

<p>PSB (Process Safety Beacon) 2015年10月号 の内容に対応</p>	<p>SCE・Net の 安全談話室 (No.112) http://www.sce-net.jp/anzen.html</p>	<p>化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当:齋藤興司)</p>
---	--	--

今月のテーマ: 水、水はどこにでもあるが・・・

(PSB 翻訳担当: 牛山 啓、齋藤興司、小谷卓也、竹内 亮(纏め))

司会: 今月号は水にまつわるトラブルや事故をとりあげています。皆さんは大きな事故には至らないまでも水に起因するトラブルに泣かされたご経験を多々お持ちのことと思います。今月号の PSB には不適切に入り込んだ水の危険性に着目した三つの例が挙げられていますが、水に関連した危険性にはこれら以外にもあると思います。まず、水の反応性に起因する危険性についてお聞かせください。

齋藤: はじめにインドのボパールの悲劇について少し補足いたします。この史上最悪の事故は、1984年12月にインドのボパールにあった米国ユニオンカーバイド社の子会社の農薬プラントで起きました。工程で生じたオプスベック MIC(イソシアン酸メチル(猛毒物質))の貯槽に水が混入して MIC と水が反応して発熱し、貯槽温度が上がって圧力が上昇し安全弁が作動して大量の MIC が放出されたものです。問題は、貯槽の配管の水洗作業後に水のラインに仕切り板を入れなかったこと、貯槽冷却用の冷凍機が半年前から停止されていたこと、設置されていたアルカリ液除害塔が停止されていたこと、最後の安全装置である燃焼処理用のフレアスタックも工事中で停止していたこと、等の安全管理面での不備が放置されたことでしょう。ただ、経営不振で安全投資を怠り人員削減を進めるなど、親会社を含めたトップマネジメントの責任が問われました。

牛山: ボパールの事故は、直接のきっかけは水の混入ですが、失敗百選によりますと、重合禁止剤として入っているホスゲンと水の反応、あるいは MIC に不純物として入っていたクロロホルムの分解により、塩化水素を発生し、それによる鉄の腐食と鉄イオンの生成、その触媒作用による MIC の三量体化という一連の反応が進行して温度が上昇したことによるとされています。(参考:「ボパール事故における水との反応について」参照)

山岡: MICは禁水物質なので、消火に水は使えませんが、今年の8月に起きた中国天津市の物流基地で起きた大爆発火災事故はその水が関与したようです。正式発表はありませんが、水と反応すると危険性の高いアセチレンガスを発生する炭化カルシウムが大量に保管されていたとのことで、消防による放水でアセチレンが大量に放出されて爆発の原因になった可能性があります。

長安: 中国の消防は保管している物質の情報を持たないまま放水したそうですね。日本では危険物などの情報は消防へ届け出てありますし、少なくとも化学会社では万一火災などになった場合には水をかけてはいけない物や場所について認識し、公設消防が来た時に説明することは教育されています。また公設消防も施設のゲートを通る時にこれらの情報を確認するのが普通ですね。

三平: 日本の消防法では、禁水性物質を自然発火性物質とともに危険物第三類に指定して、厳しく管理するようにしています。指定数量は金属ナトリウムなど一番危険なものが10Kg、炭化カルシウムが50Kgです。中国ではこのように指定数量を決めて、保管の際に一ヶ所での数量制限や禁止事項の徹底などの安全対策をしていないのではないのでしょうか。

井内: 中国の自分に都合の悪い情報は出さないという体質は困ったものですね。

渡辺: 原因を調査して事故の再発を防ぐことが第一だと思うのですが、そういう考えは無いのでしょうか。高速鉄道事故の時の事故車両を埋めた対応と同じですね。

三平: 入社した会社で炭化カルシウム(カーバイド)を大量に製造していました。私は石油化学部門に配属されたの

で、直接扱ったことはありませんが、高温の炉でのカーバイド製造と水和によるアセチレン発生で、事故防止に相当注意していたのを知っています。石油化学に転換する以前は、多くの有機化学製品がアセチレンを原料に製造されていたので、炭化カルシウムの大量生産をする会社は多かったです。子供の頃に夜店や夜釣りで見かけたアセチレン灯が懐かしいですが、規模が全く違うので恐かったですよ。

齋藤： 天津の倉庫には猛毒物質のシアン化ナトリウムが届け出数量の 30 倍も、しかも野積み状態で保管していたとの情報もあります。おそらく全く管理がなされていなかったのだと思います。ましてや守衛や一般の作業員は保管の実態についての情報などは知らなかったのではないのでしょうか。

司会： 水が入ると危険なものになる二つ目の例として、“反応触媒としての水”が挙げられていますが、これについては如何ですか。

牛山： この PSB の図 2 を見ると実プラントとは思えません。試験設備での事故のようにも見えます。

山岡： “反応触媒としての水”の例としては、この PSB の説明だけでは良く理解できません。蒸留残渣がどんな物質なのか、どういう反応で水が触媒になっているか何も書いてありません。

齋藤： この蒸留残渣のような例は聞いたことがありません。本やネットで見る限り、水が触媒として作用する反応というのはほとんど見当たりません。ごく少量の水が起点となって重合反応のような連鎖反応をひき起こす例は瞬間接着剤のように身近にあります。これは触媒ではなく(重合)開始剤と分類されますね。この PSB の作者はどのような意図でこのような例を持ってきたのでしょうか。身の回りに例がないと現場も参考にしようがないと思いますが。

小林： 水が反応触媒となることは知りませんが、水に溶けた金属イオンが触媒となって異常反応を起こすことがあります。この場合の対策は、非腐食性材料を使うことのほか水分の混入を防止(禁水)します。この場合の禁水はここでの禁水とは意味が違います。

三平： 水と反応すると危険な状態になる物質は、前述した危険物第三類に多くあげられています。ポリオレフィンの重合触媒関係にアルキルアルミニウムが使われていて、他部門だった私は扱ったことがありませんが、担当者は安全対策に相当気をつけていました。アルキルアルミニウムの指定数量は 10Kg です。他に指定数量 300Kg のトリクロロシランを会社で扱っていて、管理が厳しかったのを知っています。

竹内： 高密度ポリエチレンの工場の設計に関与したことがありますが、アルキルアルミのドラムは最悪の場合は爆発することを前提としたレイアウトになっていました。

小林： アルキルアルミニウムは現在は危険物第三類に指定されていますが消防法の改訂前は危険物第四類特殊引火物に分類されていました。その時の法規制は、指定数量が少ないのは当然ですが、規制の大部分は第四類としての規制で、行政指導でそのほかの特別な規制があったと記憶しています。設備的には、バーン・ピットの設置、防火壁の設置、消火剤としてバーミキュライトを常備すること等を求められました。

山岡： 古い話ですが、大学での化学実験中、有機溶剤の脱水に金属ナトリウムを使い、溶剤を他の容器に移した後、ナトリウムを空気に触れる状態で放置したため発火して大騒ぎになったことがありました。アルカリ金属、有機金属化合物などは、水と接触すると反応して熱とともに水素が発生し、すぐ発火するので極めて危険です。

司会： 三つ目の例として、水の“物理的爆発危険”の例を挙げていますが、爆発危険に限定せず“物理的危険”については皆さんいろいろご経験があると思います。皆さんのご経験、ご意見をお聞かせください。

牛山：ここで例としてあげられている、製鉄所の溶鋳炉内に溶銑がまだ底の方に残っているのに水を投入した事故はちょっと考えられない事故です。出銑時は、溶鋳炉の下部にある溶銑用の孔から溶けた鉄を抜き出します。この例を読んだ時はこの孔から溶けた鉄が流れ出て水蒸気爆発を起こしたのかと思いましたが、どうやら内圧が上がって大きな孔があいたようですね。事故の詳細は分かりませんが、米国ベスヘレムスチール社の事例とみられます。

山岡：PSBの2013年8月号“水ポンプでも爆発するか？”では、水ポンプの吸入弁と吐出弁の両方を締切りの状態で運転を続けたための爆発事故の例が取り上げられています。これも“物理的爆発危険”の一例と言えます。

井内：ボイラーの事故もけっこう起きていますよ。高温高压の水による配管のエロージョン・コロージョンは大きな問題です。水質管理と流速管理を徹底することと、こまめに配管肉厚を確認する保力が重要です。

渡辺：水は比熱が最も大きく、気化熱も大きく、また、凍結すると体積が膨張するといった特異な物性のもので。特に、密封された水が凍結した場合20MPもの圧力がかかると言われており、配管、バルブの割れに配慮が必要です。トラブルの経験ですが、溶剤タンクの下部のドレインの溜まり部で水が凍結し、その後、気温が上がってそのドレイン排出のバルブから水が漏れているのを発見、大事に至りませんでした。当該バルブに亀裂が入っていた、ということがありました。油水の二層となった滞留部は、特に注意が必要です。

澁谷：前にも話しましたが、私は水の凍結によるコンプレッサーケースのひび割れ事故を経験しています。凍結防止のためドレインを開けておいたのですが、錆詰まりで水が抜けていなくてジャケットのケースにひびが入ってしまいました。チェックリストには「ドレインを開いておく」ではなくて、「水が抜けるのを確認する」として、目的を明確に表示しておくことが大切だと痛感しました。冬季の凍結防止対策には注意が必要です。

井内： 高压スチームボイラーを新設した時のこと、給水ポンプ駆動用蒸気タービンの試運転で、蒸気配管の暖気不十分でどうも配管内に水があったのでしょね。蒸気を流した途端、ポンプ周りの配管架構が大音響とともに大きく揺れ出しました。ウォーターハンマーですね。小口径配管の小さなウォーターハンマーは良く経験するのですが、大口径配管は初めてでした。そのエネルギーの大きさに驚きました。ソフト面の改善として、暖気マニュアルの充実、ハード面では、配管サポートの強化、スチームトラップの強化を実施しました。

司会：水の危険性についてはこのPSBの例だけでなくほかにもたくさんあると思います。皆様のご経験では如何ですか。

齋藤：水といえば腐食ですね。私のいた工場はソーダ工場でしたので製品の多くは塩素・塩酸と関係がありました。ほとんどの有機塩素化物製造プラントでは設備や配管が軟鋼であれステンレス鋼であれ系内に水を入れることは厳禁です。定修とか少し規模の大きい修理作業の後は乾燥空気を流して系内を乾燥するのですが、露点計で出口空気の露点をていねいに確認しました。それでも腐食には泣かされましたね。ソーダ工場は常に腐食との戦いです。

牛山：バッチ蒸留で高温の釜残抜き取り後、抽出ラインをスチームで吹き抜きしていましたが、釜残用ベッセルにスチームドレンが溜まっていて、次のバッチで釜残抜き取りした際、ベッセル内で水蒸気爆発を起こしてしまいました。加熱して水を飛ばしておくのを忘れたためでした。その後は釜残抜き取りラインの保温を強化し、スチーム吹き抜きをやめました。

小谷：アメリカのある石油会社からもらった資料に、“水は製油所には必要不可欠ではあるものの、プロセス中のあってはならない場所があれば、悲惨なことになるから注意しろ”という趣旨のことが書かれていました。その

理由として

- ・水は、大気圧下で 100℃になれば体積が 1600 倍のスチームになるが、油は 340 倍程度。
- ・1 バレル(約 159ℓ)の水が稼働している蒸留塔に混入すると、これが 1600 倍のスチームになるためその圧力でトレーなどの内部構造物が壊れるなど大損害を蒙った例がある。
- ・combination tower の起動順序を誤ったり、反応塔と分留塔の間の仕切弁の取付場所を誤ったために内部構造物を損傷したこともある。更に、
- ・プロセス装置の洗浄や流水洗浄で空気もいっしょにプロセス内に入ったり、タンカーで運ばれたナフサの荷おろし配管を流水洗浄した直後に静電帯電が原因と思われるタンク爆発が起ったことなどが記載されていました。

生活必需品で有用な水も、石油や化学プラントで対処法を誤れば、大損害を蒙る危険なものであることを忘れてはならないですね。

竹内： 重油タンクの周辺で火災が発生し、タンクの底部に溜まっていた水が沸騰して重油を飛散させた為、更に火災の被害が大きくなったという例や、大火災に対して不十分な放水をしたことで上昇気流が発生して被害が大きくなったという話もあります。これらも水が気化すると体積が極端に増加する性質によるものです。

司会： 今回は、プラントにおける水の危険性について注目しました。プラントによっては禁水物質も取り扱っていませんし、意外なところで水が化学的に関与して危険な状態を作ることもあります。水はまた、物理的な性状変化によっても危険性物質になりえます。この PSB の表題のように、水はどこにでもあるがゆえに軽く見られがちですが、多くのトラブルのもとでもあります。たかが水、と侮らずに、時には運転面・設備面の水の危険性を見直したいものです。本日は熱心なご討論、有難うございました。

(キーワード) 水、ボパール、禁水物質、禁水エリア、アルキルアルミ、金属ナトリウム、凍結、ウォーターハンマー、

参考:ボパール事故における水との反応について

2005 年発表された Ingrid Eckerman 氏の”The Bhopal Saga—Cause and Consequences of the World’s Largest Industrial Disaster”によると、Indian Council for Scientific and Industrial Research (CSIR) はホスゲンはメチルイソシアネート (MIC) の重合禁止剤として MIC に添加されており、これが水との反応で HCl を発生し、タンク材料のステンレス鋼を腐食し、生成した金属塩化物が触媒となって重合反応を促進したとしている。

一方 UCC の報告書では、MIC にはクロロホルムが異常に高濃度で混入しており、温度上昇とともに腐食性が上昇して、鉄イオンの発生でそれが触媒となって、重合反応が起こったとしている。

事故後、CSIR はタンクのノズルに残留していた MIC の分析を行っており、クロロホルムは 0.3% 強、ホスゲンは 0.03% 程度存在していたことが報告されている。

談話室メンバー】

井内謙輔 牛山 啓、加治久継、小谷卓也、小林浩之、齋藤興司、澁谷 徹、竹内 亮、
中村喜久男、長安敏夫、日置 敬、三平忠宏、山岡龍介、渡辺紘一