

災害調査報告書

医薬品原薬製造工場における 遠心分離機の爆発災害

(要約版)

労働安全衛生総合研究所

要旨

医薬品原薬の製造工場において、原料溶液の入ったポリバケツを作業員 2 人で持ち上げて、遠心分離器に投入していたところ、突然爆発が発生し、労働者 7 名が死傷した。現場で使用されていた電気機器はすべて防爆型であり、裸火などの明らかな着火源は存在しなかった。溶液には、医薬品原料である粉体、トルエン、ノルマルヘプタンが含まれ、いずれも静電気のスパークで着火する危険性があった。作業場所の床の塗料が絶縁性であったことから、絶縁性の高いアクリル板上で医薬品原料粉体を投入する過程での人体電位を実験的に測定した。その結果、ノルマルヘプタンを着火させうる人体電位が計測された。したがって、今回の爆発原因は、静電気のスパークによってノルマルヘプタンが着火した可能性が高いと推定された。

1. 物的被害

最初に爆発があった製造工場に設置された遠心分離器は火災によって激しく焼けこげていた（写真 1）。

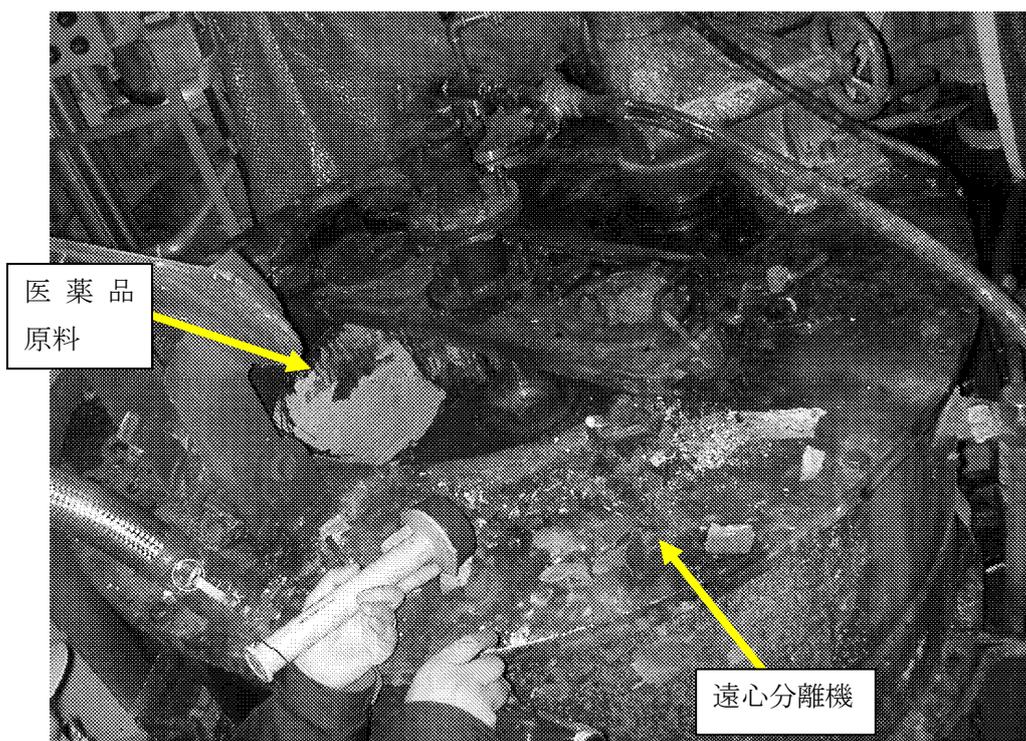


写真 1 焼けこげた遠心分離器と内部（医薬品原料が壁面に付着している）

2. 発生状況の概要

ポリバケツに入った医薬品の原料溶液を遠心分離器へ投入するために蓋を開け、ひしゃくで投入した。その後、量が減ったので作業員 2 人でポリバケツを持ち上げて、直接流し込んでいたところ、突然爆発した。

3. 調査結果

3.1. 災害に至る経過の詳細

医薬品原薬の製造工場（以下、「工場」という。）では災害発生当日は次のように作業がおこなわれていた。

爆発のあった工場では医薬品原料を製造していた。災害発生日までには医薬品原料とノルマルヘプタン、トルエンが混合された溶液が、工場3階に設置された減圧濃縮反応容器（以下、「反応容器」という。）内において攪拌されながら、医薬品原料の濃縮がおこなわれた。

その結果災害発生当日の反応容器内には医薬品原料 300kg、ノルマルヘプタン 2,700L、トルエン 1,000L が入っていた。その溶液を反応容器とステンレス製配管を介して接続された遠心分離器に輸送して、医薬品原料を濾過し、濾過した医薬品原料を製品として容器に袋詰めする作業を行うこととなっていた。遠心分離器が反応容器に比較して小さいため、3回に小分けして濾過作業することとなり、2回の遠心分離器による医薬品原料の濾過作業が終了した。濾過作業に使用したこれらの容器、配管は密閉されており、容器内は着火爆発災害を防止するために窒素ページされていた。

引き続いて作業を行ったが、一部の医薬品原料が反応容器の壁面に付着していたため、これを掻き落として遠心分離器に送る作業を開始した。帯電防止作業服、帯電防止作業靴を着用した作業員はまず反応容器の蓋を開けて、近くに置かれていた検尺用の塩ビパイプをもって、反応容器の壁面に付着した医薬品原料を掻き落として遠心分離器に送ろうとしたが、医薬品原料は粘性が高いためにステンレス製の配管が目詰まりを起こしてしまった。そこでステンレス製配管を反応容器から取り外して、ノルマルヘプタン、トルエンを含んだ医薬品原料溶液を 35L ポリバケツ（以下、「バケツ」という。）に移し替えて、手作業でバケツから遠心分離器に医薬品原料溶液を投入することとした。

バケツに移し替えられた医薬品原料溶液はバケツ 2 個分となった。最初のバケツに入った医薬品原料溶液を遠心分離器へ投入するために、遠心分離器の蓋を開け、2 人の作業員（帯電防止作業服、帯電防止作業靴を着用）で投入した。引き続いて 2 個目のバケツの投入作業を開始したところ、「2. 発生状況の概要」で述べたように爆発災害が発生した。

3.2. 着火源対策の状況

工場内の装置の配管部分には、機器の破損や帯電を防止するためにボンディングと接地がなされていた（写真 2）。また防爆構造の電気機器が使用され、着火は防止されていた。しかしながら、床面には耐酸性の絶縁性塗料が使用されていた（写真 3）。

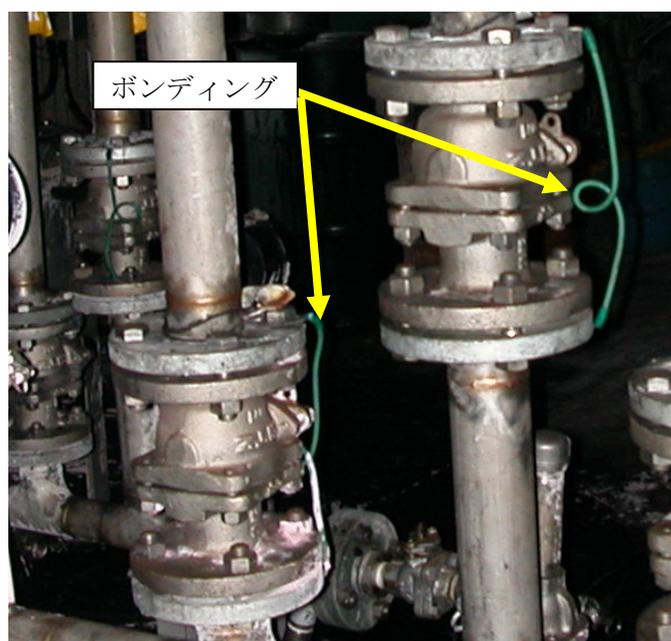


写真 2 配管類のボンディングの状況



写真 3 床、階段に塗布されていた絶縁性塗料

4. 災害発生要因の検討

現場調査の結果、ライターなどの裸火は存在せず明白な着火源は見あたらなかったことから、爆発に関与したと考えられる医薬品原料について、静電気の帯電・着火特性などを実験的に調査した。

4.1. 医薬品原料の分析

① 医薬品原料の形状

医薬品原料の形状を CCD 顕微鏡で撮影した写真 4 に示すとおり、不定形であった。

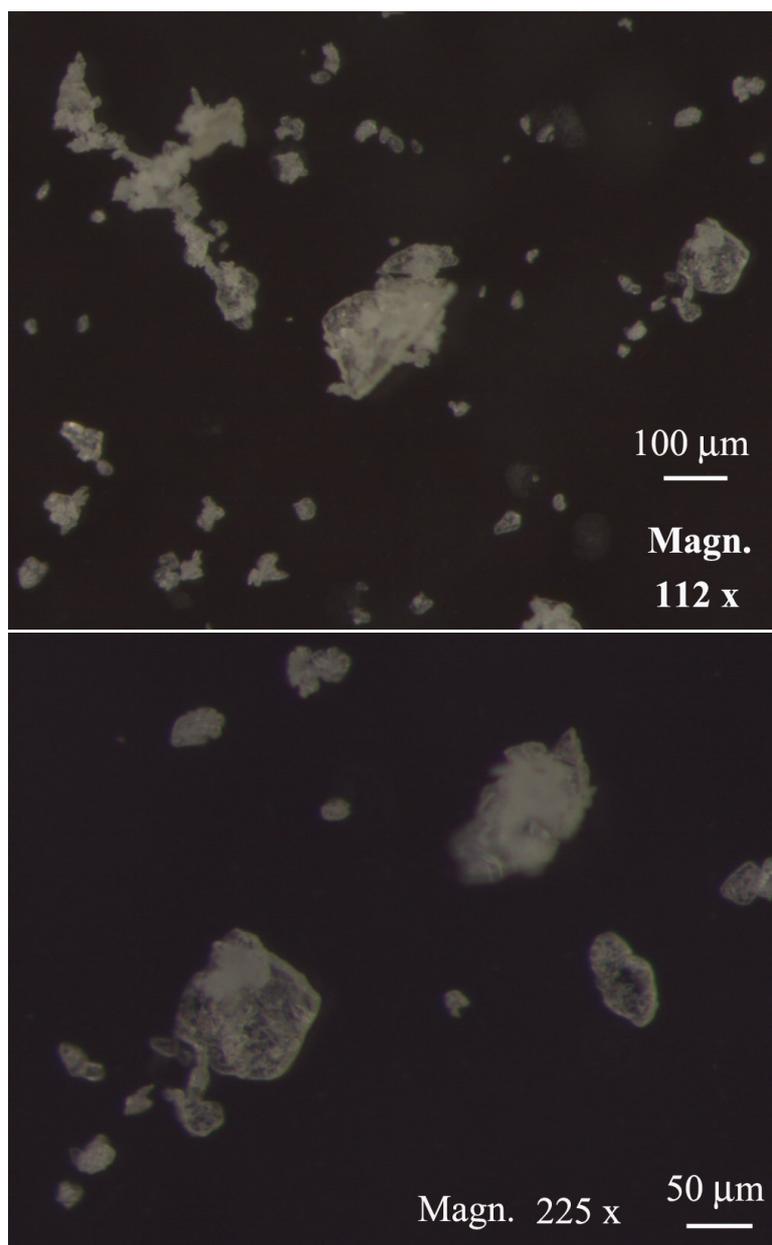


写真 4 医薬品原料の CCD-顕微鏡写真

② 医薬品原料の粒度分布

医薬品原料（写真 5）の粒度分布測定には LDSA-1400A（東日コンピュータアプリケーションズ社製）を使用し、焦点距離を 300 mm、サンプリング時間を 2.0 秒に設定した上で 5 回測定した。

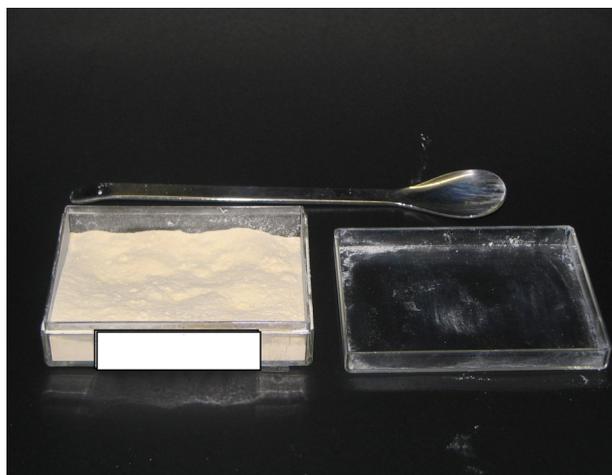


写真 5 粒度分布測定用医薬品原料

測定に先立ち医薬品原料は室温 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $10 \pm 3\%$ の環境下において 24 時間静置した。測定結果を図 1 に示す。D10¹は 20.98 μm 、D50²は 46.77 μm 、D90³は 102.69 μm であった。

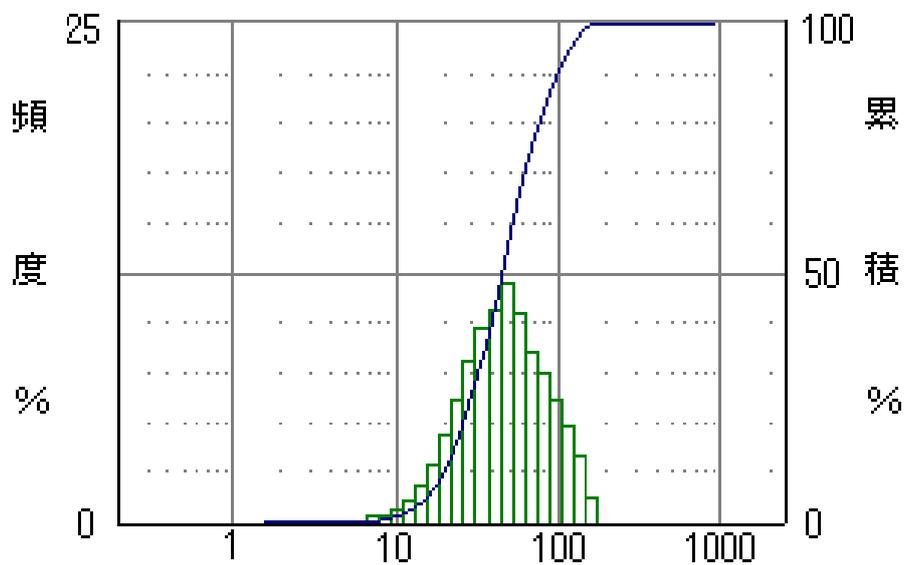


図 1 レーザー回折法による医薬品原料の粒径の測定結果 (LDA Win 1.21、wet type)

- 1 積算値が 10% である粒度の直径
- 2 積算値が 50% である粒度の直径であり、平均粒径とも言う
- 3 積算値が 90% である粒度の直径

③ 医薬品原料の最小着火エネルギー

最小着火エネルギー測定は、ハルトマン式の測定装置（図2）を使用した。試料を容器の底部にセットし、その後に圧縮空気によって容器内に一様に医薬品原料粉体を分散させ、その後高電圧をインダクタンスを介して放電電極に印加して着火特性を試験するものである。

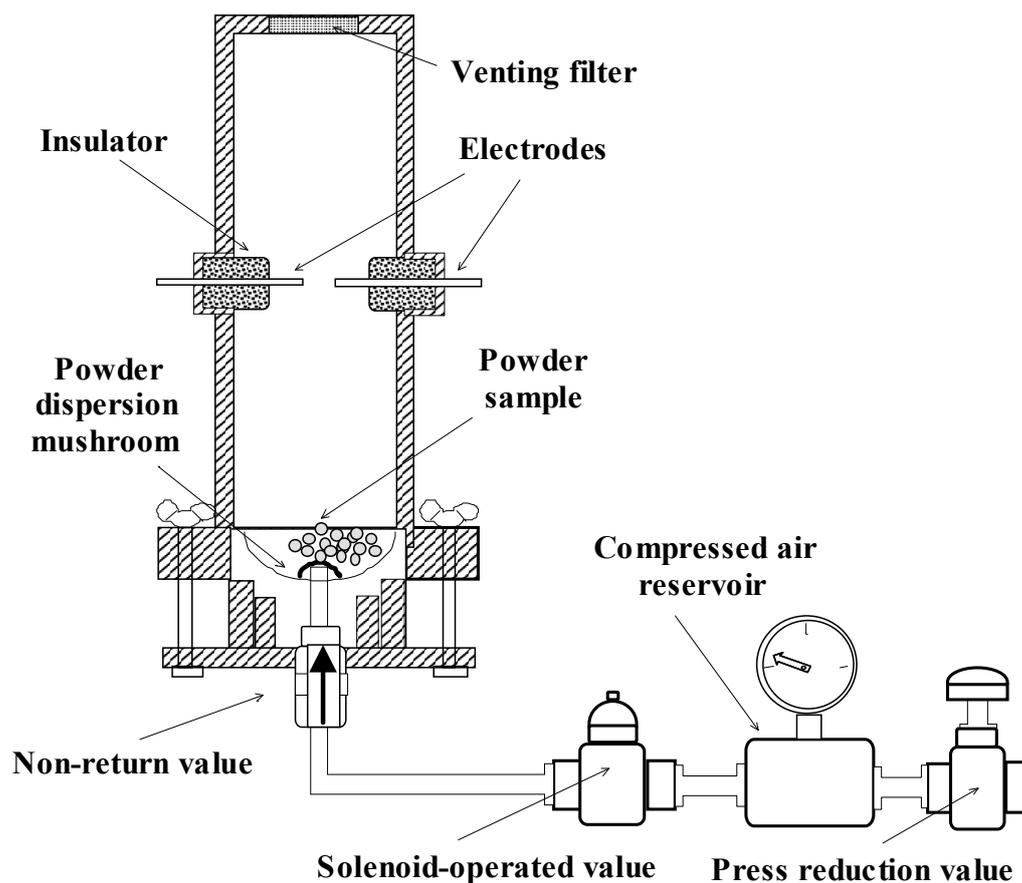


図2 医薬品原料の最小着火エネルギー測定に用いたハルトマン装置(MIKE-3)

最小着火エネルギー測定に先立ち、医薬品原料粉体は24時間 温度 20℃ としたデシケーターで乾燥させた。

測定結果を図3に示す。最小着火エネルギー（MIE）は着火確率を用いて式(1)のとおり推定される。

$$\begin{aligned}
 \text{MIE} &= 10^{(\log W2 - I[W2]) \times (\log W2 - \log W1) / (NI + I[W2]) + 1} \\
 &= 10^{(\log 3 - 4 \times (\log 3 - \log 1)) / (6 + 1)} = 10^{0.20448} = 1.6 \text{mJ}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

ここで、 W_2 は部分的に着火した時のエネルギー、 W_1 は全て着火しなかったときの時のエネルギー、 $I[W_2]$ は W_2 のエネルギーで着火した回数、 $NI+I[W_2]$ は W_2 のエネルギーを与えた試験の回数である。具体的には $W_1=1\text{mJ}$ 、 $W_2=3\text{mJ}$ 、 $I[W_2]=4$ 回、 $NI+I[W_2]=2+4=6$ 回である。

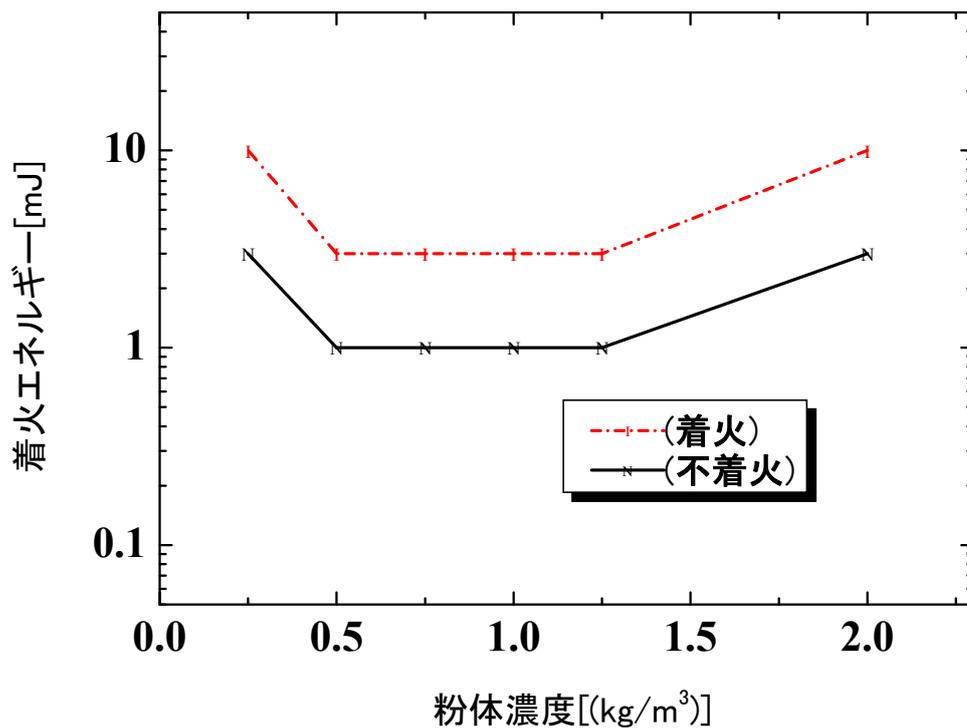


図3 医薬品原料の粉体濃度と着火エネルギーの関係

④ 医薬品原料の体積抵抗率

体積抵抗率の測定は室温 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $10 \pm 3\%$ の条件下で、図 4 に示す電極を用いて実施した。まず電極に医薬品原料をセットし、高電圧直流電源から 1,000V を印加して 1 分後の電流値に基づき体積抵抗率を求めた。その結果、値は $10^{14}\Omega \cdot \text{m}$ と求めた。

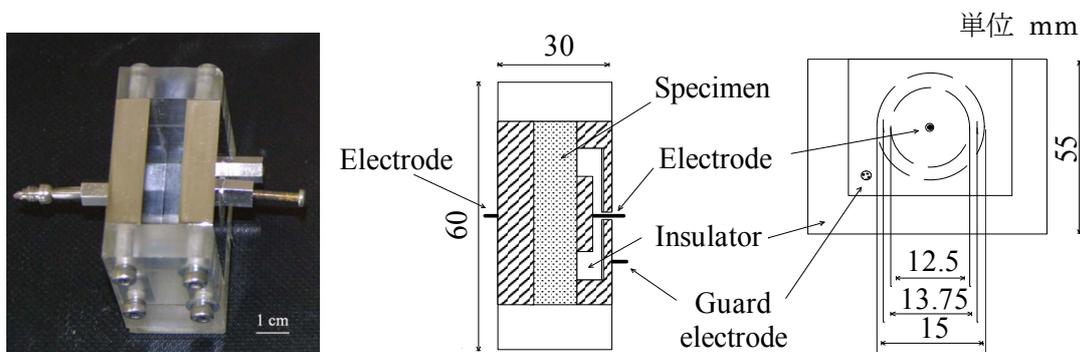


図 4 医薬品原料の体積抵抗率測定に用いた電極

⑤ 医薬品原料の特性のまとめ

粉体である医薬品原料の体積抵抗率、最小着火エネルギーなどの特性を測定した結果を表 1 に示す。原料の平均粒径は $46\mu\text{m}$ 、最小着火エネルギーが 1.6mJ であり静電気のスパークによって着火爆発する性質を有していた。また、体積抵抗率が $10^{14}\Omega \cdot \text{m}$ と高く、表 2 に示す「帯電の大きさ」の指標では「大きい」に分類され、静電気の帯電を考慮する必要があることがわかった。

表 1 医薬品原料の基本特性.

供試品	色	形状	平均粒径、 D_{50} [μm]	最小着火 エネルギー* [mJ]	体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{m}$]**
医薬品原料粉体	黄色	不定形	46	1.6	$> 10^{14}$

*: 10 回の連続試験によって着火確率に基づいて推定した値.

** : 印加電圧 : 直流 1,000V (1 分値)

表 2 物質の帯電特性と抵抗率の指標 (静電気安全指針⁽¹⁾ p.51)

帯電の大きさ (帯電電位の目安) [kV]	体積抵抗率の 指標[$\Omega \cdot \text{m}$]	表面抵抗率 の指標[Ω]
ほとんどなし[0.1 以下]	10^8 以下	10^{10}
小さい[0.1~1]	$10^8 \sim 10^{10}$	$10^{10} \sim 10^{12}$
普通[1~10]	$10^{10} \sim 10^{12}$	$10^{12} \sim 10^{14}$
大きい[10 以上]	10^{12} 以上	10^{14} 以上

4.2. 人体電位の測定

バケツに入れられた医薬品原料を一度に移し替えるときに、バケツを持っている人に生ずる電位を、次の2つの場合について測定した。

① ポリエステル作業服、安全靴着用時の人体電位測定

粉体である医薬品原料約 3.5kg を用い、床の上にアクリル板 (1,000 mm × 1,000 mm × 5 mm) を敷いて、人体と床を絶縁し、バケツから医薬品原料を移し替えるときの人体電位を測定した。被験者の服装はシャツが綿であり、上着、ズボンにポリエステル 60%、綿 40% であった。靴は帯電防止のされていない安全靴を着用した。

電位測定時の人体はアルミニウム製円板を把持し、この表面電位を簡易型の静電電位計 (春日電機製 SV-10) で測定した。円板と静電電位計との距離は 10cm とした。測定時の環境条件は、気温 20±3℃、相対湿度 20±5% であった。

図 5 には医薬品原料をバケツから移し替えるときの人体の電位の時間変化を示す。人体の電位の最大値は 2.1kV であった。このときの人体の静電容量を 150pF とすると、人体の静電エネルギー E は式(2)の通り 0.3mJ であり、ノルマルヘプタンの最小着火エネルギー (0.24mJ) を上回る値となった。

$$E = CV^2/2 = 150 \times 10^{12} \times 2100^2 / 2 = 0.3 \text{ mJ} \quad (2)$$

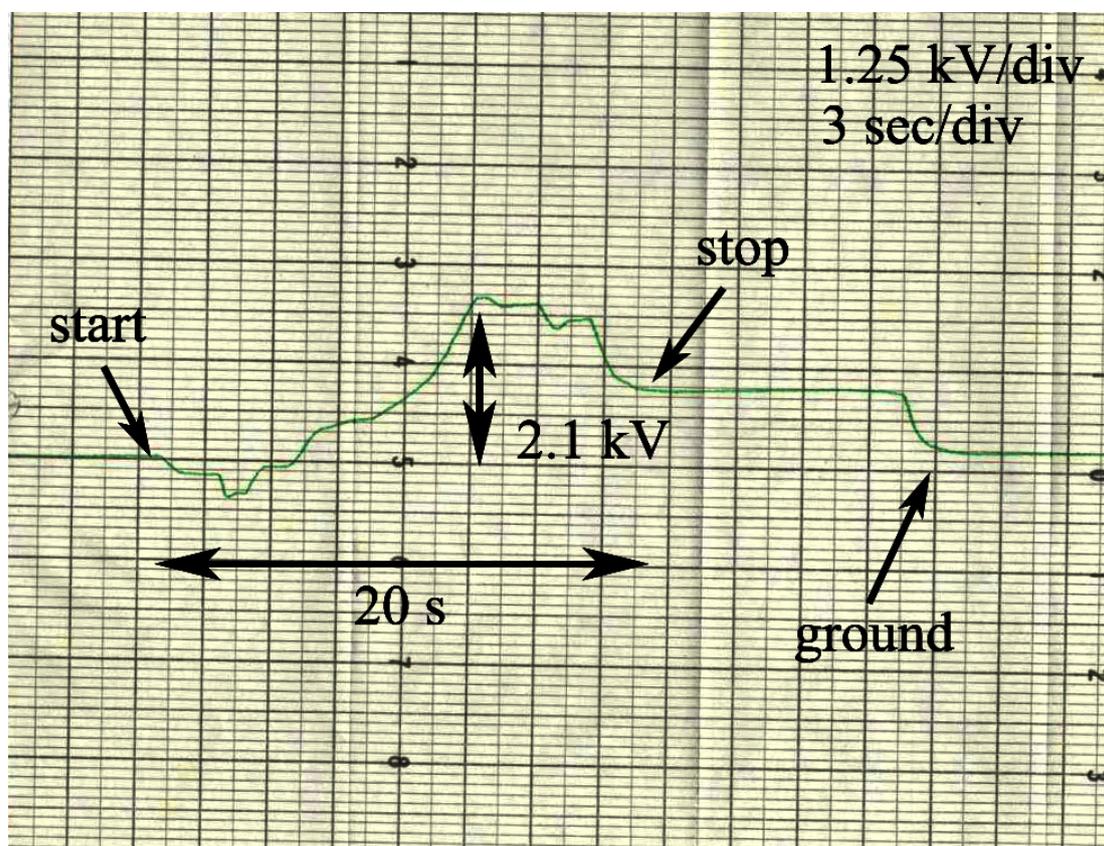


図 5 医薬品原料をバケツから移し替えるときの人体電位の変化

なお、バケツの表面電位を測定すると、バケツの内面の底面では-6kV、側面では-9kV であった（図 6）。これらの測定結果はマイナスに帯電した医薬品原料によるものであり、バケツ自身はプラスに帯電していた。

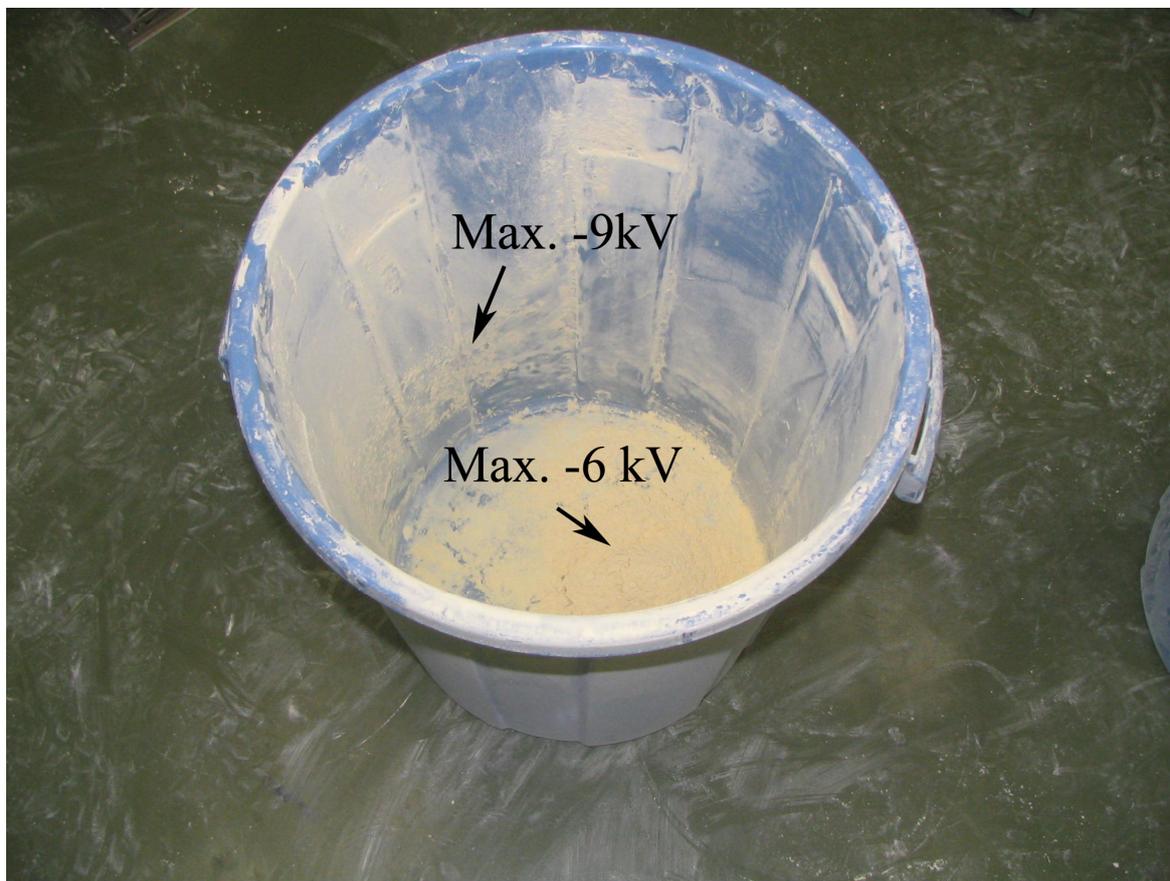


図 6 バケツ内部に付着した医薬品原料表面の帯電電位

② 帯電防止作業服、帯電防止靴着用時の人体電位測定

被験者が綿シャツ、帯電防止作業服、帯電防止靴、綿靴下を着用して、医薬品原料をバケツから移し替えるときに、人体電位を測定した。電位の測定にはチャージアナライザー（住友スリーエム製）を使用し、実験時には測定用の円筒電極を把持した。被験者は導電性床の上に敷かれた厚さ 5mm のアクリル板上で実験を行った。実験時の気象条件は相対湿度 30%、気温 18℃であった。

災害発生時に使用されたバケツと同一型のバケツに入れられた医薬品原料約 3.5kg を一度に移し替えたときに、バケツを持った人体電位の時間変化を図 7 に示す。最大で約 1,000V に達していることがわかる。

このときの人体の静電容量を 150pF とすると、人体の静電エネルギー E は式(3)のとおり 0.075mJ であった。

$$E=CV^2/2=150\times 10^{12}\times 1000^2/2=0.075\text{ mJ} \quad (3)$$

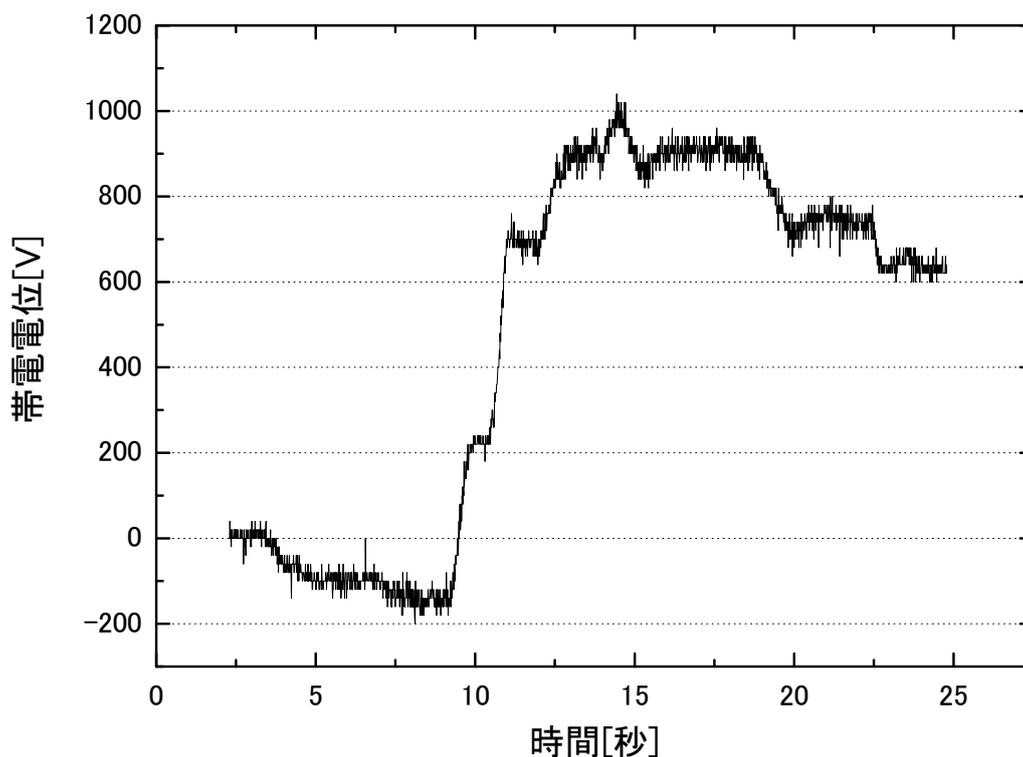


図 7 医薬品原料をバケツから移し替えるときの人体電位の時間変化

4.3. 床に使用された塗料の電気的特性

工場の床に使用されていた塗料の抵抗を測定した。測定には高電圧直流電源として TREK model 664、電流測定用エレクトロメータにはアドバンテスト製 R8240A を使用した。

① 塗料の体積抵抗率

塗料メーカー製容器に入れられた塗料の体積抵抗率を測定した結果を表 3 に示す。溶剤が含まれていることもあり、塗布前の塗料の体積抵抗率 ($5.9 \times 10^8 \Omega \cdot m$) は、静電気の帯電の目安 (表 2) から考えて、帯電がほとんどしないレベルであった。

表 3 塗布前の塗料の体積抵抗率

印加電圧[V]	電流(1分値)[A]	抵抗[Ω]	電極定数	体積抵抗率[Ω・m]
1,000	3.4×10^{-6}	2.9×10^8	2.02	5.9×10^8

条件：気温 20℃、湿度 58% (SK-120TRH 使用)

使用電極：LP-05 (川口電機製作所製)

② 塗料の抵抗

塗料をアクリル製容器の底面に塗布して、塗料の抵抗を測定した。表 4 に示す結果の通り、 $2.8 \times 10^{14} \Omega$ と高い抵抗であり、静電気の帯電が問題となるレベルであった。

表 4 塗料の抵抗測定結果

印加電圧[V]	電流(1分値)[A]	抵抗[Ω]
10,000	36×10^{-12}	2.8×10^{14}

条件：気温 20℃、湿度 58% (SK-120TRH 使用)

③ 塗料の表面抵抗率

簡易測定法によって、塗料の表面抵抗率を測定した。測定時にはアクリル板 (厚さ 3.5mm) に塗布した塗料の塗面上に、幅 10mm、長さ 25mm の銅テープ 2 枚を、25mm の辺が間隙 25mm で平行に対向するように貼り付けて測定した。表 5 に示す測定結果のとおり、 $5 \times 10^{12} \Omega$ であり、帯電の程度は「普通」に分類されるものであった。

表 5 塗料の表面抵抗率測定結果

印加電圧[V]	電流(1分値)[A]	表面抵抗率[Ω]
10,000	2×10^{-9}	5×10^{12}

条件：気温 21℃、湿度 56% (SK-120TRH 使用)

5. 爆発災害の原因の検討

5.1. 爆発した可燃性物質

爆発したときの作業は、作業員二人が医薬品原料溶液をバケツから遠心分離器に投入していたときであった。遠心分離器の内部及び周囲にあった可燃性物質は、医薬品原料溶液の成分であるトルエン、医薬品原料、ノルマルヘプタンであった。これらの物質については、表6の爆発危険性がある。なお、同表のヘプタンはノルマルヘプタンと同一である。

表6 遠心分離器周囲に存在していた可燃性液体、粉体の着火特性

可燃性物質	引火点 [°C]	爆発限界 [vol.%]	最小着火エネルギー[mJ]	体積抵抗率 [Ω・m]	出典
トルエン	4	1.2~7.1	2.5	1×10^{12}	静電気安全指針 ⁽²⁾
ヘプタン	-4	1.0~6.7	0.24	$< 1 \times 10^{10}$	静電気安全指針 ⁽³⁾
医薬品原料			1.6	$> 1 \times 10^{14}$	

これらの物質の最小着火エネルギーは0.24~2.5mJであって、いずれも静電気のスパークによって着火する危険性がある。特にヘプタンは0.24mJで着火する極めて着火しやすい性質であり、引火点が-4°Cであることから、当該現場の当時の気象条件（気温10.2°C、湿度60%）では、ノルマルヘプタンは蒸気となって爆発性雰囲気を形成していた可能性がある。

5.2. 着火源

着火源として、表7に示すものの可能性を検討した。取り扱う物質が爆発危険性のあることは工場内では十分認識されていたことから、ライターなどの明白な着火源は無かった。爆発した時点では金属工具類を用いた作業も行われておらず、金属火花の可能性も低い。使用されていた電気機器は、全て防爆電気機器であった。また配管類はいずれもボンディングによって電氣的に接地されていたことから、これらの帯電は考えられない。作業者に対しても帯電防止作業服、帯電防止靴の着用を義務づけており帯電防止に配慮がなされていた。しかしながら、鉄製床材に塗布されていた塗料は耐酸性で絶縁性が高く、導電性ではなかった。

塗料の抵抗を測定した結果、 $2.8 \times 10^{14} \Omega$ と極めて高く静電気が原因で災害・障害が発生する危険性がある。塗料の表面抵抗率を簡易的な方法で測定した結果は $5 \times 10^{12} \Omega$ であり、「ふつう」（表2参照）の帯電性を有しており、災害の発生が懸念されるレベルであった。

そこで医薬品原料の取り扱い過程での静電気の発生を実験的に検討した。まず医薬品原料の体積抵抗率は $1.2 \times 10^{14} \Omega \cdot m$ と極めて高く、発生した静電気の漏洩は小さい。そのため、大きな帯電が発生する可能性がある。爆発時の医薬品原料にはノルマルヘプタンも含有されていたことから静電気が漏洩しやすい条件ではあったが、医薬品原料を入れたバケツはポリエチレン製であったので、バケツからの静電気の漏洩はほとんど無かったと考えられる。

表7 着火源の検討

着火源	現場での状況	可能性
裸火	労働者はライターなど火元になる可能性のあるものは持ち込みが禁止されている。	なし
電気機器	当該現場の電気機器は防爆構造である。	なし
金属火花	爆発のあった現場周囲で工具等を用いた作業は見られなかった。	なし
静電気	作業員二人が医薬品原料溶液の入ったバケツを傾けて、医薬品原料溶液を遠心分離器に投入しているときに爆発が発生している。	医薬品原料溶液をバケツから移し替える過程で静電気がバケツに発生し、人体に静電誘導した可能性がある。

災害発生時に使用していたものと同一型のバケツから医薬品原料を移し替えたときの帯電を実験すると、医薬品原料はマイナスに、バケツはプラスに帯電した。実験に使用した医薬品原料は約 3.5kg であった。災害発生時と同様に帯電防止作業服と帯電防止靴を着用して測定した人体の静電エネルギーは 0.075mJ であった。実際の災害発生時は 2 人の作業員でバケツを持ち上げるほどの量の医薬品原料溶液が取り扱われていたことから、今回の実験の数倍の医薬品原料が投入されたと推定される。したがって、その静電エネルギーはノルマルヘプタンの最小着火エネルギーを上回るレベルであった可能性は高いと推定される。

6. 爆発災害の発生メカニズムの推定

爆発は 2 階に設置された遠心分離器で発生し、その後 3 階と 1 階に延焼したと考えられる。遠心分離器には可燃性物質として医薬品原料、トルエン、ノルマルヘプタンが存在し、いずれも静電気のスパークで着火する危険性のある物質であった。とくにノルマルヘプタンは最小着火エネルギーが 0.24mJ であり、2kV 程度に帯電した人体からのスパークで着火する極めて危険性が高いものであった。

作業場所の床の塗料が絶縁性であったことから、実験的に絶縁性の高いアクリル板上で医薬品原料の投入過程を再現して人体電位を測定した結果、ノルマルヘプタンを着火させる人体電位の発生可能性が確認された。今回の爆発災害において静電気のスパーク以外には着火源が見あたらないことから、静電気のスパークによる着火の可能性が高いと推定される。

7. 同種災害の防止対策

本件爆発災害の発生した場所では、使用する電気機器は防爆型として電気機器が着火源となることを防止するとともに、金属配管類はすべてボンディングして接地がとられていたことから、静電気の帯電防止の措置が施されていた。それらの対策が施されていたことを踏まえて、同種の災害を防止するためには、次の対策が考えられる。

7.1. 可燃性物質の対策

医薬品原料はノルマルヘプタンとトルエンによって湿った状態にあったことから、医薬品原料が爆発性の粉じん雲を形成して爆発した可能性は低い。一方、ノルマルヘプタンとトルエンは爆発性雰囲気形成していた可能性があることから、爆発性雰囲気が形成されないように、遠心分離器内部を局所排気装置などで十分に換気するとともに、濃度が爆発下限界を下回っていることを濃度計で確認する。

7.2. 着火源としての静電気対策

バケツから遠心分離機内の容器に原料溶液を移し替える際には静電気スパークの発生可能性があることから、流し込む作業はゆっくり行って静電気の発生をできるだけ少なくする。また、作業者は帯電防止作業服と帯電防止靴を着用するとともに、床にも導電性塗料を施す。さらに、バケツは金属製のものを使用し、接地も施す。

参考文献

- (1) 産業安全研究所, "静電気安全指針", RIIS-TR-87-1, 産業安全技術協会, p. 51(1988)
- (2) 産業安全研究所, "静電気安全指針", RIIS-TR-87-1, 産業安全技術協会, p.144 (1988)
- (3) 産業安全研究所, "静電気安全指針", RIIS-TR-87-1, 産業安全技術協会, p.149 (1988)