

超臨界水酸化法の解説

Explanation of Supercritical Water Oxidation



(技)研究開発部
三輪 和也
Kazuya Miwa
佐伯 一丸
Kazumaru Saeki
山下 哲生
Tetsuo Yamashita

当社は米国 Eco Waste Technologies (EWT) 社より超臨界水酸化法 (SuperCritical Water Oxidation: SCWO) に関する技術導入を行った。EWT 社は1994年に SCWO による世界初の商用廃水処理設備を建設し、その技術はスウェーデンの Chematur Engineering 社へも供与されている。本稿では超臨界水の物性、超臨界水酸化法による有機性廃水やスラッジの分解、無害化方法、並びに EWT 社のプロセス、実績について解説する。

Shinko Pantec has contracted with Eco Waste Technologies (EWT) in the United States to transfer SuperCritical Water Oxidation: SCWO technology. EWT built the first commercial waste water treatment plant using SCWO in 1994 and its technology has also been introduced to Chematur Engineering in Sweden. This paper describes characters of supercritical water, organic waste water and sludge treatment method using SCWO, and EWT process and activities.

Key Words :

超 臨 界 水
超 臨 界 水 酸 化
高 濃 度 有 機 廃 水
有 害 廃 棄 物 処 理

Supercritical water
Supercritical water oxidation
High strength organic wastewater
Hazardous waste treatment

まえがき

近年の日本に於ける産業廃棄物の発生量はおよそ4億トンと推定される。その処分方法としては焼却による減容化及び埋立が主流であり、有機性汚泥の一部は海洋投棄も行われてきた。しかし焼却炉から発生したダイオキシンによる汚染が各地で報告され、1996年のロンドン条約改正から有機性汚泥の海洋投棄は全面禁止へと向かうなど、廃棄物問題は日々深刻化している。更に、従来技術では十分に処理できない難分解性有機物質や、有害化学物質を含む廃水、スラッジの発生が増加しており、従来技術からの脱却と同時に、環境に対する負荷がより小さい廃棄物処理技術の開発が強く求められている。

この難問の解決方法として、水を高温、高圧の超臨界状態に保ち、それに有機性廃棄物及び酸素を注入して酸化分解する超臨界水酸化 (SuperCritical Water Oxidation: SCWO) 技術に大きな関心が寄せられている。この技術は

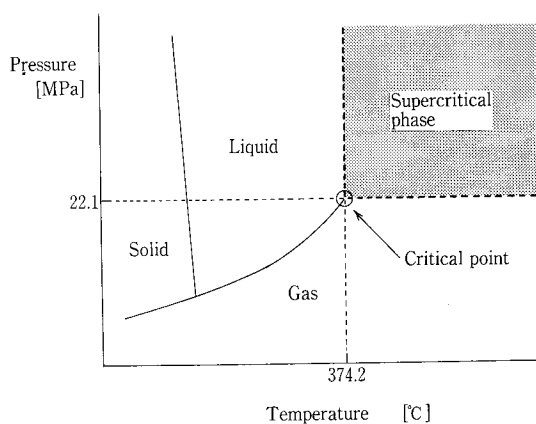
- 1) 短時間 (数分間) の処理により、ほとんど全ての有機物質を二酸化炭素と水に酸化分解可能
 - 2) 排気ガスには NO_x, SO_x, ダイオキシンなど有害成分が含まれない
 - 3) 酸化反応熱を効率的に回収利用することが可能
- などの数多くの優れた特長を有している。そのため1980年代から実用化へ向けての研究が盛んに行われ、1994年には EWT 社により米国テキサス州オースチ

ンのTexaco (現Huntsman)社に、世界初の商用SCWO 廃水処理設備が納入された。本稿では優れた特長を生み出す超臨界水の物性とSCWOの原理について述べ、EWT社の廃水処理プロセスについて解説を行う。

1. 超臨界水の解説

一般的には水の3態として「気体・液体・固体」が知られているが、水を高温(374.2℃以上)、高圧(22.1MPa以上)に加熱、昇圧すると、気体でも液体でもない「第4の相」が出現する。これが「超臨界状態」と呼ばれる状態である。第1図には水の状態図を模式的に示した。温度374.2℃、圧力22.1MPaの点は臨界点と呼ばれ、これは水に固有な物性値の一つである。超臨界状態では水分子が幾つかのクラスター結合を作り、気体状態の分子のように激しく熱運動を行っているものと考えられている。そのため超臨界水は気体並の小さな粘性率と、液体並の分子密度を兼ね備えた、極めて反応性に富む状態であると考えられる。

水の物性は臨界点を越えることにより劇的に変化する。常温での水の誘電率は約80、イオン積(K_w)は約 10^{-14} であるが、通常よく用いられる400~600℃、



第1図 水の模式状態図
Fig. 1 Simplified phase diagram of water

25 MPa 前後の超臨界条件では、誘電率は2前後、 K_w は 10^{-23} 程度まで変化する¹⁾。したがって超臨界水中では非極性の有機化合物が完全に溶解し、逆に極性を有する無機塩類の溶解度は極めて低下する。第1表には超臨界条件下での主な無機塩類の溶解度を示す。無機塩を含む水溶液を超臨界状態にまで加熱、加圧すると、塩類は析出して不均一相を形成する点に注意が必要である。つまり、通常の液体の水は無機塩類や極性化合物のための反応溶媒として用いられている。これに対して、超臨界水は「水」という安全性はそのままに、有機化合物の反応場として極めて優れた要素を有することが分かる。

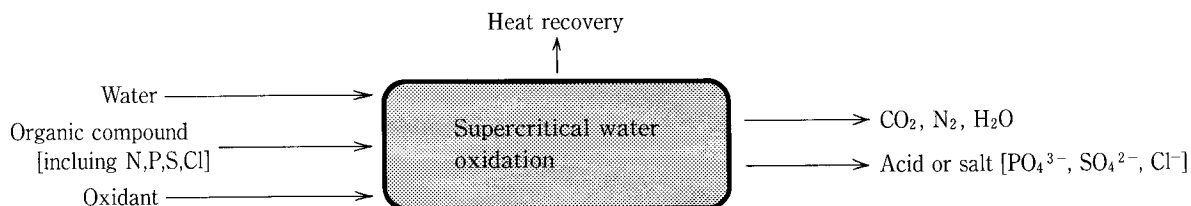
2. 超臨界水酸化 (SCWO) の概念とメカニズム

SCWOとは超臨界水を有機物質の酸化分解の反応場として用いる方法である。SCWOの概念を第2図に示す。すなわちSCWOでは、水と混合された有機化合物は超臨界水による加水分解を受けながら、酸化剤(純酸素、空気、過酸化水素など)により速やかに酸化され、炭酸ガスと水に分解される。また、有機化合物中の窒素(N)は窒素ガスへ、リン(P)、硫黄(S)、塩素(Cl)などヘテロ元素は酸を生成する。

SCWOを有機性廃水・廃棄物処理に応用する場合、次のような利点が挙げられる。

第1表 主な無機塩類の超臨界水への溶解度²⁾
Table 1 Solubilities of several inorganic salts in supercritical water

Compound	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Solubility (ppm)
NaCl	30.0	500	200
NaHCO ₃	29.8	509	86
NaNO ₃	27.6	500	540
KNO ₃	24.8	475	275
KOH	27.7	450	331



第2図 超臨界水酸化の概念
Fig. 2 Conceptual diagram of supercritical water oxidation

第 2 表 有害化学物質の SCWO による分解例³⁾⁴⁾

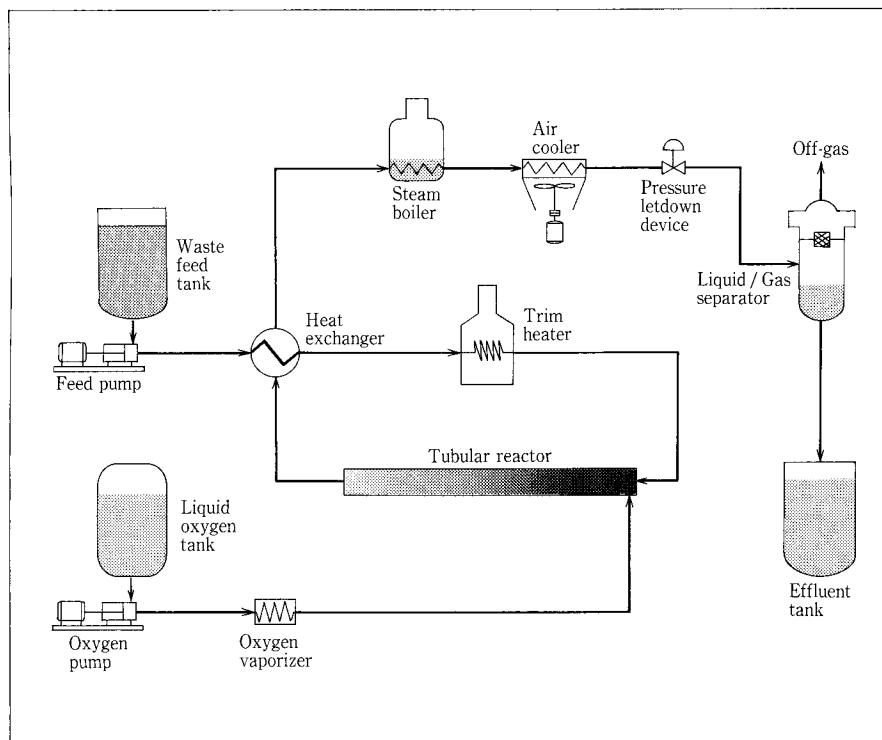
Table 2 Destruction of hazardous chemical compounds with SCWO

Compound	Temp. (°C)	Time (sec.)	Concentration (mg/l) in	Concentration (mg/l) out	Destruction Efficiency (%)
GB	450	30	10 000	Bdl	>99.999
VX	450	30	10 000	Bdl	>99.999
Mustard	450	30	10 000	Bdl	>99.999
PCDD	500	50	5.3×10^{-4}	3.1×10^{-6}	99.4
PCDF	500	50	1.4×10^{-4}	7.0×10^{-6}	95.1

Note: Bdl: Below detection limit
 PCDD: Polychlorinated dibenzo-para-dioxin
 PCDF: Polychlorinated dibenzofuran



写真 1 Huntsman プラントの外観
 Photo.1 Overview of Huntsman plant



第 3 図 Huntsman プロセス
 フロー図
 Fig. 3 PFD of Huntsman
 plant

- 1) 焼却に比べて反応温度が低いいため、NO_x、SO_x、ダイオキシン等が発生しない
- 2) 有機性廃水を処理する場合、2次処理なしで直接河川もしくは下水放流可能な処理水質が得られる
- 3) 酸化反応で生じる反応熱を効率的に回収・有効利用できる

また、極めて反応性に富む超臨界水の特性から、通常の方法では分解が困難なダイオキシン、化学兵器（VXガス、マスタードガス）といった有害化学物質でさえ、SCWOでは極めて短時間のうちにはほぼ完全分解可能であることが報告されている。第2表にその実験結果のうち幾つかを例示する。

3. EWT社のプロセス

たとえどんなにSCWOが理想的な廃水・廃棄物処理方法であるとしても、その実用化のためには、高温高压のSCWOプラントを制御する優れたエンジニアリング技術がなければ机上の空論に過ぎない。

次にEco Waste Technologies (EWT)社がHuntsman社に納入した、世界初の商用SCWO廃水処理設備のプロセス、並びにその性能について解説する。

3.1 PFD及びプロセス説明

写真1にHuntsmanプラントの外観を示し、第3図にはプラントのPFDを示す。Huntsman社での被処理水は主にポリオール、アミン、グリコールを含むプロセス洗浄廃水であり、50 000 ppm以上のTOC値を示し、アミン類を最高で5 wt%含む。

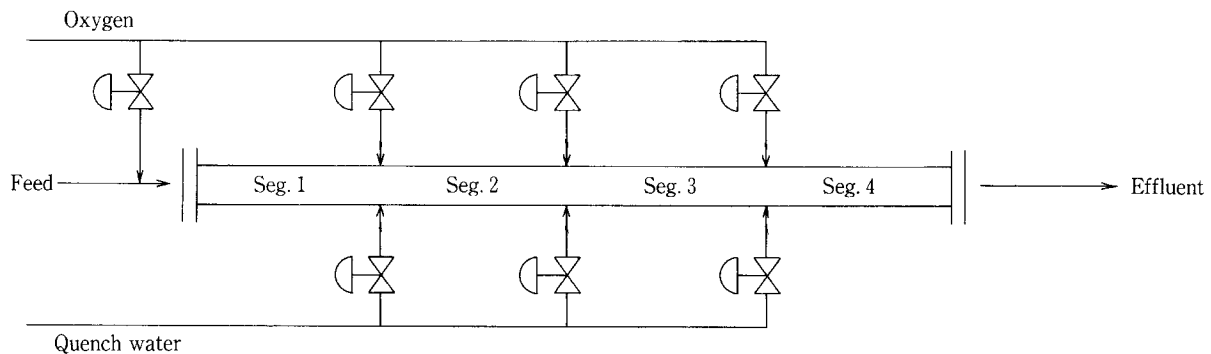
この廃液は有機物濃度10 wt%に濃度調整された後、5 GPMの流量にて反応器へと送られる。被処理液は反応器の熱回収のため二重管式熱交換器のチュー

ブ側を通過し、更にガスヒーターにより反応開始温度まで加熱される。反応器の直前に酸素が注入され、酸化反応が進行する。反応器は超臨界条件下での過酷な腐食環境に耐えるため、高ニッケル合金が用いられている。反応器からの流出液は熱交換器のシェル側を通過した後、さらに廃熱回収のためにボイラーへと導かれる。Huntsmanにおいては250 psiのスチームが得られ、全熱量のうちおよそ3分の1にも及ぶ熱量をスチームとして回収利用が可能である。ボイラーを通過した流出液はエアクーラーにて冷却され、圧力制御弁にて減圧された後、気液分離装置にてガスと処理水に分離される。

3.2 温度制御方法

実用プラントにおいては、高い分解率を得るために出来る限り反応温度を高く保ち、しかも設計温度を超えないように制御することは極めて重要な要素である。反応温度は被処理液の有機物濃度や反応開始温度により変化するが、EWT社では第4図に示した反応器の数カ所に酸素及び冷却水（Quench Water）の注入口を有するMulti-Stage型反応器を開発することで制御を可能にした⁵⁾。

この反応器は酸素及びQuench Waterの注入口により、幾つかのセグメントに分けられている。反応器へと被処理液が送られると、まず最初に反応を開始するために必要な量の酸素が注入される。以降の注入口においては、一定量の酸素をQuench Waterと同時に注入する。これにより反応器の温度を運転温度の最高値付近に保つことが可能である。各々の注入口を最適な位置に設置することで、ある点にて注入された酸素は次の注入口に到達するまでに全て消費され、かつ酸素不足による反応温度の低



第4図 Multi-stage型SCWO反応器
Fig. 4 Multi-stage plug flow reactor

第3表 デモンストレーション運転での水質分析結果

Table 3 Selected results from the May 1994 demonstration run

Parameter	Contract limit	Detection limit	Sample
Alkalinity, Total as CaCO ₃	—	10	11 400
Bicarbonate, Total (HCO ₃)	—	10	13 900
Carbonate, Total (CO ₃)	—	1	20
COD	267	2	16
Ammonia	20	0.01	2.7
Nitrate	—	0.5	6.4
pH	6-9	0	7.5
TDS	—	1	130

*All values shown in ppm except pH

第4表 デモンストレーション運転での排出ガス分析結果

Table 4 Exhaust emissions from the May 1994 demonstration run

Parameter	Test 1	Test 2	Test 3
NOx (ppmvd)	0.8	0.1	0
CO (ppmvd)	65	52.5	61
O ₂ (%)	8.75	11	9.38
CO ₂ (%)	25.0	25	25
THC (ppmvd as Methane)	237	168	205
SO ₂ (ppmvd)	0.1	0.1	0.15
NH ₃ (ppmvd)	8.9	8	5.7
O ₃ (ppmvd)	0.48	0.76	0.33
Moisture (%)	11.28	10.92	7.34

下を防止することも可能である。

3.3 Huntsman プラントの性能

3.3.1 処理水質

SCWO による処理水は極めて良好な水質を示し、オースチン市の公共下水へ直接放流される他、一部は再利用が可能である。第3表には本格操業にさきがけて行われたデモンストレーション (1994年5月) で得られた処理水の水質を示す。重炭酸塩 (HCO₃) の濃度が高いのは処理水が有機物の酸化で生じた炭酸ガス (CO₂) で飽和しているためであり、水質分析前に十分に時間をかけて脱ガスを行えば濃度は低くなるものと考えられる。

この処理水の COD は僅かに16 ppm であった。SCWO による酸化分解過程では、様々な有機化合物より反応中間体として酢酸が生成し、それが比較的難分解性で処理水中に残留しやすいことが明らかにされている⁶⁾。そこでこの COD 値が全て酢酸に由来するものと仮定すると処理水の TOC は6 ppm となり、TOC 除去率は実に99.988%に達している。

窒素成分に関しては、アンモニア濃度は2.7 ppm と、許容値である20 ppm よりも遥かに小さいものであった。さらに硝酸性窒素の濃度も6.4 ppm と低

いものであり、一般的な許容レベル以下であることが分かる。

3.3.2 排出ガス

Huntsman 社はそのデモンストレーション運転中に、包括的な排出ガス分析を行い、SCWO の排出ガスの評価を行った。その結果を第4表に示す。

排出ガスの主成分は炭酸ガス、酸素、及び水分である。酸素は酸化反応を促進するために若干過剰量が注入されるため、排出ガス中の濃度はおよそ10%であった。炭酸ガスの濃度が25%になっているのは、分析機器の測定限界によるものであり、実際には80%近くが炭酸ガスである。

一酸化炭素濃度は50~60 ppm 程度、炭化水素濃度は200 ppm 前後と比較的大きい値を示したが、これらは Huntsman 社における排出ガス成分目標値を満足するものであった。さらに、これらは最適な操業条件が確立される前のデモンストレーション運転によるものであって、安定な操業状態ではいずれも0~50 ppm の低濃度を示すことが明らかにされている。

また、当初より予想されたように窒素酸化物及び硫黄酸化物濃度は最大でも0.8 ppm であり、燃焼法に比べ格段にクリーンな排出ガスであることが伺える。

4. その他の EWT 社の活動・研究内容

4.1 パイロットプラント

EWT 社はテキサス大学オースチン校 (The University of Texas at Austin; UT) にパイロットプラントを建設し、Huntsman プラントの設計のためのデータを得るなど、UT の Gloyna 教授らと共同的に様々な実験・研究を続けている。写真2にはそのパイロットプラントの全景を示す。この装置の最大処理量はおよそ1 GPM であり、最高で10%程度のSSを含むスラッジを処理することが可能である。EWT 社では工場廃水や下水汚泥など、数多くの廃水・スラッジ処理実験の経験を有している。一例として、近年 EWT 社にて行われた実験のうち

第 5 表 EWT 社での近年の実験例および結果
Table 5 Recent pilot plant experiences of EWT

Waste stream	Contaminant	Concentration in feed (ppm)	Destruction (%)	Duration (Days)
Organic-laden wastewater	TOC	50 000	99.9	3
Municipal sludge	TOC	22 380	99.9	1
	TS	66 850	71.7	
Refinery sludge	COD	68 949	97.1	1
	TS	31 715	50.5	
Paper mill sludge	COD	54 732	99.9	2
	TS	33 353	57.8	
Paint sludge	COD	>500 000	99.9	1
Mixed solvents	COD	412 600	99.6	1

幾つかを第 5 表に示す。いずれの実験においても、従来の方法では達成困難な高分解率が得られていることが分かる。また、EWT 社は UT 以外にも米国の国立研究機関 (Los Alamos National Laboratory 等) と共同研究、情報交換をするなど、商用機開発のための更なる改良、改善に取り組んでいる。

4. 2 ヨーロッパにおける活動

EWT 社の技術は当社のみならず、スウェーデンの Chematur Engineering (Chematur) 社へも技術提供されている。Chematur 社はスウェーデン、イギリス、米国などに活動拠点を有し、エタノール、アミン、火薬製造プラントなどのプロセスエンジニアリングを手掛けている。SCWO に関する活動は 1995 年の EWT 社からの技術導入に始まり、1998 年 2 月にはスウェーデン国内にパイロットプラントの建設を完了した。Chematur 社のパイロットプラントは最大 225 kg/h (1GPM) の処理能力を有し、廃水、スラッジ、高濃度有機廃水、及び高濃度の塩類を含む廃水の分解実験が行えるように設計されている。

現在 Chematur 社では、スウェーデン国内の化学工場廃水の分解実験を行っており、将来的には広くヨーロッパ各国の企業、自治体からの廃水やスラッジをテストする予定である。

5. 技術課題

前述のように極めて優れた特長を有する SCWO であるが、超臨界水の物性に由来する幾つかの技術的困難、課題点があり、中でも無機塩の析出と材料の腐食が主要な問題として挙げられる。

上記第 1 章にて解説したように、超臨界水に対する無機塩の溶解度は事実上 0 になるため、廃水やスラッジに含まれる塩類が反応器内に析出し、管内の閉塞を引き起こす危険性がある。これを避けるため

に、反応器の一部を臨界温度以下に下げて塩類を溶解させる方法や、反応器の壁面より超臨界水を注入し、塩類の付着を防止する方法などが考案されている⁷⁾⁸⁾。EWT 社においても独自の方法により反応器の最適構造を研究しており、将来的には数%の塩類を含む廃水の処理を目標としている。

また、高温高压を用い、しかも溶存酸素量の大きい反応器内は極めて厳しい腐食環境にさらされる。

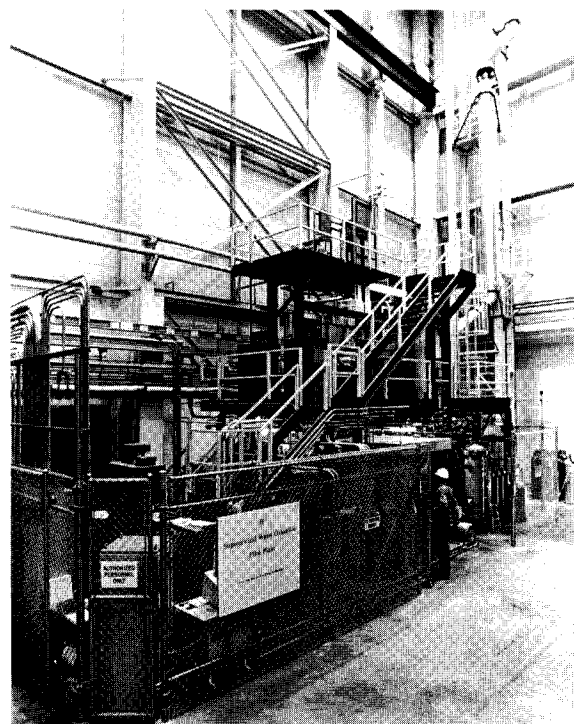


写真 2 パイロットプラントの全景
Photo.2 SCWO pilot plant at The University of Texas at Austin

しかも反応性に富む超臨界水の物性は、特に塩素が共存する際に従来の知見を越えた劇的な腐食作用を示すことがある。

一般的に、反応器には応力腐食割れの危険性からステンレスは採用されず、高ニッケル合金が使用される。Huntsman プラント設計のため EWT 社において腐食テストを行ったところ、比較的腐食成分(酸、ハロゲン)の含有量が少ない Huntsman 社の廃水でさえ、通常は極めて耐食性に富む Hastelloy C-22 を著しく腐食することが明らかになった。そのため EWT 社では他の材料を採用することで反応器の腐食を防止した。しかしながら、現段階では高濃度のハロゲン元素を含む廃水を処理することは難しく、更なる材料と最適構造の研究が必要である。

む す び

超臨界水の特性と、超臨界水酸化法(SCWO)による廃水処理の実例を解説した。SCWO では、超臨界水の物性を利用することで、難分解性有機化合物や有害物質でさえも短時間で分解、無害化が可能である。

その反応熱は効率的に回収が可能であり、処理水質、排出ガスとも極めてクリーンなものである。こ

の事実は、既存のエネルギー大量消費型の廃棄物処理方法からの脱却と、環境親和性の高い廃水・廃棄物処理が可能となることを示している。多種多様の廃水やスラッジを SCWO で処理するためには、幾つかの問題点を解決するために更なる改良、研究が必要であろう。しかし、SCWO が決して実現不可能な技術ではないことは、Huntsman 社の例からも明らかである。今後の技術開発にともない、SCWO はさらに注目を集める技術となることが予想される。

【参考文献】

- 1) Shaw, R. W. et al.: Chem. and Eng. News, Vol. 69, No. 51 (1991), p. 26.
- 2) Gloyna, E. F. et al.: Env. Prog., Vol. 14, No. 3 (1995), p. 182.
- 3) Blaney, C. A. et al.: ACS Symp. Ser., No. 608 (1995), Chap. 30.
- 4) Downey, K. W. et al.: ACS Symp. Ser., No. 608 (1995), Chap. 21.
- 5) 国際特許出願 PCT/US95/04017.
- 6) Li, L. et al.: Water Env. Res., Vol. 68, No. 5 (1996), P. 841.
- 7) 大江太郎ほか: 造水技術 Vol. 23, No. 1 (1997), p. 45.
- 8) Rousar D. et al.: US DOE Rep. (1995), p. 13

連絡先

三 輪 和 也	技術開発本部 研究開発部	佐 伯 一 丸	技術開発本部 研究開発部 参与	山 下 哲 生	技術開発本部 研究開発部
TEL 078-992-6525		TEL 078-992-6525		TEL 078-992-6525	
FAX 078-992-6504		FAX 078-992-6504		FAX 078-992-6504	
E-mail k.miwa@pantec.co.jp		E-mail k.saeki@pantec.co.jp		E-mail t.yamashita@pantec.co.jp	