

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710075

研究課題名(和文)チタン酸金属塩生成反応を利用した超臨界水処理系での無機成分制御手法の開発

研究課題名(英文)Behavior and control of inorganic salts in supercritical water treatment systems

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) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界水中でのチタン酸金属塩生成に関する検討を行うための連続式実験装置を作製し、各種無機塩(陽イオン側：ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、陰イオン側：塩化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン)について検討した。温度400～500、圧力25MPaにおける検討により、複数種の塩について、超臨界水条件下にてチタンと反応してチタン酸塩を生成することが示唆された。また、各種の無機塩について陰イオンの還元挙動など超臨界水条件下での挙動を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Behavior of various types of inorganic salts (cation = sodium, potassium, calcium, magnesium; anion = chloride, sulfate, carbonate, nitrate, phosphate) in supercritical water was investigated by using a continuous-type reactor. Through the experiments at supercritical water conditions of 400 - 500 degree Centigrade and 25 MPa, formation of needle-type crystals, that is considered as titanates based on the results of microscopic and elemental analyses, on the surface of titanium particles was observed for several kinds of salts. Additionally, behavior of inorganic salts in supercritical water, such as reduction of anions, was elucidated.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：超臨界水 チタン 廃水処理 無機塩 チタン酸塩

1. 研究開始当初の背景

超臨界水酸化反応は、分解速度が大きいことや省エネルギー性、NO_x や SO_x の生成が殆どないため排ガス処理工程を大幅に省略できることなどの利点があり、有機化合物の多くは 500 ~ 600 の条件で 1 分以内にほぼ 100 % の分解が可能である。このため、有機廃棄物の有効な無害化処理プロセスとして注目され、各種有機化合物の分解を検討した研究例が多数報告されている。また、無酸素の超臨界水中でバイオマス等の有機物を分解し水素やメタン等の燃料ガスを得る超臨界水ガス化についても多くの研究事例がある。

超臨界水系においては無機塩類の溶解度が極めて低いために、塩類の析出による配管の閉塞や、条件によっては析出部における腐食の促進が大きな問題である。このため、超臨界水酸化処理においては無機塩類を含有する有機廃液は処理適用外とされるか、或いは多大な労力を用いて事前に塩類除去処理が施されるのが現状であって、無機塩類含有廃液をそのまま超臨界水酸化処理に供するためには、反応系内における塩析のコントロール技術の確立が必須である。また、バイオマスの超臨界水ガス化においても、無機成分の挙動については国内外ともほとんど着目されておらず、研究報告事例は極めて少ないのが研究開始当時の状況であった。

2004 年に高橋ら (F. Takahashi, K. Yamamoto, S. Takenaka, Z. R. Sun, K. Fukushi, and Y. Oshima (2004). Supercritical water oxidation process utilizing salts contained in liquid waste as catalyst. Waste Management in Japan (H. Itoh ed.), WIT Press, 21-29.) は、酢酸ナトリウムの超臨界水酸化において、系内のチタン粒子表面上にナトリウムが析出してチタン酸ナトリウムを形成し、これが有機物の分解を促進する触媒活性を示すことを報告している。また合成の分野においては超臨界水中における金属微粒子の析出・形成挙動について知見がまとまりつつあった (例えば林野口、Nazrul、伯田、今井(2008) : 急速昇温式超臨界水熱法によるチタン酸バリウムシングルナノ粒子の合成、化学工学会第 40 回秋季大会、G213 など)。上記の知見をあわせると、廃液中の塩類を超臨界水酸化反応系内にて意図的かつ場所選択的に析出除去し、かつこれを in Situ 触媒として有機物質の分解促進に利用できる可能性が考えられる。

申請者は、10 年ほどにわたり有害廃棄物の超臨界水酸化の研究に取り組んできており (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. Industrial & Engineering Chemistry Research, 42(15), 3522-3531., Y. Matsumura, T. Urase, K.

Yamamoto, and T. Nunoura (2002). Carbon catalyzed supercritical water oxidation of phenol. The Journal of Supercritical Fluids, 22(2), 149-156. など)、東京大学柏キャンパスにおいて実験系廃棄物処理装置として超臨界水酸化実プロセスを稼働させ、実処理上のノウハウも蓄積していた。そのような過程で、実廃液として頻繁に見られるがその処理が難しい無機塩類含有有機廃液について効率的処理ができるプロセスはないかと検討を行ってきた。これまでの検討により、上記の酢酸ナトリウム以外のナトリウム塩やカリウム塩についても、チタン存在下の超臨界水中でチタン酸ナトリウムやチタン酸カリウムを形成すると見られるものが存在すること、チタン酸金属塩の生成と同時に無機陰イオンの還元が進行し、例えば硝酸イオンの還元により亜硝酸イオン、アンモニウムイオン、窒素ガスが生成すること、などを部分的に観測した。こうした知見から、反応条件の適切なコントロールにより廃水中の無機塩類をチタン表面上に選択的に析出・反応させることにより重要な反応部分での析出塩による閉塞や腐食を抑え、生成したチタン酸金属塩を有機物分解の触媒として利用し、さらに無機陰イオンの還元も同時に進行させる、という利用が考えられる。特に還元反応に関しては、水の還元による水素の生成や硫酸イオンの還元による硫化物イオンの生成についても実験検討過程で部分的に確認しており、場合によっては超臨界水処理系における重金属硫化物の生成による有害重金属の中和不溶化に利用できる可能性も考えられる。いずれにせよチタン存在下での超臨界水中における無機塩類の特殊な挙動については、十分に解明されていない状況であり、また、従来の超臨界水処理系における無機成分による各種の問題を解決する鍵となるものが多く含まれると考えられるため、本研究を申請するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、以下の二点について焦点を絞り実験的検討を行った。

- ・超臨界水中での各種無機塩類とチタンとの反応(チタン酸金属塩の生成)特性を検討し、生成したチタン酸金属塩の触媒特性を測定する。

- ・チタン酸金属塩の生成と同時に進行する無機陰イオンの還元反応特性を定量的に明らかにし、特に窒素・リン・硫黄成分に着目してその挙動を検討する。

従来の超臨界水酸化の研究においては、無機塩類は上記の通りトラブルメーカーとしてのみ捉えられており、本研究のようにこれを触媒形成前駆体として反応系内でコントロールしようという試みは非常に独創的であり、これが本研究の特色である。また、これまであまり着目されてこなかった窒素・リン・硫黄成分の超臨界水処理系における挙動

を検討することも本研究の特色の一つであり且つ水環境を考える上では本来非常に重要なことである。

本研究目的の達成により無機塩類析出挙動のコントロールが可能になれば、超臨界水酸化の処理対象が広がるだけでなく、触媒による反応条件の緩和を通じて、装置として使用可能な材質の幅が広がり、安全性やコスト等の問題も改善されることになるため、工学的に大きな意義がある。

3. 研究の方法

(1) 各種無機塩類の挙動の解明とチタン酸金属塩を効率的に形成する条件の絞り込み

実験方法：図1に示す連続実験装置を製作して実験を行った。反応器及び予熱部は耐腐食性の強いチタン或いはステンレス SUS316 製配管を用いた。予熱部にて試料無機塩溶液は設定温度まで昇温され、スポンジチタン粒子（粒径3mm程度）もしくはチタン板を充填した反応器に導入される。反応後は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た。温度コントロールは、電気炉内に設置した溶融塩浴を使用した。

実験においては、まず所定濃度の無機塩水溶液をチタン充填反応器内に所定時間流通し、流出液及び流出ガスを経時的に採取した。所定の流通時間終了後に反応器を常温常圧に戻し、内部に純水を流通させ超臨界水条件で析出した無機塩の洗い出しを行い、流出液を採取した（チタンと反応し不溶性のチタン酸金属塩を生成しているものについてはここで回収されない）。採取した液体試料について各種金属陽イオン濃度及び無機陰イオン濃度をイオンクロマトグラフにより測定し、気体試料はガスクロマトグラフにより測定し、金属元素及び窒素・リン・硫黄等についてマテリアルバランスや存在態の変化を検討した。

実験後に反応器内のチタン粒子・板を回収し、SEMにより表面を観察した後、EDXにより金属表面の詳細な分析を行い、無機塩析出・チタン酸金属塩生成について検討した。

無機塩の選定：検討対象無機塩としては、金属陽イオン側としてナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、陰イオン側として塩化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオンを選定し、これらの組み合わせの塩（例えば塩化ナトリウムなど）を用いた。

実験条件設定：圧力は20MPaから30MPa、温度を300～500の範囲で段階的に変化させ、選定した無機塩の水溶液をチタン充填反応器内に所定時間流通した。無機塩の濃度は、反応条件における超臨界水中における溶解度を参照し、それを上回る濃度と下回る濃度の2条件においてそれぞれ検討を行う。

(2) 各種チタン酸金属塩の有機物質分解に対する触媒特性の評価

上記の検討にて明らかにした各種チタン酸金属塩が生成する条件において、触媒前駆体であるスポンジチタン粒子充填反応器に無機塩溶液を流通させ、触媒を形成させる。その後、引き続きモデル有機物質を反応器内に流通させ超臨界水酸化分解試験を行い、触媒の効果を検討した。なお、分解対象モデル物質は、超臨界水酸化反応条件で比較的難分解性を示す酢酸（脂肪族化合物の代表）及びフェノール（芳香族化合物の代表）とした。

ここで、反応後の処理水質としては、各反応基質濃度（HPLCで測定）、TOC濃度（TOC計）、分解生成物（GC/MS）、各種金属陽イオン濃度及び無機陰イオン濃度（イオンクロマトグラフ）を測定した。また、反応後のチタン粒子についても表面分析（SEM・EDX）を行った。

次に、スポンジチタン粒子充填反応器に、触媒形成効果が認められた無機塩とモデル分解物質の混合溶液を流通させ、触媒形成と触媒反応を同時に行わせる系で、モデル分解物質の分解反応速度を検討した。別に、種々の無機塩の混合試料や、アルカリ条件を変えて、同様の実験を行った。

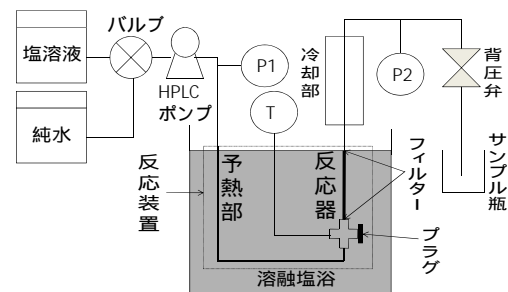


図1. 実験装置

4. 研究成果

チタン存在下での超臨界水中での無機塩の挙動について焦点を絞り記載する。

450、25MPaに設定したチタン充填反応器に10 mmol-Na/Lもしくは10 mmol-K/Lの各種無機塩水溶液を流通させ（流通工程）、続いて室温大気圧状態に戻したのち水を流通させる（洗浄工程）ことで、チタンと各種金属塩の超臨界水中での反応性を検討した結果を図2に示す。図2の上段は金属陽イオンのマスバランス、下段は陰イオン側の挙動を示している。また、図中の赤の破線は、反応条件における当該無機塩の溶解度から予想される流通工程での回収率を示す（超臨界水

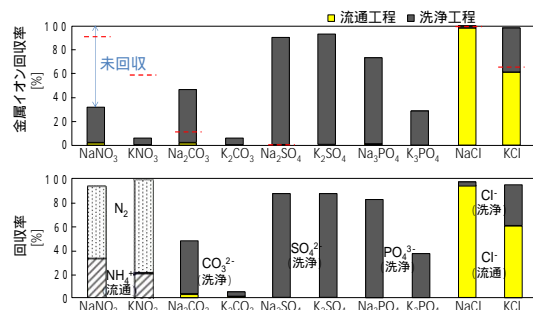


図2. Na塩及びK塩の挙動

中における無機塩の溶解度についてはデータが乏しく、経験式による推算値を含めても5種の無機塩についてしか得られなかった。

まず、塩化物塩を除く金属塩が流通工程において流出せず、析出もしくは反応によりチタン充填槽内に留まっていることが示された。特に塩化物塩においては、図に示す通り、溶解度から予測される流出濃度と実験値とがよく一致した。一方その他の塩に関しては、流出濃度が溶解度による予測値を大きく下回った。このことは、超臨界水条件での溶解度低下による析出以外の機構も無機塩の挙動（反応器内での滞留）に関わっていることを示している。これらの反応器内に滞留した塩は、洗浄工程において一部溶出が確認されたが、硝酸塩、炭酸塩、リン酸塩については、大部分が流通工程・洗浄工程を経て回収されず、反応器内に残存することが確認された。

実験後の反応器内から充填チタン粒子を回収し、表面観察及び元素分析を行った。その結果、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸三カリウム水溶液を試料として用いた条件において、チタン表面上に針状結晶が生成していることが確認され、元素分析の結果より、その結晶がチタン酸塩であることが示された。

また、陰イオン側の挙動について見ると（図2下段）、マスバランスについては概ね金属陽イオン側と同様の結果が得られたが、硝酸塩については、硝酸イオンが還元され窒素ガスもしくはアンモニアイオンが生成することが確認された。また、水素の生成も確認され、水の還元も進行していることが示唆された。これらの還元反応は、チタン酸塩の組成が $M_2O \cdot n(TiO_2)$ ($M =$ アルカリ金属) であることに起因していると考えられ、不足する酸素原子を水や硝酸から引き抜いたために生成したと推測される。硫酸塩及び塩化物塩では、チタン酸塩生成は確認されなかったが、わずかに水素生成が確認されたのは、 TiO_2 被膜生成により酸素原子が消費されたためと考えられる。

概説すると、まずナトリウム塩については、塩化物塩以外では超臨界水条件（流通工程）において98%以上が反応器内に蓄積され、特に硝酸ナトリウムと炭酸ナトリウムを試料とした場合には硝酸イオン及び水の還元が進行しアンモニウムイオン、窒素ガス、水素ガスが生成することが確認された。さらに、ナトリウムは溶解度低下による反応器内での析出以外にチタンとの反応が進行し、SEM観察によりチタン酸ナトリウムと考えられる針状結晶の生成が確認された。硫酸ナトリウムを試料とした場合にはわずかに腐卵臭が確認されたことから硫酸イオンの還元が進行し硫化水素がごくわずかに生成していると考えられるが、ナトリウムはほとんど反応器前段の予熱部で析出しており、SEM観察においても針状結晶は見られなかったことから、さらに詳細な検討が必要である。塩化

ナトリウムを試料とした場合には反応器内での析出以外の挙動は見られず、SEM観察においても針状結晶は確認されなかったことから、チタンとは反応しないと考えられる。このように陰イオンによって挙動に大きな差異が生じることと、チタン存在下での超臨界水処理により無機イオン及び水の還元が進行する条件が存在することが確かめられた。

カリウム塩について、硝酸カリウムを試料とした場合にはナトリウム塩同様に硝酸イオン及び水の還元が進行しアンモニウムイオン、窒素ガス、水素ガスの生成が確認された。カリウムは大半がチタンと反応し、SEM観察においてもチタン酸カリウムと考えられる繊維状結晶の生成を確認した。炭酸カリウムを試料とした場合には多量の水素生成が確認された。SEM観察において繊維状結晶の生成は確認できなかったが、カリウムの未回収分も多くチタン酸カリウムは生成されている可能性が高い。リン酸三カリウムについては、チタン酸カリウムの生成のほかに、チタニルリン酸カリウム ($KTiOPO_4$) とみられる物質の反応器内堆積が観測された。硫酸カリウムを試料とした場合にはナトリウム塩同様わずかに腐卵臭が確認されたことから硫酸イオンの還元が進行し硫化水素がごくわずかに生成していると考えられるが、反応器前段の予熱部にもチタンが充填されているにも関わらず析出が大半であり、チタンとの反応性は非常に低いと考えられる。塩化カリウムを試料とした場合には、系内での析出以外の挙動は見られず、SEM観察においても繊維状結晶は確認されなかったことから、チタンとは反応しないと考えられる。ナトリウム塩と同様、塩化物塩以外のケースでは超臨界水条件（流通工程）において98%以上が反応器内に蓄積されるという結果が得られた。

硝酸塩については硝酸ナトリウムと硝酸カリウムを試料とした場合には上述の通りであるが、反応性はカリウム塩の方が大きいと考えられる。硝酸マグネシウムを試料とした場合には硝酸イオン及び水の還元は見られなかった。大半が難溶性の水酸化物または酸化物となって析出したかまたはチタン及びステンレス管と反応したと考えられる。硝酸カルシウムを試料とした場合にはチタンとは反応したと考えられるが、硝酸イオン及び水の還元はごくわずかしか見られなかった。大半が反応系内に析出し、一部水酸化物または酸化物として析出したかまたはチタン及びステンレス管と反応したと考えられる。なお、硝酸を試料として系内に供給した場合には無析出・無反応であり、金属成分が存在しないと還元反応が全く起きないことが確認された。陽イオンによる挙動の差異についても明確に示された。

本研究では、超臨界水中でのチタンの存在下における各種無機塩の挙動について検討を行った。その結果、多くのナトリウム塩も

しくはカリウム塩で、チタンとの反応により触媒として有用なチタン酸塩が生成していることが確認された。このことは、無機塩類の除去を目的とした前処理法としての可能性を大いに示す結果である。また、その他の各種の塩についてもそれぞれ特徴的な挙動を示すことを確認した。これらの知見は、超臨界水を用いた処理プロセスにおける無機塩関連の弊害の解決に向けて工学的にさまざまな応用形態が考えられるだけでなく、国内外で盛んに研究が行われている超臨界水中の合成反応に関しても重要な知見をもたらすものであり、今後さらに詳細で緻密な検討が強く望まれるものである。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Osamu Sawai, Teppei Nunoura, Kazuo Yamamoto, Supercritical water gasification of sewage sludge using bench-scale reactor: Advantages and drawbacks, Journal of Material Cycles and Waste Management, 査読有, Vol.16, 2014, 82-92.

<http://link.springer.com/article/10.1007/s10163-013-0144-7>

Osamu Sawai, Teppei Nunoura, Kazuo Yamamoto, Application of subcritical water liquefaction as pretreatment for supercritical water gasification system in domestic waste water treatment plant, The Journal of Supercritical Fluids, 査読有, Vol.77, 2013, 25-32.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844613000715>

〔学会発表〕(計2件)

Osamu Sawai, Teppei Nunoura, Kazuo Yamamoto, “ Supercritical water gasification of sewage sludge using bench-scale reactor: Study on the behavior of metals and nutrients ”, The 7th Asian Pacific Landfill Symposium, 8 October 2012, Bali.

田中康収、布浦鉄兵、澤井理、「下水汚泥の超臨界水ガス化におけるチタンを利用した前処理工程導入の検討」、第49回下水道研究発表会、神戸、平成24年7月24日。

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