

水道水中の残留塩素の金属酸化物による分解

浜野有弘*, 末永義幸**

酸化ニッケル、酸化コバルトおよび酸化銅の三種の触媒を用いて、流通法により、水道水中の残留塩素を分解するための基礎的実験を行なった。どの金属酸化物を用いた場合も残留塩素は0.1ppm以下になり、ほとんど消失していた。触媒能は $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO} > \text{CuO}$ の順序であった。

以上の結果から、この方法は水道水や産業排水中の残留塩素の除去に用いられることが判った。

1. 緒言

地球環境が汚染される中で水道水の消毒、殺菌に塩素処理は不可避である。水道水中には残留塩素があり、これが水の味を落としている。現在この残留塩素を除去するために、各社より浄水器が市販されている。これらは主にやしから活性炭、中空膜及び抗菌活性剤で成り立つが、一定期間毎に取り替える必要がある。また、発電所でボイラーの冷却水に海水を用いているが、パイプに海洋生息物が付着するために塩素で殺菌している。これを処理しないで排水すると排水中に塩素が混入するので海洋生息物の保護のためには望ましくない。

次亜塩素酸ナトリウム水溶液の重金属酸化物による分解は古くから行なわれている。例えばChirnoaga¹⁾はコバルトとニッケルの酸化物を用いて2Nの次亜塩素酸ナトリウムを分解している。Booth²⁾はイリジウムの酸化物を用い分解実験を行ない、イリジウムがコバルトより分解能が良いとしている。Lewis³⁾は銅と鉄について分解実験を行なっている。また、次亜塩素酸塩の触媒による分解能を相対的にコバルト75、ニッケル51、銅44、錫25、鉄0.5と評価した文献⁴⁾もある。10ppmの濃度では光による分解を吉永ら⁵⁾が行なっている。いずれも、残留塩素のような10ppm程度の非常に薄い溶液に対する触媒を用いた接触分解の実験

データは無い。

本研究では、この残留塩素を金属酸化物触媒を用いて分解することを考えた。残留塩素としては10ppm程度の希薄な濃度の次亜塩素酸ナトリウムを用いた。残留塩素として次亜塩素酸ナトリウムを用いたのは希釈された状態では塩素よりpHが高く系外への逃散は少ないと思われるからである。

2. 実験

2.1 触媒の調製

2.1.1 酸化銅(II)の調製

攪拌しながら2Nの水酸化ナトリウム1dm³を2Nの硝酸銅1dm³に加え、pH=12.5~13で沈殿を得た。硝酸根がなくなるまで5~6回傾斜法で洗浄、濾過した。常温で乾燥して水酸化銅(II)を得た。これを100℃で2.5時間加熱し、冷却後にメノウ乳鉢で粉碎した。粉末X線回折により酸化銅(II)であることを確認し、その比表面積は15.4m²/gであった。

2.1.2 酸化ニッケルの調製

酸化銅(II)の調製に準じて行なった。ただし、焼成温度は300℃、焼成時間は1時間とした。比表面積は147.5m²/gで、粉末X線回折で酸化ニッケルの生成を確認した。

2.1.3 酸化コバルト(Co₃O₄)

酸化銅、酸化ニッケルの製法に準じたが、焼成は890℃以下で1時間行なった。粉末X線回折でCo₃O₄であることを確認し、比表面積は83.8m²/gであった。

2.2 残留塩素含有の水溶液の調製

市販の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を純水で希釈して残留塩素10ppmになるように調製した。

2.3 残留塩素の分析法

1993年7月26受理

*佐世保工業高等専門学校 工業化学科

〒857-11 佐世保市沖新町

TEL 0956-31-3261

**ダイソー

〒660 尼崎市大高洲町

TEL 06-443-5501

オトリジン溶液を用い、435nmで吸光度を測定することにより定量した⁷⁾。

2.4 実験装置

外径約25mm、長さ300mmのガラスカラムの底に3G4のガラスフィルターを付け、触媒0.5gまたは1.0gを入れて、その上に石英ウールを載せた。

2.5 実験方法

残留塩素約10ppmの試料を自然落下させた。温度は全て常温で行なった。カラムを通過した液をメスリンダーで5mlずつ採取する。カラムの水位を一定に保ちながら、5ml落下するのに要する時間を測定した。採取液にオトリジン0.5mlを加え、全体を10mlとして分析に供した⁷⁾。

3. 結果と考察

3.1 定常状態における濃度と定常状態になるまでの時間

図1、図2、図3が実験結果である。横軸はカラムより落下した時間の累積値である。縦軸は残留塩素の濃度 (ppm) である。はじめは落下速度が速く、触媒との接触時間が短いので濃度は高い。時間とともに流速は遅く、濃度は低くなるとともに定常状態になり、流速も濃度も一定になる。定常状態に達した時、分解率は三触媒とも99%であった。定常状態までの時間は酸化ニッケルで15分、酸化コバルトで40分、酸化銅で60分であった。触媒を0.5g及び、1.0gと変えてみたが三触媒とも大きな変化は無かった。

定常状態における各触媒についての残留塩素量を表1に示す。

いずれも0.1ppm以下で差は無く、むしろ定常状態に達する時間に差がでている。

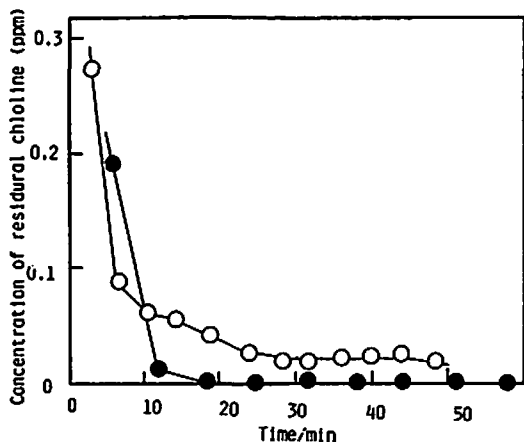


Fig. 1 Catalytic decomposition of residual chlorine by copper(II) oxide
Amount of catalyst: ○: 0.5 g, ●: 1.0 g

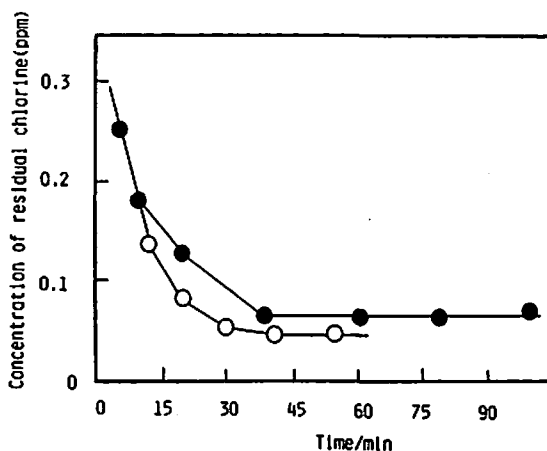


Fig. 2 Catalytic decomposition of residual chlorine by tricobalt tetraoxide
Amount of catalyst: ○: 0.5 g, ●: 1.0 g

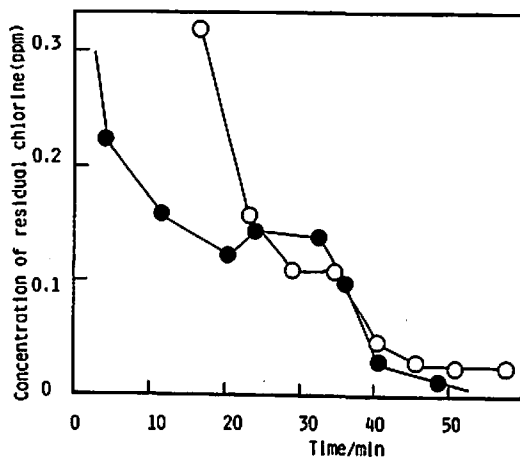


Fig. 3 Catalytic decomposition of residual chlorine by nickel(II) oxide
Amount of catalyst: ○: 0.5 g, ●: 1.0 g

Table 1 Residual chlorine concentration under steady state

Species of catalyst	Amount of catalyst	
	0.5 g	1.0 g
CuO	0.02 ppm	0.02 ppm
NiO	0.02	0
Co ₃ O ₄	0.04	0.07

3.2 流動法による解析

定常状態での次亜塩素酸ナトリウム水溶液の容積速度は図1、図2、図3より溶液5mlがカラムより落ち

る時間を測定して求めた。この容積速度は酸化銅で4.17cd/min, 酸化ニッケルで7.33cd/min, 酸化コバルト23cd/minであった。触媒=反応器の容積=1cdとして接触時間を計算してみる。触媒の体積をV, 溶液の体積速度U, 入り口濃度 C_1 , 出口濃度 C_2 とする。接触分解反応の速度式は次亜塩素酸ナトリウムに関し1次反応であることが文献⁶⁾で明らかにされているので速度定数kは(1)式で求まる。

$$-k(V/U) = \ln(C_2/C_1) \quad (1)$$

触媒の接触時間は酸化銅: $V/U=0.24$ min, 酸化ニッケルで0.13min, 酸化コバルトで: 0.022minである。これに加えて, 入り口濃度: $C_1=10$ ppm, 出口濃度: $C_2=0.1$ ppmを代入して速度定数を求める。得られた速度定数は酸化銅で 19.13min^{-1} , 酸化ニッケルで 35.38min^{-1} , 酸化コバルトで 209min^{-1} となった。これより触媒活性は酸化コバルト>酸化ニッケル>酸化銅の順になる。

3.3 回分式で求めた速度定数との比較

筆者らは前報⁶⁾で報告した回分法での速度定数を次のように求めた。すなわち500cdのNaOCl水溶液に表面積既知の触媒0.5gを加え, 50℃の恒温槽に入れ激しく攪拌し, 一定時間ごとにサンプリングし, 触媒を濾過し, NaOCl量をヨードメトリーで定量し, これを一次の速度式(2)に入れて解析した。

$$dx/dt = kS(a-x) \quad (2)$$

ここで, Sは触媒の表面積, aは初濃度, xは反応率である。回分法で求めた速度定数は酸化ニッケルで 5.94×10^{-4} , 酸化コバルトで 3.23×10^{-4} , 酸化銅で 0.817×10^{-4} ($\text{m}^{-2}\text{min}^{-1}$)であった。この結果は流動法で求めた速度定数と順位が一致しない。これは回分法で求めた速度定数が高いイオン強度やアルカリ濃度で得られたことおよび表面積を考慮したことのためと思われる。

3.4 排水処理及び浄水器への応用

流動法で求めた速度定数の応用を考える。回分法, 流動法で最も活性の低い酸化銅について計算してみる。産業排水にこれを適用すると, 酸化銅触媒1 m^2 の時,

排水の流速が1 m^3/min とする。酸化銅の速度定数は 19.13min^{-1} , 入り口濃度10ppm, 出口濃度 C_2 ppmを(1)式に代入すると次の(3)式が成立する。

$$-19.13 \times 1/1 = \ln(C_2/10) \quad (3)$$

これを解いて $C_2=4.68 \times 10^{-6}$ ppmで, 出口では完全に除去されている。同様に排水の流速10 m^3/min の時, 出口濃度 $C_2=1.47$ ppmになり完全には除去されず, 除去率は85.3%である。排水の流速100 m^3 , 入り口濃度10ppm, 出口濃度0.1ppmの時の触媒の体積を計算してみる。(1)式に代入して計算すると24.1 m^3 になる。次に, 洗浄器に適用してみる。酸化銅触媒50cdを使用しNaOClの流速40cd/minの時, (1)式から出口濃度 C_2 は 3.87×10^{-10} ppmとなり, 残留塩素は完全に分解している。流速1000cd/minの時は出口濃度は3.84ppmとなり, 残留塩素の除去率は61.6%である。このように, 流速が判れば必要な触媒量が計算できる。流動法で求めた速度定数は反応器の設計に有用である。

4. 結 論

銅, コバルト, ニッケル3種の金属酸化物を用いると, いずれも残留塩素を99%以上分解した。しかし, これら3種の金属酸化物触媒の中では酸化ニッケルが一番触媒活性が高い。この方法を排水処理や浄水器に適用すると残留塩素は完全に除去出来た。

(日本化学会第60秋季年会講演 H2年10月)

文 献

- 1) E. Chirnoaga, J. Chem. Soc., 1693 (1926)
- 2) Gilbert. H. Ayres and Max. H. Booth, J. Am. Chem. Soc., 77, 825 (1955)
- 3) J. R. Lewis, J. Phys. Chem., 32, 243 (1928)
- 4) "Supplement to Mellor's comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry", suppl. 2, part 1 F, Cl, Br, I, At (1956), Longmans, London, P549
- 5) 吉永, 河野, 柳瀬, 志賀, 電気化学, 53, 606 (1985)
- 6) 浜野有弘, 小田秀文, 来崎良輝, 森春樹, 佐世保高専研究報告, 22号, 103 (1988)
- 7) JIS, K0101, (1991) P97

Catalytic decomposition of residual chlorine in city water by metal oxides

by Arihiro HAMANO*, and Yosiyuki SUENAGA**

Residual chlorine in city water was catalytically decomposed using nickel oxide, cobalt oxide and copper oxide. 10ppm of residual chlorine decreased below 0.1ppm after catalytic treatment.

Catalytic activity for the decomposition was in the order $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO} > \text{CuO}$. From the above result, this method is available to remove residual chlorine in city water and industrial draining.

(*Department of Industrial Chemistry Sasebo College of Technology, Okishincho
1-1 Sasebo-shi, Nagasaki-ken, 857-11, Japan

**Daiso-Chemical Company, Ootakasu-machi 9, Amagasaki-shi, Hyougo-ken 660 Japan)
