

N-4 産油国が抱える油性廃棄物処理問題への 過熱水蒸気を用いた油処理と油回収技術の提案

○小島 啓輔^{1*}・田崎 雅晴¹・岡村 和夫²
Mark SUEYOSHI¹・Rashid S. Al-MAAMARI³

¹清水建設株式会社 技術研究所 (〒135-8530 東京都江東区越中島三丁目4番17号)

²テクネット株式会社 (〒103-0026 東京都中央区日本橋兜町8番8号中島ビル7階)

³スルタンカブース大学 石油化学工学科 (P.O. Box 33, Al-Khouth, PC 123, Sultanate of Oman)

* E-mail: kojima_k@shimz.co.jp

1. はじめに

産油国が抱える環境問題としては、原油生産に伴う石油随伴水の処理が最大の課題となっており、その処理水の有効利用を含め、様々な対策が検討されている¹⁾。一方で、原油貯蔵タンクのスラッジや油系掘削泥水を代表とする油性廃棄物の蓄積もクローズアップされてきている。油性廃棄物の処理方法としては、熱脱着処理や生物浄化などの処理方法が試みられているが、多くの場合、良好な処理性能が発揮できていないため処理が追いつかず、未処理の油性廃棄物が大量に蓄積して来ている。

このような状況の中で我々は、油性廃棄物の確実な処理のみならず、低コスト且つ環境負荷の低い処理方法として過熱水蒸気を適用することを提案し、さらに有価物である油分の回収を試みた。単に加熱により油分を処理する技術は、低温加熱処理を用いた方法として土壌浄化等に用いられているが、過熱水蒸気を廃棄物処理に用いることで、油系スラッジが加熱面に付着しにくいことが経験的に知られている。本法では、油性廃棄物の性状および油分処理、油回収についての試験結果を示す。

2. 油性廃棄物試料について

(1) 油性廃棄物の種類

油性廃棄物の試料は、中東産油国の油田サイトから入手した (Table 1)。2つの油田サイトの内、Site-Aについては、自ら油田サイトにて現状を確認しながら、各試料を代表するサンプルを選択し採取した。

Site-Aでは、原油貯蔵タンクスラッジを溜めるコンクリート製ピット (オイルピット) を2基所有している。1

基のオイルピットを1-3ヶ月使用し、その間、もう一方のオイルピットは浮上分離した原油を回収した後、残ったスラッジ (Oily sudge pit bottoms; OSPB) の乾燥に使用される。乾燥後のOSPBは、ミックスピットと呼ばれるヤードにてオイルピット周辺の砂 (Sand around oil pit; SAOP) と混合され、砂混合スラッジ (Mixed oily sludge; MOS) として再度乾燥される。最終的にMOSは汚染土壌集積場に油汚染土壌 (Oil contaminated soil; OCS) として移される。なお、試料の採取時にOSPBは10cm程度の厚みを呈していた。さらに、中東の強い太陽熱により高熱状態 (日中で表面約60-70℃) となり、低沸点の炭化水素は揮発していると考えられた。

Site-Bにおいては、オイルベース掘削時の油系掘削泥水 (Oil based mud; OBM) と、アンダーバランス掘削 (Under balanced drilling) により掘削した時に排出されるスラッジ (以下UBDと記載) の2種類の油性廃棄物を試験対象とした。

(2) 油性廃棄物の性状

Table 1 (Before treatment)の行)に各油性廃棄物の含水率および強熱減量、油分濃度 (GC-FID法) を示す。

OSPBの含水率と強熱減量は、それぞれ27.8%, 57.4%であったが、MOSの含水率と強熱減量は、それぞれ1.3%, 39.3%を示している。SAOPとの混合による希釈効果も考えられるが、オイルピットに投入されてからSAOPとの混合まで長期間経過することで、水分および沸点の低い有機物 (強熱減量成分) が蒸発除去されていることも考えられる。一方、掘削時に排出されるOBMおよびUBDの含水率は、ともに10%弱であった。強熱減量に関しては、それぞれ12.2%, 19.9%であり、Site-Aの油性廃棄物よりも低い値であった。

Table 1 油性廃棄物の種類と過熱水蒸気処理前後の油性廃棄物の性状（含水率，強熱減量，油分濃度）

Sample		Water content [%]	Ignition loss [%]	Total petroleum hydrocarbon			
				C6-C44 [mg/kg]	C6-C12 [mg/kg]	C13-C28 [mg/kg]	C29-C44 [mg/kg]
Site-A							
OSPB	B. T.	27.8	57.4	87,000	<2,000	47,000	39,000
	A. T.	0.0	12.1	62	<40	<40	<40
	R. R.	100 [%]	78.9 [%]	99.9 [%]	100 [%]	100 [%]	100 [%]
MOS	B. T.	1.3	39.3	150,000	<2,000	75,000	78,000
	A. T.	0.0	12.4	68	<40	45	<40
	R. R.	100 [%]	68.4 [%]	100 [%]	100 [%]	99.9 [%]	100 [%]
Site-B							
OBM	B. T.	9.3	12.2	75,000	480	74,000	<400
	A. T.	0.1	4.5	47	<40	<40	<40
	R. R.	98.9 [%]	63.1 [%]	99.9 [%]	100 [%]	100 [%]	100 [%]
UBD	B. T.	8.4	19.9	72,000	600	32,000	39,000
	A. T.	0.0	3.4	140	99	44	<40
	R. R.	100 [%]	82.9 [%]	99.8 [%]	83.5 [%]	99.9 [%]	100 [%]

B. T.: Before treatment, A. T.: After treatment, R. R.: Removal ratio, N. D.: Not detected

GC-FID法で測定した油分濃度の結果は72,000～150,000 mg/kgであり，廃棄物によって2倍程度の差が見られた。

Figure 1にASTMD 2887に準じてガスクロマトグラフ蒸留法によって測定した各油性廃棄物の炭素数割合を示す。比較対象としてA重油とC重油についても測定を実施した。OSPBおよびMOS，UBDの炭素数組成は比較的似たような傾向を示し，C重油よりも炭素数が多い炭化水素に支配されている傾向が確認された。OSPBとMOSの油起源は同じであるが，MOSの炭素数組成は若干炭素数が多いほうに偏っている。この原因としては，OSPBからMOSへの過程における低沸点炭化水素の揮発があげられる。一方，OBMの炭素数組成は，A重油の炭素数組成と似ており，炭素数25以上の炭化水素はほとんど確認できず，炭素数12から24までの炭化水素で構成されていた。OBMは掘削を効率的に行うために人為的に添加された油製品の特徴が表れたと考えられる。

3. 油処理と油分回収技術について

(1) 油処理および油分回収方法

Figure 2に本試験で使用した油処理および油分回収装置（乾留式炭化装置）を示す。熱源は反応容器の外側をヒーターで加熱する外熱式としており，反応容器に試料300-500 g入れ実験を行った。導入する過熱水蒸気は，水道水を3 mL/minで反応容器の外周に定量注入し，ヒーターで加熱することにより生じた過熱水蒸気を反応容器内に導入した。導入した過熱蒸気及び揮発した油分は，反応容器上部から水冷器に送られ，油と水を凝縮させることにより回収した。なお，反応温度は外気温から550℃ま

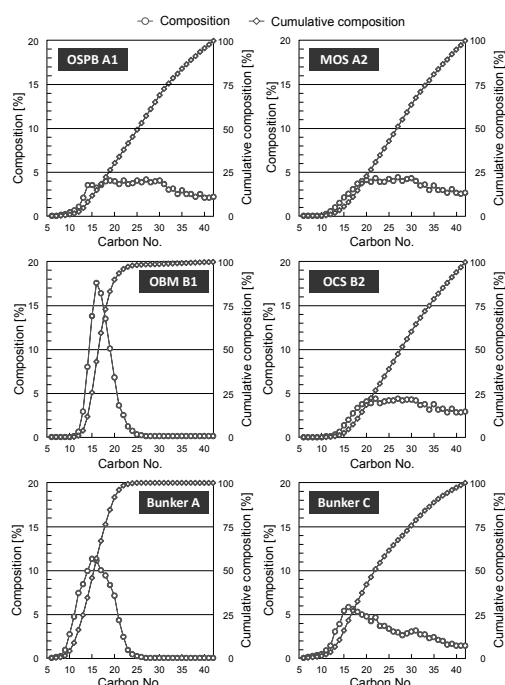


Figure 1 各油性廃棄物の炭素数組成

での昇温式とし，反応容器内の温度をモニタリングしながらヒーターを制御した。

(2) 油処理の結果

Table 1（After treatmentの行）に過熱水蒸気による油処理後の各油性廃棄物の含水率および強熱減量，油分濃度を示す。Figure 3に示すように，非常に粘性の高かった油性廃棄物は，処理後には砂状の粉末になった（含水率

0%)。一方、強熱減量については、処理後においても OSPB と MOS で 12% 程度、OBM と UBD で 4% 程度が残存していたため、除去率が 63.1-82.9% であった。強熱減量が残存した要因としては、本試験の最高処理温度 550℃ に対し、強熱減量測定では、600℃ まで加熱するため、550℃ では揮発しきれない成分が強熱減量として検出されたものと考えられた。

過熱水蒸気処理後の油分濃度は、47-140 mg/Kg となり、油分の除去率は 99.8% 以上と非常に良好な処理が行われた。

(3) 油分回収率と回収油分の性状

油性廃棄物の処理前に含まれていた油分量と処理後に含まれていた油分量、および処理の際に回収された油分量を Table 2 に示す。また、回収油の一例を Figure 4 に示す。油分量の算出は、油分測定結果と原油の比重を用いて試算した。なお、原油の比重が 0.8-0.9 程度であることから、回収油分の比重を 0.8 とし油分回収率を試算した。

その結果、油分回収率は 64.4-87.1% であり、概ね理論回収量に近い油分を回収することが出来た。OSPB の回収率が 64.4% と低い要因としては、試料量が多かったため、他のサンプルと比較して凝縮回収のロスが高かったのではないかと推測された。適切な資料量については、今後の検討課題となった。

4. まとめと今後の展開

性状の異なる油性廃棄物に対して過熱水蒸気による油処理を行った結果、いずれの油性廃棄物でも油除去率 99.8% 以上を示し、確実に油分を除去することが可能であることを確認した。また、処理前後の油分濃度と試料重量から理論油分回収量を求め、実際の回収油分量と比較した結果、回収率が 64.4-87.1% とほぼ理論回収量に近い値の油分を回収することが可能であった。

今後は、油性廃棄物を処理する際に発生するオフガスを熱源とし、コスト的にも有効な処理方法であることを示していきたい。

謝辞

本研究は、(一財)国際石油交流センターが実施した産油国石油産業基盤整備事業「油性廃棄物の処理と油回収に関する支援調査事業(オマーン)」の一環として実施された。

参考文献

- 1) 小島ら, オマーンにおける水資源創出のための石油随伴水利用に関するコスト試算, 土木学会論文集 G, Vol. 71, p.62-72, 2015.

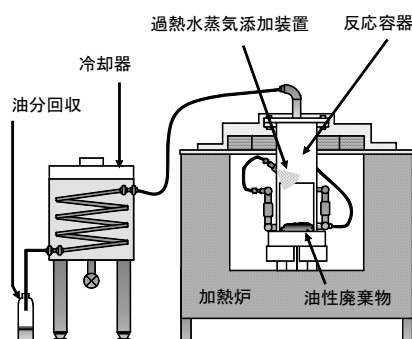


Figure 2 油処理および油分回収装置



Figure 3 油処理前(左)と処理後(右)の油性廃棄物(例: UBD)

Table 2 各油性廃棄物の油回収率

Sample		Sample weight [g]	Oil Volume [mg]	Oil recovery [mL]
Site-A				
OSPB A1	B. T.	500.59	31444	39
	A. T.	289.00	0	61
	R. R.			64.4 [%]
MOS A2	B. T.	302.86	44838	56
	A. T.	202.60	14	65
	R. R.			86.2 [%]
Site-B				
OBM B1	B. T.	300.00	20408	26
	A. T.	249.39	12	30
	R. R.			85.0 [%]
UBD B2	B. T.	295.69	19501	24
	A. T.	221.48	31	28
	R. R.			87.1 [%]

B. T.: Before treatment, A. T.: After treatment, R. R.: Recovery ratio

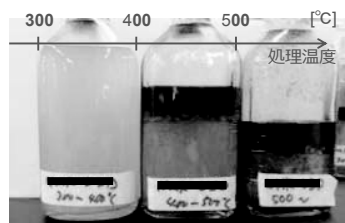


Figure 4 処理温度別の回収油 (例: UBD)