

危険物事故 関連情報

廃水処理施設の蒸留塔ドレン配管から出火

川崎市消防局
予防部保安課課長補佐〔検査〕 喜多村 亮太

1. はじめに

本火災は、製造施設（危険物一般取扱所 以下「関連施設」という。）から出る廃水に含まれる有機物回収処理を行う施設「廃水処理施設」において、可燃性のガス等が異常発生し、蒸留塔のドレン水を回収する配管の先端部から出火した事案である。

ひとつのバルブ操作のミスが起点となり、想定していない化学物質が蒸留塔のラインに流れ込み、様々な反応を引き起こし特異な可燃性ガスの発生に至ったものと推定され、数々のサンプリングと分析を行うとともに、関係する文献を調査し、原因の推定及び再発防止対策を行ったものである。

なお、企業の情報保護の観点から物質名等は一部伏せて記載している。

2. 発生場所（図1、写真1）

川崎市内石油コンビナート等特別防災区域内 第1種特定事業所「廃水処理施設」



図1. 発生場所案内図



写真1. 廃水処理施設の全景

3. 発生日時

令和4年10月3日（月）13時47分頃

4. 覚知日時

令和4年10月3日（月）13時50分（119番通報）

5. 鎮火日時

令和4年10月3日（月）18時03分

6. 事故概要（写真2）

関連施設から出る廃水に含まれる有機物回収処理を行う施設「廃水処理施設」において、可燃性のガス等が異常発生し、蒸留塔のドレン水を回収する配管の先端部から出火したものの。

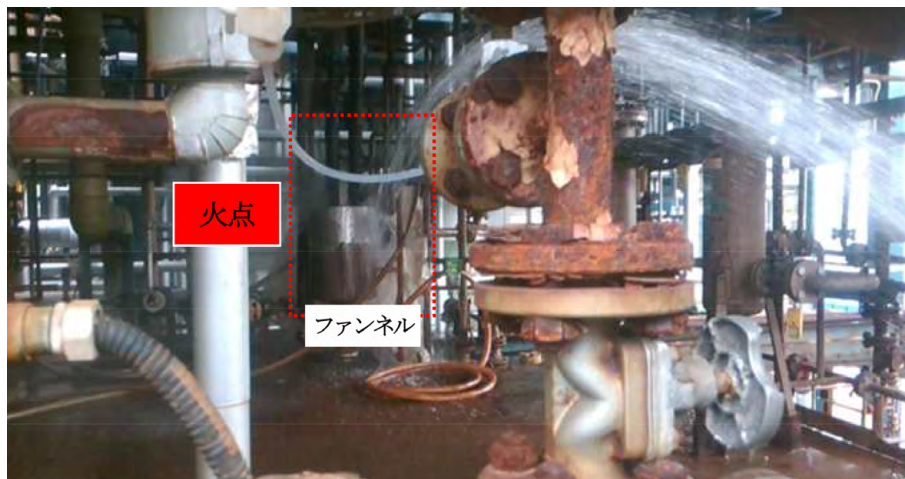


写真2. 火点（ファンネル内のドレン配管の先端部）の状況

7. 損害程度

- (1) 人的被害
なし
- (2) 物的被害
ドレン配管焼損
- (3) 損害額
100,000円

8. 気象状況

天 候：曇 風向風速：東南東1.7m 気温：27.1℃
 相対湿度：62.0% 実効湿度：71.4% 気象報：なし

9. 消防隊の出場状況

- (1) 公設消防隊
12台1機50名
- (2) 自衛消防隊等
8名

10. 関連製造所の許可関係

- (1) 設置許可年月日 平成14年9月
- (2) 完成検査年月日 平成15年7月
- (3) 許可品名 第4類第2・3石油類
- (4) 指定数量の倍数 10.44倍

11. 施設概要

(1) 関連製造所の概要(図2)

火災のあった廃水処理施設に隣接する関連施設では『製品①、②』を製造するとともに、さらにその原料となる一次中間体も製造している。

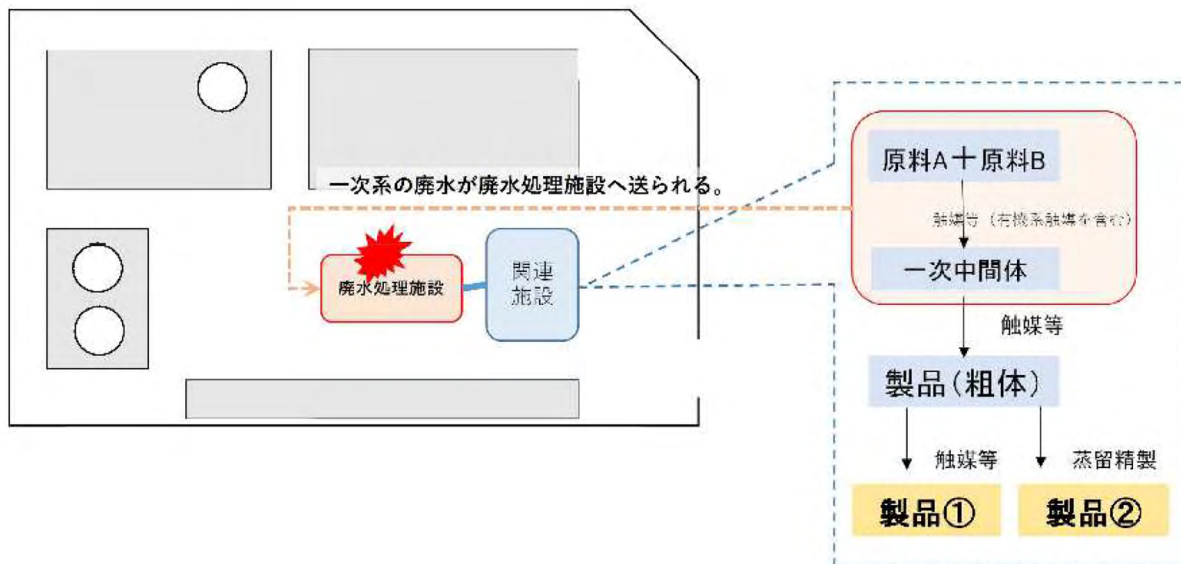


図2. 廃水処理施設・関連施設の配置図(簡略)

(2) 発災施設「廃水処理施設」の概要(図2、3)

関連施設で、一次中間体が製造されるまでの一次系と呼ばれる工程から排出される廃水の洗浄及蒸留の処理をすることで、有機物等の除去を行っている。

ア 通常のフロー

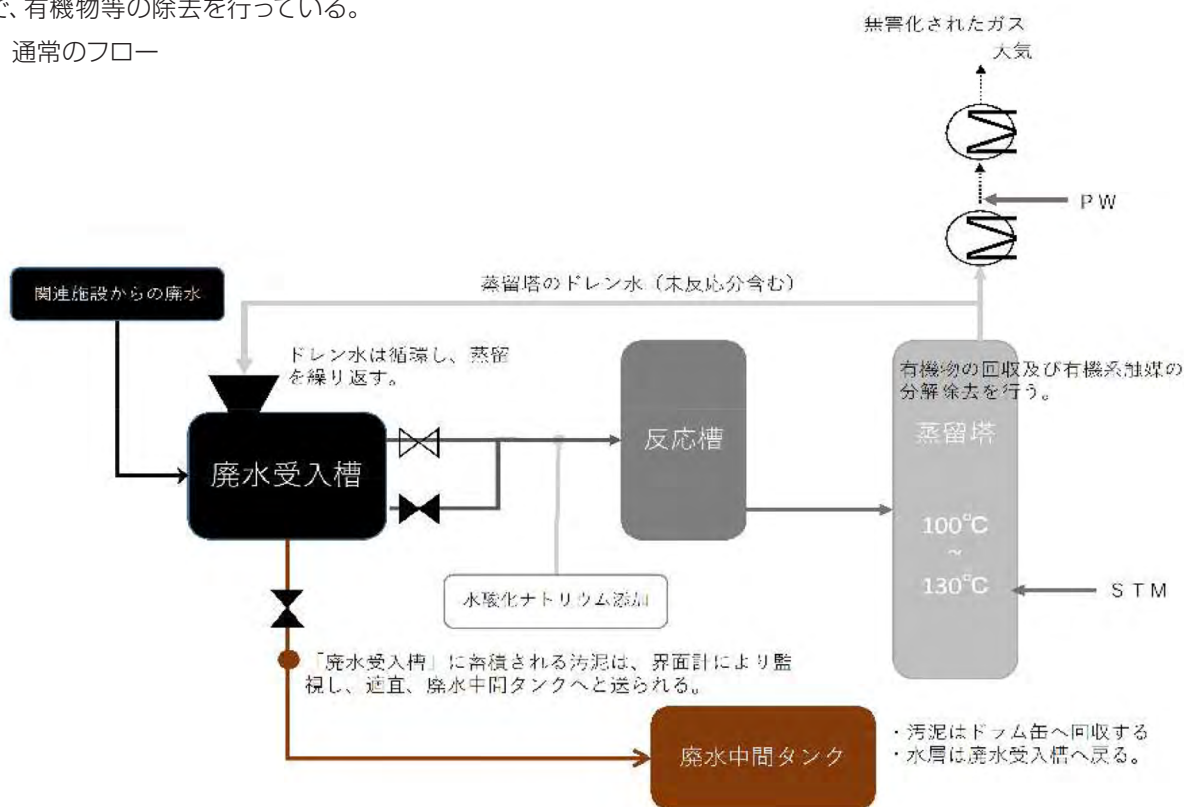


図3. 廃水処理施設のフロー

イ 各塔槽の内容物

通常時の各塔槽の内容物は次のとおりとなっている。

(ア) 廃水受入槽（写真3）

- 一次中間体
- テトラクロロメタン
- 1,1,2-トリクロロエタン
- 有機系触媒
- 水酸化鉄
- 塩化鉄
- 塩化ナトリウム



静置前

静置後

写真3. 廃水受入槽の内容物

(イ) 反応槽

上記（ア）+水酸化ナトリウム

(ウ) 蒸留塔

上記（ウ）+水酸化第二鉄（沈降）

12. 発災に至る時系列

令和4年10月3日（月）

10時50分	廃水受入槽を空槽にするための作業開始、洗浄系の温水停止
11時55分	廃水受入槽の下段のバルブ操作を実施
12時55分	蒸留塔の頂部温度が上限の100℃以上に急上昇したため、蒸留塔のスチーム導入を停止
13時30分	蒸留塔を冷却するため、反応槽への廃水供給を工水に切り替え、さらに水酸化ナトリウムの供給を停止
13時39分	蒸留塔の温度低下が認められたため、スチーム導入を再開
13時47分	隣接する別棟から、従業員A及びBが「ゴー」という大きな音を確認するとともに、
【出火時刻】	廃水受入槽の上部にあるドレン水を回収するホースの先端から黒煙と炎を確認 従業員Aは事務所へ報告
13時50分	従業員Bが消火器で初期消火開始、環境安全課職員が119通報実施
【覚知時刻】	
13時57分	公設消防現着
14時27分	状況確認のため放水を一時停止したが、継続して炎が認められたため、放水活動を再開
15時50分	現場に定点カメラを設置し監視し、放水活動継続
17時57分	再度状況の確認のため、放水を止めると、白煙の上昇を確認
18時03分	鎮火
【鎮火時刻】	

翌朝まで、警戒として遠隔監視及び散水活動を継続

13. 調査結果

(1) 発災前の状況

廃水が発生する関連施設は停止しており、廃水蒸留工程は待機運転の状態であった。

廃水受入槽は、底部に蓄積する有機物の回収ラインが詰まり気味であったため、内部確認及び清掃を行う目的で受入槽を空槽化するため処理を行っていた。

(2) 焼損状況等について

関連施設内の各機器について見分を行ったところ、廃水受入槽のドレン配管にのみ焼損が認められた。

(3) 関係者の供述から（要約）

ア 発見者（従業員A）

隣接するプラントの2階で作業をしていたところ、隣のプラントの中2階から「ゴーツ」という大きな音が5秒くらい聞こえ、音の方向を見ると、黒煙とオレンジ色の炎が確認でき、PHSを使用し、プラントの担当者へ本事案を報告した。

イ 初期消火者（従業員B）

従業員Aと同様に音、煙及び炎を確認し火災現場に向かうと、ファンネルの先端ホースから高さ20cmくらいのオレンジ色の炎が確認でき、消火器を使用した。その後、他に燃え広がっていないことを確認し、再度見ると、火は収まっていた。

ウ 通報者（従業員（環境安全部門）

事務所で事務処理をしていたところ、同じ事務所にいた上司のPHSに廃水処理施設で火災があったとの連絡（従業員A）が入ったため、その上司とともに、事務所棟から出ると廃水処理施設の方から白い煙が上空に上がっているのが確認できた。現場へ近づいていながら、持っていたスマートフォンで119番通報をした。

エ 消防隊員

現場到着後、火点の確認へ向かうと自衛防災組織によりターレットにて廃水受入槽のファンネルへ放水していた。（この時点で火災は確認できなかった。）

ガス検知をするためにファンネルに近づいたところ、ファンネル内には水が溜まっており、水中にある発災配管からは気泡が、ファンネル上部からは白煙が確認できた。さらに、一瞬ファンネル上部にオレンジ色の光が見えた。

状況を確認しに行くが発災配管に純水を流している間は、白煙及び火炎は見えなかったが、止めるとファンネル上部に、また白煙と火炎のようなものが見えた。

(4) 発災までの作業、トレンドデータ及び作業管理状況の調査結果（図4）

ア 廃水受入槽の空槽化作業

廃水が発生する関連施設は停止しており、廃水受入槽を空槽化するため処理を行っていた。

廃水受入槽に蓄積した有機物は、廃水中間タンクへ送られるはずであったが、作業者が操作するバルブを誤り、蒸留塔（通常運転ライン）へ繋がるバルブを開放したことが判明した。

イ 廃水処理施設のトレンドデータ

バルブのミスがあった後、廃水受入槽から反応槽へのトレンドデータに異常（流量変化）が認められ、さらに下流の蒸留塔の温度トレンドにも異常（温度上昇）が認められた。

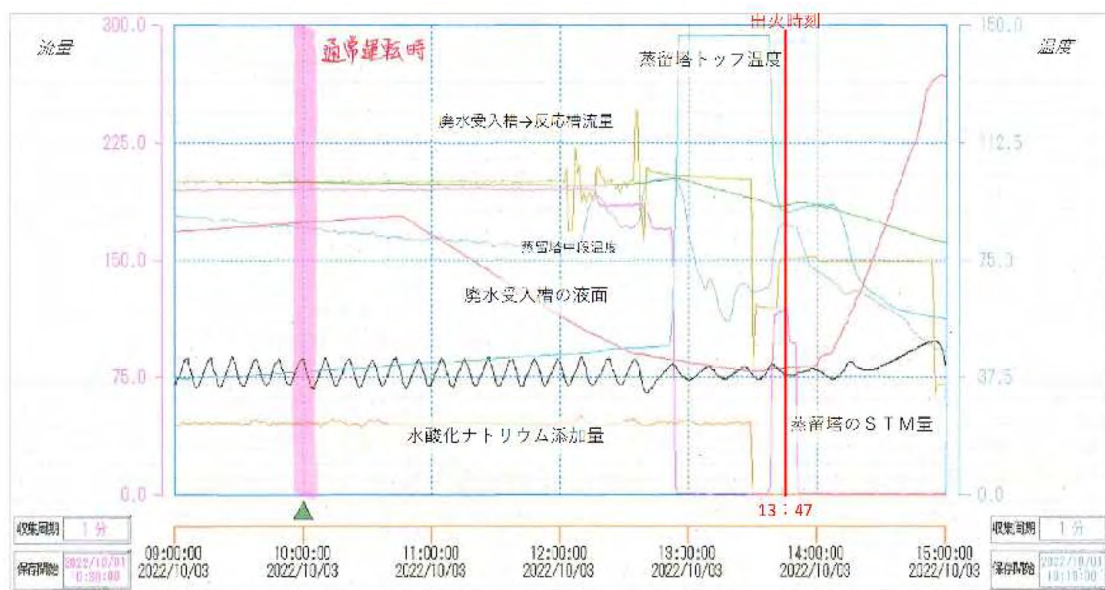


図4. 廃水処理施設のトレンドデータ

表1 トレンドデータに関する操作の時系列

10時50分	廃水受入槽の空槽作業開始（洗浄温水停止）
11時55分	廃水受入槽のバルブ操作（誤り）
12時55分	蒸留塔のトップ温度が振り切れる 蒸留塔へのスチーム停止
13時30分	反応槽へ工水を送り、水酸化ナトリウムの添加を停止
13時39分	蒸留塔へのスチーム再開
13時47分	ゴーという音が発生 【出火時刻】

ウ 空槽化作業の管理状況

(7) 手順書等について

廃水受入槽の空槽化作業についての作業書はなかった。加えて、発災日当日の作業実施者は、当該作業をはじめ、現場作業のブランクがあった。

(4) 作業管理について

通常であれば、現場作業員と操作室オペレーターの間で、作業開始や操作による異常の有無について共有がなされているが、オペレーターは同時に製造管理も行っており、空槽化作業の進展確認や情報共有に多少の遅延があった。

操作室のオペレーターは、廃水受入槽から反応槽への流量が上下に振れる（ハンチング）現象を確認し、バルブの開度調整を行ったが、通常でも起こり得る事象であり、異常な事象の予兆である認識は持てなかった。

(ウ) 蒸留塔の温度上昇への対応（異常時対応）について

蒸留塔の頂部温度が急上昇した際、スチーム導入を停止したが、処理手順書に定める水酸化ナトリウム供給停止及び反応槽への受入れ停止が30分程度遅れていた。併せてベントの熱交換器側からの窒素封入も実施されなかった

(5) 各機器の見分結果

ア 廃水受入槽

ファンネル内のドレン配管に焼損が認められた。（写真4、5）



写真4. ファンネル部の状況



写真5. 焼損したドレン配管の状況



写真6. 蒸留塔と熱交換器間の黒色堆積物の状況

イ 各機器（汚泥、黒色堆積物の状況）（写真6）

各機器を開放し、内部を確認した結果、反応槽及び蒸留塔の塔底には汚泥が、蒸留塔から熱交換器・ベントには、閉塞するほどの黒色堆積物が認められた。なお、黒色堆積物は、通常運転で堆積することが確認されている。

（通常6か月程度で清掃を行うが、当時は7か月が経過していた。）

ウ 各機器の内容物の成分分析結果

各機器の内容物について、発災後(10月13日採取)と復旧後の通常運転時(12月19日)に採取し、ガスクロマトグラフィー等による分析で比較を行った。

(7) 水層の分析結果(ガスクロマトグラフィー)

1,1-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン及び1,1,2-トリクロロエタンについて、反応槽における発災時の検出量が通常時と比較し多いことがわかった。(その他の物質についても差異が確認できるが、今回の原因推定への影響は軽微である判断し割愛)

表2 水層の分析結果(ガスクロマトグラフィー)

(単位 mg/L)

有機化合物名	状態	廃水受入槽	反応槽	蒸留塔ボトム
原料A	通常	11.120	26.760	0.110
	発災	2.714	23.810	0.037
1,1-ジクロロエチレン	通常	11.210	137.730	0.083
	発災	12.022	1031.130	2.335
ジクロロメタン	通常	0.290	2.860	<0.001
	発災	0.360	3.630	0.023
有機化合物A	通常	<0.001	<0.001	<0.001
	発災	0.024	<0.001	<0.001
有機化合物B	通常	<0.001	<0.001	<0.001
	発災	0.051	1.260	0.035
有機化合物C	通常	359.130	266.130	0.073
	発災	146.883	1091.810	7.513
有機化合物D	通常	<0.001	<0.001	<0.001
	発災	0.090	2.980	0.009
原料B	通常	228.020	354.020	0.362
	発災	45.422	4332.200	40.582
有機化合物E	通常	0.420	0.370	0.003
	発災	0.002	<0.001	<0.001
有機化合物F	通常	9.570	11.000	0.083
	発災	2.284	10.760	0.331
トリクロロエチレン	通常	0.300	3.160	0.003
	発災	0.407	64.360	0.349
1,1,2-トリクロロエタン	通常	218.790	3.340	<0.001
	発災	100.258	57.930	0.782
有機化合物G	通常	0.270	0.320	<0.001
	発災	1.029	149.950	0.128

(4) 有機層の分析結果(ガスクロマトグラフィー)

有機層の分析結果からは、特異的な差異は確認できなかった。

表3 有機層の分析結果(ガスクロマトグラフィー)

化合物名称	通常時	発災時
	GC%	GC%
原料A	0.4010	0.1312
有機化合物C	1.4036	1.0289
原料B	11.7289	9.8534
有機化合物D	3.9803	2.9000
有機化合物G	0.2779	0.3200
有機系触媒	0.0000	0.0000
中間体A	0.4651	0.4890
中間体B	0.2363	0.2457
精製前製品	76.1146	74.9977
有機化合物H	0.0868	0.1054
有機化合物I	0.3068	0.1576
その他	1.9718	2.6235
その他	1.0144	1.6022

(ウ) 黒色堆積物の分析結果

蛍光X線分析、フーリエ変換赤外線分光分析及び熱重量示唆分析を実施した結果、黒色堆積物は大半が塩素であること、明確な物質の特定ができないこと及び400℃付近から発熱を伴う重量現象が認められることが分かった。

エ 各機器及び発災配管の材質

各機器等について調査した結果は次のとおりであった。

表4 各機器及び発災配管の材質一覧

名称	材質
廃水受入槽	SS400+フッ素樹脂ライニング
反応槽	SUS316L
蒸留塔	SS400
熱交換器①	SUS304
熱交換器②	SUS304
蒸留塔から廃水受入槽への戻り配管（発災配管）	SGP+フッ素樹脂ライニング
熱交換器②から廃水受入槽への戻り配管	SGP+フッ素樹脂ライニング

14. 着火原因の推定

(1) 周囲の火気又は高温物による着火

周囲に火気や高温物はないことが確認されたことから、可能性は低い。

(2) 発火点以上の物質の噴出による着火

工程中に存在する物質及び検出された物質の特性を調査したが、いずれの物質も自然発火温度は400℃以上と高温である。

12時55分に廃水蒸留塔の頂部温度が100℃以上になったが、ここで廃水蒸留工程中の物質が自然発火する400℃以上になり、その温度を維持し、外気に噴出し発火したとは考えにくい。

(3) 黒色堆積物による着火

黒色堆積物は通常時から析出している塩化物であり、分析の結果、発災時の100℃では分解反応をしないことが確認されたため、着火原因とは考えにくい。

(4) 静電気による着火

引火点が低い物質が存在するため、蒸留塔の一次的な温度上昇を考慮すると、これらの物質から可燃性ガスが発生していた可能性はある。

また、発災時に「ゴー」という大きな音が発生していることから、廃水の飛沫を含む可燃性ガスが勢いよく配管を通過していたことも推測される。

さらに、発災配管は内面ライニングが施工されていたため、不導体と廃水の飛沫を含む可燃性ガスの摩擦により可燃性ガスが帯電、若しくは、配管から噴出された蒸気が噴出帯電した可能性はあり、静電気放電があった可能性は否定できない。

ただし、放電痕は確認されていないことや、発災配管である戻り配管に水を流した後も鎮火していないことから、静電気による着火の可能性は高くないと推測する。

(5) 混触危険物質による着火

ア 金属類について(銅、アルミニウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、チタン及びバリウム等)

各槽及び発災配管の材質が鋼鉄及びステンレス鋼であることから混触危険物に該当する金属は使用されていない。
また、汚泥層や黒色堆積物の分析から、混触危険物質の上記金属類は検出されていないことから、金属類との混触による着火の可能性は低い。

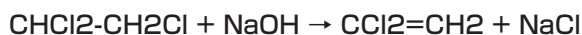
イ 強酸化剤について

廃水蒸留工程では、受入槽から反応槽までの配管において、水酸化ナトリウムが添加されており、反応槽でアルカリ処理されるため、工程では強酸化剤が存在することは考えにくく、強酸化剤との混触による着火の可能性は低い。

ウ 強塩基について

受入槽から反応槽までの配管において、水酸化ナトリウムが添加されており、強塩基との混触により危険性のある物質について次のとおり考察した。

- (ア) ジクロロメタン分解生成物：一酸化炭素、二酸化炭素、ハロゲン化物検出量が微量であるため、強塩基との接触により着火に至るとは考えにくい。
- (イ) 有機化合物C(ハロゲン化アルキルの一種) 分解生成物：ホスゲン、塩化水素、塩素強塩基との反応ではジクロロカルベン(CCl₂)が生成(発熱反応)されるが、高濃度の有機化合物C(ハロゲン化アルキルの一種)と触媒の存在が必要であり、本工程においてジクロロカルベンが発生していた可能性は低く、それが原因となり着火に至ったとは考えにくい。
- (ウ) 1,1,2-トリクロロエタン分解生成物：一酸化炭素、二酸化炭素、ハロゲン化物1,1,2-トリクロロエタンのアルカリ分解については、次式で表される。



(トリクロロエタン+水酸化ナトリウム→ジクロロエチレン+塩化ナトリウム)

廃水受入槽で、12mg/Lであった1,1-ジクロロエチレンが、水酸化ナトリウムが加えられた後の反応槽で、1,031mg/Lに増加しており、通常時に比べると発災時に大幅に増加していることが分かる。

1,1-ジクロロエチレンは爆発範囲が広く、引火点も-25℃と低いため、発災時の温度では可燃性ガスとなり、着火源があれば引火する状態であったことが分かる。

一方、文献ではジクロロエチレンを製造する際に、副生成物として自然発火性のモノクロロアセチレンが生成されることが明らかになっており、蒸留塔では発災時、1,1-ジクロロエチレンが2.335mg/Lと減少していることから、蒸留塔において水酸化ナトリウムの供給と加熱により1,1-ジクロロエチレンの脱塩素化反応が進み、一部がモノクロロアセチレンに転化し、存在していたと推測される。

(イ) トリクロロエチレン

トリクロロエチレンは、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バリウム等の金属が混触危険物とされているが、文献によるとトリクロロエチレンをアルカリと加熱すると脱塩化水素反応が起こり、その際にはジクロロアセチレンが生成される。

また、ジクロロアセチレンは、熱に不安定で、空気との接触で酸化し爆発を引き起こすおそれがあること、並びに、沸点(32℃)において反応、発火、爆発を引き起こすことがあるとされているため、約100℃の条件下にあった蒸留塔からの戻り配管では、空気との接触があれば発火する可能性が高い。

発災時に反応槽では64.360mg/Lとトリクロロエチレンが多く、廃水蒸留塔では0.349mg/Lと減少していることから、水酸化ナトリウムの供給と加熱により脱塩素化反応が進み、蒸留塔においてトリクロロエチレンの一部がジクロロアセチレンに転化し、存在していたことが推測される。

以上のことから、モノクロロアセチレン及びジクロロアセチレンが蒸留塔において蓄積し、ドレン水を回収する配管を通り、外気に触れ、着火源になった可能性は考えられる。

15. 出火原因のまとめ

(1) 直接原因

下段弁の誤操作により汚泥層が工程中に混入し、水酸化ナトリウム及び加熱により汚泥層に含まれる有機物が分解され、可燃性ガス及び自然発火性物質（モノクロロアセチレン、ジクロロアセチレン）を発生させた。

蒸留塔の温度が上昇したことから、蒸気、水酸化ナトリウム等の供給を停止したものの、反応は進行し、さらに、黒色堆積物による閉塞で蒸留塔に溜まったガスを排出することができず、何らかの原因で閉塞が解消された際に一気に放出され、空気と触れたことで発火した可能性が高い。発災後も、アルカリ分解は進行し、分解が収まるまで火災が継続したと推測される。

(2) 間接原因

ア 手順書がなかった

今回の「空槽化」作業には作業書がなく、バルブの操作ミスがあったことが、発災のひとつの要因と考えられる。

イ 情報共有がうまく機能しなかった

現場作業員とオペレーターの情報共有にミスがあり、バルブ誤操作とハンチングの事象が一致せず、異常との認識が遅れ、蒸気や水酸化ナトリウムの停止操作が遅れてしまったことも発災及び火災継続要因と考えられる。

ウ 黒色堆積物の清掃不足

およそ6か月ごとの周期で清掃を実施し、黒色堆積物を除去していたが、今回は7か月以上使用しており、熱交換器やベントなどが閉塞するほど黒色堆積物が堆積していた。この閉塞により自然発火性物質等が停滞し、大気に放出された際に発火するエネルギーを持つ濃度にまで達したことが推測される。

16. 再発防止対策

(1) 廃水受入槽の下段弁を廃止

誤操作があった下段弁は不要であったため下段弁を撤去し、閉止フランジへと交換する。

(2) 廃水受入槽出口に誘電率計を設置

出口部分に誘電率計を設置し、有機成分を検知した場合は反応槽以降の工程に高濃度の有機物が受入れされないよう自動弁が閉鎖する仕組みにする。

(3) 静電気対策の実施

蒸留塔から廃水受入槽への戻り配管（発災配管）はフッ素樹脂ライニングのSGP配管であったため、SUS304に材質を変更するとともに、フランジ間でアースをとる。

(4) 設備の適正な維持管理

黒色堆積物により設備が閉塞しないよう、適切な期間での開放点検（清掃）を実施する。

(5) 作業手順書の作成

新たに手順書を作成する。

(6) 蒸留塔温度異常時の処理手順書の改訂およびその教育

温度異常時の処理手順書は発災前にもあったが、水酸化ナトリウムの供給停止が遅れる等、内容に不足な点があったため、温度異常時等の措置について具体的操作を記載した手順書へ改訂し、再教育を行う。

(7) 有機物混入の危険性についての教育

有機物が工程中に混入した場合、可燃性ガス（毒性ガス含む）及び自然発火性物質の生成される可能性があることを教育する。（社内事故データベース追加、現場に標識設置）

(8) 操作室及び現場の情報共有の徹底

現場から操作室オペレーターに対し連絡はあったものの、情報の取捨選択があり、空槽化作業の情報が共有されなかったため、情報共有の重要性について再周知する。

17. おわりに

本事案を通じて、これまで、問題なく行ってきた作業の中にも思わぬ事故に繋がるリスクが存在していることを改めて知らされることとなった。

通常運転での化学物質の特性、サンプリングした物質の分析結果、文献等様々なものから考えられる原因を推定したが、特定には至らず、再現実験等も困難な状況であったが、推定された原因に繋がる因子をひとつずつ取り除くことで再発防止対策としている。

この事案も、きっかけはバルブ操作のミスであるが、背景やその経過は様々な要素が関係しており、これまで安全な作業が続けられていたことから、偶然が積み重なって発生したとも言える。

施設・装置の設計段階若しくは非定常作業におけるリスク評価から、事前に予測することは難しい事象であったと思われるが、重大事故の発生は、そのようなところに隠れているかもしれない。

今回の事案と同様の施設は存在しないであろうが、化学物質を取り扱う製造現場における安全操業の教訓として活かしてもらいたい。