

2009年3月環境システム学専攻修了

超臨界水酸化反応を用いた小型オンサイト実験有機廃液処理装置の有効性

76774 松本 和樹 (指導教官 大島義人教授)

Key words: supercritical water oxidation, lab-waste, corrosion, activated carbon

1. 緒言

大学や企業等の研究施設では、科学技術の進歩に比例するように多種多様な化学物質が使用されている。これらの化学物質は少量ながら毒性が強く、人の健康や生活環境に被害を与える物が多く含まれている。化学物質の保管・管理の徹底と共に研究の過程で発生した廃棄物の回収・無害化は地域の生活環境保全および公衆衛生の観点からも、実験を行う研究者本人の社会的責任のもとに適切に行わなければならない。

廃棄物処理においては原点処理が基本原則である。東京大学をはじめとする研究施設では、各実験現場で排出された実験廃棄物を収集し施設内で、または外部委託により大模集約処理を行っている。しかし、集約処理は、実験廃棄物の保管・収集・運搬等の過程での混合や大気中への放出、また人体への曝露のリスクが内在する。このようなリスクを回避するためには、有害性の高い実験廃棄物の実験現場における速やかな研究者本人による処理が考えられる。これを実現するためには、実験廃棄物の小型分散型処理ツールが望ましく、真の意味での原点処理の原則に従ったツールであると考えられる。

そこで、本研究では超臨界水酸化反応に注目した。超臨界水酸化反応とは、臨界点(374 °C, 22.1 MPa)を超えた水を反応場とした酸化反応である。微量な有機物を非常に短い反応時間で二酸化炭素・水にまで分解することが可能であり、また、完全閉鎖系での反応であるため、排ガス処理を必要としない、クリーンな有機廃液処理技術として注目されている。実際に、東京大学柏キャンパスでは超臨界水酸化反応を用いた有機廃液の一括集約処理を行っている。

2. 目的

本研究では、超臨界水酸化反応の微量な有機物を高速でクリーンに分解する特長を生かし、超臨界水酸化反応を用いた小型オンサイト実験有機廃液処理装置を開発した。本小型装置を用いることにより、微量ではあるが毒性の高い化学物質の研究者本人による原点処理が実現可能となる。毒性の高い化学物質の原点処理は、廃棄物処理の基本原則にもとっており、また、環境保全の観点から研究者自身の社会的倫理観の育成にもつながると考えられる。

具体的には、実際に本学における廃液排出量の調査を行い、その状況を踏まえて、超臨界水酸化反応を用いた小型オンサイト実験有機廃液処理装置に要求される性能について検討を行った。以上の結果より、実際に装置を設計・製作し有機廃液の処理を行った。さらに、化学業界で多用されており、かつ有毒性が指摘されている、有機塩素化合物の処理に関して、活性炭触媒の使用を提案した。

3. 小型装置の設計

東京大学環境安全研究センターの協力のもと東京大学柏キャンパスにおける廃液排出量調査を実施した。2007年度に柏キャンパスから排出された廃液量を調査した結果、有機廃液が全廃液量の75%を占めていることがわかり、また、その中でも上位10種類の有機化合物が有機廃液全体の90%弱を占めていることがわかった(Table 1)。つまり、一部の特定な化合物を確実に処理できることで、廃液の全排出量の減少させうることが示唆された。

小型装置の設計を行うにあたって、処理量・触媒充填量・酸化剤・反応器温度・熱交換器・電源・サイズについて検討を行った

・処理量

三つの研究室を対象に、排出された廃液の種類及び量の調査を行ったところ、一番多く排出された研究室で、一ヶ月間に難燃性有機廃液として 28 L の排出があった。一月のうち平日が 23 日間あるとして一日平均約 1.2 L の排出量であった。小型装置は、基本的に実験を行わない時間の稼動を想定している。夜間の 12 時間稼動を想定し、体積流量を 3.0 mL/min の運転を確保することにより、十分な量(2.0 L)を処理できると考えた。

・触媒充填量

様々な有機化合物をより確実に分解するために、本装置では金属酸化物触媒の利用を検討した。超臨界水酸化反応には様々な金属酸化物触媒の検討が行われている^[1]。MnO₂は難分解性であるフェノールの超臨界水酸化反応に高い活性が報告されている^[2]。本装置には触媒としてMnO₂を 10 g と過剰量を反応管に封入し、難分解性物質を含む有機廃液を比較的穏やかな条件、かつ短い反応時間で超臨界水酸化反応を進行させることにより小型化及び安全面を確保した。

・酸化剤

酸化剤は、装置の小型化かつ簡便化を計り、廃液の分解に必要な化学量論に対して過剰量の過酸化水素水を事前に混合することにより、高圧ポンプ一台での運転を可能とした。

・反応器温度

反応は伝熱ヒーターにより反応管を過熱することで進行させた。反応温度は触媒を用いているため、400 °C と比較的低温での運用を想定した。この反応温度を十分に確保できるように伝熱計算を行い、その結果、ヒーター温度を 450 ~500 °C と設定した。

・熱交換器

反応後の溶液と反応前の溶液の熱交換器を設計し、廃熱の有効利用を図った。この際に、反応器流入前に過酸化水素の酸素への 99 % 以上の転化に必要な長さを、既往の過酸化水素の分解の速度式^[3]より 9 cm と算出し、それに対して十分な長さを確保した。

・電源、サイズ

装置は一般の実験室に設置することを前提としているため、100 V 電源で稼動し、かつ 27 cm × 60 cm × 55 cm と非常にコンパクトな設計とした。

以上の検討を踏まえ製作した固定床流通式反応器を含む小型装置の概略及び写真を Fig.1 に示す。廃液は高圧ポンプを用いて所定の流量・圧力で、伝熱ヒーターにより所定の温度まで加熱した、反応管に送液し反応させる。反応器通過後の流体は熱交換器によって冷却し、その後空冷することによって常

Table 1 化合物別有機廃液排出量
(2007 年度東京大学柏キャンパス)

	有機廃液	排出量 [kg]	%
1	アセトン	398.6	18.2
2	ジクロロメタン	279.3	13.1
3	ヘキサン	221.1	10.4
4	メタノール	212.5	10.0
5	酢酸エチル	198.8	9.3
6	クロロホルム	168.2	7.9
7	エタノール	160.4	7.5
8	アセトニトリル	125.8	5.9
9	トリクロロエチレン	57.5	2.7
10	トルエン	41.5	1.9
	その他	268.2	12.6

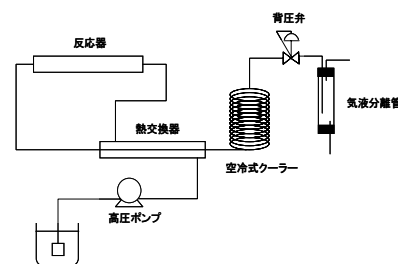


Fig.1 小型装置概略及び写真

温にまで冷却し、背圧弁により常圧に減圧した後、気液分離管を用いて気液を分離させた。

4. モデル廃液処理実験

小型装置を用いて有機化合物の分解処理を行った。アルコール類として、メタノール・エタノール・イソプロパノール、ケトン類としてアセトン、エステル類として酢酸エチル、芳香族化合物としてフェノール、窒素含有化合物としてアセトニトリルをモデル廃液とした。濃度はフェノール・アセトニトリルを 0.5 wt%，それ以外は 1.0 wt%とした。

反応温度 450 °C，圧力 26 MPa，接触時間は 2.2 ~8.6 s (常温で体積流量:6.4 ~1.6 mL/min)とした。接触時間は触媒充填量を体積流量で割った値と定義した。酸化剤量は過酸化水素を分解に必要な化学量論の 1.5 倍量とした。分析は TOC 計を用いて TOC 転化率を求め、分解の指標とした。接触時間に対する TOC 転化率の関係を Fig.2 に示す。各種化合物は接触時間が 5.0 s 以上ではほぼ 100 % の TOC 転化率が得られた。混合系として、アセトン/メタノールとアセトン/エタノールの分解を行った。各種濃度は 1.0 wt%とした。いずれの混合系も短い接触時間において高い TOC 転化率を得ることができた。

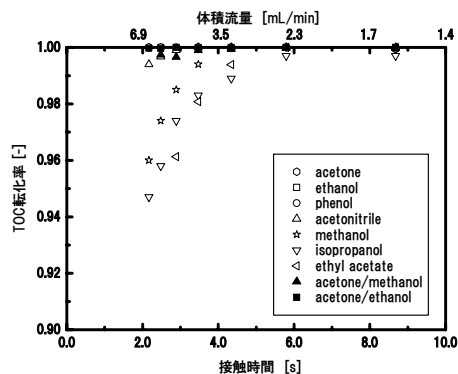


Fig.2 小型装置分解実験

5. 有機塩素化合物の超臨界水酸化反応

4.モデル廃液処理実験の結果より、炭化水素系化合物処理への装置の有効性について確認された。しかし、排出量が多い有機塩素化合物 (Table 1)は、超臨界水酸化反応によって生成する塩化物イオンの高腐食性により反応管および金属酸化物触媒が侵されてしまい、小型装置で処理することができない。

この問題を解決するべく、本研究では金属酸化物の代わりに、活性炭を触媒として添加することに着目した。活性炭はフェノールの超臨界水酸化反応に対して反応促進作用が報告されており

^[4]、安価であり、また使い捨てても原料が炭素なので低環境負荷の面においても適用できる可能性がある。そこで活性炭の有機塩素化合物に関する触媒依存性について検討を行った。

実験は前述の小型装置とは異なり、SUS316 製回分式反応器を作成し行った。有機塩素化合物のモデルとしてジクロロメタンを用いた。反応器にジクロロメタン、過酸化水素、水を所定量封入し、所定温度に設定したサンドバスに反応器を入れ加熱し、反応を開始させた。所定の反応時間経過後、サンドバスから取り出し、水浴で急冷することにより反応を停止させた。ジクロロメタンは 3.0×10^{-3} mol/Lとし、酸化剤である過酸化水素は分解に必要な化学量論の 1.5 倍量封入した。圧力は各温度における飽和蒸気圧、及び超臨界領域では 25 MPaとした。反応後の溶液はHPLC,TOC計を用いてジクロロメタン、TOC転化率を求めた。

Fig.3 に 380 °Cにおける TOC 転化率の時間依存性を示す。活性炭添加系では均一系に比べ反応が促進していることが分かった。この傾向は 200~400 °Cにおいても同様であり、活性炭触媒が塩素含有有機化合物の分解に高い活性を示すことが明らかになった。

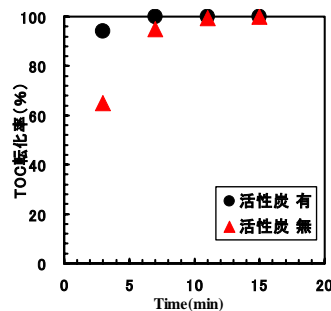


Fig.3 TOC 転化率(380 °C, 25 MPa)

6. 活性炭添加による腐食抑制効果

5.有機塩素化合物の超臨界水酸化反応において活性炭添加による反応の促進が確認されたが、それに加えて、活性炭添加により腐食が抑制される効果が確認された。塩化物イオンによる反応管の腐食抑制への活性炭の添加の報告例は無い。回分式反応器を用いた実験を行い、反応後の溶液中金属溶出量をICP-AESを用いて測定し腐食状況を確認した。塩酸濃度を 1.0×10^{-2} mol/L, 280, 350, 450 °C, 20 MPaで 60 min反応させた。溶液中のFeイオンの溶出量をFig.4 に示す。活性炭添加により反応管からのFeイオンの溶出が明らかに抑制されていることが分かり、流出イオンの観点からも腐食の抑制が明らかになった。このときの、SUS板のSEM写真をFig.5,6 に示す。均一系に封入したSUS板の方は明らかに腐食していることが分かった。一方で活性炭添加系に封入したSUS板では腐食が見られず、活性炭添加による腐食状況の変化が確認できた。

腐食が抑えられる原因の検討として、活性炭添加系では反応後の溶液の pH が酸性から中性に変化していることに着目し、活性炭中に含まれる灰分の影響について検討を行った。使用している活性炭は Ca,Na などの灰分が重量比で 5 %含まれていた。ここで、灰分量が重量比で 0.05 %と少ないケッチェンブラック (KB)を回分式反応器に添加することにより腐食の状況及び、灰分成分の溶出状況を比較した。

Table 2 に活性炭, KB, そして活性炭を燃焼させて残った灰分そのものをそれぞれ 0.1 g添加して、塩酸濃度を 1.0×10^{-2} mol/L, 280 °C, 飽和蒸気圧, 60 min条件で反応させ溶出した金属及び灰分成分濃度を示す。灰分量の少ないKBを添加した系では、Feの溶出が確認され、腐食が起きていることが分かった。灰分そのものを添加した系では、活性炭添加系と同様に金属の溶出は確認されず、灰分成分の溶出が確認された。Na塩の添加により塩化物イオンを中和し腐食を抑制する報告^[5]はされているが、Caや活性炭中の灰分による腐食抑制の報告は無い。本結果より、活性炭中のCa等の灰分成分が塩化物イオンを中和し腐食を抑制する効果を持つことが確認された。

7. 結論

本研究で開発した小型廃液処理装置を用いた有害性の有機化合物の実験現場における原点処理が可能となった。これは廃棄物処理原則の遵守のみならず、保管した廃液からの環境中への放出や実験者自身への化学物質の曝露リスクの低減、そして環境保全という社会的倫理観の育成などにもつながる重要なツールとして期待される。

また、本研究において発見された活性炭による反応促進および腐食抑制効果は有機塩素化合物の超臨界水酸化反応処理における従来の課題を解決する有効な手段であり、小型装置による処理の適応対象の拡大につながるものと期待される。

<参考文献> [1]Ding, Z. Y. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3257 (1996) [2]Tomita, K. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 7740 (2001) [3]Croiset, E. et al., *ALChE*.

J. ACS, 2342(1997)[4] Nunoura, T et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) [5]Muthukumaran, P et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 4555 (2000)

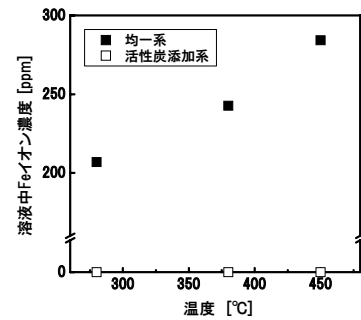


Fig.4 活性炭添加による金属溶出濃度の変化

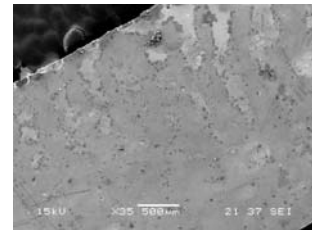


Fig.5 均一系 SUS 板(280 °C, 60 min)

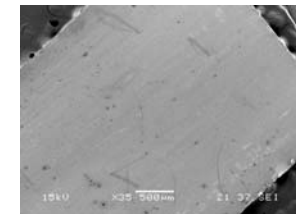


Fig.6 活性炭添加系 SUS 板(280 °C, 60 min)

Table 2 灰分, 金属溶出濃度 (ppm)

	Fe	Ca	Na
活性炭添加系	0.0	93.1	53.0
灰分添加系	0.0	333.0	204.9
KB添加系	188.7	0.0	0.0