超臨界水酸化法による化学実験室から排出される 無機系廃液中の全有機炭素の測定

櫻井 千晶, 天野 憂子, 宇田川 彩, 安原 昭夫*

東京理科大学環境安全センター (〒162-0826 東京都新宿区市谷船河原町12-1)

*東京理科大学理工学部 (〒278-8510 千葉県野田市山崎2641)

[平成27年 8月25日受付, 平成27年12月14日受理]

Measurement of Total Organic Carbons in Inorganic Wastewater from Chemical Laboratories by Supercritical Water Oxidation Method

Chiaki SAKURAI, Yuko AMANO, Aya UDAGAWA and Akio YASUHARA*

Environmental Safety Center, Tokyo University of Science
(12-1 Funagawara-machi, Ichigaya, Shinjuku, Tokyo 162-0826)

*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science
(2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510)

[Received August 25, 2015; Accepted December 14, 2015]

Summary

Wastewaters containing more than several % of total organic carbons from chemical laboratories should be rejected in the process of wastewater treatment system composed of flocculation- sedimentation procedure in order to avoid technical troubles. Measurement system by supercritical water oxidation method was applied successfully to determine total organic carbons in chemical wastewaters containing various kinds of heavy-metallic compounds.

Key words: chemical wastewater, supercritical water oxidation, total organic carbon

1. はじめに

大学の化学実験室から排出される無機系廃液の適正処理は多くの場合、民間の廃棄物処理会社に委託されており、廃棄物処理会社では、さまざまな無機系廃液をその含有成分に応じて処理を行っている¹⁻³⁾。一般に、重金属を含有する廃酸・廃アルカリなどの無機系廃液は中和凝集沈殿法で処理される。しかし、多量の有機物が存在すると、凝集や重金属の吸着を妨げることがある。その場合には、無機系廃液としてではなく、含水有機廃液の範疇となり、別途、焼却処理されることとなる。

東京理科大学神楽坂校舎が委託している廃棄物処理会社ではシアン含有廃液など特殊な廃液を除いて、以下のような処理を行っている。無機系廃液では pH 調整した後、含有成分に応じた凝集剤で凝集沈殿処理を行い、金属成分などを沈殿させる。次に、膜による固液分離操作で沈殿物を分離して無害化処理を行っている。この処理法においては、有機物が数%以上含まれていると、凝集沈殿操作で固液分離しやすい沈殿ができにくく、固液分離がうまく実施できない場合が多い^{4,5)}。このような不具合を避けるために、本学では Fig. 1 に示すように、有機物含量（全有機炭素のこと）5%を境界として、無機系廃液か、含水有機廃液かの分けをしている⁵⁾。しかしながら、研究室での分別は不完全になりやすく、5%以上の全

有機炭素を含む廃液が無機系廃液として排出されると、処理施設で不具合がしばしば発生してしまう。このような事態を避けるために、廃棄物処理会社は廃液排出側の責任で無機系廃液中の全有機炭素を測定して、5%以上の全有機炭素を示す廃液は有機系廃液（焼却処

Fig. 1 Flow chart of treatment system for inorganic wastewaters

理される)として排出することを要請している。無機系実験廃液中の全有機炭素を簡便に測定できれば、凝集沈殿処理と焼却処理のどちらを適用するかが事前に決定できる。化学系実験室では多くの研究者が実験しているために、使用される無機化合物も多岐にわたり、また有機配位子をもつ無機錯体や有機溶媒中での無機反応系実験が一般化している現状では、実験室側で無機系実験廃液中の全有機炭素を管理することは困難である。こうした状況を踏まえて、大学内の廃棄物管理部門で全有機炭素を測定する体制を整備することとなった。

河川水や河川に放流される排水中の全有機炭素は一般的に、試料水を白金触媒を使った高温加熱系で燃烧酸化して発生する二酸化炭素を非分散赤外線吸光度計で測定する⁶⁾が、無機系実験廃液に適用した場合、共存する重金属化合物類の影響で燃焼管内の酸化触媒(白金触媒)が容易に失活してしまうという問題がある。

水溶液中の有機物を酸化して二酸化炭素まで分解する方法のひとつに、超臨界水酸化分解法⁷⁻¹⁴⁾がある。超臨界水酸化法は溶存酸素や酸化剤により有機物を酸化分解する湿式酸化法に分類される新しい方法で、有機物を超臨界状態の水とそこに含まれる溶存酸素で酸化分解するため酸化能力が高く、廃棄物処理などの分野では既に実用化されている¹⁶⁻¹⁹⁾。超臨界水酸化分解法を使えば、塩類や重金属を含む水溶液試料でも全有機炭素の測定が可能であると考えられる。また、酸化触媒も不要のためメンテナンスが容易で、実験廃液の全有機炭素の測定にも適していると考えられる。超臨界水酸化法で環境水中の全有機炭素を測定した例²⁰⁾はすでに報告されているが、いろいろな無機化合物をサブ%以上の濃度で含有する無機系実験廃液中の全有機炭素を測定した例は報告されていない。そこで著者らは、いろいろな金属化合物などを含む無機系実験廃液中の全有機炭素測定に超臨界水酸化法に基づく市販の装置²¹⁾が適用できるかどうかを調べた。

水の臨界点(374℃, 22MPa)を超えた超臨界水は強力な酸化作用を示し、種々の有機化合物、有機系廃棄物が完全分解できるが、一方で超臨界水の腐食作用が激しく、ほとんどの金属や合金は腐食を受ける。ハロゲン類が関与する反応系では特に超臨界水の腐食性が強いことが報告されている²²⁾。腐食のメカニズムや対処方法については既に多くの研究²³⁻³⁰⁾が発表されており、ニッケル合金、チタン、チタン合金が比較的腐食に強いとされる。本実験で使用した超臨界水装置では耐腐食性と機械的強度の点からニッケルクロム合金が利用されているが、フッ化水素は腐食を促進するので、フッ素化合物を含む実験廃液については適用できない。

2. 実験方法

使用した装置はGE Water & Process Technologies Analytical Instruments(6060 Spine Road, Boulder, Colorado 80301 USA)製のSievers InnovOx Total Organic Carbon Analyzerである。この装置のカタログ上の性能では、全有機炭素の測定範囲は0.5 mgC/L ~ 50,000mgC/L、真度は50 mgC/L標準液で計測値の±3%以内、繰り返し測定精度は50 mgC/L標準液で計測値の相対標準偏差が5%以下となっている。分析の概要は次の通りである。試料水に30%(w/v)ペルオキソ二硫酸ナトリウム溶液を濃度15%になるように添加した後、6 mol/Lリン酸を濃度1%になるように添加する。装置の予備測定機能でおおよその濃度を調べた後、必要に応じて純水で希釈した後混合し、反応セル(内容量0.5 mL)に移し、375℃に3分間加熱する。この時の圧力は22.1MPaで、水の臨界点(374℃, 22 MPa)をわずかに超えた状態になり、急速に酸化反応が進行する。反応終了後に室温、常圧に戻して、生成した二酸化炭素を非分散赤

外線吸光度計で測定する。

装置の性能を一般に使用されている方法(燃烧酸化方式)と比較して確認するために、島津製作所製の全有機炭素計(型式TOC-VCSH)(燃烧酸化方式)を使用した。この装置では酸として2 mol/Lの塩酸を用いた(反応時の濃度は1.5%)。

超臨界水酸化方式および燃烧酸化方式ともに、測定する有機物含量は全有機炭素(total organic carbon, 略してTOC)である。装置の性能評価のために、TOC分析計で検量線を作成し、標準液を試料として分析した際の再現性を確認した。検出下限値、定量下限値については純水を10回測定し、その標準偏差の3倍、10倍の値とした。

検量線用の標準液は、フタル酸水素カリウム(potassium hydrogen phthalate)の水溶液を使用した。いろいろな有機物をどの程度まで二酸化炭素に酸化分解できるかを調べるために、6種類の有機化合物(sucrose, ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, 5-sulfosalicylic acid, dimethylsulfoxide, *N,N*-dimethylformamide, polyethylene glycol 200)を使用して実験した。試薬は全て関東化学製のものを使用した。

超臨界水酸化法における酸化分解能力の評価は、上記6種類の有機物の1000 mgC/L溶液を調製して測定を行い、計算通りの測定値が得られるかどうかで判断した。

無機系実験廃液としては、東京理科大学神楽坂校舎化学研究棟から排出される廃液タンク(20L, 10L, 5L, 2L, 1Lの5種類)から、油分が浮かんでいないもの、懸濁物を含んでいないものを選び出して分析に供した。なお、有害ガス発生のおそれのある廃液(フッ素、シアン等)を除いた。大学が定めている無機系廃液は13種類に分類されており、実験にはそのうちの9種類(酸廃液、アルカリ廃液、カドミウム・鉛含有廃液、ヒ素・セレン含有廃液、オスミウム・タリウム・ベリリウム含有廃液、法定有害重金属(鉄・銅等)含有廃液、その他の重金属含有廃液、その他の無機系廃液、写真現像液)の実験廃液を採取し、20倍に希釈したものを試料にして全有機炭素を測定した。

3. 結果と考察

(1) TOC分析計の性能評価

測定の結果、超臨界水酸化方式のTOC計の検出下限値は0.3 mgC/L、定量下限値は1.0 mgC/Lであった。燃烧酸化法では各0.09 mgC/L、0.29 mgC/Lであったので、燃烧酸化法の方が超臨界水酸化法より高感度であるといえるが、実験廃液中の全有機炭素測定は数%以上の全有機炭素濃度を判別可能であればよいと、今回の目的において定量下限側の高感度は必要ではなく、高濃度側への定量範囲の広いことが重要である。燃烧酸化法の装置では検量線の上限濃度が100 mgC/L程度であるのに対して、超臨界水酸化法の装置では広範囲の濃度に対応した検量線が用意されているために、1.0 ~ 50,000 mgC/Lの濃度範囲を精度よく測定することが可能であった。Fig. 2に示すように、検量線は広い濃度範囲で直線であることが分かる。また、超臨界水酸化法の測定では、高濃度の不揮発性有機炭素を測定する目的で、廃液試料を20倍希釈状態で分析したので、実試料中の全有機炭素濃度を0.02 ~ 1000 gC/Lの範囲で調べることができた。

Table 1に標準物質(フタル酸水素カリウム)の1000 mgC/L溶液を測定した結果を示す。どちらの方法でも設定値±5%の範囲内の測定値が得られており、信頼できる分析法であると判断された。

次に、数種類の有機化合物の水溶液(有機炭素濃度として1000 mgC/L)を測定した結果をTable 2に示す。ここで使用した化合物

はいずれも水溶性であり、分析操作中も水溶液中で安定であるものが選ばれた。設定濃度 (1000 mg C/L) の1.0 ~ 1.1倍の分析値が得られており、相対標準偏差も最大2.3%であり再現性よく測定できている。これらの結果から、構造の違いや化合物の種類の違いは酸化反応に影響を与えておらず、超臨界水酸化法では有機化合物は完全に酸化分解されたと考えられる。

(2) 無機系実験廃液の分析

200 mgC/L 以上の全有機炭素濃度を示した無機系廃液数種類について以下のように添加回収実験を行った。各廃液 2 mL にフタル酸水素カリウム標準液 (5000 mgC/L) を 2 mL 添加した後、純水で40 mL にメスアップした溶液について、標準液添加前後の全有機炭素を測定した。添加回収実験の結果を Table 3に示す。回収率は102 ~ 110%の範囲であり、十分な信頼性が示された。

各種無機系実験廃液を20倍希釈した試料768検体を測定した結

Fig. 2 Calibration curve of total organic carbon in water by supercritical oxidation method

果、全有機炭素 (3回測定の平均値) が200 mgC/L 以上を示した検体数は548 (試料数の約 7 割) であった。検量線の最低濃度 (1.0 mgC/L) の10倍濃度を実用上の定量下限と考え、20倍希釈溶液を測定試料としているので、廃液中濃度としては200 mgC/L 以上の全有機炭素を検討対象とした。これらの測定結果における相対標準偏差の分布を Table 4に示す。

相対標準偏差が10%以下の試料が8割以上であることから、超臨界水酸化法が無機系実験廃液中の全有機炭素の測定に適した方法といえる。また、試料総数 (768) のうち、全有機炭素濃度が50 g/L 以上を示した試料数は67検体であった。この67検体で、相対標準偏差 (%) が10%以下を示した検体の割合は96%であった。このことから、本分析法は高濃度の全有機炭素を測定できる、優れた方法であると評価した。

Table 5に実測データの一部を示す。試料番号22, 43, 83, 103, 138, 227, 280, 289, 309が50 gC/L 以上の不揮発性有機物を含む無機系廃液であった。

従来は無機系実験廃液中の全有機炭素量を簡便に測定することが難しく、高濃度の有機物を含む無機系実験廃液が通常の無機系廃液として処理された結果、処理装置が故障する事もあったが、超臨界水酸化法による測定を開始して以来、廃液処理で問題が発生することはなくなり、この全有機炭素測定法は無機系実験廃液の管理に非常に有用であることが判明した。

要 約

化学系実験室から出てくる無機系実験廃液を凝集沈殿法で適切に処理するためには、その廃液中に含まれる全有機炭素量を事前に調べ、数%以上の全有機炭素を含む無機系実験廃液が混入しないようにしておくことが必要である。環境水中に含まれる全有機炭素の測定に広く使われている燃焼酸化法は廃液中に含まれる金属化合物に

Table 1 Repeated measurement results of potassium hydrogen phthalate solution (1000 mgC/L)

Instrument	Sievers InnovOx	Shimadzu TOC-V _{CSH}
Oxidation mode	Supercritical water oxidation	Combustion catalytic oxidation
Run 1 (mgC/L)	998	956
Run 2 (mgC/L)	1020	972
Run 3 (mgC/L)	1070	969
Run 4 (mgC/L)	1050	948
Run 5 (mgC/L)	1080	940
Average (mgC/L)	1040	957
Relative standard deviation (%)	3.4	1.4

Table 2 Measurement results on total organic carbon (TOC) of several organic compounds solution (1000 mgC/L) by supercritical water oxidation method

Compound name	Compound type	Average TOC (mg C/L)	Relative standard deviation (%)
Sucrose	Sugar	1040	1.7
Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt	Chelating agent	998	1.8
5-Sulfosalicylic acid	Aromatic compounds	1000	1.3
Dimethylsulfoxide	Sulfur-containing compound	1010	1.4
N,N-Dimethylformamide	Nitrogen-containing compound	1000	1.0
Polyethylene glycol 200	Water-soluble polymer	1100	2.3

Table 3 Recovery tests of total organic carbon (TOC) spiked with potassium hydrogen phthalate solution in several inorganic wastewaters containing total organic carbons over 0.200 gC/L

Sample	Main component	TOC concentration (gC/L)		Recovery (%)
		Before spiking ^{a)}	After spiking ^{b)}	
A	Ru, Ti, W, Zr, Ta, Fe, In, Y, Al, Mg, Ethanol, Methanol, 2-Propanol	30.3	35.8	110
B	Au, Pd, Pt	38.5	43.6	102
C	Ti, Nb, Ta	0.63	5.86	105

^{a)} Two mL of each sample wastewater was diluted to 40 mL with pure water.

^{b)} Two mL of each sample wastewater and 2 mL of potassium hydrogen phthalate solution (5.00 gC/L) were mixed and diluted to 40 mL with pure water.

Table 4 Distribution of relative standard deviation (RSD) on measurements of total organic carbon (TOC) in real inorganic wastewaters

	RSD ≤ 5%	5% < RSD ≤ 10%	10% < RSD ≤ 20%	20% < RSD ≤ 30%	30% < RSD ≤ 40%	40% < RSD ≤ 50%	50% < RSD
Number of samples	365	89	58	22	3	5	6
Ratio (%) in all samples	66.6	16.2	10.6	4.0	0.5	0.9	1.1

n = 3

Table 5 Several examples of measurements on total organic carbon (TOC) in inorganic wastewaters

Sample #	Main components in wastewater	TOC concentration (g/L)	Relative standard deviation (%)
22	As, Se	487 ± 4.64	1.6
26	Mn, Fe	0.098 ± 0.017	17
30	Au, Pd	4.45 ± 0.731	16
43	Fe, Zn, Methanol, Acetone	73.0 ± 1.14	1.6
52	Ti, Nb, Ta	0.331 ± 0.009	2.8
83	Cu, Ni, Zn, Fe, Methanol, Acetone	251 ± 2.67	1.1
102	HCl, HNO ₃ , Acetic acid	6.93 ± 0.145	2.1
103	Fe, Cu	133 ± 2.28	1.7
138	Ni, Pd, HNO ₃ , Acetic acid, Methanol	275 ± 24.4	8.8
224	Fe, Methanol, Ethanol	29.6 ± 1.71	5.8
227	Se, NH ₄ Cl, NaHCO ₃ , Methanol, Acetone	81.9 ± 4.43	5.4
248	Re, Ru, Cu, Au, Co, Ni	43.6 ± 6.61	15
277	NaOH, KOH	1.19 ± 0.309	26
280	Pd, Acetone, Methanol	169 ± 10.7	6.3
289	Fe, Al, KMnO ₄	89.6 ± 6.09	6.8
309	Mn, Al, Fe, Ag	122 ± 8.77	7.2
316	Cd, Pb	0.026 ± 0.012	44

Samples #22, #43, #83, #103, #138, #227, #280, #289, and #309 contained TOC over 50 gC/L concentration.

よる妨害で適用不可能であるため、最近利用され始めた新しい全有機炭素測定法（超臨界水酸化法）で、廃液中の全有機炭素量を測定する方法の信頼性を調べた。超臨界水酸化法による全有機炭素量測定では高濃度有機物を含む無機系実験廃液を精度よく測定できることが判明した。

文 献

- 1) 村田徳治：廃酸・廃アルカリの処理・再資源化技術, pp.784-808,「廃棄物ハンドブック」, 廃棄物学会編, オーム社, 東京 (1996)
- 2) 小川誠一郎 編：廃棄物マネジメントシステム, pp.121-168,「環境・安全・衛生 大学のアピール」, 伊永隆史 編, 三共出版, 東京 (2006)
- 3) 武田信生 監修：産業廃棄物処理施設の概要と安全管理, pp.73-99,「廃棄物安全処理・リサイクルハンドブック」, 武田信生 監修, 丸善, 東京 (2010)
- 4) 前馬恵美子, 野田知紗, 広瀬優一郎：中和凝集沈殿. 富山大学の Web ページより (http://www3.u-toyama.ac.jp/environ/shige/lecture/2004/b04_02_2.htm)
ミヤマ株式会社：ピジョンポスト, Vol.24. ミヤマ株式会社の Web ページより (<http://www.miyama.net/pigeon/2001/08/ml-600r.php>)
- 5) 安原昭夫, 金子 実：廃棄物の安全管理, pp.100-107,「研究のためのセーフティサイエンスガイド」, 東京理科大学安全教育企画委員会 編, 朝倉書店, 東京 (2012)
- 6) 中上英人：全有機体炭素計 (TOC) の紹介. かんきょう, No.7, 17-18 (2010)
- 7) Chang, K.-C., Li, L. and Gloyna, E.F.: Supercritical water oxidation of acetic acid by potassium permanganate. *J. Hazard. Mater.*, **33**, 51-62 (1993)
- 8) Krajnc, M. and Levec, J.: Catalytic oxidation of toxic organics in supercritical water. *Appl. Catal. B- Environ.*, **3**, L101-L107 (1994)
- 9) Savage, P.E., Gopalan, S., Mizan, T.I., Martino, C.J. and Brock, E.E.: Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals. *AIChE J.*, **41**, 1723-1778 (1995)
- 10) 佐々木紀樹, 須藤 収：超臨界水による放射性有機廃棄物の分解処理技術開発. サイクル機構技報, **12**, 131-137 (2001)
- 11) Vogel, F., Smith, K.A., Tester, J.W. and Peters, W.A.: Engineering kinetics for hydrothermal oxidation of hazardous organic substances. *AIChE J.*, **48**, 1827-1839 (2002)
- 12) Bermejo, M. D. and Cocero, M. J.: Supercritical water oxidation: a technical review. *AIChE J.*, **52**, 3933-3951 (2006)
- 13) Marrone, P.A. and Hong, G.T.: Supercritical water oxidation. pp.365-453, "Environmentally Conscious Materials and Chemicals Processing", Edited by Kutz, M., John Wiley & Sons, Inc., New York (2007)
- 14) Loppinet-Serani, A., Aymonier, C. and Cansell, F.: Supercritical water for environmental technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **85**, 583-589 (2009)
- 15) Marrone, P.A.: Supercritical water oxidation - current status of full-scale commercial activity for waste destruction. *J. Supercrit. Fluids*, **79**, 283-288 (2013)
- 16) 立野 良, 野々上友也, 大島義人：超臨界水酸化法を用いた感染性医療廃棄物の新規無害化処理システムの開発. 廃棄物資源循環学会論文誌, **20**, 111-118 (2009)
- 17) Söğüt, O.Ö. and Akagün, M.: Treatment of dyehouse waste-water by supercritical water oxidation: a case study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **85**, 640-647 (2010)
- 18) Vadillo, V., García-Jarana, M.B., Sánchez-Oneto, J., Portela, J.R. and Martínez de la Ossa, E.J.: Supercritical water oxidation of flammable industrial wastewaters: economic perspectives of an industrial plant. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **86**, 1049-1057 (2011)
- 19) Zhang, J., Wang, S., Guo, Y., Xu, D., Gong, Y. and Tang, X.: Experimental study on supercritical water oxidation of CI Reactive Orange 7 dye wastewater using response surface methodology. *Color. Technol.*, **128**, 323-330 (2012)
- 20) 中村心一, 濱野敏一：超臨界水酸化方式による水試料中全有機炭素の分析. 長崎県環境保健研究センター所報, **56**, 68-70 (2010)
- 21) 松永広助：新技術・超臨界水酸化方式による全有機炭素 (TOC) 分析計. 環境浄化技術, **8**(6), 48-53 (2009)
- 22) 幸田清一郎：超臨界流体中の反応実験法. pp.245-256,「第5版実験化学講座, 5巻 化学実験のための基礎技術」, 日本化学会編, 丸善, 東京 (2005)
- 23) Schacht, M., Boukis, N., Dinjus, E., Ebert, K., Janssen, R., Meschke, F. and Claussen, N.: Corrosion of zirconia ceramics in acidic solutions at high pressures and temperatures. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 2373-2376 (1998)
- 24) 倉田良明, 孫 明淑：超臨界水装置用材料の腐食問題. 高圧力の科学と技術, **11**, 324-331 (2001)
- 25) Zhou, X.Y., Lvov, S.N., Wei, X.J., Benning, L.G. and Macdonald, D.D.: Quantitative evaluation of general corrosion of Type 304 stainless steel in subcritical and supercritical aqueous solutions via electrochemical noise analysis. *Corros. Sci.*, **44**, 841-860 (2002)
- 26) 土屋由美子, 斎藤宣久, 赤井芳恵, 山田和矢, 高田孝夫：超臨界水酸化を利用した有機廃棄物処理システムの装置材料の腐食挙動. 材料と環境, **52**, 599-605 (2003)
- 27) Lee, H.-C., Son, S.-H., Hwang, K.-Y. and Lee, C.-H.: Surface chemical analysis on the corrosion of alloys in the supercritical water oxidation of halogenated hydrocarbon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3412-3419 (2006)
- 28) Sun, C., Hui, R., Qu, W. and Yick, S.: Progress in corrosion resistant materials for supercritical water reactors. *Corros. Sci.*, **51**, 2508-2523 (2009)
- 29) Asselin, E., Alfantazi, A. and Rogak, S.: Corrosion of nickel-chromium alloys, stainless steel and niobium at supercritical water oxidation conditions. *Corros. Sci.*, **52**, 118-124 (2010)
- 30) Chen, Z., Wang, G., Mirza, Z.A., Yang, S. and Xu, Y.: Study of transpiring fluid dynamics in supercritical water oxidation using a transparent reactor. *J. Supercrit. Fluids*, **88**, 117-125 (2014)