

協定値の逸脱について

宇部興産株式会社
宇部ケミカル工場

1. 発生日時、場所

- 1) 発見日時: 令和3年09月13日(月曜日) 10:30頃
- 2) 発生場所: 西硫安工場7期製造設備(7SA)(宇部ケミカル工場西地区内)
(硫安: 硫酸アンモニウムの略称)

《添付資料》

添付資料① 宇部ケミカル工場西地区配置図

2. 事故概要

7SA スタートアップ(加熱、真空引き)過程において第2蒸発缶で大規模な発泡が発生したと考えられる。これによりバロメトリックコンデンサー(バロコン)に第2蒸発缶から泡状の硫安液が流入しバロコンで使用している海水とともに7SA排水ピット経由でNo.3排水口から公共用水域へ流出させ、宇部市との協定値を逸脱した排水を排出した。

《添付資料》

添付資料② 西硫安工場周辺図(No.3排水系統含む)

《用語解説》

・発泡

今回の事故では硫安液に混入した固結防止剤(界面活性剤)の作用により、通常の沸騰時には液面上ですぐに消滅する気泡が消滅することなく液面上に積み重なるように成長し第2蒸発缶上部にまで到達し、この発泡により硫安液が流出したと考えられる。

・バロメトリックコンデンサー(バロコン)

蒸気を冷却水と直接接触させる凝縮器。凝縮により装置内は減圧状態となるが、水の排出に真空ポンプを用いず、大気脚と呼ばれる約10mの水柱を利用することを特徴とする。

【事故時のNo.3排水口サンプルの分析結果】

- ・COD: 220 mg/L (> 協定値 44 mg/L)
- ・T-N: 1500 mg/L (> 協定値 53 mg/L)
- ・アンモニア、アンモニウム化合物(NH₄-N)、亜硝酸化合物(NO₂-N)及び硝酸化合物(NO₃-N)(次式により算出)
【NH₄-N】×0.4+【NO₂-N】+【NO₃-N】: 634.4 mg/L (> 協定値 90 mg/L)
- ※ 【NH₄-N】: 1400 mg/L、【NO₂-N】: 1.4 mg/L、【NO₃-N】: 73 mg/L
- ・T-P: 0.34 mg/L (> 協定値 0.30 mg/L)

《用語解説》

- COD: 化学的酸素要求量(Chemical Oxygen Demand)の略称である。有機物などによる、湖沼や海域、排水などの汚濁負荷を測る代表的な指標の一つ。
- T-N: 全窒素(Total Nitrogen)の略称である。排水中に含まれる無機性窒素と有機性窒素の総量であり、排水などの汚濁負荷を測る代表的な指標の一つ。
- T-P: 全リン(Total Phosphorus)の略称である。排水中に含まれる無機及び有機リン化合物中のリンの総量であり、排水などの汚濁負荷を測る代表的な指標の一つ。
- 三態窒素: 栄養化の目安になるもので、アンモニア、アンモニウム化合物(NH₄-N)、亜硝酸化合物(NO₂-N)及び硝酸化合物(NO₃-N)を合算したもので、アンモニウムの硝化を考慮し次式により算出される。【NH₄-N】×0.4+【NO₂-N】+【NO₃-N】

3. 環境への影響

1) 硫安による影響

No.3 排水口の採水分析における T-N 濃度は 1500 mg/L であったが、これは硫酸アンモニウムに換算すると 7000mg/L に相当する。水生環境有害性(急性)については、ゼブラフィッシュについて LC50 (50%が死亡する濃度)が 420mg/L、ミジンコについて EC50 (50%が遊泳しなくなる濃度)が 129mg/L であることから微生物への影響があった可能性は否定できないが、発災より本報告書提出時点までの間、市民及び従業員の健康被害若しくは生活環境に関する被害が生じたとの情報はなく、継続的に No.3 排水口周辺の目視確認を行っているが海域の異変(着色や魚の浮遊等)も認められていない。このことから海域の生物への顕著な影響はなかったと考えている。

2) シクロヘキサノンオキシム(硫安液への同伴成分)による影響

No.3 排水口の採水分析における TOC 濃度は 29 mg/L であったが、これは原料硫安液中の有機物の大部分を占めるシクロヘキサノンオキシムに換算すると 46mg/L に相当する。水生環境有害性(急性)については、淡水生物であるヒメダカについて LC50 が >100mg/L、ミジンコについて EC50 が 72mg/L となっており、海域の生物への顕著な影響はなかったと考えられる。

《用語解説》

- TOC: 全有機体炭素(Total Organic Carbon)の略称である。TOC は水中に存在する有機物の総量を有機物中に含まれる炭素量で表わしたもので排水などの汚濁負荷を測る代表的な指標の一つ。

3) 固結防止剤(硫安液への同伴成分)による影響

No.3 排水口の採水分析における T-P 濃度は 0.34 mg/L であったが、これは固結防止剤に含有される成分の寄与が大きいと考えている。固結防止剤のメーカーの SDS には環境影響情報は記載されていないため定量的な評価はできなかったが、本報告書提出時点までの間、健康被害若しくは生活環境に関する被害が生じたとの情報はなく、周辺海域の異変(着色や魚の浮遊等)も認められていないことから、海域の生物への影響はなかったと考えられる。

一方で、メーカーに固結防止剤に含有されるリン成分の情報を確認したところ、リン酸水素二ナトリウム(Na_2HPO_4)であることが分かった。T-P 0.34 mg/L を Na_2HPO_4 に換算すると 1.6 mg/L である。水生環境有害性(急性)については、甲殻類(オオミジンコ)について $\text{LC50}(50\text{h}) = 1089 \text{ mg/L}$ であることからリンに関しても海域の生物への影響はなかったと考えられる。

(公共用水域への推定漏洩量について)

No.3 排水口からの推定漏洩量: 1800 kg (硫安として)

4. 原因

- (人) ・温度、圧力等の運転パラメータ及び DCS 操作を記録したデータの解析、調査を行った結果、手順から外れる等の誤った操作はなかった。
- (設備) ・7SA には他系列のような緊急大気開放弁等の安全装置が設置されていなかった。安全装置が設置されていれば今回の発泡も防止できたか、またはその程度を軽減できたと考えられる。
- (管理) ・7SA のスタートは他系列から発生した廃液を用いて行っているが、この廃液には倉庫で発生する回収品も含まれており、この回収品には固結防止剤(界面活性剤)の散布されたものが含まれることがある。これまで固結防止剤が含まれることにより硫安液の晶析操作において発泡が起こるといった認識はなかったが、今回は固結防止剤の散布されたものの回収量が多かったため、スタート時の仕込み液中の固結防止剤濃度が高くなり発泡に至ったという仮説が浮上した。
- そこで、この仮説の検証実験を行った結果、固結防止剤の濃度が 84ppm のケースでは硫安液を減圧・加熱することで激しい発泡を起こすという知見が得られた。
- なお今回の第 2 蒸発缶内への仕込み液では回収品の回収量等から固結防止剤濃度が 100ppm 程度であったと推定される。以上のことから今回の第 2 蒸発缶内も検証実験と同様に発泡する濃度になっていたと考えられる。

《添付資料》

添付資料③ 検証実験結果

5. 対策

(設備)

・発泡時の安全装置として7SAに緊急大気開放弁を設置する。これは発泡が発生した時に計器室から遠隔操作で直ちにOPENとして第2蒸発缶内に外気を引き込むことで真空をブレイク(大気圧へ復圧)し発泡を抑制するものである。

(管理)

・7SAスタートの前にはあらかじめスタート時の仕込み液を入れるタンクと固結防止剤を含む可能性のある回収硫安を回収するタンクを分けて運用することによりスタート時の仕込み液中への固結防止剤の混入を防止する。

・固結防止剤が散布された製品の回収品を多く受け入れた廃液は第2蒸発缶内で発泡しやすくなるため、スタートアップの仕込み液には用いないことを7期硫安工場スタート作業手順書に追記し、教育する。

・今回の第2蒸発缶での発泡を防災訓練のテーマに加え、万一の発泡発生時の対応手順を訓練する。

(水平展開)

・今回の事故の原因と対策について宇部ケミカル工場の環境管理委員会(工場長及び各部署長で構成される委員が出席して定期的で開催される会議体)で周知する。

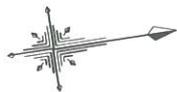
・ケミカル工場の各製造グループにて今回の硫安流出事故の原因を理解した上で自部署に落とし込み、リスクアセスメントを実施し、リスクレベルの高いものは速やかに実施することで同様の事故の発生を未然防止する。

・蒸発缶への仕込み液中の固結防止剤濃度の上昇など回収品の製造プロセスへの影響を事前にリスク評価できるように宇部ケミカル工場の「安全性・環境影響審査実施基準」を改訂する。具体的には基準内の「審査が必要なリスク要素一覧」にリスク要素として「回収品の量、組成の変更」を追加する。従来から例示されている「設備休止/再稼働」と併せこれを従業員へ周知し、必要な場面で適切な変更管理ができるようにする。

以上

添付資料① 宇部ケミカル工場西地区配置図

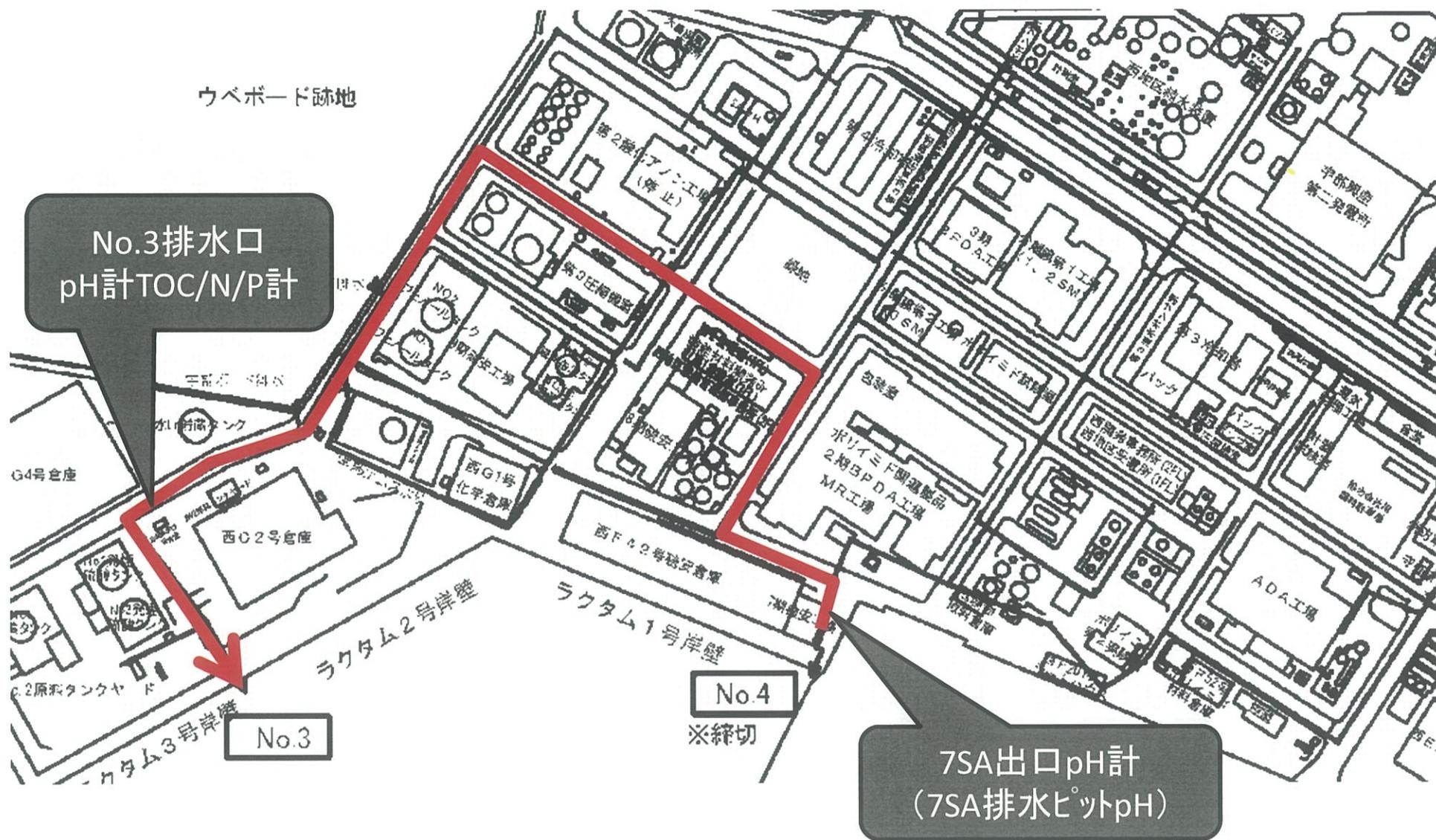
栄川



1 : 2950

工事名	宇部ケミカル西地区 (配置図)		図番	承認
縮尺	1 : 2950	日付	2021, 3, 23	設計
宇部ケミカル工場設備管理部土建G			製図	宇部興産コンサルタント (株)
			管理No.	

添付資料② 西硫安工場周辺図(No.3排水系統含む)



検証実験結果

添付資料③

今回の突沸の原因が固結防止剤による発泡であることを検証するために、ラボ実験を行った。

写真1が、固結防止剤の量が**少**、写真2は1に比べて**多**である。

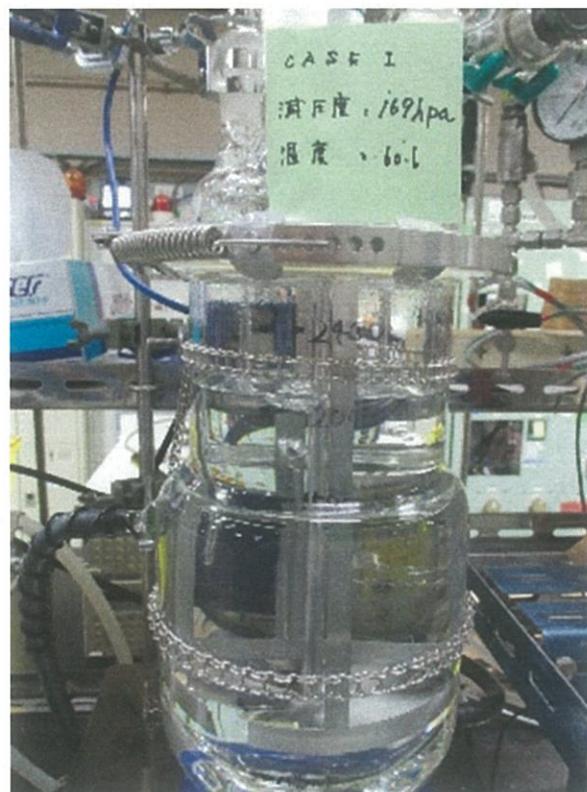


写真1 固結防止剤少量(17ppm)
減圧時の泡立ち



写真2 固結防止剤多量(84ppm)
減圧時の泡立ち

⇒ ラボ実験により固結防止剤の濃度が高くなると装置内で発泡することが分かった。実機でもこの発泡により硫安液が流出したと考えられる。