

原油の採掘・製油過程で発生する油性廃棄物に対する過熱水蒸気を用いた炭化処理と油分回収

小島 啓輔 田崎 雅晴 Sueyoshi Mark
(技術研究所) (技術研究所) (国際支店ドバイ営業所)

Carbonization Treatment for Oilfield Waste using Superheated Steam for Oil Recovery

Keisuke Kojima, Masaharu Tasaki and Sueyoshi Mark

産油国で問題となっている原油貯蔵タンクスラッジや油汚染土壌等の油性廃棄物を、低コストで確実に処理することができ、かつ油分を回収することができる方法として過熱水蒸気を用いた炭化処理方法を検討した。各種油性廃棄物中の油分濃度は、赤外分光法(IR法)で測定した結果 5.98×10^4 - 2.17×10^5 mg/kg と廃棄物種によって大きな差異がみられた。一方、炭化処理後の油分濃度は、 $<1 \times 10^0$ - 6.5×10^1 mg/kg の範囲であり、全ての油性廃棄物において99.9%以上の油分を除去できていることが示された。この時、油性廃棄物中油分の63.6%以上の油分が回収され、廃棄物種により回収率に差があるものの、全ての油性廃棄物において油分を回収することが可能であった。以上より、過熱水蒸気を用いた炭化処理方法の有効性が確認された。一方で、油性廃棄物中に含まれている硫黄が硫化水素となって排出される可能性があるため、排ガス処理として硫化水素を除去する設備を設置する必要性が示唆された。

Oily wastes such as oil tank sludge and oil contaminated soil, are among the most serious waste problems in oil producing countries. In this study, carbonization of oilfield wastes with superheated steam is examined as a low cost method for treatment and oil recovery. The oil concentration in the various types of oily waste studied, as measured by the IR method, ranges from 5.98×10^4 to 2.17×10^5 mg/kg. After carbonization treatment, the residual oil concentration ranges from less than 1×10^0 to 6.5×10^1 mg/kg. The oil removal efficiency for all oily waste types exceeds 99.9%. Additionally, upwards of 63.6% of the oil in the wastes is recovered, with the recovery ratio varying from one waste type to another. In conclusion, these results indicate the effectiveness of carbonization with superheated steam as a method of oily waste treatment and oil recovery. However, emissions of H₂S gas derived from sulfur in the wastes means that an H₂S gas treatment system is required.

1.はじめに

産油国における石油産業由来の大きな環境問題として、原油採掘に伴う石油随伴水と、原油採掘及び製油過程で発生する油性廃棄物の2つが挙げられる。石油随伴水は産油国では最大量の廃棄物と言われており、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),2)}。

一方、原油貯蔵タンクのスラッジや油田掘削時に排出される油系掘削泥水を代表とする油性廃棄物に関しては、有効な対処技術が確立されていないのが現状である。本報で対象としたオマーンにおいては、オマーン最大手の石油開発会社であるオマーン原油開発会社(PDO: Petroleum Development Oman)で、毎年

18,000 tの原油貯蔵タンクスラッジ、53,000 tの油汚染土壌、1,000 tの掘削汚泥が発生していると報告がある³⁾。油性廃棄物の発生量が増加する一方で、それらの処理については、これまでに熱脱着処理や生物浄化による処理を行っているが、技術的な制約から十分な量の処理が行えず、未処理の油性廃棄物を大量に蓄積しているのが現状である。

油性廃棄物の処理としては、溶媒洗浄法^{4),5)}や生物浄化法^{6),7)}、熱分解法^{8),9)}などラボレベルから実証レベルまで様々な処理方法が検討されている¹⁰⁾⁻¹⁸⁾。実証レベルの処理方法に関する油分除去効率や油資源としての回収の可否、処理コスト、処理に要する期間などの特徴がHuら¹⁹⁾によってまとめられている。この報告によると、油分除去効率が高く、かつ油資源の回収も

可能である処理方法として溶媒洗浄法など幾つかが挙げられているが、それらの処理方法はコストが高く現実的ではない。一方、ランドファームのような大規模処理が可能な方法は、低コストで実施できる点で有利であるが、処理に要する期間が長期間になるといった問題があるとしている。また、炭化処理のような熱分解処理は、高い油分除去能を持ち、かつ油資源の回収も可能な処理方法である。しかしながら、被処理物質の含水率が高い場合には、水分除去に要する熱量が大きく、効率よい加熱の妨げとなるため予め水分を除去する前処理が必要とされる。

そこで、本報では高効率な炭化処理を実施するため過熱水蒸気を適用することを考え、油性廃棄物に対する油分除去と油資源の回収について検討した。過熱水蒸気とは、操作圧力下で沸騰した水蒸気(常圧下では100℃の水蒸気)をさらに加熱して沸点以上の温度とした無色透明の気体のことである。この過熱水蒸気は、空気を介さずに熱を対象物に直接与えられるため概ね無酸素で加熱が可能である。空気加熱が対流伝熱のみであるのに対して、過熱水蒸気は凝縮伝熱、対流伝熱、輻射伝熱といった複合の伝熱特性により非常に高い熱エネルギーを有しているため、空気加熱よりも熱効率が優れているといった特性を示す²⁰⁾。

油性廃棄物は過熱水蒸気により加熱され、熱分解反応が進行する。その結果、油性廃棄物中の油分(炭化水素化合物)が分解され、オフガスや揮発性有機化合物が生成する。この揮発性有機化合物を冷却された過熱水

蒸気とともに回収することで、油資源の回収が可能になると考えられる。過熱水蒸気を利用しない炭化処理であっても油資源の回収は可能であるが、過熱水蒸気の利用は配管の汚れや閉塞を防止する効果があるため、効率的な油資源の回収という観点でも有効である。

以上より、過熱水蒸気を炭化処理に併用することで、効率的に多量の熱を与えることが可能となり、これまで炭化処理に適さなかった湿潤な廃棄物に対しても処理が可能となると考えられる。また、炭化処理によって発生するオフガスを燃焼させることで過熱水蒸気の熱源として利用でき、処理コストを抑えることができるということも特徴の一つである。

本報では、前述したように油田サイトに未処理のまま蓄積されている多種多様な油性廃棄物について、複数種の油性廃棄物の性状を把握するとともに、熱効率が高い過熱水蒸気を適用した炭化処理による処理効率及び有価物である油資源の回収可能性を評価した。

2.調査方法

2.1 試料の採取

油性廃棄物の試料は、オマーンの複数の油田サイトから入手した。表-1及び写真-1に油性廃棄物の種類とそれらの状態を示す。また、試料採取した油田サイトで実施されている原油貯蔵タンク由来オイルスラッジの処理概要を図-1に示す。Site-Aでは、オイルタンクスラッジ(Oily sludge; OS)を集積するためのコン

表-1 Oily waste types and their conditions (water content and ignition loss).

Types	Abbreviation	Water content [%]	Ignition loss [%]	Sampling condition
Site-A				
Sample 1	Oily sludge pit bottoms	OSPB A1	27.79	※ OSPB A1 was taken from different oily sludge pit (OSPB A2). ※ MOS A4 was left uncontrolled longer time than MOS A3. ※ MOS was OSPB and SAOP mixture.
Sample 2	Oily sludge pit bottoms	OSPB A2	2.06	
Sample 3	Mixed oily sludge	MOS A3	1.27	
Sample 4	Mixed oily sludge	MOS A4	4.46	
Sample 5	Sand around oil pit	SAOP A5	1.69	
Site-B				
Sample 6	Oil based mud	OBMB B1	9.34	※ OBMB B1 was dried sample in the natural environment
Sample 7	Oil contaminated soil	OCS B2	1.16	
Sample 8	Under balanced drilling	UBD B3	8.40	

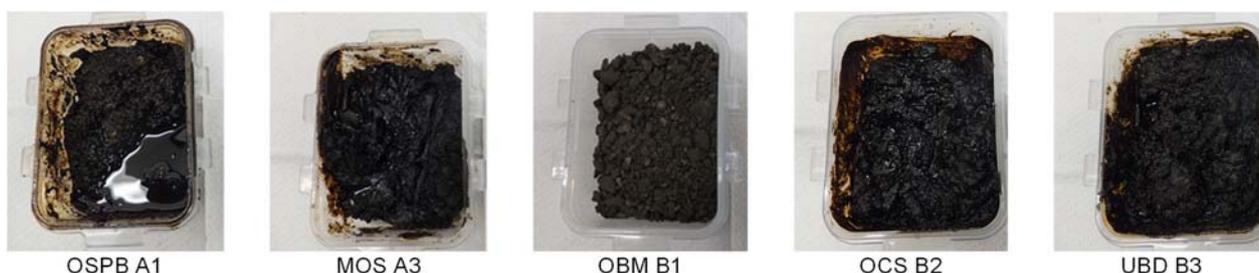


写真-1 Oily waste conditions.

クリート製ピット(オイルピット)を2基設置しており、約1mの深さに勾配をつけてOSから浮上してくる油を回収している。油回収用として1基のオイルピットを1-3ヶ月使用し、もう1基のオイルピットは浮上油回収後のスラッジ(Oily sludge pit bottoms; OSPB)の乾燥に使用されている。本調査では、油回収を行っていたオイルピットから OSPB A1 を、乾燥を行っていたオイルピットから OSPB A2 を採取した。乾燥後の OSPB は、ミックスピット(Mixed oily sludge pit)で周辺の砂(Sand around oil pit; SAOP)と混合され見かけ上の油分濃度を減少させ、砂混合スラッジ(Mixed oily sludge; MOS)として再度乾燥させる。本調査では、乾燥時間の異なる2種類の MOS(MOS A4 及び MOS A3)とピット周辺の砂(SAOP A5)を採取した。MOS A4 は、MOS A3 よりも長期間乾燥しているものである。最終的に MOS は汚染土壤集積場(Oil contaminated soil dump)に油汚染土壤(Oil contaminated soil; OCS)として移される。Site-A では、おおよそ6-7台/日のバキュームカーで54-63 m³のOSを受け入れ、4-5台/日のバキュームカーで36-45 m³の油を回収している。すなわち、毎日9-27 m³程度のOSPBが発生していることとなる。

—Site-Bでも、Site-Aと同様にOSPBを集積するオイルピットを2基設置し、OSPBから浮上油を回収している。OSPBはSAOPと混合され、MOSとして乾燥させる。最終的にOCSとして、屋外に静置保管しながら自然揮発させている土壤浄化を行っている。この他、複数のスラッジピットが存在し、油田ボーリング由来の油であるOBM(Oil Based Mud)及びUBD(Under Balanced Drilling)を含んだ土壤が集積されている。OBMは油井掘削時に用いる油系掘削泥水、UBDはアンダーバランス掘削を行った際に発生するスラッジである。各ピットは、満杯になると新たなピットを掘削して利用するという形式をとっている。Site-Bでは、OBMとOCS、UBDを採取した。

採取した試料に対して、含水率、熱灼減量、油分濃度、及び油分のタイプ別分析を実施した。

2.2 過熱水蒸気を用いた炭化処理及び油分の回収

図-2に本実験で使用した炭化装置の概要を示す。実際の処理運転では、炭化処理によって発生するオフガスを燃焼し熱源として利用するが、本実験では油性廃棄物に対する油分除去効率の評価とともに油分回収効率を評価するため、反応容器の外側をヒーターで加熱する外熱式とした。

—反応容器に試料を300-500g入れ、外部ヒーターの設定温度と反応容器内の温度をモニタリングしながら

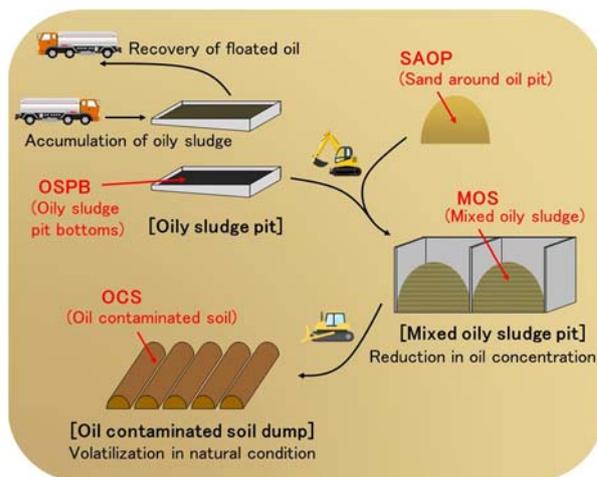


図-1 Oily sludge treatment flow.

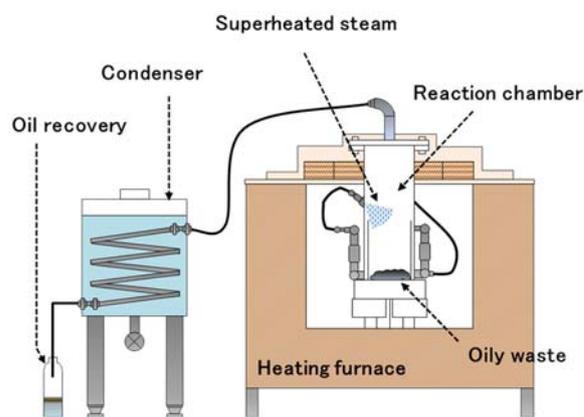


図-2 Carbonization with superheated steam system and oil recovery system.

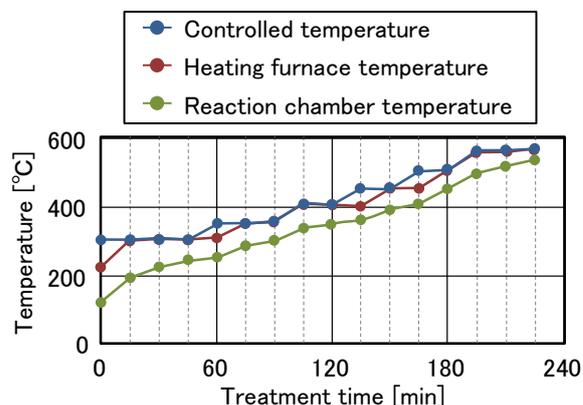


図-3 Temperature increase in reaction chamber.

温度制御した。反応容器の加熱は、反応容器内温度が500°Cを超えてから30分間加熱を維持し、その後加熱を停止した。全ての実験について約210分程度で終了し、その時の反応容器内温度は約550°Cであった(図-3)。過熱水蒸気は、水道水を反応容器の外周に3 mL/minで定量注入することにより発生させ、反応容器内に導入した。処理中に反応容器内で揮発した油分

は、反応容器上部から水冷器に送られ、冷却された過熱水蒸気とともに水冷器下部で回収した。

2.3 測定方法

2.3.1 含水率及び熱灼減量

試料の含水率及び熱灼減量は、「一般廃棄物処理事業に対する指導に伴う留意事項について(環整 95)」²¹⁾を参考にし、試料を 105°C±5°Cで 1 時間加熱し算出したものを含水率とし、その後 600°C±25°Cで 3 時間強熱し算出したものを熱灼減量とした。そのため、含水率として測定した値には、105°Cで加熱している間に蒸発する油分も含まれている。なお、本研究では熱灼減量を試料に含まれている有機物量として考察を行った。

2.3.2 油分濃度

本実験では、油分濃度を全石油系炭化水素(Total Petroleum Hydrocarbons: TPH)として評価した。油分濃度測定は、油汚染対策ガイドライン²²⁾を参考にし、水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ(GC-FID 法)、赤外分光分析法(IR 法)にて評価した。GC-FID 法では、二硫化炭素を抽出溶媒とした。一方、IR 法では抽出溶媒を H-997(堀場製作所社製)とし、A 重油にて検量線を作成し測定を行った。GC-FID 法と IR 法の違いは、GC-FID 法が炭素数 6(C₆; 以降 C_{炭素数}で表記)から C₄₄までの炭化水素を対象としているのに対して、IR 法では溶媒で抽出される全ての物質が測定対象となるため、C₄₄を超える炭素数の炭化水素も測定対象に含まれる。したがって、GC-FID 法よりも IR 法の測定結果が高い油分濃度を示す傾向が見られる。なお、GC-FID 法では、C₆-C₁₂をガソリンの炭素数範

囲、C₁₂-C₂₈を軽油の炭素数範囲、C₂₈-C₄₄を残油の炭素数範囲として評価している。

2.3.3 有害物質含有濃度

油性廃棄物は、重金属等の有害物質を含有している可能性があり、炭化処理後の残渣やオフガスへの混入により環境に悪影響を及ぼすことが考えられる。油性廃棄物を代表する試料として OSPB A1 と OBM B1 の 2 つの試料を対象に、有害物質の含有濃度評価を実施した。対象とした有害物質は、カドミウム、全シアン、有機リン、鉛、六価クロム、ヒ素、総水銀、アルキル水銀、硫黄である(表-5 に後述)。

3.結果と考察

3.1 油性廃棄物の性状(含水率、熱灼減量、油分濃度、油分のタイプ別分析)

表-1 より各油性廃棄物の含水率及び熱灼減量はそれぞれ、1.16-27.79%と 12.21-57.42%の範囲であった。それぞれの値についての考察は既報²³⁾の通りであるが、同じ油井サイトであっても廃棄物種が異なれば油性廃棄物の性状に差異があることが確認された。

表-2 に IR 法と GC-FID 法で測定した各油性廃棄物の油分濃度を示す。GC-FID 法については、C₆-C₄₄の炭化水素濃度だけでなく、C₆-C₁₂(ガソリンの炭素数範囲)、C₁₂-C₂₈(軽油の炭素数範囲)、C₂₈-C₄₄(残油の炭素数範囲)についても記載した。IR 法で測定した油性廃棄物(SAOP A5 を除く)の油分濃度は 5.98×10^4 - 2.17×10^5 mg/kg と廃棄物によって大きな差異がみられた。一方、GC-FID 法で測定した油分濃度は 3.9×10^4 - 1.5

表-2 Oil concentrations of oily wastes by IR method and GC-FID method.

	IR method [mg/kg]	GC-FID method			
		C6-C44 [mg/kg]	C6-C12 [mg/kg]	C12-C28 [mg/kg]	C28-C44 [mg/kg]
Site-A					
OSPB A1	1.48×10^5	8.7×10^4	$<2.0 \times 10^3$	4.7×10^4	3.9×10^4
OSPB A2	2.17×10^5	1.4×10^5	$<2.0 \times 10^3$	6.0×10^4	8.2×10^4
MOS A3	1.77×10^5	1.5×10^5	$<2.0 \times 10^3$	7.5×10^4	7.8×10^4
MOS A4	5.98×10^4	3.9×10^4	$<2.0 \times 10^3$	2.0×10^4	1.8×10^4
SAOP A5	3.76×10^2	N. M.	N. M.	N. M.	N. M.
Site-B					
OBM B1	7.93×10^4	7.5×10^4	4.8×10^2	7.4×10^4	$<4.0 \times 10^2$
OCS B2	9.53×10^4	5.4×10^4	$<4.0 \times 10^2$	2.6×10^4	2.8×10^4
UBD B3	1.30×10^5	7.2×10^4	6.0×10^2	3.2×10^4	3.9×10^4

N. M.: Not measured

×10⁵ mg/kgの範囲であり、全体的にIR法で測定した結果より小さい値を示しているのが分かる。これは、先に述べた測定方法の違いによる評価範囲の差異が反映されたものと考えられる。本調査で対象とした油性廃棄物においては、GC-FID法による油分濃度はIR法による油分濃度の55-95%(平均69%)を示しており、C₄₅以上の油種が存在していることが分かる。

油分濃度に関して、類似の調査結果を図-4 にまとめた^{3), 7), 24)-37)}。油分濃度の統一的な測定方法は存在せず、IR法や重量分析法、GC-FID法が用いられている。また、測定方法が未記載の報告も存在している。そのため、絶対値の比較はできないものの油性廃棄物のおおよその傾向はつかむことができる。原油タンクのスラッジやスラッジを集めたピットに存在している油性廃棄物では、油分として8.3-86.2%(測定方法は考慮せず)存在しており、地域による明確な差異は見られなかった。本調査結果を上記の結果と比較すると、本調査

で対象とした油性廃棄物の油分濃度は、比較的低いことが分かる。同じオマーン国内の異なるサイトでの調査結果(51-64%)と比較しても本調査対象試料は油分濃度が低いことが分かる。一方、タンクスラッジ等を周辺土壌と混ぜた汚染土壌は、5.5-24.6%の油分を含んでおり本調査結果の3.9-17.7%と同程度であった。掘削油汚染土壌については、意図的に掘削油を添加したものであるため、油分濃度に5.0-76.1%と大きな開きがあることが分かる。本調査結果では、7.2-13.0%と比較的低い油分濃度であった。

油分の組成分析については、炭素数組成とTLC-FID法によって飽和分、芳香族分、レジン分、アスファレン分の4つの油種に分けその存在比率を検討した。油性廃棄物中油分の油種は、OBM B1がA重油の炭素数組成に比較的似た傾向を示した。一方、OBM B1以外の試料については、C重油の炭素数組成よりもC₂₉-C₄₂の占める割合が10%程度大きく、重質油の存

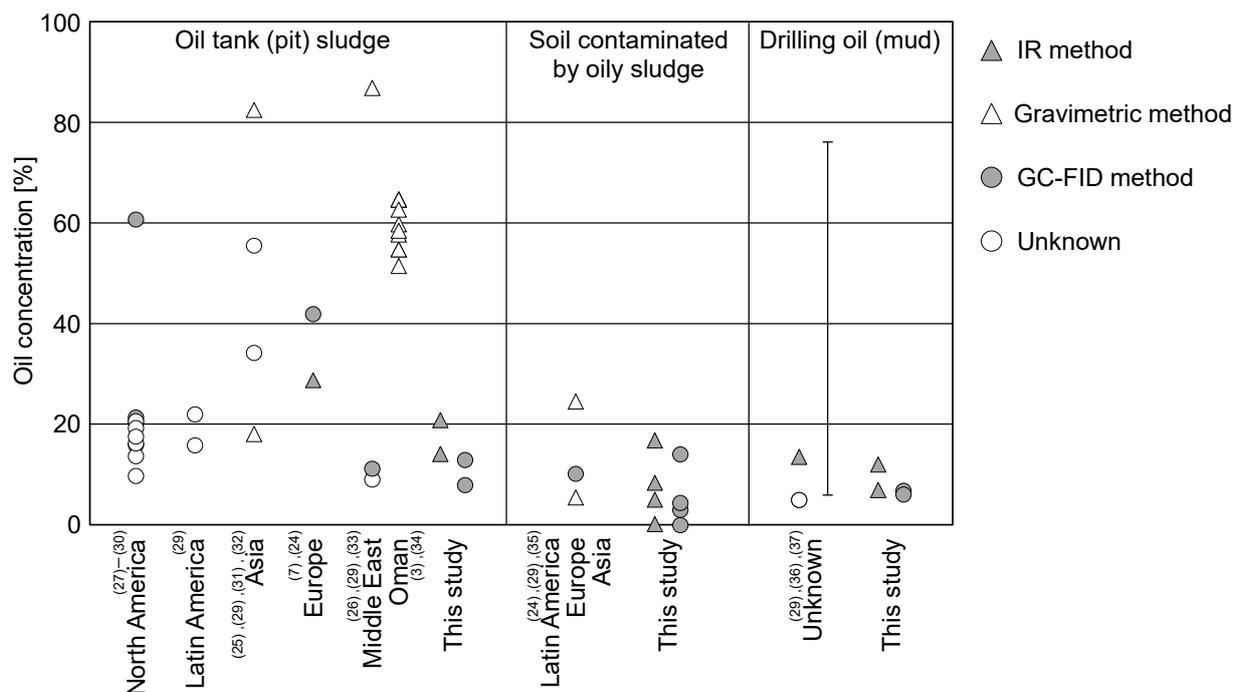


図-4 Oil concentrations of various oily wastes from around the world. ^{3), 7), 24)~37)}

表-3 Oil concentration, water content and ignition loss of oily wastes after carbonization treatment.

	TPH					Water content [%]	Ignition loss [%]
	IR method [mg/kg]	GC-FID method					
		C6-C44 [mg/kg]	C6-C12 [mg/kg]	C12-C28 [mg/kg]			
Site-A							
OSPB A1	<1 × 10 ⁰	6.2 × 10 ¹	<4.0 × 10 ¹	<4.0 × 10 ¹	<4.0 × 10 ¹	0.00	12.13
MOS A3	9 × 10 ⁰	6.8 × 10 ¹	<4.0 × 10 ¹	4.5 × 10 ¹	<4.0 × 10 ¹	0.02	12.37
Site-B							
OBMB1	1 × 10 ⁰	4.7 × 10 ¹	<4.0 × 10 ¹	<4.0 × 10 ¹	<4.0 × 10 ¹	0.05	4.53
OCS B2	6.5 × 10 ¹	2.3 × 10 ²	<4.0 × 10 ¹	5.8 × 10 ¹	<4.0 × 10 ¹	0.06	4.82
UBD B3	5 × 10 ⁰	1.4 × 10 ²	9.9 × 10 ¹	4.4 × 10 ¹	<4.0 × 10 ¹	0.01	3.40

在が大きいことが示された。TLC-FID で測定した結果、OBM B1 は、飽和分が 85.2%と主成分であった。一方、OMB B1 以外の試料では、飽和分が 22.6-33.3%、芳香族分が 27.1-39.5%、レジン分が 19.4-27.4%、アスファルテン分が 11.0-15.1%であり、アスファルテン分が他の成分に比べて小さい比率を示す傾向がみられた。これらの測定方法と結果の詳細は、既報²³⁾に記載している。

3.2 油性廃棄物の過熱水蒸気を用いた炭化処理

3.2.1 炭化処理後の残渣

表-3に各油性廃棄物の過熱水蒸気を用いた炭化処理後の含水率、熱灼減量、及び油分濃度(IR法とGC-FID法)を示す。GC-FID法については、表-2と同様にC₆-C₄₄の炭化水素濃度だけでなく、各炭素数範囲の炭化水素濃度についても記載した。炭化処理した油性廃棄物の全て試料の含水率は0.06%以下であった。熱灼減量については、Site-Aで採取した試料で12.13-12.37%、Site-Bで採取した試料では3.40-4.82%であり、サイトによって類似した傾向を示した。Site-Aのバックグラウンドとしてサイト周辺の砂であるSAOP A5が考えられ、その熱灼減量は15.85%であることから、OSPB A1とMOS A3は炭化処理によってバックグラ

ウンドレベルまで有機物量が減少していることが推察される。

IR法で測定した油分濃度は $<1 \times 10^0 - 6.5 \times 10^1$ mg/kgであった。一方、GC-FID法で測定した結果をみると、油分濃度は $4.7 \times 10^1 - 2.3 \times 10^2$ mg/kgでありIR法で測定した結果よりも高い値を示している。これは、炭化処理をする前とは異なる傾向であるが原因は不明である。

3.2.2 熱灼減量及び油分の除去率

過熱水蒸気を用いた炭化処理に供した試料量及び処理後の試料量を表-4に示す。さらに、表-2及び表-3の結果を用いて炭化処理前後の熱灼減量及び油分量を試算し、その試算結果から得た除去率も表-4に示した。炭化処理によって95.8%以上の水分が除去されているのを確認できた。熱灼減量に関しては、66.2-86.0%の除去率であり明確な特徴は見られなかった。一定の除去率よりも処理後の熱灼減量がバックグラウンドレベルに近づくように処理されたと考えられる。

油分に関しては、IR法とGC-FID法それぞれで99.9-100.0%と99.6-100.0%となっており、どの油性廃棄物種であっても99.6%以上の油分除去が実施されていることが示された。また、過熱水蒸気を用いない

表-4 Sample weights and oil amounts of oily wastes before and after carbonization treatment, and oil removal ratio.

Sample	Sample weight [g-wet]	Water content [g]	Sample weight [g-dry]	Ignition loss [g]	Oil amount		
					IR method [mg]	GC-FID method [mg]	
Site-A							
OSPB A1	B. T.	500.59	139.1	361.5	207.6	5.35×10^4	3.1×10^4
	A. T.	289.00	0.0	289.0	35.1	$<1 \times 10^0$	1.8×10^1
	R. R.	42.27%	100.0%	20.1%	83.1%	100.0%	99.9%
MOS A3	B. T.	302.86	3.8	299.0	117.6	5.25×10^4	4.4×10^4
	A. T.	202.60	0.0	202.6	25.1	2×10^0	1.4×10^1
	R. R.	33.10%	98.9%	32.3%	78.7%	100.0%	100.0%
Site-B							
OBM B1	B. T.	300.00	28.0	272.0	33.2	2.16×10^4	2.0×10^4
	A. T.	249.39	0.1	249.3	11.3	$<1 \times 10^0$	1.2×10^1
	R. R.	16.87%	99.6%	8.4%	66.0%	100.0%	99.9%
OCS B2	B. T.	303.52	3.5	300.0	52.1	2.86×10^4	1.6×10^4
	A. T.	252.57	0.2	252.4	12.2	1.6×10^1	5.8×10^1
	R. R.	16.79%	95.7%	15.9%	76.6%	99.9%	99.6%
UBD B3	B. T.	295.69	24.8	270.9	54.0	3.52×10^4	2.0×10^4
	A. T.	221.48	0.0	221.5	7.5	1×10^0	3.1×10^1
	R. R.	25.10%	99.9%	18.2%	86.1%	100.0%	99.8%

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

一般的な熱分解による石油炭化水素除去率は50-90%と報告¹⁹⁾されており、過熱水蒸気を用いることで、より効果的な油分除去の可能性が示唆された。

3.2.3 有害物質含有濃度の変化

表-5に炭化処理前後のOSPBA1とOBMB1中の有害物質含有濃度を示す。分析対象項目のうち、カドミウム、全シアン、有機リン、六価クロム、アルキル水銀は検出されなかった。

OSPBA1では、総水銀が炭化処理前に0.84 mg/kgと微量に検出された。この総水銀は炭化処理後の残渣中には存在していないため、加熱により揮発したものと考えられる。量的には微量であるが、試料によっては総水銀含有濃度が高くなることもあり、加熱によって揮発する可能性があるため、排ガスの処理には留意が必要である。

OSPBA1とOBMB1のそれぞれにおいて検出された有害物質は鉛とひ素、硫黄であった。これらの物質は、炭化処理後の残渣中で含有濃度が高くなる傾向を示した。これは、試料を炭化処理した結果、試料中の油分や揮発成分、水分が除去されたため、見かけ上含有濃度が高くなっていることが考えられる。そこで処理前後の試料中に存在する鉛とひ素、硫黄のそれぞれの全量を表-6に示した。鉛とひ素の存在量は炭化処理前後で近似しているため、揮発による物質の減少は少なく、その多くが試料中に残留すると考えられる。一方、硫黄については、炭化処理を行うことで硫黄がガス化し、総量の約15-28%が損失していることが分かる。硫黄は、炭化処理のような無酸素状態では硫化水素になるため、排ガス処理として硫化水素を除去する設備を設置することが望ましいと考えられる。

3.3 油資源の回収

写真-2に過熱水蒸気を用いた炭化処理前後の油性廃棄物(UBD B3)及びその時の回収油を示す。回収油は制御温区分で3段階に回収した。写真から解るように加熱温度が高くなるにつれて黒い油が回収された。また、図-5に各油性廃棄物を炭化処理した際に回収できた油分量と理論回収油分量、回収率を示す。理論回収油分量は、炭化処理によって除去した油分量(表-4のIR法)に比重を考慮したものである。油分量の試算にIR法を用いたのは、IR法がGC-FID法と比べて試料中の油分全体をより表現しているためである。一般的に重油の比重は0.80-0.96 g/cm³であることから、図-5中の理論回収油分量及び回収率は範囲で表現した。各油性廃棄物の油資源回収率は、OSPBA1で91.2-109.5%、MOSA3で98.3-117.9%、OBMB1で

111.2-133.5%、OCS B2で128.8-154.6%、UBD B3で63.6-76.3%であった。回収率が100%を超える場合もあったが、全ての油性廃棄物において油資源を回収することが可能であった。UBD B3の回収率が他の4種の油性廃棄物に比べて小さい値であったが、UBD B3に特徴的な性状は見られないことから、油性廃棄物種以外の要因が存在することが考えられた。

回収率が100%を超えた要因としては、理論回収油分量の試算誤差と実際に回収した油分量の測定誤差が考えられる。理論回収油分量の試算誤差としては油分測定誤差が考えられるが、測定誤差を考慮すると、油分回収量の誤差の範囲は0.03-0.45 mLの範囲であるので回収率に大きな影響を与えないと考えられる。実際に回収した油分量の測定誤差については、油分が添加した水分と完全に油水分離できていなかったことによる回収油分量の過大評価が考えられる。回収後のサンプルは遠心分離や脱水処理等を行っていないため、油分中に水分が含まれた状態で測定していた可能性がある。一方、回収率が100%を下回る要因としては、回収時の処理装置内での損失やオフガスとしての損失が考えられる。

原油貯蔵タンクスラッジ由来の油性廃棄物は、OSPBA1→MOSA3→OCS B2の順に処理されている(図-1)。表-4及び図-5の結果から考えると、OSPBA1の時点で過熱水蒸気を用いた炭化処理を実施する事により、

表-5 Hazardous material concentrations before and after carbonization treatment.

Hazardous materials	OSPBA1		OBMB1	
	B. T.	A. T.	B. T.	A. T.
Cd	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Total CN	<1	<1	<1	<1
Organic P	<1	<1	<1	<1
Pb	29	89	6.0	5.6
Cr(VI)	<1	<1	<1	<1
As	1.4	3.3	8.8	6.5
Total Hg	0.84	<0.5	<0.5	<0.5
Alkyl-Hg	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
S	17,000	18,000	8,200	6,400

B. T.: Before treatment, A. T.: After treatment Unit: mg/kg-dry

表-6 Hazardous material amounts in sample before and after carbonization treatment.

Hazardous materials	OSPBA1		OBMB1	
	B. T.	A. T.	B. T.	A. T.
Pb	10	26	2	1
As	1	1	2	2
S	6,145	5,202	2,230	1,595

B. T.: Before treatment Unit: mg in sample (theoretical content)
A. T.: After treatment

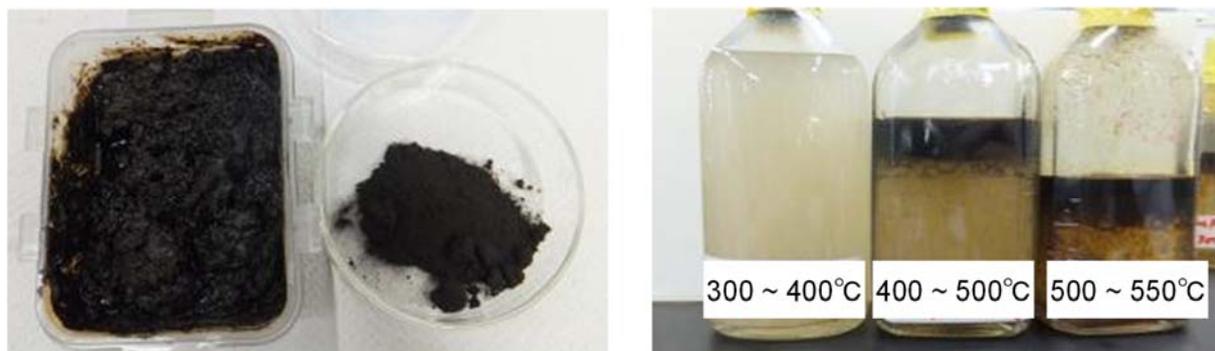
良好な油分除去及び油資源の回収が可能であり、後段の作業(MOSやOCSの作成)をする必要がないという利点が生まれる。ただし、油性廃棄物の違いによる必要投入エネルギーの観点からも考察する必要があることに留意しなければならない。本報では、炭化処理を完了するまでの時間が全ての実験系で約210分と同程度であったが、それぞれの実験系で試料投入量が異なるため、実際に必要な投入エネルギーについては議論できない。また、回収油の質についても油性廃棄物種による違いが表れると考えられ、今後の課題である。

4.まとめと今後の展開

産油国で問題となっている油性廃棄物の処理に対処するため、複数種の油性廃棄物の性状を把握した。また、確実な油分処理はもちろんのこと、低コストかつ

油分の回収をすることを目的とし、過熱水蒸気を用いた炭化処理方法を検討した。本報では、下記に記した油性廃棄物の性状と過熱水蒸気を用いた炭化処理方法の有効性を把握することができた。

- 油性廃棄物の油分濃度は、IR法で測定した場合 5.98×10^4 - 2.17×10^5 mg/kg、GC-FID法で測定した場合は 3.9×10^4 - 1.5×10^5 mg/kgの範囲であり、廃棄物によって大きな差異がみられた。また、GC-FID法による油分濃度はIR法による油分濃度の55-95%(平均69%)を示しており、C₄₅以上の油種が存在していることが示唆された。
- 過熱水蒸気を用いた炭化処理後の油性廃棄物中の油分濃度は、IR法で測定した場合N. D.- 6.5×10^1 mg/kgであり、GC-FID法で測定した場合は 47×10^1 - 2.3×10^2 mg/kgであった。これを除去率でみた場合は、IR法とGC-FID法それぞれで99.9-100.0%



Before treatment After treatment Recovered oil at each treatment temperature range.
写真-2 Oily wastes before and after carbonization treatment, and recovered oil.

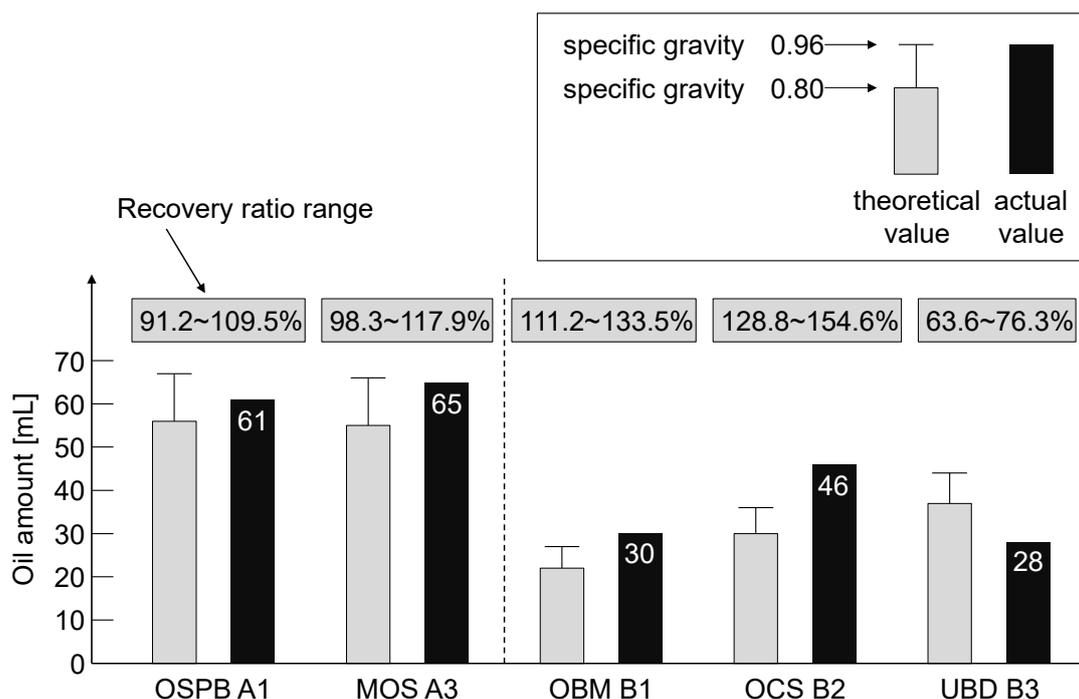


図-5 Theoretical and actual oil recovery amounts and ratios.

と99.6-100.0%となっており、油性廃棄物種が異なっても概ね完全に油除去処理できていることが示された。

- 油性廃棄物中の有害物質は鉛とヒ素、硫黄が検出された。鉛とヒ素については、炭化処理をすることによって揮発することは少なく、その多くが試料中に残留すると考えられた。一方、硫黄は炭化処理によって硫化水素となって排出される可能性があるため、排ガス処理として硫化水素を除去する設備を設置することが望ましいと考えられた。
- 油分の回収率は、63.6-154.6%の範囲であり、回収率が100%を超える場合もあったが、全ての油性廃棄物において油資源を回収することが可能であった。油分の回収率の違いは、油性廃棄物の性状からは判断できず、油性廃棄物種以外の要因が存在することが考えられた。また、理論回収量との差異は、実際に回収した油分量の測定誤差の影響が大きいと考えられた。
- 油性廃棄物種の違いが油除去処理と油分の回収率に影響しないという観点から、OSPBの時点で過熱水蒸気を用いた炭化処理を実施する事により、良好な油分除去及び油資源の回収が可能であり、後段の砂との混合や自然揮発処理をする必要がないという利点が考えられた。

今後は、スケールアップによる問題点の抽出と、実際に油性廃棄物から生成するオフガスを利用した加熱の検討を実施することが重要であり、より実規模に近い処理実験を行うことが求められる。また、処理コストを定量化し、他の処理手法と比較して優位であることを示す必要がある。特に、オフガスを利用した加熱は処理コストに大きく反映されるため、重要な検討項目である。本実験では、外部ヒーターを利用して加熱を行ったが、オフガスを利用した処理が可能になれば、外部からの投入エネルギーは、処理運転開始時の燃料のみとなる。この燃料に関しても、油性廃棄物を処理することによって得られる回収油を利用することで更にコスト低減に寄与できると考えられる。したがって、油性廃棄物の種類とそれらから得られるオフガスや回収油の質と量について把握しておく必要がある。

本技術を研鑽し適用することは、油性廃棄物を削減するという環境面だけでなく、油資源を回収し利用したり、処理時の廃熱を利用したりするといったエネルギー面においても意義のあるものと考えられる。

謝辞: 本研究の一部は、(一財)国際石油交流センター(現在の(一財)JCCP 国際石油・ガス協力機関)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

回収に関する共同事業(オマーン))の一環として実施された。

本論文は著者による既往の報告である「産油国における油性廃棄物の性状及び過熱水蒸気を用いた炭化処理と油分の回収」²³⁾を基に未発表の内容を追加して再編集したものである。

<参考文献>

- 1) Murray-Gulde, C., Heatley, J. E., Karanfil, T., Rodgers Jr., J. H. and Myers, J. E. : Performance of a hybrid reverse osmosis-constructed wetland treatment system for brackish oil field produced water, *Water Research*, Vol. 37, No. 3, pp. 705-713, 2003.
- 2) 小島啓輔, 田崎雅晴, 岡村和夫, Mark N. Sueyoshi and Rashid S. Al-Maamari : 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, pp. 62-72, 2015.
- 3) Al-Futaisi, A., Jamrah, A., Yaghi, B. and Taha, R. : Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 141, pp. 557-564, 2007.
- 4) 浅田素之, 岩淵雅和, 清水優, 熊本進誠, マーク末吉, Nader Al-Awadhi, Mohhamed Talaat Balba, Reyad Al-Daher : 物理的洗浄法によるクウェートでのオイルレイク浄化, *日本エネルギー学会誌*, Vol. 78, No. 12, pp. 964-670, 1999.
- 5) Zubaidy, E. A. H. and Abouelnasr, D. M. : Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 88, No. 5, pp. 318-326, 2010.
- 6) 北山茂一, 原宏哉, 岩城美朝, 長里千香子, 本村泰三, 遠山忠, 張裕喆, 菊池慎太郎 : 石油系燃料油汚染土壌のバイオレメディエーション, *環境技術*, Vol. 38, No. 4, pp. 276-282, 2009.
- 7) Marín, J. A., Moreno, J. L., Hernández, T. and García, C. : Bioremediation by composting of heavy oil refinery sludge in semiarid conditions, *Biodegradation*, Vol. 17, No. 3, pp. 251-261, 2006.
- 8) Schmidt, H. and Kaminsky, W. : Pyrolysis of oil sludge in a fluidised bed reactor, *Chemosphere*, Vol. 45, No. 3, pp. 285-290, 2001.
- 9) Liu, J., Jiang, X., Zhou, L., Han, X. and Cui, Z. : Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, No. 2-3, pp. 1208-1215, 2009.
- 10) Jean, D. S., Lee, D. J. and Wu, J. C. S. : Separation of oil from oily sludge by freezing and thawing, *Water Research*, Vol. 33, pp. 1756-1759, 1999.

- 11) 立文雄, 川端淳一: 微細気泡を用いた油汚染土の浄化技術, 土木学会論文集, No. 776/VII-33, pp. 39-48, 2004.
- 12) Urum, K., Pekdemir, T.: Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soil washing, *Chemosphere*, Vol. 57, pp. 1139-1150, 2004.
- 13) 棚橋秀行, 大東憲二: 植物油を用いた機械油汚染地盤の非掘削浄化技術開発のための室内実験, 土木学会論文集 C, Vol. 65, No. 2, pp. 544-549, 2009.
- 14) 米村惣太郎, 浅田素之, 田崎雅晴: 油汚染土壌における植物の生育とその浄化効果, 日緑工誌, Vol. 35, No. 1, pp. 210-213, 2009.
- 15) Xu, N., Wang, W., Han, P. and Lu, X.: Effects of ultrasound on oily sludge deoiling, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 171, pp. 914-917, 2009.
- 16) Zhou, L., Jiang, X. and Liu, J.: Characteristics of oily sludge combustion in circulating fluidized beds, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 170, pp. 175-179, 2009.
- 17) Lima, T. M. S., Fonseca, A. F., Leao, B. A., Mounteer, A. H., Totola, M. R. and Borges, A. C.: Oil recovery from fuel oil storage tank sludge using biosurfactants, *J. Bioremed. Biodegrad*, Vol. 2, pp. 1-5, 2011.
- 18) 蓬萊秀人, 神尾昌宏, 亀井健史: 加熱による油汚染土壌の修復技術, 地盤工学ジャーナル, Vol. 8, No. 2, pp. 297-310, 2013.
- 19) Hu, G., Li, J. and Zeng, G.: Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 261, pp. 470-490, 2013.
- 20) 宮武和孝: 過熱水蒸気特性を利用した食品加工, 環境浄化への応用について, 混相流, Vol. 25, No. 2, pp. 117-124, 2011.
- 21) 環境省: 一般廃棄物処理事業に対する指導に伴う留意事項について(環整 95), <http://www.env.go.jp/hourei/11/000013.html>
- 22) 環境省: 油汚染対策ガイドライン, <http://www.env.go.jp/water/dojo/oil/full.pdf>
- 23) 小島啓輔, 岡村和夫, 田崎雅晴, Mark N. Sueyoshi and Rashid S. Al-Maamari: 産油国における油性廃棄物の性状及び過熱水蒸気を用いた炭化処理と油分の回収, 土木学会論文集 G, Vol. 73, pp. 121-133, 2017.
- 24) Gojic-Cvijovic, G. D., Milic, J. S., Solevic, T. M., Beskoski, V. P., Ilic, M. V., Djokic, L. S., Narancic, T. M. and Vrvic, M. M.: Biodegradation of petroleum sludge and petroleum polluted soil by a bacterial consortium: a laboratory study, *Biodegradation*, Vol. 23, pp. 1-14, 2012.
- 25) Wang, X., Wang, Q., Wang, S., Li, F. and Guo, G.: Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge, *Bioresource Technology*, Vol. 111, pp. 308-315, 2012.
- 26) Koolivand, A., Naddafi K., Nabizadeh, R., Nasseri S., Jafari, A. J., Yunesian, M. and Yaghmaeian, K.: Degradation of petroleum hydrocarbons from bottom sludge of crude oil storage tanks using in-vessel composting followed by oxidation with hydrogen peroxide and Fenton, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, Vol. 15, pp. 321-327, 2013.
- 27) Zhang, J., Li, J., Thring, R. and Liu, L.: Application of ultrasound and Fenton's reaction process for the treatment of oily sludge, *Procedia Environmental Sciences*, Vol. 18, pp. 686-693, 2013.
- 28) Hu, G., Li, J. and Houc, H.: A combination of solvent extraction and freeze thaw for oil recovery from petroleum refinery wastewater treatment pond sludge, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 283, pp. 832-840, 2015.
- 29) Ward, O., Singh, A. and Hamme, J. V.: Accelerated biodegradation of petroleum hydrocarbon waste, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, Vol. 30, pp. 260-270, 2003.
- 30) Zhang, J., Li, J., Thring, R. W., Hu, X. and Song, X.: Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 203-204, pp. 195-203, 2012.
- 31) Saikia, R. R. and Deka, S.: Removal of hydrocarbon from refinery tank bottom sludge employing microbial culture, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Vol. 20, pp. 9026-9033, 2013.
- 32) Das, R. and Kazy, S. K.: Microbial diversity, community composition and metabolic potential in hydrocarbon contaminated oily sludge: prospects for in situ bioremediation, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Vol. 21, pp. 7369-7389, 2014.
- 33) Tahhan, R. A., Ammari, T. G., Goussous, S. J. and Al-Shdaifat, H. I.: Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy, *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 65, pp. 130-134, 2011.
- 34) Taha, R. A., Mohamedzein, Y. E.-A., Al-Rawas, A. A. and Al-Suleimani, Y.: Solidification of tank bottom sludge, *Geotech. Geol. Eng.*, Vol. 28, pp. 15-25, 2010.
- 35) Liu, W., Luo, Y., Teng, Y., Li, Z. and Ma, L. Q.: Bioremediation of oily sludge-contaminated soil by stimulating indigenous microbes, *Environ. Geochem. Health*, Vol. 32, pp. 23-29, 2010.
- 36) Fernandez, L. C., Zegarra, H., Baca, G. and Torres, L. G.: Characterization and surfactant-enhanced washing treatability of drilling fluids stored for more than 20 years, *J. Surfact. Deterg.*, Vol. 11, pp. 307-314, 2008.
- 37) Kusic, I., Mesic, S., Basic, F., Brkic, V., Mesic, M., Durn, G., Zgorelec, Z. and Bertovic, L.: The effect of drilling fluids and crude oil on some chemical characteristics of soil and crops, *Geoderma*, Vol. 149, pp. 209-216, 2009.