

循環型社会形成推進科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

- ・研究課題名＝水熱電解法を用いた難分解性有機廃液の高効率無害化技術の開発
- ・研究番号＝K 1 9 0 4、K 2 0 4 9、K 2 1 8 0

・国庫補助金精算所要額（円）＝ 54,096.382

・研究期間（西暦）＝ 2007年4月1日～2010年3月31日

・研究年度（西暦）＝ 2007～2009

・代表研究者名＝ 後藤元信（熊本大学）

・共同研究者名＝ 佐々木満（熊本大学）、桑原穰（熊本大学）

・研究目的

既存の生物学的処理法、超臨界水酸化法等を用いた廃液処理技術に対し、高濃度処理に対応した迅速かつ簡便で温和な条件下で無害化が期待できる水熱電解法に着目し、アルコールやフラン化合物等を用いた分解挙動の解明を進めてきた。その結果、本手法は、これまで高い熱安定性のため超臨界場のような高温場でも分解困難な酢酸やアンモニアを効率的に炭酸ガスや水素、窒素へと分解しうるということが明らかとなった。そこで本研究では、本手法を利用した難分解性物質や含窒素化合物、色素を含有する含水有機廃液の迅速無害化技術の確立を目的とする。種々のモデル物質や模擬廃液を出発物質とした水熱電解実験、分解挙動の理解と速度論的・機構論的解析を行い、無害化条件の最適化を策定する。また、地域分散型の廃液処理システム構築を視野にいれ、コンパクトな水熱電解処理ミニプラントの開発及び量産化に向けた経済性評価も検討する。

・研究方法

本研究では、生活系・農畜産系廃液や教育・研究・医療活動等で生じる廃液の無害化処理に適用できる汎用的な無害化ミニプラントの実現を目指している。そこで、これらの対象廃液に多く含まれる有機溶剤、難分解性物質（酢酸、フェノール類など）、アンモニア性化合物等の含窒素化合物、色素などを出発物質とした水熱電解処理試験を次のように実施する。

1. 水熱電解：現有の回分式反応装置（図 1）および製作する流通式反応装置（図 2）を用いて、温度 220～300 °C、圧力 0.1～10 MPa、通電する直流電流 0～3 A、通電時間 15～120 分程度の操作条件下での種々のモデル物質の水熱電解実験を行う。種々の電解質を使用する。
2. 分解メカニズムの解明と条件最適化：水熱電解実験における原料の分解挙動、生成物組成把握のために、種々の分析機器（HPLC、GC-MS 等）を利用して反応物、中間生成物、生成物を分析する。水熱化学反応、電気化学反応、物質移動、相挙動を考慮した水熱電解に関する速度・機構論的な解析を行う。
3. 操作条件の最適化：温度、圧力、電流、電位、電極材料、電解質、攪拌などについてモデル物質の水熱電解実験から有価成分の製造条件または無害化条件の最適化をはかる。
4. ミニプラントの試作：上述の結果を基にオンサイト処理を目指した、水熱電解による迅速無害化ミニプラントを設計し試作するとともに開発に向けたプロセス経済性評価を行う。

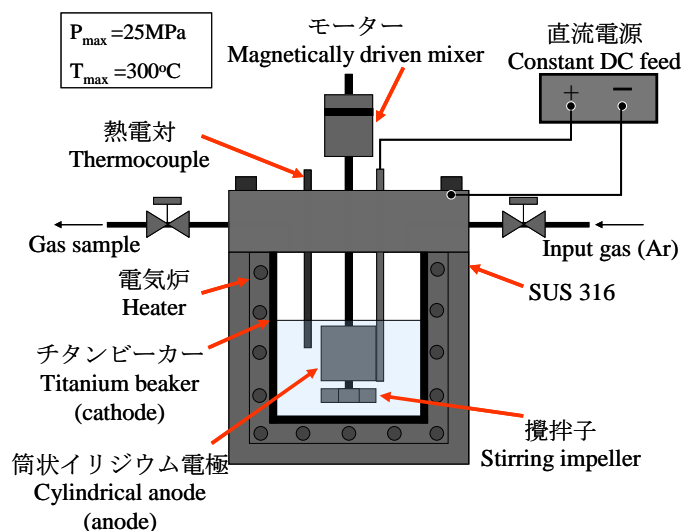


図 1 水熱電解オートクレーブ装置

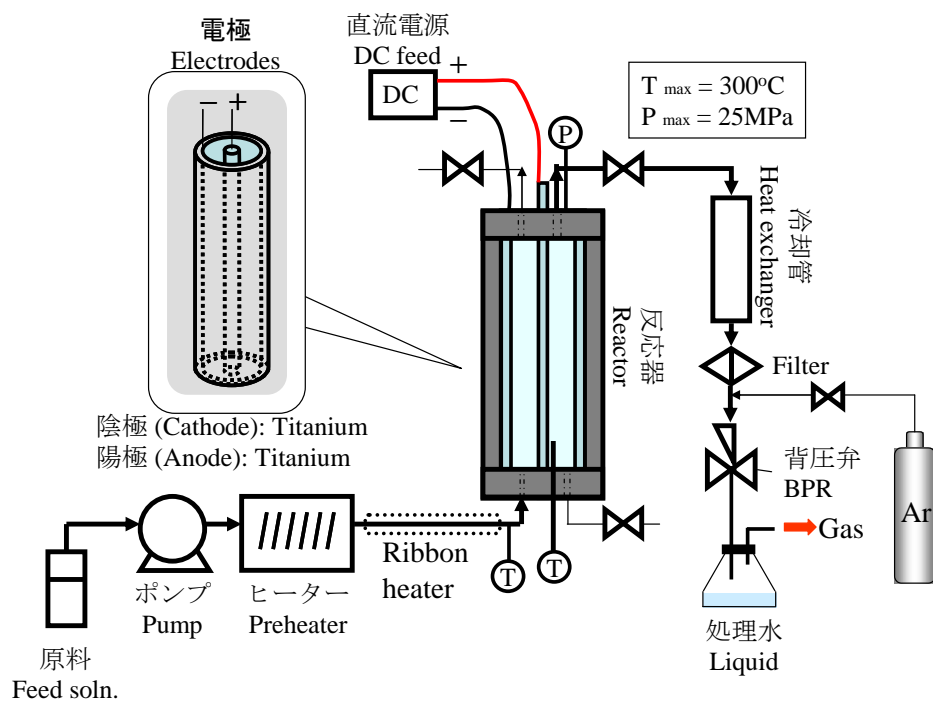


図 2(a). 連続流通式水熱電解反応装置の概略

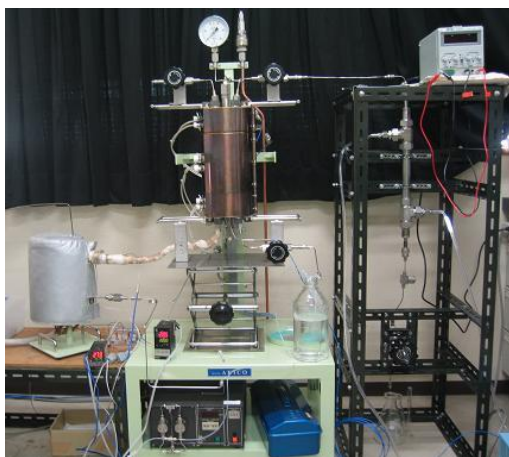


図 2(b) フロー式水熱電解装置写真



図 2(c) フロー式電極写真 (Ti)

### ・結果と考察

オートクレーブ反応装置を用いた研究成果、および流通式水熱電解装置を用いた研究成果をそれぞれ示す。

#### (1) オートクレーブによるグリセリン水熱電解と反応経路推定

グリセリンの水熱電解試験を種々の操作パラメータの条件下で実施し、各パラメータがグリセリン転化率及び生成物収率に与える効果を精査した。その結果、温度、電解質濃度および電流値が大きく関与することを見出した。しかしながら、温度効果は、通電前後の昇温・降温過程における熱分解に大きく関与する可能性が高く、図 3 に示す基本的な反応経路は提案できるものの、水熱電解そのもののメカニズム解明には至らなかった。

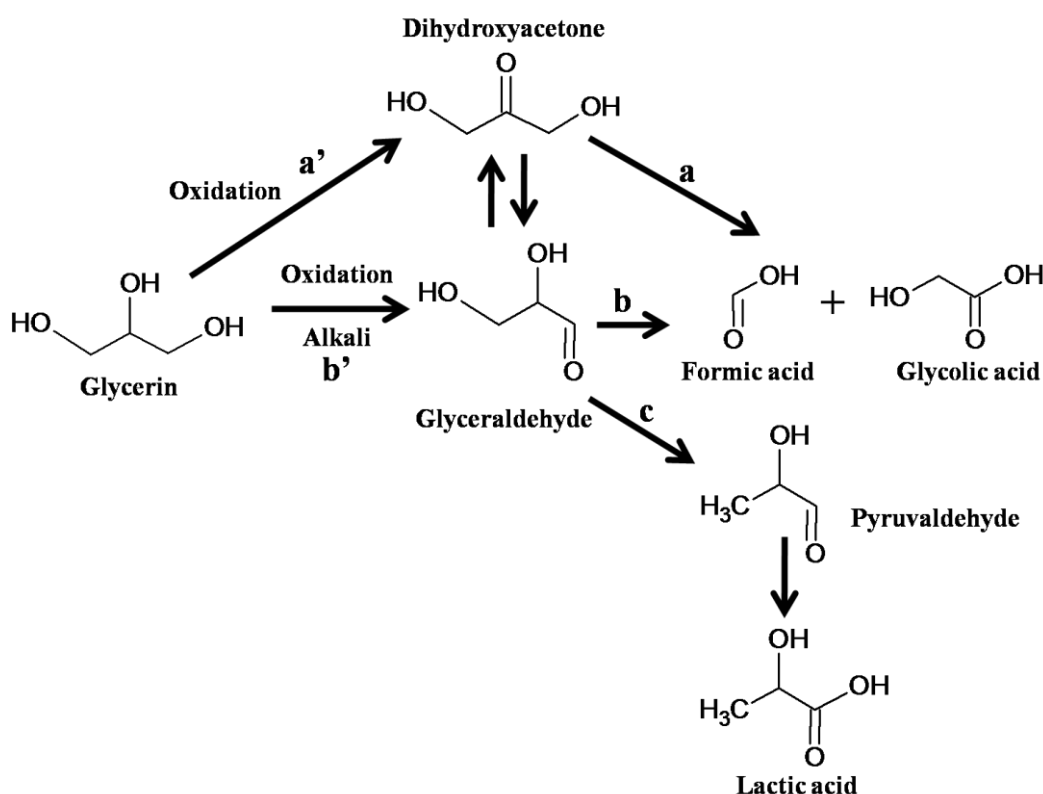


図 3. 水熱電解場におけるグリセリン分解反応経路

また、オートクレーブを用いた際には、さまざまな出発原料を利用した水熱電解反応試験を行った。バイオマス利活用を志向したリグニンや糖類、草本系バイオマス（稲ワラ等）や芳香環化合物などの反応を検討した結果、芳香環化合物（フェノールやアニリンなど）はある程度分解が進行するものの、再重合による高分子化が支配的であること、バイオマスや糖も主として重合化する方向にあることを確認した。すなわち、オートクレーブによる水熱電解では、水不溶性の分子変換には不適であること、水溶性であるとしても長時間通電処理

による分解生成物の重合化が進行してしまうこと、などが確認できた。

## (2) 連続流通式装置による分子変換反応研究

グリセリンや乳酸、BDF 製造モデル廃水といった原料の水熱電解試験を通じて、当該反応場におけるグリセリンの分解反応経路およびメカニズムを推定することができた (図 4)。乳酸を出発とした場合には、図 5 に示すように、滞留時間 30min の時、水熱反応ではほとんど分解されず 20% 以下の転換率を得た。しかし、電流値の増加に伴い転換率も上昇し、2A で 40-60% の転換率を得た。乳酸の転換率は、電流値に依存していることが分かる。また、原料 (乳酸) 濃度 0.1 M と 0.05 M を比較すると、電解時において 0.05 M の方が約 10% 高い転換率を得た。これより水熱電解条件で、乳酸転換率は原料濃度にも依存しているということが分かった。

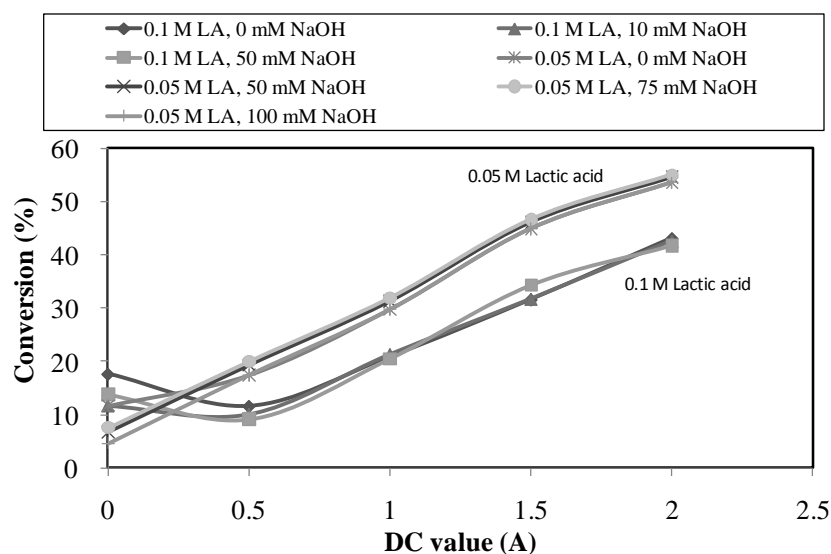


図 5. 各条件における乳酸分解率  
(P = 10 MPa, T = 280 °C,  $\tau$  = 30 min)

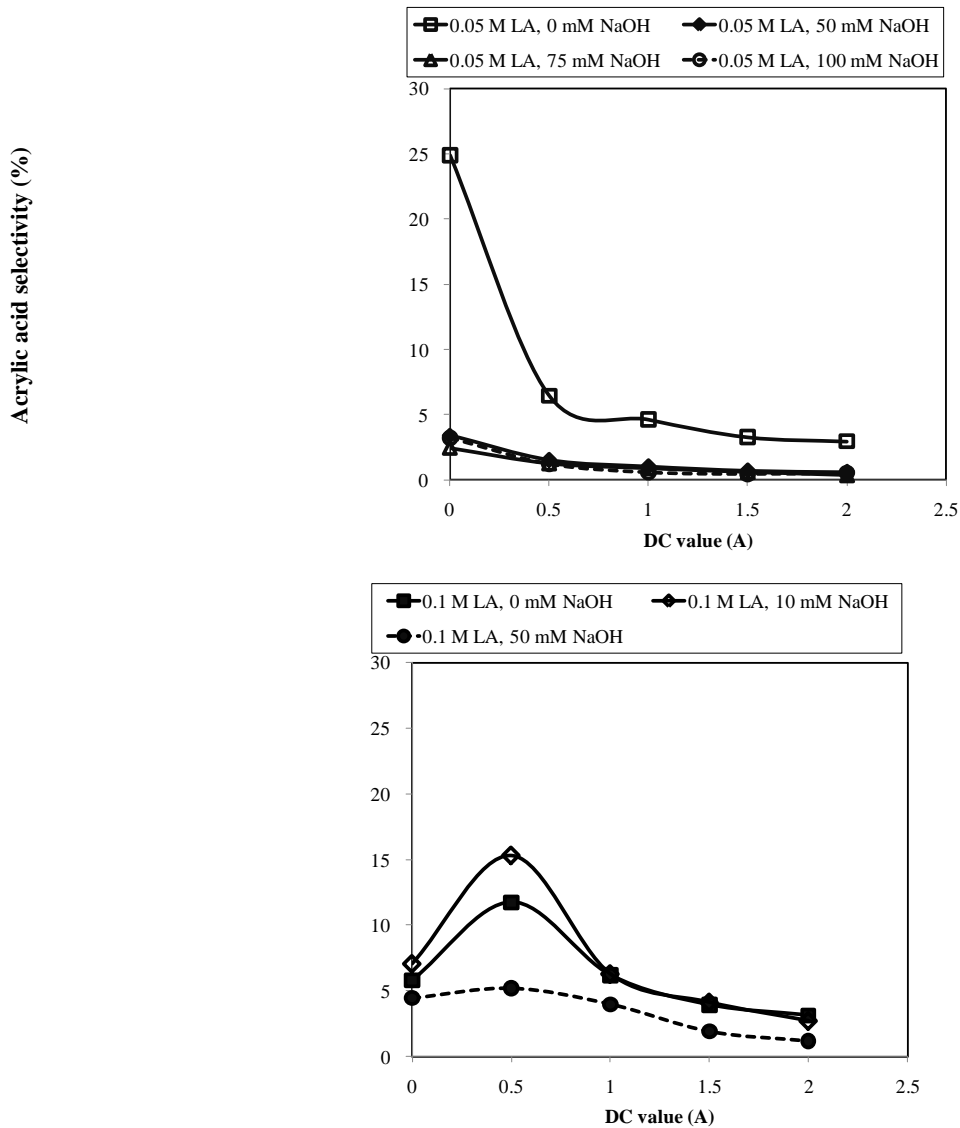


図 6. アクリル酸選択率(0.05, 0.1 M lactic acid, P = 10 MPa, T = 280 °C,  $\tau$  = 30 min)

グリセリンの水熱電解処理後の主生成物である乳酸を原料に水熱電解実験を行うと、どのような挙動を示すのかを追跡することによし、グリセリンの水熱電解挙動全体の把握、また水熱電解のメカニズム解明を目指し実験を行った。その結果、乳酸の水熱電解処理により液成分からは乳酸の脱水により発生するアクリル酸、脱カルボキシル反応により発生するアセトアルデヒド、酢酸の生成が確認され、気体成分からは水素と二酸化炭素の発生が確認できた。以下に、本実験結果より推察できる反応経路を図7に示す。

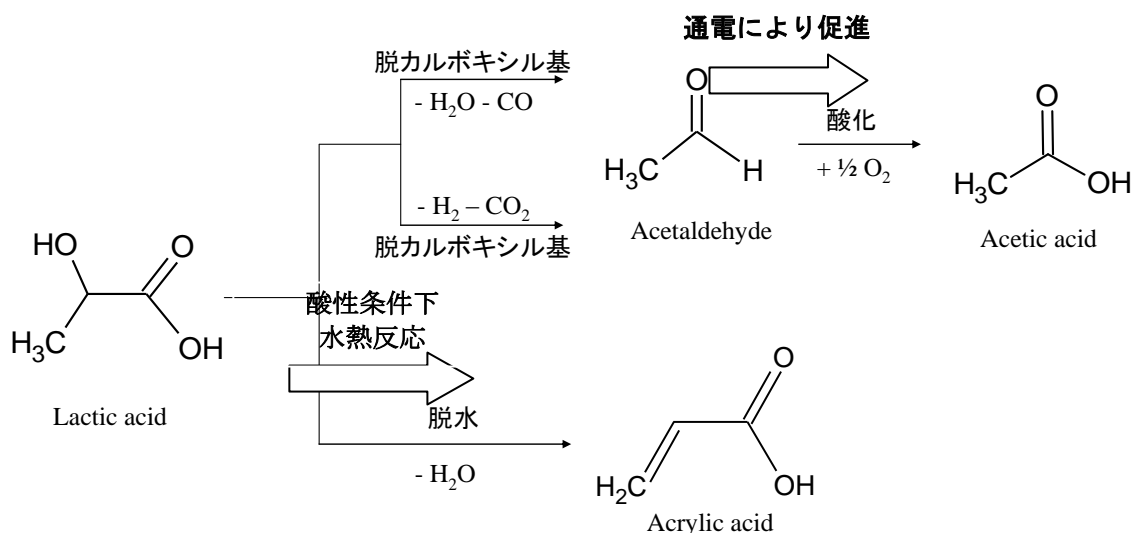


図 7 予想されるアルカリ条件下での乳酸の水熱電解反応経路

### (3) BDF 製造モデル廃液を用いた水連続水熱電解処理

図 8 に水熱電解処理における TOC 除去率およびグリセリン転化率を示す。液相からの有機炭素除去率は電解時間の増大とともに増加した。滞留時間 120 分において、廃液中の有機炭素の 43.5%が除去（ガス化および炭化）された。反応器内には個体残渣は見当たらなかったことから、反応時間 120min の水熱電解時において、有機炭素の 43.5%のガス化が言える。また、電流値 1A において、廃液中のグリセリンの転化率は 70%以上となり、電解時間 90 分での転化率は最大 85%に達した。この結果は、本手法により、工業用廃水中の有機化合物の効率的無機化することが可能であることを示している。

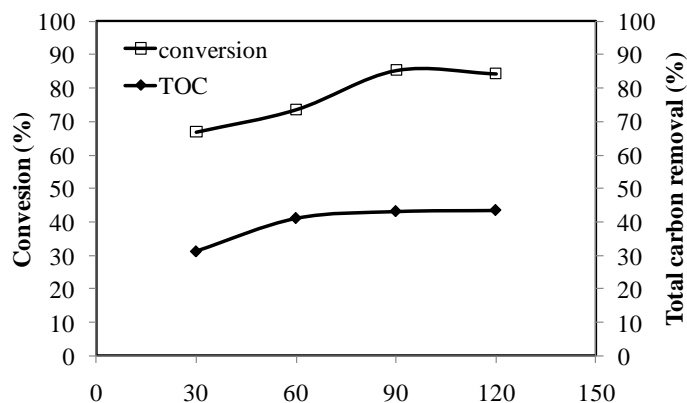


図 8 TOC 除去率およびグリセリン転化率

(0.1 mol/L glycerin, 5 mM NaOH, 0.05M MeOH, P = 10 MPa, T = 280 °C, 1 A)

(0.2)

図 9 に液相生成物収率を示す。全体的に収率は低く、最も高い収率を得た乳酸も滞留時間 120 分で 3.61%と低かった。これはアルカリ濃度が低いため乳酸の生成があまり行われなかったと思われる。

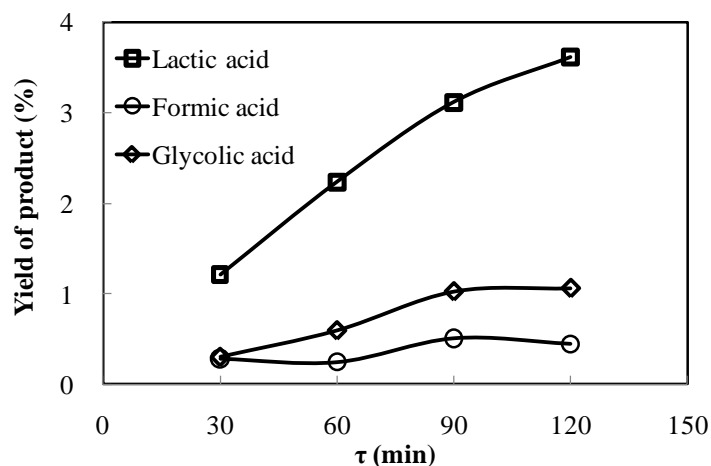


図 9. 液相生成物収率

(0.1 mol/L glycerin, 5 mM NaOH, 0.05M MeOH, P = 10 MPa, T = 280 °C, 1 A)

以上の結果、電気分解と水熱反応を融合した水熱電解により BDF 模擬廃液を迅速に分解し、低アルカリ濃度による中間生成物を抑制、CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub> を効率的に生成する操作条件策定の可能性が示唆された。

#### ・結論

低アルカリ濃度条件下での水熱電解処理法を用いたグリセリンからの乳酸製造を目的として種々の検討を実施した。その結果、グリセリンはアルカリ条件で水熱電解処理を行うことにより、乳酸に転換されることを確認した。また、乳酸への転換は電流値、アルカリ濃度が支配的であり、240~280°C の温度範囲では温度効果は小さく、また、通電による乳酸選択率、収率の向上がみられ、低アルカリ濃度でも通電によってより短い反応時間で高収率の乳酸が得られる可能性が示唆された。

次に、連続的に物質を反応させることが可能でより実用性に優れているフロー式水熱電解装置で、グリセリンを処理した結果を示した。オートクレーブ試験よりフロー試験のほうが昇温過程における変性を防ぐことはでき、よりはっきりと水熱電解時のアルカリ濃度、電流値の効果を確認することができた。ギ酸・乳酸生成において水熱反応及び水熱電解反応のどちらの反応でもアルカリ濃度は重要な因子であるが、それは水熱電解時により大きく働くということが分かった。グリセリンの水熱電解処理した時の主生成物である乳酸を原料に水熱電解実験を行うことで、グリセリンの水熱電解挙動全体の把握、また水熱電解のメカニズム解明を目指し実験を行った。その結果、乳酸の水熱電解処理により液成分からは乳酸の脱水により発生するアクリル酸、脱カルボキシル反応により発生するアセトアルデヒド、酢酸の生成が確認され、気体成分からは水素と二酸化炭素の発生が確認できた。最後に、より実廃液に類似した成分・配合の原料を用い、模擬廃液の構成成分の水熱電解挙動の把握及び無害化処理を目的とした水熱電解処理結果を示した。電気分解と水熱反応を融合した水熱電解により BDF 模擬廃液を迅速に分解し、低アルカリ濃度による中間生成物を抑制、CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub> を効率的に生成する操作条件策定の可能性が示唆された。



## 英語概要

- 研究課題名

Development of high efficient mineralization technique of organic wastewaters with hydrothermal electrolysis.

- 研究代表者名及び所属＝

Dr. Motonobu GOTO, Prof., Bioelectrics Research Center, Kumamoto University

Dr. Mitsuru SASAKI, Assoc. Prof., Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University

Dr. Yutaka KUWAHARA, Assis. Prof., Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University

- 要旨（200 語以内）＝

In this study, hydrothermal electrolysis reactions of glycerol in a dilute alkali solution were investigated systematically under various operating conditions using two different reaction systems to understand the intermediate products, current efficiency and suitable operating system. The effects of electricity loading on the molecular transformation of glycerol were examined through the comparison of the product distribution obtained by hydrothermal electrolysis with that by hydrothermal degradation under alkaline conditions. As a result, both higher conversion efficiency of glycerol and higher degree of mineralization of organic substrates could be realized by using a continuous flow type electrolysis system than in case of the batch system. It was confirmed that the electrolysis treatment of model BDF wastewater under dilute alkali hydrothermal conditions could be continuously carried out for 100 hours. In another series of experiments using lactic acid as a starting material, we found out a possible reaction pathway for glycerol electrolysis under hydrothermal conditions more in detail. As for a flow-type reactor, it is important to obtain additional data for developing a new method for mineralization of BDF wastewater by using the hydrothermal electrolysis.

- キーワード（5 語以内）＝

Hydrothermal electrolysis; BDF wastewater; Glycerol; Continuous flow reactor; Lactic acid.