

危険物屋外タンク貯蔵所廃油漏えい事故

倉敷市消防局 危険物保安課 小林 賢博

本事例は、屋外タンク貯蔵所が、建替え（材質変更）から1年6か月しか経っていないにもかかわらず、特異な腐食により開口し、廃油が漏えいした事故である。（写真1参照）

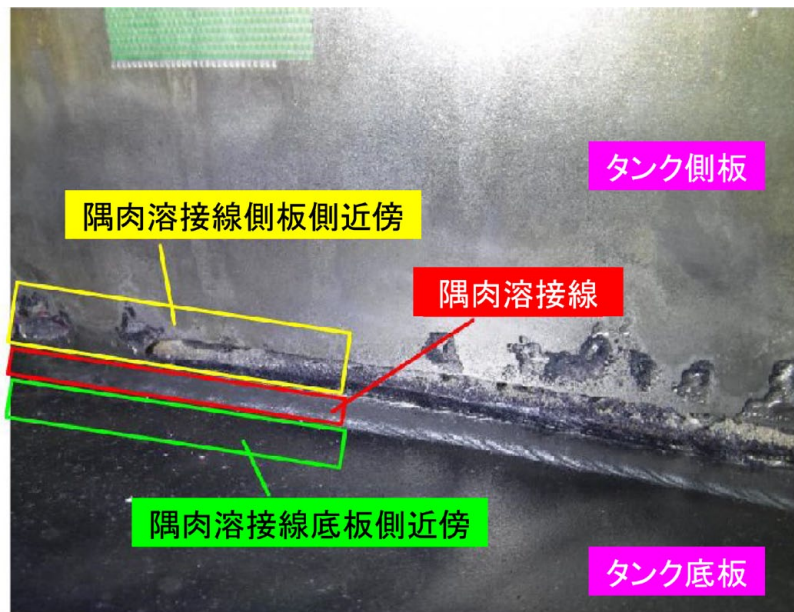
事故の原因調査のため行った、さまざまな検査等の内容を紹介する。



【写真1 危険物が漏えいした屋外タンク貯蔵所】

1 事故概要

- (1) 事故概要 危険物屋外タンク貯蔵所の底板と側板を繋ぐ溶接線付近が腐食により開口し、内容液（廃油）が約18L漏えいしたものの。
- (2) 被害状況
 - ア 人的被害 なし
 - イ 物的被害 屋外タンク貯蔵所除却損
- (3) 腐食の状況
隅肉溶接線側板側近傍のほぼ全周に腐食が確認できる。（写真2、3、6、図1参照）



【写真2 隅肉溶接線付近の用語説明】

2 発災タンク概要

当該タンクは、隣接した装置の廃油タンクであり、装置内精製塔での蒸留により発生した廃油を貯蔵している。

(1) 屋外タンク貯蔵所

設置許可 : 平成10年3月

許可品名 : 第4類第2石油類 廃油 (18.8KL)

内径等 : 内径 2,900mm、高さ 3,000mm

(2) 発災タンク更新履歴

ア 建て替え年月

令和2年10月 (更新後、事故発生までの期間: 1年6か月)

イ 変更前の材質 SUS304

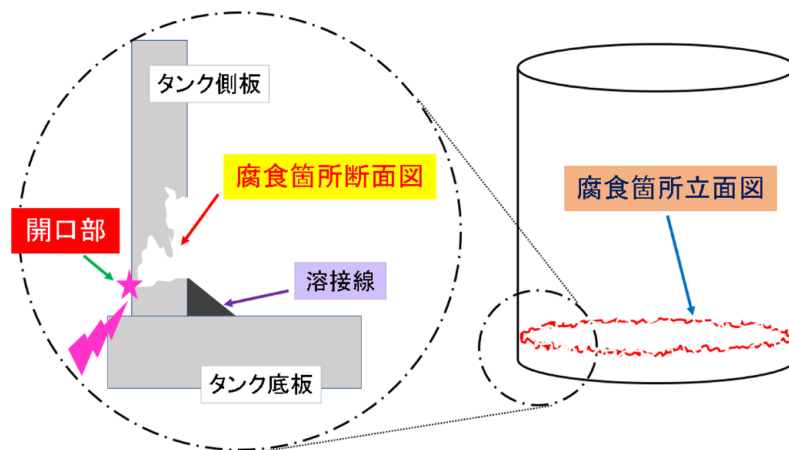
ウ 変更後の材質 SUS316L

3 発生時刻等

- (1) 発生時刻 令和4年4月 06時30分以降
- (2) 発見時刻 令和4年4月 08時45分
- (3) 通報時刻 令和4年4月 08時48分
- (4) 漏えい停止 令和4年4月 11時30分
- (5) 処置完了 令和4年4月 14時00分



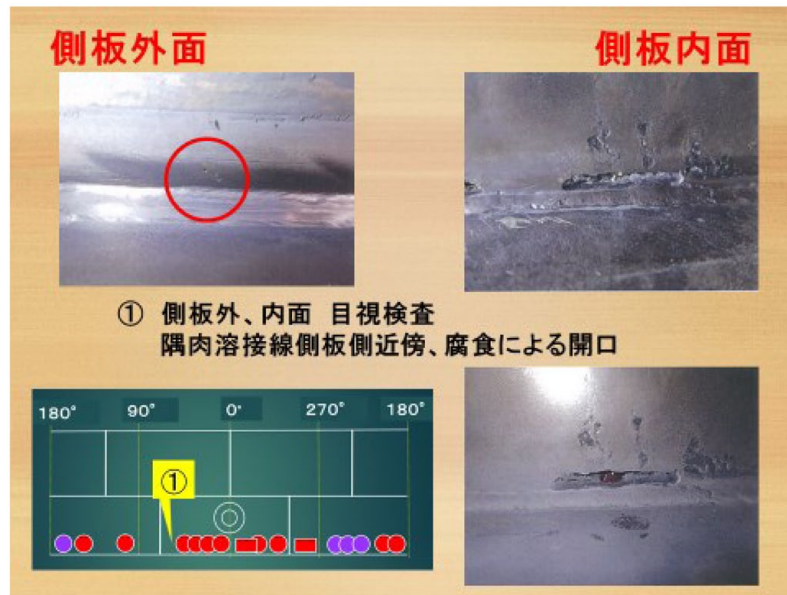
【写真3 隅肉溶接線側板側近傍の腐食の状況】



【図1 当該タンク、腐食箇所断面図等】

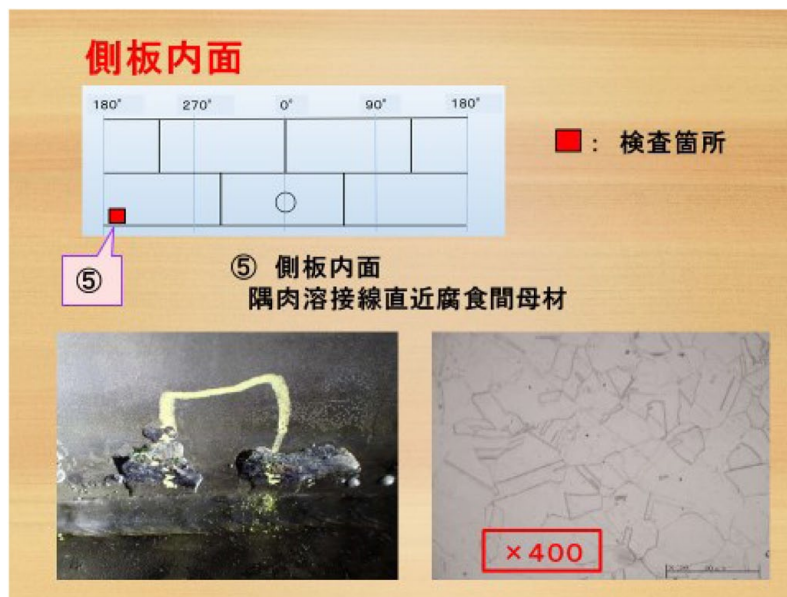
4 検査及び分析内容

- (1) 当該タンク（内面、外面）の目視検査（写真4参照）
 - ア 側板内面
 - 隅肉溶接線側板側近傍、ほぼ全周に2～3mmの腐食
 - イ 側板外面
 - 隅肉溶接線側板側に腐食による開口箇所の点在を確認
 - ウ 底板
 - 全面に0.2mm以内の面状腐食を確認
- (2) 当該タンク（内面、外面）の浸透探傷検査
 - ア 側板内面
 - 隅肉溶接線側板側近傍、ほぼ全周に腐食による浸透指示模様（写真4参照）
 - イ 側板外面
 - 隅肉溶接線側板側の一部に浸透指示模様
 - ウ 底板
 - 隅肉溶接線等に腐食による浸透指示模様の点在



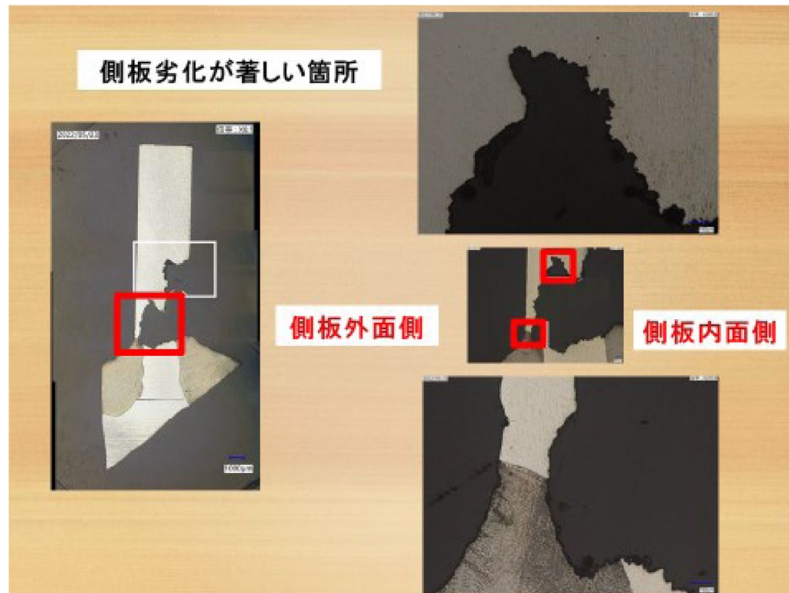
【写真4 側板内面及び側面の目視検査結果（上段）
及び側板内面の浸透探傷検査結果（下段右側）】

- (3) 当該タンク超音波厚さ測定
 - ア 底板 (6.0mm)
残り厚さ5.7~6.0mmと、顕著な減肉なし
 - イ 側板 (4.0mm)
開口部近傍の面探傷箇所において、残り厚さ1.1~3.9mmと、顕著な減肉箇所を確認
- (4) タンク付属配管の目視検査及び超音波厚さ測定
目視検査において異常はなく、超音波厚さ測定においても顕著な減肉なし
- (5) SUMP検査
いずれの箇所も健全なオーステナイト組織を示し、粒界腐食やマイクロ割れ等は確認されない。(写真5参照)



【写真5 側板内面、隅肉溶接線直近腐食間母材の
SUMP画像（オーステナイト組織）等】

- (6) 蛍光X線分析
SUS316L相当品であることを確認
- (7) デジタルマイクロスコープ(金属顕微鏡モード)による金属組織の観察及びEDS分析による組織確認
デジタルマイクロスコープによる観察で、鋭敏化などの金属組織の異常はなく、同じサンプルを利用したEDS分析を行った結果も、金属組成の異常は確認されていない。(写真6参照)



【写真6 側板の劣化が著しい箇所のデジタルマイクロスコープによる金属組織の観察結果】

- (8) 貯蔵していた内容物分析と内容物による浸漬テスト
内容物の組成は実績の範囲内であり、浸漬テストの結果も腐食性はほとんど確認されていない。
- (9) タンク底部の残渣分析
SUS316Lの構成成分による酸化物やフッ化物が主成分
- (10) 定常運転時の内容物(水分)分析
過去トレンド及び操作履歴から、水が混入した形跡はなく、定常運転時に水分が混入した可能性は極めて低い。
- (11) 内容物変更による影響
当該タンクの内容物変更は、2021年2月のA製品製造時と2021年4月に現状のB製品製造のため、従前の内容物に変更したときである。
フッ素濃度の推算から得られた結果は、内容物変更が腐食に与える影響は少ないというもの。

5 考察

- (1) 前述までの検査や調査から得られた事実
- ア 腐食の状況からタンク更新時の施工不良の疑いはあったが、タンク更新時の施工記録、SUMP検査、蛍光X線分析及び顕微鏡観察の検査結果から、施工不良の所見は得られていない。
- イ タンク内容物にフッ化水素は含まれるが、激しい腐食性を有するものではない。
- ウ タンク内容物に水分が混入した場合には激しく腐食する知見はあるが、検査では底板の激しい腐食は確認されず、大量の水が流入した形跡はない。
- エ 水分の浸入経路としては、検査や調査において異常が認められないことから、廃液の受け入れに伴う水の浸入は確認できていない。
- (2) 水分混入による腐食への影響
- ア 材料腐食の文献 (UNUSUAL CORROSION PROBLEMS IN THE CHEMICAL INDUSTRY) から、フッ化水素

水溶液は、水分の混入量にもよるが、非常に激しい腐食環境を周囲に作り得ることが示されている。

イ 上記文献内に、SUS316はフッ化水素濃度と温度の違いにより、腐食の可能性が高まり、また、SUS316とハステロイを比較した場合、ハステロイの耐食性が高いことが示されている。

6 腐食の原因推定

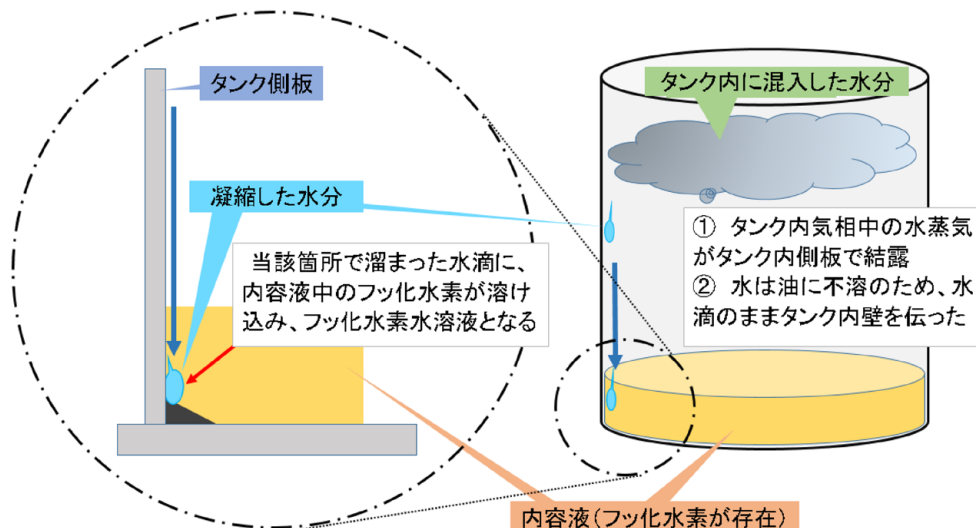
(1) 腐食プロセスの検討

フッ化水素水溶液環境においては、非常に激しい腐食環境と成りえること、また、各種設備検査の結果から、底板部の腐食は軽微で、隅肉溶接線側板側近傍で顕著に腐食していることが確認されていることから、底板を腐食させずに、隅肉溶接線側板側近傍のみを腐食させるメカニズムを検討する。(写真6参照)



【写真7 隅肉溶接線近傍の腐食の状況】

ア タンク気相中の水蒸気が、タンク壁面で凝縮し水分となり、側板を伝って、側板と底板の溶接線付近に溜まり、内容液中に存在するフッ化水素が、より溶解度の高い水中に溶け込み、フッ化水素水溶液となる。(図2参照)



【図2 隅肉溶接線側板側近傍のみを腐食させるメカニズム】

イ フッ化水素水溶液では、フッ化水素は水素イオンとフッ素イオンに解離し、鉄などの金属はイオン化するとともに、このイオン化反応が金属表面で起こり、電子を失うことで腐食が加速する。
上記ア、イが底板を腐食させずに、隅肉溶接線側板側近傍のみを腐食させるメカニズムと考える。

溶出した鉄イオンは、フッ素イオンと結びつき、フッ化鉄として析出し、これが、残渣として観察された金属フッ化物と考
える。

(2) タンク壁面への水の凝縮について

外部からの水分を含むガスの流入が疑われるため、タンクの水分浸入経路について調査したところ、次の可能性が考
えられる。

ア 当該タンク機器更新時の窒素置換未実施によるタンク内大気の結露

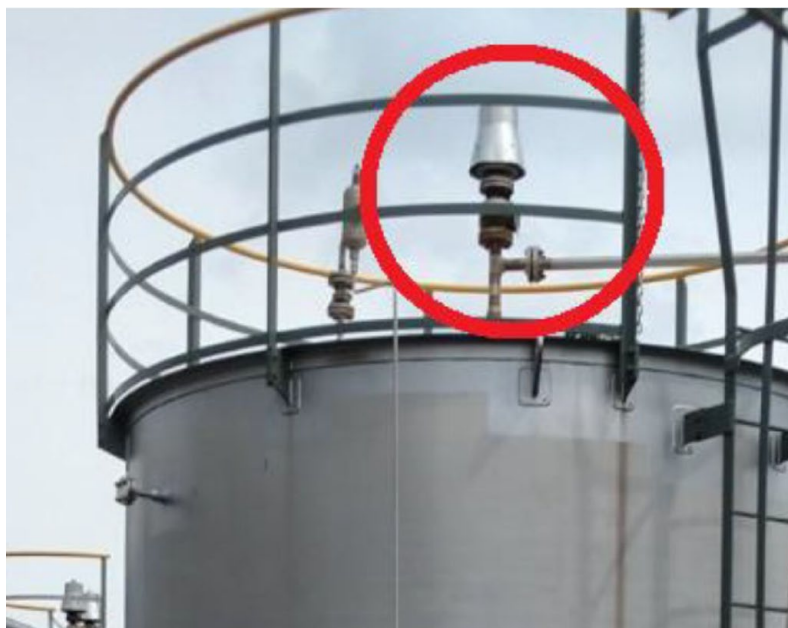
イ 当該タンク付属ブリザーバルブ点検清掃時の大気開放時に、排ガス系の湿ったガスが、ベント経由でタンク内に流入

7 再発防止策

(1) 推定した水分混入原因に対する対策

ア タンク開放後の使用再開前には、十分にタンク内の窒素置換を行う。

イ ブリザーバルブの取り外し清掃時には、ベント圧力を大気圧まで下げた後に、当該タンクベントフランジに閉止板を
挿入することで、排ガス系からのガスを流入させない処置とする。(写真8参照)



【写真8 ベントフランジ】

ウ ブリザーバルブ取り出し口には、シール窒素を通気できるよう配管を増設し、シール窒素を入れられるようにする。
また、取り外し作業中は窒素を流す運用とする。

(2) タンク内の水分管理

当該タンク内容物のサンプリングを実施して、水分分析を行う。

導いた腐食の原因は推定であるため、(3)の対策を行う。

(3) 定期的な超音波厚さ測定、開放点検を実施

ア 定期的な超音波厚さ測定

タンク外面から、底板と側板を繋ぐ溶接線近傍を定期的に測定する。

イ 開放点検

当該タンクの開放点検を1年で行い、異常の有無を確認する。

(4) 補修について

上記5(2)イに記載のとおり、材料腐食の文献内で、フッ化水素水溶液の腐食データとして、SUS316に比べてハステ
ロイの耐食性が高いことが示されているため、当該タンクの底板と側板1段目の材質をハステロイに変更する。

8 今後の水平展開

(1) 作業上の再発防止策

該当タンク開放後の使用再開前には、十分にタンク内の窒素置換を行う。

(2) 管理上の再発防止策

ア 該当タンク内容物のサンプリングを実施して水分分析を行い、水分管理を実施する。

イ 該当タンクの定期的な超音波厚さ測定を実施する。

9 結論

今回の事故事例では、原因となりうる要素に対して、さまざまな検査等を実施し、廃液中のフッ化水素と水分を腐食の原因として導いているが、あくまでも推定に基づく原因であり、真の原因がこの推定と異なっていた場合、水分分析等だけでは腐食が進む可能性がある。そのため、今回は超音波厚さ測定を定期的に行い、減肉があれば、早期に把握できる対策をしている。

今後も、今回のように事故原因が明らかにならない状況があるかもしれないが、同様の事故は絶対発生させないという強い意識を事業所と共有し、対応することが必要であると考えている。