

オゾン/過酸化水素促進酸化による蓚酸分解の過酸化水素添加方法の比較

Comparison of H₂O₂ addition methods for oxalic acid decomposition by O₃/H₂O₂ Advanced Oxidation Process

○濱崎竜英*、焦菁*、陳冰子*、Nanthapong Chantaraprachoom*、水野忠雄**

*：大阪産業大学，**：摂南大学

論文要旨

本論文は、オゾン/過酸化水素促進酸化による蓚酸の分解について、反応器に過酸化水素を連続して添加する場合の最適な添加量を確認するとともに、先行研究で実施してきた実験開始直前に1度に過酸化水素を添加する方法や実験開始前に1度、その後にもう1度添加する方法と比較することを目的とした。蓚酸の分解量から、最適な添加量は1.0 mg/L/minであることがわかった。また、蓚酸の分解量に対するオゾンの消費量や過酸化水素消費量から連続添加が最適であることがわかった。Regarding the decomposition of oxalic acid by O₃ / H₂O₂ accelerated oxidation, the optimum amount of H₂O₂ continuous added to the reactor was confirmed in this study. And the purpose was to compare with the method of adding H₂O₂ at once and the method of adding H₂O₂ once before the start of the experiment and then again. From the decomposition amount of oxalic acid, it was found that the optimum addition amount was 1.0 mg / L / min. In addition, it was found that continuous addition was optimal from the consumption of O₃ and the consumption of H₂O₂ with respect to the amount of decomposition of oxalic acid.

キーワード：促進酸化法、過酸化水素、反応速度

1. はじめに

これまでオゾンと過酸化水素を用いた促進酸化法による蓚酸の分解では、試水中にオゾンを連続で通気する半回分式実験で、過酸化水素を初期に添加する方法¹⁾、過酸化水素を初期に添加し、過酸化水素が消費された時点で改めて添加する二段添加する方法¹⁾、定量ポンプを用いて連続添加する方法²⁾などを検討してきた。これら過酸化水素添加方法では、初期に添加する方法や二段で添加する方法に比べ連続添加する方法が、蓚酸 1 mmol 当たりのオゾン消費量や過酸化水素消費量で少ない結果となった。すなわち、同じオゾンや過酸化水素量で多くの蓚酸を分解することができた。このような結果から、連続添加について改めて実験を行い、過酸化水素の添加量の違いにおける蓚酸の分解量、オゾンや過酸化水素消費量について検証して最適添加量を確認し、添加方法についても最適な方法を確認することにした。

2. 実験方法

2. 1 実験装置

本研究で使用した実験装置は、前報^{1), 2)}と同じ半回分式の実験装置を用いた。PSA式オゾン発生器(SGA-01A-PSA4、住友精密工業株式会社製)により発生するオゾンガス濃度を50 mg/Lに調製し、流量計(RK-1350V、コフロック株式会社製)により流量を0.5 L/minに調製した。オゾンガス濃度は実験開始前による素滴定法³⁾によって測定するとともに、反応器排出側にオゾンガスモニター(制

御部：EG/EL-600、検出部：G6SHB-T、荏原実業株式会社製）を設置して連続して測定した。オゾン発生器と反応器の間には、逆流防止、窒素酸化物除去と水分トラップのためのガス洗浄瓶3本を設置し、これらを経由してガス洗浄瓶を加工した反応器にオゾンガスを送気している。反応器は、1.0 L（内径8 cm、有効水深20 cm）のガラス製の容器であり、底部に孔径100～200 μmの散気板を有し、オゾンガスを1.0 Lの試水に連続的に送入する仕組みとなっている。反応器には溶存オゾン、過酸化水素及びTOC測定用試水を採水するためのコックを下部側面に設けている。

2. 2 実験条件

試水は蓚酸ナトリウムを純水に溶かし、りん酸緩衝液を2.0 mmol P/L、蓚酸を100 mg C/Lとなるように添加した。試水に添加する過酸化水素は、定量ポンプ（MP-1000、東京理化学器械株式会社製）を用いて連続で1.0 mL/minで添加できるようにし、添加する過酸化水素濃度を変えて、連続添加量を0.2、0.5、1.0、2.0および3.0 mg/L/minとした。なお対象系として過酸化水素を添加しない実験も行った。実験時間はすべて50分間とした。

2. 3 測定方法

溶存オゾン濃度は採水後直ちにインジゴ吸光光度法³⁾で、また採水後直ちに窒素ガスパージを行った試料について過酸化水素濃度はDMP法⁴⁾で、TOCはTOC計（TOC-V_{CSH}、島津製作所製）で測定した。また、実験開始前と終了後にpH計（堀場製作所製）でpHと水温を測定した。

3. 実験結果と考察

試水の水温は21.9～26.7℃の範囲で、pHは実験開始前が7.31～7.49で、実験終了後が、0.2 mg/L/minの場合で8.77、過酸化水素添加量を増やすと上昇し、3.0 mg/L/minの場合で9.34であった。過酸化水素の経時変化を図-1に示す。1.0 mg/L/minの場合は、10分で一時的に上昇してその後は低下した。0.2および0.5 mg/L/minの場合はほとんど0 mg/L付近で推移した。一方、2.0や3.0 mg/L/minは反応器内の過酸化水素濃度は常に残存し続けた。ただし、2.0 mg/L/minでは25分以降減少傾向となった。3.0 mg/L/minは、40分以降上昇は見られなかった。図-2に溶存オゾン濃度の経時変化を示す。過酸化水素添加量が多いと溶存オゾン濃度は上昇せず、2.0および3.0 mg/L/minの場合は、ほとんど0 mg/L付近で推移した。

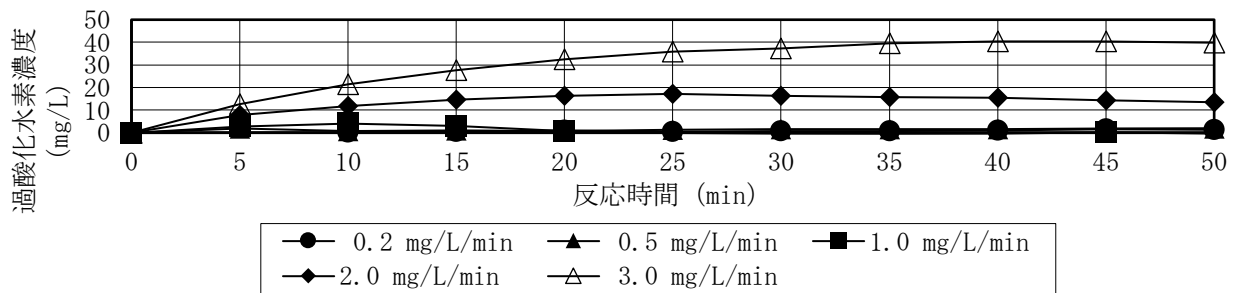


図-1 過酸化水素の経時変化

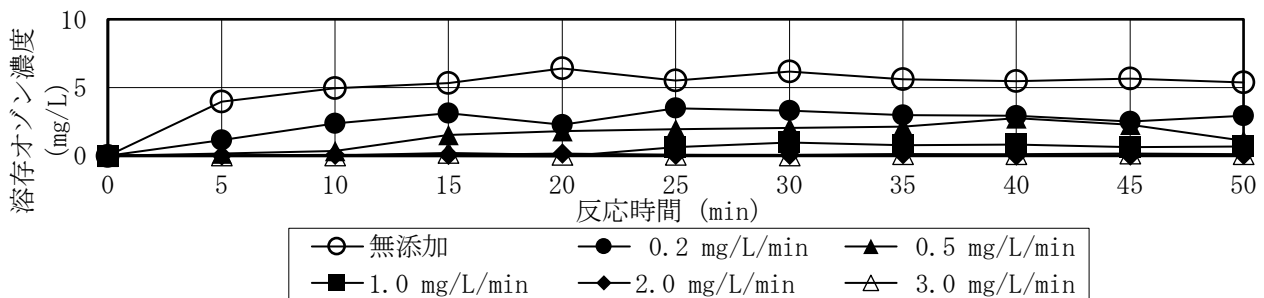


図-2 溶存オゾンの経時変化

図-3に TOC の経時変化を示す。いずれも TOC、すなわち 蔞酸の分解は、時間が経過するに連れて進んでいることがわかる。TOC の減少が最も低いのは過酸化水素を添加しなかった場合で、次いで添加量が最も多い 3.0 mg/L/min であった。

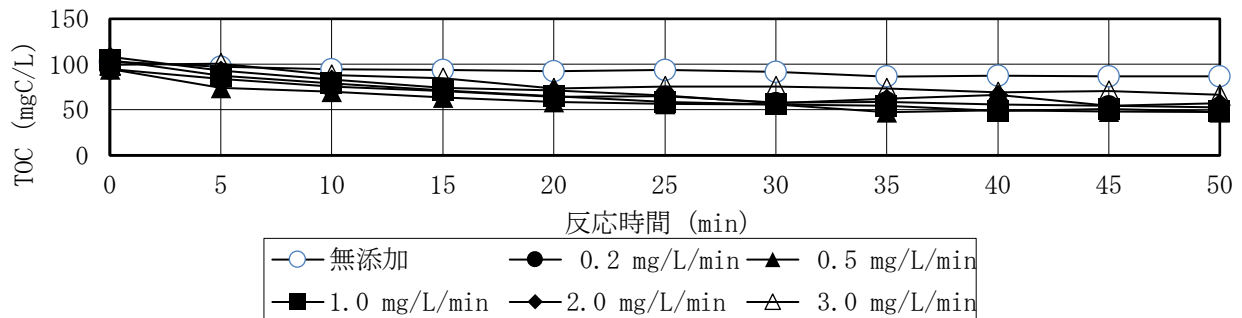


図-3 TOC の経時変化

図-4に実験時間 50 分間における 蔞酸の分解量を示す。最も分解量が多かったのは、添加量が 1.0 mg/L/min で、次いで 2.0 mg/L/min、0.5 mg/L/min であった。図-3、図-4 から、過酸化水素を多く添加しても 蔞酸の分解に寄与せず、無効に消費していることがわかった。蔞酸の分解量から、過酸化水素添加量が 1.0 mg/L/min が最適であることがわかった。図-5に 50 分間の過酸化水素消費量を示す。過酸化水素を多く添加すると多く消費していることがわかる。

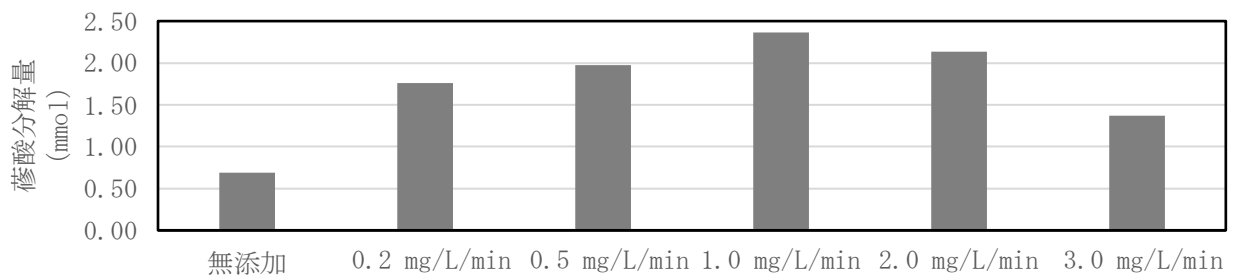


図-4 50 分間の 蔞酸分解量

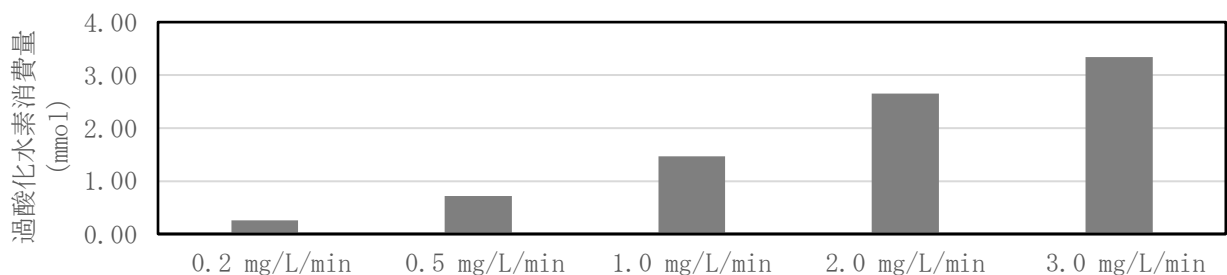


図-5 50 分間の過酸化水素消費量

図-6に 50 分間のオゾン消費量を示す。過酸化水素添加量が多いとオゾンも過酸化水素も多く消費していることがわかる。図-5 と図-6 の消費と図-4 の 蔞酸分解量から、過酸化水素を多く添加すると、蔞酸の分解に貢献せず、過酸化水素もオゾンも消費することになり、添加量が 1.0 mg/L/min が最適であることが、過酸化水素とオゾンの消費量からも明らかになった。

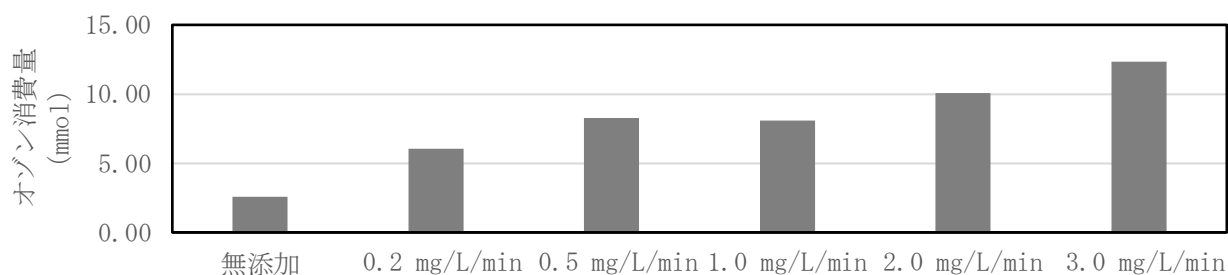


図-6 50 分間のオゾン分解量

表-1 に、過酸化水素を反応器にある試水 1.0 L 中 30 mg 添加した場合の蔞酸 1 mmol 当たりのオゾン消費量と過酸化水素消費量を示す。いずれも実験開始から 30 分間で、初期添加とは実験開始直前に 30 mg 添加、2 段添加とは実験開始直前に 15 mg 添加、添加した過酸化水素が全て消費する 15 分後に 15 mg 添加、連続添加とは、実験開始から 1 mg/min を添加している。

表-1 過酸化水素添加量 30 mg の場合の結果 (30 分間)

実験の種類	初期添加 ¹⁾	2 段添加 ¹⁾	連続添加
蔞酸 1 mmol 当たりのオゾン消費量 (mmol/mmol)	2.46	2.69	1.28
蔞酸 1 mmol 当たりの過酸化水素消費量 (mmol/mmol)	0.91	0.90	0.87

4. まとめ

オゾン消費量は過酸化水素の添加量が多いほど、オゾンの消費量も多くなるという傾向があった。オゾンや過酸化水素の使用量を考慮すると、過酸化水素 1.0mg/L/min の添加量が最適であることがわかった。すなわち、過酸化水素の添加量が多いほど蔞酸の分解が多いということではない。これまでの初期添加や 2 段添加の結果と比較すると、連続添加が蔞酸 1 mmol 当たりのオゾン消費量が低く、効率的であることがわかった。これは、多くの過酸化水素が存在すると、蔞酸の分解に貢献せず、無効消費することが示唆された。

参考文献

- 1) 李程、陳允麒、濱崎竜英、水野忠雄、津野洋、過酸化水素多段添加によるオゾン促進酸化法の有機酸の分解 第二報、特定非営利活動法人日本オゾン協会第 28 回年次研究講演会予稿集、111-114 (2019)
- 2) 焦菁、陳冰子、濱崎竜英、水野忠雄、津野洋、オゾン/過酸化水素の連続添加による蔞酸の分解、特定非営利活動法人日本オゾン協会第 28 回年次研究講演会予稿集、103-106 (2019)
- 3) 特定非営利活動法人日本オゾン協会：オゾン濃度測定方法-改訂版 (2016)
- 4) Baga, A. N., Johnson, G. R. A., Nazhat, N. B. and Saadalla-Nazhat, R. A.: A simple spectrophotometric determination of hydrogen peroxide at low concentrations in aqueous solution. Anal. Chim. Acta, 204, 349-353 (1998)