

協定値の逸脱について

宇部マテリアルズ株式会社

宇部工場

令和3年4月27日に発生した排水の協定値逸脱について、環境保全協定書 第14条に基づき、発生経緯と再発防止策を下記の通り報告致します。

記

1. 件名 : 宇部第一工場排水口 No.1 排水の排出の協定値逸脱(水素イオン濃度)
2. 探知日時 : 令和3年4月27日 9時19分
3. 発生場所 : 宇部第一工場 排水口 No.1 (添付資料-工場位置図)
4. 対象工程/設備 : 水酸化マグネシウム製造工程/排水口 No.1 中和装置
(水質汚濁防止法における特定施設の污水处理施設)
5. 被害・被災状況 (官庁対応含む)
排水口 No.1 排水 pH: 3.8 (宇部環境保健所による分析値) を示し、水質汚濁防止法における排水規制値 (pH5.0~9.0)、協定値 (pH6.0~9.0) を逸脱
→宇部環境保健所より4月30日付で「特定施設等の改善について(勧告)」受理
同日(30日)、宇部市環境政策課、山口県漁協組合宇部統括支店へ連絡
5月10日、宇部海上保安署へ連絡
社内外ともに人的被害、物的被害の覚知、通報探知なし。環境影響についても、排水口 No.1 周辺海域での魚類の斃死や色調異常は確認されなかった。尚、当該期間に流出した酸性排水(pH3.8)は、海水中に溶存している炭酸水素イオン(1.6~1.8mol/m³)により中和されたものと推定。

6. 事故の発生経緯

- (1) 水酸化マグネシウム製造工程で発生するアルカリ排水 (pH 10.5) は、通常、宇部興産(株)宇部藤曲工場より供給される炭酸ガス(曝気)及び、希硫酸添加設備にて中和 (pH6.5~8.5)後、排水溝に設置しているテトラポッドにより乱流拡散(希硫酸単独時はルーツフロアによる曝気槽でのエア拡散も併用)し、排水口より海域に排出している。
- (2) 宇部興産(株)宇部藤曲工場からの炭酸ガス供給が停止した際は、20%硫酸単独中和となるが、多くの排水に対して僅かな添加量(容積比で1/1000程度)であるため既存の拡散方法だけでは排水中に均等に混ざりにくく、改善の必要性を感じていた。
- (3) 20%硫酸配管に一定量の工業用水を加えて容積比を上げることで均等に混ざりやすくなる(10%硫酸の場合容積比で1/500まで改善)と判断し、希硫酸配管の改造を実施した。

(着工3/10、完工4/16 添付資料-1-1 図1の改造箇所)

4月19日(月)

12:30 宇部藤曲工場トラブルにより炭酸ガス供給が停止、希硫酸単独中和に切替。

4月20日(火)

14:20 宇部市役所(環境保全対策係)が排水口No.1排水採取
同時採取した排水の自社測定結果は、pH8.5。

4月27日(火)

9:19 宇部環境保健所が排水採取。採水のタイミングでpH低下が発生。
希硫酸添加量のトレンドを確認したところ、添加量の操作頻度が1~5分間隔と短かったため、管理職より「瞬間的なpH指示の動きに追従しようとせず、一定流量を保って、pH安定を確認してから操作するよう」に指示。

11:10 更に中和制御性を安定させるため、管理職により『「希硫酸配管改造」箇所の工業用水を80→100 L/minに増量』を指示。同時に希硫酸流量が変動し、再び排水pHが不安定となったため、原因調査を開始。

11:30 宇部環境保健所と同時採取した排水の自社測定結果がpH3.7を示した。

14:50 原因調査のため「希硫酸配管改造」箇所の工業用水のバルブを閉止。

15:20 希硫酸流量が安定しpH変動について従来の制御性を取り戻した
(添付資料-2)。念の為、中央オペレーターを1名増員して排水pH監視強化。

4月28日(水)、29日(木)

「希硫酸配管改造」箇所使用中よりも排水pHの変動は少なくなり、制御性は安定した。しかし頻度は下がったものの、瞬間的にpH規制値の逸脱が認められた(添付資料-3-1,2)。

4月30日(金)

9:00 宇部藤曲工場より炭酸ガスの供給再開。炭酸ガス+20%硫酸の中和に切替。

7. 原因

(1) 「希硫酸配管改造」の影響

4月16日、20%硫酸の添加ラインに工業用水を入れ、濃度を10%程度まで希釈して、中和制御を容易とすることを目的とした「希硫酸配管改造」工事完了。工事完了後、試運転として工業用水の通水テスト（漏れの確認）と流量制御状態確認を実施。但し、希硫酸を用いた制御確認はできていなかった。

4月19日、宇部藤曲工場からの炭酸ガスの供給が停止し希硫酸単独での中和に切替え、「希硫酸配管改造」箇所の実使用開始。

pH調整用20%硫酸配管に工業用水配管を枝取りして繋いだため、他所での工業用水使用で元圧の変動により、20%硫酸の流量をコントロールするポンプのインバータ制御が追従できず、希硫酸流量が安定しなかった。

この他、排水pHを安定させるための施策（ルーツフロアによるエア拡散、テトラポッドによる乱流拡散）に異常は認められず、「希硫酸配管改造」が原因であると判断した。

(2) 排水pH管理上の問題点

オペレーターは、希硫酸単独でのpH調整へ切替後、「制御用pH連続分析計」の自主管理値（pH 6.5～8.5）、規制値（pH 5.0～9.0）ならびに協定値（pH 6.0～9.0）逸脱が発生したが、希硫酸添加量の操作により、すぐに範囲内に戻すことができていたため調整可能な範囲と思い、管理職に連絡しなかった。また、管理職も日報のpH平均値（1時間平均）と定時サンプルpH分析結果（6回/日 採水1時間後に卓上pH計で測定）では規制値範囲内でありpH制御の異常には気づかなかった。

(3) 設備変更に伴うリスク検討が不十分

改造後、最初の実使用であったが、工業用水の通水テスト（漏れの確認）と流量制御状態確認のみで、希硫酸を用いた制御確認はできていなかった。また、工業用水圧力変動による瞬間的な希硫酸添加量変動についてリスクの検討が不十分であった。

8. 改善計画（再発防止のための措置）

ソフト面

(1) 排水中和専属オペレーターの配置

20%硫酸単独中和の際は、中央オペレーターを1名増員し、専属で pH 監視及び希硫酸量の調整を行わせる。中央オペレーターは、通常、水マグ製造工程全体を監視・調整しつつ硫酸添加量を一人で調整しているが、増員した1名が専属で排水 pH 監視（硫酸添加量調整）を行う事で対応の遅れを回避する。

(2) 手順書の見直し

希硫酸単独中和時の制御性を安定させるため「排水溝 pH 管理手順」に、希硫酸操作頻度と1回あたりの調整量を明確に定めることで、過剰な希硫酸添加と添加量増減操作の誤った判断を防止する。また異常時の対応について、瞬間値でも規制値を逸脱した際は速やかに、管理職、水質公害防止管理者、環境安全室に連絡が入るように見直し（添付資料-4）、再教育を実施（5/6, 7, 8, 6/10, 11 の11回に分けて実施 添付資料-5）。今後も繰り返し教育をする。

また、排水中和設備トラブルにより、逸脱した排水が流出し続ける場合を想定した「緊急停止マニュアル」を整備中。

ハード面

(1) 「希硫酸配管改造」箇所の使用中止

従来の方法（20%硫酸での中和）に切替え（4月27日）、その後、従来通りの排水 pH 制御性を取り戻した。

(2) 排水口監視用 pH 連続分析計の設置

新たに「排水口監視用 pH 連続分析計」を設置（5月17日）し、監視強化を図った（添付資料-6）。

(3) 設備検討

希硫酸単独中和時は、異なる濃度の希硫酸多段添加により、制御性を改善する設備改善を計画中。

<現状>

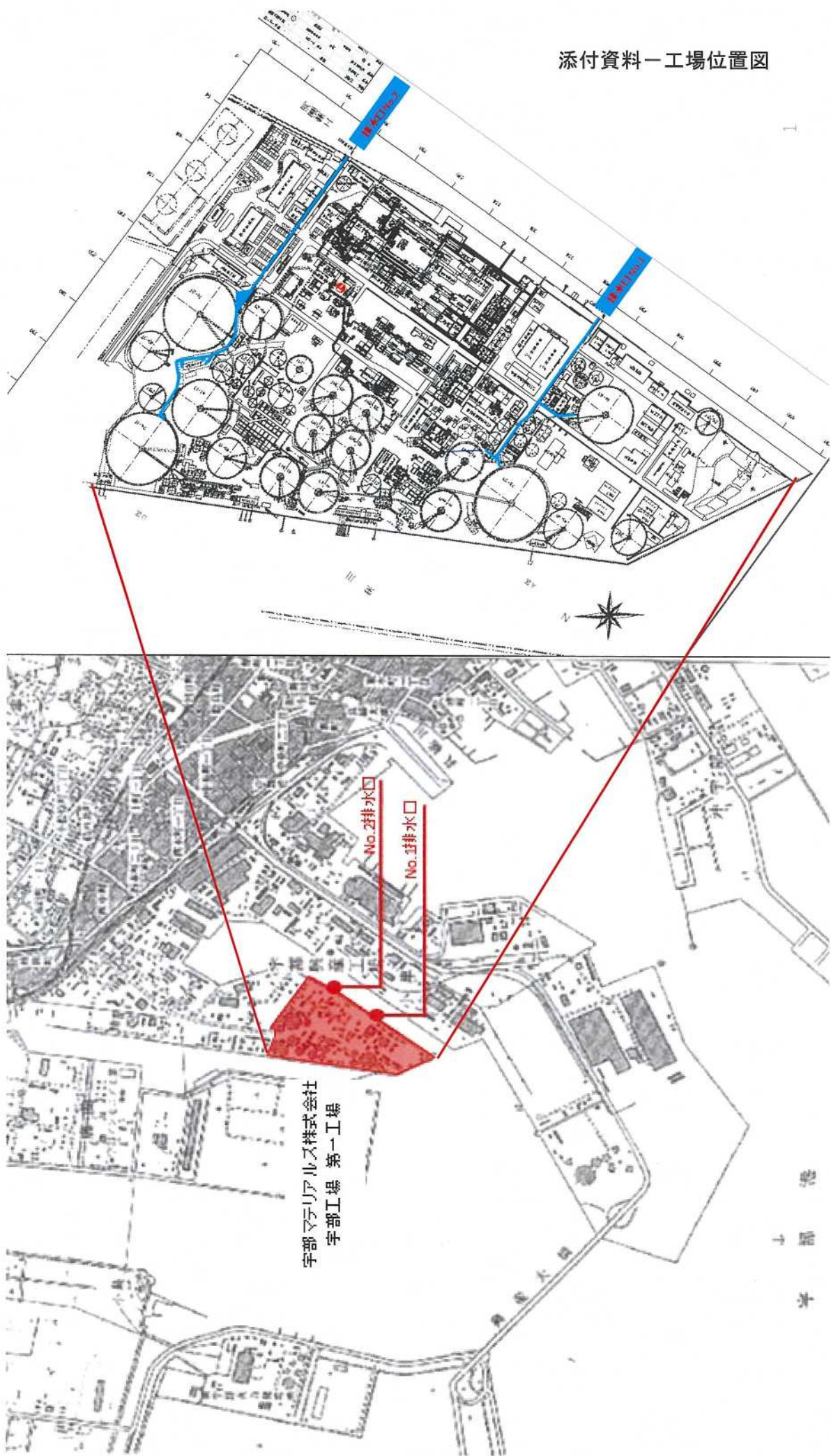
中和に必要な希硫酸量の100%を20%硫酸で添加。同一のポンプで添加量も制御しているため、細かい流量調整が難しく、制御性が低い。

<改善案>

中和に必要な希硫酸量の80%程度を20%硫酸で定量添加。残りの20%分を pH 調整用として10%程度に希釈した希硫酸で流量制御する。調整専用ポンプで流量制御できるため、現状より正確な流量調整が可能となる。また希硫酸濃度が薄いことにより広い調整幅を確保できるため制御性が向上する。（添付資料-7 改善設備イメージ）。

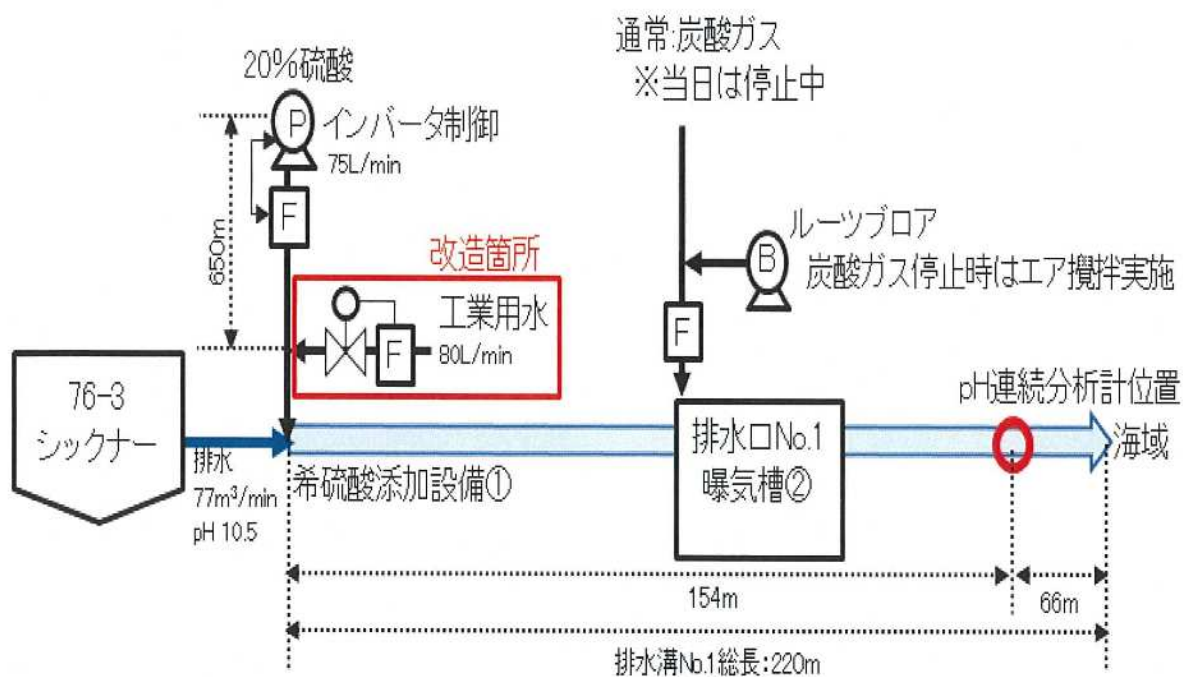
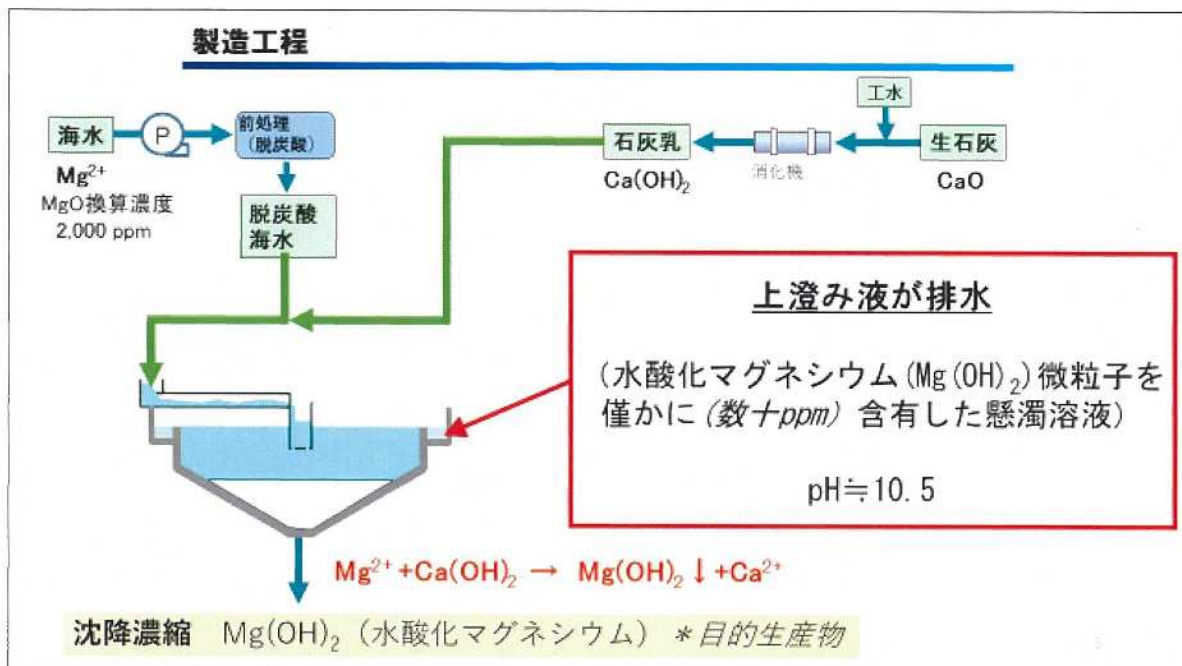
以上

添付資料一工場位置図



宇部マテリアルズ株式会社
宇部工場 第一工場

宇部港



【図 1】排水口 No.1 経路図



【写真1】排水系統



【写真2】希硫酸添加設備①



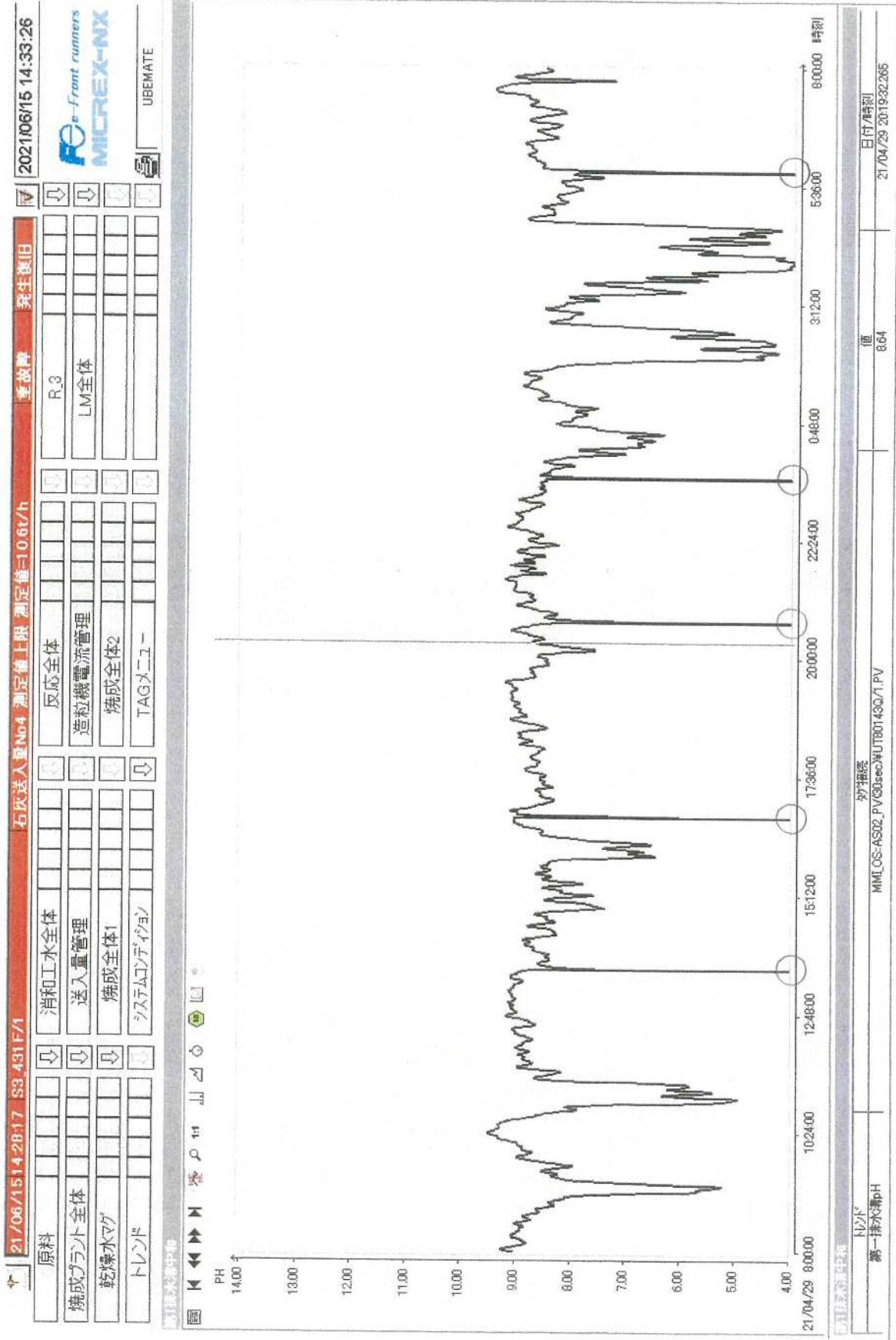
【写真3】曝気槽②(炭酸ガスによる中和)



【写真4】改造箇所: 20%硫酸と工業用水を混合し
希硫酸添加設備①へ送液



【図2】エアレーター(炭酸ガスによる混合攪拌)



○がPH電極洗浄



作業標準書		文書番号	UMU.E.0810.3.01.19	承認印		確認印	
		関連標準	UMU.E.0810.2.01.01				
文書名	排水溝pH管理手順						
作成部署	生産第一課	制定	2021年6月3日				
配布先	生産第一課長	改訂		版数			
	環境安全室長	改訂		版数			
		改訂		版数			
作業手順				設定・確認事項等			
<p>1. 定義</p> <p>※pH計の定義は、下記の通りとする。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・制御用 pH 連続分析計: 第一排水溝 pH、第二排水溝 pH ・監視用 pH 連続分析計: 排水口 No.1、第二排水溝 pH ・卓上 pH 計: 原料中央制御控室、品質管理室に設置している手分析用の pH 計 ・pH 設定値: 統括主任又は職制が指示した制御用 pH 連続分析計の設定値 ・pH 制御範囲: 統括主任又は職制が指示した制御用 pH 連続分析計の制御範囲 <p>2. 排水溝の管理</p> <p>① 中央オペレーターは排水 pH 値が、pH 設定値、pH 制御範囲になるように炭酸ガス又は 20%硫酸添加量を調整する。</p> <p>② pH 設定値、pH 制御範囲は制御用 pH 連続分析計箇所です採取したサンプルの卓上 pH 計による分析値に基づいて、統括主任又は職制が決定する。サンプル採取時刻は下記を目安とする。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・炭酸ガス受入時: 9 時、17 時、24 時 ・炭酸ガス停止時: 9 時、10 時、11 時、13 時、14 時、15 時、17 時、21 時、24 時、6 時 <p>なお、pH 設定値、pH 制御範囲は、卓上 pH 計の分析値が自主基準値になるように設定する。</p> <p>卓上 pH 分析計による分析値が自主基準値を逸脱した場合は、統括主任又は職制に連絡し、pH 設定値、pH 制御範囲を変更する。併せて「排水溝(No.1・No.2)測定記録表」の備考欄に、変更時間、決定者を記入する。</p>				<p>2021年6月3日現在 排水口 No.2 に監視用 pH 連続分析計は設置されていないため、制御用を監視用として併用する。</p> <p>20%硫酸調整間隔 1 回/7~10 分 1 回の調整量 第一排水溝 1~50/回 第二排水溝 3~150/回</p> <p>添付資料-1 「排水溝 pH 値管理フロー図」</p> <p>自主基準値: pH 6.5 ~ 8.5</p> <p>様式番号: UMU.E.0810.4.01.08F</p>			
		文書番号	UMU.E.0810.3.01.05	ページ	1/3		

作業手順	設定・確認事項等
<p>③ 監視用 pH 連続分析計箇所からサンプルを採取し、卓上 pH 計で分析する。サンプル採取時刻は 9 時、17 時、24 時を目安とする。結果は、「排水溝(No.1・No.2)測定記録表」「原料直報」に記録する。</p> <p>3. 中和剤の切替</p> <p>3-1. 炭酸ガスから 20%硫酸への切替</p> <ol style="list-style-type: none"> ① 排水監視(調整)専属中央オペレーター1名増員 ② 炭酸ガス停止後に必要となる 20%硫酸量の 7 割を添加開始。 ③ 炭酸ガス流量ゼロを確認後 オペレーター 残り 3 割の 20%硫酸を添加する。 パトロール員 炭酸ガス受入弁「閉」操作 ※40-3T 東側箇所 ④ パトロール員 プロアデリバリバルブ「開」操作 ⑤ パトロール員 プロア起動 ⑥ パトロール員 送気流量確認 <p>3-2. 希硫酸から炭酸ガスへの切替</p> <ol style="list-style-type: none"> ① パトロール員 プロア停止 ② パトロール員 プロアデリバリバルブ、「閉」操作 ③ パトロール員 炭酸ガス受入弁、「開」操作 ④ 炭酸ガス受入開始。 各排水中和設備への炭酸ガス分配量は統括主任又は職制より指示を受ける。 ⑤ 20%硫酸添加量を炭酸ガス受入開始前の 7 割まで絞る。 ⑥ 20%硫酸添加中止 又は 10 ℓ/min まで絞る。 その後の添加量は統括主任又は職制より指示を受ける。 <p>4. 排水 pH 協定値逸脱時の措置</p> <ol style="list-style-type: none"> ①監視用 pH 連続分析計の瞬間値または、2.③で採取したサンプルの卓上 pH 計による分析値が協定値を逸脱した場合、速やかに次の通り連絡する。 <ol style="list-style-type: none"> 1) 平日(1 番) : 統括主任又は、職制 2) 夜間・休日 : 職制 ②統括主任又は職制は、4.①で確認した pH 値に基づいて、pH 設定値及び pH 制御範囲を再設定し主任に指示する。また、<u>水質管理者、環境安全室長へ連絡を行う。</u> ③環境安全室長は 4.①で確認した pH 値に基づいて下記連絡をする。 <u>pH 9.1 以上 : 宇部市環境政策課、宇部環境保健所</u> <u>pH 5.9 以下 : 宇部市環境政策課</u> <u>pH 4.9 以下 : 宇部市環境政策課、宇部環境保健所</u> 	<p>平日 9 時サンプルの採取は、同時に 2 本採取すること。1 本は品質管理室へ提出し、品質管理室が測定する。 様式番号:UMU.E.0810.4.01.08F 様式番号:UMU.E.0810.4.01.16F</p> <p>排水処理量:原料直報の海水量計算値 ※計算値の記載がない場合、設定値 様式番号:UMU.E.0810.4.01.16F</p> <p>炭酸ガス停止時は排水処理量 1m³/min に対して 20%硫酸 1ℓ/min が基準となる。</p> <p><プロア送気量></p> <ul style="list-style-type: none"> ・第一排水溝 排水中和設備 No.1=200m³N/h 排水中和設備 No.4=200m³N/h ・第二排水溝 排水中和設備 No.2=計 400m³N/h (A=200m³N/h, B=200m³N/h) <p>第一排水溝 排水中和設備 No.1、No.4 第二排水溝 排水中和設備 No.2(A,B)</p> <p>協定値 = pH 6.0~9.0 瞬間値 = DCS の pH 表示値</p>
文書番号	UMU.E.0810.3.01.05
ページ	2/3

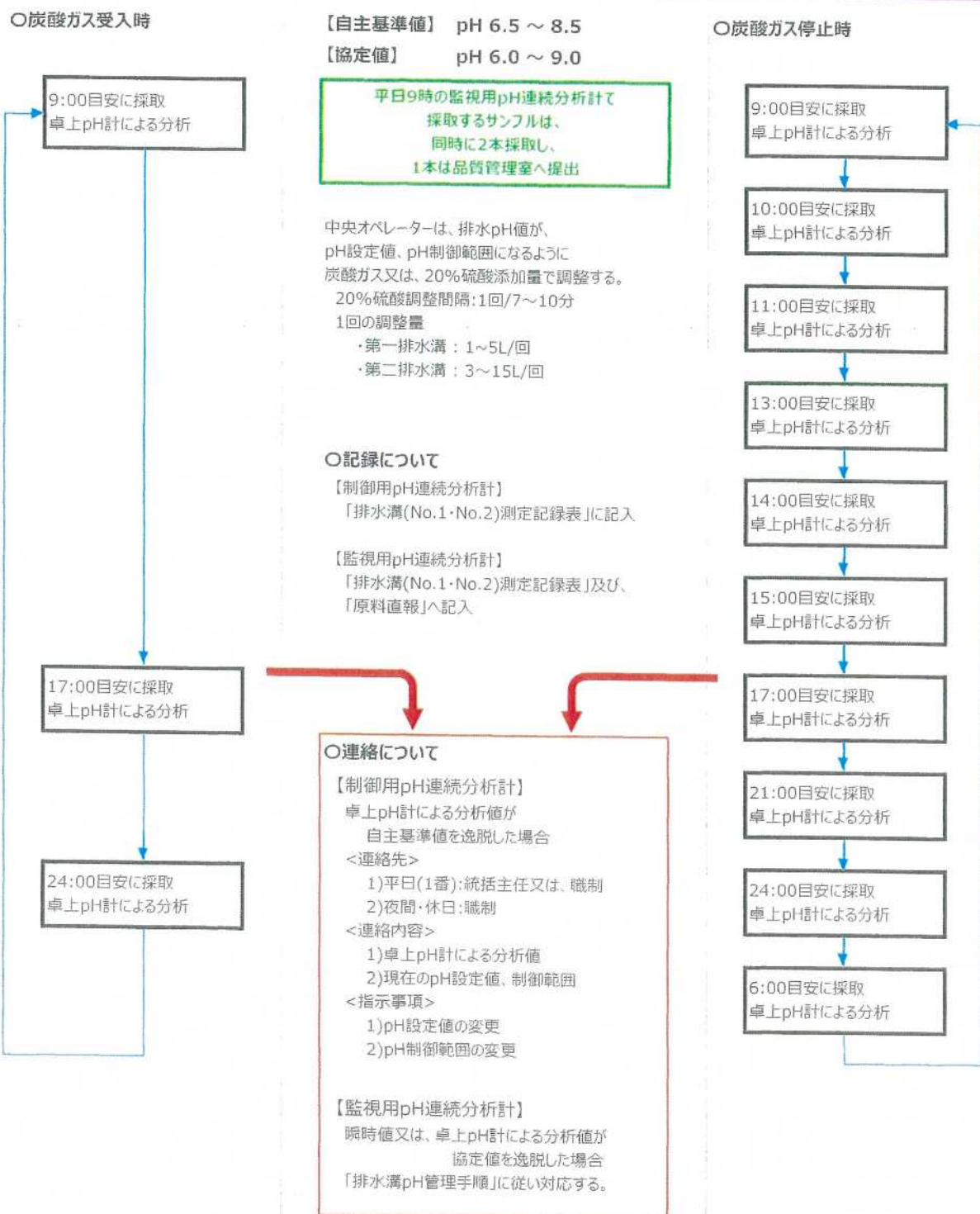
作 業 手 順	設定・確認事項等
<p>④中央オペレーターは、4.②で統括主任又は職制が再設定した pH設定値及びpH制御範囲に基づき、炭酸ガス供給量又は 20%硫酸添加量を調整する。</p> <p>⑤パトロール員は監視用pH連続分析計箇所からサンプルを採取し、卓上pH計で分析する。その結果が協定値を逸脱しているか否かを確認する。</p> <p>⑥主任、パトロール員は、下記の設備等を点検する。</p> <ul style="list-style-type: none"> a. 排水口周辺海域の色調変化、魚類斃死の有無 b. pH連続分析計(ガラス電極スケール付着状況、エラー表示) c. 排水溝への化学物質流入の有無 d. 希硫酸添加設備異常の有無(目視・流量確認) e. 炭酸ガス中和設備異常の有無(目視・流量確認) <p>⑦主任は、4.⑤及び 4.⑥a～eの結果について下記連絡を行う。</p> <ul style="list-style-type: none"> 1) 平日(1番) : 統括主任又は、職制 2) 夜間・休日 : 職制 <p>⑧統括主任又は職制は4.⑦の結果について水質管理者、環境安全室長へ連絡を行う。</p> <p>⑨環境安全室長は 4.⑦の結果について 4.③での連絡先に追加連絡を行う。</p>	<p>サンプルは密閉した容器で保管する</p> <p>以降の連絡体制は宇部地区緊急連絡網に準ずる</p>
文書番号	UM11.E.0810.3.01.05
ページ	3/3

排水溝pH値管理フロー図

【測定サンプル】

○炭酸ガス受入時
 制御用pH連続分析計：9時、17時、24時
 監視用pH連続分析計：9時、17時、24時
 ※平日9時サンプルの採取は、同時に2本採取→1本は品質管理室へ提出

○炭酸ガス停止時
 制御用pH連続分析計：9時、10時、11時、13時、14時、15時、17時、21時、24時、6時
 監視用pH連続分析計：9時、17時、24時
 ※平日9時サンプルの採取は、同時に2本採取→1本は品質管理室へ提出



様式番号	UMU.E.0310.4.01.08F
改訂版数	年 月 日

課長	係長	統括主任	主任

排水溝 (No.1・No.2) 測定記録表

年 月 日

直	採取時間	採取時 pH	卓上pH計分析値	炭酸ガス量 (m ³ /h)	希硫酸添加量 (L/min)	pH設定値	pH制御範囲	測定者	備考
1	※2 9:						~		
	10:						~		
	11:						~		
	12:						~		
	13:						~		
	14:						~		
2	※2 17:						~		
	21:						~		
	※2 24:						~		
3	6:						~		
	:						~		
	:						~		
定刻									
定刻以外									
直	採取時間	採取時 pH	卓上pH計分析値	測定者	判定※3 (O・X)	品質管理室卓上pH計分析値	判定※3 (O・X)		
1	9:								
2	17:								
3	24:								
定刻									

※1 サンプル採取箇所

制御用 = 制御用pH連続分析計箇所

監視用 = 監視用pH連続分析計箇所

※2 炭酸ガス受入時は、9時、17時、24時を測定

※3 自主基準値 pH6.5 ~ 8.5 で各時刻を判定

様式番号 : UMK.Q.0720.4.08F
UMK.E.0720.4.02F

改訂共通版数 4:2017年7月1日

添付資料-5

教育・訓練実施報告

EMS QMS EMS,QMS共通 (○で囲ってください)

部署長 確認印	実施者 印

実施年月日	2021年5月6,7,8日	実施場所	研修室、中央控室、第一応接室
実施者	氏名 蔵重 久夫		
教育テーマ	<ul style="list-style-type: none"> ・第一排水口pH違反について ・排水溝pH管理手順について 		
教育内容	<ul style="list-style-type: none"> ・第一排水口pH違反の経緯について ・「法的小よびその他の要求事項特定一覧表」を基に、各基準値について自主基準値の確認 ・排水溝pH管理手順について、5/5時点暫定版の手順書を説明 		
使用テスト・資料名	「法的要求事項管理規程」第2版 「法的及びその他の要求事項特定一覧表」改訂6版 排水溝pH管理手順(炭酸ガス停止時)※5/5時点暫定版の手順書		
受 講 者	所 属	氏 名	
	生産第一課 原料係	A班(5/7 2番) : 津田、秀嶋、懸樋、清水、 木谷、山本(泰)、藤田	
		B班(5/7 1番) : 渡邊、岸田、西岡、大林、 藤井、柴田、岡村	
		C班(5/8 3番) : 金山、河村、土江、村田、 亀永、磯村、宮原	
		D班(5/8 2番) : 村上、芦田、山本(勇)、西村、 齊藤、石田、福永	
	常昼者(5/6) : 津秋、小田、鈴茂、有富 白石、澤田、栗田、谷、山根		
実施者記入	(受講態度・理解度等の確認) 【確認テストを実施した場合は添付すること】 <ul style="list-style-type: none"> ・今回のpH違反について周知し、規制値、自主基準値の再教育を行った。 ・再発防止を原料係一丸となって取組み、万が一、管理範囲を逸脱した場合は、5/5暫定版の手順書に則って、速やかに職制まで報告するよう教育した。 		
部署長所感	(今後の課題等) <ul style="list-style-type: none"> ・規制値、自主基準値について常に意識し、運転管理が出来るように繰り返し教育を実施して下さい。 ・手順書の改訂について、早急に進め、教育を実施して下さい。 ・5,6月の技術伝承のテーマに取り上げ教育し、6月に確認テストを実施して下さい。 (実施目標:6月上旬まで) 		

※緊急時対応訓練を実施した場合は、プロセス及び対応処置のレビュー結果について記述する。

様式番号 : UMK.Q.0720.4.08F
UMK.E.0720.4.02F

改訂共通版数 4:2017年7月1日

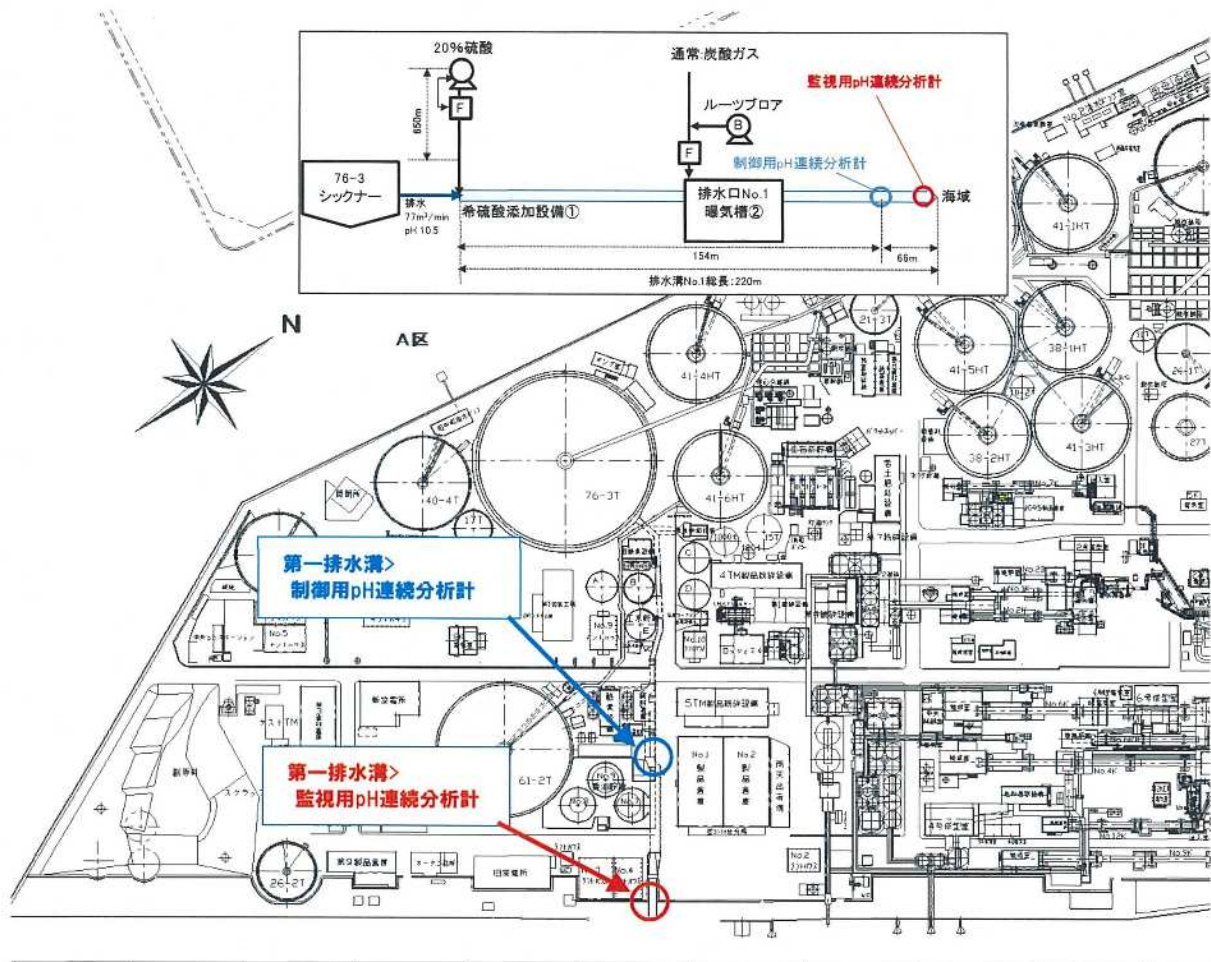
教育・訓練実施報告

EMS QMS EMS,QMS共通 (○で囲ってください)

部署長 確認印	実施者 印
	 

実施年月日	2021年6月10,11日	実施場所	研修室、中央控室、第一応接室
実施者	氏名 白石 陽次、蔵重 久夫		
教育テーマ	・排水溝pH管理手順について		
教育内容	・排水溝pH管理手順について、初版の手順書を説明		
使用テキスト・ 資料名	排水溝pH管理手順 初版 排水溝pH管理フロー図 排水溝(No.1・No.2)測定記録表 初版		
受 講 者	所 属	氏 名	
	生産第一課 原料係	A班(6/10 3番): 津田、秀嶋、懸樋、清水、 木谷、山本(泰)、藤田	
		B班(6/10 1番): 渡邊、岸田、西岡、大林、 藤井、柴田、岡村	
		C班(6/10 2番): 金山、河村、土江、村田、 亀永、磯村、宮原	
		D班(6/11 2番): 村上、芦田、山本(勇)、西村、 齊藤、石田、福永	
		常昼者(6/10): 津秋、小田、有富 白石、澤田、栗田、谷、山根 (6/11): 鈴茂	
実施者 記入	(受講態度・理解度等の確認) 【確認テストを実施した場合は添付すること】 ・手順書について、排水溝pH管理手順 初版の教育を実施した。 ・自主基準値、協定値、規制値の再周知を行った。 ・逸脱時の対応についても手順書に織込、教育を実施した。		
部署長 所感	(今後の課題等) ・今回の教育について、確認テストの実施をお願いします。 ・排水pHの管理について、定期的に再教育の実施をお願いします。 ・手順書の運用の中で発生した事象、意見は抽出し、見直時に織込んで下さい。		

※緊急時対応訓練を実施した場合は、プロセス及び対応処置のレビュー結果について記述する。



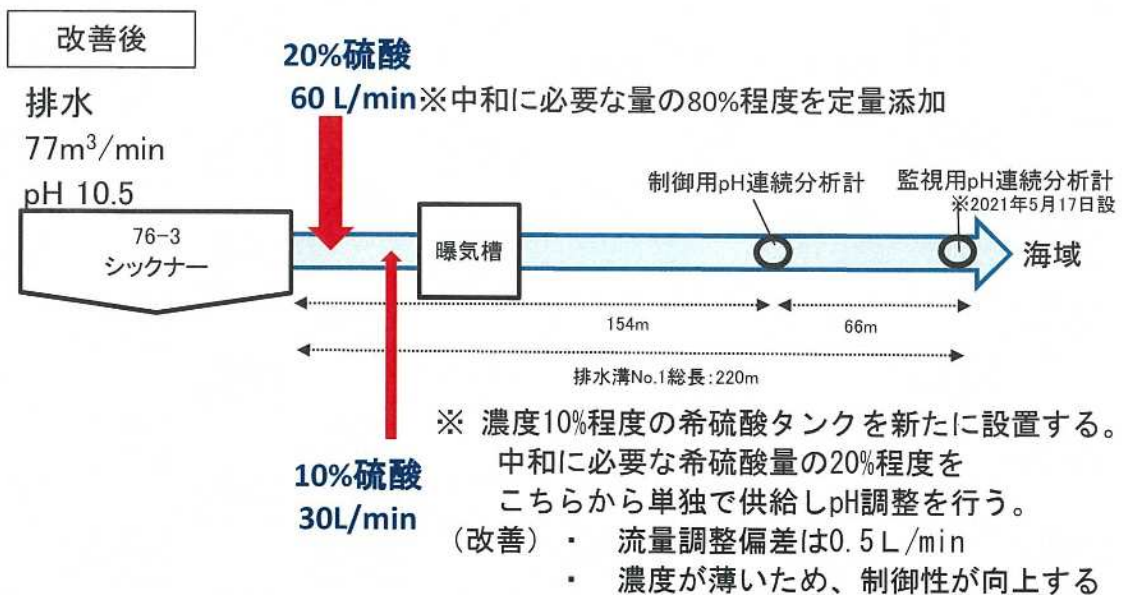
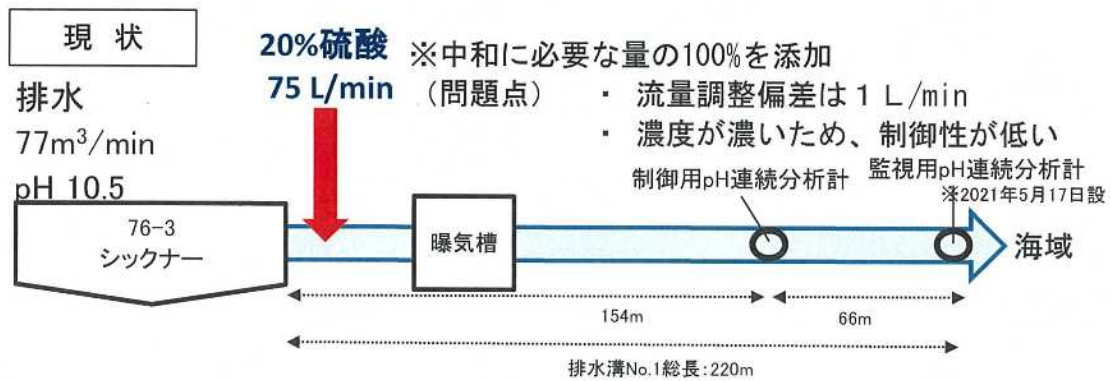
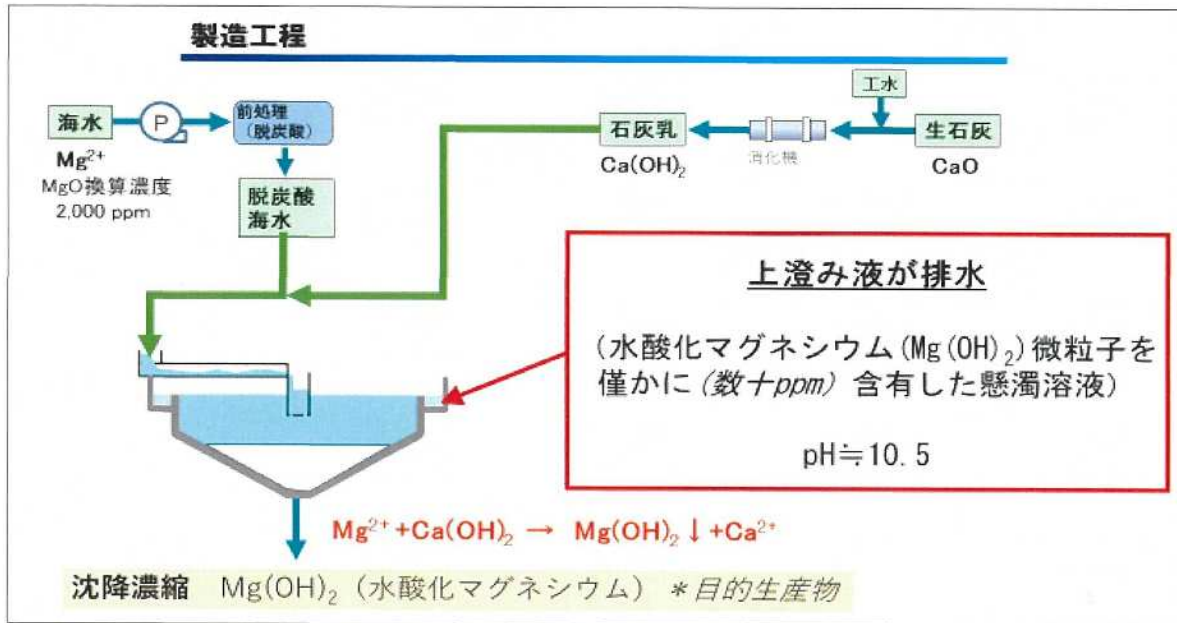
【図3】 第一排水口監視用 pH 連続分析計設置箇所



【写真5】 監視用 pH 計採水箇所（暫定）



【写真6】 監視用 pH 計（暫定）



【図4】希硫酸多段添加設備のイメージ

※排水量、希硫酸量は2021年4月27日当日の量バランスで表示