を開け忘れる。 (作業・操作に関する不具合) V114が開かない。(設備・装置に関する不具合)	加熱油が流通せず、反応器が十分に加熱されない。 反応速度が遅くなり、反応が十分に進まない。	反応時間が長くなり、生成物が少なくなるが、プロセス災害にはつながらない。																	
3	加熱油の温度が高すぎる。	加熱速度が遅くなる。 その後、反応器温度が175℃に到達したらV112、V114を閉じて加熱油の供給を停止させるため、その後の影響はない。	プロセス災害にはつながらない。																	
4	加熱油の温度が低すぎる。	加熱速度が遅くなり、所定の温度になるのに時間がかかる。	製造に時間がかかり、生産効率が悪くなるが、プロセス災害にはつながらない。																	
5	V107を誤って開ける。(作業・操作に関する不具合) V107が内部漏れしている。(設備・装置に関する不具合)	揮発したアンモニアがoNCB加熱槽に移行し、圧力が上がるとマンホールから漏れる。	未反応のアンモニアガスが放出される。																	人体に対する健康障害については、別途検討すること。
6	V109を誤って開ける。(作業・操作に関する不具合) V109が内部漏れしている。(設備・装置に関する不具合)	揮発したアンモニアがNH ₄ aq加熱槽に移行し、圧力が上がるとマンホールから漏れる。	未反応のアンモニアガスが放出される。																	人体に対する健康障害については、別途検討すること。

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果				作業・操作・設備・装置とその目的													
1 リスクアセスメント対象物, 2 GHS 分類, 3 可燃性・引火性, 4 爆発性・自己反応性, 10 反応, 12 混合, 13 高圧・爆り返し昇圧・降圧				(操作手順) 9) 反応器の温度が 175 °C に近づいたら、V112、V114 を閉じる。				(目的) 反応器の温度がオーバーシュートしないようにする。									
No.	①引き金事象の特定とシナリオ同定			②既存のリスクの確認	②リスク見積りと評価 (その1) 既存のリスク 低減措置が無いと仮定した場合			③追加のリスク 低減措置の検討			③リスク見積りと評価 (その3) 追加のリスク 低減措置の有効性確認			③追加のリスク 低減措置の実装可否	③リスク低減措置の機能を維持するための現場作業者への注意事項等	③その他、生産開始後の現場作業者に特に伝えておくべき事項	備考
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル		
1	V112 を閉じ忘れる、閉じ遅れる、(作業・操作)に関する不具合、V112 が閉じない、(設備・装置)に関する不具合	加熱油がジャケットに供給され続け、反応器が加熱され続ける。 反応器内の温度が 175 °C 以上の状態で、ジャケット温度が定常的に約 120 °C を超えると、反応による発熱速度が冷却系による冷却速度を上回る。 反応器の熱平衡が破綻し、反応器内溶液の温度が上昇するとともに、ガス発生速度が上昇する。 反応によるガス発生によって反応器内圧力が上昇し、反応器の破損に至る。	反応器が破裂し、爆風や飛散物が発生する。	・反応器内温度計の設置 (B-b) ・V111 の反応器内温度による制御 (B-c) ・破裂板の設置 (B-c)	×	△	III	×	○	II	加熱油供給配管に反応器内温度が 175 °C に到達した際に閉じる遮断弁の設置 (B-c)	×	○	II	遮断弁の動作点検を行う。また、定期的に遮断弁の動作確認を行う。	本作業においては反応暴走のおそれがあることと、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	
2			反応器が破裂し、未反応の oNCB や生成物の oNA 等に着火して火災が起る。	・反応器内温度計の設置 (B-b) ・V111 の反応器内温度による制御 (B-c) ・破裂板の設置 (B-c)	×	△	III	×	○	II	加熱油供給配管に反応器内温度が 175 °C に到達した際に閉じる遮断弁の設置 (B-c)	×	○	II	遮断弁の動作点検を行う。また、定期的に遮断弁の動作確認を行う。	本作業においては反応暴走のおそれがあることと、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	
3			反応器が破裂し、未反応のアンモニアガスが放出される。													人体に対する健康障害については、別途検討すること。	
4	V114 を閉じ忘れる、閉じ遅れる、(作業・操作)に関する不具合、V114 が閉じない、(設備・装置)に関する不具合	加熱油とともに冷却油も放出され、反応器の冷却効率が悪くなる。 反応器の総放熱伝達係数×伝熱面積が約 13.5 kcal/min/°C (0.94 kW/°C) を下回ると、反応による発熱速度が冷却系による冷却速度を上回る。 反応器の熱平衡が破綻し、反応器内溶液の温度が上昇するとともに、ガス発生速度が上昇する。 反応によるガス発生によって反応器内圧力が上昇し、反応器の破損に至る。	反応器が破裂し、爆風や飛散物が発生する。	・反応器内温度計の設置 (B-b) ・V111 の反応器内温度による制御 (B-c) ・破裂板の設置 (B-c)	×	△	III	×	○	II	・予備冷却器の設置 (B-c) ・冷水供給流量低の際に予備冷却器に切り替える操作手順の策定 (C-c)	×	○	II	定期的・予備的に予備冷却器の健全性を確認する。また、定期的に操作手順の訓練を行う。	本作業においては反応暴走のおそれがあることと、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	

5			反応器が破裂し、未反応の α NCB や生成物の α NA 等に着火して火災が起る。	・反応器内温度計の設置 (B-b) ・V111 の反応器内温度による制御 (B-c) ・破裂板の設置 (B-c)	x	Δ	III	x	O	II	定期修理時に更新工事を行うことと、設置と合わせて操作手順の改訂を行うことで可能である。	定期的に予備冷却器の健全性を確認する。また、定期的な操作手順の訓練を行う。	本作業においては反応暴走のおそれがあること、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	人体に対する健康障害については、別途検討すること。
6			反応器が破裂し、未反応のアンモニアガスが放出される。											人体に対する健康障害については、別途検討すること。
7	V112 の閉じ方が速すぎる。	加熱油がジャケットに供給される時間が短くなり、反応器の加熱が短くなるおそれがある。 反応器内の温度が 175℃になるのが遅れる。	作業時間が長くなり、作業効率が悪くなるが、プロセス災害にはつながらない。											
8	V114 の閉じ方が速すぎる。	加熱油が流通せず、加熱効率が悪くなるおそれがある。 反応器内の温度が 175℃になるのが遅れる。	作業時間が長くなり、作業効率が悪くなるが、プロセス災害にはつながらない。											
9	V107 を誤って開ける。(作業・操作に関する不具合)。V107 が内部漏れしている。(設備・装置に関する不具合)	揮発したアンモニアが α NCB 加熱槽に移行し、圧力が上がるとマンホールから漏れる。	未反応のアンモニアガスが放出される。											人体に対する健康障害については、別途検討すること。
10	V109 を誤って開ける。(作業・操作に関する不具合)。V109 が内部漏れしている。(設備・装置に関する不具合)	揮発したアンモニアが NH_4aq 加熱槽に移行し、圧力が上がるとマンホールから漏れる。	未反応のアンモニアガスが放出される。											人体に対する健康障害については、別途検討すること。

18	温度計 TC が 過小な温度を 示す。	冷却剤の供給量が少なくなり、反応 器の冷却効率が悪くなる。 反応器の総活熱伝達係数×伝熱面 積が約 13.5 kcal/min/°C (0.94 kW/°C)を下回ると、反応による発熱 速度が冷却系による冷却速度を上 回る。 反応器の熱平衡が破綻し、反応器内 溶液の温度が上昇するとともに、ガ ス発生速度が上昇する。 反応によるガス発生によって反応器 内圧力が上昇し、反応器の破損に至 る。	反応器が破裂 し、爆風や飛散 物が発生する。	破裂板の設 置 (B-o)	×	△	III	×	○	II	・反応器内複数箇所の 温度計及び警報システ ムの設置、複数地点の 反応器内温度高の際の 警報発報 (B-b) ・予備冷却器の設置 (B- c) ・冷却油温度高の際に 予備冷却器に切り替え る操作手順の策定 (C- c)	×	○	II	定期修理時に更新 工事を行うこと、設 置と合わせて操作 手順の改訂を行う ことで可能である。	定期的に予備冷 却器の健全性を 確認する。また、 定期的な操作手 順の訓練を行 う。	本作業においては反応 暴走のおそれがあること と、実装されているリスク 低減措置及びその実装 理由をマニュアル等に明 示し、定期的な作業者へ の教育を行う。 点検記録などのルール 及び管理規則や記録を 確認する。	
19			反応器が破裂 し、未反応の oNOB や生成 物の oNA 等に 着火して火災 が起こる。	破裂板の設 置 (B-o)	×	△	III	×	○	II	・反応器内複数箇所の 温度計及び警報システ ムの設置、複数地点の 反応器内温度高の際の 警報発報 (B-b) ・予備冷却器の設置 (B- c) ・冷却油温度高の際に 予備冷却器に切り替え る操作手順の策定 (C- c)	×	○	II	定期修理時に更新 工事を行うこと、設 置と合わせて操作 手順の改訂を行う ことで可能である。	定期的に予備冷 却器の健全性を 確認する。また、 定期的な操作手 順の訓練を行 う。	本作業においては反応 暴走のおそれがあること と、実装されているリスク 低減措置及びその実装 理由をマニュアル等に明 示し、定期的な作業者へ の教育を行う。 点検記録などのルール 及び管理規則や記録を 確認する。	
20			反応器が破裂 し、未反応のア ンモニアガスが 放出される。														人体に対する 健康障害に ついては、別 添検討するこ と。	
21	温度計 TC の 信号が途絶す る。	V111 が遮断され、冷却油の供給が 止まり、反応器が冷却できなくなる。 反応器の総活熱伝達係数×伝熱面 積が約 13.5 kcal/min/°C (0.94 kW/°C)を下回ると、反応による発熱 速度が冷却系による冷却速度を上 回る。 反応器の熱平衡が破綻し、反応器内 溶液の温度が上昇するとともに、ガ ス発生速度が上昇する。 反応によるガス発生によって反応器 内圧力が上昇し、反応器の破損に至 る。	反応器が破裂 し、爆風や飛散 物が発生する。	破裂板の設 置 (B-o)	×	△	III	×	○	II	・予備冷却器の設置 (B- c) ・温度計 TC 信号途絶 の際に予備冷却器に切 り替える操作手順の策 定 (C-c)	×	○	II	定期修理時に更新 工事を行うこと、設 置と合わせて操作 手順の改訂を行う ことで可能である。	定期的に予備冷 却器の健全性を 確認する。また、 定期的な操作手 順の訓練を行 う。	本作業においては反応 暴走のおそれがあること と、実装されているリスク 低減措置及びその実装 理由をマニュアル等に明 示し、定期的な作業者へ の教育を行う。 点検記録などのルール 及び管理規則や記録を 確認する。	
22			反応器が破裂 し、未反応の oNOB や生成 物の oNA 等に 着火して火災 が起こる。	破裂板の設 置 (B-o)	×	△	III	×	○	II	・予備冷却器の設置 (B- c) ・温度計 TC 信号途絶 の際に予備冷却器に切 り替える操作手順の策 定 (C-c)	×	○	II	定期修理時に更新 工事を行うこと、設 置と合わせて操作 手順の改訂を行う ことで可能である。	定期的に予備冷 却器の健全性を 確認する。また、 定期的な操作手 順の訓練を行 う。	本作業においては反応 暴走のおそれがあること と、実装されているリスク 低減措置及びその実装 理由をマニュアル等に明 示し、定期的な作業者へ の教育を行う。 点検記録などのルール 及び管理規則や記録を 確認する。	
23			反応器が破裂 し、未反応のア ンモニアガスが 放出される。														人体に対する 健康障害に ついては、別 添検討するこ と。	

24	反応器壁面にスケールが生成している。	反応器壁面の伝熱効率が下がり、反応器の冷却効率が悪くなる。 反応器の総括熱伝達係数×伝熱面積が約13.5 kcal/min/℃(0.94 kW/℃)を下回ると、反応による発熱速度が冷却系による冷却速度を上回る。 反応器の熱平衡が破綻し、反応器内溶液の温度が上昇するとともに、ガス発生速度が上昇する。 反応によるガス発生によって反応器内圧力が上昇し、反応器の破損に至る。	反応器が破裂し、爆風や飛散物が発生する。	破裂板の設置(B-o)	×	△	Ⅲ	×	○	Ⅱ	・冷却油供給配管及び戻り配管への温度計及び警報システムの設置、供給側と戻り側の冷却油温度差小の際の警報発報(B-b) ・予備冷却器の設置(B-o) ・供給側と戻り側の冷却油温度差小の際に予備冷却器に切り替える操作手順の策定(C-o)	×	○	Ⅱ	定期修理時に更新工事を行うこと、設置と合わせて操作手順の改訂を行うことで可能である。 定期的に予備冷却器の健全性を確認する。また、定期的に操作手順の訓練を行う。	本作業においては反応暴走のおそれがあることと、実装されているリスクと、実装されているリスク理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。		人体に対する健康障害については、別途検討すること。
25			反応器が破裂し、未反応のoNCBや生成物のoNA等に着火して火災が起こる。	破裂板の設置(B-o)	×	△	Ⅲ	×	○	Ⅱ	・冷却油供給配管及び戻り配管への温度計及び警報システムの設置、供給側と戻り側の冷却油温度差小の際の警報発報(B-b) ・予備冷却器の設置(B-o) ・供給側と戻り側の冷却油温度差小の際に予備冷却器に切り替える操作手順の策定(C-o)	×	○	Ⅱ	定期修理時に更新工事を行うこと、設置と合わせて操作手順の改訂を行うことで可能である。 定期的に予備冷却器の健全性を確認する。また、定期的に操作手順の訓練を行う。	本作業においては反応暴走のおそれがあることと、実装されているリスクと、実装されているリスク理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。		人体に対する健康障害については、別途検討すること。
26			反応器が破裂し、未反応のアンモニアガスが放出される。														人体に対する健康障害については、別途検討すること。	
27	V107を誤って開ける。(作業・操作に関する不具合)、 V107が内部漏れしている。(設備・装置に関する不具合)	揮発したアンモニアがoNCB加熱槽に移行し、圧力が上がるとマンホールから漏れる。	未反応のアンモニアガスが放出される。														人体に対する健康障害については、別途検討すること。	
28	V109を誤って開ける。(作業・操作に関する不具合)、 V109が内部漏れしている。(設備・装置に関する不具合)	揮発したアンモニアがNH ₄ aq加熱槽に移行し、圧力が上がるとマンホールから漏れる。	未反応のアンモニアガスが放出される。														人体に対する健康障害については、別途検討すること。	

29	V112 を誤って開ける。(作業・操作に関するや真告)	加熱油がジャケットに意図せず供給される。 反応器内の温度が 175 °C 以上の状態で、ジャケット温度が定常的に約 120 °C を超えると、反応による発熱速度が冷却系による冷却速度を上回る。 反応器の熱平衡が破綻し、反応器内溶液の温度が上昇するとともに、ガス発生速度が上昇する。 反応によるガス発生によって反応器内圧力が上昇し、反応器の破損に至る。	反応器が破裂し、爆風や飛散物が発生する。	・反応器内温度計の設置 (B-b) ・弁 V111 の反応器内温度による制御 (B-c) ・破裂板の設置 (B-c)	×	△	III	×	○	II	加熱油供給配管に反応器内温度が 175 °C に到達した際に閉じる遮断弁の設置 (B-a)	×	○	II	定期修理時に更新工事を行うことで可能である。	遮断弁の動作点を確認する。また、定期的に遮断弁の動作確認を行う。	本作業においては反応暴走のおそれがあることと、実装されているリスクと、実装されているリスクを減らすための理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業員への教育を行う。点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	
30			反応器が破裂し、未反応の oNGB や生成物の oNA 等に着火して火災が起こる。	・反応器内温度計の設置 (B-b) ・弁 V111 の反応器内温度による制御 (B-c) ・破裂板の設置 (B-c)	×	△	III	×	○	II	加熱油供給配管に反応器内温度が 175 °C に到達した際に閉じる遮断弁の設置 (B-a)	×	○	II	定期修理時に更新工事を行うことで可能である。	遮断弁の動作点を確認する。また、定期的に遮断弁の動作確認を行う。	本作業においては反応暴走のおそれがあることと、実装されているリスクと、実装されているリスクを減らすための理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業員への教育を行う。点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	
31			反応器が破裂し、未反応のアシモニアガスが放出される。														人体に対する健康障害については、別途検討すること。	
32	V113 を誤って開ける。(作業・操作に関する不具合)	冷却油が流通できなくなり、冷却効率が悪くなる。 反応器の総発熱伝達係数×伝熱面積が約 13.5 kcal/min/°C (0.94 kW/°C) を下回ると、反応による発熱速度が冷却系による冷却速度を上回る。 反応器の熱平衡が破綻し、反応器内溶液の温度が上昇するとともに、ガス発生速度が上昇する。 反応によるガス発生によって反応器内圧力が上昇し、反応器の破損に至る。	反応器が破裂し、爆風や飛散物が発生する。	・冷却油配管への流量検知警報システム (B-b) の設置 ・破裂板の設置 (B-c)	×	△	III	×	○	II	・予備冷却器の設置 (B-c) ・冷水供給流量最低の際に予備冷却器に切り替える操作手順の策定 (C-c)	×	○	II	定期修理時に更新工事を行うこと、設置と合わせて操作手順の改訂を行うことで可能である。	定期的・予備冷却器の健全性を確認する。また、定期的に操作手順の訓練を行う。	本作業においては反応暴走のおそれがあることと、実装されているリスクと、実装されているリスクを減らすための理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業員への教育を行う。点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	
33			反応器が破裂し、未反応の oNGB や生成物の oNA 等に着火して火災が起こる。	・冷却油配管への流量計の設置 (B-b) ・破裂板の設置 (B-c)	×	△	III	×	○	II	・予備冷却器の設置 (B-c) ・冷水供給流量最低の際に予備冷却器に切り替える操作手順の策定 (C-c)	×	○	II	定期修理時に更新工事を行うこと、設置と合わせて操作手順の改訂を行うことで可能である。	定期的・予備冷却器の健全性を確認する。また、定期的に操作手順の訓練を行う。	本作業においては反応暴走のおそれがあることと、実装されているリスクと、実装されているリスクを減らすための理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業員への教育を行う。点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	
34			反応器が破裂し、未反応のアシモニアガスが放出される。														人体に対する健康障害については、別途検討すること。	

35	V114を誤って開ける。(作業・操作に関する不具合)	冷却油が放出され、反応器の冷却効率が悪くなる。 反応器の総活熱伝達係数×伝熱面積が約13.5 kcal/min/°C(0.94 kW/°C)を下回ると、反応による発熱速度が冷却系による冷却速度を上回る。 反応器の熱平衡が破綻し、反応器内溶液の温度が上昇するとともに、ガス発生速度が上昇する。 反応によるガス発生によって反応器内圧力が上昇し、反応器の破損に至る。	反応器が破裂し、爆風や飛散物が発生する。	・反応器内温度計の設置(B-b) ・V111の反応器内温度による制御(B-o) ・破裂板の設置(B-c)	×	△	Ⅲ	×	○	Ⅱ	加熱油戻り配管に反応器内温度が175℃に到達した際に閉じる遮断弁の設置(B-c)	×	○	Ⅱ	定期修理時に更新工事を行うことで可能である。	遮断弁の動作点検を行う。また、定期的に遮断弁の動作確認を行う。	本作業においては反応、暴走のおそれがあることと、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	
36			反応器が破裂し、未反応のαNOBや生成物のαNA等に着火して火災が起こる。	・反応器内温度計の設置(B-b) ・V111の反応器内温度による制御(B-o) ・破裂板の設置(B-c)	×	△	Ⅲ	×	○	Ⅱ	加熱油戻り配管に反応器内温度が175℃に到達した際に閉じる遮断弁の設置(B-c)	×	○	Ⅱ	定期修理時に更新工事を行うことで可能である。	遮断弁の動作点検を行う。また、定期的に遮断弁の動作確認を行う。	本作業においては反応、暴走のおそれがあることと、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	
37			反応器が破裂し、未反応のαモンモニアガスが放出される。														人体に対する健康障害については、別途検討すること。	

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果		作業・操作、設備・装置とその目的	
1 リスクアセスメント対象物、2 GHS分類、3 可燃性・引火性、4 爆発性・自己反応性、10 反応、12 混合、13 高圧・繰り返し昇圧・降圧	(操作手順)11) 冷却油の循環が停止していることを確認し、反応器の攪拌機を停止する。	(目的)液抜きの際の空運転を防止する。	

No.	①引き金事象の特定とシナリオ同定			②既存のリスク低減措置の確認			③追加のリスク低減措置の検討			③追加のリスク低減措置の実装可否			③リスク低減措置の有効性を確認			備考
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)	リスク見積りと評価 (その1)既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合	②リスク見積りと評価 (その2)既存のリスク低減措置の有効性確認			重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル			
					重篤度	頻度	リスクレベル									
1	冷却油停止を確認し忘れる。	反応が進行中であるおそれがある。 反応途中で反応液を次工程に移送するおそれがある。	反応率が悪くなり、生産効率が悪くなるが、プロセス災害には至らない。													
2	攪拌機を停止し忘れる。	操作手順 13)で反応器内の液位が低くなると攪拌機が空回りになり、反応器内で攪拌機が破損する。	破片が反応液に混入し、品質に支障が生じるが、プロセス災害には至らない。													

[illegible]

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果	作業・操作・設備・装置とその目的
1 リスクアセスメント対象物 2 GHS分類 3 可燃性・引火性 4 爆発性・自己反応性 10 反応 12 混合 13 高圧・繰り返した昇圧・降圧	(操作手順) 12) V108 を開け、反応器の圧力を 2 MPaA に下げ、2 MPaA に到達したら V108 を閉じる。 (目的) 次工程に効率のかつ安全に送液する。

No.	①引き金事象の特定とシナリオ同定			②既存のリスク低減措置の確認	③追加のリスク低減措置の検討				③リスク見積りと評価(その3)追加のリスク低減措置の有効性確認			③追加のリスク低減措置の実装可否	③リスク低減措置の機能を維持するための取組作業への注意事項等	③その他、生産開始後の取組作業者に待たなくてはならない事項	備考
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)		重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル					
1	V108を開け忘れる。(作業・操作に関する不具合)。V108が開かない。(設備・装置に関する不具合)	操作手順13時に液に想定以上の力がかかり、配管が破損したり、締結部から漏れいすおそれがある。	未反応のアンモニア水、oNA や塩化アンモニア水溶液等の毒性物質が漏れいす。												人体に対する健康障害については、別途検討すること。
2	反応器の圧力が2MPaAに達した後V108を閉めない。	送液の圧力が小さくなり、送液に時間がかかる。	生産効率が悪くなるが、プロセス災害にはつながらない。												
3	反応器の圧力が2MPaAに到達する前にV108を閉じる。	操作手順13時に液に想定以上の力がかかり、配管が破損したり、締結部から漏れいすおそれがある。	未反応のアンモニア水、oNA や塩化アンモニア水溶液等の毒性物質が漏れいす。												人体に対する健康障害については、別途検討すること。
4	反応器の圧力が2MPaAより下がった後にV108を閉じる。	送液の圧力が小さくなり、送液に時間がかかる。	生産効率が悪くなるが、プロセス災害にはつながらない。												
5	V107を誤って開ける。(作業・操作に関する不具合)。V107が内部漏れしている。(設備・装置に関する不具合)	揮発したアンモニアがoNCB加熱槽に移行し、圧力が上がるとマンホールから漏れる。	未反応のアンモニアガスが放出される。												人体に対する健康障害については、別途検討すること。

第2章の添付資料3 オルトニトロアニリン製造プロセスにおける発熱速度と冷却速度の推定方法

第2章で示した事例では、文献から入手した熱収支式により、熱平衡破綻の有無の推定を行っている。以下に、当該事例における発熱速度及び冷却速度の推定方法を示す。

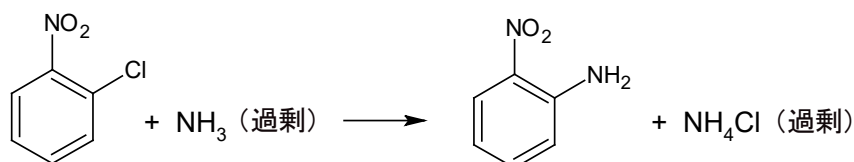
① 物質質量、温度の基本条件

熱収支の推定における、物質質量及び温度の基本条件は、文献^[A2.3.1]を参考に以下のように定める。想定したシナリオによって、以下の物質質量や温度を増減させて熱収支を推定している。

- ・ oNCB の仕込み量：3.17 kmol
- ・ アンモニアの仕込み量：43 kmol
- ・ 水の仕込み量：103.6 kmol
- ・ 目的温度：175 °C

② 目的反応の反応式，反応熱，反応速度

目的とする反応（oNCB のアミノ化）の反応熱及び反応速度は、文献^[A2.3.1]に示された以下の値を推定に使用している。



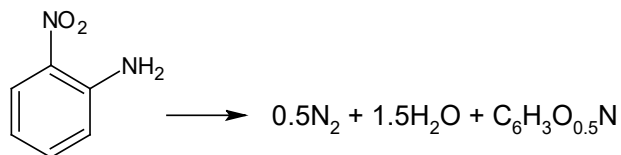
- ・ 反応熱：5.9×10⁵ cal/mol (2.5×10⁶ J/mol)
- ・ 反応速度：-r_{oNCB} = k · C_{oNCB} · C_{NH3}

$$k = 0.00017 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{min}} \quad (2.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s}))$$

$$E = 11273 \text{ cal/mol} \quad (47166 \text{ J/mol})$$

③ 二次反応の反応式，反応熱，反応速度

二次反応は，生成物の oNA の熱分解を考え，その反応熱及び反応速度は，文献^[A2.3.2]に示された以下の値を推定に使用している．



- ・ 反応熱： $1.63 \times 10^6 \text{ kcal/kmol}$ ($6.82 \times 10^6 \text{ J/mol}$)
- ・ 反応速度： $-r = 8.7 \times 10^{14} \cdot \exp(-25000/T) \cdot C_{\text{oNA}}^{1.5} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^1 \text{ [kmol/(m}^3\cdot\text{s)]}$

④ 反応器の総括熱伝達係数×伝熱面積

反応器の総括熱伝達係数 U は，伝熱面積 A との積で与えられた文献^[A2.3.1]の以下の値を推定に使用している．

$$UA = 35.85 \text{ cal/min/}^\circ\text{C} \text{ (2.5 kW/}^\circ\text{C)}$$

⑤ 反応器内の発熱速度の推算

反応器内でのアニリン生成反応の発熱速度 Q_r は，アニリン生成反応の反応速度 r_r ，反応液の容量 V ，アニリン生成反応の反応熱 ΔH_r を用いて，以下のように表される．

$$Q_r = r_r \cdot V \cdot \Delta H_r \quad (1)$$

「②目的反応の反応式，反応熱，反応速度」から，

$$-r_r = k \cdot C_{\text{oNCB}} \cdot C_{\text{NH}_3} \quad (2)$$

$$k_{188^\circ\text{C}} = 0.00017 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{min}} \text{ at } 188^\circ\text{C} \text{ (} 2.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s}) \text{)} \quad (3)$$

$$E = 11273 \text{ cal/mol (47166 J/mol)} \quad (4)$$

ここで， k は反応速度定数， C_{oNCB} は反応液中の oNCB の濃度， C_{NH_3} は反応液中のアンモニアの濃度である．

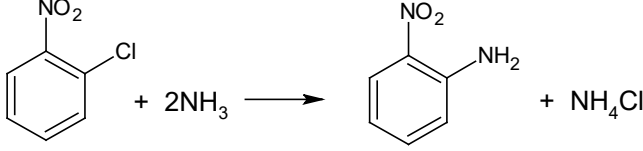
oNCB の初期濃度 $C_{\text{oNCB}0}$ 及び反応率 X を用いて， C_{oNCB} は以下のように表される．

$$C_{\text{oNCB}} = C_{\text{oNCB}0} (1 - X) \quad (5)$$

なお、反応率 X について、oNA 生成反応の反応速度 r_r と以下の関係である。

$$\frac{dX}{dt} = -r_r \cdot \frac{V}{N_{oNCB0}} = -\frac{r_r}{C_{oNCB0}} \quad (6)$$

1 mol の oNCB から 1 mol の oNA 及び塩化アンモニウムが生成することから、反応当量を簡略に



とすると、 C_{NH3} は、oNCB の初期重量 N_{oNCB0} 、反応液中のアンモニアの初期濃度 C_{NH30} 、初期重量 N_{NH30} 、反応率 X から、以下のように表される。

$$\begin{aligned} C_{NH3} &= C_{NH30} - 2(C_{oNCB0} - C_{oNCB}) \\ &= \frac{N_{NH30}}{V} - 2(C_{oNCB0} - C_{oNCB}) \\ &= N_{NH30} \frac{C_{oNCB0}}{N_{oNCB0}} - 2(C_{oNCB0} - C_{oNCB0}(1 - X)) \\ &= \frac{N_{NH30}}{N_{oNCB0}} C_{oNCB0} - 2C_{oNCB0} \cdot X \\ &= C_{oNCB0} \left(\frac{N_{NH30}}{N_{oNCB0}} - 2X \right) \end{aligned} \quad (7)$$

よって、式(2)は、 C_{oNCB0} 及び N_{oNCB0} 、並びに N_{NH30} から、以下のように表される。

$$-r_r = k C_{oNCB0}^2 (1 - X) \left(\frac{N_{NH30}}{N_{oNCB0}} - 2X \right) \quad (8)$$

また、式(3)及び(4)において、任意の温度 T における反応速度定数 k は、気体定数 R 及び活性化エネルギー E から、以下で表される。

$$k = 0.00017 \cdot \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{188+273} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (9)$$

式(1)、式(8)及び(9)から、 Q_r は、 C_{oNCB0} 及び N_{oNCB0} 、 N_{NH30} 、 X 及び E から以下のように表される。

$$Q_r = -0.00017 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{461} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot C_{oNCB0}^2 (1 - X) \left(\frac{N_{NH30}}{N_{oNCB0}} - 2X \right) \cdot V \cdot \Delta H_r \quad (10)$$

同様に、反応器内での oNA の分解反応は、oNA の分解反応の反応速度 r_d 、反応液の容量 V 及び oNA の分解熱 ΔH_d を用いて、以下のように表される。

$$Q_d = r_d \cdot V \cdot \Delta H_d \quad (11)$$

「③二次反応の反応式，反応熱，反応速度」から，

$$-r_d = 8.7 \times 10^{14} \cdot \exp(-25000/T) \cdot C_{oNA}^{1.5} \cdot C_{H2O}^1 \quad (12)$$

ここで， C_{oNA} は oNA の濃度， C_{H2O} は水の濃度である。

式(7)から， C_{oNCB} 及び X により， C_{oNA} は以下のように表される。

$$C_{oNA} = C_{oNCB0} \cdot X \quad (13)$$

水の濃度は初期から変化しないと仮定して， r_d は以下のように表される。

$$-r_d = 8.7 \times 10^{14} \cdot \exp(-25000/T) \cdot (C_{oNCB} \cdot X)^{1.5} \cdot C_{H2O0}^1 \quad (14)$$

式(12)及び(14)から， Q_d は， C_{oNCB} ， X 及び C_{H2O0} から以下のように表される。

$$Q_d = -8.7 \times 10^{14} \exp(-25000/T) \cdot (C_{oNCB0} \cdot X) \cdot C_{H2O0} \cdot V \cdot \Delta H_d \quad (15)$$

式(10)及び(15)から，反応器内の発熱速度の総量 Q_{r+d} は以下のように表される。

$$Q_{r+d} = Q_r + Q_d \quad (16)$$

また，反応器内の温度 T については，反応器内の発熱速度の総量 Q_{r+d} と，反応液の熱容量として，簡略化して oNCB，アンモニア及び水それぞれの初期重量 N_{oNCB0} ， N_{NH30} ， N_{H2O0} 及び比熱 Cp_{oNCB} ， Cp_{NH3} ， Cp_{H2O} を用いて，以下のように表される。

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_{r+d}}{N_{oNCB0} \cdot Cp_{oNCB} + N_{NH30} \cdot Cp_{NH30} + N_{H2O0} \cdot Cp_{H2O0}} \quad (17)$$

式(6)及び(17)を時間積分することにより，断熱状態における反応率及び温度を求める。反応率及び温度を求める過程で得られる発熱速度 Q_{r+d} が求められる。

⑥ 反応器の冷却速度について

反応器の系における冷却速度 Q_c は、総括熱伝達係数 U 、伝熱面積 A 及び雰囲気温度 T_a により、以下のように表される。

$$Q_c = U \cdot A \cdot (T - T_a) \quad (18)$$

「④反応器の総括熱伝達係数×伝熱面積」にあるように、 $UA=35.85 \text{ kcal}/(\text{min} \cdot ^\circ\text{C})$ であることから、式(18)を用いて各温度の冷却速度を求める。

第2章の添付資料3の参考文献

- [A2.3.1] H. S. Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering Sixth Edition, pp. 693-700, Pearson, Boston (2020).
- [A2.3.2] R. J. Willey, F. Rodrigues, S. Chippett, G. Melhem, and S. K. Singh, Thermo-Kinetic Analysis of Reactions Involved in the Manufacture of o-Nitroaniline, Process Safety Progress, Vol. 20, pp. 123-129 (2001).

第3章 混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストの活用事例

本章では、混合危険に関するシナリオ検討の際の着眼点リストの概要及び活用方法について示す。また、実際に例題プロセスに当該リストを活用して、安衛研手法によるシナリオ同定及びリスク低減措置の検討を行った結果を示す。

安衛研手法においては、危険な状態を顕在化させる引き金事象を網羅的に特定することにより、災害に至るシナリオを網羅的に同定する。混合危険に関する着眼点リストの活用方法としては、災害シナリオの網羅性を重視する観点から、安衛研手法によりシナリオ同定及びリスク低減措置の検討を行った結果について、その結果に見落としがないかを確認する方法が考えられる。本章では、その活用方法による事例を示す。

3.1 混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストの概要

火災・爆発等防止のためのリスクアセスメント等を実施するにあたって、特定した引き金事象から、どのようなプロセス異常を経て火災・爆発等に至るか、そのシナリオを同定することは、対象とするプロセスや作業・操作等に関する豊富な知見がないと困難な作業となる。

そこで、混合危険性のある物質同士の接触や混合によって火災・爆発等に至るシナリオを検討する際の参考とするために、文献^[3.1, 3.2]等示されているシナリオ検討の際の着眼点が、リストとしてまとめられている。また、それぞれの着眼点に関連付けたリスク低減措置例がリストとしてまとめられている^[3.3]。

混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストをまとめる際に想定したプロセスの概要を図 3.1 に示す。

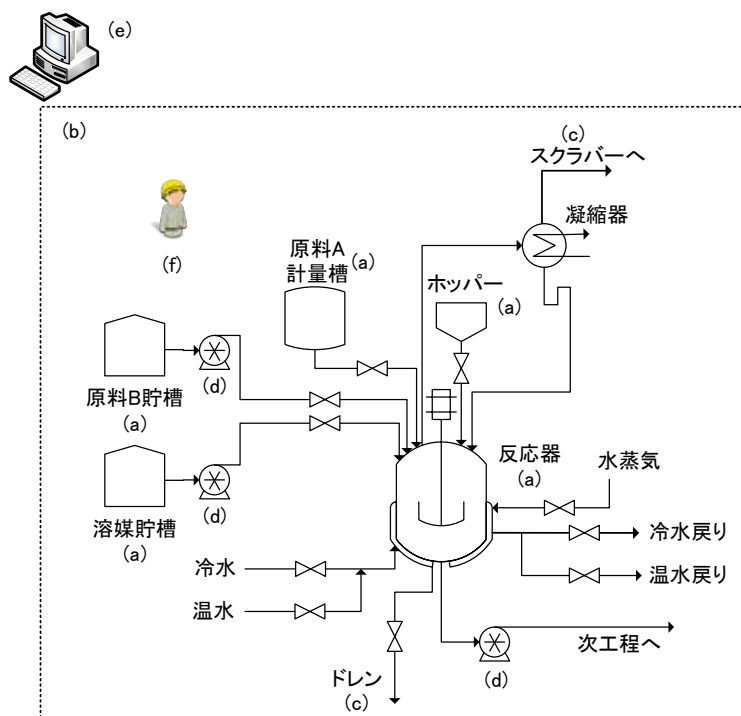


図 3.1 混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストをまとめる際に想定したプロセスの概要^[3.3]

図 3.1 に示した(a)～(f)の説明を以下に示す。

(a) 反応器等

反応器，原料貯槽（原料 A 計量槽，原料 B 貯槽，溶媒貯槽），反応器やその他の貯槽（図 3.1 では原料 A 計量槽，原料 B 貯槽，溶媒貯槽）にある危険性のある物質が，混合してはならない物質の混入等により，潜在的なエネルギーが放出される可能性がある。

(b) 機器構成・レイアウト

設備・装置の構成や配置．共用の設備・装置や，排水溝，堰等では危険性のある化学物質同士が接触する可能性がある．また，危険なプロセスが近接していると，事故時に近接のプロセスに影響を及ぼし，事故影響がより大きくなる可能性がある。

(c) ベントライン・ドレン

排ガス制御装置を含むベントラインやドレンは，見逃されがちであるが，安全上重要な設備・装置である．十分な注意が払われていないと，混合してはならない物質同士の接触が生じる可能性がある。

(d) 移送機器・充填機器

プロセス物質（原料，溶媒，触媒，ユーティリティ等）の移送・充填はバッチ運転に必要な不可欠な操作である．運転員による操作・作業が多く，物質の誤混入等が起こりやすい。

(e) 計装・制御系

計装・制御系は，プロセスプラントを動作させるための装置等からなるシステムであり，典型的

には検出端（圧力計等）、論理処理部（分散型制御システム（DCS）等）又は制御ユニット、及び操作端（制御弁等）から構成される。プロセスの安全な運転には、検出端の精度を確保した上で、計装・制御系により連続してモニタリングを行う必要がある。また、運転員による運転操作は「(f) 運転作業」において注目する。

(f) 運転作業（監視を含む）

バッチプロセスにおいて、運転員はプロセスの監視及び制御に欠かせない要素であり、安全な運転に必要な管理的対策は運転員によって行われる。連続プロセスよりも頻繁に制御に関する決定や操作が求められ、その決定や操作の数が多くなるほど不適切な作業・操作が多くなる可能性がある。

人の情報処理段階に基づくヒューマンエラーの分類モデル^[3,4]により、ヒューマンエラーに関するバッチプロセス運転時の安全上の着眼点が文献^[3,1]に示されている。これを基に、運転作業に関する着眼点は、以下に示す人の情報処理段階に基づくヒューマンエラーの分類モデルごとにまとめている。

(f-1) システム状態の観察段階

読み取り間違い、読み取り飛ばし等

(f-2) 仮説の選択・検証段階

読み取った結果の間違った解釈等

(f-3) 目標・手段の選択段階

間違った目標の選択、完全には目標を達成しない手段の選択等

(f-4) 手段の実行段階

必要な操作手順の除外、実行の遅れ、間違った操作手順の実行等

(f-5) その他

上記の観点以外のヒューマンエラーに関する着眼点

(g) その他の観点

(a)～(f)以外の着眼点（外部応力等）

混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストを表 3.1 に示す。また、それぞれの着眼点に関連付けたリスク低減措置のリストを表 3.2 に示す。上記の着眼点及びリスク低減措置は、バッチプロセス等の専門家の知見を基にまとめたものであり、安衛研手法によって検討した災害シナリオやリスク低減措置を、着眼点の観点から再度見直し、検討の漏れがないかを確認することに利用できる。

Point

- これらの着眼点及びリスク低減措置は、バッチプロセス等の専門家の知見を基に、一般的な着眼点及びリスク低減措置をまとめたものであり、論理的に網羅したものではない。活用にあたって、抜けている箇所や余分な箇所があれば、リスクアセスメント等の対象とするプロセスに応じて、修正を行っていくべきものである。
- 着眼点リストをまとめる際に想定したプロセスに対して、対象とするプロセスと異なる箇所があれば、それぞれのプロセス等に応じて修正していくべきである。例えば、本章に示す活用事例では、目的の処理を行う装置は「処理槽」であり、着眼点リストにおける「反応器」は「処理槽」に修正する必要がある。

表 3.1 混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リスト^[3.3]

No.	(a) 反応器，貯槽等について
a-1	自然発火性物質が存在するところに空気が侵入する
a-2	禁水性物質が存在するところに水が侵入する
a-3	間違った物質を反応器に供給する
a-4	前のバッチ運転から適切に洗浄／ドレン抜きされていない機器を使用する
a-5	熱媒／冷媒の漏えいにより反応液等と接触する．腐食生成物等の異物が混入し，反応液等と接触する
a-6	混合直後には異常がなくても，生成物が蓄積すると異常反応の原因となる

No.	(b) 機器構成，レイアウトについて
b-1	共用のベントラインで混合危険物質同士が接触する
b-2	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
b-3	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
b-4	共用の移送系で混合危険物質同士が接触する
b-5	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
b-6	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

No.	(c) プロセスベント及びドレンについて
c-1	スクラバ液が反応器等に逆流する
c-2	反応液等が真空系，スクラバ系に引き込まれる

No.	(d) 移送及び充填機器について
d-1	運転の融通性を確保するために一時的な接続を行い，誤った物質の送液，誤った容器への充填を行う
d-2	移送及び充填機器に，不適切な材質を使用している（配管接続部（フランジ，ガスケット等）の材質を含む）
d-3	汚染物質が混入する可能性がある
d-4	不適切な化学物質を使用し，洗浄不良等で除去していない（除去しきれしていない）可能性がある

No.	(e) 計装・制御系について
e-1	計装系に異物が混入し、誤作動を起こす
e-2	検出器（流量計等）の洗浄が不十分となり、混合危険物質同士が接触する
e-3	検出器（流量計等）からの漏えいや検出器の破損により、混合危険物質同士が接触する
e-4	制御ソフトウェアの不具合により、装置が誤作動する
e-5	電源が喪失し、計装・制御系が動作しなくなる
e-6	電氣的干渉、電磁干渉、電波障害により制御システムが誤動作する
e-7	調節弁の故障で目的外の物質が混入する

No.	(f) 運転作業（監視を含む）について
	(f-1) システム状態の観察段階
f-1-1	プラント／プロセスごとに表示／配色の規則が異なる
f-1-2	化学物質の識別に商品名を使用することで物質を同定しづらい
f-1-3	同じ物質の異なるグレードのものを使用する
f-1-4	化学物質に誤った表示や一貫性のない表示をする
	(f-2) 仮説の選択・検証段階
f-2-1	当該バッチ操作はまれにしか実施しない
	(f-3) 目標・手段の選択段階
f-3-1	間違った物質を反応器に供給する
f-3-2	操作手順書を補足する「参考手順書」を使うことで、運転員が間違った操作手順を選ぶ、又は「参考手順書」を使うのを忘れる
	(f-4) 手段の実行段階
f-4-1	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
f-4-2	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
f-4-3	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
f-4-4	必要な操作手順の実行が遅れる
	(f-5) 人間工学的観点
f-5-1	周辺の照明が表示等の配色に影響を及ぼす
f-5-2	計装パネルに類似の操作スイッチが接近して設置されている
f-5-3	計装の Tag No.が誤解されやすい（類似の）数字になっている
	(f-6) その他の観点
f-6-1	処理に可搬型装置や一時的な接続を使用する
f-6-2	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-6-3	設備・装置の日常的な分解・組み立てを行う際に、組み立てを間違えたり、異物が混入したりする
f-6-4	バッチ運転中に行うべき様々な作業に対して、運転員の高度な訓練が不足しており、操作を間違える
f-6-5	運転員により頻繁に行われる操作があり、操作を間違える
f-6-6	運転員が経験したことのないプロセスで運転操作を行い、操作を間違える
f-6-7	反応途中のバッチ、又はオフスペックのバッチの廃棄等の際に、混合危険物質同士が接触する

No.	(g) その他の観点
g-1	漏えいした液体が周辺の物質や容器と接触する
g-2	相互接続した配管が開いたままになっている
g-3	間違った物質、又は間違った濃度の物質を供給元から受け入れる
g-4	廃棄物を同じタンク、又は容器に入れる
g-5	廃液をプラントの排水処理システムに入れる
g-6	外部応力により、隣接したタンク又は容器が同時に、又は続けて壊れる（地震、クレーン操作、火災、爆発等）

表 3.2 混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点に関連付けたリスク低減措置のリスト^[3.3]

(a) 反応器，貯槽等について

No.	着眼点	リスク低減措置	種類・目的*
a-1	自然発火性物質が存在するところに空気が侵入する	反応進行中に反応器を開放するのを防止するための管理システム（タグ付け）又はインターロックを使用する	B,C)-a)
		系内の酸素濃度の検出により緊急ページ及び／又は遮断を起動する	B,C)-b,c)
		機器を遮断するための遮断弁を設置する	B)-c)
		火災及び爆発抑制システムを設置する	B)-d)
		空気を遮断した供給システムを設置する	B)-a)
		爆発放散口を設置する	B)-d)
a-2	禁水性物質が存在するところに水が侵入する	冷却媒体／加熱媒体としての水の使用を避ける	A)-a)
		反応器の洗浄への水／水蒸気の使用を避ける	A)-a)
		反応器に直接水配管を接続しない	A)-a)
		スクラバから反応器への水の逆流を防止する	B)-c)
		メカニカルシールの封止液としての水を避ける	A)-a)
		水との反応性物質を供給する前に貯槽（容器）を洗浄及び乾燥する	C)-a)
		乾燥圧縮ガスを供給する	B)-c)
		事前に代替の不活性ガス供給源が乾燥していることを確認する	C)-a)
		事前に供給する原料が乾燥していることを確認する	C)-a)
		防火要件及び操作手順を事前に計画する	C)-d)
		本質安全機器を使用する（例：多管式熱交換器の代わりにジャケット付き容器）	A)-a)
		水や水蒸気をユーティリティとして使用する場合，適切な検査・保全計画を実施する	C)-a)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策，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

No.	着眼点	リスク低減措置	種類・目的※
a-3	間違った物質を反応器に供給する	専用の供給槽と反応器を使用する	A)-a)
		反応原料の識別と品質を二重チェックするための操作手順を作成する	C)-a)
		原料を正しい順序で供給するため、二重チェックする操作手順を作成する	C)-a)
		貯槽（又は容器）間の適切な、又は許可された接続を記述した操作手順書を作成する	C)-a)
		配管に適切なカラーコードの表示を取り付ける	C)-a)
		反応原料専用の保管場所／荷下ろし施設を設置する	B)-a)
		専用の接続及び／又は専用の接続継手を使用する	A)-a)
		混合危険物質の接続点を物理的に分離する	A)-a)
		化学物質の特定の組み合わせの添加を防止するためのインターロックを設置する	B)-a)
		可能であれば制御システムでバッチシーケンスを使用する	B)-a)
		反応原料の分析証明書を要求する	C)-a)
		供給する前に分析を行う	C)-a)
a-4	前のバッチ運転から適切に洗浄／ドレン抜きされていない機器を使用する	洗浄し、準備状態を検証するための操作手順書を作成する	C)-a)
		チェックリストによる検証を実施する	C)-a)
		使用する洗浄溶剤を分析する	C)-a)
a-5	熱媒／冷媒の漏えいにより反応液等と接触する、腐食生成物等の異物が混入し、反応液等と接触する	反応液と反応しない、又は反応を抑制しない加熱／冷却媒体を使用する	A)-a)
		外部ヒーター／クーラーを使用する	A)-a)
		生じ得る最高温度を適切に考慮した電気加熱を使用する	B)-a)
		漏れた場合にプロセス側への漏れ込みを避けるために低圧の加熱又は冷却媒体を使用する	B)-d)
		反応液がユーティリティに漏れた場合の影響を考慮するとともに、検知手段を講じる	B)-b)
		運転前のジャケット、コイル又は熱交換器の気密／圧力試験手順を作成する	C)-a)
		緊急冷却を設置する	B)-c)
		希釈剤を保有したダンプタンクへ反応液を抜液する	B)-c)
a-6	混合直後には異常がなくても、生成物が蓄積すると異常反応の原因となる	異常反応が起こるかを事前に実験室で確認し、発生条件を外した生成条件にする	A)-a)
		フローリアクターを採用する	A)-a)
		小スケールで取り扱う	B,C)-d)
		生成物を除去する	B)-c)
		生成物の分析を定期的実施する	C)-b)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策、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

(b) 機器構成及びレイアウトについて

No.	着眼点	リスク低減措置	種類・目的*
b-1	共用のベントラインで混合危険物質同士が接触する	混合危険物質を同じベントラインへ接続することを避けるよう設計する	A,B)-a)
		爆発抑制システムを設置する	B)-d)
		逆流／蓄積を防ぐようなベントラインを設計する	B)-a)
		ベントヘッドに移送する前にベントラインを事前に洗浄する	C)-a)
		循環ユーティリティシステムの汚染を監視する	C)-b,c)
b-2	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	プロセス側へ混合危険物質を持ち込むような共有ユーティリティ供給ヘッド及び／又はシステムを避けるよう設計する	A,B)-a)
		供給配管への逆流防止装置を設置する	B)-a)
		ユーティリティシステムの汚染を防ぐための適切な検査・保全計画を実施する	C)-a)
		循環ユーティリティシステムの汚染を監視する	C)-a)
b-3	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	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)
b-4	共用の移送系で混合危険物質同士が接触する	共用移送システムでの混合危険物質の使用を回避する	A)-a)
		洗浄手順に従っていることを確認する	C)-a)
		配管の液溜り部を回避する	A,B)-a)
		専用移送システムを設置する	A)-a)
b-5	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	混合危険物質を分離して貯蔵する	A)-a)
		同じ堰内で混合危険物質を貯蔵することを禁止する	C)-a)
		排水システムを分離する	A)-a)
		システムを洗浄する	C)-a)
		着火の可能性を最小化する	A,B,C)-c)
		漏えいの可能性を最小化する	A,B,C)-a)
b-6	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	貯槽の設置場所を分離する	A)-a)
		プロセスを分離する	A)-a)
		専用の充填装置を使用する	A)-a)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策, 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

(c) プロセスベント及びドレンについて

No.	着眼点	リスク低減措置	種類・目的*
c-1	スクラバ液が反応器等に逆流する	反応器へのスクラバ液のサイホンを防ぐためにバキュームブレーカーを設置する	B)-a)
		液体を捕集するために、真空源又はスクラバシステムと反応器の間に空容器を設置する	B)-a)
c-2	反応原料等が真空系、スクラバ系に引き込まれる	同伴した液体を捕集するために、真空源又はスクラバシステムと反応器の間に空容器を設置する	B)-a)
		同じ真空システム又はスクラバシステムに送られる様々なプロセス流体の混合危険を調査した上で、配管を分離する	B)-a)
		真空源と反応器の間の真空度を監視するとともに、真空度低下時に運転を停止する	B)-b,c)

(d) 移送及び充填機器について

No.	着眼点	リスク低減措置	種類・目的*
d-1	運転の融通性を確保するために一時的な接続を行い、誤った物質の送液、誤った容器への充填を行う	可能な限り常設配管を使用する	A)-a)
		貯槽に出入りする全ての配管に明確な表示を設置する	C)-a)
		適切な操作手順書を作成し、これに基づく訓練を実施する	C)-a)
d-2	移送及び充填機器に、不適切な材質を使用している（配管接続部（フランジ、ガスケット等）の材質を含む）	用途を変更する前に、構造材質の要件と既存の材質を確認する	C)-a)
		パイロット／開発／スケールアップ中に腐食テストピースを使用して検討し、実装置の適切な材質を選定する	B)-a)
d-3	汚染物質が混入する可能性がある	使用後に機器を洗浄及び点検する	C)-a)
		混合危険のない材質で設計する	A)-a)
		システムの健全性を維持する	C)-a)
		緊急脱圧システムを設計する	B)-d)
d-4	不適切な化学物質を使用し、洗浄不良等で除去していない（除去しきれない）可能性がある	取り扱い物質を配管、ポンプ及び弁に表示する	C)-a)
		一時保管場所を使用する	C)-a)
		バッチシートを基に表示を確認する	C)-a)
		適切な流路弁を設定する	B,C)-a)
		二重チェックシステムを使用する	C)-a)
		操作手順書を作成し、これに基づく訓練を実施する	C)-a)
		物質ごとに異なる梱包を使用する	C)-a)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策，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

(e) 計装・制御系について

No.	着眼点	リスク低減措置	種類・目的※
e-1	計装系に異物が混入し、誤作動を起こす	フィルタ等の異物除去機器を設置する	B)-a)
		定期的な計器の保全を実施する	C)-a)
e-2	検出器（流量計等）の洗浄が不十分となり、混合危険物質同士が接触する	定期的な洗浄を行う	C)-a)
		定期的な保全を行う	C)-a)
		供用前に点検を行う	C)-a)
e-3	検出器（流量計等）からの漏えいや検出器の破損により、混合危険物質同士が接触する	耐腐食性の検出器を使用する	A)-a)
		タンクよりも大きい圧力定格の検出器を使用する	A)-a)
		検出器につながる管・ノズルを適切に支持する	B)-a)
		温度計に適切な保護管を使用する	A)-a)
		検出器の必要性を検討する（必要不可欠でない検出器は設置しない）	A)-a)
		筐体の中に計器を設置する	B)-a)
e-4	制御ソフトウェアの不具合により、装置が誤作動する	仕様要件、ソフトウェア設計、コーディング、テスト、変更等を厳格に管理する	C)-a)
		不正なソフトウェアアクセスや変更を防ぐためのシステムを導入する	B)-a)
		妥当性が確認された冗長性のあるソフトウェアを使用する	B)-a)
		ソフトウェアに依存しないマニュアル制御を準備する	B)-c)
		基本プロセスシステム（BPCS）から独立した重要アラーム及び安全システムを設置する	B)-c)
		ソフトウェア変更後に、無害な化学物質を用いた確認テストを行う	C)-a)
e-5	電源が喪失し、計装・制御系が動作しなくなる	信頼性のある動力源（電源、空気等）を使用する	B)-a)
		制御系をフェイルセーフ設計とする	B)-a)
		計装用空気のバックアップを用意しておく	B)-a)
		無停電電源装置を使用して、正常にシャットダウンする時間、又は信頼できる電源に代替する時間を確保する	B)-a)
e-6	電氣的干渉、電磁干渉、電波障害により制御システムが誤動作する	電氣的干渉の影響を最小限にするように計装系の設計、設置、選択を行う	A)-a)
		干渉源を除去／隔離する	B)-a)
		定期的に接地を確認する	C)-a)
		適切な避雷を行う	B)-a)
		可搬型の電子機器が使用可能な区域を明示する	C)-a)
e-7	調節弁の故障で目的外の物質が混入する	重要な計器は信頼性を高くする	B)-a)
		定期的な検査を行う	C)-a)
		供用前に点検、校正を行う	C)-a)
		定期的な洗浄を行う	C)-a)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策、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

(f) 運転作業（監視を含む）について

No.	着眼点	リスク低減措置	種類・目的※
	(f-1) システム状態の観察段階		
f-1-1	プラント／プロセスごとに表示／配色の規則が異なる	配色のみで識別しない	C)-a)
		適切な表示を使用する	C)-a)
		使用前に原料を確認する	C)-a)
f-1-2	化学物質の識別に商品名を使用することで物質を同定しづらい	明確で一義的な表示規則を使用する	C)-a)
		複数の運転員又は監督者が物質を確認する	C)-a)
		バーコード等を使用する	C)-a)
		専用の一時保管場所を使用する	C)-a)
f-1-3	同じ物質の異なるグレードのものを使用する	異なるグレードの数を最小化する	A)-a)
		明確で一義的な表示規則を使用する	C)-a)
		複数の運転員又は監督者が物質を確認する	C)-a)
		バーコード等を使用する	C)-a)
		専用の一時保管場所を使用する	C)-a)
		正常状態からの逸脱に対処する操作手順書を策定する	C)-a)
f-1-4	化学物質に誤った表示や一貫性のない表示をする	明確で一義的な表示規則を使用する	C)-a)
		分析証明書を要求する	C)-a)
		製造で使用する前に各ロットを分析する	C)-a)
		正常状態からの逸脱に対処する操作手順書を策定する	C)-a)
	(f-2) 仮説の選択・検証段階		
f-2-1	当該バッチ操作はまれにしか実施しない	各プロセスに対して詳細な操作手順書を作成する	C)-a)
		運転員の訓練の際に詳細な操作手順書を使用する	C)-a)
		製造計画実施前に、プロセスの操作手順とプロセスに関連する危険性について運転員と確認する	C)-a)
		再訓練を実施する	C)-a)
		まれなバッチ操作を処理するための操作手順書を作成する	C)-a)
		技術スタッフにより支援する	C)-a)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策，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

No.	着眼点	リスク低減措置	種類・目的※
	(f-3) 目標・手段の選択段階		
f-3-1	間違った物質を反応器に供給する	正常状態からの逸脱に対処する操作手順書を策定する	C)-a)
		明確な物質表示を実施する	C)-a)
		操作手順書を作成する	C)-a)
		複数の運転員が確認する	C)-a)
		物質ごとに異なる包装を使用する	C)-a)
		バーコード等を使用する	C)-a)
		専用の一時保管場所を使用する	C)-a)
		混合危険物質について、保管場所を分離する	B)-a)
f-3-2	操作手順書を補足する「参考手順書」を使うことで、運転員が間違った操作手順を選ぶ、又は「参考手順書」を使うのを忘れる	重要な操作手順を原本に組み込む	C)-a)
		操作手順書に基づく訓練を実施する	C)-a)
		製造記録書等に「参考手順」を組み込み改訂する	C)-a)
	(f-4) 手段の実行段階		
f-4-1	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	交替勤務引継時に責任を安全に移行できるように、コミュニケーション（口頭及び書面）が十分であることを確認する	C)-a)
		文書で承認する	C)-a)
		交替勤務引継時の変更は書面でコミュニケーションする	C)-a)
		逸脱が生じた場合、その内容を製造記録書等に記録する	C)-c)
		次の交替勤務員が設備・装置の状態を確認する	C)-a)
		交替勤務中に完了できない場合、又は次の交替勤務時間まで延長して実行できない場合は、特定の操作手順の開始を禁止する	C)-a)
		操作手順を自動化する	B)-a)
f-4-2	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	実行中の操作を明確に表示する	C)-a)
		パネルへ操作名を表示する	C)-a)
		表示灯を設置する	B)-a)
f-4-3	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	重要な操作手順の確認を複数人で行う	C)-a)
		重要な操作手順が適切な順序で実行されることを確認するためのシーケンスを設置する（シーケンスの変更には許可が必要）	B,C)-a)
		操作手順を自動化する	B)-a)
f-4-4	必要な操作手順の実行が遅れる	操作手順を自動化する	B)-a)
		重要な操作手順の確認を複数人で行う	C)-a)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策，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) 被害の局域化対策

No.	着眼点	リスク低減措置	種類・目的※
	(f-5) 人間工学的観点		
f-5-1	周辺の照明が表示等の配色に影響を及ぼす	配色のみで識別しない、他の識別手段と組み合わせる	C)-a)
	計装パネルに類似の操作スイッチが接近して設置されている	パネルの操作スイッチを適切な配置に変更する	A)-a)
	計装の Tag No.が誤解されやすい（類似の）数字になっている	誤操作に配慮して計装の Tag No.を決定する（安易な変更は誤操作を招くため、Tag No.の変更には許可が必要）	A)-a)
	(f-6) その他の観点		
f-6-1	処理に可搬型装置や一時的な接続を使用する	専用の接続と継手を使用する	A)-a)
		システム／操作手順書の修正／変更に対して変更管理を適用する	C)-a)
		予想される耐用年数に準じてホース／継手を交換する	C)-a)
		必要に応じて、接続する前に複数の運転員／監督者が確認する	C)-a)
		供用前に接続箇所を圧力試験する	C)-a)
		可搬型装置／一時的な装置を使用する前にハザード分析する	C)-a)
		設置／接続のための安全な操作手順を実行する	C)-a)
		迅速接続継手に対して二重固定を使用する	B)-a)
		フレキシブルホースの使用を最小化する	A)-a)
		規格化された／専用の接続継手を使用する	A)-a)
f-6-2	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	貯槽の設置場所を分離する	A)-a)
		プロセスを分離する	A)-a)
		専用の充填装置を使用する	A)-a)
f-6-3	設備・装置の日常的な分解・組み立てを行う際に、組み立てを間違えたり、異物が混入したりする	槽内作業手順書、施錠／札掛手順書、閉止手順書、洗浄手順書、配管締切手順書、組立及び解体手順書を作成、規定化、及び実施する	C)-a)
		使用前に設備・装置を圧力試験する	C)-a)
		開放前に安全を確認するためのインターロック手順書を作成する	B,C)-c)
		適切な保全手順書を作成し、実施する	C)-a)
		簡単に組立／解体できる設備・装置を選択する	A,B)-a)
		組立／解体のための正しい工具を使用する	C)-a)
		必要に応じて、複数人で確認する	C)-a)
		セルフシール継手を使用する	B)-a)
		フィルタ交換時等、定期的にガスケットを交換する	C)-a)
		起動前に、非危険物（水）を使った試運転を実施する	C)-a)
		槽内作業手順書、施錠／札掛手順書、閉止手順書、洗浄手順書、配管締切手順書、組立及び解体手順書を作成、規定化、及び実施する	C)-a)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策、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

No.	着眼点	リスク低減措置	種類・目的※
f-6-4	バッチ運転中に行うべき様々な作業に対して、運転員の高度な訓練が不足しており、操作を間違える	より頻繁な訓練／再訓練を実施する	C)-a)
		運転開始前の訓練を実施する	C)-a)
		訓練頻度を決定する際に運転員の熟練度を考慮する	C)-a)
		不具合からの復旧について、What-if 分析 ²¹ 、KYT ²² 等による運転員の訓練を実施する	C)-a)
f-6-5	運転員により頻繁に行われる操作があり、操作を間違える	操作を自動化する	A)-a)
		詳細な操作手順書を作成する	C)-a)
		定期的な訓練を実施する	C)-a)
		作業設計や作業分析を実施する（運転員の過負荷の防止）	C)-a)
f-6-6	運転員が経験したことのないプロセスで運転操作を行い、操作を間違える	新しいプロセスのプロセスハザード分析に運転員を参加させる	C)-a)
		操作手順を分析する	C)-a)
		各製造計画を実施する前に運転員と技術スタッフで審査する	C)-a)
		適切な訓練を実施する	C)-a)
		新しいプロセスを最初に運転する際、又は頻度の低い製造計画を実施する前に、技術スタッフが支援する	C)-a)
		熟練運転員と経験の浅い運転員を組み合わせ、二人一組で運転する	C)-a)
		運転開始前に非危険物（水）による試運転を実施する	C)-a)
f-6-7	反応途中のバッチ、又はオフスペックのバッチの廃棄等の際に、混合危険物質同士が接触する	運転員に対し、必要な時の技術支援を提供する	C)-a)
		規格外の製品／廃棄物等が発生した場合に化学的特性と潜在的な影響を理解する	C)-a)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策、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

²¹ 「もし・・・であるならば」等の正常状態と異なった事象が発生したことを想定した質問を繰り返し、解析対象の問題点等を洗い出し、リスク低減措置を検討する手法のこと。

²² 作業等における危険要因とこれが引き起こす現象について、状況を示したイラスト等を使用して、小集団で話し合い、危険要因を洗い出し、重点実施項目を検討する手法のこと。

(g) その他の観点

No.	着眼点	リスク低減措置	種類・目的※
g-1	漏えいした液体が周辺の物質や容器と接触する	液体の漏えいを防止する	B)-a)
		漏えいが想定される範囲で、混合・接触すると危険な状態となる物質を使用しない	A)-a)
		漏えい検知装置を設置する	B)-b)
		漏えいした物質を速やかに除去する	C)-c)
g-2	相互接続した配管が開いたままになっている	相互接続を使用せず、独立した配管を使用する	A)-a)
		双方の配管に弁を設置する。頻繁に使用するものは二重弁を設置し、間にパージ弁を設置する	B)-a)
		送液する際に双方の配管の一方の弁が閉じていることを確認する	C)-a)
g-3	間違った物質、又は間違った濃度の物質を供給元から受け入れる	受け入れ時に検査成績書を確認する	C)-a)
		受け入れ時に分析を行い、物質及び濃度を確認する	C)-c)
		使用前にラベルを確認する	C)-c)
g-4	廃棄物を同じタンク、又は容器に入れる	廃棄物の分析・試験を行い、混合・接触すると危険な状態となる物質は別容器に保管する	C)-a)
		タンクに温度計・圧力計等を設置し、温度・圧力等を監視する	B,C)-b)
		タンクに爆発放散口を設置する	B)-d)
g-5	廃液をプラントの排水処理設備に入れる	廃液の管理手順を作成し、遵守する	C)-a)
		排水処理システムを定期的に洗浄する	C)-c)
		排水の分析を行い、混入物を検知する	C)-b)
g-6	外部応力により、隣接したタンク又は容器が同時に、又は続けて壊れる（地震、クレーン操作、火災、爆発等）	壊れたタンク・容器及びその破片が隣接するタンク・容器を破壊しないように、タンク・容器同士の距離をとって設置する	B)-a)
		混合・接触すると危険な状態となる物質は、混合・接触しないように離れたタンク・容器に保管する	C)-c)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策、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

3.2 混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストの活用方法

本節では、表 3.1 及び表 3.2 に示した混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストの活用方法の概要を示す。

混合危険に関する着眼点及び各々の着眼点に関連付けたリスク低減措置の例は、混合危険に係る災害の典型的な原因や、一般的な混合防止対策、異常伝播防止対策などを挙げている。そのため、混合危険による災害を防止するためには、参考にすべき知見である。ここでは、安衛研手法に沿って実施したリスクアセスメントのうち、同定したシナリオと検討したリスク低減措置について、見落としの有無を確認するのに、着眼点リストを活用する。

以下の活用事例では、安衛研手法によるリスクアセスメントを実施し、その後、シナリオを検討する際の着眼点の例等を使用して、シナリオ同定及びリスク低減措置の検討結果を見直した事例を示している。3.3 節で説明する活用事例での解析の流れを図 3.2 に示す。

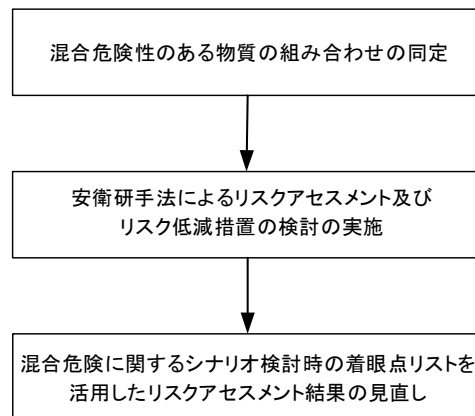


図 3.2 3.3 節で説明する活用事例での解析の流れ

3.3 混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストの活用事例の説明

3.3.1 例題プロセスの紹介

図 3.3 に例題プロセスの概要を示す。反応液中のオキシ塩化リンを水と反応させて除去する処理を行うプロセスであり、以下、オキシ塩化リン処理プロセスと記す。なお、扱っている物質や取扱量、反応条件や運転条件は、文献^[3.5]を参考に設定したものである²³。設備については、簡便のため、これらの条件を満たすものを独自に設定している。

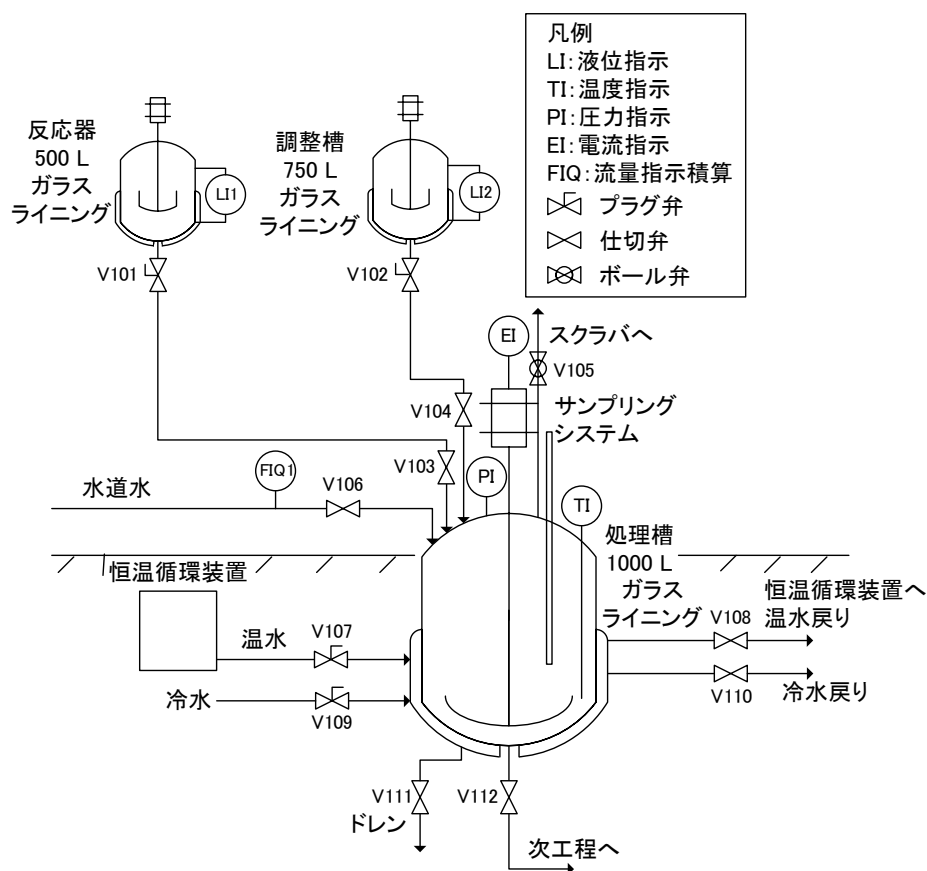
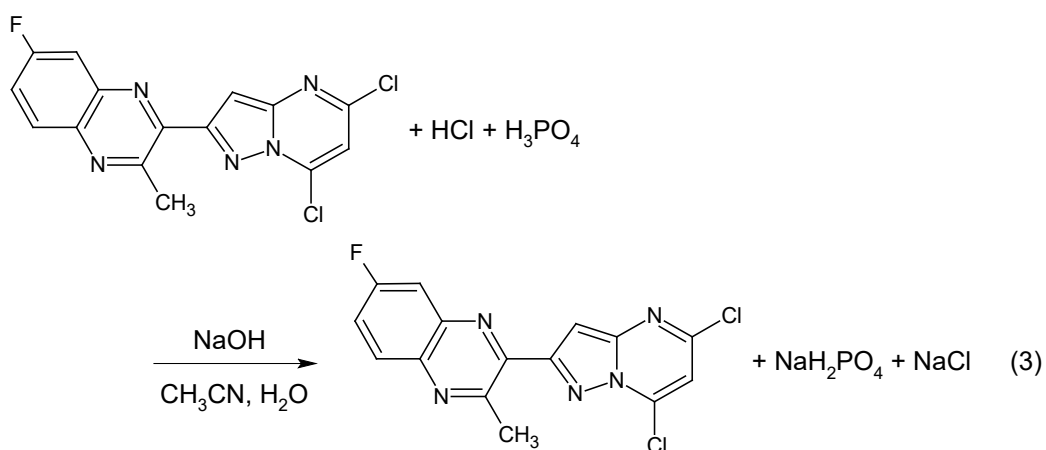
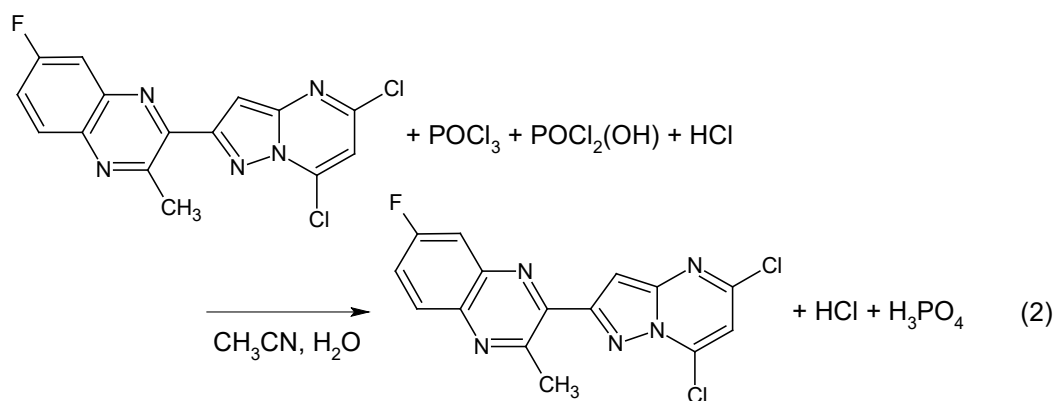
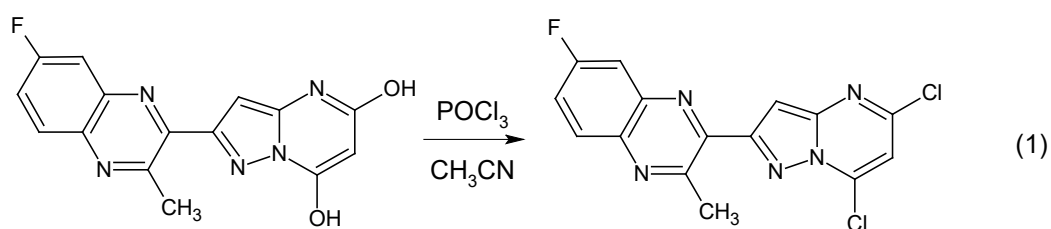


図 3.3 オキシ塩化リン処理プロセスの概要

(1) 工程の概要

反応器でオキシ塩化リンによるクロロ化を行い（以下の反応式(1)）、その後の反応液に残存しているオキシ塩化リンを、処理槽で水と反応させて除去する（以下の反応式(2)）。また、酸性となった反応液を水酸化ナトリウム水溶液により pH を調整する（以下の反応式(3)）。

²³文献[3.5]の化合物 12 合成後のオキシ塩化リンの除去及び pH 調整の操作の部分



温水は恒温循環装置により温度を設定し、制御する。冷水はユーティリティとして供給しているものを使用する。

反応するオキシ塩化リンの濃度を低く保つため、水道水を張り込んだ処理槽に、反応器で合成された生成物を含む反応液を添加する。添加後に、調整槽で調整した水酸化ナトリウム水溶液を処理槽に添加し、処理槽内溶液の pH を調整する。

また、運転開始前に、各弁が所定の開閉位置になっていることが確認されているものとする（開：V105，閉：その他の弁）。弁は手動で操作する。

攪拌機の電流値は表示されている。

スクラバは反応器、処理槽、調整槽で共用しており、逆流防止対策は行われている。

サンプリングは密閉系で実施できる。

反応器、処理槽、調整槽は、ガラスライニングを施したステンレス鋼（SUS304）製であり、これらに連結されている配管や弁はステンレス鋼（SUS304）製である。

(2) オキシ塩化リン処理プロセス内の化学物質等

オキシ塩化リン処理プロセスには、以下の化学物質が存在している。

- ・ 以下の物質から成る反応液
 - ✓ 生成物（クロロ化物、文献[3.5]の化合物 **12**）
 - ✓ オキシ塩化リン
 - ✓ アセトニトリル
 - ✓ 副生成物
 - $\text{POCl}_2(\text{OH})$ （オキシ塩化リン加水分解生成物）
 - 塩酸（塩化水素）
 - リン酸
- ・ 水酸化ナトリウム水溶液（4 M（14wt%））
- ・ 水

(3) 操作手順の概要

- 1) V106 を開け、流量指示積算計 FIQ1 で投入量を確認しながら、反応するオキシ塩化リンの濃度を低く保つため、処理槽に水道水を所定量仕込む。所定量を投入したら V106 を閉じる。
- 2) 処理槽の攪拌機を起動する。攪拌機が稼働していることを確認するため、モーターの電流値を確認する。
- 3) V107, V108 を開け、処理槽のジャケットに温水を供給し、処理槽内温度が 35 °C になるまで待機する。
- 4) V103 を開ける。オキシ塩化リンと水との反応は発熱反応であり、処理槽内の温度が上昇するため、処理槽内温度が 35～50 °C の範囲になるように V101 の開度を調整して、LI1 で反応器液位を確認しながら、処理槽に反応器内の反応液を滴下する。
- 5) 滴下終了後、30 分攪拌を継続する。
- 6) V107, V108 を閉じ、V111 を開けてジャケット内の温水を排出する。
- 7) V111 を閉じ、V109, V110 を開け、処理槽のジャケットに冷水を供給し、処理槽内温度が 10 °C になるまで待機する。
- 8) V104 を開ける。処理槽内温度が 10～20 °C の範囲になるように調整して V102 を開け、LI2 で調整槽液位を確認しながら、処理槽に調整槽内の水酸化ナトリウム水溶液を滴下する。
- 9) サンプリングシステムを用いて、処理槽内溶液をサンプリングし、処理槽内溶液の pH が 4 付近であることを確認する。
- 10) 攪拌機を停止した後、V112 を開け、溶液を次工程に送液する。

3.3.2 混合危険マトリクスの作成事例

混合危険を考慮したリスクアセスメント等を実施する前に、物質同士の混合・接触により危険な事象が生じる可能性があるかを把握する必要がある。その際、生成物（反応中間体や副生成物等）や、プロセス流体に接する可能性のある物質（空気、水、油等）についても考慮する必要がある。

この点に留意して、オキシ塩化リン処理プロセスに存在する物質の中で、混合・接触する可能性のある 2 種類の物質の組み合わせから混合危険マトリクスを「表 3.3 オキシ塩化リン処理プロセスにおける混合危険マトリクス」として示している。

混合危険マトリクスにおいて検討した物質は、以下のように選定している。

- ・ 処理槽に投入する物質

処理槽に投入する物質として、オキシ塩化リンを消失させるための水、pH を調整するための水酸化ナトリウム水溶液、及び処理槽で処理を行う反応器からの反応液を選定している。具体的には以下の物質を選定している。

- ✓ 水
- ✓ 反応液
 - 反応液の主成分としてのクロロ化物（文献[3.5]の化合物 **12**）：混合危険マトリクス中ではハロゲン化芳香族化合物
 - オキシ塩化リン
 - アセトニトリル
 - 塩酸
- ✓ 水酸化ナトリウム水溶液
- ✓ $\text{POCl}_2(\text{OH})$ （オキシ塩化リン加水分解生成物）²⁴

- ・ 反応中間体、生成物、副生成物等

処理槽で生成する物質として、オキシ塩化リンの消失の際に生成する物質及び pH 調整の際に生成する物質として、具体的には以下の物質を選定している。

- ✓ 塩酸
- ✓ リン酸
- ✓ リン酸塩（リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム）
- ✓ オキシ塩化リン加水分解生成物²⁴

- ・ 上記以外のおキシ塩化リン処理プロセス内の化学物質等

上記の物質以外に、プロセス外の雰囲気（空気）及び構造物材として、具体的には以下の物質を選定している。

- ✓ 空気

²⁴ オキシ塩化リンと同様の混合危険性を有するとして、混合危険マトリクスでは、オキシ塩化リンにまとめた。

- ✓ ガラス
- ✓ ステンレス鋼 (SUS304)

混合危険マトリクスに示した物質の組み合わせで生じる可能性がある事象については、以下の文献から調査した結果を示している。

- ・ 物質の SDS^[3.6]
- ・ Chemical Reactivity Worksheet (CRW)^[3.7]
- ・ ブレスリック危険物ハンドブック^[3.8]

また、水による反応液処理後の溶液の反応性について、カルベ式熱量計 C80 を用いて測定された発熱挙動を図 3.4 に示す。図 3.4 に現れている 100 °C 以上における発熱は、アセトニトリルの加水分解によるものと考えられる^[3.9]。その結果を混合危険マトリクスに示している（アセトニトリルと水の欄）。

Point

上記に示したように文献調査や実験的な評価などを組み合わせて、混合危険の有無を確認することが重要である。

文献で情報がない場合、第 3 章の添付資料 1 に示すように、計算による放出エネルギーの推測や実験による危険性の調査を行うことが望ましい。

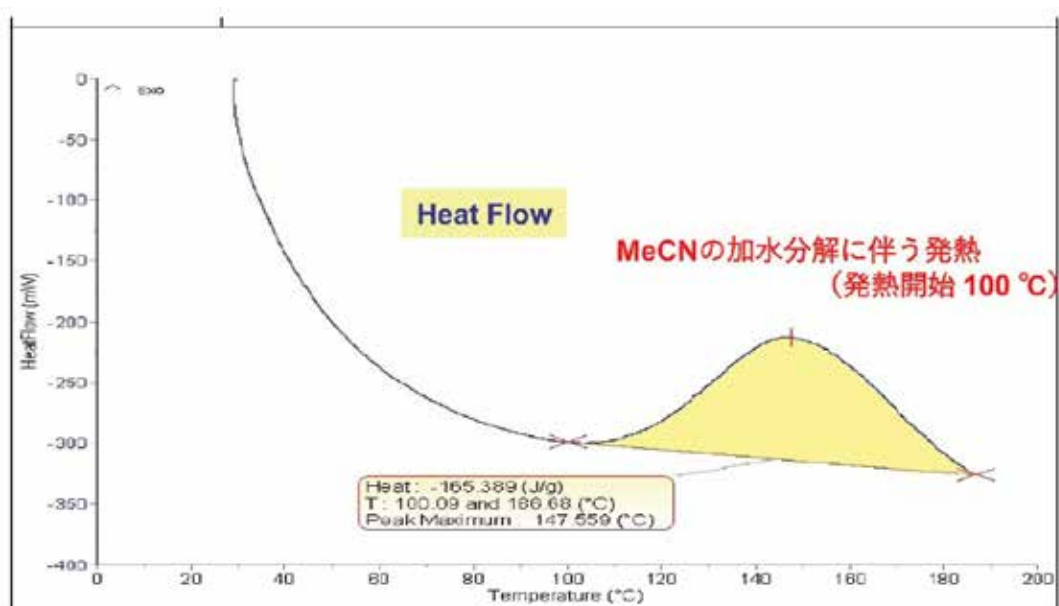


図 3.4 水による反応液処理後の溶液の発熱挙動（カルベ式熱量計 C80 による測定結果。試料容器：SUS (ガラス内筒)，測定範囲：30～220 °C，昇温速度：2 °C/min)^{25 [3.9]}

²⁵ 図中の「MeCN」はアセトニトリルのことである。

表 3.3 オキシ塩化リン処理プロセスにおける混合危険マトリクス

	アセトニトリル	塩酸水溶液	オキシ塩化リン	ハロゲン化芳香族化合物	水酸化ナトリウム水溶液	水	リン酸	リン酸ニ水素ナトリウム	リン酸三水素ナトリウム	空気	ガラス	ステンレス鋼
アセトニトリル												
塩酸水溶液	・酸性水溶液と反応して有害なヒュームを生じる^[3.6] ・ニトリル化合物は、強酸で加熱することにより、カルボン酸やアンモニウム塩に加水分解する^[3.7] ・アセトニトリルは酸と接触すると有毒で可燃性のガスを発生する^[3.7] ・ニトリル化合物は、ハロゲン酸にさらされると有毒なシアニ化水素ガスを発生する^[3.7] ・アセトニトリルは、蒸気にさらされると有毒で可燃性のシアニ化水素ガスを放出する可能性^[3.7]	・空気中のオキシ塩化リンのヒュームは水と発熱反応し、リン酸と塩化水素の気体を形成する可能性^[3.7]										
オキシ塩化リン												
ハロゲン化芳香族化合物												
水酸化ナトリウム水溶液	・塩基性溶液と反応して有害なヒュームを生じる^[3.6] ・ニトリル化合物は、強塩基で加熱すると加水分解してカルボン酸塩になり、有毒で可燃性のアンモニアガスになる可能性^[3.7] ・アセトニトリルは、蒸気にさらされると有毒で可燃性のシアニ化水素ガスを放出する可能性^[3.7]	・塩基と激しく反応し、腐食性を示す^[3.6] ・塩酸は水酸化ナトリウムと激しく反応する^[3.7] ・無機酸は塩基と反応して酸や塩基のヒュームを発生する可能性^[3.7] ・強塩基を水に溶かすと熱が発生する^[3.7] ・強酸が水に溶解すると熱が発生する^[3.7]	・空気中のオキシ塩化リンは水と発熱反応し、リン酸と塩化水素の気体を形成する^[3.7]									
水	・アセトニトリルは、蒸気にさらされると有毒で可燃性のシアニ化水素ガスを放出する可能性^[3.7] ・アセトニトリルの加水分解に伴う発熱は、昇温速度 2 ℃/min で約 100 ℃から発熱を開始する（図 3.4 による）^[3.9]	・湿った空気中で激しく発煙する^[3.6] ・強酸が水に溶解すると熱が発生^[3.7]	・水と激しく反応する^[3.6] ・空気中のオキシ塩化リンは水と発熱反応し、リン酸と塩化水素の気体を形成する^[3.7] ・オキシ塩化リンと水との反応から生じる危険性は、発熱的な加水分解の開始にしばしば相当の遅れがあることに基づいている。この加水分解は、水蒸気を発生し塩化水素ガスを放出するに十分な激しさを進行する可能性がある^[3.8] ・高密度で冷液状の酸は、特に攪拌したときの、激しいほどと瞬間的な加水分解が起こる前に、水の下で数分間存在し得る^[3.8]		・湿気や水に接触すると、熱が発生する^[3.6] ・強塩基が水に溶解すると熱が発生する^[3.7] ・溶解熱が非常に高いので、限られた量の水では激しい沸騰や付近の可燃物の発火が起こる^[3.9]							

	アセトニトリル	塩酸水溶液	オキシ塩化リン	ハロゲン化芳香族化合物	水酸化ナトリウム水溶液	水	リン酸	リン酸ニ水素ナトリウム	リン酸水素ナトリウム	リン酸三ナトリウム	空気	ガラス	ステンレス鋼
リン酸	・ニトリル化合物は、強酸で加熱することにより、カルボン酸やアンモニアガスを発生する可能性 ^(3,7)	・濃厚な溶液の場合、混合熱を放出する可能性 ^(3,7)	・弱酸が水溶液中に存在する場合、水は重大な危険を及ぼす ^(3,7)	・有機ハロゲン化合物と接触し、有毒なヒュームを生じる ^(3,6)	・塩基と激しく反応する ^(3,6)								
リン酸ニ水素ナトリウム													
リン酸水素ナトリウム	・ニトリル化合物は強塩基と加熱することで加水分解され、カルボン酸塩と有毒で可燃性のアンモニアガスを発生する可能性。ただし塩基性塩などの弱塩基では起こりにくい ^(3,7)	・混触危険物質：酸（水溶液） ^(3,6) ・強い発熱を伴う酸塩基反応が起こる可能性 ^(3,7)					・弱酸塩基反応は穏やかに発熱する ^(3,7)						
リン酸三ナトリウム	・ニトリル化合物は強塩基と加熱することで加水分解され、カルボン酸塩と有毒で可燃性のアンモニアガスを発生する可能性 ^(3,7)	・水溶液は強塩基であり、酸と激しく反応する ^(3,6) ・強い発熱を伴う酸塩基反応が起こる可能性 ^(3,7)					・弱酸塩基反応は穏やかに発熱する ^(3,7)						
空気		・強酸化剤と非酸化性の強酸を組み合わせると、激しい反応を起こす可能性。ただし、弱酸化剤と非酸化性の強酸の間で危険な反応が起こることという具体的な証拠はない ^(3,7)											
ガラス		・ガラスやその他のセラミックス材料は大気圧の沸点までは塩酸に耐えるが、これを超えるがあると腐食される ^(3,7)					・ガラスは常温でのみ使用できる ^(3,7)						
ステンレス鋼（SUS304）		・水の存在下で、多くの金属を侵し、可燃性の気体（水素）を生成する ^(3,6) ・ステンレス鋼は、塩酸によって急速に侵食され、鋼よりも速く腐食する ^(3,7) ・残留する塩化物は、その後の作業において孔食や応力腐食割れの原因となる可能性がある ^(3,7)	・混触危険物質：金属（ニッケル、鉛を除く） ^(3,6)		標準的な 18-8 ステンレス鋼（SUS304）は、40%の水酸化ナトリウム溶液中で約 80 °C、50%の水酸化ナトリウム溶液中で約 70 °Cまで使用できる。これらの温度範囲を超えると活性状態となり、鋼よりも腐食が悪化する可能性がある ^(3,7) ・約 120 °Cを超えると応力腐食割れが発生する ^(3,7)		・多くの金属を侵して引火性/爆発性気体（水素）を生じる ^(3,6) ・モリブデンを含まないオーステナイト系ステンレス鋼は、濃度 20%までは沸点まで、濃度 60～85%では約 65 °Cまで耐性があるが、微量のハロゲン化物（特に塩化物）は有害である ^(3,7)			・水の存在下で多くの金属を侵す ^(3,6)			

3.3.3 混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストの活用方法

オキシ塩化リン処理プロセスにおける操作手順 1) (V106 を開け、流量指示積算計 FIQ1 で投入量を確認しながら、反応するオキシ塩化リンの濃度を低く保つため、処理槽に水道水を所定量仕込む。所定量を投入したら V106 を閉じる) について、リスクアセスメント等を実施した結果（プロセス災害防止のためのリスクアセスメント等実施結果シート（操作手順 1) についての結果）を表 3.4 に示す^{26, 27}。表 3.4 中に下線で示されている記載が、着眼点リストによる確認後に追記された項目である。

表 3.1 及び表 3.2 の混合危険に関するシナリオ検討時の着眼点リストを適用して災害シナリオ及びリスク低減措置の検討漏れの確認を行った事例を以下に示す。

1) 引き金事象の特定とシナリオの同定

安衛研手法に従って、以下の 3 種類の不具合を想定して、引き金事象を特定する。

- ・ 作業・操作に関する不具合
- ・ 設備・装置に関する不具合
- ・ 外部要因

表 3.4 では以下の引き金事象を特定し、これらの引き金事象により起こるプロセス異常から災害に至るシナリオを同定している。

- ・ V106 を閉めるのが遅すぎる（作業・操作に関する不具合）
- ・ V106 を閉めるのが早すぎる（作業・操作に関する不具合）
- ・ 流量指示積算計 FIQ1 が故障して、積算流量が過小に表示される（設備・装置に関する不具合）
- ・ 流量指示積算計 FIQ1 が故障して、積算流量が過大に表示される（設備・装置に関する不具合）
- ・ 電源が喪失して、流量指示積算計 FIQ1 の積算流量が表示されない（外部要因）
- ・ 地震等によって、反応器と調整槽が同時に壊れる（外部要因）

²⁶ 第 3 章の添付資料 2 にオキシ塩化リン処理プロセスの全操作手順についてのリスクアセスメント等を実施した結果をまとめたリスクアセスメント等実施結果シートを示す。

²⁷ 処理槽内でのオキシ塩化リンと水との反応は、反応による発熱と処理槽の除熱のバランスが崩れることにより暴走反応を引き起こす可能性がある。そのような暴走反応に関するシナリオの同定には、暴走反応に関するシナリオモデルを活用している（暴走反応に関するシナリオモデル、シナリオモデルの活用事例については第 2 章を参照のこと）。

シナリオ同定の際には、文献等から入手した反応挙動等に関する情報から熱収支を計算し、熱平衡破綻の有無や発生した蒸気により処理槽が過圧する可能性がある発熱速度の推定を行っている。本事例における熱収支の推定方法を第 3 章の添付資料 3 に示す。また、発生した蒸気により処理槽が過圧する可能性がある発熱速度の推定方法を第 3 章の添付資料 4 に示す。

同定した全てのシナリオを踏まえた上で、表 3.1 に示す混合危険に関する着眼点リストを確認し、シナリオの追加の要否を検討する。その結果として、以下のシナリオを表 3.4 に追加している。

- ・ 着眼点 f-4-3, f-4-4 に関するシナリオ (No. 12~17)

処理槽への反応液等の滴下に着目し、f-4-3「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」や f-4-4「必要な操作手順の実行が遅れる」についてシナリオを検討すると、以下の 2 つの事象が生じると、滞留したオキシ塩化リンと水との反応が急激に進行する可能性がある。

- ✓ 水を投入する前に反応器内の反応液を処理槽に投入し、その後水を処理槽に投入する
- ✓ 初めに反応器内の反応液を処理槽に投入し、その後調整槽内の水酸化ナトリウム水溶液を処理槽に投入する

当事例での操作手順からは、操作手順 1) で水道水を仕込まなければ、次の攪拌機の起動時に攪拌機が空運転となり、軸曲がり等が生じて、これ以上の操作ができなくなる。また、オキシ塩化リンを含む反応液を添加するのは操作手順 4) であるので、その反応液を操作手順 1) で仕込むことを想定することは難しい。着眼点リストを確認することで、そのように想定することが難しいシナリオを混合危険の観点から想定できる。

通常のシナリオの検討では、上記のようなシナリオまで同定することは少ないが、ここでは、重篤度の大きいシナリオを排除しない観点は、プロセス安全上重要であり、当該シナリオを表 3.4 に追加している。

Point

他に、着眼点 d-2「移送及び充填機器に、不適切な材質を使用している（配管接続部（フランジ、ガスケット等）の材質を含む）」についてシナリオを検討すると、以下のシナリオが想定される。

- ・ 反応液が流通する配管接続部のガスケットに、水配管用のガスケットを使用すると、ガスケットが膨潤して溶液が漏えいする可能性がある。
- ・ 反応器からの漏えいと調整槽からの漏えいが同時に起こると、排水溝等でオキシ塩化リンと水が接触する可能性がある。
- ・ その結果、オキシ塩化リンと水との反応で塩化水素が生成する可能性がある。

ただし、このシナリオは変更管理の問題で生じるシナリオであり、安衛研手法のような、作業・操作や設備・装置の不具合等を想定して網羅的に災害シナリオを検討する方法で同定されるシナリオではない。

2) ②既存のリスク低減措置の確認&②リスクの見積りと評価（その1）、（その2）

既存のリスク低減措置の確認及びリスクの見積りと評価は、安衛研手法に従って行う。

3) シナリオに対するリスク低減措置の検討（表 3.4 中の③追加のリスク低減措置の検討&③リスク見積りと評価（その3）追加のリスク低減措置の有効性確認）

リスク低減措置は、多重防護の考え方にに基づき、以下の3種類のリスク低減措置を順番に検討する。

- a) 異常発生防止対策：特定された引き金事象を除去する（異常発生を防ぐ）又は正常状態に戻す
- c) 事故発生防止対策：同定されたシナリオにおけるプロセス災害発生（異常伝播）を防ぐ
- d) 被害の局限化対策：プロセス災害が発生した場合の被害をなるべく小さくする

以上のリスク低減措置を機能させるためには、プロセス内でどのような異常が発生しているかを検知するためのセンサー（温度、圧力、流量など）や異常発生を知らせるための警報システムなどが必要になる。そのため、b) 異常発生検知手段を合わせて検討する。

オキシ塩化リンと水との反応は発熱反応であり、オキシ塩化リンが蓄積することで発熱速度が設計上の処理槽の除熱速度が上回る、もしくは何らかの不具合により処理槽の除熱速度が発熱速度を下回ると反応が暴走する。表 3.4 の No.3～5, 8～10, 12～17 のシナリオは、そのように発生する暴走反応による災害シナリオであるため、暴走反応に関するシナリオモデル（第2章 図 2.2）に記載されているリスク低減措置の例の中から、既存のリスク低減措置では実施していない工学的対策を選定している。

その後、それぞれの着眼点に関連付けたリスク低減措置のリスト（表 3.2）を確認し、リスク低減措置の追加の要否を検討している。

Point

ALARP（リスクを合理的に実現可能な範囲でできるだけ低く抑える）の概念においては、適切な優れた標準（Good Practice）を適用することが原則である。

リスク低減措置のリストは、アメリカ化学工学会化学プロセス安全センター（CCPS/AIChE）のガイドライン等^[3,10, 3.11]を基にして作成されており、過去の Good Practice がまとめられたものである。

「追加のリスク低減措置の検討」の段階では、リスク低減措置を決定する前の検討を行う段階であり、上記の Good Practice を含めて多様なリスク低減措置を選定する。

表 3.4 の No. 3, 4, 12, 13, 15, 16 のシナリオは、表 3.1 に示す混合危険に関する着眼点の f-4-3「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」及び f-4-4「必要な操作手順の実行が遅れる」に関連するシナリオである。その着眼点と関連したリスク低減措置の例として、以下の3つの対策が挙げられている。

- ・ 操作を自動化する。
- ・ 重要な操作手順が適切な順序で実行されることを確認するためにシーケンスを設置する。
- ・ 重要な操作手順の確認を複数人で行う。

その中から、「操作手順を自動化する」を選択した場合において、操作手順の間違えを防止する異常発生防止対策で、かつ工学的対策である「シーケンス制御による自動運転制御システムの導入」を追加している²⁸。

また、表 3.4 の No. 8, 9 のシナリオは、着眼点 e-1「計装系に異物が混入し、誤作動を起こす」と関係するシナリオである。その着眼点と関連したリスク低減措置の例として、以下の 2 つの対策が挙げられている。

- ・ フィルタ等の異物除去機器を設置する。
- ・ 定期的な計器の保全を実施する。

その中から、計装系の誤作動を防止する異常発生防止対策で、かつ工学的対策である「フィルタ等の異物除去機器の設置」を追加している。

²⁸ シーケンス制御による自動運転を採用する際には、停電に対する対策を考慮する必要がある。停電時には、原則先の操作に進まない。しかし、停止する方が危険な状態になる場合は、安全な状態で停止できる手順までシーケンス（ストップシーケンス）を動かす必要がある。また、その操作が可能な無停電電源を備える必要がある。

表 3.4 プロセス災害防止のためのリスクアセスメント等実施結果シート（操作手順 1)についての結果)

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果			作業・操作・設備・装置とその目的						③リスク見取りと評価 (その3)追加のリスク 低減措置の有効性確 認			③追加のリス ク低減措 置の実装可 否		③リスク低減措置の機 能を維持するための現 場作業員への注意事項 等		③その他、生産開始 後の現場作業員に 特に伝えておくべき 事項		備考	
1. リスクアセスメント対象物、2. GHS分類、3. 可燃性・引火性、4. 爆発性・自己反応性、10. 反応、12. 凍害、13. 高圧・繰り返し昇圧・腐食			(操作手順1) V106 を開け、流量指示積算計 FIQ1 で投入量を確認しながら、反応する酸素塩化リンの濃度を低く保つため、処理槽に水道水を所定量仕込む、所定量を投入したら V106 を閉じる。						②リスク見取りと評価 (その1)既存のリスク 低減措置が無いと仮 定した場合		②リスク見取りと評価 (その2)既存のリスク 低減措置の有効性確 認		③追加のリスク低減措置の検討						
①引き金事象の特定とシナリオ同定			②既存のリス ク低減措 置の確認		重 篤 度		頻 度		レ ベ ル		重 篤 度		頻 度		レ ベ ル				
引き金事象 (初期事象)			プロセス異常 (中間事象)		プロセス災害 (結果事象)														
No.																			
1	V106 を開めるのが遅すぎる。(作業・操作に関する不具合)	仕込む水の量が目標の量より多くなる。 もともと過剰の水が充填される設定であり、混合危険上の問題はない。 処理液が多くなり、後の工程に負荷をかける。			後の工程で処理する液量が多くなるが、プロセス災害にはつながらない。														
2	V106 を開めるのが早すぎる。(作業・操作に関する不具合)	仕込む水の量が目標の量より少なくなる。 液位が攪拌翼まで至らない場合、操作手順 2) で攪拌機が空回しになり、処理槽内で攪拌機が破壊する。			操作手順を進めることができず生産に支障が生じるが、プロセス災害には至らない。														
3		仕込む水の量が目標の量より少なくなる。 液位が攪拌翼に達している場合、処理槽内溶液の熱容量が小さくなるため、想定より温度が上昇し、溶液の沸点に到達する可能性がある。 溶液の蒸発潜熱により溶液の温度は沸点以上には上がらないが、処理槽内溶液全体の発熱速度が約 220 kJ/s を超えると、発生する溶液の蒸気を逃がされなくなり、処理槽内の圧力が上昇する。 ²⁹⁾	・積算流量計で投入量を確認する。(C-a) ・処理槽内温度を確認しながら反応液を滴下する。(C-c)	×	△	△	×	△	△	△	×	△	△	×	○	Ⅱ		本作業においては反応暴走の可能性があるので、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業員への教育を行う。 点検を行う。また、定期的にインターロック等の動作確認を行う。 (5)については、定期的な保守及び動作試験を行う。	停電時のストップブジーンスを検討すること。

²⁹⁾ 本事例での推定結果であることに注意する。処理槽内での熱収支の推定方法は第 3 章の添付資料 3 に、発生する蒸気により過圧する可能性がある発熱速度の推定方法は第 3 章の添付資料 4 に示すとおりである。各種条件が変わること、この結果は変化する。プロセスによっては、発熱速度が冷却速度を超えないことや、発生する蒸気を完全に逃すことができることもある。本表及び第 3 章の添付資料 2 における同様の記載についても同じ注意が適用される。

4			処理槽が破損し、溶液中のアセトニトリルに着火して火災が起こる可能性がありますがある。	・積算流量計で投入量を確認する。(G-a) ・処理槽内温度を確認しながら反応液を滴下する。(G-c)	×	△	Ⅲ	×	△	Ⅲ			×	○	Ⅱ	定期修理時に更新工事を行うことで可能である。	(1)については、制御システムの定期的な保守を行う。 (2)～(4)については、センサーや駆動部の動作点検を行う。また、定期的にインターロック等の動作確認を行う。 (5)については、定期的な保守及び動作試験を行う。	本作業においては反応暴走の可能性があると、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	停電時のストップ機能を確認すること。
5			処理槽が破損し、毒性の高いオキシ塩化リン等を含む内容液が放出される可能性がある。															人体に対する健康被害については、別途検討すること。	
6		流量指示積算計 FIQ1 が故障して、積算流量が過少に表示される。(設備・装置に関する不具合)	水が処理槽からあふれて漏れいする。															水が漏れいすることによる影響を確認すること。	
7		流量指示積算計 FIQ1 が故障して、積算流量が過大に表示される。(設備・装置に関する不具合)	操作を進めることができずに生産に支障が生じることが、プロセス災害には至らない。																
8		仕込む水の量が目標の量より少なくなる。 液位が攪拌翼に達している場合、処理槽内溶液の熱容量が小さくなるため、想定より温度が上昇し、溶液の沸点に到達する可能性がある。 溶液の蒸発潜熱により溶液の温度は沸点以上には上がらないが、処理槽内溶液全体の発熱速度が約 220 kJ/s を超えると、発生する溶液の蒸気を逃しきれなくなり、処理槽内の圧力が上昇する。	処理槽が破損し、爆風や飛散物が発生する可能性がある。	処理槽内温度を確認しながら反応液を滴下する。(G-c)	×	△	Ⅲ	×	△	Ⅲ			×	○	Ⅱ	定期修理時に更新工事を行うことで可能である。	(1)については、定期的な保守を行う。 (2)～(4)については、センサーや駆動部の動作点検を行う。また、定期的にインターロックの動作確認を行う。 (5)については、定期的な保守及び動作試験を行う。	本作業においては反応暴走の可能性があると、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	

9	電源が喪失して、積算流量が表示されない（設備・装置に關する不具合）	処理槽が破損し、溶液中のアセトトリルに着火して火災が起こる可能性がある。	処理槽内温度を確認しながら反応液を滴下する。（G-c）	×	△	III	×	△	III	(1) 流量指示積算計の流路へのフィルタ等の異物除去機器の設置 (B-a) (2) 処理槽への液位計及び警報システムの設置、液位低の際に攪拌機を起動しようとした際の警報発報 (B-b)、液位低の際の滴下ラインへの遮断弁の設置 (B-c) (3) 処理槽内溶液温度高の際の警報システムの設置 (B-b)、滴下ラインへの遮断弁の設置 (B-c)及び遮断弁を閉じて反応液の供給を止めるインターロックの設置 (B-c) (4) 予備冷却ラインの設置 (B-c)及びさらに処理槽内溶液温度が上昇した際の予備冷却ラインの開放 (B-c) (5) 防消火設備の設置 (B-d)	×	○	II	定期修理時に更新工事をを行うことで可能である。	(1)については、定期的な保守を行う。 (2)～(4)については、センサーや駆動部の動作点検を行う。また、定期的にインターロックの動作確認を行う。 (5)については、定期的な保守及び作動試験を行う。	本作業においては反応暴走の可能性があることと、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	人体に對する健康障害については、別途検討すること。
10	処理槽が破損し、毒性の高いオキシ塩化リン等を含む内容液が放出される可能性がある。	処理槽が破損し、毒性の高いオキシ塩化リン等を含む内容液が放出される可能性がある。															
11	電源が喪失して、積算流量が表示されない（設備・装置に關する不具合）	操作手順を進めることができずに生産に支障が生じるが、プロセス災害には至らない。	抽出器が動作しなくなると、水との反応が急激に進行する可能性があるため、水の投入を進めることができない。														水が漏れやすいことによる影響を確認すること。
12	初めに反応器内の反応液を処理槽に投入し、その後水を処理槽に投入する。（作業・操作に關する不具合）	処理槽が破損し、爆風や飛散物が発生する可能性がある。	・水から投入する操作手順 (O-a) ・処理槽内温度を確認しながら反応液を滴下する。（G-c）	×	○	II	×	○	II	(1) シーケンス制御による自動運転制御システムの導入 (B-a) (2) 処理槽への液位計の設置 (B-a)、処理槽に液位が出ていないことを確認してから水の投入 (G-a) (3) 処理槽内溶液温度高の際の警報システムの設置 (B-b)、水道水投入ラインへの遮断弁の設置 (B-c)及び処理槽内溶液温度高の際に遮断弁を閉じて水道水の供給を止めるインターロックの設置 (B-c) (4) 予備冷却ラインの設置 (B-c)及びさらに処理槽内溶液温度が上昇した際の予備冷却ラインの開放 (B-c) (5) 緊急脱圧設備の設置 (B-d)	×	○	II	定期修理時に更新工事をを行うことで可能である。	(1)については、制御装置の定期的な保守を行う。 (2)については、センサーの定期的な保守を行う。 (3)、(4)については、センサーや駆動部の動作点検を行う。また、定期的に警報システム、インターロックの動作確認を行う。 (5)については、定期的な保守及び作動試験を行う。	本作業においては反応暴走の可能性があることと、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	停電時のストップフシークを点検すること。
13	処理槽が破損し、溶液中のアセトトリルに着火して火災が起こる可能性がある。	処理槽が破損し、溶液中のアセトトリルに着火して火災が起こる可能性がある。	・水から投入する操作手順 (O-a) ・処理槽内温度を確認しながら反応液を滴下する。（G-c）	×	○	II	×	○	II	(1) シーケンス制御による自動運転制御システムの導入 (B-a) (2) 処理槽への液位計の設置 (B-a)、処理槽に液位が出ていないことを確認してから水の投入 (G-a) (3) 処理槽内溶液温度高の際の警報システムの設置 (B-b)、水道水投入ラインへの遮断弁の設置 (B-c)及び遮断弁を閉じて水道水の供給を止めるインターロックの設置 (B-c) (4) 予備冷却ラインの設置 (B-c)及びさらに処理槽内溶液温度が上昇した際の予備冷却ラインの開放 (B-c) (5) 防消火設備の設置 (B-d)	×	○	II	定期修理時に更新工事をを行うことで可能である。	(1)については、制御装置の定期的な保守を行う。 (2)については、センサーの定期的な保守を行う。 (3)、(4)については、センサーや駆動部の動作点検を行う。また、定期的に警報システム、インターロックの動作確認を行う。 (5)については、定期的な保守及び作動試験を行う。	本作業においては反応暴走の可能性があることと、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	停電時のストップフシークを点検すること。

3.4 追加のリスク低減措置のまとめ

第3章の添付資料2に示すとおり、全操作手順において、上記に示したリスクアセスメントの実施及び追加のリスク低減措置を行い、立案された追加のリスク低減措置のまとめを表3.5に示す。なお、表3.4で示した追加のリスク低減措置を太字で示す。

表 3.5 処理槽、反応器及び調整槽に付属する装置、機器に対する追加のリスク低減措置

(工学的対策)
・ 滴下ラインへの適切な径のオリフィスの設置 (B-a)
・ シーケンス制御による自動運転制御システムの導入 (B-a)
・ 積算流量計の流路へのフィルタ等の異物除去機器の設置 (B-a)
・ 処理槽への液位計及び警報システムの設置、液位低の際に攪拌機を起動しようとした際の警報発報 (B-b)、液位低の際の滴下ラインへの遮断弁の設置 (B-c)
・ 処理槽内溶液温度高の際の警報システムの設置 (B-b)、滴下ラインへの遮断弁の設置 (B-c)及び温度高の際に遮断弁を閉じて反応液の供給を止めるインターロックの設置 (B-c)
・ 処理槽内複数箇所の温度計の設置・警報システムの設置、複数地点のいずれかの処理槽内溶液温度高の際の警報発報 (B-b)、滴下ラインへの遮断弁の設置 (B-c)及び遮断弁を閉じて反応液の供給を止めるインターロックの設置 (B-c)
・ 水道水投入ラインへの遮断弁の設置 (B-c)及び処理槽内溶液温度高の際に遮断弁を閉じて水道水の供給を止めるインターロックの設置 (B-c)
・ 予備冷却ラインの設置 (B-c) 及びさらに処理槽内溶液温度が上昇した際の予備冷却ラインの開放 (B-c)
・ 緊急脱圧設備の設置 (B-d)
・ 防消火設備の設置 (B-d)
(管理的対策)
・ 攪拌機モーターの電流値異常時の警報システムの設置 (B-b) 及び警報発報時には次の操作に進まない操作手順の策定 (C-a)
・ 温水系と冷水系の弁の誤操作防止対策 (温水系と冷水系の表示、配管の配色を変える) (C-a)

※ リスク低減措置の種類：A) 本質的安全対策、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

また、立案したリスク低減措置を反映した例題プロセスの概要を図3.5に示す。赤色で示した箇所が追加のリスク低減措置となる。

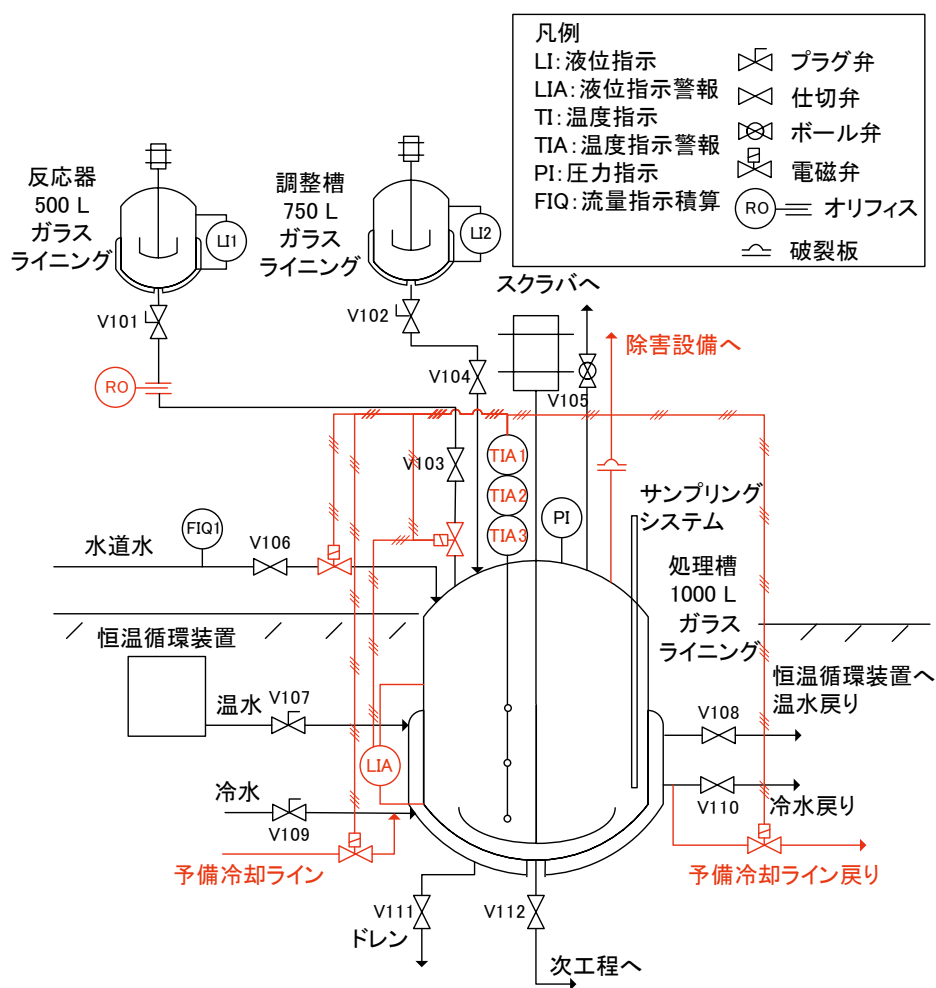


図 3.5 リスクアセスメントで立案された追加のリスク低減措置を反映したオキシ塩化リン処理プロセスの概要

以上に挙げられた追加のリスク低減措置は、災害に至るシナリオについて、本検討の際に取り上げた対策である。リスクレベルの高いシナリオから順番に、これらの対策について技術面、コスト面などを総合的に検討し、最終的に実施するリスク低減措置を決定する。

Point

「追加のリスク低減措置の検討」の段階では、リスク低減措置を決定する前の検討を行う段階であり、着眼点リストに示された Good Practice を含めて多様なリスク低減措置を選定する。

第3章の参考文献

- [3.1] CCPS/AIChE, Guidelines for Process Safety in Batch Reaction Systems, AIChE, New York (1999).
- [3.2] R.W. Johnson, S.W. Rudy, and S.D. Unwin, Essential Practices for Managing Chemical Reactivity Hazards, CCPS/AIChE, New York (2003).
- [3.3] 佐藤嘉彦, 島田行恭, 板垣晴彦, 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－, 労働安全衛生総合研究所技術資料, JNIOHS-TD-No.8 (2022).
- [3.4] W.B. Rouse and S.H. Rouse, Analysis and Classification of Human Error, IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, SMC-13(4), 539-548 (1983).
- [3.5] T. Yamagami, R. Kobayashi, N. Moriyama, H. Horiuchi, E. Toyofuku, Y. Kadoh, E. Kawanishi, S. Izumoto, H. Hiramatsu, T. Nanjo, M. Sugino, M. Utsugi, and Y. Moritani, Scalable Process Design for a PDE10A Inhibitor Consisting of Pyrazolopyridine and Quinoxaline as Key Units, Organic Process Research and Development, 23, 578-587 (2019).
- [3.6] 厚生労働省, 職場のあんぜんサイト, GHS 対応モデルラベル・モデル SDS 情報, https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/GHS_MSD_FND.aspx.
- [3.7] Center for Chemical Process Safety (CCPS) of the American Institute of Chemical Engineers (AIChE), Chemical Reactivity Worksheet Ver. 4, <https://www.aiche.org/ccps/resources/chemical-reactivity-worksheet>.
- [3.8] 田村昌三監訳, ブレスリック危険物ハンドブック 第5版, 丸善 (1998).
- [3.9] 山上高史, コンセプト実現に向けた製法開発の取り組み, 日本プロセス化学会 2021 サマーシンポジウム, オンライン (2021).
- [3.10] Center for Chemical Process Safety (CCPS) of the American Institute of Chemical Engineers (AIChE), Guidelines for Process Safety in Batch Reaction Systems (1999).
- [3.11] R.W. Johnson, S.W. Rudy, and S.D. Unwin, Essential Practices for Managing Chemical Reactivity Hazards, Center for Chemical Process Safety (CCPS) of the American Institute of Chemical Engineers (AIChE) (2003).

第3章の添付資料1 混合危険の調査方法の概要

化学物質の混合危険を調査する方法は、各種文献に詳しい^[A3.1.1-A3.1.4]が、以下にその概要を示す。

1. 混合危険の調査の手順

化学物質の爆発危険性を調査する際には、一般的に以下の手順で調査を行う。

- ・ 容易に幅広く情報を入手するため、文献による調査を行い、対象物質や類似物質の爆発危険性についての情報を得る
- ・ 最大限放出し得るエネルギーを推測するため、熱化学計算や化学平衡計算によって最大限放出し得るエネルギーを推測する
- ・ 上記の調査で危険性が確認され、より詳細な情報を得る場合、あるいは上記の調査で危険性についての情報が得られない場合には、少量の試料を用いた実験により危険性を調査する

化学物質の混合危険の調査においても同様の段階的な調査を行う。

2. 文献による調査

調査対象となる物質の SDS がある場合には、SDS の項目 10「安定性及び反応性」、「混触危険物質」³⁰の記載があり、参考になる。なお、SDS によって記載内容にばらつきがあることに留意し、複数の SDS を参照すべきである。

また、複数の物質が混合することで火災・爆発が起こりえるかの情報については、これまでに様々な成書、ツール等でまとめられている。例としては以下の成書やツールがある。

- ・ 田村昌三 監訳，プレスリック危険物ハンドブック 第5版，丸善 (1998)³¹
- ・ 東京消防庁 編，化学薬品の混触危険ハンドブック—第2版—，日刊工業新聞社 (1997)³²
- ・ CCPS/AIChE，Chemical Reactivity Worksheet，<https://www.aiche.org/ccps/resources/chemical-reactivity-worksheet> (2025年12月11日最終閲覧)

以上の「化学薬品の混触危険ハンドブック」については、掲載されている物質の組み合わせごとの最大反応熱とその時の混合割合、生じる現象についてのデータを、Excel データシートにまとめ、労働安全衛生総合研究所 Web サイト^[A3.1.5]にて公開している。また、「Chemical Reactivity Worksheet」については、使用方法の説明資料を作成し、同サイトで公開している。

³⁰ JIS Z 7253 で「当該化学品と混合又は接触させた場合に危険有害性を生じさせる物質」と定義されている用語である。これは、当資料での「混合危険」の定義 (p. 5, 脚注 1) とほぼ同様である。

³¹ 現在絶版している。原書は、現在第 8 版が市販されている (P. Urben, Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards 8th Edition, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2017))。

³² 現在絶版している。

3. 計算による放出エネルギーの推測

物質を混合した際の放出エネルギー等を計算で推測するツールの著名なもので、現在比較的容易に使用可能なものの概要を以下に示す。

- CHETAH (The ASTM Computer Program for Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation)

[A3.1.6]

反応物、生成物を含む化学反応式を設定すれば、生成系と反応系の生成熱の差から反応熱を推定することができる。ASTM (American Society for Testing and Materials) が開発した熱化学計算プログラム CHETAH は、Benson の二次加成性則を基にした化学物質の生成熱推定を有し、化学反応式を入力することで反応熱を推定することができる。労働安全衛生総合研究所では、同様の方法で、Excel による反応熱推計支援ツールを作成し、Web サイト^[A3.1.5]で公開している。

- CEA (Chemical Equilibrium with Application) ^[A3.1.7-A3.1.9]

物質が存在する系のギブズ自由エネルギーを最小化するように系内の化学平衡を計算する手法が開発されており、その手法に基づいたソフトウェアが開発されている。NASA (National Aeronautics and Space Administration) が開発した CEA (現在はブラウザ上で起動する CEARUN) がよく知られており、最新の CHETAH Ver. 11 でも同手法による化学平衡計算が可能である。上記の化学平衡計算によって計算された、化学物質あるいは混合物の断熱火炎温度は、化学物質あるいは混合物の爆発性と相関があると報告されており^[A3.1.10, A3.1.11]、調査対象となる混合物の爆発性を予測するのに参考とすることができる。

4. 実験による危険性の調査

混合危険の評価を行うための試験法がいくつか開発されているが、近年では物質を混合した際の反応熱量や発生圧力等を定量的に計測する熱量計による評価が多く行われている。その中から、著名なものの概略を示す。

- 反応熱量計

物質を混合させた際の熱流束を測定する熱量計として、米国 Omnical Inc. により開発された小型反応熱量計 SuperCRC がよく利用されている。図 A3.1.1 に SuperCRC の概略を示す。図 A3.1.1 に示すように、試料と参照物質を同一条件で加熱する示差型の熱量計となっている。

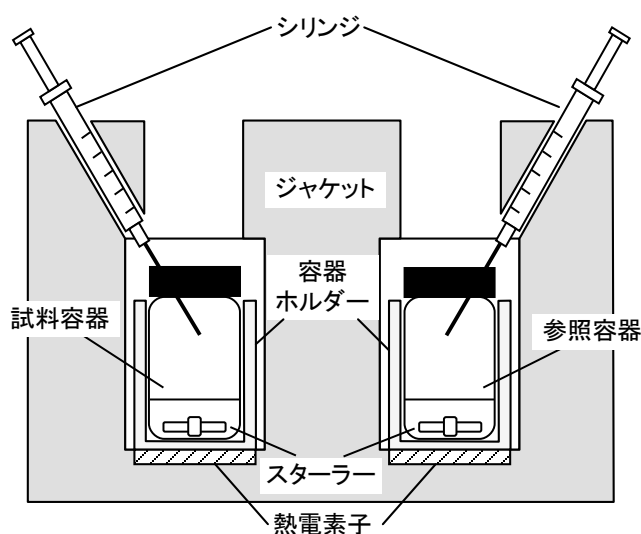


図 A3.1.1 小型反応熱量計 SuperCRC の概略図

後からシリンジにより試料を添加できるようになっているとともに、内蔵されているマグネットスターラーで試料溶液を攪拌することが可能であり、バイアルスケール(10 mL 程度まで)で物質混合時の熱挙動が測定できる熱量計である。

SuperCRC は、DSC 等と同様に伝熱型の熱量計でもあるが、伝熱型の熱量計においては、伝熱遅れによって発熱速度が低く計測される現象が発生する。労働安全衛生研究所では、小型反応熱量計における伝熱遅れ(時定数)の補正方法を開発し、補正計算が可能な Excel シートを労働安全衛生総合研究所 Web サイトで公開している[A3.1.12]。

なお、スケールアップにおける最適化条件の設定等に用いられる大型の反応熱量計でも、物質を添加した時の熱流束を測定することができる。大型の反応熱量計は、以下のものが知られている。

- RC1 (Mettler-Toledo)
 - Simular (H.E.L Group)
 - ePAT, FlexyCUBE (SYSTAG)
 - React Master (東京理化器械)
- カルベ式熱量計
- カルベ式熱量計とは、試料容器(及び参照容器)の周りに3次的にサーモパイルと呼ばれる多数の熱電対からなるセンサを用いて測定する熱量計である。多数の熱電対で広い範囲を測定することによって、高い感度で吸・発熱を測定することができる。カルベ式熱量計にはいくつか種類があるが、フランス SETARAM Instrumentation が提供している C80 はよく利用されて

いる。図 A3.1.2 に示すとおり，C80 も試料と参照物質を同一条件で加熱する示差型の熱量計となっている。

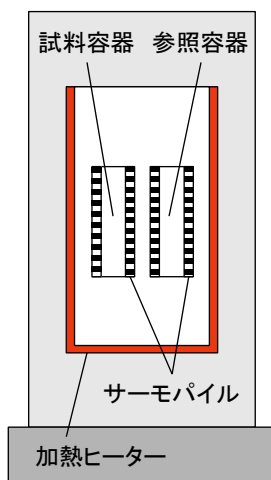


図 A3.1.2 カルベ式熱量計 C80 の概略図

C80 は，以下のような様々な種類の試料容器を有しており，これらの容器を使用することによって，物質を混合させた際の熱流束を測定することが可能である。図 A3.1.3 に膜隔離型の混合容器の外観を示す。

- ・ 膜で隔てた 2 つの試料を，熱平衡後に膜を破ることによって混合できる容器
- ・ 内部にアンプルを収納できるようになっており，アンプルを押しつぶすことによってアンプル内外の試料を混合できる容器
- ・ 容器内に可動式の蓋があり，装置自体が上下反転することで，蓋で隔てられた 2 つの試料を混合できる容器

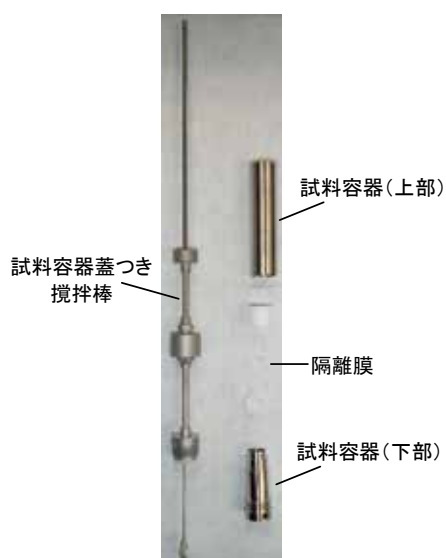


図 A3.1.3 膜隔離型混合容器の外観

第3章の添付資料1の参考文献

- [A3.1.1] R. W. Johnson, S. W. Rudy, and S. D. Unwin, Essential Practices for Managing Chemical Reactivity Hazards, CCPS/AIChE, New York (2003).
- [A3.1.2] 日本化学会 編, 第5版実験化学講座 30 化学物質の安全管理, 丸善 (2006).
- [A3.1.3] 安全工学会 監修, 実践・安全工学 シリーズ1「物質安全の基礎」, 化学工業日報社 (2012).
- [A3.1.4] 松永猛裕 編, 化学物質の爆発・危険性ハンドブック 評価と対策, 丸善出版 (2020).
- [A3.1.5] 労働安全衛生総合研究所 Web サイト, 化学物質の危険性に対するリスクアセスメント, https://www.jniosh.johas.go.jp/publication/houkoku/houkoku_2021_03.html (2025年12月11日最終閲覧)
- [A3.1.6] ASTM International, The ASTM Computer Program for Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation – Chetah® Version 11.0 (2020).
- [A3.1.7] S. Gordon and B. J. McBride, Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, I. Analysis, NASA Reference Publication 1311 (1994).
- [A3.1.8] B. J. McBride and S. Gordon, Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, II. Users Manual and Program Description, NASA Reference Publication 1311 (1996).
- [A3.1.9] CEARUN, <https://cearun.grc.nasa.gov/> (2025年12月11日最終閲覧).
- [A3.1.10] G. A. Melhem and E. S. Shanley, On the Estimation of Hazard Potential for Chemical Substances, Process Safety Progress, Vol. 15, pp. 168-172 (1996).
- [A3.1.11] G. A. Melhem, Reactivity Screening Made Easy, Process Safety Progress, Vol. 23, pp. 99-107 (2004).
- [A3.1.12] 労働安全衛生総合研究所 Web サイト, 時定数補正ツール(Excel)の公開について, https://www.jniosh.johas.go.jp/publication/houkoku/houkoku_2023_02.html (2025年12月11日最終閲覧)

第3章の添付資料 2 オキシ塩化リン処理プロセスの全操作手順についてのリスクアセスメント等実施結果シート

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果										作業・操作・設備・装置とその目的									
1 リスクアセスメント対象物、2 GHS分類、3 可燃性・引火性、4 爆発性・自己反応性、10 反応、12 混合、13 高圧・爆圧/返し昇圧・降圧										(操作手順) 1) V106 を開け、流量指示精算計 FIQ1 で投入量を確認しながら、反応するオキシ塩化リンの濃度を低く保つため、処理槽に水道水を所定量仕込む。所定量を投入したら V106 を閉じる。				(目的) オキシ塩化リンを消失させるための水を処理槽に投入する。					
No.	①引き金事象の特定とシナリオ特定			②既存のリスク低減措置の確認	②リスク見積りと評価 (その1) 既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合			②リスク見積りと評価 (その2) 既存のリスク低減措置の有効性確認			③追加のリスク低減措置の検討			③リスク見積りと評価 (その3) 追加のリスク低減措置の有効性確認	③追加のリスク低減措置の実装可否	③リスク低減措置の機能を持続するための現場作業者への注意事項	③その他、生産開始後の現場作業者に特に伝えておくべき事項	備考	
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)		重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル			
1	V106 を開めるのが遅すぎる。(作業・操作に関する不具合)	仕込む水の量が目標の量より多くなる。 もともと大過剰の水が充填される設定であり、混合危険上の問題は無い。 処理液が多くなり、後の工程に負荷をかける。	後の工程で処理する液量が多くなるが、プロセス災害にはつながらない。																
2	V106 を閉めるのが早すぎる。(作業・操作に関する不具合)	仕込む水の量が目標の量より少なくなる。 液位が撹拌翼まで至らない場合、操作手順 2) で撹拌機が空回しになり、処理槽内で撹拌機が破損する。	操作を進めることができずに生産に支障が生じるが、プロセス災害には至らない。																
3		仕込む水の量が目標の量より少なくなる。 液位が撹拌翼に達している場合、処理槽内溶液の熱容量が小さくなるため、想定より温度が上昇し、溶液の沸点に到達する可能性がある。 溶液の蒸発潜熱により溶液の温度は沸点以上には上がらないが、処理槽内溶液全体の発熱速度が約 220 kJ/s を超えると、発生する溶液の蒸気を逃しきれなくなり、処理槽内の圧力が上昇する。	・積算流量計で投入量を確認する。 (C-a) ・処理槽内温度を確認しながら反応液を滴下する。(C-c) 処理槽が破損し、爆風や飛散物が発生する可能性がある。	×	△	III	×	△	III	×							(1) については、制御システムの定期的な保守を行う。 (2)～(4) については、センサーや駆動部の動作点検を行う。また、定期的にインターロック等の動作確認を行う。 (5) については、定期的な保守及び動作試験を行う。	本作業においては反応が暴走の可能性があることと、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	停電時のストップシークエンスを点検すること。
4			処理槽が破損し、溶液中のアセトニトリルに着火して火災が起る可能性がある。	×	△	III	×	△	III	×							(1) については、制御システムの定期的な保守を行う。 (2)～(4) については、センサーや駆動部の動作点検を行う。また、定期的にインターロック等の動作確認を行う。 (5) については、定期的な保守及び動作試験を行う。	本作業においては反応が暴走の可能性があることと、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	停電時のストップシークエンスを点検すること。

11	電源が喪失して、積算流量が表示されない。(設備・装置に関する不具合)	検出器が動作しなくなると、水の投入量を確認しながら投入することができない。 水の投入を進めることができない。	操作を進めることができずに生産に支障が生じるが、プロセス災害には至らない。																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									</
----	------------------------------------	---	---------------------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----

[illegible][illegible]

4	V108 を開け 忘れる。(作 業・操作に 関する不具 合)・弁 V108 が閉かな い。(設備・ 装置に関す る不具合)	温水が処理槽のジャケットを 流通できず、処理槽が十分に 加熱されないため、操作手順 4)で反応液を投入した際に、 オキソ塩化リンが蓄積する。 その後処理槽内のオキソ塩 化リンの濃度が最大になった 時に加熱を再開した際に、加 熱温度が約 50 °Cを超える と、処理槽内溶液の温度が上 昇し、溶液の沸点に到達する 可能性がある。 溶液の蒸発潜熱により溶液 の温度は沸点以上に上は上が らないが、処理槽内溶液全体 の発熱速度が約 220 kJ/s を 超えると、発生する溶液の蒸 気を逃しきれなくなり、処理槽 内の圧力が上昇する。	処理槽が破損 し、爆風や飛散 物が発生する 可能性がある。	温水を供 給し、処理 槽内温度 が 35 °C になるま で待つ。 (C-a)	×	△	III	×	△	III	(1) シーケンス制御による自動運転制御シ ステムの導入(B-a) (2) 処理槽内溶液温度高の際の警報シス テムの設置 (B-b)、滴下ラインへの遮断弁 の設置 (B-c)及び遮断弁を閉じて反応液の 供給を止めるインターロックの設置 (B-e) (3) 予備冷却ラインの設置 (B-c)及びさら に処理槽内溶液温度が上昇した際の予備 冷却ラインの開放 (B-c) (4) 緊急脱圧設備の設置 (B-d)	×	○	II	定期修理時 に更新工事 を行うこと で可能である。	(1)については、制御装置 の定期的な保守を行う。 (2)については、警報システ ムについては定期的な保 守を行う。操作手順につ いては定期的な教育を行 う。 (3)については、センサーや 駆動部の動作点検を行う。 また、定期的にインターロ ックの動作確認を行う。 (4)については、定期的な 保守及び作動試験を行う。	本作業においては反 応暴走の可能性があ ること、実装されて いるリスク低減措置 及びその実装理由を マニュアル等に明示 し、定期的に作業者 への教育を行う。 点検記録などのルー ル及び管理規則や記 録を確認する。	停電時の ストップシ ーケンスを 検討するこ と。
5			処理槽が破損 し、溶液中のア セトニトリルに 着火して火災 が起こる可能 性がある。	温水を供 給し、処理 槽内温度 が 35 °C になるま で待つ。 (C-a)	×	△	III	×	△	III	(1) シーケンス制御による自動運転制御シ ステムの導入(B-a) (2) 処理槽内溶液温度高の際の警報シス テムの設置 (B-b)、滴下ラインへの遮断弁 の設置 (B-c)及び遮断弁を閉じて反応液の 供給を止めるインターロックの設置 (B-e) (3) 予備冷却ラインの設置 (B-c)及びさら に処理槽内溶液温度が上昇した際の予備 冷却ラインの開放 (B-c) (4) 防消火設備の設置 (B-d)	×	○	II	定期修理時 に更新工事 を行うこと で可能である。	(1)については、制御装置 の定期的な保守を行う。 (2)については、警報システ ムについては定期的な保 守を行う。操作手順につ いては定期的な教育を行 う。 (3)については、センサーや 駆動部の動作点検を行う。 また、定期的にインターロ ックの動作確認を行う。 (4)については、定期的な 保守及び作動試験を行う。	本作業においては反 応暴走の可能性があ ること、実装されて いるリスク低減措置 及びその実装理由を マニュアル等に明示 し、定期的に作業者 への教育を行う。点 検記録などのルール 及び管理規則や記録 を確認する。	停電時の ストップシ ーケンスを 検討するこ と。
6			処理槽が破損 し、毒性の高い オキソ塩化リン 等を含む内容 液が放出され る可能性がある。													人体に対 する健康障 害について は、別途検 討するこ と。		
7	V109 を間違 って開ける。 (作業・操作 に関する不 具合)	冷水がジャケットに混入し、処 理槽が十分に加熱されない ため、操作手順 4)で反応液を 投入した際に、オキソ塩化リ ンが蓄積する。 その後処理槽内のオキソ塩 化リンの濃度が最大になった 時に加熱を再開した際に、加 熱温度が約 50 °Cを超える と、処理槽内溶液の温度が上 昇し、溶液の沸点に到達する 可能性がある。 溶液の蒸発潜熱により溶液 の温度は沸点以上に上は上が らないが、処理槽内溶液全体 の発熱速度が約 220 kJ/s を 超えると、発生する溶液の蒸 気を逃しきれなくなり、処理槽 内の圧力が上昇する。	処理槽が破損 し、爆風や飛散 物が発生する 可能性がある。	温水を供 給し、処理 槽内温度 が 35 °C になるま で待つ。 (C-a)	×	△	III	×	△	III	(1) シーケンス制御による自動運転制御シ ステムの導入(B-a) (2) 温水系と冷水系の弁の誤操作防止対 策(温水系と冷水系の表示、配管の配色を 変える)(C-a) (3) 処理槽内溶液温度高の際の警報シス テムの設置 (B-b)、滴下ラインへの遮断弁 の設置 (B-c)及び遮断弁を閉じて反応液の 供給を止めるインターロックの設置 (B-e) (4) 予備冷却ラインの設置 (B-c)及びさら に処理槽内溶液温度が上昇した際の予備 冷却ラインの開放 (B-c) (5) 緊急脱圧設備の設置 (B-d)	×	○	II	定期修理時 に更新工事 を行うこと で可能である。	(1)については、制御装置 の定期的な保守を行う。 (2)については、定期的な 誤操作防止対策につ いては定期的な教育 の実施をする。 (3)については、警報システ ムについては定期的な保 守を行う。操作手順につ いては定期的な教育を行 う。 (4)については、センサーや 駆動部の動作点検を行う。 また、定期的にインターロ ックの動作確認を行う。 (5)については、定期的な 保守及び作動試験を行う。	本作業においては反 応暴走の可能性があ ること、実装されて いるリスク低減措置 及びその実装理由を マニュアル等に明示 し、定期的に作業者 への教育を行う。 点検記録などのルー ル及び管理規則や記 録を確認する。	停電時の ストップシ ーケンスを 検討するこ と。

8		温水が処理槽のジャケットに供給されず、処理槽が加熱されないため、操作手順4)で反応液を投入した際に、オキシ塩化リンが蓄積する。 その後処理槽内のオキシ塩化リンの濃度が最大になった時に恒温循環装置が復旧し、加熱を再開した際に、加熱温度が約50℃を超えると、処理槽内溶液の温度が上昇し、溶液の沸点に到達する可能性がある。 溶液の蒸発潜熱により溶液の温度は沸点以上には上がらないが、処理槽内溶液全体の発熱速度が約220kJ/sを超えると、発生する溶液の蒸気を逃しきれなくなり、処理槽内の圧力が上昇する。	処理槽が破損し、溶液中のアセトニトリルに着火して火災が起こる可能性がある。	温水を供給し、処理槽内温度が35℃になるまで待つ。 (G-a)	×	△	Ⅲ	×	△	Ⅲ	(1) シーケンス制御による自動運転制御システムの導入(B-a) (2) 過水系と冷水系の弁の誤操作防止対策(過水系と冷水系の表示、配管の配色を変える)(C-a) (3) 処理槽内溶液温度高の際の警報システムの設置(B-b)、滴下ラインへの遮断弁の設置(B-c)及び遮断弁を閉じて反応液の供給を止めるインターロックの設置(B-e) (4) 予備冷却ラインの設置(B-o)及びさらに処理槽内溶液温度が上昇した際の予備冷却ラインの開放(B-e) (5) 防消火設備の設置(B-d)	×	○	Ⅱ	定期修理時に更新工事にを行うことで可能である。	本作業においては、制御装置の定期的な保守を行う。 (2)については、定期的に誤操作防止対策についての教育を実施する。 (3)については、警報システムについては定期的な保守を行う。操作手順については定期的な教育を行う。 (4)については、センサーや駆動部の動作点検を行う。また、定期的にインターロックの動作確認を行う。 (5)については、定期的な保守及び作動試験を行う。	本作業においては反応暴走の可能性があり、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	停電時のストップシーケンスを検討すること。
9			処理槽が破損し、毒性の高いオキシ塩化リン等を含む内容液が放出される可能性がある。													人体に対する健康障害については、別途検討すること。		
10	恒温循環装置が故障し、動作しない、(設備・装置に関する不具合)	温水が処理槽のジャケットに供給されず、処理槽が加熱されないため、操作手順4)で反応液を投入した際に、オキシ塩化リンが蓄積する。 その後処理槽内のオキシ塩化リンの濃度が最大になった時に恒温循環装置が復旧し、加熱を再開した際に、加熱温度が約50℃を超えると、処理槽内溶液の温度が上昇し、溶液の沸点に到達する可能性がある。 溶液の蒸発潜熱により溶液の温度は沸点以上には上がらないが、処理槽内溶液全体の発熱速度が約220kJ/sを超えると、発生する溶液の蒸気を逃しきれなくなり、処理槽内の圧力が上昇する。	処理槽が破損し、爆風や飛散物が発生する可能性がある。	温水を供給し、処理槽内温度が35℃になるまで待つ。 (G-a)	×	△	Ⅲ	×	△	Ⅲ	(1) 処理槽内溶液温度高の際の警報システムの設置(B-b)、滴下ラインへの遮断弁の設置(B-c)及び遮断弁を閉じて反応液の供給を止めるインターロックの設置(B-e) (2) 予備冷却ラインの設置(B-o)及びさらに処理槽内溶液温度が上昇した際の予備冷却ラインの開放(B-e) (3) 緊急脱圧設備の設置(B-d)	×	○	Ⅱ	定期修理時に更新工事にを行うことで可能である。	(1)については、警報システムについては定期的な保守を行う。また、定期的にインターロックの動作確認を行う。 (2)については、センサーや駆動部の動作点検を行う。また、定期的にインターロックの動作確認を行う。 (3)については、定期的な保守及び作動試験を行う。	本作業においては反応暴走の可能性があり、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	
11			処理槽が破損し、溶液中のアセトニトリルに着火して火災が起こる可能性がある。	温水を供給し、処理槽内温度が35℃になるまで待つ。 (G-a)	×	△	Ⅲ	×	△	Ⅲ	(1) 処理槽内溶液温度高の際の警報システムの設置(B-b)、滴下ラインへの遮断弁の設置(B-c)及び遮断弁を閉じて反応液の供給を止めるインターロックの設置(B-e) (2) 予備冷却ラインの設置(B-o)及びさらに処理槽内溶液温度が上昇した際の予備冷却ラインの開放(B-e) (3) 防消火設備の設置(B-d)	×	○	Ⅱ	定期修理時に更新工事にを行うことで可能である。	(1)については、警報システムについては定期的な保守を行う。また、定期的にインターロックの動作確認を行う。 (2)については、センサーや駆動部の動作点検を行う。また、定期的にインターロックの動作確認を行う。 (3)については、定期的な保守及び作動試験を行う。	本作業においては反応暴走の可能性があり、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	

17	攪拌機を止めてしまう。 (作業・操作に関する不具合)：攪拌機が故障して止まる。 (設備・装置に関する不具合)	攪拌しないことで操作手順 4) の反応液投入時に濃度ムラができ、局所的にオキシ塩化リンの加水分解が進行し、局所的に温度が上昇し、溶液の沸点に到達する可能性がある。 溶液の蒸発潜熱により溶液の温度は沸点以上には上がらないが、処理槽内溶液全体の発熱速度が約 220 kJ/s を超えると、発生する溶液の蒸気を逃がせられなくなり、処理槽内の圧力が上昇する。	処理槽が破損し、衝撃液や飛散物が発生する。	モーターの電流値の確認 (C-b)	×	△	III	×	△	III	×	△	III	(1) シーケンス制御による自動運転制御システムの導入 (B-a) (2) 攪拌機モーターの電流値異常時の警報システムの設置 (B-b) 及び警報発報時には次の操作に進まない操作手順の策定 (C-a) (3) 処理槽内複数箇所の温度計の設置・警報システムの設置、複数地点のいずれかの処理槽内溶液温度高の際の警報発報 (B-b)、滴下ラインへの遮断弁の設置 (B-c) 及び遮断弁を閉じて反応液の供給を止めるインターロックの設置 (B-c) (4) 予備冷却ラインの設置 (B-c) 及びさらに処理槽内溶液温度が上昇した際の予備冷却ラインの開放 (B-c) (5) 緊急脱圧設備の設置 (B-d)	×	○	II	定期検査時に更新工事をすること及び操作手順の改訂を行うことで可能である。	(1) については、制御装置の定期的な保守を行う。 (2) については、定期的に警報システムの動作確認を行う。また、定期的な教育を行う。 (3)、(4) については、センサや駆動部の動作点検を行う。また、定期的にインタローグの動作確認を行う。 (5) については、定期的な保守及び作動試験を行う。	本作業においては反応暴走の可能性があることと、実装され及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	停電時のストップシークエンスを検討すること。
18			処理槽が破損し、溶液中のASETニトリルに着火して火災が起こる。	モーターの電流値の確認 (C-b)	×	△	III	×	△	III	×	△	III	(1) シーケンス制御による自動運転制御システムの導入 (B-a) (2) 攪拌機モーターの電流値異常時の警報システムの設置 (B-b) 及び警報発報時には次の操作に進まない操作手順の策定 (C-a) (3) 処理槽内複数箇所の温度計の設置・警報システムの設置、複数地点のいずれかの処理槽内溶液温度高の際の警報発報 (B-b)、滴下ラインへの遮断弁の設置 (B-c) 及び遮断弁を閉じて反応液の供給を止めるインターロックの設置 (B-c) (4) 予備冷却ラインの設置 (B-c) 及びさらに処理槽内溶液温度が上昇した際の予備冷却ラインの開放 (B-c) (5) 防消火設備の設置 (B-d)	×	○	II	定期検査時に更新工事をすること及び操作手順の改訂を行うことで可能である。	(1) については、制御装置の定期的な保守を行う。 (2) については、定期的に警報システムの動作確認を行う。また、定期的な教育を行う。 (3)、(4) については、センサや駆動部の動作点検を行う。また、定期的にインタローグの動作確認を行う。 (5) については、定期的な保守及び作動試験を行う。	本作業においては反応暴走の可能性があることと、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	停電時のストップシークエンスを検討すること。
19			処理槽が破損し、毒性の高いオキシ塩化リン等を含む内容液が放出される。																	人体に対する健康障害については、別途検討すること。	
20	電源が喪失して、処理槽内の温度が表示されない。(設備・装置に関する不具合)	検出器が動作しなくなると、処理槽内の温度を確認できないため、この先の操作を進めることができない。	操作を進めるとがでずに生産に支障が生じるが、プロセス災害には至らない。																		

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果										作業・操作・設備・装置とその目的									
1 リスクアセスメント対象物 2 GHS 分類 3 可燃性・引火性 4 爆発性・自己反応性 10 反応 12 混合 13 高圧・繰り返し昇圧・降圧										(操作手順)4) V103 を開ける。オキソ塩化リンと水との反応は発熱反応であり、処理槽内の温度が上昇するため、処理槽内温度が 35～50 °C の範囲内になるように V101 の開度を調整して、LIT で反応器液位を確認しながら、処理槽に反応器内の反応液を滴下する。					(目的) 反応液内のオキソ塩化リンを水と反応させ、消失させる。				
No.	①引き金事象の特定とシナリオ同定			②既存のリスクの確認		②リスク量積りと評価 (その1)既存のリスク 低減措置が無いと仮定した場合		②リスク量積りと評価 (その2)既存のリスク 低減措置の有効性確認		③追加のリスク低減措置の検討		③追加のリスク低減措置の実装可否		③リスク低減措置の機能を維持するための現場作業者への注意事項等		③その他、生産開始後の現場作業者に特に伝えておくべき事項		備考	
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)	重 篤 度	頻 度	重 篤 度	頻 度	重 篤 度	頻 度	重 篤 度	頻 度	重 篤 度	頻 度	重 篤 度	頻 度	重 篤 度	頻 度	重 篤 度	
1	V101 の開度が大きすぎる。 (作業・操作に関する不具合)	反応液の流量が大きくなりすぎる。反応液の流量が約 1.6 L/min を超えると処理槽内液の温度が上昇し、溶液の沸点に到達するとともに、処理槽内溶液全体の発熱速度が約 220 kJ/s を超え、発生する溶液の蒸気を逃しきれなくなり、処理槽内の圧力が上昇する可能性がある。	処理槽が破壊し、爆風や飛散物が発生する可能性がある。	×	△	Ⅲ						×	○	Ⅱ			(1)については、制御装置の定期的な保守を行う。 (2)については、定期的な保守を行う。 (3)、(4)については、センサーや駆動部の動作点検を行う。また、定期的にインターロックの動作確認を行う。 (5)については、定期的な保守及び作動試験を行う。	本作業においては反応暴走の可能性があるので、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	停電時のストッピング・アクションを検討すること。
2			処理槽が破壊し、溶液中のアセトニトリルに着火して火災が起る可能性がある。	×	△	Ⅲ						×	○	Ⅱ			(1)については、制御装置の定期的な保守を行う。 (2)については、定期的な保守を行う。 (3)、(4)については、センサーや駆動部の動作点検を行う。また、定期的にインターロックの動作確認を行う。 (5)については、定期的な保守及び作動試験を行う。	本作業においては反応暴走の可能性があるので、実装されているリスク低減措置及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	停電時のストッピング・アクションを検討すること。
3			処理槽が破壊し、毒性の高いオキソ塩化リン等を含む内容液が放出される可能性がある。															人体に対する健康障害については、別途検討すること。	
4	V101 の開度が小さすぎる。 (作業・操作に関する不具合)	反応液の流量が遅くなりすぎ、滴下に時間がかかる。	生産効率が悪くなるが、プロセス災害には至らない。																

11	攪拌機を止めてしまう。 (作業・操作に関する不具合)：攪拌機が故障して止まる。 (設備・装置に関する不具合)	攪拌しないことで操作手順 4) の反応液投入時に濃度ムラができ、局所的にオキシ塩化リンの加水分解が進行し、局所的に温度が上昇し、溶液の沸点に到達する可能性がある。 溶液の蒸発潜熱により溶液の温度は沸点以上には上がらないが、処理槽内溶液全体の発熱速度が約 220 kJ/s を超えると、発生する溶液の蒸気を逃しきれなくなり、処理槽内の圧力が上昇する。	処理槽が破損し、爆風や飛散物が発生する可能性がある。	モーターの電流値の確認 (C-b)	×	△	III	×	△	III	(1) シーケンス制御による自動運転制御システムの導入 (B-a) (2) 攪拌機モーターの電流値異常時の警報システムの設置 (B-b) 及び警報発報時には次の操作に進まない操作手順の策定 (C-a) (3) 処理槽内複数箇所の温度計の設置・警報システムの設置、複数地点のいずれかの処理槽内溶液温度高の際の警報発報 (B-b)、滴下ラインへの遮断弁の供給を止めるインターロックの設置 (B-c) (4) 予備冷却ラインの設置 (B-c) 及びさらに処理槽内溶液温度が上昇した際の予備冷却ラインの開放 (B-c) (5) 緊急脱圧設備の設置 (B-d)					×	○	II	定期検査時に更新工事を行うこと及び操作手順を改訂することである。	(1) については、制御装置の定期的な保守を行う。 (2)、(3) については、定期的に警報システム動作確認を行う。また、定期的な教育を行う。 (4) については、センサや駆動部の動作点検を行う。また、定期的にインターロックの動作確認を行う。 (5) については、定期的な保守及び作動試験を行う。	本作業においては反応最速の可能性があるので、実装され及びその実装理由をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	停電時のストップシークエンスを検討すること
12			処理槽が破損し、溶液中のアセトニトリルに着火して火災が起る可能性がある。	モーターの電流値の確認 (C-b)	×	△	III	×	△	III	(1) シーケンス制御による自動運転制御システムの導入 (B-a) (2) 攪拌機モーターの電流値異常時の警報システムの設置 (B-b) 及び警報発報時には次の操作に進まない操作手順の策定 (C-a) (3) 処理槽内複数箇所の温度計の設置・警報システムの設置、複数地点のいずれかの処理槽内溶液温度高の際の警報発報 (B-b)、滴下ラインへの遮断弁の供給を止めるインターロックの設置 (B-c) (4) 予備冷却ラインの設置 (B-c) 及びさらに処理槽内溶液温度が上昇した際の予備冷却ラインの開放 (B-c) (5) 防消火設備の設置 (B-d)					×	○	II	定期検査時に更新工事を行うこと及び操作手順を改訂することである。	(1) については、制御装置の定期的な保守を行う。 (2)、(3) については、定期的に警報システム動作確認を行う。また、定期的な教育を行う。 (4) については、センサや駆動部の動作点検を行う。また、定期的にインターロックの動作確認を行う。 (5) については、定期的な保守及び作動試験を行う。	本作業においては反応最速の可能性があるので、実装されているリスク低減措置をマニュアル等に明示し、定期的に作業者への教育を行う。 点検記録などのルール及び管理規則や記録を確認する。	停電時のストップシークエンスを検討すること
13			処理槽が破損し、毒性の高いオキシ塩化リン等を含む内容液が放出される可能性がある。																			人体に対する健康障害については、別途検討すること
14	電源が喪失して、処理槽内の温度が表示されない。(設備・装置に関する不具合)	検出器が動作しなくなると、処理槽内の温度を確認しながら反応液を滴下することができないため、この先の操作を進めることができない。	操作を進めることができず、生産に支障が生じるが、プロセス災害には至らない。																			

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果				作業・操作・設備・装置とその目的								
1. リスクアセスメント対象物、2 GHS分類、3 可燃性・引火性、4 爆発性・自己反応性、10 反応、13 高圧・繰り返し昇圧・降圧				(操作手順)5) 滴下終了後、30分撹拌を継続する。				(目的)オキシ塩化リンを完全に消失させる。				
No	①引き金事象の特定とシナリオ同定			②既存のリスク低減措置の有効性の確認	②リスク見積りと評価(その1)既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合	②リスク見積りと評価(その2)既存のリスク低減措置の有効性の確認	③追加のリスク低減措置の検討	③リスク見積りと評価(その3)追加のリスク低減措置の有効性の確認	③追加のリスク低減措置の実装可否	③リスク低減措置の継続するための留意事項等	③その他、生産開始後の現場作業者に伝えるべき事項	備考
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)	重篤度	頻度	レベル	重篤度	頻度	レベル			
1	撹拌機を止めてしまう。(作業・操作に関する不具合)、 撹拌機が故障して止まる。 (設備・装置に関する不具合)	撹拌を初期(2～3分以内)に止めてしまい、そのまま冷却の操作に入ると、残存するオキシ塩化リンの加水分解生成物が十分に消費されない。 その結果、後工程にオキシ塩化リン加水分解生成物を含有した物質が移行する。	撹拌機を参照									後工程に移行したオキシ塩化リン加水分解生成物による影響を検討すること。
2	撹拌する時間が短すぎる。	ほとんど撹拌せず(2～3分以下)、そのまま冷却の操作に入ると、残存するオキシ塩化リンの加水分解生成物が十分に消費されない。 その結果、後工程にオキシ塩化リン加水分解生成物を含有した物質が移行する。	撹拌機を参照									後工程に移行したオキシ塩化リン加水分解生成物による影響を検討すること。
3	撹拌する時間が長すぎる。	残存するオキシ塩化リン加水分解生成物は、30分以内に分解し、撹拌時間が長くなることは反応に対する影響はない。 撹拌時間を長くすることで、運転時間が長くなり、生産効率が悪くなる。	生産効率が悪くなるが、プロセス災害には至らない。									
4	V107を間違えて閉める。 (作業・操作に関する不具合)	ジャケット内温水の流通が停止するが、処理槽内溶液の温度が十分に高いため、そのままオキシ塩化リンが消費される。	プロセス災害には至らない。									
5	V108を間違えて閉める。 (作業・操作に関する不具合)	ジャケット内温水の流通が停止するが、処理槽内溶液の温度が十分に高いため、そのままオキシ塩化リンが消費される。	プロセス災害には至らない。									
6	V109を間違えて開ける。 (作業・操作に関する不具合)	ジャケット内温度が低下するが、処理槽内溶液の温度が十分に高いため、そのままオキシ塩化リンが消費される。	プロセス災害には至らない。									

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果				作業・操作・設備・装置とその目的													
1 リスクアセスメント対象物 2 GHS 分類 3 可燃性・引火性 4 爆発性・自己反応性 10 反応 13 高圧・繰り返し昇圧・降圧				(操作手順) 6) V107、V108 を閉じ、V111 を開けてジャケット内温水を排出する。													
No.	①引き金事象の特定とシナリオ同定			②既存のリスク低減措置の確認		②リスク昂積りと評価(その1)既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合		②リスク昂積りと評価(その2)既存のリスク低減措置の有効性確認		③追加のリスク低減措置の検討		③リスク昂積りと評価(その3)追加のリスク低減措置の有効性確認		③追加のリスク低減措置の実装可否	③リスク低減措置の維持するための現場作業員への注意事項等	③その他、生産開始後の現場作業員に特に伝えておくべき事項	備考
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル		
1	V107 を閉じ忘れる。(作業・操作に関する不具合)。 V107 が閉じない。(設備・装置に関する不具合)	温水が処理槽のジャケットに供給され続け、操作手順 7)以降に処理槽内温度が所定の温度より高くなる可能性がある。 オキシ塩化リン及びオキシ塩化リン加水分解生成物が消費されていければ、特にプロセスに影響を与えない。	プロセス災害 (結果事象)														
2	V108 を閉じ忘れる。(作業・操作に関する不具合)。 V108 が閉じない。(設備・装置に関する不具合)	温水の排水系に冷水が流れ込み、恒温循環装置の効率が悪くなる。	恒温循環装置の効率が悪くなるが、プロセス災害にはつながらない。														
3	V111 を開け忘れる。(作業・操作に関する不具合)。 V111 が開かない。(設備・装置に関する不具合)	温水が処理槽のジャケットに残り、操作手順 7)での冷却の効率が悪くなる。	処理槽の冷却の効率が悪くなるが、プロセス災害にはつながらない。														
4	V112 を間違えて開ける。 (作業・操作に関する不具合)	高濃度の塩酸、リン酸を含有した溶液が後工程に移行する。	備考を参照														後工程に移行した塩酸、リン酸による影響を検討すること。

取り扱い 物質及びプロセスに係る危険源の把握結果				作業・操作・設備・装置とその目的														
1 リスクアセスメント対象物、2 GHS 分類、3 可燃性・引火性、4 爆発性・自己反応性、10 反応、13 高圧・繰り返し昇圧・降圧				(操作手順7) V111 を閉じ、V109、V110 を開け、処理槽のジャケットに冷水を供給し、処理槽内温度が 10℃になるまで待機する。														
No	①引き金事象の特定とシナリオ同定			②既存のリスク低減措置の確認	②リスク見積りと評価(その1)既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合			②リスク見積りと評価(その2)既存のリスク低減措置の有効性確認			③追加のリスク低減措置の検討	③リスク見積りと評価(その3)追加のリスク低減措置の有効性確認			③追加のリスク低減措置の実装可否	③リスク低減措置を維持するための現場作業者への注意事項等	③その他、生産開始後の現場作業者に特に伝えておくべき事項	備考
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)		重篤度	頻度	レベル	重篤度	頻度	レベル		重篤度	頻度	レベル				
1	V111 を閉じ忘れる。(作業・操作に関する不具合)、 V111 が閉じない。(設備・装置に関する不具合)	冷水がドレンから排出され、処理槽が冷却されず、操作手順 8)以降に処理槽内温度が所定の温度より高くなる可能性がある。 オキシ塩化リン及びオキシ塩化リン加水分解生成物が消費されていれば、特にプロセスに影響を与えない。	プロセスに影響はなく、プロセス災害には至らない。															
2	V109 を開け忘れる。(作業・操作に関する不具合)、 V109 が開かない。(設備・装置に関する不具合)	冷水が処理槽のジャケットに供給されず、操作手順 8)以降に処理槽内温度が所定の温度より高くなる可能性がある。 オキシ塩化リン及びオキシ塩化リン加水分解生成物が消費されていれば、特にプロセスに影響を与えない。	プロセスに影響はなく、プロセス災害には至らない。															
3	V110 を開け忘れる。(作業・操作に関する不具合)、 V110 が開かない。(設備・装置に関する不具合)	冷水が処理槽のジャケットを流通せず、操作手順 8)以降に処理槽内温度が所定の温度より高くなる可能性がある。 オキシ塩化リン及びオキシ塩化リン加水分解生成物が消費されていれば、特にプロセスに影響を与えない。	プロセスに影響はなく、プロセス災害には至らない。															
4	V107 を間違って開ける。 (作業・操作に関する不具合)	温水が処理槽のジャケットに混入し、操作手順 8)以降に処理槽内温度が所定の温度より高くなる可能性がある。 オキシ塩化リン及びオキシ塩化リン加水分解生成物が消費されていれば、特にプロセスに影響を与えない。	プロセスに影響はなく、プロセス災害には至らない。															
5	V112 を間違って開ける。 (作業・操作に関する不具合)	高濃度の塩酸、リン酸を含有した溶液が後工程に移行する。	備考を参照															後工程に移行した塩酸、リン酸による影響を検討すること。
6	冷水の温度が高すぎる。	処理槽が冷却できず、操作手順 8)以降に処理槽内温度が所定の温度より高くなる可能性がある。 オキシ塩化リン及びオキシ塩化リン加水分解生成物が消費されていれば、特にプロセスに影響を与えない。	プロセスに影響はなく、プロセス災害には至らない。															
7	冷水の温度が低すぎる。	処理槽が冷却されすぎるが、水の融点以下には下らない。 オキシ塩化リン及びオキシ塩化リン加水分解生成物が消費されていれば、特にプロセスに影響を与えない。	プロセスに影響はなく、プロセス災害には至らない。															

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果				作業・操作・設備・装置とその目的												
1 リスクアセスメント対象物、2 GHS 分類、3 可燃性・引火性、4 爆発性・自己反応性、10 反応、12 混合、13 高圧・繰り返し昇圧・降圧				(操作手順)9) サンプリングシステムを用いて、処理槽内溶液をサンプリングし、処理槽内溶液の pH が 4 付近であることを確認する。												
No.	①引き金事象の特定とシナリオ同定			②既存のリスク低減措置の確認	②リスク見取りと評価(その1)既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合		②リスク見取りと評価(その2)既存のリスク低減措置の有効性確認		③追加のリスク低減措置の検討		③リスク見取りと評価(その3)追加のリスク低減措置の有効性確認		③追加のリスク低減措置の実装可否	③リスク低減措置の維持するための現場作業員への注意事項等	③その他、生産開始後の現場作業員に伝えておくべき事項	備考
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)		重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル	重篤度	頻度	リスクレベル			
1	サンプリングシステムの締結部に漏れがある。(設備・装置に関する不具合)	漏えい部からアセトニトリルを含む溶液が放出される。	サンプリング作業中にアセトニトリル等の気中濃度が上がる。													人体に対する健康障害については、別途検討すること。
2	処理槽内溶液の pH を確認し忘れる。(作業・操作に関する不具合)	前の操作が通常のとおりであれば、プロセスへの影響はない。	プロセスに影響はなく、プロセス災害には至らない。													
3	処理槽内溶液の pH が低すぎる。	液の pH が低い状態で後工程に移送される。	備考を参照													後工程に移行した塩酸、リン酸による影響を検討すること。
4	処理槽内溶液の pH が高すぎる。	リン酸塩が析出した状態で後工程に移送される可能性がある。	製品の品質に影響を及ぼすが、プロセス災害には至らない。													

取り扱い物質及びプロセスに係る危険源の把握結果										作業・操作・設備・装置とその目的				
1 リスクアセスメント対象物、2 GHS分類、3 可燃性・引火性、4 爆発性・自己反応性、10 反応、12 混合、13 高圧・繰り返し昇圧・降圧										(操作手順)10) 攪拌機を停止した後、V112 を開け、溶液を次工程に送液する。				

No.	①引き金事象の特定とシナリオ同定		②既存のリスク低減措置の確認	②リスク見取りと評価(その1)既存のリスク低減措置が無いと仮定した場合		②リスク見取りと評価(その2)既存のリスク低減措置の有効性確認		③追加のリスク低減措置の検討		③リスク見取りと評価(その3)追加のリスク低減措置の有効性確認		③追加のリスク低減措置の実装可否	③リスク低減措置の維持するための現場作業員への注意事項等	③その他、生産開始後の現場作業員に伝えておくべき事項	備考
	引き金事象 (初期事象)	プロセス異常 (中間事象)	プロセス災害 (結果事象)												
1	攪拌機を止め忘れる。(作業・操作に関する不具合)	攪拌機が空回りになり、処理槽内で攪拌機が破壊する。	処理槽内溶液に破片が混入することや品質に支障が生じることが、プロセス災害には至らない。												

第3章の添付資料3 処理槽内でのオキシ塩化リンと水との反応による発熱速度と冷却速度の推定方法

第3章で示す事例では、文献から入手した情報を基に、熱平衡破綻の有無の推定を行っている³³。以下に、当該事例における発熱速度及び冷却速度の推定方法を示す。

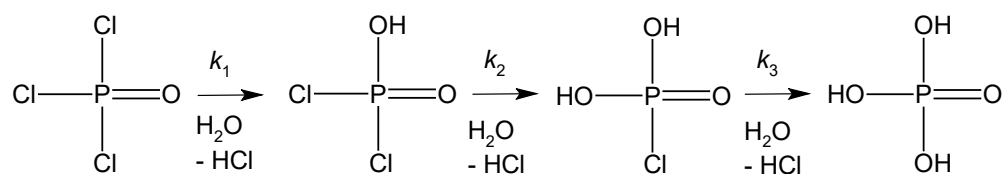
① 物質質量、温度の基本条件

熱収支の推定における、物質質量及び温度の基本条件は、文献[A3.3.1]を参考に以下のように定めている。想定したシナリオによって、以下の物質質量や温度を増減させて熱収支を推定する。

- ・ 水道水の仕込み量：320 L
- ・ 反応液の添加量：100 分で 145.3 kg (112.3 L)

② オキシ塩化リンと水との反応の反応式、反応熱、反応速度

オキシ塩化リンと水との反応の反応式は、文献[A3.3.2]に基づき、以下のとおりとしている。



濃度計算には、以下の反応式を用いた。上記の k_3 の反応は、 k_2 の反応が進めば速やかに進むと仮定し、一括して反応(2)としている。



反応速度について、活性化エネルギーは文献[A3.3.3]を参照している。図 A3.3.1 に示すように、1/8 スケールでのオキシ塩化リンの処理で、オキシ塩化リン滴下終了後に約 10 分発熱が続くことが測定されている[A3.3.1]。この情報から、後述する⑤～⑦の計算を前指数因子（頻度因子）の値を変えて行い、処理槽内溶液の発熱が滴下終了後 10 分続くような前指数因子の値を定めている。その結果、反応(1)、反応(2)の反応速度定数を以下のように設定している。

反応(1)の反応速度定数 (/min)

$$k_1 = 3.0 \times 10^9 \cdot \exp(-14960 / (1.987 \cdot T))$$

反応(2)の反応速度定数 (/min)

$$k_2 = 6.0 \times 10^{14} \cdot \exp(-24950 / (1.987 \cdot T))$$

³³ p. 96 脚注 27 に示したとおり、処理槽内でのオキシ塩化リンと水との反応による暴走反応に関するシナリオの同定時に、本添付資料に示した推定を行っている。

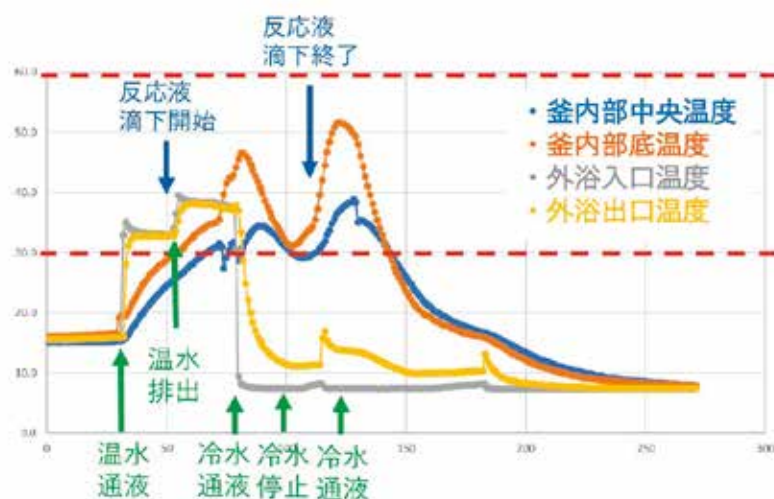


図 A3.3.1 1/8 スケール試験でのオキシ塩化リン滴下時の発熱挙動測定結果[A3.3.3]

なお、上記の解析は、図 A3.3.2 に示すような RC1e®等の反応熱量計による発熱挙動測定結果を用いても実施することができる。

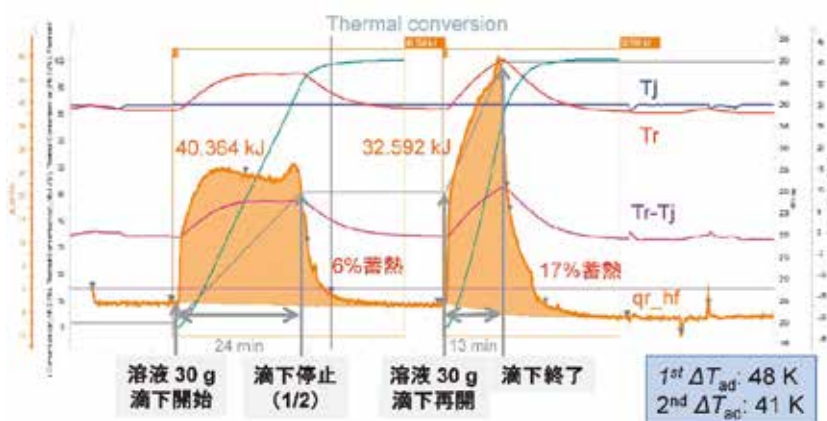


図 A3.3.2 反応熱量計でのオキシ塩化リン滴下時の発熱挙動測定結果[A3.3.3]

反応熱は、文献[A3.3.2]を参照して設定している。

$\Delta H_{rxn} = -286.19 \text{ kJ/mol}$ (-68.40 kcal/mol)- POCl_3 から、

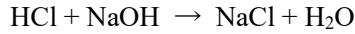
反応(1)では、 $\Delta H_{rxn1} = -95.40 \text{ kJ/mol}$ (-22.80 kcal/mol)- POCl_3

反応(2)では、 $\Delta H_{rxn2} = -190.79 \text{ kJ/mol}$ (-45.60 kcal/mol)- $\text{POCl}_2(\text{OH})$

③ 水酸化ナトリウム水溶液による中和の反応式、反応熱

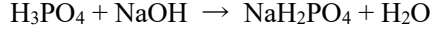
水酸化ナトリウム水溶液による中和では、オキシ塩化リンと水との反応で生成した塩酸及びリン酸が水酸化ナトリウムと反応する。

水酸化ナトリウムと塩酸の反応は以下のように表され、反応熱は文献[A3.3.4]を参照して設定している。



$$\Delta H_{m1} = -55.8 \text{ kJ/mol} (-13.3 \text{ kcal/mol})$$

水酸化ナトリウムとリン酸の反応は以下のように表され、反応熱は文献[A3.3.5]を参照して設定している。



$$\Delta H_{m2} = -63.47 \text{ kJ/mol} (-15.17 \text{ kcal/mol})$$

④ 処理槽の総括熱伝達係数×伝熱面積

文献[A3.3.6]を参照して、総括熱伝達係数 U は $100 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ と仮定している。

また、一般的な 1 m^3 の反応装置を想定し、平均の伝熱面積 A を 4 m^2 と仮定している。

以上から、 $UA = 100 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}) \cdot 4 \text{ m}^2 = 400 \text{ W/K} = 5736 \text{ cal}/(\text{min} \cdot \text{K})$ としている。

⑤ 反応液添加時の処理槽内の発熱速度の推定

反応式(1)、反応式(2)で示したそれぞれの物質に関する反応速度を r_{POCl_3} , $r_{\text{H}_2\text{O}}$, $r_{\text{POCl}_2(\text{OH})}$, r_{HCl} , $r_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ [$\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$], 任意の時間のそれぞれの物質の濃度を C_{POCl_3} , $C_{\text{H}_2\text{O}}$, $C_{\text{POCl}_2(\text{OH})}$, C_{HCl} , $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ [mol/m^3], 任意の時間の処理液の液量を $V[\text{m}^3]$, 添加物の体積流量を $v_0[\text{m}^3/\text{s}]$ とすると、それぞれの物質の物質収支は以下のように表される。

$$\frac{dC_{\text{POCl}_3}}{dt} = r_{\text{POCl}_3} + \frac{(C_{\text{POCl}_30} - C_{\text{POCl}_3})}{V} v_0 \quad (3)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = r_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{V} v_0 \quad (4)$$

$$\frac{dC_{\text{POCl}_2(\text{OH})}}{dt} = r_{\text{POCl}_2(\text{OH})} - \frac{C_{\text{POCl}_2(\text{OH})}}{V} v_0 \quad (5)$$

$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} = r_{\text{HCl}} - \frac{C_{\text{HCl}}}{V} v_0 \quad (6)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{dt} = r_{\text{H}_3\text{PO}_4} - \frac{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{V} v_0 \quad (7)$$

反応(1)によるオキシ塩化リンの減少速度を $r_{1\text{POCl}_3}$, 反応(2)によるオキシ塩化リン加水分解生成物の減少速度 $r_{2\text{POCl}_2(\text{OH})}$ は、各々の反応の反応速度定数及び濃度から以下のように表される。

$$r_{1\text{POCl}_3} = -k_1 C_{\text{POCl}_3} \quad (8)$$

$$r_{2\text{POCl}_2(\text{OH})} = -k_2 C_{\text{POCl}_2(\text{OH})} \quad (9)$$

反応式(1) 及び反応式(2) の量論関係から、他の物質の反応(1)、反応(2)による反応速度は、 $r_{1\text{POCl}_3}$ (8) 及び $r_{2\text{POCl}_2(\text{OH})}$ (9)を用いて、以下のように表される。

$$r_{1H2O} = r_{1POCl3} \quad (10)$$

$$r_{1POCl2(OH)} = r_{1HCl} = -r_{1POCl3} \quad (11)$$

$$r_{2H2O} = 2r_{2POCl2(OH)} \quad (12)$$

$$r_{2H3PO4} = -r_{2POCl2(OH)} \quad (13)$$

$$r_{2HCl} = -2r_{2POCl2(OH)} \quad (14)$$

式(8)～(14)から、それぞれの物質の正味の反応速度は以下のように反応(1)及び反応(2)の速度定数 k_1 及び k_2 と C_{POCl3} , $C_{POCl2(OH)}$ のみで表すことができる。

$$r_{POCl3} = r_{1POCl3} = -k_1 C_{POCl3} \quad (15)$$

$$r_{H2O} = r_{1H2O} + r_{2H2O} = r_{1POCl3} + 2r_{2POCl2(OH)} = -k_1 C_{POCl3} - 2k_2 C_{POCl2(OH)} \quad (16)$$

$$r_{POCl2(OH)} = r_{1POCl2(OH)} + r_{2POCl2(OH)} = k_1 C_{POCl3} - k_2 C_{POCl2(OH)} \quad (17)$$

$$r_{HCl} = r_{1HCl} + r_{2HCl} = k_1 C_{POCl3} + 2k_2 C_{POCl2(OH)} \quad (18)$$

$$r_{H3PO4} = r_{2H3PO4} = k_2 C_{POCl2(OH)} \quad (19)$$

また、任意の時間の溶液の容積 $V[\text{m}^3]$ は初期の容積 $V_0[\text{m}^3]$ 、添加物の体積流量 $v_0[\text{m}^3/\text{s}]$ 及び時間 $t[\text{s}]$ を用いて以下のように表される。

$$V = V_0 + v_0 \cdot t \quad (20)$$

式(1)の反応により生成する発熱速度 $Q_1[\text{kcal/s}]$ は、溶液の容積 $V[\text{m}^3]$ 、オキシ塩化リンの反応速度 $r_{POCl3}[\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})]$ 、反応熱 $\Delta H_{rxn1}[\text{kcal/mol}]$ を用いて、以下のように表される。

$$Q_1 = r_{POCl3} \cdot V \cdot \Delta H_{rxn1} \quad (21)$$

式(2)の反応により生成する発熱速度 $Q_2[\text{kcal/s}]$ は、溶液の容積 $V[\text{m}^3]$ 、オキシ塩化リン加水分解生成物の反応速度 $r_{POCl2(OH)}[\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})]$ 、反応熱 $\Delta H_{rxn2}[\text{kcal/mol}]$ を用いて、以下のように表される。

$$Q_2 = r_{POCl2(OH)} \cdot V \cdot \Delta H_{rxn2} \quad (22)$$

式(21), (22)から、処理槽内の発熱速度の総量 Q_g は以下のように表される。

$$Q_g = Q_1 + Q_2 = r_{POCl3} \cdot V \cdot \Delta H_{rxn1} + r_{POCl2(OH)} \cdot V \cdot \Delta H_{rxn2} \quad (23)$$

⑥ 処理槽の冷却速度の推算

ジャケットによる冷却速度 $Q_{r1}[\text{kcal/s}]$ は、総括熱伝達係数 U 、伝熱面積 $A[\text{m}^2]$ 、処理槽内の溶液温度 $T[^\circ\text{C}]$ 及び雰囲気温度 $T_a[^\circ\text{C}]$ により、以下のように表される。

$$Q_{r1} = U \cdot A \cdot (T - T_a) \quad (24)$$

溶液の滴下による熱の移動速度 Q_{r2} [kcal/s]は、添加物の質量流量 F_0 [kg/s]、添加物の比熱 Cp_{dos} [kcal/(kg·°C)]、添加物の温度 T_0 [°C]を用いて、以下のように表される。なお、本検討では、物質の比熱として水系の物質は 1.013 kcal/(kg·°C)、有機物は 0.510 kcal/(kg·°C)と仮定した。

$$Q_{r2} = F_0 \cdot Cp_{dos} \cdot (T - T_0) \quad (25)$$

加熱による溶液の蒸発速度 M_v [kg/s]は、処理槽内の発熱速度 Q_g [kcal/s]及び溶液の蒸発潜熱 ΔH_v [kcal/kg]により、以下のように表される。

$$M_v = \frac{Q_g}{\Delta H_v} \quad (26)$$

よって、溶液の蒸発による冷却速度 Q_{r3} [kcal/s]は、 M_v [kg/s]と ΔH_v [kcal/kg]により、以下のように表される。

$$Q_{r3} = M_v \cdot \Delta H_v \quad (27)$$

なお、計算を単純にするために、溶液の蒸発潜熱は水の蒸発潜熱 539 kcal/kg、溶液の沸点は水の沸点 (100 °C) とし、溶液の温度が沸点に達した時に、式(27)に表す冷却が発生するとした。

式(24), (25), (27)から、処理槽の冷却速度の総量 Q_r は以下のように表される。

$$Q_r = Q_{r1} + Q_{r2} = U \cdot A \cdot (T - T_a) + F_0 \cdot Cp_{dos} \cdot (T - T_0) \quad (28)$$

(溶液の温度が 100 °C未満の時)

$$Q_r = Q_{r1} + Q_{r2} + Q_{r3} = U \cdot A \cdot (T - T_a) + F_0 \cdot Cp_{dos} \cdot (T - T_0) + M_v \cdot \Delta H_v \quad (29)$$

(溶液の温度が 100 °C以上の時)

⑦ 処理槽内の熱収支

処理槽内の発熱速度の総量 Q_g [kcal/s]、処理槽の冷却速度 Q_r [kcal/s]、反応液の熱容量として、仕込んだ物質の初期重量 N_{0reac} [kg]及び比熱 Cp_{reac} [kcal/kg/°C]、添加物の重量 N_{dos} 及び比熱 Cp_{dos} [kcal/(kg·°C)]から処理槽内の熱収支は、以下のように表される。

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_g - Q_r}{N_{0reac} \cdot Cp_{reac} + N_{dos} \cdot Cp_{dos}} \quad (30)$$

上記の物質収支式(3)～(7)及び熱収支式(30)を時間積分することにより、各時間における物質濃度、処理槽内温度を求める。またこれらの値を用いて各時間における発熱・冷却速度も推算する。

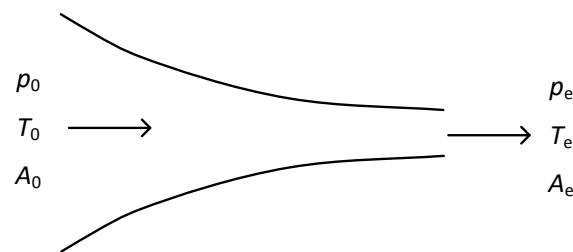
第3章の添付資料3の参考文献

- [A3.3.1] 山上高史, コンセプト実現に向けた製法開発の取り組み, 日本プロセス化学会 2021 サマースンポジウム, オンライン (2021).
- [A3.3.2] M. M. Achmatowicz, O. R. Thiel, J. T. Colyer, J. Hu, M. V. S. Elipse, J. Tomaskevitch, J. S. Tedrow, and R. D. Larsen, *Organic Process Development and Research*, Vol. 14, pp. 1490-1500 (2010).
- [A3.3.3] H. Jung, J. Kang, H. Chun, and B. Han, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 341, pp. 457-463 (2018).
- [A3.3.4] 日本化学会, 化学便覧 基礎編 改訂6版, p. 794, 丸善 (2021).
- [A3.3.5] 広瀬鉄男, リン酸の電離平衡について, 新潟県立教育センター研究集録第8集理科学研究編, pp. 65-70 (1975).
- [A3.3.6] 藤田清, グラスライニング製化学装置の工学的諸特性, 化学工学, Vol. 27, pp. 768-770 (1963).

第 3 章の添付資料 4 発生した蒸気により処理槽が過圧する可能性がある発熱速度の推定方法

当該プロセスでは，オキシ塩化リンと水との反応が暴走すると，溶液の温度が指数関数的に上昇し，溶液が沸騰する可能性がある．大きい加熱速度である場合，溶液の蒸発速度が大きくなり，断面積が小さくなるスクラバにつながる配管で蒸気の流速が音速に達することで，一定の質量流量の蒸気しか流れず，蒸気を逃しきれなくなる可能性がある．そのため，配管で蒸気の流速が音速となる単位時間当たりの質量流量を試算し，溶液の蒸発速度がその質量流量となる発熱速度を試算する．

処理槽と配管を，以下の図のような先細ノズルと仮定した．処理槽の胴部分を想定した入口部の圧力，温度，断面積を p_0 [N/m²]， T_0 [K]， A_0 [m²]，処理槽と接続されている配管を想定した出口側の圧力，温度，断面積を p_e [N/m²]， T_e [K]， A_e [m²]とする．



背圧が臨界圧力に等しく，さらに，ノズル出口の圧力と背圧が等しい臨界状態の流れは音速となり，出口で閉塞流れ³⁴となる．その場合の単位時間当たりの質量流量 m [kg/s]は，以下のように表される． R [J/(kg·K)]は気体定数³⁵， κ [-]は比熱比である．

$$m = \frac{A_e p_0}{\sqrt{RT_0}} \sqrt{\kappa \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{\kappa + 1}{\kappa - 1}}}$$

A_e は1インチ配管を仮定して 598.3 mm²， κ は 1.3， p_0 は 1×10^5 Pa， T_0 は水の沸点を仮定して 100 °C (373 K) とすると， $m = 9.617 \times 10^{-2}$ kg/s となる．

一方，溶液の蒸発速度 m_v [kg/s]は，溶液の蒸発潜熱 ΔH_{vap} [kJ/kg]と発熱速度 q [kJ/s]から以下のように表される．

$$m_v = \frac{q}{\Delta H_{vap}}$$

³⁴ 管内の流れが音速（臨界状態）となり，流れの質量流量が一定になる流れのこと．チョーク流れともいう．

³⁵ ここでの気体定数は，水蒸気を 0.0018015 kg/mol として，461.5 J/(kg·K)を用いている．

m_v が上記の m と等しい場合、 ΔH_{vap} は水の蒸発潜熱として 2257 kJ/kg とすると、 $q = 2.171 \times 10^5$ J/s (217.1 kJ/s) となる。

以上から、シナリオの検討において、溶液の反応による発熱速度が約 220 kJ/s を超えると、処理槽と接続されている配管で蒸気等が一定量しか流れなくなり、蒸気等を処理槽から逃しきれず、処理槽が過圧される可能性がある と推定できる。

第4章 結言

暴走反応に関するシナリオモデルや、混合危険に関するシナリオを検討する際の着眼点リストの理解を深め、活用を促進するため、暴走反応に関するシナリオモデルを活用して、シナリオ同定及びリスク低減措置の検討を実施した事例を示した。また、混合危険に関するシナリオを検討する際の着眼点リストを活用して、安衛研手法によるシナリオ同定及びリスク低減措置の検討結果を見直した事例を示した。

暴走反応に関するシナリオモデルについては、例題プロセスとして独自に設定したオルトニトロアニリン製造プロセスに対して、網羅的に引き金事象を特定した上で、暴走反応に関するシナリオモデルにより、プロセス異常（中間事象）からプロセス災害（結果事象）に至るまでのシナリオを同定し、リスク低減措置を検討した。

混合危険に関するシナリオを検討する際の着眼点リストについては、例題プロセスとして独自に設定したオキシ塩化リン処理プロセスに対して、プロセスでの物質の混合・接触時における危険性を把握するための混合危険マトリクスを作成し、示した。また、安衛研手法に従ってリスクアセスメント及びリスク低減措置の検討を行い、これらの検討結果を見直した。

暴走反応に関するシナリオモデルを活用することにより、引き金事象を特定した後に、中間事象以降の検討の際に、引き金事象に関係する要因を選択して、シナリオモデルをトレースすることによりシナリオを同定することができる。また、リスク低減措置の例をシナリオモデルに示しており、これを参照し、追加するリスク低減措置を検討することができる。

また、着眼点リストを確認することにより、操作手順からは想定することが難しいシナリオを混合危険の観点から想定できる。さらに、リスク低減措置のリストは、過去の **Good Practice** がまとめられたものであり、これらの **Good Practice** を含めたリスク低減措置を検討することができる。

本技術資料等を参考にしながら、プロセス導入時の他、変更時、変更がない場合であっても定期的に安衛研手法によるリスクアセスメント等を実施し、効果的に火災・爆発等のリスクを下げていくことを期待する。

労働安全衛生総合研究所技術資料

JNIOOSH-TD-NO.11 (2026)

発行日 令和8年7月31日 発 行

発行者 独立行政法人労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所
〒204-0024 東京都清瀬市梅園1丁目4番6号
電話 (042) 491-4512(代)

印刷所 株式会社 アトミ

TECHNICAL DOCUMENT
OF
THE NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH

JNIOOSH-TD-NO.11 (2026)

Reference Material for Carrying out Risk Assessment
on the Hazards of Chemicals

— Application Examples of the Scenario Diagram Summarizing Scenarios
Leading to Fire and Explosion due to Runaway Reactions
and Application Examples of the List of Key Considerations for Identifying
Scenarios Involving Reactive Chemical Hazards —



NATIONAL INSTITUTE OF
OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH
1-4-6, Umezono, Kiyose, Tokyo 204-0024, JAPAN