

3. 技術開発の成果

3-1 得られた知見

3-1-1 処理性能の検証

本パイロット設備の 300 時間を超える運転の中で、条件の変更に追従して安定的に制御が行われたことを確認できた。

運転条件の概要はすでに表 1 に示しているが、原水流量と純水希釈流量および総供給廃水量に着目した 8 条件とした。以降この各 8 条件について検討する。設備の運転能力（最大処理量）としては 230 kg/h を設定しており、条件 3、8 がこの条件に相当する。

(1) 運転温度条件の安定性

本プロセスにおいて、触媒による廃水中の有機物分解性能に影響を与える最大因子は、反応塔内の温度である。このため、反応塔出口温度を触媒の活性ポイントである約 285 °C に維持するように運転した。

反応塔出口温度を一定に保つために加熱器 E-2 の外管側に流れる熱媒油流量を制御した。本設備では予熱器 E-1 により処理水からの熱回収を行うことで廃水を予熱昇温し、加熱器 E-2 により目標温度への最終調整を行っている。廃水を予熱器 E-1 および加熱器 E-2 により昇温し、反応塔入口温度を 300~310 °C に保つことで、反応塔出口温度がおおむね 285 °C となり良好な制御が行われた。

図 3 には、反応塔 R-1a 内部の上中下段各位置における温度、反応塔入口、反応塔出口温度の経時変化を示した。さらに、基準点の 285 °C の位置を示した。反応塔出口温度 285 °C を基準とした場合、運転初期（運転条件 1 および 2）では設備立上当初であり放熱等の影響により基準より下回っているが、運転条件 3 以降は、反応塔出口において 285 °C 以上を保持できていることから制御が良好に行われており設備の安定性は確保できた。

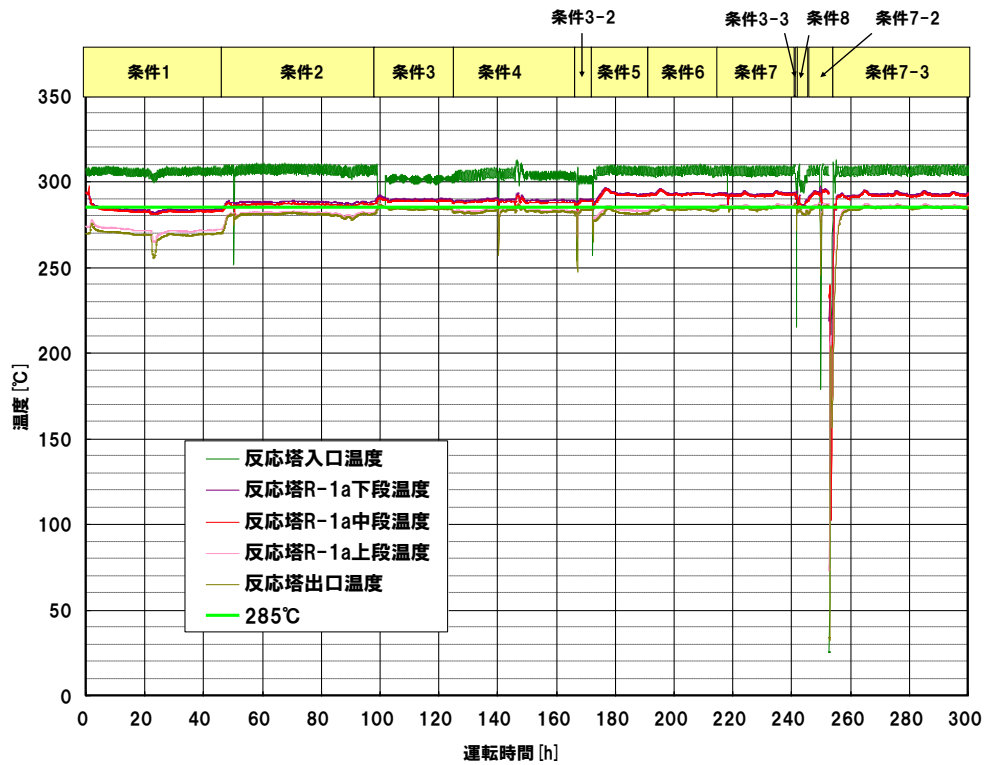


図 3 : 反応塔 R-1a 各部温度の経時変化

(2) 運転圧力条件の安定性

本プロセスでは、反応塔内の温度とともに制御を要する因子として塔内圧力がある。図 4 は圧力制御を行っている反応塔出口圧力と基準値である 10.8 MPaG の位置を示した。

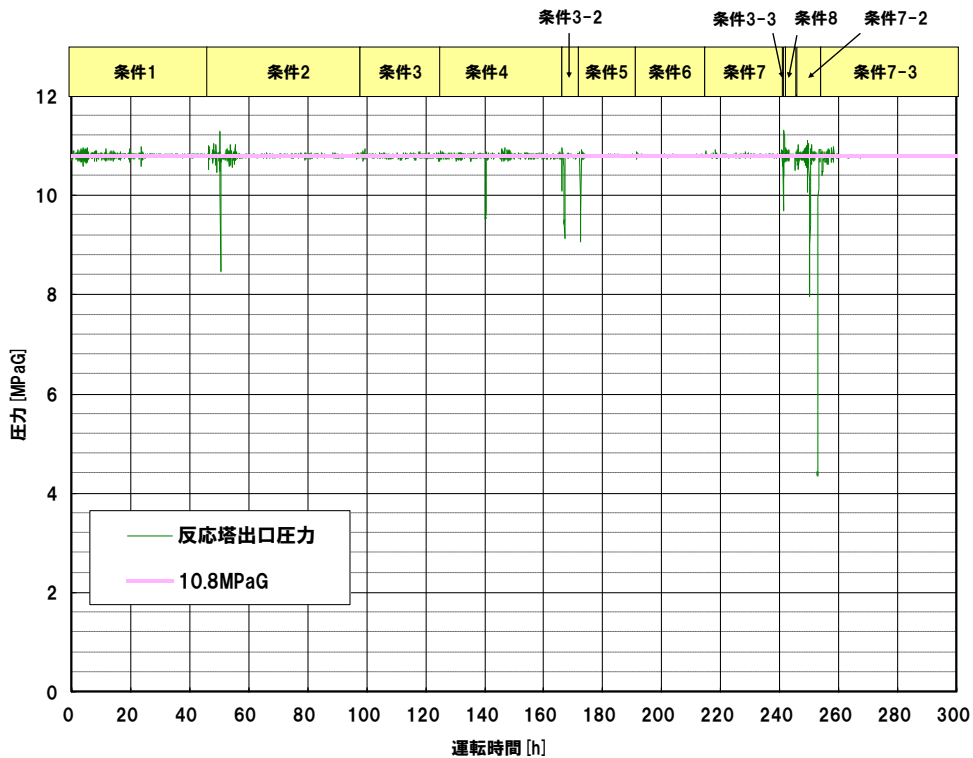


図4：反応塔出口圧力の経時変化

運転初期（条件1および2）においては基準値である10.8 MPaGを境に多少圧力変動が生じているが、経時とともに制御が追いついている。しかし、条件7-2においては、運転条件の変更とともに、反応塔内で発生する生成ガス量が増加したため、設定したPID制御パラメータでは応答しきれず設備停止となった。そこでPID制御パラメータの値を変更した。PID制御パラメータの設定値を表2に示した。

表2：PICA-103 PIDパラメータ設定値

	条件7-2まで	条件7-3以降
P (Proportional) [-]	0.5	2.0
I (Integral) [sec]	80	20
D (Derivative) [sec]	0.00	0.00

条件 7-3 以降では P 動作を大きくとることで外乱に対する応答性を敏感にするよう変更し、I 動作に対しても、偏差に対して早く収束させるよう設定値を小さくとった。

この結果、圧力制御のバランスが良好となり圧力制御の応答性については安定性が確認された。

(3) 運転処理水液面条件の安定性

本プロセスでは、気液分離器 V-2 にて気液分離をおこない処理水と生成ガスに分離される。この液面を一定とすることで、処理水の定常な流れ、生成ガスの定常な流れを確保でき、後段での熱媒ボイラーおよび燃焼装置に対し良好な効果を与える。気液分離器 V-2 では処理水の液レベルが一定になるように制御を行った。液レベルの基準値は気液分離器 V-2 容量の 50 % で制御を行った。

図 5 は液面制御を行っている気液分離器 V-2 の液レベルと基準値である 50 % 液レベルとの比較である。運転条件の変更に伴い条件変更後の期間において液面の変動幅が大きいが、経時とともに制御が追いつき、安定した液面を保つことが確認できた。従って、液面についての安定性が確認できた。

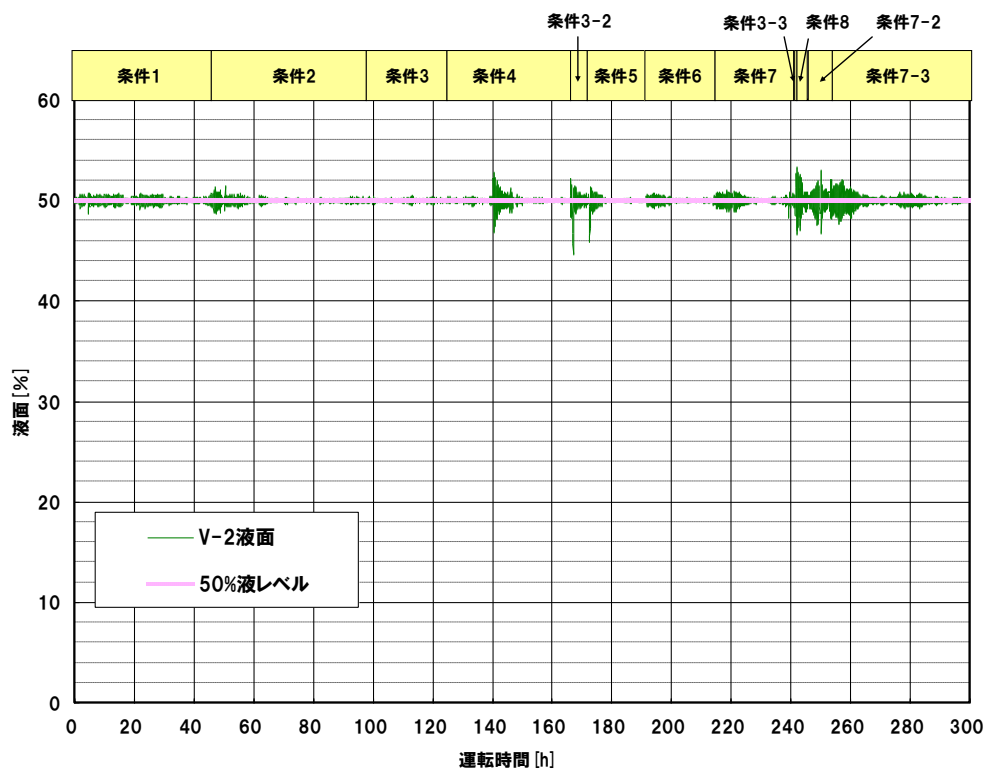


図 5 : V-2 気液分離器液面の経時変化

(4) 処理水質の安定性

① 結果

水質の評価指標として TOC を用い、廃水と処理水の TOC 濃度を分析することによりプラントの処理性能を評価した。条件 1～8 の各運転条件における、廃水と処理水の TOC 濃度分析結果と、そこから算出した TOC 分解率を表 3 に示す。

・ TOC 分解率

$$= [1 - \{(処理水 TOC 濃度) \times (処理水流量)\} \div \{(廃水 TOC 濃度) \times (廃水流量)\}] \times 100$$

ただし、(処理水流量) ÷ (廃水流量) とした。

(100 %は完全分解を表す)

表 3 : 廃水・処理水の TOC 濃度、TOC 分解率

条件No.	廃水供給量 [kg/h]	廃水 TOC濃度 [mgC/L]	処理水 TOC濃度 [mgC/L]	TOC 分解率 [%]
条件1	78	25300	0	100.0
条件2	156	25300 ^{*1)}	0	100.0
条件3	236	16700 ^{*1)}	0	100.0
条件4	196	20300	54	99.7
条件5	119	6330	30	99.5
条件6	140	9380	113	98.8
条件7	160	12000	99	99.2
条件8	220	15400	33	99.8

*1) 条件2、3の廃水TOC濃度は条件1の廃水TOC濃度から算出した値。

運転期間中に連続測定した処理水 TOC 濃度の経時変化を、廃水 TOC 濃度のプロット、希釈後原水割合の変化とともに図 6 に示す。

原水に含まれる主要な有機物成分の挙動を確認するために、廃水と処理水について主要成分の分析を行った。また、プラント設備材料の腐食に影響する因子である塩化物イオン濃度の分析も行った。

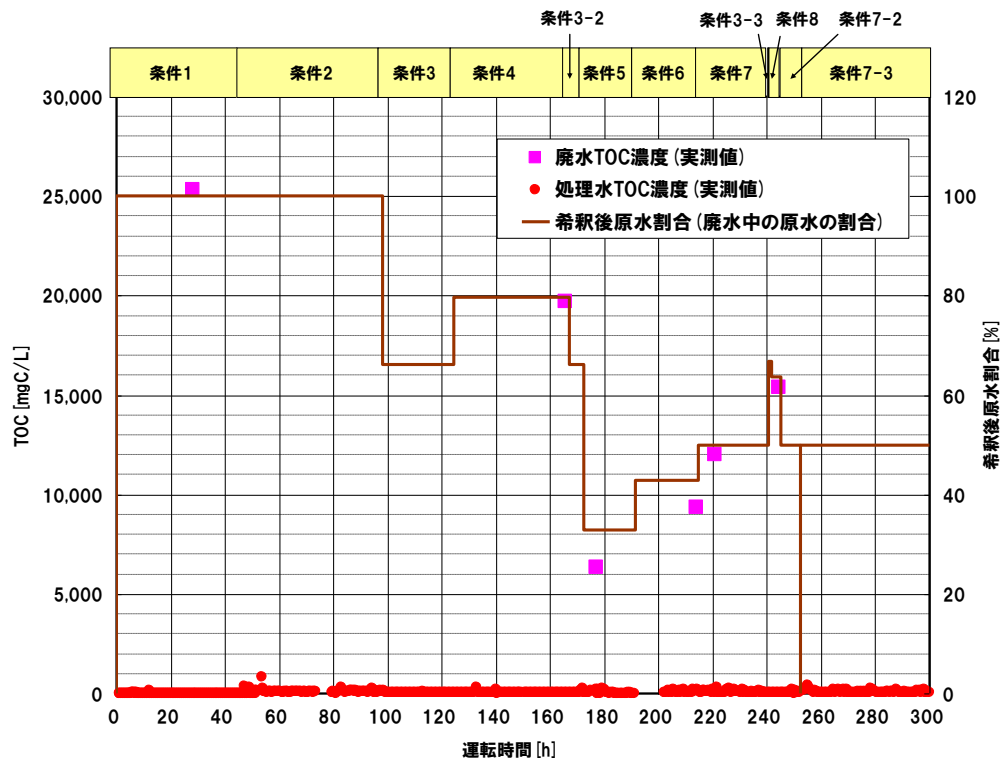


図 6 : 処理水 TOC 濃度の変化

② 評価

今回設置したパイロットプラントにより、TOC 濃度 6,330~25,300 mgC/L の廃水を、分解率 99%以上(処理水 TOC 濃度 100 mgC/L 程度以下)で、約 300 時間にわたり連続的に安定して処理できることが確認できた。

廃水中の有機物の主成分を定量すると、主な 4 成分が廃水中の TOC の約 90%を占めていた。また、廃水中の有機物の主成分は処理水中には検出されなかった。処理水中の TOC 濃度が 0 mgC/L ではない場合、処理水に残存した有機物は主に有機酸であった。これは、廃水に含まれる有機物が分解する過程で生成した中間生成物が微量に残存したと考えられる。

(5) 生成ガスの量および組成

① 結果

生成ガスの燃料としての利用可能性を検討するため、生成ガスの量の測定および組成の分析を行った。

運転期間中に連続測定した生成ガス流量の経時変化を、液流量（原水、廃水）のデータとともに図7に示す。

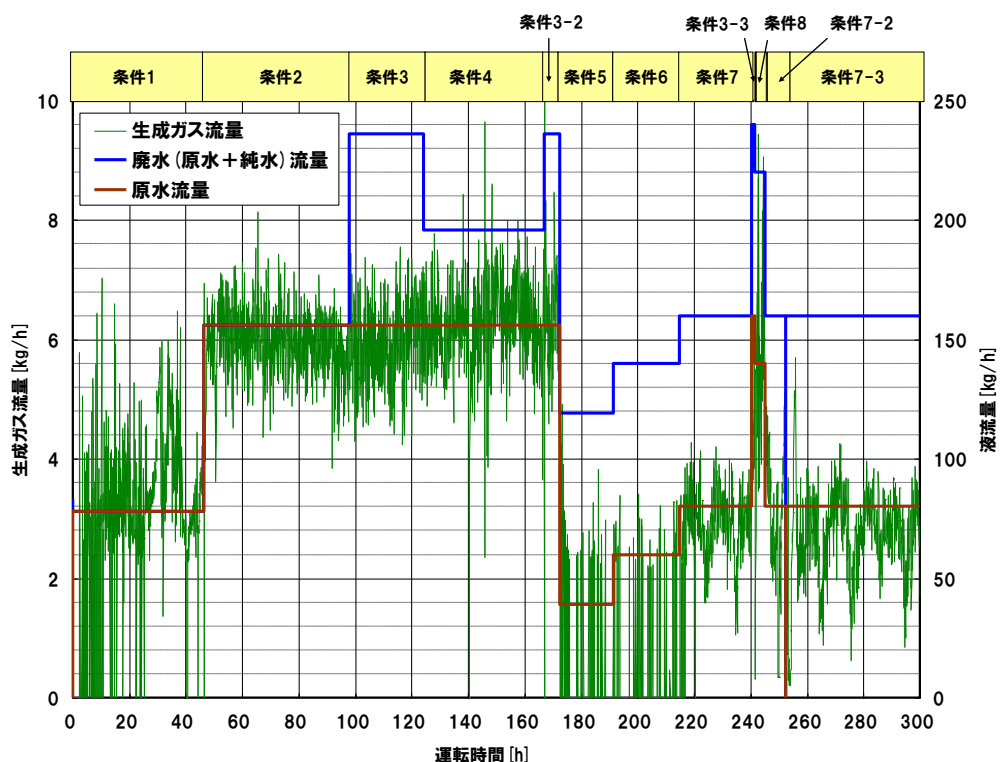


図7：生成ガス流量の変化

各運転条件に対し、生成ガスの組成を図8に示す。

- ・ 分析手法：ガスクロマトグラフを用いた。測定可能成分は、 H_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 C_2H_6 、 C_2H_5OH 、 C_3H_8 、 $i-C_4H_{10}$ 、 $n-C_4H_{10}$ の各成分である。キャリアガスにはArを使用した。

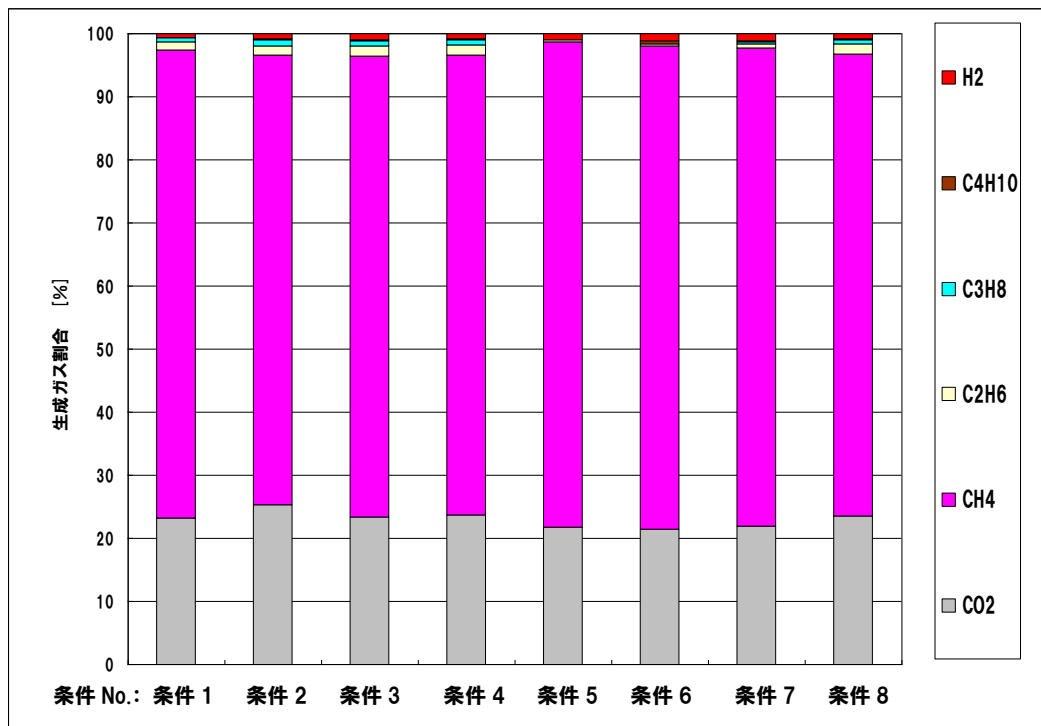


図 8 : 生成ガス組成

② 評価

生成ガス量は、生成ガスの炭素源である廃水の濃度・流量の変化に応じて、変化した。

生成ガス組成は、廃水の濃度・流量の影響をあまり受けず、濃度や流量が変化しても安定して推移した。生成ガスの主要成分はメタンおよび炭酸ガスであり、それらの濃度はそれぞれ約 75% および約 CO₂ が 25% であった。また、これら以外に微量のエタンや水素等が含まれていた。これは、おおよそ過去の実験データから想定されていた組成であるとともに、下水汚泥や有機廃棄物から得られるバイオガスに比べて同程度かややメタン含有率が高いガスである。

運転が最も安定していた条件 2~4 の期間のガス組成から生成ガスの発熱量(総発熱量)を計算すると約 31 MJ/Nm³ となった。これは大阪ガスが供給する都市ガス(13A)の発熱量の約 70% であり、一般的なボイラー等で利用することが可能である。今回の運転においても、生成ガスを熱媒ボイラーの燃料として利用できることを確認した。

運転が最も安定していた条件 2~4 の期間における平均生成ガス量は 6.02 kg/h であった。このうち可燃性ガス成分の炭素量は 2.46 kgC/h であり、これは原水中 TOC の 60~65% 程度が生成ガス中の可燃性ガス成分に転換されたことを示している。

(6) ダイオキシン類に関するデータ取得

① 結果

廃水を水熱ガス化処理した場合にダイオキシンが生成するかどうかを確認するために、処理水、生成ガスおよび燃焼排ガス(生成ガスを熱媒ボイラーで燃焼するとき発生する排ガス)についてダイオキシン類の分析を行った。結果を表4に示す。

- ・分析手法：処理水は、JIS K 0312(2008)「工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法」に準じた方法で測定した。生成ガスとその燃焼排ガスは、JIS K 0311(2008)「排ガス中のダイオキシン類の測定方法」に準じた方法で測定した。

表4：ダイオキシン類の測定結果

	処理水 [pg-TEQ/L]	生成ガス [ng-TEQ/Nm ³]	燃焼排ガス*1) [ng-TEQ/Nm ³]
測定値	0.000042	0.0000039	0.0000045
(参考) 排出基準値*2)	10*3)	0.1*4)	

*1) 生成ガスを熱媒ボイラーで燃焼するとき発生する排ガス。

*2) 本プラントはダイオキシン類対策特別措置法の規制対象ではないが、参考に規制値を示した。

*3) 特定施設に対する一律の規制値。

*4) 焼却能力4t/h以上の新設廃棄物焼却炉に対する規制値(最も厳しい値)。

② 評価

本プロセスから排出される処理水、生成ガス、燃焼排ガス中に含まれるダイオキシン類は、いずれも非常に低い値であることが分かった。なお、本プラントはダイオキシン類対策特別措置法の規制対象の設備ではないが、同法に規定される排出基準値と比較すると、処理水で20万分の1以下、生成ガスおよび燃焼排ガスでは2万分の1以下であった。

3-1-2 エンジニアリングデータの取得

本技術開発において、各種機器のエンジニアリングデータを取得し、設計との比較を行った。

(1) 反応塔の圧力損失の確認

図11に反応塔(R-1a)の圧力損失、図12に原水タンクV-1に流入する液および廃水流量各々の経時変化を示した。

過去に実施した試験機の連続運転データから想定していた圧力損失

(0.07 MPaG) に対して、図11と図12では、廃水流量が160 kg/h時にはおおむね圧力損失が0.05 MPaG程度で安定している(条件2, 条件6, 条件7-3)が、条件3, 条件3-2, 条件3-3, 条件4, 条件7では反応塔内の圧力損失が急激に上昇していることが確認された。現象から推測すると、発生したガスと廃水との混相流、またはそのガスにより押し上げられた触媒が反応塔上部の触媒流出防止用目皿に溜まって流路をふさいでいる可能性がある。本設備では、図9のように触媒流出防止用に100メッシュの目皿を使用しており、液・ガスの流れを平面で受けているため、発生したガスと廃水との混相流または押し上げられた触媒が溜まりやすい構造になっていると考えられる。

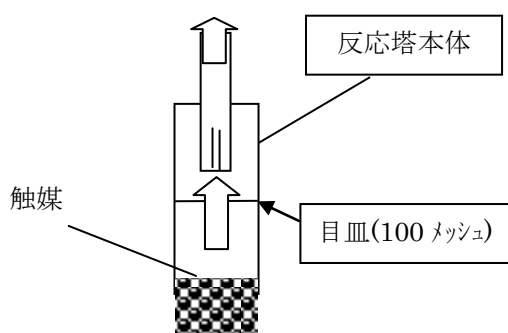


図9：反応塔目皿イメージ

そこで、長期の運転継続を目指し、以下のような対策を施したいと考える。

1) 触媒充填量を少なくする。

- ・触媒の対流性が向上し、上部で滞留しなくなる。
- ・欠点としてSVが設計よりも大きくなることがあげられる。

2) 触媒流出防止用メッシュ構造の変更

- ・目皿の構造を図10のイメージに変更する。ガスが側面から流出するので滞留しにくくなる可能性がある。

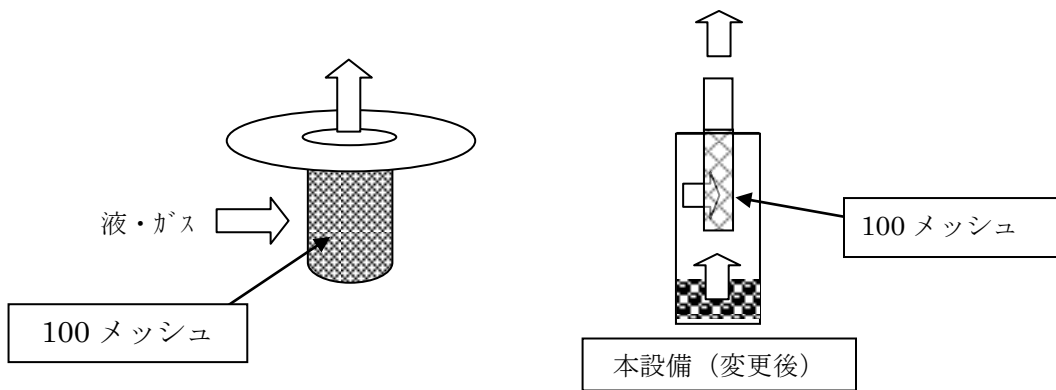


図10：反応塔目皿改良イメージ

今後の運転において、以上のような対策を施した上で、圧力損失上昇の原因を検討していくこととする。

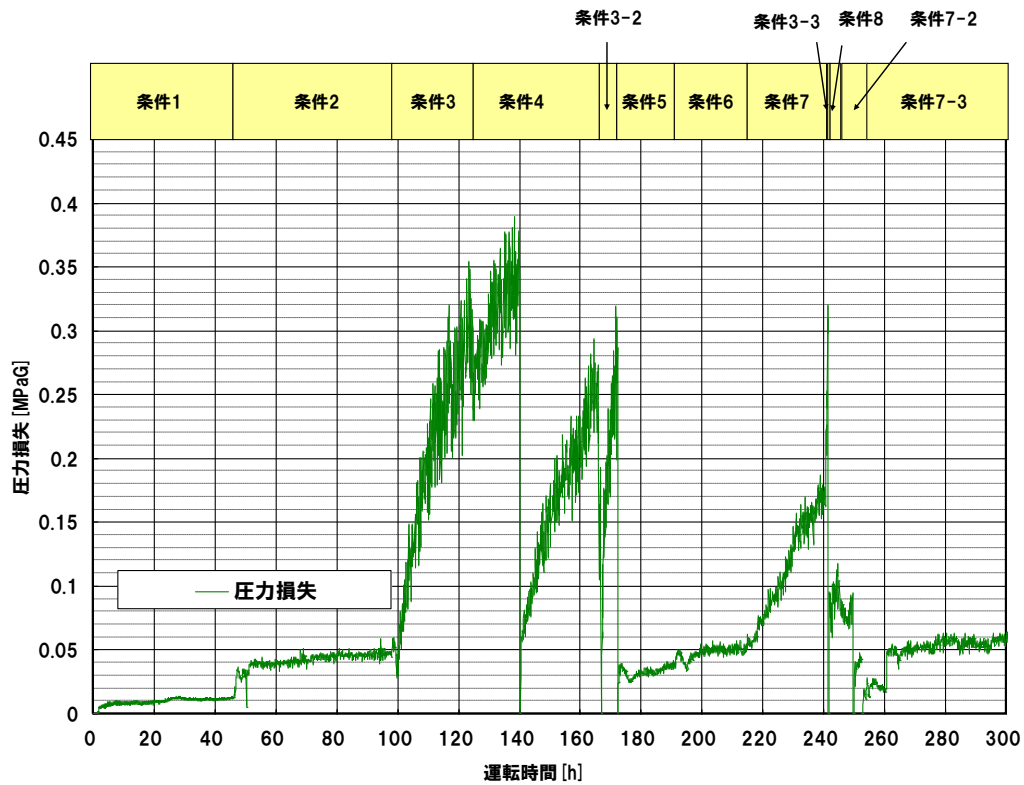


図11：反応塔(R-1a)の圧力損失の経時変化

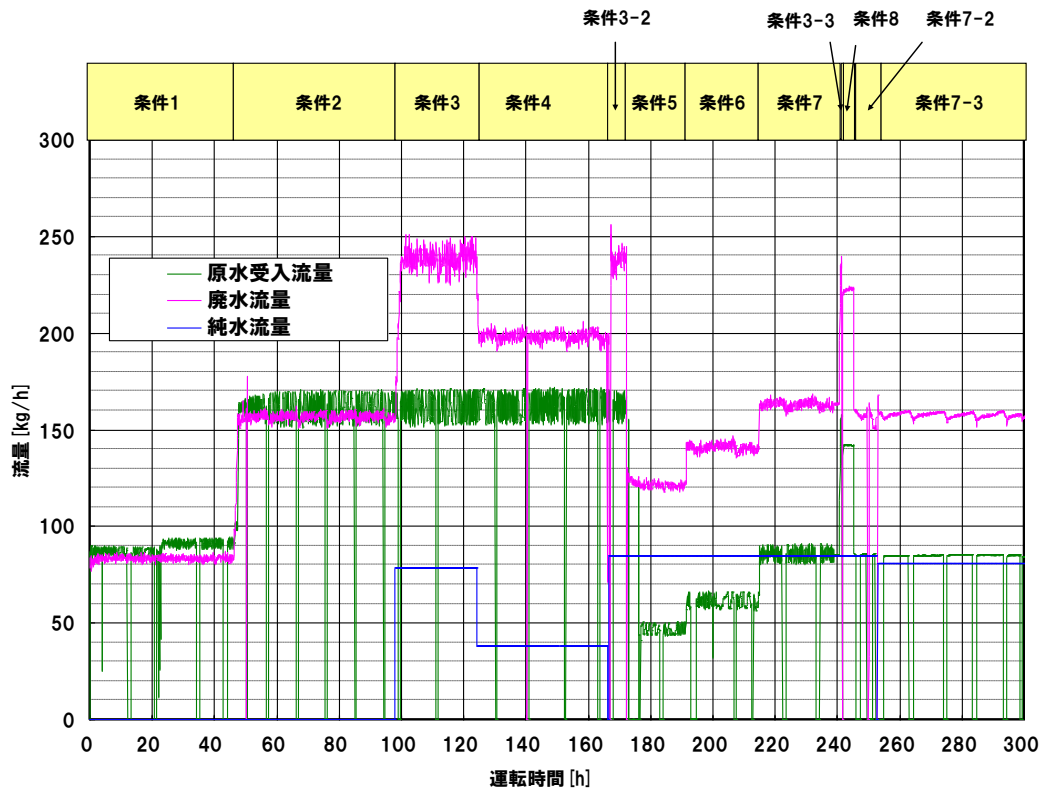


図 1 2 : 原水タンク V-1 に流入する液および廃水流量の経時変化

(2) 熱交換器性能の確認

各熱交換器の性能を確認するため、設計値と今回の運転データと比較した。廃水流量が設計値に近い運転を行っていた 6/11 17:00~6/12 16:00 (表 1. 条件 3~4) 間のデータを用いて評価した。

(2)-1 予熱器 (E-1)

機器仕様： 型式 二重管熱交換器

伝熱面積 3.09 m²

廃水流量 250 kg/h

廃水温度 IN/OUT 40 °C /220 °C

処理水温度 IN/OUT 285 °C /154 °C

用途： 廃水温度を 220 °C 以上に加熱し、処理水温度を 285 →154 °C 以下に冷却する。

確認事項： 実測値が所定能力 (設計値) を満足すること。

表 5 に予熱器 (E-1) 廻りの運転データを示した。

表 5 : 予熱器 (E-1) 廻り運転データ

予熱器 (E-1)										
	E-1 廃水 (入口)	E-1 廃水 (出口)	E-1 処理水 (入口)	E-1 処理水 (出口)	ΔT_{lm}	ΔQ 廃水	U 総括 伝熱係数	A 伝熱 面積	廃水 流量	回収 ガス 流量
6/11~ 6/12	°C	°C	°C	°C	°C	kcal/h	kcal/m ² h°C	m ²	kg/h	kg/h
運転中 平均値	24.6	254.4	284.5	54.8	30.1	57,768	621	3.09	239.0	6.3
設計値	40	220	285	154	87.0	46,392	173	3.09	250.0	15.2
					汚れ係数 γ	0.001 m ² h°C/kcal	—			
					クリーン U_c		678			

評価： 本運転において、廃水温度を 220 °C 以上に加熱し、処理水温度を 285 °C → 154 °C 以下に冷却できることを確認した。

総括伝熱係数 U^1 は 621 kcal/m²h°C となり、汚れ係数¹⁾を加味しないクリーン時の U_c (678 kcal/m²h°C) と同程度の数値が示され、総括伝熱係数の比較からも熱交換器の性能が当初の計画通りに出ていることが確認された。

よって、予熱器 (E-1) は性能を満足することが確認できた。ただし、設計時には本廃水における汚れ係数のデータが未知であったことから、汚れ係数を 0.001 m²h°C/kcal (重油相当と仮定) と余裕のある数値で設定しており、今後の連続運転において、その余裕がどの程度のものなのかを見極める必要がある。長期運転データの取得による性能確認にて今後の熱交換器の設計に活かしたい。

(2)-2 加熱器 (E-2)

機器仕様： 型式 二重管熱交換器
 伝熱面積 3.70 m²
 廃水流量 250 kg/h
 廃水温度 IN/OUT 220 °C /310 °C
 熱媒温度 IN/OUT 330 °C /300 °C

用途： 廃水温度を加熱し、反応塔出口温度を 285 °C にする。

確認事項： 実測値が所定能力（設計値）を満足すること。

表 6 に加熱器 (E-2) 廻りの運転データを示した。

表 6 : 加熱器 (E-2) 廻り運転データ

加熱器 (E-2)										
	E-2 廃水 (入口)	E-2 廃水 (出口)	熱媒ボイラ 熱媒 (出口)	熱媒ボイラ 熱媒 (入口)	ΔT_{lm}	ΔQ 廃水	U 総括 伝熱係数	A 伝熱 面積	廃水 流量	反応塔 処理水 (出口)
	°C	°C	°C	°C	°C	kcal/h	kcal/m ² h°C	m ²	kg/h	°C
6/11~ 6/12										
運転中 平均値	254.4	300.5	310.3	286.2	21.6	15,290	192	3.70	239.0	284.5
設計値	220	310	330	300	43.3	31,041	194	3.70	250.0	285
						0.001 m ² h°C/kcal	-			
						汚れ係数 γ				
						クリーン U_c	493			

評価： 本運転において、反応塔出口温度が 285 °C になるように廃水を加熱できることを確認した。加熱器 (E-2) は予熱器 (E-1) と併用して、反応塔出口温度として 285 °C (廃水を常温から 300~310 °C) に加熱する目的の熱交換器である。予熱器 (E-1) の性能が十分に出たため本熱交換器への負荷は小さくなり、 ΔQ や ΔT_{lm} から逆算される総括伝熱係数 U は設計より小さな値となったが、廃水を目的温度に十分加熱することができた。よって、加熱器 (E-2) は性能を満足することが確認できたと評価できる。

今後は、ほかの熱交換器同様、長期の連続運転において、汚れによる影響を確認する。

(2)-3 冷却器 (E-3)

機器仕様： 型式 二重管熱交換器
 伝熱面積 2.78 m²
 廃水流量 250 kg/h
 処理水温度 IN/OUT 154 °C / 40 °C
 冷却水温度 IN/OUT 32 °C / 37 °C

用途： 処理水温度を 40 °C以下に冷却する。

確認事項： 実測値が所定能力（設計値）を満足すること。

表 7 に冷却器 (E-3) 廻りの運転データを示した。

表 7：冷却器 (E-3) 廻り運転データ

冷却器 (E-3)										
	E-3 処理水 (入口)	E-3 処理水 (出口)	E-3 冷却水 (入口)	E-3 冷却水 (出口)	ΔT_{lm}	ΔQ 処理水	U 総括 伝熱係数	A 伝熱 面積	廃水 流量	E-3 冷却水 流量
	°C	°C	°C	°C	°C	kcal/h	kcal/m ² h°C	m ²	kg/h	m ³ /h
6/11~ 6/12										
運転中 平均値	55	26.8	25.6	37.3	6.1	6,778	400	2.78	239.0	0.5
設計値	153.5	40.0	32.0	37.0	40.5	27,795	247	2.78	250.0	5.56
					汚れ係数 γ	0.001 m ² h°C/kcal	-			
					クリーン U_c		841			

評価： 本運転において、処理水温度を 40 °C以下に冷却できることを確認した。

本熱交換器においても 3-1-2(2)-3 で述べたようにプロセス側流体（処理水）において前段の予熱器 (E-1) の交換熱量が設計値を大きく上回っているため、E-3 で必要な交換熱量が小さくなり、総括伝熱係数 U は、設計よりも小さい値となったが、処理水を十分に冷却することができた。よって、冷却器 (E-3) は性能を満足することが確認できたと評価できる。

今後は、ほかの熱交換器同様、長期の連続運転において、汚れによる影響を確認する。

(3) 触媒活性の検証

① 結果

300 時間の運転後に、反応塔を開放し、充填していた触媒を層状に 9 分割して抜き出した。各層の名称は塔頂から順に a-1、a-2、…、a-9 とした（すなわち、a-9 が最も塔底に近い層）。

取り出した触媒の能力を確認するために、各触媒をラボ試験装置に充填して活性評価試験を行った。比較のため、使用前触媒についてもこの試験を行った。試験より求めた触媒活性を図 1 3 に示す。

※活性比：使用前触媒の活性を 1 としたときの相対比。

(活性比が 1 に近い程、活性低下が進行していないことを表す)

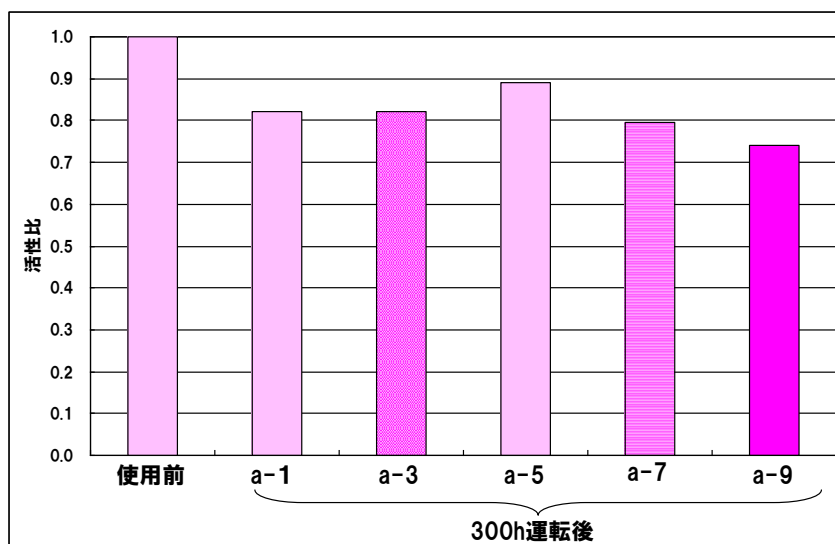


図 1 3 : 触媒活性比較

触媒の形状や表面付着物の有無等を調べるために、触媒表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。使用前触媒と、300 時間運転後触媒の一例として a-1 触媒の SEM 像をそれぞれ図 1 4、図 1 5 に示す。

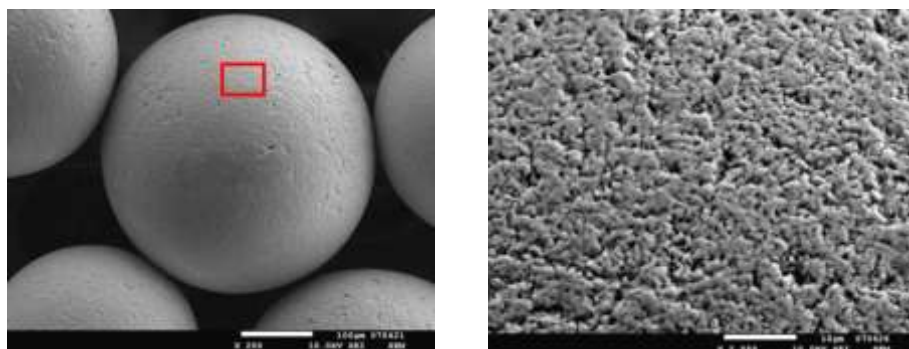


図 1 4 : 使用前触媒の SEM 像 (左 : 200 倍、右 : 2,000 倍)

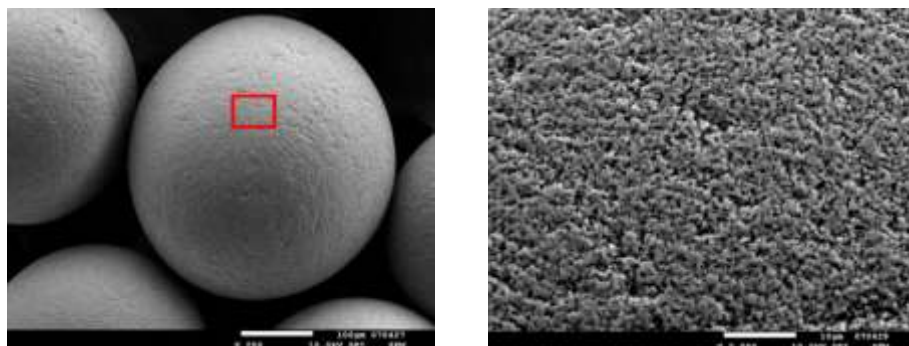


図 1 5 : 300h 運転後触媒(a-1)の SEM 像 (左 : 200 倍、右 : 2,000 倍)

触媒活性に影響を及ぼすと考えられる物性について測定した。結果を表 8 にまとめる。ここで、各項目の意味を下に記す。

- BET 比表面積 : N_2 ガス等を用い、圧力を変化させて各圧力におけるガスの吸着量を測定することで求まる吸着等温線に対し、BET 吸着理論を仮定して求める比表面積。今回の測定では、液体窒素温度での N_2 吸着による 1 点 BET 法で行った。
- 全細孔容積 : 水銀圧入法により測定した。細孔径 $1 \mu m$ 以下の細孔容積を全細孔容積とした。
- バルク Ni 濃度 : 触媒全体としての Ni 含有濃度。X 線マイクロアナライザーを用い、波長分散型 X 線分析法 (WDX) により測定した。
- 金属表面積 : 触媒全体に含まれる Ni 微粒子の表面積であり、一般的に活性と相関がある指標である。パルス吸着装置を用い、水素吸着量を測定することで求めた。
- Ni 酸化物比率 : Ni の総量のうち、酸素化合物となった Ni の割合。Ni は酸化により活性が低下する。X 線光電子分光装置を用い、XPS 測定により求めた。この分析は触媒表面から数 nm 程度の深さまでの情報が得られる。

表 8 : 各種触媒測定結果まとめ

項目		試料名	使用前	300h運転後				
				a-1	a-3	a-5	a-7	a-9
BET比表面積	[m ² /g-cat]		166	169	171	160	166	169
全細孔容積(水銀圧入法)	[mL/g-cat]		0.21	0.18	0.18	0.21	0.21	0.15
バルクNi濃度(WDX)	[wt%]		47.5	45.2	50.9	46.4	44.8	50.4
金属表面積	[m ² /g-cat]		12.0	9.1	10.6	11.4	10.7	9.8
Ni酸化物比率(XPS)	[%]		19	89	85	75	90	96
触媒表面元素分析	Total	[at%]	100	100	100	100	100	100
	C	[at%]	75.9	74.8	72.9	76.9	75.2	70.9
	O	[at%]	7.4	9.7	8.3	7.2	9.4	10.5
	Ni	[at%]	16.3	15.0	18.2	15.5	15.0	18.1
	Na	[at%]	0.2	--	0.1	--	--	--
	Ca	[at%]	0.1	0.0	0.1	0.0	--	--
	Si	[at%]	--	0.3	0.3	0.2	0.5	0.5
	K	[at%]	--	0.1	0.0	0.1	0.0	--

活性金属などが触媒表面から内部にかけてどのように分布しているかを明らかにするため、触媒断面の元素分析を行った。その結果としてカラーマッピング像を図16、図17に示す。

- ・断面加工：触媒を樹脂に埋包し、アルゴンガスを用いたクロスセクションポリッシャ（以下、CP と略記する）法にて断面加工を行った。
- ・カラーマッピング：各種元素について、その濃度に応じた色でマッピングしたもの。
- ・今回の測定では、触媒断面におけるニッケル(Ni)、酸素(O)、炭素(C)の各元素の濃度分布を対象とした。測定倍率は150倍である。なお、各図において左上はCompo像（組成像 Compositional Image : SEMの反射電子像から凹凸像の効果を除いた画像）、左下がNi、右上がO、右下がCのカラーマッピングを示す。また、各図の右側カラーバー中で、「Conc」は濃度(wt%)を、「Area%」はそのカラーの占める割合(面積率)を示しており、Level：青色→黄緑→黄色→赤色→桃色→白色の順で濃度が高いことを表している。

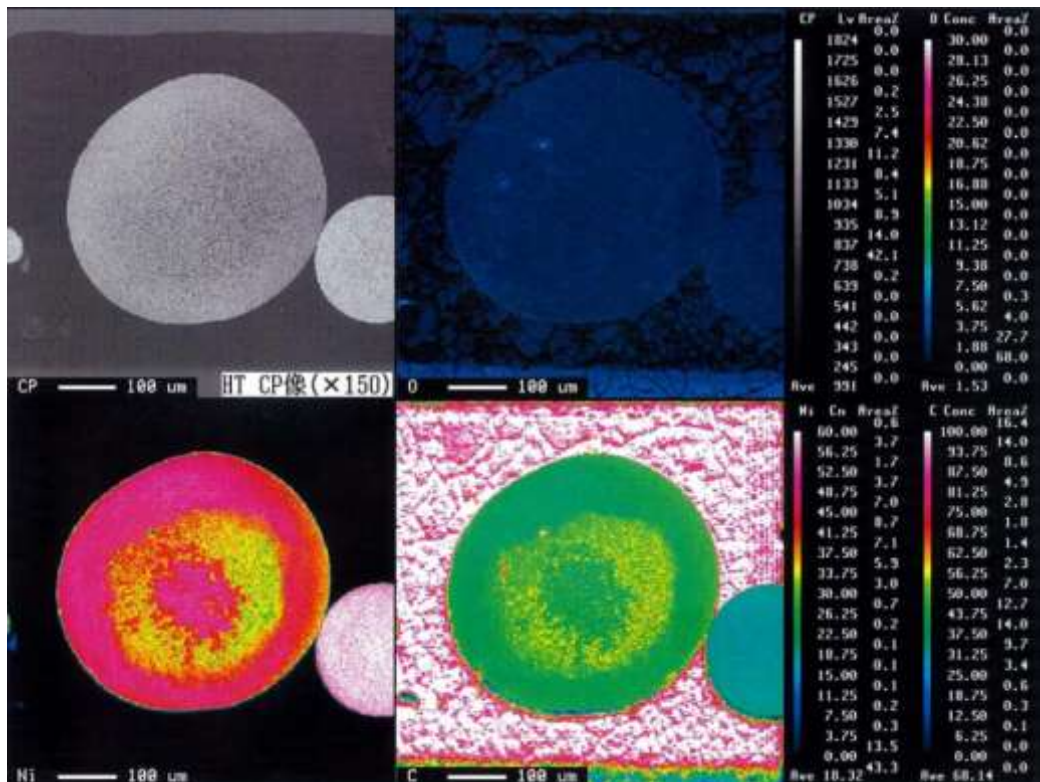


図 1 6 : 使用前触媒のカラーマッピング像

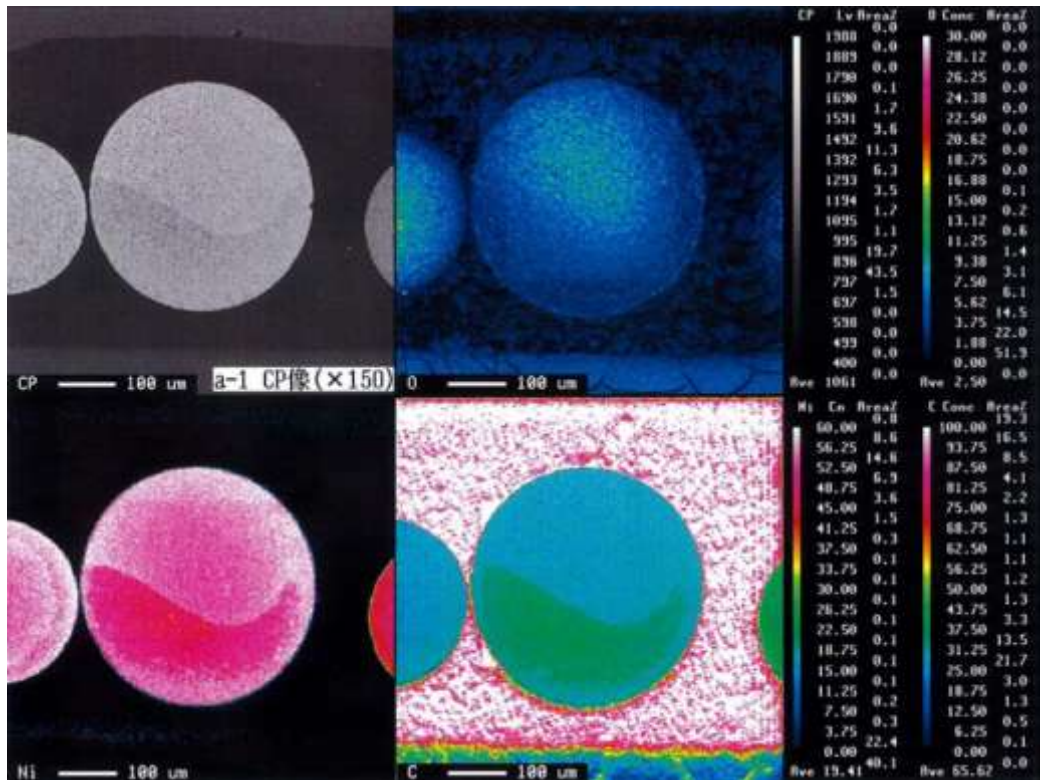


図 1 7 : 300h 運転後触媒(a-1)のカラーマッピング像

② 評価

活性評価試験の結果、触媒は、300 時間の運転後においても、初期活性の 74 %～89 %程度の高い活性を維持することが分かった。すなわち、運転開始後 300 時間では極端な活性低下は見られず、過去にベンチスケール装置を用いた試験結果から想定していた当初計画範囲内の活性低下が確認された。

触媒表面が付着物等で覆われると触媒活性の低下が起こると考えられるが、触媒表面の顕微鏡観察の結果、今回の運転において、触媒表面に顕著な付着物は確認されなかった。

BET 比表面積、全細孔容積、バルク Ni 濃度、金属表面積といった触媒の活性に影響を及ぼすと考えられる物性が、使用前触媒の値と 300 時間運転後の触媒の間に顕著な差が見られなかった。これは前述の触媒活性の低下が少ないことと対応していると言える。

Ni 酸化物比率は、使用前触媒では 19 %であったのに対し、300 時間運転後触媒では 75 %～96 %であった。このことは 300 時間の運転により触媒表面のニッケル金属の多くが酸化ニッケルに変化していることを示している。

酸化ニッケルは活性金属としての能力がないと考えられるが、今回使用した触媒は、Ni 酸化物比率が大きく増加しても、触媒活性の低下が小さかった。これは、Ni 酸化物比率の分析範囲が触媒表面から数 nm の深さの範囲であることから、ごく表面のニッケルが酸化されても触媒活性の大きな低下が起こらないことを示しているといえる。また、断面カラーマッピングにおいて触媒内部の酸素原子の増加が少ないことから、運転によるニッケルの酸化は表面から進行し、300 時間の運転では表面にごく近いニッケルだけが酸化されていることが分かる。

(4) 材料健全性の検証

本技術開発においては、高温、高圧力条件での運転となるので、装置に使用する材質についての耐食性を検証する必要がある。従来の経験から設備材質を SUS316L としているが、同じ材質の試験片を製作し、反応塔の内部に投入することで当該材質について耐食性を検証した。試験片については JIS G 0576 を参考とした U 字曲げ試験片とした。平板 2 枚を突き合わせ溶接し、これを U 字曲げ加工したものを 2 枚あわせた試験片をボルト、ナットで締め、応力を加える構造とした（ダブル U ベント試験片）。このようにすることで、溶接による残留応力が存在する部分の腐食状況、隙間腐食、試験片全体の全面腐食が観察できる。

試験片の写真を図 1 8 に示した。試験片についての耐食性の評価方法としては JIS Z 2343-1 に準拠した浸透探傷試験を第三者機関にて実施し、材質評価を行った。

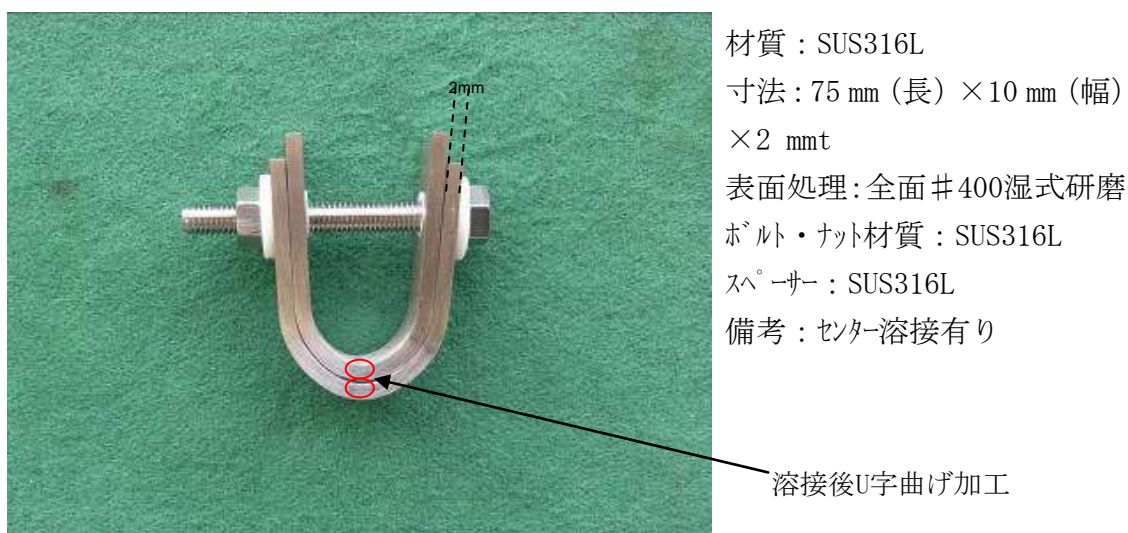


図 1 8 U 字曲げ試験片外観写真

材料評価試験での代表的な浸透探傷試験結果を図 1 9 ～ 2 1 に示した。



図 1 9 試験前試験片



図 2 0 運転後試験片



図 2 1 運転後浸透探傷試験結果

材料評価試験での代表的な外観ミクロ観察結果写真を図 2 2 ～ 2 4 に示した。

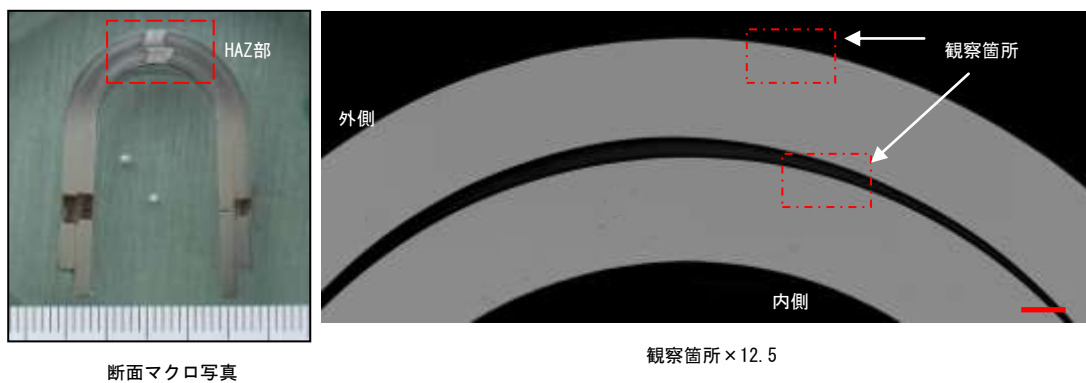


ボルト穴部周辺

一般部

溶接 HAZ 部

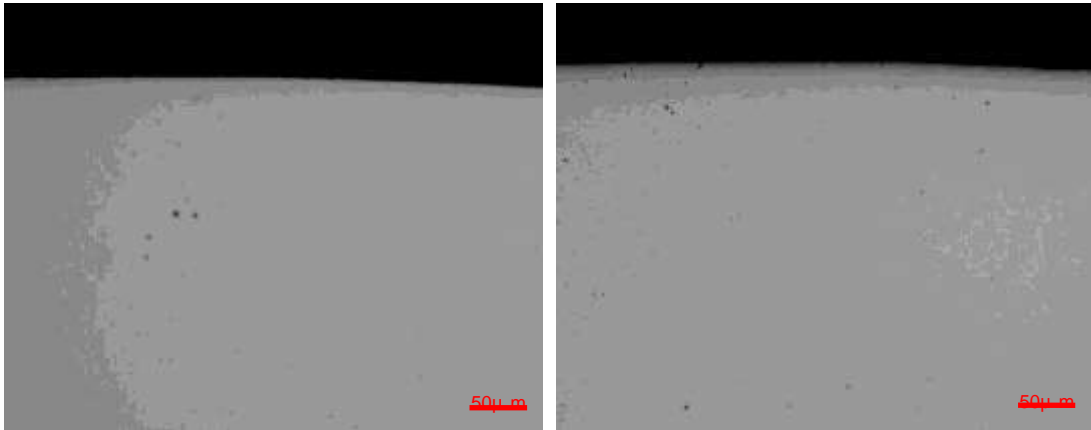
図 2 2 運転後マイクロスコープ写真



断面マクロ写真

観察箇所×12.5

図 2 3 HAZ 部 (Heat-Affected Zone) 面ミクロ観察



内側

外側

図 2 4 写真 6 枠部の拡大

材料評価試験での代表的な元素定性結果を図 2 5 に示した。

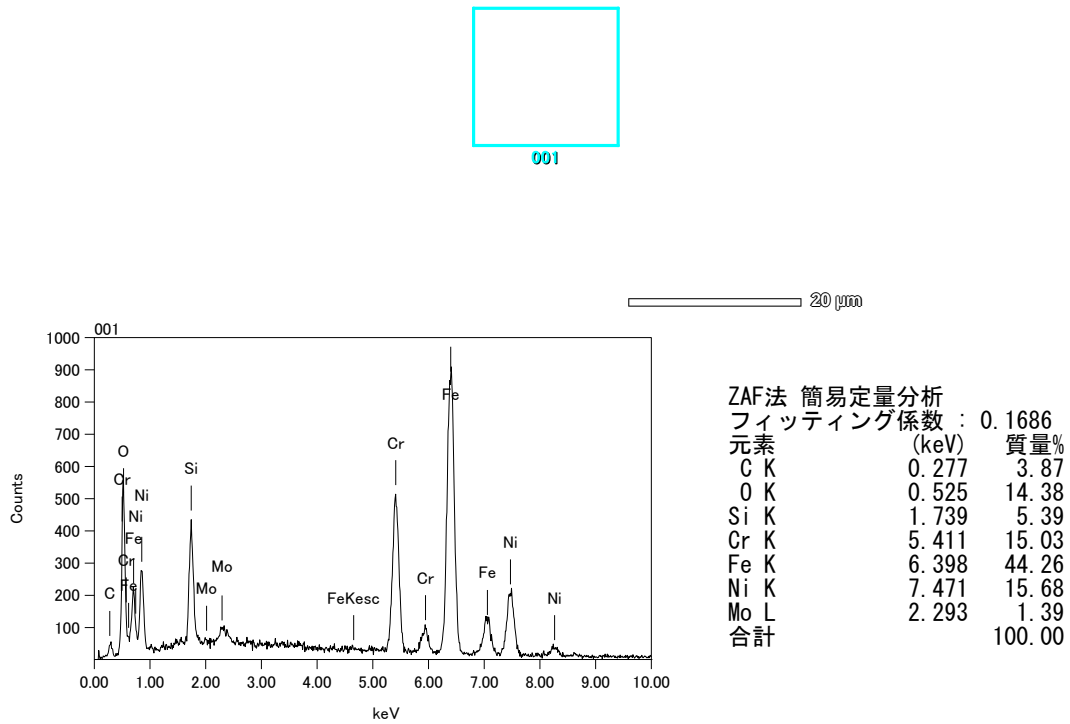


図 2 5： 元素定性結果（蛍光 X 線スペクトル）

以上に示した写真類は反応塔内3ヶ所（円周方向0°、120°、240°）に設置したうちの0°方向の試験片3ヶ（ダブルUベント試験片として6枚）のうちの代表的な1組の図である。0°方向のほかの2組の試験片についても同様の結果であった。

一般的に材料の健全性を示す定量的な数値としては、腐食速度[mm/year]の評価がある。腐食速度の評価では0.1 mm/year以下であれば、その材料の健全性が確保されている²⁾と判断できる。本技術開発試験では腐食速度が最大でも0.023 mm/yearであったため、全面腐食はほとんど小さく良好な材料であることが判る。

また、試験終了後の試験片の浸透探傷試験でも指示模様を呈する箇所はなく、応力腐食割れ（SCC：Stress Corrosion Cracking）の兆候もみられなかった。

以上の評価により、SUS316L材は本プロセスでの良好な材料であることが確認された。

3-2 今後の展開

H22年度の実証試験により、今回設置したパイロットプラントによって良好に廃水が処理できることが実証できた。

長期間の運転におけるエンジニアリングデータを取得する必要があるため、H23年8月より運転を再開し、プラント設計に必要なデータを取得する予定である。（H23年度次世代循環型社会形成推進技術基盤整備事業へ申請中）

実証試験により取得したデータを基に、数十～数百m³/日規模の実用機的设计が可能となる。H24年度の本格的実用化を目指す。