

超臨界水を用いた小型装置による実験廃液処理システムの開発

環境システムコース エネルギー環境学分野 46757 肥田野るり

1. 緒言

近年、科学技術の目覚ましい進歩と共に様々な化学物質が合成されている。これらは、工業製品の一部やその製造過程などに使用され、私達の生活になくてはならないものとなっている。しかし、一方で化学物質には人体や生態系に有害な影響を及ぼすものも少なくない。生産・消費・廃棄の各段階で環境中に放出された化学物質は、その場に残留する危険性がある。従って、適切な管理と最終的な完全無害化が必要となる。その無害化処理の技術として現在一般的に利用されているものは焼却法である。焼却法は種々雑多な物質に対応しており、コストの面でも大変有用な方法とされてきた。しかし、この方法ではダイオキシンなどの二次汚染が懸念される他、スケールメリットが利く故の収集・一極集中処理は、処理事業を細分化し、不法投棄を招く一因ともなっている。特に産業廃棄物の不法投棄は近年増加しており、処理を遂行すべき業者による投棄量は全体の60%を占めている^[1]。法律によって、廃棄物処理の責任は排出者にあると定められている。また、産業廃棄物の中でも特別管理産業廃棄物に分類されるような、危険性や有害性を持つ実験系廃棄物は、できるだけ排出源に近い場所で迅速に完全無害化されることが望ましい。以上のことから、毒性の高い化学物質を排出源で完全分解できるような新規処理技術の構築が期待され、超臨界水酸化法が注目を集めている。

超臨界水酸化法とは

超臨界水酸化法とは新規な廃棄物処理技術である。水の入った反応器に廃棄物と空気を入れ400℃、25MPaの状態にすることで、超臨界水中で有機物を酸化、分解することができる。この反応は極めて速く、ほとんどの有機物を秒オーダーで完全分解することができる。分解後は二酸化炭素・窒素・水となり、燃焼反応のようなNOx、SOx、ダイオキシン、煤塵等は排出されないため排ガス処理工程を省略できるという利点がある。

実用機の課題

東京大学柏キャンパスでは超臨界水酸化を用いた廃液処理装置の試験運転が行われている。排出源に近いところでの実験系廃液処理を達成し、一定の成果をあげている。しかし課題も存在する。第一に装置立ち上げに時間やエネルギーを要することからの昼夜連続運転、圧縮空気を用いる際の法的規制から人件費が嵩んでいる。技術面では排出者が気に留めない程の低濃度無機塩同士の反応により、塩が析出し系の閉塞、運転停止を余儀なくされている。また、塩化系物質を処理する際に装置が腐食する問題がある。

2. 研究目的と方針

超臨界水酸化を用いて、さらに小さな装置で排出原点での処理を実現できるよう実機を作製、運転、評価する。これによって、人件費や立ち上げ時間をカットし、また廃液組成をよく知りうる排出者による処理によって塩の析出を未然に防ごうとしている。廃液排出対象としては、東京大学を選び、実際の廃液排出状況を個人レベルまで詳細に解析、排出物質やその形態に適した処理方法を提案した。

3. 廃液排出実態調査

東京大学本郷キャンパスから排出される廃液を全学、部局、研究室、個人と排出源によって調査し、排出量と排出物質、組成に注目して解析した。

全学（排出項目）

2003 年度 1 年間の廃液には PRTR 対象物質 148 種類、48t が含まれていた。そのうち上位 15 種類の排出量は全体の 98% を占めており、大学の廃液は一部の多量排出物とその他多種類の微量排出物から構成されていることが明らかになった。

部局（排出量）

東京大学の 16 部局のうち、廃液を排出するのは 6 部局であった。部局別に 5 ヶ月間、可燃性廃液と難燃性廃液の排出量を調べたものが Fig.1 と Fig.2 である。薬学部と医学部では可燃・難燃の排出傾向が似ているものの、それ以外の学部では特に傾向は見られない。また、月ごとに 1.5 倍程度のばらつきが見られ、例えば可燃性廃液では最大 1400kg 超の差があった。

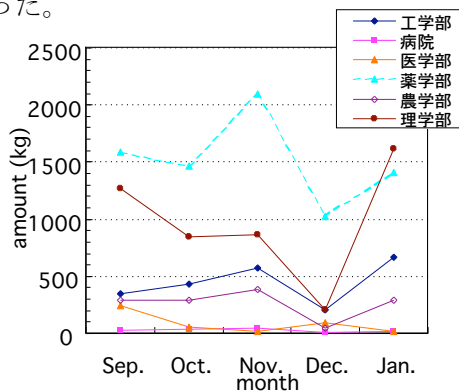


Fig.1 可燃性廃液排出量

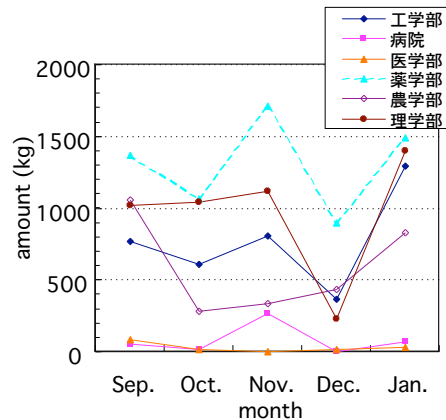


Fig.2 難燃性廃液排出量

研究室（排出項目）

多くの場合、研究室では複数の実験者が廃液タンクを共有している。工学部では 48 種類の PRTR 対象物質が報告されているが、20kg 程度のタンク毎に見れば 3~4 種類の物質が溶解しているに留まる。

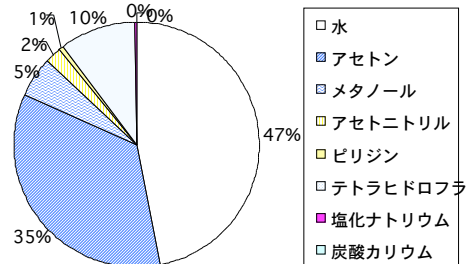


Fig.3 研究室廃液組成

個人（排出量・排出項目）

工学部の研究室で廃液の出され方を調査した。研究室の排出量の上限値は平均量の 2 倍程度であった。1 ヶ月で 200kg を超える排出がある研究室でも、一人当たりの排出量は 1~2.5kg 程度、日ごとのばらつきも 1~4kg であることが示唆された。

さらに、廃液組成については大部分の水と炭化水素系の単純物質が目立つ。Fig.3 と Fig.5 を比較すると稀に微量排出される無機塩がタンク全体に広がっていることが分かる。

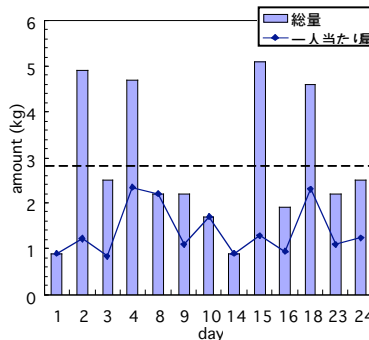


Fig.4 研究室廃液排出実態

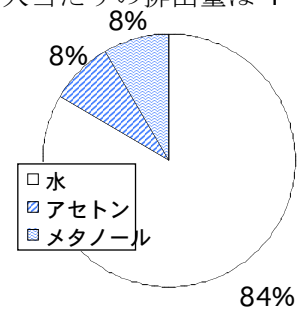


Fig.5 個人廃液組成

4. 小型装置の作製と稼動

スケールメリットがある焼却法に対して、超臨界水酸化法による廃棄物処理は小型装置による分散処理に適している。装置を小型化する利点とそのための工夫を以下に列挙する。

利点

- ・ 安全性の確保（高圧状態での反応であるため装置は小さいほど安全）
- ・ 省エネルギーの推進（立ち上げに要する時間・エネルギーを短縮、削減）
- ・ コスト削減（耐圧・耐食材料が少なく済み、建設費用を削減）
- ・ 安定的オペレーション（組成が単純な段階で内容物をよく知る排出者の手で処理）

工夫

- ・ 触媒の添加（反応を促進、処理時間の短縮）
- ・ 酸化剤に過酸化水素水溶液を使用（圧縮空気を用いず、法規制を外し人件費削減）
- ・ 温度の制御と保温（反応管を直に温めるヒーターで昇温、伝熱セメントで保温）
- ・ 100V 電源（柏の実機のような 200V 電源ではなく、汎用性を向上）

固定床流通式管型反応器を含む 50 cm 四方のコンパクトな分解装置を作製した(Fig.6)。反応器は水溶液調整及び供給部、反応部、冷却、減圧部で構成されている。反応管には触媒として MnO_2 を充填した。反応管内部に熱伝対を挿し、立ち上げ時の温度測定を行った結果 30 分程度で超臨界状態に達し、従来の立ち上げ時間を大幅に短縮した。

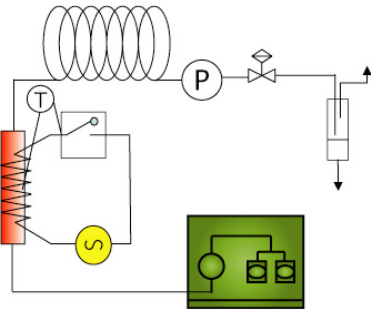


Fig.6 小型装置概略図

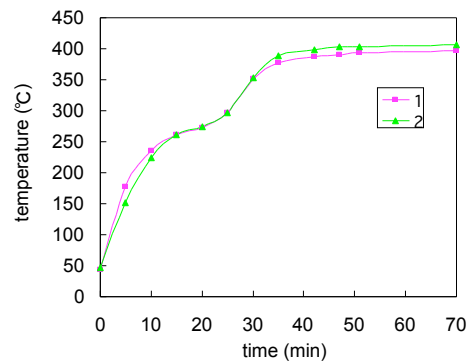


Fig.7 装置立ち上げ時間と温度

実験

0.1wt%のメタノール溶液を $400^{\circ}C, 25MPa$ 条件下で酸化分解した(接触時間 11s)。反応後の液体部分について TOC 転化率を測定し 99%の値を得た。作製した装置の有効性を確かめた。また、既往の研究に比べ反応時間を短縮した。

米倉が本装置に熱交換器を導入し、処理効率を上げてメタノールやアセトンの酸化分解を行った^[2]。いずれも 5 秒程度で完全分解している。

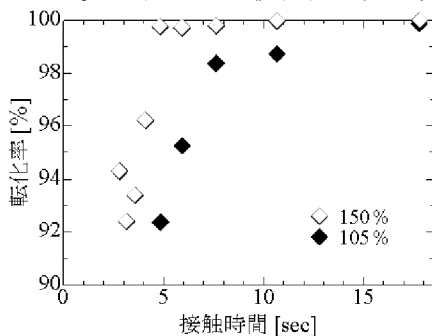


Fig.8 メタノール転化率

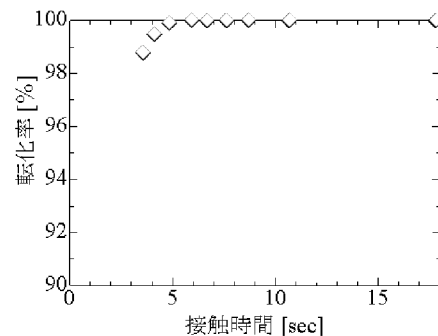


Fig.9 アセトン転化率

5. 新規処理システムの検討・評価

作製した装置の処理能力を勘案して、本装置を実際の廃液処理に導入するための検討を行った。まず、処理対象物質としては C, H, O のみを含む物質とした。塩化系物質は装置腐食の恐れがあるため避け、 N を含む物質は処理時間が長くなることがあるため除外した。本装置の適用対象物質は、東京大学から排出される全物質のうち 60%あることが分かった。

処理費用と二酸化炭素排出量

本装置は通常の 100V 電源から電力を供給し、伝熱ヒーター部でほとんどの電力を消費している。電力のエネルギー消費原単位を $2.25\text{Mcal/kWh}^{[3]}$ とすると、本装置の消費エネルギーは 607.5kcal/h と計算された。メタノール処理に必要な処理費用を酸化剤量 105%, 150%時に分けて Fig.10 に示した。電気代は 2%程度を占め、残りは酸化剤費用である。Fig.11 には二酸化炭素排出量を表した。

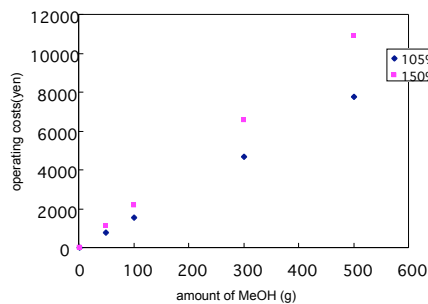


Fig.10 メタノール処理費用

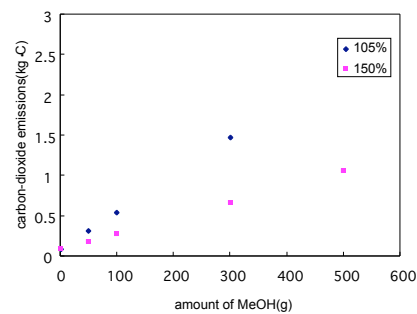


Fig.11 二酸化炭素排出量

焼却法との比較

実際に全学から 1 ヶ月間に排出された可燃・難燃性廃液の量と組成に基づいて、焼却処理と本装置使用時のエネルギー比較を行った。可燃・難燃合わせた廃液を焼却法によって処理すると、可燃のみを燃焼するのに比べ 5750kcal/kg ロスしていた。一方、難燃性廃液(含水率 70%)を作製した装置で処理する際に必要なエネルギーは 5665kcal/kg と概算され、上記のロス分とほぼ互角であった。含水率 70%を超える難燃性廃液は全体の半数を占めており、エネルギー面で、これらに超臨界水酸化法を適用する有効性が示唆された。

6. 結論

- ・立ち上げ時間が 30 分程度の小型超臨界水酸化処理装置を作製しメタノールをはじめとした物質の分解を確かめた。
- ・東京大学を例に、廃液排出実態を全学から個人レベルまで調べ、排出源では組成も単純で量のばらつきも小さいことを明らかにした。
- ・本装置の処理費用は 97%以上が酸化剤費用である。外部エネルギーをほとんど必要としないことから二酸化炭素排出量は非常に少なかった。
- ・本装置の導入対象としては含水率が高く毒性の強い廃液が適していることが示唆された。

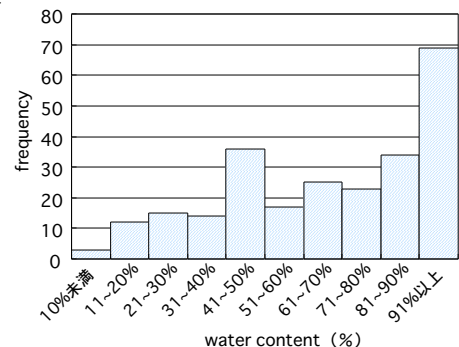


Fig.12 廃液中水分含有率

[1]環境省 <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=4600>

[2]米倉英輔, 平成 18 年度東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻修士論文

[3]中嶋芳紀他 港湾整備事業のライフサイクルアセスメントに関する研究: 福岡市アイランドシティのケーススタディ, 土木学会論文集, 566/VII-3, pp. 35-47(1997)