

高圧ガス事故概要報告

整理番号 -	事故の呼称 雑液タンクの重合反応による温度上昇でアクロレインが漏えい (非高圧ガス事故)			
発生日時 2014-8-14 15時5分頃	事故発生場所 広島県大竹市	事故発生事象 1次)漏えい③ 2次)	事故発生原因 主)操作基準等の不備 副)	
施設名称 DLプラント	機器 雑液タンク(DL-T-301)	材質 SUS304	概略の寸法 D約1.9m×H約3.8m	
ガスの種類及び名称 アクロレイン		高圧ガス製造能力 (非高圧ガス設備)	常用圧力 大気開放	常用温度
被害状況(人身被害、物的被害) アクロレイン(以下、「AL」という)を製造するDLプラントの運転停止に伴い、次工程のDPプラントにある蒸発器を停止し、残液をDLプラントの雑液タンクに回収した。その後、水洗し、蒸発器内の洗浄水も雑液タンクへ回収したところ、雑液タンク内の液温が急上昇して、水封器とベントスタックからガスが流出、構外まで拡散した。人的被害なし。				
<p>事故の概要</p> <p>この事故は、プラントの運転停止作業のなかで、蒸発器の残液(AL、他)を雑液タンク(DL-T-301)に回収後、蒸発器を水洗した。このとき、実作業で使用したチェックリストに操作の順番が記載されていなかったことから、作業手順書とおりの操作手順が守られなかった。このため、次工程の原料の一つであるアンモニアガスが蒸発器側に逆流し、蒸発器内の洗浄水にアンモニアが溶解した。この洗浄水を雑液タンクに回収した。雑液タンク内の、AL(沸点 52.7℃)がアルカリ存在下で重合反応し、反応熱によって液温が急激に上昇したことから、発生ガスが構外へ漏えい、拡散した。以下、事故の概要を時系列で示す。</p> <p>①13:36 ALを製造するDLプラントの運転停止に伴い、ALを原料とするDPプラントも運転停止作業を開始した。その後、DPプラントにあるALとアセトアルデヒドを気化させる蒸発器を停止した。残液(ALを含む液体)をDLプラントの雑液タンクに回収し、引き続き、蒸発器を水洗した。</p> <p>②14:35 蒸発器内の洗浄水も雑液タンクへ回収を開始したところ、開始 10 分後から、雑液タンク内の液温が急上昇した。</p> <p>③15:05 現場で作業中のフィールドマンが臭気とベントスタック系の水封器からガスが流出しているのを確認、同時に付近のガス検知器が発報した。</p> <p>④温度上昇に伴うガス流出は、地上部の水封器からだけでなく、除害設備の処理能力を超え、処理しきれなかった一部のガスが、ベントスタックから構外まで拡散した(人的被害なし)。</p> <p>⑤15:30 自衛消防車による雑液タンクの放水冷却を開始した。</p> <p>⑥17:00 重合禁止剤水溶液および冷却水をタンク内へ投入を開始した。</p> <p>⑦8月19日0時過ぎ 雑液タンクの温度計指示は、40℃以下まで低下した。</p>				
<p>事故発生原因の詳細</p> <p>○温度上昇の原因</p> <p>①ALは、アルカリ存在下でカルボニル重合反応する性質がある。</p> <p>②DPプラントの蒸発器の次工程でアンモニアガスを仕込んでおり、蒸発器内の洗浄水に溶解したアンモニアが、雑液タンクに流入したことで、カルボニル重合反応が発生し、反応熱によって急激に温度上昇した。</p> <p>③蒸発器内の洗浄水残液を分析した結果、微量の窒素分が含まれていた。このこ</p>				

<p>とから、アンモニアが溶解されていたことが裏付けられた。さらに、50ppm アンモニア水溶液へのALの添加実験により、温度上昇することが確認できた。</p> <p>④以上により、急激な温度上昇の原因は、雑液タンクに回収した洗浄水へアンモニアガスが混入し、ALがアルカリ存在下でカルボニル重合反応が発生したと特定した。</p> <p>○アンモニア混入の原因</p> <p>①蒸発器の水洗作業において、蒸発器内部の温度低下に伴い圧力が低下し、次工程の反応器に仕込んでいるアンモニアガスが逆流した。これにより、アンモニアが水洗水に溶解し、回収先の雑液タンクに混入した。</p> <p>②水洗作業の作業標準書に基づき作業を実施しておれば、アンモニアガスの逆流は防止できたが、作業時に実際に使用したチェックリストでは、作業の順番を定めていなかったため、アンモニアガスの仕込みが継続している状態で水洗作業を並行して実施したことにより、蒸発器内での温度低下による圧力低下が発生し、アンモニアガスが逆流した。</p>
<p>事業所側で講じた対策(再発防止対策)</p> <p>①蒸発器からの液抜き、水洗洗浄水の回収作業を実施するときに、異常な重合反応を誘引するアンモニアガスが次工程から逆流しないように、ハード的な縁切りを実施する。</p> <p>②作業順序を明確にしたチェックリストに修正するとともに、アンモニアガス混入の危険性、ノウハウ(何故このような作業を、このように行うのか)を作業標準書に明記し、周知徹底する。</p> <p>③異常反応が発生した場合を想定し、重合禁止剤および冷却水を迅速に投入できるように設備改造する。</p> <p>④ALの重合反応を想定し、異常対応処置手順を強化、教育を実施するとともに、通報訓練、異常時想定訓練などを実施する。</p>
<p>教訓(事故調査解析委員会作成)</p> <p>①事業所は、従業員に取扱い物質の化学的性質、物理的性質について、十分な教育を行うとともに、従業員は、常日頃から取扱い物質の性質、危険性をよく理解して作業を行うことが重要である。</p> <p>②混合してはいけない反応物質のラインは、バルブ、閉止板などで確実に縁切りを行うことが重要である。</p> <p>③作業のチェックリストは、作業手順書に定められた手順が遵守されるよう、作業手順書に基づいて抜けなく、手順どおりの作業の実施が確認できるように作成されていることが重要である。</p>
<p>事業所の事故調査委員会</p>
<p>備考</p> <p>消防庁通達(平成24年10月1日)「化学プラントにおける事故防止等の徹底について」に基づき、混合危険による温度、圧力上昇についてのリスク想定の結果、雑液タンクに温度の検知手段が必要と判断し、温度計を設置していた。</p> <p>この結果、重合反応後の温度変化のトレンドを把握できたことで、水冷却の効果、重合禁止剤投入後の温度推移、液面推移(既存液面計による)、事故原因究明に役立てることができた。</p>
<p>キーワード</p> <p>アクロレイン、アンモニア、漏えい、重合反応、雑液タンク、チェックリスト</p>

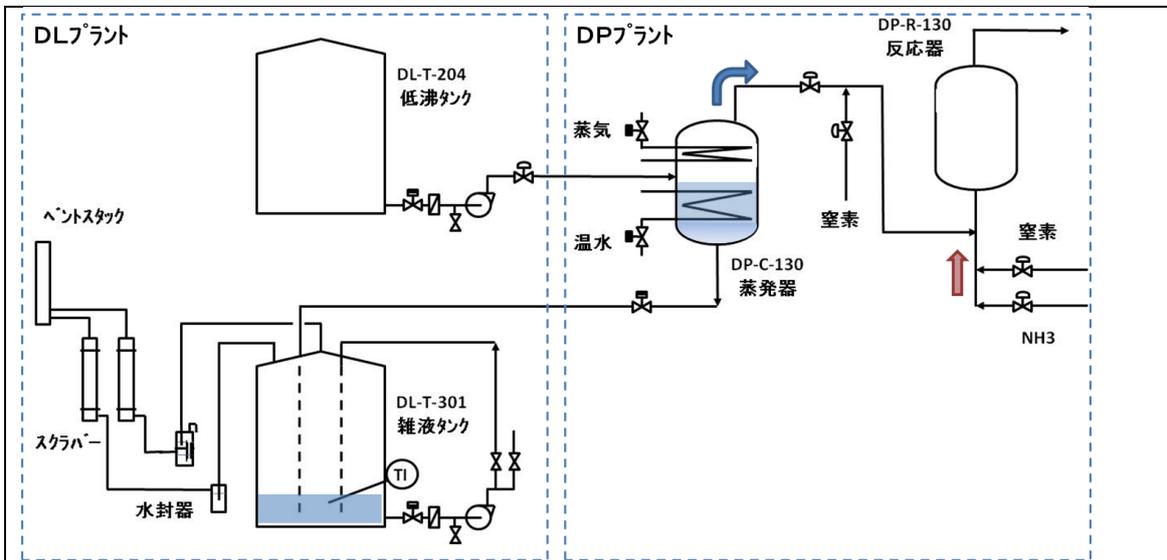


図 2 プラントのフローの概要

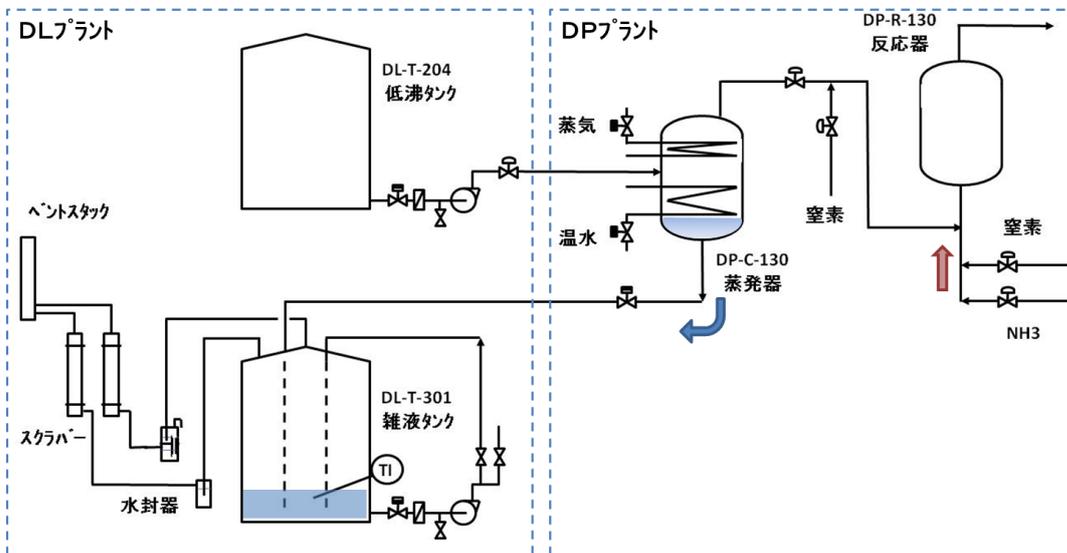


図 3 DP プラントの運転停止後、蒸発器内の液抜きフローの概要

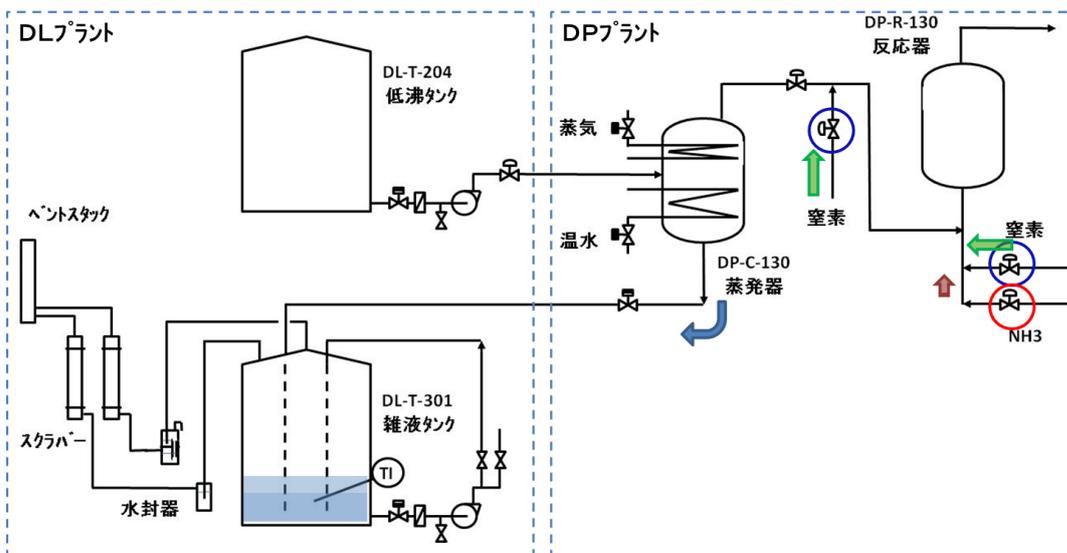


図 4 窒素封入によるアンモニアガスの逆流防止の状況(作業標準書では、アンモニアガスの仕込み流量の減量(→停止)と、窒素ガスによるアンモニアガスの逆流防止)

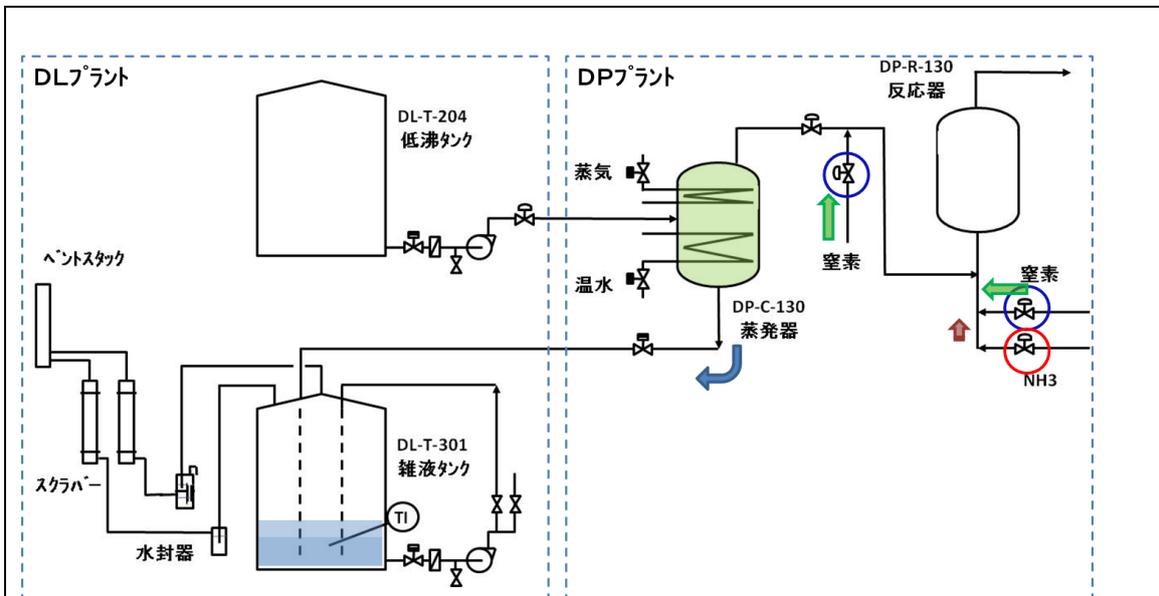


図5 蒸発器の水洗と洗浄水の雑液タンクへの回収の状況(窒素封入実施)

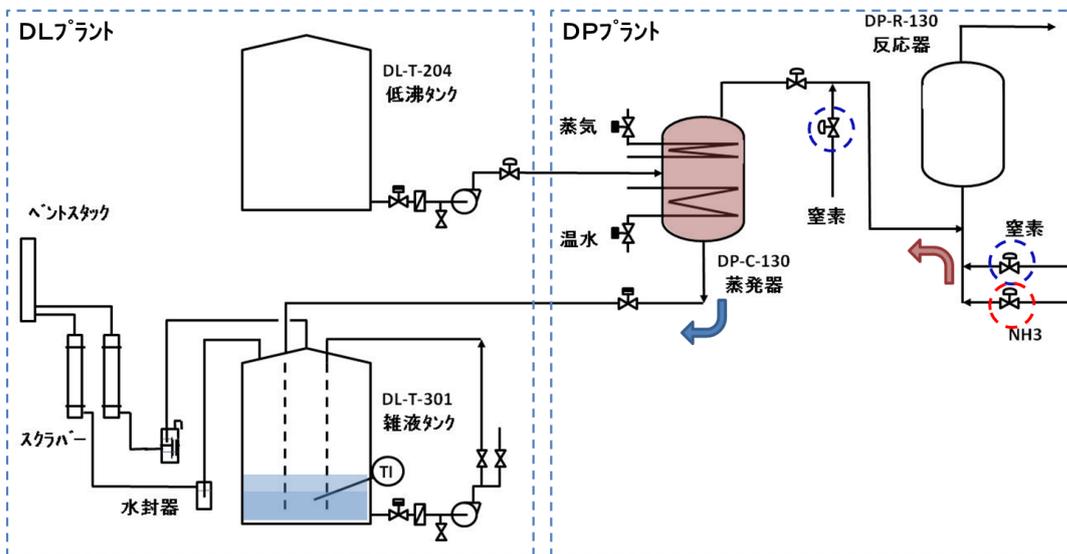


図6 事故時の状況①(アンモニアガスの停止及び窒素ガスの増量を実施せず水洗)

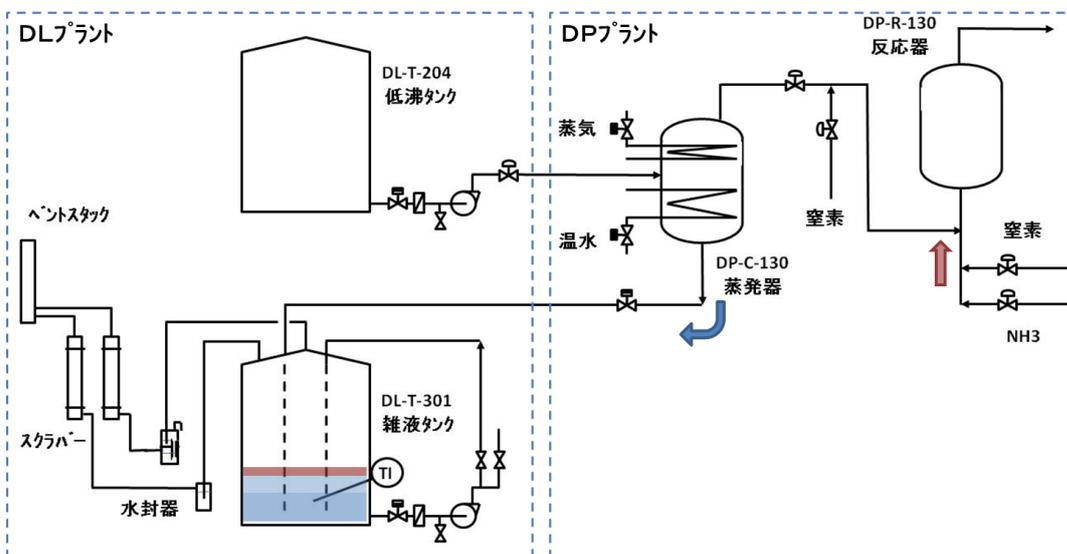


図7 事故時の状況(アンモニアガスが溶解した洗浄水を雑液タンクへ回収)

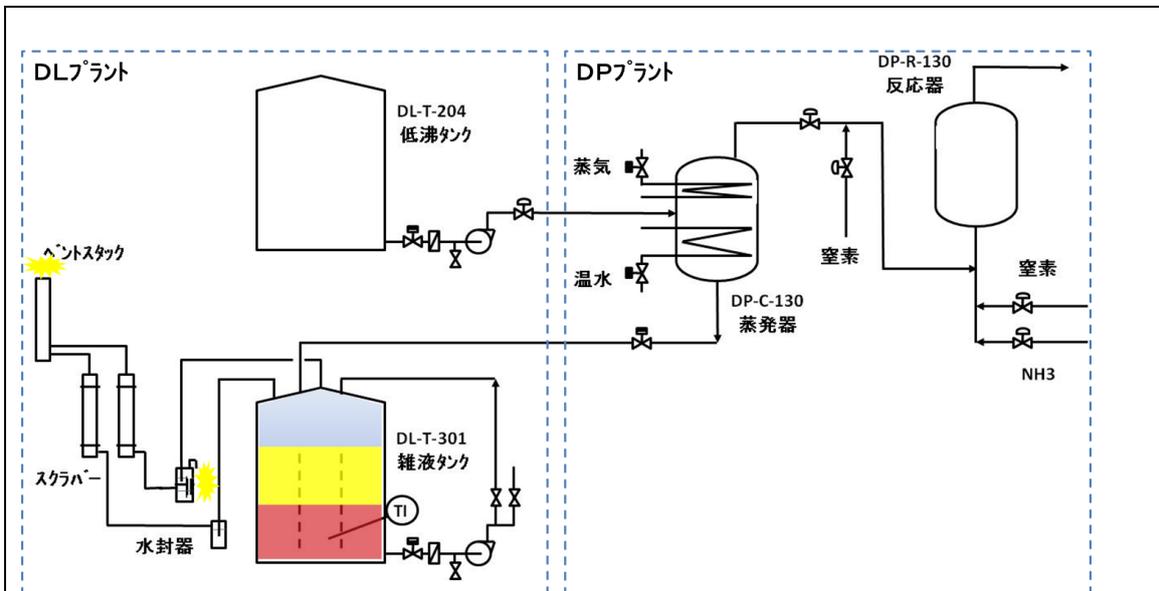


図 8 事故時の状況③(雑液タンク内でALの重合反応による温度急上昇)

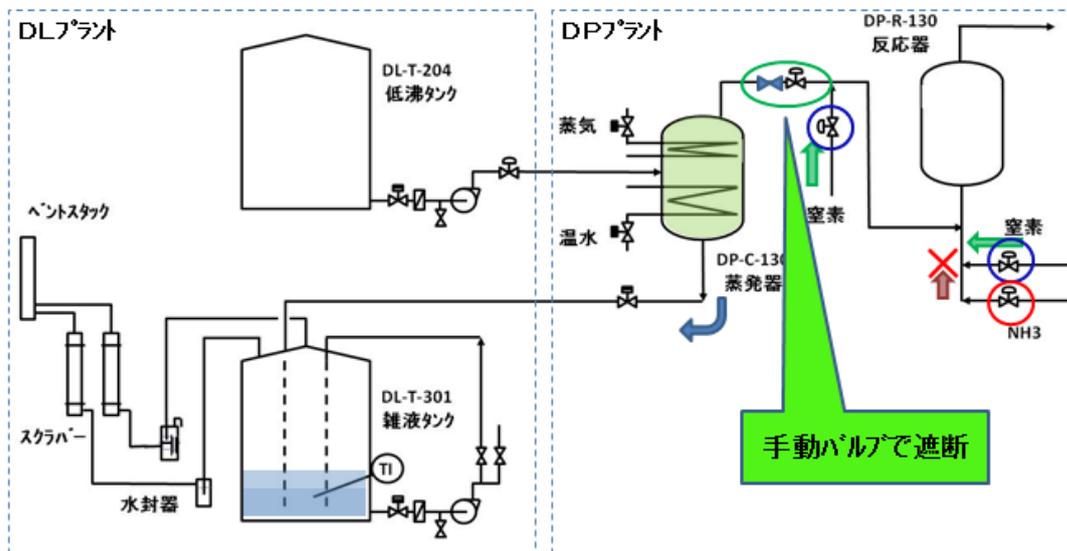


図 9 再発防止対策(従来の対応に加え、ラインのバルブを遮断後、蒸発器を水洗)

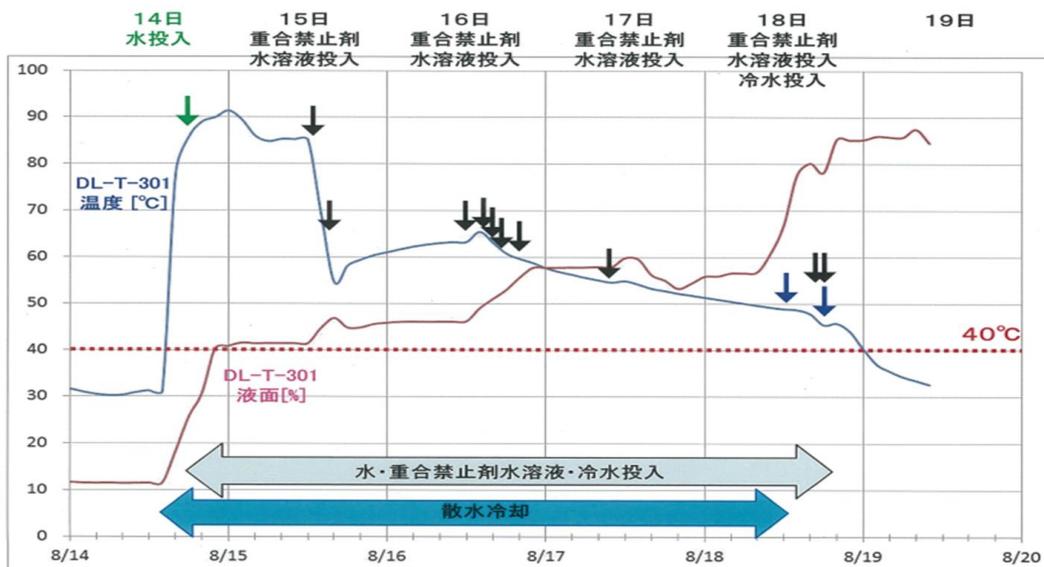


図 10 雑液タンクの温度、液面トレンド

2. 運転停止

2-3 反応系運転停止

作業	条件	摘要
2-3-2 原料仕込停止 (1)AL,AD の受入れを停止し DP-C-130 液面を減少さす (2)加熱用 HW の停止 (3)DP-C-130 残液抜取り (4)NG0.2フロー増量 (5)NH3 仕込量の減少 (6)ALガスラインの NG0.2フローを増量して30分後に停止 (7)NG0.2フロー増量 (8)以上の状態(摘要)で 24 時間 NG0.2フローを行い AL を除去する		
<p>短期・長期 運転停止ボードチェックリスト</p> <p>年 月 日実施</p> <p>作業者名</p>		
	AL,AD停止	AL,AD停止する。現場「ロックハルブ」閉
	FC3132 MAN	CAS制御からMAN制御にする。FC3132.MV=100%
	C-130全量蒸発	PC3130, FC3132をMANにしFC3132が0になるまで全量
	RV3131 開 バイパス 開	PC3130.PV=30KPa以下になればT-301への抜取りを開 RV3131のバイパスは無いため、ドレン弁にフキを付けバイ
	NH3仕込量 減	蒸発量、モル比を確認しながら徐々に下げる。目安として 0Nm ³ /hになれば100L/Hにし、30分後停止し、「ロックハ

図 11 作業標準とチェックリスト(実作業用のチェックリストでは、項目が列挙されているが、順序が不明確)