

高圧ガス事故概要報告

整理番号 2019-067	事故の呼称 塩化ビニルモノマー及び塩化水素漏えい事故			
事故発生日時 2019年1月21日(月) 14時07分	事故発生場所 千葉県 市原市	事故発生事象 1次)漏えい③	事故発生原因 主)誤操作など 副)その他(液位管理不良)	
施設名称 塩化ビニルモノマー製造施設	機器 安全弁	材質 SUP9、SUS304、SCS13A	概略の寸法 呼び径 150A	
ガスの種類および名称 可燃性ガス(塩化ビニル) 毒性ガス(塩化水素)	高圧ガス製造能力 事業所 8,875,152 m <sup>3</sup> /日	常用圧力 0.65MPa	常用温度 167℃	
被害状況(人的被害、物的被害) 人的被害:軽傷 12名(第三者) 物的被害:181千円(乗用車)				
<p>事故の概要</p> <p>塩酸塔(DA501)のディスプレイサー式液面計(LI)と直視式液面計(LG)に誤差を確認し、LIによる自動制御運転からLGによるマニュアル運転に変更した(図1参照)。運転員が、LG指示を確認したところ100%以上を示していたため、塩酸塔の液位が100%以上であると判断し、液面を下げるべく塔底液の抜き出し量を増加させた。しかし、実際の液面は0%以下(蒸気流量と温度変化から推定)であったため、リボイラー(サーモサイフォン形式)の入熱量が減少し、塩化水素(HCl)を含んだ塔底の塩化ビニルモノマー(VCM)液が次工程のVCM蒸留塔(DA502)に送液された。HClがガス化してVCM蒸留塔内の圧力が上昇し、ばね式安全弁(SV507)(以下「安全弁」という。)が作動した。安全弁の出口は地上50mのベントスタックで、ここからVCM(18.3t)とHCl(3.5t)が放出され、HClの影響により近隣事業所作業者12名が目と喉の痛みの症状により医師の診断を受けた。</p> <p>以下、事故の概要を時系列で記す。</p> <p>1月15日(火) LI(44%)とLG(60%)の誤差(16%)およびLI指示の振れの増大を確認した。LIの変動を危惧したことから、LIを分散型制御システム(DCS)から切り離し、液位管理をLIとLGの誤差を考慮したマニュアル運転に変更した。以後、誤差が拡大していった。</p> <p>1月21日(月)</p> <p>03:40 LI(1%)とLG(37%)の誤差(36%)を確認した。LIとLGの点検実施を決定した。</p> <p>11:57 LIとLGの点検手順を確認している間に、LIの指示が0%となった。</p> <p>13:15 LGの液位が100%以上を確認した。LGの値に疑問があったが、LGの上下弁の閉塞等の異常が確認されなかったため、塔底液の抜き出し量を増加させた。(実際の塔内の液位は、蒸気流量と温度変化から0%以下であったと推定される。)</p> <p>13:40 実際の液面は0%以下であったため、リボイラーへの蒸気量が減少し、塔底の温度(108℃)が低下し始めた。塔底液の温度低下により、低沸点(-85℃)のHClを次工程のVCM塔へ送液してしまった。</p>				

14:07	VCM 塔では低沸点の HCl が一気に気化し、VCM 塔内圧が上昇し、安全弁が作動した。場内一斉放送でプラントからの待避を指示した。安全弁は地上 50m のベントスタックにつながっており、ここから VCM(18.3t)と HCl(3.5t)が放出されたため、近隣事業所作業者 12 名が目と喉の痛みを訴え、医師の診断を受けた。
14:15	近隣事業所から問い合わせがあったが、HCl の放出に気づかなかったため、安全弁作動についてのみ報告した。以後、複数の近隣事業所から問い合わせが続いた。
15:35	危害予防規程に定める手順どおり市消防へ通報した。
16:30	市消防が入場した。
19:00	市消防が退場した。
21:10	運転続行は保安上危険と判断し、VCM 製造施設の運転を停止した。

#### 事故発生原因の詳細

- ① 液面計(LI)はディスプレイサー式液面計(図 2 参照)であり、事故後に解体した結果、チャンバー及びトルクチューブハウジング内にカーボンスケールの付着を確認した。一方、機械的、電気的な異常は確認されなかった。このため、LI の指示不良は、計器内に堆積したスケールがレバー等の作動不良を誘発した結果と推測される。
- ② 直視式液面計(LG)(図 3 参照)は、閉塞により凝縮した液が溜まり、時間が経過すると 100%以上の液位を示す状態となっていた。また、LG の閉塞を確認した際に、ボールチャッキ弁が閉じたままの状態(図 4、5 参照)で LG の使用を継続したため、再び凝縮した液が溜まって 100%以上の液位を示し、塩酸塔の液位を誤認したと推定される。
- ③ LI は液位管理に使用され、LG は LI の確認をするために設置されている。しかし、LI と LG に誤差が生じた場合の点検基準が、マニュアルに定められていなかった。このため、LI の作動不良を確認後も、運転が継続されてしまった。
- ④ 塩酸塔の構造上、液面が管理範囲の上限と下限を逸脱すると温度低下する構造であることが、組織として共通認識されていなかった。温度低下すると、塩酸塔から VCM 塔内に低沸点の HCl が送液され、気化により圧力上昇することが想定されていなかった。
- ⑤ 当該安全弁の作動によるベントスタックの放出出口(地上 50m)からの放出は、VCM のみを想定していた。安全弁の作動による HCl の放出が、想定されていなかった。HCl は、地上での最大着地濃度が 10ppm となり、今回の人的被害の症状が現れた濃度と一致する。さらに、安全弁作動が緊急通報連絡基準における異常事態の定義に含まれていなかったため、近隣事業所への連絡を自ら行わず、人的被害を拡大させてしまった。

#### 事業所側で講じた対策(再発防止対策)

- ① 既設の液面計(LI)にダイヤフラムシール型差圧式液面計を新設追加し、液面計を二重化した(図 6 参照)。差圧式液面計には、汚れのない二塩化エタン(EDC)液を液面計ノズルに常時通液することにより、塔側から液面計への汚れ混入を防止し、カーボンスケールの堆積防止を図った。
- ② 直視式液面計の構造および操作方法を運転員に周知した。

- ③ 製造課設備管理標準に修理等の依頼対象になる「設備の異常」の定義として、「LIとLGに誤差の目安:30%」を追記した。
- ④ 緊急通報連絡基準に、安全弁作動を異常事態の定義に含め、記述した。
- ⑤ 塩酸塔の温度上昇に加え、温度低下により運転を停止するインターロックを設けた。さらに、VCM 蒸留塔の圧力上昇により、運転を停止するインターロックを設けた。

教訓(事故調査解析委員会作成)

- ① 液位管理の信頼性を確保するために、複数の液面計が設置されている。この事業所の場合は、事故の経験により液面計は二重化から三重化になった。液面計を多重化する場合、それぞれの液面計の設置の目的と機能に加えて、複数の液面計の指示が異なる場合の運転管理の対処を、運転マニュアルに明記し、予め運転員に教育することが必要である。
- ② 液面計を含め安全計装の機器は明確な点検基準を定め、確実に点検を実施する必要がある。
- ③ 安全弁作動は事故であることを、再認識する必要がある。大量の流体(場合によっては固体を含む)の放出を念頭に、放出後のリスクアセスメントを行い、有効な対策を講じる必要がある。

事業所の事故調査委員会

1月22日から三部門会議において実施

備考

—

キーワード

大量漏えい、液位管理、安全計装、液面計、安全弁作動、VCM(塩化ビニルモノマー)、HCl(塩化水素)、カーボンスケール、点検

関係図面(特記事項以外は事業所提供)

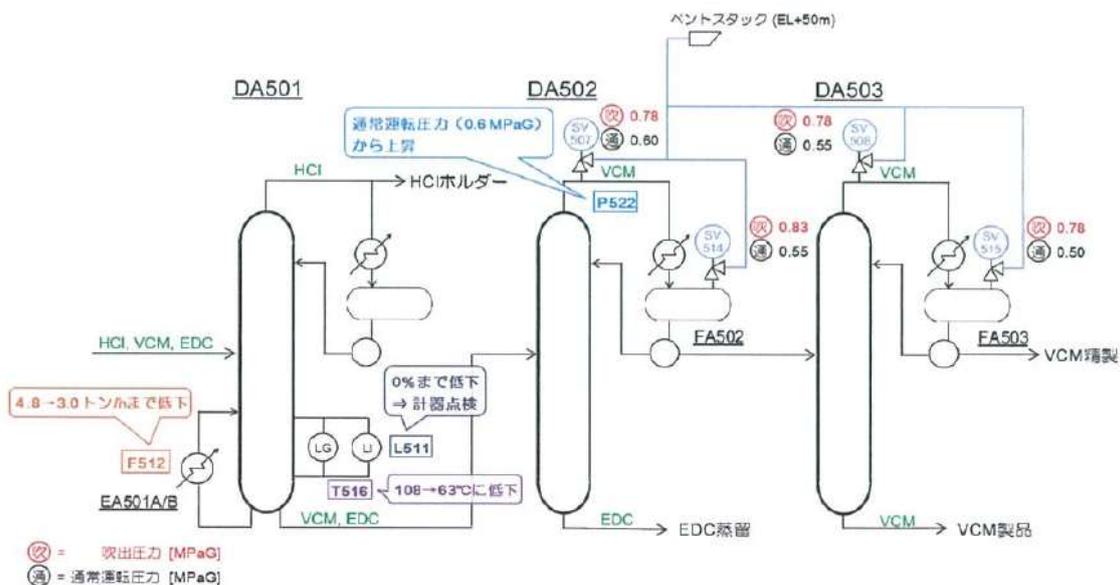


図1 VCM 製造施設事故状況

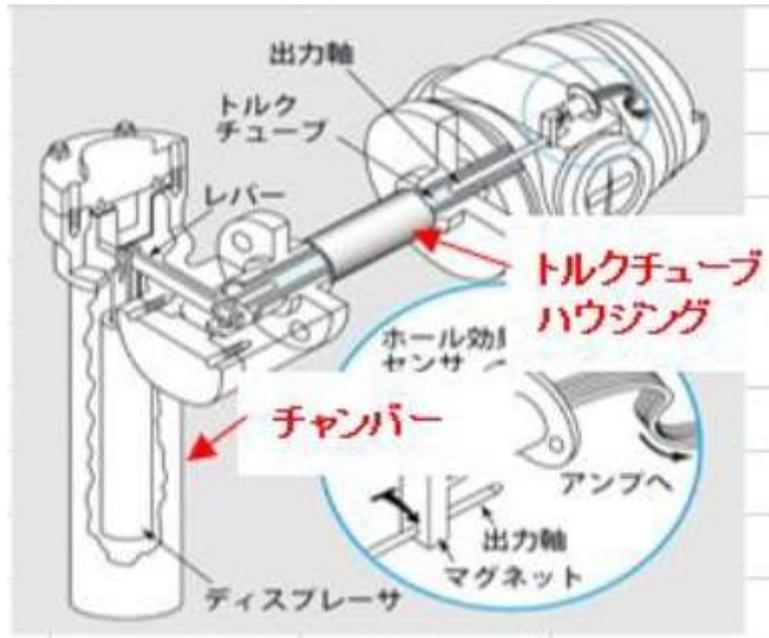


図 2 ディスプレーサー式液面計

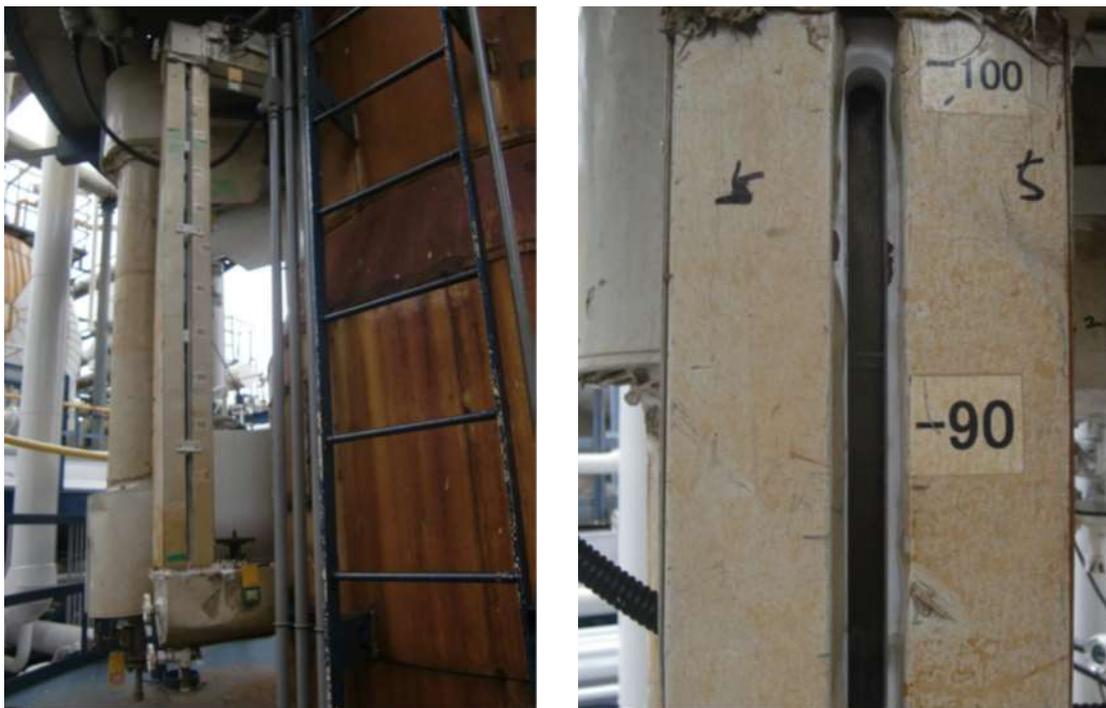


図 3 直視式液面計の液位

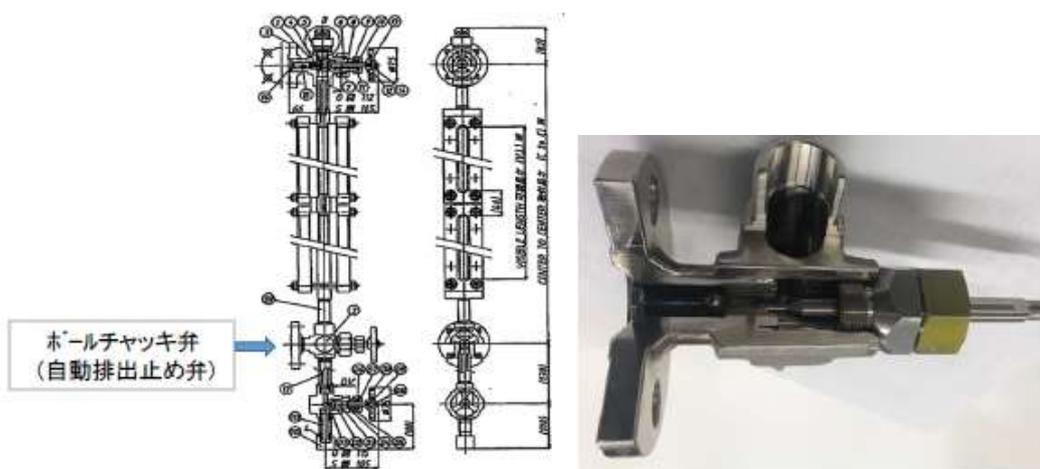


図 4 直視式液面計の構造

通常運転時		
LG点検時		
LG点検後の操作		<p>LG液側元弁 閉 ⇒ 開          ボールがゲージ入口を塞いだままの状態がある時がある。          元弁を全閉にしてボールをフリーにする。 &lt;今回 操作せず&gt;</p>
実液面がLG以下でも指示が100%となる現象		<p>ボールがゲージ内液入口を塞いだ状態。          ガスが外気温で凝縮しガラスゲージに溜る。</p>

図 5 直視式液面計の液位の誤認発生状況

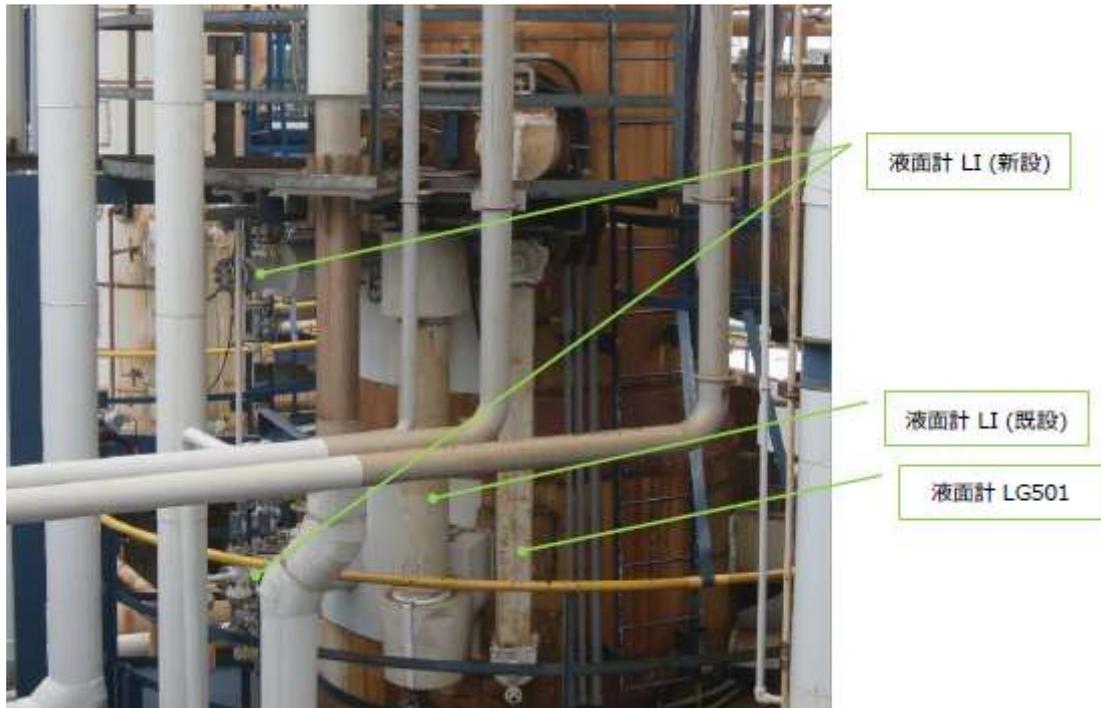


図 6 塩酸塔 DA501 における既設および新設液面計の設置場所