

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 李 根喜

本論文は、「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」と題し、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、フェノール類の分解に及ぼすアルカリ添加の効果、その反応メカニズムや速度論的解析を通して、定量的に明らかにしたものである。

第 1 章は、「緒論」である。研究の背景と目的、及び論文の構成を示している。

第 2 章は、「既往の研究」である。超臨界水の特徴やその中での反応、超臨界水酸化法等に関する文献レビューを行っている。

第 3 章は、「実験のための予備的検討及び分析方法」をまとめたものである。

第 4 章「超臨界水中での NaOH 添加による 2-クロロフェノールの反応経路及び反応速度」では、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示された。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「超臨界水と超臨界水酸化法におけるフェノール類に対する NaOH の添加効果」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 8 種類の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が働いているものと考えられた。

第 6 章「超臨界水中での塩・酸及びアルカリ剤の効果及び有機塩素化合物に対する NaOH の効果」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 H₂SO₄ 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 H₂SO₄ 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「超臨界水での熱分解と酸化反応槽の組合せプロセス」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がより高い 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。

第 8 章は、「総括及び今後の課題」である。

以上要するに、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、その反応メカニズムや速度論的解析を通して、定量的に明らかにしたものであり、有害液状廃棄物等の完全分解プロセスとして、より温和な条件で腐食等を防ぎつつかつダイオキシン類などの非意図的生成物を抑制するシステムの工学的設計に極めて貴重な情報を提供している。従って、本論文により得られた知見は都市環境工学の学術の発展に大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。