

白金触媒上での亜ヒ酸の水中酸化における鉄イオンの作用機構の解明

九州大学 工学研究院 化学工学部門

岸田 昌浩

1. はじめに

金属精錬工場などの排水に含まれるヒ素は毒性が高く、天然水や土壌へ流出すると環境汚染が問題となる。そのため工場等の廃水には 0.1 mg/L 未満という厳しい規制がかけられており、排水からヒ素を除去したうえで排出する必要がある。水中のヒ素は主に三価の亜ヒ酸 (As(III)) と五価のヒ酸 (As(V)) として存在しており、As(III)は特に強い毒性を持つ。また、As(III)は化学的に安定な物質であるため、分解や沈殿などにより除去することが困難である。そのため現状のヒ素除去プロセスでは As(III)を As(V)へと酸化してから As(V)を除去している。ところが、この酸化反応は非常に進行しにくく、水中の溶存酸素による酸化では 1ppm 以下の希薄な As(III)でさえも完全酸化に数日を要する。そこで塩素、オゾン、過酸化水素などの強い酸化剤が用いられており、そのコストが課題の一つであった。

それに対して本研究室では、担持貴金属触媒を利用することで、溶存酸素だけで As(III)を迅速に酸化できることを見出した[1]。この方法では高価な白金触媒を利用しているが、触媒は長期間利用できるため、現在のプロセスと比べて大幅な処理コストの低減が期待できる。

2. 固体触媒を利用するヒ素除去プロセスの課題

ヒ素の除去を含む排水処理プロセスに固体触媒を応用するには幾つもの課題がある。固体触媒を用いる場合には、触媒を充填した管型反応器で運転する必要がある。これについても当研究室では、1wt%の白金をシリカに担持した触媒を石英管に充填し、鉱山廃水に近い濃度の As(III)を溶存酸素だけで完全酸化できることを実証した[2]。

また、排水処理プロセスではヒ素以外の様々な金属が含まれており、それらの金属が触媒を被毒・劣化させる可能性があった。しかし、共存金属イオンは触媒表面上での As(III)酸化反応に全く影響しないことがわかった。これは電荷を有する金属イオンが貴金属触媒の表面に吸着しにくいためと考えられる。

残る課題の一つは酸素供給不足になる可能性である。ヒ素は水中で高濃度に存在することはほとんどなく、鉱山廃水においても溶存酸素よりも低い濃度であることが多い。しかし、ヒ素濃度の高い排水もあり、さらにヒ素除去以外の目的から濃縮される場合もある。そのような溶液中の As(III)は酸素の追加供給なしには完全酸化することができないが、酸素の追加供給は触媒を充填した管型反応器においては難しい技術となる。

この課題に対する研究を行っていたところ、共存する鉄イオン (Fe(III)) が溶存酸素以上に As(III)を酸化できることを見出した。酸化還元電位だけを見ると Fe(III)は As(III)を酸化可能であるが、その反応速度は極めて遅いことが知られていた。しかし、Fe(III)と白金触媒の両方が存在すると、As(III)酸化反応が迅速に進行した。Fe(III)は排水中に多量に存在するだけでなく、As(V)の沈殿剤としても利用される物質である。したがって、Fe(III)と溶存酸素の両方を As(III)

の酸化剤として利用できれば、高濃度のヒ素処理にも容易に対応することができる。しかし、触媒上における Fe(III)と As(III)の反応については、その反応挙動も反応機構も全く不明であった。そこで本研究では、白金触媒上における Fe(III)と As(III)の反応挙動を調べるとともに、その反応機構について検討を行った。

3. 実験方法

触媒には含浸法で調製したシリカ担持白金触媒 (Pt/SiO₂) を用いた。Pt 源には Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ を用い、SiO₂ 担体には富士シリカ化学製 CARiACT Q-50 を用いた。

As(III)の酸化反応は、50°Cに保った4つ口フラスコ中にAs(III)、Fe(III)、およびPt/SiO₂を含む水溶液を入れて攪拌し、空気あるいはアルゴン (Ar) を供給しながら行った。As(III)とFe(III)の試薬には、NaAsO₂とFeCl₃・6H₂Oをそれぞれ用いた。As(III)濃度 20 mg/Lで、Fe(III)の濃度は変化させた。水溶液のpHは1.3または3とした。なお、本反応には高pHの方が有利であるが、高pHで反応を行うと、生成するプロトンによってpHが大きく変化する。Pt触媒を用いると低pHでも十分な反応速度が得られるため、pH変化がほとんど起こらない低pHで実験を行った。反応開始後、所定の時間ごとにサンプリングを行い、孔径0.22 mmのPTFEフィルターでろ過して溶液中のヒ素と金属の濃度を測定した。

クエン酸を用いたFe(III)の還元反応も行い、Pt/SiO₂触媒およびAs(III)の共存効果を調べた。この反応も4つ口フラスコを用いてアルゴンを供給しながら反応温度80°Cで行った。

溶液中の全As濃度および全Fe濃度は誘導結合プラズマ発光分光法で決定した。生成物であるAs(V)およびFe(II)の濃度は、モリブデンブルー法およびフェナントロリン法を利用して求めた。原料であるAs(III)の濃度は総As濃度とAs(V)濃度の差から求め、同様の濃度差からFe(III)濃度を決定した。

3. 本研究に関連する既往の結果

Pt触媒を用いたAs(III)酸化反応に関しては、当研究室において次の知見を得ていた。

- As(III)と酸素はともにPt触媒表面に吸着して反応していた。つまり、反応機構はLangmuir-Hinshelwood機構である。
- Na, Cu, Mn, Alの金属イオンは、Pt触媒上での溶存酸素によるAs(III)酸化に全く影響を及ぼさなかった。これらの金属イオンがPt上に吸着しないためと考えられる。
- Fe(III)はAs(III)を酸化することが可能であるが、その反応は水中でほとんど進行しないことが知られている。
- Pt触媒上でのAs(III)酸化反応にFe(III)を共存させると、反応速度が向上することを見出したが、なぜ反応が促進されるのかは不明であった。

4. 反応挙動に関する結果と考察

Pt触媒上でのAs(III)酸化反応においてFe(III)が共存すると反応速度が向上することは、我々だけでなく、Dong-hyoらも報告していた[3]。しかし、彼らも単に反応速度が向上したと述べるのみで、その機構には言及していなかった。そこで本研究では、まずFe(III)が酸化剤として

機能しているのかを調べることにした。

図1は、Ar 雰囲気下で Pt/SiO₂ 上で Fe(III)による As(III)の酸化を試みた結果である。図1(a)は As(III)反応量の経時変化、図1(b)は As(III)と Fe(III)の反応量の比を示している。黒丸で示したブランク (Fe(III)無し) 実験では反応が全く進行せず、As(III)の酸化剤が系内に存在しないことを確認できた。一方、Fe(III)共存下では、Fe(III)濃度の増加にともなって同じ時間における As(III)反応量が大きくなった。また、Fe(III)濃度 ≤ 0.25 mol/dm³ の条件では、溶液内のすべての Fe(III)が Fe(II)になっていた。これらの結果は As(III)と Fe(III)が反応したことを明らかに示している。図1(b)の As(III)と Fe(III)の反応量の比を見ると、反応開始直後を除けば As(III)/Fe(III) = 約 2 で一定であった。この値は次式で表される量論関係に一致している。



以上の結果から、Fe(III)が酸化剤として機能し As(III)を酸化したことが明らかとなった。図には示さないが、Pt/SiO₂ 非共存下では反応が進行しないことを確認しているため、式(1)の反応が Pt 表面上で進行していることもわかった。しかし、Fe(III)イオンは正電荷を有しているため、他の金属イオン同様に単独では Pt 表面には吸着できないはずである。それにもかかわらず、Pt 表面上で反応したことは Fe(III)が単独では存在せず、As(III)と複合体を形成して吸着したのではないかと考えられる。

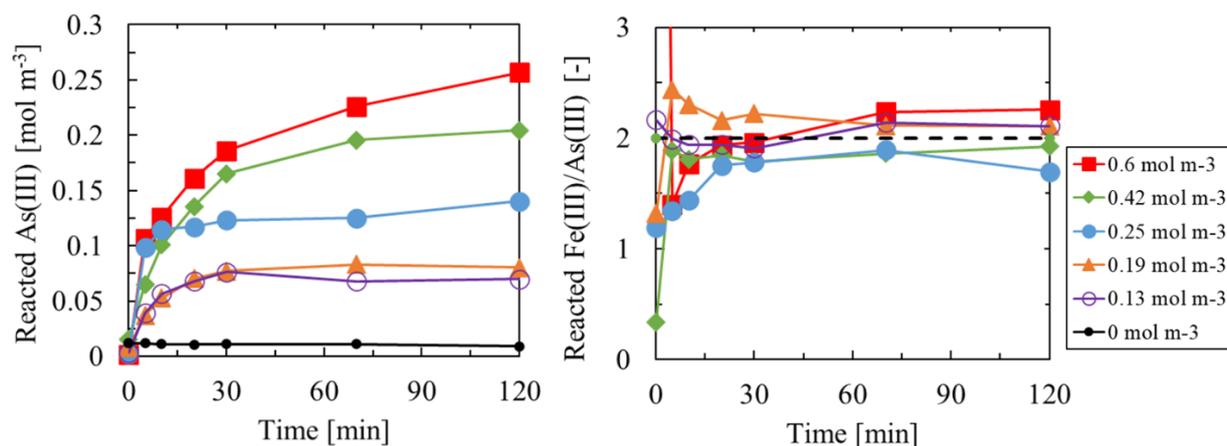


図1. Ar 雰囲気下、Pt/SiO₂ を用いた As(III)と Fe(III)の反応結果
(a) As(III)反応量の経時変化、(b) Fe(III)/As(III)反応量比の経時変化

次に、空気雰囲気下での As(III)接触酸化反応 (Pt/SiO₂) における Fe(III)の添加効果を調べた。その結果を図2に示す。雰囲気ガス以外の反応条件は図1と同じである。図2(a)は As(III)反応量の経時変化、図2(b)は Fe(III)反応量の経時変化を示している。図2(a)を見ると、Fe(III)濃度にかかわらず2時間後の As(III)反応量は 78~89% とほぼ同じ値になった。反応初期の変化を見ると、Fe(III)濃度が高いほど反応速度が大きいように見えるが、ばらつきが大きかった。図2(b)では、いずれの仕込み濃度においても Fe(III)反応量が時間とともに増加していた。これは、酸素共存下においても Fe(III)が As(III)の酸化剤として機能したことを示している。図1とは異なり、Fe(III)と As(III)の反応量比は一定ではない。つまり、酸素も酸化剤として機能していることは明らかである。そこで酸素による As(III)反応量を As(III)反応量から Fe(III)による As(III)反応量を差し引いて求めた (図3)。

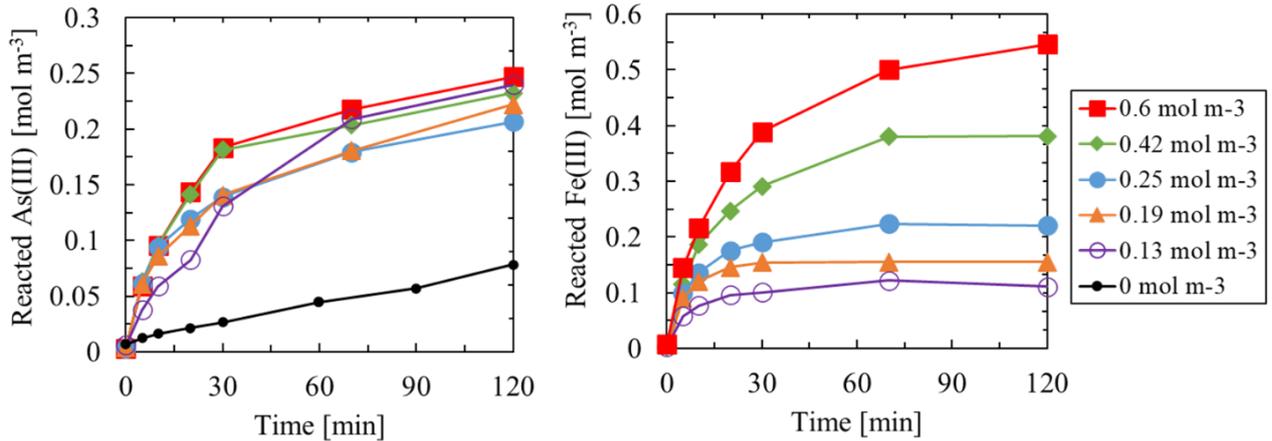


図 2. 空気雰囲気 Fe(III)共存下での As(III)接触酸化反応結果 (Pt/SiO₂ 利用)
 (a) As(III)反応量の経時変化, (b) Fe(III)/As(III)反応量比の経時変化

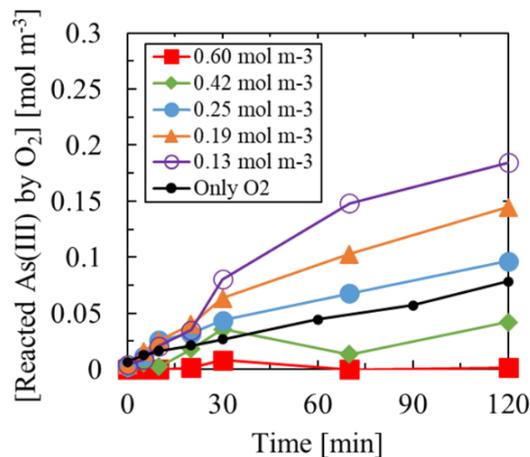


図 3. 図 2 の結果から計算した酸素による As(III)反応量の経時変化

図 3 では、いずれの Fe(III)濃度においても As(III)反応量が時間とともにほぼ直線的に増加した。この実験では酸素を連続的に供給しており、反応中の溶存酸素濃度が一定であったためと考えられる。しかし、その反応速度は Fe(III)濃度によって変化し、Fe(III)濃度が高いほど酸素による酸化速度が小さくなった。ここで特に注目すべき点は、Fe(III)濃度=0.6 mol/dm³ のときの挙動で、この条件では酸素が連続供給されているにもかかわらず、酸素による As(III)酸化量がほぼゼロとなった。つまり、溶存酸素が共存していても Fe(III)による As(III)の酸化が優先的に起こったことを示している。その観点で図 3 を見ると、反応初期の酸素による As(III)酸化速度は、後半の速度よりも遅くなっている。これは反応初期に Fe(III)による As(III)酸化が優先的に進行し、Fe(III)が消費されて濃度が低くなると、酸素による As(III)酸化が活発になったものと考えられる。

しかし、Pt 表面によく吸着する酸素よりも、ほとんど吸着しない Fe(III)が Pt 上で As(III)と優先的に反応するとは考えにくい。やはり Fe(III)が As(III)と反応しやすい複合体を形成し、それが Pt 表面上に吸着して反応していると考えられる。

なお、Fe(III)濃度 ≤ 0.25 mol/dm³ の場合に酸素による As(III)酸化速度が Fe(III)非共存時より

も大きくなった。この原因はおそらく、生成物である Fe(II)が酸素によって酸化され Fe(III)となって、As(III)の酸化に複数回使われたためと考えている。

以上の結果から、必要量の Fe(III)が共存するか、あるいは必要量の Fe(III)を添加することで、溶存酸素だけでは酸化できない量の As(III)も酸化できることが示された。また、Fe(III)による酸化速度が溶存酸素による酸化速度を上回ることもわかった。

4. 反応機構に関する結果と考察

Fe(III)と As(III)が錯体あるいは化合物を形成するという報告はない。そこで赤外吸収および紫外可視吸収の変化を調べたところ、紫外領域での Fe(III)の吸光スペクトルが As(III)の有無によって変化することがわかった。その結果を図4に示す。この波長範囲では As(III)（黒の破線）による吸収は認められないが、Fe(III)（赤黄緑の破線）では 230 nm 付近のショルダー、および 330nm 付近のピークが認められた。この吸収スペクトルは FeCl₃ 水溶液に関する既往の報告と一致している[4]。また、これらの吸収は、配位子から Fe(III)への電荷移動によって起こることが知られている[5]。この溶液の塩素濃度では Fe(III)に 1 個の塩素と 5 個の水が配位しており[6]、それらの配位子からの電荷移動によって起こる吸収である。

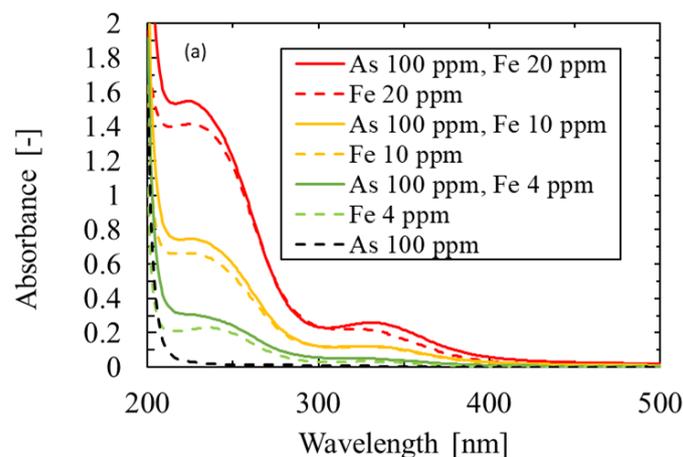


図4. As(III)水溶液, Fe(III) 水溶液および Fe(III)-As(III)水溶液の UV スペクトル

次に、As(III)と Fe(III)の混合溶液（赤黄緑の実線）の吸収に着目すると、いずれの Fe(III)濃度においても As(III)が共存する方が Fe(III)単独の吸収ピークよりも大きくなった。この波長域では As(III)の吸収がないため、この変化は Fe(III)の配位子が変化したことを示している。この場合、As(III)の水酸基が Fe(III)に配位したと考えられる。吸収強度が大きくなったことは電荷移動が起こりやすくなったことを意味する。水の代わりに水酸イオンが配位すると、電荷移動が起こりやすくなることが知られているため、As(III)の水酸基が配位したと考えても矛盾はしない。また、Fe(III)は塩素イオンの配位数が多くなっても、その配位数が少ないうちは、吸収強度だけが大きくなって吸収波長の変化は小さいと報告されている[4]。図4においても As(III)共存によるピーク波長があまり変化していないのは、この Fe(III)の特性によるものと考えられ、1 個の Fe(III)に対して 1 個の As(III)が配位したものと考えている。以上より、水中に

において As(III)と Fe(III)が錯体を形成していると考えられた。

As(III)と Fe(III)の錯体形成について別の観点からの検討も行った。図 5 は、Ar 雰囲気下でクエン酸による Fe(III)の還元反応を行ったときの Pt 触媒と As(III)の共存効果を調べた結果である。クエン酸を添加しなかった場合は還元反応が進行せず、溶液内に還元剤が存在していないことが確認できた。触媒を添加せずにクエン酸を添加した場合には 2 時間で約 15%の反応率となり、触媒とクエン酸をともに添加した場合には 2 時間で約 24%の反応率となった。Pt/SiO₂ 触媒がクエン酸による Fe(III)の還元反応を促進したことを示している。これらの結果に対して、触媒とクエン酸に加えて As(III)も添加した場合には、Fe(III)の還元速度は著しく速くなり、2 時間で反応率 84%に達した。このように As(III)の共存効果は Pt 触媒の効果以上に大きいものであった。本来酸化されにくい As(III)が還元剤として機能していることは驚くべきことである。図 5 (b)は、Fe(III)の総還元量から As(III)による Fe(III)還元量を差し引くことでクエン酸による Fe(III)還元量を求めた結果である。図から明らかに、クエン酸が全く Fe(III)を還元できていないことがわかる。図 3 の結果と同様に、還元剤が存在するにもかかわらず、As(III)が優先的に Fe(III)を還元していることになる。

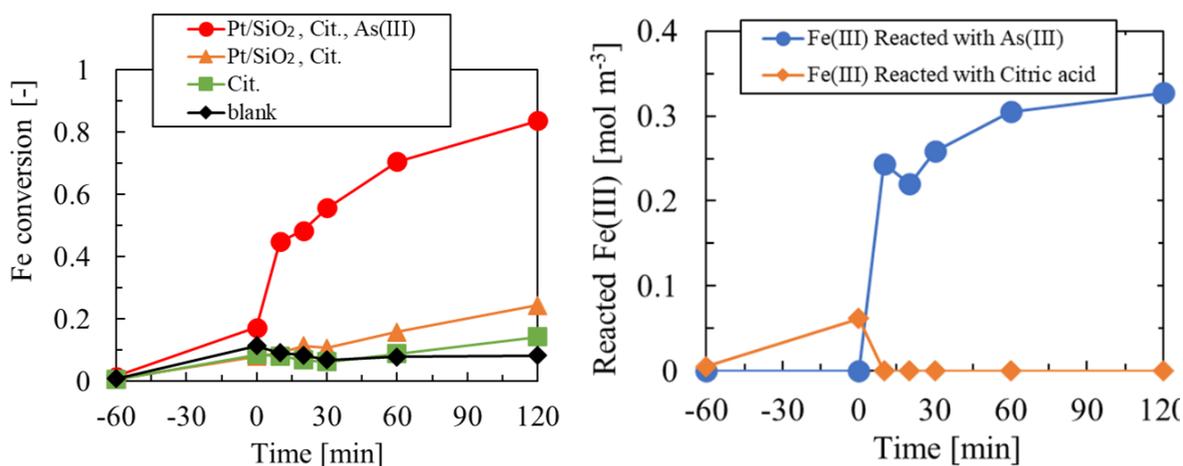


図 5. クエン酸による Fe(III)の還元反応における Pt/SiO₂ 触媒と As(III)の共存効果
(a) Fe(III)反応率の経時変化, (b) クエン酸と As(III)それぞれによる Fe(III)還元量

図には示さないが、クエン酸による Ag(I)の還元反応も行い、Pt 触媒と As(III)の共存効果を調べた。Ag(I)の還元反応でも Pt 触媒による反応促進効果が認められたが、Pt 触媒と As(III)が共存すると、Ag(I)の還元反応が阻害された。As(III)が Pt 表面に吸着することによって、クエン酸の吸着が阻害されたためと考えられる。このように As(III)と Fe(III)の共存効果は、As(III)と他の金属の組み合わせでは認められないものである。

金属イオンの還元における以上の結果は、As(III)と Fe(III)が錯体を形成しており、互いの電子移動が容易になっていることを強く支持する。

以上の結果から、As(III)の酸化反応における Fe(III)の作用機構をまとめると、次のようになる。Fe(III)が共存しない場合には、Pt 表面に解離吸着した活性酸素種と同様に活性化吸着した As(III)が反応を起こし、As(V)が生成して Pt 表面から脱離する。Fe(III)が共存する溶液内では、As(III)と Fe(III)が錯体を形成している。その組成比は明らかではないが、1 対 1 錯体と推察す

る。その錯体も Pt 表面に活性化吸着する。その活性種は活性酸素種との反応は起こりにくく、錯体内での As と Fe 間の電子の授受の方が優先的に進行する。そうして生成した As(V)が Pt 表面から脱離する。この機構には推論も多く含むため、さらなる検討が必要ではある。

5. まとめ

排水処理プロセスにおいて重要な工程となる亜ヒ酸 (As(III)) の酸化工程に白金触媒を用いると、溶存酸素だけで酸化反応を迅速に進めることができる。しかし、溶存酸素だけでは As(III) をすべて酸化できない場合もあり得る。その課題に対して、排水中にも含まれることが多い三価の鉄イオン (Fe(III)) が、白金 (Pt) 触媒が存在するときに限り、As(III)酸化を著しく促進することを見出していた。本研究では、その反応挙動と反応機構に関する検討を行い、次の結果を得た。

- Fe(III)は Pt 表面上で As(III)の酸化剤として機能していた。
- Fe(III)は溶存酸素よりも優先的に As(III)を酸化しており、それは Fe(III)濃度が高くなると、酸素による酸化が全く起こらないほどであった。
- Fe(III)と As(III)の酸化反応がある程度進行した後に、酸素による As(III)酸化が起こった。したがって、溶液中に必要量の Fe(III)が含まれていれば、高濃度の As(III)も酸化可能であることがわかった。
- Fe(III)と As(III)の電子の授受が容易であるのは、両者が錯体を形成しているためと考えられ、錯体形成は紫外吸収スペクトルの変化によって示唆された。
- その錯体形成については、クエン酸による Fe(III)の還元反応における As(III)共存の影響からも強く支持された。

以上の知見は、Pt 触媒を用いる As(III)酸化処理技術の発展に大きく貢献するものである。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所 から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) J. Zhao, H. Matsune, S. Takenaka, M. Kishida, *Chem. Eng. J.*, **325** (2017) 270.
- 2) H. Kondo, K. Oshima, T. Yamamoto, M. Kishida, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **56**(1) (2023) 2212703.
- 3) K. Dong-hyo, M. Gun-hee, K. Min Seok, K. Hyoung-il, C. Wonyong, *Appl. Catal. B-Environ.*, **260** (2020) 118146.
- 4) M. Torras, C. Moya, G. A. Pasquevich, A. Roig, *Mikrochim. Acta*, **187**(9) (2020) 488.
- 5) J.H. Van Vleck, "*Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*" Oxford Univ. Press (1932).
- 6) I. Persson, *J. Solution Chem.*, **47**(5) (2018) 797.