

# 超臨界水酸化のエンジニア リング的考察

## Engineering Studies on SuperCritical Water Oxidation



(技)研究開発部第3研究室  
三輪和也  
Kazuya Miwa  
山下哲生  
Tetsuo Yamashita  
空利之  
Toshiyuki Sora  
佐伯一丸  
Kazumaru Saeki  
高田一貴  
Kazutaka Takata

高温高圧状態の水中で有機物質を酸化分解する超臨界水酸化 (SuperCritical Water Oxidation : SCWO) が強い関心を集めている。ダイオキシンのような難分解性有害物質でさえ短時間でほぼ完全分解が可能など、廃棄物処理に大きなメリットが期待されるためである。しかし、小型装置での基礎実験に関する報告は多いものの、実用化に重要なエンジニアリング的考察は極めて乏しい。そこで本稿では当社が技術導入した米国 Eco Waste Technologies (EWT) 社の技術を元に、各種エンジニアリング的考察並びに当社で建設を進めているパイロットプラントの設計内容について述べ、SCWO を実用化の観点から解説する。

A great amount of interest has been shown in Super Critical Water Oxidation: SCWO, by which hazardous chemical compounds like dioxins can be destructed almost completely in a very short time. Many studies with small-scale equipment have been done, however, little information on engineering for practical SCWO plant construction has been gathered. This paper describes engineering considerations and configuration of Shinko Pantec's pilot plant which is under design and construction.

### Key Words :

超臨界水酸化  
エンジニアリング  
熱収支  
物質収支  
パイロットプラント

Supercritical water oxidation  
Engineering  
Heat balance  
Material balance  
Pilot plant

### まえがき

一般的に SCWO とは、水と有機物質を水の臨界点 (374 °C, 22.1 MPa) 以上に加熱・加圧し、酸化剤と混合することで迅速に有機物質の酸化分解を行うことを言う。他の方法では分解が難しいような有害化学物質でさえ、SCWO により数分の内にほぼ完全分解・無害化が可能であることが実験によ

り確かめられ、近未来の画期的廃棄物処理法として盛んに研究開発が進められてきた<sup>1),2)</sup>。

しかしながら、今までに報告された実験結果は、ごく小型のバッチ式または連続式反応器を用いたものが大多数である。基礎実験に小型の装置が用いられるのは、費用が安価でハンドリングが簡便なためであるが、小型装置で得られた結果を単純にスケー

ルアップして実用規模のプラントにすることは無理が生じやすい。また、経済性検討を欠いたまま小型の試験装置を用いても、そこで得られた結果は、実現が難しいプロセスになりかねない。なぜならば、高温高压を必要とする SCWO の実用化のためには、プラント規模での適合性や経済性を吟味するエンジニアリング的考察が必要不可欠だからである。

前報<sup>3)</sup>では、当社が米国 EWT 社より SCWO に関する技術導入を行ったことを述べた。本稿では小型実験装置について触れた後、EWT 社のパイロットプラントで行われた汚泥分解実験の結果を紹介し、モデルケースを立てて物質収支や熱収支の化学工学的計算を行う。これらを踏まえて当社で建設を進めているパイロットプラントの概要について述べる。

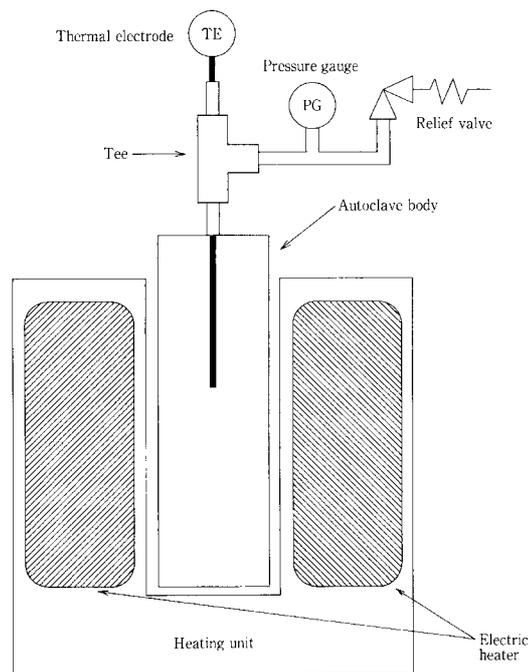
### 1. SCWO の実験装置

一般的な小型バッチ式試験装置の例を第 1 図に、連続式装置の例を第 2 図にそれぞれ示す。バッチ式容器の中でも最も簡単なものは、適当な長さにしたステンレスチューブの両端をプラグで閉じたものであり、容積が数 ml 程度のものが多いようである。やや大型のものはオートクレーブと呼ばれ、磁力により攪拌軸を外側から回転させるマグネット・ドライブ式攪拌機を取り付けているものが多い。実験では、まず加熱前に被処理物と酸化剤（主に過酸化水素水が用いられる）を容器に入れて密栓をし、そのまま電気炉やサンドバス等で加熱し、所定の温度に達した後数分間放置する。

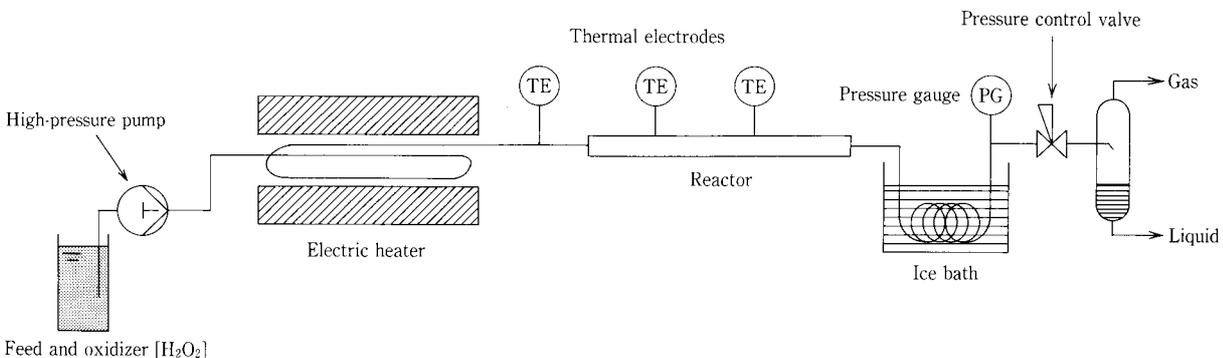
流通式反応器は高压ポンプで被処理液と酸化剤を混合して注入し、反応器部分を電気炉で加熱して所定の温度に保ったあと、水槽にコイルを沈めて冷却する方式のものが多い。これらは安価で実験が容易であるが

- 1) 外部より加熱するため、反応器内の混合が悪ければ局所加熱による内容物の焦げや副反応が起こりやすい
- 2) 加熱・冷却に要する熱量に関する知見が得られない
- 3) 容量が少ない場合は物質収支をとるのが容易でない

などの理由により、エンジニアリング的に有用なデータは得られにくい。また、装置が小型で簡便であるために、わずかな実験手順の違いが大きな結果の差



第 1 図 小型バッチ式試験装置の例  
Fig. 1 Example of small batch type reactor



第 2 図 小型連続式試験装置の例  
Fig. 2 Example of small continuous flow reactor

異を生み出しやすい。汚泥の分解を例に挙げると、後藤ら<sup>4)</sup>は380℃でもほぼ全ての有機物（TOC）を分解できたと報告したが、大場ら<sup>5)</sup>はTOCの分解除去には500℃以上が必要と報告している。SCWOで最も分解されにくいアンモニアに関しては、様々な報告がなされており<sup>5),6)</sup>、どの結果が実機の設計に適切であるのか混沌としているのが実状である。

## 2. パイロットプラントでの実験

### 2.1 EWT社での汚泥分解実験

実機の設計に有用なデータを得るには、ある程度の規模の装置を用いた実験が最も重要である。ここでは一例として昨年EWT社で行われた下水汚泥分解実験とその結果を示し、スケールアップの可能性について考察する。

汚泥はEWT社のある米国テキサス州オースチン市の公共下水処理施設より採取された。第1表には汚泥の主な分析結果を示す。汚泥は嫌気性消化されており、黒色で強い臭気を放っていた。SSは3.18%であるが、消化汚泥であることからVSSの占める割合は半分程度であり、残りは砂や泥質に由来する無機汚泥であると推察される。また、pHは5.70と比較的低い値を示したが、これは分析までの間に試料が一部腐敗し、有機酸を生成したためと思われる。

この汚泥をSCWOにて処理した結果を第2表および写真1に示す。処理水のTOCが全て酢酸に由来すると仮定するならば<sup>3)</sup>、CODは595ppm、COD除去率は98.7%となる。アンモニアも比較的高い濃度を示したが、この実験は最高温度が500℃程度で行われており、実際のプロセスではもう少し反応器温度を上げることで十分対処可能と考えられる。汚泥を高圧で供給するのは技術的に難しいため、こ

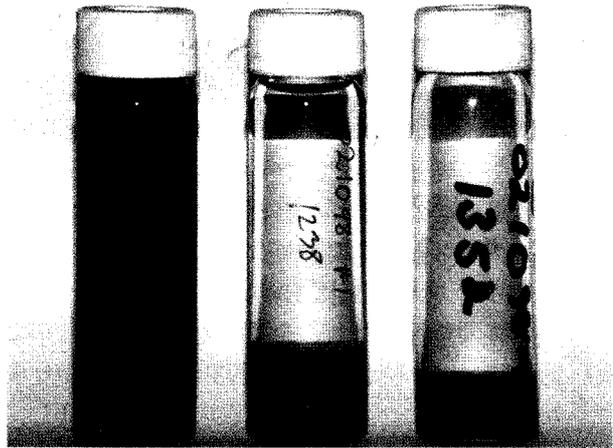


写真1 超臨界水酸化による下水汚泥の分解  
Photo.1 Municipal sludge destruction by SCWO

の実験では主に高圧ポンプの耐久性および汚泥の安定供給方法の調査に主眼が置かれた。これより汚泥の性状と前処理が装置の安定性に大きな影響を与えることが判明し、今後の装置設計に有用であると考えられた。

### 2.2 Chematur Engineering社における開発

汚泥以外にも、SCWOは様々な廃液、廃棄物処理に有効である。EWT社のヨーロッパにおける技術供与先であるChematur Engineering社は昨年パイロットプラントを完成させ、アミン製造工程からの廃液の分解実験を行った。この廃液はTOCとほぼ同量の窒素をふくんでおり、その濃度は15000ppmであった。このように高濃度の窒素を含む廃液をSCWOで扱うために、硝酸を反応器に注入することでアンモニアの分解を促進させる方法が取られた。硝酸塩を注入する方法は既に考案されていた

第1表 原汚泥の分析結果

Table 1 Analytical results of digested sludge

parameter	pH	COD	SS	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
Value	5.7	45 500	31 800	74	1 531	77	396	56

\* All values are shown in ppm except pH.

第2表 処理液の分析結果

Table 2 Effluent quality treated by SCWO

parameter	pH	TOC	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
Value	6.8	223	124	224	0	756	31

\* All values are shown in ppm except pH.

が<sup>7)</sup>、腐食性の強い硝酸を扱うことは技術的に困難であった。Chematur 社は的確な材料選定と制御技術を開発することで、硝酸注入方式による高濃度窒素含有廃液の分解処理に成功した。第3表にはこの実験の結果を示す。

### 3. 実用的 SCWO プロセスの評価

#### 3.1 超臨界水の物性変化

水は超臨界状態に移行するにつれて、誘電率やイオン積が大きく変化することが知られている。これと同時に、プラント設計上重要な比熱、粘度、熱伝導度、密度も大きく変化する。一例として水の比熱変化をコンピューターを用いて計算した。この結果を第3図に示す。臨界点付近において水は比熱が大きくなり、温度上昇のために大きなエネルギーを必要とするが、臨界点を越えるにつれて急速に比熱は減少する。これらの物性変化を考慮しない限り、機器の適切な設計は難しい。

第3表 Chematur 社によるアミン廃液の処理結果  
Table 3 Results from amine waste water treatment by Chematur Engineering

parameter	NO <sub>2,3</sub> -N (in)	NO <sub>2,3</sub> -N (out)	NH <sub>4</sub> -N (in)	NH <sub>4</sub> -N (out)
Case 1	4 500	15	6 700	0.2
Case 2	5 500	36	7 600	<0.05
Case 3	4 300	8	6 300	63

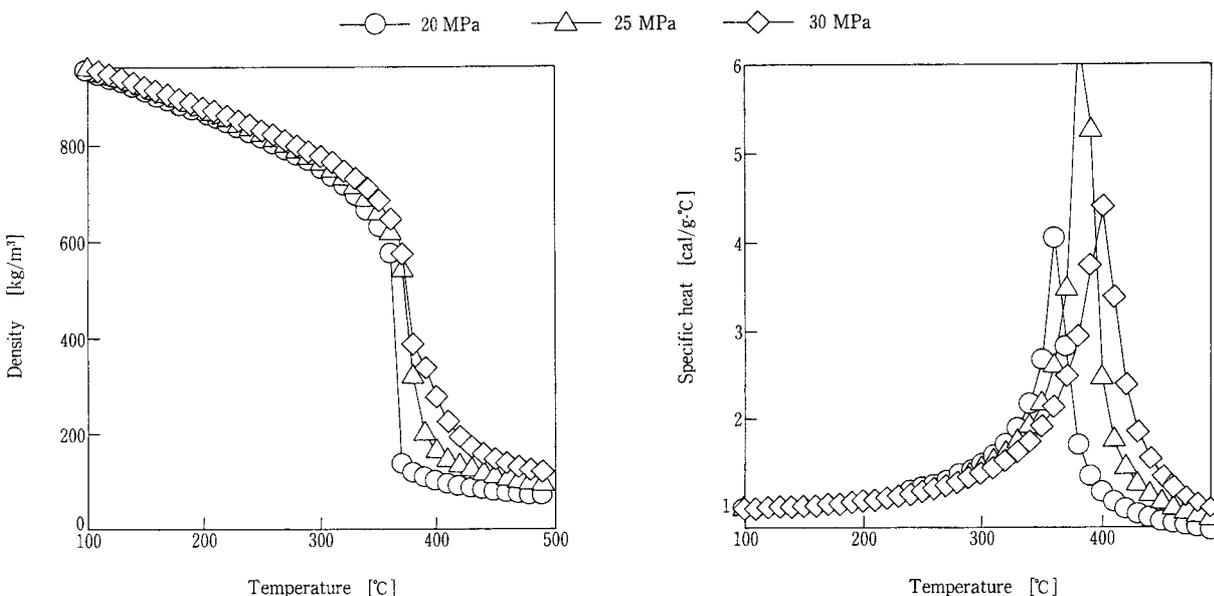
#### 3.2 モデルケースでの熱および物質収支計算

高温高压を必要とする SCWO には適切な熱・物質収支計算を行うことはプロセスの経済性を高めるために極めて重要である。そのため汚泥処理をモデルケースとして熱収支および物質収支を計算した。第4表に条件を示す。汚泥は下水処理施設の濃縮余剰汚泥として、一般的に知られている物性を代用した。第4図には簡略化したプロセスフローを、第5表には各収支を示す。

##### 3.2.1 熱収支

第5表に示された熱量には、熱交換器および反応器で発生する熱損失が考慮されている。ただしヒーターでの必要熱量については、個々のヒーター構造により熱効率が大きく異なる可能性があるため、理論的熱量のみを示した。

まず被処理液は酸化反応を開始するのに適当な温度まで加温する必要がある。加温は熱交換器と反応器の間に設置されたヒーターにより行い、最大加熱能力は $6.5 \times 10^6$  kJ/hr (180 kW) 必要であることがわかる。ヒーターで加えられた熱量は、反応器を通過後熱交換器にて回収されるため、効率の良い加熱が可能である。このケースのように汚泥濃度が10%あれば、一度酸化反応が開始されると補助燃料を必要とせず自発的に反応が進行する。ヒーター出力は理論上0となり、極めて熱経済性が高い。熱交換器の外側側を通過後の廃熱を回収する場合、 $1.4 \times 10^6$  kJ/hr 程度の熱量が利用可能であることが



第3図 水の物性変化  
Fig. 3 Changes of physical properties of water

分かる。実際の装置では、熱交換器、ヒーター、および廃熱ボイラーの大きさには強い相関関係があるため、各機器の汚れ係数と経済性を考慮して最適なサイジングを行う。

### 3.2.2 物質収支

このケースでは全体の流量が1 000 kg/hr であるため、乾燥汚泥換算の処理能力は100 kg/hr になる。その場合に必要な酸素は165 kg/hr、冷却水（反応器の過熱を防ぐために反応器に注入される<sup>3)</sup>)は210 kg/hr 必要と計算された。また、廃熱をスチームとして回収する場合、約180℃のスチームならば発生量は520 kg/hr となった。

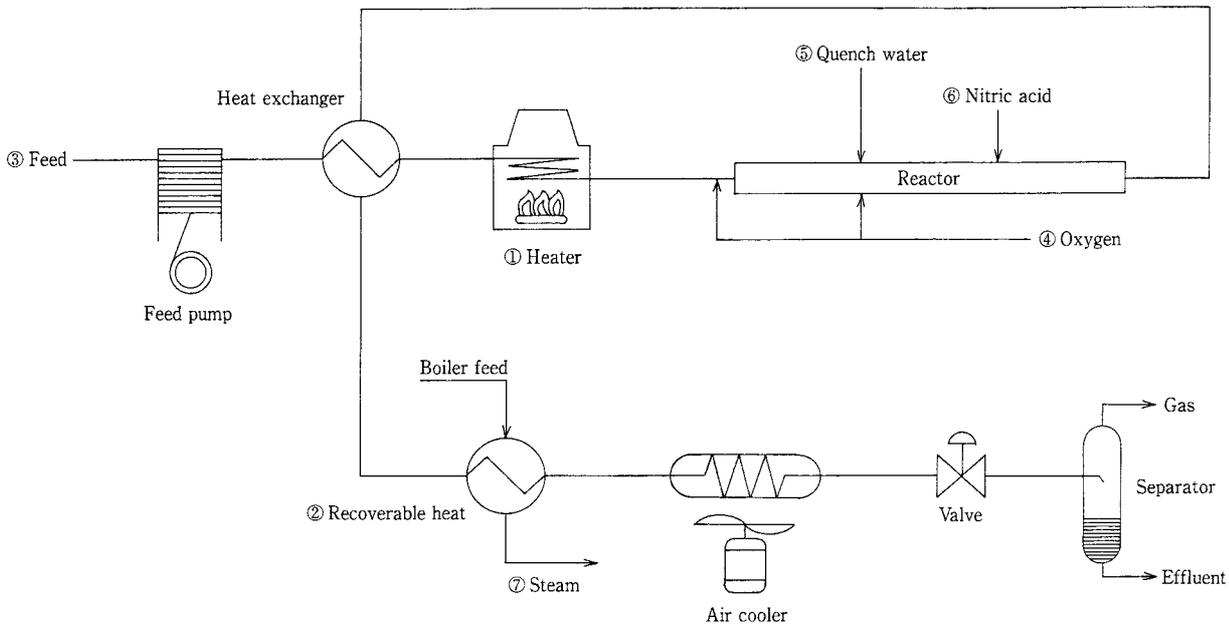
汚泥の種類と処理条件によっては、アンモニア分解のために硝酸（もしくは硝酸塩）を注入する必要がある。このケースで硝酸を注入する必要が生じたとすると、その注入量は21 kg/hr と計算された。

ただし硝酸の注入量は仮定による計算が難しいため、予備実験により決定されるべきである。

第4表 モデルケースの仮定条件

Table 4 Assumed conditions for model simulation

[Feed]	TSS (%)	10	
	TVS (% of TSS)	80	
	Compositions	C (wt%)	53
		H (wt%)	6
N (wt%)		10	
O (wt%)		28	
[SCWO Plant]	Plant flowrate (kg/hr)	1 000	
	Operating temperature (°C)	600	
	Operating pressure (MPa)	25	
	Recovered steam pressure (kPa)	1 000	
	Nitric acid concentration (wt%)	68	



Note : Each number corresponds to the number in the table 5.

第4図 プロセスフロー

Fig. 4 Simplified process flow for model case

第5表 計算結果

Table 5 Simulation results

Number	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
Parameter	Heater (kJ/hr)	Recoverable heat (kJ/hr)	Feed (kg/hr)	Oxygen (kg/hr)	Quench water (kg/hr)	Nitric acid (kg/hr)	Steam (kg/hr)
1) Pre-heat up	$6.5 * 10^5$	0	1 000	0	0	0	0
2) Oxidation without HNO <sub>3</sub>	0	$1.4 * 10^6$	1 000	165	210	0	520
3) Oxidation with HNO <sub>3</sub>	0	$1.5 * 10^6$	1 000	165	235	21	550

### 3.3 前処理・後処理装置

SCWOの主要装置以外に、実際には前後処理の装置類が必要となる場合がある。汚泥処理の場合は遠心濃縮機など、含水率を調整するための装置が必要であろう。また、下水汚泥のように多量の粗大夾雑物が混入する場合はスクリーン等の前処理設備が必要である。後処理としては、処理液中の無機汚泥を脱水する装置、並びに脱塩、重金属除去装置等が必要に応じて付加されると考えられる。これらは基本的に汎用的な装置で対処可能と考えられ、前後処理のために特殊な装置を用いる必要性は低いと思われる。

## 4. 当社パイロットプラントの概要

当社が建設を進めているパイロットプラントは、前記したモデルケースでの熱収支・物質収支の計算結果、及びEWT社やChematur社の開発実績を基に、優れた処理能力と経済性を両立できるよう設計されている。主な仕様を次に示す。

### 4.1 処理能力

廃水処理能力は最大5 GPM (約1.1 m<sup>3</sup>/hr) であり、超臨界水酸化による廃水処理設備としては国内最大の処理能力を有する。また、広範囲の汚泥濃度(SS分2~10%)の廃水を処理できるよう基本設計されており、連続運転を行えば最大約2 dry-ton/dayの汚泥処理が可能である。

### 4.2 フロー

当社パイロットのフローは基本的に第4図に示されたものを採択した。廃水処理工程は大きく(1)廃水調整工程、(2)加圧・予熱工程、(3)反応工程、(4)冷却・減圧工程、(5)分離工程、の5つの工程に分けられ、次にその工程を順に説明する。

#### 4.2.1 廃水調整工程

反応器内の温度条件は供給される廃液に含まれる有機物濃度に大きく左右され、温度条件が変動することにより廃水の処理結果は大きく影響を受ける。よって、安定した廃水処理を行うには、反応器に供給される汚泥濃度の変動を極力抑え、均一な濃度で廃水を供給することが重要である。また、高濃度の下水汚泥はチクソトロピー性を示すため一般的なパドル翼による均一混合攪拌は難しい。そこで原料廃水槽の攪拌機には中・高粘度域にて高い攪拌性能を示すフルゾーン翼を採用し、均一濃度の下水汚泥を供給出来るよう考慮している。

#### 4.2.2 加圧・予熱工程

原料廃水槽にて濃度調整された廃水は高圧ポンプに供給され、一気に水の臨界圧力(220 kg/cm<sup>2</sup>)

以上に加圧される。加圧された廃水は後述する反応器から排出される高温処理水を利用して予熱するための二重管型熱交換器に送られ、反応開始に必要な臨界温度近傍にまで予熱される。ここで、第3図に示すように臨界温度を境に超臨界状態の水の密度は急激に減少するため、熱交換器後段では流速が急増して多大な圧力損失や伝熱管に対し激しいエロージョンを生じる恐れがある。そこで当熱交換器は後段の管径が前段よりも若干大きな構造になっており、後段の流速を落とすことで前述のような超臨界水熱交換器内での支障を低減できる工夫を施している<sup>8)</sup>。また当熱交換器は反応開始に必要な温度まで昇温できるように必要十分にサイジングされているが、伝熱面に生じるスケーリング状態や原料廃水の汚泥濃度によっては熱交換が不足または過剰になるケースが生じる。そこで、熱交換器を出た原料廃水は次段のトリムヒーターに送られ、所定の温度より低い場合は加熱、高い場合に冷却されて適切な反応開始温度に精度良くコントロールされる。

#### 4.2.3 反応工程

予熱された廃水は管型反応器に送られ、反応器内に酸素が吹き込まれて酸化分解反応が開始する。分解時に発生する熱で反応は促進されるが、高有機物濃度の廃水を処理する場合は反応器の設計温度を超える可能性がある。そこで、反応器には酸素及び冷却水の吹き込み口を数段に分けて設置するMulti-Stage方式<sup>9)</sup>を採用し、廃水濃度や反応開始温度に応じて分解に最適な温度条件を再現することを可能にした。また、前記したChematur社が開発した硝酸によるアンモニア分解促進技術の導入により、高濃度の窒素を含む廃水に対しても高い分解率を得ることが出来る。

#### 4.2.4 冷却・減圧工程

分解反応が完了した処理水は前記熱交換器のジャケット側に送られ原料廃水の予熱に用いられる。熱交換器を出た処理水はエアクーラーで十分に冷却された後、減圧バルブにて大気圧近くまで減圧され、更に水冷器にて常温まで冷却される。

#### 4.2.5 分離工程

冷却・減圧した処理水は気液分離槽にて二酸化炭素を主成分とする排ガスを分離する。排ガスは大気解放され、処理水は処理水タンクに一時的に保管された後に水質検査を行い、基準値をクリアすれば一般排水として下水道に放流される。

## 4.3 建設

SPパイロットプラントは当社研究所敷地内(神

戸市 西区) に建設され、2000年3月末に完成する予定である。

## む す び

SCWO を具体的な観点から論じるために、EWT 社および Chematur 社のパイロットプラントでの実験結果とそのエンジニアリング的考察を行った。またモデルケースを立て、SCWO に必要な熱量および物質量の一例を示した。さらに当社での建設を進めているパイロットプラントについて紹介した。

高温高压が必要な SCWO は、とすれば非現実的な装置として認識されやすい。その一因として、小型装置による研究が多数を占めるため、実用規模の装置については概念すら得にくいことが影響していると考えられる。引き続き研究開発により、変更や改良される部分もあるだろうが、本稿が SCWO

の実用的な装置とプロセスを把握する一助となれば幸いである。

## [参考文献]

- 1) 鈴木明, 水環境学会誌, Vol.15, No.12 (1992), p.862.
- 2) 新井邦夫, ぶんせき, (1998), p.175.
- 3) 三輪和也ほか, 神鋼パンテック技報, Vol.42, No.1, (1998) p.11.
- 4) 後藤元信ほか, 化学工学, Vol.59, No.6 (1995), p.415.
- 5) 大場康久ほか, 第34回下水道研究発表会講演集, (1997), p.833.
- 6) 川尻斉ほか, 第34回下水道研究発表会講演集, (1997), p.61.
- 7) Gloyna E.F. et al, Wat. Sci. Tech, Vol.30, No.9 (1994), p.1.
- 8) 三輪和也ほか, 特許出願中

## 連絡先

三 輪 和 也 技術開発本部  
研究開発部  
第3研究室

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6504

E-mail k.miwa@pantec.co.jp

佐 伯 一 丸 技術開発本部  
研究開発部  
第3研究室  
次席研究員

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6504

E-mail k.saeki@pantec.co.jp

山 下 哲 生 技術開発本部  
研究開発部  
第3研究室

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6504

E-mail t.yamashita@pantec.co.jp

高 田 一 貴 技術開発本部  
(工学博士) 研究開発部  
第3研究室  
室長

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6504

E-mail t.takada@pantec.co.jp

空 利 之 技術開発本部  
研究開発部  
第3研究室  
主任研究員

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6504

E-mail t.sora@pantec.co.jp