<ノート>

二酸化チタンを用いるクロロホルムの光触媒分解

Photocatalytic decomposition of chloroform in the presence of titanium dioxide

河 口 英 樹*

Hideki KAWAGUCHI

1. はじめに

1976年の Carey らの報告¹⁾以来、二酸化チタンを光触媒とする光化学処理法の有機性廃水への適用に関して多くの研究が行われてきた。しかし、この方法は廃水の COD や TOC を大幅に低減させるという点では不十分であることが明らかになり、最近では主として有機ハロゲン化合物の脱ハロゲンを目的とするようになっている。クロロフェノール類については著者²⁾および Barbeni ら^{3,4)}により、また、PCB については泉⁵⁾によって研究が行われ、いずれも有機塩素が極めて効率よく塩素イオンとして脱離することが報告されている。一方、芳香族化合物以外のものについては Ollis らが低級ハロゲン化炭化水素を対象として精力的な研究を行っている^{6)~11)}。

本研究では最近、環境汚染物質として注目されているトリハロメタンの1種であるクロロホルムを取り上げ、Ollis らの研究の一部を追試するとともに、分解に対する種々の因子の効果を明らかにし、分解機構に対する考察を加えた。

2. 実験方法

反応器は容積400cm³のバイレックスガラス製箱型密閉式反応器を用いた。蒸留水350ml、所定量のアナターズ型二酸化チタン粉末(和光純薬製)を加えた後、所定量のクロロホルムをマイクロシリンジで添加し、マグミキサーで1時間かくはんして溶解させた。なお、反応器上部の空气中に存在するクロロホルム量および二酸化チタンへの吸着は無視できることを予め確認した。照射は500W キセノンランプ(ウシオ製 UXL-5S)を用いて行った。ランプ-反応器間距離は15cm、実験温度は20~25℃、照射窓面積は88cm²、窓厚さは0.5cm

である。反応器内の光強度は紫外線強度計(TOPCON-UVR-365)で測定した結果、1.9mW・cm⁻²であった。なお、キセノンランプ放射光のうち、300nm以下の波長の光はバイレックスガラスによりカットされるため、光エネルギー分布はほぼ太陽光に近似していると考えられる。

クロロホルムの分析はヘッドスペース法によってFID付きガスクロマトグラフで行い、生成した塩素イオンは試料を0.1μm メンブランフィルターでろ過し、二酸化チタンを除去した後、イオンクロマトグラフで分析した。

3. 結果および考察

Fig. 1にクロロホルム分解の経時変化の1例を、Fig. 2にこれに対応する塩素イオンの生成経過を示す。ここでC_Fはクロロホルム濃度、C_{F0}は同初濃度、C_Tは二酸化チタンスラリー濃度、C_{Cl-}は生成した塩素イオン濃度、C_{Cl0}はクロロホルム中の結合塩素の初濃度である。C_Tが大きくなると分解速度は大きくなるが

Fig. 1 Photocatalyzed degradation of chloroform under solar simulated irradiation.

* 福井大学工学部環境工学講座(共通) 〒910 福井市文京3-9-1, Department of Environmental Engineering, Fukui University, 3-9-1, Bunkyo, Fukui, 910 Japan.

Fig. 2 Conversion curves of organic chlorine of chloroform to chloride ion.

1000mg·l⁻¹以上ではほぼ一定であった。なお、 $C_T = 0$ では全く分解が起こらないことを確認している。この結果より、模擬太陽光のうち、二酸化チタンのバンドギャップに相当する380nmから300nmの範囲の光がクロロホルムの分解、特に塩素の脱離に有効であることが示された。図より明かなように分解の初期においてかなり誘導期がみられるが、これはOllisらの結果⁹⁾ではみられない傾向であり、その理由は現在のところ不明である。誘導期の後、分解速度は大きくなるが、その後再び分解速度が低下するのは塩化水素の生成に伴ってpHが低下し、これが二酸化チタンスラリーの凝集を促進し、その結果光吸収効率が低下するためであると考えられる。なお、二酸化チタンスラリーの凝集は実験中に明瞭に観察された。また、1例として $C_T = 500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合について実験終了後のpHを測定したところ2.6であり、これはクロロホルム中の塩素が全て塩化水素になると仮定して分解率から計算される値2.7とほぼ一致した。塩化水素以外の分解生成物についてはOllisら⁹⁾が二酸化炭素を定量的に検出しているが、本研究でもバリウム沈澱法により二酸化炭素の生成を確認した。

Fig. 3はFig. 1およびFig. 2の結果よりクロロホルムの分解率と塩素のイオン転化率の関係をプロットしたものである。図中の破線はクロロホルム中の3個の塩素のうちの1個の脱離が優先的に起こる場合の理論線であり、実線は3個の塩素が同時に、あるいは逐次的ではあるが極めて早く脱離するときの理論線である。実験値は分解の初期においてはほぼ破線上にあるが、分解が進むにつれて両理論線の中間に位置するようになる。これは1個の塩素の脱離が起こった後、若干遅れて残りの塩素の脱離が起こることを示している。この点については後の分解機構のところでふれる。

Fig. 4に分解速度のクロロホルム初濃度依存性を示す。分解の初期に誘導期がみられるのはFig. 1と同じであるが、 C_{F0} が $10^{-4}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下になると極めて早く

Fig. 3 Relation between C_{Cl}/C_{Cl0} and $1 - C_F/C_{F0}$ of chloroform decomposition.

Fig. 4 Dependence of chloroform decomposition on initial concentration.

完全分解することがわかる。これらの低濃度では分解の進行に伴うpH低下が小さい ($1.0 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合の最終pHは3.5) ために前述の抑制効果が現れなかったためと考えられる。本研究ではGC検出器としてFIDを使用しているため、さらに低濃度の実験を行えなかったが、上水関係で問題となる $10^{-6}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下の濃度では一層分解が早いことが予想され、実用的見地から興味を持たれる。

つぎに、 C_{F0} , C_T 以外のいくつかの因子の分解速度に及ぼす影響を調べた結果を示す。Fig. 5は塩素イオンの抑制効果を調べたもので、あらかじめ塩化カリウムを添加して照射実験を行った結果である。 $C_{KCl} = 3.0 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合、若干抑制効果がみられるが、この時の初期塩素イオン濃度はクロロホルムが完全分解した時生成する塩素イオン濃度と同じ高濃度である。図示していないが、 $C_{KCl} = 1.0 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合、既ちクロロホルムの約1/3が分解した時に相当する塩素イオン濃度の場合にはブランクとほとんど一致した。このことにより脱離した塩素イオンによる分解の抑制効果は小さいと言える。

Fig. 6は初期pHの影響を調べたもので、前述の分解に伴うpH低下の影響の小さいクロロホルム濃度で

Fig. 5 Effect of chloride ion on photocatalyzed decomposition of chloroform.

Fig. 6 Effect of initial pH on photocatalyzed decomposition of chloroform.

実験を行った。pH が5.7(蒸留水)から4.0に低下するにつれて分解は早くなるが、さらに小さくなると再び分解は遅くなる。この傾向はフェノールの分解の場合¹²⁾とはほぼ同じであり、二酸化チタンの光吸収効率のpH 依存性に起因すると推測される。

最後に Fig. 7 に DO 濃度依存性を示す。図に示した DO 値は初期値であり、□印の実験は窒素を、○印のものは酸素をそれぞれ20分間吹き込んで調整した。▽印の結果はブランク実験の結果である。明らかに分解速度が DO 濃度の影響を受けることが示されているが、DO 値10mg・l⁻¹以上では分解の初期においてはあまり効果がみられない。分解の進行とともに差がみられるのは DO 値が20以上の場合(実際は40~50mg・l⁻¹と推定される)は、今のところ理由は明らかでないが、pH 低下による二酸化チタンの凝集が起きにくいことによるものと考えられる。

以上の実験結果にもとづいて分解機構の推定を行う。まず、初期反応機構はいくつかの基礎研究^{13),14)}より、次式のように進行すると考えられる。

Fig. 7 Effect of dissolved oxygen concentration on photocatalyzed decomposition of chloroform.

即ち、二酸化チタンは300~380nmの近紫外光を吸収してその表面に電子~正孔対を生成する。これらは局部電池機構で説明されるようにカソード側では電子が表面に吸着した溶存酸素と反応し、スーパーオキシドイオンになり、最終的には過酸化水素が生成する。一方、光照射面になるアノード側では(3)式のように・OHラジカルが生成し、これがクロロホルムの分解に寄与すると考えられる。なお、カソード側で生じる過酸化水素は本実験の波長範囲で分解して・OHラジカルを生成しないため、分解に寄与しない。このことは過酸化水素のみを添加した照射実験でクロロホルムが全く分解しなかったことから確認している。(3)式で生じた・OHラジカルによるクロロホルムの分解は鍵谷ら¹⁵⁾が提案する次の機構に従って進行すると推測される。

上式中の中間生成物を確認していないため、断定はできないが、この機構はクロロホルム中の3個の塩素のうち1個の脱離が起こった後、残りの2個の脱離が同時に起こることを示しており、前述のFig. 3の結果と矛盾しない。また、分解の化学量論式は次式で表わされるが、これは実験結果と良く一致する。

なお、初期反応機構における(2)、(3)式は電荷のバランスを考慮すればどちらか一方の反応だけが進むことはできない。Fig. 7においてDOが小さい場合、分解が遅いのは(2)式の反応が抑制され、その影響で(3)式も抑制されるためであると考えられる。つまりDOはクロロホルムの分解に直接寄与することはないが間接的に大きな影響を与えていると言える。Ollisら¹⁶⁾は次の量論式を提案しているが、これはDOが直接クロロホルムの分解に寄与することを示すものであり、適当でないと思われる。

4. ま と め

模擬太陽光によるクロロホルム水溶液の光触媒分解実験を行い、クロロホルムが効率よく塩化水素と二酸化炭素に分解することが明らかになった。また、分解に対して pH, DO が重要な役割を果たすことも示された。

謝辞

本研究の費用の一部は文部省科学研究費（環境科学特別研究 R-36）の補助を受けたことを付記し謝意を表します。

（原稿受理 昭和61年 6 月20日）

引 用 文 献

- 1) Carey, J.H., Lawrence, J., and Tosine, H.M. (1976) Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **16**, 697-701.
- 2) 河口英樹(1985)二酸化チタンを用いるクロロフェノール類の光触媒分解, 水質汚濁研究, **8**, 443-448.
- 3) Barbeni, M., Pramauro, E., and Pelizzetti, E. (1984) Photodegradation of 4-chlorophenol catalyzed by titanium dioxide particles. *Nouveau Journal de Chimie*, **8**, 547-550.
- 4) Barbeni, M., Pramauro, E., and Pelizzetti, E. (1985) Photodegradation of pentachlorophenol catalyzed by semiconductor particles. *Chemosphere*, **14**, 195-208.
- 5) 泉生一郎(1985)白金担持酸化チタン粉末による LBS および PCB の光触媒分解, 電気化学, **53**, 178-180.
- 6) Pruden, A.L., and Ollis, D.F. (1983) Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. *Environmental Science and Technology*, **17**, 628-631.
- 7) Pruden, A.L., and Ollis, D.F. (1983) Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis*, **82**, 404-417.
- 8) Hsiao, C.Y., Lee, C.L., and Ollis, D.F. (1983) Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane, chloroform, and carbon tetrachloride with illuminated TiO₂ photocatalyst. *Journal of Catalysis*, **82**, 418-423.
- 9) Nguyen, T., and Ollis, D.F. (1984) Complete heterogeneously photocatalyzed transformation of 1, 1- and 1, 2-dibromoethane to CO₂ and HBr. *Journal of Physical Chemistry*, **88**, 3386-3388.
- 10) Ollis, D.F., Hsiao, C.Y., Budiman, L., and Lee, C. L. (1984) Heterogeneous photoassisted catalysis: Conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids, and chlorobenzenes. *Journal of Catalysis*, **88**, 89-96.
- 11) Ahmed, S., and Ollis, D.F. (1984) Solar photoassisted catalytic decomposition of the chlorinated hydrocarbons trichloroethylene and trichloromethane. *Solar Energy*, **5**, 597-601.
- 12) Kawaguchi, H. (1984) Photocatalytic decomposition of phenol in the presence of titanium dioxide. *Environmental Technology Letters*, **5**, 471-474.
- 13) Harbour, J.R., and Hair, M.L. (1979) Radical intermediates in the photosynthetic generation of H₂O₂ with aqueous ZnO dispersions. *Journal of Physical Chemistry*, **83**, 652-656.
- 14) Rao, M.V., Rajeshwar, K., Vernecker, V.R., and Dubow, J. (1980) Photosynthetic production of H₂ and H₂O₂ on semiconducting oxide grains in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, **84**, 1987-1991.
- 15) 荻田堯, 八田博司, 西本清一, 鍵谷勤(1985)水中トリハロメタンの光分解反応—過酸化水素添加効果およびヒドロキシルラジカルの反応特性, 日本化学会誌, 970-975.

酸化還元電位値に影響を及ぼす要因に関する実験的検討—水温、溶存酸素量、硫化水素量、pH 値—

武藤 暢夫* 金 甲守**

* 関東学院大学工学部, ** 関東学院大学大学院工学研究科

〈水質汚濁研究 Vol.9 No.10 (1986) pp.661~667〉

酸化還元電位の水または水処理分野への適用は、都市下水の処理においてすでに今世紀初期から試みられ、地道にその効用を果してきたように思われる。著者らも最近に至り、水質保全上の指標化を主目的として都市河川における水および底泥について評価を行った。

しかし、この ORP 値は基本的には Nernst の式により示されるが、上述のような自然界の不特定対象物の場合には定量・反応関係が明確でない場合がほとんどであり、多様な要因によって影響を受けることが多いように思われる。

本実験的検討では、その一端として水温、pH 値ならびに好・嫌気性レベル支配に関連すると思われる溶存酸素および硫化水素などについて、これらの要因および物質が ORP 値に与える影響を個々に調べ、ORP 測定上の経験的留意事項をも加えて、不特定対象物質の ORP による酸化還元レベル評価に役立てることを試みた。

二酸化チタンを用いるクロロホルムの光触媒分解

河 口 英樹*

* 福井大学工学部環境工学講座(共通)

〈水質汚濁研究 Vol.9 No.10 (1986) pp.668~671〉

本研究は有機性廃水処理法として注目されている二酸化チタンを光触媒とする光化学処理法をクロロホルム水溶液に適用したものである。クロロホルム初濃度 $3.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 、二酸化チタンスラリー濃度 $50 \sim 1,000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の条件で模擬太陽光による照射実験を行って次の結果が得られた。(1)クロロホルムは二酸化チタン表面に生成する $\cdot \text{OH}$ ラジカルにより効率よく分解し、二酸化炭素と塩化水素になる。(2)クロロホルム初濃度が大きいときは pH 低下により分解速度が低下するが、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下の濃度ではその影響はない。(3)溶存酸素は直接分解に寄与しないが間接的に影響を与える。

その他、実験結果をよく説明する分解機構の推定を行った。