

<p>PSB (Process Safety Beacon) 2019年4月号 の内容に対応</p>	<p>SCE・Net の <b>安全談話室</b> (No.154) <a href="http://www.sce-net.jp/anzen.html">http://www.sce-net.jp/anzen.html</a></p>	<p>化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当: 飯濱 慶)</p>
--	--	---

今月のテーマ: 計器の“異常な”指示値が実は正しかったら?

(PSB 翻訳担当: 澁谷 徹、飯濱 慶、竹内 亮)

司会: 今月号では、ニトロベンゼンを扱う蒸留塔にて、温度計の指示値が高すぎる事象に端を発して、その後間もなく大爆発を起こした事例が紹介されています。まず感想からお聞かせいただけますでしょうか?

金原: 参考文献によると、運転員は温度計の交換を行ったものの、温度異常が収まっていなまま全還流にしていたため、塔底部の濃縮が進んで事故に至ったとのこと。本来は、温度計の交換よりも温度異常に気付いた時点で上司に異常報告し、状況によっては停止するのが望ましいと考えます。加えて午後3時から4時頃という時間帯に異常が起きたにも関わらず、管理監督者の顔が見えないのが不思議です。操業開始以来、運転が安定していたとのことですが、やはりスタートアップ時には管理監督者が立ち会って、異常の有無を監視したり、何か起これば相談に乗れるようにしておくべきと考えます。

牛山: 参考文献も含めて幾つか疑問点があります。このプロセスは、ニトロベンゼン、硝酸と水の3成分系共沸蒸留ですね。スタートアップ時の最初のフィードではリボイラ加熱がありませんので、蒸留塔下部にニトロベンゼンが落ちて来ています。共沸濃度より高ければ到底部にニトロベンゼンが蓄積するのではないのでしょうか? この事例では何らかの理由で最初からニトロベンゼン濃度が高かった可能性はないのか、という疑問が一つ。

次にスタートアップの問題なのですが、連続蒸留で2年半工程異常が無かったとされていますが、その間スタートアップが有ったのかどうか定かではないので何とも言えない訳ですが、リボイラを更新してベーパー量が通常の6倍から10倍に上がって、トレイが脱落したかマンウェイが外れたということになっていますね。ベーパー量がそんなに増えるのは信じがたいのですが、もしそういう事だとすれば、スタート運転時に加熱量を調節して供給熱量を下げる必要があったはず。運転員が実際にはスタートアップの手順書に従っていなかったのではないかと、というのが2番目の疑問です。

春山: 蒸留塔の爆発事故は最近でも起きています。蒸留は単なる分離ではなく、反応も伴うプロセスですので、こういう事故も起こり得るんですね。非定常運転であるスタートと停止はとても慎重に行う必要があると思います。今回の事故では蒸留塔内でインターナルの破損により蒸留操作が正常に行われていない状態になっていますよね。ですから最後の警句はとても重要で、“何が起きているか、常に考えろ”ということです。

三平: 長期間に渡って運転が順調に行っていて、直前の定修でリボイラを更新しているようです。そのような場合の対処方法について、運転員にきちんと指示を出さなくてはと思うのですが、記事には詳しく書いてないです。またこの事故では、蒸留塔の全還流操作を長く続けたために、塔底部に爆発危険性が高い化合物が濃縮されたことが原因とされています。ニトロベンゼンの反応器と蒸留塔の間には粗製品を溜める中間タンクがあるはずで、塔頂からの留出物と塔底からの抽出物をこのタンクへリサイクルする形にしていれば、高濃縮になるのを防げたと思います。有機液体製品の製造工程では、前段の反応工程が緊急停止した際に、このような形で精留塔をリサイクルし、反応が復旧したら元へ戻す(リサイクルを解く)ようにしています。この方法はかなり古くから行われているので、このプラントで実施されていなかったのが不思議に思いました。

牛山: 建設して最初のスタートの時は、当然リボイラは新しいので、この事故の時と条件は全く同じはずですね。だからその時の条件でスタートすれば問題無いはずですね。そういう事がちゃんと傳承されていたのか、という印象です。何らかの理由で変更管理が行われていない、ということも文献に書いてあって、だんだん運転員が勝手に運転条件を替えていたのかも知れません。

春山: 現代に置き換えてみれば、変更管理をきちんとやって指示を出していかないと、運転員だけでは分かりません。この記事から見ておくべき点は、基本的な部分、例えばヒートバランスとかマスバランスを見ておかななくてはならないという事です。この事故の場合、全還流なのでヒートバランスですが、どこかの温度が高くなっているということはヒートバランスが狂っているの、という影響が他に出てくるかを運転員に気付かせな

くてはなりません、気付かせるためのトリガーをどうするか、結構難しい問題です。

金原： 蒸留塔には温度バランスを監視するため、恐らくいくつかの段に温度計があったと思いますが、何故10段目の温度計しか見ていなかったのか疑問です。 たぶん全段で温度が上がっていたのではないかな？

三平： 一ヶ所ということはないはずで、もっと多くの温度計を付けていたはずで。 この事例では熱電対ですね。 私達の世代では抵抗温度計を多く使っていましたが、普段の運転時にどの位温度データを細かく監視して、コントロールしていたかが分からないので何とも言えないところです。

山岡： この事例の場合、温度計の指示値が通常より高いだけですぐ温度計を交換したのは解せません。 過熱し過ぎとか、フィードする流体の温度とか、他に考える事があるはずで。 これまでも温度計の異常が頻繁に起こっていたのか、実際は原因の調査をしたけれどもそれは記さずに、実施した処置だけを記事にしたのでしょうか。

牛山： ベーパー量が多くてリフラックス量も多くなっている訳ですから、還流量のチェックで状態を類推できると思うんですけど。 そういうことを何でやってなかったのか疑問です。 テキサスシティーのBP製油所の大事故では液面計の故障が引き金だった訳ですが、その場合でも何でフィードの流量計を見ていなかったのか、と思います。 ずっとフィードを流しっぱなしにしているんですよ。 監視ポイントが温度や液面であっても、流量や圧力など他の物理量を把握し、状況を判断することが重要と思います。

三平： 安定した運転が何年間も続くと、オペレーターたちの思考が固定してしまっ、ある時点から見逃してしまう状態になるのでしょうか。

春山： 仰る通りです。 安定している蒸留塔でどういう事が起きるかと言いますと、温度計は多く付いているのですが、“ある1点でコントロールするとそのタワーは落ち着く、トップとボトムは見えていない、フィード段の温度だけ見て”ということになって、実は蒸留塔全体の事を運転員は把握できていないんです。“ここの温度を見ておけば運転は落ち着くんだ”という教え方をされていて、実は運転マニュアルと少し違うんです。 10年も安定運転が続くとこのような思い込みになるのかな、と感じました。

金原： その逆の例が、2011年に南陽であった塩ビプラントの塩酸回収用蒸留塔の事故です。 低負荷になったにも関わらず、ある段の温度を定常運転と同じ条件で設定しようとして炊き上げ過剰になって留出物中にボトム組成の物質が混入した。 非定常状態での運転を的確にする為にも蒸留塔の原理原則を理解することが大切です。

澤： その南陽の事故報告書を見ると、運転員に対して1点だけ見る教育をされていて、運転員もその1点だけ何とかしようとして他の操作をしていたと書いてありました。 やはり蒸留塔のように幾つもの要素を考慮して運転するようなプロセスでは教育を慎重にしていけないと、今回の事事例のようなことになってしまいます。

金原： やはりプロセスの原理をきちんと教えないといけないです。“こうすればいい”だけ教えていると、異常時など運転が困難になった時に対応が難しくなるでしょうね。 この教訓を受けて、私が前にいた会社では、教育用に小型の蒸留塔を設置し、スタート/ストップ/異常時の対応などのマニュアルを自らが作成し、稼働させる教育を行っていました。

澤： それから、断線が起きることはありますが、温度計はあまり誤差を出さないですね。 テキサスシティーのBP製油所の事例のように流量計はいろいろな原因でエラーが出やすいです。 計測機器のアブノーマルのパターンを理解しておくことも必要です。

金原： 今回の事例では直前にリボイラを更新していて、熱量供給が多くなってトレイが壊れたと書いてあったのですが、蒸気ラインに流量計が付いていれば蒸気供給が多すぎる事が判るはずで。 いかにも古いとはいえ流量計はあったでしょうから、蒸留塔の監視システムが未熟だったのでしょうか。

竹内： この事例は1960年なのでDCSが無い時代でした。 計測機器もあまり多く付いていなかったのではないかと、思いました。 参考文献を読んでみたところ、3成分系特性図も当時は25℃のものだけで、100℃の特性図は無かった、となっています。 それで設計をやっていたのです。 25℃の特性図では爆発領域が小さいですし、当時の運転マニュアルには爆発の可能性が何も書いてなかったのではないかと思います。 現在では多くのデータがあり、様々なシミュレーションが利用できます。 現在では常識でも、昔は知らなかった、経験と勘と度胸で設計した、ということは十分あると思います。

司会： 今回の事例は暴走反応が起こり得るプロセスだったのですが、自己反応性物質とか暴走反応の可能性が

あるプロセスの制御について、皆様のご経験などご紹介いただけますか？

澁谷： 私の現役時代に四フッ化エチレン(テトラフルオロエチレン、TFE)を扱っていたのですが、低温でも自己重合性があるし、温度が高くなると不均化反応と言って、 $C_2F_4 \rightarrow C + CF_4$  のように凄い熱を出して爆発します。鹿島での爆発事故を始め、メーカー各社は痛みに遭っています。昔デュボンのプランケット博士が潜水艦に使う新しい冷媒を開発しようとしていて、ポンペに TFE モノマーを入れて、翌日実験しようとしたら物が出てこない。重さを計ると変わらない。そこでポンペを切り裂いてみたら白い粉が出てきた、ポリマーになっていたという経緯で、まさにセレンディピティ(serendipity、幸運な発見)の一つの典型だった訳です。私も研究していて、10リットルポンペに TFE モノマー等を入れて週末に保管していましたが、本来ドライアイスを入れて低温で保管すべきところ、入れ忘れたんですね。翌週保管庫を開けてみたら、高耐圧ポンペの胴部分が樽のように膨らんでいてびっくりしました。プランケット博士より早くやっていたら、私がテフロン発明者になれたかもしれないし、爆発していたら今頃はホームレスでしょうね。(笑)。

もう一つの失敗は、自分が初めて工場プロセスを作った時の事です。蒸留塔でモノマーを蒸留するのですが、松脂成分の重合禁止剤に入れるというのがどこでも行われている方法だったので、それを組み込んだ結構大きな蒸留塔を作りました。昭和 50 年 4 月にその工場がスタートして、8 月くらいになったら、どうも蒸留塔の調子がおかしい。定修に入って調べて見たら、塔の最上部がポリマーで全部詰まっていたんですね。まるで雷おこしのようでした。現場の人達に頼んで、ハンマーとノミでコチコチはがしてもらいましたが、その後はいろいろ対策して、ポリマーが塔内に固着することは無くなりましたが、自己反応する物質は怖いというのが率直な感想です。

齋藤： この PSB の事例を読んですぐ頭に浮かんだのは 1991 年に千葉県市原市で起きたメタノール蒸留塔での爆発事故です。原因はいくつかありますが、途中の工程で生成した微量のメタノールの過酸化物( $CH_3OOH$ )が後段の中和工程での pH 制御の不調により分解されずにメタノール蒸留塔に入り、全還流運転とホールド運転を行っていたメタノール蒸留塔内で濃縮されて自己分解し、その発熱により爆発したものです。このメタノール過酸化物は 25%以上に濃縮されると瞬時に分解するとされており、事故後の蒸留のシミュレーションで全還流運転をすると塔内で数十%に濃縮されることが確認されました。私は中国の有機合成工場で溶媒として THF(テトラヒドロフラン)を使っていたのですが、他のエーテル系溶媒と同様に THF も酸素と反応して自己分解性の過酸化物を生成します。THF は自プラント内の蒸留塔で精製再利用していましたが、仕込み液の過酸化物の有無のチェックをマニュアルで定めてあったのですが、神経を遣いましたね。

金原： 前にいた会社でのトラブルですが、定期修理後のスタートアップ時に他工程の停止の影響で、ある反応工程も停止しました。停止期間中に原料供給のバルブが内漏れしたことによって、原料が反応槽に入りました。他工程再稼働に伴って本反応槽もスタートし、触媒を供給したところ反応槽底部に存在した原料が暴走反応を起こし、急激に温度上昇したことがあります。バルブの漏れ検知対策と運転前の点検を強化しました。

澤： ダウ・ケミカルの英国キングスリー工場で農薬を製造していたのですが、ある時、水分濃度が上がり過ぎたため再処理しようということになりまして、ドライヤーで乾燥させました。週末にバルブを閉めて一旦工程を止めて、次に週明けに再スタートしようとしたら、農薬が自己反応を起こして爆発し、従業員 1 名が死亡したという事故がありました。その後、ダウ・ケミカルでは固体化学物質の試験をきちんと行うことになり、ARC(断熱反応熱量装置)で分析することになりました。DTA(示差熱分析)では分からないことも ARC で分析すると、ある乾燥温度によっては爆発も起り得るということが判りまして、伝説のように語り継がれています。有名なセベソの事故も似たような経緯で、TCP(2,4,5-トリクロロフェノール)のリアクターが爆発を起こしたんですね。ちょっとした温度の違いで暴走反応になることがあるので、その知見を確実に運転条件に反映させなくてはいけないということですね。

山岡： スタートアップの難しさという問題はありますね。エチレンプラントのスタートアップの運転中に現場のパトロールをしていたとき、アセチレンコンバータ付近で異常な音がしていたので、運転課長に連絡したら異常な音は止まったのですが、スタートアップの時の運転ではマニュアル通り操作しても運転条件の微妙な違いが出ていつもと違う事が起きるんだと思いました。アセチレンコンバータは暴走反応が起こり易いので怖かったです。

牛山： アニリンのプラントの事故例ですが、中国で 2005 年に起きた事故で詳細は判らないのですが、松花江と言う川に大量のニトロベンゼンが流れてしまい、下流のアムール川まで汚染されたという、大きな環境汚染問題

になりました。

三平： 温度計の異常値に関連して、PVCの大型重合反応器で分散不良が起こり、上段と下段の温度計に差を生じた経験があります。下段は器内温度制御用、上段は看視用記録計(六打点式の一点)としていて、通常は両方とも同じ温度でチャートに真っ直ぐに記録されます。ある時六点記録計側の温度がハンチングして制御側と大きく差が出て来ました。これは器内の液分散不良により上下に温度差が出てきたもので、先輩から教えられていた早期排ガス回収による対応で事なきを得ました。攪拌機に問題はなく、分散に使用する界面活性剤の異常によるものでした。

金原： ニトロベンゼンの類似事例として、1951年と古い事例ですが、「失敗知識データベース」に、ニトロベンゼン蒸留塔で停電か何か電気系統の異常で真空が保てずに蒸留塔底部が濃縮され、副生したジニトロベンゼンの濃度が上がって爆発したという事例があります。「失敗知識データベース」には「失敗百選」も記載されており、この類の事例はいくつもあると思いますので参考にされると良いです。

司会： 最後になりますが、今回は 1960 年に発生した事故を取り上げましたが、21 世紀の現代においてもこの事故から教訓として得られることは、どのようなことがあるでしょうか？

金原： この記事を読んでみて、改めて蒸留塔というのは、操作を誤ると底部で不純物が濃縮したり、トップから混入してはいけない底部液が留出し、トラブルの原因になるものと実感しました。特に非定常状態では、様々な異常に目を凝らして管理する必要があります。また、リサイクルを伴う系の異常検知の為に管理システムの重要性もあります。当時と違って現代では測定機器やコンピューター制御が発達しているので、HAZOPなどの手法を使って起こりうる異常を想定し、それらの技術を活用した管理システムを構築することが大切ですね。

春山： やはり運転担当者の「思い込み」は怖いですね。何か普段と違うことに気付いたら、上司や関係スタッフと直ぐに話すこと、いわゆる報連相が重要です。もし自分が運転課長だったらどうするかと考えた場合、特にスタートアップの時は時間に追われていますし、暴走反応を止めるという意味では時間軸を組み込んでおいて、早くアクションする必要があります。

牛山： 異常に気付いたら、基本は、“止める”ことですね。止めたら生産のロスが云々とか考えてしまうかもしれませんが、事故が起きたらその何十倍もの損失が出てしまうので、まず止めて。それから次の事を処置すればいいのではないのでしょうか？

春山： 私が昔担当していたエチレンオキサイド・プラントはライセンサーの安全設計からインターロックにてすぐに止まるシステムになっています。具体的には安全インターロックが 3 重というように多重に働くようになっており、運転員は決して“粘らない”ことにしていました。

金原： 同感です。“異常時には止める”という勇気と、“止めても咎めない”という許容能力を持つことの大切さは、何年経っても変わらないです。私の課長時代の懇談会で、ある主任から“自分がかつて緊急停止ボタンを押した経験がある。その時の状況は未だに夢に出てうなされることがある”と聞きました。止めたくて止めたのではなく、やむを得ずに止めた。その判断を尊重する風土が大切ですね。

山岡： 私が勤務していた工場でエチレンプラントのメインコンプレッサーの温度計がトランシーバーの電波で誤作動を起こし、自動停止するトラブルがありました。誤作動の原因は他の計器の修理に来ていた協力会社従業員が制御室の反対側で計測担当スタッフとトランシーバーでやりとりをしていて、その電波を当該計器のハイアラームの系統が拾って作動したものと判りました。その後はトランシーバーでの連絡を禁止し、電話かページングにしました。

また別件ですが、度重なるアラームを無視して運転を継続したため危険な大変な事態になったことがありました。運転範囲のアラームと安全インターロックのアラームをしっかりと区別することが重要です。

今出： 最近ではアラームマネジメントが欧米を中心に実施されるようになってきて、アラームの程度によって層別管理をキッチリやることと、アラームの変更管理も厳重に実施することが求められています。

竹内： 今回の事例は 1960 年代の事故を再度シミュレーションした結果でした。事故当時は分析が困難であった事例も、シミュレーション技術が発達してこの様に解析できると役立つものになりますね。昨年の PSB 8 月号は 1993 年の事故を扱っていましたが、1970 年代に日本で同様な事故が発生していたことが後から判明しています。古い事故情報も広く共有することが大切だと思います。

金原： 参考文献では、共沸蒸留の複雑な系であり、液々平衡のデータ上は危険ゾーンと隣り合わせで運転していたとのこと。このあたりは、当時の分析技術がどの程度か分かりませんが、以前の事例のアクリル酸の事故と同様、幅広くデータを取っておくべきであったと考えます。

司会： 今回は、アニリンの製造工場での爆発事故の事例を元に、蒸留プロセス、スタートアップの難しさ、変更管理など色々なお話いただきました。運転監視の自動化が大幅に進んでいる現代においても、なお有益な教訓も得られ、本当にありがとうございました。

キーワード： 蒸留、熱電対、管理監督者、スタートアップ、ニトロベンゼン、非定常運転、変更管理、運転状態の監視、運転手順書、プロセスの原理、自己反応性、安全インターロック、アラーム

【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、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