

汚泥処理への超臨界水酸化技術の適用

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



(技)第1研究開発部第3研究室
中 井 寛
Hiroshi Nakai
西 田 英 夫
Hideo Nishida
佐 伯 一 丸
Kazumaru Saeki

超臨界水酸化 (SCWO) 実証実験プラントを用いて、下水処理場で発生する余剰汚泥の分解処理実験を行った。処理量1.1 m³/h, 処理圧力23~25 MPa, 反応器内温度500~620 °C, の条件において99.9 %以上の TOC 成分分解率を安定して達成し、連続分解処理が可能であることを確認した。

この結果をもとに、SCWO 技術を下水処理場に適用したプロセスの経済性を検討したところ、既存のプロセスと比較して競合しうるものと認められた。

Decomposition test of excess activated sludge generated in wastewater treatment process was held using the supercritical water oxidation (SCWO) demonstration test plant.

The decomposition rate of TOC was over 99.9 %, where flow rate was 1.1 m³/h, reaction pressure was 23-25 MPa, and reaction temperature was 500-620 °C

Based on above results, it was confirmed that continuous decomposition operation of SCWO was realistic. And the feasibility study on this results concluded that the wastewater treatment process using SCWO was competitive with other existing processes.

Key Words :

超 臨 界 水 酸 化
実 証 実 験
汚 泥
分 解 実 験

Supercritical water oxidation
Demonstration test plant
Municipal sewage sludge
Destruction test

まえがき

下水処理場で発生する汚泥は、通常、脱水処理された後、コンポストなどに有効利用されているものもあるが、大部分は埋立処分されるか、特に都市部では減容化のために焼却処理されているものが多い。

最終処分場の余地がひっ迫している現在、一般廃棄物や下水汚泥の減容化が求められており、その減容手段として焼却処理法は効果的で便利な方法と言える。しかしながら焼却処理法は、ダイオキシン、SOx、NOx や煤塵などの有害ガスを発生させる。排

ガス処理技術が進歩しているとはいえ、焼却設備近隣への健康被害の不安は拭いきれない。

近年、汚泥の焼却処理に代わる無害化処理技術として、汚泥の湿式酸化処理法と超臨界水酸化処理法が検討されてきた。これらは高温・高圧水の中で、酸素または空気を酸化剤として、汚泥を水および二酸化炭素にまで酸化分解するものである。

当社は後者の超臨界水酸化技術に着目し、実用化への研究開発を推し進めており、前報¹⁾²⁾³⁾までに、超臨界水の特長、当社実証実験プラントの紹介と処

理実験結果の一部を紹介した。本報では、余剰濃縮汚泥の超臨界水酸化分解処理実験の結果を報告し、超臨界水酸化処理の経済性についても簡単に述べる。

1. 超臨界水酸化法

超臨界水酸化法 (SCWO) とは、水の臨界点 (374 °C, 22.1 MPa) 以上の温度および圧力の超臨界水中で、有機物を酸化、分解する方法である。第1図に水の状態図を示す。

超臨界水は、気体並みの小さな粘性率と液体並みの分子密度を兼ね備え、低い誘電率を示して有機物を溶解するが、無機物は溶解しなくなる性質を示す。

また、超臨界水は高い運動エネルギーを持ち、ガス状分子のように激しい熱運動を行っており、極めて反応性に富む状態である。有機物を含む超臨界水中に酸素を入れると、これら水、有機物および酸素が均一に混合され、有機物は加水分解を受けながら酸素によって速やかに酸化され、炭酸ガス、窒素、水へと完全に分解される。

2. 汚泥分解実験

2.1 実験装置

実験装置が小型の場合、簡便で使い易い利点がある反面、わずかな実験手順の違いが大きな結果の差異を生み出し易く、特に汚泥処理を行う場合には機器や配管内の閉塞などを生じやすい面がある。当社の超臨界水酸化実験装置は、実験装置としては世界最大規模であるが、これは小型装置の短所を取り除き、確実にエンジニアリングデータを取れるようにしたものである。

処理量としては1.1 m³/h、運転圧力は23~25 MPa、反応器内温度は500~620 °C、処理する有機物濃度は最大で約10%である。

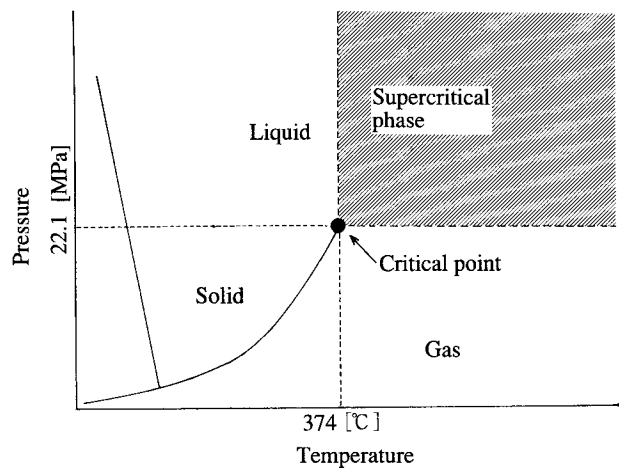
当社の実証実験プラントの主要部を写真1に、処

理フローを第2図に示す。

処理フローの概要を説明する。攪拌翼を設置したフィード液タンクで汚泥を均一に攪拌する。この汚泥は高压フィードポンプで加圧され熱交換器へ送られる。熱交換器で汚泥は反応処理液の熱を回収後、トリムヒータへ送られ反応に必要な温度に調整される。汚泥はチューブラ式反応器へ送られ反応器入口部で吹き込まれた酸素と反応し、含有する有機物が酸化分解される。その後反応器を出た高温の処理液は前述の熱交換器によって熱回収され、さらにエアークーラで冷却された後減圧される。その後、気液混合流体となった処理水は気液分離器にてガスと液に分離される。

2.2 被処理汚泥と実験条件

実験に使用する汚泥量は1回当たり約5 m³である。汚泥試料は、下水処理場から当社技術研究所までタンクローリで輸送した。



第1図 水の状態図

Fig. 1 Phase diagram of water

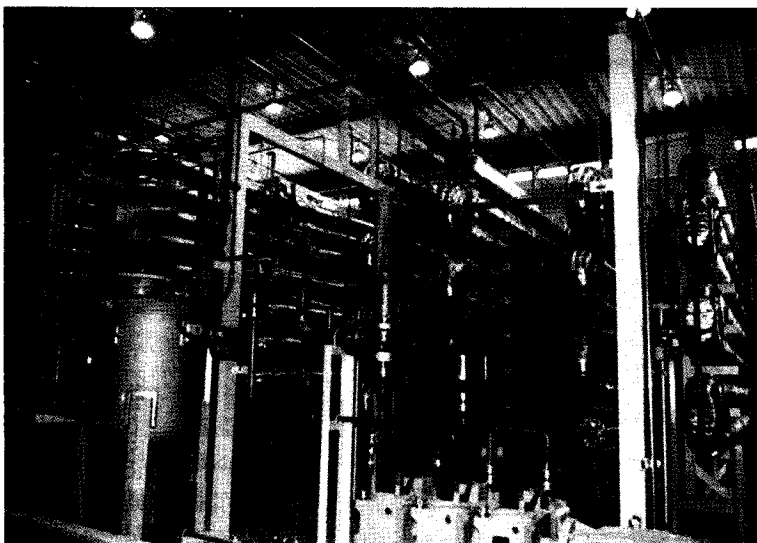
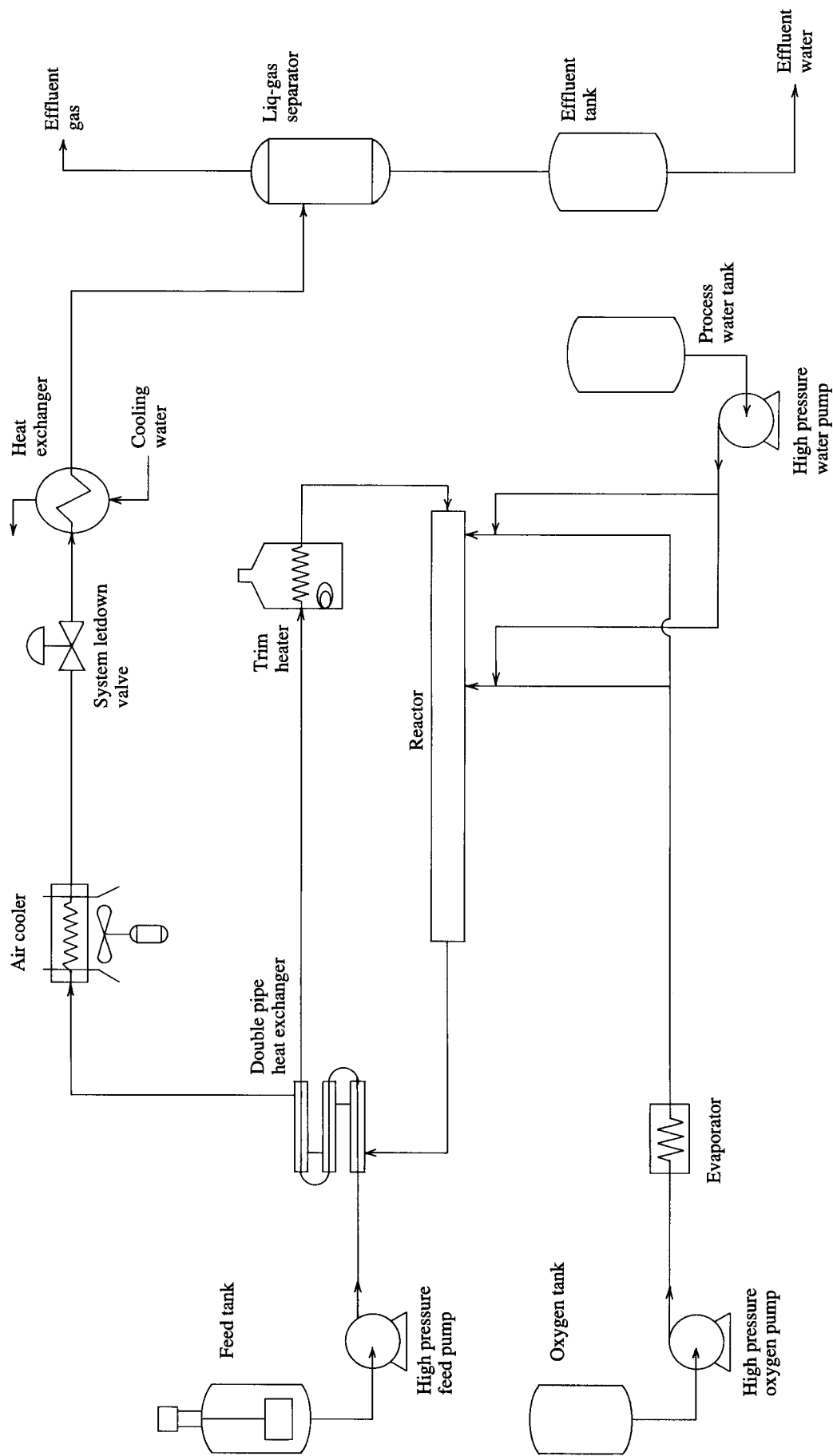


写真1 超臨界水酸化実証実験プラント
Photo 1 SCWO pilot plant



第2図 超臨界水酸化実験プラントフローシート
 Fig. 2 Flow sheet of SCWO pilot plant

汚泥は浮上分離した余剰濃縮汚泥で、第1表に汚泥の元素分析値を示す。

汚泥のSS濃度は3.0%~4.8%の範囲にあったが、季節変動や下水処理場の操作条件に従い、変動を生じた。汚泥は若干の砂を含んでいたがストレーナで事前に除去した。

実験条件を第2表に示す。

2.3 実験結果と考察

2.3.1 汚泥と処理液

写真2に、処理前の汚泥と処理水を示す。左端は実験の被処理液とした余剰濃縮汚泥である。中央は

処理直後の処理液を示し、浮遊する無機物のため白濁している。右端は処理液を約2時間静置して、浮遊していた無機物を沈降させたもので、完全に透明である。

第3表に汚泥および処理水の水質分析結果を示す。本表に示すとおり TOC 成分は、99.9%以上分解している。しかしながら、アンモニアイオンが処理水中に残った。

2.3.2 窒素成分除去法

第3図は有機物を超臨界水酸化分解する場合の反応式を示す。窒素成分の一部はいったんアンモニアになった後、窒素ガスにまで酸化分解される。

第1表 余剰濃縮汚泥の元素分析値

Table 1 Ultimate analysis of sludge

Element	Composition w.t. %
SS	4.5
C	41.10
H	5.47
O	24.00
N	7.81
S	0.65
Cl	1.22
P	1.82
Al ₂ O ₃ , SiO ₂ & etc.	17.93

第2表 実験条件

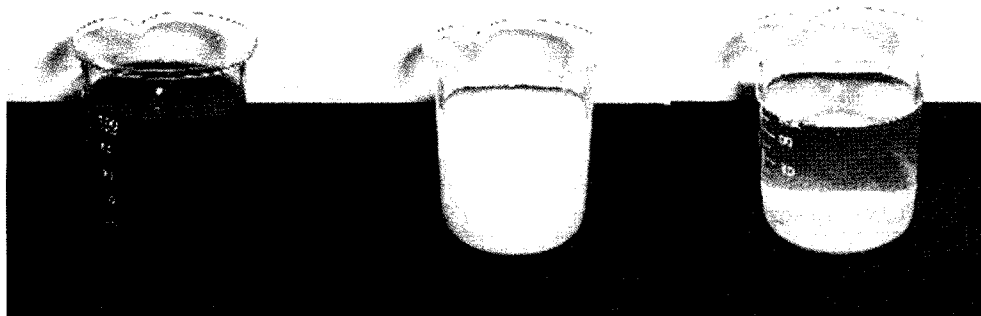
Table 2 Test conditions

Feed rate	1.1 m ³ /h
Reaction pressure	23 MPa
Max. temp. of reactor	580 °C~620 °C
Excess Oxygen feed ratio to stoichiometric amount	5%~15%
Residence time in reactor	Approx. 60 sec.

第3表 余剰濃縮汚泥と処理液の分析結果

Table 3 Composition of sludge and effluent

Species	Feed	Effluent	Decomposition rate (%)
COD-Cr mg/L	52 500	22	99.96
COD-Mn mg/L	—	0.7	—
TOC mg/L	18 450	1.0	99.99
T-N mg/L	3 515	2 080	40.83
T-P mg/L	619	12	98.06
pH	6.5	6.8	—



Untreated sludge

Effluent right after treatment

Effluent after settling

写真2 余剰濃縮汚泥および処理液

Photo 2 Sludge and effluent

しかしながら、本実験では全窒素の分解率は40%に止まった。これは汚泥に含まれる窒素成分が、アンモニアまでの分解に止まり、処理水中にアンモニウムイオンが残留したためである。

超臨界水酸化で窒素成分を窒素ガスへ完全に分解するには、反応温度を600℃以上に保持する必要があると言われて⁴⁾いる。第4図に反応器温度プロファイルを示すとおり、保温処置を行っているにもかかわらず、ヒートロスのため反応器全域を600℃以上に保つことができなかった。このためアンモニウムが残留したものと推定される。

反応器温度が600℃以下の条件で窒素成分を分解処理する方法に、高C/N(炭素/窒素)比率法および硝酸注入法などがあるが、これらの実験では窒素の分解率も高かったため、第4表に結果を示す。

RUN1は反応器最高温度が比較的低い510℃での分解結果を示し、この温度が高い620℃の分解結果をRUN2に示す。

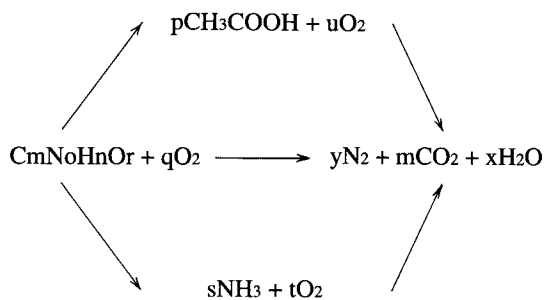
RUN3は、アンモニウムを含む処理水にIPAを加えてC/N比を約10に高くした被処理液を処理した例を示す。この方法では600℃以下の反応器温度でも約85%程度の窒素成分の除去が可能であった。

硝酸注入法は、分解反応後期に酸素よりも強力な

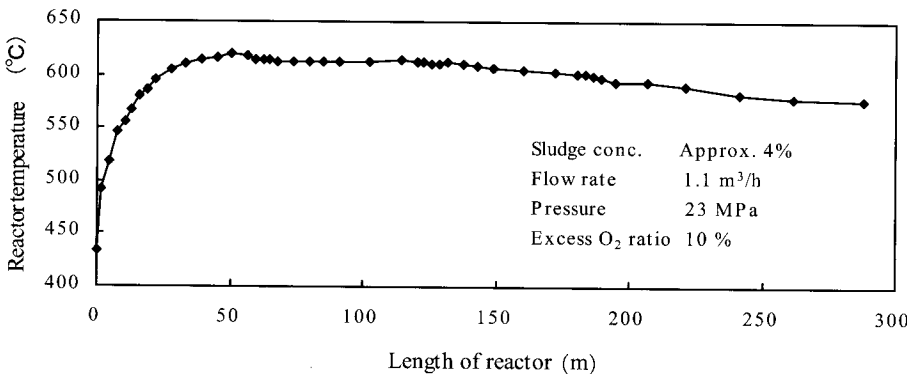
酸化剤である硝酸を注入する方法で、RUN4に実験結果を示す。95%以上の窒素成分を分解除去している。この場合、過剰に加えた硝酸が若干残っているため見かけの分解率は低くなっているが、処理水中のアンモニウムイオンは2.3 mg/Lとなり、汚泥中の窒素は99.9%以上分解された。

2.3.3 処理水中の無機固形分

次に、処理液中の無機固形物は白色粉末であったが、分析結果によればリン酸塩の他、硫酸カルシウム等の無機塩やシリカであった。



第3図 SCWOにおける反応経路
Fig. 3 Simplified reaction pathways in SCWO



第4図 汚泥分解実験に於ける反応器温度プロファイル
Fig. 4 Reactor temp. profile in sludge decomposition

第4表 窒素成分の分解実験結果
Table 4 Decomposition results of nitrogen compound

Method		RUN1	RUN2	RUN3	RUN4
		Low reaction temp. (C/N=Approx. 4)	High reaction temp. (C/N=Approx. 4)	C/N ratio (C/N=Approx. 10)	HNO ₃ injection (C/N=Approx. 4)
Max. reaction temp.	℃	Approx. 510	Approx. 620	Approx. 600	Approx. 600
Feed	(T-N) mg/L	2 950	2 730	1 789	2 950
Effluent	(T-N) mg/L	2 489	1 602	280	82
Decomposition rate	(%)	15.63	41.32	84.35	97.22

2.3.4 排ガス

第5表に気液分離器から出る排ガス成分を示す。二酸化炭素と酸素が主体であり、NO_x、SO_x等の有害ガスは認められなかった。焼却炉の排ガスは、NO_x、SO_x、煤塵およびダイオキシンなど有害物質への対策を必要とするが超臨界水酸化装置の排ガスにはこれらのものが含まれず、排ガス処理装置を必要としないことが分かる。

3. 超臨界水酸化汚泥処理システムの位置づけ

汚泥処理フローの中で、超臨界水酸化処理するための被処理汚泥として、濃縮汚泥と脱水汚泥が考えられる。ここでは経済試算の結果、最も有利と考えられる濃縮汚泥を処理する場合について述べる。

第5図の上段に現在の一般的な下水処理および汚泥焼却処理プロセスを示す。更に汚泥処理および焼却処理部分に代替処理プロセスとして、下段に超臨界水酸化システムを組み込んだ場合の処理フローを付け加えた。

超臨界水酸化システムを汚泥分解処理設備に採用すると、既存の下水処理場設備の内、嫌気性処理、脱水処理および焼却処理（排ガス処理および廃水処理を含む）までの一連の設備が不要になる。

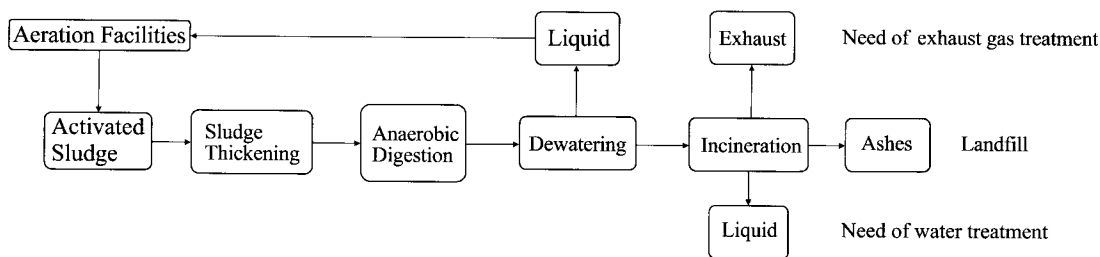
窒素成分の分解処理には、前述した高C/N比率

法や硝酸注入法があるが、ランニングコストを考慮すると、これらは必ずしも良い方法とはいえず、超臨界水酸化汚泥分解処理の後に、処理水を生物処理する方法が経済的である可能性が高い。たとえば当社製品である硝化脱窒プロセス（PABIO DENI）を組み合わせる方法の他、下水処理場の硝化脱窒処理能力に余裕がある場合は下水処理場原水に返送する方法がある。この場合、原水量が10万m³/日の既存の下水処理設備に当てはめて試算すると、超臨界水酸化システムから返送されるアンモニウムが最大2000ppmと仮定すると、原水の窒素負荷は約10%増加するに過ぎない。これは原水の窒素変動幅の設計値を考慮すると、その中に吸収されうる。

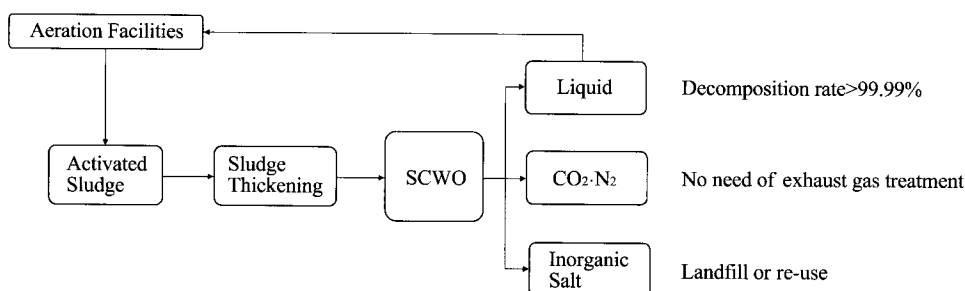
第5表 排ガスの成分分析結果
Table 5 Composition of gas phase effluent

Compound		Exhaust gas
CO ₂	vol%	83.3
O ₂	vol%	14.2
N ₂	vol%	2.4
CO	mg/L	10
SO _x	mg/L	<0.1
NO _x	mg/L	<0.1

[Incineration Process]



[SCWO]



第5図 SCWOプロセスを組み込んだ下水処理フロー
Fig. 5 Flow Diagram of wastewater processing with SCWO

4. 超臨界水酸化汚泥分解処理の経済性

超臨界水酸化システムを下水の汚泥分解処理に適用するとすれば、焼却法との経済性比較で、優位性を示す処理費にならねばならない。

下水処理場の濃縮汚泥（3～4%）をそのまま超臨界水酸化処理する場合の経済性試算では、必ずしも焼却処理方式（脱水+焼却+灰分処分）と比較して優位になるとは言えないケースもあった。その理由の一つは、汚泥濃度が低いため発熱量が小さく、熱回収を行ってもなお加熱ヒータで加熱する燃料を必要とすることである。

しかしながら汚泥濃度が高濃度（SS約6%以上）になると、汚泥濃縮に伴う処理量の減少による設備費の低減、および高濃度汚泥の高い発熱量による熱交換器における熱回収からトリムヒータの燃料費の削減による、ランニングコストの低減が期待できる。これらの試算結果から、焼却方式に十分競合できるプロセスと考えられる。さらに高濃度の汚泥を安定して処理できれば、より経済性は向上する。

5. 今後の課題

今後の課題として、前述の高濃度汚泥を処理することの他に、減圧システムの耐久性の向上と連続運転のためのスケーリング対策が上げられる。

減圧システムについては、キャピラリに高压水を注入して圧力を制御する方式で耐久性が格段に向上

する上に、制御性も十分であることが確認できた。スケーリング対策は、酸洗浄でほぼ初期状態に戻る用途を付けることはできたが、スケール抑制法はなお今後の実験を積み重ね、検討していく必要がある。

むすび

超臨界水酸化システムを下水の汚泥分解処理に適用すると、ダイオキシン、SO_x、NO_x および煤塵などが全く出ない点で大きく注目される。社会の環境意識が更に高まってくると、処理コストが同等の場合、環境に優しい処理設備、健康に害を及ぼさない設備がより強く求められるようになろう。

現在、超臨界水酸化システムの実用化に必要なエンジニアリングデータを一つ一つ積み重ねている。まだ解決しなければならない課題が幾つか残っているが、早期の実用化を目指したい。

[参考文献]

- 1) 村岡薫ほか：神鋼パンテック技報，Vol.44，No.2（2000），p.26
- 2) 空利之ほか：神鋼パンテック技報，Vol.43，No.2（1999），p.106
- 3) 三輪和也ほか：神鋼パンテック技報，Vol.43，No.1（1999），p.16
- 4) 大場泰久：汚泥処理の先端技術「超臨界水酸化法」について：水すまし，86，pp.52-58（1996）

連絡先

西田 英夫 技術部開発本部
第1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 h.nishida@pantec.co.jp