

下水汚泥の資源化処理

Oil Production from Sewage Sludge

横山 伸也*・鈴木 明**

Shinya Yokoyama Akira Suzuki

1. はじめに

最近の統計によれば、わが国では下水処理場から年間に5,000万 m^3 という膨大な量の汚泥が排出されている。通常は減量化のために、脱水した後、脱水汚泥を埋立や焼却処分している。ちなみに、東京都だけでこの脱水汚泥が毎日約3,000トンも排出されているが埋立地はほぼ満杯状態であり、処理が社会的な問題になっている。国内外で汚泥の一部は海洋投棄されているが、ロンドンダンプング条約により、産業廃棄物の海洋廃棄が全面的に禁止される方向にあり、国際的にも汚泥の経済的かつ環境低負荷型の処理技術の開発が期待されている。

本研究開発の目的は、この脱水汚泥を油化処理してオイルを生産しそれを油化プラントのエネルギー源とすることにより、従来法よりランニングコストの安い方法を提供し、同時に環境問題にも貢献することにある。

2. 油化反応と熱分解

この油化というのは、有機物を熱化学的に、すなわち高温、高圧の条件下で油状物質に変換する技術である¹⁾。有機物からオイルを製造する方法には古くから熱分解があり、下水汚泥からも熱分解でオイルを作る

ことができる。ここでは、油化反応を熱分解と対比して簡単に説明する。両者とも熱化学的な方法、すなわち温度、圧力、触媒などの作用で有機物を油状物質に変換する。下水汚泥を構成する有機成分は、粗蛋白、粗繊維、粗脂肪、炭水化物などである。油化反応の場合は、図-1に模式的に示すように、これらの高分子がアルカリ系触媒の存在下で、低分子の反応性に富むフランクションに分解されて、同時に脱酸素されながら、平均分子量が350前後の油状成分にまで重合されると考えられる。

一方、熱分解では一般に触媒は不要であり、分解された軽いクラクションが気相の均一反応により、脂肪族成分に富む油状物質になると考えられている。

油化反応と熱分解の両者の操作条件の違いを、表1に示す。反応温度に関しては、油化反応の法がやや低いのが、操作圧力は熱分解に比べてはるかに高い。前者が50~100 kg/cm^2 と操作温度の飽和水蒸気圧以上であるのに対して、後者は常圧程度である。反応装置の設計条件から考えると、熱分解が有利であるが、下水汚泥のような高含水率の物質の場合、ほぼ絶乾状態にまで乾燥する工程が不可欠であり、トータルでは熱分解の方がエネルギー的に不利になる。したがって、含水率が通常70~85%である下水汚泥には、油化反応がより適していると考えられる。



図-1 油化反応の模式図

* 資源環境技術庁総合研究所 温暖化物質循環制御部長
〒365 茨城県つくば市小野川16-3

** オルガノ(株)総合研究所SCWOチーム長
〒335 埼玉県戸田市市川岸1-4-9

表1 油化プロセスと他プロセスとの比較

	主生成物	対象汚泥	反応温度	操作圧力	反応雰囲気
油化	オイル	脱水汚泥 (70~80%)*	250~350℃	50~150kg/cm ²	還元
熱分解	オイル	乾燥汚泥 (3%以下)*	400~500℃	1kg/cm ² 以下	還元
湿式酸化	炭酸ガス	濃縮汚泥 (~95%)*	220~260℃	~90kg/cm ²	酸化

(*) 含水率

また、本油化法はいわゆる湿式酸化（ジンマーマンプロセス）と操作条件が似ているが、両者は全く異なる技術である。油化は脱水汚泥を対象とした還元雰囲気下での反応に対して、湿式酸化は濃縮汚泥を対象とした空気や酸素による炭酸ガスへの酸化反応である。表1に、この湿式酸化の操作条件も参考のため載せた。

3. 最適油化条件の探索

油化反応に及ぼす操作因子としては、触媒添加の有無、反応温度、滞留時間、操作圧力などが考えられる。反応温度は油化収率に大きな影響を与える。油化収率は温度が上昇すると向上し、300℃以上では飽和傾向を見せる。最適油化条件の探索にあたり、代表的な汚泥の性状を表2に示す。

触媒としては、木質系バイオマスやアルコール蒸留残渣などの油化処理に効果が認められかつ安価な炭酸ナトリウムを使用した^{2,3)}。触媒は試料汚泥に対して、乾燥基準で0から20wt%まで添加した。他の条件は、温度300℃、操作圧力120kg/cm²、滞留時間は0minである。ここで滞留時間とは、所定反応温度に到達した後の保持時間（反応時間）を表わしている。

表2 汚泥の性状

含水率 (%)	75~85	
有機物比 (%)	65~84	
発熱量 (kcal/kg)	4,900~5,800	
構成成分	粗タンパク (%)	30~45
	粗脂肪 (%)	10~13
	粗繊維 (%)	16~20
	可溶性無窒素物 (%)	24~26
構成元素	炭素 (%)	49~55
	水素 (%)	7~8
	窒素 (%)	4~7
	酸素 (%)	30~39

従って、0minとは、反応温度に到達後直ちに、冷却を開始することを意味している。多くの下水汚泥の場合は、触媒を添加しなくても、触媒を5%程度添加した結果とほぼ同様の収率を得ることができた。このことは、ほとんどの下水汚泥には、油化反応に効果のあるアルカリおよびアルカリ土類化合物が含まれていることを意味している。触媒添加が不要であることは、コスト低減につながり、水性相のBOD、COD値が共に低くなり、廃水処理の負荷が軽減できるので二重に

表3 最適油化条件

	反応温度	操作圧力	滞留時間	触媒添加率
最適条件	約300℃	なし (100kg/cm ²)	60~120分	不必要
備考	油化反応は220℃から開始。 350℃を越えるとオイル収率が減少。	80~180kg/cm ² の範囲では、オイル収率に影響なし。	0分でもオイル収率は同じ。ただし滞留時間があれば、水性相の負荷が軽減される。	多くの脱水汚泥の場合、触媒（炭酸ナトリウム）の添加は不必要。

有利である。

滞留時間に関しては0～180minまで条件を変えて、オイル収率との関係を調べた。オイルの収率という観点では、滞留時間の影響はほとんど見られなかった。しかし、オイルに付随して生成される水性相（排水）のBODやCODの負荷は、滞留時間が長い方が低かった。すなわち、排水として処理せねばならない水性相の負荷軽減という観点では、滞留時間を60～120min程度保持した方が望ましい。この水性相の処理法に関してはここで詳述しないが、文献（4）を参照していただきたい。

また、操作圧力に関しては60～180kg/cm²の範囲で、オイル収率との関係を調べた結果、オイル収率は操作圧力にはほとんど影響がないことが明らかになった。ただ、操作圧力は反応温度における水の飽和水蒸気圧によって決まるので、両者は独立変数ではない。

以上の結果から最適な操作条件をまとめて表3に示す。いずれにせよ、水素や一酸化炭素のような還元性ガスを使わずに、最適な条件下で汚泥を処理することで、汚泥中に含まれる有機物基準で40～50%の収率でオイルが生産されることを強調したい。なお、ここでいうオイルとは反応生成物の中で、ディクロロメタンのような有機溶媒で抽出した成分を意味し、いわゆる石油系のオイルとはかなり化学的組成は異なっている。

4. 汚泥の種類と油化収率との関係

下水汚泥には処理法の違いにより、初沈生汚泥、余剰生汚泥、混合生汚泥、消化生汚泥などがある。ここでは、いくつかの処理場から上に挙げた各種の下水汚泥11検体を採取して油化実験を行い、油化処理に適当な汚泥を調べた⁵⁾。この時油化条件は反応温度300℃および滞留時間0 minとした。

結果を図-2に示す。消化汚泥と生汚泥（初沈生汚泥、

余剰生汚泥および混合生汚泥）を比較すると、消化汚泥に対する油化収率の平均値が25%であるのに対して、生汚泥の場合は、平均で41%であり、消化汚泥の油化収率が著しく低いことは明らかである。この現象は、消化汚泥に含まれているリグニンなどの難分解性の物質の量に起因していると考えられる。

一方、生汚泥間で比較を行うと、余剰汚泥は他の二汚泥（初沈生汚泥と混合生汚泥）と比べて8%低い値である。すなわち、余剰汚泥の平均油化収率が35%であるのに対して、初沈生汚泥が44%、混合生汚泥が42%となっている。各汚泥の有機物組成をみると、一般に余剰生汚泥は初沈および混合生汚泥に比べて、脂肪分の割合が低くなっている。脂肪分は、反応後も油状物質として、油化収率に寄与することは明らかである。したがって、生汚泥間の油化収率の違いは、主に脂肪含有量の違いにより説明できる。

以上から、下水汚泥の油化処理には消化処理を受けていない生汚泥が適しており、特に初沈生汚泥や混合生汚泥が最適といえる。

5. 生成オイルの性状

油化処理で得られたオイルの性状が、どのようなものであるかは、その利用面に関して非常に興味のあるところである。

表4にオイル性状を示す。この実験は混合生汚泥を用いて、いくつかの操作条件とオイルの性状との関係について調べたものである。実験条件で多少差異はあるものの、オイルの元素組成は炭素70%、水素10%、酸素15%、窒素6%程度である。また、発熱量は8,000 kcal/kgである。やや、窒素含量が高い数値であり、必要に応じて排ガス処理が必要になる場合もあろうが、ボイラー燃料などとして使用するには十分な発熱量を持っている。

このオイルの成分については、GC-MSにより定性、

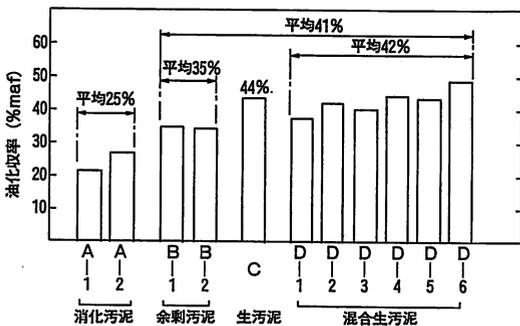


図-2 汚泥の種類と油化収率との関係

表4 生成オイルの性状

操作条件	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	発熱量 (kcal/kg)
250℃—0分	70.6	9.8	5.1	14.5	8470
275℃—0分	68.5	9.3	5.5	16.7	8040
300℃—0分	69.9	9.2	6.1	14.8	8180
250℃—60分	68.3	9.1	5.6	17.0	7920
270℃—60分	71.1	9.2	5.9	13.8	8350
300℃—60分	72.2	9.4	5.8	12.6	8540

定量分析を行った結果、炭化水素からなる石油系のオイルとは異なり、主成分は含酸素化合物であることが分かった。この詳細に関しては、参考文献(6)を参照されたい。

6. 下水汚泥の連続油化反応

6.1 連続油化装置の結果

オートクレープでの基礎的実験により、最適操作条件、最適汚泥を検討したので、これらの知見を基に、図-3のような連続装置を設計、試作した⁷⁾。

装置の概要は以下の通りである。

処理能力：15kg/h(脱水汚泥)

圧入工程：インジェクションタンクによる間接圧入方式

反応工程：掻面式熱交換器

150^A×3,750^H

冷却工程：薄膜式下式熱交換器

20^A×1,500^H

減圧工程：レットダウンベッセル方式

200^A×700^H×2基

始めに、脱水汚泥をホッパー投入し、そこから圧送ポンプにより、インジェクションタンクに送り込む。同タンク内にはピストンがあり、下部に充填された汚泥をインジェクションポンプからの圧力水で反応器に圧入する。反応器内では、汚泥を攪拌しながら上昇させ、外部ジャケットに供給された蒸気により加熱する。汚泥の温度は反応器の中間ほどで反応温度まで達する

が、その温度を一定時間保持し、油化反応を充分に行わせる。油化反応が終了すると、プロダクト(油状物質、固定残渣と水性相の混合物)は流動性が著しく改善される。したがって、生成物を薄膜流下式熱交換器で急速に100℃以下まで冷却することが可能になる。冷却後、2基のレットダウンベッセルで交互に生成物を受け入れる。その後プロダクトを大気圧に解放して、オイルを得る。以上が連続油化一連の流れである。

同装置での油化結果によれば、油化収率が53.1%であり、同一条件で行ったオートクレープ結果は50.6%であった。連続装置の結果はオートクレープ実験の結果とほぼ同じであり、油化反応が円滑に進行したものと考えられる。

6.2 実証プラント

以上のベンチスケールの連続プラントの成果に基づき、図-4のような実証プラントを、茨城県の利根浄水センターに建設し運転した。これは基本的な構成は図-3と同様であるが、汚泥の圧入を滑らかにするために、2基のインジェクターを設置して交互に作動させている。また、反応塔からのプロダクトの一部は、高圧蒸留により軽質成分を熱交換の後取り出し、残りはフラッシュ法により回収する方式を採用している⁸⁾。容量は5トン/日の規模であり、実装置の約10分の1程度である。実証運転の結果、運転安定性を確認しほぼ満足すべき結果を得ている。

6.3 油化プロセスのエネルギー収率

下水汚泥の処理として、油化プロセスが可能か否か

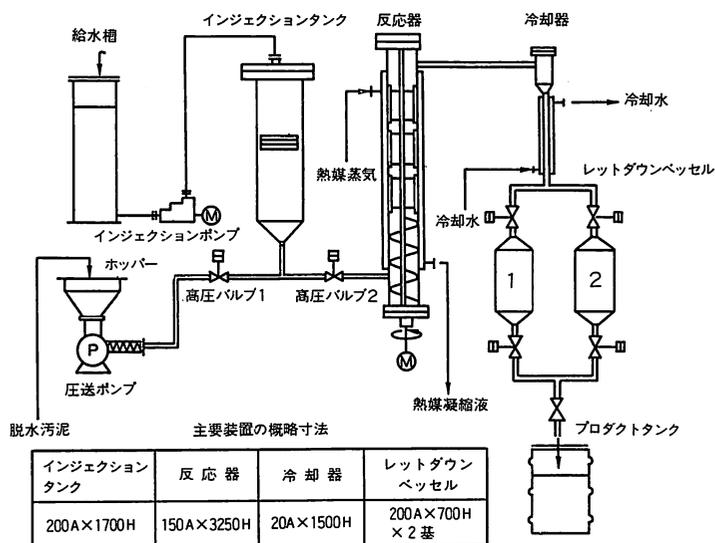


図-3 連続油化ベンチプラントのフロー図

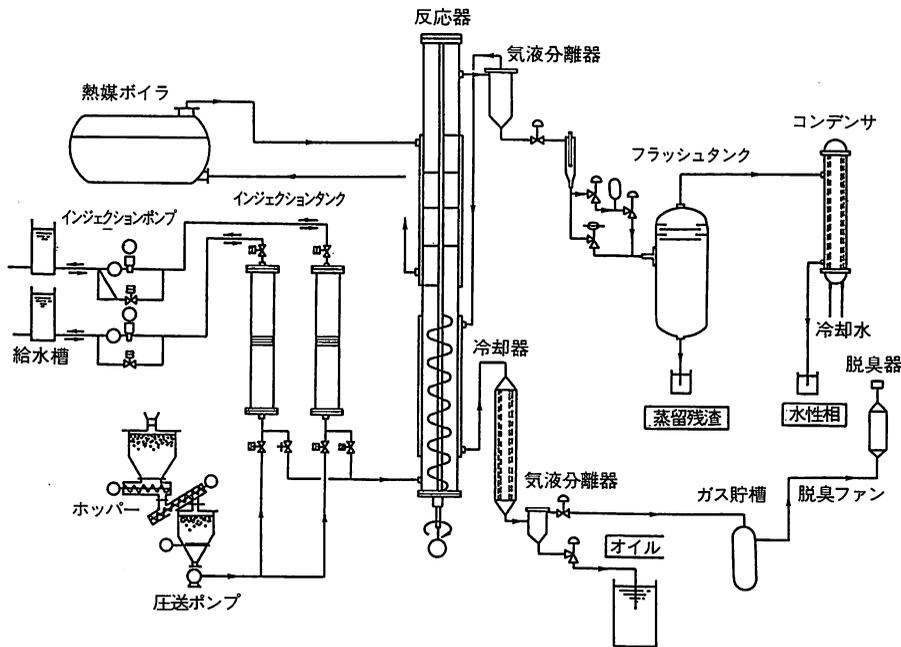


図-4 実証プラントのフロー図

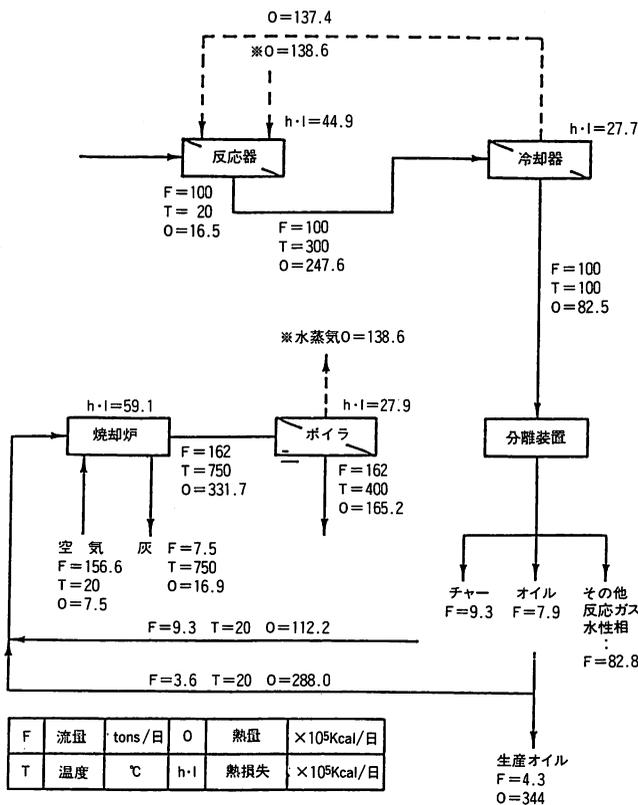


図-5 油化プロセスのエネルギー収支

を評価するために、実際の下水処理場における汚泥処理規模を想定し、エネルギー収支を計算した。計算条件は下記の通りである。

- 処理量 : 100 t / 日
- 汚泥性状 : 含水率75%, 有機物比70%
- 油化収率 : オイル50%, チャー10%
- 発熱量 : オイル8,000kcal/kg
チャー1,200kcal/kg
- 熱損失 : 反応器, 冷却器および廃熱ボイラー
交換熱量の約20%
- 冷却器 入熱の約15%

詳細は文献(9)を参照いただきたいが、図-5に示すように計算の結果、油化反応に必要なエネルギーは、チャーと生産されたオイルの一部で充分である。一日当り7,900kgのオイルが生産され、この一部である3,600kgのオイルとチャーが反応器の加熱に使用される。図から分かるように、油化に必要なエネルギーはチャー及びオイルの一部で賄うことができ、オイル約4.3トンが生産できる創エネルギー型の汚泥処理法である。余剰のオイルは下水処理場内の施設の熱源や発電に使用することができる。また、汚泥処理コストを試算した結果によれば、油化は従来の焼却法よりも大幅にコストを下げられることが期待される。

7. おわりに

このような下水汚泥の油化処理は、下水処理の分野では非常に新しい技術である。従来からの焼却嫌気性消化、湿式酸化法あるいは最近東京都で運転を開始した固形燃料化の諸技術と並んで、下水汚泥の処理技術の一つとして市民権を得たいと考えている。

本技術は6.3に示したように基本的に、エネルギー自立型のプロセスである。生産されるチャーとオイルの一部をプロセスの熱源とすることで、外部からの補助エネルギーの供給無しに、プロセスを稼働することが出来る。結果として、従来法に比べて大幅にランニングコストを下げる事が出来ると期待される。近い将来、本技術が実用化されるよう、さらに研究開発を推進中である。

なお、ベンチスケール規模の連続油化装置は通産省の大型プロジェクト「アクアルネサンス'90」の一環として、資源環境技術総合研究所とオルガノ(株)の共同研究として開発した。実証プラント規模の研究開発はオルガノ(株)が通産省の石油代替エネルギー関係技術実用化開発費補助金で行ったものである。

参考文献

- 1) S. Yokoyama, Biomass Handbook, pp.427 Gordon & Breach Science Publishers (1989)
- 2) T. Ogi, S. Yokoyama, and K. Koguchi, Chem. Lett. 1199 (1985)
- 3) S. Yokoyama, T. Ogi, K. Koguchi, T. Minowa, M. Murakami and A. Suzuki, Research in Thermo-chemical Biomass Conversion, 792 (1988)
- 4) 横山伸也, 鈴木明, 産業公害, 26巻, 7号(1990), 12~18
- 5) A. Suzuki, T. Nakamura, S. Yokoyama, T. Ogi and K. Koguchi, J. Chem. Eng. Jpn. 21, (1998)
- 6) Y. Dote, T. Hayashi, A. Suzuki and T. Ogi, Fuel, 71, 1071 (1992)
- 7) S. Yokoyama and A. Suzuki, Trends in Physical Chemistry, 1,111 (1990)
- 8) 鈴木明, 中村忠, 伊藤新治, 横山伸也, 化学工学論文集, 16巻, 5号(1990), 1124~1128
- 9) S. Itoh, A. Suzuki, T. Nakamura, and S. Yokoyama, Water Science and Technology, 26(5/6-R), 1175(1992)