

オゾン酸化反応における硝酸鉄触媒の効果に関する研究

東北学院大学 学生会員 ○後藤 慎一
東北学院大学 鈴木 幸喜
東北学院大学 正会員 韓 連熙

【序論】

近年、有機化合物を迅速に分解・除去する方法として最も注目されているのは促進酸化処理法である。この促進酸化処理法は、オゾンと紫外線、光触媒、金属触媒、過酸化水素などを併用させることによって生成されるヒドロキシルラジカルを利用して有機化合物を迅速に分解・除去する処理方法である[1]。また、Beltranら[2]は、オゾンと金属触媒を併用し、有機物質の分解効率が向上され、ヒドロキシルラジカルが深く関与していることを報告した。そこで、本研究では、硝酸鉄触媒をオゾン酸化反応におけるヒドロキシルラジカルの生成や触媒サイクル反応について検討を行なった。

【実験方法】

試料溶液は *p*-クロロ安息香酸 (*p*-CBA) の濃度を 5 mg/l、溶液量 500 ml とした。オゾン単独処理 (オゾン濃度 : 5 mg/l)、吸着実験 (触媒 : 0.5 g)、オゾン/鉄触媒併用処理 (オゾン濃度 : 5 mg/l、触媒 : 0.5 g) を反応時間それぞれ 60 分とし、10 分ごとに試料を採取し、高速液体クロマトグラム (島津製作所、LC-9A) を用いて測定を行なった。また、ヒドロキシルラジカルの測定を電子スピン共鳴装置 (Electron Spin Resonance ; ESR) を用いて行なった。ESR は再蒸留水をオゾンガスで曝気し、水中微量有機物を除去後、水中残存オゾンがなくなるまで室温で放置し用いた。オゾン水は純粋酸素を用いて発生させたオゾンガスをガラス製ボールフィルターを通して反応槽内の純水に一樣に曝気させて調製した。処理後、直ちに石英製扁平セルに 15 μ l 移し、X-band ESR (日本電子、RES-1X) の測定を行い、シグナルは自作の積算プログラムを用いて定量した。X-band ESR の測定はマイクロ波出力 10 mW、マイクロ波周波数 9.432 GHz、磁場と磁場掃引幅 337.5 \pm 5 mT、磁場変調 100 kHz、変調幅 0.2 mT、時定数 0.1 sec、感度 1 \times 1000、掃引時間 1 min、室温下で行った。

【結果・考察】

オゾン単独の処理において、*p*-CBA の濃度はオゾン濃度依存性であることが確認された。60 分後の *p*-CBA の濃度は平均して約 45% であった (図 1)。触媒による吸着実験より最高値が 60 分で 2% 以下であった (data not shown)。

オゾンと鉄触媒併用処理においては、オゾン濃度を 5 mg/l とし、触媒 0.5 g を用いて行なった結果を図 1 に示す。オゾン単独処理の結果と比較すると、硝酸鉄含有量が 2.5 wt% は反応開始から 60 分後に約 8%、10 wt% では、60 分後に約 15% の *p*-CBA 濃度が下がることを確認された。10 wt% 以上の鉄含有量の場合は変化が見られなかった (data not shown)。

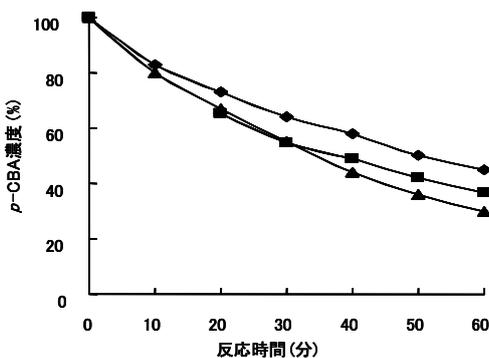


図 1. オゾン単独処理(5 mg/l), オゾン(5 mg/l)と硝酸鉄触媒併用処理. ◆ : オゾン単独処理(5 mg/l), ■ : オゾンと硝酸鉄触媒(Fe 含有量 2.5 wt%, 0.5 g), ▲ : 硝酸鉄触媒(Fe 含有量 10.0 wt%, 0.5 g).

キーワード オゾン酸化反応, 触媒, ヒドロキシルラジカル, 電子スピン共鳴装置

連絡先 〒985-0873 宮城県多賀城市中央 1 丁目 13-1 東北学院大学工学部 環境建設工学科 TEL 022-368-7341

また、ESR を用いたヒドロキシルラジカルの測定結果を図 2(a~c)に示した。オゾン単独より硝酸鉄触媒を併用した場合、鉄の含有量が増加すると共にヒドロキシルラジカルの生成が増加するのが確認できた。このことにより、鉄の含有量が増加するにつれ、*p*-CBA の減少率が增加することはヒドロキシルラジカルが *p*-CBA の分解に関与していると考えられる。

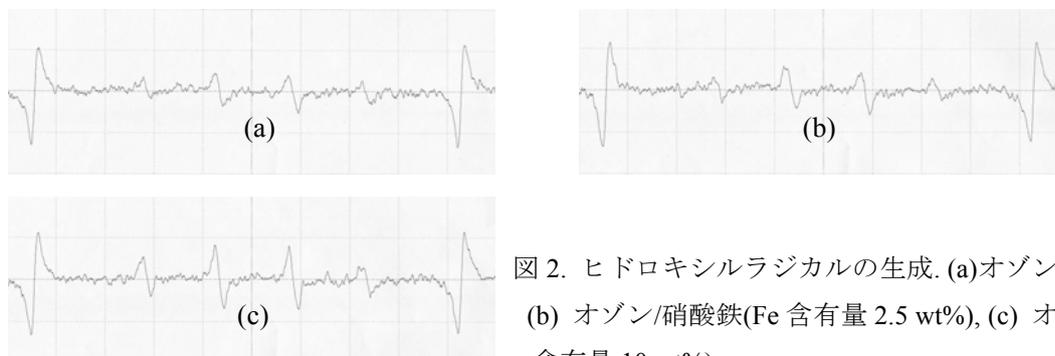


図 2. ヒドロキシルラジカルの生成. (a)オゾン単独(100 μ M) (b) オゾン/硝酸鉄(Fe 含有量 2.5 wt%), (c) オゾン/硝酸鉄(Fe 含有量 10 wt%).

このような結果により、硝酸鉄触媒の持続効果を求めるため、10 wt%の硝酸鉄触媒を用いて 20 回のオゾン硝酸鉄触媒併用処理を行った結果を図 3 に示した。オゾン(5 mg/l) 単独処理と硝酸鉄(Fe 含有量 10wt% 0.5g) 併用処理において 10 サイクルまでは、60 分後の *p*-CBA 減少率はオゾン単独処理より約 13 %の増加を示した。しかしながら、10 サイクル以降 *p*-CBA の減少率は徐々に低下を始め、20 サイクル目の *p*-CBA 減少率はオゾン単独処理より約 4 %の増加しか見られなかった。この結果より、本実験で用いた 10 wt%硝酸鉄触媒は 20 サイクルから 30 サイクルまでは触媒による促進効果が得られると考えられる。

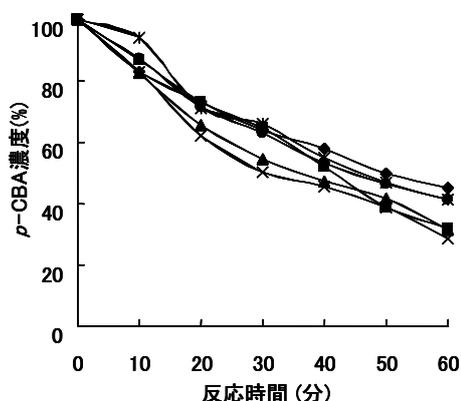


図 3.オゾン単独処理(5 mg/l)やオゾン(5 mg/l)と硝酸鉄触媒(Fe 含有量 10 wt%, 0.5 g)併用処理. ◆ : オゾン単独処理(5 mg/l), ■ : オゾンと硝酸鉄触媒(Fe 含有量 10 wt%,0.5 g)併用処理 1 回目, ▲ : オゾンと硝酸鉄触媒(Fe 含有量 10 wt%,0.5 g) 併用処理 5 回目, × : オゾンと硝酸鉄触媒(Fe 含有量 10 wt%,0.5 g) 併用処理 10 回目, * : オゾンと硝酸鉄触媒(Fe 含有量 10 wt%,0.5 g) 併用処理 15 回目, ● : オゾンと硝酸鉄触媒(Fe 含有量 10 wt%,0.5 g) 併用処理 20 回目.

【結論】

本研究で使用した硝酸鉄触媒は、鉄含有量が 10 wt%までは鉄の濃度に依存してヒドロキシルラジカルの産生が促進され、持続効果としては 20 サイクルまではオゾン単独処理の分解効率よりも高い効率を保つことを確認した。このことにより、排水中に含まれる有機化合物を効率良く分解・除去するには、オゾン酸化反応に硝酸鉄触媒 (Fe 含有量 10 wt%) を用いて処理を行うことが適していると考えられる。

【引用文献】

1. Erik J. Rosenfeldt, Karl G. Linden, Silvio Canonica and Urs von Gunten, Comparison of the efficiency of \cdot OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O_3/H_2O_2 and UV/H_2O_2 , Water Research, 40(20), pp.3695-3704(2006).
2. Fernando J. Beltrán, Francisco J. Rivas and R. Montero-de-Espinosa, Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water, Water Research, 39(15), pp.3553-3564(2005).