

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010 ～ 2011

課題番号：22656182

研究課題名（和文） 光フェントン型反応とフェライト触媒による有機汚染物質の水中での完全酸化分解

研究課題名（英文） Mineralization of organic pollutants in the water utilizing photo-assisted Fenton reaction and ferrite catalyts

研究代表者 中川 浩行 (NAKAGAWA HIROYUKI)

京都大学環境安全保健機構 准教授

研究者番号：40263115

研究成果の概要（和文）：本研究では、フェントン酸化における鉄スラッジの発生抑制と無機化の促進を目的として、固体で磁気分離可能なフェライト触媒を用いて光照射と組み合わせる方法を検討した。フェライト触媒をフェノールの分解触媒として検討したところ、酸性条件下では、光照射なしでも分解が進行したが、触媒から溶出した鉄イオンの影響であった。鉄イオンの溶出を抑制する方法として、反応時の pH を中性にしたところ、鉄イオンの溶出を抑制することができ、さらに光照射と組み合わせることで分解が進行した。検討した触媒の中では、銅フェライト触媒の場合が最も高い無機化率を達成できた。最も分解が進行したのは、銅フェライト触媒を 125 mg/L 投入した場合で、100 mg/L のフェノールを 3 時間処理することによって炭素基準で 90%以上 CO₂ まで酸化分解することに成功した。

研究成果の概要（英文）：In this study, the method using a ferrite solid catalyst combined with UV irradiation is examined for wastewater treatment in order to suppress the generation of iron hydroxide sludge and to promote mineralization. Magnetic separation can be utilized for removing ferrite catalysts from water. Phenol was degraded in the presence of a catalyst in the acidic condition, however, it was due to the iron ions eluted from catalysts. In order to suppress the elution of iron ion, the treatment was performed at neutral pH. In the case of using a Cu-ferrite catalyst at 125 mg/L, more than 90 % of phenol of 100 mg/L could be mineralized in 3h with a high pressure mercury irradiation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,200,000	0	2,200,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
総計	3,000,000	240,000	3,240,000

研究分野：環境化学

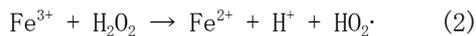
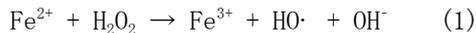
科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学 プロセスシステム

キーワード：廃水処理、フェントン反応、酸化分解、フェライト触媒

1. 研究開始当初の背景

有機物を含んだ廃水の処理技術としては、微生物を利用した活性汚泥法が一般的であるが、処理速度が遅く、発生する余剰汚泥の処理も問題となる。促進酸化技術 (AOPs; Advanced Oxidation Processes) は、活性なラジカル種を発生させ、室温付近の温度で有機物を酸化分解する技術の総称であり、廃水処理技術として期待されている。AOPs としては、オゾン酸化、UV 照射、フェントン酸化、光触媒等、様々な技術が提案されているが、フェントン酸化は、比較的安価で安全な薬剤 (Fe^{2+} 、 H_2O_2) を用いている上に難分解性の有機物も効率よく酸化分解できることから、30 年ほど前から積極的に廃水処理への応用研究がなされている。

フェントン酸化では、 Fe^{2+} と H_2O_2 の反応によって生成する OH ラジカル (式(1)) で有機物を酸化分解する。



式(1)が一般的にフェントン反応と呼ばれている。フェントン反応では、 Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化されるが、 H_2O_2 は還元剤としても働くため、式(2)のように Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元され、 H_2O_2 の存在下では、フェントン反応が持続的に起こることが報告されている。しかしながら、 H_2O_2 による Fe^{3+} の還元速度は非常に遅いため、実用上は多量の Fe^{2+} を使用しなければならず、処理後には多量の鉄スラッジ (FeOOH) が発生することになる。この鉄スラッジは、鉄イオン源としてリサイクルできないため、廃棄物として処理しなければならない。また、フェントン酸化では、有機物を完全に CO_2 まで酸化分解 (無機化) することが困難である。このため、フェントン酸化の実プロセスでの利用は、ごく一部に限られている。

フェントン酸化において、無機化率を向上させる手段としては、フェントン酸化中に光を照射する光フェントン反応が非常に有効であることが報告されている。我々は、光フェントン反応において、シュウ酸/ Fe^{3+} 錯体が光によって電荷移動を起こし、 Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元されるとともにシュウ酸が酸化されて CO_2 になる Ligand-Metal Charge Transfer (LMCT) が無機化率の向上に大きく寄与していることを発見した。よって、このような機構を固体触媒で実現できれば、フェントン酸化における課題を克服することができ、フェ

ントン酸化の適用範囲が大きく広がると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、固体触媒でフェントン酸化を実現するために、酸化鉄系について検討を行う。固体触媒を使用する上での問題点は、均一系と比較して、接触効率が良くないので、活性が著しく低くなってしまふことである。高い活性を維持するためには、なるべく小さな微粒子を使用することが好ましいが、微粒子では、処理水との分離が難しい。そこで、磁気分離が可能な磁性固体触媒として、フェライトを使用する。よって、本研究の目的は、磁気分離可能なフェライト系触媒と光フェントン型反応を利用して廃水中の有機汚染物質を完全に酸化分解する技術を開発することとした。

3. 研究の方法

フェライトは、 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ で表わされる酸化鉄系磁性体であり、M には種々の遷移金属イオンが入り、 $x = 0 \sim 1$ の値を取る。フェライトを水中で触媒として利用する場合、なるべく微粒子の状態で分散していることが重要である。そのためには、表面が親水性であることが必要であるが、高温での熱処理は表面の親水性を著しく低下させることになる。そのため、高温で熱処理をしなくても磁性を持つフェライトを調製できる湿式酸化法でフェライト触媒を調製した。

湿式酸化法によるフェライト調製法は、以下の手順で行った。

- 1) 所定濃度 (1000~2000 mg/L) の遷移金属イオン (Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) を含む 0.1 M FeSO_4 水溶液 1 L を調製した。
- 2) NaOH 水溶液で pH を 10 とした。
この時、 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}(\text{OH})_6$ の混合水酸化物の沈殿が生成する。
- 3) マントルヒーターで 65 °C とし、空気を 150 mL/min でバブリングさせた。
- 4) 所定時間反応させた後、室温まで冷却した。
- 5) pH を 7 に調整し、遠心分離、純水による洗浄を 3 回繰り返してから 105 °C で乾燥した。



図1 フェライト調製装置の写真

分解実験は、100 mg/L のフェノール水溶液 250 mL に対し、フェライト触媒を所定量加え、超音波洗浄により、フェライトを分散させた。pH の調整と H_2O_2 を加えて反応を開始した。光照射に関しては、ケミカルランプ ($\lambda = 365$ nm : 出力 6 W) および高圧水銀ランプ (出力 100 W) を使用した。ケミカルランプはビーカー側面より照射し、高圧水銀ランプは冷却管内にセットしてからビーカーの中心に挿入して照射した。反応後の処理水の分析に関しては、4-アミノアンチピリン法によるフェノール濃度、イオダイド法による H_2O_2 濃度、TOC 計による全有機炭素濃度を測定した。

4. 研究成果

図1に Ni/Fe および Mn/Fe 触媒を 200 mg/L (触媒投入量 $W_{cat} = 50$ mg) とした時の反応時間 2 時間後のフェノールの分解率を示す。Ni/Fe については、pH=3 において 2 時間後ではほぼ完全にフェノールが分解していた。しかしながら、この時、触媒中の Fe が反応液中に 1.4 mg/L 程度溶出していた。Fe の溶出がほぼ見られなかった pH=4 では、2 時間後の分解率が 5%程度であった。フェントン反応自身は、pH=3~4 で活性が高いと言われていることを考えると、pH=3 での高い分解率は溶出した Fe イオンのためであると考えられる。

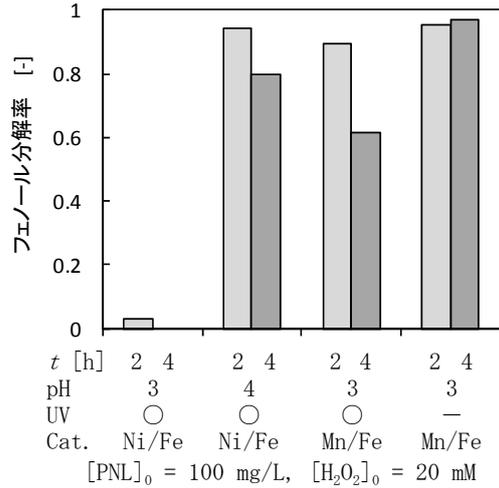


図2 Ni/Fe、Mn/Fe 触媒を用いた時のフェノールの分解率

次に Cu/Fe について検討する。Cu/Fe 触媒を 200 mg/L とし、その他の条件は図2と全く同じ条件において、フェノールの分解を実施したところ、pH = 3、4 いずれにおいても反応時間 2 時間で 95%のフェノールを分解できた。そのため、TOC 残留率で評価する。

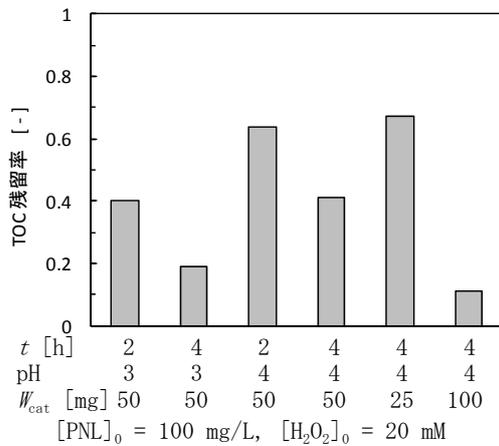


図3 Cu/Fe 触媒を用いた時の TOC 残留率

図3に Cu/Fe 触媒を使用した時の TOC 残留率を示す。pH = 3 における結果を見ると、2 時間で 0.4、4 時間で 0.2 程度であり、非常に TOC 残留率が低い、つまり無機化率が高いことがわかる。これは、通常の Fe²⁺イオンを用いたフェントン酸化よりも高い無機化率であったが、鉄イオンが数 mg/L、銅イオンが 20 mg/L 程度溶出していた。そのため、溶出量とほぼ同量の Fe²⁺と Cu²⁺でフェノールのフェントン酸化を実施したところ、Cu/Fe 触媒を使用したものとほぼ同じ結果が得られた。

このことから、図3で高い無機化率が得られた原因として、触媒から溶出した鉄イオンと銅イオンの効果が大きいことがあげられる。また、同じ鉄イオン濃度で銅イオンが存在しない条件下で、同様のフェントン酸化を実施したところ、TOC残留率は、4時間で0.72であり、銅イオンには無機化率を著しく向上させる効果があることがわかった。次に、pH = 4における結果 ($W_{\text{cat}} = 50 \text{ mg}$) を見ると、2時間で0.65、4時間で0.4程度であり、pH = 3よりも無機化率は低いものの、高い無機化率が得られた。pH = 4において、触媒投入量の影響を見ると、触媒投入量が多い方がTOC残留率は低く、 $W_{\text{cat}} = 100 \text{ mg}$ では4時間で0.1まで低減させることができた。ただし、pH = 4の場合でも鉄イオンおよび銅イオンの溶出は見られ、特に銅イオンに関しては、溶出量が投入量にほぼ比例していた。

固体触媒の効果を評価するためには、鉄イオンおよび銅イオンの溶出量を抑制する必要がある。そのため、以下の方法を検討した。

1. 熱処理によって結晶を安定化させる。
2. 処理時のpHを中性付近にする。

1の熱処理については、200 °Cおよび400 °Cで行ったが、銅イオンの溶出はやや抑制されたものの、鉄イオンに関しては、ほぼ同じであり、イオン溶出の抑制効果は低かった。一方、2に関しては、pH = 6としたところ、鉄イオンの溶出がほとんどなくなり、銅イオンの溶出量も半分以下になった。ただし、pH = 6の条件では、光照射なしでは反応がほとんど進行しないので、出力の高い100 Wの高圧水銀ランプによる照射を行った。

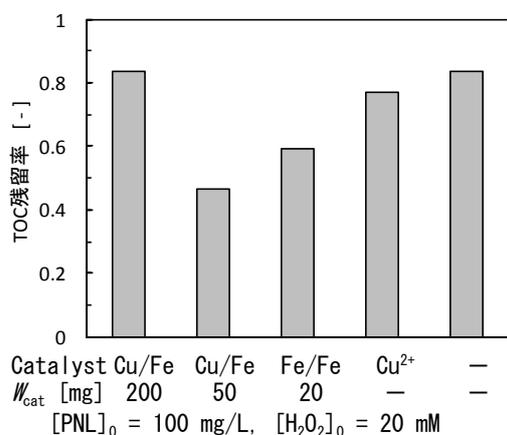


図4 pH=6においてCu/Fe触媒を用いた時のTOC残留率

図4に2時間処理した時のTOC残留率を示す。Cu/Fe触媒を50 mg投入した場合、TOC残留率が0.46であり、最も無機化が進行した。一方、触媒を全く投入しない場合は、0.84であり、光照射と過酸化水素でも無機化は進行することがわかった。溶出した銅イオンの影響を検討するため、触媒を投入せず、触媒投入時とほぼ同じ濃度の銅イオンを添加したところ、TOC残留率は0.77であり、明らかに溶出した銅イオンではなく、投入した固体触媒の効果により無機化が大きく進行していると言える。

Cu/Fe触媒の投入量の影響については、投入量を50 mgから200 mgに増加させると、TOC残留率は0.46から0.84に増加し、無機化率が減少した。このことは、触媒濃度が高くなると、触媒による光の遮蔽効果が高くなるため、無機化率が低下することを示している。TOC残留率が、触媒がない場合とほぼ同じであることから、触媒効果はあるが光の遮蔽効果と相殺することが考えられる。触媒としてFe/Fe (Fe₃O₄)触媒を使用した場合でも、TOC残留率は0.6であり、無機化を進行させる効果があった。

無機化が進行したCu/Fe触媒 ($W_{\text{cat}} = 50 \text{ mg}$) およびFe/Fe触媒 ($W_{\text{cat}} = 20 \text{ mg}$) について、TOC残留率の経時変化を測定した。図5にTOC残留率の経時変化を示すが、比較のために全く触媒を加えない場合 (non) とCu²⁺イオンを加えた場合 (Cu²⁺) も示した。

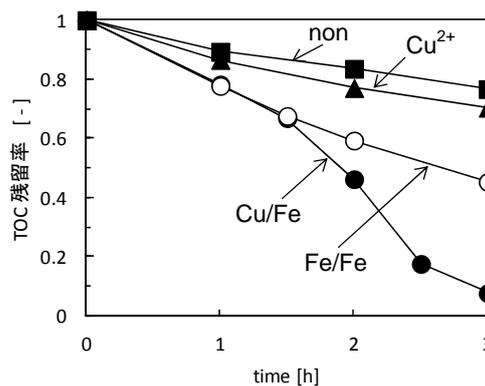


図5 TOC残留率の経時変化

無触媒およびCu²⁺イオンのみの場合については、ともにTOC残留率は3時間後までほぼ単調に減少し、0.7~0.75となっている。Cu²⁺イオンを加えた場合の方が、ややTOC残留率は低い傾向にあるが、ほぼ同程度であると判断できる。Cu/Fe触媒の場合は、1.5時間ま

で単調に TOC 残留率は減少した後、急激に減少し、3 時間後には 0.1 以下になった。このように Cu/Fe 触媒は無機化に対して非常に効果的である。Fe/Fe 触媒に関しては、反応初期は Cu/Fe 触媒とほぼ同程度であり、3 時間後までほぼ同じ速度で無機化が進行している。Cu/Fe 触媒ほどの効果は見られないが、無触媒と比較すると、明らかに無機化の効果があることがわかる。

以上のように、pH = 6 という中性であっても、光照射とフェライト触媒を組み合わせることで、無機化を進行させることに成功した。中性でも無機化を進行させることができたので、pH の調整が必要なくなる上に鉄イオンの溶出もほぼ抑制できた。一方、銅イオンについては、中性であっても微量の溶出が見られた。ブランク実験では、銅イオン自身に無機化を促進する効果はほとんど見られなかったが、銅イオンの溶出を抑制する方法とともに Cu/Fe 触媒による無機化促進機構の検討が今後の課題である。

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)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Nakagawa H, Yamaguchi E, “Influence of Oxalic Acid Formed on the Degradation of Phenol by Fenton Reagent”, Chemosphere, 88(2), 183-187 (2012) 査読有
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.02.082

[学会発表] (計 5 件)

① Nakagawa H, Yamaguchi E, “Mineralization of Phenol in water utilizing photo-assisted Fenton reaction”, 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, 274 (Singapore, 2012)

② 中川浩行、山口笑美「光フェントン型反応による廃水中の有機物の完全酸化分解機構の検討」化学工学会第 42 回秋季大会 (2010 京都)

③ 中川浩行、山口笑美「光フェントン反応による廃水中の有害有機物の完全酸化分解に

及ぼす反応条件の影響」日本エネルギー学会第 56 回関西支部研究発表会 (2010 神戸)

④ 前川淳、中川浩行「銅イオンによるフェントン反応での有機物の完全酸化分解の促進」化学工学会第 43 回秋季大会 (2011 名古屋)

⑤ 前川淳、中川浩行「銅イオンによるフェントン酸化における有機物の無機化の促進」第 56 回日本エネルギー学会関西支部研究発表会 (2011 京都)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中川浩行 (NAKAGAWA HIROYUKI)

京都大学・環境安全保健機構・准教授

研究者番号：40263115