HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	原子力施設で発生する廃液の処理を目指した均一系および不均一系触媒反応による水中アンモニウムイオンのオゾン酸化
Author(s)	粟飯原, はるか
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	乙第7159号
Issue Date	2022-09-26
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.r7159
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/93144
Type	doctoral thesis
File Information	Aihara_Haruka.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

博士論文

原子力施設で発生する廃液の処理を目指した均一系および不均一系触媒反応による水中アンモニウムイオンのオゾン酸化

Catalytic ozonation of ammonium ions in water with homogeneous and heterogeneous catalysts towards treatment of liquid waste generated in nuclear facilities

北海道大学大学院 環境科学院

粟飯原　はるか

目次

第 1 章　序論…… 1
1.1　原子力施設から発生する廃液の処理…… 3
1.1.1　原子力施設から発生する廃棄物…… 3
1.1.2　分析により発生した水系廃液に含まれる物質…… 4
1.1.3　硝酸アンモニウムの危険性とその生成抑制…… 5
1.2　既存の処理方法…… 6
1.2.1　既存のアンモニア態窒素分解法…… 6
1.2.2　既存処理法のメリットとデメリット…… 9
1.3　コバルト触媒の適用性…… 10
1.4　本論文の目的と構成…… 10

第 2 章　Co(II)存在下でのオゾンによるアンモニウムイオンの酸化…… 15
2.1.　緒言…… 17
2.2.　実験…… 18
2.2.1.　試験液の調製…… 18
2.2.2.　アンモニウムイオン酸化試験…… 19
2.2.3.　試験液の分析…… 20
2.2.4.　XAFS 分析…… 21
2.3.　結果…… 22
2.3.1.　O_3 の吹き込みに伴う試験液の外観の変化…… 22
2.3.2.　O_3 の吹き込みによる pH および濃度の経時変化…… 25
2.3.3.　O_3 の吹き込みによる試験液中の Co 種の状態変化…… 30
2.4.　考察…… 32
2.4.1.　アンモニウムイオン転化率に与える初期 pH の影響…… 32
2.4.2.　アンモニウムイオン酸化反応への Cl^- と Co(II)の関与…… 35
2.4.3.　Cl^- による Co 化合物の沈殿生成抑制…… 36
2.4.4.　アンモニウムイオン酸化の反応機構…… 38
2.5.　結論…… 40

第 3 章　Co(II)存在下でのアンモニウムイオン酸化における NH_4^+濃度と Cl^-濃度の影響 …… 43
3.1　緒言…… 45
3.2　実験…… 45
3.2.1　試験液の調製…… 45
3.2.2　アンモニウムイオン酸化試験…… 46
3.3　結果および考察…… 46
3.3.1　アンモニウムイオン酸化に対する Co 濃度の影響…… 46
3.3.2　アンモニウムイオン酸化に対する NH_4^+濃度の影響…… 51
3.3.3　アンモニウムイオン酸化に対する Cl^-濃度の影響…… 57
3.4　結論…… 67

第 4 章　オゾンによるアンモニウムイオンの酸化に対する Co_3O_4 および MgO の反応促進作用 …… 69
4.1.　緒言…… 71
4.2.　実験…… 71
4.2.1.　試薬…… 71
4.2.2.　Co_3O_4 と MgO の調製…… 72
4.2.3.　キャラクタリゼーション…… 72
4.2.4.　アンモニウムイオン酸化試験…… 72
4.2.5.　NH_4^+と ClO^-との反応実験…… 73
4.3.　結果と考察…… 73
4.3.1.　Co_3O_4 と MgO の物性…… 73
4.3.2.　NH_4^+酸化反応への Cl–の関与…… 74
4.3.3.　Co_3O_4 存在下での反応メカニズム…… 76
4.3.4.　MgO 存在下での反応メカニズム…… 83
4.4.　結論…… 89

第 5 章　総括…… 91

第 1 章

序論

1.1 原子力施設から発生する廃液の処理

1.1.1 原子力施設から発生する廃棄物

原子力施設から発生する廃棄物には核物質および放射性物質が含まれている．核物質とは，核原料物質である天然ウラン，劣化ウランやトリウムおよび，核分裂性物質である ^{239}Pu，^{233}U または ^{235}U を含有する物質である．一方，放射性核種を含む物質を一般に放射性物質という．

原子力発電所や燃料再処理工場のような原子力施設では，定められた工程作業のみが行われるため，廃棄物の種類は基本的に一定であり，その処分方法も定められている．一方，主に研究開発を実施する原子力施設では，さまざまな物質が日々使用され，発生する廃棄物の種類や組成は多岐に渡る．そのため，処分方法が定まっていない廃棄物が多く存在し，レガシー廃棄物として施設内に蓄積している．このような核物質や放射性物質を含む多様な廃棄物が発生する原子力施設のモデルとして，国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下，原子力機構）の高レベル放射性物質研究施設がある．高レベル放射性物質研究施設では，燃料再処理やガラス固化に関する研究開発が 1982 年から行われており，現在は福島第一原子力発電所事故に関連した汚染水分析なども実施されている[1].

高レベル放射性物質研究施設は核物質の使用施設であり，発生する廃棄物には，気体廃棄物，液体廃棄物，固体廃棄物がある．気体廃棄物は高性能エアフィルタでろ過され，放射性物質濃度をモニターしながら大気中に放出される．この過程で生じる高性能エアフィルタ自体は固体廃棄物となる．液体廃棄物のうち反応性の高い物質が含まれる場合はその処理が必要であり，その処理には課題が多く残されている．固体廃棄物は可燃性，難燃性，不燃性や放射能レベルに応じて分別して保管され，廃棄物処理施設へ運搬される．廃棄物の分類と処分の流れを図 1-1 にまとめた．

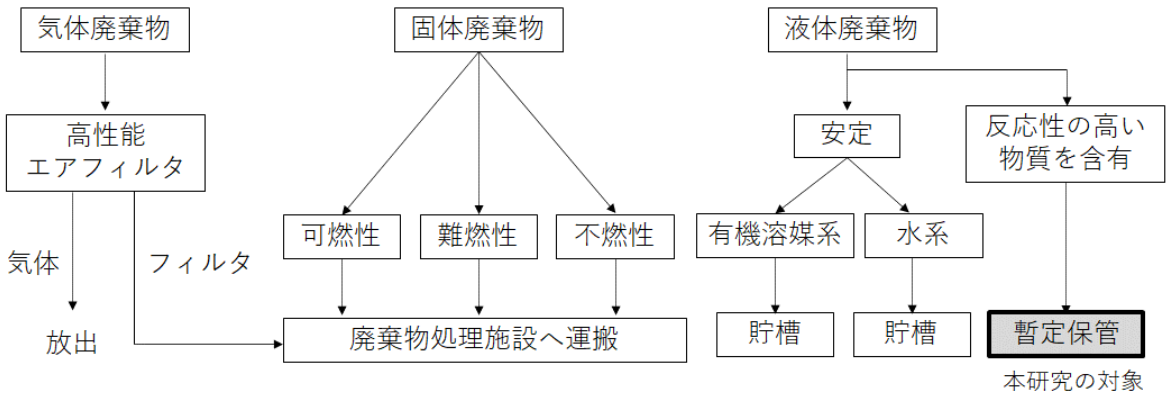


図 1-1 廃棄物の分類および処分の流れ.

液体廃棄物（廃液）のうちそのまま保管可能な安定な物は，有機溶媒系と水系に分別され，施設内の貯槽に送液して保管される．つまり，貯槽には様々な廃液が投入される．しかし，混合した際に沈殿を生じたり，爆発したりするおそれのある物質を含む廃液は貯槽へ送ることができない．これらの問題が生じる可能性のある廃液は個別に処理する必要があり，貯槽に送液することなく暫定的にそのまま保管され，蓄積されているのが現状である．廃液を貯槽へ送液するには，安全性を確認し，必要に応じて反応性物質を不活性化，無害化する必要がある．研究開発施設では実験のためにさまざまな試薬を添加した廃液が存在し，処理方法が決まっておらず使用場所でそのまま保管されているものが存在し，これらの廃液の処理に関する問題は，今後，原子力施設の廃止措置が進んでいく中で多くの施設が直面する問題である．反応性の高い物質を含む廃液の処理技術を開発することを目標に掲げ，原子力機構は北海道大学を含めた複数の大学や企業と共同で，STRAD（Systematic Treatments of Radioactive liquid wastes for Decommissioning）プロジェクトを 2018 年に起ち上げた[2].

1.1.2　分析により発生した水系廃液に含まれる物質

STRAD プロジェクトでは，廃液が生じた工程（試験もしくは分析）と液性（水系もしくは有機溶媒系）に応じて廃液を 4 種類に分類している．工程のうち，試験は主に燃料再処理研究に係るウラン・プルトニウム燃料の溶解や抽出実験であり，分析は試験で発生する試料の放射能分析・吸光分析・滴定分析・機器分析等の分析作業全般のことである．試験と分析では使用される試薬が異なっており，廃液は区別されている．高レベル放射性物質研究施設に保管されている廃液を上記の 4 種類に分類したところ, 分析により発生した水系廃液が最も多く存在した[1]. そのため，本博士論文では分析により生じた水系の廃液をターゲットとし，その無害化処理に取り組んだ.

この施設で使用されている試薬を行われている分析の種類ごとに調査したところ，アンモニウム塩もしくはアンモニウムイオン（NH_4^+）を生じる可能性のある物質（硝酸ヒドロキシルアミン（$HONH_2 \cdot HNO_3$），スルファミン酸（H_3NSO_3），ヒドラジン（H_4N_2））が多く使われていた．ウランやプルトニウムを含む使用済燃料の再処理工程ではアンモニウム塩を使用した分析法が多く使われている[3]．例えば電位差滴定法によるウラン含有液の遊離酸分析では，ウラン錯体（$UO_2(SO_4)_2^{2-}$）としてウラニルイオン（UO_2^{2+}）をマスキングするために硫酸アンモニウムが用いられる．また，吸光光度法によるプルトニウム濃度分析では，溶液中のプルトニウムの原子価を調整するために過硫酸アンモニウムと硝酸銀が添加され，生成した過酸化銀でプルトニウムを VI 価へと酸化する．このため，分析により発生したほとんど全ての水系の廃液にはアンモニウム塩が含まれていた.

1.1.3　硝酸アンモニウムの危険性とその生成抑制

高レベル放射性物質研究施設で行われている試験工程では燃料再処理研究が主に行われている．燃料再処理とは，ウランとプルトニウムを再使用するために使用済燃料から分離回収する技術である[4]．燃料再処理にはさまざまな方法が提案されているものの，実用化されている唯一の方法は，燃料を硝酸で溶解してリン酸トリブチルで抽出する PUREX 法である[5]．PUREX 法では全ての工程で硝酸溶液を取り扱っていることから，この施設で発生する廃液は基本的に全て硝酸溶液であり，貯槽の廃液も硝酸溶液である．ここに分析により発生したアンモニウム塩を多量に含む水系廃液を送液した場合，貯槽内で硝酸とアンモニウム塩が反応し，硝酸アンモニウムが生成・蓄積することが懸念される．また，貯槽においてアンモニウム成分が揮発した場合，気相で硝酸蒸気と反応し，高性能エアフィルタ内で硝酸アンモニウムが析出する可能性がある．

硝酸アンモニウムは爆発物や発破剤の原料に用いられる物質であり，消防法において危険物第一類（酸化性固体）に分類されている．実際，過去にいくつもの大きな爆発事故を引き起こした原因物質として知られている．以下に硝酸アンモニウムに関連した事故事例を紹介する．

2001 年 9 月にフランスで硝酸アンモニウム 300 t を貯蔵した肥料工場で大きな爆発があり，死者 31 名, 重軽症者 4,400 名をだした. 貯蔵されていた硝酸アンモニウムに不純物が混入しており，それが爆発を引き起こした可能性が指摘された[6].

2014 年 4 月にアメリカの肥料倉庫で大爆発があり, 死者 15 名, 負傷者 260 名以上が発生した．この倉庫では 30 t の硝酸アンモニウムを他の薬品とともに保管していた[7].

2015 年 8 月には中国の天津の危険物倉庫で 2 回の爆発が起こり，死者 165 名，負傷者 798 名と大きな被害が出た．倉庫には硝酸アンモニウム 800 t の他，ニトロセルロース 26.3 t 等の化学物質が保管されており，最初に発火したのはニトロセルロースであるとされている．その後，硝酸アンモニウムに延焼し爆発が発生した[8].

2020 年 8 月にはレバノンで大爆発が起こり，死者 170 名，負傷者 6,000 名以上が発生した．倉庫では硝酸アンモニウムが保管されており，その量は 2,750 t であった[9].

また，化学工場での爆発事故として，日本において 1952 年 12 月にナイロン製造原料のカプロラクタムの製造装置で爆発があった．微量の硝酸アンモニウムなどを含む副生硫酸アンモニウム水溶液から硫酸アンモニウムを真空蒸発装置で回収していたところ，突然大爆発した．原因は硝酸アンモニウムの過剰濃縮による蒸発管の閉塞による爆発と推定された[10] ．

いずれの事故も硝酸アンモニウムが大量に存在したことが原因の一つとなっている．原子力施設における分析作業で添加される量はこれらの事故事例に比べれば少量であるが，保管状態や有機物などの不純物の存在によって爆発が起きる可能性がある．原子力施設において安全の確保は非常に重要であることから，爆発のリスクは可能な限り下げる必要がある．そのため，施設内の硝酸アンモニウムの生成，蓄積を避けることが強く求められる．

硝酸アンモニウムは爆薬としての利用の観点から広く研究されており，硝酸アンモニウムは室温では安定であるが，加熱すると発熱分解が起こることが知られている[11]．提案されている硝酸アンモニウムの分解機構では，硝酸の分解生成物によるアンモニアの酸化が想定されており，NH_3, N_2O, NO, NO_2, N_2 へと分解する．分解反応には複数の経路があるが，いずれも 200℃以上の加熱が必要であり，反応が爆発的に進行する危険性がある．そのため，施設の安全性を考慮すると，生成した硝酸アンモニウムを安全に分解するよりも，その生成を未然に防ぐことが望ましい．

硝酸アンモニウムの生成を防ぐ方法として，溶液中の硝酸もしくはアンモニウムのどちらかを分解または安定な形態に変換することが考えられる．硝酸の分解には既存の方法が存在する．濃度の高い硝酸廃液の処理法として，担持 Pd-Cu 触媒の存在下で還元剤のヒドラジンを廃液に滴下して分解する方法[12]や，ギ酸を添加して加熱する脱硝[13]等がある．しかし，今回想定している原子力施設で取り扱っている溶液はほとんどが硝酸溶液であり，またその濃度も数 mol/L 程度であることから分解しなければならない硝酸の量は膨大である．一方，アンモニウムについては分析試薬として添加されたもののみであることから，硝酸と比べてその量ははるかに少ない．そのため，硝酸より NH_4^+を処理する方が硝酸アンモニウムの生成を防ぐための方策として効率的である．そのため，ここでは NH_4^+を処理のターゲットとした．

1.2 既存の処理方法

1.2.1 既存のアンモニア態窒素分解法

アンモニウム塩は試薬として一般的な物質であり，原子力施設に係わらず一般的な研究施設で発生する廃液にも多く含まれる．また NH_4^+は生活排水にも含まれることから，それぞれの液の性状や特性に合わせた既存の処理方法が多数存在する．ここでは代表的な処理方法を説明する．

(a) 不連続点塩素処理

不連続点塩素処理法は，分解するアンモニアに対して過剰量の次亜塩素酸を添加して水中のアンモニア態窒素を分解する方法である[14, 15, 16]．水道維持管理指針には，浄水施設でのアンモニア態窒素の処理方法としてこの方法が挙げられている[17]．

アンモニア態窒素を含む溶液に次亜塩素酸を添加することで式（1）~（3）の反応が進行し，クロラミン（$NH_{3-x}Cl_x$）が生成する．

$$NH_3 + HOCl \rightleftarrows NH_2Cl + H_2O \quad (1)$$

$$NH_2Cl + HOCl \rightleftarrows NHCl_2 + H_2O \quad (2)$$

$$NHCl_2 + HOCl \rightleftarrows NCl_3 + H_2O \quad (3)$$

$HOCl/NH_3$ 比が 1 より小さいと，主にモノクロラミン（NH_2Cl）が形成される．$HOCl/NH_3$ 比が高くなると，ジクロロラミン（$NHCl_2$）およびトリクロラミン（NCl_3）が形成され始める．$NHCl_2$ は

[NOH]を経て N_2 まで分解される（式（4）～（6））.

$$NHCl_2 + H_2O \rightarrow [NOH] + 2H^+ + 2Cl^- \quad (4)$$

$$NH_2Cl + [NOH] \rightarrow N_2 + H_2O + H^+ + Cl^- \quad (5)$$

$$NHCl_2 + [NOH] \rightarrow N_2 + HOCl + H^+ + Cl^- \quad (6)$$

式（2）～（6）をまとめると式（7）の化学量論式に伴い NH_3 は N_2 へと分解される.

$$3HOCl + 2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2O + 3H^+ + 3Cl^- \quad (7)$$

NH_2Cl が生成している間は HOCl の添加量に従い残留塩素濃度も上昇するが, $NHCl_2$ および NCl_3 の生成が始まると HOCl の添加量が増加しても逆に残留塩素濃度は低下する．アンモニアが全て消費されると，再び HOCl の添加量の増加に伴って残留塩素濃度が増加する．残留塩素濃度が最も低下した点が不連続点となり，これによってアンモニアが全て反応したことがわかる.

この方法は処理水に次亜塩素酸を添加していくだけで良いため，操作が比較的簡単であるが, 添加試薬量が多いのが欠点である.

次亜塩素酸の添加に代えて，電気化学的に Cl_2 を生成し（式（8））, H_2O との反応により生じる HClO（式（9））を用いて不連続点塩素処理を行う手法もある[18, 19, 20].

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2\text{（g）} + 2e^- \quad (8)$$

$$Cl_2\text{（g）} + H_2O \rightleftarrows HClO + H + Cl^- \quad (9)$$

(b) 微生物処理

生物処理法は不連続点塩素処理法と同じく，水道維持管理指針の中でアンモニア態窒素の処理方法として挙げられている方法である．多様な微生物が反応に関与しており，アンモニア酸化細菌（AOB），もしくはアンモニア酸化古細菌（AOA）と亜硝酸酸化細菌（NOB）からなる微生物群がアンモニア態窒素を硝化し（$NH_3 \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$），その後，窒素へと還元する（$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$）[21]．それ以外にも，嫌気性状態でアンモニアを窒素ガスに変換する Anammox 菌（$NO_2^- \rightarrow NO + NH_4^+ \rightarrow N_2H_4 \rightarrow N_2$）[22, 23]も脱窒に関わっていることが知られている.

微生物の増殖速度には温度が大きく影響し，また阻害物質が存在する場合は菌の維持に問題が生じる．アンモニアの酸化が亜硝酸の酸化よりも遅く律速となっており，アンモニア酸化の微生物群の活性が高くなる環境は 30℃以上の水温やアンモニア濃度が数百 mg/L 程度で pH 7.5 以上の環境である．微生物を維持し，活性が高い環境を用意することを工夫する必要がある.

（c） ストリッピング

アンモニアストリッピングはアンモニアの特性を利用し，温度および pH を上げ，液中の NH_3 をガスとして回収する．高濃度のアンモニアを処理することに適した手法であり，下水や糞尿, 浸水処理に使われている[24, 25, 26]. 処理条件には温度や pH, 空気の供給割合が重要である[27].

式（10）に示されるように，処理効率が pH に大きく依存するため，アルカリ剤を添加して pH を上げて NH_3 にする．

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O \quad (10)$$

例えば Ni^{2+}のようなアンミン錯体を形成する金属イオンが廃液中に存在すると，ストリッピングが進むにつれて水酸化物が析出する（式（11））．

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2 + 6NH_3 \quad (11)$$

このような析出物が機器等に固着すると運転に支障をきたす．ストリッピングしたアンモニアは別途燃焼または触媒酸化で処理する必要がある．

（d） 湿式空気酸化

空気中の酸素と反応させることにより水中の汚染物質を酸化する方法であり，触媒を用いない湿式空気酸化（WAO: wet air oxidation）と触媒の存在下で行う触媒湿式空気酸化（CWAO: catalytic wet air oxidation）がある．式（12）の反応により，アンモニア態窒素を含む排水の処理も行える．

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O \quad (12)$$

これまで，金属酸化物などの担体に貴金属を担持した触媒がいくつか研究されている．Pt/TiO_2 [28] と Pd/ZrO_2 [29] が比較的低温（433 K）かつ低圧（0.5 MPa）で，弱酸性溶液（pH 5.5）においてアンモニアの N_2 への酸化を効果的かつ選択的に促進すると報告されている．他にも $RuPd/CeO_2$[30], Ru-Cu/C[31]といった担持 Ru 触媒も試みられている．白金族元素の中では Pt が最も高い活性を示し，Pd が高い N_2 選択率を示すことが報告されている[32].

これらの触媒を用いた CWAO は原子力施設での廃液処理に適した特性を持つが，O_2 の酸化力が弱いため，たとえ高活性触媒を用いたとしても高いアンモニア分解率を得るには厳しい反応条件が不可欠である[33].

（e） 促進酸化処理

オゾン，紫外線，過酸化水素等を組み合わせることで汚染物質をより強力に酸化する手法として促進酸化処理（AOP: Advanced Oxidation Process）がある．オゾン（O_3）は O_2 に比べて酸化力の強い酸化剤であるため，低温・常圧といった穏やかな条件下でも反応が進みやすい[34].

排水に含まれる有機化合物を分解する方法として，室温付近で酸化反応が進行する O_3 による触媒酸化が注目され，触媒として様々な金属酸化物や担持貴金属が検討されている[34, 35]．無触媒でも，液性をアルカリに保つことで NH_3 が NO_3^-に酸化されることが報告されている[36].

O_3 と他のプロセスを組み合わせてラジカルを発生させ，それを NH_3 と反応させる手法がある．O_3 と過酸化水素（H_2O_2）を組み合わせたプロセスでは，$O_2\cdot^-$, $O_3\cdot^-$, $OH\cdot$, $O\cdot^-$, $HO_2\cdot$，などのラジカル種が生成する．しかし，ラジカル発生量を増やす効果は限定的である[37]．O_3 と紫外線（UV）

を組み合わせたプロセスでは，O_3 の光分解（λ<300 nm）により励起され H_2O_2 が生成し，これが分解して OH·となる[38]．この反応は比較的高いエネルギーを必要とする[39].

1.2.2 既存処理法のメリットとデメリット

上述のとおり，溶液中のアンモニア態窒素を分解する手法は廃液の特性に応じて幅広く研究されている．原子力施設では，遠隔操作による処理が求められることから操作が簡便であること，廃棄物が放射性となることから廃棄物量が少ないこと，安全性が強く求められること等，一般的な施設より制約が多い．原子力施設への適用を考慮した際の各手法の利点と欠点を表 1-1 にまとめた．

不連続点塩素処理は次亜塩素酸を添加するだけでよいため，大型装置が不要で操作が簡便という利点がある．しかし，一般にアンモニア態窒素の約 10 倍もの次亜塩素酸を注入しなければならず[17]，大量の次亜塩素酸が必要である．使用する次亜塩素酸の量が多くなると，廃液量が増大する．また，原子力施設は溶液を取り扱う作業場所であるグローブボックスの缶体やコンクリートセル内部はステンレスが多く使用されており，腐食防止の観点から高濃度の塩素を含む試薬の使用は望ましくない．微生物処理は N_2 まで還元する過程で各窒素形態をとることから，窒素形態によらず適用可能である．しかし，微生物が活性と培養を維持できる環境が必要であり，放射線への耐性が求められ，また廃液が微生物の活性を阻害する物質を含む場合は適用できない．ストリッピングは高濃度の廃液を大量に処理できるものの，気体の NH_3 を扱うことになる他，ストリッピングで回収した NH_3 を別途分解処理する必要がある．湿式空気酸化は空気を酸化剤に用いるため特別な酸化剤の添加が不要であり，分解生成物は N_2 である．そのため二次廃棄物が生成しない

表 1-1 代表的な廃液中のアンモニア態窒素処理法と原子力施設での適用を考えた場合の利点と欠点

処理法	利点	欠点
不連続点塩素処理	大型の装置が不要 操作が簡便	二次廃棄物量が多い 設備を腐食するおそれ
微生物処理	どの窒素形態にも対応可能	微生物に対して毒性があるものは適用できない
ストリッピング	高濃度を大量に処理可能	気体を取り扱う必要がある 別途分解処理が必要
湿式空気酸化	分解生成物が廃棄物とならない	高温・加圧が必要
促進酸化処理	分解生成物が廃棄物とならない	O_3 の供給が必要

クリーンな手法であり，廃棄物処理が重要課題である原子力施設では大きなメリットとなる．しかし，空気の酸化力が弱いことから高温・加圧が必要となり安全性の評価が難しい．一方，促進酸化処理は空気酸化と同じく二次廃棄物が生成しないという大きなメリットがあり，また，O_3が強力な酸化剤であることから温度および圧力が穏やかな条件で実施できることは管理の厳しい原子力施設においては大きなメリットとなる．

以上より本著者は，コンクリートセルやグローブボックス内における隔離空間でのO_3の供給方法に課題が残されるものの，触媒存在下でのO_3によるNH_4^+の酸化が原子力施設での処理方法として適していると考えた．しかし，触媒そのものも反応後には廃棄物となることから，それを少なくするために高い反応効率が求められる．

1.3 コバルト触媒の適用性

酸化コバルトをはじめとしたコバルト化合物は様々な反応に触媒として使用されている．酸化コバルトは中性 pH および過電圧下の穏やかな条件で効率的に水の酸化を触媒することが知られている[40]．コバルトとペルオキシ一硫酸塩の組み合わせは，反応性の硫酸ラジカルを生成するための効率的な方法である．酸化コバルト，コバルトフェライトやさまざまな担持コバルトなどの不均一系コバルト触媒によりペルオキシ一硫酸塩がラジカル化し，有機物分解などに用いられる[41]．酸化コバルトを触媒としたアンモニア-水素混合ガスで 600℃に加熱したアンモニア分解することが報告されており，カルシウムやアルミニウムを添加することでコバルト触媒に添加することでアンモニア転化率が向上する[42]．

NH_4^+の触媒オゾン処理に対しては，酸化コバルト（Co_3O_4）が不均一系触媒として高活性を示すことが報告されている[43, 44, 45]．この触媒上ではNH_4^+酸化反応が 333 K，常圧という温和な条件で進行することから，原子力施設での処理に適していると考えられる．

1.4 本論文の目的と構成

原子力施設で発生する廃液に含まれるNH_4^+を処理することが強く求められている．核物質を含む点や，放射線下での作業上・施設上の制限から適用できる手法は様々な制約を受ける．温和な温度･圧力下で反応が進行し，かつ二次廃棄物の発生量が少ないNH_4^+の処理手法が理想的である．そのような手法として，本研究では触媒存在下でのO_3によるNH_4^+酸化に注目し，研究を進めた．

本研究では，均一系触媒としてCo^{2+}，不均一系触媒としてCo_3O_4および MgO を取り上げ，O_3によるNH_4^+酸化を広い反応条件下で実施し，高い反応効率が得られる反応条件を探索するとともに，様々な条件下での反応挙動からNH_4^+酸化の反応メカニズムを明らかにすることを目的とした．

本論文は以下の５章から構成される．

第１章では，原子力施設で発生する廃液に含まれる NH_4^+を処理することが廃止措置や施設の安全性の観点から強く求められていることを述べ，既存の NH_4^+の分解手法の利点と欠点をまとめ，本博士論文の目的を示した．

第２章では，Co^{2+}および Cl^-の有無および pH をパラメータとした試験液を用いた反応試験を行い，それぞれのパラメータが反応に与える影響を検討した．また，得られた結果を基に Cl^-が存在する場合としない場合について，Co^{2+}を均一系触媒とした NH_4^+の酸化メカニズムを推定した．

第３章では，Co^{2+}，Cl^-，NH_4^+の濃度をパラメータとした試験液を用いて反応試験を行い，低濃度の Cl^-が存在する反応条件下での反応メカニズムを推定した．

第４章では，不均一系触媒の Co_3O_4 および MgO が存在する下での反応挙動および，生成物の分析から，O_3 による NH_4^+酸化に対する各々の作用を議論した．

第５章では，本論文の結論および展望を述べた．

参考文献

[1] 小木 浩通，荒井 陽一，粟飯原 はるか，渡部 創，柴田 淳広，野村 和則．高レベル放射性物質研究施設における放射性廃液の安定化処理．JAEA-Technology 2021-007，2021．

[2] Watanabe, S.; Ogi, H.; Arai, Y.; Aihara, H.; Takahatake, Y.; Shibata, A.; Nomura, K.; Kamiya, Y.; Asanuma, N.; Matsuura, H.; et al. STRAD project for systematic treatments of radioactive liquid wastes generated in nuclear facilities. *Progress in Nuclear Energy* **2019**, *117*, 103090.

[3] 林允之，和地勇．分析マニュアル-1（工程分析編）. JAEA Report PNC TN8520 86-015，1986.

[4]「核燃料サイクル」編集委員会，「核燃料サイクル」，日本原子力学会　再処理・リサイクル部会，http://www.aesj.or.jp/~recycle/nfctxt/nfctxt.html，2015（参照日：2022 年 4 月 18 日）．

[5] Moore, J. D.; Walser, R. L.; Fritch, J. J. Purex Technical Manual. Rockwell International, Richland, Washington, RHO-MA-116, 1980.

[6] French Ministry of Sustainable Development. Explosion in the AZF fertilizer plant. DGPR / SRT / BARPI, 2001.

[7] West fertilizer company. West fertilizer company fire and explosion U. S. *Chemical safety and hazard investigation board*, 2013.

[8] 鈴木拓人．損保ジャパン日本興亜 RM レポート, 2015.

[9] NHK．中東解体新書　レバノン大規模爆発　いったい何が，https://www3.nhk.or.jp/news/special/new-middle-east/beirut-explosion/, 2020（参照日: 2022 年 4 月 18 日）．

[10] 失敗学会．失敗知識データベース，http://www.shippai.org/fkd/index.php（参照日：2022 年 4 月 18 日）．

[11] Chaturvedi, S.; Dave, P. N. Review on Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate. *Journal of Energetic Materials* **2013**, *31*（1）, 1-26.

[12] Kadowaki, H.; Meguro, Y. Applicability of a catalytic reduction method using a palladium–copper catalyst and hydrazine for the denitration of a highly concentrated nitrate salt solution. *Journal of Nuclear Science and Technology* **2012**, *49*（9）, 881-887.

[13] Kondo, Y. Development of a safety denitration method to remove nitric acid from mixtures. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1999**, *240*（1）, 123-136.

[14] Eilbeck, W. J. Redox control in breakpoint chlorination of ammonia and metal ammine complexes. *Water Research* **1984**, *18*（1）, 21-24.

[15] Keenan, J. D.; Hegemann, D. A. Chlorination and ozonation in water and wastewater-treatment. *Chemosphere* **1978**, *7*（1）, 9-28.

[16] Isomura, Y. Comparative measurements of combined residual chlorine around breakpoint. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1967**, *40*（4）, 835.

[17] 厚生労働省.水道維持管理指針. 2006.

[18] Romano, A.; Ortiz, I.; Urtiaga, A. M. Comprehensive kinetics of electrochemically assisted ammonia removal in marine aquaculture recirculating systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2021**, *897*.

[19] Wijesekara, R. G. S.; Nomura, N.; Matsumura, M. Electrochemical removal of ammonia, chemical oxygen demand and energy consumption from aquaculture waters containing different marine algal species. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2005**, *80*（12）, 1408-1415.

[20] Alfafara, C. G.; Kawamori, T.; Nomura, N.; Kiuchi, M.; Matsumura, M. Electrolytic removal of ammonia from brine wastewater: scale-up, operation and pilot-scale evaluation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2004**, *79*（3）, 291-298.

[21] Hayatsu, M.; Tago, K.; Saito, M. Various players in the nitrogen cycle: Diversity and functions of the microorganisms involved in nitrification and denitrification. *Soil Science and Plant Nutrition* **2008**, *54*（1）, 33-45.

[22] Mulder, A.; Vandegraaf, A. A.; Robertson, L. A.; Kuenen, J. G. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fludized-bed reactor. *Fems Microbiology Ecology* **1995**, *16*（3）, 177-183.

[23] Kartal, B.; Maalcke, W. J.; de Almeida, N. M.; Cirpus, I.; Gloerich, J.; Geerts, W.; den Camp, H.; Harhangi, H. R.; Janssen-Megens, E. M.; Francoijs, K. J.; et al. Molecular mechanism of anaerobic ammonium oxidation. *Nature* **2011**, *479*（7371）, 127-U159.

[24] Ofarrell, T. P.; Frauson, F. P.; Cassel, A. F.; Bishop, D. F. Nitrogen removal by ammonia stripping. *Journal Water Pollution Control Federation* **1972**, *44*（8）, 1527.

[25] Alitalo, A.; Kyro, A.; Aura, E. Ammonia Stripping of Biologically Treated Liquid Manure. *Journal of Environmental Quality* **2012**, *41*（1）, 273-280.

[26] Cheung, K. C.; Chu, L. M.; Wong, M. H. Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate. *Water Air and Soil Pollution* **1997**, *94*（1-2）, 209-221.

[27] Kinidi, L.; Tan, I. A. W.; Wahab, N. B. A.; Bin Tamrin, K. F.; Hipolito, C. N.; Salleh, S. F. Recent Development in Ammonia Stripping Process for Industrial Wastewater Treatment. *International Journal of Chemical Engineering* **2018**, *2018*.

[28] Taguchi, J.; Okuhara, T. Selective oxidative decomposition of ammonia in neutral water to nitrogen over titania-supported platinum or palladium catalyst. *Applied Catalysis a-General* **2000**, *194*, 89-97.

[29] Taguchi, J.; Yoshinaga, Y.; Okuhara, T. Purification of ammonia-containing water by catalytic selective decomposition with novel Pd-supported zirconia. *Chemistry Letters* **2001**,（2）, 112-113.

[30] Barbier-Jr, J.; Oliviero, L.; Renard, B.; Duprez, D. Catalytic wet air oxidation of ammonia over M/CeO_2 catalysts in the treatment of nitrogen-containing pollutants. *Catalysis Today* **2002**, *75*（1-4）, 29-34.

[31] Fu, J. L.; Xiao, D. W.; Yue, Q. Q.; Geng, L. L.; Fasan, P. O.; Zhang, N. W.; Zheng, J. B.; Chen, B. H. Insights into the Reaction Mechanism of Catalytic Wet Air Oxidation of Ammonia Over Bimetallic Ru-Cu Catalyst. *Topics in Catalysis* **2018**, *61*（15-17）, 1684-1693.

[32] Lousteau, C.; Besson, M.; Descorme, C. Catalytic wet air oxidation of ammonia over supported noble metals. *Catalysis Today* **2015**, *241*, 80-85.

[33] Bhargava, S. K.; Tardio, J.; Prasad, J.; Foger, K.; Akolekar, D. B.; Grocott, S. C. Wet oxidation and catalytic wet oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*（4）, 1221-1258.

[34] Nawrocki, J.; Kasprzyk-Hordern, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B-Environmental* **2010**, *99*（1-2）, 27-42.

[35] Kasprzyk-Hordern, B.; Ziolek, M.; Nawrocki, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B-Environmental* **2003**, *46*（4）, 639-669.

[36] Singer, P. C.; Zilli, W. B. Ozonation of ammonia in wastewater. *Water Research* **1975**, *9*（2）, 127-134.

[37] Hübner, U., Zucker, I., Jekel, M. Options and limitations of hydrogen peroxide addition to enhance radical formation during ozonation of secondary effluents. J. *Water Reuse Desalin* **2015**. 5（1）, 8–16.

[38] Reisz, E., Schmidt, W., Schuchmann, H.P., von Sonntag, C. Photolysis of ozone in aqueous solutions in the presence of tertiary butanol. *Environ. Sci. Technol*. **2003**, *37*, 1941–1948.
[39] Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res*. **2018**, *139*, 118–131.
[40] Jiao, F.; Frei, H. Nanostructured cobalt and manganese oxide clusters as efficient water oxidation catalysts. *Energy & Environmental Science* **2010**, *3* (8), 1018-1027.
[41] Hu, P. D.; Long, M. C. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Applied Catalysis B-Environmental* **2016**, *181*, 103-117.
[42] Lendzion-Bielun, Z.; Narkiewicz, U.; Arabczyk, W. Cobalt-based Catalysts for Ammonia Decomposition. *Materials* **2013**, *6* (6), 2400-2409.
[43] Ichikawa, S.; Mahardiani, L.; Kamiya, Y. Catalytic oxidation of ammonium ion in water with ozone over metal oxide catalysts. *Catalysis Today* **2014**, *232*, 192-197.
[44] Mahardiani, L.; Kamiya, Y. Enhancement of Catalytic Activity of Cobalt Oxide for Catalytic Ozonation of Ammonium Ion in Water with Repeated Use. *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2016**, *59*（1）, 31-34.
[45] Krisbiantoro, P. A.; Togawa, T.; Mahardiani, L.; Aihara, H.; Otomo, R.; Kamiya, Y. The role of cobalt oxide or magnesium oxide in ozonation of ammonia nitrogen in water. *Applied Catalysis a-General* **2020**, *596*.

第 2 章

Co(II)存在下でのオゾンによるアンモニウムイオンの酸化

2.1. 緒言

原子力施設から発生する廃液に含まれるアンモニウムイオン（NH_4^+）を処理するために，温和な条件で進行する反応が求められる．NH_4^+を含む排水の処理方法としてこれまで多くの手法が研究されているが，いずれも本研究で対象としている廃液に適用するには作業上の制限や二次廃棄物の発生など課題がある．

第 1 章で述べたように，触媒オゾン処理は温和な条件で NH_4^+の酸化反応を促進し，かつ二次廃棄物の発生が少ない有力な廃水処理技術になりえる．水中の有機汚濁物質をオゾン（O_3）で酸化する方法は，温和な条件で酸化反応が進むことから，促進酸化処理（Advanced Oxidation Process）として様々な廃水を処理する方法として注目されている[1-4] ．

処理効率を高めるために，触媒の存在下で反応を行うものは触媒オゾン処理と呼ばれる[5-10]. 比較的低温（333 K）および常圧で NH_4^+の酸化反応が進行する Co_3O_4 が報告されていることから[11, 12, 13]，コバルト触媒が着目される．この Co_3O_4 を不均一系触媒に用いた研究では NH_4^+を含む一般廃水を対象としており, 最終的に処理水を環境中に放出することが想定されている[11, 12]. そのためには，触媒自身による環境汚染を防ぐために Co_3O_4 のような水に不溶な不均一系触媒の使用が望ましい．一方，本研究の対象は放射性廃液であり，処理された廃水はさらに固化などの処理が行われるため, 環境中には放出されない. 通常, 廃水処理に均一系触媒を用いる場合には, 処理後に触媒を廃水から分離しなければならず，多くの場合，このことが問題になる．しかし，放射性廃液の処理では触媒を分離する必要がないので，反応効率を優先して均一系触媒を適用することもできる．固体材料の表面のみで反応が進行する不均一系触媒とは異なり，均一系触媒では基本的に溶液に溶解したすべての金属イオンが反応を促進する活性種として作用する．特に温和な反応条件下では, 均一系触媒は不均一系触媒よりも高い触媒性能を示すことが多い[14]. そのため，均一系および不均一系双方でコバルト触媒を使用した NH_4^+の触媒オゾン処理に着目した.

触媒オゾン処理において, 様々な金属イオンが均一系触媒として機能することが知られている. 例えば，コバルトイオン（Co^{2+}）は O_3 および水と反応して，ヒドロキシルラジカル（OH·）などの活性ラジカル種を生成する反応を促進し（式（1)），同時にラジカルをクエンチすることが報告されている（式（2），(3)）[15, 16].

$$Co^{2+} + O_3 + H_2O \rightarrow Co(OH)^{2+} + O_2 + OH\cdot \quad (1)$$

$$OH\cdot + O_3 \rightarrow HO_2\cdot + O_2 \quad (2)$$

$$HO_2\cdot + Co(OH)^{2+} \rightarrow Co^{2+} + H_2O + O_2 \quad (3)$$

これらの反応は，酸性溶液中で進行する[17, 18]．原子力施設で発生する NH_4^+含有廃液は高濃度硝酸を含む強酸性廃液であるため，このような廃水中の NH_4^+を触媒オゾン処理する均一系触媒として，Co^{2+}が有望であると考えた.

本研究では，Co^{2+}を均一系触媒とする触媒オゾン処理が原子力施設で発生するNH_4^+を含む廃液の処理に適用可能かどうか検討した．具体的には広い pH 範囲の試験液においてCo^{2+}存在下でO_3によるNH_4^+の酸化を実施した．また，反応挙動の pH 依存性，反応に対するCl^-の役割，その場観察 X 線吸収微細構造測定で明らかにしたコバルト種の化学状態をもとに，反応機構を推察した．

2.2. 実験

2.2.1. 試験液の調製

表 2-1 に調製した試験液をまとめた．アンモニウム塩としてNH_4Clもしくは$(NH_4)_2SO_4$（ともに富士フィルム和光純薬，試薬特級）を用い，蒸留水に溶解した．前者は反応に対するCl^-の影響を調べるために，後者はその比較対象として用いた．NH_4^+濃度は 50 mmol/L とした．Co は試験液に$Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$（富士フィルム和光純薬，試薬特級）を溶解することで添加した．試験液の pH の調整は，pH 電極（HORIBA 製，マイクロ ToupH 電極）を使って pH を測定しながら行った．pH 1 と 4 は硝酸 1.38（富士フィルム和光純薬，試薬特級）を，pH 8 と 12 は水酸化ナトリウム（富士フィルム和光純薬，試薬特級）水溶液を添加し，pH を調整した．

表 2-1 実験に用いた試験液.

Run No.	pH	Co mmol/L	アンモニウム塩 $[NH_4^+]_0$ = 50mmol/L
A-1	1	4.5	NH_4Cl
A-2	4	4.5	
A-3	8	4.5	
A-4	12	4.5	
A-5	1	4.5	$(NH_4)_2SO_4$
A-6	4	4.5	
A-7	8	4.5	
A-8	12	4.5	
A-9	1	−	NH_4Cl
A-10	4	−	
A-11	8	−	
A-12	12	−	
A-13	1	−	$(NH_4)_2SO_4$
A-14	4	−	
A-15	8	−	
A-16	12	−	

2.2.2. アンモニウムイオン酸化試験

図 2-1 に，NH_4^+酸化試験のための装置構成を示した．300 ml セパラブルフラスコに試験液 200 ml と撹拌子を投入した．セパラブルフラスコの上部にグラハム式冷却器を接続し，循環冷却槽で 278 K 以下に維持した冷却水を循環させた．冷却器の下流にトラップ瓶を直列に 3 本設置し，上流側の 2 本に水を，3 本目に 1 mol/L KI 溶液をそれぞれ 200 ml 入れた．KI 溶液は未反応の O_3 を I^-と反応させて分解するために設置している．O_3 は高純度酸素ガス（巴商会，G3 99.9%）からオゾン発生器（オゾンキューブ，商研製，無声放電式）を使って発生させた．マスフローコントローラー（アズビル製）で流速を調節した O_2 をオゾン発生器に導入し，発生した O_3/O_2 混合ガスをセパラブルフラスコ内の試験液へ吹き込んだ．ガスと試験液およびトラップ液を効率的に接触させるために，セパラブルフラスコおよびトラップ瓶のガス吹き出し口に円筒ガス噴射管ガラスフィルターを取り付けた．試験液の加熱はセパラブルフラスコの下部に設置したホットスターラーを使って行い，試験液に入れた K 熱電対を使って試験液の温度をモニターし温度制御にフィードバックした．

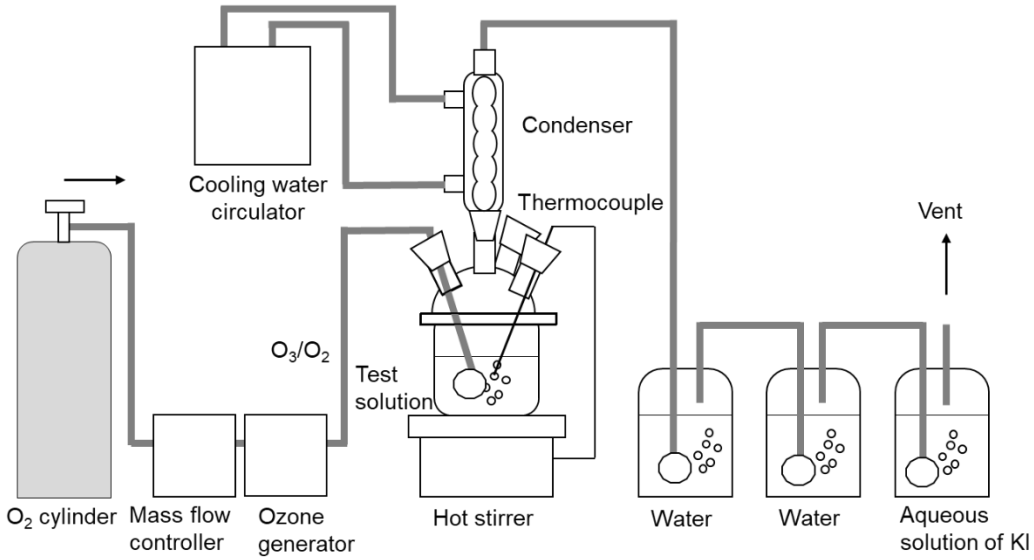


図 2-1 NH_4^+酸化試験装置の構成.

反応開始前にトラップ瓶の後方に設置した石鹸膜流量計を使って O_2 の流速を 360 ml/min に調整した．その後，O_2 ガスを試験液に吹き込みながら試験液の加熱撹拌を開始した．試験液の温度が 333 K に到達したところでオゾン発生装置を起動し，O_3 を発生させ反応を開始した．333 K に到達した時間を反応開始時間（$t = 0$）とし，この状態を 5 時間継続した．$t = 0, 1, 3, 5$ 時間に試験液の一部をサンプリングし，2.2.3 の方法で分析した．試験液の NH_4^+濃度から式 (4) に従って NH_4^+ 転化率を計算し，反応の経時変化を調べた．

$$NH_4^+ \text{ conversion } (\%) = \frac{[NH_4^+]_0 - [NH_4^+]_t}{[NH_4^+]_0} \times 100 \qquad (4)$$

オゾン発生装置から発生したガスを 1 mol/L KI 溶液 200 ml に 5 時間吹き込み，その溶液を 0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して O_3 発生量を定量した．O_3 発生量は 5 時間で 72.5 mmol（14.5 mmol/h）であった．なお，試験液 200 mL に含まれる NH_4^+の物質量は 10 mmol であり，NH_4^+ に対して過剰量の O_3 が試験液に供給される．

2.2.3. 試験液の分析

サンプリングした試験液の pH，イオン濃度，Co 濃度を測定した．pH は pH 電極（HORIBA 製，マイクロ ToupH 電極）で測定した．イオン濃度は NH_4^+, NO_3^-, Cl^-を対象とし，イオンクロマトグラフ（DIONEX 製 ICS-1100，Anion カラム IonPac AS20，溶離液 4 mmol/L 炭酸ナトリウム溶液，Cation カラム IonPac CS16，溶離液 33 mmol/L メタンスルホン酸溶液）を使って測定した．サンプルの希釈率はアニオン分析で 200 倍，カチオン分析で 1000 倍を基本とし，イオン濃度に応じて変更した．すべての試験および反応時間で NO_2^-は検出されなかったため，NO_2^-については本論文中で言及しない．Co 濃度は誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES，セイコーインスツル製

SPS3520UV，Co 波長 228.616 nm）を使って測定した．サンプルの希釈倍率は Co 濃度に応じて 10 ~ 1000 倍とした．

2.2.4. XAFS 分析

O_3/O_2 混合ガスを試験液に吹き込んでいる最中の溶液中での Co の化学状態を確認するために，その場観察 X 線吸収微細構造（*in-situ* XAFS）測定を行った．測定にはあいちシンクロトロン光センターBL5S1 ビームラインを使い，Co-K 端 XAFS スペクトルを蛍光法により測定した．スペクトル解析は X 線吸収スペクトル解析ソフト Demeter を用いた[19].

ビームラインにおける制約のため，2.2.2 の反応実験よりも簡易的な装置構成で実験を行った．装置の構成を図 2-2 に示した．装置はマスフローコントローラー，オゾン発生装置，ポリカーボネート製 100 ml ボトルとホットプレートで構成されている．液温は 333 K とし，O_3/O_2 ガスは 100 ml/min で供給した．溶液組成は$[(NH_4)_2SO_4]_0$ = 50 mmol/L，$[NaCl]_0$ = 250 mmol/L，$[Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O]_0$ = 50 mmol/L とし，初期 pH 4，液量は 50 ml とした．

当初，通常の反応試験の Co 濃度（4.5 mmol/L）で XAFS スペクトルの測定を試みたが，X 線の吸収量が少なすぎて良質なスペクトルが得られなかった．そのため，*in-situ* XAFS 実験は Co 濃度 50 mmol/L で行った．参照試料として $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ を蒸留水に溶解した $Co(NO_3)_2$ 水溶液（Co 濃度 50 mmol/L），粉末の CoO(OH)（高純度化学，純度 4N），$CoCl_2$（富士フィルム和光純薬，試薬特級），Co_3O_4（富士フィルム和光純薬, 試薬特級）の XAFS スペクトルも測定した．また，$[(NH_4)_2SO_4]_0$ = 50 mmol/L, $[Co(NO_3)_2\ 6H_2O]$ = 4.5 mmol/L，初期 pH 4 の条件で O_3/O_2 混合ガスを 10 時間吹き込んだ際に生成した沈殿物（詳しくは結果で述べる）の XAFS スペクトルも測定した．

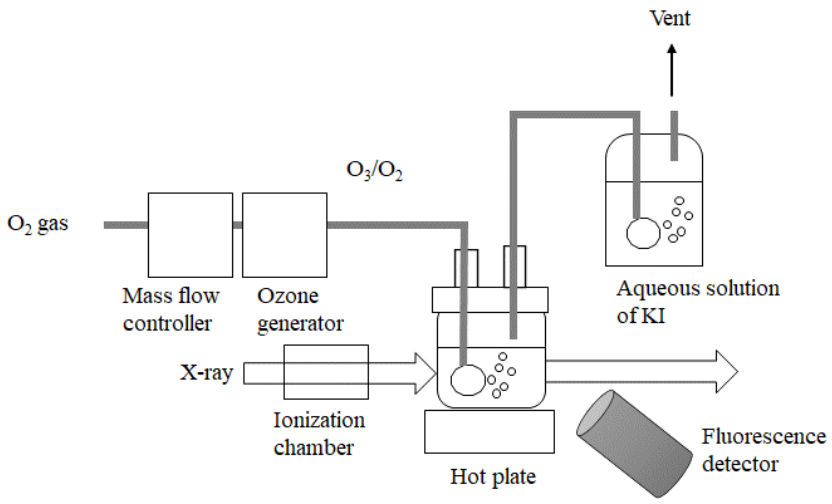


図 2-2 *in-situ* XAFS 測定の装置構成.

2.3. 結果

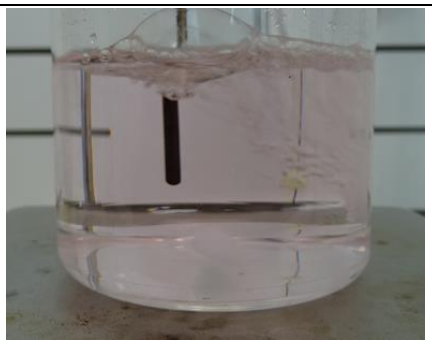
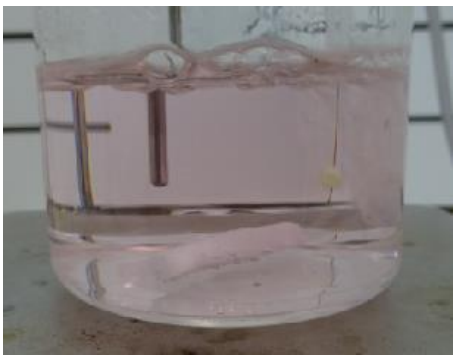
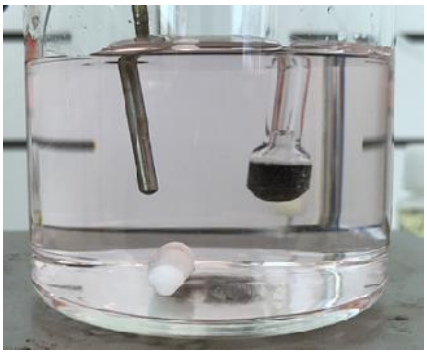
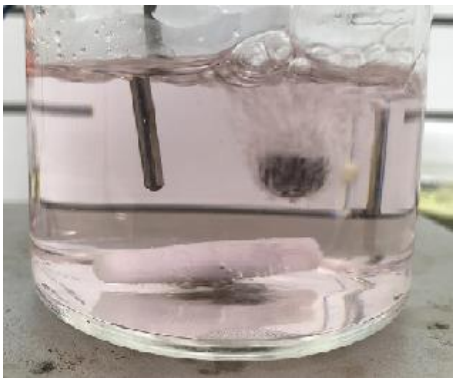
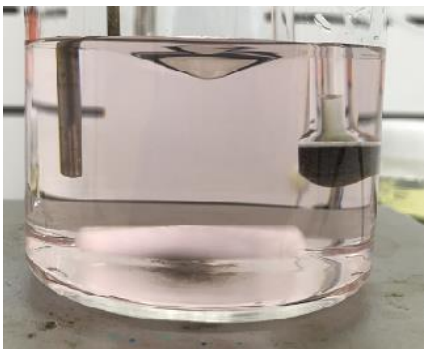
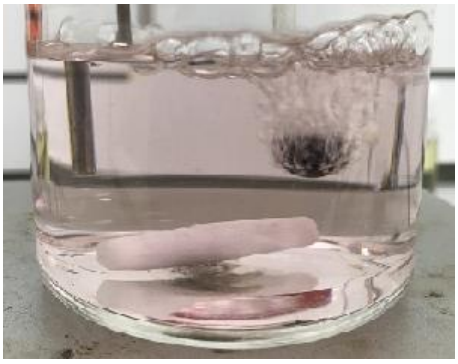
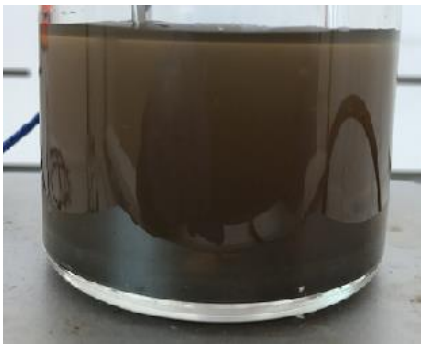
2.3.1. O_3 の吹き込みに伴う試験液の外観の変化

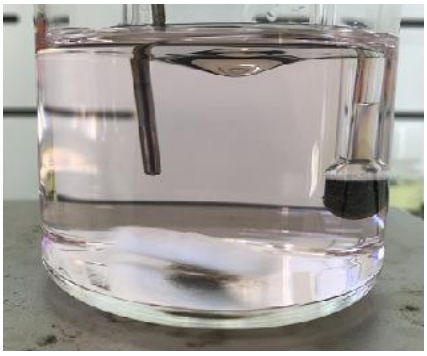
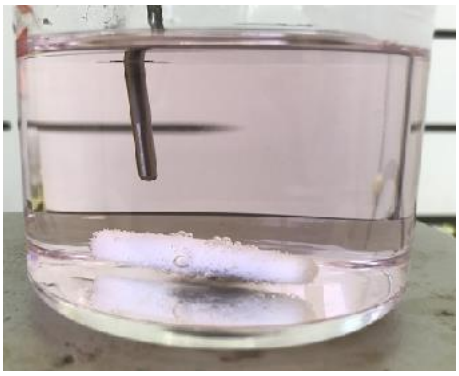
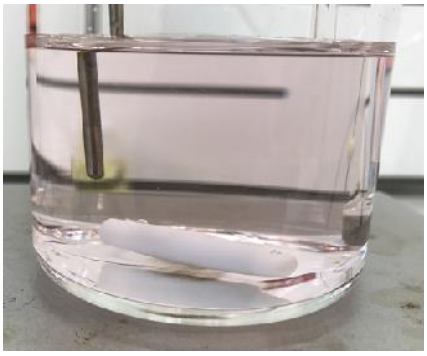
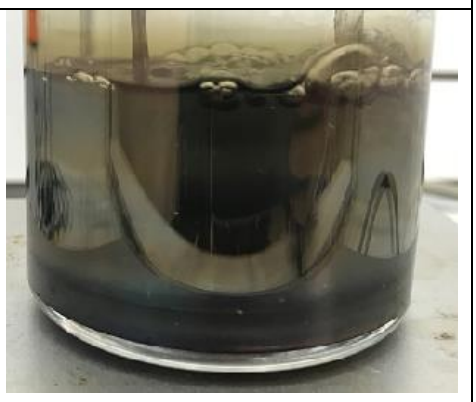
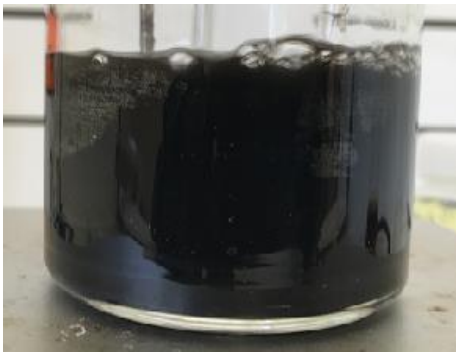
NH_4^+酸化試験の前後での試験液 A-1~A-9 の外観写真を表 2-2 に示した．Co を添加した A-1~A-8 では，Co^{2+}に由来した試験液の着色が見られた．NH_4Cl を NH_4^+源とした A-1~A-4 において，pH 12（A-4）の試験液は試験前から濁っていた．

一方，$(NH_4)_2SO_4$ を NH_4^+源とした A-5~A-8 では，pH 8（A-7）と 12（A-8）の試験液が試験前から濁っていた．試験後は，pH 4, 8, 12 の試験液が黒色に変化した．

Co を含まない試験液（代表例として A-9 のみを表 2-2 に示した）は，試験の前後によらずいずれも無色であったことから，先に述べた試験液の濁りや黒色への変化は，Co 化合物の生成によるものと考えられる．

表 2-2 NH_4^+酸化試験の前後での試験液の外観.

試験液		試験前	試験後
A-1	Co: 4.5 mmol/L NH_4^+: 50 mmol/L NH_4Cl pH 1		
A-2	Co: 4.5 mmol/L NH_4^+: 50 mmol/L NH_4Cl pH 4		
A-3	Co: 4.5 mmol/L NH_4^+: 50 mmol/L NH_4Cl pH 8		
A-4	Co: 4.5 mmol/L NH_4^+: 50 mmol/L NH_4Cl pH 12		

試験液		試験前	試験後
A-5	Co: 4.5 mmol/L NH_4^+: 50 mmol/L $(NH_4)_2SO_4$ pH 1		
A-6	Co: 4.5 mmol/L NH_4^+: 50 mmol/L $(NH_4)_2SO_4$ pH 4		
A-7	Co: 4.5 mmol/L NH_4^+: 50 mmol/L $(NH_4)_2SO_4$ pH 8		
A-8	Co: 4.5 mmol/L NH_4^+: 50 mmol/L $(NH_4)_2SO_4$ pH 12		

試験液		試験前	試験後
A-9	Co: ―		
	NH_4^+: 50 mmol/L NH_4Cl		
	pH 1		

2.3.2. O_3の吹き込みによるpHおよび濃度の経時変化

試験液のpH，イオン濃度，Co濃度の経時変化を図2-3～図2-6に示した．なお，NO_3^-については Co 源として使用した $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ に由来するものが試験液に最初から含まれていることから初濃度との差$\Delta[NO_3^-]$を示した．Co を添加した NH_4Cl 溶液（図 2-3, A-1~A-4）のなかで，pH 4（A-2）と 8（A-3）は同じような挙動を示し，NH_4^+と Cl^-がほぼ同じ速度で直線的に減少した．pH 4（A-2）での 5 時間の総 NH_4^+消費量は 5.0 mmol であった．一方，pH 1（A-1）では NH_4^+よりも Cl^-が大きく減少した．他の pH と異なり，pH 12 では Cl^-はほとんど減少せず，NH_4^+のみが大きく減少した．このとき NO_3^-が増加した．

Co を添加した$(NH_4)_2SO_4$溶液（図 2-4，A-5~A-8）では，pH 1（A-5），4（A-6），8（A-7）において NH_4^+はほとんど減少しなかった．一方，pH 12 では NH_4^+が減少し，NO_3^-が増加した．この挙動は NH_4Cl 溶液での pH 12 の挙動（図 2-3, A-4）と類似した．

Co を添加していない NH_4Cl 溶液（図 2-5，A-9~A-12）の反応挙動は，Co を添加した試験液とは全く異なり，pH 1, 4, 8 では NH_4^+はほとんど減少しなかった．一方，pH 12 では，先に述べた pH 12 の 2 つの試験液での反応挙動と同じく，NH_4^+が減少し，NO_3^-が増加した．

Co を添加していない$(NH_4)_2SO_4$溶液（図 2-6，A-13~ A-16）では，Co を添加した場合（図 2-4）とほぼ同じ挙動を示し，$(NH_4)_2SO_4$溶液を試験液とした場合には Co の存在は反応挙動にほとんど影響を与えなかった．

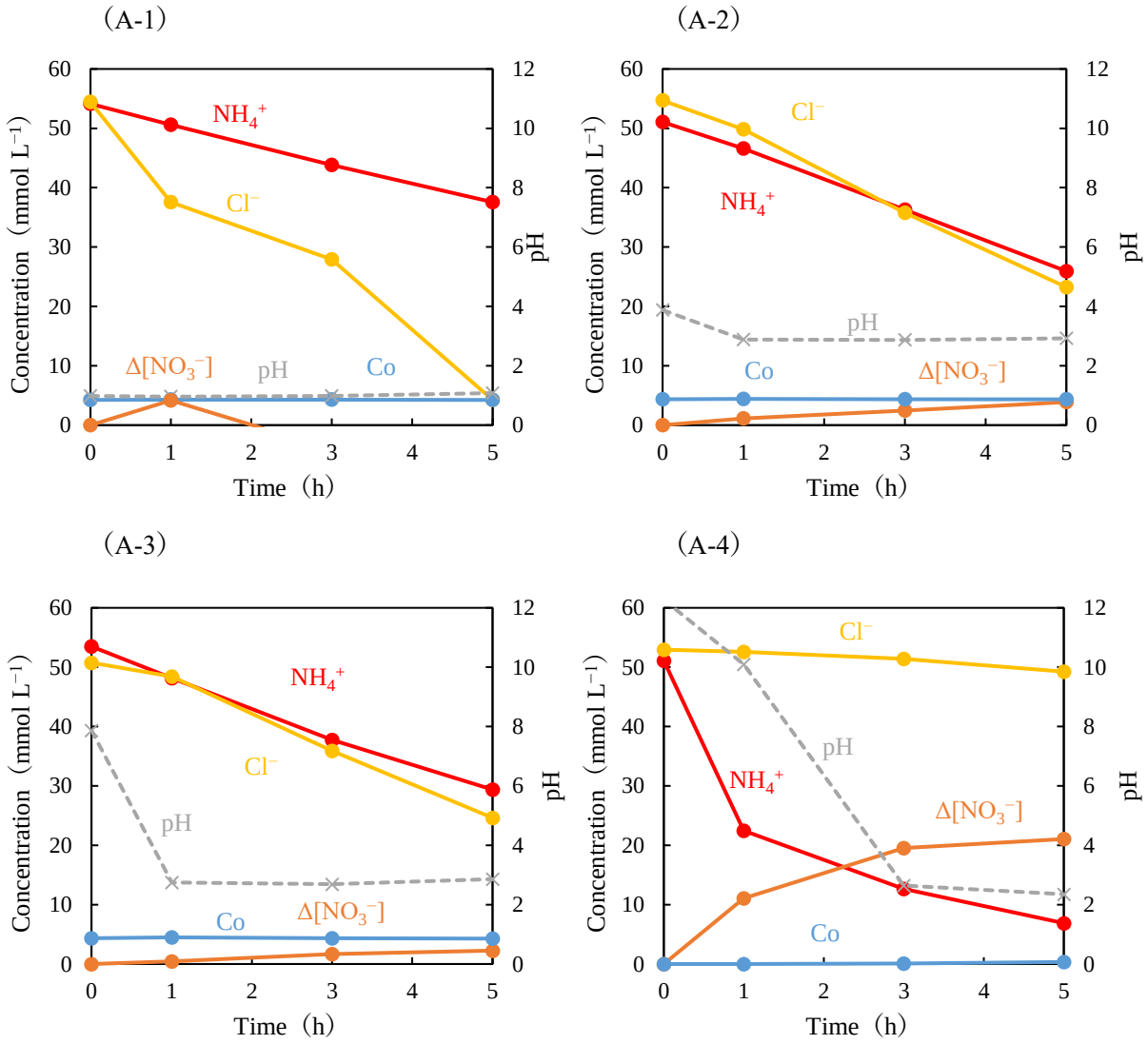


図 2-3 試験液 A-1~A-4 の pH, イオン濃度および Co 濃度の経時変化.

Co: 4.5 mmol/L, NH_4^+: 50 mmol/L（NH_4Cl）

（A-1）pH 1,（A-2）pH 4,（A-3）pH 8,（A-4）pH 12

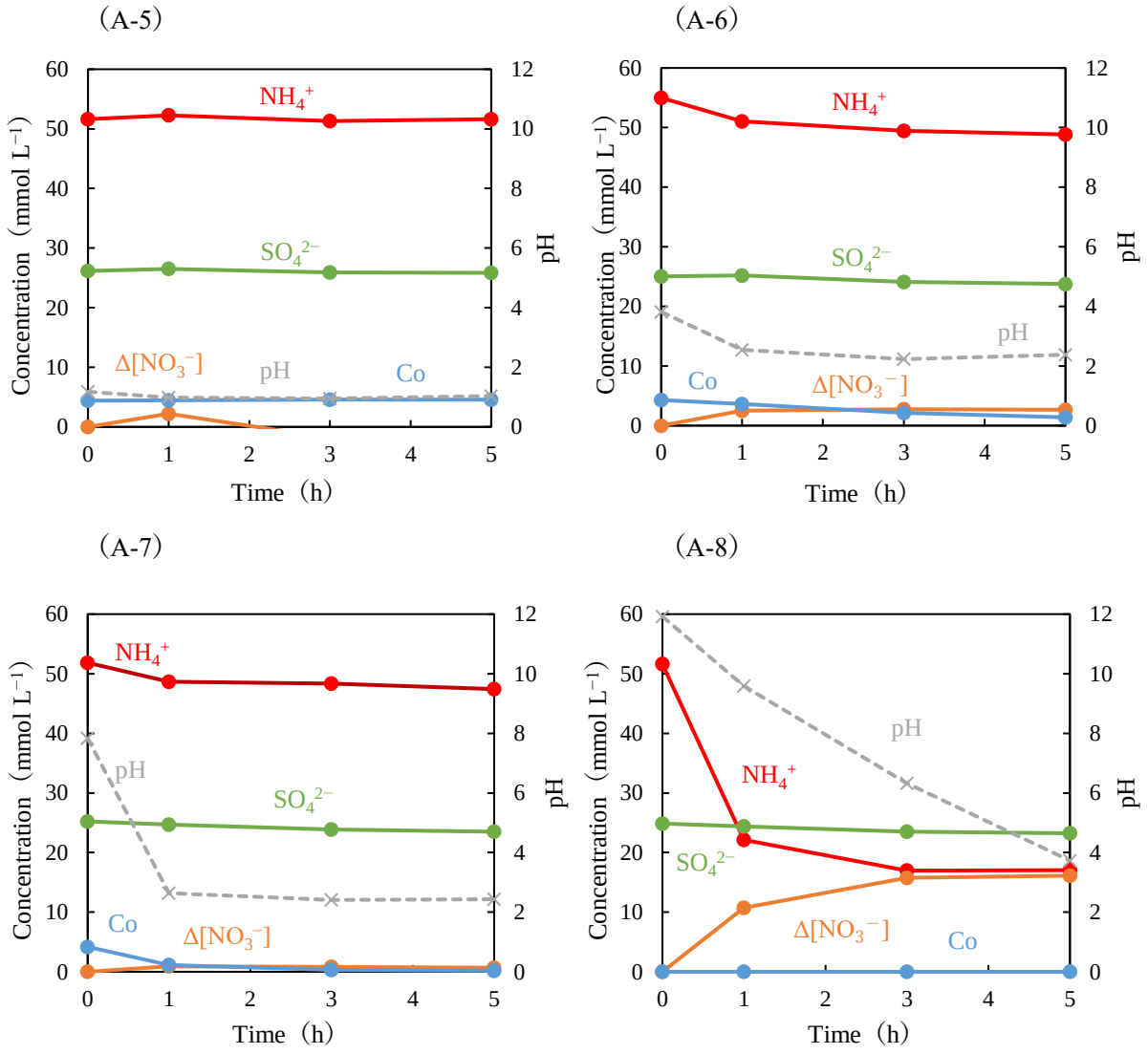


図 2-4 試験液 A-5~A-8 の pH, イオン濃度および Co 濃度の経時変化.

Co: 4.5 mmol/L, NH_4^+: 50 mmol/L ($(NH_4)_2SO_4$)

(A-5) pH 1, (A-6) pH 4, (A-7) pH 8, (A-8) pH 12

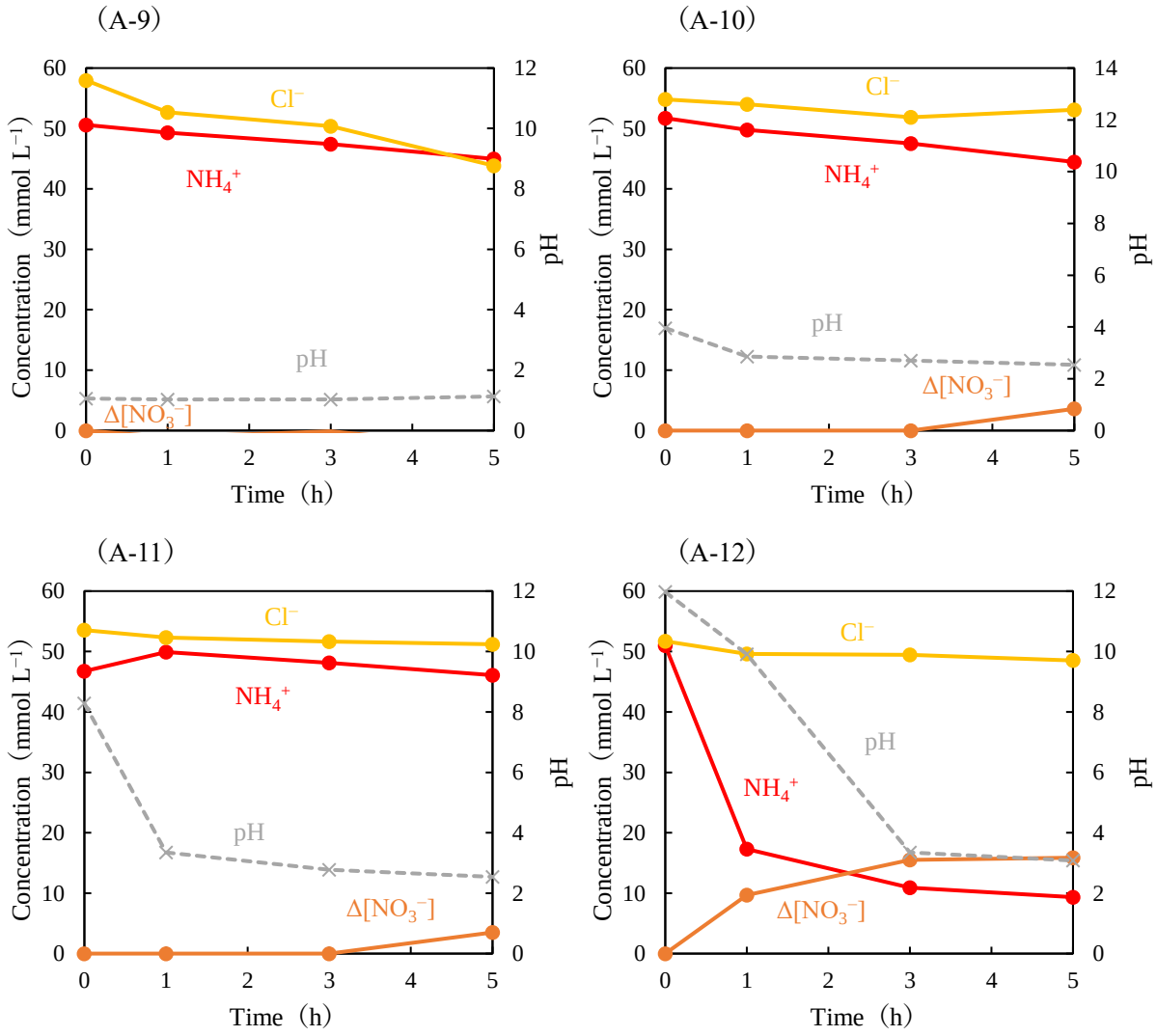


図 2-5 試験液 A-9~A-12 の pH, イオン濃度および Co 濃度の経時変化.

Co: —, NH_4^+: 50 mmol/L（NH_4Cl）

（A-9）pH 1,（A-10）pH 4,（A-11）pH 8,（A-12）pH 12

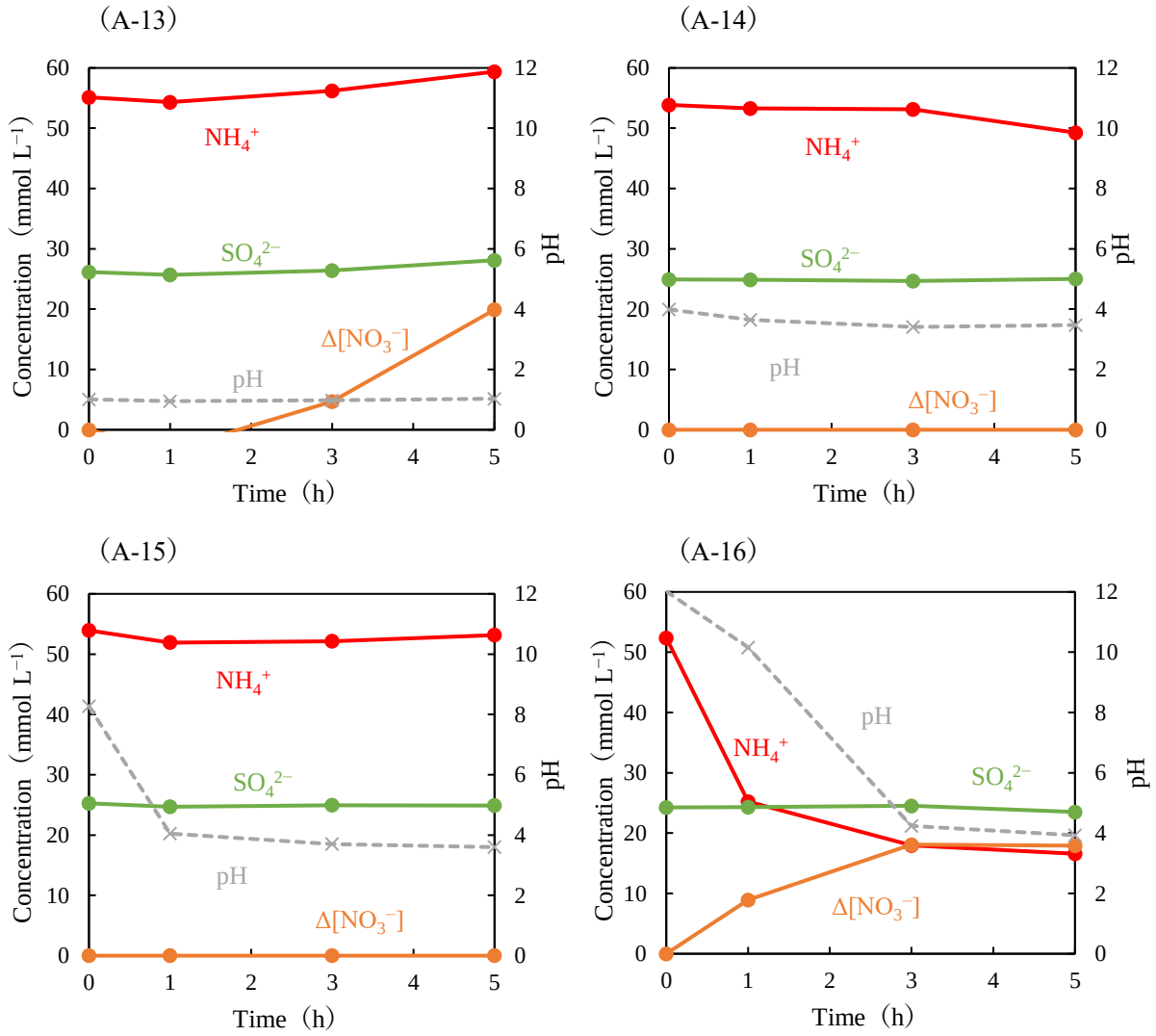


図 2-6 試験液 A-13~A-16 の pH, イオン濃度および Co 濃度の経時変化.

Co: —, NH_4^+: 50 mmol/L ($(NH_4)_2SO_4$)

(A-13) pH 1, (A-14) pH 4, (A-15) pH 8, (A-16) pH 12

2.3.3. O_3 の吹き込みによる試験液中の Co 種の状態変化

O_3 を吹き込む前の試験液（0 h）と，O_3 を 1.5 時間吹き込んだ後の試験液の XANES スペクトルを図 2-7 に示した．この試験液では，O_3 を 1.5 時間吹き込んだ後も試験液の外観に変化は見られなかった．図には参照試料の $Co(NO_3)_2$ 水溶液，粉末の $CoCl_2$ および CoO(OH)の XANES スペクトルも併せて示した．吸収端の位置から，試験液中では Co^{2+}が主に存在していると考えられる．試験液のスペクトルには 7707 eV に小さなプレエッジピークと 7716 eV にショルダーピークが見られた．これらのピークは $Co(NO_3)_2$ 水溶液のスペクトルには存在しなかった．また，試験液のスペクトルの形状は $Co(NO_3)_2$ 水溶液のそれとは異なった．これらのことは，試験液中での Co^{2+}の配位環境が $Co(NO_3)_2$ 水溶液中とは異なることを示している．

図 2-8 に O_3 の吹き込み前の試験液（0 h）と，O_3 を 1.5 時間吹き込んだ後の試験液の EXAFS スペクトルを，参照試料の $CoCl_2$ および $Co(NO_3)_2$ 水溶液とともに示した．試験液の EXAFS スペクトルは，O_3 を 1.5 時間吹き込んでも変化しなかった．試験液の EXAFS スペクトルは $Co(NO_3)_2$ 水溶液のそれとは大きく異なった．一方，$CoCl_2$ と試験液の EXAFS スペクトルは比較的よく一致した．

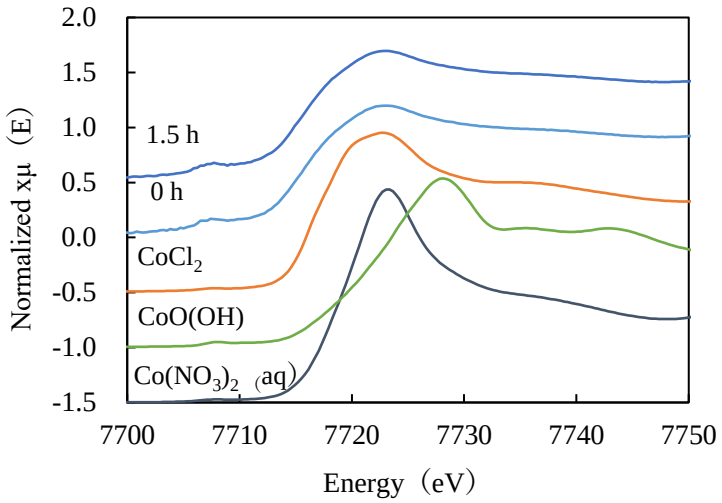


図 2-7 O_3 吹き込み前（0 h）と O_3 を 1.5 時間吹き込んだ後の試験液および参照試料の Co-K 端 XANES スペクトル．

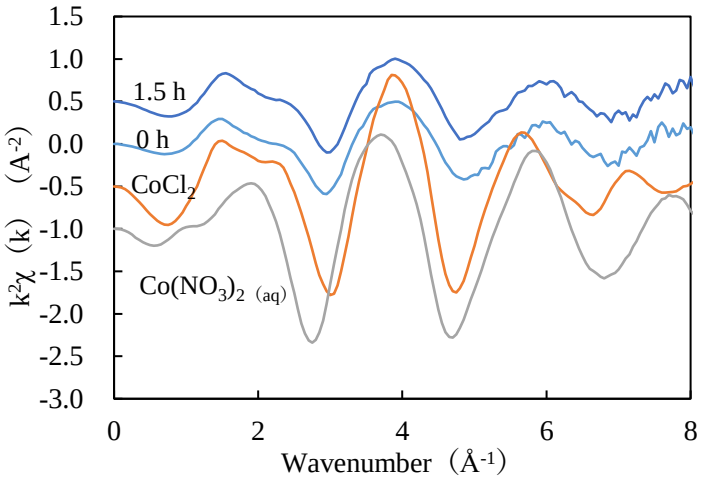


図 2-8 O_3 吹き込み前 （0 h） と O_3 を 1.5 時間吹き込んだ後の試験液および参照試料の EXAFS スペクトル.

Cl^-が存在しない試験液（$[(NH_4)_2SO_4]_0$ = 50 mmol/L, $[Co(NO_3)_2]_0$ = 50 mmol/L）に O_3 を 10 時間吹き込んでいる最中に生成した沈殿物を分離･乾燥し, その XANES スペクトルを測定した(図 2-9). 図 2-9 には参照試料の Co_3O_4, CoO(OH), $Co(OH)_2$（いずれも粉末）の XANES スペクトルも示した. 沈殿物は 7730 eV に強い X 線吸収を示した. このエネルギーは Co-K 吸収端[20]とほぼ一致することから沈殿物はコバルトを含有した化合物であると判断した. また, 沈殿物のスペクトルは CoO(OH)のスペクトルと $Co(OH)_2$ のスペクトルを 95:5 の割合で線形結合して得られたスペクトル（図 2-9 の波線）で良く再現できた. 実際, 沈殿物と参照試料の CoO(OH)の EXAFS スペクトルは良い一致を示した（図 2-10）. よって, 沈殿物は CoO(OH)を主成分とした固体であると結論した.

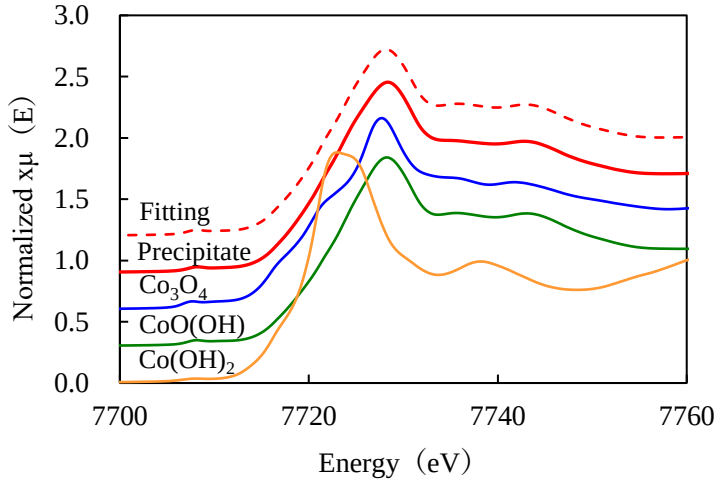


図 2-9 沈殿物と参照試料の XANES スペクトル.
点線（Fitting）は CoO(OH)（95%）と $Co(OH)_2$（5%）の XANES スペクトルを線形結合したもの.

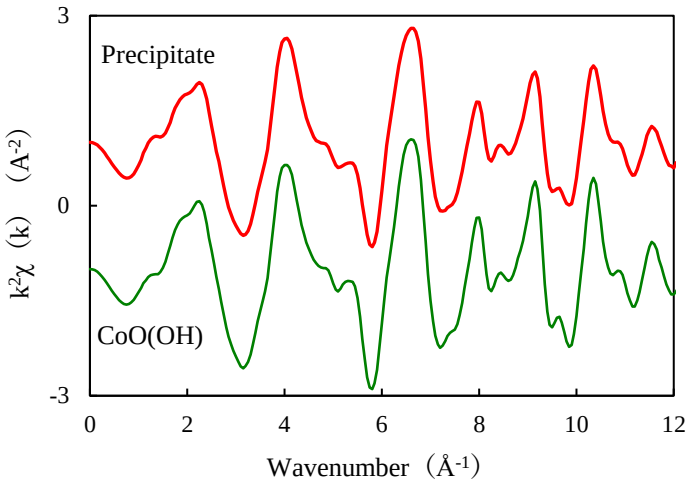


図 2-10 沈殿物と CoO(OH)の EXAFS スペクトル.

2.4. 考察

2.4.1. アンモニウムイオン転化率に与える初期 pH の影響

2.3.2 で述べたように，NH_4^+の反応挙動は，試験液の pH，Co の有無，Cl^-共存の影響を強く受けた．中でも pH の影響は大きく，反応挙動は pH によって大きく変化した．そのため，ここでは，pH の影響を最初に議論する．図 2-11 に 5 時間後の NH_4^+転化率をまとめた．以下に，各々の pH における Co の有無，Cl^-共存の影響を議論する．

2.4.1.1. pH 12

この pH では，Co 添加や Cl^-共存の有無によらず高い NH_4^+転化率が得られた．水中では $NH_{3\,(aq)}$ と $NH_4^+{}_{(aq)}$ との間に式（5）の平衡が存在し，$NH_4^+{}_{(aq)}$ の酸解離定数は pKa = 9.25 である．

$$NH_4^+{}_{(aq)} \rightleftarrows NH_{3\,(aq)} + H^+ \qquad pKa = 9.25 \qquad (5)$$

$NH_4^+{}_{(aq)}$ の酸解離定数から計算される $NH_{3\,(aq)}$ と $NH_4^+{}_{(aq)}$ の存在割合の pH 依存性を図 2-12 に示した．

pH 12 の水溶液中ではアンモニア種はほぼ全て $NH_{3\,(aq)}$ として存在する．また，$NH_{3\,(aq)}$ と気相 $NH_{3\,(gas)}$ と間には式（6）の平衡が存在する．

$$NH_{3\,(aq)} \rightleftarrows NH_{3\,(gas)} \qquad (6)$$

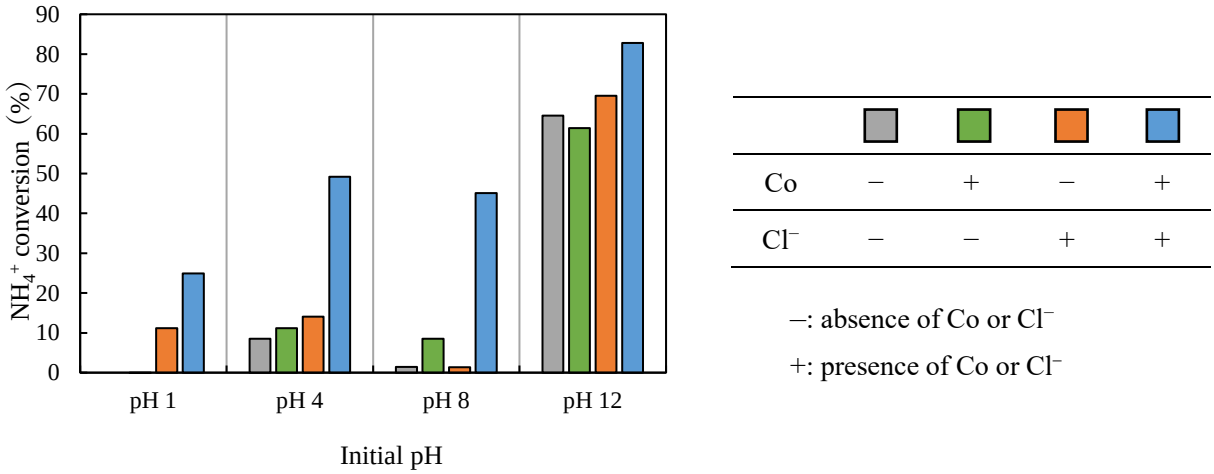


図 2-11 共存成分および pH をパラメータとした 5 時間後の NH_4^+転化率.

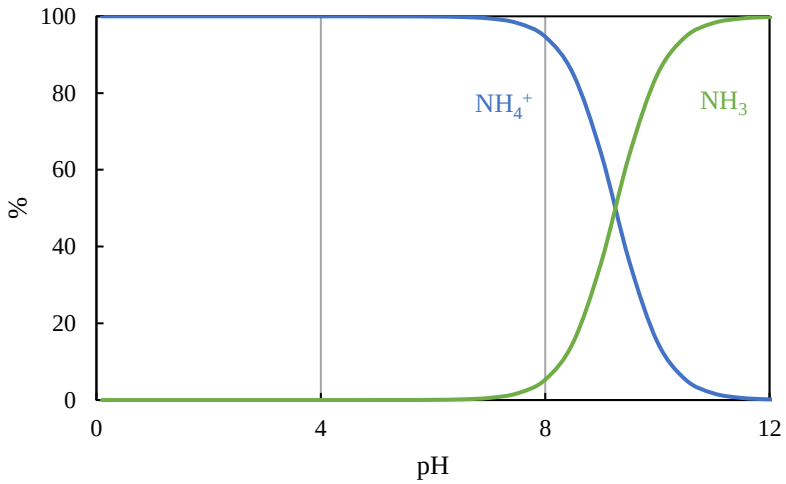


図2-12 水中でのアンモニア種の存在割合のpH依存性.

これらのことから，pH 12 の試験液に O_3（実際には O_3/O_2 混合ガス）を吹き込むと，液中のアンモニア種が $NH_{3\ (gas)}$ として反応器外に逃げ出し，これにより見かけ上，高い NH_4^+転化率が得られた可能性があった．しかし，反応器下流に設置した水トラップには，反応開始から 5 時間経過した時点においても試験液に仕込んだ NH_4^+のわずか約 4%の NH_4^+が検出されるだけであった．つまり，反応中にアンモニア種が $NH_{3\ (gas)}$ として反応器外に逃げ出すことだけでは，pH 12 での高い NH_4^+転化率は説明できなかった．そのため，pH 12 では試験液中のアンモニア種（ほぼ全て NH_3 として存在）が O_3 によって高い速度で酸化されたと考えるのが妥当である．実際，図 2-3~図 2-6 に示したように，pH 12 では主生成物として NO_3^-が生成した．消費された NH_4^+に対して生成した NO_3^-は少なかったことから，酸化したアンモニア種の一部は気体の含窒素化合物になったと考え

られる．このような含窒素化合物として N_2, N_2O, NO, NO_2 が考えられる（ただし，NO はすぐさま NO_2 へと酸化されるので，たとえ生成していたとしても検出されない）．NO_2 は水と反応して NO_3^- や NO_2^-を生じる（式（7），（8））．

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 \quad (7)$$

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO \quad (8)$$

そのため，反応によって NO_2 が生成しているのであれば，反応器下流に設置した水トラップに NO_3^-（もしくは NO_2^-）が検出されるはずである．しかし，実際には試験液に仕込んだ NH_4^+のわずか 3%程度の NO_3^-しか検出されなかった．このことから反応で生成した主な気体の含窒素化合物は N_2 もしくは N_2O だと考えられる．

高 pH の試験液中で起こりうる NH_3 酸化の反応は 2 つある．一つは O_3 が直接 $NH_{3\,(aq)}$ を酸化する反応である（式 (9)）．この反応では NO_2^-が最初に生成し，さらに O_3 で酸化された NO_3^-が生成する（式（10））[21].

$$NH_{3\,(aq)} + 3O_3 \rightarrow NO_2^- + 3O_2 + H^+ + H_2O \quad (9)$$

$$NO_2^- + O_3 \rightarrow NO_3^- + O_2 \quad (10)$$

他方の反応はラジカルが関与する反応である．この反応では O_3 が OH^-を酸化して HO_2^-が生成し（式（11）），さらに酸化されてヒドロキシルラジカル（OH·）が生成する（式（12））[22].

$$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (11)$$

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow OH\cdot + O_2^{-}\cdot + O_2 \quad (12)$$

この反応では，ヒロドキシルラジカルが $NH_{3\,(aq)}$ を酸化する酸化剤として働き，生成した NH_2·は最終的に NO_3^-もしくは N_2 へと転化する（式（13）~（18））[23, 24].

$$NH_{3\,(aq)} + OH\cdot \rightarrow NH_2\cdot + H_2O \quad (13)$$

$$4NH_2\cdot + 3O_2 \rightarrow 4HNO + 2H_2O \quad (14)$$

$$2HNO + O_2 \rightarrow 2HNO_2 \quad (15)$$

$$HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^- \quad (16)$$

$$NO_2^- + NH_4^+ \rightarrow N_2 + 2H_2O \quad (17)$$

$$NO_2^- + O^* \rightarrow NO_3^- \quad (18)$$

いずれの反応も主な生成物は NO_3^-である．前者の反応では式 (9) の反応で H^+が生成するため，反応の進行に伴って pH が低下する．一方，後者の反応では O_3 が OH^-を酸化する（式（11））ので，やはり反応の進行とともに pH は低下する．いずれの反応においても，pH が低下すると反応速度は低下し，pH がある値を下回ると反応がほぼ完全に停止する．本研究では，反応中の試験液の pH の調整は行っていないため，5 時間後には試験液の pH は 3 程度まで低下し，それに伴って NH_4^+反応速度も大きく低下した．

pH 12 の試験液の反応において Co と Cl^-が共存すると，Co と Cl^-の両方が存在しない，もしくはどちらか一方のみが存在する場合と比べて NH_4^+転化率が若干高くなった（図 2-11）．しかし促

進される程度は小さく，Co や Cl^-による反応促進効果は限定的であった．表 2-2 に示したように pH 12 では反応開始前から Co 化合物が沈殿しており，試験液に溶解した Co の濃度は反応開始の時点で既に低いため，後述する pH 1, 4, 8 での反応と比べて Co と Cl^-の共存による反応の促進効果は小さかったと思われる．

2.4.1.2. pH 1

図 2-12 によれば pH 1 の試験液中ではアンモニア種は NH_4^+として存在する．また試験液中の OH^-濃度は極めて低い（$[OH^-] = 10^{-13}$ mol/L）ことから，式（11）の反応速度は極めて遅いと考えられる．ゆえに，この pH では式（11）~（18）の反応は進行しないと考えられる．つまり，pH 1 では pH 12 とは異なる反応が進行していると考えるべきである．図 2-11 から分かるように，pH 1 では Cl^-が存在しない試験液中では NH_4^+酸化反応は全く起きず，Cl^-が NH_4^+の酸化反応に深く関与している．また Cl^-と Co が共存するとより高い NH_4^+転化率が得られたことから，Co はその反応を促進する．Cl^-の関与については 2.4.2 で詳しく述べる．

2.4.1.3. pH 4 と pH 8

Co と Cl^-の両方とも存在しない，および Co と Cl^-のどちらか一方のみが存在する場合と比べて，Co と Cl^-の両方が共存する場合に高い NH_4^+転化率が得られた．このことから pH 1 と同様，Cl^-が関与する NH_4^+酸化反応を Co が促進していると考えられる．pH 1 と比べて，pH 4 と pH 8 では Co と Cl^-が共存したときの反応促進効果が強く現れた．この理由については 2.4.2 で詳しく述べる．

2.4.2. アンモニウムイオン酸化反応への Cl^-と Co(II)の関与

Cl^-と Co の共存による反応促進効果が強く現れた pH 4 での反応を例にして，NH_4^+酸化反応への Cl^-と Co の関与を議論する．Co と Cl^-の両方とも存在しない場合（図 2-6（A-14））は，pH もイオン濃度もほとんど変化しなかった．Cl^-のみが存在する場合（図 2-5（A-10））は，両方とも存在しない場合よりもわずかではあるが NH_4^+濃度の減少速度が向上した．また，このとき NH_4^+濃度だけでなく Cl^-濃度も低下した．Co のみが存在する場合（図 2-4（A-6））は，最初の 1 時間で NH_4^+濃度が若干低下し，NO_3^-濃度が増加した．

これらに対して，Cl^-と Co の両方が共存する場合（図 2-3（A-2））は NH_4^+濃度と Cl^-濃度がともに大きく減少した．このとき NO_3^-濃度も増加したが，NH_4^+濃度の減少量と比べて著しく小さかったことから，主に NO_3^-生成以外の NH_4^+酸化反応が起きたと考えられる．Cl^-濃度の低下と NH_4^+濃度の低下がほぼ 1:1 であったことから，NH_4^+と Cl^-が反応したモノクロラミン（NH_2Cl）が生成したと考えるのが妥当であろう．詳しくは第 4 章で述べるが，Co_3O_4 を不均一系触媒とした Cl^-共存下での NH_4^+のオゾン酸化においてクロラミン（NH_xCl_{3-x}, x = 1, 2, 3）が生成する[25]．このことから，Co^{2+}と Cl^-が共存する pH 4 の試験液での反応においても Co^{2+}が均一系触媒として働きクロ

ラミン生成反応が進行していると推定される．

水中の Cl^-が O_3で酸化されて HClO が生成することが知られている（式（19）~（21））[26].

$$Cl^- + O_3 \rightarrow ClO^- + O_2 \quad (19)$$

$$Cl^- + O_3 + H^+ \rightleftarrows HClO_3 \quad (20)$$

$$HClO_3 \rightarrow HClO + O_2 \quad (21)$$

HClO の酸解離定数は pKa = 7.53 であることから，酸性水溶液中では ClO^-ではなく HClO として存在し，pH 4 での[HClO]/[ClO^-]比は 3388 である．HClO は強力な酸化剤であり，酸性水溶液中では NH_4^+を酸化し NH_2Cl が生成する（式（22））[27].

$$NH_4^+ + HClO \rightarrow NH_2Cl + H_3O^+ \quad (22)$$

クロラミンは水への溶解度が低いことから，本反応条件下で生成した NH_2Cl は O_3/O_2 混合ガスに同伴して反応器外に出ていくと考えられる．また, NH_2Cl は強アルカリ溶液中で容易に分解し，Cl^-を放出する（式（23））.

$$3NH_2Cl + 3OH^- \rightarrow 3Cl^- + NH_3 + N_2 + 3H_2O \quad (23)$$

クロラミンの生成を確かめるために，図 2-1 に示した反応器下流のトラップ瓶の中身を水から KOH 溶液（0.5 mol/L）に代えて，図 2-3（A-2）と同じ条件で NH_4^+酸化反応を実施した．この実験において，反応によって試験液で消費された Cl^-の約半量の Cl^-がトラップ液から検出された．このことから，定量はやや不十分であるものの，クロラミンが生成していることは間違いない.

pH 4 と 8 だけでなく pH 1 においても，Cl^-と Co の共存による大きな反応促進効果が見られた．しかし pH 4 の反応との大きな違いは, Cl^-濃度の低下が NH_4^+濃度の低下よりも大きいことである．例えば，pH 1 における反応の 5 時間後の Cl^-濃度はほぼゼロ（Cl^-転化率はほぼ 100%）であるのに対して，NH_4^+転化率は約 30%であった．つまり，減少した NH_4^+の約 3 倍の Cl^-が消費された．このことから pH 1 ではトリクロラミン NCl_3 が主生成物と考えられる．酸性溶液中では，NH_2Cl の不均化（式（24））および NH_2Cl と HClO の反応によって $NHCl_2$ が生成する（式（25））[27, 28].

$$2NH_2Cl + H^+ \rightarrow NHCl_2 + NH_4^+ \quad (24)$$

$$NH_2Cl + HClO \rightarrow NHCl_2 + H_2O \quad (25)$$

生成した $NHCl_2$ は，さらに HClO と反応して NCl_3 が生成する（式（26））.

$$NHCl_2 + HClO \rightarrow NCl_3 + H_2O \quad (26)$$

式（24）の不均化には H^+が必要なことから，この反応は低 pH の試験液中で大きく促進されると考えられる．また不均化によって $NHCl_2$ と共に NH_4^+が生成するので，pH 1 では見かけの NH_4^+減少速度が実際の反応速度よりも遅く観測され，pH 4 や 8 と比べて NH_4^+転化率が低くなったと考えられる.

2.4.3. Cl^-による Co 化合物の沈殿生成抑制

Co が添加された試験液では，試験液の pH を 12 に調整する過程もしくは Cl^-が存在しない試験

液に O_3 を吹き込んで反応を行っている途中で沈殿物が生成した．いずれも沈殿物生成後に溶液が無色になったことから，沈殿物は Co 化合物であると考えられた．

pH 12 の試験液では Cl^- の有無によらず pH の調整過程で沈殿が生成した．Co^{2+} は強アルカリ水溶液中で水酸化物を生じることから，pH 12 の試験液で生成した沈殿は $Co(OH)_2$ と考えられる（式（27））．

$$Co^{2+} + 2OH^- \rightarrow Co(OH)_2\downarrow \qquad (27)$$

Cl^- が共存しない場合は試験液の pH が 4 および 8 であっても，NH_4^+ 酸化反応の途中で沈殿が生じた（表 2-2）．一方，Cl^- が共存する場合には沈殿は生じなかった．沈殿生成の時間変化を調べるために，Cl^- が共存する場合と，しない場合について，試験液に溶解している Co 濃度の時間変化を調べた．結果を図 2-13 に示した．Cl^- が共存する場合は Co 濃度が一定であった（つまり，沈殿は生成しなかった）．一方，Cl^- が共存しない場合は pH 4 と pH 8 で反応時間とともに Co 濃度が徐々に低下し，特に pH 8 で大きく低下した．pH 1 では Cl^- の共存の有無によらず Co 濃度は一定だった．図 2-3 に示したように pH 4 と pH 8 のどちらにおいても反応開始 1 時間後には試験液の pH は 2 付近に低下したことから，Cl^- が共存しない場合に形成された沈殿は pH 12 の試験液中に生じた $Co(OH)_2$ とは異なる Co 化合物だと考えられる．実際，2.3.3 で述べたように沈殿は CoO(OH) であった．Ichikawa ら[11]によれば，固体の CoO(OH)は NH_4^+ のオゾン酸化に触媒活性を示さない．本研究の試験液中で生成した CoO(OH)も同様に触媒作用を示さないと考えられる．

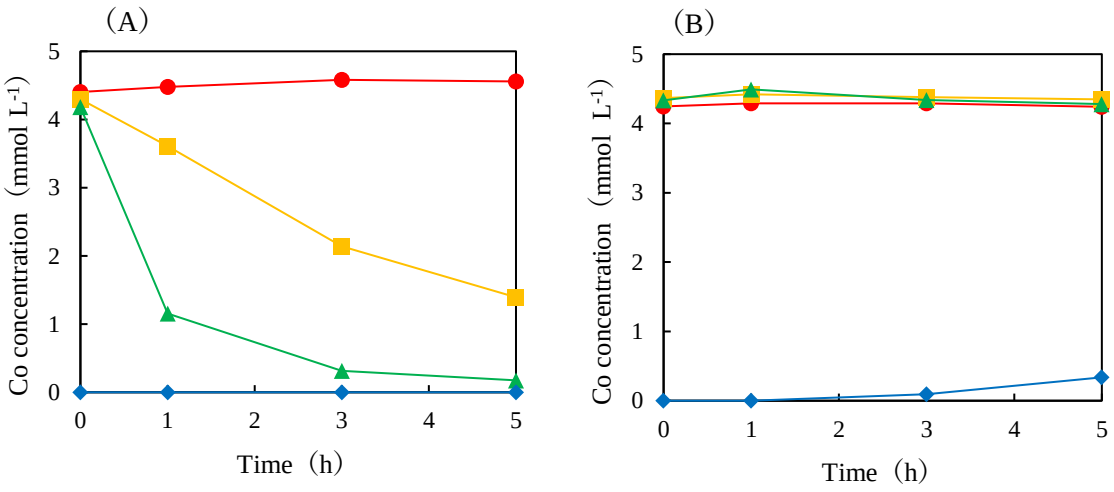


図 2-13 試験液中の Co 濃度の時間変化．

(A) Cl^- が共存しない試験液（A5~A-8），Cl^- が共存する試験液（A-1~A-4）．

（○）pH 1,（□）pH 4,（△）pH 8,（◇）pH 12.

2.4.4. アンモニウムイオン酸化の反応機構

図 2-7 および図 2-8 に示した XAFS スペクトルによれば，試験液に溶解している Co の化学形態は O_3 ガスの吹き込み前も後も Co^{2+}であった．XAFS 測定を行った試験液の初期 pH は 4 であり，アンモニア種は NH_4^+として存在する．そのため Co^{2+}のアンミン錯体は形成されない．この試験液には Cl^-や SO_4^{2-}も存在することから，これらの陰イオンと Co^{2+}が錯形成している可能性がある．試験液の EXAFS スペクトルの低波長域に見られる Co^{2+}の第一配位圏の特徴は $CoCl_2$ のスペクトルに類似していたことから，この試験液中で Co^{2+}は Co－Cl 結合を持つことが示唆された．XANES スペクトル，EXAFS スペクトルともに O_3 ガスの吹き込む前と後で変化はみられず，この錯イオンは本反応条件下で安定であると考えられる．

ここまで述べてきたことを基に Co 存在下での NH_4^+のオゾン酸化の反応機構を議論する．なお，pH 12 の試験液中で起きる反応の反応機構は既に 2.4.1.1 で議論したため，ここでは Co と Cl^-の共存効果が表れた pH 1~8 の試験液中での反応機構を議論する．

Cl^-が共存しない場合の特徴は Co(III)の沈殿 CoO(OH)が生成したことである．O_3 吹き込み前の試験液中ではコバルトは Co^{2+}として存在するので，反応条件下で O_3 によって Co^{2+}は Co(III)へ酸化される（式（28））．また生成した沈殿物は CoO(OH)であり，CoO(OH)は $Co(OH)^{2+}$の加水分解によって生成することから考えると（式（29）），Co^{2+}が酸化されて最初に生成する Co(III)種は $Co(OH)^{2+}$だと推定される．

$$2Co^{2+} + O_3 + H_2O \rightarrow 2Co(OH)^{2+} + O_2 \quad (28)$$

$$Co(OH)^{2+} + 3H_2O \rightarrow CoO(OH)\downarrow + 2H_3O^+ \quad (29)$$

Cl^-が共存しない場合（図 2-4）も，反応開始から 1 時間までは NH_4^+が減少したことから，Co^{2+}の O_3 酸化は式（1）の反応でも進行し，ここで生じた OH·が NH_4^+を酸化したと考えられる．しかし，反応時間の経過とともに式（29）で生じた H_3O^+によって pH が約 2 にまで低下したため，試験液中に Co^{2+}が残っているにも係わらず，反応開始から 1 時間で NH_4^+の酸化はほぼ停止した．

Cl^-が共存する場合は Co 化合物が沈殿しないこと，また反応中の Co 種は Co^{2+}として存在することから，O_3 で酸化されて生成した $Co(OH)^{2+}$は，CoO(OH)として沈殿する前に Co^{2+}に素早く還元されると考えられる．この Co^{2+}への還元に Cl^-は関与し，$Co(OH)^{2+}$は Cl^-によって還元され，このとき HClO が生成すると考えた（式（30）~（32））．

$$2Co(OH)^{2+} + 2Cl^- + 2H^+ \rightarrow 2Co^{2+} + Cl_2 + 2H_2O \quad (30)$$

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO \quad (31)$$

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^- \quad (32)$$

まとめると式（33）の通りとなる．

$$2Co(OH)^{2+} + Cl^- + H^+ \rightarrow 2Co^{2+} + HClO + H_2O \quad (33)$$

$Co(OH)^{2+}$が式（34）の通り Co^{3+}を経由して生成していると考えと，水溶液中の標準電極電位[29]は

E° = 1.92 V（式（35））であり，一方 Cl^-の反応は E° = 1.396 V（式（36））であるため，（33）の Co^{3+}と Cl^-との反応は十分に起こりうると考えられる．

$$Co^{3+} + H_2O \rightarrow Co(OH)^{2+} + H^+ \quad (34)$$

$$Co^{3+} + e^- \rightleftarrows Co^{2+} \qquad E^\circ = 1.92\ V \quad (35)$$

$$Cl_2\,(aq) + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^- \qquad E^\circ = 1.396\ V \quad (36)$$

HClO は酸性溶液中で NH_4^+を無触媒反応で酸化してモノクロラミン（NH_2Cl）が生成することが知られており（式（22））[30]，本反応条件下で実際にモノクロラミンが生成していることにも矛盾しない．ここまでの議論を図 2-14 にまとめた．

この反応機構によれば NH_4^+は，Co^{2+}（もしくは $Co(OH)^{2+}$）が触媒となり Cl^-と O_3 から生成する HClO によって NH_2Cl へと酸化される．この反応（HClO が NH_4^+を酸化して NH_2Cl を与える反応）は，一般的な不連続点塩素処理において進行する反応と同じである．しかし，次亜塩素酸溶液を使用することで多量の廃液が生じる不連続点塩素処理法と比べて，Co^{2+}と Cl^-の両方の存在下で NH_4^+を O_3 で酸化する本方法は，コストや廃棄物発生量の抑制の点でメリットが大きい．したがって，核物質を含む廃液の処理には，Co^{2+}と Cl^-両方の存在下で NH_4^+を O_3 で酸化する本反応がより適していると考えられる．

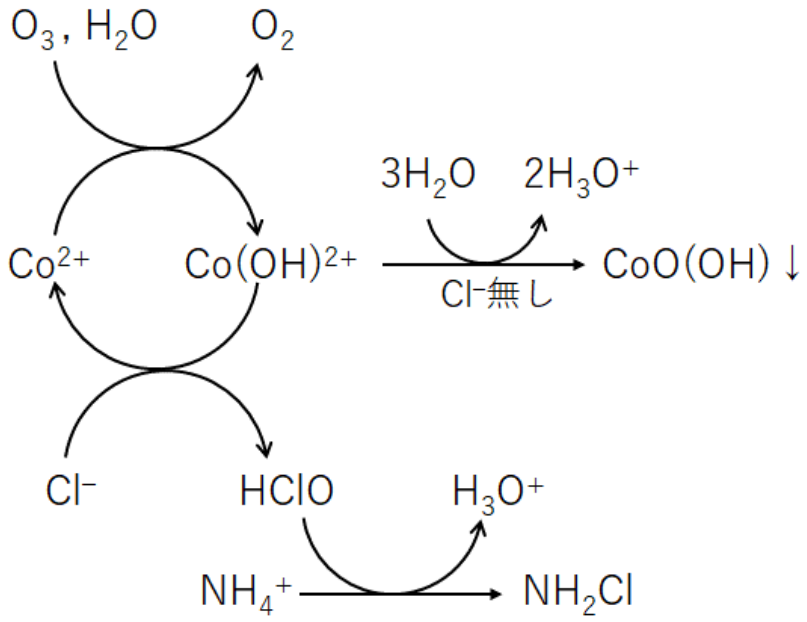


図 2-14 NH_4^+オゾン酸化の推定反応機構.

2.5. 結論

pH と試験液中の Cl^-の有無をパラメータとして，Co^{2+}存在下での O_3 による NH_4^+酸化を検討した．NH_4^+酸化反応の反応挙動は試験溶液の pH に大きく影響された．pH 12 では，Co^{2+}と Cl^-が無い場合でも高い NH_4^+転化率が得られ，NH_4^+（試験液中では NH_3 として存在）は主に NO_3^-へと酸化された．この pH では NH_4^+酸化反応に与える Co^{2+}と Cl^-が共存することの効果は小さかった．

一方，酸性から弱塩基性の試験液（pH 1~8）では，Co^{2+}と Cl^-が共在すると NH_4^+の転化速度が著しく上昇した．Co^{2+}と Cl^-が共存すると，NH_4^+は主に Cl^-が O_3 と反応して生成した HClO との反応によりクロラミンへと酸化され，Co^{2+}は均一系触媒として HClO の生成を促進した．

pH4 と 8 の試験液では Cl^-が存在することで Co^{2+}が CoO(OH)となって沈殿することが大きく抑制され，その結果 Co^{2+}と Cl^-が共存することによる反応促進効果が生まれた．

この反応では溶液中の NH_4^+は Co^{2+}と Cl^-の共存下で O_3 と温和な反応条件で速やかに酸化され，二次廃棄物の発生も少ないことから，核物質を含む廃液中のアンモニウム塩の処理法として適用可能であると結論する．

参考文献

[1] Singer, P. C.; Zilli, W. B. Ozonation of ammonia in wastewater. *Water Research* **1975**, *9*（2）, 127-134.

[2] Rice, R. G. Applications of ozone for industrial wastewater treatment - A review. *Ozone-Science & Engineering* **1997**, *18*（6）, 477-515.

[3] Wang, J. L.; Xu, L. J. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2012**, *42*（3）, 251-325.

[4] Khuntia, S.; Majumder, S. K.; Ghosh, P. Removal of Ammonia from Water by Ozone Microbubbles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*（1）, 318-326.

[5] Kasprzyk-Hordern, B.; Ziolek, M.; Nawrocki, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B-Environmental* **2003**, *46*（4）, 639-669.

[6] Nawrocki, J.; Kasprzyk-Hordern, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B-Environmental* **2010**, *99*（1-2）, 27-42.

[7] Wang, J. L.; Bai, Z. Y. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *312*, 79-98.

[8] Khuntia, S.; Majumder, S. K.; Ghosh, P. Removal of Ammonia from Water by Ozone Microbubbles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*（1）, 318-326.

[9] Kasprzyk-Hordern, B.; Ziolek, M.; Nawrocki, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B-Environmental* **2003**, *46*（4）, 639-669.

[10] Nawrocki, J.; Kasprzyk-Hordern, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B-Environmental* **2010**, *99*（1-2）, 27-42.

[11] Ichikawa, S.; Mahardiani, L.; Kamiya, Y. Catalytic oxidation of ammonium ion in water with ozone over metal oxide catalysts. *Catalysis Today* **2014**, *232*, 192-197.

[12] Mahardiani, L.; Kamiya, Y. Enhancement of Catalytic Activity of Cobalt Oxide for Catalytic Ozonation of Ammonium Ion in Water with Repeated Use. *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2016**, *59*（1）, 31-34.

[13] Krisbiantoro, P. A.; Togawa, T.; Mahardiani, L.; Aihara, H.; Otomo, R.; Kamiya, Y. The role of cobalt oxide or magnesium oxide in ozonation of ammonia nitrogen in water. *Applied Catalysis a-General* **2020**, *596*.

[14] Beller, M., Renken, A., & van Santen, R. A.（Eds.）（2012）. Catalysis: from principles to applications. Wiley-VCH Verlag.

[15] Hill, G. R. Kinetics, Mechanism, and Activation Energy of the Cobaltous Ion Catalyzed Decomposition of Ozone. *Journal of the American Chemical Society* **1948**, *70*（4）, 1306-1307.

[16] Wang, J. L.; Chen, H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Science of the Total Environment* **2020**, *704*.

[17] Pan, G. Y.; Chen, C. L.; Chang, H. M.; Gratzl, J. S. Studies on ozone bleaching. 1. The effect of pH, temperature, buffer systems and heavy-metal ions on stability of ozone in aqueous-solution. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1984**, *4*（3）, 367-387.

[18] Beltran, F. J.; Rivas, F. J.; Montero-De-Espinosa, R. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 1. Homogeneous catalytic ozonation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *42*（14）, 3210-3217.

[19] Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* **2005**, *12*, 537-541.
[20] Henke, B. L.; Gullikson, E. M.; Davis, J. C. X-Ray interactions – Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30,000 EV, Z=1-92. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1993**, *54*（2）, 181-342.
[21] Hoigne, J.; Bader, H. Ozonation of water – Kinetics of oxidation of ammonia by ozone and hydroxyl radicals. *Environmental Science & Technology* **1978**, *12*（1）, 79-84.
[22] Tomiyasu, H.; Fukutomi, H.; Gordon, G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous-solution. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*（19）, 2962-2966.
[23] Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals（.OH/.O^-）in aqueous -solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1988**, *17*（2）, 513-886.
[24] Nakamura, T.; Uchida, R.; Kubota, M.; Matsuda, H.; Fukuta, T. Comparative studies of wet oxidation of ammonium compounds using persulfate at temperatures of 313-343 K under ambient air pressure. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *250*, 205-213.
[25] Beller, M., Renken, A., & van Santen, R. A. (Eds.) (2012). Catalysis: from principles to applications. Wiley-VCH Verlag.
[26] Levanov, A. V.; Kuskov, I. V.; Zosimov, A. V.; Antipenko, E. E.; Lunin, V. V. Acid catalysis in reaction of ozone with chloride ions. *Kinetics and Catalysis* **2003**, *44*（6）, 740-746.
[27] Leung, S. W.; Valentine, R. L. An unidentified chloramine decomposition product. 1. Chemistry and characteristics. *Water Research* **1994**, *28*（6）, 1475-1483.
[28] Valentine, R. L.; Jafvert, C. T.; Leung, S. W. Evaluation of a chloramine decomposition model incorporating general acid catalysis. *Water Research* **1988**, *22*（9）, 1147-1153.
[29] 第 6 版　電気化学便覧, 丸善出版株式会社, 2013.
[30] Jafvert, C. T.; Valentine, R. L. Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water. *Environmental Science & Technology* **1992**, *26*（3）, 577-586.

第 3 章

Co(II)存在下でのアンモニウムイオン酸化における NH_4^+濃度と Cl^-濃度の影響

3.1 緒言

第 2 章では，原子力施設で発生する廃液中の NH_4^+を酸化する手法として， Co^{2+}存在下で O_3 による NH_4^+酸化を検討し，酸性～弱塩基性溶液中では NH_4^+酸化に Co^{2+}と Cl^-の共存が不可欠であることを明らかにした．原子力施設で発生する廃液は酸性のため，廃液の pH 調節が不要であるという点で，ここでは酸性溶液中（pH 4）での反応に注目する．

廃液中の NH_4^+酸化処理はグローブボックスやコンクリートセル内で行うことを想定しており，これらの設備は主にステンレスで構成されている．ステンレス鋼は塩化物と接触する局部腐食が起きるため[1-4]，設備の健全性を保つためには NH_4^+を酸化するために廃液に添加される Cl^-量は少ないことが望ましい．また，様々な廃液が存在し，含まれている NH_4^+濃度も幅がある．廃液の種類によらず，効率的な NH_4^+酸化が行えることが望ましいことから，NH_4^+酸化反応に寄与する各成分の組成についても検討が必要である．

NH_4^+の pKa から pH 4 の液中ではアンモニア種はほぼ全てが NH_4^+として存在し，また O_3 によって酸化された Cl^-は ClO^-ではなく HClO として存在する．そのため式（1）に示されるクロラミン（NH_2Cl）生成反応が NH_4^+酸化の主反応と想定される．

$$NH_4^+ + HClO \rightarrow NH_2Cl + H_2O + H^+ \qquad (1)$$

第 2 章では，Co^{2+}と Cl^-の有無のみを検討し，両方が存在する場合において本反応が大きく促進されることが示された．Co^{2+} 4.5 mmol/L と Cl^- 50 mmol/L と濃度を固定した試験液を用いたが，効率的な反応を行い，添加量を最小限とするべく Co^{2+}や Cl^-の最適な存在比の検討をする必要がある．また，NH_4^+の初濃度も反応に影響を与えると考えられることから，併せて検討が必要となる．

本章では，Co^{2+}を均一系触媒とする NH_4^+のオゾン酸化反応における Co^{2+}, NH_4^+, Cl^-の濃度が反応に与える影響を調べた．具体的には，Co, NH_4^+, Cl^-のそれぞれの濃度を変化させた試験液を用いて，Co^{2+}存在下での O_3 による NH_4^+の酸化を実施し，反応中の pH，イオン濃度，Co 濃度の変化を詳細に調べ，得られた結果を基に特に低 Cl^-濃度における反応機構を議論した．

3.2 実験

3.2.1 試験液の調製

表 3-1 に示した各濃度の Co, NH_4^+, Cl^-を含む試験液を，$(NH_4)_2SO_4$（富士フィルム和光純薬，試薬特級），$Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$（富士フィルム和光純薬，試薬特級），NaCl（富士フィルム和光純薬，試薬特級）から調製した．それぞれの濃度に相当する量の試薬を 180 ml 程度の超純水に溶解した．その後，pH メーター（HORIBA 製　マイクロ ToupH 電極）で pH を測定しながら，1 mol/L 硝酸（富士フィルム和光純薬，試薬特級）を少量（0.04~0.1 ml）添加し，最終的に pH 4 の 200 ml 溶液にした．Cl^-濃度の低い B-9 の試験液の調製には，予め調製した 50 mmol/L NaCl 水溶液を使用した．

3.2.2 アンモニウムイオン酸化試験

アンモニウムイオン酸化試験は第 2 章と同様に実施した.

表 3-1 実験に用いた試験液

試験液	Co	NH_4^+	Cl^-
	mmol/L	mmol/L	mmol/L
B-1	1	50	50
B-2	4.5	50	50
B-3	30	50	50
B-4	110	50	50
B-5	4.5	5	50
B-6	4.5	10	50
B-7	4.5	30	50
B-8	4.5	80	50
B-9	4.5	50	0.5
B-10	4.5	50	5
B-11	4.5	50	10
B-12	4.5	50	30
B-13	4.5	50	80
B-14	4.5	50	110

3.3 結果および考察

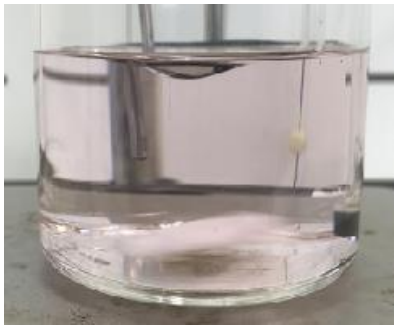
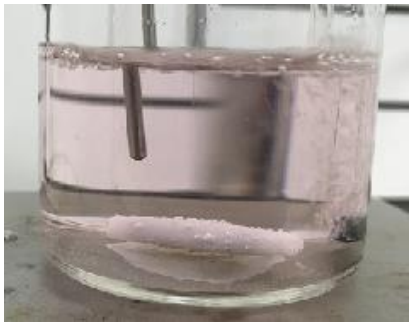
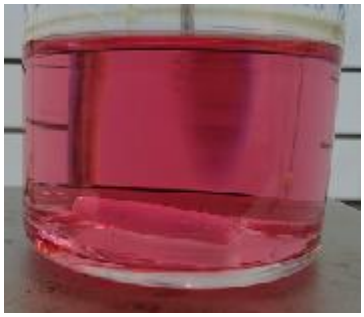
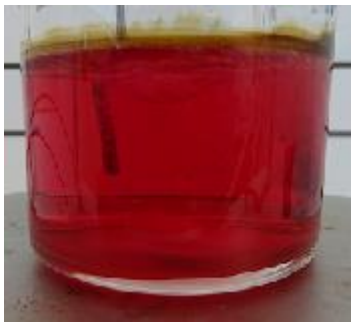
3.3.1 アンモニウムイオン酸化に対する Co 濃度の影響

Co 濃度がパラメータとなっている B-1~B-4 の試験液を使って，Co 濃度が反応に与える影響を調べた.

3.3.1.1 O_3 の吹き込みに伴う試験液の外観の変化

O_3 を吹き込む前後での試験液 B-1~B-4 の外観写真を表 3-2 に示した．コバルト(II)のアクア錯体 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ に由来する試験液の赤色は，Co 濃度が高いほど濃かった．O_3 の吹き込み前後で試験液の色に変化は見られなかったことから，Co 濃度によらず，試験液中の Co 種の状態は O_3 の吹き込みによって変化していないと考えらえる.

表 3-2 O_3 吹き込み前後の試験液の外観

試験液		試験前	試験後
B-1	Co: 1 mmol/L NH_4^+: 50 mmol/L Cl^-: 50 mmol/L		
B-2	Co: 4.5 mmol/L NH_4^+: 50 mmol/L Cl^-: 50 mmol/L		
B-3	Co: 30 mmol/L NH_4^+: 50 mmol/L Cl^-: 50 mmol/L		
B-4	Co: 110 mmol/L NH_4^+: 50 mmol/L Cl^-: 50 mmol/L		

3.3.1.2 pH，イオン濃度および Co 濃度の経時変化

イオン濃度（NH_4^+, Cl^-, NO_3^-）および Co 濃度の経時変化を図 3-1 に示した．なお，NO_3^-については Co 源として使用した $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ に由来するものが試験液に最初から含まれているため，図 3-1 には初濃度との差Δ[NO_3^-]を示した．また，図 3-2 には pH の経時変化を示した．

Co 濃度によらず NH_4^+濃度は反応時間とともに低下した．Co 濃度が 1~30 mmol/L では（B-1~B-3）, Co 濃度の上昇とともに NH_4^+減少速度が上昇した．Co 濃度をそれ以上にしても（B-4）NH_4^+減少速度はそれほど上昇しなかった. Cl^-濃度の経時変化は NH_4^+濃度のそれと連動しており, NH_4^+減少速度が速いほど Cl^-の消費速度も速くなる傾向が強く見られた.

いずれの Co 濃度においても NO_3^-が生成したが, その生成量は少なく, Co 濃度が 4.5~110 mmol/L（B-2~B-4）の 5 時間後の NO_3^-生成量は 5 mmol/L 程度であった．いずれの試験液においても Co 濃度はほぼ一定であり，表 3-2 に示した試験液の外観に変化が見られなかったことと矛盾しなかった．図 3-1 には示していないが，SO_4^{2-}濃度は全ての試験液においてほぼ一定であった.

pH は最初の 1 時間で初期 pH の 4 から 2~3 へと低下し，その後はほぼ一定であった.

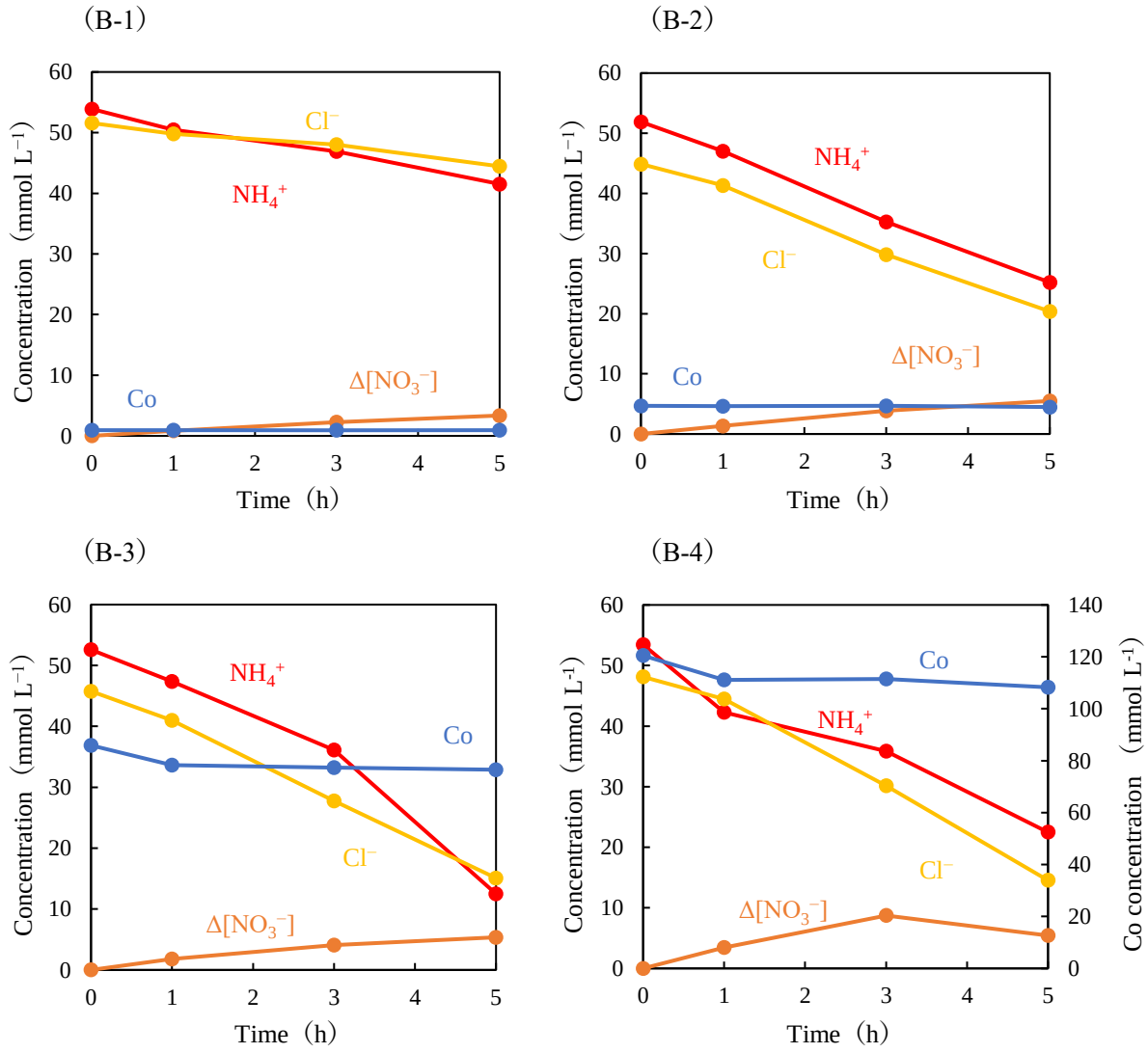


図 3-1 試験液 B-1~B-4 のイオン濃度および Co 濃度の経時変化.

Co 濃度:（B-1）1 mmol/L,（B-2）4.5 mmol/L,（B-3）30 mmol/L,（B-4）110 mmol/L

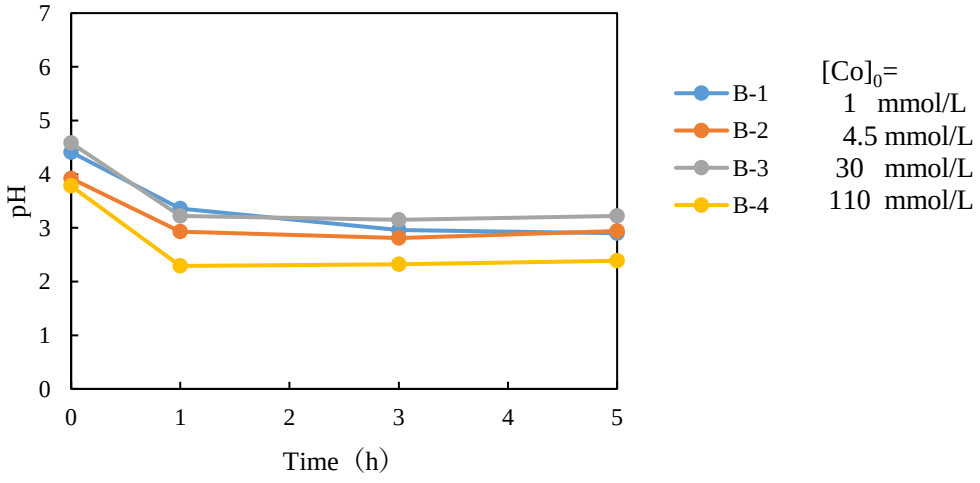


図 3-2 試験液 B-1~B-4 の pH の経時変化.

3.3.1.3 Co 濃度による反応挙動の違い

NH_4^+酸化反応に対する Co 濃度の影響を定量的に評価するために，NH_4^+酸化反応の反応初速度を求め，Co 初濃度と反応初速度の対数－対数プロットを作成した（図 3-3）．なお，反応初速度は反応開始から 1 時間までの平均の反応速度と定義し，式（2）を用いて求めた．

$$r_0\ (\mathrm{mmol\ L^{-1}\ h^{-1}}) = [NH_4^+]_0 - [NH_4^+]_{1h} \quad (2)$$

データにややばらつきが見られたものの，Co濃度が4.5 mmol/L以上（$\log_{10}[Co]_0 \geq 0.65$）では反応次数は約0.1であり，$NH_4^+$反応速度に対するCo濃度の依存性は小さかった．第2章で議論したように，試験液中のCo種はNH_4^+酸化反応の触媒として働いている．第2章で提案したように，Co^{2+}がO_3により酸化される反応（式（3））がNH_4^+酸化反応の第1ステップである．

$$2Co^{2+} + O_3 + H_2O \rightarrow 2Co(OH)^{2+} + O_2 \quad (3)$$

この反応の反応速度はO_3濃度に依存する．O_3の水への溶解度はpHが高くなるほど，また温度が高くなるほど低くなる[5, 6]．また，O_3の溶解度はヘンリーの法則に従うことから気相のO_3分圧に液中のO_3濃度は比例する．本試験液のpHは3~4と酸性であるが，試験液の温度が333 Kと高いため，O_3の溶解度が低く，式（3）の反応速度はO_3濃度に強く依存すると考えられる．そのためCo濃度が4.5 mmol/L以上ではNH_4^+反応速度はCo濃度にほとんど依存しなかったと考えた．一方，Co濃度が低い場合（試験液B-1）は，Co濃度に対して液中のO_3濃度が相対的に高くなるため，式（3）の反応速度はCo濃度の影響を受け，NH_4^+反応速度に対するCo濃度の依存性が大きくなったと考えられる．

Co 濃度による反応生成物の変化を推定するために反応 5 時間までに減少した NH_4^+量に対する Cl^-消費量の比を式（4）を使って求め，図 3-4 に示した．

$$\Delta[Cl^-] / \Delta[NH_4^+] = ([Cl^-]_{0h} - [Cl^-]_{5h}) / ([NH_4^+]_{0h} - [NH_4^+]_{5h}) \quad (4)$$

Co 濃度が 4.5 mmol/L 以上では $\Delta[Cl^-] / \Delta[NH_4^+]$はほぼ 1 であった．

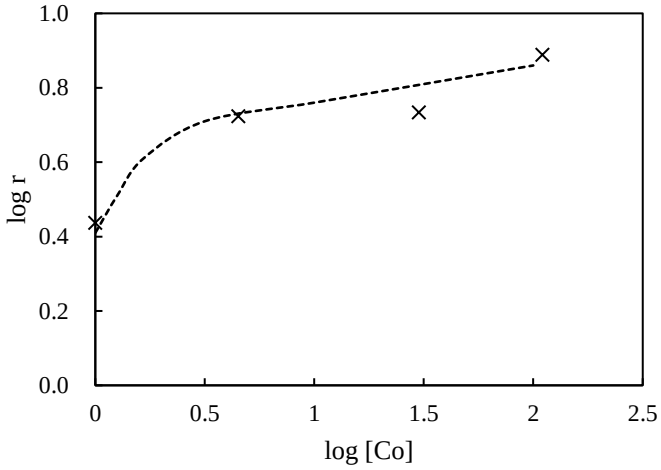


図 3-3 Co 初濃度と NH_4^+酸化反応の反応初速度の対数－対数プロット．

このことは NH_2Cl が主生成物であることを強く示唆しており，第 2 章で提案した反応機構と矛盾しない．一方，Co 濃度が最も低い 1 mmol/L（$\log_{10}[Co]_0 = 0$）では $\Delta[Cl^-] / \Delta[NH_4^+] = 0.6$ であり，NH_4^+減少量よりも Cl^-消費量が少なかった．この Co 濃度では 5 時間での NO_3^-選択率は 27%であり，Co 濃度が高い場合よりも大きかった．このことは OH·によるラジカル反応の寄与が大きいことを意味している．

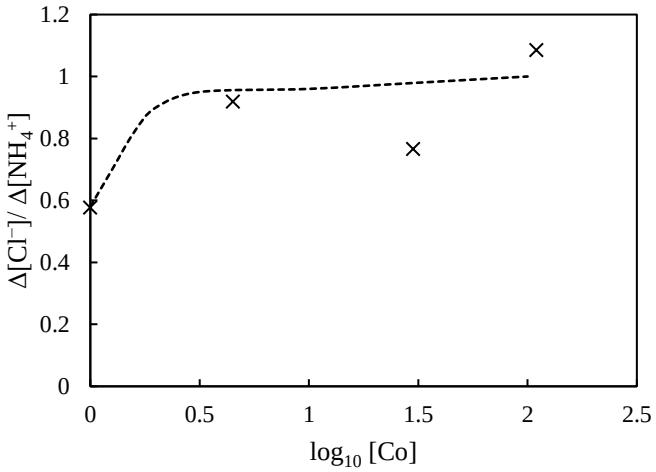


図 3-4 Co 濃度に対する NH_4^+と Cl^-の変化割合.

3.3.2 アンモニウムイオン酸化に対する NH_4^+濃度の影響

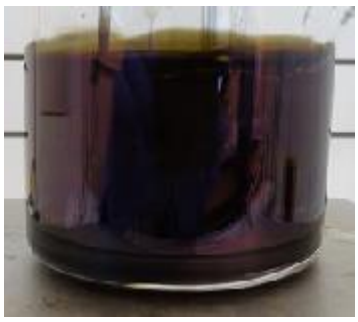
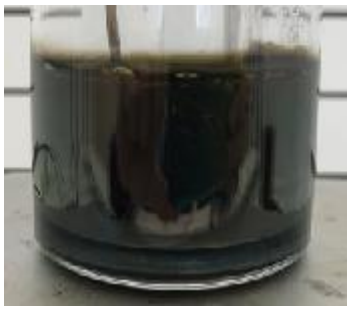
NH_4^+濃度がパラメータとなっている B-5~B-7, B-2, B-8 の試験液を使って，NH_4^+濃度が反応に与える影響を検討した.

3.3.2.1 O_3 の吹き込みに伴う試験液の外観の変化

NH_4^+濃度をパラメータとした試験液において，O_3 を吹き込む前後で試験液の外観に変化が見られた B-5, B-6 を表 3-3 に示した．それ以外の試験液は Co 濃度が同じ B-2 と同様に外観の変化は見られなかった.

B-5，B-6 の試験液はそれぞれ NH_4^+濃度が 5 mmol/L, 10 mmol/L と低い．O_3 を吹き込む前は他の試験液と同様の薄い赤色であるが，O_3 吹き込み後は黒色に濁った．この試験液をろ過して得られたろ液は透明であり，O_3 の吹き込みによって試験液が黒色に変化したのは，固体の Co 化合物が生成したためである.

表 3-3 O_3 吹き込み前後の試験液の外観

試験液		試験前	試験後
B-5	Co: 4.5 mmol/L		
	NH_4^+: 5 mmol/L		
	Cl^-: 50 mmol/L		
B-6	Co: 4.5 mmol/L		
	NH_4^+: 10 mmol/L		
	Cl^-: 50 mmol/L		

3.3.2.2 pH，イオン濃度および Co 濃度の経時変化

イオン濃度（NH_4^+, Cl^-, NO_3^-）および Co 濃度の経時変化を図 3-5 に示した．なお，図 3-1 と同様に NO_3^-については初濃度との変化 $\Delta[NO_3^-]$を示した．また，図 3-6 には pH の経時変化を示した．

NH_4^+初濃度によらず，いずれも NH_4^+濃度は反応時間とともに低下した．NH_4^+濃度が 10 mmol/L 以下の低い試験液（B-5, B-6）では，反応開始から 3 時間が経過したところで NH_4^+濃度が定量下限未満となった．この 2 つの試験液は，先ほど述べた O_3 を吹き込んだ後に固体の Co 化合物が生じた試験液である．NH_4^+濃度が 30 mmol/L 以上の試験液（B-7, B-2, B-8）では，NH_4^+の反応速度は NH_4^+初濃度によらずほぼ同じであった．Cl^-濃度の変化についても，NH_4^+初濃度が 30 mmol/L 以上の B-7, B-2, B-8 では減少した NH_4^+量とほぼ同量の Cl^-が消費された．一方，NH_4^+濃度が低い B-5, B-6 では，NH_4^+減少量よりも多くの Cl^-が消費された．Co 濃度は NH_4^+濃度が低い B-5, B-6 において低下し，これは試験液の外観の変化と一致した．図には示していないが，SO_4^{2-}濃度は全ての試験液において反応初期から変化せず一定であった．pH は NH_4^+濃度の最も低い B-5 で最も変化が小さく，NH_4^+濃度の最も高い B-8 で最も大きく低下した．

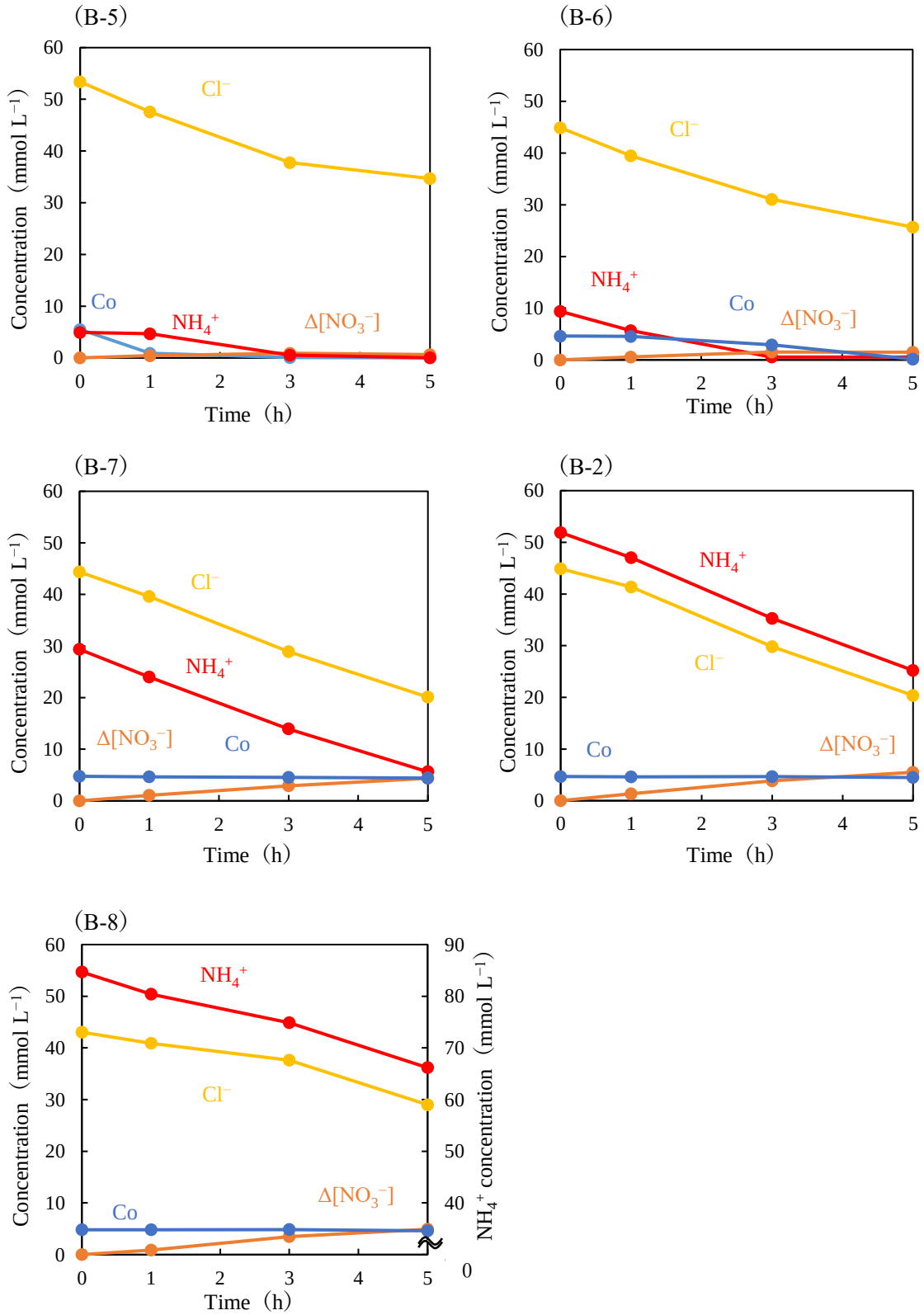


図 3-5 試験液 B-2, B-5~B-8 のイオン濃度および Co 濃度の経時変化.

NH_4^+濃度:（B-5）5 mmol/L,（B-6）10 mmol/L,（B-7）30 mmol/L,（B-2）50 mmol/L,（B-8）80 mmol/L

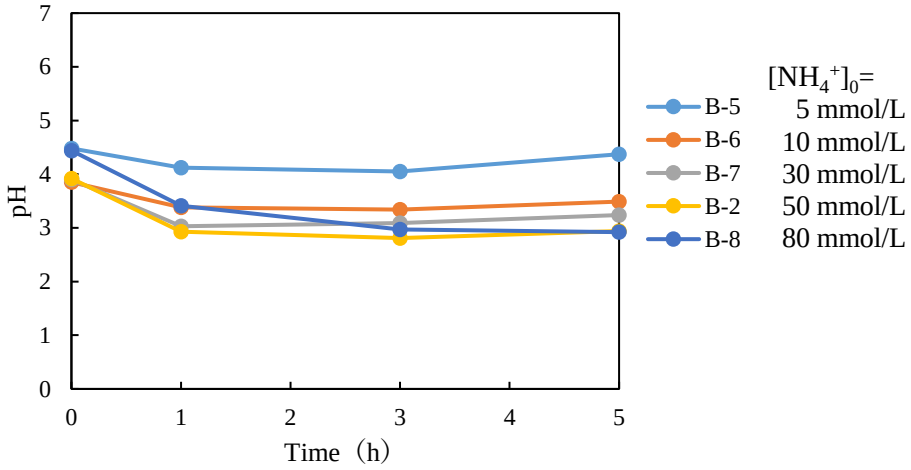


図 3-6 試験液 B-2, B-5~B-8 の pH の経時変化.

3.3.2.3 アンモニウムイオン濃度による反応挙動の変化

NH_4^+濃度の影響を定量的に評価するために，先ほどと同じく NH_4^+酸化反応の反応初速度を求め，NH_4^+初濃度と反応初速度の対数－対数プロットを作成した（図 3-7）．ややデータのばらつきが大きいものの，反応初速度は NH_4^+初濃度にほとんど依存しなかった．このことは Co 濃度の影響で議論したように，O_3 が Co^{2+}を酸化して $Co(OH)^+$を生成する過程（式（3））が，NH_4^+反応速度を支配しているという仮説とも矛盾しない．ゆえに，式（1）のとおり NH_4^+が転化する反応の反応速度は HClO 濃度には依存するが，NH_4^+濃度には依存しない．

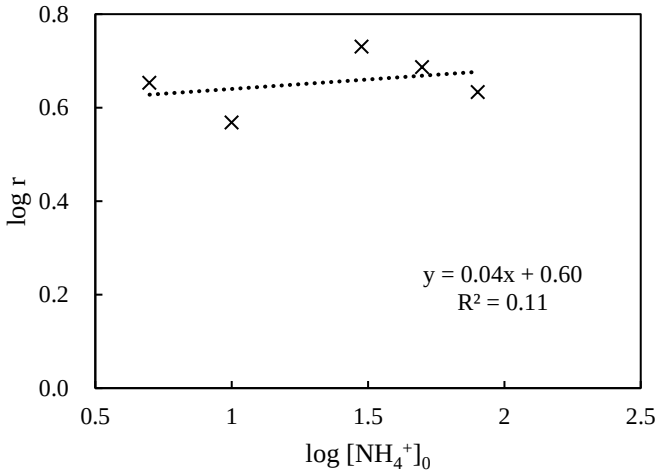


図 3-7 NH_4^+初濃度と NH_4^+酸化反応の反応初速度の対数－対数プロット.

図 3-8 に 5 時間までに減少した NH_4^+量に対する Cl^-消費量の比（$\Delta[Cl^-]/\Delta[NH_4^+]$）を NH_4^+初濃度の対数（$\log_{10}[NH_4^+]_0$）に対してプロットした．NH_4^+初濃度が 30 mmol/L 以上（$\log_{10}[NH_4^+]_0 \geq 1.48$）では，$\Delta[Cl^-]/\Delta[NH_4^+]$は 1 に近く，主に NH_2Cl が生成していると考えられる．一方，NH_4^+初濃度が低い場合は NH_4^+減少量に対して Cl^-消費量が多く，最も NH_4^+初濃度が低い場合（$[NH_4^+]_0 =$ 5mmol/L（$\log_{10}[NH_4^+]_0 = 0.7$））では $\Delta[Cl^-]/\Delta[NH_4^+] = 3.5$ 程度であった．

Cl^-がどのような反応によって消費されているのかについてより詳細な情報を得るために，NH_4^+が存在しない 2 成分系の試験液（$NaCl + Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, Cl^- 50 mmol/L, Co 4.5 mmol/L, pH 4）に O_3 を吹き込み，Cl^-, Co, NO_3^-の濃度と pH の経時変化を調べた．結果を図 3-9 に示した．

この液中に NH_4^+が存在しない試験液の反応においても Cl^-濃度は徐々に低下し，5 時間後の Cl^-転化率は 19%であった．これは第 2 章で議論したように O_3 で酸化されて生成した $Co(OH)^{2+}$が Cl^-を酸化し HClO を生成する（式（5））ためと考えられる．

$$2Co(OH)^{2+} + Cl^- + H^+ \rightarrow 2Co^{2+} + HClO + H_2O \qquad (5)$$

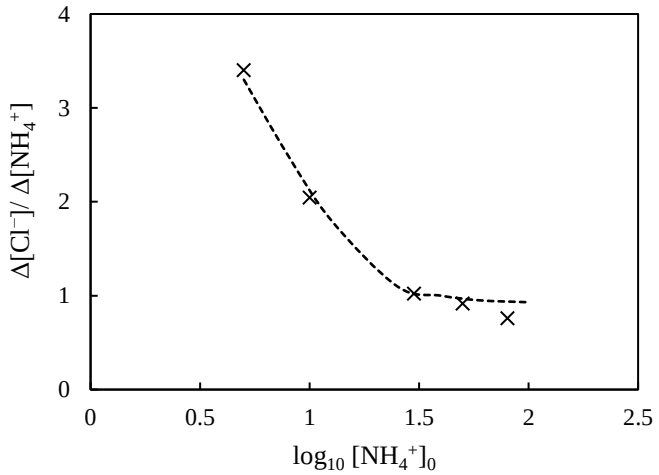


図 3-8　5 時間までに減少した NH_4^+量に対する Cl^-消費量と NH_4^+初濃度の関係.

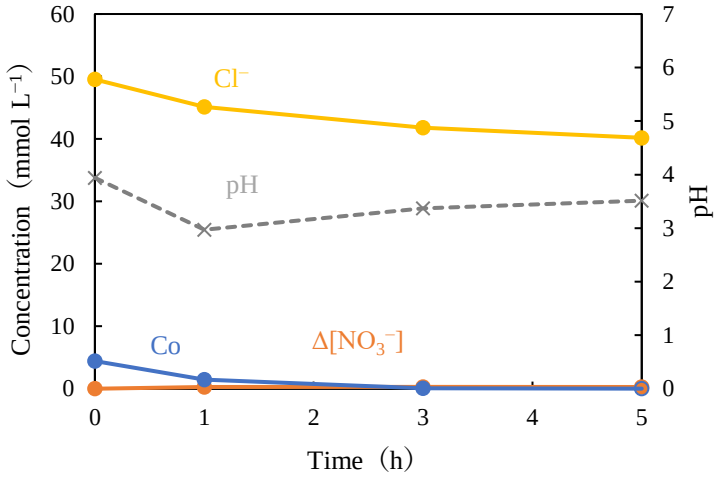


図 3-9 NH_4^+未添加の試験液に O_3 を吹き込んだ際の Cl^-, Co, NO_3^-濃度および pH の経時変化.

図 3-6 で説明したように，試験液は弱酸性（pH 3）であることから生成した HClO は式（6）の反応によってその一部は Cl_2 となり反応器外に出て行ったと考えられる.

$$HCl + HClO \rightleftarrows H_2O + Cl_2\uparrow \quad (6)$$

そのため，NH_4^+初濃度が低い場合の Cl^-の消費量は NH_2Cl が主生成物であると考える値よりも大きくなったと考えられる.

先に述べたように NH_4^+初濃度が低い場合（$[NH_4^+]_0 \leqq 10$ mmol/L）には，Co 化合物の沈殿が生じた．第 2 章で検討した反応において Cl^-が共存しない場合に Co 化合物が沈殿した．しかしこの NH_4^+初濃度が低い試験液では Cl^-は試験液中に存在しているにもかかわらず Co 化合物が沈殿するため，その生成挙動は異なる．第 2 章で議論したように Cl^-が共存しない場合は生成した $Co(OH)^{2+}$が Co^{2+}へと還元されず，加水分解されて CoO(OH)となって沈殿する（式（7））.

$$Co(OH)^{2+} + 3H_2O \rightarrow CoO(OH)\downarrow + 2H_3O^+ \quad (7)$$

一方，NH_4^+初濃度の低い試験液では $Co(OH)^{2+}$は Cl^-と反応して Co^{2+}へと還元されると考えられるため，そうであれば CoO(OH)の沈殿は生成しないはずである．しかし，実際にはこの試験液に O_3 を吹き込むと Co 化合物の沈殿が生成した.

この試験液では Cl^-が酸化されて生成した HClO が NH_4^+に対して過剰に存在している．このとき HClO が Co^{2+}と反応して Co の酸化物が沈殿した（式（8））と考えられる.

$$2Co^{2+} + HClO + 2H_2O \rightarrow Co_2O_3\downarrow + 5H^+ + Cl^- \quad (8)$$

このことを確かめるために，$Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ 水溶液（$[Co]_0 = 50$ mmol/L）に NaClO 水溶液（$[NaClO]_0 = 1$ mol/L）を添加したところ，即座に黒色の沈殿が生成した（図 3-10）．ゆえに，Co^{2+}が Co 化合物となって沈殿する（つまり，均一系触媒として作用しなくなる）ことを避けるためには，試験液に Cl^-が共存することだけでなく，試験液の NH_4^+と Cl^-のバランスが大切であり，NH_4^+濃度と Cl^-濃度を適切に保つよう調整することが必要である.

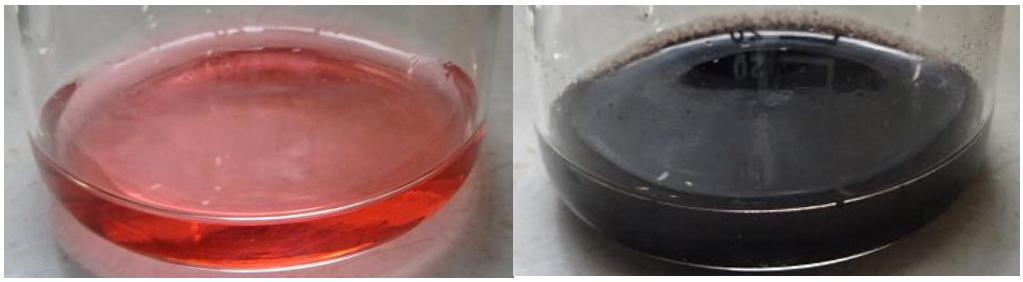


図 3-10 $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ 水溶液の外観.

（左）$Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ 水溶液，（右）$Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ 水溶液に NaClO 水溶液を添加した後.

3.3.3 アンモニウムイオン酸化に対する Cl^-濃度の影響

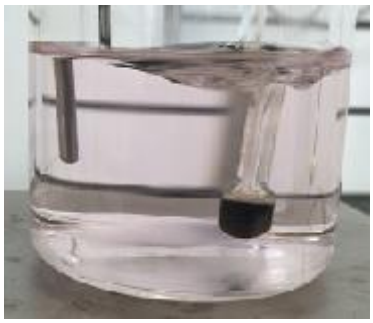
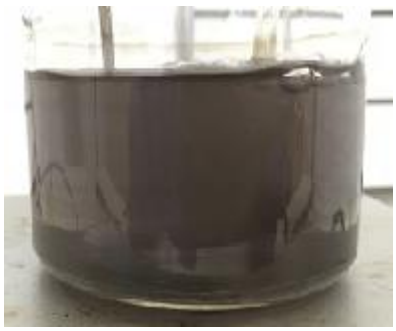
Cl^-濃度がパラメータとなっている B-9 ~ B-12, B-2, B-13 ~ B-14 の試験液（Cl^-濃度は 0.1~110 mmol/L）を使って，Cl^-濃度が反応に与える影響を調べた.

3.3.3.1 O_3 吹き込みに伴う試験液の外観の変化

Cl^-濃度をパラメータとした一連の試験液において，O_3 を吹き込む前後で試験液の外観に変化が見られた B-9 の外観写真を表 3-4 に示した．それ以外の試験液は O_3 の吹き込み前後でその外観に変化はなく，表 3-2 に示した Co 濃度が同じ B-2 と同様であった.

B-9 は Cl^-濃度が 0.5 mmol/L と最も低い試験液である．O_3 を吹き込む前は他の試験液と同様の薄い赤色であったが，O_3 を吹き込みむと黒色に濁った．この試験液をろ過して得られたろ液は淡い赤色を呈しており，Co^{2+}の一部は沈殿を形成せずに溶液中に残っていた.

表 3-4 O_3 吹き込み前後の試験液の外観

試験液		試験前	試験後
B-9	Co: 4.5 mmol/L		
	NH_4^+: 50 mmol/L		
	Cl^- :0.5 mmol/L		

3.3.3.2 pH，イオン濃度および Co 濃度の経時変化

イオン濃度（NH_4^+, Cl^-, NO_3^-）および Co 濃度の経時変化を図 3-11 に示した．また，pH の経時変化を図 3-12 に示した．Cl^-濃度は時間とともに低下した．Cl^-初濃度が 0.5 mmol/L（B-9）, 5 mmol/L（B-10）, 10 mmol/L（B-11）では，5 時間までに Cl^-濃度が定量下限値未満になった．それより高い Cl^-濃度では，Cl^-初濃度によらず Cl^-濃度の低下速度はどれも良く似ており，NH_4^+濃度の低下と似た挙動を示した．Cl^-濃度が 10 mmol/L（B-11）までは NH_4^+濃度の低下速度は Cl^-濃度が高くなるほど速くなった．Cl^-濃度がそれ以上では Cl^-濃度によらずほぼ同じであった．特筆すべきは，Cl^-初濃度が NH_4^+初濃度よりも著しく低い B-9 の試験液（$[Cl^-]_0 = 0.5$ mmol/L, $[NH_4^+]_0 = 50$ mmol/L）であっても，NH_4^+が減少したことである．ここまで述べてきた反応試験では，Cl^-初濃度が NH_4^+初濃度と同じ（B-1~B-4）か，Cl^-の方が過剰（B-5~B-7）もしくは Cl^-が NH_4^+よりも若干少ない（B-8）試験液が用いられており，これらの試験液では NH_4^+の減少は NH_2Cl の生成で説明された．しかし，このためには NH_4^+と同程度量の Cl^-が存在しなければならない．Cl^-濃度が低い場合に進む反応については後述する．

NO_3^-濃度の増加は B-1~B-8 の反応と同様に小さく，いずれの試験液においても生成する NO_3^-量はほぼ同じであった．Co 濃度は Cl^-濃度が 0.5 mmol/L の B-9 においてやや減少したが，それ以上の Cl^-濃度では，反応中はほぼ一定であった．このことは試験液の外観に変化が見られなかったことに一致した．pH はいずれの試験液においても 1 時間までにやや大きく低下した．Cl^-濃度が 30 mmol/L より高い試験液（B-12, B-2, B-13, B-14）では 1 時間以降の pH 変化がほとんど見られなかったのに対し，10 mmol/L 以下の試験液では 1 時間以降も徐々に pH が低下した．このことは Cl^-濃度が低い場合は，Cl^-濃度の高い試験液中とは異なる反応が起きていることを示唆している．

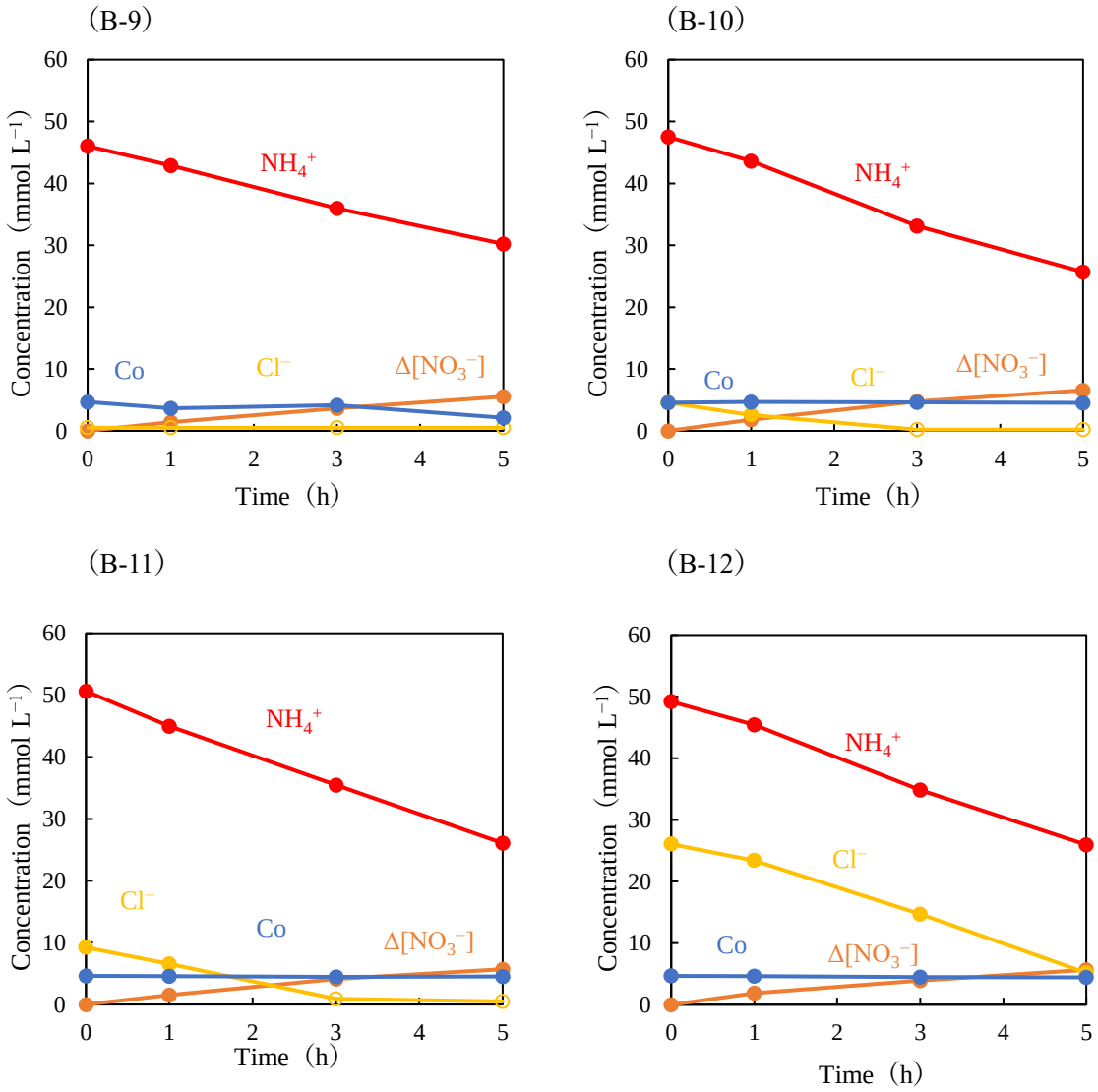


図 3-11 試験液 B-2, B-9~B-14 のイオン濃度および Co 濃度の経時変化.

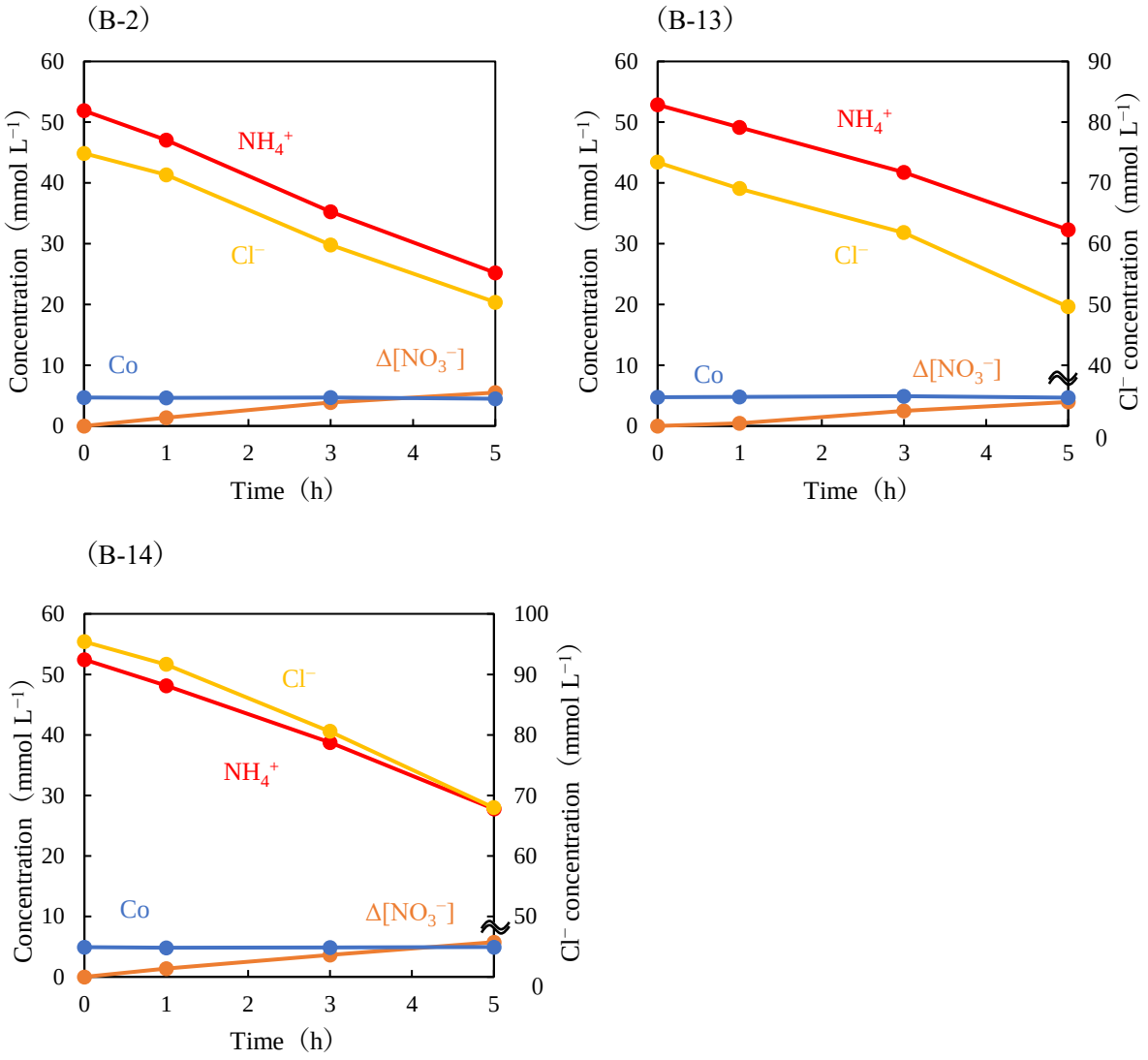


図 3-11 試験液 B-2, B-9~B-14 のイオン濃度および Co 濃度の経時変化.

Cl^-濃度:（B-9）0.5 mmol/L,（B-10）5 mmol/L,（B-11）10 mmol/L,（B-12）30 mmol/L,（B-2）50 mmol/L,（B-13）80 mmol/L,（B-14）110 mmol/L

白抜きは定量下限値未満であることを示す.

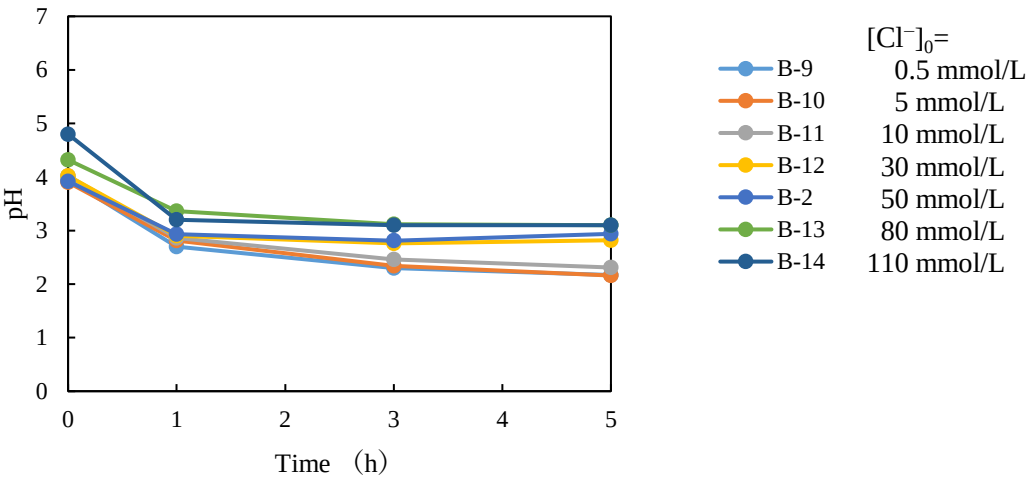


図 3-12 試験液 B-2, B-9~B-14 の pH の経時変化.

3.3.3.3 Cl^-濃度による反応挙動の変化

NH_4^+酸化反応の反応初速度（0~1 時間）と Cl^-初濃度の対数－対数プロットを図 3-13 に示した．データのばらつきがやや大きいが，最も Cl^-濃度が低い場合を除いて，基本的に NH_4^+反応速度は Cl^-濃度に依存せず，ほぼ 0 次であった．

反応 5 時間までに減少した NH_4^+量に対する Cl^-消費量の比を Cl^-初濃度の対数（$\log_{10}[Cl^-]_0$）に対してプロットした（図 3-14）．5 時間後に Cl^-濃度が定量下限未満であった試験液については Cl^-が全て消費されたとした．Cl^-初濃度が高くなるほど Cl^-消費量の比は大きくなった．ただし，Cl^-が NH_4^+に対して過剰に存在する試験液においても $\Delta[Cl^-]/\Delta[NH_4^+]$はほぼ 1 で頭打ちとなった．このことは試験液中の Cl^-濃度が高くても NH_2Cl の塩素化による $NHCl_2$ の生成よりも NH_4^+の塩素化が優先することを示唆している．

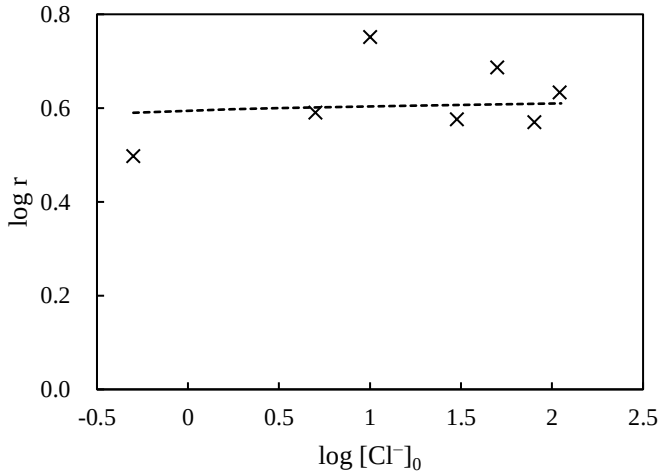


図 3-13 Cl^-初濃度と NH_4^+酸化反応の反応初速度の対数－対数プロット.

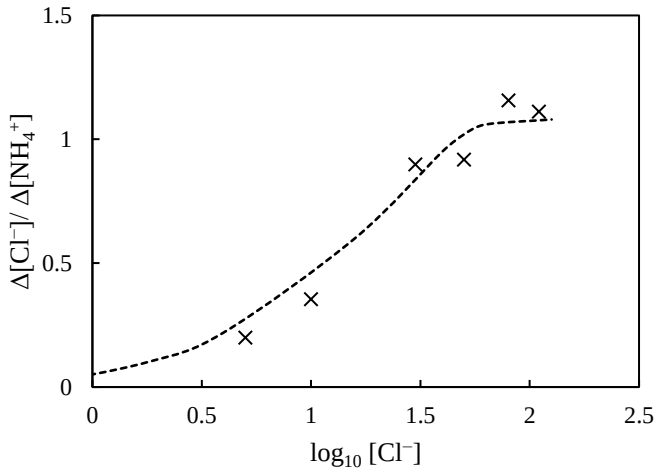


図 3-14 Cl^-濃度に対する NH_4^+と Cl^-の変化割合.

ここまでの結果から, Cl^-濃度が 30 mmol/L 程度以上の場合は, NH_4^+酸化反応は先に述べた NH_2Cl の生成で説明できる．しかし，Cl^-濃度がそれよりも低い試験液では消費された Cl^-量に対する減少した NH_4^+量の比が 1 よりも著しく低いため，NH_2Cl 生成以外の反応で NH_4^+が酸化されていると言える．しかし NH_4^+酸化反応の反応速度は，極端に Cl^-初濃度が低い場合を除いて Cl^-濃度に依存しない（図 3-13）．この Cl^-濃度が低い試験液中で起きている反応をより詳細に調べた．

はじめに, Cl^-が存在しない試験液（$(NH_4)_2SO_4 + Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, NH_4^+ 50 mmol/L, SO_4^{2-} 25 mmol/L, Co 4.5 mmol/L, pH 4）にO_3を吹き込んだ際の反応を調べた．試験中のイオン濃度，Co濃度，pHの変化を図3-15に示した．この試験液においてもNH_4^+濃度は若干低下したが, 微量のCl^-が存在する場合と比べてNH_4^+酸化速度は著しく遅かった．このNH_4^+酸化はCo^{2+}と反応したO_3から生成するヒドロキシルラジカルによる酸化反応（式（9））に由来し，微量のCl^-が存在する場合はこの反応とは異なる反応が起きていると考えられる．

$$Co^{2+} + O_3 + H_2O \rightarrow Co(OH)^{2+} + O_2 + OH\cdot \qquad (9)$$

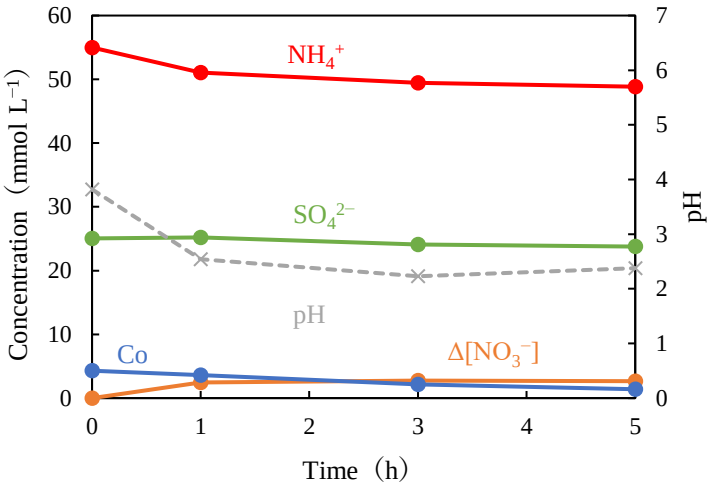


図 3-15 Cl^-未添加条件での O_3 吹き込み時の経時変化.

図3-11に示した反応試験では，Cl^-濃度によらず標準的な分析手順に従い，採取した試験液を200倍に希釈し，イオンクロマトグラフィーでCl^-の濃度を分析した．この分析条件でのCl^-濃度の定量下限値は2.8 mmol/Lである．しかし，この分析条件では微量のCl^-が試験液に残っているかどうかが判別できない．そこで低濃度のCl^-を定量するために，採取した試験液を希釈せずにイオンクロマトグラフィーで分析する分析手順で反応試験を行い，特に低濃度のCl^-の挙動に注目した．またCl^-濃度がどこまで低下するかを確認するために反応時間を10時間まで延長した．試験液はB-12（NH_4^+ 50 mmol/L, Cl^- 10 mmol/L, Co 4.5 mmol/L）と同じものを用いた．結果を図3-16に示した．Cl^-濃度は，5時間において0.15 mmol/ Lであった．また7時間においても微量（0.07 mmol/L）であったが検出された．反応開始から10時間を経過するとCl^-濃度は定量下限値（0.01 mmol/L）以下になり定量できなくなった．Cl^-濃度は反応時間とともに低下したが，3時間までと，それ以降でCl^-濃度の低下の様子が異なった．NH_4^+濃度は7時間から10時間の間でほとんど変化しなかった．つまり，NH_4^+酸化反応は反応開始から7時間のところでほぼ停止したと言える．このタイミングは試験液中からCl^-が検出されなくなったタイミングと一致したことから，NH_4^+酸化反応が進行するためには微量であってもCl^-が必要なことが強く示唆された．

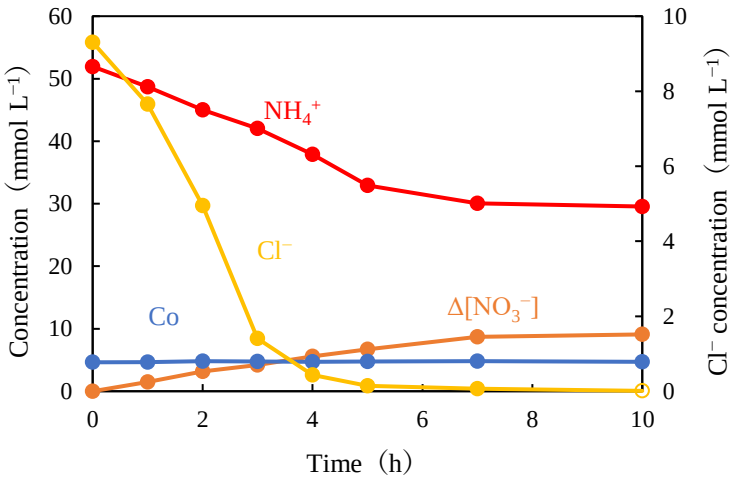


図 3-16 試験液 B-12（O_3 の吹き込みと加熱: 10 時間）のイオン濃度および Co 濃度の経時変化. 白抜きは定量下限値未満であることを示す.

試験液を採取した時間帯（0~1 h, 1~2 h, 2~3 h, 3~4 h, 4~5 h, 5~7 h, 7~10 h）ごとに，NH_4^+の減少量とCl^-消費量を求め，$\Delta[NH_4^+]_t/\Delta[Cl^-]_t$を図3-17に示した（これまで使ってきた$\Delta[Cl^-]/\Delta[NH_4^+]$とは分母分子が逆になっているので注意されたい）. 3時間までは，$\Delta[NH_4^+]_t/\Delta[Cl^-]_t$は1~2程度であったが，4時間以降に急増し，7時間において最大の$\Delta[NH_4^+]_t/\Delta[Cl^-]_t$=36となった．この結果は，1 mmol/L以上のCl^-が存在している3時間までは，Cl^-濃度が30 mmol/L以上存在する試験液で起きている反応と同様にCl^-とNH_4^+が約1:1で消費され，主にNH_2Clを生成する反応が起きていると考えられる. 一方，Cl^-濃度が1 mmol/L以下となった5時間以降においては$\Delta[NH_4^+]_t/\Delta[Cl^-]_t$ から判断してNH_2Cl生成とは別の反応が起きていると考えるのが妥当であろう.

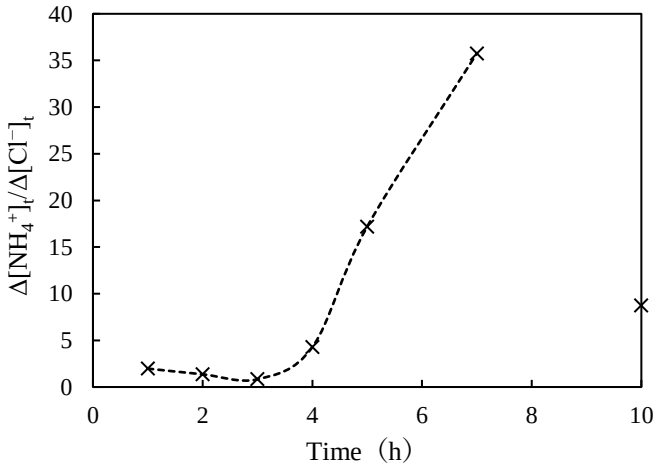


図 3-17 反応時間ごとの $\Delta[NH_4^+]_t/\Delta[Cl^-]_t$ の変化.

3.3.3.4 低 Cl^-濃度条件下での NH_4^+酸化反応

試験液中のCl^-濃度がNH_4^+濃度の1/10以下であってもNH_4^+酸化反応は進行することから，この条件下で起きている反応を考察する．

先に述べたようにNH_4^+酸化反応の進行には，たとえ低濃度であってもCl^-が必要である．このことから，いったん生成物もしくは中間生成物に取り込まれたCl^-が放出される反応が関与しており，その結果，見かけの上でCl^-が消費されない反応サイクルが回っている可能性が考えられる．Cl^-を生成する反応として，式（10）と式（11）の反応が挙げられる．

① NH_2Cl がO_3で酸化されNO_3^-が生成する反応

$$NH_2Cl + 3O_3 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + Cl^- + 3O_2 \quad (10)$$

② $NHCl_2$とNH_2Clが反応してN_2が生成する反応

$$NHCl_2 + NH_2Cl \rightarrow N_2 + 3H^+ + 3Cl^- \quad (11)$$

式（10）の反応では既に生成したNH_2ClがO_3により酸化されNO_3^-とCl^-が生成する[7]．NH_2Clはイオンクロマトグラフィーで検出できないので，Cl^-が全て消費された後もNH_2Clが試験液に存在している可能性がある．

また，式（11）の反応では$NHCl_2$とNH_2Clが反応してN_2が生成する[8, 9]．この反応もクロラミンに含まれているCl^-を液中に放出する．$NHCl_2$はNH_2ClがHClOと反応して生成する化合物である．

いずれの反応においてもNH_2Clの分解によってCl^-が再生され，このCl^-が再びO_3によって酸化されHClOとなりNH_4^+を酸化することでNH_4^+の酸化が継続すると考えられる．NH_2Clは分解してもNH_4^+を生成しないため，NH_2Clが分解することでNH_4^+濃度が上昇することはない．

水中のHClOはCl^-が存在するとCl_2と平衡を形成する（式（12））．この反応によれば低pHの水溶液中では平衡はCl_2側にシフトする[10].

$$HClO + H^+ + Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + H_2O \quad (12)$$

Cl_2は気相へ移行するため，結果的に試験液中のCl^-濃度が低下する．最終的にNH_2Clの濃度も低くなり，NH_4^+と反応するためのHClOが不足して反応が進行しなくなる．

ここまでの議論を基に低Cl^-濃度条件下でNH_4^+酸化反応が継続する反応スキームを図3-18に提案する．

第2章で議論したように，試験液中に溶存しているCo^{2+}はO_3により酸化され$Co(OH)^{2+}$となり，Cl^-と反応してHClOを生成する．このHClOはNH_4^+と反応してNH_2Clを生成する．さらにHClOはNH_2Clと反応して$NHCl_2$を生成する．試験液中のNH_4^+とCl^-はクロラミンを生成することで消費される．しかし，NH_2ClはO_3および$NHCl_2$と反応してCl^-が生成する．このCl^-が再び酸化されることで，たとえCl^-濃度が低い場合でもNH_4^+酸化反応が継続する．

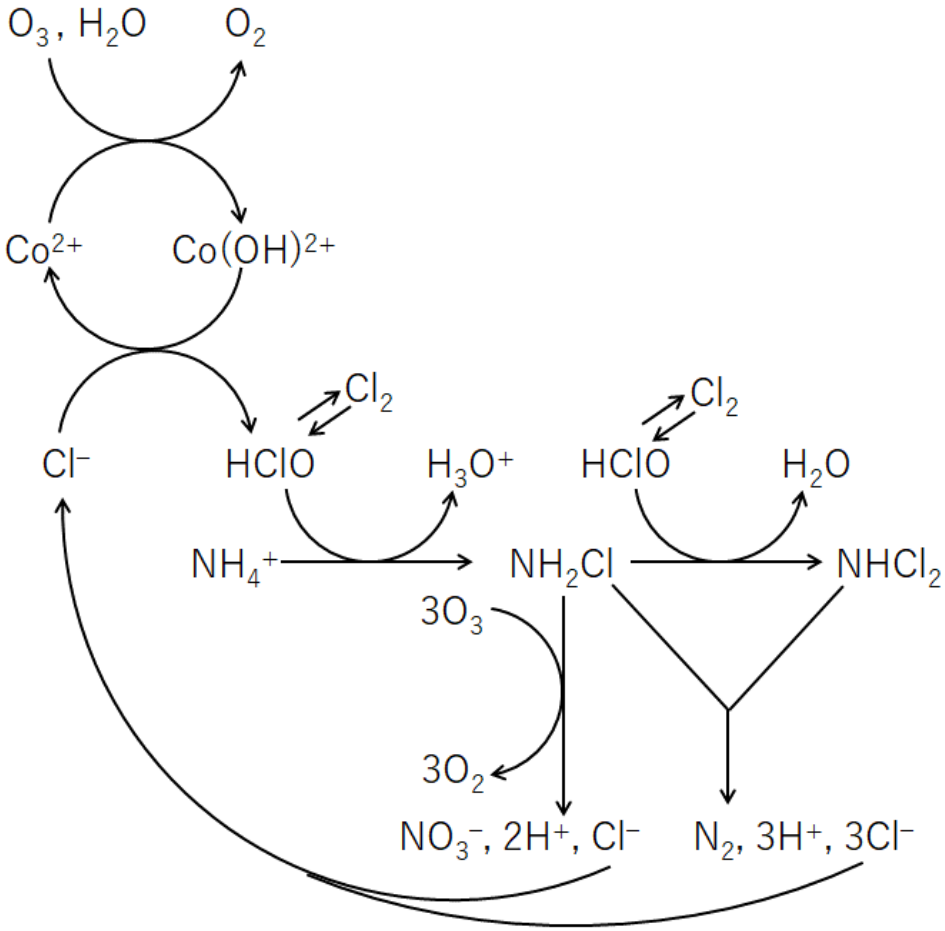


図3-18 Cl^-が低濃度条件下でのNH_4^+酸化反応の反応スキーム.

3.4 結論

試験液中のNH_4^+, Cl^-, Co濃度をパラメータとして, Co^{2+}存在下でのO_3によるNH_4^+酸化を実施し，反応への影響を検討した．Co濃度を変化させた条件から，Coが4.5 mmol/L以上ではNH_4^+反応速度に対してはCo濃度の依存性は小さいことがわかった．Co濃度が1 mmol/Lではクロラミン生成ではなくOH·が関与したラジカル反応によるNO_3^-生成反応の寄与が大きかった．

NH_4^+初濃度を変化させた条件から，NH_4^+反応速度はNH_4^+濃度に影響されないことがわかった．しかし，NH_4^+初濃度が10 mmol/L以下の試験液ではCo化合物が沈殿した．このようにNH_4^+初濃度が低い条件ではCl^-が酸化されて生成したHClOがNH_4^+に対して過剰に存在し，Co^{2+}を酸化する．そのためNH_4^+酸化反応を進行させるためにはNH_4^+濃度とCl^-濃度を適切に保つ必要があることが示された．

Cl^-濃度を変化させた条件から，NH_4^+反応速度に対してCl^-濃度はほぼ依存せず0次であった．NH_4^+とCl^-から生成したHClOが反応することにより生成するクロラミンはNH_4^+に対して等量以上のCl^-が必要であるが，等量以下でもNH_4^+酸化が進行することが確認された．これはNH_2ClがNO_3^-やN_2に分解する際にCl^-が放出されることにより，見かけ上Cl^-濃度の減少がない場合もNH_4^+の酸化が進むためと推測される．この反応により，低いCl^-濃度でもNH_4^+酸化が進むことから，Cl^-の必要量が少なく済み，腐食を考慮した設備の健全性に配慮した処理が可能となる．

参考文献

[1] Sridhar, N. Local Corrosion Chemistry-A Review. *Corrosion* **2017**, *73*（1）, 18-30.

[2] Ann, K. Y.; Song, H. W. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science* **2007**, *49*（11）, 4113-4133.

[3] Angst, U. M.; Geiker, M. R.; Alonso, M. C.; Polder, R.; Isgor, O. B.; Elsener, B.; Wong, H.; Michel, A.; Hornbostel, K.; Gehlen, C.; et al. The effect of the steel-concrete interface on chloride-induced corrosion initiation in concrete: a critical review by RILEM TC 262-SCI. *Materials and Structures* **2019**, *52*（4）.

[4] Morcillo, M.; de la Fuente, D.; Diaz, I.; Cano, H. Atmospheric corrosion of mild steel. *Revista De Metalurgia* **2011**, *47*（5）, 426-444.

[5] Lan, B. Y.; Huang, R. H.; Li, L. S.; Yan, H. H.; Liao, G. Z.; Wang, X.; Zhang, Q. Y. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution using Fe-MCM-41 as catalyst. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *219*, 346-354.

[6] Kasprzyk-Hordern, B.; Ziolek, M.; Nawrocki, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B-Environmental* **2003**, *46*（4）, 639-669.

[7] Siddiqui, M. S. Chlorine-ozone interactions: Formation of chlorate. *Water Research* **1996**, *30*（9）, 2160-2170.

[8] Eilbeck, W. J. Redox control in breakpoint chlorination of ammonia and metal ammine compexes. *Water Research* **1984**, *18*（1）, 21-24.

[9] Valentine, R. L.; Jafvert, C. T.; Leung, S. W. Evaluation of a chloramine decomposition model incorporating general acid catalysis. *Water Research* **1988**, *22*（9）, 1147-1153.

[10] Levanov, A. V.; Isaikina, O. Ya.; Lunin, V. V. Kinetics and Mechanism of Ozone Interaction with Chloride Ions. *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2019**, 93（9）, 1677-16885.

第 4 章

オゾンによるアンモニウムイオンの酸化に対する Co_3O_4 および MgO の反応促進作用

4.1. 緒言

第 2 章，第 3 章で検討した Co^{2+}存在下での NH_4^+のオゾン酸化では，Co^{2+}は試験液に溶解した状態で存在し，均一系触媒として機能する．金属処理に係る負荷は若干増すものの，原子力施設から発生する廃液の処理において均一系触媒の使用は大きな問題ではない．一方，通常の排水処理では，最終的に処理された排水は環境放出が想定されており，触媒成分による環境汚染を回避するために，均一系触媒ではなく不均一系触媒（固体触媒）を使用することが望ましい．

不均一系触媒を用いた NH_4^+のオゾン酸化に対して，Ichikawa らは 8 種類の金属酸化物（MO_x, M = Co, Ni, Fe, Sn, Mn, Cu, Mg, Al）の触媒スクリーニングを，Cl^-存在下，333 K で実施した[1]. MgO を添加した場合に最高の NH_4^+減少率が得られたが，望ましくない NO_3^-への選択率が高く，また，反応中に MgO の一部が溶解し，試験液の pH は 9 付近まで上昇した．MgO 存在下での試験液の pH の上昇は，Liu ら[1]も報告している．MgO とは対照的に，Co_3O_4 の NH_4^+減少率は検討した中で 3 番目であったが，Co_3O_4 は試験液に溶解せず，また気体の含窒素化合物への選択率が 85%と高い値を示した．Co_3O_4 を添加した場合は，Cl^-共存下でのみ NH_4^+酸化反応が進行し，Cl^-が反応の進行に不可欠であった. Co_3O_4 は複数回の再利用においても高い選択率を保つ[2]. しかし，Co_3O_4 の触媒作用に Cl^-がどのように関与しているのか，また MgO と Co_3O_4 で選択率が大きく異なるのはなぜか，不明な点が残されていた.

上記の Ichikawa らの研究に着想を得て，MgO と Co_3O_4 の複合酸化物 MgO-Co_3O_4 を NH_4^+のオゾン酸化の不均一系触媒として検討した研究が報告された[3]. さらに Chen らは，Mg と Co の比率を変えた MgO-Co_3O_4 触媒による NH_4^+のオゾン酸化を検討し，773 K で焼成した Mg/Co = 4/1 の MgO-Co_3O_4 が NH_4^+減少率と気体の含窒素生成物への選択率の両面で優れた特性を示すことを報告した[4]. しかし，MgO-Co_3O_4 においても，MgO と Co_3O_4 それぞれの役割・機能はよく分かっていない.

上記背景のもと第 4 章では，Co_3O_4 もしくは MgO を試験液に添加した NH_4^+のオゾン酸化反応の反応機構を明らかにし，両触媒で選択率が大きく異なる理由を議論した. Co_3O_4 を添加した反応では，試験液中の Cl^-の挙動を詳細に追跡し，また予想された気体生成物であるクロラミンの同定を試みた．一方，MgO を添加した反応では，反応中の pH 変化，Mg^{2+}溶解量，反応挙動を詳細に調べ，NH_4^+酸化反応はラジカル反応で進行し，MgO は主に反応中の試験液の pH を高く保つための反応剤（反応物）として作用していることを明らかにした.

4.2. 実験

4.2.1. 試薬

$Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Co(NO_3)_2$ $6H_2O$, KOH, HNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, NaClO, NaCl およびアンモニア水は，分析級を和光純薬から購入したものを使用した.

4.2.2. Co_3O_4 と MgO の調製

酸化コバルト（Co_3O_4）は沈殿法で調製した[3]．$Co(NO_3)_2$ 水溶液（1.0 mol/L）を攪拌しながらアンモニア水（1.0 mol/L）を pH が 8.1 で安定するまで少しずつ添加した．得られた懸濁液をそのまま室温で 10 分間攪拌した．生成した青緑色の沈殿を濾過分離し，蒸留水で洗浄した後，373 K で 24 時間乾燥した．この固体を乳鉢で粉砕し，空気中，773 K で 4 時間焼成した．

酸化マグネシウム（MgO）は，$Mg(OH)_2$ を 773 K で 5 時間焼成して調製した[3]．また，同様に $Ca(OH)_2$ から酸化カルシウム（CaO）を調製した．

4.2.3. キャラクタリゼーション

粉末 X 線回折（XRD）パターンは，X 線回折装置（リガク，Miniflex）を用い，室温で測定した．X 線源には Cu Kα 線（λ=0.154 nm, 30 kV, 15 mA）を用いた．比表面積は，Belsorp-mini 装置（日本 BEL 株式会社）を用いて 77 K で測定した N_2 吸着等温線から Brunauer-Emmett-Teller（BET）式を使って算出した．測定前に試料を N_2 中，473 K で 3 時間前処理した．

4.2.4. アンモニウムイオン酸化試験

図 4-1 に NH_4^+酸化試験に用いた装置構成を示した．O_3 はオゾン発生装置（東急車輛製造，SO-03UN-OX）を使って O_2 から発生させた．反応器は湯浴を使って加熱した．10 mmol/L NH_4^+となるように NH_4Cl または$(NH_4)_2SO_4$ を Milli-Q 水に溶解して試験液を調製した．試験液 100 ml を入れた反応器に 0.1 g の Co_3O_4 または MgO を添加し，O_2 を吹き込み（100 ml/min）ながら試験液を攪拌した．試験液が所定の温度（298 K または 333 K）に達したところでオゾン発生装置を起動して O_3 を発生させ，O_3/O_2 混合ガス（O_3 として 1.88 mmol/L，流速 100 ml/min）を試験液に吹き込み反応を開始した．

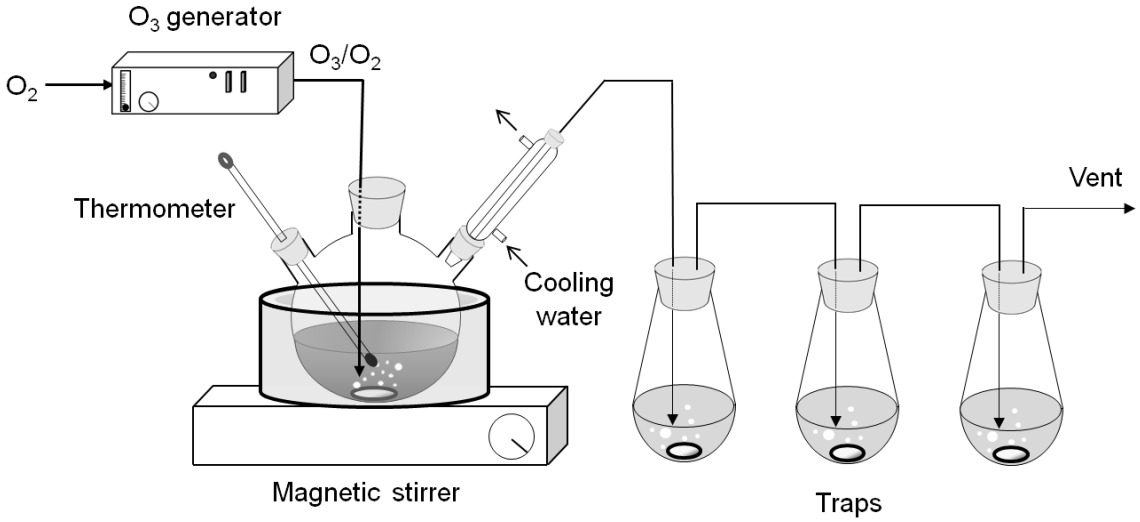


図 4-1 セミバッチ式反応器を用いた装置構成図.

3 本のトラップには純水または KOH 水溶液（pH 11）を入れた．

所定時間に試験液の一部をサンプリングし，イオンクロマトグラフ（東ソー株式会社製, IC-2001）で NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+を定量した．陰イオン分析には，固定相に陰イオン交換樹脂（TSK gel Super IC-AZ，東ソー製）カラムを，移動相に $NaHCO_3$（2.9 mmol/ L）と Na_2CO_3（3.1 mmol/L）の混合水溶液を用いた．陽イオン分析には，固定相に陽イオン交換樹脂（TSK gel IC-Cation 1/2 HR，東ソー製）カラムを，移動相にメタンスルホン酸溶液（2.2 mmol/L）と 18-crown-6（1.0 mmol/ L）の混合水溶液を用いた．陽イオン分析に用いた移動相（溶離液）は強酸性であり，試験液中に存在するアンモニア種（NH_3 もしくは NH_4^+）は，すべて NH_4^+として検出される．NO_3^-の収率および NO_3^-への選択率は，それぞれ式（1）および式（2）により算出した．

$$\text{Yield of } NO_3^- = \frac{\text{Formed } NO_3^-}{\text{Initial } NH_4^+} \quad (1)$$

$$\text{Selectivity to } NO_3^- = \frac{\text{Formed } NO_3^-}{\text{Consumed } NH_4^+} \quad (2)$$

気体生成物への選択率は 100%から NO_3^-選択率を差し引いて求めた．NH_4Cl 試験液と $(NH_4)_2SO_4$ 試験液の pH はともに 5.5 程度であった．一部の実験では試験液に KOH 水溶液を添加して pH を 7 もしくは 9 に調整した．MgO 存在下の実験において，試験液中の Mg^{2+}の濃度をイオンクロマトグラフィーで定量した．

試験液中の ClO_x^-は Dionex IonPac AS16 RFIC のカラムを備えたイオンクロマトグラフ（Thermo Scientific, Dionex ICS-900）で定量した．移動相には NaOH 水溶液（35 mmol/ L）を用いた．

試験液中の全塩素は誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS, アジレント・テクノロジー製, 8800 ICP-QQQ）を用いて定量した．ガスクロマトグラフ質量分析（GC-MS）は，キャピラリーカラム（SH-Rxi-5 Sil MS，30 m × 0.25 mm × 0.25 μm，島津製作所製）を備えた GCMS-QP2010 SE （島津製作所製）を用いて実施した．分析対象物のイオン化は，電子衝突イオン化法（EI 法）で行った．

4.2.5. NH_4^+と ClO^-との反応実験

O_3 を供給せずに NH_4^+と ClO^-を反応させる実験を行った．反応は，O_3/O_2 に代えて O_2 を反応器に供給したことと，試験液の組成が異なることを除いて NH_4^+酸化試験と同様に行った．試験液は NH_4Cl 試験液に NaClO を加えて調製した．試験液の NH_4^+濃度，ClO^-濃度はそれぞれ 10 mmol/L, 20 mmol/L であり，pH は希硝酸を使って 5.5 に調整した．

4.3. 結果と考察

4.3.1. Co_3O_4 と MgO の物性

調製した Co_3O_4 と MgO の XRD パターンを図 4-2 に示した．Co_3O_4 にはスピネル型 Co_3O_4 の典型的な回折線が 2θ = 19.08, 31.32, 36.90, 38,68, 44.82, 55.82, 59.34, 65.26, 77.42°に観察され，それぞれ（111），（220），（311），（222），（400），（422），（511），（440），（533）に対応する．MgO は

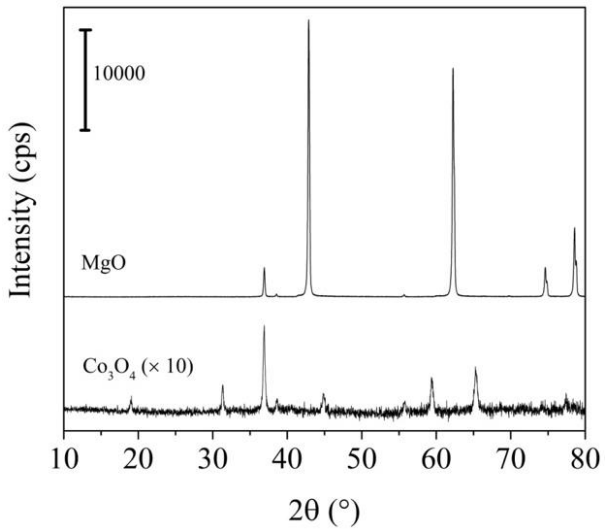


図 4-2 Co_3O_4 と MgO の XRD パターン.

2θ = 36.91, 42.88, 62.27, 74.65, 78.58°にシャープな回折線を与え，それらは立方晶 MgO の（111），（200），（220），（311），（222）に帰属された．Co_3O_4 の 36.90°と MgO の 42.88°の回折線にシェラーの式を適用して算出した結晶子の大きさは，それぞれ 26 nm，36 nm であった．Co_3O_4 と MgO の BET 比表面積は，それぞれ 12 m^2/g，252 m^2/g であった．

4.3.2. NH_4^+酸化反応への Cl^-の関与

図 4-3 は，Co_3O_4 および MgO 存在下もしくは無触媒下で NH_4Cl 試験液および$(NH_4)_2SO_4$ 試験液に O_3 を 6 時間吹き込んだときの NH_4^+転化率と選択率を示したものである．無触媒下において，NH_4Cl 試験液では少量の NH_4^+が減少したのみであり，$(NH_4)_2SO_4$ 試験液では NH_4^+は全く減少しなかった．Co_3O_4 存在下では，NH_4Cl 試験液でのみ NH_4^+は酸化され，約 83%の選択率で気体生成物が生成した．このことから，Co^{2+}存在下での反応と同様に，NH_4^+酸化反応への Cl^-の関与が強く示唆された．

反応への Cl^-の関与を詳細に調べるために，$(NH_4)_2SO_4$ 試験液に NaCl を添加し，Cl^-濃度と NH_4^+転化率および選択率の関係を調べた（図 4-4）．Cl^-濃度が増加するにつれて，NH_4^+転化率が上昇した．10 mmol/L Cl^-における気体生成物への選択率は NH_4Cl 試験液を用いた反応とほぼ同じであった．したがって，Cl^-が Co_3O_4 上での NH_4^+酸化反応に重要な役割を果たすと結論した．

Co_3O_4 上での反応とは対照的に，MgO 存在下では NH_4Cl 試験液と$(NH_4)_2SO_4$ 試験液の反応結果にほとんど差が見られなかった．MgO 存在下では 6 時間後にほぼ全ての NH_4^+が酸化され，NO_3^-が主生成物であった．これらの結果は，Cl^-は MgO 存在下での反応に関与していないことを示している．このように，Co_3O_4 と MgO の反応挙動に大きな違いがあることは，それぞれで反応機構が異なっていることを強く示唆する．

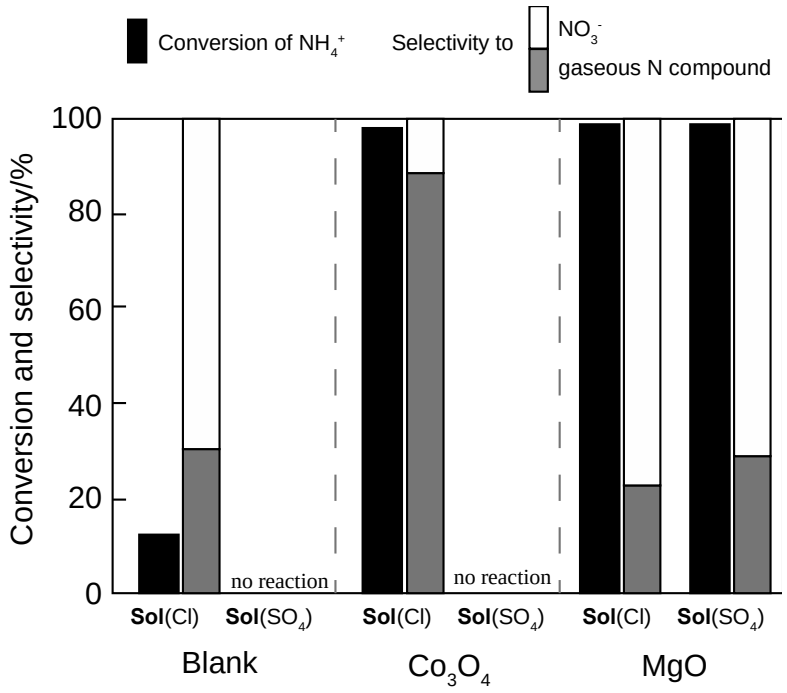


図 4-3 Co_3O_4 または MgO 存在下での NH_4Cl 試験液および$(NH_4)_2SO_4$ 試験液の酸化試験による NH_4^+の転化率および選択率.

Sol（Cl） と Sol（SO_4） はそれぞれ NH_4Cl 試験液と$(NH_4)_2SO_4$ 試験液を表す.

反応条件：Co_3O_4 または MgO 0.1 g; 10 mmol/L NH_4^+試験液 100 mL; O_3/O_2 ガスの流速 100 mL/min; ガス中の O_3 濃度 0.7 vol%; 反応温度 333 K; 反応時間 6 h.

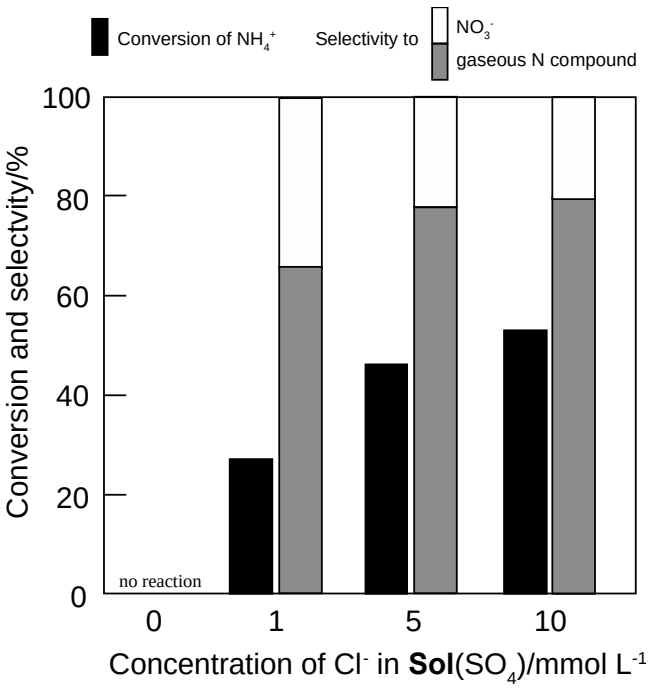


図 4-4 Co_3O_4 存在下での酸化試験による$(NH_4)_2SO_4$ 試験液中の Cl^-濃度の影響.
$(NH_4)_2SO_4$ 試験液に NaCl を添加して試験液を調製した．Sol（SO_4）は $(NH_4)_2SO_4$ 試験液を表す.
反応条件：Co_3O_4 0.1 g; 10 mmol/ L NH_4^+試験液 100 mL; O_3/O_2 ガスの流速 100 mL/min; O_3 濃度 0.7 vol%; 反応温度 333 K; 反応時間 6 h.

4.3.3. Co_3O_4 存在下での反応メカニズム

4.3.3.1. Cl^-の挙動

4.3.2 で述べたように，Co_3O_4 上での NH_4^+酸化反応には Cl^-が不可欠であった．Cl^-が反応にどのように関与しているかについての知見を得るために，Co_3O_4 存在下で反応を行った際の NH_4Cl 試験液中の Cl^-濃度の経時変化を調べた（図 4-5）．Cl^-濃度は反応時間と共に低下し，6 時間後では Cl^-は 85%以上が減少した.

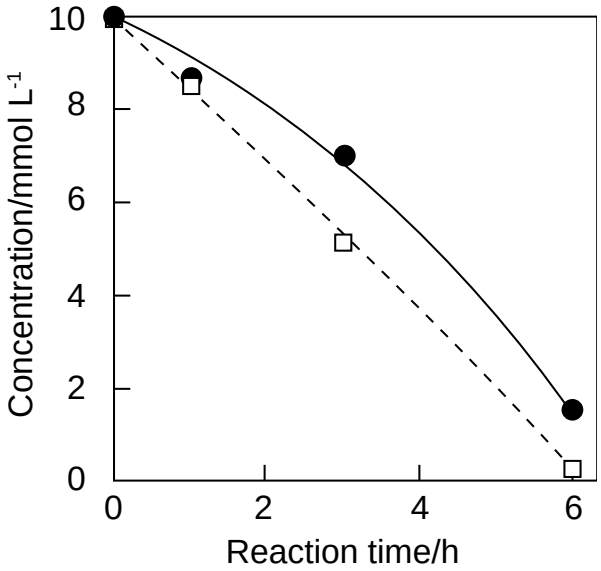


図 4-5 Co_3O_4 存在下での NH_4Cl 試験液中の酸化試験による試験液中の NH_4^+ と Cl^- 濃度の経時変化. NH_4^+（□），Cl^-（●）．反応条件：Co_3O_4 0.1 g; 10 mmol/ L NH_4Cl 100 mL; O_3/O_2 ガスの流速 100 mL/min; O_3 濃度 0.7 vol%; 反応温度 333 K.

Cl^-が減少する理由として，Cl^-が O_3 により酸化されて Cl_2 が生成し（式（3），（4）），それが O_3/O_2 ガスに乗って反応器外に出て行った可能性がある．

$$2Cl^- + O_3 + 2H^+ \rightarrow Cl_2 + O_2 + H_2O \quad (3)$$

$$2Cl^- + O_3 + H_2O \rightarrow Cl_2 + O_2 + 2OH^- \quad (4)$$

Cl_2 の生成を確認するため，NH_4Cl 試験液を用いて Co_3O_4 存在下で反応を行い，反応器の出口ガスを反応器出口の 3 本の水トラップに吸収させた．Cl_2 は水と反応して Cl^-と ClO^-を生成するので（式（5）），Cl_2 が生成していれば Cl^-とともに ClO^-が水トラップに検出されるはずである．

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow Cl^- + ClO^- + 2H^+ \quad (5)$$

しかし，実際には Cl^-, ClO^-ともに水トラップで検出されなかった．さらに NH_4Cl 試験液に代えて NaCl 水溶液を反応溶液として同様の実験を行ったが，この場合も水トラップに Cl^-や ClO^-は確認されなかった．そのため，Cl^-の減少の理由は Cl_2 の生成ではないと結論した．

Cl^-が減少した理由として考えられる別の可能性は，Cl^-が O_3 と反応して ClO_x^-（x = 1-4）が生成することある．これを確認するために，NH_4Cl 試験液を用いて Co_3O_4 存在下で反応を行い，試験液中に ClO_x^-が生成しているかイオンクロマトグラフィーで確認した．イオンクロマトグラフィー分析では，カラム内で ClO_3^-が ClO^-に還元されるため，ClO^-と ClO_3^-が分析液中に共存している場合は各々を定量できない．そのため，本研究では ClO^-と ClO_3^-を合わせた合計量として定量した．しかし，検出された ClO^-と ClO_3^-を合わせた合計量は，反応 6 時間において，消費された Cl^-の 5% 以下であった．したがって，ClO^-や ClO_3^-の生成は，反応中に NH_4Cl 試験液中から Cl^-が減少した主な理由ではないことが確認された．なお，反応時間によらず ClO_2^-と ClO_4^-は全く検出されなか

った．

4.3.3.2. クロラミンの生成

Co^{2+}存在下での NH_4^+酸化反応と同じく，クロラミンの生成によって Cl^-濃度が減少したと考えられる．Co_3O_4 存在下で NaCl 水溶液に O_3 を吹き込んで Cl^-の減少速度を調べたところ 0.087 mmol/h であり，この速度は NH_4Cl 試験液を反応溶液とした場合の Cl^-消費速度（0.92 mmol/h）の約 1/10 であった．このことは，Cl^-が消費される反応に NH_4^+が関与しており，イオンクロマトグラフィーで検出されないクロラミンが生成していることが強く示唆された．

クロラミンを含む非イオン性含塩素化合物の生成を確認するため，NH_4Cl 試験液を反応溶液として Co_3O_4 存在下で反応させた試験液の全塩素濃度を ICP-MS で定量した．その結果，3 時間後の試験液の全塩素濃度は 9.5 mmol/L であった．一方，イオンクロマトグラフィーで分析した同試験液の Cl^-濃度は 7.0 mmol/L（図 4-5）であった．全塩素濃度が Cl^-濃度よりも高いことは，試験液が非イオン性含塩素化合物を含んでいることを支持する．

第 2 章でも議論したように，低 pH の試験液中では，無触媒反応で NH_4^+と HClO が反応して NH_2Cl が生成する（式（6））．

$$NH_4^+ + HClO \rightarrow NH_2Cl + H_3O^+ \qquad (6)$$

NH_2Cl は強塩基溶液中で容易に分解し，Cl^-を生じる[5]．そこで，採取した試験液に KOH 水溶液を加えて pH を 11 に上昇させ，Cl^-を定量した．溶液中にクロラミンが存在するのであれば，試験液の pH を 11 にするとその中に含まれる Cl^-の濃度が上昇するはずである．さらに，強塩基性水溶液（pH 11, KOH 水溶液に MgO を添加したもの）をトラップ液として，反応器出口ガスをそこに吸収させ，トラップ液の Cl^-をイオンクロマトグラフィーで定量した．なお，トラップ瓶は直列に 3 本設置しており，3 本目のトラップには何も検出されなかった．図 4-6 は，pH を 11 に上昇した後の試験液の Cl^-濃度およびトラップ液の Cl^-濃度の経時変化を示したものである．トラップ液の Cl^-濃度は 3 本のトラップの Cl^-量を合算し，試験液の濃度と比較できるよう換算した値を図に示した．pH を 11 に上げると，試験液の Cl^-濃度は上昇し，特に 3 時間でその増加の程度が最大になった．これは試験液にクロラミンが生成していることを強く示唆する．pH 上昇前後での Cl^-濃度の差から推定したクロラミンとして存在する塩素量は，反応 3 時間において 2.5 mmol/ L であった．試験液の NH_4^+がほぼ全て消費された 6 時間後（図 4-5）では，pH を上昇させても試験液の Cl^-濃度はほとんど変わらなかった．このことは，この時間では生成したクロラミンが反応器の外に出て行ったと考えられる．ただし，式（7）で計算される反応 6 時間における塩素の物質収支は約 85%であり，強塩基溶液のトラップでは捕捉できなかった含塩素化合物の存在が示唆された．

$$\text{Chlorine balance}\,(\%) = \frac{[Cl^-]_{\text{reaction solution after pH increase}} + [Cl^-]_{\text{trap}}}{[Cl^-]_0} \times 100 \qquad (7)$$

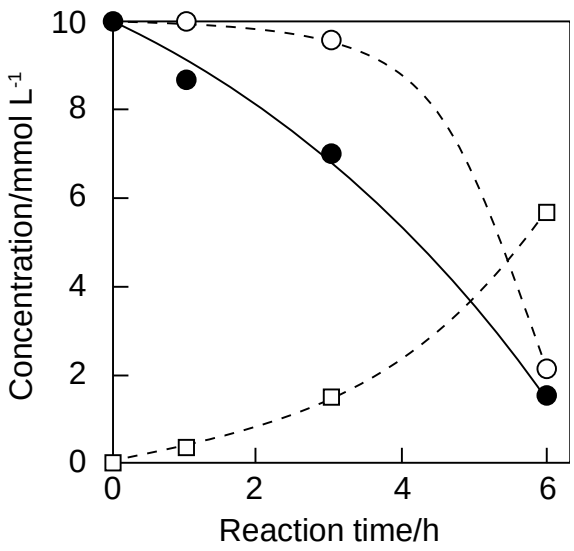


図 4-6 Co_3O_4 存在下での NH_4Cl 試験液の Cl^-濃度の経時変化.
試験液（●），pH 11 に増加後（○），トラップ液（□）．反応条件：Co_3O_4 0.1 g; 10 mmol/ L NH_4Cl 100 mL; O_3/O_2 ガスの流速 100 mL/min; O_3 濃度 0.7 vol%; 反応温度 333 K．時間ごとにサンプリングした試験液に KOH 水溶液を加えて試験液の pH を 11 にした．トラップ液は MgO を添加した KOH 水溶液を用いた．

次に，GC-MS を用いたクロラミンの直接検出を試みた．3 時間後の試験液を直接 GC-MS で分析してみたが，クロラミンは検出されなかった．クロラミンが検出されなかったのは試験液に含まれるクロラミンの濃度が GC-MS の検出下限以下であったためと考えた．そこで，ヘッドスペース GC-MS 法による分析を検討した．溶液を入れたバイアル容器の気相部分はヘッドスペースと呼ばれ，溶液からヘッドスペースに揮発成分を移行させることで，揮発成分をヘッドスペースに濃縮することができる．ヘッドスペースに濃縮した揮発成分を GC-MS で分析する方法はヘッドスペース GC-MS 法と呼ばれ，低濃度の揮発成分の分析に適している[6]．本研究の分析対象であるクロラミンは分析用の標準溶液が存在せず，定量分析を行うための検量線が作成できない．そのためここでは定性分析のみ行った．図 4-6 に示した実験結果によれば，反応 3 時間において試験液のクロラミン濃度が最も高いはずである．そこで，反応 3 時間の試験液をヘッドスペース GC-MS 法で分析してみたが，ガスクロマトグラムにはクロラミンに由来するピークは検出されなかった．

そこで，反応中に試験液から気相に逃げ出したクロラミンを水に捕集し，その溶液を GC-MS で分析することにした．Co_3O_4 存在下の NH_4Cl 試験液の反応で発生するクロラミンを，反応器出口に設置した水トラップに 6 時間吸収させ，得られたトラップ液をヘッドスペース GC-MS 法で分析した．図 4-7（a）は，ヘッドスペース GC-MS 法で得られたトラップ液のクロマトグラムである．クロマトグラムの 1.1 min にある大きなピークは，空気によるものである．

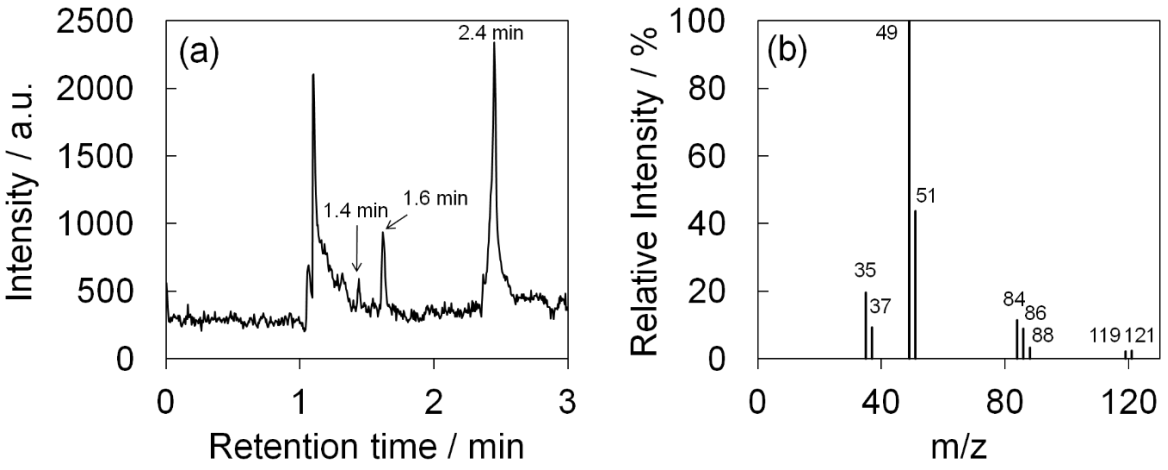


図 4-7 トラップ液のヘッドスペース GC-MS 分析結果（Co_3O_4 存在下の NH_4Cl 試験液の O_3 吹き込み）.

トラップ溶液は 273K で冷却した.（a）トータルイオンクロマトグラム,（b）2.4 分のピークのマススペクトル. 反応条件は図 4-6 と同じであるが, トラップ液として, MgO の粉末を含む KOH 水溶液の代わりに純水を使用した.

クロマトグラムには 2.4 min に大きなピークがあり, 1.4 min と 1.6 min に非常に小さなピークが観察された. 2.4 min のマススペクトルの親ピークは m/z = 119 と 121 であり（図 4-7（b））, それぞれ $N^{35}Cl^{35}Cl^{35}Cl$ と $N^{35}Cl^{35}Cl^{37}Cl$ の分子イオンに対応した. $N^{35}Cl^{37}Cl^{37}Cl$ と $N^{37}Cl^{37}Cl^{37}Cl$ の相対強度はそれぞれ 0.07 と 0.02 と小さく, それらのフラグメントイオンに対応する m/z = 123 と 125 のピークは観察されなかった. 分子イオンピークの他に m/z = 84, 86, 88（NCl_2^+）と m/z = 49, 51（NCl^+）にフラグメントイオンピークが適切な強度比で観測された. 以上より, NCl_3 の生成を確認することに成功した. クロマトグラムの 1.4 min と 1.6 min の小さなピークは NH_2Cl と $NHCl_2$ であると思われたが, 強度が低いためマススペクトルによる同定はできなかった.

4.3.3.3. クロラミン選択率の評価

既報では生成物として NO_3^-のみが検出されており, それ以外の生成物は気体生成物の N_2 や N_2O であると推定されている[3]. しかし実際には, 4.3.3.2 で示したようにクロラミンの生成が確認されており, 気体生成物としてクロラミンも考慮して選択率を再評価する必要がある. そこで Co_3O_4 存在下における NH_4Cl 試験液での反応について, クロラミンの生成を考慮して選択率を再評価した. この条件での 6 時間後の NH_4^+転化率は 97%であり, NO_3^-への選択率は 17%であった. このときのトラップ液（5.8 mmol /L）で検出された Cl^-濃度とクロラミンの分解によって試験液に生じた Cl^-濃度（1.9 mmol/L）の合計は 7.7 mmol/L であった. この Cl^-が全て NCl_3 に由来する仮定するとその選択率は 26%と計算された. したがって, 100%から NO_3^-への選択率（17%）と NCl_3 への選

択率（26%）を差し引いた 57%が，クロラミン以外の気体生成物（N_2, N_2O, NO, NO_2）への選択率である．一方，生成したクロラミンのすべてが NH_2Cl であった場合にはその選択率は 79%と計算され，クロラミン以外の気体生成物への選択率は 4%となる．正確に選択率を評価するためには，クロラミンの定量が必要であり，これは今後の課題である．

4.3.3.4. Co_3O_4 上での反応機構の推定

上述のように，Cl^-が O_3 と反応して ClO^-が生成し，ClO^-は NH_4^+と反応して NH_2Cl が生じる．NH_2Cl はさらに反応して最終的に NCl_3 が生成すると考えられる．図 4-3 が示すように，Co_3O_4 が NH_4^+酸化反応を促進していることは明らかである．この Co_3O_4 による反応促進効果が発現する理由として，Co_3O_4 が（i）ClO^-の生成を促進した，（ii）NH_4^+と ClO^-の反応を促進した，の 2 つが考えられる．

（i）を検討するため，NaCl 水溶液に O_3 を吹き込んだ際の ClO^-の濃度変化を確認した．図 4-8 に示したとおり，Cl^-と O_3 の反応による ClO^-の生成は Co_3O_4 の存在によってむしろ抑制されたため，（i）では Co_3O_4 による反応促進効果を説明できない．

（ii）の可能性を検討するため，O_3 を試験液に吹き込まずに（ただし，O_2 は吹き込んだ），NH_4^+と ClO^-の反応を Co_3O_4 の存在下と非存在下で実施した（図 4-9）．Co_3O_4 存在下での NH_4^+の転化率は，非存在下での転化率よりもはるかに高い値を示した．さらにこのとき，試験液およびトラップ液中にクロラミンが生成していることを確認した(図 4-6 と同様の方法で確認した). 以上より，Co_3O_4 は NH_4^+と ClO^-の反応を促進すると結論づけた．

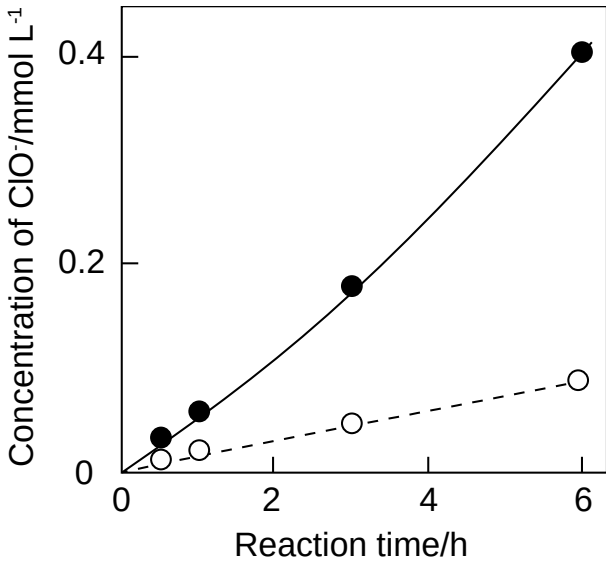


図 4-8 Cl^-と O_3 の吹き込みによる ClO^-濃度の変化.

Co_3O_4 存在下（○），非存在下（●）．反応条件：Co_3O_4 0.1 g; 10 mmol/L NaCl 100 mL; O_3/O_2 流量 100 mL/min; O_3 濃度 0.7 vol%; 反応温度 333 K.

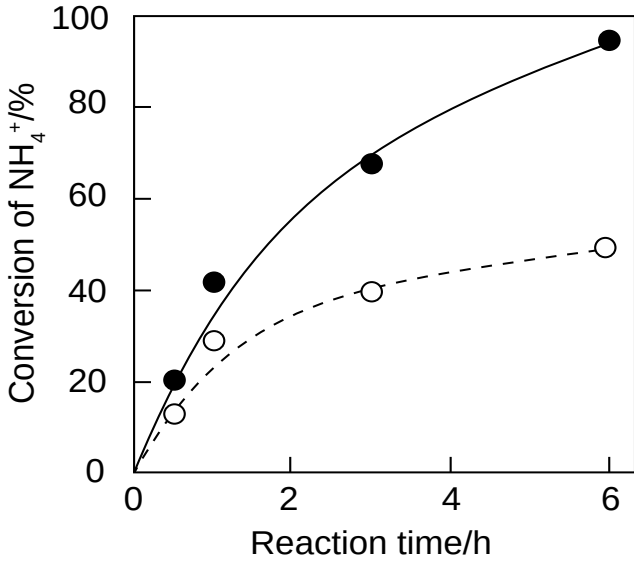


図 4-9 O_3 なしで NH_4^+と ClO^-の反応を行った場合の NH_4^+転化率の時間変化.
Co_3O_4 存在下（●），非存在下（○）．反応条件： Co_3O_4 0.1 g; 10 mmol/L NH_4^+, 20 mmol/L ClO^- 100 mL; O_2 流量 100 mL/min; 反応温度 333 K.

以上をもとに，Co_3O_4 上での反応経路を図 4-10 のように提案する．第一段階では，Cl^-が O_3 により無触媒的に酸化され ClO^-が生成する．Co_3O_4 はこの反応を阻害する．生成した ClO^-は Co_3O_4 上で NH_4^+と反応し，NO_3^-，クロラミンなどの気体化合物を生成する．

この Co_3O_4 の触媒作用機構は, 前章までに提案した Co^{2+}の触媒作用機構とは大きく異なる. Co^{2+}は溶液中に存在するため Co^{2+}と Co^{3+}の間の酸化還元が容易に進行する. 一方, Co_3O_4 は Co^{2+}と Co^{3+}を 1:2 で含む酸化物であり Co^{2+}を含んでいるが，表面 Co^{2+}の Co^{3+}への酸化は容易には起こらず, そのため均一系触媒としての Co 種とは異なる触媒作用を示すと考えた．ただし，いずれにおいても結果的にはクロラミンの生成を促進することは同じであった.

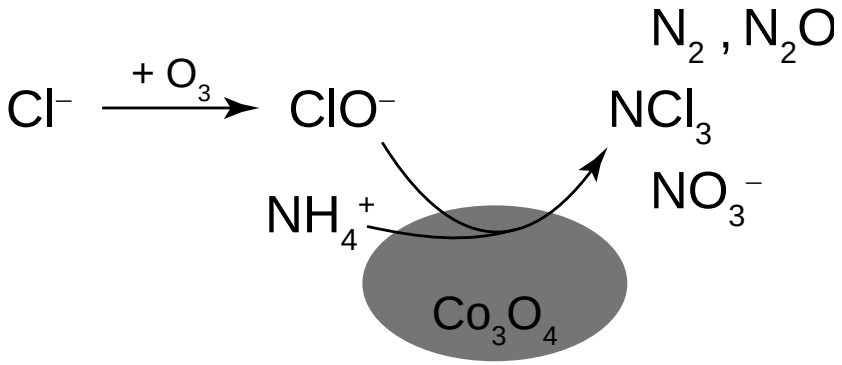


図 4-10 Cl^-共存下における Co_3O_4 触媒上での O_3 による NH_4^+酸化の反応経路.

4.3.4. MgO 存在下での反応メカニズム

4.3.4.1. NH_4^+の酸化試験における MgO の役割

図 4-11 に MgO を添加した NH_4Cl 試験液および$(NH_4)_2SO_4$ 試験液に O_3 を吹き込んだ際の NH_4^+, Cl^-, SO_4^{2-}濃度の経時変化を示した．Co_3O_4 添加の場合とは異なり，MgO 添加では試験液によらず NH_4^+濃度が減少した．また，NH_4Cl 試験液では Cl^-が減少せず，Cl^-の有無は転化率と選択率に影響しなかった．そのため MgO 添加での反応は，Co_3O_4 とは反応機構が異なることが示唆された．

Co_3O_4 と MgO の大きな違いは反応中の試験液への溶解であった. 難溶性の Co_3O_4 とは対照的に，MgO は反応中，$(NH_4)_2SO_4$ 試験液にその一部が溶解し，6 時間後にはその約 40%が溶解した．また，O_3 を吹き込む前の試験液に MgO を添加するだけで試験液の pH は 5.5 から 9 程度に上昇し，反応中もその pH が維持された．この pH 上昇は，式（8）の反応によるものと考えられる．

$$MgO（s）+ H_2O \rightleftarrows Mg^{2+} + 2OH^- \qquad (8)$$

本研究の実験では試験液に添加している MgO の量は多く，式（8）にもとづけば pH が 5.5 から 9 に上昇するために必要な MgO の量は添加した MgO の 0.1% 以下である．実際の MgO の溶解量（約 40%）と矛盾しているが，この点が後ほど改めて議論する．Liu らも MgO 添加による溶液の pH 上昇について同様の機構を提唱している[1]．MgO を添加しただけで素早く pH が上昇し，反応中もほぼ一定に保たれていることから，MgO を添加した試験液では反応中は式（8）の反応が平衡状態にあると思われる．

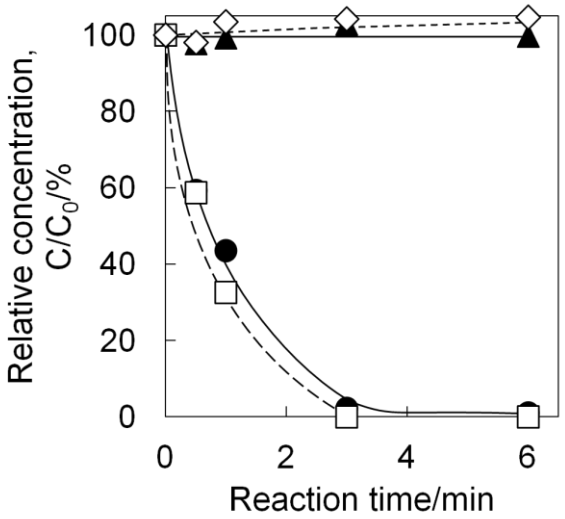


図 4-11 MgO 存在下での NH_4Cl 試験液と$(NH_4)_2SO_4$ 試験液における NH_4^+および陰イオン濃度の時間変化.

NH_4^+濃度（NH_4Cl 試験液）（●）, Cl^-濃度（NH_4Cl 試験液）（▲）, NH_4^+濃度（$(NH_4)_2SO_4$ 試験液）（□）, SO_4^{2-}濃度（$(NH_4)_2SO_4$ 試験液）（◇）．反応条件は図 4-3 の実験と同じ．

NH_4^+酸化反応に対する pH の影響を知るために，MgO を添加していない pH 9 の試験液を使って反応を実施した．NH_3 の塩基解離定数は K_b（$=[NH_4^+][OH^-]/[NH_3]$）$=10^{-4.8}$ なので，MgO を添加した試験液中ではアンモニア種（NH_3 もしくは NH_4^+のことを指す）の一部は NH_3 として存在する．図 4-12 に示すように，1 時間で 16%のアンモニア種が酸化され，同時に酸化されたアンモニア種にほぼ相当する量の NO_3^-が生成した．しかし，反応開始から 1 時間で反応はほぼ完全に停止した．NH_3 が O_3 によって酸化され NO_3^-が生成すると，電荷バランスをとるために H^+が生じる（式（9））．

$$NH_3 + 4O_3 \rightarrow NO_3^- + H_2O + H^+ + 4O_2 \qquad (9)$$

実際，図 4-12 の反応においても pH は低下し，試験液は弱塩基性（pH 9）から中性～弱酸性（pH 4.5）に変化した．

図 4-12 の反応において，反応が停止したのは pH が低下したためであると考え，このことを確認するために，試験液をサンプリングするタイミングで試験液の pH を 9 に戻す操作を繰り返し行いながら反応を行った（図 4-13）．このように反応を行った場合は，アンモニア種は継続して減少した．これらの結果から，弱塩基性の試験液中では，アンモニア種は MgO が添加されていなくても O_3 によって主に NO_3^-へと酸化されることが確認できた．

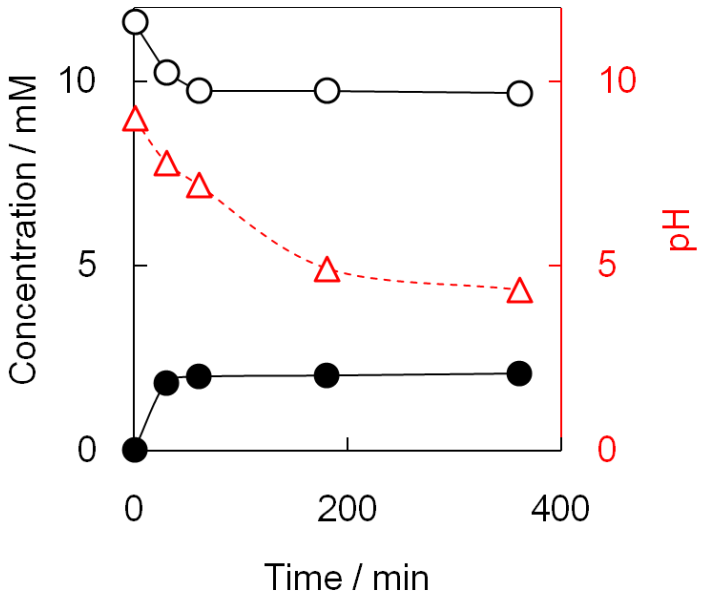


図 4-12 MgO を添加せずに行った$(NH_4)_2SO_4$ 試験液に O_3 を吹き込んだ際の反応挙動と pH 変化．アンモニア種の濃度（○），NO_3^-濃度（●），pH（△）．反応条件：10 mmol/L NH_4^+ 100 mL; 初期 pH 9.0; O_3/O_2 流量 100 mL/min; O_3 濃度 0.7 vol%;反応温度 333 K.

式（9）によれば，減少した NH_3 と同量の NO_3^-が生成するはずである．しかし，図 4-13 から分かるように，NH_3 の減少量よりも NO_3^-の増加量の方が少なかった．また，トラップ液への NH_3 の移行もほとんど見られなかった．試験装置をよく観察したところ，反応後には反応器後段の配管やトラップ出口に白色の粉末が付着していた．これを採取し，水に溶解してイオンクロマトグラフィーで分析したところ，等量の NH_4^+と NO_3^-が検出された．ことから，この白色粉末は NH_4NO_3 であると考えた．MgO 存在下では，試験液の pH は約 9 に保たれていることから，試験液に O_3 を吹き込むことでアンモニア種の一部は NH_3 となって気相に移行し，その一部が O_3 によって HNO_3 へと酸化され，この HNO_3 が未反応の NH_3 と反応して NH_4NO_3 が生成したと考えた[7, 8]．このようにして NH_4NO_3 が生成することが，NH_3 の減少量よりも NO_3^-の増加量の方が少なかった理由であると考えた．

先にも述べたように，試験液の pH を 9 付近にするために必要な MgO は，試験液に添加された MgO の 0.1%以下で十分である．しかし，実際に反応を行うとそれよりも多い MgO が試験液に溶解した（6 時間で約 40%の MgO が溶解した）．これは式（9）以外の反応によって MgO が溶解していることを示唆する．

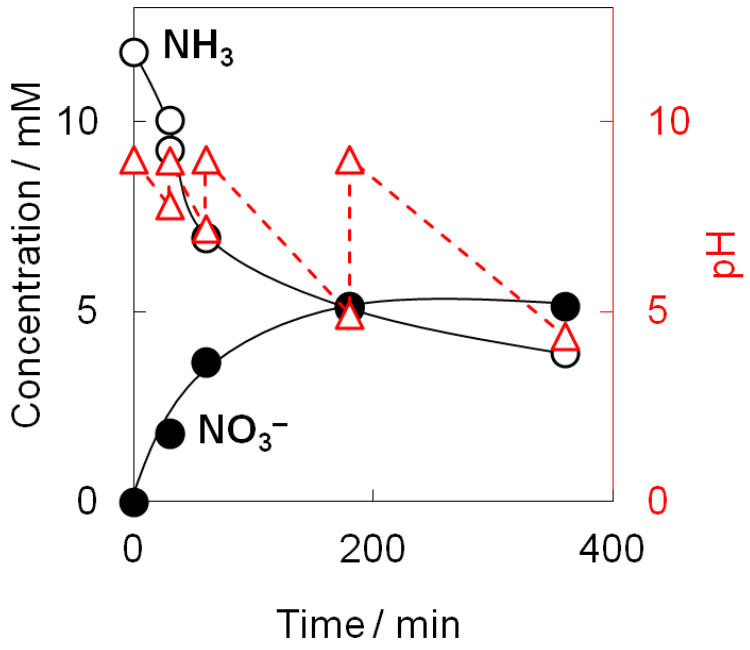


図 4-13 MgO 非存在下の$(NH_4)_2SO_4$ 試験液の酸化試験中に pH 調整を行った際の経時変化.
試験液の pH はサンプリングする際に KOH 水溶液を添加して 9.0 に繰り返し調整した．アンモニア態窒素濃度（○），NO_3^-濃度（●），pH（△）．反応条件：10 mmol/L NH_4^+ 100 mL; 初期 pH 9.0; O_3/O_2 流量 100 mL/min; O_3 濃度 0.7 vol%; 反応温度 333 K.

この反応に関する知見を得るために，アンモニア種の初期濃度が異なる試験液を使って，消費されたアンモニア種の量とそのときに溶解した MgO の量（ここでは Mg^{2+}溶出量と言う）の関係を調べた．結果を図 4-14 に示す．注目すべきは，アンモニア種の減少量と Mg^{2+}溶出量の間には正の相関性が見られ，その相関係数はほぼ 1 であった．つまり，1 分子のアンモニア種が消費されると 1 つの Mg^{2+}が MgO から生じる．

NH_3 が O_3 と反応し NO_3^-へと酸化される反応は式（9）で示される．MgO を添加した反応では，反応中の試験液の pH は 9 付近に保たれるため，式（9）の反応で生じた H^+は式（8）の反応で生じた OH^-と反応する．その結果，反応の進行に伴って MgO の溶解が進む．また，試験液は NH_4^+塩から調製されているので，そのことも考慮して式（8）と式（9）を合わせると，アンモニア種の酸化反応は式（10）で示される．

$$NH_4^+ + 4O_3 + MgO \rightarrow NO_3^- + Mg^{2+} + 8O_2 + 2H_2O \qquad (10)$$

この式が示すように，酸化された NH_4^+と同量の Mg^{2+}が試験液に溶出する．つまり，MgO は触媒ではなく NH_3 を O_3 酸化するための反応物となっている．

同じくアルカリ土類金属酸化物である CaO も，MgO と同じように作用する．試験液に CaO を添加すると，直ちに pH が上昇した（pH 11 前後）．アンモニア種の O_3 酸化は CaO を添加しても進行し，アンモニア種の酸化速度は MgO 添加の場合よりも約 1.5 倍速くなった．CaO でも MgO と同じ挙動を示したことは上記の反応機構を支持する．

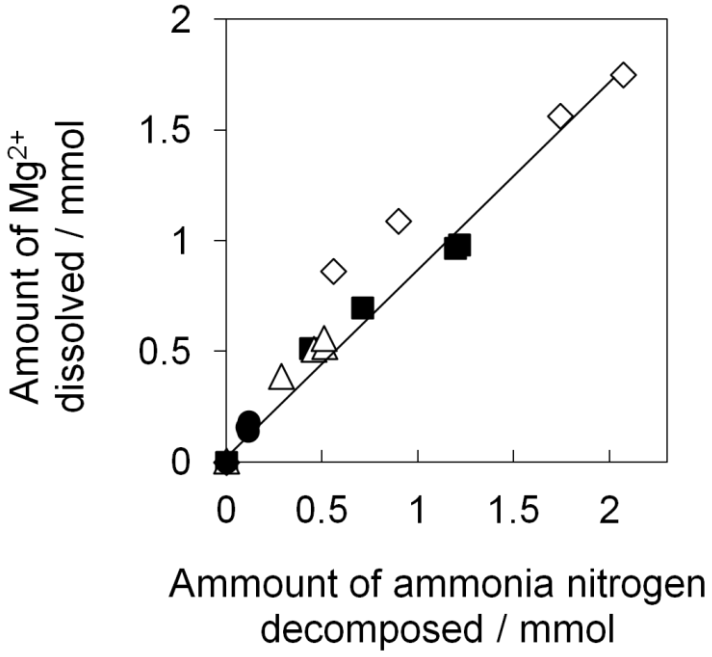


図 4-14 MgO 存在下でのアンモニア態窒素の酸化と Mg^{2+}の溶解量の関係.
アンモニア態窒素初期濃度:（●）1 mmol/L,（△）5 mmol/L,（■）10 mmol/L,（◇）20 mmol/L．異なる反応時間のデータがまとめてプロットされている．反応条件：MgO 0.1g; 試験液 100 mL; O_3/O_2 流量 100 mL/min; 反応温度 333 K.

4.3.4.2. MgO 存在下での反応経路

MgO を添加した$(NH_4)_2SO_4$試験液に，*tert*-ブチルアルコール（TBA, 100 mmol/L）を添加した場合と添加していない場合について，反応挙動を比較した（図 4-15）．TBA はラジカル捕捉剤として働くことから，TBA を添加すると溶液中のラジカル濃度が減少する[9]．そのため，ラジカル反応であれば TBA を添加するとアンモニア種の減少率が低下するはずである．

図 4-15 に示したように，TBA を添加するとアンモニア種の酸化反応が抑制され，またMg^{2+}の溶出量も減少したことから，アンモニア種の酸化にはラジカル反応が関与していることがわかる．

これまでに述べた結果と，pH 9 以上ではOH^-とO_3の反応によりOH^-ラジカルが生成されること[10]から，MgO 存在下での反応経路を図 4-16 のように提案する．固体の MgO はH_2Oと反応してMg^{2+}とOH^-を生成する．この反応は迅速に進行して平衡状態になっており，試験液の pH は弱塩基性に保たれる．OH^-はO_3と反応して OH·を生じ，水中のアンモニア種は OH·によって主にNO_3^-へと酸化される．アンモニア種の酸化に伴って生成したH^+は中和され，これにより MgO はさらに溶解する．そのため，試験液には消費されたアンモニア種と同量のMg^{2+}が溶解する．

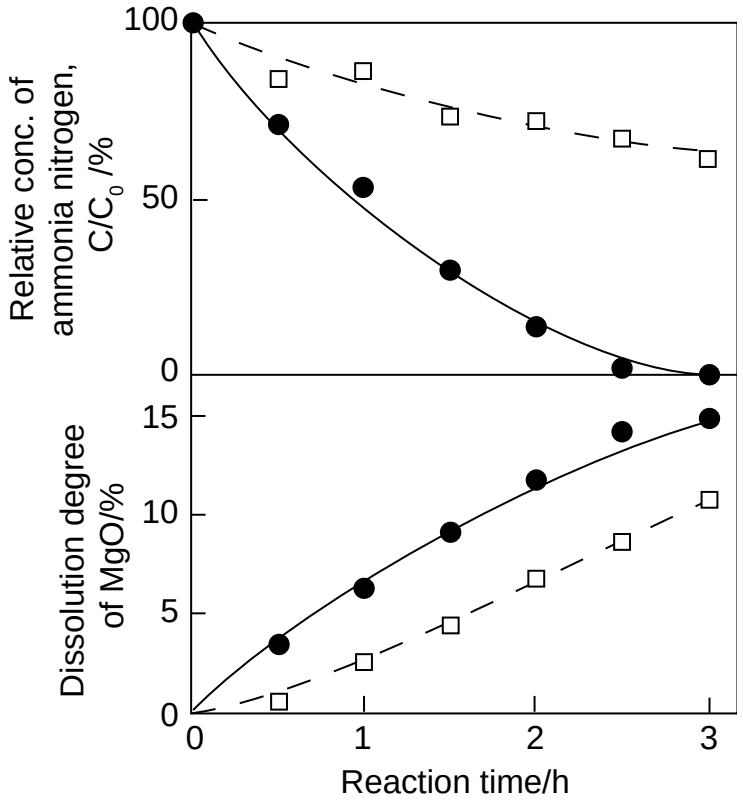


図 4-15 MgO 存在下でのアンモニア態窒素の減少率と MgO 溶解量に関する TBA の影響.

（●）TBA 非存在下，（□）TBA 存在下．反応条件：MgO 0.1g; NH_4^+ 10 mmol/L, TBA 100 mmol/L; 試験液 100 mL; O_3/O_2 流量 100 mL/min; 反応温度 333 K.

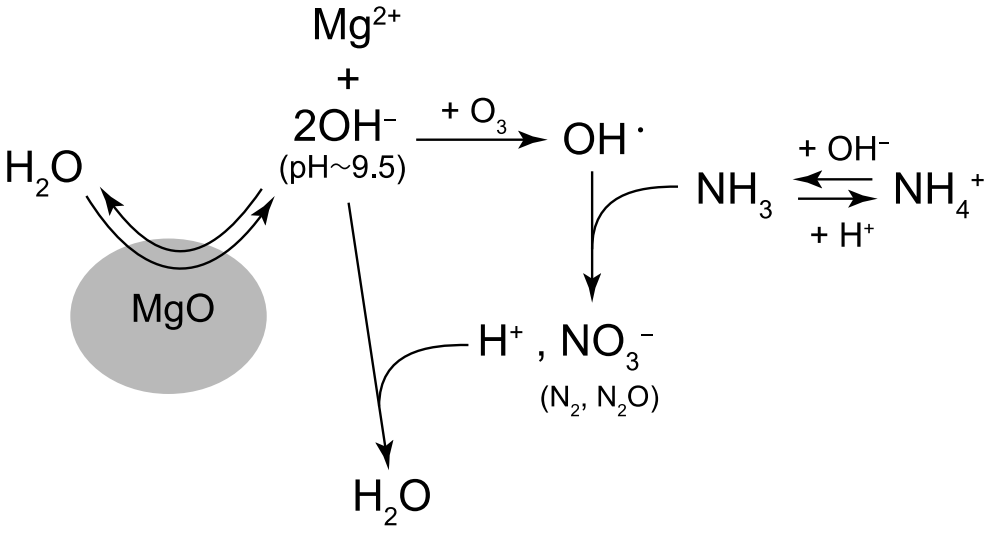


図 4-16　MgO 存在下のアンモニア種の O_3 酸化の反応経路.

4.4. 結論

本研究では，Co_3O_4 または MgO の存在下でのアンモニア態窒素のオゾン酸化の反応機構を検討した. Co_3O_4 上での反応では, 溶液中の Cl^-が必須であり, 気体生成物としてトリクロラミン（NCl_3）を主とするクロラミン（$NH_{3-x}Cl_x$）が生成された．クロラミンの中でトリクロラミンのみが生成した場合，NO_3^-，クロラミンおよび他の気体生成物（N_2，N_2O，NO_x）に対する選択率は 17，26，57%と推定された. Cl^-と O_3 の無触媒反応により生成した ClO^-は NH_4^+の酸化剤として働き, Co_3O_4 は NH_4^+と ClO^-との反応を促進した.

Co_3O_4 存在下での反応とは異なり，MgO 添加したときの反応には Cl^-は関与しなかった．MgO 存在下では，MgO は H_2O と反応して OH^-を生じ，この反応は平衡状態にあるため，試験液の pH は 9 程度に保たれた（$MgO(s) + H_2O \rightleftarrows Mg^{2+} + 2OH^-$）．アンモニア種（$NH_3$ もしくは NH_4^+）は，弱塩基性溶液中で OH^-と O_3 が反応して生成した OH·とのラジカル反応によって酸化され，主に NO_3^-を生成した. アンモニア種の酸化で生成したプロトン（$NH_4^+ + 4O_3 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+ + 4O_2$）は OH^-で中和されて試験液の pH は反応中は約 9 に維持された．その結果，アンモニア種の消費量とほぼ同量の Mg^{2+}が試験液に溶出した．MgO は触媒ではなくアンモニア種をオゾン酸化するための反応剤であった.

参考文献

[1] Liu, H. L.; Chen, L.; Ji, L. Ozonation of ammonia at low temperature in the absence and presence of MgO. *Journal of Hazardous Materials* **2019**, *376*, 125-132.

[2] Mahardiani, L.; Kamiya, Y. Enhancement of Catalytic Activity of Cobalt Oxide for Catalytic Ozonation of Ammonium Ion in Water with Repeated Use. *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2016**, *59*（1）, 31-34.

[3] Ichikawa, S.; Mahardiani, L.; Kamiya, Y. Catalytic oxidation of ammonium ion in water with ozone over metal oxide catalysts. *Catalysis Today* **2014**, *232*, 192-197.

[4] Chen, Y. N.; Wu, Y.; Liu, C.; Guo, L.; Nie, J. X.; Chen, Y.; Qiu, T. S. Low-temperature conversion of ammonia to nitrogen in water with ozone over composite metal oxide catalyst. *Journal of Environmental Sciences* **2018**, *66*, 265-273.

[5] Hand, V. C.; Margerum, D. W. Kinetics and mechanism of the decomposition of dichloramine in aqueous-solution. *Inorganic Chemistry* **1983**, *22*（10）, 1449-1456.

[6] Kosaka, K.; Seki, K.; Kimura, N.; Kobayashi, Y.; Asami, M. Determination of trichloramine in drinking water using headspace gas chromatography/mass spectrometry **2010**, *10*（1）, 23-29.

[7] Yeatman, S. G.; Spokes, L. J.; Jickells, T. D. Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites. *Atmospheric Environment* **2001**, *35*（7）, 1321-1335.

[8] Wilson, W. E.; Suh, H. H. Fine particles and coarse particles: Concentration relationships relevant to epidemiologic studies. *Journal of the Air & Waste Management Association* **1997**, *47*（12）, 1238-1249.

[9] Ikhlaq, A.; Brown, D. R.; Kasprzyk-Hordern, B. Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on alumina. *Applied Catalysis B-Environmental* **2015**, *165*, 408-418.

[10] Hoigne, J.; Bader, H. Ozonation of water – Kinetics of oxidation of ammonia by ozone and hydroxyl radicals. *Environmental Science & Technology* **1978**, *12*（1）, 79-84.

第 5 章

総括

本研究では，原子力施設から発生する廃液を安全に処理することを目的に，廃液中に含まれるNH_4^+の温和な酸化処理方法として触媒存在下でのO_3によるNH_4^+酸化に注目し，均一系触媒としてCo^{2+}，不均一系触媒としてCo_3O_4および MgO の反応条件を探査し反応機構を推定した．

第 2 章では，Co^{2+}を均一系触媒として用い，pH と試験液中のCl^-の有無をパラメータとしてCo^{2+}存在下でのO_3によるNH_4^+酸化を検討した．NH_4^+酸化反応の反応挙動は試験溶液の pH に大きく影響された．pH 12 では，Co^{2+} とCl^-が無い場合でも高いNH_4^+転化率が得られ，NH_4^+は主にNO_3^-へと酸化された．一方，酸性から弱塩基性の試験液（pH 1~8）では，Co^{2+}とCl^-が共在することでNH_4^+の減少率が著しく向上し，特に pH 4~8 で顕著であった．試験液中にCl^-が存在することでCo^{2+}が CoO(OH)となって沈殿することが大きく抑制された．Co^{2+}とCl^-が共存した試験液では，Co^{2+}は均一系触媒としてCl^-がO_3によって酸化され HClO を生成する反応を触媒し，NH_4^+は生成した HClO と反応してクロラミンへと酸化されたと結論した．

第3章では，Co^{2+}存在下でのO_3によるNH_4^+酸化を幅広い濃度条件で実施し，各成分濃度の反応への影響を調べた．NH_4^+反応速度に対するCo濃度の依存性は小さかった．NH_4^+濃度はNH_4^+反応速度にほとんど影響を与えないが，NH_4^+濃度が低い条件ではCl^-が酸化されて生成したHClOがCo^{2+}を酸化してCo化合物の沈殿が生成した．Cl^-濃度はNH_4^+酸化反応に大きな影響を及ぼした．NH_4^+に対して等量以上のCl^-が存在する場合はNH_4^+は主にクロラミンと分析された．NH_4^+に対してCl^-が等量以下であってもNH_4^+酸化が進行することが確認され，NH_2ClがNO_3^-やN_2に酸化する際にCl^-が放出されるため，見かけ上Cl^-が消費されずにNH_4^+が酸化されたと結論した．

第 4 章では，Co_3O_4または MgO の存在下でのアンモニア態窒素のオゾン酸化の反応機構を検討した．Co_3O_4存在下の反応では，溶液中のCl^-が必須であり，結果トリクロラミン（NCl_3）を主とするクロラミンが生成された．Cl^-とO_3の無触媒反応により生成したClO^-はNH_4^+の酸化剤として働き，Co_3O_4はNH_4^+とClO^-との反応を促進したと推定した．

Co_3O_4存在下での反応とは異なり，MgO 存在下での反応にCl^-は関与しなかった．MgO 存在下では，MgO はH_2Oと反応してOH^-を生じ，この反応は平衡状態にあるため，試験液の pH は 9 程度に保たれた．アンモニア種（NH_3もしくはNH_4^+）は，弱塩基性溶液中でOH^-とO_3が反応して生成した OH·とのラジカル反応によって酸化され，主にNO_3^-を生成した．つまり，MgO は触媒ではなくアンモニア種をオゾン酸化するための反応剤であることが分かった．

以上より，均一系触媒のCo^{2+}と不均一系触媒のCo_3O_4はどちらも水溶液中のNH_4^+を酸化するためにはCl^-が必要であることが示され，均一系触媒と不均一系触媒で異なる反応機構を提案した．

廃液処理への均一系触媒の適用はこれまでほとんど検討されておらず，本研究で得られた知見はNH_4^+含有廃液処理の選択肢を広げ, 原子力施設で生じる課題の解決に貢献することが期待される.

研究業績

１．論　文（学位論文関係）

（１） Aihara, H.; Watanabe, S.; Shibata, A.; Mahardiani, L.; Otomo, R.; Kamiya, Y. Oxidative decomposition of ammonium ion with ozone in the presence of cobalt and chloride ions for the treatment of radioactive liquid waste. Progress in Nuclear Energy 2021, 139, 103872.

（２）Krisbiantoro, P. A.; Togawa, T.; Mahardiani, L.; Aihara, H.; Otomo, R.; Kamiya, Y. The role of cobalt oxide or magnesium oxide in ozonation of ammonia nitrogen in water. Applied Catalysis A-General 2020, 596, 117515.

（３）Watanabe, S.; Ogi. H; Aihara, H.; Takahatake, Y.; Shibata, A.; Nomura, K.; Kamiya, Y.; Asanuma, N.; Matsuura, H.; Kubota, T.; Seko, N.; Arai, T.; Moriguchi, T. STRAD project for systematic treatments of radioactive liquid wastes generated in nuclear facilities. Progress in Nuclear Energy 2019, 117, 103090.

2. 講　演（学位論文関係）

（１）粟飯原はるか，渡部創，野村和則，神谷裕一：「放射性溶液安定化処理のためのアンモニウム分離分解フローの開発（1）均一系触媒によるアンモニウムの酸化分解処理」
日本原子力学会，日本原子力学会 2018 年秋の大会（平成 30 年 10 月）

（２）Aihara, H.; Watanabe, S.; Nomura, K.; Kamiya, Y. Development of treatment method for analytical waste solutions in STRAD project（1）Oxidative decomposition of ammonium ion with catalyst. DEM 2018 - Dismantling Challenges: Industrial Reality, Prospects and Feedback Experience France, Avignon, 2018.

（３）Aihara, H.; Watanabe, S.; Shibata, A.; Kamiya, Y. Cobalt ion species in water as an active homogeneous catalyst for oxidative decomposition of ammonium ion with ozone. 5th Edition of Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering and Technology, London, UK, September 16-18, 2019.

謝辞

本博士論文は，北海道大学大学院環境科学院博士課程在籍中，神谷裕一教授の指導のもとで行われた研究内容により構成されています．

神谷裕一教授には，これまで付き合いのなかった原子力機構からの共同研究を快く引き受けて頂き，さらには仕事と並行しての博士課程への入学をご了承頂き大変感謝申し上げます．職場と大学の距離が離れていることもあり，大学に顔を出す頻度が低く，進捗に関する連絡も音信不通気味になってしまい，大変気を揉ませてしまったことと思います．年数は掛かりましたが，無事に本博士論文をまとめることができたのは神谷裕一教授に気にかけて頂き，研究の方向性から論文の完成に至るまで多大なご指導を賜ったおかげです．心より御礼申し上げます．

大友亮一准教授には，実験に関する指導を賜り，反応機構の考察に関して的確なご指摘をいただきました．また副査として本論文を審査して頂き，御多忙の中，貴重な御指導，助言を頂きました．心より感謝いたします．

また，同じく副査として本論文を審査して頂いた中島清隆教授，豊田和弘准教授にも，御多忙の中，貴重な御指導，助言を頂きましたこと心より感謝いたします．

神谷裕一研究室の先輩，後輩の皆様には，幽霊学生でありながら気に掛けていただき，たまに実験室に現れた際に様々なことをお教えいただき感謝いたします．

職場である日本原子力研究開発機構の野村和則前部長，柴田淳広前課長，小藤博英部長，北脇慎一課長には，入学や研究を進めるにあたりご配慮いただきました．渡部創研究主幹には入学のきっかけを与えて頂き，研究についても相談に乗っていただき多くのアドバイスをいただきました．高レベル放射性物質研究施設の皆様には多大なご協力を頂き，特に小木浩通氏，河合雅史氏には実際の廃液処理作業を含めて大変お世話になりました．ご支援いただいた職場の皆様に感謝いたします．

2022 年 9 月

粟飯原はるか