

超臨界水酸化実証実験プラント による余剰汚泥酸化分解実験

Excess sludge decomposition test using the demonstration plant by supercritical water oxidation (SCWO)



(技)第1研究開発部第3研究室
村 岡 薫
Kaoru Muraoka 守
宮 川 守
Mamoru Miyagawa 寛
中 井 寛
Hiroshi Nakai 之
空 利 之
Toshiyuki Sora 夫
西 田 英 夫
Hideo Nishida 丸
佐 伯 一 丸
Kazumaru Saeki

超臨界水酸化技術 (SCWO) は、有機物を無害な無機物にまで完全分解する先進的で効果的な技術であり、今後の有機廃水処理分野への適用が期待されている。

当社は、超臨界水酸化実証実験プラントを建設し、都市下水の余剰汚泥の酸化分解処理の実証実験を行った。その結果、反応温度550℃以上、圧力23~24 MPa、過剰酸素率5%以上、反応時間約1分の条件で、有機物はCOD分析で99.99%以上、全窒素は95%以上の分解率が得られたので、その中間報告を行う。

Supercritical water oxidation (SCWO) is an innovative and effective destruction method for organic material, which is expected to be applied to organic wastewater treatment by the possibility to completely destroy the organic material and leave a non hazardous inorganic material.

Shinko Pantec has constructed the SCWO demonstration test plant and carried out the demonstration test by using municipal sewage sludge. As the test results, when the reaction temperature was more than 550℃, the pressure ranges 23—24 MPa, the excess oxygen ratio was about 5% and the reaction time was about one minute, the reduction of COD in organic material was more than 99.99%, and the reduction of total nitrogen was more than 95%. In this paper, the interim report is described.

Key Words :

超 臨 界 水 酸 化
実 証 実 験 プ ラ ン ト
汚 泥
分 解 実 験

Supercritical water oxidation
Demonstration test plant
Sludge
Decomposition test

まえがき

産業廃棄物は年間で約4億トンが排出されており、汚泥はその中の約45%を占めている。有効利用されているものもあるが、減容化のため都市部ではほぼ全量が焼却処理されている。焼却灰も有効利用されているものもあるが大部分は最終処分場で処分されている。最終処分場は新規建設が住民の反対で困難となり逼迫しているのが現状である。

焼却処理を行う場合には、ダイオキシン等の有害物を排出し、住民の健康被害が問題になる可能性がある。

焼却処理に代わる新たな有機廃水や下水汚泥の処理技術として超臨界水酸化技術がある。この技術では、高温高压の超臨界水中で有機物を酸化剤と反応させ、無害な二酸化炭素、水と無機化合物に分解することが出来る。さらに、水中で酸化処理するため

に水の蒸発に熱を奪われることはなく、エネルギー回収も比較的容易で、大気汚染や水質汚濁の問題もない。

現在、当社では実証規模の実験プラントを稼働し汚泥分解の実証実験を行っている。汚泥には窒素化合物が多く含まれ、SCWOで分解する場合有機物は比較的簡単に分解されるが、アンモニアが未分解で残る問題がある。このアンモニア分解方法として硝酸添加を試み分解に成功した。ここでは、超臨界水の特性和当社のSCWO装置概要について説明し、今までに行った汚泥の酸化分実験結果及び機械的な課題などについて紹介する。

1. 超臨界水の一般的物性

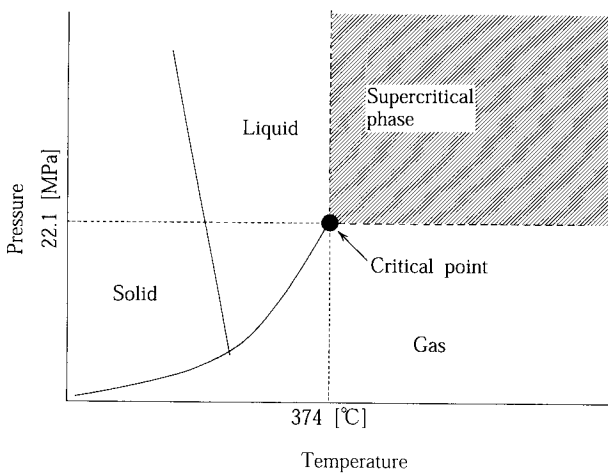
超臨界水とは水の臨界点(374℃, 22.1MPa)を越えた領域の状態の水をいい、第1図(水の状態図)

の斜線で示した領域である。この領域で水は非凝縮性の気体となる。

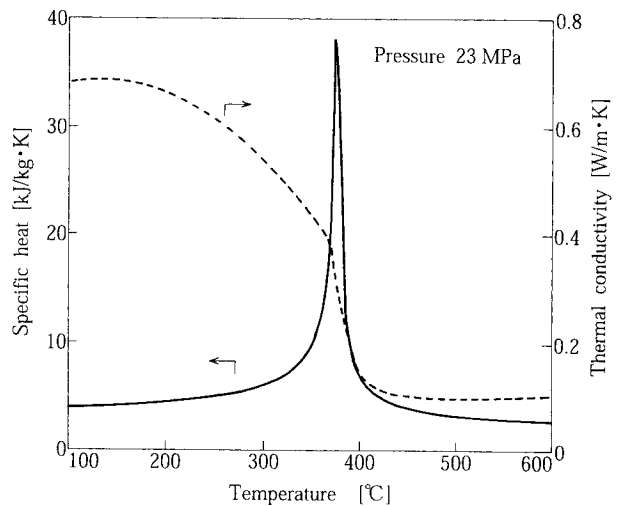
プロセス計算ソフトの計算他により水の臨界点付近での物性を第2~4図¹⁾²⁾に示す。比熱、熱伝導度、密度、粘度、誘電率の物性値は臨界温度で大きく変化する。超臨界水の場合の重要な特性として誘電率の低下がある。これにより、有機物を溶解する性質を持つようになるが、一方、無機物は溶解しなくなる。

比熱は臨界点付近で最大値となるが、密度、粘度、熱伝導度は温度が高くなるにつれて共に低下する。

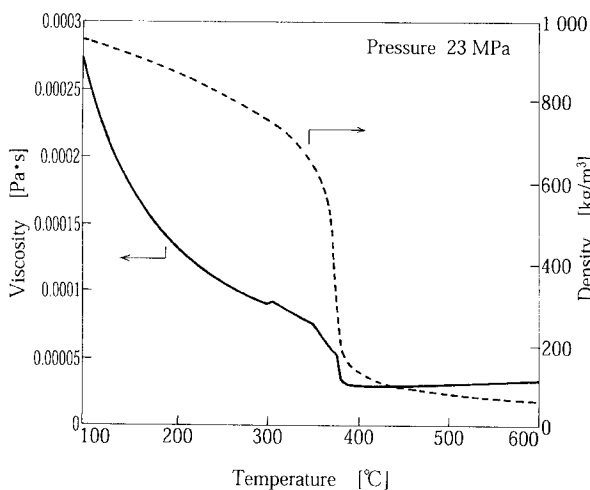
このことは、装置設計において注意を必要とする。例えば、熱交換器の設計因子である境膜伝熱係数、レイノルズ数 Re 、プラントル数 Pr が臨界点で大きく変化するため、熱交換器を多数の温度領域に細



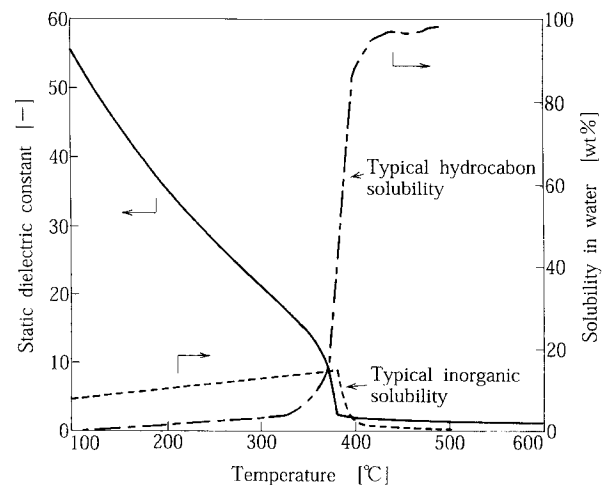
第1図 水の状態図
Fig. 1 Phase diagram of water



第3図 水の比熱と熱伝導度
Fig. 3 Specific heat and thermal conductivity of water



第2図 水の密度と粘度
Fig. 2 Density and viscosity of water



第4図 静的誘電率と溶解度
Fig. 4 Static dielectric constant of water (at 22 MPa) and solubility in water (at 22.1 MPa)

分化し伝熱面積を計算する必要がある。

2. プラント概要

当社は1997年にアメリカ ECO WASTE TECHNOLOGIES (EWT) 社から超臨界水酸化技術を導入した。そして、当社技術研究所内（神戸市）において、EWT 社が米国テキサス州の Huntsman 社に建設したプラントと同規模（1 100 L/h）の実験プラントを2000年3月に完成した（写真1）。現在、実証実験を行い、エンジニアリングデータを収集している。

超臨界水酸化装置の特徴は下記の通りである。

- ① 約1分という短時間の処理によりほとんど全ての有機物を二酸化炭素と水に酸化分解可能である。
- ② 排気ガスにはNO_x, SO_x, ダイオキシンを含まず、粉塵の発生もない。
- ③ 酸化反応熱を効率的に回収することが可能である。
- ④ クローズド系で処理が出来るため排ガスの回収が容易である。

従って、下水汚泥などの有機系廃棄物の処理、難分解性有機物質や有害有機物質の処理に有効であり、大気汚染・水質汚濁の問題がない安全で無害なプロセスである。

さらに、有機物濃度が3%以上の場合は有機物を自燃させることができるため、反応が開始すると加熱は不要になる省エネルギープロセスでもある。

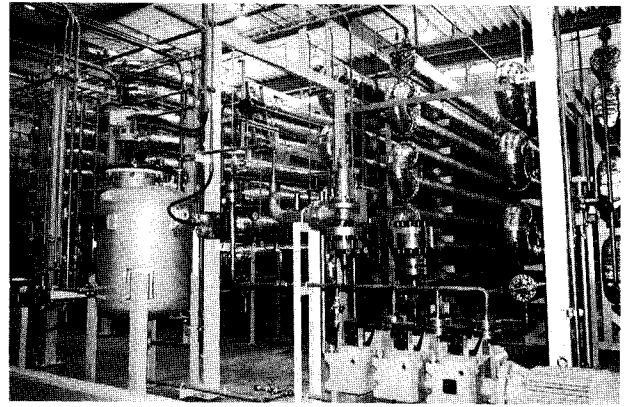
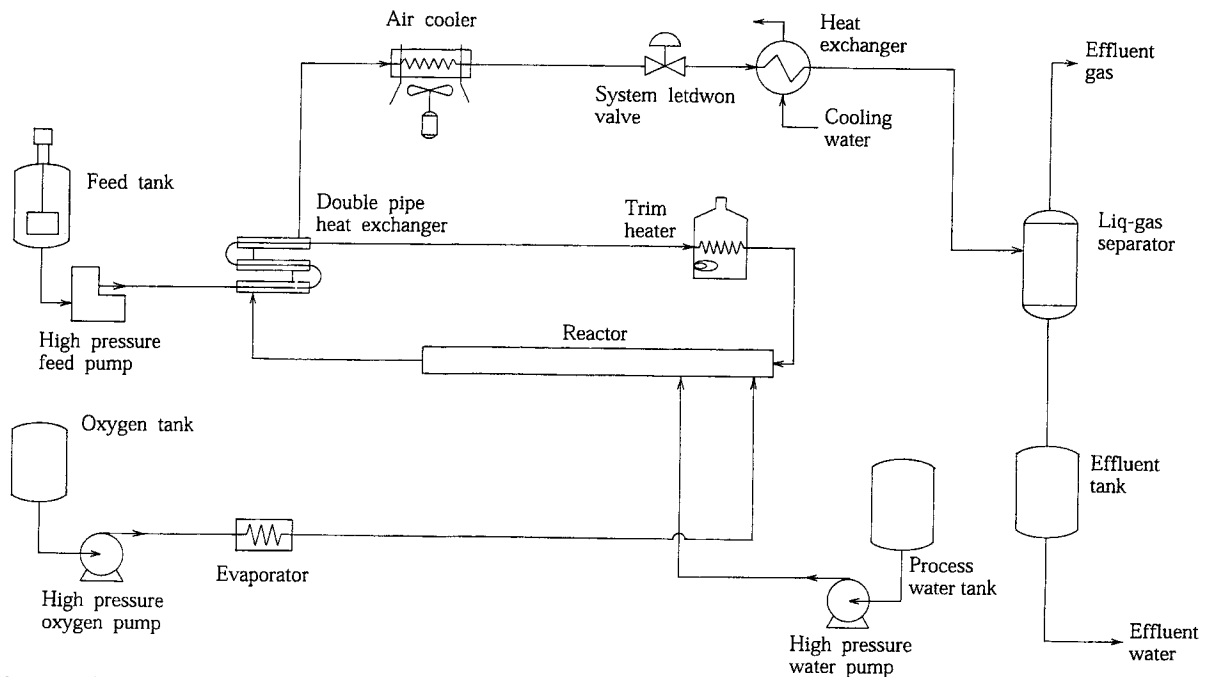


写真1 超臨界水酸化実証実験プラント
Photo.1 Supercritical water oxidation plant

当社の実験プラントの概略フローを第5図に示す。系内の圧力23~26 MPa, 反応温度500~600℃でフィード液の有機物濃度は3~10%までを処理できる。

フィード液はフィード液タンクで均一に攪拌される。このタンクは汚泥などスラリーを均一に攪拌するため、当社製品である高効率混合翼（商品名：フルゾーン翼）を設けている。フィード液は高圧フィードポンプで加圧され熱交換器へ送られる。

熱交換器でフィード液は、反応処理液の熱を回収し、トリムヒーターへ送られ、反応に必要な温度に調整される。フィード液はチューブラ式反応器へ送られて反応器入口部から吹き込まれた酸素で有機物



第5図 超臨界水酸化実験プラントフローシート
Fig. 5 Flow sheet of SCWO demonstration plant

を酸化分解される。反応熱により反応器温度は500～600℃に急激に上昇する。反応器滞留時間は約1分である。反応器を出た高温の処理液は先程の熱交換器によって熱回収され、さらにエアクーラーで冷却される。尚、反応熱の回収は汚泥の予熱以外にエアクーラー上流側に廃熱ボイラーを設けて水蒸気として回収することも出来る。

処理液はシステム圧力調節弁で大気圧近くまで減圧され、減圧された気液混合流体は気液分離槽でガスと液に分離され、ガスは二酸化炭素として大気へ放出される。処理液は全量を貯槽に留めて水質を測定し、放流基準内に入っていることを確認した後、下水に放流される。

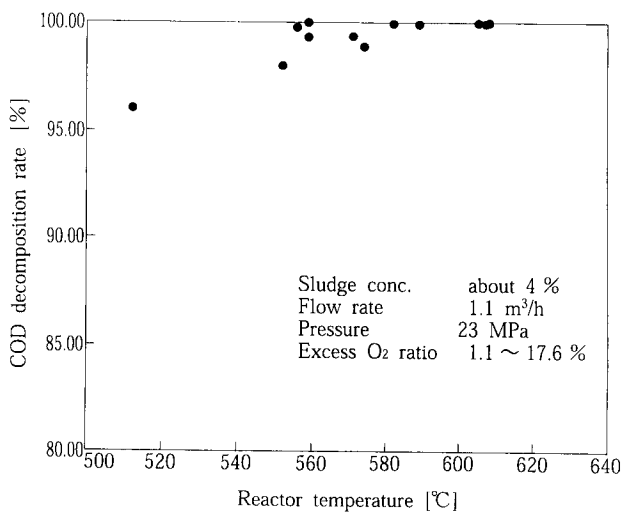
3. 汚泥の超臨界水酸化分解実験

実験は初めに分子量が小さく単純な物質であるメタノールで分解実験を行うことで、SCWOの運転操作の習熟及び装置特性の把握を行った。この後、ハンドリングが難しい汚泥の分解実験を行った。

3.1 実験方法

汚泥をSCWOで扱う場合は水溶液と異なり、固形物などを多く含むためにそのハンドリングが難しい。従って、汚泥は破碎ポンプで体毛などの固形物を十分に細断、粉碎した後に、ストレーナーを通し高圧ポンプに送られる。

トリムヒーター出口温度で反応器に入った汚泥は、そこで酸素と混合され、反応熱により急激に温度が上昇する。数秒で最高温度に達した後、放熱のため出口に向かって徐々に温度が下降する。このように反応器温度は最高温度を示した後、徐々に下降するため、この最高温度を反応器温度とした。



第6図 汚泥分解における反応器温度とCOD分解率
Fig. 6 COD decomposition rate versus reactor temperature in sludge treatment.

この反応器温度の制御は供給温度の制御と酸素量の制御で行った。酸素量は酸化反応に必要な酸素量に対して過剰に加えた酸素量の率（以後、過剰酸素率とする。）を確認し、制御した。

反応器温度と排ガス中酸素濃度が安定したことを確認し気液分離器から処理液及び排ガスを採取し分析を行った。汚泥は窒素成分を含むため、窒素成分（アンモニア）分解の目的で反応器中段から硝酸を注入した。

3.2 汚泥分解実験

3.2.1 実験条件

汚泥の固形物濃度は約4%であった。流量は1.1 m³/hr、系内圧力は23 MPa、滞留時間約1分とし、反応器温度、過剰酸素率を変化させ、各条件での処理水を採取しCODと全窒素の分析を行った。

3.2.2 実験結果

汚泥分解結果を第6図に示す。反応器温度が550℃以上、過剰酸素率が1.1～17.6%の条件で、CODは99%以上の分解率であり、温度が610℃以上では99.99%の分解率が得られた。しかし、窒素成分の分解率は約14～20%程度で、分解されずに残った窒素成分の殆どはアンモニアであった。第7図に超臨界水酸化法で有機物を分解する場合の反応式を示す。窒素成分の一部は一度アンモニアになった後に窒素ガスにまで酸化分解される³⁾。しかし、この実験結果では窒素成分は殆どがアンモニアを経る反応となり、アンモニアから先に反応が進行しなかったことになる。その理由は反応温度を580℃以上で1分以上保持出来なかったことと推定された。

反応器の温度プロフィールを第8図に示す。反応器入口で酸素が注入されて反応が開始し、反応器温度は612℃まで上昇するが反応器の出口へ向かうに従い放熱によって温度が下がり出口では約530℃となった。アンモニア分解には反応器全体の温度を580℃以上にするのが好ましいとされている⁴⁾。

3.2.3 窒素成分の分解

比較的低い温度でアンモニアを分解させる方法として、酸素よりも強力な酸化力を持つ硝酸を添加する方法を試みた。硝酸はアンモニアと有機物が存在する場合には有機物を優先的に分解するため、アンモニアを分解するためには、有機物が分解された後に硝酸を添加する必要がある。

1) 実験条件

硝酸は反応器中段から注入した。硝酸添加量は窒素成分が分解するのに必要十分な量を入れることが重要である。過剰量の硝酸の添加は処

理液を強酸性にし反応器等を腐食する可能性があるため注意が必要である。流量1.1 m³/h, 圧力23 MPa, 反応器温度は550 °C, 滞留時間約1分, 過剰酸素率は約4%, 硝酸添加量は汚泥中全窒素対硝酸重量比0~2として, 各硝酸量での処理水を採取し分析を行った。

2) 実験結果

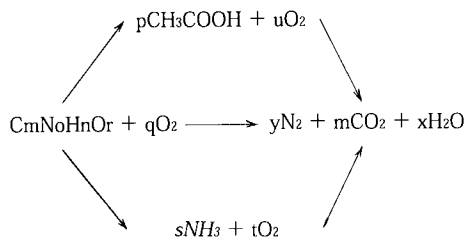
硝酸添加による汚泥分解実験の結果を第9図に示す。また, 写真2に汚泥とその処理水を示す。硝酸対汚泥全窒素比2で処理液中の全窒素成分の分解率は約95%となり, 硝酸添加による窒素成分(アンモニア)分解の効果が確認された。

3.3 メタノール分解実験

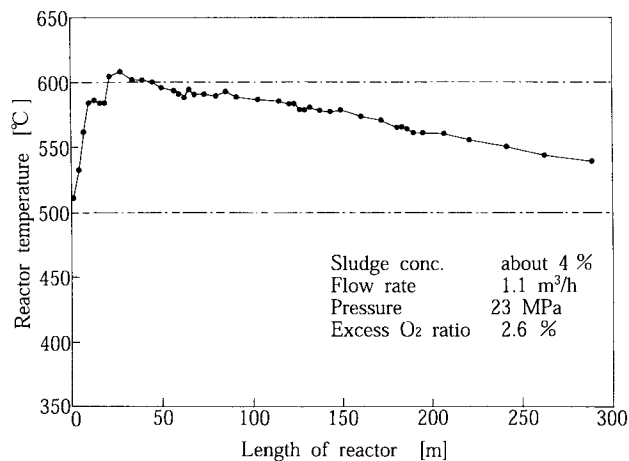
模擬液としてメタノールの分解実験も行ったので参考に紹介する。

3.3.1 実験条件

流量1 m³/h, 圧力24 MPa, 滞留時間約1分として, 3~7.8 wt%の各メタノール濃度における反応温度, 過剰酸素率を変化させ, 各条件での処理水を採取しCODの分析を行った。



第7図 SCWOにおける反応経路
Fig. 7 Simplified reaction pathways in SCWO



第8図 汚泥分解における反応器温度プロフィール
Fig. 8 Reactor temp. profile in sludge decomposition

3.3.2 実験結果

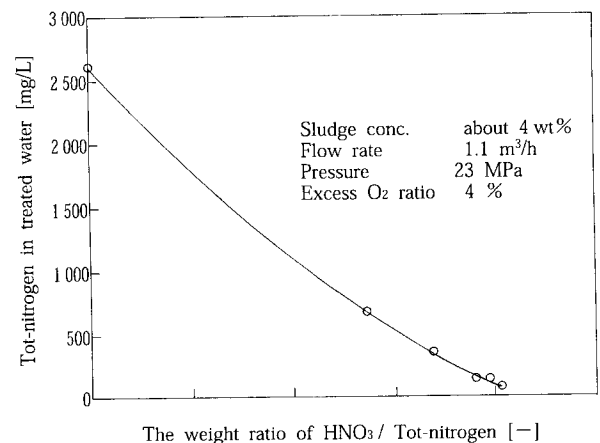
メタノール反応時の温度プロフィールを第10図に示す。反応器入口から40~50 mの位置から温度が急激に上昇しているが, これはメタノール酸化反応の活性化エネルギーが大きく, 反応が開始するのに時間を要したためである⁵⁾。

メタノール分解実験の結果として第11図に反応器最高温度とCOD分解率の関係を示す。反応器温度が420 °Cの場合, CODの分解率は99%以上であり, さらに, 550 °C以上では99.99%以上となった。

排ガス中の一酸化炭素濃度は過剰酸素率に依存し, 過剰酸素率が5%以上で一酸化炭素濃度は10 ppm以下となった。超臨界水酸化ではメタノールは酸素過剰で温度が高ければ, 水と二酸化炭素へ完全分解した。しかし, 酸素が不足した場合は通常の燃焼同様にCOなどの反応中間生成物が形成されるため常に酸素は過剰率で5~10%程度必要であった。

4. スケールと機器差圧

汚泥の酸化分解処理では機器内面でスケールリング



第9図 硝酸添加による窒素成分分解結果
Fig. 9 Results of nitrogen compound decomposition with injected HNO₃.

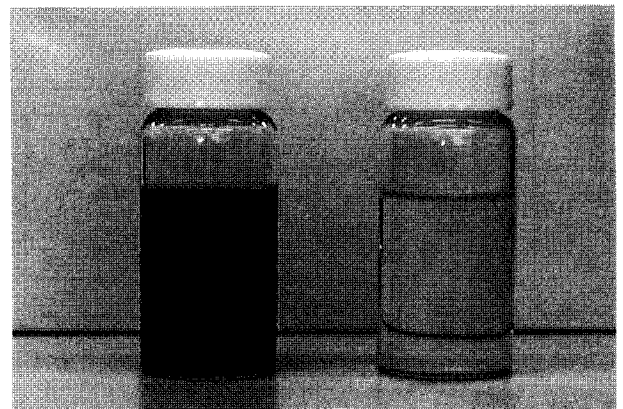
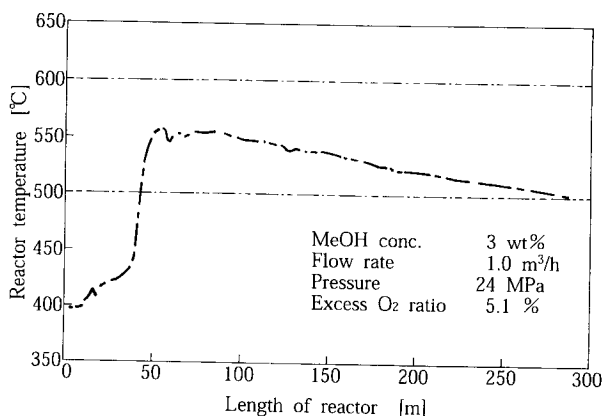


写真2 汚泥と処理水
Photo. 2 Untreated sludge and effluent



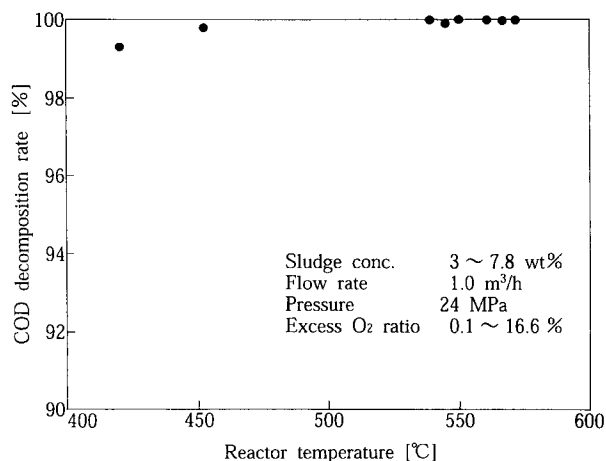
第10図 メタノール分解における反応器温度プロフィール
Fig.10 Reactor temp. profile in MeOH decomposition

の恐れがある。付着量が多ければ酸洗浄でスケールを除去する必要がある。汚泥酸化分解の結果、熱交換器内管、トリムヒーター、反応器で差圧の増加が見られたが、一方、熱交換器外管、エアクーラーでは顕著な増加は見られなかった。機器を開放し、付着の状態を確認したところ、熱交換器から反応器にかけてスケリングが見られた。特に熱交換器に多くの付着物が見られ、トリムヒーター、反応器と付着物は減少した。付着物の殆どが無機物であり、反応器へ向うほど無機物の割合が高かった。付着物が反応器で少ないのは反応器内は気固二相流状態であり内面に付着され難くなっているためと思われる。今後の実験でスケールの洗浄時期や洗浄方法を確立していく。

5. 機械的課題

SCWO 実証実験の大きな目的の一つに機械の耐久性を確認することがある。高温高压の過酷な環境下で連続運転をするため、特に高压フィードポンプとシステム減圧バルブの耐久性が問題になる。反応圧力を制御するシステム圧力調節弁で弁体及びシートにエロージョンが起きた。

そのため、細いチューブ（キャピラリー）に処理液を通して減圧する方法を採用した。圧力の制御は、殆どの圧力をキャピラリーで減圧した後にシステム圧力調節弁で圧力を調節する方法、又は、高压水を



第11図 メタノール分解実験における反応器温度 COD 分解率

Fig.11 COD decomposition rate versus reactor temperature in MeOH treatment.

流路へ通して、この水量を調節する方法によって行う。後者の方法だとシステム圧力調節弁を使用する場合と比較し高压水の調節弁の摩耗が少なく、又、チューブが安価であるために消耗品として使用でき経済的でもある。

む す び

汚泥の超臨界水酸化分解処理法において COD は分解率99.99%で分解できることと、同時に硝酸を添加することで窒素成分は95%以上分解されることが確認された。今後、窒素成分の分解方法として反応器温度を上げることや他の方法を検討する。また、スケリングや機器と弁の摩耗などに対して連続運転可能な対策を検証していく。

[参考文献]

- 1) 日本機械学会 1999 日本機械学会蒸気表, 丸善, (1999)
- 2) Stenmark et, al IBC'a 6th Annual Conference on Sewage Sludge, Feb. 2000, England
- 3) Stenmark et, al 6th Meeting on Supercritical fluids, (1999) England
- 4) Li, Gloyna et, al Supercritical fluid engineering science, American Chemical Society, (1993), p.305
- 5) Gloyna et, al WASTE MANAGEMENT, vol.13, (1993), p.373

連絡先

佐伯 一丸 技術開発本部
第1研究開発部
第3研究室
室長
TEL 078-992-6525
FAX 078-992-6504
E-mail k.saeki@pantec.co.jp