

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K20925

研究課題名(和文) 超臨界流体を複合利用したオスmium含有廃液の新規包括的処理技術の開発

研究課題名(英文) Study on the treatment of osmium-containing wastewater using supercritical fluids

研究代表者

布浦 鉄兵 (Nunoura, Teppei)

東京大学・環境安全研究センター・准教授

研究者番号：40444070

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高い毒性を有し且つ希少な貴金属であるオスmiumについて、これを含有する廃水の処理技術として超臨界流体を複合利用したプロセスを提案し、その要素技術について検討を行った。オスmium化合物水溶液及び有機物を共存させたオスmium化合物水溶液について超臨界水酸化実験を行い、各種反応条件が及ぼす影響を明らかにした。また、四酸化オスmium水溶液に対して超臨界二酸化炭素抽出実験を行い、反応条件が四酸化オスmium抽出率に及ぼす影響を定量的に明らかにした。加えて、四酸化オスmium水溶液の基礎的な挙動として、エタノールなど簡単な還元剤との反応挙動を検討して整理し、より簡便な処理法が適用できる条件を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A novel treatment process of wastewater containing osmium, which is not only a highly toxic substance but also a precious metal, was studied. This process consists of supercritical water oxidation of osmium-containing wastewater and supercritical carbon dioxide extraction of osmium tetroxide from water phase. First, supercritical water oxidation of wastewater containing osmium compounds and some co-existing materials was studied and the effect of operational conditions on the behavior of osmium compounds was measured. Behavior of osmium tetroxide in supercritical carbon dioxide extraction was also investigated quantitatively under various experimental conditions. In addition, reaction of osmium tetroxide with simple reductants such as ethanol was studied to understand its fundamental behavior and to search for the possibility of much easier treatment process.

研究分野：工学

キーワード：オスmium 超臨界水酸化 超臨界二酸化炭素抽出 廃水処理 四酸化オスmium

1. 研究開始当初の背景

筆者は、所属する大学内で発生する実験系有害廃棄物全般について管理・処理を行う業務に約 10 年間従事しているが、長年問題となっている廃棄物の一つがオスミウム含有廃液である。

オスミウムは、金や銀などと同様に、地球上に約 4 ppb しか含まれない希少な貴金属元素であるが、電子顕微鏡試料作成時の固定・染色や、有機合成における酸化剤としてなど、研究用途で広く用いられている。しかしながら、こうした研究用途から発生するオスミウム含有廃液は、含まれる酸化オスミウム(IV)が不溶化除去できないこと、処理の際に極めて毒性の高い酸化オスミウム(VIII)ガスが揮発する可能性があることなどの理由から、世界的に無害化処理方法が確立されていない。そのため、これを確実に処理できる廃棄物処理業者は存在せず、各研究機関において長期保管されているのが現状である(確実な処理ができないため、処理業者も引き取れない)。本学においても合計約 1000 L のオスミウム含有廃液が処理されずに長期保管されている状況であり、無害化処理技術の早期確立が求められる。その一方で、オスミウム廃棄物処理技術に関する検討例は国内・国外ともに非常に僅かである。近年、廃液をオゾン酸化し発生した酸化オスミウムガスを回収する方法が報告されたが、廃液中のオスミウム濃度を 500 ppm 以下に落とすことは不可能であった(開発者への直接聞き取り調査)。一般に重金属の排水基準は数十から数百 ppb であり(水銀は更に低く、地域によっては ppt オーダー)、処理水濃度が 500 ppm では高すぎて放流が到底許容されないレベルである。また、オスミウムは上述の通り希少な金属であるので、可能であれば廃棄物処理後に高純度で回収できるプロセスが望ましい。

応募者は約 15 年間にわたり超臨界水中での酸化反応に関する研究を行ってきたが(例えば T. Nunoura, G. H. Lee, Y. Matsumura, and K. Yamamoto (2003). Reaction engineering model for supercritical water oxidation of phenol catalyzed by activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(15), 3522-3531. など)、この超臨界水酸化は、オゾン酸化などのいわゆる促進酸化法に比べて酸化力が非常に高く分解速度が速いことや省エネルギー性、発生するオフガスを閉鎖系でコントロールできることなどの利点を有している。従って、オスミウム含有廃液の処理に適用した場合、オゾン処理よりも格段に強い酸化力により、廃液中のオスミウム化合物を高速かつ完全に酸化できるうえ、生成した酸化オスミウム(VIII)ガスを閉鎖系で安全にコントロールできるという強力なメリットが予測される。また、一般に研究用途で発生するオスミウム廃液に共存している生体組織や各種有機化合物も、超臨界水酸化系で速やかに二酸化炭素まで完全酸化分解

されるため、共存物も同時処理できるというメリットも存在する。

超臨界水酸化によって生成した酸化オスミウムの回収方法としては、超臨界二酸化炭素抽出の利用が有効と考えられる。超臨界二酸化炭素は一般的な有機溶媒と同等以上の高い抽出能力を持つため、これまでに各種有機物質の抽出に関する検討が広く行われており、一部は既に実用化されている。金属化合物の抽出に関する検討例は比較的少ないが、例えば使用済み核燃料から酸化ウランを抽出する溶媒として有効との報告がある(O. Tomioka, Y. Meguro, Y. Enokida, I. Yamamuro, and Z. Yoshida (2001). Dissolution behavior of uranium oxides with supercritical CO₂ using HNO₃-TBP complex as a reactant. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 38(12), 1097-1102)。ウランの場合はリン酸トリブチル及び硝酸により有機錯体を形成したうえで抽出だが、酸化オスミウム(VIII)はそれ自体有機溶媒に可溶であることから、錯体合成せずともダイレクトに抽出できることが期待され、超臨界二酸化炭素抽出プロセスとの相性は極めて良いと予想される。

以上の知見から、「オスミウム含有廃液の超臨界水酸化」と「酸化オスミウムの超臨界二酸化炭素抽出」という二段構えの新規処理技術の開発を着想した。

以上が、研究開始当初の背景状況である。

2. 研究の目的

本研究では、以下の点について明らかにするため実験的検討を行った。

(1) 超臨界水酸化反応によるオスミウム含有廃液の反応特性。特に、オスミウムの酸化特性と共存有機物質の酸化除去特性に対する各種反応条件の影響を明らかにする。

(2) 超臨界水二酸化炭素抽出による酸化オスミウム(VIII)の回収特性。特に、各種抽出条件が酸化オスミウム抽出速度及び回収率へ与える影響を明らかにする。

一般に廃棄物処理技術に関する検討は広く行われているが、オスミウム廃棄物に関する検討例は、その必要性の高さにも関わらず非常に少なく、そのために技術確立がされず各所で廃液の長期保管を余儀なくされているのが研究開始当時の状況であった。実際、応募者の職務上さまざまな産業廃棄物処理業者と情報交換する機会があるが、廃棄物処理業の現場で長らく問題になっているのがオスミウム廃棄物の問題であり、処理法確立のための研究開発を求める現場からの声は極めて切実である。従って、オスミウム廃棄物に関する検討であること自体が本研究の一つの特色である。また、超臨界水酸化・超臨界二酸化炭素抽出については有機物を対象とした研究例がほとんどであり、重金属廃液を処理ターゲットとする試みは非常に独創的であり、これも本研究の特色である。

本研究の目的である無害化処理技術の確立が達成されれば、これまで処理不可能であったオスmium廃棄物の処理が促進され、各所での長期保管という危険な状態を解消でき、なおかつ貴重な貴金属資源の循環有効利用が図れるため、社会的に非常に大きな意義がある。また、研究の過程では必ず反応機構に立ち入って解析を行うので、超臨界流体中でのオスmiumの反応という全く新しい学術情報を提供することができる。

上述のとおり、従来の超臨界水酸化反応に関する研究においては、有機物質が処理対象であって、重金属は共存物質に過ぎなかった。むしろ、重金属は超臨界水中において溶解度の低下により析出し、配管の閉塞や、条件によっては局地的な配管の腐食を引き起こすことから、プロセスの安全面からも処理効率の面からも「邪魔者」として捉えられている。一方で本研究では、酸化オスmium(VIII)のガス化という特殊な性質を生かして、邪魔者であるはずのオスmium金属自体を処理ターゲットとして検討するという提案であり、独創的なアイデアであると確信する。

本研究は、「従来は処理阻害物質としてのみ捉えられていた廃液中の金属成分(オスmium)を、逆に処理ターゲットに据える」という、超臨界水研究の分野では極めて突飛な着想の提案を行うものである。超臨界水酸化処理は、「有害有機物の分解処理技術」として見なされているものであるが、これを重金属廃液の処理に適用するという発想は、全く斬新なものである。しかしながら、オスmiumの性質や超臨界水酸化・超臨界二酸化炭素抽出の特性を考慮すれば、原理的には実現可能な着想であると確信している。このプロセスの開発に成功すれば、社会的に処理不可能と認識されていたオスmium含有廃液の処理処分に向けて大きく道が開けることとなる。その影響は、日本国内のみにとどまらない。全世界に対して、全く新規で有用な知見を発信し技術を提供することにつながる。

学術的観点からも、超臨界流体中におけるオスmium金属の挙動を明らかにすることは大きな意義があり、廃棄物処理技術の分野だけでなく、ナノ微粒子等の物質合成の分野での研究にも資する卓越した成果となることが期待される。

以上が本研究の目的とその意義である。

3. 研究の方法

(1) エタノール等の還元剤による基礎的検討

四酸化オスmiumの基礎的な挙動を確認するため、諸検討に先立って、エタノール及びアセトアルデヒドといった簡易な還元剤による四酸化オスmiumの還元特性について検討を行った。

四酸化オスmium水溶液とエタノール或いはアセトアルデヒドを混合し、液中四酸化オスmium濃度の経時変化及び生成物の定

量分析を行った。四酸化オスmium水溶液のpHの変動や共存物質(有機物、緩衝剤)の影響についても検討した。

液中の四酸化オスmium濃度は誘導結合プラズマ-質量分析計(ICP/MS)及び紫外可視分光光度計(UV-Vis)により測定し、還元剤由来の有機生成物の定性定量分析にはガスクロマトグラフを使用した。

(2) オスmiumの超臨界水酸化挙動の解明(実験方法) 超臨界水酸化反応の検討には、回分式実験装置と、下図に示す流通式連続実験装置を並行して用いた。

回分式装置は、耐腐食性の強いステンレス SUS316 製配管と熱電対及び圧力計を用いて作製した。装置内に各種オスmium化合物含有水溶液と過酸化水素水(酸素発生源)を導入し、密封したのち溶融塩浴により反応温度まで昇温し、所定時間反応させたのち急冷して反応を停止させた。反応停止後、装置内圧を開放し、残留液を採取してオスmiumの存在態を分析した。

連続式装置については、高精度の HPLC 用ポンプ2台を使用した。反応器及び予熱部は耐腐食性のステンレス SUS316 製配管を採用した。2台のポンプによって所定の流量で圧送されたオスmium溶液試料及び過酸化水素水はそれぞれ予熱部にて設定温度まで昇温され、反応器入口部にて混合し超臨界水酸化反応に供される。なお、温度調整には溶融塩浴を使用した。所定の滞留時間で反応後、冷却部で室温まで冷却し、背圧弁を通して大気圧まで減圧し、気相・液相をそれぞれ回収した。連続式装置は反応時間や各種反応条件を正確にコントロールできるため、反応速度論解析など詳細な実験検討に使用した。

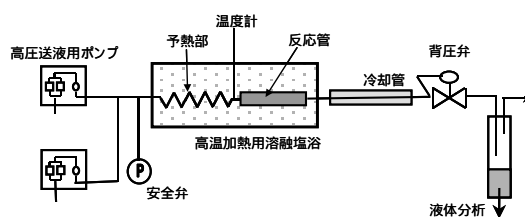


図: 高温高圧用流通式管型反応器
(予熱部、反応管に関しては耐腐食性のもの)

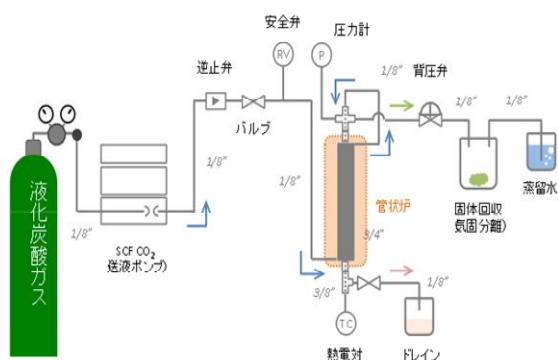
(実験条件設定) 圧力は 20 MPa ~ 30 MPa、温度は 300 ~ 500 の範囲で検討した。実験に供試するオスmium水溶液としては、一般的なオスmium廃液(事前調査済み)で見られるオスmium化合物(3価、4価、6価が中心)を用い、初期濃度 0.01 ~ 1%の範囲に調製したものを使用して実験的に検討した。さらに、実際のオスmium廃液の組成を参考に、オスmium化合物に加えて代表的な共存物質を添加した模擬廃液を複数種作成して実験検討を行い、各種共存物質がオスmiumの反応挙動に与える影響を定量的に検討した。

(分析方法) 採取した液体試料について、ICP/MSにて全オスmium濃度を測定した。また、イオンクロマトグラフ及びケルセチンを用いた分光分析法により、各酸化態のオスミ

ウム濃度を測定した。また、有機物が共存する条件での検討においては、気相中の二酸化炭素及び一酸化炭素濃度（ガスクロマトグラフ）及び液相中の有機物濃度（全有機炭素計）を分析して共存物質の分解率も同時に測定し、廃液無害化処理としての総合的な検討を行った。

（3）酸化オスミウムの超臨界二酸化炭素抽出挙動の解明

（実験方法）実験には、下図に示す連続式抽出装置を作製して使用した。ステンレス SUS316 製配管で作成したリアクターに所定濃度の酸化オスミウム水溶液を封入し、管状炉及び背圧弁にて内部を所定の反応温度及び反応圧力まで上昇させた。そこに送液ポンプにて超臨界二酸化炭素を所定流量で流通させ、抽出工程を開始した。リアクターから流出する超臨界二酸化炭素は、減圧しながらスクラバーを通過させ、抽出されたオスミウムを捕捉した。抽出工程終了後、リアクター内及び各スクラバー内のオスミウム量を分析し回収率等を測定した。



図：超臨界二酸化炭素抽出実験装置

（実験条件設定）抽出温度は 40 ~ 90 、圧力は 7 MPa ~ 13 MPa の範囲で段階的に変化させて検討した。リアクター内の初期酸化オスミウム濃度は 0.01 ~ 4% の範囲とし、静的抽出時間、動的抽出時間をそれぞれ 10 分 ~ 30 分の間で変動させた。スクラバー内の液体としては、図中の蒸留水のほか、エタノール等の有機溶媒についても検討した。

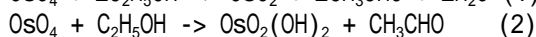
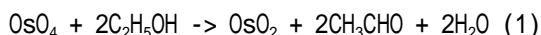
（分析方法）液体中の酸化オスミウム濃度については、ICP/MS により測定した。また、スクラバー内の回収オスミウム濃度については、ICP/MS 及びケルセチンを用いた分光分析法により定量を行った。

4. 研究成果

（1）エタノール等の還元剤による基礎的検討

濃度 0.1 wt % の四酸化オスミウム水溶液 1 mL にエタノール 0.1 mL を混合し静置したところ、黒色の沈殿が生成し、エタノールが酸化されアセトアルデヒドが生成することが確認された（酢酸の生成は見られず）。同様に、四酸化オスミウムをエタノールに溶解し

た場合にも黒色の沈殿の生成が確認された。反応したエタノールと生成したアセトアルデヒドとのモル量関係から、エタノールの系では OsO_4 から OsO_2 への還元（式 1）、エタノールと水の共存する系では OsO_4 から $OsO_2(OH)_2$ への還元（式 2）が進行していることが示唆された。



水系におけるエタノールによる還元反応特性についてさらに検討するため、四酸化オスミウム水溶液の初期 pH の影響について検討したところ、酸性条件（pH=1）においては黒色沈殿の生成・四酸化オスミウム濃度の減少は観測されなかった。一方、塩基性条件（pH>11）においては迅速に四酸化オスミウム濃度の減少が見られ、これに硫酸を添加し液性を酸性にすることにより黒色沈殿が生成することが確認された。

以上の知見を基に、四酸化オスミウム水溶液に水酸化ナトリウムを添加し塩基性としたのちにエタノールにより還元し、硫酸を添加して酸性とすることにより、液中オスミウムを $OsO_2(OH)_2$ として析出する処理について検討を行った。四酸化オスミウム初期濃度 0.1 wt % において検討を行ったところ、上記の処理により液中オスミウム濃度を 30 ppb にまで低減することが可能であった。塩基性にする際の pH 条件については、pH=10 ~ 14 の範囲で変動させても最終オスミウム濃度に影響は見られなかったが、酸性にする際の pH 条件については pH=0 ~ 3 の範囲において pH=3 が最適（最終オスミウム濃度が最小）となることを確認した。

以上のように、四酸化オスミウムを含有する水溶液について、まず塩基性条件下でエタノールを添加して四酸化オスミウムを還元し、次いで硫酸酸性にすることによりオスミウムを沈殿除去（液中オスミウム濃度を 30 ppb まで低減）することが可能であることが示された。しかし、リン酸緩衝液を共存させた実験系においてはオスミウムの除去が制限されることも確認され、上記処理法は有効な処理条件が限定されることが示された。

（2）オスミウムの超臨界水酸化挙動の解明 回分式・流通式、双方の超臨界水酸化実験装置により、ヘキサクロロオスミウム酸カリウムの酸化特性について検討を行った。

400 、 22.5 MPa の条件において、ヘキサクロロオスミウム酸カリウム（初期濃度 10 ~ 100 mg/L）と過酸化水素の初期モル比を 1 : 2 及び 1 : 4 として混合し超臨界水酸化反応に供したところ、液相及び気相中に四酸化オスミウムが生成していることが確認され、企図した反応の進行が示されたが、同時に黒色の固形生成物（走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分光法による分析結果から、

OsO₂ 或いは OsO₂(OH)₂ と考えられる が確認されたことから、中間的には不完全な酸化状態の生成物が形成することも示された。反応時間を延長することにより、固形生成物の収率は減少し、液相成分及び気相成分の収率の増加が見られた。また、液相中の全オスミウム濃度に対する四酸化オスミウム濃度の占める割合も反応時間の経過とともに増大することが確認された。加えて、流通式実験装置による検討により、反応器内滞留時間 36 s 以降はヘキサクロロオスミウム酸カリウムが完全に消失していることが確認された。

本研究の実験条件範囲においては、オスミウム化合物の反応特性に対する過酸化水素初期濃度の影響は特に確認されなかった。一方、反応系にリン酸緩衝液を共存させることにより、ヘキサクロロオスミウム酸カリウムから四酸化オスミウムへの酸化反応が促進され、黒色固形物の生成が低減されるという結果が確認された。また、反応系にメタノールを共存させての検討により、ヘキサクロロオスミウム酸カリウムの存在下においてもメタノールの超臨界水酸化反応が阻害されないことが確かめられた。

以上のことから、オスミウム化合物を含有する有機廃液を超臨界水酸化処理した際には、有機物質が速やかに酸化分解除去されると同時に四酸化オスミウムの生成が進行することが確認された。

(3) 酸化オスミウムの超臨界二酸化炭素抽出挙動の解明

超臨界二酸化炭素は高圧ガス保安法における規制対象であるため、まず超臨界二酸化炭素実験装置を設計した後、筆者の研究室の所在する千葉県に届け出、製作の許可を得たうえで実験装置の作製を行った。

抽出器内に 200 mg/L の四酸化オスミウム水溶液を所定量封入し、超臨界二酸化炭素を導入・流通させ、抽出実験を行った。まず温度 45 °C、圧力 10 MPa の条件で、静的抽出時間（超臨界二酸化炭素を抽出器に導入後、流通を開始するまでの待ち時間）を変動させて検討したところ、静的抽出時間の増加に伴い四酸化オスミウムの抽出除去率の上昇が確認された。これは、定性的には予想通りの結果であったが、定量的な検討から、以後の検討における標準的な実験条件として、静的抽出時間を 20 分と定めた。同様に、動的抽出時間（超臨界二酸化炭素の流通時間）についても検討を行ったが、動的抽出時間の延長とともに四酸化オスミウム抽出除去率は向上し、やがて飽和に近づくという予想通りの結果が確認された。定量的には、動的抽出時間 40 分において四酸化オスミウム抽出除去率は 99.6% に達した。原理上は、動的抽出時間を延長することによりさらにオスミウム濃度を低減することが可能と予測される。

続いて、静的抽出時間 20 分、動的抽出時間 20 分の条件で、抽出温度と圧力を変動さ

せ、その影響について検討を行った。まず、圧力については、抽出圧力の増加に伴い四酸化オスミウムの抽出除去率が増加することが確認された。これは、圧力の増加により超臨界二酸化炭素の密度が増加し、これにより超臨界二酸化炭素の溶解力が増大したためと考えられ、超臨界二酸化炭素抽出における一般的な傾向と同様である。温度に関しては、抽出温度の上昇に伴い四酸化オスミウムの抽出除去率の向上が確認された。温度の上昇は超臨界二酸化炭素密度の減少につながり、抽出には不利な条件となるが、温度の上昇は水溶液中の四酸化オスミウムの蒸気圧の増加（揮発性の増大）をもたらす、結果として抽出効率の向上につながったものと推測される。

温度 45 °C、圧力 10 MPa、静的抽出時間 20 分、動的抽出時間 20 分の条件で、超臨界二酸化炭素の流量を 2 mL/min~5 mL/min の範囲で変動させて検討したところ、流量を 2 mL/min から増加させるのに伴い四酸化オスミウムの抽出除去率が増加し、流量 4 mL/min において極大を示したのち減少に転ずるといった結果が得られた。流量の増加は、抽出器内の物質質量に対して抽出溶媒の量が相対的に増大することを意味し、抽出除去に有利な条件となるが、同時に流量の増加は、抽出溶媒にとっては被抽出物との動的接触時間の減少を意味し、抽出に不利な条件につながることも考えられる。これらの相反する効果の影響により、流量に最適値が観測されたものと考察される。

以上のように、超臨界二酸化炭素により水溶液中から四酸化オスミウムを抽出除去可能であることが実験的に確認され、各種反応条件の影響が定量的に測定された。

本研究では、オスミウム含有廃液の処理技術開発を目的に、廃水中オスミウム物質の諸反応について検討を行った。まず廃水中四酸化オスミウムの還元除去反応について検討を行い、簡易な還元剤による還元・沈殿除去処理の実現可能な反応条件を明らかにした。また、オスミウム化合物含有廃水の超臨界水酸化反応特性を検討し、超臨界水酸化により廃水中の有機物質を除去すると同時にオスミウム化合物を四酸化オスミウムに酸化することが可能であることを示した。同時に、超臨界二酸化炭素抽出に関する検討を行い、水溶液中からの四酸化オスミウム抽出特性を明らかにした。以上の知見から、オスミウムを含有する廃水について、超臨界水酸化及び超臨界二酸化炭素抽出を併用することにより、廃水中のオスミウム濃度を十分に低減し、且つ、有価物である四酸化オスミウムを効率的に回収することが可能であることが示唆され、従来は処理困難であったオスミウム廃棄物について新規処理プロセスの確立につながる有益な知見を得ることができた。

5 . 主な発表論文等
〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計3件)

梶伸之介、澤井理、布浦鉄兵、「廃液中四酸化オスミウムの酸化還元反応挙動の検討」、第26回廃棄物資源循環学会研究発表会、九州大学(福岡県・福岡市)、平成27年9月2日。

梶伸之介、澤井理、布浦鉄兵、「オスミウム含有廃液の処理方法に関する基礎的検討」、化学工学会第81年会、関西大学(大阪府・吹田市)、平成28年3月13日。

Teppei Nunoura and Osamu Sawai, "Fundamental Study on Treatment of Osmium-Containing Wastewater", 2016 AIChE Annual Meeting, San Francisco (USA), November 17, 2016.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

布浦 鉄兵 (NUNOURA, Tepei)

東京大学・環境安全研究センター・准教授

研究者番号：40444070