PSB

(Process Safety Beacon)

2017年5月号 の内容に対応

SCE•Net o



(No.131)

安全研究会作成

http://www.sce-net.jp/anzen.html

(編集担当:飯濱 慶)

化学工学会

SCE-Net

今月のテーマ: 腐食したタンク!

(PSB 翻訳担当:渡辺紘一、飯濱慶、竹内亮(纏め))

- 司会: 今月号の記事は、タンクの腐食が原因となる事故が2件紹介されています。1件は引火性蒸気に着火爆発し た事例、もう1件は点検作業中の従業員1名がタンク天板を踏み抜いてタンク内に落下した事例です。まず この記事を読んでの感想や意見をお聞かせください。
- 山岡:「あなたにできること」の欄で、上司に報告する事ばかりが強調されているような気がします。 腐食が進行し てからの対応も重要ですが、腐食による事故を防ごうとすれば、やはり腐食をさせないことが大前提で、現場 として、腐食が原因となる事故を防止するため、「腐食の管理=日常点検や定期検査等=を確実におこなう こと」などの記述も入るとよいと感じました。
- 竹内: その通りですね。 ただ、昨年の PSB11月号にもある様に PSB は管理者向けではなく、現場従業員向けに 発信されているメッセージですので、その様な表現が入っていないのだと思います。
- 澤: 報連相は問題の所在を確認するだけですから、直ちに改善活動になるのではありません。やはり管理者が 様々なことをやる必要がある。今回の記事は管理者の役割について触れていないですね。
- 井内: 高圧ガス保安協会の事故事例データベースを見たところ、国内参考事故 2008-007 の事故が今回の記事の 2つ目の事例と全く同じ状況です。2008年に千葉県でパトロール中の作業者がタンク天板を踏み抜いて落下 した事故です。天板の腐食のひどいタンクは、厳重に立入り禁止にし、保全部門の肉厚検査や補修を含めた 工事を実施する場合でも命綱や足場を確実にして事故が発生しないような対策を行うことが重要です。
- 牛山:この一つ目の事例を見てとても奇異に感じたのですが、何度も腐食問題が出てきますよね。タンク材質の検 討不足というか、設計段階の問題だと思います。
- 三平: 頻繁に補修するという根本的な腐食問題があったのですから、定期検査をしっかりやるべきだったと思いま した。超音波検査によりタンクの板厚は容易に判るので、天板を踏み抜いて人が落ちるような大事故は防げ たと思います。
- 井内: この記事が現場従業員向けに書かれているならば、腐食問題が出てきたら保全部門にも上司にもどんどん アピールする必要があると思います。
- 竹内: 「あなたにできること」の第一項目は正にその事に触れていますね。 皆さんのご指摘の通り、本質安全化が 本来取るべき方法です。
- 三平: タンクを建設する際に炭素鋼を使う場合は、腐食を考慮して計画するようにしています。腐食速度が大きい ケースでは決めた年数で更新することもありますが、一般的には定期的な板厚検査をやって腐食の状況を 監視して行きます。その様な保全計画をしっかりと実行することが必要なのではないでしょうか。
- 長安: 今月の記事の図2のようなタンクの場合、天板の上には人が乗らないことが原則だと思います、如何です か?
- 牛山: タンクの天板は、万が一爆発した場合に容易に外れるように、側壁に比べてわざと弱く作ってある訳です。
- 長安: 天板の上は歩かないのが原則です。点検が必要な個所には通路と手摺を付ける事が普通ですね。(メンバ 一多数が同意)
- 渡辺: この一つ目の事例で、現場の人が不安全報告書を提出しているのに対策していないのが理解できないで す。きちんと管理者が対策していれば事故にならなかったと思います。私のいた所では、パトロールでの指 摘、重大ヒヤリなどの PDCA は安全会議で厳しくチェックされましたし、そのような場所で作業する時は、グル ープ内で十分安全な作業のやり方を検討し実施するようにしていました。
- 齊藤: 今月の例は2つとも製油所ですね。 特殊な例なのでしょうか?
- : 原油タンクの場合には、設計段階では想定していなかった、硫黄分の多い低質の原油を貯蔵することで、 腐食が予想より進んでしまうことはあるのじゃないでしょうか?

- 司会: どの企業でもタンクや機器の腐食問題には苦労なさっていると思いますが、ご自身での経験や身近な見聞があればお聞かせください。また腐食が主な原因とされる事故事例があれば参考に出していただくようにお願いします。
- 澤 : 天板に関してですが、日本で10年くらい前に FRP タンク天板を踏み抜いて落下する事故が相次ぎました。 とくに塩酸を貯蔵する場合、塩酸が蒸発してタンク内壁を腐食して強度が低下してしまうことが昔は十分に判っていなかったみたいです。
- 渡辺: 私が知る事例では、スレートを踏み抜いて落ちたという事故が2件ほどありました。スレートは自分の体重を 支え切れないことを認識し、作業する時にはそれに対応し、足場板を渡す、安全帯を掛けるなどの養生が欠 かせません。
- 三平: 入社前に起きた事故で先輩から聞いたのですが、塩酸を扱っている工場で、屋根のスレートが塩化水素ガスにより劣化していて、屋根の補修をしていた業者が踏み抜いて落下した死亡事故がありました。
- 井内: 石油化学の場合ですと、遊離水を含む原料のナフサは腐食性が強く、タンクの底板や側板が腐食されます。 それから排水処理設備ですね。遊離水のあるところは腐食するので、検査部門は注意して余寿命管理をしていました。運転部門は遊離水の状況を保全部門に伝えるとともに、どこに遊離水があるのかという視点でも運転管理や巡回をすることが大切と思います。
- 山岡: 我々レベルの工場では、消防法や高圧ガス保安法にもとづいて保安検査や定期検査、日常点検などで腐食管理をきちんとやっていますね。消防法ではある容量以上の大型タンクの保安検査は定められていますが、小さな容量のタンクはどうでしょうか。
- 牛山: 消防法で定められている第4類の引火性危険物に対しては、1000kL以上の特定屋外タンクで定期的な開放検査が義務付けられています。以前は、500kL以上の小さな容量のタンクも自主的に検査を行った記憶もあります。 底板などの腐食の問題は法定の定期検査よりも早く見つかることが多いようです。
- 澤 : 法律というのは、まず一般論で書いてあります。今月のケースのように腐食性の強い場合には法律以上に自分の会社で対応しなくてはいけない訳でして、このようなケースまで法律は対応していない事が問題点です。
- 渡辺: 私のいた会社では、タンク材質に一般的に炭素鋼を使っていました。当該タンクに関して、炭素鋼であれば 全面腐食となることが判っていましたので、板厚管理によりある一定期間で設備を更新することとしました。 検査の範囲、精度、頻度の面では大変ですが。
- 牛山: その通りですね。私のいた会社でも、材質の腐食試験を実施して基本的に10年程度で更新するという方針なのですが、それでも硫化水素が混じっていたりして10年もたない事例もある訳です。 天板なんかボコボコ になりますので、天板を歩かないというのが原則でしたね。
- 澁谷: 研究所でフロン(F・CI を含む化合物)を用いた溶液重合を行っているとき、フロン回収タンクに腐食が発生しました。フロンを30℃~40℃で回収し貯蔵する2m³程度のSUS304のタンクを設置して実験をしていましたら、短期間に気層部の溶接線から少し離れた円周上に点々とピンホールが発生しました。普通のSUSを溶接すると2番(溶接の熱影響を受けた部分)に粒界腐食が発生し易いということを、体験しました。
- 飯濱: この事例は典型的な粒界腐食のようです。 SUS304 を始めとするオーステナイト系ステンレス鋼を溶接する場合、溶接部周囲に温度が 600-800℃に上がる領域ができて、その領域では含有クロムが微量残っている炭素と結合してカーバイドを形成して析出します。そうなると反対に結晶粒界のクロム含有率が12%を下回って、粒界腐食が顕著に出てくる、という現象です。 対策には4種類程ありまして、まず溶接対象物が小さい場合には、溶接後すぐに固溶化熱処理(一旦 1100℃まで加熱して急冷する)を行う。次にタンクのように大きな対象物の場合には固溶化熱処理ができないので、極低炭素タイプ(SUS304L、C<0.03%)を使う。 3番目は高クロムタイプ(SUS309等)を使う。 4番目として高温高圧の圧力容器等には耐粒界腐食性タイプ(SUS321等、チタンまたは二オブを添加)などを使います。
- 司会: タンク腐食の事例がとても多いようです。タンク以外にも腐食の問題はあるかと思いますが、事故・トラブル の経験や見聞がありましたらお聞かせください。
- 山岡: プラント内の歩廊のエキスパンドメタルが腐食していて、協力会社従業員が踏み抜いて落下したという事故 を聞いています。そこは常時使う歩廊でなかったので特に点検をしていなかったのですが、事故後はそのよ

うな場所も定期点検をするようになったとのことです。

飯濱: 工場の海岸岸壁で手摺が設置してあったのですが、従業員が手摺を持ったまま手摺と一緒に海に転落した という事故がありました。幸いケガは無かったのですが、その手摺は握る部分は塗装がきちんとされていたも のの、根本部分がひどく腐食していた訳です。

澤 : 私の会社では、手摺の握る部分にパイプを使わずにアングル材を使うというガイドラインになっていました。パイプですと内側が腐食していても外から見えないため、アングル材にしたとのことです。

山本: やはり海の近くの工場ですが自動弁が腐食してトラブルがありました。 工場の屋根の上にステンレスの配管があり、そこに自動弁が設置してあったのですが、空気シリンダーとの接手部分だけが炭素鋼だったので、その部分だけが潮で腐食した訳です。大した事故にはならなかったですが、外から見えない位置に自動弁があったので腐食に気付かなかったのです。 その後継ぎ手もステンレス鋼に変更しました。

澤 : ステンレスと言えば応力腐食割れという現象がありますね。私が若い頃にソーカーという熟成槽が設置されていたのですが、その上に海水で冷却する熱交換器が設置されていまして、ポタポタと海水が熟成槽にかかるんです。熟成槽には SUS304 のムク材を使っていたのですが、徐々にひび割れを起こしました。当時ステンレスさえ使えば大丈夫と思い込んでいたようなのですが、高温部分で応力腐食割れになる事を実感しました。

渡辺: 応力腐食割れという点で私の経験した事は、塩素系触媒を使う SUS316L の反応器がありまして、定期修理 時に発見したのですが、反応器の底部にアジテータの軸受けノズルや使用しない予備ノズルが有り、そこが 腐食していました。おそらく繰り返し微量の水が溜まる位置だったのでしょう。塩化水素による教科書どおり の応力腐食割れでした。カラーチェックをやっていて発見しました。

三平: 私は PVC プラントの乾燥器で応力腐食割れの大きなトラブルを経験しました。自社で開発した熱効率の高い流動層式乾燥器の経済性はよかったのですが、裏腹に応力腐食割れで問題を起こしました。 ヒーターに付着した PVC が熱分解して塩化水素を発生させ、器内湿度が高いこともあって典型的な応力腐食割れが起きました。

齊藤: 私のいた工場はクロール・アルカリ工場でしたので、食塩をはじめ塩素、塩酸なんでもありでして、腐食は常にあるものとして運営していました。プラントの腐食や少量の液漏れ・ガス漏れの問題はありましたが、特に大きなトラブルは無かったように思います。困ったことと言えば、フッ素化合物の中間試験をやっていた時の経験ですが、液化塩素と無水弗酸の混合物のような特殊な系の反応器では、究極の腐食対策というか、材質選定が難しい。 液化塩素と無水弗酸の場合はエロージョンも加わると、とんでもない挙動をするのでハステロイーC を使ってもダメで、結局元に戻りまして、炭素鋼になりました。つまり、割れや孔食の発生する材質は管理が困難ですが、均一に腐食していけば厚みを測定して管理できますから。

牛山: 塩素といえば、対策としてグラスライニングも使われますが、衝撃に弱くて困りましたね。

遊谷: グラスライニングといえば、研究所で開発されたフッ素系撥水撥油剤を生産することになり、研究所での実績からグラスライニングの反応釜の上部にガス・液分離のための樹脂製充填物を詰めた小さなパイレックス製還流塔をつけた設備を設置し生産を始めました。一月経たないうちに、還流塔の根本で肉厚が薄くなり生産を停止しました。微量の弗酸が発生しますが、研究所レベルでは問題が発生しなかったので見過ごされていました。客先への納入期限が迫るし切羽詰まりました。ヒラメキマシタ!発生する微量の弗酸が原因なら、充填物にガラスビーズを入れ先に反応させて除けばよいのではないかと。大成功でした!

井内: 材質ということでは、私のいた会社でも希硫酸を使用していたので、SUS304、チタン、タンタルとだんだんと耐食グレードを上げていきました。 タンタルに行くまでに鉛を使ったこともあったのですが、肉厚がとても分厚くなってしまい、タンタルに変えたら、塔の大幅なキャパアップになりました。希硫酸に耐える材質の究極はやはりタンタルか、金ですかね(笑)

牛山: 脱硫装置の排ガスを排水ストリッパーの排ガスと一緒に処理し、中のアンモニアを硫酸で吸収して回収するのですが、材質に SUS316L を使っていたら、一週間位で内面がミミズ腫れですよ(笑)。 最初は液が真っ黒になってきて、ハステロイのポンプが突然停止してしまったのです。その後腐食テストを再度厳密に行ったら、SUS316L では全然もたないことが分かりまして、結局タンタルしかもたないことが分かりました。 いろいろ原因を調べたところ、還元雰囲気ではステンレス鋼のような不動態皮膜を形成するタイプの材質では全くもたないことが判りました。多くの排ガス雰囲気では少しは酸素があるので、ステンレス鋼表面に不動態皮膜ができるのですが、還元雰囲気では不動態皮膜が食われてしまいダメでした。最終的には、含窒素芳香族

系防食材が見つかり、高価なタンタルを使わずに、なんとか解決しました。

竹内: 私の会社であったフォスゲン漏洩事故の場合、フレキホースの腐食が直接の原因でした。内側パイプ材質はテフロンで、外部補強網目材質が SUS304 材だったのです。専門家は補強網目材質にはモネルを指定したのですが、近隣工場では SUS304 材が使われていると聞いて、自工場でも SUS304 材にしていました。さらに交換も2か月毎にすべきところ、幾つかのミスにより実際は半年以上使用していて、補強網目が腐食してしまったということです。事故当日にも隣のフレキホースを交換していたので、その場で気付いて当該ホースも交換しておけば事故にはならなかったはずです。

山岡: 2カ月毎という頻繁に交換する理由は何だったのですか?

竹内: ごく微量のフォスゲンがテフロンホースを浸透して外に漏れて、塩素ガスを発生するので、外部補強材が 徐々に腐食されてくるからです。 事故を起こしたホースでは、ホースの一部に外からシールが貼ってあった ため、その部分だけ塩素ガスが滞留しやすくなっていて、なおかつ外からは外部補強材の腐食状況が見え ないという悪条件が重なった訳です。

長安: 過去に私の勤務していた工場でもフォスゲンを使っていたのですが、全て二重管にして外管には窒素を通し、末端の窒素排気口の常時ガスモニターで漏洩を監視するようにしていました。

司会: 次に腐食問題への対応策として、材質選定等のハード面、それに加えて定期点検や保全計画など管理面で、皆さんが工夫されてきた活動などをお聞かせください。

齊藤: 最近のクロール・アルカリ工場は皆きれいになっています。大きな要因は作業員の意識が変わり管理が良くなったことがありますが、もう一つの要素は樹脂配管や樹脂ライニング管が使われるようになったことだと思います。ライニング管が相対的に安価になっていますので、腐食問題はだいぶ改善されたのではないでしょうか。

三平: 乾燥器の応力腐食割れ問題では SUS のグレードを上げて対応しました。 SUS304 で問題があれば、低炭素タイプの SUS304L、さらにモリブデン添加の SUS316、SUS316L という順序ですね。

齊藤: 今は耐食性試験が確立されてきていますから、設計の段階で腐食が懸念されるようであればテストピースで 半年くらい試験をやればワレとかいろいろなことが判ります。 それにより良い材質を選定したり、金属がダメ ならライニングを採用することになります。もっとも伝熱面にはライニングは使えませんが。

長安: 身近な例として、私が住んでいるマンションでは給水配管の材質が銅だったので、腐食で水漏れしたという問題がありました。調査したところ、電食という現象が原因らしく、異種金属の配管が接触していると電位差で銅の方が溶けて行ったようです。1990年代では同じ問題が続いたようです。最近のマンションでは給湯配管に銅を使わなくなって同じ問題は無いようです。

竹内: 私のマンションではポリブテンという材質を使っています。ポリブテンは分子量が非常に大きく、耐熱性、クリープ特性に優れているということですが、給水配管としての長期使用実績が無いため何年持つか判らず、問題が起きたら対処しよう、と待っている状態です。

長安: 私のマンションでも給湯配管をポリブテンにしました。十分に長持ちするとの説明を受けています。 管理面での対策になりますと、今月の一つ目の事例では、火気使用が却下されているのに結果的に火気を 使用して爆発事故になったわけです。 何故火気を使用したのかが非常に重要であり、背後の事実関係は 明確に書いて頂きたいです。

井内: やはりこの文章は省略が多すぎます。何かの事情で火気作業をせざるを得なかったと思いますが、その所 をきちんと表現して欲しいですね。

牛山: "火気作業を行うプラットフォームはタンクファームの範囲ではない"と作業者が思ったかもしれないですが、 事前に火気作業の許可を受け、現場確認もしていたでしょうから、監督不備というしかないですね。

山岡: 火気工事は、運転中や周囲の機器に可燃性物質がある場合は実施しませんが、運転を容易に止められないエチレンプラントで緊急を要する場合に周囲のガス検や火気養生等を念入りにした上で、実施したことはありました。

井内: それから、運転部門と保全部門の情報交換は非常に大事ですね。運転部門は運転の変化を伝え、保全部門は、腐食状況と余寿命を伝えることです。

山岡: 他企業との情報交換会で、蒸留塔の外部腐食が予想以上に進んでいるとの情報を得て、自社設備を調査し

たら本当に腐食が進んでいて、急いで対応して事なきを得たことがありました。その後、同様な条件の箇所は管理の内容を見直しました。

- 三平: 出身会社では昔大きなプラント事故が起き、以来再発防止のために多様できめ細かい方策を取って来ています。製造部門の管理体制は一般に課長、係長、作業長(日勤、三交代)になっていると思いますが、日勤作業長を二人制にしていて、1 人は運転担当、もう 1 人は保全担当にしています。保全担当は保全部門と頻繁にコミュニケーションを行い、プラントでの保全作業や工事の安全管理を行いながら、運転担当作業長や三交代作業長・オペレーターに現場設備の状況を周知します。日勤作業長一人では複雑なプラントをきめ細かく管理するのが難しいと考えます。育成期間が長くなりますが、運転と保全の作業長を経験させることでプラントの実務に強い優れた係長や課長が出ています。
- 司会: 腐食に起因する製油所のタンク事故を解析して、多くのコメントをいただきました。踏み抜き落下事故や、腐食に関する設備トラブルの実例を聞き、また定期検査等の保全活動および腐食防止対策について多くの発言があり、現場作業の安全管理に大いに役立つ内容になりました。長時間のご討議をありがとうございました。
- (キーワード) 腐食、タンクの天板、踏み抜き(抜いて)落下、腐食管理、日常点検、定期検査、粒界腐食、 応力腐食割れ、オーステナイト系ステンレス鋼、材質選定、外部腐食、ライニング、火気、情報交換

【談話室メンバー】

飯濱 慶、井内謙輔、牛山 啓、小谷卓也、齋藤興司、澤 寛、 澁谷 徹、 竹内 亮、中村喜久男、 長安敏夫、 松井悦郎、 三平忠宏、 山岡龍介、 山本一己、 渡辺紘一

以上