光触媒, オゾンあるいは過酸化水素による CN⁻イオン含有水溶液の分解*

佐貫 須美子¹ 山本 拓矢² 持館 正輝³

Decomposition of Aqueous Cyanide Ions by Photocatalytic, Ozone and/or Hydrogen Peroxide Oxidation Routes

by Sumiko SANUKI^{a*}, Takuya YAMAMOTO^a and Masateru MOTTATE^a

a. Assistant professor, Department of Material Systems Engineering and Life Science, Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku, Toyama, 930-8555, Japan (* Corresponding author: E-mail sanuki@eng.u-toyama.ac.jp)

Decomposition reactions of aqueous CN⁻ ions by TiO₂ photocatalyst, ozone and/or hydrogen peroxide were investigated. The principal findings obtained are as follows:

- 1) The presence of dissolved oxygen was necessary to decompose aqueous CN⁻ ions photocatalytically. CN⁻ was oxidized to CNO⁻ with TiO₂ catalyst, and then to CO₃²⁻ and NO₃⁻. Oxidation reaction of CNO⁻ to CO₃²⁻ and NO₃⁻ was far slower compared to that of CN⁻ to CNO⁻. Photocatalytic oxidation reaction of CNO⁻ at pHs 7 and 10 proceeded distinctly faster compared to that at pH 12.
- 2) Although ozone oxidation of CN⁻ took the same paths as photocatalytic reactions, but it was faster than that of photocatalytic routes. Combined use of photocatalyst and ozone for the decomposition of CN⁻ was more efficient.
- 3) Decomposition product of CN⁻ with hydrogen peroxide was found as CNO⁻ and N₂. Joint use of hydrogen peroxide and photocatalyst promoted reaction of CN⁻ to N₂.

KEY WORDS: Decomposition, Cyanide Ion, Photocatalytic Oxidation, Ozone, Hydrogen Peroxide

1. はじめに

光エネルギーを化学エネルギーに変換する半導体光触媒の環境浄化への応用研究は、地球環境の悪化に伴い盛んに行われるようになって久しい。しかしこれらの研究の主たるものは、大気浄化や水中の有害有機塩素化合物ならびに流出石油の分解を目的とするものである¹⁻⁵⁾。一方、光触媒を用いた有害無機イオンの無害化や無機化合物の回収を目的とした研究は極めて少なく、現段階ではCr(VI)、Se(VI)およびシアン含有廃液に関して行われているに過ぎない⁶⁻¹¹⁾。

シアン廃液に関する報告では、CN⁻イオンの酸化およびCNO⁻イオンの酸化に関する研究があるが⁹⁻¹¹⁾、それぞれ異なった酸化反応経路が報告されており、さらに検討の余地がある。また、分解反応速度の増大を目的に光触媒反応と他の化学的分解方法を組み合わせた応用研究は殆ど見当たらない。

現在、シアン含有廃液はめっき工場、製錬所、鉄鋼熱処理工場、都市ガス製造工場などにおいて排出される。処理方法¹²⁻¹⁴⁾には

アルカリ塩素法の適用が最も多いが、この方法以外に活性汚泥処理、電解酸化法、シアンガスとして気化させる方法、イオン交換法などが適用されている。しかし、これらの方法は必ずしも分解時間や簡便性およびコスト面において十分満足できるものではない。とくに、めっき洗浄工程等から排出される希薄廃液中のシアンを分解する簡易なプロセスの確立は、資源リサイクルや環境保全の観点から重要な課題であろう。

本研究ではシアン含有廃液処理プロセスに関する基礎データを得る目的で、CN⁻イオンのTiO₂粉末を用いた光触媒酸化反応ならびにオゾンや過酸化水素による酸化反応、さらには光触媒反応とオゾンまたは過酸化水素を併用した酸化分解反応について検討した結果を取りまとめたものである。

2. CN⁻イオンの分解に関する熱力学的考察

CN⁻イオンを含む溶液はHCNの酸解離定数 pK_a が9.4であることから、pH 9.4以上の高アルカリ領域で用いられる。アルカリ条件ではCN⁻イオンは酸化されCNO⁻イオンを生成する⁹⁻¹¹⁾。CN⁻イオンの分解反応およびその還元平衡電位は(1)式で示される。

$$E = 0.14 - 0.0591\text{pH} + 0.0295\log[\text{CN}^-]/[\text{CNO}^-] \cdots \cdots (1)$$

*2006年4月25日受付 9月28日受理

1. 普通会員 富山大学助教授 工学部 物質生命システム工学科
2. 富山大学大学院生 理工学研究科 物質生命システム工学専攻(現(株)ニチコン)
3. 富山大学大学院生 理工学研究科 物質生命システム工学専攻
[著者連絡先] FAX: 076-445-6817(富山大・佐貫)
E-mail: sanuki@eng.u-toyama.ac.jp

キーワード: シアンイオン, 光触媒, オゾン, 過酸化水素, 分解反応

Fig.1 Potential-pH plots of the redox systems available for the oxidation of CN^- ion at 298K, $P_{\text{N}_2}=P_{\text{O}_2}=P_{\text{O}_3}=1$ and $a_{\text{CN}^-}=a_{\text{CNO}^-}=a_{\text{NO}_3^-}=a_{\text{CO}_3^{2-}}=10^{-3}$.

さらに CNO^- イオンは酸化されて N_2 あるいは NO_3^- イオンと CO_3^{2-} イオンになるが^{10,11)}、その酸化反応は (2) および (3) 式で表される。なお、還元平衡電位は Pourbaix¹⁵⁾ および Bard¹⁶⁾ の成書に記載の熱力学的データを基に算出した。

半導体光触媒反応は、光照射下で半導体内部に生じる電子と正孔による半導体表面での還元および酸化反応である。通常の状態では電子は価電子帯に存在し伝導帯には存在しない。価電子帯の電子が伝導帯に移動するには、 TiO_2 の場合 3.0eV 程度のバンドギャップエネルギーが必要である^{8,17)}。このバンドギャップエネルギーを熱エネルギーに求めるにはかなりの高温が必要となるが、紫外線の波長の光子はその程度のエネルギーを持っており、半導体に光照射すると価電子帯の電子は伝導帯に励起され、その結果、価電子帯および伝導帯にそれぞれ正孔および電子を生じる。生じた電子と正孔はそれぞれ伝導帯の下端および価電子帯の上端のエネルギー準位を持ち、それに応じた還元力と酸化力を持つことになる^{8,17)}。

TiO_2 光触媒による酸化は紫外線照射によって生じた正孔により反応し、伝導帯に生成した電子の消費を促すことにより促進される。電子の消費反応として (4) および (5) 式反応が考えられるが、 TiO_2 光触媒による O_2 の還元は (5) 式で示した H_2O_2 生成反応であると言われている。

(1) ~ (5) 式の平衡電位を電位-pH 図として Fig. 1 に示した。図から明らかなように、(1) ~ (3) 式の平衡電位はいずれも TiO_2 光触媒の価電子帯端の酸化電位より低く、価電子帯に生じた正孔により酸化反応は進行する。また、(4) および (5) 式の平衡電位は (1) ~ (3) 式の平衡電位より高く、伝導帯に生成した電子の消費反応となり得る。また、 CNO^- イオンの光触媒酸化分解反応が (2) および (3) 式のいずれであるかは、興味を持たれる。

一方、強力な酸化力を持つ O_3 の反応は (6) および (7) 式のように示され、 H_2O_2 のそれは (8) 式ようになる。Fig.1 にその還元平衡電位を併記した。

(6)、(7) および (8) 式の平衡電位は (1)、(2) および (3) 式の平衡電位より極めて高い値であり、 O_3 や H_2O_2 による (1) 式反応は平衡論的には容易に進行し、続いて (2) あるいは (3) 式のいずれかが逐次的に進行するものと予測できる。

3. 実験方法

3・1 光触媒

本研究に用いた光触媒は、比表面積が $47.6\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、70% アナターゼ型、残りがルチル型の TiO_2 (日本アエロジル製 P25) である。

3・2 供試液の調製

CN^- イオンの分解実験に用いた溶液は試薬特級の KCN および KOH をそれぞれ $1.15 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-2} \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ および $0 \sim 3.0 \times 10^{-1} \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ になるように脱イオン水に溶解して調製した。

CNO^- イオンの分解実験に用いた溶液の調製は特級試薬の KCNO を $1.15 \times 10^{-3} \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ になるように溶解し、特級試薬の KOH で pH 7, 10 および 12 にそれぞれ調節した。

また O_3 酸化を行う場合、市販の O_2 ガスを原料とし、日本オゾン (株) 製のオゾン発生機より生成した O_3 を含む O_2 ガス (P_{O_3} : $1.25 \times 10^{-2} \text{atm}$) を用いた。一方、 H_2O_2 を用いた CN^- イオンの分解実験では、市販の試薬特級 34.5mass% H_2O_2 水溶液を用い、上述の供試溶液に 1.3 および $2.6 \times 10^{-1} \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ になるように添加した。

3・3 光触媒による CN^- イオンの分解実験

Fig. 2 に示すように、下側壁にサンプリング口を設けた容量 0.25dm^3 のムエンケ式ガス洗浄瓶を反応槽として用い、この反応槽の側面に 10 本の東芝 (株) 製 BLB 型 20W 紫外線ランプを配し、全体をアルミニウム製の箱中に設置した。

反応槽中に所定の CN^- あるいは CNO^- イオンを含む溶液を入れ、 TiO_2 光触媒をいずれの場合も $1.0\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ になるように加え、マグネチックスターラーで攪拌した。次に N_2 ガス、 O_2 ガスおよび Air のいずれかを通気し、1.8ks 後に紫外線を照射し反応を開始した。紫外線照射強度は、TOPCON 製 UVR-1 型紫外線強度計を用い、

Fig.2 Experimental apparatus used for H_2O_2 and/or photocatalytic oxidation of CN^- containing aqueous solution.
(A: Aspirator, L:BLB Lamps, M:Magnetic stirrer, N: CO_2 gas trap containing $5.0\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaOH, R: Reactor for the photocatalytic reaction, S: Sampling tube)

Fig.3 Experimental assembly used for the ozone oxidation and photocatalytic oxidation of CN^- ion.
(D: Drying tower, L:BLB UV Lamps, M: Magnetic stirrer, R: Reactor, O_3 :Ozone generator, O_2 :Oxygen)

反応槽の側壁すなわち紫外線入射直前の位置で、光強度が $80\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 一定となるように調節した。反応開始後、所定時間毎にアスピレーターを用いて供試液をサンプリングし、約 50s^{-1} の遠心分離で TiO_2 光触媒を分離した後、溶液中の CN^- 、 CNO^- および NO_3^- イオン濃度を定量するとともに、pHを測定した。

3・4 O_3 または光触媒と O_3 の併用による CN^- イオンの分解実験

O_3 による分解実験には、反応槽として容量 0.30dm^3 のセパラルフラスコを用い、全体を Fig. 3 に示すように配置した。

反応槽に所定濃度の KCN と KOH を含む混合溶液または KOH を含まない KCN 溶液 0.25dm^3 を入れ、マグネチックスターで攪拌した。次に O_2 ガスを 0.9ks 間通気し予備脱気した後、オゾン発生機内の放電を開始し、 O_2 を含む O_3 ガス ($P_{\text{O}_3}: 1.25 \times 10^{-2}\text{atm}$, 流速: $29.75\text{dm}^3/\text{h}$) を通気し実験を開始した。所定時間毎にサンプリングし溶液中の CN^- 、 CNO^- および NO_3^- イオン濃度をそれぞれ定量した。

光触媒分解と O_3 分解を併用した実験は、所定濃度の KCN と KOH を含む供試溶液に光触媒を $1.0\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ になるように添加し、 O_3 を含む O_2 ガスを通気すると同時に光強度 $80\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ の紫外線照射を開始すること以外は上述と同様に行った。

CNO^- イオンの O_3 分解実験は CN^- イオンの O_3 分解実験と同様に、 CNO^- および NO_3^- イオン濃度をそれぞれ定量した。

3・5 H_2O_2 および光触媒と H_2O_2 の併用による CN^- イオンの分解実験

H_2O_2 による分解実験は、上述 3・3 に示した Fig.2 と同じ装置

Fig.4 Effect of bubbling gas on photocatalytic oxidation of CN^- ion by using TiO_2 photocatalyst.
(UV intensity: $80\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$, TiO_2 : $1.0\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, Air gas flow rate: $380\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, Temp: Ambient room temp)

を用いて行った。反応槽に所定濃度の KCN と KOH を含む供試溶液を入れマグネチックスターで攪拌した。次に供試溶液に Air を 1.8ks 間通気した後通気を止め、 H_2O_2 水溶液を所定濃度になるように添加し実験を開始した。所定時間毎にアスピレーターを用いて供試液をサンプリング採取し、溶液中の CN^- 、 CNO^- 、 NO_2^- および NO_3^- イオン濃度をそれぞれ定量した。

光触媒と H_2O_2 を併用した分解実験は、BLB ランプを配したアルミニウム製の箱中に Fig.2 と同じ装置を設置し行った。KCN と KOH を含む供試溶液に光触媒を $1.0\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ になるように加え、 H_2O_2 水溶液を添加と同時に紫外線を照射し、反応を開始した。所定時間毎に供試液をサンプリング採取し、反応を追跡した。

3・6 分析方法

溶液中の CN^- イオン濃度および pH の測定には、堀場製作所 (株) 製 pH・イオンメーターにより、それぞれイオン電極および pH 電極を使用した。また、 CNO^- 、 NO_2^- および NO_3^- イオン濃度の定量には島津製高速イオンクロマトグラフィーを使用した。

4. 実験結果および考察

4・1 TiO_2 懸濁光触媒を用いた CN^- イオンおよび CNO^- イオンの酸化分解反応

$2.5 \times 10^{-3}\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の KCN および $2.0 \times 10^{-3}\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の KOH を含む水溶液を用いて、 N_2 ガス、 O_2 ガスおよび Air 通気下ならびに通気無しの条件下で、粉末 TiO_2 光触媒による CN^- イオンの分解実験を行い、溶液中の溶存酸素の影響について検討した。Fig. 4 (a) は溶液中の CN^- イオンの分解速度曲線を示す。図から明らかなように、Air あるいは O_2 通気下ならびに通気を行わない場合のいずれにおいても、溶液中の CN^- イオン濃度は紫外線

Fig. 5 Rate curves of photocatalytic oxidation of CN^- ion by using TiO_2 photocatalyst.
(UV intensity: $80\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$, TiO_2 : $1.0\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, Air gas flow rate: $380\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, Temp: Ambient room temp)

照射時間の経過に伴い低下する。一方、 N_2 ガス通気を行った場合、 CN^- イオンの分解は進行しない。このように CN^- イオンの光触媒分解反応は溶存酸素の存在により促進され、(4) および (5) 式で示した酸素の還元反応が同時に進行すると考えられる。また、 CN^- イオンの酸化反応速度は Air および O_2 通気で殆ど変わらず、この程度の酸素分圧の差異は CN^- イオンの酸化速度に大きくは影響しないことが分かる。一方、Fig. 4 (b) は CN^- イオンを含む水溶液中の pH の経時変化を示す。図に明らかなように、 CN^- イオンの分解が起こらない N_2 ガス通気を行った場合を除いては、反応の経過に伴って pH 値は低下する。

次に、 $1.15 \times 10^{-3} \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の KCN および $2.0 \times 10^{-3} \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の KOH を含む水溶液を用いて長時間紫外線照射し、光触媒反応による CN^- イオンの酸化反応過程を検討した。Fig. 5 は CN^- イオンおよび生成イオン濃度の経時変化を示す。図から明らかなように CN^- イオンの消失に伴い CNO^- イオンが生成し、さらに紫外線照射を続けると CNO^- イオンの消失とともに NO_3^- イオン濃度が増加する。いずれの反応時間においても CN^- 、 CNO^- および NO_3^- イオン濃度の総和は一定で、 CN^- イオンの初期濃度に等しい。また、 NO_3^- イオンの生成は (3) 式の反応の進行を示唆し、同時に CO_3^{2-} イオンが生成される。 CO_3^{2-} イオンの生成は、反応終了後遠心分離によって光触媒を除去した溶液中に BaCl_2 水溶液を滴下し、 BaCO_3 の白濁が観察されたことで確認した。以上のことから、 CN^- イオンの分解反応は (1) 式に従って CNO^- イオンを生じ、引き続いて (3) 式の反応により NO_3^- と CO_3^{2-} イオンに分解すると考えてよからう。

また、(1) 式反応は 2 電子反応であり、(3) 式反応は 8 電子反応であることから、(3) 式反応を完了するのに要する時間は (1) 式反応のその 4 倍と予測される。しかし、(1) 式反応の完了時間は約 2.7ks であるのに対し、(3) 式反応の完了時間は Fig. 5 から分かるように約 27.3ks と予測値より長時間を要し、(3) 式の光触媒反応は (1) 式に比し遥かに遅いものである。

次に、(1) 式および (3) 式反応は H^+ イオン生成反応であるため、溶液 pH の影響について検討した。Fig. 6 は、溶液中の KOH 濃度をそれぞれ $2.0 \times 10^{-3} \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $3.0 \times 10^{-2} \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ および $3.0 \times 10^{-1} \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ に調節した $2.5 \times 10^{-3} \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ または $2.5 \times 10^{-2} \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の KCN 溶液を用いて光触媒分解反応を行い、 CN^- イオンの CNO^- イオンへの分解反応を検討し、その結果を示す。 CN^- イオンの分解速度は初期 CN^- イオン濃度が大きい方が速

Fig. 6 Effect of KOH concentration on the photocatalytic oxidation of CN^- ion by using TiO_2 photocatalyst.
(UV intensity: $80\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$, TiO_2 : $1.0\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, Air gas flow rate: $380\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, Temp: Ambient room temp)

く、いずれの CN^- イオン濃度においても、初期 KOH 濃度が小さくなるほど CN^- イオンの分解速度は速くなる結果を得た。

光触媒酸化反応は紫外線照射により TiO_2 上に生じた正孔 h と吸着化学種との反応であり、 CN^- イオンの分解反応に関与する吸着化学種としては OH^- イオンと CN^- イオンとが考えられる。吸着したそれぞれのイオンは正孔 h により $\text{OH} \cdot$ ラジカルおよび $\text{CN} \cdot$ ラジカルを生成し、 CN^- イオンの分解反応が起こる¹⁷⁾。仮に $\text{OH} \cdot$ ラジカルが CN^- イオンの分解に大きく関与した場合、 OH^- イオンの増大は CN^- イオンの分解反応を促進するはずであるが、本実験で得られた結果は逆の傾向を示している。このことから、 CN^- イオンの分解には $\text{CN} \cdot$ ラジカルの生成あるいは光触媒の還元サイトにおける O_2 の還元反応生成物 H_2O_2 ((5) 式) の関与が考えられる。しかし、後述するように H_2O_2 による CN^- イオンの最終分解生成物は CO_3^{2-} イオンと N_2 であり、本実験条件下で N_2 の生成が認められないことから推察して、 H_2O_2 の関与は認めがたい。なお、このことに関しては次報で詳細に検討する。

CN^- イオンの光触媒分解生成物 CNO^- イオンの NO_3^- および CO_3^{2-} イオンへの酸化速度は比較的遅い。そこで、 CNO^- イオン単体の光触媒酸化について検討した。

液 pH を KOH 水溶液で 12、10 および 7 に調節した $1.15 \times 10^{-3} \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の KCNO 溶液に TiO_2 を懸濁させ光触媒反応を行った。Fig. 7 は CNO^- イオンの酸化反応速度曲線および NO_3^- イオンの生成速度を示す。 CNO^- イオンの減少速度および NO_3^- イオンの生成速度は、反応溶液の pH に大きく影響され、初期 pH 値が 12 では極めて遅いが、pH10 以下になると極めて速くなるが、pH10 と 7 には殆ど差異は見られない。このことから、溶液中の CN^- イオンが消失した時点で pH の再調節を行えば、 CNO^- イオンの酸化速度は増大し効率的な光触媒分解が期待できる。ただし、HCNO の酸解離定数 pK_a が 3.8 であることを考慮する必要がある。

Fig. 7 Effect of pH on the photocatalytic oxidation of CNO⁻ ion by using TiO₂ photocatalyst.
(UV intensity: 80W·m⁻², TiO₂: 1.0kg·m⁻³, Air gas flow rate: 380ml·min⁻¹, Temp: Ambient room temp)

Fig. 9 Effect of pH on ozone oxidation of CNO⁻ ion.
(P_{O₃}: 1.25×10⁻²atm, O₃ gas flow rate: 29.75dm³·h⁻¹, Temp: Ambient room temp)

Fig. 8 Effect of KOH concentration on ozone oxidation of CN⁻ ion.
(P_{O₃}: 1.25×10⁻²atm, O₃ gas flow rate: 29.75dm³·h⁻¹, Temp: Ambient room temp)

4・2 O₃ を用いた CN⁻ イオンおよび CNO⁻ イオンの酸化分解反応

強い酸化力を持つ O₃ は CN⁻ イオンの分解に有効であり、その分解生成物が CNO⁻ イオンであることは以前から知られている¹⁸⁻²⁰⁾。しかし、その酸化反応に関する詳細な研究は少なく、また生成した CNO⁻ イオンの酸化反応経路は明確ではない。

前述 2 項で示したように、O₃ の還元および CN⁻ や CNO⁻ イオ

ンの酸化反応には H⁺ イオンが関与している。そこで、KOH 濃度の異なる 1.15×10⁻³kmol·m⁻³ の KCN 溶液を用いて O₃ による CN⁻ イオンの酸化分解を行った。Fig. 8 は、CN⁻ および生成したイオン種濃度の経過時間変化を示した。CN⁻ イオンの分解速度は含有する KOH 濃度が 0 (a 図)、2.0×10⁻³ (b 図) および 2.0×10⁻²kmol·m⁻³ (c 図) と変化しても殆ど変わらない。また、O₃ 酸化は O₃ 通気開始後、CN⁻ イオンの減少とともに CNO⁻ イオンを生成し、その後 CNO⁻ イオンの減少とともに NO₃⁻ イオンを生成する。この酸化反応過程は TiO₂ 光触媒を利用した逐次的な光触媒酸化反応のそれと同様であり、O₃ の還元反応が (6) および (7) 式である場合、CN⁻ イオンはそれぞれ (9) または (10) 式で CNO⁻ イオンへ酸化分解すると考えられる。また、CNO⁻ イオンの NO₃⁻ および CO₃²⁻ イオンへの反応は、それぞれ (11) または (12) 式で示される。これらの結果は、CNO⁻ イオンの窒素成分の酸化生成物が N₂ あるいは NH₃ であるとする報告¹⁸⁻²⁰⁾の結果とは大きく異なっている。

また、TiO₂ 光触媒による CN⁻ イオンの消失時間は 4.8ks (Fig. 5) であるのに対して、O₃ によるそれは 0.72ks (Fig. 7 (b)) と短く、O₃ による CN⁻ イオンの CNO⁻ イオンへの反応速度は光触媒反応に比して極めて速い。一方、O₃ による CNO⁻ イオンの NO₃⁻ および CO₃²⁻ イオンへの分解反応速度は CN⁻ イオンの CNO⁻ イオンへの反応速度に比べ遅く、溶液中の初期 KOH 濃度が 0 および 2.0×10⁻³kmol·m⁻³ の溶液で 2.0×10⁻²kmol·m⁻³ の溶液より僅かに速くなるが、大きな差異ではない。

Fig. 9 は、初期 pH を 12、10 および 7 に調節した KCNO 水溶液を用いて O₃ による酸化実験を行い、CNO⁻ イオンの減少および NO₃⁻ イオンの生成速度を示した。CNO⁻ イオンの分解終了までの所要時間は、pH 7 の溶液で pH 10 および 12 の溶液より僅かに短くなるが、溶液の pH が変化しても大きく変わらない。また、Fig. 7 に示した CNO⁻ イオンの光触媒酸化反応速度と比較すると、pH 12 では O₃ による分解速度の方が光触媒による分解速度より極めて速いが、pH 7 および 10 におけるその差異は小さい。

Fig.10 Joint effect of O_3 gas bubbling and TiO_2 photocatalytic reaction on the decomposition rate of CN^- ion.
(TiO_2 : $1.0\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, P_{O_3} : $1.25\times 10^{-2}\text{atm}$, O_3 gas flow rate: $29.75\text{dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$, Temp: Ambient room temp)

4・3 懸濁 TiO_2 光触媒と O_3 を併用した CN^- イオンの酸化分解反応

上述したように、 CN^- イオンを NO_3^- と CO_3^{2-} イオンにまで分解する速度は、 TiO_2 光触媒および O_3 を用いた場合のいずれにおいても本実験条件下では比較的遅い。そこで、光触媒と O_3 を併用した場合の促進効果について検討した。

$1.15\times 10^{-3}\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の KCN と 2.0×10^{-3} および $2.0\times 10^{-2}\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の KOH を含む混合溶液または KOH を含まない $1.15\times 10^{-3}\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ KCN 溶液を用い、この溶液と TiO_2 光触媒を反応槽に入れ、 O_3 通気下で紫外線照射し分解実験を行った。Fig. 10 は反応時間に伴う CN^- イオンおよび生成イオン濃度の変化を示す。光触媒反応と O_3 を併用した場合における CN^- イオンの分解反応は、いずれの KOH 濃度においても、(1) 式に従い CN^- イオンが CNO^- イオンに酸化し、生成した CNO^- イオンが (3) 式に従いさらに NO_3^- と CO_3^{2-} イオンに酸化する。また、Fig.10 (b) に示した O_3 を併用した光触媒酸化反応と Fig.5 の光触媒反応および Fig.8 (b) の O_3 酸化分解反応を比較すると、 O_3 を併用した光触媒酸化反応は (1) 式および (3) 式のいずれの分解速度も光触媒または O_3 単味のそれを大きく上回っている。 CN^- イオンの CNO^- イオンへの酸化を例にとれば、その反応完了時間は光触媒と O_3 を併用した場合 0.36ks であった。一方、同じ時間 0.36ks の時点で光触媒反応による CN^- イオンの減少量は Fig.5 から算出して約 5% 程度であり、 O_3 酸化による場合のそれは Fig.7 (b) から約 50% であり、両者の和は約 55% と少ない。従って、光触媒と O_3 を併用した場

合には両者が単味で反応に関与している場合に比べ CN^- イオンの酸化速度は速くなり、両者の併用は相乗効果をもたらすことが明らかであり、 O_3 を併用した光触媒反応は、 CN^- イオンの分解反応を促進するのに極めて効果的である。これに関し、溶存する O_3 は光触媒反応によって極めて反応性に富んだ励起一重項酸素になることが報告されている^{21,22)}。 CN^- イオンの酸化分解に関してもこの機構の関与が考えられる。

また、Fig.10 (a) および (c) 図は、 KOH 濃度の異なる $1.15\times 10^{-3}\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ KCN 溶液を用い、光触媒反応と O_3 を併用した場合の経過時間に伴う CN^- イオンおよび生成するイオン種の変化である。図から明らかなように CN^- イオンの分解速度は初期 KOH 濃度に大きくは依存しない。一方、 CNO^- イオンの NO_3^- および CO_3^{2-} イオンへの分解反応速度は、溶液中の初期 KOH 濃度が低くなるほど速い。従って、 O_3 と光触媒併用による最も効果的な CN^- イオンの完全分解は、溶液のアルカリ度が低い条件下である。

4・4 H_2O_2 または懸濁 TiO_2 光触媒と H_2O_2 を併用した CN^- イオンの酸化分解反応

H_2O_2 は O_3 と並ぶ活性酸素種の 1 つであり、他の活性酸素種に比して安定であるが酸化力は弱い²²⁾。近年、 H_2O_2 は Cu 、 Zn や Ni などのシアン錯体の分解に適用できることから、 H_2O_2 による CN^- イオンの分解反応の基礎研究が行われるようになった²³⁻²⁵⁾。しかし、 CNO^- イオンの酸化に関する報告は、光触媒反応および O_3 酸化のそれと同様に不十分である。

そこで、 $2.5\times 10^{-2}\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の KCN と $2.0\times 10^{-3}\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の KOH を含む水溶液をムエンケ式洗浄瓶に入れ、 $2.6\times 10^{-1}\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の H_2O_2 を添加して H_2O_2 による CN^- イオンの分解実験を行った。Fig. 11 (a) は、生成するイオン種濃度の経過変化を示す。また、比較のため (b) 図は同一条件下の光触媒酸化反応による各イオン種濃度の経時変化である。図から明らかなように、 H_2O_2 による CN^- イオンの消失速度は光触媒反応によるそれに比して極めて速い。しかし、 H_2O_2 による CN^- イオンの酸化反応過程は光触媒反応のそれと異なっており、 CN^- イオンの消失に伴う CNO^- イオンの最大生成量は CN^- イオン初濃度の約 40% 程度であり、その後 CNO^- イオンは分解するが、 NO_3^- イオンの生成は観察されない。また、 CNO^- イオンの消失後に、 NO_2^- や NH_4^+ イオンなどの生成は確認されず、 CN^- イオンおよび CNO^- イオンの窒素成分の分解生成物は N_2 ガスと考えられ、もし N_2 生成反応とすれば (13) 式の反応に従うと考えられる。

なお、(13) 式の還元平衡電位は次式で示され、Fig.1 に E-pH プロットで併記した。

$$E = -0.037 - 0.071\text{pH} - 0.0059\log P_{N_2} + 0.0059\log [CN^-] / [CO_3^{2-}]$$

図から、 H_2O_2 によって (14) 式反応は熱力学的に進行することが分かる。

さらに (14) 式反応の進行を確認するためには、炭素成分のバランス、すなわち溶液に含まれる CO_3^{2-} イオンを定量的に分析する必要があるが、本研究ではこの検討は行わなかった。Fig.11 (a) には窒素バランスから算出した N_2 生成量を点線で示した。すなわち、 H_2O_2 による CN^- イオンの酸化反応過程は、現時点では N_2 の生成は同定していないが、(1) 式および (13) 式反応が併発して起こり、(1) 式で生成した CNO^- イオンは (2) 式で N_2 と CO_3^{2-} イ

Fig.11 Decomposition rates of CN⁻ ion by using H₂O₂ and/or photocatalytic oxidation.
(Temp: Ambient room temp, (a) No gas bubbling, (b) UV intensity: 80W·m⁻², TiO₂: 1.0kg·m⁻³, Air gas flow rate: 380ml·min⁻¹, (c) UV intensity: 80W·m⁻², TiO₂: 1.0kg·m⁻³, No gas bubbling)

オンに分解されると考えている。

このように、H₂O₂によるCN⁻イオンの酸化反応過程は光触媒反応やO₃酸化反応とは異なり、CNO⁻イオンの生成量が少なく、CN⁻と生成したCNO⁻イオンの両者が分解完了する時間、すなわち完全分解終了時間は比較的速い。さらなる完全分解終了時間の短縮を目的にH₂O₂と光触媒を併用した分解反応を検討した。

Fig.11 (c)は、 $2.5 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ のKCNと $2.0 \times 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ のKOHを含む水溶液を用い、 $2.6 \times 10^{-1} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ のH₂O₂とTiO₂粉末を添加して紫外線照射下で分解反応を行い、経過時間に伴うCN⁻イオンおよび生成するイオン種の変化を示した。図から明らかなように、光触媒反応とH₂O₂を併用した場合におけるCN⁻イオンの分解反応は、H₂O₂によるそれ (Fig.11 (a)) と類似した挙動を示し、CN⁻イオンの消失に伴いCNO⁻イオンとN₂ガスが生成し、CNO⁻イオンの消失とともにN₂ガスが生成する。しかし、CN⁻イオンの消失に伴うCNO⁻イオンの生成量はCN⁻イオンの初期濃度の25%程度と、H₂O₂単味の場合に比べて少ない。従って、H₂O₂と光触媒を併用した場合には両者が単味で反応に関与している場合に比べてCNO⁻イオンの生成量を減少させ、CN⁻イオンの完全分解反応時間を短縮し効果的である。

CN⁻イオンがN₂ガスとCO₃²⁻イオンへ酸化分解するときのH₂O₂消費量は(14)式の反応からCN⁻イオン濃度の2.5倍モル当量に相当する。しかし、上述の光触媒反応とH₂O₂を併用した実験は、初期CN⁻イオン濃度に対するH₂O₂濃度が約10倍であり、

Fig.12 Effect of H₂O₂ concentration on the decomposition rates of CN⁻ ion by joint use of H₂O₂ and photocatalytic oxidation.
(UV intensity: 80W·m⁻², TiO₂: 1.0kg·m⁻³, No gas bubbling, Temp: Ambient room temp)

H₂O₂が過剰に存在している。

そこで、添加するH₂O₂量をFig.11 (c)の半量である $1.3 \times 10^{-1} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ に減少して実験を行った。Fig. 12にその結果を図示した。図から明らかなように、光触媒反応とH₂O₂を併用したCN⁻イオンの消失に伴うCNO⁻イオンの生成速度は、当然H₂O₂濃度が高いほど速く、最大生成量に達する時間は短い、その最大生成量は約25%であり、H₂O₂濃度の違いによる差異はない。また、 $2.6 \times 10^{-1} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H₂O₂の場合では、約9.0ksの時点でCN⁻イオンはN₂ガスとCO₃²⁻イオンへ完全に分解するのに対し、 $1.3 \times 10^{-1} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H₂O₂の場合ではCN⁻イオンをN₂ガスとCO₃²⁻イオンへ酸化分解するのに十分なH₂O₂量であるにも拘らず、5.4ks以降にはN₂生成反応は停止した。このことは、酸化剤にも還元剤にもなり得るH₂O₂は、その一部が光触媒反応により酸化される反応に費やされたために、溶液中のH₂O₂濃度が低下しCN⁻イオンの分解反応それ自体が停止したものと推測される。

5. 結 論

CN⁻イオンのTiO₂粉末を用いた光触媒酸化反応ならびにO₃やH₂O₂による酸化反応、さらには光触媒反応とO₃またはH₂O₂を併用した酸化分解反応について研究を行い、大略次のような結論を得た。

- (1) CN⁻イオンの光触媒酸化分解反応が進行するためには溶存酸素の存在が必要であり、溶存酸素は光触媒上で生じた電子を消費し酸化反応を促進した。
- (2) 光触媒存在下では、CN⁻イオンはCNO⁻イオンへ酸化分解し、それに引き続いてNO₃⁻とCO₃²⁻イオンへ分解する。CN⁻イオンのCNO⁻イオンへの酸化反応に比べ、CNO⁻イオンのNO₃⁻とCO₃²⁻イオンへの酸化反応速度は極めて遅い。
- (3) 中性水溶液中でも安定なCNO⁻イオンの分解速度は溶液のpH値が12の場合遅いが、それに比してpH10および7では大幅に促進された。
- (4) CN⁻イオンの光触媒酸化速度は溶液中の初期CN⁻イオン濃度が高いほど速く、初期KOH濃度が低いほど速い。
- (5) O₃ガスによるCN⁻イオンの分解過程は光触媒酸化反応と同様であるが、その速度は光触媒反応に比べて極めて速い。
- (6) O₃と光触媒併用によるCN⁻イオンの分解速度はそれぞれ単味の分解反応速度から予測されるより速く、両者の併用は相乗効果をもたらした。

- (7) H_2O_2 による CN^- イオンの分解過程は光触媒酸化反応と異なり, CN^- イオンの CNO^- イオンへの酸化分解と N_2 ガスの発生が併発して起こると考えられ, CN^- イオンの分解終了を待たずに CNO^- イオンの N_2 ガスへの酸化分解が起こった。
- (8) H_2O_2 と光触媒併用による CN^- イオンの分解過程は, H_2O_2 単味の場合に比して CN^- イオンの CNO^- イオンへの酸化分解を抑制し, N_2 ガスへの分解反応を促進した。

References

- 1) H.Yamashita, Y.Ichihashi and S.Anpo : Hyoumenkagaku, **16**(1995),194.
- 2) Y.Ichihashi, Y.Ichihashi And S.Anpo : Kinouzairyou, **16**(1996), 12.
- 3) T.Ibusuki and K.Takeuchi : J.Mol.Catal., **88**(1994), 93.
- 4) T.Ibusuki, K.Takeuchi, O.Ishitani and S.Kotukuni : Shigen-to-Kankyo, **3**(1994), 73.
- 5) K.Takeuchi, and S.Nishikata : Kankyokanri, **32**(1996), 915.
- 6) Micheel R.Pralrie, Lindsey R.Evans, Bertha M.Stange and Sheryl L.Martinez : Environ. Sci.Technol., **27**(1993), 1776.
- 7) S.Sanuki, T.Kojima, K.Arai, S.Nagaoka and H.Majima : Matall.Trans.B, **30B**(1999), 15-22.
- 8) H.Kubokawa, K.Honda and Y.Saito : Hikaishokubai (Asakurashoten, Tokyo, 1988), pp.42-43.
- 9) S.N.Frank, A.J. Bard : Journal of Physical Chemistry, **81**(1977), 1484-1888.
- 10) A.Bravo, J.Garcia, X.Domenech and J.Pearl : Electrochemica, Acta.**39**(1994) , 2461-2463.
- 11) K.Chiang, R.Amal : Journal of Molecular Catalysis A, Chemical, **193**(2003) , 285-297.
- 12) NipponKagakukai : Yousui-haisui-binran (Maruzen, Tokyo, 1964) , pp.1370-1377.
- 13) T.Ide : Mizushori-kougakuriron-to-ouyou- , (Gihoudou-shuppan,tokyo,1993) , pp.238 and 519.
- 14) A.Okuda and S.Shioda : Hyoumen, **16**(2002) , 450.
- 15) M. Pourbaix : Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, National association of corrosion engineers, (1974) , pp.98, 99, 450 and 541.
- 16) A.J.Bard, R.Parsons and J.Jordan : Standard potentials in aqueous solution, Marcel Dekker, inc, (1985) , pp.135 and 193.
- 17) K.Hashimoto and A.Fuzishima : Zukai・Hikaishokubai no Subete (Kogyothousakai) , pp.48-49.
- 18) F.R.Carrillo-Pedroza, F.Nava-Alonso and A.Uribe-Salas : Minerals Engineering, **13**(2000) , 541-548.
- 19) J.R.Parga, S.S.Shukla and F.R.Carrillo-Pedroza : Waste Management, **23**(2003) , 183-191.
- 20) Hyoumengijutu-kyokai・Hyoumengijutu-kankyobukai : Hyoumengijutu Handbook・2000endoban, (koshinsha, tokyo, 2000), pp.209.
- 21) Maria D.Hernandez-Alonso, Juan M.Coronada, A.Javier Maira, Javier Soria, Vittorio Loddo, Vincenzo Augugliaro : Applied Catalysis B,Environmental, **39**(2002), 257-267.
- 22) T.Takayanagi : Kasseisanso (Nipponkagakukai, Maruzen, Tokyo, 1999).
- 23) Monteagudo, J.M., Rodriguez L., Villasenor J. : Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **79**(2004), 117-125.
- 24) M.Kitis, A.Akcil, E.Karakaya, N.O.Yigit : Minerals Engineering, **18**(2005), 4589-4593.
- 25) V.Augugliaro, J.Blanco Galvez, J.Caceres Vazquez, E.Garcia Lopez, V.Loddo, M.J.Lopez Munoz, S.Malato Rodriguez, G.Marci, L.Palmisano, M.Schiavello : Catalysis Today, **54**(1999), 245-253.