

<p>PSB (Process Safety Beacon) 2016年1月号 の内容に対応</p>	<p>SCE・Net の 安全談話室 (No.115) http://www.sce-net.jp/anzen.html</p>	<p>化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当:井内謙輔)</p>
--	--	--

今月のテーマ: 水和物の危険

(PSB 翻訳担当:長安 敏夫、井内 謙輔、竹内 亮(纏め))

司会: 今月号のテーマは水和物の危険で、水と他の物質と水和物の危険です。それほど日本では、それほど馴染みのある物質ではありませんが、どのようなものなのでしょうか。Beacon の説明にプラスしてお願いいたします。

長安: 記事に書かれている「クラスレート[包接化合物]水和物」(“clathrate” hydrate)についてインターネットより得た情報です。“ハイドレート”とも呼ばれるもので、水素結合によりかご状構造となった水分子の中に他の物質が入り込んだものです。ガスが入り込んだものをガスハイドレートと呼び、特にメタンハイドレートはよく知られているようです。

司会: 水和物について皆さんの会社ではどのような経験があるでしょうか。

井内: エチレンプラントでは、生成物を-100℃以下で深冷分離するので、その前でモレキュラーシープによる水分除去プロセスとなっています。水和物のトラブルに対処するためにメタノールを常時用意していて、水和物が発生すると溶解除去できるようにしています。いくつかのエチレンプラントでは、脱水トラブルが発生して、下流の極低温のアルミ多流体熱交で水和物が発生し、詰まらせてしまった事例を聞いています。

他にエチレンプラント等での経験はあるでしょうか。

山岡: エチレンプラントの深冷分離装置の入り口側のリキッドラインに水和物が発生したことがあります。幸いごく少量だったので閉塞には至らず操業に影響は与えませんでした。水和物は系外にブローして除去しました。原因は前工程のドライヤーの再生不良で、成長していたらシャットダウンになり、エチレンプラントの性格上再スタートまでに1週間以上になるので、ドライヤーの再生作業、管理には細心の注意が必要です。

司会: 今回の事例について知っている方はいますか?

竹内: この事例は2014年11月15日に米国テキサス州にあるデュボンのラポルテ工場農薬プラントでの事故でした。最近、CSB が中間報告(Interim Recommendations)を発表し、CSB のビデオでも紹介されています。今回の事故は想定外の箇所が発生した水和物の除去作業でバルブ操作を間違えたことで、メチルメルカプタンの液がベント系配管に流入し、そのことに気付かずに室内に通じるバルブを開けてしまったことでメチルメルカプタンを室内に充満させてしまったことによると報告されています。

牛山: 今回の Beacon の写真は何を示しているのでしょうか。

竹内: Beacon の右の画像は実物の写真ではありません。CSB が作成した動画の一部に配管内部の様子を透視して解説している箇所があり、その静止画像(想像図)です。この画像は CSB が発行した中間報告(Interim Recommendations)にも掲載されています。

司会: 水和物は、よく聞くのは、メタンハイドレートです。これを例として、水和物の特徴・効用・危険性について説明して頂きたいと思います。

中村: メタンハイドレートは、海底の下とか、カナダ/マッケンジーデルタ(陸)の下などの自然界に存在しているものと、メタンと水から人工的につくるものがあります。自社技術でメタンハイドレートを製造したことがあります。製造装置は、法規(高圧ガス)を守り、注意深く運転をしましたので、運転を始めて数年ですが、水和物

の事故のような事は、ありませんでした。尚、メタンハイドレートは、包接水和物の1つです。

司会：一旦、水和物トラブルが発生するとどのような処置をされましたか。

竹内：CSBの報告を見るとデュポンのラポルテ工場では、スタートアップ時の閉塞はよくあることで、常々温水を流して水和物の除去をしていたようです。

司会：やはり、日本では水和物のトラブルの事例は少ないようですが、水和物に限らず、想定外の閉塞トラブルの経験と対策について、お話を聞きたいと思います。

井内：想定外とは言えないかもしれませんが、もっとも気を付けるのは、ドレンノズルや行き止まり配管の中に溜まる遊離水の凍結です。詰まるだけならまだ良いのですが、時として、配管が破裂し多数の犠牲者がでる事故も発生しています。対策は、遊離水の溜まる個所をリストアップし、降雪の予報が出ると、遊離水を大気に放出したり、スチームトレーサーを活かしたりします。冬季の慣例行事としています。

渡辺：私の経験したのですが、バルブが詰まって針金などで突っついていて最中に内容物が噴出し、その噴出で凍結したのか閉塞物が噛んだのか不明でしたが当該バルブは閉とならず、防護服とマスクを着用してフレキシブルホースをバルブにつなぎ処置したことがあります。配管やバルブの詰りの処置をする時には、必ず事前に関係者を集め、「除去するときには内容物が噴出する」という前提でその処置方法と漏れた場合の対応を検討し徹底することが重要です。

澁谷：水和物とは全く違う事例です。私はフッ素樹脂関係の仕事が長かったのですが、フッ素樹脂の基本はフロン22を熱分解して製造する四フッ化エチレンモノマー(4Fモノマー)に始まります。4Fモノマーはとても反応性が強く、直ぐに大きな発熱を伴い反応して多量体になろうとします。また、酸素があると重合が加速されますし、他に何も無くとも温度が高くなると4Fモノマー自体が不均化反応により発熱しCとCF₄に爆発的に分解する厄介なモノマーです。従って4Fモノマーを取り扱う基本は、「低温にすること、酸素は厳禁、αピネンという重合禁止剤添加」です。しかも、フッ素樹脂は耐熱性が要求されますから、4Fモノマーは99.9999%の純度が必要です。研究所で基本技術を開発し、工場で最初のプラントを建設し運転を始めました。順調に稼働始めたのですが、暫くすると4Fモノマー精製塔の様子がおかしくなりました。何とか定修まで漕ぎつけて塔を開放しました。充填塔トップの1段がポリマーで埋まっており、白い低分子ポリマーで「雷おこし」状態でした。充填物を抜き出すことができないので、ノミで削りながら取り出しました。登頂でαピネンを噴霧しているのですが、分散が悪く低分子ポリマーが生成したのが原因でした。研究所での小な塔では問題なかったのですが、塔径が太くなりαピネンの分散が問題になるとは気がつかずにスケールアップした失敗です。自分で設計し運転責任者になっているので、文句をいう相手は見つからず往生しました。αピネン噴霧ノズルの形状・噴霧方向・噴霧圧力などを工夫して何とか解決できましたが、冷や汗ものでした。小さなスケールとの違い、開発技術の完成度には、落とし穴があると痛感しました。

長安：これも水和物と違う例ですが、酢酸製造プラントのある職場で勤務していた時に、配管凍結詰まりを何回か経験しました。純酢酸は凝固点が16.6℃なので寒冷地でなくても冬の気温では凝固します。プラント内は滞留部のない配管構造となるよう設計され、運転停止時は必ず配管液抜きをするなど、かなり気を使っておりました。それでもトラブル発生で一時的に停止したときなど、トラブル対応に忙しくしている間に気が付いたらある配管が凍結詰まりしてしまったということがありました。その時はスチームを吹きかけて解凍しました。その後の転勤先の東北地方の寒冷地では水の凍結がよく起こりました。水の氷結の場合は体積膨張により配管に亀裂を生じ、しかも気温が上昇して解凍した時に水が噴き出すことにより気づきます。冬季にはホース

ステーションなどは全てある程度の水流で放出しっぱなしにする必要がありました。「毎分 1 リットル程度の水流では弱すぎて凍結するよ」と何人かのベテラン運転員に教えられたのを覚えています。それだけ気を使っ
ていてもひと冬に何回かの水凍結トラブルはありました。

加治： 重質油(減圧残渣油)の熱分解では、分解により軽質化と重質化が同時に起こります。問題は重質化する成分の方で、反応器の気相部分、反応器から蒸留塔へのトランスファーライン、蒸留塔の棚段(多孔板)下部面などに飛沫同伴された重質分が付着し、高温下で次第に炭化してゆき、蓄積が進めば閉塞に至ります。対策の基本は、飛沫同伴する重質部分を溶解できる分解油留分で徹底的に洗浄し、壁面に滞留させないことにあります。ただし、熱経済からは出来るだけ少量で効率よく洗浄することが求められるので、洗浄方法に一工夫しました。同一個所を常時洗浄するのではなく、洗浄箇所を切り替えながら間歇的に洗浄することで、瞬間的な流量は大きく、洗浄効果を確保しながらも、流量トータルは抑えることが可能となりました。また場所によっては、壁面温度を気相の温度より少し下げて、壁面での分解油凝縮を図ることにより付着物を洗い落とすことも可能でした。

いくつかのプロセス開発をやった経験でいえばプラントは詰まり、腐食、がなければ、結構順調に動くものです。

井内： 重質油をキシレンで脱歴する研究のためのパイロットプラントを稼働させたことがあります。閉塞トラブルが頻発しました。設計時に閉塞が予想されたのは、常温では固体の溶融塩であるナイターと脱歴した後の重質油でした。溶融塩の方は、配管に傾斜をつけて設備がシャットダウンすると直ちにタンクに流れ込むように設計することでトラブルは起きませんでした。重質油の方は、大変でした。溶媒を飛ばした重質油は、約 80℃で固化するので、配管全面を伝熱セメントの 12k スチーム(180℃)で加熱するのですが(二重管は高価なので不採用)、加熱不良の個所で固化してしまうトラブルが多発しました。特に、ドレンズルでの閉塞では、決して行ってはいけない針金でつつくことが日常でした。その場合、布を手前にかけて吹いた重質油が自分にかからないよう保護することと、メガネなどの保護具着用の重要性を体験しました。それでも、むき出しのトレーサーでの軽度の火傷は後を絶ちませんでした。運転に携わる全員が、現場に行く時は、緊張でピリピリしていました。

ただ、負け惜しみかもしれませんが、難しく危険な研究プラントであったにもかかわらず、プロジェクトが終了するまで火傷以外のトラブルは起こらず、胸をなでおろしました。現場での火傷への緊張感が一つのポイントになっていたのかもしれません。

新設プラントでは、閉塞のようなつまらないトラブルが発生して悩まされることが多いのですが、設計にはこのような点に十分気を配る設計が重要であることを痛感しました。

三平： 水和物の経験は全くありませんし、配管での深刻な氷結トラブルも経験していません。一般的な閉塞としては PVC プラントで重合物による小口径配管の詰まりと停電等によるスラリーラインでの沈殿・閉塞を経験しています。VC モノマーは重合開始のラジカルがなければ安定で、タンクでの貯蔵等でも問題ありません。重合後に未反応モノマーをガス化回収し、圧縮液化してリサイクル使用する設備で、重合物による配管の閉塞をしばしば経験しました。この回収モノマーにはラジカルが含まれるためと思われます。液化モノマーを移送するラインでは液を動かしているためか閉塞は起こりませんが、機器の均圧ラインのような気相部に重合物が詰まりました。短期間に起こるのではなく、徐々に進行していました。比較的細い配管なので更新しました。PVC のスラリーは遠心分離機で脱水してケーキを乾燥器へフィードします。遠心分離機へのスラリーの供給は、スラリータンクの自己循環ラインから引き抜く形にしています。循環ラインが長い古い設備では、停電等

による循環ポンプ停止でスラリーが沈殿し、閉塞がしばしば起こりました。配管ラックの上に登ってフランジの解体をよくやりました。後に新設備を設計・建設することになって、スラリー循環ラインの短縮化、閉塞しにくい配管設計などを手がけました。

司会：今回は、水和物の危険というテーマで、水と他の物質との水和物の危険について、幾つか事例がありました。ただ、日本ではそれほど馴染みがないので、想定外の閉塞トラブルにまで議論を進めました。「プラントは詰まり、腐食、がなければ、結構順調に動く」と言うことは実感ですね。本日は熱心なご討論、有難うございました。

(キーワード) ・水和物、凝縮水、高圧力、低温度、炭化水素ガス、メルカプタン、硫化水素、アセチレン、凍結、閉塞

【談話室メンバー】

井内 謙輔 牛山 啓、加治 久継、小谷 卓也、小林 浩之、齋藤 興司、澁谷 徹、竹内 亮、
中村 喜久男、長安 敏夫、日置 敬、松井 悦郎、三平 忠宏、山岡 龍介、山本 一己、渡辺 紘一