

# 環境調和型技術としての超臨界水の応用

大島 義人

水の高温高压状態である超臨界水は、密度や拡散係数、熱伝導度などが気体と液体の間の値をとり、しかも温度・圧力を操作することによってこれらの値を連続的に変化させることが可能になる。また超臨界水は、イオン積や誘電率といった溶媒として物質を溶解する能力に関連する物性値が、通常の水とは大きく異なる特徴を有している。このようなユニークな物性を利用し、高温高压水を新しい環境調和型溶媒として用いる可能性について、さまざまな工学分野で検討されている。従来、毒性や可燃性の高い物質を溶媒に用いてきた化学反応プロセスにおいて、溶媒を安価で毒性のない水に置き換えることができれば、環境に悪影響を及ぼすリスクや、製品に残存して健康被害を及ぼすリスクが低く、環境低負荷型が指向される化学プロセスにとってのメリットは大きい。加えて、化学反応の溶媒として溶解性・拡散性に優れている超臨界水は従来の溶媒とは異なる性質を持った新しい化学反応場としても魅力的であり、単なる溶媒の置き換えにとどまらず、従来の溶媒では実現できなかった新しい化学反応プロセスの可能性も秘めていると言える。本稿では、超臨界水を用いた環境調和型技術への応用可能性について筆者の研究例を紹介する。

## 超臨界水酸化反応による廃棄物処理

**実験廃液処理への適用** 超臨界水酸化反応と呼ばれる有機物の酸化反応は非常に高速に進行し、秒単位の短時間で完全分解が可能であることから、焼却法に替わる新しい有害な化学物質の処理法として期待されている。超臨界水酸化反応は1990年代に入って研究が活発に行われ、これまでに化学工場の廃液処理や半導体工場の洗浄水の処理プロセスが実用化されている。東京大学では、柏キャンパスに世界初の超臨界水酸化技術を利用した実験廃棄物処理施設を建設し、2003年度よりキャンパス内から排出される化学系実験廃棄物の処理を本格的に開始した。大学から排出される化学系実験廃棄物は、毒性の高い化学物質を含む少量多種の混合物として発生するといった特徴を有し、また、含水率や塩濃度が高いことがしばしば焼却処理の障害となる。超臨界水酸化反応は、水中の微量有害物質を完全に分解することを得意とする技術であり、そもそも水中での酸化反応であるため、仮に処理対象物の含水率が高くても脱水などの特別な前処理は不要である。また、有害ガスやダイオキシンの発生がなく、排ガス処理を大幅に省略できるため、施設全体



図1. 小型超臨界水酸化反応装置

の省スペース化をはかることが可能である。このように超臨界水酸化反応は、複雑多様化が進む実験系廃棄物に適した次世代型の処理技術として期待されており、現在この施設の運転を通じ、より安全で確実な処理を目指した研究が進められている<sup>1)</sup>。

一方、筆者らは、実験室単位で設置することを念頭に置いた小型超臨界水酸化反応装置の可能性についても検討を行っている<sup>2)</sup>。そもそも排出者責任と原点処理が廃棄物処理の基本原則であることを考えると、廃液が発生する実験室において、排出者自らが安全にその場処理を行うことができれば理想的である。高速で進行する超臨界水酸化反応は、コンパクトで高効率な新規廃棄物無害化システムの構築に適した技術であると考えられる。また、高压技術である超臨界水酸化にとっても、ダウンサイジングは安全性やコストの点で好ましい方向性であると言える。図1は、筆者が東洋高压との共同研究で開発した小型超臨界水酸化装置“まるごとウォーター mini”の写真である。この装置を使って、アルコールやアルデヒド、エステルなどの有機物を含んだ廃液を短時間に処理できることを実験的に確認しており、新しい実験廃液処理技術として期待している。

**医療廃棄物処理への適用** 近年、医療技術の高度化や多様化に伴って多種多様な医療廃棄物が排出されるようになり、多くの医療機関では分別や保管、処理における経済的負担が増している。医療廃棄物に占めるプラスチック製ディスポーザブル器具の割合は高まっており、また血液・体液などが付着した感染性廃棄物であることも多い。

感染性物質を含む医療廃棄物のほとんどはオートクレーブ処理の後、専門業者によって回収され、最終的に

は焼却によって処理されることになるが、この方法では、容器などの形状は変わらないため、見た目からは滅菌処理の履歴が判別できないことや、完全に滅菌されていない場合の回収・移送時の感染危険性などが問題となる。加えて医療廃棄物の外部委託処理には、発生源と処分地が離れていることによる排出者責任の不明瞭化が問題となりうる。たとえば、排出側と処理側の間の感染性に関するリスクコミュニケーションや、廃棄物に付着するラベルやシールなどに記載される患者の個人情報の漏出防止が要求される上、当該廃棄物が不適正処理や不法投棄された場合には、排出者に対しても社会的責任が厳しく追及されることになる。

これらの背景をふまえ、筆者らは超臨界水酸化反応を利用した医療廃棄物の新規な小型オンサイト処理システムについて検討を進めている<sup>3)</sup>。このシステムの最大の特徴は、高温高压の水によって感染性物質を完全に無害化するとともに、プラスチックなどの有機物で作られている容器自身も同時に酸化分解することによって、排出源において残骸の残らない完全処理を目指す点にある。これまでに 450°C、25 MPa の超臨界条件で 20 分間反応させることで、ポリプロピレンが完全に酸化分解することや、毒素の無害化を含めた大腸菌の滅菌が可能であることが実験的に示されている。従来のオートクレーブや焼却による処理に替わり、コンパクトな超臨界水酸化装置によって発生源に近い段階で医療廃棄物を完全無害化することができれば、感染リスクの削減と環境負荷の低減を同時に実現する新規処理法となり、社会的なインパクトも大きいと予想される。

### 固体酸触媒を用いた超臨界水中の有機合成

多くの化学プロセスにおいて、化学反応は溶媒中で進行する。通常、溶媒自身は反応式に直接現れないが、反応をどのような溶媒で行うかによって、生成する物質の種類や量が大きく変わる例は少なくない。目的とする反応の効率や安全性を高めるためには、多種多様な候補の中から最適な溶媒を選定する作業が重要な意味を持つ。

近年、「グリーンケミストリー」に象徴されるように、低環境負荷型の化学プロセスへの指向が強まっている。たとえば、溶媒としての能力は高くても毒性の高い有機溶媒などは、使用に際して環境に悪影響を及ぼすリスクや、製品に残存して健康被害を及ぼすリスクなどを考えると、決して好ましい溶媒とは評価されない。はじめに述べた通り、臨界温度近傍の水は有機物の溶解性が高く、酸・塩基性に関わるイオン積も常温の水に比べて大きいことなど、新しい有機合成反応場としての可能性が期待される。

筆者らは、固体酸触媒を用いた高温高压水中のオレフィンの直接水和反応について検討を行ってきた。反応

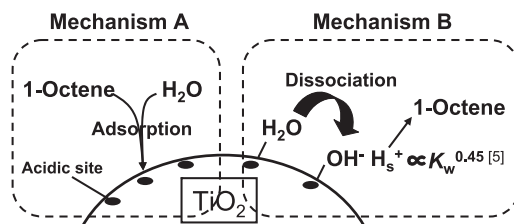


図2. 固体酸触媒を用いた1-オクテンの水和反応における触媒表面の反応機構

基質がプロピレンのような低級オレフィンの場合<sup>4,5)</sup>には、2-アルコールが選択率ほぼ100%で生成し、その収率は臨界温度付近で特異的に上昇する。反応機構に関する詳細な検討の結果、固体酸触媒の表面における水の解離能力（酸強度）がバルクの水のイオン積  $K_w$  に大きく依存し、表面のプロトン濃度  $[H^+]_s$  が  $K_w$  の0.45次に比例することを、実験と理論的な検討から明らかにしている。一方、1-オクテンや1-デセンなどの高級オレフィンの場合には、アルコールの異性体や内部オレフィンが生成するため、2-アルコールの選択性は下がるが、生成する2-オクテンの *cis/trans* 比が臨界温度をはさんで大きく変化するなど、主たる反応機構が温度・圧力条件によって異なることが確認されている（図2）。このように、臨界点近傍の特異的な水物性を利用して、温度・圧力をパラメータとする固体酸触媒の酸強度や酸性質制御の可能性が示されたことは、調節可能な有機合成反応場としての高温高压水の応用を考えていく上で重要な知見であると考えられる。

### 超臨界水を利用したポリマーハイブリッド材料合成

ポリマーハイブリッド材料とは、有機成分であるポリマーに粒径 1-100 nm 程度の無機微粒子が複合化された材料である。このポリマーハイブリッドでは、柔軟で成形性に優れるポリマー材料に無機ナノ粒子が分散することで、ポリマー材料を飛躍的に高性能、高機能化することが期待される。通常、有機材料であるポリマーと無機ナノ粒子は親和性が低く、かつナノ粒子は表面エネルギーが高いために、そのままポリマー材料に無機ナノ粒子を導入してもナノ粒子が凝集してしまう。この課題を克服するためには、有機ポリマーと無機ナノ粒子の親和性を向上させてナノ粒子を凝集させることなく高分散させる手法が鍵となる<sup>6)</sup>。

筆者は、東レ・ダウコーニングとの共同研究で、高温高压水を利用した新しいポリマーハイブリッド材料合成法の開発を進めている<sup>7-9)</sup>。一例として、金属銅ナノ粒子の表面を有機ケイ素化合物で修飾する手法について紹介する。

最終的な目的は、銅の原料となる水溶液から出発して、有機修飾金属銅ナノ粒子を作り、それをシリコン系ポリ

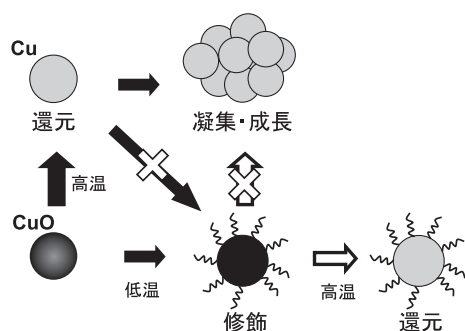


図3. 銅微粒子の表面修飾および還元に対する温度条件依存性

マーに分散させることにより、熱伝導性に優れた高性能なハイブリッド放熱材料を合成することにある。したがって、修飾ナノ粒子には、粒子径がナノサイズで制御できることや、表面がポリマー材料と親和性の高い有機材料で修飾されていることに加え、高い熱伝導性を得るために粒子自身が還元された金属銅であることが求められる。

回分式の反応器を用い、反応温度や原料濃度、有機修飾剤の種類などの条件を変えた実験的検討から、金属銅(Cu)粒子の状態では表面修飾は起こりにくく、粒子どうしの凝集が進むこと、酸化銅(CuO)の状態では表面修飾が起こり、修飾量は高温ほど減少することなどが明らかになった。また、適当な有機修飾剤を用いた場合には、還元剤を添加しなくても酸化銅から金属銅への粒子の還元が起こり、還元は高温ほど起こりやすいことも明らかになった。このように表面修飾と還元は、温度についてトレードオフの関係(図3)が確認できたことから、まず表面修飾が優先する低温での反応を行い、続いて生成した表面修飾酸化銅微粒子を還元する高温条件での反応の2段階に分けて操作したところ、表面に有機修飾された金属銅微粒子を凝集させることなく回収することに成功した。現在、流通式装置を用いて、金属塩水溶液から連続的に表面修飾微粒子を合成するプロセスへの展開を図っており、水という単一の溶媒を用いながら、反応条件の操作によって、溶解特性や反応場の雰囲気各ステップの最適条件に幅広く調和させる点で、超臨界水のメリットが発揮されるものと期待される。

### 超臨界水を利用した有価金属のリサイクル

人類の生産活動の発展に伴うさまざまな製品の高機能化・多様化は、同時に、発生する廃棄物の複雑化・多様化を意味する。環境問題に対する基本的な取り組みであるリサイクルを考えたとき、このような複雑多様な廃棄物への対応は大きな課題の一つであり、たとえば携帯電話からのレアメタル回収のように、有機物と金属が混合する廃棄物から金属資源を回収・再利用する技術は、元素戦略や都市鉱山の開発とも関連する重要な技術である

と考えられる。

水が超臨界状態になると比誘電率が大幅に低下し、有機物との親和性向上および無機物との親和性低下といった溶解特性の逆転が生ずる。したがって、有機物と無機物が共存する廃棄物を超臨界水で処理すると、有機物は超臨界水に溶解する一方、無機物は固体として析出するため、結果として、混合物からの無機物の分離回収が可能となることが期待される。

筆者らはこれまでに、鉄鋼プロセスの圧延工程で発生する鉄スラッジ、プラスチック基板上に金や銅の配線が施されたプリント基板、PET支持体上に感光剤である銀化合物が塗布されているレントゲンフィルムなどを対象として、超臨界水処理による金属回収の可能性について検討している。対象によって温度や時間などの反応条件には差があるものの、いずれの系においても有機物と無機物は完全に分離され、目的とする金属は固体として回収できることが実験的に確認されている。分離した有機物については、加水分解や熱分解を受け油状で回収されることになるが、適量の酸化剤を共存させると、超臨界水酸化反応によって完全酸化されるため、回収後の水中には有機物は残存しない。この時、共存する金属が触媒となって、超臨界水酸化反応を促進する効果も確認されている。これらはいずれもラボ試験の結果ではあるが、特別な前処理をせずに高温高圧の水に浸すだけのきわめて単純な工程だけに、新しいリサイクル技術としての可能性が期待される。

### まとめ

本稿では、超臨界水を利用した環境調和型技術の可能性について、筆者の研究例を中心に紹介した。個々のシーズ技術を実用的なプロセスに展開するためには、これらの技術の共通基盤となる要素技術の整備や体系化を積極的に進める必要があるが、高温高圧という特殊な環境であるとはいえ、水でありながら液体や気体とはまったく異なる性格を発現する超臨界水は、環境負荷の少ない反応媒体として魅力的であり、持続的社會を実現するための基盤技術として大いに期待される。

### 文 献

- 1) Oshima, Y. *et al.*: *Environ. Sci.*, **13** (4), 213 (2006).
- 2) Teerada, R. *et al.*: *Environ. Sci.*, **13** (5), 297 (2006).
- 3) 立野 良ら: 廃棄物資源循環学会論文誌, **20** (2), 111 (2009).
- 4) Tomita, K. *et al.*: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3341 (2002).
- 5) Tomita, K. *et al.*: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2345 (2004).
- 6) 中條 澄: ポリマー系ナノコンポジットの技術動向, p.14, シーエムシー出版 (2001).
- 7) Ogawa, T. *et al.*: *J. Polym. Sci. Part A*, **47**, 2656 (2009).
- 8) Ogawa, T. *et al.*: *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009** (12), 1619 (2009).
- 9) Ogawa, T. *et al.*: *Polymer*, **51**, 2836 (2010).