

機関番号：55501

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20510085

研究課題名(和文) 亜・超臨界水を用いた IT 工業排水の処理技術の開発

研究課題名(英文) Development of IT wastewater disposal system by sub and super critical water.

研究代表者

竹内 正美 (TAKEUCHI MASAMI)

独立行政法人国立高等専門学校機構宇宙工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：30043889

研究成果の概要(和文)：アンモニウムイオン、硝酸イオンを含む工業排水を亜・超臨界水を用いて処理し、つぎの結果を得た。アンモニウムイオンと硝酸イオンとの反応では、320℃において除去率は90%以上であった。反応温度の低減のため触媒を検討したところ、バナジウム-モリブデン系が優れていた。さらにゾル-ゲル法により調製した後水素還元を行うと、大幅な除去率の改善が見られ、亜硝酸の発生も抑制できた。

研究成果の概要(英文)：This study investigated the disposal of wastewater containing ammonium ion, and nitrate ion, by sub- and super-critical water in the temperature range between 300-380 °C for 1 hour. The results suggested that more than 90% of both ammonium ion and nitrate ion were able to be removed by subcritical water treatment at 320°C for 1 hour. To decrease the reaction temperature we tried using a catalysis, and suggested that the catalysis prepared from vanadium and molybdenum was suitable for this disposal. Furthermore, the catalysis reformed by a hydrogen reduction after preparing by the Sol-Gel method showed a significant improvement in removal rate and also suppressed the nitrite at the low level.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：環境工学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：環境技術、環境材料、IT 工業排水、亜・超臨界水

## 1. 研究当初の背景

半導体・液晶などに代表される IT 関連工業では、製造工程によって様々な化学組成の排水が排出される。これらの排水には、酸・アルカリ、酸化剤・還元剤、有機物・無機物

などが含まれている。現状では、工程毎に処理設備が設置され、それぞれの排水を個別に処理している。しかしながら、中和および酸化還元の利用すれば、フッ素などの特定物質を除いて、単一プロセスで一括処理で

きる可能性がある。例えば、別々の工程から排出されるアンモニアと硝酸を反応させて、窒素ガスへ変換できる。また、過酸化水素と有機物を反応させれば、炭酸ガスと水へ変換できる。そこで、本研究グループが有する亜・超臨界水技術をこの IT 工業排水へ導入して一括処理することにより、汚濁物質の無害化効率を上げるとともに、従来の煩雑な処理システムを簡略化して処理コストの低減を図ることとした。

## 2. 研究の目的

本研究では、IT 工業の各製造工程からの各排水を、亜・超臨界水反応 (200~400°C、1.5~30MPa) を用いた一括処理により、排水に含まれる様々な汚濁物質を炭酸ガス・窒素ガス・水に変換する無害化プロセスの確立を目的とする。

(1) モデル物質として、アンモニアと硝酸および有機物と過酸化水素の反応について、それぞれ亜・超臨界水中で反応させ、窒素ガスおよび炭酸ガスへ変換する条件を最適化する。

(2) 亜・超臨界水の反応条件の緩和 (温度低下・時間短縮) のための触媒を開発する。

(3) モデル排水 (アンモニア、硝酸、有機物、過酸化水素の混合物) の無害化法を確立する。

(4) IT 工業からの実排水の一括無害化法を確立する。

(5) 亜・超臨界水反応の装置材料の腐食とその防止技術の開発を行う。

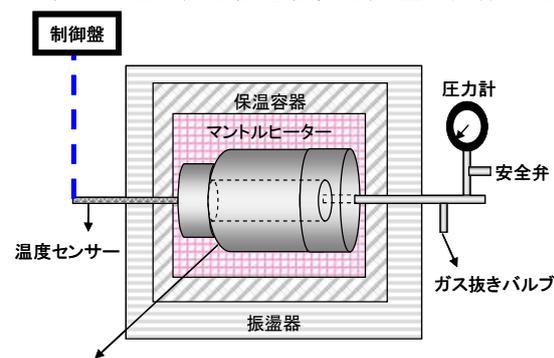
(6) IT 工業排水の一括無害化プロセスの基本設計と運転指針の作成を行う。

(7) 本プロセスの性能・コスト等の観点から、本技術の実用性を評価する。

## 3. 研究の方法

### (1) 亜・超臨界水

① 実験装置：本装置 (図1) は、反応容器 (インコネル製、容量 100 mL)、マントルヒーター、保温容器、振盪機、温度センサー、制御盤で構成されている。反応容器を振盪機に取り付け、容器内の反応液を攪拌した。反応容器には、圧力安全弁を取り付けた。また、亜・超臨界水反応装置を安全に操作する



インコネル製反応容器 (容積100 ml)

図1 亜・超臨界水反応装置概略図

ため、反応容器内の試料水量は 60 mL とした。

② 試験水： $\text{NH}_4^+$ と $\text{NO}_3^-$ の除去反応が進行する反応条件を確認するために、同モル濃度の $\text{NH}_4^+$ と $\text{NO}_3^-$ がそれぞれ 500 N-mg/L となるように、純水に溶解した模擬排水で実験を行った。 $\text{NH}_4^+$ 源として $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 源として $\text{NaNO}_3$ をそれぞれ純水に溶解した。

酢酸 (有機物) 除去率の実験については、模擬排水として酢酸を 500ppm とそれに反応する量の過酸化水素水を混合した実験試料水を調製した。

### (2) 実験操作

① アンモニウムイオンと硝酸イオンの反応：試料水 60 mL を反応容器に入れて密封し、保温容器に設置して振とう機で振とうしながら所定の温度まで上昇させ、反応温度 300°C~380°C の範囲、圧力はその飽和蒸気圧 (8.5~26 MPa) の亜・超臨界水中で 1 時間反応させた。反応終了後、40°C まで冷却し、発生したガスと処理水をサンプリングした。実験のフローを図2に示す。触媒評価実験では、各金属酸化物を触媒として 0.3g を試料水とともに反応容器に入れ、250°C~300°C で同様の操作を行った。

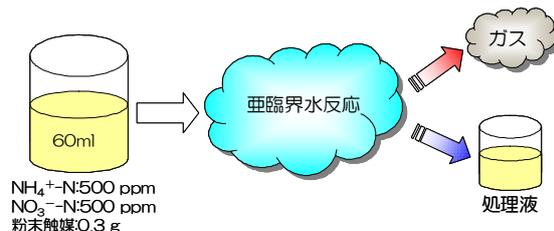


図2 亜・超臨界水実験のフロー

② ゼルゲル触媒及び水素還元による触媒改良：触媒原料として、七モリブデン酸アンモニウム四水和物とバナジン酸アンモニウムを所定の原子量比になるように採取し、シュウ酸二水和物を添加後、これらをエチレングリコールに溶解させて原料液とした。その後ロータリーエバポレーターで脱溶媒し、110°C の条件で 3 日以上乾燥させ、電気炉で 500°C、5 時間焼成を行い触媒とした。

水素還元による触媒改質は、ゼルゲル法で得られた触媒を水素気流下 (流量 40 ml/min)、500°C、1.5 時間の条件で加熱処理し、触媒を還元した。

### (3) 分析

① ガス分析：亜・超臨界水処理の後、発生したガスの成分をガスクロマトグラフィー-SHIMADZU GC-8A (カラム：Molecular Sieve 13x 30/60、検出器：TCD) により分析し、窒素ガスの発生を確認した。

② 処理水分析：試験水原水と水熱反応の処理水を、東ソー株式会社の UV-8000HPLC (カラム：TSK-GEL) と BLTEC 株式会社の AA3

全窒素分析装置を用いて、硝酸性窒素とアンモニア性窒素をそれぞれ分析した。

#### 4. 研究成果

(1) アンモニウムイオンと硝酸イオンの反応

図3に示すように、300℃ではNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の除去率は27%であり、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の除去率は39%であった。320℃以上ではNH<sub>4</sub><sup>+</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の除去率は両方とも90%以上であった。この結果からNH<sub>4</sub><sup>+</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の除去反応が320℃以上で進行することがわかった。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の除去率の高くなる320℃以上の処理水から亜硝酸イオン(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)が検出されることや、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の除去率が1:1であることから、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の除去反応が次のように進行すると考えた。

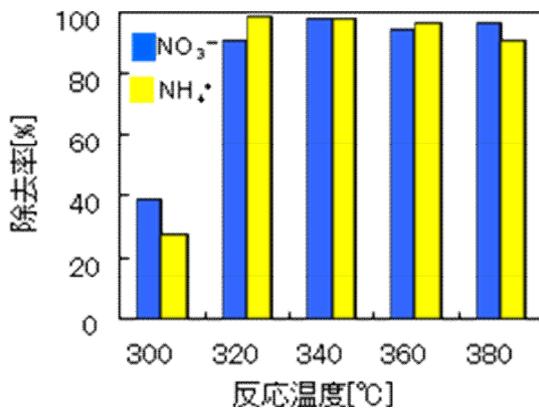
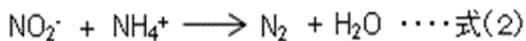
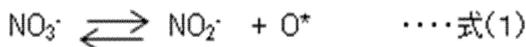


図3 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の除去率



式(1)および式(2)に示すように、先ずNO<sub>3</sub><sup>-</sup>がNO<sub>2</sub><sup>-</sup>に還元され、次にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>が反応することで窒素(N<sub>2</sub>)ガスに変換される。また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>がNO<sub>2</sub><sup>-</sup>に還元される際に発生する酸素ラジカル(O\*)のようなものが反応容器の腐食に関与していることが考えられる。

(2) 触媒による反応温度の低減

研究成果(1)の結果から、十分な除去率を得るには320℃以上の温度が必要であったが、高コストかつ、反応容器の腐食により、実用化は困難である。したがって、反応温度の低減を図るため、触媒の検討を行った。

① 触媒の探索： 金属酸化物の内、ZrO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>、PbO、PtO<sub>2</sub>について280℃において検討を行った。その結果、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PtO<sub>2</sub>がNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nで80%以上、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nで69%以上の高い除去率を示した。しかし、Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PtO<sub>2</sub>はコストが非常に高く実用触媒としては不向きである。それに対して、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とMoO<sub>3</sub>は除去率が相応に高く、触媒コストも

他の2つに比べると安価なために実用化に適していると考えられる。よってバナジウムとモリブデン系が触媒として有効である。さらなる反応温度の低減を期待して反応温度250℃で水熱反応を行ったが、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびMoO<sub>3</sub>両触媒について除去率は、アンモニウムイオン、硝酸イオンともに減少した。

② V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびMoO<sub>3</sub>の検討： そこで、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびMoO<sub>3</sub>を混合した触媒を検討した。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とMoO<sub>3</sub>の混合比を0~100%の間で10%ずつ増加して、物理混合した触媒を調製し、反応温度250℃で水熱反応を行った。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの除去率(%)とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Nの濃度(ppm)を図4に示す。

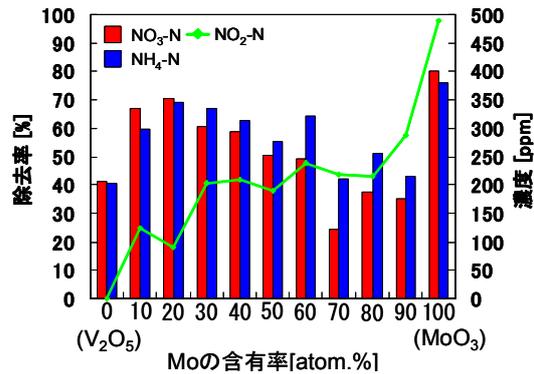


図4 触媒組成に対するNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの除去率及びNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Nの濃度の関係

この結果から、MoO<sub>3</sub>単体が最も高い除去率を示したが、亜硝酸の発生量が増加した。したがって、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とMoO<sub>3</sub>の最適混合比はMo:V=2:8であった。

③ 金属原子価の影響： 触媒表面上でのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>及びNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の反応性は、各々が吸着する金属イオンとO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの電子密度に影響を受けると考えられる。そこで、VとMoの金属原子価が異なる酸化物についても、反応温度250℃で水熱反応性を試みた。バナジウム系では、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(V<sup>5+</sup>)の他にVO(V<sup>2+</sup>)、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(V<sup>3+</sup>)、VO<sub>2</sub>(V<sup>4+</sup>)、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>(V<sup>4+</sup>、V<sup>5+</sup>)、モリブデン系ではMoO<sub>3</sub>(Mo<sup>6+</sup>)の他にMoO<sub>2</sub>(Mo<sup>4+</sup>)を検討した。除去率と亜硝酸の濃度を図5に示す。その結果、金属原子価の影響は、酸化バナジウム系ではVO<sub>2</sub>が触媒としての効果が最も高く、除去率は70%程度だが、亜硝酸の発生を抑えることができ、選択性に優れる。酸化モリブデン系ではMoO<sub>2</sub>が触媒としての効果が最も高く、除去率は80%後半だが亜硝酸の発生を助長する。すなわち、VO<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>はともに4価で準安定相であるが、触媒作用が高いことが認められた。

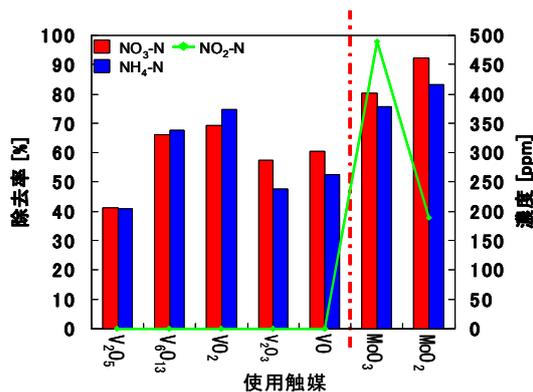


図5 V系とMo系のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nの除率及びNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Nの濃度

④ ゼルゲル法による触媒改良：市販品の触媒では、アンモニアおよび硝酸の除去率が80%以上を達成できたが、亜硝酸の生成を助長するために実用化には課題が残る。そこで新しい触媒機能を模索する手段としてゾルゲル (Sol-Gel) 法による触媒調製を試みた。この方法では、モリブデンとバナジウムの両イオンが O<sup>2-</sup> を介してつながった酸化物 (複合酸化物) の形成が可能であり上記の問題を打開できる可能性がある。図6に除去

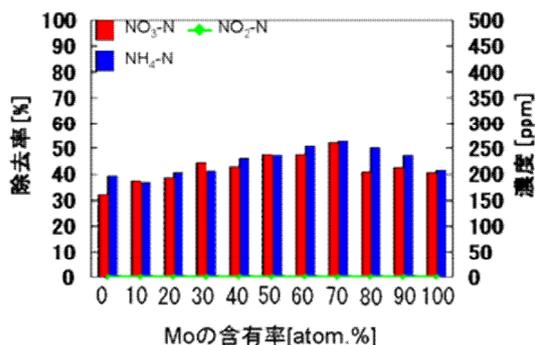


図6 ゼルゲル法によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nの除率及びNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Nの濃度

率と亜硝酸の発生量を示す。ゾルゲル法を適用した触媒においては組成比と除去率の依存性はそれほど見られず、両成分とも50%程度の除去率であった。

⑤ 水素還元による触媒の改質：ゾルゲル法で得られた触媒は Mo<sup>6+</sup>、V<sup>5+</sup> で構成されるため、それほど触媒改質の効果は期待できない。より高い触媒作用が見込まれる Mo<sup>4+</sup>、V<sup>4+</sup> に変換させる手段として水素還元による活性化を試みた。触媒を 500℃、1.5 時間の条件で水素還元処理した。図7に除去率と亜硝酸の発生量を示す。水素還元処理をすることにより、除去率は大幅に上昇した。特にモリブデンの比率が30%の場合には、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nともに除去率は90%以上となり触媒としての作用が非常に高いことがわかった。

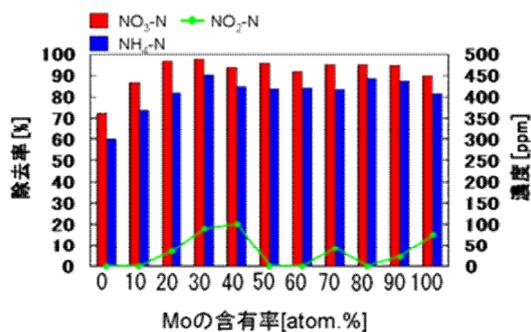


図7 水素還元後のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nの除率及びNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Nの濃度

(3) 酢酸(有機物)の二酸化炭素への変換  
アンモニウムイオンと硝酸イオンの反応に一定の成果を得たので、次に酢酸と過酸化水素を無害なCO<sub>2</sub>と水に変換する実験を行った。実験は、まず反応温度の影響を検討するため、反応温度 150~380℃、飽和蒸気圧

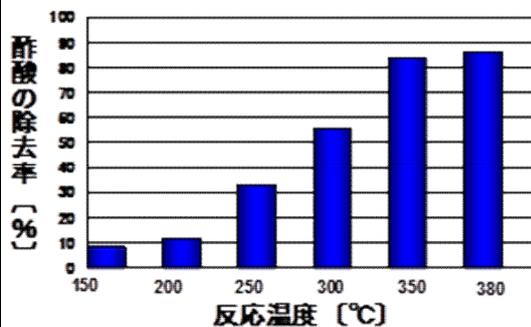


図8 温度による酢酸除去率

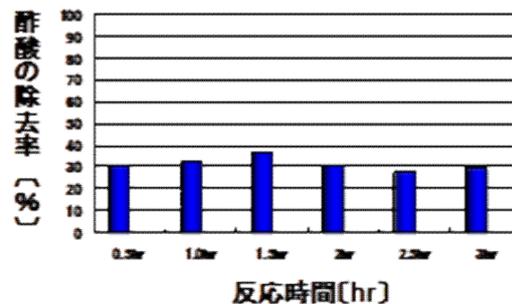


図9 反応時間による酢酸除去率

(0.48MPa~26MPa) 条件下の亜・超臨界水中で1時間反応させた。また、反応時間による酢酸除去率の検討では、反応温度 250℃、飽和蒸気圧条件下の亜臨界水中で反応時間 0.5~3.0 時間の間を 0.5 時間刻みで変化させ反応させた。結果を図8、9に示す。ここで、80%以上の除去率を得るには、350℃以上の温度が必要であり、反応時間に対する依存性はなかった。反応温度の低減に関しては、ゼオライト等の触媒の検討を行ったが、さらなる検討が必要である。

(4)まとめ

① アンモニウムイオンと硝酸イオンを含む排水は、亜・超臨界水より 320°C以上で90%以上の除去率を得た。

② 反応温度低減のための触媒は、 $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 系が優れていた。

③  $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ の混合比は、 $\text{Mo}:\text{V}=2:8$ が最適であった。

④ Mo、V はいずれも4価の酸化物が優れていた。

⑤ ゴルーゲル法によって調製した触媒は優れていたが、特に調整後水素還元した触媒は、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 共に90%以上の高除去率を得た。

⑥ 酢酸は亜・超臨界水処理によって、350°C以上の高温では、80%以上の除去率を得たが、反応温度の低減化には到らなかった。

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)

[学会発表] (計5件)

①富田次郎・竹内正美・村上定瞭・宮越昭彦、亜・超臨界水を用いたIT関連排水技術の開発、第16回高専シンポジウム in 米子、平成23年1月22日、米子コンベンションセンター BiG SHiP

②富田次郎・竹内正美・村上定瞭・宮越昭彦、亜・超臨界水を用いた高濃度窒素含有工業排水処理技術の開発、第9回環境技術学会研究発表大会、平成21年9月11日、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス

③廣瀬識子・東谷智章・竹内正美・宮越昭彦・村上定瞭、亜・超臨界水を用いた工業排水処理技術の開発(1)-酸化モリブデン-酸化バナジウム系触媒の最適化-、第14回高専シンポジウム in 高知、平成21年1月24日、高知市文化プラザかるぽーと

④富田次郎・東谷智章・竹内正美・宮越昭彦・村上定瞭、亜・超臨界水を用いた工業排水処理技術の開発(2)-ゴルーゲル法による触媒調製と前処理条件の検討-、第14回高専シンポジウム in 高知、平成21年1月24日、高知市文化プラザかるぽーと

⑤東谷智章・森分勝人・竹内正美・村上定瞭、亜・超臨界水を用いたIT工業排水処理技術の開発、第13回高専シンポジウム in 久留米、平成20年1月26日、久留米市石橋文化センター

[その他]

ホームページ等

<http://u-search.ube-k.ac.jp/tc-data/205>

5

6. 研究組織

(1)研究代表者

竹内 正美 (TAKEUCHI MASAMI)

宇部工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：30043889

(2)研究分担者

村上 定瞭 (MURAKAMI SADA AKI)

広島商船高等専門学校・校長

研究者番号：00035065

山崎 博人 (YAMASAKI HIROHITO)

宇部工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：20300618

宮越 昭彦 (MIYAKOSHI AKIHIKO)

旭川工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：10249724