

PSB (Process Safety Beacon) 2019年7月号 の内容に対応	SCE・Net の 安全談話室 (No.157)	化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当:飯濱 慶)
	http://www.sce-net.jp/anzen.html	

今月のテーマ：小さな漏れが壊滅的な破損に繋がる

(PSB 翻訳担当:松井悦郎、飯濱 慶、竹内 亮)

司会： まず初めに、今月号の 2 番目の事故事例について、経緯をよくご存知の方からお話し頂きたいと思いま
す。

牛山： この事故はサンフランシスコ近郊のバークレイ北側にあるシェブロン社リッチモンド工場で起こったので
すが、事故の直接原因は漏れ確認の際不用意に配管を傷つけたもので、根本的には硫化腐食による肉厚減
少を見逃したことです。トッパー(常圧蒸留塔)の軽油抜き出し用8インチサイドカットラインは 320℃くらいの
高温で硫化水素による腐食が起こるため、配管肉厚測定用モニターが 19 ヲ所も付いていましたが、漏れた
箇所には付いていなかったんですね。2002 年の定修時に硫化腐食が起こっていたことが判り、9%クロム鋼
の配管に交換するよう提案されていました。ところが肉厚測定のデータ上は未だ肉厚が十分残っていること
になっていて、当時の定修責任者がこの部分の配管交換は不要と判断したようでした。実際にはだいぶ肉厚
が薄くなっていました。漏れを起こした長さ約1.3m位の配管部分ですが、炭素鋼配管のシリカ含有率
が0.1%より低かったみたいで、さらに前後の配管やエルボのシリカ含有率が高かったため、破損部分の配
管はなおさら硫化腐食を受けやすくなっていました。その状態が事故当日まで見逃されていたのです
ね。当日は、漏れが始まった時に取敢えず応急的に漏れを止めようとして、従業員がとび口で保温材をはぎ
取ろうとしていて配管自体を傷つけたようです。現場にいた従業員は火炎に包まれたのですが、全員が耐火
服を着用していて、幸いにも死者は出なかったです。

硫化腐食を防ぐため、API 規格として1985年にシリカ含有率>0.1%の炭素鋼配管を使用することにな
ったのですが、事故のあったプラントはそれ以前に造られていましたし、現実のプラント配管では部分によ
ってシリカ含有率はまちまちだったようです。というのは、炭素鋼配管の材質規格がシリカ含有率<0.35%と
なっていて、製品によっては0%に近いものもあれば、0.1%以上のものもあるという状況だからです。

司会： どうもありがとうございました。皆さん、今月の PSB 記事についてまず感想を伺いたいのですが？

金原： PSB 記事だけでは実際にどのような緊急措置を行ったのか判らないのですが、無理に運転を継続しようと
して逆に被害を大きくしてしまったように思えます。“あなたにできること”に書いてあるように、“どのような場
合にはどのようにする”という知識を持つておくことが大切です。ただ緊急時の措置はケースバイケースで、マ
ニュアルにない措置もあるでしょうから、やはり日頃から危険予知をするなり緊急対応訓練を行って、運転員
自身が的確な判断ができるようにすることが必要ですね。

牛山： やはり基本的には“設備を止めたくない”という意識が運転員達にあるので、運転を止めないでなんとかし
ようと考えたのかもしれませんが、もし運転員達が“配管の全面腐食で肉厚が薄い”と判っていれば運転を止
めたかどうかと思います。そのようなデータをきちっとどれだけ持てるかがポイントだと思います。

山岡： トッパーは、石油製品製造の原料を供給する設備なので、運転を長期間停止すると大きな影響が出るた
め、運転者が運転継続か停止かを即座に判断するのは難しいと思います。そのため、停止か継続かの判断
基準を定めておくことが重要です。私が在籍した事業所のエチレンプラントも、石油化学品製造の原料供給
設備という意味で同じなので、運転を継続して対処するか停止するか運転者を悩ませます。当プラントでは、
例えば流体が漏れた場合、漏れが大きい場合は停止、メインの部分なら漏れの大小に係わらず停止、漏れ
が小さくバイパスや並列待機がある場合は運転継続して対処することにしていました。ただ、今回の事例の
場合、先程の牛山さんの情報によれば、止めるかどうか以前に、設備管理の不備と現場の人たちの安全意
識の欠如があるように思いました。

竹内： 図 1 の写真は前月の事故事例でも扱われた事例ですが、検査方法が更新される直前の検査結果をその
まま使って事故に至ったという内容でした。検査方法が更新された理由は古い方法では実態を正しく把握

できないということが判ったからであって、古い検査データを使い続けるのではなく、更新された検査方法を適時に組み込んでいく必要があるということです。

牛山： この事件事例では、事故の前年の定修時に配管の外側に肉厚を測定する超音波モニターを追加しなさいという勧告があって、超音波モニターは取り付けました。残念ながら、破損した配管部には取り付けしていませんでした。さらに、超音波モニターは精度が悪かったらしくて、データが信頼されていなかったようです。

山岡： 先月号の場合は外部腐食なので運転中でも随時目視による状況把握が比較的容易にできますが、今月号は内部流体による配管内側の腐食なので目視では状況把握できません。腐食性の物質を含む流体の場合はプロセス配管の要所要所を定期的に肉厚測定するとともに、適切な非破壊試験で腐食や劣化の進行状況を把握し、破孔する前に対処できるようにしておくことが重要です。

金原： そもそもピンホールができた原因は分かっていたのでしょうか？

牛山： この場合は硫化腐食で全面が腐食されて、紙のように薄っぺらになっていたのです。

金原： 私の場合はピンホール単独というより、今言われたような全面腐食で薄くなり、その最も進んだ部分にピンホールができて漏れたという経験はたくさんあります。色々な腐食性流体を扱ったので腐食との戦いだったのですが、最近では材料が良くなったということ、さらにライニング技術やクラックへの対応技術の進歩が著しく、ずいぶんトラブルが減ったという印象を持っています。

牛山： 私も脱硫設備を担当していたことがあって、昔は硫化腐食が問題だったわけです。確かに高クロムのステンレスを使えば良いのは判っていたのですが、設備費が高くなるという制約もあって、クロモリ系材料を使ったりしてました。それでも高圧ガスのプラントでは高温部分の温度が350℃位になっていて、硫化腐食はどんどん進むわけです。そこでアルミを入れると腐食を抑えられるという知見があったので、昔はアルミどぶ漬けで対応したことがありました。それでも完全には腐食を抑えられないので、2年に一度は高温部分の配管を交換していました。その後、確か SUS321 だと思いますが、チタンを含むステンレス鋼があるのですが、高温部だけでもそれに換えかなり腐食を抑えられましたね。

金原： それはムク材ですか、ライニングですか？

牛山： シームレス管ですから、ムク材です。値段が高いですけど(笑)。

金原： 私の場合は、塩素系などのハロゲン化合物の流体でしたので、ニッケル合金が役に立ちました。おかげで工程が安定化しました。

飯濱： 私が担当したフッ素ゴムの工場では二次加硫を行うための大きなオープンがありまして、SUS304の内装板金が腐食でやられました。そこで、今お話の出た、ニッケルの薄いメッキを板金にかけることで、長持ちさせることができましたね。

金原： ニッケル合金を使わないでということですか？

飯濱： ニッケル合金ではなくメッキでした。ニッケル合金は値段が高いですし、強度が SUS304ほど高くないんです。そこで業者と相談したところ、“メッキしてみたら”という話になりまして、実際にニッケルメッキをしてもらったら予想以上に寿命が延びて、メンテナンスの間隔を長くすることができました。

金原： 様々な検査技術が開発され、余寿命診断の信頼性が上がりました。一方で、皆さんが仰ったように適切な材質に切り替えて抜本的に化学プラントの安定化を図ることが大切ですね。私が担当していた塩酸の蒸留塔では、以前樹脂含侵のカーボンを使っていたのですが、数年後に0.7mm 厚のタンタルライニングに変更しました。金属材料ですから、ヒートショックや外部からの衝撃による破損の心配も無くなりました。溶接技術を含めた技術の進歩が化学工場の運転の安定化に役に立つと思いました。

塩谷： 塩酸の蒸留塔ということでは、2010年に京葉コンビナートでカーボン製のリボイラー事故がありましたね。スタートしてホットボルトニングするときに塩酸が漏れて2名亡くなりました。カーボン製設備は漏れやすいし、品質が一定しないので管理が難しいですね。

金原： そうですね。含侵している樹脂が溶けてしまうことがあります。

塩谷： 金属製設備を使えば管理しやすいと思います。

牛山： 私が経験した中で、還元雰囲気で硫化水素の吸収をしていました。SUS316 を使っていたのですが一週間でボロボロになりました(笑)。ステンレス鋼では表面の酸化被膜を維持することで腐食の進行をコントロールする訳ですが、還元雰囲気では酸化被膜がどんどん剥がれてしまうわけです。そこで、タンタルを使おうかとも思ったのですが貴金属並みに高価なので、なんとか良い防食剤を見つけられ安く対応できたということが

ありました。

三平： VCモノマープラントでは、中間製品のEDCを製造するのにエチレンと塩素による直接反応と、EDCの分解で生じる塩化水素に酸素を加えてエチレンと反応させるオキシクロリネーションがあり、後者は条件が厳しいために腐食が起りやすく、要部に各種の耐食材料使っていました。今は製法が変わった酢酸や酢酸エチルの原料としてアセトアルデヒドがあり、以前はヘキストワッカー法が採用されていました。貴金属触媒を含む塩酸酸性溶液にエチレンと酸素を吹き込んで、直接酸化でアセトアルデヒドを製造していました。この条件に耐えられるのはチタンしかなく、プラントの建設費が高くなりました。このプラントの建設・運転には直接タッチしていませんが、停止後に撤去して別の新しいプラントの建設を担当した際に、反応系機器類を撤去して傷みが意外に少ないことが分り、塩酸系でのチタン材の優秀性がよく分かりました。

金原： 私のいた会社でも反応部分にチタンを使っていますが、万全とは言えず、酸化被膜を破壊する運転領域があるのです。そのようなゾーンに入ることがないように日頃から運転条件を管理すること、またプロセス液の滞留が起きないように装置設計の面で細かく配慮することが大切だと思います。チタンはハロゲン化物には有効ですが、やはり酸化被膜をつくって潰さないようにすることが必要です。

司会： 耐食材料のお話が続きましたが、少し話題を変えまして、ピンホールなどから漏れが生じて応急処置やトラブル対応でのご経験をお話し頂ければと思います。

竹内： 私のいた工場では大量の水を扱っていたのですが、工場にケミカルエンジニアがおらず、設備の改造を保全担当者が自由にやっていたようでした。私が着任して現場に行ったところ、キーンという音が工場内で響いて、「これは何かおかしいのではないか？」と質問したところ、「いえ、これが普通です」という回答でした。実際に行われていたことは、古い大きなポンプを使って小流量で運転していたんです。コントロールバルブ1段で流量を絞っていたのですが、バルブの上流側は圧力が高くなっており、下流側で急激に圧力が下がることでキャビテーションを起こしていたんですね。バルブ下流側の10cm位離れた配管内壁がブツブツの穴でえぐられている状態でした。配管系から金属のカケラが出てきて初めてこの現象に気付いたという経緯です。水のラインだから危険性は低いかもしれませんが、きちんとした設備設計をしてから改造しないとトラブルを起こす事例だと思います。工場のスタッフたちはキーンという音は問題のバルブのすぐ近くにあった特殊装置から発生しているものと思い込んでいて、バルブによるキャビテーションの問題に長い間気が付かなかったようです。

飯濱： 今のお話に関連して思い出したのですが、昔ある電力会社の発電所で、復水器から出てきた蒸気配管が突然破裂して大量の蒸気が噴出して、5名の方が亡くなるという大事故がありました。後で判ったことですが、破裂した箇所は流量計オリフィスの下流側であり、炭素鋼配管が著しく浸食されていてペラペラ状態になっていて、しかもその系統の配管は建設以来長い間、肉厚測定の対象になっていなかったようです。さらに破裂箇所がちょうど従業員控室にあったということで、被害が大きくなったとのこと。従って、同じ流体が流れているとしても、オリフィスやバルブ、あるいはエルボの下流側では配管のエロージョンが加速されるという事象は、プラント関係者は覚えておくと良いでしょう。

金原： 気水分離器出口の蒸気中に同伴するミストが多く、エルボの部分でエロージョンが発生して強烈に蒸気が噴出したことがありました。ミスト除去対策を取るとともに炭素鋼では持たないので、ステンレス鋼に交換しました。他には、入社間もない頃の失敗ですが、廃液の濃縮プロセスを直接吹き込む方式から熱交換器を介した間接方式に変更したところ、濃縮自体は改善できましたが、燃焼排ガスラインの配管にブツブツ穴があき始めました。何故だろうと考えてみたところ、変更前は直接吹き込むことによりアンモニアガスが同伴していたので、中和剤として作用していたのですが、変更後は酸性ガスを中和するものがなくなって一挙に腐食されることが分かりました。結局、微量のアンモニアを注入して中和して、何とか解決できました。

牛山： エロージョンという点では、芳香族の蒸発器から出たガスを気液分離するためにサイクロンを使っていたところ、ちょうど遠心方向にガスが当たる部分が浸食されて、サイクロンのコーン部分がすぽんと抜けてベンゼンが吹き出したというトラブルがありました。

別の例では、コークス炉ガスのコンプレッサーのサクションラインで水分が少しあって、水抜きはしていたのですが、硫化水素も混じっていて配管の下側が全面腐食になっていたようです。ちょうど気密テストを行っている時に、「何か匂いがするな」と思ってその箇所の近くに行ったらドカンと配管が破れて、コークス炉ガス

が上の方に漏れ出す事故がありました。

塩谷： 乾式熱交のフィード近くを通る配管でエロージョンによる減肉が発生したのですが、フィード流速がかなり速かったようで検討不足でした。最終的にはインピンジメント・バッフルを追加して解決できました。

竹内： エンジニアリング会社では、熱交にインピンジメント・バッフルを入れるべきか必ず検討してましたね。計算式がありまして、流体と流速を入れて計算していました。

牛山： 今では熱交は HTRI で計算するときに全部必要なパーツも出てくるみたいですね。

竹内： 40 年以上前でも熱交換器はコンピュータで計算して設計できていましたから、当然でしょうね。

澁谷： 事故にはなっていないのですが、私のいた工場でフッ素系撥水剤の新品種を製造することになりました。最初は研究所で開発していて、開発品が出来たので工場で作ってくれ、ということで私の工場で引き受けたんですね。色とか毒性とか金属が混じるといけないという理由で、反応設備はパイレックスの還流塔とガラスライニングの釜を組み合わせて生産を始めたのですが、一週間位でパイレックスの塔が部分的に薄くなっていることに気が付きました。反応中に少しフッ酸が出て還流により濃縮されて、パイレックスが浸食されたわけです。営業部門は「お客さんが待ってるから、早く作れ」と言ってくるし、こちらは怖くて続けられないし困ってしまいました。ちょうど基予備のパイレックス塔が残っていたのですが、それを使っても 1 バッチ生産したらお終いだなと諦めかけていました。還流塔にはフッ素系樹脂の充填物を詰めてあったのですが、「どうせフッ酸で浸食されるなら」とガラスビーズに替えて生産してみたら、ガラスビーズだけが浸食されて、他の設備は無事ですみ、何とか撥水剤の生産を続けられました(笑)。こういう腐食問題というのは、研究施設で試験していてもなかなか判らずに、工場で大規模に一定の期間かけて生産して初めて判ることですね。

飯濱： ガラスビーズが一種の犠牲電極になって、そこに腐食作用が集中した訳ですね。これは牛山さんが先ほど仰っていた「アルミを入れると腐食が抑えられる」というのと同じ作用ですね。実は私も同じ経験があります。アラブ地域に海水淡水化プラントというのがたくさんありまして、海水というのが腐食を防ぐ意味で厄介な液体なんです。その海水を扱うポンプの設計担当になった時に、腐食でポロポロにやられたポンプが多数送り返されて来ました。ポンプ部材の材質は全て SUS304 だったんです。ドレンプラグも几帳面に SUS304 でした。ちょうど腐食関係の本を読んでいたんで、ダメ元でドレンプラグだけ炭素鋼に変更してみたところ、ドレンプラグだけはやられてしまいますが本体は腐食が進行しないんです。結果的にドレンプラグだけ毎月交換してもらって、なんとか凌いだという事が有りました。犠牲電極の考え方は、完全に腐食を無くすことはできませんが、装置全体の腐食の進行をコントロールするという意味で有効ですね。

竹内： 生贄を用意する訳ですね。

飯濱： そうなんです、わざと腐食させるための羊を用意するわけです(笑)。

牛山： 海上の構造物に亜鉛電極を付けておくと、亜鉛だけやられて構造物の鋼材はもつ、という事例も同じですね。

竹内： 昔のトタン張りもその発想ですね。

三平： 全面腐食の経験を少しお話ししましょう。流体の圧力が低く、また危険物や高圧ガスではなかったのですが、漏れが直ぐに安全上の問題にはなりません。自社のエンジ部門で開発・製作した PVC の流動乾燥器は、熱効率を極力高くするように、器内ヒーターの構造、加熱スチームの温度、通風量などを決めていましたが、乾燥器からの排風の湿度が露点近くまで上がり、カーボンスチール製の大口徑排風管の内部に全面腐食が発生しました。ヒーターの伝熱管に付着した PVC 粒子が熱分解して生じた塩化水素が排風に入って来たことも、短期間にこの腐食が起きた原因でした。腐食のひどいところは開口して湯気が洩れる状態で、この排風ラインの大部分は更新しました。乾燥器本体も応力腐食割れが起こって後に更新しました。私は PVC プラント全体の設計・建設・運転を担当していて、乾燥器の開発には関わっていませんでしたが、このトラブルで詳しいデータを取って運転条件の変更・改善を提案して、関係者と問題を解決しました。

金原： 乾燥機の話に関連しまして、臭素を取り扱うプラントで乾燥機のオーステナイト系ステンレスのローターが腐食して、たびたび交換していました。臭素の混入を抑制する技術を開発して十分の一まで濃度を低減させることによって腐食は軽減しました。しかし所詮延命策で、頻度は下がりましたが、ローター交換作業はまだ続きました。最終的にはフェライト系ステンレスに変更したところ腐食がピタリと止まり、交換は皆無になりました。

金属材料の進歩で助けられた事例としては蒸留塔の充填物があります。微量の有機塩素化合物を分離する

系ですが、底部での加熱によって塩素が分解し、SUSでは腐食を起こしていました。減圧度の高い蒸留塔なので、圧損の大きい肉厚の充填物は使えず、止む無くシーブトレイとしていました。直径5mの蒸留塔で減圧度も高かったので不安定で運転員の苦勞の種でした。そこで新たに開発された板厚 0.7mm のニッケル合金の規則充填物に、周りの反対を押し切って変更しました。結果的には性能が向上し、還流比が 1/3 まで下がり、運転も安定しました。結果として蒸留塔底部温度も従来より15℃くらい下がり、塔全体の腐食もずいぶん改善されました。数年前、蒸留塔全体を更新しましたが、当時の生産量より 1.5 倍になっているのに塔径は 4mに縮小できました。新しい技術や材料により、様々な改善に繋がることを実感しました。

司会： ありがとうございました。様々なトラブル対応での経験談を頂きました。少し時間がございますので、トラブル事例でも何でも結構ですので、どなたかお話頂けますか？

齋藤： フロンガス(CFC)というものがありますね。今はオゾン層破壊の原因物質ということで世界的に製造が禁止されていますが、1970 年ごろその工業化試験を担当しました。合成プロセスは米国のデュポン社が開発したプロセスをベースとしたもので、反応系は液体塩素、無水フッ酸、無水塩酸、さらにアンチモン塩という溶融塩系の反応で、取扱う物質は危険で金属への腐食性が強く本当にいやらしい系です。ベンチ実験では耐食性が最も良いと思われたハステロイ C を使って3リットル位の試験反応器を作ったのですが、数日間反応後反応器を開けてみて驚きました。もの見事に腐食が進み、局部的に肉厚 20mm 位の壁に小指の先が入る位の穴ができていました。貫通前に検査したのが幸運でしたが、よく考えてみたら、腐食部位の近傍には攪拌機の小さな羽があり、エロージョンとコロージョンの両方が原因と推定されました。ベンチ反応器の結果を基に中規模試験、次に生産用の反応器を設計しましたが、ハステロイ C は高価すぎて使えないので、軟鋼ベースのクラッド材を使いました。中規模試験で一回漏れたことがあり、現場が真っ白になったのですが、作業員の被災はなく、大急ぎで水を撒いて大事にはなりません。教訓としては、無水系酸化性流体では、流動させると金属の酸化被膜が剥がされて、腐食がどんどん進行してしまうので、激しく流動させてはいけないということですね。最終的にはコマーシャル生産に成功し、残念ながら商品寿命は短かったのですが、生産を終えるまで大きな事故や労働災害は起こりませんでした。

金原： 酸化被膜を破壊する運転領域を知って、運転条件を管理すること、また装置設計の面でもその領域に入らないように滞留部が起きないように配慮することが大切です。入社間もない頃、炭化水素液を予熱する熱交換器を設計しました。3ヶ月で腐食して漏れてしまい、大変叱られました。その液は事前に pH12 のアルカリで洗浄しているので大丈夫と考えていたのですが、念のためにその液を水を接触させて pH を測定したところ強酸でした。高濃度アルカリに変更したら、接触水もアルカリになり、再発が防止できました。その後工程の腐食もピタッと収まりました。腐食関連して最後に一言。ゴミ置き場で発煙する経験をしました。原因を調査したら底に古電池があり真っ黒になっていました。さらに調査を進めていくと電池が腐食すると絶縁性がなくなって内部発熱し、周辺の可燃物を着火させることが分かりました。廃電池の区分管理は大切です。

司会： 今回は、製油所での小さな漏れから配管破裂と火災に至る事例を元に、腐食が原因の設備トラブル、耐食性金属材料、防蝕技術など多くの事例をお話いただきました。設備設計、検査技術、防蝕技術等が進歩している現代にも通じる有益な教訓も得られ、本当にありがとうございました。

キーワード： トッパー(常圧蒸留塔)、肉厚、炭素鋼、硫化腐食、ピンホール、全面腐食、シリカ含有率、ニッケル合金、チタン、タンタル、犠牲電極、酸化被膜、エロージョン(侵食)、コロージョン(腐食)

【談話室メンバー】

飯濱 慶、今出善久、牛山 啓、金原 聖、小谷卓也、齋藤興司、澤 寛、塩谷 寛、澁谷 徹、竹内 亮、
中村喜久男、春山 豊、松井悦郎、三平忠宏、山岡龍介、山本一己

以上