

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560642

研究課題名(和文) オゾン-触媒反応場による溶存態窒素酸化プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of catalytic ozonation system of aqueous nitrogen

研究代表者

越後 信哉 (ECHIGO, Shinya)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70359777

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：溶存窒素のうち、主にアンモニウムイオンのオゾン/触媒処理における酸化特性・機構について、常温・希薄水溶液中にて実験的検討を行った。その結果、オゾン/触媒処理におけるアンモニウムイオンの酸化は、触媒表面への吸着によって促進されること、またヒドロキシルラジカルの寄与は小さいことを示した。さらに、共存無機イオンの影響として、塩化物イオンおよびカルシウムイオンが存在するとき、アンモニウムイオンの酸化が促進されることを明らかにした。あわせて、有機物が共存する場合にも、酸化反応が促進されうることが指摘された。またその単位濃度あたりの寄与は、カルシウムイオンおよび塩化物イオンの寄与を上回ることを示した。

研究成果の概要(英文)：To better control trace ammonium ion in water, an important precursor of chlorinous odor of drinking water, the oxidation characteristics and mechanisms of ammonium ion in catalytic ozonation was investigated through a series of semi-batch oxidation experiments with a dilute aqueous solution at room temperature. Our results show that oxidation of the ammonium ion in catalytic ozonation is initiated by adsorption ammonium ion onto the catalyst surface, and that the role of hydroxyl radical is negligible. In addition, the oxidation of the ammonium ion was enhanced by some co-existing substances (i.e., chloride, calcium, acetate, and oxalate ions). That is, co-existing substances play a major role in catalytic ozonation.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木環境システム

キーワード：触媒 酸化処理 オゾン アンモニウムイオン

1. 研究開始当初の背景

水道水に対する不満の一つとしてカルキ臭の存在が挙げられるが、この原因物質の一つは、原水中に存在するアンモニウムイオンが消毒に用いられる塩素と反応して生成されるトリクロロアミンであるといわれている。水中の低濃度のアンモニウムイオンの制御には生物活性炭処理やイオン交換処理が適用可能であるが、前者は低水温期の効率に、後者は再生液の処理やコストに問題がある。

オゾンは優れた酸化剤であるが、アンモニウムイオンとの反応性は低いことが知られており、カルキ臭の制御手法としての効果は限定的であるとされる。一方、オゾン処理を触媒存在下で行うことで難分解性物質の除去性が改善するとの報告がある。アンモニウムイオンのオゾン/触媒処理に関する研究例は、特に常温・希薄溶液条件下ではほとんど存在しないが、近年のマテリアルサイエンスの急速な進歩を考えれば、多相系の反応を利用した水処理システムという選択肢を真剣に検討すべき状況にあると考えられる。

2. 研究の目的

本研究ではオゾン/触媒処理に着目し、アンモニウムイオンを除去するために最適な触媒を探索することとした。あわせて、その課程で優れた酸化特性を示した触媒を用いて、常温条件下での希薄溶液において、オゾン/触媒処理でのアンモニウムイオンの酸化特性・機構を、pH や触媒濃度、吸着等の実験条件の影響や共存物質の影響から明らかにすることを目的に実験的検討を行った。

3. 研究の方法

本研究で用いた試薬は、特に断りのない限りは和光純薬工業製の特級試薬あるいは同等の純度のものである。また、水溶液の調製、希釈等にはすべて MILLIPORE 製システム (Advantage A10) で精製した超純水を用いた。

アンモニウムイオンまたはオゾンを吸着、またはオゾンを分解しラジカル等の生成を促進しうる触媒を候補として選択した。そこでアンモニウムイオンやオゾンを吸着するものとしてゼオライトの一種である ZSM-5 型ゼオライトのうち、特にシリカ/アルミナ比の高い種類のものを用いることとした。また、オゾンを分解するものとして金属・金属酸化物触媒を用いることとした。ZSM-5 は ZEOLYST 社より、シリカ/アルミナ比が 280 の ZSM-5 型ゼオライトを入手した。金属・金属酸化物触媒は市販の 5 種、すなわち酸化白金 (PtO₂) (Wako)、白金/アルミナ (Pt/Al₂O₃) (Wako)、パラジウム/アルミナ (Pd/Al₂O₃) (Wako)、ルテニウム/アルミナ (Ru/Al₂O₃) (Wako)、アルミナ (Al₂O₃) (MP Biomedicals, Inc.) を用いた。

実験は、3 部から構成される。まず、上記の触媒について、中性条件下でアンモニウム

イオン酸化の可能性のある触媒のスクリーニングを行った。その後、酸化が確認できた 2 種類の触媒について pH や触媒濃度、触媒表面への吸着性等の実験条件や物理的性質による影響、を評価した。あわせて、共存無機イオンや共存有機物といった共存物質による影響からそれぞれアンモニウムイオン酸化反応の特性・機構に関する考察を行った。いずれもオゾン/触媒処理および吸着実験を行い、処理前後のアンモニウムイオンと硝酸イオンの濃度の変化を評価した。なお本研究では、硝酸イオンの生成を酸化反応の進行程度の指標として考察を行った。

反応は半回分式とし、250 mL の円筒フィルター付きガス洗浄瓶を用いて、触媒、アンモニウム塩 (1 mg-N/L)、リン酸緩衝液を含む水に、連続的にオゾンガスを送入した (送入率約 500 mg/L) オゾンガスの生成には、オゾン発生装置 (ED-OG-R4, エコデザイン) を用いた。原料は高純度酸素 (純度 99.995%, ジャパンエアガシズ) とした。吸着実験については、オゾンガスの送入なしに同様の操作を行った。また、ヒドロキシルラジカル捕捉剤である *t*-ブタノール (以下 TBA) を添加して同様の酸化実験を行い、ヒドロキシルラジカルの寄与について検討した。さらに、NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄, CaSO₄, シュウ酸ナトリウム、酢酸ナトリウムの影響について評価した。

4. 研究成果

(1) 触媒のスクリーニング: まず、スクリーニングの結果であるが、硝酸イオンの生成濃度が最大の触媒はパラジウム/アルミナ触媒 (Pd/Al₂O₃) であった。また、ルテニウム/アルミナ (Ru/Al₂O₃)、白金/アルミナ (Pt/Al₂O₃)、酸化白金 (PtO₂) がこれに次ぐ変換効率を示した。一方、アルミナのみ、ZSM-5 では、触媒を添加しなかった場合の結果と大きな差はなくほとんど酸化が進行しなかった。以降の検討では、アルミナ担持触媒として Pd/Al₂O₃ を用いることとした。あわせて、金属酸化物触媒として PtO₂ についても実験を行った。

(2) pH の影響: pH 4, 7, 8 の 3 段階でオゾン/触媒処理を行い、アンモニウムイオンの酸化効率の違いを比較した (図-1)。オゾン/PtO₂ 処理では pH による硝酸イオンの生成量変化は 1 ~ 6 µg-N/L と大きな変化はみられず、pH 依存性は低かった。これに対してオゾン/Pd/Al₂O₃ 処理では、pH によって硝酸イオン生成量は顕著に異なり、pH 4 と pH 7 では 89 µg-N/L の差がみられ、pH 7 においてアンモニウムイオンの酸化効率が最も高かった。これらの結果から、触媒によって pH の影響の大きさは異なる場合があり、今回用いた 2 つの触媒では反応機構が異なる可能性も考えられた。また、一つの仮説として pH によるアンモニウムイオン酸化への影響は、触媒の表面電荷の変化 (すなわち吸着特性) によ

ることが考えられる。これについては(5)において詳しく述べることにする。なお、浄水処理の条件に近い pH 7 における酸化効率が他の条件より低くないことから、以下の実験では原則 pH を 7 に固定して酸化実験を行った。

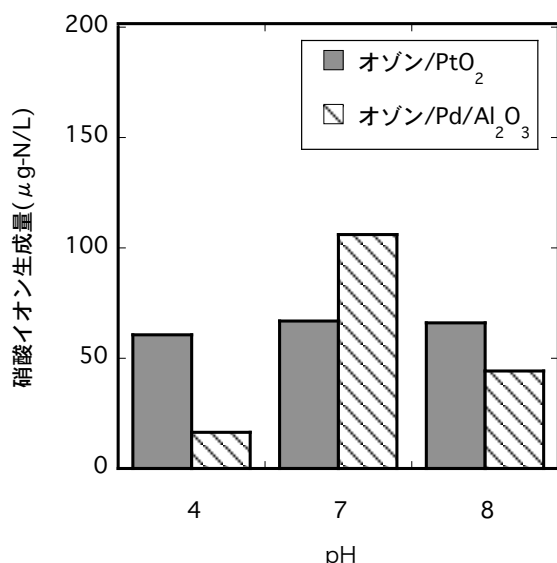


図-1 オゾン/触媒処理によるアンモニウムイオンの酸化にともなう硝酸イオン生成量の pH 依存性

(3) 触媒添加量の影響：中性域 (pH 7) において、触媒濃度を 0, 0.5, 1.0, 2.0 g/L の 4 段階でオゾン/触媒処理を行い、硝酸イオン生成量を比較した。いずれの処理においても触媒濃度が高いほど硝酸イオンの生成量が増加した。また、1.0~2.0 g/L といった比較的高い触媒濃度によってラジカル等の酸化剤が無効消費されることはないと考えられた。なお、触媒濃度が 0 g/L の時、硝酸イオンの生成量が 3~6 μg-N/L 程度と触媒添加時と比べて微量であることから、オゾン処理単独ではアンモニウムイオンの酸化が進行しないことを、実験的に確認した。触媒濃度が高いほど、水中のオゾンおよびアンモニウムイオンと触媒表面との接触が増えることから、アンモニウムイオンの酸化機構のひとつとして、これらの接触によるアンモニウムイオンの酸化促進が考えられた。

(4) ヒドロキシルラジカルの影響：オゾン/触媒処理における触媒表面への接触によって、アンモニウムイオンの酸化が促進される反応としてはいくつか考えられる。まず触媒表面において分子オゾンの自己分解が促進され、生成されたヒドロキシルラジカル等の活性酸素によってアンモニウムイオンの酸化が促進される機構である。この仮説を検証するために、ヒドロキシルラジカルのスカベンジャーである TBA 添加時の硝酸イオン生成量を評価した。

しかし、TBA を添加しても、オゾン/PtO₂ 処理では硝酸イオンの生成量に変化は見ら

れなかった。なお、本実験におけるオゾン注入量はおよそ 10 mM であることから、TBA とオゾンの反応を考えたとき TBA の添加濃度は十分、もしくは過剰量であると考えてよい。これより、オゾン/PtO₂ 処理によるアンモニウムイオンの酸化にはヒドロキシルラジカルの寄与はないといえる。一方、オゾン/Pd/Al₂O₃ 処理では TBA 添加量が増加すると、硝酸イオン生成量にわずかな減少が見られた。ヒドロキシルラジカルも一定の寄与をしていることも考えられるが、減少量はわずかであり、ヒドロキシルラジカルの寄与はあったとしても小さいと考えられた。以上の結果は、オゾン/触媒処理におけるアンモニウムイオンの酸化にはヒドロキシルラジカルの寄与はなく、別の活性酸素種、もしくは分子オゾンによる直接反応が重要であると考えられた。

(5) 吸着性：ここまでの結果から酸化反応の第 1 ステップとして、アンモニウムイオンの触媒表面への吸着が考えられる。そこで、触媒表面へのアンモニウムイオンの吸着量による酸化効率の違いを比較するために、pH 4, 7, 8 の 3 段階で吸着実験を行った。触媒濃度が高いほどアンモニウムイオンの酸化は促進されたことから触媒濃度は 2.0 g/L とした。

PtO₂ では、触媒添加直後にサンプリングを行っているにもかかわらず、650 μg-N/L ~ 900 μg-N/L のアンモニウムイオンが吸着された (図-2)。pH 7 では接触時間前後でのアンモニウムイオンの吸着量にさほど大きな差は見られなかったが、pH 4 および pH 8 では接触時間前後で 50~150 μg-N/L の差が見られた。Pd/Al₂O₃ では、触媒添加直後にサンプリングを行った場合の吸着量は平均して 210 μg-N/L であり、PtO₂ と比較するとかなり少なかった (図-3)。接触時間終了後は pH 7 のとき吸着量は最大となり、水相の減少量として 705 μg-N/L の吸着が見られた。pH 4 および pH 8 の時のアンモニウムイオンの吸着量は、平均して 263 μg-N/L であり、pH 7 における吸着量とは大きな差が見られた。

ここで図-1 および図-2, 3 を比較すると、どちらの触媒も硝酸イオン生成量の pH 依存性と触媒表面への吸着量の pH 依存性が類似していた。これらの pH 依存性はいずれも触媒表面の電荷状態の変化によるものと考えられ、オゾン/触媒処理によるアンモニウムイオンの酸化は触媒表面へのアンモニウムイオンの吸着によって開始されると考えられた。

(6) 共存無機イオンの影響：Na₂SO₄ 添加時、オゾン処理、オゾン/PtO₂ 処理、オゾン/Pd/Al₂O₃ 処理において硫酸イオン 1 mM あたりの硝酸イオンの変化量は Na₂SO₄ 無添加時に比べてそれぞれ、0.8 μg-N/L, 2 μg-N/L, 5.8 μg-N/L とわずかである (表-1~3)。この結果より、ナトリウムイオンおよび硫酸イオ

ンはアンモニウムイオンの酸化には影響を与えないと考えられる。

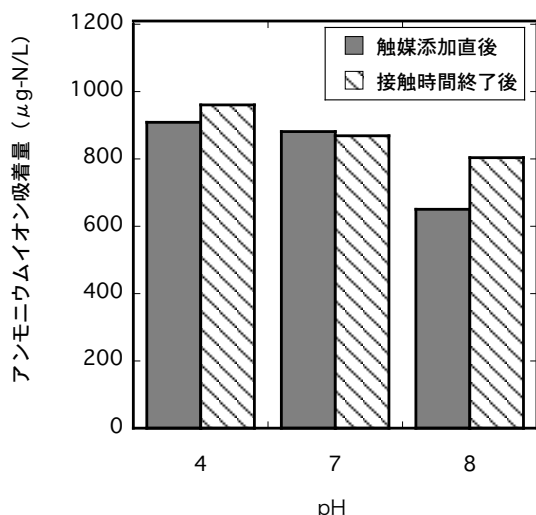


図-2 PtO₂のアンモニウムイオン吸着量に関するpH依存性

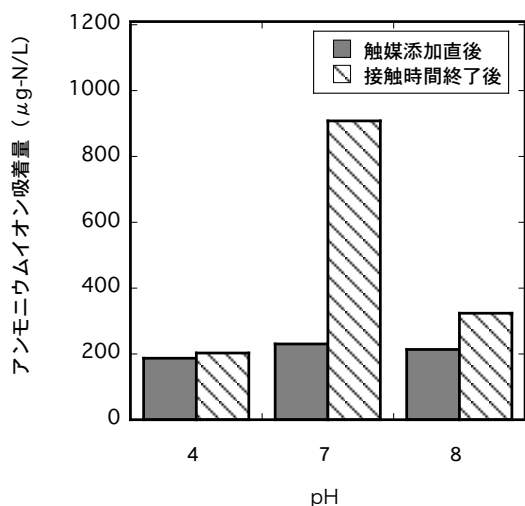


図-3 Pd/Al₂O₃のアンモニウムイオン吸着量に関するpH依存性

一方、CaSO₄添加時には、オゾン/PtO₂処理、オゾン/Pd/Al₂O₃処理において、硝酸イオンの生成量は増加傾向にあった。CaSO₄添加時の硫酸イオン1 mMに対する硝酸イオンの増加量はそれぞれ、5.6 μg-N/L、23 μg-N/Lであった。前述のように、硫酸イオンによる寄与はないと考えられるため、カルシウムイオンがアンモニウムイオンの酸化に関与したものと推測される。

表-1~3に示すようにNaClとCaCl₂を添加した場合を比較すると、塩化物イオン1 mMあたりの硝酸イオンの変化量は、CaCl₂を添加時の方が大きかった。このことよりアンモニウムイオンの酸化には、カルシウムイオンもしくは塩化物イオンの寄与が大きいと考えられた。

表-1 オゾン処理における各イオン1 mMあたりの硝酸イオン生成量変化 (+/-は系内にそれぞれのイオンが存在している(+)/かしていない(-)を示す)

Na ⁺	Ca ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	1 mMあたりの硝酸イオン変化量(μg-N/L)
+	-	+	-	7.14
-	+	+	-	22.70
+	-	-	+	-0.80
-	+	-	+	2.00

表-2 オゾン/PtO₂処理における各イオン1 mMあたりの硝酸イオン生成量変化

Na ⁺	Ca ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	1 mMあたりの硝酸イオン変化量(μg-N/L)
+	-	+	-	6.71
-	+	+	-	26.80
+	-	-	+	-0.20
-	+	-	+	5.63

表-3 オゾン/Pd/Al₂O₃処理における各イオン1 mMあたりの硝酸イオン生成量変化

Na ⁺	Ca ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	1 mMあたりの硝酸イオン変化量(μg-N/L)
+	-	+	-	4.02
-	+	+	-	35.90
+	-	-	+	-5.81
-	+	-	+	23.40

表-4 各処理における共存有機物1 mMあたりの硝酸イオン生成量変化

	シュウ酸ナトリウム 1mMあたりの硝酸 イオン生成量(μg- N/L)	酢酸ナトリウム 1mMあたりの硝酸 イオン生成量(μg- N/L)
オゾン処理	3.38	2.86
オゾン/PtO ₂ 処理	16.02	3.83
オゾン/Pd/Al ₂ O ₃ 処理	7.773	44.07

塩化物イオンによるアンモニウムイオン酸化の促進は、オゾンと塩化物イオンの反応によって生じた次亜塩素酸イオンによるものと考えられる。塩化物イオン濃度が高濃度である試水に溶解したオゾンは、酢酸のようにオゾンとの反応性の小さい有機物との反応よりも塩化物イオンとの反応が優先的に進む。通常考えられる塩化物イオン濃度ではこの反応は起きないと考えられるが、オゾン送込量が500 mg/Lと多いことから、塩化物イオンとオゾンの反応が起こると仮定すれ

ば、オゾン処理単独でも塩化物イオンの濃度が高くなれば硝酸イオンの生成量が増加することが説明できる。

このように無機イオンによっては、オゾン/触媒処理においてアンモニウムイオンの酸化が促進される場合があることがわかった。

オゾン/PtO₂ 処理では酢酸ナトリウムおよびシュウ酸ナトリウム 1 mM あたりの硝酸イオンの増加量は、それぞれ 3.83 μg-N/L, 16.02 μg-N/L であった (表-4)。一方、オゾン/Pd/Al₂O₃ 処理では、シュウ酸ナトリウム 1 mM あたり 7.77 μg-N/L, 酢酸ナトリウム 1 mM あたり 44.02 μg-N/L の硝酸イオン増加がみられた。

以上の結果は、条件にもよるが有機物が共存することでオゾン/触媒反応によるアンモニウムの酸化が促進される場合があることを示している。この原因として、有機物濃度が高いためラジカルスカベンジャーとしてヒドロキシルラジカルを消費して分子オゾンの安定化に寄与したことや、有機ラジカルの関与があげられる。

また表-1~3 の結果と表-4 の結果を比較すると、これらの有機物の単位濃度あたりの反応促進効果は、カルシウムイオンおよび塩化物イオンと同等もしくはそれ以上であることがわかる。このことから、オゾン/触媒反応における共存有機物の重要性が指摘できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 1 件)

①越後信哉, 伊藤禎彦, 室井隆徳 : オゾン/触媒反応場を利用したアンモニアの酸化, 日本オゾン協会第 21 回年次研究講演会講演集, pp. 113-116, 2012.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

越後 信哉 (ECHIGO, Shinya)

研究者番号 : 70359777