

## 高温高压水を用いたホルマリン廃液処理システムの開発

環境リスク評価学分野 47-136680 長澤 祐介  
指導教員 大島 義人 教授

*Keywords : hot compressed water, formaldehyde, medical waste*

### 1. 緒言

高齢化社会の進展や衛生面や安全面の意識向上からくる医療器具のディスポーザブル化の進展などにより今後、ますます医療廃棄物の発生量は増えると言われている。医療廃棄物の中でも、人に感染する恐れのある病原菌が含まれる感染性廃棄物は、一般的に外部委託による焼却処理によって処理されているが、収集運搬効率が悪く、また特別な対応が義務づけられているため図1に示したように、一般廃棄物、産業廃棄物と比較し非常に処理コストが高い。それ以外にも不適切処理、不法投棄などのリスクもあり、最終処分までに手間、時間がかかることも併せて考えると、排出現場(オンサイト)で排出者が責任をもって行う原点処理が好ましい。中でも今回取り扱う廃棄物であるホルマリン廃液(安定剤としてメタノールも含まれる)は、手術室等の燻蒸消毒などで大量に発生し、毒性、揮発性が高いため取り扱いが難しく、環境中に漏えいした際の影響も大きい廃棄物であるため、強くオンサイトでの無害化が望まれている廃棄物の一つである。

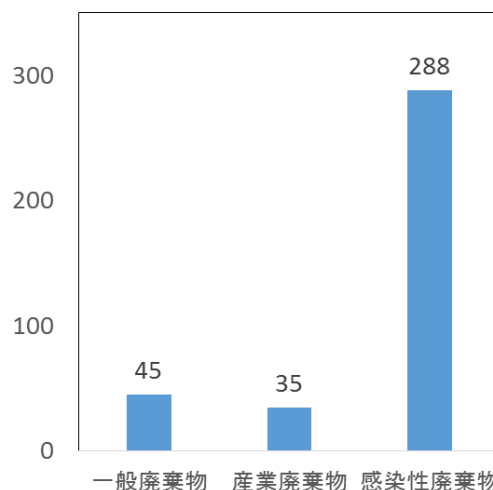


図1. 一般廃棄物、産業廃棄物、感染性廃棄物の処理コスト比較<sup>[1][2]</sup>

当研究室では、これまでに超臨界水酸化反応を利用したオンサイト処理システムによって同じく感染性廃棄物である注射器の有機物を水と二酸化炭素まで分解できることを確認した。しかし実用化を考える場合、酸化剤である過酸化水素のコストが非常に大きくなってしまふことが課題として指摘されており、超臨界水酸化処理をホルマリン廃液に適用する場合でもこのことが大きな問題となると考えられる。そこで本研究ではホルムアルデヒドの超臨界水中での熱分解に着目し、超臨界水酸化処理の前に、これらの反応を利用した前処理を行うことで、ホルムアルデヒドを分解し、その後の超臨界水酸化処理を行うことによって酸化剤の使用量の低減が行えると考えた。従来の焼却処理に替わり、大掛かりな排ガス・排水が不要であるコンパクトな高温高压水処理装置によって発生源に近い段階でホルマリン廃液を安全に無害化し、かつ環境に害のない状態で廃液を回収することができれば、感染リスクの削減と環境負荷の低減を同時に実現する新規医療廃棄物処理法となり、社会的なインパクトも大きいと予想される。

### 2. 研究目的

本研究では、感染性廃棄物であるホルマリン廃液を無害化する処理技術として高温高压

水を用いたホルマリン廃液の新規オンサイト処理システムの開発を目指す。そのためにはホルマリン廃液の主成分であるホルムアルデヒドを熱分解でできる限り気体まで分解すること、超臨界水酸化処理で完全酸化するまでの処理コストをできる限り抑えることが重要である。その要件を満たすような条件を探るため実験的検討、速度論的解析を行い、処理システムの実用性評価を行った。

### 3. 実験方法

流通式装置の概略図を図 2 に示す。反応条件は温度が 400、450、500 °C、圧力がすべて 24.0 MPa で行った。10%ホルマリン溶液（ホルムアルデヒド 3.72%、メタノール 0.7%の水溶液）と蒸留水をそれぞれ HPLC ポンプによって送液した。蒸留水をサンドバス中の予熱部で所定の温度に昇温し、反応器入口において混合した。予熱部、反応管は SUS316 製とし、圧力は背圧弁により制御した。流出物は気

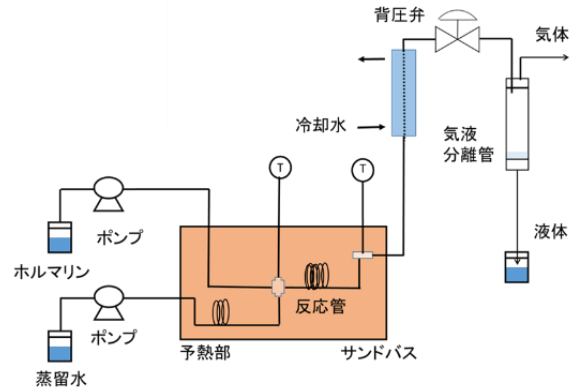


図 2. 実験装置図概要

液分離管により分離した後、気体成分については GC-TCD により成分比率を分析し、石鹼膜流量計により気体流量を測定した。液体成分についてはホルムアルデヒド、メタノール、ギ酸の成分比率を HPLC にて、TOC 濃度を TOC 計にてそれぞれ分析を行った。

### 4. 実験結果

反応温度 400、450、500 °C、圧力 24.0 MPa で 10%ホルマリンの分解を行った。図 3 にホルムアルデヒドの各温度での収率を、図 4 にメタノールの各温度での収率を示す。各温度でホルムアルデヒドの分解が確認された。温度が上がるにつれて分解速度は速くなり、500 °C では滞留時間 10 s 程度でも完全に分解した。また、メタノールの生成についても確認された。温度が高いほどホルムアルデヒドが分解しているにもかかわらずメタノールの収率は温度によらずあまり変わっておらず、このことからメタノールの選択性は 400 °C の方が高いといえ、メタノールの生成反応は低温あるいは高水密度の条件で有利になると言える。

またどの温度、滞留時間においても、おおよその炭素バランスがとれており一酸化炭素、二酸化炭素、ホルムアルデヒド、メタノール、ギ酸以外の生成物が存在しないことが確認された。

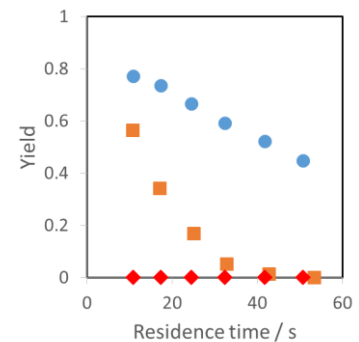


図 3 ホルムアルデヒドの各温度での 収率

(● : 400 °C、■ : 450 °C、◆ : 500 °C)

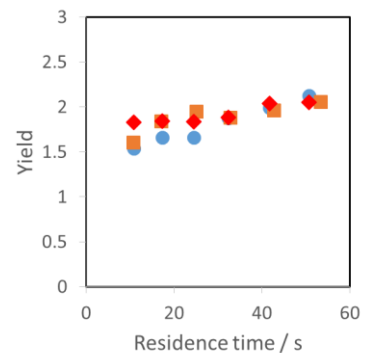


図 4 メタノールの各温度での 収率

(● : 400 °C、■ : 450 °C、◆ : 500 °C)

## 5. 速度論解析結果

実験により得られたデータを基に速度論的解析を行った。反応経路のモデルとして、Osada<sup>[4]</sup>らによって報告されたものを使用した。各物質の生成速度について立式し、(1)~(5)の反応の速度定数 $k_1 \sim k_5$ をパラメータとして実験値にフィッティングを行うことで $k_1 \sim k_5$ を求めた。なお500℃においてはホルムアルデヒドが100%分解したため、500℃のデータは(1)と(3)の分岐比を求めることにのみ用いた。図6にホルムアルデヒド、メタノールのフィッティング結果を例として示すが、いずれの温度においても反応をうまく再現できていることがわかる。なお、 $k_5$ に関してはどの温度でも値が0であり、(5)の反応は進行しないことがわかった。フィッティングにより求めた $k_1 \sim k_4$ の値からアレニウスプロットを作成し、各反応の活性化エネルギー、活性化因子を求めた。結果を表1に示す。

## 6. ホルマリン廃液の新規オンサイト処理システムの性能評価

感染性廃棄物を含む医療廃棄物の排出量について全国的に正確な統計量は取られていない。その原因としては、廃棄物の種類が非常に多岐にわたっていて統計を取ることが難しいことや、環境省が全国的に取っていた統計が、地方分権化が進んだことにより現在は取られていないことが挙げられる。そこで今回の研究では島津製作所が病院向けに販売している小型ホルマリン廃液処理装置FP-30の性能を必要な処理量の目安として用いた。FP-30の性能を表2に示す。熱分解のみでFP-30の性能である、処理能力：2.78 mL/s、処理後のホルムアルデヒド濃度：100 mg/L

( $3.33 \times 10^{-3}$  mol/L)を達成することを目指して装置設計の検討を行った。

速度論より求めたデータを用いて、各温度ごとに目標のホルマリン濃度( $3.33 \times 10^{-3}$  mol/L)を達成

する反応時間をもとめた。2.78 mL/sで送液した際、その反応時間を実現するために必要な反応器体積を表3にまとめた。運転コスト、安全性の観点からできる限り低温で処理をすることが好ましいが、過去に本研究室が開発した実験廃液用のオンサイト処理

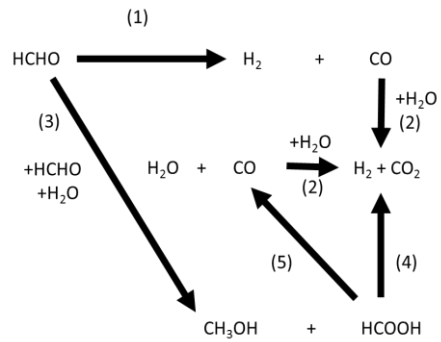


図5 超臨界水中のホルムアルデヒドの熱分解反応の反応経路図<sup>[4]</sup>

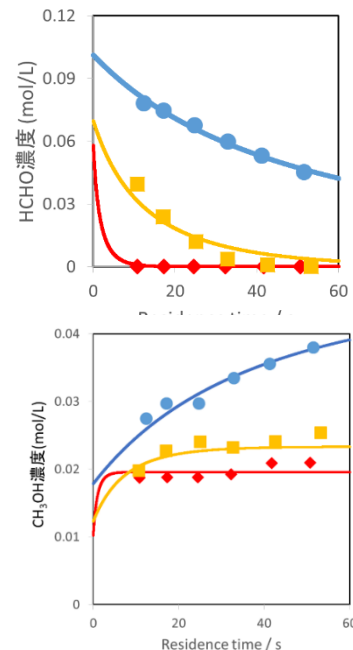


図6. ホルムアルデヒド(上)とメタノール(下)のフィッティング結果(● : 400℃、■ : 450℃、◆ : 500℃)

表1 各速度定数のアレニウスパラメータ

速度定数	E (kJ/mol)	lnA
$k_1$ (1/s)	$1.9 \times 10^2$	$2.8 \times 10^1$
$k_2$ (1/s)	$8.5 \times 10^1$	$1.0 \times 10^1$
$k_3$ (L/mol·s)	$1.8 \times 10^2$	$2.8 \times 10^1$
$k_4$ (1/s)	$1.3 \times 10^2$	$2.0 \times 10^{-1}$

システムの反応器体積が 5 mL 程度<sup>[6]</sup>であることを考えると、装置を大型にしないため 500 °C 以上の高温で処理を行う必要があると言える。次に速度論より求めたデータを用いて、各温度のごとの目標ホルマリン濃度 ( $3.33 \times 10^{-3}$  mol/L) を達成した際の、他の生成物の濃度を求め、また、そこから算出した完全酸化に必要な酸化剤の量、それによる熱分解処理なしで酸化処理を行った場合と比較した酸化剤の低減率を求めた。以下の表 4 に示す。

どの反応温度でも酸化剤使用量低減率 80% 以上という非常に高い値を達成している。

また高温で処理を行うほうが生成するメタノールの濃度が少なくなる傾向があり、酸化に必要な過酸化水素の量を減らせるため、先程の結果と併せて 500 °C 程度の高温で処理することが望ましいと考えられる。

表 2 FP-30(島津製作所)の性能データ<sup>[5]</sup>

処理能力	30L/回/3~4h
処理対象	ホルマリン含有廃液 (ホルマリン濃度10%以下)
反応槽	有効容量 40L
処理性能	原水(ホルムアルデヒド濃度 38000mg/L) →処理水(同濃度100mg/L 以下)
装置サイズ	Dimensions(mm) W:800 D:700 H:1600

表 3 反応温度ごとに求められる反応時間、反応器体積

反応温度(°C)	反応時間(s)	反応器体積(cm <sup>3</sup> )
400	$1.1 \times 10^3$	$3.0 \times 10^3$
420	$4.4 \times 10^2$	$1.2 \times 10^3$
440	$1.8 \times 10^2$	$5.1 \times 10^2$
460	$7.9 \times 10^1$	$2.2 \times 10^2$
480	$3.5 \times 10^1$	$9.8 \times 10^1$
500	8.7	$2.4 \times 10^1$

表 4 反応温度ごとの各成分の濃度、処理量 1 L に必要な 30%過酸化水素水及び酸化剤使用量低減率

反応温度(°C)	ホルムアルデヒド(mol/L)	ギ酸(mol/L)	メタノール(mol/L)	一酸化炭素(mol/L)	二酸化炭素(mol/L)	水素(mol/L)	処理量 1 L に必要な過酸化水素水(L)	酸化剤使用量低減率(%)
400	$3.33 \times 10^{-3}$	$2.17 \times 10^{-7}$	$1.48 \times 10^{-1}$	$2.70 \times 10^{-5}$	$7.27 \times 10^{-2}$	$1.17 \times 10^{-1}$	$4.08 \times 10^{-2}$	83.5
420	$3.33 \times 10^{-3}$	$1.79 \times 10^{-7}$	$1.39 \times 10^{-1}$	$5.17 \times 10^{-5}$	$6.35 \times 10^{-2}$	$1.08 \times 10^{-1}$	$3.82 \times 10^{-2}$	84.5
440	$3.33 \times 10^{-3}$	$1.97 \times 10^{-7}$	$1.35 \times 10^{-1}$	$1.10 \times 10^{-4}$	$5.82 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-1}$	$3.68 \times 10^{-2}$	85.1
460	$3.33 \times 10^{-3}$	$2.79 \times 10^{-7}$	$1.32 \times 10^{-1}$	$3.15 \times 10^{-4}$	$5.43 \times 10^{-2}$	$9.67 \times 10^{-2}$	$3.58 \times 10^{-2}$	85.5
480	$3.33 \times 10^{-3}$	$5.87 \times 10^{-7}$	$1.30 \times 10^{-1}$	$1.25 \times 10^{-3}$	$5.05 \times 10^{-2}$	$9.23 \times 10^{-2}$	$3.51 \times 10^{-2}$	85.7
500	$3.33 \times 10^{-3}$	$1.41 \times 10^{-4}$	$1.29 \times 10^{-1}$	$1.32 \times 10^{-2}$	$3.44 \times 10^{-2}$	$7.37 \times 10^{-3}$	$3.43 \times 10^{-2}$	86.1

#### 4. 結言

感染性廃棄物の無害化処理技術として、高温高压水を用いたホルマリン廃液処理法の可能性を探るため実験的検討を行い、実験から得られたデータから、各速度定数をパラメータとして実験値にフィッティングを行うことで速度定数を求め、さらにアレニウスプロットを作成し、アレニウスパラメータを求めた。得られた速度パラメータを用いて、この反応を利用したオンサイト処理システムの実用性評価を行ったところ、酸化処理に必要な過酸化水素の使用量を大幅に低減できることがわかり、従来の焼却処理に替わる感染リスクの削減と環境負荷の低減を同時に実現する新規医療廃棄物処理法となる可能性を示すことができた。

〈参考文献〉

- [1] 細田衛士：グッズとパズルの経済学(2012) [2] 社会保険研究所：社会保険旬報 No.2104 (2001)
- [3] 立野良：東京大学大学院修士論文(2008)
- [4] M. Osada, M. Watanabe, K.Arai, *Journal of Supercritical Fluids*, **28**, 219-224(2004)
- [5] 島津製作所 HP (<http://www.shimadzurika.co.jp/guide/catalog/kenkyusetubi/11/02.pdf>)
- [6] 立野良：東京大学大学院修士論文(2008)