

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04179

研究課題名(和文) 毒性金属イオン除去プロセスを革新させる触媒プロセスの研究

研究課題名(英文) Study on the catalytic process to innovate removal process of toxic metal ions from wastewater

研究代表者

岸田 昌浩 (Kishida, Masahiro)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：60243903

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)： 金属精錬工場などの排水に含まれる亜ヒ酸やセレン酸などは、毒性が強いにもかかわらず、一般的な方法で除去することが困難である。そのため水中で酸化(亜ヒ酸)あるいは還元(セレン酸)して除去しやすい状態にしてから処理されているが、その酸化/還元反応が非常に進行しにくいという課題がある。これに対して申請者らは、担持白金触媒が亜ヒ酸の酸化に対して著しい反応促進効果を有することを見出した。本研究では、亜ヒ酸酸化の反応挙動を詳しく調べることで、触媒ならびに反応条件を最適化するとともに、反応機構について考察した。同様に、セレン酸に対する白金触媒の有効性も明らかにした。

研究成果の概要(英文)： Arsenite ions or selenate ions contained in the wastewater from metal refining factories are toxic and difficult to be eliminated by a general method. Those ions are usually removed after oxidizing arsenite to arsenate / reducing selenate to selenium metal, which are easily removed. However, the oxidation / reduction reaction are hard to progress under mild conditions. Recently we found that supported-platinum catalysts promoted significantly the arsenite oxidation. In this work, we examined the catalytic behavior for the arsenite oxidation and the selenate reduction in aqueous solution. As a result, we could optimize the catalyst support, platinum size, and reaction conditions. Furthermore, we discussed on the reaction mechanism of the arsenite oxidation by performing kinetics analysis in detail. Similarly, we clarified that the platinum catalyst was effective for the reduction of selenate with hydrazine.

研究分野：化学工学

キーワード：触媒化学プロセス 排水浄化 亜ヒ酸 接触酸化 セレン酸 接触還元 担持白金触媒

1. 研究開始当初の背景

毒性金属イオンの酸化・還元反応の重要性が年々高まっている。例えば、3価のヒ素(亜ヒ酸, As(III))は、高pHでも沈殿を生じず、硫酸共存下ではいかなる吸着剤でも除去できない。そのために多量の塩素を使用して、より沈殿しやすい5価のヒ素(ヒ酸, As(V))に酸化してから沈殿除去している。同様に、毒性のある6価のセレン(セレン酸, Se(VI))も除去が困難であるため、還元によってゼロ価のセレン(Se(0))にしてから除去している。しかし、いずれの反応も自由エネルギーが有利な方向へ進行する反応であるにもかかわらず、活性化エネルギーが極めて大きいため非常に進行しにくい。そのため現在は、この処理に多大なコストが掛けられている。

このような背景から、本研究室ではAs(III)の水中酸化反応を固体触媒で促進できないか試してみたところ、酸化チタンに担持した白金(Pt)触媒が非常に顕著な反応促進効果を示すことを世界で初めて見出した(特願2014-025141)。当時は酸化還元電位(ORP)測定しか行えていなかったため、反応速度を定量的に求めることはできなかったが、ORP結果からの試算では、金属精錬工場におけるAs(III)酸化処理量を約50kgのPt触媒(Pt含有量2wt%)で対応できると予想された。この試算値は、高価なPt触媒を用いても処理コストを大幅に低減できることを示唆しており、本触媒反応プロセスは実用展開が大きく期待できるものであった。

その第一歩として、まずは水中での反応速度を定量的に測定し、触媒物性ならびに反応条件の影響を明らかにすることが重要であった。さらに、実用化のためには触媒反応機構の解明も必要と考えられた。

2. 研究の目的

本研究では、毒性金属として亜ヒ酸(As(III))およびセレン酸(Se(VI))を取り上げ、触媒物性と反応条件がAs酸化/Se還元反応に及ぼす影響を明らかにすることを第一の目的とした。その中で、申請当初に予定していた、AsのPt表面への化学吸着の有無や共存金属イオンの影響についても調べた。

また、触媒で活性化されることのない2価鉄(Fe(II))イオンの酸化反応挙動を調べて、As(III)酸化反応と比較検討することにより、As(III)酸化の触媒反応機構を明らかにすることを第二の目的とした。

さらに、As(III)と同様に除去処理が困難なSe(VI)の還元反応に対する担持Pt触媒の効果を明らかにすることを第三の目的とした。

3. 研究の方法

担持Pt触媒は、Pt原料としてジニトロジアンミン白金塩水溶液に触媒担体を含浸し、乾燥した後、空气中500℃で2h焼成することで得た。触媒担体には、ZrO₂、Al₂O₃、TiO₂、あるいはSiO₂を用い、主にAs(III)酸化反応に

おいてはZrO₂(触媒学会参照触媒 JRC-ZR0-3)、Se(VI)還元反応においてはTiO₂(日本エアロジル P-25)を用いた。

調製した触媒のPt粒子径はCO化学吸着量と透過型電子顕微鏡観察により評価した。

As(III)の酸化反応は、還流器と酸素供給口を備えた80℃のフラスコ中で純酸素を供給しながら行った。サンプリングした反応液は次のようにして分析した。As(V)の濃度はモリブデン酸を用いた比色定量法で決定した。一方、As(III)濃度は、誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP)を用いて測定したAsの総濃度からAs(V)濃度を差し引くことで求めた。

Se(VI)の還元反応は、上記と同じ還流器附属のフラスコを用い、あらかじめ反応溶液を窒素でパージしてから所定濃度のセレン酸と触媒を加え、続いて還元剤であるヒドラジン1水和物を加えることで行った。生成したSe(0)は水中に溶解しないため、溶液中のSe濃度をICPで測定することで反応の進行度を調べた。

4. 研究成果

4-1. As(III)酸化反応挙動

準備研究では反応量を定量出来ていなかったが、本補助金により誘導プラズマ発光分光分析装置(ICP)を購入できたため、反応原料である亜ヒ酸と反応生成物であるヒ酸を個別に定量することができるようになった。そこでまず、反応速度に強く影響する酸素供給速度依存性を調べた。図には示さないが、反応中の酸素供給速度が上がるとともに反応速度が大きくなり、160 mL/min以上で反応速度が一定となった。酸素供給速度の条件では触媒性能を評価できないため、以降の実験では酸素供給速度を160 mL/minとした。

次に触媒担体の影響を調べた。図1は担体を変えて調製したPt触媒の反応試験結果である。この反応溶液のpHは中性であり、本反応に有利な高pHにせずとも、反応が迅速に進行していることがわかる。予備実験ではTiO₂担体を用いていたが、ZrO₂担体の方が反応速度が速いことがわかった。同図中にはPt粒子径を示しているが、ZrO₂担体の場合にPt粒子径が最も小さくなった。Pt粒子径の影響については後述するが、Pt/ZrO₂触媒のPt表面積が最も大きかったために、反応速度が大きくなったと考えられる。

Pt/ZrO₂触媒におけるPtの触媒作用を確認するため、Pt/ZrO₂存在下とZrO₂のみの存在下で反応挙動を比較した。図2から明らかのように、ZrO₂だけが存在しても反応速度は非常に小さいが、Pt/ZrO₂触媒存在下では極めて速い速度で反応が進行した。また、90 min以内でAs(III)が完全に消費されたこともわかった。このようにPt触媒がAs(III)酸化反応を著しく促進することが明らかとなった。

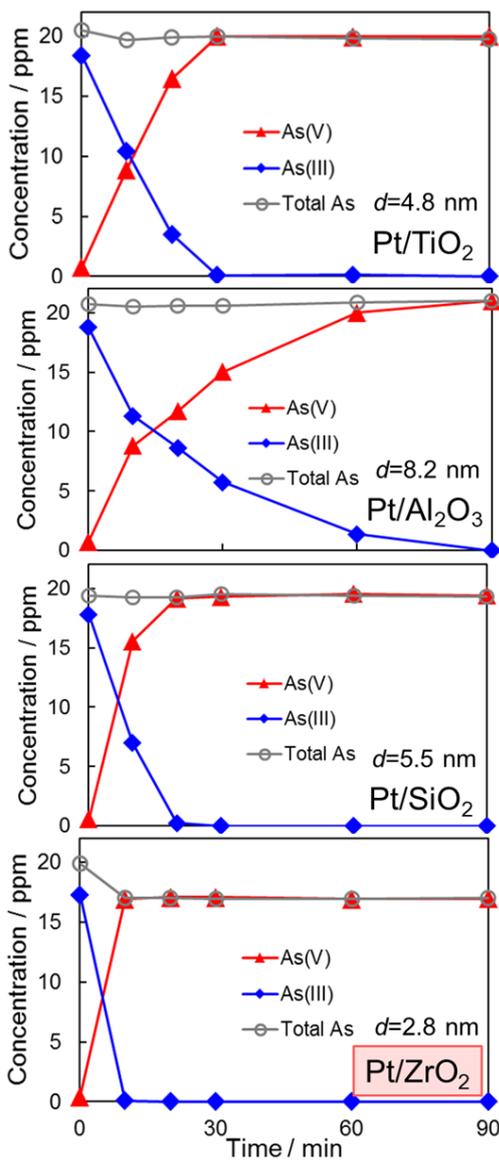


図1 As(III)酸化反応における担体効果

次にPt粒子径が反応特性に及ぼす影響について調べた。Pt粒子径の異なるPt/ZrO₂触媒を準備するため、350℃～650℃と焼成温度を変えて触媒を調製した。得られた触媒のPt粒子径は2.6～6.8 nmであった。それらの触媒の初期反応速度をCO吸着から得られたPt表面原子数で割ったターンオーバー頻度(TOF)をPt粒子径に対してプロットしたのが図4である。この図から、2.6 nm以上のPt粒子径はTOFにほとんど影響しないことが明らかとなった。すなわち、本反応系ではPt粒子径が小さいほど、活性点数が多くなるため、反応速度が向上することになる(図1のPt/ZrO₂)。

さらに、共存イオンが及ぼす影響と触媒の耐久性について調べた。金属精錬排水に良く含まれる鉄(III)あるいは銅(II)イオンの共存下で、As(III)の酸化反応速度を調べたが、As(III)の酸化反応速度はAs(III)単独の場合とほとんど変わらなかった。すなわち、鉄(III)あるいは銅(II)のように高酸化

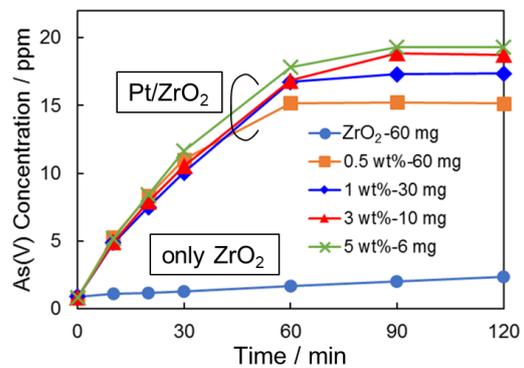


図2 Ptの反応促進効果

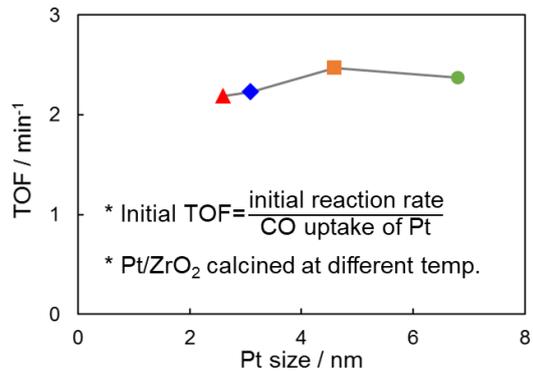


図3 As(III)酸化のTOFへのPt粒子径の影響

状態の共存イオンはAs(III)酸化活性に影響しないことが示唆された。また、同じPt/ZrO₂触媒を用いた反応試験を4回繰り返して行ったが、反応挙動はほとんど重なり、反応による触媒劣化は全く認められなかった。反応時間が90分と短い、この範囲では本触媒は十分な耐久性を有することが示された。

4-2. As(III)酸化の反応速度解析

触媒の実用化においては反応速度式を求めることが重要である。反応温度を20℃～80℃と変えて試験を行い、式(a)中の次数b=1と仮定し、式(b)のように整理してプロットした(図4)。

$$\frac{d[\text{As(V)}]}{dt} = k[\text{O}_2]^a [\text{As(III)}]^b \quad (\text{a})$$

$$\ln\left(\frac{[\text{As(V)}]_\infty - [\text{As(V)}]}{[\text{As(V)}]_\infty}\right) = -k[\text{O}_2]^a t \quad (\text{b})$$

いずれの温度でも式(b)の左辺は時間tに対して比例した。すなわち、式(a)右辺の次数b=1という仮定が正しかったこと、同時に酸素濃度[O₂]は反応中に一定であることが示された。ここで酸素濃度の次数を0.5とし、水中の酸素濃度に飽和溶解度濃度を代入することで、図5に示すように、kに対するArrheniusプロットを得た。この傾きとy切片から得られた活性化エネルギーと前指数因子は、それぞれ31 kJ/molと1.1 × 10³ L^{0.5}·mol^{-0.5}であった。この活性化エネルギーは化学反応としては、かなり小さい値である。

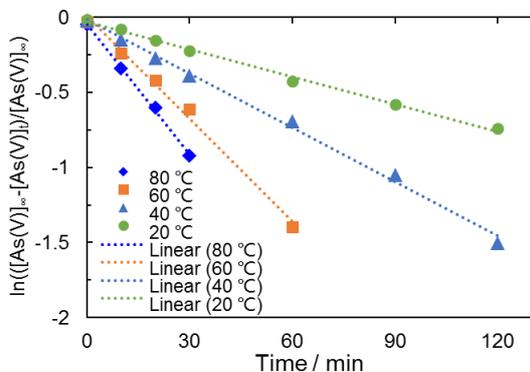


図4 As(III)酸化反応速度の温度依存性

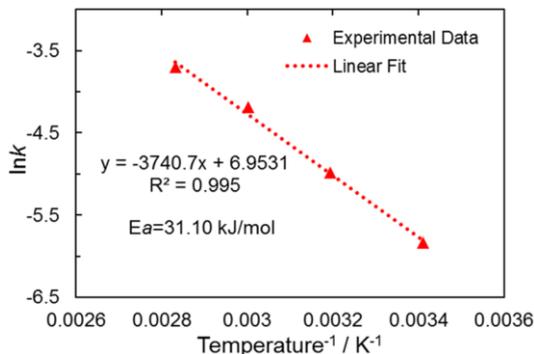


図5 As(III)反応のArrheniusプロット

4-3. As(III)酸化とFe(II)酸化の比較

以上のように、進行しにくい反応として知られているAs(III)酸化反応に対して、担持Pt触媒が著しい反応促進効果を示すことが明らかとなった。しかし、難酸化性の反応であるにもかかわらず、活性化エネルギーは非常に小さかった。この反応機構を考察するため、より単純なイオンであるFe(II)を取り上げ、As(III)酸化に用いたものと同じ触媒を用いて、Fe(II)の酸化反応挙動を調べた。

As(III)酸化と同様の実験をFe(II)酸化反応においても行った。それらの結果は省略するが、Fe(II)酸化においてもPt触媒の著しい反応促進効果が認められた。図6は、図3と同じ触媒を用いて調べたFe(II)酸化活性のPt粒子径依存性である。図3と同様に、Fe(II)酸化のTOFはPt粒子径にほとんど影響されなかった。図3よりもTOFが大きい理由は、相対的にFe(II)酸化反応が進行しやすいためと考えられる。

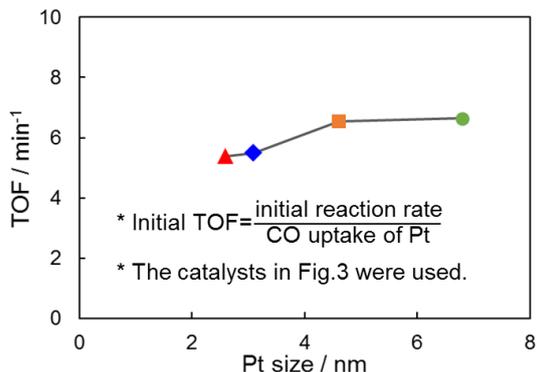


図6 Fe(II)酸化のTOFへのPt粒子径の影響

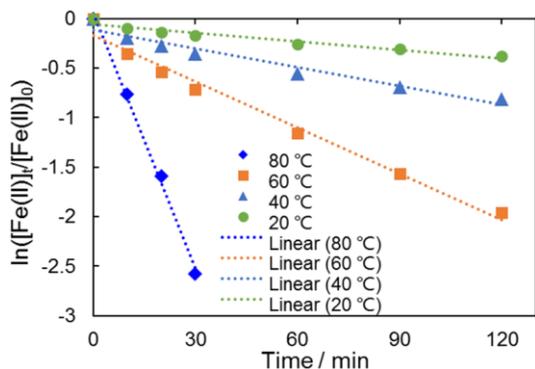


図7 Fe(II)酸化反応速度の温度依存性

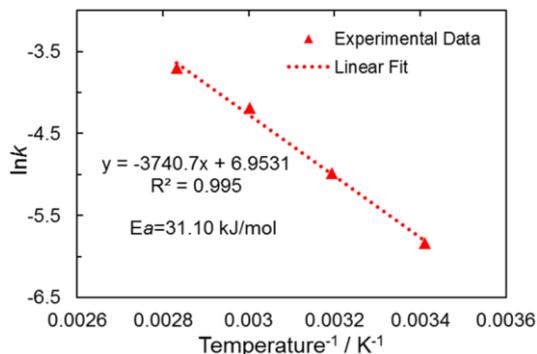


図8 Fe(II)酸化反応のArrheniusプロット

次に、Fe(II)酸化の反応速度解析結果を図7、図8に示す。As(III)酸化と同様にFe(II)濃度に対して1次の反応挙動を示した。またArrheniusプロットより求めた活性化エネルギーと前指数因子は、それぞれ56 kJ/molと $2.6 \times 10^3 \text{ L}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-0.5}$ であった。これらの値は、As(III)酸化反応における値よりも少し大きいものの、酷似している。

このようにTOFのPt粒子径依存性ならびに反応速度解析結果がAs(III)酸化とFe(II)酸化で酷似していたことは、両反応の律速段階が同じであることを示唆している。本実験条件ではFe(II)は水が配位した単純なイオンであり、Pt上で活性化されるとは考えられない。それにもかかわらずPt触媒が酸化反応を促進したことは、Ptが溶存酸素を活性化したためと考えられる。したがって、As(III)も触媒上で活性化されてはならず、Pt触媒が溶存酸素を活性化しているために反応速度が著しく高くなったと考えられる。しかし、Pt触媒の役割が酸素の活性化だけで、As(III)酸化の反応促進効果をすべて説明できたとは考えにくい。本反応機構についてはさらなる検討が必要である。

その一つとして、As(III)の化学吸着量測定を行った。As(III)がPt上に強く吸着していれば、As(III)が活性化される可能性があるからである。As(III)の触媒上への吸着量は、As(III)濃度に依存するものの、反応条件付近での吸着量は溶液中のAs(III)の約10%で、存在するPtのモル数と同程度であった。しかし、ZrO₂担体のみへの吸着量でも同じ値が得られ、その差はわずかであった。すなわち、As(III)

はPt上に強く吸着していないことが示唆され、これは上述の反応機構を支持するものである。

4-4. Se(VI)還元反応に対するPtの効果

As(III)と同様に、除去困難な毒性物質であるSe(VI)のヒドラジン還元反応に対する担持Pt触媒の反応促進効果を調べた。

図9に異なる担体に白金を担持した触媒を用いたSe(VI)還元反応結果を示す。無触媒の場合、ヒドラジンを添加しているにもかかわらず、還元反応がほとんど進行していない。それに対して、Pt触媒の存在下では反応率10%~20%程度まで反応が進行している。すなわち、担持Pt触媒は、Se(VI)のヒドラジン還元反応においても著しい反応促進効果を有することがわかった。

担体の相違においては、As(III)酸化とは異なり、TiO₂担体を用いた触媒が最も高活性となった。図9の経時変化に着目すると、ZrO₂とAl₂O₃担体の場合は反応開始後1時間で反応が停止している。それに対してTiO₂担体の場合は反応開始後4時間まで反応が停止することはなかった。すなわち、TiO₂に担持したPt触媒は、他の担体を用いた触媒よりも長寿命になることがわかった。しかし、Pt担持量を上げると、TiO₂担体の場合でも反応開始1時間程度で反応が停止した。

この触媒劣化の原因を調べるため、反応後の触媒のキャラクタリゼーションを行った。その1例として、反応後の20wt%-Pt/TiO₂触媒のSTEM-EDX分析を行った結果を図10に示す。明視野 (BF-STEM) で黒い球状部分、暗視野 (DF-STEM) で白い球状部分がPtであり、そこに接触した棒状の部分はSe種であった。さらにX線回折測定により、この棒状部分は金属Seと同定された。これらの結果は、反応生成物である金属SeがPt表面に析出していることを示している。したがって、Se(VI)還元反応中における触媒劣化は、生成物である金属SeがPt表面を被覆することが原因であると考えられ、またSe析出挙動が担体によって異なり、Pt触媒の寿命に影響していると考えられた。

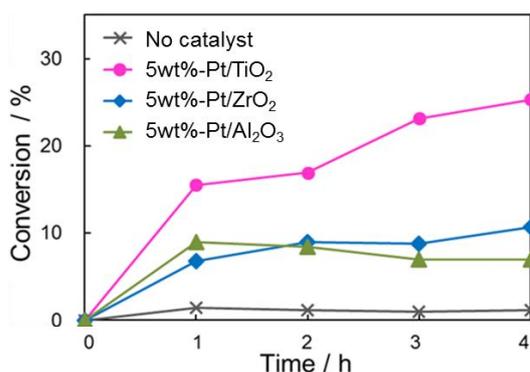


図9 Se(VI)還元反応における担体効果

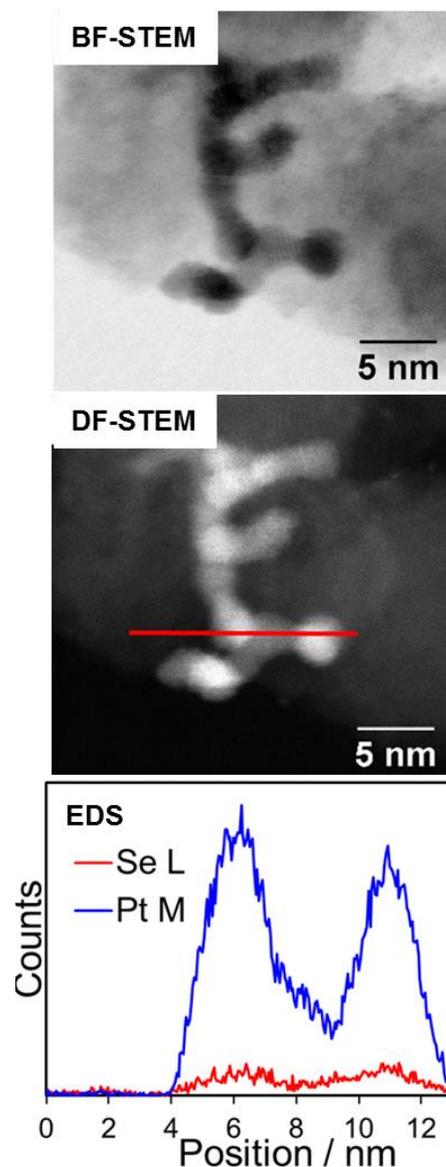


図10 反応後の触媒のSTEM-EDX分析

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

① Jinxian Zhao, Hideki Matsune, Sakae Takenaka, Masahiro Kishida

“Reduction of selenate with hydrazine monohydrate over Pt catalysts in aqueous solution”, Chemical Engineering Journal, Vol.308, 2017, 963-973

② Jinxian Zhao, Hideki Matsune, Sakae Takenaka, Masahiro Kishida

“Rapid and efficient catalytic oxidation of As(III) with oxygen over a Pt catalyst at increased temperature”, Chemical Engineering Journal, Vol.325, 2017, 270-278.

[学会発表] (計 3 件)

① Jinxian Zhao, Hideki Matsune, Sakae Takenaka, Masahiro Kishida

“Study of reductive reaction of selenate with hydrazine over metal oxide-supported Pt catalyst in aqueous solution”, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015) (Hawaii, USA), Dec. 2015.

② 岸田昌浩, 趙金仙, 松根英樹, 竹中壮

“担持白金触媒を用いた亜ヒ酸の水中酸化反応特性”, 化学工学会48回秋季大会 (徳島大), 2016年9月

③ Masahiro Kishida, Jinxian Zhao, Hideki Matsune, Sakae Takenaka

“Oxidation of Arsenious Acid over Supported-platinum Catalysts in Aqueous Solution (2)”, 化学工学会第82年会 (芝浦工大), 2017年3月

[図書] (計 0 件)

[産業財産権] (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸田 昌浩 (Masahiro KISHIDA)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 60243903

(2) 研究分担者

竹中 壮 (Sakae TAKENAKA)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
(現 同志社大学理工学部・教授)
研究者番号: 10302936

松根 英樹 (Hideki MATSUNE)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 10380586