

高圧ガス事故概要報告

整理番号 2010-250	事故名称 液体塩素精留塔への塩素供給配管の火災		
事故発生日時 2010-9-22(水) 16:18	事故発生場所 愛媛県新居浜市		
施設名称 エピクロルヒドリン(ECH) プラント	機器名 液体塩素精留塔 塩素ガス供給配管	主な材料 STPG	概略の寸法 40A
高圧ガス名 塩素ガス	高圧ガス処理量 約 20 千 m ³ /日 (Nor.)	運転圧力 0.6MPa	運転温度 10°C(塔頂)
被害状況 ECH プラントは、定期修理に向け停止、除害操作中であった。除害作業中に系内の液体塩素精留塔の出口ガス温度がレンジオーバーを示した。現場調査の結果、温度計の誤指示と判断して、作業を継続していたところ、現場作業員が、液体塩素精留塔付近から発煙を発見した。その後、塩素ガス供給配管からの発煙と出火を確認した(人的被害なし)。			
事故概要(時間表示は目安を示す)			
<ol style="list-style-type: none"> ① 9月22日朝より、定期修理に向けてプラントの停止、除害作業を開始した。 ② 作業は手順通りに進んで、ガス回収から除害系へ切り替えが行われた。 ③ 10:00 塩素蒸発器(E-121)内の残留液体塩素の除去作業を行っていた。 ④ 10:04 塩素ガス温度低下防止のため、塩素ガスヒーター(E-122)の加温用スチーム弁を少開で固定した。 ⑤ 10:05 液体塩素精留塔(T-120)の出口ガス温度がレンジオーバー(表示上限 80°C)となった。 ⑥ 10:10 液体塩素供給ラインの除害のため、精留塔(T-120)への液体塩素供給ラインから窒素投入を開始した。 ⑦ 11:00 T-120 の出口ガス温度が上昇した原因の調査を実施した。出口配管に設置されたコントロール弁の上蓋部は保温していないため、この部位を直長(保安係員)2名と現場運転員1名で触診した結果、手でさわられる程度の温度であり、系内は窒素除害中であることから温度計の誤指示と判断した。念のため、塩素ガスヒーター(E-122)加温用スチーム弁の後弁を全閉とした。 ⑧ この時点では直長から管理職への報告、連絡、相談は行われていなかった。 ⑨ 14:30 T-120 出口ガス温度が低下したのを確認し、監視を続けた。 ⑩ 16:18 現場作業員が ECH 工場の液体塩素精留塔(T-120)付近より黄色の発煙を発見し、計器室に報告した。計器室に在席していた管理職(課長、副課長)が報告を受ける。課員に現地確認を指示。 ⑪ 16:19 現場作業員がパージ用窒素ガスの供給を停止。計器室在席者が周辺ガス検知器の発報がないことを確認の上、計器室から自衛消防隊へ待機要請の連絡を行い、近隣工場へ念のため室内避難を要請した。 ⑫ 16:20 現場作業員が塩素ガスヒーター(E-122)から液体塩素精留塔(T-120)に塩素ガスを供給する配管から発煙、及び出火を確認した。出火箇所近傍のガス検知器のアラーム発報を確認した。 ⑬ 16:21 煙が黄色から白色に変化するとともに、発煙が大きくなる。 ⑭ 16:22 現場作業員が計器室へ状況報告。計器室から自衛消防隊の出動と市消防へ通報を要請。 ⑮ 16:23 現場の要請を受けた警備防災部員が市消防へワンタッチ通報(第1報)を行った。現場作業員による初期消火を実施した。 ⑯ 16:26 地区広報塔により周辺地域へ広報を行った ⑰ 16:28 構内全地区へ要員呼び出し放送を行い、事故対策本部を設置した。 			

⑩ 16:33 市消防が鎮火を確認した。

事故原因

この事故の原因は、塩素ガスと液体塩素精留塔内のステンレス製の充填物が塩素化反応を起こし、さらに精留塔の出口配管が閉塞したことにより、精留塔内で発熱反応による熱が蓄積され、温度上昇とともに異常反応が継続され、塩素ガス供給配管(入口配管)が開口したものと推定された。

通常の取り扱い温度では塩素ガスとステンレスは反応しないが、金属表面が活性であること、圧倒的な表面積があること、反応熱が蓄積される等の条件が重なれば比較的低い温度でも反応することが検証実験で確認された。以下に発災経緯の概要を記す。

① 充填物表面の活性化

・充填物は4年前の液体塩素精留塔の点検時に全量抜出し、表面の塩化鉄を水洗、乾燥し再使用された。

・その後の点検は充填物の抜き出しは行わず、フランジ割等での内部確認をおこなっており、塩化鉄の存在下で水分に接触(塩化鉄の存在下での水分との接触は塩酸処理に相当)する機会があり、その際に、表面の不動態酸化皮膜が除去され、かつ接触表面積が大きいため塩素ガスと反応しやすい状態であった可能性が考えられる。

② 圧倒的な金属表面積

・元々精留塔の充填物は気液接触を良くするために、比表面積が大きくなるものが採用されることから、今回もそういった充填物を採用していた。

③ 反応熱の蓄積による温度上昇

・事故当日、プラントは停止作業を行っており、その工程において、液体塩素精留塔への液体塩素供給が停止した。このとき、供給が続いている加温塩素ガスにより、内部の充填物の温度が上昇し、充填物表面では、僅かではあるが塩素化反応が開始していたものと推定。

・9:36 液体塩素精留塔出口配管に設置されている流量計オリフィスが閉塞した(流量0を確認、原因は塩化鉄と推定)。

・オリフィスの閉塞により、精留塔内で充填物表面の塩素化反応が進行し、反応熱が蓄積して、充填物の反応が持続的に継続する温度まで上昇。

・充填物の塩素化反応が急速に進行し、充填物と塩素ガス温度が急激に上昇して、出口配管の温度計指示が上限(80℃)を超えた(10:05 出口配管のオリフィスは自然開通したものと推定)。

・その後も反応が進行し、精留塔下部では局所的に数百度まで到達したものと推定。伝熱により配管系の温度も上昇することとなった。

・液体塩素精留塔内で充填物の塩素化が進行し、反応物の重量が増大、重量増と高温により、精留塔内の充填物サポートが破損し、反応物が塔底部に落下した。

・これにより塔底部からの塩素供給が減少し、塩素ガスの供給は主に発災した塩素ガス供給配管からとなった。

・高温となっている塩素ガス供給配管内に塩素ガスが供給されたことにより、配管自体の塩素化反応が進行し、減肉するとともに熔融し、塩素が漏えい、断熱材等へ着火したものと推定した(推定温度 1500℃)。

再発防止対策

① 充填物の材質を塩素と異常反応を起こさない樹脂製に変更する。充填物サポートは塩素との反応性の観点から Hastelloy C とした。

② 当初から系内に塩化鉄の存在が確認されていることから、汚れ、詰まり対策として、4年に一度の開放検査時に実施している定期洗浄を今後は毎年実施

する。

- ③ 塩素除害作業中に事故が発生したことから、塩素の排出方法を見直し、塩素蒸発器(E-121)の底部から、液体塩素を直接抜き出せるよう設備改造する。さらに、気相部に残留している塩素ガスは窒素にて置換することとした。
- ④ 塩素ガスヒーター(E-122)の加温源をスチームから温水とし、必要以上の加温を避けるため、ガス温度と熱源の管理を強化するとともに、異常発生時には、インターロックで熱源供給を停止する。
- ⑤ 液体塩素精留塔の出口配管に高温まで測定できる温度計を追加し、精留塔本体3箇所に表面温度計を設置して、温度監視を強化する。
- ⑥ 塩素除害作業時、窒素ラインに流量計を設置し、流量管理を行うことにより、異常反応を抑制する。
- ⑦ 温度の高い塩素ガスと金属の接触のあるプラントへの水平展開を行い、短期的な対策を実施すると共に、恒久対策を検討していく。
- ⑧ 上記の内容を踏まえ、基準書を改訂、関係者に周知、徹底する。
- ⑨ 保安防災に対するさらなる意識改革、組織改革に取り組み、事故の再発防止、ゼロ災運動の推進を図っていく。

教訓

- ① 一般的に、定常運転では、安定運転に必要なさまざまな管理値(圧力、温度、流量、濃度、振動など)が設定され、基準書などに明記されている。これらの閾値を超えると、決められた処置を行うと共に、運転担当から上司、管理職へ報告することになっているところが多い。ところが、スタートアップ作業、シャットダウン作業などでは、基準書で非定常時の管理値を定めていても、管理値から外れることも多く、逐一、上司、管理職に報告しないケースもある。安全に関わる重要な管理値から外れた場合の処置、報告に関する基準を事前に定めて運用することにより、運転員から管理職まで、現場の異常情報の共有と迅速な対応が期待できる。管理職は報告、連絡、相談(報連相:ホウレンソウ)の重要性について再考し、現場とコミュニケーションをとるなど、報連相が声掛け倒れにならない職場風土作りに努めなければならない。
- ② 事故の原因となった、塩素とステンレスの塩素化反応については、120℃以下では、乾燥塩素と鉄、銅、スチール、ニッケルなどは反応しないとする文献がある。この事業所でもこの知見に基づき、運転管理と設備管理がなされていた。事故後の検証実験で金属表面の活性と十分な反応面積、反応熱の蓄積が重なれば比較的低い温度でも反応を開始することが確認されており、今回液体塩素精留塔の整備時に塩化鉄が付着していたステンレスの充填物(表面積大)と水分が接触する機会があったことから、結果的にステンレスの不動態被膜が除去された可能性が考えられ、原因の一つと推定された。事故は異常が重なり、防護に抜けがある時に起こることが多く、考えられる最悪状態でのリスク評価を実施できれば、より信頼の高いものとなる。この事故では、塩化鉄が存在しているなかでの水洗時、不動態被膜が除去されたステンレスに対するリスク評価に結びつくところが良かったが、常に安全の阻害要因を念頭に置き、リスクとして捉え、安全評価に結びつけていくことが重要である。

備考

KHK ホームページ 2010/3/12 掲載「塩素除害塔から塩素ガスの漏出事故」平成21年4月15日発生

事故調査委員会

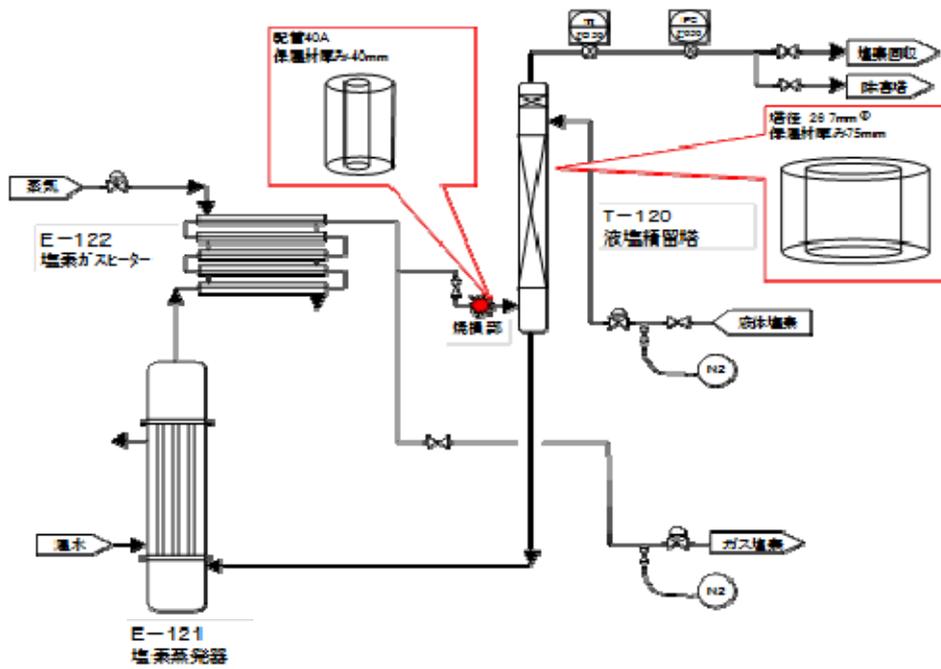


図1 フローの概要

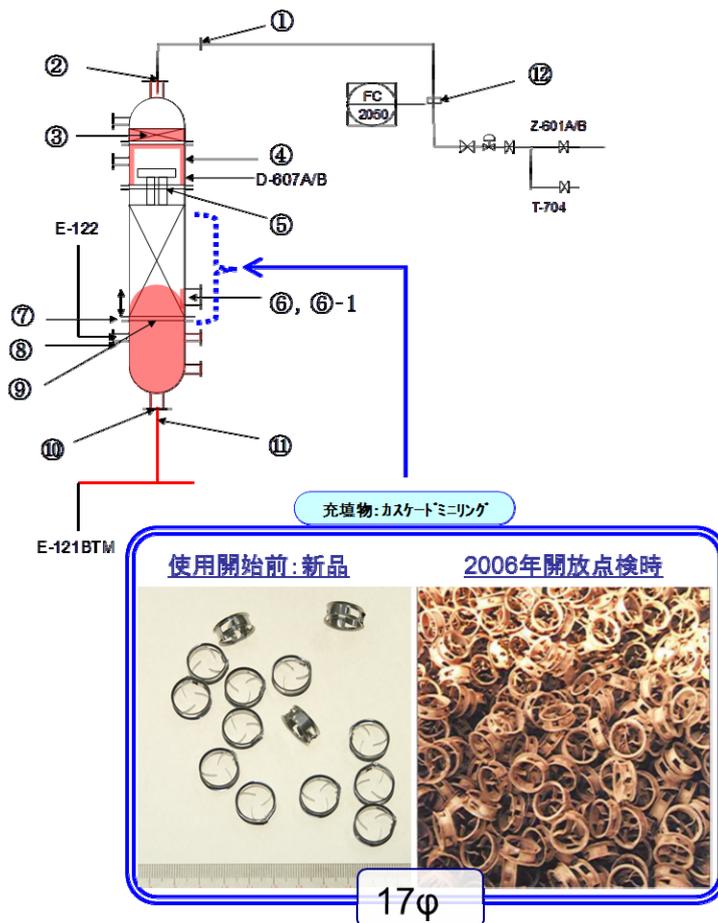
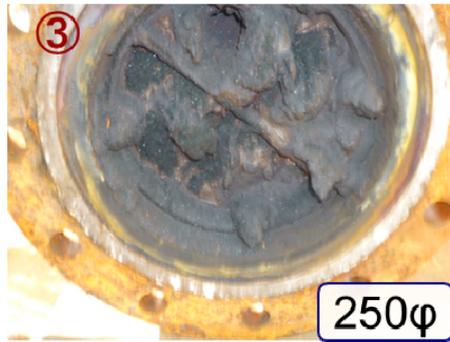
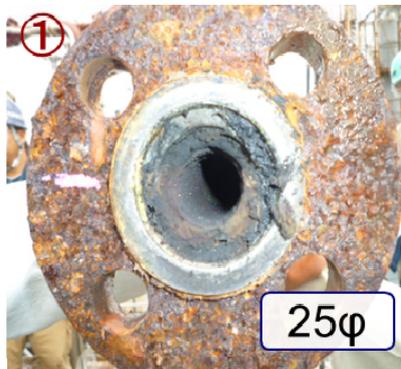
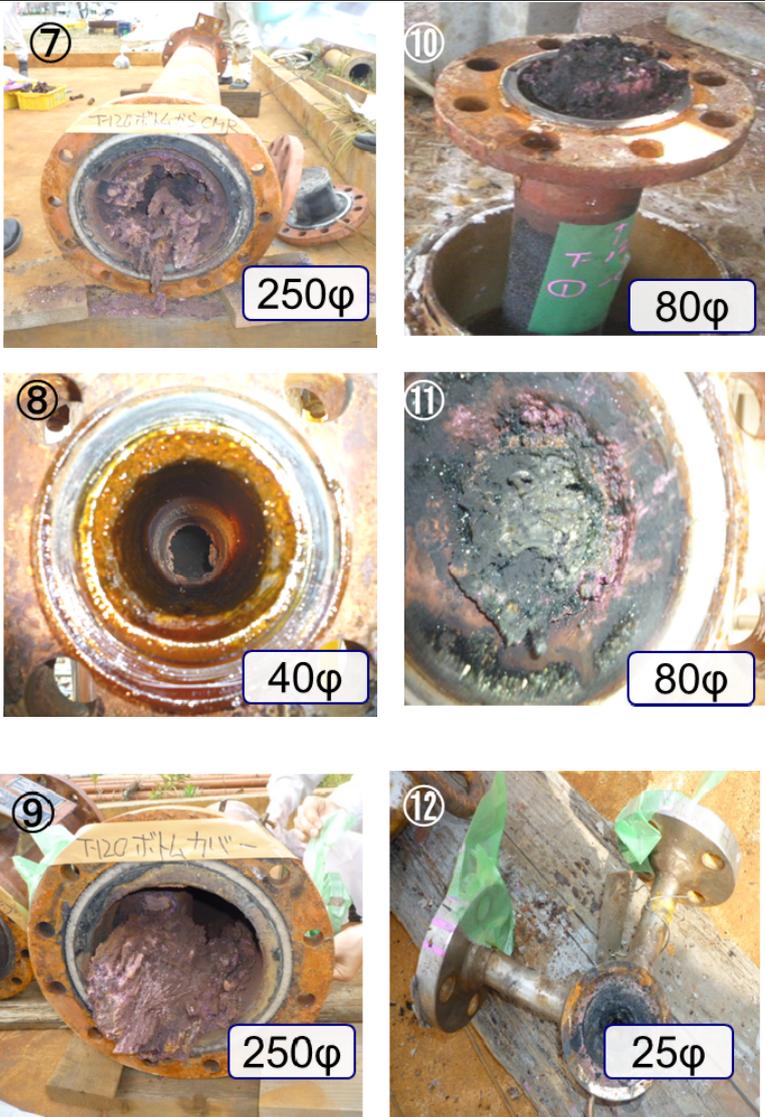


図2 液体塩素精溜塔及び周辺機器の状況(その1)



写真①～写真⑥



写真⑦～⑫

③ 焼損配管 E122⇒T120

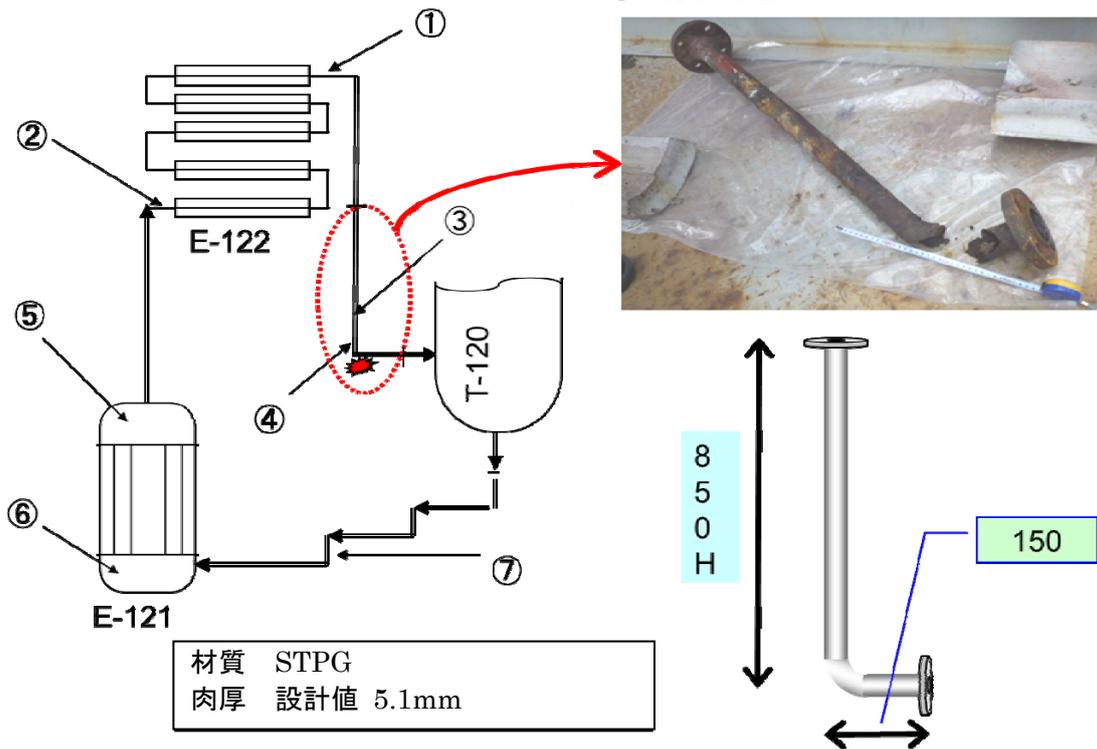
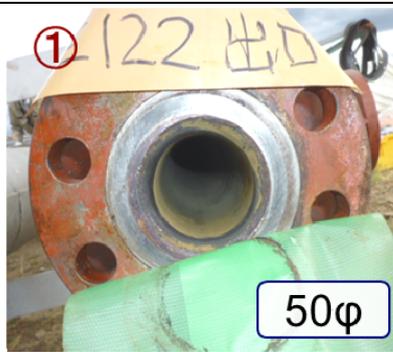


図3 液体塩素精留塔及び周辺機器の状況(その2)



写真①、②、④～⑦
(焼損配管内部④以外、E122(①②)、E121(⑤⑥⑦)では損傷がなかった。)