

# 超音波と超臨界二酸化炭素を併用したオスミウム含有廃液処理の検討

2020年3月修了予定 環境システム学専攻 47-186668 萱村 剛志

指導教員：布浦鉄兵 准教授

【Keywords】： Osmium, Ultrasonic, Supercritical carbon dioxide, Waste liquid treatment

## 1. 緒言及び目的

オスミウム (Os) は、地殻中での存在度が平均 1 ppb 程度と極めて希少で、高価な貴金属である。Os は様々な研究分野で用いられるが、主に、四酸化オスミウム ( $\text{OsO}_4$ ) の状態で、高分子を観察する際のコーティング剤に用いられる。 $\text{OsO}_4$  も 1 g で 4~5 万円と非常に高価である。しかし、Os 含有廃液は、毒性と揮発性が高く凝集沈殿法では処理できないこと、共存物によって様々な Os 化合物に変化すること、などの理由から処理方法が確立されていない。そのため、一般的な産廃業者は処理を受託しておらず、研究機関でも廃液を保管せざるを得ない状況にある<sup>[1]</sup>。これらの理由から、使用済み Os 含有廃液の安全な処理方法、及び Os のリサイクル方法の確立が求められている。

当研究室では、「Os 廃液の超臨界水酸化」と「 $\text{OsO}_4$  の超臨界二酸化炭素 ( $\text{SCCO}_2$ ) 抽出」を併用した処理が検討されてきた。超臨界水酸化では、酸素供給源として  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度を十分に高めると、ヘキサオスミウム酸カリウム ( $\text{K}_2\text{OsCl}_6$ ) を  $\text{OsO}_4$  にまで酸化できる。しかし、共存物に有機物とリン酸緩衝液 (PBS) が含まれる場合、有機物を選択的に分解し、 $\text{OsO}_4$  生成が阻害されてしまうことが報告されている<sup>[2]</sup>。そして、 $\text{SCCO}_2$  抽出の方法では、抽出効率を高める検討はあるが、 $\text{OsO}_4$  の回収率が 93 % 程度と低く、速度論での検討例はない。また実廃液に適用する場合、前処理 (超臨界水酸化) で処理されない共存物の影響や、 $\text{OsO}_4$  を含むオイルの処理等が検討すべき課題として残る<sup>[3]</sup>。

「超音波」は局所的に数千 °C のバブルを形成し、ラジカル反応で有機物を  $\text{CO}_2$  にまで無機化できる<sup>[4]</sup>。そのため、Os 廃液に含まれる有機物等の共存物の処理を期待できる。また、乳化・解乳化を引き起こすことができる<sup>[5]</sup>。そのため、超音波を用いて  $\text{OsO}_4$  をオイル相から水相に移動させることが期待できる。しかし、Os 廃液処理に超音波を用いた報告は当研究室・海外含めて皆無である。

本研究では、Os 廃液の問題が 1 つの方法で解決できないことを理由に、Os 廃液の共存物処理を目的とした 3 つの異なる実験を行った。1 つ目に、 $\text{SCCO}_2$  抽出における  $\text{OsO}_4$  の抽出速度・回収速度を導くとともに、共存物の影響を考えて処理のプロセス評価を行った。2 つ目に、Os 含有共存物の超音波分解について速度論解析を行い、他の分解方法との比較により評価した。3 つ目に、オイルと水における  $\text{OsO}_4$  の分配係数を導き、乳化・解乳化における処理方法の能否について評価を行った。

本発表では 1 つ目と 2 つ目の研究について報告する。

## 2. 実験方法

$\text{OsO}_4$  濃度、 $\text{K}_2\text{OsCl}_6$  濃度の定量には UV-vis と ICP-MS を用いた。Os 化合物を UV-vis で分析すると、 $\text{OsO}_4$  は 246 nm 波長に、PBS 含有  $\text{OsO}_4$  は 230 nm 波長に、 $\text{K}_2\text{OsCl}_6$  は 210、334、370 nm 波長に吸収ピークを持つ。各種有機物濃度の定量には TOC を用いた。 $\text{K}_2\text{OsCl}_6$ 、有機物の分解等には高周波超音波 (1600 kHz、95 W の QUAVA-mini) を用いた。

### 2-1 $\text{SCCO}_2$ 抽出による $\text{OsO}_4$ の単離

$\text{SCCO}_2$  抽出には図 1 に示す半回分式装置 (抽出部は内径 14.2 mm、長さ 250 mm、内容積 40 mL、SUS316 製) を用いた。回収部は内径 51.0 mm、高さ 285 mm のガラス製を用いている。実験条件は、パラメータを変動させた中で最も抽出・回収の効率が良い条件であった、抽出部温度：75°C、回収部温度：95 °C、回収液 1、2：超純水、250 ppm 亜硫酸水素ナトリウム ( $\text{NaHSO}_3$ ) 100、200 mL、抽出部圧力：10 MPa、 $\text{CO}_2$  流量：2,3,4 mL/min、試料：20 mL とした。

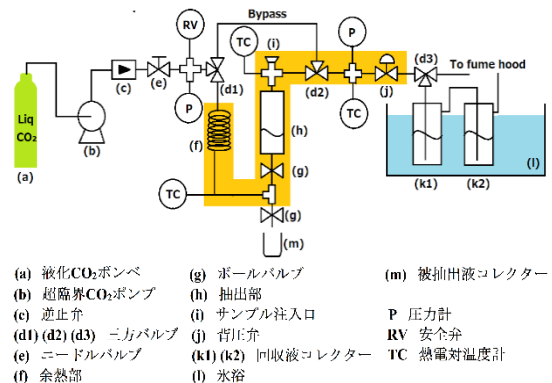


図 1.  $\text{SCCO}_2$  抽出装置の概略図

## 2-2 超音波による $K_2OsCl_6$ ・有機物混合液の分解

20 ppm の  $K_2OsCl_6$  と 100, 500, 1000 ppm 有機物 (1-ブタノール, エタノール, アセトン) の混合液を 500 mL メスフラスコに 300 mL 導入し、空気雰囲気下で密封し、超音波を照射した。 $K_2OsCl_6$  の分解速度定数  $k$  と有機物の分解速度定数  $k$  は、1 次反応速度式に実験結果をフィッティングして求めた。

## 3. 結果と考察

### 3-1 $SCCO_2$ による $OsO_4$ の抽出速度

試料に 200 ppm の  $OsO_4$  水溶液 20 mL、10 mL を用いた場合の抽出率、 $-\ln(1-\text{抽出率})$  をそれぞれ図 2、図 3 に示す。いずれの試料においても抽出時間 60 分で抽出率は 99 % を超え、120 分抽出後における被抽出液の  $OsO_4$  濃度は 0.1 ppm を下回った。抽出 60 分までの抽出速度係数  $k$  (図 3 の傾き) は試料が 20 mL で 0.0938、10 mL で 0.1134 となった。試料が 2 倍の 20 mL に増やしても同程度の抽出効率の結果が得られたため、抽出を行う試料を更に増やすことが可能であることが分かった

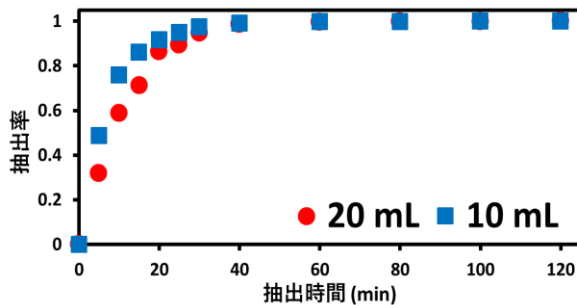


図 2  $OsO_4$  の抽出率

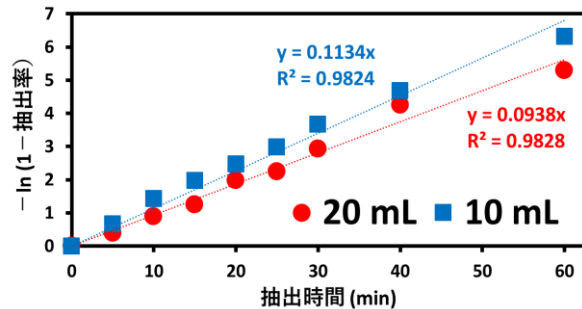


図 3 抽出時間と  $-\ln(1-\text{抽出率})$  の関係

### 3-2 $SCCO_2$ 抽出後の $OsO_4$ の回収速度

回収液に超純水 100 mL を用いた場合の回収率を図 4 に示す。回収液が 100 mL と少ない場合、流量が大きいほど抽出の早い段階で回収率の極大を取ることが分かる。 $CO_2$  流量が 3 mL/min における回収液 1 と回収液 2 の  $OsO_4$  濃度比を図 5 に示す。超純水を用いた場合は回収液が多いと濃度比が大きくなった。 $OsO_4$  との接触時間が増すことで回収液 1 にトラップしやすくなると考えられる。 $NaHSO_3$  を用いた場合は抽出時間に関係せず一定の割合であることから、 $OsO_4$  は回収液の  $OsO_4$  濃度に比例せず、 $CO_2$  による吹き飛ばしによって移動することが判明した。

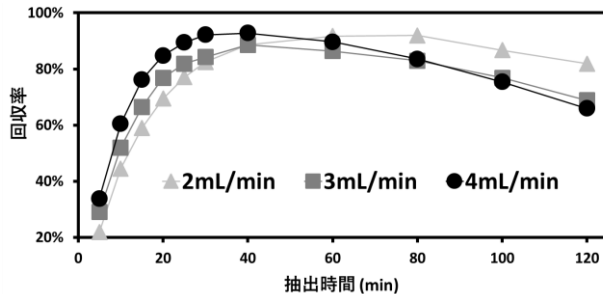


図 4  $CO_2$  流量と回収率 (超純水 100 mL)

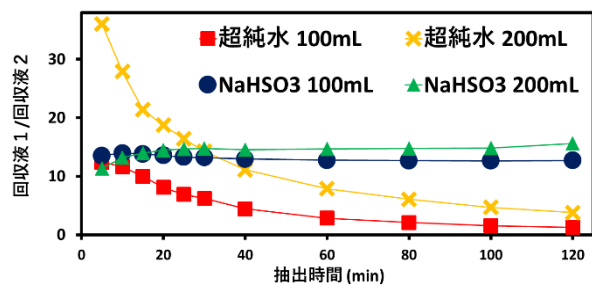


図 5 回収液 2 に対する回収液 1 の濃度

拡散方程式に実験結果をフィッティングすることで(式 1)、(式 2)に示すように、回収液 1・回収液 2 での回収効率の定数を  $k_1$ 、 $k_2$  を得た。回収液に超純水 100 mL を用いた場合と、 $NaHSO_3$  100 mL を用いた場合における、回収液 2 の  $OsO_4$  の回収速度係数をそれぞれ図 6 と図 7 に示す。超純水では  $CO_2$  流量が大きいほど初期の回収速度は大きいが出す時間に伴って減少して差が見られなくなった。 $CO_2$  流量が大きいほど回収液 1 からの流入が大きく、時間が長いと回収液 2 からも流出していることが分かった。 $NaHSO_3$  でも回収液が 100 mL と少ない場合、 $CO_2$  流量に比例して回収液 1 からの流入があるが、流出はほぼしないことが分かった。 $NaHSO_3$  を回収液に用いると  $OsO_4$  は安定した  $Os$  化合物に還元されるため、より少ない回収液でも効率よくトラップできるという結果となった。

$$k_1 = -\frac{0.0047 \times C_1 - \text{EXP}(-0.071 \times \text{抽出時間})}{C_1 \times \tau} \dots \text{(式1)}$$

$$k_2 = -\frac{0.0047 \times C_2 - 0.0047 \times C_1}{C_2 \times \tau} \dots \text{(式2)}$$

$C_1, C_2$  : 回収液 1,2 の濃度 [ppm]       $\tau$  : 水理的滞留時間 [-]       $k_1, k_2$  : 回収液 1, 2 の回収速度定数 [ $\text{min}^{-1}$ ]

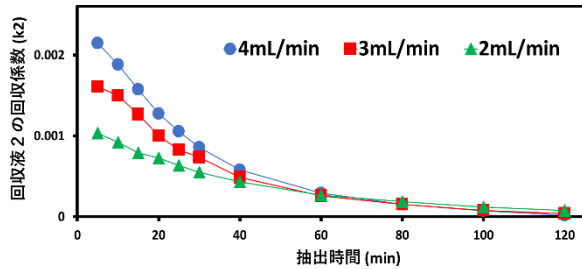


図 6 回収液 2 の回収係数 (超純水 100 mL)

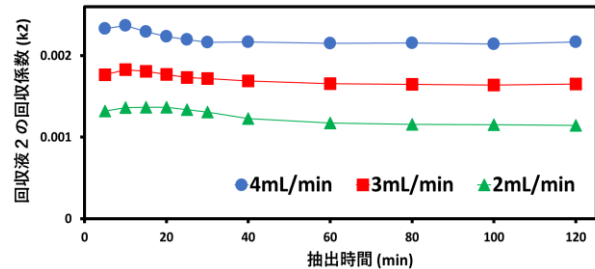


図 7 回収液 2 の回収係数 (NaHSO<sub>3</sub> 100 mL)

### 3-3 SCCO<sub>2</sub> による PBS 含有 OsO<sub>4</sub> の抽出・回収

1/15 M の PBS 含有 OsO<sub>4</sub> 200 ppm を試料に用いて CO<sub>2</sub> 流量 : 3 mL/min、回収液 : 超純水 200 mL の条件で SCCO<sub>2</sub> 抽出を行った。試料、120 分抽出後の回収液と被抽出液のスペクトルを図 8 に示す。試料や被抽出液には 1/15M の PBS の吸収ピークと同様に 196 nm 付近にピークを持つが、回収液には持たない。また、被抽出液には 246 nm 波長にピークを持たず、ICP-MS でも Os を検出しなかった。そのため、共存物として PBS を含む OsO<sub>4</sub> であっても単離が可能であることが明らかになった。OsO<sub>4</sub>、PBS 含有 OsO<sub>4</sub> いずれも 200 ppm を試料に用いた場合の  $-\ln(1 - \text{抽出率})$  と回収率を図 9 に示す。抽出速度、及び回収率についても、純水な OsO<sub>4</sub> を用いた場合とほぼ等しい結果が得られた。

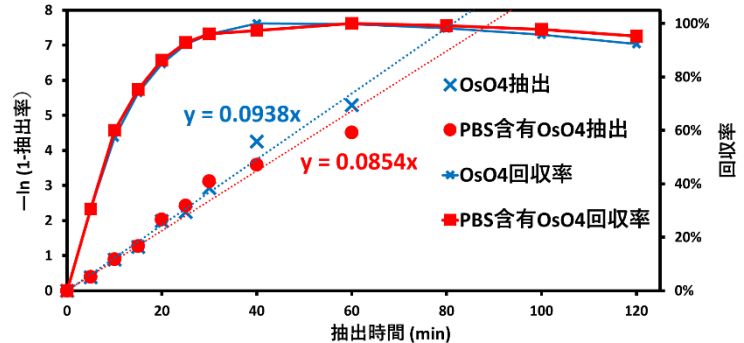
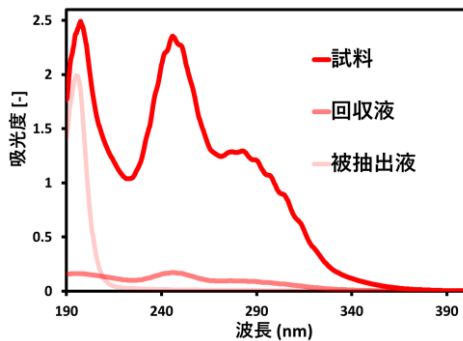


図 8 PBS 含有 OsO<sub>4</sub> のスペクトルデータ      図 9 OsO<sub>4</sub> と PBS 含有 OsO<sub>4</sub> の  $-\ln(1 - \text{抽出率})$  ・ 回収率

### 3-4 K<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub> ・ 有機物混合液における K<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub> の分解速度

混合液への高周波超音波の照射後、K<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub> 濃度、Os 濃度を測定することで、K<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub> の超音波分解速度について検討した。この K<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub> の分解速度係数は共存有機物の種類と濃度に依存せず全実験条件で 0.0150 ~ 0.0198 の範囲に入った。すなわち、K<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub> の分解における有機物の影響は小さいと考えられる。図 10 は共存有機物が 1000 ppm のアセトンの場合における、超音波照射時間に対する K<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub> 濃度 (ppm) の自然対数、Os を K<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub> 換算した濃度 (ppm) の自然対数を示す。図 10 では時間と K<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub> 濃度の自然対数が比例しており、分解速度係数  $k$  は 0.018 となった。超音波照射後の Os 濃度は変化していないため、4 価の K<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub> は 5~7 価のオスミウ化合物に酸化されたと考えられる。

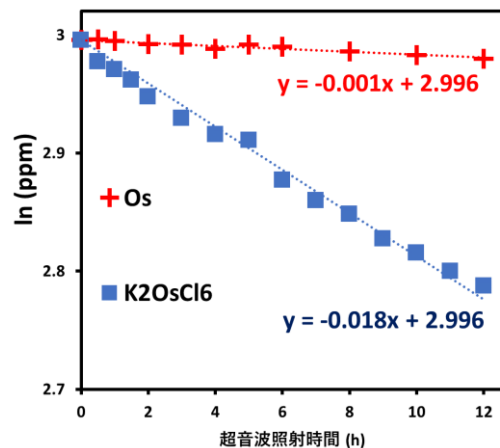


図 10 超音波照射時間と各 Os 化合物濃度の対数との関係

### 3-5 $K_2OsCl_6$ ・有機物混合液における有機物の分解速度

混合液への高周波超音波の照射後、各種有機物の濃度を測定することで、有機物の超音波分解速度について検討した。図 11、図 12、図 13 はそれぞれ初期有機物濃度が 1000, 500, 100 ppm の超音波照射時間に対する有機物濃度 (ppm) の自然対数を示す。

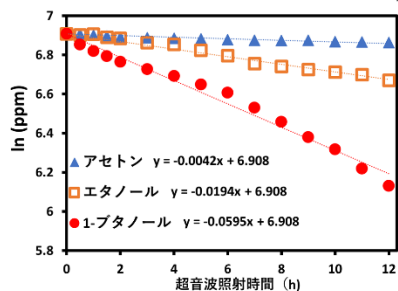


図 11 初期有機物：1000 ppm

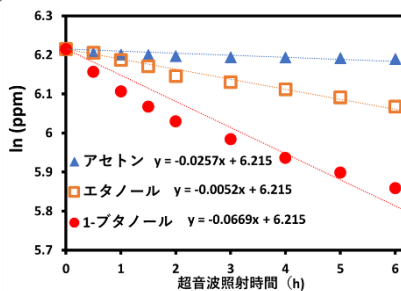


図 12 初期有機物：500 ppm

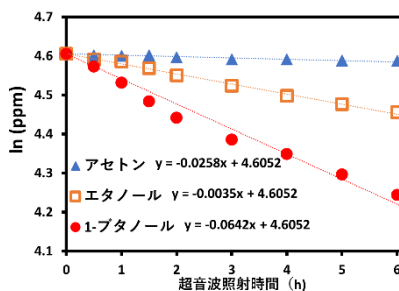


図 13 初期有機物：100 ppm

初期有機物が 1000 ppm の場合、超音波 12 時間照射において、アセトンは 4.4%、エタノールは 21.2%、1-ブタノールは 54.0% 分解された。それぞれの有機物濃度の対数が初期濃度に依存せずほぼ同じ傾きで減少しており、アセトン、エタノール、1-ブタノールの超音波分解速度係数はそれぞれ 0.004、0.024、0.064 となった。それぞれ 1000 ppm を今回用いた超音波のみで完全分解するには、72 日 (164 kWh)、12 日 (27 kWh)、4.5 日 (10 kWh) 必要となる。Os 含有有機物の分解についての速度論的検討は無いため単純な比較はできないが、オゾンと、アセトン、エタノール、1-ブタノールとの水中での反応速度定数はそれぞれ、1900、23500、81500 と報告されている<sup>[6]</sup>。超音波はオゾン等と違い、Os 化合物が揮発しないシステムで処理できるが分解速度は非常に遅いという結果となった。

## 4. 結言

SCCO<sub>2</sub> 抽出の検討では、PBS の有無にかかわらず、抽出時間 120 分において残存 OsO<sub>4</sub> 濃度は 0.1 ppm 以下にまで単離できることを示した。試料を増やした場合にも同等の結果が得られ、抽出部のスケールアップを行うことの妥当性が見られた。先行研究での報告では低い回収率が課題であったが、氷浴の深化や回収部の短化、コネクタ部のステンレス化等の検討を行うことで、抽出 40~60 分において、99.9 % 以上の OsO<sub>4</sub> を回収することに成功した。長時間抽出を行う場合、回収液に超純水を用いると回収率が低下するが、この主原因は CO<sub>2</sub> による OsO<sub>4</sub> の吹き飛ばしであることが示された。回収液に 250 ppm 以上の NaHSO<sub>3</sub> を用いることで回収率の減少を防止できることが示された。これらの知見から、運転条件を制御することで反応器のスケールアップを行い、CO<sub>2</sub> や投入エネルギーの使用量の削減が可能であると期待できる。

超音波を用いた  $K_2OsCl_6$  含有有機物の分解の検討では、密閉された系において  $K_2OsCl_6$ 、有機物共に分解可能であることを示した。 $K_2OsCl_6$  は 8 価の OsO<sub>4</sub> までの酸化は起こらず、5~7 価にとどまる。有機物は分解生成物がアルデヒドであるエタノールと 1-ブタノールでは比較的 OH ラジカル等による酸化分解が起こるがケトンであるアセトンはほぼ促進酸化されなかった。今回の実験では投入エネルギーが小さいため高出力、かつソノケミカル効率の高い 200 kHz 付近の周波数の装置を用いる必要性が示された。他の促進酸化法と超音波を併用した分解速度の改善が課題として残る。

## 参考文献

- [1] I. C. Smith et al, "Osmium: An Appraisal of Environmental", *Environmental Health Perspectives*, **8**, 201-213, 1971
- [2] 平井晴菜, "オスミウム含有廃液処理における超臨界水酸化の適用可能性に関する検討", 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻修士論文, 2017
- [3] 三好列, "超臨界二酸化炭素抽出を用いたオスミウム含有廃液の無害化及びオスミウムの回収に関する研究", 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻修士論文, 2017
- [4] K. Okitsu et al, "Sonochemical decomposition of organic acids in aqueous solution: Understanding of molecular behavior during cavitation by the analysis of a heterogeneous reaction kinetics model", *Ultrason. Sonochem.*, **16**, 155-162, 2009
- [5] K. Yasuda et al, "Dispersion and coalescence of oil droplets by ultrasound and application for solvent extraction of gallium", *Japanese Journal of Applied Physics*, **54**, 2015
- [6] 中山繁樹, "オゾンの反応 (4) 反応速度定数", 関西オゾン技術研究会, **43**, 2013