

琵琶湖・淀川水質保全機構
平成28年度研究助成 成果報告

排水中に残存する1,4-ジオキサンの効率的浄化に関する研究

(国立大学法人大阪大学大学院工学研究科)

今中 信人

Osaka University

緒言

水質汚濁の環境問題が深刻化

化学工場などからの有機化合物の排出が主要要因

Osaka University

緒言

1,4-ジオキサン

用途: 有機溶媒など

毒性・発がん性 + 水と混和性 難分解性
(排水中から取り除くことが困難)

平成24年排水規制対象物質に指定 (0.5mg/L以下)

排水中から1,4-ジオキサンを高効率で浄化する必要がある。

Osaka University

緒言

現在の排水処理方法

活性炭処理法 凝集沈殿法 微生物処理法

1,4-ジオキサン: 水に容易に溶解・難分解性

↓

除去は極めて困難

Osaka University

緒言

強力な酸化分解法

強力な酸化剤や紫外線を使用

過酸化水素 オゾン 紫外線

- 人体に対して危険性が高い
- 酸化剤・紫外線を常に供給(負荷をかける)

未だ有効な処理方法の確立には至っていない

Osaka University

緒言

触媒分解法

接触させるだけで1,4-ジオキサンを酸化分解可能
(液相中の酸素を使用)

これまでは、

例: Ti-MWW触媒¹⁾ (MWW: ゼオライト)

紫外線照射 + 過酸化水素供給下

除去率: 10%

紫外線、強力な酸化剤が必要

可能な限り温和な条件で高効率に除去できる触媒の創成が必要

1) F. Weibin, K. Yoshihiro, and T. Takashi, ChemSusChem, 1, 175 (2008).

Osaka University

本研究

排水中の 1,4-ジオキサン を可能な限り **温和な条件** で
高効率 に除去するために、**触媒分解法** を選択
 高い活性の触媒を創成

溶存酸素だけでは不十分

助触媒を導入
 助触媒内部の酸素を利用
 溶存酸素の出し入れを促進

1,4-ジオキサンの酸化分解を促進

Osaka University

本研究

触媒による1,4-ジオキサン分解反応の模式図

Osaka University

本研究

セリウム-ジルコニウム複合酸化物 (CeO₂-ZrO₂)
 (自動車排ガス浄化用助触媒)

- 格子内の酸素を供給することが可能
 (酸素貯蔵・放出能)
- 排ガス中のような **高温領域 (800°C) 以上** で動作
 (200°C 以下では機能しない)

Osaka University

本研究

CeO₂-ZrO₂ 複合酸化物

酸化スズ (SnO₂)

Sn^{4+/2+} イオンの価数変化による酸化還元能の向上

CeO₂-ZrO₂-SnO₂ ²⁾

高い酸素貯蔵放出特性

2) K. Yasuda, A. Yoshimura, A. Katsuma, T. Masui, and N. Imanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 522 (2012).

Osaka University

本研究

1,4-ジオキサンを浄化可能な高活性触媒の創成を目指し、

助触媒: CeO₂-ZrO₂-SnO₂
 複数の価数を取るイオンの導入 (酸化還元能を向上)
 ↓
 ✓ 温和な条件で酸素貯蔵放出特性を示す

触媒: Pt
 ✓ 高い酸化活性

担体: SBA-16
 (Santa Barbara Amorphous No. 16)
 ✓ 高い比表面積

Fig. SBA-16のメソ構造

Pt / CeO₂-ZrO₂-SnO₂ / SBA-16 ³⁾

3) P.G. Choi, N. Nunotani, and N. Imanaka, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **14**, 9 (2017).

Osaka University

実験

Ce(NO₃)₃ 水溶液 ZrO(NO₃)₂ 水溶液 Sn(C₂O₄)₂ 水溶液

↓

メソ多孔質シリカ (SBA-16)

↓

搅拌、溶媒留去

↓

大気中600°Cで1時間焼成

↓

CeO₂-ZrO₂-SnO₂ / SBA-16

↓

Pt-PVP *コロイド エタノール溶液

↓

搅拌、溶媒留去

↓

大気中500°Cで4時間焼成

↓

Pt (7wt%) / CeO₂-ZrO₂-SnO₂ (16wt%) / SBA-16 (Pt / CZSn / SBA-16)

*PVP: ポリビニルピロリドン

Osaka University

実験

反応条件

圧力 : 常圧
 温度 : 80°C
 反応時間 : 4時間
 試料量 : 0.30 g
 1,4-ジオキサン濃度 : 100 ppm

反応後の溶液をガスクロマトグラフィーで分析

マグネチックスターラー

Osaka University

触媒活性評価

SBA-16

反応温度の上昇に伴い
除去率に変化なし

反応後の溶液
 ✓ 水
 ✓ 1,4-ジオキサン

SBA-16への
吸着

Removal percentage of 1,4-dioxane (%)

Reaction temperature (°C)

図 SBA-16における1,4-ジオキサン の液相酸化反応の反応温度依存性 (常圧、4時間)

Osaka University

触媒活性評価

SBA-16

反応温度の上昇に伴い
除去率に変化なし

反応後の溶液
 ✓ 水
 ✓ 1,4-ジオキサン

SBA-16への
吸着

Pt/SBA-16

Removal percentage of 1,4-dioxane (%)

Reaction temperature (°C)

図 SBA-16及びPt/SBA-16における1,4-ジオキサン の液相酸化反応の反応温度依存性 (常圧、4時間)

Osaka University

触媒活性評価

SBA-16

反応温度の上昇に伴い
除去率に変化なし

反応後の溶液
 ✓ 水
 ✓ 1,4-ジオキサン

SBA-16への
吸着

Pt/SBA-16 Pt/CZSn/SBA-16

反応温度の上昇に伴い
除去率が増加

反応後の溶液
 ✓ 水
 ✓ 1,4-ジオキサン
 ✓ 二酸化炭素

触媒による
酸分解

Removal percentage of 1,4-dioxane (%)

Reaction temperature (°C)

図 SBA-16、Pt/SBA-16、及びPt/CZSn/SBA-16における1,4-ジオキサン の液相酸化反応の反応温度依存性 (常圧、4時間)

Pt/CZSn/SBA-16: 高い除去率 (80°Cで69%)

Osaka University

触媒活性評価

純減少率 (Net decrease) = $R_{catal.} - R_{SBA}$

$R_{catal.}$ = 触媒を用いた場合の1,4-ジオキサン除去率

R_{SBA} = SBAを用いた場合の1,4-ジオキサン除去率

Pt / CZSn / SBA

- ✓ CZSn導入により、純減少率は向上 (CZBiの場合より向上)
- ✓ 最も高い純減少率

純減少率 / %

図 1,4-ジオキサン の純減少率 (80°C/4時間反応後)

3) P.G. Choi, N. Nunotani, and N. Imanaka, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 14, 9 (2017).
 4) P.G. Choi, T. Ohno, N. Fukuhara, T. Masui, and N. Imanaka, *J. Adv. Ceram.*, 4, 71 (2017).

Osaka University

触媒耐久性の評価

Pt/CZSn/SBA-16

触媒活性を維持
繰り返し反応においても
耐久性を示す

Reuse / Refresh (%)

Number of uses (cycles)

図 Pt/CZSn/SBA-16における1,4-ジオキサン の液相酸化反応の反応回数依存性 (常圧、4時間)

R_{fresh} は1回目、 R_{reused} は2回目以降の1,4-ジオキサン除去率

Osaka University

まとめ

温和な条件における**難分解性**の1,4-ジオキサン の浄化を目指し、

触媒: Pt	高い酸化活性
助触媒: CZSn	高い酸素貯蔵・放出能
担体: SBA-16	高い比表面積

参考¹⁾(液相、常圧、60°C)

- ✓ Ti-MWW触媒 (MWW: ゼオライト)
- ✓ 紫外線、過酸化水素供給下
- ✓ 10%除去

Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16⁸⁾

常圧、80°C、4時間反応により、難分解性の1,4-ジオキサンを**69%除去**

1) F. Weibin, K. Yoshihiro, and T. Takashi, *ChemSusChem*, **1**, 175 (2008).
 3) P.G. Choi, N. Nunotani, and N. Imanaka, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **14**, 9 (2017).

Osaka University

まとめ

温和な条件における**難分解性**の1,4-ジオキサン の浄化を目指し、

触媒: Pt	高い酸化活性
助触媒: CZSn	高い酸素貯蔵・放出能
担体: SBA-16	高い比表面積

参考¹⁾(液相、常圧、60°C)

- ✓ Ti-MWW触媒 (MWW: ゼオライト)
- ✓ 紫外線、過酸化水素供給下
- ✓ 10%除去

Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16⁸⁾

常圧、80°C、4時間反応により、難分解性の1,4-ジオキサンを**69%除去**

1) F. Weibin, K. Yoshihiro, and T. Takashi, *ChemSusChem*, **1**, 175 (2008).
 3) P.G. Choi, N. Nunotani, and N. Imanaka, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **14**, 9 (2017).

難分解性・有害なビスフェノールA分解触媒の創成も検討

CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/SBA-16: **82%除去⁵⁾**
 (常圧、80°C、3時間反応)

参考⁶⁾(液相)

- ✓ 銀/セリア-ジルコニア触媒
- ✓ 20気圧、160°C
- ✓ 76%除去

5) P.G. Choi, A. Kamijo, N. Nunotani, T. Nakano, and N. Imanaka, *Chem. Lett.*, **46**, 257 (2017).
 6) A. Heponiemi, S. Azalim, T. Hu, and U. Sassi, *Top. Catal.*, **58**, 1043 (2015).

Osaka University

成果

1,4-ジオキサン の研究成果

国内学会

- ・第5回JACI/GSCシンポジウム(ポスター発表)、2016年6月
- ・日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム(口頭発表)、2016年9月

国際学会

- ・Rare Earths 2016 in Sapporo, Japan(口頭発表)、2016年6月
- ・8th International Conference on Electroceramics(ポスター発表)、2017年5月(予定)

原著論文

- ・P.G. Choi, N. Nunotani, N. Imanaka, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **14**, 9-15 (2017).

ビスフェノールA の研究成果

国内学会

- ・日本セラミックス協会2017年年会(口頭発表)、2017年3月19日

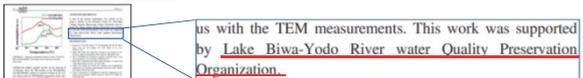
原著論文

- ・P.G. Choi, A. Kamijo, N. Nunotani, T. Nakano, N. Imanaka, *Chemistry Letters*, **46**, 257-259 (2017).

Osaka University

成果

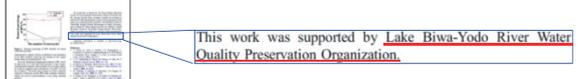
1,4-ジオキサン の研究成果



us with the TEM measurements. This work was supported by Lake Biwa-Yodo River water Quality Preservation Organization.

P.G. Choi, N. Nunotani, N. Imanaka, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **14**, 9-15 (2017).

ビスフェノールA の研究成果



This work was supported by Lake Biwa-Yodo River Water Quality Preservation Organization.

P.G. Choi, A. Kamijo, N. Nunotani, T. Nakano, N. Imanaka, *Chemistry Letters*, **46**, 257-259 (2017).

Osaka University

F i n

Osaka University