過硫酸ナトリウムを用いた硫酸アンモニウムの湿式促進酸化分解

中村 太一^a, 窪田 光宏^a, 松田 仁樹^a, 福田 正^b, 柳下 幸一^{b,*}

^a名古屋大学 大学院工学研究科 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

^b(株)三進製作所 (〒484-0894 愛知県犬山市羽黒貴船浦 1-2)

Enhanced Hydrothermal Decomposition of Ammonium Sulfate by Using Sodium Peroxydisulfate

Taichi NAKAMURA^a, Mitsuhiro KUBOTA^a, Hitoki MATSUDA^a, Tadashi FUKUTA^b and Koichi YAGISHITA^{b,*}

^aDepartment of Energy Engineering and Science, Nagoya University(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)

^bSanshin MFG. CO., LTD.(1-2, Kifuneura Haguro, Inuyama-shi, Aichi 484-0894)

In this work, wet oxidative decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in an air and Ar atmosphere was conducted in a lab-scale airtight glass vessel reactor by adding $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and H_2O_2 as oxidative agents to $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution. The initial concentration of NH_4^+ in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aqueous solution was set to $1,000 \text{ mg-NH}_4^+/\text{dm}^3$. The experiments were conducted at temperatures of 343–363 K, keeping the initial pH at a prescribed value between 5.5 and 13.5. The mixing molar ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /oxidant was set to 1/1 – 1/10.

Results show that the decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in an alkaline region was more significant than that by H_2O_2 because most H_2O_2 disappeared by self-decomposition under the present conditions. Results further showed that $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was almost decomposed completely in about 150 min reaction time by adding $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ at a molar ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1/3$ at 363 K in an alkaline condition of pH = 13.5. The rates of decomposition of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ were expressed by the first-order kinetics with respect to the concentrations of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ with constant initial concentrations of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, respectively.

When $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ was added to $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution, $\text{NH}_3(\text{aq})$ was decomposed by reactive oxygen species such as $\cdot\text{SO}_4^-$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{O}_3^-$, etc. in an alkaline condition, producing the main reaction product of N_2 and small amounts of NO_2^- and NO_3^- by-products. In this oxidative decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, O_2 formation was suppressed by the consumption of these reactive oxygen species.

Keywords : Ammonium Sulfate, Radical Reaction, Sodium Peroxydisulfate, Wastewater Treatment, Wet Oxidation

1. 緒 言

一般に、工業排水中に含まれ、下水などにおいて有機物の分解によって生成するアンモニアは湖沼および内湾などの水域の富栄養化の原因となっている。また、アンモニアは好気性環境下で亜硝酸イオン、硝酸イオンに酸化され、これらは人体にとって悪影響を及ぼすことが知られている¹⁾。そのため、平成13年7月1日より水質汚濁防止法健康項目において、アンモニアを含む窒素体の排出基準はアンモニアおよび硝酸、亜硝酸中のNの総量として $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ 以下に規制された。とくに、電気めっき業などにおいては廃水中の重金属イオンはアンモニアによって金属アンミン錯体の形成の一因となることから、アンモニアの効率的な除去法の開発が急務となっている。

アンモニア処理法にはアンモニアストリッピング法²⁾、ブレイクポイント法³⁾、イオン交換法⁴⁾、電気透析法⁵⁾、逆浸透膜法⁶⁾、活性汚泥法⁷⁾ならびに湿式酸化法などが挙げられる。このうち、湿式酸化法による廃液処理では、通常、398～623 K、0.5～20 MPaの加圧した空気あるいは酸素雰囲気下で廃液処理を行うことによって、低濃度から高濃度にわた

る溶存有機化合物の酸化分解が可能である。湿式酸化法によるアンモニア化合物の分解についてはこれまで種々検討が行われており、例えば Hung⁸⁾は白金－パラジウム－ロジウム微粒子触媒を用いて反応温度 423～503 K、酸素圧力 2.0 MPa、反応時間 6.67～40.0 min、 NH_4Cl の初濃度 $400 \sim 1000 \text{ mg}/\text{dm}^3$ の条件で湿式酸化処理を行い、温度 473 K、反応時間 40 min でアンモニア分解率 95%、温度 503 K、反応時間 40 min でアンモニア分解率 99% が得られることを報告している。さらに Lee⁹⁾はルテニウム－酸化チタン触媒と高圧酸素を用いて、温度、圧力、pH ならびに触媒量を変化させて初濃度 $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3$ の NH_4Cl の分解実験を行い、このときのアンモニアの酸化分解特性および反応生成物の定量を行っている。その結果、i) 初期 pH が高いほど高いアンモニア分解率が得られる、ii) 反応後の溶液の pH は低下する、iii) 触媒により高いアンモニア分解率が得られる、iv) アンモニア分解後の主生成物として N_2 、また副生成物として NO_3^- 、 NO_2^- が生成する、v) N_2 と NO_3^- の生成量は反応時間の経過とともに増加するが、 NO_2^- は反応初期にしか観測されない、などを報告している。以上、アンモニアの湿式酸化実験では反応温度 473 K 以上と圧力 2.0 MPa 以上の条件下での分解処理に関するものがほとんどである。

これに対して、本研究では、アンモニアの分解処理をでき

* E-mail : yagishita@sanshin-mfg.co.jp

るだけ低温、低圧の条件で行うため、湿式酸化分解と酸化剤を組み合わせることによるアンモニアの低環境負荷分解の可能性を検討した。近年、有機塩素化合物および金属シアノ錯体など難分解性化合物に対して、鉄酸塩ならびに過酸化水素などを用いた湿式酸化分解の検討が行われている¹⁰⁾。これらの酸化剤に対して熱あるいは紫外線、超音波などのエネルギーを付加することによって、より酸化ポテンシャルの高いラジカル種を発生させる促進酸化法の研究も行われている¹¹⁾。このうち、ペルオキシ二硫酸イオン($S_2O_8^{2-}$)は比較的低レベルのエネルギーによって、酸化ポテンシャルのきわめて高い $\cdot SO_4^-$ ($E^\circ(S_2O_8^{2-}/\cdot SO_4^-) > 3.194 \text{ V vs NHE}$)¹²⁾にラジカル分解することが知られている。本研究では、 $(NH_4)_2SO_4$ 水溶液の反応温度 343 ~ 363 K、初期 pH = 5.5 ~ 13.5 の範囲におけるペルオキシ二硫酸塩ならびに過酸化水素の添加による酸化分解実験を行い、これらの酸化剤による $(NH_4)_2SO_4$ の酸化分解特性および分解メカニズムについて考察した。

2. 実験

2.1 試料

本実験では、市販の硫酸アンモニウム($(NH_4)_2SO_4$ 、特級試薬、和光純薬工業(株))をアンモニア化合物として用いた。 $(NH_4)_2SO_4$ を純水に溶解し、 NH_4^+ 濃度が 1000 mg/dm^3 となるように調製した。 $(NH_4)_2SO_4$ 水溶液の初期 pH は、水酸化ナトリウム(NaOH、特級試薬、和光純薬工業(株))水溶液を加えることにより調整した。

酸化剤としては、ペルオキシ二硫酸ナトリウム($Na_2S_2O_8$ 、和光純薬工業(株))水溶液ならびに過酸化水素水溶液(H_2O_2 (35 wt%)、三菱ガス化学(株))を用い、 $(NH_4)_2SO_4$ と酸化剤のモル比を 1 : 1 ~ 1 : 10 の範囲で調整した。

2.2 実験装置および実験方法

本実験で用いた実験装置の概略を図 1 に示す。反応器は内径 73 mm、高さ 60 mm のガラス製容器であり、反応器上部にはガス流入口、ガスサンプリング部および pH メーターが設けられている。本反応器は恒温槽(熱媒体: 温水または加熱油)内にセットして反応温度を一定温度に調節した。反応期間中、反応器内には雰囲気ガスとして空気を導入した。なお、 $(NH_4)_2SO_4$ の分解で生成する気相中の N 化合物を定量する場合には空気の代わりに Ar (純度: 99.99%) を用いた。

実験はまず試料溶液をガラス製反応器に入れて真空グリースを用いて密閉した後、空気または Ar を反応器内に流通させ

Fig. 1 Experimental apparatus.

た。雰囲気ガスを Ar とするときは反応器中の O_2 をパージするために反応器を一部開放し、15 分間、流速 $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ の Ar 標準ガス(純度 99.99%)で試料溶液をバブリングした。また、必要に応じて NaOH 水溶液 (10 mol/dm^3) を用いて pH の調整を行った。pH 調整後、ガラス製反応器を温度一定の水または油に 15 分間浸して所定温度まで加熱した後、 $Na_2S_2O_8$ あるいは H_2O_2 水溶液を注入することで反応を開始した。試料溶液は反応期間中、マグネティックスターラーによって連続攪拌した。所定の時間経過後にガスタイトシリンジを用いて試料溶液を採取し、急冷した後、 $(NH_4)_2SO_4$ ならびに $(NH_4)_2SO_4$ 分解生成物を定量分析した。さらに、反応器中の気相の一部についてもガスタイトシリンジで採取し、同様に生成物の定量分析を行った。

2.3 分析および評価方法

試料溶液中に含まれる全アンモニア濃度は工業排水試験法 JIS K-0102 に準拠するイオン電極(AE-235, (株)東亜 DKK)法により測定した。pH はポータブル pH メーター(HM-21P, (株)東亜 DKK)によって測定した。また、アンモニアの湿式酸化分解による液相中の分解生成物(NO_2^- , NO_3^- , $NH_3(aq)$)の定量は、イオンクロマトグラフィー(LC-10A, (株)島津製作所, カラム: TSK-GEL IC-ANION-PW, 温度: 313 K, 流量: $0.4 \text{ cm}^3/\text{min}$, 移動相: $(1.3 \text{ mol/m}^3 \text{ gluconate potassium} + 1.3 \text{ mol/m}^3 4 \text{ sodium borate} + 30 \text{ mol/m}^3 \text{ boric acid})$: acetonitrile: glycerin = 89.5: 10: 0.5)により、気相成分(N_2 , NO, NO_2 , O_2 , NH_3)についてはガスクロマトグラフ質量分析計(GCMS-QP2010, (株)島津製作所, カラム: HR-1, カラム温度: 373 K, Total flow rate $12.1 \text{ cm}^3/\text{min}$, キャリアガス: He)により、さらに溶液中の $S_2O_8^{2-}$ 残存濃度は 352 nm における吸光度を UV-vis 分光分析装置(UV-1700, (株)島津製作所)によって測定することにより求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 $(NH_4)_2SO_4$ の酸化分解に及ぼす酸化剤種の影響

研究の第一段階として、本実験では H_2O_2 と $Na_2S_2O_8$ の $(NH_4)_2SO_4$ に対する酸化分解力を比較した。図 2 に $(NH_4)_2SO_4$ の初濃度 $1000 \text{ mg-NH}_4^+/\text{dm}^3$ 、反応温度 343 K、空気雰囲気下で酸化剤として過酸化水素(H_2O_2)およびペルオキシ二硫酸ナ

Fig. 2 Decomposition ratio-time behavior of $(NH_4)_2SO_4$ by the addition of $Na_2S_2O_8$ and H_2O_2 at 343 K (Molar ratio: $(NH_4)_2SO_4/Na_2S_2O_8 = 1/10$, $(NH_4)_2SO_4/H_2O_2 = 1/10$).

トリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) を加えたときの $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解率の経時変化を示す。なお、本条件では $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と酸化剤のモル比は酸化剤過剰である 1 : 10 で一定とした。また、初期 pH 値はいずれの酸化剤に対しても酸性域 (pH = 5.5) あるいはアルカリ域 (pH = 13.5) の同一条件で行った。

本図より、酸化剤として H_2O_2 を添加した場合には反応開始 180 min 後の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解率は pH = 13.5 では 13.5 %、pH = 5.5 では 15.0 % とアルカリおよび酸性域ともに低い値を示した。一方、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を添加した場合には、初期 pH = 13.5 では反応開始 150 min 後の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解率は 99.5 % 以上が得られた。これに対して、初期 pH = 5.5 では反応開始 180 min 経過後においても $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解率は 7.2 % 程度 (誤差 ± 0.11 %) の低い値を示すことが認められた。

本実験より、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解に対する酸化剤種による反応性の相違が示されたことから、以下に H_2O_2 および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の両酸化剤による $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の酸化分解のメカニズムを考察する。

3. 1. 1 H_2O_2 による $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の酸化分解特性

アンモニアは水中において以下のように平衡反応を示す。

(1) 式より、酸性域では $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ の存在割合は相対的に少なく、pH = 5 では全アンモニアに占める $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ の割合は約 0.02 % となる。また、 $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ は非共有電子対を有していることから求核性が高いため H_2O_2 のラジカル分解で生成する $\cdot\text{OH}$ などとの反応性が大きい、 NH_4^+ は求電子性が高いため $\cdot\text{OH}$ などのラジカルとの反応性は小さいと考えられる。このことより、図 2 に示した初期 pH = 5.5 の酸性条件下では、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ のイオン解離により生ずる NH_4^+ は、安定に存在するため、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解率は低い値になったものと考えられる。Lee⁹⁾ は NH_4Cl に対して、pH = 5.5 ~ 12.3、反応温度 433 ~ 493 K において高压 O_2 による触媒湿式酸化実験を行い、本研究と同様に酸性域ではアルカリ域に比べて NH_4Cl の分解率が低下することを報告している。

一方、アルカリ域においては、 H_2O_2 は以下の反応によって O_2 と H_2O に分解されることが一般に知られている。

このような H_2O_2 の自己分解反応は H_2O_2 のアンモニアとの反応に比べて速く、その結果、アルカリ域では図 2 に示したように $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ に対して過剰量の H_2O_2 を加えても、そのほとんどはアンモニア分解に寄与せず、自己分解によって消失したものと考えられる。

3. 1. 2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の酸化分解挙動

一般に、下記に示す $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ の分解反応は pH が低いほど速く進行することが知られている¹³⁾。

一方、図 2 に示したように、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を用いた $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解反応はアルカリ域において進行しやすい。これは、上記 3.1.1 において考察したように、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の反応において、アルカリ域では $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ からのラジカル放出速度は遅くなるものの、 $\cdot\text{SO}_4^-$ と $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ の反応性が高いため、

結果として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ からのラジカル放出速度は速いが、 NH_4^+ に対する反応性が低い酸性条件と比較すると $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解率は高くなったと考えられる。

3. 2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解に及ぼす pH の影響

図 2 の実験結果より、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解は初期の溶液が酸性であるか塩基性であるかに大きく影響された。ここでは $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による酸化分解に対する pH の影響をさらに詳細に調べた。実験は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の初濃度 $1000 \text{ mg-NH}_4^+/\text{dm}^3$ 、反応温度 343 K、空気雰囲気下、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1 : 10$ (モル比) とし、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液の初期 pH を pH = 5.5、pH = 12.6、pH = 13.1 および pH = 13.5 と変化させた。

図 3 (a) に、初期 pH 値ごとの $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解率の経時変化、および図 3 (b) に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解過程における pH の経時変化を示す。図 3 (a) および図 3 (b) より、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解反応はアルカリ域においてより進みやすい様子が認められる。また、初期 pH = 12.6 の条件では反応時間 30 ~ 45 min の間で pH = 9.49 のアルカリ域から pH = 2.12 の酸性域まで低下している。その結果、前述 3.1.2 で考察したように、本条件では反応時間 45 min 以降の酸性域では $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解率は著しく低下した。すなわち、初期 pH がアルカリ域の条件では、アンモニア分解は比較的速く進行するが、溶液 pH が酸性域まで低下すると、これに対応してアンモニア分解は急激に速度低下することが認められた。

Fig. 3 (a) Effect of initial pH on $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ decomposition at 343 K (Molar ratio: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1/10$). (b) Time-change of pH during $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ decomposition at 343 K.

一方、初期 pH = 13.1 の条件ではほぼ全量の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が分解された 90 min までの間、溶液はアルカリ域に保たれており、さらに、初期 pH = 13.5 の条件では全反応期間中、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液はアルカリ域に保たれていることから、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の酸化分解はより進行しやすいと考えられる。これは、前述 3.1.1 および 3.1.2 でも述べたように、アルカリ域では $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ からの $\cdot\text{SO}_4^-$ 生成は不利になることと、求電子的な $\cdot\text{SO}_4^-$ は求核的な $\text{NH}_3(\text{aq})$ と素早く反応するものの、求電子的な NH_4^+ との反応性はきわめて低いことに起因するものと考えられる。 $\text{NH}_3(\text{aq})$ が多く存在するアルカリ域において、これら 2 つの相反する作用により、 $\cdot\text{SO}_4^-$ と $\text{NH}_3(\text{aq})$ の反応が優先的に進行した結果、図 3 (a) の実験結果が得られたものと考えられる。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を加えたときの $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解過程において溶液 pH 値が低下する理由としては、まず (5) 式に示すように $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ と H_2O との反応、さらにはこれに加えて (6) 式の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ との反応によって H^+ が放出されるためと考えられる。

前者については、予備実験より、蒸留水に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ のみを加えたときの溶液の pH 変化から推測した。また、後者については 3.5 でも後述するように、Ball ら¹⁴⁾によれば、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ の解離で生成する $\text{SO}_4\cdot^-$ と $\text{NH}_3(\text{aq})$ との反応、あるいは $\text{NH}_3(\text{aq})$ の分解で生成する反応中間体 N_2H_4 と $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ との反応によって HSO_4^- が生成するとされている。 HSO_4^- は (7) 式のように、水溶液中でイオン解離して H^+ を放出することから溶液の pH 低下の原因となる。

3. 3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解率と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 添加量の関係

図 4 (a), (b) に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の初濃度 $1000 \text{ mg-NH}_4^+/\text{dm}^3$ 、空気雰囲気下、初期 pH = 13.5 の条件において $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ のモル比をそれぞれ 1:1, 1:2 および 1:3 ($\text{NH}_4^+:\text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 1:0.5, 1:1, \text{ および } 1:1.5$) と変化させたときの $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解率 X および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 分解率 Y の経時変化を示す。なお本実験では $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の添加量の減少による $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 酸化分解速度の低下を避けるために、反応温度を前述 3.1 および 3.2 で用いた 343 K から 363 K に上昇させて検討した。

図 4 (a) において、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ のモル比によって影響されていることが分かる。一方、図 4 (b) から、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ は濃度によらず分解率の経時変化はほぼ一定となることから、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ の分解は NH_4^+ との比に依存せず、1 次反応で進行することがわかった。なお、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の残存率 $(1-Y)$ の自然対数 $\ln(1-Y)$ と反応時間の関係をプロットすると直線が得られ、この直線の傾きより $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ の 1 次分解速度定数を算出し、 $3.43 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ が得られた。図 4 (b) に、この $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の 1 次分解速度定数を用いて求めた計算結果を破線で示した。

3. 4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解に及ぼす反応温度の影響

図 5 に、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の初濃度 $1000 \text{ mg-NH}_4^+/\text{dm}^3$ 、空気雰囲気下、初期 pH = 13.5、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ のモル比 = 1:3 とし、反応温度をそれぞれ 343 K, 353 K および 363 K に

変化させたときの $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解率 X の経時変化を示す。図には、同時に、後述する $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の 1 次分解速度式を用いて計算した結果を破線で示している。本結果より、反応温度を 343 K から 363 K に上げると、150 min における $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解率は約 25 % から 95 % へ増加した。一般に、高压 O_2 を用いたアンモニアの湿式酸化分解では NH_4Cl の完全分解には温度 473 K 以上が必要とされているが⁸⁾、本実験結果より、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を用いることによって $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解条件(温度および圧力)を大きく低減できることが明らかとなった。

Fig. 4 (a) Decomposition ratio-time behavior of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ at different molar ratios of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ at 363 K under the initial pH = 13.5.
(b) Decomposition ratio-time behavior of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ at 363 K under the initial pH = 13.5.

Fig. 5 Effect of temperature on $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ decomposition at a molar ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1/3$ under the initial pH = 13.5.

Fig. 6 Relation between $\ln(1-X)$ and time at a molar ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1/3$ under the initial $\text{pH} = 13.5$.

図6に反応開始後の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 残存率 $(1-X)$ の自然対数 $\ln(1-X)$ の経時変化を示す。本図より、いずれの温度においても $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 残存率の自然対数 $\ln(1-X)$ と反応時間の間には良好な直線関係が認められ、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を用いた $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解反応は見かけ上1次反応とみなせた。このとき、各反応温度における直線の傾きより $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解における見かけの反応速度定数 k を算出すると $k(343\text{ K}) = 3.00 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、 $k(353\text{ K}) = 1.28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、 $k(363\text{ K}) = 5.52 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ となった。この k の値に対してアレニウスプロットを行ったところ、良好な直線関係が得られ、直線の傾きから $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解反応における活性化エネルギーとして $151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ が得られた。図には、このようにして求められた $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解速度定数を用いて計算した結果を破線で示している。

3. 5 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ によるアンモニアの酸化分解生成物

本実験では、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解過程において O_2 の生成が確認された。図7に、このときの O_2 生成量の経時変化を示す。また、図7には $\text{pH} = 13.5$ に調整したイオン交換水に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ のみを溶解したときの O_2 の生成の様子も示している。本図より、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液では約120 minまでは O_2 の生成率は低く保たれているが、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解率が99.8%となる約150 min以降において O_2 生成率の増加が認められた。

さらに、図8に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の初濃度 $1000 \text{ mg} \cdot \text{NH}_4^+/\text{dm}^3$ 、反応温度343 K、Ar雰囲気下、初期 $\text{pH} = 13.5$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ：

Fig. 7 O_2 production ratio during wet oxidation of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and H_2O with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ addition at 343 K.

Fig. 8 Distribution of nitrogen-compounds during wet oxidation of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ at 343 K.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1 : 10$ (モル比)の条件で得られた試料溶液中の残存 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解生成物の経時変化を示す。本図より、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解の主生成物は N_2 であり、微量の NO_2^- および NO_3^- が副生成物として認められた。

Mártire および Gonzalez^{15),16)}によれば、アルカリ域において $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ は $\cdot\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}^-$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{O}_3^-$ などの酸素活性種を生成するとされている。これらの酸素活性種による $\text{NH}_3(\text{aq})$ の分解機構の詳細については今後の検討課題となる。一方、Ball ら¹⁴⁾は過硫酸の解離を律速段階とするラジカル非連鎖過程を考えて、アンモニア(NH_3)との反応に対して以下の(8)～(12)式の一連の反応式を示している。このとき $\text{NH}_3(\text{aq})$ は $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ の分解で生成する $\cdot\text{SO}_4^-$ によって $\cdot\text{NH}_2$ と HSO_4^- を生成する。さらに、 $\cdot\text{NH}_2$ は N_2H_4 の生成を経て $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ との反応による N_2H_2 と HSO_4^- の生成を示している。また、 N_2H_2 は $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ との反応によって N_2 に分解されるとしている。

この過程において、本実験結果でも確認されているように、 $\text{NH}_3(\text{aq})$ の一部は $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ の分解で生成する酸素活性種によって NO_2^- ならびに NO_3^- へと酸化されたものと考えられる。なお、本条件下では、気体生成物として NO および NO_2 などの NO_x は測定されなかった。また N_2 、 NO_3^- は反応時間180 minまではいずれも生成割合は増加しているが、 NO_2^- は全反応時間を通じて10%程度の割合で一定となっている。上記の一連の反応過程において NO_2^- の生成速度と消失速度が釣り合うことにより、図8に示すように NO_2^- の濃度は一定の値を示したものと考えられる。

4. 結 言

反応温度343～363 K、常圧、反応時間0～360 min、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1 : 1 \sim 1 : 10$ (モル比)、初期 $\text{pH} = 5.5 \sim 13.5$ の条件で $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の H_2O_2 および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による湿式酸化分解挙動を調べた結果、以下の知見が得られた。

(1) アルカリ域における $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による酸化分解は H_2O_2 による酸化分解に比べて効率的に進行した。本条件では、 H_2O_2 の大部分は自己分解した。

(2) 本条件下では反応温度 363 K, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1 : 3$ (モル比) のとき, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は反応時間約 150 min でほとんどが分解されることが認められた。

(3) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による酸化分解において, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の初濃度一定のとき $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ の分解速度は 1 次反応式によって表された。また, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の初濃度一定の下で $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解速度は見かけ 1 次反応式で表された。

(4) アルカリ域における $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による酸化分解では, $\text{NH}_3(\text{aq})$ は $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ から生じる $\cdot\text{SO}_4^-$, $\cdot\text{OH}^-$, $\cdot\text{O}^-$, $\cdot\text{O}_3^-$ などの酸素活性種によって酸化され, 最終的には N_2 が主反応生成物として生成するとともに, 微量の NO_2^- と NO_3^- が反応中間生成物として生成した。さらに, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の分解期間中, これらの酸素活性種の消費に伴って, O_2 の発生は抑制された。

(Received April 8, 2011 ; Accepted February 4, 2012)

文 献

- 1) T. E. Shumilova, N. A. Yanvareva, V. I. Shereshkov, A. D. Nozdrachev ; *Biol. Bull.*, **33**, (2), 167 (2006).
- 2) X. Quejun, F. Wang, Q. Zhao, T. Zhao, J. Xiang ; *J. Hazard. Mater.*, **170**, (2), 983 (2009).
- 3) W. L. Chen, J. N. Jensen ; *Water Environ. Res.*, **73**, (6), 721 (2001).
- 4) Y. Wang, Y. Kmiya, T. Okuhara ; *Water Res.*, **41**, (2), 269 (2007).
- 5) X. Chang, W. L. H. Ren, W. Cong ; *Chem. Biotechnol. Eng. Quarterly*, **22**, (1), 1 (2008).
- 6) S. Steiu, J. C. Bruno, A. Coronas, M. F. S. Roman, I. Ortiz ; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, (24), 10020 (2008).
- 7) K. Baek, C. Park, H. M. Oh, B. D. Yoon, H. S. Kim ; *J. Microbio. Biotechnol.*, **20**, (7), 1128 (2010).
- 8) C. M. Hung ; *J. Hazard. Mater.*, **163**, 180 (2009).
- 9) D.K. Lee ; *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5745 (2003).
- 10) R. Yngard, S. Damrongsiri, K. Osathaphan, V. K. Sharma ; *Chemosphere*, **69**, (5), 729 (2007).
- 11) M. Sarla, M. Pandit, D. K. Tyagi, J. C. Kapoor ; *J. Hazard. Mater.*, **116**, 49 (2004).
- 12) B. Pettinger, H. R. Schoppel, H. Gerischer ; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**, 849 (1976).
- 13) I. M. Kolthoff, I. K. Miller ; *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3055 (1951).
- 14) R. E. Ball, A. Chako, J. O. Edwards, G. Levey ; *Inorganica Chimica Acta*, **99**, 49 (1985).
- 15) M. C. Gonzalez, D. O. Martire ; *Inter. J. Chem. Kine.*, **29**, (8), 589 (1997).
- 16) D. O. Martire, M. C. Gonzalez ; *Inter. J. Chem. Kinet.*, **30**, (7), 491 (1998).