

高圧ガス事故概要報告

整理番号 2011-386	事故名称 塩化ビニルモノマー製造施設の爆発火災		
事故発生日時 2011-11-13 15時15分頃		事故発生場所 山口県周南市	
施設名称 第二塩化ビニルモノマー製造施設	機器名 ①塩酸塔 ②塩酸塔還流槽 ③液塩酸一時受タンク	主な材料 ①SLA325A、SPV315 ②SLA325A ③SLA325A	概略の寸法 ①全長:28,000 ^{TL} 上段: 1,900 ^{ID} × 11,600 ^{TL} 中段: 1,900 ^{ID} × 2,800 ^{ID} × 800 ^{TL} 下段: 2,800 ^{ID} × 15,600 ^{TL} ②2,800 ^{ID} × 6,600 ^{TL} ③2,700 ^{ID} × 5,600 ^{TL}
内容物 塩化水素、塩化ビニルモノマー、二塩化エタン	高圧ガス製造能力 31,169,350Nm ³ /日	常用圧力 ①1.90MPa ②1.90MPa ③1.90MPa	常用温度 ①-25℃/120℃ ②-25℃ ③-25℃
被害状況 第二塩化ビニルモノマー製造施設において、オキシ反応工程A系の緊急放出弁の故障を発端に、製造施設を緊急停止させた。その後、液抜き作業等を行っていたところ、液塩酸一時受タンクからHCl、VCMなどのガスが漏洩し、約10分後に塩酸塔還流槽付近で、爆発が2回発生し、施設の広範囲が炎上し、1名の運転員が死亡した。			
事故概要 ①3時39分、通常運転中の第二塩化ビニルモノマー製造施設で、オキシ反応工程A系(以下、オキシA系)の除害設備行きの緊急放出弁が故障し、突如「開」状態となったため、系内圧力が急激に低下した。 ②3時52分、オキシA系がインターロックにより自動停止した。 ③3時53分、分解炉の稼働率をオキシB系の稼働率に合わせるために、分解炉A系、B系と緊急停止した。 ④4時10分頃、分解炉A/B系を緊急停止したことにより、塩化水素(HCl)及び塩化ビニルモノマー(VCM)生成量、未反応の二塩化エタン(EDC)量が大幅に低下し、塩酸塔の中段(18段)の温度が低下(通常80℃→57℃)した。運転員は、18段の温度を80℃に回復させるために、塩酸塔の加熱器蒸気量を増加し、還流量を低減させた。 ⑤4時40分、塩酸塔の通常-24℃であるべき塔頂(50段)の温度が38℃まで上昇し、塩酸塔上部及び塩酸塔還流槽に、HClに加えてVCMが混入した。 ⑥5時57分、塩酸塔還流槽にVCMが混入したことで、マスバランスがくずれオキシB系の酸素濃度が上昇したため、オキシB系を含む全製造施設を停止した。 ⑦以降、塩酸塔の停止基準に則り操作を行い、8時40分、塩酸塔冷凍機を停止、液面が通常状態より上昇した塩酸塔還流槽と塩酸塔を縁切りした。 ⑧11時39分、塩酸塔還流槽の液面指示値がほぼ100%であったため、その一部を、液塩酸一時受タンクへの移液を開始した。この後、塩酸還流槽及び液塩酸一時受タンクの温度、圧力は徐々に上昇していたが、初期の上昇速度は小さく、運転員は異常に気付かなかった。 ⑨15時00分頃、液塩酸一時受タンクの圧力上昇を認知したため、圧力除去作業を実施した。 ⑩15時15分頃、圧力除去作業等を実施中に、液塩酸一時受タンク上部から異音とともに白煙噴出を確認した。 ⑪15時23分頃、塩酸塔還流槽の圧力が2.0MPaG以上に上昇した。 ⑫15時24分、塩酸塔還流槽が破裂、爆発し、第二塩化ビニルモノマー製造施設が広範囲に炎上した。			

事故原因

① 塩酸塔のロードダウン操作

- ・オキシ A 系のインターロック停止及び分解炉 A/B 系の緊急停止により、塩酸塔へのフィード量が大幅に減少したため、塩酸塔のロードダウン操作が必要になった。
- ・塩酸塔運転ロードの急激な変動時には、塔頂温度、塔底温度を監視しながら加熱器蒸気量と還流量を調整する必要があった。しかし、オキシ A 系停止時の緊急措置マニュアルでは、「塩酸塔の加熱器蒸気量、還流量の調整」のみ記載されているだけで、具体的な数値の目安は示されていない。
- ・運転員は加熱器蒸気量を増加したことで、中段(18 段)の温度が 80°C に回復したため、塩酸塔が安定状態になったと判断して、他の設備の操作に移行してしまった。その結果、加熱器蒸気量と還流量がロードダウンに見合う値に変更されことなく運転を継続したため、塔頂温度が上昇し、塩酸塔還流槽に通常の HCl に加えて VCM が混入した。
- ・塩酸塔の運転管理では、塔頂温度が異常高となった場合に、オキシ反応の停止につながるという認識が低く、異常を確実に検知できる設備になっていなかった。また、塩酸塔のロードダウン操作を想定した緊急措置マニュアルの詳細な記載と対応の教育訓練が不足していた。

② 塩酸塔還流槽の破裂

- ・塩化鉄(Ⅲ) (FeCl_3) 等のルイス酸系の触媒が存在すると、HCl と VCM の反応で 1,1-EDC が容易に生成することが原因と判明した。
- ・塩酸塔還流槽及び液塩酸一時受タンクの内部は HCl と VCM が混在した状態で、内壁気相部分の鉄錆と HCl の反応で FeCl_3 が生成し、さらに FeCl_3 を触媒として、1,1-EDC の生成反応が進行した。その後、DCS 上のトレンドデータで塩酸塔の塔頂温度の異常高に気づき、塩酸塔還流槽への VCM 混入の可能性を想定したが、1,1-EDC の生成までは想定できなかったため、通常の塩酸塔停止基準に基づく停止操作を指示した。
- ・この反応は発熱反応のため温度上昇を伴い、温度上昇とともに反応速度も指数関数的に大きくなる。そして、塩酸塔還流槽内部の圧力が急上昇し、液塩酸一時受タンクから可燃物が漏洩し、塩酸塔還流槽が破裂し、漏洩した VCM、1,1-EDC が何らかの着火源により爆発したと推定される。

③ 緊急放出弁の故障

- ・オキシ A 系のインターロック作動の発端となった緊急放出弁の故障は、温度変化によるポジション内部のトルクモータコイルの接触不良であった。なお、この弁の故障により、オキシ反応工程が緊急停止に至る最重要トラブルに発展することは想定されていなかったため、対処方法について異常措置マニュアルへの記載はなく、事前の危険予知、異常対応の教育訓練がなされていない。

再発防止対策

- ① 塩酸塔については、塔頂側の複数の温度計が異常高となった場合に、分解工程及びオキシ反応工程の全系列を停止すると同時に、塩酸塔加熱器への蒸気を停止させるインターロックを設置する。また、塩酸塔の塔頂温度に異常が起きた後、塩酸塔の停止操作を実施する場合は、全還流運転を行い、塔頂温度が正常な -24°C になっていることを確認した後、還流を停止するように運転マニュアルに明記する。
- ② 塩酸塔還流槽内への VCM 混入により、塩酸塔還流槽圧力が通常の HCl 単独の蒸

気圧と異なる値となった場合の警報、単位時間当たりの温度及び圧力の変化の表示を DCS に追加する。

- ③塩酸塔還流槽、液塩酸一時受タンクを定修などで開放した際には、内壁に残存する鉄錆を取り除き、工事仕様書に添付した仕上げ写真と比較して、除去完了を確認する。
- ④オキシ系については、新たに反応工程の緊急脱圧用として破裂板を設置し、系列停止のリスクを低減する。また、緊急放出弁は、今後、定修時における系内の脱圧用に使用する遠隔操作弁と位置付け、緊急用には使用しない。破裂板が作動した場合の対応については、異常措置マニュアルに追加し、これを用いた危険予知と異常対応の教育訓練を実施する。

教訓

- ①化学反応プロセスにおける緊急放出弁、破裂板などの安全装置の設置の目的と機能を明確にし、作動の信頼性を確保するとともに誤作動、誤操作した場合のリスクアセスメントを実行し、対応を検討する必要がある。
- ②緊急停止後の状況は通常と異なるので、通常の管理ポイントと異なる箇所にも変化が生じるために注意して運転する必要がある。そのため、緊急停止後のチェックリストの整備、運転支援システム及び運転マニュアルの拡充も重要である。また、緊急停止後の運転操作を想定して定期的に訓練を行い、緊急時に備えることが大切である。
- ③化学反応のリスクアセスメントの実行では、制御方法、設定値、検出部位の妥当性などについて多面的な視点を加え、より定量的な検討が必要であり、リスクアセスメントの結果から具体的な対策と教育を実施する必要がある。
- ④プラントの運転において重要となる管理値は、know-how だけでなく know-why で原理、原則について、運転と保守を実行する人に教育し、伝えていくことが大切である。
- ⑤他事業所、他社をも含めた運転経験、トラブル、事故の情報は、収集、分析してデータベース化するばかりでなく、適確に活用できるように知識化を図ることが必要である。

備考

事故調査解析委員会



写真3 塩酸塔還流槽の破壊状況

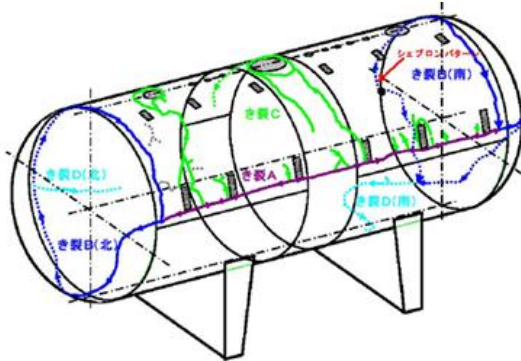


図3 塩酸塔還流槽の破壊経路



写真4 液塩酸一時受タンクの損傷状況

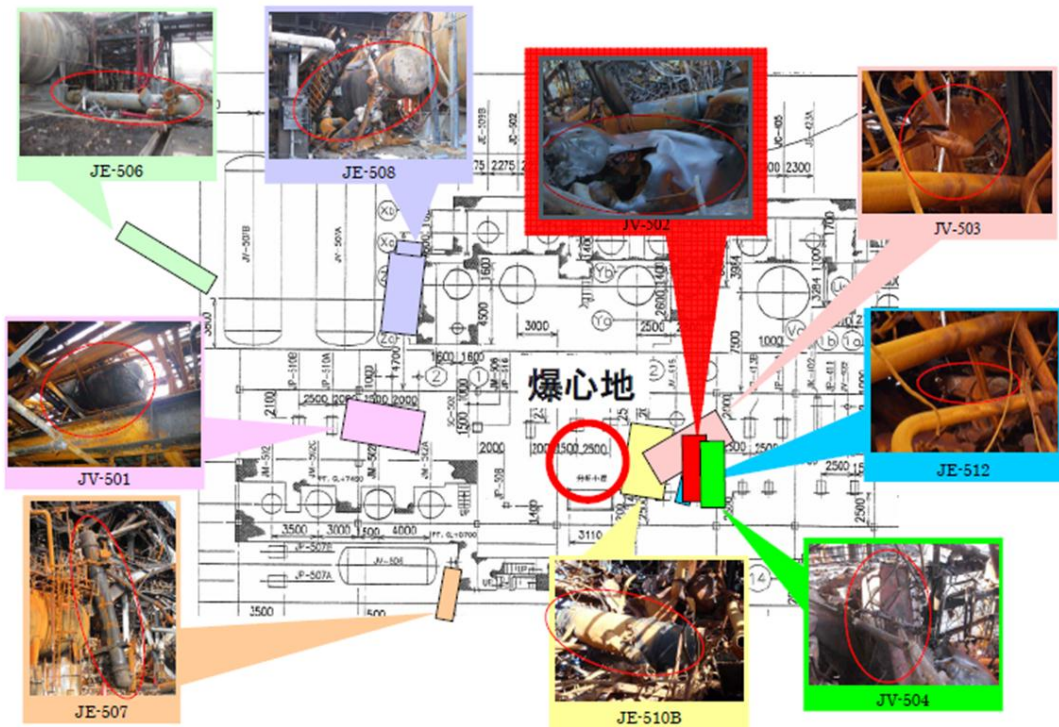


写真5 事故発生場所と機器の飛散状況

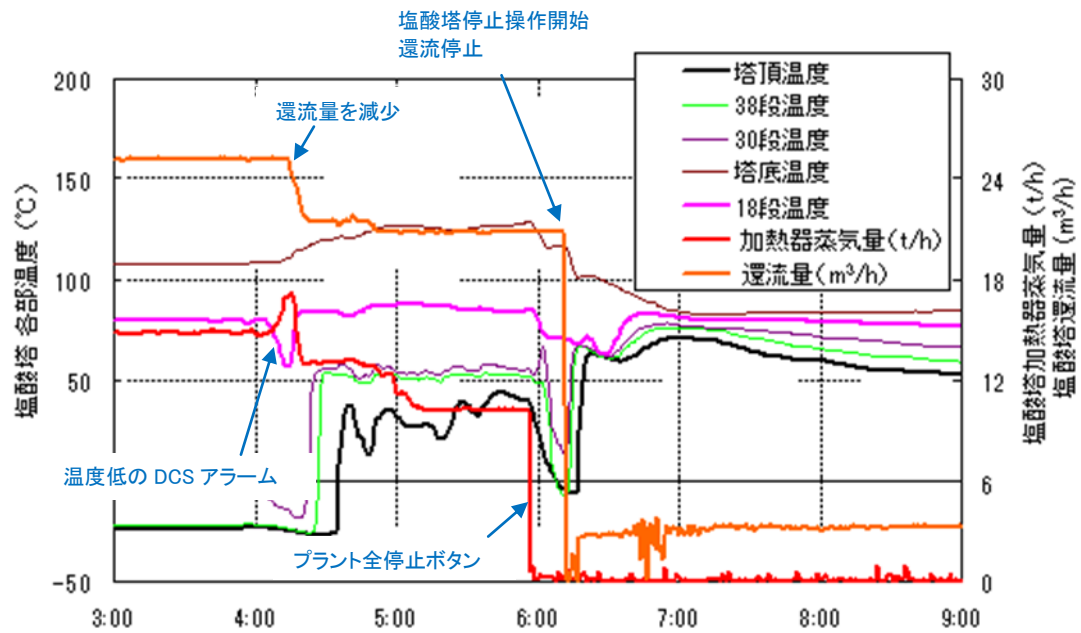


図 4 塩酸塔の各部温度、蒸気量、還流量のDCSデータ

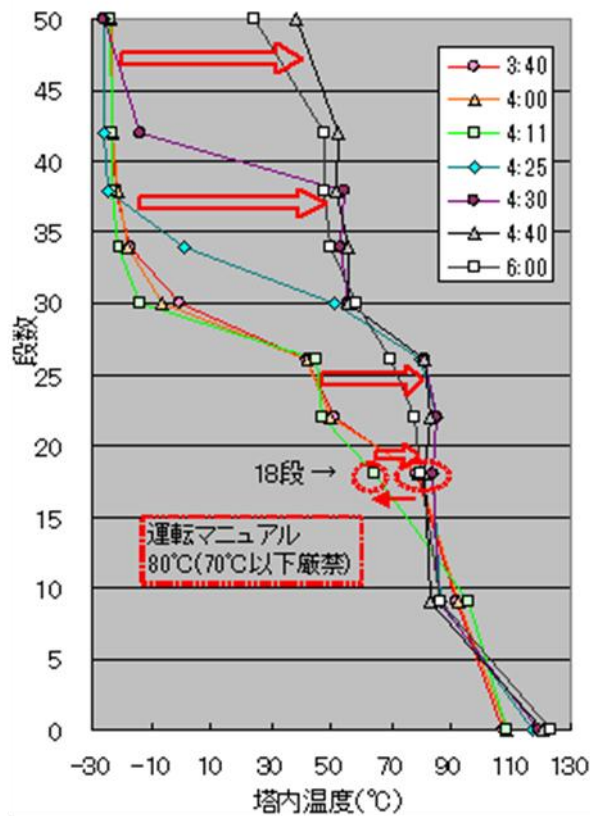


図 5 塩酸塔の温度分布の履歴

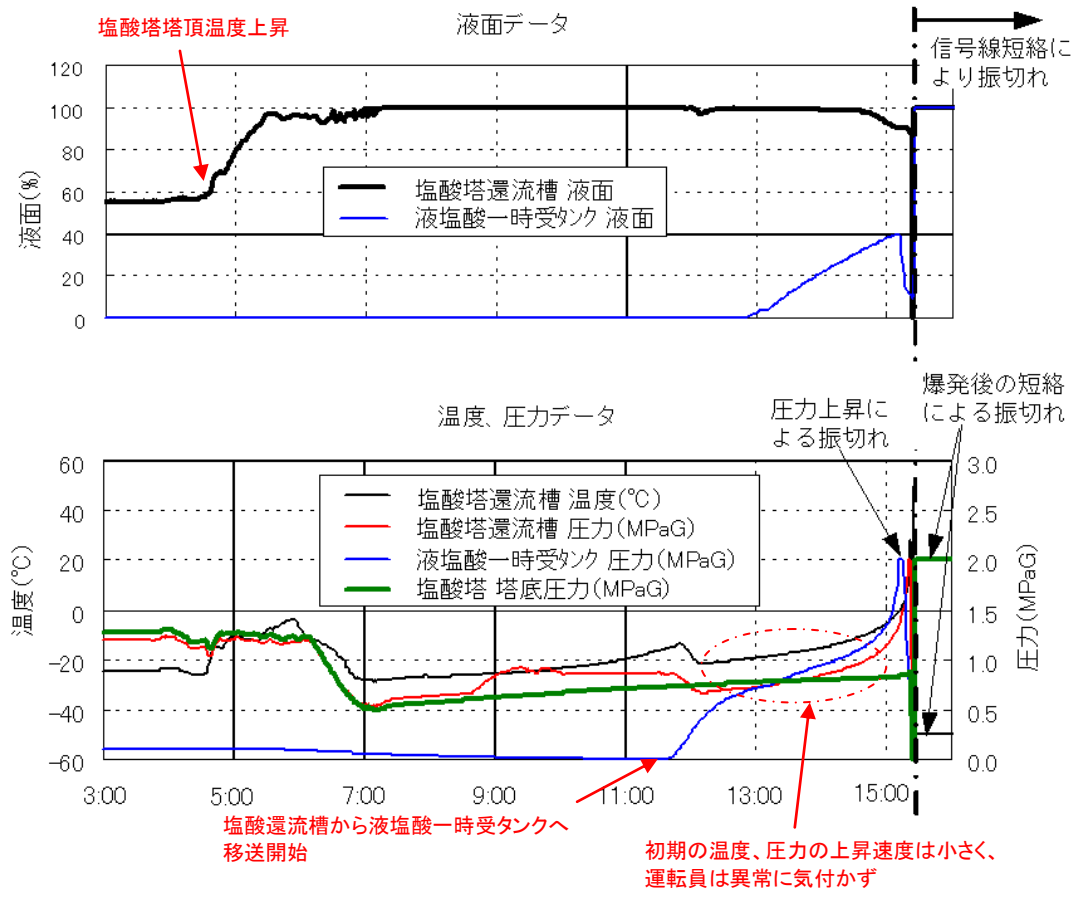


図6 塩酸塔還流槽と液塩酸一時受タンクの液面、温度、圧力のDCSデータ

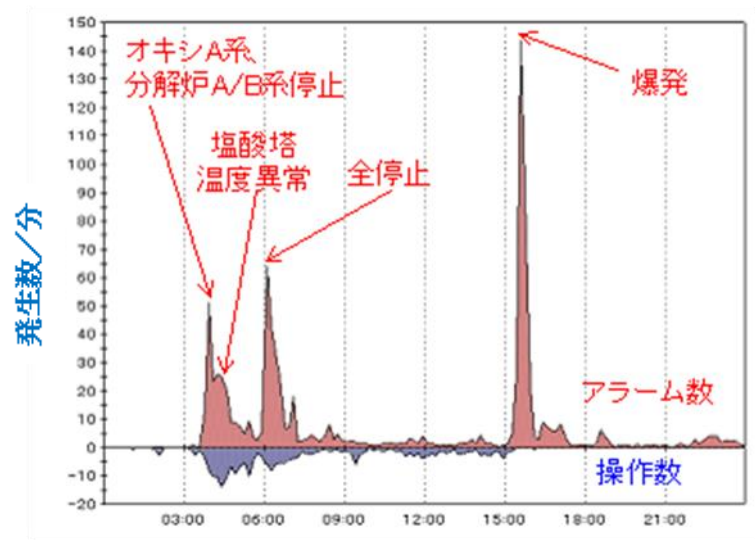


図7 アラーム発生数/分と操作数の関係