

平成22年6月18日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20710062

研究課題名(和文)：光触媒反応を利用した難除去性有害金属の処理

研究課題名(英文)：Treatment of sparingly removable hazardous metals by photocatalytic reaction

研究代表者

中島 常憲 (NAKAJIMA TSUNENORI)

鹿児島大学・大学院理工学研究科(工学系)・助教

研究者番号：70284908

研究成果の概要(和文)：本課題では、光触媒である酸化チタンを用いて有害金属イオンの酸化および還元反応を行い、処理性の高い化学種に変換すると同時に、着法や沈澱法にて有害金属を除去・回収する手法を開発した。また、酸化チタンと吸着剤を組み合わせたハイブリッド粒子(HYB)を作成し、HYBを充填したカラム型通水式反応器へ応用し、連続処理装置の実用化を検討した。

研究成果の概要(英文)：A new method for the treatment of sparingly removable hazardous metals by photocatalytic reaction from aqueous media, was proposed and investigated. This method involves the use of photocatalytic oxidation or reduction of sparingly removable hazardous metals and absorption. Also, a novel TiO₂-adsorbent hybrid (HYB) which has some photocatalyst sites and adsorbent sites on the same particle was developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度			
2006年度			
2007年度			
2008年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：環境化学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：環境技術、水質浄化、有害化学物質、光触媒、吸着処理

1. 研究開始当初の背景

水環境からの重金属除去法についてこれまでに様々な方法が研究されているが、複数の化学形態を有する重金属では、吸着法や沈澱法といった一般的な除去法では処理が困難な元素が存在する。たとえば、ヒ素は水環境中で、As(III)(亜ヒ酸)とAs(V)(ヒ酸)として存在するが、前者は後者よりも毒性はるかに高いにもか

わらず、除去性が悪い。上水道が整備されていない途上国では飲料水として地下水を利用していている場合が多いが、還元雰囲気になりやすい地下水中には、As(III)の割合が高くなる。同じくセレンも化学形態により除去性が異なる元素であり、石炭火力発電所等から排出される脱硫廃水には、排水基準値以上のセレンが含まれており、その大部分は、難除去性のセレン酸 Se(VI)

である。よって、これらの有害金属の効果的な処理法の開発が望まれている。

2. 研究の目的

本課題では、光触媒である酸化チタンを用いてヒ素やセレンといった有害元素イオン種の酸化および還元反応を行い、処理性の高い化学種に変換すると同時に吸着法や沈澱法にて有害金属を除去・回収する手法を開発する(図 1(a))。また吸着法が適用できる元素については、酸化チタンと吸着剤を組み合わせたハイブリッド(HYB)粒子(図 1(b))を通水式反応器へ応用し、連続処理装置の実用化を目標とする。

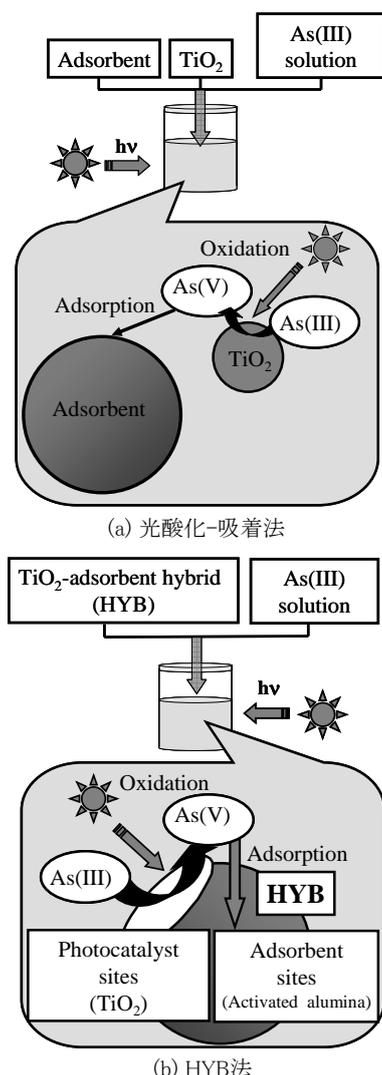


図1 光触媒酸化を用いるAs(III)除去法

3. 研究の方法

(1) 光触媒-吸着法を用いたヒ素化合物の除去

光酸化-吸着法によるAs(III)および有機ヒ素化合物除去については、キセノンランプを光源とした回分反応において検討した。パイレックスガラ

ス製のナス型フラスコに10mg-As/LのAs(III)亜ヒ酸ナトリウム水溶液を調製し、市販のTiO₂ (Degussa製 P-25)とAs(V)の吸着除去に有効な活性アルミナ(住友化学製KHD-46)を同時にAs(III)水溶液へ投入し35-80 W/m²の照度で所定時間光照射して光酸化反応を行った。反応液中に存在する、As(III)およびAs(V)濃度は、水素化物発生原子吸光分析(HG-AAS)にて測定し、As除去率(%)を算出した。また、As(III)同様に難除去性であり、海外の農業排水にて検出例がある、メチルアルソン酸(MMA)、ジメチルアルシン酸(DMA)についても同様に実験を行った。

(2) HYBを用いたAs(III)の光酸化

活性アルミナをベース剤として用い、HYBの調製を行った。四塩化チタンと炭酸水素アンモニウムを反応させ、活性アルミナ表面にTi(OH)₄を生成させ、HYB前駆体を得た。溶液中よりHYB前駆体を取り出し電気炉にて120分焼結し、ベース剤表面にTiO₂を生成させHYBを得た。調製したHYBについてX線回折分析によりTiO₂の生成を確認した。調製したHYBを用いて、光触媒-吸着法と同様に光酸化反応を行いHYB法によるAs(III)の除去を行った。

(3) カラム連続処理装置を用いたAs(III)の光酸化除去

HYBを充填したらせん型カラムをもつ連続処理装置を作成し、As(III)の処理について検討を行った。作成したHYB 3.5gを、パイレックスガラスにて作成したらせん型カラムに充填した。作成したカラムに、10mg-As/LのAs(III)亜ヒ酸ナトリウム水溶液を流速0.45 mL/minにて通水し、キセノンランプまたは水銀ランプにより光照射を行い、As(III)の除去を行った。反応液中のAs(III)およびAs(V)濃度は、水素化物発生原子吸光分析(HG-AAS)にて測定しAs除去率(%)を算出した。

4) 光触媒還元によるSe(VI)の除去

Se(VI)の光還元除去について、まず市販の光触媒と吸着剤を用いる光還元-吸着法によるSe(VI)除去を回分式反応にて検討した。光触媒によってSe(VI)を還元するには正孔捕捉剤(還元剤)の添加が必要であり、本研究ではギ酸等の還元剤の検討を行った。パイレックスガラス製のナス型フラスコに、10mg-Se/LのSe(VI)セレン酸ナトリウム水溶液を調製し、市販のTiO₂ (Degussa製 P-25)と活性アルミナ(住友化学製KHD-46)を同時に投入し、さらに還元剤を加え、35 W/m²の照度で所定時間光を照射して光還元反応を行った。また、前項で調製したHYBを用いるHYB法についても検討を行った。また、比較のため吸着剤を用いない光還元-沈澱法によるSe(VI)除去についても検討を行った。反応液中のSe(VI)およびSe(IV)濃度は、HG-AASにて測定し、Se除去率(%)を算出した。

4. 研究成果

(1) 光触媒-吸着法を用いたAs(III)および有機ヒ素化合物の除去

光酸化-吸着法による As(III)および有機ヒ素化合物 MMA、DMA の除去について検討した結果を、図 2-4 に示す。図 2 に示すように、活性アルミナ (AA) のみでは As(III)除去率は 35%程度であったが、TiO₂(P25)と AA を併用することで 90%の As(III)を除去することが可能であった。

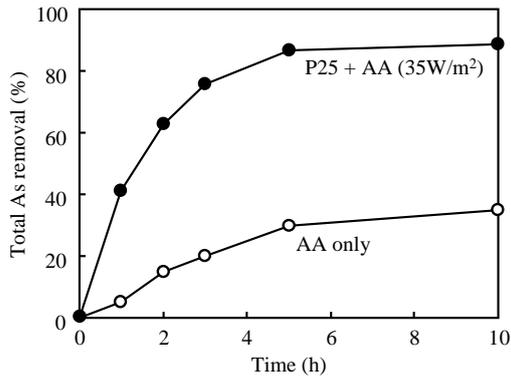


図 2 光酸化-吸着法による As(III)の除去

また、図 3、4 に示すように、光触媒-吸着法は、MMA、DMA といった有機ヒ素の除去にも有効であった。

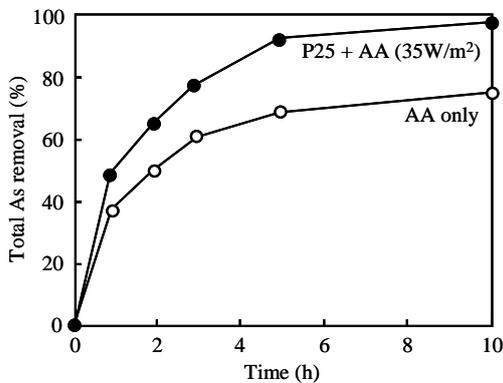


図 3 光酸化-吸着法による MMA の除去

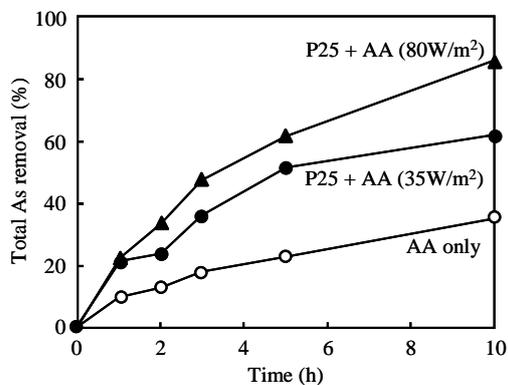


図 4 光酸化-吸着法による DMA の除去

特に、DMAについては、AAのみでは、35%程度の除去率であったが、光触媒-吸着法では、60-85%の除去率を達成することが可能であった。これらの結果は、TiO₂により難除去性のヒ素化合物が、除去性の高い As(V)に変換され、AAにより効果的に吸着されたことを示唆している。

(2) HYBを用いたAs(III)の除去

上述のように、光触媒-吸着法にてAs(III)や MMA、DMA等の除去を効果的に行うことが可能であったので、同一粒子上に光触媒サイトと吸着サイトを有する光触媒-吸着剤ハイブリッド (HYB)を調製し、As(III)の除去について検討を行った。図4に示すようにHYBを用いることで、光触媒-吸着法と同様に、As(III)を効果的に除去することが可能であった。400°Cで焼結したHYBを用いた場合、3hの光照射でほぼ100%のAs(III)を除去することが可能であった。微粒子であるTiO₂粉末を用いる光触媒-吸着法では、処理後の固液分離性に問題があると思われるが、HYBを用いることでこの問題をクリアできると考える。よって、HYBを充填したカラムによる処理について検討を行った。

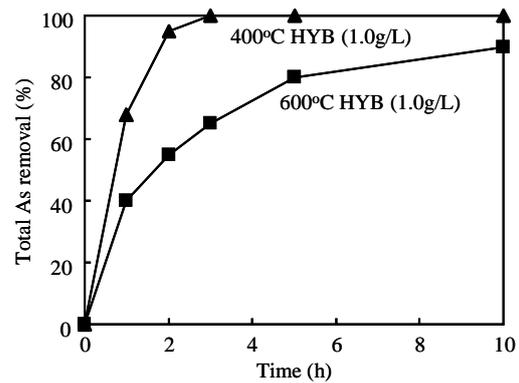


図 5 HYB 法による As(III)の除去

(3) 連続処理装置を用いたAs(III)の除去

HYB を充填したらせん型カラムをもつ処理装置 (図 6)を作成し、As(III)の連続処理について検討を行った。

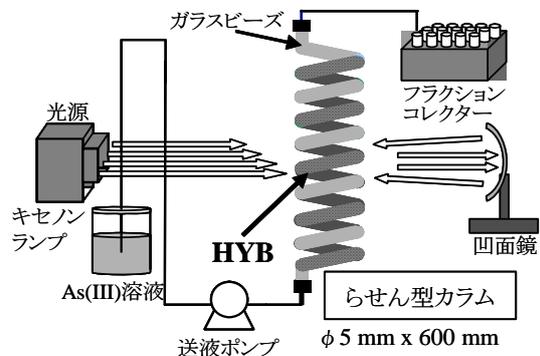


図 6 HYB 充填カラムを用いた As(III)除去装置

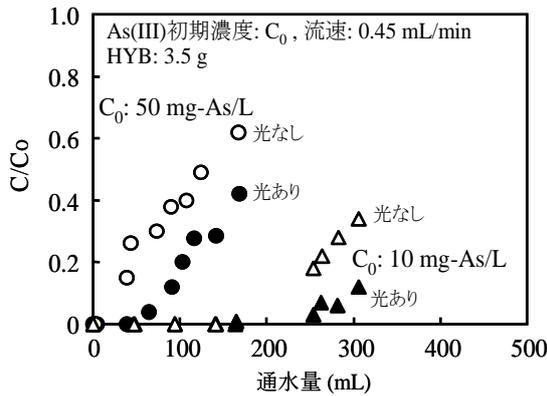


図7 連続処理装置によるAs(III)除去

図7に示すように、50 mg-As/LのAs(III)溶液の除去について実験を行った結果、照射なしと比較し照射ありの条件では、As(III)除去能力が向上しHYB充填カラムにより効果的なAs(III)連続除去が行えることがわかった。また、10 mg-As/LのAs(III)溶液についても効果的にAs(III)を除去できることが分かった。

(4) 光触媒還元によるSe(VI)の除去

As(III)同様、Se(VI)も難除去性の有害金属である。As(III)の場合は、光触媒酸化を用いて、As(III)を除去が容易なAs(V)へ変換して処理することに成功した。Se(VI)処理の場合は、光還元にて、Se(VI)を吸着法にて処理しやすいSe(IV)や金属アモルファスである単体セレン[Se(0)]の沈殿に還元して処理することを検討した。

従来考案されているSe(VI)の光還元には、還元剤としてギ酸を添加する。しかしながらギ酸は劇物であり、多量の使用は二次汚染につながる。そこで、Se(VI)光還元における還元剤種の検討をおこなった。環境負荷が比較的軽く、還元力を有するグルコースを1.0mmol/L添加し、10mg/LのSe(VI)水溶液からSe除去を試みたところ、Se(VI)はほとんど還元されず除去されなかった。この結果より、Se(VI)光還元にはどうしてもギ酸のような還元力の強い還元剤添加が必要であることが分かった。

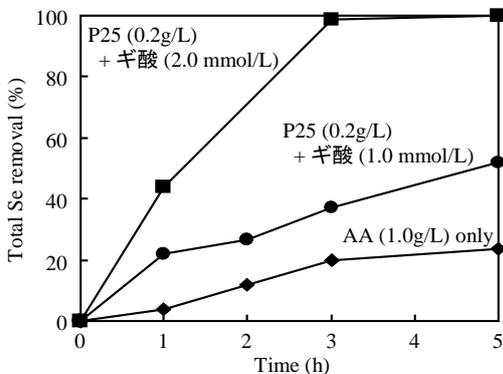


図8 光還元-沈殿法によるSe(VI)除去

ギ酸を還元剤とする光還元-沈殿法によりSe(VI)除去を検討した結果を図8に示す。AAのみでは、Se(VI)除去率は、25%程度であったが、光還元-沈殿法では、光還元反応によりSe(VI)が不溶性のSe(0)まで還元され、水相より除去が可能であった。ギ酸濃度が1.0mmol/Lでは、Se(VI)除去率が50%であったが、ギ酸濃度を2.0 mmol/Lと増加させた場合、3hの反応にてほぼ100%のSe(VI)除去が可能であった。

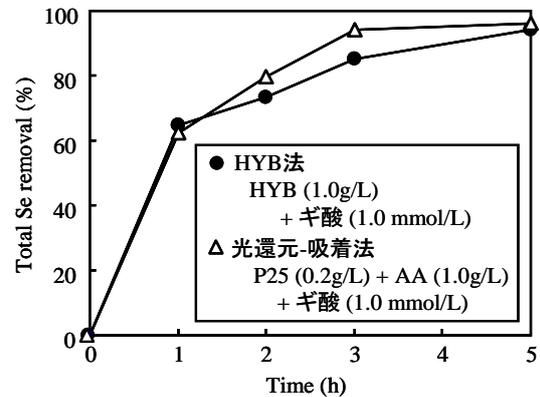


図9 HYB法および光還元-吸着法によるSe(VI)除去

つぎに、HYB法および光還元-吸着法を用いてSe(VI)除去を行った。図9に示すように、ギ酸1.0mmol/Lを還元剤として添加し、HYB法および光還元-吸着法により10mg/LのSe(VI)水溶液からSe除去を試みたところ、HYB法や光還元-吸着法では、1.0mmol/Lのギ酸添加量であっても、95%のSe(VI)の除去が可能であった。これは、光還元-沈殿法における2.0mmol/Lギ酸添加の場合に匹敵する結果であった。HYB法や光還元-吸着法では、光還元により生成したSe(IV)やSe(0)が速やかに吸着され、Se(VI)に再生される逆反応を抑制しており、ギ酸の添加量を低減させることが可能であったと考えられる。

(5) 研究成果のまとめ

光触媒反応を用いる難除去性有害金属の水相からの除去について検討し、以下のことを明らかにした。

光触媒-吸着法によりAs(III)やメチル基を有する有機ヒ素化合物の除去が効果的に行えることがわかった。また、新規に開発した光触媒-吸着剤ハイブリッド(HYB)を用いることで、As(III)の連続的な光酸化除去が可能であった。

光還元によるSe(VI)の除去について検討した結果、還元剤としてギ酸を添加することで、光還元反応によりSe(VI)効果的に除去できることが分かった。また、Se(VI)の光還元除去にHYB法や光触媒-吸着法を応用することで、ギ酸添加量を削減することが可能であり、環境への負荷を低減できることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① T. Nakajima, H. Takanashi, T. Tominaga, K. Yamada and A. Ohki, "Removal of arsenic and selenium compounds from aqueous media by using TiO₂ photocatalytic reaction", *Water Science and Technology*, in press (2010). 査読あり

[学会発表] (計 6 件)

- ① 中島常憲, 高梨啓和, 富永剛弘, 山田健太, 大木章, "光触媒反応を用いる水相からのヒ素およびセレン化合物の除去", 環境科学会 2008 年会 (2008)
- ② T. Nakajima, H. Takanashi, T. Tominaga, K. Yamada and A. Ohki, "Removal of arsenic and selenium compounds from aqueous media by using TiO₂ photocatalytic reaction", *The 3rd Asia Pacific Regional Conference and Exhibition* (2009).
- ③ 山田健太, 井手原広季, 中島常憲, 高梨啓和, 大木章, "湿式排煙脱硫廃水からの有害微量元素の除去", 第 46 回日本エネルギー学会石炭科学会議 (2009).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中島 常憲 (NAKAJIMA TSUNENORI)
鹿児島大学・大学院理工学研究科 (工学系)・助教
研究者番号: 70284908