

技 術 開 発 概 要

1．技術開発担当・照会先

1) 研究開発担当者

開発部門 環境ソリューション部

主任研究者 山西一誠

研究開発事項 有機塩素系廃溶剤・廃油の亜臨界水反応による脱塩、アルコール化、燃料油化に関する研究

2) 照会先

近畿環境興産株式会社大阪工場(本社)

大阪府岸和田市地藏浜町11-1

TEL：0724-38-6434

小島養殖漁業生産組合工場内（実験室及びベンチプラント設置場所）

大阪府岸和田市臨海町17-7

TEL：0724-30-4300

2．技術開発の目的と開発内容

1) 技術開発の目的

現在、有機塩素化合物を含んだ廃油は通常焼却処理されている。しかし焼却時に発生する塩素ガスによる焼却設備の腐食等の問題により、他の廃棄物を焼却する場合よりも高コストで処理されている。

本事業では、亜臨界水反応を反応温度180～250 の低温域で行うため、反応装置の材質に安価なステンレス鋼（SUS316L）を採用することができ、またエネルギー消費量も低く抑えることができる。さらに塩化物・アルコール・燃料油の販売による収益も見込める。

また、装置の運転を阻害する固形分の分離除去を効率良く行なえる反応装置を用い、設備コスト・運転コストの抑制及び回収品販売により、焼却処分費用よりも安価に有機塩素化合物を含む廃油のリサイクルを行うことを本事業の目的とする。

2) 開発内容

(1)技術開発によって達成すべき目標

テーブルテストによる試験

直径14mm×長さ200mmのSUS316L製鋼管（内容積約30ml）の両端を耐圧密封できる構造の試験管を用い、廃油に含まれる有機塩素化合物を効率良く脱塩素・アルコール化が行なえ、固形分生成を抑える反応条件をテーブルテストで確認する。

テーブルテストにより、多くの有機塩素化合物を含む廃油の試験を行い廃油に含まれる有機塩素化合物以外の成分が、脱塩、アルコール化に及ぼす影響を検討する。

ベンチスケール試験

能力100L/Hを持つ、縦型及び縦型固液接触式亜臨界水反応装置を作成し、有機塩素系溶剤・廃油、触媒、水を含む試料を加圧ポンプで所定圧力に加圧し、加熱して縦型固液接触式反応装置下部から送入する、固形分を含む試料は縦型固液接触式反応装置内部で固形分が装置下部に流動・滞留し、液体成分は反応装置内を上昇しながら亜臨界水により脱塩・アルコール化反応を受け、反応装置上部より既存の流通管式反応装置に排出される。無機固形分や炭化物等の亜臨界水に溶解しない固形物は反応装置下部に堆積し、抜き出される。

固形分を含まない液状の廃棄物は縦型亜臨界水反応装置を用いて所定の生成物に分解する。

発生した塩化カルシウムは塩析器で沈殿させ、冷却後排出する。液体分は水冷ジャケットで約60℃まで冷却した後、背圧弁を介してフラッシュさせ、油、水分を回収し、アルコールはガス化するため凝縮器で凝縮させて回収する。生成した油分、水分を分離する。凝縮器より回収したアルコールは蒸留試験設備で精製する。

本事業の目標は、亜臨界水反応を用いた有機塩素化合物を含む廃油の脱塩率を90%以上、塩化物の収率を90%以上、有機塩素化合物を含む廃油のリサイクルコストを50円/kg（平均的な焼却による処理費用はおよそ100円/kg）として、実証試験を行なう。

(2)実証施設の概要

実証施設の規模

亜臨界水反応能力：100L/H

実証施設の設置基数

1基

処理対象廃棄物の種類

本事業において処理の対象とする廃棄物は、脱脂洗浄、クリーニング、塗料剥離等の工程より排出される有機塩素系化合物を含む液状の廃棄物であり、現状では焼却処分されているものである。

廃棄物に含まれる有機塩素系化合物以外の成分はその発生工程により異なるが、潤滑油、油脂成分、塗料成分等である。これらの成分はその発生工程上、金属粉、塗料顔料、樹脂分等の固形分を含むためそのままでは燃料とはならないが、本事業における処理技術を用い、脱塩し、固形分を分離除去すれば燃料油として利用可能である。

また、その焼却処理単価は100円/kg程度である。

試験条件

反応温度180～250℃、反応圧力2～5MPaの亜臨界水溶媒中で有機塩素系化合物を含んだ反応物と含有される塩素に対して1.2当量のアルカリ試薬（水酸化ナトリウムまたは水酸化カルシウム）を混合して脱塩素反応を行う。

分析項目

反応物（有機塩素化合物）：ガスクロマトグラフによる定量分析

脱塩率：溶液中の塩素イオンをJISK 0 1 0 2に準じ、硝酸銀溶液で滴定分析

生成物（アルコール）：ガスクロマトグラフまたは高速液体クロマトグラフによる定量分析

生成物（有機酸類）：高速液体クロマトグラフによる定量分析

2．技術開発の成果

1）アルカリ試薬種に関する知見

有機塩素化合物と反応を行うアルカリ試薬として、水酸化ナトリウム及び水酸化カルシウムを用いて反応温度220℃、反応圧力2.3MPaにおける脱塩素実験を行った。有機塩素化合物としてはジクロロメタンを用いたが、その結果いずれのアルカリ試薬を用いた場合においても、200℃以上の比較的高い反応温度では反応時間10分までにほぼ反応が完結した。また、180℃でも30分程度で反応はほとんどすることが分かった。また反応生成物としてメタノールが収率40%(理論最大収率50%)で生成した。

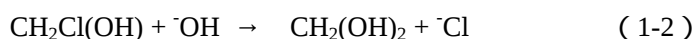
2）有機塩素化合物種に関する知見

処理廃棄物中に含まれる有機塩素化合物として、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの5種について検討を行った。その結果、いずれの化合物に対しても、1.2当量のアルカリ試薬を使用することで反応温度100～230℃、反応圧力2～5MPaの亜臨界水条件中で反応時間30分以内に90%以上の脱塩素率を達成した。

3）反応機構及び反応速度に関する知見

まずテーブルテストでジクロロメタンを用いた実験を行った。

ジクロロメタンのアルカリによる求核置換反応は下式の2段階の逐次反応と考えられる。



それぞれの一次反応速度定数を k_1 、 k_2 として

$$k_1 = -d[\text{CH}_2\text{Cl}_2]/dt \quad k_2 = -d[\text{CH}_2\text{Cl}(\text{OH})]/dt$$

180℃の反応温度における実験結果から上記の反応速度を求めた。

$$k_1 = 0.0041 [\text{sec}^{-1}] \quad k_2 = 0.0013 [\text{sec}^{-1}]$$

この計算結果と実験結果との比較を行ったところ、計算結果と非常に良い相関を示しており、亜臨界水中での脱塩素反応は擬1次反応として取り扱えることが明らかとなった。これは十分量の水が存在する亜臨界水中では、 ^-OH 濃度が非常に大過剰となることから、2次反応である S_N2 反応が主反応となる反応であっても、見かけ上の反応は擬1次反応として進行するためと考えられる。

続いて、ベンチプラントで同様の条件での試験を行った。その結果、反応物投入を開始してから、約5時間でバッチ試験機と同様の結果が得られており、この傾向は反応物の投入終了以降の9時間目まで安定的に続いた。従って、縦型反応管を用いたベンチ試験機においてもバッチ式

のテーブルテストと同様の反応が進行すると考えられる。さらに12時間の連続試験でのデータをもとに、プラグフローモデル、拡散モデル、完全混合槽列モデルで計算を行った。

その結果、5個の完全混合槽を直列に並べた槽列モデルとして取り扱える事を見出した。

また、生成物中から塩化ナトリウムの結晶が析出したが、これらを固液分離装置及び背圧弁の高圧洗浄装置によって分離或いは除去を行うことにも成功した。

3. まとめ

1) 技術開発の達成度の自己評価

本事業の目標とする有機塩素化合物を含む廃油の脱塩率を90%以上については、5種の有機塩素化合物に対して実施し、それぞれ目標を達成した。さらにそれぞれの化合物の最適処理条件も明らかに出来た。

反応生成物については、塩化物の収率を90%以上としたが、これについても成功しており、さらに塩化物(塩化ナトリウム等)の精製にも成功しており、純度95%以上の粗製品が得られている。廃油のリサイクルコストについては原料廃棄物による差があるものの、有価な工業原材料が得られることや予想よりも温和な条件で処理できることから、従来焼却処理法よりも廉価に処理することが可能である。

2) 発生した課題

研究初期には独自に設計した固形分投入装置の制御不良が発生した。この問題については、制御プログラム再設定で解決することが出来た。また、水酸化カルシウムをアルカリ剤として使用する場合に背圧弁が閉塞することがあったが、これについては凝固しにくいポート形状に改良することで対応が可能である。

3) 国内の廃棄物処理に与える影響

塩素ガスに対する腐食対策・ダイオキシン類発生対策などを講じた焼却処理施設でのみ焼却処分されていた有機塩素化合物を含む廃油が、小規模な亜臨界水反応設備において、従来の50%程度のコストで安全かつ環境に悪影響を及ぼすことなくリサイクルできる。

縦型及び縦型固液接触式亜臨界水反応装置は、現在受入可能な焼却処理設備に比べて、小規模であり、設置面積も少なくすむことから、各地に有機塩素系廃油を含む廃油のリサイクル設備を設置することができる。これにより従来焼却処理するための遠方まで運搬する際に生じていた運搬コスト及び自動車輸送に伴うCO₂ガス発生量が削減できる。

本事業で開発するベンチスケールプラントの処理能力は100L/Hであり、開発終了後、その10～20倍の規模である1 m³/Hの処理能力を持つ商用プラントの製造が実現可能であると考えられる。