

<p>PSB (Process Safety Beacon) 2021年8月号 の内容に対応</p>	<p>SCE・Net の 安全談話室 (No.182) http://sce-net.jp/main/group/anzen/</p>	<p>化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当:木村 雄二)</p>
--	--	---

「ほとんどが水」の入っているタンクの爆発

(PSB 翻訳担当:牛山 啓)

司会 : 今月号は、ほとんど水であるが若干有機物質が入っていたコンデンセートタンクの爆発がテーマとなっています。2017年2月に米国のルイジアナ州起こった事故を調査し、同コンデンセートタンクは、予期せずに引火性雰囲気になって爆発が起こったと報告しています。これに関連して、塩谷さんと金原さんがこの事故の文献を見付けられました。まず、最初に金原さんからその概要をご紹介いただけますか。

金原 : 横浜国大の吉田聖一先生の文献^(※)を参考に情報を纏めてみました。纏めると①パルプ化プロセスで生じる蒸気が凝縮した凝縮水をタンクに入れ、その気相部にはテレピン油(爆発範囲:0.8~6.0%)を含む可燃性のガスが存在した。②凝縮したタンクの受入れ・払い出し時のタンク内圧力調整の為に、ブリーザーベントが設置され、加圧時は大気放出、減圧時は外部空気を入れる。タンク内は可燃性ガスの爆発上限値以上で管理されている。③タンク上部には非水溶性のテレピン油が浮き、オーバーフローで回収している。④事故当日は定期修理で通常温度 85°Cから 60°C台前半まで温度低下した為、減圧になり空気が混入した。⑤タンク内洗浄水配管の枝分かれ部で亀裂が生じていたので、定期修理に合わせ溶接工を実施。⑥工事周辺はガス検知したが、タンク内のガス検知は実施せず。⑦溶接の火花か熱で爆発。タンクは放爆構造になっていなかった、などとなります。
(※)“米国 Louisiana 州 DeRidder の製紙プラントでの凝縮水タンク爆破”(圧力技術 第57巻 第2号、2019)

司会 : 金原さんにはありがとうございました。PSB と文献の内容が把握出来ましたので、この事故について皆様からご感想をお聞かせください。

金原 : ①ブリーザーベントの減圧対策は窒素にすべきと考えます。引火点が 35°Cであり、SDS を見ても「引火点(35°C)以上で使用する場合は、工程の密閉化および防爆型換気装置を使用する」との記載があります。②このタンクの前は脱テレピン油塔であり、そこでメチルメチルメルカプタンやジメチルサルファイドなどの極低引火点かつ低沸点可燃物の完全除去、並びに残存濃度を溶解度分以下に管理することが望ましいと考えます。③ガスは爆発下限以下で管理し、できれば 1/3 以下の濃度で管理する。脱テレピン油塔でしっかり管理すれば可燃物は低濃度になり、爆発下限以下で管理できるはずですが。④洗浄水入りのバルブは閉であったかどうかは分かりませんが、入出のいずれかに閉止板を入れて、タンク気相部のガスが来ないようにすべきと考えます。

木村 : 今回の事故に関する CSB レポート 2017-03-I-LA を確認しましたが、前述の横浜国大の吉田聖一先生の文献にも記述の通りに、関連する事故が 7 件ほど紹介されています。そのうちの 1 件 2008 年に発生した A STORAGE TANK EXPLOSION-TOMAHAWK, WISCONSIN の事例は、今回事故を起こしている PACKAGING CORPORATION OF AMERICA(PCA)社のものであり、可燃性ガスが共存する可能性のある火気工事に対する危険性の認識が 10 年の間あまり変化がないように思われます。また、CSB はこれらの点を懸念して、2010 年 2 月に Perot ^(※)を発行しています。またこの中でも PCA, Tomahawk, Wisconsin の事例が引用されています。
(※)CSB Perot No. 2009-01-SB:Seven Key Lessons to Prevent Worker Deaths During Hot Work In and Around Tanks:Effective Hazard Assessment and Use of Combustible Gas Monitoring Will Save Lives.

三平 : 製紙プラント特有の低濃度の危険物を含んだ大量の処理水が密閉系で扱われていて、化学プラントではあまり見ない形だと思いました。このようなプロセスの経験や知見はありません。一般の化学プラントでは溶剤や副生物を徹底して回収し、出てくる不要水はピットなど開放型の施設に入れ、廃水処理へ送っています。

金原 : Beacon 表題の「ほとんど水」というのと末尾の「引火性液体は少量であっても」という言い回しは気になります。報告書を見ると、決して危険物は少なくないと考えます。タンク上に層をなして危険物が存在しており、決して少なくないとは言えないと考えます。にもかかわらず、それを適正な管理をしないことが問題だと考えます。

山本 : 文献によればタンクは放爆構造になっていなかったのですね。もし放爆構造で、それが機能していたら、タンクの頂部が破壊され、屋根板が飛んで圧力が上部へ開放され、タンクの周囲への被害は最小になっていた可能性があるとも言っています。

司会 : これまでに、希薄な有機物質が混入した水の爆発について、ご経験や知見をおもちでしたらお聞かせください。

金原 : 個人的には爆発の経験はありませんが、吉田先生の文献によると、2000年3月に South Carolina の製紙工場で火気使用工事中に排水タンクが爆発して2名の方が死亡されています。テルピン油を含む配管の溶接工事を行っている時に起きた事故のことで、事前の配管洗浄やガス検知が行われていなかったとのこと。その他、製紙工場の爆発事例が多く紹介されています。失礼な言い方かもしれませんが、あまり学習効果がないように見受けます。

塩谷 : 『若い技術者のためのプロセス安全入門』(丸善出版)に類似の事故が紹介されています。アルキル化工程で使用した廃硫酸を貯蔵するタンクでの爆発事故で、この廃硫酸には少量の引火性物質が含まれていました。このタンクは腐食により屋根と側壁に穴が開いていましたがこれを放置し、この周辺で火気使用作業が行われ、タンク気相部の可燃性ガスに着火し爆発に至ったものです。廃硫酸中に含まれる引火性物質の危険性は認識していたようで、廃硫酸タンクへの転用の際は、二酸化炭素による不活性ガス注入システムとブリーザーベントを設置しました。しかし、設計が不十分で、二酸化炭素供給配管の径が細すぎ、必要な二酸化炭素量が供給されなかったようです。この事故は、火気使用作業時の作業管理、設備の健全性維持、タンク転用の際の変更管理など安全管理の多く面で杜撰な管理が行われていたと感じました。

山本 : 水にモノマーなどの有機物を懸濁して重合(懸濁重合、乳化重合など)する場合は、静置が長時間になると、油水分離した上層のモノマー層が重合する場合があるので気を付けなくてはなりません。塊状重合となるので発熱速度も大きくなり、密閉系では水蒸気が発生して圧力が高くなります。そういう液を廃液とする場合は、親油性と親水性の両方の重合禁止剤を混合しておく必要があります。

三平 : 山本さんが話された重合系での大きな事故が、2010年11月9日に起き、PSBの2020年5月号「許可作業—そこには特別な理由がある」に取り上げられ言います。水中でのフッ素樹脂の懸濁重合プラントで、ポリマーのスラリーを蓄えるタンクの上部空間に、スラリーに随伴して来たモノマーのガスが滞留し、タンク上部で実施した溶接作業の火花で着火爆発したものです。重合工程側で未反応のモノマーを徹底して回収するので、スラリータンクにモノマーガスが滞留する危険性はないと判断していたのでしょう。私は許可作業よりもプロセス上で把握していなかった引火性物質による事故として議論するべきだと考えていました。

牛山 : オレゴン州のジャガイモ洗浄工場で、洗浄水中のジャガイモから生じる有機成分の発酵による発生ガスが溶接の火花で火災が発生した事例が思い出されます。危険がない水と思っても、水に何が含まれるかを調べるのが基本的に重要と思われます。

竹内 : 三平さんが言及されたデュボンの事例では、火気使用工事前に作業場所周辺のガス検知はしていましたが、タンク内はしていませんでした。今回の事故も、周辺ではガスの検知を行っていましたが、内部では検知していないところから、容器内に爆発するようなガスが入っているとは思っていなかったと推定されます。

金原 : 爆発ではありませんが、環境でヒヤリハットがありました。排水の油分離を通常はアルカリサイドで行い、分離したアルカリ排水は後工程で中和して外部に排出するプロセスになっていました。ところが、ある時、酸が漏れて、皆がその対応に気が取られていたために、分離槽に酸が入ったことに気づかなかったのです。その為、油水の比重差が逆転し、油が排水に流れ出しました。間一髪で発見した為に工場内で収まりましたが、本当に肝を冷やしました。分離槽のpH計を増設しました。

山本 : 廃水タンクは臭気が伴いますので、タンクのベントラインに活性炭を吸着材とした脱臭装置を設置したら、活性炭の蓄熱発火により、タンクが火災になった事故事例があります。やはり、このケースも微量の有機溶剤を含む廃水を単なる水と誤認識し、長期使用による有機溶剤層の形成を見逃していました。そのため、脱臭装置の選定や使用方法が不適切となったためと思われます。

山岡 : 私が在籍していた工場ではなく社内の別の工場での事故なので直接の経験とは言えませんが、塗料用樹脂の製造装置の廃水タンクで起こった火災事故で、いま山本さんがコメントされた事故のことだと思います。この火災事故は、廃水中に微量含まれていた有機溶剤が長期にわたる使用中に上層部に蓄積し、油層と水槽に分離して蒸気相(可燃性ガス)の濃度が上昇して、吸着塔の活性炭の蓄熱が着火源となって可燃性ガスに着火して

火災となった事例です。微量の可燃性有機物を含有する廃水の危険性を感じとらなかったために起こった事故と言えます。この事故を受けての対策として、有機物を含有する可能性のある廃水タンクの窒素シール化、定期的なガス検知の実施を義務づけました。私の居た大阪工場でも、廃水タンクだけでなく未着手だった小容量危険物タンクにも窒素シール化、タンクごとに適宜ガス検知をすることにしたことを記憶しています。

司会：上記に関連して、希薄有機物質が混入した水の爆発を、防止する方策について、ご経験や知見をおもちでしたらお聞かせください。

金原：基本的な「燃焼の三要素」を一つずつなくしていくことかと考えます。いつも言う、窒素シールをして、しかもそれが適正にされているか定期的に点検することです。また、火気を如何に近づけないか、遮断するかです。テレビン油は沸点が155～180℃であり、引火点が35℃であることから、灯油より少し危険度が高い油です。生産する過程でこの程度の危険性のある油を含んだ排水が出てくることはよくあることですが、油をタンク内で密度差によって分離することは常套手段として使われると思います。その場合、排水は可能な限り引火点以下まで下げることと、できれば小型のタンクで油分離した後で大型タンクに出す、あるいは上下に堰がある分離槽で油水分離をしっかりとやるのが望ましいと考えます。防災面だけでなく、先に例として申し上げた環境対策としてもしっかりと対応することが必要と考えます。

竹内：水と可燃性油が二層に分かれ、油の層からの蒸気が爆発の原因となった事例ですが、その他に気をつけるべきなのは、長時間放置された水の腐敗により水の中の有機成分のメタン発酵が起きて引火する可能性、下水からの硫化水素の発生などが考えられ、水だからと言って安心できないですね。発生するガスをチェックすることが重要です。硫化水素は臭気での検知が可能ですが、臭気での感知は一般的とは言えません。工場内で何かをこぼしたときに排水系に混入し、流出事故の原因に繋がる可能性もありますね。

金原：排水は怖い。いろいろなもの含んでおりこれらが出てくる可能性があることをよく認識して防災面・環境面に取り組むべきです。新しい工場は排水経路の把握が可能ですが、戦前からあるような古い工場では排水経路が網の目のようになっていて把握が難しいことがあります。思わぬところで滞留の発生などが認められるので、一度しっかりと見直されることをお勧めしたい。

三平：私が長く従事したPVCプラントでは、前項で取り上げたスラリータンク上部空間でのVCモノマーの滞留を経験しています。バッチ式の大型重合器は液深が大きく、器内に真空を掛けてVCMガスの徹底回収を図っても、スラリー中のポリマー粒子内のVCMは一部が残り、乾燥工程への中間にあるスラリータンクで放出されることが分かりました。ある時一基のスラリータンク本体上部の溶接補修が必要になりました。空にしても内部にVCMガスがあることが分かっていたので、タンク内を水で充満して内部のガスを器外へ放出してから作業しました。プラントコストを下げるために、スラリータンクは脱水・乾燥工程に入れ、高圧ガス・危険物を扱う重合工程に置いていないので、窒素ガスも引いておらず、このようなやり方をしました。

金原：水張は内容物排除のためよく実施しますが、デッドスペース例えばマンホールなどについても完全に排除されたと考えてよろしいでしょうか。

三平：ポリマーの大きなブロックが同伴されるので、スラリータンクの上に湿式の篩を置き、通ったスラリーをタンク上部より入れていました。タンクの構造はシンプルで屋根と下部側面にマンホールを付け、勾配の極めて小さい頂部に逆U型の通気管を付けていました。側面のマンホールに物が滞留しないように蓋は埋め込み型にしました。

竹内：モノマーの話で思い出しましたが、ある工場を訪問した際に、ポリマーからモノマーが出てきて開けていられないほどの目への刺激と刺激臭を経験したことがあります。固体から可燃性ガスがじわじわ出てくることも考える必要があります。

三平：VCモノマーについては、その後発がん性が判明して世界的に取り扱い上の規制が強化されました。モノマーを扱うメーカーだけでなく、ポリマーパウダーを扱う成型加工メーカー側でも問題が起きないように、今はモノマーガスをポリマー粒子から完璧に除去し、回収する技術が確立されています。

金原：ナイロンもモノマーであるカプロラクタムとの相平衡でポリマーからモノマーをいかに抜き取るか、逆に反応を完結させるかに腐心し、各社各様の品質/環境/防災/コストが絡む中でベストな方法・技術が開発されています。また、ポリマーの中にはダイマー、トリマー等が含まれるものもあり、ポリマーをチップにする為に口金から吐出した時にダイマー、トリマー等が昇華し口金周辺に針状結晶のような形態で付着します。発火性は低いのです

が可燃物として存在するのは望ましくないので極力空気・窒素で吹き飛ばしていました。化学平衡でどうしても完全にポリマーとはならないので、やむを得ない措置でした。

司会： Beacon の「知っていますか」や「あなたにできること」の内容に付け加えることがありましたらお話しください。

金原： ①排水タンクにはできるだけ可燃物を持ち込まない。②持ち込む場合は可燃性ガスは爆発下限以下で管理する。③ブリーザーベントは過信してはいけない。ブリーザーベントが不良でタンクを損傷させた例はいくつもあります。また、吸引側を窒素にした場合でも、吸引側不良で、別系統から空気が混入した例も多い。

司会： その他にも話題があればお願いします。

金原： 爆発の威力の怖さについて何十年前の経験談ですが、いずれも奇跡的に死傷者がなかったです。

1. タンクの爆発によって、タンクは蓋が捲(めく)られただけで済んだが、タンク上にあった数十kgのバルブが飛んで、約 300m離れたグラウンドに落下した。
2. 工事準備中に爆発が発生し、宙づりにしてあった 150kgのマンホールの蓋がほぼ真上に飛び、15mの架台の上を飛び越して、約 20m離れた床に落下した。
3. 反応塔の爆発によりハンドホールの蓋が開き、そこから固体触媒が飛び出して、コンクリート架台に銃弾のように突き刺さった。

竹内： 先入観は怖い。水だから、空っぽだから大丈夫と思いがちです。今回の事例の事故でテレピン油を約 3 か月間回収せずにタンク内に残したままであった点も爆発力を大きくした原因ではないかと思えます。

金原： 単純に考えれば比重 0.8 の物質が上に溜まり、かつ油の液面を一定高さと考え、水との界面はかなり下がって、結果として上に油層が一杯貯まっていたと考えます。そのような管理をすることが理解しがたいし、そもそも 400m³ あるタンクの上に油を浮かせるセンスもどうかと思う。これを希薄であるとか、ものすごく少ないと技術者に思い込ませるのもどうか、と感じています。これは、希薄でもなく少なくもない、かなりの排水に同伴する油であると考えます。繰り返しますが「ほとんどが水」という言い回しに疑問を感じます。

塩谷： CSB の事故報告書によると、この設備は法規制の対象外だったようです。但し、業界のグッドプラクティス指針では、類似の設備に対して、堅牢な安全管理システムを遂行することを推奨していましたが、この工場はこの指針に対応した安全管理は行っていなかったとのこと。

金原： テレピン油を商売している会社であると聞いているので、危険性については当然認識していたと思えます。むしろ灯油クラスより危険な油であるのに、危険性に対する感覚が乏しいことが驚きである。

竹内： 商売しているのであれば、3 か月もの間製品を抜き出さなかった点にも疑問が残りますね。

金原： 製品化の点には、その後の精製プロセスがあったのではないかと想像できます。

木村： 10 年前にも同様な事故を起こしているの、安全性に関する認識不足があるのではないのでしょうか。

金原： 製紙会社では製品化の過程で意外と化学品が出てきており、その中でメルカプタン、ジメチルサルファイドなどが出てくるのには驚いています。やはり硫黄系の物質の除去に必要なのでしょうか。

牛山： 製紙ではパルプ蒸解用にナフトキノンやアントラキノンなども取り扱っている可能性があり、化学物質の管理面ではそれなりの認識はあったものと思えます。

金原： 品質の高度化により多くの化学処理が必要となり、実施されていたのではないのでしょうか。

司会： 今回は、ほとんど水であるが若干有機物質が入っていたコンデンセートタンクの爆発を取り上げております。繰り返しの発生と死亡事故にもつながっており、「ほとんどが水」という表現ではこの危険性の実態を想起させるのには不十分な言い回しになっていると思われ、今後も同様な事故の再発が懸念されます。皆様、貴重なご意見や経験談をありがとうございました。

キーワード： 有機物質、テレピン油、コンデンセート水タンク、爆発、可燃性ガス、火気使用工事、ガス検知、死亡事故、爆発範囲、燃焼範囲

【談話室メンバー】

飯濱 慶、今出善久、牛山 啓、金原 聖、木村雄二、塩谷 寛、澁谷 徹、竹内 亮、春山 豊、林 和弘、松井悦郎、三平忠宏、山岡龍介、山本一己、頼昭一郎