

PSB (Process Safety Beacon) 2017年3月号 の内容に対応	<b>SCE・Net の</b> <b>安全談話室</b> (No.129)	化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当:齋藤興司)
	<a href="http://www.sce-net.jp/anzen.html">http://www.sce-net.jp/anzen.html</a>	

温度は引火点以下だったのに・・・!

(PSB 翻訳担当: 中村喜久男、齋藤興司。 竹内 亮、小谷卓也(纏め))

司会: 今月のテーマは、“ミスト爆発”に関するものです。と言いましても、日本におきましては“ミスト爆発”そのものがプロセス安全上話題になることはほとんどなかったと思います。司会者もこの PSB を読んでネットで調べるまで事故事例については知りませんでした。少なくとも日本における事故事例は非常に少ないと思われま。今月の PSB はこのあまり知られていないハザードに光を当てたわけですが、ご感想等をお聞かせください。

齋藤: 真空ポンプの業界ではよく知られた現象のようで、使用上の注意としてユーザーに情報提供がなされています。ただ、実際に事故例として報告されているのは油回転真空ポンプの数例にすぎません。油回転真空ポンプは日本中でどのくらい使われているのかわかりませんが、その起動・停止操作は何百万回を超えるでしょう。それでも報告された事故は数例ということです。数例でも事故が起きたことは事実で、工場や研究所でも起こり得る危険源として認識する必要があるということです。ただ、爆発事故は酸素を排気するといった特殊な使われ方をし、なんらかの極めてまれな条件が重なった場合に起きているようです。

山岡: 平成 19 年に起きた三菱化学(鹿島工場)のエチレンプラントの事故では、原因の一つとして高沸点のクエンチオイルが噴出した時に生成したミストが着火に関連したとの見方があります。

牛山: 英国の安全衛生庁(HSE:Health and Safety Executive)傘下の研究所(HSL)の方が2008年に報告した文献があります。この中に 27 例のミストの事故事例を挙げています。ほとんどの事故は引火点以下の温度での爆発や火災の事例ということですが、機器や配管から漏れミストが生成、それが着火した事例が多く、日本ではミスト爆発として整理していなかったものが多いと思われま。 (参考:Mist Fires and explosions-An Incident Survey,R.C.Santon Health and Safety Laboratory (IChE Symposium Series No.155 p370~374))

小谷: この文献は、油の種類や着火源などにどんなものがあつたかよくわかる文献だと思いま。このほかに私が興味を持ったのは、Nigel Allen 氏の MIST FIRES AND EXPLOSIONS - FACT OR MYTH? という資料です。お気付きように主題が同じでも副題(視点)が違っている…ミスト火災・爆発はあるか? という疑問から肯定に至るまでを 20 枚ほどのスライドで簡潔に示した(入門者向きの)資料もあります。この資料では、陸上だけでなく marine diesel engine や offshore rig でのミスト生成にまで言及しています。英国の HSE は、以前からオフショア設備では色々なタイプの爆発が起こる可能性があるとしていました。その中には、ミスト爆発や BLEVE も含まれています。HSE が発行している Explosion Hazard Assessment の内容など我々が勉強すべきこと大分ありますね。

ミスト爆発については、よくわかっていないことが多く、ミスト雲の形成爆発実験などを通してモデル化などこれからなすべきことが沢山あるようです。

竹内: ミスト爆発の実験は、ミストのサイズの影響を大きく受けるので簡単ではない様ですね。オペレーション上、意図せずに発生するミストはサイズが分からないので、実験データが揃っても単純な理屈では対処が難しいでしょう。やはり、可燃性のミストを発生させないことが大切です。

澤 : ポンプ送液の運転で貯槽へのリターン配管を設ける場合にはリターン配管はディップレグ(注)にして気相に飛散しない構造になっている必要があります。貯槽内で液滴が生ずることがあります。液体の噴出は静電気も多く発生しますので注意が必要です。

(注:タンクの液投入ノズルに内管を設置し、投入部を液面下にするこで、気液摩擦による静電気の発生を抑制する工夫)

山本: ポリエステルを製造する攪拌槽(接液部は金属)の実液試運転のときの経験です。重合がほぼ終了して、重合度を調べるために槽内の真空をブ레이크し、マンホールを開けてサンプリングしました。マンホールを閉めて真空引きを開始し、攪拌機を起動した直後です。槽内で発火しました。炎は直ぐに縮まり、延焼はしません

でしたが、背筋が凍りつきました。原因は真空ブレークによるミスト発生とマンホールからの空気流入です。着火源はポリエステルのような絶縁物を強力に攪拌したため、静電気が発生して、帯電したポリエステルの静電誘導で攪拌軸が帯電し、軸シール付近で軸と攪拌槽本体との間でスパークが発生したか、直接、ポリエステルと攪拌槽本体との間でスパークが発生したかです。例えば、グラスライニングの攪拌槽では攪拌液と本体とで静電気による沿面放電でグラスライニングに穴が開くことはよく知られています。接液部が金属製の攪拌機でも低電気伝導度の可燃液を攪拌するときは、静電気が常に発生することを念頭において作業方法を考えなければいけません。

齋藤： 平成 8 年 5 月 21 日付の基発第 331 号はミスト爆発に関連する可能性のある大事故に関する通達です。平成 7 年 7 月に埼玉県桶川市で起きた事故で、金属加工用の圧縮空気のアキュムレータと結ばれている圧縮空気貯槽（容積 1.8m<sup>3</sup>、最高使用圧力 210kg/cm<sup>2</sup>）との間の手動バルブを開いた時、圧縮空気貯槽が爆発したものです。原因については断定できないとしているものの、手動バルブを開いた時、アキュムレータは圧力が低下していて圧力差が大きかったため、断熱圧縮や摩擦熱等により配管内で発火し、配管内のミストを含む可燃性混合気を燃焼させて圧縮空気貯槽に流れ、貯槽内に存在していた可燃性混合気及び油類に着火し爆発を引き起こしたと推測される、としています。ミスト爆発かどうかはわかりませんが、潤滑油のオイルミストやカーボン粉の堆積する機器には注意が必要です。

三平： 今月号を一読して怖いと思ったのは、気液接触方式の酸化反応に槽型反応器が使われていたことでした。槽内の気相部は純酸素で充圧されていて、大気中よりはるかに着火への危険度が高かったからです。純酸素を使う酸化反応では、酸素が連続相になるような反応器を避けるべきです。これまで開発された酸化反応器では、酸素は反応液中にディストリビューターを設けて微細な気泡（不連続相）として供給しています。パイロット設備として槽型反応器が安易に採用されたのかもしれませんが、実際の着火原因はミストと汚染物質の分解・発熱だったかもしれませんが、それ以前に反応器の構造について問題提起すべきだったと思います。

司会： 今月の PSB の図 2 をみると、事故の起きた攪拌槽はインペラーが上下 2 段になっていて上段のインペラーは液面をかき回しているようです。この構造では高速で攪拌するとたしかにミストの生成が多いと思われる。この形式の攪拌槽や関連事象について経験がありましたらお願いします。

三平： 気液接触型反応に不飽和有機化合物などへの水素添加反応があり、このタイプの攪拌槽が工業的に使われています。水素添加のための水素は槽内下部に設けた分散器より微細気泡を供給するとともに、攪拌槽内の液面からも水素を巻き込んで、粒状触媒を分散している反応液中に溶解させます。ガス相が水素の場合には特に危険な現象が起きたことはありません。

山岡： 今回の事例で、爆発の着火源が容器に残された汚染物質の分解熱とのことですので、前回使用後の洗浄を十分に行う必要があることを挙げたいと思います。容器内の温度が内容物の引火点以下、蒸気濃度が爆発下限界以下で運転されていても、汚染物質の分解熱で温度が上昇し、その結果蒸気濃度が爆発下限界を超えて爆発可能範囲になったとも考えられます。これは、ミストが生じなくても爆発の可能性を意味するので、ミストだけでなく汚染物質の存在も危険要因の 1 つです。

渡辺： 本当に温度が上昇していたのかは、温度チャートでもないとわかりませんね。温度がわかればもう少し現象が理解できますが、先ほど三平さんから話が出ましたが、私の経験でも水添反応では一般的な攪拌槽がよく使われますが、攪拌翼の形状、大きさ、位置、回転速度など十分に考慮し、水添反応がうまくいくように設計していました。しかし、液面近くに翼があり、液滴を飛散させるといったことは経験ありません。

司会： 攪拌槽以外でミスト爆発の可能性が考えられる設備や操作がありましたらお願いします。

竹内： スプレー塗装も、微小液滴で噴霧するのでミスト爆発の可能性が考えられます。当然、有機溶剤を用いた場合はスプレーブースの設計は防爆仕様となりますが、溶剤が気化する前のミスト状態でも爆発の危険性があります。1990 年 3 月に、ある機械工場で製品塗装の前処理としてエアガンで洗浄液（ヘプタン）をスプレーしていた際に、静電気着火して火災になったとの報告があります。この事故の最初はミスト爆発だったかもしれません。

渡辺： ボイラーが失火した時に、内部のパーズが不十分で再点火すると、“ボン”と大きな音がすることがあります。これはごく小さな部分爆発で、パーズ不足のため残った燃料の微粒子により生じるものですから注意が

必要です。

竹内： ボイラーと言えば、重油の燃焼はノズルから燃料を噴霧することで燃焼を容易にしていると思います。また、内燃機関の燃料もノズルから噴霧して爆発しやすい環境を敢えて作っている訳ですね。粉じん爆発と同様、ミストが細かいほどミスト爆発は起こりやすくなります。

山本： ガス充填所で、プロパンガスを大気中に放出中に火災が発生した事故が静電気ハンドブック(静電気学会編 オーム社)に載っていました。20kg 詰めのプロパンガスボンベが 5kg ほど過充填となったため、作業員が放出口を床面に向けてバルブを開けました。このときにプロパンが一部液体のまま放出し、2~3 秒後に放出口付近でプロパンに着火して炎上したそうです。付近に全く着火源がなかったことから、原因は気液混合状態(ミストが発生)で放出したプロパンおよびボンベの帯電による静電気放電が着火源と考えられました。それを裏付ける実験結果も出ており、気体だけでは噴出帯電は問題とならないが、液体または気液混合状態では大きな静電気が発生することがわかりました。液化ガスなどを放出する際には、ノズルを上向きにし、バルブを絞り気味にするなどして、できるだけ気体として放出しなければならないとしています。

竹内： GHS の危険有害性分類では可燃性ガスや引火性液体とならべて「可燃性・引火性エアゾール」としてエアゾールを別扱いしています。エアゾールは一般に噴霧される液体と圧縮されたガスまたは液化ガスが容器に封入されていますので、高温に曝されると破裂・爆発する恐れがありますが、放出時に火気に触れると激しく燃焼するものも少なくありません。GHS では、燃焼熱や着火距離でエアゾールを区分しています。尚、ミスト爆発は噴霧爆発とも呼ばれています。

三平： 可燃性溶剤などを用いた反応器では、破裂板や安全弁の排出側には通常ノックアウトドラムを設置してそこから放出ガスをフレアスタックへ送ります。破裂板や安全弁からの噴出液・ガスはミストを形成しますので、直接大気へ放出するとミスト爆発の可能性があります。

司会： そのほか今月の PSB の記事で気づかれたことがありましたらお願いします。

長安： 今月号の記事の主題はミストの爆発ですが、事例紹介の最後に書かれた着火源の推定も重要な教訓だと思います。私自身は同様の経験は持っておりませんが、ミストの発生しやすい攪拌容器では上部空間の壁面などにミストが付着し、バッチ操作で処理物を切り替えたりするとミスト付着部分で異物が接触して予期しない反応が起きるということも考えられます。気を付けなければならないと思いました。

澤： 着火源の話ですと気相が純酸素というのがやはり気になります。有機液体の場合、空気中に比べて純酸素中では最小着火エネルギーが空気中の場合に比べて 100 分の 1 程度だというデータを見ました。エアゾールの場合が粉じん爆発と同じようなメカニズムだとすると、局所の小さな爆発が大きな気流の流れをこしらえて粉じんを巻き上げ大きな爆発となるようなプロセスが考えられますのでたとえ小さな局所の静電気による着火でも大爆発につながるような過程があるのではないかと想像されます。

司会： 今月の PSB はミスト爆発に関する教訓でした。日本では事故事例も少なく、安全対策の議論の対象になることもない危険源ですが、欧米ではかなりの数の事故事例が報告されています。可燃性物質を扱う場合には、周辺温度が引火点より低くても火災・爆発の可能性があるということです。私たちも時にはこれまでとは異なった視点から事業所内の設備を改めて見直すことも大きな意味があると思われれます。この PSB がそのきっかけになることを期待したいと思います。本日はありがとうございました。

(キーワード) ミスト爆発、粉じん爆発、液滴ミスト、オイルミスト、真空ポンプ、攪拌槽、スプレー塗装、ボイラー失火、エアゾール、最小着火エネルギー

#### 【談話室メンバー】

井内謙輔、牛山 啓、加治久継、小谷卓也、齋藤興司、澤 寛、澁谷徹、竹内亮、  
中村喜久男、長安敏夫、日置 敬、松井 悦郎、三平忠宏、山岡龍介、山本 一己、渡辺紘一