

環境・生命工学専攻	学籍番号	049403
申請者氏名	大江 太郎	

指導教員氏名	大門 裕之
--------	-------

論文要旨(博士)

論文題目	超臨界水酸化プロセスの高濃度化：塩酸環境中におけるチタンおよび貴金属の腐食挙動と窒素変換過程に与える炭素の影響に関する研究
------	---

(要旨 1,200字程度)

超臨界水酸化 (SCWO; supercritical water oxidation) は臨界点 (374°C、22.1 MPa) 以上の水中で酸化する方法である。主たる反応条件は 600°C・25MPa・数分である。有機物はこの条件で容易に分解される。

SCWO は高圧かつ短時間のためコンパクトなプロセスとなる。この特徴を最大限に生かすため、エネルギー的に自立できる高濃度処理が望まれる。有機塩素化合物や窒素化合物を高濃度で処理するには解明すべき点がある。本論文では次の二点を研究対象とした。

一点目は塩酸中の Ti-Pd および貴金属の腐食挙動に関する研究である。Ti およびその合金は塩酸に対し耐食性が高いが、既往の試験濃度は数%と低い。反応器を設計するには高温での強度低下も重要な課題である。貴金属では Pt と Au が試験されており、臨界点以下では耐食性が低い。第2章では Ti-Pd、Rh、Ru、Ir および Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を 20% の塩酸中で回分式装置により腐食試験を行った。Ti-Pd は 400~600°C で耐食性を有したが、250°C では約 1 時間で活性溶解を示した。Ir の腐食速度は最大で 1.8 mm/y (300°C) であり、Rh (26 mm/y) と Ru (14 mm/y) より優れた。Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は重量減少がなく、IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のコーティングにより Ti の耐食性が向上した。第3章では、Ti-Pd の高温機械特性を測定し、PCB を分解する流通型反応器を構築した。この反応器内で Ir と Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の腐食試験を 400°C 以上で 893 時間行った。その結果、Ir に腐食は認められなかった。550~580°C では Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のコーティングが剥離した。400~450°C では剥離は観察されなかった。550~580°C 部の Ti-Pd 反応器の酸化皮膜は 100 μm 以上に達し、ビッカース硬度は 660~772 に至った。高温・長時間の使用が Ti 基質の酸化皮膜の成長と脆化を引き起こしたと考えられる。

二点目は窒素挙動に関する研究である。SCWO の反応温度は燃焼に比べ低く、NO<sub>x</sub> (NO、NO<sub>2</sub>) が生成し難いとされている。燃焼における窒素挙動では温度と炭素との化合物 (HCN、NCO) が重要とされる。既往の研究は炭素による窒素挙動への影響を明確にしていなかった。第4章では NH<sub>3</sub> の SCWO に与える CH<sub>3</sub>OH の影響について検討した。CH<sub>3</sub>OH を NH<sub>3</sub> に対し 2 倍以上添加すると、NH<sub>3</sub> から N<sub>2</sub>O への転換率は約 4 倍の 0.5~0.6 に増加した。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> への転換率は 0.2 に至った。N<sub>2</sub>O は地球温暖化物質、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は腐食性物質のため低減方法を検討した。生成した N<sub>2</sub>O を分解するには SCWO の条件は適さなかった。N<sub>2</sub>O と NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の生成を抑制する方法 (例：二段反応) を本研究で提示した。第5章では、素反応解析を用い、窒素変換の反応経路を検討した。その結果、NH<sub>2</sub> と CO の生成物である HNCO が窒素挙動に影響を及ぼすことが明らかになった。

本研究で得られた新たな知見は、高濃度処理を実現するために有益なものである。