

機関番号：101010

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560717

研究課題名（和文）硝酸イオン汚染水の触媒法浄化における水中共雑物の影響とその対策に関する研究

研究課題名（英文）Studies on effect of materials containing in groundwater for catalytic purification of groundwater polluted with nitrate and countermeasure development

研究代表者

神谷 裕一 (KAMIYA YUICHI)

北海道大学・大学院地球環境科学研究所・准教授

研究者番号：10374638

研究成果の概要（和文）：農地への過剰な施肥を原因とする地下水の硝酸イオン汚染が顕在化している。蒸留水中の硝酸イオンをほぼ完全に窒素ガスへと還元分解できる銅-パラジウム合金触媒は、地下水に含まれる塩化物イオンによる反応阻害を受けるため実際の汚染地下水浄化には不適であった。一方、スズ-パラジウム合金触媒は塩化物イオンによる阻害を受けず、汚染地下水中の硝酸イオンを効率的に還元浄化した。また、白金修飾酸化チタンとスズ-パラジウム合金触媒を水中に共存させた反応系は、汚染地下水中の硝酸イオン光還元分解反応を迅速に進行させた。

研究成果の概要（英文）：Pollution of groundwater with nitrate caused by overfertilization is increasing problem in the world. Active carbon-supported Cu-Pd catalyst decomposed almost all nitrate into nitrogen gas by the hydrogenation in water. However, the Active carbon-supported Cu-Pd catalyst was remarkably deactivated by chlorine contained in groundwater for remediation of actual groundwater. In contrast, active carbon-supported Sn-Pd catalyst showed high catalytic performance even in the reaction solution containing chlorine and remediated the actual groundwater polluted with nitrate. The reaction system consisted of platinum-modified titanium oxide and Sn-Pd/Al₂O₃ promoted effectively photocatalytic reduction of nitrate in the actual groundwater.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：環境浄化触媒

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：地下水浄化、硝酸イオン、水素化、水中共雑物、パラジウム合金触媒、フミン酸、オゾン酸化、水中共存イオン

1. 研究開始当初の背景

窒素肥料の化学合成法の確立によって、

農作物の大量生産が可能になった。しかし、これに伴い農地への過剰な施肥による地下

水の窒素化合物、特に硝酸イオンによる汚染が世界各地で顕在化するようになった。硝酸イオンを含む水を多量に摂取すると、メトヘモグロビン血症を引き起こし、乳幼児では死亡例も多数報告されている。EU 諸国では、一部の井戸が閉鎖されている。日本においても、国内の 5%の井水から環境基準以上の硝酸イオンが検出されている。近年では、発展途上国においても農業の欧米化が急速に進行しているため、世界的な井戸の閉鎖、すなわち清浄な飲料水の永続的な確保が困難になることが懸念されている。

このように、硝酸イオンによる地下水の汚染源は広範に渡り、かつ施肥は農作物生産には不可欠なため、汚染源での封じ込めは難しい。ゆえに、適切な方法を用いて汚染水に含まれる硝酸イオンを除去もしくは分解除去するしかない。微生物同化や膜分離等のような生物学的、物理化学的手法による硝酸イオン汚染地下水の浄化が研究されているが、処理速度とコストの点で未だ実用には至っていない。

アルミナに担持されたパラジウム合金触媒、特に銅-パラジウム合金が、水中硝酸イオンの水素化還元反応に活性を示すことが、1989 年にドイツの研究者によって報告されて以来、固体触媒法による汚染地下水の還元浄化が精力的に検討されてきた。固体触媒法は、原理的に反応速度を大きくすることができ、硝酸イオンを無害な窒素ガスへと分解できること、さらに運転管理も容易なことから大いに注目されている。固体触媒法の問題は、硝酸イオンを水素化還元した場合に飲用に適さないアンモニアが生成することであり、その抑制が固体触媒法を実用化するための必須事項である。

研究代表者を含む研究グループは、本課題の研究を開始する以前に、組成を精密に制御した活性炭担持銅-パラジウム合金触媒 (Cu-Pd/AC) が、蒸留水中の硝酸イオンをほぼ完全に窒素ガスへと還元分解することを見いだしている。しかし、実際の汚染地下水には、硝酸イオンの他にも様々なアニオン、カチオン、水溶性有機物が含まれており、これらが Cu-Pd/AC の触媒性能に影響を与える可能性がある。

2. 研究の目的

本研究課題では、地下水中に含まれるアニオン、カチオン、水溶性有機物が水中硝酸イオンの水素化還元反応に対する Cu-Pd/AC の触媒性能に与える影響を詳細に調べるとともに、仮に触媒性能を低下させることがあった場合には、それを回避する対策を開発することを目的とする。また、開発した方法により、硝酸イオンで汚染された実際の地下水の浄化に取り組む。

3. 研究の方法

(1) 触媒調製

① Cu-Pd/AC 触媒の調製

Cu-Pd/AC 触媒 (3.6 wt%Cu-2 wt%Pd, Cu/Pd モル比は 3) は、PdCl₂ 水溶液および Cu(NO₃)₂ 水溶液を活性炭 (和光純薬製、ヤシ柄原料活性炭、表面積 1022 m² g⁻¹) に逐次的に含浸し、373 K で 1 日乾燥した後、523 K で 4 時間焼成して調製した。触媒反応の直前に、金属量の 5 モル倍の NaBH₄ で還元した。

② Sn-Pd/AC 触媒および Sn-In/AC 触媒の調製

Sn-Pd/AC 触媒および Sn-In/AC 触媒は、Cu(NO₃)₂ 水溶液の代わりに SnCl₄ 水溶液および InCl₃ 水溶液を用いたことを除き、①と同様の方法で調製した。

(2) 水素ガスによる水中硝酸イオン還元反応

水素ガスを還元剤とした水中硝酸イオン還元反応は、固定床気-液流通式反応装置を用いて行った。反応器出口の水溶液および気体を別々に採集し、それぞれフィールドインジェクションアナリシス分析およびガスクロマトグラフィーによって、水中の NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺、N₂、N₂O を定量した。

反応溶液は、硝酸ナトリウムを蒸留水に溶解する事で調製した (溶液 A、NO₃ 濃度 100 ppm = 1.6 mmol dm⁻³)。種々のアニオン、カチオンが共存する硝酸イオン反応溶液は、溶液 A に NaCl、Na₂SO₄、MgSO₄、CaSO₄、K₂SO₄ をそれぞれ溶解して調製した。

硝酸イオンで汚染された実際の地下水として、北海道北見市郊外の井水で採取したものを用いた。地下水に含まれるカチオン、アニオン、金属類および水溶性有機物は、イオンクロマトグラフ (Tosho IC-2000)、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (Shimadzu ICPS-7000)、TOC 計 (Shimadzu TOC-5000) を用いて測定した。

(3) 光触媒反応による水中硝酸イオン光還元

光触媒を用いた水中硝酸イオン光還元分解は、8 W-LED ランプを光源に用いバッチ式反応装置にて行った。水中の NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺ はイオンクロマトグラフ (Tosho IC-2000) を用いて定量した。

(4) アニオン交換膜を使った水中硝酸イオンの膜分離

アニオン交換膜によって中央を仕切られたパイレックスガラス製の膜分離装置を用い、右室に硝酸ナトリウム水溶液、差室に塩化ナトリウム水溶液を入れ、左右室の硝酸イオン濃度、塩化物イオン濃度の時間変化を測定した。それぞれの濃度は、イオンクロマトグラフ (Tosho IC-2000) を用いて定量した。

4. 研究成果

(1) Cu-Pd/AC 触媒による実地下水の浄化実験

表 1 に示したように、北見市で採取した地下水には、環境基準(20 ppm)以上の NO_3^- の他に、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、水溶性有機物 (Total Organic Carbon; TOC) が含まれていた。

表1

北見市で採取した地下水に含まれる成分

成分	濃度 ^a /ppm
NO_3^-	66.1
NO_2^-	<0.1
Cl^-	18.5
SO_4^{2-}	114.5
Na^+	2.8
Mg^{2+}	18.0
Al^{3+}	0.1
K^+	25.1
Ca^{2+}	59.7
TOC ^b	5.2

^appm = mg dm^{-3}

^b水溶性有機物 (Total Organic Carbon)

Cu-Pd/AC 触媒を使って地下水中の NO_3^- の水素化還元浄化を行った際の反応の経時変化を図 1 に示す。硝酸ナトリウムを蒸留水に溶解した溶液 A (図中の PN water) の場合は、高い NO_3^- 転化率および高い N_2 選択率 (低い NH_4^+ 選択率) を示した。しかし、反応溶液を地下水に切り替えると (図中の GR water)、 NO_3^- 転化率の低下、 N_2 選択率の低下および望ましくない NH_4^+ への選択率の上昇が確認された。触媒性能は、反応溶液を再び溶液 A に切り替えても改善されなかったことから、地下水中では触媒が不可逆的に劣化することが分かった。

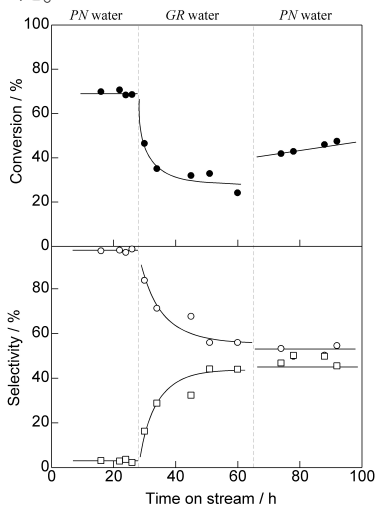


図 1 Cu-Pd/AC 触媒を使って地下水中の NO_3^- の水素化還元浄化を行った際の反応の経時変化。(○) N_2 選択率、(□) NH_4^+ 選択率

地下水中での Cu-Pd/AC 触媒の性能低下原因を明らかにするために、溶液 A に地下水中に含まれるアニオン、カチオン、金属をそれぞれ添加して反応を行ったところ、 Cl^- を添加した場合にのみ、触媒性能の低下が見られた。このことは、 Cl^- が地下水中での Cu-Pd/AC 触媒の性能低下を引き起こす原因物質であることを示している。しかし、 Cl^- が Cu-Pd/AC 触媒に与える影響は可逆的であり、反応溶液を溶液 A に戻すと、触媒性能はほぼ初期の値にまで回復した。地下水中には水溶性有機物も存在するので、それが触媒性能の低下を引き起こしたと考えられる。そこで、地下水にオゾンガスを吹き込んで (1 mol h^{-1} , 6 時間) 地下水中の水溶性有機物濃度を 5.2 ppm から 1.6 ppm まで低減させ、再び触媒反応を行ったところ、触媒性能の低下が大幅に緩和された。以上の結果より、地下水中での Cu-Pd/AC 触媒の性能低下は、 Cl^- および水溶性有機物によって引き起こされたと結論した。

(2) 塩化物イオン耐性の高い活性炭担持 Pd 合金触媒の探索

(1) で述べたように地下水中の水溶性有機物については、オゾンガスによる地下水の前処理によって Cu-Pd/AC 触媒への影響を抑制する事ができる。 Cl^- は Cu との親和性が高く、Cu-Pd/AC 触媒の Cu サイトに吸着することによって触媒性能の低下を引き起こすと考えられる。しかし、 Cl^- のみを地下水から選択的に除去する方法は、これまで知られて無い。すなわち、Cu-Pd/AC 触媒を用いる限りは、 Cl^- による触媒性能低下を回避することはできない。Pd/AC 触媒では NO_3^- の水素化還元反応に活性を示さない事から、 NO_3^- を活性化する第二成分の Pd/AC 触媒への添加は不可欠である。そこで、Pd/AC に種々の第二成分を添加した触媒を調製し、 Cl^- が水中に存在する場合としない場合の水中硝酸イオン還元反応を行って塩化物イオン耐性の高い AC 担持 Pd 合金触媒の探索を行った。その結果、Sn-Pd/AC 触媒および In-Pd/AC 触媒が、 Cl^- が水中に共存した場合にも触媒性能の低下が少ないことを見いだした。特に Sn-Pd/AC 触媒は、Cu-Pd/AC 触媒よりも高活性であり、かつ Cu-Pd/AC 触媒に匹敵する高い N_2 ($+\text{N}_2\text{O}$) 選択率を示す優れた触媒であった。

図 2 に示したように、Cu-Pd/AC 触媒は Cl^- が水中に存在する場合に触媒活性および選択性が大きく低下するが、Sn-Pd/AC 触媒は Cl^- が存在した場合にもその触媒性能が保持された。

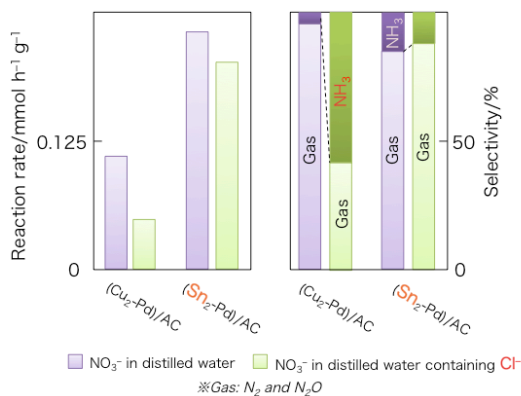


図2 水中にCl⁻が存在する場合としない場合のCu-Pd/AC触媒およびSn-Pd/AC触媒による水中硝酸イオン還元反応の結果。

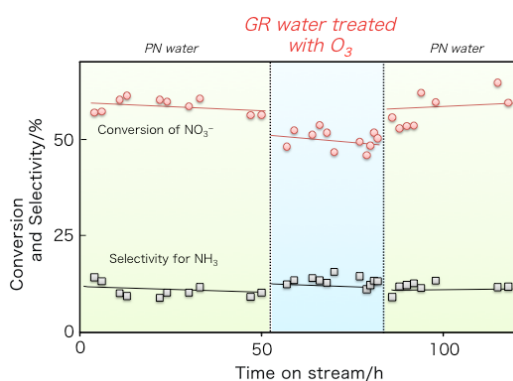


図3 Sn-Pd/AC触媒を使ってオゾン酸化前処理を施した地下水中のNO₃⁻の水素化還元反応の経時変化。

Sn-Pd/AC触媒を使って実地下水の浄化を試みたが、Cu-Pd/AC触媒と同様に水溶性有機物によって触媒性能が低下した。そこで、オゾンガスによって地下水の前処理を施した後、Sn-Pd/AC触媒を使って浄化した。図3に示すように、汚染地下水のオゾン酸化前処理とSn-Pd/AC触媒による水素化還元を組み合わせることで、地下水中の硝酸イオンを飲用可能なレベルにまで低減させることに成功した。

(3) 光触媒反応による水中硝酸イオン光還元

これまで述べてきたようにSn-Pd/AC触媒を用いても、地下水に含まれる水溶性有機物をオゾン酸化前処理によって除去する必要がある。しかし、このような前処理行程はプロセスを煩雑にするため、地下水の前処理を必要としない、より簡便な方法を開発する必要がある。硝酸イオン還元反応の最中に、同時に水溶性有機物を分解する方法があれば、問題を解決できる可能性がある。酸化チタンなどの光触媒は、照射下で有機物を光

酸化分解することが知られている。そこで、光触媒とSn-Pd合金触媒を反応系内に共存させての、照射下での水中硝酸イオン光還元反応を検討した。

光触媒には、紫外光照射下での有機物光分解に高い活性を示すPt修飾TiO₂を、Sn-Pd合金触媒として担体による紫外光吸収を避けるためγ-アルミナを担体とするSn-Pd/Al₂O₃触媒を水中に共存させ、エタノール(犠牲剤)存在したでの硝酸イオン光還元反応を行ったところ、硝酸イオンは迅速にN₂へと光分解した。この時のNH₄⁺選択率は10%程度と低い値に抑制された。Pt/TiO₂触媒のみ、Sn-Pd/Al₂O₃触媒のみでは、硝酸イオン還元反応はほとんど進行しなかったことから、両触媒の共存は必須であった。また両触媒が共存しても暗所では反応が進行しなかったことから、反応は光触媒的に進行することが分かった。本反応系の反応速度は、Pt/TiO₂にSn-Pd合金を担持した触媒を用いた系よりも速く、本反応系は優れた光触媒反応系であることが確かめられた。

最適化された反応条件下において、実際の地下水中の硝酸イオン光還元反応を行ったところ、地下水に前処理を施さなくても硝酸イオンは速やかに分解され、反応の概念が実証された。しかし、地下水浄化においては生成物の90%以上が飲用に不適なNH₄⁺であり、N₂もしくはN₂Oなどのガス状生成物への選択性向上が、本反応系の解決すべき課題であることが分かった。

(4) アニオン交換膜を使った水中硝酸イオンの膜分離

(3)でも述べたように地下水に含まれる水溶性有機物は、水素ガスを還元剤とした水中硝酸イオン還元分解を阻害する。水溶性有機物を酸化分解するのではなく、逆に地下水から硝酸イオンのみを選択的に除去することができたのならば、硝酸イオンを除去した地下水を飲用とし、選択的に除去した硝酸イオンを別の反応プロセスを使って水素化還元することによっても清浄な飲料水を確保することができる。

セパレーターとしてアニオン交換膜(旭硝子製セレミオン)を用い、右室に硝酸ナトリウム水溶液、左室に塩化ナトリウム水溶液を入れ、各室の硝酸イオン濃度の時間変化を測定したところ、約10時間で硝酸イオンはほぼ量論的に左室に移動し、逆に塩化物イオンは右室に移動した。この方法を実地下水浄化に適用したところ、地下水の硝酸イオンを飲用可能濃度にまで低減させることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Yi Wang, Yoshinori Sakamoto, Yuichi Kamiya, Remediation of actual groundwater polluted with nitrate by the catalytic reduction over a copper-palladium supported on active carbon, Applied Catalysis A: General, 査読有, 361 巻, 2009 年, 123-129 ページ.

[学会発表] (計 7 件)

① 近藤浩史、阿部竜、神谷裕一、Pt/TiO₂ と Sn-Pd/Al₂O₃ 共存下での水中硝酸イオンの光還元反応、第 106 回触媒討論会、2010 年 9 月 17 日、山梨大学 (甲府)

② Hirofumi Kondo, Ryu Abe, Yuichi Kamiya, Selective photocatalytic reduction of nitrate to nitrogen molecules in aqueous suspension of Pt/TiO₂ and Sn-Pd/Al₂O₃, The 6th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & The 5th Asia Pacific Congress on Catalysis, 2010 年 7 月 19 日、札幌コンベンションセンター (札幌)

③ Yuichi Kamiya, Remediation of groundwater polluted with nitrate by using catalytic and photocatalytic systems, 日本化学会第 90 春季年会、2010 年 4 月 28 日、近畿大学 (東大阪)

④ 近藤浩史、阿部竜、神谷裕一、Pt/TiO₂ と Sn-Pd/Al₂O₃ を用いた紫外光照射下における水中硝酸イオン還元、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 4 月 27 日近畿大学 (東大阪)

⑤ Yuichi Kamiya, Catalytic and photocatalytic reduction of nitrate to nitrogen molecules in groundwater, FHI-CRC Joint Symposium, 2010 年 4 月 1 日、北海道大学触媒化学研究センター (札幌)

⑥ 倉持祥子、坂本啓典、神谷裕一、塩化物イオン耐性の高い Pd-Sn/活性炭触媒による水中硝酸イオン還元、第 104 回触媒討論会、2009 年 9 月 29 日、宮崎大学 (宮崎)

⑦ Yoshinori Sakamoto, Mitsuru Kanno, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, Cu-Pd bimetal cluster supported on active carbon as highly active and selective catalyst for hydrogenation of nitrate in water, 14th International Congress on Catalysis, 2008 年 7 月 15 日、COEX コンベンションセンター (ソウル)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神谷 裕一 (KAMIYA YUICHI)

北海道大学・大学院地球環境科学研究院・准教授

研究者番号：10374638

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし