

高圧ガス事故概要報告

整理番号 2020-416	事故の呼称 塩化ビニル製造施設 安全弁作動による塩化ビニルモノマー放出事故		
事故発生日時 2020年11月20日(金) 22時53分	事故発生場所 兵庫県 高砂市	事故発生事象 1次)漏えい③ 2次)	事故発生原因 主)誤操作など (認知確認ミス) 副)
施設名称 塩化ビニル製造施設	機器 反応器(重合槽)	材質 SUS316L	概略の寸法 外径3m、胴長7m
ガスの種類および名称 可燃性ガス(塩化ビニル)	高圧ガス製造能力 1,759,786 m ³ /日(施設)	常用圧力 1.52MPa	常用温度 95℃
被害状況(人的被害、物的被害) 人的被害: なし 物的被害: なし			
<p>事故の概要</p> <p>塩化ビニル製造施設で定修後に最初の運転を開始し、重合反応開始から約340分経過した21時頃に温度高の警報が発報したため、異常処置基準に従って冷却促進の操作を実施した。しかし、温度上昇が継続したために重合中止を決定し、塩ビモノマー(以下、「VCM」という)の回収操作を実施した。それでも温度上昇が止まらなかったため、反応槽上部から重合禁止剤を投入し、続いて下部から重合禁止剤を投入したが、反応は停止せず、重合槽圧力が上昇して安全弁が作動した。</p> <p>以下、事故の概要を時系列で記す。</p> <p>11月20日(金)</p> <p>13時53分 定修後に最初の運転を開始した。定修直後で、配管内で固化している原料を、非定常作業として外側から蒸気で加温し、溶かしながらの運転を行った。</p> <p>21時00分頃 重合開始から約340分経過後に、重合槽内温度が設定値39.0℃に対して40℃まで上昇して警報が発報した。</p> <p>21時15分 異常処置基準に従い攪拌機の回転数を上げ、冷却を促進した。</p> <p>22時13分 温度上昇が継続したため、重合槽ジャケットの冷却水流量を上げた。</p> <p>22時25分 温度上昇が継続したため重合中止を決定し、未反応VCMを回収するため、回収槽ラインの弁を開放した。</p> <p>22時29分 さらに圧力を低下させるため、ガス回収ラインの弁を開放した。</p> <p>22時43分 攪拌機の電流値が上昇を始めたため、重合槽上部より重合禁止剤を計器室からの操作で投入した。</p> <p>22時44分 運転員が、回収槽ラインの弁(図1の弁A)が開のままであることを気づき、閉止作業を行った。</p> <p>22時46分 攪拌機が過負荷停止した。 重合反応が停止しないため、重合槽下部より重合禁止剤を投入した。</p> <p>22時53分 重合槽の内圧上昇が止まらず、安全弁(作動圧:1.67MPa)が作動し、重合槽内部のVCMが噴出した。</p> <p>22時54分 重合槽の内圧が低下し、安全弁からのVCM噴出が停止した。</p> <p>22時54分 公設消防へ通報した。</p>			

23 時 03 分 安全弁が再度作動し、VCM が噴出した。
その後、圧力、温度が低下した。

事故発生原因の詳細

- (1) 反応異常の原因は、重合反応に用いる原料のうちの 1 種類が規定量通りに仕込まれていなかったためであった。原料仕込みは自動シーケンスで行われ、流量積算値が規定量に達すると終了して次工程に移る(図 1 参照)。仕込み不足の原因は、ポンプサクシンの二重管の外管が錆で閉塞し、温水が流れていなかったことに気付かず(図 2 参照)、二重管手前の内管の断熱材を外し、固化した原料を外側から蒸気加熱で溶かしながら仕込んでいたので、蒸気による加熱が過剰となり、原料の一部が気化して、容積式流量計が流量を正確に計測できなかったためである。
- (2) 重合禁止剤の投入時は回収槽ラインの弁(図 3 の弁 A)を閉止することが作業標準書に定められていたが、運転員が操作を失念したので、上部から投入した重合禁止剤が回収槽ラインに同伴され、供給不足により反応停止することができなかった(図 3 参照)。回収槽ラインと重合禁止剤投入ラインのノズル間隔が近接していて、同伴しやすい構造となっていたことも要因である。
- (3) 攪拌機が過負荷停止したので、重合禁止剤を重合槽下部からも投入した。この設備は、攪拌機の停止に備えて、拡散を強制的に行う窒素バブリング装置が備わっている(図 1 参照)。バブリング開始は、過去の経験から重合禁止剤投入の 9 分後に設定していた。今回の事象は想定した重合速度よりも急であったため、バブリングが間に合わず、下部から投入した重合禁止剤が拡散しなかった。
- (4) 「反応圧力異常」、「攪拌停止後 300 秒経過」、「停電」のいずれかが発生したとき、上部および下部で重合禁止剤を同時に自動投入する設備が設置されていた。しかし、自動投入の条件成立が遅く、有効に機能しなかった。

事業所側で講じた対策(再発防止対策)

- (1) 原料仕込み量の管理強化(原因(1)に対する対策)
 - ① 原料仕込み量の把握方法を、流量計以外に、タンク液面により監視するロジックを追加して二重化し、流量積算値と液面変化に差が出た場合は工程を停止することとした。
 - ② 流量計の形式を容積式から質量式に変更し、原料が気化したことを検知できるようにした。
 - ③ 二重管の温水出口に温度計を設置して、異常を検知できるようにした。
- (2) 上部重合禁止剤投入方法の見直し(原因(2)に対する対策)
 - ① 上部重合禁止剤投入時に DCS で VCM 回収ラインの弁の開閉状態を確認させ、開の場合は閉止信号を出力するようにロジックを変更した。
 - ② 計器室から手動で行っている VCM 回収作業を、自動で実行できるようにロジックプログラムを追加した。
- (3) 下部重合禁止剤投入方法の見直し(原因(3)に対する対策)

下部バブリング装置の作動開始を、重合禁止剤投入完了後直ぐ(投入開始から 3 分後)に変更した。
- (4) 重合禁止剤投入条件の見直し検討(原因(4)に対する対策)

反応温度、攪拌負荷を追加するなど、重合禁止剤投入条件の設計見直しを検討する。
- (5) 教育
事故原因と上記改善策について、製造オペレーター全員に教育を実施した。

教訓(事故調査解析委員会作成)

- ① 重合反応は適切な仕込み量から逸脱すれば反応暴走する危険性が高いので、仕込み量の把握方法をダブルチェック化することが最良である。
- ② バッチ式プラントでは多くの回分操作が自動化されて、運転員の操作ミスを防止している。反面、バルブ開閉状態などの管理はブラックボックス化する傾向があるので、運転員の判断、操作を支援する運転支援システムの充実が望まれる。
- ③ 重合禁止剤が飛散、滞留などの投入不具合を起こさず、また、槽内に均一に分散するよう、投入設備を適切に設計することが望まれる。
- ④ 反応槽の攪拌が停止すると反応暴走に至る可能性があるため、窒素バブリング装置は攪拌機停止後に速やかに起動させる必要がある。
- ⑤ 重合禁止剤の自動投入の条件は、反応特性を考慮して設定する必要がある。特に、温度および温度変化は重要なファクターである。

事業所の事故調査委員会

所長、製造、工務、および事業所環境安全の出席による事業所事故調査委員会を5回開催して、原因究明と再発防止を行った。

備考

同事業所では、過去にも塩化ビニルの研究設備で、純水の仕込み量を誤り、適切に重合禁止剤を投入できなかったため、安全弁が作動する事故があり、高圧ガス事故概要報告(2018-498:塩ビペースト研究設備の内圧上昇による安全弁作動)が報告されている。

キーワード

塩化ビニル、重合反応、異常反応、反応暴走、安全弁作動、仕込み量、重合禁止剤、漏えい

関係図面(特記事項以外は事業所提供)

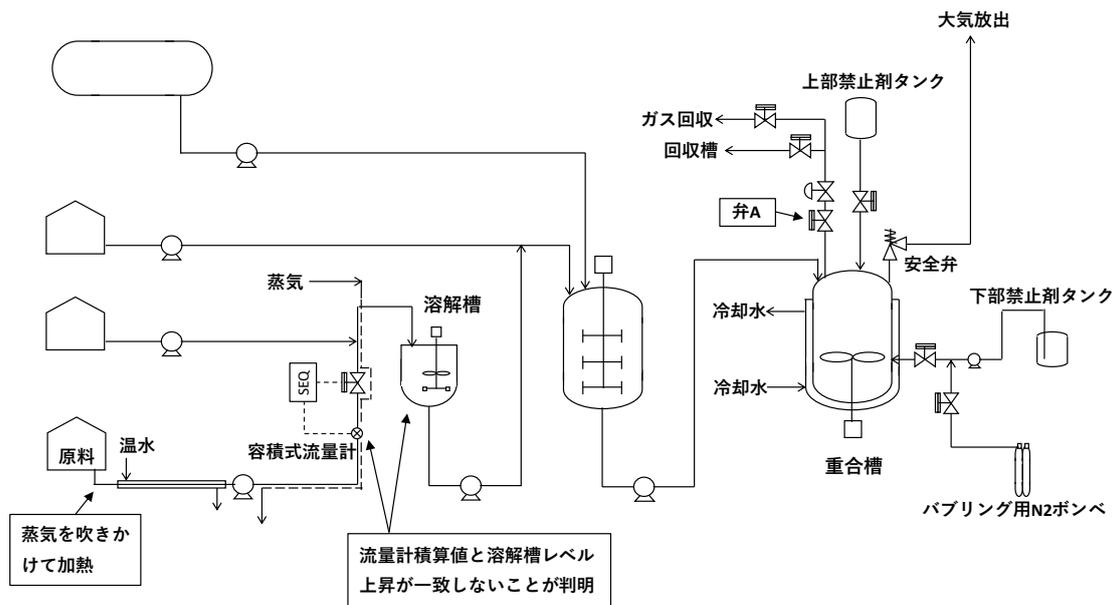


図1 工程図

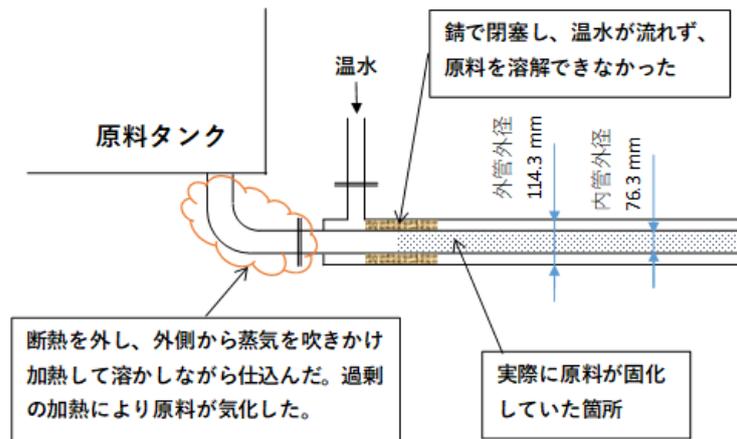
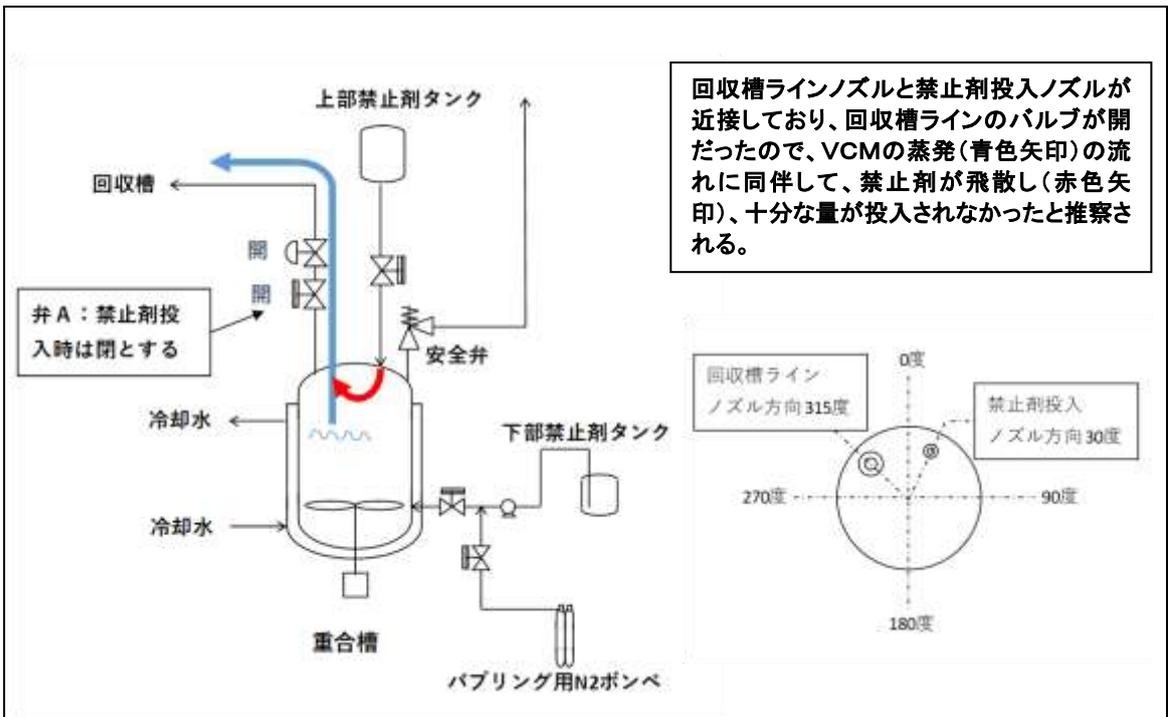


図2 蒸気加熱と温水ライン閉塞



回収槽ラインノズルと禁止剤投入ノズルが近接しており、回収槽ラインのバルブが開だったので、VCMの蒸発(青色矢印)の流れに伴って、禁止剤が飛散し(赤色矢印)、十分な量が投入されなかったと推察される。

図3 上部重合禁止剤の飛散による投入不足

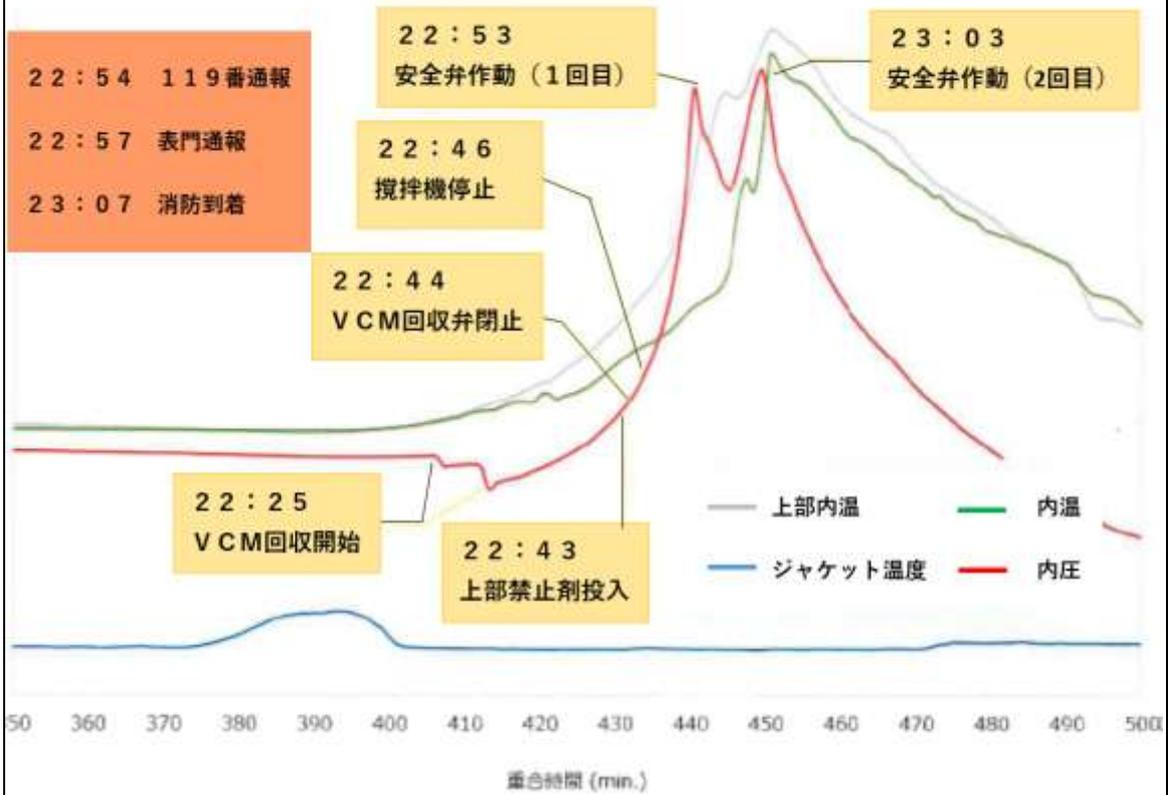


図4 重合槽の温度-圧カトレンド