

熱媒体の反応性を理解しておくこと!

(PSB 翻訳担当: 澁谷 徹、加治久継、小谷卓也(纏め))

司会: 取り扱う物質の相互の反応性について注意しないと事故になるというテーマでは、禁忌物質は混ざらないようにしなければならないというテーマで既に取り上げられていましたが、今回のプロセス媒体と熱媒体の反応による事故は初めてのテーマです。

小谷: 今回の事例(多分米国のアクリルプラント)で使われた熱媒体は、ナイター^{注1)}と呼ばれている高温用のものです。扱いにくく、私の知っている限りでも日本で過去にフタル酸('55、'66、'90)、エチレンイミン、アクロレインなどのプラントで事故を起こしています。

日置: 昔 四十年ほど前、2万t/年 無水フタル酸工場の計画・建設・操業を担当した時には、反応器(四基)に熱媒体としてナイターを50トン近く使いましたが、安全対策にはいろいろ神経を使いました。特にその数年前旧工場の同種のプラントで丁度 PSB 事例のような「反応器のナイター漏れ」による爆発事故がありましたから。

司会: ナイターはどれくらいの温度で使われるのですか?

中村: ナイターの使用温度範囲は、JST 失敗知識データベースでは 149~538℃となっています。この下限温度は凝固点からであり、上限温度は亜硝酸ナトリウムの分解からと思われます。

山岡: 常温で個体の硝酸塩をどのようにして媒体に使うのですか。

齋藤: 高温にすると溶融するので溶融塩として使われます。

牛山: ナイターは常温では固化するので扱いにくく、300℃程度までなら媒体はダウサム、SKオイルやサームエス等の有機熱媒体が多いのではないですか。ナイターからの熱回収を純水で行う設備で、純水側にもナイターが漏れて腐食性が増し、チューブがやられたことがあります。水側は密閉系ですので濃縮されてしまいますから、ブローしながら用いるのが原則ですが、していないケースも多いようです。大量に水や蒸気とナイターが接触すると大変危険で、実際に1990年川崎でナイターに蒸気が入りナイターが噴出し火災を起こした事故がありました。

山岡: 腐食が原因で破孔などにより漏れるということであれば腐食管理も大切ですね。私はナイターを使う機器の経験はありませんが、熱交等は定修時に一番条件が厳しいチューブを何本か抜き取り検査して腐食の具合を調べ、腐食の進んだチューブは交換していました。

中村: 低温ではナイターに水を加えて凝固点を下げて常に液状に保ち、高温で使用する前に水を飛ばすというプロセスの実施例があります。実施例は、10 数件あり、更に本年中に新たに数件稼働すると聞いています。

牛山: 工場での感覚から言うと、ナイターに水を入れるのは怖いですね。

中村: たしかに水が残存するタンクにナイターが入った場合、水蒸気爆発を起こした事例はあります。水を加えて凝固点を下げる実施例は、ナイターを減温していく過程のある温度から、水を少しずつ加えていく等の対策をとっているようです。

澁谷: 常温で固化する物質を媒体に使うのは気を使いますね。冷えて全体が固まったら大変ですね。

日置: 長期間反応系をストップする際には、停止・再スタート操作などには大変な神経を使いながら進めて行く事になります。プロセス側にまず温風を通し、徐々に温度を上げ次第に溶解を進め、次に循環ポンプを回します。

小谷: フタル酸やEO/EG^{注2)}プラントの縦型の大型多管式反応器の漏れ防止には、径が2m未満のポピュラーな横型熱交以上に設計と製作の良し悪しが重要になります。特に管と管板周りがポイントです。運転現場の注意はもちろん必要ですが、何処に作らせるかが重要だと思います。

日置: その通りで、熱交や多管式反応器は設計と機器製作の技術力がナイター漏洩防止の要になります。溶融ナイターは「湿潤性」が良く大変漏れ易いので、大型反応器では上部からの加重によって、厚い「下部管板」が撓みや変形を起こし漏洩原因となるのを防ぐ為、「温度調節可能なサポート」を反応器底部に設置したりしました。

山岡: 現場としては、設計・製作がしっかりしていても、プロセス流体には腐食性のあるものがあり、運転条件によっても腐食環境が変わりますので定期的に腐食状態の検査をするなどの注意も必要だと思います。

日置: ナイター側に有機物が入ると爆発的に燃焼しますが、一般的にプロセス側の圧の方が低いので、普通はナイターがプロセスに漏れるのが殆どです。また無水フタル酸製造プロセスは気相酸化なので 有機物濃度が希薄であり有機物の付着・堆積を防げば危険性は大きく減少できます。ナイターの漏洩検知は難しいのですが反応器の底に何個かの漏洩検知孔を設け定期点検を行い、同時に有機物の堆積を防ぐ手段を更に工夫しました。

司会: チューブ本数の多い設備では、どのくらいの規模のものがありますか。

中村： 熱交ではありませんが、リアクターとして径が6～7メートルで中に数万本のチューブがあります。
日置： 昔の物は小さかったのですが、それでも径4.5メートルで1Bチューブが一萬本弱セットされていましたね。
牛山： チューブに触媒を入れて反応を行い、シェル側に冷却媒体を流して、反応熱を除去するのですね。
中村： チューブの中に均一に触媒を入れるのは大変な作業です。

司会： ナイター以外で反応性の高い危険な媒体の例はありますか。

牛山： 原子炉では媒体として金属ナトリウムが用いられており、水で冷却されていますね。絶対相互に漏れてはいけない組み合わせですね。

渡辺： 本質安全を考えれば危険性のない媒体の研究は大切なテーマですね。

牛山： 熱媒体は熱的・化学的に安定しているので分解しにくい物質が多く、さらに生物での蓄積性を考えると難しいテーマと言えます。

日置： 最も汎用されてきた「ダウサムA」^{注3)}も“漏れやすい”“火災の危険が大きい”“低温で固化して扱いにくい”“臭気が強い”“安定性が劣る”など種々の問題がありました。特に使用量が数百トンにも及ぶ高温用の熱媒体巨大システム系については、漏洩と火災に対する安全対策に大変な神経を使いますね。最近ではもっと安全で扱い易い熱媒が開発されているのではないのでしょうか？

小谷： 50年以上前に、フェノールプラント用にACC付きのダウサムボイラーを設計製作したことがあります。そのときは、腐食性もなく、伝熱係数がよく、しかもスチームより遥かに低圧で経済的且つ安全だと聞かされていましたが、そういう問題があったのですね。

牛山： 常温で固化しない有機熱媒体としては、主にSKオイルのアルキルナフタリン系やサームエスのアルキルビフェニル系、水素化トリフェニル系などがあります。沸点も250℃～300℃くらいですので、300℃以下の使用温度では常圧で使用することが可能で、熱安定性も良いので、加圧で使用できる場合には300℃以上でも使用できます。外国ではマーロサーム(ジベンジルトルエン、ジシクロヘキシルベンゼン)が有名です。

澁谷： 反応性は無いが、媒体がプロセスに混入した事故としては「カネミ油症事件」がありますね。

牛山： 食用油の精製で用いられていた蓄積性が高く毒性の高いポリ塩化ビフェニール(PCB)が製品に混入した事例でしたね。

司会： 「あなたにできること」で記載されている4項目についてコメントはありますか。

長安： 相互の漏れ込みを微量でも検出する分析法があればよいですね。

渡辺： 水を嫌う反応で、冷媒の水が漏れ込むと反応が進まなくなるという事例を経験しました。

小谷： ある人から、酸化雰囲気の中で硝酸塩が反応するとNO_xができるだろうから、それを検出して溶融塩のリークが判るのではないかと言われたのですが、実際に行われているのでしょうか？

牛山： 水側への漏れ込に対する分析は聞いたことがあります。プロセスガスに対する分析はあまり聞いたことありませんね。

渡辺： クーリングタワーでガス検知を行っていて、熱交での漏れを見つけた事例はあります。

齋藤： ソーダ工場では、冷却水のPH検査をしていて、塩酸の漏れを見つけます。

司会： 本日はどうも有難うございました。

注1) ナイター(niter)： 硝酸カリ・硝酸ナトリウム・亜硝酸ナトリウムの溶融混合物。

注2) EO/EG: エチレンオキシド/エチレングリコール

注3) ダウサムA: ビフェニルとジフェニルエーテルの3:7の混合物

【談話室メンバー】

日置 敬、 井内謙輔、 小林浩之、 加治久継、 小谷卓也、 溝口忠一、 長安敏夫、
中村喜久男、 齋藤興司、 澁谷 徹、 牛山 啓、 渡辺紘一、 山崎 博、 山岡龍介、