

No. 1 水熱分解設備処理液の六価クロム濃度上昇及びその対応について

1. クロム濃度上昇の状況

No.1 水熱反応器は昨年の定期点検後の7月15日に立上げを行い、約一か月のPCB処理運転の後、PCB処理量調整のために8月22日に停止に入った。その後、再度運転を開始した直後の10月5日10時に、気液分離槽下部でサンプリングした処理液が黄色く変色しているのが発見され、測定により処理液中の六価クロム濃度の上昇が確認された。(通常の六価クロム濃度 1.4mg/l程度に対し、測定値は12mg/l) (図-1 参照)

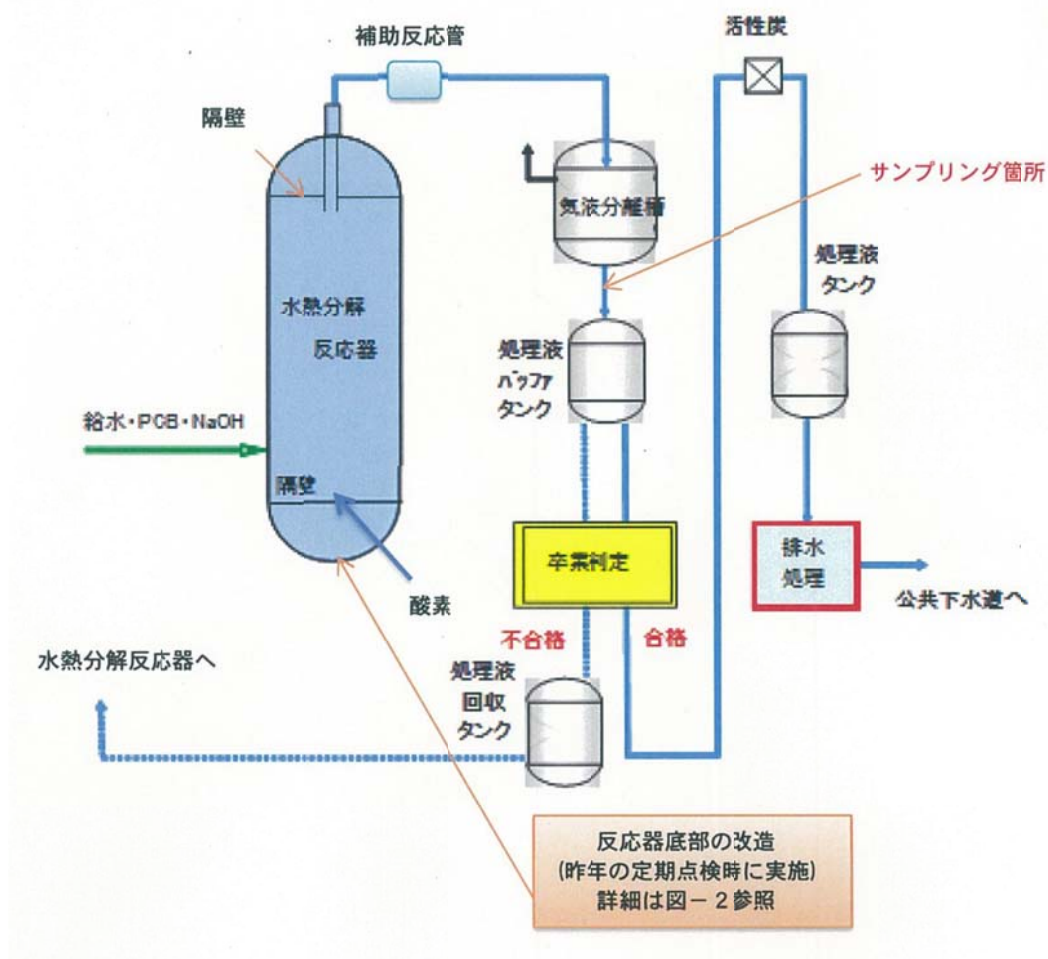


図-1 水熱分解設備処理水の流れ

六価クロム濃度の高い処理液については、それ以降、再度No.2系、No.3系の水熱反応設備へ戻し、適切に排水処理を行うよう運転調整を行った。

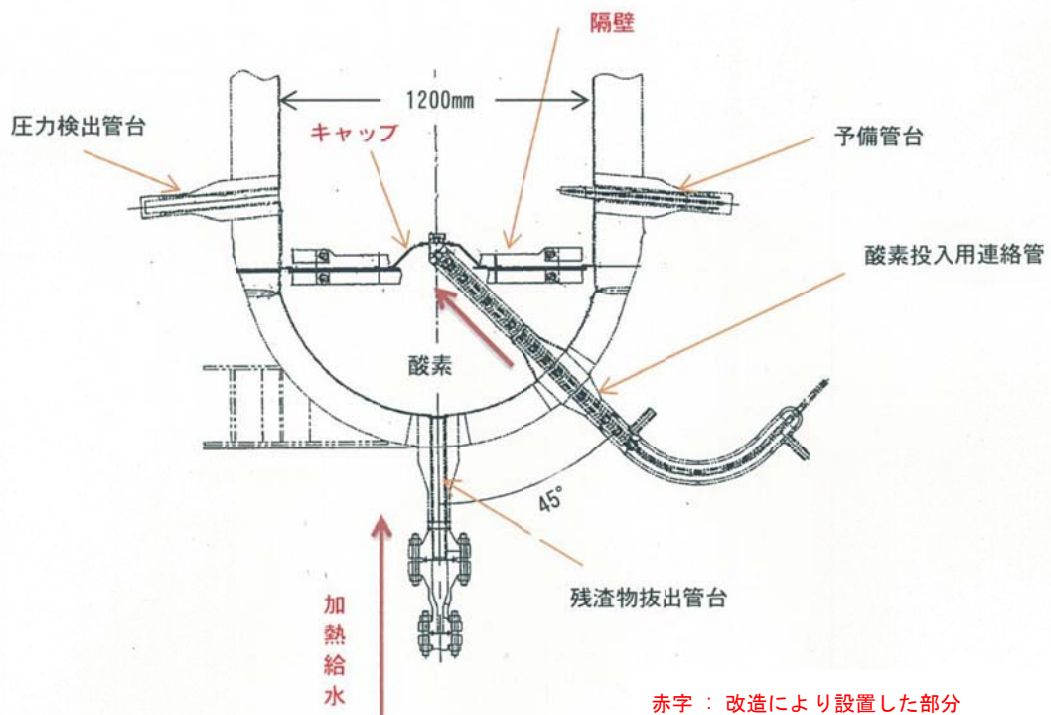
しかし、六価クロムが上昇した原因が解明できず、またNo.1系戻り処理液の処理も困難となったため、10月6日にNo.1系の水熱分解設備の停止操作を行った。No.1系水熱分解設備の時系列での運転操作状況を表-1に記す。

表－１ No.1 水熱分解設備での運転操作状況

日 時	主 要 作 業 項 目
10/3 18:00	起動（昇圧・昇温）
10/5 0:45	P C B投入開始
0:50	底部隔壁流量の指示値 0 となり、手動弁調整するも変化なし
10:00	排水サンプリングで六価クロム濃度が高いことを確認
15:00	六価クロム濃度測定値判明（12mg/l）
18:49	P C Bから油運転へ切替え
10/6 17:30	油運転に切替えても六価クロム値の低下が確認できず、廃液タンクに余力が無いため、停止作業を開始。
10/6～11/4	（温度降下期間）
11/4～11/13	系内の水抜き（反応器底部のノズル部からは抜いていない）
11/15	反応器底部残渣物排出管下部にノズル接続し、圧縮空気により通気を確認 反応器底部の残渣物排出管から底部液の液抜き実施
11/24～11/28	給水配管を配管切断しファイバースコープにより内部確認、閉塞なし
11/26	反応器を開放し、反応器内下部鏡板の残渣物排出管周辺に堆積物を確認

2. 水熱反応器内部の改造の内容

反応器底部は平成 25 年度の定期点検において減肉が認められ、26 年度、27 年度と同様な減肉が続いた。このため図－2 に示すように、反応器底部に新たに隔壁を設け併せて隔壁内に給水を供給する改造を行うこととした（平成 27 年 10 月環境安全委員会にて報告）。隔壁は鏡板上部に上下ボルトナットで組み立てられた支持枠を設置し、その間に隔壁を挟み込む構造としている。隔壁は円盤状の板で、中央部にある酸素投入用連絡管の間にわずかな隙間を設けてキャップで覆う構造となっている。この改造については、昨年の定期点検時（平成 28 年 5～6 月）に行っている。



図－2 反応器底部隔壁設置の改造

3. 水熱反応器内部の調査結果

本件の原因を究明するために、以下の調査を行った。

1) 内部点検結果

No.1 水熱反応器を抜水し、反応器内部及び関係配管等の点検調査を行った。底部隔壁及び反応器底部には残渣物が堆積していた。下部鏡板の外観写真を図-3に、堆積物の写真を図-4に示す。点検の結果、通常と異なる箇所は表-2に示す通りであった。

表-2 No.1 水熱分解設備点検結果

点検箇所	点検結果
底部隔壁上面	φ2~5mm、深さ2~3mmの減肉が一面に見られた。支持枠には2~3mm厚さの減肉箇所が多く見られた。
底部隔壁下面(裏面)	φ2~5mm、深さ2~3mmの減肉が一面に見られた。支持枠には2~3mm厚さの減肉箇所が多く見られた。
反応器底部管台(酸素ノズル)	周囲に堆積物(上側100mm、左右100mm)が見られた。堆積箇所には微少な腐食減肉が見られた。
〃 (残渣拔出管)	管台周囲に堆積物(φ400mm)が見られた。堆積箇所には微少な腐食減肉が見られた。

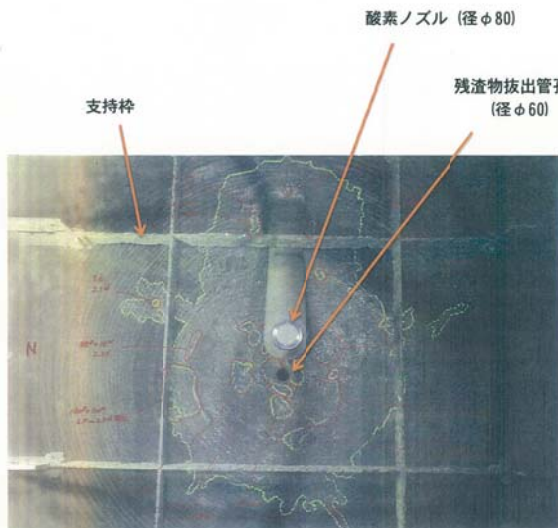


図-3 No.1 水熱分解設備鏡板の外観写真

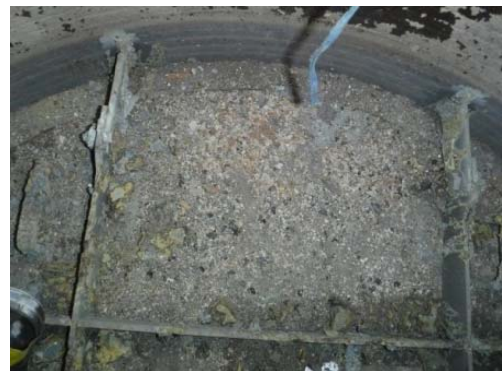


図-4 No.1 下部隔壁上部の堆積物の外観

2) 反応器底部の残渣物分析結果

図-4の箇所にあった残渣物について蛍光X線分析を行った。その結果、炭酸ニッケル(NiCO₃)が同定され、ニッケル(Ni)が高濃度で検出された。また、塩素(Cl)も微量ながら検出された。このことから以下のことが推定された。

- ① 残渣物はいずれも反応器及び周辺材質のニッケル(Ni)合金が腐食して生じた。
- ② 微量成分として塩素(Cl)が検出された。反応液(PCB起源の(Cl))の流入が考えられる。
- ③ 炭酸ニッケル(NiCO₃)が含まれ、反応液(PCB及び油が分解した炭酸イオン)の流入が考えられる。

以上の結果より、反応器底部に反応液が流入しNCF690が腐食したと考えられる。

3) 底部隔壁下面のE P M A分析結果

底部隔壁下面の腐食減肉部にどのような元素が存在するのか、E P M A法（電子線マイクロアナライザー）により分析を行った。分析結果から以下のことが分かった。

- ① 減肉内部に塩素(Cl)が認められた。
- ② 減肉内部ではクロム(Cr)が高濃度に存在し、鉄(Fe)とニッケル(Ni)は少量であった。

以上の結果より、底部隔壁下面の腐食は反応液環境下で生じていたと考えられる。また減肉内部では塩素(Cl)の濃縮により局部的に酸性環境になっていた。この腐食メカニズムは反応器管台等の腐食と同様で、NCF690はこの環境下では100～300℃で腐食が急激に進行する。

4. 排水中の六価クロム濃度上昇の原因(推定)

これまでの調査で、No.1 反応器排水の六価クロム濃度の上昇は反応器内部並びに底部隔壁の塩素(Cl)による腐食・溶解によって生じたものであり、その結果、素材のNCF690中のCrが溶出して発生したものと推定される。

No.1 反応器内部点検の結果では、底部隔壁部に短時間でやや大きな腐食の発生していたことが確認された。さらに残渣物分析結果を照らし合わせると、隔壁の上部に存在する反応液が隔壁下部に流れ込み、その結果、腐食速度が大きくなったものと推定される。

1) 腐食進行のメカニズム

隔壁下部に供給していた加熱給水の流量が低下しており、周辺の温度低下が疑われたため、隔壁上面・下面等の温度について伝熱計算をしたところ、表のように推定された。

表－3 加熱給水量低下時の隔壁周辺の温度(推定)

箇所	推定温度	腐食傾向
反応器内面肉盛部	370℃	
残渣拔出管台部、酸素ノズル管部	250～300℃	腐食加速温度域
隔壁上面	300℃	腐食加速温度域
隔壁下面	270～280℃	腐食加速温度域
隔壁カバー部、酸素ノズル本体及び先端	100℃以下	

※ 各部はインコネル(NCF690)を使用しているが、100～300℃において腐食が進行する。

この推定より、反応器隔壁周辺の腐食が進んだメカニズムは次のように考えられる。

- ① Clを含む反応液が隔壁上部から隔壁下部に流れ込み、底部隔壁の下部が高腐食環境となった。また温度が低い供給酸素が隔壁部及び反応器底部に自然対流で降下し、腐食量が増大していた可能性がある。
- ② 隔壁及び隔壁下部の温度域が、NCF690の腐食が加速する温度域となっていた。

この結果は表－2に示した内部調査結果とほぼ合致しており、各箇所の材料温度の変化が減肉と関係していることを示唆している。

2) 底部給水量と隔壁温度の関係

底部給水量と隔壁温度について検討した結果、底部給水量が50kg/h以上あれば、隔壁下面温度も300℃以上となり、腐食速度の遅い温度域になると算定された。このため、底部給水量の下限値は50kg/hにすることが妥当と考えられる。

5. 底部給水流量低下原因と運転マニュアルの改訂

今回の事象の発生の引き金は、反応器底部の加熱給水流量の低下あるいは停止と推測されるが、その原因については反応器内部等の点検調査の結果、以下のように考えられる。

1) No.1 系水熱設備起動時の加熱給水の給水状況

運転データから、底部給水系統は立上げ時の供給開始時点から、流量 0kg/h が数分継続した後少し流れるという繰り返しが見られており、流路の閉塞が生じていたと考えられる。

2) 残留物による給水流路の抵抗増加の生じた場所(推定)

底部加熱給水と混合器側給水は、給水加熱器より供給され、分岐する構成となっている(図-5 参照)。残留物が流路の閉塞をもたらしたと考えられるが、その場所については、多段オリフィス部又は残渣拔出管が疑われる。しかし、これまでの定期点検時の内部状況や装置構造から、閉塞の生じた場所は残渣物拔出管と推定される。

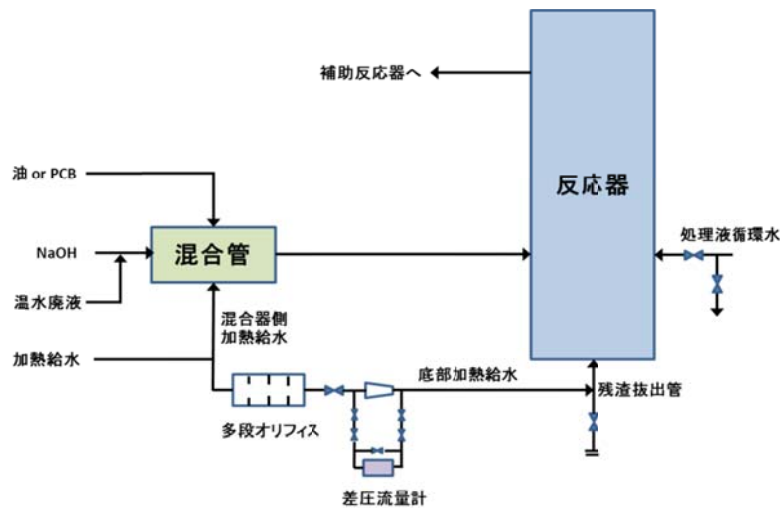


図-5 加熱給水系統等の概要

3) 残渣物拔出管での流路抵抗の増減発生のプロセス

水熱分解設備の停止期間中に、反応器残渣物拔出管に侵入・沈降した残渣物が、図-6に示すように堆積し、流路抵抗の増加につながったと推定される。

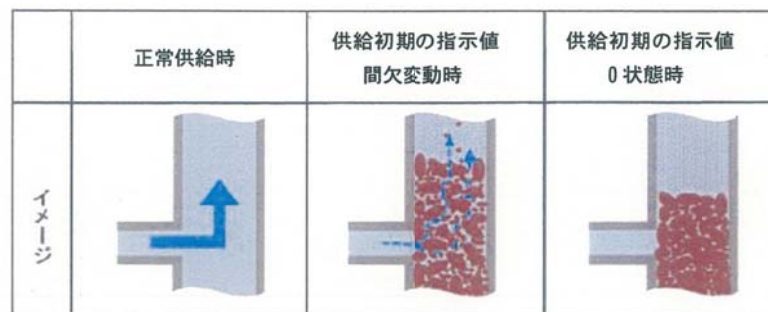


図-6 加熱給水の給水状況変化(推定)

4) 運転マニュアルの改訂

今回の事象では、底部隔壁給水流量が 0 となったことが問題の発端となった。このため、隔壁下面等の温度を腐食速度の遅い温度域に維持するため、底部加熱給水流量を 50kg/h 以上とするよう、運転マニュアルの変更を行うこととする。

(1) 立上げ時の加熱給水量の確認

マニュアルを「油運転以降では加熱給水量が規定値(50kg/h)以上であることを確認し、規定値を下回る事態となった場合は、速やかに当該水熱設備の停止操作に入るものとする。特に、給水流量やその他水熱反応器への流体供給状況の変更が生じた際には、底部加熱給水量の確認を必ず行うこととする。」に改訂する。

(2) 立上げ時の残渣物拔出し管部パージ

水熱反応器の再起動時に残渣拔出管での堆積を防止するため、図-7のように水パージ回路を付設し、水熱設備の立上げ時には先行して残渣物のパージ操作を行うことをマニュアルに追記する。

この水パージ回路は、圧力計測の導圧管に新たに配管を接続し、圧縮水を送水してパージを行うものである。

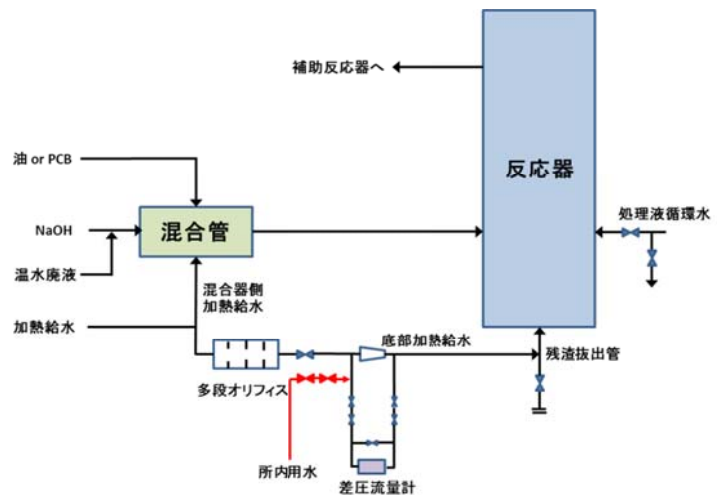


図-7 残渣物拔出管の水パージ回路の付設

6. 水熱反応器の当面の対応

1) No.1 水熱反応器

No.1 水熱反応器は取替部材(隔壁)の納期が遅れることから、①減肉箇所については肉盛溶接を実施、②底部隔壁、支持枠は取り外し、③底部給水弁は「閉」、の対応により、隔壁を設置する前と同様の状態に戻して、平成 29 年 1 月 6 日に立上げを開始した。

No.1 水熱反応器は立上げ後、排水中の六価クロム濃度の問題もなく運転を継続している。

2) No.2、No.3 水熱反応器

No.2、No.3 水熱反応器では処理液から高濃度の六価クロムは測定されていないが、濃度確認のための気水分離槽下部サンプリングを強化している。また、改訂マニュアルに従い、底部加熱給水流量の低下が生じることがないか、運転監視を強め運転を継続している。2 月末時点で、No.2 及びNo.3 水熱反応器の底部加熱給水流量はいずれも 300kg/h 以上である。

7. 今後の方針

今回の事象は、反応器内部並びに底部隔壁の塩素(C1)による急激な腐食・溶出により生じ、残渣物拔出管部の残渣物堆積による反応器底部の加熱給水の減少・停止が引き金となっている。

この残渣物の侵入・堆積は水熱反応器の停止時に発生すると考えられ、停止後の再立上げ時に残留物の堆積を排除する必要があるため、今後パージ水路の付設を実施するとともに底部加熱給水の流量確認を頻繁に行うこととする。併せて運転マニュアルの改善も行うこととした。

これらの改善策の実施により、水熱反応器の底部鏡板部の腐食を抑制すると共に、水熱設備の安全な稼働を目指していくこととしている。