

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	TOCおよびCOD測定によるフェノールの促進酸化処理の評価
Title(English)	Study on Advanced Oxidation Process of Phenol based on TOC and COD Measurements
著者(和文)	叶(葉) 嘯
Author(English)	Xiao Ye
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10373号, 授与年月日:2016年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:北村 房男,菅野 了次,富田 育義,松下 伸広,平山 雅章,大坂 武男
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10373号, Conferred date:2016/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

TOC および COD 測定によるフェノールの促進酸化処理の評価

(Study on Advanced Oxidation Process of Phenol

based on TOC and COD Measurements)

本研究では、まずフェノール水溶液を処理対象とし、オゾン (O_3) 処理法及び過酸化水素 (H_2O_2) と O_3 を併用する促進酸化法 (AOP) による微量のフェノールの完全酸化分解が可能か否かについて調査した。次に、フェノールの酸化処理過程における中間生成物として考えられるシュウ酸およびマレイン酸を O_3 および AOP で処理し、処理効果を評価した。また促進酸化プロセスに対する実験条件 (H_2O_2 の投入量、pH など) の影響を議論した。最後に、各有機物を処理し、処理液の全有機炭素 (TOC) および化学的酸素要求量 (COD) の値の変化と O_3 或は AOP による各有機物の酸化分解メカニズムとの相関性を調べた。さらに TOC および COD の変化から有機物の種類や割合などを簡単に判断できるモデルの構築を試してみた。

本論文は七章で構成されている。第一章は序論である。日本の水資源から水処理の重要性について述べた。TOC、COD、或は生物化学的酸素要求量 (BOD) などの代表的な水質の指標について説明し、 O_3 処理法及び AOP 処理法を含む様々な水処理法について述べた。また、水質汚染物質と想定されるフェノールについて、物理化学特性や合成方法、応用および毒性について述べた。最後に本研究の目的と論文の構成を説明した。

第二章では、本研究で使用された測定方法を説明した。TOC 測定法と COD 測定法について原理および実際の装置を示した。その他、 O_3 発生器に関して、 O_3 の発生原理を説明した。 O_3 の質量流量 (mg/min) を測るため、石鹼膜流量測定法とヨウ素滴定法を用いて、 O_3 の質量流量と電流の関係を調べ、 O_3 発生器の電流効率を計算した。

第三章では、COD 測定法に対する H_2O_2 および硫酸の影響を議論した。 Na_2CO_3 を触媒として用いて、熱処理 ($95^\circ C, 2h$) を行い、 H_2O_2 と O_3 を併用する AOP の処理中に残

される H_2O_2 を分解できたが、硫酸の添加により COD_{Mn} 測定が影響されることがわかった。この原因は、強い酸性溶液では COD_{Mn} 測定中に KMnO_4 自身の分解が促進されることによると考えられた。このことを考慮して、 COD_{Mn} を測定する前に、強酸性の溶液を中性に調整する必要があることを提案した。

第四章では、フェノールの O_3 処理および AOP 処理について述べた。まず H_2O_2 、 O_3 、AOP ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$) を用いて、フェノールを酸化処理したところ、 H_2O_2 のみではフェノールの酸化処理は困難であること、一方、 O_3 処理および AOP 処理では、溶液の pH が大きく影響し、塩基性になるほど、処理効果が上昇することがわかった。さらに、 H_2O_2 の投入量は AOP の処理効果を左右することもわかった。しかしながら、 O_3 処理および AOP 処理によるフェノールの完全酸化分解は、本実験の条件において実現できなかった。原因は、難分解性を有するシュウ酸の生成、 H_2O_2 の再添加量および無機炭素の阻害に関係すると考えられる。処理過程における TOC と COD の変化から、 O_3 処理および AOP 処理によるフェノールの酸化分解の初期段階と最終段階を理解できたが、途中の反応が複雑で TOC と COD だけを使って理解することは難しいことがわかった。されゆえ、まず簡単な構造を持つ中間生成物を研究する必要があると判断した。そこで、以下の章では、中間生成物のシュウ酸とマレイン酸を選んで、TOC および COD の変化と有機物の酸化処理メカニズムとの関係を調べ、さらに TOC および COD の変化から有機物の種類や割合などを簡単に判断できるモデルを構築することを試みた。

第五章では、フェノールの最終酸化生成物と考えられるシュウ酸の O_3 処理および AOP 処理について議論した。シュウ酸の酸化処理に対して、初期 pH や H_2O_2 の初期濃度が重要な影響因子であることが明らかとなった。pH と H_2O_2 の濃度は溶液中の O_3 と HO_2^- の存在量を左右し、シュウ酸を酸化分解できる OH ラジカルの生成量を影響すると考えられた。さらに、 H_2O_2 を再添加する時、加えるトータル量がほぼ同じでも、短時間に少量ずつ H_2O_2 を再添加したほうがより促進効果を維持できると考えられることがわかった。最終的には、最適化した AOP を用いて、2 時間で溶液中のシュウ酸を完全

酸化処理できた。また、処理過程における溶液の TOC と COD の関係を調べたところ、TOC / COD 値の実験値は 1.54 であり、この値はシュウ酸の TOC / COD 値の理論値である 1.50 とほぼ一致することがわかった。すなわち、TOC / COD の値から、シュウ酸の AOP 処理では、シュウ酸が CO_2 と H_2O まで直接酸化されと考えられた。

第六章では、マレイン酸の O_3 処理及び AOP 処理について述べた。マレイン酸の O_3 処理および AOP 処理に対して、シュウ酸の処理と同様に、初期 pH、 H_2O_2 の初期濃度、 H_2O_2 の再添加量の影響を確認し、適切な実験条件を明らかにした。TOC と COD を用いることで、処理効果を評価したところ、適切な H_2O_2 の添加は、 O_3 処理を促進したことがわかった。また、TOC / COD の値とマレイン酸の酸化メカニズムとの関係に注目した。マレイン酸の酸化分解メカニズムに基づき、溶液の TOC / COD 値を用いて、溶液中に存在する有機物の種類を、定性的ではあるが簡単に判断できると考えられる。しかしながら、有機物の種類と量を詳しく調べるのには、やはり液体クロマトグラフィーなどの測定法が必要である。

第七章では本研究の総括を述べた。

東京工業大学
総合理工学研究科
物質電子化学専攻

叶（葉） 嘯

平成 28 年 12 月