

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00585

研究課題名(和文)水熱酸化法をベースとする複合プロセスによる有機ハロゲン汚染水の高度処理技術の開発

研究課題名(英文)Development of advanced treatment technique of wastewater containing organochlorine compounds by hydrothermal oxidation based hybrid process

研究代表者

米谷 紀嗣 (KOMETANI, Noritsugu)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80295683

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：水熱酸化法をベースにフェントン法、UV法、キャビテーション発生法の各手法を組み合わせた複合プロセスを開発し、既存技術より反応温度・圧力を下げて難分解性汚染物質を含む汚染水の高度処理を可能にすることを目的として研究を行った。水熱酸化法+フェントン法に使用する触媒として、Cu/Niの二元系触媒が有望であることを発見した。元素間の相互作用によりCuイオンによるフェントン型反応が加速されることを見出した。UV法との組み合わせでは、汚染物質の分解率に有意な向上は見られなかった。ベンチュリ管を用いて水熱条件下の反応系中にキャビテーションを発生させ、これにより汚染物質の分解を促進することに成功した。

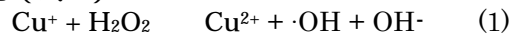
研究成果の概要(英文)：The hybrid processes of hydrothermal oxidation and Fenton, UV or cavitation process have been developed to allow for advanced treatment of wastewater containing persistent pollutants under mild reaction condition. Cu/Ni binary catalyst was found to enhance the decomposition of pollutants because of acceleration of Fenton-like reaction by inter-element interaction. A hybrid process of hydrothermal oxidation and UV showed no appreciable superiority with respect to hydrothermal oxidation alone. Hydrodynamic cavitation could be successfully generated under hydrothermal condition using a Venturi tube, which promoted the decomposition of pollutant by hydrothermal oxidation.

研究分野：工業物理化学、反応工学

キーワード：廃棄物処理 触媒・化学プロセス 水熱酸化法 キャビテーション フェントン法

1. 研究開始当初の背景

ダイオキシン、クロロフェノール類などの有機ハロゲン化合物は人体に有害で残留性が高く、地下水、河川、土壌等における汚染の原因物質になっている。また、有害な有機ハロゲン化合物は先端技術デバイスの製造工場からも多量に排出されており、これらの低コストな高度処理法の開発が求められている。水熱酸化法は高温高压水を反応場とする酸化反応を利用した有害物質処理技術であり、PCBのような難分解性物質でも安全かつ迅速に処理することが可能であるが、一般に水の臨界点(374、22.1 MPa)以上の厳しい反応条件を必要とするため、コスト面に問題を抱えている。以上の問題を解決するため、申請者らは、水熱酸化法をベースに酸化銅を不均一フェントン触媒として用いることで、既存技術より反応温度・圧力を大幅に下げて難分解性有機ハロゲン化合物を分解処理する技術を開発した。これまでに触媒作用機構の解明を試みた結果、比較的温和な水の亜臨界条件下(100~200、2~10 MPa)で触媒中のCuイオンによるフェントン型反応(式1)



が劇的に加速され、高い酸化力をもつヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)が反応場に多量に生成し、これにより有害物質の分解が促進されたことを明らかにしている。今回の研究ではヒドロキシラジカルのさらなる生成量増大を狙って、水熱酸化法をベースに、(1)フェントン法、(2)UV法、(3)キャビテーション発生法の各手法を組み合わせた複合プロセスを開発する。これにより既存技術より反応温度・圧力を下げて難分解性有機ハロゲン化合物を含む汚染水・排水等の高度処理を可能にする。

2. 研究の目的

早急に取り組むべき課題は、水熱酸化法と各技術を複合化した時に得られる相乗効果を系統的に評価することである。まずは、複合プロセスの組み合わせを変えながら、モデル汚染水であるクロロフェノール水溶液を処理し、反応温度100~200の範囲でクロロフェノール分解率を評価する。複合化による分解率の変化を指標として相乗効果の有無を検討する。以下に各複合プロセスで期待される効果と研究期間内に明らかにすべき事項を述べる。

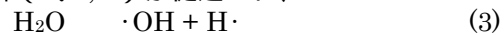
(1)フェントン法との組み合わせでは、上述の通りフェントン型反応によるヒドロキシラジカルの生成促進が期待される。今回の研究では、これまで用いてきた酸化銅系不均一触媒だけでなく、CuやFeと同じ第4周期遷移金属を中心に金属酸化物のスクリーニングを行ない、触媒活性の有無と複合化による相乗効果の関連を明らかにする。

(2)UV法と水熱酸化法の複合プロセスでは、酸化剤である過酸化水素の光分解(式2)



によりヒドロキシラジカルの生成が促進される可能性がある。実際に意図した相乗効果が現れるかどうかを確認するため、水熱酸化処理を行う反応器内部へ直接UV照射を行う反応装置を作製し、UV照射の有無による反応性の変化について検討する。

(3)キャビテーション発生法とは超音波照射やノズル噴射などにより流体中に圧力変化を引き起こし、これにより生じる気泡(キャビテーション)の瞬間的な発生と圧壊により高温高压状態を生み出して有害物質を分解する手法である。水熱酸化法と複合した場合、キャビテーションの圧壊で生じる高温高压反応場において水分子や過酸化水素の熱分解(式3,4)が促進され、



水酸化ラジカルを始めとする多様なラジカルが生じると考えられる。今回の研究では、反応器内部にオリフィスを有する反応装置を作製し、これを用いて複合化の効果を明らかにする。

3. 研究の方法

(1)フェントン法と水熱酸化処理の実験にFig.1のフロー式反応装置を使用した。また、新たな触媒としてCuにNi、Fe、Coを加えた2元系触媒を採用した。触媒は以下の方法によりゼオライト担体に担持した。まず、CuClとNiCl₂(またはCoCl₂、FeCl₂·4H₂O)を溶解した水溶液50mlにゼオライト10gを加え、マグネチックスターラーで攪拌し、吸引濾過を行った。その後、真空乾燥装置で攪拌し、500、空気中で1時間半焼成した。各金属の担持量はCu=0.064、Ni=0.059、Cu-Co=0.064/0.059、Cu-Ni=0.064/0.059、Cu-Fe=0.064/0.056 wt%、つまりモル比1:1となるように金属塩の量を調整した。難分解性有機化合物のモデル物質として3,4-ジクロロフェノールまたはフェノールを使用した。Fig.1の反応装置を用いて酸化剤であるH₂O₂を12mM加えた1mMの3,4-ジクロロフェノール水溶液の分解処理を行った。フェノールの場合はH₂O₂濃度を14mMとした。反応条件は200、10MPaに設定した。

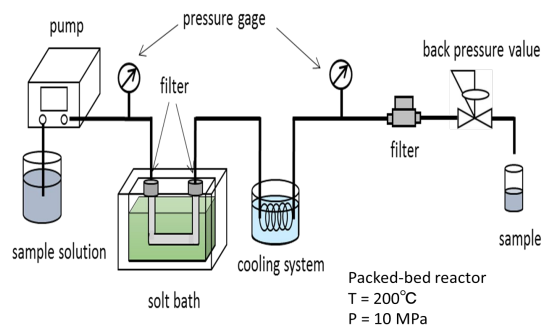


Fig.1 Schematic diagram of a flow-type reactor system for Fenton + hydrothermal oxidation.

処理後に採取した溶液を高速液体クロマトグラフィー及び TOC 計で定量分析した。

(2) UV 法と水熱酸化法の複合プロセスの実験では Fig.2 の反応装置を使用した。反応器には合成サファイア製の窓 (6 mm 径) が備えられており、外部から反応系中に UV 光を照射することが可能になっている。この装置を用いて 1 mM の 4-クロロフェノールと 12 mM の H_2O_2 を加えた反応溶液を 200 、10 MPa で処理し、処理後に採取した溶液を高速液体クロマトグラフィー及び TOC 計で分析して、対象物質の分解率と TOC 除去率を評価した。

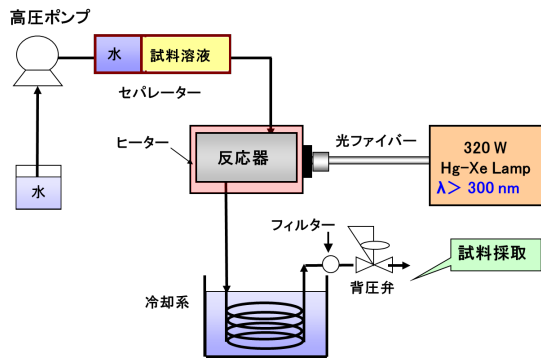


Fig.2 Schematic diagram of a reactor system for UV + hydrothermal oxidation.

(3) キャビテーション法と水熱酸化法の複

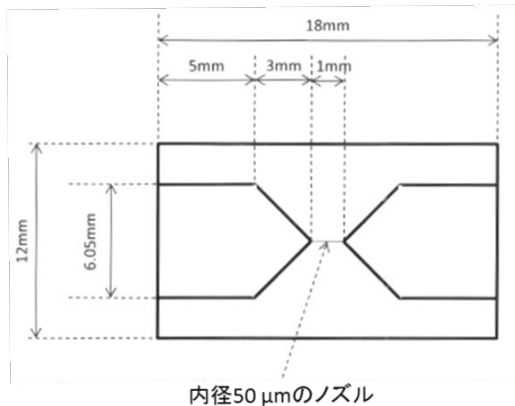


Fig.3 Structure of Venturi tube and photograph of a reactor for Cavitation + hydrothermal oxidation.

合プロセスについて検討するため、水熱条件下でキャビテーションを発生させることが可能な反応器を新たに作製した。Fig.3 に反応管の写真と構造を示す。図のように 50 μm 径のノズルを有するベンチュリ管を反応管に溶接した。ノズルの加工にはレーザーアブレーションを用いた。また、水熱環境での腐食に耐えられるよう、すべての材質にチタンを使用した。この反応管に流速 8 ml/min で反応溶液を通過させることで急激な圧力損失を引き起こし、水熱環境下で流体力学的キャビテーションの発生を試みた。なお、反応温度は常温又は 200 、下流圧力は常圧から 15 MPa までで実験を行った。酸化剤である H_2O_2 と pH 調整剤を加えた 3,4-ジクロロフェノールの水溶液の分解処理を行い、処理後に採取した溶液を高速液体クロマトグラフィー及び TOC 計で分析して、対象物質の分解率と TOC 除去率を評価した。

4. 研究成果

(1) フェントン法 + 水熱酸化法

Fig.4 は Cu-Co、Cu-Ni、Cu-Fe、Cu、または Ni 触媒を用いて 3,4-ジクロロフェノールの水熱酸化処理を行った時の TOC 除去率を示している。Cu-Co は 20%、Cu-Fe は 60%程度であった除去率に対して Cu-Ni 触媒では最終的に 80%近い除去率に到達した。また Cu のみでは 60%弱、Ni のみでは 15%程度であった除去率が Cu-Ni 触媒を使用することにより 80%近くまで上昇した。この結果から、Cu と Ni の相互作用により触媒作用が向上したと考えられる。同様の傾向は 3,4-ジクロロフェノールの分解率にも見られた。また、フェノールを各触媒を用いて処理した場合も同様であった。Cu-Ni 触媒の作用機構を解明するために触媒の XAFS スペクトルの測定を行ったところ、反応後にニッケルが 2 価から 0 価へ還元されるといった結果を得た。すなわち、0 価 Ni の存在によってフェントン型反応の律速段階である $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ の還元反応が促進され、有機汚染物質の分解反応が加速したと考えられる (Fig.5)。

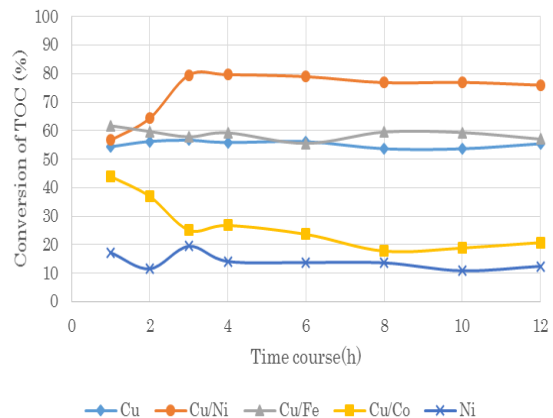


Fig.4 The conversion of TOC after hydrothermal oxidation of 3,4-dichlorophenol with different catalysts.

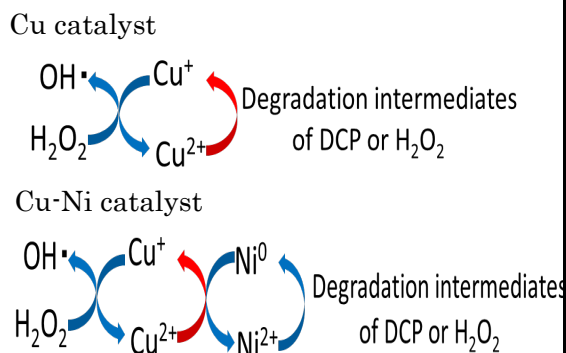


Fig.5 Possible reaction mechanism for Cu-Ni catalyst.

(2) UV法 + 水熱酸化法

水熱酸化処理後の3,4-ジクロロフェノールの分解率とTOC除去率について、暗所とUV照射下で比較したところ有意な差が見られなかった。過酸化水素の主な吸収帯は250 nm以下の短波帯であり、この波長領域は窓剤に用いた合成サファイアの吸収端に一致する。それ故、反応系中の過酸化水素が十分に光励起されず、有意な差が現れなかったと考えられる。

(3) キャビテーション法 + 水熱酸化法

Fig.6はベンチュリ管の有無における各圧力での3,4-ジクロロフェノールの分解率を示している。5 MPaから10 MPa条件においてベンチュリーノズルによる3,4-ジクロロフェノール分解率の向上を確認した。

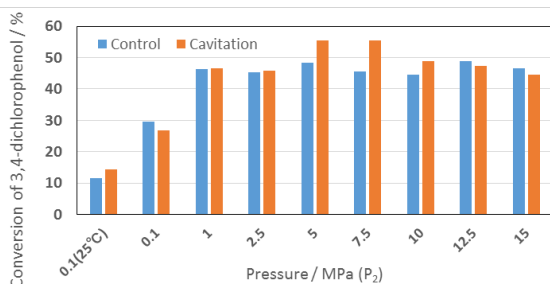


Fig.6 The conversion of 3,4-dichlorophenol at different downstream pressures with or without a venture nozzle.

流体力学的キャビテーションが発生する条件として、式(5)に示すキャビテーション数 C_v が $0 < C_v < 1$ の条件を満たすときと報告されている。

$$C_v = \frac{2(P_2 - P_v)}{\rho V_0^2} \quad (5)$$

ここで、 P_2 : ノズル下流圧力、 P_v : 蒸気圧 (200 における蒸気圧 = 1.55 MPa)、 ρ : 流体密度 (200 における流体密度 = 0.865 g/cm³)、 V_0 : 流速 (流量/ノズル断面積) である。今回の反応条件(流速 8 ml/min、温度

200、ベンチュリ管内径 (50 μ m) での、キャビテーション発生条件はノズル下流圧力 P_2 が $1.6 \text{ MPa} < P_2 < 12.2 \text{ MPa}$ のときとなる。本実験において $P_2 = 5 \sim 10 \text{ MPa}$ のとき分解率の向上を確認できた。この圧力範囲はキャビテーション発生条件と一致していることから、流体力学的キャビテーションの発生によるものと考えられる。また音響スペクトルによる周波数解析から特徴的なピークが検出されたことから、キャビテーションが発生していると考察している。

(4) 結言

水熱酸化法をベースにフェントン法、UV法、キャビテーション法をそれぞれ組み合わせた複合プロセスを開発し、模擬汚染物質の処理実験を行った。その結果、水熱酸化法 + フェントン法に使用する触媒として、Cu/Ni の二元系触媒が有望であることを発見した。反応機構について検討したところ、Cu イオンと H_2O_2 のフェントン型反応が元素間の相互作用により加速されることが示唆された。水熱酸化法 + UV法の組み合わせでは、汚染物質の分解率に有意な向上は見られなかった。これは照射光源に含まれる 250 nm 以下の UV 光が反応系中の H_2O_2 まで達していないことが原因と考えられる。水熱酸化法 + キャビテーション法の複合プロセスでは、ベンチュリ管を用いることで水熱条件の反応系中に流体力学的キャビテーションを発生させることに成功し、汚染物質の分解率の向上も確認された。以上の結果より、Cu/Ni 触媒を用いたフェントン法 + 水熱酸化法、および、ベンチュリ管を用いたキャビテーション法 + 水熱酸化法の複合プロセスが、効率的な汚染物質の処理技術として有望であると提案される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計8件)

N. Kometani, M. Narita, "Development of Cu/Ni Binary Catalyst for Hydrothermal Oxidation of Refractory Compounds", *Proceedings of 12th International Symposium on Supercritical Fluids*, 査読無, 0104, 5 pages (2018)

<http://www.supflu2018.fr/pdf/0104.pdf>

T. Nishiyama, K. Matsuura, E. Sato, N. Kometani, H. Horibe, "Degradation of Hydrophilic Polymers in Aqueous Solution by Using Ozone Microbubble", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有, Vol.30, pp. 285-289 (2017).

DOI: 10.2494/photopolymer.30.285

N. Kometani, S. Hirata, M. Chikada,

“ Photocatalytic Reduction of CO₂ by Pt-Loaded TiO₂ in the Mixture of Sub- and Supercritical Water and CO₂ ”, J. Supercritical Fluids, 査読有, Vol.120, pp.443-447 (2017).

DOI: 10.1016/j.supflu.2016.05.031

米谷紀嗣, 高見玲奈, 中尾恭平, “ 酸化銅触媒を用いた水熱酸化法による有機塩素系汚染水の高度処理 ”, 混相流, 査読有, Vol.29, pp.302-308 (2015),

DOI:10.3811/jjmf.29.302

〔学会発表〕(計 15 件)

成田正彰, 米谷紀嗣, “ 難分解性有機汚染物質の水熱酸化を促進する Cu-Ni 触媒の開発 ”, 化学工学会第 49 回秋季大会, 2017 年.

小林健吾, 米谷紀嗣, “ 水熱酸化法とオゾン処理法の複合プロセスによる汚染水処理技術の開発 ”, 化学工学会第 49 回秋季大会, 2017 年.

平田章太郎, 米谷紀嗣, “ 超臨界水中における芳香族塩素化合物の吸収スペクトルのその場測定 ”, 第 58 回高圧討論会, 2017 年.

小林健吾, 米谷紀嗣, “ 水熱酸化法とオゾン分解法の複合プロセスによる高度汚染水処理 ”, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年.

成田正彰, 米谷紀嗣, “ 有機汚染物質の水熱酸化処理に用いられる Cu-Ni 二元系触媒の開発 ”, 第 57 回高圧討論会, 2016 年.

小林健吾, 米谷紀嗣, “ 水熱酸化法とオゾン酸化法のハイブリッド化による難分解性有機物の高度処理 ”, 第 57 回高圧討論会, 2016 年.

平田章太郎, 米谷紀嗣, “ 超臨界水・二酸化炭素混合流体中での二酸化炭素光触媒還元 ”, 2016 年.

竹内柊平, 米谷紀嗣, “ キャピテーションをベースとした複合プロセスによる難分解性有機物分解処理 ”, 化学工学会 第 48 回秋季大会, 2016 年.

竹内柊平, 米谷紀嗣, “ キャピテーションをベースとした複合プロセスによる 3,4-ジクロロフェノール分解処理 ”, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年.

N. Kometani, S. Hirata, M. Chikada, “ Photocatalytic Reduction of CO₂ by Pt-Loaded TiO₂ in the Mixture of Sub- and Supercritical Water and CO₂ ”, 11th International Symposium on Supercritical Fluids, Seoul, South Korea, 2015 (Invited speaker).

N. Kometani, R. Takami, “ Reaction Mechanism of the Oxidative Decomposition of Organochlorine Compounds By Fenton-like Reaction in Subcritical Water ”, 2015 Annual

Meeting of AIChE, Salt Lake City, USA, 2015.

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 銅を含む二元系酸化物からなる水熱酸化反応触媒及びその触媒を用いた難分解性有機汚染物質の処理方法

発明者: 米谷紀嗣

権利者: 公立大学法人大阪市立大学

種類: 特許

番号: 特願 2017-161278m

出願年月日: 2017 年 8 月 24 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米谷 紀嗣 (KOMETANI, Noritsugu)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 80295683