

<p>PSB (Process Safety Beacon) 2020年7月号 の内容に対応</p>	<p>SCE・Net の <b>安全談話室</b> (No.169) <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: 竹内 亮)</p>
--	--	---

### プロセスの中断: プロセス安全に対する脅威

(PSB 翻訳担当: 木村 雄二)

司会: 今回の事例は、モノトロルエン(MNT)の蒸留塔の運転をプロセス流体が入ったまま停止させたつもりでしたが、実際にはスチームのバルブが漏れていて加熱が進み、爆発したというもので、プロセスの中断が非常に危険であることを示したものでした。まず、この事故について、皆さんの意見等を伺いたいと思います。

竹内: この事故は2002年10月13日に米国ミシガン州 Pascagoula(パスカグーラ)の First Chemical Corporation の工場で発生しました。この会社はニトロルエンの生産量では世界 2 位を誇っていました。事故の 5 週間前、9 月 5 日に上流工程でトラブルがあり、7 日には全還流にしたまま、この MNT 蒸留塔へのフィードが止められました。9 月 22 日に水素ユニットで火災が発生し、スチームバルブが閉じられ、27 日にバキュームが解除され、29 日にはシャットダウンされていました。10 月 5 日にプラントのボイラーが復旧したため、スチームの供給が始まりましたが、複数のスチームバルブから蒸気が漏れて蒸留塔のボトム液が 232℃ほどに保たれ、13 日になって爆発に至ったものです。

金原: 別途いただいた CSB(Reactive Explosion at First Chemical Corp.)の文献を読んで驚いたのですが、同じプラント内でバッチプロセスには防災データが反映されて、蒸留塔の温度を 370° F(約 188℃)以下で管理していたということですが、連続プラントにはその情報が反映されず、上限温度に関する注意が行き届いていなかったということです。Beacon の文章に減圧蒸留で運転していたとあったので、防災上の観点から温度を下げる条件を選択していたと考えていました。その一方で、なんで温度監視が不十分であったのかが疑問でしたが、これで分かりました。

三平: このプラントにはバッチのプロセスもあり、1996 年にバッチプラントでこの MNT の危険性を分析していました。バッチの運転はかなり難しいので、私の所ではベテランのオペレータが操作していました。しかし、連続プラントは一旦定常運転に入ると安定して殆どやる事が無くなります。その様な運転に慣れて、このプロセスの危険性を忘れていたのかもしれないですね。

金原: 連続でもバッチでも塔底部の温度は収率を確保するためかなり濃縮した条件で運転していたと考えます。あまり温度を上げると爆発の危険があるから減圧蒸留にしたのではないかと思います。その過程で爆発の危険性を分析していた筈だと思いますが、理解しがたいですね。

塩谷: 事故報告書によるとバッチの方が新しいプラントと書いてありますね。能力増強でバッチ運転を導入したのですね。その時にハザード分析をしたとありました。連続プラントはバッチ式に比して系内保有量が少ないこと、1960 年代からの運転実績があったこと等により、過信があったのかもしれないですね。

金原: バッチ、連続のいずれにしても、同じ物質を扱っているのに、同じ工場内でハザード分析の情報を共有して展開しないということは、日本の工場ではまず考えられないです。

竹内: バッチ運転と連続運転との間の情報交換が出来ていなかったということは、大きな問題だと思いますが、このプラントは事故が起きた時、まさにデュポンに売られようとしていました。その為にプラントの人員を減らしていた可能性があって、監視が行き届いていなかったのかもしれないと思います。

三平: バッチ蒸留プラントの設置が先と思い込んでいましたが、後で設置したのが確かなようです。全体のプロセスが分かりませんが、製品収率を上げる目的で連続蒸留塔の缶出液から MNT を極力回収するためにバッチ式の塔を追加したことも考えられます。これにより連続式蒸留塔の缶の濃縮率を下げることも含め、精製能力全体を上げたのかもしれないですね。操作が面倒なバッチ式蒸留塔を大量生産プロセスの主要な精製装置に使うことはないと思います。このバッチ式蒸留塔の設置時に濃縮限界を知るために得た安全管理データが、連続式蒸留塔に反映されなかったことは、皆さんのご指摘通りに大きな問題だったと思います。

山岡: 貯槽もそうですが、設備内に分解や重合などの反応性のある物質をホールドする場合は、内部の温度、圧力の監視と管理を怠ってはいけません。また、素朴な疑問として、分解反応が起こるような危険性のある物

質がホールドされている真空蒸留塔の隔離を運転者は確認しなかったのでしょうか。「バルブは漏れるもの、バルブだけで遮断はできない、漏れ込みを防ぐために仕切り板を挿入する」と教えられ、今はそれを教えていますが、そういう認識はなかったのでしょうか。

司会： この事故の概況が分かったところで、この物質の性質について、お話を伺いたいと思います。

金原： 蒸留塔の内部温度が 232℃付近をふらついていたということから、おそらく大気圧下の沸点であったと考え、このMNTは、メタ体、即ちメタニトロトルエンであったと推定します。古い文献ですが、工業火薬協会誌の報告(1977年)に各異性体MNTの分解温度を示差熱分析(DTA: Differential Thermal Analysis)で測定した結果が出ています。それによると、窒素雰囲気下であれば、いずれも300℃をかなり超えないと分解が始まりませんが、酸素雰囲気下であれば、200℃付近から分解が始まり、とくにメタ体の分解熱が大きいという結果が出ています。おそらく同じようなデータを持っていたと考えます。事故のあった蒸留塔は、稼働時は減圧ですが、待機中に空気が入り大気圧になったかもしれません。そこで温度が沸点の232℃まで上がり、漏洩した酸素存在下で分解が進んだ可能性があったと考えます。

牛山： 9月27日にシャットダウンのため窒素でバキュームブレイクしたとありますので、酸素は入らなかつたらうと思います。ただ、スチームの漏れがあつて、温度がどんどん上がっていたのは確かですね。

竹内： PSBには全還流していたとありますので、塔頂からの抜き出しは無く、上がってきた蒸気は全て還流されて、塔底の液がリボイラーに漏れ込んだスチームで加熱され続けたという事だと思います。

金原： 真空度によりますが減圧蒸留塔では、フランジなどから少量のもれによって空気が入っていると考えます。また、全還流は停止していて、結果的に常圧に戻っていたのではなかつたかと思えます。反応性の高い液体を貯留しておく際には、何らかの形で攪拌すると共に、温度計の設置数を増やしておく必要があります。

竹内： この事故の報告書で指摘されていることは、反応開始温度として一般に認識しているのは、反応が直ぐに発生する温度だが、より低い温度でも長時間保持されるとじわじわと反応が進んで、ある時突然暴走する危険性があるという事です。

金原： かつてMNTの中のパラ体、パラニトロトルエン(pNT)を空気酸化して医薬・農薬の原料を作った経験があります。pNTは常温では固体なので、保温付きローリーで受け入れ、攪拌機付き保温タンクにて80℃で貯蔵していました。引火点が104℃ということもあつて念のために窒素シールをしていました。反応は150℃で、速やかに完結する反応でしたから、後処理の蒸留塔ではpNTは存在せず、防災上の懸念点はあまりなかつたです。示差熱分析(DTA)か示差走査熱量分析(DSC: Differential Scanning Calorimeter)のデータに基づいて温度管理していました。

司会： この事例は、蒸留塔にMNTが入つたまま、全還流でシャットダウン期間をやり過ぎそうとして起きた事故だった様ですが、皆さんの所では蒸留塔の中断についてはどのように対処されておりましたか。

三平： この事例の様に長時間全還流にしておくことは危険なので、基本的に蒸留塔からプロセス液を抜いていました。ただし、再スタートまでの時間が短い場合は、リサイクル運転と言って、塔頂の留出物と塔底の釜液を祖液タンクに戻して安定させながら、待つという方式を取っていました。こうすると、全工程が準備できたらすぐに通常プロセスに移行させることが出来ます。昨年4月のPSBにイーストマンケミカルのニトロベンゼン塔が全還流中に起きた事故が掲載されていますよね。

金原： 私がいた工場にある一つのプロセスでは、スタートアップで最も手間のかかるのが蒸留塔だったので、最小限のエネルギーを使って全還流という形の運転をしていました。これが長引きそうな場合は、三平さんの言われる様に液を抜いて新たにスタートするという方式を取っていました。

春山： 当初はスタートアップ/シャットダウンで問題があると液を抜いてやり直すことが多かったのですが、プラントの歴史が長くなり、運転が安定してくると、全体の効率をあげるという意味もあつて全還流にして待機することはありましたね。エチレンの場合ですと、分解炉の組成が安定すると直ぐに繋いでしまうという運転でした。従って、プラントの歴史によって、やり方は変わるんじゃないかと思えます。

金原： プラントにより色々な方法があると思いますが、別のプロセスでは、精製工程が、シーブトレイの蒸留塔など多数段の単位操作が連なっていたので、安定させるのに時間が掛かる為、最終プロセスの液を最前段に返して、大循環方式を取っていました。それによって合成工程とのつながりがスムーズに行きました。

塩谷： この事故の場合は、最初は一寸止めようという事だったかもしれませんが、その後工場全体をシャットダウンさせていますから、スタートまでには相当の時間を要することが分かったでしょう。従ってプロセス流体を抜き出すのが適当であったと思います。

金原： この事例の部署では、そもそも MNT が危ないということを知らなかった為に防災意識が低かったことが、この様な操作に繋がったのだと思います。情報を共有して MNT が危ないという事を知っていたら、液を抜くとか、減圧して温度が絶対に上がらない処置をいただろうと思います。

司会： 蒸留塔の運転方法に関する情報を色々ありがとうございます。ところで、皆さんの中で、PSB の事故と同様な蒸留塔の事故を見聞きされた方はいますか。

金原： 私のいた会社では、ニトロ化合物から有効成分を回収する蒸留塔がありました。有効成分の沸点は約 180℃ でしたが、195℃ を越えるとニトロ化合物が分解し、暴走的に反応が進む危険な物質であることが分かりました。そこで、水蒸気蒸留によって運転温度を 110℃ まで下げて運転するようにはしていました。温度計は缶の底部に 2 箇所設置し、いずれかの温度が 115℃ を越えるとトリップしていました。これに対し、ARC(Accelerating Rate Calorimeter)を用いて発熱開始温度を測りなおしてみましたら、確か 5℃ くらい低かったと記憶しています。時には測定しなおすことも大切です。

竹内： それはプロセス安全情報が以前のものは間違っていたという事ですか。

金原： 以前のデータが間違っていたという事ではなく、新しい分析方法が使えるようになって、より正確に測れるようになったという事です。

春山： 示差走査熱量分析(DSC)で取ったデータで設計をしていたが、物性が変わったわけではないのに ARC で計測し直したら分解温度が低かったということがありました。分析技術が進歩したら、再度測定すべきで、それをマニュアルにも反映させなければなりません。

金原： これは皆さんもご承知かと思いますが、2011 年 11 月に南陽の塩ビ工場で起きた事故は、停止中ではなく、ハーフロードの運転中に起きた事故です。ハーフロードでの運転を誤った為に塩化水素と塩ビモノマーが混合し、鉄錆触媒による異常反応で爆発火災を起こしたものです。蒸留塔の原理原則を知らずに低負荷時の運転操作を誤ったことと、塩ビモノマー・塩化水素・鉄錆の混合危険を知らなかったことが原因です。

春山： 我々も痛い思いをしたことがありました。定期点検などで蒸留塔を開放した場合に、錆が浮いてくる場合がありますが、その鉄錆が触媒となって蒸留塔内で異常反応を起こしたケースがありました。PSB の「知っていますか」にある様に、化学反応は想定外の場所でおこなうことがあるということです。従って、長期に止まった後のスタートアップの時に錆など細かいところもしっかりと確認することが重要です。

竹内： 姫路のアクリル酸の事故も、長時間一定の温度を保っていた為にタンク内で発生した化学反応でしたね。たしか、モノマーが二量体になる反応が進んだケースでした。

春山： あの事故は重合禁止剤がある温度で効かなくなることも要因の一つでした。運転員たちは重合禁止剤が入っているから安心だと思っていたようです。

金原： 重合禁止剤の効き方は温度・酸素・攪拌によって変わってきますので、重合禁止剤を信じる過ぎることは危険ですね。

山本： あの事故では、二量化反応には重合禁止剤が効かなかったということもあったと思います。

三平： そうですね。二量化反応で温度が上がったことで、重合反応が始まったのですね。

金原： 他社の事例ですが、2000 年に起きたヒドロキシルアミン蒸留塔の事故では、底部の緊急抜き出し用の配管に取り付けてあったバルブまでの配管部に ppb オーダーの鉄イオンが蓄積して、高濃度ヒドロキシルアミンと反応して爆発しました。日頃使わない配管はデッドスペースになるので恐いですね。防災の面でも、労働安全の面でも、残液があると危険ですから、配管設計は慎重にすべきですね。

司会： プロセスの中断に関連した事故事例はこれまでも、色々 PSB でも扱われてきたと思います。バッチ反応で攪拌が止まって、暫くしてから攪拌を開始して爆発した事例もありました。プロセスの中断に関して、どの様な経験をされたでしょうか。お聞かせください。

金原： 停電によってバッチの重合反応が停止し、攪拌機と熱媒循環ポンプが停止しました。ヘッドタンクにある重合溶媒を落液することによって温度を下げましたが、その後徐々に温度が上がり、最終的に安全弁が吹きまし

た。溶媒の落液で安全と考えられていたのですが、改めて計算してみると反応初期段階では全く不足していて、安全弁が吹くところまで昇温することが分かりました。少量の熱媒を循環するだけで除熱できることも分かりましたので、小型の熱媒ポンプを設置し、バックアップ電源で稼働して、冷却するように改善しました。

竹内： この場合、計算された量の溶媒を投入していたのに足りなかったということですか。

金原： このプロセスは技術導入で、ライセンサーからの情報だけで設計していたようです。バッチ反応ですから、後半まで行くと発熱量が少なくなるのでこの手法で良いのですが、反応が始まった初期の段階では発熱量の方が大きいです。また攪拌が止まっているので、局部的には温度が下がっていないので反応が進行します。

牛山： この事例で思い出すのは、堺のステレンアクリルニトリル樹脂工場の事故事例です。反応器にプロセスと触媒を入れて放置していた為、暴走反応を起こして爆発しました。これもやはり、プロセスを中断している間に温度が上がってしまった例ですね。

山本： 爆発したのは反応器へ供給する、モノマーを入れた混合槽だったと思います。触媒(反応開始剤)も混合されていました。低温(常温)でも化学反応は進んでおり、放置すると、反応熱により温度上昇が徐々に加速され、突然、暴走反応に至ります。

金原： このような事故の場合、気になるのは温度計の位置がどこにあったかということです。暴走限界温度以下でも長時間経過すると反応が進んで発熱するような化学物質を扱う場合は、温度計と圧力計とセットで見ることが重要です。また、防災上重要な温度計は複数、何処に付けるかも含めて慎重に判断するべきです。

司会： 色々ご経験談を伺いましたが、事前に配布しましたOSBの事故報告書で何か気になった点はありますか。

金原： シャットダウン時の監視体制ですが、私のいた会社では、シャットダウン時シフトオペレーターの大部分が日勤勤務に変更し、各組2名ずつ残って、監視業務を行っています。止まっているとはいえ、温度が上がっているようなことはないか、冷たいはずの設備が熱くなっていないか、など異常発生有無を監視しています。今回の事例のようにシャットダウンだから、温度上昇を見落とすというもおかしいです。プラントが完全停止して熱源を遮断したということですから、温度が下がっているはずですが、それを何日も見落とすというのは、監視能力を疑いたくなります。

竹内： そこで、先程も少し触れましたが、人手が不足していたのではないかとということです。BP テキサスの事故でも、一人のオペレータに複数のプロセスを監視させていたことが事故の要因の一つでした。プラントが儲からなくなってくると人を減らして対応しようとする傾向がありますが、経営陣はプラントの安全を考慮した判断をするべきだと思います。

金原： 日本では、競争力を確保するという意味で各社人数を極限まで絞っているとありますが、それでも緊急時対応を考えた上での体制をとっていると思います。

竹内： 日本では、プラントにエンジニアがいなくて増えていると聞きますが、それは心配です。

金原： 私の会社では、大卒の現場配属を義務化して、現場での経験を持たせるように配慮していました。

竹内： デュポンでは、プラントにテクニカルアシスタントと呼ばれるエンジニアがいて、何かあれば必ずそのエンジニアにアドバイスを求めるという体制が取られていました。

牛山： 海外ではエンジニアが居なくて事故が起きた例が報告されていますね。ヘキストセラニーズのフェノールプラント爆発事故やオーストラリアのビクトリアガスでの事故でも、エンジニアが現場から引き上げられたという事で発生したと言われています。日本でも必要なエンジニアが不足しつつあるという話を聞いています。

金原： 私の所では、かつて海外に事業展開した時に、スタートアップやトラブル対応にてこずった反省から、現場を知っているエンジニアを育てる意味もあって配属させていました。エンジニアに生産掛長を経験させることも推奨し、現場の隅々まで知る技術者を育成していました。

澁谷： 塩ビの乳化重合のプラントですが、7-8年放置していたプラントを再スタートする担当になりました。その間に、塩ビの環境規制が以前よりも厳しくなっていました。重合設備などは大きな問題はなかったのですが、ところが、排気ダクトがボロボロになっていて苦労しました。長期放置されたプラントを再起動するのはいろいろな問題や危険が伴うので、必要な人員・経費その他で経営陣にも理解して欲しいと思ったものです。

竹内： いまのお話は、現在我々が翻訳に取り組んでいる老朽化に関する本でも扱っている内容ですね。

金原： ダクトは色々な不純物が溜まっており、発火性の高いものも多いため、注意が必要です。私の工場でも小さなボヤを経験したことがあります。だから、ダクトは定期的にチェックしておかないといけません。

司会： 最後にもう一度、PSB の事故事例戻って、何か気になることはありますか。

木村： 今回の PSB の事例ではアラームも十分でなかったのは本当でしょうか。

牛山： アラームは、機能はしていたが対応しなかったと報告書には書かれていますね。この事例のオペレータは、スチームは止まっているから、温度が上がる筈はないと思っていて、単にアラームを止めてしまったのではないのでしょうか。

竹内： その辺は、アラーム洪水の問題もあったかも知れませんが、アラームがやたらと鳴ると、オペレータは何も考えずにアクノレッジボタンを押すようになります。

金原： CSB の文献を読むと危険性のある反応に関してしっかりと解析して安全プログラムに取り込むことを推奨されていました。それはそれで大切ですが、それよりも水平展開をしなかった原因にしっかりとメスを入れて再発防止をしないと、いくらしっかりと解析をしても同じような事故がまた起きます。また、加熱の原因となったスチーム漏れの対策として、閉止板を入れるなどの対策を推奨されていましたが、そのようなことをするよりも、減圧弁などを使うなどをして低圧蒸気にする事で温度上昇しない、絶対安全なプロセスにすることです。そして何よりも温度監視を強化する対策を取るべきと考えます。

竹内： 今回のケースであれば、確かに閉止板を入れるのではなく、元を止めてしまうことの方が現実的でしょうね。

澤： セベソの事故も、土日にシャットダウンしたけれど、スチームのバルブが漏れて、異常反応が起きてダイオキシンが出てしまいました。DOWでも英国のキングスリンという所の農薬工場で、製品の過剰な水分を再加熱処理して、水分を飛ばそうとした時のことです。土日に蒸気を止めておいたが、バルブが漏れて月曜日に人が出てきたときに爆発しました。ニトロ化合物や塩素系化合物の熱安定性は ARC(Accelerating Rate Calorimetry)を利用して最悪の温度を正確に測る必要があります。スチーム漏れなどの起こりやすいことは、水平展開して、危険を周知しておくことが重要です。

金原： それは、最初の議論にもありましたが、必要に応じた適正な処理が必要だということですね。土日に待機しておくという事は、異常は発生するものだと考えたら絶対に安全な設備にすることが基本ですね。

竹内： バルブは漏れるものだという認識をオペレータ全員には持っていて頂きたいですね。

金原： 蒸気のラインに閉止板を入れるとなると火傷の危険性も出てきますね。

竹内： 本当に止める気で設計するなら、DBB(Double Block & Bleed)にすべきですね。

金原： 同感です。どうしても必要であるならやむを得ないと思いますが、他にも方法は色々あると思います。

竹内： そういう知識をオペレータも含めて全員が共有するには、プロセスハザード分析(PHA)が非常に重要で、オペレータやメンテナンスの人も含めて議論することが必要だと思います。

金原： それは先月、飯濱さんが言っていたことと同じですね。ただ、PHA をしっかりと行うには、リーダーが十分な知識と問題意識を持っていることが重要です。上から言われたからやりましたという PHA ではダメですね。

司会： 皆さん、色々なご意見や経験談をありがとうございました。この事故は CSB の事故報告書に詳しいことが書かれていますので、読者の皆様と興味のある方はそちらを参照して頂ければと思います。自分たちの扱っている物質がどの様な危険性を持っているかを理解することが極めて重要だという事例だったと思います。

キーワード： MNT(モノニトロトルエン)、蒸留塔、全還流、バキュームブレイク、スチーム、バルブ漏れ、DBB、示差走査熱量計(DSC)、示差熱分析(DTA)、ARC(断熱熱量計)、鉄錆触媒、反応開始剤、重合禁止剤、

#### 【談話室メンバー】

飯濱 慶、今出善久、牛山 啓、金原 聖、木村雄二、小谷卓也、齋藤興司、澤 寛、塩谷 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