

排水中に残存する 1,4-ジオキサンの 効率的浄化に関する研究

国立大学法人大阪大学大学院工学研究科 今中 信人

1. はじめに

科学技術の急速な発展と高度化、および多様化に伴う日常生活における利便性や快適性が向上する一方で、その豊かさを支える多種多様な化学物質による水質汚濁が世界規模での環境問題となっている。水質汚濁の主な原因物質として、化学工業における溶剤やプラスチックの原料として用いられている、1,4-ジオキサンやフェノール類（ビスフェノール A やフェノール等）といった有機化合物がある。これらの多くは毒性・発がん性・内分泌攪乱性があることから、世界規模でこれら有害有機物質の排出を規制しており、日本においても、水質汚濁防止法や PRTR（Pollutant Release and Transfer Register）制度により排水中の濃度を規制・監視している。特に、1,4-ジオキサン（図 1）は、水と任意の割合で混和する特殊な有機溶剤であることから、主に化学工業における合成や抽出で用いる溶剤として幅広く用いられているが、毒性および発がん性を有するために、近年規制が強化されている物質である。具体的には、平成 21 年に公共水域中・地下水中の環境基準が新たに $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下に設定され、これに伴い平成 24 年に水質汚濁防止法が改正され、排水中の濃度が $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ に規制された。さらに、平成 26 年には特定化学物質に新たに指定されている。従って、琵琶湖や淀川流域を始めとする湖水・河川水保全の観点から、1,4-ジオキサンを排水から効率的に取り除く方法の確立が求められている。

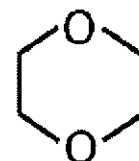


図 1 1,4-ジオキサンの構造

現在、排水中から有害有機化合物を除去する手法として、活性炭処理法、凝集沈殿法、微生物処理法などが主に用いられている。しかし、これらの方法は、吸着剤の交換や沈殿の除去作業、また、温度や pH 管理が必要、といった問題点を有している。さらに、1,4-ジオキサンの場合は、水と任意の割合で混和することに加え、難分解性であるため、上記手法により除去することは極めて困難である。近年、強力な酸化剤（過酸化水素やオゾン）や紫外線を用いることで強制的に酸化分解させる手法[1-3]が検討されているが、これらの方法に関しても、危険な酸化剤や紫外線を使用することに加え、酸化剤や紫外線を常に供給し続けなければならない、といった課題を有している。このように、有害有機物の除去に関して、未だ有効な処理方法の確立には至っていないのが現状である。

上記背景を踏まえ、本研究では、公共用水域における水質を保全するため、1,4-ジオキサンを可能な限り温和な条件において、接触させるだけで無害な炭酸ガスと水に酸化分解可能な高活性触媒を創成することを目指す。この目的を達成するためには、水中の溶存酸素を酸化分解に用いるだけでは不十分と考えた。そこで、結晶格子の内部からも酸素を供給させることで、有機物の酸化分解を促進させる。即ち、水中の溶存酸素を格子内に取り込み、酸化反応の活性点で放出することができる酸素貯蔵・放出特性を有する材料を、助触媒として用いる。助触媒材料としては、自動車用排ガス触媒に

用いられている酸化セリウム-酸化ジルコニウム複合酸化物 ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) が知られているが、これは排ガス中のような高温領域 (800°C) 以上での動作を目的としたものであり、 200°C 以下では酸素を放出しない。

これまでに我々は、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ に第 3 成分として酸化ビスマス (Bi_2O_3) を固溶させた $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ が、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ よりも低温において優れた酸素放出能を有することを見出しており[4]、これを白金とともにメソ多孔質シリカである SBA-16 (Santa Barbara Amorphous No.16) に共担持した Pt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{/SBA-16}$ (Pt/CZB/SBA) 触媒を用いることにより、1,4-ジオキサンを 80°C で 34% 分解できることを明らかにしている[5]。この要因は、4 価の Ce^{4+} や Zr^{4+} よりも低価数の 3 価の Bi^{3+} イオン導入による酸化物イオン欠陥の生成により、格子内部の酸化物イオンが酸化物イオン欠陥を介して触媒表面まで移動しやすくなった助触媒の働き、および酸化力の高い Pt の働きの協奏効果により、1,4-ジオキサンの酸化が促進されたためである。

平成 28 年度は、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ において、格子内からの酸素放出の際に酸化還元反応が生じていることに着目し、価数変化しやすい $\text{Sn}^{4+/2+}$ を含む酸化スズ (SnO_2) を第 3 成分として選択した $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2$ を創成し、これを助触媒として用いた Pt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2\text{/SBA-16}$ について、1,4-ジオキサンの分解活性を調べた[6]。さらに、複数の価数を取る他のイオン ($\text{Fe}^{3+/2+}$ 、 $\text{Co}^{2+/3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+/3+}$) を含む酸化鉄 (Fe_2O_3)、酸化コバルト (CoO)、および酸化ニッケル (NiO) を第 3 成分として選択した、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MO}_x$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) も創成し、これらを助触媒として用いた場合の触媒活性も評価した。

2. 方法

2.1. SBA-16 の合成

SBA-16 は既報の論文 [7] と同様の手法により合成した。具体的には、Pluronic® F-127 1.6 g、及び 1,3,5-トリメチルベンゼン (1.1 cm^3) を $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 塩酸 (90 mL) に加え、 35°C で 3 時間攪拌を行った。その後、オルトケイ酸テトラエチル (7.1 mL) を加え、さらに 35°C で 20 時間攪拌を行った。攪拌終了後、混合溶液をテフロンボトルに入れ、金属密閉容器内において保持温度 140°C で保持時間 24 時間の条件下で水熱処理を行った。生成した沈殿物を吸引ろ過により回収、洗浄し、室温で 12 時間乾燥させた。乾燥させた粉末はメノウ乳鉢で粉砕し、乾燥空気流通下 400°C で 4 時間焼成を行い、目的の試料を得た。

2.2. $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2\text{/SBA-16}$ の合成

2.1 で調製した SBA-16 0.4 g、 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸セリウム水溶液 0.3 mL、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ オキシ硝酸ジルコニウム水溶液 0.73 mL、及び $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸ビスマス水溶液 0.13 mL を混合し、さらに脱イオン水約 50 cm^3 を加え、室温で 6 時間攪拌を行った。その後、ホットスターラーを用いて 180°C で溶媒留去を行い、定温乾燥機中 80°C で 12 時間乾燥させた。得られた粉末をメノウ乳鉢で粉砕し、大気中 600°C で 1 時間焼成することで、 $16\text{wt}\%\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{1.925}\text{/SBA-16}$ (CZSn/SBA) とした。

2.3. Pt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2\text{/SBA-16}$ の合成

2.2 で調製した $16\text{wt}\%\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{1.925}\text{/SBA-16}$ 0.4 g に、Pt 担持量が 7.0wt% になるように Pt-PVP コロイドエタノール溶液 (Pt: 4.0wt%) 0.75 g を加え、さらに、脱イオ

ン水約 20 mL を加えて室温で 6 時間攪拌を行った。その後、ホットスターラーを用いて 180°C で溶液留去を行い、定温乾燥機中 80°C で 12 時間乾燥させた。得られた粉末をメノウ乳鉢で粉碎し、大気中 500°C で 4 時間焼成することで、7.0wt%Pt/16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{1.925}/SBA-16 とした。比較のため、7.0wt%Pt/16wt%Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂/SBA-16 および 7.0wt%Pt/SBA-16 の合成も行った。以下、7.0wt%Pt/16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{1.925}/SBA-16、7.0wt%Pt/16wt%Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂/SBA-16、7.0wt%Pt/SBA-16、SBA-16 を、Pt/CZSn/SBA、Pt/CZ/SBA、Pt/SBA、SBA と表記する。

2.4. キャラクターゼーション

蛍光 X 線分析により触媒の組成を決定し、BET (Brunauer-Emmett-Teller; BET) 法により調製した試料の比表面積を測定した。また、粉末 X 線回折 (X-ray powder diffraction; XRD) 測定により、相の同定を行った。さらに、試料の状態は、透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy; TEM) により観察した。

三つ口フラスコに 1,4-ジオキサン水溶液 (1,4-ジオキサン濃度: 100ppm) 10 mL、及び触媒 0.3 g を入れ、オイルバスを用いて反応温度を 40°C、60°C、または 80°C に維持し、還流冷却機で還流冷却を行いながら大気中、常圧条件下、4 時間攪拌を行った。反応終了後、遠心分離により触媒と溶液を分離した。この溶液 2 mL に、内標準物質としてアセトンを 0.4 mL 添加し、ガスクロマトグラフ質量分析計 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry; GC-MS) を用いて、1,4-ジオキサンの濃度および量の定量を行った。得られた濃度と、触媒反応前の濃度から、1,4-ジオキサンの除去率を算出した。

上記の除去率には、1,4-ジオキサンの揮発、および触媒への物理吸着による減少も含まれていることから、式 1 に従い、SBA のみの除去率を差し引いた、純減少率を算出した。

$$(\text{純減少率}) = R_{\text{catal.}} - R_{\text{SBA}} \quad (\text{式 1})$$

($R_{\text{catal.}}$: 触媒を用いた場合の 1,4-ジオキサン除去率、

R_{SBA} : SBA を用いた場合の 1,4-ジオキサン除去率)

さらに、回収した触媒は再度反応に用い、繰り返し用いた場合の耐久性を評価した。

3. 結果

3-1. Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA

合成した Pt/CZSn/SBA の蛍光 X 線分析結果から、実測組成はほぼ仕込み組成であった。図 2 に、窒素吸脱着測定により得られた Pt/CZSn/SBA 触媒の吸着等温線を示す。比較として、Pt/SBA および SBA の結果も併せて示す。図 2 より、SBA は目的としたメソ多孔質構造に帰属される IV 型の吸着等温線 (IUPAC および BDDT 分類) を示しており、比表面積は 787 m²·g⁻¹ であることが確認された。また、H2 型のヒステリシスループを示したことから、メソ孔同士がより小さいメソ孔で連結していることがわかった。Pt/CZSn/SBA および Pt/SBA の吸着等温線は、SBA を同様の IV 型および H2 型のパターンを示したことから、SBA のメソ多孔質構造を維持していることがわかった。また、比表面積は Pt/CZSn/SBA で 273 m²·g⁻¹、Pt/SBA で 579 m²·g⁻¹ となり、SBA より減少していたことから、Pt や CZSn はメソ孔内に担持されていると考えられる。

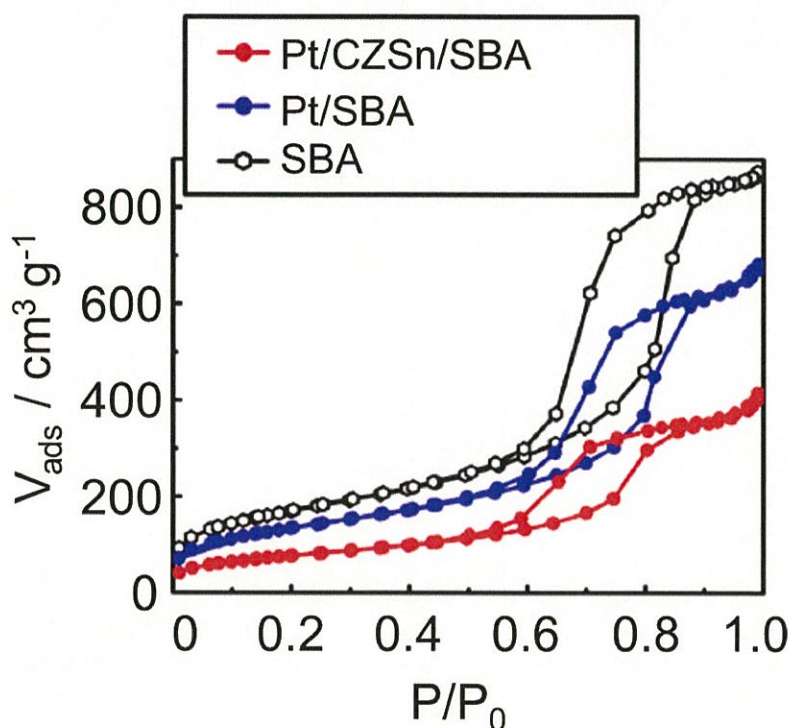


図2 各試料の窒素吸脱着等温線および細孔径分布

Pt/CZSn/SBA、CZSn/SBA、CZ/SBA、およびSBAのXRD測定結果を図3に示す。いずれの試料においても、22deg.付近にSBAによるブロードなピークが確認された。CZSnまたはCZを担持した試料においては、立方晶蛍石型構造に帰属されるピークが観測された。また、そのピークは、Snを添加することにより、高角度側にシフトしていることがわかった。これは、 Ce^{4+} (0.097 nm [8]) および Zr^{4+} (0.084 nm [8]) サイトに、よりイオン半径が小さい Sn^{4+} イオン (0.081 nm [8]) が固溶したためと考えられる。なお、Ptも担持した場合には金属Ptによるピークも確認された。また、いずれの試料においても不純物相は確認されず、目的の相のみが得られていることがわかった。また、ピークの半値幅よりシェラーの式を用いて結晶子を算出したところ、Ptは9 nm、CZSnは3 nmであり、SBAの細孔径(約12 nm)よりも小さいことがわかった。

CZSnおよびPtがSBAのメソ孔内に挿入されていることを確認するため、TEM観察を行った。Pt/CZSn/SBAのTEM像を図4(a)に示す。TEM像からも、SBAのメソ孔構造に由来する、約12 nmの規則的な周期構造が確認された。また、Pt(黒色の粒子)が確認され、その直径は約9 nmであった。この粒径は、XRD測定から算出した結晶子サイズと一致する。一方、CZSnに関しては、SBAとの区別が困難であったことから、電子線回折測定を行った(図4(b))。その結果、PtやSBAに加え、CZSnに帰属される回折リングが確認されたことから、CZSnは存在していることが確認された。

以上の結果から、PtおよびCZSnは、SBAのメソ孔内に分散担持されていると考えられる。

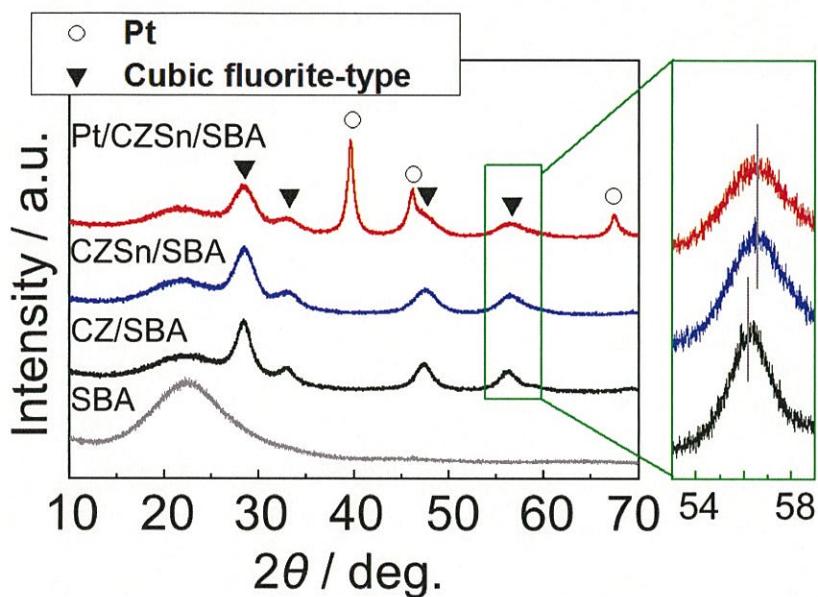


図3 各触媒のXRD測定結果

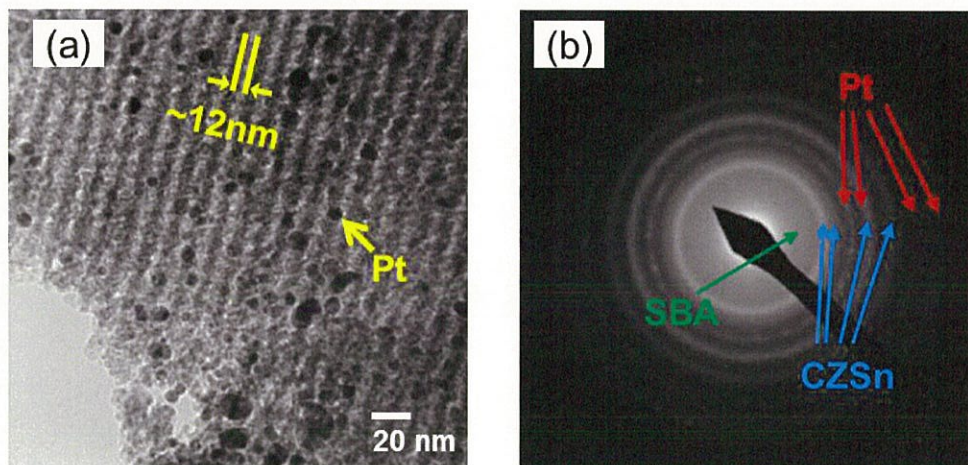


図4 Pt/CZSn/SBAの(a)TEM像および(b)電子線回折像

Pt/CZSn/SBA、Pt/SBA、およびSBAを用いて1,4-ジオキサンに対する触媒活性を調査した。100ppmの1,4-ジオキサン10 mLに触媒を添加し、40、60、または80°Cで4時間反応させた後の1,4-ジオキサン濃度および量を図5(a)に示す。さらに、これらの値をもとに算出した1,4-ジオキサンの除去率を図5(b)に示す。SBAのみの場合では、SBAへの吸着により1,4-ジオキサンが除去されているため、温度に依存せず、除去率は一定であった。一方、Ptを担持した試料については、反応温度を上昇させるに従い、除去率が増加したことから、触媒反応が進行したと考えられる。さらに、Pt/CZSn/SBA触媒において最も高い活性が得られ、80°Cで反応させることで69%の1,4-ジオキサンを除

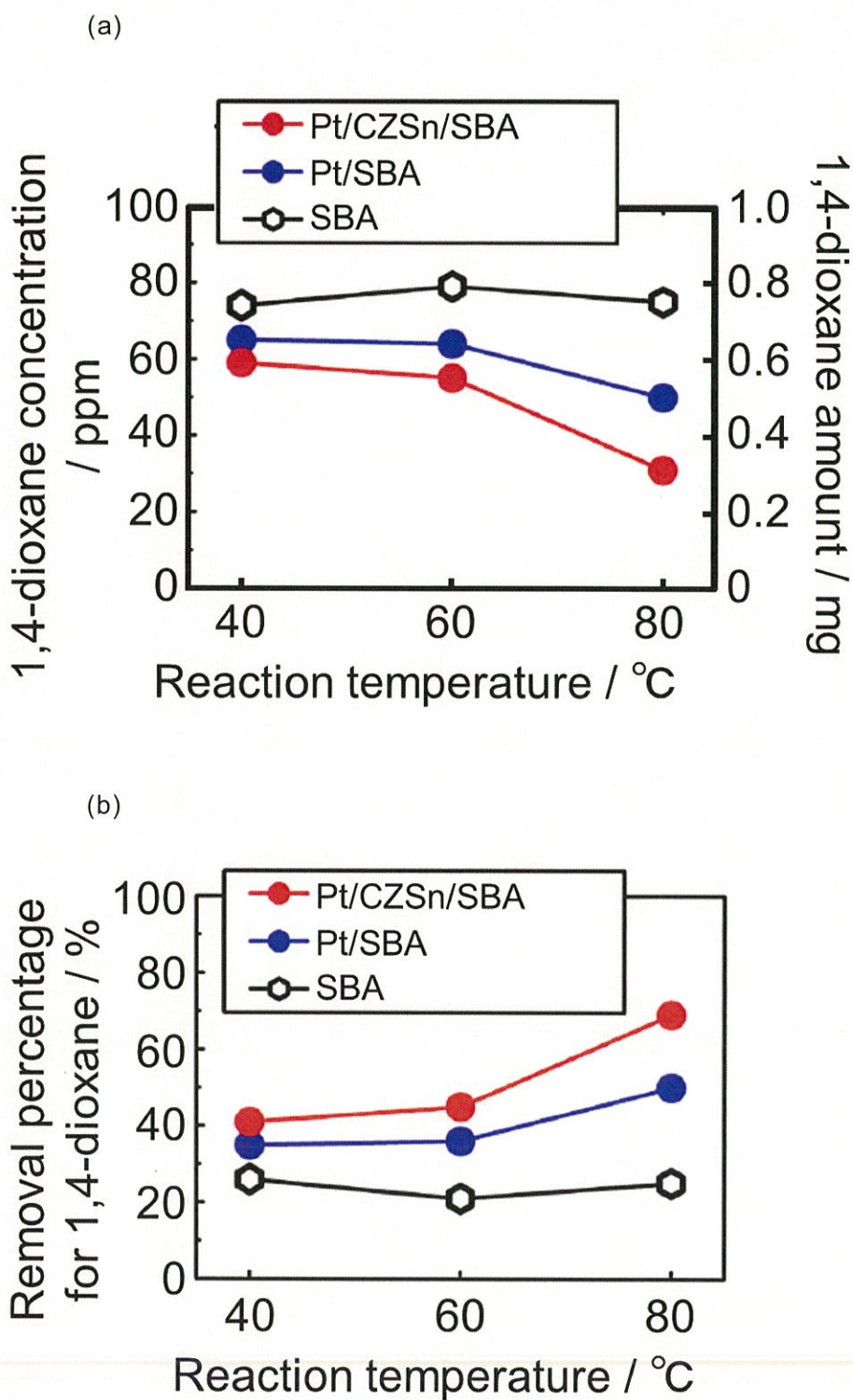


図 5 各触媒を用いた場合の反応後における(a)1,4-ジオキサンの濃度と量、および(b)1,4-ジオキサン減少率の温度依存性

去できることがわかった（この除去率をもとに算出すると、例えば、10 mg の 1,4-ジオキサンが混入した排水 10 L（1,4-ジオキサン濃度：1 ppm）を、本触媒 3 g を用いて同様に処理することにより、6.9 mg の 1,4-ジオキサンが除去され、処理後の 1,4-ジオキサン量は 3.1 mg、濃度は 0.31 ppm になり、排水基準 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ （0.5 ppm）を満たすことになる）。なお、除去後の溶液をガスクロマトグラフにて分析したところ、未反応の 1,4-ジオキサン、水、二酸化炭素のみが確認され、副生成物が確認されなかった。このことから、触媒上に吸着した 1,4-ジオキサンは炭酸ガスおよび水まで完全分解されていると考えられる。

上記の除去率には、1,4-ジオキサンの揮発、および触媒への物理吸着による減少も含まれていることから、実験項記載の式 1 に従い、SBA のみの除去率を差し引いた、純減少率を算出した。Pt/CZSn/SBA の 1,4-ジオキサンの純減少率を、Pt/SBA の結果とともに図 6 に示す。また、これまでに報告している Pt/CZB/SBA の結果も併せて示す。Pt/CZSn/SBA における純減少率は 44% であり、Pt/SBA を用いた場合よりも高い値であった。さらに、Pt/CZB/SBA と比較しても、高い純減少率であったことから、高い活性を有していることがわかった。これは、価数変化しやすい $\text{Sn}^{4+/2+}$ イオンにより、CZSn の酸化還元特性が向上し、格子内から酸素を放出しやすくなったためと考えられる。

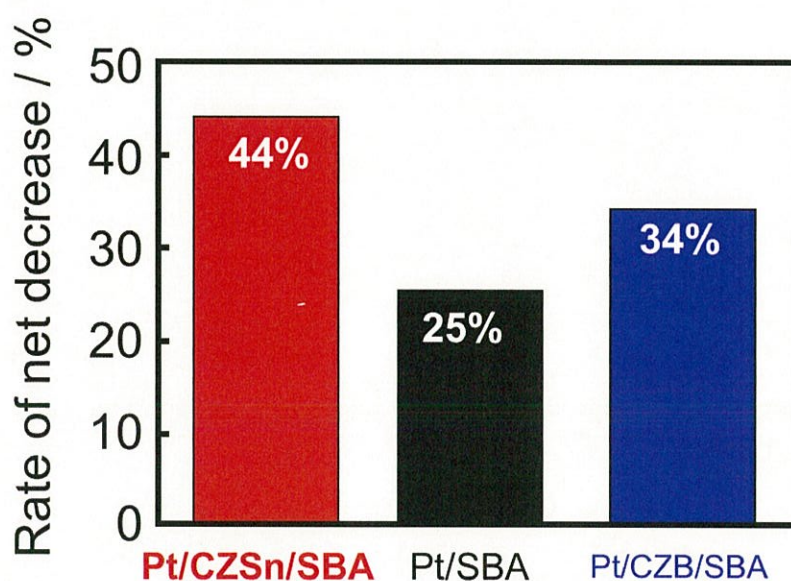


図 6 各触媒を用いた場合の 1,4-ジオキサンの純減少率

最大の活性を示した Pt/CZSn/SBA の耐久性を評価するため、反応後の触媒を回収し、繰り返し反応を行った。その際、1 回目の反応で得られた除去率 (R_{fresh}) を基準とし、2 回目以降の反応で得られた除去率 (R_{reused}) の変化を、 $R_{\text{reused}}/R_{\text{fresh}}$ により算出し、触媒耐久性を評価した。その結果を、SBA の場合の結果とともに図 7 に示す。SBA のみの場合には除去率が大きく低下していたが、これは、1 回目で吸着した 1,4-ジオキサンにより、2 回目以降での吸着が阻害されたためと考えられる。一方、Pt/CZSn/SBA を用いた場合には、繰り返し反応を行ったにもかかわらず、触媒活性を維持していたことから、高い耐久性を有していることが明らかになった。

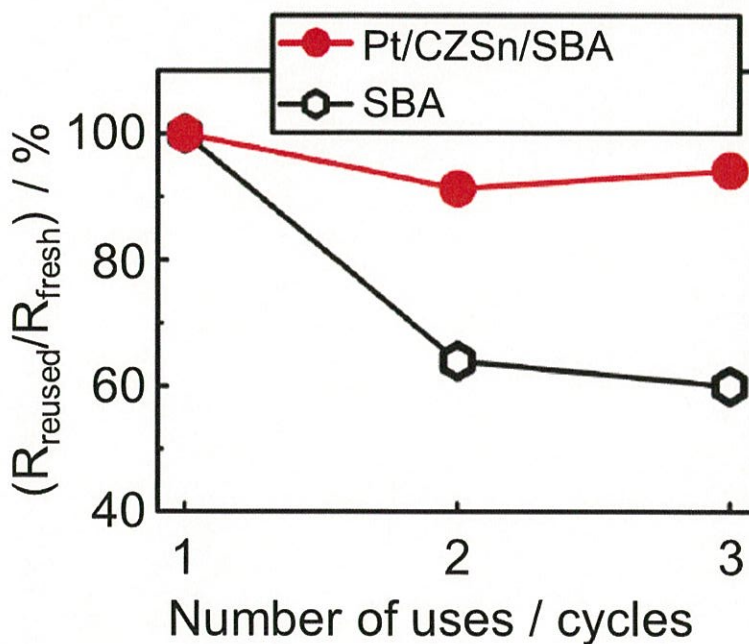


図 7 各触媒の耐久性評価

3-2. Pt/CeO₂-ZrO₂-MO_x/SBA (M = Fe, Co, Ni)

Sn 以外に価数変化しやすいイオン (Fe^{3+/2+}、Co^{2+/3+}、Ni^{2+/3+}) を CeO₂-ZrO₂ 格子内に導入した CeO₂-ZrO₂-MO_x/SBA (M=Fe, Co, Ni) についても、助触媒として用いた触媒の活性を調査した。各触媒を用いた場合における 80°C で 4 時間反応させた後の 1,4-ジ

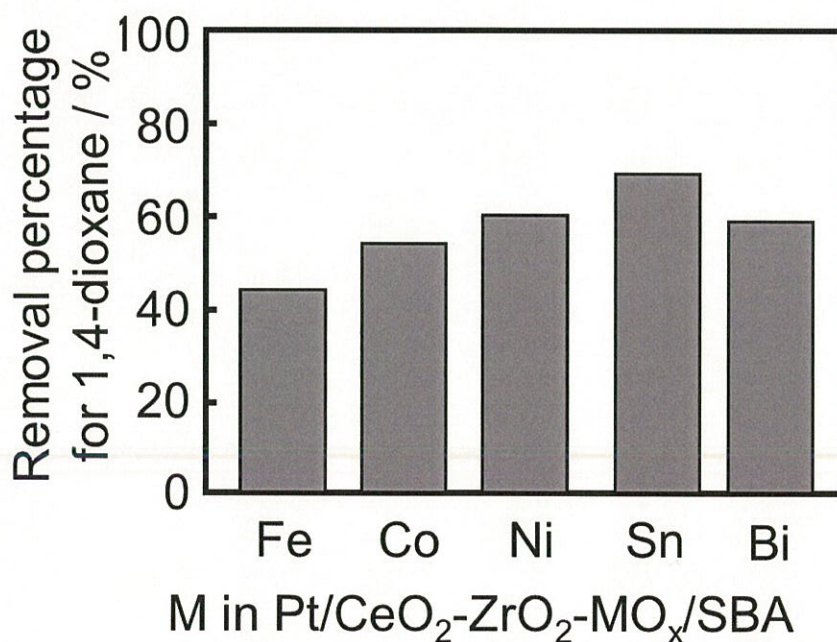


図 8 Pt/CeO₂-ZrO₂-MO_x/SBA (M = Fe, Co, Ni, Sn, Bi)を用いた場合の 1,4-ジオキサン除去率

オキシサンの除去率を図 8 に示す。比較のため、Pt/CZSn/SBA および Pt/CZB/SBA の結果も示す。いずれも 1,4-ジオキサンを分解できることを確認したが、その活性は、Pt/CZSn/SBA の場合と比較すると低い値であった。

4. 総括

本研究では、湖水・河川水を保全するため、平成 24 年から排水規制対象物質に指定されている 1,4-ジオキサンを、排水中から効率的に浄化できる環境触媒を創製することを目指した。CeO₂-ZrO₂ に第 3 成分として、SnO₂ を固溶させた CeO₂-ZrO₂-SnO₂ を助触媒として用い、Pt とともにメソ多孔質シリカ (SBA-16) に共担持した Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA 触媒を用いることにより、難分解性の 1,4-ジオキサンを 80°C で 44% 分解できることを明らかにした。さらに、1,4-ジオキサン分解に用いた触媒を回収し、再度 1,4-ジオキサン分解に用いる繰り返し試験を行なったところ、Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16 触媒は 3 回繰り返し用いても触媒活性は低下しないことが確認された。なお、SBA-16 のみの場合には、1,4-ジオキサンを吸着するのみであるため、2 回目以降で除去率の大幅な低下が確認された。

上記成果以外に、湖水・河川水を汚染する要因となっている有害有機物質として、ビスフェノール A があることから、本研究の知見により得られた触媒を用いることで分解可能か検討を行った。その結果、CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ の高い酸素放出特性、および SBA-16 の高い比表面積を組み合わせることで、常圧、80°C、3 時間の反応で、82% のビスフェノール A を除去できることがわかった[9]。これは、既に報告されている Ag/CeO₂-ZrO₂ 触媒 (20 気圧、160°C、3 時間の高圧高温条件下で 76% のビスフェノール A を除去 [10]) と比較すると、極めて温和な条件 (常圧、80°C) でビスフェノール A を浄化可能な触媒であることがわかった。さらに、この触媒は白金などの貴金属を含まないことから、経済的、資源的な面からも有用な触媒である。

5. 成果

本研究による成果は以下のとおりである。

国内学会

第 5 回 JACI/GSC シンポジウム (ポスター発表)、2016 年 6 月

日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム (口頭発表)、2016 年 9 月

日本セラミックス協会 2017 年年会 (口頭発表)、2017 年 3 月

国際学会

Rare Earths 2016 in Sapporo, Japan (口頭発表)、2016 年 6 月

8th International Conference on Electroceramics (ポスター発表)、2017 年 5 月 (予定)

原著論文

P.G. Choi, N. Nunotani, and N. Imanaka, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **14**, 9 (2017).

P.G. Choi, A. Kamijo, N. Nunotani, and N. Imanaka, *Chem. Lett.*, **46**, 257 (2017).

参考文献

- [1] S. Chitra, K. Paramasivan, M. Cheralathan, and P.K. Sinha, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **19**, 871 (2012).
- [2] H. Barndöck, L. Cortijo, D. Hermosilla, C. Negro, and Á. Blanco, *J. Hazard. Mater.*, **280**, 340 (2014).
- [3] H.S. Son, S.B. Choi, E. Khan, and K.D. Zoh, *Water Res.*, **40**, 692 (2006).
- [4] N. Imanaka, T. Masui, K. Minami, K. Koyabu, and T. Egawa, *Adv. Mater.*, **19**, 1608 (2007).
- [5] P.G. Choi, T. Ohno, N. Fukuhara, T. Masui, and N. Imanaka, *J. Adv. Ceram.*, **4**, 71 (2015).
- [6] P.G. Choi, N. Nunotani, and N. Imanaka, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **14**, 9 (2017).
- [7] H. Yotou, T. Okamoto, M. Ito, T. Sekino, and S.I. Tanaka, *Appl. Catal. A: Gen.*, **458**, 7 (2013).
- [8] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **32**, 751 (1976).
- [9] P.G. Choi, A. Kamijo, N. Nunotani, and N. Imanaka, *Chem. Lett.*, **46**, 257 (2017).
- [10] A. Heponiemi, S. Azalim, T. Hu, and U. Lassi, *Top. Catal.*, **58**, 1043 (2015).