

オゾン/過酸化水素促進酸化による蓚酸分解の pH の影響

Effect of pH for oxalic acid decomposition by O₃/H₂O₂ Advanced Oxidation Process

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

*：大阪産業大学，**：摂南大学

論文要旨

オゾン/過酸化水素促進酸化による蓚酸の分解と pH の関係について実験を行った。pH を安定させるためには、りん酸緩衝液をモル比で蓚酸濃度の 5～10 倍程度添加する必要があることがわかった。また、pH11 では溶存オゾンや過酸化水素の分解速度が速いため、蓚酸の分解に貢献しないことも改めてわかった。蓚酸が 4.0 mmol/L の場合、これまでの半回分式実験で pH3 であれば、りん酸緩衝液が蓚酸のモル比で 10 倍の 40 mmol/L、実験時間が 120 分で蓚酸はほぼ分解できた。

キーワード：促進酸化法、過酸化水素、反応速度

1. はじめに

前報¹⁾で報告した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の実験は、蓚酸を 100 mg C/L とし、りん酸緩衝液を 2.0 mmol P/L 添加した上で、定量ポンプを用いて過酸化水素を連続で添加した。その結果、pH は実験開始前が 7.31～7.49 であったが、実験終了後、過酸化水素添加速度が 0.2 mg/L/min の場合で 8.77、3.0 mg/L/min の場合で 9.34 とアルカリ側に変化した。また、いずれの過酸化水素添加速度であっても、反応時間が 50 分であれば、蓚酸の分解量は最大で半分程度であった。蓚酸は試水が酸性であると蓚酸水素イオンとして存在し、中性やアルカリ性であると蓚酸イオンとして存在しているとされる。これまでの研究²⁾で、試水を pH3 と pH7 に調製して蓚酸の分解を比較したが、pH3 の場合の蓚酸分解量が大きいことを確認している。また過去の報告³⁾では、蓚酸水素イオンではほぼオゾンによって分解し、蓚酸イオンでは HO ラジカルによって分解していると推定されている。そこで本研究では、りん酸緩衝液の濃度を変えた半回分式実験を行って pH の経時変化を確認するとともに、同実験で適切と判断したりん酸緩衝液の濃度の下で、pH を変えた実験を行った。さらに試水中の蓚酸を全て分解することを目的とした過酸化水素連続添加の実験を行った。

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⁾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く素滴定法⁴⁾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

試水は全ての実験で蓚酸ナトリウムを純水に溶かして 4.0 mmol/L (96 mg C/L) とした。なお、過酸化水素は三菱ガス化学株式会社製の過酸化水素 (35%) を用いた。

(1) 実験 1 (りん酸緩衝液の違いによる pH の変化)

試水にりん酸緩衝液をあらかじめ 0、4.0、20、40 および 80 mmol P/L 添加した後、いずれも過酸化水素を実験直前に 30 mg/L 添加して実験を行った。実験時間は 30 分とした。

(2) 実験 2 (pH の違いによる蓚酸の分解)

試水にりん酸緩衝液をあらかじめ 40 mmol P/L 添加した後、pH を 3.0、7.0 および 11.0 に調製し、いずれも過酸化水素を実験直前に 30 mg/L 添加して実験を行った。実験時間を 60 分とした。

(3) 実験 3 (過酸化水素連続添加による蓚酸の分解)

試水にりん酸緩衝液をあらかじめ 40 mmol P/L 添加した後、pH を 3.0 に調製し、定量ポンプ (MP-1000、東京理化器械株式会社製) を用いて過酸化水素濃度を 1.0×10^3 mg/L とした原液を連続で 1.0 mL/min で添加できるようにし、連続添加速度を 1.0 mg/L/min とした。実験時間は 120 分とした。

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⁴⁾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⁵⁾で、TOC は TOC 計 (TOC-V_{CSH}、島津製作所製) で測定した。また、採水した試料全てについて、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

3. 1 実験 1 (りん酸緩衝液の違いによる pH の変化)

試水の水温は 18.4~18.9℃の範囲であった。図-1 に pH の経時変化を示す。りん酸緩衝液を添加していない場合は、実験開始前が 6.1 であったが 30 分後には 9.1 まで上昇した。りん酸緩衝液を添加した場合は、おおむね大きな変化はなかったが、40 mmol/L、80 mmol/L 添加した場合はほとんど変化しなかった。図-2 に示すとおり、TOC の減少が最も大きかったのは 20 mmol/L 添加した場合で、次いで 40 mmol/L、4.0 mmol/L、80 mmol/L、0 mmol/L の順であった。りん酸緩衝液を多く入れれば pH は安定するが、蓚酸の分解に障害が発生する可能性があることがわかった。これは、HO ラジカルがりん酸によって無効消費していると考えられる。

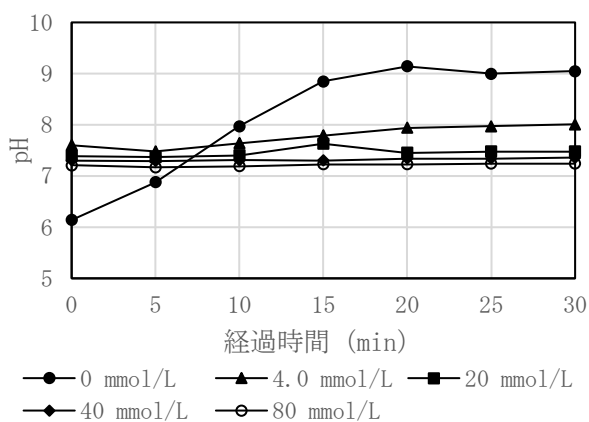


図-1 pH の経時変化 (実験 1)

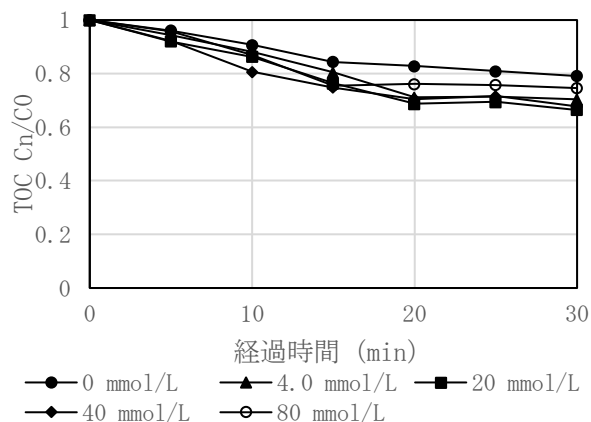


図-2 TOC の経時変化 (実験 1)

3. 2 実験 2 (pH の違いによる蓚酸の分解)

次にりん酸緩衝液を 40 mmol/L に統一して、pH を硫酸または水酸化ナトリウム溶液で 3、7 およ

び 11 に調製して実験 1 と同様の実験方法で実験時間を 60 分として行った。試水の水温は 18.9～19.4℃の範囲であった。図-3 に示すように 60 分の間では pH の大きな変化はなかった。図-4 に溶存オゾン濃度の経時変化を示す。オゾン濃度は常に供給されているが、pH11 の場合、ほとんど溶存オゾン濃度が上昇せず、大きく消費していることがわかる。これは pH が高い場合、溶存オゾンは分解速度が速く、自己分解していると考えられる。図-5 に過酸化水素濃度の経時変化を示すが、pH11 の場合は開始 10 分以内にほぼ 0 となっている。これも溶存オゾンと同様に pH が高い場合、過酸化水素の分解速度が速く、自己分解していると考えられる。図-6 に TOC の経時変化を示す。pH3 が最も多く分解し、pH11 は最大で 8 割程度の分解にとどまった。これは、pH3 では、図-4 で示す溶存オゾン濃度の経時変化でもわかるように、過酸化水素イオンがオゾンと反応して過酸化水素の無機化が進行したのに対し、pH11 では、オゾンで分解しにくい過酸化水素イオンとして存在し、かつ過酸化水素が実験開始とともに消失して HO ラジカルが生成されないため、分解が進行しなかったと考えられる。pH7 の場合は、実験開始 10 程度までは過酸化水素が存在し、試水内に HO ラジカルが生成され、過酸化水素の分解に寄与したことから、pH3 より分解が進行したと考えられる。

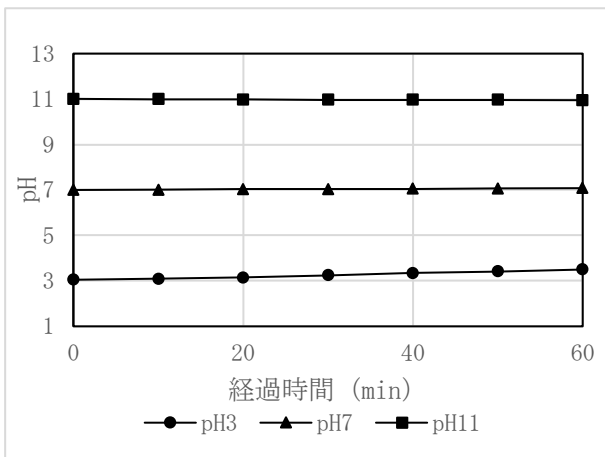


図-3 pH の経時変化 (実験 2)

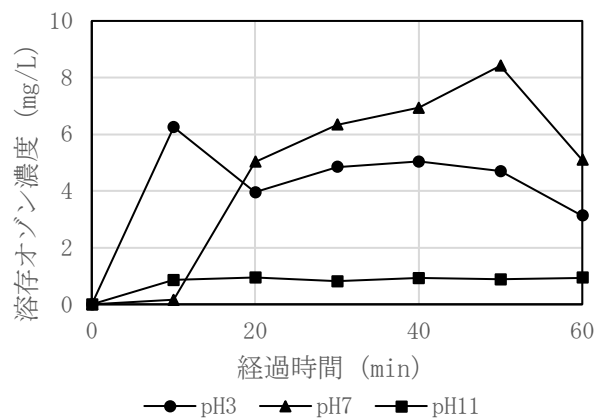


図-4 溶存オゾン濃度の経時変化 (実験 2)

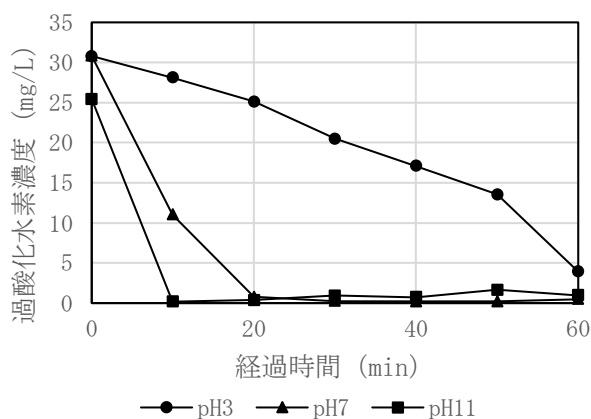


図-5 過酸化水素濃度の経時変化 (実験 2)

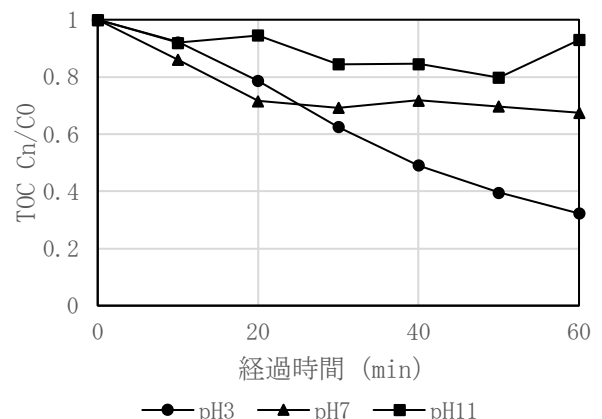


図-6 TOC の経時変化 (実験 2)

3. 3 実験 3 (過酸化水素連続添加による過酸化水素の分解)

実験 3 では、りん酸緩衝液を 40 mmol/L とし、硫酸で pH を 3.0 に調製して実験を行った。実験時間は 120 分とした。試水の水温は 17.9～18.7℃の範囲であった。図-7 に pH の経時変化を示す。実験開始時の pH は 3.0 であったが、120 分後には 4.8 まで上昇した。この 120 分間では、酸性に保持

することができ、蔞酸はオゾンでも分解し易い蔞酸水素イオンの状態で維持することができたと考えている。図-8にTOCの経時変化を示す。TOC、すなわち蔞酸は120分後にほぼ0になった。溶存オゾン濃度は、実験開始20分で7.1 mg/Lまで上昇し、その後40分で4.4 mg/Lまで低下し、その後緩やかに減少し、120分後で3.1 mg/Lとなった。連続添加した過酸化水素の試水中の過酸化水素濃度は、およそ60分後の31 mg/Lをピークとした山形となり、120分後は、7.7 mg/Lとなった。

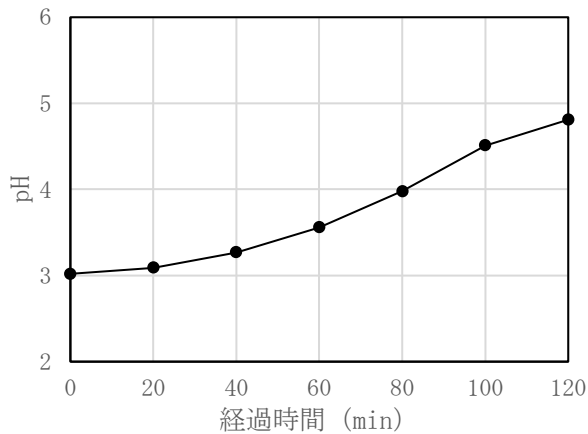


図-7 pHの経時変化 (実験3)

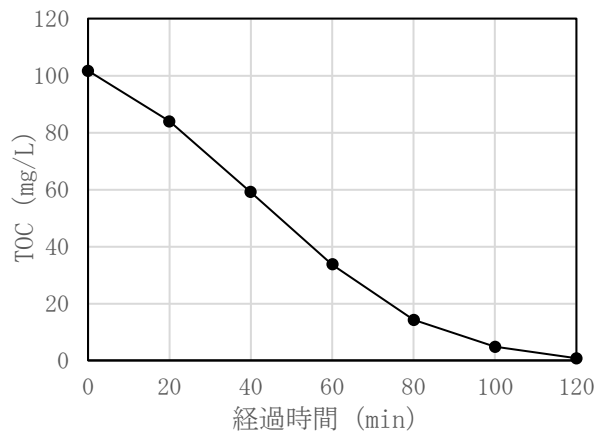


図-8 TOCの経時変化 (実験3)

4. まとめ

オゾン/過酸化水素促進酸化による蔞酸の分解では、pHを安定させるためには、蔞酸濃度の5~10倍程度のモル濃度のりん酸緩衝液が必要なことがわかった。ただし、20倍程度入れると、蔞酸の分解に影響を与えることがわかった。これは、生成されるHOラジカルがりん酸によって無効消費し、蔞酸イオンへの分解に寄与しなかったと考えられる。pH11といったアルカリ性の場合には、溶存オゾンや過酸化水素は分解速度が速く、蔞酸の分解に貢献しないことが改めて確認できた。蔞酸をオゾン/過酸化水素促進酸化で分解する場合はオゾンで分解しやすい蔞酸水素イオンとなる酸性側とすることで、蔞酸の分解が進行することが確認できた。実験時間を延長し、pHを酸性側にすることで、蔞酸は最終的に全て分解することもわかった。

参考文献

- 1) 濱崎竜英、焦菁、陳冰子、Nanthapong Chantaraprachoom、水野忠雄、オゾン/過酸化水素促進酸化による蔞酸分解の過酸化水素添加方法の比較、特定非営利活動法人日本オゾン協会第30回年次研究講演会予稿集、81-84 (2021)
- 2) 濱崎竜英、徐傑、陳允麒、水野忠雄、津野洋、オゾン/過酸化水素促進酸化法によるシュウ酸の分解、環境技術、46巻8号、430-440 (2017)
- 3) 水野忠雄、ジョケツ、ソウセイ、津野洋、オゾン/過酸化水素処理における酢酸およびシュウ酸の分解に関する考察、特定非営利活動法人日本オゾン協会第24回年次研究講演会予稿集、107-110 (2015)
- 4) 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)
- 5) 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)