
高圧水中燃焼を用いた廃水処理

Treatment of Industrial Wastewater by High Temperature and High Pressure Water Oxidation

鈴木 章悟*
Shogo SUZUKI

篠原 悟史*
Satoshi SHINOHARA

武藤 敏之*
Toshiyuki MUTOH

鳥井 昭吾*
Shogo TORII

青木 公生*
Kimio AOKI

宇津木 綾*
Aya UTSUKI

座間 優*
Yuu ZAMA

早川 謙一*
Kenichi HAYAKAWA

要 旨

我々は有機系工業廃水の無害化処理を目的とした高圧水中燃焼プロセスを開発した。また、パイロットプラントを建設し、反応器内の温度分布を測定することで高圧水中燃焼の挙動を可視化した。このプロセスは触媒を用いることで、従来法である超臨界水酸化を用いた廃水処理プロセスと比較して燃焼条件を緩和することができた。さらに、二流体ノズルを用いて廃水を微粒化することで、大型反応器内の燃焼温度の均一化に成功した。

ABSTRACT

A high temperature and high pressure water oxidation process for treatment of industrial wastewater has been developed. The process can decompose industrial wastewater at 400 - 500 °C and 9 - 10 MPa in 30 - 60 s with a catalyst. The combustion behavior in a pilot plant reactor is observed with thermocouples at 15 measurement points. The temperature distribution in the pilot plant reactor become constant with a two-fluid nozzle.

* リコー未来技術研究所 先端技術研究センター
Advanced Technology Research & Development Center, Ricoh Institute of Future Technology

1. 背景と目的

近年、環境問題への関心の高まりから環境に優しい製造プロセスの開発が求められている。製造プロセスの中で環境負荷の高いものとして、廃水処理プロセスがある。この廃水処理プロセスの環境負荷を大幅に低減することが可能な技術として、超臨界水酸化を用いた廃水処理技術が知られている^{1,2)}。従来の超臨界水酸化を用いた廃水処理プロセスの多くは、650°C、25 MPa程度の条件下で廃水中の有機物を完全燃焼するものであり、有機系廃水の無害化処理技術としては極めて高いポテンシャルを有する。しかしながら、この超臨界水酸化プロセスは過酷な反応条件のため、装置を高価なニッケル合金で構築する必要があり装置コストが極めて高い³⁾。このことから、ベンチスケールやパイロットスケールでの実証試験の事例は少なく、特にスケール効果の大きい大型反応器における燃焼挙動や燃焼安定化に関する知見はほとんど得られていないという課題があった。

今回、我々は社内で実際に排出される有機系廃水の無害化処理を可能とする高圧水中燃焼プロセスを開発した。このプロセスは、触媒を用いることで従来の超臨界水酸化プロセスよりも反応条件を大幅に緩和できる。これにより反応器材質を高価なニッケル合金から安価なステンレス合金に変更可能となり、装置の大型化に成功した。本開発の目的は、触媒を用いた高圧水中での有機系廃水の無害化処理における処理条件の最適化と、実機を見据えたパイロットプラントスケールにおける反応器内の燃焼挙動の安定化技術を獲得することである。

2. 超臨界水とは

Fig. 1に水の温度・圧力線図を示す。超臨界水とは、水の臨界点（374°C、22.1 MPa）を超えた状態の高温高圧の水を指す。超臨界水は水と水蒸気の中間の性質（密度、粘度、誘電率等）を持ち、その状態は高密度の蒸気である。加えて超臨界水の特徴的

な性質として、有機物に対する分解力が極めて高いこと、任意の量の空気と混合可能なことがある。これは高温状態で高いエネルギーを持つ水分子が高密度に存在することで、有機物に対して熱分解/加水分解が容易に進行すること、水がガス様態となっているため、他の気体との混合が水への溶解度に依存せず、ガス混合として扱うことができるためである。これらの特徴から廃水中の水を超臨界状態とするとともに空気と混合することで、必要酸素量の高い高濃度有機系廃水をも完全燃焼させることができる。

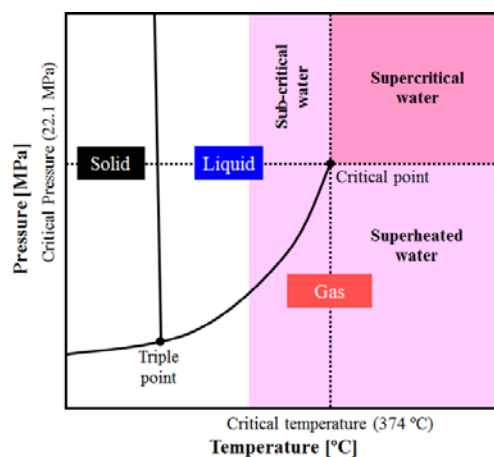


Fig. 1 Phase diagram of water.

3. 高圧水中燃焼プロセスの概要

今回取り扱う高圧水中燃焼プロセスは、超臨界水酸化プロセスに類するものである。高圧水中燃焼プロセスとは、触媒存在下で有機系廃水と圧縮空気を高温高圧（500°C、10 MPa）の反応器に60 s程度流通することで、廃水中の有機物をCO₂にまで完全分解させ、河川放流可能な水とするものである。本プロセスの特長は、有機系廃水をダイオキシン等の発生なく極めて短時間に完全無害化可能なこと、高濃度有機系廃水を自燃可能なこと、処理中に発生する燃焼熱を回収可能なことである。このようなことから、本プロセスを適用した場合、難燃性有機物質を含有した廃水を安全かつ低コストに処理することが可能となる。

4. 実験

4-1 ラボ装置の構成

Fig. 2に、実験に用いた高圧水中燃焼ラボ装置の概略図を示す。ラボ装置は廃水供給部、酸化剤供給部、反応部、熱交換部、降圧・気液分離部、温度・圧力測定部から構成されている。ラボ装置反応器は、設計温度550℃、設計圧力15 MPaである。また、反応器内には触媒としてMnO₂を充填した。反応器と熱交換器は、事前に耐食性が確かめられたTiを内筒管、強度材としてSUS316を外筒管とする二重管構造となっている。酸化剤は、内筒管と外筒管の隙間を反応器下流から上流方向に流通させ、内筒管上部に設けられた酸化剤導入孔から内筒管内に供給され、廃水と混合される。したがって、廃水の燃焼反応は内筒管内でのみ行われる構成となっている。

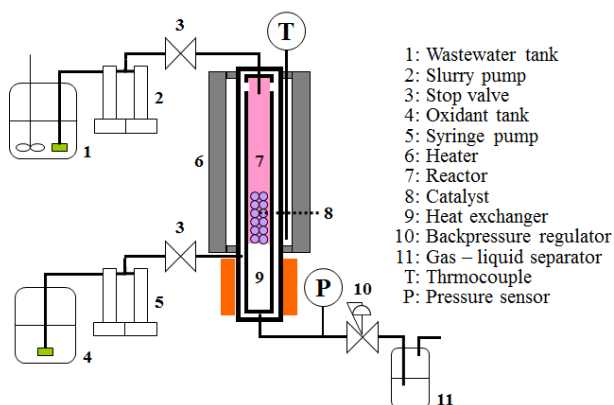


Fig. 2 Experimental apparatus for high temperature and high pressure water oxidation.

4-2 パイロットプラントの構成

4-2-1 パイロットプラント反応器

Fig. 3に、実験に用いたパイロットプラントの外観を示す。また、Fig. 4に、高圧水中燃焼挙動の観察に用いたパイロットプラント反応器の詳細を示す。パイロットプラント反応器は、設計温度550℃、設計圧力15 MPaである。内容積約14 L（内径140 mm、長さ900 mm）である。反応器には廃水を微粒化す

るための二流体ノズル、温度分布を計測する3点計測用K型熱電対（5本）、冷却水導入管が設けられており、反応器の下流1/3は冷却部として機能する。また、反応器内壁にPdO触媒を担持させている。昇温は廃水と空気の予熱および廃水の燃焼熱を利用するため、反応器にヒーターは備えていない。



Fig. 3 Photograph of pilot plant for high temperature and high pressure water oxidation (Kimura Chemical Plant Co., Ltd.).

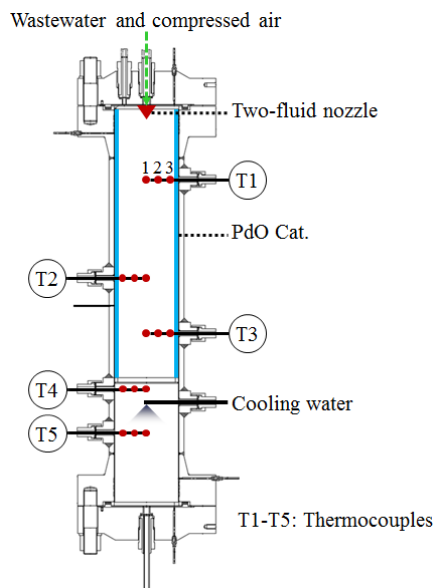


Fig. 4 Detail of the reactor for high temperature and high pressure water oxidation.

4-2-2 二流体ノズル

廃水の燃焼時間を短縮させるため、高温高压下で廃水を微粒化し、均一分散することが可能な二流体ノズルを開発した。微粒化された廃水は酸素との接触面積が増大するとともに均一分散することで、燃焼時間の短縮と燃焼安定化が可能となる。Fig. 5に、開発した二流体ノズルを示す。本ノズルは廃水中の含有固形物によるノズル閉塞を回避するため、流体の噴射は廃水導入口ではなく、圧縮エア導入口で行うことが特徴である。このとき廃水は空気の運動エネルギーにより微粒化される。圧縮エア導入口径は1 mmである。また、廃水導入口はエア導入口の外周に沿って廃水を均一に導く必要があることから、ノズルは内管に圧縮エアを、外管に廃水を流通させる二流体ノズル構造となっている。

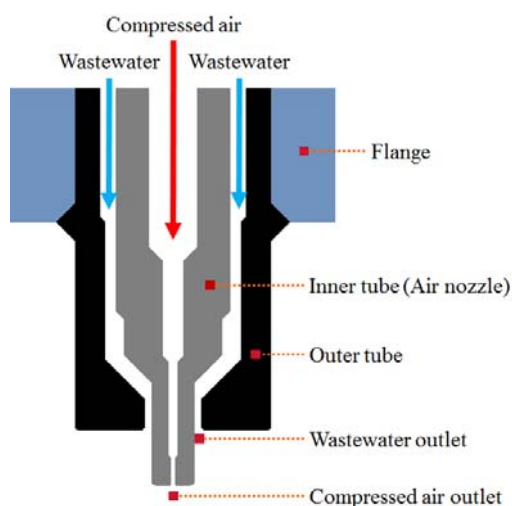


Fig. 5 Detail of the two-fluid nozzle for high temperature and high pressure water oxidation.

4-3 触媒

本プロセスでは、触媒を用いて反応温度、反応圧力の低減を図った。触媒は、酸化反応を促進させる金属酸化物の中から MnO_2 と PdO を採用した。 MnO_2 は、粒径約2 mmのものを充填型触媒としてラボ装置の反応器下流1/3に充填し使用した。 PdO は、新規の壁面担持型触媒としてパイロットプラントの反応器で使用した。 PdO 触媒には、反応器内壁にPdを

担持し、十分に酸化したものを PdO として使用した。パイロットプラントにおいて壁面担持触媒を選択した理由は、廃水中に含まれる無機物析出による反応器内の閉塞を回避するためである。一方、壁面担持型触媒は充填型触媒と比べて接触効率が低下することから、触媒活性の高い PdO を選択した。充填型触媒はラボ装置を用いた処理条件の最適化、壁面担持型触媒はパイロットプラントを用いた燃焼挙動の安定化実験に用いた。

4-4 試薬と処理物

実験に用いた廃水は、社内で排出される有機系廃水（工業廃水、固形物濃度2 wt%）と、モデル廃水である $MeOH$ 水溶液（ $MeOH$ 濃度8～16 wt%）を用いた。

Fig. 6に、有機系廃水の固形分の元素組成を示す。廃水は燃焼されるC, Oを含有する一方、灰分となるSiも少量含有している。また、燃焼処理後、塩酸や硫酸の生成源となる塩素や硫黄を含有していることから、反応器内は激しい腐食環境下となる。

モデル廃水の $MeOH$ 水溶液は、 $MeOH$ （和光純薬社製、純度99.5 wt%）をHeで脱気した純水を用いて $MeOH$ 濃度8～16 wt%に希釈し、調製した。

酸化剤は、ラボ装置で H_2O_2 水溶液（和光純薬社製、純度30 wt%）を、パイロットプラントでは実機を想定し、安価な圧縮エアを選択した。

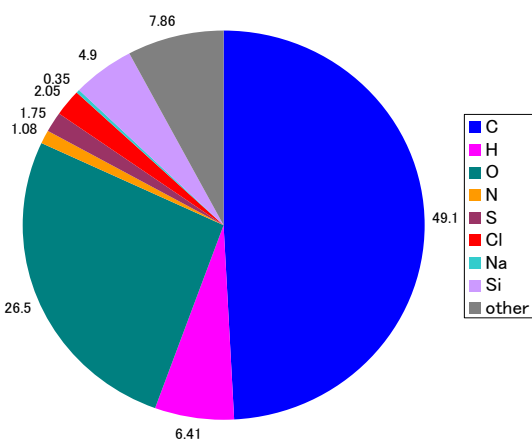


Fig. 6 Elemental ratio of solid content in an industrial wastewater (wt%).

4-5 実験手順

4-5-1 ラボ装置を用いた高圧水中燃焼実験

ラボ装置による燃焼実験では、有機系廃水と酸化剤（有機系廃水の完全燃焼に必要な1.5倍等量の H_2O_2 水溶液）を用いた。はじめに、Fig. 2のシリンジポンプを用いて純水を流通させ、系内を10 MPaまで昇圧後、ヒーターを用いて反応器を400°Cまで昇温し、酸化剤（ H_2O_2 水溶液）を流通させた。次に、スラリーシリンジポンプを用いて有機系廃水を系内に導入し、反応器内で20～60 s滞留させ、高圧水中燃焼処理を行った。処理された有機系廃水は熱交換器を用いて所定温度まで冷却し、背圧弁で大気圧まで降圧した後、気液分離器を用いて気体と液体に分離した。分離された気体成分をガスクロマトグラフィー（GC）、液体成分を全有機炭素計（TOC計）、pH計、イオンクロマトグラフィー（IC）、ICP発光分析装置（ICP）を用いてそれぞれ分析した。

4-5-2 パイロットプラントを用いた高圧水中燃焼実験

パイロットプラントによる燃焼実験では、MeOH水溶液（MeOH濃度8～16 wt%）と酸化剤（MeOHの完全燃焼に必要な1.5倍等量の圧縮エア）を用いた。はじめに、反応圧力（9～10 MPa）まで昇圧した水と圧縮エアをそれぞれ予熱し、反応器内を300°C程度まで昇温した。次に、水をMeOH水溶液に切り替え、燃焼反応を開始した。燃焼挙動は熱電対により測定された15点温度の温度分布、燃焼効率はTOC計を用い、その分解率で評価した。なお、TOC分解率は、冷却水による希釈効果を差し引いた残存TOC濃度から計算した。

5. 結果と考察

5-1 ラボ装置による有機系廃水の高圧水中燃焼結果

Fig. 7に、高圧水中燃焼による有機系廃水の処理前後の写真を示す。有機系廃水は、400°C、10 MPa、反応時間30 s、酸素比1.5、 MnO_2 充填型触媒存在下の処理条件で、無色透明、無臭の水に変換された。Fig. 8に、処理済廃水の残存TOC濃度を示す。この結果、残存TOC濃度が1 mg/L以下で安定しており、廃水中の有機物が約99.99%分解されることがわかった。一方、無触媒下では、有機系廃水の高圧水中燃焼を行った場合、400°C、10 MPa、反応時間600 s、酸素比1.5の反応条件においても分解率は約80%にとどまった。処理済廃水のpHは2.5程度と一定であった。pHの低下は無機酸が分解生成したためであり、処理中に反応器内は激しい腐食環境下におかれていることがわかる。

Fig. 9に、処理済廃水のIC分析結果を示す。この結果から塩化物イオンが検出された。一方、硫酸イオンは、有機系廃水中に硫黄が含有されているにも関わらず検出されなかった。硫酸イオンは高圧水中燃焼処理の停止後、反応器を冷却する過程で検出される傾向があった。このことから、有機系廃水中の硫黄は、高圧水中燃焼時に触媒成分であるMnと反応し、金属塩の MnSO_4 を形成した後、反応器を冷却することで液体となった水とともに溶出したと考えられる。

Fig. 10に、処理済廃水のICP分析結果を示す。この結果、装置由来の金属種（Ti, Fe, Ni, Cr, Mo）は検出されておらず、装置腐食のない連続処理が可能であると確認された。

国内において河川放流可能な廃水の排出基準は、有機物濃度がTOC基準で12 mg/L、pHが6.5～7.5である。このことから、触媒を用いた高圧水中燃焼プロセスで処理された廃水は、pH調整することで河川放流可能となることが確認された。

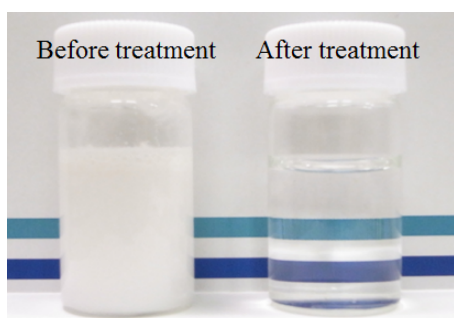


Fig. 7 Photograph of before/after treated industrial wastewater by high temperature and high pressure water oxidation process (400 °C, 10 MPa, 30 s, oxygen ratio: 1.5, Cat.: MnO₂).

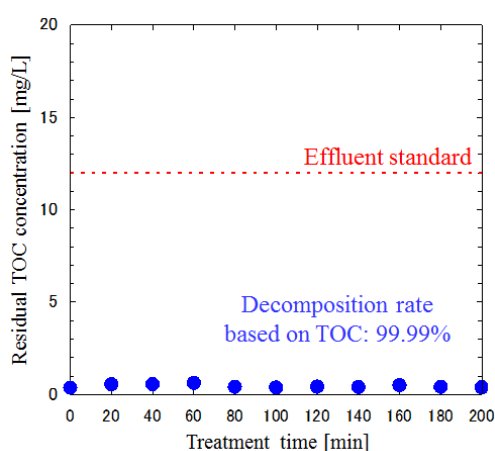


Fig. 8 Variability of residual TOC concentration in effluent during high temperature and high pressure water oxidation process.

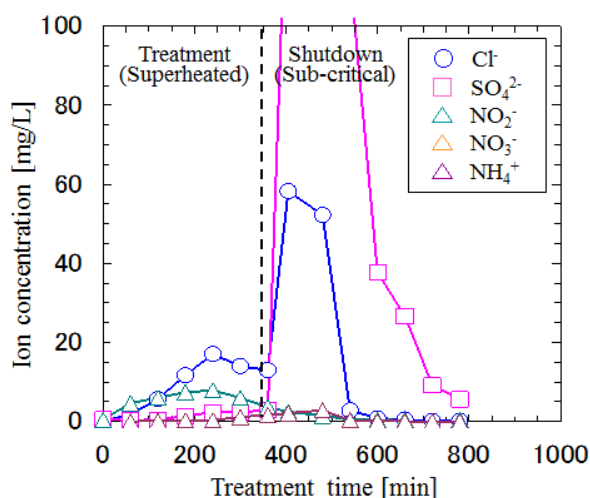


Fig. 9 Variability of ion concentration in effluent.

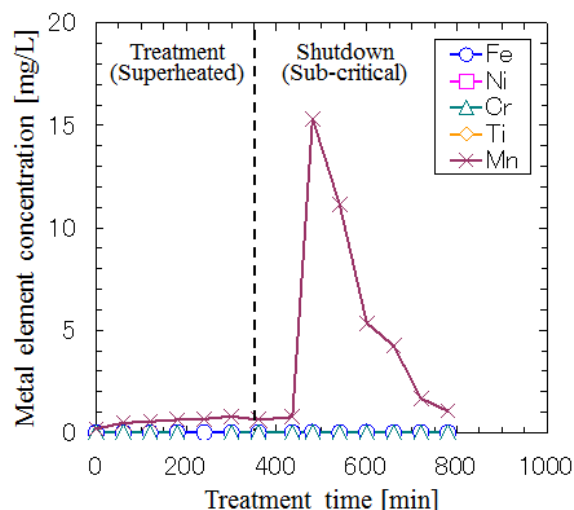


Fig. 10 Variability of metal element concentration in effluent.

5-2 パイロットプラントによる二流体ノズルを用いた燃焼安定化

パイロットプラントを用いてモデル廃水の高圧水中燃焼実験を行った。モデル廃水としてMeOH水溶液 (MeOH濃度8~16 wt%) を用いた。反応条件は圧力9 MPa, 滞留時間45~60 s, モデル廃水送液量 10 kg/h, 酸素比1.5である。

Fig. 11に二流体ノズルの有無による反応器内温度分布, Table 1に各処理条件における残存TOC濃度と分解率を示す。分解率は, どの条件においても98%以上の高い値を維持していた。二流体ノズルを用いずMeOH水溶液と圧縮エアを反応器内で混合した場合, 8 wt% MeOH水溶液燃焼時は反応器中心温度が300°C程度まで低下し, 反応器外周部温度は500°C以上を維持するという大きな分布を得た。これはMeOH濃度の高濃度化とともに上昇する燃焼温度を抑制するため, MeOH水溶液の予熱温度を低下させたことが原因である。また, 反応器の外周で激しい発熱が観察されているのは, 壁面担持されている触媒近傍で有機物の燃焼が活発に進行していることを示している。反応器内で大きな温度分布を生じた場合, MeOH分解率としては約98.3%と高いものの, 残存TOC濃度は500 mg/Lとなり, 排出基準を超えるため, 河川放流が不可能となる。一方, 二流体ノズ

ルを用いた場合、8 wt% MeOH水溶液の燃焼においても反応器内部温度は500°C程度の均一分布を維持した。また、非常に高濃度な16 wt% MeOH水溶液の燃焼においても反応器内温度分布は均一であった。二流体ノズルを用いることで液相導入されるMeOH水溶液が微粒化し、MeOH水溶液中の水が瞬時に蒸発し、MeOHと酸素の接触が大幅に向上したためと考えられる。このことから、二流体ノズルによる微粒化が反応温度の均一化に有効であることが確認された。

Fig. 12に、二流体ノズルを用いて8 wt% MeOH水溶液を高圧水中燃焼した結果を示す。処理中の反応機内平均温度は470~480°C、残存TOC濃度は10 mg/L以下で一定を示しており、二流体ノズルを用いることで安定した燃焼維持が可能となった。

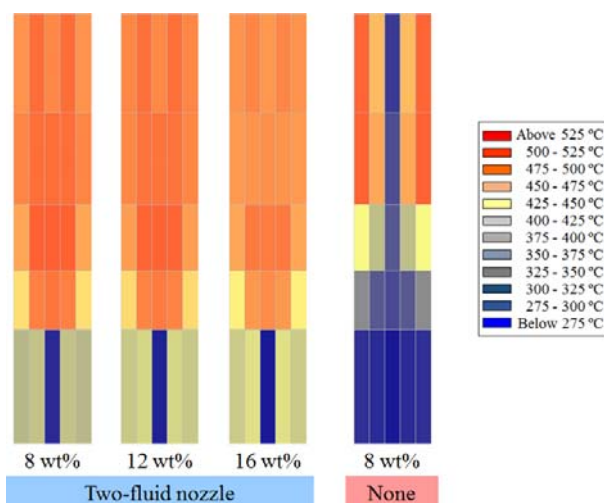


Fig. 11 Temperature distribution in the reactor during high temperature and high pressure water oxidation (9 MPa, residence time: 30 - 60 sec, 10 kg/h MeOH aq., oxygen ratio: 1.5).

Table 1 Initial MeOH concentration and its high temperature and high pressure water oxidation treatment results with/without two-fluid nozzle.

Nozzle	Two-fluid nozzle			None
	8 wt%	12 wt%	16 wt%	
Ini. MeOH Conc.	8 wt%	12 wt%	16 wt%	8 wt%
Preheating Tmep.	301 °C	296 °C	193 °C	304 °C
Residual TOC Conc.	28 mg/L	22 mg/L	30 mg/L	500 mg/L
Decomposition rate	99.91 %	99.95 %	99.95 %	98.33 %

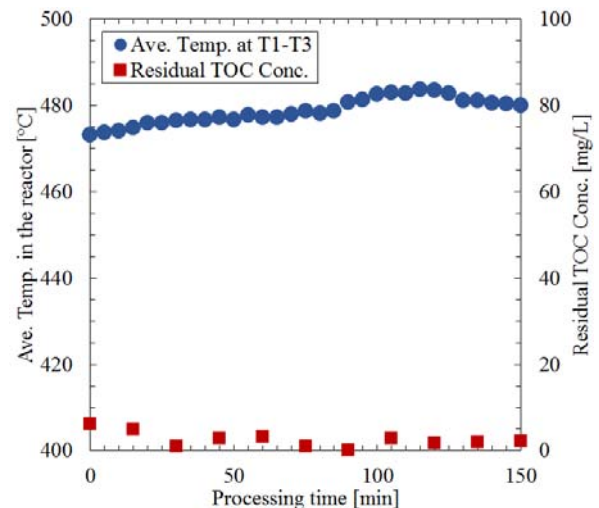


Fig. 12 Variabilities of temperature in the reactor and residual TOC concentration during high temperature and high pressure water oxidation with two-fluid nozzle (9 MPa, residence time: 60 sec, MeOH aq.: 8 wt%, 10 kg/h, oxygen ratio: 1.5).

6. 結論

有機系工業廃水に対応した高圧水中燃焼プロセスを開発した。触媒を用いることで、400~500°C、9~10 MPa、30~60 s程度で廃水無害化処理条件が最適化された。また、二流体ノズルを用いることで、パイロットプラント規模の大型反応器における燃焼温度安定化技術を獲得した。

参考文献

- 1) D. Xu et al.: Supercritical water oxidation of a pesticide wastewater, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 94, pp. 396-406 (2015).
- 2) L. Qian et al.: Treatment of sewage sludge in supercritical water and evaluation of the combined process of supercritical water gasification and oxidation, *Bioresource Technology*, Vol. 176, pp. 218-224 (2015).
- 3) X. Tang et al.: Corrosion behavior of nickel base alloys, stainless steel and titanium alloy in supercritical water containing chloride, phosphate and oxygen, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 100, pp. 530-541 (2015).