

論文の内容の要旨

論文題目 超臨界水中でのフェノール類の
分解に及ぼすアルカリ添加の効果

氏名 李 根喜

有害廃棄物の処理は、廃棄物の特性によって処理方法が異なるが、中和、熱分解、焼却、固化、無害化及び埋立など様々な処理方法がある。有害廃棄物の処理において最も重要なことは、有機物質は完全に分解して2次汚染が発生しないこと、無機物質は固化などにより生態系への暴露を完全に遮断することである。しかしながら、有機物質を完全分解するために焼却法がよく使われているが、焼却法ではダイオキシン類など2次環境汚染物物を生み出すという問題点がある。このような有害な副生成物を生み出さない新しい処理法について様々な形で研究が行われているが、この中で注目を集めている一つの処理方法が超臨界水酸化法である。

超臨界水酸化法(SCWO)とは、有機物質と酸素を超臨界水(温度 374°C以上、圧力 22.1MPa 以上の水)中に溶解してその有機物質を酸化分解する方法である。この方法は、基本的には湿式酸化法と似ているが、湿式酸化法より反応速度が非常に速く有機物を分解率が高い。また、SCWO プロセスは焼却法と異なり、極めてクローズド性の高い処理法であるから、反応中非意図的な副産物が生成してもモニタリング後系外に排出することができるので、有害有機物の処理法として非常に有望なプロセスである。しかしながら、超臨界水酸化が行われる高温高圧の領域で、酸化反応により生成する酸などによる腐食が深刻な問題となる。特にハロゲンを含む物質が分解されると、反応器の腐食はより激しくなる。こうした腐食の問題を解決するため、反応器の材質としては高価なニッケルの含有量が高い合金などが用いられているが、これらの合金も反応条件によっては腐食が発生する。また、超臨界水中及び亜臨界水中

での酸化反応からフラン、ダイオキシン類が生成することが知られている。フラン、ダイオキシン類は反応メカニズム上酸化反応の過程で中間的に生成する可能性がある物質であり、焼却と同じように超臨界水酸化法でも反応により生成することは不思議なことではない。

本研究では超臨界水酸化法で有機物の酸化反応後生成する酸の中和のために用いられているアルカリ剤、特に NaOH に注目した。SCWO では、添加した NaOH が有機物の反応に及ぼす影響などについてはあまり知られていない状況である。しかし、亜臨界水条件における幾つかの研究を通じて、添加した NaOH が有機塩素化合物の分解を促進することが知られている。このような効果が超臨界水中でも起こると、不完全酸化反応により起こるクロロジベンゾフラン、クロロジベンゾダイオキシン類の生成を抑制することもできる。本研究ではこのように SCWO であまり知られていない NaOH の効果に注目し、超臨界水中と超臨界水酸化法での NaOH の効果を調べ、SCWO プロセスでこの効果をより生かす方法について検討した。

本研究で検討した内容は次のようにまとめられる。

第4章では、超臨界水中で 2-クロロフェノール(2CP)とフェノールに対する NaOH の添加効果について調べ、2CP に対しては NaOH 添加による総括反応速度式を求めた。実験の結果、NaOH の添加はフェノールに対してはあまり効果がないが、2CP に対しては分解率を増加させる効果が見られた。また、NaOH の添加による 2CP の分解について温度の影響を調べた結果、亜臨界水中では NaOH を添加してもあまり効果がないことが明らかになった。2CP の分解後の中間生成物を調べた結果、滞留時間 6.7 秒の条件で液体中ではフェノール、クレゾール類、2-シクロペンテノン、アセトン、アセトアルデヒドなどが検出された。また、気体中ではメタン(CH₄)と水素(H₂)が主な生成物であり、酸化反応の主な気体生成物である CO₂と CO は微量検出された。一方、より短い滞留時間(0.25 秒)ではフェノール、クレゾール類以外に二量体生成物である 1-クロロジベンゾダイオキシン、ジクロロフェノキシフェノール、2,2'-オキシビスフェノール及び 4,4'-オキシビスフェノールなども検出された。こうした中間生成物から、熱分解によるラジカル反応以外に OH⁻イオンが直接 2CP と反応する置換反応も起こると考えられた。

また、NaOH の添加による 2CP 分解に対して総括反応速度式を求めた結果、反応速度式のパラメータは、2CP の反応次数 a は 1.41 ± 0.12 、NaOH の反応次数 b は 0.30 ± 0.07 及び

水の反応次数 c は -2.71 ± 0.21 、Arrhenius 因子は $10^{9.7 \pm 1.1} [\text{mol/L}]^{1-a-b-c}/\text{s}$ 、活性化エネルギーは $15.6 \pm 3.0 \text{ kcal/mol}$ であった。

第 5 章では、超臨界水中と超臨界水酸化法での NaOH の効果を調べるため、2CP とフェノール以外にカテコール、ヒドロキノン、2-クレゾール、2-メトキシフェノール、2-ヒドロキシベンズアルデヒド、2-ヒドロキシアセトフェノン、2-ニトロフェノール及び 2-アミノフェノールの八つフェノール類について実験を行った。実験の結果、NaOH を添加してもあまり効果がないものはフェノールとクレゾールであるが、この二つ以外のフェノール類は NaOH の添加によって分解が促進された。一方、超臨界水酸化法ではすべてのフェノール類に対して NaOH の添加により分解が促進されたが、2CP に対しては NaOH の添加による超臨界水酸化反応より超臨界水中での NaOH 添加による分解のほうがより速い分解速度が得られた。こうした結果から NaOH と 2CP の間には他のフェノール類物質と異なる特異な反応メカニズム働いているものと考えられた。

第 6 章では、第 4 章と第 5 章を通じて超臨界水中と超臨界水酸化法で NaOH の添加による 2CP の分解において他のフェノールと異なる特徴があることが確かめられたので、この特徴をより調べるため、NaOH の代わりに KOH、NaOH、HCl 及び H_2SO_4 を添加した。また、脂肪族塩素化合物である 1,2-ジクロロエタンと 1,1,1-トリクロロエタン、芳香族有機塩素化合物であるクロロベンゼンと 2-クロロアニリンに対して NaOH の添加効果を調べた。その結果 KOH の添加は NaOH と同じように 2CP の分解を促進させたが、NaCl、HCl 及び H_2SO_4 は若干分解率を高める傾向が見られた。こうした結果から超臨界水中でアルカリ剤の添加が 2CP の分解を促進することが明らかになった。また、1,1,1-トリクロロエチレンと 1,2-ジクロロエチレンは NaOH の添加により分解が促進されるが、ジクロロメタンについてはほとんど分解が起こらないという結果が得られた。こうした結果から、塩基性条件下で起こることが報告されているハロゲン化アルキルの脱ハロゲン化水素反応が超臨界水中でも起こり、この反応により 2CP の分解が促進されると考えられた。また、クロロベンゼンと 2-クロロアニリンについての実験の結果、クロロベンゼンは NaOH の添加に関わらずあまり分解しなかったが、2-クロロアニリンでは NaOH の添加が分解を促進することが確認できた。こうしたことから、ベンゼン環に付加している塩素だけではなく、他の付加基も反応に大きく関与することが推測できた。

第7章では、超臨界水酸化法で塩化物イオンと酸素との共存により促進される反応器の腐食と有害物質の生成を抑制するため、超臨界水酸化反応の前処理として脱塩素のための熱分解槽を導入する組合せプロセスを検討した。実験の結果、従来の SCWO プロセスに比べ、本研究で提案した組合せプロセスのほうでより高い 2CP の分解率が得られた。また、中間生成物としては従来のプロセスではクロロジベンゾダイオキシン、ジクロロフェノキシフェノールなどの二量体が検出されたが、組合せプロセスでは二量体の生成が抑制されほぼ検出されず、従来の SCWO プロセスとは異なるフェノール、クレゾールなどの中間生成物が検出された。こうした 2CP の分解率と中間生成物の結果から組合せプロセスが超臨界水酸化法の問題点を解決する可能性を示唆した。

本研究で超臨界水酸化反応槽の前処理として NaOH の添加による熱分解槽を導入することについて検討したが、最後に現在実用化されている SCWO プロセスへ適用することを検討した。超臨界水酸化法での反応器の主なタイプは管型反応器と容器型反応器である。管型反応器はアメリカの Eco Waste Technology 社により、容器型反応器は General Atomics 社 (以前の Modar Technology 社) によって実用化されている。まず、熱分解槽を管型反応器に適用する場合、考えられる組合せプロセスを図 1 に示した。既存 SCWO プロセスで酸素の注入口だけを変更すると簡単に組合せプロセスになる。しかし、このとき熱分解槽で反応を起こすため熱を供給する必要があるため、酸化反応から発生する熱を利用する工夫が必要であり、また、熱分解槽で有機物質から塩素を脱離させても酸化反応の前段階で塩化物イオン

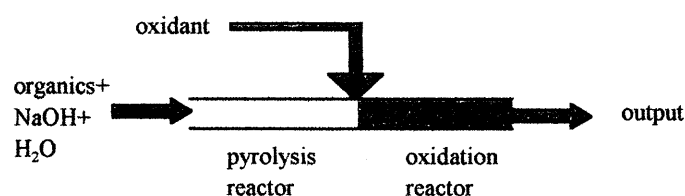


図 1 管型反応器について熱分解槽と酸化反応槽の組合せプロセスを適用した例

を除去することが難しいという問題点がある。すなわち、脱塩素による有害な副生成物の生成は抑制できるが、塩化物イオンと酸素の共存による腐食は防ぐことができない。

一方、熱分解槽を容器型反応器に適用すると図 2 の右のような組合せプロセスが考えられる。従来の酸化反応槽内に熱分解槽を導入して酸化反応から発生する熱を用い有機物を熱分解する。また、分解により生成する塩化物イオンは既存プロセスのように反応器内の温度差による塩の溶解度差を用い、下部

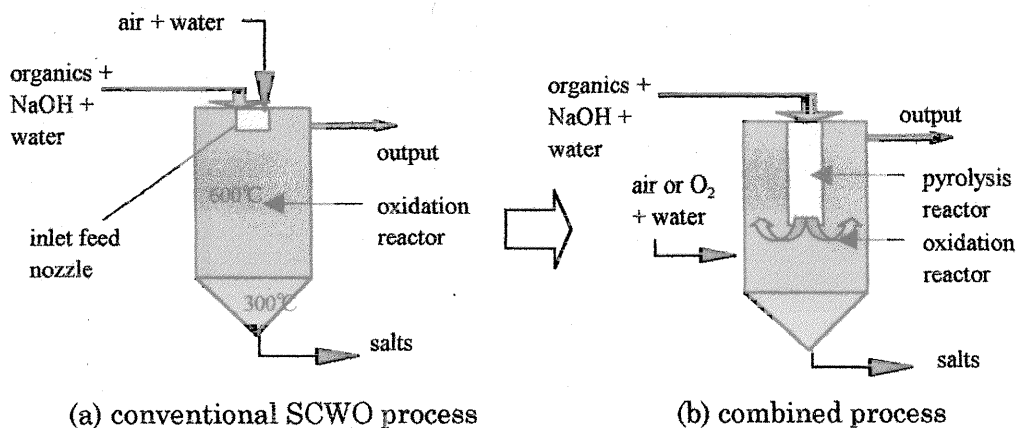


図2 従来のSCWOプロセス(a)と本研究で提案した組合せプロセス(b)の構造の比較

から析出・除去する。また、酸化剤は、分解され生成した塩化物イオンが下部で塩として分離された後の上昇流に注入することにより、塩化物イオンとの共存により起こる腐食が大きく抑えられると考えられる。一方、この組合せプロセスで考えられる重要なポイントが熱分解槽の大きさ、つまり熱分解槽での有機物の反応速度である。本研究で対象とした2CPについてはNaOHの添加による反応速度が酸化反応に比べ数千倍速いので、酸化反応槽内に熱分解槽を導入することは十分可能である。しかし、他の有機塩素化合物についてはNaOH添加による熱分解槽の効果があまり報告されていない状況であるので、本研究では組合せプロセスの可能性だけを示した。より幅広い有機物に対しての超臨界水と超臨界水酸化法でのNaOHの効果と反応速度、また、この効果をより生かすための新しい組合せプロセスの研究はこれからの課題である。