

超臨界水酸化大型パイロット プラントの1 000時間 下水汚泥処理運転



The decomposing operation of municipal
sewage sludge for 1 000 hours by the
supercritical water oxidation (SCWO)
process using a large-scale
demonstration plant

(技)第1研究開発部第3研究室
渋谷敏生
Toshio Shibuya
宮川守
Mamoru Miyagawa
石井豊
Yutaka Ishii
空利之
Toshiyuki Sora
西田英夫
Hideo Nishida

超臨界水酸化法による下水汚泥の分解，減量処理技術の実用化を目指して，大型パイロットプラント（処理能力1.1 m³/h）により1 000時間を超える運転を実施した。その結果，使用している高ニッケル合金鋼は下水汚泥のスラリーによる摩耗や超臨界水酸化分解過程での酸化雰囲気による腐食環境において十分使用できることがわかった。分解処理過程で発生する管内面へのスケーリングのメカニズムを明らかにし，運転方法によるスケーリング抑制策や洗浄時間の短縮化などのノウハウを確立した。

Large-scale SCWO demonstration plant with a capacity of 1.1 m³/h has been operated for over 1 000 hours aiming at establishing the decomposition and reduction technology of municipal sewage sludge with SCWO process. The operation results indicated that the high nickel alloy steel had enough resistance to abrasion by the slurry of sludge and corrosion by oxidation atmosphere in SCWO process. The mechanism of scaling on the inner surface of piping that occurred during the decomposition process was revealed. And the know-how about a scaling control by operation and a descaling procedure by shortening washing time was established.

Key Words :

超臨界水酸化
大型パイロットプラント
下水汚泥

Supercritical water oxidation
Large-scale demonstration plant
Municipal sewage sludge

まえがき

通常，下水処理場で発生する汚泥は脱水処理された後に一部がコンポストなどに有効利用されるが，大部分は焼却埋立処分される。とくに都市部では効率的に減量化するために焼却処理されているものが多い。しかし，焼却処理法はNO_x，SO_xなどの有害ガスや煤塵などを排出し，大気汚染の問題を生じる。

これに対して超臨界水酸化法は有害ガスを排出し

ない汚泥減量処理技術として注目されている。この方法は高温・高圧の超臨界水中で酸素を酸化剤として汚泥を二酸化炭素および水にほぼ完全に酸化分解するものである。窒素成分は一旦アンモニアを経て最終的に窒素ガスに分解され，硫黄成分は硫酸イオンに変換されて，液相あるいは固相に回収される。

本法を下水汚泥処理へ適用するにあたって，その実用化のための課題を解決するために大型パイロットプラントを建設し，実際の汚泥を用いて分解，減

量処理運転を実施した。2002年3月でその処理運転時間が累積1 000時間を超えた。以下に大型パイロットプラントの設備並びに運転概要と、運転中の課題と対応結果について報告する。

1. 大型パイロットプラントの設備概要

当社の大型パイロットプラントの主要部を写真1に示す。処理能力は廃液1.1 m³/hで、世界最大級の能力である。本パイロットプラントは約20 000 m³/dの下水処理場から発生する汚泥を処理できる能力を有し、えられるデータはそのまま実プラントの設計に活かすことができる。

1.1 大型パイロットプラント仕様

- ・廃液処理量：1.1 m³/h
- ・運転圧力：23~26 MPa
- ・運転温度：500~600 °C
- ・反応器型式：チューブラ式
(管径：25 A~40 A, 長さ：約300 m)

1.2 設備フロー

設備フローを図1に示す。下水処理場からタンクローリー輸送された汚泥はフィードタンク (V010) に受け入れられる。汚泥はフィードタンクに設置された攪拌機で均一に攪拌された後、高圧フィードポンプ (P110) で約25 MPaに加圧され二重管熱交換器 (以下、熱交換器と記す) に送られる。熱交換器 (H100：チューブ側) では反応器 (R300) を通過し

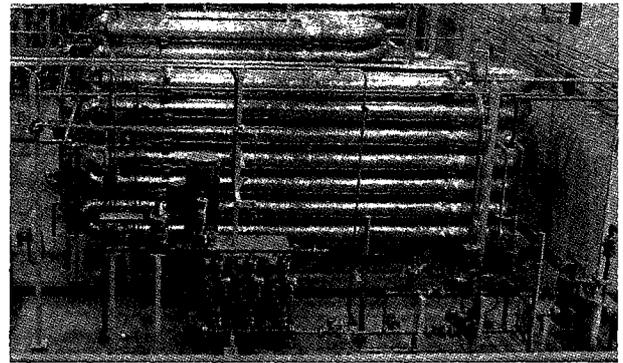


写真1 大型パイロットプラント主要部
Photo 1 Large scale SCWO demonstration plant

た処理液の熱を回収して約370 °Cに昇温され、さらに、トリムヒータ (H200) で温度調整後に反応器へ送られる。反応器内では有機物は反応器入口部で供給された酸素と反応して即座に酸化分解される。反応器を出た高温の処理液は、熱交換器での熱回収とエアクーラー (C400) で冷却されて、システム圧力調整弁 (PV300) で大気圧近くまで減圧される。さらに、気液分離器 (S600) で排ガスと固形分を含む液に分離される。排ガスは、炭酸ガスが主成分で大気に放出され、固形分を分離した処理水は下水に放流される。

本パイロットプラントでは、高圧フィードポンプ出口から熱交換器、反応器、エアクーラーに至るま

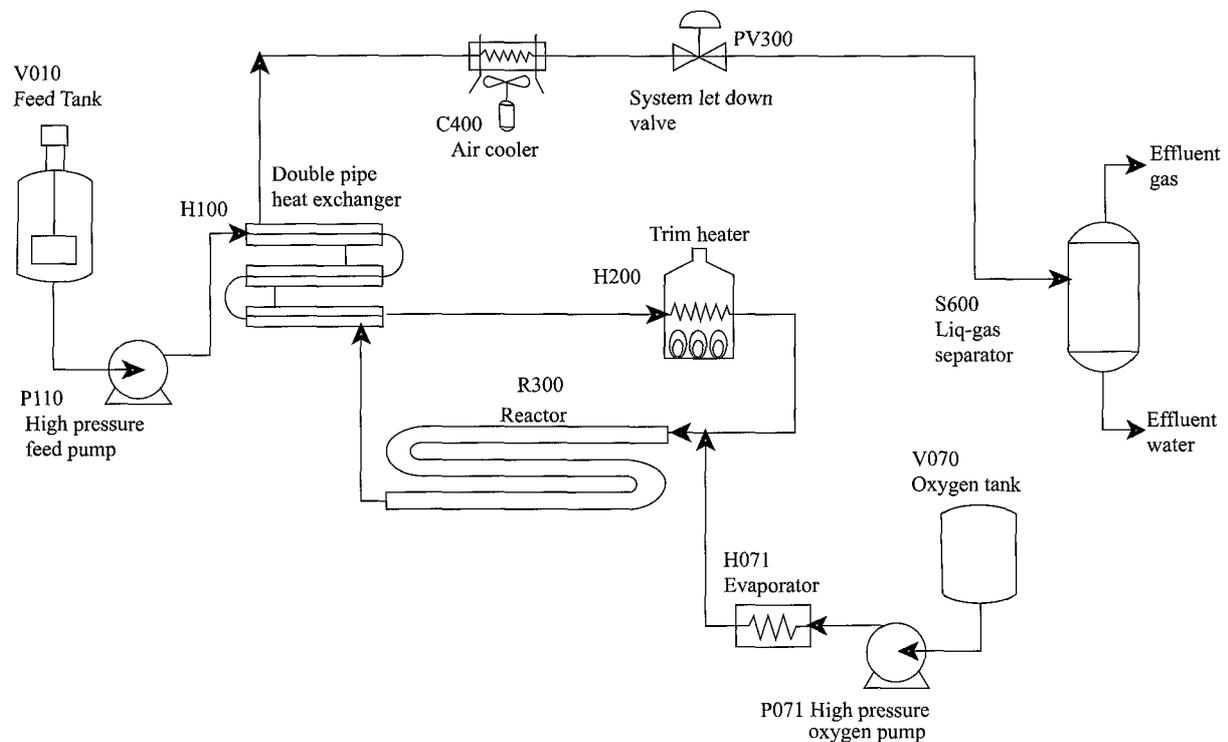


図1 大型パイロットプラント設備フロー
Fig.1 Flow sheet of large scale SCWO demonstration plant

で一本のチューブで構成されており、高温、高圧に耐え易い構造となっている。高圧フィードポンプで昇圧されてからシステム圧力調整弁で減圧されるまでの処理時間は約10分である（反応器での滞留時間は約1分）。この簡易な構造のため、高温、高圧にかかわらず、容易に運転制御、保守できることが本法の特長となる。

1.3 運転方法

設備の運転は、①水循環運転での昇圧、昇温の起動工程、②水循環から汚泥の連続供給に切り替える酸化分解運転となる処理工程、③汚泥の供給を水循環に切り替える降温、降圧の停止工程、の3つの工程からなる。図2に、昇圧後の反応器の各運転工程における温度の経時変化の一例を示す。

1.3.1 起動工程：昇圧・昇温

設備起動時の昇圧・昇温には水（以下、ヒートアップ水と記す）が使用される。ヒートアップ水は高圧フィードポンプで約25 MPaに昇圧され、反応器に供給される。反応器を出たヒートアップ水は、熱交換器のシェル側を通り、システム減圧弁で減圧されて、気液分離タンクに入る。分離されたヒートアップ水は、再度高圧フィードポンプに供給されて、反応器に戻される。このようにヒートアップ水を循環している状態で、トリムヒータが点火され、反応器入口が所定の温度まで昇温される。図2で示されるようにこの起動工程は約2.5時間を要している。

1.3.2 処理工程：汚泥の酸化分解

所定温度まで昇温された後、ヒートアップ水から汚泥へと供給が切り替えられる。汚泥は昇圧、昇温され、トリムヒータで所定温度に調整された後、反応器に供給される。反応器入口部では、酸化剤としての酸素が同時に供給されて汚泥と混合される。

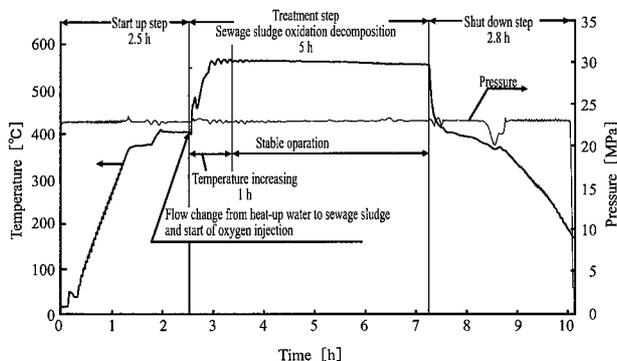


図2 昇圧後の反応器の各運転工程における温度の経時変化
Fig.2 Temperature profile of each operation step in Reactor

酸素は液体酸素をポンプで昇圧し、蒸発器で加温、気化させた後、所定量が供給される。

反応は即座に開始するが、反応器が所定の定常温度パターンを示す定常運転に達するには、図2の処理工程に示すように約1時間を要する。定常運転時の反応器内の長さ方向（約300 m）での温度分布を図3に示す。超臨界水下での酸化反応は非常に早く、秒単位で進むので、反応器内の温度分布は入口部から急激に温度上昇して最高温度に達している。

1.3.3 停止工程：降温・降圧

汚泥処理終了時には、汚泥供給をヒートアップ水の供給に切替え、その後しばらくしてから酸素供給を停止する。その後、ヒートアップ水の循環で系内の温度を降下させる。所定の温度でヒートアップ水を停止し、自然放冷で降温、降圧させる。図2で示されるようにこの停止工程は約2.8時間を要している。

2. 運転性能

2.1 処理汚泥の性状

近郊の下水処理場から取寄せた余剰汚泥の性状を表1に示す。

表1 余剰汚泥の性状

Table1 Property of treated excess sludge

Sludge Sludge conc. COD (Cr) in sludge	Excess sludge 3.2~5.2 % 34 000~53 000 ppm	
	Element	Composition wt %
Ultimate analysis of sludge	C	41
	H	5.5
	O	24
	N	7.8
	S	0.65
	Cl	1.2
	P	1.8
	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ & etc.	18
Sum	100	

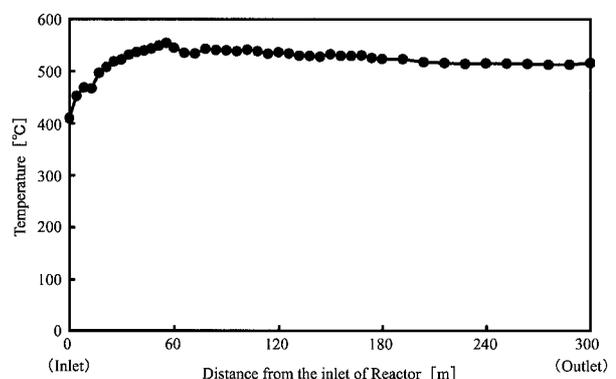


図3 反応器の温度分布
Fig.3 Temperature profile of reactor

写真2に、処理前の余剰汚泥と処理後の処理水を示す。左側は被処理液の余剰濃縮汚泥、右側は処理液を一定時間静置して、浮遊していた無機塩を沈降させたものである。汚泥は約10分たらずの超臨界水酸化処理で、無害な処理液と無機固形残さに分解される。

2.2 運転性能

2.2.1 COD (Cr) の分解率

供給汚泥のCODと処理液中のCODの分析値から分解率を求めている。図4に各反応器温度でのCOD分解率を示す。反応器温度が500℃以上で、CODは99.5%以上の安定した分解率が得られている。

2.2.2 酸素の供給量

汚泥の酸化に必要な酸素供給量は、以下に示すように供給酸素量と、未消費酸素量から求まる。ここで供給酸素量は供給汚泥のCOD分析値を目安にして設定する。

a : [供給酸素量 : kg/h]

b : [排ガス量 : kg/h]

c : [排ガス中の酸素濃度 : %] / (100)

d : [未消費酸素量 : kg/h]

e : [汚泥酸化に必要な酸素量 : kg/h]

$$d = b \times c$$

$$e = a - d$$

図5に排ガス中の酸素濃度の変化を示す。排ガス中の酸素濃度は排ガス放出の安全の面から20%以上になる場合、窒素ガスを注入している。また0%近辺では汚泥の未分解となる。したがって、5~15%の範囲で運転管理される。

酸素供給過剰率は以下のように求まる。

$$[\text{酸素供給過剰率} : -] = a/e$$

酸素供給過剰率の実績は、1.1~1.2であった。酸素の費用は運転費の半分近くを占めており、この過剰率を低く押さえることが、運転原単位の改善に大きく影響する。

2.3 運転管理

1.3.2の処理工程で述べたように、反応器が定常運転に達すると、汚泥はほぼ完全に二酸化炭素と水に分解される。このことは、処理液のCOD分析結果により確認されるが、定常運転時には、CODは即座に測定結果が得られない。代わりに運転管理は、排ガス中のCO濃度をオンライン測定している。CO濃度が50ppm以下を運転管理値としており、この値以下ではCODは排出基準値以下になっている。図6に示すように、本プラントにおいて排ガス中の

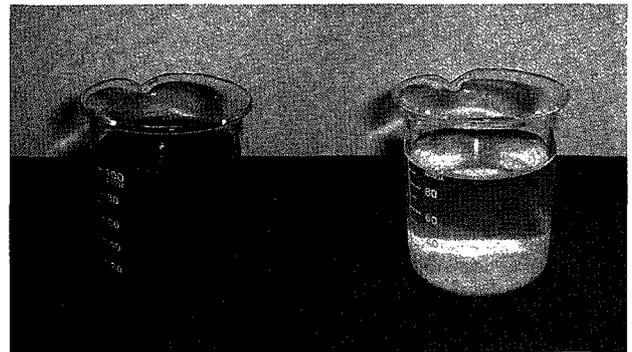


写真2 処理前の余剰汚泥と処理後の処理水
Photo 2 Sludge and effluent

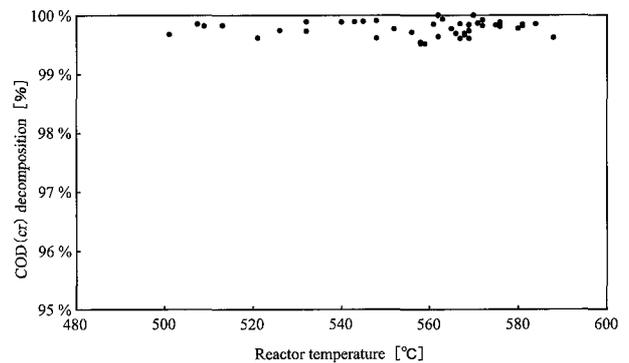


図4 COD (Cr) 分解率 %
Fig.4 COD decomposition rate

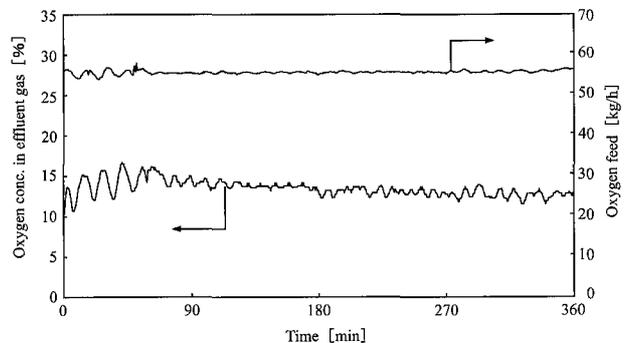


図5 排ガス中酸素濃度変化
Fig.5 Oxygen conc. in effluent gas

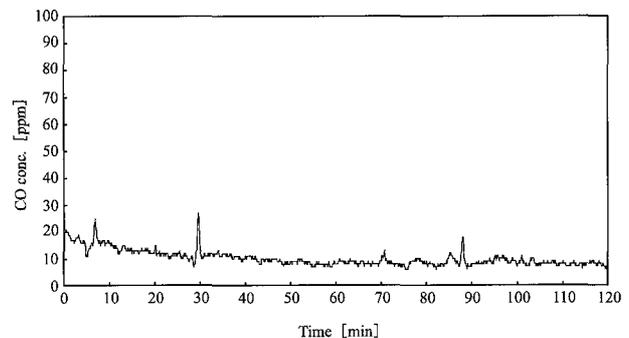


図6 排ガス中CO濃度変化(安定運転時)
Fig.6 CO conc. in effluent gas (stable operation)

CO 濃度は20 ppm 以下の安定した運転がおこなわれた。

3. 1 000時間運転で得られた成果

1 000時間運転は、装置稼動の実用化の見通しを得る一つの目安と考えている。パイロット運転では供給汚泥の持ち込み制約から8時間/日の起動、停止の繰り返しとなり、装置上は加温、冷却の繰り返しで厳しい条件を課すことになっている。

本法の技術課題とされている以下の項目について、1 000時間運転での実状と対応について以下に記す。

3. 1 汚泥の前処理

汚泥を約23 MPa 以上に安定的に昇圧するために高圧フィードポンプに入る前の段階で前処理が必要である。とくに汚泥は固形物を含み、その固形物が高圧フィードポンプの逆止弁部分に詰まり、汚泥の吐出圧力および吐出量の低下に影響を与える。これに対して、問題となる固形物(約 ϕ 1 mm 以上)を分離除去すること、弁体を固形物の詰まりにくい型式のものに変更することで、昇圧の安定性を確保した。

3. 2 装置材料の耐食・耐久性

本装置は高温、高圧の条件下で、しかも多くの溶存酸素を含む流体にさらされており、厳しい腐食環境下にある。また、スラリが高速で流れることから摩耗に対しても厳しい環境にある。本法では、この腐食、摩耗環境を考慮して高ニッケル合金鋼を採用した。内視鏡観察の結果では1 000時間運転で反応器、熱交換器の内面に腐食の兆候は見られず、また、超音波による材料の肉厚測定結果でも、肉厚の減損はほとんど無かった。

これは、本運転で処理した下水汚泥には、表1の汚泥性状に示すように、腐食要因となる成分(塩素イオン、硫酸イオン等)の含有が少なかったことの影響が大きい。つまり、塩素濃度1 000 ppm 以下の条件では、高ニッケル合金鋼は超臨界水酸化処理プロセス用材料として十分に耐えることが確認できた。

3. 3 スケーリング対応

3. 3. 1 スケーリングのメカニズム

図7に水の臨界圧力(22.1 MPa)下での無機物と有機物の温度と溶解度の関係を示す。無機物は温度上昇で溶解度が減少し、水の臨界温度(374 $^{\circ}$ C)前後で大きく減少し、無機塩として析出する。一方、有機物は高温無酸素の条件下で炭化しスケールを生成する。これらの無機物、有機物が管内のスケール生成の要因となる。また、温度領域として300 $^{\circ}$ C以

上でスケール生成が起きやすい。スケール生成により、機器の差圧上昇と伝熱性能低下が大きくなると、スケール除去洗浄が必要となる。したがって、温度条件による無機塩の溶解特性や有機物の炭化特性を把握することがスケール除去対応に効果的となる。

3. 3. 2 スケーリング対策

スケール生成の抑制運転法として、スケールの生成が起こり易い反応器入口の加温域で、反応器入口の昇温流体と、反応器出側の熱回収をおこなう加温流体との温度差を小さくすること、また、昇温流体を水の臨界温度以上にしないことである。さらに管壁を必要以上に高温にしないこと、管内の半径方向の温度分布を大きくしないこともスケール生成の抑制効果となる。

上記での運転条件で、機器差圧上昇と伝熱性能低下の予測から、洗浄時期を決定し、洗浄を当初から組み込んだスケジュールで運転をおこなう。洗浄は、主に差圧上昇の原因と考えられる機器内に堆積したスケールを洗い流しのための水洗浄と、伝熱性能低下の原因と考えられる機器内壁に付着したスケールを除去するための酸洗浄とを組み合わせ短時間でおこなった。

パイロット運転では、上記の予測で決定された洗浄時期毎に水洗することでスケールを除去することができ、安定的な運転をおこなうことができた。

4. 下水汚泥処理への適用

図8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。下段には従来法の汚泥処理に代替した超臨界水酸化法を組み込んだ場合の処理フローを付け加えている。

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の処理が可能であるが、汚泥濃度は高濃度ほど、処理容量

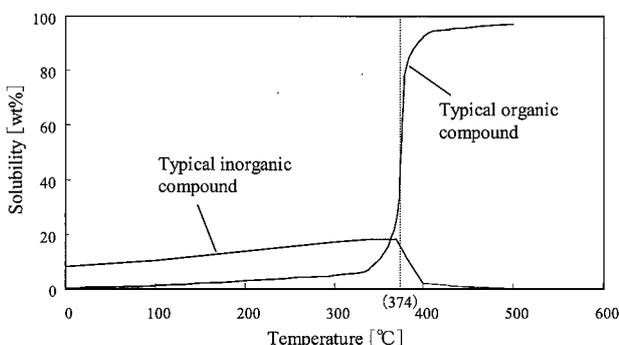


図7 有機物と無機物の溶解度(圧力:22.1 MPa)
Fig.7 Solubility of typical organic and inorganic compound in water (at 22.1 MPa)

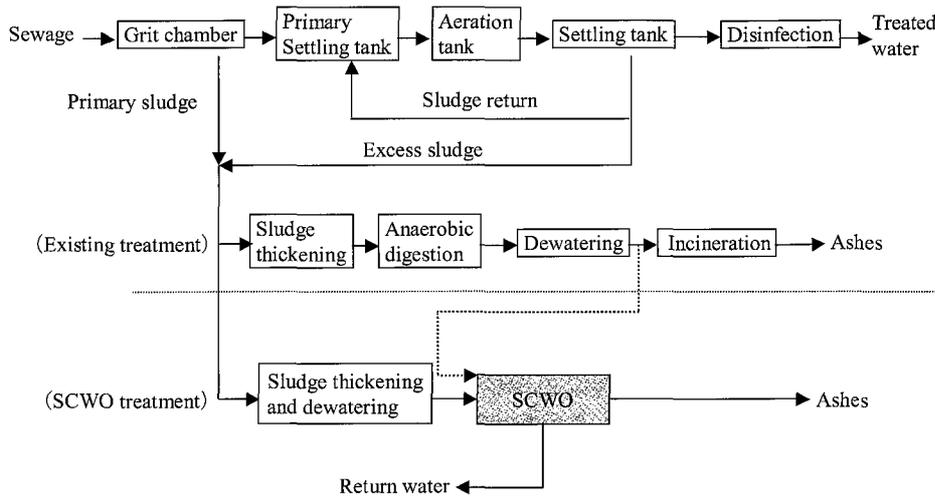


図 8 下水汚泥処理へ超臨界水酸化法の適用
Fig.8 Flow Diagram of wastewater processing with SCWO

が少なくなることで、設備規模が小さくなり設備費が低減される。

既設の脱水工程までの設備を活用する場合には、脱水後の汚泥を流動化処理した上で、超臨界水酸化設備の高圧フィードポンプに供給することにする。

5. 経 済 性

従来の焼却法との経済性の比較では、高濃度 (TS:10%) 汚泥の処理において、超臨界水酸化設備の設置面積は、焼却設備の約 2/3 になり、補助燃料も起動時を除いて、ほとんど使用されなくなる。したがって、年間総費用が約 3~4 割の低減となる。さらに、有害ガスの発生が無いことから建設の合意

がえられやすいと考えられる。

6. 今後の展望

大型パイロットプラントによる1000時間運転の実施により、技術課題となっていた材料の耐食性およびスケリング対策に関して、解決の目処が得られた。今後は、解決策を盛り込んだ運転により、装置としての信頼性確認をおこなっていく予定である。

む す び

超臨界水酸化法は、有害ガスを発生させないシンプルでクリーンな次世代の下水汚泥減量処理技術である。大型パイロットプラントで1000時間運転した実績が、普及の促進となることを期待したい。

連絡先

渋谷 敏生 技術開発本部
第1研究開発部
第3研究室

TEL 078-992-6525
FAX 078-992-6504
E-mail t.shibuya@pantec.co.jp