

光触媒反応を利用した低濃度6価クロムの除去

佐伯, 和利
九州大学生物環境調節センター

門野, 真由美
九州大学生物環境調節センター

鍋島, 綾貴子
九州大学生物環境調節センター

<https://doi.org/10.15017/13905>

出版情報：九州大学大学院農学研究院学芸雑誌. 64 (1), pp.37-43, 2009-02-27. 九州大学大学院農学研
究院

バージョン：

権利関係：

光触媒反応を利用した低濃度6価クロムの除去

佐伯 和利*・門野 真由美・鍋島 綾貴子

九州大学生物環境調節センター

(2008年11月14日受付, 2008年12月5日受理)

The Removal of Low Concentration of Aqueous Cr(VI) by Using Photocatalysis

Kazutoshi SAEKI*, Mayumi KADONO and Akiko NABESHIMA

Biotron Institute, Kyushu University

はじめに

近年, 工場や工場跡地などでの土壌汚染が問題となっている。その汚染物質の1つとして, 重金属であるクロムがあげられる。その発生源は皮なめし工程や各種メッキ処理工程からの廃液などである。日本で, 最初のクロムの土壌汚染は, 1970年に, 日本化学工業(株)小松川工場から排出されたクロム鉍滓等の, 千葉県市川市の水田への埋立てによるものである(浅見, 2001)。1973年に, 日本化学工業の旧所有地である, 東京都江東区の都営地下鉄新宿線の工事現場において, 投棄・埋立てられていたクロム鉍滓が発見されて, 大きな社会問題となった(浅見, 2001)。

クロムは動物や植物にとって必須な元素であるが, 過剰な摂取は障害を引き起こす。一般的な好気的環境下で, クロムは主に3価と6価の化学種として存在する。6価クロムは, 人に対して発がん性あり, 有害物質で, 健康や環境に大きな害を及ぼす。可溶性の陰イオンである6価クロムは, 土壌に吸着されにくく地下水や井戸水などへ汚染を拡大していく。実際, 北部九州に位置するE市のめっき工場跡地周辺で起きた6価クロムによる地下水汚染(佐伯, 私信)や福岡市の工場跡地で6価クロムによる地下水汚染が起きている。

それに対して, 3価クロムは, 土粒子などに吸着されやすい。そのため, 水中6価クロムの処理法として

は, 6価クロムを3価クロムに還元し, 沈殿・吸着・除去する原理が一般的である(例えば, Buerge and Hug, 1998)。例えば, pH2.5以下に酸性度を調整した6価クロム含有廃液に, 酸性亜硫酸ソーダを添加し, 3価クロムへ還元し, pHを上昇させ, 水酸化物 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沈殿物として回収するものである。このような化学薬品を使用する方法では, 常に理論値より過剰な量の薬品添加を行わなくてはならない。これは, 凝集工程で沈下性を悪くしたり, 排水基準値を遵守できなくなったりするといった問題を引き起こす。また, 低濃度の6価クロムを処理しようとした場合, 効率が悪く, 多額の費用が必要となるため, より簡便な方法の開発が望まれている。

近年, 様々な溶存有害物質の処理に, 酸化チタンを主体とする光触媒が使用されてきている(例えば, Chen and Ray, 2001; Hirakawa *et al.*, 2007)。Hoffmann *et al.* (1995)がさまざまな環境面への光触媒の応用について総説としてまとめている。光触媒反応を利用した6価クロムの還元の研究は, 様々行われている(例えば, Ku and Jung, 2001; Sun *et al.*, 2005; Yang and Lee, 2006)。酸化チタン光触媒を水の浄化に応用する場合, 酸化チタン粉末を水の中に懸濁させて使う方法が一般に用いられてきた(例えば, Papadam *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2008)。しかし, 酸化チタン粉末は超微粒子のため, 取り扱いが困

九州大学生物環境調節センター

Biotron Institute, Kyushu University

*Corresponding author (E-mail: ksaeki@agr.kyushu-u.ac.jp)

難である。しかも、浄化使用後、酸化チタン粉末の回収が必要である。そこで、本研究では、これらの困難性を克服するために、シリカゲルにコーティングされた酸化チタンを使用した。光触媒を溶液中有害物質の除去に用いる際には、光触媒の量や種類、負荷量、溶液の pH などの様々な条件が重要となってくる (Hoffmann *et al.*, 1995)。そのため光触媒の使用には、有害物質にあわせて、最もふさわしい反応条件の検討が必要とされる。本研究では、光触媒 (酸化チタン) コーティングシリカゲルを用いて、想定される地下水中の低濃度 6 価クロムを効率的に処理することを目的とする。そのため、酸化チタンコーティングシリカゲルを用いた 6 価クロム処理での最もふさわしい反応条件を検討した。

試料と方法

1. 試料

1.1. クロム溶液

本実験では、実際に起きた 6 価クロムによる地下水汚染 (佐伯, 私信) を想定して、 6 mg L^{-1} の 6 価クロム水溶液を用いた。クロム酸ナトリウム四水和物 ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (和光純薬) を水に溶かし、約 5 mg L^{-1} の低濃度 6 価クロム水溶液を調整した。

1.2. 酸化チタンコーティングシリカゲルの調整

酸化チタンコーティングシリカゲルは、深谷ら (2000) の方法を参照に作成した。チタンテトライソプロポキシド (関東化学工業) をイソプロパノール (ナカライテスク) に濃度が 1.5 mol L^{-1} (M) となるように溶解し、さらにアルコキシドに対し 2 倍のモル比のジエタノールアミン (関東化学工業) を加えた後、均一になるようによく攪拌混合したものをコーティング用溶液とした。球状シリカゲル (CARIAct) 粒 (8 mesh up, 約 3 mm 径, 富士シリシア化学 (株)) の入った容器に、コーティング溶液をシリカゲル全部が浸るまで注ぎ、30 分間静置し、こし分けた後、イソプロパノール中で穏やかに攪拌して洗浄し、ろ別した。マッフル炉を用いて 600°C で 1.5 時間の加熱処理を施して光触媒シリカゲルを得た。作成した光触媒シリカゲルをすり潰し、粉末にした試料をエネルギー分散型蛍光 X 線分光法 (島津 EDX-800, 九州大学中央分析センター)、X 線回折法 (理学, RINT2100V) で分析した。この酸化チタンコーティングシリカゲルは TiO_2 として、12.4% を含み、酸化チタンはアナターゼ型を少量含む非結晶構造であることが確認された (非表示)。

深谷ら (2000) によって報告されている酸化チタンコーティングシリカゲルの TiO_2 含量が約 13% であった。よって、本研究で作成されたゲルと文献のものとはほぼ同様であろう。深谷ら (2000) によれば、シリカゲルは紫外線に対して透過性を持つため、シリカゲルに保持された酸化チタンの光触媒性能を有効に活用できる。また、シリカゲルは大きい比表面積を有しており、吸着作用もあるため、ターゲットとなる汚染物質をすばやく吸着し、分解することができる。光触媒シリカゲルは通常のシリカゲルと違い、水に入れても割れない性質を持っており、また約 900°C の耐熱温度があるため、高温での使用も可能である。

2. 実験方法

2.1. 6 価クロムの定量

6 価クロム濃度の測定には、ジフェニルカルバジド吸光度法を用いた (He and Traina, 2005)。

2.2. 実験装置

光触媒と 6 価クロム溶液を添加した径 67mm の 200 mL 容ビーカーに、殺菌灯 (254nm, 15W) で上部から紫外線を照射した。水銀灯と触媒粒子との距離はおおよそ 20cm であった。この距離での紫外線の強度は 254nm, 0.7 mW cm^{-2} であった。紫外線照射時は、スターラーで常に溶液を攪拌した。紫外線照射前、照射後の重量を測定し、蒸発のために生じる重量の差に対して純水を加え、溶液量を調整した。

2.3. 光触媒作用による 6 価クロム除去能の確認

紫外線の作用やシリカゲルの存在ではなく、光触媒の作用によって 6 価クロムが還元されるのかを検討するため、予備実験を行った。 6 mg L^{-1} クロム溶液のみのサンプル、クロム溶液にコーティングしていないシリカゲル添加のサンプル、クロム溶液に光触媒コーティングシリカゲルを添加したサンプルに、紫外線を 120 分照射し、それぞれの 6 価クロム濃度の変化を測定し、6 価クロム除去能を定量した。

2.4. 溶液量の違いによる 6 価クロム除去効率の比較

本研究では、クロム濃度一定で、処理水量を変化させて 6 価クロム除去効率を調べた。光触媒 10g を 200 mL ビーカーに取り、6 価クロム溶液 10, 20, 30, 50 mL を添加、所定時間の照射後、光源を止め、遮光下で溶液を均一にするため 10 分間攪拌した。重量の減少分は水の蒸発量とみなし、蒸留水で調節、溶液サン

プルを採水し、6価クロム濃度を測定した。

2.5. 溶液 pH の影響

光触媒10gをピーカーに取り、6価クロム溶液20mLを添加した。溶液を水酸化ナトリウムまたは塩酸でpHを調節した後、紫外線の照射後、光源を止め、遮光下で溶液を均一にするため10分間攪拌した。重量の減少分は水の蒸発量とみなし、蒸留水で調節、溶液サンプルを採水し、6価クロム濃度を測定した。また、300分の反応後のpHも同時に測定した。

2.6. 塩化物イオンの影響

処理廃液中には様々なイオンが存在していることが考えられる。主に塩化物イオンの影響について実験を行った。光触媒10gに6価クロム溶液20mLを添加した後、0.1M塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩酸1mLを加えたそれぞれの溶液に所定時間、紫外線を照射した。照射後、光源を止め、遮光下で溶液を均一にするため10分間攪拌した。重量の減少分は水の蒸発量とみなし、蒸留水で調節、溶液サンプルを採水し、6価クロム濃度を測定した。

2.7. 光触媒の耐久性

約6mg L⁻¹の6価クロム水溶液10mL、光触媒10gを200mLピーカーに入れ、攪拌しながら、紫外線を5時間照射した。6価クロム濃度を測定した。濃度測定後、光触媒を溶液と分離し、同様の処理に繰り返し連続的に使用した。

結果と考察

1. 光触媒作用による6価クロム除去の確認

6mg L⁻¹クロム溶液のみのサンプル、クロム溶液にコーティングしていないシリカゲル添加のサンプル、クロム溶液に光触媒コーティングシリカゲルを添加したサンプルに、紫外線を120分照射し、それぞれの6価クロム濃度の変化を測定した。触媒ありのサンプルでは6.38から0.74mg L⁻¹、触媒なしのサンプルでは6.38から6.19mg L⁻¹と、光触媒を加えたサンプルで6価クロム濃度の減少が確認された。光触媒作用による低濃度6価クロム除去が可能であった。酸化チタンをコーティングしていないシリカゲルを6価クロム溶液に加え、紫外線を照射したサンプルに濃度の変化はなく、紫外線照射だけやシリカゲルの存在だけでは6価クロムの濃度は変化しないことが示された。通常、光照射により酸化チタンの伝導体に励起された電子は、

周りに存在する酸素を還元して酸素アニオンラジカル(活性酸素)を生成する。しかし、酸素よりも還元されやすい金属カチオンが多量に含まれている場合は、酸化チタン表面に金属として析出する可能性がある。前述したように、6価クロムの酸化還元電位は+1.33Vであり、酸素の酸化還元電位+815mVよりもはるかに大きい。よって、この実験系では、6価クロムは還元されやすい。

2. 溶液量の6価クロム処理の影響

Munoz and Domenech (1990) と Navio *et al.* (1999) は6価クロム濃度が増すことで、処理効率の低下が生じることを示唆している。また、処理溶液が増加することで水深が増し、紫外線透過率低下が予測される。別に、クロム酸ナトリウム水溶液は黄色の溶液であるため、溶液量増加に伴う透明度の減少も起こり得る。溶液量別の6価クロム除去率の経時変化を図1に示す。溶液量10mLについては、反応時間300分で6価クロム濃度が検出限界(<0.05mg L⁻¹)にまで達した。その他の溶液量についても、時間経過にしたがって、なだらかに6価クロム除去率が上昇した。この結果から、溶液量に対する時間別の6価クロム処理量を算出した(表1)。120分までは、時間当たりのクロム除去量は溶液量に関係なくほぼ一定であった。処理溶液が増加することで水深が増し、紫外線透過率低下が予測されたが、溶液からの除去量は実際、大きく変化しなかった。本実験では6価クロムが低濃度であったため、溶液による紫外線透過率の大幅な減少は生じなかったと考えられた。また、波長200-600nmの光は水深による減衰を受けにくいとされている(埜田, 2002)。このことから、溶液内の6価クロム濃度低下により、処理効率が低下することが示唆される。

表1 時間ごとのピーカー当りの6価クロム除去量(mg)

溶液量 (mL)	反応時間			
	60分後	120分後	180分後	240分後
10	0.019	0.043	0.051	0.055
20	0.020	0.039	0.042	0.063
30	0.022	0.032	0.056	0.079
50	0.020	0.036	0.053	0.078

初期クロム濃度：6mg L⁻¹
触媒シリカ量：10g

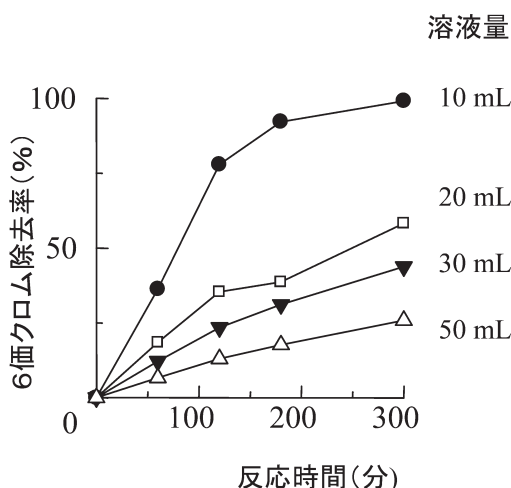


図1 6価クロム除去率の経時変化
触媒シリ力量：10g，初期クロム濃度：6
mg L⁻¹

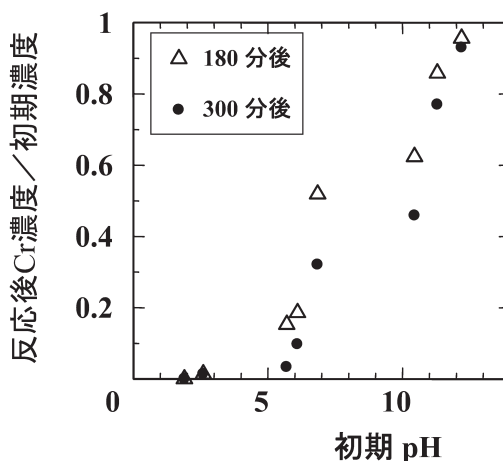
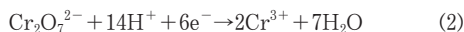
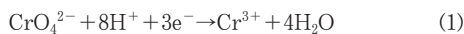


図2 初期 pH とクロム除去率との関係
触媒シリ力量：10g，初期クロム濃度：6
mg L⁻¹
溶液量：20mL

3. pHの影響

光触媒反応の pH 依存性は、光照射された酸化チタン表面への水分子の吸着状態、触媒の格子欠陥などの表面状態、化合物の吸着などと密接な関連がある。図2に示すように、初期溶液 pH が低いほど6価クロム除去率は良くなった。よって、酸を添加することにより、6価クロムの還元反応を促進された。同様な結果は、他の報告でもある (Fu *et al.*, 1998; Ku and Jung, 2001)。また、表2に初期 pH と300分の反応後の pH の変化を示す。初期 pH が酸性の場合においてもアルカリ性の場合においても反応後は中性に近づく傾向にあった。pH 3~11の水溶液中に存在する6価クロムの形態は、主にクロム酸イオン (CrO₄²⁻) と重クロム酸イオン (Cr₂O₇²⁻) である。それぞれの6価クロムイオン還元反応は次式 (1)、(2) に表される、



このように、どちらの反応においても水素イオンが必要である。中性溶液中では、水中の水素イオンを用いて6価クロム還元反応が生じる。反応が進むにつれて水素イオンが消費され、その濃度低下が起こるが、正孔による水分子分解で生じる水素イオンで補っていくことが想定される。また、溶液を酸性にすることで、酸化チタン表面上への6価クロムの吸着が増加することから (Fu *et al.*, 1998; Chen and Ray, 2001; Ku

表2 光触媒反応による溶液 pH の変化

初期 pH		最終 pH
1.9	→	2.0
2.6	→	3.2
5.5	→	6.5
6.1	→	6.7
6.9	→	5.7
10.5	→	6.0
11.3	→	7.2
12.2	→	8.4

and Jung, 2001), 6価クロムの還元反応を促進する可能性もある。これらの結果から、試料溶液を酸性にすれば6価クロムの効率的な還元処理が可能であると言える。しかし、酸性度が強い場合は反応後の溶液の中和処理が必要となる。そのため適切な初期 pH の設定には、反応後に中性となるような6価クロム処理量および反応時間を考慮しなければならない。

4. 塩化物イオンの影響

光触媒反応を用いた Hg(II) の処理研究において、Wang *et al.* (2004) は塩化物濃度が増加すると Hg(II) 除去効率は低下すると報告した。原因としては、塩化物が水銀と HgCl⁺, HgCl₃⁻, HgCl₄²⁻ といった様々な化合物を生成するためであると示している。塩化物塩添加による6価クロム除去率の経時変化を図3

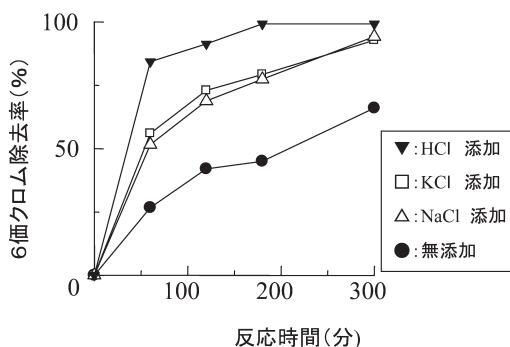


図3 塩化物イオンの影響
触媒シリカ量：10g，初期クロム濃度：6 mg L⁻¹
溶液量：10mL，0.1M 塩類添加量：1 mL

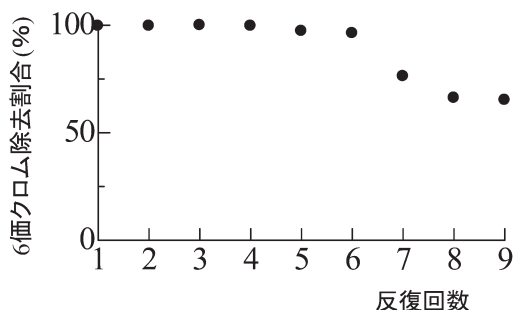
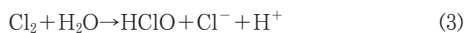


図4 光触媒の耐久性
1反復の条件（触媒シリカ量：10g，初期
クロム濃度：6 mg L⁻¹
溶液量：10mL，反応時間：300分）

に示す。塩化カリウム，塩化ナトリウム添加では，ほぼ同じ程度の6価クロム除去の傾向を示した。塩化カリウム，塩化ナトリウム添加と無添加と比較すると，300分処理で塩化物添加によって25%程度処理量が増加した。塩化物イオンの添加は，光触媒上の6価クロム除去反応を促進させたと発見された。塩酸添加で最も6価クロムが除去された。これは豊富な水素イオンが6価クロム除去反応を促進させたとも考えられる。前節において，水素イオンの増加で6価クロム処理効率が増すことを示した。塩酸添加による6価クロム除去反応促進で，水素イオンの影響と塩化物イオンの影響を区別することは困難である。ところで，水素イオン添加の影響と異なり，塩化物イオンは直接的には6価クロム還元に関与していないのであろう。Sakai *et al.* (1994)はTiO₂電極を用いたKClの分解で，以下のような反応が生じることを示している。光酸化によりCl⁻からCl₂が生成される。このCl₂が水と反応し，HClOが生成する(式3)。



Cl⁻の存在により生成したHClOは正孔と結合し，陰極電流として観測される。このことから，Cl⁻が溶液中に存在することで正孔捕捉剤として機能していると考えられる。

5. 光触媒の耐久性

6 mg L⁻¹の6価クロム水溶液10mLに光触媒10gを加えて，5時間，紫外線照射下の反応を1反復として，同条件の反応を繰り返して光触媒の使用限界を調べた。実験の結果を図4に示す。本実験では，反復利

用4回目までは6価クロムが完全に還元されたものの，回数を増すほどに6価クロム還元量の低下が生じた。反復回数7回目には1.4mg L⁻¹が残留し，排水基準である0.05mg L⁻¹を大きく上回っていた。光触媒活性の低下要因は様々考えられるが，物理的要因（光触媒の劣化または構造の変化）と化学的要因（光触媒反応の阻害）に大別できる。まず，物理的要因は考えにくい。酸化チタン光触媒は光溶解することはない。また，6価クロム還元処理に用いた光触媒をX線回折にて分析した結果（未表示），還元処理実験使用前後でチャートに違いはなく，構造に大きな変化はないと考えられる。次に，化学的要因を考慮する。照射により酸化チタンの伝導体に励起された電子が，6価クロムを3価クロムに還元する。3価クロムの酸化物が酸化チタン表面に結合・沈殿すると考えられる。使用後の光触媒シリカゲルをすり潰し，粉末にしたものをエネルギー分散型蛍光X線分析装置で組成分析したところ，0.012%と微量ながらもクロムが検出された。このことから，クロムが何らかの形態で反応後の光触媒中に残存していることが分かる。よって，3価クロム酸化物が光触媒表面に沈着していることが考えられる。加えて，3価クロム水酸化物が光触媒表面の水酸基と結合し，吸着していることも想定される。

謝 辞

著者らは，XRD使用の便宜を踏っていただいた九州大学・森裕樹博士に，蛍光X線分析をしていただいた九州大学中央分析センター・渡辺美登里博士に感謝する。

文 献

- 浅見輝男 2001 データで示す－日本土壤の有害金属汚染, アグネ技術センター, 東京, pp195-212
- Buerge, I. J. and S. J. Hug 1998 Influence of organic ligands on chromium (VI) reduction by iron (II). *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 2092-2099
- Chen, D. and A. K. Ray 2001 Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chem. Engineer. Sci.* **56**: 1561-1570
- Fu, H., G. Lu and S. Li 1998 Adsorption and photp-induced reduction of Cr(VI) ion in Cr(VI)-4CP (4-chlorophenol) aqueous system in the presence of TiO₂ as photocatalyst. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **114**: 81-88
- He, Y. T. and S. J. Traina 2005 Cr(VI) reduction and immobilization by magnetite under alkaline pH conditions: The role of passivation. *Environ. Sci. Technol.* **39**: 4499-4504
- Hirakawa, T., T. Daimon, M. Kitazawa, N. Ohguri, C. Koga, N. Negishi, S. Matsuzawa and Y. Nosaka 2007 An approach to estimating photocatalytic activity of TiO₂ suspension by monitoring dissolved oxygen and superoxide ion on decomposing organic compounds, *J. Photochem Photobiol A: Chemistry*, **190**: 58-68
- Hoffmann, M. R., S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann. 1995 Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, **95**: 69-96
- Ku, Y. and I-L. Jung 2001 Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Wat. Res.*, **35**: 135-142
- Munoz, J. and X. Domenech 1990 TiO₂ catalyzed reduction of Cr(VI) in aqueous-solutions under ultraviolet illumination. *J. Applied Electrochem.*, **20**: 518-521
- Nakano, K., E. Obuchi, S. Takagi, R. Yamamoto, T. Tanizaki, M. Taketomi, M. Eguchi, K. Ichida, M. Suzuki and A. Hashimoto 2004 Photocatalytic treatment of water containing dinitrophenol and city water over TiO₂/SiO₂. *Separation and Purification Technol* **34**: 67-72
- Navio, J. A., J. J. Testa, P. Djedjeian, J. R. Padron, D. Rodriguez and M. I. Litter 1999 Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part II : Photocatalytic properties. *Applied Catalysis A: General* **178**: 191-203
- Papadam, T., N. P. Xekoukoulotakis, I. Poullos and D. Mantzavinos 2007 Photocatalytic transformation of acid orange 20 and Cr(VI) in aqueous TiO₂ suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **186**: 308-315
- Sakai, H., R. Baba, K. Hashimoto and A. Fujishima 1994 Separate monitoring of reaction products formed at oxidation and reduction sites of TiO₂ photocatalysts using a microelectrode. *J. Electroanal. Chem* **379**: 199-205
- Sun, B., E. P. Reddy and P. G. Smirniotis 2005 Visible light Cr(VI) reduction and organic chemical oxidation by TiO₂ photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.* **39**: 6251-6259
- 深谷光春, 埜田博史, 野浪 亨, 渡辺栄次, 伊勢田耕三, 加藤一実 2000 二酸化チタン薄膜を担持させた高活性光触媒シリカゲルの開発, 名古屋工業技術研究所報告, pp99-103
- 埜田博史 2002 トコトンやさしい光触媒の本, 日刊工業新聞社, 東京
- Yang, J. K. and S. M. Lee 2006 Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO₂ photocatalysis. *Chemosphere* **63**: 1677-1684
- Wang, X., S. O. Pehkonen and A. K. Ray 2004 Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO₂ catalysts. *Electrochimica Acta* **49**: 1435-1444
- Wang, L., N. Wang, L. Zhu, H. Yu and H. Tang. 2008 Photocatalytic reduction of Cr(VI) over different TiO₂ photocatalysts and the effects of dissolved organic species. *J. Hazard Materials*. **152**: 93-99

Summary

The removal treatment of Cr(VI)-contaminated water by UV photocatalysis was investigated by using synthesized TiO₂-coated silica granules in a batch method with an initial Cr(VI) concentration of 5 mg L⁻¹. In the UV photocatalysis process with 10 g of TiO₂-coated granules, Cr(VI) concentrations were observed to decrease below the detection limit (<0.05 mg L⁻¹) in 300 min in the 10-mL solution, and also gradually decreased with time in the other large volume solutions. The capacity of the UV photocatalysis process to remove Cr(VI) did not fluctuate with the solution volume for samples. The low initial pH of the solution and the addition of chloride ions to the solutions accelerated the removal of Cr(VI) by UV photocatalysis.