

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：11201

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19857

研究課題名（和文）太陽光を利用した有機窒素化合物の廃水処理手法の開発

研究課題名（英文）Treatment of organic nitrogen compounds from wastewater using solar light

研究代表者

晴山 渉（Hareyama, Wataru）

岩手大学・理工学部・助教

研究者番号：00451493

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、化学プラント等から発生する有機窒素化合物の廃水処理を、鉄触媒を用いた太陽光エネルギーによる光反応により、有機分と窒素分の同時処理を目標とした。

化学プラント等で利用されているN-メチル-2-ピロリジノン等を分解物質として、光分解実験を行った結果、Fe(III)濃度が100mg/L、pH2付近の条件を最適条件として、窒素ガスの生成と全有機炭素の減少を確認した。本分解法は、ピロリジノン、アミド化合物において効果的な手法であることが分かった。また、Fe(III)単独では、反応速度が小さいが、キレート剤を添加することで、反応速度を増加できることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光エネルギーの工業利用は、電気エネルギーへの変換がこれまで中心に議論されてきている。しかし、現在、電気エネルギー等を利用して行っている工業工程に対して、直接的に太陽光エネルギーを利用できる光反応等に変換して行くことも持続維持可能な社会実現のための重要な研究事項である。本研究の成果により、これまで環境汚染物質の除去のために2工程以上の要しているプロセスを、太陽光を反応エネルギーとした1工程の処理プロセスに変更できる可能性が示された。本実験を基礎データとして、実用レベルの検討をさらに進めることにより、化学プラントの廃水処理等が、大幅な低エネルギー化、低コスト化ができる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study is to treat organic nitrogen compounds from wastewater, which is needed two-step treatment processes for organic carbon and nitrogen removal, by one-step treatment process of photoreaction of ferric catalyst using solar energy.

Organic nitrogen compounds using in chemical plants such as N-methyl-2-pyrrolidinone were used for the photodegradation experiments in this study. The generation of nitrogen gas and the decrease of total organic carbon by photodegradation of organic nitrogen compounds were confirmed in the optimal conditions of Fe:100mg/L and initial pH2. This process was effective for treatment of pyrrolidinone and amide compounds. This photoreaction rate of Fe(III) was increased by addition of chelating agent.

研究分野：環境工学

キーワード：光分解 有機窒素化合物 太陽光 促進酸化法

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

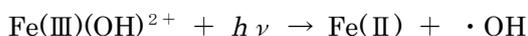
従来の処理方式において、有機窒素化合物を含有する廃水の処理は、窒素分の処理、有機分の処理が必要となる。そのため、最低でも2段階以上の処理工程からなる分解処理が一般的に行われている。多くの排水処理は、生物学的処理により行われるが、化学プラントで溶媒等に使用される有機窒素化合物では、難生分解性の物質である場合や、生物処理には負荷が大きすぎるほど高濃度で存在する場合がある。それらの場合は、高コスト・高エネルギーとなるが、化学的酸化処理等もさらに組み合わせた処理が行われている。

一方、太陽光エネルギーの工業利用は、電気エネルギーへの変換がこれまで中心に議論されてきている。しかし、現在、電気エネルギー等を利用して行っている工業工程に太陽光エネルギーを直接的利用した光反応などに変換して行くことも持続維持可能な社会実現のための重要な研究事項であると考えている。このことから、太陽光エネルギーを利用した環境汚染物質処理などに発展展開させていくことが重要である。

### 2. 研究の目的

化学プラント等から発生する有機窒素化合物の廃水処理は、環境汚染物質の除去のために、有機分の処理と、窒素分の処理を行う2工程以上の処理プロセスが必要となっている。この処理を低エネルギー化、低コスト化するために、太陽光を反応エネルギーとした、1工程の処理プロセスとすることを本研究の目的とした。

Fe(III)は、pH3程度の領域で、下記の光反応を起こす。



この反応により、生成する強酸化剤のヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )は、様々な有機物質を酸化分解ができる。さらに、この光反応は、太陽光の波長域で反応を起こすことができる。しかし、この化学反応を有機窒素化合物の分解に適用し、分解生成物を十分に把握した研究は少ない。

そこで、本研究では、鉄触媒を用いた有機窒素化合物の光分解実験を実施し、その有機分と窒素分の分解挙動や分解条件を検討した。さらに、本処理方式を実用化するために、有機窒素化合物の光分解反応の促進化についても検討を行った。

### 3. 研究の方法

有機窒素化合物を量り取り、蒸留水に溶かした後、pHを所定のpHに調整した。この水溶液を30 mLの複数本のバイアル瓶にホールピペットで15 mLずつ採取した。これらのバイアル瓶を酸素ガスでバブリングし、気相を酸素ガスに置換し、速やかにゴム栓とキャップにより密封した。試料は25°Cの恒温器内に入れ、1時間放置した後、1本の試料を用いて、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 濃度、全有機炭素(TOC)の初期値を測定した。分解実験用の試料には、Fe(III)が所定の濃度となるように、シリンジでゴム栓を通じてFe(III)水溶液を添加し、ブラックライトランプが設置されている25°Cの恒温器内で振盪機により $400 \text{ min}^{-1}$ で攪拌した。この試料を所定時間ごとに気相中の $\text{N}_2$ ガス濃度をTCD検出器付きのGCにより測定した。なお、酸素のバブリングにより空気中の窒素が完全に除去することは出来ないため、窒素ガス濃度は、各測定値から初期値を引いた値を $\text{N}_2$ 濃度とした。また、分解実験終了後には、再度 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 濃度、TOCを測定した。

### 4. 研究成果

#### (1)NMPとDMACのFe(III)による光分解挙動

まず、化学プラント等で溶媒として使われるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とジメチルアセトアミド(DMAC)のFe(III)による光分解実験を行った。Fe(III)を100mg/L、初期pH3とした実験結果を図1に示した。NMP、DMACどちらにおいても、光照射を行っていない条件では、窒素ガスは生成していないが、光を照射した条件において、窒素ガスが生成している。よって、NMP、DMACが光分解したことにより、有機窒素化合物中の窒素が窒素ガスとなり、バイアルの気相に蓄積したと考えられる。

また、この条件における光分解前後のTOCを測定した結果、NMPは、光非照射の条件で初期値から約10%しか減少していなかったのに対し、光照射の条件では初期値から約45%と大きく減少していた。DMACにおいては、光非照射条件で初期値から約5%減少、光照射の条件で初期値から約40%減少していた。よって、光分解により有機窒素化合物中の炭素は二酸化炭素となり、酸化分解していることが分かる。

さらに、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ も、分解前後で測定したが、初期窒素量から考えると、これらの物質は光分解後にほとんど生成していないことが分かった。

以上のことから、NMPとDMACは、Fe(III)を用いた光分解により、窒素分と有機分の1段階処理ができる可能性が見い出された。

## (2) Fe(III)による NMP 分解条件の検討

NMP の光分解条件として、Fe(III)濃度の影響と初期 pH の影響の検討を行った。

Fe(III)濃度の影響を調べる実験では、Fe(III)濃度を 0~200mg/L に変化させ、その際の N<sub>2</sub> ガスの生成速度を調べた。その結果、Fe(III)濃度が 100mg/L までは、Fe(III)濃度が増加すると N<sub>2</sub> ガスの生成速度が大きくなる傾向があるが、Fe(III)濃度を 200mg/L とすると Fe(III)濃度 100mg/L の条件と、N<sub>2</sub> ガスの生成速度に大きな差は見られなかった。よって、Fe(III)濃度 100mg/L の条件が、最適値であると考えられる。

次に、初期 pH の影響を調べるために、初期 pH2~pH5 まで変化させ、N<sub>2</sub> ガス濃度の生成速度を調べる検討を行った。初期 pH が 5 から 2 に下がるにつれて、N<sub>2</sub> ガス濃度の生成速度は増加していった。pH2 付近の条件で、最も窒素ガスの生成速度が大きいことが分かった。

また、これらの条件において、TOC の測定も実施したが、TOC 濃度の減少も同様に確認された。

## (3) 種々の有機窒素化合物の光分解

次に、Fe(III)による有機窒素化合物の光分解の適用範囲を明らかにするために、種々の有機窒素化合物について、同様の光分解実験を行い、窒素分、有機分の挙動を調べる実験を行った。実験は、ピロリジノン、アミド、アミン、ニトロ化合物等を分解物質に用いて行い、前述の最適反応条件を実験条件とした。その結果、ピロリジノン化合物、アミド化合物のほとんどの物質において、TOC の減少と窒素ガス生成が確認された。また、アミン化合物とニトロ化合物においては、TOC の減少と窒素ガスの生成が同時に起こる物質は、少ないことが分かった。

ピロリジノン化合物においては、分解物質として用いたどの物質においても、TOC の減少と窒素ガスの生成が、同時に確認された。よって、本手法は窒素を含む 5 員環構造を有する化合物に対して、特に有効であると考えられる。

## (4) Fe(III)による有機窒素化合物光分解の反応促進

図 1 に示したとおり、Fe(III)による有機窒素化合物の光分解反応は、分解が完了するまでに約 200h と長時間の反応時間が必要となる。そこで、本分解方法の反応速度を増加させる目的で、Fe(III)を有機酸でキレート化させ、光反応の反応効率を増加させることができないか検討を行った。有機酸として、シュウ酸、クエン酸、酒石酸を用いて、これらの有機酸を添加した Fe(III)による NMP と DMAC の光分解実験を行った。その結果、酒石酸をキレート剤として用いることで、窒素ガスの生成速度が増加できることが明らかとなった。また、酒石酸を添加した条件では、Fe(III)濃度を 200 mg/L まで増加することができ、その条件にあわせた酒石酸の添加量条件も最適化した結果、約 10h で窒素ガスの生成が完了するという、著しい反応速度の増大を確認できた。ただし、水溶液中 TOC を完全に除去することは出来なかったため、今後さらなる反応条件の検討が必要である。

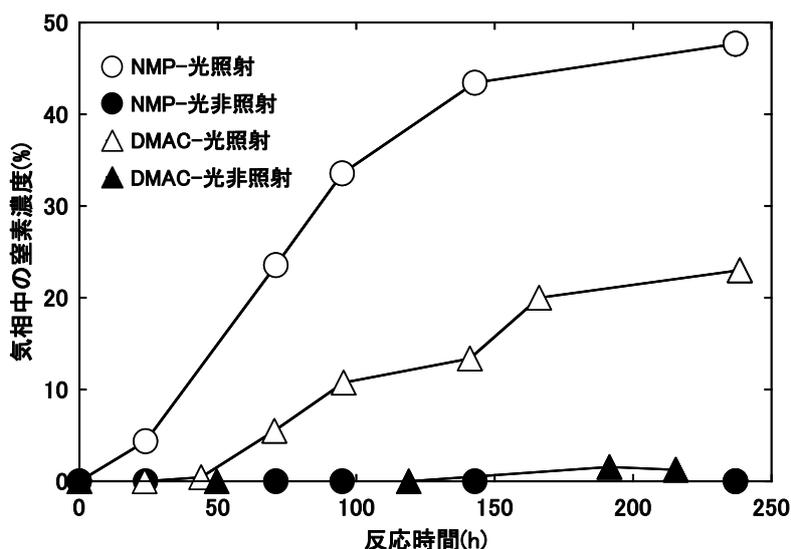


図 1. 有機窒素化合物の光分解における N<sub>2</sub> の生成<sup>1)</sup>

(Fe(III)=100mg/L, 初期 pH3)

<引用文献>

晴山 渉：太陽光利用を目指した有機窒素化合物の光分解，第 57 回日本水環境学会年会講演集 (2023), p491

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 晴山 涉
2. 発表標題 太陽光利用を目指した有機窒素化合物の光分解
3. 学会等名 第57回日本水環境学会年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------