

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第43号

昭和62年10月

含油スラッジ廃棄物の資源化および無公害処理技術に関する研究

目 次

第1章 研究の目的と経過の概要	(1)
第2章 含油スラッジ廃棄物の性状と熱分解特性	(3)
第3章 熱分解装置の基礎研究	(9)
第4章 熱分解中間規模試験	(17)
第5章 燃焼装置の基礎研究	(24)
第6章 流動層燃焼中間規模試験	(32)
第7章 含油スラッジ処理トータルシステムとコスト試算	(42)
第8章 本研究の総括	(48)

工業技術院

北海道工業開発試験所

含油スラッジ廃棄物の資源化および 無公害処理技術に関する研究

序

最近のエネルギー情勢は、世界的な景気の停滞などにより需給は緩和しており、石油価格も一時ほどではないものの、やや低位に推移している。しかし、中長期的には石油の供給は逼迫するものと考えられており、また、我が国のエネルギー供給構造は依然として脆弱である。

このことから、石油の安定的な供給を確保するために石油の戦略的備蓄政策が進められている。この備蓄タンク群は消防法により定期的な開放点検が義務付けられており、この開放点検時にタンク底から、鉄錆や砂泥、硫黄や塩分などを含んだワックス状のスラッジ、いわゆる含油スラッジが排出される。もし、これをロータリーキルンなどで焼却すれば、硫黄酸化物や塩化水素が排出され公害の原因となるし、エネルギー資源の有効利用といった観点からも望ましいことではない。このことは原油タンカーや製油所、火力発電所のタンクからのスラッジにもそのままあてはまる。

この研究は、そういった含油スラッジから油をできるだけ回収し、かつ、その残さや劣質なスラッジを無公害で燃焼し、熱を回収するプロセスの開発を目指して、環境庁公害防止特別研究として昭和58年から61年までの4か年計画で実施したものである。

本報告は、その研究成果をまとめたものである。

第1章では、研究の目的と経過の概要をまとめた。第2章では、原油備蓄基地や製油所から集めたいくつかの含油スラッジの性状分析結果と、熱分解方法に関する基礎試験結果を述べた。第3章と第4章では、流動層方式を用いた熱分解・油分回収実験結果を、第5章と第6章では、流動層方式の無公害燃焼・熱回収試験について述べた。第7章では、熱分解・油分回収プロセスと無公害燃焼・熱回収プロセスを組み合わせた含油スラッジ処理トータルシステムの評価とコスト試算結果について述べた。第8章は、本研究の総括である。

本研究は、当所元第3部第4課長、故西崎寛樹博士が中心になって企画されたものである。ここに記して慎んで哀悼の意を表する。

なお本研究は、前述したように環境庁公害防止特別研究の一環として行われた。環境庁並びに工業技術院の関係各位のご好意に深く謝意を表する。

含油スラッジ廃棄物の資源化および無公害処理技術に関する研究

第1章 研究の目的と経過の概要

1 研究の目的

石油の安定な供給を維持するために石油備蓄政策が進められ、昭和61年12月現在の備蓄量は民間備蓄が5,400万kl（102日分相当）、国家備蓄が2,200万kl（40日分相当）に達している。63年度末までには国家備蓄が3,000万klに増強される計画である。備蓄タンク類は消防法によって定期的な開放点検が義務づけられ、容量1万kl以上の大型タンクでは5年間に一度実施することが定められている。この開放点検時にタンク底から、鉄錆や砂泥を含んだワックス状のスラッジ、すなわち含油スラッジが多量に排出される。備蓄量の増加だけでなく、原油の重質化傾向も含油スラッジの排出量を増加させる要因の一つになっており、ある例ではタンク容量の数パーセントに達したとの報告もある^{1,2)}。さらに、原油タンカーや精油所、火力発電所等のタンクからも含油スラッジが排出される。

本研究は、このようなタンク底やタンカーの含油スラッジから有用成分と熱エネルギーを回収する無公害型のプロセス・システムを開発することを目的としている。すなわち、含油率が高いスラッジ（一部ではウエットスラッジと呼ぶこともある）からは熱分解によって油分を回収し、一方、含油率の低い劣質のスラッジ（ドライスラッジと呼ぶこともある）と熱分解残渣からは流動層を用いた無公害燃焼法によって熱エネルギーを回収する。この回収熱を熱分解用あるいは備蓄基地用等の熱源として利用する。このような熱分解・油分回収プロセスと、無公害燃焼・熱回収プロセスを組み合わせた総合的な含油スラッジ処理システムを確立することが最終目標である。

2 経緯の概要

本研究は、昭和57年まで経常研究で実施していた含水含砂廃油処理技術を基礎にしたもので、昭和58年度から61年度までの4年計画で進めてきた。昭和58年度から60年度までの3年間は、熱分解技術に関する研究と燃焼技術に関する研究を並

行して進めてきたが、最終年度である昭和61年度は、両者を結合した運転操作と総合評価を行った。

年度ごとの研究計画は次の通りである。

まず、熱分解に関しては、58年度は、各種のタンク底スラッジを収集して性状分析を行い、含油スラッジ処理技術の基礎資料とすると同時に、熱分解・油分回収方式選択のための基礎的研究を行った。そして、その知見に基づいて、ベンチスケールの実験装置の設計・試作を行った。59年度は、ベンチスケールの実験装置を用いて基礎実験を行うとともに、その知見に基づいて、熱分解・油分回収用の中間規模の実験装置を設計・試作した。60年度は、この中間規模の装置を使って連続型の熱分解実験を行い、熱分解生成油の分析と評価を進め、最適熱分解条件を探索した。

一方、燃焼技術に関しては、58年度は、ベンチスケールの流動燃焼実験装置による基礎試験を行い、その知見に基づいて中間規模の実験装置を設計・試作した。59年度と60年度の2年間にわたって、この中間規模の装置を使って最適燃焼条件および特にSO₂とHClの除去を中心に無公害化のための研究を行った。

61年度には、熱分解と熱焼の二つの試験装置を結合して総合運転を行い、含油スラッジ処理トータルシステムの設計および操作法を確立するとともに、本システムの総合評価を行った。

以上の計画に基づいて、前年度までの3年間で得られた主な研究成果は次の通りである。

まず、熱分解・油分回収技術に関しては、

(1) 9種類のスラッジを収集して性状分析を行うとともに、回分式の装置を使用した実験を行い、その熱分解特性を明らかにした。さらに、これらの結果に基づいて6 kg/hの連続流動層方式の小型熱分解実験装置（ベンチスケール）を設計・試作した（58年度）³⁾。

(2) このベンチスケールの実験装置により、部分燃焼熱分解方式による油分回収実験を行ったところ、操作性が良好であり、回収油も改質される

ことがわかった。そこで、この方式による油分回収率と回収油の性状におよぼす熱分解操作条件の影響を検討するとともに、処理量を30kg/hにスケールアップした中間規模の実験装置を設計・試作した(59年度)⁴⁾。

(3) 中間規模の実験装置を用いて熱分解実験を行った。その結果、熱分解温度が500~600℃の範囲では比較的粘度が低い油分の回収率は65~55%であり、回収油の比重と粘度は温度が高くなると低くなる傾向が認められた。また、回収油中の硫黄濃度は、原油スラッジ中のその65~80%に低減された。さらに、流動化粒子による接触効果を調べる目的で、天然ゼライトと石灰石を使った実験を行った。その結果、これらの粒子では回収油がわずかに軽質化されるが、ガスへの転換率が高まり、油分回収率が低下することがわかった(60年度)⁵⁾。

無公害燃焼技術については、

(4) 直径0.2mのベンチスケール流動燃焼実験装置によって2,000kcal/kg程度の劣質なスラッジ(ドライスラッジ)を補助燃料なしで燃焼できることを確かめ、この知見に基づいて50kg/hにスケールアップした中間規模の流動燃焼実験装置を設計・試作した(58年度)³⁾。

(5) この中間規模の装置を使って劣質なスラッジの連続安定燃焼条件を探索するとともに、燃焼排ガス中に含まれる有害成分の発生量を測定し、SO₂とHClの吸収除去が重要な課題であることを明らかにした(59年度)⁴⁾。

(6) 燃焼プロセスから発生するSO₂とHClを同時除去するために、粒径0.3~2mmの石灰石を流動燃焼炉のフリーボード部から炉内に投入してその効果を調べた。脱塩化水素率には石灰石投入量と残余酸素濃度に対する依存性が認められたが、脱硫率に関しては両者に対する依存性が小さかつ

た。また、Ca/(S+Cl₂)が3、残余酸素濃度が5%のとき、脱硫率と脱塩化水素率はそれぞれ80%と60%になり、本方式が排ガスの無公害化にとって有効であることがわかった(60年度)⁵⁾。

61年度は本研究の最終年度であることから、前年度に引き続いて熱分解技術と燃焼技術の研究をそれぞれの中間規模実験装置を使用して行った。特に、燃焼実験では脱硫・脱塩化水素剤を変えた実験を行った。

ついで、トータルシステムの運転操作性を確立するために、燃焼プロセスの排ガス顕熱を利用して熱分解プロセスへ供給する空気を予熱するとともに、一方では、熱分解プロセスからの排ガスと排出残渣を燃焼プロセスで処理し、熱回収と無公害化を併せて行う結合運転実験を行い、あわせてトータルシステムとしての評価を行った。

さらに、含油スラッジ処理施設の規模と処理システムの構成を想定してコスト計算を試みた⁶⁾。

本報告は、上記のような目的に沿って実施した4か年間の研究成果をまとめたものである。

参考文献

- 1) 燃料協会編：“原油の長期貯蔵に伴う性状変化に関する調査研究報告書”，(1984. 2)
- 2) 石油地下備蓄委員会編：“石油の地下備蓄のスラッジに関する実験研究報告書”，(1979)
- 3) 鈴木智他：昭和58年度公害特別研究報告書，(1984. 7)
- 4) 鈴木智他：昭和59年度公害特別研究報告書，(1985. 7)
- 5) 鈴木智他：昭和60年度公害特別研究報告書，(1986. 8)
- 6) 鈴木智他：昭和61年度公害特別研究報告書，(1987. 8)

第2章 含油スラッジ廃棄物の性状と熱分解特性

出口 明, 三浦 正勝, 細田 英雄, 平間 利昌

緒 言

含油スラッジは、タンカーからガソリンスタンドに至るまで、さまざまな形態で排出されており、その全体を把握することは困難である。本研究では、量的に最も多いと予測されるタンク底含油スラッジを対象とすることにした。しかし、タンク底含油スラッジの性状は、油種をはじめとして、貯蔵の条件と期間、あるいはタンク清掃の手法など、多くの因子の影響を受けるので、整理がほとんどされていない実状にある¹⁾。

一方、含油スラッジの処理と有効利用を進める上では性状把握が不可決の条件であり、油分回収と燃焼処理の二つのプロセスの開発を並行して進めている本研究においては、まず、着目した含油スラッジを熱分解試料とするか否かの選択基準が必要になる。そこで、収集した9種類のタンク底含油スラッジの可燃分、水分、残渣分、発熱量などの分析を行った。さらに、回分型の熱分解装置によって500℃までの熱分解実験を行い、油分の収率と性状等に関する研究を行った。本章では、これらの結果²⁾について報告する。

2 タンク底含油スラッジの性状分析

2.1 試料の収集

民間の原油備蓄・中継基地、石油精油所および原油生だきの火力発電所等の原油タンクと製品油タンクの底部に堆積した含油スラッジ試料を合計9種類収集した。その内訳を表1に示す。原油備蓄・中継基地からのサンプル試料は2種類で、その一つは、容量15万ℓの原油タンク清掃時に、まず流動性のある原油を抜き出した後、温湯洗浄法¹⁾で加熱してスラッジ処理タンクに移送された含油スラッジ試料(NK-A)で、スラッジ処理タンクで水や固形分を沈降分離したものである。他の一つは、上記の温湯洗浄後にタンク底に堆積した試料(NK-B)で、人力によってタンク外に排出され、通常、スラッジ処理業者に引き渡されているものである。

表1 タンク底含油スラッジ試料の収集箇所

タンク底含油スラッジ試料の種類(記号)	採集事業所	備 考
原油タンク底スラッジ(NK-A)	原油備蓄・中継基地	スラッジ処理タンクの上澄み
原油タンク底スラッジ(NK-B)	原油備蓄・中継基地	温湯洗浄後の最終残渣
原油タンク底スラッジ(IT-A)	精油所	友油洗浄後の上層部
原油タンク底スラッジ(IT-B)	精油所	上記の最終スラッジ
原油タンク底スラッジ(AH)	精油所	最終スラッジ
原油タンク底スラッジ(NM-A)	精油所	最終スラッジ
原油タンク底スラッジ(KT)	火力発電所	原油生だき用タンク
製品油タンク底スラッジ(NM-O)	精油所	鉄鋼用重油タンク
製品油タンク底スラッジ(NM-B)	精油所	B重油タンク

精油所の原油タンクからは4種類の試料を収集した。このうち、試料IT-Aは6万ℓの原油タンクを友油洗浄¹⁾した後に堆積していた含油スラッジのうち、上層部から採取したものである。IT-Bは、上記のスラッジをさらに軽油等で洗って上層部の可溶分を取り出した後の最終スラッジ試料である。AHおよびNM-Aは、いずれも洗浄後の最終スラッジ試料である。

試料KTは火力発電所の原油タンク、NM-OとNM-Bはそれぞれ鉄鋼用重油とB重油タンクの開放点検時に排出された含油スラッジであるが、洗浄法等についての詳細な資料は得られなかった。

以上の試料を収集したが、開放点検を義務づけられてから日が浅く、また、含油スラッジの堆積状況とタンクの運転管理状況との関連などがまだ十分に追跡されていないので、油種や貯蔵履歴などの詳細な資料は得られなかった。

2.2 分析法

含油スラッジの性状を大まかに把握するために、まず、可燃分、水分、残渣分(不燃性固形

分)の3成分ならびに発熱量を測定した。さらに、一部の試料については、硫黄と塩素分を分析し、残渣中の無機成分と金属元素の分析も行った。

含油スラッジのような複雑な混合物の分析法は、まだ規格化されていないので、基本的には原油および石油製品分析法JISに準じて分析した。水分は、JISK-2275蒸留法で測定した。溶剤にはキシレンを用いた。残渣分は、まずJISK-2270(コンラドソン法)によって残留炭素分を測定し、さらに、この残留炭素中の灰分(不燃分)をJISK-2272に基づいて測定した。この灰分を残渣分とした。このようにして測定した水分と残渣分の残りを可燃分とした。発熱量は燃研式ポンベ型熱量計を用い、JISK-2279に基づいて真(高位)発熱量を測定した。これらの分析の際のサンプル採取量は、発熱量の場合で約1g、残渣分と水分ではそれぞれ3~10gと100gである。

硫黄分は全硫黄をJIS-K-2541、燃焼管式硫黄分試験法(空気法)に基づいて分析した。サンプル量は0.1~1gの範囲である。また、塩素分析には蛍光X線法を用い、次の手順で行った。まず、サンプル0.5~1gとその5倍の炭酸ソーダを磁製ルツボに入れ、900℃(1時間)でアルカリ熔融した。これを冷却後に粉碎・成型して蛍光X線分析を行った。

本研究で対象にしているスラッジは、そのほとんどが無機分を含んだものなので、熱分解や燃焼処理をすると残渣が残る。この残渣は、最終的には埋立て等の投棄をしなければならないので、そのためにも残渣の成分を把握しておくことが必要である。そこで、本研究においては高周波プラズマ発光分光分析装置(ICP: Inductive Coupled Plusuma Spectrophotometer)を用いて無機質と金属元素の分析も行った。あらかじめ灰化したサンプル(50mg)を酸分解法で前処理した上で分析した。

2.3 結果と考察

含油スラッジは、粘稠なワックス状の液体と水および固体の混合物なので、微視的に三者を均一混合することはほとんど不可能である。加熱すると攪拌は可能になるが、液体と固体との分離を促進し、不均一性を助長することになる。一方、成因を考えると、スラッジは少なくとも数ヶ月以上

の経過の中で無機物質あるいは有機物質が凝集して沈澱したもの¹⁾なので、タンク内にあっても本来、高さ方向に組成の分布をもっている。このように、含油スラッジは微視的にも巨視的にも本質的に組成むらをもっているため、たとえ特定のタンクからの含油スラッジであっても、その組成を一つの代表値で表すことは困難である。分析用のサンプルをタンク内のランダムな位置で多数採取し、さらに、その一つひとつを各項目にわたって分析する際のサンプル量をできるだけ多くすること等が次善の策として考えられる。しかし、著者らが試料を採取し得る条件は限られているので、本研究の中では上記のようなサンプル上の配慮は不可能である。そこで、次のようにしてデータを整理した。

本研究の中で収集した試料の量は、少ないものでは全量で約20ℓ、多いものでは約20ℓの袋詰めで約250個である。そこで、量が少ない試料の場合には全体の中から分析試料を2~3点サンプリングした。多い試料では約20ℓ単位の個体標本の中から、目視によって固形分が多い標本と少ない標本を選択して、それぞれから2~3点サンプリングした。このようなサンプリングの手法によって分析した結果を以下に示すが、本質的にも組成むらがある試料なので、分析結果は平均化せず範囲を表示する。

まず、可燃分、水分、残渣分の3成分分析値と発熱量および硫黄と塩素の含有率の分析値を表2に示す。硫黄と塩素は無水基準の値である。収集した試料のうち、原油タンクの最終スラッジ4種(NK-B, IT-B, AH, NM-A)の可燃分は高いもので約60%、低いもので約20%と相対的に低い。これに対して水分は19~29%、残渣分は28~60%も含まれており、一般的には劣質な試料といえる。しかし、これを燃料として見た場合、熱量バランスの上では助燃油なしで十分に燃焼可能な発熱量である。ただし、分析値からわかるように、硫黄と塩素がかなり高濃度で含有しているので、燃焼によって発生するSO_xとHClの除去対策が不可決になる。同じ最終スラッジでも4種類の試料間で組成値に大きな差があるのは、油種だけでなく、タンク開放時の洗浄工程が異なるためと推定される。このように、最終スラッジでも排出事業所によって組成が異なるので、“最終スラッジ” = “燃焼対象”とは断定できない。

表2 タンク底含油スラッジの性状

スラッジ試料	可燃分 (wt.%)	水分 (wt.%)	残渣分 (wt.%)	発熱量 (kcal/kg)	硫黄* (Total) (wt.%)	塩素* (wt.%)
NK-A	99.5~99.9	0.01	0.01~0.5	10,700~10,800	1.6	0.3
NK-B	38 ~ 48	22 ~ 23	30 ~ 39	2,900~ 4,400	5 ~ 10	0.6
IT-A	62 ~ 65	25 ~ 26	10 ~ 13	6,700~ 8,200		
IT-B	46 ~ 62	26 ~ 29	28 ~ 33	4,200~ 6,000		
AH	23 ~ 36	25 ~ 31	39 ~ 46	2,200~ 2,500		
NM-A	19 ~ 34	19 ~ 21	47 ~ 60	1,800~ 2,300		
KT	76 ~ 79	17 ~ 19	4 ~ 5	8,900~ 9,300		
NM-O	35 ~ 44	8 ~ 12	48 ~ 53	3,400~ 6,300		
NM-B	28 ~ 34	20 ~ 22	46 ~ 52	3,300~ 3,500		

注) *付は無水基準値である。空欄は未分析。

一方、堆積層の上層部から採集したスラッジ試料2種(NK-A, IT-A)は可燃分が多く発熱量が高い。特に、NK-Aはスラッジ処理タンクで予備処理を行った後の試料なので良質であり、有機質資源としての価値が高い。試料KTも可燃分が多く、同様のことがいえる。重油系の製品油タンク底スラッジ2種(NM-O, NM-B)は、相対的には可燃分率が低いですが、これらも燃焼処理にとっては十分な発熱量をもっている。

表3には、残渣中の無機成分と金属元素の分析結果を示す。残渣分含有率が極めて低いNK-A

表3 残渣中の無機成分と金属元素

	NK-A	NK-B	IT-A	IT-B
Fe ₂ O ₃ (wt.%)	58.8~70.8	83.9~84.7	74.2~75.5	73.3
SiO ₂ (wt.%)	7.8~12.7	1.2~ 1.3	5.1~ 5.4	4.0
Al ₂ O ₃ (wt.%)	3.4~ 4.6	0.36	1.3~ 1.4	0.51
TiO ₂ (wt.%)	1.0~ 2.6	0.14~0.22	0.03~0.04	0.06
MnO (wt.%)	0.26~0.32	0.60~0.61	0.34	1.6
MgO (wt.%)	0.83~0.95	0.97~1.02	1.8~ 2.1	1.1
CaO (wt.%)	3.0~ 3.3	5.1~ 5.3	5.3~ 5.7	8.3
Na ₂ O (wt.%)	0.19~0.48	0.45~0.58	1.9~ 2.7	0.69
K ₂ O (wt.%)	0.34~ 1.5	0.26~ 0.4	0.48~0.63	0.65
S (wt.%)	0.39~0.75	3.5~ 3.6	1.5	> 2.0
V (ppm)	45,600~53,000	171~ 190	519~ 885	102
Ni (ppm)	19,600~22,800	144~ 190		
Cr (ppm)	723~ 1,170	285~ 289	45.8~ 99	0
Cu (ppm)	859~ 943	1,110~1,290		
Zn (ppm)	1,230~ 2,740	3,210~3,690	> 2,000	> 1,010
Pb (ppm)			0	1.0

注) 空欄は未分析

を除いた試料では、残渣中の70wt.%以上がFe₂O₃である。これは、タンカーやタンクの鉄錆が混入しているためと推定される。次いで試料によってばらつきはあるが、SiO₂とCaOが多く、S, Al₂O₃, MgO, Na₂Oなどもかなり含有率が高い。金属元素では、残渣分の少ないNK-Aの場合、VとNiが特に高濃度で数万ppmに達するものがあるのが特徴的である。従って、仮にこのNK-Aスラッジを直接精油プロセスに送った場合には、触媒被毒を促進する原因になるものと考えられる。今回の分析範囲では、CuとZnもかなり高濃度である。含油スラッジを熱分解あるいは燃焼する場合にも、これらの金属元素がどのように拡散あるいは濃縮されるのかを把握すべきであろう。

2.4 まとめ

原油備蓄基地や精油所などから原油と製品油タンク底の含油スラッジ(9種類)を収集して性状分析を行った。原油タンク底の最終スラッジは、一般に水分含有率が20~30%と高く、発熱量(高位)は約2,000~6,000kcal/kgで試料による差が大きかった。これらは熱量バランスの上では、助燃油なしでの燃焼が十分に可能であるが、硫黄と塩素の含有率が高いので、これらへの対策を考慮した燃焼法を採用すべきである。タンク底スラッジの上層部で採種したスラッジは可燃分含有率が高いので、有機資源としての再生利用を考えるべきである。

残渣分中の無機成分と金属元素を分析した結果、約60~85wt.%はFe₂O₃であり、SiO₂が1~

13wt.%であった。残渣分の含有率が少ない試料では、残渣中にVとNiが高濃度に集積しており、Vが50,000ppm(5%)を越える試料もあることがわかった。

3. 含油スラッジの熱分解特性

含油スラッジから油分回収を行うための基礎実験として回分型の熱分解実験を行い、主に油分収率を測定した²⁾。本実験では、油分回収の可能性と効率を把握し、さらに、連続型熱分解や水蒸気吹き込みなどを行った場合の効果を評価するための基礎資料を得ることを目的とした。

3.1 実験装置および方法

装置の概略を図1に示す。電気炉の中に内径100mmの熱分解炉を内挿している。この熱分解炉に熱分解用の試料を入れ、炉の底から20mmの高さの位置まで挿入した熱電対で温度を検知し、これを制御した。加熱によって気化した成分は、熱分解炉頂を通り、さらにウォータージャケット部で凝縮成分を分離したのち系外に排出される。凝縮した成分はメスシリンダー内に捕集され、連続的に計量される。

本実験の試料量は、すべて200g、昇温速度は2℃/min、熱分解の上限温度は500℃とした。500℃までの熱分解を終了した後熱分解炉内の残渣を抜き出して重量を測定した。また、生成油の一部はJISK-2275に基づき、エングレー蒸留を行い、さらに、生成油と残渣の発熱量を燃研式ボンベ型熱量計(JISK-2279)で測定した。

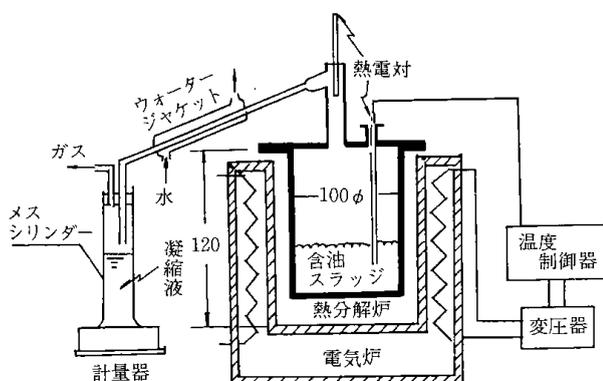


図1 回分型熱分解装置

3.2 結果と考察

可燃分含有率が高い含油スラッジ試料(NK-A, IT-A, KT)の熱分解温度と液分収率との関係を図2に、可燃分率が比較的低い試料(IT-B, NM-B, NK-B)のそれを図3に示すここに示す液分回収率は、熱分解温度が100℃以上で回収した液分重量を試料重量に対する比率で表したものである。水分がほとんど含まれていないNK-A試料を除いては、150℃以下でも液分が回収されているが、このほとんどは水分である(昇温速度2℃/minと遅いが、炉内の温度分布などによって水分蒸発が遅れたものと推測される)。図2から明らかなように、可燃分含有率が高いスラッジでもNK-Aを除いては200~400℃の温度域での液分(油分)回収率は低く、単なる加熱熱分解だけでは軽質分があまり回収できないことを示している。これに対して400℃以上では回収率が高くなる。このような傾向は、図3に示した可燃分率が低い試料の場合にも同様である。なお、スラッジ試料に含まれていた水分は熱分解により液分としてメスシリンダーに回収されるが、この水分は油分とは分離してメスシリンダーの底部に

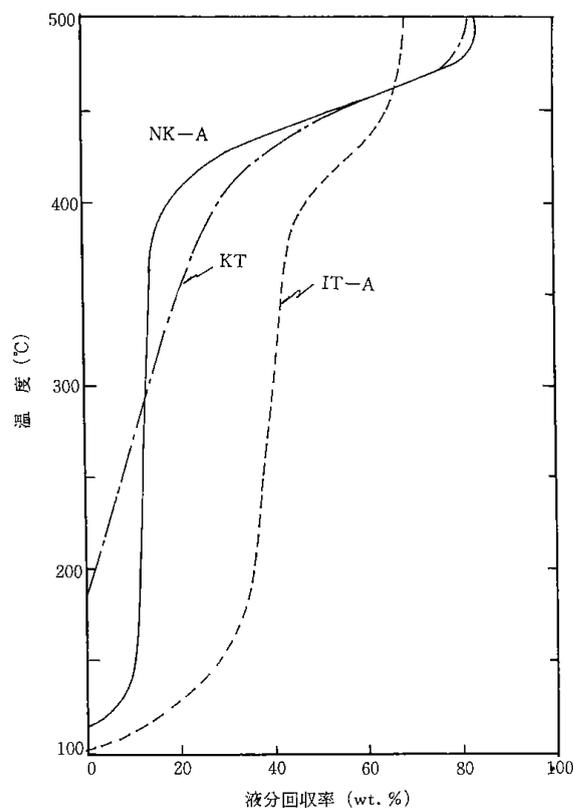


図2 熱分解温度と液分回収率

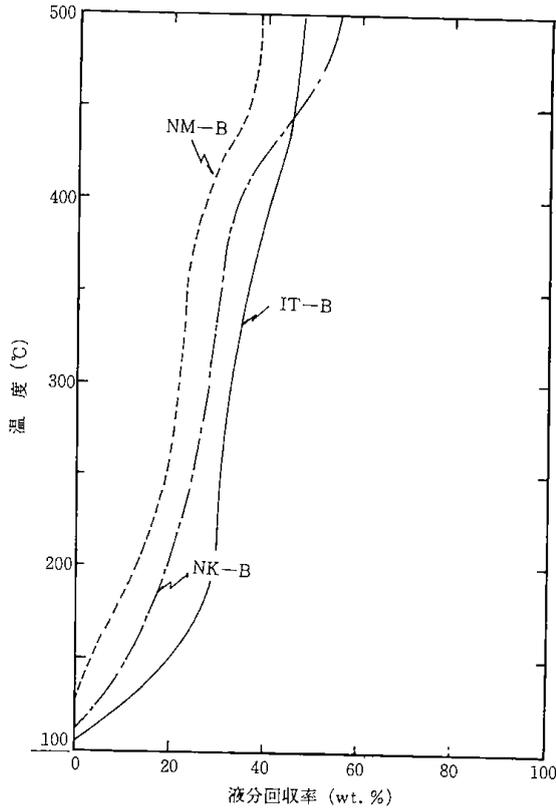


図3 熱分解温度と液分回収率

貯まるので、除去操作が容易であった。

500℃までの熱分解による生成物を、油分、水分、残渣分およびガスの4成分に分類し、それぞれの比率を求めた結果を表4に示す。ガス成分の比率は、他の3成分の残りとして算出した値である。油分と残渣分の欄内に括弧付きで示した数値は、それぞれの発熱量である。

熱分解試料そのものの可燃分含有率に大きな差があるので、油分収率にも18~82%と大きな幅がある。しかし、この油分収率を表2に示した可燃分基準の値に換算すると、約55~82%になる。すなわち、可燃分の半分以上は油分として回収され

表4 熱分解生成物の組成(対原料比%)

	油分(kcal/kg)	水分	残渣(kcal/kg)	ガス
NK-A	82 (11,000)	0	5 (8,100)	13
NK-B	36	20	37 (2,500)	7
IT-A	42 (10,800)	29	18 (4,700)	11
IT-B	29 (10,800)	25	43 (1,400)	3
KT	68 (10,900)	15	6	10
NM-O	23	13	54 (1,200)	10
NM-B	18 (10,100)	24	55 (1,700)	3

ている。特に、可燃分含有率が高いNK-AとKT試料の場合には、この値が約80%と高率であり、可燃分含有率が高い含油スラッジほど可燃分あたりの油分回収率が高くなる傾向が認められる。なお、回収された油分は前述のように水分とは比重差によって層状に分離され、発熱量も10,000kcal/kg以上と高い。しかしながら、常温ではワックス状の高粘度なものであった。

含油スラッジ中の可燃分は、熱分解によって油分とともに固形状の残渣とガスになる。無機系の残渣分が極めて少ない(スラッジ中0.01~0.05%)NK-A試料の熱分解残渣の発熱量が、8,100kcal/kgで炭素の発熱量と一致していることから推察できるように、熱分解残渣中の可燃分のほとんどは炭素であると考えられる。無機質系の不燃分(残渣)含有率が高いスラッジ試料の場合には、この不燃分と熱分解によって析出した炭素が混じり合っているために発熱量は低くなっているが、熱量の回収と無公害投棄のためには適切な燃焼処理が必要である。さらに、熱量バランスの計算上からもガス成分もかなりの発熱量をもっていることが推定される。

これまでの実験結果は、熱分解の上限温度をすべて500℃としたものであり、生成油が高粘度であった。以下では、400℃以下の温度でも比較的油分回収率が高かったNK-A試料を用い、熱分解の温度範囲と生成油の性状との関連について検討した結果について述べる。

表5は、熱分解の温度範囲を室温~500℃にした場合と室温~370℃、370~440℃、440~500℃の3段階としてそれぞれの温度範囲で油分を回収し、性状を比較したものである。370℃以下では常温でも固化(ワックス化)しない軽質の油分が得られた。この油分の比重は0.782でA重油の0.835、灯油の0.800と比較してもかなり低い。熱分解温度が高くなると比重が高くなる傾向が認められ、370℃以上の生成油は常温でワックス状で

表5 熱分解温度と油分性状の関係

	留出温度(°C)	比重(15°C)	発熱量(kcal/kg)	対原料比率(wt.%)	備考
NK-A	~500	0.829	11,000	81.4	常温固化
NK-A-1	~370	0.782	11,100	23.0	常温液状
NK-A-2	370~440	0.850	10,900	24.1	常温固化
NK-A-3	440~500	0.851	10,900	34.3	常温固化

あった。また、これらすべての温度範囲の生成油を混合した場合（同表中のNK-A）には、生成油全体がワックス状になった。

各生成油のエングレー蒸留曲線を図4に示す。370℃以下での生成油（NK-A-1）には灯油よりも低沸点の成分が含まれている。370～440℃（NK-A-2）の場合も総体的にC重油より低沸点である。このように、熱分解温度によって生成油の比重、粘度、沸点などが変化することは明らかであり、油分回収率などを総合的に判断した上で最適分解温度を決定する必要がある。

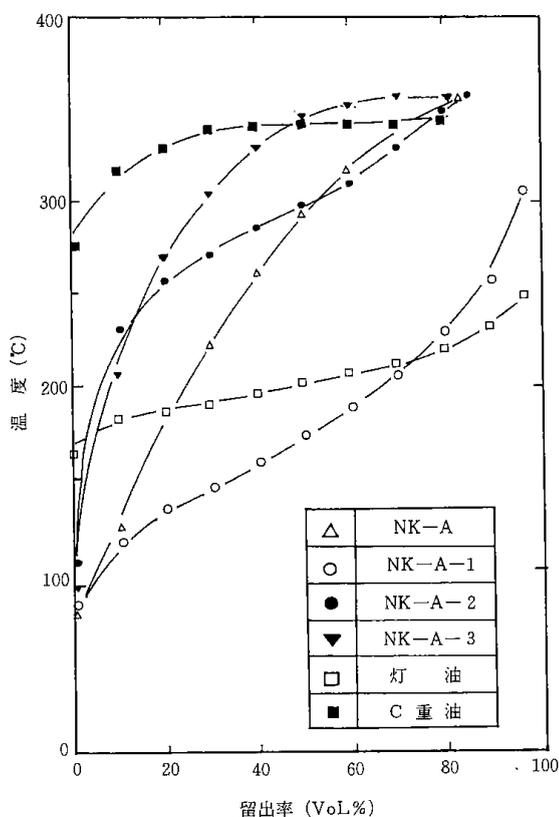


図4 生成油のエングレー蒸留曲線

3.3 まとめ

試料量が200gの回分型熱分解装置を使って、各種含油スラッジを昇温速度2℃/min、上限温度500℃の条件で熱分解し次のような結果が得られた。

① 可燃分含有率が30%以上の含油スラッジ試料では、可燃分の55～82%が油分として回収され、可燃分が高いほど油分回収率も高くなる。しかし、一般に400℃以下での油分回収率は低い。

② 回収された油分の発熱量は10,000kcal/kg以上であるが、500℃まで昇温して得られた生成油はすべて常温ではワックス状である。熱分解温度を低くすると軽質かつ常温でも液状の油分を回収できる。

③ 熱分解残渣も1,000kcal/kg以上の発熱量を有しているので、燃料としての扱いが必要である。

引用文献

- 1) 燃料協会編：『原油の長期貯蔵に伴う性状変化に関する調査研究報告書』（1984年2月）
- 2) 出口 明，三浦正勝，細田英雄，平間利昌：“含油スラッジ廃棄物の性状と熱分解特性”，化学工学テクニカルレポートNo.10，廃棄物・廃水循環利用技術の動向（第2集），p.94（1986.2）

第3章 熱分解装置の基礎研究

三浦 正勝, 出口 明, 武内 洋, 細田 英雄,
鈴木 智, 平間 利昌

1. 諸 言

廃油類や含油スラッジからの油分回収法として、これまでにn-ヘキサンなどを溶剤に用いる溶剤抽出法、温湯抽出法、水蒸気熱分解法、回収油抽出法などが検討されている(図1)^{1,2)}。これらの中で溶剤抽出法と水蒸気熱分解法はコストが高く、一方、温湯および回収油による抽出法だけでは重質な油分を軽質化して回収することができない。また、単に加熱して蒸発留分を回収する蒸留法や接触法によって重質な油スラッジを改

質しながら回収する方法も考えられるが、蒸留法では含油スラッジに洗浄水が混入していることから、事前に水分を除いて突沸事故を防ぐ必要がある。一方、接触法では、鉄錆、砂泥、硫黄など触媒の被毒成分が多い含油スラッジ廃棄物には適用できない。

そこで、本研究においては、含油スラッジからの油分回収プロセスを考えるにあたって、

(1) 前章の結果から、熱分解法で回収油が改質されるが、コストが非常に高くなる。

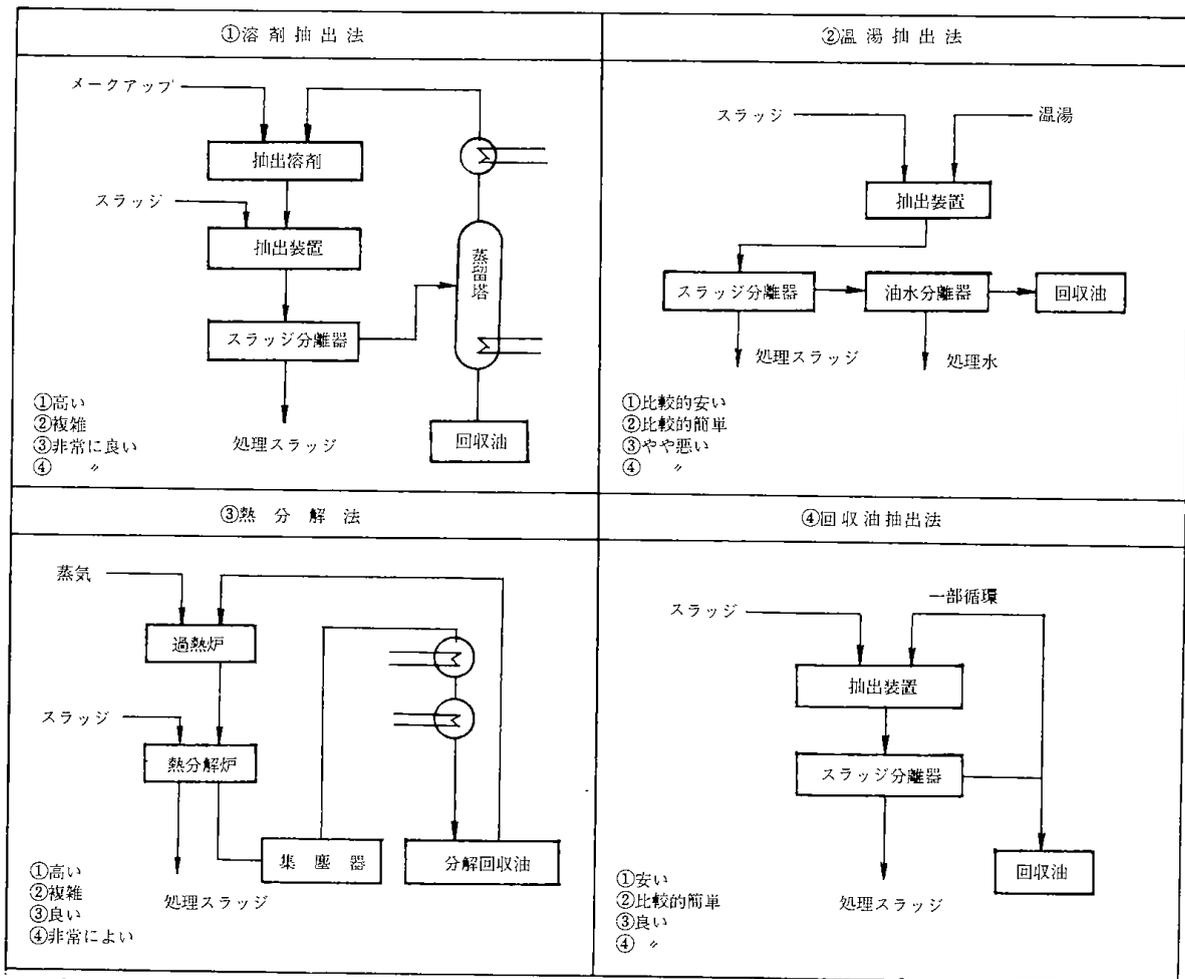


図1 廃油等からの油分回収の従来法²⁾

(2) 含油スラッジの性状が均一でなく、しかも無機分等を含んでいることなどを考えると、複雑な操作を行ったり高いランニングコストを要するプロセスを選択するのは得策でない。

(3) 加熱処理をする場合、含油スラッジは熱伝導性が悪いので、温度の均一化や制御がしやすい操作法を選択すべきである。

などの点を考慮して検討した結果、流動層を用いた部分燃焼型の熱分解油分回収方式がもっとも適しているものと判断した。この方式であれば、熱分解に要する熱を一部分のスラッジの燃焼熱で補えるので系外から熱を供給する必要はなく、しかも流動層を用いれば、温度の均一化と制御が容易になり、流動化粒子の選定によっては油分の改質が期待できるなどの利点が考えられる。

以下では、1. 有機系廃棄物の流動熱分解実験に使用した既存の装置により、含油スラッジの部分燃焼による流動熱分解・油分回収法の可能性と操作性について予備的に検討した結果、2. 1の結果をもとにして設計・製作したベンチスケールの専用装置による実験結果、について述べる。

2. 既存の装置による予備実験

スタートアップ時を除いては外熱を加えない状態で、含油スラッジの部分燃焼熱と熱分解に要する吸熱とをバランスさせて適切な温度制御ができるか否か、また、そのような条件下で油分回収が

可能か否かを確認、さらに、操作上の問題点の抽出、安全性の確認、回収油の性状評価のための試料確保などを目的として既有装置による予備実験を行った。

表1 予備実験の供試含油スラッジの性状

試料名	可燃分	水分	残渣分	発熱量(高位)
	wt %	wt %	wt %	kcal/kg
NM-B	28~34	20~22	46~52	3,300~3,500
KT	76~79	17~19	4~5	8,900~9,300

2.1 実験試料、装置および方法

2.1.1 実験試料

供試試料には、前章で示した含油スラッジのうち固形分の含有率が少ないNM-BとKTの2種類を選んだ。その性状分析値を表1に示す。KTの可燃分は約80%と多く、一方、NM-Bのそれは約30%である。水分の含有率は、いずれの試料も20%程度である。可燃分の少ないNM-Bについては、このような劣質スラッジでも油分回収が可能かどうかを調べるための代表的な試料と考えて選択した。

2.1.2 実験装置および方法

予備実験に使用した装置の概略を図2に示す。流動熱分解炉は内径が0.11mのステンレス製で、空気分散器からの高さは1mである。分散器は流

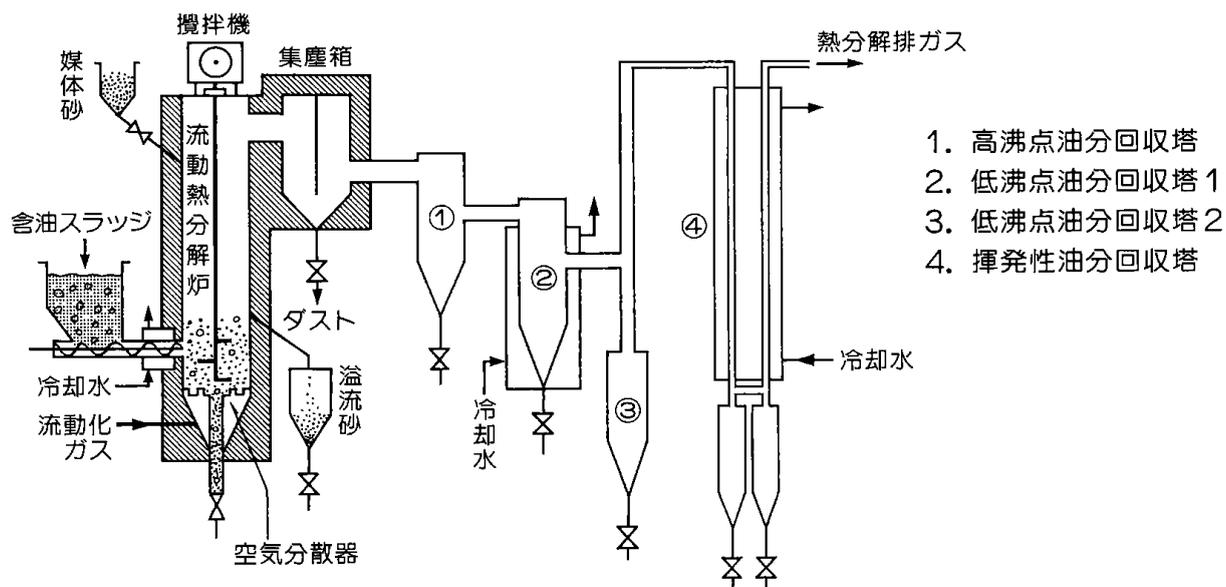


図2 熱分解予備実験装置の概略

動化粒子が落下しないよう工夫されたキャップ式のもので、空気吹出し孔の径は1mm、装置断面積に対する開孔比は1%である。熱分解炉の外周には予熱と保温のための電気ヒーター線を巻いた。熱分解ガスの排出系には集塵箱と複数個の油分回収塔を設置した。含油スラッジの砂泥、鉄錆等の固型残渣分はオーバーフロー方式で系外に排出した。

空気を流動化ガスとして含油スラッジを部分燃焼させながら熱分解する場合の空気量は、燃焼処理する場合に比べて著しく小さくする必要がある。その結果、流動化ガス速度も小さくなって粒子の流動化状態が穏やかとなり粒子層内温度が均一にならなくなる可能性がある。そこで予備実験では回転翼型の攪拌機を設置し層内の攪拌・混合を促進した。また、含油スラッジは不均質で、しかも粘性が高いので通常の供給機では定量供給が難しいと考えられたが、とりあえず、単軸のスクリーフィーダーを使用して供給状態を調べた。使用スクリーューの外径は52mm、軸径は19mm、ピッチは30mmである。

流動化ガスの供給系は、含油スラッジの供給速度が制御不能となって異常に高温化した場合などの緊急時には空気を窒素に切り替えられるようにした。また、部分燃焼しながら含油スラッジを熱分解するための必要な空気量（流動化ガス流量）は含油スラッジの完全燃焼に要する理論空気量の $\frac{1}{2}$ 以下と推定し、スラッジ中の油分含率とその供給速度から空気供給速度を概算した。（油分含率が30~80%の場合、空気供給速度は2.4~4.2N m^3 /h、常温時の空塔速度は7~12cm/s）。流動化粒子には、この最小の空気供給速度で流動化状態が維持できる珪砂6号（平均粒径;0.25mm、常温時のUmf;7.3cm/s）を選択した。

実験は次の手順で行った。まず、所定量の粒子を流動熱分解炉内に充填し、電気ヒーターで熱分解炉を約400℃に予熱し、流動化空気と少量の含油スラッジを供給した。その後、完全にヒータ電源を切り、スラッジの部分燃焼による発生熱量と熱分解に要する吸熱量および放熱量とをバランスさせて層内温度を制御した。すなわち、層内温度は空気比が理論空気比に近づくと燃焼が促進されて高くなり、一方、空気比が小さくなると低くなるので、空気速度を一定にして、粒子の流動化を常に保持しながら、層内温度が設定値よりも高い

場合には含油スラッジの供給速度を大きくし、層内温度が低い場合には供給速度を小さくして層内温度を一定に制御した。

2・2 結果と考察（操作上の問題点と対策）

2・2・1 含油スラッジ供給機

本実験に使用した含油スラッジは、粘度が高く、海水の混入および砂泥分が部分的に含まれており不均質であった。そのため、スクリーューにスラッジが付着したままの空転、ホッパー内での棚吊り、スクリーューとホッパー内のわずかな分離水部分や空隙を通過しての流動化空気の吹き抜けなどのトラブルが発生した。そこで、スラッジ試料をヒーターで30℃程度に加熱して流動性を良くするとともにホッパー内の充填量を多くし、さらに、それを時々攪拌して分離水の集合や空隙の成長を防止しながらトラブルの解消を図った。これらの対策によって、スラッジの連続供給が可能になったがスクリーューの回転速度とスラッジの供給速度とのあいだには必ずしも比例関係は得られなかった。これは、スラッジ試料が不均質でさらに熱伝導性が悪いことから、ホッパーやスクリーュー部内の試料に温度や粘度むらが生じることが本質的に避けられないためと考えられる。しかし、このような状態のもとでもスクリーューの回転速度の増減によってスラッジの供給量を制御できることが明らかとなった。また、この方法では、スラッジ供給速度は任意の時間にホッパーに供給したスラッジ量を実測するなどして求める必要があることがわかった。

2・2・2 層内温度の制御性

含油スラッジの熱分解温度（粒子層内温度）は、油分の回収率や回収油の性状を支配するもっとも重要な操作因子と考えられる。本装置で層内温度を精度良く制御するには含油スラッジの供給速度が可変でかつ定量的でなければならない。本実験の結果では、熱分解温度が450~600℃の範囲で、 $\pm 20^\circ\text{C}$ 程度の幅で層内温度を制御することができた。このことから、供給機としてスクリーューフィーダーを用いても、本方式により層内の温度制御が可能であるとの見通しを得た。

2・2・3 層内攪拌機

層内温度の均一化をはかるために攪拌機を設置したが、380℃以上での流動化状態は良く、懸念されたスラッジによる局所的な凝集も認められず

比較的安定していた。一方、攪拌機の回転部のシールが使用中不完全となり可燃性ガスの漏れがあり、それが発火するトラブルを生じた。したがって、流動化粒子を適切に選択すれば攪拌機を用いなくても、層内の混合状態は良く、むしろ高温部に攪拌機等を設けると装置が複雑になり、かえってガス漏れの原因となり危険であることがわかった。

2・2・4 油分回収

脱塵後、複数個の油分回収塔で約250℃で凝縮する油分とそれ以降に水冷却によって凝縮する油分の分別回収を試みた。その結果、後述するような問題点はあったが、NM-B, KTのいずれの含油スラッジからも油分を分別して回収できることを確認した。NM-Bを500~550℃で熱分解して水冷却部で回収された油分は静置すると3層に分離した。上層は茶褐色の油分、下層は水、中間層はカーボン粒子と思われる黒色物と油および水がエマルジョン化したものであった。KTを500~550℃で熱分解して回収した油分は、液状の油分が少なく、大部分が配管系路内に付着したワックス分であった。

このように、可燃分が30%と80%のいずれの含油スラッジからも油分を回収することができたが実験時間の経過とともに配管系の通気低抗が大きくなり、60分以上の連続運転は困難であった。これは、含油率が低いNM-Bの場合には、油分と同時に煤が発生し、それが熱分解炉出口や集塵箱付近にスポンジ状に付着したためである。一方、含油率が高いKTの場合には、煤の発生は極めて少ないがワックス分が管内に付着して、配管を閉塞するトラブルが生じたためである。したがって、装置設計においてはこれらの対策が重要である。

2・2・5 回収ワックスの性状

本方法によって、含油スラッジから油分を回収できることが明らかとなったが操作上、付着ワックスが大きな問題となった。その対策と回収ワックスを評価するためにワックスの性状分析を行った。装置の概略図(図2)中に示したNo. 2の低沸点油分回収塔周辺のワックス1および2とNo. 4の回収塔の入口付近に付着したワックス3について、脂肪族炭化水素の分析と見掛けの融点の測定を行った。ガスクロマトグラフィーによる脂肪族炭化水素の組成比と分子量分布の測定結果を

3に示す。ワックス1は茶褐色物、ワックス2はワックス1中に少量混在していた緑色の斑点混じりの黄褐色物、ワックス3は黄褐色の油分であり、硬めのグリースに類似するものであった。これらのワックスにはC₈~C₄₀の飽和炭化水素と不飽和炭化水素の高級員が含まれており、ワックス1, 2, 3それぞれの平均分子量は348, 368, 440であった。これらのことから、回収されたワックス分は、いずれも油分として十分に利用価値があるものであり、炭化水素の組成から90℃以下で熔融するものと推測された。これらワックスの熔融温度を実測すると、いずれも60℃近くで流動性が著しく増し、見掛けの融点は約68℃であった。したがって配管内にワックスが付着した場合には、配管系を水蒸気で加熱することによって容易に溶解して取り除くことが可能であり、それによって、閉塞のトラブルを解消できるものと判断された。

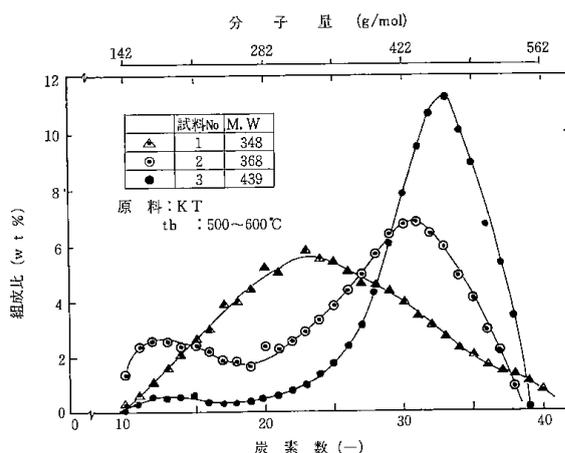


図3 配管閉塞の原因となったワックスの炭化水素分布曲線

3. 小型連続熱分解装置による実験

前節(2・2)で述べた予備実験結果から、含油スラッジ廃棄物から油分を回収するには、流動層を用いた部分燃焼熱分解方式が有用であることが明らかとなった。そこで、ベンチスケール規模(処理速度; 6 kg/h)の連続熱分解装置を設計・試作し、熱分解温度あるいは流動化ガス中の酸素濃度が油分の回収率、回収油の性状等に及ぼす影響などについて検討を行った。

3.1 実験試料, 装置および方法

3.1.1 実験試料

含油スラッジ試料には, 原油備蓄・中継基地のスラッジ処理タンクにおける上澄みのスラッジ (NK-A) を使用した³⁾。試料の水分と残渣分 (不燃分) の含有率はいずれも0.1%以下である。

流動化粒子には珪砂5号を使用し, 熱分解実験中, 粒子を連続供給した。この粒子の粒径は0.4~0.7mm, 最小流動化速度 U_{mf} は約0.2m/sである。

3.1.2 実験装置

ベンチスケール実験装置の概略を図4に示す。本体と空気分散器は予備実験装置と同様に設計し, 内径は0.11m, 高さは1mとした。外壁には電気ヒーターを巻き, このヒーターだけで600℃までの任意の値で層温度を自動制御できるようにした。空気分散器から0.32mの高さの位置に流動化粒子の供給口を設け, スクリューフィーダーに

よって珪砂を連続供給した。一方, 高さ0.30mの位置には溢流式排出管を取り付け, ここから流動化粒子と残渣分を排出して層高を一定に保った。含油スラッジ供給口は高さ0.25mと0.42mの位置にあり, 通常の実験では0.25mの位置から単軸のスクリューフィーダーによってスラッジを供給した。ただし, 予備実験での経験から, ホッパー外壁には水蒸気加熱と水冷の切り替えが可能な銅管を巻き, 試料温度を調節できるようにした。空気分散器の下部にある残渣と媒体砂の抜き出し口は, 層底部に沈積した粒子, あるいは層内粒子の入れ替え時の抜き出し口であり, 通常の実験中はここからの抜き出しは行わなかった。

油分の回収には高沸点用と低沸点用の2基の回収塔を設置した。高沸点油分回収塔は200~300℃の範囲で任意に温度設定し, 油分の回収条件を変更できるようにした。低沸点油分回収用には, ここでのガスの滞留時間を長くして回収効率を高めるために内径0.5m, 高さ1.3mの大容量の回収塔

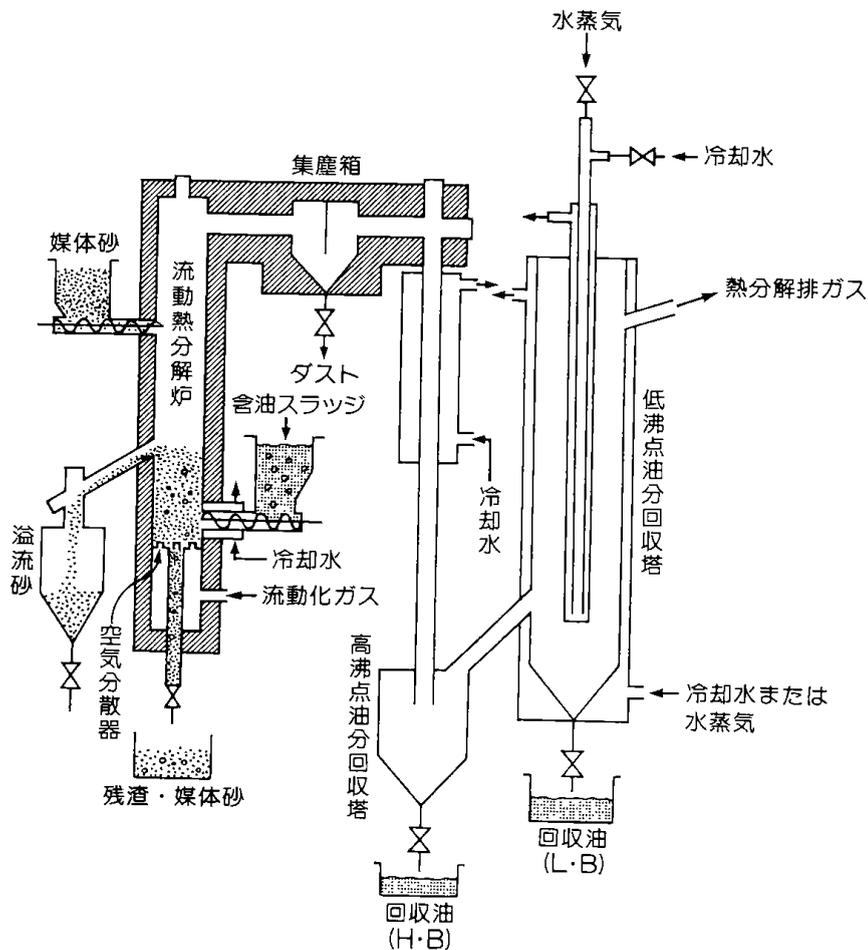


図4 ベンチスケール規模の熱分解実験装置の概略

を使用した。ここでは塔壁に付着する高粘度の油分やワックスも回収できるように、熱分解時には水冷却で油分を凝縮させ、油分抜き出し時には水蒸気に切り換えて塔壁を70℃以上に加熱して付着ワックスや高粘性油分の完全回収を図った。

熱分解排ガスの配管系は、閉塞防止のために直径2インチの大口徑にするとともに、ワックス付着の可能性がある部分には外壁に銅パイプを巻いて加熱用水蒸気を流した。

3・1・3 実験方法

本装置のような小規模装置では、発熱量に対する熱分解炉壁からの放熱の比率が大きいので、保温の度合によって油分回収率が変動する。そこでここでは主に断熱系で実験を行った。すなわち、後続する熱分解実験と等しい速度であらかじめ空気と流動化粒子を供給し、炉壁に巻いた電気ヒーターで層内を所定の温度に保った。この時のヒーターへの供給電力を固定したまま含油スラッジを供給し、以後予備実験と同様にスラッジ供給速度の増減によって温度を制御した。スラッジの供給開始直後は温度変動が激しいので、1時間程度経過して層内の圧力分布や温度分布が定常状態に達してから、一旦、油分回収塔内に貯まった油分および排出された粒子と残渣分を抜き出し、その後、1時間定常運転を行ってデータとした。

実験時の空塔速度は0.24~0.27m/s、流動化粒子の供給速度は2.3~6 kg/h、含油スラッジ試料の供給速度は2.7~6.4kg/hである。層温度は450~600℃の範囲で行い、さらに、流動化ガス中の酸素濃度の影響を検討するために、酸素濃度を11~21vol.%の範囲で変化させた。希釈ガスは窒素である。

3・1・4 回収油の分析法

熱分解生成物の性状評価のために、比重、発熱量、残留炭素および灰分を石油製品分析法JISに基づいて分析した。また、JISに基づくエングレー蒸留曲線を測定するとともに、E型粘度計による動粘度の測定も行った。

3・2 実験結果と考察

3・2・1 温度依存性

図5には、空気を流動化ガスとした場合の熱分解生成物の重量基準の分率を層温度に対してプロットして示す。図中、回収油L・B、H・Bはそれぞれ図4中の低沸点油分回収タンク（約

60℃）および高沸点油分タンク（約250℃）から回収された油である。層温度の上昇とともに油分の収率が減少し、発生するガスの分率が増加する傾向にある。比較的低沸点成分の多い回収油L・Bの収率は、いずれの層温度に対しても50%以上である。回収油L・Bは常温でも液状であるが回収油H・Bは固化した。溢流残渣に付着して系外へ抜き出された油分率は約5%で層温度の影響を受けていない。また、供給した酸素がすべて燃焼に用いられたとして推算されるスラッジ燃焼量は約5%である。

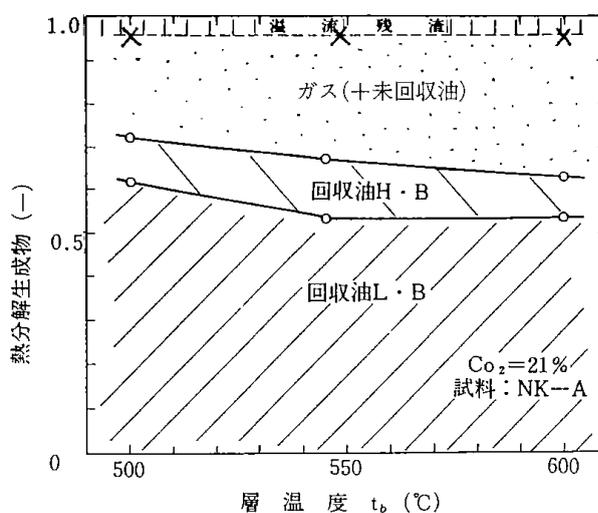


図5 熱分解生成物の温度依存性

熱分解により生成したガス量は、回収油、溢流残渣への付着油および燃焼した油の残りとした。層温度が500℃の熱分解で発生したガスの分析結果の一例を表2に示す。C₁~C₃に関しては、不飽和炭化水素の濃度が飽和炭化水素濃度の5~10倍であり、組成から計算した発熱量は約530kcal/Nm³であった。また、発生ガスは硫黄化合物独特の臭気があり、無公害処理の必要がある。

図6には、回収油L・Bのエングレー蒸留の結果を示す。層温度が550℃の回収油の方が、500℃の油よりも沸点の低い成分であることが蒸留曲線からわかる。図中には、灯油、A重油およびC重油の蒸留曲線も示した。回収した油は20vol.%留出時の温度が約190℃、80vol.%留出温度が約320℃であり、灯油、A重油およびC重油に比べると、幅広い沸点域の油であることがわかる。

図7に、回収油L・Bの動粘度の熱分解温度依

表2 発生ガスの分析例 (vol %)

成分	vol %
H ₂	0.13
O ₂	0.06
N ₂	78.3
CH ₄	0.37
CO ₂	8.83
C ₂ H ₄	0.71
C ₂ H ₆	0.16
CO	6.24
C ₃ H ₈	0.04
C ₃ H ₆	0.44
C ₄ H ₁₀	0.20

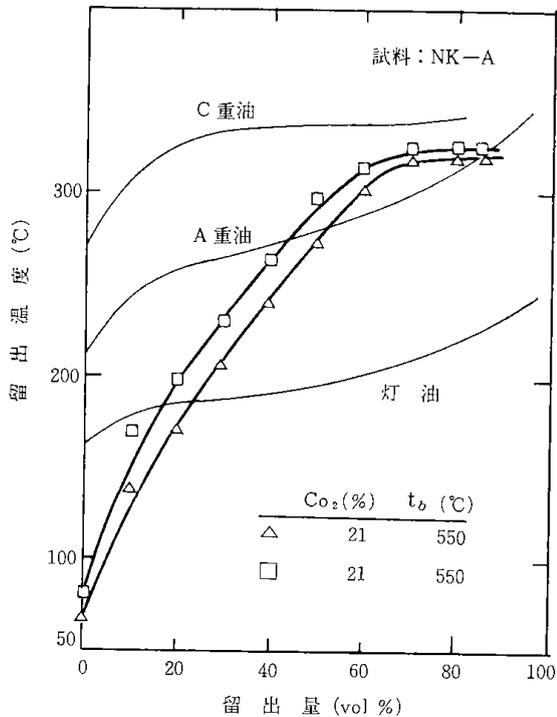


図6 回収油L・Bの蒸留曲線

存性を示す。層温度により動粘度の値はあまり変化せず、いずれも20cSt以下の値である。回収油L・Bは動粘度の点からはA重油相当の油である。回収油L・Bの比重、残留炭素、灰分および発熱量も、動粘度と同様に熱分解温度依存性が小さく、500～600℃の層温度範囲でそれぞれ、0.86、1.1～1.3wt%、0.01wt%および10,700～10,800kcal/kgであった。

熱分解層の安定操作という観点からは、層内温

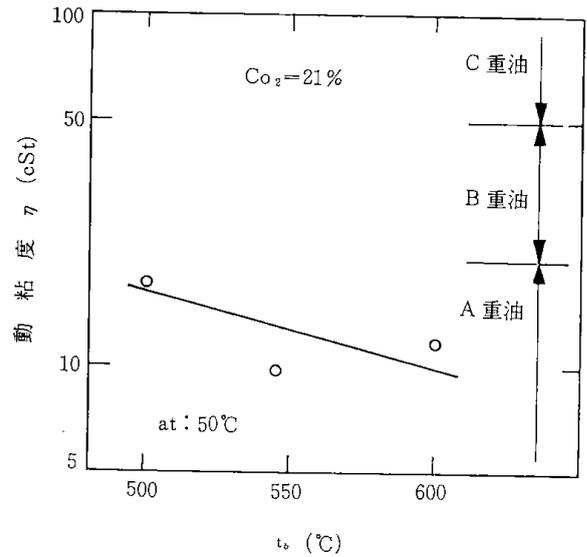


図7 熱分解温度による回収油L・Bの動粘度の変化

度が480℃以下になると層の流動状態が悪くなる傾向にあり、また、温度が高くなるとスラッジ供給速度が不安定になり層温度の変動が大きくなった。したがって、安定操作上の最適温度が存在し、試料NK-Aによる本実験の場合は500℃近傍で最も安定した操作が可能であった。

3・2・2 酸素濃度の影響

図8には、熱分解生成物の分率を供給ガス中の酸素濃度に対して示す。酸素濃度が11～21%の範囲では明らかに供給ガス中の酸素濃度の値が大きいほど、回収油の収率が增加している。回収油

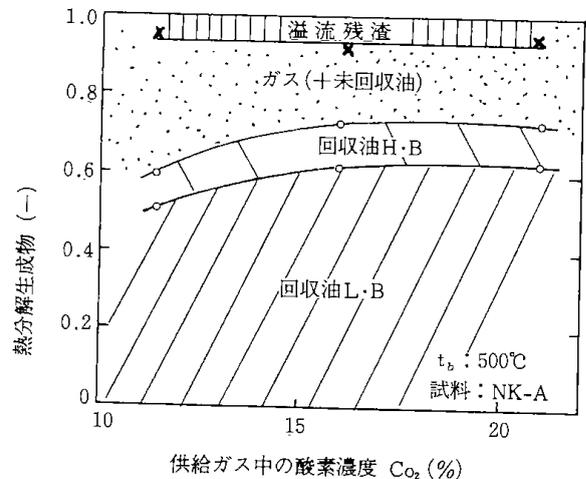


図8 熱分解生成物分率の供給ガス中の酸素濃度に対する依存性

L・Bの動粘度と供給ガス中の酸素濃度との関係を図9に示す。この図から、供給ガス中の酸素濃度が高いほど、低粘度の油分が回収されることがわかる。また、図10に示す比重、残留炭素、灰分および発熱量の諸物性値から判断しても、供給ガス中の酸素濃度が高いほど、質の良い油分が回収できることがわかる。さらに、回収油中に含まれ

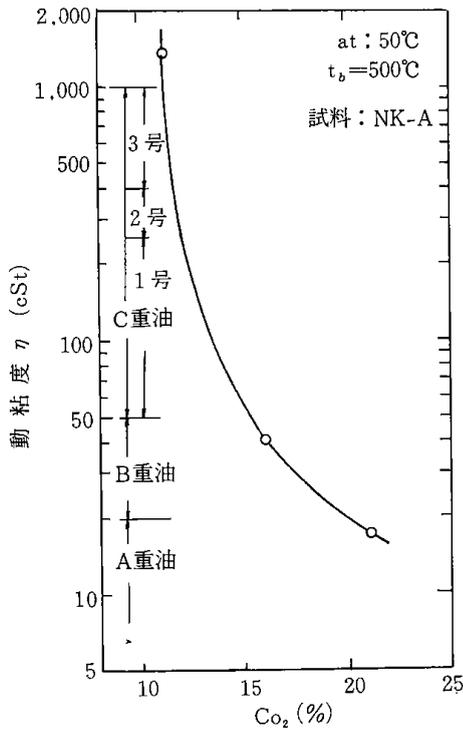


図9 供給ガス中の酸素濃度による回収油L・Bの動粘度の変化

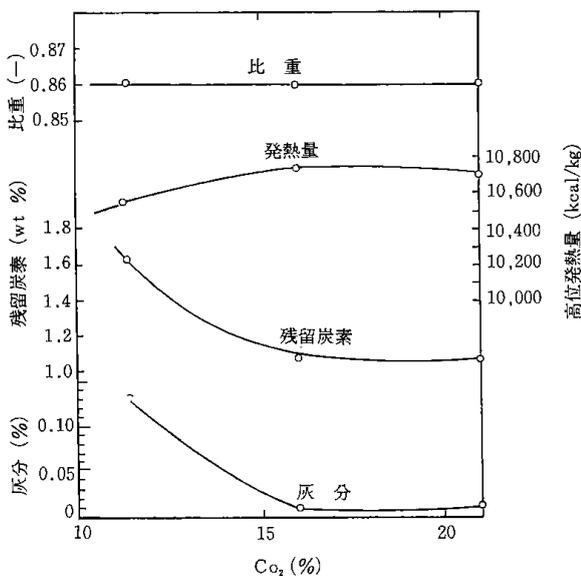


図10 供給ガス中の酸素濃度による回収油L・Bの諸物性値の変化

る硫黄を分析した結果、本実験範囲では、低沸点油分については約1.3wt%，高沸点油分については約1.8wt%であり、沸点が高い油の方に硫黄が多く含有されていることがわかった。

4・まとめ

油分が比較的多い含油スラッジから油分を改質・回収するための連続型の熱分解プロセスについて検討した。プロセスの選定にあたっては、油分と無機分の分離操作および温度制御が容易であり、エネルギーコストが低廉であること等を特に重視した。これらを前提にして、部分燃焼型の流動熱分解法の予備実験を行い、この方法で外部からの熱供給なしで油分の回収が可能であることを確認するとともに、含油スラッジの供給速度の増減による熱分解(層)温度の制御方式、油分回収塔の設計等に関する設計指針を得た。

この結果に基づいて、直径0.11mで最大処理速度が6 kg/hのベンチスケール流動熱分解実験装置を製作し、熱分解操作条件と油分回収率および回収油の性状との関係について検討した。熱分解温度が500～600℃の範囲では、温度が高いほど油分回収率が低くなるが、比重、粘度等の諸物性値には明確な温度依存性は認められなかった。また、11～21vol %の範囲で流動化ガス中の酸素濃度を変化させ、その影響を調べた結果、酸素濃度が高いほど粘度が低く良質な回収油が得られた。試料NK-Aを流動化ガスに空気を使用して、温度が500～600℃の条件で熱分解した場合、発熱量と粘度の上からはA重油に相当する油分を約60%の収率で回収できた。ワックス状油分の回収率は約10%，残りの大部分はガスとなった。

以上の結果、熱分解温度は500～550℃、流動化ガスには空気を使用すべきであるとの結論を得た。

引用文献

- 1) 公害防止事業団編：“産業廃棄物(廃油)の適正な処理施設に関する調査研究報告書”，(1981年3月)
- 2) 池内恒年，燃料及燃焼，**46**，(6)，490 (1979)
- 3) 鈴木 智，平間利昌，出口 明，細田英雄，武内 洋，三浦正勝：昭和58年度公害特別研究報告書，(1984年7月)

第4章 熱分解中間規模試験

武内 洋, 三浦 正勝, 出口 明, 細田 英雄,
鈴木 智, 平間 利昌

前章で述べた処理能力 6 kg/h の流動層型熱分解炉の実験結果に基づいて、処理能力が 30 kg/h の流動層型熱分解炉を設計・製作した。本章では、この装置を用いて、熱分解温度および流動化粒子の違いが油分回収率と回収油の性状に及ぼす影響を検討した。

1. 実験装置および方法

1.1 実験装置

実験装置の概略を図 1 に、写真を図 2 に示す。流動層熱分解炉、スラッジ供給部、熱分解残渣と固形分の排出部、油分回収部およびこれらの制

御・計装機器から構成されている。流動層は内径 0.2 m、分散器からの高さは 2 m である。集塵箱は油分の凝縮を防止し、放熱面積を最小限にするため熱分解炉と一体化した。スラッジの最大処理量は約 30 kg/h である。流動化ガスの分散器はパイプスリット型であり、10 mm 程度の異物を排出することができ、空気吹き出し孔の径は 2 mm、装置断面に対する開孔比は 0.5% である。スラッジ供給機はスクリー型で、供給位置は粒子層の底部である。油分回収塔は、高さ 2.5 m、外径 0.8 m で内部に外径 0.014 m の冷却管が 33 本配列されている。

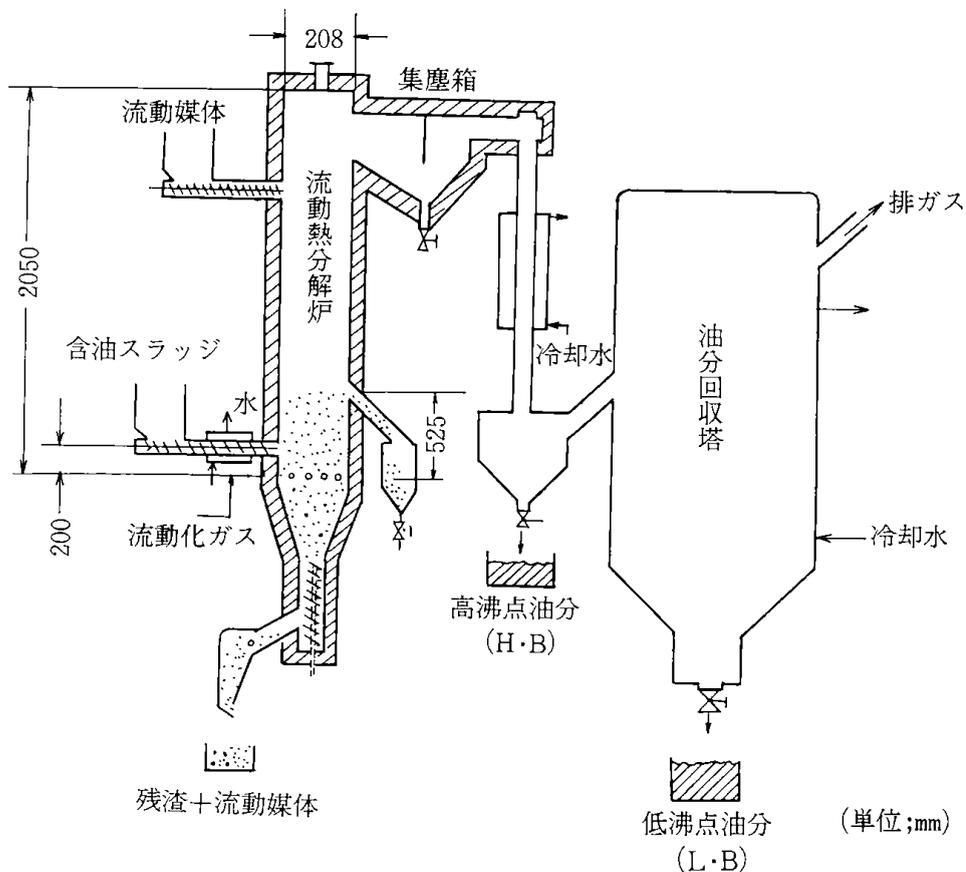


図 1 含油スラッジ熱分解油分回収試験装置の概略図

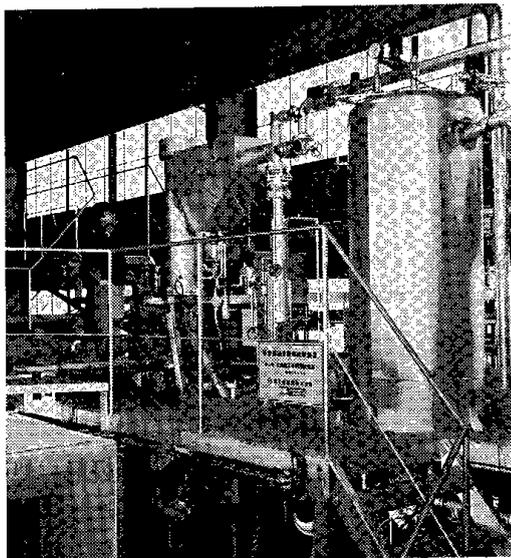


図2 熱分解炉 (左) および油分回収塔 (右)

1.2 実験方法

熱分解実験は断熱状態で行った。すなわち、まず熱分解炉に流動化粒子を充填して、電熱ヒーターで加熱し、そのヒーター加熱のみで、所定の流動化ガス速度の状態を設定温度が保てることを確認した。次に、この時のヒーター電力を保持したままスラッジを連続的に供給して熱分解実験を行った。熱分解炉の温度制御は、層内温度が設定値より低くなった場合にはスラッジ供給速度を小さくして燃焼を促進させ、高くなった場合には供給速度を大きくする自動制御によって設定温度を維持した。

熱分解の実験条件を表1に示す。流動化ガスには空気を用いた。油分の回収は、約250℃の配管途中で凝縮する高沸点油分 (H.B) 回収部と温度約20～70℃の水冷却塔で凝縮する低沸点油分 (L.B) 回収部の二箇所で行った。熱分解温度条件は、ベンチスケールの実験と同様に500, 550, 600℃とした。

流動化粒子には、ケイ砂を用いたが回収油の軽質化や脱硫などの効果を期待して天然ゼオライトおよび石灰石を使用した実験も行った。粒子の供給方法は、回分および連続供給 (溢流抜き出し) の両方について行ったが、天然ゼオライトと石灰石については、連続供給法だけで試験した。なお、供給量の測定は、ホッパー内の充填レベルを一定に維持し、補給するスラッジ量を正確に秤量する方法を用いた。

スラッジ試料には、原油備蓄・中継基地で排出

された2種類のタンク底スラッジ (NK-AとNK-B) を用いた。このうちNK-Bは、不均一で性状分析値に大きなバラツキがあったため、あらかじめ水蒸気加熱により溶解して、固形分、水分などを粗分離した試料 (NK-Bu) を用いた。それらの性状を表2に示す。

回収油の水分、灰分、残留炭素および発熱量などの分析は、JIS法に基づいて行った。排ガスの分析は、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素および炭化水素類についてはガスクロマトグラフ法により行い、硫黄化合物については簡便的に検知管法をも併用して測定した。

表1 熱分解実験条件

スラッジ試料	NK-A, NK-Bu
流動化ガス	空気
熱分解温度	500, 550, 600℃
空塔ガス速度	23～27cm/sec
スラッジ供給量	17～30kg/h
流動化粒子層高	0.52m
流動化粒子とその供給速度 (粒径 0.2～0.8mm)	ケイ砂 0 or 5 kg/h ゼオライト 5 kg/h 石灰石 5 kg/h

表2 熱分解実験用スラッジ試料の性状

	NK-A	NK-Bu
可燃分 (wt.%)	94.1	92.3
水分 (wt.%)	3.8	2.7
灰分 (wt.%)	2.1	5.0
残留炭素 (wt.%)	3.9	7.1
硫黄分 (wt.%)	1.8	2.2
高位発熱量 (kcal/kg)	10,700	10,300

2. 結果と考察

2.1 層内温度の維持および処理量

流動層内の温度はスラッジの供給開始直後には一時的に不安定になるが、スラッジ供給速度の調節によって安定し、設定温度±10℃程度のバラツキで層内温度を維持することができた。また、時間あたりのスラッジ処理量は、前章のベンチスケール装置の約4倍であり、ガス空塔速度を一定にすれば装置の断面積に比例した。

2.2 油分回収率

図3に低沸点油分の回収率と熱分解温度との関

係を示す。また、表3に低沸点油分、表4に高沸点油分の回収率と性状分析値を示す。図3において点線（NK-A）および実線（NK-Bu）で示した曲線は、流動化粒子がケイ砂の場合であり、粒子供給方法が回分の場合の回収率を示す。NK-Aの場合の低沸点油分の回収率は、500～550℃の条件では約64%になり、前章で述べたベンチスケールの熱分解実験の収率よりも10%近く大きい値になった。これは、油分回収塔の改良に伴って熱分解ガスの凝縮性能が高まり油分の回収率が向上したためと考えられる。スラッジ試料の種類が違うNK-Buの場合には、同じ条件で低沸点油分の回収率がNK-Aより約7%低くなった。図3に記した白抜きの丸、三角および四角印はそれぞれ、ケイ砂、石灰石および天然ゼオライトの各粒子を5 kg/hで連続供給した時の回収率を示す。この場合のスラッジ試料はNK-Buである。天然ゼオライトや石灰石を流動化粒子とした場合には低沸点油分の回収率がケイ砂の場合より小さいことがわかる。

高沸点油分の回収率は、表3および4に示したように、ケイ砂で回分の場合、低沸点油分の回収率の約1/3と少なく、500～550℃の条件では、試料がNK-Aの場合には15～24%、NK-Buでは21～22%であった。石灰石や天然ゼオライトを連続供給した場合、試料がNK-Bu、550℃の条件での高沸点油分の回収率は、両粒子ともに約16%になった。

流動化粒子の違いによる影響を油分回収率についてみると、ケイ砂の場合が最も高く、天然ゼオ

ライトや石灰石の場合には、先にも述べたがケイ砂より低くなっており、低沸点油分では8～9%、高沸点油分では約4%小さく、したがって、全油分回収率は11～13%ケイ砂より小さくなっている。

油分のほかに、冷却塔で回収された低沸点油分の下層には、低沸点油分の4～5%ほどの水が分離して存在していた。これは、部分燃焼による生成水とスラッジ試料中の含有水分が油分と分離して回収されたものと考えられる。

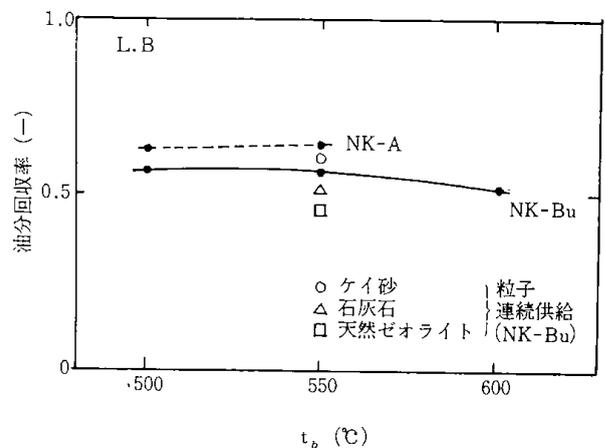


図3 低沸点油分の回収率と熱分解温度 t_p の関係

表3 低沸点油分（L・B）の性状

流動化粒子 粒子供給法	ケイ砂								天然 ゼオライト	石灰石	備 考	
	回 分					連 続 (溢流抜出)						
	NK-A		NK-Bu			NK-Bu						
スラッジ試料	NK-A		NK-Bu			NK-Bu			JIS K 2205			
熱分解温度 (°C)	500	550	500	550	600	550			A 重油	C 重油		
回収率 (wt. %)	63.0	64.6	56.6	56.5	51.7	58.6	49.8	51.3	2 号	1 号		
可燃分 (wt. %)	99.9	99.9	99.9	99.3	99.8	99.9	100	100	0.05以下	0.1以下		
灰分 (wt. %)	0.002	0.07	0.06	0.44	0.20	0.003	0	0	0.3以下	0.5以下		
水分 (wt. %)	0	0	0	0	0	0	0	0	(0.846)	(0.926)		
比重 (15/4°C) (-)	0.862	0.857	0.872	0.869	0.868	0.871	0.868	0.862	50°C 20以下	50°C 250以下		
粘度 (75°C) (cSt)	5.83	5.04	8.35	7.18	5.43	7.68	6.38	5.88	4以下	—		
残留炭素 (wt. %)	0.99	1.28	0.94	1.41	1.46	1.37	1.25	1.36	2.0以下	3.5以下		
硫黄分 (wt. %)	1.38	1.47	1.60	1.57	1.70	1.49	1.40	1.43	(10,900)	(10,600)		
高位発熱量 (kcal/kg)	10,800	10,900	10,800	10,800	10,700	10,800	10,800	10,800				

() : 当所測定値

表4 高沸点油分 (H・B) の性状

流動化媒体 媒体供給法	ケイ砂					天然ゼオライト	石灰石	
	回分		連続 (溢流抜出)					
スラッジ試料	NK-A		NK-Bu					
熱分解温度 (°C)	500	550	500	550	600	550		
回収率 (wt. %)	15.0	24.2	22.3	20.7	13.3	19.8	15.8	16.2
可燃分 (wt. %)	99.5	99.9	99.2	99.6	98.8	99.9	99.9	99.9
灰分 (wt. %)	0.45	0.08	0.75	0.41	1.15	0.02	0.01	0.004
水分 (wt. %)	0	0	0	0	0	0	0	0
比重 (15/4°C) (—)	0.892	0.891	0.892	0.890	0.890	0.892	0.888	0.892
粘度 (75°C) (cSt)	11.72	10.86	13.88	11.45	9.88	11.99	7.65	9.42
残留炭素 (wt. %)	1.77	2.16	1.67	1.68	2.59	2.02	1.92	2.42
硫黄分 (wt. %)	—	1.76	—	—	—	1.78	1.73	1.80
高位発熱量 (kcal/kg)	10,700	10,800	10,800	10,800	10,600	10,800	(10,900)	(10,700)

() : 当所測定値

2-3 回収油の性状

NK-A, NK-Buいずれのスラッジ試料においても回収された低沸点油分 (L・B) は、常温で液状または半ワックス状であり、一方の高沸点油分 (H・B) はろう状であった。色はいずれの低沸点・高沸点油分ともに黒褐色であった。

表3および4中に、可燃分、灰分、水分、比重、動粘度、残留炭素、発熱量および含有硫黄分などの分析値を示す。また、図4に低沸点油分の性状と熱分解温度との関係を示す。これらの図表から、比重(ρ)、動粘度(η)等の値は、熱分解温度が高くなると小さくなるのがわかる。これは、前章のベンチスケール規模の実験結果と一致している。また、NK-AとNK-Buの回収油を比較するとNK-Aの低沸点油分の比重と動粘度は、NK-Buのそれより明らかに小さく、NK-Aの低沸点油分はNK-Buの低沸点油分より軽い油であることがわかる。回収油の発熱量は、原料や低沸点、高沸点油分に関係なく、ほぼ一定の10,700~10,900kcal/kgであった。

図5に低沸点油分のエングレー蒸留曲線を示す。図5aは、熱分解温度、図5bは流動化粒子が、それぞれパラメータになっている。これらの図中には、JISで規定されたA重油、C重油および灯油の蒸留曲線をも示した。いずれの低沸点油分も50~60%の油が350°C以下で留出し、A重油、C重油、灯油の沸点留分を含んでいる。350°C以下の留分について比較すると、図5aから、熱分解温度が高いほど回収油が軽質化しており、また、図5bから石灰石、天然ゼオライトの

順で軽質化が進んでいる。灰分、水分、比重、残留炭素および硫黄分などの諸物性値を表3に示した重油のJIS規格値と比較すると、低沸点油分は、350°C以上の高沸点の留分を含んでいるが重油の製品規格で規定された諸項目をほぼ満足するものである。これらのことから、回収した低沸点油分 (L・B) は、燃料油として利用できるだけでなく、蒸留によって用途範囲の広い軽質留分を得ることも可能であることがわかる。

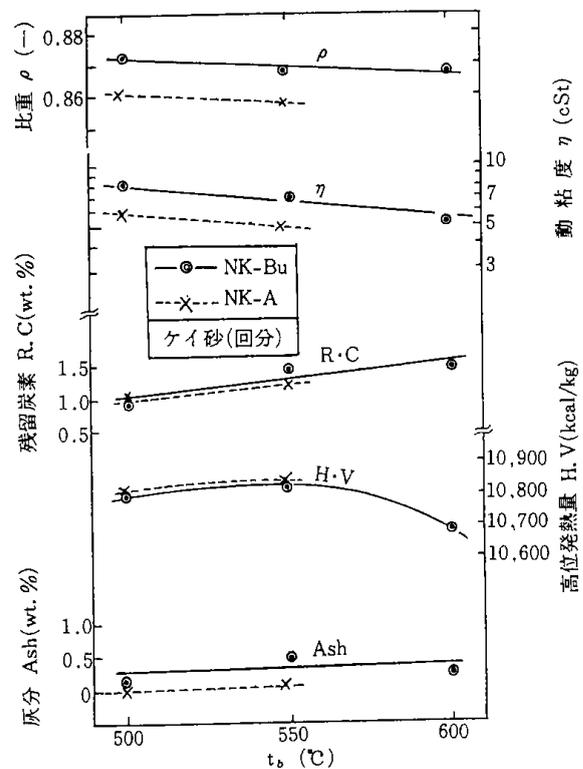
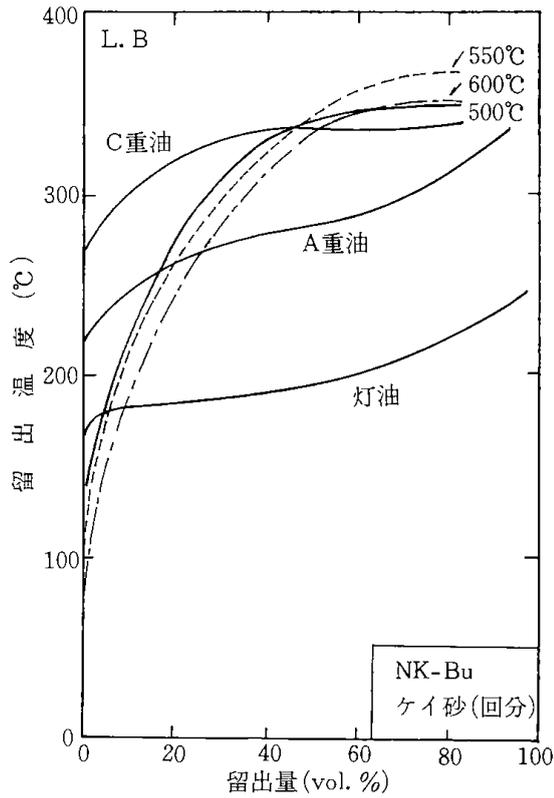
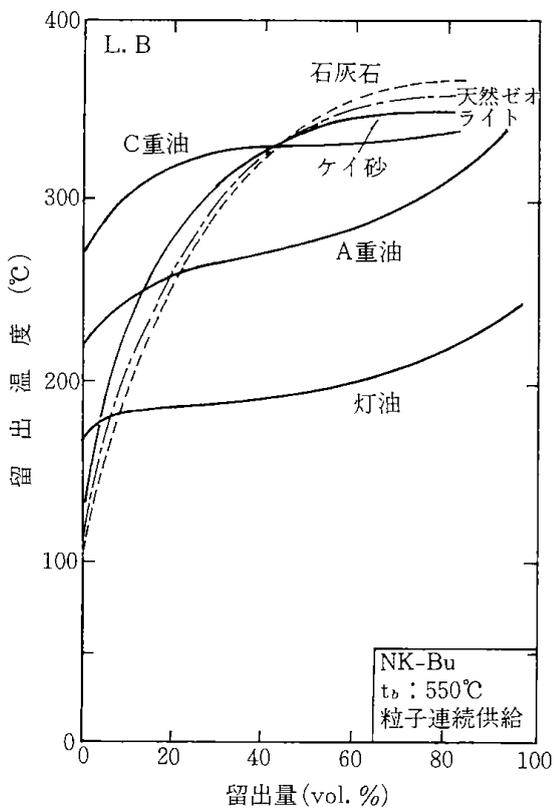


図4 低沸点油分の性状と熱分解温度の関係



a. 熱分解温度の影響



b. 流動化粒子の影響

図5 低沸点油分のエングレー蒸留曲線

2.4 熱分解排ガス

図6に排ガス組成と熱分解温度との関係を示す。排ガスの大部分は N_2 , CO_2 , CO である。熱分解排ガス中には、熱分解温度が高くなるにつれて炭化水素の組成割合が増加し、不飽和炭化水素が飽和炭化水素の3~10倍の濃度になっている。これら可燃ガス成分の含有率に基づいて550°Cの場合の排ガスの発熱量を計算すると約500kcal/Nm³となる。図7に排ガス中の窒素濃度に基づいて算出した排ガス量を示す。図6および図7から、温度が高くなるほど排ガス量が多くなり、炭化水素濃度も高くなることからガスへの転換率が高くなることがわかる。

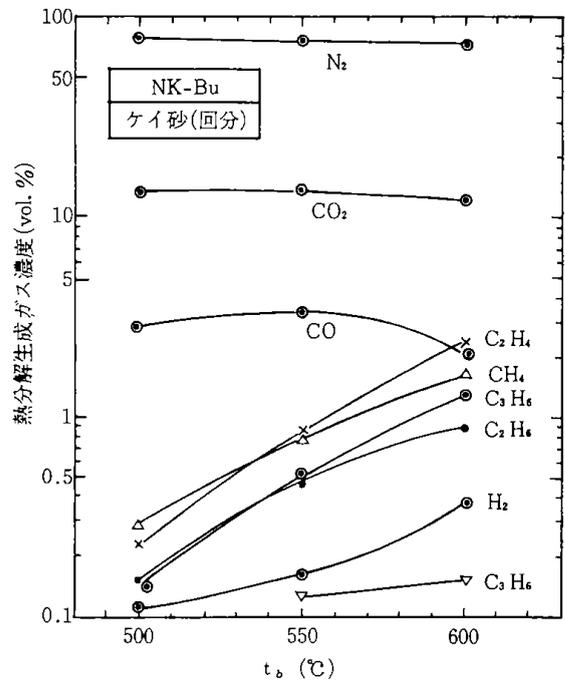


図6 排ガス組成と熱分解温度との関係

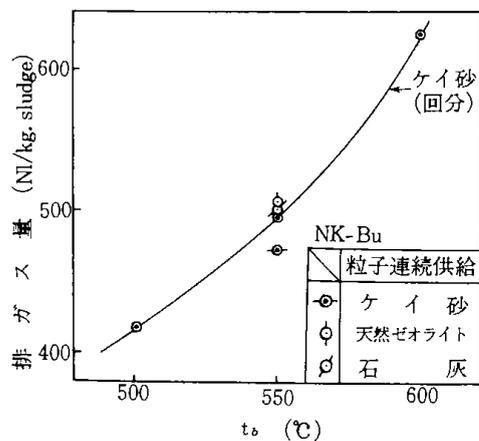


図7 排ガス量と熱分解温度の関係

表5に排ガス中に含まれる硫黄化合物のガスクロマトグラフおよび検知管による分析結果の一例を示す。熱分解排ガスには酸性の亜硫酸ガスと還元性の硫化水素が高濃度で共存し、さらに、CS₂やCOSなどの有害成分が含まれていることから無公害処理する必要がある。流動化粒子に石灰石を使用した場合には、排ガス中の亜硫酸ガス濃度が著しく減少している。

表5 熱分解排ガス中の硫黄化合物

流動化粒子	流動化粒子		
	ケイ砂	天然ゼオライト	石灰石
SO ₂ (ppm)	(3,700)	1,200 (4,000)	77 (0)
H ₂ S (ppm)	(440)	(273)	(420)
CS ₂ (ppm)	(500)	403 (615)	254 (0)
COS (ppm)	(800)	(1,190)	(1,030)

t_b=550℃, NK-Bu, () 値は検知管による測定値

2.5 熱分解所要熱量の推算

排ガス組成のCO, CO₂, SO₂およびH₂O濃度などから各成分の生成(燃焼)熱量を求め、これらの総熱量に基づいてスラッジ単位重量当りの熱分解所要熱量を推算した。ここで、H₂O濃度は実測困難なので総供給空気量と排ガス中の酸化物濃度および残余酸素濃度から酸素バランスを計算して、余剰酸素が全てスラッジ中の水素と反応して水を生成すると仮定して求めた。図8に推算した熱分解所要熱量と熱分解温度の関係を示す。スラッジの熱分解に必要な熱量は、500~600℃の範

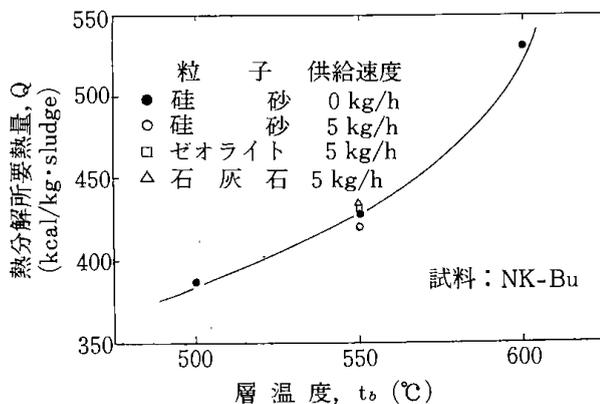


図8 熱分解所要熱量

囲では390~530kcal/kg·sludgeであり、同一温度条件では流動化粒子による有意差は認められなかった。この値には空気の加熱に必要な顕熱は含まれていない。

2.6 溢流排出残渣

流動化粒子の連続供給によって溢流排出された粒子は表面が黒く、炭素や鉄錆、ワックスなどが付着している。これらの粒子の熱重量分析を行った結果、付着物の重量率はケイ砂の場合では約1%,天然ゼオライトと石灰石では2~4%程度であった。また、熱分解温度が550℃における溢流石灰石は熱履歴による脱炭酸は生じていなかった。付着物中の有機質は焼却等により除去する必要があると考えられる。

2.7 物質収支

(a) 生成物の重量分率

図9に熱分解温度550℃における流動化粒子ごとの生成物の重量分率の一例を示す。図中の溢流物(溢流排出残渣に付着した分率)は、排出残渣総量から流動化粒子の総供給量(乾燥基準)を差し引いて算出した。また、ガス分率には配管等に付着して回収できなかった油分等を含めた。天然ゼオライトと石灰石を流動化粒子に使用した場合には、油分回収率がケイ砂の場合より約10%低くなることを先に述べたが、この図から、同じ温度条件でもゼオライトと石灰石を使用した場合にはケイ砂に比べガスへの転換率が高くなることがわかる。

(b) 硫黄の挙動

図10にスラッジに含まれた硫黄の熱分解後の挙動を示す。条件はNK-Buを試料に熱分解温度が550℃でケイ砂を連続供給した場合である。スラッジ原料中の硫黄分の61%が回収された油分中に含まれるが、約36%の硫黄分はSO₂やH₂Sなどのガスとなって排出される。図9に示したケイ砂の場合の生成物の重量分率の結果と対比すると、スラッジ原料がガス状で排出される割合は17%であり、硫黄分は回収油よりもガスの方へ多く移行していることがわかる。そのため、回収油中の硫黄含有率は原料スラッジに比べて低くなり、低沸点油分で1.38~1.70%,高沸点油分で1.73~1.80%になった(表3,4参照)と考えられる。

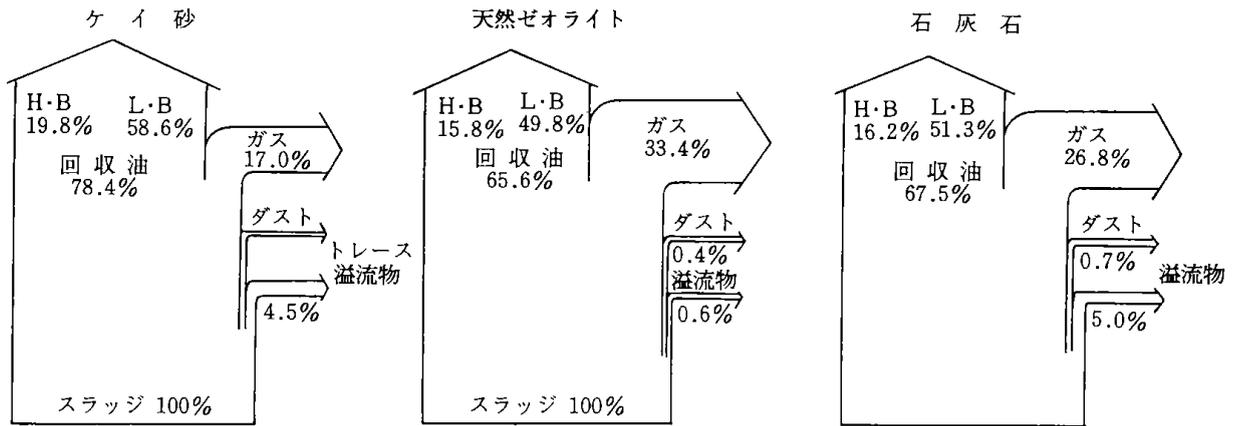


図9 生成物の重量分率 ($t_b=550^{\circ}\text{C}$, NK-Bu)

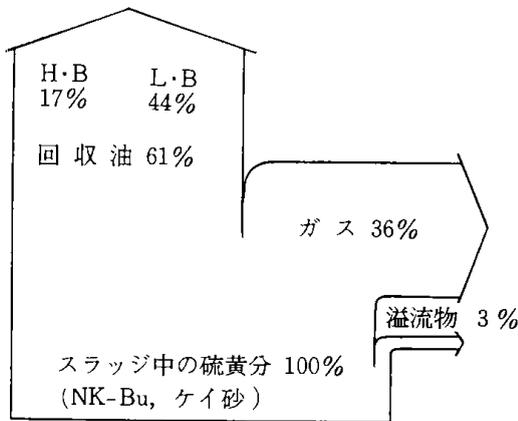


図10 熱分解による硫黄の挙動 ($t_b=550^{\circ}\text{C}$)

3. 結 論

中間規模の装置を使って含油スラッジの部分燃焼による熱分解実験を行った。その結果、次のことがわかった。

(1) $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で装置の運転制御は容易であり、安定した状態で油分を回収することができた。ベンチスケールでの結果との比較から、処理量は装置断面積に比例した。

(2) 熱分解温度が高くなると、油分回収率は低下するが回収した油分の比重と粘度は小さくなる傾向が認められた。

(3) 回収した油分は硫黄分が低減されており燃料油として利用できる。

(4) 流動化粒子に天然ゼオライトまたは石灰石を使用した場合には、回収油は軽質化される傾向が認められたが、ガスへの転換率が高まり油分回収率は低くなった。

(5) 断熱状態下の本実験結果から、 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度範囲での熱分解に必要な熱量を算出し、 $390\sim 530\text{kcal/kg}\cdot\text{sludge}$ の値を得た。

(6) 熱分解排ガスには炭化水素や有害ガスを含むので排出残渣とともに無公害処理する必要がある。

第5章 燃焼装置の基礎研究

細田 英雄, 出口 明, 武内 洋, 三浦 正勝,
鈴木 智, 平間 利昌

1. 緒 言

本章では、中間規模試験プラントの設計および操作の指針を得ることを目的として、直径200mmの流動層装置により、低カロリー含油スラッジの燃焼が補助燃料なしで可能か否かについて検討を行った結果¹⁾、ならびに、上記の装置の問題点を踏まえて含油スラッジ供給機および固形残渣分の層内蓄積の防止法などに関する要素技術の研究結果について報告する。

2. 燃焼予備実験

2.1 実験装置および方法

用いた含油スラッジ試料は、第2章(表2)で述べたNM-AとAHの2種類で、それぞれの発熱量は約2,000および2,300Kcal/kgである。

図1には、実験装置のフローシートを示す。流

動燃焼炉本体4は内径が200mmのステンレス鋼管製で、空気分散板からの高さは800mmである。本体の外周には電気ヒーターを巻き、さらに保温材(カオーウル)で覆った。空気分散板はステンレス鋼板に1.5mmの孔を開孔比が1%になるようにあけてあり、さらにこの中心部には焼焼残渣抜き出し用のパイプを接合している。

含油スラッジの供給は、まず振動フィーダー5によって供給速度を調節し、さらに、ロータリーフィーダー6で燃焼炉の気密性を保つようにして2段階で行った。また、含油スラッジの燃焼残渣が炉内に蓄積すると、次第に流動化状態が悪化するので、流動化用の珪砂をスクリーフィーダー3を通して流動層内に連続供給し、この流動化粒子と燃焼残渣を分散板からの高さ250mmの位置に取り付けられた溢流式の排出管を通して排出す

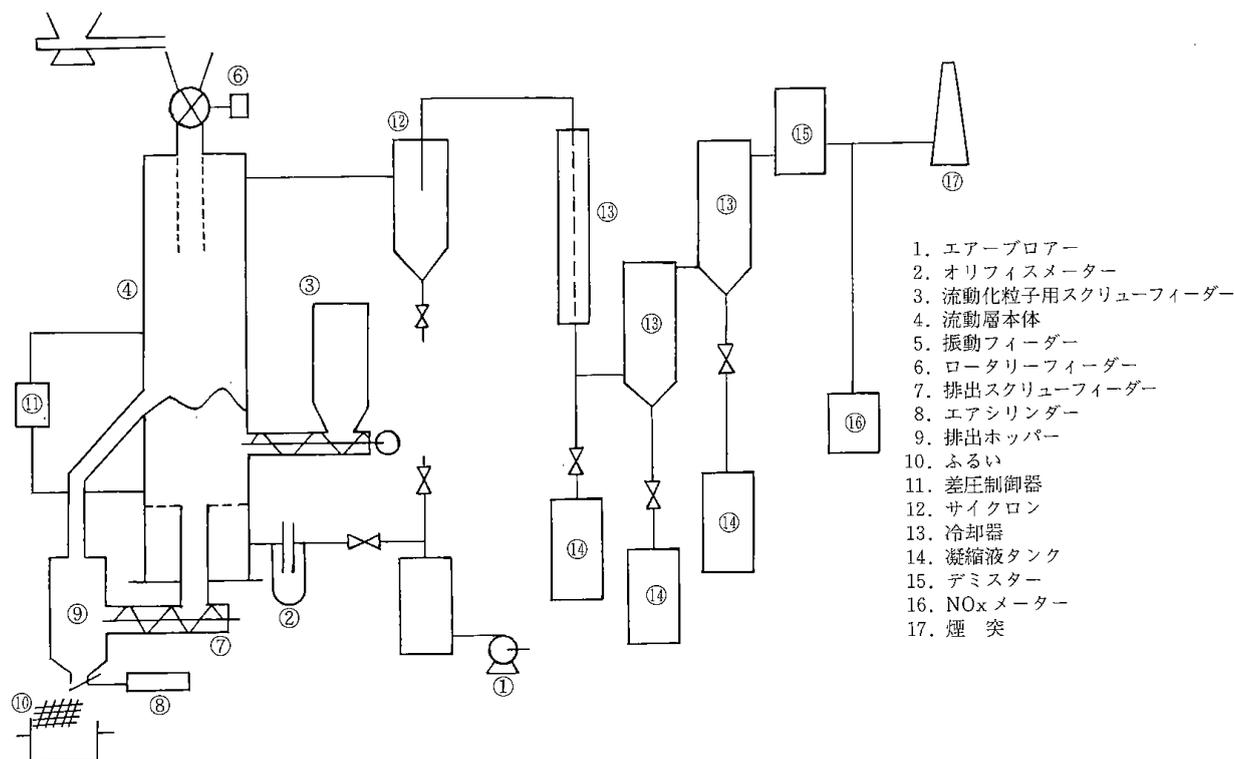


図1 ベンチスケール流動層燃焼実験装置のフローシート

る。そして、振動ふるい10によって両者が分離される。層内の流動化状態の点検と流動層高の制御は、空気分散板直上とフリーボード部との間の差圧を記録・調節することにより行った。すなわち、この差圧が所定値よりも小さい場合には、制御器11の出力信号によって流動化粒子供給用スクリーフィーダー3の回転速度（すなわち、流動化粒子の供給速度）を高め、一方、所定値よりも高い場合にはフィーダーの回転速度を低くすることとし、この動作を自動化した。

流動層から飛び出す微粉塵を同伴した燃焼排ガスは炉の頂部から排出され、まずサイクロン12によって微粉塵を分離する。そして、3段階の冷却塔13およびデミスター15で凝縮水を分離した後、煙突17から大気に放出した。冷却塔13で凝縮した水は、凝縮液タンク14に捕集した。

実験は、次の要領で行った。まず、平均粒径が0.19mmで最少流動化速度が3.8cm/s（常温）の流動化粒子を流動燃焼炉に充填して空気中で流動化した。そして、炉外壁に巻いた電気ヒーターで500℃程度まで炉内を予熱した後に含油スラッジ試料の供給を開始した。含油スラッジが燃焼し始めると流動層の温度が上昇するので、ヒーターの電源を切り、燃焼熱だけで所定の温度を維持するようにした。この際、層温度の制御は含油スラッジの供給速度の調節によって行い、燃焼用（兼流動化用）の空気流速は常に一定値を保つようにした。本実験における空塔基準のガス（空気）流速は常温時で8 cm/s、燃焼時の流動層温度に換算して約23~25cm/sである。

燃焼炉内での流動層高は、約250mm（層の圧力損失で約180mm水柱）とした。溢流排出管を通して流動化粒子とともに排出された燃焼残渣は、ふるい分けの後秤量した。流動化粒子とサイクロンで捕集された微粉灰の重量および凝縮液タンクで捕集した液体の総重量も測定した。

さらに本実験では、デミスター通過後の燃焼排ガス中のNO_x濃度の測定を行っている。この分析器は、化学発光式（ケミルミネッセンス）のものである。温度測定は、層内は空気分散板からの高さ50, 150, 250mm, およびフリーボード部4ヶ所で、いずれもアルメル・クロメル（CA）熱電対により行った。

2.2 結果と考察

本実験装置は層内伝熱管を設置せず、前述のように含油スラッジの供給速度によって流動層の温度を制御している。しかし、含油スラッジは流動性が悪いために、供給速度を敏感かつ迅速に制御することは困難であった。そこで、高温状態での温度の暴走による危険を避けるために、層温度が650℃以下の条件で実験を行うこととし、500~550℃および600~650℃の2つの温度範囲内での燃焼状態を検討した。

図2には、層温度を500~550℃に設定したときの層温度、層内の圧力損失およびNO_x濃度測定値の経時変化を一例として示す。図示したように助燃油なしでも連続燃焼は可能であるが、本含油スラッジ試料は含水率が高く、しかも水分の分布にむらがあるので、水分が集中的に層内に供給された場合に特有の流動状態および層温度の変動が認められる。すなわち、経過時間が30分と90分前後における温度と圧力損失の急速な変動は、水分蒸発のための気化熱による層温度の低下および層内の流動状態が局部的に悪化して吹き抜け現象（チャネリング）を起こし、一時的に圧力損失が低下したことを示すものと考えられる。水分によるこのような燃焼状態と流動化状態の変動は、層温度が低く流動化がゆるやか（ $U_0 - U_{mf}$ 、すなわち、気泡流速が小さい）であるほど大きくなるものと考えられる。従って、中間規模プラントの設計にあたっては層温度と空気流速をより高めることによって、水分供給のむらに起因するこれらの変動をより小さくする必要がある。

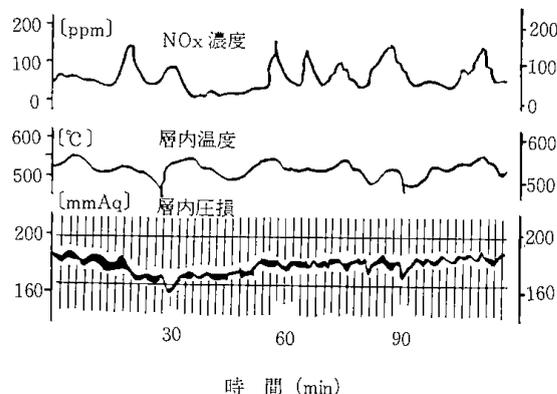


図2 温度、圧力損失およびNO_x濃度の経時変化

この図から明らかなように、水分による変動以外にも比較的周期の長い変動が認められる。これは、スラッジの供給速度のむらが原因になっているものと考えられる。従って、含油スラッジのように固形分と高粘度油が混じり合い、しかも組成にむらのある対象物の定量供給機の開発も重要である。NO_x発生量も上記のような供給むらに伴って変動しているが、30~180ppmの範囲であり、燃焼温度が低いこともあってかなり少ない。本実験範囲においてこの値は、含油スラッジ試料と層温度が異なる場合にも同程度であった。しかし、層温度を800℃あるいは900℃程度まで上げた場合のNO_x発生量を把握することは今後の重要な課題の1つである。

表1には、本実験における物質収支の例を示す。液分、固形残渣、微粉残渣およびサイクロン灰の回収（捕集）率は、すべて含油スラッジの供給量に対する値であり、ここで、固形残渣は、溢流して排出された燃焼残渣を目開き1mmのふるい

ないが、大まかな傾向を知ることはできよう。すなわち、サイクロン捕集灰を含めた残渣分のうち、約20%は1mm以上の固形残渣である。従って、この固形残渣を分散板直上に蓄積せず、連続的に抜き出し得る空気分散方式の設計が重要になる。

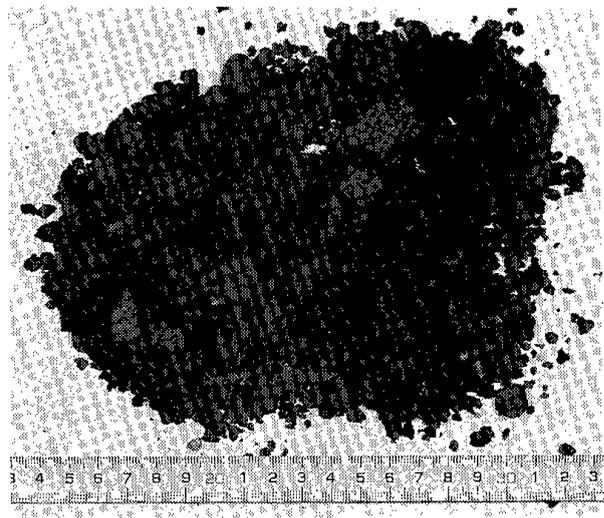


図3 燃焼残渣

表1 燃焼予備実験における物質収支

		スラッジ試料AH		スラッジ試料NA-A	
		Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
実験条件	層内温度 (°C)	500 ~550	600 ~650	500 ~550	600 ~650
	スラッジ供給速度 (kg/h)	5.9	7.6	7.0	10.5
液分回収率 (wt. %)		31.1	25.6	24.8	26.2
固形残渣回収率 (wt. %)		6.6	7.1	10.8	10.6
微粉残渣回収率 (wt. %)		21.0	18.3	23.8	30.9
サイクロン灰捕集率 (wt. %)		8.6	10.7	11.0	11.9

で分級したもののうち1mm以上の成分である。一方、微粉残渣は1mm以下の成分であり、これは流動化粒子に混じったまま排出されて分別が不可能なので、別途測定した流動化粒子供給量を差し引いて計算により求めた。固形残渣として表示した燃焼残渣には、図3に示すように薄片状の鉄錆が多く、まれには鉄線の一部や砂利状のものが含まれている。これらの残渣は、いずれも流動化状態を阻害し、分散板上に貯まり易いので、一定の実験期間ごとに分散板中心部の残渣抜き出し管を通して抜き出した。従って、ここに示した残渣分の収支は完全な定常状態で測定したものとはいえ

この表に示したRun 1 およびRun 2 の実験で回収した燃焼残渣類を工業分析した結果、この中には未燃分がほとんど残留していないことがわかった。一方、回収した凝縮液を静置して観察した結果、500~550℃の場合にはわずかに油分の存在が認められたが、600~650℃の場合には認められなかった。燃焼温度の最適設計は、排ガス組成のより詳細な分析結果、熱回収効率、SO_xとHClの吸収能などを総合的に考慮した上でなされるべきであるが、本実験から、少なくとも層温度を600℃以上に保つことは欠かせない条件の一つといえる。

3. 含油スラッジの供給機

前節では含油スラッジを速度むらなく供給できる供給機の設計が重要であることを述べた。

含油スラッジの主な成分は、重質で高粘度な油分と、鉄錆に代表される固形分である。油分は加熱によって粘度が低下し、一般に60℃程度でポンプ輸送が可能になる。しかし、一方で固形分が沈降するので、油分と固形分のそれぞれに供給機が必要となり、供給機系が複雑になる。そこで、著者らは供給機の選定にあたって、油分と固形分を

分離せずに供給できることを基本的な必要条件の1つと考えた。さらに、燃焼ガスの漏洩を防ぐために、炉内との気密性を保ち得ることも重要なことと考えた。

前節で述べた小型実験装置では、気密性を保つための供給機としてロータリーフィーダーを使用した。この方式の場合、特に小型では円筒外周の溝の部分に含油スラッジが粘着したまま、いわゆる空回りをすることが多いので定量性はあまり良くない。また、円筒と外壁の間に固形分がつまって、回転が停止することも考えられる。一方、粉粒体の輸送・供給用として広く使用されているスクリーフィーダー（単軸）で含油スラッジ供給を行うと、スクリーューの軸の周りに含油スラッジが粘着したまま空回りすることがわかった。

そこで著者らは、平行する2つのスクリーューを互に逆向きに回転させる、いわゆるダブルスクリーュー型のフィーダーの適用性を検討することにした。この方式の場合には、仮に片方のスクリーュー軸の周りに含油スラッジが付着しようとしても、もう一方のスクリーューの回転によってそれを防ぎ、安定かつ定量性のある供給状態を維持できる可能性があると考えたからである。

予備実験用に設計・試作したダブルスクリーュー型フィーダーの概略を図4に示す。スクリーュー軸径は18mm、羽根の外径は約50mmで2軸が左右対称になっている。なお、ピッチはあまり小さくすると羽根の間に粘着しやすいので、比較的大きくした。外筒は、上面は左右円筒の接線をつなぐ平面とし、一方、下面はほぼ中心線付近まで円筒状にした。これはスクリーューの下の外筒との間にできるデッドスペースをできるだけ小さくするためである。また、外筒には電気ヒーターを巻き、加熱

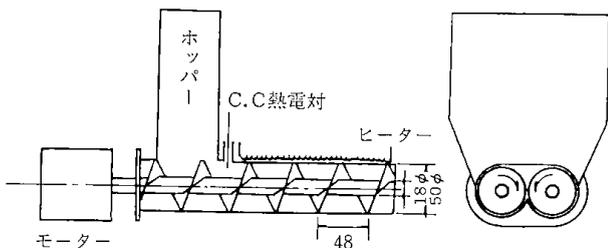


図4 ダブルスクリーュー型スラッジフィーダーの試作機

による効果も確め得るようにした。

このフィーダーによる供給試験用の含油スラッジ試料には、第2章の表2で示したKTとNM-0の2種類を使用した。NM-0試料は残渣分含有率が50wt.%とかなり高い試料であり、一方、KT試料は5wt.%と最も残渣分が少ない部類の試料である。スクリーューの回転速度と含油スラッジ供給速度の関係を図5に示す。スクリーュー式の供給機の場合、粘着等によるつまりがなければ、回転速度と供給速度は比例関係になるはずであり、その意味でこの図により供給機の性能をある程度評価することができる。フィーダー内の温度は、室温（約18℃）および28℃とした。28℃程度までの加熱では粘度が少し低下するだけで残渣分と油分との分離はまったく起こらない。

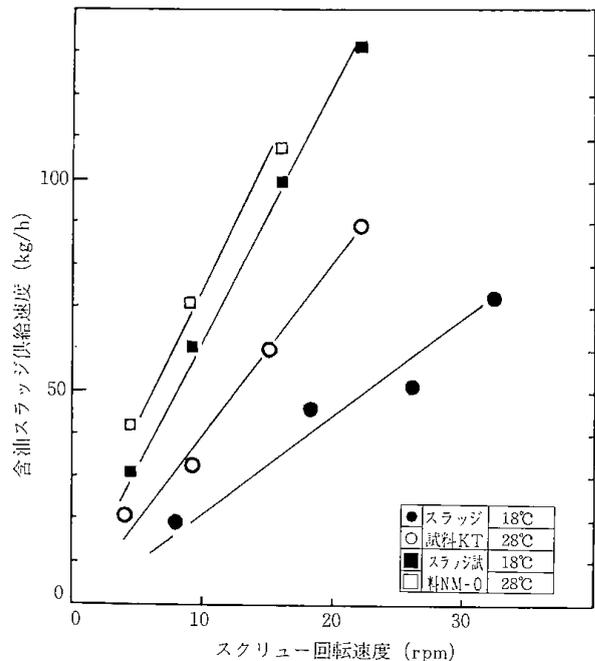


図5 スクリュー回転速度と供給速度の関係

残渣分が少ないKT試料では、特に室温の場合、スクリーュー回転速度と供給速度との間で直線からのずれが大きく、しかも他の条件に比べて回転数あたりの供給量が少なくなっている。このことは、スクリーュー内で間欠的または部分的に詰まりを生じていることを示すものと考えられる。28℃に加熱すると供給速度が増加し、さらに回転速度と供給速度との比例関係も良好になって、性能が向上していることがわかる。

一方、残渣が多いNM-0の試料の場合には、KT試料よりも回転数あたりの供給量が多く、回転速度と供給速度との比例関係も良くなっている。また、加熱の効果が少なく、室温条件下でも定量性のある供給機として使用できるものと考えられる。

以上の結果から、小型パイロットプラント用の含油スラッジ供給機には、ダブルスクルー型のフィーダーを使用することとし、試料の性状に応じてフィーダー内の試料の温度を適切に調節するような設計と操作を行うべきであると考えられる。

4. 固形残渣の混合・分級状態と抜き出し法

含油スラッジ中に含まれる比較的大きな鉄錆片や砂利などは、流動媒体と分離分級して流動層底部に沈積しやすく、このことが流動化状態の維持にとって重大な障害になる。ここでは、このような固形残渣分の分級状態と流動化のための操作因子（ガス流速、粒子物性、固形残渣の濃度など）との関係についてまず検討する。さらに、この結果に基づいて、固形残渣の連続抜き出しが可能な空気分散方式について検討した結果を報告する。

1) 固形残渣の分級状態

直径90mmの亚克力円筒製流動層を使って、常温下で固形残渣の流動層内での分級状態について検討した。その装置の概略を図6に示す。空気分

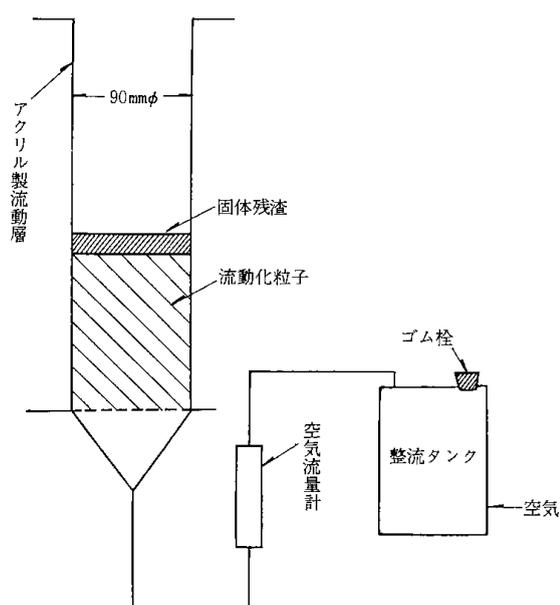


図6 固形残渣の分級実験装置

散板からの高さは1mで、空気分散板には、厚さ2mmの塩化ビニール板に直径2mmの孔を正3角形配列で37個あけた多孔板（開孔比約2%）を用い、この上に流動化粒子の落下を防ぐために100メッシュの金網をかぶせた。

実験は、まず所定重量の流動化粒子を充填し、その上に固形残渣を充填する。次に、所定の流速で流動化空気を流して十分に流動化し、固形残渣分と流動化粒子の分級状態が定常に達したところで、整流タンクのゴム栓を抜いて空気流を止め、流動化を急速に停止する。そして、層の上部から一定の高さごとに順次、固形残渣と流動化粒子の混合物を吸引・捕集し、ふるい分けした上で両者の重量を測定した。流動化の時間は5~10分とした。粒子の吸引・捕集には掃除器を使用した。

実験に用いた固形残渣と流動化粒子の物性を表3に、粒径分布を図7に示す。固形残渣は、前述べた200mmφ流動層での燃焼実験で回収されたもので、流動化粒子とのふるい分けを可能にするために、粒径が1.4mm以上の成分を使用した。主な成分は前述のように鉄錆片である。流動化粒子は、物性の影響を検討するために、粒径の異なる3種類を選んだ。本実験における流動化粒子の充填重量は、すべて1.2kgとした。この場合の静止層高は約12.5cm（空隙比=0.4）である。

表2 固形残渣と流動化粒子の物性

	粒径 (mm)	平均粒径 (mm)	粒子密度 (g/cm ³)	最少流動化速度 (cm/s)
固形残渣	1.4 ~ 1.0	—	4.3	—
硅砂4号	0.35 ~ 1.2	0.69	2.6	38.0
硅砂5号	0.2 ~ 0.72	0.40	2.6	16.0
硅砂6号	0.1 ~ 0.3	0.20	2.6	4.0

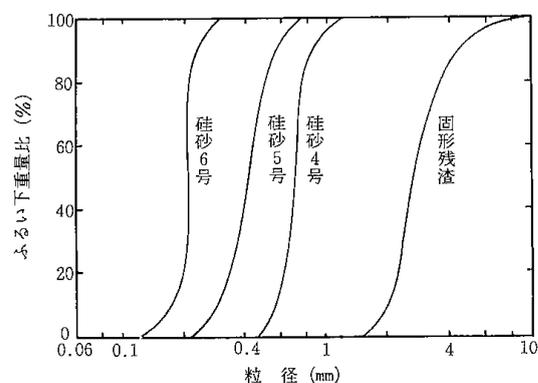


図7 固形残渣と流動化粒子の粒径分布

装置と流動化粒子が定まった場合、固形残渣分の分級状態に影響をおよぼす操作上の因子としては、空塔ガス速度 U_0 と固形残渣の平均濃度 \bar{C} が考えられる。流動化粒子に硅砂の4号、5号および6号を使用し、空塔ガス速度 U_0 と最少流動化速度 U_{mf} との差をパラメーターとして分級実験を行った結果をそれぞれ図8、9、10に示す。図中、縦軸は静止静高 L_{mf} を基準にした無次元高さ、横軸は任意の高さにおける図形残渣の濃度 C である。

いずれの場合も L/L_{mf} が0.2以下、すなわち層底部の固形残渣濃度が高くなっており、固形残渣が層底部に沈積していることがわかる。一方、 L/L_{mf} が0.2以上での固形残渣濃度には大きな分布が認められない。また、一般に、比較的小さい固形残渣は $L/L_{mf} > 0.2$ の領域に分散し、大きな固形残渣は層底部に沈積する傾向が認められた。ガス流速の影響に着目すると、 $(U_0 - U_{mf}) \approx 40 \text{ cm/s}$ の場合、 $L/L_{mf} = 0.2$ の上下での固形残渣濃度の差が最も小さくなっている。また、流動化

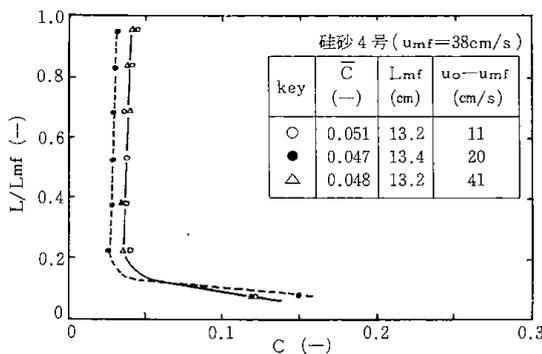


図8 分級特性におよぼすガス流速の影響 (硅砂4号)

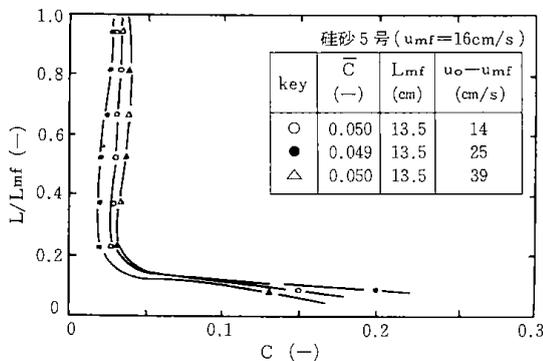


図9 分級特性におよぼすガス流速の影響 (硅砂5号)

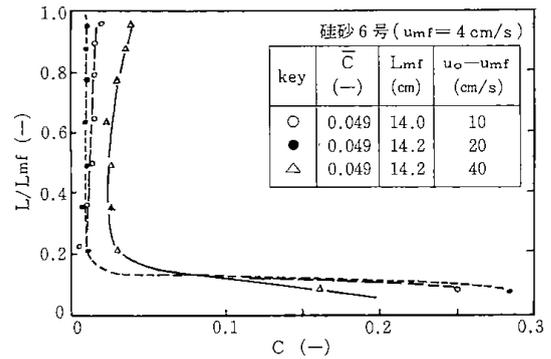


図10 分級特性におよぼすガス流速の影響 (硅砂6号)

粒子による違いを比較すると、 U_{mf} の最も大きな硅砂4号の場合が最も分級度合が小さく、5、6号では分級度がより大きくなっていることがわかる。

図11には、流動化粒子を硅砂4号、($U_0 = U_{mf}$)を41 cm/sの一定として固形残渣濃度の影響を調べた結果を示す。固形残渣濃度が高くなると層底部の固形残渣濃度が高くなっている。

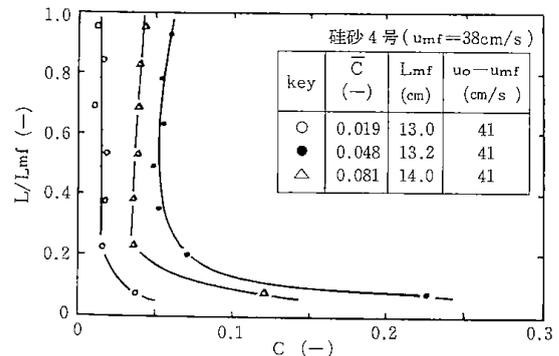


図11 分級特性におよぼす固形残渣濃度の影響

これまでは、無次元の層高さと固形残渣濃度との関係図から、各種操作因子の影響を比較したが、これらの図によって混合・分級の度合を正確に比較するのは困難である。そこで、以下では混合・分級度を大まかに表示する一つの指標を考え、その指標を使って操作因子の影響をさらに検討してみる。一般に混合度(分級度)の指標として、層上部の均一濃度領域における沈降性粒子(この実験では固形残渣)の濃度と層全体の平均濃度との比を混合度指数 M として表すことが多い²⁾が、本実験では層上部での濃度均一性が必ずしも良くなかったので、 M を次のように定義した。

$$M = \frac{L/L_{mf} \geq 0.5 \text{ における 固形残渣の平均濃度}}{\text{層全体における 固形残渣の平均濃度}}$$

完全混合では、 $M=1$ となる。このように定義した混合度指数 M と (U_0-U_{mf}) 、 \bar{C} および流動化粒子の U_{mf} との関係をそれぞれ図12, 13, 14に示す。 (U_0-U_{mf}) と M との関係では、 $(U_0-U_{mf})=20\text{cm/s}$ 付近に M の極小点があるが、 20cm/s 以上ではガス流速の増加とともに混合が良くなっている。また、固形残渣の平均濃度 \bar{C} が小さく、流動化粒子の U_{mf} が大きい場合ほど混合が良くなる傾向が認められる。

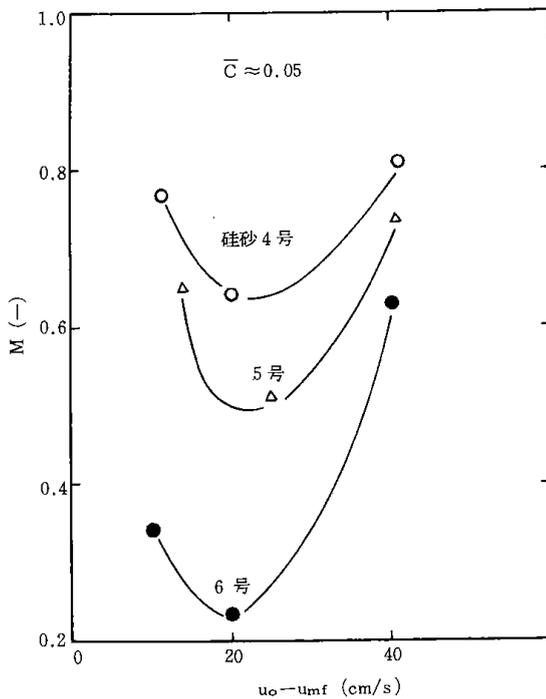


図12 混合度指数とガス流速の関係

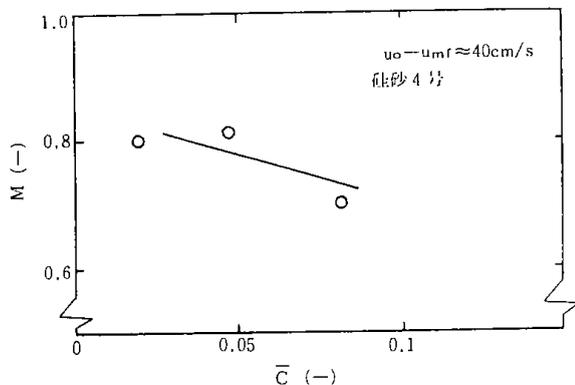


図13 混合度指数と固形残渣濃度の関係

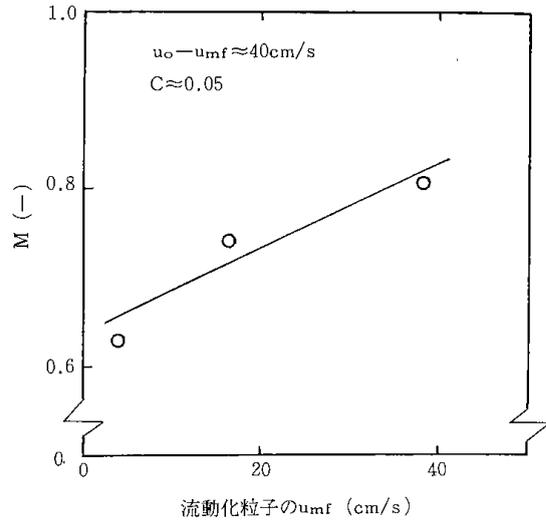


図14 混合度指数と流動化粒子の最少流動化速度の関係

以上の結果から、固形残渣の層底部への分級を少なくするためには、大きな粒径の流動化粒子を使って高流速で流動化し、固形残渣の層内残留濃度を低くすることが有効であることがわかった。しかし、これまでの実験からもわかるように、大きな固形残渣の分級を完全に防止することは不可能なので、分級して層底部へ沈積した固形残渣を連続的に抜き出せるような装置設計は欠かせない条件になる。

2) 固形残渣の連続抜き出しを考慮した空気分散式方式の設計

一般的な流動層の空気分散器として、平板に孔をあけた多孔板、あるいはバブルキャップと呼ばれる吹き出し口を平板に取り付けたものが最も多い³⁾。しかし、このような空気分散方式では、流動性の良くない粉粒体が平板上に沈積するので、これらを層底部から連続的に抜き出すことは困難である。沈降性粉粒体の連続抜き出しを可能にする空気分散器の一つにコーン型のものがある。この方式の空気分散器の一例を図15に示す。流動化空気は、コーンの部分に明けた孔とコーン中心部のパイプの両方を通して送入される。中心部のパイプを通して送る空気の流速の流動化粒子の終端速度より大きく、抜き出す粒子のそれよりも小さな値とすれば、沈降性の粒子だけを選択的に抜き出すことも可能になる。

そこで、コーン部の角度が100度で中心部のパイプ内径が27.6mmの空気分散器⁴⁾を取り付けた

25cm角の流動層を使って、鉄錆のような固形残渣の連続抜き出しが可能か否かを確かめた。その結果、中心部のパイプ上端に鉄錆片が架橋して閉塞し、連続的な抜き出しが不可能であった。装置サイズが大きくなれば抜き出しパイプ径も大きくできるので、架橋によるつまりは防ぐことができるものと考えられる。しかし、同時にコーンの傾斜部も長くなって、中心部の壁部の層高差が大きくなり流動層内の流動化状態の不均一性を助長することになると考えられる。従って、このコーン型空気分散器は、大型装置用には望ましい方式とはいえない。

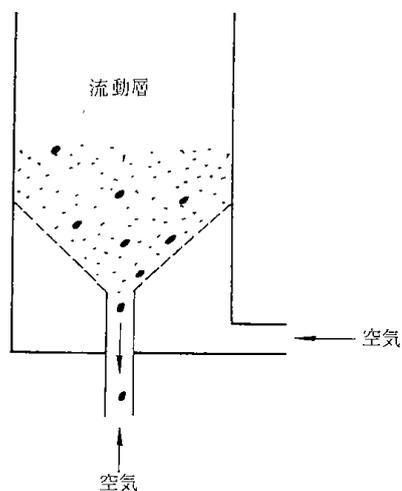


図15 コーン型空気分散器の例

最終的に著者らは、パイプスリット型の空気分散方式を採用することにした。この方式では、図16にその概略を示すように、流動層底部に水平かつ平行に空気導入パイプを配列し、このパイプの下面に空気吹き出し用の孔を所定の開孔比になるように明ける。この孔の通気抵抗により圧力損失を付加する。下向きに孔をあけるのは、流動化粒子が空気導入パイプに入りこまないようにするためである。空気導入パイプの下部の気密を保つようにすれば、流動化の空気はパイプとパイプの間隙を通過して上向きに流れ、パイプの上部に流動層を形成する。一方、流動化粒子の一部と固形残渣はこの間隙と移動層部を通過して降下し、系外に抜き出される。この方式は、先述のコーン型分散器よりも固形残渣抜き出し用の開口部面積を広く設計できるので、架橋等の防止に対して優利になるものと期待できる。

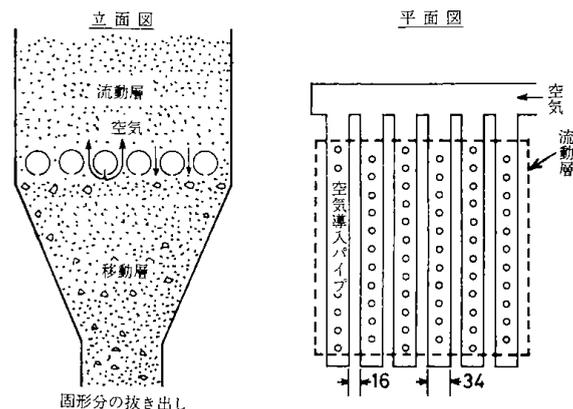


図16 パイプスリット型空気分散方式の例

5. ま と め

- 1) 直径200mmの小型流動燃焼実験装置を使って、発熱量が2,000kcal/kg程度の含油スラッジの燃焼実験を行い、補助燃料を使わずに連続燃焼が可能であることを確認した。燃焼炉の温度が600℃に達すると凝縮水に油分が混入せず、固体状燃焼残渣中には未燃分がほとんど認められなかった。また、この実験結果から、安定な燃焼操作を行うためには含油スラッジの連続供給機、ならびに流動化を阻害する固形残渣分の連続抜き出しが重要であることがわかった。
- 2) 含油スラッジの連続供給機には、ダブルスクリュウ型のフィーダーが適しており、試料の性状に応じてフィーダー内を加熱することにより定量的に供給できることがわかった。
- 3) 固形残渣分の層底部への分級を少なくするためにはUmfが大きな流動化粒子を使って、高流速で流動化することが望ましい。また、コーン型の空気分散器では固形残渣を層底部から連続的に抜き出すことができず、パイプスリット型の空気分散方式の方がより望ましいものと推察された。

文 献

- 1) 出口 明, 田村 勇 化学工学協会大分大会 予稿集, A13, p.25 (1979)
- 2) Rowe, P. N. and A. W. Nienow : Powder Technol., 15, 141 (1976)
- 3) 鞭 巖, 森 滋勝, 堀尾正毅 : “流動層の反応工学”, p.84, 培風館 (1984)
- 4) 細田英雄, 平間利昌, 加我晴生, 三浦正勝, 新川一彦, 山口 弘, 西崎寛樹, 堀尾正毅 : 燃協誌, 61, 320 (1982)

第6章 流動層燃焼中間規模試験

出口 明, 細田英雄, 三浦正勝, 武内 洋,
鈴木 智, 平間利昌

1. 諸 言

処理能力50kg/hの流動燃焼方式の中間規模試験装置を使って劣質な含油スラッジ試料の安定な燃焼法および燃焼特性について検討するとともに, 流動化粒子に石灰石, サング礁石灰石 (Coral Reef Rock; CRR) を用いてSO₂とHClの炉内同時吸収実験を行い, 同時吸収の最適操作条件を探索し, 燃焼排ガスの無公害化について検討した。

2. 実験試料, 装置および方法

2.1 実験試料

試料は原油備蓄・中継基地の容量15万klの原油タンクを温湯洗浄した後のタンク底スラッジNK-Bで, これを当所で製作した水蒸気加熱 (外熱式) による容量600ℓの溶解槽 (図2参照) で加熱し, 上澄みの比較的軽質な油分を取除いたものである。溶解槽では20~24時間かけて70~90℃まで加熱した。この燃焼用試料の性状分析値を表1に示す。可燃分, 水分, 不燃分および発熱量の分析法は著者らによる既報の結果¹⁾と同様であり, 硫黄分はJISK-8813, 塩素分はアルカリ溶解した後に滴定法で測定し, ここでは無水基準値で示している。

また, 使用した流動化粒子の粒径分布を図1に, 物性値を表2に示す。比表面積はBET法, 破碎性はハードグローブ数 (ASTM D-409) によった。

表1 含油スラッジの性状

可燃分 (wt%)	30 - 39
水分 (wt%)	16 - 20
不燃分 (wt%)	45 - 50
高位発熱量 (kcal/kg)	3,000 - 3,500
硫黄 (wt%)	9 - 11
塩素 (wt%)	0.4 - 0.8

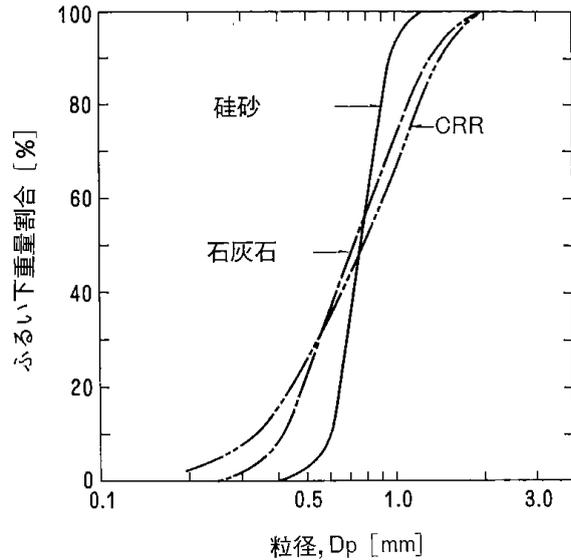


図1 流動化粒子の粒径分布

表2 石灰石およびCRRの物性

	Limestone	Coral Reef Rock
比表面積 m ² /g	10.2	1.2
粉碎性 *	102.0	52.0
真比重 g/cm ³	2.7	2.7
かさ比重 g/cm ³	1.5	1.3

*ハードグローブ数 (A.S.T.M.)

2.2 実験装置

実験装置のフローシートを図2に, 流動燃焼炉の詳細を図3に示す。燃焼炉は一辺が0.3mの正方形断面で, 空気分散器から排気口までの高さは3.25mである。図3の中の数字は各種センサー類および供給機類等の設置高さを空気分散器を基準にして示している (単位: m)。燃焼炉の内壁には厚さ0.2mの耐火モルタルを内張りしてあり, 空気分散器の直上付近には助燃用の灯油バーナー, 約1mの高さ付近にはスタートアップ用のLPGバーナーが付設されている。

空気分散器には, 第5章で述べたように鉄鍍や

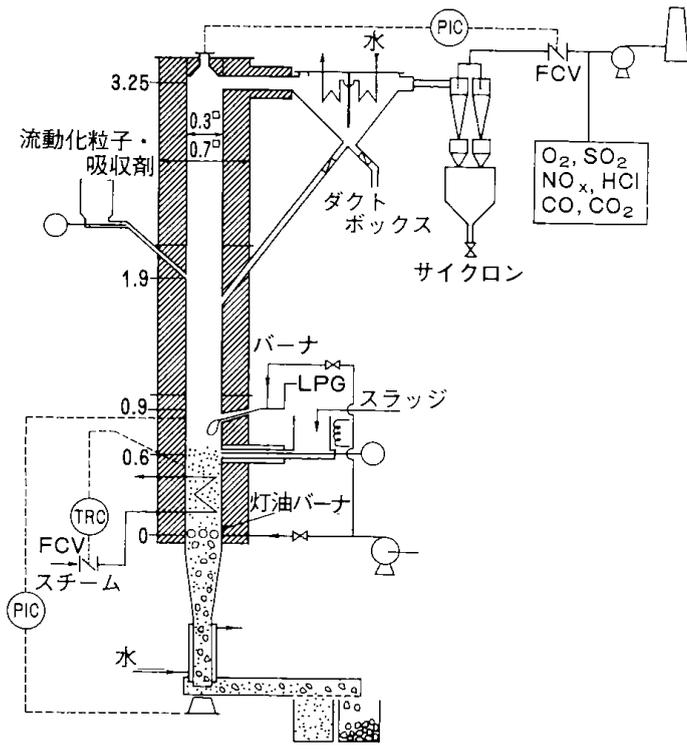


図2 実験装置のフローシート

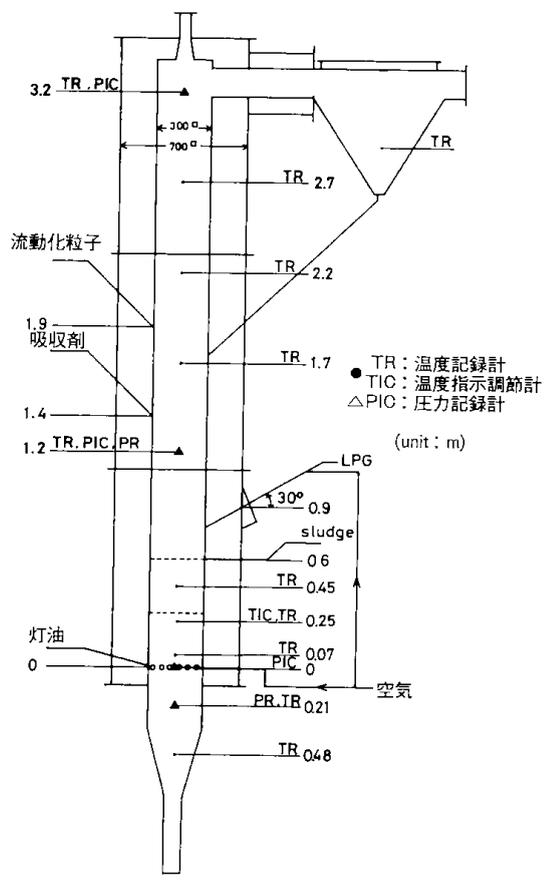


図3 流動層燃焼炉の詳細

小石などの流動化を阻害する残渣分を層底部から連続的に抜き出し得る方式であることが必要不可欠な条件になるので、パイプスリット型のもを使用した。この概略図を第5章の図16に示した。外径34mmでステンレス製の空気導入パイプを水平かつ平行に6本配置し、このパイプの下面に空気吹き出し用の2mmの孔をパイプ1本につき50個あけた。この孔の炉断面に対する開孔比は約1%である。空気吹き出し孔から下向きに噴出した流動化用(おのび燃焼用)の空気は、パイプとパイプの隙間を通して上向きに流れ、パイプの上部では流動層を形成する。一方、層底部に沈降した固形残渣と流動化粒子はパイプの隙間を落下し、その後、移動層の状態以降下する。この移動層部分の高さは約1.1mである。降下した固形分と粒子は振動式の排出機で系外に抜き出し、この排出機先端に取り付けた2mmの篩で篩い分けた。

空気分散器直上部には、層湿度調節と燃焼熱の層内での回収を目的とした熱交換器を取り付けている。その写真を図4に示す。この熱交換器は外径21mmのステンレス鋼管を水平に20本(6段)配置したものであり、管内に水蒸気を流して熱を回収する。熱交換パイプは流動化粒子との摩擦や衝

突によって摩耗し易いので、熱交換器全体が取り替え可能な構造になっている。また、層温度の調節は水蒸気流量調節弁と温度調節器を組み合わせた自動化システムで行った。

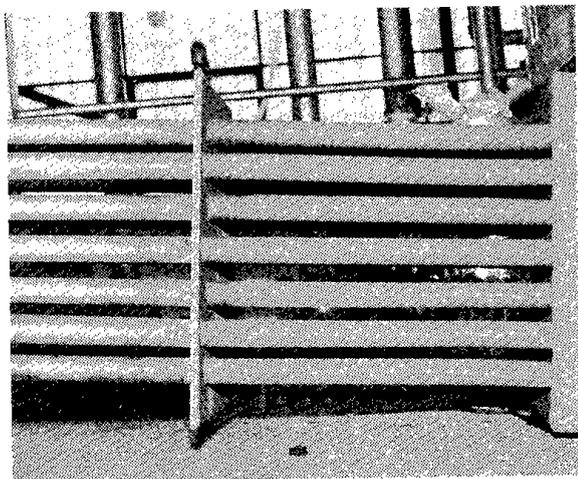


図4 熱交換器の写真

流動化用の粒子は単軸型のスクリーフィーダーを使って、空気分散器から1.9mの高さの位置へ供給した。流動層高は空気分散器と高さ1.2mの地点との差圧を検知することにより推定し、これを自動制御した。すなわち、流動化粒子を一定速度で供給し、2点間の差圧が所定の値より大きい場合には移動層底部に取り付けた固形分と粒子の排出機の排出速度を上げ、反対に差圧が小さい場合には排出速度を下げる制御システムとした。

一方、含油スラッジの供給機には第5章で述べたように、ダブルスクリー型フィーダーを使用し、空気分散器から0.6mの高さの位置、すなわち流動層部の直上付近に設置した。このスクリーの外径は50mm、軸径とピッチはそれぞれ18および40mmで2軸の中心間距離は60mmである。本燃焼実験用の含油スラッジ試料は高粘度で、常温では流動性が悪いためホッパーの外壁を水蒸気およびリボンヒーターで加熱できるようにした。また、フィーダーの出口付近では流動化粒子との接触、あるいは層および炉壁からの熱伝導によって高温化し、スラッジ試料がコーキングを起こす可能性があるため、フィーダーの外壁を水冷した。

燃焼排ガスは、まず、炉出口に取り付けた慣性集塵式のダストボックスで粗粒の粉塵が分離され、つづいて、2系列のサイクロン（ダブルサイクロン）で脱塵された後、誘引ブロー（IDF）

を通過して大気放出される。ダストボックス内には、排ガスの顕熱回収のために水冷式の熱交換パイプを取り付けた。炉頂圧は燃焼排ガスの漏洩を防ぐため0～20mm（水柱）で運転操作することとし、誘引ブローによる吸引量を流量調節弁（FCV）によって自動制御した。また、分析用の排ガスはサイクロン通過後にサンプリングし、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO_x 、 SO_2 の濃度をモニターで連続測定した。分析法は O_2 が磁気式、 NO_x が化学発光式、 HCl はイオン電極法、 SO_2 、 CO および CO_2 は非分散赤外線吸収式である。さらに、ガスクロマトグラフを使って O_2 、 N_2 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 および H_2 の濃度を測定した。

2.3 実験方法

燃焼炉に所定量の流動化粒子を充填し、空気で流動化した後、LPGバーナーで加熱し、層温度が約350℃になってから灯油バーナーも作動して層温度を急速に昇温させた。この際、熱交換器を保護するために、熱交換パイプに少量の水蒸気を流した。層温度が800℃程度に達したところで含油スラッジ試料の供給を開始し、LPGおよび灯油の供給を停止した。同時に、固形分と流動化粒子の排出機を作動させ、層温度および層高の制御を自動操作に切り替えた。さらに、空気と含油スラッジの供給速度を任意の条件に設定し、層温度、層高、排ガス中の酸素濃度などが定常状態に達した後に諸データの採取を始めた。

2.4 実験条件

実験条件の範囲をまとめて表3に示す。ここで、空塔ガス速度は、一次と二次を含めた全空気量と層温度を基準にした計算した値である。また、流動化粒子の供給量は、珪物が20～30kg/h、石灰石およびCRRは供給量基準で $Ca/(S+Cl_2)$ のモル比が1.2～5.6の値になるよう設

表3 燃焼実験条件

層 温 度 t_b	700 - 800 °C
フリーボード温度 t_f	900 - 1,000°C
空 塔 速 度 u_0	1.3 - 3.0m/s
残余酸素濃度 C'_{O_2}	2.5 - 9.0 %
スラッジ供給量	30 - 50 kg/h
流動化粒子供給量	10 - 40 kg/h
流 動 層 高 L_f	0.6 m

定した。流動層高は層内圧力損失の高さ方向分布を測定し、圧力損失が零になる高さを外挿して求めた値である。

3. 結果と考察

3.1 層温度の推移

流動層燃焼法の大きな特長の1つは、燃料の大部分を固体粒子群が流動化している層内で燃焼し、その熱を伝熱係数が非常に高い層内熱交換器で回収できる点にある。したがって、ボイラーとしての性能は層内での燃焼率が高いほどすぐれているといえる。一方、本実験で扱っている含油スラッジのように可燃分が揮発性の燃料は、流動層内で短時間のうちに気化して、燃え切らないままフリーボード部に流れ、その結果、フリーボードでの燃焼率が高くなる。本実験においても、燃焼用空気の全てを空気分散器から送入了場合（以下、単段燃焼と呼ぶ）には、**図5**に示すように層温度が700℃程度までしか上がらなかった。先に述べたように、改造してスラッジ供給器の設置高さを下げたが、その効果もわずかであった*。この程度の層温度であっても、スラッジを完全燃焼することは可能であり、また失火することなしに燃焼を継続することも可能であったが、層内ではほとんど熱回収できず、さらに、層内での石灰石による脱硫と脱塩化水素を考えた場合には、層温度が低くて（脱硫反応の最適温度は800~820℃である²⁾効率低下をまねくことが予測された。

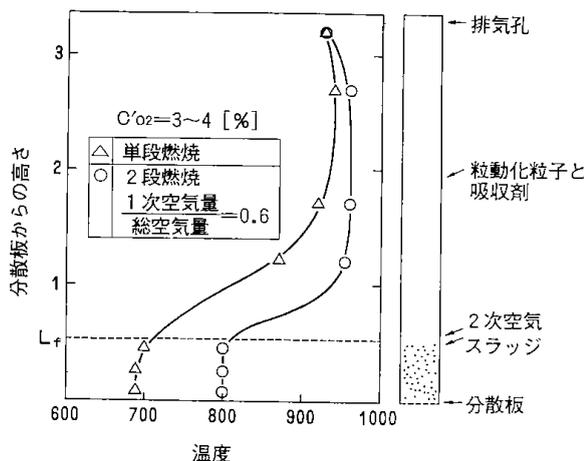


図5 炉内温度分布の例

そこで、本研究では燃焼用空気を2段に分割し、二次空気をスタートアップ用のLPGバーナ

ーを通して供給する2段燃焼法を採用して層温度の上昇が可能か否かを検討した。空気を分割供給したのは、一次空量の低減によって、流動層内での燃焼には消費されず、結果として冷却に作用している過剰空気量が減り、層温度の上昇が期待できると考えたからである。また、二次空気を層上面に吹きつける方式をとったのは、二次燃焼熱をできるだけ層内へ還流して層温度を高め、さらに、二次燃焼に要するフリーボード高さを低減できると考えたからである。結果として、一次空気比が0.6程度までは一次空気比の低下とともに層温度が上昇し、**図5**丸印で示したように層温度を800℃に維持することが可能になった（**図中**、Lfは流動層高を示す）。また、この場合の二次燃焼の度合は単段燃焼時と比較するとフリーボード底部（層直上部）で高くなっていることがわかる。

このように、二段燃焼法の採用によって層温度は上昇したが、フリーボードの温度が950℃にも達していることからわかるように、層内燃焼率は石炭³⁾のような固体燃料の場合よりも低いことは明らかである。層内燃焼率の低下は脱硫・脱塩化水素反応⁴⁾にとって好ましくないため、今後の脱硫・脱塩化水素研究の上で留意すべき事項である。

3.2 固形残渣分の連続排出

含油スラッジを定常かつ連続的に燃焼する上では、層温度の維持とともに固形残渣分の層内蓄積を防ぐことが重要であることを5章で指摘した。本研究では、前節で述べたようにパイプスリット型の空気分散器を使用し、移動層部を通して底部から固形分と流動化粒子を連続的に排出する方式を採用した。流動化粒子の供給速度を20~30kg/h*として実験を行った結果、固形残渣分の層内蓄積は起きず、安定な流動化と燃焼状態を維持できた。底部から排出された固形残渣と粒子のうち、2mm以上の固形残渣の比率は5~10%であった。また、含油スラッジの供給量に対する2mm以上のその比率は約6%であった。この固形残渣の写真を**図7**に示す。鉄錆片の含有率が高いので、全体が茶褐色で小石や棒状の物質も含まれている。さらに、鉄の微粒が焼結したと推定されるような比較的破碎しやすい黒色の多孔質体も散見された。

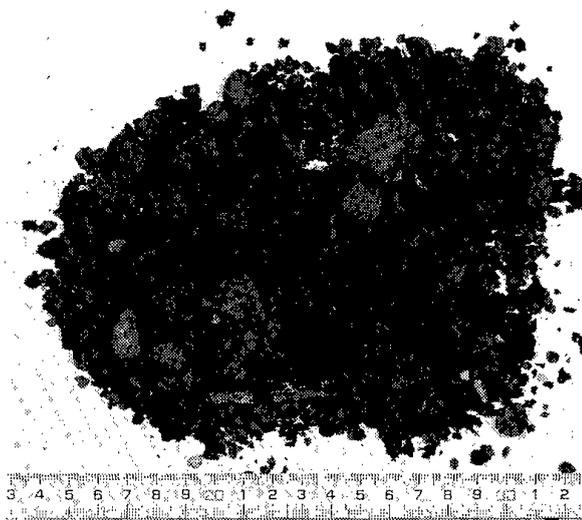


図6 2mm以上の固形残渣の写真

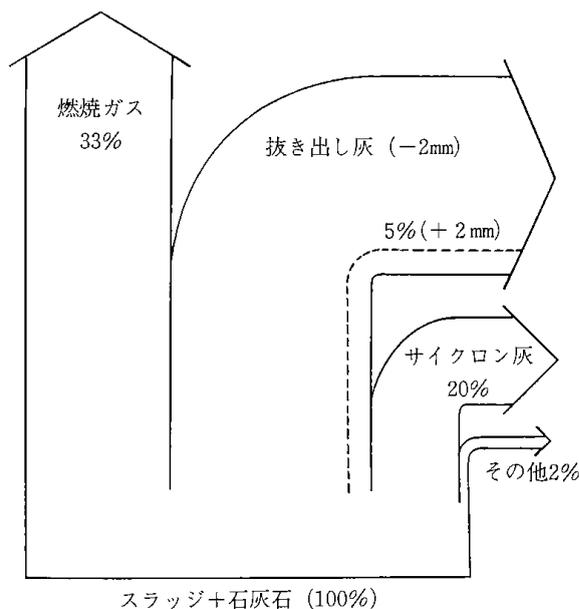


図7 含油スラッジ流動燃焼におけるスラッジと石灰石の物質収支

3.3 物質収支

図7にCa/(S+Cl₂)モル比が4.3のときのスラッジと石灰石の物質収支の一例を示す。燃焼排ガスには約33%、抜き出し灰(炉下部からの排出灰)が約45%で、この大部分は2mm以下の粒子である。サイクロン灰は約20%、その他は主として、サイクロンで捕集しきれずに煙道に飛び出したものと推定される。

3.4 残渣中の無機成分と金属元素

石灰石とCRRを使用した場合の残渣とサイクロン灰中の無機成分ならびに金属元素の組成分析結果を表4に示す。分析は高周波プラズマ発光分析法(ICP)によった。石灰石およびCRRの主成分はカルシウム分であり、ほぼ同じ値である。

表4 残渣類の分析値

組成	流動化粒		残渣				サイクロン灰	
	Lime.	CRR	+2mm		-2mm		Lime.	CRR
SiO ₂ (wt%)	2.77	1.98	0.69	1.07	1.36	2.93	1.16	1.96
Al ₂ O ₃ (wt%)	0.96	0.93	0.26	0.25	0.76	0.80	0.53	0.68
Fe ₂ O ₃ (wt%)	0.20	0.27	64.37	65.28	9.27	16.45	49.33	46.02
MgO (wt%)	0.32	0.55	1.13	1.28	0.36	0.64	0.72	0.86
CaO (wt%)	54.91	54.28	15.35	14.18	54.16	48.12	26.59	28.54
K ₂ O (wt%)	0.79	0.07	0.00	0.15	0.08	0.13	0.11	0.19
Na ₂ O (wt%)	0.37	0.07	0.42	0.48	0.19	0.36	0.45	0.40
TiO (wt%)	0.07	0.03	0.02	0.02	0.04	0.04	0.03	0.04
Mn (ppm)	—	—	8470	8350	621	930	2410	2470
Cu (ppm)	215	—	—	110	—	100	496	471
Zn (ppm)	135	—	1730	1590	475	760	3500	261
V (ppm)	187	—	—	—	—	—	—	—
Cd (ppm)	—	—	—	100	—	—	102	—
Cr (ppm)	221	—	—	170	—	120	197	290
Ni (ppm)	364	—	—	—	3230	100	150	140

Lime.; 石灰石 — ; 100ppm以下
CRR ; きんご礁石灰石

残渣の2mm以上の成分には鉄分が多く、この大部分は薄片状の鉄鏽である。2mm以下の成分にはカルシウム分が多く含まれている。サイクロンで捕集されたものは、鉄鏽類の微粉化したものと、石灰石とCRRの微粉成分である。金属元素としては、Mn、Znの含有率が高く、微量金属としてはCu、Cd、Cr、Niも含まれている。また、CRRの実験の場合にも珪砂および石灰石の場合と同様に、フリーボード部の内壁に付着物が認められた。

3.5 燃焼効率

燃焼効率 η を次のように定義する。

$$\eta = 100 - \left(\frac{Q_{ls} + Q_{lg}}{F_s \times H_v} \right) \times 100, \%$$

ここで、

Q_{ls} : 固体状の未燃分による損失 (kcal/h)

Q_{lg} : 未燃のCO, CH₄, H₂による損失 (kcal/h)

F_s : 含油スラッジの供給速度 (kg/h)

H_v : 含油スラッジの高位発熱量 (kcal/kg)

である。 Q_{ls} には飛び出し灰と底部からの排出物に含まれる未燃分が相当するが、本実験の範囲では両者には未燃分がほとんど含まれていなかった*。したがって、以下では排ガスに含まれる未燃分による損失だけを評価して燃焼効率を算出した。

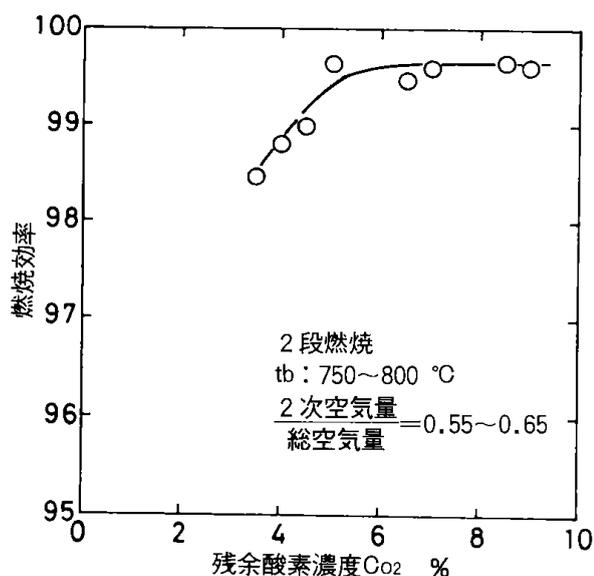


図8 燃焼効率

た。

図8には2段燃焼方式で層温度 t_b が750~800℃、一次空気比が0.55~0.65のときの排ガス中の残余酸素濃度 C_{O_2} と燃焼効率 η との関係を示す。残余酸素濃度が約5%以下になると燃焼効率が低下する傾向が認められるが、5%以上では99.5%以上になり、ほぼ完全燃焼と認められる。燃焼効率が99.5%程度以上の場合に検知された未燃ガス成分はCOだけであり、CH₄とH₂はほとんど検知されなかった。CO排出量の低減は燃焼効率の向上にとって重要であるばかりでなく、後述する燃焼排ガスの無公害化にとっても重視すべき因子である。

3.6 燃焼排ガス中のCO, NO_x, SO₂およびHCl濃度

有機物の燃焼で発生するCOとNO_xは燃焼法の改善によって低減が可能である。特に流動層方式では燃焼温度を低くできるので低NO_x化にとって有利である。しかし、含油スラッジの場合、硫黄と塩素の含有率が高くSO₂とHClが発生する。これらは、COやNO_xと異なり燃焼法の改善による低減は不可能である。そこで、本研究では石灰石などによる炉内でのSO₂, HClの同時吸収をはかることにした。その前にまず、吸収能のない珪砂を流動化粒子として用い発生量の把握を目的とする実験を行った。

図9に残余酸素濃度と上記4成分の排ガス中濃度との関係を示す。COは先に述べたように残余酸素濃度が5%以下では急激に増加するが、5%以下では500ppm以下になった。反対にNO_x濃度は残余酸素濃度とともに増加し、4~9%の範囲では80~150ppmであった。なお、2段燃焼の際のNO_x発生量は単段燃焼のそれよりもわずかに多くなる傾向が認められたが、これは本実験の場合、二次空気を層直上部に吹き込んだため、フリーボード部でのNH₃などによるNO_xの還元反応が起こらず、一方で二次燃焼により中間窒素化合物のNO_xへの転換反応が起こったためと考えられ、この結果は著者らによる既報の結果⁵⁾とも一致する。

SO₂とHClは残余酸素濃度が増加すると減少し、SO₂は約10,000~9,000ppm、HClは約1,500~1,000ppmといずれも高濃度であった。これらの値は、可燃性硫黄と塩素が、それぞれすべて

SO₂とHClに転換したものと仮定して算出される濃度とはほぼ等しかった。したがって、スラッジ中の硫黄と塩素の分析値からSO₂とHClの発生量を推算でき、この値を基準にして脱硫および脱塩化水素率の計算が可能であると判断される。

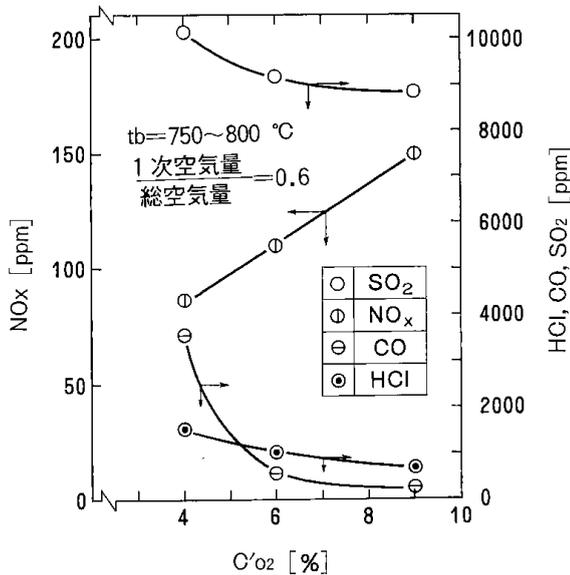


図9 排ガス中のCO, NO_x, SO₂およびHClの濃度

3.7 脱硫・脱塩化水素実験

前述の結果から明らかなように、含油スラッジの燃焼処理においては排ガス中のSO₂とHClの低減化策が不可欠である。本研究では流動化粒子に石灰石とCRRを炉内に連続的に供給し、SO₂とHClの同時吸収除去実験を行った。残余酸素濃度C₆₂が5~7%のとき、Ca/(S+Cl₂)供給モル比とSO₂とHClの除去率の関係を図10に示す。図中のt_bは流動層温度、t_fはフリーボード温度を示す。ここで、脱硫率および脱塩化水素率、すなわち除去率は次のように定義した。

$$\text{除去率} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 (\%)$$

C₀ : 珪砂を流動化粒子としたときのSO₂またはHClの濃度 (vol. %)

C : 石灰石およびCRRを用いたときのSO₂またはHClの濃度 (vol. %)

石灰石およびCRRの供給モル比が3のときの脱硫率はそれぞれ約80%および85%で、モル比が2以下になるとSO₂除去率は急激に低下する。モル比が3以上ではSO₂除去率が上がらず、最高除

去率が石炭FBCの場合⁶⁾よりもやや低い値になっているが、これは含油スラッジ試料の場合、図5に見られるように脱硫剤との接触が不十分なフリーボードでの燃焼率が高いためと考えられる。

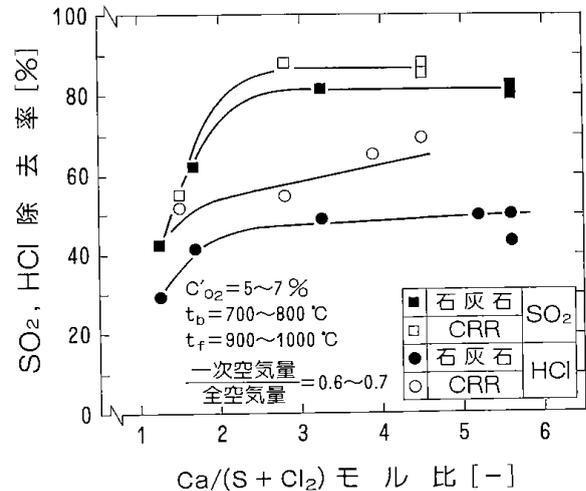


図10 カルシウム分の供給モル比と脱硫・脱塩化水素率

一方、HCl除去率は供給モル比の増加とともに、わずかながら上昇し、モル比が3程度で石灰石では約45%、CRRでは約55%になる。SO₂除去率に比べてかなり低いですが、都市ゴミのストーカ-燃焼におけるHCl除去率(約40%)⁷⁾よりも高い値になった。また、以上の結果から明らかなように、石灰石とCRRを比較すると、SO₂除去率およびHCl除去率ともにCRRの方が高くなることがわかった。

除去率と残余酸素濃度C₆₂の関係を図11に示す。SO₂除去率はC₆₂による影響は小さいが、HCl除去率はC₆₂の増加にともなって明らかに低下した。したがって、HClの除去率を高めるためには、C₆₂をできる限り低くすることが望ましく、その意味では流動層燃焼法は、C₆₂を低くできるのでHCl炉内吸収除去にとってより望ましい燃焼方式であるといえる。なお、これらの実験の際、オルトトリジン法によりCl₂の濃度も測定したが検出されなかった。また、NO_xとCOの濃度は流動化粒子が珪砂の場合の値(図9)とほとんど等しかった。図12には、Ca/(S+Cl₂)モル比が5.1~5.6、層温度が720~740°C残余酸素濃度が4.5~7%のときのフリーボード温度と脱塩化水素率との関係を示す。なおフリーボード温度の測

定位置は空気分散器より2.7mの高さである。フリーボード温度が高くなると脱塩化水素率は減少する傾向が認められる。このような脱塩化水素率の温度依存性には、反応の平衡が関与している可能性がある。すなわち、塩化水素の石灰石に対する化学反応の平衡定数を計算すると、600~650℃の範囲で最大となり、さらに温度が高くなると平衡定数は小さくなる。都市ごみの塩化水素対策においても炉出口温度が高いほど高濃度になることが報告されている。⁸⁾

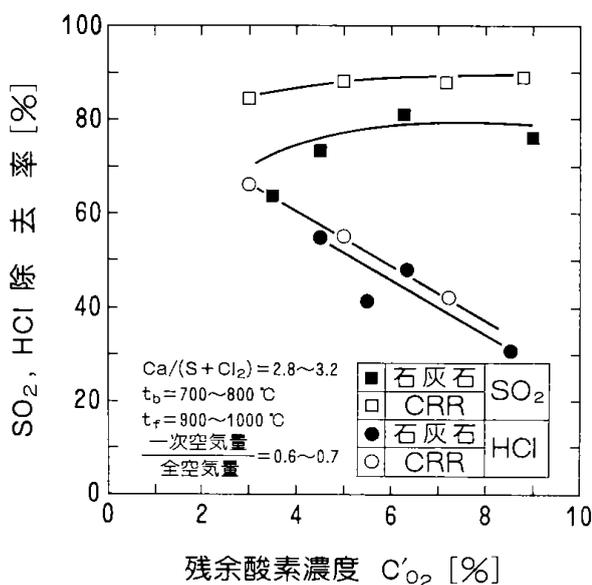


図11 残余酸素濃度と脱硫・脱塩化水素率

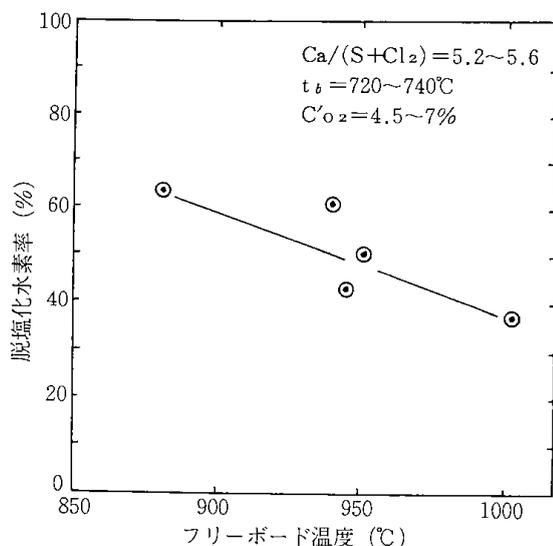


図12 フリーボード温度と脱塩化水素率の関係

4. 操作上の問題点と課題

先に述べたように脱硫、脱塩化水素率の効率を向上させるにはフリーボードの温度を低くおさえることが不可欠であり、又、単に含油スラッジを焼却処理するだけでなくボイラーとしての実用を考えた場合には、層内燃焼率を高めフリーボード燃焼率をできる限り低くすることが熱回収にとって有利である。本実験ではスラッジの供給位置を層直上部としたが、層内燃焼率を高めるためには、流動層底部とすることが望ましい。この場合、供給機には層からの背圧による吹き抜けや供給むらを生じないよう1,000mm（水柱）程度の背圧がかかった状態で安定に操作できる設計上の配慮が必要である。なお本実験で長時間運転した時点で、フリーボード部の炉壁全面にわたって付着物が認められた。この付着物の組成分析値を表6-5に、写真を図31に示す。これは棒で簡単に掻き落とすことができ、手で容易に破碎できる強度であった。多孔質で色は黒く、組成分析値から鉄を主成分とした微粉がフリーボード部の低酸素雰囲気下で軟く焼結し壁に付着したものと推測された。したがって、上述のように層内燃焼率を高め、フリーボードの温度を低くおさえることが付着物の低減にとって有効になるものと考えられる。

表5 炉壁付着物の組成分析値

		炉壁付着物
SiO ₂	(wt. %)	2.18
Al ₂ O ₃	(wt. %)	0.43
Fe ₂ O ₃	(wt. %)	72.54
MgO	(wt. %)	1.02
CaO	(wt. %)	13.50
K ₂ O	(wt. %)	0.00
Na ₂ O	(wt. %)	0.30
TiO	(wt. %)	0.05

Mn	(ppm)	4,070
Cu	(ppm)	1,300
Zn	(ppm)	501
V	(ppm)	(—)
Cd	(ppm)	125
Cr	(ppm)	257
Ni	(ppm)	141

(—)は100ppm以下
高周波プラズマ発光分析法による

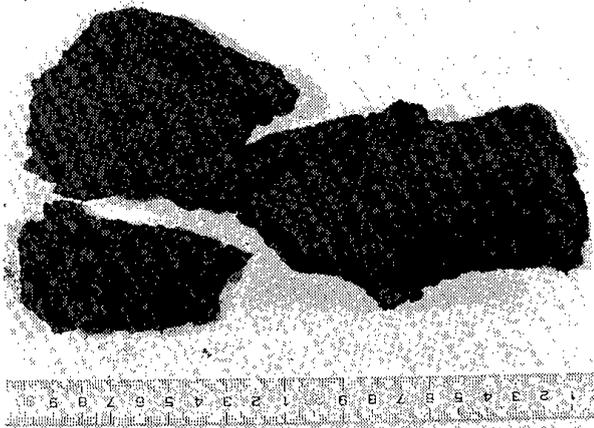


図13 炉壁に付着した固形物

5. まとめ

処理能力50kg/hの流動層燃焼中間規模プラントを使って劣質な含油スラッジの安定な燃焼法および燃焼特性の検討を行い、さらに流動化粒子に石灰石、コーラルリーフを用いた炉内同時吸収実験を行った結果、⁹⁾次のことがわかった。

- 1) 含油スラッジは層内燃焼率が低いので、単段燃焼方式の場合には層温度が700℃程度までしか上がらなかった。そこで、二次空気を層上面に吹きつける2段燃焼方式を採用し、(一次空気量/全空気量)を0.6に設定した結果、800℃までの層内温度の維持が可能になった。
- 2) パイプスリット型空気分散器の採用によって、鉄錆片などの層内蓄積もなく、安定な燃焼状態を持続できた。
- 3) 流動化粒子に硅砂を使用した場合、残余酸素濃度が5%以上では、燃焼効率は99.5%以上になり、燃焼に伴い発生するCO、SO₂およびHCl濃度はそれぞれ約500、9,500、1,200ppmであった。
- 4) Ca/(S+Cl₂)の供給モル比が3、残余酸素濃度が5%のとき、石灰石およびCRRのそれぞれによる脱硫率は80、85%、脱塩化水素率は45、55%になり、排ガスの無害化にとって有効である。また、NO_x濃度はいずれの流動化粒子においても100ppm程度であった。
- 5) 燃焼排ガス中の残余酸素濃度が高くなるほど、HClの除去率が低下した。

これらの結果から、含油スラッジ廃棄物の流動層燃焼法は無公害処理法として有効であるばかりでなく、スラッジを燃料としたボイラーとしての利用も可能であるといえる。

文 献

- 1) 出口 明, 三浦正勝, 細田英雄, 平間利昌 “含油スラッジ廃棄物の性状と熱分解特性。化学工学テクニカルレポートNo. 10, 廃棄物・廃水循環利用技術の動向(第2集), P. 94 (1986. 2)
- 2) 塩見 一, 館林 恂, 矢野和明, 高田敏男, 伊東速水, 岡田善嗣, 藤堂福蔵: 川崎重工技報, 71号, P. 1 (1979. 7)
- 3) 平間利昌, 細田英雄, 西崎寛樹, 千葉忠俊, 小林晴夫: 化学工学論文集, Vol. 9, No. 1, P. 64 (1983)
- 4) 出口 明, 河内山康司, 細田英雄, 三浦正勝, 平間利昌, 西崎寛樹, 堀尾正勤: 燃料協会誌, Vol. 61, No. 10, P. 1105 (1982)
- 5) 平間利昌, 安達富雄, 富田 稔, 高松勝彦, 千葉忠俊, 小林晴夫: 燃料協会誌, Vol. 59, No. 642, P. 833 (1980)
- 6) 塩見 一, 館林 恂, 矢野和明, 高田敏男, 伊東速水, 岡田善嗣, 藤堂福蔵, 川崎技報, No. 68, P. 1 (1978)
- 7) 四阿秀雄: 清掃技報, No. 4, P. 34 (1978)
- 8) 三好康彦: 産業公害, Vol. 21, No. 7, P. 9 (1985)
- 9) 細田英雄, 出口 明, 武内 洋, 三浦正勝, 平間利昌, 鈴木 智: “含油スラッジの流動層による無公害燃焼処理技術”, 燃料協会誌, Vol. 66, No. 725, P. 791 (1987)

* スラッジの供給位置は、本来、流動層の底部が望ましいが、その場合には流動層内からの背圧がかかった状態でも安定な供給器が必要となる。本実験ではこのような条件下での適切な供給器が手当てできなかったため、供給位置を層直上部としている。

* 石炭JIS法による工業分析では、灰中の大部分を占める鉄分が酸化して重量増加するので灰分測定は不可能であった。そこで元素分析法で未燃炭素を測定した結果、0.3%以下であった。

* 発熱量が3,500kcal/kgでSとCl分の合計が約6wt%の試料50kg/hを無公害燃焼するために必要な石灰石の供給速度は30kg/hと推算されるので、この値を一応の基準とした。

第7章 含油スラッジ処理トータルシステムとコスト試算

平間 利昌, 出口 明, 細田 英雄, 三浦 正勝,
武内 洋, 鈴木 智

前章までは、含油スラッジを熱分解して油分を回収するプロセス、ならびに無公害燃焼して熱回収するプロセスのそれぞれについての研究成果を述べてきた。2つのプロセスのうち燃焼・熱回収プロセスでは、排ガスも燃焼灰も無害化されるので独立したプロセスとして設置できる。しかし、熱分解・油分回収プロセスでは、ガスと残渣の両者とも有機分を含んだまま排出され、特にガスには硫化水素などの硫黄化合物を高濃度に含んでおり、また、発熱量も500kcal/Nm³程度と決して少ない。したがって、これら排出物を無害化処理しつつエネルギー回収をする必要がある。そこで本研究では、上記2つのプロセスを組み合わせ、熱分解プロセスからの排ガスと残渣を無公害化処理するトータルシステムを構成することが望ま

しいと考えた。本章では、このトータルシステムの基本構想ならびに総合運転試験結果について述べ、さらに前章までの結果を参照しつつ、本研究にもとづく含油スラッジ廃棄物処理のコスト試算を行う。

1. 北開試方式による含油スラッジ廃棄物処理のトータルシステム

上で述べた理由から本研究では、油分回収を行う場合には熱分解・油分回収プロセスと燃焼・熱回収プロセスを併設することを提案している。このような総合処理システムの概略的なフローを図1に示す。システム設計の基本的な考え方は以下の通りである。

(1) 含油率が90%程度から10%程度の劣質なも

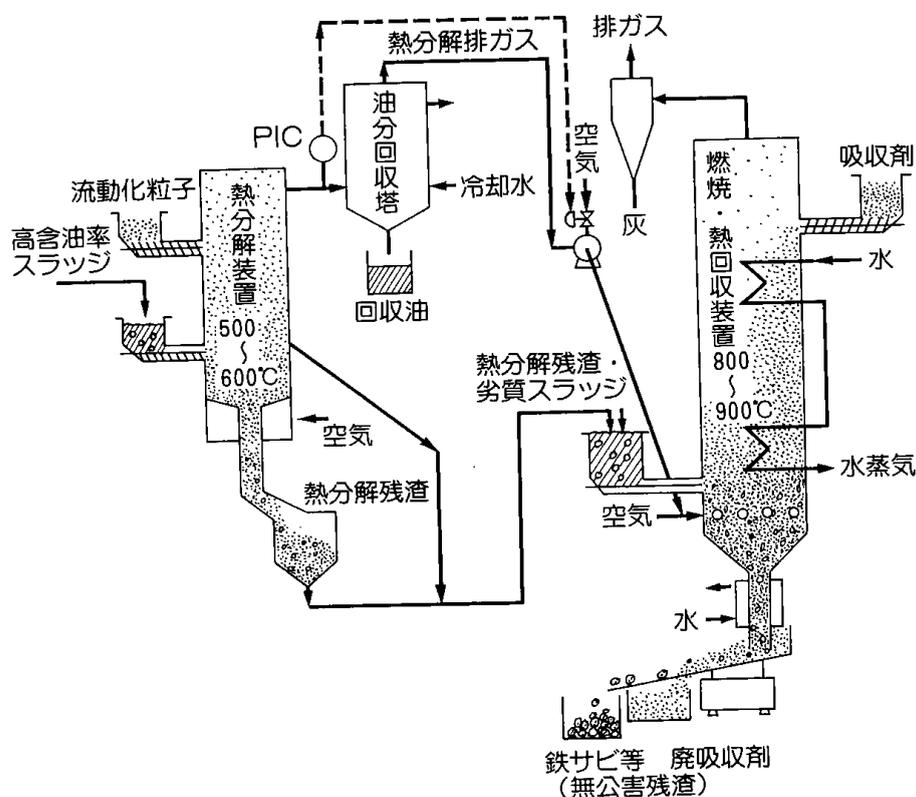


図1 北開試方式による含油スラッジ廃棄物の総合処理システム

のを含めすべての含油スラッジをこの総合処理システムで処理し、油分回収と熱回収を同時に行うとともに、排ガスと排出残渣を無害化する。

(2) 熱分解・油分回収プロセスでは、含油率が少なくとも50%以上のものを処理して燃料油を回収する。

(3) 劣質な含油スラッジおよび熱分解プロセスからの排ガスと排出残渣等を燃焼プロセスで処理し、熱回収と無公害化を併せて行う。

(4) 燃焼プロセスの排ガス顕熱を利用して熱分解プロセスへ供給する空気を予熱すること、熱分解プロセスで回収された油分のうち商品としての経済価値が低いものを燃焼プロセスで処理するなど、フレキシビリティのある設計ならびに操作を行う。

さらに前章で述べたように、燃焼プロセスにおける脱硫・脱塩化水素剤として石灰石あるいはサンゴ礁石灰石を使うので、熱分解プロセスの流動化（接触）粒子にもこれらを用いれば、珪砂を用いた場合よりも油分回収率は幾分低くなるが、熱分解時に接触効果を期待できるだけでなく、ワックス等が付着し夾雑物を含んだ流動化粒子をそのまま燃焼プロセスに導入して脱硫・脱塩化水素剤の一部として使用できる。

2. 総合運転試験

著者らは、上記のような含油スラッジの総合処理システムを想定して、30kg/hの熱分解プラントと50kg/hの燃焼プラントを結合した総合運転実験を行った。この実験では特に、両プラントを結合した場合に圧力バランスが崩れて操作が不安定にならないか否か、および熱分解排ガスを燃焼プロセスに導入した際に宗全燃焼し、なおかつ脱硫と脱塩化水素操作に対して支障をおよぼさないか否か、に着目した。

そこで、熱分解排ガスを燃焼プロセスに導入するラインについては次のように設計上の注意を払った。まず、燃焼プロセスへのガスの導入位置は、完全燃焼および脱硫・脱塩化水素の両面から考えると層内滞留時間の保持のためにも層底部ほど望ましいので、燃焼プロセスの空気分散器の直前とし、ここでなるべく混合した上で層内に送りこむ。このような設計では、排ガスを押し込むために1 m水柱程度の加圧が必要になるので、途中に押し込みブロワーを設置した。そして、熱分解

プロセスの炉頂圧を検知して、その変動に応じて押し込みブロワーへのバイパス空気流量を調節するシステムとした。こうして熱分解プロセスの炉頂圧の変動を最少限度に抑えるように配慮した。また、熱分解ガス流通ライン内では、油分回収塔で捕集しきれなかった油分が凝縮して閉塞する可能性があるので、押し込みブロワーへの入口および空気分散器の入口直前にドレイン捕集ポットを設置した。

このようなシステム構成のもとで両プロセスの総合運転実験を行った。まず、熱分解プロセスと燃焼プロセスのそれぞれを定常状態で操作し、その後で熱分解排ガス用の押し込みブロワーを駆動して排ガスを燃焼プロセスに導入した。排ガスの押し込み開始直後は熱分解プロセス内の圧力バランスが崩れて不安定になるが、数分間程度で安定になり、その後は両プロセスともに安定な操作状態を維持できた。またドレイン捕集ポットへの油分の蓄積は認められたが、配管系および空気分散器の閉そくはまったく認められなかった。したがって、両プロセスの結合による操作上のトラブルに対する懸念はないものと判断された。

次に、熱分解排ガスを燃焼プロセスで燃焼した場合の燃焼性と無公害化性について、CO、NO_x、SO₂およびHCl発生量の面から検討した。この実験では、燃焼プロセスで含油スラッジを燃焼すると、含油スラッジの組成むら等に起因する燃焼排ガス分析値の変動があり、熱分解排ガスを導入した場合としない場合の排ガス分析値の差を正確に把握できないので、燃焼プロセスでは灯油を燃焼した。そして、熱分解排ガスの導入前後の燃焼排ガス分析値を比較した。熱分解プロセスへの含油スラッジ供給速度は21kg/h、熱分解温度は500℃とした。一方、燃焼プロセスへの灯油の供給速度は約11kg/h、層温度は790℃とした。また、全供給空気量に対する2次空気量の比率は約20%とし、流動化粒子にはさんご礁石灰石（CRR）を使用した。

この実験において、熱分解排ガスを導入しない場合のガス分析値は、残余酸素濃度が5%のとき、SO₂とHClは発生せず、COは100ppm以下、NO_xは約20ppmであった。これに対して、熱分解排ガスを導入して残余酸素濃度を5%にした場合、NO_xとCOの値はほとんど変わらず、SO₂は約10ppm、HClは20～30ppm発生した。この結果

から、まず、熱分解排ガスの燃焼性に関しては特に支障がないものと判断された。一方、SO₂については、熱分解プロセスでの硫黄収支から、本実験において仮に脱硫を行なわない場合に予測されるSO₂発生量は約750ppmである。また、含油スラッジに含まれる塩素のすべてが燃焼プロセスに移行したと仮定した場合のHCl濃度は約370ppmになる。仮に、これらの値を使用してこの実験における脱硫・脱塩化水素率を算出するといずれも90%以上になる。塩素については、熱分解プロセスの中での収支が明らかになっていないので、燃焼プロセスでの脱塩化水素率の値は明らかでないが、上記の結果から、熱分解排ガスの燃焼においても、含油スラッジ燃焼の場合と同程度のSO₂とHClの除去率を保持することは十分に可能であると考えられる。

なお、本実験では熱分解残渣類の燃焼実験は行なわなかったが、この残渣類は供給がし易く、燃焼炉内での軽質分の揮発によるフリーボード燃焼がより少なくなるなど、含油スラッジよりも扱い易い燃焼と考えられるので、混焼する上での特別な問題はないと思われる。したがって、両プロセスを結合して総合運転を行う場合には、先に述べたように圧力バランスの保持や閉塞に注意をはらった配管系の設計を行い、さらに燃焼炉へのCa/(S+Cl₂)モル比の設定にあたって、熱分解プロセスからのS分とCl分ならびに残渣(廃流動化粒子)に含まれるCa分等を含めて考えること、などに配慮するだけでよく、このシステムは含油スラッジの総合処理システムとして十分に使用できる。

3. 含油スラッジ廃棄物の処理コスト

3.1 含油スラッジ処理施設の規模と処理システムの構成

わが国におけるタンク底含油スラッジの排出量は、1979年当時関東地方だけでも年間約17,000kl(≈17,000t)と推計されている¹⁾。この量は油分含有率が50wt.%以下の含油スラッジだけを対象にしたもので、油分含有率が50wt.%以上の含油スラッジを含めると上記の量の10～数10倍になるといわれている¹⁾。そこで、以下では単位処理施設あたりの年間処理量を全国規模での含油スラッジ発生量の約10分の1、すなわち、油分含有率が10～50wt.%程度のスラッジは2,000t/年、50～

90wt.%のスラッジは20,000t/年と仮定する。この規模の場合、たとえば北海地域ならば1ヶ所、東京周辺であれば数ヶ所の処理施設が必要になると思われる。

処理方式としては、北開試方式による流動層熱分解・油分回収と流動層燃焼・熱回収の2つを考え、回収した油分と熱エネルギー(水蒸気で回収する)を売却するものとする。ただし、燃焼プロセスの場合には、油分含有率にかかわらずすべての含油スラッジを処理できるが、熱分解・油分回収プロセスでは含油スラッジの油分含有率が低いと回収率も低くなるので、50wt.%以上の含有スラッジだけを処理することにする。また、熱分解・油分回収を行う場合には、先述した総合処理システムを構成することにする。したがって、以下のコスト計算にあたっては次に示す3つのケースを想定する。

ケースA：油分含有率が50wt.%以下のスラッジだけを流動層方式で無公害燃焼・熱回収する。規模は2,000t/年とする。

ケースB：すべての含油スラッジを流動層方式で無公害燃焼・熱回収し、規模は22,000t/年とする。

ケースC：油分含有率が50wt.%以上のスラッジを熱分解して油分回収し、さらに熱分解残渣と排ガスならびに50wt.%以下の含油スラッジを無公害燃焼する。規模は熱分解処理が20,000t/年、燃焼処理が2,000t/年で合計22,000t/年とする。

3.2 試算の内訳

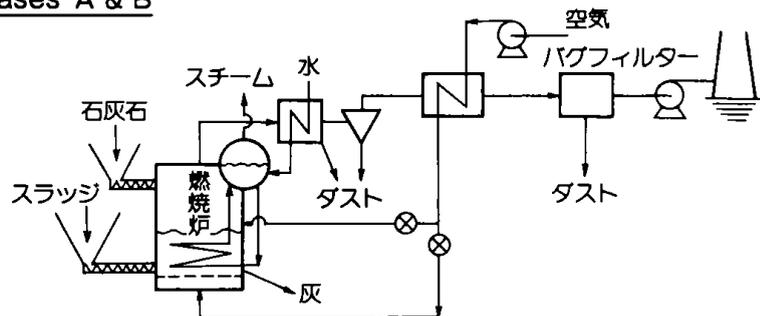
(1) ケースA

処理量が少ないので終夜運転せず1日あたり8時間、年間250日操業とする。これにより1時間あたりの処理能力は1.2t/h、ボイラー効率を70%とかなり低く見積もって水蒸気発生量を4.3t/hとする。流動層燃焼炉の所要断面積は2.1m²(空塔ガス速度、2.8m/s at 800℃)になる。

脱硫・脱塩化水素には石灰石またはさんご礁石灰石を使用し、(S+Cl₂)/Caの供給モル比を3とする。石灰石の必要量は360kg/h(600t/年)である。単価は7,000円/tを見込む。

後述するケースB、Cを含めたプロセスの概略的なフローシートを図2に示す。基本的な構成は

Cases A & B



Case C

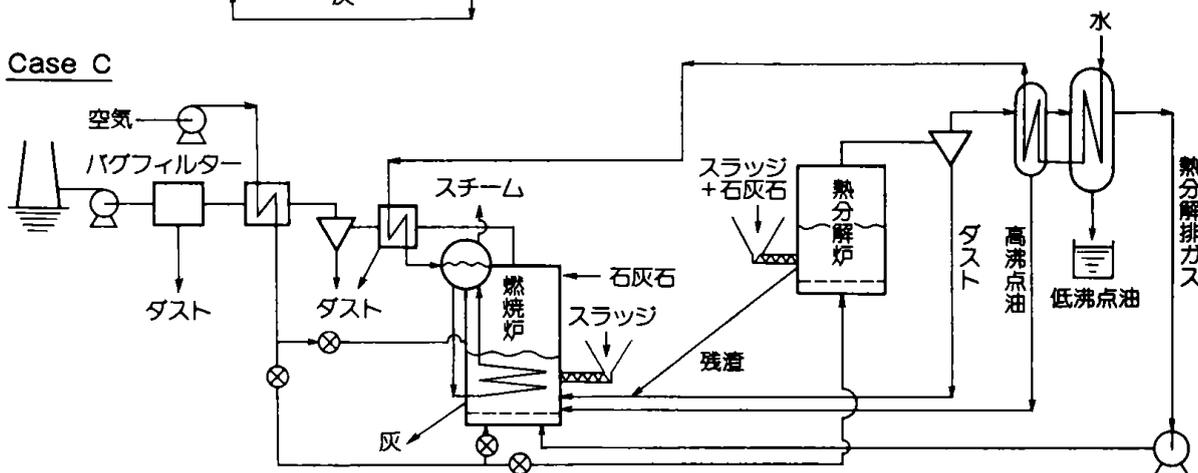


図2 プロセスフローシート

前節までで述べたものと同じであるが、実プラントでは給水予熱と空気予熱のための熱交換器、およびダスト処理のためのバグフィルターを装備している。プラント建設費はこれらの本体、ならびに含油スラッジの収納ピット、建て屋等を含めて1億4,000万円と見積もられた。内訳はおおむね、

ボイラー本体	35,000,000円
原料供給系	10,000,000円
給気・給水系	10,000,000円
計装設備	30,000,000円
建築・土木	40,000,000円
その他	15,000,000円

である。労務費ならびにユーティリティーの主なものの積算は以下のようなものである。なお、単価はケースB、Cの場合も同じである。

労務費 (係員 @5,000,000円/年, 作業員 @4,000,000円/年)	
係員1人+作業員1.5人 計	11,000,000円/年
ユーティリティー	
電気 @19円/KWH×128,400KWH/年	=2,440,000円/年

工業用水 @250円/t×10,000t/年	=2,500,000円/年
灯油 (起動用) @40円/ℓ×2,500ℓ/年	=100,000円/年

薬品

石灰石 or CRR @7,000円/t×600t/年	=4,200,000円/年 ほか、
灰処理費 (廃吸収剤を含む) @2,000円/t×1,600t/年	=3,200,000/年

上記のような内訳にもとづく処理コストの試算結果を表1に示す。固定費は土地代、金利、修理費等を含めてプラント建設費の24%とした。水蒸気の売却による収入を見込まない場合のトンあたり処理コストは29,020円/年になった。一方、発生した水蒸気の70%を3,000円/tで売却し、その収入を考慮すると22,540円/tになった。

(2) ケースB

プロセスフローは図2に示したようにケースAと同じであるが、処理規模は10倍以上になるので全日運転で250日/年とする。流動層ボイラーの大きさは炉断面積が約8.6m² (空塔ガス速度3m/s)、スラッジの処理量は3.1t/hである。ケース

Aと同様に行ったコスト試算結果を表4-1に示した。水蒸気を売却しない場合の処理コストは12,390円/t、水蒸気売却（発生量の70%）を見込むと3,140円/tになった。ケースAに比べて、スケール効果ならびにスラッジ質が良いので単位スラッジ量あたりの水蒸気発生量が多くなり、かなりコストダウンになることがわかる。

(3) ケースC

プロセスフローを図2に示した。熱分解炉と燃焼炉の2つを要し、それぞれに対するスラッジピット等も必要になるのでプラント建設費は割高になる。このシステムでは熱分解プロセスで20,000t/年（2.78t/h）処理され、そのうち7,800t/年が燃料油として回収される。残りは高粘度油、熱分解排ガスおよび残渣類として最終的には燃焼プロセスで処理されるので、結果として燃焼プロセスの負荷は、油分含有率が50wt.%以下の含油スラッジを2,000t/年処理する場合の10倍以上になる。燃焼炉の所要断面積は4.8m²（空塔ガス速度3m/s）、熱分解炉の所要断面積2.8m²（空塔ガス速度0.32m/s）である。水蒸気発生量は9.4t/h（67.680t/h）が見込まれる。

コスト試算結果を表1に示した。2つのプロセスでプラント建設費の比率は、熱分解プロセスの方が少し大きくなる。また、熱分解排ガスや残渣類の供給設備、および両プロセスの結合による制御システムの付加などもプラント建設費を高める

要因になっている。処理コストは回収油と水蒸気の売却なしでは15,390円/tとなり、ケースBよりも高い。しかし、水蒸気（発生量の70%）と回収油を売却すると、2,760円/tとなり、ケースBよりわずかながら安くなる。なお、回収油の売却価格は20,000円/tとした（1987年3月現在、A重油=35円/ℓ、B重油=34/ℓ、C重油=23円/ℓ）。仮に回収油の価格を28,000円/tに見積もると処理コストは零になる。

3-3 試算結果にもとづく総合評価

上で述べたコスト試算には含油スラッジの運搬費を含んでいないので、実際には運搬費を加算する必要がある。ケースAでは運搬費なしでも現状の処理コスト（トンあたり約25,000円）¹⁾とあまり変わらない。ただし、ロータリーキルン法などと比べると、本ケースでは排ガスの無公害化対策等が保障されているので、総合的には十分なメリットがある。一方、ケースBではスケールメリットなどにより、処理コストの大巾低減が可能になり、ケースBとCの差はあまり大きくない。したがって、含油スラッジ処理プロセスを設計・設置する場合、処理コストの面から考えると処理量が少なくとも5,000t/年以上であることが望ましい。また、熱分解・油分回収を行う場合はかなり良質な油分を回収しなければ、燃焼による水蒸気回収の場合に対する経済的なメリットが生じないことがわかった。

表3 北開試方式による含油スラッジ処理コストの試算結果

(単位：千円)	ケース A (2,000t/y) (8h/d×250d/y)	ケース B (22,000t/y) (24h/d×300d/y)	ケース C (22,000t/y) (24h/d×300d/y)
プラント建設費 (処理形式)	140,000 (FBCボイラ)	375,000 (FBCボイラ)	780,000 (熱分解+FBCボイラ)
A. 固定費 (構成費)	33,600 (57.9%)	90,000 (33.0%)	187,200 (55.3%)
B. 変動費	24,440 (42.1%)	182,650 (67.0%)	151,400 (44.7%)
労務費	11,000	40,000	44,000
ユーティリティー	5,040	72,400	59,800
薬品等	5,200	43,850	26,000
灰処理費	3,200	26,400	21,600
C. 処理費=A+B (トンあたり)	58,040 (29.02)	272,650 (12.39)	338,600 (15.39)
D. スチーム等売却費*	12,960	203,580	277,824
正味の処理費 (トンあたり)	45,080 (22.54)	69,070 (3.14)	60,776 (2.76)

*スチームは発生量の60%売却で3,000円/t、熱分解回収油は20,000円/tとする

これらの結果から、将来の無公害な含油スラッジ処理のプロセス・システムとして次のようなケースが想定される。

1. 含油スラッジのすべてを流動層方式で無公害燃焼・熱回収して、発生した水蒸気を売却または有効利用する。この場合、コスト面からは処理量は5,000t/年以上であることが望ましい。

2. 含油スラッジを重油、石炭、廃木材類その他廃棄物等と流動層ボイラーによる混焼用燃料として使用し、発生した水蒸気を売却または有効利用する。この場合には含油スラッジの処理量には巾を持たせ得る。

3. 軽質で油分含有率が高いスラッジを大量に処理する場合には、熱分解・油分回収と燃焼・熱回収を組み合わせた総合処理システムを構成し、回収油と水蒸気を売却または有効利用する。

いずれのケースでも水蒸気の売却または有効利用を前提としているので、それに対応可能な立地条件を備える必要がある。

4. ま と め

北開試方式による含油スラッジの熱分解・油分回収プロセスと無公害燃焼・熱回収プロセスを組み合わせた総合処理システムを提案するとともに、30kg/hの熱分解プロセスと50kg/hの燃焼プロセスを結合した総合運転試験を行い、このようなトータルシステムが機能し得ることを明らかにした。

また、北開試方式にもとづいて含油スラッジ処理のコスト試算を行い、将来に向けて経済的に成立し無公害な含油スラッジの処理と有効利用のためのプロセス・システムとして3つのケースがあることを明らかにした。この中の1つのケースとしては、含油スラッジを他の種々の燃料または廃棄物とともに流動層型のボイラーで燃焼・熱回収する方式も含まれる。

引用文献

- 1) クリーンジャパンセンター編；“環境保全・資源有効利用システム技術開発報告書” 1979年3月

第8章 本研究の総括

含油スラッジ廃棄物の資源化と無公害処理のためのプロセス・システムの開発を目的として、熱分解・油分回収技術と無公害燃焼・熱回収技術、ならびにこの2つを結合した総合処理システムに関する研究をベンチスケール装置および中間規模試験装置を使用して行った。得られた成果は以下のようにまとめられる。

① 本研究では、タンク底に堆積した含油スラッジを対象とした。タンク底スラッジの性状は分布が広く、油分含有率では20wt.%程度から90wt.%を越えるものまでである。これらのスラッジ中の無機分は主に鉄錆類、砂利などである。また、硫黄、塩素などの有害物も濃縮されており、特に硫黄は無灰・無水ベースで10wt.%を越えるものもある。塩素はタンカーやタンクを海水洗浄した際に混入したものと思われる。

また、回分式の熱分解油分回収実験結果から、可燃分の含油率が高いスラッジほど油分回収率も高くなり、発熱量が10,000kcal/kg以上の油分を回収し得ることがわかった。

② 連続型の熱分解・油分回収プロセスとして流動層を用いた部分燃焼・熱分解方式がすぐれていることを5kg/hのベンチスケール装置および30kg/hの中間規模装置によって確かめた。この方式では、接触（流動化）粒子が層内で激しく混合しているので、温度が均一で制御性がすぐれている。また、熱分解に要する熱エネルギーは、含油スラッジ中の一部分を燃焼し、そのエネルギーで補うので、外部からの給熱を要しない。その意味では省エネルギー的な方法でもある。熱分解温度は含油スラッジと空気の供給速度を変えることによって容易に自動制御できる。

③ この熱分解・油分回収法の操作条件と油分回収率ならびに回収油性状との関係を実験的に検討した。その結果、油分回収率と回収油の粘度の両面から評価すると、熱分解温度は500～550℃程度が望ましく、熱分解炉への送入ガス中の酸素濃度は高いほうがよいので空気を使用できること、また、流動化粒子に石灰石を使うと接触効果により回収油がわずかながら低粘度化されることなどが明らかになった。油分収率はA重油からC重油相当の成分までを含んだ比較的軽質な燃料油が50

～60wt.%、また、ワックス状の粘度が高い油分が10～20wt.%で、残りは熱分解排ガスとして、あるいは流動化粒子（残渣を含む）に付着して排出される。回収された燃料油中の硫黄濃度は、原料中の硫黄濃度の60%程度に低減された。

これらの結果から、本研究で提案した含油スラッジの熱分解・油分回収プロセスは、油分含有率が高く、比較的粘度なスラッジから燃料油相当を回収するプロセスとしては簡便で有効な方式であるといえる。ただし、排ガスと残渣類は再処理の必要がある。

④ 無公害燃焼・熱回収プロセスでは、ベンチスケール装置による結果から、安定操作のための装置設計にあたってまず、スラッジの供給装置と鉄錆や小石などの燃焼残渣の連続排出が重要であることがわかった。そこで、これらに関する基礎研究を行い、2軸スクリー式供給機、ならびに残渣類を炉の底部から抜き出すことが可能なパイプスリット型の空気分散器を備えた50kg/hの実験装置を設計した。発熱量が3,000kcal/kg程度の劣質なスラッジの連続燃焼実験の結果、上記の装置では残渣類の層内蓄積もなく安定な運転が可能であった。そして、層温度が750℃以上で残余酸素濃度が5%以上であればCOの発生も少なく、ほぼ完全燃焼し得ることがわかった。NO_xの発生量は100ppm程度であった。

⑤ 一方、排ガス中のSO₂とHClの濃度は極めて高く、本研究においてはそれぞれ約1%および0.1%にもなった。そこで、石灰石およびさんご礁石灰石を炉内に連続供給してSO₂とHClの同時吸収除去実験を行った。吸収能はさんご礁石灰石の方が高く、(S+Cl₂)/Caの供給モル比が3のときの除去率はSO₂に対して約90%、HClに対して約60%であった。したがって、本方式によりSO₂とHClの低減化を簡便に実現できる。

⑥ 油分含有率が広範囲な種々のスラッジを処理する場合には、油分回収プロセスと燃焼プロセスを併設した総合処理システムを構成することが考えられる。この場合、本研究で提案している熱分解・油分回収プロセスと無公害燃焼・熱回収プロセスを結合してトータルシステムを構成できる。本研究では前述した2つの中間試験装置を結

合した実験を行い，この場合でも操作性，無公害性などを十分に維持できることを明らかにした。

⑦ 本研究で提案した含油スラッジ処理プロセスシステムのコスト試算と総合評価を行った結果，スラッジ処理システムとして，a)すべての含油スラッジを流動層ボイラーで燃焼処理して発生した水蒸気を売却する。b)含油スラッジを他の燃料や廃棄物との混焼用燃料とする。c)軽質

で油分含有率が高いスラッジを大量処理する場合には油分回収プロセスと燃焼プロセスを組み合わせる，の3つのケースが想定された。a)とb)のケースでは無公害燃焼・熱回収プロセス，c)のケースでは上記に加えて熱分解・油分回収プロセスとトータルシステムに関する本研究成果が活用でき，いずれのケースでも含油スラッジ廃棄物の資源化と無公害処理が可能になる。

謝 辞

残渣中のICPによる分析を当所応用化学部の原口謙策課長に，蛍光X線による分析を材料開発部の下川勝義研究員に担当していただいた。また，計装・制御機器の設計等を総務部の三浦健一技官に担当していただいた。ここに記し深く感謝の意を表する。

Utilization and Emissionless Combustion of Bottom Sludge from a Crude Oil Reservation Tank

Satoru Suzuki*, Toshimasa Hirama*, Akira Deguchi*,
Hideo Hosoda*, Masakatsu Miura**, and Hiromi Takeuchi*

*Resources and Energy Engineering Department

**Applied Chemistry Department

SYNOPSIS

The policy of crude oil reservation has been carrying out to maintain the stable supply of crude oil as the most important energy resources in our country. When the reservation tank of crude oil is cleaned up and checked every five years, a large amount of oily sludge is discharged from the tank bottom. The objective of this research project is to develop the pyrolysis and combustion process for recovery of fuel oil and heat energy from the oily sludge without any environmental pollution. In this program, the following results were obtained.

1. Oil Recovery Process by Pyrolysis :

To recover fuel oil from oily sludge, experimental studies were performed using a fluidized sand bed pyrolyser (plant capacity ; 30kg/h). The heat energy for the pyrolysis of sludge was supplied from the heat of a partial combustion of sludge. It was observed that the yield of recovered oil decreased with increasing in bed temperature within the range of from 500 to 600°C. The viscosity of recovered oil decreased with increasing in the oxygen concentration in fluidizing gas. The properties of the recovered oil were ranked with those of the fuel oil.

Moreover, the sulfur content in recovered oil was reduced to 70%, as compared with that in raw sludge. When limestone or natural zeolite were used as the fluidized particles, relatively low viscous oil could be produced, however, the amount of yield oil was small compared with the use of silica sand. The estimated value of heat consumption for pyrolysis was ranged from 390 to 530 kcal/kg.

2. Combustion Process :

To develop a new process for heat recovery from oily sludge without any environmental pollution, the experiments of the low grade oily sludge having a 3500 kcal/kg of calorific value were performed using a fluidized bed combustor with a 0.3 m square and a 3.25 m height (plant capacity ; 50kg/h). The combustor was equipped with an air distributor of pipe-slit type for continuous discharge of combustion residues such as iron rust and pebble from the bottom.

The use of the above-mentioned air distributor and continuous feeding of fluidizing particles enabled a continuous and stable operation without the pile of the combustion residue in the bed. Then, the sludge could be burned at a bed temperature of above 750°C and residual oxygen concentration of over 5 %.

The simultaneous removal tests of sulfur-dioxide (SO₂) and hydrogen chloride (HCl) were

also carried out by means of limestone and/or coral reef rock feeding into the bed. The HCl removal efficiency increased apparently with the value of $\text{Ca}/(\text{S} + \text{Cl}_2)$ mole ratio whereas SO_2 removal efficiency was slightly affected by the mole ratio ranged from 2 to 6. The removal efficiency of SO_2 and HCl were 85 % and 55 %, respectively, at the mole ratio of 3 for coral reef rock.

3. Evaluation of the Combined Total System :

Total treating system combined with the fluidized-bed type pyrolysing process and combustion process was proposed based on the above mentioned experimental results, and tests were carried out. It was proved by the operational tests that the total system could be operated properly. Treating cost of oily sludge in the proposed combustion system and total system was evaluated, and results showed that some process systems could be economically practicable.

This research was conducted as a part of the special research projects for Prevention on Environmental Pollution.

北海道工業開発試験所報告
第 43 号

昭和62年10月20日 印刷
昭和62年10月20日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (851) 0151
印刷所 富士プリント株式会社
札幌市中央区南16条西9丁目
電話 011 (531) 4711

REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO

No.43 October 1987

UTILIZATION AND EMISSIONLESS
COMBUSTION OF BOTTOM SLUDGE FROM
A CRUDE OIL RESERVATION TANK

Contents

Chapter 1	Objective of This Research	(1)
Chapter 2	Characterization and Pyrolysis of Oily Sludge	(3)
Chapter 3	Basic Research on Pyrolysis	(9)
Chapter 4	Pilot Plant Test of Fluidized Bed Pyrolysis	(17)
Chapter 5	Basic Research on Fluidized Bed Combustion of Oily Sludge	(24)
Chapter 6	Pilot Plant Test of Fluidized Bed Combustion	(32)
Chapter 7	Total System and Evaluation	(42)
Chapter 8	Conclusions	(48)

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2J6-17Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan