

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04312

研究課題名(和文) 超臨界流体を複合利用したオスmium系廃棄物の無害化・オスmium回収

研究課題名(英文) Study on the treatment of osmium-containing waste followed by osmium recovery 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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高い潜在的毒性を有し且つ希少な貴金属元素であるオスmiumについて、これを含有する廃液・廃固体の処理技術として超臨界水及び超臨界二酸化炭素を複合利用したプロセスを提案し、その適用可能性について検討を行った。オスmium化合物と各種夾雑物を共存させた模擬廃液及び実際のオスmium廃液、そしてオスmium含有固体試料について超臨界水酸化実験を行い、酸化分解挙動を検討した。また、オスmium模擬廃液及び実廃液、上記超臨界水酸化実験での処理液、そしてオスmium含有固体試料に対して超臨界二酸化炭素抽出の検討を行って抽出率及び回収率を測定し、各条件における四酸化オスmiumの抽出挙動を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、オスmiumを含有する模擬廃棄物及び実廃棄物を用いて検討を行いその挙動を明らかにした。本研究の成果は、これまでの基礎的な物質を用いた検討から一歩進んで現実の廃棄物を想定した検討であって、オスmium系廃棄物の適切な無害化・有価物回収処理プロセスの実現に向けて大きく資するものである。有害廃棄物管理・持続可能な物質循環につながるためその社会的意義も極めて大きい。また、超臨界流体中のオスmiumの挙動に関する知見は、これまでに非常に検討例の少ないものであり、廃棄物処理技術の研究分野のみならず物質合成や反応工学の分野における応用にもつながり得るという点で、学術的にも大きな意義がある。

研究成果の概要(英文)：A novel treatment process of waste liquid/solid containing osmium, which has a high potential toxicity but also is a very precious metal element, was proposed and studied. This process is a combination of supercritical water oxidation and supercritical carbon dioxide extraction. First, supercritical water oxidation of simulated wastewater as well as actual wastewater containing osmium was studied and the effect of operational conditions and coexisting materials on the behavior of osmium compounds was measured. Also, behavior of simulated solid waste containing osmium in supercritical water oxidation was studied. At the same time, osmium tetroxide extraction by supercritical carbon dioxide was investigated under various experimental conditions by using simulated and actual wastewater, effluent from supercritical water oxidation treatment, and simulated solid waste as the extraction target samples.

研究分野：環境工学

キーワード：オスmium 超臨界水酸化 超臨界二酸化炭素抽出 廃棄物処理 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20年間従事しているが、大学等の研究機関において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棄物である。

オスミウムは、金や白金などと同様に希少な貴金属元素であって、地球上に質量比 $10^{-10}$ ~ $10^{-11}$ 程度しか存在しない。非常に硬い金属で、工業的にはイリジウム等の他の金属との合金として使用される、研究用途としては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などとして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、オスミウム化合物が不溶化除去できないこと、金属オスミウム自体は無害であるがその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。筆者の所属する大学においても合計約1000Lのオスミウム含有廃液が処理されずに長期厳重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。また、近年、顕微鏡観察試料や電極材料などに金属オスミウム薄膜を蒸着させる「オスミウムコーター」の研究現場等への導入が進んでおり、オスミウム付着固形廃棄物の発生も増大することが予測されるが、それをいかに無害化処理するかについての検討は十分に行われていない。現に、オスミウム廃棄物処理技術に関する検討例は筆者の研究事例以外には国内・国外ともに非常に僅かである。これまでに、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ているが、廃液中のオスミウム濃度を500ppm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~数百ppbであり(水銀はさらに低い)、処理水濃度が500ppmでは高すぎて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25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、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大き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。したがって、オスミウム含有廃棄物の処理に適用した場合、格段に強い酸化力により廃棄物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棄物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非常に少ないが、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。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の抽出だが、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、これまでオスミウム含有廃液に関して検討を行ってきた。その結果、オスミウム化合物の超臨界水酸化反応や超臨界二酸化炭素抽出に関する基礎的な特性を明らかにし、オスミウム化合物の反応挙動の詳細な解明や、四酸化オスミウムの超臨界二酸化炭素抽出における共存物質の影響を定量的に明らかにしてきた。一方で、実プロセスを想定するにあたっては解明すべき点はまだ数多く残されており、加えてオスミウム含有の固形廃棄物に関する検討は未着手であった。

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、より現実的な廃棄物処理への適用を目指して、廃棄物を扱ううえで避けられない雑多な不純物の共存を念頭に、以下について明らかにすることを目的に検討を行った。

(1) 超臨界水酸化反応によるオスミウム含有廃液・廃固体の反応特性。特に、各種共存物質がオスミウム酸化特性に及ぼす影響を詳細に検討すべく、模擬試料に加えて実廃液についても検討を行う。

(2) 超臨界水二酸化炭素抽出による四酸化オスミウムの回収特性。特に、実廃棄物における共存物質の影響を考慮し、模擬廃液及び実廃液を試料として用いて解析を行う。加えて、抽出工程における固形廃棄物の挙動についても検討する。さらに、(1)の超臨界水酸化処理水についても検討し、二段階プロセスの連続評価を行う。

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なされず各所で廃棄物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廃棄物処理業者と情報交換する機会があるが、処理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。したがって、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、重金属廃棄物を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ミウム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、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ミウム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、酸化オスミウム(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ミウム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棄物中の金属成分(オスミウム)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。しかしながら、オスミウム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り、現にこれまでの検討結果がそれを裏付けている。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ミウム含有廃棄物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。

加えて、本研究の成果は資源循環利用の観点からも意義が大きい。日本国内にはオスミウムを産出する鉱脈は存在しないとされ、現状オスミウムについては輸入に依存している。ロシアはオスミウムの一大産地であるが、昨今のウクライナとの紛争に伴う国際政治事情によりその輸出入の不安定化が見込まれる。オスミウムのような希少かつ偏在性の高い元素については、廃棄物からの回収固定による循環利用の道筋を立て、地政学的要因に左右されにくい資源利用基盤を確立することが重要である。

学術的観点からも、超臨界流体中におけるオスミウム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) 各種共存条件におけるオスミウム廃液・廃固体の超臨界水酸化挙動の検討

(実験方法)超臨界水酸化反応の検討には、図1に示す流通式連続実験装置を使用し、固形廃棄物に関する一部の実験については図2に示す回分式反応器を使用した。

連続式装置では、高精度の高速液体クロマトグラフ(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高いステンレス 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ミウム廃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。ここで、過酸化水素は予熱部にて酸素と水に完全に分解される。なお、温度調整には電気炉内に設置した熔融塩浴を使用した。反応器を所定の滞留時間で通過した後、冷却部で室温まで急冷し、背圧弁を通して大気圧まで減圧したうえで気相・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。また、オスミウム含有固体試料に関する検討では、過酸化水素水を流通する HPLC ポンプ 1 台のみを使用し、固体試料を充填した反応部に超臨界水及び酸素を流通させる半回分装置を用いた。

回分式装置は、耐腐食性の SUS316 製配管と高温高压流体用の継手を用い作製した。装置内に所定量のオスミウム含有固体試料と過酸化水素水及び水を封入し、熔融塩浴で反応温度まで

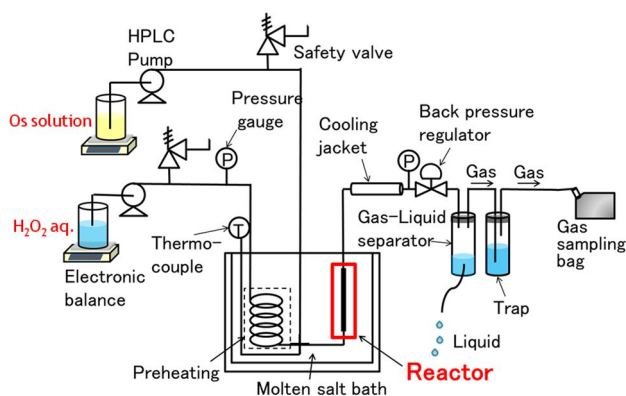


図1 流通式超臨界水酸化実験装置



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。装置内圧を局所排気装置内で開放したのち残留液を採取しオスミウム濃度を分析した。

(実験条件設定) 圧力は **25 ~ 30 MPa**、温度は **400 ~ 450** の範囲で段階的に変化させて検討した。実験に供試するオスミウム廃液試料としては、ヘキサクロロオスミウム酸カリウムを初期濃度 **0.001 ~ 1%** の範囲に調製したものに代表的な共存物質(アルコール、リン酸緩衝液、有機酸等)を添加したものを模擬廃液として複数種作成して検討を行った。また、実際のオスミウム廃液試料についても反応試料として用い検討を行った。各種共存物質がオスミウムの反応挙動に与える影響を定量的に検討した。また、オスミウムを含有する固体試料としては、筆者のこれまでのオスミウム処理研究で発生したオスミウム付着固形廃棄物(高密度ポリエチレン片及びタイゴンチューブ片)を用いた。オスミウム薄膜の付着したステンレス片及びガラス片についても実験予定であったが、提供元の事情によりサンプルが得られず、検討を実施できなかった。

(分析方法)採取した液体試料について、誘導結合プラズマ発光分光分析計または吸光度計にて四酸化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括的検討を行った。

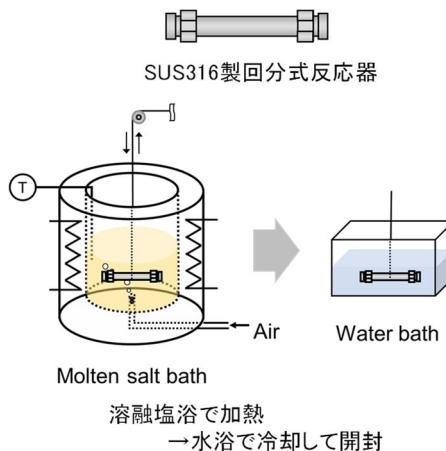


図2 回分式超臨界水酸化実験装置

## (2) 四酸化オスミウムの超臨界二酸化炭素抽出・固定回収挙動の検討

(実験方法)実験には、図3に示す連続式抽出装置を使用した。ステンレス **SUS316** 製配管で作製した抽出器にオスミウム廃液試料もしくは固形廃棄物試料と純水を封入し、リボンヒーター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。抽出器から流出する超臨界二酸化炭素は、背圧弁で減圧したのち、氷浴中に設置された回収液を通過させ、抽出された四酸化オスミウムを捕捉した。抽出工程中及び工程終了後、抽出器内及び各回収液内のオスミウム量を分析し、回収率等を測定した。

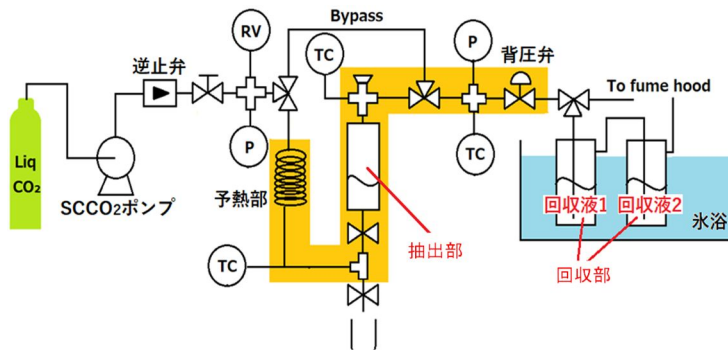


図3 連続式超臨界二酸化炭素抽出実験装置

(実験条件設定) 抽出温度は **40 ~ 90**、圧力は **7 ~ 12 MPa** の範囲で段階的に変化させて検討した。抽出器内に封入する廃液試料としては、オスミウム模擬廃液、実際のオスミウム廃液に加え、(1)の超臨界水酸化の検討における処理水を使用した。また、固体廃棄物試料としては、オスミウム付着プラスチック片及びタイゴンチューブ片を使用した(上述の理由によりオスミウム蒸着試料については検討を実施しなかった)。また、回収率向上の検討のため、回収部の諸条件(回収液種及び液量等)についても検討を行った。回収液としては、純水、亜硫酸水素ナトリウム水溶液及び臭化水素酸について検討を行った。

(分析方法)抽出器内部の残留液及び回収液中の酸化オスミウム濃度を、誘導結合プラズマ発光分光分析計または吸光度計により測定した。

## 4. 研究成果

### (1) 各種共存条件におけるオスミウム廃液・廃固体の超臨界水酸化挙動の検討

流通式、半回分式、回分式の各種超臨界水酸化実験装置により、各種オスミウム廃液試料及び固形廃棄物試料の分解特性について詳細に検討を行った。

オスミウム含有模擬廃液として、ヘキサクロロオスミウム酸カリウム水溶液に各種アルコール(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール)や有機酸(ギ酸、酢酸)等の有機物質及びリン酸緩衝液を添加した試料を作成し超臨界水酸化反応挙動の検討を行った。アルコールまたは有機酸を添加した試料においては、ヘキサクロロオスミウム酸カリウムのみを含有する試料の場合と比して四酸化オスミウムの収率が低減されることを確認した。加えて、**OsO<sub>2</sub>**と推定される固形生成物の生成も確認された。一方、アルコールや有機酸の転化率はヘキサクロロオスミウム酸カリウムの共存により増加する傾向が見られ、反応系内で生成した四酸化オスミウムによる寄与が示唆された。系内に供給する酸化剤濃度を増加させること(**O/Os**比ならびに**O/C**

比の増加)によりヘキサクロロオスミウム酸カリウム及び共存有機物質の転化率双方の向上及び四酸化オスミウム収率の上昇が確認されたことから、液体試料中のオスミウム化合物を完全に四酸化オスミウムまで転化するためには共存有機物質の同時酸化分解が必須であることが示された。オスミウム化合物 **70 ppm** とエタノール **0.1%**及びメタノール **0.3%**を含有するとされる実廃液の処理についても検討を行い、模擬廃液の検討結果と同様に、共存アルコールの完全分解を達成する処理条件において四酸化オスミウムの収率の増加が確認された。逆に共存アルコールが残存する条件では四酸化オスミウムの収率は極めて低く、廃液中においていったん生成された四酸化オスミウムが還元されているものと推察された。

続いてオスミウム含有固形廃棄物試料として、オスミウム廃液を収容したプラスチック容器の断片及び超臨界二酸化炭素抽出試験で配管として使用したタイゴンチューブの断片を用い、超臨界水酸化反応実験を行った。連続式(半回分式)装置による検討では、系内が超臨界水条件に達すると試験片の分解及び溶解が起こり、後段の冷却器及び背圧弁における部分的な閉塞により系内圧力を安定に維持するのが困難となった。このため、回分式反応器を用いて以降の検討を行った。固形試料の超臨界水酸化により、実験後の反応器内の気相には二酸化炭素及び比較的少量の一酸化炭素が生成物として検出された。液相中には四酸化オスミウムが検出され、固形試料の残渣質量及び液相中の有機炭素濃度の減少に伴い四酸化オスミウム濃度の増加が見られた。固体試料中のオスミウム量が微量であったため、反応前後のマスマランスを確認することは困難であったが、超臨界水酸化処理により固体試料中に含有されるオスミウムについても四酸化オスミウムまで酸化可能であることが確認された。

以上の結果から、オスミウム含有廃液及び固形廃棄物の超臨界水酸化において、有機物が共存する場合はその完全分解が可能な酸化剤濃度もしくは反応温度及び反応時間を設定することによりオスミウム化合物から四酸化オスミウムへの酸化が高収率で達成可能であることが示された。四酸化オスミウムによる酸化の影響を受けないと考えられる無機物質が共存する系においても同様に超臨界水酸化処理は有効と考えられ、オスミウム蒸着試料(金属やガラス等)の処理にも適用可能と予想されるが、実試料を用いた検証が必要である。

## (2) 四酸化オスミウムの超臨界二酸化炭素抽出・固定回収挙動の検討

まず抽出装置の後段の回収部の改良を行った。従来の装置では、抽出器から回収部に至るまでの間に四酸化オスミウムが配管内に付着することによるロスや、回収部で捕捉された四酸化オスミウムが二酸化炭素ガスの流通によりパージされるロスが発生する課題があった。これらの問題への対処として、背圧弁から回収部に至る配管部分をプラスチック及びタイゴンチューブからステンレス配管に変え、さらに配管長を極力短くすることにより、四酸化オスミウムの損失を低減した。また、回収液として純水、亜硫酸水素ナトリウム水溶液の他にチオ尿素水溶液及び臭化水素酸を用いて検討し、四酸化オスミウムの還元による回収率の増加(揮散の防止効果)を確認した。また、氷浴により回収部の温度を低下させることにより保持効果を高められることを確認した。ただし、四酸化オスミウムの回収固定という観点からは純水の使用が望ましい。

模擬廃液として四酸化オスミウム水溶液に塩酸又は水酸化ナトリウムを添加し **pH** を **1~13** の範囲で変化させた試料を用い、超臨界二酸化炭素抽出における挙動を検討したところ、**pH** が **3~11** の範囲においては四酸化オスミウムの抽出率及び回収率の経時変化に関して大きな差は見られなかった。一方、**pH=1** 及び **13** の試料については抽出速度が有意に低くなるという結果が得られた。ただし、いずれの条件においても最終的に被抽出液中の四酸化オスミウム濃度は **1 ppm** 以下まで低減できることを確認した。

一方で、有機物質(エタノールもしくは酢酸)を含有するオスミウム模擬廃液試料に関しては、含有しない試料と比較して四酸化オスミウム抽出率の大幅な低下が見られた。また、オスミウム含有固形廃棄物試料としてプラスチック片及びタイゴンチューブ片を用いた検討においても四酸化オスミウム抽出は確認されなかった。以上の結果から、四酸化オスミウムが還元されている廃液及び固形廃棄物については超臨界二酸化炭素抽出が機能しないことが示された。次に(1)の超臨界水酸化検討でオスミウム含有実廃液を酸化処理した液体試料について、超臨界二酸化炭素抽出実験を行い、超臨界水酸化処理において共存有機物質を十分に除去した液体試料に関しては四酸化オスミウムの抽出除去が高回収率で達成可能であることを確認した。

以上の検討により、有機物質の共存しない四酸化オスミウム水溶液については広い **pH** 範囲にて高い抽出率及び回収率で四酸化オスミウムを除去・回収可能であることが示され、加えて、超臨界水酸化処理により共存有機物質を除去後の処理液に対して超臨界二酸化炭素抽出を用いることにより四酸化オスミウムの分離回収が可能であることが示された。なお、超臨界二酸化炭素抽出においてリン酸緩衝液の共存が干渉しないことはこれまでの検討ですでに確認している。

本研究では、オスミウム含有廃棄物の処理技術開発を目的として、実廃棄物も含めた広範な試料を対象として超臨界水酸化及び超臨界二酸化炭素抽出処理の適用可能性について検討を行った。検討の結果、有機物質の共存やリン酸緩衝液の共存などさまざまな条件における阻害効果の有無を明らかにし、上記超臨界流体の複合利用処理が適用可能な条件や解決すべき課題を抽出した。また、オスミウム含有固形廃棄物の挙動について初めて検討を行い、その挙動を測定した。検討結果から、オスミウム蒸着ガラス廃棄物及び金属廃棄物については本処理法が有効であると予測されるものの、実試料を用いた慎重な検証が必要であり今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Teppei Nunoura and Osamu Sawai
2. 発表標題 Refractory waste in universities and research institutes: Challenge for osmium waste using supercritical fluids
3. 学会等名 International Conference on Environmental Sustainability Through Waste and Recycling (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------