

No. 1 水熱分解設備処理水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)

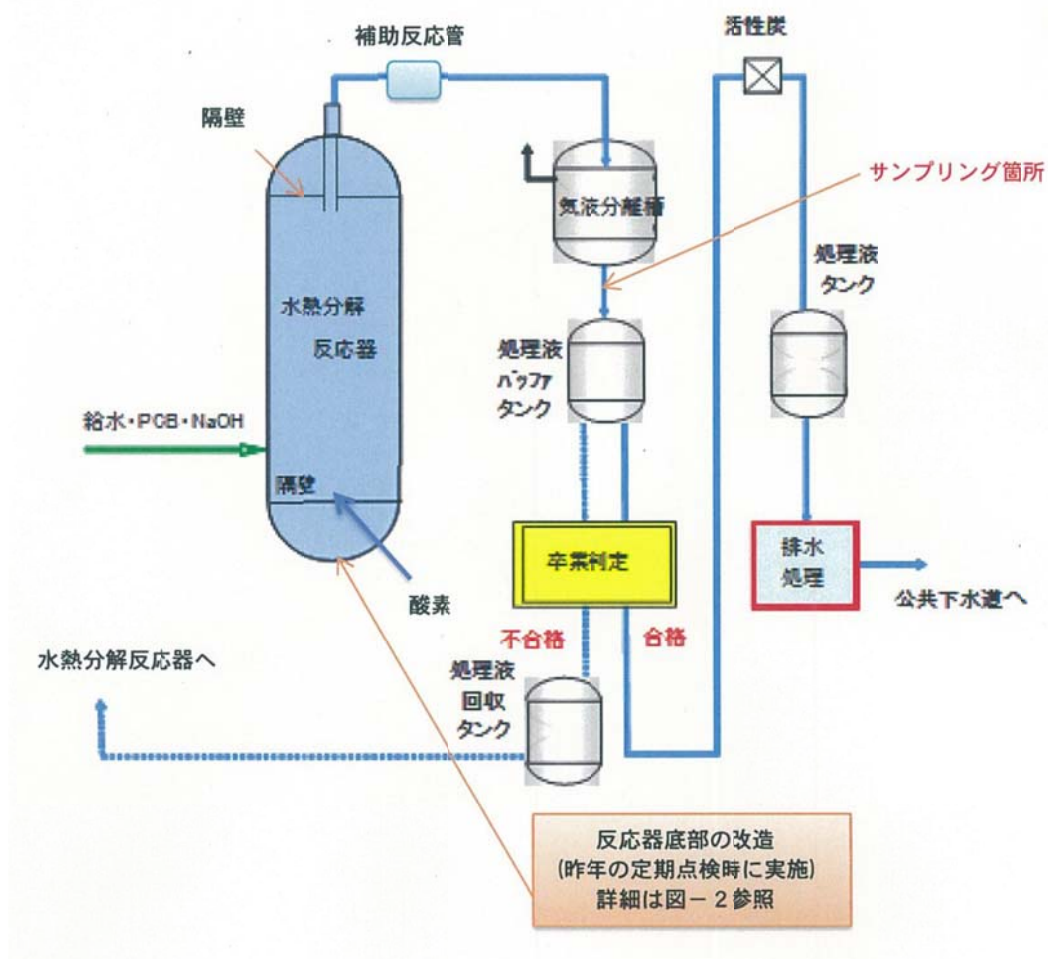


図-1 水熱分解設備処理水の流れ

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。

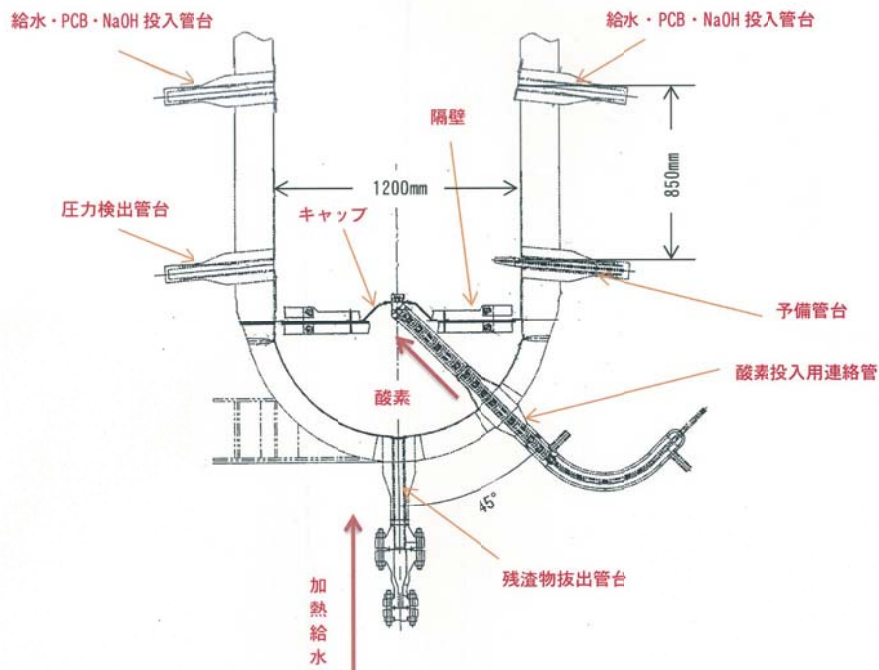
なお、5日0時50分には、水熱反応器底部隔壁への給水流量指示値0に対応してバルブ調整を行ったものの、回復しないという現象が生じていた。

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	PCB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	PCB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	反応器底部残渣物抽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抽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抽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。(図-3 参照)

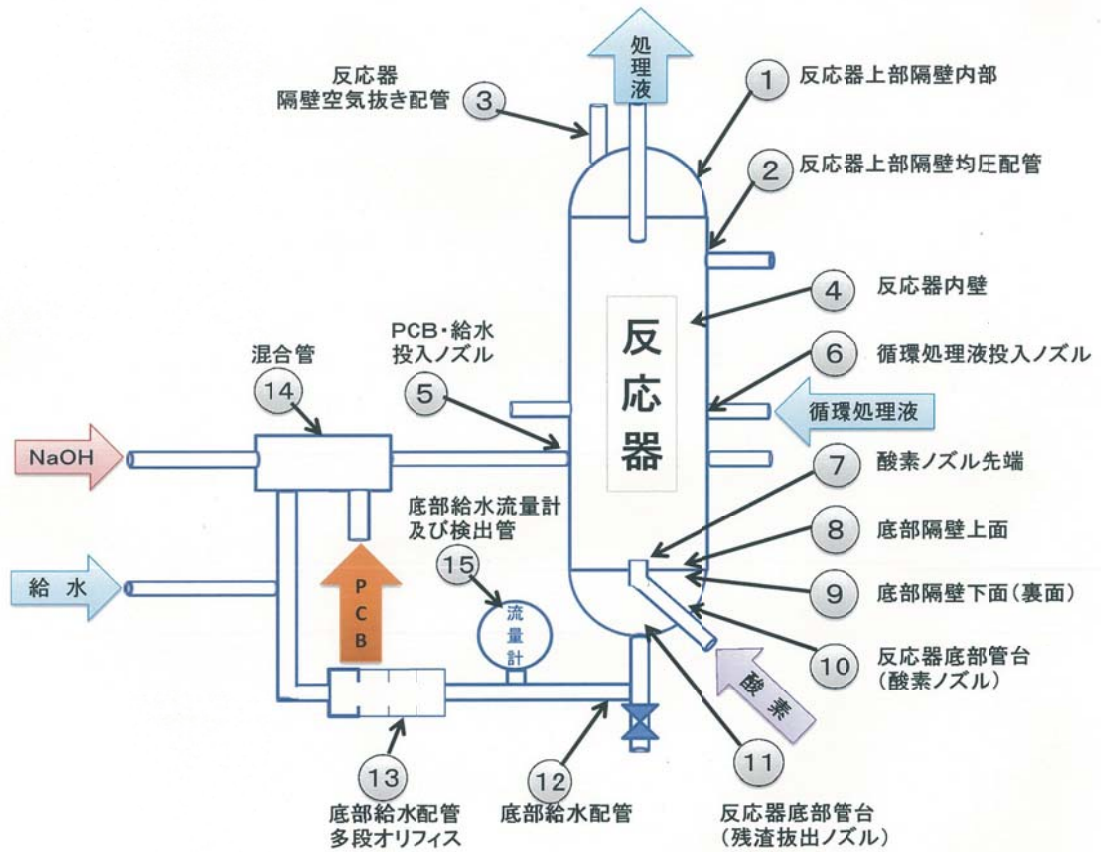
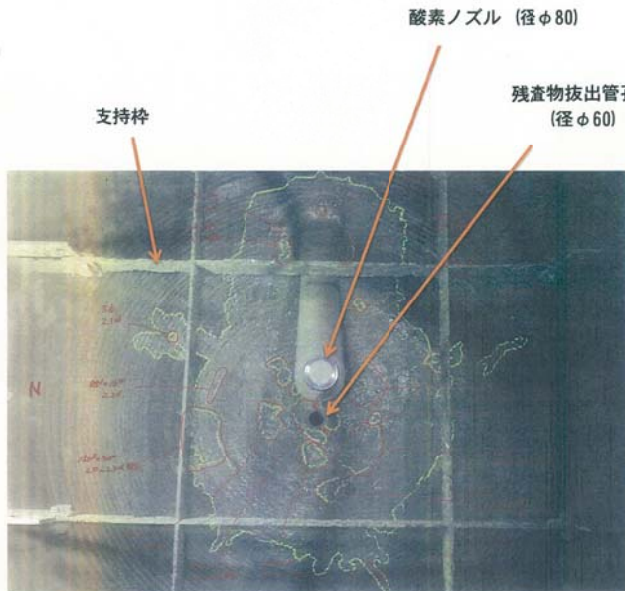


図-3 No.1 水熱分解設備点検箇所

その結果は表-2の通りであった。また、下部鏡板及び下部隔壁の外観写真を図-4、図-5に、寸法等明らかにしたNo.1 水熱分解設備下部鏡板の減肉状況を図-6に示す。

表－２ No.1 水熱分解設備点検結果

点 検 個 所	点 検 結 果
①反応器上部隔壁内部	大きな腐食減肉は見られず。
② " 隔壁均圧配管	付着物及び内面腐食は見られず。
③ " 隔壁空気抜き配管	全体的に緑色の付着物が見られた。
④反応器内壁	これまでと異なる付着物及び腐食減肉は特に見られず。
⑤PCB・給水投入ノズル	これまでと異なる付着物及び腐食減肉は特に見られず。
⑥循環処理液投入ノズル	これまでと異なる付着物及び腐食減肉は特に見られず。
⑦酸素ノズル先端	これまでと異なる付着物及び腐食減肉は特に見られず。
⑧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。
⑨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。
⑩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。
⑪ " (残渣抽出管)	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。
⑫底部給水配管	配管中に堆積物は見られず。全体的に緑色の付着物あり。
⑬ " 多段オリフィス	配管及び多段オリフィスの間に堆積物は見られず。全体的に緑色の付着物あり。
⑭混合管	堆積物は見られず。全体的に緑色の付着物あり。
⑮底部給水流量計及び検出管	液抜きの操作にて堆積物はなかったと思われる。流量計本体は信号確認も行い、問題はないことを確認した。



図－４ No.1 水熱分解設備鏡板の外観写真



図－５ No.1 水熱分解設備下部隔壁の外観写真

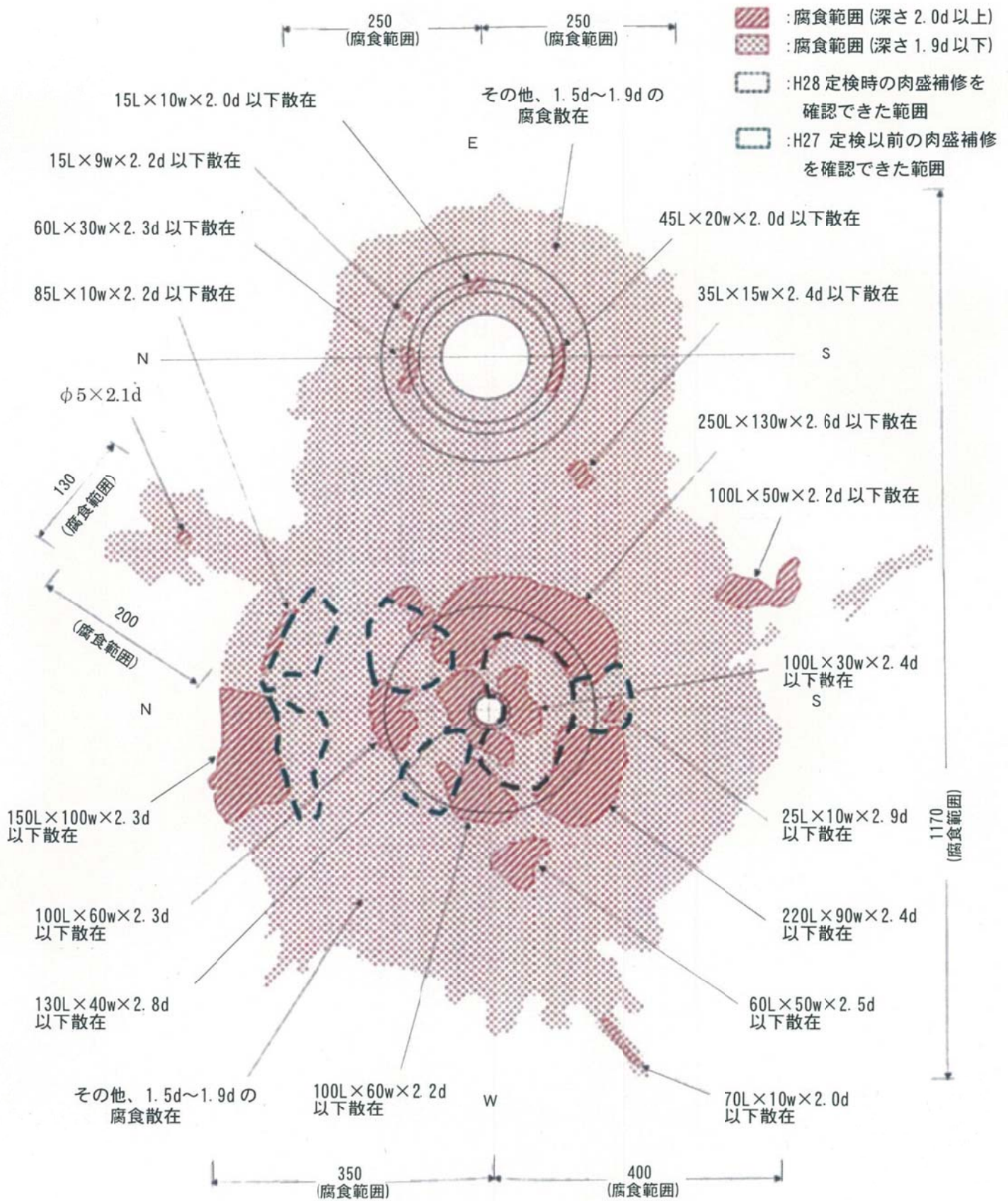


図-6 No.1 水熱分解設備下部鏡板の減肉状況

2) 反応器底部の残渣物分析結果

底部隔壁上面、底部隔壁下面及び、反応器底部残渣物抜出管の鏡板部並びに同残渣物抜出管内に残渣物が堆積していた。特に残渣物抜出管内の堆積状況はこれまでも見られているものであるが、ほとんど全面的に堆積が生じ閉塞状態にあった。堆積物の写真を図-7に示す。

上記の箇所にあった残渣物について蛍光X線分析を行った。その結果を表-3に示す。

分析結果では、いずれの残渣物からも炭酸ニッケル(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。

測定結果から、以下のことが推定された。(詳細を表-3に示す。)

- 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。



図-7 No.1 下部隔壁上部の堆積物の外観

表-3 残渣物分析結果

試料	蛍光 X 線 分 析 結 果												X線回折分析結果 同定された物質	
	定性分析			F.P.法による半定量分析結果 (wt%) ^{注1}										
	主成分 (>5%)	少量成分 (5~0.5%)	微量成分 (<0.5%)	元素換算値	Ni	Fe	Cr	Si	Al	Ti	Sn	P		合計
			酸化物換算値	NiO	Fe2O3	Cr2O3	SiO2	Al2O3	TiO2	SnO2	P2O5			
底部隔壁 上面残渣物	Ni,Fe	Cr,Si	Zr,Mn,Sn,Ca,Cl, Al,S,Zn,Ti	元素換算値	85.9	11.6	0.8	0.8	<0.1	<0.1	0.1	-	99.2	NiCO ₃ (Gaspelite) NiO (Bunsenite) NiFe ₂ O ₄ (Trevorite) Ni ₂ (CO ₃)(OH) ₂ (Nullaginite) Ni (Nickel)
				酸化物換算値	84.0	12.7	1.0	1.3	<0.1	<0.1	0.1	-	99.1	
底部隔壁 下面残渣物	Ni,Cr,Fe	Si,Al,Ti	Mn,Cl,Sn,Ca, S,Zn,Zr,V,P	元素換算値	77.1	8.8	9.1	2.4	1.0	0.1	<0.1	<0.1	99.2	NiCO ₃ (Gaspelite) NiO (Bunsenite) NiFe ₂ O ₄ (Trevorite) Ni ₂ (CO ₃)(OH) ₂ (Nullaginite) Ni (Nickel) Ni(OH) ₂ (Theophrastite)
				酸化物換算値	73.6	9.5	10.0	3.9	1.4	0.1	<0.1	<0.1	99.2	
底部残渣物 抽出管台 残渣物	Ni,Fe	Cr,Si,Sn	P,Mn,Al,Zr,Ti, Cl,Zn,Ca,S,V	元素換算値	82.1	11.5	3.0	1.3	0.2	0.1	0.5	0.5	99.3	NiCO ₃ (Gaspelite) NiO (Bunsenite) NiFe ₂ O ₄ (Trevorite) Ni ₂ (CO ₃)(OH) ₂ (Nullaginite) Ni (Nickel) Ni(OH) ₂ (Theophrastite)
				酸化物換算値	79.4	12.5	3.4	2.2	0.3	0.1	0.5	0.8	99.3	

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ついて、E P M A法 (電子線マイクロアナライザー: Electron Probe Micro Analyzer)による断面成分分析を行った。分析箇所を図-8に、分析結果を図-9に示す。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。

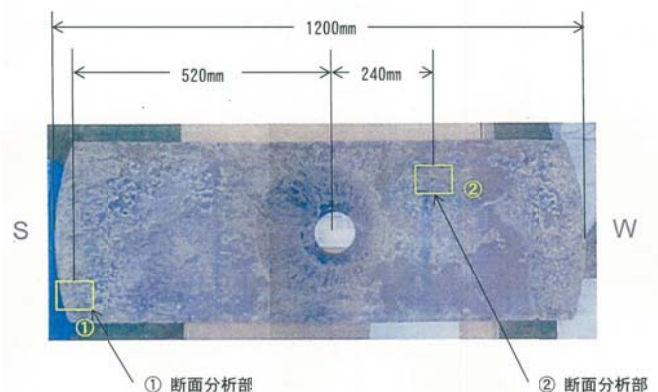


図-8 EPMA分析の実施箇所

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。

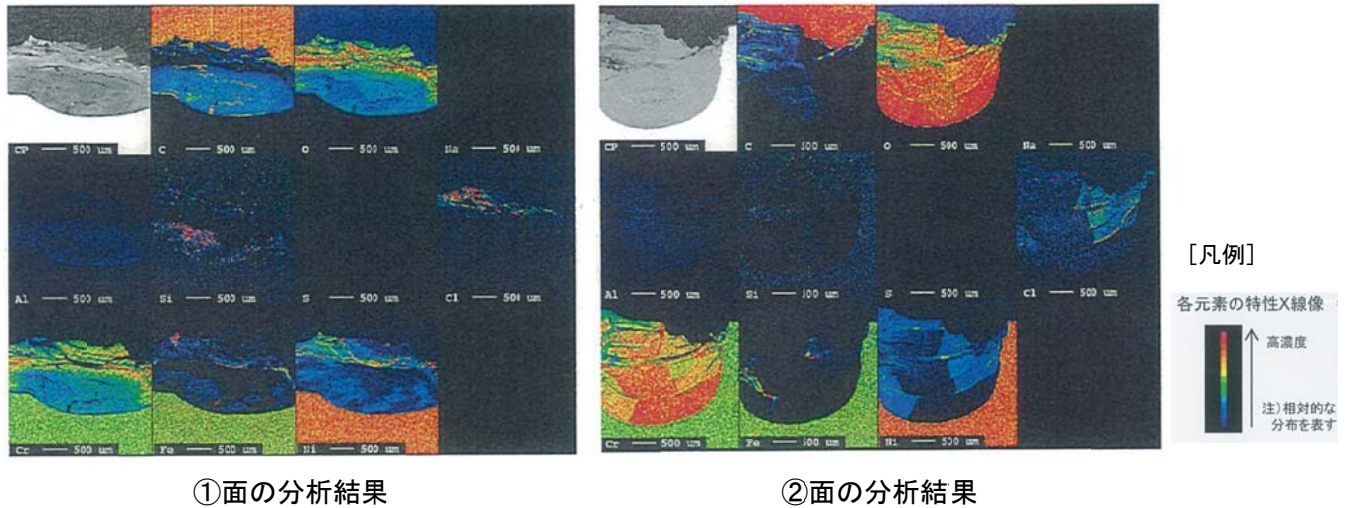


図-9 EPMA分析結果

4. 排水中の六価クロム濃度上昇の原因(推定)

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、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、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。そのメカニズムは以下のように考えられる。

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、図-10中の表のように推定された。

記号	箇所	推定温度
A	反応器内面肉盛部	370℃
B	残渣拔出管台部、酸素ノズル管部	250～300℃
C	隔壁上面	300℃
D	隔壁下面	270～280℃
E	隔壁カバー部、酸素ノズル本体及び先端	100℃以下

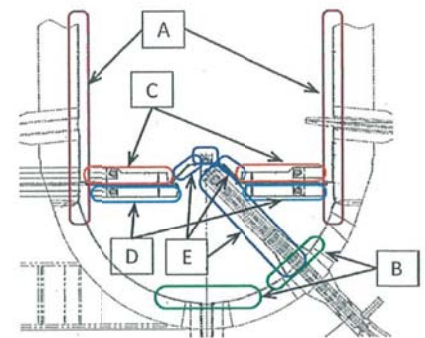


図-10 No.1 反応器内部の腐食発生箇所と温度の関係

このため、反応器隔壁周辺の腐食が進んだメカニズムは、次のように推定される。

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。また供給酸素の温度が低いため、自然対流により隔壁部及び反応器底部で酸素濃度が高くなっていった可能性があり、この場合、腐食量は大きく増大する可能性がある。

(図-11 は超臨界圧中の SUS316 の腐食に対する Cl 濃度の影響を示したもので、Cl 濃度の増加により腐食性が増大することが示されている。また図-12 は酸化剤として過酸化水素水を 1% 添加した場合の SUS316 の腐食への影響を示したもので、溶液中の酸素濃度の増加した場合、腐食量が増大することを示唆している。なお、SUS316 と NCF690 はいずれも不動態被膜が形成されることで耐食性を示す材料であり、本環境下において、腐食量は定量的には異なるものの、類似の腐食挙動を示すと考えられる。)

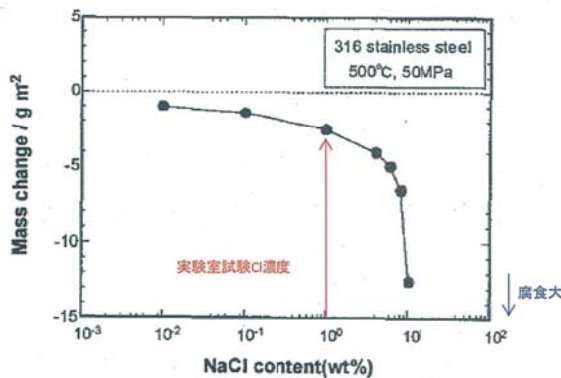


図-11 Cl 濃度の腐食への影響 ※1

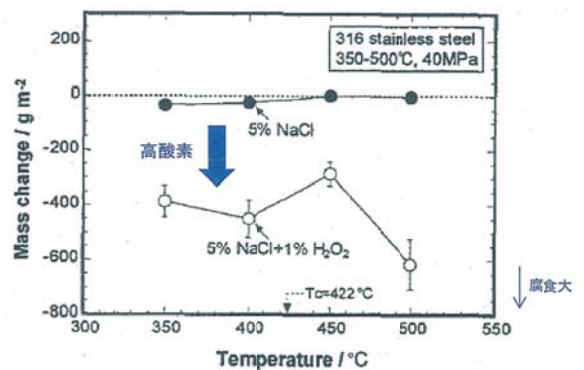


図-12 酸化力の腐食への影響 ※2

※1、※2 出典：倉田ら 超臨界圧水装置用材料の腐食問題、
高圧の科学と技術 Vol.11、No.4、2001

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た。

図-10 で推定された各箇所温度域を、インコネルの腐食傾向図に入れ込んだものを図-13 に示す。

A～E 箇所はいずれもインコネルのうち NCF690 を使用しており、D (隔壁下部)、B (残渣拔出管台部、酸素ノズル管部)、C (壁面上部) については、腐食の加速する温度域と推定された。A (反応器内面肉盛部) は高温域にあり、また E (隔壁カバー部、酸素ノズル本体及び先端) は低温域にあって腐食の加速する温度域からは外れる結果となった。

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。

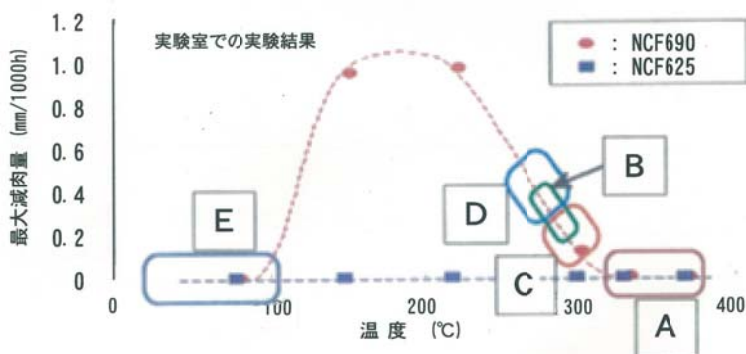


図-13 No.1 反応器内部の腐食発生箇所(推定温度)とインコネル腐食傾向の関係

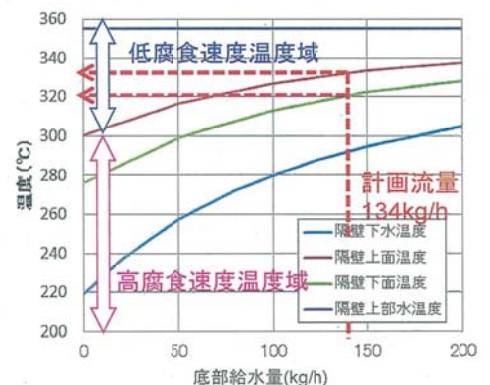


図-14 底部給水量と隔壁各部温度の関係

なお、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（図-14 参照）。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。

2) 反応器隔壁上面での腐食推定プロセス

前項の腐食進行のメカニズムにより、隔壁上面、隔壁下面、鏡板周辺に短時間で腐食が進行したのと考えられるが、各箇所での腐食進行のプロセスは、図-15 のように考えられる。

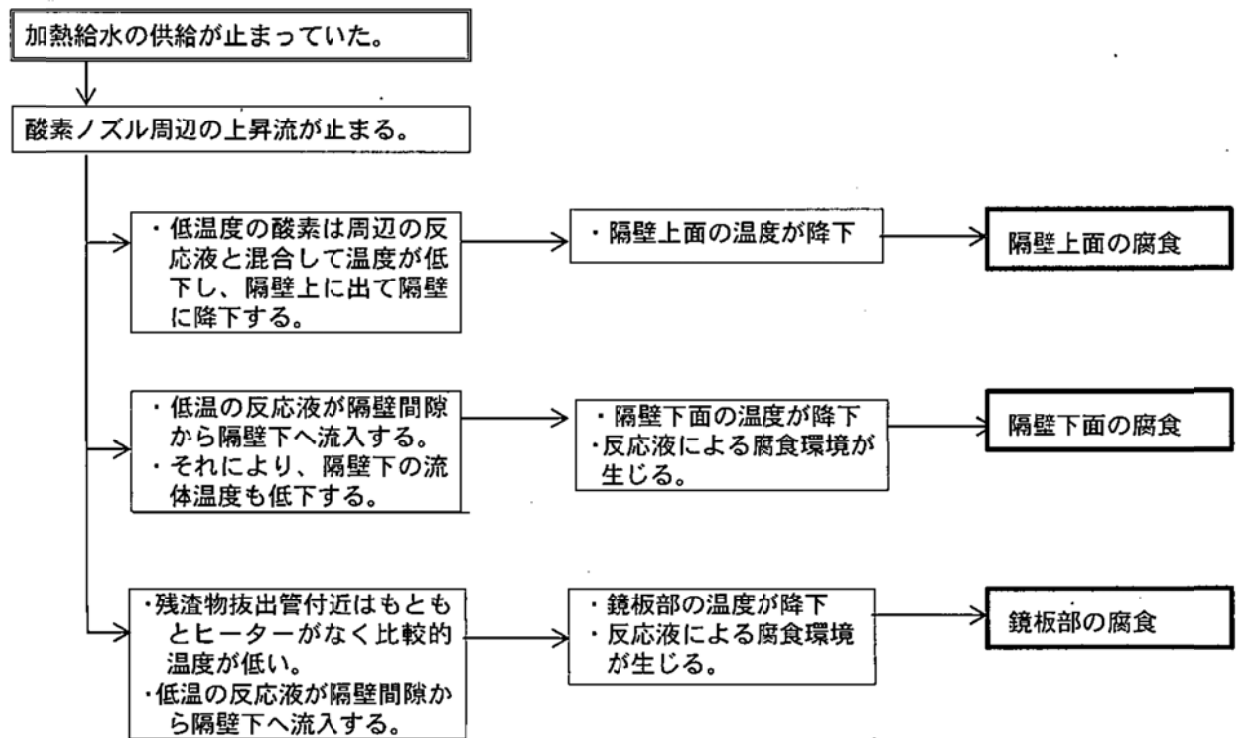


図-15 下部隔壁周辺の腐食進行のプロセス

5. 底部給水流量低下原因と運転マニュアルの問題

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及び関係配管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（図-16 参照）

運転チャートから、底部給水系統は立上げ開始後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、閉塞気味であったと考えられる。また、底部隔壁給水流量（詳細）グラフを見ると、立上げ完了後時間経過するにつれて、A→B→C と供給状況が悪化していることが見て取れる。このことから、今回の立ち上げ時には明らかに流路の閉塞が生じていた。

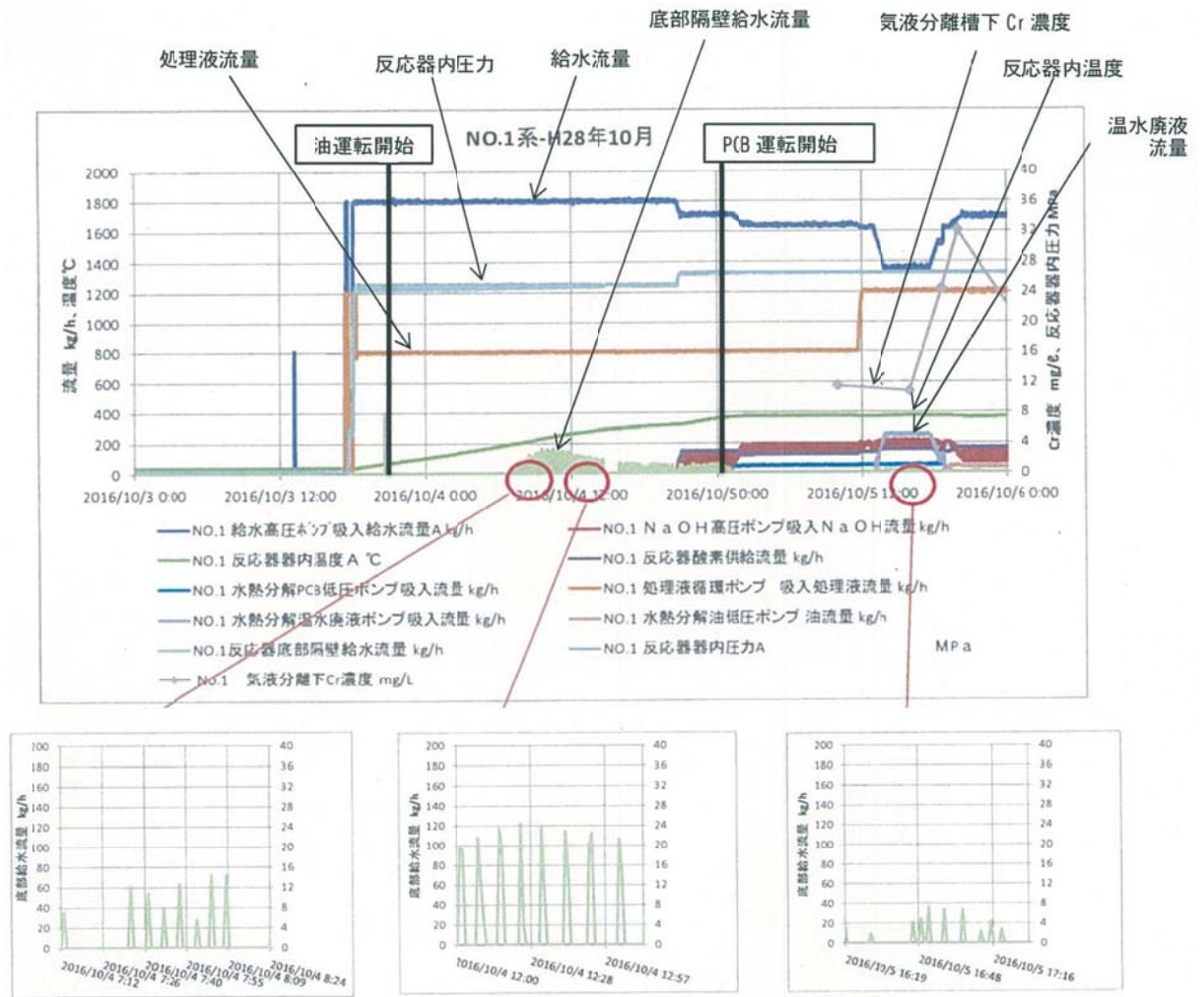


図-16 No.1 水熱反応器起動時の加熱給水の給水状況

2) 底部加熱給水を含む給水系統の構成

図-17 に底部加熱給水を含めた給水系統や反応器への PCB 等の投入状況の概要を示す。底部加熱給水と混合器側給水は同じ給水加熱器より分岐した構成となっている。標準条件（底部給水量で 134kg/h）で底部と混合器側の給水流量の比率は 1 : 9 になるように多段オリフィスで調整してある。底部給水の流量調整は給水弁で可能であるが、増量は僅かしかできず、減量は停止まで可能である。給水の初期では加熱器の作動状況から徐々にしか温度上昇は生じない。

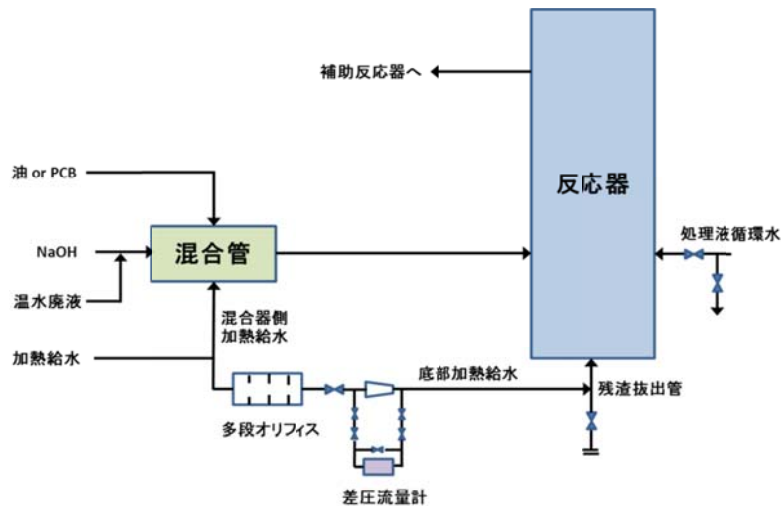


図-17 加熱給水系統等の概要

3) 残留物による給水流路の抵抗増加の生じた場所の推定 (図-17 参照)

(1) 残渣物排出管

毎年定期検査時に行う点検時には、残渣物の堆積が確認されている。今回トラブル後の内部点検でも残渣物の堆積が生じていた。

(2) 底部給水系統の多段オリフィス部

今回の内部点検では残渣物の堆積はなかった。また系統の水抜きはオリフィスの流れ方向に実施しており逆流を起こすような操作は行っていない。水抜き工程で異物が解除された可能性も低い。

さらに、オリフィス部で1穴または2穴が閉塞した場合の挙動としては、徐々に流量低下しながら詰まったり流れたりの繰り返しを起こすのではなく、一気に流量はゼロとなり回復しないと考えられる。

以上から、今回は、残渣物排出管にて残渣物の堆積により流路抵抗の増加が発生したと推定される。

4) 残渣物排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、反応器残渣物排出管に侵入・沈降した残渣物が、図-18 に示すプロセスにより堆積し、流路抵抗の増加につながったものと推定される。以下に前述した状況を示す要因を考察する (図-19 参照)。

① 給水供給開始から一定時間の底部加熱給水の指示値0の要因

PCB 及び NaOH 投入に伴い、底部給水系統との分岐前の給水量が低下するため、底部給水量も低下して流量表示が出なくなった。

② 間欠的流量変動を示す要因

当初、底部加熱給水は流れにくい状況が続いたが、加熱器により給水温度が徐々に上昇し、比重が低下して混合器側の流速が増加となる。その結果、混合器側の圧力損失が増加し分岐点の圧力が上昇するため、底部給水側にも給水が流れやすくなったと考えられる。

また、給水の温度上昇により、残渣物粒子同士の膠着状態が緩み、粒子が水流により吹き上げられることも考えられる。

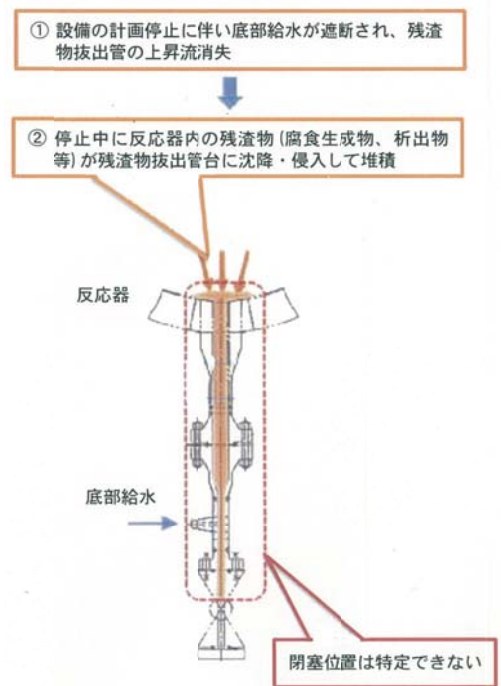


図-18 残渣物排出管での閉塞発生
の推定プロセス

	正常供給時	供給初期の指示値 間欠変動時	供給初期の指示値 0 状態時	内部点検時
イメージ				
	残渣物の侵入はない	間欠的に流路発生	残渣物の細粒がなく なり、粗粒が密集	残渣物が排出される

図-19 加熱給水の給水状況変化 (推定)

5) 運転マニュアルの問題と改訂

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。設備改造後に整備した当該設備の運転マニュアルでは、底部加熱給水流量の目標流量を50kg/h以上としていたものの、「底部隔壁内への明らかな逆流がない限り、給水流量は微少でも流れていればよいもの」としていた。この底部加熱給水流量の確保は、今般のような事象の発生防止を図る上で極めて重要であり、今回のトラブルを受けて、運転マニュアルにおいても次の点の改善を図ることとする。

(1) 立上げ時の加熱給水量の確認

加熱給水是水熱設備の立上げ開始時に給水開始となるが、初期の低圧状態では指示値は低い。しかし、圧力が規定状態になり、その後の油運転～PCB運転においては残渣拔出管内での残渣物の堆積がないか少なければ、十分な加熱給水量が確保されるはずである。

したがって、マニュアルを以下のように改訂する。すなわち、「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。」

後述するように、No.1水熱分解設備では当面、反応器の底部加熱給水システムは撤去し上記の改訂マニュアルは適用しないが、No.2及び3については、直ちに適用する。

(2) 立上げ時の残渣物拔出し管部パーズ

また、以下の6)に記述する水パーズ回路を付設した上で、水熱設備の立上げ時には、立上げに先行して水パーズ回路を用いて残渣拔出管部の残渣物のパーズ操作を行うことをマニュアルに追記する。詳細な条件等については、水パーズ回路の設計とともに検討する。

6) 残渣物拔出管での残留物による流路抵抗増加の防止対策

今後も水熱反応器を一旦停止し、その後再起動する場合には残渣拔出管での堆積物による流路抵抗の増加の可能性が想定される。このため、水熱反応器を再起動する際には、この防止を目的とし、以下の水パーズ回路を付設することとする。現在、詳細な条件等を検討している。

この水パーズ回路は、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ズを行うものである。(図-20参照)

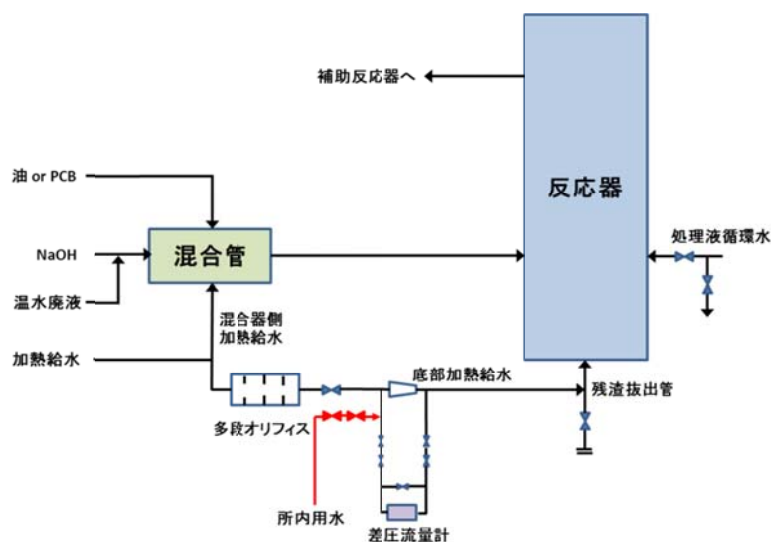


図-20 残渣物拔出管の水パーズ回路の付設

6. 水熱反応器の今後の当面の対応

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、以下の対応により隔壁を設置する前と同様の状態として、平成29年1月6日に立上げを開始した。

(1) 鏡板の減肉

従来の定期点検時と同様に、減肉箇所については肉盛溶接を実施した。

(2) 隔壁

底部隔壁、支持枠は取り外した。ただし、支持枠の固定用サポート(反応器本体に溶接)はそのままとした。

(3) 底部給水弁

底部給水弁は「閉」として給水を止める。

なお、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 水熱反応器の処理液から高濃度の六価クロムは測定されていないが、同様の問題が生じないように確認するための気水分離槽下部での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以上であることを確認している。

7. 今後の方針

今回のNo.1 水熱分解設備処理液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(C1)による急激な腐食・溶出により生じたものである。残渣物抜出管部の残渣物の堆積により反応器底部の加熱給水の供給が低下あるいは停止したこと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、停止後の再立ち上げ時に残留物の堆積を排除する必要がある。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チェックを頻繁に行うこととする。また、こうした状況を確認するには、これまでの運転マニュアルが不備であった点も大きな問題であり、改訂を行った。

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。