



Title	水熱電解酸化法による廃液処理
Author(s)	佐藤, 弘一; 濱田, 周作; 井坂, 正洋 他
Description	第8回衛生工学シンポジウム (平成12年11月16日 (木) -17日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 1 廃棄物 . 1-6
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 8, 28-33
Issue Date	2000-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7203
Type	departmental bulletin paper
File Information	8-1-6_p28-33.pdf



1-6

水熱電解酸化法による廃液処理

佐藤弘一、濱田周作、井坂正洋、
西村達也、芹川口ベルト正浩、臼井高史((株)荏原総合研究所)

1. はじめに

工場廃液に対する有効な物理化学的処理法の一つに水熱酸化法がある。水熱酸化法とは高温・高圧の水を用いた処理法であり、飽和蒸気圧以上の圧力を付加することで水の蒸発を防ぎ、液相中に廃液に含まれている有害有機物を酸化分解する方法である。この水熱酸化法の代表例として湿式酸化法¹⁾が知られている。湿式酸化法は 200~300°Cの温度、7~16MPa の圧力条件下にて反応器に廃水を供給し、外部から空気、酸素、過酸化水素等の酸化剤を投入することで、廃水中に溶解あるいは懸濁している可燃性物質を酸化分解する方法である。湿式酸化法の特徴を以下にいくつか挙げる。1) 生物分解が不可能な有害性有機物も処理可能である。2) 従来の焼却法に比べ操作温度が 200~300°Cと温和であり、水を蒸発させないことからエネルギー消費量が比較的少ない。3) 熱の回収が可能である。焼却の場合には廃水中に 300g/l以上の COD を含まなければ熱回収はできないが、湿式酸化法の場合 10g/l以上の COD 成分があれば自燃が可能となる。4) 装置が小型である。

このように多くの特徴を有していながらも、湿式酸化法では低級脂肪酸類、アンモニア等がほとんど分解されないため、現状では生物処理の前処理として使われることが多い。分解反応を高効率化する方法としては、温度・圧力範囲を水の臨界点以上にした超臨界水酸化法²⁾や触媒を添加した触媒湿式酸化法¹⁾がある。

これらの高温高圧反応とは異なった工場廃液の物理化学的処理法として電解酸化法³⁾⁻¹¹⁾が研究されている。電解酸化法は通常、常圧、80°C以下で行われ、操作が容易なこと、小型反応器と3次的に表面積を大きくした電極を用いることで処理効率を上昇させることができることから近年注目を浴びている。研究例としてはフェノール含有廃液の処理について多くの研究が報告されており、触媒活性のある特殊電極による電解酸化³⁾⁻⁹⁾、塩化物イオンを触媒とした電解酸化⁹⁾、フェントン試薬の *in situ* 発生による電解酸化¹¹⁾等がある。低温操作である電解酸化は、電極反応の熱力学的制限因子よりも溶液反応の速度論的制限因子によって律速され、遅い酸化分解反応になるとされている⁵⁾。

一方、高温高圧の電解セルを用いることにより、電解酸化の反応速度を高められることが示唆されている⁶⁾。しかし、高温高圧条件下での電解酸化処理については、殆んど報告例がない。これは、高温高圧電解セルで水溶液を電気分解すると水素、酸素が発生するために、爆発に対する安全性が懸念されていたためであると考えられる。

本研究では、高塩類濃度の工場廃液処理法として塩化物イオンを触媒とした電解酸化法の適用を高温高圧下で試みた。

本研究では、主に酢酸（湿式酸化法ではほとんど分解しない）を用い、高温高圧水溶液中において有機物等の還元性物質を電解酸化する（以下、「水熱電解酸化」と呼ぶ）場合の反応安全性、電流効率について検討した。さらに各種有機物の分解挙動について調べ、従来の湿式酸化法と比較し本法の分解性能を評価した。

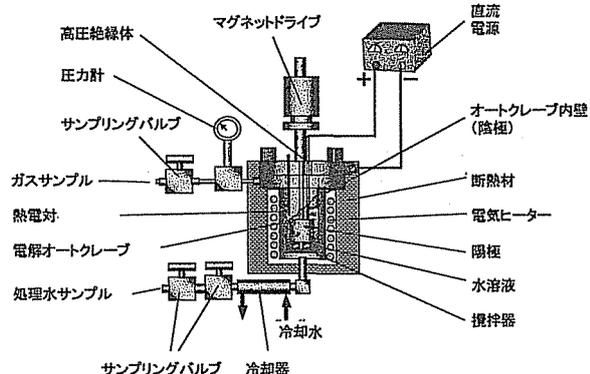


図-1 電解オートクレーブ実験装置概要
オートクレーブ内容積：300 ml、
陽極：円筒形 Ir 電極（外径 25mm x 高さ 30mm）
陰極：オートクレーブ内壁（内径 70mm）

2. 実験

本実験で用いた電解オートクレーブの概略を図-1に示す。容器は内容積 300ml の SUS316 製である。陽極には円筒型イリジウム (Ir) 電極を用い、陰極はオートクレーブ内壁とした。実験操作手順は以下の通りである。各試験溶液を 150ml オートクレーブ内に入れ、ついで不活性ガス (アルゴン) を 3MPa の圧力で導入した。電気ヒーターによりオートクレーブを所定の温度まで加熱し、所定の温度に到達後、一定の直流電流を一定時間通電し水熱電解処理を行った。水熱電解処理終了後冷却しオートクレーブ内のガス相、液相について各種分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 NaCl 水溶液の電気分解

水の電気分解をオートクレーブで行うと水素と酸素が発生し、高温高圧反応器内で爆発性の混合ガスが濃縮されるため危険であると考えられる。また、塩化物イオンが存在する場合、強酸化剤である次亜塩素酸が陽極で生成する。しかし、これは常温・常圧下における電気分解の固定概念から推察する現象であり、異なった条件で必ずしも、同じ現象が進行するとは限らない。そこで、塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液の電気分解を行い、各温度で生成する水素、酸素、遊離塩素 (次亜塩素酸) 濃度について調べた。

図-2 に 2A で通電した場合の各温度におけるオートクレーブ内の水素濃度 (図-2(a))、酸素濃度 (図-2(b))、遊離塩素濃度 (図-2(c)) の経時変化を示す。この実験結果から低温度で行う電気分解 (例として 30°C) では、電解時間に伴い水素、酸素、遊離塩素濃度がオートクレーブ内で高くなる傾向が確認できる。これは既知の電気分解反応が陽極、陰極において進行するためである。ところが、高温では (例として 250°C) 水素、酸素、遊離塩素の発生が著しく抑制される傾向が観測された。250°C で行った電気分解では酸素と遊離塩素はまったく検出されなかった。水素は通電後 15 分までは少量発生するが、それ以降通電を続けても水素濃度が増加する傾向は観測されなかった。水熱条件下では電気分解を行っても見かけ上、水素と酸素が発生しない、あるいは発生を抑制する現象が進行する。すなわち、高温高圧の水溶液の電気分解では通常の電気分解とは異なった反応機構が進行している可能性が非常に高いと考えられる。

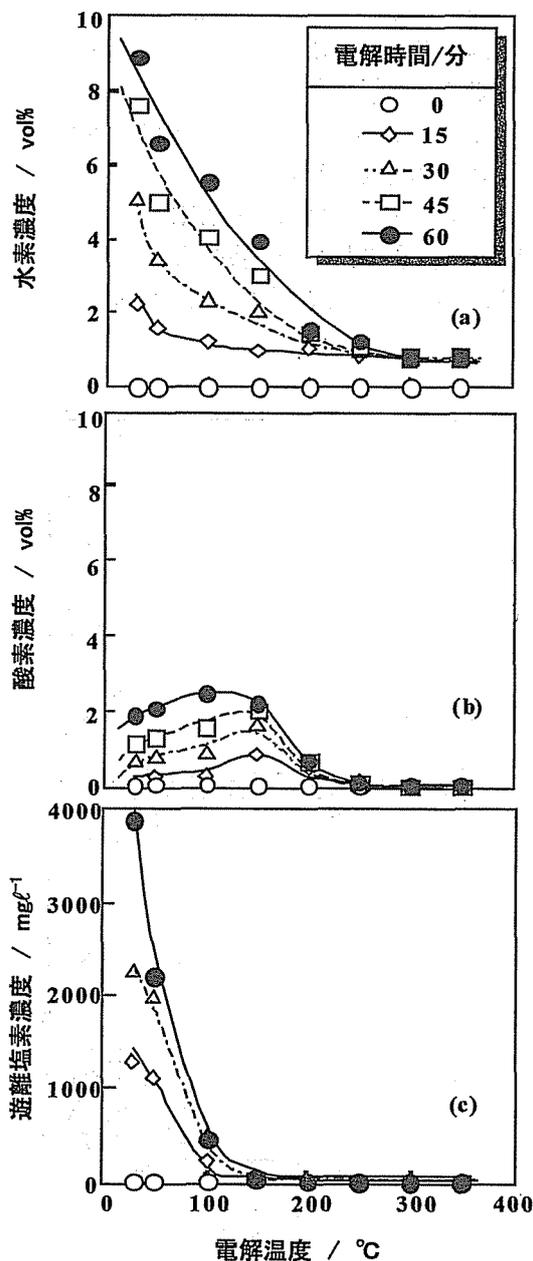


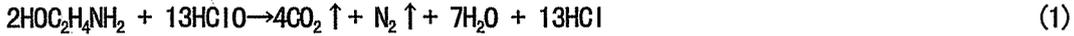
図-2 NaCl 水溶液の電気分解に及ぼす温度の影響
オートクレーブ内の水素 (a)、酸素 (b) 及び遊離塩素濃度 (c) の経時変化
溶液量: 150 ml、NaCl 濃度: 2wt%
I (電解電流): 2A
初期封入ガス圧力: 3MPa (アルゴン)

3.2 モノエタノールアミンの水熱電解酸化

NaCl 水溶液を高温高压で電気分解した場合、水素の発生は抑制され、酸素、次亜塩素酸は発生しないという現象が観測された。これは、反応の安全性から見て非常に好ましいことであるが、酸化剤である酸素、次亜塩素酸が実際に容器内に存在しないことになると水熱電解処理の当初の目的である酸化反応を進行させることが困難となる可能性がある。そこで、還元性物質例としてモノエタノールアミン (MEA) を選定し、水熱電解酸化試験を試みた。

MEA を含む NaCl 水溶液を水熱電解した場合に起こり得る反応は下記の通りである。

MEA の次亜塩素酸による酸化反応



陽極での酸化剤発生反応



陰極での水素発生反応



上記の反応をまとめると次のようになる。

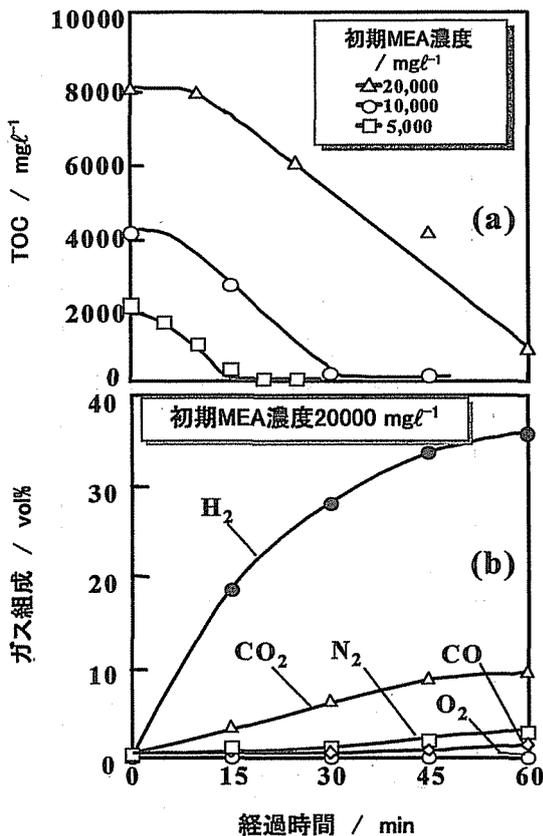
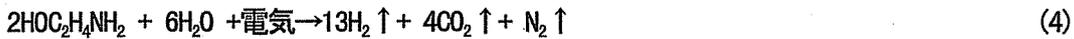


図-3 MEA 水溶液の水熱電解酸化
(a) TOC 濃度及び (b) 生成ガス組成の経時変化
温度: 250°C、圧力: 7MPa、水溶液量: 150 ml
NaCl 濃度: 2wt%、I (直流電流): 12A
初期封入ガス圧力: 3MPa (アルゴン)

初期濃度の異なった MEA 水溶液の水熱電解酸化試験結果を図-3 に示す。処理液中の MEA 濃度は TOC 濃度で求めた。この結果から何れの初期濃度の MEA も通電時間の経過に伴い、MEA が除去される傾向が明らかである (図-3 (a))。また、MEA 初期濃度 20000 mg/l の実験で生成ガス組成を調べたところ反応式 (4) の生成ガスモル比 (H₂:CO₂:N₂ 比が 13:4:1) とほぼ一致していた (図-3 (b))。また、酸素、遊離塩素は検出されなかったが、水素が生成していた。これは反応式 (3) のように陰極反応で水が還元されるためである。

以上の実験結果から、NaCl 水溶液のみの水熱電解では酸化剤が発生していないような現象が観測されるが、還元性物質が溶液に含まれていると著しい酸化反応が進行し、反応生成物は電解酸化反応式から導く生成物組成比とほぼ一致する。また、処理液を分析したところ酸化剤は検出されなかった。一旦陽極で生成された酸化剤は高速で還元性物質と反応して消費されるか、または陰極還元されていることが考えられる。なお、陽極で酸化剤が発生する前に、還元性物質が直接陽極表面で酸化分解されている可能性もある。詳細な反応メカニズムはまだ明らかでない。

3.3 水熱電解酸化における電流効率

水熱電解の酸化反応は電気化学的に進行しているためファラデーの法則が適用可能となる。ここでは酢酸の水熱電解酸化を例に電流効率について考察する。酢酸の水熱電解酸化は以下の式で示すことができる。

酢酸の次亜塩素酸による酸化反応



陽極での酸化剤発生反応



陰極での水素発生反応



これらの反応をまとめると次のようになる。



以上の反応式より酢酸 1 モルを酸化するのに必要な理論電気量 (Q^*) は下記の計算で求められる。

$$Q^* = 8 \times F = 8 \times 96,493 = 771,944 \text{ C} = 214 \text{ Ah} \quad (9)$$

ここで F はファラデー定数であり、電気量の単位 C (クーロン) は $1\text{As} = \text{Ah}/3600$ である。

酸化反応の観点から 214Ah で 1 モルの酢酸が分解できた場合、電流効率 100% となる。電流効率 100% は、陽極に通電した電気量がすべて酢酸を酸化分解するのに利用された場合を意味する。

図-4 に酢酸水溶液の水熱電解酸化において、電流効率 100% と仮定して計算で求めた TOC 濃度の経時変化と、実験的に得られた TOC 濃度経時変化との比較 (図-4 (a))、また実験的に得られた生成ガス (図-4 (b)) の経時変化を示す。これらより、実験で観察された酢酸の水熱電解酸化反応は、反応初期において 100% に近い電流効率で進行していることが分かる。反応が進行するに伴い酢酸が希薄になり、陽極で発生する酸化剤の一部が陰極還元され始めるので、電流効率が 100% より低くなると考えられる。

3.4 水熱電解に及ぼす酸素添加の影響

水熱電解酸化法は、酸化反応を電気化学的手法で進行させる方法である。したがって、この反応はコストが高い電気エネルギーに完全に頼っており、場合によってはコスト高を招いてしまう恐れがある。そこで水熱電解酸化処理において、湿式酸化のように外部から酸化剤を圧入して分子状酸素による化学酸化を併用することで、消費電気エネルギーを低減することを考えた。外部酸化剤の投入は空気などを高圧コンプレッサーで圧入することで容易に実現できる。この分子状酸素による化学酸化と、電気化学酸化を併用して廃液に含まれる有機物などの汚染物質を酸化分解させる方法を、ここでは「水熱電解酸素酸化」と称することとする。

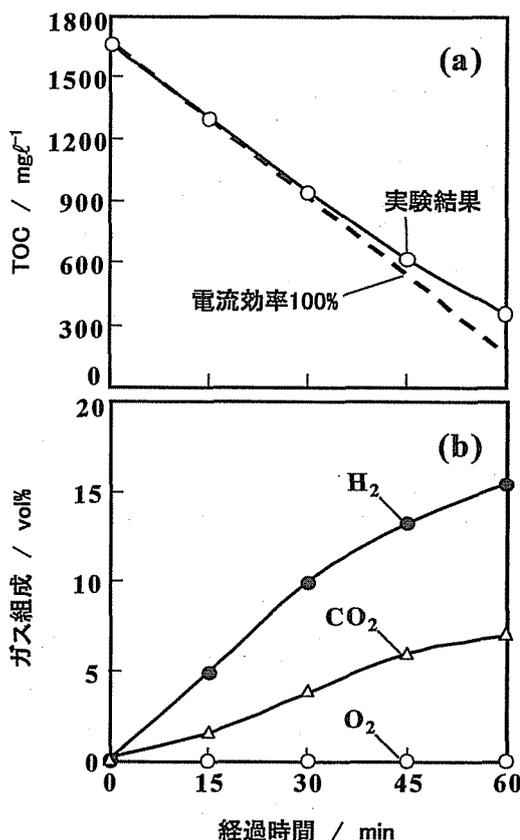
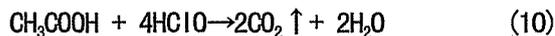


図-4 酢酸の水熱電解酸化
 温度: 250°C、圧力: 7MPa、水溶液量: 150 ml
 NaCl 濃度: 2wt%、I (直流電流): 2A
 初期封入ガス圧力: 3MPa (アルゴン)
 初期酢酸濃度: 4000mg/l

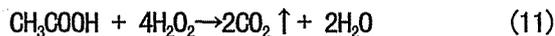
ここでは「水熱電解酸素酸化」と称することとする。

予め電解オートクレーブに酸素(1MPa)を圧入して酢酸を水熱電解酸素酸化した結果を図5に示す。この時のガス組成の経時変化から、酸素を入れると水素の発生が著しく抑制されることが分かった(図-5(b))。これは酸素を外部から入れて水熱電解処理を行うと、この酸素が酢酸の分解だけではなく水素発生抑制に利用されているためであると考えられる。炭酸ガスの酸素原子が水由来の酸素原子であれば、あまった水素原子が水素ガスとして発生するはずであるが、この場合水素ガスが殆んど発生していない。よって、水熱電解酸素酸化では、外部から入れた分子状酸素により酸化反応が促進されているとみなすことができる。また、TOC濃度の経時変化から、酢酸の水熱電解酸素酸化では反応初期において電流効率が100%以上の値となっている。電流効率が100%以上になることは、陽極反応以外の酸化反応が進行していることを意味する。図-5(a)には酢酸の湿式酸化(通電無し)におけるTOC経時変化も併せて示す。この図からも明らかなように酢酸は、湿式酸化で殆んど分解されず、酸素の化学酸化を非常に受けにくい。一方、電解酸化処理における過酸化水素の生成¹²⁾⁻¹⁴⁾またはフェントン試薬の*in situ*発生¹¹⁾に関する報告では、陰極還元反応によって活性が低い分子状酸素が活性酸素に変換されることが報告されている。本水熱電解酸素酸化でもこのような陰極還元反応が進行している可能性がある。電流効率が100%以上となり、水素発生が抑制される実験結果は下記の反応式で説明できる。

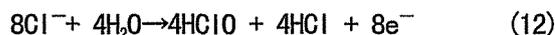
酸化反応 a (陽極由来酸化剤)



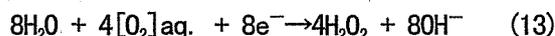
酸化反応 b (陰極由来酸化剤)



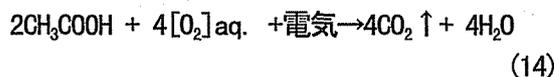
陽極での酸化剤発生反応



陰極での分子状酸素の活性酸素への変換反応



これらの反応をまとめると次のようになる。



これらの反応式から水熱電解酸素酸化では、水熱電解酸化と同様に $8 \times F = 214\text{Ah}$ の電気量が必要となる。同じ電気量で「水熱電解酸化」が1モルの酢酸を分解できるのに対して、「水熱電解酸素酸化」は2モルの酢酸を分解できることが分かる。従って従来の電解酸化の電流効率の定義から、見かけ上電流効率200%の達成が可能となり、実験において電流効率が100%以上となる現象が説明できる。この反応機構の確認のためには、更なる追加研究が必要であるが、水熱電解反応場に外部から分子状酸素を入れることによって、陰極の水素発生が抑制され、消費電気量の低減が可能であることは明らかである

3.5 湿式酸化と水熱電解酸素酸化との処理比較

：各種有機物の分解特性

各種有機物を用いて水熱電解酸素酸化と湿式酸化との処理性能を比較した。異なった官能基を持つ有機物の分解性を調べるためにフェノール、2-アミノ-4-クロロフェノール、β-ナフトール、H-酸、n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アゾフロクシン(アシッドレッド1)及び酢酸を分解対

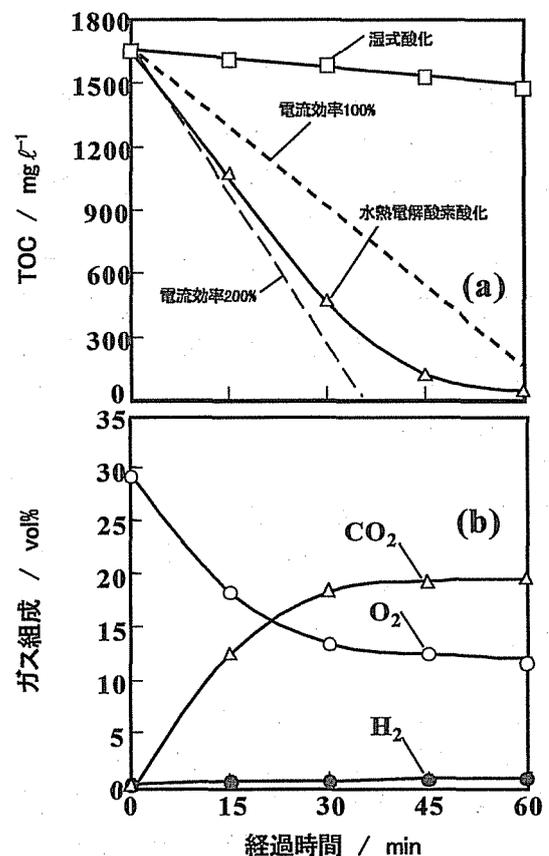


図-5 酢酸の水熱電解酸素酸化
 温度：250°C、圧力：7MPa、水溶液量：150ml
 NaCl濃度：2wt%、I(直流電流)：2A(水熱電解酸素酸化)、0A(湿式酸化)、
 初期ガス封入圧力：2MPa(アルゴン)+1MPa(酸素)
 酢酸濃度：4000 mg/l

象有機物として選定した。完全酸化するためのモル当たり理論必要電気量(Q*)は有機物種によって異なるので、一定の電気量で処理した場合に理論的に同じ分解率が得られるようにサンプル量を調節した。各種有機物の分解比較試験は湿式酸化の場合は通電無し、水熱電解酸素酸化の場合は2Aで通電した以外、その他の条件はすべて同じとした。

水熱電解酸素酸化と湿式酸化の比較試験結果を図-6に示す。本実験ではすべての有機化合物について湿式酸化より水熱電解酸素酸化処理した場合の方が分解率が高かった。また、湿式酸化に注目すると、分解は有機物種の熱化学的安定性に大きく依存し、TOC分解率は10%から87%の間で変動した。一方、水熱電解酸素酸化ではこれらの異なった有機物はいずれも約95%の分解率を示し、有機物種による分解率依存性がほとんどないことが明らかとなった。従って、水熱電解法は処理対象物を選ばない汎用的な廃水処理法であると言える。

4. おわりに

水熱電解酸化法について紹介した。この水熱条件下で行う電気化学反応は、酸化反応の観点から電流効率200%を達成可能となるような興味深い現象が観測されている。反応メカニズムの詳細は明らかとなっていないが、各種有機物を容易かつ効果的に分解可能であり、塩化物イオン濃度が高い廃液処理も可能であることから、様々な廃液の処理に実用性が高いと考える。

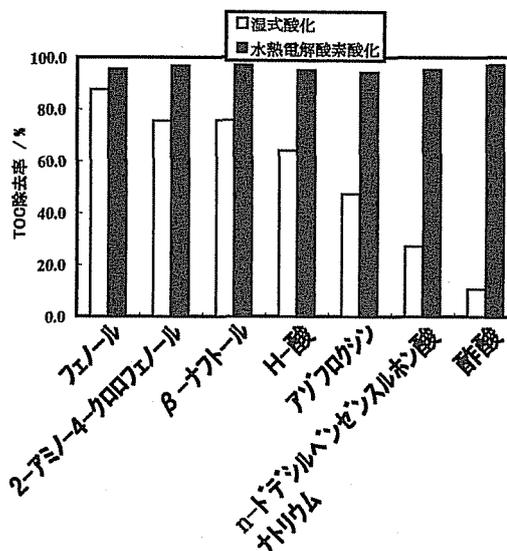


図-6 各種有機物の分解比較試験
 : 水熱電解酸素酸化と湿式酸化
 温度: 250°C、圧力: 7MPa
 電解質濃度: 2wt% Cl⁻濃度: 12100mg/l
 I (直流電流): 2A、湿式酸化は通電無し
 初期封入ガス圧力: 2MPa (アルゴン)+1MPa (酸素)

参考文献

- 1) 今村清一郎: 水処理技術, **24**(2), 93 (1983).
- 2) J. W. Tester, H. R. Holgate, F. J. Armellini, P. A. Webley, W. R. Killilea, G. T. Hong, H. E. Barner, Emerging Technologies in Hazardous Water Management III, Tedder, D. W., Pohland, F. G., Eds., American Chemical Society, Washington, DC, 1991, 35
- 3) C. Comninellis, *Cheme Symposium Series*, **127**, 189 (1992).
- 4) C. Comninellis and C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 108 (1993).
- 5) C. Comninellis, *Electrochimica Acta.*, **39**, 1857 (1994).
- 6) M. Gattrell and D.W. Kirk, *Can. J. Chem. Eng.*, **68**, 997 (1990).
- 7) C. Comninellis and C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 703 (1991).
- 8) S. Stucki, R. Kots, B. Carcer and W. Suter, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 99 (1991).
- 9) C. Comninellis and A. Nerini, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 23 (1995).
- 10) A. Savall, *Chimia*, **49**, 23 (1995).
- 11) M. Sudoh, T. Kodera, K. Sakai, J. Q. Zhang and K. Koide, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**, 513 (1986).
- 12) M. Sudo, H. Kitaguchi and K. Koide, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **18**, 409 (1985).
- 13) P.C. Foller and R.T. Bombard, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 613 (1995).
- 14) N. Yamada, T. Yaguchi, H. Otsuka and M. Sudoh, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2587 (1999).