

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410197

研究課題名(和文) 金属担持触媒を用いた硝酸イオン含有排水の高速浄化法の開発

研究課題名(英文) Development of purification method of nitrate-containing wastewater using metal supported catalyst

研究代表者

三上 一行 (MIKAMI, IKKO)

東海大学・理学部・准教授

研究者番号：80433902

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：工業排水等に含まれるような高濃度の硝酸イオンを高速でかつ高窒素選択的に処理する触媒の開発に関する検討を行った。ギ酸を還元剤としたとき、Pd-In触媒が高活性・低アンモニア選択性を示すことを明らかにした。比較的低いIn/Pd比(0.2)の場合や、担体にPdが高い分散状態で担持されたときに高活性、高窒素選択性が得られた。反応溶液に硫酸イオンなどが共存すると分解速度は大きく低下したが、硝酸イオン吸着材を担体にするとその速度低下を低減できた。実用に向け、成型体触媒を調製し流動床装置で評価を行い、良好に硝酸イオンを分解除去できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：Various supported bimetallic catalysts were investigated for the reduction of nitrate using formic acid as the reductant to eliminate high concentrations of nitrate (several hundred ppm or more) in wastewater. In a comparison of various metal species, Pd-In exhibited high catalytic activity for nitrate reduction with low selectivity for ammonium ions. High activity and high selectivity for dinitrogen were obtained when In/Pd ratio was relatively low (0.2) or when Pd was loaded in a highly dispersed state on support. Decomposition rate greatly decreased when sulfate ions and the like coexisted in the reaction solution. However, decrease of decomposition rate was suppressed when nitrate ion adsorbent was used as a support. For practical use, molded catalysts were prepared and evaluated by a fluidized bed apparatus, demonstrating that nitrate could be decomposed and removed satisfactorily.

研究分野：触媒化学

キーワード：水処理 触媒 硝酸イオン 還元

### 1. 研究開始当初の背景

硝酸イオンはメトヘモグロビン血症を引き起こすなど人体に有害であり、また湖沼や閉鎖性海域の富栄養化の原因となり環境に悪影響を与えることから、環境基準や排水基準が設けられている。硝酸イオンを含む排水は、化学工業や火力発電所、更には飲食店、商業施設、畜産設備など幅広い事業所から排出されるが、硝酸イオンは吸着、沈殿が起こりにくく通常の浄水操作では水からの除去が難しい。従来の中硝酸イオンの除去には、微生物を用いた生物処理法があるが、運転管理が煩雑なこと、処理速度が小さく処理設備が大型となること、多量の汚泥が発生すること等の問題があり、特に小規模な事業所での導入は困難である。また、逆浸透膜法などの物理的な除去法も適用例があるが、回収した高濃度硝酸イオン二次廃水の処理が必要である。排水基準に対応することが困難な業種に対しては、現在でもより規制値の緩い暫定基準が適用されているが、このような暫定措置が継続されているのは、コスト面で優れた処理方法が実用化されていないことが大きな要因である。本課題では、これらの課題を克服するコンパクトで簡便な硝酸イオン含有排水の処理法の開発を目指す。

### 2. 研究の目的

人体に有害で、環境に悪影響を及ぼす恐れのある硝酸イオンを含む排水の新たな処理法として、Pdと第二成分を酸化物上に担持したものを触媒とし、ギ酸を始めとする水への溶解度の高い還元剤を用いた還元除去法の開発を行う。数百ppm～数%という比較的高濃度で水中に含まれる硝酸イオンを、高速でかつ還元反応で窒素以外に副成するアンモニアや亜酸化窒素の生成を低く抑えて処理することのできる高機能触媒の開発や、反応条件の確立、実用の際問題となる共存成分の影響等について検討を行い、本法を新たな硝酸イオン排水の処理法として提示する。また、処理効率の向上につながるよう、触媒成分の役割や、反応の機構を明らかにする。

### 3. 研究の方法

工業排水等に含まれるような高濃度の硝酸イオンを高速でかつ高窒素選択的に処理できる触媒の開発や反応条件の最適化、およびこの反応系の特徴(反応機構や速度論的特徴など)を解明する。有効な触媒種を明らかにしたのち、その触媒を用いて、反応温度やpH、硝酸イオン/ギ酸濃度比などを変えて反応を行い、活性や選択率に影響を与える因子を解明し、反応条件を最適化する。また、成分組成比や成分の担持条件等の検討により、高機能触媒となる条件を見出す。これらの検討時に、生成物や中間体の詳細な測定を行うことにより、この反応の反応機構や速度論的な特徴を明らかにする。還元剤としてギ酸以外で有効に機能するものを探索し、見出され

た場合には最適な触媒や反応条件の検討を行う。実排水の処理で問題となることが考えられる共存物質の影響を調査する。本法と光触媒法を組合せた、窒素含有排水の総合的処理システムの検証を行う。

### 4. 研究成果

高速で高窒素選択的に硝酸イオン排水を処理する高機能触媒の開発および反応条件の確立、反応機構の解明等に関して、主に以下の事柄が明らかとなった。

#### (1) 活性種の選定

種々の金属をTiO<sub>2</sub>に担持した触媒を調製し、ギ酸を還元剤とした硝酸イオン還元に対する触媒性能を評価した(図1)。その結果、PdとInを組み合わせた場合に、硝酸イオンの分解速度が大きく、かつ少なくしたいアンモニアウムイオン生成を低く抑えて処理できることが明らかとなった。

この組み合わせの場合、比較的少量の担持量であっても効率よく複合サイトが形成され、担持量が少なくても高い活性が得られることがわかった(図2)。また、担持量や触媒調製条件の変化に伴う活性や生成物の選択率の変化は小さく、安定した触媒性能が得られることが明らかとなった。

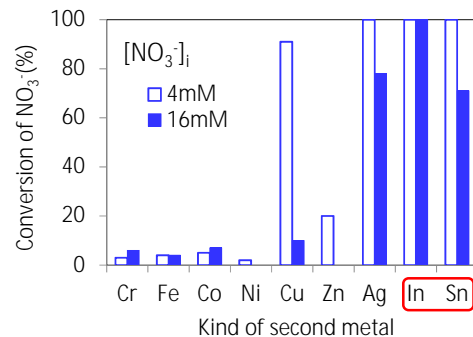


図1 Pd-M/TiO<sub>2</sub>の活性比較  
Pd:5wt%, M/Pd モル比=0.8

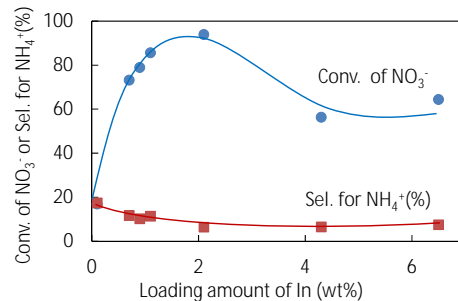


図2 Pd-In/TiO<sub>2</sub>触媒のIn担持量の影響  
Pd:5wt%

#### (2) 気相中生成物の測定

これまで詳細な検討が行われていなかった気相中生成物の定量を、PdとInをTiO<sub>2</sub>に担持した触媒を用いて行った。気相中の反応

生成物として、窒素と亜酸化窒素が検出され、その比は反応条件や触媒組成によって大きく変化することがわかった(図3)。温室効果が大きく生成を低く抑えたい亜酸化窒素の選択率は高温条件およびPd含有量の多い触媒を用いる条件で低くなることが明らかとなった。また、亜酸化窒素の選択率は反応条件によって大きく変化し、ギ酸/硝酸イオン比や初期硝酸イオン濃度が低く、触媒量や硝酸イオン分解率が高い条件で亜酸化窒素の選択率が低減されることが明らかとなった。

さらに、水素の定量から、用いたギ酸が効率よく硝酸イオン還元反応により消費されているか検証したところ、In含有率の高い条件で水素の検出量が少なくギ酸が硝酸イオン還元反応に効率よく用いられていることがわかった。

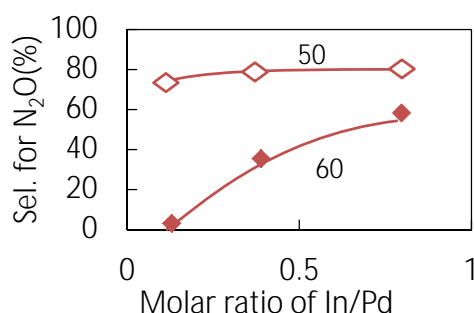


図3 In/Pd比と反応温度がN<sub>2</sub>O選択率に与える影響。触媒5wt%Pd-In/TiO<sub>2</sub>

### (3) 共存する成分が、硝酸イオン還元の分解速度や生成物の選択率に与える影響の調査

Pd-In/TiO<sub>2</sub>を用い、陰イオン種として塩化物イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、酢酸イオンを共存させて反応を行ったところ、酢酸以外は分解速度が低下する現象が見られ、特に塩化物イオン、リン酸イオン共存下では比較的低濃度で共存した場合でも、硝酸イオン分解速度の低下が見られた(図4)。

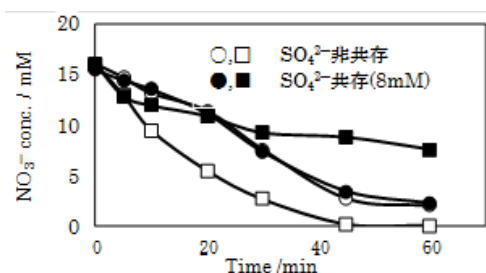


図4 共存成分の影響  
Pd-In/TiO<sub>2</sub>(□,■), Pd-In/機能炭(○,●)

### (4) 触媒担体種の選定

担体をTiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、活性炭としたPd-In触媒を用い比較した(表1)。活性は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた場合が最も高く、次いでTiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、活性炭の順であった。また、生成物の選択率は担体種によって大きく異なり、最も

高い窒素選択率が得られたのはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体の場合であった。また、TiO<sub>2</sub>やSiO<sub>2</sub>担体ではアンモニウムイオンの生成が少なかった。これらの選択率の違いは、Pd粒子の大きさが反映されていることを示す結果が得られた。

硝酸イオン吸着能の高い物質(カルシウム処理した木質炭化物:機能炭、陰イオン交換樹脂、ハイドロタルサイト)を担体に用いたPd-In触媒について比較した。陰イオン交換樹脂が最も硝酸イオン吸着量が多く、硝酸イオン分解活性が高かったが、生成を低く抑えたいアンモニウムイオン選択率は木質炭化物が最も低かった。これらの担体を用いることで、活性金属近傍の硝酸イオン濃度が高く、分解速度・窒素選択率の向上を期待したが、いずれの試料もTiO<sub>2</sub>担体触媒よりも低活性・高アンモニウムイオン選択的であり、期待した効果は得られなかった。しかし、反応溶液における共存イオンの影響について調べたところ、硫酸イオンやリン酸イオン共存時による分解速度の低下がこれらの吸着材を担体とすることで大幅に抑えられることが明らかになった(図4)。

表1 担体種の比較

担体	Pd 粒径/nm	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 分解率*1 (%)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 選択率(%)	N <sub>2</sub> 選択率(%)
TiO <sub>2</sub>	4.6	90	4	9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6	97	8	42
SiO <sub>2</sub>	5.8	66	3	0
AC	1.8	44	-	22

Pd-In触媒, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>i</sub>=16mM, 50℃, \*1 30分後

### (5) 成型体触媒の作成および評価

実用に向けた検討として、粉体状から成型体(球状多孔質体)へのTiO<sub>2</sub>担体の変更を試みた。球状多孔質体の調製条件について検討を行い、Ti前駆体濃度や焼成温度の最適化を行った。また、この球状多孔質体にPd-Inを担持した触媒を調製し、性能の評価を行った。粉体状のTiO<sub>2</sub>を担体とした試料と比較すると活性は若干低かったが、良好に硝酸イオンの分解が進行した。また、アンモニウムイオン選択率はTiO<sub>2</sub>担体の場合と同程度であった。流動床反応装置で、この成型体触媒が有効に機能することを示す結果が得られた。

### (6) 反応機構の解明

反応の機構の解明に関する検討として、硝酸イオン還元の間生成物と推測される亜硝酸イオンを出発物質として反応を行い、その分解挙動を調べた。その結果、触媒共存・非共存によらず、亜硝酸イオンはギ酸との混合により自己酸化還元が進行することが明らかになった。また、亜硝酸イオンが共存している状況では、Pd-In触媒上でのギ酸による硝酸イオンの還元反応は著しく阻害され

た。これらのことから、硝酸イオンが還元されて生じた亜硝酸イオンは触媒から溶液中に脱離せず、触媒上で逐次的に還元される機構で反応が進行すると推測した。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 2 件)

Satoshi Sibuya, Yoshika Sekine, Ikko Mikami, Influence of pH and pH adjustment conditions on photocatalytic oxidation of aqueous ammonia under air flow over Pt-loaded TiO<sub>2</sub>, Appl. Cat. A; General, 査読有, 496, 73-78, 2015, [doi:10.1016/j.apcata.2015.02.024](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.024).

三上一行, 触媒・光触媒を用いた水の浄化技術, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 査読無, 22, 371-376, 2015.

### 〔学会発表〕(計 10 件)

三上一行, 喜多村史也, 折霜文男, 佐藤由紀, 硝酸イオン吸着材を担体として用いた Pd-In 触媒による硝酸イオン還元除去, 第 51 回日本水環境学会年会, 2017 年 3 月, 熊本.

佐藤由紀, 宮下菜, 折霜文男, 三上一行, ギ酸を還元剤とし Pd-In 触媒を用いた硝酸イオン還元における担体性状の影響, 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9 月, 岩手.

三上一行, 宮下菜, 堀将之, 佐藤由紀, Pd-In 担持触媒を用いた硝酸イオンの還元除去における処理条件の検討, 第 50 回日本水環境学会年会, 2016 年 3 月, 徳島.

佐藤由紀, 柴田泰志, 堀将之, 藤尾克彦, 三上一行, 組成の異なる Pd-In 触媒の物性及び硝酸イオン還元活性の評価, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ, 2015 年 10 月, 船堀.

佐藤由紀, 三上一行, 堀将之, 藤尾克彦, ギ酸を還元剤とし Pd-In 触媒を用いた硝酸イオン還元反応における選択率変動因子の調査, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月, 京都.

佐藤由紀, 三上一行, ギ酸を還元剤とし Pd-Sn, Pd-In 触媒を用いた硝酸イオン還元反応における気相中生成物の定量, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月, 船橋.

三上一行, 石井卓斗, Pd-Sn, Pd-In 触媒を用いギ酸を還元剤とした硝酸イオン分解反応における共存成分の影響, 第 49 回日本水環境学会年会, 2015 年 3 月, 金沢.

三上一行, 渋谷智史, 星川健, 大野遼, Pd-TiO<sub>2</sub> 光触媒中の Pd の存在状態が水中アンモニアの酸化生成物種に与える影響, 第 115 回触媒討論会, 2015 年 3 月, 武蔵野.

佐藤由紀, 白石有沙, 柴田泰志, 三上一行, 異なる担持条件で調製した Pd-Sn 触媒の物性および硝酸イオン還元活性の測定, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 2014 年 10 月, 船堀.

Ikko Mikami, Satoshi Shibuya, Ken

Hoshikawa, Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia over Pd loaded TiO<sub>2</sub> with lower selectivity for nitrate and nitrite, Pre-symposium of TOCAT7, 2014.5, Fukuoka.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

三上一行 (MIKAMI, Ikko)  
東海大学・理学部・准教授

研究者番号: 80433902

### (2)研究分担者

該当なし ( )

研究者番号:

### (3)連携研究者

該当なし ( )

研究者番号:

### (4)研究協力者

該当なし ( )