

水熱酸化による工業排水の処理技術に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2016-06-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 張, 光偉 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00009602

静岡大学博士論文

水熱酸化による工業排水の処理技術に
関する研究

張 光偉

大学院自然科学系教育部
環境・エネルギーシステム専攻

2015年12月

第1章 序論.....	3
1-1 本研究の背景.....	3
1-2 工業排水の従来の処理法.....	7
1-3 本研究の目的.....	10
1-4 高温高压水について.....	10
1-5 水熱酸化に関する既往の研究.....	16
1-6 本研究の概要.....	18
参考文献.....	19
第2章 過熱水蒸気によるコラーゲン排水の処理技術の開発.....	20
2-1 緒言.....	20
2-1-1 本研究の背景.....	20
2-1-2 本研究の目的.....	20
2-2 実験装置及び実験方法.....	22
2-2-1 バッチ式反応装置.....	22
2-2-2 分析方法.....	23
2-2-3 TOC 分解率、窒素イオンの生成率の計算方法.....	29
2-2-4 本実験で使用した試薬及び試料.....	31
2-3 実験結果.....	34
2-3-1 コラーゲン排水の無触媒過熱水蒸気酸化による分解.....	34
2-3-3 過熱水蒸気酸化によるコラーゲン排水の分解における触媒作用の検討.....	43
2-4 結言.....	47
参考文献.....	48
第3章 水熱酸化による染料排水の処理.....	49
3-1 緒言.....	49
3-1-1 本研究の背景.....	49
3-1-2 染料.....	49
3-1-3 染料排水と従来の処理法.....	53
3-1-4 本研究の目的.....	56
3-2 実験装置および方法.....	57
3-2-1 使用した染料.....	57
3-2-2 モデル排水の調製方法.....	58

3-2-3 流通式水熱酸化装置	59
3-2-4 分析方法	65
3-2-5 TOC 分解率の計算方法	66
3-2-6 使用した試薬	66
3-3 結果と考察	67
3-3-1 酸化剤を溶解した低濃度モデル排水の分解	69
3-3-2 酸素を別ラインで供給した高濃度モデル排水の分解	105
3-3-3 エネルギー計算	114
3-3-4 実排水の分解実験	123
3-4 総括	133
参考文献	134
第4章 総括	135
付録1	138
研究業績目録	148
謝辞	149

第1章 序論

1-1 本研究の背景

日本では昔から山紫水明の国として美しい自然があった。それが一変したのは、戦後の復興が一段落し、産業の発達と人口の都市集中が起こった昭和30年代からである。水質汚濁の歴史は、公害による大きな社会的事件として始まり、大規模に展開される水質汚濁の社会的問題へと推移した。

公害の歴史は古く、明治期に起こった足尾鉍毒事件に始まる。銅山から流出する重金属によって渡良瀬川流域の住民や環境に多大の被害を及ぼしたもので、公害史上の原点ともいえる。大正・昭和初期を通じて公害問題は国策もあって表面化しなかった。戦後になり、1956年、公害患者が正式に報告されたのが水俣病事件である。熊本県水俣湾に流れ込むチッソ工場排水に含まれる有機水銀によって、魚をよく食べていた多くの住民が神経系の病気に苦しめられた事件である。その後、富山県神通川流域ではイタイイタイ病が発生した。三井金属神岡鉍業所の工場排水に含まれていたカドミウムが原因であった。さらに新潟県阿賀野川流域で、昭和電工の排水による公害も発生した。これ以外にも、1950～60年代に各地で水質汚濁による公害が発生して、大きな社会問題となった。

一方、1960～1970年代の高度成長期に産業が急速に発展し、さらにこれに伴い、都市への人口の集中が加速的に高まった。未曾有の好景気と生活水準の向上は、国民全体に永遠の発展を信じさせたが、その裏では確実に環境破壊が進行していた。しかし多くの人々はそのことに気づいていなかった。河川、湖沼などでは異臭が発生し、魚等が住めなくなり、海域では赤潮などで魚類が死滅し、水質汚濁による被害は全国至るところに現れ、国民生活に多大の影響を及ぼすようになった。

事の重大さに鑑み、国は1967年に公害対策基本法を制定、1970年に水質汚濁防止法、廃棄物の処理及び清掃に関する法律、海洋汚染防止法、一律排水基準¹⁾等の法律を次々

と発布し、また下水道の普及を図るなど対策に努めた結果、工業排水関係の処理が大幅に進み、生活排水処理の整備とあいまって、80年代にはようやく河川などの水質浄化が実感できるようになった。90年代にも水質基準の強化、高度処理の導入など絶えざる努力を重ねてきた結果、水辺の生活がかなり取り戻せるようになってきた。しかし一方では、富栄養化、有機塩素化、内分泌攪乱化学物質などが新たな問題として発生してきた。

河川、湖沼、海域などの公共水域の水質を汚濁させる物質を排出するものとしては、主に生活排水と工業排水がある。

生活排水は人々の生活に伴い発生する排水である。家庭におけるし尿(水洗トイレの洗浄水を含む)を始めキッチン、洗濯、風呂、洗面所等の汚水である。家庭以外に学校、工場、各種ビル、ターミナル施設、娯楽施設、ショッピング施設、飲食施設、スポーツ施設、公共施設などから出る生活系排水がある。汚濁物質の代表としては「BOD」といわれる有機性物質、「SS」と呼ばれる浮遊物質である。その他に油分、界面活性剤、窒素、リンなどが含まれる。工業排水は工業活動に伴い発生する排水である。作る製品、工程によって多種多様である。製紙、食品、製鉄、自動車、電気・電子製品、石油製品、船舶、化学工業など多用な産業から排出されるので、その排水の種類、量、質は、千差万別である。その中に難分解性有機物や化学結合を破壊しにくい化合物を含んでいる排水は、後処理や高度処理を行わずにそのまま外界に排出し、公共水域、地下水、土壤汚染の原因ともなり、時として環境への深刻な影響を及ぼす場合がある。

現在、日本では人口の集中や経済成長に伴う水資源の消費拡大により、年間140億トン²⁾という日本一の貯水量を誇る琵琶湖とほぼ同量の工業排水が国内で発生している。その結果、発生した水質汚濁の適正処理は大きな社会問題である。そのために難分解性有機物による水質汚染や排水処理工程から発生する汚泥の処分、健全な水循環の確立や水資源の有効利用を促進するためには難分解性有機物の分解による処理水質の高度化

等、課題の解決に向けた更なる技術的対応が必要不可欠となっている。

以上のことから、従来の処理システムの高効率化、簡素化を実現すると共に、生成する汚泥の減容化や難分解性有機化学物質の分解・除去が可能な排水処理技術の開発が強く期待されている。

Table 1-1 Uniform wastewater standards¹⁾

Item		Permissible limit
Hydrogen ion concentration (pH)	Discharge in water area without sea	5.8<pH<8.6
	Discharge in sea	5.0<pH<9.0
Biochemical oxygen demand (BOD)		160 mg/L (Days average 120 mg/L)
Chemical oxygen demand (COD)		160 mg/L (Days average 120 mg/L)
Suspended solids (SS)		200 mg/L (Days average 150 mg/L)
N-hexane extraction material content (mineral oils content)		5 mg/L
N-hexane extraction material content (animal and vegetable oils and fats content)		30 mg/L
Phenols content		5 mg/L
Copper content		3 mg/L
Zinc content		2 mg/L
Soluble iron content		10 mg/L
Soluble manganese content		10 mg/L
Chromium content		2 mg/L
Coliform count		Days average 3000 counts/cm ³
Nitrogen content		120 mg/L (Days average 60 mg/L)
Phosphorus content		16 mg/L (Days average 8 mg/L)

1-2 工業排水の従来処理法

排水処理装置は、排水中の汚濁物質が主に有機物であるか、重金属などの無機物であるかにより有機排水処理と無機排水処理に大別される。そして Fig. 1-2 に示す一次処理、二次処理、三次処理（高度処理）の段階的な処理プロセスが行われる³⁾。一次処理は懸濁性物質を物理的に除去する処理、二次処理は生物学的に有機性物質（BOD、COD）を分解する処理、三次処理は二次処理で除去できなかった有機物、窒素、リンなどを除去する処理である。有機排水処理は汚濁物質である有機物を経済的かつ安全に処理するため、微生物（活性汚泥）を用いる生物処理装置が広く採用されている。生物処理は多種類の混合系である微生物集団の代謝反応を利用しているために、多くの現象が絡み合い、装置の設計や運転管理に経験が重要視されることはやむを得ない。集団を形成する微生物は排水を処理する共通目的を持った微生物間の相互機能を働かせており、そこには法則が存在する。処理装置の運転管理においては、その基礎となる法則性を無視することはできない。

無機排水処理の代表である重金属排水やシアン排水処理に係わる基幹技術は 15 年から 20 年前に確立されてはいるが、近年の排水性状はより複雑となり、従来の処理技術では十分な処理が行えず、新たな技術が開発・実用化されつつある。そのために従来の処理技術の範疇では新たな排水性状に追従できなくなり、過去の経験を前提とした運転管理手法のみでは新たな技術や複雑化した排水性状に対応できるかは疑問である。

有機排水処理装置では基本となる標準活性汚泥法、耐バルキングを主目的とした二段（多段）活性汚泥法、生物処理に必須であった沈殿槽を不要とした MBR（膜分離式活性汚泥法）や充填材に微生物膜を付着・固定化させた生物膜式処理法、一般的な活性汚泥処理とは処理目的や構成微生物集団が異なる硝化脱窒処理法、さらに処理形態・機能が全く異なる嫌気性処理法などの処理法がある。

無機排水処理装置では一般的な懸濁物（SS）処理の基本となる凝集処理から、リン酸

含有排水処理、半導体製造排水やステンレス鋼板製造排水に含まれるフッ素排水処理、さらに金属製品の表面処理工程から排出される酸洗、メッキ、リン酸被膜排水などや金属製錬所排水、鉄鋼排水、さらに最近顕在化している鉱石採掘跡の坑内排水などの重金属排水、それにメッキ工場からのシアン排水などの排水が吸着処理やイオン交換などの高度処理を行う必要がある。

まとめにして、排水処理に用いられる主要な物理化学的処理技術として、(1) 凝集・沈殿処理、(2) 吸着、(3) 膜分離および濾過、(4) オゾン利用、(5) 紫外線利用、(6) 電気を利用する処理、(7) 浮上分離、(8) イオン交換などがある。主要な生物処理法として、(9) 好気性処理、(10) 嫌気性処理、(11) 好気性処理と嫌気性処理の併用処理がある。各々の技術の詳細は付録 1 を参考のこと。

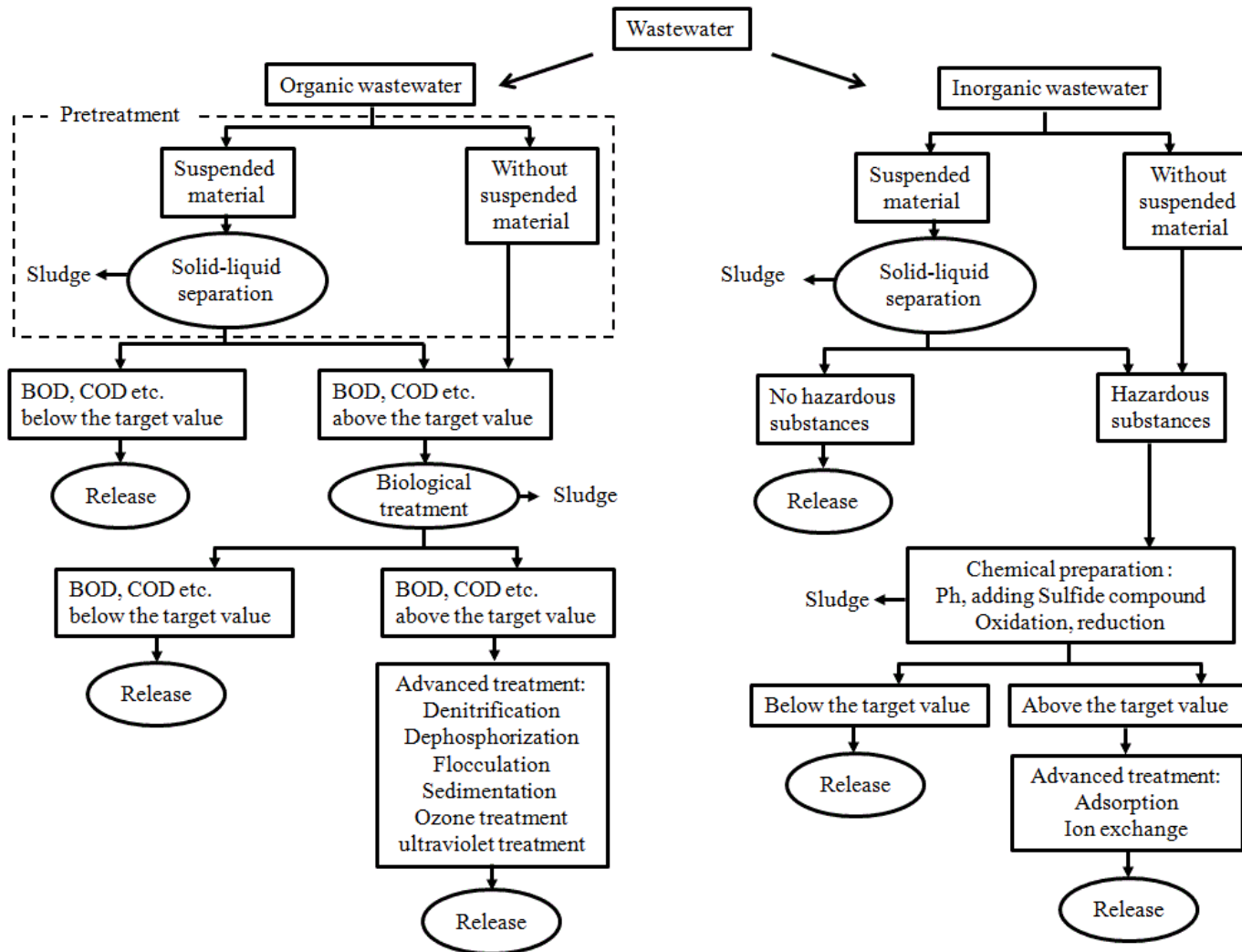


Fig. 1-2 General wastewater treatment flow of organic wastewater and inorganic wastewater²⁾

1-3 本研究の目的

本研究の目的は、環境への悪影響が少ない亜臨界水または過熱水蒸気酸化、すなわち水熱酸化技術を用いた新しいクリーンな排水処理技術を開発することである。物理・化学的方法における前処理や後処理が必要、汚泥処理が必要、低効率、高コストといった欠点と、生物処理において汚泥処理が必要、微生物の培養が困難、処理時間が長い、完全分解ができないといった欠点に対して、前処理や後処理が不要、処理時間が短い、完全分解が可能という特長を有する。

当該技術を開発するために、本研究ではバッチ式反応装置と流通式反応装置を用いて水熱酸化反応により幾つかの工場実排水あるいはモデル排水を処理し、排水中の有機炭素の分解率と反応パラメータ（熱水の種類、反応温度、反応圧力、滞留時間）の関係を検討し、最適処理条件の決定と、排水の処理状況の観察を行った。そして排水中の有機物の分解反応の速度解析と分解プロセスのエネルギー収支による評価を行った。

1-4 高温高圧水について

Fig. 1-4-1 に水の温度-圧力線図を示す⁴⁾。この図に示すように、水は温度と圧力条件により「物質の3態」と言われる氷（固体）、液体水（液体）、水蒸気（気体）のいずれかの状態で存在する。一方、水の臨界温度（374.1℃）、臨界圧力（22.1MPa）を超えた紫色の領域は超臨界水と呼ばれる「第4の状態」の領域である。超臨界水は気体と液体の両方の性質を併せ持ち、圧力を上げてても液化しない非凝縮性の高密度流体である。

本研究で取り扱う高温高圧の水は大まかに3種類に分類される。一つ目は臨界温度以上、臨界圧力以上の超臨界水、二つ目は沸点の100℃以上で臨界温度以下、飽和水蒸気圧以上の液体の亜臨界水、三つ目は沸点の100℃以上以上、飽和水蒸気圧以下の気体の過熱水蒸気である。超臨界水と過熱水蒸気は気体状、亜臨界水は液体状の水である。これらの高温高圧水はいずれも大きな分解力を持っており、反応溶媒として大いに注目

されている。またいずれの水も室温、大気圧まで冷却、減圧すると通常の液体水であり、外界に放出しても全く問題のない環境適合性を持っている。

高温高圧水の特徴を以下に説明する。超臨界水（例えば 400 °C、25 MPa）、亜臨界水（例えば 250 °C、5 MPa）、過熱水蒸気（例えば 250 °C、1 MPa）、液体水（例えば 25 °C、0.1 MPa）、水蒸気（100 °C、0.1 MPa）について、密度、粘性率、拡散係数といったマクロ物性の比較を Table 1-2 に示す⁵⁾。超臨界水の密度は液体水の 1/5 程度であり、水蒸気と比べて約 280 倍大きい。また超臨界水の粘性率は水蒸気並に低く、自己拡散係数は液体水と水蒸気の間である。つまり超臨界水は液体水並の大きな溶解力と水蒸気に匹敵する高い運動エネルギーを持つ流体であり、温度、圧力をわずかに変化させることにより、これらのマクロ物性を大幅かつ連続的に変えることができる。

亜臨界水は超臨界水と液体水の間の水であり、液体に近い密度と粘性係数を持ちながら、拡散係数は超臨界水の半分程度である。すなわち亜臨界水は超臨界水と比べて分解力は劣るが、溶解力に優れた流体である。一方、過熱水蒸気は超臨界水と水蒸気の間の水で、密度は超臨界水に比べ 1/4 程度であるが、水蒸気に近い粘性率と拡散係数を持つ。つまり過熱水蒸気は超臨界水に比べて分解力や溶解力は劣るものの、拡散性は超臨界水並に大きな流体であるといえる。

更に高温高圧水は化学反応に大きな影響を与える溶媒極性やプロトン受容性等の多くの溶媒物性が温度や圧力により制御可能という特徴を有する。Fig. 1-4-2、Fig. 1-4-3 に水の誘電率とイオン積の温度、圧力依存性⁶⁾を示す。誘電率は溶媒と反応物の親和性の尺度であり、溶媒は誘電率の値の近い反応物を溶解しやすい。例えば室温、大気圧下の液体水の誘電率は 78 と非常に大きく、極性物質や電解質は溶解するが、無極性物質はほとんど溶解しない。誘電率は密度一定の条件では温度を上げると低下し、温度一定では密度を上げると増大する。臨界温度以下の亜臨界水では誘電率は 10~30、臨界温度以上の超臨界水では温度、密度の条件により、2~20 程度と無極性（例：ヘキサンの

誘電率 1.8) から極性有機溶媒(例：メタノールの誘電率 28)並の誘電率を示すため、無極性有機物も完全に溶解することができる。このように高温高压水は分解対象物である有機物との親和性が良好な反応場を提供することから、有機物の分解が進行しやすくなる。

一方、水のイオン積は水が解離して生じる水素イオンと水酸化物イオンのモル濃度の積であり、加水分解能力の尺度である⁷⁾。水のイオン積は室温で $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ であるが、温度と共に増大し、亜臨界水では、 250°C で極大の $10^{-11} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ を示し、室温の約 1000 倍になり、水素イオン濃度と水酸化物イオン濃度も約 30 倍となる。そのために亜臨界水は 250°C 付近で加水分解力が最大となり、有機物を無触媒で高速に加水分解することができる。水のイオン積は 250°C 以上では減少し、臨界点では室温水程度の値まで低下するため、亜臨界水の加水分解能力は 300°C 以上では減少する。これら高温高压水の性質を理解し、適切な反応条件を選択することで、有機物や有機性廃棄物の高速分解や選択的加水分解による様々な有価物の生成が可能である。

また臨界温度以上の超臨界水や過熱水蒸気は気体状であり、気体成分と任意に混合するという特徴を持っている。Fig. 1-4-4 に超臨界水+気体 2 成分系の臨界軌跡を示す⁴⁾。この図において、臨界軌跡を表す曲線の左側が気液 2 相、右側が超臨界均一相領域である。例えば水+酸素 2 成分系では、臨界軌跡は水の臨界点から垂直に近い状態で上に延びているので、水の臨界温度以上では超臨界均一相を形成する。その結果、超臨界水と酸素といった気体が任意の割合で混合するので、液体水中での湿式酸化に比べて超臨界水中では反応物と酸素の接触が良好で、酸化分解が効率よく高速で進行する。

以上のことから、高温高压水の特徴を以下にまとめる。

- ① 超臨界水（臨界温度以上、臨界圧力以上）は、液体水に近い溶解力と水蒸気並の運動エネルギーを持ち、誘電率が低いために、有機物の完全溶解や完全分解が可能である。また酸素を任意の割合で混合できるため、酸化分解が効率よく進行する。

- ② 亜臨界水（100℃～臨界温度、飽和水蒸気圧以上）は、超臨界水に比べ分解力は劣るが、液体水並の高い溶解力を持つ。また 250℃ 付近で加水分解能力が最大になる。
- ③ 過熱水蒸気（100℃ 以上、飽和水蒸気圧以下）は、超臨界水に比べて有機物の溶解力が劣るが、水蒸気並の高い分解力を持つ。また超臨界水と同様に、酸素と良好に混合できるので、有機物の酸化分解に適している。

高温高压水の優れた分解特性に加えて、排水を加熱すると高温高压水の反応場を作ることができるので環境負荷が少なく、省エネルギーである。そのため、水熱酸化を利用した排水処理技術の開発が注目されており、数多くの報告がある⁸⁹⁾¹⁰⁾。

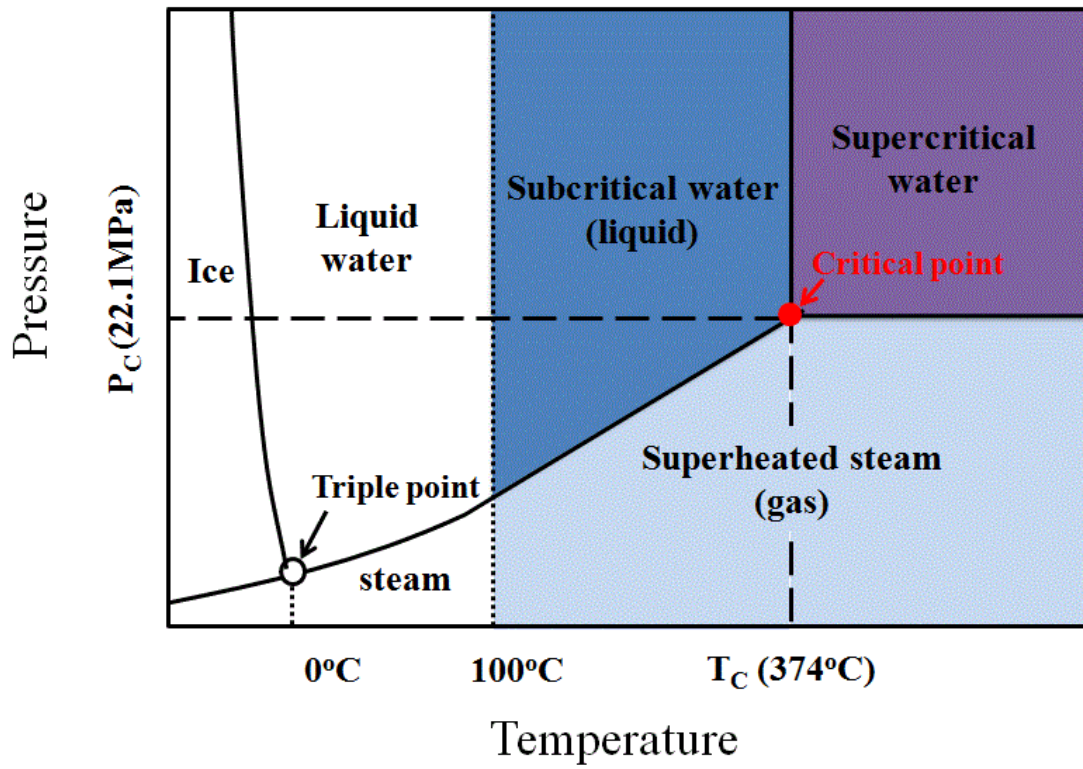


Fig. 1-4-1 Temperature-pressure diagram of water

Table 1-2 Physical properties among supercritical water, steam and liquid water

	Supercritical water (400 °C, 25 MPa)	Subcritical water (250 °C, 5 MPa)	Superheated steam (250 °C, 1 MPa)	Liquid water (25 °C, 0.1 MPa)	Steam (100 °C, 0.1 MPa)
Density [kg/m ³]	166	800	4.3	997	0.6
Viscosity [Pa/s]	5×10^{-5}	1×10^{-4}	1.8×10^{-5}	9×10^{-4}	1.2×10^{-5}
Deffusion coefficient [m ² /s]	7×10^{-7}	2.8×10^{-8}	4.3×10^{-6}	2×10^{-8}	1×10^{-5}

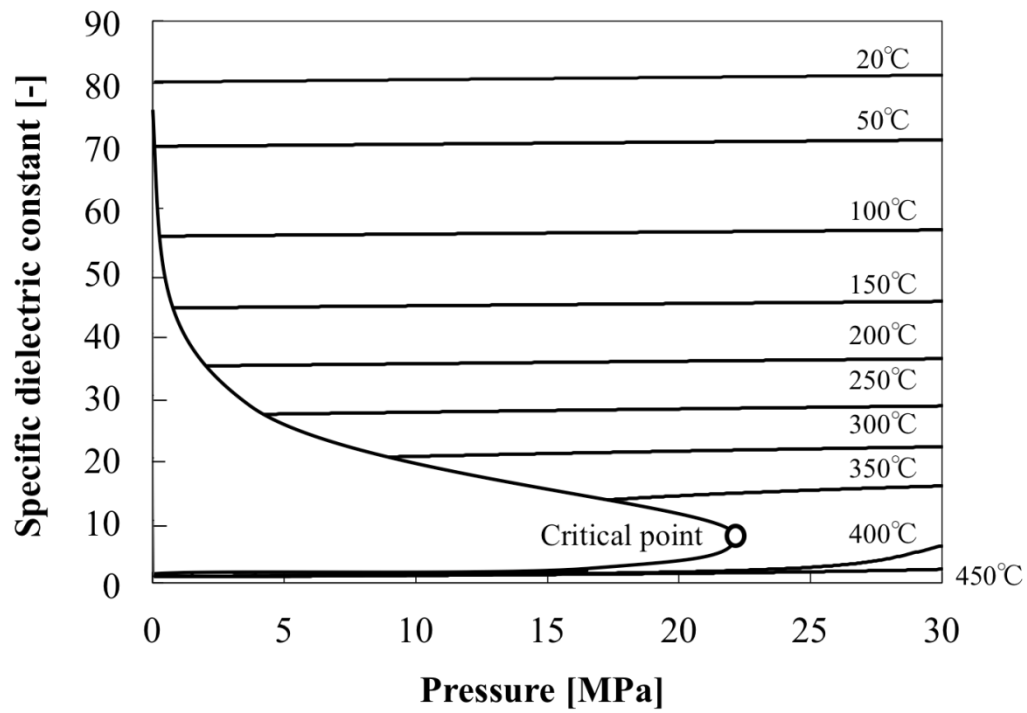


Fig. 1-4-2 Temperature and pressure dependences of specific dielectric constant of water

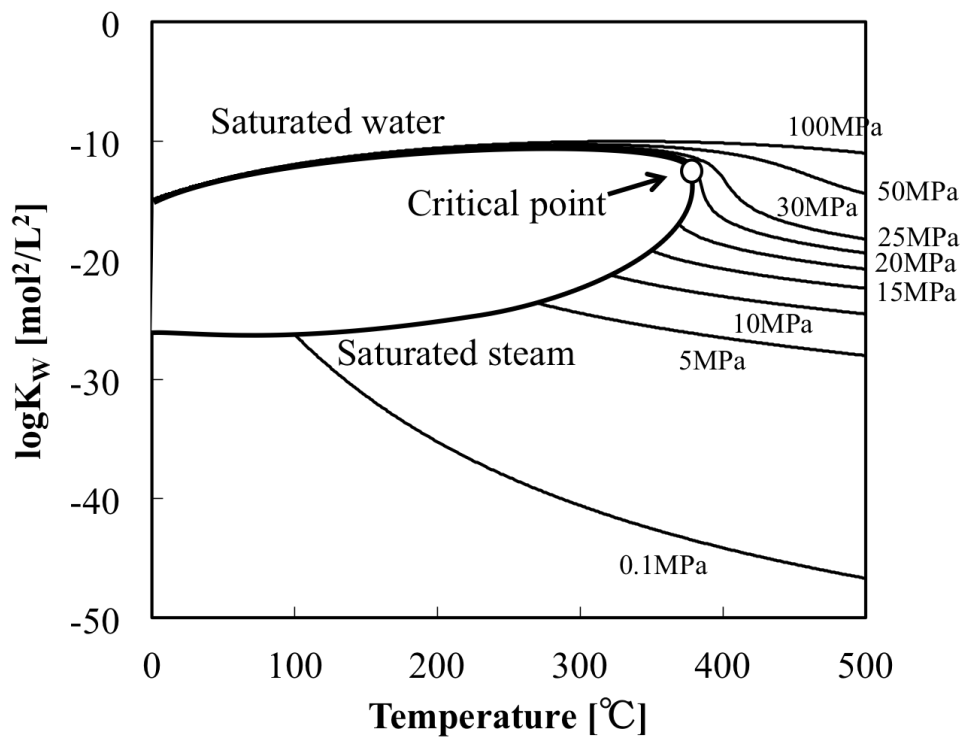


Fig. 1-4-3 Temperature and pressure dependences of ion product of water

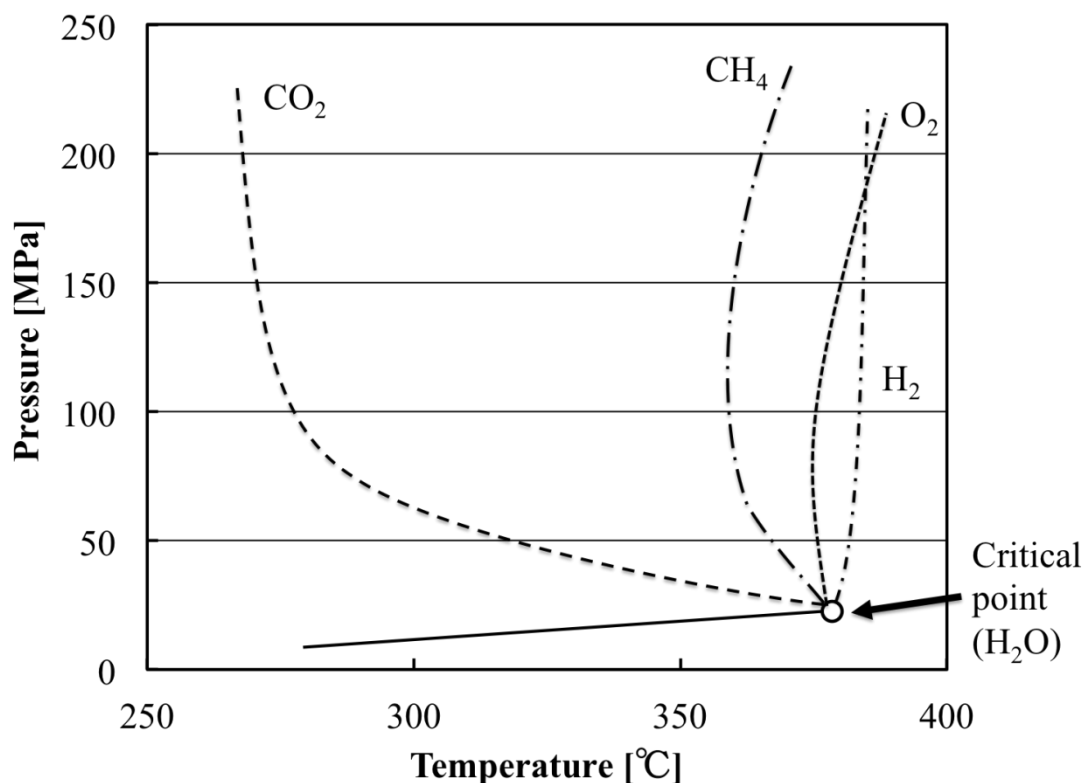


Fig. 1-4-4 Critical curves of binary systems containing water

1-5 水熱酸化に関する既往の研究

1-4 節で示した高温高压水のユニークな特性を利用して、近年、高温高压水を反応媒体として利用する技術の研究開発が活発的に行われている。その中で高温高压水を用いた工場排水の処理技術も幾つか報告されている。以下にその代表例を示す。

(1) 超臨界水酸化処理技術

岩森ら⁸⁾は超臨界水の代表的な応用例として、製紙製造工程から排出されるパルプ廃液の超臨界水酸化 SCWO による完全分解処理の基礎的検討を行った。試験に使用した廃液は A 製紙工場の再生パルプ製造工程からの排水を重力濃縮処理した廃水である。再生パルプ有機汚泥水の分解処理はオートクレーブを用いたバッチ実験により行った。実験結果として、処理前の TOC 26000 mg/L の汚泥水が超臨界水酸化処理によって TOC

1 mg/L 以下、さらに pH は 5.6 と直接放流が可能という結果であった。

Sanchez-Oneto ら⁹⁾は超臨界水酸化による 2 つの工業用切削油 Biocut[®] と Servol[®]の酸化分解を検討した。反応温度 500 °C、反応圧力 25MPa、滞留時間 30 s 以上で化学的酸素要求量 COD と全有機炭素 TOC の 95 %以上の分解を達成した。

(2) 水熱酸化による染料排水の酸化分解

Sogut ら¹⁰⁾は CI Disperse Orange 25 を対象として、酸化剤として過酸化水素水を用いて、反応温度 400~600 °C、反応圧力 25 MPa、滞留時間 4~12 s の反応条件で濃度 0.02425 ~0.1212 mol/L のモデル染料排水の水熱酸化分解を行った。その結果、COD 分解率は最大 98.52 %となった。

Hosseini ら¹¹⁾は橙色 205 号を対象として、酸化剤を使用せず、反応温度 180~374 °C、反応圧力 10-25 MPa、滞留時間 0-400 s の反応条件を用いて、橙色 205 号を溶解したモデル排水の分解実験を行った。橙色 205 号の分解率は反応温度と反応時間依存性があるが、反応圧力の影響を受けないことが分かった。300 °C 以上、25 MPa、150 s 以上でモデル排水中の橙色 205 号の完全分解を達成したが、2-ナフトール、フェノール、N-ベンジリデンアニリン、1,1'-ビナフタレン-2,2'-ジオールといった 4 種類の間体が生成した。

(3) 水熱酸化に対する触媒効果の影響

大島ら¹²⁾は二酸化マンガンを触媒としてコークス炉洗浄排水を超臨界水中で水熱酸化処理した。酸化剤として過酸化水素水を用いて反応温度 470~510 °C、反応圧力 15 MPa でコークス炉洗浄排水中の成分であるアンモニア、フェノールの水熱酸化反応を行い、500 °C、15 MPa、2 s でアンモニアについて 90 %、フェノールについて 95 %という高い分解率を達成している。またその結果をラングミュア吸着反応モデルで解析して、反応速度定数と

吸着平衡定数を決定している。

Savege ら¹³⁾は超臨界水中で市販の触媒 CALULITE150 (45~60 % MnO₂、1~3 % CuO、担体：非晶質 Al₂O₃) を用いてフェノールの水熱酸化反応を行った。反応温度 380~430 °C、反応圧力 25 MPa の条件での分解実験では、同じ反応条件の無触媒の場合より非常に高い転化率と高い二酸化炭素への選択率を示した。

以上の研究では反応温度が高く、反応圧力が臨界圧力以上と高いので実用化の点で問題がある。

1-6 本研究の概要

本論文は 4 章から構成されている。本論文では、水熱酸化を用いた工業排水の完全処理技術について、特徴、最適条件、反応速度およびエネルギー計算の結果を示している。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的および既往の研究について述べた。

第 2 章では、大量の高分子を含んだコラーゲン排水の亜臨界水酸化の検討結果を示す。過熱水蒸気の優れた分解力により排水中の高分子構造を破壊し、酸化反応により二酸化炭素まで変換した。また二酸化マンガン触媒の効果により窒素含有の有毒ガスの生成を最小限に抑えた。さらに高分子タンパクのコラーゲンの分解過程の反応速度の解析について説明する。

第 3 章では、メチルオレンジをモデル染料として、二酸化マンガン触媒を用いる色素を含んだ染料排水の水熱酸化を行った。濃い色の染料排水を完全脱色し、排水中の有機物をほぼ完全に分解するという最適処理条件を決定するという目標を目指して、2 種類の高温高压水（亜臨界水と過熱水蒸気）の酸化分解の特性を比較する。また 2 つの高温高压水中のメチルオレンジの分解について、反応速度解析を行う。最後に最適処理条件を用いて染料実排水の分解処理を検証する。

第 4 章は本研究の総括であり、本研究の成果を要約する。

参考文献

- 1) 環境省ホームページ 政策分野 水環境保全 「一律排水基準」
- 2) 環境省ホームページ 水・大気環境局水環境課 平成 24 年度「水質汚濁物質排出量総合調査」
- 3) 特許庁ホームページ 「廃水処理技術の概要」
- 4) 佐古猛著、超臨界流体、アグネ承風社、3 (2001)
- 5) 社団法人 日本機械学会、流体の熱物性値集 (1983)
- 6) Shaw, R. W., T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert and U. Frank, *C&EN*, **69**(51), 26-39 (1991)
- 7) 吉田弘之監修、亜臨界水反応による廃棄物処理と資源・エネルギー化、シーエムシー出版、3-5 (2007)
- 8) 岩森 智之、紙パ技協誌、**53**(8)、1038-1041 (1999)
- 9) Jezabel S´anchez-Oneto, Juan R. Portela, Enrique Nebot, Enrique Martinez de la Ossa, *J. of Hazardous Materials*, **144**, 639-644 (2007)
- 10) Onur O. Sogut, Mesut Akgun, *J. of Supercritical Fluids*, **43**, 106-111 (2007)
- 11) Somayeh Daneshvar Hosseini, Feridoun Salak Asghari, Hiroyuki Yoshida, *Water Research*, **44**, 1900-1908 (2010)
- 12) 大島義人、稲葉晃一、幸田清一郎、石油学会誌、**44**(6)、343-350 (2001)
- 13) Xiang Zhang, Philip E.Savage, *Catalysis Today*, **40**(4), p333-342 (1998)

第2章 過熱水蒸気によるコラーゲン排水の処理技術の開発

2-1 緒言

2-1-1 本研究の背景

コラーゲンは動物の体の中での結合細胞に多く含まれる繊維状のたんぱく質のひとつである。コラーゲン量の40%は皮膚に、20%は骨や軟骨に存在しており、その他血管や内臓など全身に広く分布している¹⁾。現在、コラーゲンを多く含む健康食品が、皮膚の張りを保つ、関節の痛みを改善すると販売されている²⁾。水産加工場³⁾で海洋性コラーゲンは魚の皮やウロコから作られるため、コラーゲンの混入した排水（コラーゲン排水）が大量に発生する。排水の主成分は高分子の蛋白質と難分解性有機物である。その有機物濃度は、焼却には低すぎ（30%以下）、微生物処理には高すぎる（1%以上）。焼却処理するためには乾燥する必要があるので多大なエネルギーを要する。また少量の窒素分が含まれているため窒素酸化物を発生し、大気汚染の原因となる可能性がある。微生物処理は有機物濃度を下げるために排出量の数倍の水を要する。また微生物処理は数時間～数ヶ月を要し、広い処理スペースが必要で、難分解性有機物を完全分解できないという問題がある。以上のように、この廃水の処理は一般的な方法では非常に困難である。したがって、高速、完全分解可能なコラーゲン排水の処理技術の開発が強く求められている。

2-1-2 本研究の目的

本研究の目的は、過熱水蒸気中での水熱酸化技術を用いて、コラーゲン排水を短時間で完全分解できる処理技術の開発を行うことである。過熱水蒸気酸化に用いる反応媒体をFig. 2-1-1の青色に示す。できるだけ温和な温度、圧力条件、短い反応時間で、有機物の分解率99%以上を目標とする。そのために、バッチ式反応器を用いて、コラーゲン排水中の有機物の過熱水蒸気酸化による分解実験を行い、二酸化炭素、水まで分解し、

有機分が残らない最適な反応温度、圧力、時間、酸素比の条件を決定した。次に最適分解条件で処理したコラーゲン排水中の残留有機物濃度を工業排水基準と比較した。

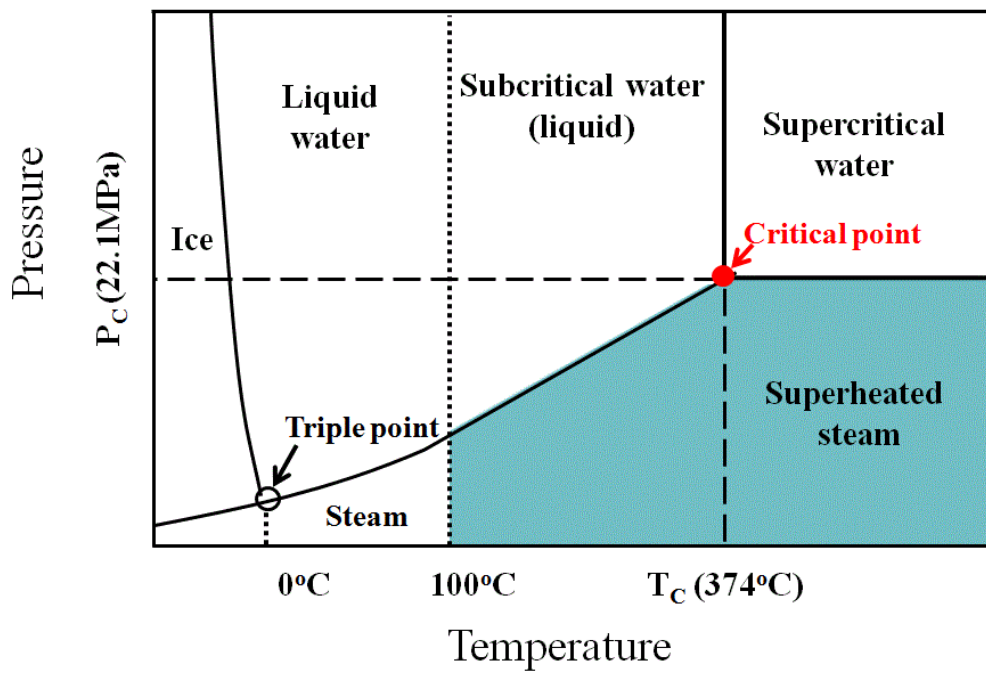


Fig. 2-1-1 Superheated steam used for collagen wastewater treatment

2-2 実験装置及び実験方法

2-2-1 バッチ式反応装置

バッチ式反応装置を Fig. 2-2-1 に示す。反応管として、図の左側に示すように SUS316 製ステンレス管(外径 12.7 mm×肉厚 2.0 mm×長さ 150 mm、内容積約 8.7 cm³)の両側にスウェッジロック社製のキャップを取り付け密閉したものをを用いた。実験を始める前に、反応管に充填した蒸留水の重量と室温での水密度から反応管の内容積を決定した。そして反応管に所定量のサンプル、30 wt%過酸化水素水、蒸留水を仕込んだ。過酸化水素水の仕込み量はサンプル中の炭素、水素、酸素の元素組成から完全燃焼に必要な酸素量を計算し、酸素比を考慮して決定した。ここで酸素比は以下に定義される量である。

$$\text{酸素比} = \frac{\text{反応管に仕込んだ酸素量[g]}}{\text{サンプルの完全酸化に必要な化学量論量の酸素量[g]}} \quad (2-1)$$

次に反応圧力と水の仕込み量の計算法を示す。今回の実験では圧力計を使用していないので、圧力の値は計算から求めた。反応管内の圧力 P は次のように表される。

$$P = P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2-2)$$

ここで $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は水の分圧である。通常の分解条件では、反応管内の酸素の分圧は水の分圧に比べてかなり小さいので無視した。次に反応管内の水の仕込み量は、水蒸気表³⁾から反応温度、反応圧力の時の水密度を決定し、反応管の内容積が既知なので(水密度) × (反応管の内容積) から求めた。

所定量のサンプル、過酸化水素水、蒸留水を仕込んだ後、反応管の両端を密閉し、あらかじめ反応温度まで加熱しておいたソルトバス内に所定時間浸けて過熱水蒸気酸化した。この時、ソルトバスの温度を反応温度とした。所定時間反応した後、反応管をソルトバスから取り出し、5 min 以上冷水につけて反応を止めた。

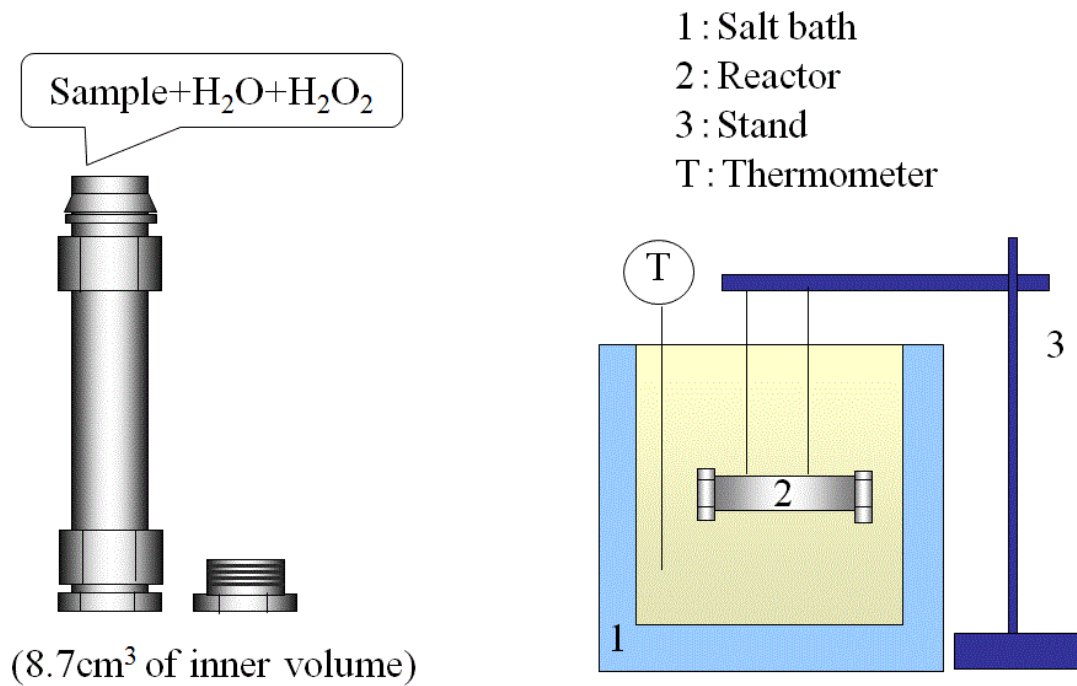


Fig. 2-2-1 Batch-type reactor

2-2-2 分析方法

生成物の回収と分析方法を Fig. 2-2-2 に示す。水冷により反応管中の反応を止めた後、あらかじめ重量測定しておいた濾紙上に、蒸留水で洗い出しながら反応管内の未反応物と生成物を回収した後、アスピレーターにより吸引ろ過した。ろ紙上の固体成分は乾燥機に入れて 60℃ で 12 時間以上乾燥してから重量を測定した。一方、濾液は 100 cm³ にメスアップした後、TOC 計で液中の全有機炭素量、イオンクロマトグラフで硫酸イオンの濃度を測定した。

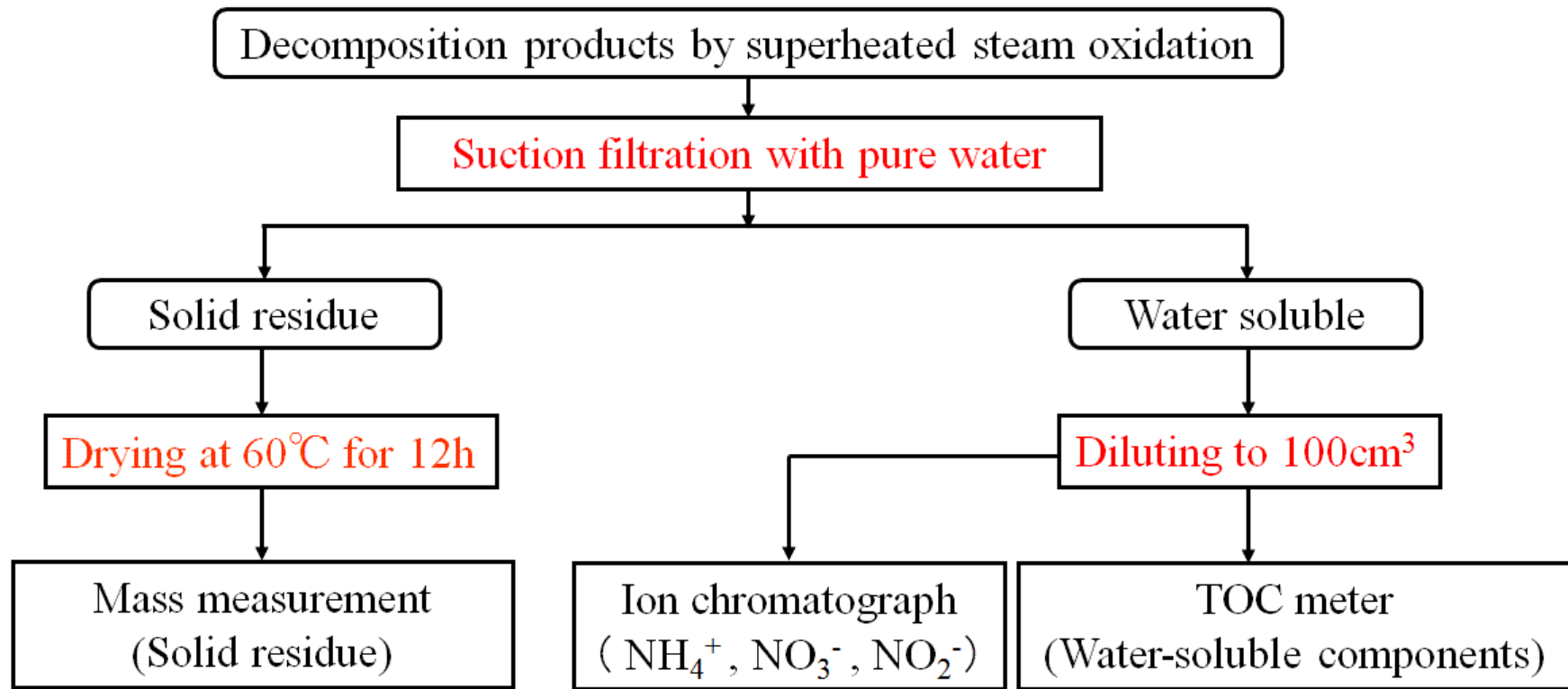


Fig. 2-2-2 Analytical method of superheated steam oxidation products

2-2-2-1 TOC 計による水中の全有機炭素の分析

水中には有機体炭素と無機体炭素が存在し、それらを合わせて全炭素 (Total Carbon、TC) と呼ぶ。全有機体炭素は TOC (Total Organic Carbon) と呼ばれ、主に水素や酸素と結合し有機化合物として存在している。一方、無機体炭素は IC (Inorganic Carbon) と呼ばれ、二酸化炭素、炭酸イオン、炭酸水素イオンのような無機化合物として存在している。3 者の間には $TC=TOC+IC$ の関係が成り立つ。

(1) TOC 検量線の作成

環境水のように TC に占める IC の量が極端に多い場合、TC と IC の差により TOC を測定すると誤差が大きくなる可能性がある。そのため試料に少量の塩酸を添加し酸性にした後、パージガスを通気し、試料中の IC を二酸化炭素として除去した後、試料の TC を測定することにより TOC を測定する。この IC 除去の際に POC (揮発性有機炭素) も除去される可能性があるため、TC と IC の差から求めた TOC と区別して NPOC (不揮発性有機炭素) と呼ぶ。本実験ではこの NPOC により TOC を測定した。TOC の検量線は、TC 標準液であるフタル酸水素カリウムの NPOC を測定して作成した。TOC 計の仕様と分析条件を Table 2-2-1 に示す。

(2) 試料の分析

試料をよく攪拌した後、TOC 分析用バイアル瓶に 8 割程度満たし、オートサンプラーにセットして分析を行う。TOC 計の分析条件は検量線作成時と同じである。

Table 2-2-1 Specifications and analysis conditions of TOC meter

System	Shimadzu TOC-V CPH
Measurement temperature	680 °C
Syringe washing times	2 times
Syringe washing times(ventilation)	1 time
Sample injection volume	50 μL、81 μL、150 μL
Catalyst	platinum
Measurement range: TC	0~25000 mg/L
Measurement range: IC	0~30000 mg/L
Detection limit: TC	4 μg/L
Detection limit: IC	4 μg/L
Precision	±1.5%
Carrier gas	High purity air (cylinder filling)
Carrier gas flow rate	150 mL/min
Carrier gas pressure	300~600 kPa
Ambient temperature	5~35 °C

2-2-2-2 イオンクロマトグラフによる陽及び陰イオンの分析

(1) 陽イオン分析用溶離液と再生液の調製

① 陽イオン分析用溶離液（20 mmol/L メタンスルホン酸）の調製法

エッペンドルフ（100～1000 μL）を用いてメタンスルホン酸を 1+0.3 mL 量り取り、純水で 1 L にメスアップした後、超音波洗浄装置で 10 min 脱気する。その後、溶離液ボトルに静かに移す。

② 陽イオン分析用再生液（40 mmol/L 水酸化テトラメチルアンモニウム）の調製法

10 mL ホールピペットとエッペンドルフを用いて 15 wt% 水酸化テトラメチルアンモニウムを 10×2+4+0.3 mL を量り取り、純水で 1 L にメスアップした後、溶離液同様に超音波洗浄装置で脱気を行い、再生液ボトルに静かに移す。

(2) 陰イオン分析用溶離液の調製

エッペンドルフを用いて 1 mol/L 炭酸ナトリウムを 1×2+0.7 mL、1 mol/L 炭酸水素ナトリウムを 0.3 mL 量り取り、純水で 1 L にメスアップした後、陽イオン用の分析液と同様に超音波洗浄装置で脱気し、溶離液ボトルに静かに移す。

(3) 検量線の作成

試料を分析するために、対象イオンの標準溶液を用いて検量線を作成した。イオンクロマトグラフの仕様と分析条件を Table 2-2-2 に示す。例としてアンモニウムイオンの標準溶液の調製法を以下に示す。100 mg/L のアンモニウムイオン水溶液を 100 mL 作るために、以下の式から固体塩化アンモニウムの採取量を計算する。

$$\frac{\text{NH}_4^+ \text{の式量}}{\text{NH}_4\text{Cl の式量}} \times \frac{\text{NH}_4\text{Cl の採取量}[\text{mg}]}{0.1[\text{L}]} = 100 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$$

$$\text{NH}_4\text{Cl の採取量} [\text{mg}] = 100 \times (53.49/18.04) \times 0.1 = 29.65 \text{mg} = \underline{0.02965\text{g}}$$

Table 2-2-2 Specifications and analysis conditions of ion chromatograph

System	DIONEX ICS-1500
Data-processing system	CMS(Chromeleon)
Auto sampler	DIONEX AS-50
Temperature of the cell heater	35 °C
Temperature of the column	35 °C
Sample injection volume	25 μ L
Carrier gas of regenerant	Nitrogen
Pressure of regenerant tank	0.12 MPa
Analysis time	Cation: 7 min, anion: 15 min
Cation separation column	IonPac CS3 4 mm Φ ×250 mm
Cation guard column	IonPac CS3 4 mm Φ ×50 mm
Cation suppressor	CMMSIII 4 mm
Anion separation column	IonPac CS3 4 mm Φ ×200 mm
Anion guard column	IonPac CS3 4 mm Φ ×50 mm
Anion suppressor	ASRS 4 mm

以上の結果から、固体の塩化アンモニウムを約0.02965 g 量り取って、蒸留水で 100 mL にメスアップする。この標準原液のアンモニウムイオン濃度は 100 mg/L である。次に標準原液を 1 mL、2 mL、5 mL、10 mL、20 mL、50 mL 量り取り蒸留水で 100 mL までメスアップすると 1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L のアンモニウムイオン水溶液ができる。それらをイオンクロマトグラフで分析する。同じ試料を 2 回以上分析し、アンモニウムイオンのピーク面積の差が 3 %以内になるまで行う。そして 3 %以内で一致した 2 つ分析結果の平均を真のピーク面積として検量線を引いた。イオ

ンクロマトグラフの場合、溶離液や再生液を作るたびに、以前とは少し濃度が異なるので、検量線のリテンションタイムが少しずれる。溶離液や再生液は、1週間程度が有効期限なので、最低でも1週間に一度作り換える必要がある。また最低でも1ヶ月に1回は検量線を作り直す必要がある。

硝酸イオン、亜硝酸イオンの検量線もアンモニウムイオンと同様に作成する。100 mg/L の硝酸イオン、亜硝酸イオンの標準液を 100 mL 調製するのに必要な硝酸カリウム、亜硝酸カリウムの必要量はそれぞれ、0.163 g、0.185 g である。

(4) 試料の分析

試料をよく攪拌した後、イオンクロマトグラフ用バイアル瓶に半分以上満たしオートサンプラーにセットして各イオンの分析を行う。ただし、イオンクロマトグラフの分析条件は検量線作成時と同じである。

2-2-3 TOC 分解率、窒素イオンの生成率の計算方法

コラーゲン排水の過熱水蒸気酸化における有機炭素基準の分解率、含窒素イオンの生成率の計算方法を示す。

有機炭素基準の分解率(以下、単に分解率と呼ぶ)は、仕込んだコラーゲン排水中の全有機炭素に対して CO_2 に変換した有機炭素の割合で定義した。全炭素が CO_2 に転化した場合を分解率 100%としているが、ガス状の CO_2 を完全に回収するのは困難なので、全有機炭素量から水中に溶解している全有機炭素量(TOC)と固体中の炭素量を差し引きしたものを CO_2 に転化した量として TOC 分解率を求めた。ここで固体残渣は 100 %炭素分からなると仮定し、固体炭素量=固体残渣量と見なした。一方、TOC 残存率は、仕込んだコラーゲン排水中の炭素量に対する回収液中の TOC の重量の比で定義される。固体炭素の収率は回収した乾燥後の固体残渣と仕込んだコラーゲン排水中 TOC の重量

の比で定義される。それぞれの定義の式を以下に示す。

$$\text{TOC 分解率} [\%] = \left(1 - \frac{\text{回収液中の TOC [g]} + \text{固体残渣量 [g]}}{\text{仕込んだコラーゲン排水中の TOC [g]}} \right) \times 100 \quad (2-3)$$

$$\text{TOC 残存率} [\%] = \frac{\text{回収液中の TOC [g]}}{\text{仕込んだコラーゲン排水中の TOC [g]}} \times 100 \quad (2-4)$$

$$\text{固体炭素の収率} [\%] = \frac{\text{固体残渣重量 [g]}}{\text{仕込んだコラーゲン排水中の TOC [g]}} \times 100 \quad (2-5)$$

$$(\text{TOC 分解率}) + (\text{TOC 残存率}) + (\text{固体炭素の収率}) = 100 [\%] \quad (2-6)$$

次に含窒素イオンの収率の計算方法を示す。分析した含窒素イオンはアンモニウムイオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンである。例としてアンモニウムイオンの収率の計算方法を以下に示す。

アンモニウムイオンの収率 [%]

$$= \frac{\text{アンモニウムイオンに変換した窒素量 [g]}}{\text{仕込んだコラーゲン排水中の全窒素量 [g]}} \times 100 \quad (2-7)$$

酸素供給比は、前述の (2-1) 式に示すように完全燃焼に必要な化学量論量の酸素量に対する実際に供給した酸素量の比である。つまり完全酸化するために必要な酸素量を供給した時の酸素供給比が 1 である。

2-2-4 本実験で使用した試薬及び試料

今回、過熱水蒸気酸化実験に使用したコラーゲンの実排水は A 工場から提供を受けた。TOC 初濃度は約 28000 mg/L である。Fig. 2-2-3 にコラーゲン実排水の組成を示す。また実験及び分析に使用した試薬は Table 2-2-3 に示す。

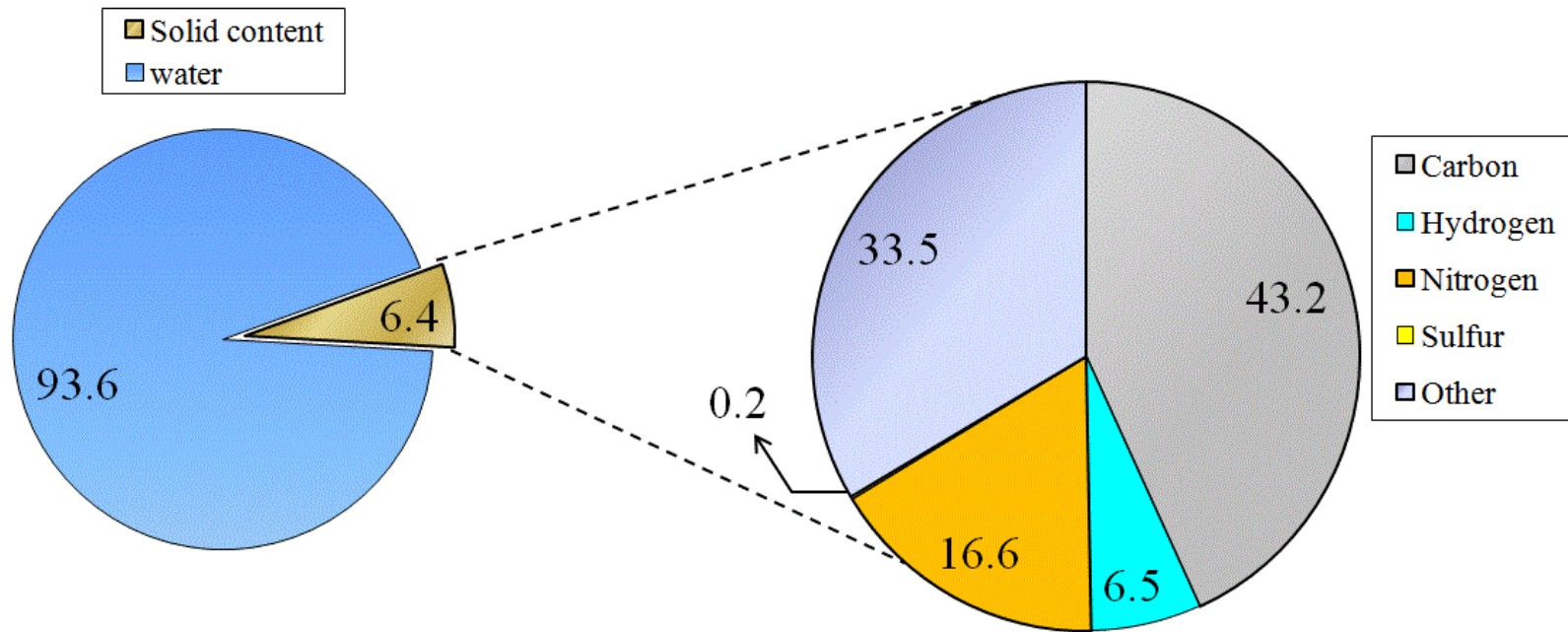


Fig. 2-2-3 Composition of collagen wastewater

Table 2-2-3 Reagent used in the experiment and analysis

Oxidant	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 30% hydrogen peroxide solution (special grade)
Catalyst	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 70% manganese oxide (IV) (granular)
TOC meter: for the calibration curve	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 99.5% potassium hydrogen phthalate (special grade)
TOC meter: additives acid	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 99% hydrochloric acid (special grade)
Eluent for cation analysis	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 99% methane sulfonic acid (special grade)
Regenrant for cation analysis	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 15% tetramethylammonium hydroxide (special grade)
For cation calibration curve	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 99% ammonium chloride (special grade)
Eluent for anion analysis	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. sodium carbonate (special grade)
	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. sodium hydrogen carbonate (special grade)
For anion calibration curve	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 99% potassium nitrate (special grade)
	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 99.5% potassium nitrite (special grade)
Anion peak sample	Manufactured by Kanto Chemical Co., anion mixed standard solution

2-3 実験結果

2-3-1 コラーゲン排水の無触媒過熱水蒸気酸化による分解

2-3-1-1 TOC 分解率、固体炭素の収率、TOC 残存率の温度依存性

反応圧力 10~20 MPa、反応時間 20 min、酸素比 1.2 の反応条件でコラーゲン排水を無触媒過熱水蒸気酸化した時、TOC 分解率、固体炭素の収率、TOC 残存率の反応温度依存性を Fig. 2-3-1 に示す。300~450 °C にかけて、TOC 残存率が減少し、380 °C で 1 % となった。一方、固体炭素の収率はゼロだったので TOC 分解率は 99 % となった。380 °C 以上では TOC 分解率の増加は非常に微小であったため、380 °C を最適反応温度と決定した。以上の結果、380 °C、10 MPa、20 min、酸素供給比 1.2 以上の反応条件でコラーゲン排水の完全分解(TOC を完全に CO₂ に変換するという意味)が可能であることがわかった。

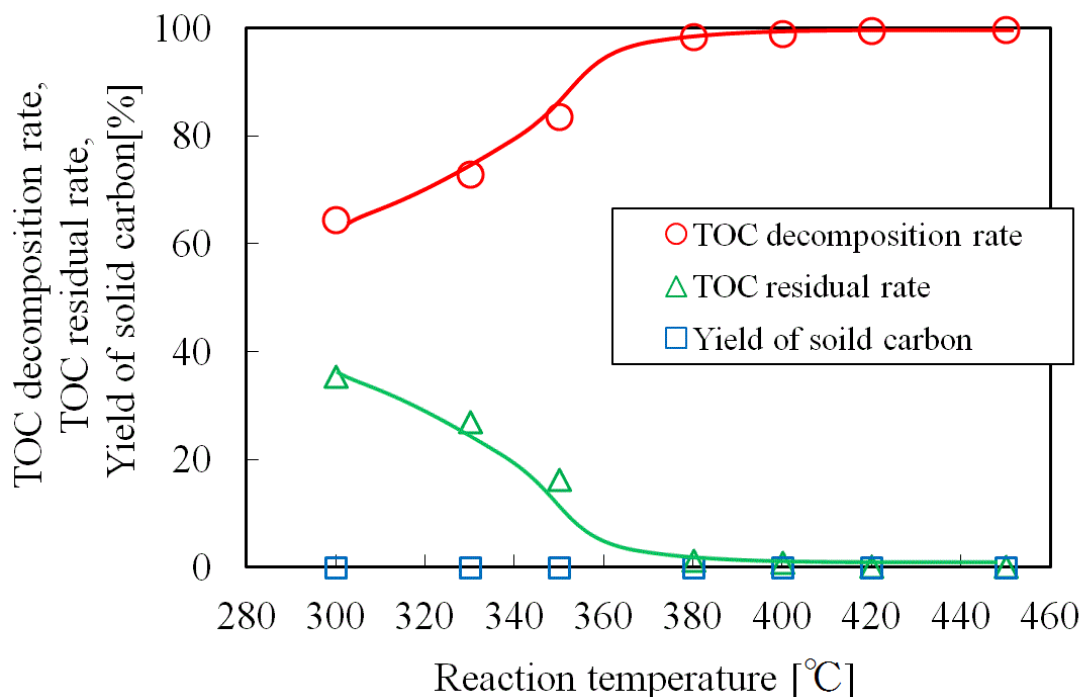


Fig. 2-3-1 Reaction temperature dependence of TOC decomposition rate of collagen wastewater (28000 mg/L of initial TOC, 10 MPa of 380~450 °C, 12.5 MPa of 300 °C, 16.6 MPa of 330 °C, 20.0 MPa of 350 °C, 20 min, 1.2 of oxygen supply ratio)

2-3-1-2 TOC 分解率、固体炭素の収率、TOC 残存率の反応時間依存性

反応圧力 10 MPa、酸素供給比 1.2 の反応条件で、コラーゲン排水中の TOC 分解率、固体炭素の収率、TOC 残存率の時間依存性を Fig. 2-3-2 に示す。380～450℃において、5 min から 30 min にかけて TOC 分解率は徐々に増加し、3つの温度ともに、20 min で TOC 分解率が 99%以上になった。そして 30 min 以降ほとんど TOC 分解率は変わらなかったため、30 min を最適反応時間と決定した。

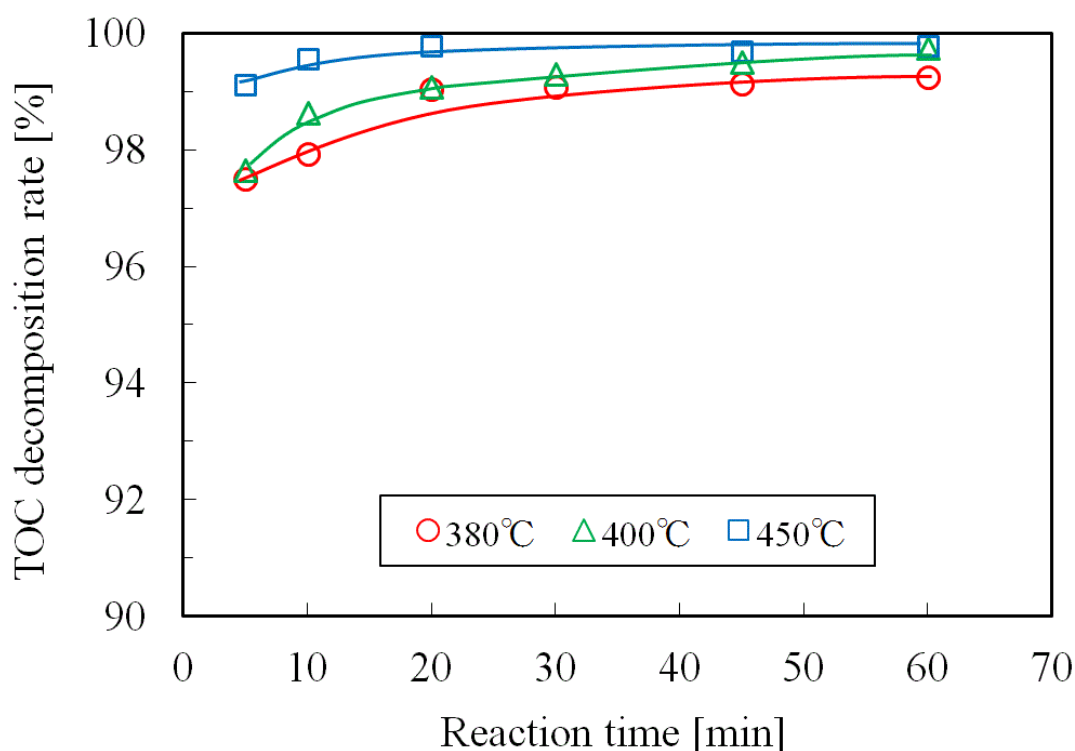


Fig. 2-3-2 Reaction time dependence of TOC decomposition rate of collagen wastewater (28000 mg/L of initial TOC, 10 MPa, 1.2 of oxygen supply ratio)

2-3-1-3 TOC 分解率、固体炭素の収率、TOC 残存率の反応圧力依存性

反応温度 380℃、反応時間 30min、酸素比 1.2 の反応条件で、コラーゲン排水中の TOC 分解率、固体炭素の収率、TOC 残存率の反応圧力依存性を Fig. 2-3-3 に示す。10～25MPa の圧力範囲では、TOC 分解率と TOC 残存率はほぼ一定だった。一方、固体炭素の収率

は 15 MPa 以上でゼロになった。操作の安全性を考えて最適圧力は 10 MPa と決定した。

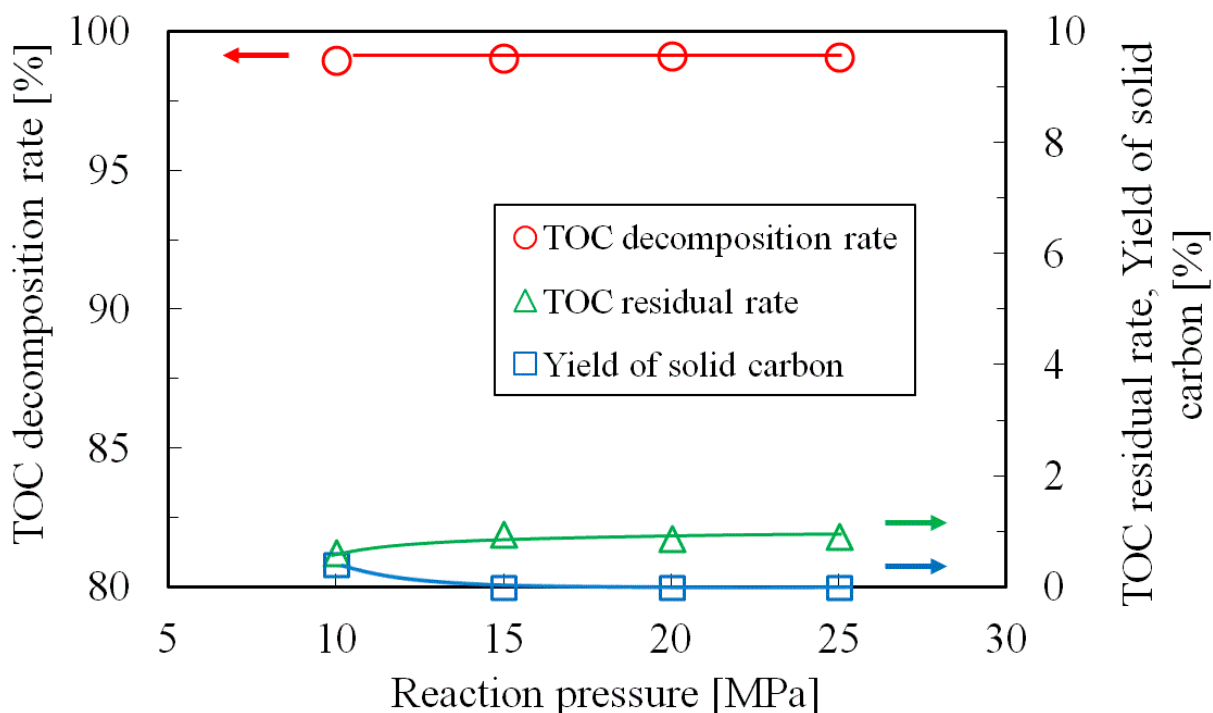


Fig. 2-3-3 Reaction pressure dependence of TOC decomposition rate of collagen wastewater (28000 mg/L of initial TOC, 380°C, 30 min, 1.2 of oxygen supply ratio)

2-3-2-4 TOC 分解率、固体炭素の収率、TOC 残存率の酸素比依存性

380°C、10 MPa、30 min の反応条件で、コラーゲン排水中の炭素分の分解率、固体炭素の収率、TOC 残存率の酸素比依存性を Fig. 2-3-4 に示す。0.5~2.5 の酸素比範囲では、TOC 分解率、TOC 残存率、固体炭素の収率はほぼ一定だった。この時の TOC 分解率は 98 % 以上と高い値だった。以上のことから酸素比 1.2 を最適条件と決定した。

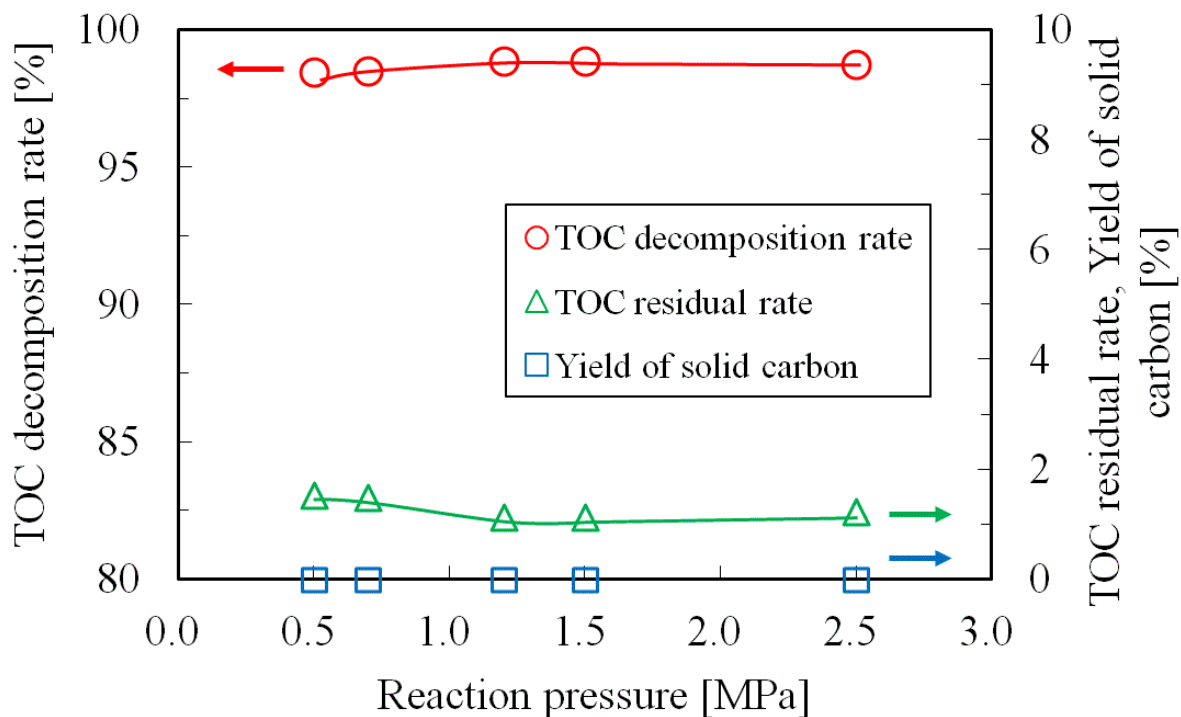
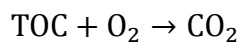


Fig. 2-3-4 Oxygen ratio dependence of TOC decomposition rate of collagen wastewater (28000 mg/L of initial TOC, 380 °C, 10 MPa, 30 min)

2-3-2-5 TOC の分解反応の速度解析

2-3-2-4 節で示した実験結果から、無触媒過熱水蒸酸化によるコラーゲン排水の TOC 分解反応の速度解析を行った。バッチ式分解反応の速度解析の基礎式と計算手順を以下に示す。

過熱水蒸気酸化の反応式を以下に示す。



TOC 濃度の減少速度で表した反応速度は、TOC 濃度と O₂ 濃度に依存する。

$$r = -\frac{d[\text{TOC}]}{dt} = k[\text{TOC}]^\alpha [\text{O}_2]^\beta \quad (2-8)$$

簡略化のために $\alpha=1$ と仮定すると、反応速度式は

$$r = -\frac{d[\text{TOC}]}{dt} = k[\text{TOC}][\text{O}_2]^n \quad (2-9)$$

ここで[TOC]は反応時間 t におけるコラーゲン排水中の TOC 濃度 [mol/L]、 $[\text{O}_2]$ は反応時間 t における酸素濃度 [mol/L]、 t は反応時間 [s]、 k は速度定数 [(mol/L)¹⁻ⁿ/s]、 n は反応次数である。

酸素濃度の反応次数 n を 1~2 の間で変化させて、反応速度解析を行った。この時、(2-9) 式の微分方程式は、以下の 4 次の Runge-Kutta 法により、数値解析的に解を求める。

$$\left(\begin{array}{l} N = 0, \dots, N-1 \\ p_1 = hf(t_N, [\text{TOC}]_N) \\ p_2 = hf\left(t_N + \frac{h}{2}, [\text{TOC}]_N + \frac{p_1}{2}\right) \\ p_3 = hf\left(t_N + \frac{h}{2}, [\text{TOC}]_N + \frac{p_2}{2}\right) \\ p_4 = hf(t_N + h, [\text{TOC}]_N + p_3) \\ p = \frac{p_1 + 2p_2 + 2p_3 + p_4}{6} \end{array} \right.$$

ここで h は刻み幅、 N は回数により決まる試行回数である。そして以下の目的関数 F が最小となるように速度定数 k の値を最小二乗法により決定した。

$$F = \sum_{i=1}^N (\text{TOC}_i^{\text{CAL}} - \text{TOC}_i^{\text{EXP}})^2 \rightarrow \text{最小}$$

この手順を反応次数 n を変化させて行い(例：1, 1.2, ..., 2)、TOC の実験値と計算値が最も一致した時の反応次数を最適の反応次数とした。また反応温度毎に決定した速度定数

k について、以下のアレニウス式を用いてアレニウスプロットを行った。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

このプロットに対して最小二乗法で近似直線を求め、切片($\ln A$)から頻度因子 A 、傾き ($-E_a/R$)から活性化エネルギー E_a [kJ/mol]を計算した。ここで R は気体定数 8.314 J/(K·mol)である。

反応次数 $n=1, 1.2, \dots, 2$ の時の目的関数 F の値を Table 2-3-1 に示す。これらの結果を比較したところ、反応次数 2 で目的関数 F の値が最も小さかった。すなわち実測値と計算値の差が最も小さかったので、酸素濃度の最適反応次数を 2 とした。

$$r = -\frac{d[\text{TOC}]}{dt} = k[\text{TOC}][\text{O}_2]^2 \quad (2-10)$$

Table 2-3-1 Relationship between value of objective function (F) and reaction order n.

F	n=1	n=1.2	n=1.4	n=1.6	n=1.8	n=2	$\beta=2.5$	$\beta=3$
380°C	6.27	6.08	5.88	5.68	5.49	5.31	5.33	5.37
400°C	2.88	2.77	2.67	2.57	2.48	2.38	2.44	2.49
450°C	0.34	0.33	0.33	0.32	0.31	0.30	0.29	0.29

(2-10) 式を用いた時、TOC 分解率の計算結果を Fig. 2-3-5 に示す。全ての反応温度、反応時間について、計算値と実験値は良好に一致した。

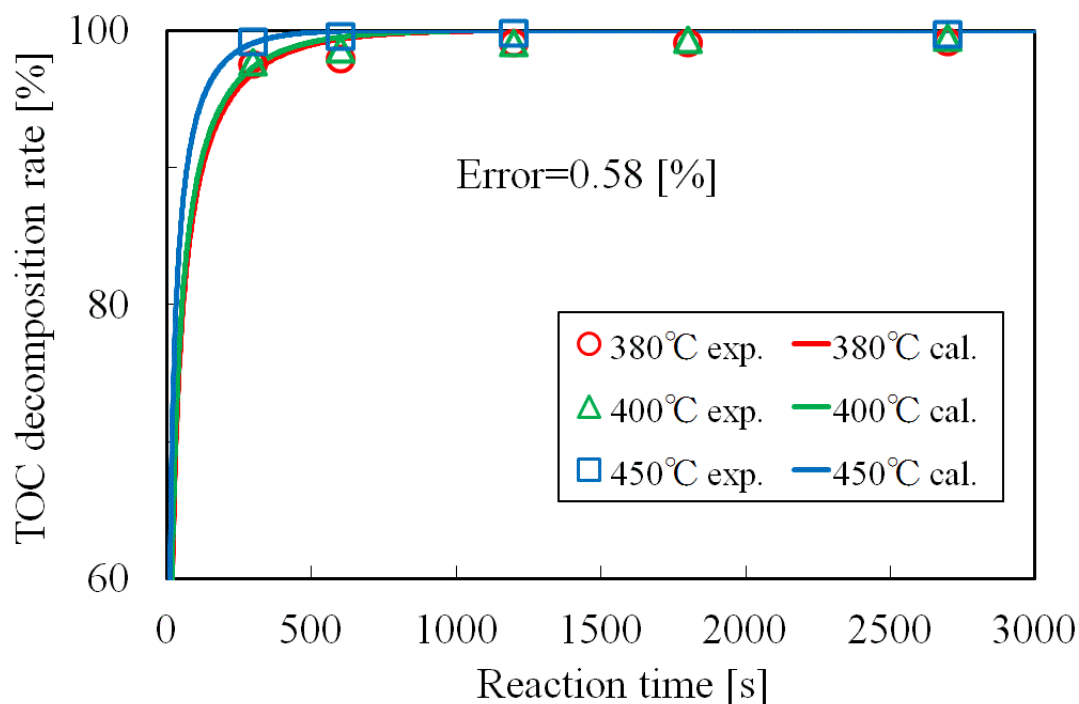


Fig. 2-3-5 Kinetic analysis of TOC decomposition rate of collagen wastewater

(2-10) 式を用いた時の速度定数を Table 2-3-2 に示す。これらの速度定数を用いてアレニウスプロットをした結果を Fig. 2-3-6 に示す。各プロットは直線上に並んでおり、近似直線の傾きから求めた活性化エネルギー E_a は 53.3 kJ/mol となった。

Table 2-3-2 Rate constants k of decomposition of collagen wastewater by subcritical water oxidation without catalyst (Reaction order $n = 2$)

T [°C]	k [L ² /(mol ² · s)]
380	18.54
400	23.35
450	47.33

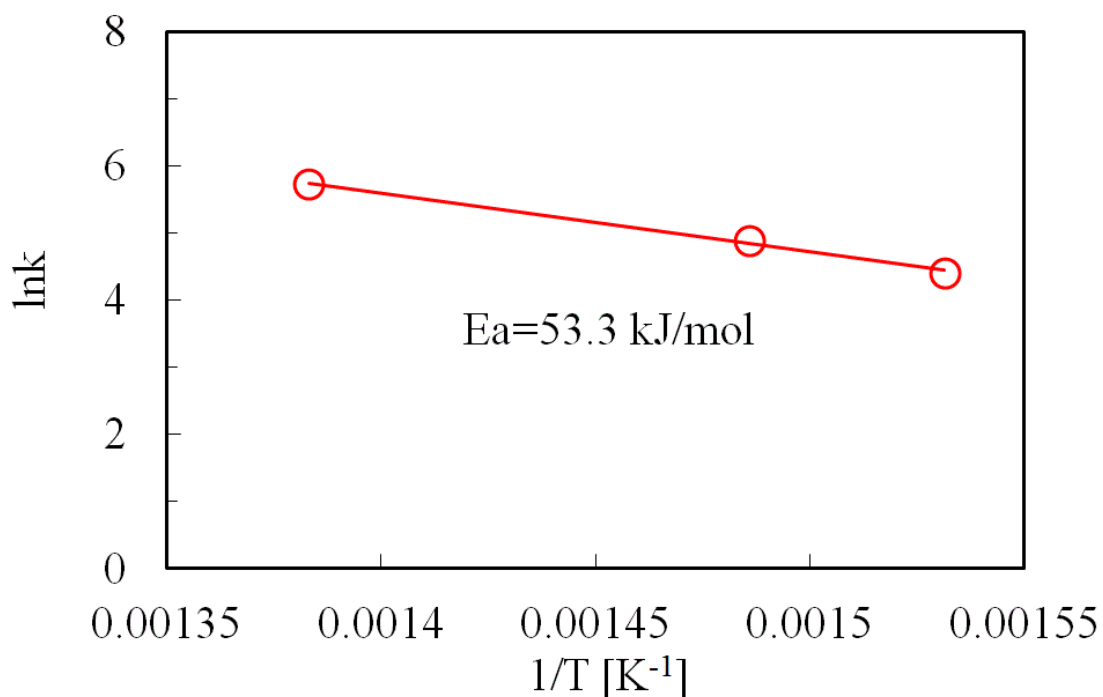


Fig. 2-3-6 Arrhenius plot of rate constants of TOC decomposition in collagen wastewater

2-3-2-6 最適反応条件下での窒素含有イオンの収率の反応時間依存性

今回の対象物のコラーゲン排水は大量の窒素分が含まれており、炭素分の最適分解条件 380°C、10 MPa、酸素比 1.2 でのコラーゲン排水中の窒素分の分解反応を検討した。生成したアンモニウムイオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンの収率の反応時間依存性を Fig. 2-3-7 に示す。わずかに硝酸イオンと亜硝酸イオンを生成した。一方、アンモニウムイオンの収率は高かった。

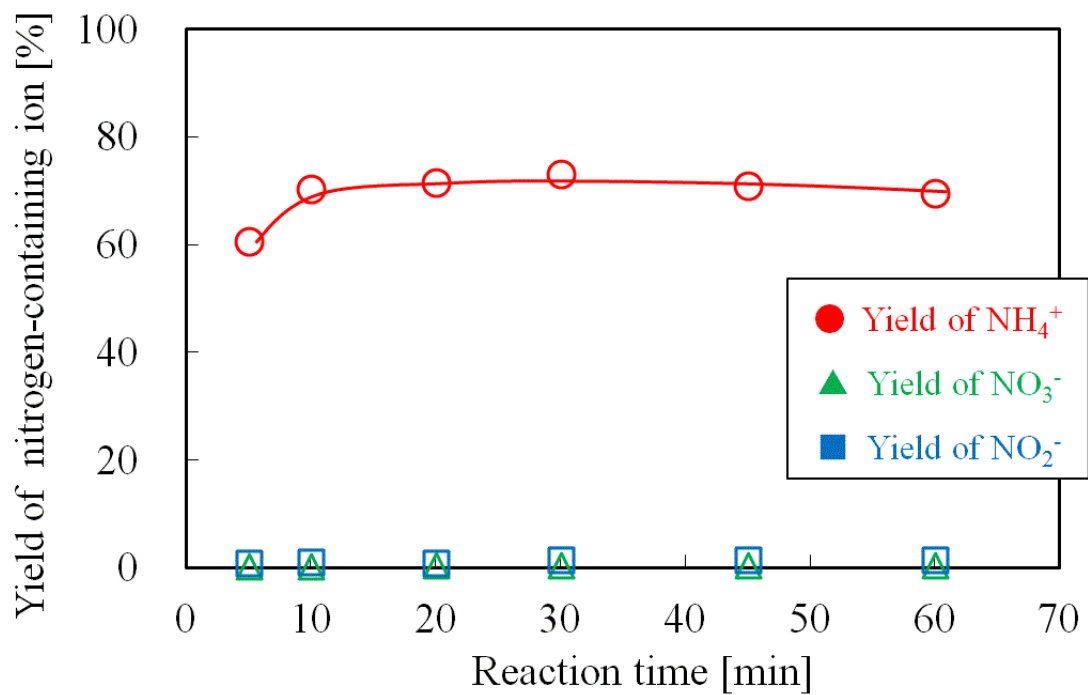


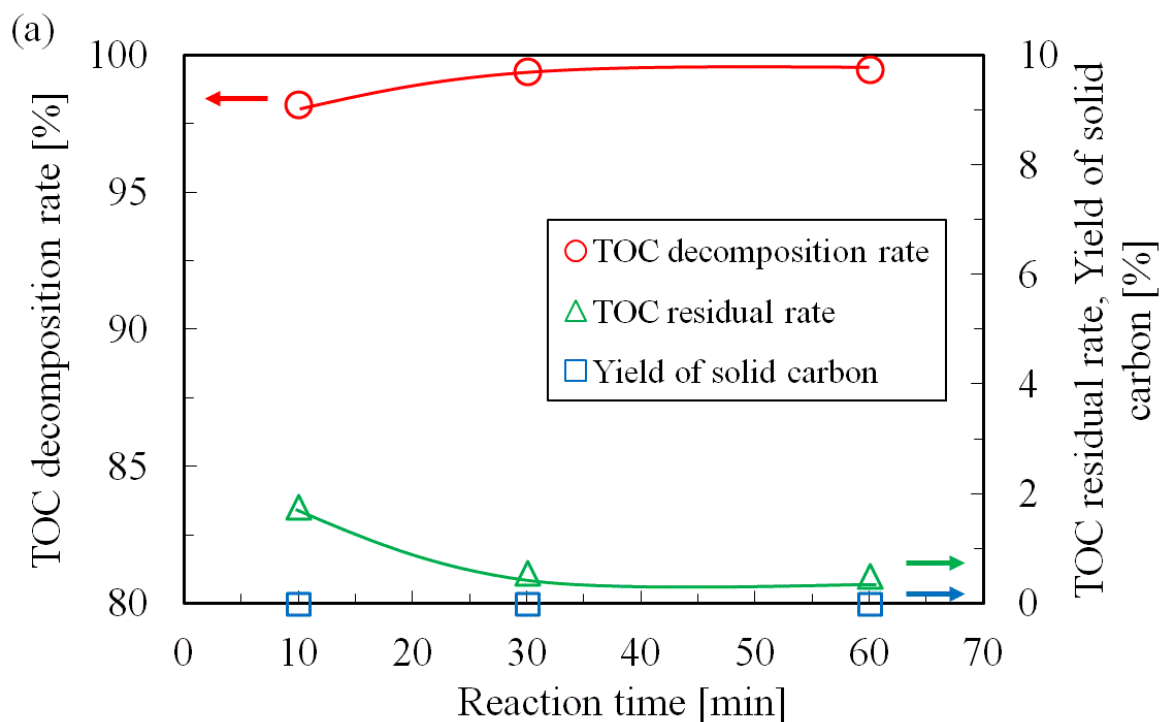
Fig. 2-3-7 Reaction time dependence of yield of nitrogen-containing ions in collagen wastewater (28000 mg/L of initial TOC, 380 °C, 10 MPa, 1.2 of oxygen supply ratio)

2-3-3 過熱水蒸気酸化によるコラーゲン排水の分解における触媒作用の検討

今回の分解実験ではアンモニウムイオンが高収率で生成するので、その抑制法を検討することが必要である。従来の処理方法では様々な触媒を使用しているが、今回の実験では MnO_2 触媒⁵⁾⁶⁾を用いた。この時、分解条件は、無触媒の時に決定した 380°C 、 10 MPa 、酸素比 1.2 に固定した。

2-3-3-1 触媒を用いた時の TOC 分解率、固体炭素の収率、TOC 残存率

380°C 、 10 MPa 、酸素比 1.2、 MnO_2 触媒 1.91 g あるいは 3.82 g の反応条件で、コラーゲン排水中の TOC 分解率、固体炭素の収率、TOC 残存率の温度依存性を調べた。結果を Fig. 2-3-8 に示す。実験結果は無触媒の場合と比べてほとんど変わらなかった。例えば 30 min で、TOC 分解率は 99 % 以上になった。



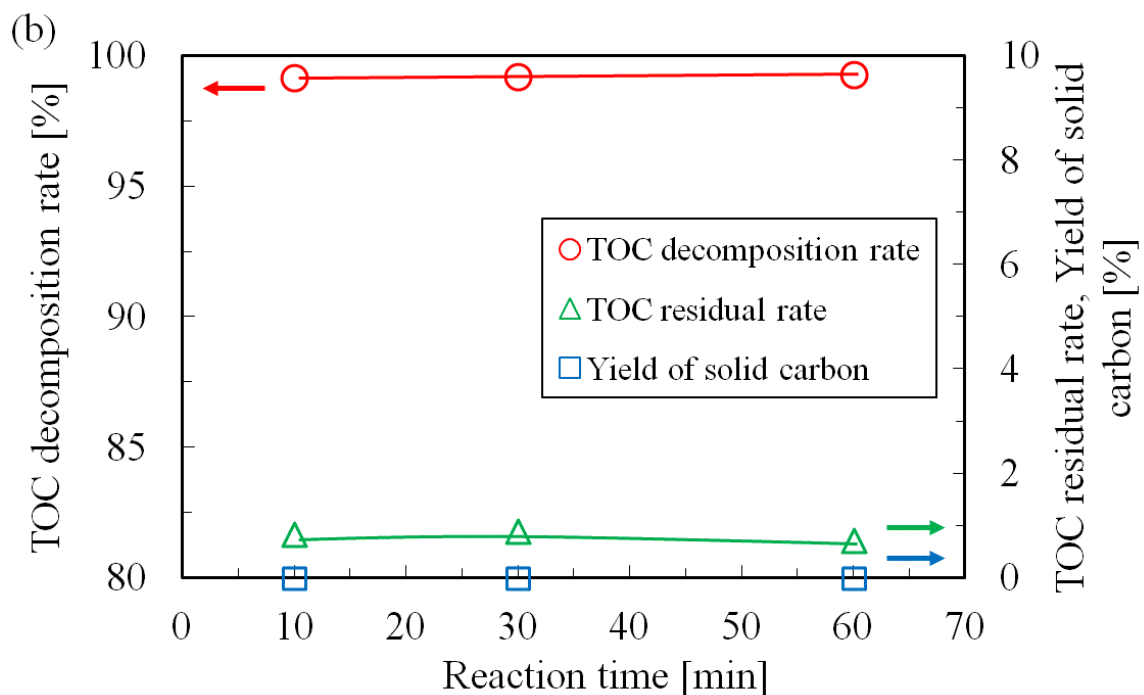
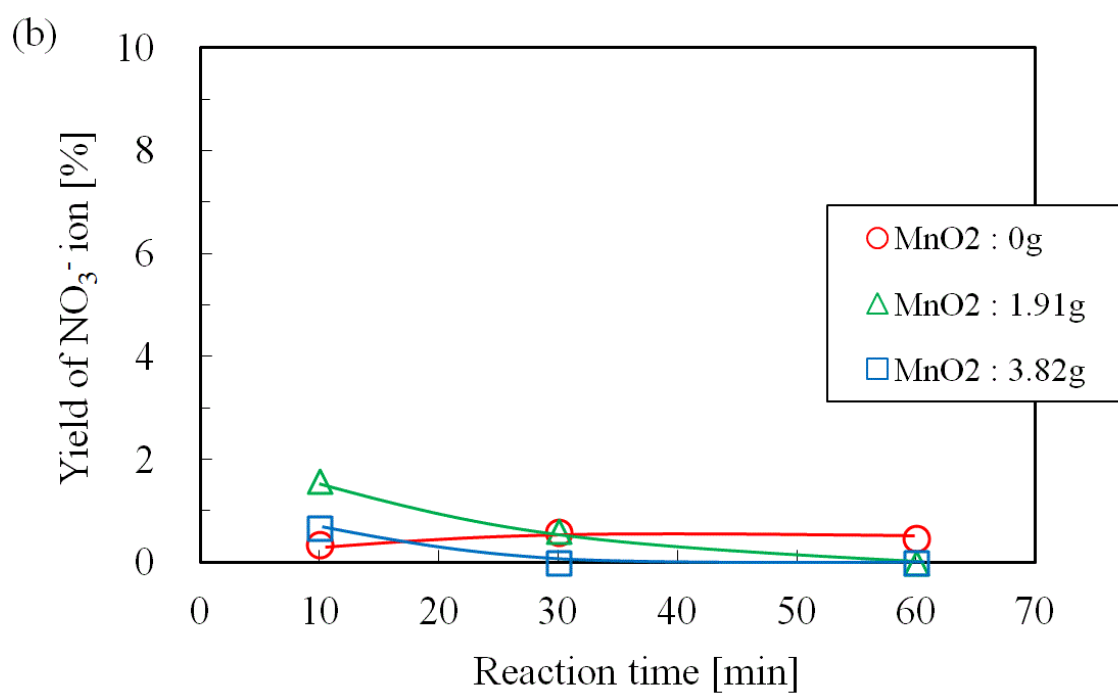
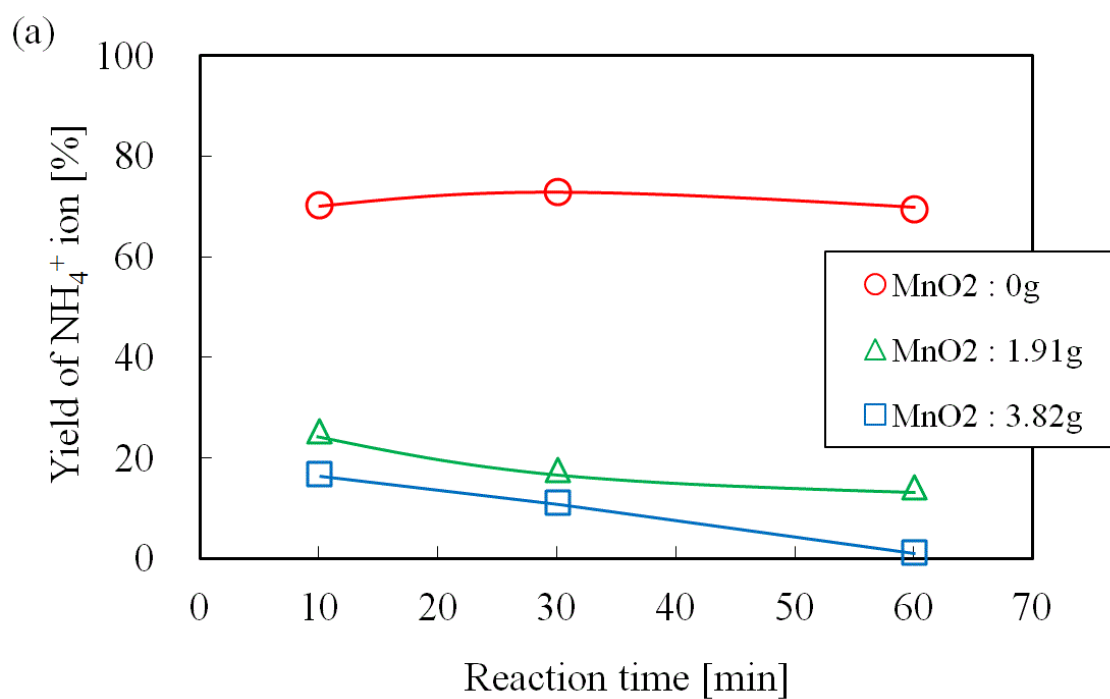


Fig. 2-3-8 Reaction time dependence of TOC decomposition rate of collagen wastewater with MnO_2 catalyst (28000 mg/L of initial TOC, 380 °C, 20 min, 1.2 of oxygen supply ratio, (a) 1.91g of MnO_2 catalyst (b) 3.82g of MnO_2 catalyst)

2-3-3-2 触媒を用いた時の窒素含有イオンの収率

MnO_2 触媒を用いた時、生成したアンモニウムイオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンの収率の反応時間依存性を Fig. 2-3-9 に示す。無触媒の場合、アンモニウムイオンの収率は反応時間が変化しても高い値で一定だった。一方、触媒を使用した場合、アンモニウムイオンの収率は反応時間と共に減少した。3.82 g の触媒を用いた場合、60 min でアンモニウムイオンの収率はゼロとなった。Fig. 2-3-9 (b)、(c)に示すように硝酸イオンと亜硝酸イオンの収率は2%以下と低く、3.82 g の MnO_2 触媒を用いた時は 60 min で両成分共に収率はほぼゼロだった。以上のことから判断して、380 °C、10 MPa、60 min、酸素比 1.2、 MnO_2 触媒 3.82 g の反応条件ではコラーゲン排水中の窒素分は無害な窒素ガスに変換したと想定された。



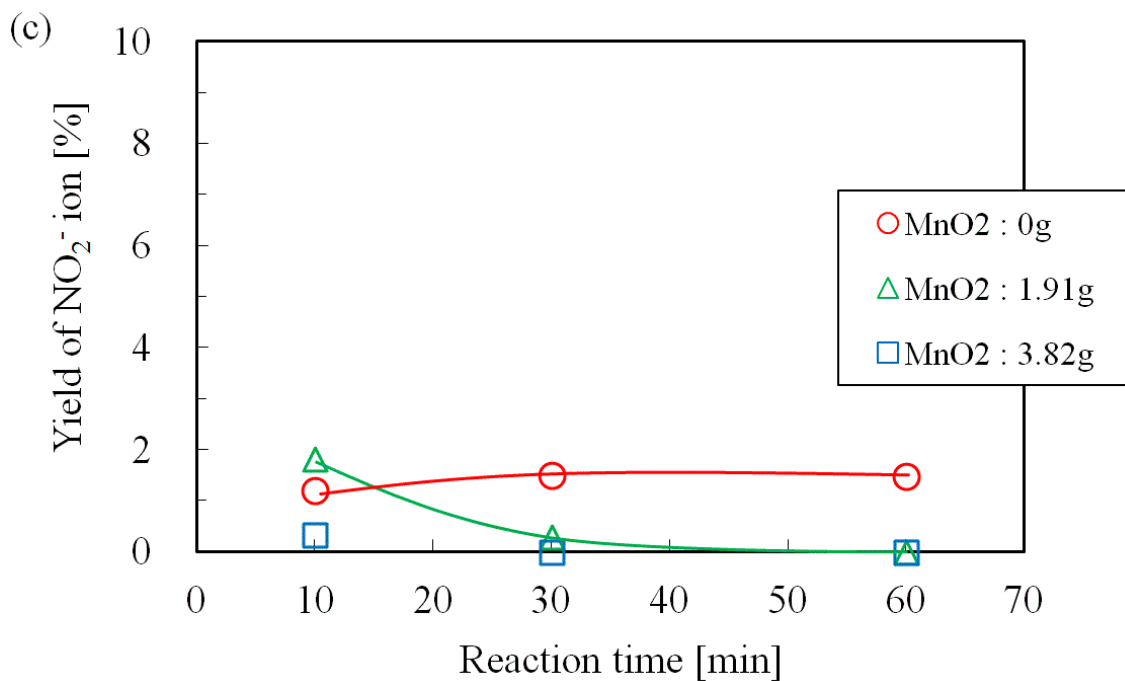


Fig. 2-3-9 Reaction time dependence of yields of (a) NH_4^+ , (b) NO_3^- , (c) NO_2^- ions of collagen wastewater with MnO_2 catalyst (28000 mg/L of initial TOC, 380 °C, 10 MPa, 1.2 of oxygen supply ratio)

2-4 結言

本研究では、まず初めに無触媒過熱水蒸気酸化によるコラーゲン排水の分解条件（排水中の炭素分を CO_2 に変換）を検討した。コラーゲン排水中の炭素分を 98 % 以上分解するためには 380 °C、10 MPa、20 min、酸素供給比 1.2 が必要だった。この時コラーゲン排水中の有機窒素からのアンモニウムイオンの収率は約 70 % だった。一方、硝酸イオンと亜硝酸イオンはほとんど生成しなかった。

無触媒過熱水蒸気酸化によるコラーゲン排水中の TOC 成分の分解反応の速度解析を行った結果、TOC 濃度について 1 次、酸素濃度について 2 次の速度式で表すことができた。その時の活性化エネルギーは 53.3 kJ/mol であった。この反応モデルで TOC 濃度の時間変化を良好に表すことができた。

MnO_2 触媒を用いた過熱水蒸気酸化によるコラーゲン排水中の有機炭素と有機窒素の分解反応を行った結果、TOC 分解率、TOC 残存率、固体炭素の収率の反応時間依存性は無触媒の時と大差なかった。一方、アンモニウムイオンの収率は大幅に抑制された。その結果、3.82 g の MnO_2 触媒を用いると、TOC 分解率 98 %、アンモニウムイオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンの収率ゼロを実現できた。

参考文献

- 1) 小山洋一、皮革科学、56(2)、71-79 (2010)
- 2) 石見佳子、“コラーゲンの安全性と機能性”、国立健康・栄養研究所 (2004)
- 3) 静岡県水産技術研究所 公開情報
- 4) 日本機械学会、蒸気表 (1980)
- 5) 村上和之、修士論文“水熱酸化による含窒素廃棄物の分解挙動の解析”(2006)
- 6) Xiang Zhang, Philip E.Savage, *Catalysis today*, **40**, 333-342 (1998)

第3章 水熱酸化による染料排水の処理

3-1 緒言

3-1-1 本研究の背景

染料排水は、染料製造工場や繊維加工工場から排出された残留染料、染色助剤、界面活性剤などの難分解性物質を含む典型的な工場排水の一つである。他の工場排水と比較して工場の規模が小さいのに排水量が多い。現在、「水質汚濁防止法」¹⁾による pH や COD 等の項目を厳しい規制を受けている。

しかし排水の「色」について、完備している環境規制を実施していません。排水中の染料の濃度が低くなっても着色することから、通常染色工場で行われている凝集沈殿処理や活性汚泥処理等の従来の処理方法では、排水を完全無色するために染料の完全除去することが困難であった。従って現状では、多くの染色工場で処理した後の残留染料を含む低濃度排水がそのまま放流されている。その結果、工場内で処理した排水が排水基準を満たしていても、河川が未規制の色で汚染されるという問題を引き起こしている。

以上のことから、残留色素を引き起こす着色による河川や湖沼などの公共水域や地下水の汚染を防ぐために、染料排水に含まれる難分解性物質を完全分解（脱色）するための新しい染料排水処理技術の開発が強く期待されている。

3-1-2 染料

繊維には天然の綿、麻、絹、羊毛だけではなく、合成のレーヨン、アセテート、ナイロン、ビニロン、アクリル、ポリエステルなど多くの種類がある。これらの様々繊維の染色するために染料も直接染料、酸性染料、分散染料、カチオン染料、建染染料、硫化染料、反応染料、ナフトール染料など多くの種類が区別されている。これらの染料の中に、直接染料、酸性染料、分散染料、カチオン染料の4つの染料はよく使われている。

Table 3-1-1に各種繊維の主な染料に対する染色性を示す²⁾。

染料は繊維を染める目的で開発されたもので、基質(繊維や樹脂)ごとに異なった化学構造、すなわち染色性をもつことになる。基本的な化学構造によって、色が決まる場合が多い。染料などの有色分子は可視領域に属する光(波長 λ がおよそ400~800nm)を吸収する性質を持っており、われわれの目にはその補色に当たる色が感じられるのである。その要件を満たす分子構造上の例の一つが、長い共役二重結合系(例えば、アゾ基)を有することで、さらに分子全体が平面構造を持つと比較的エネルギーの低い可視光を吸収しやすくなる。また染料はただ色があればいいのではなく、繊維と結合するための基(例えば、直接染料のアミノ基、酸性染料のスルホン酸ナトリウム基、分散染料が媒染剤の金属原子と配位結合するためのヒドロキシル基など)や、水溶液で染色する場合は水溶性にするための基(直接染料のスルホン酸ナトリウム基など)が必要であるなど、目的に応じた複合的な構造になっている。Table 3-1-2に各種染料の特徴を示す³⁾。これらの染料が水に溶解すると、低濃度でも色付くことから、排水基準を満たした排水でも着色しているという問題が生じる。

Table 3-1-1 Dyeability of various fibers²⁾

fibers	Direct dyes	Acid dyes	Disperse dyes	Cationic dyes	Vat dyes	Sulphur dyes	Reactive dyes	Naphthol dyes
cotton	⊙	×	×	×	⊙	⊙	⊙	⊙
silk	○	⊙	×	○	○	×	⊙	×
wool	○	⊙	×	○	○	×	⊙	×
rayon	⊙	×	×	×	⊙	⊙	⊙	⊙
acetate	×	×	⊙	×	○	×	×	⊙
nylon	○	⊙	⊙	×	○	○	○	○
vinylon	○	×	⊙	○	○	⊙	○	⊙
acryl	×	⊙	○	⊙	○	×	×	×
ployester	×	×	⊙	×	×	×	×	○

⊙dyeing well, ○dyeing slightly, ×dyeing poorly

Table 3-1-2 Characteristics of various dyes³⁾

Types of dye	Characteristics of molecular structure	Adaptive fiber	Molecular bond with fiber
Direct dyes	Conjugated double bond, Sodium sulfonate group, Azo group	Cotton, hemp, rayon, wool, silk	Intermolecular forces, hydrogen bonding
Acid dyes	Hydroxyl group, Amino group, Sodium sulfonate group,	Wool, silk, nylon	Ionic bonds, intermolecular forces, hydrogen bonds
Disperse dyes	Azo group, Anthraquinone structure, hydrophilic group	Ployester, acetate	Intermolecular forces, hydrogen bonds
Cationic dyes	A positive ion part, Tertiary amine structure	Acryl	Ionic bonds, intermolecular forces

3-1-3 染料排水と従来 of 処理法

一般に、染色加工の流れは①精練、②漂白・染色、③仕上げ処理という段階で構成される。①の精練工程では、紡績等の段階で加えられた繊維中の油剤や糊剤、作業工程で付着した機械油、サビ、ほこり等の不純物を取り除く。②の工程では、精練後に残っている微量の色素や不純物を化学的に分解して漂白した後、染色を行う。③の仕上げ処理では、漂白や染色後に残留する余分な染料や不純物を落とすための洗濯処理、染色堅ろう度向上のためのフィックス処理や繊維の摩擦抵抗を低下させる柔軟処理などの工程がある。その結果、最初の精練工程からのポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、澱粉等の糊剤、界面活性剤等、次の染色工程からの反応性染料、分散染料、酸性染料等の染料、染色助剤、最後の仕上げ工程からの油剤、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等を含んだ洗浄排水が排出される。これらの排水を総称して染料排水と呼ぶ。染料排水に含まれるこれらの様々な物質が COD 発生源となる。活性汚泥法等の生物処理法を用いてこれらの COD 発生源の処理が困難であり、多くの場合、処理後の染料排水は着色したまま環境に排出された。

従来より用いられている染料排水の処理方法は、Fig. 3-1-1 に示す物理化学的方法と生物学方法の飽み合わせである。代表的な物理化学的処理法は、鉄塩、アルミニウム化合物等の金属塩が主成分の無機系凝集剤やポリアクリルアミド等の高分子凝集剤を多量に添加する「凝集処理」や、水中に大量発生させた空気の微細気泡に浮遊物質が付着した状態で水面に急速に浮上させ、固液分離を行う「加圧浮上処理」などがある。これらの物理化学的処理法と「活性汚泥処理」などの生物的処理法を組み合わせた処理が採用されている場合が多い。しかしながら物理学的処理法では、凝集剤の 1 つであるポリアクリルアミド中に含まれる不純物のアクリルアミドモノマーに神経毒、発ガン性などの環境・健康問題が発生している。多量の凝集剤を必要とするためにコストがかかり、さらに凝集により生成した汚泥が大量に排出されている。現状では、これらの汚泥は脱

水処理した後埋め立て処分されたり、一部は焼却されている。今後は埋め立て地の逼迫の問題、凝集剤の価格や汚泥の燃焼処分費が更に高くなることから、埋め立てや焼却の処理法は段々厳しい状況になる。一方、生物的処理法の活性汚泥法では、物理化学的処理法と同じく、余剰汚泥の処理問題が直面する。

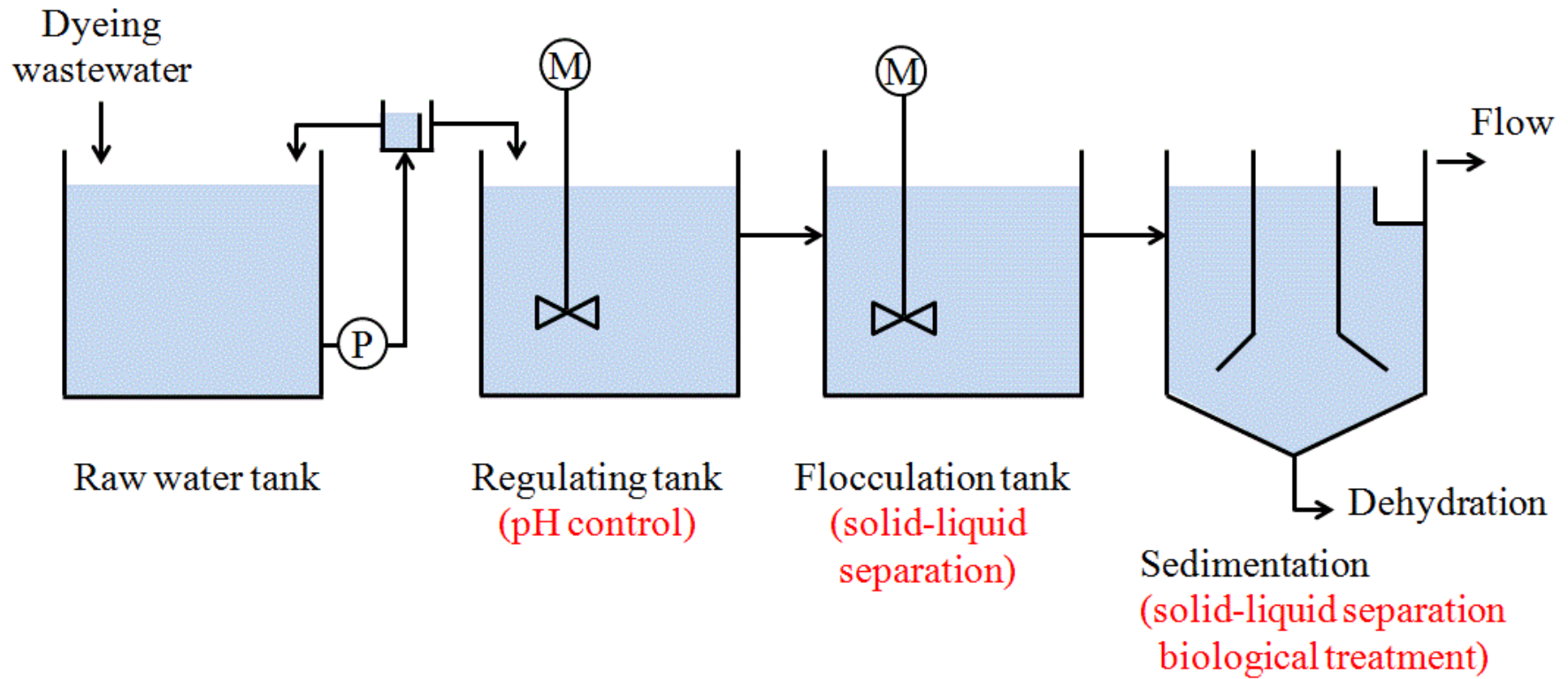


Fig. 3-1-1 Conventional treatment of dyeing wastewater

3-1-4 本研究の目的

本研究の目的は、環境への悪影響が少ない超臨界水、亜臨界水または過熱水蒸気中での酸化、すなわち水熱酸化技術を用いた新しい高度排水処理技術を開発することである。本研究での水熱酸化に用いる水媒体を Fig. 3-1-2 の深青の「亜臨界水」と薄青の「過熱水蒸気」に示す。この状態の水は 100 °C～374 °C（臨界温度）、飽和水蒸気圧以上の液体の亜臨界水と、同じ温度範囲で飽和水蒸気圧以下および臨界温度以上で臨界圧力以下の過熱水蒸気に分類される。生物処理において処理時間が長い、排水中の有機物が残留する、微生物の制御が困難といった欠点に対して、水熱酸化技術は前処理や後処理が不要、処理時間が短い、有毒な副生成物を発生しないといった特長を有する。

水熱酸化技術を開発するために、本研究では流通式反応装置を用いて染料排水を処理し、排水中の有機炭素の分解率より、最適処理条件を決定した。検討したパラメータは熱水の種類、反応温度、反応時間、触媒の有無である。

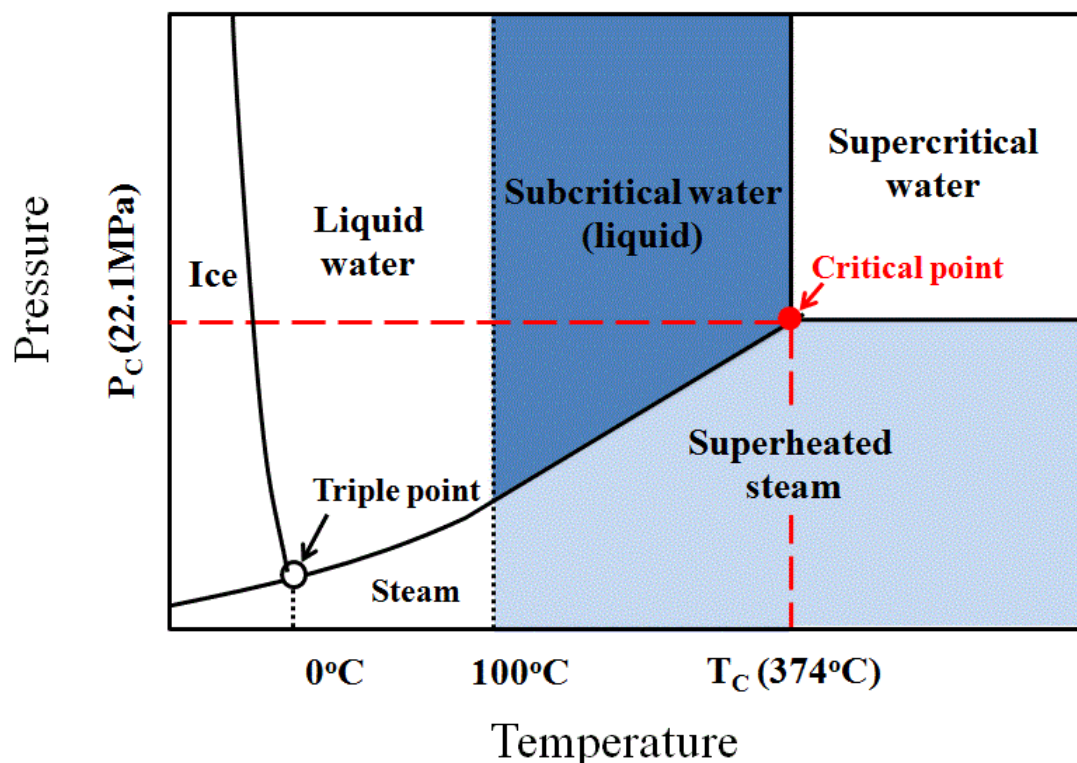


Fig. 3-1-2 Water used for hydrothermal oxidation of dyeing wastewater

3-2 実験装置および方法

3-2-1 使用した染料

本研究で使用した染料はメチルオレンジである。メチルオレンジは酸性染料の一つであり、下の構造式に示すように二つのベンゼン環、アゾ基、スルホン基を持った芳香族アゾ化合物である。普通の染色用途以外ではpH指示薬としてよく使われている。今回はメチルオレンジの濃度を調整し、実験用のモデル排水として使用した。Fig. 3-2-1にメチルオレンジの外観と分子構造を示す。

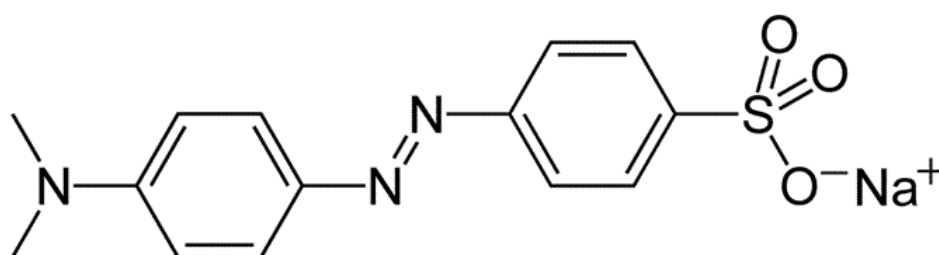


Fig. 3-2-1 Appearance and molecular structure of methyl orange

3-2-2 モデル排水の調製方法

本研究では、メチルオレンジを水に溶解してTOC 25 mg/Lの低濃度とTOC 300 mg/Lの高濃度の2種類のモデル排水を調製した。低濃度モデル排水は工場等で従来の排水処理を行った後に放流される排水、高濃度モデル排水は工場等で処理される前の排水に対応させている。すなわち、低濃度排水の実験は、従来の処理を行った後の河川放流前の最終処理として本技術を用いるケース、高濃度排水は従来の処理は行わず、本技術のみで排水処理を行うケースを想定した。

(1) TOC 25 mg/Lのモデル排水の調製

メチルオレンジを 0.04863 g、30 wt%過酸化水素水を 0.6268 ml 量りとり、純水で 1 L にメスアップした後、超音波洗浄装置で 3 min、拡散溶解する。

(2) TOC 300 mg/Lのモデル排水の調製

メチルオレンジを 0.5836 g、純水で 1 L にメスアップした後、超音波洗浄装置で 3 min、拡散溶解する。

酸化剤について、低濃度モデル排水の調製の際には30 wt%過酸化水素水を添加している。その理由はTOC 25 mg/Lの場合、炭素分を完全酸化するのに必要な酸素量は微量であるから高圧ポンプで供給しにくいので、前もって排水中に添加した。一方、TOC 300 mg/Lの場合、モデル排水と酸素を高圧ポンプで単独に供給できる。TOC 25 mg/Lの時の過酸化水素水の添加量は、メチルオレンジを完全酸化する時に必要な化学量論量の酸素の1.5倍、すなわち酸素比1.5となるように調整した。酸素比の定義は以下の通りである。

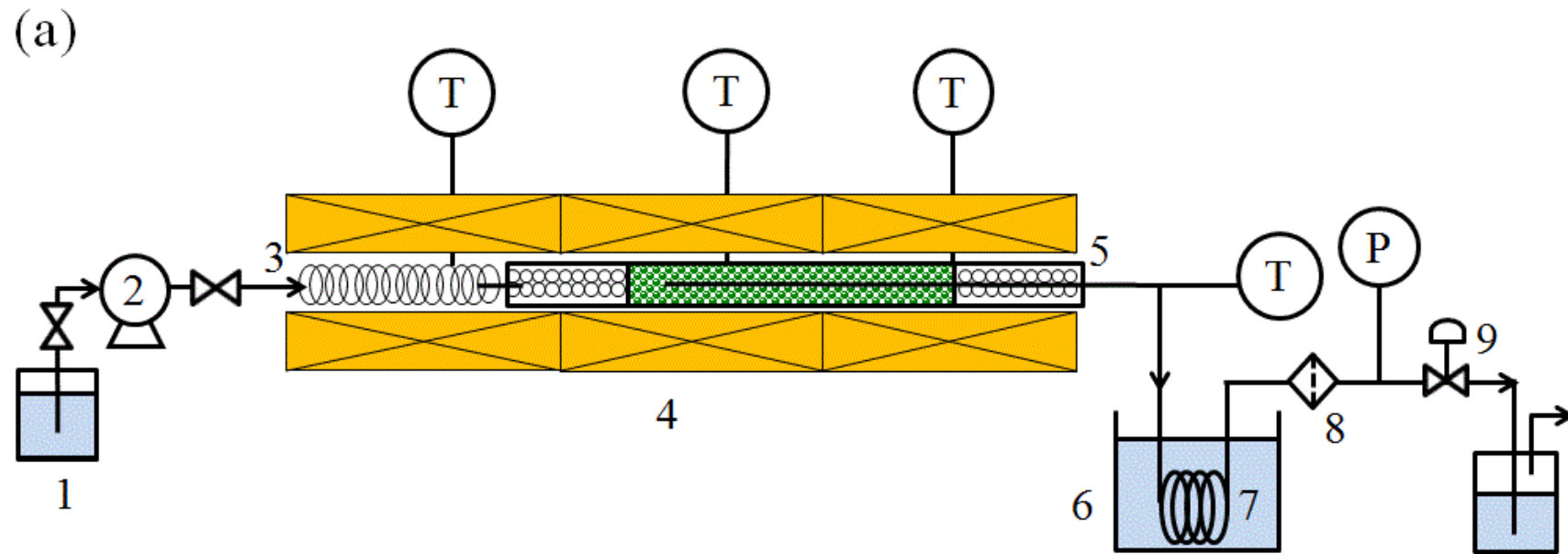
$$\text{酸素比} = \frac{\text{供給した酸素量[g]}}{\text{排水中のメチルオレンジを完全酸化するために必要な酸素の化学量論量[g]}}$$

(3-1)

3-2-3 流通式水熱酸化装置

3-2-3-1 流通式水熱酸化装置の概要

メチルオレンジを溶解したモデル排水（以降、モデル排水と表記）の流通式水熱分解装置を Fig. 3-2-2 に示す。装置は大まかに原料供給部、予熱部、反応部、冷却部から構成されている。原料供給部では、Fig. 3-2-2(a) は低濃度モデル排水用であり、1台の高圧プランジャーポンプを用いてモデル排水と過酸化水素水の混合液を加圧し、予熱器を経由して反応器に送液した。Fig. 3-2-2(b) は2台のシリンジポンプを用いて別々にモデル排水と過酸化水素水を送る。両方ともにモデル排水は予熱コイルで反応温度まで予熱した。予熱コイルは外径 1/8 inch、内径 1.755 mm、長さ 2m の SUS316 製ステンレス管を外径 13 mm のコイル状にして用いた。加熱源として電気炉 1 台を用い、熱電対で予熱コイルの外壁の温度を測定して、予熱温度を調整した。反応器も SUS316 製ステンレス管を使用しており、外径 3/4 inch、内径 14 mm、長さ 700 mm、内容積 117 cm³ である。Fig. 3-2-3 に反応器の内部構造を示す。触媒効果を検討するために、2種類の反応器を用意した。触媒には既往の超臨界水酸化の研究で効果があった二酸化マンガン触媒を使用した⁴⁾。(a)図は触媒を用いた場合、130g の二酸化マンガン触媒を反応器中央の 40 cm の長さに渡って充填し、触媒を固定するために反応器の両端には 3 mmφ の α -アルミナボールを最密充填している。(b)図は無触媒の場合、反応器中にすべて α -アルミナボールを最密充填した。また反応器内部に 5 本の熱電対を 1 本に束ねた熱電対を挿入することで反応器内部の 5 ヶ所の温度を直接観測できた。加熱用のヒーターとして 2 台の電気炉を連結して用いた。電気炉にはそれぞれ 1 本ずつ熱電対を設置して反応器外壁の温度を測定し、温度調節を行った。冷却部には外径 1/8 inch、内径 1.785 mm、長さ 2 m の SUS316 製ステンレス管を大きいコイル状にしたものを使用し、室温の水に浸して、反応器からの留出液を冷却した。水槽のサイズは幅 450 × 奥行 240 × 高さ 300 mm である。冷却後の留出液をフィルターに通してから大気圧まで減圧してがスクリュウ瓶で回収。



- | | | |
|---|-----------------|----------------------------|
| 1. Wastewater + H ₂ O ₂ | 5. Reactor | 9. Back-pressure regulator |
| 2. High-pressure plunger pump | 6. Water tank | T: Thermometer |
| 3. Preheating coil | 7. Cooling coil | P: Pressure gauge |
| 4. Electric furnace | 8. Filter | |

Fig. 3-2-2(a) Flow-type reactor system

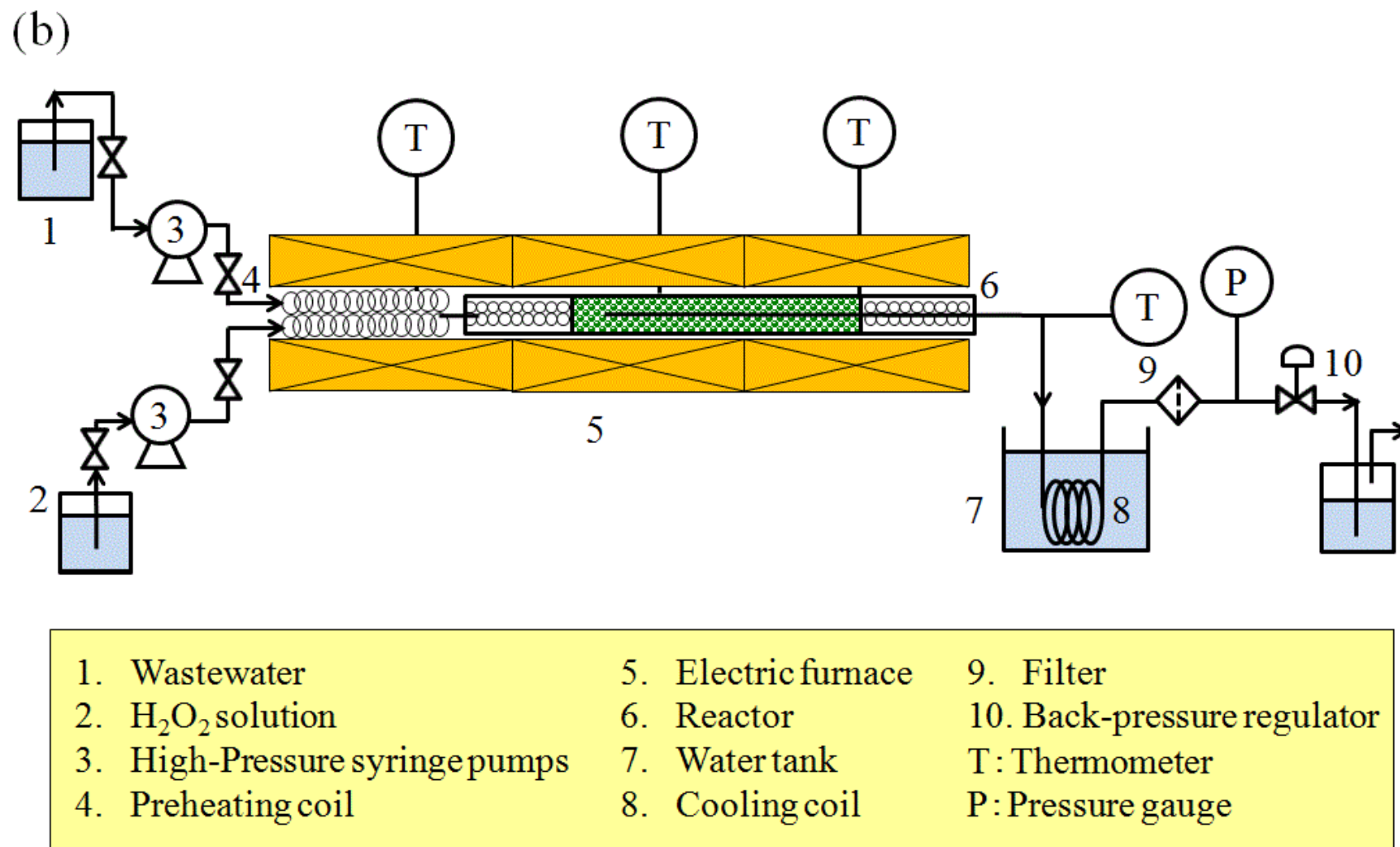


Fig. 3-2-2(b) Flow-type reactor system

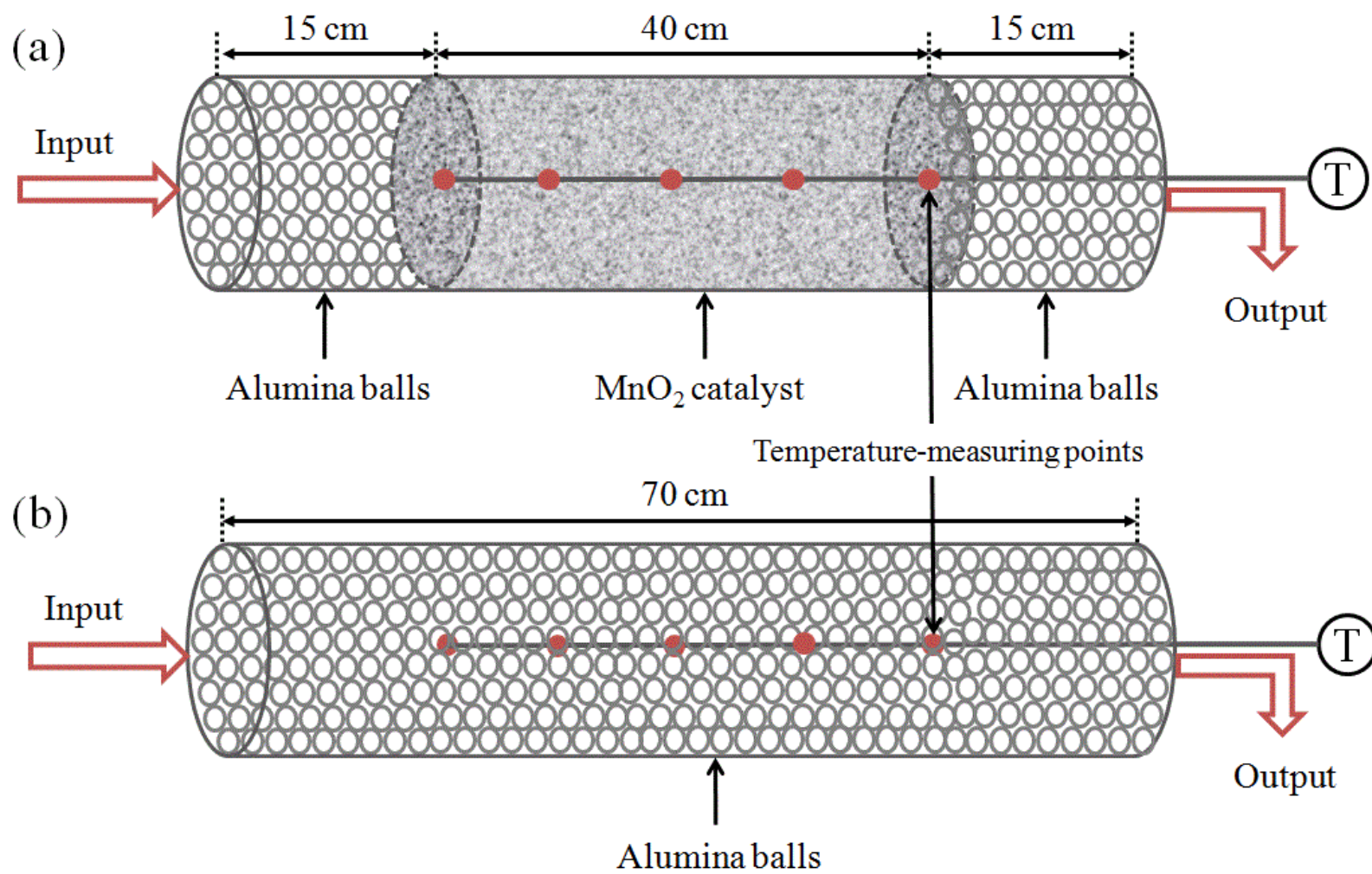


Fig. 3-2-3 Inside of reactor

以下に各装置の仕様を示す。

高圧プランジャーポンプ

- ① 日本分光製 PU-2080 plus
- ② 最高使用圧力：35 MPa
- ③ 使用流量範囲：0.001～10 ml/min
- ④ 流量精度：±3%

高圧シリンジポンプ

- ① Teledyne Isco 製 Model 500D (米国製)
- ② 使用圧力範囲：0.07～25.8 MPa
- ③ 使用流量範囲：0.001～204 ml/min
- ④ 使用容積：507.38 mL
- ⑤ 流量精度：±1%

電気炉

- ① アサヒ理化製作所製 ARF-50K(M)
- ② 内寸法：50 mm φ×300 mm
- ③ 外寸法：約 W300 mm×D190 mm×H190 mm
- ④ 温度範囲：常用 1150 °C (最高 1200 °C)
- ⑤ 消費電力：700 W
- ⑥ 発熱体：カンタル線
- ⑦ 炉内材質：セラミックファイバーにて一体成形

反応器

- ① SUS316 ステンレス鋼チューブ
- ② 外径：3/4 inch 肉厚：2.41 mm
- ③ 内寸法：14 mm φ×700 mm
- ④ 内容積：117 cm³
- ⑤ 最高使用圧力：33.7 MPa

予熱コイル

- ① SUS316 ステンレス鋼チューブ
- ② 外径：1/8 inch 肉厚：0.693 mm
- ③ 内寸法：1.785 mm φ×2000 mm
- ④ 内容積：4.83 cm³
- ⑤ 最高使用圧力：58.5 MPa

温度計

- ① シマデン製 K 型熱電対
- ② 精密級 SUS316 製シース管 3.2 mm φ×1 mL
- ③ 使用温度範囲：0～1000 °C
- ④ 測定精度：±2.5 °C

背圧弁

- ① テスコム社製 26-1700 シリーズ
- ② 最高使用圧力：27.6 MPa
- ③ 圧力調整精度：設定圧力に対して±1%

圧力計

- ① 第一計器製作所製デジタル圧力計 DP シリーズ
- ② 使用圧力範囲：0.1～30 MPa
- ③ 圧力精度：設定圧力に対して±0.01 MPa

3-2-3-2 実験方法

まず始めに高圧プランジャーポンプあるいは高圧シリンジポンプで蒸留水を反応器に供給して昇圧し、背圧弁で内部の圧力を所定の反応圧力に調整した後、蒸留水を滞留時間に応じた流量で供給しながら、反応器中の触媒層内部が所定の温度になるまで昇温した。触媒層が反応温度に達した後、蒸留水を染料排水に切り替えて、1時間程度流通した後、定常状態とみなして留出液のサンプリングを行った。

反応器中の滞留時間は触媒層の全空間体積を流れる時間と定義し、また供給液の密度は純水の場合と等しいと仮定して、次式より求めた。

$$\text{滞留時間} [\text{min}] = \frac{\text{触媒層の全空間体積}[\text{mL}] \times \text{反応条件での水密度} \left[\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right]}{\text{室温での供給液の流速} \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] \times \text{室温での水の密度} \left[\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right]} \quad (3-2)$$

3-2-4 分析方法

反応器からの留出液は重量測定後、TOC 計により留出液中に溶解している全有機炭素濃度の測定を行った。TOC 計の仕様と分析条件は 2-2-2-1 節を示す通りである。留出液の重量は供給流量を確認するために測定した。また TOC 分解率および留出液の色、臭いによって排水処理の評価を行った。

3-2-5 TOC 分解率の計算方法

モデル排水の水熱酸化における有機炭素基準の分解率の計算方法を示す。有機炭素基準の分解率(以下、TOC 分解率と呼ぶ)は、仕込んだモデル排水中の全有機炭素に対してCO₂に変換した有機炭素の割合である。全ての有機炭素がCO₂に転化した場合を分解率100%となるが、ガス状のCO₂を完全に回収するのは困難なので、反応器からの留出液中に残留・溶解している全有機炭素量(TOC)を測定し、この量とモデル排水中のTOCとの差分の炭素分はCO₂に転化したとみなし、以下の式で炭素分の分解率を計算した。

$$\text{TOC 分解率 [\%]} = \left(1 - \frac{\text{留出液中の TOC [mg/L]}}{\text{モデル排水中の TOC [mg/L]}}\right) \times 100 \quad (3-3)$$

この時、固体炭素等の固形分になった有機炭素は無視できるほど少量であると仮定した。

3-2-6 使用した試薬

本研究で用いた試薬の純度等を Table 3-2-1 に示す。

Table 3-2-1 Reagent used in the experiment and analysis

Model dye	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Methyl Orange CAS [547-58-3]
Oxidant	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 30% hydrogen peroxide solution (special grade)
Catalyst	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 70% manganese oxide (IV) (granular)
TOC meter: for the calibration curve	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 99.5% potassium hydrogen phthalate (special grade)
TOC meter: for the calibration curve	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 99% hydrochloric acid (special grade)

3-3 結果と考察

初濃度 25 mg/L のメチルオレンジ水溶液について、TOC 分解率と反応器からの留出液の色の関係を Fig 3-3-1 に示す。TOC 分解率の増加とともに留出液の色は徐々に薄くなり、TOC 分解率 95 % (TOC 1.25 mg/L 以下) においてほぼ透明無色の水になった。このことから、これまで染料排水で問題となっていた着色をなくすためには、TOC 濃度を 1 mg/L 以下まで低下する必要があることが明らかになった。このために TOC 初濃度 25 mg/L のメチルオレンジでは分解率 96 % 以上、300 mg/L では 99.7 % 以上の分解率を達成することを目標とした。

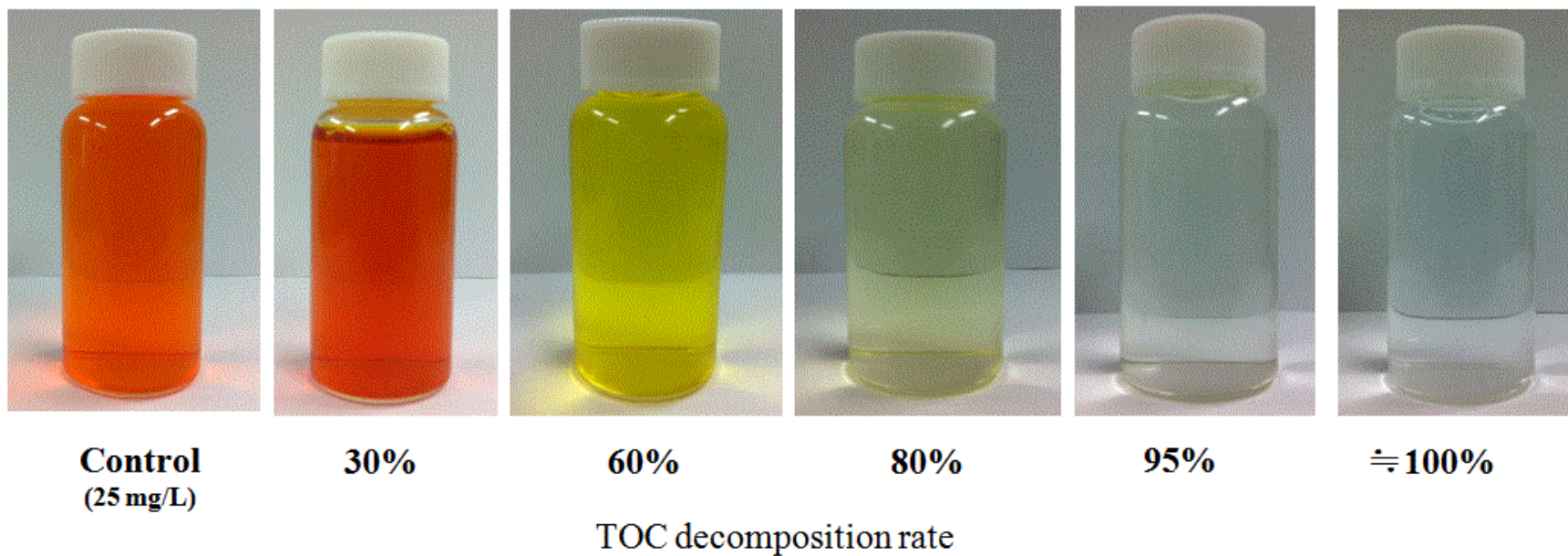


Fig. 3-3-1 Photographs of effluents after hydrothermal oxidation of model wastewater containing methyl orange

3-3-1 酸化剤を溶解した低濃度モデル排水の分解

全ての実験は Fig. 3-2-2 (a)に示す反応装置を用いて行った。

3-3-1-1 モデル排水の亜臨界水酸化

亜臨界水酸化は Fig. 3-1-2 に示す液体の亜臨界水を反応場とする水熱酸化反応である。反応圧力について、200~300 °C では、300 °C の飽和水蒸気圧の 8.6 MPa 以上となる 10 MPa、350 °C ではこの温度の飽和水蒸気圧の 16.5 MPa 以上となる 18 MPa とした。また酸素比は全ての実験において 1.5 だった。

Fig. 3-3-2 に、無触媒の条件で亜臨界水酸化による 25mg/L の低濃度モデル排水の TOC 分解率と反応温度・滞留時間の関係を示す。反応温度および滞留時間の増加と共に TOC 分解率は増加した。例えば最も高温の 350 °C では滞留時間 960 s の 67.9 %から 2880 s の 84.23 %まで増加した。しかし完全分解はまだ困難だった。

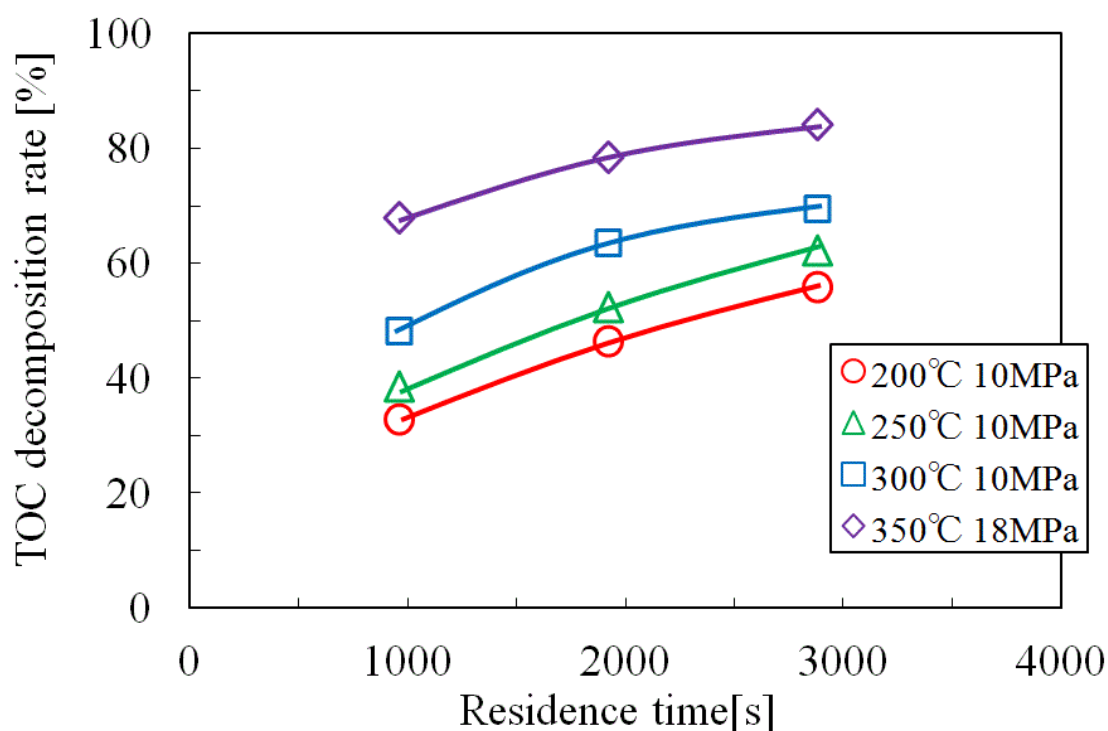


Fig. 3-3-2 TOC decomposition rate of wastewater treated by subcritical water oxidation without catalyst (25 mg/L of initial TOC, 10-18 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

次に二酸化マンガ触媒を用いて接触酸化によるモデル排水中の TOC の分解を検討した。無触媒の場合と同じ反応条件で、触媒を用いた亜臨界水酸化による 25mg/L の低濃度モデル排水の TOC 分解率と反応温度・滞留時間の関係を Fig. 3-3-3 に示す。前述と同じように、反応温度および滞留時間の増加と共に TOC 分解率は増加し、最も反応温度が高い 350℃ では滞留時間 960 s の 93.6 % から 2880 s の 97.3 % まで増加した。350℃、18MPa、2880 s の条件で目標値の TOC 分解率 96 % 以上を達成できたが、それよりも穏やかな反応条件では目標の分解率達成は困難だった。以上のことから、低濃度排水の亜臨界水酸化処理では 350℃、18MPa という厳しい反応条件が必要だった。

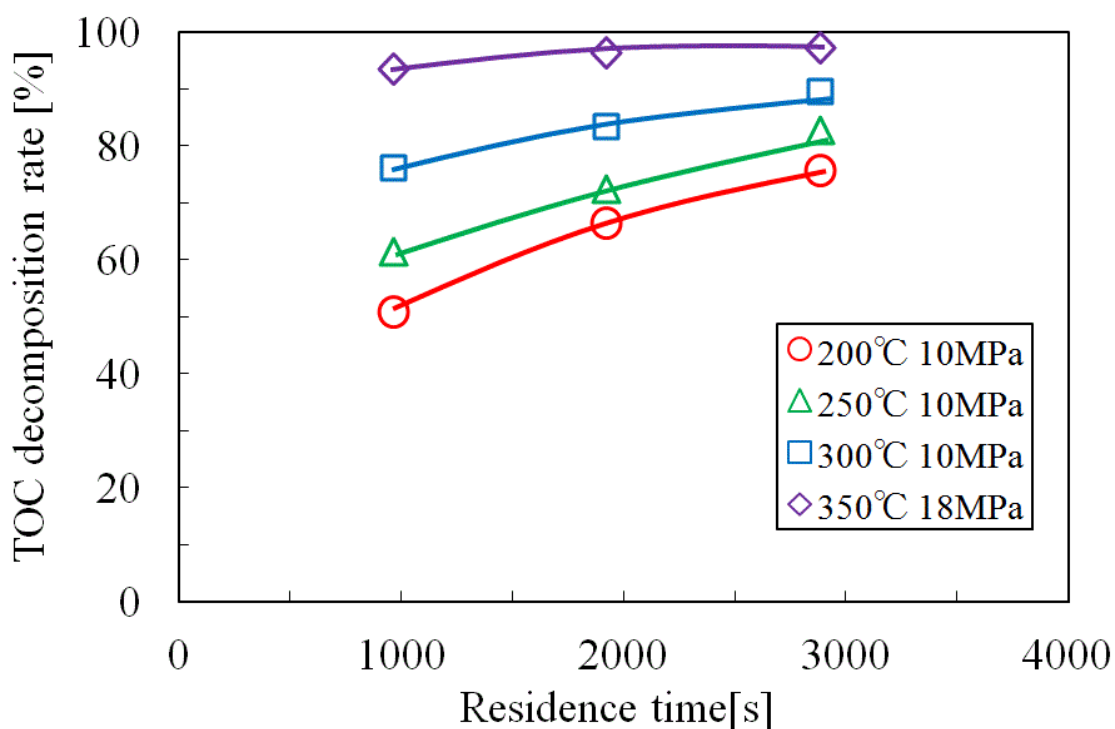


Fig. 3-3-3 TOC decomposition rate of wastewater treated by subcritical water oxidation with MnO₂ catalyst (25 mg/L of initial TOC, 10-18 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

3-3-1-2 モデル排水の過熱水蒸気酸化

過熱水蒸気酸化は Fig. 3-1-2 に示すガス状の過熱水蒸気を反応場とする水熱酸化反応である。本実験では、200℃以上の過熱水蒸気を用いていることから、200℃の飽和水

蒸気圧 1.55 MPa よりも低い 1 MPa を反応圧力とした。

Fig. 3-3-4 に過熱水蒸気酸化による TOC 初濃度 25 mg/L のモデル排水の TOC 分解率と反応温度および滞留時間の関係を示す。反応圧力は 1 MPa、無触媒の条件である。反応温度および滞留時間の増加と共に TOC 分解率は増加し、最も反応温度が高い 300°C では滞留時間 16 s の 80.2 % から 96 s の 99.6 % まで増加した。その結果、300°C、1 MPa、96 s の反応条件で目標の TOC 分解率 96 % を達成できた。高温の液体水を用いる亜臨界水酸化に比べて、同じ反応条件では、はるかに高い TOC 分解率を達成することができた。

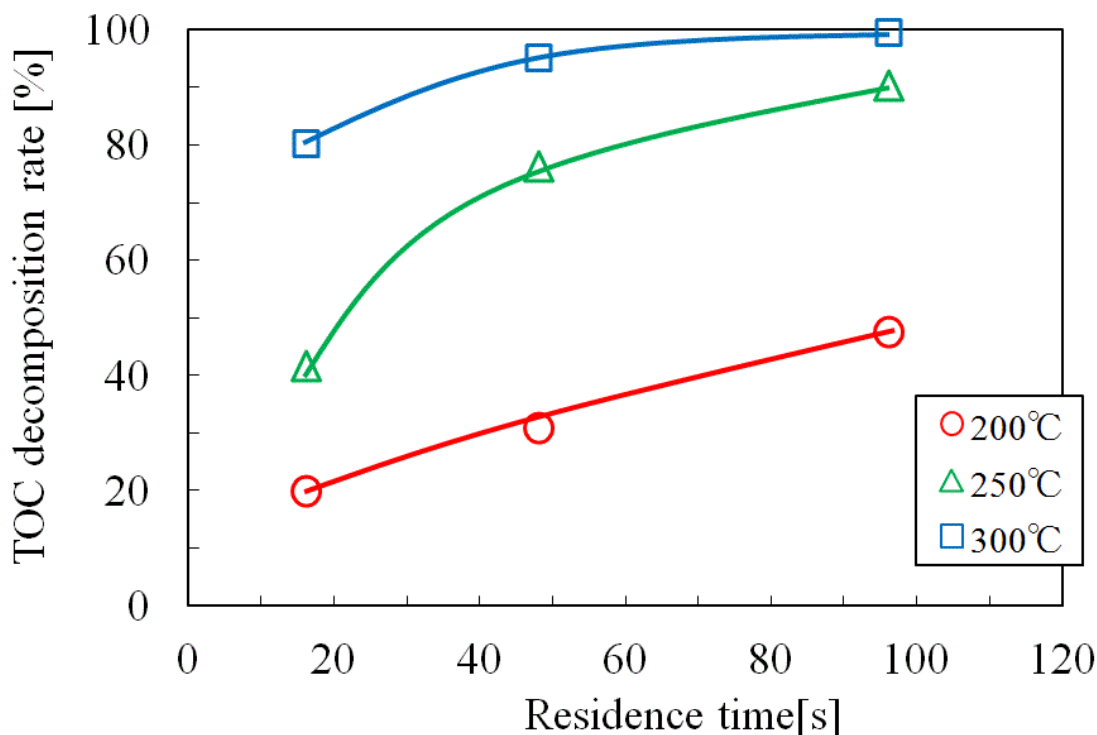


Fig. 3-3-4 TOC decomposition rate of wastewater treated by superheated steam oxidation without catalyst (25 mg/L of initial TOC, 1 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

Fig. 3-3-5 に過熱水蒸気二酸化かマンガン触媒を用いて TOC 初濃度 25mg/L のモデル排水を分解した時、TOC 分解率に対する反応温度および滞留時間の影響を示す。反応温度および滞留時間の増加と共に TOC 分解率は増加し、200 °C の場合は滞留時間 96 s

で99.4%、250℃の場合は滞留時間48sで98.9%、300℃の場合は滞留時間16sで98.4%だった。無触媒の時と比較して、 MnO_2 触媒を用いるとTOC分解率は大幅に増加し、3つの反応温度とともに目標のTOC分解率96%以上を達成したが、200℃では96s、250℃では48s、300℃では16sの滞留時間が必要だった。以上のことから MnO_2 触媒は亜臨界水酸化、過熱水蒸気酸化の両方に対して十分効果があることが分かった。

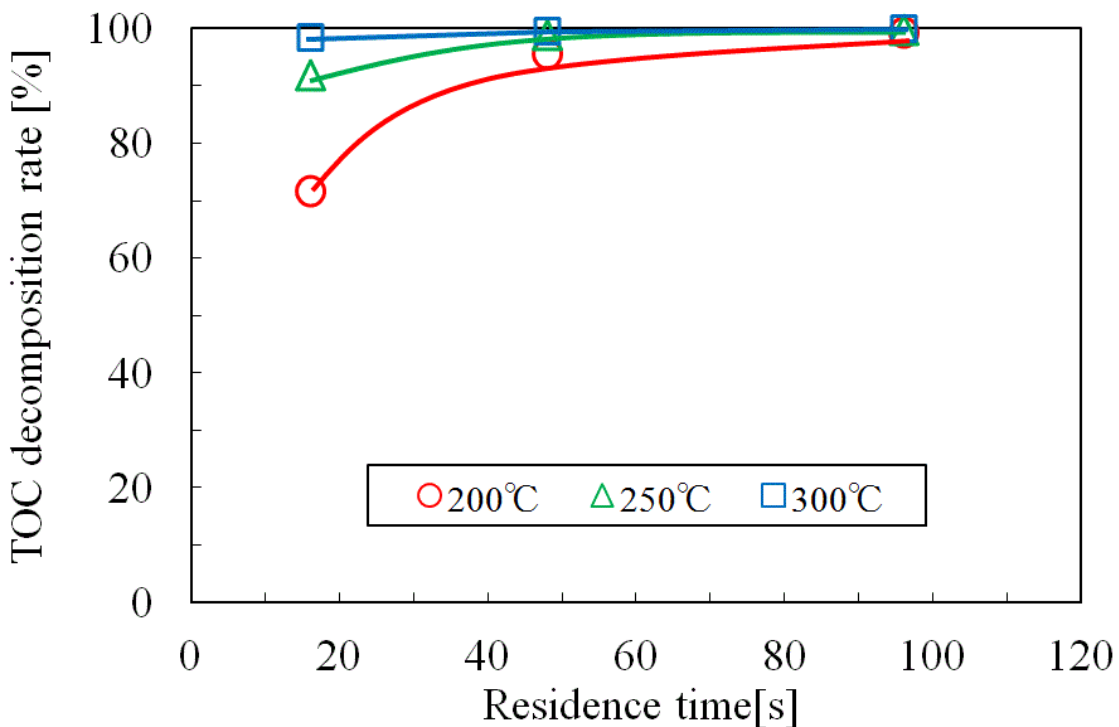


Fig. 3-3-5 TOC decomposition rate of wastewater treated by superheated steam oxidation with MnO_2 catalyst (25 mg/L of initial TOC, 1 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

3-3-1-3 亜臨界水酸化と水蒸気酸化の比較

触媒を用いた水熱酸化分解による 25 mg/L の低濃度モデル排水の分解率と反応圧力の関係を Fig. 3-3-6 に示す。各温度において、飽和水蒸気圧を境にして低圧側はガス状の過熱水蒸気、高圧側は液体の亜臨界水の 2 つの領域に分かれる。具体的には、200℃の飽和水蒸気圧は 1.55 MPa、250℃の飽和水蒸気圧は 3.98 MPa、300℃の飽和水蒸気圧は 8.55 MPa であり、各温度においてこれらの圧力が反応場の違いの境目となる。過熱

水蒸気の場合、反応器内の滞留時間を 48 s、亜臨界水の場合、滞留時間を 960 s で一定とした。200℃ の場合、1MPa の過熱水蒸気中での TOC 分解率は 95.5 %、3、5、10MPa の亜臨界水中での TOC 分解率はそれぞれ 51.0 %、52.0 %、51.1 %であった。また最も高温の 300℃ の場合、1、3、5、8 MPa の過熱水蒸気中での TOC 分解率はそれぞれ 99.6 %、94.2 %、92.9 %、93.3 %、10 MPa の亜臨界水中での TOC 分解率は 76.1 %だった。以上のことから、どの反応温度においても過熱水蒸気は亜臨界水よりも滞留時間が短く、反応圧力が低いにもかかわらず、TOC 分解率は大幅に高いことが分かった。

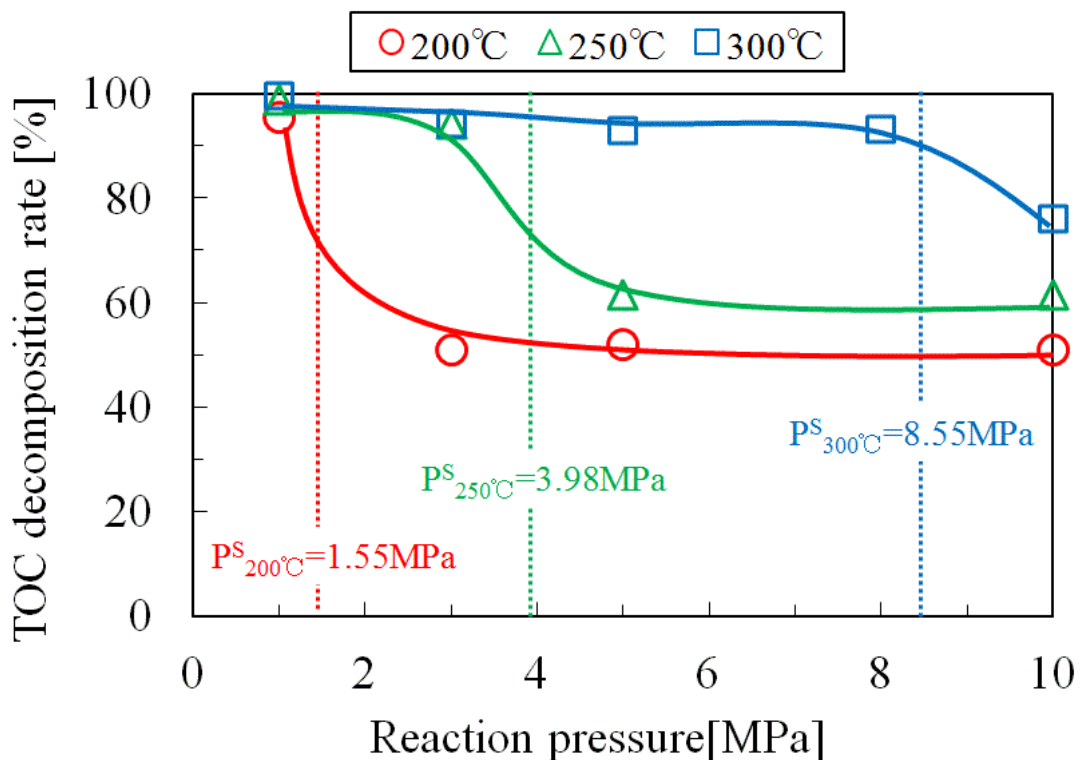


Fig. 3-3-6 TOC decomposition rate of wastewater treated by superheated steam or subcritical water oxidation (25mg/L of TOC, MnO₂ catalyst, 48 s of residence time of superheated steam and 960 s of that of subcritical water, 1.5 of oxygen supply ratio).

以上の結果より、亜臨界水酸化と過熱水蒸気酸化において、TOC 分解率が最も高かった時の分解条件を Table 3-3-1 に示す。温度、圧力、時間の 3つのパラメータを比較し

た結果、低濃度モデル排水に対する亜臨界水酸化に比べて過熱水蒸気酸化は穏やか反応条件であることがわかった。これは、モデル排水に含んで過酸化水素水は加熱されることによって気体酸素として存在することから、気相である水蒸気では均一相となつて有機物と効率よく接触するが、液体である亜臨界水では液相に溶解しきれない酸素が存在し、水蒸気に比べて有機物と酸素との反応が進みにくいためと考えられる。以上のことから、染料排水の最適処理条件は二酸化マンガン触媒存在下の条件で、250℃、1 MPa、96 s の水蒸気酸化とした。

Table 3-3-1 TOC decomposition conditions for maximum TOC decomposition rate using subcritical water and superheated steam oxidation in case of 25 mg/L of methyl orange

	Subcritical water		Superheated steam	
Reaction temperature [°C]	350	350	300	250
Reaction pressure [MPa]	18	18	1	1
Residence time [s]	2880	2880	96	96
MnO ₂ catalyst	Absence	Presence	Absence	Presence
Oxygen ratio	1.5	1.5	1.5	1.5
TOC decomposition rate [%]	84.2	97.3	99.6	99.8

3-3-1-4 分解反応の速度解析

3-3-1-4-1 反応速度モデルの構築

本研究では、メチルオレンジ中の炭素分に注目して、水熱酸化分解の反応速度を解析した。そのため、ここでは以下の n 次反応モデルとラングミュア型吸着反応モデルを用いて速度解析を行った。

[1] n 次反応モデル

反応場を均一相と仮定した場合、水熱酸化による TOC 分解反応の速度式は(3-4)式で表わされる。

$$-\frac{d[\text{TOC}]}{dt} = k[\text{TOC}]^\alpha [\text{O}_2]^\beta [\text{H}_2\text{O}]^\gamma \quad (3-4)$$

ここで、 k は速度定数、 t は反応時間、 $[\text{TOC}]$ 、 $[\text{O}_2]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]$ は TOC 濃度、水の濃度、 α 、 β 、 γ は各成分の反応次数である。水熱酸化の反応場では水は大過剰に存在することから、反応中、水の濃度は一定なので(3-4)式は(3-5)式で表すことができる。

$$-\frac{d[\text{TOC}]}{dt} = k[\text{TOC}]^\alpha [\text{O}_2]^\beta \quad (3-5)$$

(3-5)式において、亜臨界水+酸素のような気液 2 相の亜臨界水反応場において、亜臨界水中の酸素濃度が酸化反応により減少しても気相中から速やかに酸素が供給されて、亜臨界水中の酸素濃度が一定と見なせる場合

$$-\frac{d[\text{TOC}]}{dt} = k[\text{TOC}]^\alpha \quad (3-6)$$

一方、(3-5)式において過熱水蒸気+酸素のような均一な気相では、本実質では酸素が過剰に存在しないので反応中に $[\text{O}_2]$ が変化するが、速度式の簡略化のために、 $[\text{TOC}]$ の反

応次数は 1 と仮定すると、

$$-\frac{d[\text{TOC}]}{dt} = k[\text{TOC}][\text{O}_2]^\beta \quad (3-7)$$

(3-6)式において、

$\alpha = 1$ の時

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{TOC}]}{dt} &= k[\text{TOC}] \\ -\ln \frac{[\text{TOC}]}{[\text{TOC}]_0} &= kt \\ -\ln(1 - X_{\text{TOC}}) &= kt \end{aligned} \quad (3-8)$$

ここで X_{TOC} は TOC 成分の反応率である。

$\alpha = 2$ の時

$$\begin{aligned} \frac{1}{[\text{TOC}]} - \frac{1}{[\text{TOC}]_0} &= kt \\ \frac{1}{[\text{TOC}]_0} \frac{X_{\text{TOC}}}{1 - X_{\text{TOC}}} &= kt \end{aligned} \quad (3-9)$$

(3-8)、(3-9)式は亜臨界水酸化に適用できる速度式である。

次に(3-7)式において、

$\beta = 1$ の時、(3-7)式から

$$-\frac{d[\text{TOC}]}{dt} = k[\text{TOC}][\text{O}_2] \quad (3-10)$$

TOC の反応量は $[\text{TOC}]_0 X_{\text{TOC}}$ 、 O_2 の反応量は TOC と H の反応量の和とみなすと(3-10)式から

(3-11)式となった。

$$[\text{TOC}]_0 \frac{dX_{\text{TOC}}}{dt} = k([\text{TOC}]_0 - [\text{TOC}]_0 X_{\text{TOC}})([\text{O}_2]_0 - [\text{TOC}]_0 X_{\text{TOC}} - 0.25[\text{H}]_0 X_{\text{TOC}}) \quad (3-11)$$

この時、O₂ の反応モル量は $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 、 $\text{H} + 1/4\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{H}_2\text{O}$ より、反応した炭素原子のモル数と水素原子のモル数の 0.25 倍の和となる。さらに、炭素分 (TOC) の反応率 X_{TOC} と水素分の反応率 X_{H} は等しいと仮定した。

そして $M = [\text{O}_2]_0 / [\text{TOC}]_0$ と置き、メチルオレンジでは分子中の炭素原子と水素原子の数が等しいので $[\text{TOC}]_0 = [\text{H}]_0$ となる。その結果、(3-11)式は(3-12)式になる。

$$\frac{dX_{\text{TOC}}}{dt} = k[\text{TOC}]_0(1 - X_{\text{TOC}})(M - 1.25X_{\text{TOC}}) \quad (3-12)$$

(3-12)式を積分すると、(3-13)式が得られる。(3-13)式は二分子 2 次反応モデルの TOC 濃度の時間変化を表すことができる。

$$\ln \frac{M - 1.25X_{\text{TOC}}}{M(1 - X_{\text{TOC}})} = k[\text{TOC}]_0(M - 1.25)t \quad (3-13)$$

(3-7)式において $\beta > 1$ の時、2-3-2-5 節に記述した 4 次の Runge-Kutta 法を用いて(3-7)式の微分方程式の数値解析を行った。

以上をまとめると、(3-7)式と(3-13)式は過熱水蒸気酸化に適用できる式である。

上述の 4 種類の反応モデルにおいて、以下の目的関数 F が最小値となるように速度定数 k の値を最小二乗法で決定した。

$$F = \sum_{i=1}^N (\text{TOC}_i^{\text{CAL}} - \text{TOC}_i^{\text{EXP}})^2 \rightarrow \text{最小}$$

[2]ラングミュア型吸着反応モデル

今回、二酸化マンガン触媒を用いたモデル排水の酸化反応を行った。固体触媒上での反応速度解析についてラングミュア型吸着反応モデルが最も知られている¹²⁾。本研究ではモデル排水中の有機物に含まれる炭素分の水熱接触酸化の反応解析にラングミュア型吸着反応モデルを適用した。このモデルの概念図を Fig. 3-3-7 に示す。

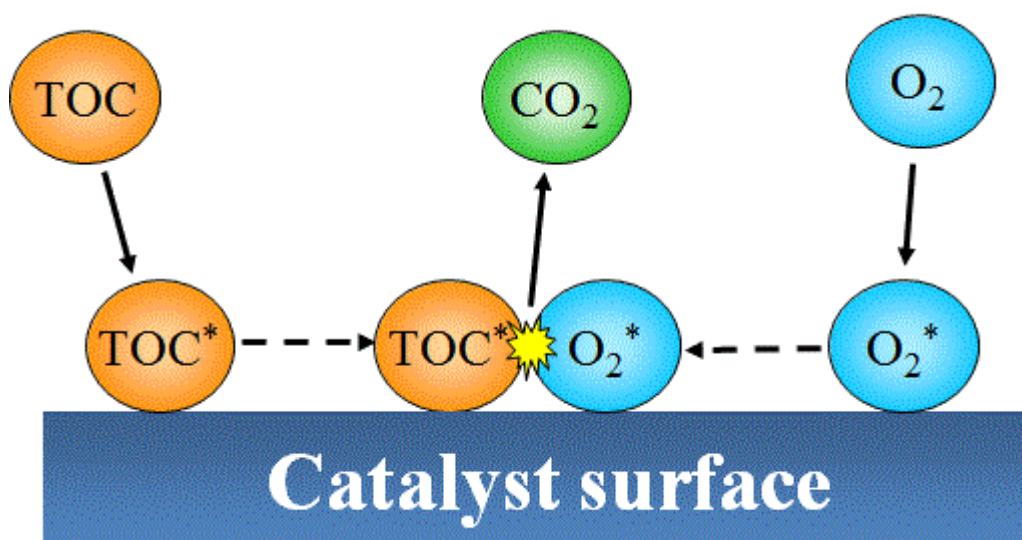
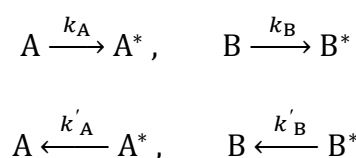


Fig. 3-3-7 Langmuir-Hinshelwood model

まず初めにラングミュア型吸着の3つの仮定を以下に示す。①均一の表面、②1つの吸着点に1分子(原子)の単分子層吸着、③吸着した分子(原子)同士の相互作用はなし(吸着熱は吸着量によらず一定)。2番目の仮定より、気体AとBが同じ吸着点に吸着しようとする場合には競争吸着が起こる。

次に触媒表面への吸着と脱離の機構を示す。



“*”の付いた物質は触媒の吸着サイトに吸着し、活性化している状態を示している。

k_A 、 k_B は吸着速度定数、 k'_A 、 k'_B は脱離速度定数である。吸着・脱離平衡状態では反応物 A と B の吸脱着速度について、吸着速度と脱離速度が等しいから以下の式が導かれる。

$$k_A C_A (1 - \theta_A - \theta_B) = k'_A \theta_A \quad (3-14)$$

$$k_B C_B (1 - \theta_A - \theta_B) = k'_B \theta_B \quad (3-15)$$

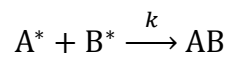
ここで θ_A 、 θ_B は反応物 A と B による触媒表面の被覆率、すなわち A と B の吸着により占拠されている触媒の活性サイトの割合、 C_A 、 C_B は気相あるいは液相中の成分 A、B の濃度を示す。この式を θ_A 、 θ_B について解くと、

$$\theta_A = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (3-16)$$

$$\theta_B = \frac{K_B C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (3-17)$$

ここで吸着平衡定数は $K_A = k_A/k'_A$ 、 $K_B = k_B/k'_B$ である。

この吸着平衡において、触媒表面にランダム分布している A* と B* という吸着種が反応すると、



速度式は以下のように与えられる。

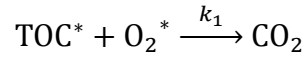
$$r = k \theta_A \theta_B \quad (3-18)$$

この式に(10)、(11)式の θ_A 、 θ_B を代入すると、

$$r = \frac{kK_A C_A K_B C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)^2} \quad (3-19)$$

(3-19)式がラングミュア型吸着反応モデルに基づく反応速度式である。本研究でラングミュア型吸着反応モデルを用いて固体触媒上で起こる反応の速度解析を行う際は、(3-19)式を使用した。

亜臨界水中および過熱水蒸気中での水熱酸化によるモデル排水中の炭素分の分解反応を以下のように仮定した。



速度式中の速度定数 k_1 、TOC と酸素の吸着平衡定数 K_{TOC} 、 K_{O_2} は、TOC と酸素の濃度 C_{TOC} 、 C_{O_2} のデータからエクセルのソルバー機能を用いた最小二乗法により目的関数 F が最小値となるように決定した。

$$F = \sum_{i=1}^N (\text{TOC}_i^{\text{CAL}} - \text{TOC}_i^{\text{EXP}})^2 \rightarrow \text{最小}$$

以上のことにより、触媒なしの亜臨界水酸化では(3-8)、(3-9)式、過熱水蒸気酸化では(3-7)、(3-13)式を用いて反応速度解析を行うのが適当である。一方、(3-19)式は触媒も用いた時の亜臨界水酸化と過熱水蒸気参加に適用できる。次に各反応温度に決定した速度定数 k を用いて、以下の式を用いてアレニウスプロットを行った。

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (3-20)$$

このプロットに対して最小二乗法により直線を引き、切片から頻度因子 A 、傾きから活性化エネルギー E_a [kJ/mol] を計算した。ここで R は気体定数 8.314 J/(K·mol) である。

3-3-1-4-2 亜臨界水酸化による分解反応の速度解析

3-3-2-1 節で示した実験結果と 3-3-2-4-1 で導いた反応速度モデルを用いて、モデル排水の亜臨界水酸化の速度解析を行った。

無触媒の場合、反応場の考察から適切な反応モデルは(3-8)、(3-9)式である。この時の結果を Fig. 3-3-8、Fig. 3-3-9 に示す。次に参考のために、他の反応モデルでの計算結果を Fig. 3-3-10、Fig. 3-3-11 に示す。反応モデルの合理的で相関誤差が小さいものは Fig. 3-3-9 に示す 2 次反応モデル ($-r = k[\text{TOC}]^2$) だった。この反応モデルを用いるとすべての反応温度、滞留時間について、TOC 分解率の計算値は実験値と良好に一致した。

一方、触媒を用いた場合、反応場の考察から適切な反応速度モデルは(3-19)式で表されるラングミュア型吸着反応モデルである。この時の結果を Fig. 3-3-12 に示す。また参考のために、他の反応モデルでの計算結果を Fig. 3-3-13～Fig. 3-3-16 に示す。Fig. 3-3-12 のラングミュア型吸着反応モデルは 250 °C、300 °C において相関誤差が少し大きくなったが全体的に実験結果と良好に一致した。一方、参考の中では TOC 濃度について 2 次反応モデル (Fig. 3-3-14) が最も相関誤差が小さかった。

$$-r = k [\text{TOC}]$$

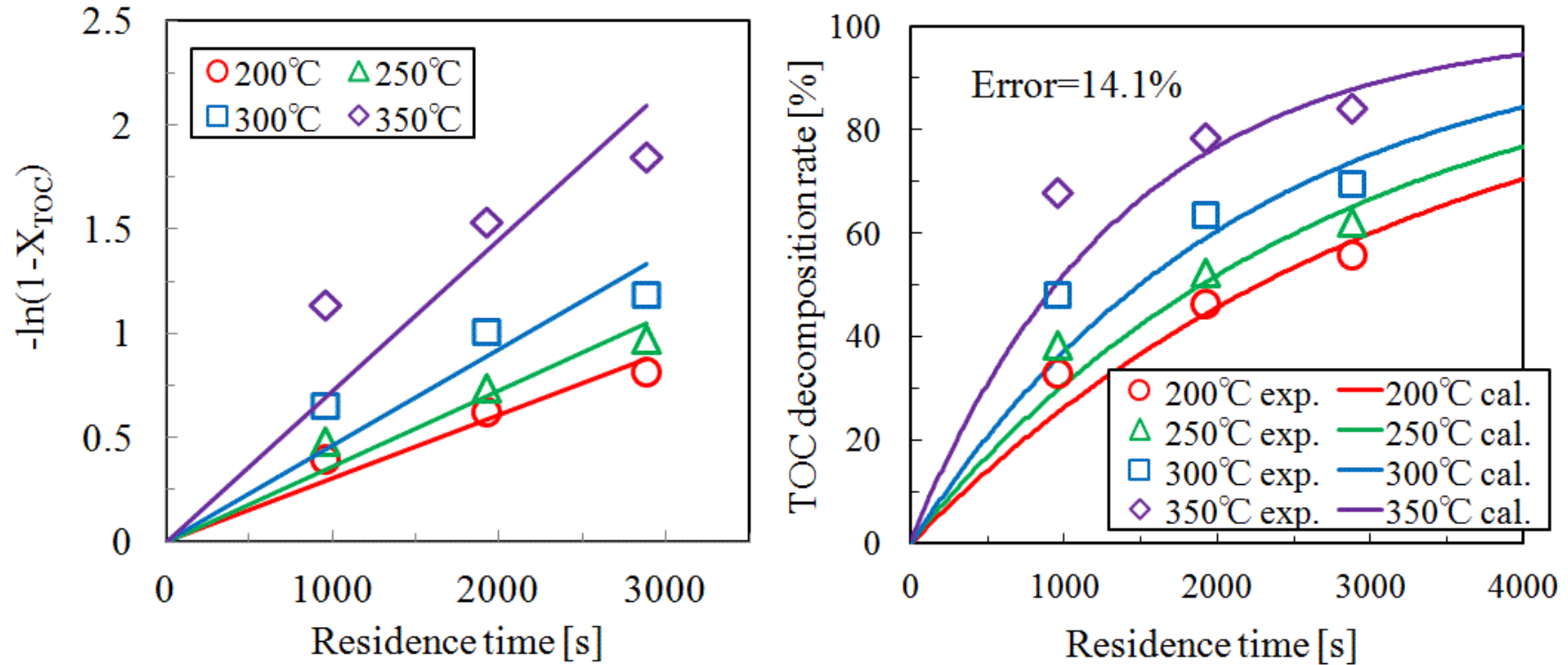


Fig. 3-3-8 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater without catalyst in subcritical water region (25 mg/L of initial TOC, 10 MPa at 200-300 °C, 18 MPa at 350 °C, 1.5 of oxygen supply ratio)

$$-r = k [\text{TOC}]^2$$

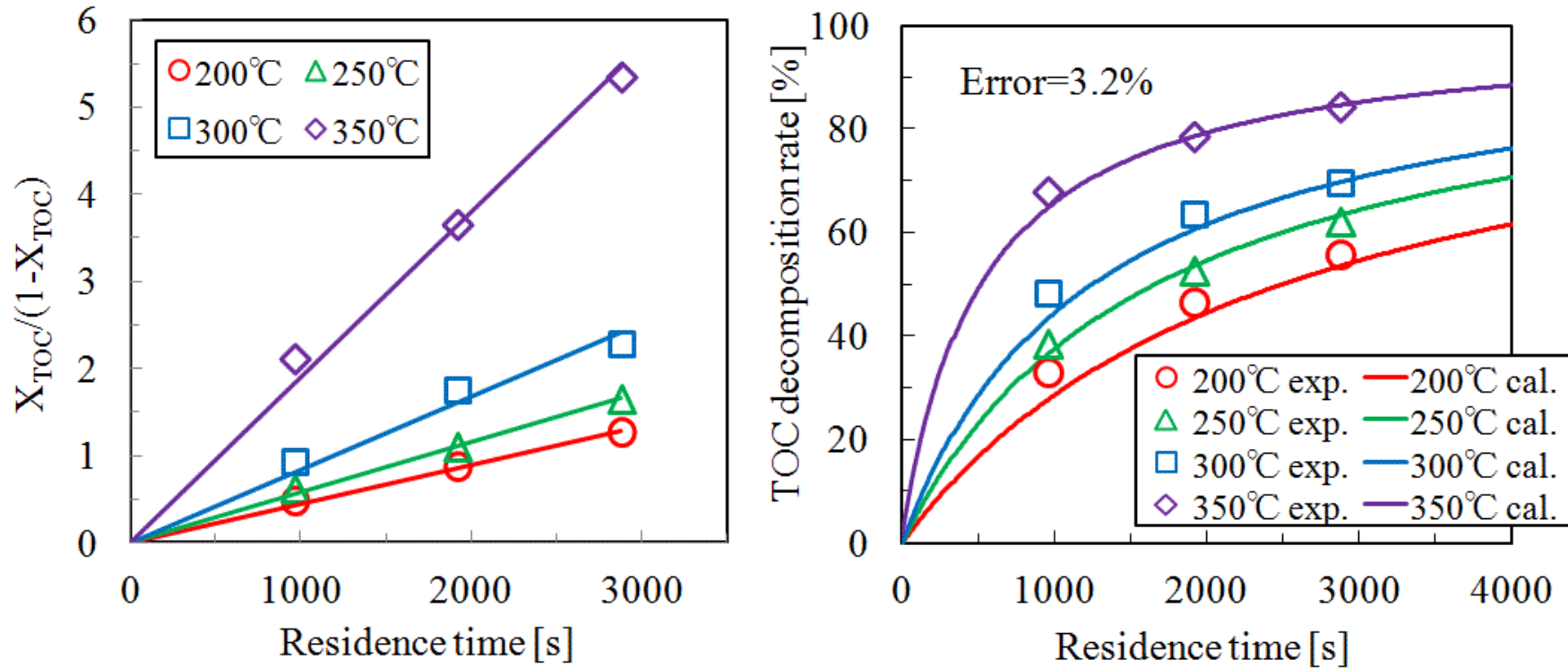


Fig. 3-3-9 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater without catalyst in subcritical water region (25 mg/L of initial TOC, 10 MPa at 200-300 °C, 18 MPa at 350 °C, 1.5 of oxygen supply ratio)

$$-r=k [\text{TOC}][\text{O}_2]$$

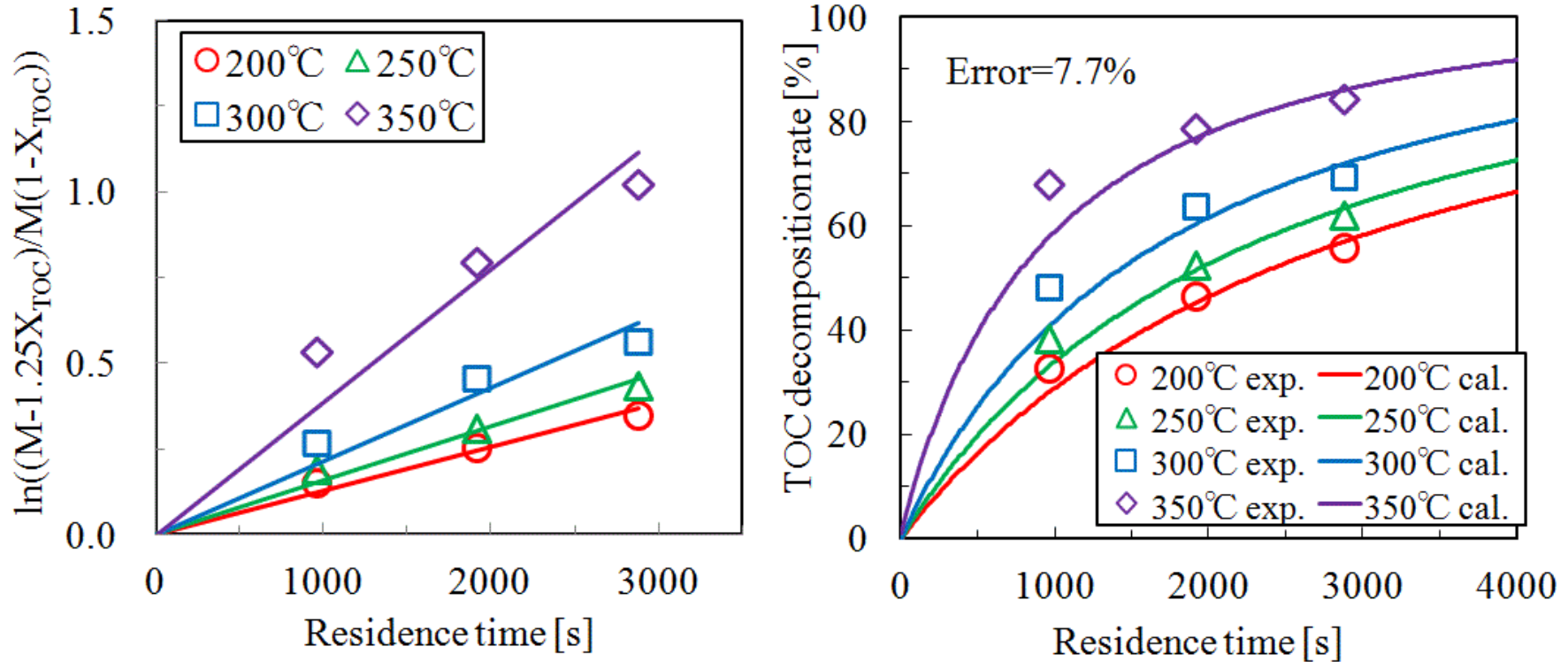


Fig. 3-3-10 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater without catalyst in subcritical water region (25 mg/L of initial TOC, 10 MPa at 200-300 °C, 18 MPa at 350 °C, 1.5 of oxygen supply ratio)

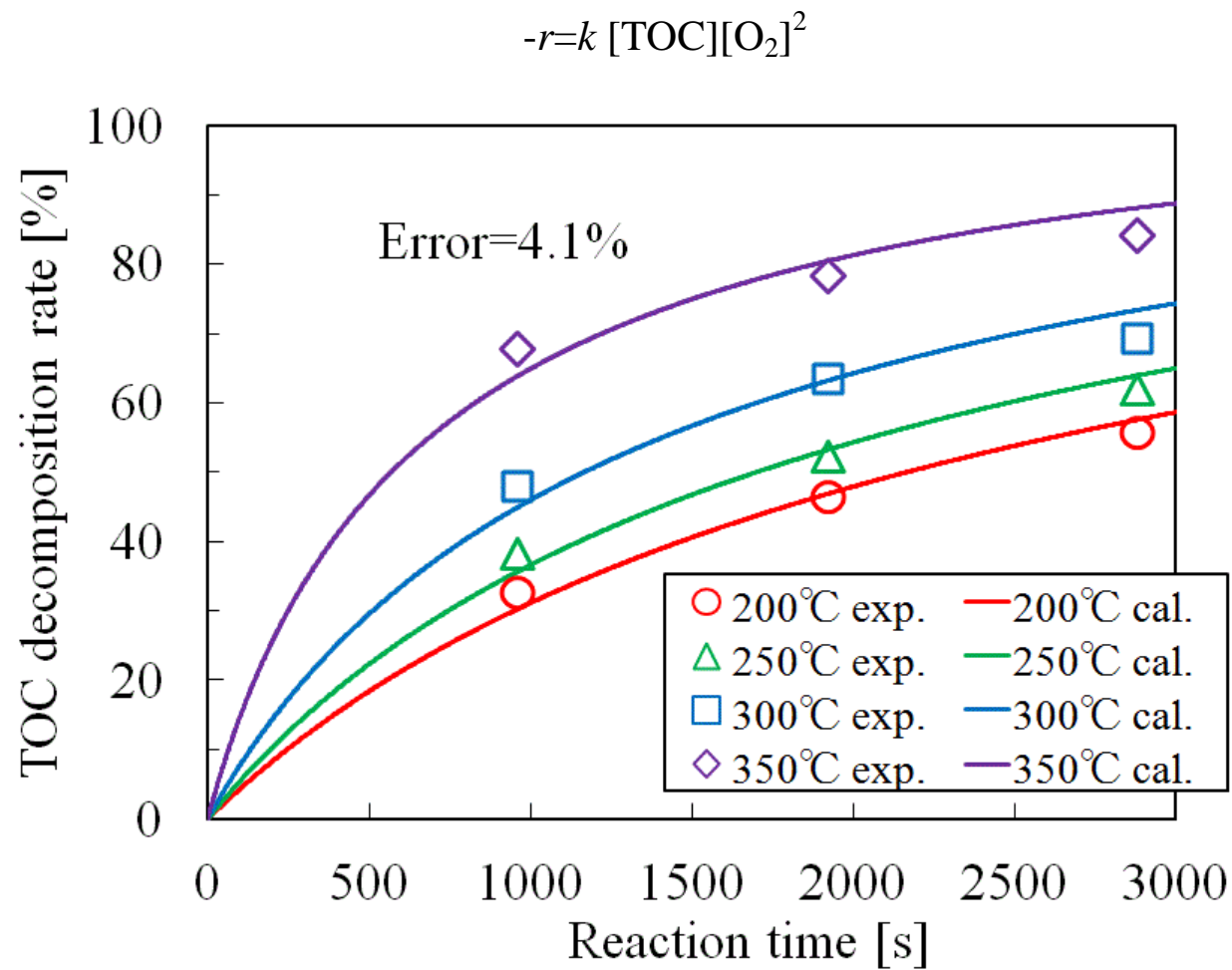


Fig. 3-3-11 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater without catalyst in subcritical water region (25 mg/L of initial TOC, 10MPa at 200-300 °C, 18 MPa at 350 °C, 1.5 of oxygen supply ratio)

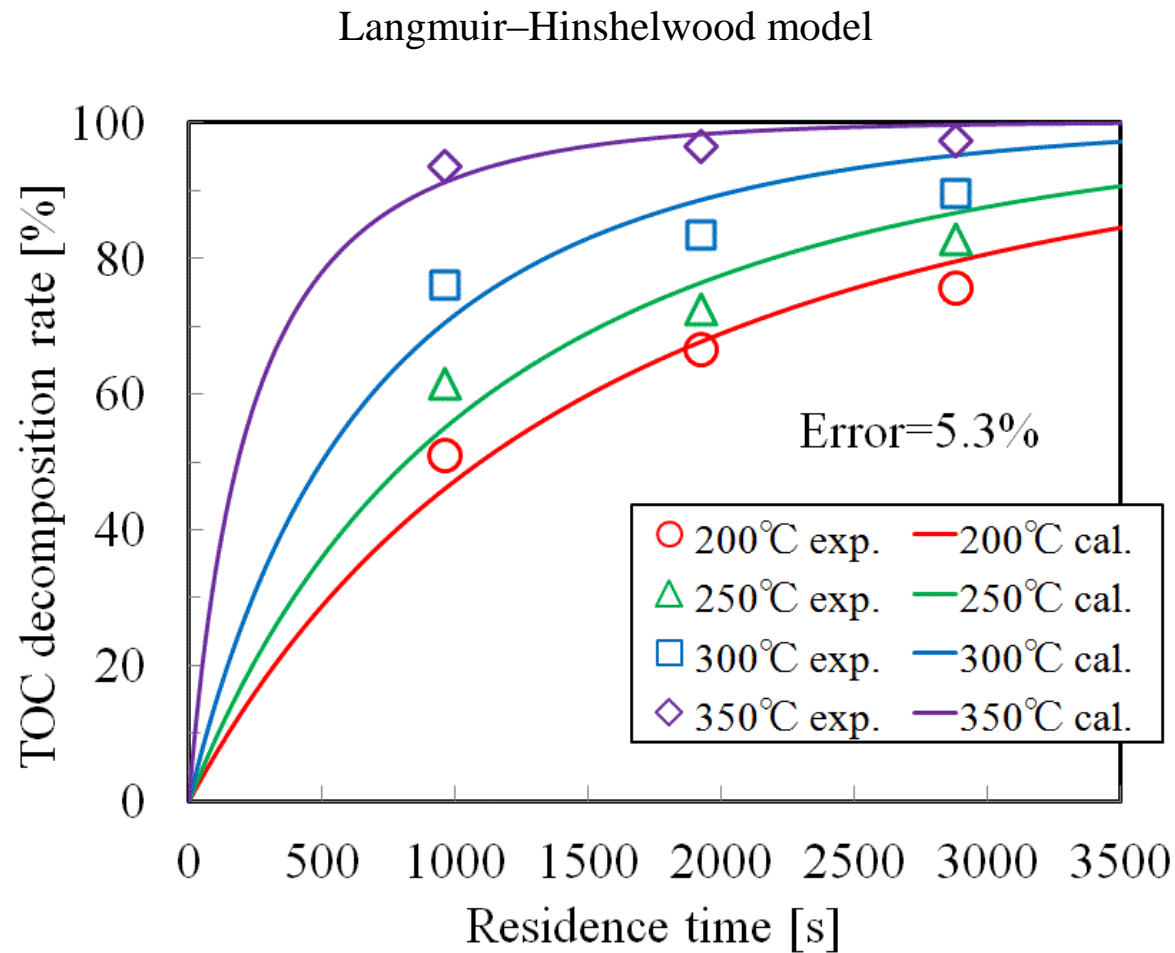


Fig. 3-3-12 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater with MnO_2 catalyst in subcritical water region (25 mg/L of initial TOC, 10MPa at 200-300 °C, 18 MPa at 350 °C, 1.5 of oxygen supply ratio)

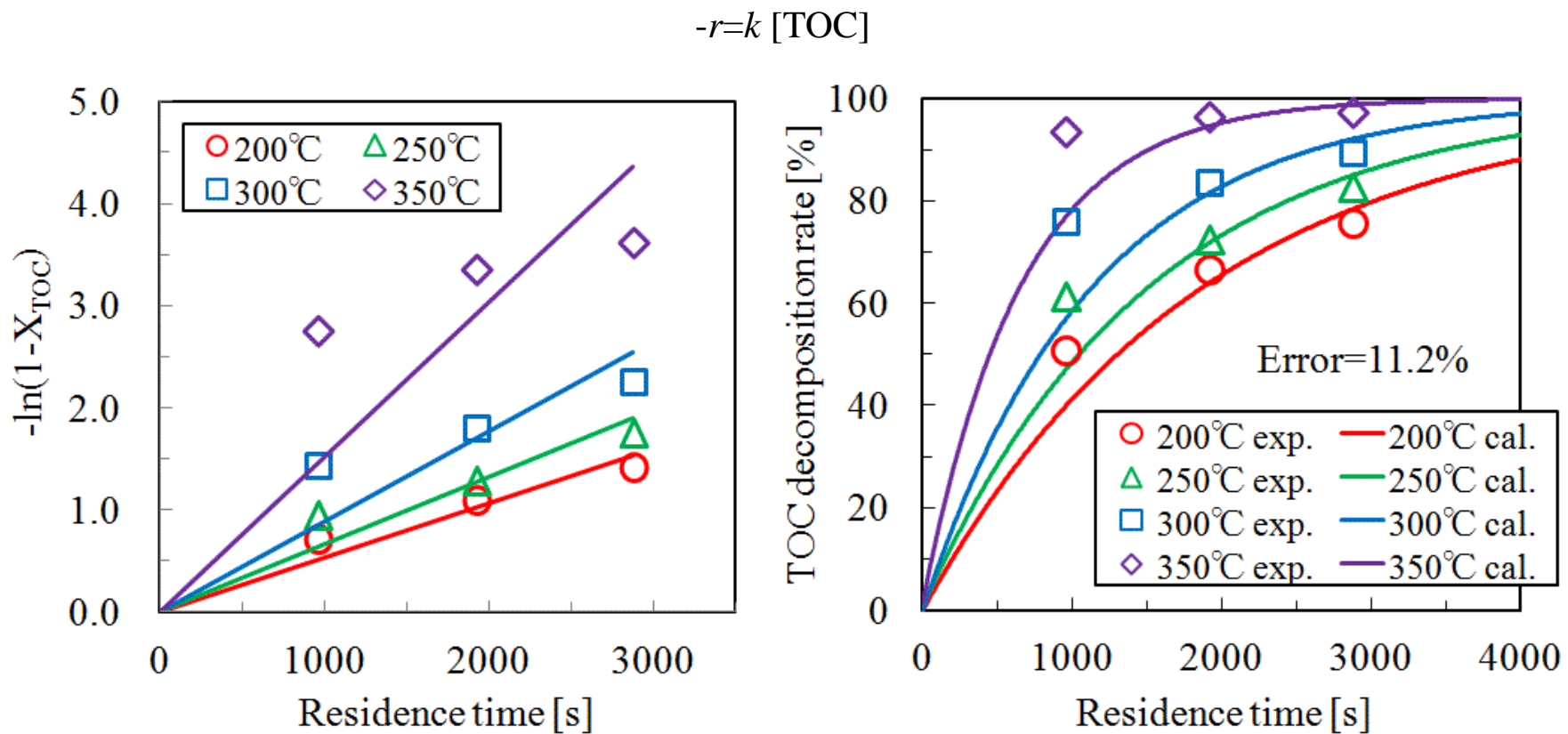


Fig. 3-3-13 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater with MnO_2 catalyst in subcritical water region (25 mg/L of initial TOC, 10MPa at 200-300 °C, 18 MPa at 350 °C, 1.5 of oxygen supply ratio)

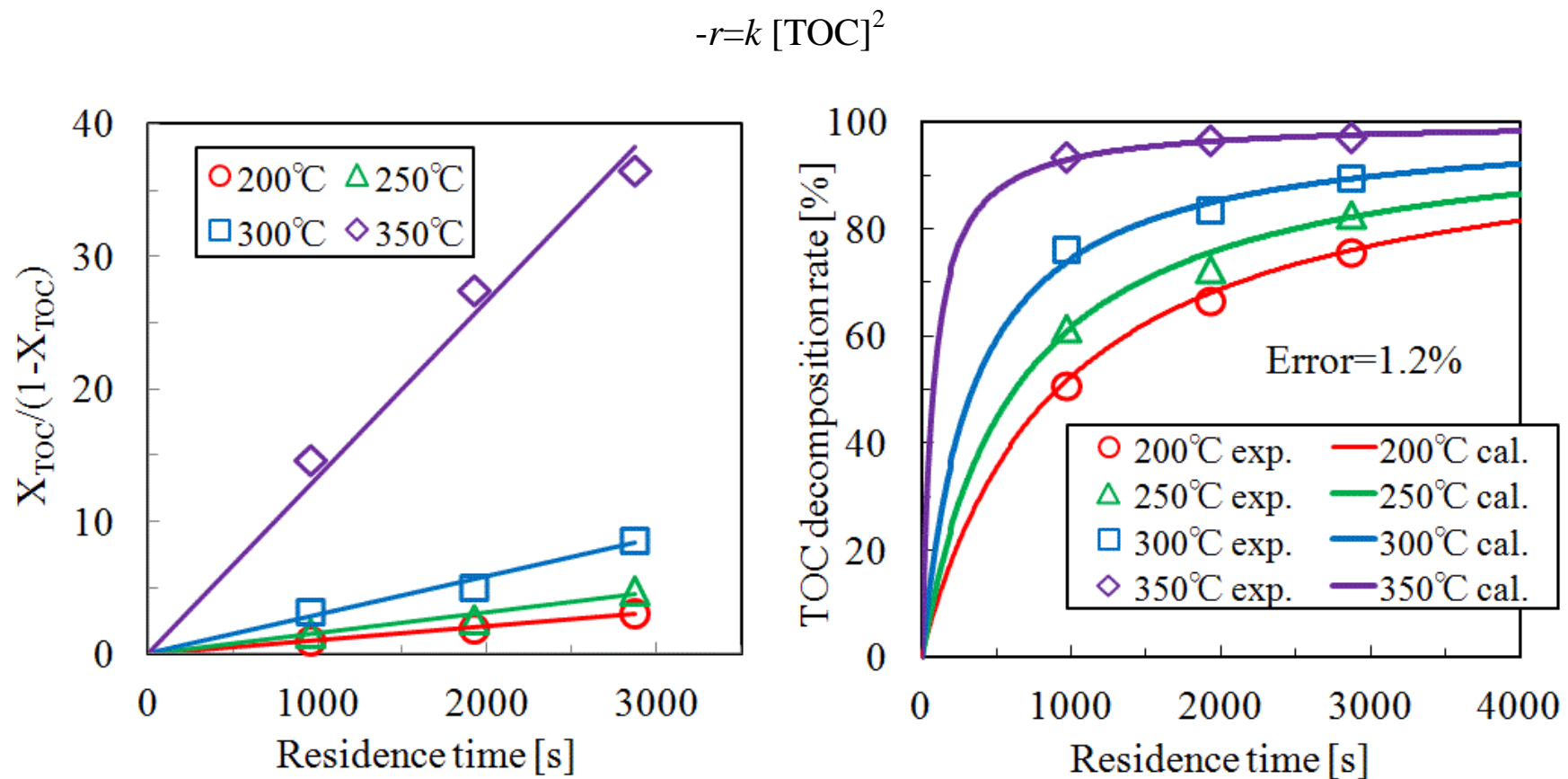


Fig. 3-3-14 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater with MnO_2 catalyst in subcritical water region (25 mg/L of initial TOC, 10MPa at 200-300 °C, 18 MPa at 350 °C, 1.5 of oxygen supply ratio)

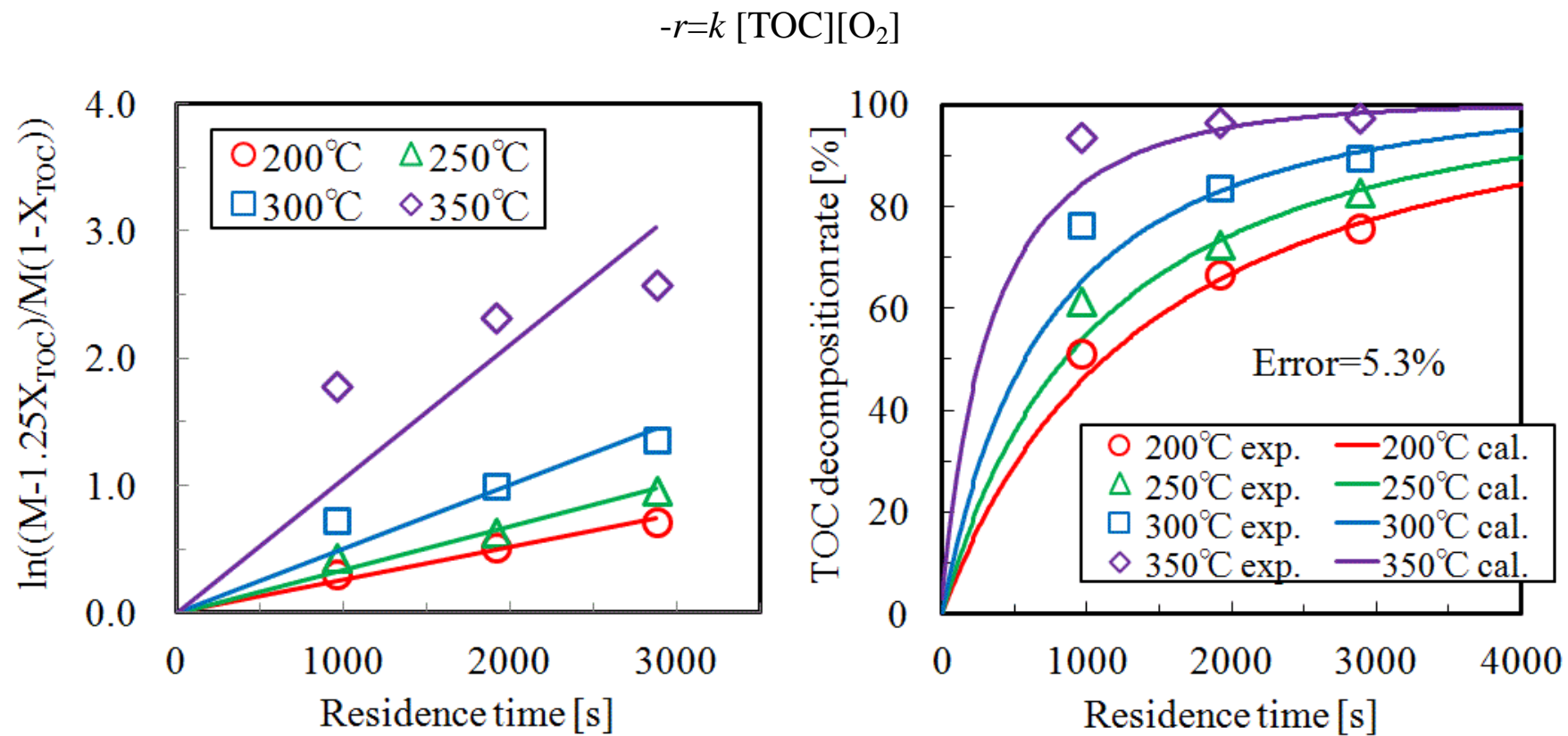


Fig. 3-3-15 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater with MnO_2 catalyst in subcritical water region (25 mg/L of initial TOC, 10MPa at 200-300 °C, 18 MPa at 350 °C, 1.5 of oxygen supply ratio)

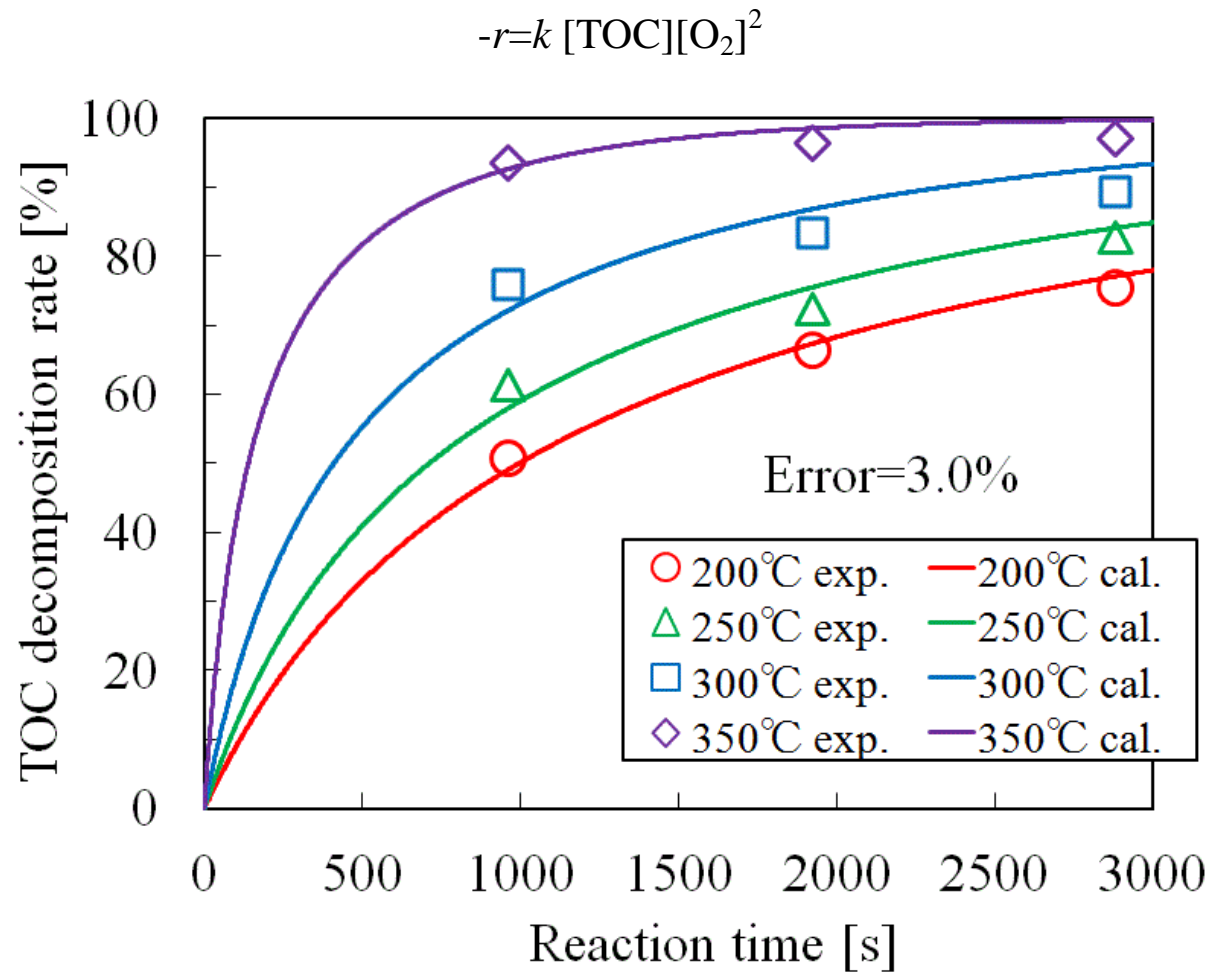


Fig. 3-3-16 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater with MnO_2 catalyst in subcritical water region (25 mg/L of initial TOC, 10MPa at 200-300 °C, 18 MPa at 350 °C, 1.5 of oxygen supply ratio)

亜臨界水中で触媒を用いずに、あるいは触媒を用いて 25 mg/L モデル排水を水熱酸化した時、最適反応モデルと、そのモデルを用いた時の反応温度毎の速度定数を Table 3-3-2 に示す。

Table 3-3-2 Reaction rate constants of decomposition of TOC in model wastewater by subcritical water oxidation (25 mg/L of initial TOC)

Catalyst absence		Catalyst presence	
$-r=k [\text{TOC}]^2$		$r = \frac{kK_A C_A K_B C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)^2}$	
T [°C]	k [L/mol s]	T [°C]	k [L/mol s]
200	0.216	200	0.0753
250	0.279	250	0.561
300	0.404	300	2.702
350	0.916	350	9.788

これらの速度定数を用いたアレニウスプロットを Fig. 3-3-17 に示す。最小二乗法で触媒あり、なしの場合のプロットの近似直線を引き、直線の傾きから活性化エネルギー E_a を求めたところ、無触媒の場合は 22.4 kJ/mol、触媒存在の場合は 19.8 kJ/mol となった。このことから、低濃度モデル排水の亜臨界水酸化のケースは少し触媒効果が見られた。

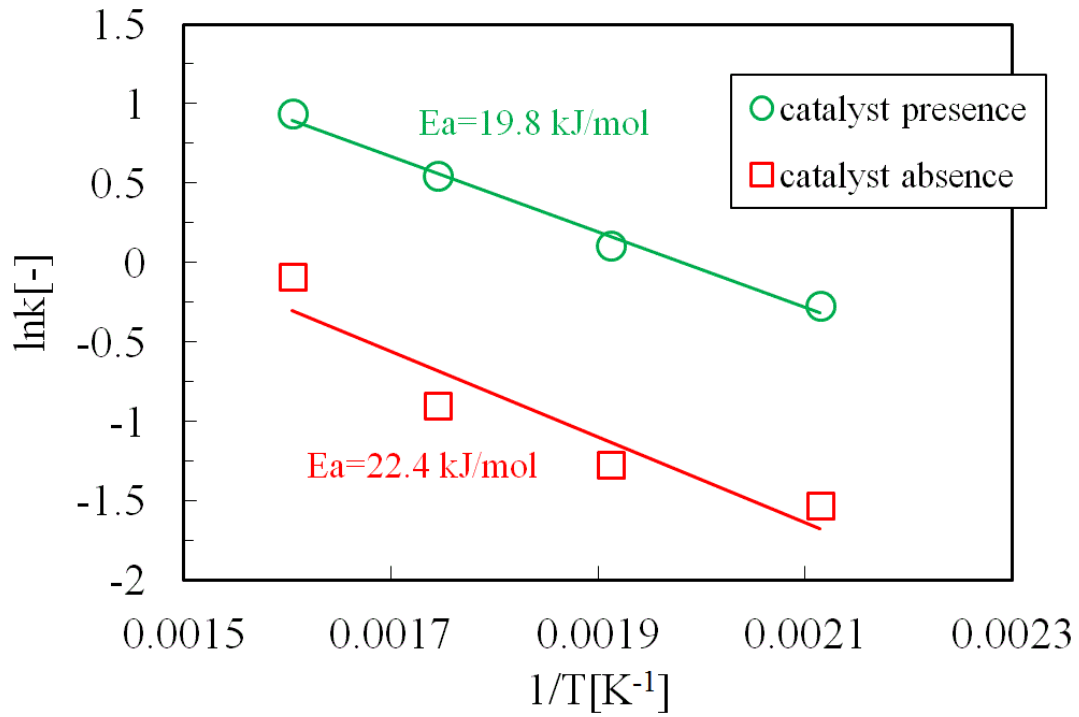


Fig. 3-3-17 Arrhenius plot of decomposition reaction of TOC in model wastewater by subcritical water oxidation (25mg/L of initial TOC)

3-3-1-4-3 過熱水蒸気酸化による分解反応の速度解析

3-3-2-2 節で示した実験結果と 3-3-2-4-1 節に示した反応速度モデルを用いて、モデル排水の過熱水蒸気酸化の速度解析を行った。

無触媒の場合、反応場の考察から適切な反応モデルは(3-13)式、(3-7)式である。この時の結果を Fig. 3-3-18、Fig. 3-3-19 に示す。両方を比較すると、(3-13)式の方、若干相関誤差が小さかったので、このモデルを採用した。このモデルを用いると全ての反応温度、滞留時間について、TOC 分解率の計算値は実験値と良好に一致した。一方、参考のために示した他の反応速度モデルによる計算結果は、(3-13)式や(3-7)式の結果よりも誤差が大きかった。

一方、触媒を用いた場合、反応場の考察から適切な反応速度モデルは(3-19)式で示されるラングミュア型吸着反応モデルである。この時の計算結果を Fig. 3-3-22 に示す。全ての実験点について、計算結果と良好に一致した。また、参考のために、他の反応モデルによる計算結果を Fig. 3-3-23～Fig. 3-3-26 に示す。これらの4つの反応モデルはラングミュア型吸着反応モデルよりも相関誤差が大きくなった。

以上の結果、無触媒での過熱水蒸気酸化は TOC と O₂ 濃度について各 1 次の反応モデル、MnO₂ 触媒を用いた過熱水蒸気酸化ではラングミュア型吸着反応モデルが適切であることがわかった。

$$-r=k [\text{TOC}][\text{O}_2]$$

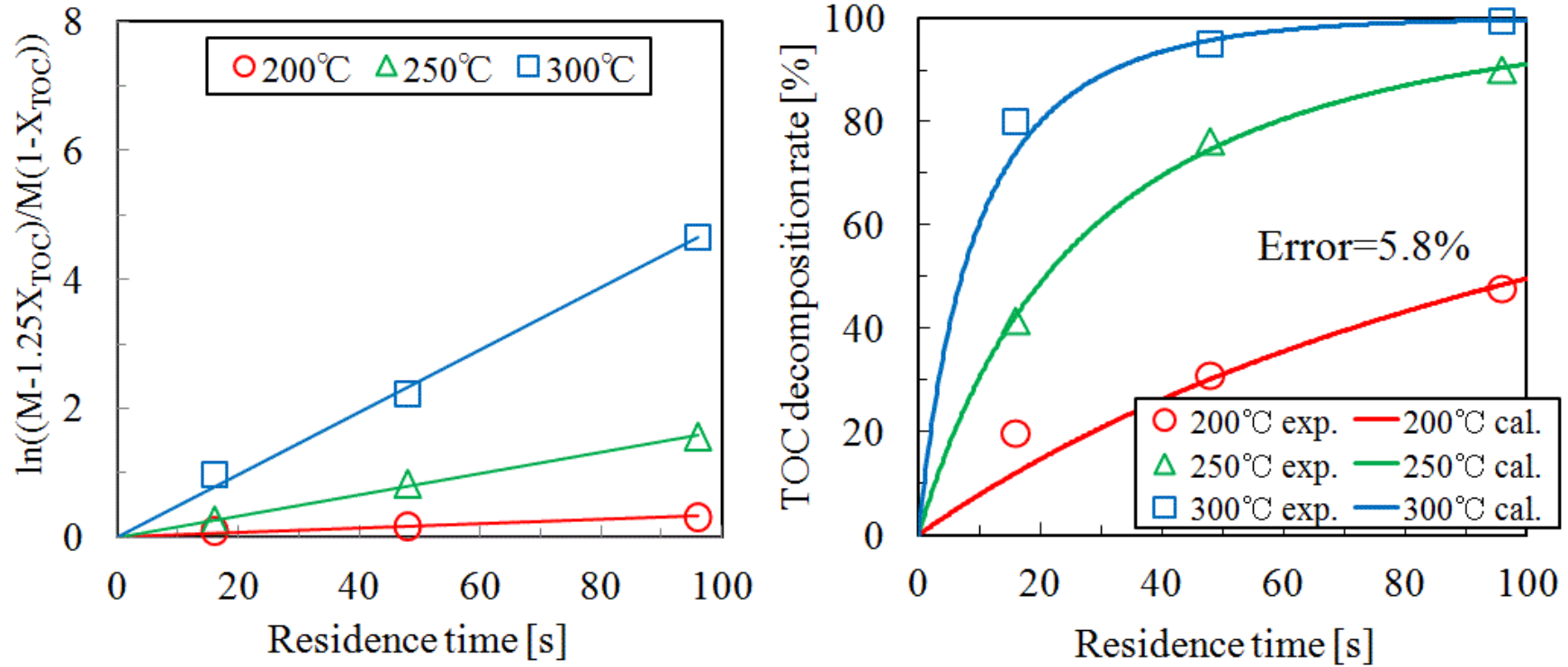


Fig. 3-3-18 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater without catalyst in superheated steam region (25 mg/L of initial TOC, 1 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

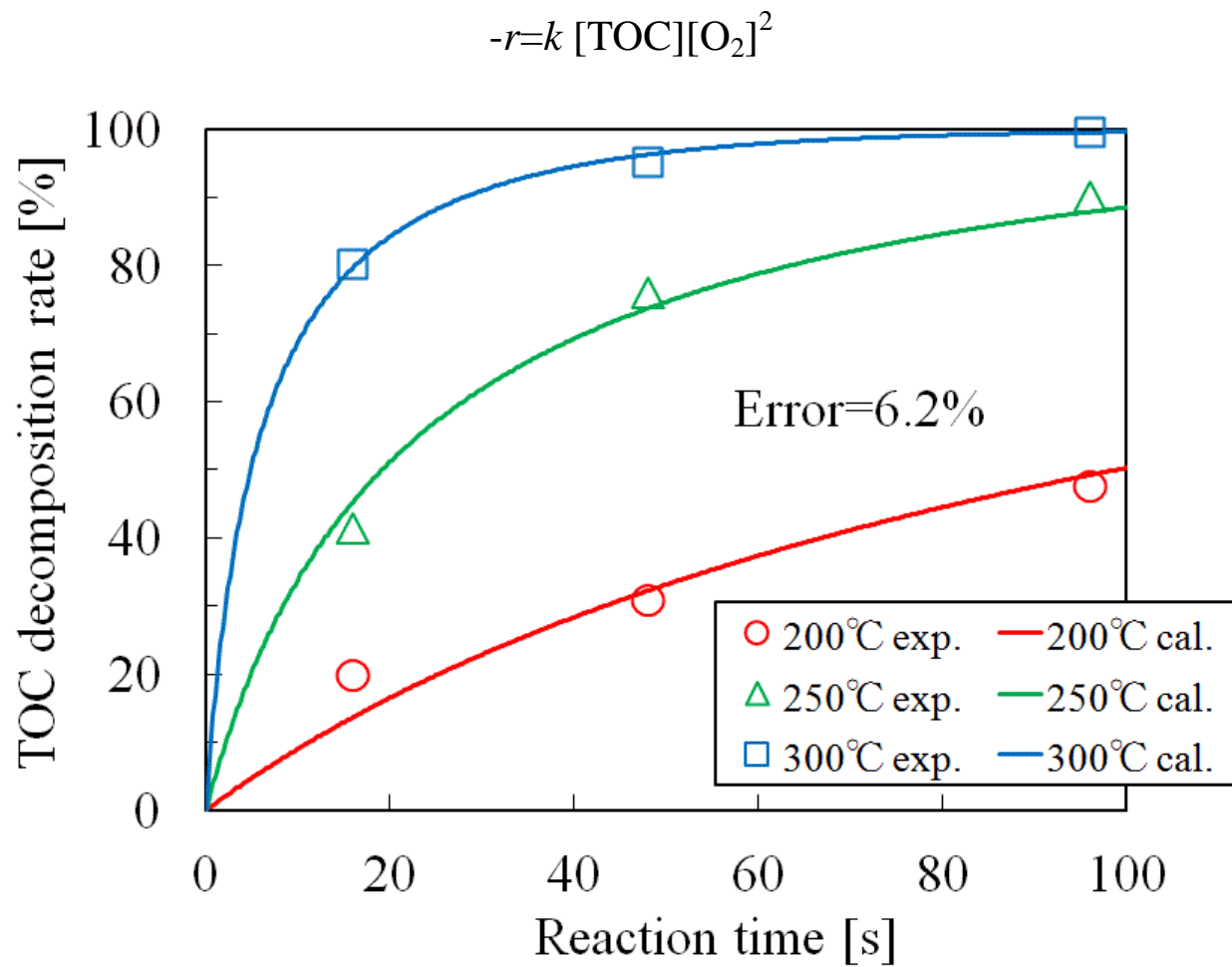


Fig. 3-3-19 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater without catalyst in superheated steam region (25 mg/L of initial TOC, 1 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

$$-r=k [\text{TOC}]$$

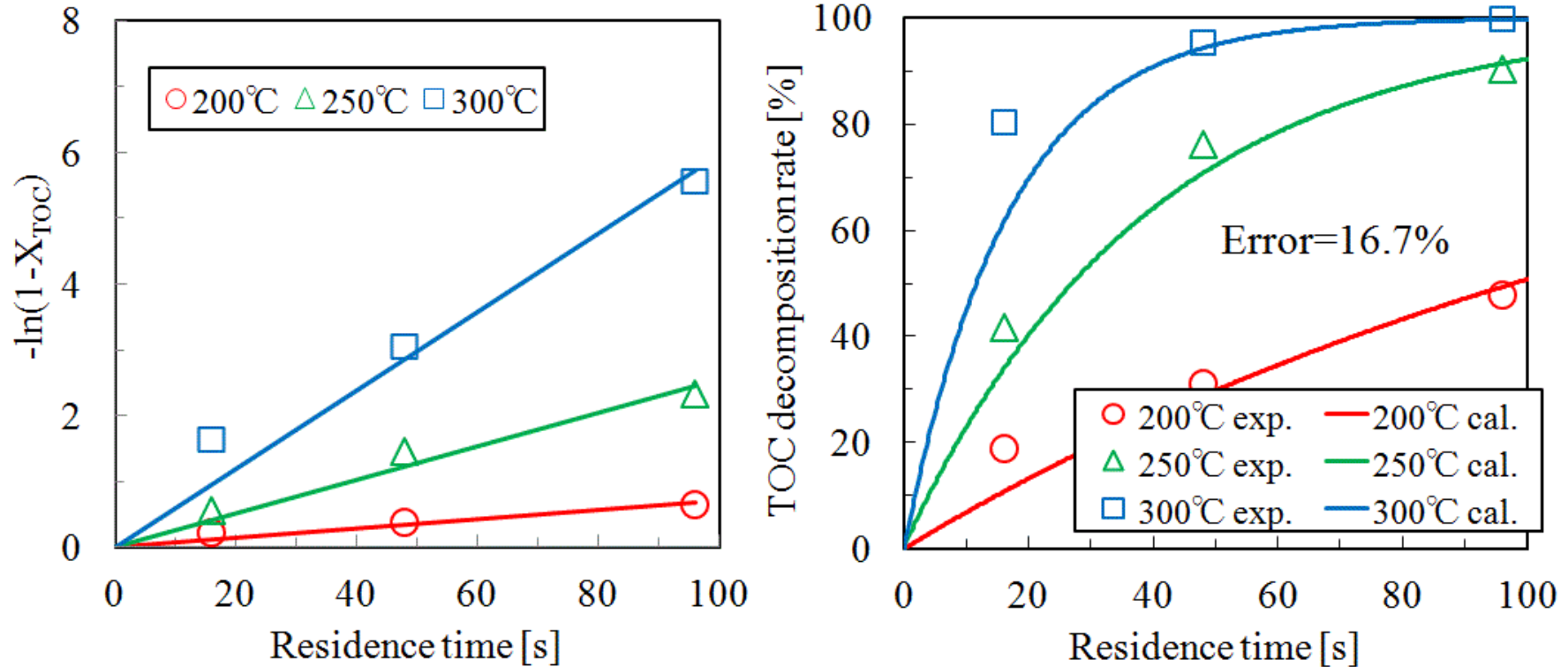


Fig. 3-3-20 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater without catalyst in superheated steam region (25 mg/L of initial TOC, 1 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

$$-r=k [\text{TOC}]^2$$

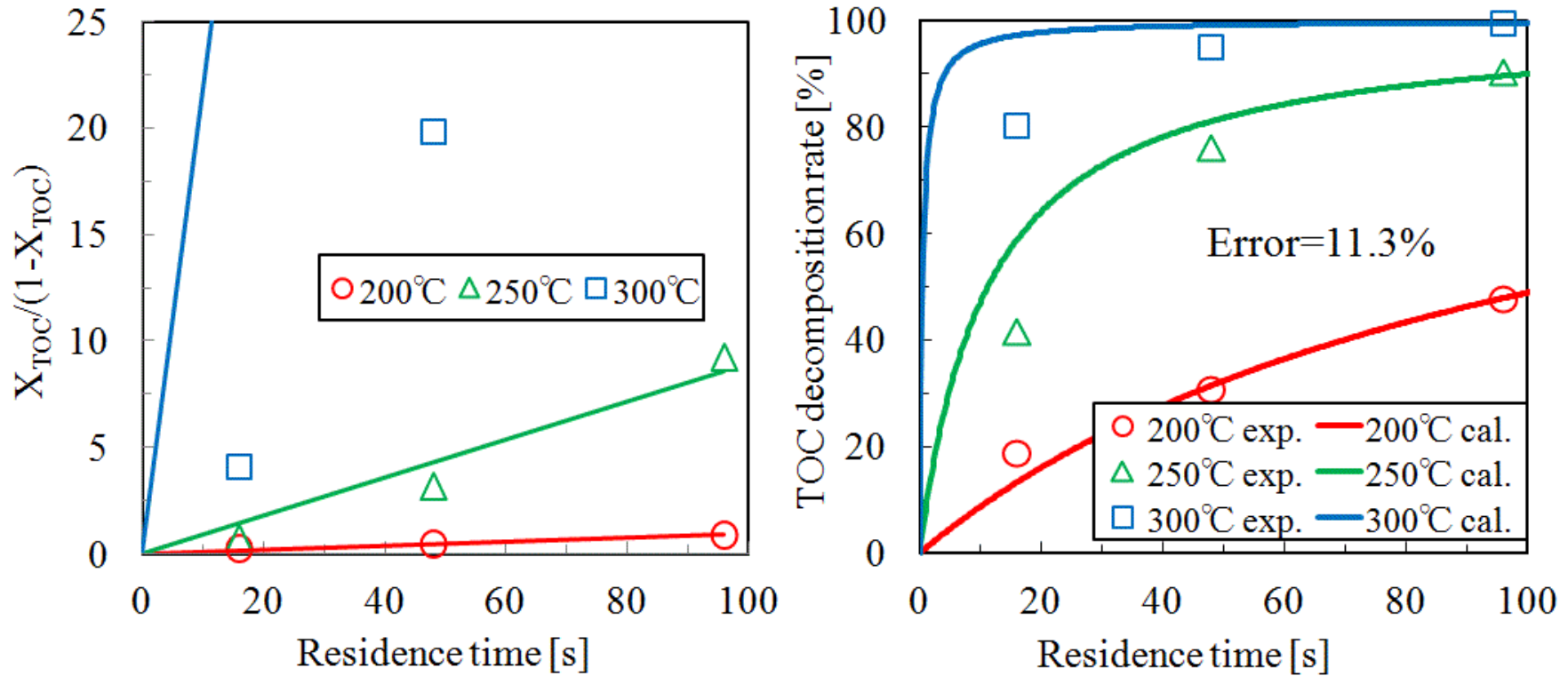


Fig. 3-3-21 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater without catalyst in superheated steam region (25 mg/L of initial TOC, 1 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

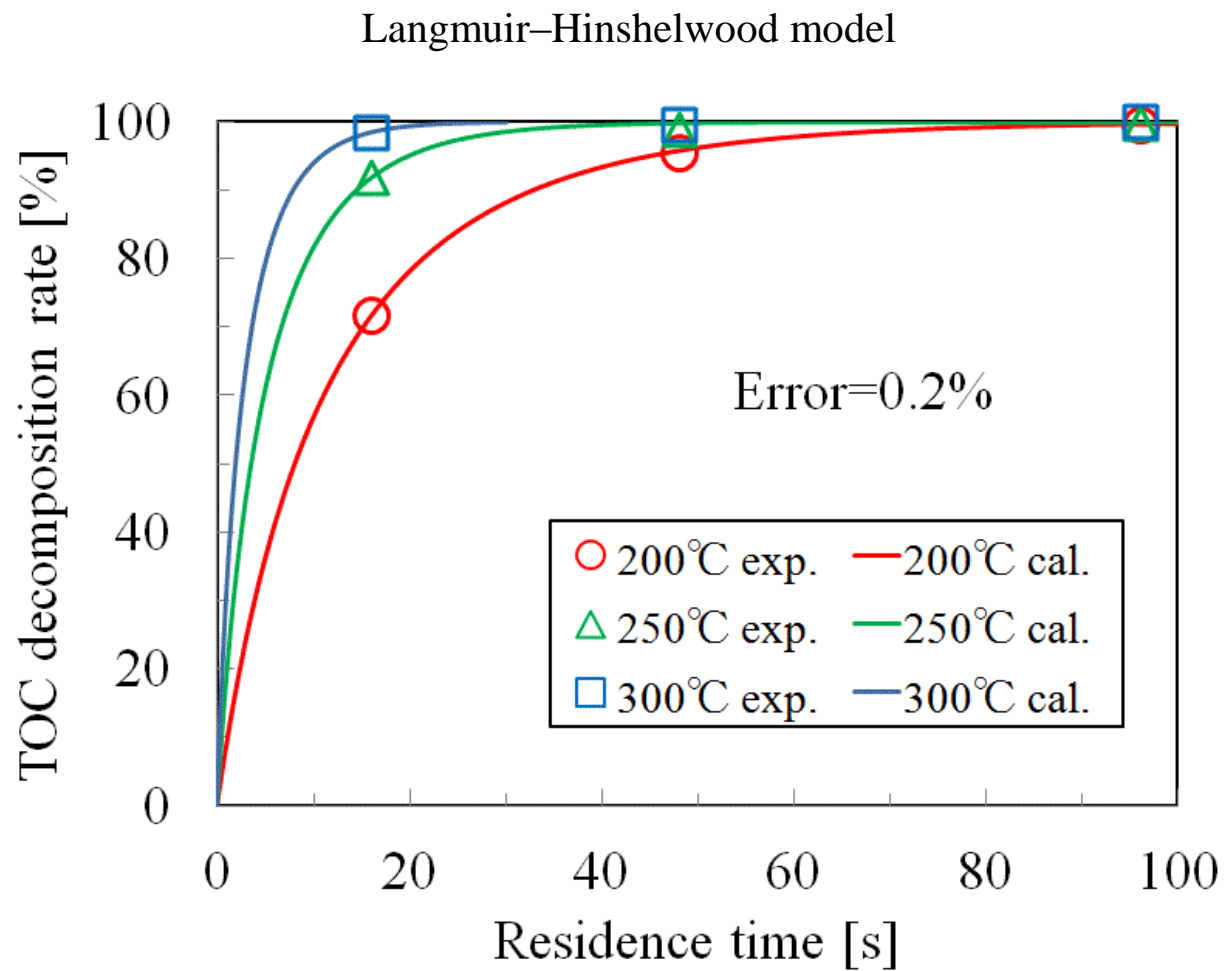


Fig. 3-3-22 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater with MnO₂ catalyst in superheated steam region (25 mg/L of initial TOC, 1 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

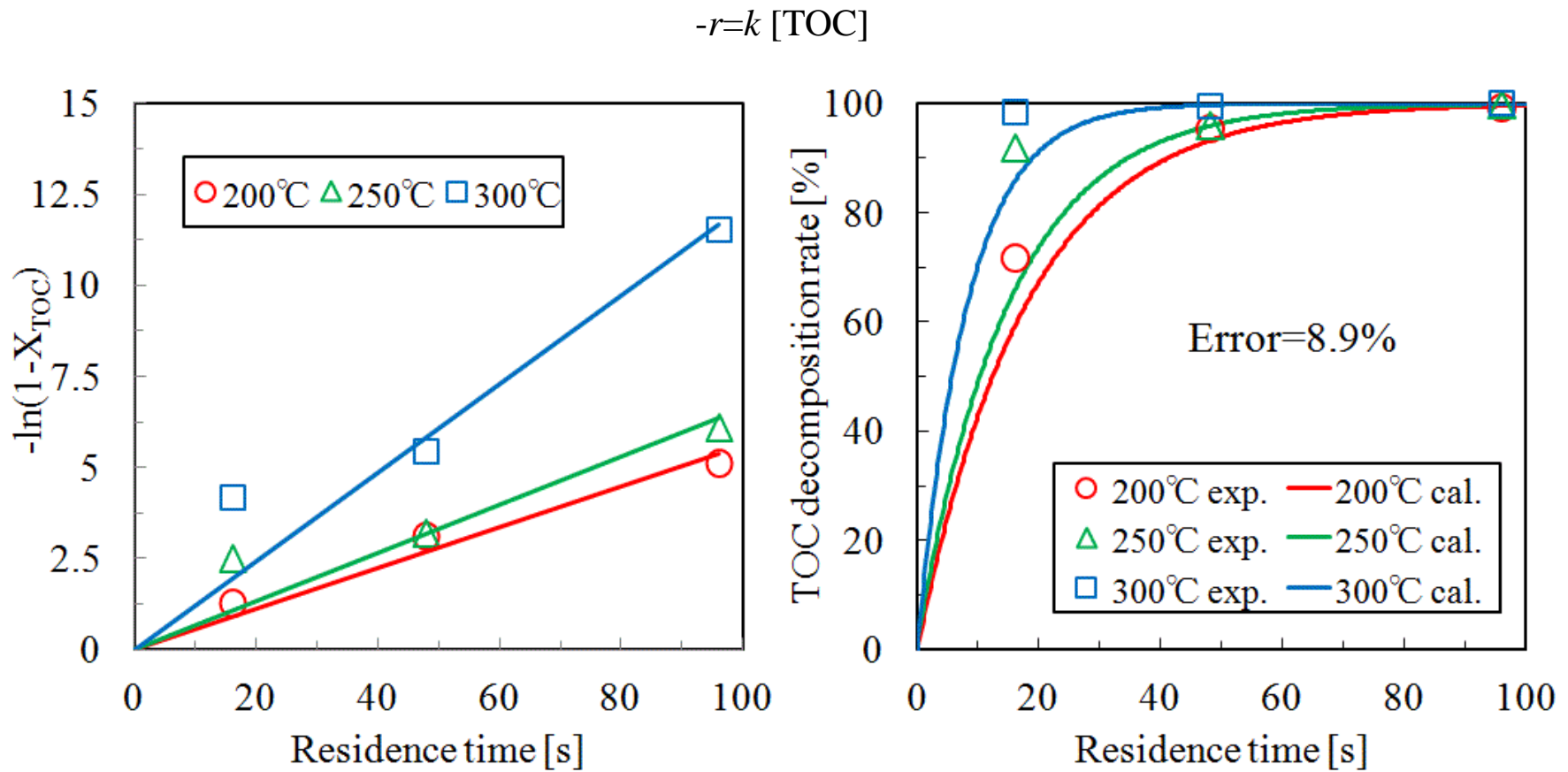


Fig. 3-3-23 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater with MnO_2 catalyst in superheated steam region (25 mg/L of initial TOC, 1 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

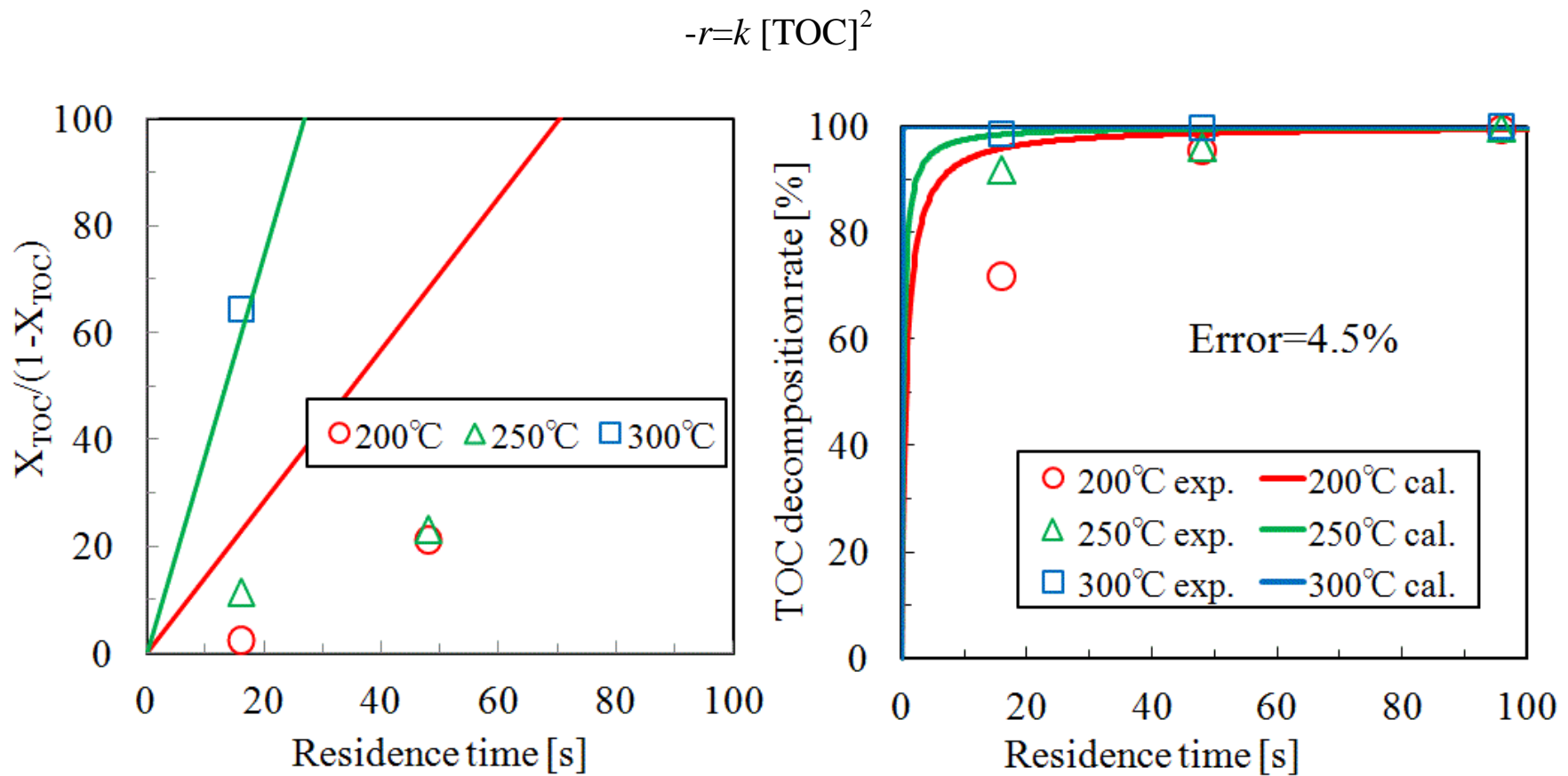


Fig. 3-3-24 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater with MnO_2 catalyst in superheated steam region (25 mg/L of initial TOC, 1 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

$$-r=k [\text{TOC}][\text{O}_2]$$

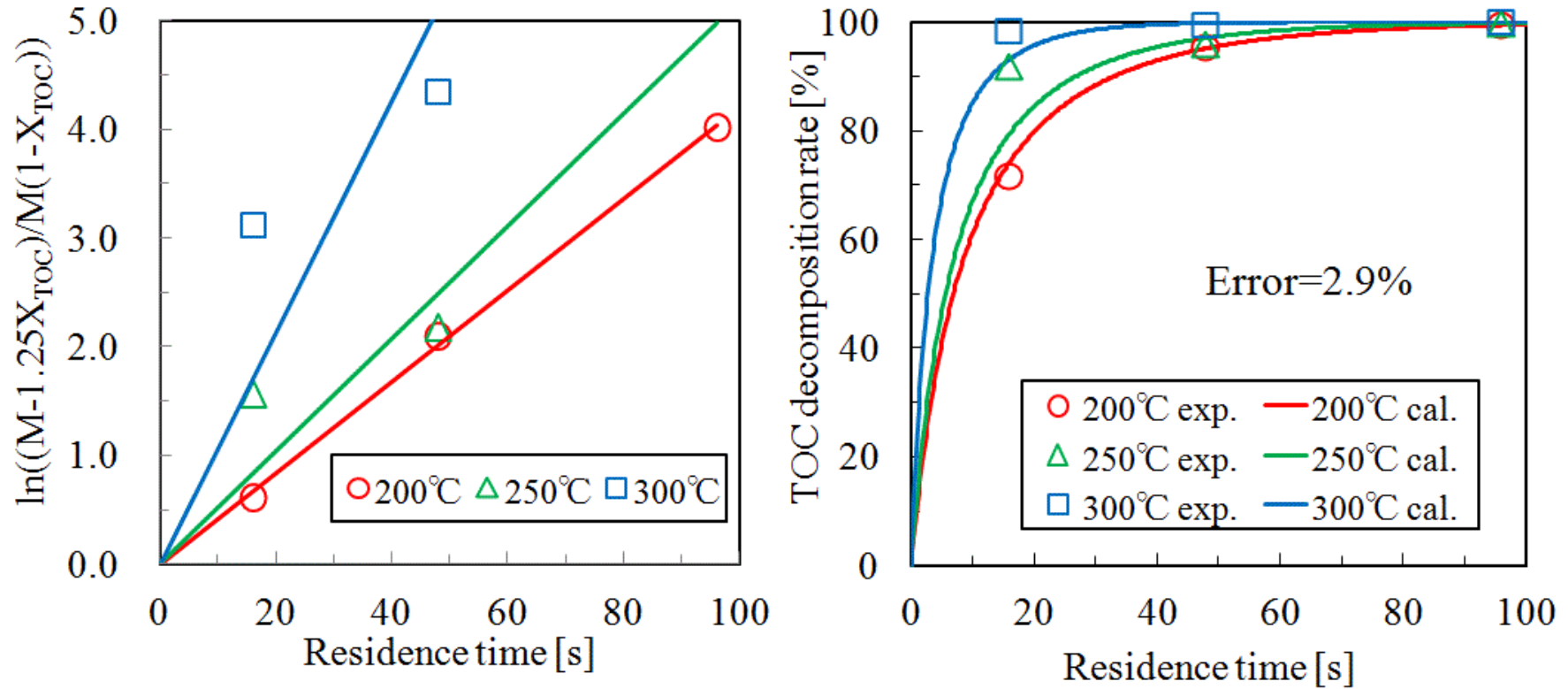


Fig. 3-3-25 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater with MnO_2 catalyst in superheated steam region (25 mg/L of initial TOC, 1 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

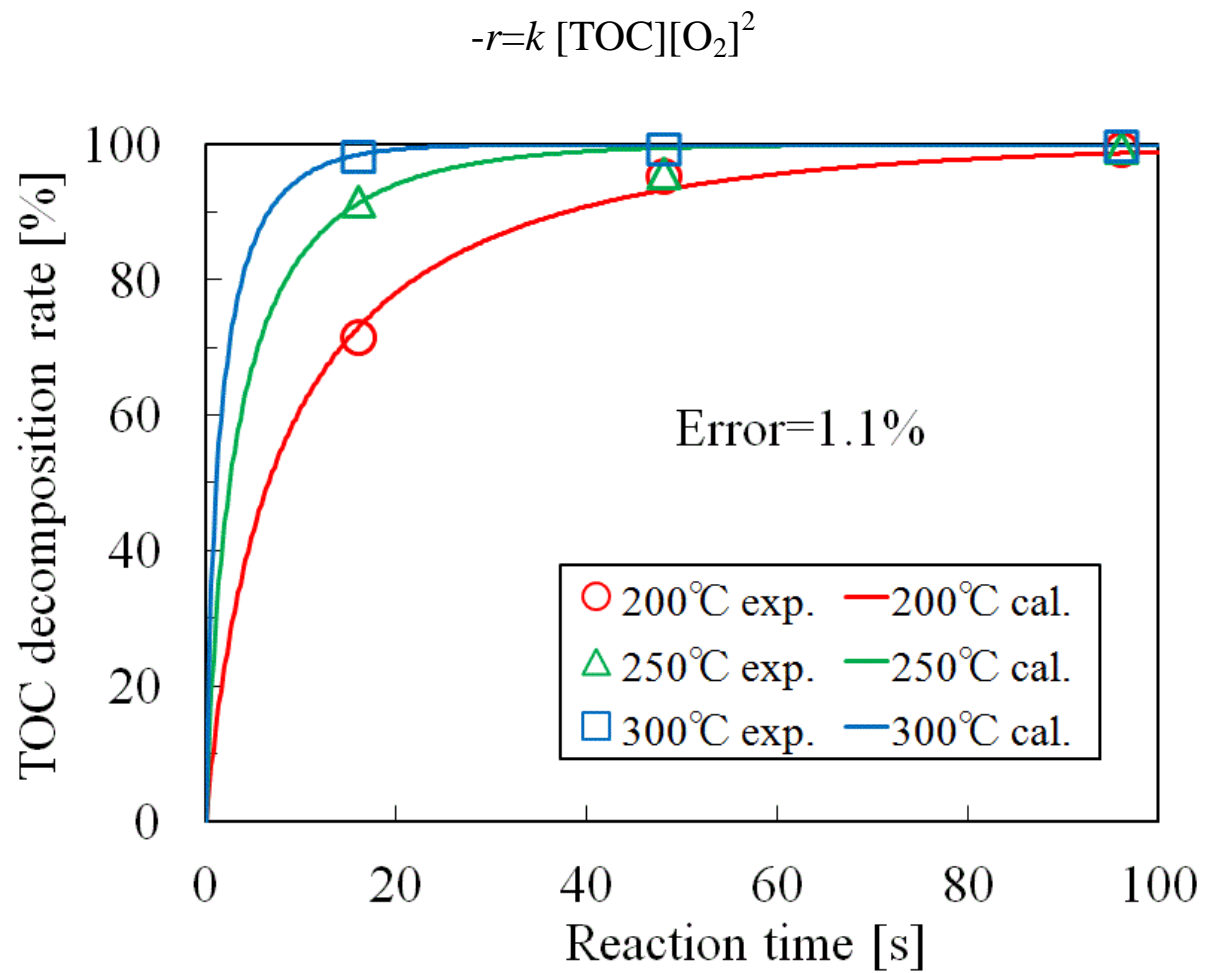


Fig. 3-3-26 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater with MnO_2 catalyst in superheated steam region (25 mg/L of initial TOC, 1 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

過熱水蒸気中で触媒を用いずに、あるいは触媒を用いて 25 mg/L モデル排水を水熱酸化した時、最適反応モデルと、そのモデルを用いた時の反応温度毎の速度定数を Table 3-3-3 に示す。

Table 3-3-3 Reaction rate constants of decomposition of TOC in model wastewater by superheated steam oxidation (25 mg/L)

Catalyst absence		Catalyst presence	
$-r=k [\text{TOC}][\text{O}_2]$		$r = \frac{kK_A C_A K_B C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)^2}$	
T [°C]	k [L/mol s]	T [°C]	k [L/mol s]
200	1.44	200	4.19
250	9.18	250	17.49
300	36.20	300	35.15

これらの速度定数を用いたアレニウスプロットを Fig. 3-3-26 に示す。触媒あり、なしのプロットについて最小二乗法で引いた直線の傾きから活性化エネルギー E_a を求めたところ、無触媒の場合は 72.7 kJ/mol、触媒存在の場合は 48.3 kJ/mol となり、このことから、低濃度モデル排水の水蒸気酸化のケースに二酸化マンガンが顕著な触媒効果が見られた。

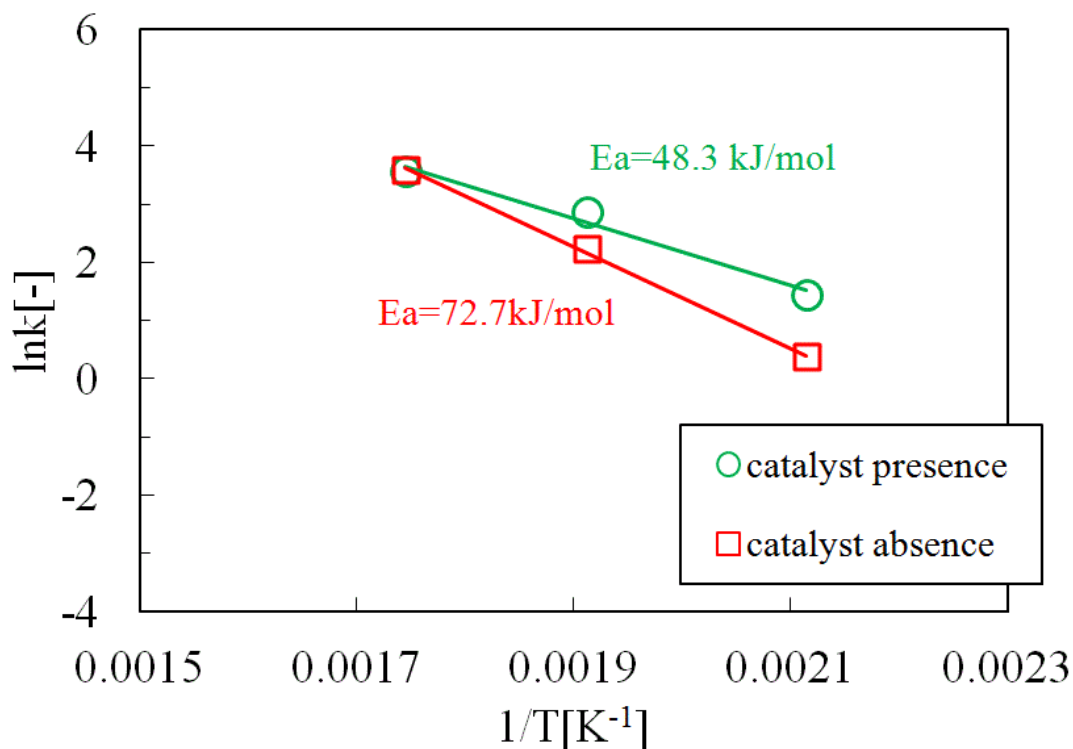


Fig. 3-3-27 Arrhenius plot of decomposition reaction of TOC in model wastewater by superheated steam oxidation (25mg/L of initial TOC)

3-3-1-4-4 反応モデルの検討

3-3-2-4-2 節で示した反応速度解析の結果から、亜臨界水酸化では、反応速度は酸素濃度に依存せず、触媒による分解反応の促進効果もあまり大きくなかった。この理由について、反応圧力が飽和水蒸気圧の亜臨界水酸化の場合では反応器中に気液 2 相が存在しており、亜臨界水中の溶存酸素量は少ないので、気相に過酸化水素水の熱分解により生成した酸素がそのまま存在し、亜臨界水に溶けにくい。その結果、触媒表面の吸着酸素量が少なくて吸着分解反応が進行しにくい。一方、過熱水蒸気酸化の反応場では水蒸気と酸素が均一相となるため、分解対象物は固体触媒上で酸素分子と接触しやすい状態である。そのため、反応物が均一に限り合った気相（無触媒の時）、あるいは気相+固体（触媒ありの時）という過熱水蒸気酸化反応場に比べて、酸素濃度が低い亜臨界水中での無触媒あるいは触媒反応という亜臨界水酸化の方が反応速度は低いといえる。

以上のことから、低濃度モデル排水の場合では、過熱水蒸気酸化は亜臨界水酸化よりも分解反応が速いと言える。

3-3-2 酸素を別ラインで供給した高濃度モデル排水の分解

全ての実験は Fig. 3-2-2 (b)に示す反応装置を用いて行った。Fig. 3-2-2 (a) の実験装置のように前もってモデル排水に過酸化水素水を加えると、反応器中で過酸化水素水が熱分解して OH ラジカルが発生し、メチルオレンジの酸化反応が始まる。一方、実際の排水処理プラントでは、コスト低減のために空気または酸素ガスを酸化剤に使用するので、過酸化水素水を熱分解して生成した酸素ガスを反応器に供給する方が実プラントに近い条件で実験が可能である。このために、高濃度モデル排水では、過酸化水素水を分解して得られた酸素ガスを別ラインで供給する(b)図の装置を用いた。3-3-2 節から二酸化マンガンが顕著な触媒効果を示すことにより、全ての分解実験は触媒存在下で行った。

3-3-2-1 モデル排水の亜臨界水酸化

低濃度モデル排水の場合と同じく、本実験では二酸化マンガン触媒を用いて、反応温度 200~300 °C、反応圧力 10 MPa の亜臨界水中で分解実験を行った。また全ての実験において酸素比は 1.5 だった。Fig. 3-3-28 に亜臨界水酸化による 300 mg/L の高濃度モデル排水の TOC 分解率と反応温度・滞留時間の関係を示す。反応温度および滞留時間の増加と共に TOC 分解率は増加し、最も高い反応温度の 300 °C の場合、滞留時間 192 s の 86.0 %から 2880 s の 97.9 %まで増加した。低濃度モデル排水の場合と比べて各温度の TOC 分解率が少し上がったが、300 °C、10 MPa、2880 s の条件でも TOC 分解率は 97.9 %にとどまり、目標の TOC 分解率 99.7 %以上を達成しなかった。

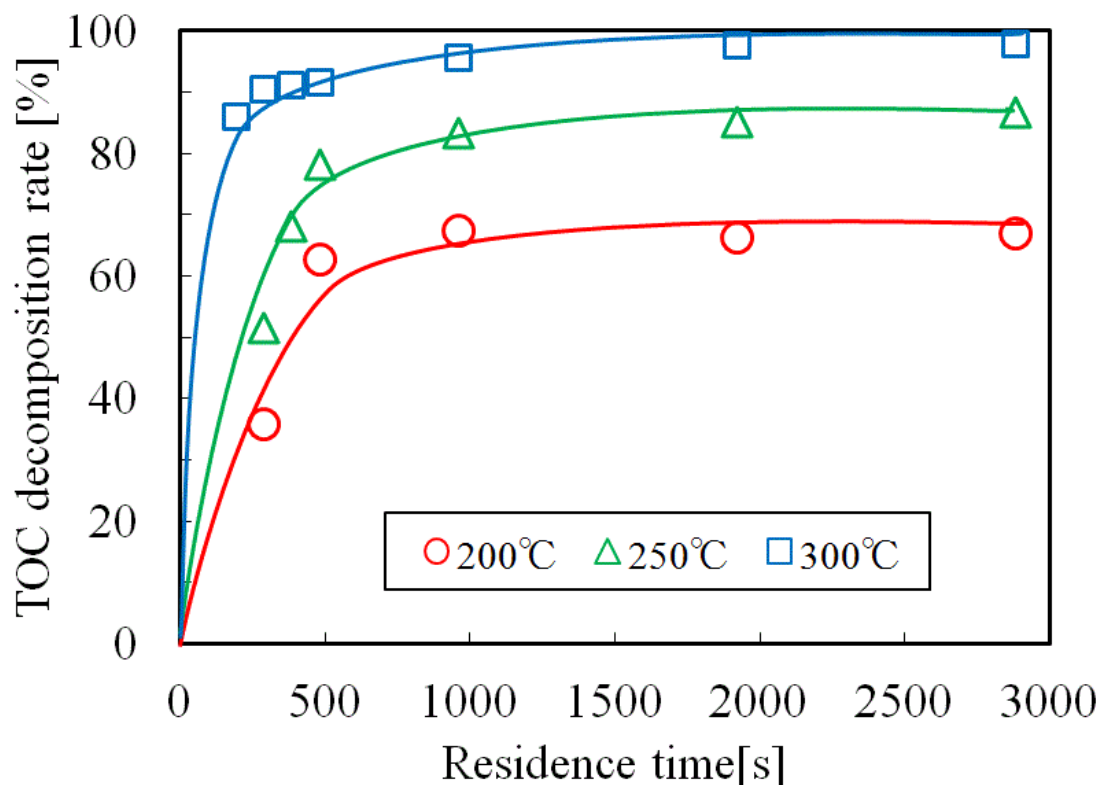


Fig. 3-3-28 TOC decomposition rate of wastewater treated by subcritical water oxidation with MnO_2 catalyst (300 mg/L of initial TOC, 10 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

3-3-2-2 モデル排水の過熱水蒸気酸化

低濃度モデル排水の場合と同じく、本実験では 200～300℃、反応圧力 1 MPa の過熱水蒸気中で分解実験を行った。また全ての実験において酸素比は 1.5 だった。

Fig. 3-3-29 に過熱水蒸気酸化による 300 mg/L の高濃度モデル排水の TOC 分解率と反応温度・滞留時間の関係を示す。反応温度および滞留時間の増加と共に TOC 分解率は増加し、反応温度が最も高い 300℃ の場合、滞留時間 2.4 s の 68.0 % から 16 s の 99.8 % まで増加した。低濃度モデル排水の場合と比べて TOC 分解率はほぼ同じ結果が得られた。300℃、1 MPa、16 s の時、TOC 分解率は 99.7 % と目標の TOC 分解率 99.7 % を達成した。

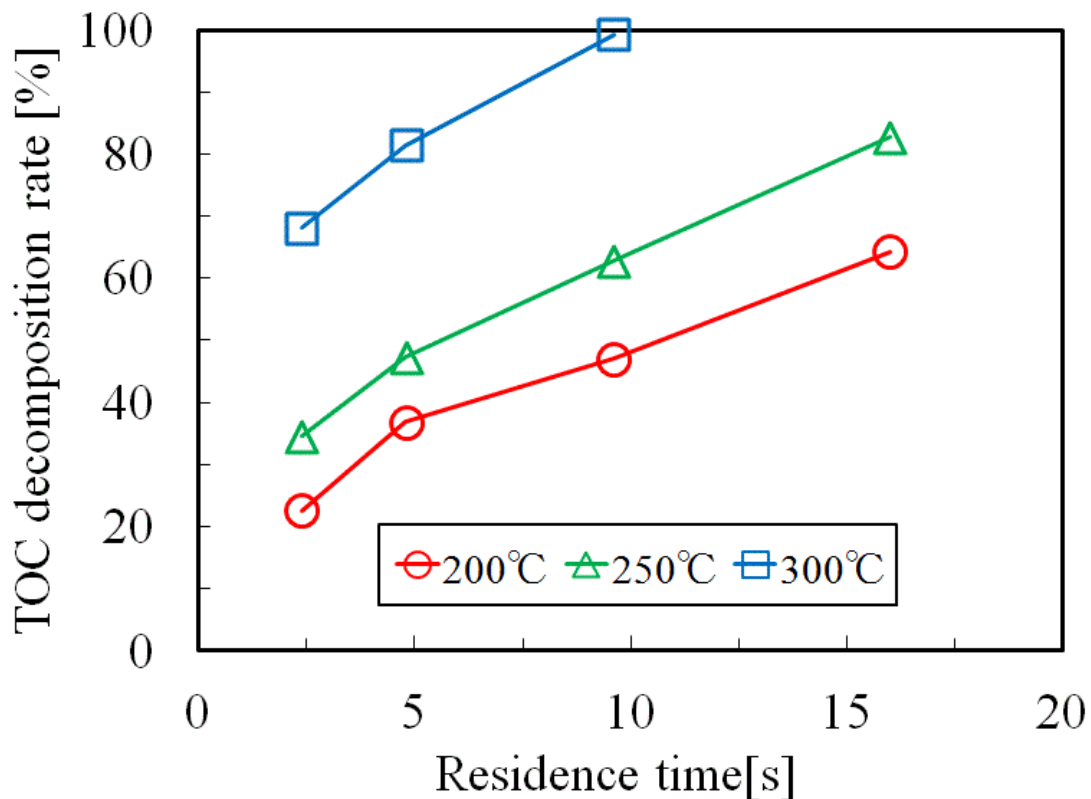


Fig. 3-3-29 TOC decomposition rate of wastewater treated by superheated steam oxidation with MnO_2 catalyst (300 mg/L of initial TOC, 1 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

3-3-2-3 亜臨界水酸化と過熱水蒸気酸化の TOC 分解率の比較

以上の結果より、亜臨界水酸化と過熱水蒸気酸化において、TOC 分解率が最も高かった時の分解条件を Table 3-3-4 に示す。温度、圧力、時間の 3 つのパラメータを比較した結果、高濃度モデル排水に対して、低濃度モデル排水と同様に過熱水蒸気酸化は亜臨界水酸化より低温、低圧、短時間で高い分解率が得られるというメリットがあることがわかった。これは、過酸化水素の加熱により発生した酸素ガスは気相である過熱水蒸気中では均一に混合して有機物と効率よく接触するが、液体である亜臨界水中では液体水中に溶解する酸素量は非常に少ないので、水蒸気中に比べて酸素と有機物の反応が進みにくいためと考えられる。以上のことから染料排水の処理には、二酸化マンガン触媒存在

下 250°C、1 MPa の過熱水蒸気酸化が適しており、反応器中の滞留時間は 16 s と短時間で十分なことが明らかになった。

Table 3-3-4 Comparison of TOC decomposition rate between subcritical water and superheated steam in the case of 300 mg/L

	Subcritical water	Superheated steam
Reaction temperature [°C]	300	250
Reaction pressure [MPa]	10	1
Residence time [s]	2880	16
MnO ₂ catalyst	Presence	Presence
Oxygen ratio	1.5	1.5
TOC decomposition rate [%]	97.9	99.8

3-3-2-4 分解反応の速度解析

3-3-2-1 節で示す n 次反応モデルとラングミュア型吸着反応モデルを用いて低濃度排水と同じく、それぞれの反応モデルを用いて、高濃度モデル排水の水熱酸化分解反応の速度解析を行った。

3-3-2-4-1 亜臨界水酸化による分解反応の速度解析

高濃度モデル排水の場合の 2 次反応モデルを用いて分解反応の速度解析を行った。結局、実験値と計算値の目的関数 F がより大きかった。TOC 分解率の結果から判断して分解反応は 2 段階の構造に分けた。低濃度モデル排水と同じく酸素濃度を依存せず、二段階 1 次反応モデルであった。以下の式を表す。

$$-\ln \frac{[\text{TOC}]}{[\text{TOC}]_0} = k_1 t \quad (3-20)$$

$$-\ln \frac{[\text{TOC}]}{[\text{TOC}]_0} = k_2 t + \alpha \quad (3-21)$$

ここで、 $[\text{TOC}]_0$ は TOC 初濃度、 k_1 、 k_2 はそれぞれ段階①段階②の反応速度定数、 α は定数である。 t は段階①と段階②の交差点より決定した。亜臨界水酸化による高濃度モデル排水の速度解析の結果を Fig. 3-3-30 に示す。段階①と段階②について両方ともに TOC 分解率の計算値と実験値が良好に一致した。即ち、亜臨界水酸化による高濃度モデル排水の分解反応は二段階 1 次反応が妥当だった。

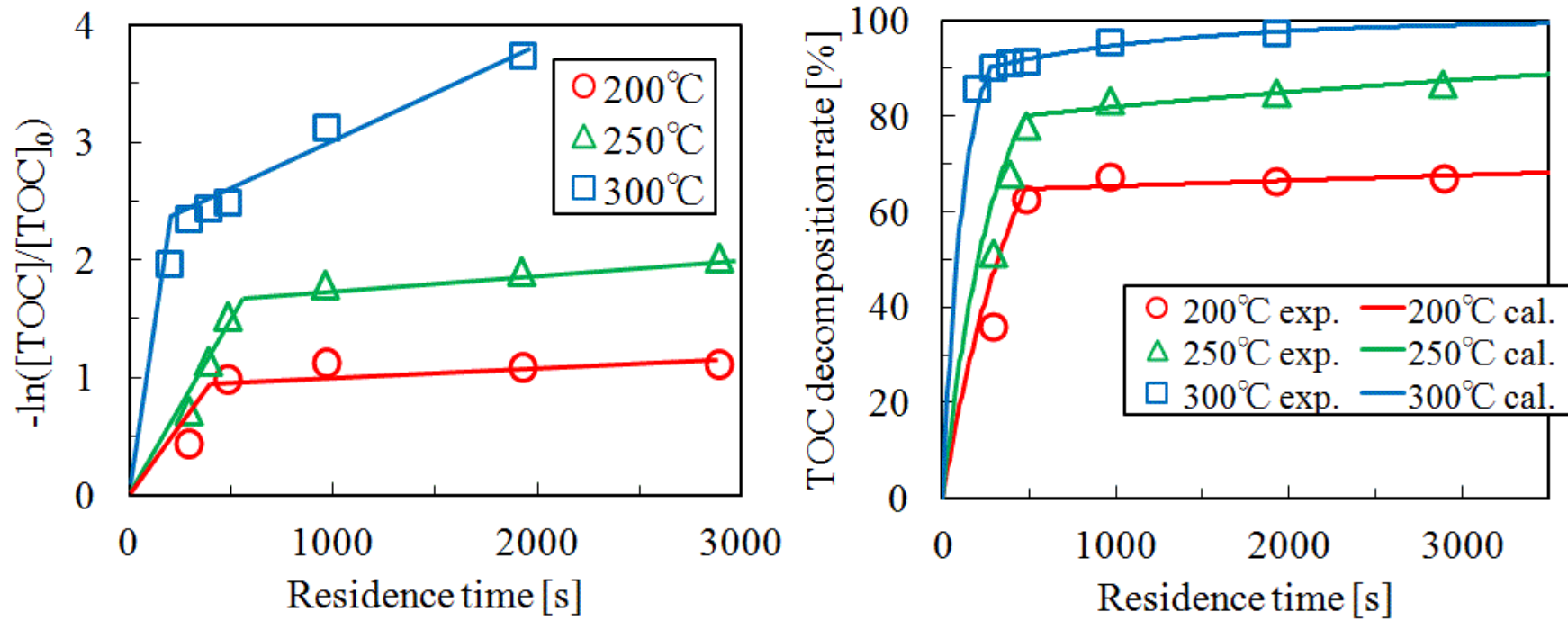


Fig. 3-3-30 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater by two-step first-order reaction model in subcritical water region (300 mg/L of initial TOC, MnO₂ catalyst, 10 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio).

Fig. 3-3-30 から計算した二段階単分子1次反応モデルの各温度の速度定数と α を Table 3-3-5 に示す。

Table 3-3-5 Reaction rate constants of decomposition of TOC in model wastewater by subcritical water oxidation (300 mg/L, unimolecular-type second-order reaction)

T [°C]	k_1 [1/s]	k_2 [1/s]	α
200	2.17×10^{-3}	0.34×10^{-4}	1.03
250	3.36×10^{-3}	1.89×10^{-4}	1.52
300	8.33×10^{-3}	8.66×10^{-4}	2.13

これらの速度定数を用いたアレニウスプロットを Fig. 3-3-31 に示す。最小二乗法で引いた直線の傾きから活性化エネルギー E_a を求めたところ、段階①は 29.9 kJ/mol、段階②は 72.9 kJ/mol となった。

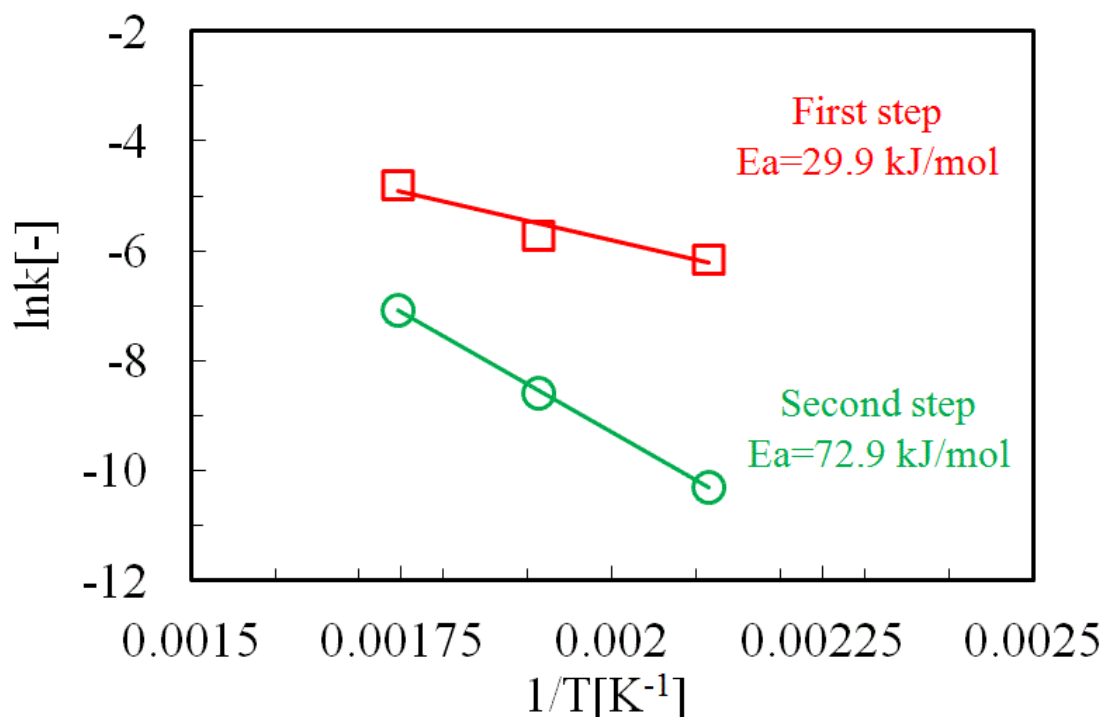


Fig. 3-3-31 Arrhenius plot of decomposition reaction of TOC in model wastewater by superheated steam oxidation (300 mg/L of initial TOC)

3-3-2-4-2 過熱水蒸気酸化による分解反応の速度解析

高濃度モデル排水の場合のラングミュア型吸着反応モデルを用いて分解反応の速度解析を行った。全ての実験点について、計算結果と良好に一致した。また、計算した速度定数を用いたアレニウスプロットをした。最小二乗法で引いた直線の傾きから活性化エネルギー E_a を求めた結果は 46.8 kJ/mol でした。Fig. 3-3-32、Fig. 3-3-33 にそれらの結果を示す。

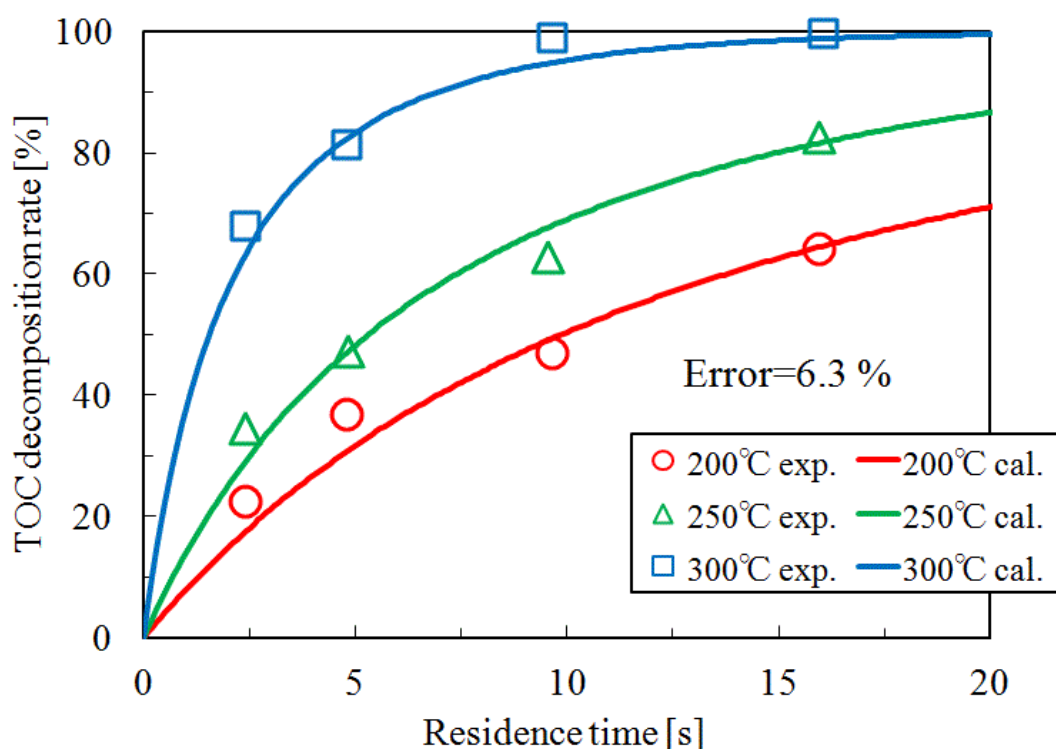


Fig. 3-3-32 Kinetic analysis of decomposition of TOC in model wastewater with MnO_2 catalyst in superheated steam region (300 mg/L of initial TOC, 1MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

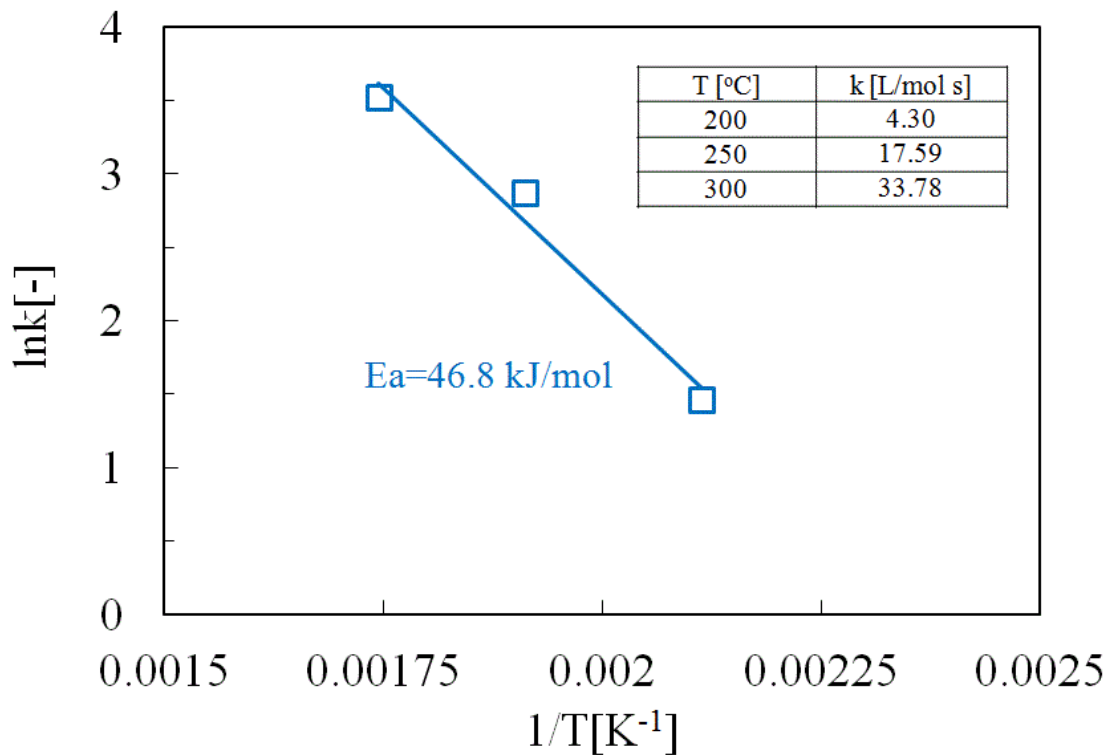


Fig. 3-3-33 Arrhenius plot of decomposition reaction of TOC in model wastewater by superheated steam oxidation (300 mg/L of initial TOC)

3-3-2-5 反応モデルの検討

3-3-2-4-1 節で示した亜臨界水酸化は二段階 1 次反応であった。この反応モデルでは、安定した難分解性中間体を決定することが重要です。いくつかの文献は N,N-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン及びスルファニル酸がともにメチルオレンジの光触媒⁵⁾及び酵素分解⁶⁾の研究に主要な中間体であったことを報告しています。本研究では、HPLC によって亜臨界水酸化の中間体を分析し、微量な N,N-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン及びスルファニル酸を含む生成物を見つけた。それによってこれら 2 つの化合物は亜臨界水酸化に難分解性中間体であることが推測した。その理由で、低濃度モデル排水の TOC 濃度はより低い、中間体を生成しにくいことが分かった。

3-3-3 エネルギー計算

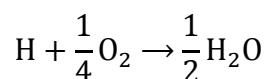
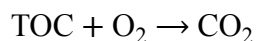
今回使用した流通式水熱酸化反応装置は、反応器から染料排水中の有機物（染料）の燃焼熱と高温高压の留出水が排出される。このために燃焼熱を回収し有効利用することによって、排水処理と熱エネルギー回収が両立できるシステムを構築することが期待できる。この節では、流通型水熱酸化反応装置から排出される熱エネルギーとプロセスの運転に必要な投入エネルギーを計算し、どの程度のエネルギーを回収可能か検討した。

Fig. 3-3-33 に染料排水の流通式水熱酸化反応装置のエネルギー収支を示す。ここでは排水 1 ton/hr を、モデル排水の最高の TOC 分解率の処理条件、350 °C、18 MPa の亜臨界水酸化、250 °C、1 MPa の過熱水蒸気酸化でそれぞれ処理するプロセスを想定した。この時、TOC 25mg/L の低濃度排水および TOC 300mg/L の高濃度排水の 2 種類の排水処理を検討した。

染料排水の酸化反応

1ton/hr の低濃度排水(25 mg/L)中には 25 g/hr の TOC が含まれており、1 ton/hr の高濃度排水(300 mg/L)中には 300 g/hr の TOC が含まれている。これらを炭素のモルに換算すると、低濃度排水、高濃度排水の TOC 量はそれぞれ 2.083 mol/hr、25 mol/hr である。またメチルオレンジでは、1 分子中に炭素原子と同数の水素原子が含まれている。他の染料では炭素原子と水素原子の数の比は不明だが、ここでの計算では、メチルオレンジと同様に炭素と水素原子の数は同じと仮定した。

反応式：



上の 2 つの反応式から、1.5 倍の化学量論量の必要供給酸素量は低濃度排水では

(2.083+2.083×0.25)×1.5 より 3.91 mol/hr、高濃度排水では(25+25×0.25)×1.5 より 46.9 mol/hr であった。空気中の酸素の体積割合は 21 %なので、必要酸素量を空気量に換算すると、低濃度排水では 18.62 mol/hr、高濃度排水では 223.3 mol/hr となり、体積に換算すると低濃度排水では 0.416 Nm³/hr、高濃度排水では 4.98 Nm³/hr の空気が必要である。

投入エネルギー

(1) 空気の圧縮エネルギー Q_{Air}

圧縮機により空気を圧縮するエネルギー Q_{Air} を次式で計算した。ここでは、ポリトロップ圧縮で 5 段圧縮機を用いて多段の途中は冷却すると仮定して計算した⁷⁾。

$$-Q_{Air}[\text{kJ}] = \frac{smnRT}{n-1} \left\{ (P_2/P_1)^{n-1/sn} - 1 \right\} \quad (3-22)$$

ここで s は圧縮段数で今回は 5、m は空気のコル数[mol]、n は比熱比 1.5⁸⁾、R は気体定数 8.314[J/mol・K]、T は絶対温度[K]で今回 298.15 K、 P_1 は初期圧力[MPa]で 0.1 MPa、 P_2 は圧縮後の圧力[MPa]である。空気の圧縮エネルギーは、

$$\begin{aligned} \text{低濃度排水の亜臨界水酸化では、} & Q_{Air} = 5 \times 18.62 \times 1.5 \times 8.314 \times 298.15 / 0.5 \times ((18/0.1)^{0.5/7.5} - 1) \\ & = 286.4 \text{ kJ/hr (m=18.62 mol、} P_1=0.1 \text{ MPa、} P_2=18 \text{ MPa)} \end{aligned}$$

高濃度排水の亜臨界水酸化では、 $Q_{Air} = 3434.7 \text{ kJ/hr (m=223.3 mol、} P_1=0.1 \text{ MPa、} P_2=18 \text{ MPa)}$

$$\text{低濃度排水の水蒸気酸化では、} Q_{Air} = 114.9 \text{ kJ/hr (m=18.62 mol、} P_1=0.1 \text{ MPa、} P_2=1 \text{ MPa)}$$

$$\text{高濃度排水の水蒸気酸化では、} Q_{Air} = 1377.6 \text{ kJ/hr (m=223.3 mol、} P_1=0.1 \text{ MPa、} P_2=1 \text{ MPa)}$$

(2) 空気の加熱エネルギー Q_{R1}

0.1MPa における空気のモル比熱 C_p は、次式より求めた⁹⁾。

$$C_p \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (3-23)$$

ここで、文献⁹⁾より $a=2.894 \times 10^{-2}$, $b=4.147 \times 10^{-6}$, $c=3.191 \times 10^{-9}$, $d=-1.965 \times 10^{-12}$ である。0.1 MPa における空気のマール比熱を(3-23)式から計算した結果、25 °C から 250 °C、25 °C から 350 °C における平均マール比熱はそれぞれ 0.0298 kJ/(mol・K)、0.0304 kJ/(mol・K)である。10 MPa、18 MPa でも比熱は変わらないと仮定して、これらの比熱を用いると空気を 25 °C から 250 °C または 350 °C まで加熱する時のエンタルピーはそれぞれ 6.71 kJ/mol、9.88 kJ/mol である。これらの値と空気供給量より、空気の加熱エネルギーは、

低濃度排水の亜臨界水酸化では、 $Q_{R1}=9.88 \times 18.62=184.0$ kJ/hr ($\Delta H=9.88$ kJ/mol、空気 18.62 mol/hr)

高濃度排水の亜臨界水酸化では、 $Q_{R1}=2206.2$ kJ/hr ($\Delta H=9.88$ kJ/mol、空気 223.3 mol/hr)

低濃度排水の水蒸気酸化では、 $Q_{R1}=124.9$ kJ/hr ($\Delta H=6.71$ kJ/mol、空気 18.62 mol/hr)

高濃度排水の水蒸気酸化では、 $Q_{R1}=1498.3$ kJ/hr ($\Delta H=6.71$ kJ/mol、空気 223.3 mol/hr)

(3) 排水の圧送エネルギー Q_w

大気圧の染料排水を 0.1 MPa から 1 MPa または 18 MPa の水熱酸化装置に圧送するために要するポンプ軸動力は、次式より求めた⁹⁾。

$$Q_F[\text{kWh}] = \frac{\rho_l g q h}{\eta} \quad (3-24)$$

ここで $\rho_l g h$ は供給圧力[MPa]、 q は供給流量[m³/s]、 η はポンプ効率[-] (0.9) である。排水を 1 ton/hr=1 m³/hr で供給する場合、圧送エネルギーは、

低濃度排水の亜臨界水酸化では、 $Q_F=18 \times 1/3600/0.9=5.55 \times 10^{-3}$ kWh=19.98 kJ/hr

高濃度排水の亜臨界水酸化では、 $Q_F=19.98$ kJ/hr

低濃度排水の水蒸気酸化では、 $Q_F=1.11$ kJ/hr

高濃度排水の水蒸気酸化では、 $Q_F=1.11$ kJ/hr

(4) 染料排水の加熱エネルギー Q_{R2}

亜臨界水酸化の場合、染料排水の水分 1 ton/hr を 18 MPa において 25°C から 350°C に加熱するために必要なエネルギーを水のエンタルピーより求める。18 MPa の場合、水のエンタルピーは 25°C で 2.187 kJ/mol、350°C で 29.88 kJ/mol である

一方、水蒸気の場合、染料排水の水分 1 ton/hr を 1 MPa において 25°C から 250°C に加熱するために必要なエネルギーを水のエンタルピーより求める。1 MPa の場合、水のエンタルピーは 25°C で 1.905 kJ/mol、250°C で 53.02 kJ/mol である。

よって、水のエンタルピーより、加熱エネルギーは、

低濃度排水の亜臨界水酸化では、 $Q_{R-H_2O}=(29.88-2.187)/18\times 1000\times 1000=1538500$ kJ/hr

高濃度排水の亜臨界水酸化では、 $Q_{R-H_2O}=1538500$ kJ/hr

低濃度排水の水蒸気酸化では、 $Q_{R-H_2O}=2839722$ kJ/hr

高濃度排水の水蒸気酸化では、 $Q_{R-H_2O}=2839722$ kJ/hr

また染料排水中の有機分として低濃度排水の場合は 25 g/hr、高濃度排水では 300 g/hr を、亜臨界水酸化では 18 MPa において 25°C から 350°C、水蒸気酸化では 1 MPa において 25°C から 250°C に加熱するために必要なエネルギーは、有機分の比熱を 2.1[J/g·K] とすると、加熱エネルギーは、

低濃度排水の亜臨界水酸化では、 $Q_{R-Solid}=2.1\times 25\times (350-25)=17.062$ kJ/hr

高濃度排水の亜臨界水酸化では、 $Q_{R-Solid}=204.75$ kJ/hr

低濃度排水の水蒸気酸化では、 $Q_{R-Solid}=11.812$ kJ/hr

高濃度排水の水蒸気酸化では、 $Q_{R-Solid}=141.75$ kJ/hr

よって、染料排水全体の加熱エネルギー Q_{R2} は、

低濃度排水の亜臨界水酸化 $Q_{R2}=Q_{R-H2O}+Q_{R-Solid}=1538500+17.062=1538517$ kJ/hr

高濃度排水の亜臨界水酸化 $Q_{R2}=Q_{R-H2O}+Q_{R-Solid}=1538500+204.75=1538705$ kJ/hr

低濃度排水の水蒸気酸化 $Q_{R2}=Q_{R-H2O}+Q_{R-Solid}=2839722+11.812=2839734$ kJ/hr

高濃度排水の水蒸気酸化 $Q_{R2}=Q_{R-H2O}+Q_{R-Solid}=2839722+141.75=2839864$ kJ/hr

(5) 全投入エネルギー

以上より、(1)～(4)の合計が染料排水 1 ton を処理する際の全投入エネルギーとなる。全投入エネルギーは、

低濃度排水の亜臨界水酸化 $Q_{Air}+Q_{R1}+Q_F+Q_{R2} =$

$$286.4+184.0+19.98+1538517=1539007 \text{ kJ/hr}$$

高濃度排水の亜臨界水酸化 $Q_{Air}+Q_{R1}+Q_F+Q_{R2} =$

$$3434.7+2206.2+19.98+1538705=1544366 \text{ kJ/hr}$$

低濃度排水の水蒸気酸化 $Q_{Air}+Q_{R1}+Q_F+Q_{R2} =$

$$114.9+124.9+1.11+2839734=2839974 \text{ kJ/hr}$$

高濃度排水の水蒸気酸化 $Q_{Air} + Q_{R1} + Q_F + Q_{R2} =$

$$1377.6 + 1498.3 + 1.11 + 2839864 = 2842741 \text{ kJ/hr}$$

排出エネルギー

(1) 染料排水の酸化エネルギー Q_{B1}

各物質の生成エンタルピーより、染料排水中の TOC(低濃度排水では 2.083 mol/hr、高濃度排水では 25 mol/hr)の燃焼熱を求めた。各物質の生成エンタルピー¹⁰⁾(ΔH_f^0)、 CO_2 は -394 [kJ/mol]、 O_2 は 0、TOC は 0。

染料排水中の TOC 1 mol を燃焼した際の熱エネルギーの発生量は、

$$\Sigma \Delta H = \Delta H_f^0(CO_2) = -394 \text{ kJ/mol}$$

すなわち、染料排水 1ton/hr 中の TOC 低濃度 2.083 mol/hr、高濃度 25 mol/hr より燃焼エネルギーは、

$$\text{低濃度排水の亜臨界水酸化 } Q_{B1} = 2.083 \times 394 = 820.7 \text{ kJ/hr}$$

$$\text{高濃度排水の亜臨界水酸化 } Q_{B1} = 9850 \text{ kJ/hr}$$

$$\text{低濃度排水の水蒸気酸化 } Q_{B1} = 820.7 \text{ kJ/hr}$$

$$\text{高濃度排水の水蒸気酸化 } Q_{B1} = 9850 \text{ kJ/hr}$$

(2) 反応器より排出される亜臨界水、水蒸気の熱エネルギー Q_{H2O}

350°C、18 MPa の水のエンタルピーは 29.88 kJ/mol、250°C、1 MPa の水のエンタルピーは 53.02 kJ/mol、25°C、0.1 MPa の水のエンタルピーは 1.89 kJ/mol

よって、反応条件下の熱水と 25°C、0.1 MPa の水のエンタルピー差と排出する水の重量 1000kg より、反応器より排出される熱エネルギー Q_{H2O} は、

$$\text{低濃度排水の亜臨界水酸化 } Q_{H2O} = (29.88 - 1.89) / 18 \times 1000 \times 1000 = 1555000 \text{ kJ/hr}$$

$$\text{高濃度排水の亜臨界水酸化 } Q_{H2O} = 1555000 \text{ kJ/hr}$$

低濃度排水の水蒸気酸化 $Q_{H_2O}=2840556$ kJ/hr

高濃度排水の水蒸気酸化 $Q_{H_2O}=2840556$ kJ/hr

(3)全排出エネルギー

この結果、全排出エネルギーは、

低濃度排水の亜臨界水酸化では、 $Q_{B1}+Q_{H_2O}=820.7+1555000=1555821$ kJ/hr

高濃度排水の亜臨界水酸化では、 $Q_{B1}+Q_{H_2O}=9850+1555000=1564850$ kJ/hr

低濃度排水の水蒸気酸化では、 $Q_{B1}+Q_{H_2O}=820.7+2840556=2841377$ kJ/hr

高濃度排水の水蒸気酸化では、 $Q_{B1}+Q_{H_2O}=9850+2840556=2850406$ kJ/hr

回収エネルギー

回収エネルギーは全排出エネルギーと全投入エネルギーの差であり、その値がプラスになった場合、エネルギーとしての回収が可能である。ただし排出エネルギーから熱回収する場合、熱回収率を考慮する必要がある。ここでは熱回収率を 90% と想定した。また、回収エネルギーは以下の式で求めた。

$$\text{回収エネルギー} = (\text{全排出エネルギー}) \times \text{熱回収率} - (\text{全投入エネルギー})$$

この結果、回収エネルギーは、

低濃度排水の亜臨界水酸化では、 $1555821 \times 0.9 - 1539007 = -138768$ kJ/hr

高濃度排水の亜臨界水酸化では、 $1564850 \times 0.9 - 1544366 = -140341$ kJ/hr

低濃度排水の水蒸気酸化では、 $2841377 \times 0.9 - 2839974 = -282735$ kJ/hr

高濃度排水の水蒸気酸化では、 $2850406 \times 0.9 - 2842741 = -277375$ kJ/hr

以上の結果から、得られた回収エネルギーを C 重油換算し、CO₂ 生成量を計算すると、C 重油 1 L あたりの平均発熱量 41.7 MJ/L、CO₂ 排出係数 0.067kg-CO₂/MJ¹¹⁾より、

低濃度排水の亜臨界水酸化 C 重油換算量 = $138.768/41.7=3.33$ L/hr、

CO₂ 生成量 = $138.768 \times 0.067=9.30$ kg-CO₂/hr

高濃度排水の亜臨界水酸化 C 重油換算量 = $140.341/41.7=3.37$ L/hr、

CO₂ 生成量 = $140.341 \times 0.067=9.40$ kg-CO₂/hr

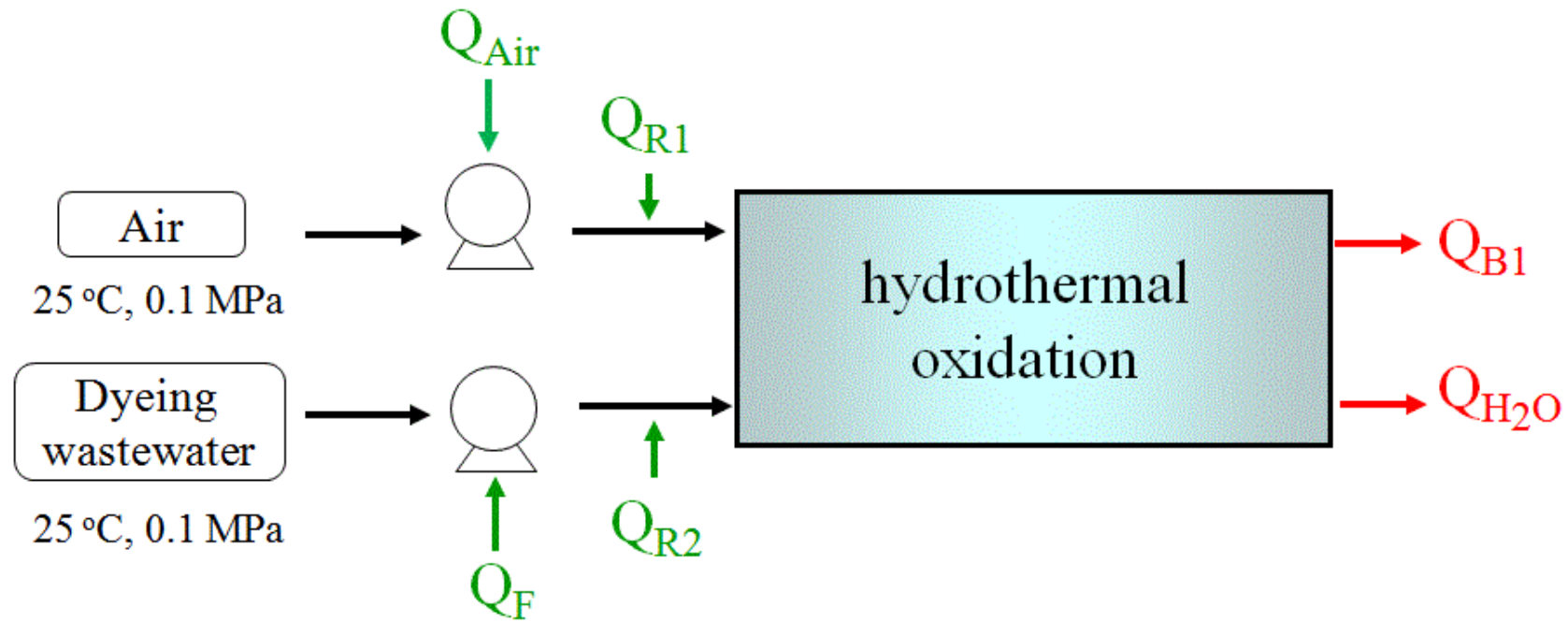
低濃度排水の水蒸気酸化 C 重油換算量 = $282.735/41.7=6.78$ L/hr、

CO₂ 生成量 = $282.735 \times 0.067=18.94$ kg-CO₂/hr

高濃度排水の水蒸気酸化 C 重油換算量 = $277.375/41.7=6.65$ L/hr、

CO₂ 生成量 = $277.375 \times 0.067=18.58$ kg-CO₂/hr

以上のように、染料排水は高濃度の状態で亜臨界水酸化処理を行うのが最もエネルギー的に優位であることがわかった。しかしながら今回の実験では、モデル排水の濃度が低いことから、より高濃度の排水を扱うのが好ましい。具体的に、亜臨界水酸化の場合、今回より 5 倍の濃度、水蒸気酸化の場合、今回より 10 倍になれば、回収エネルギーはプラスに転換する。いずれにしても、排熱を染料排水や空気の予熱に用いることで、投入エネルギーを低減させる必要がある。



	Steam oxidation	Subcritical water oxidation
Feeding	0.1 MPa→1 MPa	0.1 MPa→18 MPa
Heating	25 °C→250 °C	25 °C→350 °C

Fig. 3-3-33 Heat balance of hydrothermal oxidation process of dyeing wastewater

3-3-4 実排水の分解実験

本節に記述した水熱酸化実験に使用した実排水は B 工場現地で採取したものである。

3-3-4-1 各種類実排水の水蒸気酸化

前述の過熱水蒸気酸化はモデル排水に対して優れた TOC 分解力と脱色力を持つことが実証されたので、次に 4 種類の実排水の分解実験を行った。すべての分解実験では二酸化マンガン触媒と酸素比 1.5 の条件を用いた。吸引濾過した実排水は 1 MPa の過熱水蒸気酸化分解を行った。本研究の目的は主に色素の除去状況の観測と、TOC 残留のケースの検討である。

活性汚泥で処理した排水を過熱水蒸気酸化により分解した時の結果を Fig. 3-3-34 に示す。反応条件は 250 °C~300 °C、滞留時間 16 s である。この条件は前述の低濃度排水処理に対応する。結果として 300 °C で処理すると無色透明な排水になった。また TOC 残留も少なくてほぼ純水となった。

過熱水蒸気酸化による未処理原水#1 の分解結果を Fig. 3-3-35 に示す。反応条件は 250 °C~300 °C、滞留時間 16 s である。ここからは前述の高濃度排水に対応するケースである。結果としては 300 °C で無色透明な排水になった。また TOC 残留も少なくてほぼ純水となった。

過熱水蒸気酸化による未処理原水#2 の分解結果を Fig. 3-3-36 に示す。反応条件は 250 °C~350 °C、滞留時間 1.6~8 s である。300 °C で 8s に、350 °C で 4.8 s に無色透明な排水になった。

過熱水蒸気酸化による未処理原水#3 の分解結果を Fig. 3-3-37 に示す。反応条件は 250 °C~300 °C、滞留時間 4.8~8 s である。300 °C で 4.8 s 以上に無色透明な排水になった。



Raw wastewater after
biological treatment
TOC: 22.0 mg/L

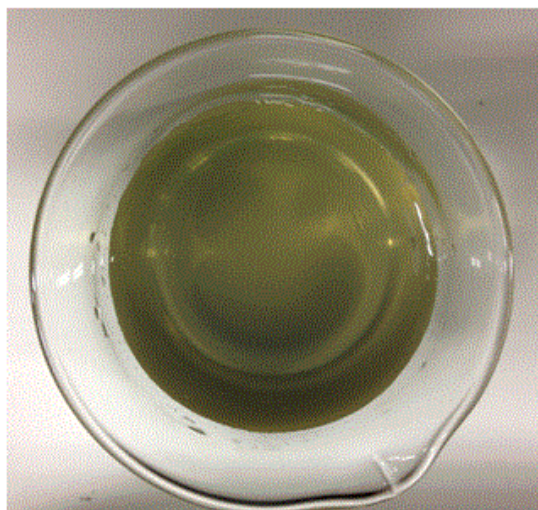


250°C \Rightarrow 90.36% decomp.
TOC: 2.12 mg/L

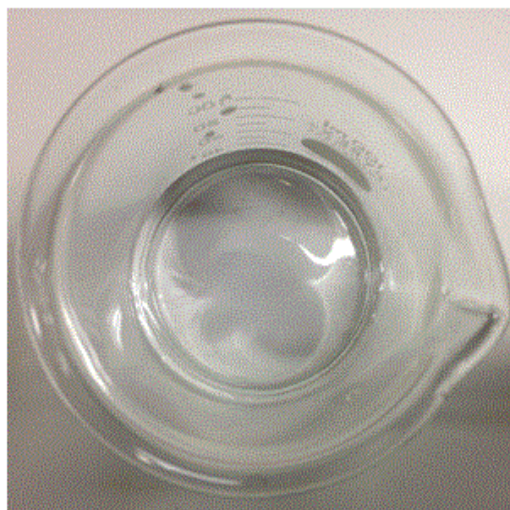


300°C \Rightarrow 97.77% decomp.
TOC: 0.49 ppm

Fig. 3-3-34 TOC decomposition rate of raw wastewater after biological treatment treated by superheated steam oxidation (MnO_2 catalyst, 1 MPa, 16 s, 1.5 of oxygen supply ratio)



Untreated raw wastewater#1
TOC: 147.2 mg/L



250°C \Rightarrow 98.1% decomp.
TOC: 2.86 mg/L



300°C \Rightarrow 99.6% decomp.
TOC: 0.59 mg/L

Fig. 3-3-35 TOC decomposition rate of untreated raw wastewater#1 treated by superheated steam oxidation (MnO_2 catalyst, 1 MPa, 16 s, 1.5 of oxygen supply ratio)

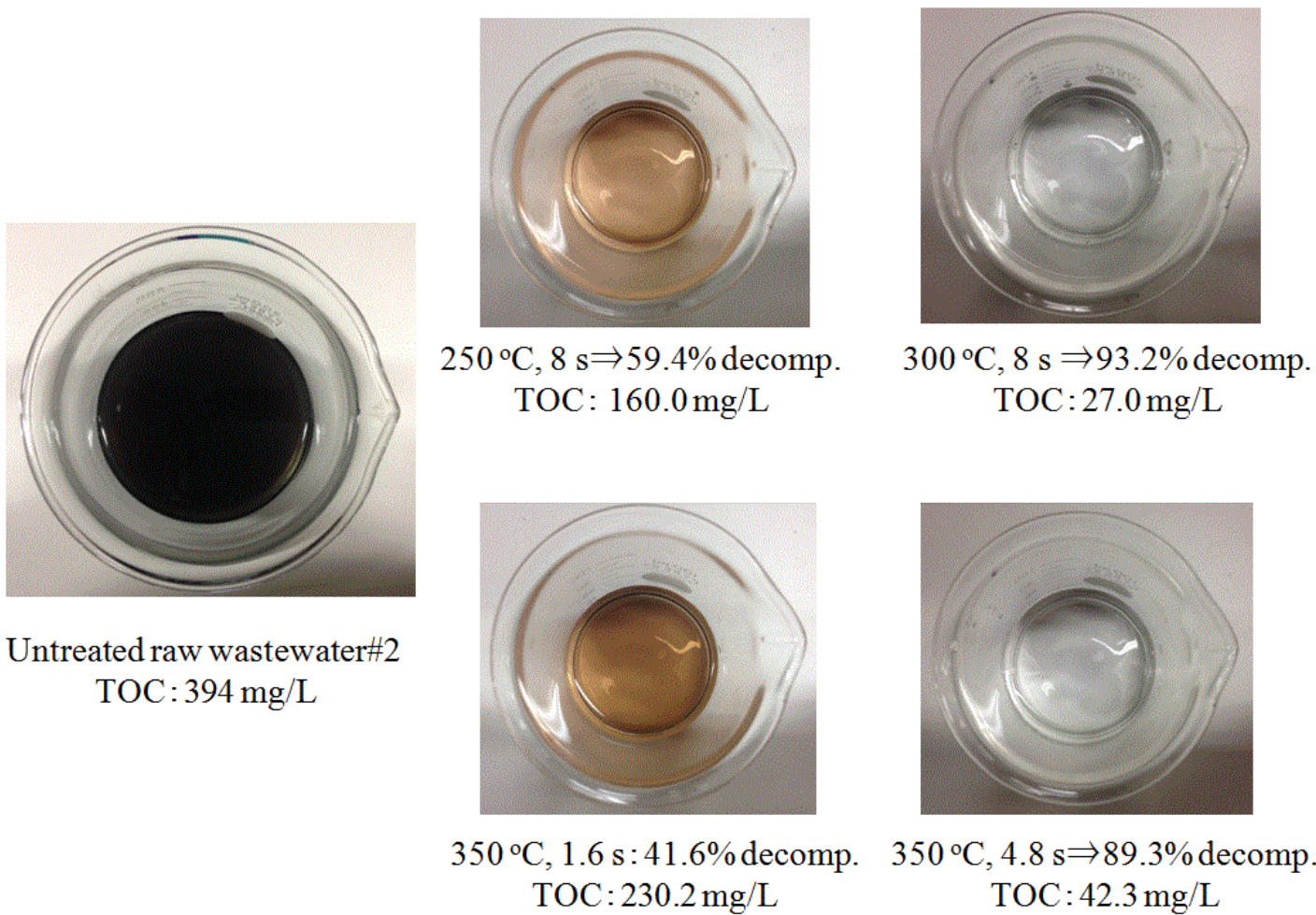


Fig. 3-3-36 TOC decomposition rate of untreated raw wastewater#2 treated by superheated steam oxidation (MnO_2 catalyst, 1 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

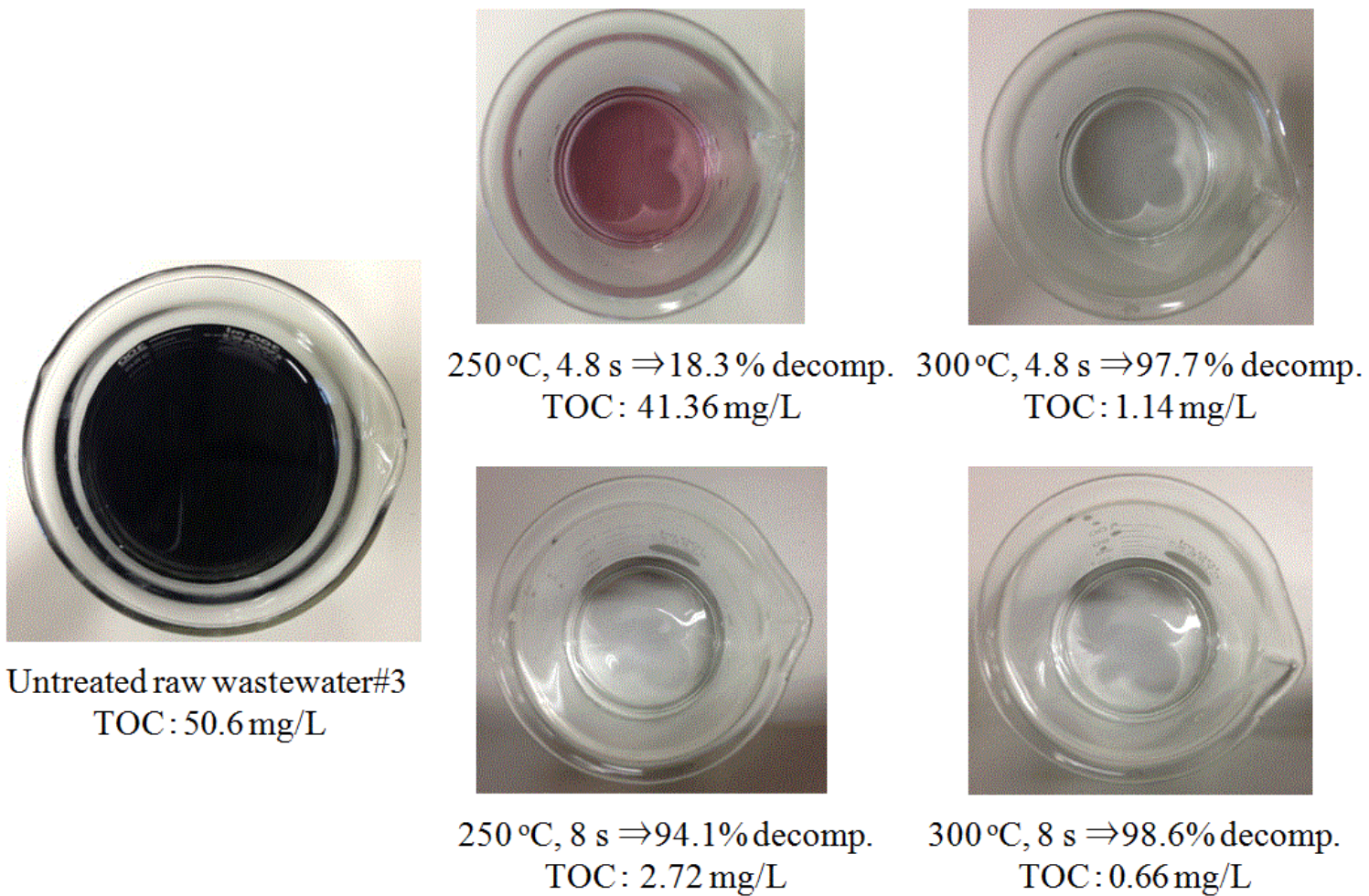


Fig. 3-3-37 TOC decomposition rate of untreated raw wastewater#3 treated by superheated steam oxidation (MnO_2 catalyst, 1 MPa, 1.5 of oxygen supply ratio)

3-3-4-2 生物処理と水熱酸化（前処理）＋生物処理による TOC 分解率の比較

本実験は水熱酸化を用いた生物前処理として、好気性生物処理に対する効果の影響調査を行った。実験に用いた活性汚泥は B 工場から提供を受けた。Fig. 3-3-38 に生物処理の実験装置図を示す。

以下の実験手順を従って生物処理を行った。

- 1) 実排水、活性汚泥、スチールタンク、エアポンプ、サンプリング瓶、濾過セット、電子天秤、温度計を用意する。
- 2) 所定量の実排水を濾過する。
- 3) 濾過液を 30 mL サンプリングし、原液として TOC 濃度を測定。
- 4) 濾過液 6 L と活性汚泥 160g を定量する。
- 5) 濾過液と活性汚泥を乾燥スチールタンクに入れ、エアポンプ電源 on にする。そしてラップフィルムを用いて蓋としてスチールタンクを密閉する。この時刻を実験開始日と記録する。
- 6) 実験開始日から最初の 3 日間は 1 日ごとに実験開始の時と同じ時間にサンプリングする。その以降、3 日ごとにサンプリングする。実験周期は 18 日。
- 7) 毎日の水温を記録する。
- 8) サンプリングした留出液を濾過し、TOC 測定をする。TOC 測定をする前に写真を撮影する。

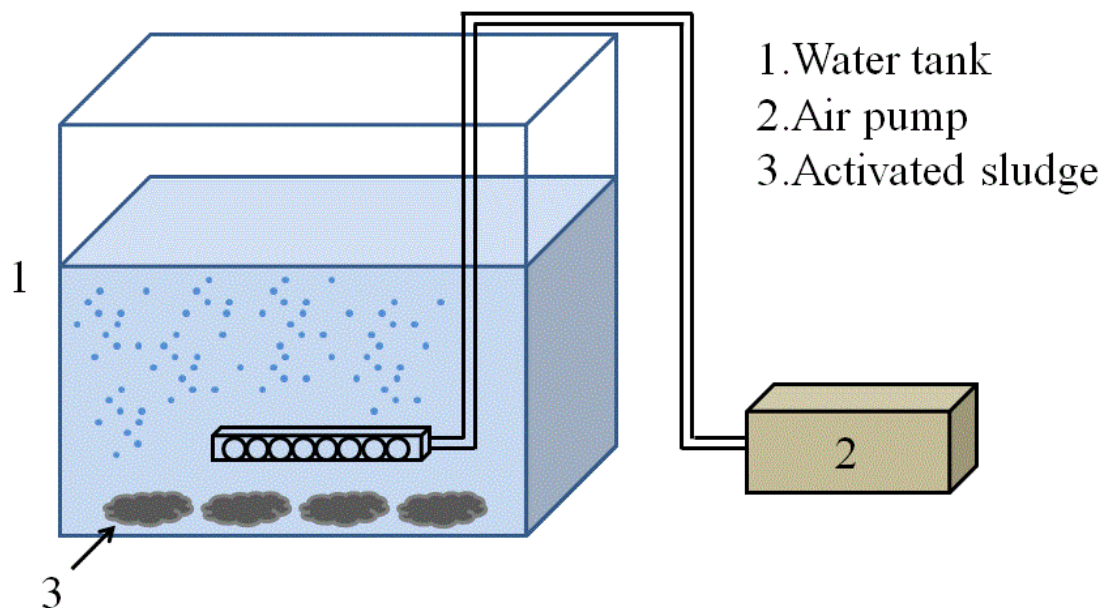


Fig3-3-38 Apparatus of biological treatment of wastewater by activated sludge

Fig. 3-3-39 に反応温度 150 °C、反応圧力 1 MPa、滞留時間 288 s の水熱酸化の前処理を行った活性汚泥を用いた前処理済み排水と未処理排水の生物処理の結果を示す。前処理の効果があまり見えなかったが、それ以降 TOC の差が大きくなった。その理由は水熱酸化による排水中の炭素分が焦げたため、微生物の分解に対して抑制効果が与えることが推測した。

そのため、Fig. 3-3-40 に反応温度と反応圧力を両方下げて、反応温度 100 °C、反応圧力 1 MPa、滞留時間 288 s の水熱酸化の前処理を受けた。活性汚泥を用いて、前処理済み排水と未処理排水の生物処理の結果を示す。結果として、前処理の効果が少なかった。

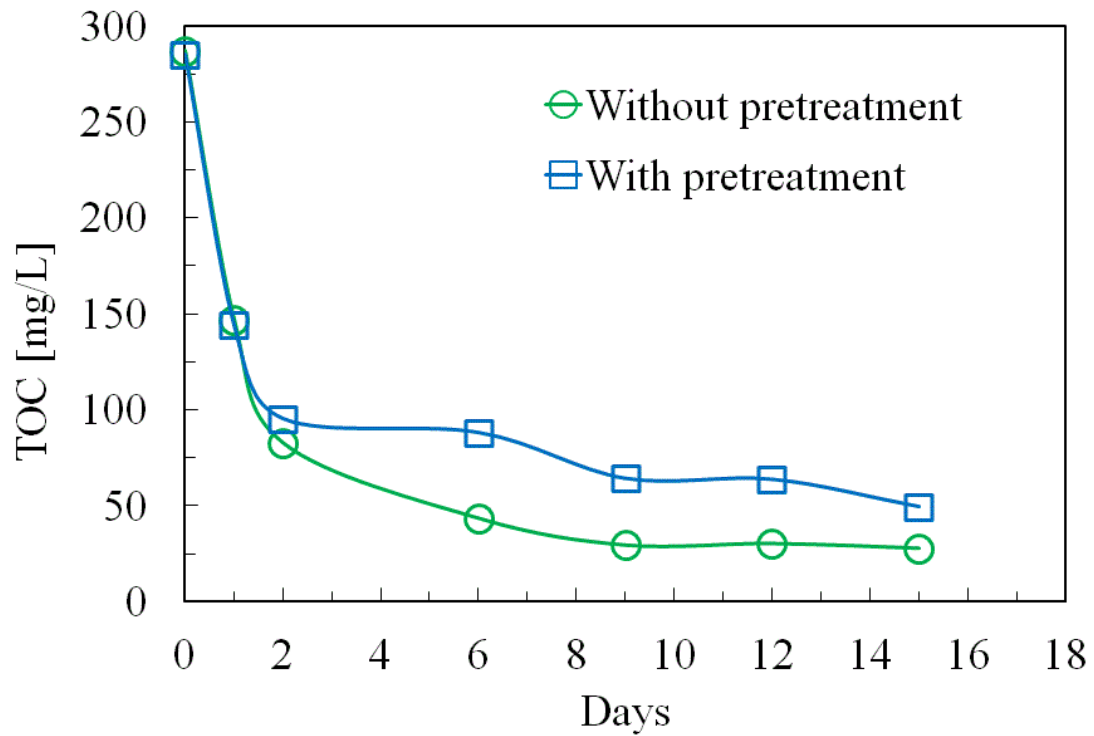


Fig. 3-3-39 Effect of pretreatment for biological treatment (Activated sludge, pretreatment: MnO_2 catalyst, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 1 MPa , 288 s)

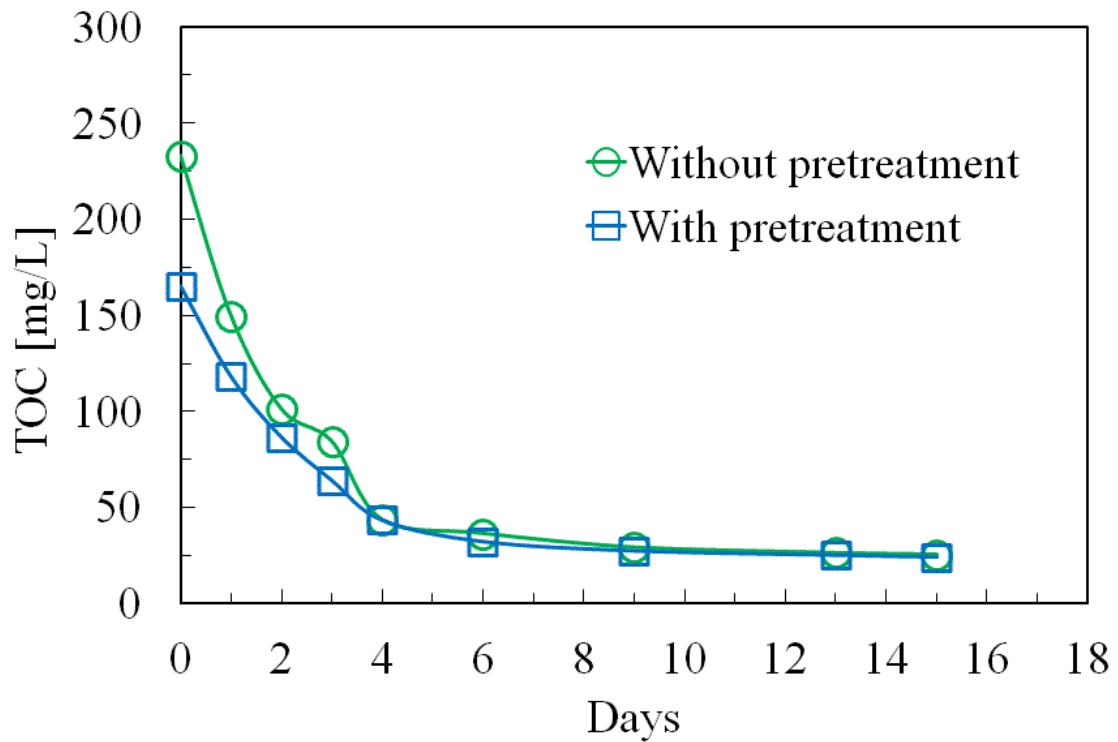


Fig. 3-3-40 Effect of pretreatment for biological treatment (Activated sludge, pretreatment: MnO_2 catalyst, $100\text{ }^\circ\text{C}$, 0.5 MPa , 288 s)

Fig. 3-3-41 に反応温度 60~120 °C、反応圧力 0.1~1 MPa、滞留時間 288 s の水熱酸化の前処理を行った排水と未処理排水の生物処理の結果を示す。前述と同じく、前処理の効果があまり見えなくて、より低温度の場合、微生物の分解に対して促進することが分かった。

Fig. 3-3-42 に反応温度を 60 °C に固定し、反応圧力 0.1 MPa、滞留時間 480~1440 s の水熱酸化の前処理を用いた前処理済み排水と未処理排水の生物処理の結果を示す。結果として、前処理の実験条件にも関わらず最終的な TOC 値があまり変らなかった。

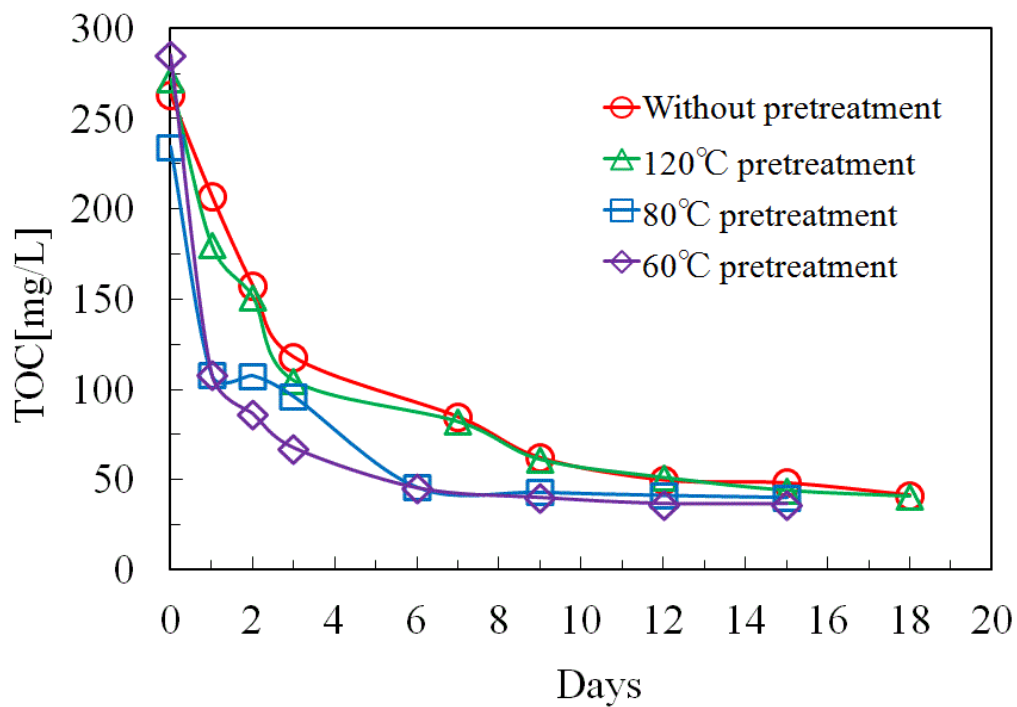


Fig. 3-3-41 Effect of pretreatment for biological treatment (Activated sludge, pretreatment: MnO₂ catalyst, 60-120 °C, 0.1-0.5 MPa, 288s)

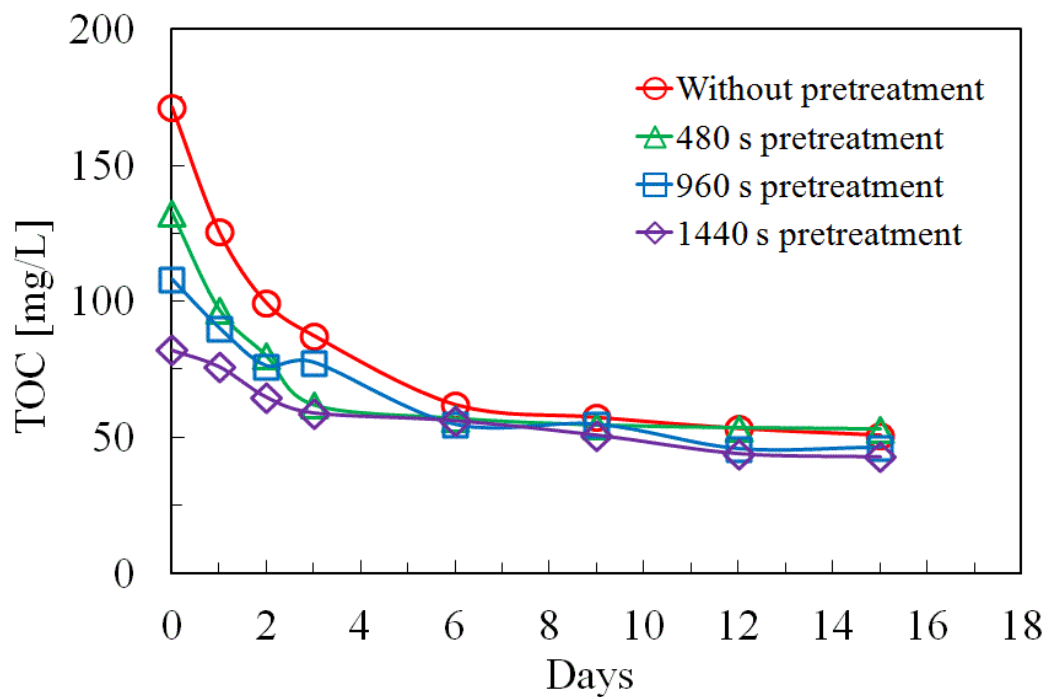


Fig. 3-3-42 Effect of pretreatment for biological treatment (Activated sludge, pretreatment: MnO_2 catalyst, 60°C , 0.1 MPa , 480-1440 s)

3-4 総括

本研究では、前処理や後処理が不要、処理時間が短い、有毒な副生成物を発生しない染料排水の水熱酸化分解処理技術を開発するために、流通式反応装置を用いた実験を行った。

流通式水熱反応装置を用いてモデル排水の過熱水蒸気酸化分解反応または亜臨界水酸化分解反応の最適条件を検討した。その結果、触媒を用いた過熱水蒸気酸化分解反応では、反応温度 250 °C、反応圧力 1 MPa、滞留時間 96 s、酸素比 1.5 で TOC に関する高低濃度のモデル排水の完全分解を達成した。次にこの過熱水蒸気酸化分解反応の速度解析を行ったところ、2 次反応モデルとラングミュア型吸着反応モデルで良好に表現することができた。一方、亜臨界水酸化分解反応では、触媒を用いると高及び低濃度モデル排水をそれぞれの反応条件でほぼ完全分解を達成した。過熱水蒸気酸化分解と同様に、亜臨界水酸化分解反応の速度解析を行ったところ、低濃度の場合、2 次反応モデルで良好に表現することができ、高濃度の場合は二段階 1 次反応モデルで表せた。次に速度解析で決定した反応速度定数を用いてアレニウスプロットを行い、活性化エネルギー E_a を求めた。低濃度の場合、過熱水蒸気酸化は 49.9 kJ/mol、亜臨界水酸化は 21.6 kJ/mol と、高濃度の場合、水蒸気酸化は 40.7 kJ/mol、亜臨界水酸化は段階①29.9 kJ/mol、段階②72.9 kJ/mol となった。エネルギー計算について、今回用いた TOC 濃度の排水では、亜臨界水酸化と水蒸気酸化はどれも補助エネルギーが必要であるが、排水中の有機物濃度をさらに上げることで、回収エネルギーをプラスにすることが期待できる。

モデル排水の最適分解条件を用いた実排水の分解実験を行った。過熱水蒸気酸化による 4 種類の実排水は濃く色から透明無色水になった。TOC 分解率はほぼ 100% に達成した。また、亜臨界水酸化前処理と生物処理併用の場合も検討した。結果として、水熱酸化は微生物による有機物分解の促進効果が少ないことを明らかにした。

参考文献

- 1) 環境省、政策分野、「水質汚濁防止法」(平成 24 年 4 日)
- 2) 堀口博 著、総説合成染料、三共出版社、48 (1968)
- 3) 堀口博 著、総説合成染料、三共出版社、14-24 (1968)
- 4) 大島義人、稲葉晃一、幸田清一郎、石油学会誌、**44(6)**、343-350 (2001)
- 5) R. Wakimoto, T. Kitamura, F. Ito, H. Usami, H. Moriwaki, *Applied Catalysis B: Environmental*, **166–167**, 544–550 (2015).
- 6) G.K. Parshetti, A.A. Telke, D.C. Kalyani, S.P. Govindwar, *J. of Hazardous Materials*, **176**, 503–509 (2010).
- 7) A.L. マイヤーズ、化学工学の基礎 化学プロセスとその計算、培風館、89(1982)
- 8) 日本機械学会、流体の熱物性値集、179-181 (1983)
- 9) Richard M. Felder, Ronald W. Rousseau, *Elementary Principles of Chemical Processes*, **205**, 635 (2000)
- 10) (財) 化学技術戦略推進機構、超臨界流体利用技術先導研究開発成果報告書、193(1999)
- 11) 環境省、事業者からの温室効果ガス排出量算定方法ガイドライン (2003)
- 12) K.J. Laidler and J.H.Meiser, *Physical Chemistry (Benjamin/Cummings)* **780** (1982)

第4章 総括

人間活動や産業プロセスから発生した様々な廃棄物の埋立や放流は、環境にとって大きな負荷となっている。特に汚水は毎日発生し、処理が困難で、処理コストが高いという問題がある。日本国内の汚水発生源の約6割は家庭からの生活排水であり、農業、水産業、工場からの工業排水が約4割を占めている。工業排水は生活汚水より有機分濃度が高い、色が濃い、臭気がある、有害物を含む場合があるという問題がある。現在、多くの工業排水は生物処理されている。生物処理は所用エネルギーが低いという利点がある。一方、汚泥の処理が必要、難分解性有機物の残留、処理時間が長いという欠点もある。本論文では、前処理、後処理なしで一括処理、短時間完全処理、副生成物を発生しない水熱酸化法による排水処理技術の開発と評価を行った。以下に本研究で得られた成果を要約する。

第1章は序論であり、本研究の背景について述べるとともに、高温高压水の溶媒としての特性をまとめ、関連する既往の研究について調査し、本研究の目的と位置づけを示した。

第2章では、コラーゲン排水の処理技術の開発について記述した。静岡県では400余りの水産加工場で多種多様なコラーゲン製品を製造していることから、コラーゲンを含む排水（コラーゲン排水）が大量に発生する。現在、多くのコラーゲン排水は好気性生物処理されている。微生物処理は省エネルギーで環境負荷が小さいという利点があるが、長時間を要し、難分解性有機物が存在すると完全分解できないという問題がある。このために排水中のコラーゲンを短時間で完全分解できる処理方法の開発を行った。

分解用サンプルには水産加工場から入手したコラーゲン排水、酸化剤には過酸化水素水を用いた。実験方法として、まずステンレス製反応管（内容積約 8.7 cm³）に所定量の排水、30 wt%過酸化水素水を仕込み、反応管のふたを閉めて、あらかじめ反応温度に加温しておいたソルトバスに入れた。この入れた時刻を反応開始時刻とした。所定時間

分解反応を行った後、反応管を取り出して氷水に浸けて急冷した。冷却後、反応管内の内容物を回収し、吸引ろ過を行い、濾液はイオンクロマトグラフによりアンモニウム、硝酸、亜硝酸イオンの濃度、TOC 計により水溶性全有機炭素の濃度を分析した。一方、固体残渣は乾燥した後、重量を測定した。そして、有機炭素の分解率、アンモニウム、硝酸、亜硝酸イオンの生成率を求めた。また実験条件として、反応温度は 300 °C~450 °C、圧力 10~20 MPa、反応時間は最大 60 min、酸素供給比 1.2 で行った。

無触媒過熱水蒸気酸化において、380 °C、10 MPa、30 min、酸素比 1.2 の反応条件で、排水中のコラーゲンは完全に分解した。この時コラーゲンの分解によるアンモニウムイオンの生成率は約 70 % だった。一方、硝酸イオン、亜硝酸イオンはほとんど生成しなかった。無触媒亜臨界水酸化による排水中のコラーゲンの分解反応の速度解析を行った結果、反応速度 200 万分の減少することができた。この時の活性化エネルギーは 53.3 kJ/mol であった。

MnO₂ 触媒存在下、過熱水蒸気酸化によるコラーゲン排水の分解反応を行ったところ、TOC 分解率、TOC 残存率、固体炭素の収率の時間依存性は無触媒の時と大差なかった。さらに無触媒では約 70 % 生成したアンモニウムイオンが 0 % となった。

第 3 章では、染料排水の処理技術の開発について記述した。服や布を染色する際に、染料排水が大量に発生する。この排水はアゾ染料などの染料を含んでおり、多くの場合、微生物処理している。処理後の染料排水は環境基準を満たしているが、場合によっては色が残る等の問題がある。このために染料排水の脱色と残留有機物の完全分解技術の開発とエネルギー評価をおこなった。

流通式反応装置を用いて染料排水の水熱酸化処理を行った。その結果、MnO₂ 触媒を用いた水蒸気酸化分解反応では、250 °C、1 MPa、96 s、酸素比 1.5 でモデル排水の完全分解を達成した。過熱水蒸気酸化分解反応の速度解析を行ったところ、2 次反応モデルとラングミュア型吸着反応モデルで良好に表現することができた。一方、MnO₂ 触媒

を用いた亜臨界水分解反応では、25 mg/L のモデル排水では 350 °C、18 MPa、2880 s、一方、300 mg/L のモデル排水では、300 °C、10 MPa、2880 s の反応条件でほぼ完全分解を達成した。速度解析について、低濃度の場合、2 次反応モデルで良好に表現することができ、高濃度の場合は二段階 1 次反応モデルで表すことができた。次に速度解析で決定した反応速度定数を用いてアレニウスプロットを行い、活性化エネルギー E_a を求めた。

モデル排水の最適分解条件により実排水の分解実験を行った。過熱水蒸気酸化による 4 種類の実排水は濃い青や黄色から透明無色水になった。TOC 分解率はほぼ 100% に達成した。

また水熱前処理と生物処理併用の場合を検討した。結果として、水熱前処理は微生物による有機物の分解速度の向上への効果が少ないことを明らかにした。

以上の結果から、水熱酸化技術の新分野を創出した。従来の研究によく使われた高温高圧の超臨界水や中温中圧の亜臨界水から低中温低圧の過熱水蒸気酸化技術を開発した。その結果、触媒と併用して有機物の分解に対して過熱水蒸気の大きな分解力を発見し、反応モデルを確立した。従って、実用化に適した水熱酸化技術の開発を展望できる。次に有望な応用分野技術の開拓について、難処理コラーゲン排水や染料排水の処理技術を開発した結果、穏やかな反応条件で排水の高速かつ完全処理を実現できた。一方、従来の排水処理の 1 次処理 + 高度処理の多段階パターンから一段完全処理を初めて達成した。水熱酸化分解は新しい処理技術として排水処理業界で用いられると共に、グリーン・ケミストリーの実現のために様々な分野で水熱酸化の利用技術が実用化されつつある。本研究がその手助けとなることを願う。

付録 1

物理化学的処理技術

(1) 凝集・沈殿処理

固液分離には、沈降分離、浮上分離、濾過、膜分離、遠心分離などの方法がある。この中で最も広く用いられている処理が沈降分離であり、そのまま自然に沈降させるか、凝集処理後に沈降させるかにより、普通沈殿と凝集沈殿に分けられる。

粒子の沈降速度は、粒子のサイズや密度が大きくなるほど増し、逆に液体の密度が大きくなると低下する。粒子サイズが 0.01mm 程度であれば自然に沈降するが、それ以下では沈降速度が約 1 cm/min 以下となるために、凝集剤を添加して粒子サイズを大きくし、沈降速度を高くする必要がある。粒子がさらに小さくなり、懸濁状態から溶解状態や、コロイド状態に近くなっている場合は、化学的処理によっていったん固形物に変化させた後に凝集分離する方法がとられる。

凝集剤には、無機性のものが多く、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸鉄、塩化鉄などが用いられている。消石灰や硫酸バン土によりリン酸塩を析出させて除去することが行われている。しかし、無機性凝集剤によってできる粗大粒子(フロック)は機械的強度が小さく、フロックサイズにも限界があるために、十分な沈降速度が得られないことがある。

このような場合、生成フロックの沈降速度を高めるために、高分子凝集剤が用いられる。高分子凝集剤は、鎖状の分子構造を有するために機械的強度が大きく、かつフロックサイズも大きくなることから、高い沈降速度が得られる特徴がある。高分子凝集剤は水溶液中の状態により、陽イオン性ポリマー、陰イオン性ポリマー、非イオン性ポリマーに分類され、分子量や分子の鎖状構造によってさまざまなものが開発されている。高分子凝集剤の対象物質として、従来はコロイド粒子であったが、最近では着色性物質、COD、油分なども除去できるようになってきている。凝集剤の選定、開発にあたっては、

目的とする処理水質が得られること、高い沈降速度が得られること、ランニングコストが低いこと、沈降汚泥の処理が容易であること、毒性がないことが挙げられる。

回分式装置では、廃水を沈殿槽に流入後、静置、沈降後、上澄み液を流出させ、下部より沈殿物を引き抜く操作を繰り返す。連続式装置では、廃水の流入部、沈殿部、流出部から構成され、さらに沈殿物を回収するための掻き寄せ機（スクレーパー）を備えている場合がある。普通沈殿の例としては、都市下水処理に見られる沈砂池や最初沈殿地がある。連続式の場合、沈殿を速やかに進めるためにできるだけ廃液に乱流を生じさせない工夫が必要になる。凝集沈殿の場合、上記の基本的な装置において、凝集剤槽および凝集剤の注入装置、凝集剤と廃水の混合攪拌装置が加わる。

(2) 吸着

固体が液体と接触している界面では、溶解性物質が固体表面に物理的に吸着するが、吸着分子は容易に固体表面から離れる。ところが、吸着分子と固体表面の分子が化学反応等によって、不可逆的に吸着する場合がある。

吸着処理は、吸着材と廃水を接触させて、溶解性汚濁物質を吸着させた後に、吸着材と処理水を分離させる方法である。この方法で多量の溶解性物質を除去することは、コスト面から問題であるが、微量成分を吸着できることから、他の物理化学的処理あるいは生物学的処理で分解除去しきれない場合の高度な処理として用いられる。

活性炭は、安価なことに加え、内部に無数の孔（ $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{cm}^3$ ）が存在するために固液接触面積が広く、有機物の吸着能力が高いために、最も広く使用されている。活性炭は形状により、粉末活性炭と粒状活性炭に分けられる。一方、活性アルミナ、シリカゲルのような金属酸化物や鉱物の場合、廃水処理というより、アルコールや有機溶媒といった非極性溶液より極性物質を除去する場合に用いられる。

吸着処理を操作別にみると、まず回分法では、粉末活性炭を廃水と攪拌混合し、吸着後活性炭を濾過もしくは沈降により分離する。一般に凝集沈殿処理と併用されることが

多い。固定床吸着法は、粒状活性炭を充填した槽に廃水を通水して吸着を行わせる方法で、流動床吸着法は、吸着槽内部で粒状活性炭を流動させる方法がある。

また最近では、生物活性炭と呼ばれるように、粒状活性炭の表面に微生物が増殖し、活性炭の吸着能と微生物の分解能を活かした方法も考えられている。しかし、逆に微生物の付着によって吸着能の低下が起こる場合もあるので両者のバランスを考えた運転操作をとる必要がある。

なお、活性炭では吸着能に限界があるので、吸着能が低下した活性炭は熱や薬品等により再生することが必要になる。

(3) 膜分離法および濾過

濾過は基本的には、濾紙で廃水中の固形物を取り除く方法の延長線上にある。濾紙の代わりに、濾材として、砂、アンストラサイトやプラスチックなどを用いたりする他に、活性炭やイオン交換樹脂を用いる場合がある。濾過によって微生物などの懸濁性物質を除去するが、濾材の選択や操作方法によってはアンモニア性窒素の酸化、マンガンの除去、あるいはカビ臭の除去などの浄化機能を持たせることもできる。また、凝集沈殿処理を併用することも多い。

精密濾過は、懸濁性物質や微生物の除去に、限外濾過は分子レベルの違いで水溶性の高分子物質などの除去に用いられるが、その中間のポアサイズのものが開発されてきている。廃水処理においては、活性汚泥法の中に分離膜を設置して、減圧濾過あるいは加圧濾過する処理方法が注目されている。

このような機能を有する膜分離法の欠点は、長期間の使用により膜表面が汚染されることであり、汚染防止として薬品洗浄や逆洗浄などが行われる。

(4) オゾン利用

オゾンの廃水処理に必要なシステムは、オゾン発生部、オゾン反応部、排ガス処理部である。オゾン発生部について、2つの電極の間に誘電体（一般には硝子）を介し交流電

圧をかけ酸素中で放電させるとオゾン（O₃）が発生する。

オゾンは、人体に有害であるが、強力な酸化力を有しているため、有機性物質や無機性物質の酸化、難分解性物質の分解、脱色、殺菌などさまざまな目的で利用されている。同じように使用されている塩素と比較すると、酸化力が強いこと、原料が空気であり、オゾン発生器と電気があればどこでも使用できること、そのため簡単に制御できること、塩素のように有害塩素化合物を生成する恐れがないこと、処理対象が広く、また短時間で処理できること、さらに過剰に入れても無害な酸素に分解することなどの長所があるが、塩素に比べると高価である。

オゾンは強力な酸化剤であるが、有機性物質の酸化は、二酸化炭素まで進むのではなく、途中の段階で止まることがある。このために、紫外線や過酸化水素あるいは二酸化チタン光触媒のような固体触媒を用いる促進酸化処理³⁾が行われており、オゾンより強い酸化能をもつ活性酸素が発生する。

オゾンの殺菌作用は、強い酸化力によって細菌の細胞壁を破壊することによるものであり、塩素が細胞壁を通して細胞内に浸透して破壊する機構とは異なるが、詳細なところは不明である。

(5) 紫外線利用

紫外線は可視光線に比べると強いエネルギーを有しており、ある程度の酸化力をもつものの、単独では有機性物質の酸化能力は弱いため、オゾン、過酸化水素、塩素などを併用することが多い。過酸化水素に紫外線を照射すると強い酸化力を示す活性酸素ヒドロキシラジカル（OH ラジカル）が生成し、これによって有機性物質を酸化分解する。また最近、二酸化チタンなどの光酸化触媒に紫外線を与えて、OH ラジカルを生成させ、酸化力を得ることが注目されている。

紫外線による殺菌効果は 19 世紀の終わりころ確認され、1901 年に水銀蒸気ランプと石英ガラスの技術を用いた装置が開発され、紫外線消毒の実用化の道が開けた。紫外線

殺菌の長所は、装置が相対的に単純であること、残留物質が存在しないこと、副生成物が生成しにくいこと、設計以上に紫外線を照射しても、化学的殺菌剤と異なり、過剰注入が生じないことなどが挙げられる。

紫外線殺菌では、水質（紫外線吸収物質、懸濁性物質）の問題、スケールアップの問題、光回復、各種病原性微生物の紫外線感受性、炭酸マグネシウムや炭酸カルシウムなどの無機物質や油などの有機物質などの汚れ付着の問題、ランプの劣化と寿命のモニタリングといった課題が挙げられる。

懸濁性物質が存在すると、紫外線を遮る他に懸濁性物質内に存在する微生物の殺菌ができない欠点があり、そのために紫外線照射のためには十分に懸濁性物質を除去する必要がある。また、ランプの種類によりランプ本数や配置を廃水の流動状態を考慮しなければならない。光回復とは、紫外線によってダメージを受けた個所が可視光線によって軽減する現象であり、紫外線照射強度と照射時間の設定を十分に考慮しなければならない。

(6) 電気を利用する処理

電気を対象廃水に直接作用させて処理する方法がある。

電解浮上法は、浮上槽内に設置した電極間に直流電圧をかけて、電気分解により水素と酸素の気泡を生じさせる。電解浮上法のメリットとして、気泡の径 0.05～0.07 mm が加圧浮上法の 0.1～0.15 mm に比べて小さく、付着性が高まることから、より小さな粒子でも浮上させることができる点が挙げられる。

電気浸透法は、含水汚泥に電圧をかけると、水分が陰極へ移動する現象を利用して、汚泥の濃縮を行う方法で、電気透析法は、イオン交換膜を用いて無機イオンを除去するもので溶解塩類の除去に用いられる。

(7) 浮上分離

油分のように、水中の懸濁性物質の密度が水より小さければ、浮力を得て懸濁性物質

は水面に浮上する。懸濁性物質の密度が水に近い場合は、これらの粒子に微細な泡を付着させ、見かけ上の密度を小さくすることにより、浮上分離させることができる。このような浮上分離で得られた浮きかすは、気泡がある分だけ沈降汚泥より水分含量が低いという長所がある。

浮上分離には、油水分離を別として、空気を加圧して水に溶解させたものを大気圧に戻すことによって泡を発生させる加圧浮上法、減圧にして発生させる真空浮上法の他に(6)項で述べた電解浮上法がある。

(8) イオン交換

イオン交換法は、重金属化合物、アンモニア性窒素、リン酸化合物などの汚濁物質を除去したり、有価物として回収再利用することに用いられ、しかも完全に近い除去が可能である。このような特徴をもつイオン交換法は、排水基準が今後強化されていくと考えられる状況からかんがみて、廃水処理に今後とも採用されていくものと考えられる。

イオン交換は、汚濁物質濃度が低く、かつ量的に多い廃水に適した処理であり、イオン交換体を選択することによって目的とする汚濁物質を除去できること、濃度や流量が変動しても処理が可能であること、特に有機水銀や有機鉛などの有機金属化合物の処理が容易なことなどの特徴がある。

一方、汚濁物質濃度が高い場合にすぐにイオン交換能が飽和してしまうこと、イオン交換体に通水する前に懸濁物質やコロイド状の有機物質などを除去する必要があること、逆洗廃水、溶離・再生廃液、廃イオン交換体などの廃棄物を処理しなければならないことが欠点として挙げられる。

イオン交換体には、母体の性質からイオン交換樹脂、イオン交換膜（電気透析法などに用いる）、選択吸着材（重金属、ホウ素、リン酸イオン用など）、ゼオライト、活性アルミナなどの無機イオン交換体など、さまざまな交換体が開発されている。

生物学的処理

(1) 好気性処理

好気性処理は、溶存酸素の存在のもとに、さまざまな好気性微生物が関与して、有機物質、アンモニア性窒素、臭気、鉄などを酸化分解し、除去する方法である。好気性処理を大別すると、曝気によって生物フロックを浮遊させた状態で有機物質を酸化分解する方法と、担体に微生物を付着増殖させて生物膜を形成させ、これを廃水に接触させて酸化分解する方式に分かれる。前者の代表が活性汚泥法であり、下水処理で広く用いられている。後者は一般に生物膜法と呼ばれている。

A) 活性汚泥法

活性汚泥法は、1910年代に下水処理分野で開発され、50年代にさまざまなプロセスが提案された。80年代に閉鎖系水域の富栄養化に対応すべき、活性汚泥法をベースとした窒素・リンの処理技術の開発が行われた。

活性汚泥法は、活性汚泥と呼ばれるさまざまな好気性微生物や有機性物質や無機性物質などからなるゼラチン状のフロックを用いた処理方法である。標準活性汚泥法において、廃水は土砂、浮遊物質を最初沈殿池で除去した後、曝気槽中で活性汚泥と混合、曝気し、微生物の代謝によって有機物を分解し、最終沈殿池で汚泥と処理水に分けられる。分離された汚泥の一部は返送汚泥として曝気槽に戻され、残りの余剰汚泥は廃水中の溶解性物質の固形化として処理される。運転操作の違いにより、各種の活性汚泥法が用いられている。オキシデーションディッチ法(酸化溝法)は、環状になった浅い曝気槽に、回転ブラシや散気装置をつけて水を循環している間に処理する、構造、維持管理が容易な方法である。なお、過度の曝気は好気性微生物が自己酸化し、活性汚泥の活性が低下し、汚泥量が減少する他、曝気エネルギーの無駄使いになる。

B) 生物膜法

生物膜法の特徴は、活性汚泥法と異なり、付着した微生物を処理槽内に保持し続ける

ことができることであり、増殖速度が遅い微生物でも高濃度に維持することが可能である。

生物膜法は微生物を付着させる担体の位置により、処理槽中に担体を入れて空気を送る場合と、空気中にある担体に廃水をかける散水濾床のような場合がある。前者においては担体の状態により固定床方式と流動床方式に大別できる。

固定床方式は、生物膜が付着した砕石あるいはプラスチック濾材を処理槽中に固定して、その下部から曝気するもので、接触曝気法や生物濾過法がある。固定床方式では、生物膜の剥離作用が弱いために、担体間で剥離微生物が閉塞しやすいために、強制的に下部から曝気して剥離することもある。

これに対して、流動床法⁴⁾は曝気などによって流動状態に砂や活性炭などの担体を保持しているために、余剰生物膜の剥離も行われ、廃水中に懸濁性物質が存在していても閉塞することはない。また剥離生物膜が担体間に浮遊していることから、活性汚泥のような作用を示す。担体には、スポンジのようなものや、高分子ゲル内に微生物を包括固定させたものを用いるものがあり、担体の流出防止、担体の分離、あるいは過剰の生物膜の剥離などの技術開発がなされている。

(2) 嫌気性処理

嫌気性処理は、溶存酸素のレベルにより、溶存酸素が 1 mg/L 以下からゼロ付近までの状態のものと、メタン生成細菌のように酸素があると死滅してしまうので酸素濃度がゼロの状態にしなければならないものがある。前者については後述する好気性処理と嫌気性処理の併用処理において述べる。

後者の嫌気性処理には、し尿、下水汚泥や食品工場廃水などの高濃度で含まれる有機性物質を嫌気性細菌によってメタンと二酸化炭素に分解するメタン発酵(嫌気性消化法)がある。

嫌気性処理の特徴として、好気状態に保つための曝気エネルギーが不要であり、生成

する汚泥量も少ないことが長所として挙げられるが、COD 除去率が低い、滞留時間が大きいことなどの短所もある。

(3) 好気性処理と嫌気性処理の併用処理

閉鎖系水域の富栄養化の進行に伴って、無機栄養塩類の排出抑制が求められ、窒素やリンの排水基準が強化されてきている。

窒素の生物学的除去には、活性汚泥法あるいはメタン発酵において、微生物菌体として固定化させて除去する方法、アンモニア性窒素を亜硝酸・硝酸に酸化し、さらに窒素として除去する硝化脱窒法などがある。後者は特に生物学的脱窒法として広く下水をはじめ産業廃水の処理に適用されている。

生物学的脱窒法は、アンモニア性窒素を好気性条件下において、硝化細菌によって亜硝酸あるいは硝酸性窒素まで酸化する硝化工程と、この処理水を嫌気性条件におき脱窒細菌によって窒素に還元除去する脱窒工程からなる。硝化過程では硝化細菌が炭酸ガスを炭水化物に変換する際にアンモニア性窒素や亜硝酸性窒素を酸化し、そのエネルギーを用いている。脱窒では、分子状酸素 O_2 が存在しない嫌気条件下で、細菌がやむを得ず NO_{x-N} 中の酸素を有機性物質の酸化のために利用する原理を利用している。

生物学的脱窒では、好気性処理（硝化）と嫌気性処理（脱窒）をどのように組み合わせるかにより、さらに返送汚泥の流入方法などからさまざまなプロセスがあり、単一槽で好気と嫌気を繰り返す方法から、個々の槽を用いて連続的に処理する方法などがある。続いて生物学的脱リン法について述べる。従来の活性汚泥法では、活性汚泥が取り込んだリンの濃度は汚泥量の 2%程度であるが、ある条件において、活性汚泥は過剰にリンを摂取する性質を示す。すなわち、生物学的脱リンは、基本的には嫌気性状態で活性汚泥からリンを放出させ、続いて好気性状態に置くと活性汚泥がいったん放出したリンを嫌気性処理する前の濃度をこえて過剰にリンを摂取することを利用するものである。過剰に摂取した汚泥を余剰汚泥として処理系から除くことにより脱リンが可能になる。嫌

気状態で細菌がリンを放出するときは、**BOD** の存在がリン放出を促進し、硝酸性窒素 (**NO_x-N**) の存在が、リン放出を阻害することが知られている。

生物学的脱リンは、凝集・沈殿処理と比べて発生汚泥量が少ない、薬品の添加がないので維持管理費が低減されるなどの長所があるが、運転操作が複雑であることや、処理水の残留リン濃度下限値が凝集・沈殿処理より高い欠点もある。

このように、生物学的脱窒も脱リンも好気性処理と嫌気性処理の組み合わせであることから、同時に脱窒と脱リンを行うプロセスも開発されている。

抄録：日本 特許庁ホームページ

研究業績目録

A 学位論文申請資格に関わる論文

- 1) G. Zhang, I. Okajima, T. Sako, Decomposition and decoloration of dyeing wastewater by hydrothermal oxidation, *The Journal of Supercritical Fluids*, In Press, Accepted Manuscript, Available online 31 October 2015

B その他の論文

- 1) G. Zhang, I. Okajima, T. Sako, Decomposition and decoloration of dyeing wastewater using hydrothermal oxidation, Proceedings of 3rd Water Research Conference, Shenzhen (2015)

C 口頭発表など

- 1) 張光偉、鳥井昭吾、岡島いづみ、佐古猛、染色排水の亜臨界水処理、化学工学会第77年会、東京（2012）
- 2) 張光偉、鳥井昭吾、岡島いづみ、佐古猛、染色排水の水熱酸化分解、化学工学会第78年会、大阪（2013）
- 3) G. ZHANG, I. Okajima, T. Sako, Decomposition and decoloration of dyeing wastewater using hydrothermal oxidation, 3rd Water Research Conference, Shenzhen (2015)

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始懇切丁寧に御指導、御鞭撻頂きました静岡大学大学院創造科学技術研究部エネルギーシステム部門 佐古猛教授に心から深く感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、数々の有益な御助言、御指導賜りました静岡大学大学院創造科学技術研究部ナノマテリアル部門 昆野昭則教授、静岡大学大学院工学研究科金原和秀教授、木村元彦教授、岡島いづみ助教に深く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、多くの励まし、良きアドバイスをくださいました静岡大学大学院工学研究科博士後期課程 鈴木章悟氏、静岡大学大学院工学研究科博士前期課程 岡本隼人氏、児玉優太氏、古橋佑真氏、牧省吾氏、山本隆裕氏、大石幸一郎氏、大山和敬氏、関口拓也氏、中本雄介氏、静岡大学工学部物質工学科 剣持太陽氏、鈴木秀明氏、立川大輔氏、平尾一陽氏、諸山航平氏に深く感謝いたします。