

農業汚染地下水の固体触媒による超高速浄化

奥原 敏夫 [北海道大学大学院地球環境科学研究科／教授]

嶋津 克明 [北海道大学大学院地球環境科学研究科／教授]

吉永 裕介 [北海道大学大学院地球環境科学研究科／助手]

古月 文志 [北海道大学大学院地球環境科学研究科／助教授]

背景・目的

生存のために不可欠な水の汚染がはじまっている。最近の新聞報道によれば北見の井戸の硝酸イオン濃度が危険範囲に入っており、注意が喚起された。硝酸イオンは発ガン性物質の前駆体であり、またヘモグロビン血症を起こす有害物質である。ヨーロッパではすでに多くの死亡例が報告されている。汚染原因は農地への施肥や家畜の屎尿などであり、自然の多い北海道では問題が顕在化している。現在、飲用水の浄水施設で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。本研究は、生物処理法とは対象的に固体触媒の活性が原理的には無限に向上できる特徴を注目し、固体触媒による超高速硝酸除去法の構築を目的とする。

内容・方法

二段方式すなわち前段の触媒還元と後段のばっ気によるアンモニアストリッピングを組み合わせた水処理システムを推進するための触媒の開発を実施する。実用の観点から安価な卑金属微粒子触媒の活用を念頭におき、低温条件下での水中硝酸イオンの水素還元法を検討する。まず、NiをはじめとするFe, Cuなど、卑金属の超微粒子の簡便な調製法の検討を行う。高表面積化が活性向上の鍵であり、そのためのより微細な粒子の合成法を確立する。さらに金属超微粒子の硝酸還元反応の特性（活性、選択性、寿命）を解明する。これまでの検討でNiが従来の担持Pd合金触媒を大きく凌ぐ素材であることを見出している。ただし、Niのみでは初期は活性を發揮するが、反応中酸化され活性劣化が起こる。興味深いことにNi微粒子にごくわずかなPt（1%）を添加するだけで、活性は大幅に向上了活性は長時間持続した。この理由を解明することは、これら金属表面での活性表面の創成に極めて重要である。とくに、XPSの表面解析および表面での酸化還元特性の解明を重点的に行う。

結果・成果

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。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硝酸イオン還元反応について研究を行った。微粒子

触媒の活性の序列はCu<Co<Fe<Niであり、中でもNiは非常に高い活性を示し空間速度LHSV (liquid hourly space velocity)=140h⁻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触媒の表面積は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、高い硝酸還元活性示す一つの要因であると考えられる。

LHSV=140h⁻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=388h⁻¹）では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ところ、Pt、Zrの添加が効果的であり、定常活性は向上し100%転化率が少なくとも12時間以上維持された。この活性は、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。

Zrの添加量の最適条件を調べたところ、Zrの添加量が増えるにつれ触媒表面積は徐々に増加するのに対し、活性は0.5wt%を極大として大きく低下することを見出した。一方Ptは1wt%添加で最大活性を示した。反応にはZrやPtとNiの界面が重要であり、添加量が高いとZrやPtが活性なNi表面を被覆してしまうため最適担持量以上では転化率が低下すると予想される。触媒の酸化状態をXPSで調べたところ、反応後Ni単独では大部分のNiが酸化されていたのにに対し、ZrやPtを添加した場合、還元されたNiが多く存在していたことから、ZrやPtはNiの酸化を抑制する効果をもつと考えられる。

Zr以外の卑金属を添加したいずれの場合にも亜硝酸の副生が見られるのに対し、Ptなどの貴金属やZrを添加した場合有害な亜硝酸の生成は全く見られず、生成物は窒素とアンモニアのみである。したがって、アンモニアの処理法として確立されているストリッピング法と組み合わせることにより、高速で硝酸イオンを窒素に無害化するプロセスを確立することができると期待される。

Zr-Niは貴金属を使わずに、かつ、高速で硝酸を還元する触媒はこれまでにないものであり、本研究で明らかにしたこれらの知見は高濃度の工業廃水を対象とした触媒を設計する上で重要な知見である。

今後の展望

これまでの固体触媒を用いた硝酸イオン還元の報告はすべて貴金属を含む触媒に関するものであり、特にZr-Ni系は貴金属を含まない系としては初めての例である。現在Ni合金相ではNH₃の生成が多く、ばっ気による除去システムとの組み合わせが必要であるが、さらに、N₂の選択性の向上によって一段完全無害化の実現が可能である。また、反応速度の硝酸イオン濃度依存性は0.7次であり、このことは濃度が高くなても十分の速度が得られることを示している。