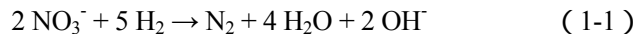


硝酸汚染地下水の触媒法浄化技術の開発

地球環境科学研究科 物質環境科学専攻
博士課程 3年 三上 一行 (指導教官: 奥原 敏夫)

1. 背景・目的

近年、世界規模で硝酸イオン(NO_3^-)による水質汚染問題が顕在化してきた。 NO_3^- は、主に集約的な食糧生産に伴う大量の窒素肥料の施肥や家畜糞尿の排出、また、大量に排出される生活排水や化学工業(硝酸やポリウレタン製造)廃水などによってもたらされる。 NO_3^- は人体内で亜硝酸に変化し、発ガン性物質であるニトロソアミンに変化する可能性があることや、メトヘモグロビン血症を引き起こし、新生児の“blue baby syndrome”の原因となることが指摘されている。ヨーロッパではすでに多くの死亡例が報告されている。日本では1999年の環境庁告示により硝酸性窒素と亜硝酸性窒素の合計がN原子ベースで10 mg/l以下に規制されているが、欧米ではこの程度の濃度でも乳幼児への影響が報告されており、この値は十分な安全率が見込まれてはいないことを注意すべきである。農地への施肥や家畜の尿尿などが汚染原因となるため家畜の多い北海道では問題が顕在化している。最近の新聞報道によれば北見の井戸の NO_3^- 濃度が危険範囲に入っており、注意が喚起された。以上のような現状から早急な対応が迫られている。現在、飲用水の浄水施設ではイオン交換法や電気透析法などの物理化学的な方法による除去が始まっているが、コストや高濃度 NO_3^- 廃水の二次処理が必要である等の問題を抱えている。また、廃水処理においては生物処理法が稼働しているが、処理空間速度が一時間、重量あたりで一桁以下であり各地区での大量の汚染水の処理には限界がある。また、操作が煩雑などの問題点が指摘されている。本研究は、安全性、経済性および操作性などで有利であり、原理的には無限に向上できる固体触媒法により、以下の式で表される反応を促進し、超高速で NO_3^- を除去するシステムの構築を目的としている。



固体触媒による NO_3^- 還元除去は新しい排水の処理技術として注目されるが、まだ研究段階のものが多く、殆どの触媒で、溶解、選択性などが実用化に向けて解決すべき問題点となっている。中でもPd-Cu合金は NO_3^- 還元の高い活性を示す触媒として注目を集めている。このPd-Cu合金は単独金属のPdおよびCuでは、 NO_3^- の転化率はどちらも数%と低いにもかかわらず、PdとCuの両方の金属を担持することにより NO_3^- 還元活性が著しく向上するユニークな特徴を持つ。しかし、 NO_3^- 還元反応ではpHが低い方がアンモニアの副成が抑制され反応条件としては有利であるが、これまで多くの研究で用いられている Al_2O_3 担体では、このような条件ではPd、Cuともに激しく溶出してしまうことが大きな問題であった。そこで各種担持Pd-Cu触媒での NO_3^- 還元活性と反応中の金属溶解量を調べたところ、ACは活性や N_2 選択性が高いだけでなく金属成分の溶出も見られないことを見出した。

近年この他にも NO_3^- の還元にも有効な触媒が発見され注目されているが、いずれもPdやPtなどの貴金属をベースとしたものであり、経済性を考慮すると貴金属を以外の金属による新規な触媒の開発が必要とされる。また、現状では活性の面でも十分でない。高濃度かつ大量に排出される工業廃水対象とした場合、特に安価で高速に処理することができる触媒が要求される。ここでは安価で貴金属以外の新しい触媒として、種々の微粒子金属触媒を用いた水中の NO_3^- 還元反応について研究を行った。

2. 実験

2.1 触媒調製

微粒子金属触媒は、金属-Al合金（金属 = Ni、Co、Cu、Fe : 50 wt%、Al : 50 wt%、キシダ化学製）を 25 %NaOH 水溶液で 94 2 h 処理し脱 Al して得た。活性が高かった Ni の懸濁液に第二金属を添加（1 wt%）して複合化した。

Pd-Cu/AC は活性炭（AC; Wako, 1155 m²/g）を担体とし、PdCl₂ と Cu(NO₃)₂ から逐次含浸法で調製した。Pd および Cu の担持量は 5wt% と 0.6wt% とした。

2.2 NO₃⁻還元反応

反応は気液常圧流通式反応装置を用い、60、200 ppmNO₃⁻溶液（Na 塩より調製）H₂ 流速 84 cm³/h の条件で行った。出口液中の NO₃⁻、NO₂⁻、NH₃ は FIA により、気相 N₂、N₂O は GC により定量した。反応速度は転化率の接触時間依存性から、選択性は転化率 100% で求めた。

2.3 触媒のキャラクタリゼーション

微粒子 Ni は、空気に曝すと速やかに酸化されるため、N₂ 吸着測定および XPS 測定では試料を He 雰囲気下で乾燥し、N₂ 雰囲気下で試料管あるいは XPS 測定台にセットして行った。XRD は、試料板にマイラー膜をかぶせることによって試料の乾燥を防いで測定した。

3. 結果

安価で貴金属以外の新しい触媒として、種々の微粒子触媒を用いた水中の NO₃⁻還元反応について研究を行った結果（図 1）、活性の序列は Cu < Fe < Co < Ni であり、中でも Ni は液空間速度(LHSV)=133 h⁻¹の条件下で少なくとも 70 時間 100% 転化率を持続することが分かった。窒素吸着測定により、微粒子 Ni の表面積は 58 m²・g⁻¹ と非常に高く、また、細孔構造解析により平均直径 6.7nm の細孔を有するポーラス材料であることが分かった。このような構造の特徴を有することが、高い NO₃⁻還元活性を示す一つの要因であると考えられる。LHSV=133 h⁻¹の条件下では高い活性を示した微粒子 Ni であったが、より高速の処理条件(LHSV=388 h⁻¹)では、反応開始直後から活性が徐々に低下した。

この微粒子 Ni 触媒について、定常状態での活性を高めるために第二金属の添加効果を調べた。

まず、卑金属を添加し LHSV=388 h⁻¹ という条件で活性を測定した結果（表 1）Ag や Sn、Cu、Cr、Co、Ti の金属の添加では、定常活性は微粒子 Ni 単独よりも低下した。一方、Zr、In、W などの金属を添加した場合、定常活性は向上し、特に Zr を添加すると、100%の転化率を示した。選択性は、NH₃ の生成が主であったが、Zr を添加した場合には NO₂⁻の副生が全く見られなかった。図 2 に Zr の添加量と表面積、活性の関係を示す。0.5 wt% という微量の Zr の添加量で最大活性を示すユニークな挙動が観察された。触媒表面積は Zr 添加量に依らずほぼ一定の値を示した。0.5wt%Zr-Ni の活性は、同条件での 5wt%Pd-0.6wt%Cu/AC の定常活性が 47%であることを考えると非常に高いことが分かる。この Zr-Ni 触媒は、貴金属を含まず NO₃⁻を効率よく還元処理できる触媒として、初めて見出された系である。

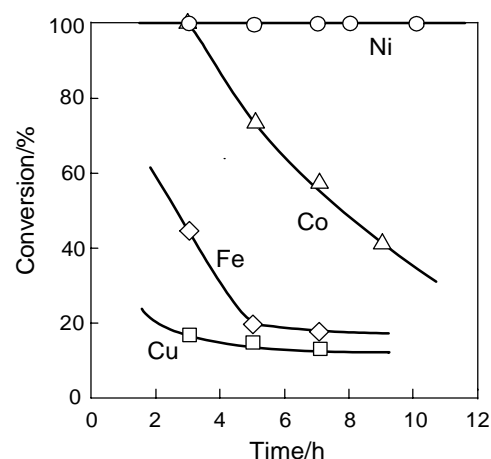


図 1 微粒子金属触媒の NO₃⁻還元活性 (LHSV=133h⁻¹)

表 1. 卑金属添加効果

Second metal ^{a)}	Conversion ^{b)} / %	Selectivity ^{c)} / %		
		NH ₃	NO ₂ ⁻	N ₂
Zr	100	89.5	0.0	10.5
In	97.3	99.5	0.5	0.0
W	53.3	90.0	6.3	3.7
Co	17.2	43.6	29.0	27.4
Cr	0.0	-	-	-
Ag	0.0	-	-	-
Cu	0.0	-	-	-
Sn	0.0	-	-	-
Ti	0.0	-	-	-
None	22.6	64.6	7.7	27.7

^{a)} The amounts of second metal: 1 wt% to Ni except for Zr(0.5 wt%) and In(0.8wt%). LHSV=388 h⁻¹.

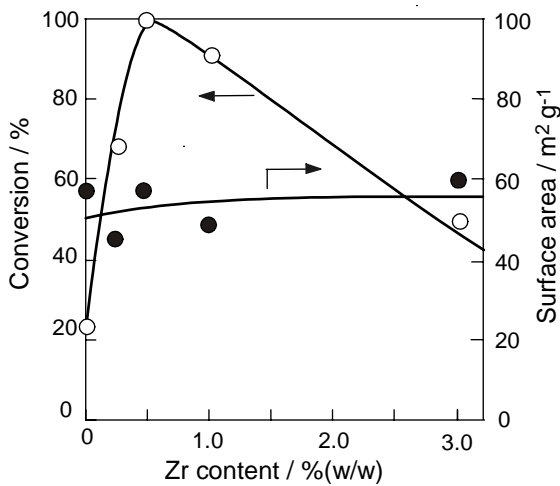


図 2. Zr 担持量と活性の関係 (LHSV=388 h⁻¹)

この延長として、更なる活性の向上のために、微量の貴金属 (Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Au) を微粒子 Ni に添加した。貴金属添加処理後の上澄み溶液の ICP を測定したところ、貴金属は全く検出されなかったことから、添加した Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Au はすべて Ni 触媒に付着したことが確認された。各試料の反応速度、選択性および XRD の半値幅から計算した結晶粒子径を表 2 に示した。微粒子 Ni の粒子径は 104nm であったが、貴金属添加処理によって、結晶粒子径は 122 ~ 162 にまで増加した。反応速度は、Pt を添加した場合に最大の値を示した。選択率は貴金属添加によって変化することなく、NH₃ の生成が主であり、有害な NO₂、N₂O は全く検出されなかった。

Pt 添加量による活性の変化は Zr 添加の場合と類似した挙動を示し、1wt% で極大活性を示した。選択性は、Pt の添加量によって変化することはない。アルミナに 1 wt% の Pt を担持した試料では反応が進行しないことから、活性点は Ni であり、反応には Pt と Ni の界面が重要であると考えられる。微粒子 Ni への 1 wt% の Pt 添加までは Pt - Ni 界面が増加するために活性が向上し、それ以上添加量が多いと Pt が活性な Ni 表面を完全に被覆してしまうため 5wt% では転化率が大きく低下したと推測される。

活性向上の原因を解明するために、触媒表面の酸化状態を XPS で調べた結果 (図 3)、反応前の試料は微粒子 Ni、1wt%Pt-Ni とともに Ni⁰ と Ni²⁺ に帰属されるピークが現れたことから、反応前は金属および酸化物状態の Ni が共存していることが分かった。反応後は微粒子 Ni では Ni⁰ ピークがほぼ消失したのに対し、1wt%Pt-Ni では大きく残っており、Pt を添加した場合、還元された Ni が反応後も多く存在することが明らかとなった。このことから、Pt は反応中の Ni の酸化を抑制する役割を果たすことが示唆された。つまり、Pt 上で H₂ が解離し、近隣の Ni 上に吸着している酸素を水として除去し、再び活性な Ni サイトを生成すると考えられる。また、Zr を添加した場合も、反応後も金属状態の Ni が多く存在していたという XPS の結果から、Zr は卑金属にもかかわらず Ni の酸化を抑制する役割を果たすと考えられる。

また、反応前後の試料を窒素吸着測定した結果 (図 4)、Ni と 0.5 wt.%Zr-Ni とともに反応前は 4.6nm がピークとなる細孔分布を示し、表面積も約 60 m²·g⁻¹ で同程度だった。

LHSV=340 h⁻¹ で 24 h NO₃ 還元反応した後の Ni、0.5 wt.%Zr-Ni の細孔分布のピークは 3.6nm、8.8nm に、比表面積は 12.1 m²·g⁻¹ と 43.4 m²·g⁻¹ にそれぞれ変化した。つまり、Ni は NO₃ 還元反応によって細孔と表面積が小さくなっているのに対し、0.5 wt.%Zr-Ni は表面積の低下が小さく、細孔は大きく保たれていることを示しており、これも Zr 添加による活性向上の一因であると考えられる。1wt%Pt-Ni の場合は、反応後の表面積は微粒子 Ni とかわらず、表面積と活性の相関は小さかった。

表 2. 貴金属添加効果

second metal ^{a)}	particle size / nm	rate ^{b)}	Selectivity ^{c)} /%		
			N ₂	NH ₃	NO ₂ ⁻
none	104	0.3	3.2	96.8	0
Pt	162	2.6	5.9	94.1	0
Pd	162	1.7	8.0	92.0	0
Rh	122	1.2	7.3	92.7	0
Ru	146	0.5	7.5	92.5	0
Ir	122	0.3	4.2	95.8	0
Au	122	0.2	8.0	92.0	0

a) The amounts of second metal: 1 wt% to Ni,

b) mmol·h⁻¹·g⁻¹, c) N-atom base, NO₃⁻ conversion=100%.

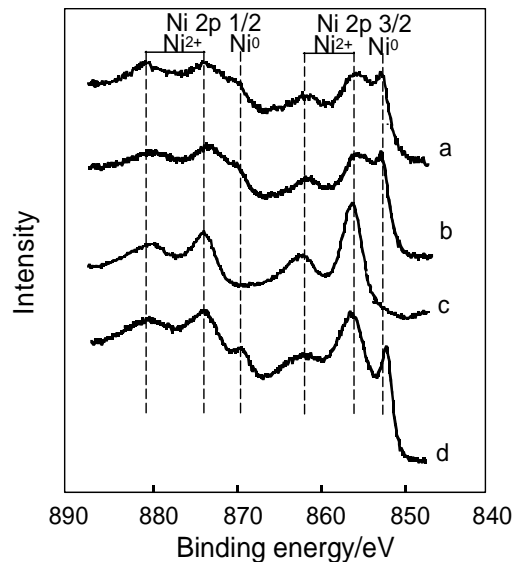


図 3. Ni(a, c), Pt-Ni(b, d) の XPS スペクトル(反応前:a, b, 反応後 c, d)

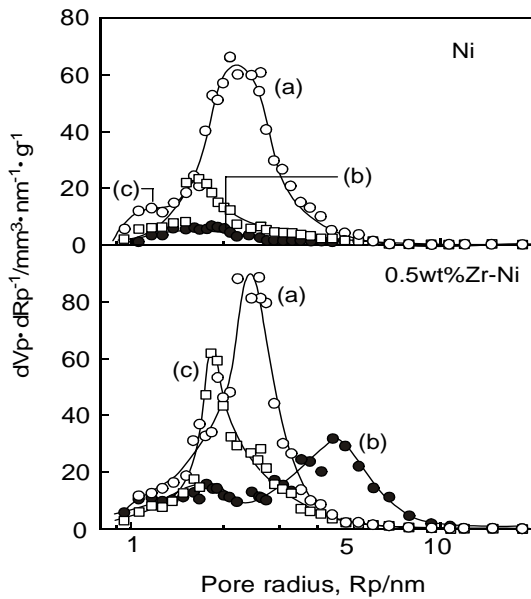


図 4. 細孔径分布 (a:反応前. b:反応後, c: 空气中酸化後)

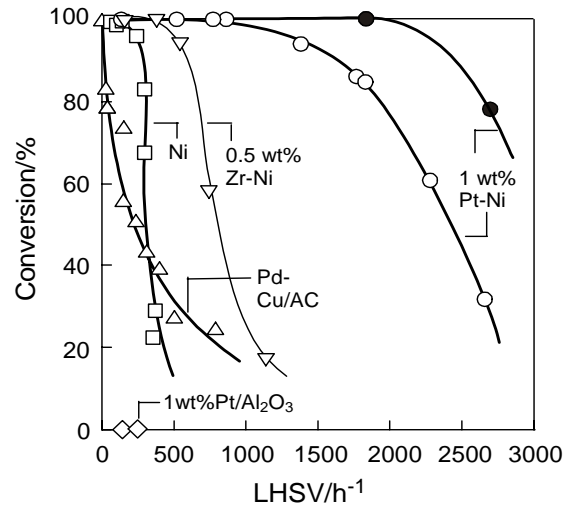


図 5. 液空間速度(LHSV)依存性

図 5 に 0.5 wt%Zr-Ni, 1wt%Pt-Ni 触媒の LHSV 依存性を示した。微粒子 Ni 単独では、 $LHSV=150h^{-1}$ 付近から急激に活性が低下しているのに対し、0.5 wt%Zr-Ni は約 $400h^{-1}$ まで、1wt%Pt を添加した試料は $LHSV=800h^{-1}$ 程度まで 100%の転化率を示した。また、1wt%Pt-Ni の場合、水素流量を $1.5\text{ cm}^3/\text{min}$ から $50\text{ cm}^3/\text{min}$ に上げることによって 100%転化率を示す最大 LHSV は 1800 h^{-1} までに向上した。1wt%Pt-Ni の高転化率領域における活性は、同条件で測定した Pd-Cu/AC の 50 倍以上である。また、従来の生物処理法は一桁以下の LHSV で処理が行われており、1wt%Pt-Ni の活性はきわめて高いと言える。

1wt%Pt-Ni を用いて NO_3^- 還元速度論的検討を行った。 NO_3^- 濃度および水素圧と反応速度の対数プロットの傾きから、 NO_3^- 濃度に対して 0.7 次、水素圧に対して 0.8 次の反応次数が得られた ($R_{\text{NO}_3^-} = k[\text{NO}_3^-]^{0.7} \cdot P_{\text{H}_2}^{0.8}$)。 NO_3^- 濃度に対する反応次数は大きく、1wt%Pt-Ni は高濃度の NO_3^- を効率よく還元できる触媒であることが分かった。5000 ppm という高濃度 NO_3^- での反応では、 $LHSV=388\text{ h}^{-1}$ で約 93%の高転化率を少なくとも 50 時間継続した。このことから、1 wt%Pt-Ni は高濃度 NO_3^- を含む工業廃水の高速度処理に適用できる可能性が示された。後段でのばっき等によるアンモニア処理との組み合わせにより実用化が可能と考えられる (図 6)。

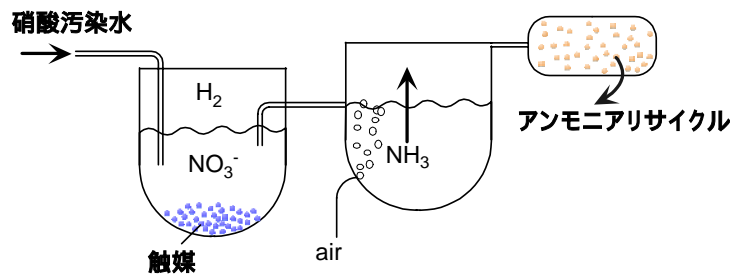


図 6 NO_3^- 除去システム