超臨界水酸化処理技術を利用した有機廃棄物処理*

オルガノ株式会社 SCWO 部 大 江 太 郎

Waste Water Treatment by Supercritical Water Oxidation

Taro Oe

Organo Corporation SCWO Department

Supercritical water (over 374 centigrade and 22 MPa) has so high solubility for organic and oxygen that they are consist in homogeneous phase. So it is very easy to oxidize organic compounds. Further more, in supercritical water it is occurred that hydrolysis and pyrolysis, so scwo (supercritical water oxidation) process has high decomposition ability for organic compounds.

We have already operated the scwo pilot-scale plant based on MODAR technology which has the capacity of up to 2 ton/day since 1995. Using this plant, we have demonstrated to decompose various chemicals safely and completely. In the case of DMSO (dimethyl sulfoxide), decomposition rate efficiency is over >99.999%. Furthermore, we have demonstrated PCBs of up to 7 wt % and sewage sludge decomposition by a bench-scale plant. In the case of PCBs, it is important to analyze by-products. We analyzed dioxines and co-PCBs to confirm complete decomposition. On the other hand, in the case of sewage sludge, the decomposition ability of nitrogen components is important. Over 600 centigrade we confirmed that nitrogen components change to nitrogen gas.

Keywords : supercritical water oxidation, waste, DMSO, PCB, sewage sludge, dioxine

1. 緒 言

有機廃棄物による環境そして人体への汚染が危惧されるようになって久しいが、法規制においても現実整備が行われ、その扱いと処理には十分な注意が必要となってきた。国際的な規制としては、バーゼル条約とロンドン条約があり、前者は有害有機物への移動を禁止するため1989年に採択され、後者は陸上で発生した廃棄物の海洋投棄ならびに洋上での焼却処理

を禁止したものである。一方、国内においては、1992年に廃棄物の処理および清掃に関する法律が改正され、1993年には環境基本法が制定されている。このように、国内外において、有害有機物への規制が強まり、環境に対する負荷の少ない処理が必要とされている。

通常、有機物の処理としては、焼却法がもっとも一般的である。この技術は、高い分解率が得られるが、何らかの外因により、ダイオキシンに代表される副生成物を生じた場合、その物質は大気へ放出されるため、回収は事実上、不可能である。特に、有害有機物を処理する場合には高分解能力とクローズド性が要求され

*平成9年度年次大会講演（講演 No. B 2-22）

るため、焼却処理は必ずしも最適な処理とは言い難い。それに対し、超臨界水酸化は処理物質が水中に存在するため、モニタリング後に系外へ排出することとなり、きわめて、クローズド性の高い処理といえる。

2. 水の物性・超臨界水の物性

超臨界水酸化は、臨界点以上の水の特異的な性質を用いる。表1に気体、超臨界流体および液体の一般的な物性を示す。

このように、超臨界流体は、液体なみの密度を持ちながら粘度、拡散係数においては気体に近い流体であることがわかる。この傾向は超臨界水においても同様であるため、超臨界水は液体のような溶解力と気体のような激しい分子運動をあわせもった流体といえる。また、超臨界水では温度・圧力を制御することにより、これらの物性のほかに誘電率やイオン積もある範囲でコントロールできる。誘電率は溶質を選択する支配的な因子であるが、反応条件である $600^{\circ}\text{C} \cdot 25 \text{ MPa}$ では誘電率は2と室温の水の80に対し、極めて低い。その結果、超臨界水では有機物等の非極性物質への溶解能力は極めて高くなる。また、空気や酸素といった気体とは均一相を形成するため、有機物の酸化を行う上で、超臨界水は優れた反応溶媒となる²⁾。

3. 超臨界水酸化とは

分解対象物質となる有機物と酸化剤がその場において完全に相互溶解しあうことが大前提である。超臨界水はそれが実現できる場の一つなのであるとともに、有機溶媒とは違い、きわめて環境に対し優しい物質(ただの水)である。通常、酸化分解の対象になる物質は有機物であるが、私たちが知っている水(常温・常圧の水→亜臨界水)はこれらの物質のうち多くのものを溶解できない(水と油の関係である)。また、酸化剤として用いられる空気等のガスに対する溶解度も僅かである。よって、亜臨界水を反応場として用いる

と、その溶解度の低さから拡散律速となってしまう、反応速度が遅くなる。それに対し、超臨界水は有機物、ガスともに相互溶解するため拡散律速となることがない。この超臨界水が持つ溶解特性は、超臨界水の密度と誘電率(図1)から説明がなされる。一般に、密度と誘電率はその物質の溶解性を示す物性として知られており、高密度のものほど溶解性が高く、誘電率の小さいものほど非極性物質を溶解する。常温常圧の水では、密度 1 g/cm^3 、誘電率約80なのに対し、 400°C 、 35 MPa の超臨界水は密度 0.47 g/cm^3 、誘電率は10、同じ圧力で温度を 500°C とすると、密度 0.14 g/cm^3 、誘電率は約2と小さくなる。その結果、超臨界水はベンゼンのような非極性物質も完全に溶解することができるとともに、酸素等のガスと任意の割合で混合する。このように、有機物の酸化分解を行う場として優れた物性を持つ超臨界水であるが、注意しなければならないことがある。それは、超臨界水の低い誘電率下ではイオン種の多くはイオン対として存在することになり、無機物の溶解度が亜臨界水と比べきわめて低いことである。例えば、常温常圧の水は、 NaCl に対し約26%の溶解度を持っているのに対し、 $500^{\circ}\text{C} \cdot 25 \text{ MPa}$ の超臨界水には約100 ppm 溶解するだけである。

上記のような性質を持つ超臨界水中での酸化反応は次のように起こる。

有機塩素化合物は分解により、塩素は塩化物イオンとなり、ダイオキシンに代表される有害な副生成物を生じない。同様に、窒素は硝酸、亜硝酸イオンもしくは窒素ガスとして、硫黄は、硫酸イオンとしてふるまうため、 NO_x や SO_2 を生じず、焼却法では必要とな

表1 超臨界流体の一般的な特性¹⁾

	密度 [g/cm^3]	粘度 [P]	拡散係数 [cm^2/s]
気 体 (常温・常圧)	$(0.6 \sim 2.0) \times 10^{-3}$	$(1 \sim 3) \times 10^{-4}$	$0.1 \sim 0.4$
超臨界流体 (臨界点近傍)	$0.2 \sim 0.5$	$(1 \sim 3) \times 10^{-4}$	0.7×10^{-3}
液 体 (常温・常圧)	$0.6 \sim 1.6$	$(0.2 \sim 3) \times 10^{-2}$	$(0.2 \sim 3) \times 10^{-5}$

図 1 密度と誘電率の関係

図 2 チューブリアクター使用システム

る排ガス処理施設を要しない。この特徴は、装置のコンパクト化を行うにあたり非常に有効である。

この超臨界水酸化の実用化はアメリカの MODAR 社によりはじめられ、数々の有機物が定量下限値以下まで分解できることを証明している。その代表的な物質を表 2 に示す。

このように高い分解能力を持つ超臨界水酸化のシステム構成はリアクター構造により大きく次の 2 つに分類される。

3.1 チューブリアクタータイプ (図 2)

流通式リアクターを用いたこの反応器の最大の特徴はその単純さである。塩を生成しない物質の分解には使用できるが、塩が生成される場合、反応器内で析出し、閉塞を起こす。

3.2 ベッセルリアクタータイプ

本リアクターの特徴は、単一反応器内で超臨界領域と亜臨界領域の 2 ゾーンを形成することにある。高濃度の塩を生成する条件にも対応できる事が最大の特徴である。詳細については次項のパイロットプラント実証研究の項で述べる。

表 2 有機塩素化合物の分解結果 (オルガノ(株)および米国: MODAR 実施)^{3)~7)}

反応条件: 600°C, 25 MPa, 数分

物 質 名	分 解 率 [%] ^{注)}
ダイオキシン	>99.9999
クロロトルエン	>99.998
クロロフェノール	>99.99
DDT	>99.997
四塩化炭素	>99.53
PCBs	>99.99999
1,1,1-トリクロロエタン	>99.9999

注) いずれの物質も定量下限値まで分解

4. パイロットプラントによる実証研究

超臨界水は、酸分解、熱分解そして加水分解により、有機物を分解する方法であり、極めて高い分解率が得られるが、ハロゲンを含む有機物を分解すると、酸を生じ、そのため、反応器への腐食が著しい。そこ

超臨界水酸化実証プラント（新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究）

写真1 パイロットプラント全景（オルガノ株式会社総合研究所内：NEDO 受託研究 H7～9年度）

で、腐食を抑えるため、中和を行う必要があるが、上述の反応式にあるように、無機塩を生成する。この無機塩等、極性物質の超臨界水への溶解能力はその誘電率の低さから著しく低下する。ちなみに、NaClでは室温では25 wt%溶解するのに対し、この条件下では、約100 ppm溶解するのみである⁵⁾。

そこで反応生成物としての無機塩が固形物として析出するという問題点が生じる。この塩の圧力容器からの排出が実装置化へ向けての大きなブレイクスルーポイントである。この塩の連続的な排出が可能な反応器が、現在、実証研究を行っているベッセルリアクター方式である。本プロセスのフローを図3に示す。

このパイロットプラントは10%の炭素を含む廃液

を2t/日で処理する能力がある。

分解対象物、酸化剤（空気）、中和剤（NaOH）および超臨界水は縦型の円筒反応器上部より供給される。反応器内上部の温度は、分解対象物と酸化剤との反応熱で、600℃前後まで昇温される。反応生成物であるCO₂、H₂Oは供給した超臨界水とともに、反応器上部より排出される。有機塩素化合物等の分解生成物である塩化物イオンは中和により無機塩を生じるが、この温度域では固形物として析出する。そこで、反応器の下部に、常温の水を供給し、100℃以下の水が存在する領域を形成させる。固形物として析出した無機塩はその温度領域で溶解し、系外に排出される。反応器内の温度分布を図4に示す。

図3 パイロットプラントの概略図（ベッセルリアクター使用）

図4 反応器内温度分布

表 3 DMSO 分解実験条件

Waste	Supply										Reaction Condition	
	Organic compounds			SCW		Air		NaOH			Temp.	Press.
	Feed Rate	Waste Conc.	IPA Conc.	Feed Rate	Temp.	Feed Rate	Air Ratio	Feed Rate	Conc.	Stoichio-metric Ratio		
	L/hr	mg/L	wt%	L/hr	℃	Nm ³ /hr	—	L/hr	wt%	—		
DMSO	18.6	12,538	47.5	95	600	120	1.9	1.1	25	1.2	566	24

5. 各種廃棄物に対する分解実験結果

5.1 硫黄系化合物：ジメチルスルフォキシド (DMSO)

DMSO は極性有機溶媒として知られており、半導体工場などでは洗浄工程で用いられている。この DMSO を 47.5 wt%IPA 水溶液に混合し、上述のパイロットプラントにより分解実験を行った。表 3, 4 に実験条件と結果を示す。排出液中の DMSO と TOC を測定した結果、どちらも定量下限値以下であった。また表には示していないが、排ガス中に SO₂ は検出されなかった。

5.2 PCB

PCB は現在ではその使用と製造が禁止されており、現在は特定管理廃棄物として保管されている。処理が滞っている最たる理由は、クローズド処理が難しく、住民同意が得にくいということである。超臨界水酸化では、水中での分解反応であるため、PCB のような有機塩素化合物は、まず、高温の水により脱塩素化され、中和により塩化ナトリウムとなり、その後、酸化反応により、PCB を構成している炭素と水素はそれぞれ、二酸化炭素と水になる。このため、ダイオキシンに代表される副生成物は発生しない。また、焼却と違い、反応生成物は大気中に放出されず、水中に含ま

表 4 実験結果 (DMSO)

Waste	Effluent			
	DMSO		TOC	
	Conc.	DRE	Conc.	DRE
	mg/L	%	mg/L	%
DMSO	<0.01	>99.999	<0.5	>99.99

れるため、監視・回収が容易で、クローズド的な処理が行なえる。

PCB は試験のためにのみ用いることができるが、試験により排出される液体は全量保管が義務づけられている。この制限のため、パイロットプラントではなくベンチスケールプラントにより実験を行なった。表 5 に実験結果を示す。

このように、高濃度 (7 wt%) の PCB であってもダイオキシン類、コプラナ PCB といった副生成物を生じずに分解が行なえた。

5.3 下水汚泥

下水汚泥の焼却に替わる処理の開発として、現在、日本下水道事業団と共同研究 (H 8~10 年度) を行っている。下水汚泥は乾燥汚泥中に窒素が 5 wt% 近く含有しているため、窒素の分解が問題となる。図 5 に

表 5 PCB 分解結果

Run No.	反応前	PCBs 濃度		ダイオキシン類		コプラナ PCBs		PCB 分解率
	PCB 濃度	処理液	排ガス	処理液	排ガス	処理液	排ガス	
単位	mg/kg	μg/L	ng-TEQ/m ³	ng-TEQ/L	ng-TEQ/m ³	ng-TEQ/L	ng-TEQ/m ³	%
P-01	1,000	<0.5	<0.5	<0.012	<0.05	<0.012	<0.05	>99.999
P-02	10,300	<0.5	<0.5	<0.012	<0.05	<0.012	<0.05	>99.9999
P-03	70,000	0.6	<0.5	<0.012	<0.05	<0.012	<0.05	>99.99997

図 5 下水汚泥の反応温度に対する分解特性

オートクレーブによるバッチ実験により得た反応温度と分解率の関係を示す。ここで、リンの除去率は、リン酸塩として除去されたことを示し、窒素除去率は窒素ガスとして除去されたことを示している。炭素およびリンは実験を行った 400℃ 以上であれば、反応温度にかかわらず、良好な分解特性を示した。しかしながら、窒素においては分解率を高めるためには反応温度を 600℃ 以上にする必要があることがわかった。

6. ペーパーミルスラッジの処理

(文献 8 より引用)

ペーパーミルスラッジ（繊維状細片、充填剤、皮膜剤、残存パルプ化学物質等）のような固形状廃棄物の処理としては埋め立てが選ばれていたが、将来の埋め立て処理に対する規制強化を考えると、焼却処理が最も実用性が高いと考えられている。一方、ペーパーミルスラッジには有害物質である PCDD や PCDF が存在するといわれており、このような物質を焼却処理し

(付号の説明)

10：原水タンク	26：アキュムレーター
12：循環ループ	28：熱交換器
14：給水ライン	30：分離タンク
16：高圧ポンプ	32：排水タンク
18：ヒーター	34：酸素計
20：反応器	36：一酸化炭素計
22：シリンダー	38：ガスクロマトグラフ
24：コンプレッサー	40：固形物取出し口

図 6 実験装置図

表 6 実験条件

	実験 A	実験 B
反応器温度 [°C]	520	520
反応器圧力 [MPa]	26	26
全供給量 [L]	17.4	16.0
平均供給流量 [mL/min]	73	33
全固形分 (残さ) [g]	44.8	30.2
平均固形分流量 [g/Hr]	11.2	3.8

表 7 実験結果

	実験 A	実験 B
2,3,7,8-TCDD [wt%]	98.4	99.9~99.97
全 TCDD [wt%]	88.6	99.5~99.6
2,3,7,8-TCDF [wt%]	97.6	98.4~98.8
全 TCDF [wt%]	91.0	92.0~94.3

た場合の大気への拡散が危惧される。文献 8 はこのような背景の基にペーパーミルスラッジ中のダイオキシンを超臨界水酸化により処理する方法として Kimberly-Clark 社から平成 3 年に出願されたものである (審査未請求)。図 6, 表 6, 表 7 にその特許の実施例を示す。

<対象物>

実験 A : ペーパーミルスラッジ (固形物濃度 3.3 wt%)

実験 B : ペーパーミルスラッジ (固形物濃度 1.65 wt%) + 2,3,7,8-TCDD (1,600 ppt)

7. 結 言

超臨界水酸化は種々の有機物に対し、高い分解特性を示すとともに排ガス処理設備が不要という大きなメリットを持ち合わせている。また、本文ではふれなかったが、高圧下の処理であるため、処理生成物として

の二酸化炭素を液化し回収するプロセスも考えられる。二酸化炭素の排出量とダイオキシンに対する規制が強化されることを考えると、超臨界水酸化は時代にマッチした有力な処理技術の 1 つとなるだろう。

参考文献

- 1) 長浜邦雄：“超臨界流体の最新利用技術 (小林, 安芸編)”, テクノシステム (1986), p 32
- 2) 鈴木明：“超臨界水による有機物の分解” 水環境学会誌, Vol.15 No.12 (1992), p 862-867
- 3) 鈴木明, 安生徳幸, 川崎慎一郎, 中村忠：“超臨界水酸化法による PCBs 完全処理技術” PCB に関する国際セミナー, Dec 2-4 (1996)
- 4) Timberlake S.H., G.T. Hong, M. Simson and M. Modell：“Supercritical Water Oxidation for Wastewater Treatment: Preliminary Study of Urea Destruction”, SAE Technical Papers #820872, 12th Intersociety Conference on Environmental Systems, San Diego, California, July 19-21 (1982)
- 5) Thomason T.B. and M. Modell：“Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes”, HAZARDOUS WASTE, Vol.1. No.4, P.453 (1984)
- 6) M. Modell：“Supercritical Water Oxidation”, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Edt. By H.M. Freeman, McGraw Hill, p.8.153 (1989)
- 7) Thomason T.B., G.T. Hong, K.C. Swallow and W.R. Killilea：“The MODAR Supercritical Water Oxidation Process”, Innovative Hazardous Waste Treatment Technology Series, Vol.1: Thermal Process, Edt. by H.M. Freeman, Technomic Publishing Co., p.31 (1990)
- 8) 特願平 3-263780