

PSB (Process Safety Beacon) 2017年12月号 の内容に対応	SCE・Net の 安全談話室 (No.138)	化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当: 渡辺紘一)
	http://www.sce-net.jp/anzen.html	

今月のテーマ: 液化ガス

(PSB 翻訳担当: 松井悦郎、渡辺紘一、竹内 亮)

司会: 今月の PSB は液化ガスのローリーなど容器への充填の危険性について記載されております。特に、過充填についての注意に焦点をあてています。まず初めに、PSB の内容について、追加説明や疑問点、感想をお願いします。

渡辺: 事故例の2番目についての追加説明です。このタンクトレーラーは石油会社から、最大積載量 19.4 トンのところプロピレン 23 トン積み、12 時頃出発、国道を走行途中でプロピレンが漏れ、14 時 35 分その蒸気雲による爆発が起きました。当日の屋外の温度は 35℃。当該タンクには圧力弁(例えば安全弁)が設置されてなく、また、石油会社のローリーなどへの過充填は常態化しており、防止のためのシャットオフバルブもなかったということです。当該の運転手には積荷の重量、種類、など知らされておらず、また、当然なされるべき教育、訓練も実施されていなかったとのこと。

最初の事例ですが、過充填でなくても長時間にわたり直射日光に曝されれば内部の蒸気圧が上昇しますので、容器の溶接の程度が悪くその強度が弱くなっている場合には、溶接部分が破損するといった可能性はあるのでしょうか。

長安: 本文では、積載できる容量の識別プレートには実際より高い容量が示されていた記述がありますので、過充填が原因で、温度上昇による液膨張による破損でしょう。例えば、液状のプロパンでは、15℃のものが 40℃まで加熱されると 9%膨張します。

竹内: 容器が完全に液で満たされた状態で液膨張すれば、液体は圧縮し難いので、非常に大きな圧力が発生します。このような可能性がある場合には、事故が起こらないように十分考慮した設計とすべきです。

三平: 1948 年頃は、溶接技術が今と違って拙かったのではないのでしょうか。現在のように開先をしっかり取らずに溶接して溶け込み不良で強度が落ちていたことに、液膨張が重なって溶接部が破断したのだと思います。

山岡: 「知っていますか」欄の 3 番目の記述がわかりにくかったのですが、同じ容量の質量ということで、密度で考えると理解できました。液化プロパンの密度は 510g/L(15℃)。一方アルゴンの圧縮ガスの密度は理想気体とみなして、290bar とすれば 510g/L になります。本文にある切りのよい値の 200bar では 350 g/L ですが、オーダー的に見て、「圧力条件により同じ容量の容器に同じ質量の物質を保有する」の表現をしたのかなと思います。

山本: 化学工学の初歩で、 p - V_m - T 関係を習ったのを思い出しました。ここで、 p は圧力で、 V_m はモル容量(単位モルあたりの容積)、 T は温度です。温度一定で、凝縮性ガスを圧縮していくと、全体がガス状態から凝縮が始まり、ガスと液体が共存する状態、このときは圧縮(または液化ガスを充填)しても圧力が変化しない状態が生じ、全ての物質の凝縮が終了して、さらに圧縮すると急激に圧力が上昇します。このとき、ガス相を十分残しておかないと、圧力が急上昇して極めて危険があることを教わりました。

松井: 200bar は単に、米国で販売しているアルゴンガスのシリンダーの充填されている圧力かも知れません。

竹内: 本文二番目の過充填のケースは日本でも可能性があります。今は規制が厳しくなりましたが、砂利トラックなどは、効率を上げるため過積みが横行していました。液体も過剰に積めば同じように運搬効率を上げられますからね。

山岡: 過充填をしても過積みをしても、問題がおきなければそれが普通となって定常的になってしまう正に、「逸脱の定常化」といった事象ですね。見逃しは絶対ダメです。原点に戻って正常化しないといけません。

三平: これら 2 件の事故例では、充填時の量の管理が全くお粗末だと思いました。流量計とともにトラックスケールのような重量計量器とのダブルで、入りと出の管理をするのが一般的ですね。

澤: 関係ないかもしれませんが、本文では圧力単位として bar で記述されています。特に、ドイツでは圧力は bar が広く使われておりますので、それを考慮してここでは使用しているのですかね。

渡辺: 日本では SI 単位を使用しなければならず、圧力単位は Pa(N/m², N はニュートン) で、SI 単位以外では bar の使用が認められています。取引、証明の計量器では SI 単位以外の使用は禁止で違反すると罰金が課せられます。

司会： 液化ガスの事故というと数も多く、種類も様々ですが、特に充填に関するトラブル、事故についてお聞かせ下さい。また、そこからの教訓もあればお願いします。

三平： 私が経験した PVC(ポリ塩化ビニル)の製造はバッチ方式で、過充填の危険性のある設備でした。反応器に水とモノマーさらに反応開始剤等の助剤を仕込んだ後、反応温度への昇温でモノマーの液膨張が大きいために、仕込み終了時の空間容量の確保が重要でした。モノマーと水の仕込み量の管理を厳しくやりましたが、それでも過充填トラブルを経験しました。モノマーは容積式流量計とタンク計量(密度を温度補正して重量に変換)の組み合わせで問題は起きませんでした。水は流量計のみの管理でしたので、その故障で設定よりも多く仕込まれたのです。水を仕込む前に脱酸素が必要で、窒素置換と真空掛けによる脱気を行います。真空度の関係で窒素が残留します。反応器内が過充填の状態になっても、この窒素が圧縮されるので、液圧が急に掛かることはありません。仕込み水が過多になったバッチでは、昇温の際に圧が急上昇して安全弁が作動しましたが、直ぐに反応を止めて冷却しましたので、大事に至りませんでした。その後水仕込みの計量を改善しました。

竹内： 今回の PSB では液化ガスの危険性を扱っていますが、満液状態あれば水などでも同じような危険性があります。満液となる場合、機器や配管が割れない様にリリース弁を設置するなど、プロセス設計で気を使っていたポイントの一つです。

澤： 水のポンプで吸込側と吐出側の両方のバルブを閉じたまま運転(dead head)を続けていたところ、ケーシングが割れたということを知っています。

長安： PSB2013年8月号に事例が記載されております。この事例は、水ポンプの吸込み側と吐出側の両方のバルブが閉じられたまま運転が続けられたため、ポンプ内の水はポンプに与えられたエネルギーにより熱せられ膨張し、ポンプ内の静圧は上昇、ケーシングが破裂したというものです。この種の事故は水に限らずどんな液体にでも起こる可能性があります。

澤： 私のいた会社では、ポンプの吸込み側に温度計を取り付け、その温度がある値を超えたら、ポンプを停止するインターロックをつけるというのがプロセス標準になっておりました。

山本： 私のいる工場では、ポンプの吐出側近傍に温度計を設置して同じくインターロックをつけています。その他、ポンプの停止忘れの対策として、タイマーで自動的に停止するようにしています。

山岡： その他にも、ポンプの吐出側からある量を吸込み側に循環させるとか、更にそれに冷却器を付けるとかありますが、何よりも、運転起動時の正しいバルブの操作、バルブの確認は言うまでもありません。過充填でのトラブルについてはPSB記載の事故例や日本での事故例などありますが、いずれも、確認不足で満杯になったのが大部分ですね。

齋藤： 充填する時には、受け入れのローリー車の充填前後の重量の差が取引量となりますので、これを確実にチェックすることが重要です。更に、流量計で規定量以上となったら充填出来ないようにしておくことですね。

山岡： 受け入れ側と払い出し側のタンク、ローリーのレベル計や流量計の量の確認が不可欠です。また、双方で受け入れ量、払い出し量を確認しあうことも重要です。

司会： その他、液化ガスでのトラブルや事故、また、液化ガスに対して特に注意している事項について、経験や知り得た情報があればお聞かせください。

澁谷： 20リットル耐圧容器に液化ガスを入れて、外部をドライアイスで冷却して保管していましたが、ある時ドライアイスの補給を忘れて週末を越したため、温度が上昇し、容器が膨らむという事故がありました。容器内部の液化ガスの温度が上がったため自己重合が始まり、大きな重合熱が発生したのが原因でした。保存量がそれほど多くなかったため、容器が破裂しなかったのが幸いでした。重合するような液化ガスの貯蔵には温度を厳しく管理することが重要です。

山本： 液体窒素を使用した事故例ですが、セラミックスとベンゼン等の溶剤を混合して液そそ窒素を吹き付けて凍結乾燥させてセラミックス粒子を得る工程で、液体窒素温度(-196℃)で空気中の酸素(沸点-183℃)が凝縮し、凍結中のベンゼンと液体酸素爆薬を形成して爆発した事故がありました。液体窒素が空気に触れていると、酸素が部分的に凝縮して有機物と混合すると爆発する危険性があることに注意する必要があります。

山岡： 直射日光から液膨張による内圧の上昇などを少しでも避けるため、ポンベは屋根付きの建屋に、夏場はタンクに散水していました。

竹内： 夏の暑い日、屋外の貯蔵区域のガスポンベの安全弁からプロピレンガスが放出され、発火するという事故が以前のPSBに載っていましたが、工事管理ではアセチレンと酸素のポンベに日が当たらない様に気を使

っていました。

飯濱： 以前、ある食品会社で液体窒素のコールドエバポレータ(二重殻真空断熱式貯槽)が破裂し、工場建屋、車両などが損壊する事故がありました。原因としては、当該設備の管理者である工場長が、約3か月長期不在となり管理できないため、従業員が当コールドエバポレータの全てのバルブを閉じ停止状態にしましたが、その時安全弁の元バルブまでも閉めてしまったということです。その後、外からの熱が徐々に内部に伝わり蓄積され内圧が上昇し、ついに内部の槽が耐圧を超え破裂してしまったという事故です。これは、安全弁の元バルブを閉めたことの停止に係わるマニュアルの不備、教育不足もありますが、管理担当者が長期不在になるといった時の対応、人に関する変更管理がなされていなかったのが問題だと思います。

竹内： そのような事態は人手の足りない中小企業では特に起こる可能性が高いと思います。人手が足りない工場では有能な人が安全上重要な仕事を兼務していて、他の人は理解していないということが起こりがちです。

澤： 話が少しそれますが、液化したプロピレンとかエチレンの移送には窒素を入れているのでしょうか。液化ガスが漏れた場合、漏れ箇所の近隣は爆発限界の上限以上ですが、広がっていくと下限界からそれ以下となり、爆発範囲の状態は存在しますので、窒素を入れておけば爆発範囲以下になり安全と思いますが。

山岡： 液化ガスには窒素は入れないですね。窒素を入れるとその後の窒素ガスの分離や後処理が大変です。ベンゼンなどの大気圧、常温で液体のものには入れることがあります。

三平： 昔塩ビモノマーをタンカー輸送で受け入れたことがありますが、関係設備に通常窒素を入れることはありませんでした。

竹内： 漏れたガスが高濃度の場合、周辺の空気と触れることで爆発限界に入ることは当然あるでしょうが、製造プロセスであっても気相部を窒素雰囲気にするかどうかはプロセスによると思います。

司会： 家庭で液化ガスについて何か気を付けていることがありましたらお話をください。

山岡： 家庭用のカセットボンベですが、使い切って廃棄する場合、収集業者に穴をあけて出すか、あけないで出すか自治体で議論になったことがあります。自治体で決まったやり方で、そのまま穴をあけないで廃棄するよと言いますが、本当に納得しているかちょっと分かりませんね。他の自治体ではまだ穴を開けて出すところもあるようです。

長安： どこでも、使い切って中かを空にしてから出すことになっていますね。私の住んでいる横浜市では排出者は穴開けをしないこととなっていますが、以前関係していた他県のある一般廃棄物収集運搬会社では必ず穴開けすることとなっていました。この会社の収集運搬業務では、住民が穴を空けずに中身のあるボンベを出した為に、これをパッカー車に入れて押込んだ際に中で爆発発火する事故を何度か経験しています。別の話ですがマンションで地震災害の対応として自家発電機購入を検討中であり、燃料としてはカセットボンベが適当と考えていますが、カセットボンベ2本で発電時間は1時間程度なのでかなりの本数を常備する必要があり、カセットボンベの保管、取り扱いをどうするか悩んでいます。

司会： 今回の事故事例は液化ガス積載のタンク車に関するもので、いずれも規定量を越えて積載していたことが事故の原因となったものです。液化ガスは加熱で膨張し、完全に液に満たされた容器を加熱すると膨張の圧力で容器が破壊されます。防止にはこのような状態を作らないためにはどうするのかを設備、操作、管理(人も含む)の面からの対策を十分検討し、それを実践していくことに尽きます。これらに対する皆様の有意義な事故事例の紹介とコメントありがとうございました。

(キーワード)

液化ガス、充填、過充填、液膨張、輸送、沸騰液体膨張蒸気爆発(プレビー)、家庭用液化ガス、カセットボンベ

【談話室メンバー】

飯濱 慶、井内謙輔、牛山啓、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、松井悦郎、三平忠宏、山岡龍介、山本一己、渡辺紘一

以上