

B-31 廃水の超臨界水処理における 無機塩類の還元反応と挙動

○田中 康収¹・布浦 鉄兵^{2*}・山本 和夫²・中島 典之²

¹ 東京大学大学院工学系研究科都市工学専攻 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

² 東京大学環境安全研究センター (〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1)

* E-mail:nunoura@esc.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

超臨界水中における酸化反応は極めて短時間にて有機物を水と二酸化炭素にまで分解することが可能であり、ダイオキシン¹⁾やPCBs等従来では処理が困難とされるものに対しても高い分解能力を示すことから、廃水の処理法として超臨界水を用いた分解処理が近年注目を集めている。しかし、超臨界水中においては無機塩の溶解度が極めて低いため、塩の析出による配管内での閉塞と、高温・高圧での操作における腐蝕の課題が残されている。

閉塞防止には系内の無機塩類の挙動のコントロールが必要であり、腐蝕防止には操作温度の低下が有効であるが、その際には難分解性有機物質分解のため触媒が必要となる。そのような触媒の一つとしてチタン酸ナトリウムが報告²⁾されている。チタン酸ナトリウムは超臨界水中においてチタンと炭酸ナトリウムを反応させることで生成すると推察されているが、その具体的な生成機構や炭酸ナトリウム以外の物質において生成されるかどうかは明らかになっていない。他の無機塩類とチタンとの反応について明らかにすることができれば、洗煙排水のような無機塩類を多く含有する有機廃液等の廃水の超臨界水処理において、除去対象でしかない無機塩類を有効利用してチタン酸ナトリウム等のチタン酸金属塩を生成し、その触媒効果によって有機物の分解を促進するプロセスを提案することが可能になる。ただし、このようなプロセスの実用化までを想定した場合には、閉塞防止の観点から、無機塩の挙動について、チタンとの反応だけでなく析出等を含めた系全体での包括的な挙動の把握が必須となると考えられる。

そこで本研究では、様々な無機塩溶液を試料とした際の、超臨界水中におけるチタン存在下での無機塩類の挙動の解明を目的とし検討を行った。

2. 実験方法

(1) 実験装置

実験には図1に示す流通式の管型反応器を使用した。HPLCポンプ(日本精密科学、NP-KX-500-40)により所定の流量・圧力で試料を反応系内に供給した。実験ごとに超臨界状態で塩水溶液を流通させる流通工程と、常温常圧にて純水を流通させる洗浄工程の二つの工程を設けた。流通工程において、塩水溶液は予熱部において所定の温度まで加熱され、チタン充填反応器内に流入する。その後冷却部および背圧弁により常温常圧となった液体をサンプル瓶に回収した。その際生成する気体については再度同様の実験を行い、水上置換により捕集・分析した。

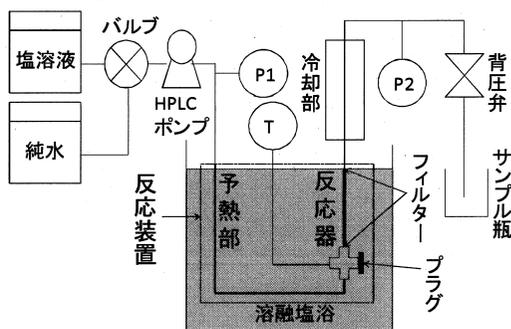


図1 無機塩挙動検討の実験装置(反応装置 A)

反応装置には全て SUS316 管を用い、外径 6.53mm、内径 4.65mm、長さ 30cm の予熱部と外径 9.53mm、内径 7.53mm、長さ 7cm のチタン充填反応器からなる反応装置 A と、無機塩類とチタンの反応により重点を置き、予熱部からチタンを充填し充填量を増加するとともに無機塩類が供給濃度でチタンと接触できる構造とした、外径 9.53mm、内径 7.53mm、長さ 15cm, 5cm, 15cm の三本のチタン充填管からなる反応装置 B の二種類を用いた。

(2)実験条件

流通工程は温度 450℃、圧力 25MPa、流量 1g/min で 180 分間行った。洗浄工程は常温常圧とし、流量 5g/min で 100 分間行った。また、塩水溶液は陽イオン濃度 50mmol/L で流通させた。表 1 に実験条件を示す。

(3)分析方法

実験より得られた液体サンプルはイオンクロマトグラフ(日本ダイオネクス、DX120)により陰イオン(NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻)濃度および陽イオン(NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)濃度を測定した。炭酸塩については TOC 分析計(島津製作所、TOC-V)により測定した。気体サンプルは GC/TCD(島津製作所、GC-2014)により分析を行い N₂, H₂, CO₂ を測定した。また SEM(KEYENCE、VE-8800)を用いてチタン粒子の表面観察を行った。

3. 結果と考察

流通工程において反応装置内に流入した無機塩類の挙動としては、①反応装置内(予熱部、反応器)での析出、② SUS との反応(予熱部、反応器)、③チタンとの反応、④流出が想定される。①の析出については基本的には洗浄工程において全て流出し回収されると考えられる。表 2 と表 3 に各塩溶液を試料とした際のマテリアルバランスおよび水素生成量を示す。

NaNO₃ を試料とした際には Na の未回収分が存在し、反応装置内のチタン充填量に応じて増加することが確認された。このことから Na は析出だけでなくチタンと反応したと考えられる。図 2 に示したように SEM による撮影画像においてもチタン粒子表面にチタン酸ナトリウムと思われる針状結晶を確認した。また、NH₄⁺, N₂, H₂ の

表 1 実験条件

実験番号	塩水溶液	反応装置	チタン充填量(g)
1	NaNO ₃	A	0
2	NaNO ₃	A	3.26
3	NaNO ₃	B	17.5
4	KNO ₃	A	3.26
5	KNO ₃	B	17.5
6	Mg(NO ₃) ₂	A	3.26
7	Mg(NO ₃) ₂	B	17.5
8	Ca(NO ₃) ₂	A	3.26
9	Ca(NO ₃) ₂	B	17.5
10	HNO ₃	A	3.26
11	(H ₂ O のみ)	B	17.5
12	Na ₂ CO ₃	A	0
13	Na ₂ CO ₃	A	3.26
14	Na ₂ SO ₄	A	3.26
15	NaCl	A	3.26
16	K ₂ CO ₃	B	17.5
17	K ₂ SO ₄	B	17.5
18	KCl	B	17.5

生成も確認され、反応装置内のチタン充填量に応じて増加した。これらはチタンと Na が反応しチタン酸ナトリウムを生成する際不足する酸素原子を、NO₃⁻ および H₂O から引き抜いたために生成されたと考えられる。特に強い還元剤が存在しないにも関わらず、非常に強力な還元反応が進行することが確認された。

KNO₃ を試料とした際にも、NaNO₃ と同様の傾向が確認され、SEM による撮影画像においてもチタン酸カリウムと思われる繊維状結晶を確認した。NH₄⁺, N₂, H₂ 生成量および金属の未回収分について、Na 塩よりも K 塩の方が多いことから、チタンとの反応性および還元反応性に

表 2 硝酸塩水溶液および純水を試料とした際の金属成分・窒素成分のマテリアルバランスおよび水素生成量

実験番号	金属(Na/K/Mg/Ca)(%)			N 成分(%)							H ₂ 発生量 (mmol)	
	流通工程	洗浄工程	未回収 (計算値)	流通工程			洗浄工程			N ₂ ↑		未回収 (計算値)
				NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻			
1	13	74	14	0.68	1.9	12	n.d.	1.7	72	5.6	6.7	0.18
2	0.83	82	18	5.1	0.32	0.15	1.2	1.8	78	11	2.0	0.90
3	n.d.	34	66	9.8	n.d.	n.d.	1.2	5.0	2.7	69	12	5.9
4	0.16	74	26	6.4	n.d.	n.d.	1.4	1.8	69	22	-	4.1
5	0.32	6.5	93	12	n.d.	n.d.	0.44	n.d.	0.22	102	-	20
6	n.d.	4.7	95	n.d.	n.d.	81	n.d.	n.d.	8.1	1.7	9.1	0.22
7	n.d.	13	87	0.062	n.d.	79	n.d.	0.15	15	1.6	4.8	0.26
8	0.41	94	5.9	0.14	n.d.	13	n.d.	0.89	85	2.4	-	0.31
9	n.d.	69	31	0.18	0.079	20	n.d.	0.43	59	6.1	14	0.58
10	n.d.	93	7	0.12	n.d.	100	n.d.	n.d.	0.73	n.a.	-	n.a.
11												2.4

n.a.: 測定せず n.d.: 検出限界以下

表3 Na 塩およびK 塩水溶液を試料とした際の金属成分・陰イオン成分のマテリアルバランスおよび水素生成量

実験 番号	金属(Na/K/Mg/Ca) (%)			陰イオン(CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl)(%)				H ₂ 発生量 (mmol)
	流通工程	洗浄工程	未回収	流通工程	洗浄工程	CO ₂ ↑	未回収	
12	2.4	96	1.6	3.7	120	n.d.	-	1.7
13	0.14	95	4.4	0.22	110	n.d.	-	2.4
14	n.d.	83	17	n.d.	85		15	n.a.
15	9.6	89	0.88	10	88		1.5	n.a.
16	n.d.	24	76	n.d.	26	50	24	48
17	n.d.	98	2.0	n.d.	99		0.71	3.3
18	8.8	91	0.58	8.8	86		5.3	2.9

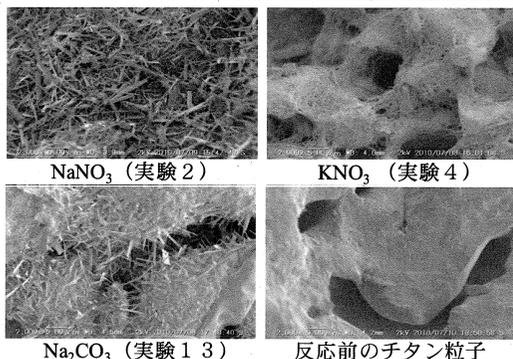


図2 塩水溶液流通後のチタン表面 (倍率2000倍) についてはK 塩の方が強いと考えられる。

Mg(NO₃)₂を試料とした際にはMgの未回収分が確認されたが、チタン量を増加しても未回収分は増加しなかった。ゆえにこれらはチタンとMgが反応したわけではなく、Mg(NO₃)₂が水熱合成されて難溶性のMg(OH)₂またはMgOとなったためと考えられる。また、NH₄⁺、N₂等の生成はほとんど見られなかったことから還元反応はほとんど起きていないと考えられる。

Ca(NO₃)₂を試料とした際には大半が反応装置内に析出し、一部Mg(NO₃)₂と同様に水熱合成されてCa(OH)₂またはCaOとなったと考えられる。チタン量の増加によりCaの未回収分が増加しているが、還元反応はMg塩同様ほとんど起きていないと考えられ、SEM画像においてもチタン酸カルシウムの生成は確認できなかった。

HNO₃を試料とした際には無析出、無反応で、金属成分が存在しないと還元反応が起きないことが示された。

H₂Oを試料とした際にもわずかにH₂生成が確認され、その量はMg、Ca塩の場合よりも多かった。これは両塩においては水酸化物もしくは酸化物の被膜が生成されH₂Oとチタンの反応を阻害したためと考えられる。

Na₂CO₃を試料とした際には、Naの未回収分が確認され、H₂の生成も確認された。チタン量の増加によりこれらの量も増加した。また図2のSEM画像においてもチタン酸ナトリウムと思われる針状結晶を確認した。ゆえ

に析出だけでなく、チタン酸ナトリウム生成およびそれに伴う還元反応が起こったと考えられる。

K₂CO₃についてもH₂Oの還元反応によると考えられる多量のH₂の生成が確認された。同時にKの未回収分も確認された。SEM画像において繊維状結晶の確認ができなかったため断定はできないが、NaNO₃とKNO₃が同傾向の挙動を示した事と、Na₂CO₃の結果を併せて考えると、チタン酸カリウムも生成されている可能性がある。

Na₂SO₄を試料とした際にもNaの未回収分が確認された。還元反応は定量的には確認できていないが、わずかな腐卵臭を確認したため、SO₄²⁻の還元によりH₂Sが生成したと考えられる。ただし、SEM画像からはチタン酸ナトリウムの確認はできなかった。

K₂SO₄、NaCl、KClについては析出が大半であり、金属成分の未回収分はほとんど存在しなかったことから、チタンとは反応しないと考えられる。またH₂生成量がH₂Oを試料とした場合(反応装置B)とほぼ同じことから、還元反応もほとんど起きていないと考えられる。

4. 結論

チタン存在下での超臨界水処理により、チタン酸金属塩の生成に伴い、無機イオン及び水の還元(脱窒及び水素生成)が進行する条件が存在することが確かめられた。一方、金属陽イオンについては、超臨界水中での析出による流出濃度の低下が観測され、加えてチタンとの反応による消費と思われる減少がNaNO₃、KNO₃、Na₂CO₃について確認された。

5. 参考文献

- 1) Sako *et al.*, Journal of Chemical Engineering of Japan, 30(4), 744-747, 1997
- 2) 高橋史武, 東京大学博士論文, 2005
- 3) Takahashi *et al.*, Waste Management in Japan (H.Itoh ed.), WIT press, 2004