

清水 忠雄 著

危険物火災の特異事例について

論評者：若倉 正英

温故知新 - 1

本原稿が書かれた1960代後半には、消防法危険物取り扱い施設での火災事故(いわゆる危険物火災)の97%は油火災であった。このときの被害の大部分は工場の焼損、時には近隣建物への延焼であった。一方、1970年以降、さまざまなエネルギー危険性を有する化学物質による、化学プラントなどでの火災はそれまでと異なる様相を示し始める。

1976年、イタリア北部の町セベソの化学工場で発生した反応暴走(反応が制御を失って熱的に暴走する現象)により、ダイオキシン数十キログラムを含む反応内容物が噴出した。この事故によって数十万人の市民がダイオキシンを浴び、急性、慢性の傷害を負うことになった。また、1984年12月にはインドの地方都市ボパールで、史上最悪の工場災害が発生した。塩素系の農薬を製造する化学工場で、異常反応によって製品の中間体である猛毒のイソシアン酸メチルが漏洩したのであった。事故は化学工場の設備安全、人的安全管理、安全教育などの不備が積み重なり発生・拡大し、死者1万人以上という惨事となった。

さらに、1986年にはスイスの工業都市バーゼルの化学会社の製品倉庫で火災が発生し、消火水に倉庫内の農薬などが溶けてライン川に流入した。国際河川であるライン川の汚染は下流の国々に大きな影響を与え、ヨーロッパとしてはチェルノブイリ事故以来最悪の環境災害となった。この事故も一種の異常反応(蓄熱火災)が原因であった。

これらの事故を通じて化学物質による火災や爆

発の、市民を含む周辺環境への大きな潜在危険性が指摘された。そこでEUは、1976年のセベソでの事故後に制定されたセベソ指令(化学品による災害の防止を定めたEU理事会指令)を、1997年に大きく改訂した。重大化学災害の定義を施設内での人災や物損から、環境災害も含むものへと変更したのである(セベソ指令)。2001年までにEU加盟国が化学安全に関する法律を変更、整備を完了した。また、米国でも化学品の火災・爆発による環境リスクを前提に、EPA(米国環境保護庁)による、化学品のリスクマネジメントプログラム(RMP)が制定された。

先に述べたように、1960年代の危険物火災のほとんどが油火災であったが、消防庁の統計データでは、1955年から1959年の間に7%の特異な危険物火災が発生していた。本原稿では、それらのうちの4例を紹介している。これらは環境や市民に影響する事例であり、セベソ指令改訂の端緒となったセベソやボパールの事故の10年以上前に、類似した事故が起き始めていたことは興味深い。またこれらは、反応性物質や予期せぬ異常反応が原因となった事故であり、最近の化学事故を考える上で貴重な教訓を含んでいる。

最初の事例は、タイヤ製造工場で使われていた反応性物質の加熱中に発生した火災である。著者によれば、事故原因となったTDA(トルエンジイソシアネート)は技術開発の進行に伴って流通し始めた物質で、危険物条例を制定するにあたって、そのような危険性は夢想だにされていなかった。

た。その後、TDAはゴムの発泡剤として使われ、1980年代にもタイヤ工場火災の原因物質となった。2004年に栃木県のタイヤ工場で発泡剤が溶接の火気で着火して、周辺の市民が避難する大規模なタイヤ火災となったことは記憶に新しい。過去の事故例が工場での安全管理の教訓として、きちんと伝承されていなかったための事故であった。

第2の事例は、リン化石灰の火災である。当時としては極めて珍しい事例で、集中豪雨によって水反応性のリン化石灰が発火したものである。リン化石灰は、水と接触して猛毒のフォスフィン（PH₃）ガスを発生する。措置を誤っていたら、ボパール事故のような惨事となっていた可能性があり、当時の危険有害物質管理のずさんさが表れている。これらの事故を教訓として、リン化石灰は消防法3類危険物として、取扱上の規制対象となっている。1960年代以降事故例は見あたらず、消防法の指定により安全管理が進んだのだろう。

第3の事例は、50%過酸化水素が漏洩して、可燃性の家畜用飼料と接触して酸化反応が促進され、反応熱が蓄積した火災である。過酸化水素は代表的な酸化性液体で、可燃性物質と混合すると酸化反応により発熱したり、不安定な過酸化物を作成する。1991年には洗剤の脱色工程で使われた微量の過酸化水素が、プロセス内で反応して反応性の高い過酸化メタノールを生成し、蒸留中に濃縮して爆発したこともあった。一方、過酸化水素はそれ自体が自己反応性物質であり、加熱や金属化合物との接触などにより分解する危険性もある。1999年には、28%に希釈された廃過酸化水素水を運搬していたタンクローリーが、首都高速道路を走行中に爆発して、20人以上が負傷するという事故も起きている。過酸化水素の安全は、古くても新しい問題なのである。

第4の事例は、火薬製造中の事故である。火薬は、いったん爆発が起きれば多数の死傷者と大きな物損を生じる可能性が高い。そのため、本事故などを教訓に「火薬類取締法」の整備と、製造者

の安全管理への取り組みが進められた。その結果、火薬類の製造施設での大事故はほとんど見られなくなっていたが、2000年に愛知県の火薬工場で保管中の火薬が大爆発を起こし、工場周辺の市民50名以上が負傷した。安全作業が続き危険性に対する感性が薄れ、また過去の事例を知る人が少なくなったことなども、事故の間接的な要因ではないかと考えられる。

本原稿を読んで感じるのは、化学物質による火災・爆発に対する著者の危機意識と安全への熱意である。現在に比べて、事故事例や物質の危険性の情報が極めて少ない中で、思いもよらない物質の火災を経験した著者の「このような事故を二度と起こしてはならない」、そして「特異火災を防止するために消防（官） 業界（産） 学識経験者（学）が知恵を出し合わなければならない」という思いがひしひしと伝わってくるのである。

過去の事例の中には多くの教訓が含まれている。特に、新規技術の開発に伴い用途が拡大する物質の多くは、既存化学物質であり過去に思わぬ事故を経験しているものもある。過去の事例をきちんと理解した上で、現在の工程での潜在危険性を予測することは、化学安全にとって重要なポイントだと考えられる。

復刻論稿

- 55号 (1963年10月発行) に掲載 -

危険物火災の特異事例について

(TDI, りん化石灰, 過酸化水素, カーリット)

清水 忠 雄

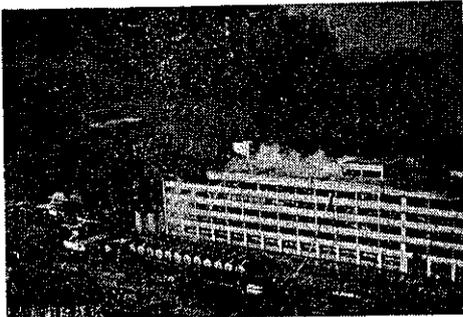
1. 概 要

危険物火災の事例報告には余り目新しい事例は少ない危険物火災の実態は、すでに数回にわたり報告^{①②③}したとおりその大部分93%は油火災であった。残りのわずか7%の件数の中には珍しい特異な危険物火災がある。当横浜市内に最近発生した危険物火災の中の特異事例：TDI, りん化石灰, 過酸化水素, カーリットの火災につきその概要を報告したい。

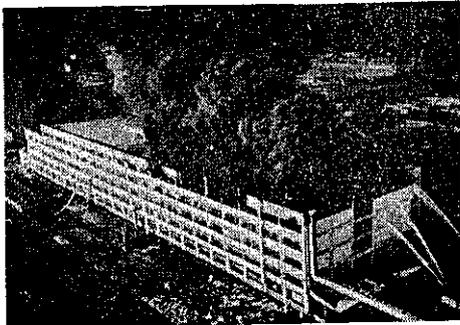
2. 特異事例について

2-1 TDI (Tolylene Di-isocyanate) — ブリヂストンタイヤ KK 横浜工場火災 —

1) 出火日時…昭和36年1月20日：7時30分



(a) 読売新聞社提供



(b) 産経新聞社提供

写真1 ブリヂストンタイヤ, KK 外観

- 2) 鎮火日時…昭和36年1月20日：13時0分
- 3) 出火場所…横浜市戸塚区柏屋1番地
- 4) 会社名…ブリヂストンタイヤKK横浜工場
- 5) 損害…建物…鉄筋コンクリート5階建, 建築面積4,947m², 延25,420m²のうち5階工場4,487m²焼失。¥22,394,000—
内容物…¥64,915,000—
計 ¥87,309,000—

6) 出火状況…

①ブリヂストンタイヤKK横浜工場は出火の前日である1月19日は休日であり、一部の作業(原料配合など)を除き一般作業はしていなかった。

②1月20日午前7時35分ころ出勤した女子工員K氏が第32場の東側屋外通路を北に向って通行中、第3工場の東側屋外通路を北に向って通行中、第3工場のほぼ中央に至ったとき、第3工場5階の北東側窓より煙が出ているので近くの旧守衛所に通報した。

③同時刻ころ同工場前国道側にある食料品店のY氏が第3工場5階北側窓より淡い青色の煙が出ているのを発見し、そのうち黒煙に変わって来たので火事と認めT消防署に通報した。

④出火した第3工場5階はエバーソフト製品倉庫, 原料配合ボールミル室, 実験室, ウレタンホーム試作所など第1図のとおりで使用されていたが、出火時はなんらの作業もしておらずかつ5階内にはだれもおらず無人であった。

⑤出火場所である5階北東部にはウレタン発泡機が設置されており、ウレタンホームの1原料であるTDIが温度低下による結晶を防止するため出火の前々日の1月18日午後4時30分ころより200V, 500Wの赤外線電灯6筒を使用し出火時まで照射保温中であったが、この保

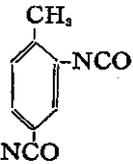
温は無監視下に長時間なされていた。

⑥この赤外灯による長時間照射と近距離により、保温中の送油ゴムパッキングが燃焼を開始し、遂にパイプが燃焼破損し、内部液ポリウレテル(引火点 229°C)、TDI(引火点 135°C)が噴出引火して火面拡大し、付近のウレタンホーム、ベルトコンベヤ、エバーソフト製品へと逐次延焼拡大したものと認められた。

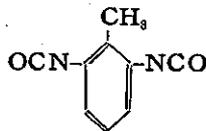
⑦気象状況…晴、北々西 5,5m, 1°C, 51% (実効湿度 54%)

⑧その他…出動…58 隊
注水…55 隊 工業地域, TDI: トリレン・ジイソ・シャナート

化学名…Tolylene Di-isocya nate
市販名: TDI
化学式: $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{NCO})_2$



2-4 Tolylene
-Diisocyanate

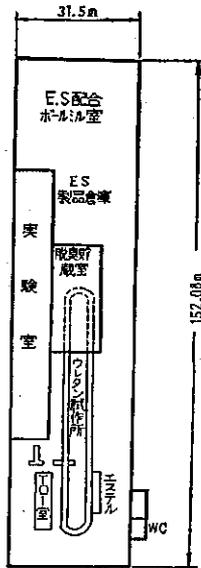


2-6 Tolylene
-Diisocyanate

品質…工業用蒸溜品…液状

純度…99.0%以上、市販品の異性体含有化はつぎの3種類である。

- (a) 100%…2-4 異性体
 - (b) 80%…2-4 異性体, 20% 2-6 異性体
 - (c) 65%…2-4 異性体, 35% 2-6 異性体
- (a)…引火点…132°C
沸点…251°C
色…無色または淡黄色
吸湿性…水と反応して CO₂ ガスを発生
感光性…紫外線により黄変
臭気…刺激臭



第1図



(a)



(b)

写真2 内部状況

比重 (25°C/15.5°C)
蒸気密度 (空気=1)…6.0
粘度 (50°C)…1.45Centistokes
蒸気圧…(20°C)…約 0.01mm/Hg
限界濃度…0.1 ppm, すなわち 0.7 mg m² (1日8時間労働として衛生上無害な空気中の平均最大濃度)
危険性…刺激性物質、皮膚あるいは眼に触れると刺激し、すぐに取り除かないと火傷を起こす。肺を犯される。火災時には多量の TDI ガスを発生。

2・2 リン化石灰 T木工所内無許可貯蔵…

- 1) 出火日時…昭和36年6月28日、午前9時30分ころ～10時0分
- 2) 出火場所…市内南区大橋町2の42 T木工所内
- 3) 危険物の品名数量…消防法別表第3類…りん化石灰 22kg 入かん…168かん…3,696kg 指定数量の12.3倍
- 4) り災程度…木工所床板…16m²…一部焼りん化石灰…168かん…海中投棄
- 5) 損害額…168,000円 (内容物)

6) 気象状況…雨, 南の風, 4 m, 22°C, 97%
実効湿度…87%

7) 状況…

① T 木工所主 T 某が朝食時作業所のほうが「ボン」と言う異音がしたので2階から作業所のほうを見たら煙が出ているので, 急いでいって見ると2かんほど火が出ていた。

②急いで消火弾を使用したところ, これがかえって急激に炎が起こったため急いで119番に通報した。

…消火弾による初期消火失敗例…

③当木工所は老朽はなはだしく木工所としての仕事はせずに, その入口に面し, 5ガロン亜鉛引き容器入れ「りん化石灰」168 かんが無許可で貯蔵されていた。

④その内の2〜3かんの上ぶた破損部分に当時の集中豪雨の一部が横窓からしぶきとなって飛散し, りん化石灰のむき出した部分に接したため, 自然発火に至ったものと推定せられる。

⑤火災を起こした, りん化石灰は昭和35年12月30日市内鶴見地区生麦町2-306番地T倉庫で降雨により出火し消火後持ち出したもので同日茅ヶ崎市矢畑728番地N糧穀KK工場に貯蔵を依頼したが, 危険性を感づかれ翌31日出火場所へ預って貰ったもの。

⑥出火後消火剤として石灰60袋, 白電砂30袋を急逐調達使用して, 一時消火せるも一時退避した町内会住民の陳情もあり当非直職員33名, 局員10数名をもってトラックピストン輸送を行ない, 神奈川区出田町ふ頭よりPM, 3時衛生局第二きよずみ丸(糞尿船)に積込み大島沖公海へ海上投棄を行ない完結した特異のケースである。

8) その他…

りん化石灰は吸湿による発熱物質でそのおもなる性質はつぎのとおりである。化学式… Ca_3P_2 灰褐色無定形の塊, 比重…2.51 水および希酸によりはげしく分解し猛毒性のフォスフィンガスを発生による。



フォスフィン自身も引火性であるが, その中に不純物として含まれる液状りん化水素 P_2H_4 は

自然発火性であり, 発生とともに引火爆発する
場合が多い。

2-3 無人の倉庫火災例…

1) 出火日時…昭和37年11月11日, 3時
22分~10時58分

2) 出火場所…市内神奈川区内

3) 会社名…C倉庫運輸KK

4) り災程度…鉄筋コンクリート造り, 3階
建間口23.3m, 奥行17.3m, 延面積403.09m².
延面積1523m²のうち1階C-1倉庫295.75m²
の内壁一部焼損および過酸化水素750個, ステ
レオ装置, 1559台, レコードプレーヤー263台
大豆など焼失。

5) 損害…

建物…¥ 874,900 円

内容物…¥ 27,889,030 円

計 …¥ 28,763,930 円

6) 出火経過…

①出火建物は京浜第一国道に面した鉄筋コン
クリート造り3階建倉庫であり, 1階C-1倉
庫から出火した。

②出火したC-1倉庫にはステレオ1607台

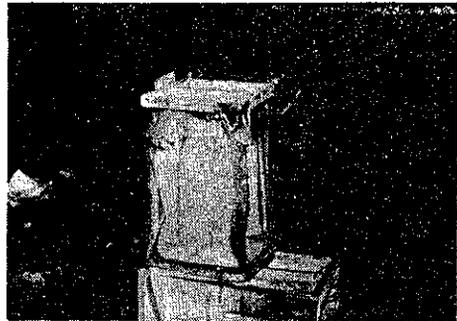


写真3 50%過酸化水素容器包装



写真4 倉庫内貯蔵状況 左側過酸化水素

およびステレオ付属のプレーヤー 253 個の梱包品が庫内の半分以上を占めて収納され、西側 C-4 倉庫 (1 階は C-1, C-4 倉庫となっている。)側には左側より大豆、トウモロコシなど雑穀の粉碎混合物の家畜飼料が南京袋および袋にて 526 袋、つぎにポリエチレン容器を木箱で梱包した過酸化水素 (濃度 50% 容量 20kg 入り) 750 個、ドラムかん入り合成樹脂原料 43 本、ドラムかん入りスクラップ 22 本などがおのおの品物ごとに若干の間隔をおいて収納されていた。

③11月8日最終入庫した過酸化水素の容器が入庫時破損し、過酸化水素が漏えいしコンクリート床面を流れ、隣接して積んであった前記家畜飼料に流入し、酸化反応を起こし蓄熱。

④加えてコンクリート床および過酸化水素容器梱包用鉄帯との接触によりますます酸化反応が激進。

⑤約 60 時間の長時間にわたる酸化反応の末、遂に出火したものと推定。

⑥たまたま通りかかりの流しのタクシー運転手が出火倉庫より多量に噴煙しているのを発見し、横浜駅前交番に急報、さらに同交番より消防局に通報したものである。

7) 気象状況…雨、東西の風、3 m, 9.6°C, 90% (実効湿度 78%)

8) その他…

①出動部隊…12 隊うち注水…8 隊

②商業地域

2.4 カーリット爆発事故④

1) 災害発生日時…昭和 37 年 12 月 7 日 : 10 時 30 分ころ

2) 災害発生場所…市内保土ヶ谷区仏向町

1625 番地、日本カーリット K K 保土ヶ谷工場 第 5 てん薬工室

本屋…21.45 m² 下屋…8.58 m²

3) 気象状況…晴、北々西の風、4.5m 69% (実効湿度 69%) 4.9°C (午前 9 時)

4) 被害状況…

①人的被害…死者 5 名 傷者…重傷…5 名 軽傷…37 名…計 47 名

②物的被害…全壊…2 棟…72m² 半壊…5 棟 137m² 一部壊…4 棟…6m² 計…11 棟…215m² その他…38棟…小部分壊の民家 7 棟を含む総計…49 棟

③損害額 5,185,230 円

ア) 建物…2,540,460 円

イ) 収容物…2,644,770 円

5) 災害発生状況…

①当日第 5 てん薬工室では、工室責任者男工 1 名、てん薬手女工 4 名計 5 名により 8 時 20 分ころにてん薬作業が開始されていた。

②当工室の作業予定は、耐水特紫 L23 mm, 90g を 14 箱製造し、引続いて耐水特紫 L22 mm, 80g を作業終了時 17 時 20 分まで製造することになっていた。

③事故発生の数分前に第 5 てん薬工室に立ち寄った者の薬配員の証言によれば、10 時 15 分ころに薬を入れに立ち寄り、その際まだ 1 かん半の混和薬を確認している。

④第 2 包装責任者の証言でも第 5 てん薬工室では前述の寸度が 10 箱程度製造されていたところのできごとだと言っており、また同室の薬包端付員の証言でも、22mm, 80g に切り換えられていない前のできごとだと言っている。

⑤同工室に接続する第 2 篩分てん薬工室で作



写真 5 カーリット爆発状況 (右側爆心地)

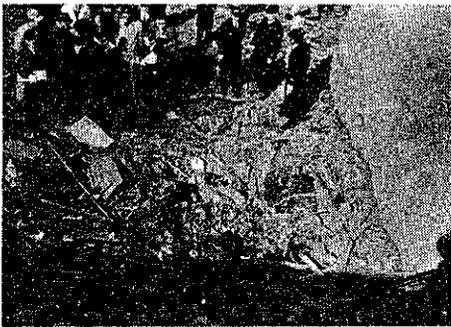


写真6 爆心地

業中であつた者の証言によると、爆発音はほとんど意識していないが、ただ突然たたきつけられたような感じで、気が付いた時には建造物のはしらの下敷きになっていた。本人は自分の工室で爆発したのではないかと錯覚したと言っている。

⑥第3てん薬工室で当時てん薬機の調整中であつた工室責任者の証言によると、突然後頭部をなぐられたかのように思った瞬間、大音響が起きたとのことである。

⑦てん薬中の品種と爆薬の停滞量はつぎのとおりである。

a. 品種：

耐水特紫L	…23mm…90g
同上配合割合…	
過塩素酸アンモニウム	……83.5%
けい素鉄	…… 2.0%
ニトロ化合物	…… 3.0%
木粉、澱粉および金属石けん	…10.5%
重油	…… 1.0%
計	100.0%



写真7 爆発したものと同型のてん薬機

b. 第5てん薬工室の爆薬量（停滞量）

薬配員および爆薬運搬員の認言などにより推定

- (1) 工室内の薬入れ用丸かん…
2かん×30kg…60kg
 - (2) てん薬機ホッパー中には満量…
4ホッパー×4kg…16kg
 - (3) てん薬機テーブル上のわく…
90gr×65本×2わく…11.7kg
 - (4) 工室外（下屋）には製品わく2
90gr×130本×2わく…23.4kg
- 計(1+2+3+4)…111.1kg

8.爆発前の状態に飛散した部品を回収しててん薬機を復元し調べたところ爆発はいくらかのシリンダー内(テーブルの上)、いくつかのホッパーの内および作業台の上で起こったことが推定される。

⑨また第5てん薬工室の床コンクリートの上の2箇所のロート孔の位置から、同工室内薬入丸かん置場と工室外下屋製品わく置場でも爆発があつたことは明らかであつた。

⑩諸種の状況判断から丸かん爆発以前に3番機が爆発し、これが直接または作業台上の薬包から他の機のシリンダーに伝わり、他方また丸かんの混和薬に殉爆し、さらに下屋の製品わくへ波及したという推定が成り立つ。

⑪爆発の発生は一応3番機のてん薬機のシリンダーと想定されたが、その原因はいろいろ考えられるが、作業中における異物の混入説が有力と考えられる。

3. 結 言

①危険物火災の特異事例として当横浜市内に発生したTDI、りん化石灰、過酸化水素、カーリットに起因する火災例を紹介した。

②TDIについて化学の進歩発展につれて、危険物条例制定当時また最近の危険物の規制に関する政令制定当時夢想だけに予想しなかつた新しい危険物品による特異な事例である…ことである。このような新しい危険物品が生まれ、そして十分にその危険度が判明されないほどに大きな事故の発生する恐れのあることに、十分注意しなければならない事例である。

③りん化石灰の事例は珍しい事例の一つで、それが集中豪雨によりはからずも火災となり、無許可貯蔵が露見し付近の住民に発生せる毒ガスの恐怖を与え、消火にまたはその後の処置に消防機関の手を最後までわずらわせた特異なケースであったことに留意しなければならない。こんな事態を招来せぬための危険物行政であることにわれわれも深く考えなければならない問題である。

④過酸化水素も同様のことが言え、またその濃度が市販品の25%以上のもの…50%の輸出品であることに思いを至した場合、メーカー側にも容器、包装などに一考の余地があり、倉庫業者側にも、その取り扱いにもっと科学的な知識と管理が要望せられる問題が残される。

⑤カーリットについては、それ自体火薬であり、製造中の事故例であり、学識経験者、業界、

取締官庁相互が安全操業につき真剣に検討すべき問題で、この種の事故を二度と繰り返さないようにすべきである。

追記：

①危険物火災5ヵ年間の統計について…清水忠雄…予防時報…22～23号，1955年

②危険物火災10ヵ年の歩み…清水忠雄…予防時報…34～35号，1958年

③横浜市危険物火災の展望…清水忠雄…火災p.1, No.35, 1959年

④2.1, 2.2, 2.3については当局警防部らび保安課ならび予防課調査係保官の資料から引用。2-④については第5回火災予防研究発表会梗概集(昭.38年3月 全国消防長会関東支部主催)山田武氏発表より引用。

いずれも関係者のご好意を感謝します。

(筆者 横浜市消防局技師)

× × ×

新刊紹介

炭谷不二男著

「災害防止の実際的推進」

ご承知のように、防災とか、保険などというものは、一人や二人の秀才だけではどうにもならないものであって、数多くの、種々の立場の人々のたゆまざる努力が必要なのである。

著者、炭谷氏の言をそのまま借用すれば、「産業安全の仕事は、自然科学だけでもない、また単なる労働問題でもない。災害は労使相互の妥協で解決する性質のものではない。

安全という仕事は工学と生理学と心理学の科学的基礎に立脚し、これらを人間関係というか、人と人とのつながりで、結合、調整されるべき営みだと考えている。それだけに安全の仕事は奥行の深いものであると同時に、身近に転んでいる常識の実践でもある。」けだし防災の精髓を伝え得て妙なるものがあ

る。炭谷氏は現在、三菱石油川崎製油所の製油部長の要職を勤めるエンジニアであるが、

工場の安全管理の実務を、多年にわたり経験されたベテランである。またわが国における安全工学(セフティエンジニアリング)の数少ないパイオニアでもある。したがって、

この本は、味わって読めば読むほどためになる。特にチェックリストの実例は、そのまま各種工場の現場に適用できるものが多い。高等な理論的思考も、各種の自然科学的データも、目的に向かって、実際に生かさなければ、宝の持ち腐れであり、大きなむだでもある。この有益な著書により、わが国におけるこの分野の専門家が活眼を開かれ、また反省の機会を得れば、産業安全の推進はより活発となることであろう。とにかく、まず皆様のご一読をおすすめする次第である。

(左右田信一)

発行所・東京都文京区鶯籠町11 コロナ社
391 ページ、定価 1,200 円