

PSB (Process Safety Beacon) 2019年9月号 の内容に対応	SCE・Net の 安全談話室 (No.159)	化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当: 三平忠宏)
	http://www.sce-net.jp/anzen.html	

今月のテーマ: 配管や機器の閉塞－厄介なことこの上なし

(PSB 翻訳担当: 牛山 啓、三平忠宏、竹内 亮)

司会: 今月号は「配管や機器の閉塞－厄介なことこの上なし」のテーマで、化学プラントでしばしば発生して対応に苦慮している閉塞トラブルが取り上げられています。事例として閉塞が原因で起きた死亡事故が挙げられていますが、記載内容が簡単過ぎます。どなたかこの事故について詳しい情報を提供していただけませんか。

山本: 今回の事例は 2001 年 3 月 13 日に米国のジョージア州オーガスタにある BP Amoco Polymers 社で起きた事故です。詳細は CSB(米国化学安全委員会)の研究報告書^{*1)}に記載されています。事故はジアミンとジカルボン酸を共縮合重合させてポリフタルアミド樹脂を製造する設備で起こりました。設備は複数の反応器を連ねた構成で、最終の重合はエクストルーダで行い、冷却して固体のペレットを得るものです。事故の 12 時間前に、設備のスタートアップを開始しましたが、エクストルーダに問題が起こり、中止になりました。そこで、流路を切り替えて反応途中の樹脂を通常より多量にサージタンクへ送りました。同タンクは横型円筒槽で、両サイドの胴フランジに蓋(図 2)をボルトで設置していました。上部にはガスだけ通過させるベント(図 1)と安全弁のノズルが接続され、下部にはドレンノズルが二つ接続されていました。ところで、サージタンクの内部は、高温熔融樹脂が反応を続けており、分解ガス発生に伴って膨張して満杯になり、接続された配管の中まで浸入し固まりました。同タンク内の壁面では 3~5 インチ(7~13cm)の樹脂の固い層ができていましたが、中心部は高温の樹脂が熔融していました。通常では、同タンクの開放時は加圧されておらず、内部の樹脂は高温でしたが固化していました。作業員は通常のように蓋を固定した 44 本のボルトの取り外しを始めましたが、半分を取り外した時に、蓋が突然に吹き飛び、高温の熔融樹脂が噴出しました。Beacon には述べていませんが、衝撃で接続しているジャケット配管から熱媒オイル(370℃)が漏洩して、発生した可燃蒸気が着火して火災も発生しています。

司会: 山本さんには事故の詳細を調べていただき、ありがとうございました。事故の内容が分かったところで、PSB の記事と CSB の報告書を読んだ感想やご意見をお聞かせください。

竹内: サージタンクが詰まってしまってから開け始めようとしていて、圧力計は振れていないし、いつもの通りだと作業員達は思ってたカバーを開ける作業を進めたのでしょう。圧力があれば少し緩めたら抜けるはずですが、多分樹脂がベタッと付いていたために、そのようにならなかったのだと思います。

澤: タンクにラプチャーディスクを付けた安全弁が付いていましたが、このような樹脂製造ではディスクに被膜が着いて機能なくなってしまう。自社のケースでは二系列の脱圧装置を設け、三方弁で切り替えるようにして、切り替え後に使用した側はメンテナンスしていました。脱圧系のシステムが弱かったように思われます。

金原: この事故では圧力計を含めて配管につながるものがすべて詰まっていて、この状況からすると仮に保護装置を二つ、三つ付けても皆同じように詰まってしまったのではないのでしょうか。

澤: デミスターというかミストを分離する装置を付けておくべきだったと思います。

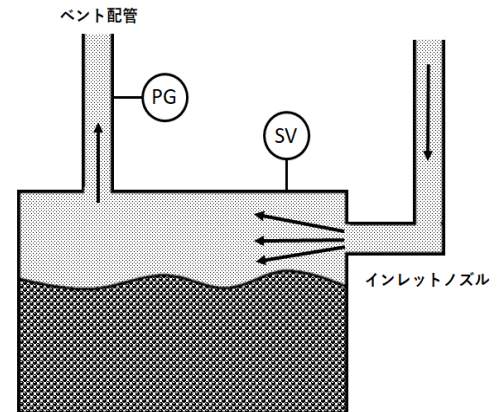
金原: このような状況ではデミスターは直ぐに詰まってしまうのではないのでしょうか。

竹内: ポリマーがべたべたした物性なので、対応が難しいと思います。ベントの流速を落とす対応法はあるかもしれませんが。

金原: そもそもサージタンクに一杯貯めてしまったのが問題です。タンク内に液が溢れ、供給液などに押されて飛沫が飛んで詰まったのです。このタンクは主に反応開始直後のオフスペック品などを受け入れるタンクですが、通常は反応開始直後から本タンクに供給し、そこから約 50 分経過してオンラインとする、即ち本タンクからエクストルーダ切り換えるべきところを、今回はエクストルーダのトラブルに対応して、140 分間も受け入れています。その為にタンクが一杯になったのです。さらに貯まった液が長時間流動しないために熱が蓄積し、異常反応を引き起こしたものです。運転のミスではなく、元々の設計に問題があったと思います。一つはタンクの

容量に対する思想、もう一つはタンクの容量を越えない運転システムです。1回分の受け入れ量がいくらで、何回受け入れるのか、また設計条件を越えて受け入れた場合、何らかの警報を与える。おそらく液面計は役に立たないでしょうから、弁の開閉で受け入れ時間を測定して、所定時間を超えると警報を鳴らすなどです。

竹内： サージタンクの図を見て思ったのは、インレットノズルを何故横から入れたのか疑問です。横から入ると当然早く液面に到達してエントレを起こしやすいです。横からでは直ぐに飛び散ってベント側に行きやすくなるのではないのでしょうか。上から入れるのと、アウトレットのノズルを太くしてスピードを殺すことが考えられます。(サージタンクの図を参照)



金原： このタンクの設計段階で、貯まった物質をどう取り扱うかですが、私であれば安全性の高い溶媒を探索して、それを使って溶かして流動性を向上させてスムーズに流れるようにすると考えます。攪拌機か、スクリーコンベアのようなもので流動化させて、底部から排出して別の容器に移すか、直接外部に搬出するかと考えます。ポリマーを固めて、それを取り出すという考え方は理解できません。

サージタンクの図(CSBの報告書を元に作図)

澤： 最終的にこの事故後のアクションとして装置の設計変更はやられたのでしょうか。

竹内： 報告書にそのことは出ていないようです。

三平： このプラントの運転は通常安定していて、毎回のスタートでこのサージタンクに抜くにしても少量で済んでいたのではないのでしょうか。この事故の際はスタート後にプロセス後段のエクストルーダがトラブルで止まったために、平常よりはるかに多いポリマー液をこのタンクに抜かざるを得なくなったのです。設計ではそのようなことを想定していなかったと思います。

渋谷： このポリマー設備はどの位の実績があるプラントですか。新しいプロセスですか。

牛山： 定かではありませんが、オーガスタにあったDartcoという会社が開発した芳香族カルボン酸と芳香族ジアミンを使用した高機能樹脂と思われる。この会社をAmoco が買収し、事業化開発をしたプロセスとみられ、いずれにしても新しいプラントです。

金原： 受け入れ液の性状に対する考慮がどれだけなされていたかですが、プレポリマーの状態なので、反応途中の段階であり、熱が加わると反応が進んでしまう可能性もあります。また、滞留させると熱が蓄積し、暴走反応の危険性もあります。やはり、先に言ったように溶媒に溶かして流動化させることによって、希釈効果も加わり、安全性が高まると考えます。さらに言えば、タンク内にコンベアを付けて、常に流動化させておくと、より万全かと思います。

三平： モノマーやプレポリマーを含む液を多量に入れて放置している間に、結局このタンクは反応器になってしまったのです。温度がどんどん上がって来るので、単なる重合反応だけではなく、高温になった部分では分解反応が起きてガスが発生し、タンク内を異常な加圧状態にしたのです。しかもゲージや安全弁が詰まってしまう、状況把握が出来ず、脱圧も出来ない危険な状況になったのです。一方で蓋を開けてタンク内のポリマーを取り出す作業は、平常もグレード切り替え時など運転を一時停止した際に、かなりの頻度で行われていたのではないのでしょうか。保全要員を呼んで多くの本数があるボルトを外す作業をさせていたのでしょうか。

金原： この時は夜中の2時半頃にその作業をやらせていますね。

竹内： 設備を正常状態に早く戻したいということで、夜中でもその作業をさせようとしたのでしょうか。

金原： たくさん貯めてしまったから、通常より手間のかかる作業と考えたからかもしれません。

牛山： インレットノズルまで液が詰まってしまったのですが、本来は量の管理をしなければならないのにしていなかったようです。これが一番基本的な問題のように思います。

金原： その通りです。先にも言いました通り、液面計はあてにならないので、時間管理をしっかりとやらなければならないのに、実施していません。

牛山： 分解反応の認識がなかったのが、タンク内に物を溜めて冷やして固めて後で取り出せばよいとの考えで管理されていたのではないのでしょうか。

金原： 固めて毎回取り出すというのも危険な作業ですし、それをルーチン化していたというのいかになものかと思えます。この考え方もおかしいですし、トラブル対応も理解できず、やはり管理面に問題があると思えます。この事故の前にエクストルーダで小火災が発生したのですが、大変大きな問題で本来はその本質原因を突き止めて対応策を講じて再スタートするべきだったと考えます。それが半日も経たずにスタートして、エクストルーダが直ぐに止まり、今回の事故を引き起こしています。

司会： PSB の記事が簡単過ぎ、その後入手した事故報告書が膨大な内容だったために、事故の内容把握に関する感想やコメントが異常に多くなりました。さらにこの事故について重要な追加コメントはありませんか。

塩谷： このサージタンクは横型円筒型であり、発泡膨張する内容物の物性を考慮していない設計であったと考えられます。また、キャスター付きの両鏡部分が開放できる形式であり、清掃のしやすさを最優先した設計となっているように思われます。清掃性を優先した設計であったため、ベント系や計装機器類の設計も貧弱であったものと想像します。本事故の前に類似の小トラブルが発生していますが、事故調査が不十分であり、プロセスの根本的な危険性まで踏み込めず、有効な再発防止対策を実施できなかった点は残念です。小トラブルでは表面的な対応に終わってしまうことは往々にしてありうることであり、他の事故事例でも同じことが多数報告されています。プラント管理者はこの点を肝に銘じて、事故の大小にかかわらず、如何にして事故の根本原因まで踏み込める事故調査が実施できるかが重要ではないでしょうか。

牛山： このタンクにレベル計は付いていましたが、詰まったり、カバー取り外し時に壊れたりして結局使っていなかったようです。

塩谷： レベル計があっても詰まって信用できず、結局は時間管理で製造するしかなかったのでしょうか。

竹内： 両端に蓋を設けたこのタンクのデザインを見ると、内部がポリマーでガチガチに固まることを想定していたのだと思います。

牛山： この分解反応で内圧が上がるというのは目からうろこでした。私のいた会社のあるポリマー設備では、リアクターの安全弁の放出先に、万一噴いたら全部を入れてしまうノックアウトドラムを設置していました。本記事の事故から想像するに、放出後にドラム内壁でポリマーが固化して内部の高温部で分解反応が進み、危険な状態になっていたかもしれません。幸い安全弁が作動したことがなかったのですが、今思えばぞっとします。

山岡： 作業安全の面でも問題がありそうです。この種の作業では、作業前に十分危険予知をして、危険源を摘むか、危険が顕在化した場合の対応を決めて作業を行う必要がありますが、この工場ではそのような規準はないのでしょうか。

塩谷： 報告書を見ると、破裂したタンクの操作に関するチェックリストがあって製造担当がチェックして、最後に上長が承認のサインをしていました。圧力計の指示が0だったので、よしとしたのかも知れません。

金原： 前日の15時45分、即ちサージタンク受け入れして140分経過後にサージタンクカバーの2ヶ所から蒸気漏れが起こっていますが、何らアクションを取らずに放置していたのが信じられないです。異常現象を上部に伝えられないほどに、工場内のコミュニケーションが悪かったのかもしれませんが。

山岡： 作業は、保全課の社員が行うケースと協力業者が行うケースがありますね。特に協力業者には事前に作業の内容や危険性を説明しないと、何も分からないままに作業を行って災害に至るケースがあるので、きちんと安全性を確認する必要があります。

金原： 保全担当者だけでカバーのボルト外しの作業を行っていたのであればその通りですが、この事故では製造担当と保全担当の両方で作業を行っていました。定常作業として捉えていたと考えます。本来なら、蒸気漏れが発生していたことへの原因と対策をしっかりと取った上で、この作業に臨むべきところですが、その形跡はありません。エクストルーダのトラブル対応同様、安全管理に疑問があります。

司会： 配管や機器の閉塞のトラブルや事故について、ご自身の経験や見聞をお聞かせください。

金原： 最近、閉塞防止技術が進歩して、詰まりによってトラブルが発生したというのは聞かなくなりましたが、ただ悩みは昇華物です。最近色々と複雑な製品を開発することが多いのですが、その時に問題になるのが昇華物による詰まりです。洗浄方法を工夫したり、昇華物の発生量を抑制する反応条件を見出したりして克服していますが、製品開発のネックとなるところが大きいです。

山本： 芳香族類の物質を分離する真空蒸留装置の設計に携わりましたが、運転ではコンデンサーに結晶物が

徐々に析出して、最後には閉塞して運転できなくなりました。そのときは、コンデンサーを2基にして、一方を運転しているとき、もう一方はスチームで溶かすという、切り替えながら運転する方式をとりました。

塩谷： 触媒残渣濃縮タンクのポンプ吸入ラインに、触媒残渣スラリーやスラリー凝集の塊状物質が閉塞し、ポンプのキャビテーションが頻発する事例が発生していました。対策として、ポンプを大容量化しタンク循環しながら次工程に送る方式とし、ポンプ大容量化によりサクシオン配管の口径を太くし、流速も上げることができました。ポンプ吸入配管形状はできる限り短く直線的となるように機器の配置を考慮しました。ポンプ形式はオープンインペラのカタター機構のついた形式とし塊状物質を速やかに解砕できるようにした結果、安定した運転を継続することができるようになりました。

山岡： 閉塞までは行きませんが、厄介な詰まりものの事例です。エチレンプラントでナフサ分解後の高温の分解ガスを冷却する塔で、2年間の連続運転の間に塔内や塔のボトム出口配管に重合物が蓄積して詰まるので、定修時にそれらを除去するのにたいへんな労力を要し、非常に厄介でした。また、塔の洗浄のためマンホールを開ける際に空気が入って発火するので、窒素ガスを吹かしながら散水して対応していました重合物の詰まりは塔の熱交系を改善してボトム温度を下げることで改善できました。

竹内： 学生の時に友人の卒論研究でゼオライトを触媒に使った反応で、反応器の出口で反応物が冷えて固化してしまったことがありました。多分重合だったと思います。マイクロシリンジで下から溶剤を噴霧させて、物が冷える前に溶解させることでうまく対応できました。別の話題としてポリマーの詰まりに関しては押し出し機のペントがよく詰まりましたね。

金原： 本文の「あなたにできること」の例を紹介します。反応器の後段にあるアルカリによる中和工程で、水酸化物が発生してフィルターを詰まらせた経験があります。詳しく調べたところ、反応器で使用している金属材料が腐食によって溶け出し、それが中和反応によって水酸化物になって析出したものと分かりました。

竹内： 米国デュポンのラポルテ工場で発生したメチルメルカプタンの事故は水和物によるラインの閉塞から始まりました。閉塞トラブルが起きた後に何が起こるかを充分に考えていなかったため、閉塞の対処を間違えると大事故になってしまう事例です。閉塞が起きてしまうと通常のオペレーション状態ではなくなるので、PHAで十分に検討を行い、対処方法を確立しておくことが大切だと思います。

牛山： ドレン抜き弁やサンプリング弁の閉塞はよく起こります。ガス深冷分離装置の閉塞物除去のためソーダ洗浄を行っており、洗浄終了確認のためサンプリングを行おうとしたところ、サンプリングノズルが詰まっており、開閉を繰り返していたところ、急に噴出した液が目に入って失明しました。ノズルがシングルだったのが問題でした。閉塞の起こりやすいサンプリングなどのノズルはダブルにし、上流側を仕切弁、下流側をグローブ弁にしました。

三平： ポリマースラリーを遠心分離機にフィードするための循環ラインが、停電によりポンプが止まってポリマーが沈降して詰まりを生じ、再送できないことがありました。このラインが長いために解体や洗浄などの復旧処置が大変だったので、新設プラントでは機器の配置を変えてラインを大幅に短縮するとともに、解体や洗浄をやりやすくしました。

竹内： 粉体の空気輸送でも同じようなことが起こります。やはりブロアが停止すると縦管箇所粉体が沈積してラインが詰まってしまいます。

山本： 流動層反応装置の設計に携わっていましたが、圧力計の導管ノズルには、先端の径を細くして、常に窒素パージをしていました。スタートアップ時、たまに閉塞していましたが、窒素が流れないのでパーズメータの指示から分かりました。

司会： 閉塞した配管や機器から閉塞物を除去する方法で、効果が上がる手法があればお聞かせください。

金原： 昔は削岩機やジェット洗浄、あるいは連続式粉砕機などの物理的な除去が一般的でしたが、やはり詰まり発生のメカニズムを解明して、そのような方法に頼らなくすることが大切であると考えます。私は廃液の濃縮方法の変更や熱交換器の流速アップ、さらに熱媒との温度差縮小などで詰まりを改善したことがあります。

司会： 閉塞を防止する方法で効果が上がる手法があればお聞かせください。

金原： プレポリマーだけでなく、重合用原料としてのモノマーも取り扱いに注意する必要があります。重合禁止剤も万全ではないので、タンク内の滞留部をなくすこと、温度に敏感な物質であれば、温度計を各所に設置するなどの設備対応が必要です。その為にも、重合の温度ファクターなどを測定するとともに、CSBの報告書文

献にも記載のあったARCを用いて、重合開始温度や発熱量を測定しておくことも大切です。

竹内： 日本触媒のアクリル酸プラントでも詰まりを防止のために配管をスチームで保温していましたが、この温度が高すぎたことも事故の原因の一つでした。閉塞防止にはコーティング技術もあります。付着しそうな面にコーティングすることにより詰まりを防ぐ効果が期待できます。また粉体のブリッジ防止のために設計上でいろいろな工夫がなされていて、その技術も閉塞の防止に有効ではないでしょうか。

金原： 閉塞の防止には、保温材の設置方法も大切です。フランジなど、フィン効果のある部分にしっかりと保温をしておかないと詰まりの原因になります。一方で、保温トレースの温度が高いと配管内にドライスポットができて、スケーリングの原因となります。過ぎたるは及ばざるがごとの例と思います。また、高粘度液にはローターを使った掻き取り式の機器の使用も効果があります。

山本： 溶融物の移送配管では、配管にスチームトレースを巻いていましたが、フランジ部はボルト・ナットがあるので施工が不十分となり、フランジ部でよく閉塞しました。コストがかかりましたが、フランジ部にジャケットを施工し、スチームを流して解消させたことがあります。

三平： 閉塞の前段階に起きる付着を極力減らすために、金属表面をバフ掛けや電解研磨で鏡面仕上げにする手法があり、重合器などの壁面へのポリマー付着や台管閉塞の防止に採用されています。

司会： その他閉塞に関する有意義なコメントがあればお聞かせください。

金原： 以前講演で聞いた他社の事例を紹介します。重合反応中に熱媒加熱炉が停止した際、瞬間的に熱媒供給の自動弁を手動弁に切り替えてしまい、その結果、インターロックが作動しなくなりました。反応途中であった為に冷却システムが失われ、暴走的な反応の進行によって内圧が異常上昇し、安全弁が作動しました。その結果、内液が突沸してベント系を閉塞させてさらに内圧が上がり、温度も上がって発火温度を越えてしまったために火災に至ったとのことです。システムの不良というのは、人間の判断が誤った時に表面化します。言い換えると、人間の判断が誤っても異常にならないようにシステムを考えておく必要があります。

澤： 金原さんのコメントで最後に言われたことは、まさにロバストデザインに関する内容で、プロセス設計を行う際に非常に大事なことだと思います。

竹内： なかなか難しいのは最初のトリガーを引いたのは、人間の判断の誤りだけとは限らないということですね。先に何か他のトラブルがあって次に人間が間違えてしまっても大きな事故が発生しています。

金原： あとは変更管理ですね。変更した時にどこまでそれをフォローしているかです。岩国の事故では、反応系が止まっても窒素を供給するようにシステムを組んでいましたが、他の操作でインターロックが切れてしまい、窒素の供給が止まった為に攪拌がなくなったことが爆発の原因になっています。増産をするために反応器の液面を上げた段階で、システム面で考慮すべきであったと思います。これはプロセス設計者がよく考えないといけない問題であると思います。

司会： 配管や機器の閉塞が取り上げられた今回は、PSB の記事が簡単だったために、事故報告書の内容も把握して議論を進めました。ポリマープラント固有の詰まりによるこの事故は潜在的な危険度が大きく、この事例は同様な事故の防止に役立つと思います。また各研究員からご自身の閉塞関連の経験をいろいろとお聞かせいただきまして、ありがとうございました。関連分野で役立つことを期待いたします。

1) CSB, 2002, U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, Investigation Report, Report No. 2001-03-I-GA, Thermal Decomposition Incident. BP Amoco Polymers, Augusta, Georgia, March 13, 2001.

キーワード： 閉塞、共縮重合、プレポリマー、サージタンク、エクストルーダ、ラプチャーディスク、ミスト、デミスター、分解反応、発泡、昇華物、触媒残渣、塔底重合物、サンプリングノズル閉塞、保温による閉塞防止、スラリー・粉粒体の閉塞、ロバストデザイン、トリガー、変更管理

【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