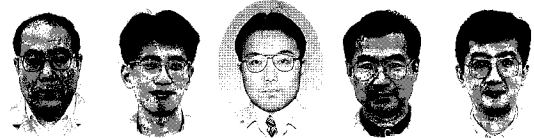


超臨界水酸化実証実験設備の紹介

Demonstration Test Plant for SCWO



(技)研究開発部第3研究室
空 利 之
Toshiyuki Sora
三 輪 和 也
Kazuya Miwa
村 岡 薫
Kaoru Muraoka
佐 伯 一 丸
Kazumaru Saeki
高 田 一 貴
Kazutaka Takata

当社は、有機物を酸化分解する超臨界水酸化（SCWO）実験設備としては、国内で最大処理能力（1.1 m³/h）を持つ実証実験設備を完成させた。今後、各種汚泥、工場有機廃水を中心に、大容量、連続処理の実験運転を進める。

本稿では、この実証実験設備の概要とエンジニアリング上の留意点及び安全対策、本実験設備にて実証すべき課題を主眼において述べる。

Shinko Pantec has completed a demonstration test plant construction of Supercritical Water Oxidation (SCWO) with a capacity of 1.1 m³/hr, the largest SCWO test facility in Japan. Practical continuous treatment process for various sludge and waste water, will be investigated with this plant. This paper describes introduction of this plant, applicable field, and further SCWO development scheme and safety procedure for practical use.

Key Words :

超臨界水酸化
実証実験設備
高濃度有機廃水

Supercritical water oxidation
Demonstration test plant
High strength organic wastewater

まえがき

国内外で地球環境保全、資源の適正利用或いは、再利用化が提唱されて久しい。色々な分野で環境保全技術、装置の開発、実用化が進められている。しかし、それらの設備、装置にしても、処理後の副生物として廃ガス、廃水、スラッジ、アッシュ等が生成しそれらにダイオキシン、難分解性有機物、有害化学物質が含まれている場合もあり、有害物質や廃棄物を出さない完結型処理となっていない。また、

これらの処理後の廃棄物の最終処分場の確保は逼迫した問題となっている。

そこで近年、リサイクル不可能な廃棄物処理に対し超臨界技術がクローズアップされており、中でも超臨界水酸化法は超臨界水中で酸化反応させ、最終生成物は主に二酸化炭素、水となる無害化処理技術と考えられている。しかしながら、優れた有機物の分解特性を持つ超臨界水酸化法での実用設備の稼働実績は少ないのが現状である。

当社は実証実験設備の建設を終わり、引き続き実験運転を行うことにより、プロセスデータおよびハード面での確認を行い技術データの収集を行う。

1. 超臨界水酸化プロセスの特徴

水の臨界点は374.15℃、22.12MPaであり、これは水に固有な物性値の一つである。超臨界水についての詳細な解説は前報¹⁾によるが、その物性をエンジニアリングの観点から考察すると、密度の高い気体状態に近いと言うことが出来る。第1表には、SCWOに通常利用される温度(400~650℃)および圧力(23~30MPa)領域での工業上重要な物性値を示した。ここで、液体の水が高温で気体状態に変化すると言うことは、無機塩類の溶解度が激減することを暗示する。従って機器の設計では、無機塩の析出・スケージングの防止対策を取ることが極めて重要になる。

第1図に示す臨界点以上の温度と圧力の範囲で超臨界水中に有機物質と酸化剤を混合し、酸化反応を進行させれば超臨界水酸化と呼ぶことが出来るが、実際のプロセスでは温度が500~650℃、圧力が25MPa前後であることが多い。これは、SCWOにおいてはアンモニアが難分解性であって、それよりも低い反応温度では未分解のままアンモニア性窒素として処理水中に残存するおそれがあるためである。特に汚泥のようにタンパク質に由来する有機体窒素を多量に含む場合は、その問題が大きくなりがちである。反応器の耐久性や経済性を考えると、反応温度は出来る限り低いことが好ましく、いかに低い温度で窒素除去を行うかが、SCWOプラントを設計する上で大きなポイントになる。

しかしながら、焼却法に比較してかなり低温度で酸化分解を行うSCWOは、熱エネルギー的には極めて有利である。通常の焼却法では汚泥を脱水し、含水率を出来る限り下げなければ自燃しない。汚泥の焼却炉には1)直投多段型、2)直投流動層型、

3)乾燥流動層型プロセスなどが存在するが、いずれの方法でも含水率80%以上の汚泥を補助燃料なしで焼却することは難しい。²⁾ それに対してSCWOでは、含水率が90%以上の汚泥でも補助燃料は不要で、しかも熱エネルギーを回収利用することが可能である。³⁾ 汚泥の脱水のために要する動力を考慮すると、SCWOの省エネルギー性は更に増すものと考えられる。

2. 当社の超臨界水酸化実証実験設備の概要

2.1 実験設備概要

処理能力 1.1 m³/hr

設計圧力 29 MPa

設計温度 620℃

フィード貯槽 容量 10m³

設置場所 神鋼パンテック(株) 技術研究所内
(神戸市西区室谷1丁目1-4)

本実験設備の構築は、当社が技術導入した米国Eco West Technologies (EWT) 社の技術¹⁾ 及び同社がHuntsman社に納入した世界初の商用SCWO廃水処理設備をベースに、スウェーデンのChematur社(EWT技術を導入し、230ℓ/hのパイロットプラントを持つ)のノウハウ³⁾ を加え、当社にて各種シミュレーションを行い決定された。

2.1.1 プロセスフロー

当社の実証実験設備プロセスフローを第2図に示す。各プロセス工程の概容を次に述べる。

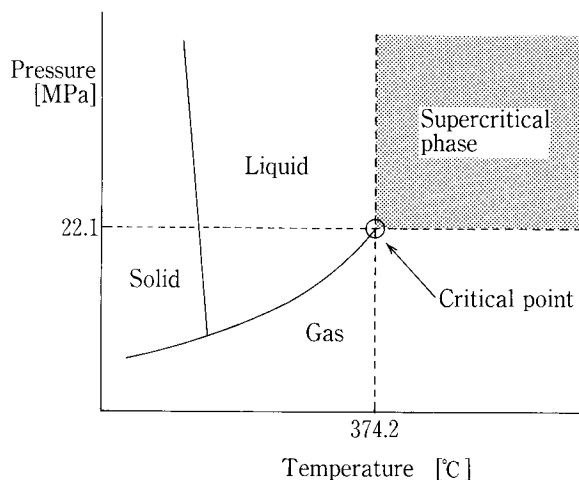
1) フィード液調整工程

受け入れた廃液の有機物濃度調整を攪拌機付きの

第1表 超臨界水の物性

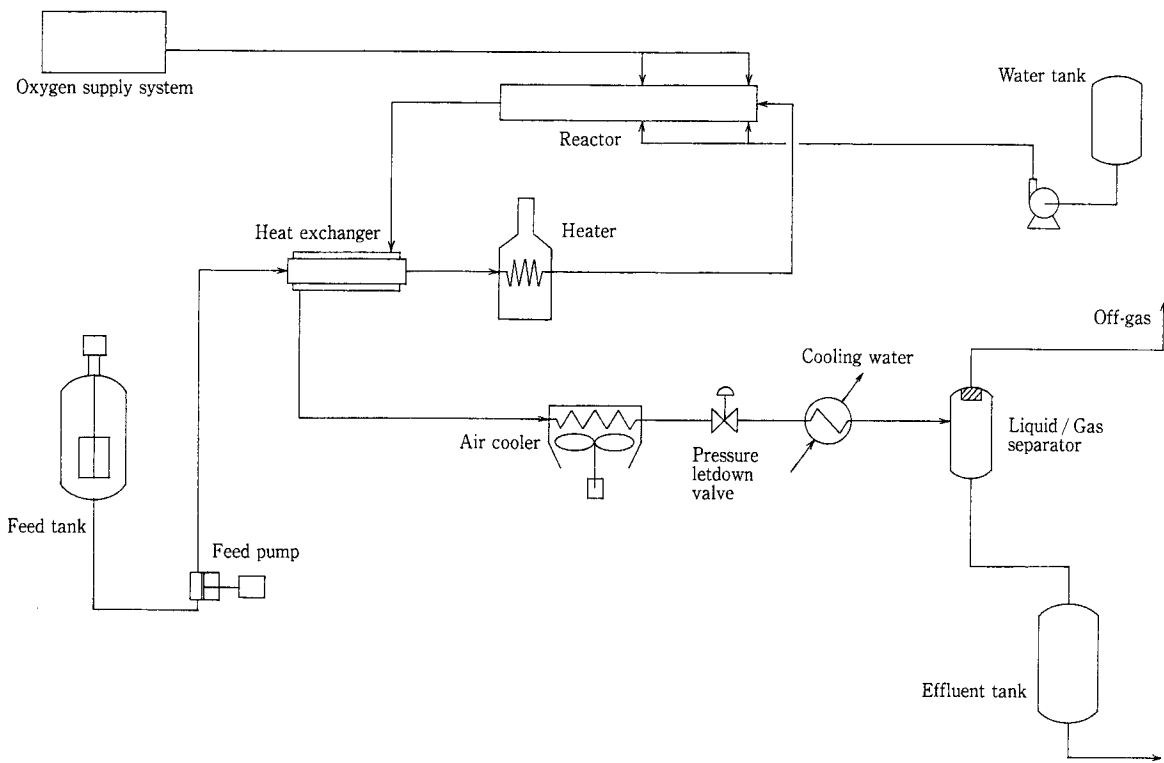
Table 1 Physical properties of supercritical water

Property	Unit	Supercritical water
Density	kg/m ³	80~200
Viscosity	Pa·s	2~3×10 ⁻⁵
Diffusion coefficient	m ² /s	5~10×10 ⁻⁸
Thermal conductivity	W/m·K	0.1~0.2
Specific heat	J/kg·K	2~3
Ion Product	-log Kw	21~24
Dielectric constant	—	1~2

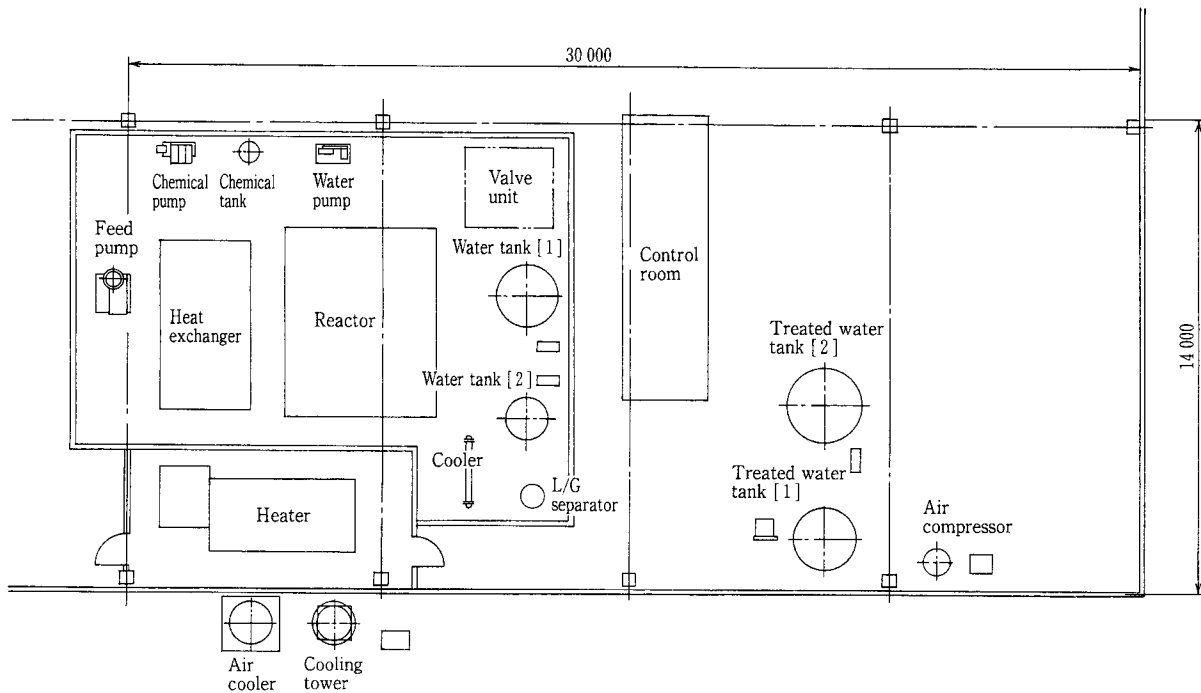


第1図 水の状態図

Fig. 1 Phase diagram of water



第2図 SP-SCWO フローシート
Fig. 2 Flow sheet of SP-SCWO



第3図 SP-SCWO 配置図 (屋内)
Fig. 3 Layout of SP-SCWO (in door)

調整槽で行い、調整後のフィード液は高粘度液まで対応可能な供給ポンプで送液する。

2) 加圧・予熱工程

フィード液調整槽で濃度調整された廃液を高圧ポンプで24~27 MPaに昇圧し、2重管式熱交換器にて臨界温度近くまで加熱する。このときの加熱源は反応器から流出する高温の反応処理水が利用され熱回収が計られる。なお、熱交換器の下流にヒーターを設け、立ち上げ時の加熱に使用する。

3) 反応工程

本工程で反応器へ処理廃液と酸素を吹き込み有機物の酸化分解反応を起こさせる。又、反応熱による過熱を防ぐため冷却水を要所に吹き込む。このように酸素吹き込み、及び冷却水吹き込みを数段階に分けて行うマルチステージ方式を採用し、廃水濃度や反応開始温度に応じた温度条件を再現可能にしている。

4) 冷却減圧工程

反応工程では分解が完了した処理水は熱交換器に導かれ、供給廃水を予熱することにより熱回収を行い、さらにエアークーラーにて冷却された後、減圧弁で大気圧近くまで減圧される。実機ではエアークーラーの上流に熱回収ボイラーを設置し、スチームを発生させることが出来る。

5) 分離工程

冷却、分離された処理水は気液分離器にて、二酸化炭素が主成分であるガスと水に分けられる。処理水はいったん貯槽に溜められ、水質をチェックし、放流基準内ならば、下水に放流する。

2.1.2 処理能力

処理能力1.1 m³/hの決定は、汚泥を連続処理する場合の制御及び、運転の安定性からなされた。又、スケール対策は重要なポイントであり、小容量の実験設備ではスケリングが内面壁に起こり閉塞を発生させやすく、安定した連続運転が出来にくい。最も難しいのが、反応器内の圧力制御である。24~27 MPaから大気圧まで減圧するため、その差圧が大きく1つの調節弁で制御しようとするとは普通には弁はエロージョンを受け、数時間の運転でやせ細ってしまう。そのため、この減圧方法は2段階又は3段階の調節弁を使う特許も出されている。

このように、当社実証実験設備は上記問題点を考慮し連続運転を可能にする、又はスケリングを最小限に抑えるための加熱、反応系内の流動検討を行うとともに運転により確認が出来る処理能力として決められている。

2.1.3 実験設備配置

主実験設備のレイアウトを第3図に示す。設備配置は当社既設実験棟内に建設したため限られたエリア内で1階フロアでの平面配置となっている。屋外に設置された実験設備は、処理液受入れ供給設備及び、酸素供給設備が配置されている。受入れ供給設備は搬入される廃液を貯蔵、調整する貯槽と、処理設備に液を送り込む供給ポンプ類が配置されている。屋内の実験設備は、プロセスフローに添ったスムーズな流れの配置で決定されており、中央に熱回収用熱交換器及び、チューブ式リアクターが置かれている。同時に廃液の加熱用ヒーターを設置しボイラー室としている。周辺にポンプ類、液受け槽類を配置し運転、メンテナンスが容易な配置となっている。操作室は設備全体を確認できる位置に置き運転状況が把握しやすくなっている。

2.1.4 操作圧力・温度

水は臨界圧力22 MP (225 kgf/cm²)、超臨界温度374℃以上で超臨界水となるが、その際1章記述の超臨界流体の特性を利用し、さらに酸素を供給することで酸化分解反応をさせるのが超臨界水酸化プロセスであり、設備の操作はこの値以上の圧力、温度で行われる。

当社の実験設備に於いては、操作圧力24~27 MPa、温度400~600℃の範囲で運転される。また、反応系に吹き込みを行う酸素、冷却水の操作圧力はさらに2~3 MPa高いところに設定されている。無論、これ以下の圧力・温度条件、いわゆる亜臨界条件下での運転も可能である。

3. 実験設備のエンジニアリング上の留意点

本実験設備は、処理能力1.1 m³/hで有り、汚泥処理、工場廃水処理水において比較的大容量の運転が出来、プロセス/運転データ、設備のハード面の実験運転実績が得られる事が大きな特徴として挙げられる。次に設備のエンジニアリング上の留意点を紹介する。

3.1 酸素ハンドリング留意点

本プロセスには高圧酸素の吹き込みが行われるが、酸素の取扱いは特に注意を払わなくてはならない。酸素はそれ自身で燃えることはないが、可燃物を燃焼させる。酸素は空気中に約21%含まれているが、その濃度が高くなるにつれて、可燃物の発火温度が下がり、燃焼速度が増す。従って酸素濃度が25%を越えないように管理し、特に火気を使用する作業では22%を越えないように管理すべきと言われている。

実証実験設備規模になると、酸素ボンベでは間に

合わなくなり、どうしても液体酸素設備を設置しなければならなくなる。液体酸素は純度99.8%である。これが液体である場合には温度が低いため、それほど問題はないが、超臨界水酸化に使用する場合には、圧力が30 MPa 以上にもなるため、比較的低温で可燃物を燃焼させる可能性がある。酸素配管の場合、この火災を防ぐことが最大の対策で、次のとおりである。

(1) 流速を大きくしない

これは鑄や固形物等が配管中に有る場合に、酸素流速が早いと鑄や固形物が配管の内壁と擦れて火花を発生する。この火花が発火源になって配管を容易に燃焼させることが起こる。

(2) 配管材料選定

火花対策の一つに、火花の出ない配管材を使用する方法がある。例えばモネルや銅系統のチューブの使用が勧められる。但しモネルは高価である上に、加工しにくいという欠点がある。また、銅系統のチューブは強度が弱く、圧力によっては使用できないか、使用できても強度のあるものは特殊で容易に手に入らない。

(3) 急激に昇圧しないこと

急激に供給配管を昇圧すると、酸素そのものは断熱膨脹をして温度が下がるが、配管内に残っていた大気圧に近い酸素又は空気は、急激に圧縮されることになり、圧縮熱で温度が上がり、有機系のガスケットを容易に燃焼させる。圧縮比によっては鉄鑄をも発火させるほど温度が上昇する。

(4) バルブの選定

ボールバルブを急激に閉めると、流れが突然堰き止められるため、瞬間的に局部的に圧縮されることになり、圧縮熱が発生し、有機系のバルブ部品やガスケットがあると火災が発生する恐れがある。酸素ラインには、玉形弁がベストである。しかも急激な開閉は禁物で、ゆっくりと操作するのがよい。

(5) 禁油処理

高圧酸素配管中に、有機物が残っていると、火花の発生や、圧縮熱により容易に発火し、火災が発生する恐れがある。酸素を通す前に完璧に洗浄しなければならない。また工事中に内部を汚さないような管理をしなければならない。

以上の対策を本実験設備には考慮しており高圧酸素による、火災事故の発生を抑えるように設計されている。

3.2 材料選定

超臨界設備での材料選定は重要なポイントで慎重

に行う必要が有る。高温高圧の環境下で、かつ反応器内では溶存酸素量も多くきわめて厳しい腐食環境下に置かれることになる。特に応力腐食割れには注意が必要である。又超臨界水中に塩素が共存する場合の腐食作用は従来の知見では計り知れない場合がある。このような過酷な環境条件下での材質選定は限られた材料になってくる。

選定条件として高温における優れた機械的性質を持ち、クリープ強度、特に疲労強度の高いことが要求される。また、溶接における熱影響部の粒界腐食感受性が小さいこと。高温域で広範囲での厳しい腐食環境に優れていることが必要である。

現段階ではこれらの条件を完全にクリアーする材料を見つけることは難しいが、これに近い材料としては一般的には高ニッケル合金が考えられる。

当社の実験設備には EWT 社の腐食テスト又 Huntsman 社の設備実績より Ni-Cr 中に Mo, Nb を添加し固溶化した合金を採用している。

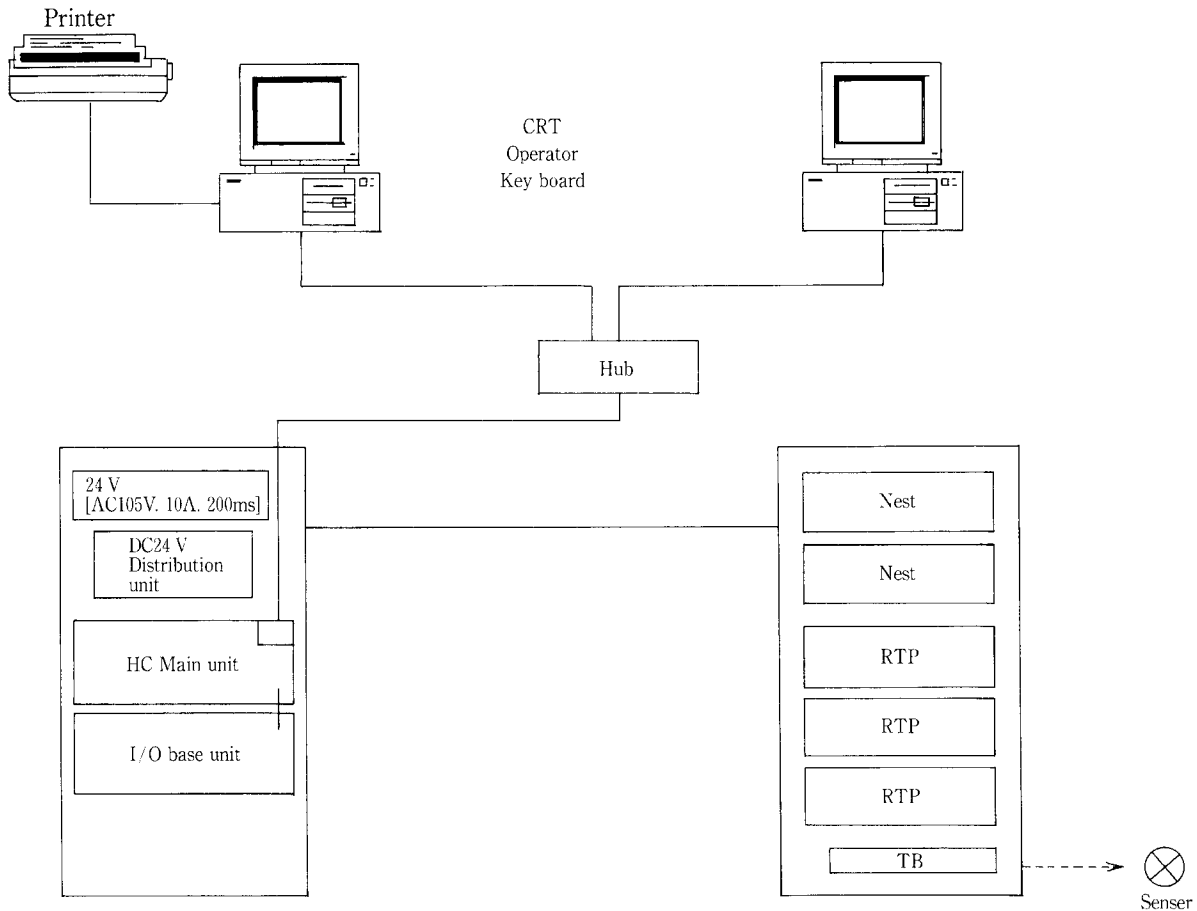
3.3 適用法規

今回の超臨界水酸化実証実験設備に於いて、超臨界水状態の部分はその特性から液体とガス体の両方の物性を示す。一方超臨界水中へ酸素を吹き込む当プロセスに於いては酸素による酸化反応を起こし、CO₂ ガスが発生することになる。この場合第一種圧力容器（大気圧における沸点を超える温度の液体をその内部に保有する容器）か、高圧ガス保安法、特定設備検査規則（常用温度において圧力が 1 MPa 以上の圧縮ガス）に該当するかの議論があった。最終的には高圧ガス保安協会の判断を仰ぎ、高圧ガス特定設備検査規則の適用を受ける事とした。そのほか第二種圧力容器、騒音防止条例、大気汚染防止法が適用されている。

3.4 弁選定

超臨界水酸化設備に使用する弁類は高圧の条件に耐えうる必要がある。圧力条件 300 K クラスの弁は一般的に選定可能であるが、超臨界水状態の温度が伴う場合の弁選定は限られてくる。このため当実験設備においては高温ライン上には弁の設置を行わず、このラインへの接続する配管に設けた弁は直接高い温度がかかることのないように設計されている。

構造上注意を要するのはスピンドル部のシール性であるがここには耐圧用の強化 TFE 系、カーボン系のパッキン或いは FKM（フッ素ゴム系）を選定した。また、ボール弁のシート材は強化 TFE 又はメタルである。酸素吹き込み高圧ラインに使用している調節弁のシート部は、銅系の合金とし金属間の



第4図 SP-SCWO DCS システム構成
Fig. 4 SP-SCWO DCS System construction

接触による火花の発生を抑え燃焼性の少ない材質で火災防止対策をとり、安全性を高めている。

3.5 設備の制御システム

SCWO 設備は実験設備であるが、運転は操作室からの DCS (分散型制御システム) による中央制御が可能であり DCS 画面上ですべての操作ができる。(第4図参照)。

安全対策及び、緊急時の対応としてオペレーターキーボード、CRT は各2台設置している。機能として、I/O モニタリング機能、調節制御機能、シーケンス制御機能、ロジック制御機能等があり、操作モードは手動、自動、遠隔自動モードがある。

このような DCS により運転操作を行うとともに運転データの収集、編集も行いプロセス解析を容易に行えるようなシステムを構築している。

4. 安全対策

本実験設備は高温、高圧での操作のため、安全面の考慮は確実に実施されなければならない。これが

実施されない場合、設備の破損、また時として人身事故につながることもある。安全対策としては設備ハード面及び運転制御面が考えられ本設備に組み込まれた安全対策を以下に述べる。

- ①高温、高圧用材料でかつ耐食材料を選定する。
- ②停電に依るモーター停止、或いは計装空気供給停止となった場合の対処として、自動コントロール弁はフェイル・セーフの機能を組み込む。また、停電時用として非常用電源装置を設置し緊急時の処置及び確認を行うため制御システム系を生かしておく。
- ③設備のライン毎に、異常昇圧が起こる可能性が有る場合、安全弁、レリーフ弁を設置する。
- ④酸素の取扱い
前述 3.1 項「酸素ハンドリング留意点」で示した内容について実施する。
- ⑤インターロック
運転制御面からみて圧力、温度、差圧、処理

後の排出物の性状等が通常のコントロール範囲を越えた異常値を示した場合に働くインターロックシステムがある。設備に組み込まれている主な内容を示す。

a) 酸素流量の過多

酸素流量計が過剰の酸素を検出した場合には酸素の供給を停止する。

b) 反応器温度の異常昇温

反応器温度が設定値を越えた場合、酸素フィードを停止する。

c) フィードポンプの故障

高圧ポンプの故障等フィード系が停止又は故障を起こした場合、酸素供給を停止する。

⑥ヒーター設備

ヒーターはボイラー設備として設計されており安全弁をはじめ、必要な安全装置を備えている。

⑦配管の熱応力

運転温度が高温となる配管ラインの熱応力チェックを行い、配管設計、サポート計画に考慮されている。

⑧運転時、運転員の安全を確保するために保護面、眼鏡、手袋等の保護具の着用を義務付け安全面には細心の注意が払われている。

以上、考えられる危険予知を行い、その危険分析により、装置を安全に操作する上で必要な対策が本設備に取られている。

5. 建設工事状況

本実験設備の建設は1999年12月に着工し、建設工事は予定通り、2000年3月に完了した。写真1～3に設備状況を示す。

6. 実証実験の内容と課題

実証実験では下水汚泥及び有機性排水を中心に処理実験を進める。一口に汚泥といってもその性状は採取地域、季節、降雨状況により異なっており、有機性排水に至っては工場毎に、様々な種類、性状があり処理条件は異なってくる。当初の実証実験として、これらの処理物の酸化分解データを収集、解析し、処理技術を確認していくと同時に、運転技術の

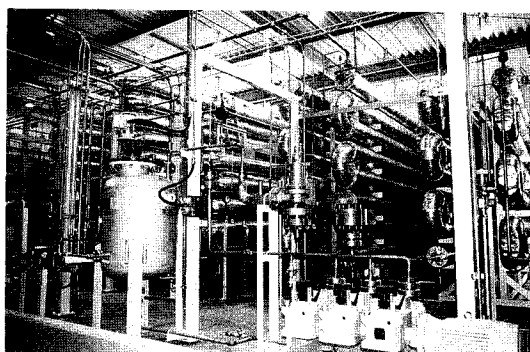


写真1 主設備外観
Photo.1 General view of main equipment

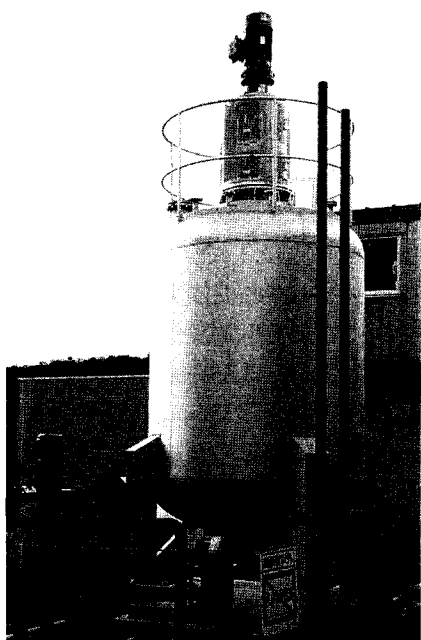


写真2 廃液受入供給貯槽
Photo.2 Feed tank



写真3 酸素設備
Photo.3 Oxygen supply system

確立を行っていく。

ここで課題として問題になるのは、まず金属材料の腐食防止対策及び生成塩の分離除去方法があげられる。腐食対策については、個々の廃棄物を含む超臨界水中における材料の腐食状態の把握を行い、材料選定、腐食防止対策を行う必要がある。さらに進めて腐食機構を解明し耐腐食性の高い材料の開発も必要となる。

生成塩の除去方法の確立は連続運転を行うために重要であると同時に、塩の析出を起ささないための処理物の前処理技術と併せて検討を進めることも必要となる。

メカニカル面で高圧スラリーポンプ、システム圧力調節弁の耐久性の確認、特に要部のエロージョン及びコロージョンによる腐食状況の把握、場合によっては構造、材質検討が必要になる。

エネルギー回収技術の確立については、プロセスの経済性向上のためにスチーム回収、動力回収等の

技術を確立することが有効となる。

むすび

環境基準が改定される度に厳しくなっているが、その意味でも超臨界水を溶媒とし酸化反応を行うプロセスでの汚泥、有機廃液の処理による排出物質は完全に無害化されており、環境問題にも適合したもので今後、環境問題、工業的にも重要性が増してくると考えられる。このためにも今後、当社は本実験設備での運転により超臨界水酸化のプロセス、技術の確立を行い、廃棄物処理分野でも、社会に貢献したい。

[参考文献]

- 1) 三輪和也ほか：神鋼パンテック技報 Vol.42, No.1 (1998), p.11
- 2) 平岡正勝編著：汚泥処理・再資源化技術とシステム p.158 (株)ティー・アイ・シー (1994)
- 3) 三輪和也ほか：神鋼パンテック技報 Vol.43, No.1 (1999), p.16

連絡先

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	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	村 岡 薫	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.muraoka@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	高 田 一 貴 (工学博士)	技術開発本部 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		