令和4年度石油・ガス供給等に係る保安対策調査等事業 (石油精製プラント等の事故調査)

高圧ガス事故を題材とした視聴覚資料の整備【調査報告書の要約資料】

はじめに

本資料作成の目的

KHKは、高圧ガスによる災害(以下「高圧ガス事故」という。)を未然に防止し、公共の安全を確保することを目的に活動してきた。

同様に、米国では独立した連邦政府機関である The U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board (以下「CSB」という。) が、industrial chemical accidents (日本でいう高圧ガス事故を含む化学工業に関する事故)の調査を行い、報告書をまとめ、事故記録、再現映像も併せて作成、公開している。

そこで、KHKでは、平成30年度から経済産業省の委託を受け、毎年、CSBが作成し公開している事故の再現映像を利活用した視聴覚資料の整備(字幕・ナレーション版作成)を進めてきている。

これらの成果は、視聴覚資料の整備委員会の構成委員から広く業界に周知して頂き、KHK もウェブサイトで公開するとともに、各種セミナーでも活用することで教訓の周知に努めてきた。

今般、KHKが既に日本語の字幕・ナレーションをつけた視聴覚資料のうち、CSBが発行した調査報告書が存在する視聴覚資料に焦点を当て、直近の産業分野で広く共通する教訓を含み、特に各法人の産業保安推進担当者に是非深く理解して欲しい事例について、調査報告書の要約資料を作成することとした。

なお、今回要約対象とした事例は、アンモニアの事故である。アンモニアは、わが国がカーボンニュートラル社会を目指す過程において、脱炭素燃料あるいは水素キャリアとしての利活用に期待が集まっている物質である。したがって、今後は取扱量が格段に増えて、貯蔵、輸送における危険性が増大すると想定されるため、少なくとも従来の冷凍システムでの取扱いで発生した事故の重要な教訓は、再確認しておく必要がある。

本資料の位置づけ

本資料は、あくまで CSB 発行の調査報告書を深く理解するための土台となる要約(重要事項の抜粋翻訳)であって、全文翻訳ではない。ただし、要約の理解を助けるため、視聴覚資料の整備委員会が解説事項を付加することがあるが、その場合は、枠囲いで明示して要約と区別する。

なお、事故調査内容の正確な把握には、CSB が作成、発行した事故調査報告書の原文を直接読むことがすべてに優先することは、言うまでもない。

<u>産業用冷凍システムにおける油圧衝撃を防止するための重要な教訓</u> ー無水アンモニアの放出事故一

(原文: Key Lessons for Preventing Hydraulic Shock In Industrial Refrigeration System
-Anhydrous Ammonia Release at Millard Refrigerated Services, Inc.-)

1. 事故の概要

2010年8月23日、米国アラバマ州テオドールの Millard 社の冷凍鶏肉の輸出施設(図1)において、 冷凍システム内の配管で油圧衝撃が発生し、冷媒の無水アンモニア(約1.5 トン)が大気に放出された。 この事故により、施設の南方400m の箇所で清掃作業に従事していた作業員のうち153 名が被曝、内32 名が入院し、4名が集中治療室に収容されるという被害を招いた。

この事故は、その前日に発生した停電と、停電復帰後に運転員が行った制御システム警報の手動解除に端を発する。手動解除によって、停電時にちょうど実施中だった除霜作業の冷凍サイクルもリセットされた。冷凍の運転を再開した際、蒸発器内には、まだ高温、高圧のアンモニアが充満した状態であった。そこに低温で液体のアンモニアが戻され、配管内で「油圧衝撃」が発生したことで、蒸発器マニホールドと屋上の12インチ(約30cm)配管が破裂し、大量の無水アンモニアが漏えいした(図2、図3)。なお、冷凍システムの概要は、図4を参考にされたい。





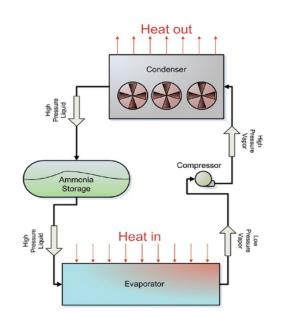
(図1) 事故が発生した Millard 社の全景と冷凍設備(右は CSB 映像からキャプチャー)



(図2) 施設内の配管からアンモニアが漏えいする様子(CSB 映像からキャプチャー)



(図3)油圧衝撃で破裂した実物の配管(CSB映像からキャプチャー)



(図4) 冷凍システムの概要

2. 事故の教訓

この調査報告書では、次の5つの教訓が示されている。

(1)〈冷凍システムの設計〉

アンモニア冷凍システムを設計する際、複数の大容量蒸発器を 1 組の制御バルブにまとめること は避けるべきである。

(2) 〈冷凍システムの運転-1〉

停電、除霜サイクルの中断、またはその他の異常な状況下では、高温ガスで除霜サイクルの開始および終了時に、低温の液体および高温ガス供給が確実に遮断された状態を保たれるよう、インターロック機能を備えた除霜制御システムをプログラムするか、またはそのような構成を工夫すべきである。

加えて、停電または休止後の再起動時に、蒸発器を冷却モードに設定するため、吸引ストップバルブを開く前に、除霜中のコイルを自動的に減圧、またはガス抜きされるよう除霜制御シーケンスのプ

ログラムを構築すべきである。

(3) 〈冷凍システムの運転-2〉

除霜中は、蒸発器運転を手動で中断することを避けて、制御システムにパスワードで保護された制御を装備して、訓練を受けて権限を与えられた作業者のみがシステムプロセスを手動でオーバーライドする権限を持つように工夫すべきである。

(4) 〈冷凍システムの運転-3〉

設定時間開始型の高温ガスによる除霜システムの場合、特に低負荷期間または停電後には、高温ガスを導入する前に、蒸発器のコイルから全ての液体冷媒を除去できるよう、ポンプアウト時間を十分に確保すべきである。

(5) 〈アンモニア放出への対応〉

万が一アンモニアが放出された場合は、冷凍システムの稼働中に漏れが起きている機器を隔離せず、緊急遮断スイッチを作動し、ポンプ、コンプレッサーおよびバルブの通電を解除すべきである。

3. 事故の教訓を深く理解するための基礎知識

(1) 油圧衝撃(hydraulic shock)

油圧衝撃とは、流体の速度が急激に変化したときに、配管や機器の中で突発する可能性のある局所的かつ急激な圧力上昇現象である。特に流体が水の場合の油圧衝撃は、特に「ウォータハンマ」と呼ばれ、家庭および産業環境で見られる水と蒸気に関連するシステムで発生する、よく知られた現象である。

アンモニアを冷媒に用いた冷凍システムでは、油圧衝撃の事象によって非常に高い圧力が発生し、配管、バルブ、およびその他の機器に壊滅的な損傷を引き起こす可能性がある。最高圧力は、蒸気と液体のアンモニアが一つのライン内に存在し、体積の急激な変化によって乱流が生じる場合、時折発生する。中規模の油圧衝撃は、配管またはバルブから発せられるノッキング音によって圧力の発生が感知できる。

油圧衝撃の発生には、次の3つのルートがありえるが、いずれにしても「乱流」が発生して油圧衝撃に至るものと考えられている。

① 突然の液体の減速、すなわち「ウォータハンマ」:

液体が流れるパイプ中のバルブが急速に閉止することによる。液体の流れが突然止まると、バル ブ本体と接続された配管内で圧力が急上昇する。

② 蒸気推進液塊 (VPLS: Vapor-Propelled Liquid Slug) :

部分的に液体で満たされたラインを流れる高圧蒸気は、パイプの内周を満たすのに十分な量の液体を取り込む可能性がある。これにより、液体の「塊」が生成される。 これらの液塊は、バルブやパイプのエンドキャップなどの障害物に遭遇するまで急速に移動する。運動量が流れる液体から障害となる構成部品に伝達し、圧力の急激な上昇や衝撃事象が発生する。

③ 凝縮によって誘発される衝撃 (CIS: Condensation-Induced Shock):

蒸気の体積が大幅に減少すれば、蒸気が隣接する液体を局所的に加速させる。アンモニアのような高圧冷媒蒸気は、液体と蒸気の両方を含むラインで急速に凝縮するため。実際、アンモニア 蒸気が凝縮すると体積が大幅に減少し(約1,000分の1の減少)、衝撃波が発生する。

視聴覚資料の整備委員会の解説!

水撃作用(water hammer、ウォータハンマ)という用語は、広く社会に知られている。一方、油圧衝撃 (油撃、hydraulic shock、オイルハンマ)という用語は、あまり知られていない。しかしながら、日本でも 油圧衝撃の高圧ガス事故は発生している。事故調査解析委員会では、次の油圧衝撃の事故について、高圧ガ ス事故概要を作成しているので、参照をお願いしたい。

· 2016-028 反応器出口配管からシクロヘキセン漏えい、

https://www.khk.or.jp/Portals/0/khk/hpg/accident/2016-028.pdf (注)

(2) 無水アンモニア (anhydrous ammonia)

無水アンモニア (NH₃) は、常温常圧では無色のガスで、独特の強烈な刺激臭がある。蒸気の状態では空気より軽く、水に非常に溶けやすいのが特徴である。液体のアンモニアが大気中に放出されると、空気中の水分とエアロゾルを形成し、目視できる白い雲を生成する。アンモニアは目や呼吸器系を刺激し、高濃度に曝露されると致命的となる危険性がある。さらに、無水アンモニアと空気の混合物は、その濃度が可燃範囲内にあり、発火源の近くにある場合、爆燃する可能性がある。

視聴覚資料の整備委員会の解説!

アンモニアは、工業的に液体、気体又は水溶液(アンモニア水)として用いられることが多く。この 事故では、漏えいした状態が液体~気体であったことから、水溶液と区別をする意味で、ここでは無水 アンモニアと称されている。

アンモニアは、窒素を中心とする四面体構造の分子であり、各頂点には 3 つの水素原子と一対の孤立電子対を持つ。常温常圧では無色で刺激臭のある有毒の可燃性気体。20 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 0、0.857 MPa (8.46 気圧)で液化する。また、沸点が-33 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ と高いため寒冷地では冬季に自然に液化することもあり得る。水に非常によく溶け、水溶液はアルカリ性を示す。

粘膜に対する刺激性が強く、濃度 0.1% 以上のガス吸引で危険症状を呈する。悪臭防止法に基づく特定悪臭物質の一つで、毒物及び劇物取締法においては医薬用外劇物に指定されている。高圧ガス保安法で毒性ガス及び可燃性ガスに指定され、白色のボンベを用い、「毒性」などの注意書きは赤で書くように定められている。液体が飛散した場合は非常に危険で、特に目に入った場合には失明に至る可能性が非常に高い。高濃度のガスを吸入した場合、刺激によるショックが呼吸停止を誘発することがある。生体において血中アンモニア濃度が高くなると、中枢神経系に強く働き、意識障害が生じることもある。

大気放出では、空気中の水分中に大量に溶け込むことで、部分的にアンモニア水のミストとなり、これが副次的に酸性物質とアンモニウム塩を生成し、他の微粒子が核となり、エアロゾルが形成される。エアロゾルは、アンモニアの比重よりも大きくなり、気体単独の拡散とは異なる挙動となる。放出されたアンモニアが放出地点から地を這うように拡散する(図 5)のは、このようなメカニズムによるものと推定される。

なお、工業的には、肥料製造用の原料として生産されており、今後、燃料アンモニアとしての用途が拡大すれば、全世界では、現在(2022年)の10倍程度の需要が見込まれている。



(図5) 放出されたアンモニアによる雲が、地を這うように移動拡散する様子 (CG 画像) (CSB 映像からキャプチャー)

(3) 除霜運転 (defrost cycle)

大規模冷凍システムでは、低温の液化アンモニアが、冷蔵室と急速冷凍庫にある蒸発器コイルを介してポンプで送られ、それぞれの空間を冷却する。冷却モードの運転中、空気中の水分は蒸発器コイルの外表面に霜として蓄積するため、定期的に除去を行わないと、蒸発器コイルの表面に発生し、蓄積する霜が最終的には熱伝達を低下させ、蒸発器の冷却能力を大幅に低下させる。

高温ガスによる除霜システムでは、通常の冷却モードを中断し、圧縮機の吐出口から出る高温の気体冷媒をコイルに循環させて蒸発器表面を暖めることにより、蓄積された霜を蒸発器コイル表面から定期的に溶かすという一般的な技術である。

除霜が開始されると、システムは、蒸発器ファンの動作を継続できるようにしながら液体供給バルブを 閉じて、蒸発器への液体のアンモニアの供給を停止し、これにより、コイル内の残留液体冷媒が蒸発する。次に、吸引ストップバルブが閉じて蒸発器コイルがシステムの低温部分から隔離され、分岐接続(またはバイパス)の高温ガスバルブが開いて、高温のアンモニアガス(約 43.3~ で および 約 0.69MPaG)がコンプレッサー吐出口から蒸発器コイルに導入される(図 6)。

コイルへの高温ガスの導入は、通常、2段階で実行される。

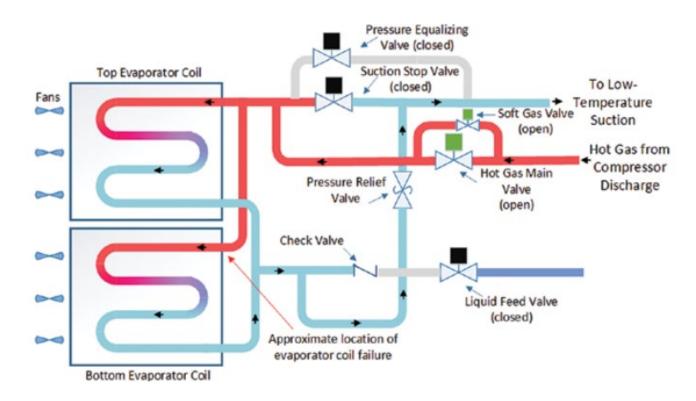
第一ステップは、「ソフトガスの導入」である。すなわち、メインの高温ガスバルブを開く前に、小さなバルブを経由して、高圧の高温気体冷媒を蒸発器コイルに徐々に導入する。

第二ステップでは、「ソフトガス」の後、より大きな高温ガスバルブを開くことで、より高流速の高温ガス流をコイルへ導入する。高流速のガス流は蒸発器コイルの表面を暖め、霜はコイルの外側で溶け、高圧の冷媒ガスはコイルの内側で液体に凝縮する。凝縮した液体冷媒(および完全に凝縮していない可能性のある気体冷媒とともに)は、通常は除霜レリーフバルブを介してプラントの中間圧力レベルに戻る。

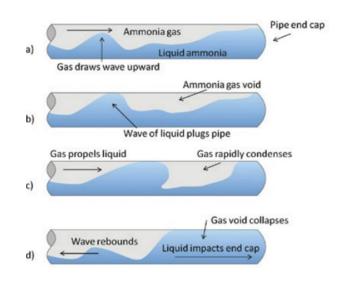
除霜が完了すると、高温ガスバルブが閉じ、圧力均等化バルブが開いてコイルをゆっくりと減圧(またはガス抜き)する。次に、吸引ストップバルブが開き、低温液をコイルに供給するバルブが開き、蒸発器を再冷却する。最後に、ファンが再起動し、通常の冷却モードの冷凍サイクルが続行される。

高温ガスによる除霜中は、吸引ストップバルブを閉じることにより、蒸発器コイルが低温吸引ラインから隔離される。吸引ストップバルブの蒸発器配管(上流)は加圧され、一方、下流の低温吸引配管には、使用中の他の蒸発器から戻ってくる低圧の蒸気と液体が含まれている。

アンモニアを使用した冷凍システムで、より一般的な衝撃となる原因は、高圧から低圧へのバルブの急速な開放である。コイルが急速に減圧されると、冷媒の液体と蒸気は吸引ストップバルブを通って下流の吸引配管へと加速移動する。ガスは急速に液体へと凝縮し、閉じ込められたガスの空間が圧力を高めて急速に凝縮して真空を作り出す際に、凝縮によって誘発された衝撃に至る可能性がある(図7)。体積が減少すると、システムの他の部分から液体が押し寄せ、液体は高速度に加速し、エンドキャップなどの障害物に到達すると、突然停止して配管に力を加える。加えられた力はパイプや継手に圧力を加え、極端な場合には構成部品の損傷を引き起こす。Millard 社で起きた故障は、凝縮によって誘発された衝撃と蒸気推進液体の組み合わせによって引き起こされた可能性がある。これらの二つのメカニズムは、アンモニア冷凍システムの油圧衝撃事象中にともに働くことがしばしばある。



(図6) 除霜システムの概念図



(図7) アンモニアの凝縮によって誘発される衝撃進行の様子

(4) ポンプアウト (pump-out)

「ポンプアウト」とは、除霜サイクルの最初のステップで、これは、室内空気の熱を利用して蒸発器内の残留液体アンモニアを蒸発させるか、または高温ガスを導入する前にコイル内に存在する液体アンモニアを沸騰させることによって、蒸発器内の残留液体アンモニアを除去するプロセスである。

コイルから液体を除去すると、コイル内に残っている残留液体冷媒を暖める代わりに、高温ガスの熱が コイル表面を直接暖め、除霜プロセスの効率が向上する。停止時または低負荷時には、液体冷媒が下部蒸 発器コイルに蓄積する可能性がある。長時間軽負荷状態で運転されていた蒸発器で高温ガス除霜が開始 されると、蒸発器は衝撃に対して脆弱になる。したがって、液体アンモニアの大部分をコイルから除去す るのに十分な長さのポンプアウト時間を確保することが重要である。蒸発器の配管が十分にポンプアウ トされていないと、蒸発器内に滞留している液体が、高温ガスが導入された際に油圧衝撃を引き起こす 可能性がある。

「ガス抜き作業」を省略したことが、Millard 社の油圧衝撃に直接つながった可能性が高いが、除霜サイクル開始時のポンプアウト時間が短いことで、蒸発器コイルから残留液体アンモニアが完全に除去されなかった可能性が高く、この事象に寄与した可能性のあるもう一つの状態を作り出した。Millard 社の文書によると、急速冷凍庫の蒸発器の除霜タイマーは、当初、ポンプアウト・サイクルを 20 分間実行することを意図していたが、CSB の調査員は蒸発器の制御システムのデータを照査して、事故が起きるまでの間は 15 分間しかサイクルが実行されていなかったことに気づいた。

通常運転時であれば15分で十分であったかもしれないが、停電と、それに続く深夜の低負荷時に低温液体のアンモニアがコイルに充満し、下部蒸発器に滞留した。手動遮断の数分前に高温ガスが急速冷凍庫の蒸発器に導入された際、高温高圧ガスが蒸発器コイルを通って残りの液体を押し出し、その結果、配管マニホールドが破裂した可能性もある。

ポンプアウト時間がより長ければ、高温ガスサイクルの前にコイルからより多くの量の液体冷媒が除

去されていたことと考えられる。

4. 事故の教訓を深く理解するための要約と解説

【全般】

無水アンモニアを冷媒とした冷凍システムは、冷凍プロセスにおいて高温ガスによる除霜と通常の冷凍運転との切り替えの間、油圧衝撃のメカニズムの影響を受けやすいことをまずは再認識する必要がある。配管等に損傷を与える油圧衝撃の事象は、非常に有毒で可燃性があるアンモニアの放出につながる可能性も理解が重要である。油圧衝撃事象とアンモニア放出は、Millard 社での事故から学んだ次の教訓に従うことにより、回避することができるものと思われる。

(1) 教訓①〈冷凍システムの設計〉

アンモニア冷凍システムの設計では、複数の蒸発器を 1 組の制御バルブにまとめることは避けるべきである。これは 20 トンを超える大容量の蒸発器にとって特に重要な事項。高温ガスデフロストシステムを備えた蒸発器は、各蒸発器コイル専用の個々のバルブ制御グループによって制御されなければならない。

(2) 教訓②〈冷凍システムの運転-1:除霜制御シーケンスプログラムの構築〉

停電、サイクル中断、またはその他の異常な状況下において、高温ガスデフロストサイクルの開始および終了中に低温液体供給および高温ガスが確実に遮断された状態を保てるように、インターロックを備えた除霜制御シーケンスシステムをプログラムするか、またはそのような構成を工夫することが必要である。停電または休止後の再起動時に、蒸発器を冷却モードに設定するために吸引ストップバルブを開く前に、除霜中のコイルを自動的に減圧またはガス抜きするように除霜制御シーケンスプログラム化が必要である。

(3) 教訓③〈冷凍システムの運転-2:除霜中の蒸発器の手動による中断の回避〉

除霜中は、蒸発器の手動による中断を避け、制御システムにパスワードで保護された制御を装備 して、訓練を受け権限を与えられた作業者のみがシステムプロセスを手動でオーバーライドできる 権限を持つようにすることが必要である。要するに、無知な者による手動操作禁止の具体策である。

(4) 教訓④〈冷凍システムの運転-3:十分な長さのポンプアウト時間の確保〉

設定時間開始型の高温ガス除霜システムの場合、特に低負荷期間または停電後には、高温ガスを 導入する前に、蒸発器コイルから十分な量の残留液体冷媒を除去できるよう十分な長さのポンプア ウト時間を確保する工夫が必要である。

(5) 教訓(5) 〈アンモニア放出への対応〉

万が一アンモニアが破裂した機器から放出された場合、アンモニアが放出されて、すぐには遮断できない場合には、冷凍システムが稼働している間に、漏れが起きている機器を遮断しようとせずに、緊急運転停止スイッチを起動してポンプ、コンプレッサー、およびバルブの通電を解除することが有用である。装置を停止すると、アンモニアの循環が停止し、損傷した装置または配管の上流にある構

成部品からさらにアンモニアが放出されるのを制限することが可能となる。

5. おわりに

今回は、2010年に発生したアンモニアの事故を扱った。対象事案は、冷凍機中の循環しているアンモニアであるが、燃料として用いられるアンモニアにおいても、貯蔵や移送のプロセスにおいて冷凍機と同様の工程を取ることが予想される。この事例の活用と製造現場での共有を広げていただきたい。

今後も、時代の変化に合わせて多用される化学物質やプロセスに注目し、既に事故調査報告書が CSB から発行されている事故事例を対象に、要約資料を作成し、公開していく。

是非、この要約資料の活用を通じて、報告書原文を確認することを、特に企業の保安監督者、保安責任 者は励行していただけたら幸いである。

6. 参考

① CSB (この事故の詳細調査ページ) https://www.csb.gov/millard-refrigerated-services-ammonia-release/

② KHK (この事故の視聴覚資料)

【字幕版】https://youtu.be/Q6yD3Sgl4O8 【吹き替え版】https://youtu.be/bhIkeIKug9w





(注釈)

なお、本資料に記載した WEB リンクは、令和 5 年(2023 年)3 月 24 日時点で存在した URL であり、今後変更、発行元である CSB によって、変更、削除される場合があります。

以上