

高圧ガス事故概要報告

整理番号 2012-075	事故名称 コールドボックス内の水素、メタン漏えい			
事故発生日時 2012-3-18 1時50分頃		事故発生場所 大分県大分市		
施設名称 エチレンプラント	機器名 コールドボックス、配管	主な材料 アルミニウム合金/ステンレス鋼	概略の寸法 80A×JPI#150	
内容物 水素、メタン	高圧ガス製造能力 11,136,623m ³ /日(標準状態)	常用圧力 0.49MPa	常用温度 -169℃	
被害状況 エチレンプラントの原料停止中、水素/メタンの深冷分離系を格納するコールドボックス内において、内圧の上昇により配管、機器が破損するとともに、コールドボックスが破損し、可燃性ガスが漏洩した。				
事故概要 <p>①3月15日、エチレンプラントは、脱ペンタン塔の系内重合物による汚れを清掃するため、原料を遮断し、プラント内に炭化水素類が残存した状態で停止させていた。</p> <p>②3月18日1時50分、深冷分離系のコールドボックスで異常音が発生し、直後にコールドボックスの外に設置してあった固定ガス検知器が作動した。</p> <p>③2時00分頃、スチームカーテンを作動させ、エチレン冷凍機、プロピレン冷凍機、分解炉を停止させた。</p> <p>④2時15分、消防への通報を実施した。</p> <p>⑤3時00分、窒素の導入を開始した。</p> <p>⑥23時00分頃以降、コールドボックス内可燃性ガス濃度0.5%以下を継続して確認した。</p> <p>⑦3月26日9時00分頃、ガス検知にて不検知を確認した。</p>				
事故原因 <p>①調査を実施したところ、コールドボックス、コールドボックス内の配管、熱交換器、及びコールドボックス出口の液面制御弁の2次側配管が損傷していた。</p> <p>②液面制御弁の2次側配管の損傷部分を分析した結果、窒素化合物(NO_x化合物)の存在を確認した。</p> <p>③NO_x化合物は、NO_x+ジエン類/アセチレン→NO_x化合物の反応で生成され、深冷温度で迅速に進むことが解っている。特に、1,3ブタジエンなどの共役ジエンとの反応で生成したNO_x化合物は、深冷温度でも不安定である。</p> <p>④NO_xを生成させるための窒素源、酸素源、及びNO_x化合物を生成させるためのジエン類は、以下の経路から侵入したと推定される。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・窒素源:原料中の窒素分、添加剤等 ・酸素源:原料、プロセス水中の溶存酸素、デコーキング後の溶存酸素 ・ジエン類:非定常での停止中における温度上昇に伴うプロセス側からの混入 <p>⑤炭化水素類を残存させて停止させる方法は、過去にも実施しているため、過去との比較を行ったところ、以下のことが判明した。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・2010年定期検査以降、原料中からの窒素分の持ち込み増加が懸念されることから、深冷分離系でのNO_xの堆積量は多かったと推定される。 ・停止操作をした際の、縁切り範囲内のドラムの液面は過去よりも高く、停止状態での温度上昇によりジエン類が拡散する可能性があった。 <p>⑥通常の運転ではNO_x+ジエン類から生成されるNO_x化合物は想定されないため、炭化水素類を残存させて停止させる際の運転マニュアルにも、深冷分離系へのジエン類混入が遮断されるものとなっていなかった。</p> <p>⑦以上のことより、最も温度の低い部分に多く堆積したNO_xに、通常運転では混入しないジエン類が持ち込まれたことにより、NO_x化合物が生成され、運転停止状態で</p>				

あったため温度が上昇し、自己分解反応を起こしたため配管が破裂したと推定される。さらに、この圧力上昇により、コールドボックス内の配管、熱交換器等が破損、コールドボックスの破損に繋がったと考えられる。

再発防止対策

- ① 運転中の NO_x の蓄積防止のため、深冷分離系で最低温度となる水素分離ドラムの液面制御弁について、定期的に開閉操作を実施する。
- ② 深冷分離系への上流からのジエン類持ち込みを防止するため、当該系入口部に緊急遮断弁を設置し、停止する際の上流プロセスとの縁切り箇所を変更、各種ドラムの液抜きを実施する。
- ③ NO_x 化合物による自己分解反応のリスクを低減させる為、定期修理時だけでなく短期停止時においても、薬液による NO_x 及び NO_x 化合物の洗浄を実施する。また、温度監視強化のため、最低温度となる配管表面に温度計を設置する。
- ④ 深冷分離系での NO_x 化合物生成に関する認識を周知徹底させるため、課員への教育(本事故事例と NO_x 化合物の挙動等について)の実施および運転マニュアルへの反映(縁切り範囲の変更、薬液洗浄等)を実施する。

教訓

- ① 非定常の状態では、想定外の事象が発生することが多い。特に、原料を残存させた状態の場合は、温度変化により異常反応等の大事故に繋がる恐れがあるために、十分に停止操作の方法について検討する必要がある。
- ② 自社の製造施設と類似している製造施設の情報、特にトラブルに関係する情報は積極的に収集を行い、得られた情報を設備、運転マニュアルに反映させ、事故の未然防止に努めることが大切である。また、自社のトラブルの情報は広く公開し、ギブアンドテイクとする必要がある。

備考

事故調査解析委員会

関係図面

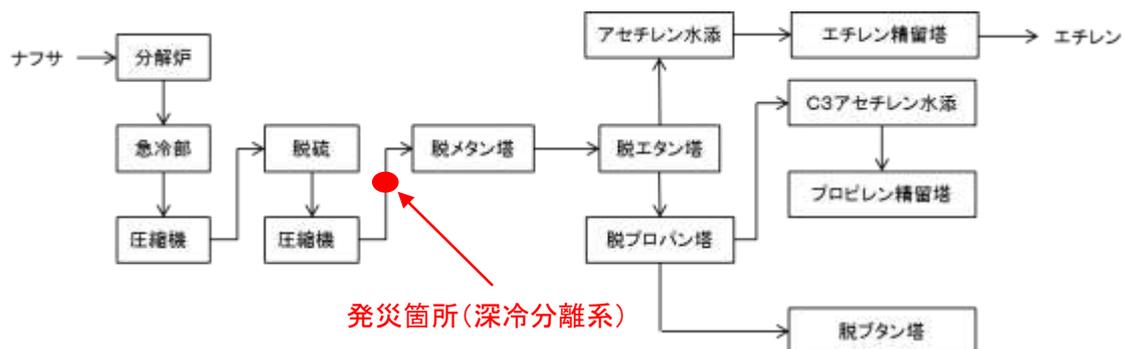


図1 ブロックフロー

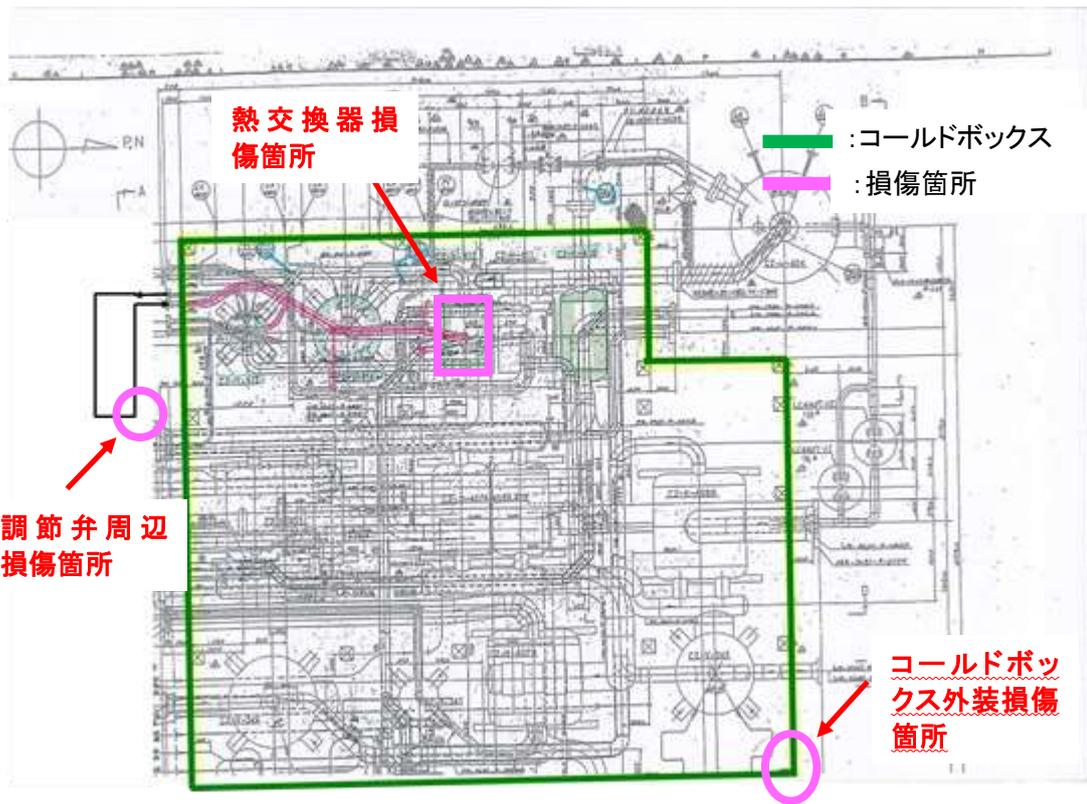


図 2 コールドボックス配置図



写真 1 調節弁周辺損傷状況



写真 2 調節弁周辺損傷状況(拡大)



写真 3 熱交換損傷状況