

フルオロカーボン製造施設の
三次反応工程配管漏洩について

セントラル硝子株式会社

1. 発生日時

令和元年10月2日(水) 7:30頃発見

2. 発生場所

設備名称：セントラル硝子株式会社宇部工場 UF-1プラント
三次反応工程から二次洗浄工程への送液配管
住 所：山口県宇部市大字沖宇部5272番地4

3. 発生概要

7時30分頃 化学品課有機一係の運転員が現場パトロールにて当該箇所の変色を発見し、変色の原因究明のため、工務部機械Gに連絡し確認と点検を要請した。

9時に製造課と工務部にて現場確認して、pH試験紙を接触させると酸性を示したため、内容物の漏洩により変色(HF腐食による緑青)していると判断した。

判断を受けて、関連する熱フッ素化工程を停止すると共に9時45分に環安課に報告した。

<配管の仕様>

- ・設計/常用圧力：0.7MPa/0.5MPa
- ・設計/常用温度：-25℃/-15℃
- ・材質：SUS316L Sch40 (肉厚2.9mm) 20A
- ・エルボ製作方法：押し通し曲げ製法→電気炉で熱処理
- ・チーズ製作方法：バルジ製法→水で熱処理
- ・内部流体：三次反応液(有機物94.9wt%(1233E 50wt%+不純物)、HF(5wt%)、Cl₂(0.1wt%)
- ・使用方法：三次反応で得られた有効成分1233Eを含む三次反応液を二次洗浄工程D-151へ送液するための配管です。

4. 負傷者

今回の漏洩での負傷者はありません。

5. 想定漏洩量及び漏洩物質

10月2日(木)5時頃のパトロールでは異常は無かったことから、反応停止、無害化を開始した9時30分までの4.5時間を漏洩時間とし、配管孔明径を0.02mm、配管内圧力を0.39MPaとして算出した結果、漏洩量は71mlと推測します。

また、漏洩物質は、上記の発生概要で記載しているとおり、有機物が94.9wt%(1233Eが50%、残りはその他の不純物)、HFが5wt%、Cl₂が0.1wt%となります。

※漏洩量の算出方法については添付資料4をご確認ください。

6. 環境影響

漏洩量が71mlとごくわずかであり、床面への漏洩が見られませんでした。また、付近のガス漏洩検知警報設備は異常を検知しておらず、弗酸等の臭気もなかったため、大気及び水域への環境影響はありません。

7. 各官庁への通報立入状況

山口県：10月2日10時00分通報

消防局：10月2日9時45分通報

保健所：10月2日9時50分通報 10時30分現場確認

宇部市：10月2日10時00分通報 10月3日 15時00分に現場確認。

8. 調査結果

8-1. 漏洩箇所の調査結果

当該配管を無害化した後、保冷を解体し、気密試験を行ったところエルボ部分に漏れ箇所(孔明)が確認されました。漏洩箇所の内面PTを実施した結果、エルボ側面に長手方向の亀裂が確認されました。長手方向の亀裂について金属組織観察を実施した結果、多数の亀裂が粒界及び貫粒割れを生じていました。貫通孔の大きさは0.02mmでした。

また、漏洩箇所の配管直管部及びエルボ部の蛍光X線分析を実施し、材質はSUS316Lであることを確認しました。

※調査結果の詳細については添付資料5をご確認願います。

8-2. 漏洩箇所の周辺配管調査

漏洩箇所の下流側の配管を調査した結果、母材及び溶接熱影響部に漏洩箇所と同様の亀裂が確認されました。

漏洩箇所の上流(P-177)側の配管を調査した結果、微小孔食が確認されましたが、漏洩箇所では確認されたような亀裂はありませんでした。また、漏洩箇所の上流(P-177)側の面積式流量計FIC-177-01フロート(SUS316)を調査した結果、腐食は確認されませんでした。

※調査結果の詳細につきましては、添付資料5, 6をご確認願います。

※FIC-177-01フロート(SUS316)は2018年度定修で更新しており、2019年度定修で腐食がないことを確認しています。

8-3. 漏洩配管の使用履歴

漏洩箇所の下流にはTK-140とD-151があります。TK-140は二次反応工程で製造された二次反応液(1233E+HF)を貯蔵するタンクです。D-151は二次反応液、三次反応液中の酸分・塩素分を軟水で洗浄・除去する二次洗浄工程に設置しているドラムであり、二次洗浄工程では洗浄水が系内をポンプ循環しています。漏洩が発生した配管は2019年1月25日から使用を開始していますが、三次反応液はD-151にのみ送液を行っていました。

TK-140直近のBV-14002、BV-14003は常時閉止としており、P-177

からTK-140への三次反応液の送液実績はありませんでした。

9. 推定原因

調査結果より、漏洩箇所の下流側で腐食が深刻であることから、下流側から腐食因子が混入したと考えられます。下流側でTK-140とはBV-14002、BV-14003で縁切りされていたことから、腐食因子はD-151から混入した水分(水蒸気)と考えられます。漏洩した配管内を流れる三次反応液にはHFやCl₂が含まれており、水分が混入した場合は腐食が促進されます。

三次反応工程は系内の液面バランスによって、三次反応を一次的に停止することがあるため、P-177からD-151への送液を停止することがあります。送液停止期間中のバルブ開閉状態を調査した結果、P-177近くのBV-17715のみを閉止しており、漏洩箇所の下流のバルブ(BV-15102、BV-15111、DV-15113)及び漏洩箇所の上流のバルブ(BV-17722)は全て開放となっていました。

よって、漏洩箇所の下流側では配管内の三次反応液がD-151側へ流れ、配管内は気相部の割合が多かったと考えられます。また、逆止弁(CV-15112)だけではD-151から当該配管への水蒸気混入を防ぐことができなかつたため、漏洩箇所の下流では配管管壁に水滴が付着したものと思われ、これにHF、Cl₂が溶解し、微量水分であるがゆえにF⁻、Cl⁻濃度の高い酸性水溶液が形成され、応力腐食割れが発生したと考えられます。応力腐食割れの応力源としては、溶接熱影響部については溶接残留応力、母材については配管の固溶化熱処理後の矯正時に生じた残留応力が挙げられます。

漏洩箇所の上流側は配管レイアウト上、三次反応液でシールされる構造となっているため、気相部が形成されず上流側への水蒸気混入が遮断され、軽微の腐食になったと考えられます。

※水分が当該配管に混入したと考えられる送液停止期間の実績については、添付資料8をご確認願います。

10. 今後の対応

10-1. 水分混入対策

当該配管へ水分混入したことで腐食環境が形成され、漏洩に至ったと考えられるため、以下の10-1-1、2の対策を講じ、水分混入を防止します。

10-1-1. バルブ操作位置の見直し

P-177からD-151への送液停止期間中は下流(D-151)側バルブBV-15111を確実に閉止し、当該配管への水分混入を防止します。

10-1-2. 逆Uシール配管の設置

P-177からD-151までの配管に水分が混入するリスクを低減させるため、当該配管の下流(D-151)側に逆Uシール配管を設けます。

10-2. 配管更新

以下の配管について更新工事を行います。

10-2-1. P-177→D-151 腐食範囲及び配管調査範囲の配管更新

調査結果より、「10-1. 水分混入対策」を行い、当該配管へ水分が混入しないように管理を徹底すれば、配管材質はSUS304、SUS316Lで耐用可能と判断しました。よって、腐食範囲及び配管調査範囲について、以下の配管更新を行います。

- ・既設SUS304、SUS316L配管（20A Sch 40 肉厚2.9mm）を撤去します。
- ・新設配管の材質はSUS304よりも耐酸、耐孔食性に優れたSUS316Lとします。
- ・新設するSUS316L配管は20A Sch 80（肉厚3.9mm）とし、既設配管より配管肉厚を厚くします。
- ・配管腐食が深刻な範囲に設置されていた漏洩箇所の下流にあるバルブを分解検査した結果、バルブの健全性が確認できたため、BV-17721、BV-17722、BV-14002、BV-15102を再使用します。再使用するバルブについては次回の方定修で再調査を行い、更新の要否を判断します。

尚、BV-15101は下流にブロー弁を新設するため、再使用せずに撤去します。BV-14001は再使用せずに新品に更新します。

※バルブ調査結果の詳細につきましては、添付資料7をご確認願います。

10-2-2. TK-140→D-151の配管更新

今回の漏洩を受けて、漏洩箇所に近いSUS316L製配管（20A Sch 40）を撤去し、20A Sch 80のSUS316L配管を新設します。

配管撤去に合わせて、同範囲に設置していたバルブ・逆止弁は撤去し、同材質の新品と交換します。撤去した配管・バルブ・逆止弁については、今後、腐食状況を調査する予定です。

10-3. 腐食状況の経過観察

「10-1. 水分混入対策」の効果を確認するため、以下の10-3-1、2の方法で腐食状況を確認していきます。

10-3-1. 腐食確認用サンプル配管の設置

腐食の進行状況を経過観察するため、漏洩が発生した付近にサンプル配管を設置し、再起動から1ヶ月後の腐食状況を確認します。D-151に近い方が水分の影響を受けやすく、腐食に対して過酷環境と考えられるため、サンプル配管はD-151近くに設置します。

1ヶ月後のサンプル配管の腐食状況を確認し、今回実施する腐食対策が有効か判断します。

1ヶ月後以降もサンプル配管を設置し、腐食進行状況を確認していきますが、確認頻度は1ヶ月後の腐食状況を見て判断します。

今後、サンプル配管の腐食進行状況を確認しながら、配管の材質変更やプロセスの変更を検討していきます。

10-3-2. 高圧ガス配管の非破壊検査導入について

今後、P-177～D-151 高圧ガス配管の健全性を確認していくため、保冷の外から内部欠陥を連続して診断できるデジタルエックス線検査 (DR) 等の導入を検討していきます。

10-4. その他の変更

10-4-1. TK-140 手前のバルブ移設

P-177 から TK-140 に分岐した後の配管には、BV-14002、BV-14003 手前に液溜まり箇所があるため、今回の「10-2-1. P-177→D-151 腐食範囲及び配管調査範囲の配管更新」に合わせて、BV-14002 位置を変更し、液溜まり範囲を少なくします。

※対策工事の詳細については添付資料 10、11 をご確認ください。

添付資料 1. 配置図

添付資料 2. 製造工程の概要

添付資料 3. 現状 EFD

添付資料 4. 漏洩量の算出方法

添付資料 5. 配管調査結果

添付資料 6. 計器調査結果

添付資料 7. バルブ調査結果

添付資料 8. 漏洩配管の使用履歴

添付資料 9. 範囲の逆止弁 (CV-15112) 図面

添付資料 10. 更新範囲 EFD

添付資料 11. 変更後 EFD

以上