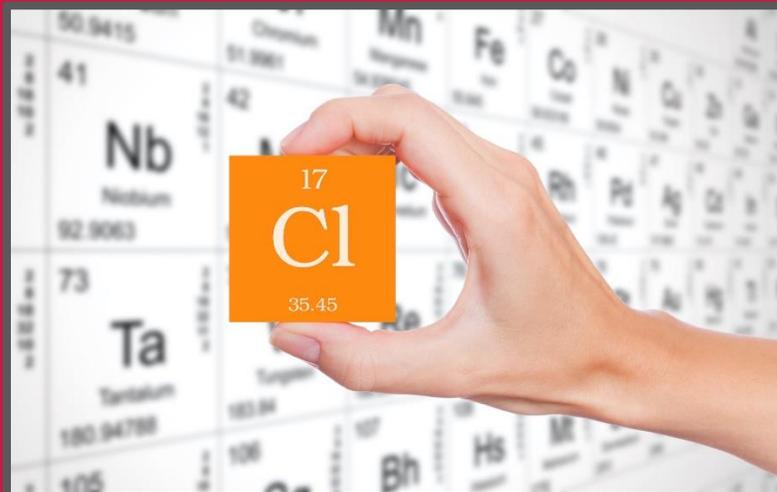


プロセス安全の鉄則

クロル・アルカリ



謝辞

米国化学工学会（AIChE）と化学プロセス安全センター（CCPS）は、特定技術に対するプロセス安全の鉄則プロジェクト小委員会に参加された全会員の皆様が、このガイドラインの作成と準備にご尽力を頂いたことに感謝申し上げます。CCPS はまた、小委員会のメンバーが様々な段階においてこのプロジェクトに参加する際に、ご支援いただいた各企業にも感謝の意を表したい。

小委員会のコアチームメンバー:

Chris Devlin, Chair	Celanese
Warren Greenfield	CCPS Staff Consultant
Denise Albrecht	3M
Walt Frank	CCPS Emeritus
Paul Gathright	Ascend Performance Materials
David Greganti	Dow
Mike Hazzan	Acutech
Ng Erm Huay	Petronas
Louisa Nara	CCPS
Cathy Pincus	ExxonMobil
Jatin Shah	BakerRisk
Scott Wallace	Olin

クロル・アルカリ小委員会のメンバー:

Scott Wallace, Lead	Olin
Paul Damico	Monsanto
Claudia Paarmann	Dow
Juergen Merrath	Dow
Warren Greenfield	CCPS Staff Consultant

小委員会メンバーの業界における経験とノウハウが詰まったこのガイドラインは特にプロセス安全プログラムやその管理システムを推進する方達には有用な物ものとなっている。

すべての CCPS ガイドラインは発行前に査読をしている。CCPS は、査読者の思慮深いコメントと提案に感謝する。彼らの取り組みのお陰で、このガイドラインはより一層正確で明確なものとなっている。

クロル・アルカリの鉄則をレビューした査読者:

Don Abrahamson	Global Process Safety
Jamie Viancos	Oxychem

査読者はコメントや提案を提供したが、このガイドラインを保証することを求められたものではなく、公開前に最終原稿をレビューすることもなかった。

化学プロセス安全センター(CCPS)は、有害な化学物質や炭化水素の放出に関する重大事故の未然防止および被害軽減に資する技術と管理に着目して、1985年に米国化学工学会(AIChE)によって設立された。CCPSは、書籍の出版、年次の技術会議、調査研究、工学部学生向けの教材を通じて世界的に貢献している。CCPSの詳細については、(+1) 646-495-1371に電話するか、ccps@aiche.orgに電子メールを送信するか、次のサイトからアクセスすることができる。
www.aiche.org/ccps

この文書は、法的義務や前提なしに使用できるように作成されている(つまり、自己責任で使用)。修正、更新、追加、提案、推奨事項は、CCPSプロジェクトのシニアディレクターであるAnil Gokhale博士(anilg@aiche.org)に送信頂きたい。

もしこれをプリントなどのオフラインで読んでいるのであれば、それは最新版ではない可能性がある。最新版をCCPSのWebサイトから参照のこと。

<https://www.aiche.org/ccps/tools/golden-rules-process-safety>

本書に記載されている情報が、業界全体の安全成績の向上につながることを心から願っている。しかし、アメリカ化学協会(AIChE)、そのコンサルタント、CCPS技術運営委員会および小委員会メンバー、その組織、組織の役員および取締役、およびその従業員は、本書に記載されている情報の正確性を保証するものではない。(1)AIChEと、そのコンサルタント、CCPS技術運営委員会および小委員会メンバー、その雇用者、雇用者の役員および取締役、およびその従業員と請負業者と、(2)本書のユーザーとの間では、ユーザーがその使用または誤用の結果に対して法的責任を負うものとする。

クロル・アルカリの鉄則

目次

鉄則 #1: 三塩化窒素(NCl ₃)を蓄積しないこと	2
鉄則 #2: 乾燥塩素システムの許容水分／水の含有量を常に理解熟知しておくこと	5
鉄則 #3: 塩素には有機系油やグリースと触れないようにすること	8
鉄則 #4: 塩素の設備は高温にしないこと	11
鉄則 #5: 塩素設備では適正な構造材料を常に理解し、知っておくこと	13
鉄則 #6: アルカリ性物質の危険性を常に意識すること	16
鉄則 #7: 水素の危険性を常に意識すること	19
鉄則 #8: 大気開放系で次亜塩素酸塩ストリームを酸性化してはならない	22
鉄則 #9: 満液の塩素ラインは閉め切らないよう常に保護しておくこと	25
参考文献	27

クロル・アルカリの鉄則

鉄則 #1: 三塩化窒素(NCl₃)を蓄積しないこと

❖ 理由:

- 1) 三塩化窒素(NCl₃)は硝酸アンモニウムよりも爆発しやすい。
 - a) 純液体 NCl₃は 543,200 kPa (5361 気圧) もの爆轟圧力を生じる。[1]
 - b) 器壁肉厚が 1.27cm (1/2 インチ) の典型的な塩素容器を、膜厚が 1.5gm/cm² の NCl₃で粉々に破壊することがある。[1]
- 2) NCl₃ は塩素製造設備や塩素製品中によくある望ましくない副産物である。塩素の製造業者や消費者は塩素を取り扱う場合、必ず NCl₃が存在するものと考えられるので、気を付ける必要がある。
- 3) NCl₃ は電解プロセスで製造された塩素と原料塩水中のアミンとが反応して生成される。電解プロセスではアミンを除去あるいは入らないように予防措置を講じておかねばならない。[1]
- 4) 塩素が蒸発する際、NCl₃は液相中に濃縮／蓄積される。
 - a) NCl₃は液体塩素への溶解度が高い。[1]
 - b) NCl₃は塩素より沸点が高く、塩素が蒸発するに従って濃縮される。[1][2]
 - c) NCl₃は約 2 重量%以上の濃度では、急速な圧力上昇および爆発力を伴って分解する可能性がある。[1][2]
- 5) 事故事例 :
 - a) NCl₃の蓄積により、精製工程で爆発が起こった。この爆発で精製工程は破損し、その他のエリアにあった他の機器数基も損傷を受けた。一人の塩素エリア担当技術員が負傷し、入院した。爆発により大気中に塩素とクロロホルムが放出された。大半の機器破片は半径 30m以内にとどまったが、いくつかの破片は 60m以上も飛散していた。爆発による破片で電気系統が破損したため、工場全体がシャットダウンされた。[3][4]
 - b) メンテナンス技術員が傍で見守る中、プラント運転員が液体塩素のブローダウンドラム切り離しの準備をしていた。運転員がその系の遮断弁を閉止した時、液体塩素のブローダウン配管とドラムの液体挿入ノズルを接続している銅管製フレキ部で(NCl₃の爆轟に起因する)爆発が起こった。運転員とメンテナンス技術員は銅管の破片で裂傷を負ったが、手当を受けた後その日の内に仕事に戻った。ブローダウンシステムの調査チームは、NCl₃濃度を決定するためプレクーラー内容物の分析実験を要請した。蒸発工程が終了し、サンプル器具を取り外す過程で爆発が起こった。この爆発で器具は粉々になり、分析をしていた人は床にたたきつけられた。その人は 1 週間入院し、仕事に復帰したのは事故からほぼ 2 ヶ月後だった。[3][4]

クロル・アルカリの鉄則

❖ 方法 — 全般:

- 1) NCl_3 の濃度が、使用する容器サイズで定められている米国塩素協会および欧州塩素協会が推奨するレベル以下であることを確認すること。[1][4]
 - a) 製品塩素中の NCl_3 の ppm 値が許容レベル以内であるならば、小型容器（1 トン以下）には、自然分解し深刻な圧力上昇をもたらす程の NCl_3 は入っていないと想定される。[4]
 - b) 大型容器（1 トン超）では、製品塩素を蒸発により荷卸しするなら、当初の NCl_3 濃度レベルを大幅に下げしておく必要がある。米国塩素協会も欧州塩素協会も共に 1 トンを超える塩素容器に対しては、これら大型容器内に危険な濃度の塩化窒素が蓄積しないよう、液体で荷卸しすることを推奨している。[1][4]

❖ 方法 — 運転員、機械工および技能工:

- 1) NCl_3 が入っている液体塩素のフラッシュは最小限に抑えること。[1][4]
- 2) 機器／配管／貨車／シリンダー容器を減圧する前に液体塩素を可能な限り除去して、危険な NCl_3 の濃度を最小限にすること。[1][4]
- 3) 貨車の荷卸しを蒸発して行わないこと。[1][4]
- 4) NCl_3 管理手順に従い、製品仕様を監視して、 NCl_3 の蓄積を最小限にすること。[1][4]

❖ 方法 — 管理者:

- 1) 米国塩素協会や欧州塩素協会などが公表している NCl_3 の安全な取り扱いに関する手引書を確認し、 NCl_3 濃度を管理するための正式な社内基準書、限界値、手順書を作成すること。[1][4]
- 2) 手順書および基準書が遵守、維持管理されているかを定期的に監査すること。[1]
- 3) 製造プロセスや原材料の産地（入手先）など、変更は全て正式な変更管理（MOC）システムなどで管理すること。[1]
- 4) 塩素プロセスおよび塩素製品における NCl_3 許容限界濃度を設定すること。[1]
- 5) 塩水の設備あるいは塩水系への供給システムにおいては、（アミン類のような）含窒素化合物の許容限界を設定すること。[1]
- 6) 塩水の設備中の不純物や製品塩素中の NCl_3 濃度の監視システムを設置すること。[1]

クロル・アルカリの鉄則

❖ 方法 — エンジニアおよび設計者:

- 1) 制御システムを設置して、塩水の設備や電解装置への供給物質に（アミン類のような）不純物の混入を防止すること。
- 2) NCl_3 が危険なレベルまで蓄積させないプロセス設計であることを確認すること。
- 3) もし NCl_3 濃度が公表されている手引書の数値を超えることがあり得るなら、プロセスには NCl_3 分解システムを含めておくこと。[1]
- 4) NCl_3 濃縮防止のためのフラッシングをする前に、液体のままあるいは反応性のない溶媒と混合して塩素を除去するシステムを設置しておくこと。
- 5) 塩素を取り扱うプロセスの他の機器（リボイラー、蒸発器等）などの設計に対しても、濃度に関して米国塩素協会や欧州塩素協会などが公表している手引書に従うこと。

❖ 方法 — 緊急対応者:

- 1) NCl_3 の爆発の結果、大量の塩素が配管や装置から放出される可能性があることを理解しておくこと。[3]
- 2) 機器や配管からの液体塩素を含む内容物の放出に対して、低温対策や適切な保護具（PPE）などの防護措置を含めた対応計画を作成すること。[5]
- 3) 機器や配管からの塩素を含む内容物の放出に対処する場合は必ず、適切な呼吸用保護具を使用すること。[5]
- 4) 事故エリアの残留 NCl_3 に注意すること。このような残留物は衝撃に非常に敏感で、接触により爆轟を起こす可能性がある。[3]

クロル・アルカリの鉄則

鉄則 #2: 乾燥塩素システムの許容水分／水含有量を常に理解熟知しておくこと

❖ 理由 :

- 1) 乾燥塩素の設備では設備材料にしばしば炭素鋼を使用するが、水分が高くなると炭素鋼製の配管や機器の腐食速度が速くなる。[6]
 - a) 鉄は塩素と反応し非常に吸湿性の高い塩化第 2 鉄の保護層を形成する。この層が炭素鋼を腐食から保護するためには固体状のままである必要がある。塩素ガス中の水分分圧が塩化第 2 鉄水和物の蒸気圧より低い限り、水和物は固体状のままである。[7][8][9]
 - b) 塩素ガス中の水分含有量、温度および圧力で水和化の程度が決まる。[7][8][9]
- 2) 塩素の蒸気系の低温部における水分は水和物を形成し、閉塞や腐食に繋がる可能性がある。塩素の液相系は水和物生成による閉塞や腐食の問題が弱点である。
 - a) 水分が高いと塩化第 2 鉄の水和物形成が促進され、その層の融点を下げ、その結果急速な腐食が起こる。
- 3) 事事故例
 - a) 主配管の保全工事中、予備の塩素リサイクル配管を稼働させた。その後すぐに、洩れが発生し 815Kg (1800lbs.) の塩素が放出された。事後の調査で、予備の塩素配管には水分があり、その結果配管が腐食し孔が開いたことが分った。[10]
 - b) 熱交換器のチューブが破損して、貯蔵タンクに送っている塩素に水が混入した。この腐食性の液で鋼製配管系の腐食が急速に進んだ。後の調査で、水が混入した液体塩素により、移送ポンプの吐出弁が破損され、水が混入したタンクから洩れ箇所塩素が連続的に送られていたことが判明した。推定約 70 トンの塩素が流出した。200 名以上が呼吸困難のため地元の病院で検査を受け、約 30 名が入院して治療を受けた。700 名が避難所に入り、2000～7000 名がどこかに避難したとみられた。[11]
 - c) 金属製の塩素設備プラントのスタートアップ中に、精製塔内で反応が起こり、圧力が設計値を超え、85 psig (≒0.59MPag)に設定された破裂板が破れた。数秒で破裂板の周囲の配管が破損し、塩素が大気中に放出された。数分のうちに塔の周囲の断熱材が溶けて火災が発生した。調査チームは、最初に塩素と水との反応（加水分解）によって熱が発生したとの結論を出した。塔の充填物中に残った錆の粒子が塩素と油の反応を促進し、これも熱を生じた。多量の水分の存在と、油の反応とにより塔内の一部が高温になり塩素と充填物の反応を引き起こした。[10]

クロル・アルカリの鉄則

❖ 理由 —全般：[12][13]

- 1) 常に乾燥塩素系を監視して、塩素中の水分が腐食防止に必要なレベル内であることを確認すること。
- 2) 塩素を設備に供給する前に、装置が適切に乾燥されていることを必ず確認すること。
- 3) 塩素が水(またはスチームコンデンセイト)に漏れても、水(またはスチームコンデンセイト)は塩素に漏れない、などのように圧力差を維持すること。
- 4) 何時シャットダウンするかを含め、高水分警報に対する対応計画を立てておくこと。

❖ 方法 - 運転員、機械工および技能工：

- 1) 乾燥装置全体の塩素ガスの温度を監視すること。
- 2) 塩素ガスと硫酸が十分に接触できるように乾燥塔の各トレーの圧損を監視すること。
- 3) 塔底の硫酸をサンプリングし酸性度や密度を監視すること。
- 4) 標準運転手順書（SOP）に指定された運転限界および許容限界に基づいて水分を監視すること。
- 5) 乾燥塩素系に投入する空気や窒素の露点は必ず -40°C 以下でなければならない。[6][14][15][16]
- 6) 塩素を流入させる前に、機器／配管の露点が -40°C に乾燥されていることを確認すること。[6][14][15][16]
- 7) 乾燥塩素に水分が入るような失敗を防止するため、機器を監視し、保守点検しておくこと。
- 8) 予防保全スケジュールに基づき、熱交換器のチューブの肉厚や熱交換器全体の腐食状況を点検すること。

❖ 方法 —管理者：

- 1) 米国塩素協会や欧州塩素協会などが公表している手引書を確認し、水分濃度を調節管理するための正式な内部基準、限界値および運転手順を設定すること。[7][9]
- 2) 手順書や基準の定期的な監査を実施し、それらが遵守・維持されているかを確認すること。
- 3) 塩素プロセスや関係手順に対する全ての変更は、正式な変更管理（MOC）システムなどで管理すること。
- 4) 塩素（空気や窒素を含有する系も含む）の許容水分限界を設定すること。[7][9]
- 5) 水分の監視や試験のための適切な手順書を作成しておくこと。
- 6) 塩素の水分に対する懸念事項や危険性および許容水分限界値に関する教育訓練を確実に実施すること。

❖ 方法 —エンジニアおよび設計者：

- 1) 塩化第2鉄水和物の相図（状態図）を理解して、安全な運転範囲を決定すること。[7][9]
- 2) 様々な運転領域の圧力と温度に対して安全な運転のための水分限界を設定すること。[7][9]
- 3) システム全体に対して、各監視用計器の水分レベルを指定すること。
- 4) 乾燥塩素システムにおいて不活性化用あるいは増量用ガスとして使用する空気や窒素の湿度限界および必要な露点を指定すること。[6][14][15][16]
- 5) 塩素システムが乾燥状態を確実に維持するための手順書を作成すること。

クロル・アルカリの鉄則

❖ 方法 — 緊急対応者: [17]

- 1) 塩素が含まれる物質の放出に対処する際は、保護具として適切な呼吸器を使用すること。 [5]
- 2) 液体塩素が含まれる物質の放出の場合は、極低温の予防対策と適切な保護具を考慮しておかねばならない。 [5]
- 3) 腐食が促進される恐れがあるので、塩素の漏洩に直接水をかけないこと。
- 4) 洩れが継続すると機器や配管の腐食が進行するため、漏洩速度が高まる可能性があることに留意すること。

クロル・アルカリの鉄則

鉄則 #3: 塩素は有機系油やグリースと触れないようにすること

❖ 理由:

- 1) 塩素は強酸化剤である。殆どの有機系油やグリース類と激しく反応し、特に高温下では火災や爆発を起こす可能性がある。[13][18]
- 2) 塩素が有機系油やグリースと反応することで、すぐに塩素による鋼材火災を引き起す可能性がある。[13][18]
- 3) ガasketのグリースなど少量の有機物でも、火災を引き起こし、配管やガasketなどを損傷し、その結果塩素を放出する可能性がある。[13][18]
- 4) より大量の有機物が塩素と接触すると爆発を起こす可能性がある。[13][18]
- 5) 適切に洗浄されていない新しい配管や機器には切削や製作時の油やグリースが付着している可能性がある。
- 6) 事故事例：
 - a) 塩素コンプレッサーの吸入側冷凍容器が破損した際、約 340Kg (750 ポンド) の塩素が流出した。破損の原因は、塩素による金属火災で容器に孔が開いたことだった。容器は再充填されたばかりで、プロセスのスタートアップ段階で破損が生じた。調査員は、ポールリング充填物が鉱油と水分で汚染されていたと判断した。この事故の考えられる原因は、塩素と鉄の反応であった。油と水が存在したため最初に塩素と反応し、温度が上昇したことによって、この反応が引き起こされたと考えられる。[10]
 - b) 金属-塩素設備プラントのスタートアップ中に、精製塔内で反応が起こって、圧力が設計値を超え、85 psig (≒0.59MPag)に設定された破裂板が破れた。すぐに、破裂板の周囲の配管が破損し、塩素が大気中に放出された。しばらくして、塔の周囲の断熱材が溶けて火災が発生した。調査チームは、熱が最初に塩素と水との反応(加水分解)によって発生したと結論を出した。塔の充填物内に残存していた錆粒子により塩素と油の反応が促進されて熱も発生した。多量の水と油が(塩素と)反応して、塔内の一部が非常に高温になり、塩素と充填物の反応を引き起こした。[10]

❖ 方法 — 全般:

- 1) すべての機器や充填物は、塩素用途で使用する前には、有機物質、油、グリースを除去しておかねばならない。[8][14][18]
- 2) 機器や部品は適切に洗浄し、塩素用に使用する前に洗浄、乾燥、梱包されたことを確認する必要がある。「塩素用途に洗浄済み」の証明書を出さなければならない。[8][14][18]

クロル・アルカリの鉄則

❖ 方法 — 運転員、機械工および技能工:

- 1) 塩素用の部品や機器は、適切に梱包されているか、「塩素用途に洗浄済み」の証明書があるか、常に書類をチェックし、点検を行うこと。疑わしい場合は監督者に報告すること。
- 2) グリース、油、潤滑油は、塩素用途に適合し承認されたものだけを使用すること。[8][14][18]
- 3) 設置作業中に「塩素用途に洗浄済み」の機器部品を汚染する可能性があるため、手袋/衣類/保護具に付いた油による汚染を避けること。
- 4) 塩素設備からボルトを取り外す際は、有機系浸透液の使用を避けること。

❖ 方法 — 管理者:

- 1) 米国塩素協会や欧州塩素協会などが公表している手引書を確認し、塩素用途における有機物の使用/不使用に関する正式な内部基準および手順を設定すること。[14][18]
- 2) 定期的に手順書や基準の監査を実施し、それらがきちんと遵守され、保守されているか確認すること。
- 3) 「塩素用途に洗浄済み」の基準と手順が理解され遵守されていることを確認するために、設備供給業者や修理施設を定期的に監査すること。
- 4) 塩素用機器や関係手順書に対する全ての変更は、正式な変更管理（MOC）システムなどで管理すること。
- 5) 塩素用に使われるオイルやグリースの物質成分分析（PMI）および管理に言及した品質保証手順を制定すること。
- 6) 配管、容器、設備は「塩素用途に洗浄済み」であることを検査および確認するための適切な品質保証手順を制定すること。[14][19][20]
- 7) 「塩素用途に洗浄済み」とする手順の教育訓練、および塩素と有機物質の反応性に関連する懸念事項を理解するための教育訓練を確実に実施すること。

❖ 方法 — エンジニアおよび設計者:

- 1) 部品や機器の発注や補修の際は、「塩素用途に洗浄済み」とするように指定すること。[14]
- 2) 監査手順を策定し、設備供給業者や修理施設の監査を実施して、「塩素用途に洗浄済み」基準の理解度を測ること。
 - a) 設備供給業者や修理業者は「塩素用途に洗浄済み」には馴染みがないかもしれないが、非常によく似た「酸素用途に洗浄済み」はよく知っているかもしれない。[19][20]

クロル・アルカリの鉄則

❖ 方法 — 緊急対応者:

- 1) 容器や設備から液体塩素を含む物質が放出される場合は、極低温の予防および適切な保護具を考慮すること。 [5]
- 2) 容器や設備から塩素が含まれる物質が放出あるいは塩素による金属火災に対応する際は適切な呼吸用保護具を使用すること。 [5]
- 3) 塩素による金属火災は塩素供給源を遮断しなければ消火が困難である。
- 4) 塩素を除去して消火するには窒素のような不活性ガスで機器をパーズすることもできる。
- 5) 塩素による炭素鋼の火災は水ではまず消火できない。
- 6) 必ずしも塩素全部が塩素による金属火災で使い尽くされるわけではない。火が消えた後も塩素の放出は続いているかもしれない。
- 7) 塩素による金属火災では、架構鋼材を水で冷却して座屈を防ぐこと。

クロル・アルカリの鉄則

鉄則 #4: 塩素の設備は高温にしないこと

❖ 理由:

- 1) 炭素鋼は塩素が存在すると約 250°C (482°F) で自然発火する。 [18]
- 2) 塩素中の鋼の発火温度は表面積や不純物の存在などいくつかの要因による。例えば乾いたスチールウールでは約 50°C (122°F) で発火する。 [18]
- 3) 多くの商用プラントにおける典型的なスチーム供給は、200°C (392°F) を超える温度なので蒸発器やリボイラーで塩素による金属火災が発生する可能性がある。 [15] [16]
- 4) 塩素圧縮機では機械部品が局部的に高温になることがある。 [21]
- 5) 事故事例:
 - a) 新設の多段遠心式塩素圧縮機を本運転前の最終チェックの際に破損し、約 3,600 kg (7,900 ポンド) の塩素が流出した。これは塩素と鉄の反応によって圧縮機に 30 cm (12 インチ) の穴ができて塩素が流出したものである。調査では、新設圧縮機の設計上の問題 (クリアランスが狭すぎた) により火災が発生したと結論づけた。 [10]
 - b) 溶接工が保温材で覆われた長い塩素の炭素鋼配管に 2 インチ (5.1cm) 径の炭素鋼の短管を溶接した。新しい短管との溶接部は、長い塩素配管を覆っていた保温材の端から約 6 インチ (15.2cm) 離れていた。作業完了後、運転員は長い炭素鋼配管を乾燥した空気で加圧してガス漏れがないことを確認した。そして、新設の 2 インチ短管に繋がる塩素ガス配管のバルブを開けた。数秒のうちに配管が発火し、漏れたガスがジェット機のように轟音を立て、茶色がかったオレンジ色の塩化鉄の煙が上がった。運転員はバルブを閉めて塩素の供給を止め、火を消した。後の調査では火災が発生したのは溶接部分ではなく保温材下の配管で、熱がこもり十分冷えていなかったためと結論づけられた。 [18]

❖ 方法 — 全般:

- 1) 塩素に炭素鋼を用いる場合は運転温度を 149°C (300°F) 以下に制限すること。 [8] [18]

❖ 方法 — 運転員、機械工および技能工:

- 1) 塩素を扱う場合は運転手順と安全運転限界を理解し、遵守すること。 [8] [14] [21]
- 2) 塩素を扱っている機器や配管は、それらを完全に切り離し、塩素を除去して塩素が存在していないことを確認するまで溶接したり研削したりしないこと。 [21]
- 3) 塩素を扱う機器や配管には高温のスチームを使用しないこと。 [15]
- 4) 塩素を扱う設備では、高温に関するインターロックをバイパスさせないこと。

クロル・アルカリの鉄則

❖ 方法 — 管理者:

- 1) 米国塩素協会及び欧州塩素協会などが公表している手引書を確認し、塩素に係わるあらゆる面で温度コントロールのための正式な内部基準、限界値、及び手順を確立すること。[13][14][18]
- 2) 手順や基準が遵守され、保守されているかを確かめるために定期的に監査を行うこと。
- 3) 塩素プロセスや関連する手順でなされた全ての変更は、正式な変更管理システム（MOC）により管理すること。
- 4) 塩素の加熱用に使用するユーティリティを含め、運転温度を管理（と監視）する手順を作っておくこと。
- 5) 塩素の配管、容器、機器に係わる火気工事を行う場合は、その前に塩素が完全に除去されていることを確認する手順を作成しておくこと。
- 6) 塩素の設備で、高温に対する懸念や危険性及び許容温度限界に関する訓練が行われているかを確かめること。[16]
- 7) 塩素の設備で、火気工事の危険性や厳密な機械的クリアランスの考慮のような保守作業の訓練も実施すること。

❖ 方法 — エンジニアおよび設計者:

- 1) 塩素の設備で、過度の高熱にならないようにするために本質安全設計に加えインターロックなどの適切な安全対策を設計すること。
- 2) インターロックのバイパスに対する規定と手順も含めること。
- 3) 塩素圧縮機は適切なクリアランスをもたせて設計し、構造材料には塩素との反応温度がより高い物質（例えば高ニッケル合金）で設計すること。[8][14][21]
- 4) 塩素用の機器や配管には高温のスチームや熱交換流体を使用しないこと。[16]

❖ 方法 — 緊急対応者:

- 1) 容器や設備から液体塩素を含む物質が放出される場合は、極低温の予防および適切な保護具を考慮すること。[5]
- 2) 容器や設備から塩素を含む内容物が流出する場合は常に適切な呼吸用の保護具を使用すること。[5]
- 3) 塩素による金属火災は塩素供給源を遮断しなければ消火が困難である。
- 4) 塩素を除去して消火するには窒素のような不活性ガスで機器をパージすることもできる。
- 5) 塩素による炭素鋼の火災は水ではまず消火できない。
- 6) 火が消えた後も塩素が放出され続ける可能性がある。
- 7) 塩素による金属火災で全ての塩素が消費されるわけではない。
- 8) 塩素による金属火災では、架構鋼材を水で冷却して座屈を防ぐこと。

クロル・アルカリの鉄則

鉄則 #5: 塩素設備では適正な構造材料を常に理解し、知っておくこと

❖ 理由:

- 1) チタンは乾燥した塩素の存在下で燃焼する。[8] [9] [18] [22]
- 2) 炭素鋼は湿った塩素存在下には激しく腐食するので不適切である。[8] [9] [18]
- 3) 液体塩素の配管では、流速が早いと炭素鋼上に形成された塩化第二鉄の保護層がエロージョンを受ける。[9]
- 4) 塩素設備での炭素鋼の使用は、低温限界として -29°C (-20°F) があり、塩素は大気圧では -34°C (-29°F) で沸騰するため脆化が懸念される。[8] [14] [18].
- 5) 塩素の存在下での 300 系オーステナイトステンレス鋼は水蒸気が存在すると応力腐食割れを起こす。特に常温、高温部、あるいは締め具やボルトのような強い応力がかかる部位で起こりやすい。[8] [14] [18].
- 6) 炭素鋼の塩素配管では、その配管の外面を塗装して保守をしていないと、保温材下腐食が生じる可能性があり、損傷メカニズムとなり得る。
- 7) 事故事例:
 - a) チタンのバルブが乾燥塩素の設備に取り付けられていた。乾燥した塩素とチタンが反応してバルブが完全に壊れて 113 ポンド(51kg)の塩素が流出した。このバルブは筐体がチタンで内部はハステロイ C であった。バルブ本体にはチタンとハステロイ C の両方の表示があった。保全担当者は、このバルブはハステロイ C のみと誤って二種類の金属であることを認識していなかった。[10]
 - b) 1 インチのホースが塩素を貨車からいつもどおり荷下ろしに 59 日間使用された後、破損し 48,000 ポンド(21,800 kg)の塩素が流出した。ホースの納品書には外面編組は C276 ハステロイと示されていたが実際は 316L ステンレス鋼だった。ユーザーは現場でこのホースの材質を確認するための検査手段がなく、ホース供給業者の文書の材質表記に頼っていた。ホースの損傷は、塩素が内側のテフロン・ライニングを浸透し、ステンレス編組の応力腐食割れが生じたものだった。[10] [23]
 - c) 水道水として塩素で消毒した水 ($0.2\sim 0.8\text{mg/L(ppm)}$) を移送する 6 インチの配管を設置してから 5 年後に配管のフランジ部から水が漏れているのを保全担当者が発見した。150 個のステンレス製ボルトがフランジボルトとして使われていたが、いくつかのボルトは応力腐食割れが進んでいてそれが漏れの原因だった。[24]
 - d) 計器用のボールバルブの溶接部から塩素が漏れ出し 103kg の塩素が流出した。この漏れは水分の混入と保温材下腐食(CUI)によるものであった。[25].

クロル・アルカリの鉄則

❖ 方法—全般:

- 1) 塩素設備で使用する全ての部品の構造材料を確認すること。 [26]
- 2) 使用する材料について適正な水分と温度レベルを知っておくこと。 [8] [18].
- 3) 材料について必要な条件を決める時にはスタートアップ、シャットダウン、避難などあらゆる面を考慮すること。 [14].
- 4) 材料を選ぶ時は、十分な強度と低温で延性を保つ材料を選ぶこと。 [14].

❖ 方法—運転員, 機械工および技能工:

- 1) 塩素の配管に使用できる材質を知り、理解しておくこと。配管の仕様基準及び据付けの実施基準に従うこと。 [27] [28] [29] [30]
- 2) 塩素用機器・部品の識別や受け入れに対しては PMI 確認手順に従うこと。
- 3) 塩素配管を再使用する前に、運転手順書に従って塩素配管の適切な露点を確認し、湿気がないかどうかを確認すること。
- 4) 機器に変更がある時にいつ変更管理手続きが必要かを認識しておくこと。

❖ 方法—管理者:

- 1) 米国塩素協会及び欧州塩素協会などが公表している手引書を確認し、塩素設備で使用するのに適した材料について正式の内部基準と手順を確立すること。 [8] [14] [16] [18]
- 2) 手順や基準が遵守され、保守されているかを確かめるために定期的に監査を行うこと。
- 3) 塩素用の機器及びその手順に関する変更はすべて管理（正式な変更管理システム（MOC）など）すること。
- 4) 塩素設備で使用される材料の PMI 検査とその管理を行うための品質保証手順を確立すること。 [26]
- 5) 塩素プロセスに適正な材料が使用されるように、作業手順や保全手順の訓練が適切に実施されているかを確認すること。

❖ 方法—エンジニアおよび設計者:

- 1) 塩素設備で使用する配管と容器の構造材料の仕様を明らかにすること。保温材下腐食(CUI)が懸念される場合は、外面のコーティングや塗装を考慮すること。 [8] [14] [16] [18] [31] [32]
- 2) 低温での使用が予想される配管／継手の材料としては ASTM 333 の炭素鋼と合金鋼が推奨されている。
- 3) 塩素設備に対する材料の適切な使用、製作、試験、洗浄について適切な訓練がされているか、供給業者や修理工場の監査を行うこと。
- 4) 構造材料を変更する場合は、変更管理に則り適切なレベルの見直しを行うこと。

（訳者注：PMI（Positive Material Identification）とは API578 で義務付けられた蛍光 X 線や発光分光分析等により異材の混入がないことを示す証明のこと）

クロル・アルカリの鉄則

❖ 方法－緊急対応者：

- 1) 容器や設備から液体塩素を含む物質が放出される場合は、極低温の予防および適切な保護具を考慮すること。 [5]
- 2) 容器や設備から塩素を含む内容物が流出する場合は常に適切な呼吸用の保護具を使用すること。 [5]

クロル・アルカリの鉄則

鉄則 #6: アルカリ性物質の危険性を常に意識すること

❖ 理由:

- 1) アルカリ性物質（水酸化ナトリウム、水酸化リチウム）は、塩素製造の際の副産物である。その濃度は一般に 30～50%（重量パーセント）である。
- 2) アルカリ性物質は多くの炭化水素と激しく反応し、しばしば爆発する。
- 3) 高濃度のアルカリと酸の反応は激しい発熱を伴う。
- 4) アルカリ性物質は、アルミニウム、スズ、銅、亜鉛と反応して急速に腐食させる。水酸化ナトリウムとこれら物質が反応すると引火性が強い水素ガスが生成する。
- 5) アルカリ性物質の温度や濃度により、機器の腐食が進み、応力割れが起こる可能性がある。
- 6) アルカリ性物質を希釈すると希釈熱が発生して高温になるので、構造材料の選択に影響を与える可能性がある。
- 7) 高温のアルカリ性物質は皮膚や目に対して高い腐食性がある。
- 8) アルカリ性物質に汚染されている金属で溶接、切断などの熱処理を行うと、応力割れが起り、引火性の水素ガスが発生することがある。
- 9) 事故事例:
 - a) 50%の水酸化ナトリウム水溶液が、ポンプ内に残っていたトリクロロエタノールと接触して爆発した。[18]
 - b) アルカリ性物質の再循環タンクの手動式バタフライ弁からアルカリ性物質が漏れ出した。運転員がバルブシートを付けようとした際に軸とハンドルが抜けて、アルカリ性物質が噴出して 27,000 ポンド(1,220kg) が流出した。調査によれば、バルブ受領後のラベル表示に誤りがあった。他の無関係な 20 個のバルブと一緒に注文されており、アルカリ性物質には不適切な構造材料であった。[18]
 - c) 電解槽のアルカリ性物質のサンプリング用に定期的に使っていたサンプリングポートからアルカリ性物質が漏出し、80 ポンド(約 36kg)の高温のアルカリ性物質が漏れた。電解槽とサンプリングポートの間にある継手が高温のアルカリ性物質には不適切だったことが後の調査でわかった。[10].

❖ 方法 - 全般:

- 1) アルカリ性物質を炭化水素とともに使用する場合は、これらの物質の反応性についてよく知っておくこと。
- 2) アルミニウム、スズ、銅、亜鉛の使用は避けること。水酸化ナトリウムはこれらの物質と反応して引火性の強い水素ガスを発生する。
- 3) 強アルカリ性物質と強酸を混合してはならない。これらを貯蔵するタンクは離しておくこと。

クロル・アルカリの鉄則

❖ 方法 — 運転員、機械工および技能工:

- 1) アルカリ性物質を水で希釈すると発熱する。その影響を最小に抑えるために適切な予防策を講じること。
- 2) アルカリ性物質を扱う設備ではアルミニウム製の梯子を使用しないこと。
- 3) アルミニウム製のバキュームカーなど、アルミニウム製のタンクを使用しないこと。
- 4) 強アルカリ性物質を取扱うときは有機物を使用しないこと。
- 5) 水酸化ナトリウムを取扱う設備では、配管や機器を清潔にしておくこと。溶接、切断、その他の加熱処理をする場合はその前に金属の表面を中和しておくこと。

❖ 方法 — 管理者:

- 1) 米国塩素協会及び欧州塩素協会などが公表している手引書を確認し、水酸化ナトリウムの適切な取り扱いについて正式な内部基準と手順を確立すること。[5][18][33]
- 2) 定期的に監査をして、手順と基準が遵守され、保守されているかを確認すること。
- 3) アルカリ性物質の機器や関連する操作に関するすべての変更を管理（正式な変更管理システム（MOC）など）すること。
- 4) 水酸化ナトリウムを炭化水素とともに使用する場合は、これらの物質の反応性についてよく知っておくこと。
- 5) アルカリ性物質と反応性のある物質との間の反応が適切に管理されているか、そしてその反応で起こる可能性のある影響が設計に十分に反映されているかを確認すること。
- 6) アルカリ性物質の設備で使用される材料の PMI 検査と管理に対処するための品質保証手順を確立すること。
- 7) アルカリ性物質の設備における危険性、手順、使われる材料に係わる訓練が適切になされているかを確認すること。

❖ 方法 — エンジニアおよび設計者:

- 1) アルカリ性物質の設備で使用する材料を選ぶ時は、潜在的な不具合も含めた運転形態を常に考慮して決定すること。
- 2) 指定された配管や機器の材料が、適正な温度と濃度で使用する条件に適合しているかどうかを考える必要がある。例えば、水酸化ナトリウムは溶接や曲げの部分の応力が除かれていなければ 49°C (120F) 以上の温度では炭素鋼の腐食を促進させる。高温ではより耐食性の強い材料としてニッケル合金が挙げられる。[18]
- 3) 水酸化ナトリウムを水で希釈すると発熱するので、その影響を最小におさえるための適切な予防策が必要である。水酸化ナトリウムと水を混合するときには冷却措置を考える必要がある。

クロル・アルカリの鉄則

❖ 方法 — 緊急対応者:

- 1) 機器や配管からの液体のアルカリ性物質を含む物質の流出対応計画には、適切な保護具の着用も考慮すべきである。 [5]
- 2) 機器や配管からのアルカリ性物質を含む物質の流出に対しては、呼吸用保護具を使用すること。アルカリ性物質のミストは口の中や肺を腐食する可能性がある。 [5]
- 3) 工業用の多くのアルカリ性物質は皮膚と目を腐食する濃度である。高温のアルカリ性物質は皮膚を激しく腐食し、特に目は著しく腐食する。 [5]
- 4) アルカリ性物質をこぼしても外見上は水と区別がつかない。
- 5) アルカリ性物質で汚れた保護具は入念に汚れをとったり洗ったりしないとアルカリ性物質に暴露されることになる。
- 6) 希釈や中和をしている時にアルカリ性物質をこぼすと温度が著しく上昇することがある。
- 7) 強アルカリ性物質と強酸は激しく反応する。

クロル・アルカリの鉄則

鉄則 #7: 水素の危険性を常に意識すること。

❖ 理由:

- 1) 水素は Cl₂ 製造時の副製品である。
- 2) 水素は非常に燃えやすく、燃焼範囲が非常に広い。 [34]
 - a) 塩素中では 3% から 93%
 - b) 空気中では 4% から 75%
- 3) 水素が空気や塩素の存在下で着火するのに必要な着火エネルギーは非常に小さい (10^2 ジュールから 10^7 ジュール)。ほとんどすべての着火源 (静電気など) が爆発を引き起こす可能性がある。 [34] [35]
- 4) 酸を含む系が (少量であっても) ある種の金属と接触すると、水素が発生することがある。
- 5) 事故事例:
 - a) 電解槽での塩素/水素爆発が 5 年間に 5 件報告されている。幸いにも負傷者はいなかった。しかし、そのうちの 2 件では、装置の損傷と生産の中断により、数十万ドルの経済的損失が生じた。 [10].
 - b) プラント停止中に水素ヘッダーで爆発が起こった。この爆発は、水素ヘッダーの窒素パージが不十分のために、空気の侵入を許したことが原因であった。この爆発により、水素ヘッダー、補助の水素装置、電解槽セル回路の隔膜が損傷し、全ての電解槽セルの再建が必要となった。 [10].
 - c) クロル・アルカリのプラントが 1 日停止した後、塩素製造が再開された。膜電解装置からの塩素中の水素濃度が上昇し、乾燥工程が爆発した。この爆発は塩素漏れにつながり、濃硫酸配管も損傷して酸漏れを引き起こした。作業員 20 人が避難したが、負傷者はいなかった。乾燥塔と数カ所の配管および装置の修理が必要となり、製造設備は数週間使用不能となった。 [36].
 - d) 硫酸プロセスの熱交換器爆発事故により、従業員が顔に硫酸による葉傷を負った。この事故は、従業員が熱交換器の頭部にある閉止フランジから腐食したボルトを取り外すためにトーチを使用していたときに発生した。この熱交換器は無期限で使用停止になっていた。フランジを開けたとき、腐食により生成した水素に着火して配管が破損し、酸が噴霧された。 [10].

❖ 方法 - 全般:

- 1) 水素プロセスは酸素濃度 1%(v/v)超では絶対に運転しないこと。(爆発下限界濃度の 25%)。
- 2) 塩素プロセス全体の水素濃度を安全なレベルに保つこと。
- 3) 水素の設備への空気の侵入を防ぐこと。
- 4) スチームパージは避けること。設備が冷え蒸気が凝縮して、減圧になると空気がヘッダー内に引き込まれる可能性がある。
- 5) 水素の設備、配管、機器は、水素を導入する前に不活性ガスでパージすること。
- 6) 水素配管周辺の計装品、照明、機器などは、危険区域分類を適切に守ること。 [37]
- 7) 天井に水素が溜まらないように、棟換気口または同様の換気方法を採用すること。
- 8) 膜や隔膜が損傷していると、電解槽のカソード側の H₂ が電解槽のアノード側の Cl₂ と混合する可能性がある。

クロル・アルカリの鉄則

❖ 方法 - 運転員、機械工、技能工:

- 1) 運転停止中も、ヘッダーの不活性ガスのパージ（正圧状態）を維持すること。
- 2) 配管および機器を開放する場合は、水素濃度が爆発下限界 LIL の 25%未満になるまでパージすること。
- 3) 運転開始前に、ヘッダー内の酸素濃度が爆発下限界の 25%未満になるまで、配管と装置をパージすること。
- 4) 蒸気によるパージは避けること。設備が冷え蒸気が凝縮して、減圧になると空気がヘッダー内に引き込まれる可能性がある。
- 5) 酸の設備で運転を開始する前に、設備の配管および装置をパージすること。パージ後、水素濃度が爆発下限界の 25%未満であることを確認すること。
- 6) 塩素中の水素濃度は、常に指定された運転限界内に管理すること。
- 7) 水素濃度が爆発下限界の 25%未満であることが確認されるまで、火炎や火花を発生する道具を使用しないこと。
- 8) 水素配管、計器類、機器で作業する場合は、火気使用作業許可システムを使用すること。

❖ 方法 - 管理者:

- 1) 米国塩素協会（Chlorine Institute）や欧州塩素協会（EuroChlor）などが公開している手引書を確認し、水素および水素濃度の適切な管理と取り扱いに関する正式な社内基準、制限値、手順を確立すること。
- 2) 定期的に監査を実施し、手順や基準が遵守され維持されているかを確認すること。
- 3) 水素の装置やその手順に対する変更はすべて管理すること（正式な変更管理（MOC）システムなど）。
- 4) 塩素中の水素、空気中の水素、水素中の空気の許容濃度を確立すること。
- 5) 適切な電解槽セル室の運転とメンテナンスの規律を確立すること。
- 6) 水素濃度管理に関連する詳細な標準作業手順書を作成しておくこと。
- 7) 電解槽および電解槽セル室の詳細な運転前チェック（膜または隔膜の健全性の確認など）を行うこと。
- 8) 塩素の設備内水素濃度の監視方法を確立すること。
- 9) 水素の設備内酸素濃度の監視方法を確立すること。

クロル・アルカリの鉄則

❖ 方法 — エンジニアおよび設計者:

- 1) 運転開始前チェック項目（膜の健全性確認など）を策定すること。
- 2) 塩素ヘッダーに水素検知器を設置して、監視システムやインターロックシステムに接続することを考慮すること。
- 3) 水素の設備に O₂ センサーとアラームの設置を考慮すること。
- 4) 水素の設備内の酸素濃度に関する詳細な標準運転手順と運転限界を策定すること。
- 5) 塩素の設備内の水素濃度に関する詳細な標準運転手順と運転限界を策定すること。
- 6) パージ作業や水素・酸素濃度の制御が容易なようにシステムを設計すること。
- 7) 水素と酸素の濃度を測定・試験できるように配管や設備を設計すること。
- 8) 装置や配管は、デッドレグ、ポケット、バイパス箇所をなくして、効果的にパージできるように設計すること。

❖ 方法 — 緊急対応者:

- 1) 機器や配管からの塩素を含む物質の流出に対応する際は、適切な呼吸用保護具を使用すること。[5].
- 2) 水素と塩素の反応による爆発の後には塩素が存在する可能性があることに注意すること。
- 3) 塩素による金属火災は、塩素と水素の反応から生じる可能性がある。

クロル・アルカリの鉄則

鉄則 #8: 大気開放系で次亜塩素酸塩ストリームを酸性化してはならない

❖ 理由:

- 1) 次亜塩素酸塩溶液は pH が下がると、塩素ガスを放出して工場敷地の内外に影響を及ぼす可能性がある。[38].
- 2) 分解反応は急速で激しく、そのために塩素ガスと共に高温のアルカリ性液体が飛散したり、タンクからあふれたりすることがある。[38] 注記：苛性（水酸化ナトリウム）を用いた塩素ガス処理スクラバーには、塩素と苛性の反応により生成する次亜塩素酸ナトリウムが含まれている。このようなスクラバーは塩素過剰になると、内容物が酸性化して激しい分解が起こる。そうになると、スクラバーは流入する塩素ガスの吸収ができなくなり、塩素の放出量が増加する。[38]
- 3) 事故事例:
 - a) 漂白剤（次亜塩素酸ナトリウム）施設で、漂白剤と酸の混合事故による塩素放出が発生した。塩酸を運搬するローリーが誤って次亜塩素酸ナトリウムの入った貯蔵タンクに接続された。次亜塩素酸ナトリウムタンクから塩素ガスが発生し始めて、運転員の一人は自分たちのミスに気づいた。彼らは荷下ろし用のバルブを閉めたが、一人は塩素ガスに圧倒されて意識を失った。他の従業員 2 人がその運転員を救助した。3 人全員が治療のために入院したが、数週間後にその運転員 1 人が死亡した。他の 15 人が経過観察のため病院に運ばれたが、その後退院した。[10].
 - b) 荷下ろしのミスにより、硫酸と次亜塩素酸ナトリウムの混合が起こり、塩素やその他の化合物を含むガス雲が発生し、敷地外にまで漂った。工場のすぐ近くにはかなりの交通量があり、消防署は付近の交差点を封鎖し、ドライバーたちがガス雲に進入しないように誘導した。国家危機管理局は 11,000 人の市民に屋内避難を勧告した。反応によって発生したガス雲にさらされた結果、一般市民と従業員 5 人を含む 140 人以上が医師の治療を受けた。従業員 1 人が病院に入院し、3 日後に退院した。一般市民 5 人が入院を必要とし、4 人は 2 日以内に退院、1 人は 5 日後に退院した。[39]

❖ 方法一般:

- 1) 荷下ろしと荷積みの接続箇所を明確に区別すること。
- 2) 工場内の適切な場所に確実に配送されるよう管理体制を整えること。
- 3) このような荷下ろしミスが重大な結果をもたらすことを顧客に再認識させること。

クロル・アルカリの鉄則

❖ 方法 - 運転員、機械工、技能工:

- 1) 物質を送液する前に、正しいタンクに正しく接続されていることを確認すること。 [38]
- 2) 接続間違いを防ぐために、施錠と物質専用のコネクタの使用を維持すること。 [38]
- 3) ラベル表示が正しく、維持されていることを確認すること。 [38]
- 4) 次亜塩素酸塩が入っている可能性のあるタンクに送液する前に、液溜め、トレンチ、下水道、タンク内の物質の pH に注意すること。 [13] [38]
- 5) 混触してはいけない化学物質が入ったタンクを同じ防液堤内に設置してはならない。
- 6) 次亜塩素酸塩が存在する可能性のあるトレンチや下水道に酸を排出しないこと（またはその逆も同様）。 [13] [38].

❖ 方法 - 管理者:

- 1) 米国塩素協会（Chlorine Institute）や欧州塩素協会（EuroChlor）などが公開している手引書を確認し、次亜塩素酸塩と酸の流体を管理するための正式な社内基準、制限、手順を確立すること。 [13] [38]
- 2) 定期的に監査をして、手順や基準が遵守され維持されていることを確認すること。
- 3) 塩素用の機器及びその手順に関する変更はすべて管理（正式な変更管理システム（MOC）など）すること。
- 4) 運転員と機械工のトレーニングに次亜塩素酸塩溶液の酸性化に伴う危険性と懸念事項が含まれていることを確認すること。 [38]
- 5) 混触禁止物質を分離すること。 [38]
- 6) ラベル表示、計器類、接続を定期的に確認して、適切な荷積み／荷降ろしの接続を確保すること。 [13] [38]
- 7) 次亜塩素酸塩と酸性溶液の流動と混合を管理する手順を整備すること。 [13] [38]
- 8) 化学物質の出荷を確認／検証するための手順を整備すること。
- 9) 送液する前に、残液の有無、または残液に含まれる可能性のあるものを確認する手順を整備すること。 [38]
- 10) 運転手（社外の運転手を含む）に荷積みまたは荷下ろしをさせる場合は、事前に現場の手順および混触合禁止物質の混触危険性について適切な訓練を受けていることを確認すること。 [38]
- 11) 荷積みや荷下ろし作業の開始を許可する前に、接続が適切であることを監督者か運転員が確認することを検討すること。

クロル・アルカリの鉄則

❖ 方法 — エンジニアおよび設計者:

- 1) 酸の容器類と漂白剤の容器類は隔離すること。 [38]
- 2) 荷積み／荷下ろしエリアを分離することを検討すること。
- 3) 意図しない混触を避けるため、専用のコネクタを用いること。
- 4) 混触禁止物質が漏れやオーバーフローにより混ざる可能性のある荷積み／荷下ろしエリアでは、共用のサンプやドレンシステムを使用しないように検討すること。 [38]
- 5) 次亜塩素酸塩タンクを酸性化させる、あるいは次亜塩素酸塩が低 pH 系に流出させる可能性がある異常なプロセス状況を、プロセス設計／ハザードレビューで対処していることを確認すること。
- 6) 緊急時に送液停止できるよう、遠隔遮断スイッチの設置を検討すること。

❖ 方法 — 緊急対応者:

- 1) 次亜塩素酸塩の分解とそれに伴う塩素の放出に対応する場合は、適切な呼吸用保護具を使用すること。 [5].
- 2) 適切な保護具としては、急速な分解から生じる高温の溶液からの保護も含まれる。 [38]
- 3) ガスの発生は、混触禁止物質が消費されて反応が停止するまで止まらない。流れを停止しても、反応とガス発生が直ちに停止するわけではない。 [39]
- 4) 塩素が放出され続けた場合は、敷地外にも影響が出る可能性があることを理解しておくこと。

クロル・アルカリの鉄則

鉄則 #9: 満液の塩素ラインを閉め切らないように常に保護すること。

❖ 理由:

- 1) 液体塩素の熱膨張係数は非常に大きい。 [12].
- 2) 両端が閉止された満液ラインや、適切なリリーフのない機器では、わずかな温度上昇でも非常に高い圧力（数十 MPag）が発生する。 [14][16].
- 3) 塩素が密閉系に閉じ込められると、温度上昇により液体が膨張し、容器の定格圧力を超える圧力がかかることがある。
- 4) 液体塩素のラインや機器の定格圧力は、熱膨張によって生じる圧力よりもはるかに低いことがある。ガスケット、フランジ、配管、機器の損傷（噴出や破裂）が予想され、中の塩素がすべて放出される可能性がある。 [12][14][16]
- 5) 放出された液体塩素は、液体の 460 倍以上の体積のガス雲を生じる。 [12]
- 6) 事故事例:
 - a) 午前 5 時ごろ、工場の従業員は塩素用の鉄道車両への積み込みを完了した。その従業員は塩素のバルブを閉め、次の車両に積み込む準備を始めた。従業員は 1 時間以内に再び積み込みを始める予定であった。6 時ごろに、塩素用車両への積み込み配管システムにある 375psig (≒ 2.59MPag) のラプチャーディスクが破裂した。ラプチャーディスクは塩素を完全に封じ込めたまま膨張室に導くことで、ラインの圧力を下げるはずであった。しかし、誤ったラプチャーディスクホルダーが使用されたため、塩素がアセンブリの末端の穴から漏れ出した。緊急事態に対応した運転員が、鉄道車両積み込みエリアに塩素を供給するバルブを閉じるまでの約 15 分間に、110 ポンド (≒ 50kg) の液体および気体の塩素が放出された。 [40]

❖ 方法 - 一般:

- 1) 日常的に液体塩素が閉じ込められるような運転操作や設計は避けること。
- 2) 過圧を防止するため、液の入ったラインや機器を隔離するときの方法に関する基準を策定すること。

クロル・アルカリの鉄則

❖ 方法 - 運転員、機械工、技能工:

- 1) 液体塩素ラインや装置を隔離する場合は、事前にブローダウンおよび/または排気すること。
- 2) 液体が充満したラインを隔離しないよう、管理手順に従うこと。
- 3) ラプチャーディスク/膨張タンクなどの圧力保護装置が機能していることを監視すること（すなわち、ラプチャーディスクが無傷であること、膨張タンクが加圧されていないこと）。

❖ 方法 - 管理者:

- 1) 米国塩素協会（Chlorine Institute）や欧州塩素協会（EuroChlor）などが公開している手引書を確認し、液体が充満している塩素ラインを管理するための正式な社内基準、制限、手順を確立すること。
[12] [14] [16] [41].
- 2) 定期的に監査を実施して、手順や基準が遵守され維持されていることを確認すること。
- 3) 塩素装置および関連する手順に対するすべての変更を管理すること（正式な変更管理（MOC）システムなど）。
- 4) 特に液体塩素の熱膨張から配管と機器を保護することが書かれている手順と技術基準を実行すること。
- 5) 膨張タンクなどの保護装置を使用しない場合は、しっかりとした管理手順を設けること。
- 6) 工学的および管理的な保護システムを監視/監査するための正式な手順を導入すること。

❖ 方法 - エンジニアおよび設計者:

- 1) ラインが閉鎖されたときに液体が充満しないように配管システムを設計すること。 [12] （
- 2) 液体塩素の閉じ込め防止や、膨張してもよく、検出ができるようにバルブ、手順、保護装置などを設けること。 [12]

❖ 方法 - 緊急対応者:

- 1) 損傷した配管や設備から迅速に避難するための方法と設備、および塩素の放出から敷地の内外の人を保護するための方法を含めた緊急対応計画を策定すること。
- 2) 機器や配管からの塩素が含まれる物質の流出に対応する際は、適切な呼吸用保護具を使用すること。
[5]
- 3) 機器や配管からの液体塩素が含まれる物質の流出に対しては、極低温の予防措置および約-34°C (-29 ° F) になる液体塩素のフラッシュによる凍傷から保護するため、適切な保護具を考慮に入れておかねばならない。 [5] [12]

References

- [1] Chlorine Institute, "Safe Handling of Chlorine Containing Nitrogen Trichloride, Pamphlet 152, Edition 4," 2018.
- [2] World Chlorine Council (WCC), "Global Safety Team Newsletter, December, Number 12," 2009.
- [3] Chlorine Institute, "Nitrogen Trichloride – A Collection of Reports and Papers, Pamphlet 21, Edition 7," 2017.
- [4] EuroChlor, "Maximum Levels of Nitrogen Trichloride in Liquid Chlorine, GEST 76/55, Edition 13," 2019.
- [5] Chlorine Institute, "Personal Protective Equipment for Chlor-Alkali Chemicals, Pamphlet 65, Edition 6," 2015.
- [6] EuroChlor, "Design and Operation of Chlorine Vaporisers, GEST 75/47, Edition 11," 2019.
- [7] EuroChlor, "Corrosion Behaviour of Carbon Steel in Wet and Dry Chlorine, GEST 10 362, Edition 2," 2013.
- [8] EuroChlor, "Materials of construction for use in contact with Chlorine, GEST 79 82, Edition 11," 2013.
- [9] Chlorine Institute, "Behavior and Measurement of Moisture in Chlorine, Pamphlet 100, Edition 5," 2018.
- [10] Chlorine Institute, "Learning from Experience, Pamphlet 167, Edition 3," 2014.
- [11] U.S. Fire Administration, "Massive Leak of Liquefied Chlorine Gas Henderson, Nevada, Technical Report Series, USFA-TR-052," 1991.
- [12] Chlorine Institute, "Chlorine Basics, Pamphlet 1, Edition 8," 2014.
- [13] EuroChlor, "The Chlorine Reference Manual, GEST 06/317, Edition 2," 2017.
- [14] Chlorine Institute, "Piping Systems for Dry Chlorine, Pamphlet 6, Edition 17," 2020.
- [15] Chlorine Institute, "Chlorine Vaporizing Systems, Pamphlet 9, Edition 8," 2018.
- [16] EuroChlor, "Transfer of Dry Chlorine by Piping Systems, GEST 73/25, Edition 12," 2018.
- [17] Chlorine Institute, "Emergency Response Plans, Pamphlet 64, Edition 7," 2020.
- [18] Chlorine Institute, "Reactivity and Compatibility of Chlorine and Sodium Hydroxide with Various Metals, Pamphlet 164, Edition 3," 2017.
- [19] European Industrial Gases Association (EIGA), "Cleaning of Equipment for Oxygen Service, EIGA Doc 33/18 (or IGC Doc 33/18)".
- [20] Compressed Gas Association (CGA), "Cleaning Equipment for Oxygen Service, G-4.1, Edition 7," 2018.
- [21] EuroChlor, "Commissioning and Decommissioning of Installations for Dry Chlorine Gas and Liquid, GEST 80/84, Edition 6," 2013.
- [22] World Chlorine Council (WCC), "Global Safety Team Newsletter, Number 20," December 2011.
- [23] US Chemical Safety Board (CSB), "DPC Enterprises Festus Chlorine Release, Report No. 2002-04-I-MO," May 2003.

- [24] Chlorine Institute, "Improper Material of Construction on Highly Chlorinated Water Piping, Safety Alert," March 2019.
- [25] Chlorine Institute, "2018 Performance Indicator Report," June 14, 2019.
- [26] API, "Material Verification for New and Existing Alloy Piping, API 578, Edition 3," 2018.
- [27] EuroChlor, "Stud Bolts, Hexagon Head Bolts and Nuts for Liquid Chlorine, GEST 88/134," 2018.
- [28] EuroChlor, "Experience of Gaskets on Liquid and Dry Chlorine Gas Service, GEST 94/216, Edition 5," 2019.
- [29] EuroChlor, "Valves Requirements and Design for Use on Liquid Chlorine, GEST 06/318, Edition 5," 2019.
- [30] Chlorine Institute, "Gaskets for Chlorine Service, Pamphlet 95, Edition 5," 2017.
- [31] EuroChlor, "Storage of Liquid Chlorine, GEST 73/17, Edition 8," 2019.
- [32] Chlorine Institute, "Bulk Storage of Liquid Chlorine, Pamphlet 5, Edition 9," 2017.
- [33] Chlorine Institute, "Sodium Hydroxide Solution and Potassium Hydroxide Solution (Caustic) Storage Equipment and Piping Systems, Pamphlet 94, Edition 5," 2018.
- [34] Chlorine Institute, "Explosive Properties of Gaseous Mixtures Containing Hydrogen and Chlorine, Pamphlet 121, Edition 4," 2016.
- [35] EuroChlor, "Hydrogen in Chlorine Safety, GEST 17/490, Edition 1," Jun 2019.
- [36] World Chlorine Council (WCC); Global Safety Team Newsletter, "Eurochlor H2 limits, Number 17," March 2011.
- [37] National Fire Protection Agency (NFPA), "Recommended Practice for the Classification of Flammable Liquids, Gases, or Vapors and of Hazardous (Classified) Locations for Electrical Installations in Chemical Process Areas, NFPA 497," 2021.
- [38] Chlorine Institute, "Sodium Hypochlorite Manual, Pamphlet 96, Edition 5," 2017.
- [39] US Chemical Safety Board (CSB), "Key Lessons for Preventing Inadvertent Mixing During Chemical Unloading Operations, No. 2017-01-I-KS," 2017.
- [40] Chlorine Institute, "2016 Chlorine Institute Performance Indicator Report, July 24," 2017.
- [41] Eurochlor, "Overpressure Relief of Chlorine Installations, GEST 87/133, Edition 6," 2018.

プロセス安全の鉄則: クロル・アルカリ

GR1 - Chlor-Alkali, January 2024

Copyright 2024 American Institute of Chemical Engineers

www.aiche.org/ccps
