

国土交通省 関東地方整備局
令和4年度「技術（シーズ）マッチング」

電気化学的手法による酸性河川水の中和処理と水素回収

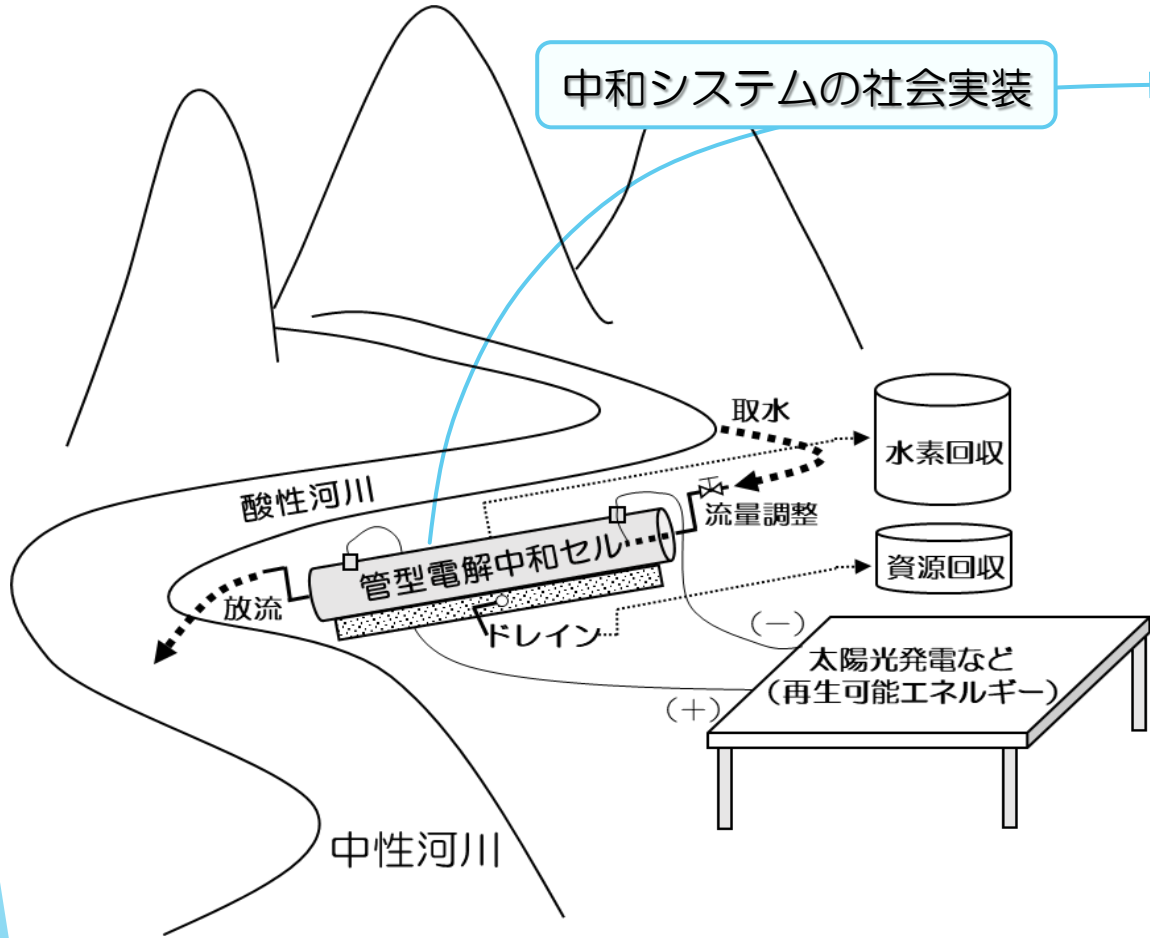
【2023年度 研究成果報告】

前橋工科大学 田中 恒夫
株式会社ヤマト 小森 正人

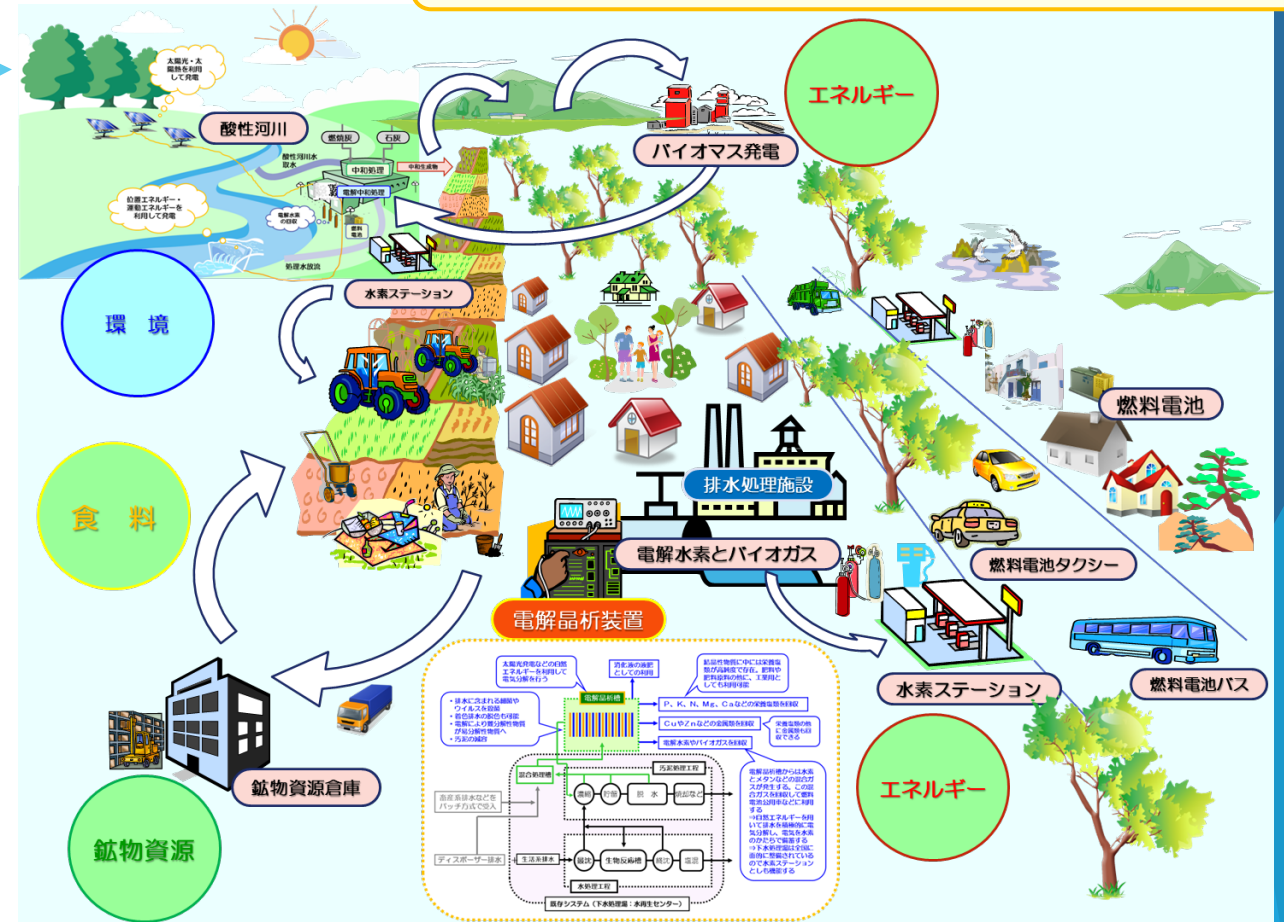
研究の概要

石灰などの中和剤の使用量と中和生成物の発生量を抑制できる、酸性河川水の中和処理技術の研究開発を目的とする。本研究では、中和処理において電気化学的手法を適用することを提案し、その実用可能性について検討する。電気化学的手法の適用により、中和処理に加えて水素回収も可能となることから、脱炭素化に寄与できる持続可能な中和処理技術の確立を目指す。

電気化学的中和処理のイメージ



循環型社会と水素社会の構築



研究のスケジュール

本研究ではセルのスケールアップと現地での通電実験を予定しているため、研究期間は3年間を予定している。各年度の検討項目は以下のとおりである。

- 1年目：ラボスケールのセルを用いて通電実験を行い、①セルの設計・操作因子、②水素回収に適したセル構造などについて検討を行う。
- 2年目：セルをラボスケールからベンチスケールへスケールアップして同様の通電実験を行い、③中和処理特性（更なるスケールアップ（パイロットスケールやフルスケール）に向けて準備）と安定性について検討する。
- 3年目：ベンチスケールのセルを用いて通電実験を行い、④多孔質電極内濃縮液の有効利用について検討する。また、現地（酸性河川の近く）でベンチスケールのセルを用いて連続方式の通電実験を行い、中和効率などの確認を行う。

令和4年度の計画

【研究目標】

既往研究で使用したセルを用いて実験を行い、①セルの設計・操作因子について検討する。また、通電の際にはセル（陰極）から水素が発生するが、②水素を効率良く回収できるセル構造について検討する。

【研究内容】

《研究項目1》セルの設計・操作因子に関する研究

a セルの操作因子の検討

電流や滞留時間などを変化させて実験を行い、中和効率に影響を与える操作因子について検討する。

b セルの設計因子の検討

電極充填率（体積率）などを変化させて同様の通電実験を行い、セルの設計因子について検討する。

《研究項目2》セルからの水素回収に関する研究

a 水素の発生量と濃度の確認

電流・電圧を変化させて通電実験を行い、セルから発生するガスの量と水素含有量を測定する。

b セルの改良と水素回収効率の検討

セルから水素を効率良く回収できる構造などについて検討する。

令和5年度の計画

【研究目標】

令和4年度は、ラボスケールセルを用いて、セルの設計・操作因子および電解水素の回収方法について検討した。令和5年度は、令和4年度に行った実験の結果に基づいて、電気化学的中和処理システムをラボスケールからベンチスケールへと大型化する。また、ベンチスケールセルを用いて通電実験を行い、セルの中和処理特性および水素生成効率などについて検討する。

【研究内容】

《研究項目1》ベンチスケールの電気化学的中和処理システムの設計と構築

a 中和処理システムの設計

前年度の実験より得られたセルの設計・操作因子に基づいて、ベンチスケールの中和処理システムの設計を行う。

b 中和処理システムの構築

上記の設計に基づいて、中和処理システムを構築する。

《研究項目2》ベンチスケールセルの中和処理特性と水素生成効率に関する研究

a セルの中和処理特性

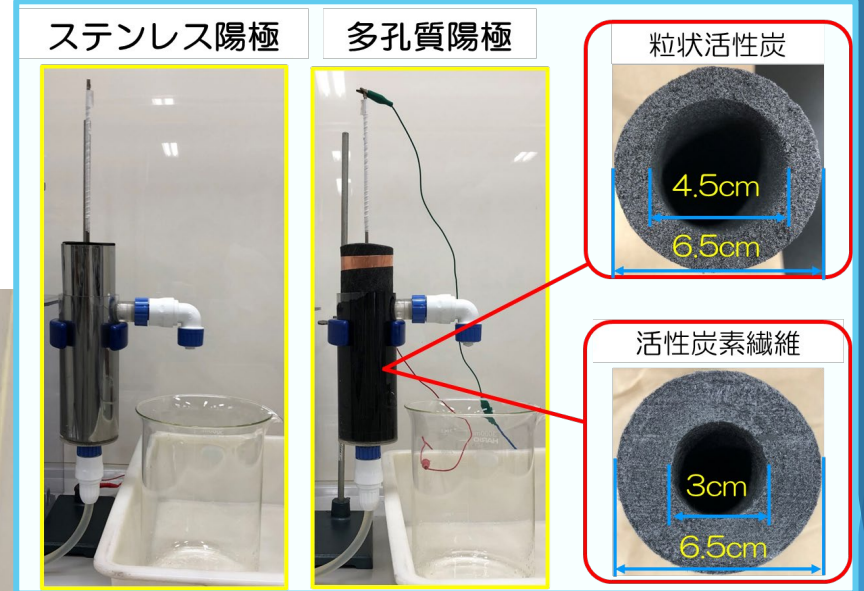
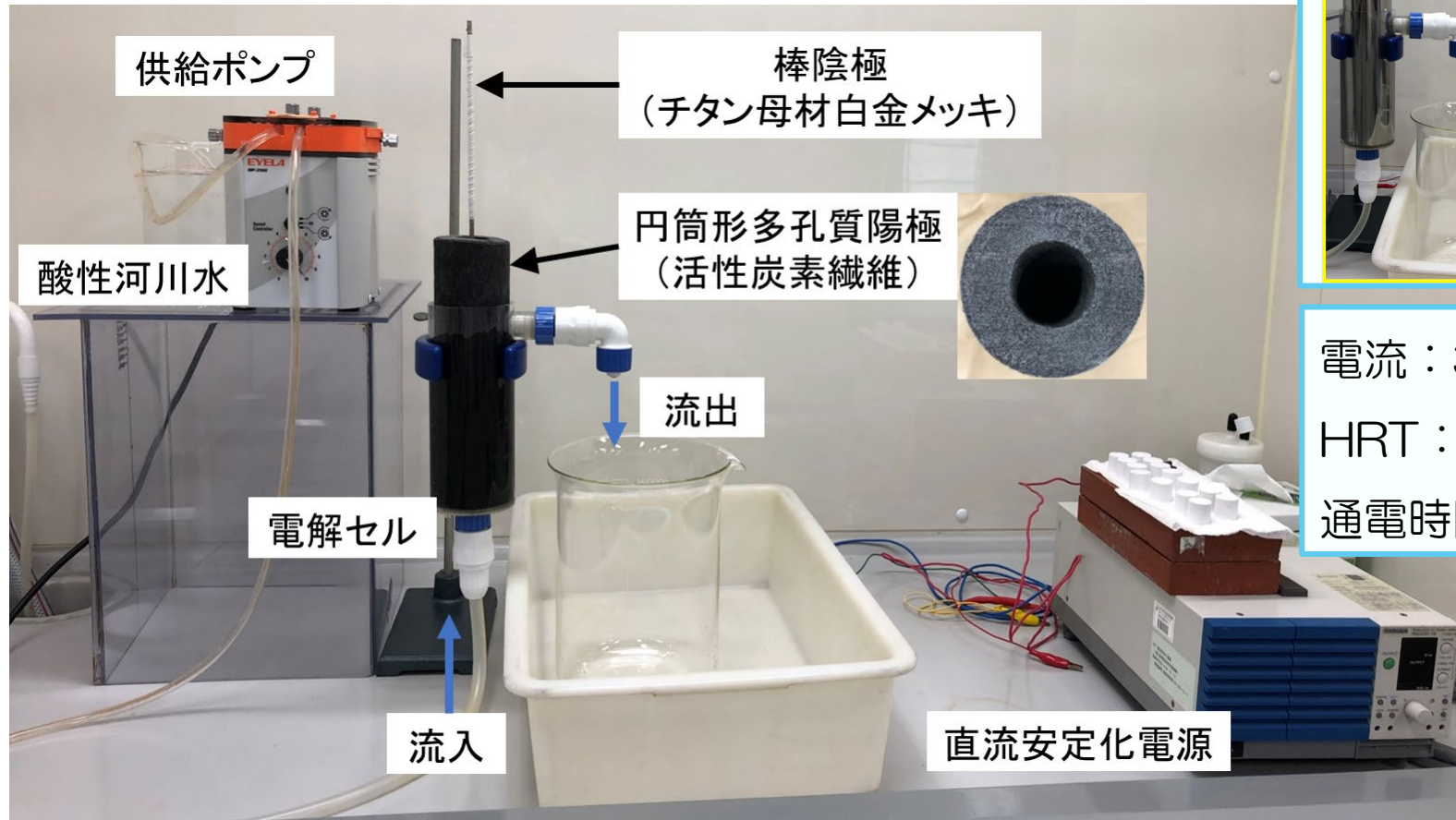
構築した中和処理システムを用いて、電流・電圧やHRTなどを変化させて連続方式の通電実験を行い、中和処理特性について検討する。

b セルの水素生成効率

構築したベンチスケールセルより発生するガスの量や水素濃度などを測定し、水素生成効率について検討する。

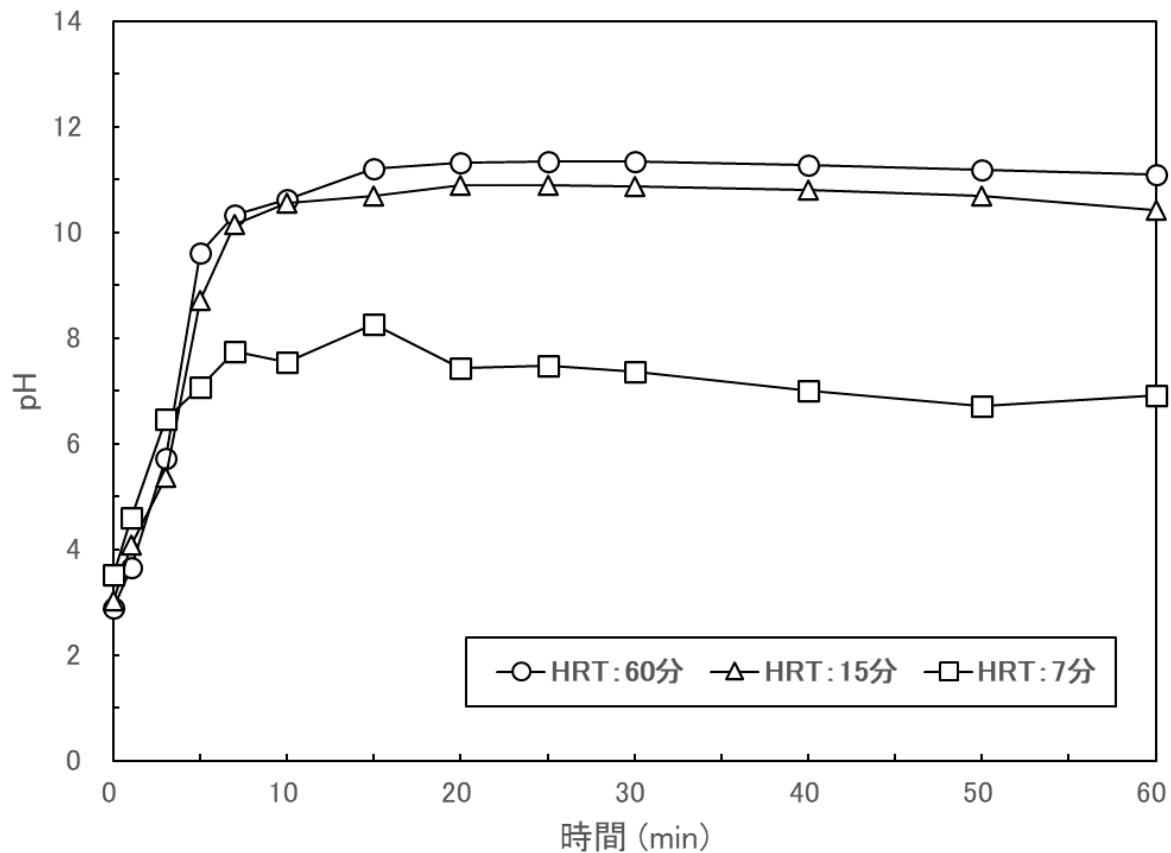
1. セルの設計・操作因子に関する研究

構築した実験装置（セル）と方法



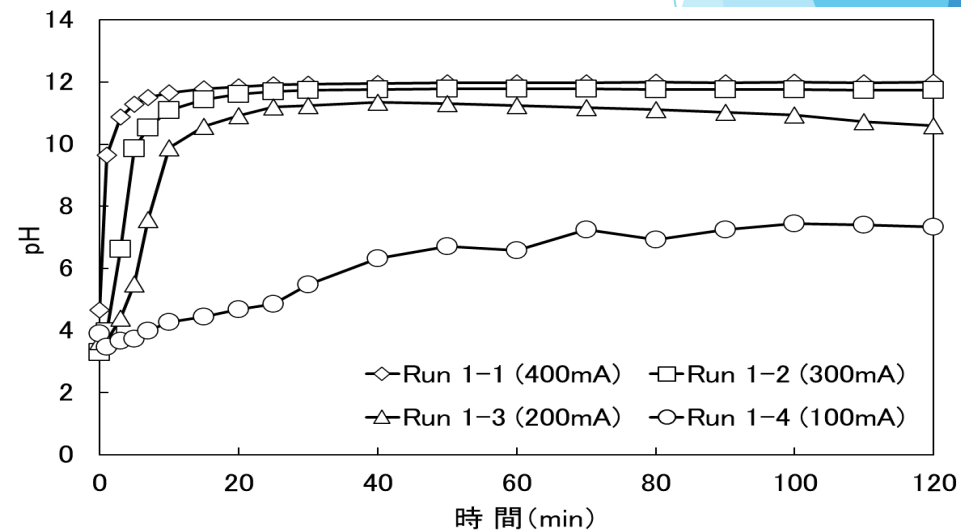
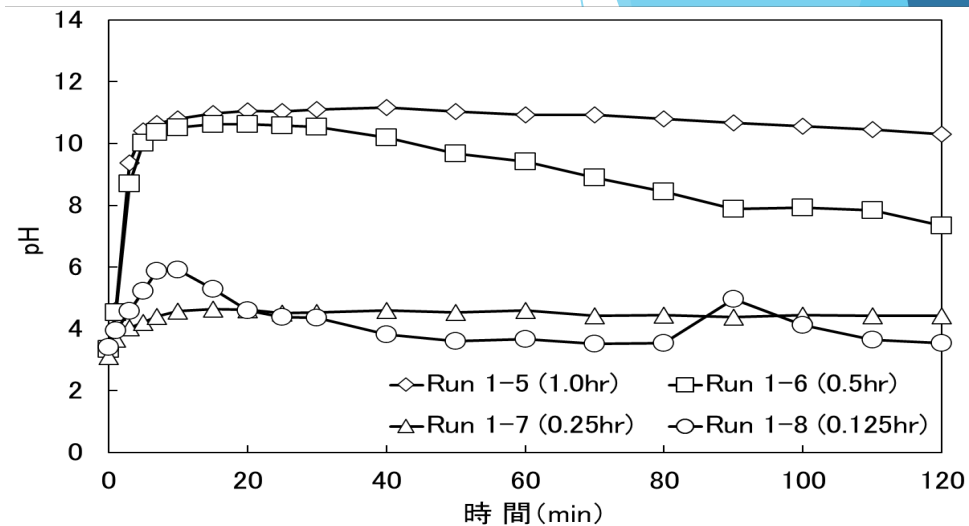
電流：300mA
HRT：7～60min
通電時間：60min

再現性確認実験の結果

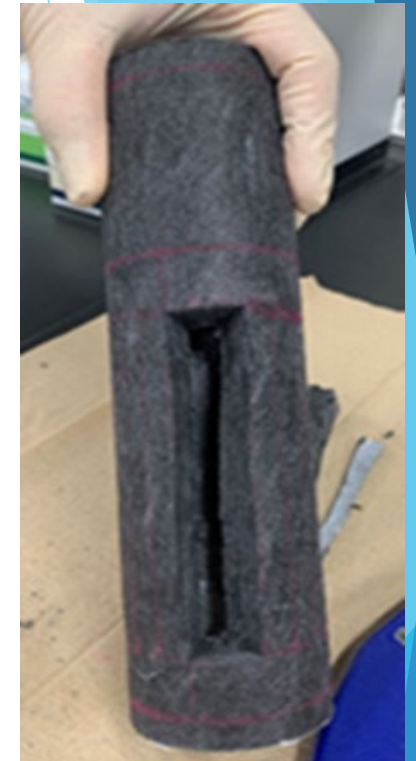
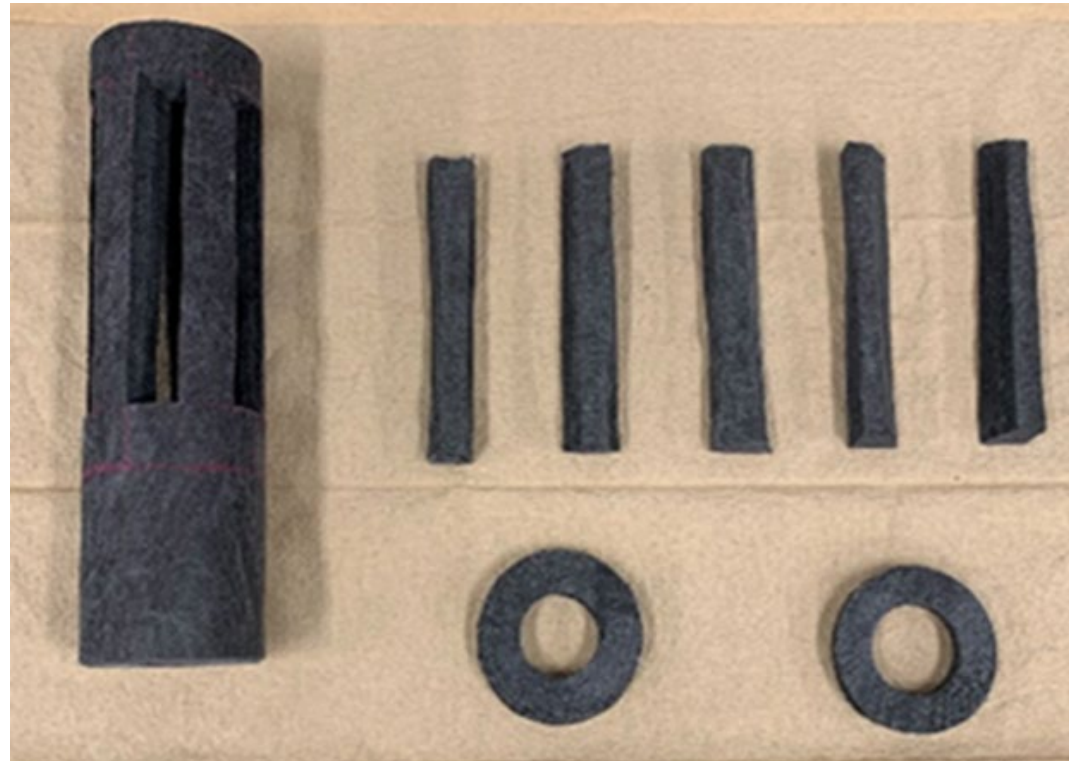
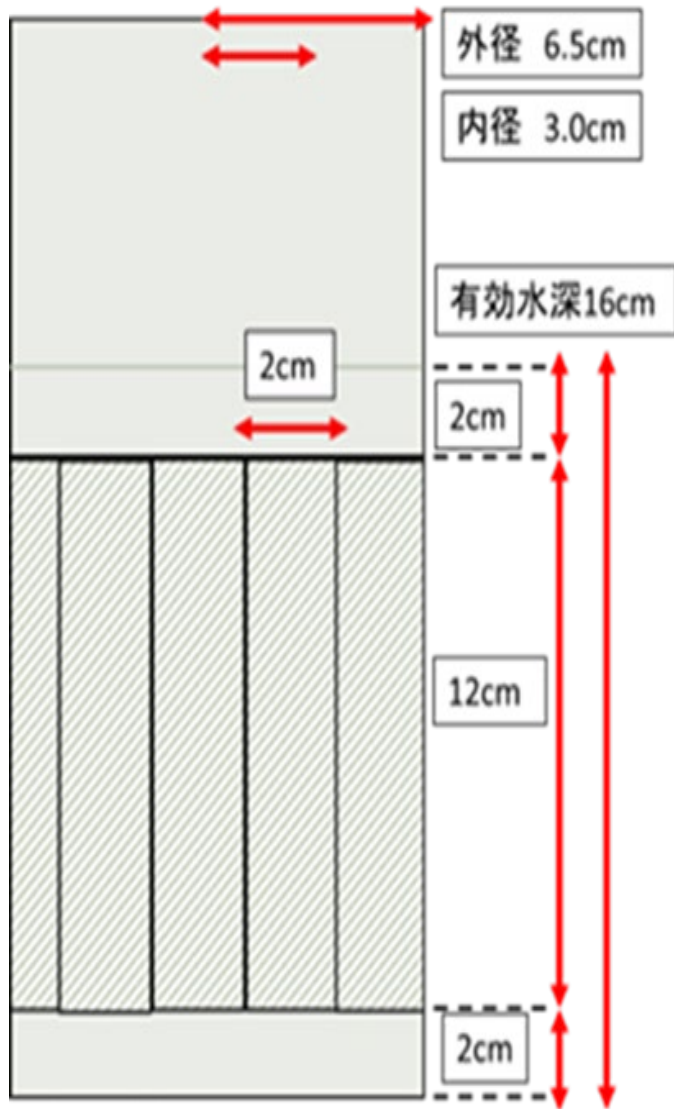


通電によるpH上昇は電流とHRTに大きく依存
 → 電流とHRTは重要な操作因子！

既往研究の結果



陽極体積率の影響 (活性炭素繊維陽極の加工)



切り抜いた方の本数 (本)	体積比 (%)
0 (購入時の状態)	100
3	77.5
5	62.5
8	40.0
18	21.3
ステンレス電極	0

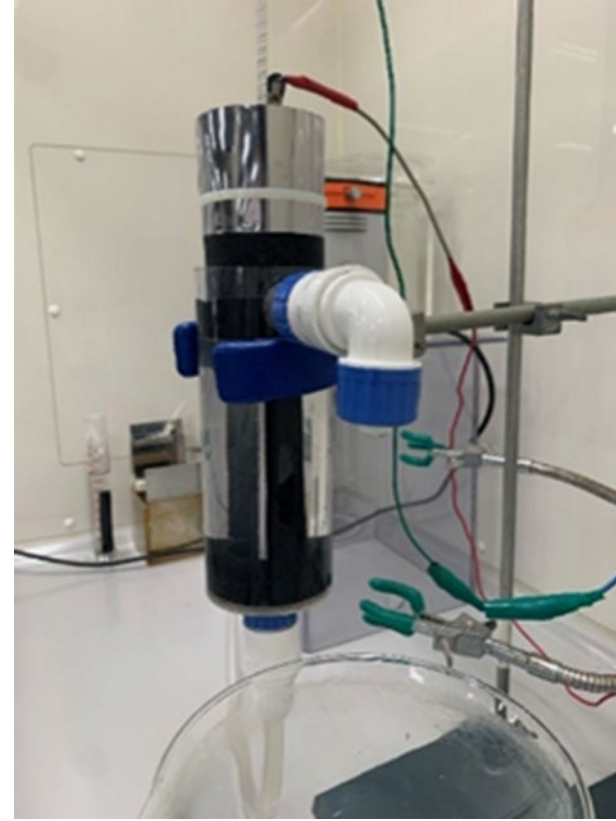
陽極体積率の変化



【体積率：100%】



【体積率：62.5%】

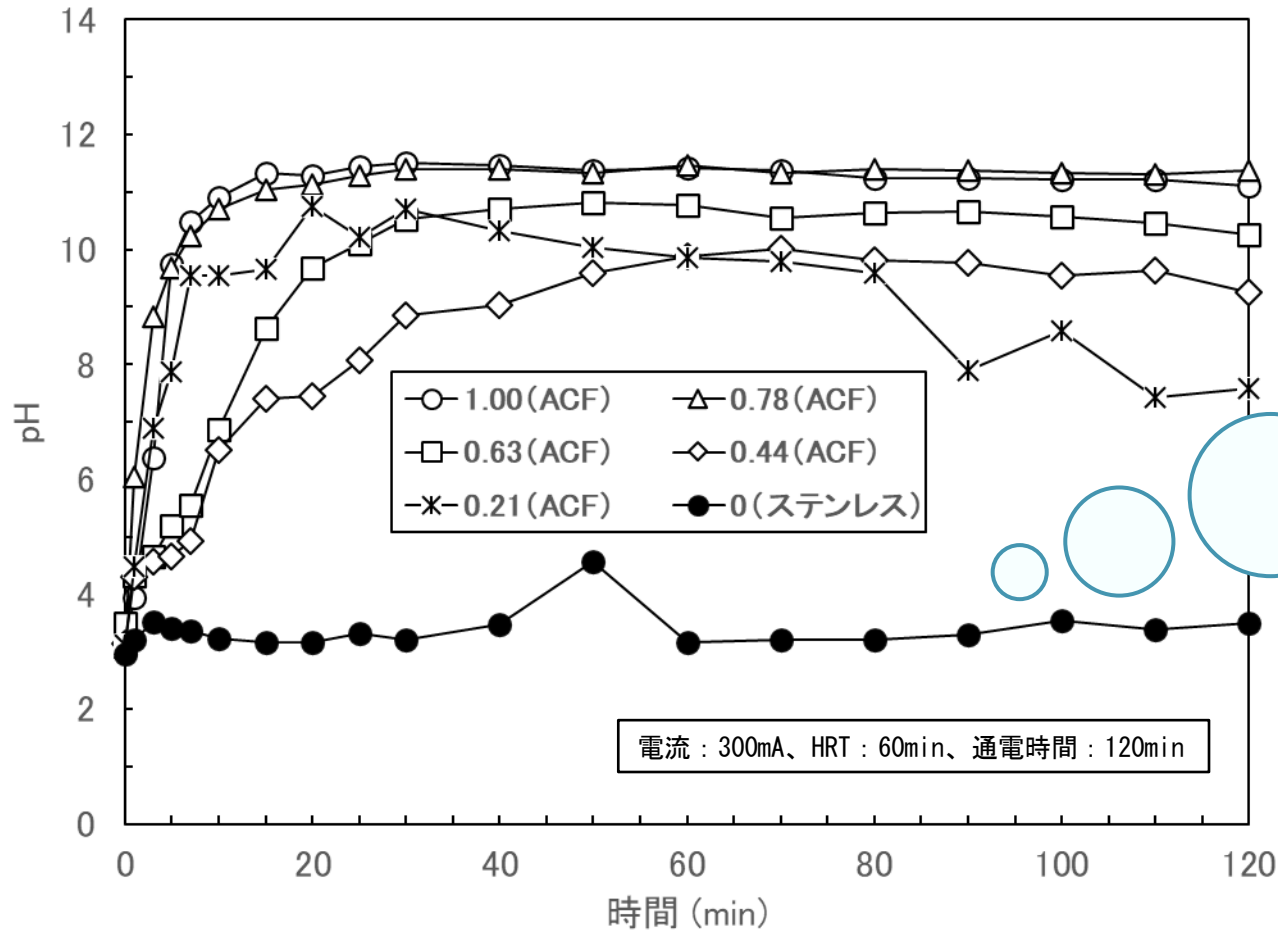


【体積率：21.3%】



【体積率：0.0%】

体積率を変化させて行った実験の結果

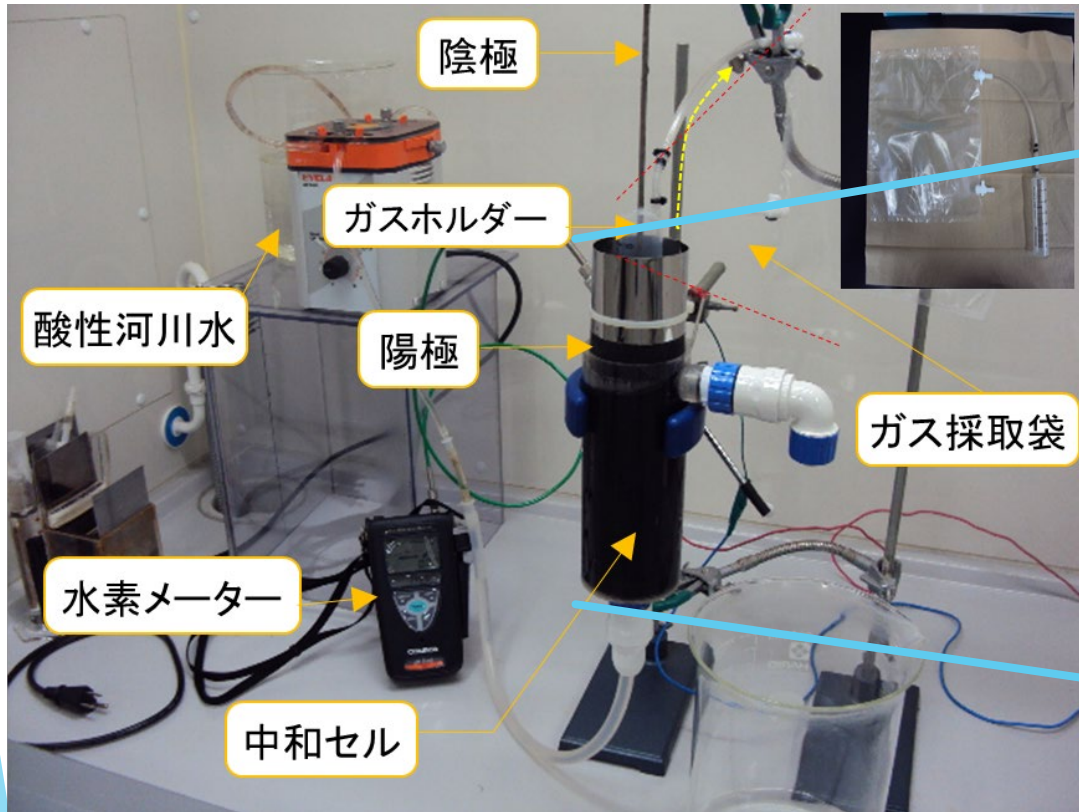


- 体積率：21～77.5%では、体積率が20%減少するとpHは1～2低下
- 体積率：0%～21%では、pHは4減少し、著しく変化
- 体積率：77.5%に下げても中和効率は体積率：100%のときと殆ど変わらない
- 体積率が高いほどpHのピークが早い傾向
- 体積率による電圧の大きな変化は確認できなかったが、定電流通電の場合、一般的に電極面積の減少により印加電圧は上昇

通電によるpH上昇は陽極体積率に大きく依存
→ 陽極体積率は重要な設計因子！

2. セルからの水素回収に関する研究

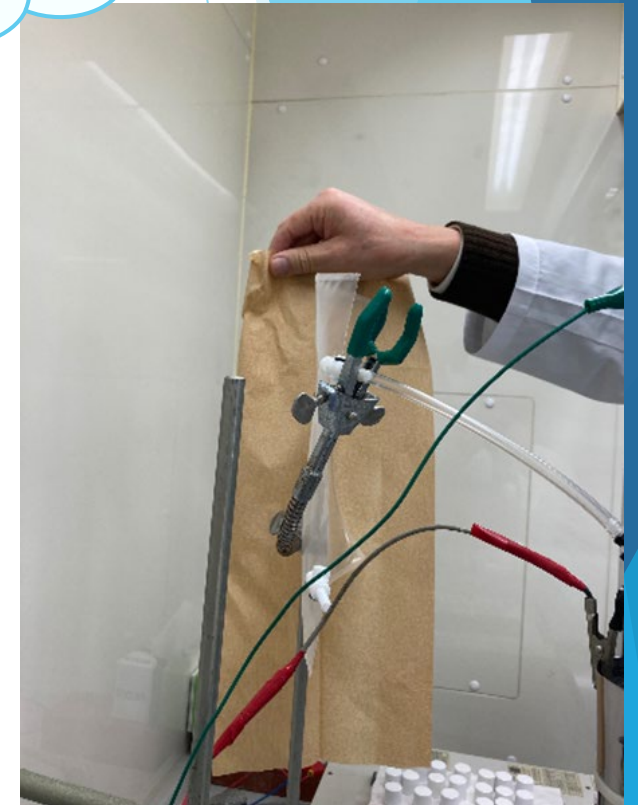
実験装置①とガス（水素）回収方法



電流：300mA
通電時間：120min



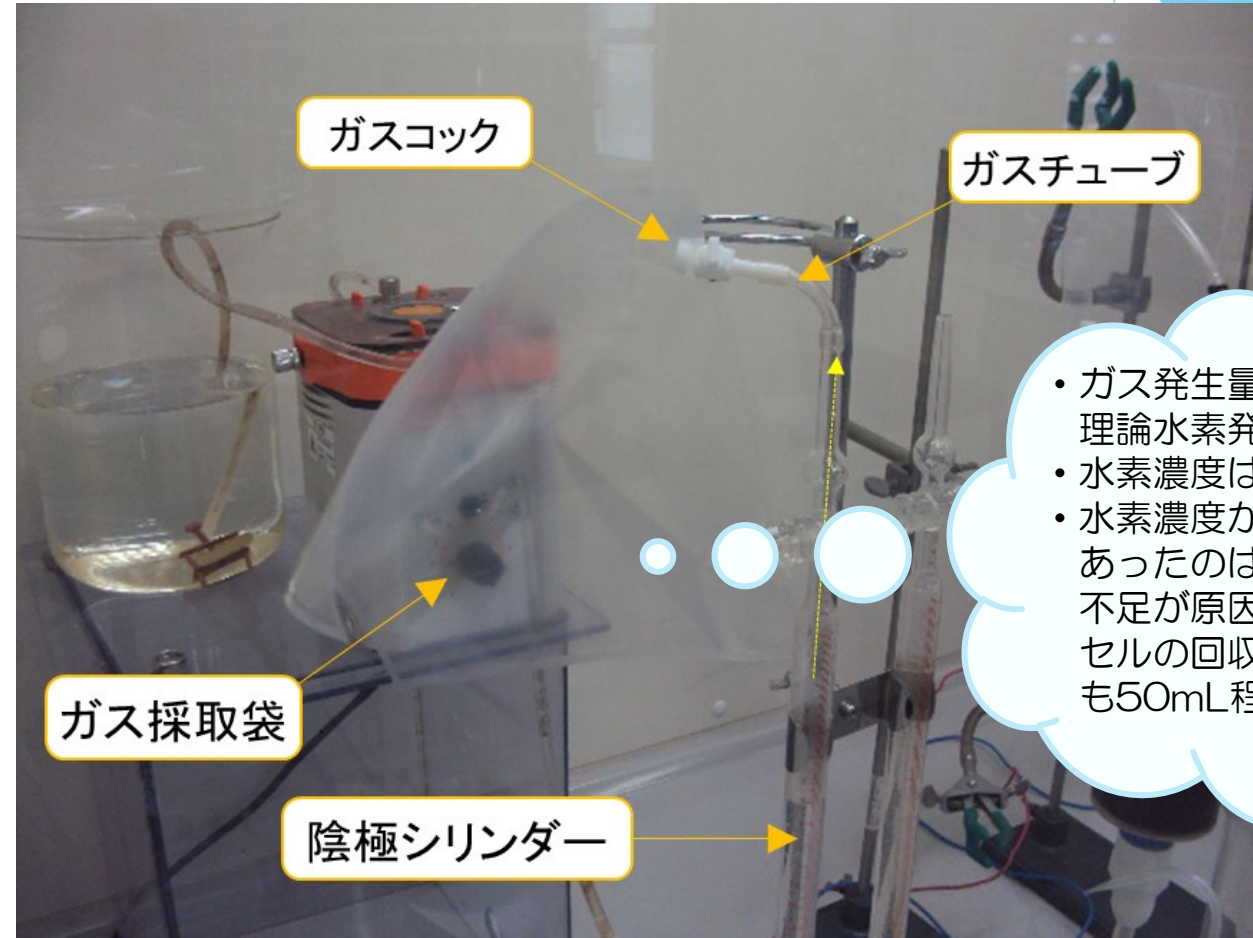
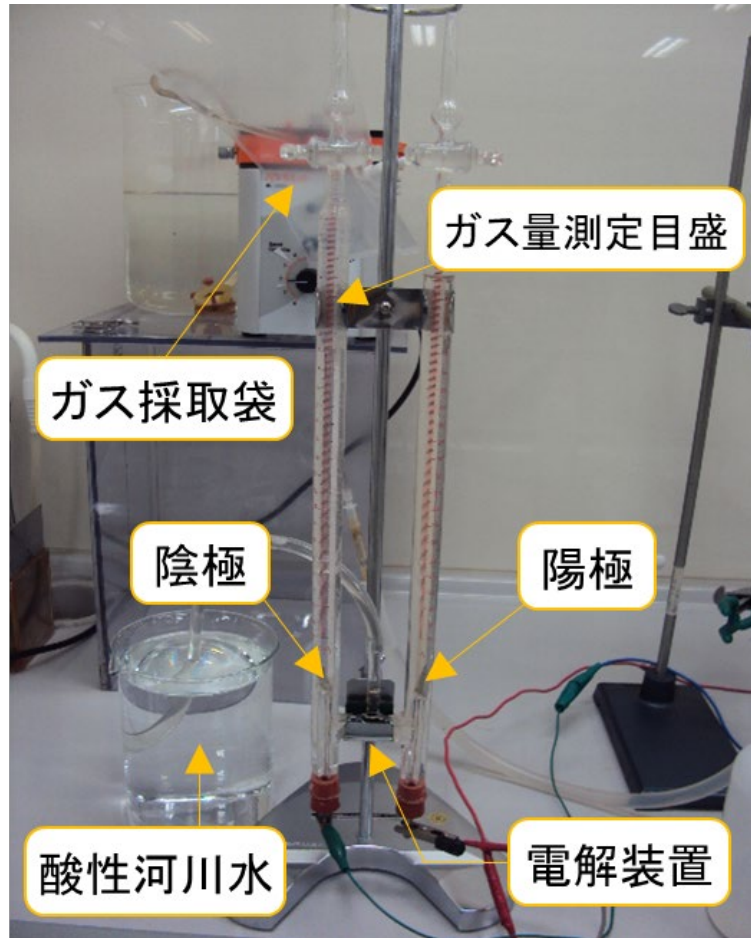
セルに取り付けたホルダーから採取した
ガスの水素濃度は
16%であった



ガスバッグは膨らまずガスの
回収は不可！

実験装置②と発生ガス量測定方法

【セル上部からのガス漏れで回収できなかったため、別のセル（島津理科製）に変更して発生ガス量を測定】

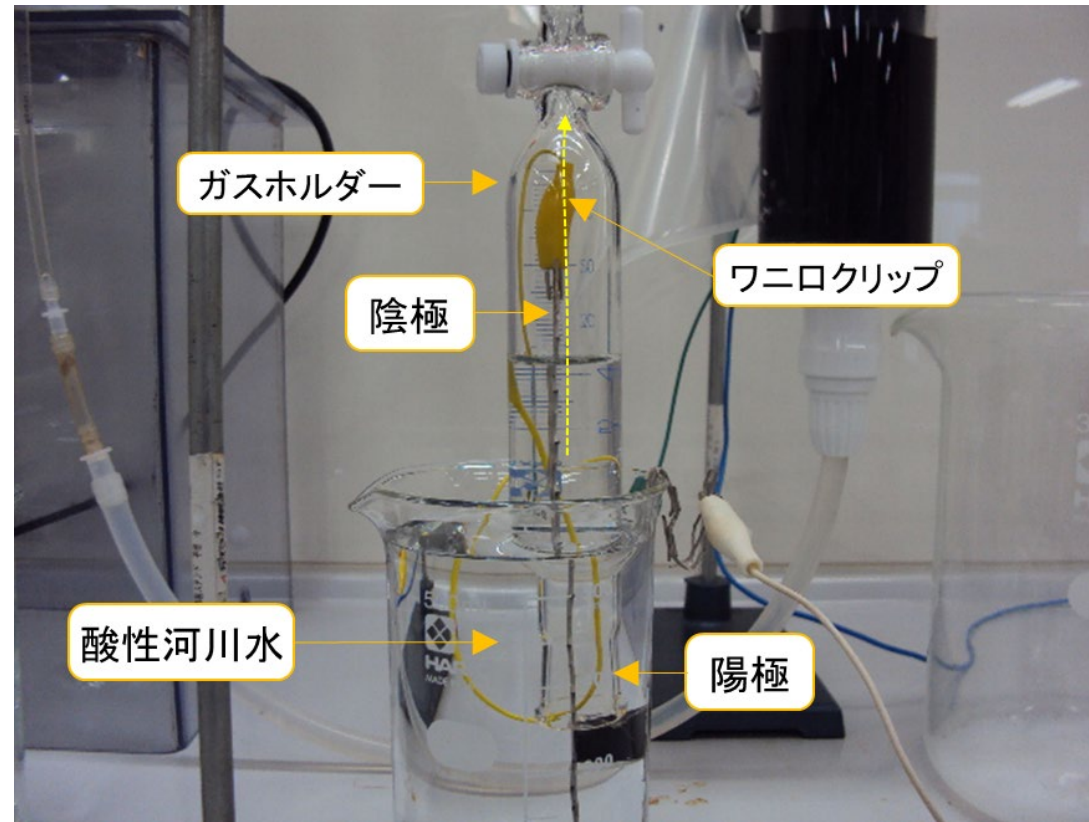
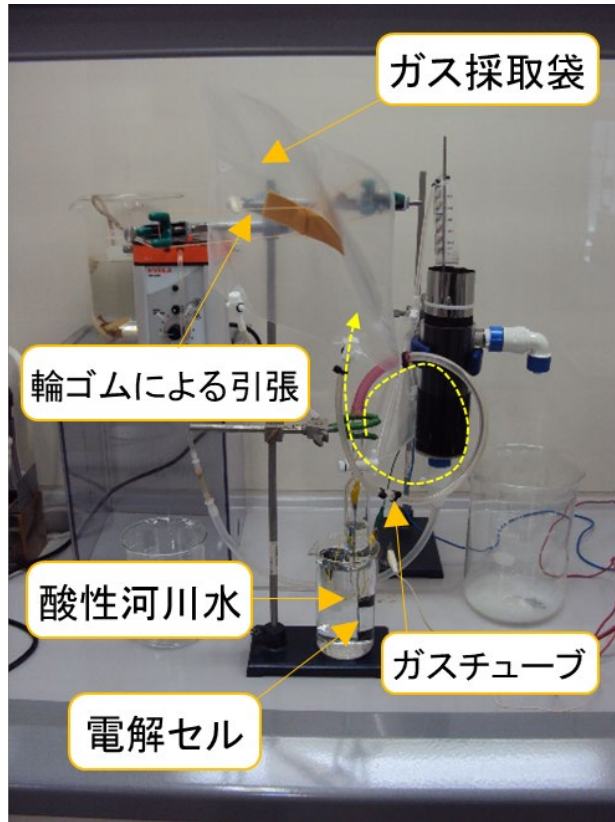


- ガス発生量は、何れも理論水素発生量と同量
- 水素濃度は58%
- 水素濃度がこの程度であったのは採取ガス量不足が原因（使用したセルの回収量は最大でも50mL程度）

電流：50mA（ほぼ最大値）
通電時間：10min（×3回）

実験装置③と水素濃度測定方法

【水素濃度メータを用いた測定に必要なガス量を回収できなかったため、別のセルに変更して水素濃度を測定】



- ・写真のように、十分な量のガスを回収
- ・水素濃度は88%

300mLのコニカルビーカーに一对の電極を装着
電流：500mA
通電時間：180min

実験結果のまとめ

1. セルの設計・操作因子に関する研究

- 1) 活性炭素繊維陽極装着セルにおいて、電流とHRTに依存して、通電により被検水の酸性河川水のpHはアルカリ性に変化した。電気化学的手法による中和の再現性が確認できた。また、電流とHRTは重要な操作因子であることがわかった。
- 2) 活性炭素繊維電極の体積率が21～77.5%の範囲において、体積率の減少によりpHは1～2低下した。
- 3) 体積率：21%以下の条件では、pHは3.05～7.07の範囲（一貫して酸性側）であったので、中和処理は難しい。
- 4) 体積率：77.5%以上では、pHは、体積率：100%のときのそれと比べて大きな変化はなかった。
- 5) 活性炭素繊維の体積率は重要な設計因子であることがわかった。

2. セルからの水素回収に関する研究

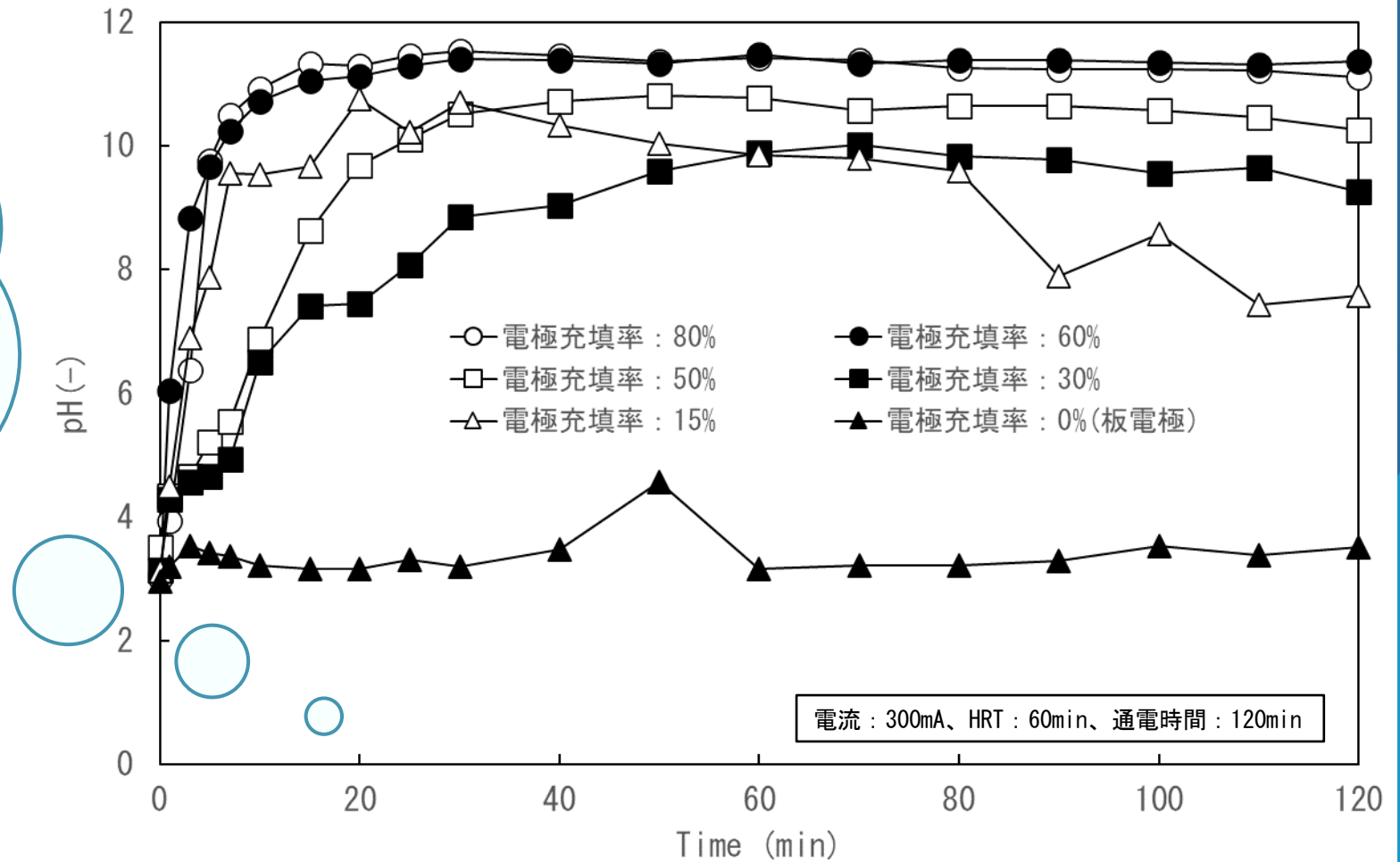
- 1) 酸性河川水の電解により発生したガスの量は理論水素発生量と概ね一致し、中和処理と水素回収を同時に行うことができることがわかった。
- 2) 回収したガスの水素濃度は最高で88%であり、さらに高い濃度の水素を回収するにはセルの構造を改良する必要があることがわかった。

3. セルの設計因子とスケールアップ

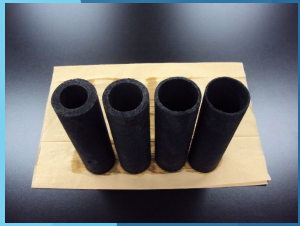
陽極充填率（切抜加工）による中和効率の変化



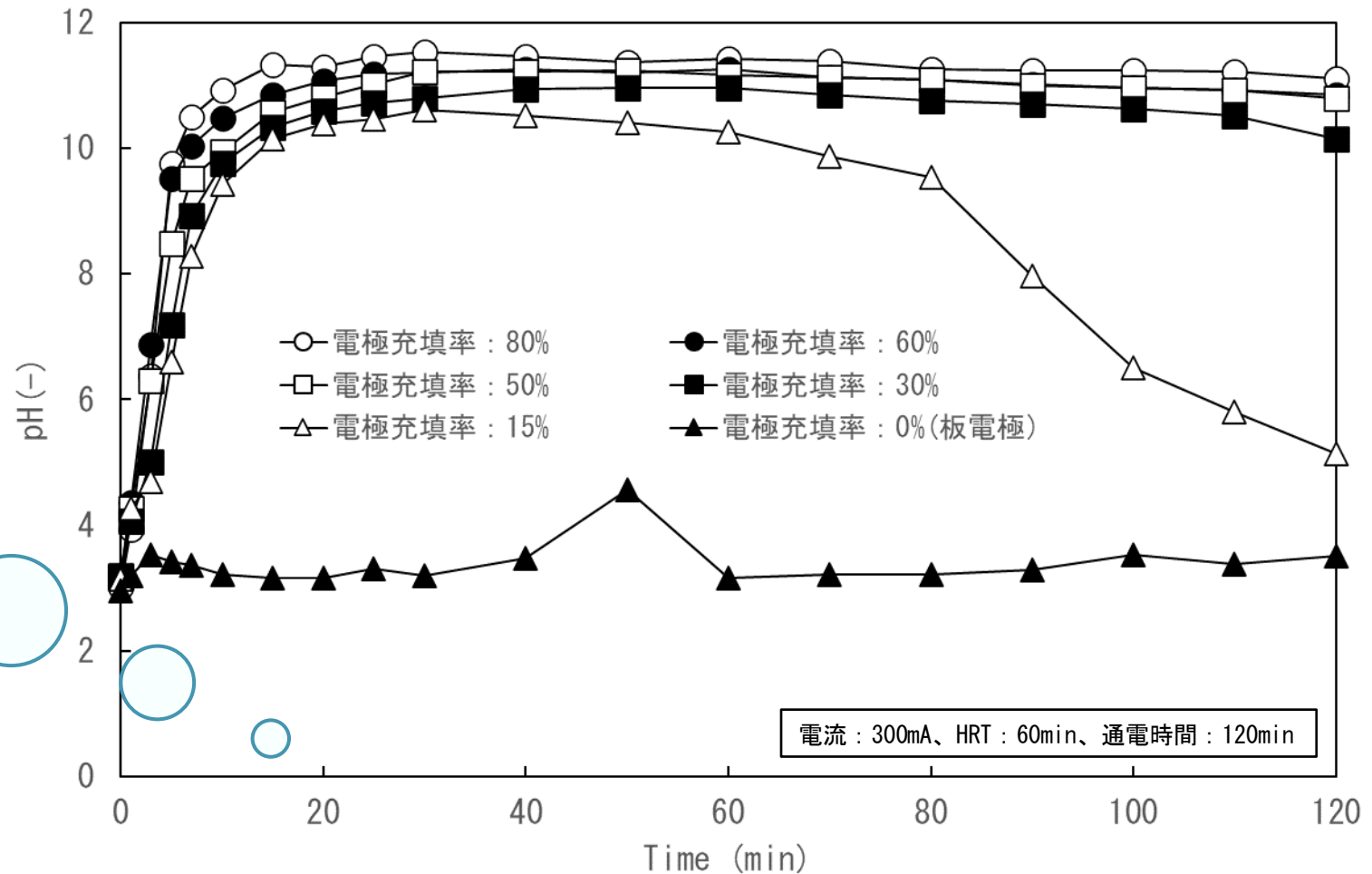
- 充填率：15～80%では、充填率の減少によりpHは1～2低下
- 充填率：0～15%では、pHは大きく低下した
- 充填率：60%に下げても中和効率は充填率：80%のときと殆ど同じ
- 充填率が高いほどpHのピークが早い傾向



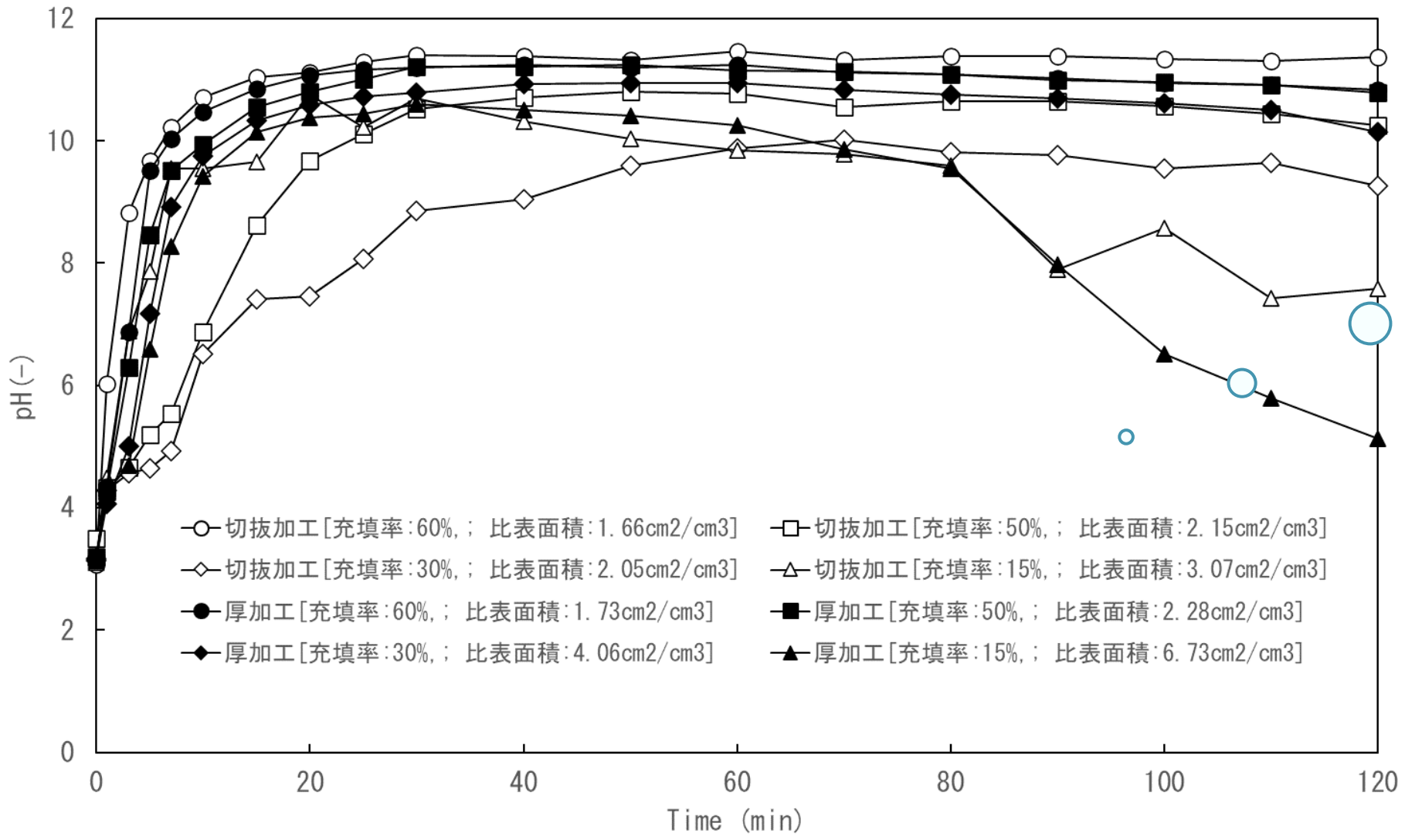
陽極充填率（電極厚加工）による中和効率の変化



- 充填率：30～80%では、充填率の減少によりpHは1～2低下
- 充填率：0～15%では、pHは大きく低下
- 充填率：50%に下げても中和効率は充填率：80%のときと殆ど同じ
- 充填率が高いほどpHのピークが早い傾向

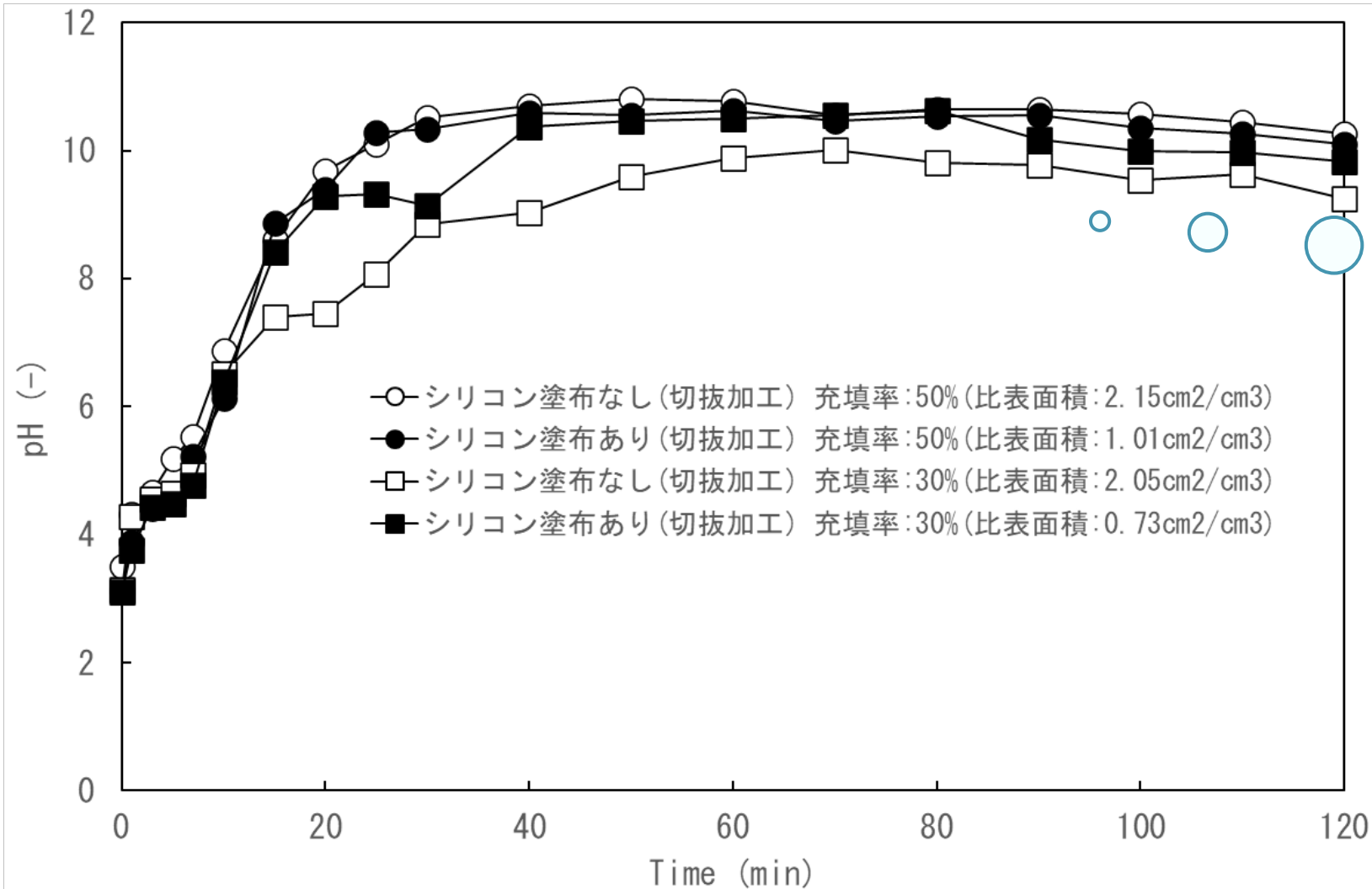


陽極加工方法による中和効率の変化



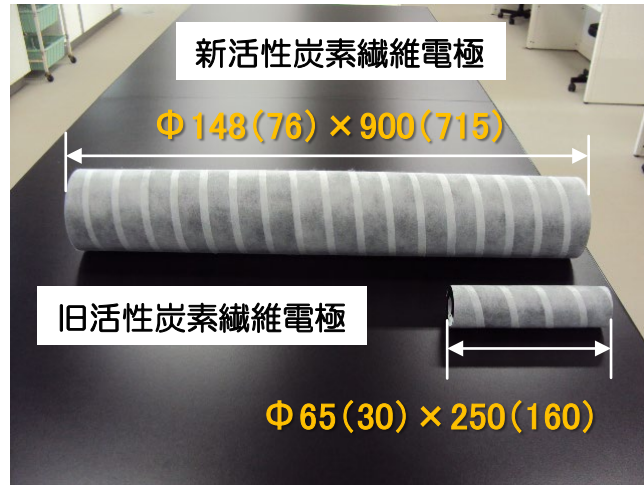
• 充填率：30～50%において、陽極比表面積が大きい方が有利（中和効率は高い）か？

陽極比表面積による中和効率の変化

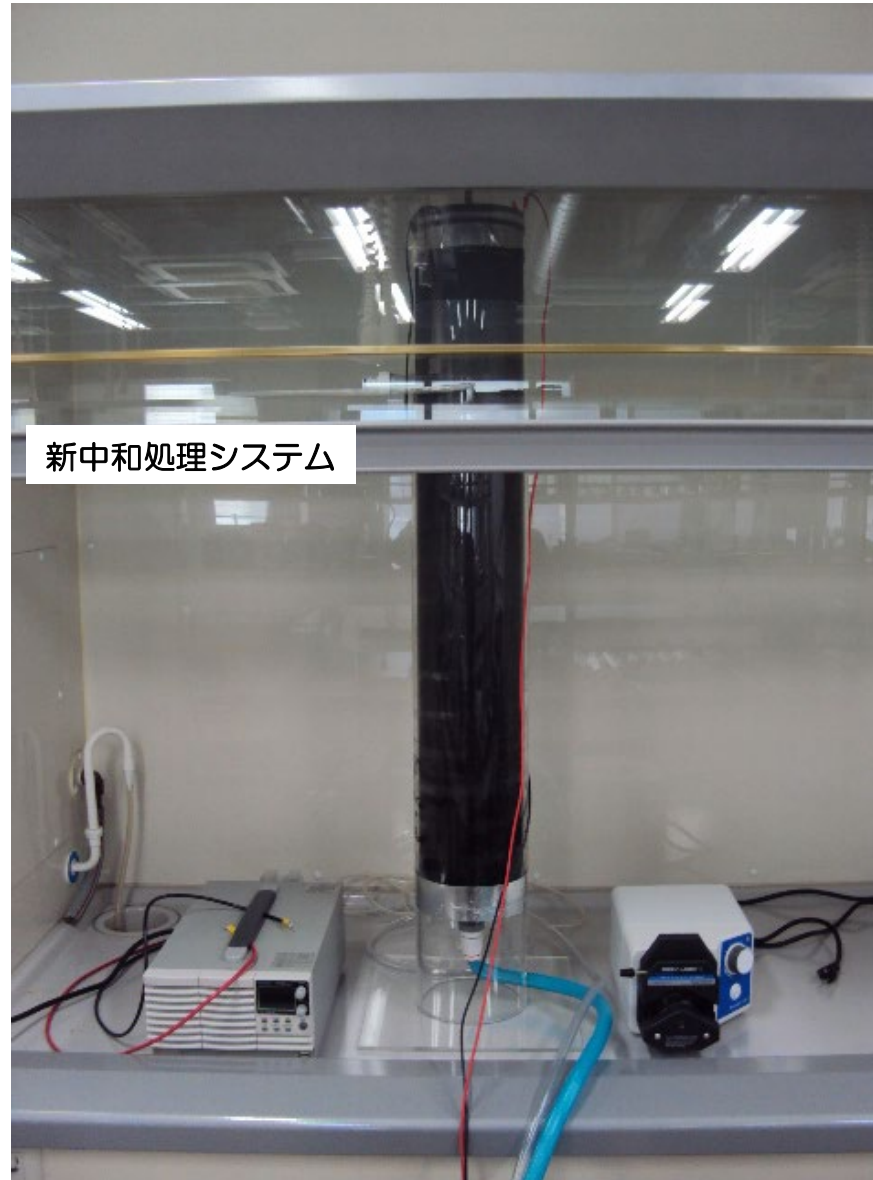


切抜面にシリコンを塗布して陽極比表面積を変化させて通電実験を行ったところ、中和効率は然程変化しなかった！

セルのスケールアップ1



セルのスケールアップ2



ご清聴ありがとうございました。