

固体触媒としてゼオライトを用いる 促進酸化処理法の開発

福岡工業大学 工学部

生命環境科学科

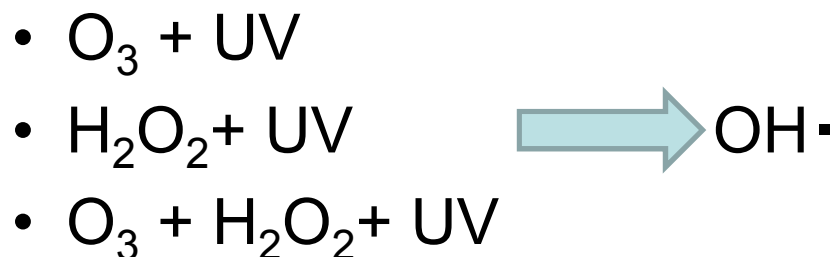
教授 北山 幹人*、太田 能生

従来技術とその問題点(2)

【促進酸化処理法】

—Advanced Oxidation Process(AOP): 1970年代に米国で開発された水処理技術である。

—下記の方法により、オゾンを経由してヒドロキシラジカル(OH \cdot)等の活性酸素に変換することにより、通常のオゾン処理より遥かに高い酸化力を得る。



標準酸化還元電位の比較

OH \cdot	=+2.81 V vs. SHE
O \cdot	=+2.42 V vs. SHE
O ₃	=+2.07 V vs. SHE
Cl ₂	=+1.78 V vs. SHE

—通常のオゾン処理が、有機物質の反応選択性(2重結合を有する有機物質)を示すのに対し、選択性を示さず、有機物質をほぼ完全に酸化分解できるという利点がある。

•問題点: オゾン分解に紫外線を使用するため、濁った排水処理には適用できない。また、電気エネルギーを用いて発生させたオゾンを、もう一度エネルギー(紫外線)を用いて分解するため、エネルギーの利用効率が悪い。

従来技術とその問題点(3)

• 均一触媒

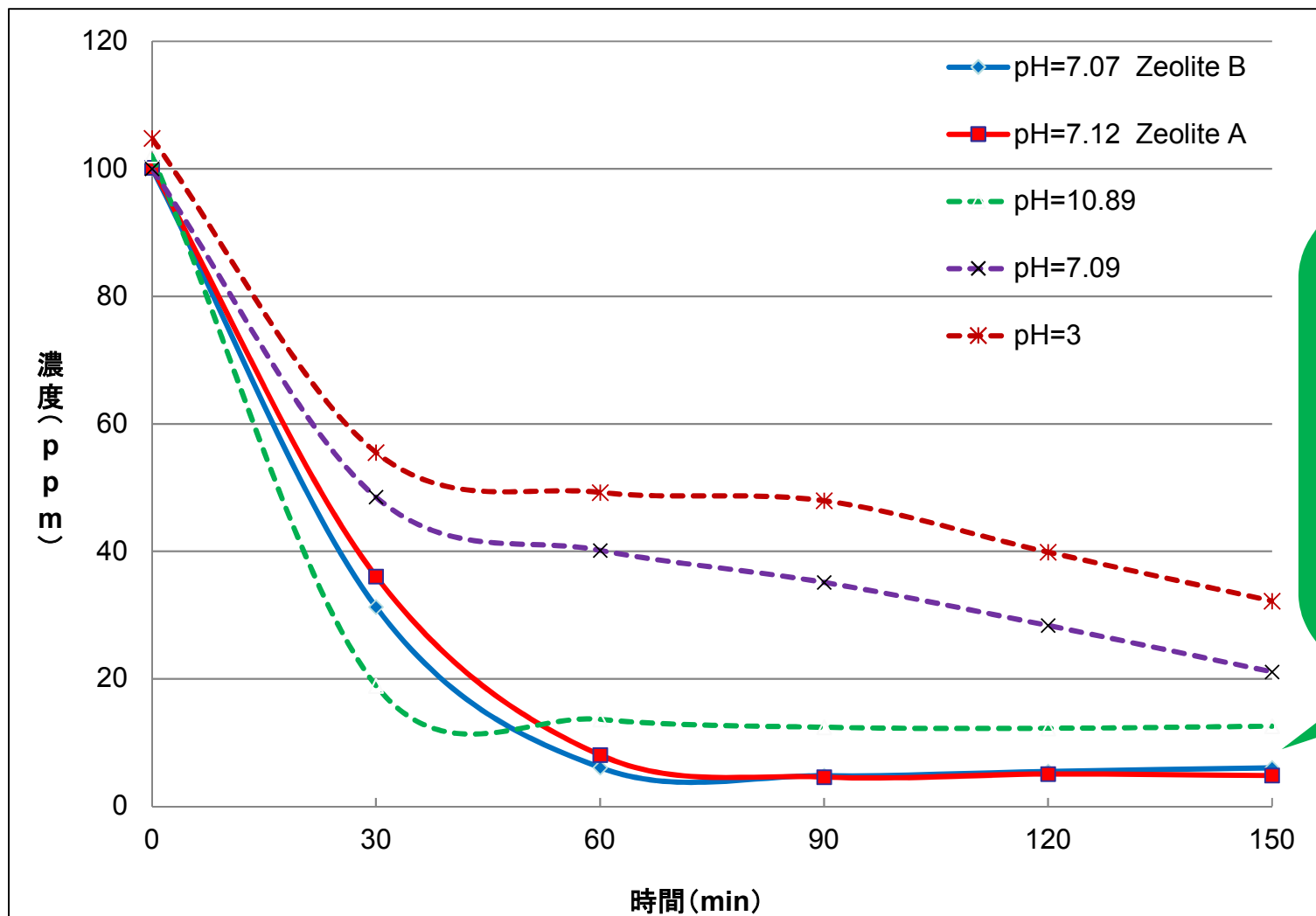
- 鉄イオン等の遷移金属イオンの添加(フェントン法)は、金属イオンの添加と除去が必要
- OH⁻イオンは、2度にわたるpH調整が必要
 - いずれも大量の水処理には向かない。

• 不均一触媒

- 金属酸化物(TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, MnO₂, Fe₂O₃)
- 金属(Co, Cu, Pb, Ru, Pt, Pd)担持酸化物
 - 上記の触媒は、水中溶存オゾン分解触媒活性が低い。
- ゼオライト(親水性、及び、疎水性)
 - 近年、何件かの報告があるが、未だ、水中溶存オゾン分解の触媒活性発現機構が明らかになっていない。
 - 不均一触媒を用いた促進酸化処理効果の研究は少なく、報告されたAOP効果は低い。

新技術の効果(1)

- 新技術： 固体触媒としてゼオライトを用いる促進酸化処理法



均一触媒である
OH⁻イオンを上回
る促進酸化処理効
果が、親水性ゼオ
ライト触媒によっ
て中性で発現！

図1 2,4-D分解曲線

新技術の効果(2)

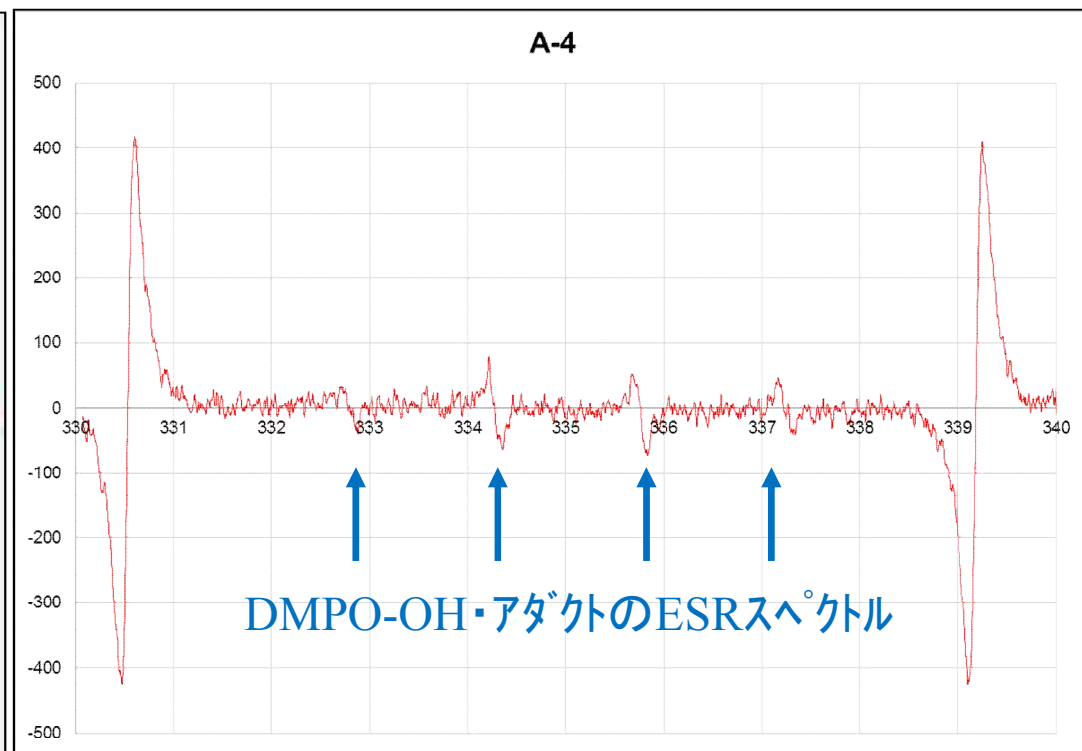
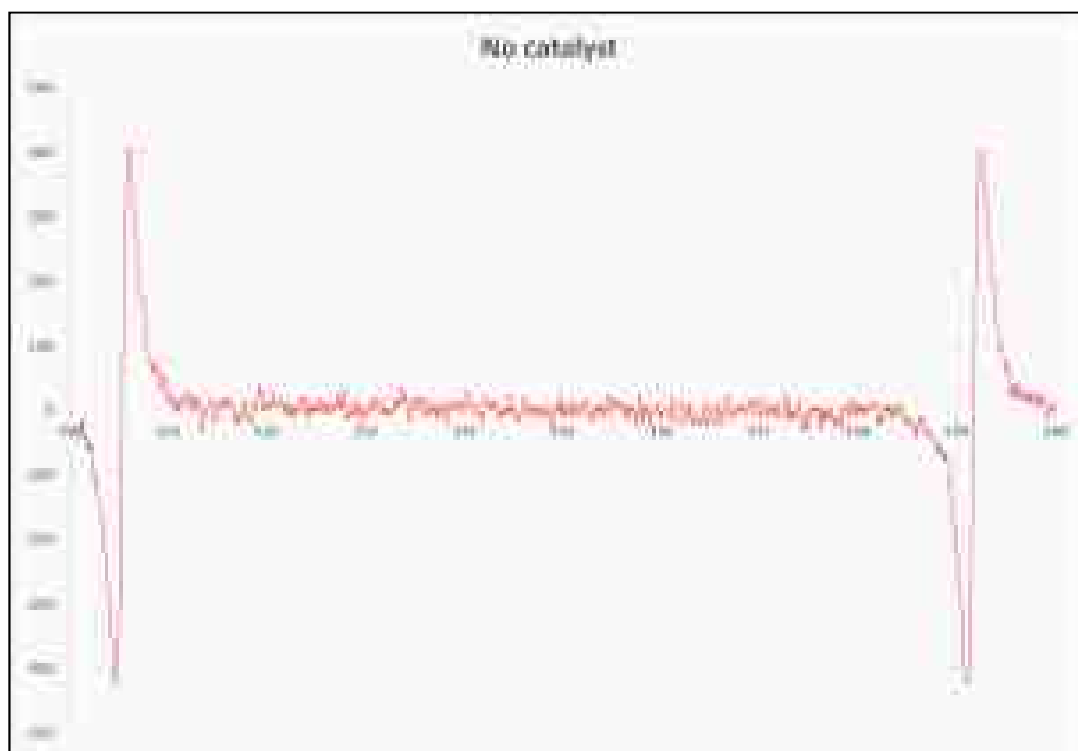
- 水質汚濁物質であり難分解性有機物質・フミン酸の脱色実験結果



処理水 6min 12min 18min 24min 30min

新技術の検証データ(1)

- 親水性ゼオライト触媒存在下、水中溶存オゾンを分解した際に生ずる活性酸素(ヒドロキシラジカル)を、最先端のESRースピントラッピング法を用いて検出することに成功(世界初！)



新技術の検証データ(2)

- 種々のイオン交換ゼオライトを合成することによって、親水性ゼオライトの水中オゾン分解触媒効果発現メカニズムを特定した。

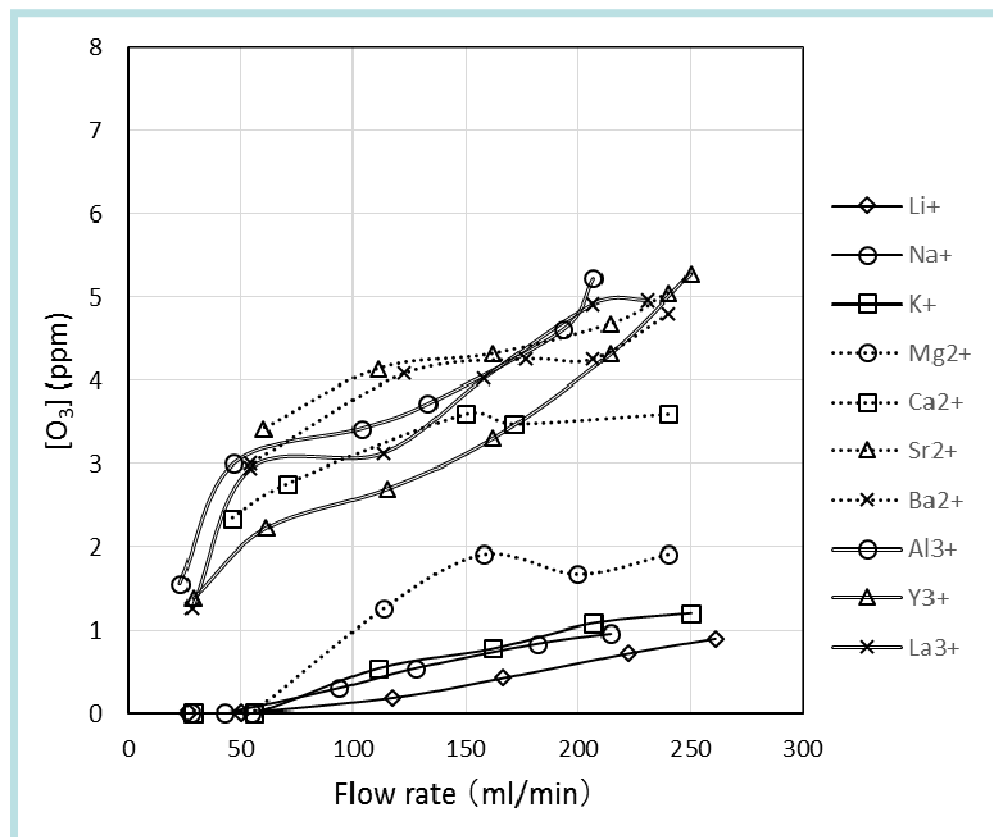


図1. 種々のイオン交換ゼオライトを充填したカラム流出液溶存オゾン濃度の流速による変化(入口オゾン濃度~10 ppm)

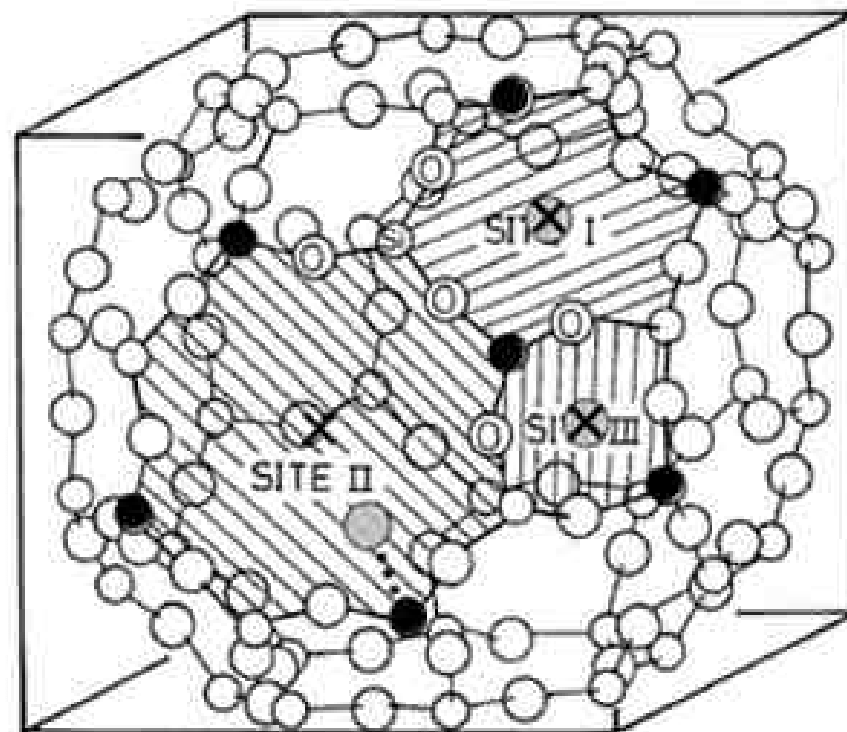


図2. A型ゼオライト結晶構造中のAlイオンサイト●、負電荷の中心×、及び、陽イオンサイト○※Site IIが負電荷の中心から外れることに注目.

新技術の特徴・従来技術との比較

- 通常のおゾン処理は有機物質を完全分解することはできないが、促進酸化処理は可能である。
- オゾン分解・活性酸素発生のために紫外線(=エネルギー)を用いる従来の促進酸化処理技術に比較し、新技術は、固体触媒によって活性酸素を生成するため、省エネルギーである。さらに、固体触媒は繰り返し使用できるという利点がある。
- オゾン分解・活性酸素発生のために紫外線を用いる必要がないため、濁った排水(高SS排水)にも適用可能である。

想定される用途

- 通常のオゾンによる水処理では分解不可能である農薬等の有害な難分解性有機物質を含む排水処理が可能になる。
- 食品製造や化成品製造工場などから排出される難分解性有機物質を含む排水、或いは、病院から排出される病原菌やウィルスを含む排水処理への適用を想定している。
- 世界的に水不足が加速する中、本技術を利用した浄水処理システム、排水リサイクルシステムを開発し、水処理プラントの輸出を目指す。

実用化に向けた課題

- 特許技術によって、難分解性有機物質であるフミン酸脱色の反応速度定数が、触媒無しの場合に比べて約2倍になることを確認済み。しかしながら、全有機体炭素(TOC)の減少が、脱色ほど速やかに進行しないことが、課題である。

–種々のイオン交換ゼオライトの促進酸化処理効果を評価することによって、既に、TOC分解をも促進できる触媒開発の方向性を見出している。

–発表当日、未公開データ有

- 既に、有機物質の分解過程が触媒の有無によって大きく異なることを確認済み。しかしながら、分解生成物である炭酸塩や低分子量の有機酸がラジカル捕捉剤として働くことが、今後解決しなければならない課題である。

–発表当日、未公開データ有

企業への期待

- 今後は、本技術の実用化に向けて、問題となっている**特定の有機物質の分解に関する共同研究**を実施したいと考える。
- 種々の水処理技術を持つ企業との共同研究を希望。
- 水処理プラントや排水リサイクルシステムを開発中、或いは、世界の水市場への展開を考えている企業（地方自治体）には、世界の水メジャーに対するアドバンテージをアピールするため、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 促進酸化処理法
- 登録番号 : 特許第5733757号
- 出願番号 : 特願2011-202213
- 公開番号 : 特開2013-63368
- 出願人 : 福岡工業大学
- 発明者 : 太田能生、北山幹人

産学連携の経歴

- 2013～2016年 アクア環境ソリューションズ社と共同研究実施
- (参考)
 - 2013～2015年科研費・基盤研究(C)
 - 課題番号25410196
 - 課題名: 固体触媒としてゼオライトを用いた促進酸化処理に関する研究

お問い合わせ先

福岡工業大学

産学連携コーディネータ

佐藤典秀 大野 富生

TEL 092-606-3236

FAX 092-606-0636

e-mail sangaku@fit.ac.jp