

# 高濃度硝酸含有廃水の固体触媒による浄化

(物質環境科学専攻 物質機能化学講座) RA: 坂本啓典 指導教官: 奥原敏夫

## 1. 緒言

近年、地球環境汚染が問題化している。大気中の二酸化炭素増加による温暖化や、フロンによるオゾン層破壊による紫外線の増加、工業廃水中の重金属や農薬などに含まれる内分泌系攪乱物質による食品の汚染など、人間が快適に生活することを阻む問題がますます増えている。硝酸イオンによる汚染は、そのような問題の中で、特にここ数年深刻化した問題の一つである。その理由は、汚染が、飲料水として世界中で広く使われている地下水で見られることと、砒素のような重金属のように地域が限定された汚染ではなく、硝酸イオンはまさに濃度の程度は異なるが地下水なら必ず混入しているからである。例えば表 1 に示したように、自分が所属する研究科に供給されている地下水にも、さらには近所で購入したボトルドウォーターにも硝酸イオンは含まれている。しかも汚染を汚染もとから止めることはほぼ不可能である。汚染源は主に農業排水であり、肥料の過剰摂取と家畜のし尿によって地下水が汚染されているが、与える肥料の量を調節するのは困難であり、家畜に排泄場所を指定するのはもっと難しい。さらに今後の人口増加に対応するための農作物増産がほぼ確実なため、ますます汚染の規模は大きくなると容易に予想される。

汚染水中に含まれる硝酸イオンが人体に入ると、胃の中で一部が亜硝酸イオンになる。この亜硝酸イオンは人体に吸収され、赤血球中のヘモグロビンと結合し、酸素運搬能がないメトヘモグロビンになる。したがって、体重あたりの水飲料量が多い乳幼児では、メトヘモグロビンに変わるヘモグロビンの割合が多いため、酸欠を起こし、死に至ることがある。また、この亜硝酸イオンは、食品に含まれるアミンと化学反応し、発ガン性物質も生成する。さらに硝酸イオン、亜硝酸イオンが膀胱のランゲルハンス島を破壊し、糖尿病を引き起こすことも報告されており、成人にとっても、非常に有害な物質である。そのため、EU や日本では飲料水中の硝酸イオンは 50 ppm 以下にできるように規制している。特に EU では硝酸イオンは 25 ppm、亜硝酸イオンは 0.1 ppm、アンモニアは 0.5 ppm 以下という推奨値も設定されている。しかし、アメリカ合衆国やヨーロッパの農業地域ではこのような規制値を超える 100 ppm 付近の汚染があり、すでに乳幼児のメトヘモグロビン血症が多く報告されている。

水中の硝酸イオン除去は、現在イオン交換や吸着などの物理化学的手法と、活性汚泥を用いた生物処理法によって行われている。しかし、これらの方法は飲料水処理、特に地下水の処理には適していない。イオン交換法、吸着除去法は硝酸イオンの分解は行われないので、2 次処理が必要であり、生物処理法は処理速度が遅いので巨大な設備が必要になり高コストである。地下水は家庭レベルで掘られ、使用されるため、これらのデメリットは大きく、実用化には無理がある。さらに生物処理法では処理水中にニオイや色が付くことがあり、上水処理自体に不向きである。そのため、低コストで、高速に、広い汚染濃度でも処理できる新技術が求められており、触媒化学や電気化学の分野で研究が盛んに行われている。

表 1. 身近な硝酸イオン汚染

試料	濃度 /ppm		
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>
研究科の地下水	24.0	0.00	0.1
K 社のアルカリイオン水	1.7	0.00	0.2
D 社のボトルドウォーター	6.8	0.05	0.2

固体触媒法はドイツの Vorlop らが見出した方法であり、硝酸イオンを分離可能な固体触媒で水素のような還元剤と反応させ、窒素に分解し、無害な水を回収する技

術である。Pd や Pt のような貴金属と、Cu や Sn のような卑金属を合金化させた触媒で、硝酸イオンを水素により、室温、大気圧と言う温和な条件下で窒素に還元できることが報告されたのが始まりである。それ以来、多くの研究者により研究され、硝酸イオン還元は亜硝酸イオンを経由する逐次反応であること、貴金属単独では硝酸イオン還元活性がないが、亜硝酸イオン還元活性はあること、反応液中の  $\text{Na}^+$  のようなカウンターカチオンの種類や溶液の pH で活性が変わり、 $\text{Al}^{3+}$  の時や中性より若干酸性側の時に活性が高いこと、Cu-Pd の組み合わせが、望ましくない副生物アンモニアの生成をもっとも抑え、かつ高活性であること、反応における水素圧依存性は小さいことなどが明らかにされている。しかし、このような努力にも関わらず、依然、副生物アンモニアの生成を抑えることには成功していない。その理由の一つは、合金触媒の金属構造の制御が難しく、粒子中における Cu と Pd の位置が不明であり、硝酸イオン還元の反応メカニズムと構造との関わりが直接的に分かっていないことである。

最近、数原子で構成されたナノクラスターが、数十原子で構成される通常の粒子とは異なる特性を示すことが注目されてきており、触媒や化学センサー、光学素子、医療などに応用されている。合金のナノクラスターを合成することも可能であり、しかも、構造が明確であると言う特徴がある。すなわち、2種類の金属の一方が粒子の表面に配列する Egg-Shell 構造、同じ金属どうしが結合したクラスターがさらに集まってクラスターになった cluster-in-cluster 構造、全く均一に2種類の金属が混ざった random 構造のいずれかになる。これらの構造は金属の組み合わせでほぼ決まっているが、調製時の金属イオン還元条件を変えたり、2種類の金属を別々に還元するなどの方法で、ある程度制御可能であることが報告されている。

そこで本研究では、random 構造を有する超微粒子 Cu-Pd 合金を用い、硝酸イオン還元と亜硝酸イオン還元を行うことで、硝酸イオン還元の各反応ステップに関わる活性点を直接的に明らかにし、反応中の pH を変えることで、活性点における OH の影響を明確にし、これらの知見からアンモニア生成を抑制する触媒系を構築することを目的とした。

## 2. 実験

金属クラスターは、大きさ数 nm の粒子であり、安定剤によってクラスターどうしの凝集結合による巨大粒子の生成を防いで、溶液中に安定して分散している。また、このクラスター分散液を担体に担持して乾燥させても、クラスターは安定剤によって、担体上に凝集することなく担持されることが可能である。クラスターは、安定剤の違いから大きく2種類に分類される。1つはポリビニルピロリドン (PVP) の高分子で安定化されたクラスターであり、もう一つはクエン酸のようなポリアニオンによって安定化されたクラスターである。高分子安定化クラスターは、高分子中に無数に存在するアミノ基のような配位子が、クラスターと多点吸着しており、それぞれの吸着力は弱いですが、すべての配位子がクラスターから脱離する確立は非常に低いため、クラスターは常に高分子に包まれた構造を取る。そのため金属クラスターどうしの結合は高分子に阻まれるため不可能である。しかし、配位子の一部は外れているので、反応物と反応することは可能である。ポリアニオン安定化クラスターは、金属クラスター表面が、やや正電荷を帯びているため、金属表面上にポリアニオンが配置し、負電荷になっている。そのため金属クラスターどうしの結合は電気的反発で不可能である。本研究では、高分子安定化クラスターとして PVP 安定化クラスター、ポリアニオン安定化クラスターとしてクエン酸安定化クラスターを調製した。

PVP 安定化クラスターは以下のように調製した (N. Toshima, and Y. Wang, Chem. Lett. (1993) 1611.を参照)。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.93 mg) と酢酸パラジウム (21.105 mg,  $\text{Cu} + \text{Pd} = 0.468 \text{ mmol}$ ) (1,4-ジオキサン (2  $\text{cm}^3$ ) に溶かしたもの) と PVP (1 g) をエチレングリコール (150  $\text{cm}^3$ ) に

加え、すべての試薬が溶けるまで攪拌した(約 1 h)。これに  $1 \text{ mol dm}^{-3}\text{NaOH}$  を加え、pH を 9.5-10.5 に調整した。これを窒素気流下、471 K で 3 h 還流した。これに大量のアセトン(約  $6 \text{ dm}^3$ )を加え、クラスターを遠心分離で分離した。回収した固体(約 1 g)をイオン交換水( $100 \text{ cm}^3$ )に溶かし、PVP 安定化 Cu-Pd クラスター ( $[\text{Cu}_m\text{-Pd}_n]_{\text{PVP}}$ ) 水溶液 ( $[\text{Cu}_2\text{-Pd}]_{\text{PVP}}$  の場合は粒子径約 2 nm) を得た。

もうひとつのクエン酸(SC)安定化 Cu-Pd クラスター ( $[\text{Cu}_m\text{-Pd}_n]_{\text{SC}}$ ) 水溶液は、以下のように調製した(Y. Ishihara, T. Hirai, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2004-57954 (2004) to Catalysis & Chemical Ind. Co., Ltd.を参照)。純水  $100 \text{ cm}^3$  に、硝酸パラジウム( )水和物 7.4 g および硝酸銅( )三水和物 4.9 g を溶解した金属塩水溶液に、安定化剤として 30 wt%のクエン酸 3 ナトリウム水溶液 265.0 g と還元剤として 25 wt%硫酸第 1 鉄水溶液 129.0 g を加え、窒素雰囲気下で 20 h 攪拌して $[\text{Cu}_m\text{-Pd}_n]_{\text{SC}}$  の分散液を得た。得られた分散液は、遠心分離器により分離回収し、1 wt%の塩酸水溶液で洗浄した後、純水に分散させ、金属換算で 10 wt%の $[\text{Cu}_m\text{-Pd}_n]_{\text{SC}}$  の分散液とした。分散液の pH は 6 であった。また $[\text{Cu-Pd}_{1.6}]_{\text{SC}}$  クラスターの平均粒子径は 3 nm であった。

これらのクラスター溶液を活性炭( $\text{AC } 1155 \text{ m}^2/\text{g}$ )に Incipient Wetness 法で担持し、一晚 100 で乾燥させて、触媒とし、前処理無しに反応に用いた。硝酸、亜硝酸イオンの水素還元反応は気液流通式反応装置を用い、60 で行った。反応物と生成物は TCD ガスクロと FIA で定量した。

### 3. 結果と考察

Cu-Pd クラスター触媒による硝酸イオン還元を行った結果、生成物の 80%以上が亜硝酸イオンであった。しかし、PVP 安定化クラスターでの硝酸イオン還元速度は、他の研究例と比較して、とても低かった(約 10 分の 1)。これは、触媒中に含まれる金属量が小さいためであるので、金属量の増加を試みた。しかし、AC に担持できる PVP 安定化クラスター量には、限界があった。PVP が AC の給水能を阻害したためである。そこで、高分子を使わない、低分子であるクエン酸を用いた、ポリアニオン安定化クラスターである、SC 安定化クラスターを調製し、硝酸イオン還元を用いた。図 1 は AC へのクラスター担持量による硝酸イオン還元速度と選択性への影響を示した。硝酸イオン還元速度は、担持量の増加で比例的に増加し、2 wt%の時では、生物処理法の約 136 倍に達した。生成物はいずれの担持量でも PVP 安定化クラスターと同じく、約 85%の亜硝酸イオンと、10 数%のアンモニアであり、SC 安定化クラスターは、PVP 安定化クラスターと同じ特性があることが明らかとなった。そこで、より活性の高い SC 安定化クラスターについて、以降検討した。

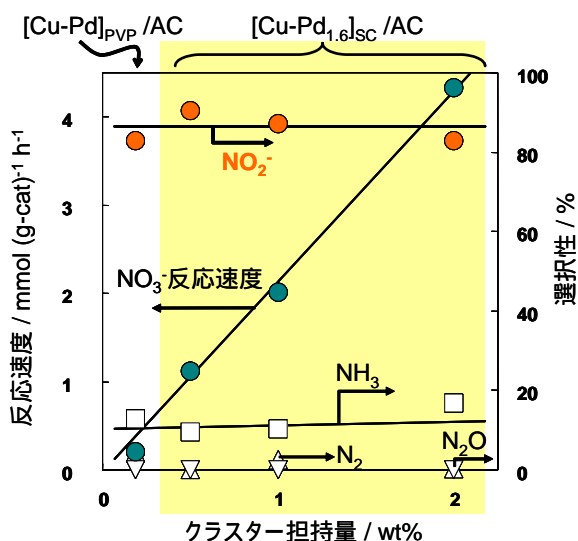


図 1. クラスター担持量による硝酸イオン還元反応速度と選択性への影響

ことが明らかとなった。そこで、より活性の高い SC 安定化クラスターについて、以降検討した。

図 2 は SC 安定化クラスターにおける硝酸イオン還元転化率と生成物選択性の反応液接触時間依存性を検討した結果である。左側の図は pH 制御を行わないで硝酸イオン還元を行った結果であるが、本反応は硝酸イオンのマイナス電荷が最終的に OH<sup>-</sup>に引き継がれるので、pH はアルカリ性になる。この時、いずれの硝酸イオン転化率でも 80%以上の高い亜硝酸イオン選択性を示すのは驚くべき結果である。なぜならば、他の多くの研究例では硝酸イオン転化率が 80%を超えるとほとんど亜硝酸イオンがなく、窒素やアンモニアになるからである。しかし、右側の図に示したように、pH を二酸化炭素で制御し中

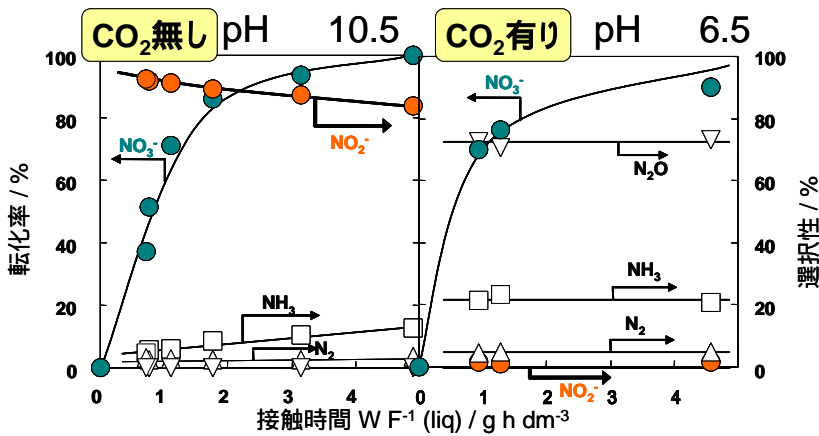


図 2. 1 wt%[Cu-Pd<sub>1.6</sub>]sc/AC による硝酸イオン還元の変換率と選択性への接触時間依存性

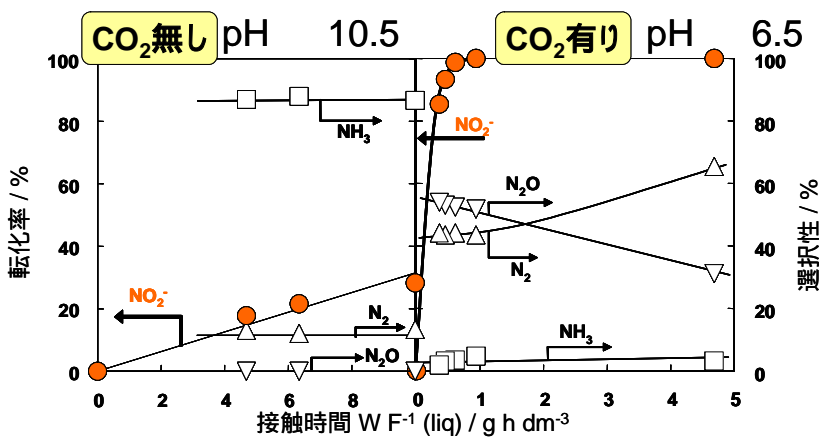


図 3. 1 wt%[Cu-Pd<sub>1.6</sub>]sc/AC による亜硝酸イオン還元の変換率と選択性への接触時間依存性

した性質は、クラスターが均一な Cu-Pd を有するためであり、今までの触媒は不均一で Pd のエリア (Pd のみの触媒はアルカリ条件下でも亜硝酸イオン還元活性があることが明らかにされている) があったため、そのような性質が明らかにならなかったと考察できる。すなわち、Cu-Pd 合金サイトは硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元するサイトであり、亜硝酸イオンの還元は Pd 上で行われることを今回の結果は示している。ここで、Cu-Pd 合金の Pd は、なぜ亜硝酸イオン還元活性がないのかと言う疑問が生じる。この答えは中性条件下での硝酸イオン還元、亜硝酸イオン還元の結果が与えてくれる。中性条件下では高い亜硝酸イオン還元活性を示したので、基本的に Cu-Pd 合金の Pd は、亜硝酸イオン還元活性を失っていないことが分かる。すなわち、アルカリ条件下では、Cu-Pd 上への亜硝酸イオンの吸着が OH<sup>-</sup>によって阻害されており、それゆえ亜硝酸イオン還元活性がないことを示している。なお、アルカリ条件下でも硝酸イオン還元活性はあるので、硝酸イオンは Cu-Pd 上に OH<sup>-</sup>と同等かそれ以上に強く吸着できることを示している。以上より、Cu-Pd 合金における反応モデルは図 4 のようになる。硝酸イオンは OH<sup>-</sup>に関わらず Cu-Pd 上に吸着し亜硝酸イオンを生成するが、亜硝酸イオンは OH<sup>-</sup>に阻まれ Cu-Pd 合金の Pd に吸着できないので、そのまま生成物として出てくる (図 4 左側)。しかし、中性条件下での亜硝酸イオン還元では、OH<sup>-</sup>がないのですみやかに Cu-Pd 合金の Pd に吸着し、反応する (図 4 右側)。しかも硝酸イオンもないので、粒子表面は亜硝酸イオンで満たされ、2 分子反応が進みやすくなり、窒素や酸化二窒素になりやすい。

以上の結果は、アルカリ条件における硝酸イオン還元で生じた亜硝酸イオンを中性条件下で、再度還元する 2 段階法を構築すると、クラスター触媒で硝酸イオンを選択的に無害な窒素にできることを示唆

性付近にすると、まったく亜硝酸イオンが生成しなくなり、窒素と酸化二窒素、アンモニアが生成するようになった。この亜硝酸イオン生成の変化を詳しく検討するため、SC 安定化クラスターによる亜硝酸イオン還元を行った結果を図 3 に示す。左側は pH 制御を行わない場合の結果であるが、ほとんど亜硝酸イオン還元活性はないことが分かった。しかし、pH 制御し中性にすると、劇的に亜硝酸イオン還元活性が上がるということが分かった。さらに驚くべきは、生成物の選択性であり、アルカリ条件下では亜硝酸イオン還元でほとんどすべてアンモニアであったものが、中性条件では無害な窒素と酸化二窒素になった。この窒素と酸化二窒素の高選択性は、他の研究例と比べても突出する値である。

アルカリ条件下で、硝酸イオンを選択的に亜硝酸イオンに還元

している。

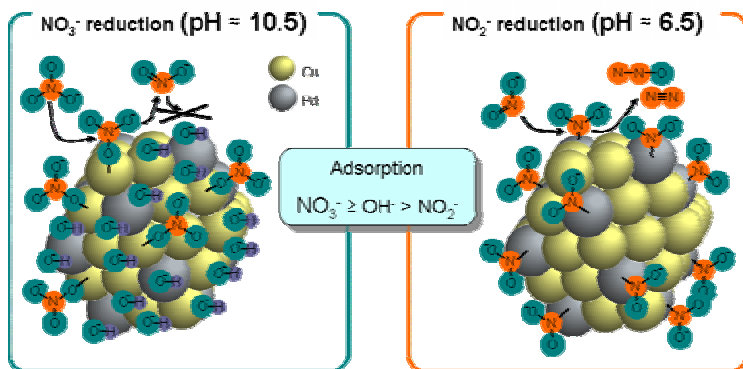


図 4. 反応モデル

#### 4. 結論

Cu-Pd 合金クラスターによる硝酸イオン還元を行ったところ、Cu-Pd サイトはアルカリ条件で硝酸イオンを選択的に亜硝酸イオンに還元することが分かった。また、この亜硝酸イオンは中性条件にすることで高窒素、酸化二窒素選択的に還元できることが分かった。これらを結合させた 2 段階で、硝酸イオンを無害な窒素に還元除去できることが示唆された。

#### 5. 論文と学会発表リスト

- ・ Kinetic and adsorption studies on hydrogenation of nitrate in water to nitrogen over Pd-Cu supported on active carbon, Ikkou Mikami, Yoshinori Sakamoto, Yusuke Yoshinaga, and Toshio Okuhara, Appl. Catal. B: Environmental 44 (2003) 79.
- ・ Cu-Pd Bimetallic Cluster/AC as a Novel Catalyst for the Reduction of Nitrate to Nitrite, Yoshinori Sakamoto, Kou Nakata, Yuichi Kamiya, and Toshio Okuhara, Chem. Lett. 33 (2004) 908.
- ・ 金属間化合物触媒による硝酸汚染水の浄化, 坂本啓典, 三上一行, 吉永佑介, 奥原敏夫, 第 90 回触媒討論会討論会 A 浜松 2002 年 4C03.
- ・ 合金触媒による水中硝酸イオンの水素還元除去, 三上一行, 坂本啓典, 吉永佑介, 奥原敏夫, 第 91 回触媒討論会討論会 B 横浜 2003 年 1B01.
- ・ Pd-Cu 合金クラスター触媒による硝酸汚染水の浄化, 坂本啓典, 中田耕, 奥原敏夫, 第 92 回触媒討論会討論会 A 徳島 2003 年 3I22.
- ・ Cu-Pd ナノクラスター/AC 触媒による選択的硝酸還元, 坂本啓典, 中田耕, 神谷裕一, 奥原敏夫, 日本化学会北海道支部 2004 年夏季研究発表会 苫小牧 2004 年 D07.
- ・ Cu-Pd ナノクラスター/AC 触媒による水中硝酸イオンの特異的な還元挙動, 坂本啓典, 神谷裕一, 奥原敏夫, 第 94 回触媒討論会討論会 A 仙台 2004 年 4H01.
- ・ Cu-Pd ナノクラスター触媒による亜硝酸汚染水を選択的還元, 櫛引里絵, 坂本啓典, 神谷裕一, 奥原敏夫, 日本化学会北海道支部 2005 年冬季研究発表会 札幌 2005 年 1A18.
- ・ AC 担持 Cu-Pd 合金クラスター触媒による水中硝酸イオンの還元無害化, 坂本啓典, 櫛引里絵, 神谷裕一, 奥原敏夫, 第 39 回日本水環境学会年会 千葉 2005 年 3C111.